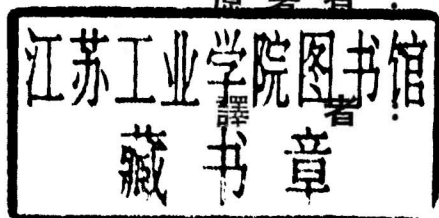


實用化學

基本事實及對於近代生活之應用

勃 拉 克
柯 能
郭 守 謙

原著者：



北平科學社印行

北平地安門內油漆作十二號



漢 譯

實 用 化 學

每 冊 實 價 洋 宣 精 裝 二 元 四 角
報 紙 精 裝 一 元 九 角

譯 者 郭 守 謙

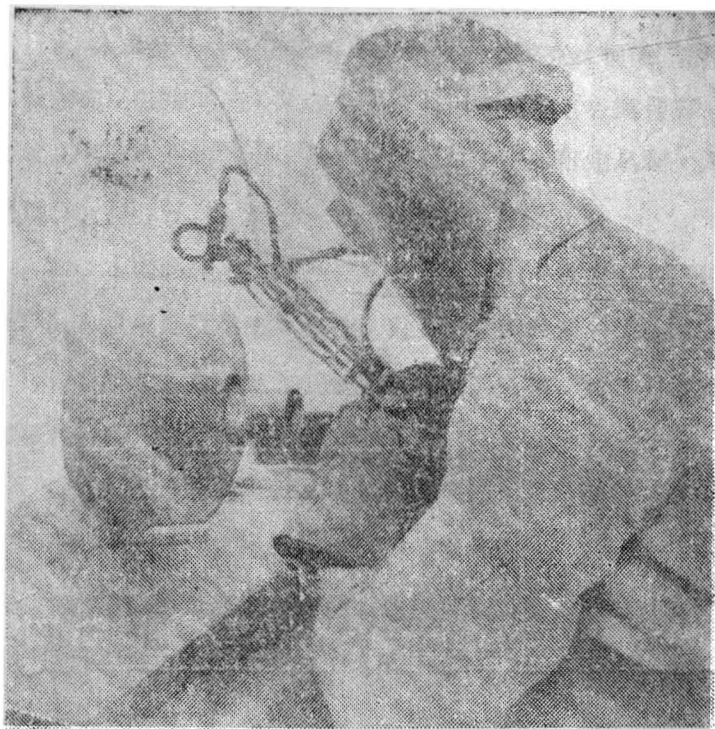
發 行 者 北 平 科 學 社

社 址 北 平 地 安 門 內
油 漆 作 十 二 號

電 話 東 局 2 9 9 3

電 報 掛 號 4 4 3 0

中 華 民 國 二 十 五 年 一 月 再 版



利用電弧之接原子氫燄熔金屬

將氫流直接通入二鎢電極間之電弧處，其間溫度極高，故將大部份之氫分子解離為游離原子，氫解離時需極大之能力，故當原子化合為氫分子時仍能將此能力放出，設發生結合現象之空間為小，則可發生極熱之火燄（約 4000°C ），熔接金屬即應用此氫原子燄。

譯者例言

1. 本書原著者爲美國哈佛大學教授勃拉克及柯能二博士，取材新穎，敘理明簡，本國中學校引用爲教本者各處皆有。譯者承高君衷祺一再敦促，始參照民國二十一年部定名詞，譯成是書。

2. 本書譯述，本以不失原本意義爲主，故並原本語句完全譯出，並未加以增添或減少，對於自修或教習，皆屬適宜。

3. 第 305 頁對面之元素表原無譯名對照，茲特列入部定之譯名一頁，以便學者檢閱。

4. 本書章末撮要對於記憶甚有幫助；其中深究示要，宜作課外參考，教師當隨時指導，裨益良多。

5. 原書末後之參考書目，悉在國外出版，本國雖有經售者，但皆不全，其經翻譯爲中文者，亦僅二三小冊；故原參考書目及出版書局一仍其舊。

6. 本書自譯述至付梓，共經時三月有奇，其間因返里耽誤一月，故實費時兩月，匆忙之中，雖竭力校正，疵瑕仍屬難免，深望海內賢達，不吝賜教，譯者幸甚！

7. 本書『第 102 頁中間』甲元素原子價 \times 原子數(或基)乙元素原子價 \times 原子數(或基)一語，應改爲(甲元素原子價 \times 原子數(或基)等於乙原素原子價 \times 原子數(或基))。

8. 本書承諸友好加以校對或改正，特此誌謝。

郭守謙識於北平 1934, 8, 10.

目 錄

	頁 數
第 一 章. 引言 化學變化.....	I
第 二 章. 元素和化合物.....	10
第 三 章. 氧, 燃燒, 臭氧.....	19
第 四 章. 氫及其用途.....	33
第 五 章. 水及其組成, 過氧化氫.....	46
第 六 章. 碳之二種氧化物.....	60
第 七 章. 氮及大氣.....	74
第 八 章. 道爾頓原子及分子說.....	88
第 九 章. 符號, 分子式, 及原子價.....	96
第 十 章. 化學方程式.....	105
第 十 一 章. 化學計算法.....	114
第 十 二 章. 普通食鹽, 氣, 及氯化氫.....	122
第 十 三 章. 酸類, 鹼類, 及鹽類.....	137
第 十 四 章. 分子量及其用途.....	147
第 十 五 章. 硫及硫化物.....	157
第 十 六 章. 硫之氧化物及其酸類.....	170
第 十 七 章. 溶液.....	185
第 十 八 章. 懸濁液, 乳濁液, 膠溶液.....	197
第 十 九 章. 原子量及分子式之測定.....	208
第 二 十 章. 氨及銨化合物, 平衡.....	219
第 二 十 一 章. 硝酸及氮之固着.....	234
第 二 十 二 章. 離子及電子.....	252
第 二 十 三 章. 離子反應.....	262

頁 數

第二十四章. 鈉及鈉化合物	273
第二十五章. 鹵族	287
第二十六章. 新週期律及物質之構造	302
第二十七章. 磷族	314
第二十八章. 碳, 焦炭, 及可燃氣體	324
第二十九章. 醇及汽油	340
第三十章. 衣與食	356
第三十一章. 鎂與鈣	376
第三十二章. 鋁及矽	392
第三十三章. 鐵與鋼	408
第三十四章. 鐵族	423
第三十五章. 鋅, 錫, 及鉛	433
第三十六章. 銅, 汞, 及銀	449
第三十七章. 染料及油漆料	462
第三十八章. 較稀少金屬及其用途	477
第三十九章. 鐳及放射性	486
附錄:	
關於氣體之物理定理	499
參考書目錄	508
固體在水中之溶解度	509
氣體在水中之溶解度	509
水蒸氣壓力	510
重要氣體之密度	510

實用化學

第一章

引言 化學變化

化學家的工作——我們爲什麼學化學——工業化學——應用和純粹化學——日常生活上的化學變化——化學和其他科學的關係——化學變化發生什麼現象——我們如何鑑別物質——化學變化的性質——化學進行中重量無變化

引 言

1. 化學家的工作是什麼？ 化學所研究者純爲極不相似的變化，如火藥的爆炸和食物的消化；因此化學家的工作特別廣泛，普通的製造工作都包括有一種或多種的化學變化，故在製造廠中，必須聘請化學家，使其出品更爲滿意；並亦聘用其他化學家以改進其生產方法(圖一)。化學家常可發明各種方法使工業上之廢物，變爲有用而且貴重的材料。

肥皂，肥料，玻璃，紙和墨水都是用很普通的材料經過複雜化學方法製成的，其製法現已被化學家改進了許多。炸藥，顏料，和許多種藥，都是先在實驗室中製成，以後才發現了他們的用處，進而從事於更多的製造。

化學家的工作不僅此也，有時還使檢定許多不同物質的組成，例如，他能驗出岩石是否含有鋅，銅，和金，且能計算所含金屬的數量，他亦能檢查食品和飲料是否含有毒質；又能計算糖萊蔗裏的含糖量和在肥料裏的有價值原料。



圖1. 一個化學實驗室

醫院或特別實驗室中，對於醫學上或生物學上的工作，都需要化學家的幫助。

2. 爲什麼習學化學？ 讀者之中，能够在他們一生以化學爲研究目標，恐怕只有少數，但是吾人皆應實意地重視化學，而考求其對於世界的供獻。現代交通，運輸的方法以及建築所用材料與方法的發展，都因了實用化學而使更爲進步。普通家常事，如烹調，洗衣都是實用化學的例子。我們食物的產生，從種子被種直到收穫後將產物分配給消廢者止，農業化學占着重要部份。

現在有許多化學家，為我們監視着水的清潔和食物的安全；這些工作，除非人人能深切地了解化學家的工作，是不會維持與擴充的。

3. 工業上的化學. 化學對於近代金屬之製造及利用，雖已有極盛的發展，可是還供獻給我們許多安適而又華麗的物品，如水煤氣，汽油，火柴，顏料和許多其他有用的藥品。因了化學智識和利用化學能力的增加，對於將來工業上所採用的方法，定能有更經濟和廣泛的發展。有人說，國家工業的進展與否，由其國內學校的科學設備及訓練即可判定。

4. 應用化學和純粹化學. 應用於工業或社會生活上的化學雖為極易明瞭的一部份，但應牢記着化學乃科學(Science)的一種；亦即一種不顧應用而僅為探討真理的研究。現在多數大工廠，公司內皆設有極費錢的實驗室(圖 2)，其主要目的即為增進純粹化學的智識。應用化學在各方面的發展，使純粹化學增加了許多不能解答的問題；因而需要對於物質組成更深的基本智識。近代時勢所趨，對於科學的成就，不論何種，科學家皆應加以特別的注意；現代化學家必須追蹤純粹物理

學者·研究之所得而研究，因為這兩種科學的界限是很不容易分清的·

生物學家亦須常與最近物理學和化學的進展密切接近·

因此人人對於化學的基本智識皆需要深切地了解·



圖2. 福特汽車公司的化學實驗室

化 學 變 化

5. 日常生活上的化學變化· 木柴燃燒時，大量的熱即隨之產生，且除灰燼外，原來的木柴完全消失，此種極平常的事實，我們常以為無關緊要而忽視之· 當燃燒時，顯然某種變化發生，因在燃後不能找出原先的木柴· 另有一種變化

，發生亦很迅速：曝露於大氣中的鐵釘或鐵片，經過相當時期，首先生有薄皮包着，不久即碎為棕色粉末，名銹。此種鐵和木柴的消失，即為天然化學變化 (Chemical Change) 的例子。而木柴的腐敗，牛乳的發酸，肉的腐爛，汽油的爆炸，火藥粉的突然發火，高度爆炸彈殼的燃燒，莫不為化學變化的例子。在此等例子中，某種物質消失，同時又有新的物質產生，且其所產生物質的性質與原來物質的性質絕不相同。

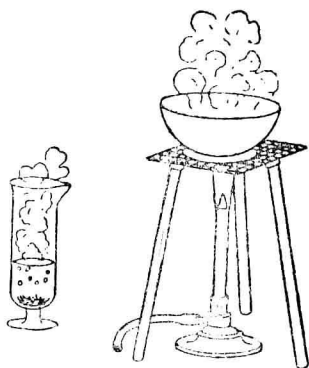


圖3. 硝酸與鐵的作用

6. 化學變化發生什麼現象？ 化學變化時究有何種現象發生可由下例明瞭。取小鐵釘一枚，置入一種名硝酸的液體內(圖3)，即見鐵溶解很快，而且有棕色的煙冒出，用火加熱蒸發乾此種液體，即殘留一種棕色的固體，此種物質絕非原來的鐵，乃與鐵絕不相同的新物質。

化學變化中，一種或數種物質消失，即有一種或數種物質產生。

傾糖的溶液於玻璃杯裏，並加入少許濃硫酸*，即有一種極顯明的變化發生，此時在原來糖的地方，發現許多黑色泡沫，

*最好將60克糖溶解於45cc.水和60cc.濃硫酸裏

若在此泡沫裏的黑固體中再尋找糖，是絕對不會找見的。

將研細的硫黃少許與鋅粉混合，然後置於瓦片上，用火點着，立刻即有火焰發生，且冒有白色的煙。此時原先的硫黃和鋅，完全消失，只剩有一種名為硫化鋅的白色物質。

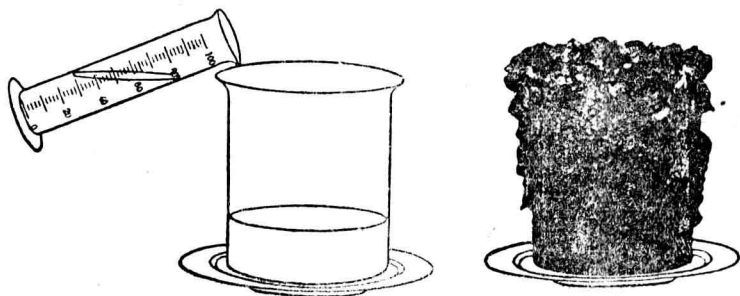


圖4. 用硫酸燃糖

在最後一實驗內，不僅產生一種新的物質，而且熱和光亦同時發生，我們常常可以看見在化學變化中，有時能吸收熱量，但亦有時放出熱量，而且光是尋常發生的。

7. 我們如何認識物質。 灰與木柴，鐵與其溶於硝酸裏生成的棕色物質，性質完全不同，此可藉日常對於鐵與木柴的原來印像而判定。若將木棍塗以黑色，無論何人亦能判別他和鐵棒不同。木塊能浮於水，鐵則不然，磁石能吸引鐵，但不能吸引木塊，木塊容易着火，鐵則不能，此種物質的特徵，名為性質 (Property)。既經知道許多的性質，即可利用之以來

認識或鑑別新的物質。

多數物質之性質皆可很精確地決定，並可用數目字來表示；例如，單位容積內物質的重量謂之密度 (Density)。普通表示密度，皆以每立方厘米的克數。鐵很重，密度約為 7 克立方厘米。松木較輕，密度約為 0.4 克立方厘米。此等性質，若能正確測定，則可獲得判別相異物質之既迅速而又便利的方法。通常恒測定多種不全的性質，以正確地鑑定各種物質。重要的性質除上述外，餘為溶解度，顏色，融點，沸點等。

8. 化學變化的特徵。取少許硫黃細粉及鐵屑，硫黃為黃色，質較輕，能溶於二硫化碳，鐵為灰色極重固體，不溶於二硫化碳，但能迅速被磁石吸引。將二份硫黃與一份鐵粉混和，將此混合物*，置入試管中，加熱，此混合物即行燃燒。移去火焰，仍能繼續燃燒，此時在試管內，顯然有物質生成，且有光和熱發生。如擊碎試管，考查其中物質，乃硬而且黑的固體；更將此物磨成細末而鑑別之，絕不能發見硫黃和鐵的本來性質，換言之，既不溶於二硫化碳，又不能被磁鐵吸引。

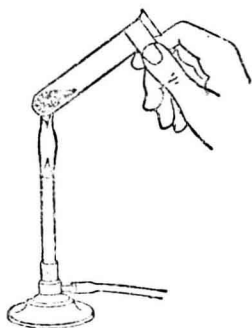


圖5. 加熱硫黃及鐵

在此實驗內，鐵與硫黃消失，而產生一種名為硫化鐵的新

*鐵的重量為硫的14倍

物質，更若留意觀察原先物質與生成物質，即可證明其性質互異，在化學變化中，對於所含物質的性質亦起變化。

9 化學變化中重量不變。盛有硫黃及鐵的試管若在未燃燒以前秤其重量，然後與既燃以後的試管比較之，即見前後的重量，毫未改變，此種事實，在化學上最為普遍而又極為重要。吾人可用另一例而證明之。

預備兩種一觸能生變化的物質：取少許硝酸銀，置試管中，再取苛性鈉加入玻璃瓶中，然後將試管置玻璃瓶內(如6圖)，用

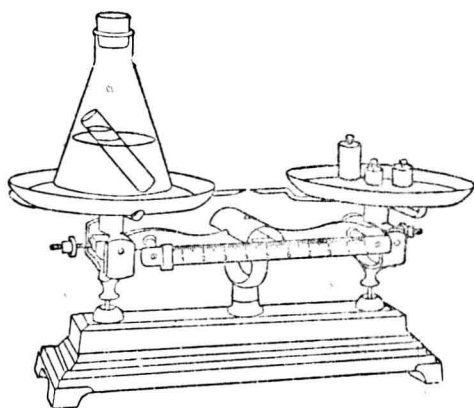


圖6. 重量無變化

塞塞緊瓶口，秤準重量，再使玻璃瓶傾倒，兩種液體即行化合，而產生一種黑棕色的物質。此種化學變化同時可使溫度亦隨之增加。待玻璃瓶冷卻後，從新秤其重量，並未改變。

化學家曾經很精密地實驗過許多的這類試驗，結果皆證明：化學變化中起初物質的重量，與化學變化發生後物質的重量恒相等，是即物常住定律 (Law of conservation of matter)

科學上的定律，僅為由實驗而成立的許多事實的敘述，且亦為一種敘述，以表明物質在某種狀態下行為的一定方式。

第一章 撮 要

化學 是討論各種物質的組成和變化的科學。

化學變化 包含着物質性質不同的變化；特殊性質完全消失；一種或多種新的物質產生。

吾人用以判別物質之不同特徵即為 物質的性質，如顏色，硬度，氣味，密度，溶解度，及融點等是。

熱與光 常隨化學變化發生。

能常住定律： 原先物質的重量與發生化學變化後物質的重量恆相等。

習 題

1. 若將砂及糖混合一處，利用彼等何種性質，能使二者分離？
2. 利用何種性質，以便識別 (a) 銅絲與鐵絲，(b) 木柴和鐵，(c) 鋁和銀，(d) 糖和麵粉，(e) 水和汽油？
3. 指出你所習見的五種化學變化（在此書以外的）。
4. 若擊鐵塊，即有熱發生，此是否有化學變化產生，理由安在？
5. 在火柴匣上擦火柴，即產生熱與光二者，此是否為化學變化，試舉理由：
6. 列舉物質的數種共同性質。
7. 在爐中燃煤所生化學變化，亦適合于物常住定律，試解釋之。
8. 在歐洲大戰時，化學為何占有最重要位置？
9. 化學對於農業有何價值？
10. 國家制定清潔食物法律，以防攪假，此種事體為何需要化學家？
11. 試舉因化學家之研究而使工業費用節省的五種工業。

第二章

元素與化合物

物質和混合物——化合物——元素——由元素組成的化合物——
化合物有一定組成——化合物和混合物的比較——混合物的分離——
元素的存在——化合物之重要及數目。

10. 物質和混合物 詳視審測花崗石或普通混凝土時，各種中皆可發覺幾種不同的成分，在花崗石中，有三種不同的礦物，名爲長石，石英，雲母。將此礦石擊碎，此三種物質即行分離。普通所用混凝土乃由水泥，沙土，和碎石塊互相混合而成，前章所述硫黃與鐵所混合成之混合物，若詳爲審視，立能認出其中硫黃的顆粒與鐵的顆粒，同時，若觀察研細的鐵粉或硫黃粉末，即見小鐵粉粒與其餘鐵粒完全相同，皆具有一定的確定性質。凡物質的一部份，與其他部份相同時，謂之均態 (Homogeneous)。均態物質化學家始爲物質 (Substance)，僅由混合兩種或多種物質而成者，則名混合物 (Mixture)。故花崗石爲一種混合物，但非物質，硫黃與鐵則爲可攪拌而成混合物的物質。

因物質呈視均態，故其任何部份皆具有同一的性質。亦即此種物質的任一部份皆與其餘的部份相同；反之，混合物的性質乃根據其所含有之物質數量而定。例如，10分重的鐵與一分

重的硫黃，若混合而為混合物，則現灰色，但十分重的硫黃與一分重的鐵，若混合起來，則所得的混合物幾乎全現黃色。由此可知，凡混合物皆含有兩種或多種保留固有性質的物質。

11. 化合物。水為普通最習見而最重要的物質，但很奇怪的，即純水亦非簡單物質。因用電流電解，即易將水分解為兩種不同的物質。

取水(內含少許硫酸鈉)傾入 7 圖儀器中。將白金電極連于蓄電池或發電機(約 5—6 弗打)上。連於 A 管的電極，謂之陽極 (Anode)，連於 B 管的謂之陰極 (Cathode)。使電流由陽極 A 通過溶液，到達陰極 B，兩極處即有氣泡升起。若將兩極處氣體收集，則在 B 管所得之氣體較在 A 管所得者多一倍。B 管氣體充滿時，可用以試驗其性質。其法將 B 管倒置，插入燃着的火柴，氣體即被點着，且發生藍色的火焰。此種氣體，謂之氫 (Hydrogen)。更將

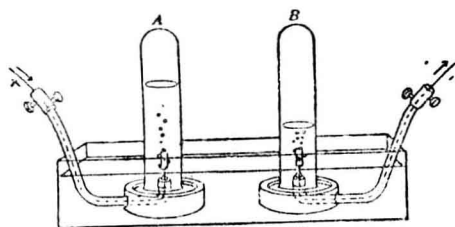


圖 7. 水被電解為氫及氧

其餘一管中，插入一塊帶有餘燼的木片，木片即行發生火燄，此種氣體則為氧 (Oxygen)。加入水中，使水變為較佳導電體的硫酸銅，則仍可毫不減少，而存留於水內。

由此可知，水被電解，即分為氫及氧，此種用電流以分解一種化合物的方法謂之電解法 (electrolysis)。

12. 另一種化合物. 取赤色氧化汞(Red oxide of mercury) 的紅粉末詳細加以考察, 此物顯然為物質之一種, 其任一小粒皆與其餘小粒相似.

加少許赤色氧化汞於硬質試管內, 裝置如八圖. 加熱, 紅粉即迅速變為暗黑色. 若將一支火柴餘燼插入管中, 立刻燃燒, 發生火燄, 此乃指明管內有某種氣體發生. 此時管中的赤色

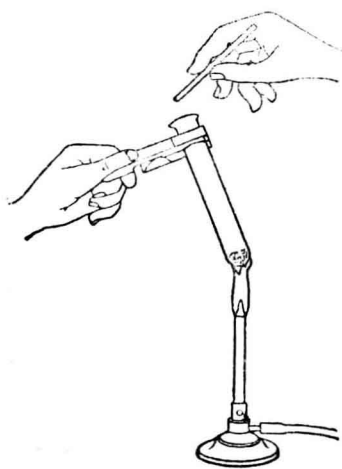


圖8. 赤色氧化汞加熱分解

氧化汞完全消失, 而在管壁懸有白色水銀小珠. 此等水銀, 在管內冷處聚積而成似鏡面的東西. 繼續加熱, 紅粉完全消失, 同時有兩種產物生出, 一為用於寒暑表的銀色汞, (Mercury) 一則為氧.

如此, 物質加熱, 即可分為兩種其他的物質, 如赤氧化汞分解為氧及汞是.

凡能分解為兩種或兩種以上物質的物質謂之化合物 (Chemical compound).

故水與赤色氧化汞皆為化合物.

13. 元素是什麼? 繼續上述試驗, 使汞加熱, 或改用其他方法, 以便將汞分離, 則吾人決難成功. 同樣, 氫和氧亦從未有人能使分解為他種物質. 凡此等從未被分解為他種簡單物質的物質即為元素 (Element). 現時各種化合物皆為由八十多種元素所組成.

水的組成，極堪注意，乃由兩種氣體組成，一為能自燃的，一為能燃燒他種物質，且較空氣尤烈的。赤色氧化汞則為一種無色氣體與銀灰色液體所組成。由此可知化合物的性質，絕不與組成此化合物的元素之性質相同。

約於 1661 年，波義耳 (Robert Boyle)，最先為元素下一定義，波氏謂：元素乃化學分析的最後極限，或為用現有方法不能使之分解的物質。

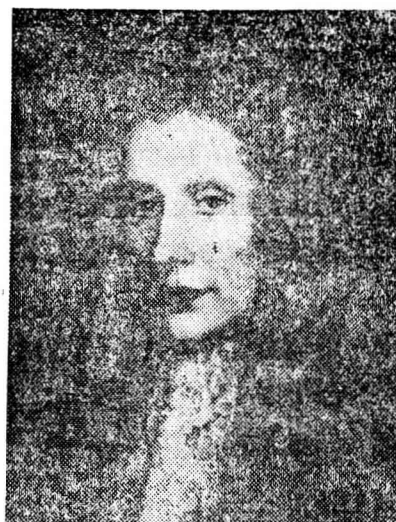


圖9. 波義耳(1661—1691)乃英國化學家，氏以研究氣體容積與壓力關係出名，首先指出元素與化合物的區別。

14. 元素組成化合物。現時討論者為由二種元素組成化合物的情形，此適為適才所討論之反面。



圖10. 磨汞與碘為一物

取少量碘，置入研盃內，滴入金屬汞數滴，起先此二種物質各不相混，但若用研槌用力磨研，即有一種絕不似汞與碘的紅色物質生成，此乃一種新的化合物，謂之碘化汞。

人皆知金屬銅為紅褐色物質，硫黃則為黃色易脆元素，若將銅屑與硫

黃粉* 末裝入燒瓶中，用火加熱，此混合物漸為燒紅，同時發生熱與光而化合。擊破燒瓶，其中為一種絕不與銅及硫黃相似黑色固體。銅及硫黃則已化合為一種化合物謂之硫化銅(Copper Sulfide)。

普通食鹽乃由兩種元素化合而成，其一為鈉，乃具有光澤的銀灰色柔和金屬，其一為氯，乃黃綠色有毒氣體。糖為由普通習見的木炭(碳)，及能自燃的氫，及能使他種物質燃燒的氧，三種元素所組成。在此數例中，

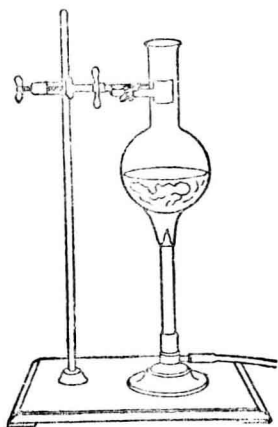


圖11. 銅和硫黃加熱

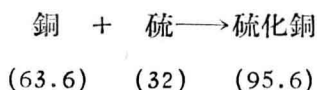
皆顯示着：化合物的性質，與組成此化合物的元素的性質不同。

15. 化合物有一定的組成。為簡便計，可將化學變化或化學反應(Reaction)，列為一簡而又明的方式，如：



在此字式中，劍形讀作產生，+號讀作和，括號中的數目：則表示物質的重量，亦即謂108克的氧化汞，產生出100克的汞及八克的氧，更由實驗證明，無論分解若何重量的氧化汞，結果皆有 $\frac{100}{108}$ 或百分之92.6分重的汞，與 $\frac{8}{108}$ 或百分之7.4分重的氧產生。

銅與硫黃化合，生成硫化銅，可表示之如下：



此式意指：63.6分重量的銅與32分重量的硫化合，能產生95.6倍重量的硫化銅。

換言之，硫化銅為由 $\frac{63.6}{95.6}$ 或百分之66.5的銅，及 $\frac{32}{95.6}$ 或百分之33.5的硫所組成。

由精密定量分析證明，凡屬純粹化合物，皆具有一定重量的組成，化學即完全根據於此種根本事實，此即定組成定律 (Law of definite composition)。

16. 混合物與化合物。混合物與化合物之最大區別，乃在化合物有一定之組成，混合物則可任意加增其中所含之物質。化合物如水，澱粉，糖及鹽等皆有一定之組成，混合物如麵粉，代醇粉，及土壤等，其組成則為不定。

化合物與混合物的另一異點，亦應熟記。如鐵與硫及其化合物硫化鐵是。在混合物中，硫與鐵的各自性質，皆可辨別得出，此種物質不呈均態，化合物如硫化鐵，則呈均態，且其性質與鐵和硫者完全不一。

17. 混合物的分離。凡屬混合物，皆易於解為原先的成分；例如，用磁石可將鐵由硫黃內吸出，硫黃則可用二硫化碳由鐵內溶出，使鐵殘留（圖12）。惟於分解硫化鐵為硫及鐵則現時尚未發見有如是簡單的方法。普通欲將化合物分解

，必須用極為激烈的方法，如加熱，或電解等，在硫與鐵的混

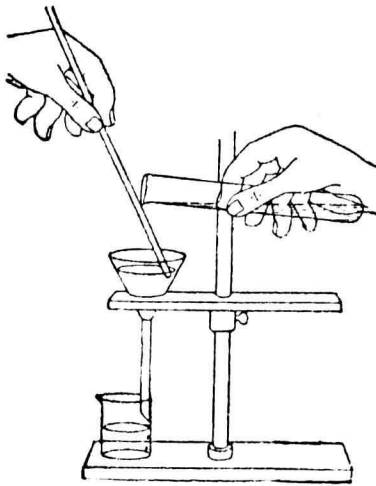


圖12. 溶液分出鐵

合物中，硫的粒子僅與鐵的粒子互相排列着，但在化合物內，元素必須經過化學變化始可互相化合得到與原來二種元素不相合的物質。

18. 元素的存在。

現時所發見之元素，雖有80多個，但僅25個為極普通而且重要的。下列表解圖（圖13），係表明地殼（包含大氣）之百分之九十

七僅為由八種元素所組成。

地殼所含之多種元素，皆與他種元素互相化合，而為化合物。其間亦有數種元素，不與他種物質化合，而以天然的狀態存在，此種狀態謂之游離狀態(Free state)或自然狀態；銅，硫及金即為本來狀態存在於地殼中之數例。為研究簡便計，可將元素分為兩類，一為金屬(Metals)，一為非金屬(Nonmetals)。

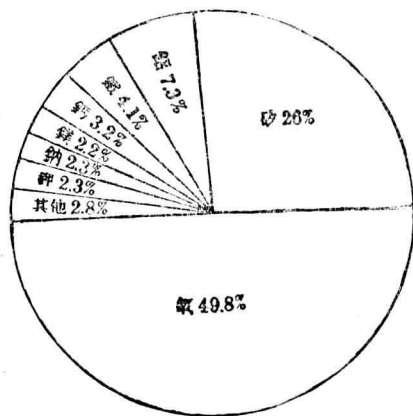


圖13. 表解以示地殼的組成——(包含大氣)

金屬之特殊性質，早已爲人所熟知，如，具光澤，能傳導電流及熱等性質是。多種金屬元素，皆爲普通物質，如鐵，鋁，銀，金，銅，鉛，鋅，等。非金屬物質之性質，較爲複雜，有數種爲氣體(氫，氧，氮，)，更有數種爲固體(硫黃及碘)。

存在于人體內之元素，爲數甚少，且其中大部分之含量極少。動植物所需之元素則爲氧，碳，氫，氮，鉛，磷，鉀，鐵及鎂。但生物器官中之化學變化，極爲複雜，其存在甚少的元素，或亦有相等的重要。

19. 化合物的數目及重要。由八十餘種元素所組成之各種不全化合物，其數目預料當爲繁多，現時所知之化合物，約在五十餘萬種以上，而新化合物，尙日有製備。所幸者，其間僅有少數，較爲重要，故研究化學，並不如所想像之煩難。化合物又可分爲若干類，其各類中化合物之性質，皆相近似，學者如對於很少幾種化合物能完全明瞭，則對於此種科學的基礎，已具有相當的護得。

第二章撮要

物質 恆呈均態，換言之，各部份皆相似，且皆具有相同的性質。

混合物爲由兩種或兩種以上的物質所混和而成的。

化合物爲一種物質，此物質可分解爲兩種或兩種以上的單純物質。

第三章

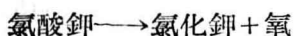
氧 燃燒 臭 氧

氧的重要——製備法——味——性質——拉瓦錫氏燃燒實驗——燃燒後之產物——氧化作用——氧化作用之速率——自燃——爆發——發火點——滅火器——商業上氧之用途——臭氧。

20. 氧的重要。研究各種元素，應先由氧開始。此元素在前已知，為赤色氧化汞及水的一種成分，且為元素中分佈極廣的一種。其與他種元素化合之化合物，存於多種岩石及礦物中，如砂石及石灰石是。氧為大氣中最活動的元素，若氧缺乏，吾人即感窒息，甚而有生命之危險。氧為燃料發生熱量之必需物；木柴，炭，氣體無氧皆不能着火而燃，通常點燈所用之油或氣體，亦沒不賴氧以助燃。吾人鑒於其極豐富之存在，以及其化學性質之活動性，若欲系統地研究各種元素，首應由氧開始。

21. 氧之製法。1774年英國化學家普里斯特利氏 (Joseph Priestley) (圖14.) 首用前述燃燒氧化汞法，製得氧氣，同時瑞典藥劑師社勒，也用此法取得；實際，社勒 (Scheele) 或較普里斯特利發見為早，但其結果公佈較晚而已。

實驗室中之最簡方法，為加熱氯酸鉀(Potassium Chlorate)，此物在醫藥上，製火柴砲彈業上，為用甚廣，價值且較氧化汞為廉，而加熱後，又可得多量氧氣，氯酸鉀為白色的結晶固體，乃由氯，氧，及鉀化合而成。加熱至適當溫度(360°C)，即行融解。溫度再為升高，氧的氣泡即行發現，同時殘留一種氯及鉀的化合物，謂之氯化鉀，其反應，可表示之如下：



【氯，氧，鉀】【氯，鉀】

取試管一支，中盛氯酸

鉀徐徐加熱，直至融解時止，插入紅燼木片一片，並無氧氣發生，再將管內加入少許二氧化錳(^{Manganese}Carbon Dioxide)之黑色粉末，繼續加熱而試驗，試管雖較前略冷，反而有氧發生。二氧化錳在此反應中則無變化。



圖14. 普里斯特利(1775—1804)

英國化學家首先發現氧

凡能促進化學作用而自已本身永不改變之物質，謂之接觸

劑(Catalytic agent) 或觸媒 (Catalyst)。

在化學上觸媒法佔有極大的地位，因藉觸媒作用，可使多種反應迅速進行，而減少工業上製造時之消毫費用。

22. 關於氧的幾種試驗。預製多量氧氣，以便試驗氧的性質，其製法如下：

取四倍重量的氯酸鉀及一倍重量的二氧化錳，混合之，置入一薄玻璃瓶內，瓶上裝導管，發生氣體則用寬口瓶以收集。

製時先將寬口瓶內盛水至滿，例置水槽中。薄瓶加熱時，氧由管中逸出，並在水面發生氣泡，升入瓶中。瓶底火焰可隨時移動，免致氣體發生過速，而使薄瓶炸破。

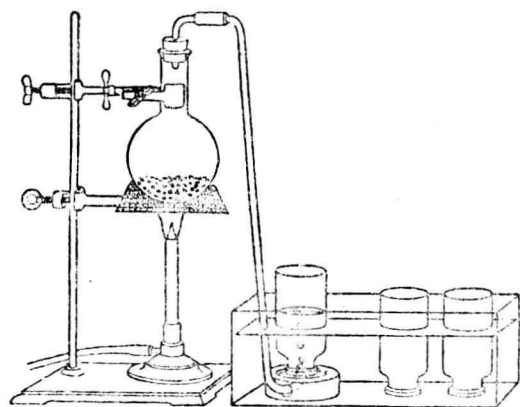


圖15. 加熱氯酸鉀與二氧化錳

若欲確知所收集者為氧，可用前所述之試氧方法試驗 (312)。即將帶有餘燼的木片一塊，插入盛氧瓶中，木材立即燃燒，發生火焰，此乃鑑別氧的惟一方法。此外尚有一種氣體，名一氧化二氮，其性質與氧相同。普通，凡籍一種顯著性質以辨認物質的試驗，謂之鑑別法 (Test)。

復次，更研究他種物質在氧中燃燒的性質。

木炭：取細銅絲一條，在頂端捲小木炭一塊，用火燃着，插入盛有氧的瓶中，此時木炭即行燃燒，且發生極大光亮。

硫黃：取硫黃一小塊，置於小鐵匙內，用火灼燃燒片時，即發生藍色火焰而燃燒，然後插入盛氧的瓶中，燃燒的火焰即行更爲耀目。鐵：鐵在純氧中亦能燃燒，但須用鐵片，或細鐵絲，先將鐵絲一端，裹以小塊硫黃，然後將硫點着，插入盛有氧氣的瓶中，硫黃先行燃燒，發生燦爛光輝，最後到達高溫，鐵絲即行燃燒，鐵燃時，散射多數炫耀火花，極爲美麗（圖6）。（燒時最好在瓶底鋪一層薄沙。）

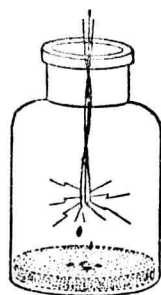


圖16. 鐵在氧中燃燒

磷：此物爲柔軟黃色固體，在普通溫度下可自行燃燒，因此儲存時必須放入水內。取磷一小塊，置於鐵燃燒匙內，然後插入氧內，所生火焰，異常強烈，幾使人不能逼視，瓶內所生白煙，則爲經過化學反應所生成者。

23. 氧的性質。由上述實驗，可知

氧的最顯着性質，乃使空氣中氧燃燒的物質，在純氧中燃燒更爲迅速，且發生強烈之火焰，氧爲無色氣體微溶於水，故在水中收集，並不困難，純氧無色，無味，且較空氣略重。

此種表示物質作用的特性，吾人名之為該物質的化學性質 (Chemical Property)。物質名稱，並不能啓示吾人以一切若能深知物質性質，對於此種物質，方易於認識。化學上的物質，正與個人相似。僅知一人的名字，對於此人，認識甚淺，但若明瞭其的性情及行爲，方可澈底了解其一切。物質的化學性質，即為描寫此無生物性質的特徵。

24. 燃燒的意義。

多種物質在純氧中着火，較在空氣來得利害，且亦迅速，故氧在燃燒上，占有極為重要的地位。燃燒為極重要的一種化學變化，應當細心研究。茲先將昔日所用的燃燒實驗，申述如次：



圖17. 拉瓦錫(1743-1794)為法國化學家，其功在創立近代化學的基礎。

25. 拉瓦錫氏燃燒實驗。 拉瓦錫 (Lavoisier)

(17圖)為 150 年前的法國著名化學家，因氏發明對於燃燒作用的正確解釋，故近代恆尊為化學之鼻祖。

拉氏將汞(水銀)置一曲頸瓶中，加熱(圖18)，瓶口伸入盛有汞的槽內，上蓋玻璃罩，使溫度常與汞的沸點相

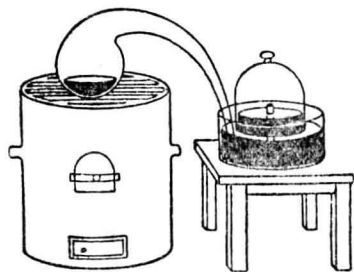


圖18. 研究燃燒的儀器

近，繼續加熱數日，發現瓶中及罩中空氣，容積減少五分之一。拉氏試驗殘餘之氣體，知不能使着火木柴燃燒，反能使之熄滅。顯然在空氣中能助物質燃燒之物質，已被奪走。同時在水銀面上，却發現多數與赤色氧化汞性質相似之物質。

拉氏更將此種紅色物質，置於適當儀器內，強烈加熱，並將所發生氣體，收集之，測其容積，確與原來失去的容積相等。且在此氣體中，物質燃燒皆甚猛烈。故空氣中五分之一，為由此種氣體所組成，當屬無疑。拉氏特稱為氧。混合氧氣使補足原來所減少的容積，拉氏製得一種氣體，其性質與空氣完全相同。由此氏證明空氣中的氧氣，為燃燒所用的惟一氣體。

26. 燃燒所生的產物。燃燒既為氧與被燃燒物質的化學反應，則作用後所生之化合物為何？發生何種現象？洋燭燃燒後，消失殆盡。其產生物質亦為不易見的氣體，且可以收集而秤量其輕重，燃燒洋燭時，生成之物質有二：一為水蒸氣，一為二氧化碳。此二物俱可用氫氧化鈉吸收。凡物質經燃

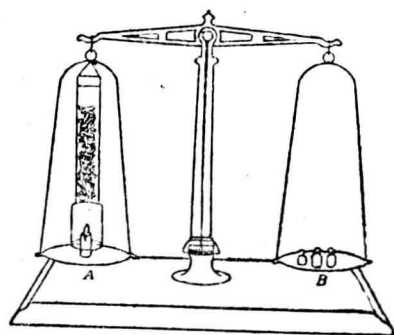


圖19. 燃燭以後，產生物比原燭為重。

燒後，所生之化合物，謂之燃燒產物(Products of combustion)。置洋燭於天秤的A盤上，燭上再懸以一個盛有氫氧化鈉的管子，以便秤量燭及燃燒的產物。將適當砝碼置於B盤內，使兩盤均衡。然後用火燃着洋燭。燃燒即行進行，洋燭漸次消失，但A盤重量反見增加。結

果，燃燒後之產物的重量，顯然較原先洋燭之重量增加。蓋燃燒產物中，已含有由空中奪取來而與洋燭中元素化合的氧。

由此實驗，證明：凡燃燒後產生物的重量，較原先物質的重量為重。此外尚有另一實驗，亦能證明此點：

置少許鐵粉於鉗鍋中，用天秤稱準，次取鉗鍋移火焰上，加熱，鐵粉即被燒赤，證明有化學反應發生。繼續加熱數分鐘，待鉗鍋冷卻後，詳細觀察生成物質，在鉗鍋中為一種赤色似鐵銹的固體。將鉗鍋再在天秤上稱之，重量較以前加增許多。因空氣中之氧已與鐵化合，生成氧鐵的化合物。故其分量得以增加。

此二實驗證明，凡物質在大氣中燃燒，原先燃燒之物質即行與氧化合，生成另一種新化合物。此新化合物較原物質為重，因多加入氧故。鐵燃燒後所生成者為氧化鐵，茲將此變化用式表示如下：



氧化物 (Oxide) 為元素與氧化合起來的化合物。物質在空氣中或氧氣中燃燒，即有氧化物生成。

27. 氧化作用。物質受氧氣的作用謂之氧化作用。

凡氧化作用進行，因迅速而致發生光及熱者謂之燃燒。通常習見的氧化作用，如木柴，炭，煤，氣，及油的焚燒，皆極迅速，因而呈現燃燒 (Combustion) 現象。

氧化作用，亦有進行甚慢，不能明顯地發生光與熱者，鐵的生銹即為其中之一佳例。鐵與大氣接觸，漸次變為氧化鐵，普通謂之『鐵銹』。此種銹化作用，遇水更為迅速，鐵的生銹正與木柴燃燒一樣，所異者僅其氧化作用較燃燒木材者為慢，以致無顯着的熱量影響而已。

28. 氧化作用的速度。不同物質氧化之速度亦各不同，可燃物質無論在任何溫度下皆能與氧化合，其氧化速度則常因溫度之升高而增加。實際由驗證明，無論任何化學變化，增加溫度，即能加快其進行。物質如磷等，若露置空氣中，

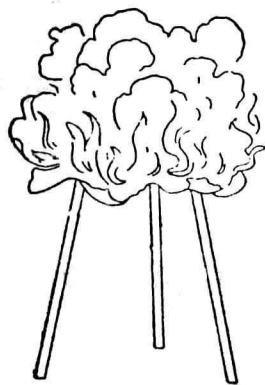


圖20. 磷的自燃

溫度較平常為稍高，即迅速氧化而燃燒。下述實驗即表示此種作用，溶解磷於二硫化碳中，將此溶液傾置於一張在三足架上的爐紙上。二硫化碳蒸發乾後，紙上即散佈着極多的磷粒，因各小顆粒皆與空氣接觸，不久即自行燃燒發生火焰(圖20)。此時溫度僅為室內溫度。

29. 自燃。上述磷的實驗，頗能說明自燃(Spontaneous Combustion)時所發生之現象。油浸之破布，若不置於密閉箱內，

而任其凌亂堆積，常會自行燃燒，此因油在空氣中所接觸之面積甚大，因而發生慢性氧化作用之故。破布不易導熱，故所生之熱量，漸次聚集，最後並致燃燒。

30. 爆發。可燃物質如汽油，蒸氣，煤氣或極細之粉末——如麵粉，炭粉——等，若與適當比例之氧或空氣混合，用火燃之，即行爆發 (Explosion)。氣體混合物或空氣中之浮塵燃燒過於激烈時，即易發生此種爆發現象。在數多工廠及麵粉工廠中，常可發生此種可怕的爆發。故現時各工廠中，皆裝有去塵土之器械，與防備因靜電發生火花之機關。本書後部尚有專章討論不穩定之氮化合物如甘油等，分解後之爆發。

31. 發火點。更有一事亦可用鐵以作例，欲使鐵迅速燃燒，首應研為極細顆粒，次需升高其溫度，且須將其置入純氧內。前事曾將鐵絲用硫裹上，燃燒硫黃，然後插入盛有純氧的瓶內。硫在氧中急速燃燒所生高熱，即可使鐵發火燃燒。

使炭燃燒，首先須將木材點着；木柴又需用紙來燃，紙又須用火柴。在此等步驟中，每燃一種物質，即將另一種的溫度升高，終至使最後之物質燃燒。物質在空氣中開始着火的溫度，謂之發火點 (Kindling Point)。但溫度僅為產生燃燒條件之一。極細鐵粉能在較低溫度燃燒，鐵絲則否。此因鐵粉在空氣中，曝露較大之面積。除此物理條件之外，空氣的壓力及觸媒之存在與否，方可影響發火時之溫度。換言之，影響發火

點之條件。非僅一二也。

於小碟內燃燒汽油，不致發生若何危險，但若為汽油蒸氣及空氣之混合物，則能迅速燃燒，發生爆發。故在火焰前切勿使用汽油等類物質。此類物質，蒸發極為迅速，且易于與空氣混合，生成一種爆發物。

32. 滅火。若欲將火熄滅，先應潑水於火焰上，使其發火點降低。水若豐富，則用此種方法固可熄火。凡滅火法皆不外冷却燃燒物體，及停止空氣供給，而免氧化作用之延長。用水撲滅火災雖以冷却物體為主，但此二種作用實兼有之，熄滅汽油等火所用之砂子及小石塊，僅用之以隔絕空氣的供給，使成窒塞而已。平時所用之滅火器，亦具有冷却之功效，且可發生沉重不燃之氣體，圍繞於燃燒物質之上，因而使空氣隔絕。

33. 氧的用途。商業上的氧，常由液態空氣製出。詳見第 81 節。液態氧沸於 -182.4°C ，氮則沸於更小的溫度 (-194°C)。故後者較前者蒸發為速。純粹之液態氧 (96%)，常裝入鋼製筒內。醫生恒用以製療呼吸窒息病，及肺炎病。當需要高熱時，又用以代空氣，如鎔接金屬所用之氫氧吹管，及乙炔發熱器是。汽車氣缸之中，存有殘餘碳渣，亦常用純氧燃

去。盛於鋼筒之氧，則在潛水艇或隧道內，常用以補充空氣之不足。近時且知，當飛行家上升至如 19000 呎之高度時，空氣甚稀，氧之含量僅及下部空氣之半，故人易昏絕。因而製出一種器具，此器有導氣管，可將盛氧箱中之氧，直接通至覆於人口鼻上之面罩內，而供給所需之氧氣。



圖21. 礦工用氧箱以防毒氣

近時於一切軍用飛機上，其升高在 10,000 呎以上者，皆具有人造氧的裝置，以備運用。同時，亦用此種裝置以拯救被毒侵害的礦工，及撲滅礦內的火災(圖21)。

34. 臭氧。當電花通過空氣或純氧時，立刻發生一種特殊臭味。經詳細研究，知此臭味，乃由氧的他種更活動形式所致。此種氧的更活動形式謂之臭氧。

22圖之儀器，可將百分之七之氧，變為臭氧 (Ozone) · 由氧生成臭氧，須吸收能力；反之，若由臭氧變為氧，亦可放出能力 · 此種作用可表示如下：

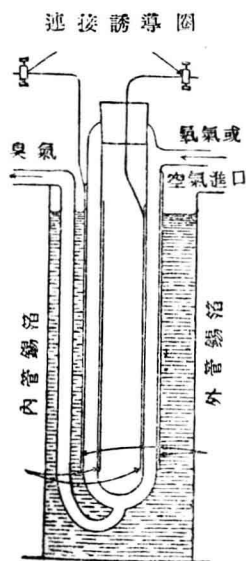
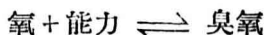


圖22. 臭氧發生器

凡由同一元素所成之不同形性的物質謂之同素異形體 (Allotropic form.) 此種不穩固 (如臭氧) 之構造形式，時有放出能力，變為穩固物質之趨勢。

臭氧較空氣為重，易溶於水，在普通溫度下為較氧更為活潑的氧化劑。又因能氧化多種有機化合物，故亦為漂白劑之一種。歐洲數大城市中，皆利用臭氧以充殺滅水中細菌之葯劑。並有人建議，用以清潔大房中或客廳之空氣，但結果不甚滿意。臭氧為去臭劑之一種，

但在空氣中之消毒作用極微。

第三章 撮要

製氧可用下列各法：

- (a) 加熱赤色氧化汞 (歷史法)
- (b) 加熱氯酸鉀 (實驗室法)
- (c) 蒸發液態空氣 (商業法)

觸媒 為能使化學作用加快而自身不變之物質。加二氧化錳於氯酸鉀中，能使氧在平常溫度發生。

氧為無色，無味，較空氣為重之氣體，並能與大多數之元素化合。

氧在商業上的用途：發熱和光；融化金屬；鎔接金屬；切斷金屬；及填充飛行家礦工所用之呼吸器具。

氧化作用為氧及其他物質化合之作用。

氧化物為氧及其他元素的化合物。元素在空氣中或純氧中燃燒，常可發生氧化物。

燃燒為一種化學作用，此作用進行時，能發生光及熱。

着火為發生熱及光之迅速氧化作用。

爆發為由氣體及浮塵之混合物，經猛烈迅速燃燒而發生的。

發火點為物質着火時最小的溫度。

物質在普通溫度下，經過慢性的氧化作用，致使溫度到達發火點，因而着火的，謂之自燃。

增高溫度可以增加化學變化的速度。

臭氧為氧的同素異形體，放電時恆生成之。臭氧不甚隱定，為強烈氧化劑。有幾處地方常用臭氧以清潔飲料。

習 題

1. 試舉三種不起氧化作用的金屬！
2. 鐵生鏽時，消耗一部分空氣，應如何用實驗證明？
3. 設氯酸鉀含有39%的氧，若用12克氯酸鉀及3克二氧化錳製氧，在瓶內殘留的各種物質有多少？

4. 木片燃燒較木塊爲速，試解釋其理由。
5. 氧能否在燃燒氣體內燃燒？
6. 嚴密裝在空氣不流通木箱內的煤，時常着火，何故？
7. 氧有時叫做燃燒的供給者，何故？
8. 金屬物質，失去光澤，或變爲銹時，重量是否變更？
9. 火爐通風良好，則火焰甚旺，何故？
10. 燭火能吹滅，何故？
11. 煤氣燈任風吹熄時，有什麼危險？
12. 爲什麼我們不用氧氣填充輕氣球？
13. 有一瓶空氣，一瓶氧，如何分別？
14. 自來水中含有溶解的氧，當用何法証明？
15. 處置油布，應用何種安全方法？
16. 設若衣服着火，用何法熄滅？
17. 爲何救火人及礦工要用氧的兜帽？
18. 常將房屋拆毀，以熄滅火災，何故？
19. 試舉三個自燃的例子。
20. 當礦內空氣混有煤塵時，火焰能致爆發，何故？

深 究 示 要

火災後生命財產的損失，已成爲世界上最嚴重的問題，國家或市政府常設立律例以防備發生火災。讀者所住地方的此種律例內情如何？滅火用何種方法？滅火器有多種，各有各的長處。如『手機』，『蒸氣機』『化學機』等式的滅火器。試述其利弊。近代防火建築採用何種方法？自動熄火機是什麼？

以前的美國化學家。普利斯特利對於美國感情很好，何故？美國早年的化學家是誰，有何種成功事蹟？（參閱；摩爾氏化學史及斯密斯的美國的化學）。

第四章

氫及其用途

存在——由酸及水製備法——置換作用——精製——指示性質的幾種實驗——化學性質——還原作用——用途。

(擴散，分子運動學說)。

35. 氫在什麼地方存在。於前一章，已研究組成水的元素氧，在此一章中則討論其另一元素氫。此種元素亦為氣體，但在自然游離狀態存在者甚微，不如氧存在的多，天然界有多處地方，發生自然氣(Naturalgas)。此自然氣中即稍含有氫，美國所用燃燒氣有四分之三為水煤氣。水煤氣中約含百分之38的氫。動植物及人體內，亦含有氫與他種元素之化合物。



圖23. 卡汾狄喜(1731-1810)為英國財富之一，隱居專心致力於化學研究。

1766年，卡汾狄喜(Henry Cavendish)(圖23)確証氫為元素之一，後又証明水為氫燃燒後所生惟一之產物。直至1783

年，拉瓦錫氏始稱此元素為氫(水的產生者)。

36. 由水製氫。前已論及，鐵加熱至適當溫度即可與氧化合。若在磁器或鐵管內將鐵絲燒至赤紅，再使蒸氣通過此管，熱鐵即與水蒸氣中之氧化合，使氫單獨放出。此放出之氫，可收集以備實驗。在此反應中，其化學變化可用式代表如下：

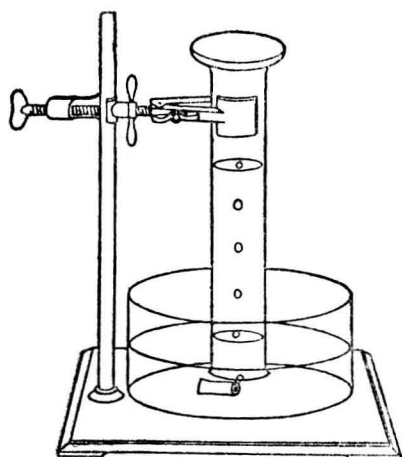
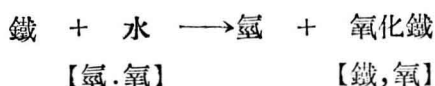
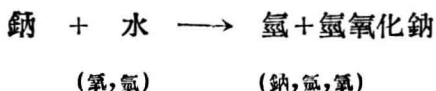


圖24. 鈉與水作用而生氫

應用特種金屬，可於普通溫度下將氫由水中換出。取一片金屬鈉擲入水內，立刻發生作用，此種金屬質輕，可在水面漂流不已。作用將完，常有極小爆發發生。故試驗時最好將眼用玻璃片擋上。鈉在水面作用所生之氫，則可照下法而收集之。

取小鉛筒(長約一吋，口徑 $\frac{1}{2}$ 吋)一個，將一端用錘擊緊，使其密合，更將臨時切下的鈉片裝入。投此管及所盛鈉於水中，即有氣泡發生。後用一滿盛水而倒置的瓶子，將所發生之氫(圖24)收集之。

用鉀代鈉，作用更爲猛烈，所生熱量亦較大，足可使氫燃燒。若用鈣代鈉，鈣即沉於水底。取滿盛水之玻璃瓶，覆於鈣上，即可收集所生之氫。以上各例所用金屬，只能置換水中所含之氫之一半。其餘一半，則與金屬化合，生成該種金屬之氫氧化化合物(Hydroxide)。鈉與水的化學反應可以下式代表之：



氫氧化鈉及氫氧化鉀極易溶解於水。氫氧化鈣不十分能溶，但只懸浮於水中。

37. 金屬在酸中的作用。實驗室中製氫之最簡方法，爲使金屬及酸起作用。酸爲含氫化合物，且具有特別性質。酸之最普通者爲硫酸(Sulfuric acid)(又名礬油)，乃一種濃厚液體。與水可隨量混合。其純粹者謂之濃硫酸。若將濃硫酸徐徐注入四五倍之水中，所得即爲稀硫酸。稀硫酸與商業上所製鋅粒，作用極爲激烈，並可生氫。若用此兩種物質之純者，則作用反而緩慢。故須再加硫酸銅以爲觸媒。

將鋅置入一裝有兩孔塞子的燒瓶內(圖 25)，取一漏料管(T)插入瓶底，以便注加硫酸。另有一條玻璃管，專爲導氫入水槽之用。儀器裝妥，將硫酸由漏斗管注入，立刻發生作用。

並有多數氫氣泡，升入槽內，此可用瓶收集。此種反應可用下式表示之：

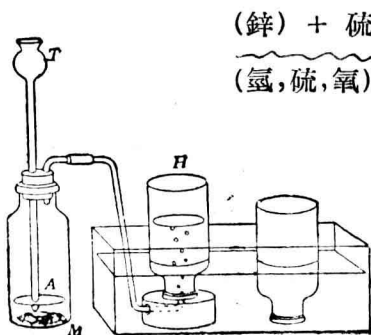
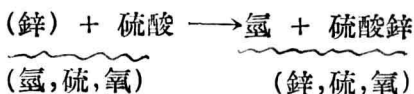


圖 25.



此作用所生之另一產物，為硫酸鋅，乃能溶於水中之白色固體。將瓶底殘留之液蒸發，即可得白色固體。在此反應應注意，鋅元素將硫酸

中之氫代替，而使氫元素游離。此乃一種新的化學變化，普通謂之置換作用 (displacement)。換言之，一種元素，由他種化合物中替換所含元素之一，使其游離；同時並與此化合物所餘之元素化合，而生成新化合物的作用。

除鋅之外，其餘金屬如鎂，鋁，鐵，皆可用以代替稀硫酸中之氫。他種酸如稀鹽酸，亦可用以代替硫酸。

38. 氫的精製。用鐵製氫，常有一種特殊氣味發生。此乃因鐵屑或鐵絲不純淨之固。即用商業上所製之鋅及酸，亦不能避免此種氣味。若使氣體通過含有氫氧化鈉及高錳酸鉀之溶液，即可除去大半之不潔物質。然後再用乾燥劑如氯化鈣

固體，吸收其中水蒸氣，即得純淨的氫。純淨的氫為無色，無味無臭之氣體。

39. 氫的實驗。極勻的氫可由啓普氏 (Kippsgenerator) 發生器中製備 (圖26)。此器之中間球形瓶內置鋅片，扭開活塞，用去所蓄之氫，硫酸即由下自動上升，而與中間球形瓶內之鋅發生作用，此時氫即發生。若氫發生太多，酸即被擠而下，作用亦隨之停止。如此即可繼續供給用氫。

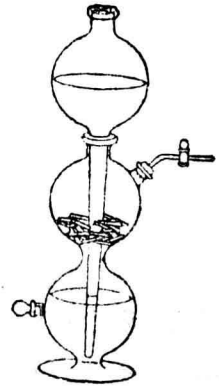


圖26. 啓普發生器。



圖27. 氫在瓶口燃燒，瓶內燭火熄滅。

取一盛滿氫的瓶子，用火點着，若氫混有空氣，即有微小的爆聲發出。否則即靜寂地燃燒起來。再將盛氫瓶一，倒插入一支已燃之小洋燭。氫在瓶口即行燃燒。但在瓶內的燭火反而熄滅。經過瓶口，取出燭火，燭火復行燃燒。此實驗可繼續數次，直至氫被用完為止，由此試驗可知氫並不能助燃。

欲證明氫為極輕氣體，僅須連一支陶土管於發生氫器之導管上，管之另一端，插入肥皂溶液中，即可將氫貫入肥皂泡裏。設此時肥皂泡脫離管口，立能上升至空中。

另一實驗，亦為表示氫乃極輕物質。懸一倒轉燒杯於天秤的一臂上，加砝碼使之平衡，然後將氫向上倒入杯中，燒杯即行升起 (圖29)。

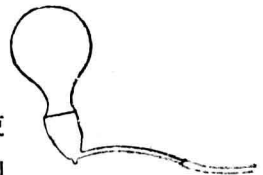


圖28. 肥皂泡

更由水槽取一盛有半氫的瓶子，浸去其餘半瓶的水，空氣即將水的位置占有，此時瓶內存有一半空氣，及一半氫。用火點着，即有極大的爆發聲音生出。氫若不混有空氣，可將發生器

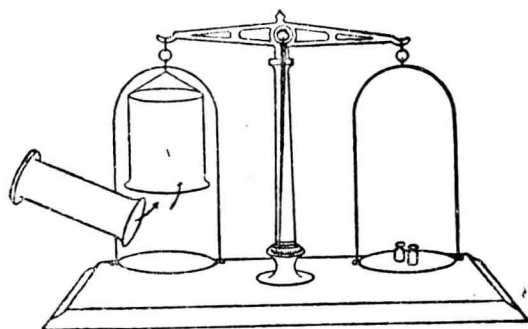


圖29. 倒氫於燒杯中。

所生之產物，可將一支盛有氯化鈣之乾燥管（圖30. D）接連於發生器及尖口管間。並將發生器內空氣排盡，用火點尖口，氫即燃燒。另用乾的冷鐘罩（G）覆於火燄上（F）（如圖30），水蒸氣即凝集於罩中。

不久即有水滴入（W）杯中。

40. 氫的性質。以上試驗，可証明氫的數種性質。氫與氧相似，純粹者為無色無味之氣體。但比氧輕十六倍。且在實際亦為已知物質之最輕者。

器接連在一個尖口玻璃管上，用火點着，氫在管口燃燒，氫燄極熱，光亮則弱，且稍帶藍色。

欲研究在空氣中燃燒氫

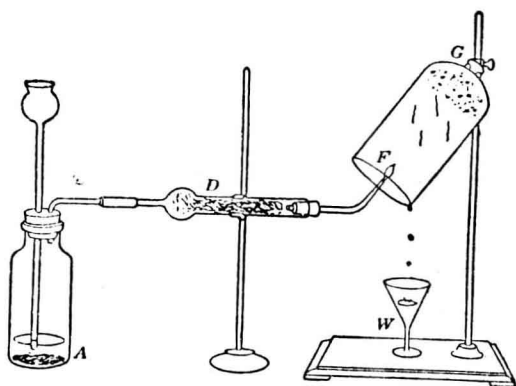


圖30. 燒氫使生成水。

氫既極輕，故能迅速透過細孔而消失。裝有氫之橡皮球較裝有煤氣之同球容易於變軟，即屬此理，氫在水中之溶解度較氧尚小。

氫冷至其臨界溫度 *(-234°C) 下，可用壓力使之液化。液態氫亦無色，令其迅速蒸發，可以凝結為無色之固體。

41. 氫的化學性質。氫在空氣中燃燒，產生者為氫及氧之化合物——水：



氫雖能自燃，但不能助燃。亦即物質在氫氣中不能燃燒。在普通溫度下，氫非活潑之元素。但在特種狀態下，亦可與其他元素化合。例如，將氫及氧的混合氣置於日光下，此兩種氣體之混合物，即發生爆炸，且化合為氫化氫。在適宜的狀態下，氫可與氮直接化合，生成氨。又可與硫化合，而生帶有腐卵臭的硫化氫。若加熱氫及氧的混合物至 800°C 時，即發生極大之爆炸，化合為水。

製備二容積的氫，與一容積的氧的混合氣體。引入肥皂液內，即得一種帶有此種混合氣體的肥皂泡沫水。先將發生器移去，更用較長的點火物點着肥皂泡沫。此混合物立即發生似槍聲的爆炸。

*臨界溫度為氣體凝結為液體時所需之最低溫度，氣體若不冷至此種溫度，壓力無論如何加大，亦不能使其凝結為液體。

氫及氧在較高溫度化合，作用雖屬劇烈，但在普通溫度下，混合在一處，可經極長時間，而不發生化學變化。設使通過金屬，如極細的鉑粉，化學反應立即發生，有時竟因化合時所放熱量，使鉑粉燒熱發光。此處所用鉑粉並無作用，僅為一種觸媒而已。觸媒的作用，類似機械上所用滑劑之作用。將軸承間加以滑油，乃使機輪易於轉動；同樣，應用觸媒以使化學變化能在低溫進行。

42. 還原作用。氫不僅能在加熱時與氧化合，並可由多種化合物中奪取氧。

氧化銅為一種含有銅及氧元素的黑色固體，在空氣中燃燒金屬銅，可得此種氧化物，但其作用進行很慢。

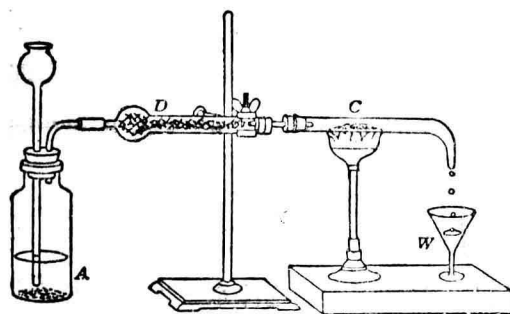


圖31. 乾燥氫通過熱的氧化銅

圖31所示儀器，能使乾燥氫經過燒熱之氧化銅。將氧化銅置玻璃管中，用火加熱，直至紅熱時止。此時將氫通過，即有水生成，凝結於管內，金屬銅則遺留於管

內，此可由其紅赤顏色的金屬光澤而識別之。

氫與化合物中之氧化合，因而除去氧的作用，謂之還原作用 (Reduction)。

故還原之緊要作用僅為移取氧。在還原作用中，氫及氧化合為水。此變化可表示如下：



物質與氧化合，謂之氧化，前已述之，氫被氧化，氧化銅即被還原。故還原作用常與氧化作用並進。一種物質被還原，必有他種物質被氧化。除氫以外，其他物質如炭，亦具有還原作用。俟後對於還原與氧化，尚須給以較廣的意義。

43. 氫的用途。氫有數種實際用途。因氫為氣體中之最輕者，故用以填充輕氣球及飛船。但因易於爆炸，故在美國，已經用氦以代氫，氦較氫略重，但不燃燒，氫氣能將植物性或動物性油變為硬性脂肪，此種方法謂之加氫 (Hydrogenation)，三十章內討論甚詳。氫之火焰，溫度極高，若將氧由適當燃燒器內通入

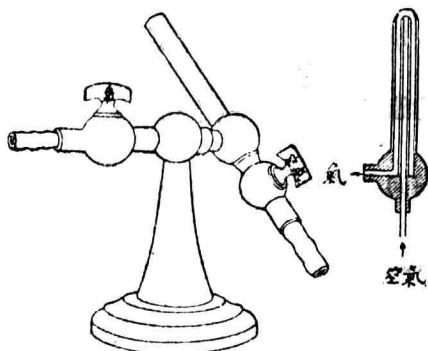


圖32. 鼓風燈。

，熱力更甚。此種器具與32圖所示之鼓風燈極相似，鼓風燈常用燃性氣體及空氣以代氫及氧。

若需高熱，如鎔化白金及其他融點甚高之金屬，常用氫氧焰 (Oxyhydrogen flame) · 鎔接鉛管或鉛片，使合一塊，亦需氫氧焰 · 最近在氫原子焰中，氫亦有新的用途 (詳述於第八章) · 藉氫更可合成氨，在第二十章中討論甚詳 · 氫及氯化合，商業上常藉此作用以製鹽酸 · 供燃燒或點燈用之水煤氣，則為大量氫及一氧化碳之混合物 · 氫在工業上多由電解水而得，其法在第二章已詳述 · 電解石鹽液以製氯氣時，所生副產物亦為氫 ·

44. 擴散 · 取盛有氫氣之瓶，將瓶口向下，使與另一盛氧之瓶口相對，稍停片時，瓶中兩種氣體即行混合，而成均態的混合物 · 氫雖為輕，反向下沉，其較氫重十六倍之氧，則向上昇 · 一切氣體皆具有此種特別之運動能力 · 物質顆粒能自動混雜使為均態的趨勢，謂之擴散 (Diffusion) · 相異氣體擴散至其他氣體中之速率，與其密度的平方根為反比 · 故氫及空氣混合，比氧及空氣混合約速四倍 · 又氫具有之擴散速度，較其他氣體者皆大 ·

溴之蒸氣較空氣約重五倍，將溴水少許，注入一圓筒內，立能見其擴散情形，此時紅色溴液立即蒸發，化而為蒸氣，並擴散而佈滿筒內。如圖33。

45. 分子運動學說。為解釋氣體之擴散性及波義

耳及查理士定律所表示的氣體的一般性質，曾倡設一種分子運動學說（Kinetic molecular theory）此學說假定一切氣體，皆由極小之顆粒所組成。此種顆粒謂之分子（molecule），且設想，同一物質中之分子，皆極相似，在液體及固體中，分子連結甚為隱固，但在氣體中，卻很遠的分散着，形成多數空隙，更假定此等小的分子，常以極大之速率向各方向作直線運動。非受其他分子碰衝，絕不反折其方向。又

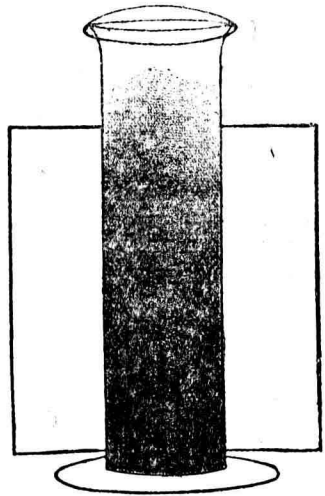


圖 33. 蒸氣擴散

氣體之分子不能永呈靜止不動。此種學說，即可解釋氣體易於擴散之因，及能充滿容器之現象。物質之分子在普通狀態下，既假定皆在迅速運動，故必具有動能（Kinetic energy）。

氣體分子向容器四壁衝擊之動作，含有欲衝破容器四壁之連續能力。此即氣體呈現壓力之原因。根據此種學說，氣體受熱膨脹，乃由於分子運動之加速，且欲佔據更多之空間以供其

飛躍·一切氣體之定律皆能應用氣體分子運動學說以說明之·

第四節 撮要

製氫可用以下各法：

- (A) 藉水及金屬的反應·
- (B) 金屬在酸中的置換(實驗室法)·
- (C) 電解水(工業法)·

氫為無色無味之氣體·為氣體中之最輕者，擴散速度較任何氣體為大·

氫在空氣及氧中，皆能燃燒，燃後產物為水·氫為一種極強之還原劑·物質被氫還原，氫即轉被氧化·還原作用常與氧化作用全時進行·

氫的用途：裝輕氣球及飛船，油的加氫，製氫氧焰以發生高熱，製合成氫及燃燒用（與他種氣體混合）·

分子運動學說：假定（1）氣體乃一種分散着許多很微小顆粒的空間·（2）此等小顆粒（分子）在普通狀態下，具有極大之速率向各方面飛動·

習題

1. 氫與氧的性質，何者相同，何者不同？
2. 用氫填充輕氣球，常有危險，此乃氫之何種性質所致？
3. 氫若混有空氣，應如何方能鑑別出來？
4. 欲使一瓶氫，保持一夜，應用何法放置此瓶·

5. 在本生燈中可否用氫代替煤氣？

6. 氫氧化物和氧化物的重要區別安在？

7. 在燃燒氫而生水的試驗中，爲何必需將氫乾燥？

8. 在氫氧吹管中，氧由內層管通過，但不由外管，何故？

9. 是否有單獨氧化而不帶還原的作用？

10. 試將以前所學化學反應的三種形式書出，並略述每種的例子一個，

11. 收集氫氣，必須用水槽麼？

12. 製氫器的漏斗管，有安全作用，試解釋之。

13. 將極細鉑粉，放在氫發生器的出口處，氫即燃燒，何故？

14. 純粹氫氣，可否作合意的燃燒氣？試解釋之。

15. 在導管口未燃氫氣以前，必須將發生器中空氣驅盡。試述鑑別儀器內是否有空氣的方法。

第五章

水及其組成

二氧化氫

存在及重要——特殊性質——狀態變化——水的溶解力——水中的雜物——水的淨化——水的化學組成——電解——容量的合成——給呂薩克氏容積定律——重量的合成——百分組成——二氧化氫——組成，性質，及用途。

46. 存在及重要. 化合物中之最普通者為水，佔有地球表面七分之五。普通各種物品，皆含有水，但其含量各異。在平常情況下，土壤含有多量之水，故植物得賴以生長。植物自身，含水亦多，蔬菜植物體內，有四分之三為水。牛乳中約有百分之八十七，其餘植物如黃瓜，蕃茄，等，則含水多至百分之九十五。人體含水之數約為百分之七十，率皆由食物飲料中取得。大氣中常有水蒸氣存在，因而在不同之狀態下，變為雨雪。且亦為氣候變化之重要原因。上述數例皆已為人所熟悉。水對於動植物之生長，及氣候變化之產生，既有如是之重要，則謂無水即無生命，也絕非過甚其辭之語。

47. 特殊性質. 純粹之水為無味液體，量少時無色，聚集較多，稍呈藍色。充分冷卻後，即凝結為無色固體，謂

之冰·加熱時即行沸騰，且極迅速地變為氣體，普通謂之水蒸氣·

一立方糵之水在 4°C 時重為一克，故其在 4 度時之密度 (Density) 為每立方糵一克·物質的比重 (Specific gravity)，凡其密度對於水的密度之比·例如，汞的密度為 13.6，意即汞較水重 13.6 倍·

48. 狀態變化·當液體水凍結為冰，或煮沸變為蒸氣時，謂之狀態變化·一切物質可別為固態 (Solid)，液態 (Liquid)，氣態 (gaseous) 三種·此即物質的三態 (Three state of matter)·由一種狀態變為另一狀態，完全為物理的變化·故變化時之溫度為物質重要物理性質之一·水凝結為冰之溫度，在攝氏表上定為 0 度，在華氏表上為 32 度·攝氏表乃在科學工作上常用之一種溫度表·冰融解為水之溫度，亦為 0 度·液態的水常有變為氣態的傾向，是謂蒸發 (evaporation)·濕衣可以漸次變乾，即為蒸發之一例，水蒸氣既為氣體，故不能見之·普通所見之白色霧狀蒸氣，並非氣態的水，乃因混有遇冷凝結之小水粒·

水蒸氣不能見可用下實驗證明之：將少量水注入一裝有曲管及塞子之玻璃瓶內(如圖34)，水煮沸時，白色霧狀蒸氣即由管內散出·此時瓶內雖滿充蒸氣，但仍透明·設將本生燈置於管口下，霧狀白色即

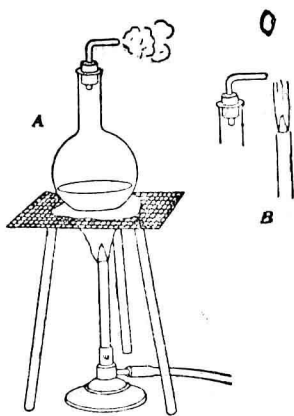


圖34. 蒸氣(A)加熱則消失(B)

行消失，此因瓶周空氣，已經變熱，所發出之蒸氣，再不能凝結之故。

在平常溫度下，水蒸發極慢。溫度增高，蒸發作用亦即漸行加快。溫度增至適宜高度時，水蒸氣氣泡即由水內上升，此種現象謂之沸騰 (Boiling)，此時蒸發作用最快。沸騰時之溫度與大氣壓力有關。在 760 耗壓力下，水之沸點為 100 度 C。物質融解與煮沸時之溫度，各名融點 (melting point) 及沸點 (Boiling point)。

49. 水的溶解力。水能溶解多種物質，如糖及鹽是。此種作用幾完全為機械的。糖溶於水中所得之液體，謂之溶液 (Solution)。此種溶液可認為混合物。因水既容易取得，而價又廉，且能溶解許多不同之物質，故常與他種物質混合製為多種溶液。此用以製備溶液之液體謂之溶媒 (Solvent)。水能溶解各種物質而為溶液之性質，常以水具大溶解力而表示之 (參閱附錄的溶解度表)。凡物質溶解於水的溶液，普通謂之水溶液 (Aqueous Solution)。

50. 天然之水不潔。水既為極優越之溶媒，故難有純淨者。例如，海水之中含有大量鹽，且溶解有其他物質；井及水池中取得之水，亦含有少量之溶解物質。其最純淨之天然水則為雨水，但仍不免含有空氣中之塵土，及溶解之氣體。除含有溶解物質以外，天然之水尚機械地懸浮着多種物質在內。普通泥水，即有極多之細土粒懸浮於中。

另一種雜質為有機物，此乃由動植物分解而來之化合物，其在水中，一半溶解，一半懸浮；混合且生長於有機質中者尚有微生物，通常謂之細菌。細菌之中，有多數皆能致病，彼等之所以能存在于水中，幾皆因生物所遺棄之污穢物質所致。病之如傷寒症等症皆因病菌存于水內，而人用此水作飲料所致。充滿污穢物之水，對於人生極為危險，故在一切鄉鎮城市中，皆應由清潔水源，取給飲料。即不可能，亦應設法使水清潔，方不致有碍於衛生。

51. 水的淨化。水可用四種方法以淨化之，其中僅第一方法，能真正獲得清潔之水，其餘各法，僅能移去或損滅不適於飲料之物質。

(1) 蒸餾法。水內懸浮或溶解之物質，皆可用蒸餾法 (Distillation) 除去。其法將水在一適當器具內煮沸，此種器具須能使蒸氣通過冷管，仍變為液體 (如圖35)。水蒸氣凝結為液態水之變化，謂之凝結。凝結所用器具，謂之冷凝器 (Condenser)。由冷

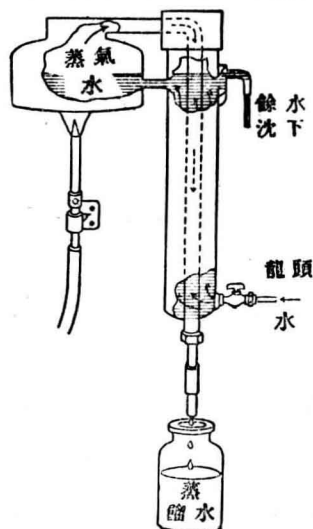


圖35. 實驗室內蒸餾水

凝器末端滴下之水，甚屬清潔。其不潔物質，則已留於原先沸水之器內。實驗室若需要清潔水時，即用蒸餾水。蒸餾水有時亦可為飲料，但因缺少溶解之空氣及他種物質，故其味極平淡。

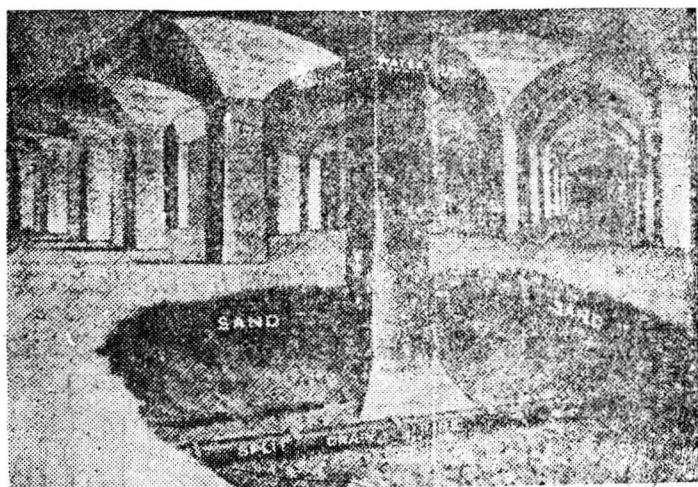


圖35. 過濾水的沙床。

若將空氣吹入水中，水即可溶解其一部分，使其味道較為適口。

(2) 過濾法。水中之懸浮物質，可用過濾法 (Filtration) 除去。在多數城市中，水乃由極汙濁之河或同樣不淨地方導來，故須用大規模之方法，以使水清潔。其法將水由砂層及石層徐徐流過 (圖36)，懸浮物質即被砂石細粒阻隔而留存。由濾池下面流出之水，雖仍帶有能溶解之雜質，但已不含有懸浮物質。

(3) 煮沸法·含有病害細菌之水，煮沸時，對於飲用即屬合適·此種淨化方法，並非真能移去雜質，但僅殺死致病之細菌而已·因極微之下等植物，不能在沸水中生活·一經煮沸，即不能致病·由健康觀點視之，此種方法極為有效，但不甚經濟·小規模施用，或可應用·

(4) 化學處理法·細菌除煮沸外，尚可用他種方法殺滅之，取微量化學藥品，註入水內，即可殺死細菌·氯及次氯酸，即為此類藥品之二種·一俟研究此種物質時，再為詳述其殺菌效用，及其淨化方法·此種化學淨化水之方法，

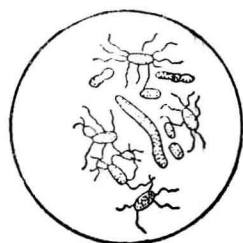


圖37. 水中可見之菌細

現時極為重要·天然流動之水，能自動變潔，其作用與此種方法極為相似·大氣中所含之氧，溶於水中，對於微生物可發生化學作用而殺死之·此屬一種較慢方法·但城市所用之水，亦有用此種方法而淨化者·使水由噴水池中噴出，即能使此種空氣作用盡量發揮·

水的組成

52. 水的分解·水可藉電分解為氫及氧於前以為詳述·其化學變化，可表示之如下：



此外更知，由水所得之氫容積較氧適多一倍。若知氫及氧之密度，即可算出其重量。又因氫，氧乃水之組成分，故能求出水之組成百分數。

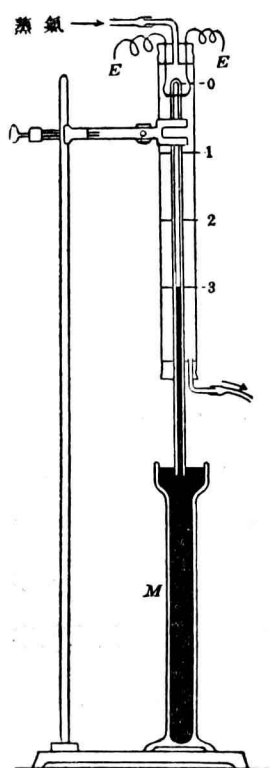


圖38. 氫和氧化合而生成
的水蒸氣體積

53. 按容積合成水。 電解水乃一種分解方法，或謂之分析。意即分離。在化學上按二分氫一分氧之比例，將此二種氣體混合，使之化合，即可產生為水。觀察此種事實，可精確決定水之組成。此種方法謂之合成法 (Synthesis)，意即聚合。

欲使此二種氣體化合，通常在測氣管 (Eudiometer) 中施行。此管刻有度數，管底有白金絲兩條，溶入管底。絲端又有一距離2—3mm 之電隙。用時將管先充以水銀，並倒立於一滿盛水銀之槽內。然後將由電解而得之二倍氫及一倍氧引進管內，直至占去原管四分之三之容積時為止。此時通以電流，即行發生電火花，而使氫及氧化合。但見管中水銀上升管頂。生成之水則變為極小之露珠。

若將管外套以一較寬且通有蒸氣之管，更實驗之，所生蒸氣即不能凝結為水。若將氣體在同一溫度 (100°C) 及壓力下，

測量其容積，見共縮小三分之一（實驗時儀器必須調整正確，使在管內水銀，無論在變化以前或以後，對於原來槽裏水銀之表面，皆有同一之高度）。

由此實驗，證明水蒸氣之容積正與氫之容積相等，亦即：



54. 給呂薩克氏容積定律。氫氧二種氣體之容積合成，恒有確切之簡單正整數比。若將他種氣體亦照上法研究，結果證明，凡在化學變化中所用氣體之容積，與所生氣體之容積，可以簡單整數比代表之。此富有趣味之事實，乃由給呂薩克氏 (Joseph Louis Gay-lussac) 在1808年所發明。



55. 水按重量組成。水內化合元素之相互重量，可利用氧化銅及氫之反應而測知之。在此實驗中，可將已知重量之氧化銅用氫還原，其所生之水用天秤稱準。氧化銅所失之重量，即為所用氧之重量。生

圖39. 給呂薩克氏 1778-1850 法國名化學家，以研究氣體容積組成著名。

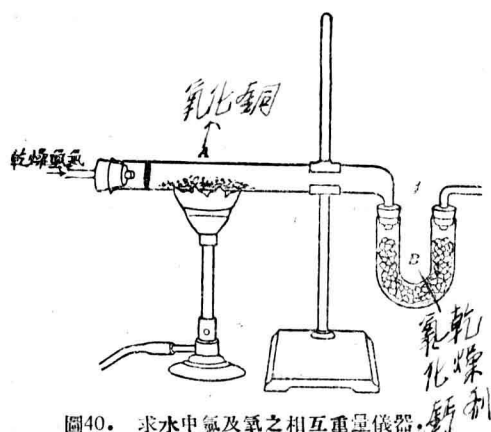


圖40. 求水中氫及氧之相互重量儀器。

成水及氧之重量差，即為氫之重量。所用儀器，完全與圖31者相同。氧化銅（圖40中A）被還原後所生之水，聚集於盛有乾燥劑如氯化鈣之U形管內，此可秤準其重量而求水失去之數。

此種測定水之組成的方法，首在1820

年為柏節留斯氏（Berzelius）所用，其後至1843年，杜麥氏又實行一次。近年美國化學家莫蘭（Edward w. morley）氏，已將水之組成精密測定，據其實驗結果，水乃由一倍重量之氫及7.94倍重量之氧化合而成。普通謂之水的重量合成（Gravimetric Synthesis）。

此種關於精細測量物質重量或容量之實驗，謂之定量實驗（Quantitative）。其僅關於物質性質及自然變化之實驗，謂之定性實驗（Qualitative）。

56. 水的百分組成。以上實驗，甚足證明定組成定律之正確，因無論何處之純水，分析結果，皆為一倍重量之氫及7.94倍重量之氧化合而成。依化學變化重量不變事實，

(物質常住定律)得知水中之氫必為百分之 $\frac{1}{1+7.94}$ 或百分之 11.2, 而氧則為百分之 $\frac{7.94}{1+7.94}$ 或百分之 88.8. 換言之, 水的重量組成約為 $\frac{8}{9}$ 氧及 $\frac{1}{9}$ 氫.

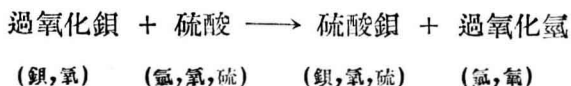
二氧化氫 (Hydrogen Peroxide)

57. 組成. 氫及氧之化合物, 尚有一種, 此種物質所含氫之重量, 與水所含者相同. 惟氧之重量, 則較水所含者多一倍. 水為一倍重之氫及 7.94 倍重之氧所組成, 但二氧化氫則為一倍重之氫及 2×7.94 或 15.88 倍重之氧所組成. 二氧化氫有時謂為過氧化氫, 冠首『過』字, 意謂此化合物含有較普通氧化氫(水)為多之氧.



圖41. 莫蘭氏(1833-1923), 美國化學教授, 以最精確法決定水的組成.

58. 製備法及性質. 工業上, 二氧化氫皆由冷硫酸作用於過氧化鋇而製備. 過氧化鋇為白色粉末, 為與鈣相似之金屬鋇的氧化物. 其作用可表示如下:



硫酸鋇為白色不溶之固體，可用過濾法除去。過氧化氫可製出極純者，但極不穩固。除在稀溶液外，普通永不應用。市上所售過氧化氫，則為百分之三之水溶液，過氧化氫能漸次放氧，放盛有此物之瓶塞，必常用鐵絲束緊。市上過氧化氫溶液，能發生十倍容量之氧，故有時謂之『10容量溶液』。

59. 用途. 過氧化氫及臭氧相似，為能放出氧之強氧化劑。故具有漂白絲，毛，髮，皮，及象牙之氧化作用，醫藥上則常用之充消毒及清淨的藥劑。過氧化氫對於殺菌，亦具有有價值之作用，因其與傷口接觸，可發生游離氧，氧又具有機械作用。故常能洗淨傷口，且除去外來之雜物。對於排除膿液及鬆散乾血黏結之綑帶尤為明貴：

第 五 章 撮 要

水為一種最重要的化合物。

水有三態存在：固態（冰），液態及氣態（蒸氣）是也，水在 0°C 結冰，於 100° 時煮沸，一立方呎的水在 4°C 時重一克。

水乃多種物質之最佳溶媒，所成溶液謂之水溶液。天然之水不純，大都含有溶解且懸浮着之物質及細菌。

純淨之水，可用蒸餾法製備。懸浮物可用過濾法移去，致病細菌可煮沸水或加入少量化學藥品而殺死之。

水的組成，可用合成及分析法而證明之，二容積的氫及一容積的氧化合，生成二容積的水蒸氣。

給呂薩克氏定律。在化學變化中，所用氣體及所生氣體之容積，可以簡單正整數表示之。

水的重量組成，為一倍重量的氫，及7.94倍重量的氧。

二氧化氫為由一倍重量的氫及 2×7.94 倍重量的氧組成。乃強氧化劑，常作漂白或殺菌之用。

習 題

1. 怎樣證明一種無色液體為水？
2. 應用何法來決定水裏的固體物質數量？
3. 雨水為天然水的最純者，何故？
4. 在大洋中的汽船，如何取得飲水？ 蒸餾
5. 水能用凍冰法淨化否？
6. 殺滅水中細菌應用何法？ 煮沸、通於水、 O_3
7. 如何能證明空氣中含有水蒸氣？
8. 蒸氣是無色的，應用何種方法證明？ 用紙 $P. 48$
9. 試舉水以外在兩三種具有三態的物質。 牛油、 H_2O
10. 試舉水以外的二三種溶媒。 酒精、 SO_2 、 CO_2 、汽油
11. 為什麼我們要飲水？
12. 設1克的氫在標準狀態 *下重0.09克，1克氧重1.43克，試由電解水的結果，計算水的重量組成。

13. 欲使氫與 500CC. 氧化合，問需若干重的氫，方能完全用去氧，不使有剩餘？

14. 若將 20CC. 氧和 8CC. 氫置于測氣管中，通電後問能生成若干容積的水蒸氣？何種氣體剩餘，並有多少？

15. 若將 20CC. 氫和 20CC. 氧置于測氣管中，通入電流，(a)能生成若干容積的水蒸氣？(b)有何種氣體剩餘，並有多少？

16. 杜麥氏實驗水的重量組成時，得結果如下：

生成水的重量	945.439克.
由氧化銅奪取的氧	840.161克.
水內氫的重量	105.278克.

試由此表計算水的百分組成，

17. 水蒸氣由重 4.131 克的淨鐵屑通過，鐵屑之重量即加增為 4.846 克 (a) 在此實驗內有多少重量的水蒸氣被分解？(b) 有多少重的氫被游離？(c) 在標準狀態下佔有容積多少？

(假定 1 斤的氫重 0.09 克)

18. 莫蘭氏由其實驗中，發見 3.2645 克氫能與 25.9176 克氧化合，試計算此種氣體化合之比。

19. 試舉出二氧化氫與臭氧的異同。

深 究 示 要

飲料水· 你所飲水的水源何在？用何種淨化法？試參觀當地自來水場· 水對於飲用之適宜或否，能由外表觀察而知否？(工業化學，第二冊)

水對於生活的重要· 氣候變化，水的循環如何？一個地方的安寧能被雨水影響麼？近年對於乾燥地帶有何種供應水的建設？海中溶解物質最多，河中，池中，湖中，甚少，試述其理由。

復 習 題

1. 試述前曾研究之三個基本定律。
2. 試將此三個基本定律，各用實驗說明。
3. 書明下列各名詞的定義。
(a) 元素 (b) 物質 (c) 混合物 (d) 化合物 (e) 觸媒。
4. 試述一種多量製備氫的方法，並述所用儀器。
5. 試說明一實驗，以決定水的容量組成；再說明一實驗以決定水的重量組成。

第 六 章

碳之兩種氧化物

二氧化物——空氣中存在——由燃燒及腐解而生——鑑別法——

植物利用——由酸作用於碳酸而製備——實驗——性質——液體
和固體——工業用途

一氧化物——煤火產生——還原法——由碳酸製備——性質

——用途——一氧化炭及二氧化碳的組成——倍比定律

二 氧 化 碳

60. 空氣中存在. 二氧化碳存於大氣中，但為量不多，鄉村空氣每 10000 倍中，約含有 4 倍之二氧化碳。但在人煙稠密處之空氣中，其含量約為百分之一。二氧化碳亦存於天然水及土壤中。火山近處，二氧化碳常隨火山之噴岩由地殼噴出。例如近尼泊耳之地，有深洞一，此洞深處之空氣中，即含有極大量之二氧化碳，其量可致犬於死命。又美國黃石公園內，有深谷一，谷中動物皆因在二氧化碳中窒息而死。礦中亦存此種氣體，礦工謂之為窒息氣 (Choke damp)。二氧化碳較空氣為重，故在古井，水池中，易於收集。此氣體不易覺察，故常使人因而致命。若用點着之燈試驗，燈火熄滅，乃證明無充足之氧。人即可避免此危險。

61. 二氧化碳的產生. 燃燒木炭所生成之氣體即

爲二氧化碳·含碳多之物質，如木柴，焦炭，煤等，燃燒後皆有二氧化碳不斷產生，動物體內食物之消化，木材及枯樹葉之腐敗，皆能大量發生此氣體·

維持動物生命進行之必要作用，爲所消費食物之緩慢氧化，由此種氧化作用，即可發生熱量以保持身體之溫暖·氧化作用，則由吸入空氣之氧行之，氧化後所生之二氧化碳，即與水蒸氣由每次呼吸中呼出·

62. 二氧化碳的鑑別法·

用極簡單之試驗，即可證明呼氣中含有二氧化碳·若取一玻璃管，向一盛有石灰水之大試管，吹入呼出之氣，如圖 42·初時但見氣泡，而無若何變化·及至由肺深處發出之呼氣吹入，此明淨之液體即變爲乳濁狀·證明有二氧化碳存在·石灰水內能生乳濁狀乃二氧化碳之特殊性質·

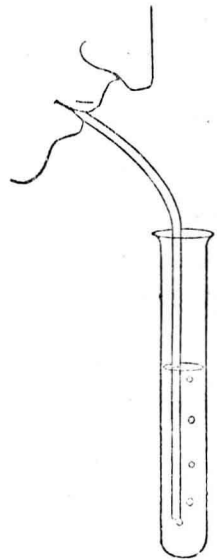


圖42. 吹氣入石灰水證明二氧化碳之存在·

爲示含碳物質燃燒後，能生二氧化碳，可將點着之紙置入一乾瓶中，然後注入少量石灰水，用玻璃片遮蓋瓶口，且加以搖動即可·

又可用一乾玻璃瓶覆於燭火之火焰上，更用石灰水而證明二氧化碳之存在·

63. 植物如何利用二氧化碳。 綜上所述，二氧化碳既能如此大量繼續發生，則空氣中定必為之充滿。實際分析城市中之清潔空氣，其含量未有多過於萬分之三或四者。此實因有植物行與動物相反之作用之故。換言之，植物能吸收二氧化碳而放出氧。

將新採之綠葉插入水（用二氧化碳氣飽和者）瓶中，即見有氧發生，如圖43。當瓶置於日光下時，即有氣泡發生於葉上，漸次聚集增大，最後自動離開上升水面。所生氣體，可用試管收集之，並用燃燒木片以試驗之，證明為氧。

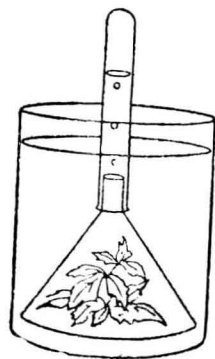


圖43. 綠葉放出氧氣。

在下述一章內，即知空氣中二氧化碳之含量，並無若何之變動。此種事實，最為緊要，因對於動植物之生命，具有極大之關係。

64. 純二氧化碳的製法。 在純氧中燃燒碳，即可取得二氧化碳。但若使二氧化碳及未用之氧分離，却極困難，實驗室中，普通多由酸作用於大理石而製備。大理石為由鈣，碳，氧三元素化合所成之化合物，謂之碳酸鈣。當稀酸——如鹽酸——與碳酸鹽接觸時，即行猛烈發泡，直至碳酸鹽或酸用完時為止。除煮沸時所生之蒸氣與原來液體相同外，發泡及沸騰亦幾相似。

欲收集由此化學作用所生之氣體，可用前製氫所用之儀器（圖25）。將小塊大理石置於瓶內，由漏斗管注入稀鹽酸。作用

即行發生，所生氣體，可用水槽中之玻璃瓶收集之。

65. 二氧化碳的實驗。欲研究此氣體之性質，可實行下列之實驗。

(1) 將點着的洋燭插入盛此氣之瓶中，火焰立刻熄滅，此乃表示何種性質？

(2) 取玻璃棒一條，插入石灰水中，取出後，即帶有極透明之小水滴，黏在棒端。若將此棒插入盛此氣之瓶內，水滴立刻變為霧或乳濁狀，此為鑑別二氧化碳之一種方法。

(3) 置一小段燃着之洋燭於寬口燒盃內，更將另一盛有二氧化碳之瓶覆於燒杯上，燭光立刻熄滅。關於此種氣體及空氣之相對密度，此實驗有何指示？

(4) 用少許石蕊(litmus)溶液與水混合，使水帶有藍色。然後將二氧化碳通入水中，即見藍石蕊水溶液變為紅色，此紅色為酸存在之証明。

蓋二氧化碳稍能溶解于水，其溶液略帶酸性。故在商業上謂此氣體為碳酸氣 (Carbonic acid gas)。

66. 二氧化碳之性質。

由上實驗，可知二

氧化碳乃無色，無味之氣體。較空氣重約一倍半多。故能由一器皿似水而注入另一器皿中。二氧化碳能溶於水，加大壓力，溶解度即行增加。反之，減少壓力，溶解度亦隨之減少。此種性質，任何氣體皆相類似，碳酸水 (Carbonate water) 皮酒，

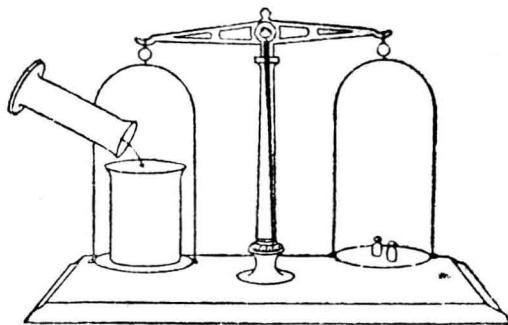


圖44. 天秤盤被二氧化碳壓下。

薑酒及其他飲料，即應用此理而製成，先用壓力將二氧化碳壓入飲料，使大部份溶解於內，並將瓶口用壓力封固，除去瓶塞，氣體即行發泡向外逃逸(圖45)·二氧化碳之特殊化學性質為

具『惰性』，因既不助燃，亦不自燃·但能與鹼類(alkalies)化合，生成碳酸鹽類·石灰水乃鹼之一種，化學上學名謂之氫氧化鈣·石灰水與二氧化碳作用後，所生之白色沈澱為碳酸鈣，乃與大理石相似之化合物，普通謂之沈澱石灰(Precipitated chalk)·

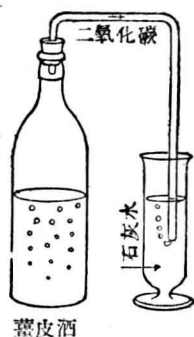


圖45 由薑酒發出之碳酸氣使石灰水變白。

67. 液體及固體之二氧化碳·

在常溫時，加適當壓力於二氧化碳，即可使之凝結為液體·此種液體為商品之一種，常裝入極堅固之鋼筒售賣·若將液體二氧化碳由鋼筒內流出，一部份即迅速蒸發，並移去極大之熱量，使其所餘之另一部份，變為似雪之固體·

將二氧化碳一筒傾斜倒置如圖46·用一極牢固之布袋緊接於其出口處，瓶塞擰開後，即見袋內有似雪之固體凝固·此種固體具有極奇特性質，放置片時，即迅速變為氣體而消失·

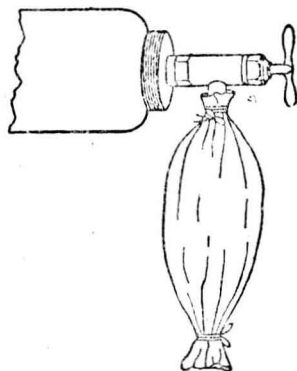


圖46. 液體二氧化碳的沸騰及凝固

若取少許固體置於水內，立即蒸發，並由水中奪取熱量，而使後者凝結為冰。

若將固體置於燒杯中與醚混合，所得混合物，可將試管內之水銀凍結。此處醚之作用為將試管內之熱迅速傳至固體上。

注意：當取用二氧化碳固體時，必須避免與皮膚接觸，否則能因冷的襲擊而感覺如火燒灼之痛苦。

應用固體二氧化碳，可得 -78°C 之低溫，故常用此物為冷卻劑。

68. 商業用途. 二氧化碳有多種重要用途，製造碳酸飲料之特別用處，前已述及。葯房所售之蘇打水 (Soda water)，昔日皆由混合幾種果酸及焙鹼水而成。現時則將發生此氣之鋼筒，與水箱連接；管口一開，即有二氧化碳水流出。滅火器 (Fire extinguisher) 之一種即藉二氧化碳之力。瓶內滿裝碳酸鹽之溶液，通常用酸性碳酸鈉；頂端之小瓶內，裝有硫酸；當此滅火器向下倒轉時，硫酸即與碳酸鹽作用，而生二氧化碳。此氣可將液體壓向管外，同時自身亦隨之射出。因二氧化碳極重，且不燃燒，故一部份可杜絕空氣中之氧，以助水而熄火。此種滅火器極為有效，惟稍笨重，因而携取不便。在多數發電廠內，常設置多數鋼箱，滿充液體二氧化碳；一旦失火，即可發生此氣體以



圖47. 二氧化碳滅火器。

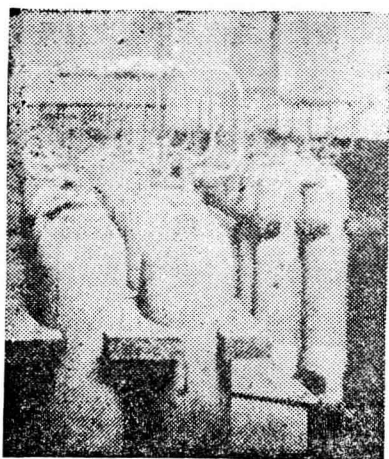


圖48. 在發電廠和船上所用的液體二氧化碳筒。

撲滅之。

69. 二氧化碳泡

沫。滅火器之惟一缺點，為

二氧化碳之迅速擴散。最近

發明一法，即將二氧化碳關

閉于極堅固且能耐久之泡沫

內。此等泡沫在燃燒物質上

，可以漂浮，或竟黏於其上。此種方法謂之泡沫法 (Foamite

method) 在抵禦油及建築之着火上尤著特效。二氧化碳可由酸

性碳酸鈉及硫酸鋁

溶液之作用而生。

泡沫乃將甘草根之

抽出物與酸性碳酸

鈉混合為溶液而得

。其功用為阻止氣

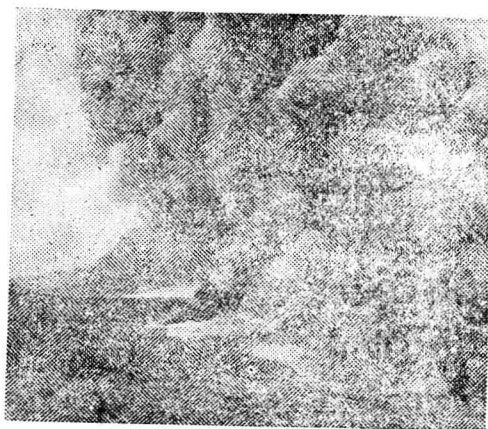


圖49. 加里弗尼亞省油著火。

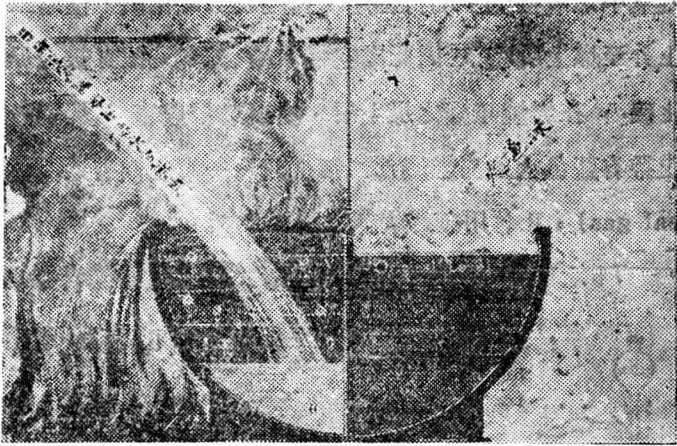


圖50. 表解說明水及在着火油上火泡沫之效力。

體之散逸，結果有數英寸厚之泡沫層，漂浮於着火之液體上，因而杜絕氧之供給(圖50)。

一 氧 化 碳

70. 由燃燒煤生成。 碳或含碳物質在有限空氣或

氧中燃燒時，即有一氧化碳(Carbon monoxide)生成。此氣體亦為碳之氧化物，但含氧較二氧化碳為少；且具有十分不同

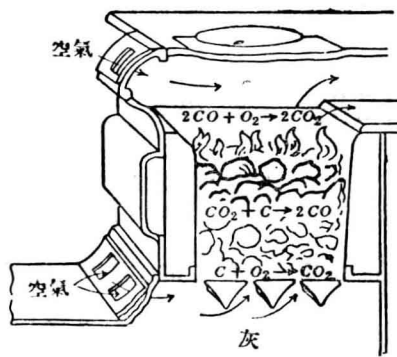


圖51. 在火爐內所生之碳氧化物。

之性質。一氧化碳在空氣中燃燒，常帶有特殊藍色火焰，生成二氧化碳。火爐中煤之燃燒，即為一例(圖51)。爐內熱煤與流

進空氣中之氧接觸，即行燃燒，且生成二氧化碳。但當二氧化碳上昇至煤上層時，因此處空氣供給有限，故又被還原為一氧化碳，在燃燒旺盛之煤上層，空氣又較豐富；因而一氧化碳復帶有藍色火焰而燃燒為二氧化碳。一氧化碳普通謂之煤氣 (Coal gas)，凡曾用硬煤者對之皆屬熟悉。

71. 實驗室製備法。

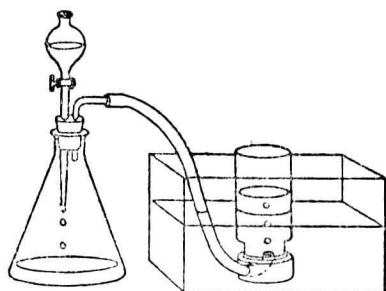


圖52. 用溫硫酸與蟻酸作用，而生成一氧化碳法。

將二氧化碳通過含有木炭之管子，即可製備一氧化碳。木炭必須燃燒紅熱，其發生之氣體必須經過含有苛性鈉之溶液，以便吸收未分解之二氧化碳。所餘一氧化碳可在水內收集。

一較為易舉之方法即將

溫硫酸及蟻酸加熱，蟻酸即被分解為水及一氧化碳，儀器則裝置如圖52。

72. 一氧化碳之性質。

一氧化碳為一種無色氣體，幾無嗅；較空氣略輕，能略溶於水。此氣體液化甚難，其最顯着之化學性質，為能在空氣中燃燒，發生藍色火焰，且生成二氧化碳。一氧化碳為還原劑，可將金屬氧化物如氧化銅，氧化鐵等還原。第三十三章中所述鐵礦，常須在鼓風爐中用之以還原。

一氧化碳之還原作用，可用下列實驗為之證明。一氧化碳由 A 瓶（圖53）製出，B 瓶內裝有水，用以洗濯此氣。硬玻管 C 內則盛有黑色氧化銅。加熱氧化銅，此金屬氧化物即被還原

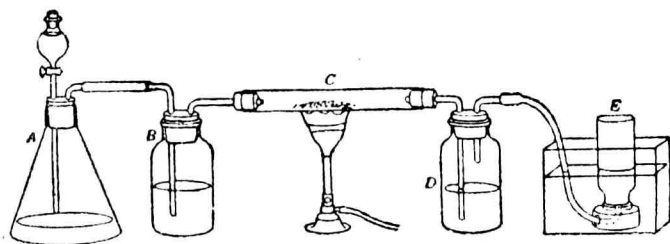
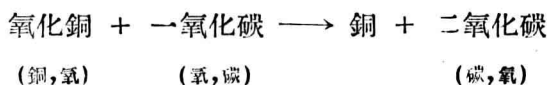


圖58. 氧化銅被一氧化碳所還原

為紅色金屬銅。同時一氧化碳則被氧化為二氧化碳。二氧化碳可藉 D 瓶中之石灰水變為乳狀而證明。其未變化之一氧化碳則在水內由 E 收集。並可實驗其性質。此種實驗結果，可以簡單表示如下：



73. 一氧化碳為一種毒氣。空氣中若存有不過二百分之一之一氧化碳，即可令人發生極利害之頭痛。若大量存在，即可致人死命。每屆冬季多數人常因在密閉之汽車修理廠中修理汽車，而受此毒。汽油機中用過之剩汽，含有一氧化碳。火爐通風不良，此氣體即由煤爐逃逸，致使人多致病或竟死亡。燃燒氣如^井水煤氣，亦含有一氧化碳，因其無味，且在空氣中不易辨認，故也較為危險。幸而燃燒氣中，含有他種物質

，常發生顯着之臭味，足以指示此種毒氣之存在。礦中爆發時，
 常有一氧化碳發生。鳥類對於此種毒氣，具有特別之感覺。
 故礦工常攜有鳥籠，以警其自身之危險。近年製備多種氣體面
 罩，專為礦工在此種患難時應用。

一氧化碳甚毒，因其能與
 血中之紅血球化合，而阻止由
 空氣中吸取氧素，吾人生命
 ，即憑藉此紅血球吸收氧以維
 持。一氧化碳則促進此種內部
 窒息，而使人生病或致命。



圖54. 氣體面罩用以抵禦酸，煙，
 氮，一氧化碳及塵土。

74. 二氧化碳及一

氧化碳的組成。氧與碳化合而生二氧化碳，其重量早已精
 密測定。多數實驗結果，皆證明碳對於氧之比率為1:2.66。

一氧化碳亦經精確研究，得知碳對於氧之比率為1:1.33。
 由此結果，可知2.66確為1.33之二倍。換言之，在二氧化碳
 中之氧，確兩倍於在一氧化碳中者。此種簡單關係，可用一氧
 化碳及二氧化碳而表明之。

75. 倍比定律。一氧化碳及二氧化碳，具有此種簡單關係，並不特別。在前 (§ 57) 已知氫及氧化合為水，其比約為 1:8，但在過氧化氫則為 1:16。故氧與氫 1 克化合重量之比率恰為 1 比 2。凡同樣元素組成之化合物多於一種時，其中一元素與一定量之另一元素化合，得有數個重量；此重量常有一極簡單之關係，如 2 比 1 或 3 比 1 或 3 比 2。此種解釋普通謂之倍比定律 (law of multiple Proportions)。乃由達爾頓氏在 1804 年首為述出。此定律又可簡便述說如下：當任何二元素 A 及 B 化合，生成多於一種之化合物時，其與 A 之已定重量化合之幾個 B 重量，為一簡單之整數比。

此定律與定組成定律同為化學之基礎。後於第八章內，即知道爾頓氏 (John Dalton) 如何運用另一化學學說，以解釋此簡單之理論。

第六章 撮要

碳或含碳化合物燃燒後或腐解時即有二氧化碳生成。二氧化碳又可用下法製造：

1. 在空氣或氧中燃燒木炭。
2. 藉酸與碳酸鹽之作用製造。

性質：為一種無色氣體，稍溶於水，窒息但不毒，較空氣約重 1.5 倍，易使液化，蒸發其液體可產生固體之二氧化碳。

鑑別：不能燃燒，能與鹼類物質化合，且變石灰水為乳濁狀。

用途：製造碳酸飲料如蘇打水，或特種滅火器，在結冰器內亦用二氧化碳。

用下法可以製出一氧化碳：

1. 碳或碳化合物在不充足空氣中燃燒。
2. 還原二氧化碳。
3. 藉溫硫酸及蟻酸之作用。

性質：一種無色氣體，幾無味，較空氣略輕，且不溶于水，極毒；燃燒時發生藍色火焰，生成二氧化碳，有還原劑之作用，能由加熱之金屬氧化物中奪取氧，如銅及鐵。

碳之氧化物的組成：碳對於氧的重量

在二氧化碳內為1：2.66

在一氧化碳內為1：1.33

在碳之兩種氧化物內，氧重量之比為2：1

倍比定律：不論任何二元素A及B化合，生成多於一種之化合物時，與A已定重量化合之幾個B重量，常為一簡單之整數比。

習 題

1. 應如何辨別一氧化碳及二氧化碳？
2. 應如何辨別一氧化碳及氫？
3. 酒精燃燒，即有二氧化碳發生。對於酒精的組成，此種現象表示什麼？
4. 將酸加於物質上，若有發泡現象，是否即證有二氧化碳產生？
5. 如何鑑別碳酸鹽？
6. 將一燒杯石灰水，放於實驗室內，翌日取視，即見水面有白色遮蓋，試解釋之。
7. 列舉曾研究過的兩種還原劑。

8. 有兩種燃燒氣，分析後一含有 6% 的一氧化碳，一含有 33% 一氧化碳，此二者何者為毒？
9. 藉三種性質二氧化碳，常用於滅火器，試述此三種性質。
10. 在空氣中二氧化碳含量幾近常數，試述其故。
11. 將汽水瓶塞移去時，汽水發泡，應如何證明此泡沫為二氧化碳？
12. 將二氧化碳通過熱鋅粉時，即有氧化鋅生成，其另一產物為何？
13. 水煤氣為氫和一氧化碳的混合物，普通用水煤氣加熱較用以點燈為佳，試述其故。
14. 壓力增加兩倍，對於二氧化碳在水內的溶液度有何影響？
15. 二氧化碳有時謂為植物食料試解釋之。
16. 吸紙煙時，因不完全燃燒，煙中含有一氧化碳，吸煙者應如何避免此毒？

深 究 示 要

家常所用加熱器具，考察廚房內的火爐，畫一略圖，並指示何處發生何種化學反應，應用何種方法，使室內溫暖？試述其所經系統，有沒有一氧化碳逃逸入室的危險？熱空氣爐的火箱有缺點時，發生何種影響？

煤礦的爆發，煤礦爆發火，原因何在？政府及採礦公司對於減少此種危險曾採用何種步驟？

第七章

氮與大氣

性質——空氣爲混合物——液化—氮的商業用途——空氣組成——

二氧化碳在自然界內之循環——不良空氣中之雜質——新鮮空氣。

76. 氮的重要. 由前已知空氣之五分之一爲氧，其餘幾皆爲氮元素，氮與他種元素合化之礦物，如硝石，存量較少；氮之化合物對於生命甚屬必要，故在一切生物或生物分解物中，常時存在；食物中之有價值的成分爲蛋白質，其中即含有多量之氮化合物；土壤及肥料所含氮量，較利用氮之植物含量爲多，現代炸藥如火藥棉花，硝化甘油等，皆爲不穩定之氮化合物，氮及硝酸等，在國家工業上，佔有重要之地位，亦皆爲氮之化合物。氮化物既屬如此重要，俟後仍須另章述出(XXXI)，現只不過論其本身及空氣而已。

77. 由空氣中製氮. 前曾述及，拉瓦錫氏發見空氣中含有氧元素，且可使與水銀化合而移去，但若將磷於空氣中燃燒，更可迅速移去氧素，而得較爲純粹之氮。

將磷一小塊用紙拭乾，置於磁坩中，於坩底置一塊軟木塞，使漂浮水上，取熱絲燃磷，再將玻筒覆於磷上，如圖(55)·此時磷在筒內燃燒，並生出白色濃煙與在氧中燃燒所生者相似，燃後將筒靜置片時，使之冷卻，俟所生細煙完全溶解於水內，即見筒內水面，升高約五分之一，此時若插入一條燃着之燭，立刻便見熄滅，所餘氣體為~~不能~~助燃的·

此種不活動之氣體，拉瓦錫謂之淡氣 (azote)，意指其不能維持生命，後又謂之氮 (nitrogen)；因其存于硝石中·動物不能在氮中生存，非因其具有毒性，實因動物必須有~~氧~~始能

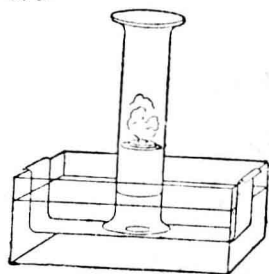


圖55. 燃磷以移去空氣中之氧。

維持其生命；其在氮中窒息致死，正與在水中溺斃相類似，

78. 純氮製法：1894年以前，皆以為純氮可由移去空氣中二氧化碳及氧而製備；但如此所得之氮，尚含有百分之一之雜質，謂之“稀有氣體”(rare gases) (氦，氬，氖，氫，氙，)

實驗室內極簡便之製氮方法，可加熱亞硝酸銨，此物為氮之化合物，加熱後即分解為氮及水·硝酸銨不甚穩固，故平時用亞硝酸鈉及氯化銨之混合物而代替之·此種作用極為複雜·現時先不須研究之·商業上氮之主要產原為液體空氣·因氮易

于揮發(即在低溫沸騰)，故當蒸發空氣時，氮即先行揮發而出；遺留氧在後。由此法所得之兩種產物，在工業上皆有相當之價值。

79. 性質：氮，氧及氫頗有相似處，亦為無色，無味，無嗅之氣體。其他性質則不相同，例如，氮不助燃，亦不自燃。實際其最顯著性質，為不易發生化學反應。但在適當溫度下，也能與其他少數金屬元素化合，惟作用甚慢。氮能與灼熱之鎂化合，生成氮化鎂 (magnesium nitride)。電花通過氮及氧之混合物時，氮與氧即行化合，生成氮之氧化物。若有適宜觸媒，且在較高溫度，氮可與氫化合為氨。後述兩種反應雖發生較為困難，但在現時已變為極重要之反應，因此種方法能使空氣中游離之氮變為氮之化合物。氮之化合物對於植物生活甚屬必要；故由空氣中之氮製備氮化合物，已屬現代化學上之極大問題。

80. 空氣為混合物：空氣中之氧及氮，非在化合狀態，空氣僅由此兩種氣體及其他極少量之數種氣體混合而成。空氣為混合物，而非化合物。有多數證據可詳細證明。

(1). 純粹之氧及氮可使混合，製為一種與普通空氣幾乎相似之“人造空氣”。混合此種氣體時，既不發生熱量，又無

化學反應之顯示；且在人造空氣中，氧與氮混合之比例，又可隨意增減，而不影響於其化學性質。若氮與氧為化合物，則必有一定之化合比例。

(2). 水可溶解空氣；若煮水至沸，使空氣逸出，並分析之，得知水內含有之氧幾二倍於大氣中者。氧較氮易溶于水，故能多溶一部分。果若氧及氮互相化合，則溶解之氣體必與空氣之組成相同。

(3). 最後，吾人能完全用物理方法，將空氣分離，使為單獨成份，即先使空氣液化，再謹慎蒸去易于揮發之氮。若空氣為化合物，必在同一溫度沸騰。

81. 空氣之液化：

一種固定溫度，氣體必須冷至此溫度下，方可液化，此種溫度謂之臨界溫度 (Critical temperature)。此溫度之高低隨氣體之種類而異。氮及氧之臨界溫度極低，在平常溫度下，無論增加若何壓力，絕不能使之液化。液化空氣，必須冷到低溫，且須加以高度壓力：其所用器具，如圖56。

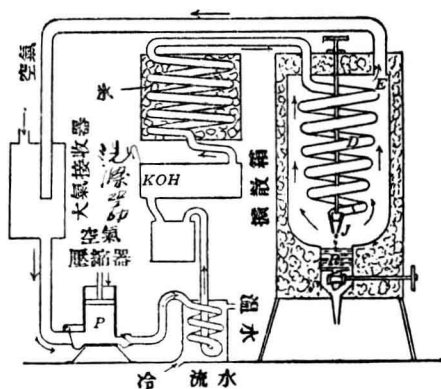


圖56. 液化空氣機的主要部分。

圖解僅示此種儀器之主要部分，空氣被 p 抽氣筒壓入，受壓所生之熱則由有空氣通過之冷螺旋管除去，受壓縮之空氣，

則由極小的噴口 J 噴入一低壓力之圓筒，使迅速膨脹。當空氣通過噴口而膨脹時，吸收大量之熱。氣體壓縮則放熱，氣體膨脹則吸熱。再使此膨脹氣體經過圓筒；反流於高壓力之 D 管外面，即可除去在壓力下之氣體熱量。此時冷膨脹空氣又復壓入。

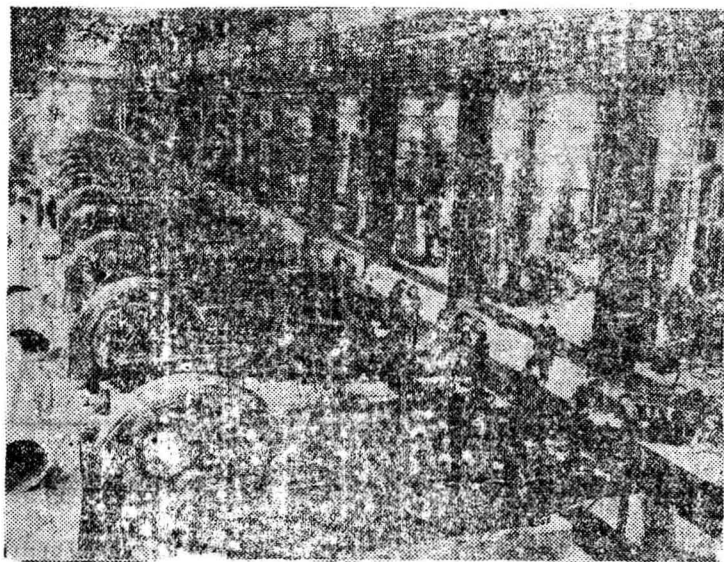


圖57. 氣空壓縮器用以製造液態空氣及液態氮

如此繼續進行，最後氣體溫度即因累次膨脹，愈形降低，以致液化。此液化空氣可收集於器內以備應用。

如上所述，必須有壓力及低溫二者相合之力量，方可使空氣液化；其他氣體亦皆相似。液態空氣僅為液態氮（沸點 -195.7°C ）及液態氧（沸點 -182.9°C ）之混合液。商業上能使易揮

發之氮由氧分離；故常用此法製得氮氣；壓入鋼製圓筒內，作工業上用品。

82. 關於液態空氣之實驗：液態空氣現已成為商品之一種，可以在各地購買。若將液態空氣傾入一普通玻璃器皿，即由玻璃吸收多量之熱而沸騰逸去。用特製之大瓦氏瓶 (Dewar Flask) 方可貯存或轉運，此瓶為由兩內外玻璃瓶合成。二瓶間空氣則用抽氣筒完全抽出。在瓶中之液態空氣四周，即全被真空所包圍。真空導熱極慢，故液態空氣不致蒸發過速。欲更進一步而減少蒸發，可將玻璃瓶滿鍍以銀，即可使外界熱力反射逸去。同時將此瓶用不傳導物品如氈等包裹，以免由外界將熱導入。

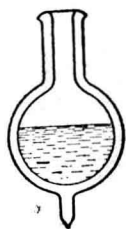


圖53. 大瓦瓶。

普通物質當冷至液態空氣溫度時，顯有特殊之性質。例如，將像皮球一塊浸入液態空氣中。取出擲於地面，即與玻璃相似而碎為小塊。又導液態空氣之橡皮管，不久亦因脆而裂為數塊。浸草或花於液態空氣中，即成凍結固體，取出後亦變脆弱。着火火柴塞於液態空氣中，仍能繼續燃燒；伸入液態空氣中之氫或煤氣之火焰；亦能繼續燃燒。所生之水則結而為冰。

83. 氮的用途：游離之氮常裝入各種電燈泡內。因其具有不活潑性質，不致與燈中白熱焰發生作用。300°或500°C之水銀溫度表，其在水銀面上之空間，亦用高壓力下之氮填充。如此，溫度雖超過正式沸點 (357°C)，水銀亦不至於煮沸。游離之氮亦用以製硝酸以及其他氮素肥料 (§253)。

84. 稀有氣體：空氣中尚存有氦，氖，氬，氪，氙，

^種
五種元素，但含量甚少。氦較此數種存在較多，就容積言，約僅佔全體空氣百分之0.94，其餘四種合計，亦不過百分之0.002。在1894年，拉莫塞（W. Ramsay）及瑞來（L. Rayleigh）二氏首先發見氦元素。彼等應用極煩雜且費時間之化學方法始將空氣中之氮，氧移去。俟後即知，能使空氣液化以製氦。



圖59. 英國化學家拉莫塞氏首先發見空中稀有氣體。

其餘四種氣體之分離及研究，因其含量太少，以致較為冗長困難。

此五種元素，皆為性質不活潑之物質，至今尚未能使發生化學反應。氦常由液化空氣製得，用以代氮以填充燈泡。

85. 氮的新用途：自1918年以後，氮已進為一種重要之實用物質。氮較空氣約輕七倍，除氫外其為最輕者，

氫不能燃燒，故為裝輕氣球及飛船之理想物質(圖60)。過去有許多不幸事件，皆因氫之着火所致。歐戰以後，氫的生產進而有規模之完成。而此種氣體之應用，對於將來輕於空氣之飛船及氣球，其發展上，尤有莫大之重要。美國太克薩斯州(Texas)地下所發生之自然氣內，即含有約百分之一之氫。氫的沸點甚

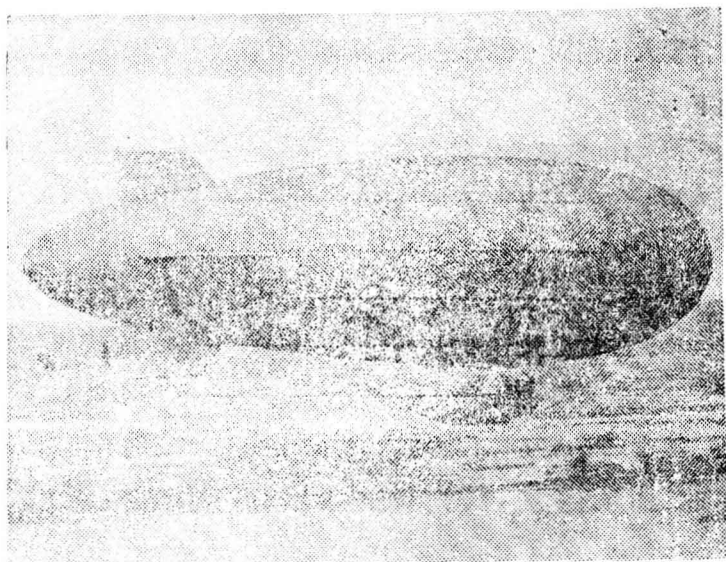


圖60. 美國海軍飛船C-7號，初次公開航行(1921.)即用氫裝充。

低(-269°C)，故將氫液化，即可使之與其他自然氣中之氣體分離。

在昔實驗室中，以氫為希奇物質之一種，每立方呎約值美金1700元，亦從未有人能收集在100立方呎以上。歐戰告終時，

美國政府建造一大規模製氮工廠，每日能生產50,000立方呎之氮。價格則為每立方呎三分美金。

氮另有一種重要用途，即可減少深海中工作之一切危險。以氮代替空氣中之氮，而製成之人造空氣，可使由高壓力海水中浮升水面之工人，減少許多因壓力而生之疾病。

86. 空氣的組成：分析鄉間所收集之空氣，其組成的含量大致相同。惟所含水蒸氣則時有變異。乾燥空氣之組成如下：

100容積的空氣含有

氮	78容積·
氧	21容積·
氫094容積·
二氧化碳04容積·
氫氮氫氮氫	極少量·

城市之中或空氣不流通之處所，空氣之組成則不相同，但在此等地方之空氣，對於圍繞地球之全體空氣組成，亦不發生任何之影響。因大氣常被風及氣流擾動，故曠野中之空氣組成為一定。

87. 二氧化碳在空氣中的作用：空氣中之二氧化碳，雖為量極少，但具有極重要之作用，裝有煙肉及發煙之處，碳之化合物燃燒後或腐解，生物呼出之呼氣內，莫不有二氧化碳存在，且皆散佈於大氣中。另一方面，植物由空氣中

吸收二氧化碳，並在土壤中由根吸收水分，此二者在植物葉中，即行化合，產生澱粉及糖(皆為碳，氫，氧之化合物)及氧；普通水中生長之植物所弄上之氣泡(§63)即為放出之氧。

能使無機物質(水及二氧化碳)變為有生命物質之化學變化，只能於日光下進行，且須藉助於植物葉中之綠色物質。

由空氣中氧及二氧化碳之供給，得知動植物乃相依為生，植物由空氣中移取二

氧化碳，並使變為化合物，動物則以此種化合物作為食料，同時並消化之，放出二氧化碳(圖61)。

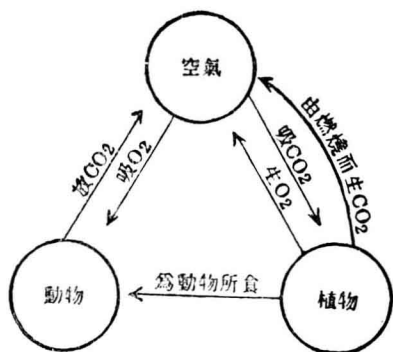


圖61. 碳及氧循環的圖解

88. 空氣中之雜質影響人類之安適。在擁擠不堪或空氣流通不佳之處所，空氣之污濁氣味盡人皆知，前人皆以為空氣中影響人類安適之首要因子，在於二氧化碳，因在人稠或閉室內，其中二氧化碳含量較多，而氧較少，但此種觀察，實屬錯誤，合於衛生之空氣必須含有一定之氧，在多量二氧化碳之大氣中常感窒息，固屬真確；但在空氣極不流通之房屋內，二氧化碳含量並未高至此種程度，其真能決定空氣是否

適于呼吸之因子則爲：(1)濕氣，(2)溫度，(3)塵土，(4)人及動物呼出之微量複雜化合物。

首二因子關係極爲密切。人體溫度恆爲 98.6°F (37°C)；由皮膚表面蒸發水分，即可使此溫度常時保持一定。若周圍空氣特別潮濕，蒸發進行不易；故身體溫度之調節也隨之變難。在極熱且潮濕之空氣中工作，令人常感不適。但若空氣太爲乾燥，蒸發加快，正常之生理作用亦即因之混亂。普通使空氣中水蒸氣含量(濕度)調節正常，即爲使人舒適之一種方法。至於溫度之適當調節，當亦爲重要因子之一。

空氣中含有塵土，極不衛生。在城市或人稠之屋中，空氣中常含有極多之塵土。不僅能刺激呼吸機官，且帶有多種致病之細菌。落雨以後之鄉村空氣，大抵不含塵土，較之常時乾旱之城市街衢空氣，舒適更多。

影響空氣之第四因子，僅於人密且空氣不流通之屋內顯著。由人體發出之極少量物質，可使空氣有不適于生理之影響。此等微細雜質，一方因其味道難聞，使人不適，且具有毒質能影響於人身之組織。故在人密房屋中，有人常感不快，甚至發生頭痛，或竟昏睡。

空氣中之塵土或雜質，可用適宜洗濯器械除去，現時使空氣流通之成功方法，即將空氣由屋內抽出，經過洗濯室，使一部分乾燥，再通入原先之屋內。二氧化碳雖在此空氣中極多，但並不影響於人之安適。此種流通空氣裝置，較僅由外界引入新鮮空氣之法爲優；因其不需多量使空氣變溫之熱力，故可節省多量燃料。

89. 如何得到新鮮空氣。郊外空氣，確極清潔，故無論何人，最好能在戶外生活。因世界上多數工作，皆須於室內舉辦，故室內空氣，必須慎重，使常時流通。少數之人謂夜間空氣為有害的，但經詳細分析，亦與白天呼吸者相似。實則寢室能適當流通空氣，方為健康之惟一條件。因呼出之空氣，普通較吸入之空氣暖且輕，故能升至屋頂；故開窗最好在屋頂，使上層熱空氣散出；屋底亦宜開窗，使新鮮空氣進入（圖62）。惟此亦非使人皆寢於空氣強烈流通之處所。在多數地方，極可露天睡覺，以便得到極流通之空氣。

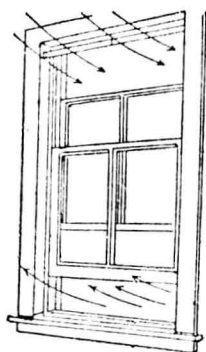


圖62. 屋頂及底開窗以便流通空氣。

第七章撮要

氮元素約佔空氣之五分之四，氮化物對於人生及工業，皆屬重要。

藉空氣中燃燒磷或藉氧化赤熱之銅，皆能移去空氣中之氧而製得氮。商業用氮，則由液態空氣蒸發而得。

純氮 可由加熱亞硝酸銨(或用亞硝酸鈉及氯化氮)而得，分解後之物質為水及氮。

性質 氮為性質不活潑，無色，無味，無嗅之氣體，不能燃燒，但亦不能助燃或呼吸。氮與他種元素，不易直接化合。在高溫時可與數種物質化合如鎂，氫，及氧。

空氣 為混合物而非化合物。為由氮，氧，氫，二氧化碳，塵土，及不定量之水蒸氣所組成。

空氣可以液化，若使易揮發之氮先行沸去，即可分離所含之各種成分。

氫 在空氣中容積含量約為百分之一。另有四種稀有氣體，此等氣體不能設法使與其他元素化合。氫用以裝電燈泡。

氮 為稀有氣體之一種，商業上可由液化數種自然氣而得。氮不燃燒，較空氣約輕七倍。達用于飛船。

二氧化碳乃由呼吸及燃燒散佈於空氣中。綠葉植物可將二氧化碳吸收除去，並將其中之碳完全用掉而產生氧。動物及植物生活之平衡，常使在空氣中之二氧化碳保持一定之含量。

空氣中影響人生舒適之因子為：(1)濕度(2)溫度(3)塵土(4)及由人體發生之微量雜質，欲得多量之新鮮空氣可在戶外工作，遊戲，寢息。

習 題

1. 應如何辨別氮及二氧化碳？
2. 二氧化碳在空氣中有何用途？
3. 動物在氮中不能生活何故？

4. 經過大雷雨之後，空氣中含有微量氮的化合物，試述其故。
5. 每噸煤燃燒後能產生三噸二氧化碳，為什麼空氣含量變化甚少？
6. 若將一壺液態空氣置於冰塊上(如圖63)，液態空氣即行猛烈沸騰，試釋其故。
7. 盛有液態空氣的瓶口，不宜緊塞，何故？
8. 如何取得不含水蒸氣和二氧化碳的空氣？
9. 若空氣有一定不易的組成，為什麼不是化合物？
10. 試述由空氣中去氧的三個方法。
11. 為什麼在礦物中氮的化合物很少？
12. 空氣中塵土對於呼吸有什麼主要的妨害？
13. 如何可使室內濕度加增？
14. 綠葉植物產生氧，日間較夜間為多，何故？
15. 炎日電扇的功用為何，試解釋之。
16. 二氧化碳為何不在室內低處再成一層？
17. 空氣中所含各種成分，何者常時存在，其含量不定者為何故？



圖63. 液態空氣在冰塊上沸騰。

深究示要

空氣流通. 試考察教室空氣的流通方法。氣流可藉着火紙地觀察。注意閉窗和開窗時的影響。對於教室，戲院，公共場所等地方的近代流通空氣方法為何？普通住宅為何不需要大規模的空氣流通設備？欲使溫度和濕度調節，應用何種方法？

氫的發現. 何種事實引起氫元素的發現？拉莫塞氏如何製備游離氫？此種空氣的成分，為何好久沒有人注意？

(Tilden's Chemical Discovery and Invention in the twentieth Century.)

第八章

達爾頓的原子說及分子說

三個定律——物常住定律，定組成定律，倍比定律——事實與定理。

達爾頓氏原子說——事實的解釋——原子與分子——物理變化及化學變化——原子說的價值

90. 基本三定律之復習。由研究一切化學物質及此等物質之變化得知物質不可毀滅，換言之，在化學變化以前物質重量之總和與所產生物質重量之總和相等(物常住定律)。

吾人又知，化合物重要性質之一，可用定組成定律示明：凡元素化合，生成一種化合物，其元素間之重量常有一相似且一定之關係，亦即化合物之組成，決不變更。

更進一步，吾人復知，當二元素化合，生成多於一種之化合物時，其一元素與他定量元素化合之諸重量，常為一整數簡單比。此為倍比定律。上述三定律皆為多數確定事實之普通表示。

91. 事實與定理。無論何時，若遭遇有多數事實，吾人不禁問及，此等事實為如此之原因為何？為解釋或觀察此等事實，化學家採取各種定理(theory)。定律與定理究有何種分別，亟宜加以申述。定律為基於實驗事實之論斷，又為綜合許多研究結果之簡便方法。定理僅為一種科學之猜想，或謂假

說，吾人用之以解釋事實者。若假說能適合一切事實，且更無新的不合適事實發見，此種假設即可認爲一滿意之定理，如若發見新的事實與定理不合時，此理論即須撤消，而從新成立新的定理。

一定理常由不能實驗之假定起述，假定起述以後，吾人隨即推論原因必須如此，方爲正確。結論愈與已知事實密合，此定理愈爲正確。但非即此證明定理爲真，僅可謂爲近似真實而已。

92. 達爾頓之原子說為何？ 古代希臘哲學家（約300B.C.），皆相信物質乃由不能再行分裂之極小顆粒（Particle）組成，此種極度細小顆粒，彼等謂之原子（atom）。

但此輩古代思想家，對於自然科學，知識極淺，彼時尚不能用此定理以解釋自然界之現象，英國學者達爾頓氏（John Dalton）（圖64）於1808年，創設一定理，可簡單解釋定組成及倍比兩定律，達爾頓亦與希臘學者相似，假定物質皆由極小之顆粒組成，此種顆粒氏謂之爲原子。除此基本假定以外，達氏觀點與其他古代哲學家者迥不相同。



圖64. 達爾頓氏(1766-1844)爲英國化學家，首倡原子學說。

達氏供獻，普通謂之原子說 (Atomic theory)，常用以解釋關於化合物之種種事實，故可謂為近代化學界之最易懂，最有用之學說。達爾頓之假定如下：

- (1) 物質為由小顆粒組成，此等小顆粒名原子。
- (2) 凡同種元素之原子，其大小及重量皆相同。* 但與其他種元素之原子重量大小不合。
- (3) 原子可藉化學親和力與其他原子化合。原子結合即產生化合物。
- (4) 原子不能再使分開，故只有整個原子能互相化合。

93. 此定理如何幫助吾人明瞭既成事實。

第一，先就化合物具有一定之組成而論。根據此定理之假定，化合物乃由不同元素之原子結合而成。例如，在一氧化碳中，碳的一原子與氧的一原子結合，生成之原子組含有兩原子。因氧之原子皆具相等重量，而碳之原子亦具有一定重量，故無論任何處所^{之一}一氧化碳，其組成皆為一定，此即定組成定律之解釋。

第二，關於倍比定律，吾人設想碳若不與一原子氧化合，而與二原子氧化合，結果所得化合物，自當不同。而在此化合物每一小組中皆含有兩氧原子[○]一碳原子，亦即其所化合之氧量，較前例化合物中者應為兩倍，二氧化碳確為此種物質，其所含氧量亦恰為一氧化碳之兩倍。在二氧化碳中，每一碳原子皆與二氧原子化合。

* 阿斯東氏 (Aston) 最近證明此種假定有時不正確。

最後，關於物常住定律，吾人假定，在化學變化中，原子僅重行排列，但未曾從新產生或消除。化學反應時，反應物質之原子總和，必與所產生內物質之原子總和相等。因在反應時未曾丟失原子，此可簡單表明物質不可毀滅之事實。

94. 元素的原子量。元素之最小部分能參與化學變化者謂之原子。元素之原子為量甚小，故不能用單純原子之實在重量，而用原子之相對重量。普通乃用氧原子為標準，因其可與多數元素化合，且將氧之值定為 16。根據此種標準，氫原子之值較比 1 略多 (1.008)。元素之原子量乃原子與定值為 16 之氧原子相較之重量。

代表元素原子量之數值，已為現時化學家所公認者附于書後表內，如能將最普通之數種元素之原子量約數熟記，則可節省多數時間。在此表內，碳之原子量為 12，氧為 16，故可設想一氧化碳乃由 12 倍重量之碳及 16 倍重量之氧結合生成。換言之，碳與氧之比例應為 1 : 1.33。此數與分析一氧化碳所得者確極相同。俟後（第 19 章）即知表內所列各值，皆由化合物中元素互相化合之當量誘導而來，當量又皆由精密分析化合物所決定。故原子量表，實代表基於元素之化學事實，而與任何理論無關。

95. 氣體之分子。第四章內，曾經假定，氣體為極小顆粒組成。此種微小顆粒謂之分子 (Molecule)，普通氣體如氧，氮，氫等，其每個分子皆由二原子化合而成。化合物如一氧化碳，則為碳，氧原子化合所成之羣。此種由原子所組成之羣亦為分子。聚集多數之分子即為普通之一氧化碳氣。按照上述，可知，元素狀態之氣體如氧，氫，氮等，每一分子皆由同一元素之兩原子所組成。化合物之每一分子則由二或二以上之異元素原子所組成。例如，水之分子為由一氧原子及二氫原子所組成。此外尚有數種物質，如氦及汞之蒸氣，其分子只含有一原子，此種氣體恆謂為單原子 (Monatomic) 分子氣體。

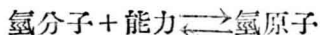
96. 物理及化學變化。當氣體如空氣液化時，吾人設想其所有分子皆行密聚於所佔之空間。當液體凝固時，分子更形密接，且其分子間具有相當之力量，互相吸引。物質不論在何種變態中，內部分子恆常振動不息，此種物體之溫度即為表示於外之振動速率。凡影響分子整個之變化，謂之物理變化 (Physical Change)。

若將結合原子之力量破壞，使物質之組成因而改變，即為化學變化。例如，分離水中之化合成分，可得氫及氧二者，其性質絕不與水相同。此即化學變化 (Chemical Change)。

吾人由此，可另給原子下一定義：原子為元素參與化學變化之最小顆粒。並給分子定義為：能以氣體狀態存在之物質之

最小顆粒·

97. 原子氫· 普通之氣體氫，乃以分子形態存在，最近發現，氫分子在最高溫度之電弧下，可使一部分破裂（解離）而為氫原子（圖65）。當此種分子解離時，能吸收可驚之能力；此大量能力，當氫原子結合為分子時，仍可再行放出。



利用原子氫，常可產生極高之熱度以鎔接金屬。其法將氫氣流經電弧，解離現象即行發生。在電弧近處，原子又得從新結合而為分子。同時局部產生極高之溫度（約 4000°C ）。原子氫常作鎔接之用，本書封面，有圖表示，惟必須熟記。此種“原子焰”不含有氧之作用，在空氣中燃燒氫之分子，所構成之外層火焰，溫度極底，因原子氫具有還原作用，故此種新的鎔接方法，甚為有用。因其可使外層之氧化物，被還原為金屬之故。

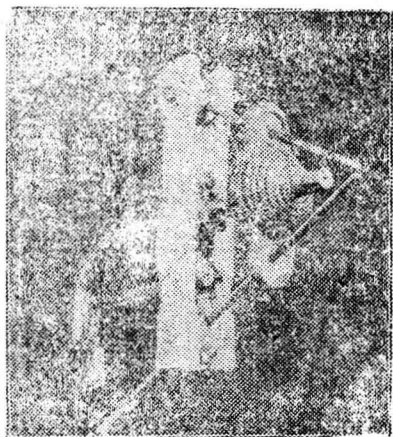


圖65. 電弧鎔接器，產生原子氫。電極乃用鎢製氫氣直向電弧噴過。

98. 原子說的價值. 原子說若僅為關於不易見抑且極小原子之假說，則吾人為何加以研究？實為一切迫之問題。其說已具有百餘年之歷史，但尙未能被更好之學說以代替，此實屬極有趣味之事實。化學家一致承認，其能解釋關於化合物之事實，極為滿意；且對於理論科學進步上，亦較其他理論成就為多。近年來更發現多數豐富之實驗証據，但因須用理論物理學，故在此處不能詳細敘述。原子論亦可被此種實驗工作有力証明，且日見擴充，使科學家皆確信有原子及分子之存在。

第八章 撮要

物質的原子構造. 首為希臘哲學家所擬議，達爾頓氏在1808年用此擬議以作根據，倡一學說，以解釋倍比及定組成兩定律。

達爾頓氏原子說 假設如下：

- (1) 物質皆由原子組成。
- (2) 同種元素的一切原子皆極相似。
- (3) 原子能與其他原子藉親和力結合。
- (4) 原子不能再使分裂，故僅整個原子可互相結連。

原子 為元素參預化學變化之最小顆粒。

分子 為能以氣體狀態存在之物質之最小顆粒。

定律 為實際事實之普遍敘述，定理常包含幾種假定，由此種假定，可推得結論，以解釋實際事實。

假設 僅為一種科學的猜想，如能適合事實，即為學說。

原子說 仍為學說，但最近由科學上獲得多數有力之証據，證明原子及分子之存在，更為可能。

習 題

1. 說明物常住定律適用於赤色氧化銻之分解。
2. 說明定組成定律適用於水之組成。
3. 二氧化硫含有 50% 之硫及 50% 之氧，三氧化硫含有 40% 之硫及 60% 之氧，說明此與倍比定律相符。
4. 銅與氧能化合生成兩種化合物，其百分組成如下：

	I	II
銅.....	79.9	88.8
氧.....	20.1	11.2

試證明此亦為倍比定律的一例。

5. 試述達爾頓氏原子說之四種假定。
6. 假設與理論的區別為何？
7. 自然定律與法律之區別為何？
8. 說明溫度及壓力影響於氣體容積，應用何種學說？
9. 下列名詞，具有何種意義？
 - (a) 元素的原子。
 - (b) 元素的分子。
 - (c) 化合物的分子。
10. 試述下列各種變化，何者為物理的，何者為化學的。
 - (a) 木柴燃燒。
 - (b) 汽油的蒸發。
 - (c) 糖溶解於水。
 - (d) 牛乳發酸。
 - (e) 牛酪的融解。
 - (f) 食物的腐敗。
 - (g) 炸藥的爆炸。

深 究 示 要

古代希臘羅馬的科學 為何古代希臘哲學家不應用彼等之原子觀念以解釋化學事實？彼等對於化學及物理學有興趣麼？(Moares 化學的歷史，及 Sedgwick, Tyiers 的科學簡史。)

第九章

符號 分子式 原子價

符號及分子式之意義——記分子式法——原子價——原子價之圖解

——原子價表——可變原子價。

99. 化學符號. 爲研究簡便計，化學家常用符號以代表各種元素。書後即附列此表。此種符號爲瑞典化學家柏節留斯氏 J. J. Bexzelius 所引用。



圖66. 柏節留斯氏(1779-1848)爲當時傑

出之化學家，首先引用化學符號。普通皆用各元素原名之起首大楷字母代替之。例如C代表碳(Carbon)；H代表氫(Hydrogen)；O代表氧(Oxygen)及S代表硫(Sulfur)是。若物質起首之字母相同，則另加一字母，以資分別，但不用大寫。如Cl代表氯(Chlorine)；Br代表溴(Bromine)，Si代表矽(Sil-

icon)及Mg代表鎂(Magnesium)等，又如古代聞名金屬之符號，則由拉丁原文取得，如Cu代表銅(Cuprum)，Fe代表鐵(Ferrum)，Ag代表銀(Argentum)，及Au代表金(Aurum)等是。普通元素之符號，

研究時最好加以熟記。

100. 符號之意義。符號不僅用以作元素縮短之記號，且代表元素之一原子。例如，符號 O 表示一原子之氧，而符號 H, N, Na, Fe, 等，則代表氫，氮，鈉，鐵等之一原子，而非代表此種物質；實際，彼等皆為原子符號，非僅為元素名字之簡寫也。

吾人已知，每一原子皆具有一完全不變之重量，故符號不僅指示元素；且兼及元素之一定重量。O 常指 16 倍重量之氧，C 常指 12 倍重量之碳，而 H 則常指 1.008 倍重量之氫。

吾人既知，某元素之一分子乃由該種元素之數原子合成，則此分子之表示方法，乃將符號後方加以小號數字；設欲示氫，氧，氮，氯以及他種元素之分子，皆為兩個原子所組成，可用 H_2, O_2, N_2, Cl_2 等符號以表示。符號 H_2 意指一分子之氫。

101. 分子式。符號亦可用以代表化合物之組成。即將化合物中所有元素之符號，依次排列。例如氯化鈉（普通食鹽）之分子，為由一原子鈉及一原子氯所組成。故用連接之元素符號 Na Cl 以代表之。此種代表化合物之符號排列，謂之分子式 (Molecular Formula)，有時亦謂之化學式 (chemical Formula)。

化合物所含元素之原子，若多於一時，可取小數字加於該元素符號後方之下方；例如， H_2O 為一分子水之分子式。意指

此化合物含有兩原子之氫及一原子之氧，分子常有自成特種集團者，其反應行爲與簡單之原子相似；故欲表示此種集團，必須引用括號。如氫氧化鈣（石灰水）之分子可用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以表示，意即一分子之氫氧化鈣含有一原子之鈣，及兩原子之氫及氧。若欲表示物質之多數分子，可在分子式及符號前加以大數目字。如， 2O_2 意指二分子之氧， $5\text{H}_2\text{O}$ 意指五分子之水。

102. 分子式代表什麼？澈底了解分子式之完全意義，極爲重要。例如，硫酸之分子式爲 H_2SO_4 ，其意義爲：

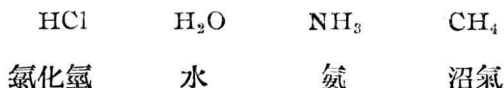
- (1) 一分子之硫酸；
- (2) 由二原子之氫及一原子之硫及四原子之氧所組成；
- (3) 二分重量之氫，32 分重量之硫，及 4×16 或 64 分重量之氧；
- (4) $2 + 32 + 64$ 或 98 分重量之硫酸。

習 題

1. 符號與分子式之區別何在，試舉例明之。
2. 寫出下列元素的符號：鈉，硫，錳，鎂，汞，鉀，磷，鉛，鉍和鐵。
3. 下列各符號所代表者爲何種元素，試述之：
 Ag , Sn , W , Ni , Au , Cu , A , Ra , As , Al .
4. 試述下列各式所表示之事實： CuSO_4 ; 3NaCl ; $2\text{H}_2\text{O}$; P_4 ; 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
5. 試述下列各式中每一字及數字的意義： $2\text{H}_2\text{SO}_4$; $10\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,

103. 記分子式 原子價 研究各種不同化合物時，首應特別注意，相異元素與氫原子化合之數目各自不同。

此種事實，可用下列數種化合物表示之：



氯之一原子僅能與氫之一原子化合，氧之一原子則能與二氫原子化合，氮之一原子則能與三個化合，碳之一原子能與四個化合，元素之此種性質謂之元素之原子價 (valence)，原子之原子價，為在化學反應中一原子能與若干氫原子化合或代替之整數數目。例如氯之原子價為1，氧為二，氮為三，碳為四等是。

104. 圖解代表法。元素有可互相化合者，但亦有不能化合者；關於此種事實之理由，原子價不能表示，其能表示者，僅元素與氫原子化合之數目等而已。更進一步，吾人不能確知此等元素

，究用何法互相

結合；但由原子

價之規律，可示

意吾人在化合物

中，有若干數原子

化合。普通假定

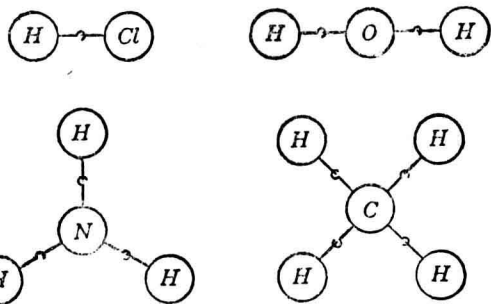


圖67. 用價標以代表原子之圖解。

每一原子皆具一定之數個價標 (Bond)，藉價標之作用可使之與他種原子結合；原子互相結合之方法，實際決不與圖67所示者相同，惟應用此法，僅可使原子價之概念較為清晰而已。

前頁表解(67圖)，乃代表在氯化氫，水，氮及沼氣中原子之理想結構。能與一氫原子化合之元素，必僅具價標一，或鈎一，其原子價即為一價；同樣元素若能與二，三，四，個氫原子化合，具原子價即各為二，三，四價，設有一元素如鋅，具有二價之原子價，若使與原子價為一價之氯化合，必須有二氯原子，方能與一鋅原子之二價標相連繫，故其分子式亦必為 $ZnCl_2$ 。

105. 普通原素之原子價與基價。普通加小羅馬字於符號之右上方，即表示某元素之原子價或元素羣之基價，例如 H^I , O^{II} , N^{III} , Cl^{IV} 等是，原子價之標準為氫。

普通元素之原子價及原子羣之基價。

此表供參考用

I. 一價	II. 二價	III. 三價	IV. 四價
氫..... H	氧..... O	鋁..... Al	碳..... C
氯..... Cl	硫..... S	鉍..... Bi	矽..... Si
鈉..... Na	鋅..... Zn	銻..... Sb	錫..... Sn
鉀..... K	鎂..... Mg	鐵..... Fe	硫..... S
溴..... Br	鈣..... Ca	磷..... P	V. 五價
碘..... I	鋇..... Ba	氮..... N	氮..... N
氟..... F	汞..... Hg	磷酸基... PO_4	磷..... P
銀..... Ag	銅..... Cu		銻..... Sb
汞..... Hg	鐵..... Fe		
銨基... NH_4	錫..... Sn		
氫氧基... OH	硫酸基... SO_4		
硝酸基... NO_3	碳酸基... CO_3		

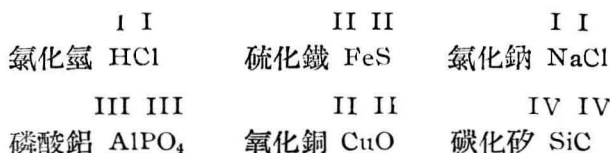
元素或元素羣之原子價，已於上列表內詳細指明，數種元素羣，如在鹼類中之氫氧基(OH)，硫酸中之硫酸基(SO_4)，硝酸中之硝酸基(NO_3)，及銨化合物中之銨基(NH_4)等，在多數化學反應中，皆不發生作用，此種元素羣之作用，亦如簡單元

素，普通謂之爲基 (Radicals)，基與元素同，亦具有原子價。原子價爲一之元素或元素羣名之爲一價 (monovalent)，若原子價爲二，則爲二價 (divalent)。

106. 可變原子價。細觀原子價之表內，其中數種元素，具有多種原子價。此種事實，足使原子價之普通規律，變爲複雜。各種元素幾皆能組成數種具有例外原子價之化合物。例如，碳之原子價皆爲四，極少例外，如二氧化碳 (CO_2) (氧爲二價，有二原子氧)。但在一氧化碳 (CO) 中，原子價則變爲二。此種例外，殊屬少見。以後遇有時再爲簡述之。元素如鐵等，可組成原子價不同之兩類化合物。例如，鐵化合物之一類謂之亞鐵化合物 (Ferrous)，其中鐵爲二價；另一類謂之鐵化合物 (Ferric)，其中鐵爲三價。此種元素即爲具有可變原子價之元素。

107. 原子價之應用。由原子價表吾人既知一切元素之原子價，更進一步，即應研究書寫分子式之法則。關於此點，只須討論兩種情形：

1. 當相同原子價之二元素 (或基)，化合而爲一種化合物時，乃以同數之原子互相結合，如下例所示。其原子價則用羅馬數字加於符號之上方以標明之*。



2. 當二相異原子價之原子 (或基)，化合而爲一種化合物時，其結合必使一種元素之原子價總和與他種元素之原子價總

和相等。例如，水爲 H_2O 。因氫之原子價爲 I，而氧之原子價

爲 II. 故須取二氫原子。此於 H 後之小 2 字可表明之。其次，氯化鋁之分子式應爲 $AlCl_3$ ，因鋁爲 III 價，而氯則爲 I 價。二

IV II

氧化碳爲 CO_2 ，因碳爲 IV 價，而氧爲 II 價，故一碳原子必須

III II

結合兩氧原子。氧化鋁爲 Al_2O_3 ，因鋁之原子價爲 III 而氧之原子價則爲 II，其能被 2 與 3 除盡之最小數值爲 6，故必須有 2 鋁原子及 3 氧原子，方可使各元素之原子價之總和皆爲 6。因得 Al_2O_3 。

欲書由不同原子價之原子(或基)，所組成之分子式時，可利用下列規律，較爲便利：

甲元素原子價 × 原子數 (或基) = 乙元素原子價 × 原子數 (或基)

研

108. 如何研究元素之原子價。研究元素或基時，首要者爲能熟習元素之原子價(或基價)，並能利用之以書寫分子式。讀者若能將所寫分子式加以校正，使化合物之兩半原子價確確相等，則更善矣，例如寫硝酸鋅 $ZnNO_3$ 時，先將原子價標記如下： $Zn^{II} (NO_3)^I$ ，由此可立刻看出，其正確之分子式應爲 $Zn(NO_3)_2$ 。化學家非盡能熟記各種之原子價表，但彼等對於各種元素所成化合物之一分子式，則皆熟記。例如，欲知汞之原子價，此時即可想及赤色氧化汞之分子式爲 HgO ，氧之原子價既知爲二，則汞在此化合物中之原子價亦必爲二無疑。

練習

- 試書下列氧化物之分子式：
 - 氧化鈣 CaO
 - 氧化鎂 MgO
 - 氧化鋅 ZnO
 - 氧化汞 HgO or Hg_2O
 - 氧化銀 Ag_2O
- 試書下列氫氧化物之分子式：
 - 氫氧化鉀 KOH
 - 氫氧化鈉 NaOH
 - 氫氧化鈣 Ca(OH)_2
 - 氫氧化鋁 Al(OH)_3
 - 氫氧化銅 Cu(OH)_2
- 試書下列各化合物之分子式：
 - 氯化鋅 $\cdot \text{ZnCl}_2$
 - 五氧化二磷 P_2O_5
 - 硫化銅 CuS
 - 硫酸鋅 ZnSO_4
 - 碳酸鈣 CaCO_3
- 試述下列各化合物中各基之基價：
 - Na_2SO_4 2
 - KClO_3 1
 - Ag_2CO_3 2
 - PbCrO_4 2
 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 3
- 試述下列各化合物中元素之原子價：
 - SiO_2 (矽) 4
 - CCl_4 (四氯化碳) 4
 - Cr_2SO_4 (綠礬) 6
 - MnO_2 (軟錳礦) 4
 - Hg_2Cl_2 (昇汞) 2

第九章 撮要

元素之化學符號 係代表元素之一個原子，並表明元素以克計算之原子量。

化合物之分子式 係表明組成此化合物之元素及重

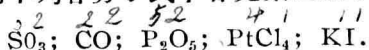
量之組成。原子之原子價為其能與氫原子化合或代替之數目。原子價可用下列方法代表之。設每一原子皆有一定數目之鈎或價標，藉與他種原子結合。此僅為一種機械的表示法。

基 為原子之羣體，在化學反應中與一單獨元素之作用相似。

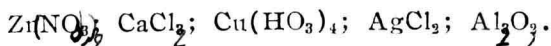
寫二元（只含二元素）分子式時，一種元素之價標總和必須等於他種元素價標之總和。

習 題

1. 標明下列各分子式中各元素之原子價：



2. 改正下列分子式：



3. 書下列化合物之分子式，並將其元素之基之原子價標

明：(a) 氧化鎂，(b) 氯化鋁，(c) 硝酸鉀，(d) 硫酸銀，(e) 氯化氮。

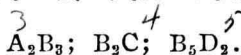


4. 指明下列第一類中 (a) 化合物之名稱，並書出第二類中 (b) 之分子式：



(b) 氯化錫，硝酸鉍，氧化鋁，磷酸鈣，硫化鋁。

5. 設B為二價。試由下列各分子式中求A, C, D之原子價。



若A與C, C與D為化合物時，其分子式應如何書寫？

第十章

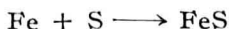
化學方程式

化學方程式之應用——方程式之作法——五種步驟——方程式不表示者——已學化學反應之方程式——化學反應之五種方式——可逆反應。

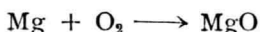
109. 為何應用化學方程式。化學家引用化學符號及分子式，首要目的，為將多種化學變化或反應，用簡明正確之方式書出。物質既為不可毀滅者（物常住定律），故可用方程式（equation）以代表此種變化或反應。元素之數量無論如何變化，其未變以前者與既變以後者恆屬相同。

110. 方程式之作法。化學方程式，係根據實驗事實，且代表實際發生之化學反應，或化學變化；決不能完全加以記憶。其種類甚繁，本章乃將所學反應之各個方程式之作法，盡力指示，以求澈底明瞭，而免作時錯誤；因方程式稍不準確，即屬完全錯誤。

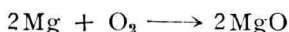
發生變化物質之符號或分子式，書於左方，反應後所生之新產物書於右方，箭號意指生成或生出。例如，鐵與硫化合而為硫化鐵，可用下式代表之：



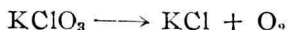
在純氧中燃燒鎂，其反應之第一步先以下式代表之：



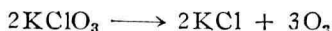
但此方程式不甚準確，因左方有二氧原子，右方則有一個，其間顯然損失其一。方程式之意義，乃既變以後（右方）元素之原子與未變以前（左方）元素之原子相等。故吾人可平均方程式，使之平衡。則：



加熱分解氯酸鉀時，先作方程式如下：



次即使之平衡：



研究以上各式，可知方程式並非單純之代數記號；實乃代表實際發生之化學變化。

在未作方程式前，必須熟知：

- (1) 確有變化發生；
- (2) 包括何種物質；
- (3) 產生新物爲何；及
- (4) 包括物質及產生物質之分子式。

111. 必要步驟之撮要。作方程式時共有五種步

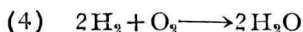
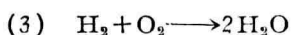
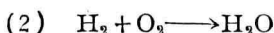
驟：

- (1) 將反應中各種物質之分子式書於左方。
- (2) 已知新產物之分子式書於右方。
- (3) 加增右方之分子數目，使能用盡左方各元素。
- (4) 加增產生物所需要之分子數目，以改正左方之分子

數。

- (5) 核准各種元素之每個原子，使確已完全計及。

例如，氫在氧中燃燒，產生水。



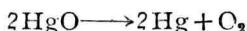
- (5) 左方二氫分子，共有氫原子4，右方二分子水，亦有氫原子4；左方一氧分子共有二氧原子；右方二分子水，亦有二氧原子。

112. 注意 凡氣態元素，常用分子式代表，如氧、氫、氮、氯之分子式爲 O_2 , H_2 , N_2 , Cl_2 等是。凡分子式前之數目字乃倍其全式。此應特別熟記。如 $2\text{H}_2\text{O}$ 與 $2(\text{H}_2\text{O})$ 相同。意指兩分子之水含有四氫原子及兩氧原子。

使方程式平衡，並非將物質之分子式加以改變，乃採取適當之分子數目，使每種元素之原子數目，得在方程式兩方相同。

113. 方程式所不表示者。化學變化，常須在一定狀態下，方可發生，此種狀態方程式內即不指明。

例如，方程式

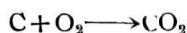


並不表示，須使赤色氧化汞加熱，始可令其分解。又方程式



亦不指明，硫酸須用水沖淡，方得應用。

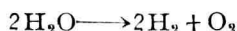
普遍言之，凡參預化學反應，而不經變化之物質；如用作溶媒之水及接觸劑等，在方程式中即不加表示。最後，對於化學反應時所生熱量，通常亦不加以表示。例如



僅指明碳及氧化合，生成二氧化碳，但未指出其所發生之熱量究有若干；此在工業化學上為極重要之啓示。

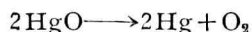
114. 前者所學反應之方程式，茲將前數章所研究之反應，及用字代表反應之化學方程式，補作於下，學者如能將下列各式研究透澈，當屬更佳。

當電解水時，水即分解而為游離之氫及氧，表示此種反應之方程式如下：



此處須取兩分子之水，使可供給氧之兩原子，因游離氧之分子式為 O_2 。

加熱氧化汞時，生成氧及汞，其方程式為：



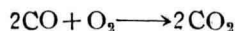
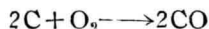
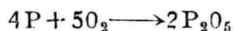
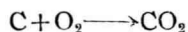
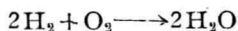
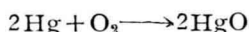
同樣，取二分子之氧化汞，方可有充足之氧原子，以組成氧分子，又所生成之汞為液體；故可確信金屬之原子常不結合為分子，故在此處，應代表汞之二簡單原子為 2Hg ，而非 Hg_2 。

反應之五種方程式

115. 簡單分解。此種化學變化，只含一種物質，凡物質因化學變化，分裂為二或二以上之簡單物質之反應，謂之簡單分解 (Simple composition)。水之分解為氫及氧，即為此種化學變化之一例，其餘如氧化汞及氯酸鉀之加熱分解，亦莫

不皆是。

116. 直接化合或合成。化學反應之另一方式，恰為簡單分解之反面。普通謂之合成法 (Synthesis)。在此方式中，乃以二或二以上之物質，使之化合為一種化合物。茲將已習關於氧之合成，以方程式並例於下：



以上所例方程式，乃代表汞，氫，碳，磷，等燃燒於純氧或空氣中，所經之化學變化；其最後之二方程式，則代表在不充足氧中碳之燃燒，生成一氧化碳。由一氧化碳更燃燒為二氧化碳。

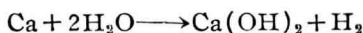
117. 簡單置換。製氫之法(除電解水以外)乃另一化學反應方式之一例。此種反應方式謂之置換 (Replacement)。為一元素代替化合物中他種元素之變化。例如，當鋅或鎂與鹽酸或硫酸作用時，金屬元素即將氫元素置換：



蒸氣通過灼熱鐵時，鐵將水中之氫置換，生成氧化鐵 (Fe_2O_3)。



若將金屬鈉或鈣，置入水中，金屬元素即將水中之氫置換，生成氫氧化鈉 (NaOH) 或氫氧化鈣 [Ca(OH)₂]：



注意，爲使氫在分子狀態 (H₂)，常須加以係數2

118. 置換反應. 當化合物中之一元素將他種化合物中之元素置換時，原子數目之關係，必須使置換元素之原子價，等於被置換元素之原子價。例如，鋅於鹽酸中置換氫時，鋅之每一原子必須置換氫之二原子。因鋅之原子價爲二，而氫之原子價爲一：



當鋁及鹽酸作用時，三氫原子相當于一鋁原子。因鋁之原子價爲三：



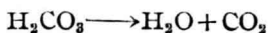
故應用原子價規律以作置換方程式，較爲簡便。

119. 複分解. 最普通之化學反應方式，包含有兩種化合物。此兩種化合物互相置換，即可產生其他兩種化合物。是即複分解 (Double decomposition)。蓋當化合物破裂爲兩部時，每部即與他種化合物之相異部份互相化合，而產生新的物質。

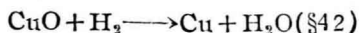
茲以鹽酸 (HCl) 作用於大理石 (CaCO₃)，生成氯化鈣 (CaCl₂) 及碳酸 (H₂CO₃) 之例以表明之：



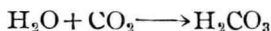
所生碳酸隨即分解爲水 (H₂O) 及二氧化碳 (CO₂)：



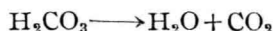
120. **氧化及還原**. 氧化與還原之意義，早經討論，現僅需將所見反應之方程式舉例如下：



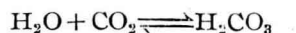
121. **可逆反應**. 溶解二氧化碳於水，水即與二氧化碳化合，生成碳酸。



若將碳酸溶液加熱，二氧化碳即被驅出，最後只剩有水：



後者反應恰與前者反應相反，此種反應，究向何方進行，全視所遭狀態而定。在此例中，首要者即為溫度。此種作用謂之可逆反應 (Reversible reaction)，並用雙重箭號表示之：



此種方程式指示者，反應可以隨狀態之變遷而相互進行。

第十章 撮要

方程式 代表實際之化學反應，且表示一定之原子在化學變化以前或以後之分子狀態。

化學方程式 常須使之平衡；一方元素之原子數目必須與他方元素之原子數目相同。

未作方程式前，須知：

1. 變化發生；
2. 包含何種物質；

3. 產生物為何；
4. 包含物質及產生物質之分子式。

化學方程式並不指示反應時之狀態，不影響反應之接解劑及溶劑及熱量之影響方程式普通皆不表示。

化學變化可以分類如下：

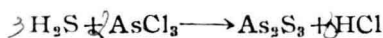
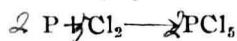
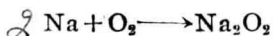
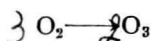
- (a) 簡單分解。
- (b) 直接化合。
- (c) 簡單置換。
- (d) 複分解。
- (e) 氧化與還原。

可逆反應 為反應之一種，可因微小之狀態變化，使反應由一邊向另一邊進行。

習 題

1. 何故謂化學方程式為方程式？
2. O_2 及 $2O$ 之區別何在？
3. 複分解及簡單分解之區別安在？
4. 鋅與硫共熱，生成硫化鋅，試作其方程式。
5. 錫在空氣中燃燒，即有二氧化錫 (SnO_2) 生成，作其方程式：
6. 鋁與鹽酸 (HCl) 作用時，生成氫及氯化鋁 ($AlCl_3$)，作其方程式。
7. 鐵在純氧內燃燒，生成者為磁性氧化鐵 (Fe_3O_4)，作其方程式。
8. 通二氧化碳於石灰水，($Ca(OH)_2$)，即有碳酸鈣及水生成，試作其方程式。
9. 化學方程式中所不表示之有關化學反應之重要事實為何？

10. 平衡下列方程式：



11. 試將上列方程式中所用物質之名稱記於分子下。

12. 試將拉瓦錫氏汞及空氣實驗之可逆方程式作出。

復 習 題

- 詳述倍比定律，並用例明之。
- 在實驗室中如何鑑別氫與一氧化碳？
- 試述一發生化學反應之實驗室方法，以鑑別氮與二氧化碳。
- 試作下列反應之一切方程式，並皆用分子式表出。
(方程式須絕對正確，使與事實相符)

- 鋅與硫酸(稀)。
- 一氧化銅及氫。
- 氫氧化鈣及二氧化碳。
- 鐵與鹽酸。
- 磷與氧。

5. 試將下列方程式中所含之一切意義完全述出。



Very Very Important

第十一章

化學計算法

計算法之重要——方程式之定量意義——只包含重量之問題——

有效數值——包含重量及容量之問題——一般定律

122. 化學計算法之重要. 對於工業化學家, 化學方程式甚為重要(圖68), 因可幫助彼等計算反應所需物質之數量, 及所希望得到之產物之數量.

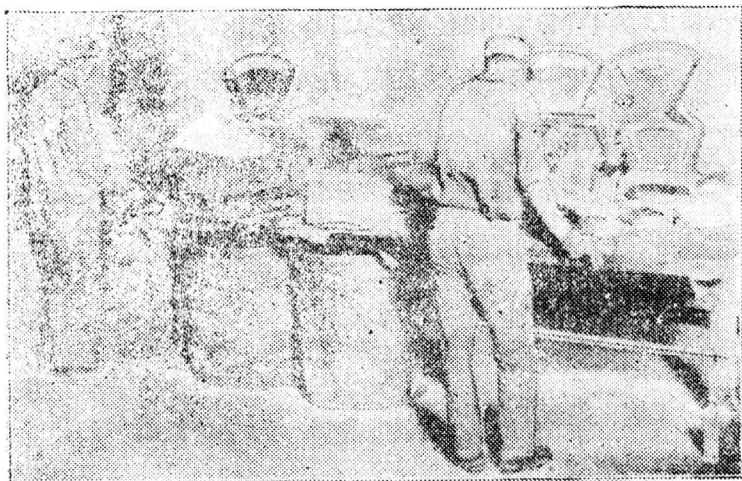


圖68. 秤物料以作像皮。

由方程式所計算之產物數量, 實際上雖難周到, 但可藉以

計算所用方法之效率。此類計算，皆以化學反應方程式為根據，且僅需簡單之算術演算。

123. 由分子式求百分組成。吾人若知化合物之分子式，且有原子量表可查，即易於計算化合物中各種元素之百分率。設氯酸鉀之分子式為 KClO_3 ；鉀之原子量為 39，氯為 35.5，氧為 16。則分子式 KClO_3 代表：

39.0 分重之鉀

35.5 分重之氯

3×16 或 48 分重之氧

或 122.5 分重之氯酸鉀

故氯酸鉀含有：

$$\frac{39}{122.5} = 0.318 \text{ 或 百分之 } 31.8 \text{ 之鉀，}$$

$$\frac{35.5}{122.5} = 0.290 \text{ 或 百分之 } 29 \text{ 之氯，及}$$

$$\frac{48}{122.5} = 0.392 \text{ 或 百分之 } 39.2 \text{ 之氧。}$$

習題

1. 計算下列化合物之百分組成；

- | | |
|----------------------------|---|
| ✓ (a) 食鹽 (NaCl) | (f) 磁性氧化鐵 (Fe_3O_4) |
| (b) 硝石 (KNO_3) | (g) 大理石 (CaCO_3) |
| (c) 氧化銅 (CuO) | (h) 硫酸 (H_2SO_4) |
| (d) 二氧化碳 (CO_2) | (i) 硫酸鋅 (ZnSO_4) |
| (e) 一氧化汞 (HgO) | (j) 甘蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) |

暗示：用原子量表。

- ✓ 2. 結晶體氯化鋇，為由兩分子水與一分子無水氯化鋇所結合者，故其分子式為 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。試計算此結晶體中，結晶水的百分率。

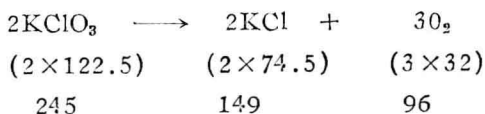
13. 明礬的分子式是 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. 計算明礬中結晶水之百分率.

✓ 4. 若將 10 克結晶碳酸鈉細心加熱，所餘之無水碳酸鈉 (Na_2CO_3) 重只 3.70 克，試計算結晶水有若干分子？

✓ 5. 在一噸 (2000 磅) 硫酸鈉 ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)，含有結晶水若干磅？

124. 方程式之定量意義. 若方程式兩邊適宜平衡

，則可表示發生作用之物質及產生之物質，又可表示所包含物質之分子數目；最後，利用原子量亦可求得方程式中各種相異物質之相對重量。例如，在加熱氯酸鉀以製氧之方程式中，可計算氯酸鉀，氯化鉀及氧之相對重量如下：



將所含元素之原子量相加，即可算出每個分子（式量或分子量）之重量。

$$KClO_3 \text{ 之分子量} = 39 + 35.5 + (3 \times 16) = 122.5$$

$$KCl \text{ 之分子量} = 39 + 35.5 = 74.5$$

$$O_2 \text{ 之分子量} = 2 \times 16 = 32$$

方程式中，既有二分子之氯酸鉀及氯化鉀，故以 2 乘其分子量；又有三分子之氧；故以 3 乘氧之分子量。

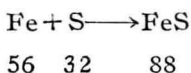
上列方程式，此時即可讀之如次：每 245 分重之氯酸鉀，可產生 149 分重之氯化鉀及 96 分重之氧。

125. 僅包含重量之問題. 與 10 克鐵化合而生硫化鐵 (FeS) 需硫若干克？

為避免錯誤起見，最好將各種步驟排列顯明，且按法計算。
 第一，先寫方程式：

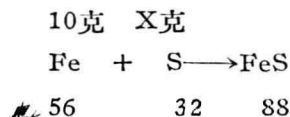


其次在每個符號或分子式下，記明所代表之重量：



此式意指，56分重之鐵及32分重之硫化合，可生88分重之硫化鐵。是即方程式之定量意義。

其次，復讀所設問題，並於鐵之符號上記以已知重量10克，於硫上記以欲求之重量X則：



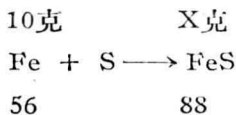
最後，用分式表明，則：

$$\frac{10}{56} = \frac{X}{32}$$

$$\text{故 } X = \frac{32 \times 10}{56} \text{ 或 } 5.71 \text{ 克，硫之重。}$$

此時可將所得答數，與約計之硫重相較，核算視其是否正確。在此反應中，56分重之鐵需32分重之硫，亦即需七分之四之硫，故答數5.71甚為合理。利用此種方法，又可檢查小數點錯誤及分數倒置之錯誤。

126. 其他例題。設有足用之硫，試計算由10克鐵可生若干重之硫化鐵。



$$\frac{10}{56} = \frac{X}{88}$$

$$X = \frac{88 \times 10}{56} = 15.7 \text{ 克} \cdot \text{硫化鐵之重量} \cdot$$

核算：鐵之重量 (10克) 加硫之重量 (5.71) = 硫化鐵之重量 (15.71克)。

127. 有效數值。用以計算此類問題之原子量，僅為書後所列之近似值，而非決定之精確數，但已足普通之應用。其精確數值，僅於最精密之化學計算上需要。由原子量表，即知原子量數值，最多不能超過三位，其由左以後之第四，第五，第六位則皆省略不用。例如鎂之精密原子量為 137.37，吾人命之為 137。同樣，於計算問題時，亦應使答數減為三位。因所用之原子量既無超過三位者，則第四，第五及第六位之答數毫無意義。故對於本書問題，僅需計算至三位數近似值即可，一系列數字前之零號如 0.00672，決不能算為有效數值。此處之有效數值為 6, 7, 及 2。

128. 解答重量問題之一般法則：

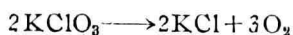
- (1) 書出問題中反應之方程式。
- (2) 列記已知重量於物質之分子式上方，並將所求物質之分子式上方記以 X。
- (3) 將問題內包刮之物質，分子式所表之式量，分別注明於各分子式之下方。

- (4) 作二分數之方程式，其一為以已知物質之重量除真實重量，另一為以所求物質之分子量除 X；亦即真實重量為分子，分子量為分母。
- (5) 解此方程式，並約量計算答數應為若干，以決定所求結果是否合理。

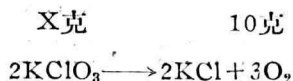
129. 例題. 製 10 克之氧需若干克之氯酸鉀？

茲由上列之五種一般法則，計算如次：

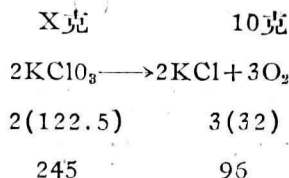
- (1) 完全方程式：



- (2) 寫出真實重量：



- (3) 記分子量於下方：



- (4) 作分數式：

$$\frac{X}{245} = \frac{10}{96}$$

- (5) 解 $96X = 10 \times 245$

$$X = \frac{10 \times 245}{96} = 25.5 \text{ 克} \cdot \text{答}$$

核算：因 245 約為 96 之 2½ 倍，故預料答案約為 25 克。

第十一章 撮要

分子式 代表化合物中所包含之各元素重量，

化學方程式 代表所含一切物質之相對重量。書明方程式，更用原子量及分子量，即可計算化學反應中所需物質或所生物質之數量。

在化學方程式內 一種物質之真實重量與其分子量所成之分數，與在同一方程式內，另一物質之真實重量及其分子量所成之分數相等。此種計算法每次只限二種物質。

習 題

1. 製備 2 克之氧，需氯酸鉀幾克？
2. 製備 2 克之氧，需赤色氧化汞若干？
3. 若將 5 克赤色氧化汞加熱，使之完全分解，問可得汞若干克？
4. 製備 8 克氫需鋅若干克？(a) 若用鹽酸？(b) 若用硫酸？
5. 通水蒸氣於 100 克鐵，直至完全變為磁性氧化鐵 (Fe_3O_4) 時為止，問可得氫若干？
6. 將 10 克氧化銅通過乾燥氫流中加熱，即被還原為金屬銅(a)試計算所生水之重量，(b)及所需氫之重量。
7. (a)試計算由加熱 100 克氯酸鈉 (NaClO_3) 所生成之氧重。(b)若用同量氯酸鉀 (KClO_3)，其重又為若干？(c) 若每尅氯酸鈉值銀 15 分，每尅氯酸鉀值銀 20 分，問由此二種物質取氧，孰為較廉？

8. 若濃鹽酸僅含35%之純氯化氫，問用 100cc 之酸（密度 1.2 克/立方吋）及過量之鋅可生氫氣若干克？
9. 若煤中含有百分之85之碳，問 (a) 燃燒一噸(2000磅) 煤可產生二氧化碳若干磅？(b) 若假定空氣中氧之重量為百分之 23，又需空氣若干噸？
10. 若一化學家於發生器中盛入 10.5 克硫酸及6.5克鋅。
(a)問此二種物質何者能剩留於瓶中？(b)其量若干？

深 究 示 要

實用化學計算法·設輕氣球需氫填充·若由 (a) 鋅及酸，(b) 鐵及酸製備 100,000 立方呎之氫；問所需原料之價值各為若干？價最廉之酸為何？此二種方法中何法最為經濟？原料以外，尚有他種重要消毫，故製氫價值之解答，必須先知此種消毫，方可求得。

歐戰所用輕氣球中之氫，原用何法製得？（以上各物之市價可於商報中或向商店找得）。

第十二章

食鹽 氯 氯化氫

食鹽之重要——氯化鈉——鹽液之電解——氯之製備及性質——普通鹽及硫酸——實驗室及工業上所用之氯化氫製造法——性質——鹽酸——鹽酸之用途——由電解及合成測定氯化氫之組成

130. 普通食鹽之重要. 水及其組成, 空氣及其混
合成分, 前已詳細研究. 除此二種物質外, 食鹽亦為習見物質
之一, 為由鈉 (一種金屬) 及氯 (氣體) 二元素所合成, 故名
氯化鈉 (Sodium Chloride) (NaCl). 日常煮製食物, 需鹽甚多
，實際調味所用之鹽較人體利用者為多. 自然界取得之鹽, 謂
之岩鹽. 常用以製冰淇淋, 充飼牛, 醃肉, 及保存魚類之用.
惟食鹽之最大銷場, 則為化學工業. 因其為氯化化合物中之最便
宜者, 不久即可見如何利用之以製氯, 鹽酸, 漂白粉及其他氯之
化合物. 鹽亦為鈉化合物中之最便宜者, 因之亦用為製造洗濯
蘇打, 苛性鈉, 代酵粉及其他鈉化合物之原料. 其在製造磁器
，玻璃, 肥皂之工廠中, 需鹽亦多.

131. 普通食鹽或氯化鈉 (NaCl)。此種物質以大量礦床存於自然界中(圖69)，謂之岩鹽。美，德，及奧乃首要之產地。美國密契干州 (michigan) 產量最大，但以紐約州所產者為純。美國產鹽之量，較其他國家皆多。海水及陸地湖中，如大鹽湖及死海，其中之鹽，亦為多數溶於水中物質之成分。工業所用食鹽，乃由開採岩鹽礦，或蒸發海水及蒸發鹽礦



圖69. 美國路易斯安那州用電機探鹽。

附近之鹽井而得之鹽液取得，在舊金山海濱(圖70)，常將海水導入淺池，藉太陽熱力之蒸發，使為食鹽。他處如俄國，則將水分結冰，使與鹽分離，但通常則在低壓下加熱，蒸發鹽液，純粹之鹽即行結晶而出。必要時亦可收集使之再行結晶，變為更純之食鹽。

充工業之用，常將由礦床採出之岩鹽，碎為均勻之小塊出售；若為烹調食用，則為極細之結晶粉。鹽常混有少量鈣鎂之

氯化物，此種氯化物能由空氣中吸收濕氣，使鹽結成塊狀。化學所用純鹽，不含此等雜質，故亦不由空氣中吸收水分。

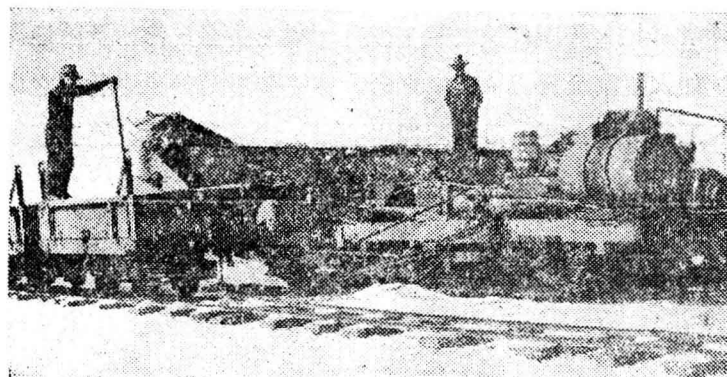
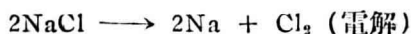
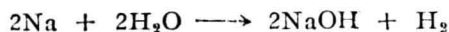


圖70. 用機關車在舊金山海濱採運食鹽。

132. 鹽溶液之電解。 當電流通過氯化鈉之濃溶液時，氯由陽極放出，氫由陰極（圖71）放出。大抵由陰極先行放出者轉為鈉，惟此種元素，遇水即行化合為氫。且遺一種化合物於溶液中，名氫氧化鈉，此作用可用下式代表之；



氯化鈉 鈉 氯



鈉 水 氫氧化鈉 氫

此電解方法，為工業上製氯方法之一。工業上所製之氯，普通極純，常直接應用或加壓力，使之液化以便運輸。

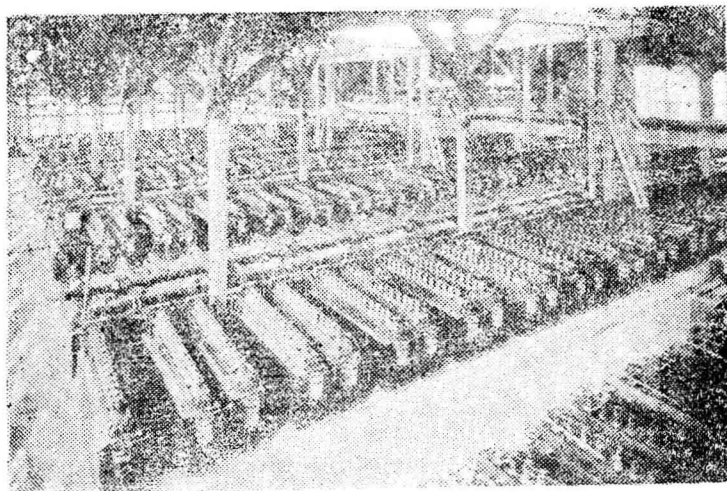
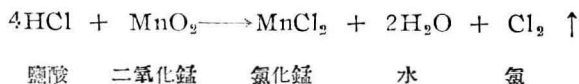


圖71. 電解食鹽廠中有無及電池等用以電解鹽液，使為苛性鈉，氯及氫。

133. 氯之實驗室製備法。實驗室中，氯乃由純鹽酸製備加氧化劑於鹽酸中，即將酸中之氫氧化為水，並使氯素游離。通常用二氧化錳以作氧化劑。在此反應中，錳與鹽酸中之一半氯相化合；所餘之氯，熱時即成氣體放出，其反應式如下：



注意上列反應中，其中產物之一為氣體，並用向上之箭號表示。

硫酸及氯化鈉之混合物可生鹽酸，故可用以代鹽酸，氯能溶解於水，故須用排空氣法收集(如圖72)。

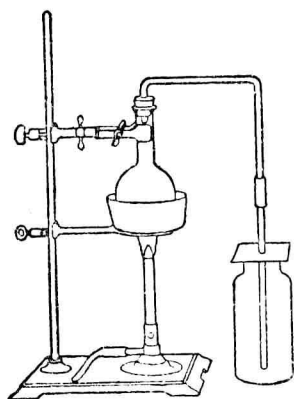


圖72. 氯之實驗室製備法。

134. 性質. 氯為黃綠色帶

有刺戟味之氣體·特別具有毒性，若有微量存在，時間雖短，對於肺部，亦感不適·故在歐戰時期，為毒氣之一種·73圖所示者，即為當時用氯之烟幕戰爭·氯較空氣約重二倍半，在普通溫度下，加6—7氣壓之壓力，即可使之迅速液化，液態氯現也為商品

之一，常用堅質鋼筒盛之兜售·

135. 化學活動力. 氯為特別活動之物質·在室內溫度，即可與多種元素化合，生成氯化物·且發出極多之熱量·新研之鎂粉(冷)或砷粉，當放入氯氣中時，即迅速燃燒而生火焰·在空氣中燃燒之氫，仍可在氯中繼續燃燒(圖74)·此種燃燒不甚普通，因其不含有氧，其所發生之熱與光，乃氯與氫化合，而生氯化氫之反應結果·若呵氣於瓶中，即見有鹽酸之白色煙霧發生·碳與氫之多種化合物——例如松節油——與

氯亦能激烈發生作用，而生火焰，其餘產物，則為游離碳素及鹽酸。

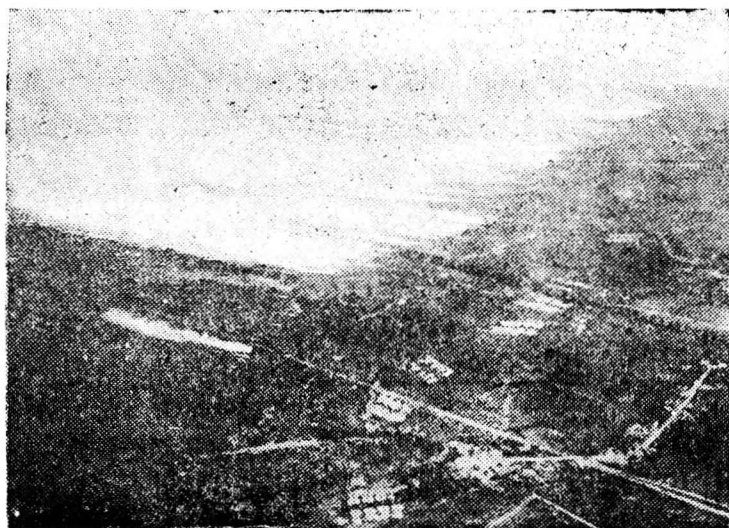


圖73. 歐洲大戰時烟毒攻擊

136. 氯水. 氯易溶於水. 在普通狀態下，一容積之水能溶三容積之氯. 其溶液中一部分為真~~氯~~溶液，他一部分則為兩種化合物. 鹽酸及次氯酸 (HOCl) (Hypochlorous acid) 是也. 後者不甚穩定，故易於分解，放出游離之氧. 工業上~~次~~氯酸為用極廣因其具有氧化力故.

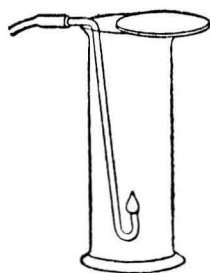


圖74. 在氯中燃氫

137. 氯之用途. 在工業上氯之用途甚廣，(參閱 181 頁工業表解)，可

用以製造他種氯化物，如氯化硫，四氯化碳及三氯甲烷。氯之主要用途，在於製造次氯酸及其鹽類，因此二種物質皆為重要之漂白劑及消毒劑(第二十五章)。

138. 硫酸與食鹽之作用。硫酸為化學藥品之一，乃化學家所用物質之最必要者。前者曾用多次；若將硫酸加於食鹽，試觀察發生何種現象。

將小塊氯化鈉，加入試管中，再注入數滴純硫酸，微熱，以促進其作用，不久，即見由食鹽發生氣泡，並由酸中昇上。

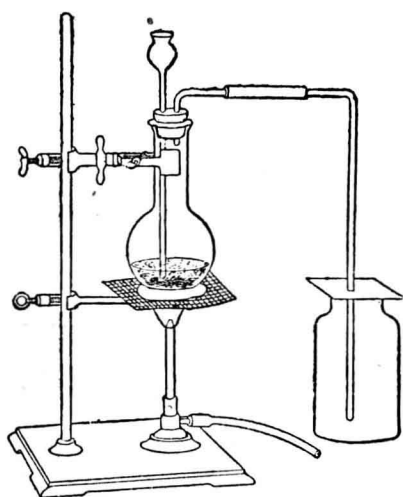


圖75. 氯化氫發生器

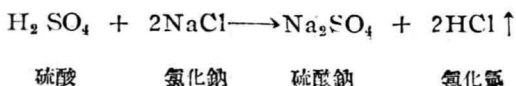
且具有尖利而又窒息之氣味。此氣本身無色，但在管口遇有氣息，即有白色煙霧生成。取濕試紙靠近管口，藍色變為紅色。更取用氨水浸濕之濾紙接近管口，立有濃厚白煙發現，凡此皆為氯化氫 (Hydrogen chloride) (HCl) 之特性。

239. 氯化氫之

製備法。為進一步研究氯化氫之性質，可將儀器裝置如圖 75。瓶中裝以食鹽。硫

酸則由插入瓶中底部之漏斗管注下，因此氣 (HCl) 極易溶解於水，不便在水中收集。但氯化氫較空氣為重，故可用向下排空氣法收集於開口瓶中，如有需要可緩和加熱，瓶中所生氣體可由刺戟味及近瓶口處之白色煙霧辨認。

工業上製造氯化氫之方法，與適所叙者之原理相同，當硫酸 (H_2SO_4) 及氯化鈉 ($NaCl$) 發生作用時，酸中之氫及食鹽中之氯化合，生成氯化氫 (HCl) 而放出。瓶中殘留之白色固體，謂之硫酸鈉 (Sodium Sulfate) (Na_2SO_4)。此種反應可表示之如下：



注意·此為複分解之一例，且所生之一為氣體。應用硫酸，乃因其能在高溫沸騰 ($338^\circ C$)。而氯化氫則為在室內溫度下之氣體。在實驗室中，若用過量之硫酸，瓶中殘留者即為酸性硫酸鈉 ($NaHSO_4$) (Sodium hydrogen Sulfate) 或硫酸氫鈉。

140. 氯化氫之一試驗。

此種氣體特別易溶於水，可用下列試驗證明：

以氯化氫充滿一乾燥之玻璃瓶，塞以一具兩孔之木塞。一孔中穿入含水滴管，另一孔中插入頭部附有尖口

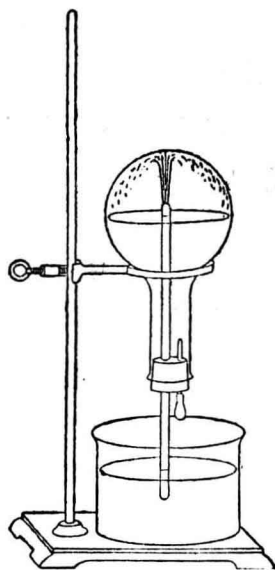


圖76. 氯化氫最易溶解於水

之直玻璃管。將儀器裝置如圖 76；然後壓緊滴管之橡皮球，使水滴入數滴，水即將氯化氫溶解，故瓶中之水，遂因大氣壓力作用而成一噴泉。

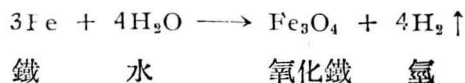
在濕空氣中，氯化氫能冒白烟，即因具有大溶解度所致。蓋空氣中之濕氣，可將氯化氫溶解，即變為極小水滴，浮於空氣，有如白霧。

141. 性質. 氯化氫為無色氣體，較空氣約重四分之一，具有刺戟劇烈之氣味，且最易溶於水：一立方呎之水，能溶400—500立方呎之氯化氫。氯化氫不能燃燒，亦不助燃，乾燥氣體在常溫，能與多數金屬發生作用，但極緩慢。高溫度時，亦可與數種物質化合，而使化合物中之氫放出，氯則與金屬化合(簡單置換)。

與鋅化合，生成氯化鋅 ($ZnCl_2$)，為白色固體。此反應之方程式為：



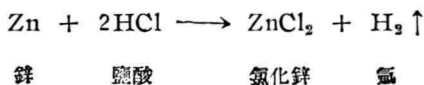
上列反應，與蒸氣及鐵化合而生氫及氧化鐵之反應同，其反應方程式為：



142. 鹽酸. 氯化氫之水溶液即為鹽酸(Hydrochloric acid) 或名氫氯酸。其性質與氯化氫迥不相同，故此二種物質，切勿混雜。水溶液之含重百分之四十之氯化氫，亦可製得。但普通習慣，凡含百分之三十以上之水溶液即名濃鹽酸。市售鹽強水即為此種。若用三倍或四倍於其體積之水沖淡，所得者

即為稀鹽酸。若將純粹之氯化氫溶於蒸餾水中，此種濃溶液即為化學純“Chemical Pure”(C. P.) 鹽酸，乃無色液體，密度約為每立方糵重1.2克。

鹽酸為極活潑物質；前已用以製二氧化碳 (§64)。又能與鋅迅速作用，發生氫氣。實際，除汞，銀，銅及鉛外，一切普通金屬，皆能與鹽酸發生作用，產生游離之氫。其與鋅反應之方程式如下：



上述反應，除於室內溫度即可發生，並其反應迅速外，其餘皆與乾燥氯化氫之反應，確極相似。

143. 鹽酸之用途。吾人胃中，常含微量之鹽酸，因其存在，對於食物之消化，甚有輔助。其發生源泉，則由食物中之食鹽而得。

現時製造大量鹽酸，常供工業及實驗室之需用。並裝入大玻璃瓶中以堅固之木箱(圖77)裝載，輸運各方。錫匠及鎔接金屬者，常用之以淨欲接金屬之表面。

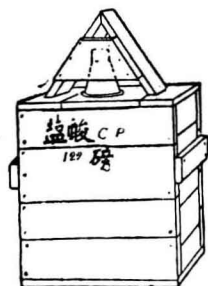


圖77. 為運輸而裝就之鹽酸箱。

144. 氯化物。凡元素與氯化合

所得之化合物謂之氯化物 (Chloride)。凡由鹽酸生成之鹽類，雖用鹼類，亦謂之氯化物。不論何種金屬，若與鹽酸作用，即

可生成金屬氯化物(如用鋅生成氯化鋅)·但有時元素亦可使直接與氯化合,生成元素之氯化物,例如:銻與氯(\$135)\$是·

凡氯化物,除銀(AgCl),鉛(PbCl₂),及汞(HgCl)者外,皆易溶於水·

145. 氯化物之鑑別法· 硝酸銀(AgNO₃)之溶液,爲由硝酸及銀製備而得·常用以鑑別氯化物之存在,因其可與含有氯化物之溶液,產生白色混濁之沈澱·凡在溶液中經化學變化而產生之固體,即名沉澱(Precipitate)·

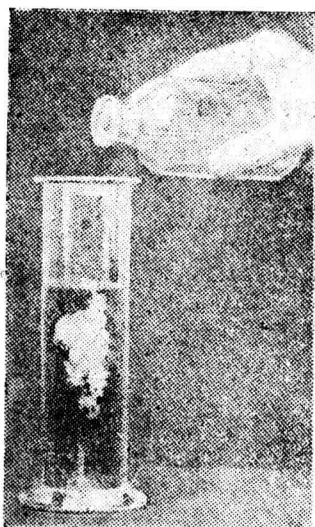


圖78. 注硝酸銀於氯化鈉中以沈澱氯化銀·

若將微量氯化鈉(NaCl)溶於水中,並加入數滴硝酸銀之溶液,即有白色混濁狀之氯化銀沉澱(圖78),立刻發生·再將此含有沉澱之溶液,分爲二部,於其一部中,加以氨水,另一部中加以硝酸;即見沉澱在氨水中溶解,而不能溶解於硝酸溶液中,且所生之白色沉澱,遇

日光即變紫色·

上述之反應爲複分解,其方程式如下:



氯化鈉 硝酸銀 硝酸鈉 氯化銀

註. 氯化銀後之向下箭號,係指明氯化銀沉澱,並向下沉積之意·

146. 氯化氫之分析. 氯化氫為由氫與氯組成之事實，可用證明水之組成之同樣方法證明之，即電解法是。

濃鹽酸注入儀器中(79)，溶液通以電流，氫即由陰極發生，氯由陽極發生。初時兩種氣體聚集之速度不同，此乃因氯溶解於水之故。但當溶液飽和，兩管中所聚集之氯與氫其容積確屬相等。

在此實驗中，乃由氯化氫水溶液取得等容積之氫及氯。

147. 氯化氫之合成. 將以上實驗轉向為之，即能證明等容積之氫及氯可合成氯化氫。此法與前証明水者皆相同。

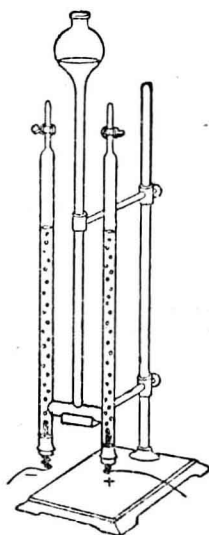


圖79. 電解鹽酸。

取小瓶盛濃鹽酸幾及瓶頸，然後通以電流，約十五分鐘，更將導氣管口與一兩端有活塞之玻管(圖80)連接，使氫及氯經過玻管，通入氫氧化鈉溶液。實驗時須將儀

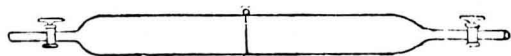


圖80. 氯化氫合成管。

器全部用黑布包裹，以防因日光所生之爆炸。最好能使氣體通過儀器約十五分鐘，然後緊閉活塞，停止氣流。管內如預先裝

有白金絲時，氫及氯之混合氣體，即可因電花作用而爆炸，如使曝露於直接日光下，或鎂光下，爆炸更較容易，小心！此種氣體爆炸急促，但無聲音，僅在管內有火光閃動，及微細響音。

為測量所生成之氯化氫容積，可將玻管一端，侵於水銀槽內，旋開其下端之活塞，因水銀不向管內上昇，且無氣泡逸出，故氯化氫之容積，恰與氫，氯之總容積相同。

若在水底旋開管口，水被吸收，立刻衝入管內，試驗管中之水，可知已為鹽酸。

此試驗證明，一容積之氫可與一容積之氯化合，而生二容積之氯化氫。



此為給呂薩克氏容積定律之一趣例 (§54)。

第十二章 撮要

氯化鈉 在自然界之存在極富，常用以製造其他鈉及氯之化合物。

氯 在工業上，為由電解食鹽而得。在實驗室中，則由二氧化錳氧化鹽酸而得。

性質 氯為黃綠色，有毒，具刺戟性臭之氣體。又為極活潑之元素，在常溫時，可與多種元素化合，稍溶於水，其水溶液含有次氯酸氧化劑。

用途 氯常用以製備次氯酸及其鹽類之溶液。此種鹽類在工業上為用甚廣。

氯化氫可藉濃硫酸及氯化鈉之作用製備之。

性質 氯化氫為無色，具有刺戟味之氣體。與濕空氣能生白色煙霧，最易溶於水。較空氣約重四分之一。乾燥氣體之性質不甚活動。

鹽酸為氯化氫之水溶液。能與金屬如鋅等作用，而放出氫。

氯化氫之組成。一容積之氫。及一容積之氯化合，生成二容積之氯化氫。

習 題

1. 實驗室製備氯時，所用二種物質之目的為何？
2. 常用食鹽，硫酸及二氧化錳製氯時，共用各物之目的各為何？
3. 商業所用製氯之法，實驗室中何故不用？
4. 試比較下列各物之密度；(a) 氧及氯；(b) 氫及氯化氫；(c) 氯及氯化氫。
5. 試作氯與鈉，銅，錫，鐵，磷等物質作用之各個方程。
6. 若將盛氫圓甬置於盛氯圓甬之上，即行徐徐混合，而呈均態。試解釋此種事實。
7. 由過量之鹽酸及 348 克之二氧化錳中，可製氯若干克？
8. 歐戰時，美國政府於每24點中，在Edge wood Arseual 及 Maryland 能製出100噸之氯。問每24點中需用純鹽若干噸。設電解法之效率為百分之100？
9. 製備氯化氫時產生氫者為何種物質？產生氯者又為何？
10. 氯化氫之水溶液，較乾燥氯化氫甚為有用，何故？

11. 盛有濃鹽酸之瓶當開時即在空氣中發煙，若吹氣於瓶口，則發煙更濃，其故安在？
12. 若加熱濃鹽酸，逸散者為何種物質，並解釋之。
13. 金屬銅及鹽酸不能發生作用，但氧化銅易溶於鹽酸中，試作方程式。
14. 若有64克硫酸與過量氯化鈉發生作用，試求作用後所生氯化氫之克數。
15. 錫匠鎔接金屬須用鹽酸，何故？
16. 酸酸不能用錫甕裝運，何故？
17. 電解食鹽時，實驗時所連帶之困難處為何？
18. 合成氯化氫時，對於何者應加以特殊注意？
19. 合成氯化氫，表示何種化學定律？
20. 大洋中水多含鹽質，何故？
21. 計算氯化氫之百分組成。
22. 若欲用硫酸及氯化鈉製備30克氯化氫，問需用氯化鈉若干？
23. 在22題內之氣體，設溶解於水中，作成30%水溶液，其密度為1.15克每立方糎。問可產生若干立方糎之鹽酸？

深 究 示 要

鹽酸之製造：製造鹽酸之商業方法為何？需用何種原料？其副產物為何？所用器具為何物構成，並解釋之。參閱關於工業化學之書籍(Thorp or Rogers)

第十三章

酸，鹼，及鹽

酸之通性——鹼——氫氧化鈉製備法，性質及用途——酸和鹼之中和——酸與鹼之克分子溶液及規定溶液——酸，鹼及鹽之命名。

148. 酸之通性. 凡稱酸類 (acid) 之物質，皆含有氫，鹽酸即其一例；在稀薄溶液中，數種金屬可藉置換作用，將酸中之氫代替而出，物質如糖，亦含有氫，但不能被金屬置換，故不為酸。凡酸之水溶液，皆具特殊酸味，且皆能使天然染料石蕊由藍色變為紅色。除硫酸，鹽酸以外，普通習見之酸為硝酸 (HNO_3)，醋酸 (醋因含此酸故發酸味)，及檸檬酸 (在檸檬內之酸)。

酸之另一特性為能與鹼類化合物迅速發生作用。

149. 鹼類. 鈉與水發生作用，生成氫及另一化合物，名氫氧化鈉 (NaOH) (Sodium Hydroxide)，前已熟知 (§39)。此種化合物能溶於水，若將水溶液蒸發，即遺留為白色固體。氫氧化鈉之商名為苛性鈉，可為鹼之代表。數種易溶鹼類物質 (NaOH 與 KOH)，名易溶鹼。鹼類之水溶液具有特殊澀味，及平滑如肥皂之感覺，且可變紅色石蕊為藍色。此適為酸之相反

溶液即可由另一極繼續抽出。若將所得氫氧化鈉溶液，在高溫下蒸發，即可遺留鎔融狀之氫氧化鈉。此可用模型表為各種式樣。

在多數工廠中，如造紙廠，漂白粉與苛性鈉皆甚需要，其由電解氯化鈉所得之各種產物，除氫外皆能立刻應用。通常將由陽極所生之氯直接通入氫氧化鈣中，製成漂白粉。

151. 氫氧化鈉之性質及用途。氫氧化鈉為白色易碎固體。供實驗用者皆為長條圓棒，供工業使用者常為塊狀，裝於鼓形桶內。氫氧化鈉能由空氣中迅速吸收水及二氧化碳，且極易溶於水。實驗室中若需驗時，即常用其溶液。

氫氧化鈉之濃溶液及濕潤之固體，皆具劇烈之腐蝕性，故名苛性鈉。苛性鈉能迅速腐解多種植物及動物性物質，日常則用以洗濯衣服，因其能與油膩作用，並可溶解之。氫氧化鈉在工業上為重要物質，常用以製硬質肥皂及紙，棉製品，及精製石油，提煉煤焦油產物(參閱 181 頁工業表)等。

152. 鹼與酸之中和。若取適當比例之鹼液及酸液混合之，即可使二者性質完全消失，此種事實，顯有化學變化發生。凡鹼類與酸類互相混合後，二者性質完全消失之作用謂之中和 (neutralization)。中和一定量鹼所用之準確酸量，常用

石蕊或他種指示藥如酚酞試藥 (Phenolphthalien) 測定。

由管滴注10C.C. 鹽酸 (圖82) 於燒杯內，加入數滴石蕊試

液，溶液呈現透亮紅色。再由另一滴管，漸次滴入氫氧化鈉之稀溶液，且常時攪動之，當鹼液流入一定量時，溶液立即變為藍色，此証明所加鹼量過度，若加入數滴酸液，溶液仍變紅色，最後當滴入鹼液或酸液一滴，顏色立即改變時，溶液內存在之酸或鹼恰為中和時所需之適當比例量。溶液到達此種狀態，即名終點 (end point)，實驗時應用滴管，乃藉以測定所用酸與鹼之準確重量。若取所得溶液蒸發，可得立方白色固體，即為普通食鹽。

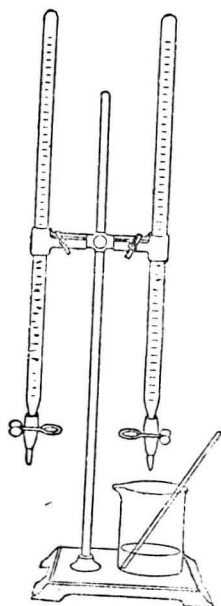
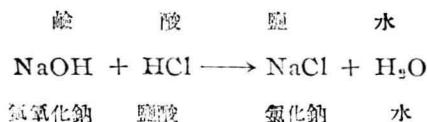


圖82. 酸與鹼的中和。

藉氫氧化鈉與鹽酸之作用，氯化鈉及水可以生成。氯化鈉能溶於水，蒸發水

分至乾，始可取得。此重要反應之方程式為：



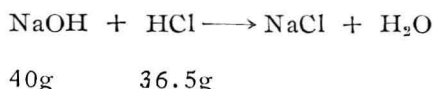
化合物中另有極大且重要之一類，名鹽類。氯化鈉 (食鹽) 即其一例。中和作用常產生鹽及水，鹽係由鹼類中金屬部分與

指示藥 (Indicator) 在酸中為一種顏色，在鹼中為另一種顏色。

酸類中非金屬部分化合而成，金屬置換酸中之氫，所生之化合物即名為鹽 (Salt)。

153. 中和對於分析之應用。吾人若知鹼溶液之濃度，即每罇中含有氫氧化鈉之克數，即可量其所用溶液，以測定中和鹼液之酸液濃度。

由前所述 (§124) 及下列方程式，得知 40 克氫氧化鈉可與 36.5 克氯化氫作用：

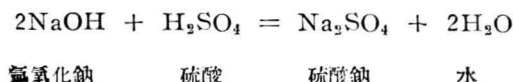


因此，若有一罇含有 40 克氫氧化鈉之溶液，及一罇含有 36.5 克氯化氫之溶液，將此兩種溶液混合，則不至有過量之酸與鹼存在；若完全用此兩種溶液，使之發生中和反應，顯為不必，只須由每種取出等容積（例如 10CC 酸及 10CC 鹼）之溶液，即可互相中和。凡溶液一罇中，所含化合物之克數，與分子量相同者，謂之克分子溶液 (molar solution)。

設由氫氧化鈉之克分子溶液作起，欲測定鹽酸溶液之濃度，可照上述試驗，用滴管及指示藥，測定中和已知酸之氫氧化鈉克分子溶液量。設 25CC 氫氧化鈉可中和 25CC 酸，則鹽酸濃度與鹼濃度完全相同，即亦為克分子溶液。若僅需 25CC 氫氧化鈉，則鹽酸濃度，較鹼之濃度為小，實際只有十分之一之

克分子溶液，又若中和25CC酸，需 50CC 氫氧化鈉，則在酸內必含有二倍於鹼之分子，即酸為 2 克分子溶液，依照以上實驗，得知中和所需之酸或鹼溶液之容積與其濃度為反比例，此種藉以測定酸與鹼濃度之方法謂之滴定法 (Titration)。

154. 規定溶液。若各種酸與鹼皆與鹽酸及氫氧化鈉相似，則對於引用克分子溶液，當無困難；但有多種酸類，可中和兩分子之鹼，如硫酸 (H_2SO_4)：



例如，10CC克分子溶液之硫酸，需 2×10 或 20CC 之氫氧化鈉克分子溶液，方可中和，若能設法求得可使等量之酸與鹼互相中和之溶液，則當較為方便；規定溶液 (normal solution)，即為解除此種困難之溶液，酸之規定溶液為每餅含有一克可置換氫之溶液，鹼之規定溶液為每餅含有十七克氫氧基之溶液。若此，則含有一可置換氫原子之酸及含有一氫氧基之鹼之規定溶液與其克分子溶液完全相等。而含有兩個氫原子之酸，其規定溶液內，每餅必僅含有分子量之一半重量，若酸有 3 氫原子，則只需三分之一之分子量即可；同樣，氫氧化鈣之規定溶液每餅中只含有 $\frac{1}{2}$ 或 37 克之氫氧化鈣。

普通，克分子溶液之縮寫為 M；規定液為 N，例如，表十分之一之規定液為 $\frac{1}{10}N$ ，或 0.1N；二克分子規定溶液為 2M。

155. 鹼, 酸及鹽之命名法. 化學家對於分子式, 只能書寫但不口述, 故關於化合物之命名法, 必須特別加以注意, 化合物之名稱若稍有變動, 即可便為他種性質絕不相同之物質, 例如, 氯化汞(HgCl_2) 為劇毒之腐蝕昇華物質, 但氯化亞汞則為普通之藥劑.

鹼之命名, 謹須將金屬名稱, 置於氫氧化三字之後即可: 例如, 氫氧化鈉(NaOH), 氫氧化鈣(Ca(OH)_2), 及氫氧化鋁(Al(OH)_3)等是.

酸之命名, 須先分為含二元素(二元酸), 及含三元素(三元酸)二種, 二元酸中除氫以外, 僅有另一元素, 故僅須將二元素一併讀出, 即可, 如氫氯酸(鹽酸), 或氫硫酸(H_2S)是. 三元酸之命名, 則將氫氧以外之所含元素之名稱加以酸字, 例如硫酸(H_2SO_4), 磷酸(H_3PO_4)等是; 三元酸中含氧少者只於正式酸前加以亞字, 如亞硝酸(HNO_2), 亞硫酸(H_2SO_3). 其氧原子多者則加以一過字, 如過氯酸是(HClO_4).

鹽之命名, 應先推察其所由轉變之原酸, 若原酸為二元酸, 則將其中未被置換之所餘元素加以“化”某金屬* 即可; 如氯化鈉(NaCl), 硫化鐵(FeS). 若為三元酸, 則僅將酸名後加以金屬名稱即可, 如硫酸銅, 硝酸鋁等是; 酸名前有亞字過字者, 鹽名前亦須附加. 茲于第 144 頁舉數例以明之.

酸 名	分子式	鹽 名	分子式
氫氯酸·····	HCl	氯化鈉·····	NaCl
硫酸·····	H ₂ SO ₄	硫酸銅·····	CuSO ₄
亞硫酸·····	H ₂ SO ₃	亞硫酸鉀·····	K ₂ SO ₄
硫氫酸·····	H ₂ S	硫化鋅·····	ZnS
硝酸·····	HNO ₃	硝酸鉀·····	KNO ₃
亞硝酸·····	HNO ₂	亞硝酸鉀·····	KNO ₂

硫酸及亞硫酸等，具有兩個可代替之氫，金屬置換其一，亦可生成一類化合物，此種化合物謂之酸性鹽，常加重字以資分別，如重硫酸鈉 (NaHSO₄)，重亞硫酸鈉 (NaHSO₃) 及重碳酸鈉 (NaHCO₃) 等是。

第十三章 撮 要

酸類 含有可被金屬置換之氫，其水溶液可使石蕊變紅，普通皆具酸味。

鹼類 為金屬或金屬性基之氫氧化物，氫氧化鉀及氫氧化鈉可為鹼類之代表，為由電解氯化物溶液而得，其水溶液能使石蕊變藍，且可中和酸類。

鹽 為由金屬或金屬性基置換酸類之氫而生之化合物，酸類中和鹼類可以生成鹽及水。

凡溶液一呎中，所含化合物之克數，與分子量相同者，謂之克分子溶液。

酸類規定溶液 為每呎含有一克氫之溶液，**鹼類之規定溶液**，為每呎含有 17 克氫氧基之溶液。

鹼之命名法，只將『氫氧化』後加以金屬名稱即可。

酸類之命名：

二元酸：將其二元素化學名後加以酸字。

三元酸：加氫氧以外之另一元素名稱加於酸字前。

其含氧較少者冠以亞字，含氧多者冠以過字。

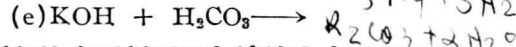
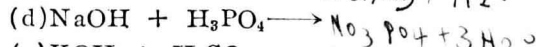
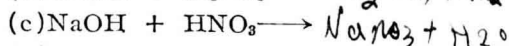
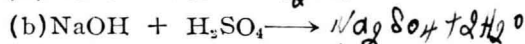
鹽類之命名：

二元酸鹽類：將未被置換之元素後，加以“化”字，後接金屬名稱。

三元酸鹽類：原酸名後加以金屬或金屬基名稱。

習 題

- 試舉六種酸，並書其分子式。
- 列舉酸類之四種特殊性質。
- 試舉六種含酸類之食物。
- 有HCl標記之瓶，應如何鑑別其中之鹽酸為濃者或為稀者？
- 鹼類與酸類之區別安在？
- 家常所用燒碱之成分為何？
- 家常所用氨水(NH₄OH)，有時名為揮發鹼，何故？
- 氫氧化鈉瓶之瓶塞，常固結於瓶口內，不能轉動，試解釋之。
- 實驗室中欲製『化學純』(C.P.)之普通鹽，應用何種方法？
- 中和酸類及鹼類生成之化合物為何？
- 計算並平衡下列方程式，且書各物質之名稱於其分子式下：



- 應用何法方可鑑別已知溶液中含有氯化物？

13. 若欲製備一呎之 (KOH) 規定溶液，問需氫氧化鉀 (KOH) 若干克？ $56g$

14. 若欲製備一呎之磷酸規定溶液，問需磷酸 (H_3PO_4) 若干克？ 18

15. 用氫氧化鈉之規定溶液，表示百分之五之氫氧化鈉水溶液(密度1.05克)。

16. 中和 25 c.c. 鹽酸需用 45 c.c. 氫氧化鈉規定溶液，問 (a) 酸之規定濃度爲何？ (b) 其在每呎中濃度之克數爲何？

17. 若用 17 克之硝酸銀 ($AgNO_3$) 可將溶液中之氯化鈉完全沈澱，問在溶液中含若干克之氯化鈉？

18. 設用鹽酸將重若干克之氫氧化鈉中和，溶液蒸發後所餘之氯化鈉 ($NaCl$) 爲 11.7 克。試計算 (a) 氫氧化鈉之重量； (b) 及鹽酸之重量。

第十四章

分子量及其用途

氣體之均一性——亞弗蓋特羅定理之結論——氫分子含二原子——
僅關於氣體容積之計算題——分子量——克分子容積——氣體容積
問題。

156. 氣體之均一性。由精確實驗證明，各種氣體對於壓力之影響，皆有相似之行爲，根據波義耳定律 (Boyle's law)，溫度一定，氣體之容積與壓力爲反比例。又實驗證明，各種氣體對於溫度之影響，皆有相似之行爲，根據查理士* (Charles Law) 定律*，壓力一定時，氣體之容積與絕對溫度爲正比例。

第五章中，由水蒸氣之容量合成，得知：

2 容積氫 + 1 容積氧 → 2 容積水蒸氣。

由第十一章，又知

1 容積氫 + 1 容積氮 → 2 容積氯化氫。

氫與氮直接化合爲氮經精密觀察，其結果爲：

3 容積氫 + 1 容積氮 → 2 容積氮。

以上實驗皆可證明給呂薩克氏之定律：

關於此點甚願教員參考附錄之氣體定律。

化學變化中所需氣體容積，及所生氣體容積，皆可用最小整數代表之。

157. 亞弗蓋特羅氏解釋。關於氣體有均一之性質，意大利名人亞弗蓋特羅氏 (Amedeo Avogadro) 於1811年創設以下之假定：容積相等氣體，在同一溫度及壓力狀態下，所含分子之數目相等。換言之，一立方糵之氫，在同一溫度壓



圖83. 亞弗蓋特羅氏, (1776-1856)
意大利大學之物理教授

力狀態下，與一立方糵之氧，氮，氣，氯化氫以及其他各種氣體，皆含有數目相等之分子。

158. 亞氏定理之結論。細察上述定理，對於一立方糵中究有若干分子，並無假定數目。但藉比較氣體之密度(即單位容積重量)，可由亞氏定理推得各種氣體分子之比較重量。下表即證明氣體分子之相對定量。

氣 體	密 度 (每升克數)	分子相對重量
氫.....	0.09	1
氧.....	1.43	16
氮.....	1.25	14
氯化氫.....	1.64	18.2

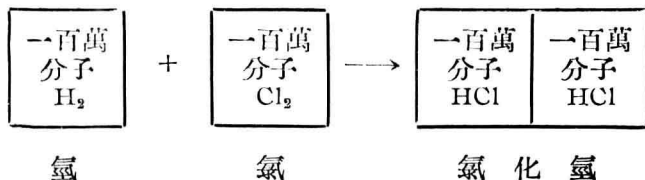
此表所列各種密度，皆為近似數值，並以氫為比較之標準。第三列內，即為以氫分子作標準，求得之各種氣體分子之相對重量。

159. 氫分子含有二原子。由亞佛蓋特羅氏定理，又可得一有趣結論，即每個氫分子最少含有兩個氫原子。此結論可由下述理由解釋之：實驗合成氯化氫時，證明：

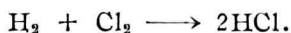


根據亞氏定理，必須假定氫分子數目與氯分子數目相同，而氯化氫分子則為其數目之兩倍。如設有一百萬之氫分子，則應亦有一百萬之氯分子，及二百萬之氯化氫分子。又氯化氫之每個分子，必至少含有一氫原子，故此二百萬之氫原子亦必為由一百萬之氫分子分解而出。由此實驗，即示每個氫分子至少含有兩個氫原子 (H₂)。

設繪立方圖以表相等容積，即可指示上屬關係：



採同樣之理由，復可推得氯分子至少亦含有兩個原子。此種事實，可用下式表之：



上列方程式，意指氫之一分子含有二原子，氯之一分子亦含二原子，此二種元素化合，可以得二分子之氯化氫。每個氯化氫分子，又含有一原子氫及一原子氯。

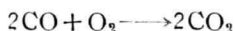
注意：凡偶數皆用以 2 代，但從未發見氫分子有能分為二部分以上之反應，故決定在氫分子中只有二原子。

由研究水蒸氣容量合成，以同一理由證明氧之分子含有二原子 (O_2)。並由研究氮之合成，可知氮亦含有二原子 (N_2)。

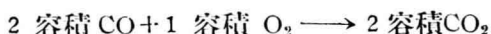
160. 包含氣體容積之問題。作氣體反應方程式，必須寫氣體為分子式，此法對於實用極為便利，因藉此可得計算反應中各種氣體容積之簡單方法。

例如，欲計算燃燒一坩一氧化碳所需之氧容積。

第一，先作方程式



因相等數目之氣體分子佔有相等之容積(亞弗蓋特羅定理)上列方程式可讀為：



故一坩之一氧化碳 (CO)，需半坩或 500 CC. 之氧，方可生成一坩之二氧化碳 (CO_2)。

法則：在氣體反應方程式中，分子式前之係數，乃表示各種物質之相對容積。

計 算 題

1. 用灼熱碳還原二氧化碳之方程式如下：



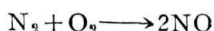
燃燒一氧化碳之方程式則為



- (a) 還原 100 呎二氧化碳，可生若干呎之一氧化碳？
 (b) 欲將 (a) 內所生之一氧化碳燃燒，問需氧若干呎？
 2. 當 150 c.c. 氫在氯中燃燒時，問可生成若干立方呎 (c.c.) 之氯化氫？
 3. 當電石氣燃燒完全時，其化學方程式如下：



- (a) 問燃燒 10 呎電石氣時，需用氧若干呎？
 (b) 又所生之二氧化碳為若干呎？
 4. 在極高溫度可使氮及氧直接化合，生成一氧化氮 (No)，其方程式如下：



問若欲得 100 立方呎之一氧化氮，需空氣若干立方呎 (設空氣中五分之一為氧)？

5. 酒精 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 蒸氣，燃燒於空氣中時，可以產生二氧化碳及水蒸氣，其方程式如下：



- (a) 問燃燒 10 呎酒蒸氣需氧若干呎？
 (b) 又其反應所生之二氧化碳為若干呎？

161. 分子量之標準. 由前已知，氧之分子含有二氧原子 (O_2)，又曾詳述 (§94)，化學家皆一致同意，以氧之原子量 16.000 為原子量之標準，如此則氧之分子量恰為 32.000. 並定為分子量之標準. 例如，若知某種氣體之分子式，祇須將其中原子之重量相加，即可算得其分子量. 設氯化氫之分子式

爲HCl。則其分子量爲 $1.008 + 35.46$ 或 3.46 ，又如電石氣之分子式爲 C_2H_2 ，則其分子量應爲 $2 \times 12 + 2 \times 1.008$ 或 26.016 。

162. 克分子容積。有時化學家常將氣體分子量

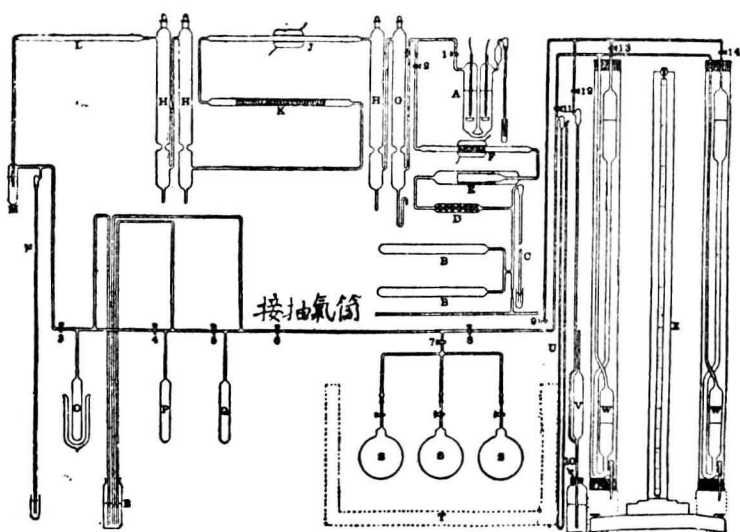


圖84. 巴喀斯特及斯特韋特氏用以測定氧之密度之器械，氧之密度爲每
磅1.42901克

以克計算，作爲氣體分子重量之單位，謂之克分子量，

(Gram-molecular Weight) 或摩爾量 (molar Weight)，例如

32 克爲氧之克分子量。

在標準狀態下，32克氧佔有若干容積，可由推算而得，因氧

一蚡約重1.43克(圖84)，故在標準狀態下其容積應佔有 $\frac{32}{143}$ 或22.4 蚡，如用任何氣體之密度除其克分子量，所得之商恆為22.4蚡，故凡一克分子量之氣體，皆佔有22.4蚡之容積。

此22.4蚡氣體容量(圖85)，對於化學家甚為重要，因藉其可得一迅速方法，以計算能以氣態稱量之物質之分子量，即將已知容積，稱其重量，再化為標準狀態下之容積，並推算22.4蚡應有之重量，故得一結論：凡22.4蚡氣體重量之克數(在 0°C 及760耗時)，即等於此種氣體之分子量。

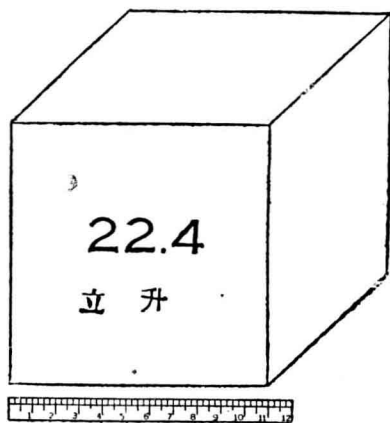


圖85. 表一克分子容積之立方體。

例如，二氧化碳每蚡約重1.98克，故22.4蚡應重 22.4×1.98 或44克，故二氧化碳之分子量約為44。

又每一蚡之氮約重1.25；故22.4蚡約重 22.4×1.25 或約28克，則氮之分子量約為28。

計 算 題

1. 500°C . 沼氣在標準狀態時，重為0.358克問其分子量為若干？ $1.43 : 22.4 = 0.358 : x$

2. 已知一氧化碳之分子式為 CO ：試計算其在標準狀態下之密度(每蚡克數)。

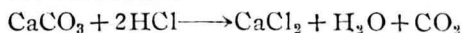
3. 有一氣體，在 18°C 及 720mm .時 150CC 重為 1.50 克，問其分子量為何？(參閱附錄之氣體定律)
4. 設一氧化二氮之分子量為 44 . 試計算其密度(每餅克數)之近似值。
5. 由附錄之氣體密度表內，計算下列氣體之分子量。(a) 電石氣；(b) 氮；(c) 一氧化碳；(d) 硫化氫；(e) 二氧化硫。
6. 氮之密度在標準狀態下為每餅 0.178 克，其原子量為 4.00 問氮分子含有若干氮原子？

163. 包含重量及容積之問題。用克分子容積，可以解答一切含有固態液態物質重量之問題，及化學反應中所用或所生氣體容積之問題。

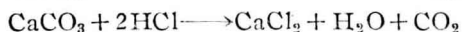
例如，在標準狀態下，鹽酸與 2 餅之大理石作用，問可生若干餅之二氧化碳？

依解僅含重量問題之步驟進行：

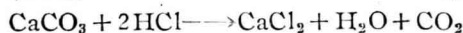
1. 作完全方程式。



2. 記其真實重量及容積。



3. 於分子式下記其分子量及克分子之容積。



4. 作分數方程式。

$$\frac{2000}{100} = \frac{\text{X}}{22.4}$$

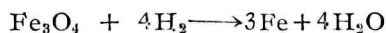
5. 解之。 $100\text{X} = 2000 \times 22.4$

$$\text{X} = \frac{2000 \times 22.4}{100} = 448 \text{ 餅. 答.}$$

核算：因 2000 為 100 之 20 倍，故答數約應為 448 餅。

164. 另一兼含重量及容積之例題。問在標準狀態下，10 蚡氫能還原若干克之 Fe_3O_4 ？

X 克 10 蚡



(168 + 64)(4 × 22.4)

232 89.6

$$\frac{X}{232} = \frac{10}{89.6}$$

$$X = \frac{10 \times 232}{89.6} = 25.9 \text{ 克} \cdot \text{答} \cdot$$

核算：因10 蚡約為 896 之 $\frac{1}{10}$ 故X約應為 25 克，

注：在固體或液體下，照常記其分子量；但在氣體下，則應記其分子數乘22.4所得之數目。

問 題

1. 若用稀硫酸製氫，問須用若干克之鋅方可生 100 蚡之氫(量於 0°C 及 760 耗)。
2. 若用稀鹽酸，問欲得與上相等之氫，需鋅又為若干克？
3. 電解5克之水，可得氫若干蚡(量於標準狀態下)？
4. 還原10克之氧化銅 (CuO)，問須用氫若干蚡？(在標準狀態)。
5. 滅火器中，若有一克之酸性碳酸鈉，問可發生若干蚡之二氧化碳？(在標準狀態時)其方程式為：

$$2\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$$
6. 在 15°C 及 745 耗時，問須用若干克之鋅方可置換硫酸中之氫 10 蚡？
7. 欲於標準狀態下得 448 CC 之二氧化碳，問須燃燒純碳若干克？

第十四章 撮要

氣體之均一性：

溫度一定，氣體容積與壓力成反比例(波義耳定律)。

壓力一定，氣體容積與絕對溫度成正比例(查理士定律)。

在化學變化中，反應前後氣體之容積，常可用簡單整數比例代表之(給呂薩克氏定律)。

亞弗蓋特羅定理。在同溫度同壓力下，等容積氣體含有相等之分子。

由亞氏定理，得一結論：凡氫，氧，氮，氣等元素之每一分子，皆含有兩個原子。

凡氣體之相對容積，皆用方程式中分子前之係數代表之。

物質之分子量，為表物質分子重量之數目，為由以氧之分子量32作標準，與各物質比較而得。

凡一克分子量之氣體，皆佔有22.4筧之容積。

摩爾量 = 氣體在標準狀態下22.4筧重量之克數。

習 題

1. 試述使吾人相信氧分子含有二原子之事實及定理。
2. 試約述大氣中氮及氧分子之相對數值。
3. 氮分子含有二原子，乃由何種事實及定理中推來？
4. 給呂薩克氏定律。關於溫度及壓力之假設為何？
5. 試將下列各式之氣體，按其密度之減少排列之：(a) NH_3 ; (b) CO ; (c) CH_4 ; (d) He ; (e) NO 。

第十五章

硫及硫化物

硫之存在——硫之採集法——實驗——性質——同素異形體

——化學性質——橡皮製造上硫之用途。

硫化氫之存在——製備法——性質——分析化學上之用途——

二硫化碳。

165. 硫之存在及重要。最古時代已有硫元素 (Sulfur) 之發現，常與硝石 (KNO_3) 木炭 (C) 混合，以充黑色火藥；硫黃常與石灰混合，以噴滅果樹及灌木之害虫，並可發生二氧化硫，供漂白，殺菌，及冷化等諸用途。近年實驗，證明木材如枕木，可使吸收熔融之硫，而防止木材腐爛，及抵抗酸性。但硫之最重要用途，為製造硫酸，因硫酸為製備化學物質所必要之物質。

游離硫之大量，存在於意之西西利島，及美之塔克薩斯，路易斯安那二洲。綠噴火口之四周，及火山附近，以及非火山地帶，常可發現此物。硫之化合物礦藏甚富。如金屬之硫化物，黃鐵礦或愚人金 (FeS)，方鉛礦，(PbS)，及閃鋅礦 (ZnS) 等皆是；硫酸鹽類：如石膏，($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

166. 工業採集法。美國礦藏之硫，約在地下 500—1500 呎；因其四周滿佈黏土，砂礫及岩石，故不能用普通開

採法以取集·美國化學家弗蘭喜氏，經十數年之研究，於艱苦之奮鬥中設計一最技巧，最成功之採硫方法·其採取之步驟約如下：

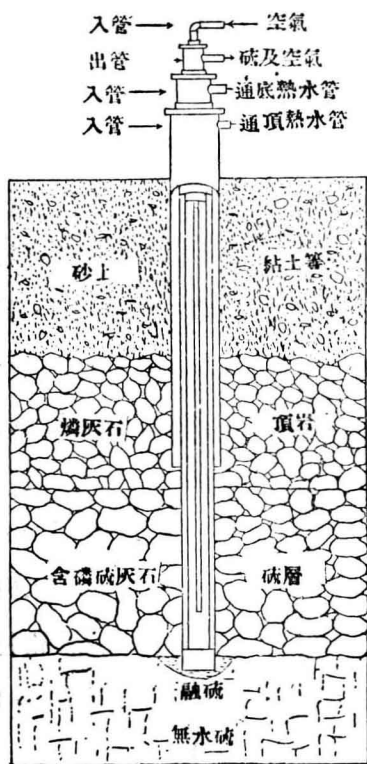


圖86. 佛蘭喜氏鐵管採硫法

鑽孔直達硫之礦床底部，孔內插入六吋直徑之鐵管，鐵管之內，復有兩重較細鐵管(圖86)·於壓力下將水煮沸，使至沸點以上(170°C)，並由鐵管注下，水即與硫接觸，將硫融解·硫之礦床即盡變為融硫·此時再將壓縮之熱空氣，由最小之鐵管壓入，即與融硫及熱水混為泡沫·利用熱水及壓縮空氣之壓力，可使泡沫由中間鐵管升上·並導入一約150×250呎之大木桶內·如此可融大量之硫，引於地表·所得之硫，質料極純(約百分之九十九)

凝固後擊碎成塊，即可直接裝入車中，分發各處應用·大塊之硫竟有重至萬噸以上者·

167. 硫之性質. 硫為灰黃色, 易脆固體. 較水約重兩倍. 不溶於水, 亦無顯着嗅味. 加熱至 114°C 時, 即融解為枯草色之液體. 溫度增高, 液體漸次變為暗黑色, 且黏性亦漸加大, 直至 235°C 時, 幾成黑色, 且黏性甚大, 不能流出器外. 溫度再為增高, 復變稀薄; 最後熱至 445°C 時, 即行沸騰, 固態之硫為電及熱之良好絕緣體.

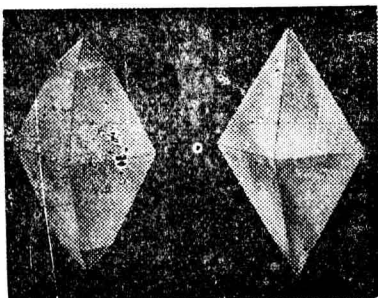


圖88. 菱形硫

168. 硫之三種變態. 溶解棒硫於少量之二硫化碳 (CS_2) 中, 將此溶液傾入結晶皿內, 俟溶媒漸次蒸發逸散, 即遺有小結晶體之硫.

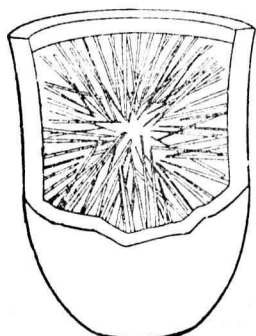


圖89. 鉗鍋中生成之單斜晶硫或針硫

若取多量之硫, 且以相當之精密行此實驗, 則所得之完全結晶體當屬更多, 如 88 圖所示. 此種結晶體普通皆為八面體, 屬於斜方晶系, 故謂之菱形硫 (Rhombic Sulfur). 天然所產之硫, 即為菱形硫. 棒硫及硫華大都由此硫之細小結晶體組成.

他種結晶形式, 可由先融解硫, 再使漸次冷卻而得. 實驗時, 以用黏土鉗鍋較為方便. 當融硫開始凝固時, 表面結有一層硬皮, 若於此表皮上刺一小孔, 並將

底部硫黃傾出，即見有多數鬆散之針狀晶體，充滿針鍋內部。

液體硫內生成之結晶體，屬於單斜晶系，為長且透明之

灰黃色針狀物，其橫斷面幾為矩形，且向針尖傾斜。設將溫度保持在 96°C 以上，或減低至融點以下時，此種晶體硫黃，可貯存經久而不變，但若冷卻，則變為不透明體，因此時復轉變為菱形硫之顆粒故也。

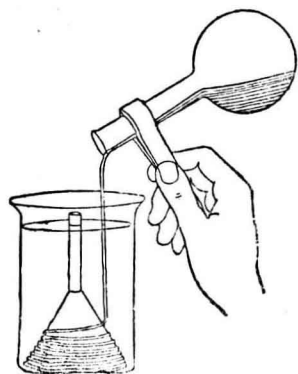


圖90. 注融硫於冷水中生成
彈性硫。

將棒硫在小燒瓶內加熱，直至將沸，漸次傾入盛有冷水之小燒杯內(如圖90)，所得之硫，脆性全

失，且似橡皮。若於試驗時置一漏斗於杯內，使硫圍繞漏斗流入，則易於移去漏斗與其上固結之硫。融硫在冷水中突然冷卻而生之麪條狀硫，名彈性硫(Plastic Sulfur)。因其不具一定晶形，故亦名無定形硫。此種形體，不很穩定，經數日後復變為菱形硫。凡硫之結晶體，皆可溶於二硫化碳內，無定形硫則否；硫之形尚有多種，此處暫為從略。

169. 同素異形體。一種元素之不同形式，皆謂之同素異形體。如上述之硫及其他元素如氧及碳等是。此種形式之不同，並非硫之原子有差異，實因其分子中之原子數目及排列方法不同而使然，硫之變化，其在每種形式之分子中究有若

干之硫原子，現尚不明。惟於硫之原子有組成較大分子之趨勢，則甚確切，因氣體之硫含有八個原子數也，氧之同素異形體之不同，乃因其一之分子僅含二氧原子 (O_2)，而他種則含三氧原子 (O_3 臭氧) 故。

170. 硫之化學

性質。各種形式之硫，皆具同一之化學性質；硫在空氣中燃燒，發生極臭氣體，名二氧化硫 (SO_2)。將硫與多種金屬共熱，皆可直接化合，生成金屬硫化物，本書起首所論，皆為硫與鋅，鐵，銅等化合，生成硫化物之反應，此諸反應之方程式為：

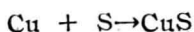
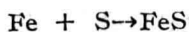
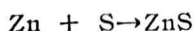


圖91. 蘇門答拉地方由橡樹取乳液圖

171. 製造橡皮時用硫。橡樹(圖91)皆生於熱帶，可供給多量之乳液 (Latex)。加醋酸 (§211) 於此乳液，即成粗

製橡皮。此種粗製橡皮，為碳與氫之化合物，名彈性樹膠；具有彈性，且極柔和，惟能漸次被空氣中之氧氧化，生成易脆物質，故對於數種用途不甚適合，若與百分之十之硫及特種金屬



圖92. 製造汽車胎。

化合物混合，在隔離空氣器具中加熱至 150°C 時，粗製橡皮即變為具有堅固，更大彈性及可延性之物質。此種由(圖92)加硫作用所生成之物質，商業上名之為橡皮。若將粗製橡皮與百分之30—50之硫混和，加熱於較製柔軟橡皮更高溫度約 300°C 時，即可製得硬質橡皮。

此種橡皮常用以製造扭扣，自來水筆等類物品，並亦常為電力機械上之有價值絕緣物質。

製造人造橡皮，現已全屬可能，所得者與天然橡皮無甚差異；惟方法較昂，且所用原料如澱粉及松節油皆不便宜，結果使多數大工廠皆在熱帶置有價昂之大橡皮栽殖園，以便增加橡皮之供給。

173. 回爐橡皮。汽車胎皮之上之破舊橡皮(圖93)，皆可從新精製。其法將破舊橡皮帶，碎為小塊，且在蒸氣加熱之圓筒內與苛性鈉溶液一併加熱，以破壞棉花纖維，並於每方吋125磅蒸氣壓力下，約煮20點鐘，然後將所煮者洗淨，且令

乾燥，最後，將所得舊料，經過一組蒸氣加熱圓筒，即可移去一切雜質；且遺留約有百分之七十之回爐橡皮，可作配合新橡皮之用。

硫化物 (Sulfide)

173. 硫化氫之存在。硫化氫(Hydrogen Sulfide) (H_2S)有特殊臭味，動物身體上含硫部份腐敗，皆有此種氣體發生，可藉其臭味辨別，壞蛋特殊臭味，即此物存在之故。硫池及火山噴出氣體中存量亦屬不少。



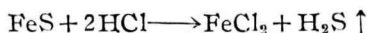
圖 93. 將要回爐製造之舊車胎皮。

174. 硫化氫之製備法。

使氫慢慢通過焙硫，此二物質即行化合，生成硫

化氫。數分鐘後，仍可用醋酸鉛 ($Pb[C_2H_3O_2]_2$) 溶液浸濕之紙，檢驗此種氣體之微量。因可生成黑色硫化鉛，使紙片全變黑色。

製備硫化氫之普通方法，為藉稀鹽酸或硫酸與硫化鐵(FeS)之作用：



若僅需少量之硫化氫，則用94圖之儀器較為便利。若大量

需要，則宜應用啓普氏發生器(26圖)。此種氣體微具毒性，故凡關於其試驗，皆須在空氣流通或通風櫃中施行。

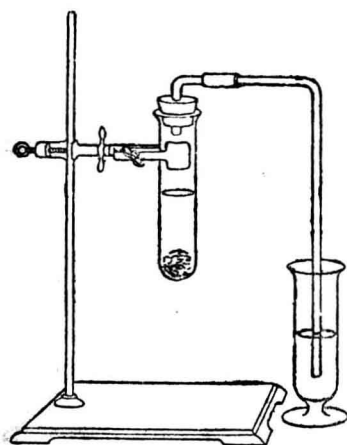


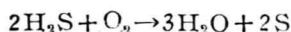
圖94. 硫化氫發生器

175. 硫化氫之性質.

硫化氫為無色氣體，較空氣稍重，且易溶解於水。其水溶液常應用於實驗室中。純粹之硫化氫極毒，雖與空氣混合，仍能令人發生頭痛，嘔吐等病；幸其臭味特別，預先能示其存在。此種氣體迅速燃燒，發生藍色火焰，生成水及二氧化硫：



若在瓶中燃燒，則氧之供給不足與硫及氫完全化合，故氧與硫僅有一部份燃燒：



此化合物不甚穩固，取一冷磁碟近硫化氫火焰，即可證明，碟上帶有黃色斑點，乃因硫凝結於表面之故，其在火焰內部之氣體，則被熱所分解，而變為所含之各種元素。

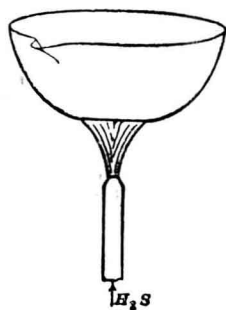


圖 95. 硫化氫火焰在冷碟上沈積硫黃

硫化氫之水溶液為極弱之酸，名氫硫酸 (Hydrosulfuric acid) · 對於試紙之影響，與碳酸 (H_2CO_3) 同 · 用鹼中和氫硫酸亦可得鹽 · 其鹽類名硫化物，可由蒸乾溶液取得 ·

176. 實驗室中硫化氫之用途 · 因硫化氫能與金屬物質溶液作用，故在分析化學上，常作反應劑之用 · 所生成之金屬硫化物，皆有特殊顏色，故易於鑑別各種金屬之存在 ·

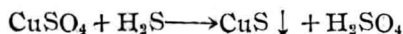
茲取三種溶液試驗：(1) 在試管中之水內，溶解一小塊醋酸鉛 ($Pb(C_2H_3O_2)_2$)，(2) 溶解一小塊白色三氧化砷 (As_2O_3) 於數滴鹽酸中，然後加水 · (3) 溶解少許銻鹽 (吐酒石) 於水中 · 將硫化氫繼續由三種溶液通過，則在第一試管中，所得者為黑色沈澱 (PbS) · 第二試管中所得者為黃色沈澱 (As_2S_3) · 其在第三試管中者則為紅色沈澱 (Sb_2S_3) ·

由此得知，凡不溶解於水及稀鹽酸中金屬硫化物，可由通入硫化氫於金屬鹽之水溶液內取得 ·

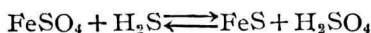
製備少許硫酸銅 ($CuSO_4$)，硫酸鐵 ($FeSO_4$) 及硫酸鉀 (K_2SO_4) 之溶液，然後將每種溶液中皆通入硫化氫 · 結果在銅溶液內所得者為黑色沈澱，其餘兩種則無沈澱 ·

若加數滴氨水於此兩種溶液中，鐵之溶液即有黑色沈澱發生，鉀之溶液仍無變化 ·

以上試驗，所應注意者，即硫化銅 (CuS) 能於酸性溶液中沈澱，硫化鐵 (FeS) 能於鹼性溶液中沈澱 · 而硫化鉀則於二者之中皆不沈澱 · 根據此種性質，即可得分離銅 · 鐵及鉀之方法 · 下列方程式，對於此種反應，可使人易於明瞭：



硫酸鐵之反應則為可逆的：



稀硫酸可與鐵發生作用，但若加以氨水，則將酸復中和，生成硫化鐵。

數種金屬，如銀，鉛，皆能直接與硫化氫作用，生成金屬硫化物。日常家中銀質器皿之易於變黑，皆因由燃煤後或水煤氣管逸出之硫化氫所致。據云燃氣不含此種氣體，但普通所用者則微有痕跡存在。

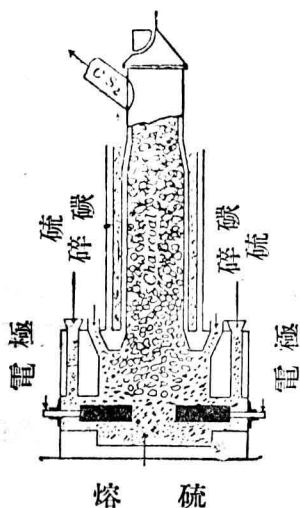


圖96. 由電爐發生二硫化碳。

177. 二硫化碳(CS_2).

由前已知 (§168), 二硫化碳 (Carbon disulfide) 為有價值之溶媒，因其能溶硫，橡皮及其他不溶解於水之物質。二硫化碳可由焦炭及硫製成：



此種反應需極高之溫度，普通多由電爐(圖96)發生。電爐中大部充滿焦炭，硫則由爐上漏斗加入。電極靠近電爐底部，可發大熱使硫

變為蒸氣，與焦炭化合，生成二硫化碳。

二硫化碳為無色，沈重液體，沸點為 46°C 。純粹者具有舒適氣味，但可些微分解，發生極惡臭味；二硫化碳極易着火，空氣及其蒸氣之混合物，易於爆炸。故應用二硫化碳時，必須

與火焰遠避。除為重要溶媒以外，二硫化碳對於驅滅螞蟻及昆蟲之幼蟲，甚為有用，並常用以毒殺鼠類。

第十五章 撮要

硫在自然界以游離狀態，硫化物，及硫酸鹽存在。

美之路易斯安那及塔克薩斯二洲，常用過熱之水由地下將硫溶化，然後壓昇表面。

商業上所售之硫為硫華或棒硫。

硫的同素異形體，包含菱形，針形，及無定形硫三種。

菱形硫為穩固之硫在 114°C 融解。為沸點 445°C 較水約重二倍，不溶解於水，溶解於二硫化碳中。

硫在空氣中燃燒，生成二氧化硫。能與多種元素直接化合，生成硫化物。

硫常作製造火葯，石灰硫噴霧物質，二硫化碳，二氧化硫，硫酸及堅固木材，橡皮加硫之用。

硫化氫在自然界由含硫有機物質腐解生成，亦存在於火山噴氣及硫池水中。

實驗室中，硫化氫為由鹽酸或硫酸作用於硫化鐵而製備。

硫化氫之性質為無色，有臭味氣體。易溶于水，較空氣重。在充足空氣中燃燒，生成水及二氧化硫，但在空氣不足處則生成水及硫，其水溶液名氫硫酸，為一種弱酸，可與大部份金屬溶液作用，生成硫化物，在化學分析上常用以分離金屬。

習 題

1. 如在實驗室中有一瓶黃色粉末，應用何種方法，方可證明為硫？

2. 硫之同素異形體具有何種相似之性質？

3. 前所研究之元素：可者具有兩種同素異形體，並比較之。

4. 試書金屬硫化物之分子式及名稱二種，並其相對氧化物者。

5. 設22.4升空氣重約29克，試由硫化氫之分子式計算其分子量並與空氣之密度比較其密度。

6. 試將硫化氫之物理性質用表列之。

7. 設將硫化氫之水溶液放置片時，硫即沈積，試解釋其理由。

8. 在實驗室中應如何辨認硫化物，氧化物？

9. 試將下列反應之方程式書出。

(a) 硝酸鉛($Pb(NO_3)_2$)及硫化氫；

(b) 硝酸銀($AgNO_3$)及硫化氫，

(c) 氯化鋅($ZnCl_2$)及硫化鈉。

(d) 氯化銅($CuCl_2$)及硫化氫。

10. 試作製造硫化銀之三種不同方法之方程式。

11. 若2升硫化氫在豐富空氣中燃燒，問能生出若干升之二氧化硫，此處應用者為何種定律？

12. 500CC. 鹽酸與過量之硫化鐵作用，問可生硫化氫標準狀態若干升，設鹽酸含有重40%之HCl，並具有密度為每立方厘米1.2克。

13. 用稀硫酸及硫化鐵製硫化氫，問在 $15^\circ C$ 及60Cm.欲得5升硫化氫需用硫化鐵若干克？

14. 二硫化碳於空氣中燃燒，生成1升之二氧化碳，問所生之二氧化硫為若干升？

15. 當硫化氫通過硫酸鋅溶液時，反應為可逆的，問如何方可使之完全？

深 究 示 要

橡皮：橡皮開始用於何時？在最近二十年內橡皮用途甚為重要，何故？如何方可合成橡皮？培植橡皮與天然橡皮有何差異？(Slosson's Creative Chemistry Tilden's chemical Discovery and Invention, Chemistry in industry Vol.I.)

復 習 題

1. 計算100克硫酸鉻($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$)中硫之重量，求其結果至三位有效數值。(原子量： $\text{Cr}=52, \text{S}=32, \text{O}=16.$)
2. (a) 分子量及氣體密度之關係為何？
(b) 下列各種物質按其密度之減少而排列之： $\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}, \text{NH}_3$ (原子量： $\text{C}=12, \text{N}=14, \text{O}=16, \text{H}=1.$)
(c) 試計算(b)內任何氣體之密度(一升重為0.09克)
3. (a) 酸類及鹽類之定義為何？(b) 試於前述每一類中，舉一種物質，並用方程式示其製備法。
4. 用分子式作下列反應之完全方程式：
 - (a) (熱) 鋅及水(蒸氣)
 - (b) 氧化鋅及硫酸
 - (c) 鎂及鹽酸
 - (d) 氫氧化鈉及硫酸
 - (e) 氯化鋇及硫酸鈉
5. 由10克之氯化鈉間可得硫酸鈉若干克？(原子量： $\text{Na}=23; \text{S}=32, \text{Cl}=35.5, \text{O}=16.$)

第十六章

硫之氧化物及酸

二氧化硫——製備法及性質——亞硫酸——用途，亞硫酸

鹽及酸性亞硫酸鹽。

三氧化硫——製備法及性質，硫酸之製造，——稀硫酸及濃硫酸
之性質——硫酸鹽—— SO_4 離子之鑑別法。

無水酸及無水鹼。

二氧化硫及亞硫酸

178. 二氧化硫之製備法，前已深知，硫在空氣中燃燒，即生一種氧化物，名二氧化硫(SO_2)(Sulfur dioxide)。

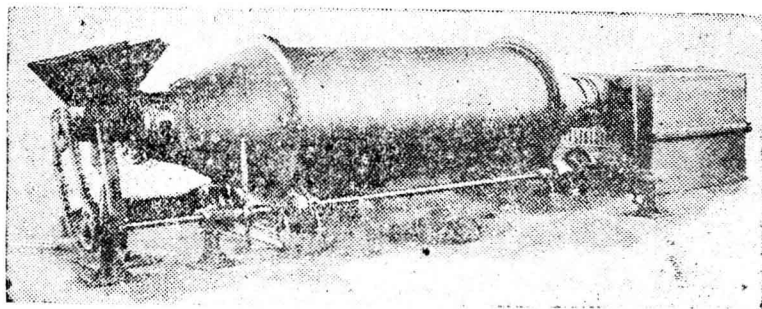
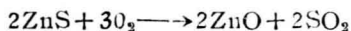


圖 97. 用以燃硫之迴轉爐

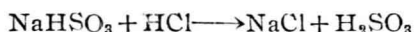
此種氣體，具有刺激作用，通常謂為硫臭，其方程式如下：



工業製備，硫常置入鼓形迴轉爐內燃燒(圖97)，製備二氧化硫之他種方法，為在空氣中強烈加熱金屬硫化物，如黃鐵礦(FeS_2)，或閃鋅礦(ZnS)等，即可生成二氧化硫及金屬氧化物：

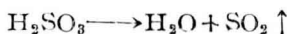


若欲製備不混有氮及多量空氣之二氧化硫，可徐徐滴鹽酸於酸性亞硫酸鈉之固體上(圖98)：



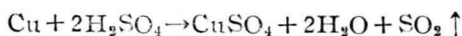
酸性亞硫酸鈉

亞硫酸



此種反應，為複分解之一例；所產生之亞硫酸(H_2SO_3)，不甚穩固，隨即分離為水及二氧化硫，如第二方程式所示。試驗室中，尚有另一方法，為加熱銅及濃硫酸，此反應甚為複雜，所產生者為硫酸銅，水及二氧化硫。

下列方程式可代表其中包含之一切變化：



179. 二氧化硫之性質

二氧化硫無色，但具有刺激嗅，較空氣重約兩倍有餘(SO_2 分子量=64; 22.4 升空氣重 29 克)，且為易於液化氣體之

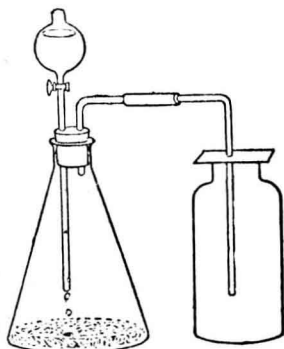
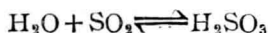


圖 98. 二氧化硫之製備。

一，在普通壓力下，液態二氧化硫沸騰於 -8°C 。在室內溫度，可在堅固玻璃瓶或金屬筒內保存，因其壓力僅有3-4氣壓。二氧化硫易溶於水，不能燃燒，亦不助燃。

180. 亞硫酸。二氧化硫不僅能溶於水，且可與水化合，生成一種酸，名亞硫酸(H_2SO_3) (Sulfurous acid)。若將水溶液加熱，酸即分解為水及二氧化硫，故亦為可逆反應之一種：



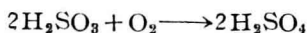
亞硫酸極不穩定，不能由水溶液中分離使出，吾人所以能信任其確實存在，主要理由，即為能得其鹽，例如，將此酸之溶液用氫氧化鈉中和後，蒸發水分，即可得相當於分子式

Na_2SO_3 之物質，此可表明下列方程式：



氫氧化鈉 亞硫酸 亞硫酸鈉 水

亞硫酸不能常時保存，能由空氣徐徐吸收氧氣，變為硫酸，此種變化，可用方程式代表之：



亞硫酸 氧 硫酸

亞硫酸可迅速與化合物中之氧化合，故為強烈之還原劑 (Reducing agent).

例如，高錳酸鉀(KMnO_4)為含極豐富氧之物質，若將此物之小塊結晶溶於水中，即得深紫色溶液；將此帶色溶液，浸入亞硫酸溶液中，結果顏色完全褪失，蓋亞硫酸由高錳酸鉀中奪取氧氣，而使無色化合物遺留溶液中。



圖99. 用二氧化硫
漂白花。

181. 二氧化硫之用途. 潤濕二氧化

硫(亦即亞硫酸)，常用以漂白麥桿，絲及羊毛；此種物品，皆不能用氯漂白，因可使物質變硬及脆之故，雖然，經時不久，二氧化硫之漂白作用即行消失，故其所漂白之物質，常因時久而變黃色。

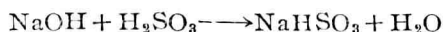
此性質可置多種潤濕有色花於燃硫處所，並用鐘罩蓋之以證明之，(圖99). 蓋經時不久，花即變為白色。

食物如乾果及罐頭穀食或櫻桃，常用亞硫酸漂白，此酸亦具防腐性質，故能防止糖之發酵，並可保存各種物品；但用其為食物保存劑，則尚屬疑問。化學工廠近處或鎔鑪附近之樹木，常受所生二氧化硫之影響，使生長不良。故對於植物生命確為有害。

二氧化硫常用於無水冷藏器中，氣體先用電動壓縮器使之液化，然後再使膨脹蒸發，即可吸收熱量，而將器內之溫度低落。

二氧化硫之首要用途，為製造硫酸。

182. 亞硫酸鹽及酸性亞硫酸鹽。亞硫酸被鹼中和，所生之鹽名亞硫酸鹽(Sulfite)。若將過量二氧化硫通入鹼溶液中，即可生成酸性亞硫酸鹽(NaHSO_3) (Acid Sulfite)即：



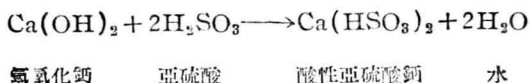
氫氧化鈉 亞硫酸 酸性亞硫酸鈉 水

酸性亞硫酸鹽中，含有一未被置換之氫原子。但在亞硫酸中，氫原子則被完全置換。凡在每個分子中，含有兩個可置換之氫之酸，名二鹼酸(Dibasic acid)，如碳酸(H_2CO_3)，氫硫酸(H_2S)，亞硫酸(H_2SO_3)及硫酸(H_2SO_4)等是。凡在每個分子中只有一個可置換之氫之酸，名一鹼酸(Monobasic acid)，如鹽酸(HCl)硝酸(HNO_3)，同理，磷酸(H_3PO_4)為三鹼酸(Tribasic acid)。若欲製備酸性鹽，可加一半鹼類與酸中和。或加過量酸於正鹽中。

鈣

183. 酸性亞硫酸鈣在造紙工業上之用途。加入過量之亞硫酸於氫氧化鈣或消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)中，所生者

即為酸性亞硫酸鈣($\text{Ca}[\text{HSO}_3]_2$)。其方程式如下：

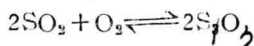


製造各種價廉紙張，常將木材碎為小片，用酸性亞硫酸鈣溶液煮之，如此即將不適於用之組織(木質)溶去，而使造紙所用之純粹纖維遺留。

三氧化硫及硫酸

184. 硫酸之重要。最近雜誌論文，竟有尊硫酸為化學之王者；實因各種工業，莫不皆直接或間接應用硫酸。但究以何故而如此廣泛？何故須用硫酸？由硫如何製造？此皆為應知之問題。

185. 三氧化硫之製備法 若將二氧化硫加熱，使與空中之氧化合，即可生成微量三氧化硫。惟此作用極慢。二氧化硫亦可與氧迅速化合，但須加以細研之鉑粉。此種物質，可促進氫與氧之化合 (§41)，前曾使用。上述反應為可逆者：



溫度若在 400°C 以上，此兩種氣體幾能完全化合。但若溫度再為增高，反作用即行發生。

為證明此種反應，可用如 100 圖所示之儀器，先將少許鉑棉置於硬質玻璃管內，次於 S 處燃硫，再用吸氣器具由鉑棉

(Pt)處抽入二氧化硫及空氣。

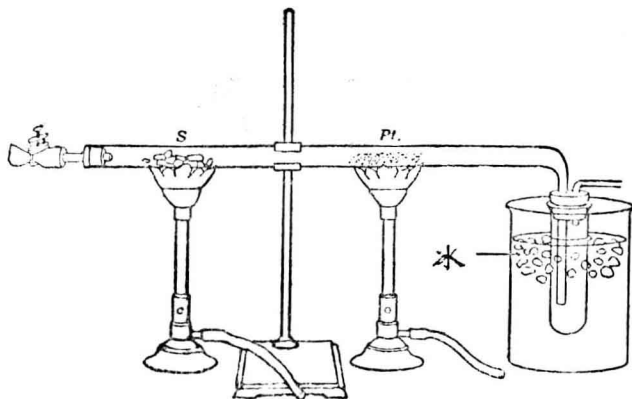
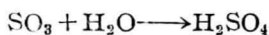


圖 100. 用接觸法製三氧化硫

鉑棉預先加熱，即有三氧化硫生出，可用外圍冷却混合物之大試管凝結取得。

186. 三氧化硫之性質. 三氧化硫(Sulfur trioxide)為無色液體，在 15°C 時凝固， 46°C 沸騰，具有兩種同素異形體，一為上所討論之液體，一為不融解而能昇華之白色固體，三氧化硫能迅速與水化合，生成硫酸；若將三氧化硫注入水中，即可發出極大熱量而溶解。



187. 硫酸之製造. 世界各地，皆製造大量之硫酸以供各種工業之應用；現時之製造方法，共有兩種，接觸法(Contact Process)及鉛室法(Chamber process)二者是也，此二方法之初步，皆屬相同，即將硫及金屬硫化物灼熱燃燒，以便取得二氧化硫；惟由二氧化硫製為三氧化硫之第二步工作，

則甚煩難，但若引用觸媒，則可免除此種困難，此兩種方法主要不同之處，即在此點。接觸法中所用之接觸媒，為保持於一定溫度下之氧化鐵，鉛室法中之化學變化，極為複雜，須用蒸氣，氮之氧化物，及空氣等以使二氧化硫變為三氧化硫，所用器具之排列，可使氮氧化物繼續使用，不致逸散。接觸法(圖101)中所用之接觸劑為氧化鐵，或用前者實驗所用之研細鉛粉。商業製造時，務使二氧化硫及空氣之混合物不稍含有塵土，及

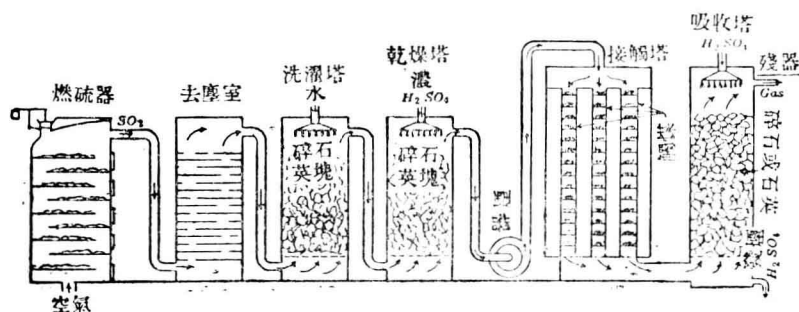


圖 101. 製硫酸之接觸法解剖圖。

其他雜質；因若不除去此等雜質，則金屬鎳之觸媒效力不久完全消失。溫度亦須調節，使常保持於 400°C 。因若低於 400°C 。以下，反應變慢；昇高於 400°C 以上，逆作用隨之而生；最後所生之三氧化硫，用濃硫酸吸收(代水)，因其能通過水內，形成似露之物質，以致不易收集，所得之酸名為發煙硫酸，實為三氧化硫溶于濃硫酸中之溶液。再加水稀釋三氧化硫，即與水化合而成硫酸。

鉛室法中(圖102)，則用氮之氧化物為接觸劑，二氧化硫藉棕色氣體二氧化氮(NO_2)之助，可被氧化為三氧化硫，二氧化

氮則被還原為一氧化氮 (NO)，一氧化氮又可由空氣中與氧化合生成氮之氧化物，如此繼續被空氣氧化，復被二氧化硫還原，氧化氮實有介紹氧氣之作用，此種反應常在巨大鉛室中施行，為促成化種方法之進展，及使三氧化硫變為硫酸，常將水蒸氣吸進鉛室中。

實際製造，將由硫或灼熱黃鐵礦所得之氣，先使經過一反應塔(Glover)，此塔既可冷卻氣體，又能混入帶氮之氧化物。經過反應後，氣體則由鉛室內最後之設置，經過另一反應塔(給呂薩克)，在此塔中，氮氧化物即被濃硫酸吸收，並用唧筒

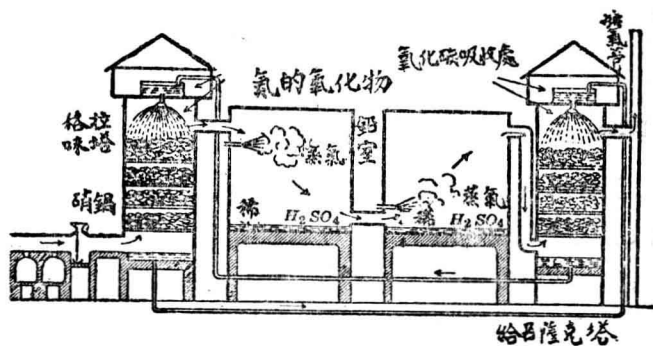


圖102. 製硫酸之鉛室法解剖圖

吸入第一反應塔頂，將酸稀釋，並使氮氧化物放出。

由鉛室中收集之酸，只有百分之六十之純硫酸 (H_2SO_4)。鉛室法為舊式方法，但尚用以製備不甚純粹之硫酸。欲得純粹硫酸，則接觸法較為優異。

188. 濃硫酸之性質 純粹硫酸為無色油狀液體，較水約重二倍，在歐美有時名為礬油 (Oil of vitriol)，因昔曾由蒸餾綠礬 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 而得。其沸點甚高 ($338^\circ C$)，且為具有強烈腐蝕性之物質。若稍滴於皮膚之上，即可灼傷。硫酸

與水能任意混合，發生極大熱量。因其與水具有極大親和力，故常用以乾燥多種氣體。



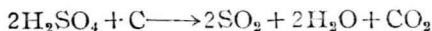
圖103. 用硫酸使紙變焦。

除上述與水之關係外，硫酸與水尚有一種脫水作用 (Dehydration). 因其可由他種含有氫與氧之物質中，吸取以水形式化合之氫及氧。

為證明硫酸對於由纖維 ($C_6H_{10}O_5$)_n 製成之紙之作用，可用玻璃棒蘸稀硫酸數滴，任意寫數字於紙上，並在本生燈燄上徐徐烤乾，此時於寫字之所，變為黑色，且被燒焦。乃

因稀酸蒸發水後，變為純酸之原故。

微溫之純硫酸為氧化劑，可用多種物質使之還原為二氧化硫。例如，設將其與碳一同煮沸，碳即被酸氧化：



如用金屬如銀，銅，及汞，硫酸常生硫酸鹽，而使二氧化硫放出。

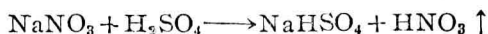
189. 與鹽之作用。因其具有極高沸點，常用濃硫酸以製備易揮發之酸類，如鹽酸，或硝酸等是，於製鹽酸，可用價廉之氯化物(普通食鹽)：



在室內溫度，氯化氫為氣體，上列方程式中，應注意者，酸性硫酸鈉為一產物，但若取二倍之鹽使與酸加熱於更高溫度，

則可得二倍於前之鹽酸。此法在商業上即應用之。其方程式則在第 137 節。

製造硝酸時，常用最廉之硝酸鹽，如硝酸鈉(NaNO_3)；



硝酸揮發於 86°C ，用二倍硝酸鈉加熱於更高溫度時，硝酸即行分解，故產生硝酸之真實數量，並非兩倍。

190. 稀硫酸 稀釋硫酸，必須加以特別小心，因其能發生巨大熱量，故應先將硫酸徐徐注入水內，切勿注水於硫酸內；硫酸可與金屬，如鋅，鐵，鋁等化合，生成游離態氫，及金屬之硫酸鹽。用鹼中和，即生鹽類，稀硫酸對水不具親和力，亦不為氧化劑，故不能用以製備氯化氫。上述各點，皆與濃硫酸不同，此種分別應加以特別之注意。

191. 硫酸鹽 硫酸鹽類中，凡不含有氫者謂之硫酸鹽，(Sulfate)。含有一氫原子者謂之酸性硫酸鹽(Acid sulfate)，多數金屬之硫酸鹽極為重要，且亦為普通所常用，例如，燒石膏為一部分水化之硫酸鈣($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，瀉利鹽為水化之硫酸鎂($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，此等物質皆為結晶固體，能溶於水，鋇，鈣，鋁及鉛之硫酸鹽則不溶於水中。

硫酸鹽存在之鑑別法，即 SO_4 基之鑑別法，可加能溶之鋇鹽(加硝酸鹽)於所鑑別之溶液中，設有不溶於鹽酸及硝酸中之白色沈澱發生，則為硫酸鹽存在之左証：



硝酸鋇

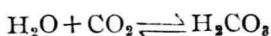
硫酸鈉

硫酸鋇

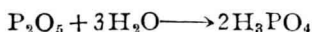
硝酸鈉

192. **硫酸之用途**. 在實驗室中，及工業上濃硫酸皆用以作乾燥劑；多數顏料及其他有機化合物爆炸藥等，皆需巨量硫酸。因其具有甚高沸點，故在實驗室中，常由他種鹽中製造其酸。稀硫酸常用於蓄電池及電鍍術，並可洗淨多種金屬之表面。肥料工業上消毫巨量硫酸，且現為極便宜化學藥品中之一。（美金10圓一噸）。因其用途既廣且繁，故可謂為近代文明之柱石（參閱181頁工業表解）。

193. **酸及鹼之酞**. 硫之兩種氧化物（ SO_2 及 SO_3 ）可與水發生作用，生成亞硫酸及硫酸。凡氧化物能與水化合而為酸者，名為酸酞。其餘各例，如二氧化碳，可與水化合，生成碳酸（ H_2CO_3 ）。碳酸與硫酸相仿，但不穩固，加熱時即變為原來之酞類。故為可逆反應：



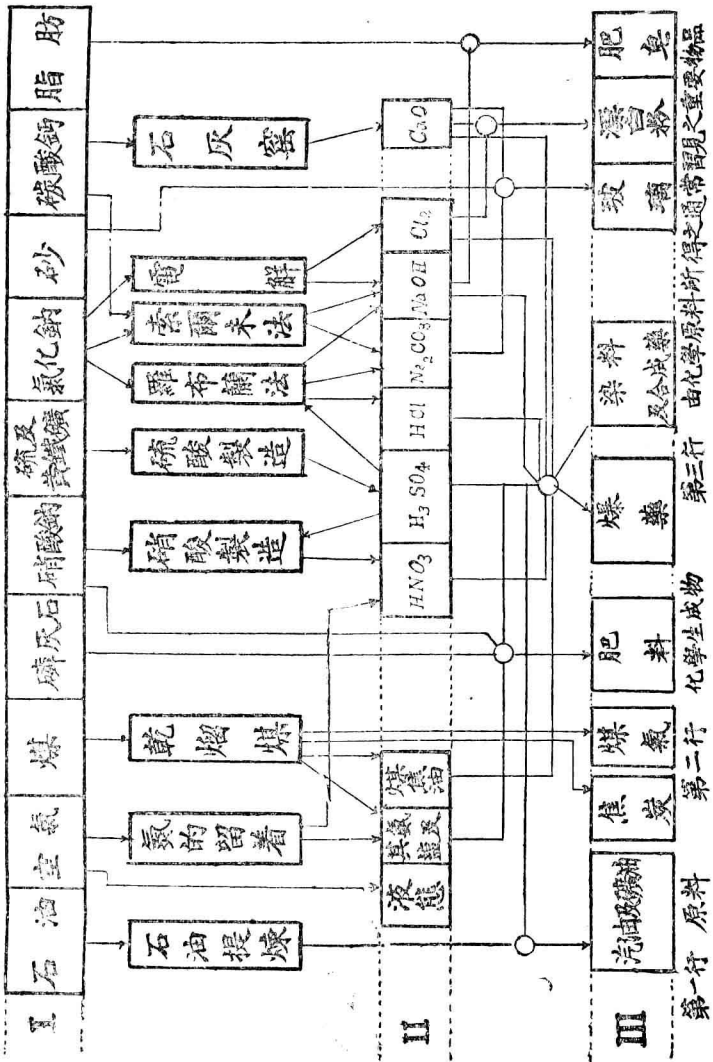
另一種酸酞，為由空氣中燃磷所得：乃白色氧化物，與水化合，即生磷酸。與硫酸同為穩固物質，不易變為原先之酞。



此種非金屬元素之氧化物，皆為酸酞；另一方面，金屬之氧化物與水化合，即生鹼類，例如，氧化鈣與水作用，生成氫氧化鈣。



數種重要化學方法及其原料與產物



爲表明金屬與非金屬氧化物性質之不同，常稱前者爲酸性氧化物(Acidic oxide)，後者爲鹼性氧化物(basic oxide)。

第十五章 撮要

製備二氧化硫應用下列各法：

- (1) 燃燒硫或灼熱硫化物；
- (2) 藉鹽酸與酸性亞硫酸鹽之作用；
- (3) 藉熱濃硫酸與銅之作用。

二氧化硫爲無色刺激氣體，較空氣約重二倍，極易溶於水，常用作殺菌劑，防腐劑及漂白劑。並可供數種無冰冷藏器用。首要用途則爲製造硫酸。

亞硫酸爲二氧化硫之水溶液，不很穩固，爲還原劑，有漂白及防腐作用，可生兩類鹽，即亞硫酸鹽及酸性亞硫酸鹽。

凡含有兩個可置換氫原子之酸謂之二鹼酸。

三氧化硫可藉接觸劑之助，由二氧化硫及氧化合生成。三氧化硫與水化合即成硫酸。

硫酸製造法：(1) 接觸法，此法係藉接觸劑作用，而氧化二氧化硫。(2) 鉛室法，此法則用氮氧化物施行氧化作用。

濃硫酸與水有很強烈之親合力，熱時爲氧化劑，因具有極高沸點，故能由他種鹽中驅出其酸。

稀硫酸可與多種金屬作用發生氫氣，能生兩類鹽——硫酸鹽，及酸性硫酸鹽。除鋇，鋇，鈣及鉛以外，凡硫酸鹽皆能溶解於水。

硫酸幾應用於一切工業上。

非金屬之氧化物，如 SO_2 , SO_3 , CO_2 , P_2O_5 皆能與水作用生成酸類。此種氧化物謂之酸性氧化物或酸酐。

金屬之氧化物如 CaO 等，與水作用可生鹼類，此種氧化物謂之鹼性氧化物。

習 題

1. 若將黃鐵礦 (FeS_2) 灼熱，即有氧化鐵 (Fe_2O_3) 生成，作其反應之方程式。
2. 灼熱 50 克之黃鐵礦，問可得二氧化硫若干克？
3. 若欲製造含有 2% 水之硫酸一噸 (2000 磅)，問須用硫若干克？
4. 由 100 克之純銅中，可造硫酸銅結晶 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 若干克？
5. 在空氣中燃硫不生純粹二氧化硫，何故？
6. 何為酸酐？舉述二種含硫酸酐之名稱及分子式。
7. 列舉製硫酸所用原料之名稱及分子式。
8. 硫酸及亞硫酸二者孰為穩定？何故？
9. 解釋亞硫酸 (H_2SO_3) 為何具有還原作用，又硫酸為何為氧化劑。
10. 硫之兩種氧化物，亦為倍比定律之一例。試證明之。
11. 沸騰之硫酸，濺於皮膚，即被嚴重灼傷，試舉其二理由。
12. 應用何法方可鑑別硫化物，亞硫酸鹽及硫酸鹽。
13. 應用何法始可決定瓶中所儲之硫酸為濃者或為稀者？
14. 漂白草帽之最易方法為何？

15. 商業所用硫酸略帶有色，此種顏色由何而來，試解釋之。
16. 若將水注入硫酸發生何種現象？(切勿試之！)
17. 於含有26克無水氯化鋇之溶液中，加入足用之硫酸，問可沉澱硫酸鋇(BaSO_4)若干克？
18. 若過量鹽酸與54克酸性亞硫酸鈉作用(NaHSO_3)，問可生二氧化硫若干磅？

深 究 示 要

工業上之觸媒· 製造硫酸所用之接觸法較鉛室法為優，試說明之· 鉛室法現尚未曾完全廢除何故？其餘尚有何種工業需用觸媒？列舉用以充觸媒之數種物質· (Duncan: Chemistry of Commerce, Chemistry in Industry Vol. 2.)

第十七章

溶 液

溶液之重要，溶媒——飽和溶液——溶解度——結晶——過飽和溶液——滲透——溶液之沸點及冰點——氣體在液體之溶液——溶液之本性。

194. 溶液之重要. 溶液 (Solution) 不僅對於化學家極感重要，即對於一切具有生命之物體，亦具同等之緊要。吾人所含食物，必藉消化，使之溶解，方可通進血液，而分散於

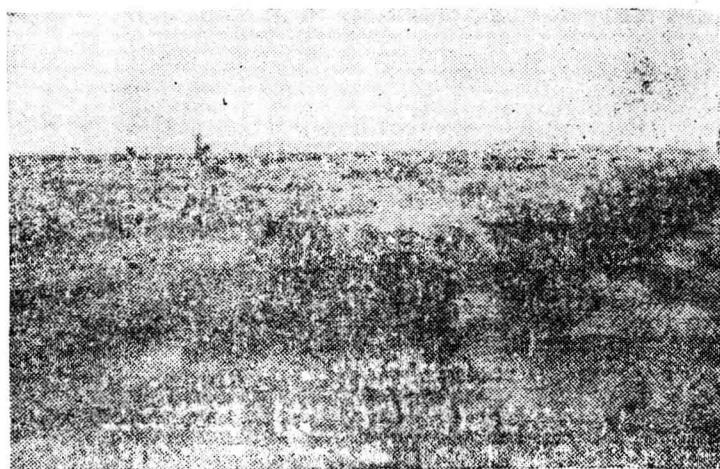


圖104. 因灌溉而使土地變肥之圖。

筋骨之中，植物攝取土壤中之含氮物質及礦物質，亦須經過溶

液狀態，方可吸收於根中變為樹汁，而流通於植物之各部。

美國西部，原為廣漠沙漠，現於數處，已經適當之灌溉而變為肥沃土地。灌溉田地，能使土壤中之肥料溶解，變為可利用之植物食料。在圖 104 內，乃示某田未灌溉以前及既灌溉以後之情形，設非先使溶解，則土壤中無一部份能充任植物之食料。

此處關於乾旱耕種，亦應加以解釋，在多數乾旱地帶，可用深耕及填殖土壤表面以培植土壤，而阻止有限濕氣之蒸發。經時稍久，即可保持植物生長之濕度。有時雨水太小，作物兩年始可收穫一次。乾旱耕種僅為一種保持濕度之方法，使植物獲得溶解所需食料之水分。

195. 溶媒。前於第五章中，已知水為多種物質之最佳溶媒。對於酸鹼及鹽等類之化合物尤為確切。除水以外，尚有多種液體，亦具有極大之溶解力。例如，酒精可以溶解許多物質，如洋漆及松香等。此種物質在水皆不能溶。物質如脂肪，臘質，及樹膠皆不能溶於水，但可溶解於數種有機化合物，如醚，四氯化碳，二硫化碳，及氣油等液體中。故欲製特別物質之溶液，必須由試驗以覓其最適宜之溶媒。衣服濺油變污，用藥洗去，即藉此種事實。設如污點為鹽或糖，則可用水洗去。設為油膩，則應用汽油，或四氯化碳或相類似之物質刷洗。衣服若染油漆，必用松節油及醚，因僅此種物質可溶解油漆中之油態物質。

196. 飽和溶液. 溶媒溶解物質之數量, 恒有一定限制. 此種限制, 隨所溶物質之本來性質及溶劑之本來性質而大有差異. 例如, 100 克之水在 20°C 時, 可溶解 34 克之氯化鉀, 但對於硝酸鉀,

則僅能溶解 7 克. 溶液含物質特多者謂之濃溶液 (Concentrated solution.) 溶解物質少者, 謂之稀溶液 (dilute solution). 溶液在

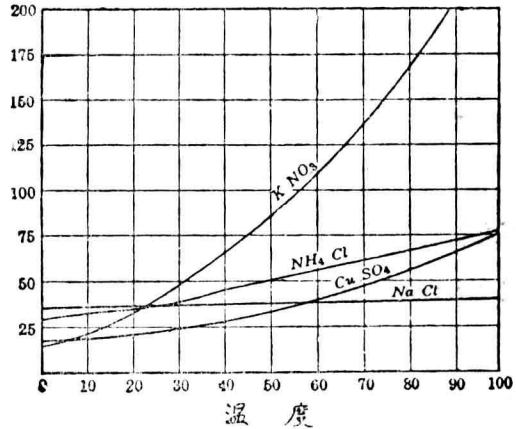


圖105. 曲線表示溫度對於溶解度之影響

一定溫度下, 溶有所能盡量溶解之物質, 謂之飽和溶液 (Saturated solution). 其能溶解於 100 克溶媒中之固體之最大量, 謂為該物質之溶解度 (Solubility). 溶解度常隨溫度而變, 若以橫軸表溫度, 縱軸表溶解於 100 克水內物質之克數, 即可得一溶解度曲線圖 (圖105). 一切物質之溶解度, 幾皆隨溫度之升高而增大, 例如, 100 克水在 0°C 時可溶 13 克之硝酸鉀 (KNO_3), 但在 15°C 時則為 26 克, 80°C 時則為 169 克. 但氯化鈉之溶解度, 較為一定, 在 15°C 時為 36 克, 在 80°C 時亦僅為 38 克, 上述溶解度之差異, 於圖 106 內表示甚為明顯. 數種物質

如氫氧化鈣 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 當溫度升高，溶解度反而減少。凡物質溶解之最大量極為微小，則謂此物質為不溶解。例如，大理

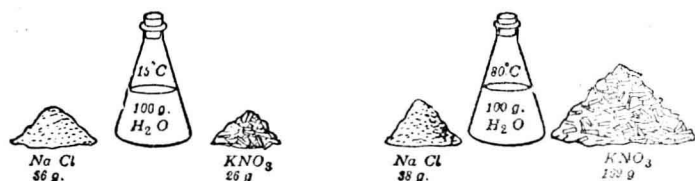


圖106. 鹽及硝石在冷水及熱水中相對之溶解度

石之細粉之飽和水即屬此類，蓋溶液 100 克內，含有 0.00013 克之大理石，此雖微有所溶，吾人亦謂大理石不溶於水。

197. 結晶. 溶解於溶液內之物質，在整個之溶液內，分佈極為均勻，不能為目所辨視。且若長時停置，亦不能使之分離。砂與水之機械混合物，不與在水內之真實鹽與糖溶液相同，即在於此。若由飽和溶液中將溶媒蒸發除去，則所溶解之物質，即行結晶析出。前於第 152 節中，使水蒸發而得小立方體之鹽，即為一例。由溶液取得結晶體，另有一法，為在高溫度時製備物質之飽和溶液，而令其冷卻，因若物質之溶解度在低溫為小，即可生出適當數量之結晶體。凡由溶液中分出一種固體之方法，謂之結晶法 (Crystallization)。

結晶物體，可根據其幾何形式，別為數類。普通以結晶體存在之數種物質，於圖 107 內略舉數例。物質之結晶形式，應嚴密觀察，因其可助吾人鑑別各種物質。

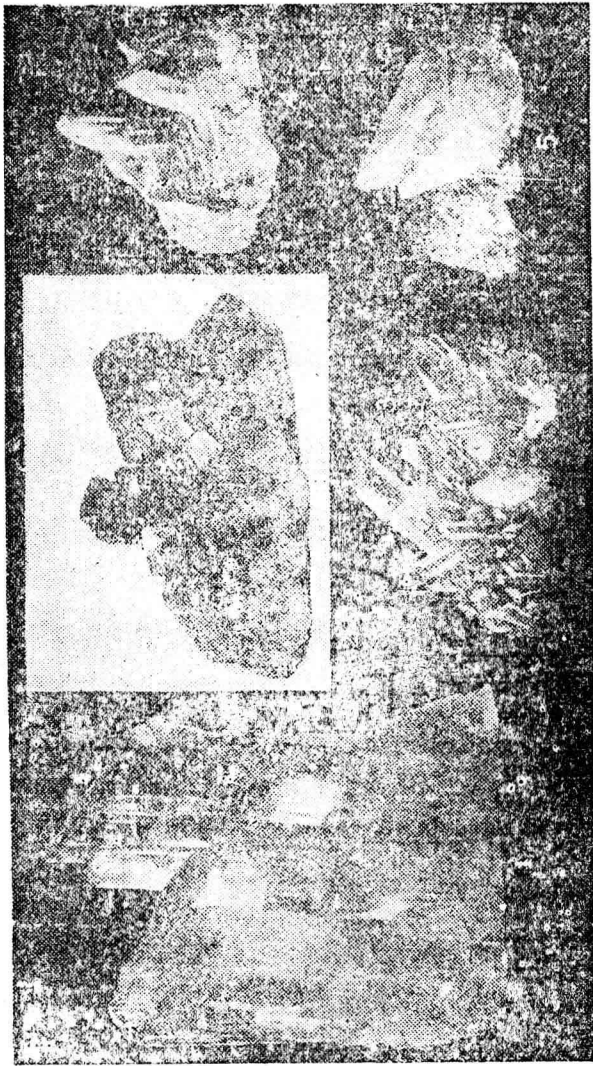


圖 107. 普通數種礦石之結晶。(1) 石膏, (2) 方鉛礦, (3) 水晶, (4) 重晶石, (5) 方解石。

198. 結晶水. 固體由溶液分離時, 間或帶有一定量之水, 此水似與分子鬆懈結合, 吾人謂之結晶水 (Water of Crystallization), 並在分子式中照下例表示: $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (硫酸銅). 此類鹽普通名為水化物 (Hydrate). 其不含有結晶水者, 名為無水物. 例如, 結晶之硫酸銅為藍色, 但無水硫酸銅則為白色. 結晶水可以加熱除去, 故甚簡單. 並有少數晶體, 其中結晶水結連極鬆, 在室內溫度下即可自行散逸, 此種現象, 謂之風化.

另有數種鹽類如氯化鋅, 氯化鎂及氯化鈣等, 皆能由空氣中吸取濕氣, 變為潤濕物質, 或竟能溶解於所吸收之水中, 此種現象, 謂之潮解 (Deliquescent).

199. 過飽和溶液. 若於室內溫度下, 使溫熱澄清之



圖108. 過飽和溶液之結晶

飽和溶液冷卻, 雖此時溶液中含有在此溫度下所應溶解之更多物質, 但並無結晶析出. 此種溶液, 謂之過飽和溶液 (Supersaturated). 若令其靜置或猛烈攪動, 結晶即可析出. 加以小塊所溶解物質之結晶體, 亦可令其析出.

在一乾淨燒瓶中, 盛入少量硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 加熱直至此鹽融解, 並溶解於自身之結晶水內, 然後用棉花緊塞瓶口, 以防塵土透入. 並勿移動燒瓶, 使其冷卻, 然後在溶液中懸一小塊硫代硫酸鈉之結晶體, 即有結晶

迅速生成(圖 108).

200. **滲透**。植物質或動物之薄膜，能使水迅速通過，且可完全阻止多數溶質如糖等之通過。若裝置適當器械，使純水及溶液隔一薄膜，水即可透入溶液。凡水經過薄膜透入溶液之現象，謂之滲透 (Osmosis)。

用下列之實驗，即可證明上述之現象。玻璃漏斗上，用羊皮紙緊圍，並用臘密封。漏斗內裝滿蔗糖溶液，再用橡皮管將漏斗管上接一長玻璃管，沉漏斗於盛蒸餾水之燒盃內，如圖109，管內之溶液即因由羊皮紙滲入之水，漸次升高。經數日，管內之溶液即可到達相當之高度。

僅能使水通過而不能通過溶質之薄膜，謂之半透膜 (Semi-permeable Membrane)。多種植物或動物之薄膜，對於阻止糖溶液之通過，甚為有效；但對於鹽類溶液，則能完全透過。若於素坯磁筒孔中，使不溶性銅鹽(亞鐵氰化銅)沉澱，即可得人造薄膜，此

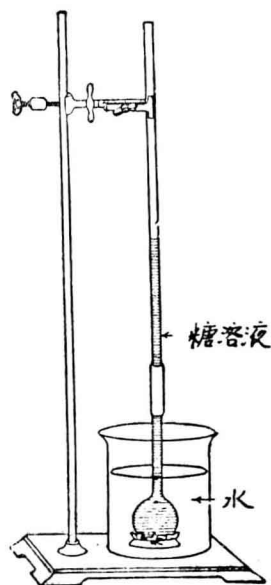


圖109. 指示滲透之儀器

膜不僅能使純水通過，且可阻止溶解之鹽類。具有生命之植物及動物體中，其組織中之細胞四圍，皆為半透膜所包，其間有只能使水通過者，亦有只能使鹽類通過，而阻止糖類物質通過者。細胞生活期間，其滲透力能任意改變，因而調節其容量及透過之物質。

植物根中水及鹽類溶液之透入，即爲生物滲透之一例。根毛細胞所吸入之水分或稀薄溶液，即藉滲透力由細胞遞次通入根中，進而通入導管，再由導管分散於莖及葉中。此種作用，若細胞汁液較土壤中之水分爲濃，則可繼續進行不斷。其次，吾人所食之食物，乃先變爲液態，再藉滲透力通入血中，而被輸運於全身。

201. 溶液之沸點及冰點。於普通狀態下，純水於 0°C 結冰，於 100°C 沸騰。若加入能溶之固體，即可使冰點降低，沸點增高。

此冰點之降低，常利用之於數種方法上，例如，造冰廠中所用之鹽水，乃氯化鈣溶於水中之溶液。此種鹽水能在較水爲低之溫度凝結，故可傳導欲使結冰之水之熱量。其次，冰及食鹽混合，鹽即與融化之冰成爲鹽之飽和溶液。其冰點爲 -21°C 。故冰，鹽，及鹽液之混合物，只能於此溫度下方可共同存在，永久不變，結果冰常繼續融化，吸收其間熱量，直至溫度降低至 -21°C 時爲止。凡屬此類之混合物謂之寒劑，常作製造冰淇淋等之用。鹽水(海中)結冰之溫度較淨水者低，故海港及海灣非於特殊之寒冷氣候，不易結冰。

202. 量之觀察。若溶解 1 克分子量之糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)，即 342 克，於 1000 克水中，並溶解 1 克分子量之甘油 ($\text{C}_3(\text{H}_5(\text{OH}))_3$)，即 92 克，於另一蚌水中，即可發見兩種溶液皆於同一溫度下凝固。即 -1.86°C 。且此兩種溶液皆於 100.52°C 時沸騰。

換言之，一克分子量之溶質可將已知定量水之冰點降低，且可使沸點增高，其降低與升高數值恆為一定。由此試驗，可知冰點與沸點之降昇，與水中之溶質總量無關，實依溶液中分子之數目而決定。此種事實，足以啓發另一決定液體及固體分子量之方法，但在此處，尙不需詳細敘述。

203. 氣體在液體之溶液 前已詳述固體在液體中之溶液，但仍須敘述氣體在液體中之溶液，為求便於記憶主要氣體之現象，可將氣體分為三組。

1. 極易溶解者：氮氣，氯化氫，及二氧化硫。
2. 可溶者：硫化氫，氨，及二氧化碳。
3. 稍溶者：氧，氫，氮，及其他不活動氣體。

且又發見，當壓力加增，氣體溶解於液體中之數量亦加增，對於稍溶之氣體，此種增加常與壓力成正比例，是謂之亨利定律(Law of Henry)。乃於1803年正式發表。其實際應用，已見於前製造碳酸水之方法中 (§66)。

若將盛有冷水之燒杯徐徐加熱，即有極小之空氣泡聚集成羣，浮於杯壁，且經液體昇達表面，此似為水蒸氣之氣泡，實際則為空氣泡。因(1)乃在水沸點以下之溫度生成；(2)昇達水之冷表面上並不凝結。

此種簡單試驗，証明普通之水皆含有溶解之空氣，且凡溫度增高，其溶解空氣之數量反而減少。凡氣體之溶解度皆因溫度之增加而減少。魚在水中能以維持生活，完全持水中所溶解空氣之氧氣。

204. 溶液之本性。由所研究關於溶液之各種事實，使學者確信溶液之狀態與氣體相同。亦即可設想溶液內溶質之分子，常在溶媒之分子中間不斷移動，正如氣體分子，根據分子運動學說之飛動。設如此類溶液之解釋為正確，則當物質溶解於水中時，即可迅速分為個體分子，與其蒸發時之現象相似。如此，關於決定沸點增高及冰點降低各因子為何為溶解分子之相對數目，既易明瞭。



圖110. 范霍夫氏(1852—1911)首應用氣體定律於溶液，為近代關於溶液理論之鼻祖

若將有色結晶物質如硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)或高錳酸鉀(KMnO_4)置於盛水之高圓柱筒底，其顏色即可迅速完全分配於溶液之各部。此種在液體內之擴散現象，與氣體在另一種氣體中之擴散，情形皆屬相似。

由前已知(\$§4\$)，當數滴之溴(紅色液體)注入高瓶內時，即可擴散於瓶內空氣中，

昇於瓶頂。此為氣體擴散之情形。

此等試驗，正如前述，皆啓示於吾人，凡溶液之構成與氣體極相類似。照此方面研究，三十年前已經發展所謂之溶液分

子運動理論·關於溶液分子運動理論(Kinetic theory of solutions)之極正確証明,則首由荷蘭化學家范霍夫氏(Van't Hoff)(圖110)所提出·此理論對於稀薄溶液甚為切實,但對於濃厚溶液似不滿意·在濃溶液或稀溶液中,所溶溶質與溶媒或有化合之作用,如普通所習見之水及氨之關係是·若此為真,則吾人所想像在溶液中轉動之分子,不僅為溶質之分子,且有溶質及溶媒一個或多個分子化合之分子,凡此皆為近代關於溶液之新的智識·

第十七章 撮要

水 為酸類,鹼類,及鹽類之普通溶媒·

不能溶解於水之多種物質皆可溶解於酒精,醚,四氯化碳及汽油中·

飽和溶液：凡溶液中含有溶媒所能盡量溶解之物質,謂之飽和溶液,飽和溶液冷卻,有時可以取得過飽和溶液·

凡能溶解於100克溶媒中物質之克數,即謂為該物質之溶解度·即溶解度因溫度而變,普通溫度加增,溶解度即迅速加增·

蒸發溶液可以分出品體,或當飽和溶液冷卻時,亦可取得·

結晶水：凡物質由溶液分出成為結晶體時,其所帶出或鬆懈化合之定量的水,謂之結晶水·

風化物質可在室內溫度失掉所含之結晶水·

潮解物質可由空氣中吸取濕氣且溶解於其中·

滲透爲水通過半透膜遺留溶質的現象。溶解物質於溶媒中能使冰點降低，沸點升高。其度數與存在之分子數目成比例。

溶液之構成確與氣體相類似，溶質之分子在溶媒之分子間常自由轉動不息。

習 題

1. 下列各名詞之意義及定義爲何，並示以例：(a)溶媒；(b)不溶解；(c)飽和溶液；(d)稀溶液；及(e)過飽和溶液。
2. 試比較 Great Salt lake及Lake Erie 二湖之冰點。
3. 如何方可以實驗證明一已知之溶液爲未飽和者，已飽和者及過飽和者？
4. 洗濯鹼之結晶體表面變爲白色粉末，對於重量是否增加或減少，試解釋之。
5. 除石鹽以外，冰淇淋器中尚可用何種物質代替之？
6. 汽車輻射器中所用之水，常溶以物質以便降低其冰點，此種物質爲何，其各種物質之功效及缺點又各爲何？
7. 溶液之不爲化合物，何故？
8. 攪拌或搖動，可使物質溶解於液中之速率增加，何故？
9. 姜酒瓶當打開注入杯中時，即有泡沫生成，試解釋之。
10. 製造蘇打水時須應用亨利定律，試解釋之。
11. 鹽酸作用於鋅與水作用於糖之區別爲何？
12. 明礬 ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 中結晶水之百分率爲何？
13. 由 276 克之礬土中 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 可製明礬若干克？

第十八章

懸濁液，乳濁液及膠溶液

懸濁液及乳濁液——膠溶液——膠質粒子之大小——膠溶液之製備——透析，限外過濾法——沉澱——保護作用——膠凍——固體及氣體內之分散——膠質之重要。

205. 懸濁液及乳濁液. 取精細粉狀物質如麵粉等，用水攪拌，則得一種光亮且呈均態之混合物。停置片時，固體沉於底面，混合物徐徐又分為固體及液體兩種，此種混合物，謂之懸濁液 (Suspension)，泥水即為普通之一例。

多種液體，可以任意之比例互相混和。例如，水及酒精是。此種物質，謂為能以任意比例混和 (miscible)。設將水及二硫化碳 (CS_2) 混和，則在此兩種不混和之液體間，現有一圈清晰之界限 (圖111)。液體如酚 (phenol) 及水，其相互之溶解度有限，且其溶解度隨溫度而變。

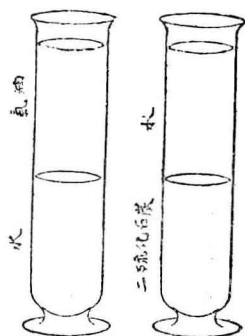


圖111. 不混和之液體

若將不混和之水及油用力振盪，即有一種物質之多數小球，懸浮於他一種物質間，且可經極長之時間。此為與懸濁液相

似之機械混合物，謂之乳濁液 (Emulsion)。調味時，將油及醋搖合，即為乳濁液之一種。乳濁液放置稍久，即可分為原先之兩種液體。溶液及懸濁液乳濁液之不同，大抵因其顆粒之大小。在溶液中，分子分配甚為均勻，其質極小，並能迅速轉動。在懸濁液及乳濁液中，其分子較之溶液之分子大數千倍，故可用顯微鏡加以察看。

206. 膠溶液。介於真溶液及懸濁液間，又有所謂之

膠溶液。多種膠溶液，於普通顯微鏡下觀察，皆甚透明，但若

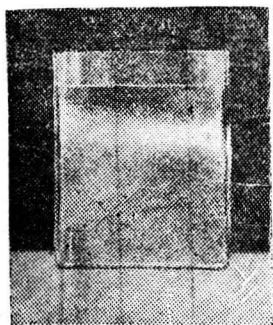


圖112. 光帶經過澱粉之膠溶液。

有光線通過，則見其並不呈現均態。即如將光線通過鹽類之溶液，並無顯明通路。但若使光線通過澱粉之膠溶液，即見有極亮路線一條(圖112)，此因膠溶液中之顆粒，其大足可反射光線

。在有塵土之屋內，光線可以透見，

即具同一之理由。若用顯微鏡檢視膠溶液內之光線，則見衆多之光點，振躍不已。膠質粒子雖不可見，但其於溶液中轉動所反射之光點，則可得見。故可藉此理由，以計算已知濃度溶液

中含有顆粒之數目，且進而計算其大小。利用以計算之儀器謂之度外顯微鏡 (ultramicroscope)。

207. 膠質粒子之大小。用度外顯微鏡或他種方法，能決定膠溶液內粒子之大小。其值可與直接用顯微鏡測出之懸濁液粒子大小，及普通計算所得之簡單粒子之大小相比較 (圖113)。

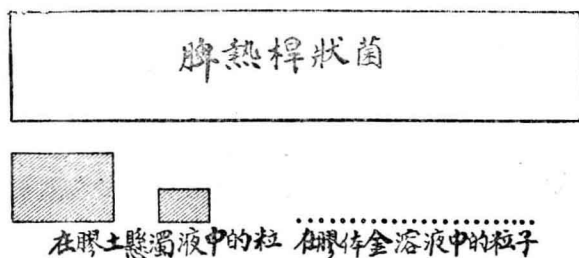


圖113. 圖解以示細菌，懸濁液粒子及膠溶液粒子之相對大小

膠溶液中所溶解之粒子，較普通物質之分子甚大，但尚未小至能使自動析出。凡物質具有此種情形，即謂為在膠態 (Colloidal State)；或謂為膠狀分散 (Colloidal dispersion)。物質如澱粉，膠，動物膠及蛋白等，皆能溶解而為膠溶液。此或因其複雜分子甚大，致能達於膠溶液之現象。他種分子較簡之物質，亦可生成膠溶液，惟其中之^顆子乃由多數聚集而成。常成膠溶液之物質，謂之膠質 (Colloid)，其他物質，則為晶質 (Crystalloid)。然此種名稱，非屬確切，因多種晶質 (如金)，亦可於某種狀態下得其膠溶液。

208. 勃郎氏運動. 若將極細粒子之懸濁液於顯微鏡下檢視，即見其中之粒子皆迅速且不規則地轉動，同時於度外顯微鏡中，亦見分子具有相似之情形，此種現象，謂之勃郎運動



圖114. 顯微鏡下所見之勃郎氏粒子運動途徑

(Brownian movement). 爲直徑小於萬分之一之粒子具有之特性。此微細粒子之不規則而又久暫之運動，乃因被具有常態運動之溶媒分子碰撞而起。勃郎氏粒子，故可助吾人覺察粒子之永久跳躍。吾人雖不能見溶液之分子，但可察見其運動，且碰衝於物質較大之粒子（圖114）間。

209. 膠液溶之製備. 物質如澱粉，膠，動物膠及樹膠等，皆能溶於水中，而爲膠溶液，他種物質之膠溶液，必須應用特種方法，方可取得。例如，多種金屬在水內之膠溶液，可將二金屬棒及金屬間，設置電弧，即可通電製成（圖115），

因電流通過時，能使金屬機械地分離而爲極小之粒子，形成膠溶液。他種製備金屬膠溶液之方法，爲使金屬鹽類之溶液還原，其所產生之金屬，亦爲極細之粒子。例如，設加溶於醚溶液中之白磷數滴於含有碳酸鈉之氯化金溶液中，溶液即變爲灰黃色，漸又變爲黃棕色，最後成純粹之

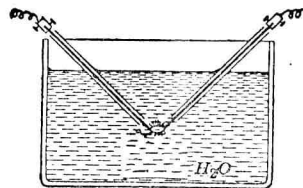


圖115. 製備金屬之膠溶液

紅色，且極澄澈，其中磷與氯化合，而金屬金殘留於膠溶液中，其他物質（還原劑）亦可用以代磷，且可得紫或藍色之溶液，顏色則因粒子之大小而自不同，又若使硫化氫作用於銻鹽之鹼性溶液，亦可製成紅色硫化銻之膠溶液。

210. 透析及限外過濾法。普通物質與膠質粒子之極顯着差異，乃在其對於某種薄膜之通行難易，現時可以製出（例如膠棉薄膜），能使鹽類及其餘物質通過而不能通過膠體之薄膜（普通能通過此種透膜之化合物謂之晶體），如將膠溶液置於膠棉袋中，且用流水沖洗，膠溶液即可避免鹽類及其他物質，其晶體則擴散於水中，而使膠質遺留，此種方法謂之透析（Dialysis）。近數年來，化學家設法製出多種不同透度之膠棉膜，數種僅能令膠質通過，而使較為巨大之粒子殘餘，此種方法，謂之限外過濾法（ultrafiltration），為較半透膜作用進展之方法（§200）。對於提淨膠質及計算各種膠質粒子之大小，皆證明極有價值。

211. 膠質之沉澱。膠質粒子皆可荷電，有時全部粒子帶有陰電，有時帶有陽電，此等粒子，在電場內亦有與離子相同之移動，其能荷電之原因，普通乃為粒子上吸着（Absorb）之離子所致，設如帶有相反陽電之離子被粒子吸收，電荷即被中和，而此中性膠質之粒子常行沉澱而下，故金屬及硫化銻等之膠溶液，僅能於特殊狀態下保持隱固，加入電解質於膠溶液中，常可使膠質粒子結為一起，而成沈澱，此種沉澱，普通皆

不能設法使之重行作為膠溶液。如若加酸於膠質硫化銻之溶液，硫化物之紅色沉澱即行發生。同樣，若加入定量之酸或鹽於膠質金溶液中，亦能使純金沉澱。



圖 116. 加醋酸於牛乳使酪凝聚

加稀醋酸於溫熱之牛乳中，可使膠質酪素（圖116）沉澱，於此情形下，乃可逆之反應，因酪素仍可溶解於稀鹼中，生成膠溶液。利用乾胃膜以製乳酪及乳餅，亦有相同之酪素沉澱（凝聚）。橡皮樹汁中之膠狀粗橡皮，亦常加醋酸以沉澱，但與酪素不同，不能在鹼中溶解，

惟仍可溶解於多種有機溶媒中，其所得之溶液，亦為膠溶液。

212. 保護膠質。他種膠質物質之極少量，常可阻止另一種較不穩固膠質之沉澱。如若亞拉伯樹膠存在，則可使金屬膠溶液之製備較為容易，且可不受少量之酸或鹽之影響，而生沉澱，銀卵黃素為膠質銀之一種藥品，製備時須用保護膠質（protective Colloid）。

應用保護膠質之實例甚多，油及醋之懸濁液，能於靜置時自行分離。但若加入卵黃中膠質，則可使變為永久且又稠密之糊狀物（卵黃醬），在卵黃醬中之膠質粒子，為微小之油滴，卵黃則作用如保護膠質，其分散之粒子，為液體之膠溶液，有時謂為乳濁質（Emulsoid），而固體之膠溶液，則謂之懸濁質（Suspensoid）。保護膠質又常名為乳化劑，酪素在牛乳中之作用，

即似乳化劑，故乳油得以保存於溶液內。石墨在水中或在油中之膠溶液，為由石墨細粉及一種保護膠質所製成，常用以作減少機械摩擦之滑劑。

保護膠質之作用，或因其附着於他種膠質上而生保護層所致，凡膠質依附於他種膠質上或電解質依附於膠質上，謂之吸着(Adsorption)，細研之固體或具多孔之固體(木炭)，即具吸着之功用，故能吸收大量之氣體。歐戰時，於面具中常利用之。木炭及骨炭，可由溶液中吸取多種複雜不同之色質，故常充實驗室或工業上脫溶液顏色之用。

213. 膠凍。多種膠溶液，於冷卻或蒸發變濃時，常可變為凍狀之物質，名為膠凝體(Gel)。普通習見之例為動物膠，其百分之五之溶液，可於 18°C 時凝結為凍狀。膠凝體加熱或加水，能變為稀薄之液體(膠溶液有時謂之膠溶體Sol)。膠凝體之最顯注性質，為能由極小量膠質，使溶液變為硬固，故凡加動物膠等之少量乾固物質，即可於溶液內產生大量之膠凝體。由菓中直接製出之一切果醬，皆為膠凝體。內皆含有膠質果膠素。固態酒精，亦為膠凝體，為由飽和之醋酸鈣溶液與變質酒精作用，且加硬脂酸而製成。

214. 在氣體及固體內之分散。除細粒子於液體

分散以外，在氣體及固體內，亦有同一之現象。例如煙為在氣（普通皆為空氣）體中極細粒子之懸濁體，有數種煙，其中粒子不久即行連合為較大體積，而沉集析出，但他種之粒子，則在氣體內完全分散，且能經較久之時間。若懸浮之粒子為液體，是即為霧。泡沫乃霧之反面，為極細之氣泡分散滿佈於液體內之懸濁體。

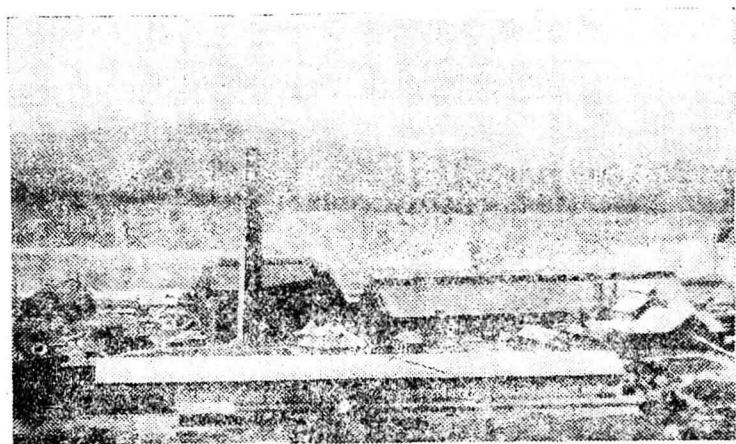


圖117. 施用康特瑞方法^①之大化鍊廠

煙之粒子，亦與其他膠質粒子相似，能帶電荷，美國化學家康特瑞氏，曾創設一法，使煙通過帶電之金屬板及金屬尖針，煙粒即行沉澱。在電場內帶電之粒子移向電極，失掉所帶電荷而聚集為塵埃。此康特瑞方法(Conttrell)，不僅能消除工廠內之煙害，且可助吾人收集多數失掉之貴重物質(圖117)。例如，由化鍊廠及鑄造廠發出之煙中，常有貴重金屬氧化物存在。又如製造水泥所生之煙中，亦有鉀之化合物，此等物質，皆可沉澱而利用(118圖)之。

固體，液體及氣體之極細粒子，皆可完全分散於固體內，且此種固體膠溶液常具不普通而又美麗之顏色，例如金在玻璃內之膠溶液，可使玻璃帶有鮮紅顏色，欲產生強烈之顏色，只需少量之膠質，例如紅玻璃中含有百分之0.1之金，即已足用。

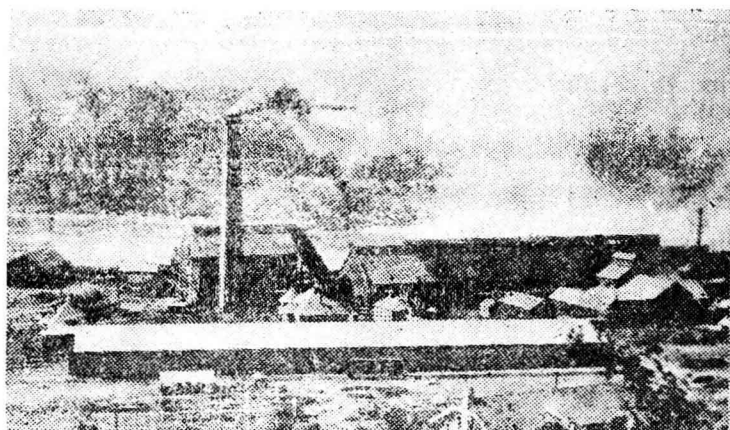


圖118. 木 前
 ①施用康特瑞方法以②之大化煉廠

215. 膠質化學之重要。本書對於前所研究之膠質化學基本原理，涉及之處甚多，植物及動物，皆為由複雜有機膠質物質所組成，植物及動物生產之化學，即其生命之化學，皆與膠質現象有嚴密之關係。血液，樹漿，藥物，染料，橡皮，皮革，以及人造絲等，皆為有數膠質及膠溶液之實例。更進一步，膠質化學在工業上尤為重要，鞣革及人造絲之製造，皆含有膠質之智識。

第十八章撮要

懸濁液 爲固體及液體之機械混合物·乳濁液爲液體及液體之混合物·其中之粒子甚大,不久即沉積析出。

膠溶液 之粒子小於普通懸濁液之粒子而大於真溶液中分子,並能通過濾紙,但不能沉積·用普通之顯微鏡不能看見其中粒子,但有時用強光照耀,則可反射光帶。

膠,動物膠,橡皮 及其他具有較大粒子之有機物質,皆爲天然膠質·若於特殊狀態或機械的研磨下可用沉澱法製出較小分子之凝聚體·

由**膠質**中使鹽析出,全藉膠質粒子不能迅速通過膠棉膜而鹽則能通過之事實·應用各種孔徑不同之膜,可分離各種相異之膠質·

膠質粒子 能皆荷電,設如所帶電被相反之電荷吸收而中和,物質即行沉澱(膠結物)·此種作用有時爲可逆(酪素)的,有時則爲不可逆的(金及橡皮)·

普通加電解質可使膠質凝聚,保獲膠質可阻止因電解質而生之他種膠質沉澱·

膠溶體 爲含有分散之膠質之液體·

膠凝體 爲半固態混合物,含有吸有懸濁液體之質·

煙及霧爲固體及液體在氣體中之膠質分散物·用電沉澱法可使煙消除,而保留多數有用之材料·

習 題

1. 將下列名詞之定義書出，並指示其意義：(a)懸濁液；(b)膠態；(c)限外過濾法；(d)膠凝體；(e)透析。
2. 『吾人可用度外顯微鏡看見膠質粒子並能測量其大小』一語為不正確，何故？
3. 具有低反射力之膠質粒子，於度外顯微鏡下能否看見，試解釋之。
4. 試述製備銀之膠溶液之兩種方法。若此溶液含有 (a) 動物膠，(b) 鹽酸，製備時是否各為容易及困難？試解釋之。
5. 河流中常含有膠質(黏土)；在河流入海汙積處常有此種膠質沉積，試解釋之。
6. 印第墨水為細研礬粒(燈黑)及亞拉柏樹膠物質之混合物，其中樹膠之功用為何？
7. 如何能迅速決定一種溶液為膠溶液抑非膠溶液？
8. 血色素(為血液中輸送氧氣之有色物質)內鐵之百分率為0.34。若一分子中只含有單一之鐵原子；(a)其分子量為何？實際分子約含有四鐵原子，(b)此分子之重量又當為何？
9. 『吸收』之意義為何？舉例明之。
10. 就膠質化學之名詞，解釋『攪拌卵白』及製『乳酪糕』之事實。

深 究 示 要

日常之膠質。日常所用物質，何者為膠凝體？如何可使液化？牛乳置久，發生何種現象？對於動物膠溶液不發生同樣之現象何故？

(Findlays: Chemistry in the Service of man.)

膠。膠液為膠狀物質何故？製膠時所用原料為何？膠與動物膠之關係為何？對於照像工業上動物膠甚為重要，何故？試舉乳酪素之各種用途。(工業化學第二冊)

第十九章

原子量及分子式之測定

重要之原因——原子量之標準——由分子量測得之約略原子量
——當量——原子量之精密測定——由實驗所得之原子價——元
素爲混合物，同位素——求化合物之分子式法。

216. 原子量爲何重要. 於前已知(第十一章), 在工業方法上之特別重要化學方程式內, 其分子式皆含有數量意義, 精密決定元素之原子量, 實爲定量分析之基礎, 以前對於代表水之分子用 H_2O , 硫酸之分子用 H_2SO_4 , 及乙炔之分子用 C_2H_2 , 皆無實驗之證明. 於此章內, 首須討論者爲如何藉試驗以測定元素之原子量, 其次則爲如何應用此等原子量, 以求化合物之分子式.

217. 由直接比較而得之原子量. 亞佛蓋特羅氏定理之另一應用, 爲能得直接計算原子相關之重量, (即原子量) 之方法. 由前已知, 氧分子之重約爲氫分子之16倍, 且又知氧及氫之分子皆含有兩個原子. 故氧之原子較氫之原子重約十六倍,

但氧之原子量爲 16，且爲吾人之標準，故氫之原子量爲 1.008。

藉同樣之方法，可求得氮之原子量爲 14，氯爲 35.5。吾人可測定 22.4 升之重量，且知每個分子皆含有二原子，故只須取所決定之分子量之一半，即得原子量。然此種方法，不能應用於一切之元素，因有多種元素不能得到其氣態。

218. 由分子量計算而得之原子量。物質之分子量，前已得知，爲此種物質之分子與以 32 表氧之分子相比較而得之重量。而物質之原子量，則爲表示其原子與氧原子 16 所比較之重量。因氧之分子含有兩個原子，故分子量及原子量之基本單位，皆爲以氧爲 16 之氧原子。前亦提出，凡化合物之分子量，皆等於其所含各種原子之原子量之總和。

吾人可藉實驗，測定化合物之分子量（若爲氣體，用密度及其他不於此處敘述之方法）。且亦可由實驗，測定其重量之百分組成，如此，則可用元素之百分數與分子量相乘，即得分子量中元素之重量。更進一步，若分析同元素之多種化合物，即知凡元素之百分數與分子量相乘之乘積，在每種情形中，皆屬相同或爲倍數。故可將所討論化合物中元素之最小重量，作爲所求之原子量；換言之，藉此種方法，凡元素於其各化合物之一克分子量內，所求得之元素之最小重量，即爲該元素之原子量。

例如，設欲測定碳元素之原子量，碳元素可生成多種氣體化合物，其分子量皆易求得，即將其密度(每升克數)求得，並以22.40升乘之，(§162)·碳之四種氣體化合物之分子量，列於下表，其由實驗測定之各種氣體中碳之百分數，則列於第三列，設此時在各種氣體中皆用碳之百分數乘其分子量，即能求得一分子量中所存碳之重量(第四列)。

氣體名稱	分子量 (22.4升)	由實驗求得之 碳之百分數	一分子量中 所存之碳量
二氧化碳.....	44.28	27.27	12.08
一氧化碳.....	28.02	42.86	12.01
甲烷.....	16.06	75.0	12.08
乙炔.....	25.98	92.31	23.98

由第四列之結果，顯然由各種碳化合物每一克分子量中所求得之碳元素之最小重量約為12。故碳之原子量約為12。在各種碳化合物中其較12為小之原子量尚未發見。

習 題

1. 由下面數種硫化物之表內，試計算硫之原子量：

化 合 物	分子量(22.4升)	硫 之 百 分 數
硫化氫.....	34.08	94.06
三氧化硫.....	80.06	40.04
二氧化硫.....	135.04	47.48
二硫化碳.....	76.12	84.24
芥末氣.....	158.98	20.16

2. 由下列之氮及其化合物求氮之原子量·

氣體名稱	密度 (每升克)	氮之百分率
氮.....	1.251	100.0
一氧化二氮.....	1.978	63.7
氧化氮.....	1.340	46.7
氮.....	0.771	82.3
氮.....	2.33	53.8

219. 原子量及當量· 若將氯化氫分析，得知乃由 35.46 克之氯及 1.008 克之氫化合而成，化學家謂此數目 35.46 為氯之當量 (Equivalent weight) 或化合量 (Combining weight)· 當量或化合量乃一元素與氫 1.008 克互相化合或置換之重量·但氮之當量與其原子量完全相等·此原子量前已由比較氯及氫之密度而測定·實際上其當量亦應為其原子量，因一分子之氯化氫 (HCl) 只含有一個氫原子及一個氯原子·

尚有多種元素之當量，不與其原子量相等·若將純水分析 (§55)，得知乃由 1.008 分之氫及 8 份之氧化合而成，故氧之當量應為 8，即為其分子量之一半·因水乃由一個氧原子 (16) 及兩個氫原子 (2.016) 化合而成·普通元素之原子量或等於其當量或為當量之倍數，就以上氧之情形言則其倍數為 2·

設就不與氫化合，但能與氫置換之元素而言，此元素為鈉，其當量可按下法以測定之：

若將金屬鈉置於水中即可生成氫及氫氧化鈉。此實驗設用定量方法作出，則知23.00克之鈉可置換 1.008 克之氫。故鈉之當量應為23.00。

220. 測定化合量之法。不與氫化合或置換之元素，其當量應如何方可測定，實為易起之問題。若將黑色氧化銅分析得知乃由31.8克之銅與 8.00 克之氧化合而成，即氧之當量(8.00克)乃與31.8克之銅化合，故可推知若銅及氫化合，必為31.8克之銅與 1.008 克之氫化合，故銅之當量即為 31.8。總之，當元素不與氫化合或置換時，可求其與已知當量之他元素化合之重量，而決定其當量。

221. 原子量之精密測定。元素之當量，能於實驗室內用極精確方法以測定，測定原子量之方法前已述其一，為含有測氣體密度 (§217) 者，但極難求得正確之數目。欲求元素之精密原子量，先須精密測定其當量，再乘以能使結果與近似值相差不遠之最小整數。據多數之理由，化學家皆以為令氧之原子量為整數 16.00 較為方便。由此則氫之原子量為1.008。

原子量之數值，顯特化合物之精密分析，此種實驗，必須極端謹慎且須特別精確，對於原子量首作有系統之研究者，為

化學家柏節留斯氏 (Berzelius) 其方法漸被後之化學家大為改進，故現時所公認之原子量皆為由極煩難之試驗而得之結果。美國之瑞卡兒 (T.W.Richards) (圖119) 即為關於此種研究之近代化學家之一。

222. 測定原子量
步驟之撮要。測定元素
原子量之必要步驟茲再從新
撮要如下：

第一，先求原子量之近似值，其法先 (a) 藉密度以決定多種氣態化合物之分子量；(b) 由精細之分析測定每種化合物中元素之百分率。(c) 以元素之百分數乘各化合物之分子量，求此元素在一克分子量中之重量，(d) 比較以上結果，選取該元素之最小重量即為近似原子量。

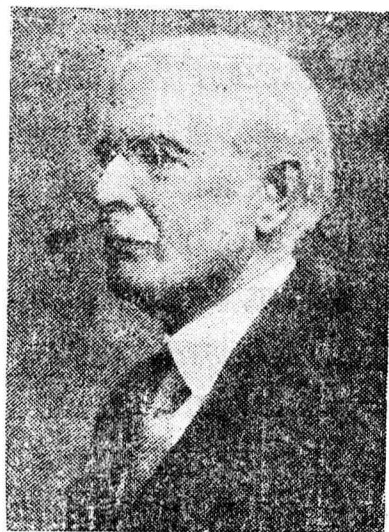


圖119. 瑞卡兒(1868—)哈倫大學之化學教授。因其對於原子量之研究得受諾貝爾之獎金。

第二，由一種或多種化合物中精密測定元素之當量。

第三，以最小正整數 (1, 2, 3) 乘其當量，取其與近似原子量相近之數值，即為精密原子量。

223. 由實驗而得之原子價。元素之原子量恒等於其當量或為當量之倍數前已詳知，凡與當量相乘以求原子量

之因數即爲原子價。例如，鋅之當量爲 32.7，其原子量爲 65.4，故鋅之原子價爲 2。其次鋁之當量爲 9.00，其原子量爲 27.0，故其原子價爲 3。換言之，

$$\text{原子量} = \text{當量} \times \text{原子價}$$

224. 元素類似混合物，同位素。以前之討論，係假定同元素之原子皆屬相似，此種理想早^已視爲正確，但現已知爲不確，因多種元素皆由數種質量大小不同之原子所組成，故現時所用元素之原子量實爲其平^均數。凡元素之不同種類謂之同位素(Isotops)，同位素之化學反應皆同，且實際對於元素之反應亦視爲呈均態。同位素存在之証明首由研究放射性物質而發現，其後物理學家亞斯頓氏 (Aston) 發明比較個體原子質量之方法，始得發見多種普通元素之同位素。例如，氦之原子量爲 35.46 乃 35 及 37 兩種同位素之混合物。下列表內係指明根據亞斯頓氏之同位素及元素。

元 素	原子量	同位素之最低數	同位素之原子量
鋰	6.94	2	7.6
硼	10.8	2	11.10
氖	20.2	2	20.22
氦	35.46	2	35.37
溴	79.92	2	79.81

應當注意者即個體同位素之原子量幾皆爲完全之整數。此

種事實之理由於後再爲解釋 (§523)。現時對於氫，氮，碳，氧，氟，磷，硫，及砷等之同位素尙未知悉，此乃表示彼等皆爲簡單之元素。

225. 測定化合物之分子式。欲求原子量之精確數值，必須有熟練之技巧及極大之忍耐。吾人之首要工作乃在熟習運用原子量。

原子量重要用途之一爲求化合物之分子式。茲將測定水，硫酸，乙炔分子式之法舉以爲例。

水。水之百分組成如下：氫百分之 11.19，及氧百分之 88.81。由實驗又知其分子量約爲 18。故其解答如下：

	百分組成	原子量	原子比率
氫	11.19	÷ 1	= 11.2
氧	88.81	÷ 16	= 5.55

以原子量除百分率(重量)，所得之商即爲相對之原子數，若假定於每分子中有一氧原子則必有二氫原子。換言之，即於第三列內之一切數值用其中最小者除之(即 $11.2 \div 5.55 = 2$)。故水之最簡單分子式爲 H_2O ，此式之分子量爲 $2 + 16$ 即 18，確與實驗所得之數值符合。

硫酸。設百分組成為：氫百分之 2.04，硫百分之 32.65，及氧百分之 65.31。

	百分組成	原子量	原子比率
氫	2.04	÷ 1	= 2.04
硫	32.65	÷ 32	= 1.02
氧	65.31	÷ 16	= 4.08

所得之商之比必與在一克分子式中每種元素之原子數目之比相同，即氫爲二原子($2.04 \div 1.02$)，硫爲一原子($1.02 \div 1.02$)及氧爲四原子($4.08 \div 1.02$)。故硫酸之簡單分子式爲 H_2SO_4 。於此例內，硫酸之分子量極難測定，因即採用此極簡單之式。

乙炔· 設已知乙炔之克分子量爲 25.98，且含有百分之 92.31 碳，其餘則皆爲氫。欲求乙炔之分子式其解答應如下列：

	百分組成	原子量	原子比率
碳	92.3	$\div 12 =$	7.7
氫	7.7	$\div 1 =$	7.7

此化合物之簡單分子式必爲 CH ，而其分子量則爲 13。如欲使與實驗值 25.98 相符合，必須將上式加倍，故乙炔之分子式應爲 C_2H_2 。

問 題

1. 某種氣體含有 30.4% 之氮及 69.6% 之氧。試求能代表其組成之最簡單分子式。

2. 分析某種化合物，知：氫爲 0.84%；碳爲 10.05% 及氮爲 19.11%。代表此化合物組成之最簡單分子式爲何？

3. 碳之某種化合物之重量組成為：碳 52.18%；氫 13.04%；氧 34.78%。其簡單分子式爲何？

4. 一礦石含鈾 84.82%，氧 15.17%，試決定其最簡單之分子式。

5. 設有銅之某種礦石，含有銅 79.45% 硫 20.32%，其最簡單之分子式爲何？

6. 一物質於分析時，得知含有碳 80% 及氫 20%，其分子量爲 30。試求其分子式。

7. 某氣體於分析時，其組成爲碳 73.8%；氫 8.7%；及氮 17.5%。其分子量爲 160.4。試求此化合物之分子式。

8. 某化合物含碳 92.3% 及氫 7.7% 且其蒸氣 1.10 克在標準狀態下之體積為 314. cc. 試求其分子式。

9. 將氮氣分析, 知含有氮 82.4%, 其餘概為氫, 試計算氮之當量。

10. 由下列各種氮化合物之表及前題求得之當量, 試計算 (a) 氮之原子量及 (b) 其原子價:

氮 化 合 物	密度(每升克)	氮之百分數
氮.....	0.762	82.4
一氧化二氮.....	1.97	63.6
氧化氮.....	1.34	46.7

11. 為測定第二題內化合物之分子量, 曾由實驗證明該物質 0.250 克, 能於 20°C 及 740 毫米下, 在水上收集 53.0 cc. 容積之氣體. 試計算此物質之克分子量且按第二題改訂所得之答案。

12. 若將第三題內之化合物加熱於 150°C, 測得生成氣體 185 cc. 重 0.247 克, 試求此化合物之克分子量及其分子式。

第 十 九 章 撮 要

元素之原子量 為表原子相互重量之數值, 普通常用氧原子量 16 作標準。

原子量之近似值 可由其各化合物一克分子量內, 取代表此元素之最小重量而得。

元素之當量 或反應量, 為該元素與 1 克氫化合或置換 (用 1.008 克更為正確) 之克重量。

原子量 或等於當量或為當量之倍數。

$$\text{原子量} = \text{化合量} \times \text{原子價}$$

同位素 爲原子質量相異而化學行爲相同之同一元素。由百分組成求分子式：先以原子量除各元素之百分率，所得之商即各原子之相對原子數，再以分子量求其最簡分子式之倍數。

習 題

1. 原子量與分子量之區別安在？
2. 在何種情形下，原子量與分子量相同？
3. 原子量與化合量之區別安在？
4. 在何種情形下原子量與當量相同？
5. 化合量常謂爲當量，其“當”之意義爲何？
6. 亞佛蓋特羅氏定理爲測定分子量及原子量之根據，試釋其故。
7. 原子量之標準以氧而不以氫，試釋其故。
8. 化學家則定元素之當量較測定分子量易於精確，何故？
9. 精確原子量之表需時時加以改進，何故？
10. 化學家對於發現元素如氫等之同位素頗感困難，何故？

深 究 示 要

原子量之精密測定，對於測定原子量之近代方法，包有多數精密之實驗；但基本之化學根據則頗簡單。參閱摩蘭氏氫及氧之研究 (Smithsonian Contribution, No.980) 及瑞卞兒氫及銀之研究 (Carnegie Publication, No.69)。

第二十章

氮及銨化合物

平 衡

家常用氮——組成及分子式——製備法——性質——製冰——
氮氧化銨及銨鹽——工業用途——由煤製銨及由元素合成法
克魯特氏氮的固着法——可逆反應——動力平衡——觸媒之影響
——溫度及其他狀態對於反應速率之影響，質量作用定律。

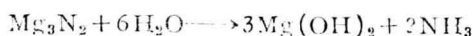
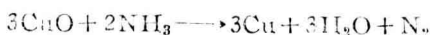
226. 家常用氮。普通家常所用之清潔劑，標題常作氮 (Ammonia)，或為氮水。氮之名稱原屬於一種具有特殊惡臭之氣體，此種氣體極易溶解於水，故常以水溶液出售。氮之具有清潔作用，乃因其為鹼類。因氮氣及氮水皆易揮發，故前曾名之為揮發鹼 (Volatile alkali)。

227. 氮的組成。若將氮水加熱即得一種氣體，係由氮及氫所組成。欲證明氮含有氮，可將乾燥氮氣通過盛有灼熱之氧化銅管，此時氧化銅即被還原為金屬之銅，同時產生水及另一種氣體，可由導管放出証其為氮。氮中含氫，由此試驗內所生之水即可証明。但亦可使此氣通過含有灼熱之鎂管，而確

切證明其為氮中之組成分。於此試驗中放出之氣為氮，管內所剩者為氮化鎂(Mg_3N_2)。若將後者置入水內，仍可發生氮氣。

為測定氮之分子式只須定量施行氧化銅之試驗。由此試驗結果，證明氮內含有百分之 82.3 之氮，及百分之 17.7 之氫，復以各自之原子量除其百分率，即得各原子之比，為氮一比氫三。一磅之氮重約 0.77 克，且其克分子量(22.4 磅之重量)為 17.2。此數值恰與 NH_3 式相符合。

以上反應之方程式可書於下；



228. 實驗室製備氮法。加熱氮水溶液，即易取得

氮氣，當溶液沸騰時，所溶之氣立被排出，因其在熱水溶解較冷水為少，故若欲使其不與水蒸氣混合，可裝置一儀器如圖 120 即使氮通過盛有蘇打石灰($NaOH$ 及 CaO)之乾燥管，去其水分。因其極易溶

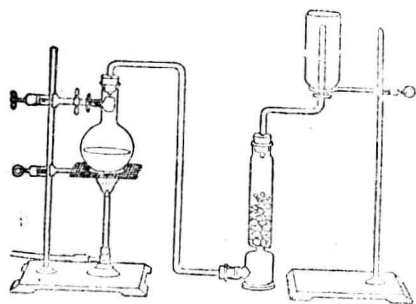
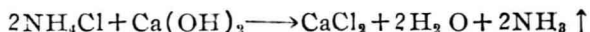


圖 120. 乾燥氮之製備法

解於水，故收集時須使瓶口向下，即可置換瓶中之空氣。

製備氮之另一簡便方法，為於大試管中加熱氯化銨(NH₄Cl)及消石灰(Ca(OH)₂)之混合物，如圖121。其反應之方程式如下：



229. 氮之性質.

氮之性質除其難聞扼喉氣味以外，其最特別者為具有極大之溶解度。氮溶解於水中比氯化氮尤易。

由下述實驗可証明水吸收氮極為迅速。取大玻璃瓶滿充以氮，塞入

一帶有長管及滴管之瓶塞，若將長管頂端插入有石蕊溶液之燒杯中。

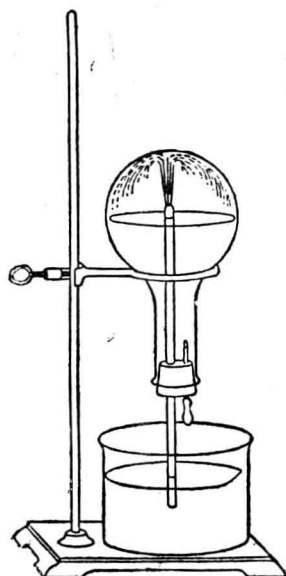


圖122. 易溶於水之試驗。

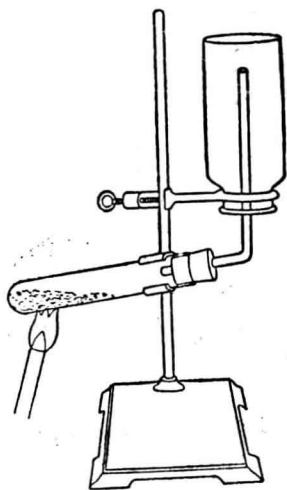


圖121. 加熱氯化氮及消石灰。

(微帶酸性)，並由橡皮球壓少許之水於瓶中，燒杯中之溶液立刻升於瓶內(圖122)，同時紅色溶液變為藍色。

由其分子量為17，可約略估定氮之重約為空氣之半，氮極容易液化，在常溫時約需9氣壓(每立方吋132磅之壓力)之壓力即可液化。

230. 利用液態氮製冰法.

液態之氮，多用於製人造冰及產生冷藏

庫中所需之低溫，此種原理，乃在利用氮之蒸發吸熱。因若加壓力於氮極易於常溫液化，且當壓力移去時，氮即自行蒸發，由周圍之物體吸收大量之熱以去。

圖123即示製造人造冰時利用此種原理之表解。首用唧筒A壓縮氮氣使通過環狀管，此處用流水移去因壓力所生之熱，常

氮於圈內經過時其中溫度為室內溫度，且所受壓力亦足使之變為液態之氮。此液態之氮再使經過膨脹瓣及一組極長且受普通氣壓之環管，即行蒸發（因在普通氣壓下），且由周圍之鹽液內吸收大量之熱，蒸發之氮則令歸於唧筒仍照前者循環進行。此時鹽液之溫度約可低

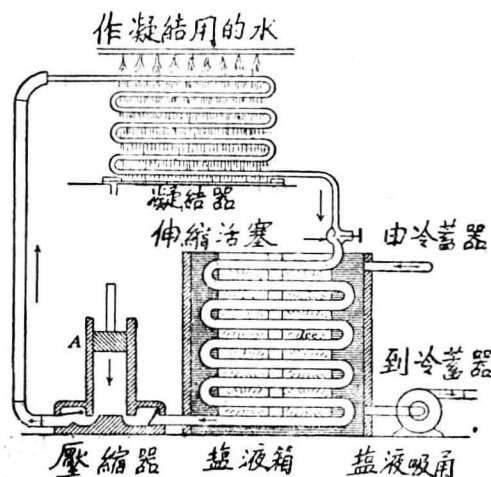


圖123. 製冰器之圖解

於 -15°C 。鹽液乃普通鹽及氯化鈣(CaCl_2)之水溶液，並不能於此溫度下結冰。水若置於適宜之金屬容器中，沉入鹽液，約需42—36點鐘，即可結為冰塊(圖124)。普通無冰冷藏器，亦為同一之理由，惟用二氧化硫以代氮。

若欲使房屋之內保持甚低溫度，可用唧筒將鹽水壓入裝置

於室內之坏管；然後再使歸入氨管之槽內，如此循環不已即可將室內溫度保持極低，其中肉食及他種食物皆可在內保存甚久，因於此種低溫度下，腐敗作用皆能完全停止(圖 125)。

美國多數城市中所用之水皆應用上述原理由大冰廠供給，其應用氮以冷却之冷藏庫則於

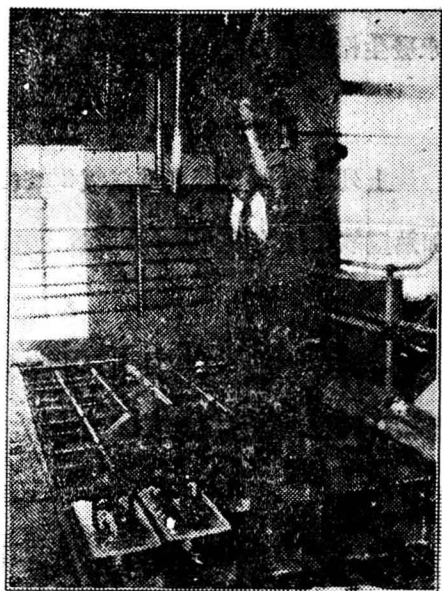


圖124. 人造冰



圖125. 造冰室之內部

出產食物及其他需要之處所完全裝置，他如旅館，俱樂部等地亦皆設有小型之製冰器。

231. 氮氧化鈹.

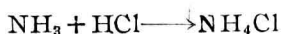
氮與水作用，似不僅為氮在水中之溶液，因所得之溶液含有鹼性，且能變紅試紙為藍色，當接觸時感覺有如肥

皂之滯膩，並可與酸中和而生鹽類。因之顯有一部分之氮，與水發生作用而化合。其方程式為：

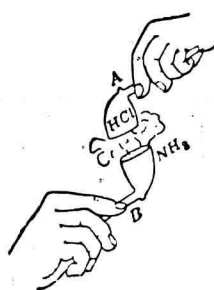


上列反應所生者名為氮氧化銨 (Ammonium hydroxide)。加熱氮氧化銨溶液，仍可分解為水及氮。故可用可逆方程式以代表之。

232. 銨鹽。氮及氯化氮在常溫時化合，所生者為白色結晶固體，謂之氯化銨 (NH_4Cl)：



此種反應可用兩陶土管表明，即將一管內用濃氮溶液浸濕，



另一管內則用濃鹽酸浸濕，當兩管管口接近時，即有白色氯化銨顆粒白霧生成 (圖126)。

此因由兩種液體所蒸散之氣態氮及氣態氯化氮，足以在空氣中發生此種反應。

若將氮氧化銨用鹽酸中和，且蒸發溶液

圖126. 氮與氯化氮之化合

至乾，即得白色之固體，與由氣態氮及氯化氮

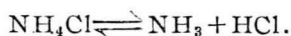
化合生成之產物相同。此物確為氯化銨 (Ammonium Chloride)：



銨基 (NH_4) 雖未能於游離狀態獲得，但有多種之銨鹽存在

其中由原子組成之 NH_4 基，與一價之金屬，如鉀及鈉等之作用極爲相似。

若將銨鹽於乾燥試管中加熱，多數即行分解爲氨及酸，例如：



此處所當注意者即發生之兩種物質，皆具有揮發性。但若冷卻此等物質，則仍可化合爲固體之氯化銨，故亦爲可逆反應。

欲由銨鹽中使氨分出，僅需具熱銨之化合物及他一種鹼性物質(如石灰或氫氧化鈉)，以中和所生成之酸而放出氨，此可由其難聞氣味辨別之，此種反應常用以鑑別銨鹽類之存在。

233. 氨之用途。液態之氨常裝入堅固之鋼筒以作冷卻物質之用，前已敘述，大量之氨則應用於新法製造硝酸上 (§244)。氨之溶液，於日常及工業上皆作清潔劑。硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 則爲極有價值之肥料，因含有百分數甚大之氮，且與他種銨鹽相仿極易溶解於水。氯化銨在工業上則用以製造各種之電池。硝酸銨用於炸藥中，因其極易分解，且不遺留固態之物質。

234. 氨之製造。昔日之氨，皆由蒸餾煤炭所得副產物中之煤液液中製出 (§346)。現時則可直接由元素合成，且產量較前大增，所得之氨除應用於上述之用途外，對於製造硝酸及硝酸鹽類 (§244) 用途尤廣。

235. 氮的固着。昔之化學家早知若通電花於氮及氫之混合物，此兩種元素即行化合而為少量之氮。近年發展兩基於工業之合成氮法，其法皆將氮及氫於大壓力下，加熱至 500°C 。然後再使經過特製之觸媒鐵粉。在昔荷卜氏法(Haber Process)中需加以200氣壓之壓力，且僅有少量之氣化合為氮，此少量之產物或令吸入水內，或使之液化，所剩未化合氣體之混合

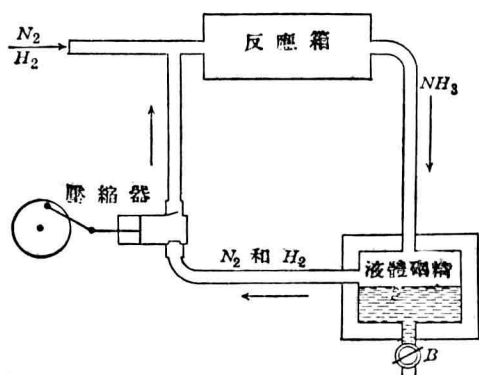


圖127. 直接合成氮法之原理圖解表。

物再使通過觸媒鐵粉(圖137),繼續進行。克勞德(Claude)氏法常施用於1000氣壓之壓力下，可變百分之四十為氮。氣體由一組反應室中通過，其中生成之氮，在未

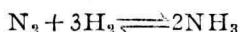
進入另一室中時，即行設法冷却為液態之氮而移去。

普通之氮及氫，常由水煤氣製備。水煤氣之主要成分，為氮，氫及一氧化碳，乃由蒸氣通過灼熱之碳(焦炭)而製成。一氧化碳可使液化以移去，或令與水蒸氣混合，使通過加熱之觸媒，即可使一氧化碳與水發生如下之作用：



所得之氣含有氮(普通在空氣中存在)氫及二氧化碳。二氧化碳可加以較高壓力，使之與水化合而移去。

236. 可逆反應. 由元素直接製氨為可逆反應之另一例：



前已發現多數之此種反應，若狀態改變其反應即反向進行。前於水溶液中碳酸 (§121) 及氫氧化鋅 (§231) 之生成，亦為可逆反應之二例，第 232 節中氯化鋅之解離亦然。

237. 動平衡. 氫及氮之混合物若於壓力下加熱於 500° 並使與細研之鐵粉接觸，即有少量且僅少量之氨生成。前既已述；現若於同一之溫度，壓力，及同一之儀器中，用純粹之鋅以實驗，則鋅皆分解為氮及氫，且僅有少量之鋅未行改變，如此則在密閉器中無論用氮及氫，或用純粹之鋅，其最後結果仍屬相同，此何故歟？

設吾人能於混合時，繼續分析密閉反應室中之混合物，即可發見當用氮及氫以合成鋅時，鋅之數量起首增加甚速，漸次變慢，最後作用顯似停止，且僅有少量之鋅生成，不論時間如何加長亦不能使之再為生成。此時反應或為確實停止，或及於均衡狀態。首之解釋不甚充分，因分子無至最後停止作用之理由，且亦難於設想鋅之分子確於此點停止其分解。對於此

種煩難之狀態，有一完全滿意之解釋，氮之不能繼續產生並非化學反應停止，乃氮之生成及分解皆於同時進行，且具有相等之速率。此種解釋謂之動力平衡，由反應分子之觀點，亦非處於靜止之狀態，平衡狀態時混合物(名平衡混合物)之組成常為一定，因吾人僅考察分子之全部而不考察其分子個體，實則各個分子仍繼續化合為氮且又從新分解為氮及鉍。

化學平衡中一物系進行之情形可藉跳舞廳內情形解釋之，跳舞廳中音樂悠揚不絕，舞客衆多而場地有限，設有百分之五十之舞客正在對跳，餘者或在坐談或在散步。於此晚間舞客之比例，足可保持不變。因其間有因疲乏而休息者，餘客即可代之而舞，如此繼續代替不已，雖每時有多次之改換，其跳舞者與休息者之比例，常可不變而保持固有之平衡。

238. 觸媒之影響。氮及鉍於 500°C 時可並存而不為氮，氮於同一溫度亦可保持而不分解。此時二物系皆為暫定狀態(不平衡)(Metastable)，但若加入適宜之觸媒，微量之元素即行化合。若起首用氮，則除少量外全行分解。由此可知觸媒有促進反應速率之功效。未用觸媒前反應進行慢至不易覺察，改用觸媒後短期內即可到達平衡狀態。故觸媒能減少反應混合物到達平衡之時間，但不能改變平衡之組成。

239. 溫度之影響. 平衡混合物之組成隨溫度而改變，即就氨言，溫度愈低，產生愈多；但在其他反應，適得其反。細察氨平衡時溫度之影響，極易問及何以溫度必須高至 500°C . 方可進行。若能熟記平衡狀態非能立刻到達，而需相當之時間，則此問題極易解答。氨之生成及分解，二者皆以可量速度而進行，其速率隨其物質濃度，溫度及觸媒之存在而定。若有適宜之觸媒則溫度愈高平衡之到達愈快。設有製氨者，為產生最高量之氨，必須期待一年，雖其產量可達百分之 80. 其法絕非成功。故須用最好觸媒及較高溫度，以促進其進行之速度。製氨者之目的亦極欲得較低溫度，及照常之迅速方法。其理想之觸媒為能使在室內溫度或液態氨之沸點，進行迅速者。但現尚未發現此種觸媒。最佳之觸媒僅能於 500°C 以上促進反應，故現時化學家亦須以此為滿足。

240. 影響反應速率之因子. 以上所述，溫度增加對於化學反應加速之一例甚為重要，此種影響^{往往}甚為鉅大，且可解釋實驗室中加熱物質以促反應進行之事實，平常升高溫度 10°C 可使反應速率增加一倍。

例如，柯達顯像箱之指南，溶液若為 70°F ，用以顯像片之時間為 15 分； 65°F 需 20 分； 60°F 需 25 分鐘；在 55°F 需 30 分。此意指顯像藥之溫度升高華氏 15° (或 8.3°C)，可使反

應加快一倍。

他種增加化學反應速率之方法，爲增加反應物質之一之分量，由前已知 (§23) 木炭及其他物質在純氧中燃燒較在空氣(爲以氮稀釋之氧) 中爲速，輪船用煤常藉有力通風以燃燒使能迅速供給所需之氧，亦即加增分量之實例。凡在一定容積內物質之數量謂之濃度 (Concentration)，故可謂化學作用之速度視反應物質之濃度而定，加增濃度，反應速度亦即加快。

241. **質量作用定律**。於實用上，皆願化學反應得向一方繼續進行，以期獲得可能之產物。在可逆反應中，若將反應物質之濃度增加或將產生物質之濃度減少，即可如法施行。說明平衡混合物內關於物質濃度關係之算術解釋，謂之質量作用定律 (Law of mass action) 此種重要原理之詳細討論，不在初學範圍以內，但可示一二實例，以見一斑。

若將氫氧化銨溶液 (§228) 煮沸，氮即逸散且有更多之氫氧化銨分解爲水及氮，此溶液最後可完全分解，氮則隨時煮沸散去。碳酸溶液亦然。質量作用定律有時謂之分子濃度定律 (Law of molecular Concentration)，於離子反應一章內當有他種之實例。

第二十章撮要

氨 (NH_3) 爲無色具有刺戟臭味之氣體，其重約爲空氣之一半，極易溶解於水，在平常溫度易於液化。

自然界中氨 由動植物腐爛而生，實驗室中常加熱氨水或氯化銨及氫氧化鈣之混合物以製備。商業用氨或由蒸餾煤炭而得或用荷卜氏及克勞德氏方法直接使氮及氫化合而合成。

化學性質：氨可還原氧化銅爲銅，而生水及氮，並可與灼熱之鎂化合，生成氮化鎂及氫。氨與氯化氫化合則生氯化銨。

氨在水中之溶液爲鹼性，且含有氫氧化銨之 NH_4 基及 OH 基。

製備銨鹽可用酸中和氫氧化銨。

氨常用以製冰或用爲清潔劑（在水溶液中）及製銨化合物及硝酸之原料。

氮之固着 意謂由空氣中之游離氮素以製氮之化合物。

可逆反應 可到達平衡狀態，在此狀態中，各方面之反應皆以同一之速度進行，而其平衡混合物組成之百分數不變。

觸媒 可減少反應混合物到達平衡狀態所需之時間。增高溫度可以加快化學反應之速率，加增作用物質之濃度亦可增加反應之速率。

質量作用定律：增加一種作用物質之濃度或減少一種產物之濃度，能使反應向一方面進行，且易到達完全。

習 題

1. 氮銨之區別安在？
2. 乾燥氮與乾燥試紙之作用如何？何故？
3. 製冰廠中常用之兩種氣體為何？其所具之通性為何？
4. 如何方可證明氮氧化銨為鹼類？
5. 氮常謂為鹼酐，試解釋之。
6. 可逆反應之意義為何？試由此章內選述四例。
7. 鹽類中銨基之存在，應如何鑑別之？
8. 試作以硫酸中和氮氧化銨之方程式。

9. 有氮通過加熱之氧化銅，生氮 500cc. 問需用氮若干立方糶？

10. 使氮通過加熱之鎂，生氮一餅，問需用氮若干餅？

11. 若將 10 克之氮化鎂置於水中，問可生氮若干克？

12. 若氮水含氮之重為 35%，其密度為每立方糶 0.882 克，

問於 100cc. 溶液中存氮若干克？

13. 欲得第 12 題內所需之氮，問需若干克之氮化銨始可與消石灰作用而產生？

14. 質量作用定律對於工業化學家甚為重要，試解釋之。
15. 於商業之化學方法上，觸媒甚為重要，試釋其故。
16. 氮之固着，何以成為重要之化學問題。

深 究 示 要

製冰· 設為可能,可參觀冷藏庫或製冰廠· 製冷之主要消費為何?考察家用之冷藏器· 並以溫度計測其溫度· 冷藏庫內之溫度若干?製冰淋器中之溫度若干?無冰冷藏器所利用之原理為何?(Cressy: Discoveries and Inventions, Chemistry in Industry, vol. 2.)

復 習 題

1. 試述一實驗以決定 (a) 溶液是否為飽和溶液, (b) 某種無色水之試樣中是否含有溶解之固體, (c) 水中是否含有溶解之空氣, (d) 鹽類是否潮解, (e) 及酸溶液是否稀釋·
2. 用分子式完成下列之方程式, 並均衡之:
 - (a) 二氧化硫及水及氫氧化鈣·
 - (b) 氨(氣體)及氯化氫·
 - (c) 二氧化錳及鹽酸·
 - (d) 氯化鋁及苛性鈉·
 - (e) 硝酸鉛及硫化氫·
3. 略述何以能證明大氣中含有氮, 二氧化碳及水蒸氣·
4. 一實驗證明, 2.16 克之銀與氯作用可生 2.87 克之氯化銀, 試由此結果計算銀之原子量· 設氯之原子量為 35.5.
5. 某氣態化合物含有百分之 85.71 之碳, 百分之 14.29 之氫, 其比重(以氫為標準)為 35. 問其分子式為何? (原子量 $C=12, H=1$.)

第二十一章

硝酸及氮之固着

硝石——硝酸之製法及性質——氧化劑——王水與金屬之作用——硝酸鹽—— NO_3 根之鑑別——用途，氮之固着——直接氮法，氮化法及直接氧化法——爆發物——自然界內氮之循環——充作肥料之氮化合物——氮之氧化物——氧化氮——二氧化氮——一氧化二氮。

242. 氮之固着問題。硝酸及硝酸鹽之對於現代生活，甚為重要，因其為製造爆發物 (Explosives) 及肥料 (Fertilizers) 之必需物質。硝酸及其鹽之主要產源，昔為智利硝石，共供給現時不僅日漸變竭，且一遇不幸事件發生，他處即有割斷供給之可能，如前於歐戰時是。但在大氣中，氮之含量極多，故可由其中合成硝酸及其誘導物質，實際現已發展多種關於此種製造之極有效方法，謂之氮之固着法 (Fixation of nitrogen)。前一章中已將氮之製法敘述，在此章內，即將詳述商業所用之其他二種方法。

243. 硝石。硝石為火藥之成分，盡人皆知，且為保存肉食之物質。在昔皆於亞洲乾燥地帶獲得，因此等地方之動物遺體，常分解為他種產物，與鉀化合，而生硝酸鉀 (KNO_3)。他種相似之化合物，謂之智利硝石 (Chile Saltpeter)。在智利及

秘魯成極大之礦藏 (圖128)而存在。

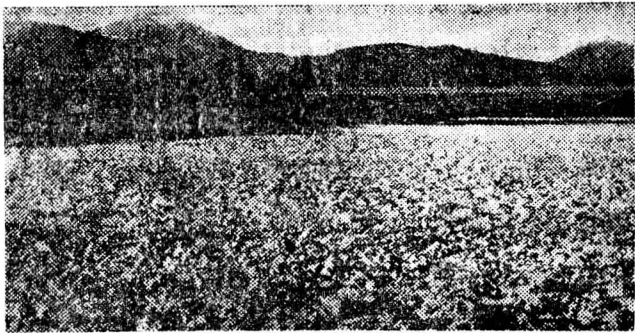


圖 128. 智 利 硝 田

探出之智利硝石,含有17—50%之硝酸鈉 (NaNO_3)。九世紀時,人類已知由硝石製造硝酸(HNO_3) (nitric acid),其方法與現時採用者相同,且因具有活潑之化學性質,故名此酸為強水。

244. 硝酸之製法。普通製備硝酸之方法,與製備鹽

酸之方法極為相似,即藉濃硫酸與硝酸鹽類之作用。在硝酸鹽類中,最豐富者為硝酸鈉,將硝酸鈉與濃硫酸混和,置入曲頸甌內

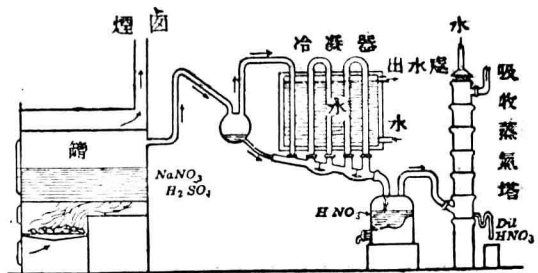
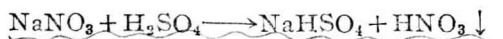


圖129. 商業上製硝酸法

加熱。在實驗室中常用玻璃曲頸甌，但在商業製造上則須用鐵製者（圖129）。硝酸較硫酸易於揮發，故可蒸餾而出，且凝結於適當儀器中，其殘留於曲頸甌中之物質，則為酸性硫酸鈉：



近年大量硝酸，多由氧化氮而得，其法即將氮及空氣之混合物與觸媒鉑共同加熱：



上述方法能於較低溫度施行，故僅需極少之能力。製酸之氮普通皆用合成法（§234）製造，所產硝酸則使變為硝酸鹽類（§249）。

245. 性質。純粹硝酸為無色液體，沸點為86°C，若曝露於濕空氣中立即強烈發煙。硝酸與水能以任何之比例混合，平時所購之濃硝酸，約含純酸百分之68。其餘概為水分。此混合酸之密度，約為每立方糵1.4克，且其沸點為120°C。硝酸具有極高之腐蝕性，設滴數滴於皮膚，即能灼傷。稀釋硝酸亦可使布帛及皮膚變為黃色。

硝酸極易分解為水，二氧化氮（NO₂），及氧。置於日光下，經時稍久，分解作用即行進行。若將此酸強烈加熱，則其分解尤為迅速：



二氧化氮為赤褐色之氣體，能溶於水，若令其溶解於硝酸中，硝酸即現黃色。發煙硝酸即溶有多量二氧化氮。

欲明硝酸分解之產物，可將陶土細管一端，潛入水底，如圖 130. 加熱管莖至赤熱，注入數滴硝酸於管端盃內，即於管莖內分解為水，氧，及二氧化氮。二氧化氮能溶於水。故僅能收集氧氣。

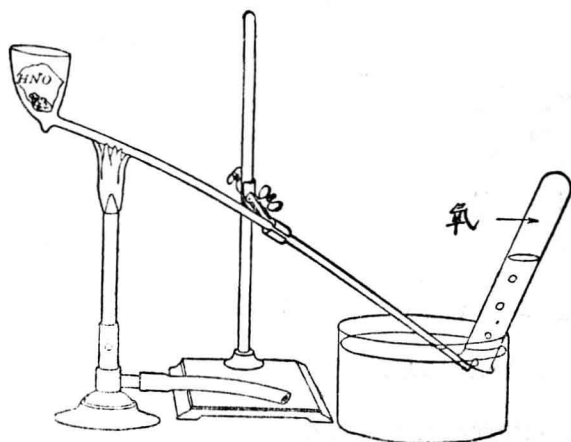


圖 130. 陶管中硝酸之分解

二氧化氮之特殊赤褐色，則於水內初起氣泡時易於察見。

246. 氧化作用。硝酸既易分解而放氧，故為極佳之氧化劑。其如氧化劑作用代表分解之方程式如下：



所生之氧為被物質取用者，而非能放出者，故記符號於括號內，以示區別。

硝酸之氧化作用，易於證明，即將鋸屑徐徐加熱，並滴二三滴硝酸於熱焦木屑上，此實驗最好能於坩鍋或磁碟中施行(圖131)，焦屑立即着火，所生木炭則消耗硝酸分解之氧而燃燒。

247. 王水. 硝酸可氧化鹽酸為水及游離之氯：

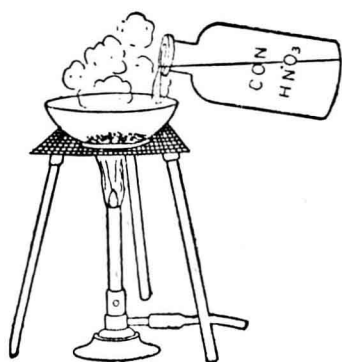
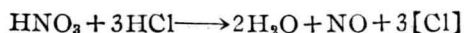


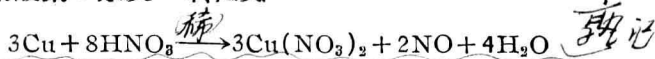
圖131. 硝酸與焦鋸木之作用

因此之故，三分鹽酸及一分硝酸之混合物，能徐徐發生氯氣。氯在初生時，性情極為活潑，此種混合物謂之王水(Aqua regia)。王水能將金及鎳溶解。凡元素由化合物中甫生之態，謂之初生態(nasent state)，多種元素於此狀

態中較於游離狀態中更為活潑。初生態之元素常加括號於符號以表示，現因不甚明瞭初生態元素之分子狀態，故僅作其單原子式而表示。

248. 與金屬之作用. 硝酸與金屬之作用，不與他種酸類之作用同，雖稀硝酸，亦不能與金屬作用而生氫；因初生之氫，立被硝酸氧化為水，而酸則被還原為氮之氧化物。硝酸反應所生之正確產物，全視酸之濃度及所作用金屬而定。有時氮之氧化物可進一步被初生態之氫還原為氮。

稀硝酸與銅之作用，可為普通此種反應之範式，此處產生物質為硝酸銅，水及一氧化氮：

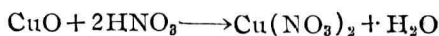


上列方程式較難，以能熟記為最佳。

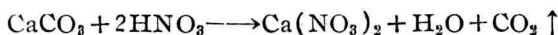
249. 硝酸鹽。硝酸為一鹼酸，用鹼中和而生之鹽，謂之硝酸鹽(nitrate)，如：



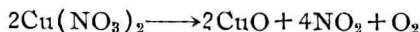
除金及鉍外，硝酸能溶解多種金屬及金屬之氧化物，如氧化銅，而生相對之硝酸鹽及水：



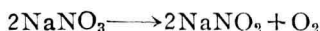
硝酸遇數種鹽類可生揮發性之產物：



硝酸鹽不能用沉澱法製取，因凡金屬之硝酸鹽皆能溶解於水。若需某種金屬鹽之水溶液，常取該金屬之硝酸鹽而製備。加熱硝酸鹽，即徐徐分解為金屬氧化物，過氧化氮及氧：



若為鈉及鉀之硝酸鹽，其產生物質則為氧及亞硝酸鹽(Nitrite)：



硝酸鹽之鑑別 加濃硫酸於硝酸鹽，並與銅共熱之，所生之硝酸即與銅作用而現赤褐色之蒸氣。此法對於鑑別硝酸鹽，甚為簡易。加硫酸亞鐵(FeSO₄)於欲檢驗之溶液中，可察之微量

之 NO_3 基。當注入濃硫酸時，即於混合之溶液下形成一層。且於較重之硫酸層上，發現一黑褐色圈(圖132)，此即証明有 NO_3 基存在。黑褐色化合物之組成，至今未明，但此鑑別法極為精確，惟於試驗時須有相當之熟練。



圖132. 黑棕色圈表明硝酸鹽之存在

250. 用途. 爆發藥及

染料之多種有機物質，皆由硝酸直接或間接製造而來。硝酸常用以作清潔劑及溶解金屬之

物質；硝酸鹽則多用以爲肥料(參閱 181 頁工業表解)。

氮之固着

251. 直接氨法. 氮由元素直接合成，已詳論於前 (§235)。因只須極抵之費用故爲現時最重要之方法。所得之氮，不僅能變爲氨鹽及尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)，以充特殊之肥料。且可氧化爲硝酸 (§244)，更進而製硝酸鹽。

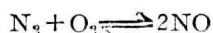
252. 氮氰化物法. 另一製氮之法，不甚直接，加熱發生乙炔之碳化鈣 (CaC_2) 即可與氮化合而生氮及另一化合物，謂之氮氰化鈣 (CaCN_2)：



於壓力下將此化合物 (CaCN_2) 通入水蒸氣，即可分解而生碳酸鈣及氮。



253. 直接氧化法。氮及氧在極高溫度時有微量可直接化合，且此作用為可逆者，溫度加增作用即可向右方進行：



於 2000°C 時混合氣體僅有百分之一化合，於 3000°C 時有百分之五；但在常溫時此平衡混合物則不含有氧化物。若使氮與氧之混合物加熱至 3000°C ，並令徐徐冷至室內溫度，則無明顯之變化。於高溫生成之一氧化氮，可隨溫度之降低而變為原來之元素。但若將此混合物迅速冷卻，此種作用即無完全行使反變化之時間，故可遺留一定量之一氧化氮。

由大氣直接使氮氧化之多種商業方法，指基於此定理 (圖133)。於此多種方法中，皆使空氣由強烈電弧所發之光焰中

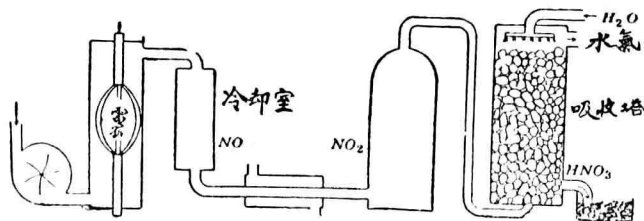
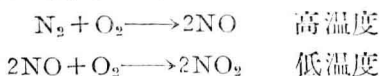


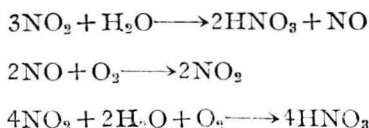
圖133. 畢克蘭—愛德氏方法之圖解

吹過，經過電弧，空氣到達極高溫度；及至離開火焰再使突然冷卻，即有一氧化氮生成。由電爐所生之氣體約含有1%之一

氧化氮，但因在此混合氣體中尚含有甚多過量之氧，故當冷卻時，一氧化氮隨即變為二氧化氮：



氣體導入上設噴水器之反應塔中，二氧化碳即與水化合而為硝酸及一氧化氮，後者復與空氣接觸而生更多之二氧化氮，此再與水作用，故於空氣存在時一氧化氮可完全溶於水中而生硝酸：



所得硝酸常用碳酸鈣中和而為硝酸鈣，此物常用作肥料或為製造硝酸之原料。

上述製造硝酸之方法（謂之畢克蘭—愛德法 Birkland-Edyde）在挪威極為盛行，因該處有豐富之水力故電力亦極便宜。

254. 爆發藥。爆發為極速之化學作用，乃由液態或固態之爆發物質，發生極大容積之熱氣體而生，作用愈速，產生之氣體亦愈多，而其爆發之能力愈為猛烈。昔日之黑火藥（Black Power）即為木炭，硫黃，及硝酸鉀之混合物，用火燃之即發生大量之氣體而燃燒，若此作用發生於有限之空間，如槍筒中，即具有極強烈之擴散力。

現時之爆發藥皆為含有氮及氧之碳化合物，且皆由硝酸與多種不同物質作用而生成。若令其與他種爆發之炸藥接近，或用火燃之，皆能迅速分解。前者之引火方法謂之引爆發（Detonation）爆發藥分解後能生大量之氣體，且具有極高之溫度及可驚

之壓力，故能使物爆炸。

鎗炮統內之無煙火藥，皆藉硝酸與棉花之作用而製成。棉花為碳，氫，氧之化合物。通常謂之纖維素；硝酸與之作用生成之化合物為硝酸纖維，此種硝酸纖維可藉溶媒之力，轉變為膠凍狀物；並經壓縮而為棒形或條狀而乾燥之，鎗內彈殼被火線引擊，立刻發生燃燒，所生氣體即將鎗彈衝擊而出（圖134）。三硝基甲苯（T. N. T, Trinitrotoluene）及苦味酸（Picric acid）常用於礦中及高度爆炸之彈中，前者由硝酸與甲苯之作用而生成，後者為由硝酸與石礞酸之作用而生成。甲苯與石

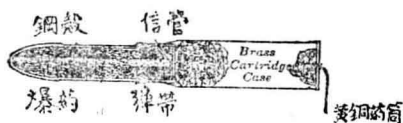


圖 134. 槍彈

礞酸皆由煤焦油中製出。欲使上述二物爆發；必先用極敏銳之爆炸物相引，即可突燃爆發，且具有極猛烈之作用，發生極大之破壞。

硝酸與甘油($C_3H_5(OH)_3$)作用，生成者為硝化甘油(Nitro glycerin)，乃極敏銳之爆發藥。通常皆須混合他種物質而用，若令與鋸木或有孔物質相混，並加入硝酸鈉，所得者即為炸藥，炸藥之性質極為猛烈，故不適於槍礞中，惟對於掘洞以及平時或戰時之破壞工作，則皆屬需要。其於現代農業上亦應用之以作擊碎石塊，拔除樹根（圖135），開水溝及穿孔植樹等事。

現代戰爭皆以大量運用多種爆發藥物為根基，此類爆發藥皆藉硝酸與他種物質之作用而製造，戰爭國家若智利硝石之來

源斷絕，則必須另為設法，使能由空氣中製造硝酸，或儲藏大量之硝石；歐戰時德國之能繼續戰爭，乃因該國之化學家，發明由空氣中製備硝酸之方法故。

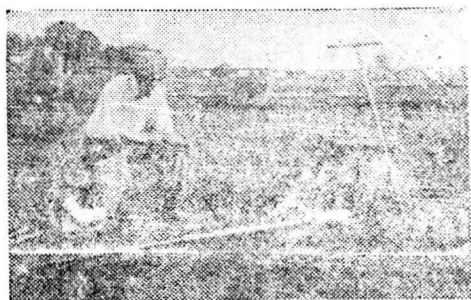


圖 135. 拔樹根

謂之蛋白質，為由氮，氫，氧，碳所組成。植物可藉二氧化碳及土中之有機硝酸鹽類而生長。動物體內之蛋白質，即皆由所消費之植物或其他動物而取得。植物及動物生活所遺之

255. 自然界內氮之循環。氮之化合物為具有生命之植物及動物之必要組成，天然存在之氮化合物，

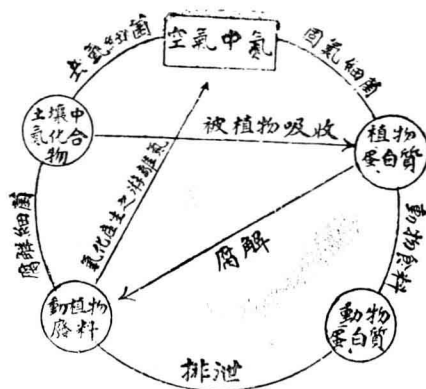


圖 136. 氮之循環

多數廢物，皆含有各種不同之蛋白質化合物。此種不同之化合物在土壤內極易被細菌作用，變為銨之化合物，而銨化合物復

能被他種細菌氧化爲硝酸鹽類。此硝酸鹽類植物又可吸收之(圖136)以爲其食料。故氮於植物動物，及土壤間適形成一繼續不斷之循環。

256. 氮之化合物爲肥料。 氮之循環中，不幸有數因子能使攪亂，第一，多種細菌可轉化土壤中之硝酸鹽類爲游離氮素而消失；第二，現代文明進步，多數植物及動物消毫剩餘之廢物，不能反回土壤；且其間大量皆沈入海中或河底。因此之故必須設法供給氮於土中，使植物能吸收利用。動物剩餘之廢物如大糞，對於植物甚有效用，且爲最佳肥料，但此物供給甚爲有限。化學家所能製出之人造肥料，即含有銨化物及硝酸鹽類。其由直接將氮氧化而得之硝酸則皆轉化爲硝酸鈣並直接用爲肥料。各處尚有直接用氰化鈣爲氮肥者。由其所製之氮，或直接合成之氮，皆可作銨鹽利用，或將其氧化爲硝酸而利用其硝酸鹽。此種由空氣中收集植物所需有效氮之問題，實爲將來重要經濟問題之一。



圖 137. 能定氮之根瘤細菌

多數植物自身即具有轉變空氣中氮爲有用化合物之能力，

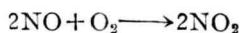
此乃由於細菌之作用。此類細菌在豆科植物之根瘤中存在極多(圖137)。現時並可購買之，若於未殖以前與同科植物結合，如此即可使細菌在根部繁殖，因而植物自身亦能自行直接產生氮肥。

氮之氧化物

257. 氮之氧化物。氮有五種氧化物，其中僅有三者重要。為一氧化二氮(N_2O)，一氧化氮(NO)及過氧化氮(NO_2)。三氧化二氮(N_2O_3)及五氧化二氮為不穩定之物質，故皆不甚重要。

258. 一氧化氮(NO)。一氧化氮可藉稀硝酸與銅之作用而迅速製備，此種反應之方程式，前已討論(§248)，所用儀器則與發生氫者相同，所得之氣體無色且幾不溶於水中。

一氧化氮之最要性質，為其與氧化合之能力，即在平時溫度，亦可化合而為赤棕色之二氧化氮(NO_2) (Carbon dioxide)。



259. 二氧化氮(NO_2)。一氧化氮與氧接觸，所生者為

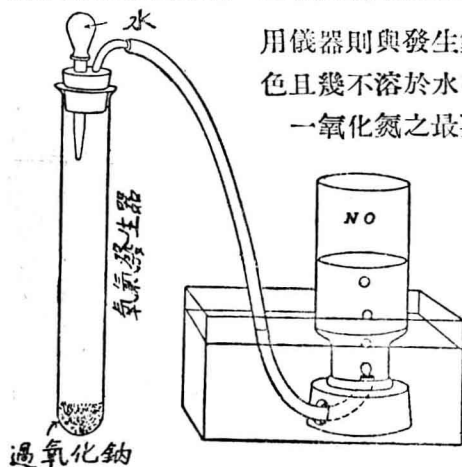


圖 138. 引氣入一氧化氮

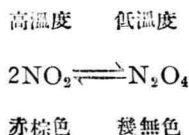
二氧化氮，具有極難聞之氣味，且吸入時甚為有毒。

製備二氧化氮可照前述方法先製氧化氮，並於水中用管收集，次再通氧於管內，氧可將水滴入過氧化鈉 (Na_2O_2) 而發生之。氧入管內立與一氧化氮化合而為赤棕色之二氧化氮，但此顏色不久即行消失，水並升入管內，此乃因水與二氧化氮發生作用之故。

二氧化氮之有趣性質為能與水化合而為硝酸及氧化氮：



冷卻時此氣體變為灰黃色，且其密度增加兩倍。此灰黃色氣體之分子式為 N_2O_4 ，名四氧化二氮，於普通溫度下乃二種氧化物之混合物，故可用可逆方程式表示此種關係：

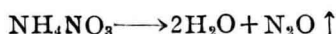


化學反應之平衡狀態隨溫度而變之事實 (§240)，上之反應即為其最佳之一例。於各種溫度下，此二種氧化物之數量皆有一定之比例。

前於製造硫酸之鉛室法內，已知二氧化氮為牽引氧之氣體 (§187)。

260. 一氧化二氮 (N_2O)。一氧化二氮為牙醫常用為麻醉劑之氣體，亦為暫時止痛之首用氣體。因其能令人發生狂笑之症，故亦謂之笑氣 (Laughing Gas)。

硝酸銨加熱即可分解為水及一氧化二氮，此為製備此氣之簡便方法：



儀器可照 139 圖裝置。加熱時須加以適宜之調節，否則易起爆炸。硝酸鹽首先熔融，繼即分解且有氣泡發生，產物之一為水蒸氣，可於接水瓶內凝集之。另一產物即為一氧化二氮，可於溫水中收集之。因其微溶於溫水。

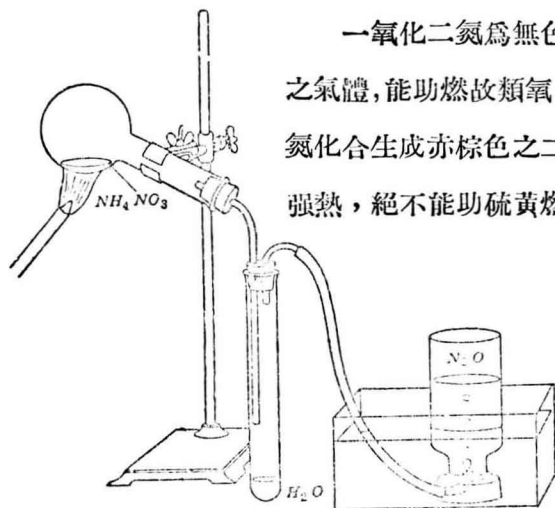


圖139. 一氧化二氮之製備

氣混合，使病人不致完全缺乏氧氣。

一氧化二氮為無色且具少許甜味之氣體，能助燃故類氧，但不能與氧化氮化合生成赤棕色之二氧化物。若非強熱，絕不能助硫黃燃燒。一氧化二

氮易使液化，市上常裝入鋼甬售賣。割症應用時，常與空

第二十一章 撮要

硝酸 為由加熱濃硫酸及硝酸鈉，或由氮之接觸氧化而製成。硝酸為無色液體，能與水混和。市售之濃硝酸含水為百分之 32。

硝酸 易於分解為氮氧化物及游離之氧，且為強有力之氧化劑。硝酸與鹽酸之混合物為王水，可發生初生態氮。

硝酸 與金屬作用，發生氫時極少，故與多種酸不相類似。普通所生者為氮之氧化物；有時可生成氮。

硝酸鹽類 可藉硝酸作用於下列各物而製取：

- (1) 金屬，(除金及鉍外)；
- (2) 氧化物及氫氧化物；
- (3) 能生揮發性物質之鹽類。

硝酸用途：製造炸藥，肥料，及染料。硝酸鹽中最重要者為鈣鹽及鉀鹽。亞硝酸鈣可由加熱硝酸鈣取得。

氮之固着 意由空氣中收集氮以製氮化合物。商業上氮之固着有下列三種：

- (1) 直接氮法；
- (2) 氮氰化法；
- (3) 直接氧化法。

硝酸常用 以製各種炸藥。無煙火葯為硝酸纖維素乃由棉花製成。彈殼及礦中所用燃燒之物為三硝基甲苯 (T.N.T.) 或苦味酸。炸藥為吸入多數有孔物質之硝化甘油及硝酸鈉之混合物。

酸硝酸鹽類 對於植物生長極關重要。氮於動植物及土壤中進行循環不已，但有數因子可破壞此種循環，故必須加硝酸鹽類於土中以作肥料。

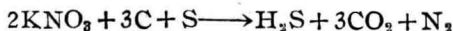
稀硝酸 與銅作用可生一氧化氮。一氧化氮與氧接觸可化合為二氧化氮 (NO_2)。此物為紅褐色，有毒，能溶於水之氣體。二氧化氮冷後，分子加倍且變為四氧化二氮 (N_2O_4)。

硝酸鈍加熱 即產生一氧化二氮 (N_2O)，可助燃，且具

麻醉性·

習 題

- 何以智利硝石礦甚有價值？
- 商業製造硝酸常用硝酸鈉以代硝酸鉀，試述其故·
- 氨水，強水，王水及純水各爲何物？
- 試解釋金及鉛溶於王水發生氯化物之反應情形·
- 列舉三種不溶於鹽酸而溶於硝酸之金屬·*汞，銀，銅，鉛*
- 列舉爲強氧化劑之二種酸類·試比較其性質 (a) 當在稀溶液時及 (b) 在濃溶液時·*硫酸和硝酸*
- 試述在氮之氧化物中所示之定律，並解釋之·
- 氧及一氧化二氮之區別安在？
- 加熱下列各硝酸鹽類，有何變化發生，並書其方程式·
(a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, (b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, (c) KNO_3 ,
(d) NH_4NO_3 , (e) HNO_3 .
- 濃硝酸約含水 30% 而濃硫酸含水約 7%·試解釋硝酸含水較多之原因·
- 10克之硝酸鈉可製硝酸若干克？
- 10克之硝酸鉀可製硝酸若干克？並與(11)題之解答比較之·
- 試由分子式 NO 計算一氧化氮之密度(每升克)·
- 用稀硝酸發生一氧化氮一升，問需銅若干克？(於標準狀態下)·
- 一升之一氧化氮與空氣接觸而變爲二氧化氮，問需空氣約若干升·
- 硫酸銨爲極濃之商業肥料·其中含氮之百分數爲何？
- 黑火藥燃燒，其反應方程式如下：



(a) 試計算火藥中三種成分之約比(b) 方程式中所生氣體之百分率爲何？

深 究 示 要

美國氮之固着·現時商業上最完善之固定氮法爲何？美國最常用者爲何種方法？由空氣以製氮化合物實爲一國之重要問題，何故？

(Slosson: Creative Chemistry, Duncans: Chemistry of Commerce, U.S. Dept. of Commerce Bulletin No. 52—Utilization of Atmosphere Nitrogen, Findlay: Chemistry in the Service of Mankind, and Chemistry in Agriculture.)

炸藥· 硫酸及硝酸皆爲製造炸藥之重要物質，何故？戰時之炸藥尚需何種物質？商用炸藥又需何種物質？無煙火藥，F.N.T, 甘油炸藥· 雷酸汞之區別安在？各種之製法爲何？農業及礦中所用者爲何種？ (Martin: Modern Chemistry, Tilden: Chemical Discovery and Invention, Chemistry in Industry vol.2.)

第二十二章

離子及電子

電解質及非電解質——電解質之反常性質——電離——電解。

電子——真空管——X線——鹽類之構造——離子及原子。

261. 溶液為導電體。各種物質溶於水中之溶液，其導電能力甚為懸殊。數種溶液不能完全導電；其餘則導電極易。試觀察下列實驗即可見其相異處。

裝置儀器如圖140，即可約略研究溶液之導電力。圖中二鉗

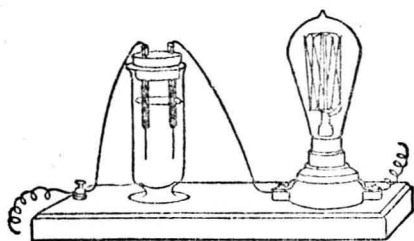


圖140. 指示導電能力之儀器。

線與電路連接，在一線端連結之燈用以抵抗並調節電流。且能指示電流之存在。燈若發光，溶液即為能導電者。

試先用此儀器試驗蒸餾水，次及糖溶液，鹽，鹽酸，氫氧化鈉，醋酸，氫氧化鋁及酒。即見用純水或糖液及酒時，燈不發光；鹽，硫酸，及氫氧化鈉能使燈發光極亮。醋酸與氫氧化鋁則僅能使燈稍發赤色之微弱光亮。

試觀察導電之溶液，其中電極處有多數氣泡升起，此即證明化學變化之進行。酸類鹼類及鹽類之溶液謂之電解質 (Electrolytes)，因彼等皆可傳導電流。而純水及酒則謂之非電解質 (nonelectrolytes)。電流經電解質時常有化學變化發生，此顯與金屬導體相異。

262. 電解質之其他特性。酸類鹼類及鹽類之溶液，除為電解質外，尚有他種不同之特性。前於第十七章內已知一克分子之物質，如糖，溶於一呎水中，可使冰點自 0°C 降至 -1.86°C ，且使沸點由 100°C 升至 100.52°C 。若將一克分子之氯化鈉或硫酸溶於一呎之水中，亦能使冰點降低及沸點升高；但其影響約較糖者大兩倍。凡電解質皆有相似之性質，故謂酸類鹼類及鹽類皆能使冰點不規則降低，而使沸點不規則增加。



圖141. 亞赫尼氏(1859—)倡離子說。

前已見冰點之降低與沸點之升高，直接視已知重量溶媒中存在之分子數目而定。故於電解質中所含之溶質分子似較在非

電解質中者為多。若假定物質分子，如鹽，溶於水中，即可

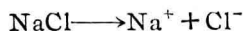


圖142. 法拉第 (1791—1877) 對於
電子及化學之重要發明甚多。

破裂為二或較多之部份，每部份亦如分子，皆能於溶液中轉動自如，則對於上述情形即可予以滿意之解釋。

263. 離子. 根據上述事實瑞典化學家亞赫尼氏 (Arrhenius) (圖141) 倡一學說謂之離子學說 (Theory of ions). 彼假定鹽溶於水，即分離為氯及鈉之粒子，且每個粒子皆帶電荷，鈉帶

陽電荷，氯則帶有陰電。此種分解作用謂之電離 (ionization)；法拉第 (Michael Faraday) 對於帶電粒子定名為離子 (ions)，意謂“游者”。下列方程，即代表其變化：



註. 離子可書十或一於符號之後面上方以表示。

帶電之粒子或離子切勿與原子相混；離子乃帶電之原子，其電荷能完全改變分子之性質。鈉之離子不能於水溶液中到處漂流，且亦不與水發生作用，故與鈉之分子絕不相同，因鈉為極活動之金屬，能與水立刻發生作用。

現時可藉離子說以解釋冰點降低及沸點升高之電解質不規則性質。例如，分子既能破裂為離子，則在鹽類溶液中分子之數目，較在非電解質糖之等分子溶液中既多一倍。

264. 電解. 茲再用此學說解釋關於電解質之二種事實；即能導電，及能被電流分解，設於一燒杯內，盛有鹽酸，且於溶液中裝入二電極（如圖143）。據離子說溶液中除水外（僅有微量離子化），尚含有氯化氫之分子（HCl），氫離子（ H^+ ）及氯離子（ Cl^- ），且皆飛躍於水之分子間。當電極與電源，如發電機（G），連結，電極之一即荷陽電（+），

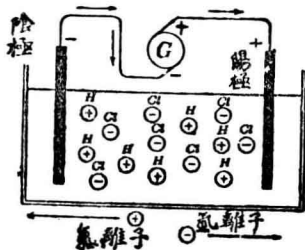


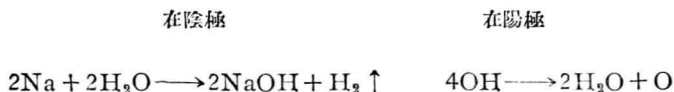
圖143. 電解鹽酸之圖解。

是謂陽極 (Anode)，另一極荷有陰電 (-) 謂之陰極 (Cathode)。

265. 電解說. 當陽離子 (H^+) 與帶陰電之電極 (陰極) 接觸，離子電荷即被中和，結果變為普通之氫原子。游離之氫原子復兩兩化合之分子 (H_2)，故見有氣泡發生。同時帶陰電之離子，亦在陽極失去電荷，將氯放出（起初大部份皆溶於鹽酸內）。兩極近處離子繼續消失電荷，即能移去溶液中之離

子，為補充移去離子之空隙，溶液中之其餘離子，復聚集於適當之電極，故當電流切斷，離子動轉不已，且實際皆荷有電。非電解質之不能導電，即因不發生離子以帶電之故。

離子說對於解釋溶液之電解極為滿意，如鹽酸是，但有時作用極為複雜，因於電極游離之原子，甫經生成，即與水發生作用，氫氧化鈉即屬此種情形，在陰極生成之鈉原子，立刻與水化合而為氫氧化鈉及氫，氧離子當電荷失掉時，即行分解為水及氧，故兩極生成之氣體為氫及氧，且有氫氧化鈉繼續產生其方程式為：



266. 電子。離子說初倡時，對於電之本性，知者甚鮮，其對於離子上電荷之本性更為渺茫，因溶液既不顯有陽電性質又不顯有陰電性質，而為電中和狀態，故須假設溶液中含有相等之陽離子及陰離子，現代物理學之進展，對於電之本性已給與吾人一明瞭之觀念。

現時已知陰電之最小量能於原子間互相轉移，此最小量之陰電粒子謂之電子 (Electrons)，電子之質量，約為最小原子 (氫原子) 之 $\frac{1}{1845}$ ，電子能自行存在，但普通常與物質連合。物理學家現已能設法得到迅速運動之電子流，並能測知其大小及電荷。

實際根據近代之理論，物質本具有電，每原子皆具一荷陽電之核，核之周圍復環以適宜之電子，使整個之原子呈中和性。原子失一電子或多數電子，即改荷陽電（十離子）；原子得一外界電子或多數之外界電子，即改荷陰電（一離子）。

267. 真空管。若將含有空氣或他種之氣體玻璃管用真空抽氣筒抽去其中氣體，至僅留極微量時為止，與弗打甚高之電流連結後，即具有極不普通之性質(圖144)。

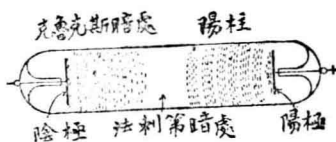
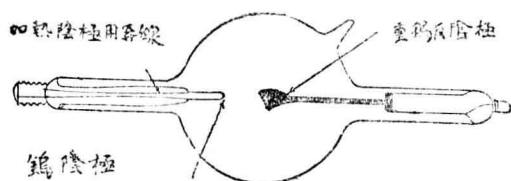


圖144. 真空管。

通過此管之電發生特殊藍色光線，此類儀器謂之真空管，更由精密之研究，得以證明陰極之處，有荷陰電之粒子流，以高速度直線進行，此種荷陰電之粒子即為電子，且更證明在真空管之陽極處，有荷陽電之物質粒子由陽極流出，此物質即為管內原來氣體之原子，彼等能荷陽電，因其失掉一或多數之電子；且皆為氣體離子。

268. X線。若於管內電子流之通路前置一金屬片，即為普通所謂之X線管（圖145）。迅速飛動之電子若被金屬片對陰極阻止，彼即產生特殊形式之光能，此種光能可通過玻璃器進入周圍之空間，此即所謂之X線（X-rays）。一切之光皆假定為在能媒中之振動或波動，能媒為不具重量體積及物

理化學性質之物質，且可散慢各處，X線亦為在能媒中之振動且



具極短之波長。

故其透力比較普

通光線更為強烈

圖145. Coolidge 氏改進之 X 線管。

· X 線可通過木

材或紙等物質，惟重金屬可阻止之。

X線於測量及醫術上應用極廣，因其透力甚大，其對於照像感光板之影響亦如普通之光，故若將手置於 X線管及照像板間，即可藉透力而得一放射像，此種像片對於牙醫檢查牙齒尤為有用。

籍螢光幕之助，可使目見 X線，數種礦石(硫化鋅)當與 X線接觸，皆能發生螢光(Fluoresce)。故置此類礦物之片於 X線之通路上，即可得所經物體之影像。

X線之另一特性為能使驗電器中之電荷逸失，當驗電器荷有之靜電消失時，金箔徐徐降落；但此器若與 X線接近，金箔立即下垂，失去所帶之電，因 X線能將四周之空氣原子，破裂為氣態離子，由此氣態離子即可將驗電器中之電荷傳導以去。

269. 鹽之構造。 X線不僅對於實用具有極大之效用，且能助吾人透澈了解固體鹽類之構造，及溶鹽類於水而發

生之現象，藉X線以研究鹽類構造之詳細方法，極為複雜，且屬於物理學，此處所應知者僅為已研究得之結果。

鹽類之結晶為由離子藉靜電之吸引而結成，幾已為確切不移之事實。例如，固體氯化鈉含有鈉之陽離子及氯之陰離子，此兩種離子藉互相吸引結合而為固體形式，此與荷有陽電或荷陰電粒子之常相吸引（圖146）正相類似。鹽類溶於水中，離子之相互引力減少，變為鬆散，故能自由運動。鹽類融化亦屬同一理由。實際上熔融之鹽確為極佳之導電體，電流通過熔鹽，離子亦於兩極失其電荷，故與在液體中之現象相同。數種緊要之工業方法皆依電解融鹽而運用，亦屬此理。

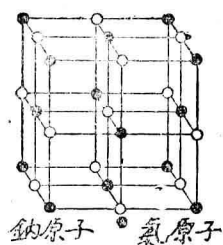


圖146. 石鹽結晶中之原子

270. 離子及原子。氯化鈉為由氯離子及鈉離子構成。但須謹記，此等離子與金屬鈉之中性鈉原子，及氯之中性氯分子極不類似，鈉離子為荷陽電之鈉原子；氯離子為荷陰電之氯原子。根據現時之觀念，元素之原子，本身含有極小之陽電核，且於核之四周，圍有適當數目之電子(陰電)，使整個原子完全呈現中性。離子為取得或遺失電子之原子。如，加一電子於氯原子($\text{Cl} + e$)即為氯離子；鈉原子減一電子($\text{Na} - e$)即為

鈉離子。氯化鈉中鈉離子之所以荷有陽電，因其原子遺失一單位之陰電；氯離子之所以荷有陰電，因其取得此單位之陰電。鹽類結晶中陽離子及陰離子之總和相同，故此固體呈現中性。

271. 電解之電子說。電之本性，現已深知，則對於電解作用亦較易於明瞭。電流為沿導體運動之電子流。兩極(圖143)為電子由溶液出入之通徑。於陰極處氫之陽離子可取得一個電子而變為中性之氫原子，於陽極處氯之陰離子可失其額外之電子而變為中性之氯原子。故對於電解之作用可視為化合物中離子間電子之增減作用，即由陰離子移去電子，於陽離子加增電子。電解時必須使離子能自由運動於兩極，故須用融鹽或鹽類之溶液。

第二十二章 撮要

凡能導電之液體溶液謂之電解質；不能導電之溶液謂之非電解質。酸類鹼類及鹽類之溶液皆為電解質。

電解質能使冰點降低，沸點升高。

電離說係假定於電解質溶液中，分子解離為帶電粒子，此等粒子謂之離子。

電解係陽離子及陰離子分別在各電極間失去電荷而生之化學變化。

電子 爲陰電之微細粒子(或單位電荷)·電子之質量約爲氫原子之 $\frac{1}{1845}$ ·

真空管內電子(陰極線)乃由陰極表面射出,若與固體物質遭遇,即產生爲線·

藉線 得知鹽類之結晶爲由離子藉靜電之吸引連結而成·

元素之原子 含有極小之陽電核,且於核周繞有適宜數目之電子,使整個原子呈現中性·

離子爲取得電子或失却電子之原子·

習 題

1. 煤油是否爲電解質?何以決定?
2. 有何八種事實能示離子說之正確?
3. 試將下列名詞給以定義,並解釋之: (a)電極, (b)電解質, (c)電解, (d)電離, (e)電子·
4. 氫原子及氫離子之性質各如何?
5. X線與陰極線(電子)之區別安在?
6. 電解質如何導電?
7. 何類物質或溶液爲導電體?
8. 電子有時謂爲電之原子,試釋其故?
9. X線與普通光線之區別爲何?
10. 除溶液外何處尚存有離子?

深 究 示 要

大維(Sir Humphry Davy)及其高尼德拉第(michael Faraday)·大維及德拉第何者對於化學進展有較大之供獻?(Moore's History of Chemistry and Thorpe's Essays in Historical Chemistry,)

電子及其用法·物質皆由電子及質子(Protons)組成,共說以何爲根據?在放射真空管中發生電子流者爲何物?(Caldwells and Slosson's Science Remaking the World, and Russell's A B C of Atoms.)

第二十三章

離子反應

極性與非極性化合物——酸類及鹼類——弱鹽及弱酸——

中和——離子反應——離子平衡——進行完成之反應——極性
化合物之原子價。

272. 極性與非極性化合物。熔融或溶解之鹽類大多皆能傳導電流，其最普通之溶媒為水；但鹽類亦有能溶於他種液體如酒精中而仍為電解質者，前章離子說已將鹽類之此種性質加以解釋。凡能導電之化合物不論其在液(熔融)態或在溶態皆由離子所構成。此類化合物謂之極性化合物(Polar compound)。多類之簡單鹽類皆屬此類物質。蔗糖，甘油，脂肪，酒精等自身或溶液不導電之物質，謂之非極性化合物(Nonpolar compound)。因其分子或不含荷電之粒子，但其原子卻以他種未知之方法連結。非極性化合物頗包含甚廣，氫之分子(H_2)，氧之分子(O_2)，二氧化碳(CO_2)以及其他多數簡單重要之物質皆屬之。

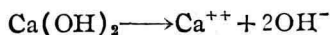
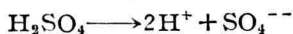
介乎極性化合物(如鹽)及非極性化合物(如糖)間，尚有多數不易決定之物質。例如，氯化氫之水溶液(鹽酸)雖為電解質，而液態之氯化氫卻非。實際氯化氫溶液除水為溶媒者外，

溶於他種溶媒者皆爲非電解質。純淨之濃硫酸爲非電解質，但其水溶液爲極佳之導電體。此種物質於水溶液中皆經離子化，但在濃態中其性質極似非極性物質。此類化合物中之原子究用何法結合，現實未能決定，氯化氫之分子，或爲氫之一離子及氯之一離子所組成，但其接合之本性與在氫分子或氧分子中者極類似。而氫氧分子中實難致信有離子存在。

普通酸類鹼類及鹽類之反應，皆爲離子之應反，此本章亟應證明者。雖然學者尤應熟記，離子說僅能適用於導電之極性物質或溶液。非極性化合物之構造及其反應則似爲另一問題，與本章毫不相涉。

273. 酸類及鹼類。酸類及鹼類之重要性質，此時需有更清晰之解釋。酸溶於水即有氫離子(H⁺)及他種陰離子發生。如設溶鹽酸於水，即有氫離子及氯離子產生是，酸類皆生氫離子，故可下一定義，凡溶於水而能發生氫離子之物質謂之酸。

鹼類皆含氫氧基。溶於水中即解離爲陽離子，普通多爲金屬，及氫氧陰離子(OH⁻)。故凡溶於水內而能發生氫氧離子之物質謂之鹼。酸類之性質皆因有氫離子之特性而生；鹼類之性質則因氫氧離子之特性。二鹼酸如硫酸，能發生二氫離子；鹼類如氫氧化鈣，則可發生二氫氧離子：



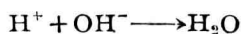
274. 弱酸及弱鹼。同一分子濃度之多種酸類之水溶液，較氯化氫及氯化鈉之溶液導電不良，此類酸亦能與鋅及他種金屬作用，但不甚迅速，且由其反應測知其性質，似僅有少數之溶解分子能生氫離子。此類酸謂之弱酸(Weakacid)。據離子說其溶液中含有多數未解離子分子，且其全部分子間僅有少部份發生解離現象，茲作方程式以代表此種可逆作用：



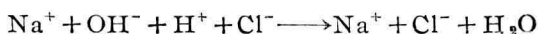
同樣，有多數鹼類如氫氧化銨，分子僅能微呈解離現象，故謂之弱鹼。比較酸類或鹼類之強弱，乃比較其在稀溶液中解離之相對度數，關於此點必須熟記。欲比較二種酸在稀溶液中性質，則須使已知等容溶液內含有相等之分子數目。在此等分子溶液中酸之強度常與氫離子之數目為正比例。

鹽酸及硝酸皆為強酸，故皆能於稀溶液中完全解離。硫酸亦為強酸。^能磷酸及亞硫酸皆為弱酸；硫化氫及碳酸則為更弱之酸。氫氧化鉀，氫氧化鈉，氫氧化鈣皆為強鹼；氫氧化銨則為弱鹼，因所溶之氨於溶液內大半以 NH_3 (§231) 形存在。

275. 中和。將酸與鹼混於一處，生成者為水及鹽。據離子說，意指酸之氫離子與鹼之氫氧離子化合為水：



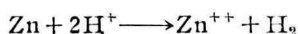
此種反應得以發生乃因水之分子解離極微，水之分子對於解離為氫離子及氫氧離子之趨勢，顯甚微小，用氫氧化鈉與鹽酸中和，生成者即為不解離之水分子；鈉離子與氯離子則不受任何影響，仍於溶液內自由漂動：



但此溶液為電中性，因其中含有相等之陽離子及陰離子，此時狀態則與將氯化鈉溶於水中之狀態確相類似，溶液蒸發，較前更濃，及至溶液變為飽和，離子復行結合而將結晶之固體氯化鈉析出。

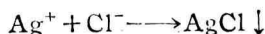
276. 離子反應。水溶液中反應之特性，為皆能立時發生作用，此因反應在離子間進行之故，例如，酸與鹼中和，其速竟使吾人不能測量其速度，總之，凡在酸類鹼類或鹽類之稀溶液中進行之反應皆以離子而作用，普通常將表示離子之方程式代表此種反應，上之中和反應即用此法以表示。

金屬置換酸中之氫，乃電子由金屬原子轉移於氫離子；金屬原子則變為金屬離子，且將游離之氫放出，上述反應可代表如下：

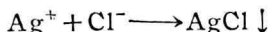


酸之陰離子不需列於此種方程式中，因並不參與反應，若使氯

化鈉及硝酸鉀之溶液混合，並無任何現象發生，各種離子僅於溶液內自由轉動；但若使氯化鈉與硝酸銀 (AgNO_3) 溶液混合，立即得白色之沉澱 (AgCl)。此乃因氯離子與銀離子化合而為不溶解之固體氯化銀 (AgCl) 之故。上之反應進行已完成：銀離子與氯離子化合愈多，氯化銀之沈澱亦愈多，最後直至氯離子或銀離子用盡為止：



277. 離子平衡。離子反應極為迅速，故當溶液混合之一瞬間已竟到達平衡狀態。離子反應約皆為可逆者，但因於普通狀態下多數皆能進行完成至百分之 99.9 餘，故常以單劍號表示。例如，將等克分子量之氯化鈉及硝酸銀混和，其中氯離子與銀離子並不完全沉澱。因氯化銀微溶於水，故於最後之溶液內，尚存有相當量之銀離子及氯離子。根據質量作用定律 (§241)，若加入稍微過量之銀離子或氯離子，即能減少所溶氯化銀之數量。亦即，加多任一種離子之濃度，其反應必將更遠完成：



在此溶液內銀離子及氯離子之濃度乘積，恆為常數。此種乘積通常謂之溶解積。普通凡溶於稀鹽溶液內之沉澱既較溶於水中者為少，即因此故。

根據此點，試將氯化鈉與硝酸鉀及氯化鈉與硝酸銀之二種溶液比較之，則殊有趣。顯然因氯化銀之不溶解性，其一之複分解反應可以進行完成。

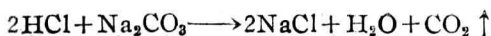
用鹼將酸中和，亦為可逆者，詳情俟於討論可逆反應時 (§286) 再為研究。強酸及強鹼並用則其反應可特別到達完成，此因水之離子化極小之故。除水應解離之相對數量外，其餘之氫離子及氫氧離子皆可完全化合為水。總之，凡混合極性化合物之溶液必有作用發生，但祇限荷電相反之兩種離子能作用而生不溶解之物質(固體或氣體)或僅微量離子化之物質。

278. 進行到達完成之反應。根據上述可將在水溶液內進行到達完全之複分解反應列為三類：

(1) 若作用所生之物質為不溶於水之氣體，此氣即可逸散，而使作用進行終了。稀鹽酸與碳酸鈉之作用(圖147)即屬此類：



圖147. 因有氣體發生作用到達完成



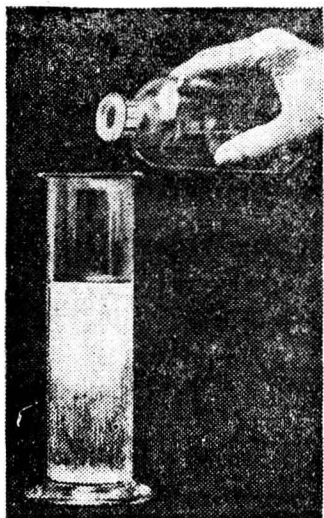
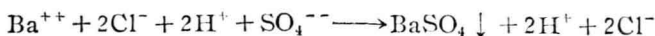


圖148. 因生沉澱而反應完全

若將稀氯化鈉及稀硫酸混和，即不能得同一之結果，因氯化氫能溶於水，故此溶液僅為一不同離子之混合物，但若用濃酸，且加熱此混合物，即有作用發生，因氯化氫已被排去。

(2) 若有不溶解之沈澱發生，離子反應亦可進行到達完成，此種情形於討論氯化銀沉澱時已一併討

論，硫酸鋇之生成(圖148)為另一例：



(3) 若產生物質之一為能微量離子化者其反應亦可到達完成，其最普通之一例為已研究之中和方法(§275)。

硫酸與氫氧化鋇之作用，為兼有第一及第二兩種情形之趣例。若用安培計之指針指示溶液之導電度，則當中和完成時，導電度實際已還原為零。

270. 不溶於水之物質。欲應用前述之定理，應即先知何種物質不溶於水，或難溶於水，前已詳論氣體之溶解(§203)。

現所述者僅爲關於固體溶解之通則，學者當熟記之。

溶解度之普通法則

1. 凡鈉鉀及銨之化合物皆溶於水。
2. 凡硝酸鹽類，氫酸鹽類，及醋酸鹽類皆溶於水。
3. 凡氯化物皆能溶解（氯化銀，氯化亞汞爲例外氯化鉛微溶）。
4. 硫酸鹽類除鋇，鉛，及鈣（微溶）者外，皆溶於水。
5. 碳酸鹽類除鈉，鉀，及銨者外皆不溶解。
6. 氧化物及氫氧化物除鉀，鈉，銨及鋇者外皆不溶解（氫氧化鈣微溶）。

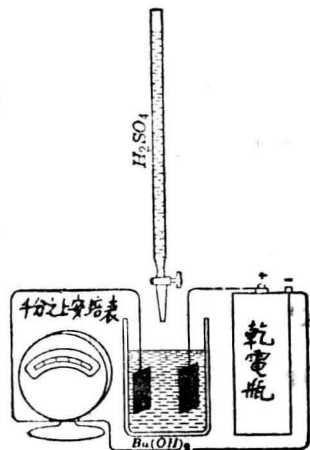


圖149. 溶液之導電視離子之溫度而定

280. 極性化合物之原子價。根據所述極性化合物構造之觀念，結晶固體乃爲陽陰二種離子之有次序排列，且其全體呈現中性。金屬原子 (metallic atoms) 失掉電子，即變爲陽離子；非金屬原子 (nonmetallic atoms) (如氯或非金屬基 (SO₄)) 獲得電子，即變爲陰離子。凡每一原子 (或原子團) 變爲離子所得或所失之電子數目即爲此離子之原子價。數種普通離子之原子價，列於 270 頁之表內。

普通離子之原子價

陽離子			陰離子		
一價	二價	三價	一價	二價	三價
H ⁺	Ca ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	OH ⁻	SO ₄ ⁻⁻	PO ₄ ⁻⁻⁻
Na ⁺	Ba ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Cl ⁻	CO ₃ ⁻⁻	
K ⁺	Mg ⁺⁺		Br ⁻	SO ₃ ⁻⁻	
Ag ⁺	Cu ⁺⁺		I ⁻	S ⁻⁻	
	Zn ⁺⁺		NO ₃ ⁻		
	Fe ⁺⁺		OCl ⁻		

鈉與氯化合為氯化鈉，乃鈉原子失去一電子，而氯原子獲得一電子 (NaCl)。金屬鈣與氯作用，每一鈣原子可放棄二電子而變為雙重荷電之鈣離子。若欲利用此兩個電子，須有二氯原子方可，故所成之化合物為氯化鈣 CaCl₂。金屬鋅溶於硫酸，鋅即失其二電子而變成鋅離子。此二電子輸送於二氫離子使之變為氫原子。若將此溶液蒸發，每一雙重荷電之陽鋅離子即與一雙重荷電之硫酸離子化合，故所得者為硫酸鋅 (ZnSO₄)。

熟記離子之原子價，對於作鹽類之分子式甚為有用。若能憶及凡化合物皆須呈現中性，則對於原子化合之數目既易明瞭。例如，硫酸離子荷有雙重陰電，故在硫酸鈉中須有二陽離子與之結合，因若欲得中性之分子，則其荷電之代數總和，必須為 0。同理，硫酸鈣為 CaSO₄ (Ca⁺⁺ + SO₄⁻⁻)；硫酸鋁為 Al₂(SO₄)₃ (2Al⁺⁺⁺ + 3SO₄⁻⁻)；設用他種排列法，則有過量之陽電或陰電發生，故不合理。

第二十三章撮要

極性化合物 在熔融狀態或在溶液中皆能傳導電流且為由離子構成者。

非極性化合物 自身或在溶液中皆不能傳導電流。

酸 為溶於水中而發生氫離子之物質。

鹼 為能溶於水中而發生氫氧離子之物質。

多種酸及鹼 之電離為可逆的，且僅能於稀溶液中進行到達完成。微能離子化之酸類或鹼類謂之弱酸或弱鹼。

中和僅為包含氫離子及氫氧離子化合而生水之作用。

離子反應之發生，僅限於兩種荷相反電之離子作用後生成不溶解物質(固體或氣體)，或微能離子化之物質。離子之原子價為原子(或原子組)變為離子所得或所失之電子數目。

金屬原子 失掉電子即變為陽(+)離子；非金屬原子(或非金屬物之原子組)得到電子即變為陰(-)離子。

習 題

1. 乾燥氫氧化鈉若與乾燥氯化氫混合，並無化學變化發生，試釋其故。
2. 藉離子說以述鹽類之定義。
3. 強酸及濃酸之區別安在？弱酸與稀酸之區別又安在？
4. 作下列反應之離子方程式：
 - (a) 鋅及鹽酸
 - (b) 氫氧化鉀及硫酸
 - (c) 氫氧化鈣及鹽酸

(d) 鋁及鹽酸

(e) 鈉及水

5. 加冷濃硫酸於鋅，並無變化，試解釋之。

6. 當硝酸銀 (AgNO_3) 溶液加入氯酸鉀 (KClO_3) 溶液時，無沉澱發生。當硝酸銀溶液加入氯化鉀 (KCl) 時，即有白色沉澱生成。試詳解釋之。

7. 下列各物何者能溶於水，並於每一例中述其理由。

(a) 硫酸銅；(b) 硝酸鉛；(c) 氧化汞；(d) 氫氧化鋇；(e) 硝酸鋅；(f) 二氧化硫；(g) 氧化錫；(h) 硫酸鋁；(i) 氯化鈹；(j) 碳酸鈣。

8. 將7問內可溶物質之分子式書出，並指示其離子及原子價。

9. 若欲由溶液中將鋇完全沉澱，須加入過量之硫酸，此何故歟？

10. 試明晰分別電離及電解。

第二十四章

鈉及鉀之化合物

碳酸鈉，蘇爾飛氏製造法——鈉之兩種碳酸鹽，性質及用途——

水解——其他鈉化物。

鉀化合物——產源及用為肥料——硝石製備法，金屬鈉及金屬

鉀——過氧化鈉——鉍鹽之比較——火燄鑑別法——分光鏡。

281. 工業及日常應用之蘇打。盡人皆知廚房常用焙鹼，洗衣常用洗濯鹼。此二種物質究有何種差異，製法為何，何故需用，實皆吾人應知之問題。

玻璃及肥皂之製造需用大量之蘇打 (Soda)。昔時此物多由鹽池生長之植物灰中取出，故謂之蘇打灰 (Soda ash)，法國化學家路卜蘭氏因國家之需用，乃得發明由石鹽製造蘇打之方法。其後比利時化學家蘇爾飛氏復行發現一較廉之方法。碳酸鈉 (洗濯鹼) 與酸性碳酸鈉 (焙鹼) 兩者皆為工業製造之基本原料。

282. 蘇爾飛氏法。昔時製鹼之路卜蘭 (LeBlanc) 法，現幾皆被蘇爾飛氨法 (Solvay ammonia Process) 所代替。美國錫拉克斯即應用此法大規模製造。其原理可分三部解釋之：

(1) 使氨及二氧化碳溶解於水生成酸性碳酸銨(NH_4HCO_3)。

(2) 此物隨即與氯化鈉化合，生成酸性碳酸鈉(NaHCO_3)及氯化銨。酸性碳酸鈉稍能溶於水，故得沈澱析出。

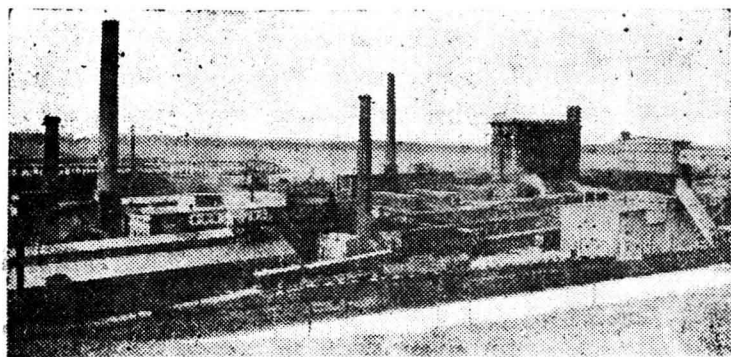
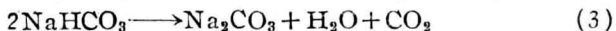
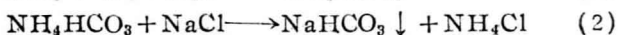
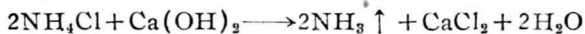


圖150. 錫拉克斯之蘇爾飛工廠全景。

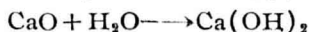
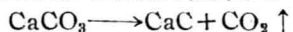
(3) 最後，將酸性碳酸鈉加熱，即分解為碳酸鈉。其反應如下：



商業製造時，其反應按下列步驟而實現之：先由鹽井取得鹽水，溶解氨氣並使飽和；然後吸入碳酸化反應室中。由室底將受有壓力之二氧化碳輸進，即被銨性鹽水吸收。所生酸性碳酸鈉，狀如細粉且懸浮於水中，可用濾器濾之。氯化銨可蒸乾溶液而取得，加入石灰，復可得所需之氨：



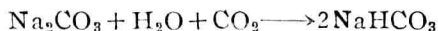
故此法中之氨不能消失。二氧化碳則由加熱碳酸而得；其餘產物為氧化鈣，與水作用可發生氫氧化鈣。



氫氧化鈣乃用以發生氮者，前已述明。復由 151 圖得知在此法內所用之原料為碳酸鈣(石灰石)及氯化鈉。此二物質價值低廉，產量亦豐，故適於用。

前法之副產物為氯化鈣，此物用處有限，故常棄去。

283. 鈉之二種碳酸鹽。碳酸鈉能與 10 分子結晶水生成極大結晶體 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。在冷水中極易溶解。酸性碳酸鈉(有時謂之碳酸氫鈉 NaHCO_3)為極細緻之白色晶粉，稍溶於水。碳酸鈉水溶液內，若溶以二氧化碳使成飽和溶液，酸性碳酸鈉即沉澱而出：



如在蘇爾飛法之最後一步將酸性碳酸鈉加熱，上列反應即反向進行。此二物質皆能與酸迅速作用，生成鹽類及碳酸。二氧化碳既僅微溶於水，故碳酸分解為此氣而逸散，因此理由，其反應可到達完成：

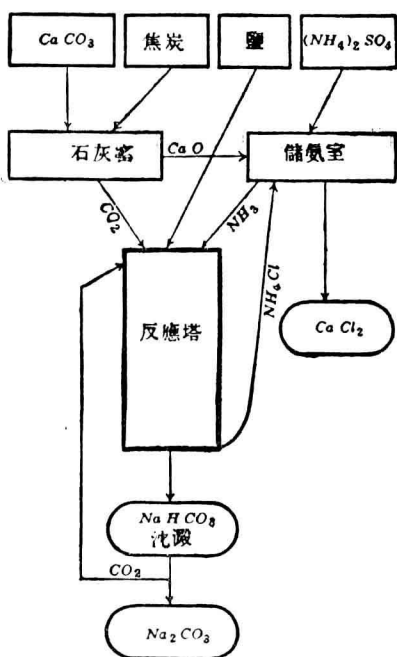
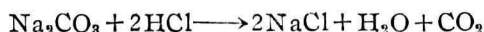
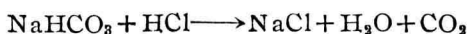


圖151. 蘇爾飛氏法圖解



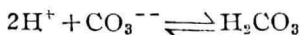
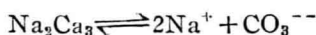
碳酸鹽因能與酸作用而生鹽類，故可用以代氫氧化物中和酸類，並常用之發生二氧化碳。第 68 節所述之滅火器即含有酸性碳酸鈉之溶液。

284. 焙鹼。酸性碳酸鈉為焙粉或焙鹼之主要成分，其餘在焙鹼中者為數種微帶酸性之固體物質，如酒石酸乳，酸性磷酸鈣及明礬等。碳酸鹽及酸遇濕即能作用而為大量之二氧化碳。此氣即可使麵糊發酵，有時亦可用酸牛乳以代替固體酸。惟發生反應者為乳酸及碳酸鹽，焙鹼常混有少量之澱粉或麵粉，以免消失其效力。起麵包之製造須用酵素，因可與麵糊中之糖發生作用，且藉酒精發酵而生成二氧化碳。

285. 碳酸鈉或洗濯鹼(Na_2CO_3)。碳酸鈉 (Sodium carbonate) 常名洗濯鹼，又名蘇打灰，因其有柔和之鹼性作用，故不致使皮膚及纖維質損傷。製造苛性鈉，肥皂，及玻璃，皆需大量之碳酸鈉。

市售碳酸鈉有為乾粉者，但大量皆為固體，謂之蘇打結晶 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。此種結晶呈透明狀，且含有 10 分子之水。經時過長，可徐徐脫水粹為白色細粉，此為風化之一例。

286. 加水分解。碳酸鈉之溶液，用試紙試之，顯有鹼性之反應。此種理由藉觀察所含之離子反應，即可洞悉無遺。水之解離為 H^+ 及 OH^- 離子，其量甚微，前雖加以敘述，但尙未曾加以注意。惟於此處此點卻極重要。碳酸離子 (CO_3^{--}) 與水中氫離子 (H^+) 化合而生之碳酸 (H_2CO_3) 為極弱之酸。且僅有微量離子離解。故於溶液中有多數未解離之碳酸分子生成。如下列方程式：



不解離分子之生成，可將氫離子漸次移去，故若移去氫之一原子則有一 OH^- 離子留於溶液。結果碳酸鈉之溶液含有極多之氫氧離子，及微量之氫離子。故呈鹼性作用。又因氫氧離子之生成，全視不解離碳酸分子生成之多寡而定，碳酸發生既少則氫氧離子之濃度當亦極少，故其鹼性甚弱。水之離子與溶鹽之作用謂之加水分解。(Hydrolysis) 弱酸與強鹼所生之鹽類皆能於水內發生此種作用，且結果皆能使溶液變為鹼性。

酸性碳酸鈉之溶液，若用試紙試驗常呈中和性反應。

強酸與弱鹼所生之鹽，在水中亦有加水分解作用。作用後可生成不解離之鹼類，且有等量之氫離子游離。故溶液帶有酸性反應；例如，硝酸銨，硫酸銅及氯化鋅之溶液皆與試紙呈酸性

反應·

強酸及強鹼之鹽，不呈加水分解作用，故其溶液為中性·

氯化鈉，硝酸鉀，硫酸鈉等即屬此種鹽類·

287. **鈉之其他重要化合物**· 天然出產之硝酸鈉常用以製硝酸及肥料，前已詳論 (§243)· 另一重要化合物為硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 為將硫酸鈉溶液及硫黃加熱製成者· 其水化物俗謂大蘇打，在照像及漂白工業上，用途極大· 氰化鈉 (NaCN) 為白色固體，在水內帶有強鹼性· 大多用以抽取黃金· 因其於空氣存在時，可將金溶解· 此物自身極毒，若與酸接觸，即生極毒之氫氰酸 (HCN)，此酸常用以為消毒房屋及果園之劑·

288. **鉀之化合物**· 鉀之化合物與鈉之化合物極相類似，僅需簡述即可· 鉀較鈉尤易溶解於水，故在實驗室中常被採用，惟鉀價較昂，故在工業上凡能用鈉代替者皆不用之·

鉀之化合物分佈極廣，為火成岩礦石之主要成分；但在商業上，若欲用此礦石製造其化合物，則不甚宜·

289. **鉀鹽為肥料**· 前於第二十章內，已知氮化合物對於植物生長甚為必要，關於此點，鉀化合物亦有相等之重要· 大都人造肥料皆含有鉀之化合物，且由實驗 (圖152) 所得結果，證明為植物之極重要食料· 植物燃燒，鉀化合物即變為碳酸鉀而存於灰中，故雖木材之灰亦可使鉀鹽返於土壤，用水由木灰抽

取即能取得碳酸鉀，此為舊式製造碳酸鉀之方法。

欲得最高之收穫，必須加鉀化合物於土壤，故其製造之方

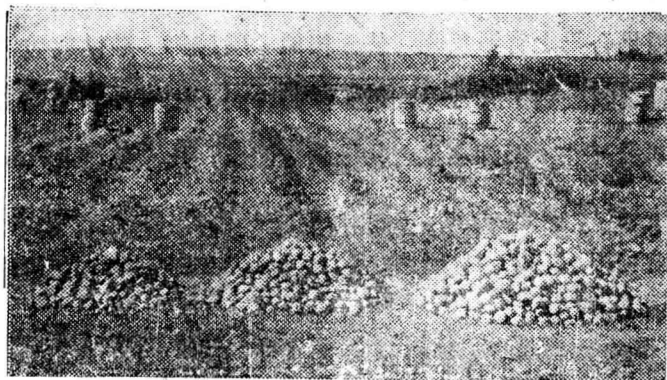


圖152. 圖示馬鈴薯與肥料之關係1. 鉀鹽肥料2. 無肥料3. 含鉀肥料。

法實為迫切之問題。德國斯泰斯扶(Stassfurt)之礦中，即有大量之氯化鉀混合鹽存在，因之久已為此物之惟一產源。他處雖亦有天然之礦藏(在烏泰)，但其主要產源仍為上述者。歐戰時斯泰斯扶之來源斷絕，美國由本國之礦中開採不少之鉀化合物，且於水泥之副產物中，及在加里弗尼亞省海中多種巨藻之灰中，亦製得不少之鉀化合物。其最奇者海底植物含鈉化合物較鉀化合物為多，惟此藻類獨為重要之例外。

290. 鉀之重要化合物 氫氧化鉀或稱苛性鉀 (Caustic Potash), 其製法與製氫氧化鈉者確相類似, 且其物理及化學性質皆同。實驗室於數種特別情形下常用以代氫氧化鈉, 因此二種化合物之普通反應, 皆極相似。碳酸鉀, 酸性碳酸鉀, 與相對之碳酸鈉, 酸性碳酸鈉, 性質皆同, 惟酸性碳酸鉀易溶於水則為例外。因鉀之化合物較鈉者價昂, 故除肥料以外, 其用途極為有限。

硝酸鉀 (KNO_3) 普通謂之硝石 (Saltpeper) 常由硝酸鈉藉下列反應而製成:



圖153. 大維氏1778—1829, 發明鉀鈉之英國化學家。

若將熱硝酸鈉之飽和溶液及氯化鉀同置一處, 氯化鈉即行沉澱, 此可過濾之, 硝酸鉀及少許氯化鈉即遺留於溶液。溶液冷卻, 硝酸鉀生成結晶析出, 因其溶解於冷水較於熱水為少。此種反應全視物質於各種溫度下之溶解度而定; 其關係可由第187頁曲線知之。

291. 金屬鈉及鉀，電解熔融之氫氧化鈉，即可製出金屬之鈉，其法首為大維氏(Sir Humphry Davy)所創用。

第154 圖中鐵儀器內，熔融之氫氧化鈉亦能如其水溶液而導電，一極發生者為氧，另一極發生者為金屬鈉及氫。在熔融之氫氧化鈉液內，不含有水，故可得游離之鈉。金屬鈉較其熔

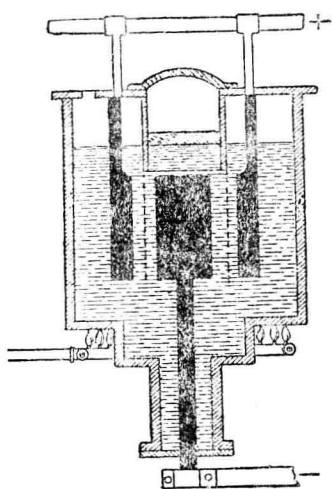


圖154. 製金屬鈉之電器。

融之氫氧化物為輕，常以融態漂於融液之表面，此可不時取出之。金屬鉀之製法亦同。

金屬鉀及鈉，二者皆為極活潑之物質，僅能於與空氣不接觸處保存。其新切之片皆現白色，且極柔軟，能以極大能力與非金屬元素如氧，氯等化合；其與水之反應，前已討論 (§36)。鉀之反應更為激烈，置一小塊於水中，

即可着火。

292. 過氧化鈉。金屬鈉在空氣中加熱，生成一種氧化物，謂之過氧化鈉 (Na_2O_2)。此氧化物較標準鈉氧化物多含一原子氧，故為極激烈之氧化劑。其用途極廣；過氧化鈉與水作用，能發生氧，故為實驗室製氧之簡便方法。工業上有專

為製備此物而製造金屬之鈉者。

293. 銨化合物之比較。前於第二十章已將銨(NH_4)之化合物研究，如氫氧化銨，氯化銨，硫酸銨及硝酸銨等。此

類化合物與相對之鉀鈉化合物亦極相似，因皆為白色之固體，且溶於水；而銨根亦能生一價之陽離子。

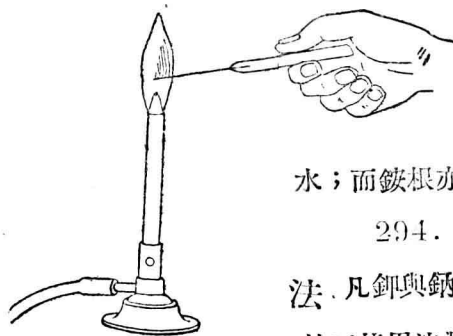


圖155. 鈉之火燄鑑別。

294. 鈉及鉀之火燄鑑別

法。凡鉀與鈉之化合物，皆能溶解於水，故不能用沈澱反應以作鑑別。惟有一特

別靈敏，且能將彼等與其他化合物絕對分別之鑑別法。其法即藉鈉與鉀化合物在高溫下燃燒而生之火燄顏色以辨別。

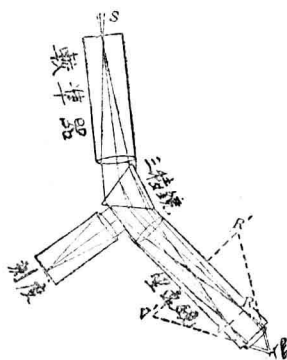
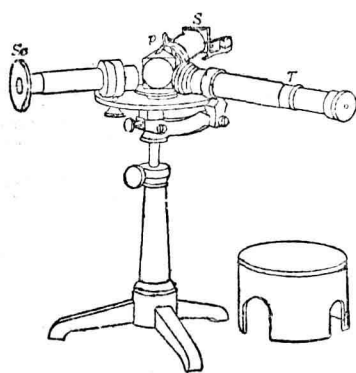


圖156. 本生分光鏡

取乾淨鉑絲，於燈之藍色火燄上燒之，直至火焰不現他種顏色時為止(圖155)。最好能用新燈以避免雜質。將絲稍蘸鈉化

合物，從新於火焰邊上加熱，並用鉀作此實驗一次。

黃色為鈉存在之鑑別，此法至為靈敏，實驗室中凡稍含鈉鹽之物質，其火焰皆有黃色現出。

鉀化合物發生紫色火焰，此色即為鉀存在之鑑別，但易被鈉之火焰蒙蔽，為避免此種困難，可經藍色玻璃觀察火焰，因藍色玻璃能將黃色隔斷而透出鉀之火焰。

295. 分光鏡之用

途。鈉鉀之更精確鑑別法，

可藉分光鏡(圖 156)而施行之。儀器有一稜鏡，可將火焰之光加以分析，若鈉存在，即有一條真確燦爛之黃線。雖有他種物質同時使火焰發生顏色，其黃線仍舊不變。若以同樣方法試驗各種物質，則各有特殊之線發現(參閱景表)。有數種物質且帶有



圖157. 本生氏(1811-1899) 德國著名化學家，發明實驗室之本生燈，並首用量分析法。

各種顏色之多數線，但相異之元素無相合之線，故在同一物質

中所含之各種元素皆可一一辨別之。本生(圖157)及可契荷夫昔用此分析法，發現與鈉鉀相似之二元素，為銨及銻。

細察日景，其間滿佈多數之黑色直線(參閱景表)，此種線謂之福藍荷佛(Fraunhofer)線，乃因太陽外層大氣中存有多種氣體元素，吸收一部份太陽光所致。實驗室中若使白光帶經過鈉之火燄，並用分光鏡觀察，亦有同樣之影響。即於景中鈉景D線處發現一條暗黑色線。

第二十四章 撮要

凡鈉鉀及銨之鹽至低限度亦能溶於水。鉀鈉及銨之離子皆為陽離子且皆一價。

鈉鉀之氯化物天然存在，常用以製此二種金屬之其他化合物，

鈉鉀之氫氧化物，呈強鹼性，可由電解氯化物溶液或藉石灰與碳酸鹽作用而得。

碳酸鹽類常存於植物灰中。碳酸鈉多用蘇爾飛法製造，其法為使二氧化碳與氯化物之銨溶液作用，生成酸性碳酸鹽。加熱酸性碳酸鹽即得碳酸鹽。

碳酸鈉常作洗濯粉與製造肥皂及玻璃之用。酸性碳酸鈉為焙粉成分之一，且用於化學滅火器中。

碳酸鹽溶液呈弱鹼性，因由水中氫離子生成不解離之碳酸，而剩有過量之氫氧離子，此種作用謂之加水分解。

加水分解 爲水之離子與溶鹽之作用。凡由弱酸及強鹼生成之鹽，具有鹼性反應；強酸及弱鹼生成之鹽具有酸性反應。

鉀之化合物 爲陸地植物生長之要素，故常用作肥料。其主要產地爲德國斯泰斯扶。

金屬鈉及鉀 爲由電解熔融氫氧化物而製成，皆爲極活動之物質。金屬鈉常用以製性質活潑之氧化劑過氧化鈉。鉍化合物皆與鉀化合物相類似。

鈉化合物 能使本生光燄發生黃色；鉀化合物發生紫色。藉分光鏡可鑑別微量之鈉或鉀，因於分光鏡中各種物質之火燄皆呈特殊之顏色線。

習 題

1. 鉍鹽類與鉀鈉鹽類共同之性質爲何？
2. 苛性鈉較苛性鉀價值爲廉，何故？
3. 何以焙粉用於烹調？
4. 試解釋碳酸鈉水溶液與石蕊作用爲鹼性反應之原因。
5. 各種焙鹼中之共同成分爲何？
6. 鈉之二種碳酸鹽，各有何主要用途？
7. 於實驗室中試設法區別碳酸鈉與酸性碳酸鈉。
8. 設有含鈉之鉀化合物，若鑑別其中之鉀，應用何法方可？
9. 一已知量之氫氧化鈉與酸中和，其所中和之酸量，較同量之氫氧化鉀中和者爲多，何故？
10. 金屬鈉何以不藉電解氯化鈉而製備？

11. 沸騰散 (Seidlitz) 溶於水中，即有沸騰現象發生，試釋其故。又白紙包泡沫粉含有酒石酸，藍紙包含酸性碳酸鈉及酒石酸鉀鈉。

12. 若病人分別服用 11 問內之各包，其結果如何？勿試之！

13. 試比較硝酸鉀與氯化鈉之溶解度曲線，因此二種物質溶解度之不同，所引起之用途為何？

14. 製發麵包時，何物可代替焙粉？

15. 試作必要之方程式，以示變氯化鈉為酸性碳酸鈉，變氯化鈉為金屬鈉，變酸性碳酸鈉為硫酸鈉，之各種反應。

16. 試作製三種氫氧化鉀方法之方程式。

17. 若每 100 磅酸性碳酸鈉值銀 \$.2.00. 每 100 磅碳酸鈉值銀 \$ 1.40, 問製二氧化碳時以用何者為廉？

18. 某滅火器之溶液中含有 2.5 磅之酸性碳酸鈉，問需若干磅之硫酸 (98% H_2SO_4) 方可使二氧化碳完全發生？

19. 由 100 磅之酸性碳酸鈉可製碳酸鈉若干磅？

20. 用蘇爾飛法製出 50 尅之碳酸鈉；(a) 問能生氯化鉀若干尅？(b) 於標準狀態下之二氧化碳為若干立方呎？

深 究 示 要

普通食鹽。普通謂食鹽為化學工業之台柱，何故？其與人類直接之關係為何？日常所用之何二種物質為由食鹽製成？食鹽之最廉產源為何？(Martin's Modern Chemistry and Chemistry in Industry vol. I)

星之化學。何以分光鏡能助天文家測知星中含有何種化學元素？太陽之或然起源為何？(Duncan's Some Chemical Problems of To-day and J.C. Philip's Romance of Modern Chemistry).

第二十五章

鹵 族

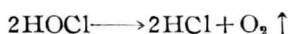
次氯酸——性質——氯化作用——氯水。次氯酸鹽——漂白——
消毒及防腐作用——溴——存在。製備法——性質——氫溴酸——溴化物
——碘——氫碘酸——碘化物。鹵族元素之置換——氟——氫氟酸
鹵素之比較。

296. 鹵素。氯元素及鹽酸食鹽等化合物，前已研究。本章研究者為含有氯及氧之酸謂之次氯酸(HOCl)，及其鹽次氯酸鹽。並略研究其他三種元素——氟、溴及碘。此三元素與氯極其相似，故氟、氯、溴、碘四種元素總稱鹵族元素(Halogens)。其性質皆為一價非金屬元素，且皆能生一價之陰離子，如氯離子，氟離子，溴離子，及碘離子。此諸離子皆由相對諸酸誘導而來，其酸皆為一氫原子與一非金屬原子化合而生氣體之水溶液。

297. 次氯酸 (HOCl)。氯水除溶有氯以外，尚兼含少許之氯化氫及次氯酸，水與氯化合生此二酸之反應為可逆反應；

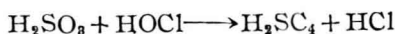


次氯酸僅能存在於水溶液內，其稀溶液呈弱酸性，性質極不穩定，常有分解為鹽酸及氧之趨勢：



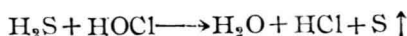
次氯酸不能在濃溶液中存在，即因此種不穩固性質所致。

298. 氧化作用。次氯酸失氧極速，雖在稀溶液中亦為有力之氧化劑。例如，亞硫酸遇次氯酸即被氧化為硫酸：



次氯酸亦能氧化多種複雜之有機化合物

，並能將硫化氫氧化為水及游離之硫：



299. 氯水。欲製純粹之稀次

氯酸溶液，價值甚昂，故應用時可用氯水

以代之。氯水雖含鹽酸，但不妨事。還原

劑一經將次氯酸用去，溶解之氯立即與

水化合而為次氯酸以補充其不足，最後

直至所溶之氯用竭變為鹽酸為止。

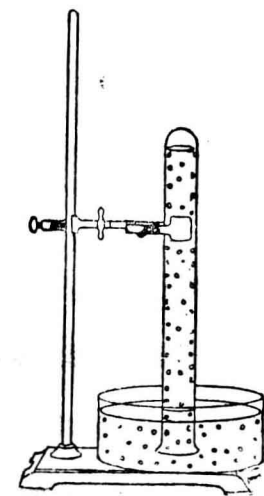
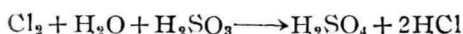


圖 158. 氯水在日光下分解

次氯酸能徐徐分解為游離之氧，可用下試驗證明之。將盛滿氯水之試管放置日光下，稍停試其頂端收集之氣體，即知為氧(圖158)：



將二氧化硫溶液加以氯水，即能證明氯水之氧化能力。亞硫酸溶液於未加氯水以前，有鹽酸存在時，加入氯化鋇並無沉澱析出；但若被氯水氧化以後，立即有粗重沉澱析出，證明有硫酸存在：



硫化氫在水之溶液，若用氯水處理，可生硫之沉澱，證明有氧化作用發生。



300. 次氯酸鹽。次氯酸之鹽類謂之次氯酸鹽。可中和次氯酸而製備之，但若採用其他方法則更簡便。

通氯於既稀且冷之氫氧化鈉溶液中，即有次氯酸鈉(NaOCl)生出：



實際在此反應發生之作用，乃次氯酸及鹽酸二者皆被氫氧化鈉所中和，此二者與氯及水則在平衡狀態。若於狹小無膜之槽內，電解氯化鈉溶液，亦可製得次氯酸鈉。氯由一極發生，另一極則為氫氧化鈉。二物相化合即為次氯酸鈉。上述製備次氯酸鈉之兩種方法，皆生次氯酸鹽之稀溶液，且皆含有微量之氯化鈉。但其存在與次氯酸鹽之用途無關。

次氯酸鹽為不穩定之物質，故於製備或應用時，常為冷稀之溶液，加熱或長時靜置，本身即氧化為含有較多氧素之化合物，謂之氯酸鹽(Chlorate)。例如，次氯酸鈉加熱後，即生成氯化

鈉及氯酸鈉(Sodium Chlorate NaClO_3):



製氧所用之氯酸鉀則藉氯氣與溫暖氫氧化鉀作用而生成。

301. 漂白粉 ($\text{CaCl}(\text{OCl})$). 氯與消石灰作用, 生成者為漂白粉。粉呈白色, 不很穩固, 具有強烈之次氯酸味。純粹次氯酸鈣之分子式為 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 漂白粉之作用極似氯化鈣及次氯酸鈣之混鹽 (Mixed salt), 其分子式為 $\text{Ca} \begin{matrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ 或書作 $\text{CaCl}(\text{OCl})$:



漂白粉或稱氯化石灰, 在商業上常用以製次氯酸, 因石灰為價廉之原料(參閱 181 頁工業表)。

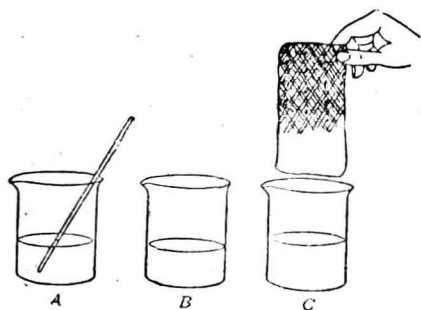
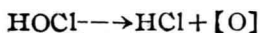


圖 159. 漂白帶色布匹

A. 稀 H_2SO_4 ; B. 漂白粉液; C. H_2O .

302. 漂白。次氯酸為有力之漂白劑, 故其及其鹽之重要用途, 亦即在此。多數顯色物質皆為複雜有機化合物, 此種物質可氧化之為無色化合物。次氯酸之稀薄溶液能生初生態氧, 故易

於發生氧化作用:



若將着色布一片浸於氯水，或懸濕布於氯氣中(圖159)，即易證明其漂白之作用。乾燥之氯不能生次氯酸，故亦無氧化作用。

漂白為重要工業之一，例如，棉花等多數之纖維物質，常因天然雜質而略呈黃色，故於未出售前，必須加以漂白。(圖160)指明漂白布料之各節重要步驟。將欲漂之布由漂白液鍋(B)及極稀硫酸(S)鍋交錯經過，次氯酸即於布匹纖維內發生有效之作用。然後再使經過亞硫酸鈉(C)之溶液，以毀滅所餘之次氯酸，最後將布於水內(W)洗淨且使經過熱滾(H)熨展之。

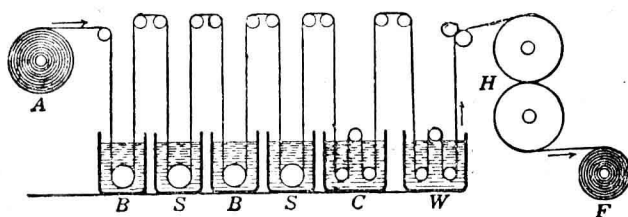
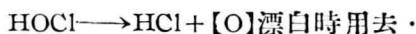


圖160. 商業漂白之圖解

用次氯酸漂白物品在工業上常用以下各法：(1) 通氯氣於冷水中以製氯水並直接應用此種溶液；(2) 用由電解製得之次氯酸鈉或用鹼性物質與氯氣。(3) 用在水懸浮之漂白粉。後者方法亦為家常普通採用者。纖維物質經漂白後皆須經過洗濯以除去化學藥品，而防浸蝕布匹。

次氯酸既屬弱酸故易被他種酸類由其鹽中置換之。若加稀酸於次氯酸鹽，所得者為次氯酸，此酸即有漂白之作用。商業漂白須先將欲漂白之物質加入次氯酸鹽，然後復加入稀酸，即

利用之以發生次氯酸漂白粉之用於家常，需酸皆由空氣中之二氧化碳徐徐供給，其方程式為：



303. 消毒與防腐作用。多數疾病皆由細菌之傳染所致，廢棄有機物存在之處，即有此種微生物存在，次氯酸鹽能迅速氧化此類有機物質，且有殺滅細菌之功用，故『氯化石灰』日常早已用為消毒藥物。最近於醫院及病室常用次氯酸鈉溶液(由電解食鹽製得)以刷洗地板及牆壁。

最近外科醫術常用次氯酸作防腐劑，因肌肉對於化學藥品

之靈敏，必須於特殊情況及極稀溶液中方可應用。洗滌瘡傷極有價值之達琴氏液(Dakin's Solution)，即含有百分之0.45至0.5之次氯酸鈉。製此溶液必使為中和性，若帶酸性或鹼性則對於傷口具有極大之腐蝕性。若能將患者床位設法安置，使溶液能繼續洗滌不已，則其結果更佳。

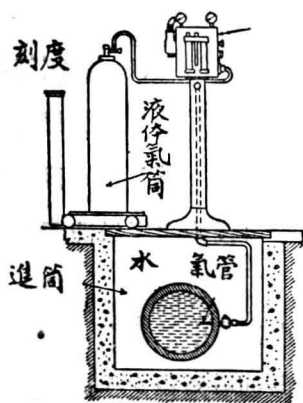


圖161. 用氯淨化水之圖解

生存於水中之細菌利用次氯酸即能迅速殺滅。根據此理，常將水內加入少量次氯酸鹽，或使鋼製筒內氯液流入水中以撲殺此種病菌（圖161）。除特別污穢之水以外，百萬份水中若有一分之次氯酸，即可完全使水免除細菌。此種淨化方法多採用於較大之城市。

溴

溴與普通食鹽同產於礦，常以鈉與鎂之溴化物存在，溴化物可用結晶法由氯化物中析出，亦可直接製溴再轉製為所需之溴化合物。

304. 製法。溴可用製氯之法製備；即，或電解溴化鈉溶液或氧化氫溴酸。若將溴化鈉及氯化鈉之混合物電解，溴即先於陽極處析出。由礦石製取游離之溴即藉此種作用。

實驗室內製溴常用二氧化錳，溴化鈉與硫酸之混合物。其方程式與製氯者相似：

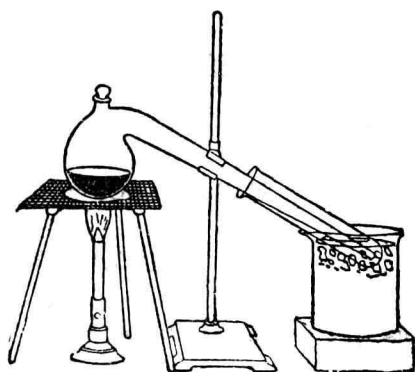
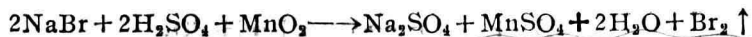


圖 162. 溴之實驗室製法

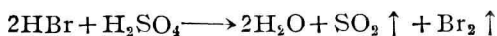
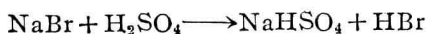


實驗室中常用曲頸瓶~~過~~溴(圖162).將溴化鈉,硫酸及二氧化錳混合物置於曲頸瓶中,緩緩加熱,溴蒸氣即充滿瓶內,且於安置之接收器內凝~~冷~~固.因溴不能與水混合,故若加水於接收器內,水底即有溴聚集成層並可使溴蒸氣不致透入空氣.

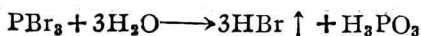
305. 性質. 溴為深棕紅色液體,較水約重三倍.且為普通狀態下惟一之非金屬液體元素.具有強烈刺戟味,亦能如氯之影響鼻喉,刺戟眼目.液體之溴若與皮膚接觸即生極痛之灼傷,故於使用時應加以特別之注意.溴稍溶於水,其水溶液謂之溴水(Bromine water),且具有與氯水相似之氧化作用.

溴性不如氯之活潑,但亦能與多種元素化合而生光熱.

306. 溴化氫. 溴化氫為氣體,與氯化氫相似.若用同一法製備,則殊不甚滿意.若將溴化鈉及濃硫酸加熱,生成者為溴化氫,此物易被濃硫酸氧化,故有一部份分解為水及游離之溴:



故製溴化氫常用他法.將紅磷及水之混合物加入溴液,紅磷即與溴化合為三溴化磷(PBr_3).此物立即與水作用,生成純粹之溴化氫及不揮發之磷酸:



溴化氫爲無色氣體，極易溶於水，液體溶液名氫溴酸，乃強酸之一，氫溴酸較氫氯酸尤易氧化爲水及游離元素。

307. 溴化物。中和溴化氫酸所得之鹽謂之溴化物 (bromide)。除銀、鉛及汞以外，凡溴^{KyBr}酸鹽皆溶於水。溴化銀爲黃色固體，多用於攝影術上。溴化鉀及溴化鈉則爲著名之藥品。

碘

食鹽礦中碘以碘化物形微有存在，智利硝石礦中亦含此物，雖有時可由燃燒海草灰而製得此種元素，但上述各礦仍爲此元素之惟一產源。

308. 製備法及性質。

碘之製法與製氯及溴者相同。

碘之製法可照下列簡便行之。

取一蒸發皿，將二氧化錳，硫酸，

碘化鈉之混合物加入，加熱，並於蒸發皿上置一盛有冷水之玻璃碟。碘即蒸發且凝結於碟底爲極美麗之結晶體(圖163)。

碘爲灰色固體，極易蒸發，蒸氣有美麗之紫色，冷後仍能直接變爲固體，凡不經液態變化而直接由固體變爲氣體，或由氣體反變爲固體之現象謂之昇華。碘微溶於水，但在碘化鈉或碘化鉀中，其溶解量極多。碘能溶於酒內，普通市售之碘酒即爲碘之酒溶液。碘較前述之鹵族二元素不甚活潑，但在常溫或

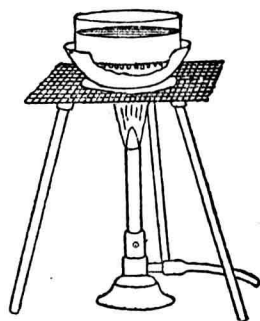


圖163. 實驗室製碘。

稍高溫度，亦能與他種非金屬元素直接化合。

碘具特性，微量之碘與澱粉接觸，即現藍色。此作用常用以鑑別澱粉或碘之存在。

309. 碘化氫。碘化氫不能由加熱碘化鈉及硫酸製備，其理由與不能製氫溴酸相同。普通皆藉紅磷，碘，及水之作用製備。碘化氫極易溶於水，所得溶液即為氫碘酸。此酸較氫溴酸尤易氧化，故為極佳還原劑。又為強酸，中和酸所生者謂之碘化物。

310. 碘化物。除銀鉛及汞外，凡碘化物皆溶於水。碘化銀為黃色不溶解之物質，與溴化銀同用於攝影術上，多種碘化物於製造藥物甚為需要，且碘本身即為一種藥品。

311. 鹵族元素之置換。通氣於溴化物或碘化物之溶液，可將溴碘逐出而生氯化物。此亦為置換反應之一種，與金屬鋅由氫離子放出氫氣之反應相似。所異者現時研究者為陰離子而已：



溴可由碘化物中置換碘，但碘不能由氯化物或溴化物中逐出氯或溴。故可將此三元素依次排列，使較高者能由其離子逐出較低者。

非金屬之置換

氟
溴
碘

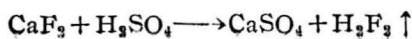
此表亦能表示三種非金屬元素活動力之次序，即氟為最活潑者，碘為最不活潑者。因氟價廉且易取得，故常由碘溴之溶液中置換此二種元素，以大量製取。

氟

氟為鹵族之第四元素，與其他三種之性質稍有不同，其差異極為顯明，因氟之性質較其他鹵素為活潑且其化合物較為穩定。氟為多種重要礦石之成分，所可述者僅其中之螢石 (CaF₂) 及冰晶石二種，螢石為製氟及氟化合物之主要原料，氟之化合物皆含有毒，常用以製大量之殺虫粉。

312. 製備法及性質。氟為略帶黃色之氣體，具有劇毒性及腐蝕性，極難液化。氟為最活潑之元素，在普通溫度下可與多數元素化合，作用極為猛烈。氟之製備極難，法國化學家摩生氏於1886年首由電解液態氟化氫中之氟化鉀 (KF) 而得。電解時須用鉑器或銅器，因氟與其他各種物質皆易發生作用也。

313. 氟化氫。藉濃硫酸與氟化鈣之作用即可製得氟化氫：



氟化氫為氣體，極易溶於水，其水溶液為氫氟酸。氟化氫較氯化氫特別穩固，故不能被氧化，但極易凝結為固體。其沸點為 19°C 。

氫氟酸之鹽謂之氟化物。因能溶解沙石(SiO_2)，玻璃及其他物質，故此酸甚為名貴。藉氟酸與玻璃之作用可刻圖像於玻璃。其法將臘塗於玻璃上，將欲刻之字圖留空，然後加以氫氟酸(圖164)，稍停將酸洗去，並將臘除掉，玻璃與酸接觸處即不透明而現所刻之圖像。

314. 鹵族元素之比較。下列之表為鹵族元素重要物理



圖164. 用氫氟酸刻玻璃

及化學性質之撮要。各元素按其原子量之次序排列。此族元素之活動力，由氟至碘繼續減少，其氫化物之穩定亦

以同一次序減少，且亦為相互置換之次序。氟之活潑竟可將水中之氧置換。此種特別活潑之性質實為此系屬中之奇特者。若

名稱	原子量	沸點	狀態	顏色
氟(F)	19.0	-187°C	氣體	灰黃
氯(Cl)	35.5	-33.6°	氣體	黃綠
溴(Br)	79.9	63°	液體	紅
碘(I)	126.9	184.4°	固體	紫黑

以氟在屬中駕於氯上之地位觀之，雖其性質太為循規，但其活動力仍當在此活動元素之上。

第二十五章 撮要

氯水 含有溶解之氯，氫氯酸及次氯酸。

次氯酸 僅能存在於溶液內，性質極不穩固，易分解為氫氯酸及氧，故為有力之氧化劑。

次氯酸鈉 可通氯於冷氫氧化鈉溶液中製得，亦可由電解氯化鈉製之，次氯酸鈉加熱即生成氯酸鈉。

漂白粉 為藉氯與消石灰之作用製成，其作用似混鹽之作用。

次氯酸鹽 及次氯酸為優越之漂白劑，工業上常用次氯酸為防腐及消毒劑，並用以淨化飲水，氯化石灰常作防腐之用，達琴液為近代成功之消毒劑，乃依次氯酸之作用而消毒。

將溴化物 加入二氧化錳及濃硫酸即可製溴，溴為暗紅色液體，與氯之化學性質相似，但較不活動。

氯溴酸 可由加水於三溴化磷製得，將碘化物，二氧化錳及硫酸共熱之可製碘，碘為沉重之深灰色固體，加熱可昇華。

氫碘酸爲極佳之還原劑。此酸不能由硫酸及碘化物製備。

氟爲已知元素之最活動者，乃由特別儀器中電解而得。

氫氟酸可加熱氧化鈣及硫酸製得。常用以刻繪玻璃。

氟能由溴，碘鹽中置換溴及碘；溴能置換碘；氟之活動力竟可將水中之氧置換。

習題

1. 鹵素之共同性質爲何？
2. 應如何區別溴蒸氣及二氟化氮？
3. 試述判別氯化物，溴化物，碘化物之方法。
4. 試作氟與氫；與鋅；與銻作用之方程式。
5. 加濃硫酸於碘化物，卽有硫化氫之味發生，試解釋之。
6. 游離碘素之鑑別法爲何？
7. 施用氫氟酸時須加以何種注意？
8. 豆中含有澱粉應如何證明之？
9. 試述分離鐵與碘混合物之方法。
10. 溴分子之顏色爲何？溴離子者爲何？
11. 計算螢石(CaF_2)中氟之百分率。
12. 欲將 20CC. 碘化鉀克分子溶液中之碘完全沉澱，問需硝酸銀若干克？
13. 若將12問中之沉澱細心洗滌並乾燥之，問其重量爲若干？
14. 在 20°C 及 5 氣壓之壓力下，問需若干尅之氯化鈉始可製得 2 尅之氟氣？
15. 某化合物含氫 2.1%，碳 12.8%，及溴 85.1%。於 140°C 及 76cm. 下，其蒸氣 1.00 克之容積爲 180cc. 試求其分子式。

深究示要

歐戰時之毒氣·戰時首用之毒氣爲何？此氣於何時何地施放？其後所用者爲何種氣體？以何形式施用？(Slosson's: Creative Chemistry and Auld's Gas and Flame.)

復習題

1. 試計算氯化鋇水化物 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 中氯之百分率·
(原子量: $\text{Ba}=137, \text{Cl}=35.5, \text{O}=16, \text{H}=1$.)
2. 試用分子式作下列反應之方程式·
 - (a) 硝酸鋅(加熱)
 - (b) 銅及硝酸(稀)
 - (c) 一氧化氮及氧
 - (d) 硫酸鋅及氫氧化鈣
 - (e) 溴化鈣及氯
3. 簡述製備下列各物之方法
 - (a) 由氯化鋅製氫氧化鋅
 - (b) 由硝酸鈉製硝酸
 - (c) 由碘化鉀製碘
 - (d) 由氯化鈉製硫酸鈉
 - (e) 由氯化鈉製碳酸鈉
4. 用離子說解釋酸被鹼中和之變化
5.
 - (a) 鈉化合物之天然原料爲何？
 - (b) 製金屬鈉之方法爲何？
 - (c) 化合物中有鈉，應用何法證明？
 - (d) 列舉鈉之五種化合物及其分子式·

第二十六章

新週期律及物質之構造

元素之分族——性質及原子量——舊週期律及新週期律——
原子序數——週期分類法——原子價——金屬及非金屬——電子
及原子——電子及原子價。

315. 元素之分類。氟，氯，溴，碘四元素形成密切相屬之一族元素，前章已明。同樣，鋰，鈉，鉀，銨，銻亦成一族，謂之鹼族。其餘元素亦能因其化學性質之不同歸為若干類。此種分類對於元素之確定化學事實，極易簡明加以有系統之敘述。例如，鹼金屬皆能與水作用，其氫氧化物能溶於水而呈強鹼性。又其離子價為一，凡普通酸類之鹼金屬鹽類皆能溶於水內。

316. 元素之性質及其原子量。相關元素族類之存在，實示：對於元素之化學性質，必有一基本定律存在。俄國化學家門得雷業夫氏 (Mendelejeff 圖165) 首即指示根據一定系屬排列元素之方法。

將元素按原子量之大小排列(除氫外)，則第八元素為氟，第十六元素為氯，此二物質之性質極為密切相似。前之十六元

素中皆具此種密切之關係·若照下列排出，則相似之元素必落於同一列內·例如，鋰及鈉是·

He(4) Li(7) Cl(9) B(11) C(12) N(14) O(16) F(19)

Ne(20) Na(23) Mg(24) Al(27) Si(28) P(31) S(32) Cl(35.5)

相似元素能於一定之週期內在共相似之屬重複現出·此可如下敘述之：元素之性質爲其原子量之週期函數·

317. 舊週期律·

上述乃舊式週期律 (Periodic law). 對於各種元素實供獻一滿意之分類·各族所含之元素在本屬中乃順自然而排列，例如，鹼金屬·惟在舊週期律內亦有一二明顯之例外，例如，若將元素按原子量直接排列，鉀(39.1)應列於氫後，而在氫(39.9)前·



圖165. 門德雷夫(1834—1907)
俄國化學家爲週期律之首創者。

如此排列，則其次序必使鉀居氫下·而氫及氦則居鈉鋰之下·實際按元素之化學性質氫與氦相似，鉀與鈉相似，此皆毫無疑義·故爲排列適合其性質計，鉀之原子量雖較氫大亦須排於氫

後·尙有其他兩對元素亦具有相似之困難·前曾以爲此種不規則元素之原子量必屬錯誤，但經多數之試驗，皆證明正確無誤·

318. 週期表之價值· 門得電業夫氏所述之週期定律雖有少數例外，仍不失爲科學界之最大綱領·此律不僅將一切已知之化學現象歸納爲有次序之圖解，且暗示門得電業夫氏以多數之預言·其後並證明皆爲確切·雷氏排列週期表時，因須將相似性質之已知元素置爲一族，故留有多數之空隙，此等空隙乃代表未曾發見之元素·根據空間所佔之地位，雷氏不僅能確切預言此等元素之存在，且能兼及其物理及化學性質·其預言有三·下表所列即其一例·預言以後發現之錄，雷氏命名爲“類鋁”且預爲伸述其性質·歷史上預言能如雷氏之正確者尙未多見·

錄之性質	預言	發現
原子量	約69	69.0
融點	低	30.1°
比重	約5.9	5.93
空氣之作用	無	赤熱時微氧化
與水之作用	白熱時分解	高溫度時分解

319. 新週期律· 英國青年摩斯來氏 (mosely) (圖166) 於1912年排列一新週期律，此週期律不與舊者相同，因無例外·

當日摩斯來氏研究者爲X線(X-ray)，X線之光波較普通之光波爲極短，且具有極大之透力。摩氏發明一法，能將X線分散爲景，此景不易看見但能攝影。所用儀器謂之X線分光鏡。X線管內之電子若與各種元素接觸，即可發生X線，彼即利用此分光鏡以研究各種元素所發之X線，其法與多年前本生氏利用真分光鏡以研究鈉焰者甚爲類似。摩氏用各種金屬置於X線管內以充對陰極(anticathode)，此等金屬之X景皆有一定之波長，及與



圖166。摩斯來氏(1889—1915)英國物理家測定金屬之X線景，奠定用原子序之基礎。

多種元素蒸氣光相似之線條。X線景內所有之線條數目較之普通可見景中者爲少，摩氏由此得一重要之結論，原子量增，元素之波長即漸次減短。摩氏將元素順次排列，原子量依次增加，其景內相當之線即規則地趨向於短波長一方(圖167)。

除各不規則元素不致顛倒並置入適當之位置外，此種根據
X線景之元素排列，確與舊式根據原子量之排列相同。各種元素

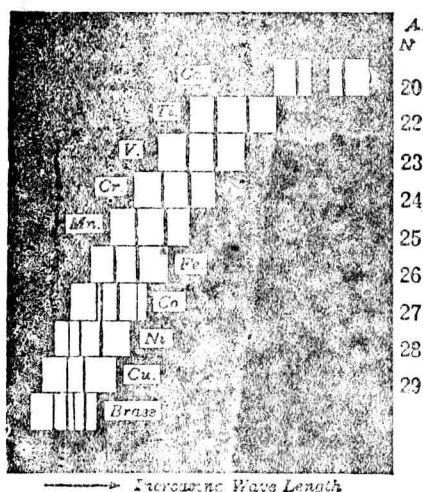


圖167. X線景

有多數空白為未發見元素之位置。近年X線景照像對於發現新元素甚為有用。最近鉛，鐳，錒，釷四元素皆為由光線中發現（圖168）者。且其波長皆與預期者相同。

320. 原子序數。在新排列法中元素位置之序數謂之原子序(atomic number)。氫之原子序為一，故週期律之精密定義可總述之如下：

之化學性質為其X景所決定位置之週期函數。此定律較之舊日含原子量者甚為正確。

因各種元素不能皆製為對陰極，故尚有多數之空白。此種空白確為已知元素所佔之位置。同時仍

元素之化學性質爲其原子序之週期函數。因此，元素之化學性質，以原子序作標準，較以原子量爲可靠。此章末尾將一述數種關於此點之解釋。

321. 週期分類法。第 305 頁對面之表，乃根據摩斯

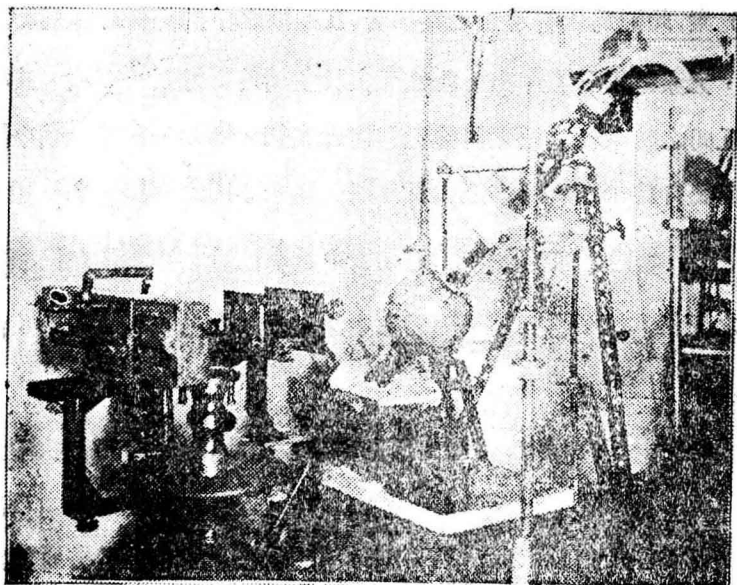


圖 168. 赫揆金氏發見鈹之 X 線景照像機

來氏定律排列而成之週期分類元素表。但與門得雷業夫氏所倡者仍爲相似。元素前之紅色字爲原子序。元素下者爲原子量。

觀察表內可知元素共列九縱行，第一行謂之零類，最後者爲第八類。在第三橫列中，起首元素爲氫，結尾者則有三元素爲鐵、鈷、鎳。此三元素皆在第八縱行內。第四列內，並無元素

存於零類，故與前列顯然不同，此列末後元素為溴。表內第三第四兩列合併謂之長週期(Long period)；第一第二兩列合併謂之短週期(Short period)。其次，第五第六兩列及第七第八兩列，又復併為長期週。故在每一長週期中間，皆含有第八組內之三元素，此似為代替零類之空位者。長週期之中間部份外圍為粗線，元素則用斜體印出。此種元素於主類外更另立一亞類，其相互間之關係較本類之其他元素尚為密切。例如，在第一類中鹼金屬自為一類，而銅銀，及金則又為一不同而有關係之一類。

322. 原子價。週期表中首應注意之事實即在同類中之元素其原子價相同。因零類中之元素不與他種元素化合，故其原子價可謂為零。

進一步之研究，得知由週期律自左而右，原子價乃依次增加並至七價而止。此種性質，似屬奇異，但若思及元素分類乃藉其原子序所佔位置而決定，則殊不為奇特。學者對於普通元素在週期表中之地位當應加以熟記。

323. 非金屬。在首二週期中(短週期)，屬於第六及第七兩類之元素，皆為活動之非金屬。而第一及第二兩類之元素，則皆為活潑之金屬。在長週期中，落於第八類之三種中間元素皆為不甚活潑之金屬，但其起首之元素則為活動之金屬，而其結尾者則為活動之非金屬。如溴。

324. **金屬**. 其形活潑之鹼金屬皆在第一類內；屬於長週期中之金屬亞類(銅, 銀, 金)在化合物中亦有如鹼金屬之原子價, 但其性質不甚活潑, 且其氫氧化物皆為弱鹼. 具有可變原子價及能生成有色離子之元素, 如鐵與鈷, 則皆存於長週期之中部. 此實耐人尋味.

總之, 週期表內最活潑之金屬在第一類, 最不活潑之金屬在第七類. 其不甚活潑者則皆在長週期之中部.

凡與鈉類相似金屬之特性, 為性情活潑及能生陽離子. 此種性質有時謂之極度陽性. 與氟相似之非金屬物質, 其性質為具活潑性及能生陰離子. 有時謂之極度陰性. 根據此種定義即知陽電性元素在第一類, 而陰電性元素則在第七類. 在此二者中間之元素, 其性質則漸隨此相異之二極性而遞變, 形成多種之等級.

325. **原子之電子構造**. 摩斯來氏之基本理由為何, 原子價及其他化學性質之週期變化應如何解釋, 原子價本身構造如何, 凡此皆為近年多數化學家及物理學家研究討論之問題. 自 1924 年迄今對於週期分類中種種之化學現象, 始有較為滿意之解釋. 但尚有多數問題仍屬疑難. 現時之解釋僅可認為解決之憶說, 絕非最後之科學結論.

根據現時物理學家公認之普通見解, 謂原子乃由細微之小核組成, 此核周圍具有循軌道運轉之電子. 原子之質量則集中

於核之內部，轉動電子之陰電荷恰與核之陽電荷呈現平衡狀態。衆復相信X線景之產源即為原子之核。故可謂原子序為在核上之陽電荷度量，若以數學表之，則等於圍繞核周電子之數目。根據此種憶說，元素在摩氏系列中之地位，恰與在核四周轉動之

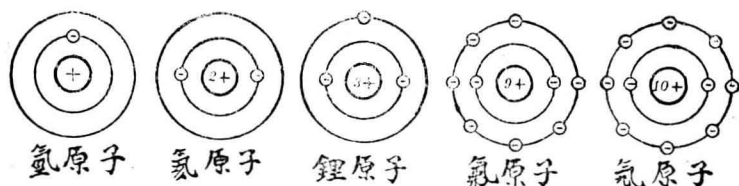


圖169. 根據波耳氏學說圖解以示原子之構造

電子總數相符合，此等電子又相當於元素之化學性質(圖169)。

326. 電子與原子價。由原子之電子構造，對於起首二十元素極性化合物之原子價，已發展一較為滿意之解釋。稀有氣體之電子排列，假定氦中具有二電子互相轉動，氖中則於此二電子外，復圍有其他八個電子。氬復於此八個電子外，另有八個電子圍繞之。此種電子排列衆信極為穩固，故對於稀有氣體之不呈活潑現象，亦可籍之而解釋。

此二十元素中之其餘元素，皆假定具有由一至七之額外電子。此種電子與其化學性質(原子價)極為相應。額外電子(或稱價電子)之數目則在週期表中符號以後之括號內標明。二種元素化合，若一元素將其所含之電子給與另一元素，使補足原來

之八個電子，結果即可得與稀有氣體相似穩固之排列，極性化合物之生成或與此種情形相類似，例如，氟具七電子，若鋰將其單獨電子放出給氟，則氟可補足原有之八個，而變為荷陰電之氟離子；同時鋰離子失一額外電子，即變為荷陽電之鋰離子（圖170）。

327. 原子內之電子，金屬元素變為陽離子所失之

電子數目，即為金屬之原子價。同樣，非金屬元素所需完成其八個一組之電子，即為非金屬之原子價。例如，鎂因有兩個可失之電子，故其原子價為二，氯之原子價為一，因氯具有電子七個，故僅需額外電子一個，即能補足原來之八個。

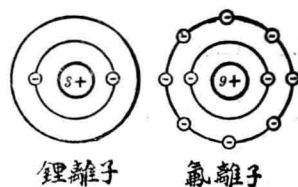


圖170. 離子構造之圖解

氫原子乃由一陽核及一單純電子組成，其性質亦加其他金屬元素，可放出一個電子而變為陽離子（ H^+ ），氫有金屬之作用，故與金屬相似，但實際則為非金屬，氫在週期表內之位置，現亦議論紛紜，氫僅具有一個電子，故其性質極為特別，此實毫無疑義，故在週期表內或即捨去或即列入第一類中，皆無不可。

元素化學性質之週期性可藉近代關於原子之觀念而說明之，由低原子序之元素進至高原子序之元素，其間原子核增加一陽電荷，而電子則增加一價電子，如由氫至氟，乃由不具額外電子之元素直至具有七個電子之元素，次及於氦，又使外層電子為八，而為穩固之一組，故復得一稀有氣體，由氦至氬亦以同

法進行，其具相等外層電子之元素，皆可落於同類，故皆具有相同之原子價。此處應特別注意者，即在起首二十元素內，凡不能放出多數價電子之元素皆為金屬，反之，凡具有多數價電子，但仍需電子以補足其八個一組之元素則為非金屬。

328. 未解決之原子價問題。非極性化合物原子價之性質現尚屬於疑問。在四氯化碳中(CCl_4)氯離子並無任何之反應，故碳或有四個電子消失於四個氯原子內。但此不甚可靠。同樣，氫之分子(H_2)亦絕非由陽離子及陰離子化合而成。極性化合物之最固定者，為由極度陽性元素(第一，二類)及極度陰性元素(第六，七類)所組成。原子序高於20之元素，其化學性質之解釋甚為困難，尤以在長週期中間部份之元素為甚。此種電子價之觀念，雖屬複雜，且具不適之處，但在今日對於起首20元素之極性化合物，仍極有用。以後對於化學現象吾人實深望能有更明顯之解釋。

第二十六章 撮要

元素皆能按其原子量列為一表。元素性質為原子量之週期函數。但尚有三例外。

新週期表乃根據元素之X量而排列。元素之化學性質為在表內所佔位置之週期函數。

設氫爲一時，新週期中與元素所佔地位相應之數目謂之原子序。

新週期表將元素歸爲九類。同類元素皆具有相同原子價。最活潑金屬元素在第一類，而最活潑之非金屬元素則在第七類。

根據電子學說，原子乃由一小核組成，此小核四周並有循軌轉動之電子。轉動電子所帶陰電與核上所帶陽電確呈平衡狀態。元素之原子序等於此元素之轉動電子數目。金屬元素變爲陽離子所失電子之數目即爲元素之原子價。非金屬元素變爲陰離子所需組成八個一組之電子數目即爲該元素之原子價。

習 題

1. 『週期函數』意義爲何？
2. 何種自然變化歷程可謂爲有週期性？
3. 解釋零類(不活潑氣體)適合週期系之理由。
4. 試推測鋰之性質。
5. 元素原子序之實驗根據爲何？
6. 原子之何部能決定其化學性質？何故？
7. 原子之何部能決定其重量？何故？
8. 多數著作家謂金屬原子爲『貸者』，非金屬原子爲(借者)，試述其理由。
9. 試舉三例以證明摩氏週期表內元素之排列較在門氏者爲自然。
10. 試舉化學家應用週期律之三例。

第二十七章

磷 族

磷族特性·磷之製備法和性質——火柴——磷酸——磷酸鹽用

作肥料——砷與銻，銻，有用之合金。

329. 磷族特性。氮，磷，砷，鉍，銻五種元素，自成一族，謂之磷族，亦名氮族。檢閱週期表(P.305)，在五元素皆在第五類內，且各為週期（長週期或短週期）之末數第三位。由前章所述，即知此等元素之化學性質應有一定規律。在此族中各元素之氧化物皆呈酸性，正加二氧化硫及三氧化硫。硝酸及其鹽類，已經詳細研究，磷酸鹽對於植物生長，甚為必要。故亦如硝酸鹽，為製備肥料之重要原料。若將磷族與鹼金族或鹵族比較，其元素間性質較為特別，彼此之間顯有差異。此種性質之差異，乃隨原子量之加增而漸次改變。

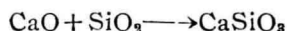
磷

330. 歷史及存在。在十七世紀中葉時候，古代哲學家（即鍊金術士）布藍德氏，為搜求能變任何物件為金之物質，發現此種元素。但在 1833 開始製造火柴以前，此元素並不及現時之便宜且普遍。

磷以磷酸鹽存在於自然界，骨格及牙齒中含有磷酸鈣極多 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)，因得以維持其堅固及強硬，動物筋肉，神經，及腦中皆含有磷之複雜有機化合物，皆由所食植物中之磷化合物在體內改造而來。植物在土中亦需可溶磷酸鹽以維持其生長。

331. 製備法。將礦質磷酸鈣與焦炭，沙石 (SiO_2) 拌和，用適宜電爐加熱 (圖171) 即可得磷。

磷酸鈣 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 可視為由 3CaO 及 P_2O_5 二種氧化物組成，氧化鈣與沙石化合，生成矽酸鈣並融為礦渣，由爐底即可抽出：



磷酐 (P_2O_5) 則被碳還原，作用可代表如下：



所生氣體產物可用管導出，磷則凝固於水底，經進一步之精製，即將磷製為條狀。

電爐中兩極間之電弧即為供給熱量之源泉，此種熱量乃由抵抗電流而生；又因其發生面積有限，故能得所需之極高溫度。

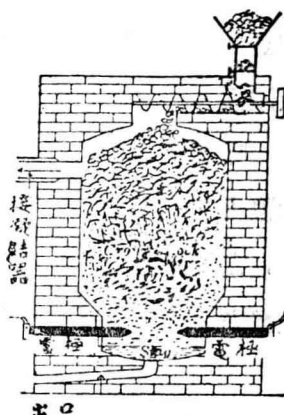


圖171. 用以製磷的電爐

332. 質性. 依照上法所得之磷, 爲白色蠟狀固體. 融點爲 44°C , 沸點爲 287°C . 其最顯着之性質, 爲在低溫 (35°C) 可自行燃燒. 因此當割取或保存時必須在水中, 以免因刀片之摩擦而着火燃燒. 取用時 (切勿用手指) 應十分注意, 因其燃燒劇烈, 且具毒性甚大. 此種磷不溶於水. 但易溶於二硫化碳等液體內.

曝露於暗室中, 磷即發光, 其溫度最低, 亦可發光. 普通物體生光, 吾人即覺爲熱. 實際大半物質必須熱至 600°C 以上, 方可發光. 螢虫, 夜光虫, 及許多海產動物皆具有不藉熱量發光之能力. 此種光謂之螢光 (luminescence).

333. 赤磷. 白磷 (White phosphorus) 在不通空氣密閉器內加熱至 250°C 時, 即漸次變爲赤磷 (Red phosphorus). 赤磷爲白磷之同素體, 具有赤色, 且較白磷略重. 不溶於二硫化碳, 不具毒性, 亦無需在水中保存. 赤磷不能融化, 加熱時即直接變爲蒸氣. 此種蒸氣顯有克分子量爲 128 克, 與分子式 P_4 相當. 蒸氣迅速冷卻, 所生者即爲白磷, 但此白磷仍可於常溫時漸次變爲赤磷.

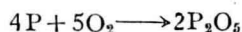
磷另有一種同素體, 乃最近由勃力曼氏所製出. 加熱白磷於 200°C 時, 加以極大壓力 (每平方糎 1200 尙), 曼氏製得黑磷 (Black phosphorus). 較赤磷尤重.

334. 火柴. 磷易於燃燒. 故藉其性質以製備火柴. 舊法

將木桿尖端塗以製就之糊狀物，糊狀物內含有白磷，氧化劑，如二氧化鉛(PbO_2)及膠。候所塗混合物乾後，再塗以假漆，使與空氣隔絕。用白磷製造火柴，工人易於中毒，故美國政府徵收重稅，以阻止其製造。現時則用不具毒性之三硫化四磷(P_4S_7)以代磷。此物與磷無異。摩擦火柴所生之熱，可將三硫化四磷漸次加熱，若有氧化劑存在，即能着火燃燒。由燃燒所生之熱更可將木桿點燃。為使火柴頭易於引火，常將尖端先塗以石蠟。後再塗藥。

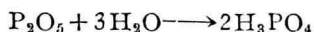
若將氧化劑，可燃物質三硫化二銻 (Sb_2S_3) 及少許玻璃粉末混和，塗於木桿之端，即得安全火柴。火柴匣旁則塗以紅磷，三硫化二銻及膠質之混合薄層。摩擦火柴所生之熱，可將匣旁接觸之紅磷燃着。因之火柴亦發火燃燒。在安全火柴中，易燃物質(紅磷)及氧化劑各自分離，此二物互相接觸，始可發火，否則不起任何變化，因此使用安全火柴必須先在匣面摩擦，方為有效。

335. **磷酸**。磷在氧內燃燒，即有白色粉末生成，謂之五氧化二磷 (P_2O_5) (Phosphorus pentoxide)：



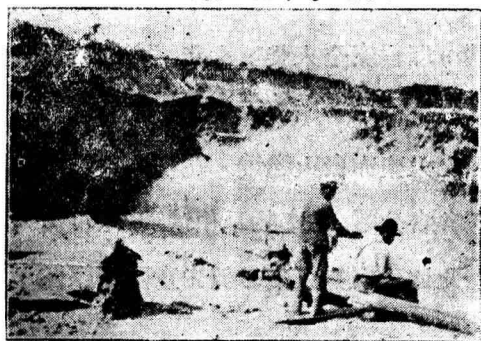
五氧化二磷能猛烈吸收水分，故為其顯著之特性。且與數種氣體不生變化，故可使氣體通過含有五氧化二磷之玻管，以吸收水分。

若將此氧化物溶解於沸水中，即與水化合生成磷酸：



商品磷酸為糖漿狀液體，濃度約為百分之 85. 過去皆藉硫酸與磷灰石磷酸鈣之作用製成。最近發展之商業製磷方法（電爐製造法），即將磷灰石，砂石及碳在電爐中加熱，使之還原為磷，詳見 133 節。所生磷蒸氣使與通入之空氣接觸，即可生成五氧化磷，此物與水作用生成磷酸。

336. 磷酸鹽為肥料。 磷酸為三鹼酸，故可按其金屬



屬所代之氫為一，為二，為三而生成三種鹽類。美國佛羅利達（圖172），佐治亞等洲之磷灰石礦，大部分皆由磷酸鈣（ Ca_3

圖172. 佛羅利達洲利用水力開採磷灰石礦。

$(\text{PO}_4)_2$) 組成。因磷酸鈣幾不溶解於水，故常用硫酸與之作用，使變為易溶的磷酸二氫鈣 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ ：



依上反應所得之硫酸鈣及酸性磷酸鈣之混合物，為一種肥料，通常謂之過磷酸石灰 (Super phosphate of lime)。

此種用電爐製造磷酸方法，若能使所值甚廉，則其所出之磷酸，可用以製造肥料。此種發展在最近之將來定可實現。

肥料之成分與適當施用法，在農業化學上為首要之目標。農

業化學為李比喜所首創，（圖173）。若欲使土壤得以維持其對於植物之肥沃，必須供給三種物質：（1）氮化合物，（2）鉀化合物，（3）可溶性磷酸鹽。



市場所售之肥料，普通即為此三種基本物質之混合物。但其成分則視所種植物之需要及土壤組成而互異，常時須將土壤施以石灰，因其中含有多量由

圖173. 李比喜(1803-1873) 德國名化學家及教授，奠定近代農業化學之基礎。

植物分解而來之酸。草類及穀類等植物在酸性土壤中不易繁殖，故常撒布消石灰 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 以補救之。

337. **磷酸鈉為清潔劑。**近幾年來，用磷酸鈉 (Na_3PO_4) 作清潔劑之趨勢，增加不已。家庭日常所用之洗淨粉，皆以此種物質為原料。其所以為去污之有價值物質，皆因在水中可被水解 (§286) 有如下式：



磷酸鈉溶液因此為鹼性，且能溶解油膩如氫氧化鈉。此處加水分解作用僅為部分的，故氫氧離子之濃度，決不及相對氫氧化鈉溶液中者。因此可避免苛性鈉(氫氧化鈉)之腐蝕作用。又磷酸鈉加水分解遠較碳酸鈉(Na_2CO_3)為甚；故其溶液，既亦較碳酸鈉者更呈鹼性。普通所用洗滌劑之相互鹼性，用表比較之如下：

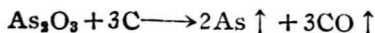
在一升中 OH 離子
的大概克數。

氫鉍化鈉, 0.25克分子液(約1%)	4.00
磷酸鈉, 0.25克分子液	0.50
碳酸鈉, 0.25克分子液	0.05
氫氧化鉍, 0.25克分子液	0.05

砷 與 銻

磷族中之次二元素砷與銻，不甚重要，只須簡短研究。砷，銻視之極似金屬，其物理性質與氮，磷稍有相似處，但其化學行為，則大半與非金屬相似。

338. 存在及製備法。此二元素在自然界，皆以硫化物存在，將礦取出，加以灼燒，即生成氧化物，再還原此氧化物即可取得此二元素。自然界所產硫化物，大都含砷；若將礦石氧化，二氧化硫即成氣態逸散。而三氧化二砷(As_2O_3)則以固態遺留於烟囪中，用碳還原此沉積物即可得砷。



339. 性質及用途. 砷和銻皆具銀色光澤，砷易於黯黑失光，銻則常能保持其光澤。普通槍彈皆以少量砷（約百分之 0.5）加入鉛中製造。因砷可使鉛之凝固點降低，並可使由槍口射出之鉛之凝固時間延緩。且可增加鉛之硬度。

研磨之銻粉，普通謂之銻黑，常用以塗石膏模型表面，使具有暗黑色之金屬光澤。

砷與銻燃燒，即生成氧化物為，三氧化二砷 (As_2O_3) 及三氧化二銻 (Sb_2O_3)，三氧化二砷即為商業上之白砒，白砒性甚毒。若與銅鹽之水溶液混合，即得有用之殺虫劑。謂之巴黎綠。上述二種氧化物皆為弱酸之酐，易於氧化為砷酸 (H_3AsO_4) 及銻酸 (H_3SbO_4) 在此二種高價酸內，砷，銻皆為五價。

砷素銻亦現數種金屬特性，因其化合物有時在水溶液中可產生微量之 AS^{+++} 及 Sb^{+++} 離子。

鉍

340. 鉍. 鉍為磷族最後之元素。非金屬性質不甚顯著，且非重要物質。將鉍強烈加熱，鉍即燃燒，生成三氧化二鉍 (Bi_2O_3)。為鹼性氧化物。能與酸類化合生鹽，如硝酸鉍 ($Bi(NO_3)_3$)。若將此硝酸鹽置入水中，即可生成白色不溶解之鹼性硝酸鹽 ($BiONO_3$)，此物常用於醫藥上，謂之硝酸鉍。

341. 銻與鉍之有用合金. 鉍常用以製造低融點之合金，例如，伍德氏金屬，即含有鉍、鉛、錫及鎳四種物質。其融點為 60cc。較所含各物之任何融點為低。常用以作自動噴水管。若室內有火警發生，噴水器上所按置之保險栓即被燒熔，

使水向外噴出，熄滅火災。亦用以製造鍋爐上之安全栓，與自動火簾之懸線。將錫加入鉛，錫，熔接一處，所得合金，謂之

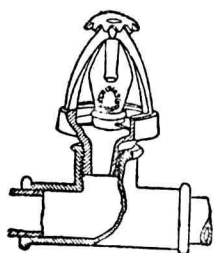


圖174. 噴水器之
可融保險栓。

活字合金。此種合金凝固時，微能膨脹，活字版即利用此性質使字體清晰。拉弼特合金 (Babbitt metal) 除含有上屬之三種金屬外，復加以微量銅。常用以結連機器間之滾軸。在此種抵抗摩擦合金內，硬粒皆被壓輓，使常為一平滑表面。

第二十七章 撮要

磷族 含有氮，磷，砷，銻，鉍五種元素。

磷 為動植物重要之組成分。普通之同素體為白磷及紅磷。

白磷	紅磷
融於44°C	不融
甚毒	不毒
發火點低	發火點高
能溶於二硫化碳	不溶於二硫化碳
在空氣中發螢光	不發螢光

紅磷 及三硫化四磷常用以製造火柴。

磷酸鈣 在製造肥料上為重要原料。

砷與銻 之物理性質似金屬。能在空中燃燒，生成氧化物。此氧化物皆為酸酐。砷與銻皆能生三價陽離子之化合物，

砷的化合物很毒。銻爲活字合金及其他合金之成分。

鋁爲金屬之代表物，常用以製低融點之合金。

習 題

1. 試列舉三種具有同素異形體之元素(除磷外)。
2. 紅磷較白磷爲穩固。何故？
3. 用普通火柴有何危險？
4. 銻常在煤油中保存，磷則常在水中，試解釋之。
5. 砷之金屬性質爲何？
6. 利用何種性質，使活字合金甚爲有用？
7. 試舉伍德氏合金之三種用途。
8. 人造肥料內之最常見三元素爲何？
9. 試計算磷酸鈣($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)，磷之百分數。
10. 處理一噸磷灰石需用硫酸若干？但假定酸爲50%純者，磷灰石爲70%之磷酸鈣？
11. 試由18.585克磷可以生成42.584克之五氧化二磷，及五氧化二磷之分子式 P_2O_5 ，二種事實，計算磷的原子量。
12. 若伍德氏合金，含有四分鋁，二分鉛，一分錫及一分鎳，並假定各種物質每磅之價值爲：鋁\$2.75；鉛9分；錫\$.65；鎳\$.60。試計算十磅合金所用各種金屬之價值。

深 究 示 要

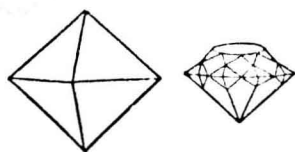
肥料。 爲何土地需要加肥？必須以肥料方式加入土中之元素爲何？肥料物質是否有豐富之供給？除肥料以外，其他影響農作物之因子爲何？(Slosson's Creative Chemistry. Duncan's: Chemistry of Commerce, Chemistry in Agriculture. Howe's Chemistry in the World's Work.)

第二十八章

碳煤及可燃氣體

碳及其同素異形體——金剛石，石墨——煤，焦炭，燈煤及骨炭，
——碳之化學性質——碳為燃料——熱單位——卡計——燃料
及煙——可燃氣體，自然氣，煤氣，水煤氣。——燃氣燈及火焰
——乙炔熔接法。

342. 碳之同素異形體。木炭，石墨，及鑽石皆為同一元素之相異形態物質。此等敘述表面似難致信，但除物理性質各不相同以外，彼等皆為元素碳，能於氧中燃燒而生惟一之產物二氧化碳。碳亦如硫，具有二種晶體，金剛石及石墨是也。復有數種無定形體，木炭，燈煤等是也。此數種形態皆可互相改變。若將木炭於極高溫度加熱，即可變為石墨。金剛石之微小粒子亦能人工製造之。



343. 金剛石。金剛石產於南非，南美，及東印度，常與沙礫混藏。採出之金剛石與其名稱不

符，因視之如普通粗糙石塊，不透明，只微現結晶之形態。若欲琢磨而為鑽石，須先切磨成多面體，使能於光下炫耀發光。

金剛石爲最堅物質之一，僅能用其他金剛石或其粉琢磨之。金剛石呈棕色及黑色者，則用以切斷玻璃及充鑽穴器械之割面。

344. 石墨· 結晶碳之另一形態卽爲石墨(Graphite)。天然存在者雖極豐富，但仍大量由硬煤製出。硬煤(Hard coal)爲一種不純之碳，若與空氣隔絕且加以極高之溫度，卽可變爲石墨。所需高熱則由抵抗電爐發生之，通強烈電流於煤層，因

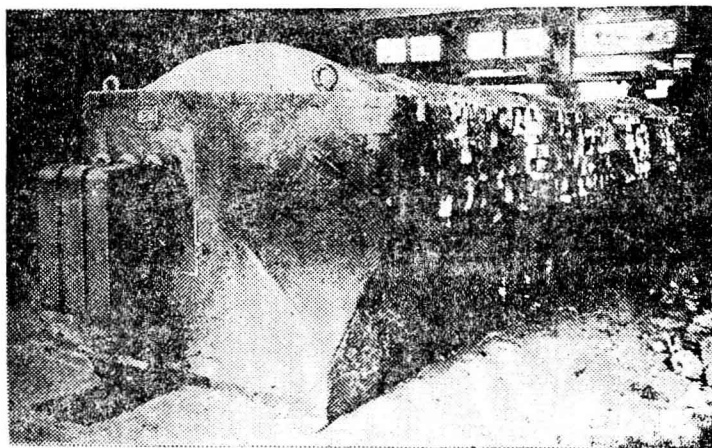


圖 176. 出產石墨之電爐。

煤爲不良導體，故可抵抗電流而生大量之熱，此熱卽可升高所需之溫度。電爐中之化學變化與電流無關，電流僅用以發生所需之熱量(圖176)。

石墨為具有光澤之黑色物質，全體呈細小光滑片之結晶。其性質柔軟，且極滑膩，故常用為滑劑。石墨與水混和謂之水滑劑(aquadag)，與油混合，則謂之油滑劑(oildag)。因其能耐高熱，故常用以製造坩鍋及充火爐之漆料。石墨別名筆鉛(plumbago)或黑鉛(black lead)，與黏土混和即為普通之鉛筆。故軟硬鉛筆皆由石墨及不同量之黏土製成，並非真實用鉛而製得者。

345. 無定形碳。無定形碳(amorphous)亦名非晶碳。其製備法有多種。蔗糖為碳，氫及氧之化合物，加熱即得純粹之無定形碳。熱時氫與氧以水之形逸去，所剩者為無定形碳。木炭亦為無定形碳但含微量之雜質，燒後變為灰燼。隔絕空氣而將木材加熱，為製木炭之法，此法謂之破壞蒸餾(destructive distillation)。蒸時發生多種揮發性物質，如木酒及醋酸，昔時皆

多擯棄之。但在現代之方法上(圖177)則將此揮發物質冷凝而利用。普通所用焦炭(Coke)亦為無定形碳之一種，其製法與製木炭

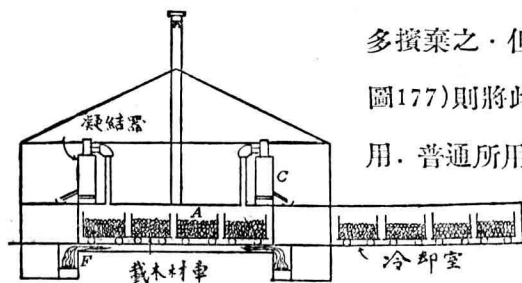
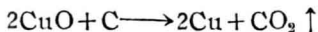


圖177. 製木炭之近代工廠。

之法相同，相異者僅以煤代木材而已。焦炭，木炭皆用以充燃料。

冶金術上則用以爲還原劑：

以碳還原氧化銅，可示上述之用途。將黑色氧化銅及木炭於硬質玻管中加熱(圖178)，並使發生之氣通入石灰水中。即有白色沉澱生成，此證明有二氧化碳發生。管中剩餘物質則爲金屬銅：



無定形碳種類甚多，茲再敘述一二以作結。燈煤(Lampblack)爲於有限空氣中燃燒油類而集之烟煤。碳黑(Carbon black)則由燃燒自然氣而取得。燈煤，碳黑，皆爲不純之碳，製造墨水，塗料，橡皮胎帶皆大量需用。若於適量空氣中加熱動物遺骸及骨片，所得者即爲骨炭(Boneblack)。此物常用以去溶液之色。糖之提淨即應用此性質。綜觀上述，可知焦炭，木炭，骨炭等物質皆由煤，木料，及骨之分別乾餾而得之。

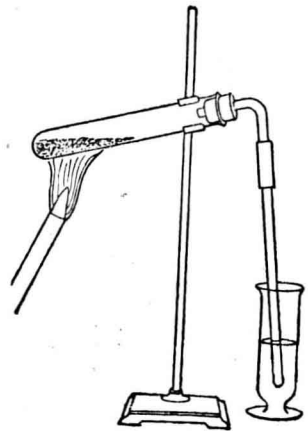


圖 178. 以碳還原氧化銅

346. 煤. 無定形碳之重要變形爲煤(Coal)(圖179)。現時之煤在昔皆爲植物，累因地殼中地質之變遷，深埋於砂床之下，且經高壓及高溫而有部份分解，生成主要之產物。無定形煤，無烟煤(Anthracite coal) (硬煤)含碳約爲90%，且皆以自然狀態存在。烟煤(Bituminous Coal) (軟煤)含碳較少；

多與氫，氧，氮，硫，等化合，煤為直接燃料且常用以製焦炭。

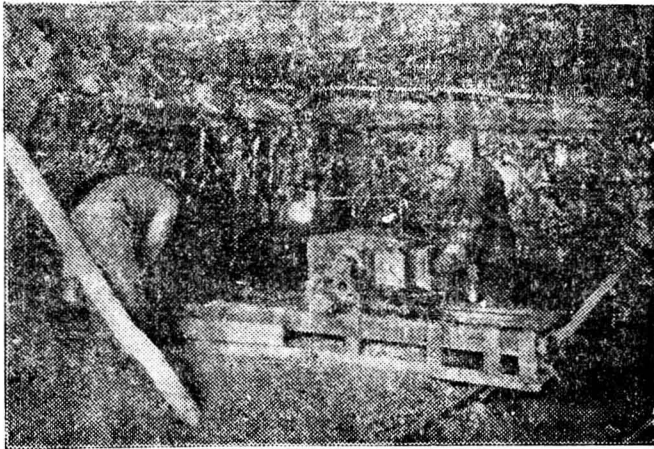


圖 179. 用現代電機以採煤

製造焦炭之必要裝置(圖180). 為下列各部：鐵曲頸甌，用以加熱軟煤；一組塔形室及洗滌室，使氣體通過，即可移去稠

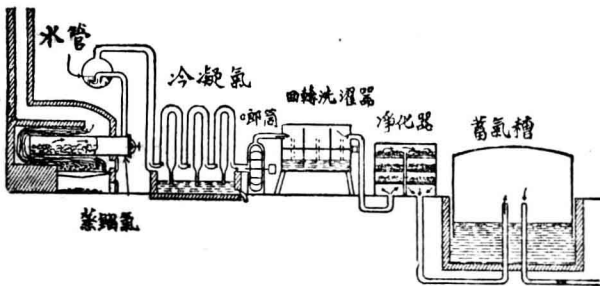


圖 180. 製造煤氣及其副產物之工廠圖解

重物質(焦油)，氨氣，及硫化氫；一盛氣室以收集淨化之煤氣
 ·所成焦炭則留於曲頸甌中·煤焦油，氨氣，煤氣及焦炭在商
 業上皆為極有用之物質(圖 181)·

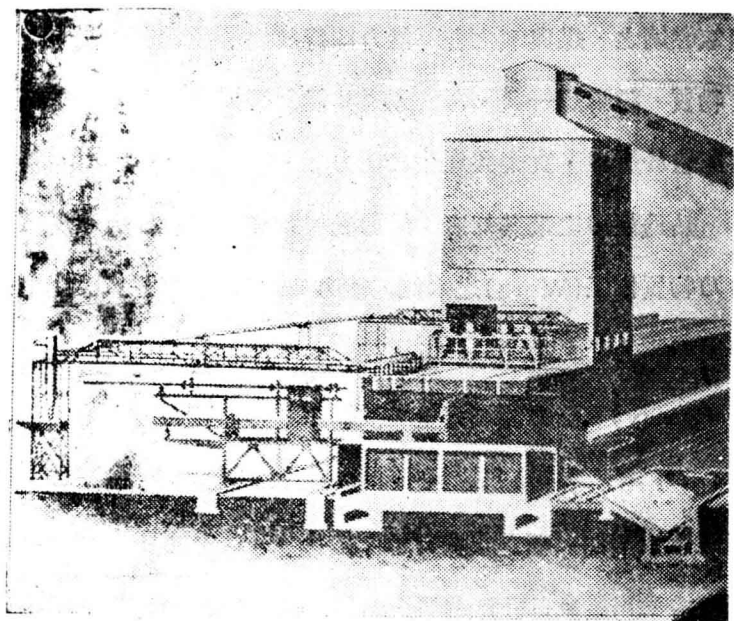


圖 181. 圖示副產物焦炭之爐焦炭正由器內移去

347. 碳之化學性質. 碳之任何形式皆不與鹼類酸類發生作用·熔融之鐵雖能微溶碳素，但普通溶媒則皆不能溶解之，普通溫度下各種形式之碳皆不活潑；但於高溫時，皆能燃燒而生二氧化碳，若氧有限則生一氧化碳·高溫時碳為還原劑，故能由多種金屬之氧化物中移去氧素，藉此作用常用碳由

礦石中製取各種金屬。

348. 煤爲燃料。冬季生暖以及機械轉動之能力 (Energy)，皆需以煤形存在之礳供給。但僅用煤尙不充足，必須用氧燃燒之。煤與氧化合，能力即行放出，故爲發生能力之必要物質。設購煤一噸，吾人非樂其能由烟突發煙上昇，以及殘留灰燼於爐中，實樂其產生之能力耳。

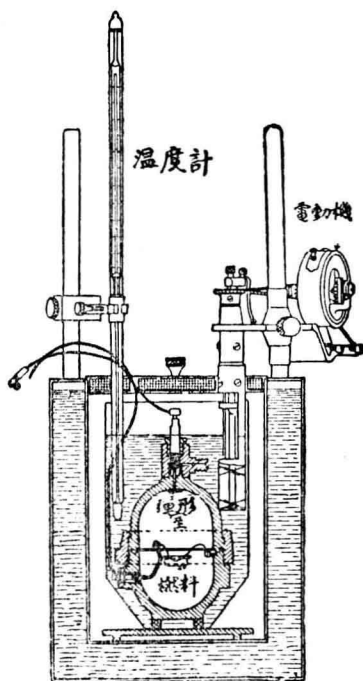
熱爲能力之最熟知者；餘如光，電亦莫不爲能力。所謂能力乃物質作工 (Work) 之本能。能力亦如物質，可任意改變之，但絕不能生產或毀滅，是卽能常住定律 (Law of Conservation of Energy)。能力既無重量，故需以其發生之效力測定之。

349. 測熱法。使一磅硬煤完全燃燒，並將所生之熱用以燒水，則一噸之水約可昇高溫度 7°F ，此已由實驗證明。工程家常用單位以計算燃料之熱值 (Heat value)。此種單位謂之英國熱單位 (British thermal unit)，簡書爲 B. T. U. 卽將一磅之水昇高溫度華氏一度之熱量。例如，一磅煤之熱價約爲 11,000 至 16,000 B. T. U.

歐洲及物理化學實驗室所用之熱單位，爲米突單位，謂之克卡 (Gram Calorie)。凡使一克之水昇高溫度攝氏一度之熱量謂之克卡，或簡稱卡。克卡之千倍謂尅卡。

350. 卡計. 用以測定燃料熱值之儀器謂之卡計(Calorimeter)(圖182).

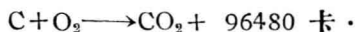
此種儀器有一鋼製空球及一嚴密之螺旋蓋，將重約一克之煤輕抖入鋼球內，再連白金絲於鋼球，且沉此絲於煤內。將螺旋蓋擰緊，並以相當壓力壓入氧氣，鋼球外圍以水，水外復隔空氣，空氣層外又接水層，而儀器外層復蔽以毯，儀器中接有刻度至 0.001°C 之溫度計及一機械拌攪器，由鉑絲通入電流，煤即燃燒，記其所昇高之溫度，由此昇高之溫度，(改正者)及水之重量即可計算煤所發生之熱值。



煤卡計之另一形式，謂之巴爾過氧化球(Parrs Peroxide Bomb). 並不藉氧之作用；乃將過氧化鈉與燃料相混和，而在球中燃燒之。用此儀器所費較輕，且對於近似之測定，能有相當之準確。

351. 燃料及烟. 煤，焦炭，木材及木炭皆為固體燃料(Solid fuel). 適宜熱之，此種物質皆能發生氧化碳及二氧化碳。此種化學反應謂之放熱反應 (Exothermic reaction), 因能發生熱量故也。碳12克(其原子量)燃燒為二氧化碳，可生96480

卡之熱量，因熱量為上述反應之重要結果，故可如下式表示之：



空氣供給有限或構造不佳之大火爐中，燃時常可生一氧化
碳及未燃盡之細煤粒。此未燃之煤粒，實為烟之一大部份，在大

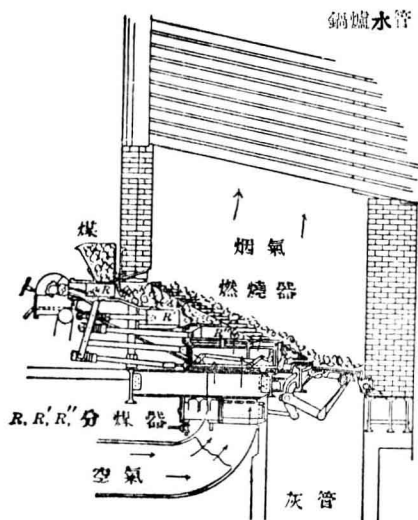
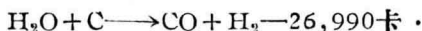


圖183. 無烟燃燒之鍋爐。

量燃燒軟煤之區域，對於
市民之衛生，影響特大。
煙除煤粒外尚含有巨量之
燃料廢物。若將火爐之火
箱(圖183)安置適當，且調
節空氣及燃料之供給，燃
燒即可完全，故烟無從得
生，此種設計，由工廠視之
甚為經濟，即對於工廠附
近之居民，亦沒不望其實
現。

352. 氣態燃料。美國有數處地方，能於地中發生
氣體之混合物，此種氣體謂之自然氣 (Natural gas)，其首
要之成分為甲烷 (methane CH_4)。自然氣燃燒，能發亮燄，美國
常利用之以點燈及熱物。乾餾煤所得之氣謂之煤氣 (Coal gas)，
其中亦含甲烷且兼含氫，氧化碳及數種碳之複雜化合物。煤氣

燃燒亦有光亮之焰，故常用之點燈。水煤氣 (Water gas) 為氫及一氧化碳之混合物，乃通水蒸氣於赤熱之煤而製成，其反應為：



上之反應須吸收熱量，亦即須供給熱量以促進行。此種反應謂之吸熱反應 (endothermic reaction)。

水煤氣製法之原理，甚為簡單；其製法先將煤於空氣中燃燒，直至赤熱時止，復隔絕空氣且通入水蒸氣。如此繼續將空氣及水蒸氣交替通入，即可於第二部分中生出多量之水煤氣。

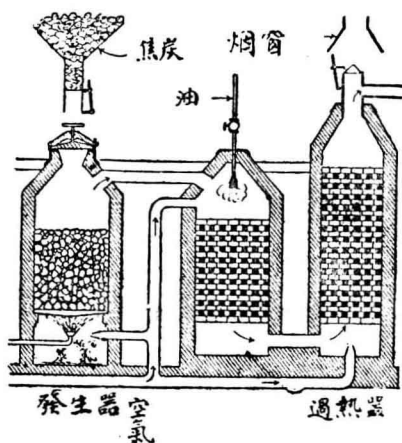


圖 184. 水煤氣製造室之解剖圖。

溫度若降至極低，水蒸氣為之隔絕，而使空氣通入。因氫及一氧化碳燃燒皆無光亮之火焰，故須加他種物質於水煤氣，始可用以點燈。普通多加入揮發性汽油以助之，此種方法謂之增光法 (enriching)。

冶金及氣油機中尚需另一氣體，此種氣體謂之發生氣 (Producer)，通空氣於發生器 (圖185.) 底部之燃煤；即可生成。

發生氣中含有空氣中之全部氮，氧則與碳化合為一氧化碳。普通常將微量水蒸氣與空氣同時通入，使其還原亦如水煤氣。

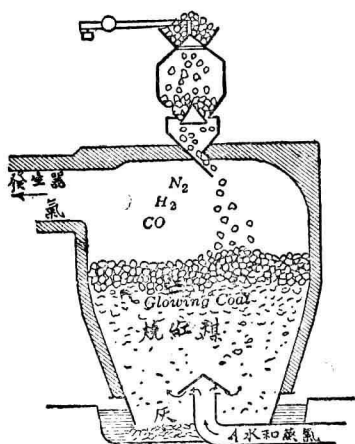


圖185. 發生氣製造爐之圖解

若照上法製造，產生氣之主要成分即為氮，一氧化碳及氫。

附圖(圖186)乃示各種氣體燃料容積之約略組成。

353. 氣體燃燒器及

火焰。氣體在普通之魚尾燈

(Fish-tail burner) 中燃燒時，常由燈口以片狀噴出。如此即有足用之空氣與氣體接觸，而將碳

素燃燒，火焰本身之複雜碳化合物，則因高溫而破裂為游離碳素。此碳素復被進行之燃燒作用加熱至白熱，火燄能生光亮。即因有

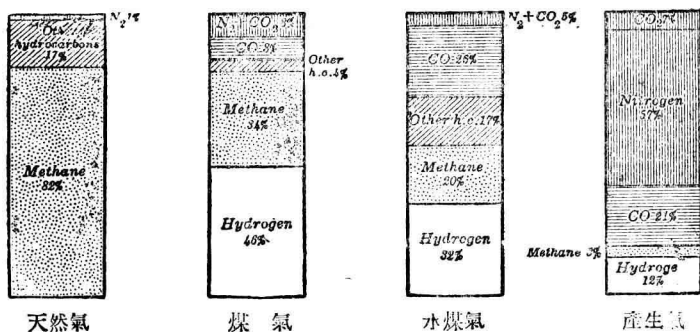


圖186. 各種氣體燃料約略百分組成之圖解

白熱碳素粒子存在之故。水煤氣不含碳化合物，故須加光始可發亮。第187圖即示此種火焰之構造，其間顯有明確之層次。滿佈白熱碳粒之層謂之亮層(Luminous Zone)

，亮層中碳粒若與外層接觸，即被完全燃燒而為二氧化碳；所發之熱能保持火燄所需之溫度。



圖187. 燈口火燄之名部

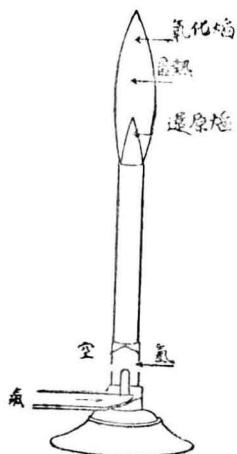


圖188. 本生燈及其火燄

本生燈(Bunsen burner)(圖188)乃使空氣進入火燄中部，火燄溫度因之變低，不致將複雜之碳化合物分解為游離之碳，故火燄不生光亮。氣體排燈(Gas range)(圖189)即為本生燈之變形。常可供給多數藍色小火燄。

354. 乙炔之用途. 乙炔(C₂H₂)為水與碳化鈣作用所

生之氣體，使碳及石灰共熱於電爐，所得者即為碳化鈣。

碳化鈣與水之

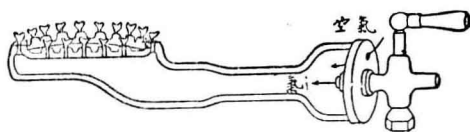
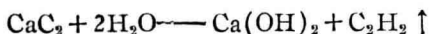


圖 189. 氣體排燈

作用如下：



乙炔能於壓力下溶於丙酮 (Acetone)，且裝入鋼箱內。用時或藉上法臨時製取，但以取用裝於鋼箱中者較為便利。若將乙炔於特別製成之通氣燈中點之，則可發生極亮之火燄，但殊不多用於照明。若通氧於乙炔火燄，乙炔燃燒即達完成，且得

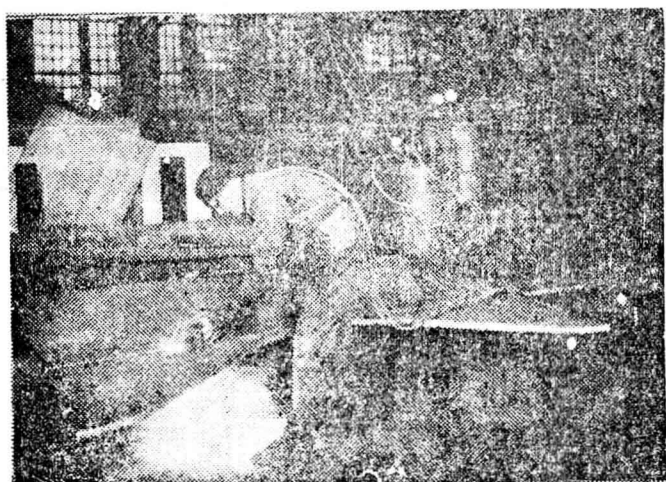
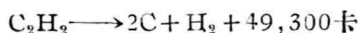


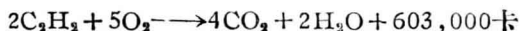
圖 190. 藉氧炔炬以切斷金屬片

極熱不亮之火焰。此種火燄為已知最熱火燄之一，因能熔鐵及他種金屬，故其用處特廣。

乙炔為吸熱化合物，當分解時，即有熱量發生，如下列方程式。



在乙炔火燄中，除其自身分解之熱量外，復加入碳氫燃燒所生之熱量。



若將適當量之氧及乙炔混合，可得高於 2700°C 之高溫。氧炔炬 (Oxyacetylene torch) 與氫氧吹管極為相似，可將鋼片熔融燃燒而切斷之。火燄徐徐引於金屬，即於接觸處將其熔融，其過剩之氧，復可燃燒熔鐵為氧化鐵。氧化鐵隨即變為火花而被吹散，建築物之鋼架尤須藉此燄以折毀(圖190)。鐵與他種金屬之片，亦可藉此燄而熔接之。其法先將各物加熱至融，然後令其接合之。

第二十章 撮要

碳 之三種同素異形體為金剛石，石墨及無定形碳。皆具相異之物理性質，但於足氧中燃燒皆可生二氧化碳。

碳 於普通溫度下極不活潑，於高溫時可燃燒。將其與石炭於電爐中共熱，二者能化合而為碳化鈣。碳為還原劑。

各式碳之用途：

金鋼石：充寶石及鑽孔器；

石墨：製造鉛筆，滑劑，坩鍋，及電極；

煤：充燃料及製照明氣及煤氣；

焦炭：充礦石還原物，燃料，及製水煤氣；

炭黑燈煤：製畫家之墨水，油漆，及汽車胎皮；

骨炭：糖及油之脫色劑。

最重要之燃料為煤。熱以卡計。一克水昇高溫度攝氏一度所需之熱量謂之一卡。工程家之熱單位為 B. t. u. (British thermal unit)。

發生熱量之化學反應謂之放熱反應；多數反應須吸收熱量謂之吸熱反應。

燃料 為能於空氣中燃燒之物質，其反應為強烈之放熱反應。吾人使物質燃燒乃欲利用所生之熱量。

固體燃料 為煤，焦炭，木材及木炭等。

氣體燃料 含有自然氣，煤氣，水煤氣，及發生氣。含有煙 (Hydrocarbons) 之氣體燃料，當燃燒時常生光亮火燄，因有碳游離故也。

乙炔 乃由碳化鈣製得。氧炔燄為極熱之火燄，常用以切斷金屬或熔接金屬。

習 題

1. 證明化合物中有碳之最易方法為何？
2. 碳之最有用形式為何？解釋之。最消費之形式為何？何故？
3. 煤氣工業之副產物為何？
4. 如何測量煤之熱值？
5. 佳美燃料之性質為何？
6. 石墨用為油漆及滑劑各藉其何種性質？
7. 照明氣燃燒，即有二氧化碳及水生成，問用何法可證明之？
8. 照明氣中之硫化合物必須移去，試釋其故。
9. 發生氣不作照明氣用，何故？
10. 燃料氣之何種含氫最富？何種含甲烷最富？何種含一氧化碳最富？(參閱圖解)。
11. 氣體排燈所用之火燄概不發煙，何故？
12. 氣體燈排所用之燈與實驗室中本生燈，其不同之點安在？
13. 採用乙炔燈之特種目的為何？
14. 欲將含有90%之煤一噸完全燃燒，問需氧若干噸？
15. 14問內所產生之二氧化碳為若干噸？
16. 還原10克之氧化銅為金屬銅，須用碳若干克？

17. 試作乙炔完全燃燒之方程式。
18. 一磅之乙炔燃燒需用空氣若干磅？
19. 問一磅之軟煤(80% C) 燃燒為二氧化碳，所發生之熱為若干卡？
20. 設測定某種煤之燃值。鋼球卡計內盛有1.5 磅之水及一克之試樣。水之溫度升高 5.05°C 。試計算每克之燃值卡數及每磅之B. t. u.

深 究 示 要

燃料及力 觀察火爐中氣體，油類及焦炭之燃燒。每種燃料之優點為何？有僅用無烟煤之地方，何故？製鐵鼓風爐中需用無烟煤及焦炭為燃料，玻璃工業需用氣體或油類。試述其故。(Cressy's Discoveries and Inventions, Howe's Chemistry in the World Work, and Findlay's Chemistry in the Service of Mankind.)

第二十九章

醇 及 汽 油

有機化學，醇之製法，性質及用途——變質醇，甲醇——醴。

煙——汽油——四氯化碳及三氯甲烷——醴——醋酸。

355. 有機化學。碳元素之重要化合物甚繁，故須另立一類化學以專研究之。此種化學謂之有機化學(Organic chemistry) 乃為與無機化學(inorganic Chemistry) 相對之名稱。蓋無機化學為研究除碳以外元素之化學也。現時已知之有機化合物約在200, 000種以上，且新者尚日日繼續發現。在此多種化合物中，碳僅與數種其他元素化合。普通多僅與氫化合。碳一元素即能化合而為若是多之化合物，乃因碳之原子能互相連合為串(Chains) 每串可含2—60 之原子。煤油即為此類碳氫化合物之複雜化合物。

356. 乙醇。有機化合物之最簡而最重要者為乙醇(Ethylalcohol C_2H_5OH)。此物普通謂之為酒精或簡稱醇(alcohol)。醇為糖類發酵之產物。微細生物促進之化學方法謂之發酵(Fermentation)，麵包發酵即其一例。糖類發酵之另一產物為二氧化碳：



糖 醇 二氧化碳

酵粉對於糖溶液之作用，乃因有酵粉細胞生長所生之觸媒。此種天然長成之觸媒謂之酵素 (Enzymes)。酵素尚未能製出純者，且對於其化學性質仍不明瞭。凡於植物及動物體內發生之一切複雜化學變化，幾皆賴酵素以促進其作用。

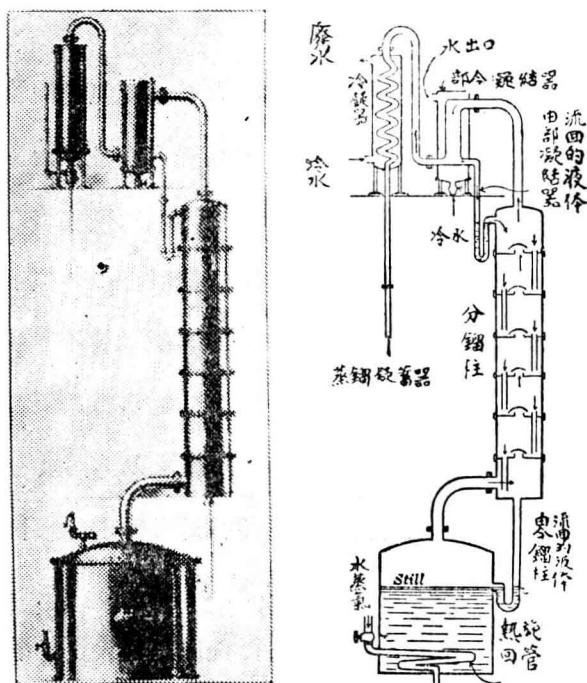


圖191. 具有分餾柱之商業蒸餾器

當酒與水之混合物蒸餾時，液體即於約 78°C 時沸騰，繼續蒸餾，沸點漸增至水之沸點 (100°C)。若將所蒸出者按其溫度而分為數分，則初次收集者含酒之百分數特大，後來收集之

部份所含幾皆爲水。蒸餾酒時通常用一具有高大分餾柱(圖191)及部份冷凝器之蒸餾器。水蒸氣積於分餾柱及部份冷凝器中，復變爲水而返蒸餾器。其較揮發之酒則升至總凝器而通過。蒸得之酒約爲95%，其返入蒸餾器中者大部皆爲水，此種方法謂之分蒸餾(fractional distillation)。

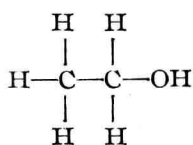
357. 醇之性質及用途。純醇爲無色液體，沸點 78°C ；因其能燃故常用以作燃料。醇中尙含微量之水，即用蒸餾法亦不得移去。若與石灰共煮之，水被吸收，所得者即爲絕對純醇(absolute alcohol)。醇可與水以任何比例混和，但不能在水溶液中發生離子化現象，故與酸類，鹼類，鹽類皆不發生作用。醇爲優美之溶媒，可溶解多種微溶於水之物質，故於製造油漆，假漆以及假象牙，棉膠，人造絲等莫不賴之以爲溶媒。酊(Tinctures)即爲多數藥物之醇溶液。各種香料及香水(抽出物)亦皆爲醇之溶液。

358. 工業醇(變質醇)。美國對於售賣純甲醇，曾設法律以嚴制之。其不適於飲料之酒，則可任意售賣不課酒稅，此種酒謂之完全變性酒。普通皆混有有毒之甲醇(見下)及惡臭物質。變性醇多用於工業製造上。

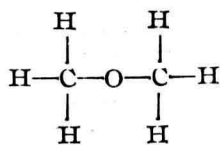
工業醇或由發酵精煉蔗糖所剩之物(糖漿)而製取，或由澱

粉物質如馬鈴薯及穀米而製造。糖漿可直接發酵而作酒；但若用澱粉，則須先將澱粉藉酵母 (diastase 存於發芽大麥內) 之作用而變為糖。

359. 乙醇之份子式。乙醇之分子式可寫作 C_2H_6O ，意謂有 2 碳原子，6 氫原子及 1 氧原子。此種分子式謂之實驗式 (empirical formula)。乃代表由此物質之百分組成及分子量所得之事實。其式對於無機物質已屬可用，但對於有機化合物則甚不適；因常有數種之化合物同具相同之實驗式。此種物質謂之同分異構物 (Isomers)。例如，二甲醚之分子式亦為 C_2H_6O ，惟其性質則與乙醇者不同，且為一種氣體。此二同分異構物之區別顯在原子之排列上。故吾人須知其分子式中原子之排列，而得下列表解以代表之：



乙醇



二甲醚

因上式可示每一原子在分子中如何排列，故謂之構造式 (Structural formula) 普通可縮寫之而為簡式，如酒為 C_2H_5OH 是。有機化學上之同分異構物極夥，故對有機化學家必須有構造式，方有正確之意義。

此處對於構造式之來源不需加以研究，惟可謂乃其實驗證

據而導來，富有經驗之化學家一望其式，即知此已知物質之作用應為如何，因知某種之連結應有某種之反應也。在有機化合物中碳之原子價恆為4，此對於記憶及作構造式甚為有用。

360. 甲 醇. 甲醇(Methanol)亦稱木酒，為著名物質之一。其分子式為 CH_3OH 。甲醇性質多與乙醇相似，常用以為溶媒，或因毒性而為變質醇之攪和劑。乾餾木材或由近代改進之一氧化碳合成法皆可製得甲醇。其法係於大壓力及高溫下將一氧化碳及氫(水煤氣)通過一種觸媒，即有如下列方程式代表之反應發生：

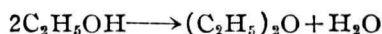


此種新合成法所費極廉，故可於短期內將乾餾木材法取而代之。

361. 其他之醇. 醇雖為乙醇之簡稱，但實括有一大類之化合物。下表所列為數種醇之名稱及分子式，乃按其中碳原子之增加而排列。此種系列謂之同系列(Homologous series)。同系列中每一物質與其上或下物質之差，恆為二氫原子及一碳原子(CH_2)。同系列之各物，其化學性質皆極類似，惟物理性質則隨其系列之上昇而漸改變。

名稱	分子式	分子量	沸點 C.
甲醇.....	CH ₃ OH	32	64.7°
乙醇.....	C ₂ H ₅ OH	46	78.3°
丙醇.....	C ₃ H ₇ OH	60	97.2°
丁醇.....	C ₄ H ₉ OH	74	117.5°
戊醇.....	C ₅ H ₁₁ OH	88	137.0°

362. 醚. 在適宜狀態下加硫酸於乙醇，即有二乙醚 (Ethyl ether) 及水生成。二乙醚簡稱曰醚 (ether) 其構造可用式 $(C_2H_5)_2O$ 代表之。故又可視為乙基之氧化物。其生成之方程式如下：



乙醇 二乙醚

所應注意者醚乃由二乙基 (C_2H_5) 被氧連結而成。醚為無色液體，沸點為 $35^\circ C$ 。其產量亦多，常作溶媒及麻醉劑。吸入此物能使知覺失去，故在外科手術上已運用多年。

363. 煤油烴之一混合物. 煤油為天然之油，乃碳與氫之混合物，普通謂之碳氫 (Hydrocarbon) 或簡稱為烴。其混合之成分實際尚不明瞭，化學家雖竭其力以研究，亦僅能分離少數在純態之成分。吾人對於個體烴屬之智識，乃由實驗室製出之純物研究而得。碳與氫之化合物不下數百種之多，按其組成可歸為不同之類屬。其中之一謂之石蠟屬或稱烷屬 (Paraffin series)。第346頁表內僅示其中之首六化合物。

烷 屬 之 碳 化 氫

名稱	分子式	分子量	沸點C.
甲烷.....	CH ₄	16	-160°
乙烷.....	C ₂ H ₆	30	- 93°
丙烷.....	C ₃ H ₈	44	- 45°
丁烷.....	C ₄ H ₁₀	58	+ 1 °
戊烷.....	C ₅ H ₁₂	72	36°
己烷.....	C ₆ H ₁₄	86	71°

此屬中起首者爲甲烷，乃存在於自然氣中之主要成分。表內相繼二物質之差亦爲CH₂。更應注意者屬內各物質之氫原子數目，皆爲二倍碳原子之數目而多二。此可以總式 C_nH_{2n+2}表示之。分子增大，其沸點亦隨之增高：指前四者爲氣體，以次十種於普通狀態下皆爲液體；其餘以上者則皆爲固體。此屬中之各物已加以研究者，最低亦至六十烷。美國朋賽惟亞洲之煤油約皆爲此屬之化合物。

烷屬碳化氫雖多，尙不足包含一切之碳化氫。普通煤氣發光乃因有乙烯 (Ethylene) 存在之故。乙烯 (C₂H₄) 爲另一屬之第一物質，其總式爲 C_nH_{2n}尙有一屬起首物質爲乙炔 (Acetylene)，其總式則爲 C_nH_{2n-2}。上述各種碳化氫皆可互相溶解，故製混合物時皆能任意配合之。

試將上表與醇之同系列比較之，則知二者具有密切之關係。因若移去碳化氫之一氫原子而代以一OH原子，則所成者爲醇。故醇可謂爲烷屬之誘導物。例加乙烷 (C₂H₆) 之與乙醇 (C₂H₅OH) 是。此種代替法不能以普通方法作之，但其相反作用 (以氫代OH基)則可用數法施行，且在實驗室常用以製碳化氫。

364. 石油之精煉，美國及其他數國皆產大量之石油。粗油存於地下，可用吸而由煤井中（圖192）抽出。此種粗油亦

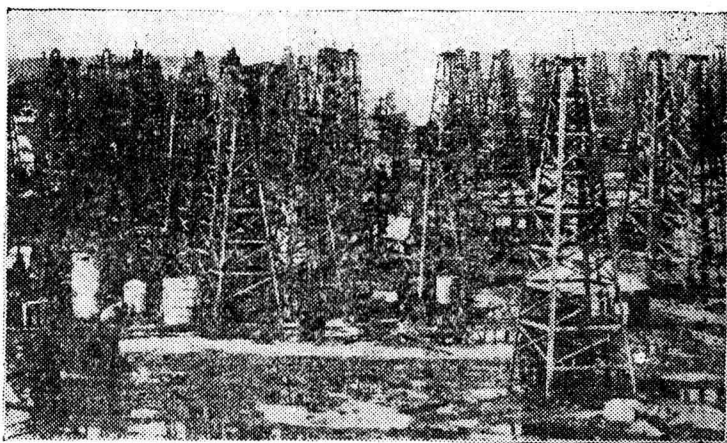


圖 192. 美國泰克斯州之油井

常有少量直接用為燃料，且名之為粗燃油。其大部份則用長管運於海岸而使精煉之。精煉之法，乃在蒸出油類而去難聞及焦油狀之物質。

蒸餾時須按沸點之不同，而分為若干不同之種類，並將各種沸點不同之油分收集之。較低沸點（在 70° 及 200°C 間）蒸出者謂之汽油，多用於汽車及氣油機中。其次（沸於 200° — 300°C 間）蒸出者謂之煤油，即為普通燃燈之油。煤油不能直接着火，

若用適直之燈將燈心用油浸濕，則可發生光亮燦爛之火燄。



圖 163. 一桶粗油之出產品

數種粗石油於蒸餾時產生高沸點油(滑油)及蠟狀之固體石蠟。此種石油即為有石蠟底者。他種石油，不能產生滑油及石蠟，但能生稠厚之膠汁，普通常用以塗泥屋頂及道路(圖124)。此種油謂之瀝青油(Asphaltic)。朋賽維亞之石油為石蠟底；墨西

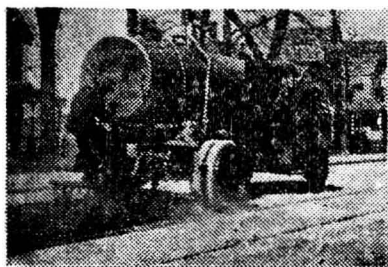


圖 194. 加焦油於路

哥及加利亞尼者之石油底為瀝青，『液態石蠟』或謂『礦油』乃謹慎精煉而出之高溫蒸餾物。常用以作瀉藥。

由石油產出之油多用於燃燒。燃燒時即有二氧化碳

及水生成。燃油須藉燈心以為助者甚為有限，大部分皆用能細噴之管與空氣或蒸氣同時噴出而燃之，其火燄甚長且具熱及大。火車頭及輪船有時亦用粗油以充燃料。製造廠中常用石油為燃料，即平時將屋加暖亦有用之以代煤者。

365. 汽油。由石油所得之一切產物，以汽油為最有價值。實際現代所用之內燃機及自動機，皆因有此價廉之液態燃料始能應用。自動機之原理，乃藉碳化氫蒸氣及空氣之混合物爆炸而生之能力以轉運機輪。因碳化氫須經化油器(Carburetor)化為蒸氣，始可與空氣通入汽缸(一部份為蒸氣，一部份為極細油滴)，故所用之碳化氫僅為易揮發者。普通汽油之沸點約在 60° 及 222° C 之間。複雜碳化氫之大形分子不甚揮發，故不能直接利用之；但可藉破裂法(Cracking)使其一部份變為汽油，其法即將由汽油精煉所得之高溫殘渣，於壓力下加熱至 500° C。

在此高溫，較複雜之分子即分解為簡單之物質，此等物質因其沸點甚低，故可作汽沸之用。自然氣由地底發出，常隨有他種蒸氣，

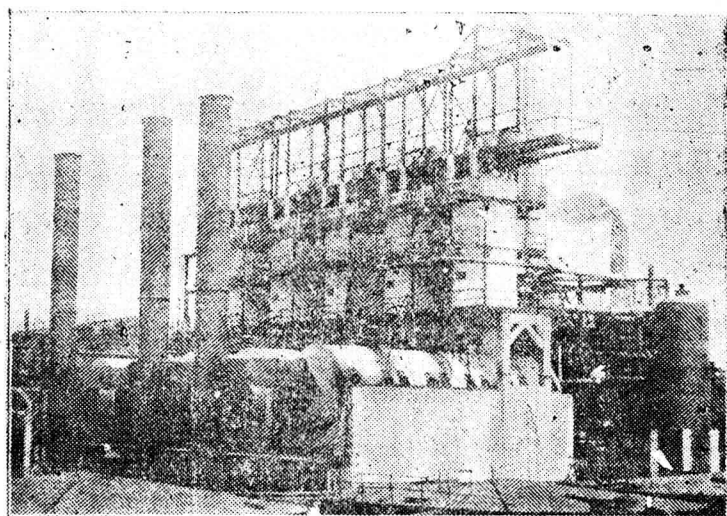
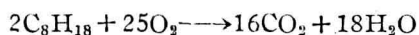


圖 195. 分儲石油以製汽油之工廠

此種蒸氣亦可設法使之變為汽油。

366. 汽缸內之作用。汽車之汽缸實為一發生大量熱之化學反應箱。根據查理士定律，發生之熱量可膨脹反應所生之氣體，使生機械之能力。汽油組成可假設其分子式為 C_8H_{18} 。如此在汽缸內之作用，可用式代表如下：



應用氣體容積定律，可知反應物 27 容能得產生物 34 容。容積之變化雖不甚大，但於此反應中有大量之熱產生，並將產生物之溫度昇至約 1500°C ，因之大為膨漲。此熱即為動力之源泉。

367. 應用化學計算法。若將反應中汽油及空氣之重量以普通方法計算之，則知需15磅之空氣始足燃燒一磅之汽油。可燃物質與空氣之各種混合物皆有一定之爆炸限制，汽油與空氣之適當混合量，汽油之重約為百分之 1 $\frac{1}{2}$ ，至百分之 6。若空氣中之汽油超此限度，此混合物即不爆炸。化油器之設計，乃使汽缸得以收受適當汽油及空氣之混合物。但其比率常隨汽油蒸氣壓力而定，蒸氣壓力又視溫度而變遷。故若溫度發生變化，必須將化油器調節適宜，方可得適量之混合氣體。

化油器之化學。用一簡單之實驗，即易證明化油器（圖196）構造之數種原理。汽油盛於瓶中，瓶外圍有適當溫度之

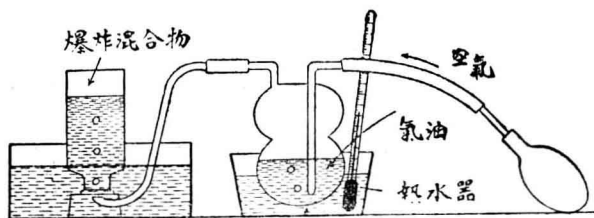


圖 196. 溫度對於化油器之影響

水。再由另一瓶中鼓入空氣，使通過汽油，並於水槽內以玻璃筒收集之。由實驗得知於 25°C 時之汽油必需與三倍之新鮮空氣混

合，方可得一爆炸混合物。溫度若降 $10^{\circ}(15^{\circ})$ ，僅須將等容之汽油及空氣混合即可爆炸。此可證明溫度稍變即有明顯之影響。

368. 制止突爆劑。汽缸中汽油之爆炸有時進行過於激烈，此時機器即起突爆(Knock)現象。若欲阻止，須用微量鉛之揮發化合物四乙基鉛($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$)。含有此種化合物之汽油謂之『乙基氣』(ethyl gas)，在高壓之機器中，若使用未加鉛化合物之汽油，仍有突爆發生，但若用乙基氣時，其結果當更滿意。數種碘化氫若存在於汽油中亦可減少突爆之發生，故於數處油田產出之汽油，以及藉適當破裂法製得之汽油皆似有天然止突爆之性質。

369. 四氯化碳及三氯甲烷。若將碘化氫之氫原子移去一個或數個，並代以他種元素之原子，所得者謂之代替產物(Substitution Products)。氯能與甲烷發生爆炸而作用，生成者即為代替產物。若將甲烷中四氫原子皆以氯原子代替，所得之化合物謂之四氯化碳(Carbon tetrachloride CCl_4)。實際上氯與甲烷之反應甚難管理，故工業上之四氯化碳多藉他種反應取得之。二硫化碳(Carbon disulfide CS_2)與氯甚易發生作用，生成氯化硫及四氯化碳，後二者皆為液體可藉蒸餾法而分離之：



二硫化碳 氯 氯化硫 四氯化碳

四氯化碳為沉重，無色之液體，沸點為 79°C ，且具有與三氯甲烷不同之臭味。能溶油脂，樹膠及松脂。因其為不燃溶媒，故工業之用途特廣。各種洗濯液體及數種小型之滅火器皆

以此物爲主要成分(圖197)·當噴於着火上時，四氯化碳生成極沉重之蒸氣，懸於着火物之上，且將空氣隔絕因而熄滅火焰·

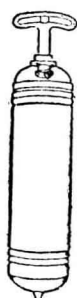
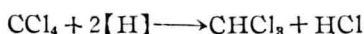


圖197.便靈式滅火器。

油類着火，用水不能熄滅，因油可浮於水上而燃燒，故須施用四氯化碳方可著效·

四氯化碳可還原爲三氯甲烷(CHCl_3):



四氯化碳 初生蒸氣 三氯甲烷 氯化氫

三氯甲烷(Chloroform)亦可藉漂白粉與乙醇之作用而製之，三氯甲烷爲帶甜味，能揮發之液體·可作溶媒及麻醉劑·但其麻醉性太強，不如醚之安全，故僅限於特殊情形下應用之·

三碘甲烷(Iodoform CHI_3) 爲具有特別氣味之黃色固體，常用以爲防腐劑·

370. 醛類. 甲醇氧化，即生另一物質謂之甲醛·(HCHO)普通謂之蟻醛(Formaldehyde):



甲醇

甲醛

若將全式寫出，則氧有二鍵連於碳原子上，此 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$

圖乃另一類化合物之特有性質，此類化合物謂之醛(aldehyde)·

371. 蟻醛爲具惡臭之氣體·目觸之可致刺痛·其水溶液常用爲殺菌劑及防腐劑·其百分之四十之水溶液俗謂福

爾馬林 (formalin). 市售者皆爲此類溶液. 二聚甲醛 (Paraformaldehyde) 爲一固體化合物, 加熱時常分解爲甲醛氣. 蟻醛有時以燭形售賣, 室中燃之可消毒.

培珀 (Bakelite) 爲與硬橡皮相似之物質, 乃藉蟻醛與煤焦油中之酚 (石碳酸) 之作用而製成.

市面所售煙咀, 鈕扣, 傘柄, 留聲機唱片, 及電機上之絕緣體等皆由此物所製造, 故其用途亦廣.

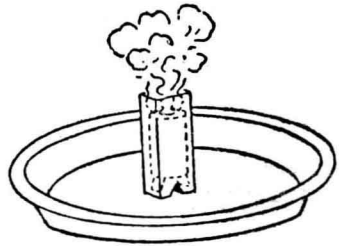
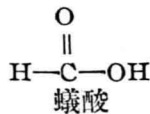


圖 198. 蟻 醛 燭

372. 酸. 蟻醛更可氧化之爲液體物質蟻酸 (Formic acid HCOOH), 學名甲酸. 其構造式顯有一二鍵氧原子與碳相連, 及一氫氧基; 如,



此種組合 (COOH) 爲有機酸 (acid) 類之特別性質, 謂之酸元 (Carboxyl group). 其中之種類繁多, 皆可氧化其相對之醇而得之. 蟻酸爲脂肪酸類 (fatty acid) 之第一酸, 脂肪酸類之各酸皆爲一鹵酸, 中和之皆可生鹽. 其中較高之二種爲固體, 一名軟脂酸 ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$), 一名硬脂酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$), 皆由脂肪誘導而來. 故此屬即以脂肪名之.

醋酸 (acetic acid) 學名乙酸, 爲此族低級酸之重要者. 實驗室中可氧化乙醇而製之, 但於乾餾木材亦得此酸爲副產物. 普通之醋實爲醋酸之稀溶液, 其製法乃藉細菌氧化稀醇液. 醋酸爲弱

酸，故工業上需弱酸時常用之。

第二十九章 撮要

有機化學 為研究碳化合物之化學。

構造式 為代表組成分子之原子之排列。數種物質可有同一實驗式。此數種物質即為同分異構物。

烴 僅含碳氫兩元素。甲屬之總分子式為 C_nH_{2n+2} ；烯屬為 C_nH_{2n} ；炔屬則為 C_nH_{2n-2} 。

石油 為烴之混合物。汽油，煤油及粗油皆由蒸餾石油而得。現用破裂法將高沸殘渣分解，汽油之產量因之大增。

碳化氫 之氫原子若被他種物質之原子或基所置換，所得者謂之代替產物。如四氯化碳。

氫氧基 置換碳化氫中之相當氫原子，所得之物謂之醇。乙醇可由糖發酵製得。甲醇為乾餾木材之副產物。又可由一氧化碳直接製成。乙醇加入數種毒質謂之變質醇。

二乙醚為乙基氧化物。硫酸與乙醇作用可生成之。

醛類 含 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{—C=O} \end{array}$ 基。甲醛為普通之醛，可由氧化甲醇而得。

有機酸 含有酸元 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{—C=O} \end{array}$ ，可由氧化醛類及醇類而得。

習 題

1. 何以有機化學皆採用構造式？
2. 四氯化碳與甲烷之區別安在？
3. 烴之石蠟屬之首要產源為何？
4. 用穀製醇甚不經濟何故？
5. 何種元素團為有機酸之特性？
6. 乙醇與醋酸之關係為何？
7. 酒與水混和為不凍之混和物，用於汽車輻射器，試述其故。
8. 發酵時觸媒為何？
9. 試由家庭中各物舉出五種有機化合物，並述其製法。
10. 如何證明煤油燃後有二氧化碳及水生成？
11. 將 69 克乙醇燃燒(a)所生二氧化碳為若干？(b)水為若干？
12. 60 克葡萄糖發酵，能生二氧化碳若干磅？
13. 於標準狀態下，一磅之甲烷重 0.72 克，試計算 (a) 其分子量；(b) 其與氫對比之比重。
14. 某碳化物有如下之組成：
碳 54.7%，氫 9.1%，氧 36.2%。其比重（空氣=1）為 1.53。試求其分子式。
15. 另一碳化物與 14 問內之組成相同，但與空氣對比之比重為 3.05，試求其分子式。

深 究 示 要

工業醇。工業醇之製法為何？何種法律監督其製造及出售？何故？價廉酒對於工業甚有利益，何故？(Duncan's Chemistry of Commerce and Martin's modern Chemistry)。

溶媒。工業化學家及製造家除水外尚需他種之溶媒，何故？此溶媒為何？最近引用之新溶媒，為何？其對於油漆工業之影響又如何？藥劑師所需者為何種溶媒？油漆家，製造香水者，乾法洗染者，所用之溶媒各為何？(Chemistry in Industry Vol. I.)

第三十章

衣與食

醣類化合物。蔗糖，葡萄糖，澱粉，纖維素——纖維質與紙

——硝化纖維素。

脂肪與油——肥皂——食用油——油之加氫。

食物——種類及用途——食物之價值及成分——必需量——活力

素。

373. 碳水化合物與生物。昔日對於有機化合物，以爲與無機化合物迥不相同。十九世紀中葉前，有機化合物由生物直接間接製出者爲數已屬不少。衆信其產生必賴生活力 (Vital Force) 之助。後有數種簡單之有機物，皆由無機物合成，其說始漸破除。至此以後，即雖極複雜之有機化合物，亦可用純粹之無機物如煤，氧化鈣及水等合成之。無機化合物及有機化合物現已知無明確之界限。

在此章內將討論由動物及植物產生之更複雜有機化合物。此等化合物不僅能爲人類及畜類之食物，且可兼作其他之用途。惟其於生物體內之生成極爲複雜。故非本書範圍所能及。吾人僅能就其產物加以討論而已。生物化學 (Biological Chemistry) 即爲討論此等複雜現象之化學，惜其甚繁，不能於此述及。

醣類化合物

374. 組成. 蔗糖, 澱粉, 棉花纖維, 及木纖維等皆為普通重要之物質. 此等物質皆由植物生成, 乃碳化合物之一屬謂之醣類 (Carbohydrates). 醣類化合物

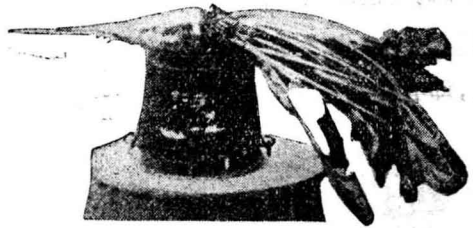


圖 199. 甜菜。

皆含碳, 氫, 及氧. 後二元素存在之比例與水相同, 故由實驗式視之, 此等物質實似由碳及水二物所組成. 實際上醣類化合物

之構造非如上述. 普通恆謂醣類為碳水化合物, 亦因上述觀點所致. 茲將重要之醣類化合物分論數種於次.



圖200. 收集楓糖。

375. 普通蔗糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$). 凡稱糖之物質, 雖亦存在於楓糖樹及蜂蜜, 但大都皆由甘蔗及甜菜(圖199)製造而得.

將甘蔗莖經滾壓之成漿，並置於真空之鍋中煮之。溶液即於低溫度沸騰（約 65°C ），並能阻止一部分蔗糖之分解。糖漿冷卻時糖即結晶而出。並用離心器將結晶由液體內分出。所得者即為褐色之糖。褐糖更可溶於水中，成糖溶液，使經過骨炭而精製之，淨化之糖漿可重行裝入真空鍋中（圖201）蒸濃，並令冷卻，即有結晶析出。由甜菜製糖亦如上法。其所得之糖亦為蔗糖。

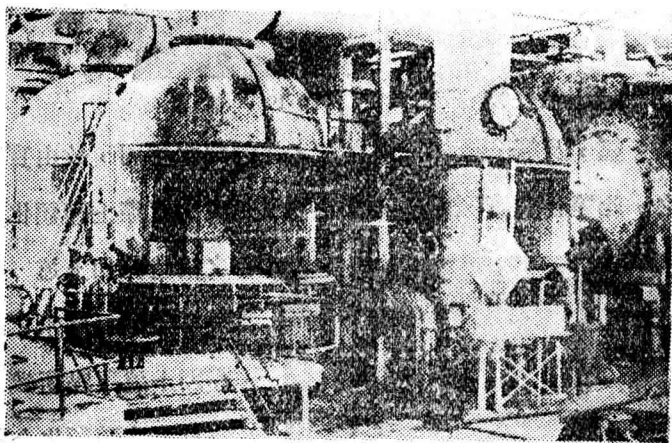


圖 201. 用以蒸發糖漿之真空鍋

糖之種類繁多，故名普通之糖為蔗糖 (Sucrose) 以示區別。蔗糖與水共煮，並加微量硫酸以作觸媒，即生成二種同分異構之簡單糖。一名葡萄糖 (glucose)；一名果糖 (Fructose)；此種加水分解作用謂之轉化 (inversion)：



蔗糖

葡萄糖

果糖

葡萄糖及果糖皆具甜味，但不如蔗糖之甜，且結晶亦較難。設

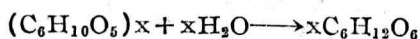
如將蔗糖溶液加以微量之酸或相似之物質以轉化之，即成不能結晶之稠黏物質。市場即利用此種性質以製各種之糖果。

356. 葡萄糖. ($C_6H_{12}O_6$ grape sugar). 葡萄糖多存於各種果實之漿中，葡萄漿中含量亦多。故因以得名。人工可由蔗糖及澱粉中製得。一分子之葡萄糖與一分子之蔗糖相化合，並失一分子之水，組成者即為蔗糖之分子。故澱粉之分子或亦為多數葡萄糖分子結合而組成。澱粉與極稀之酸共煮，即破裂為葡萄糖。

取澱粉少許，與水混和，滴入數滴鹽酸為觸媒，烹之，然後以足量之碳酸鈉中和其中之酸。液體稍帶甜味因有葡萄糖存在。葡萄糖之存在可用斐林氏液 (Fehling's solution) 鑑別之 (§477)。

· 因其與糖共熱可生紅色一氧化二銅之沉澱。

欲知澱粉變為葡萄糖之作用，首須注意澱粉之巨大分子，其正確之實驗式，現尚不能作出。惟普通書為， $(C_6H_{10}O_5)_x$ ，因尚不知其分子量。此種分子式僅示分子中原子之相對數目，對於其完全數目，則並不能加以表示。上述反應乃水將澱粉之大分子分解，並與之化合：



澱粉

葡萄糖

此亦為加水分解之一例。

商業上常用上法以製大量之葡萄糖，所產物質或成稠厚漿汁以出售，或為結晶之固體。葡萄糖多用以製造果醬，糖果及漿糖。原價較蔗糖為廉，故常用以代替結晶蔗糖。

377. 澱粉. $((C_6H_{10}O_5)_X)$. 澱粉(Starch)為醣類化合物中之最豐富者, 第十八章研究之生成膠溶液物質, 澱粉即為其中之一例. 馬鈴薯及米麥種子中含量尤多. 澱粉係經植物藉日光之能力由及水二氧化碳合成. 植物葉中含有綠色物質謂之葉綠素(Chlorophyll), 植物藉葉綠素可於葉中發生上述之合成作用. 惟其詳細作用頗不明瞭, 實驗室中一再試製, 亦未能臻功效. 甘蔗, 糖楓, 等植物中所含之糖, 或亦經以上之同一作用而合成, 或即為植物所含澱粉分解而成.

商業上所用澱粉多由馬鈴薯或黍米製成. 存於植物中為細小顆粒, 並於其外層圍以纖維之膜. 植依細胞組織可經磨研破壞之; 內部澱粉則用流水沖洗並收集之. 澱粉不溶於冷水, 但

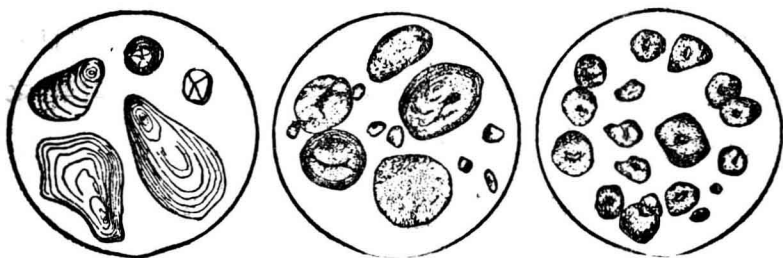


圖 202. 澱粉粒子放大圖.

在熱水即成膠溶液. 此膠溶液常作漿硬衣服之用.

澱粉之細小顆粒隨其物質之不同而形狀(圖202)互異, 若於顯微鏡下觀之, 即能決定某種澱粉之原來物質為何.

澱粉爲馬鈴薯及黍類種子之主要成分，故人類之食物多含有之。澱粉食物經蒸烹後更易消化，乃因其粒子皆破裂，澱粉未被人體吸收以前必須藉消化液之作用變爲簡單之糖類，人體方得取用。

前章所述澱粉物質之酒精發酵，乃工業用酒製法之一。澱粉被水中之酵母作用，即與水化合而爲糖類。普通亦將澱粉或含澱粉之物質加入發芽大麥以製備。藉酵素之作用，澱粉轉變爲糖。加以酵粉 (Yeast) 糖之酒精發酵即開始進行。

378. 纖維素 $((C_6H_{10}O_5)_n)$ 。纖維素爲植物組織中之主要成分。細麻，棉花，苧麻等物皆由此物所組成。實驗室中之脫脂棉及濾紙幾皆爲純粹之纖維素。此物亦爲糖類化合物之一種。其化學組成與澱粉完全相同。其分子之大小至今未知，惟顯較澱粉之分子爲複雜。故常以 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 代表之。纖維素對於水及多種其他溶媒皆不能溶。若與酸共煮，即水解爲葡萄糖。

379. 植物纖維及紙。棉花，竹布，麻布等物植纖維，皆由纖維素所組成。其性質則隨纖維素之來源而異。造紙之原料，雖由竹布及棉花之廢料能得細微者，但大量仍由木材之纖維素供給。

木材爲更不純淨之纖維素；但在造紙工業上，此種帶色之樹脂物質，常於木材變爲紙漿後，設法除去。若將木漿軋爲薄片，

並乾燥之(圖203)。所得者即為有孔之紙，大部盡為纖維素，實驗室之濾紙即其一例。欲使紙適於寫作或印刷，常將木漿中加入多數之無機固體物質，如黏土及白粉。此等物質謂之充料，可使紙質變堅，紙常加入數種物質如酪素(由牛乳得來)，並經熨平，其表面即光滑異常，宜於寫作與印刷之用。

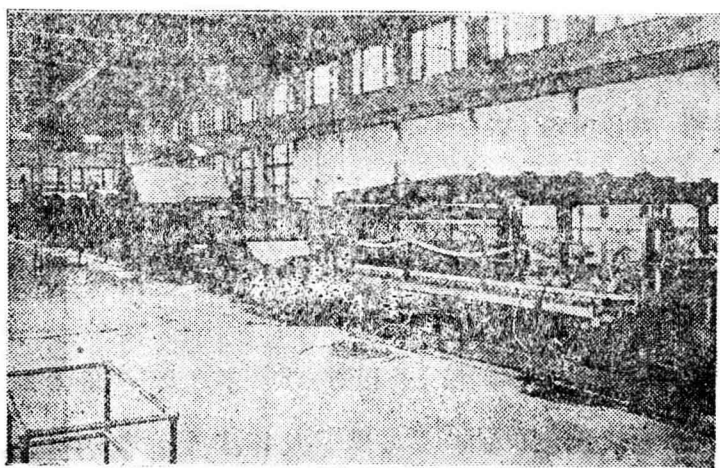


圖203. 造紙機。

價廉之紙，乃用自然木漿製造，其木漿僅藉磨石磨研而得。此種紙多含木材之原來雜質，故經時不久，即變為黃色，且質甚脆。若將木漿中加以氫氧化鈉，漂白粉，或亞硫酸鈉，纖維中之雜質即被移去，所製之紙，質料較前者為佳。

自然木漿製成之紙，若加以生色精(aniline $C_6H_5NH_2$)之水溶液，即現黃色。新聞紙及包皮紙皆可作此實驗；寫字用紙，即無此種反應。

380. 絲及毛。絲，毛皆為動物纖維素而非醣類化合物，但為氮之複雜化合物。絲與棉之外形不同，並非因化學組成之差異，乃因其纖維之構造。圖204 卽示此種纖維構造之差異。

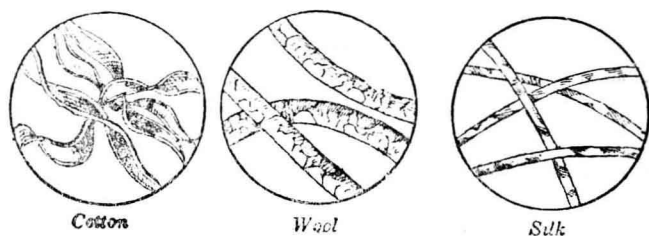


圖 204. 三種織物纖維。

異。絲線為繼續不斷之長管，絲織物帶有光彩即因此故。

纖維素可變為長形纖維，其外表亦稍似絲。其法將纖維素溶入適當之溶媒中，然後將此溶液由極細孔漏入另一溶液中，纖維素立即變為細長精緻之線。若用此線織物，其織品與真絲者無異，是謂人造絲(rayon, or artificial silk)。雖然，其本質仍為纖維素。

絲光棉(mercerized cotton)乃由引張棉布，加入氫氧化鈉製造而成。洗濯後令之乾燥，即呈絲狀光彩，且較普通棉布為堅實。

381. 硝化纖維。若將纖維素中加入硫酸及硝酸之混合物，即變為硝酸之有機鹽。此種作用之發生，或因纖維素中存在之多數氫氧基所致。視酸類濃度之大小及反應之狀態，可使

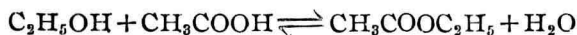
纖維素與不同量之硝酸化合，生成各種不同之產物。此種產物謂之硝化纖維(Nitrocellulose)。

硝化纖維之含氮量少者常用以製無煙火藥，謂之低硝酸鹽。膠棉即為低硝酸鹽溶於乙醇及二乙醚混合液中之溶液。溶液蒸發留有薄層物質，常用以製感光板或相似之物質。市售之膠棉謂之“皮新”或“液體膏”。油漆汽車所用之假漆(\$499)亦為溶於有機溶媒之硝酸纖維素。樟腦與硝化纖維共熱，所得者為假象牙(Celluloid)。此物易於着火，能以猛烈爆炸而燃燒。高硝酸鹽謂之火棉(guncotton)常作魚雷之藥。

脂 肪 及 油

382. 脂肪及油皆為酯。動物及植物生成之多量物質，可歸為脂肪及油兩類。植物所產生者多為液體謂之油(oils)，例如，椰子油，棉子油是，動物體中因所消毫之植物油，亦生成相似之物質，此等物質為半固體物謂之脂肪(Fat)，如牛油及豬油等是。脂肪及油，若加水及觸媒，可產生一種混合物，其中含有高分子量之有機酸及含三氧氫基之醇——甘油($C_3H_5(OH)_3$ glycerol)。凡能照上法行加水分解之化合物謂之酯(Ester)。脂肪中所含之重要有機酸有二，一為軟脂酸($C_{15}H_{31}COOH$ Palmitic acid)，一為硬脂酸($C_{17}H_{33}COOH$ stearic acid)。

酯之最簡單者為乙酸乙酯(Ethyl acetate)，能由乙醇及乙酸製得：



乙醇 乙酸 乙酸乙酯

上列反應為緩慢之可逆反應，若改變其狀態即可製酯，其可用加

水分解分解之·分子量較小之簡單酯為沸點低之液體，其味清爽，常充製造假漆之原料(\$499)。

383. 肥皂·分解酯之最簡便方法，為與氫氧化鈉共熱：



乙酸乙酯

乙酸鈉

醇

若將此法施於動物之脂肪，即可得分子量較大之酸之鈉鹽·此種鹽類之混合物即為肥皂 (Soap)，其反應謂之鹼化 (Saponification)。鹼化脂肪之副產物為甘油，乃稠黏狀之液體·常用以製炸藥·下列方程式即示鹼化之反應：

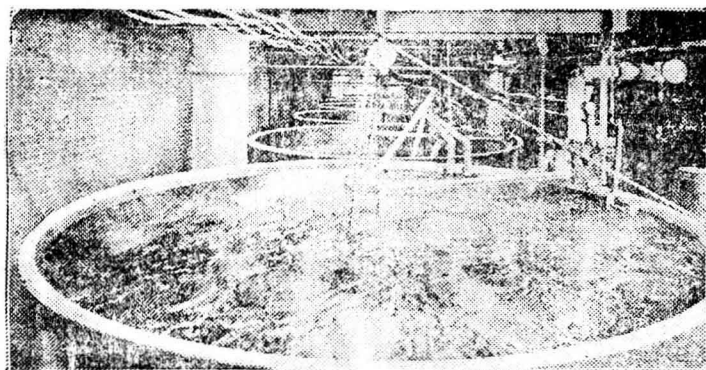
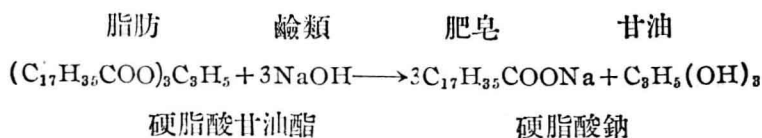


圖205. 大肥皂釜能出大量之肥皂。

上列方程，不必強為記憶，列出僅為表明製造肥皂之反應與製乙酸鈉者相同·鈉鹽稍能溶解於水·故若加以普通之食鹽，即

可由反應混合物中分出。欲製硬性肥皂，須用氫氧化鉀以代氫氧



圖206. 切肥皂為條，其次為塊。

化鈉。商業上製造肥皂，將脂肪及鹼類置於大釜中(圖205)。加熱數日，然後將肥皂用鹽析出，即行漂浮於液面。反應中之另一產物甘油可由含雜質之液中蒸餾而出。視其所用脂肪性質及製造方法之不同，可得各種之肥皂(圖206)。

384. 肥皂之清潔力。肥皂及其溶液之清潔力，可如下解釋之：肥皂為多種弱酸之鈉鹽混合物，故當溶解於水時，鹽類幾完全水解為游離之脂肪酸及氫氧化鈉，分解所得之脂肪酸不能沉澱而出，乃以膠溶液存於液中，因或與未解離之肥皂化合，故肥皂之溶液實為鹼性之膠溶液。其清潔之作用亦即與此有關。膠溶液之普通性質，膠質常有牽引他種物質為膠溶液之趨勢，故亦能阻止膠溶液中物質之沉澱。此為膠質相互保護 (Mutual protection of colloids) 之一例。油與肥皂液共搖

時，油類永久懸浮於肥皂之膠溶液中。同理，肥皂水可將污穢物粒牽引於膠溶液而使衣服變潔。

385. 食用油。脂肪及油，食用甚廣。對於烹調甚需固體之脂肪，故動物脂肪之用途較植物性油尤大。此二物質之差別僅在少數之氫原子。因油為較硬脂酸含氫為少之酸類脂。近年發明一法，可用人工將氫加入，其法係將植物性油加入觸媒共熱之（普通觸媒為細鎳粉），氫由混合物吹入，因有觸媒之影響，故被植物性油所吸收，而產生具有融點之酸類脂。乘混合物熱時將鎳濾去。物質冷後即結為固體，此與動物脂肪無異。此種方法謂之油之加氫（hydrogenation of oil）。產物常用於烹調及製造肥皂，以代動物脂肪。

食 物

386. 各種食物之用途。食用物對於人體之功用，主要者有三：

- (1) 構造新組織及代替陳腐者；
- (2) 使身體能保持所需之溫度；
- (3) 供給助人作工之能力。

吾人食物，可依其組成及用途簡分之為四類。第一類，醣類化合物，如澱粉及蔗糖，可供給熱量及體能，兼及構造身體之脂肪。第二類，脂肪——例如牛油，肉脂及椰子油——可生熱量及能力，並能生成保護組織層以保存食物，留待後用。第三類，為蛋

白質(Proteins)乃化學構造極複雜之化合物，乃含氮豐富之食品，例如肉精蛋白等是。筋肉組織陳腐，蛋白質即可補充之。德國



圖 207. 費歇氏(Emil fisher)(1852—1919.) 爲著名有機化學家。專事研究醣類化合物及白蛋白。

化學家費歇(Fisher)對於蛋白質研究甚詳(圖204)。最後一類名礦物質 (Mineral Compounds)。對於身體作用極大。身體所需之鐵，氣，硫，磷，鈣，鎂，鈉，鉀，爲量極少，普通皆由食鹽，肉類，菜品，菜蔬，供給。

387. 食物之價值。

多數食物皆含有代表上列四類食物之化合物，但其中醣類化合物，脂肪，蛋白質之比例變化甚大 (208圖)。牛乳所含各種物質之比例與人體所需者約略相等。其平均之組成約如下列：

水	87.2%
酪素(含氮物質)	3.6%
奶油	3.6%
乳糖	4.9%
礦物質	0.7%

製造乾酪者爲乳酪，牛乳發酸，乳糖即經發酵爲乳酸，此種作用乃藉細菌而進行。

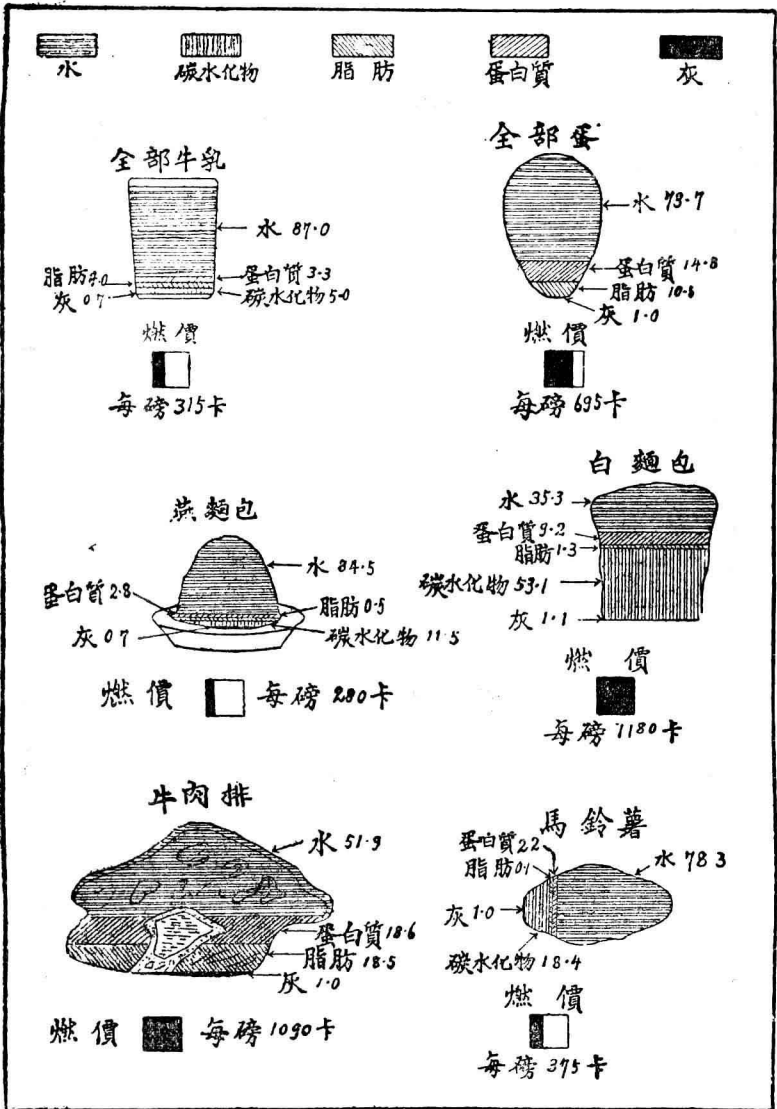


圖208。圖示普通食物內醣類化合物、脂肪、蛋白質及水之比例。

食物對於身體，亦如燃料，可供給熱量及能力，故可用檢定煤之熱值方法以檢定食物之熱值。下列之表乃採至錫爾曼氏所著之『食物及營養』一書，所示者乃數種普通食物可食部分每磅所具燃料值之大卡*數

食 物	水	醣類	脂肪	蛋白質	灰分	燃料值
蘋果.....	84.6	14.2	0.5	0.4	0.3	225
醃肉.....	20.2		64.8	9.9	5.1	2840
香蕉.....	75.3	22.0	0.6	1.3	0.8	447
乾黃豆.....	12.6	59.6	2.9	22.5	3.5	1565
牛肉.....	73.8		7.9	22.1	1.2	694
白麪包.....	35.3	53.1	1.3	9.2	1.1	1199
奶油.....	11.0		85.0	1.0	3.0	3491
玉蜀黍.....	75.4	19.7	1.1	3.1	0.7	455
雞蛋.....	73.7	67.5	10.5	14.8	1.0	672
# 菱粉.....	7.3	18.4	7.2	16.1	1.9	1811
馬鈴薯.....	78.3		0.1	2.2	1.0	374
番茄.....	94.3	3.9	0.4	0.9	0.5	104

388. 人體需要之食物。近年致力之多數鉅大實驗皆係究研此種重要之問題。但對於所得之結果，尚皆不能認為滿意。一般言之，成年人之總能力值每日必須量在3000大卡以上。實際，能力須視所作工作之性質而定。惟仍有其他難以測量之因子影響人體食物之消化。如個人食慾之性質及神經狀態之變化。

增加身體組織及代替身體廢物之所需蛋白質量，似較吾人所消耗之食物為少，其餘過量之蛋白質，則皆作燃料而消費。故

蛋白質非為專供代替及生長之物質，脂肪及醣類化合物雖主為供給能力之物質，但與此種作用亦有相互之關係。設若成年人每日平均需要75克之蛋白質，則此數量較吾人所食者為甚小。

389. 活力素。關於已研究之食物問題，尚須補述一二於此。動物之組織，須有水及無機鹽類之適宜供給。此二物於

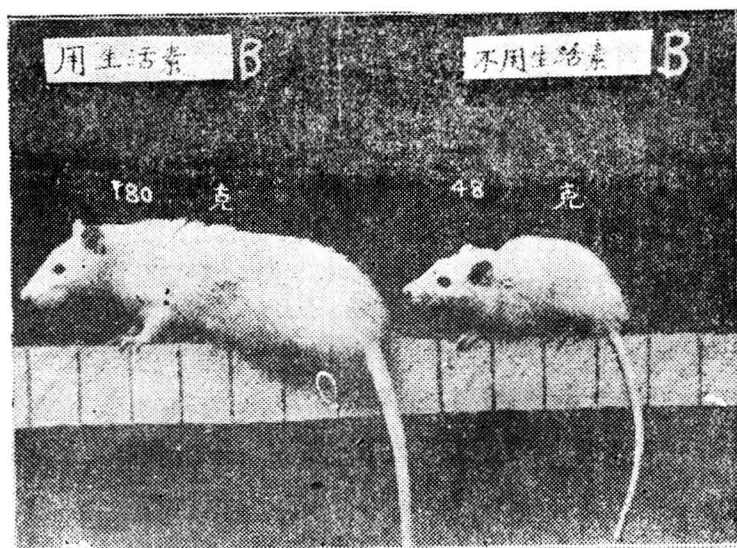


圖207. 上列之鼠年歲相同，其食用品除活力素外，皆相類似。

食物中採取甚易。近年由研究所收集之多數有趣事實，證明即極微量之某種化合物亦能影響動物之生長情形及健康狀態（圖209）。此種物質謂之活力素(vitamins)，其成分至今尚未明瞭，

且不能分離此物質，其作用則似與觸媒相仿，腳氣病及破血病皆原食物缺乏活力素所致。總之，所食食物之種類若多，則儘可得到此種物質之充足供給。

因身體內部反應進行之太為複雜，故營養實為一極感困難之問題。前表所列食物之熱值，可助吾人決定適當之食物，但顯然人人對於此不適合之表必須加以特別之審慎。表內所列能力值並未示蛋白質之需要及食物之消化力，以及蛋白質之重要性，故尚覺稍為不確。

第三十章 撮要

有機化合物 與無機化合物無明確之界限，多數有機化合物可在實驗室中由無機化合物製出。

醣類 為含碳及以水比例存在之氫與氧之化合物。蔗糖、澱粉，及纖維素皆為重要之醣類化合物。

普通蔗糖 為由甜菜及甘蔗製成。有酸存在時與水煮沸蔗糖即行水解為葡萄糖及果糖。

澱粉 在商業上多由玉蜀黍及馬鈴薯製造而得。澱粉可被稀酸或發芽大麥中之酵素分解為葡萄糖。此作用係在黍類及馬鈴薯未經醇發酵以前發生。

纖維素 為組成植物纖維質之醣類化合物。棉，竹布，紙主要皆為纖維素，但絲與毛則否。

硝化纖維乃藉硝酸與纖維素之作用而製成，為無烟火藥，膠棉，假漆，及假象牙之基本原料。

脂肪及油為有機酸之甘油酯。植物性油與動物脂肪之差異，儘在少數氫原子。此氫原子可藉觸媒人工加入。

肥皂為高級脂肪酸之鈉鹽，乃藉氫氧化鈉及脂肪之作用而製成。

食物之功用：(1)為供給作工能力之燃料，(2)保持體溫，(3)供給補充人體廢物及生長之物質。

食物可分為四類，為：脂肪，醣類，蛋白質及礦物質，脂肪及醣類供給所需之能力。蛋白質（氮化合物）對於生長機官甚為必要，且能替代身體之廢物。

平均成人每日需食能發生 3000 大卡之食物。在此食物中尚需75克之蛋白質及微量之礦物質。

某種物量之物質亦為飲食之要素，此種物質謂之活力物。

習 題

1. 烴類與醣類組成之區別安在？
2. 何故須用真空鍋以濃化蔗糖溶液？
3. 應用何法方可證明瀘紙含碳？
4. 如何鑑別葡萄糖之存在？
5. 試述由馬鈴薯製酒之各步驟？
6. 由玉蜀黍製造澱粉何以須用冷水而不用熱水？
7. 葡萄糖及果糖之區別安在？膠棉與假象牙？

8. 製造肥皂時之重要副產物爲何？
 9. 肪脂及油之區別安在？
 10. 由石油製造之油與植物性油之差異爲何？
 11. 置蟻酸液於牛乳以作防腐劑有何危險？
 12. 燕麥片須充分炊煮何故？
 13. 夏日食物及冬日食物應有何種分別？
 14. 銀行書記及鐵匠之食物應有如何之差異？
 15. 試各舉富於醣類，肪脂，蛋白質，之三種食物。
 16. 供給豐富純水對於消化食物及同化食物皆爲必要，試述其故。
 17. 由 198 磅之肪脂（硬脂甘油）可得甘油若干磅？
 18. 由 85.5 克之乾燥果糖中可得純礆若干克？
 19. 某種醣類化合物含有礆 42.1%，餘者爲氫及氧。試求其簡單分子式。
 20. 欲製 1 噸（2000 磅）之肥皂（硬脂製），問所需苛性鈉之價值爲何？
- 設苛性鈉爲 76% 純。每 100 磅之價值爲 3.10 元。

深 究 示 要

糖。糖是否常爲人類食物之必需品？糖由甜菜及甘蔗中之製法爲何？糖漿爲何？何數種食物何含有葡萄糖？其製法爲何？又是否爲必要之食物？糖精是否爲糖？(Slosson's Creative Chemistry, Chemistry in Agriculture, and Martin's Modern Wonders).

由木材及棉花製出之重要物品。木纖維質及棉花之主要成分爲何？由此二物製出之重要物品爲何？人造絲，無煙火藥，『新皮』，寫字紙，照像軟片等物之化學關係爲何？其製法各爲何？(Slosson's Creative Chemistry and Chemistry in Industry vol.1 and 2,)

食物· 自從 1910 年以後吾人對於食物價值之觀念有何重要之變化？其實驗之根據為何？食物中活力素之檢定法為何？食物之燃料值如何測定？(Chemistry in Agriculture, and Howe's Chemistry in the World's work)

復 習 題

1. 燃燒一容甲烷為二氧化碳及水，需用氧若干容？
2. 書下列各種物質之分子式並舉其用途一種。
(a)氯化銨 (b)石墨 (c)炊羹鈉 (d)醋 (e)笑氣·
3. 有機物質所含之普通元素為何？如何證明其存在？
4. 肥皂為何物？製法為何？硬肥皂與軟肥皂之區別安在？
5. 試述食物之三大類，並指明下列各物屬於何類？
(a)牛油 (b)精肉 (c)牛乳 (d)麵包 (e)雞蛋

第三十一章

鎂 與 鈣

鎂，製法及性質——氧化鎂及氫氧化鎂——鎂鹽，鈣，製法及性質。——碳酸鈣——硬水——使水變軟法——石灰——氫氧化鈣——三合土——水泥——其他之鈣化合物——銻及鋇。

390. 一般性質. 本章所研究者為鈣，鎂，係屬於週期表中第二類之金屬元素，鈣鎂雖不以游離狀態存在，但除鋁及鐵外實為金屬元素之最豐富存在於自然界者，普通礦石如滑石，石棉，大理石，石灰皆為此二元素之化合物。石灰石存在甚富，故得以化學方法製造多種建築材料如石膏及水泥。除鈣及鎂外，銻及鋇二元素亦屬同類，有時將此族稱為鹼土族 (alkaline earth)。銻亦為此族之一元素，但其化學性質特異，故需另立一章研究之。此族元素皆為活潑之金屬，能生二價離子且不具非金屬元素之性質。

鎂

391. 天然存在之化合物. 鎂之存在於自然界者為菱苦土 ($MgCO_3$, magnesite) 及重碳酸鹽，白雲石 ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$, dolomite)。此外尚有數種天然存在之矽酸鎂鹽，為海泡石 (mee-

rschaum)滑石(talc或稱肥皂石)及石棉(asebstos). 滑石常用以製水池及棹面, 其細粉即滑石粉或名法國白粉. 石棉為纖維質之礦物, 可製避火布及石棉板. 德國斯泰斯扶鎂礦之主要成

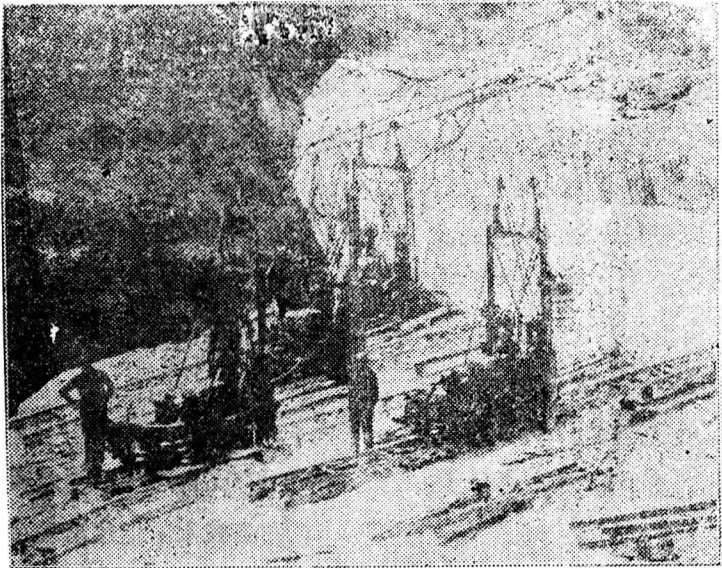
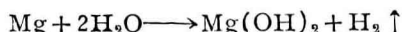


圖 210. 在石坑中鋸解大理石.

分即為硫酸鎂及鎂與鉀之重氯化物.

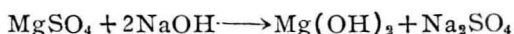
392. 鎂之製法及性質. 金屬鎂可由電解其熔鹽而製得. 其製法與製金屬鈉及鋁者相同. 所用原料則為氯化鎂. 氯化鉀, 及氯化鈉之混合物. 電解器內以碳棒為陽極, 鐵鉗鍋為陰極. 熔融金屬可由鉗鍋邊際及底部收集之. 熔質冷後, 即行破裂, 此時可將所得之鎂移去. 市上所售之鎂或為粉狀, 或為細長之鎂條.

鎂與濕空氣相遇即起反應，並於表面生成白色之碳酸鎂。鎂在空氣中極易燃燒，其火燄甚為耀目。燃燒產物則為氧化鎂 (MgO) 及氮化鎂 (Mg₃N₂)。閃光粉即為鎂粉及氯酸鉀之混合物。多種信號火及烟火皆含有鎂。鎂可與沸水徐徐作用生成氫氣：

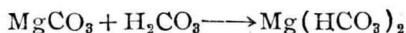


並能於冷稀硫酸中迅速置換其氫氣。

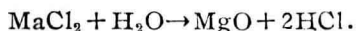
393. 氧化鎂及氫氧化鎂。氧化鎂乃由加熱碳酸鎂製成。普通謂之苦土 (Magnesia)，為不易熔融之物質，故常用以製造火磚及高熱爐內之襯磚。遇水可與之徐徐作用而生氫氧化鎂 (Mg(OH)₂)。氫氧化鎂又名苦土乳 (milk of magnesia)，為白色不溶之物質，多應用於醫藥。若將可溶鹼類加入鎂鹽亦可生成氫氧化鎂：



194. 鎂鹽。碳酸鎂 (MgCO₃) 存在自然界中，為製氫氧化鎂及氧化鎂之原料。碳酸鎂不能溶於純水，但可溶於含有二氧化碳之水中，生成酸性碳酸鎂 (Magnesium bicarbonate)：



硫酸鎂 (Magnesium sulfate) (MgSO₄) 為天然水中之成分，常與鹽類共存於礦中。普通名為瀉鹽 (Epsom salt)，常用以作瀉藥。氯化鎂 (Magnesium chloride) 存於海水中，若令溶於熱水，即行加水分解為鹽酸：

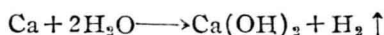


鹽酸能腐蝕金屬，故在海船鍋爐中不用海水。

鈣

395. 鈣之製法及性質. 金屬鈣亦可由電解其融鹽製得. 原料則為氯化鈣.

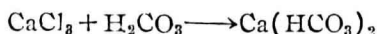
電解時石墨坩鍋為陽極, 鐵棒為陰極. 將鹽於鍋中熔融. 生成之鈣即被鐵棒吸收於周圍. 將鐵棒徐徐提起, 即由熔質抽出大量之金屬鈣. 鈣為銀白色之金屬, 其硬度與鉛相似, 不易被刀切斷. 鈣具金屬光彩, 若遇潤濕空氣, 不久漸形消失. 鈣能徐徐將水分解為氫:



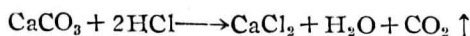
熱鈣至其融點以上, 能發強光而燃燒, 並有氧化鈣生成(CaO). 鈣之商業用途甚少.

396. 碳酸鈣 (CaCO₃). 普通最易見鈣之化合物即為是物, 其最純者為冰洲石(Iceland spar), 乃透明之結晶體. 大理石(marble)幾亦為純粹之碳酸鈣, 乃由微小結晶混結而組成, 其色潔白如雪, 甚為美觀. 石灰石(Limestone)為存在最豐之碳酸鈣, 但其結晶組成似較大理石為遜, 故常為霧狀灰色. 衆皆信石灰石為遠年海產遺殼動物所組成.

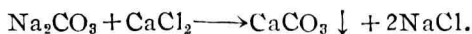
碳酸鈣不溶於純水, 但能溶於含有碳酸之水中, 生成酸性碳酸鈣. 此與碳酸鎂之作用相同:



碳酸鈣可與酸類作用而生二氧化碳:



純粹之碳酸鈣可於實驗室製之。即將可溶礆之酸鹽加於可溶之鈣鹽：



按照上法所得者為白色粉末謂之沉澱石灰 (Precipitated chalk), 常用以製磨粉 (牙膏), 白料, 並與胡麻油混和為油灰 (Putty).



圖211. 石灰石穴——鐘乳石及石筍。

天然出產之碳酸鈣除製造石灰及二氧化碳以外, 其他用途亦廣, 例如, 鼓風爐中之熔劑, 製造蘇打及玻璃, 建築所用之石料, 以及敷設路床等莫不仰給於碳酸鈣。

397. 硬水之成因。

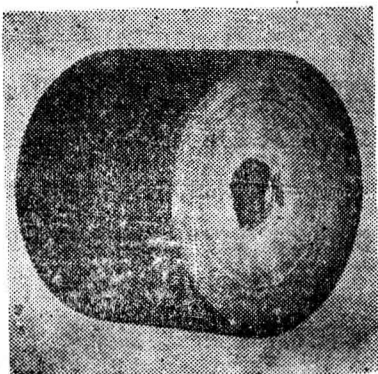
天然之水除雨水外皆含有微量溶解之鹽類。凡含溶解雜質較多之水謂之硬水 (hard water)。

各處硬水之要雜質, 首推酸性碳酸鎂及酸性碳酸鈣。此種礦物煮沸即由溶液沉出。熱時二氧化碳逸散, 同時不溶解之碳酸鹽即行沉澱：



上述之硬水謂之暫時硬水 (Temporary hardness)。水中雜質若為鎂及鈣之硫酸鹽, 則不能僅藉煮沸以除去, 此種水謂之永

久硬水 (Permanently hard water). 石灰石存在地帶之水多為暫時硬水。設若水由高處流下，其中一部份之二氧化碳消失，碳酸鈣即行漸次沉澱。此沉澱之碳酸鈣常聚集為似冰柱之長條，存於石灰石穴中。鍾乳石 (Stalactites) 及石筍 (stalagmites) 即因此而生成 (圖211)。

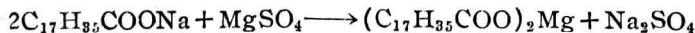


398. 使用硬水之

結果。硬水對於日常應用以

圖212. 鍋中之鍋垢。

及工業應用皆不相宜，其理由有二：第一，鍋爐若用硬水，即於鍋內生成沉重厚層，此種厚層謂之鍋垢 (boiler scale)。鍋垢為熱之不良導體，故可減少鍋爐之效力 (圖212)。肥皂可與鈣鎂之鹽類化合，生成鈣鎂之脂肪酸鹽：

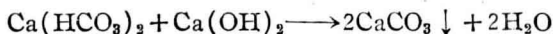


此種鹽類 (有時謂之鎂肥皂或鈣肥皂) 不能溶解於水，在水中多為黏性微粒。故在未起泡沫及未成膠溶液之先必須多用肥皂，此實太不經濟。

399. 日常使水變軟法。硬水可藉數種方法變軟，其法謂之軟化法 (Softening water)。暫時硬水，煮沸片時即可變軟；不溶之碳酸鹽即行沉澱：

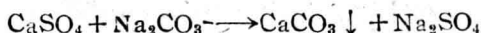


暫時硬水又可藉石灰之作用而變軟；此可將石灰加入水中攪動之。石灰之量須能使下列反應進行：

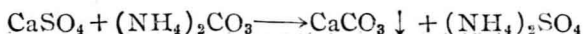


沉澱之碳酸鈣可由硬化水中瀘去。

永久硬水不能藉以上二法變軟，但若加碳酸鈉於硬水，即可將鈣鎂之碳酸鹽沉澱：



工業上之軟化水法，常以大量施行。沉澱物質則由水中瀘去。家常之軟化水法，多用軟水器具微量施行。碳酸鈉（市名洗濯蘇打）普通使用甚廣，先於未用肥皂以前，將此物直接加入水內，即可將暫時硬水及永久硬水變為軟水。過量之鈉鹽並不破壞肥皂之功用。氫氧化鈉市名家常氫亦多用以洗滌物件，因可沉澱各種硬水所含之鹽類。由酸性碳酸鈣生成之碳酸鈉，對於移取永久硬性物質亦有與洗濯蘇打相似之作用：



鎂鹽不能照上法使之沉澱。硼砂 ($\text{BoraxNa}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 為弱酸之鹽，故其溶液含有氫氧化鈉。此物亦如氫氧化鈉，具有軟化水之功用。

400. 工業軟化水法.

工業上最新軟化水之方法，係使水通過人造之矽磷酸鈉，水中之鈣鎂鹽類，當經過粗矽狀之軟化劑時，即改變為鈉鹽類（圖 213）。軟化劑經用 12 時後，將器內注滿鹽水，靜置相等之時間。鹽水中之鈉即將軟化劑中之鈣置換，所成之氯化鈣可使流出，軟化劑則可繼續使用，故在器中僅將食鹽消耗，軟化劑則可經年使用。

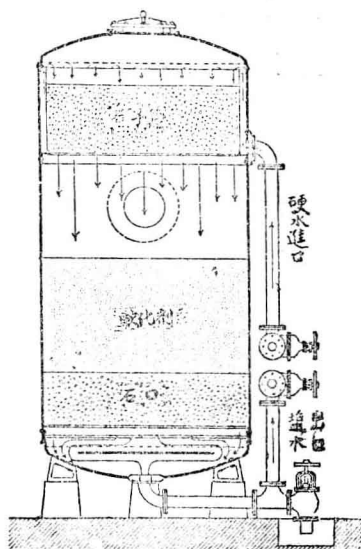


圖 213. 軟化箱之圖解。

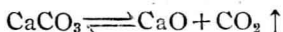
為書寫簡便計可將軟化劑以 Pe 代表。水軟化之作用，可用下式表示之：



用鹽使軟化劑恢復原態之反應如下：



401. 石灰或氧化鈣 (CaO)。石灰石 ($CaCO_3$) 加熱，發生二氧化碳，並遺留固體之氧化鈣：



上列反應為可逆反應，若氣體不能隨時移去，作用即行反向進行。大量石灰常藉上述原理用窯 (kiln) 製造 (圖 214)。

窯內盛有粗研之石灰石，將石灰石加熱至適當溫度，使熱氣通過其間，碳酸鈣即照上述反應分解為礆。二氧化碳可藉強

烈通風移去。溫度若至 700° — 800°C ，作用即可進行完全，所產物質謂之生石灰(Quick lime)或稱石灰。

402. 生石灰之用

途及性質. 石灰為白色無定形物質，非經困難，不能使之融化。強烈加熱時，能生亮光。故昔常用之以發生石灰光(Limelights)。氧化鈣與水能猛烈迅速化合，生成氫氧化鈣：



反應時發生大量之熱；謂之消(Slaking)。石灰曝落於空氣可漸次吸收濕氣及二氧化碳，此時之石灰謂之空氣消石灰，甚不適於應用。

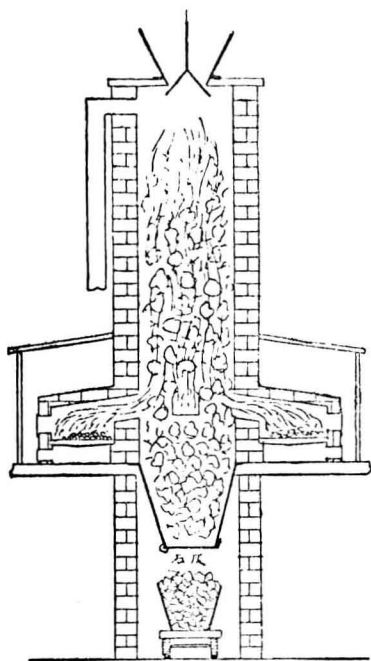


圖 214. 現代石灰窯

403. 消石灰，或氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)。石灰之重要用途為製氫氧化鈣(Calcium Hydroxide)。氫氧化鈣又名消石灰(Slaked lime)，為白色物質，微溶於水，其澄清之水溶液謂之石灰水(Lime water)，其懸濁液謂之石灰乳(Milk of lime)，普通若需要氫氧化鈣時多引用之。

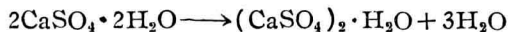
氫氧化鈣之溶解度甚小，故不能製成濃溶液，但其溶液仍

呈強烈之鹼性。氫氧化鈣價值甚廉。實驗室中常用以作稀鹼性溶液。石灰乳可去皮革之毛。細磨之石灰石及空氣消石灰常加入土壤中以中和其間之酸性。氫氧化鈣之大宗用途則為製造灰泥(Plaster)白塗料及三合土(Mortar)。普通用時多將石灰加入水中而製之。

404. 三合土及灰泥。三合土為消石灰與砂之混合物，製造房屋，牆壁等常用之以連結磚石。曝落於空氣中，表面滿佈微細小孔，經時若久，結為堅硬之固體。此即可黏結磚石於一處，三合土凝結之原因，多因易溶之氫氧化鈣溶入溶液，及穩定水化物徐徐結成雜晶之故。三合土又能由空氣漸次吸收二氧化碳，使其中物質變為碳酸鹽類。水化氫氧化鈣之結晶則可與沙混雜為堅硬多孔之固體。

灰泥亦由新製消石灰及砂混合而製成，但常含有頭髮以便連結各物質。灰泥之凝固與三合土確為類似。直至近年採用石灰及水泥之混合物，頭髮始漸失其用。灰泥於建築物上將近乾燥時，常塗以石灰，燒石膏及微量膠之混合物於其表面，即可堅久不毀。

若將石膏(Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)加熱，直至其中結晶水失去四分之三時，即可製得燒石膏(Plaster of paris):



石膏

燒石膏

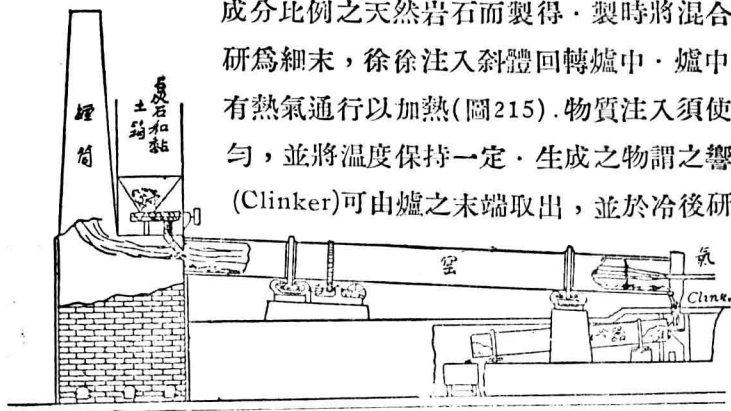
將燒石膏與水混合，使成稠糊狀，再取模型置於玻璃片上，用油將此二物塗遍，且將稠糊注入模型，待半小時後取出，即可得一石膏模(Plaster cast)。

燒石膏能吸收水分，結晶為堅硬之固體，故多用於塑像及外科之綑紮術上。

405. 水泥。含有微量可溶氫氧化鈣之三合土，不能於水中使用，水泥(Cement)雖在水中，亦可凝結為堅硬有似岩石之硬塊，故對於製造堤壩，橋基，及其他類似之建築莫不適合。

· 水泥之強硬及堅固遠較三合土及灰泥為佳。

水泥可由加熱石灰及黏土之混合物，或加熱含有適當水泥



成分比例之天然岩石而製得。製時將混合物研為細末，徐徐注入斜體回轉爐中。爐中先有熱氣通行以加熱(圖215)。物質注入須使均勻，並將溫度保持一定。生成之物謂之響塊(Clinker)可由爐之末端取出，並於冷後研為

圖 215. 水泥回轉爐。

極細之粉末。混合物加熱，能發生少量之水及二氧化碳，此皆可被熱氣驅除。若加水於所成之無水細粉，即可與水化合，形成有似岩石之硬塊。此硬塊與英國撲特藍(Portland)出產之一種石塊相似，故亦謂之撲特藍水泥(Portland cement)。

水泥凝固之化學性質至今尚未明瞭，其間或包含矽酸鹽及氧化鈣之水化作用。矽酸鹽類及氫氧化鈣之結晶更可互相混雜，生成堅硬緊密之固塊。

混凝土為三合土，水泥及碎石之混合物，加水製成糊狀，可於數日內凝為硬結固體，其堅硬固結較之純粹水泥為尤甚。水泥不能獨用，常為製造混凝土之成分。混凝土為近代建築材

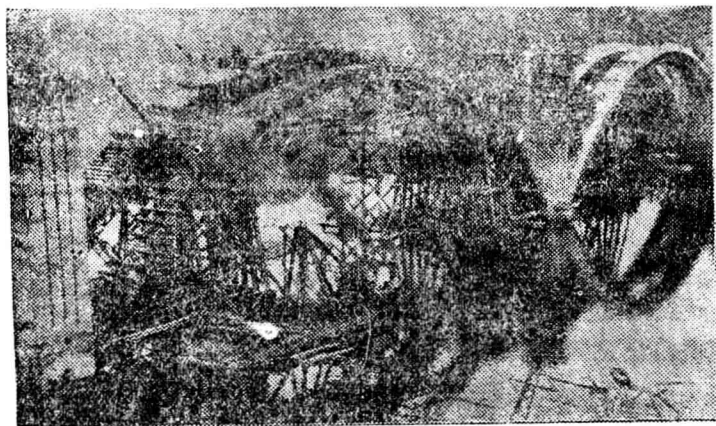


圖 216. 建築中之鐵筋混凝土橋

料最重要之一種，其用途大有與日俱增之勢。橋梁，屋基，堤壩，藩牆，及其他種種之設施，莫不賴之以興建。混凝土若用於建造張力甚強之建築，則必於未凝固前嵌入鋼柱及鋼架，結果即得更強之硬塊，其種物質謂之鐵筋混凝土。(Reinforced Concrete)(圖216)。

406. 其他之鈣化合物。漂白粉($\text{CaCl}(\text{OCl})$)，碳化鈣(CaC_2)，氮氰化鈣(CaCN_2)皆為由鈣製成之重要鈣化合物。氰化鈣為固體物質，近日多用於果樹園，以作驅除害蟲之藥劑。其分子式為($\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{HCN}$)，若與空中濕氣相遇，即生極毒之氫氰酸(HCN)。海水之中，存有氯化鈣(CaCl_2)，亦為蘇爾飛氏法中之副產物，其無水固體極易潮解，故常用以乾燥氣體。氯化鈣飽和溶液之冰點為 -48°C 。在製冰器中之鹽水多用此物。氟化鈣(CaF_2)乃天然存在之物質，為氟化合物之重要產源。

多種鈣化合物在本生燈上之光燄皆為橙黃色。

鋇 及 鋇 之 化 合 物

407. 鋇及鋇。皆以硫酸鹽及碳酸鹽存於自然界。其化合物較鈣者甚為稀少，且僅有有限之用途。鋇化合物具有黃綠色之火燄，故常用以製造烟火。

氯化鋇為結晶固體，易溶於水，實驗室中常用以鑑別硫酸因有白色之硫酸鋇生成：



天然存在之硫酸鋇(Barium sulfate)謂之重晶石(barite)為白色之礦物。其用途多為製造塗料及紙張之填料。

鋇之化合物具有鮮明紅色之火燄。其硝酸鹽($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)用於製造紅色烟火。

第 三 十 一 章 撮 要

金屬鎂可由電解其融鹽而製得，為活動金屬，可與氮化合。燃燒鎂時發生極為強烈之白光，鎂多用於製造閃光粉，烟火，及鎂之合金。

氧化鎂 可加熱碳酸鎂製備，此物質極難熔融，常用以製火磚。氫氧化鎂為白色不溶之物質。

金屬鈣 可由電解融熔氯化鈣製備，在室內溫度可徐徐將水分解。

碳酸鈣 天然存在之形式甚多，如大理石，石灰石，及白堊等，不溶於純水但能溶於含二氧化碳之水中，生成酸性碳酸鹽。

硬水 含有溶解之鹽類，若溶解者為鈣，鎂之酸性碳酸鹽則可煮沸而除去，此種水謂之暫時硬水，不能以上法除去硬質之水，謂之永久硬水。

硬水 於鍋爐內可生鍋垢並可使肥皂溶液沉澱為鈣鎂肥皂。暫時硬水可藉(1)煮沸，(2)及加消石灰變為軟水。永久硬水可藉碳酸鈉變為軟水。碳酸鈣，氫氧化鈉，及硼砂皆為家常所用之軟水劑。軟化劑為工業上所用之軟水劑。

石灰 (氧化鈣)可由加熱碳酸鈣製成。石灰可猛烈與水化合生成氫氧化鈣(消石灰)。氫氧化鈣僅能微溶於水。

三合土 為氫氧化鈣及砂之混合物。灰泥為氫氧化鈣，砂，及頭髮之混合物。

水泥 為石灰石及黏土之部分無水混合物，與水混合即凝為硬塊。此種凝固作用乃因矽酸鹽類及氧化鈣之水化而生。

混凝土 為水泥，砂石，之混合物。

火燄鑑別： 鈣之火燄為橙黃色。

鋇之火燄為鮮紅色。

鋇之火燄為黃綠色。

習 題

1. 此族金屬具有之共同性質爲何？
2. 試作鎂與稀硫酸反應之方程式。
3. 如何區別瀉利鹽與芒硝？
4. 由菱苦土中製造二氧化碳之二種方法爲何？作其方程式。
5. 如何方可證明鹼金屬較鹼土金屬爲活潑。
6. 家常使用硬水，有何困難？
7. 氣爐中若用硬水有何結果？
8. 船中鍋爐若用海水，其結果如何？
9. 空氣消石灰與消石灰之分別安在？
10. 裝石灰之桶若濕，甚爲危險，何故？
11. 試比較三合土及燒石膏之硬化作用。
12. 試解釋空氣消石灰能減少土壤酸性之理由。
13. 鑑別二氧化碳時，是否可用氫氧化鋇以代氫氧化鈣？
14. 求作氫氧化鈣製成酸性亞硫酸鈣($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$)之方程式。
15. 如何方可由氯化鋇中製得硫酸鋇？
16. 設石灰石含有 97 % 之純碳酸鈣，問由一噸石灰石可製生石灰若干克？
17. 欲將16週內之生石灰變爲消石灰，問需水若干克？
18. 若溫度爲 18°C ，壓力爲 75 糎，問由一尙碳酸鈣中可製二氧化碳若干磅？
19. 今有稀硫酸含13%之 H_2SO_4 (比重 1.09)，問若與三克鎂發生完全之反應，需用此酸若干磅？
20. 含有結晶氯化鋇($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)之溶液與足量之硫酸鉀(K_2SO_4)混合，而將其中之鋇完全沉澱。將此沉澱小心洗滌，並乾燥之，權之重爲10.00克，問用去結晶氯化鋇若干克？

深 究 示 要

軟水及硬水· 家中所用者爲軟水抑爲硬水？與肥皂是否易於發生泡沫？試與雨水比較之。水壺內部是否有物生成？洗濯鹼對於使水變軟之功效如何？試取肥皂粉或肥皂用於硬水。工業用水藉何法淨化？(Thorp and Lewis: Outlines of Industrial Chemistry)。

建築材料· 有人謂現爲混凝土及鋼鐵之時代，何故？由化學觀點上試將建築房屋，工廠，辦公廳所用之材料分列爲類。在文明進化之歷史上，何者發展爲早？爲者爲最近之發明？(Howe: Chemistry in the World's Work and Chemistry in Industry, Vol. 2.)

第三十二章

鋁 及 矽

砂及黏土。天然之鋁化合物——鋁之製造——鋁之性質及用途

——熔接劑——礬土——氫氧化鋁——明礬——水之淨化

——黏土——陶器及磁器。

二氧化矽——性質及用途——矽酸及矽酸鹽類——玻璃——

矽——碳化矽。

408. 砂及黏土。鋁及黏土不僅為土壤之主要成分，即在文明進化中，早已為人所利用，耶穌紀元前數世紀人類已能將黏土加以強熱而製陶器及磁器，且能由砂石，碳酸鈉及石灰製玻璃。矽為非金屬矽之氧化物；黏土則為矽之氧化物及金屬鋁（矽酸鋁）之氧化物之化合物。矽及鋁之化合物天然存在者甚多（圖：3），故為人類對於化學成功之起點。美國化學家杭洛氏（C.M.Hall）於十九世紀發用製鋁之價廉方法，對於人類之競爭上，更形成莫大之進步。

欲明瞭利用黏土及砂製造有用產物之化學，必須對於鋁及矽二元素加以精詳之研究。

鋁

409. 鋁之自然界化合物。鋁雖為金屬元素之最豐富者，但在自然界僅有鋁之化合物存在。此處應為加述者，即

在週期表中，元素之以游離狀態存在者，其位置皆在長週期之中部（305頁）；例如，鐵，銅，銀，金等。鐵礬土(Bauxite)為鋁之含水氧化物，且亦為製鋁及鋁化合物之原料。格林蘭(Greenland)所產之鋁礦，為鋁及鈉氟化物之重鹽，謂之冰晶石(Cryolite $AlF_3 \cdot 3NaF$)。鋁亦為普通含矽岩石之成分，如長石，黏土，雲母，泥板石等。黏

土(Clay)為矽酸鋁，乃由風化長石等巖石而生成。

金剛砂(Emery)為貴重之天然磨擦料，乃氧化鋁(Al_2O_3)之不純形，因含氧化鐵故呈褐色。青玉

(Sapphires)及紅玉(Rubi

es)乃美麗之結晶氧化鋁，且皆為價值甚昂之寶石。

410. 鋁之製造。鋁之化學活潑力甚大，故其氧化物不能在爐中用碳還原為金屬之鋁。現時則由電解其氧化物而得。此種方法首為杭洛氏於1886年發明採用。在此方法內之電解質，乃氧化鋁溶於熔融冰晶石中之溶液，冰晶石不生變化，僅充溶媒。氧化物必須極純，多由鐵礬土經過長久小心之方法而製得。

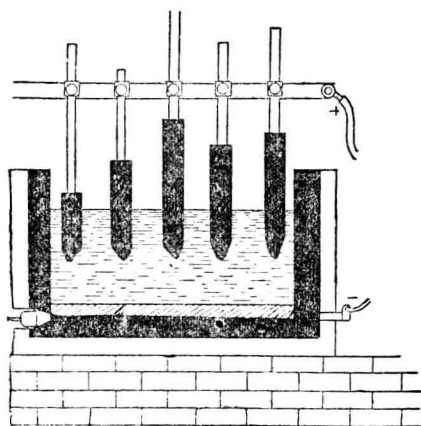
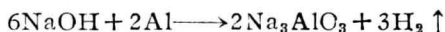


圖217. 製造金屬鋁之圖解

電解在圖 217 之器皿中施行。此器為鐵一箱所構成，鐵箱內部襯以無定形碳，以充陰極。陽極為一組碳棒，插入電解之混合液內。通入電流，電弧發熱，即將冰晶石融化，電解時將氧化鋁隨時加入，金屬鋁即於陰極發生，聚於底部。由此即可用模製為適宜之形狀。陽極所生者為氧，聚集若多，易於將碳極燃燒，故須隨時撤換碳極。電解時只需 8 弗之電壓，惟電流則非有數千安不能促進其作用。

411. 性質. 鋁為銀白色金屬，普通表面佈有一薄層氧化物，故晦暗無光。鋁質極輕，其重僅為鐵之三分之一，且兼為傳熱傳電之優良導體。鋁不易銹蝕，故其銲接亦極困難。

鋁為適中之活潑金屬，因其表面常蔽以吸收之氧化層，故凡濕空氣，冷水，熱水，稀硫酸，硝酸皆不能與之發生作用。鹽酸與之作用甚為迅速，可生氫氣。氫氧化鈉及氫氧化鉀皆能溶解鋁而生成鋁酸鹽 (Aluminates) 及氫：



412. 用途. 鋁價之昂不減於銅，故其用途亦僅限於必需輕金屬之設備，如汽車及飛機各部。有時亦用以代銅而為電之導體。鋁之表面常能保持其光亮，因其氧化層為透明體且可阻止氧氣之作用。又其質輕，故為製造烹飪器具之滿意材料。研細之鋁粉常作塗料以保護他種金屬不使腐蝕。極薄之鋁紙又常可代錫紙用。

鋁之重要合金，種類甚多。銅之含鋁 5—12% 者謂之鋁青銅 (aluminum bronze)，具有金黃之顏色。鎂鋁齊 (Magnalium) 約含百分之五之金屬鎂，鋁銅鎂合金 (Duralumin) 約含 4% 之銅及 1% 之鎂。此數種合金之製造，較製純粹之鋁為易，且其質甚堅，其用途則多為製造飛船及全金屬飛機。

413. 熔接劑 金屬鋁為極強還原劑，可與多種金屬之氧化物發生作用，生成三氧化鋁及游離之金屬，反應時甚為猛烈，且能發生大量之熱量，鋁與三氧化二鐵之混合物謂之熔接劑 (thermite)。若以燃燒之鎂條，將此混合物引着而燃燒，即可發生反應，且能發 3000° — 3500° C. 之高溫：



將熔接劑置於砂坩鍋中，其上覆以含有過氧化鈉及鋁粉之混合物一小堆。在此堆內復插入一條鎂帶 (圖218)。

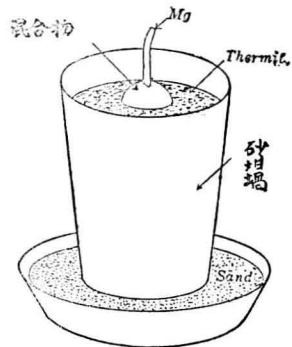


圖 218, 用熔接劑製融鐵,

此時將坩鍋置於砂盤之內，用火點着鎂條，不久坩鍋底部即有熔融之鐵，並有融渣浮在鐵上。此實驗發熱甚大，故宜格外小心，此亦為放熱反應之一佳例。

普通常藉此種反應以鋸接路軌 (圖219)，機軸以及相似之物件。此反應常在錐形開底之坩鍋內施行，熔鐵聚於底部即令流於熔接物質之上，熔接物質則須預先加熱至赤熱。熔鐵與熱

鐵連結即可生極硬之結合。

此種反應尚可應用之由錳(manganese)及鉻(Chromium)之氧化物中製備錳鉻二元素。將鋁粉及氧化物之混合物用火燃之，游離之金屬即可生成。

414. 礬土。氧化鋁或名礬土，前已述及。其天然存在

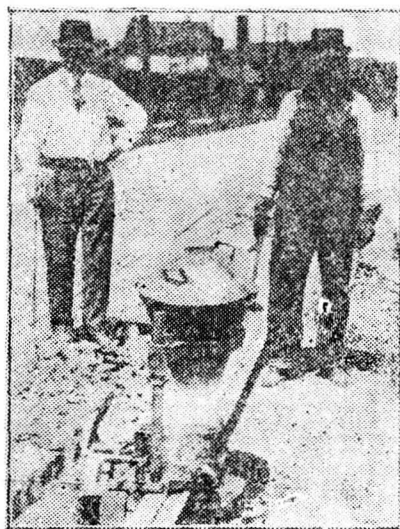


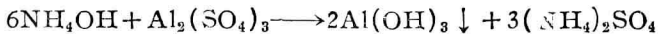
圖 219. 用熔接劑接軌

之形式極多，並皆堅固，多用以爲磨擦之材料。剛玉(Corundum)及金剛砂卽爲普通所用之天然氧化鋁，鋁頓(Alundum)爲人造磨擦料，乃由在電爐中加熱鐵礬土內取出之氧化物，直至熔融時而製得。坩鍋及冶金用爐常用此物以製造，因其具有極高融點故也。

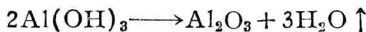
紅玉，青玉皆爲自然界之氧化鋁，其鮮艷之顏色乃

因雜質而致成。現時可由人工製得與其相似之物質，其法卽將氧化鋁及微量之他種金屬之氧化物共同加熱，其顏色則由他種金屬氧化物而得。鉻之化合物加熱可現紅色，鈦之微量可現藍色。此種人造寶石(Artificial gems)之化學性質與自然界者極爲相似，非經極大之困難不能將其加以辨別。其製造工業實有莫大之利益。

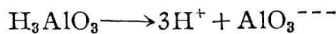
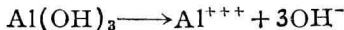
415. 氫氧化鋁. 氫氧化鋁若與鋁鹽之溶液混合, 氫氧化鋁即以膠質沉澱狀態而生成:



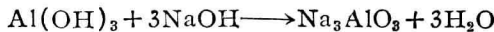
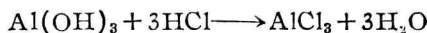
加熱時, 氫氧化鋁即分解為氧化鋁及水:



氫氧化鋁兼具有酸鹼二種性質, 其意即指可有二種離子化現象:



氫氧化鋁可溶於多種酸中, 生成可溶之鹽類, 又可溶於強鹼中, 生成鋁酸鹽:



416. 明礬. 硫酸鋁之溶液若與硫酸鉀之溶液混合, 並令蒸發, 即有重鹽結晶析出. 此種結晶謂之明礬 ($\text{Alum K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$).

製備明礬之飽和溶液, 用線懸入一小塊明礬結晶於其中. 如圖 220. 小塊結晶即可漸次增加為結晶完全之明礬.

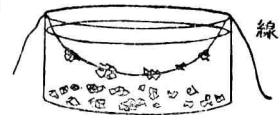


圖 220. 明礬之結晶

明礬為重鹽(double salts)之一種. 現在對於其生成之理由以及原子之結合尚未明瞭. 重鹽之種類極多, 其結晶皆與普通之明礬相似, 且具有相似之分子式; 如, 鉍明礬 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)

及鉻明礬 ($K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$)。此等物質雖不含鋁亦皆謂之明礬。普通明礬僅為用鋁化合物製備之最普通者而已。

417. 水之淨化。氫氧化鋁在濁水中沉澱時，具有牽引懸濁粒子之能力。普通多利用此種能力以製淨水。將明礬及石灰加入混濁之水池，生成之氫氧化鋁即將水中之懸濁物質牽引沉下。

418. 黏土及磚。最純之黏土謂之陶土(Kaolin)為天然存在之矽酸鋁。陶土色白，乃由長石經日久之風化漸次分解

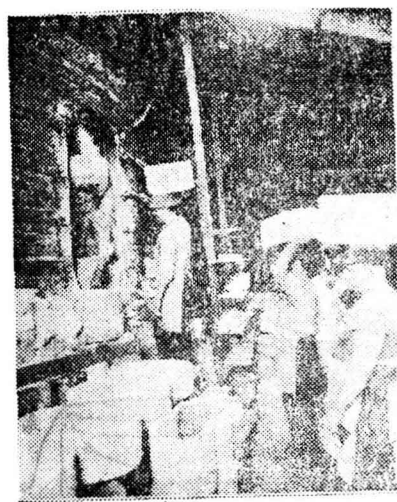


圖 221. 將陶器置入磁窯以待烘

生成者。長石(Feldspar)為鉀與鋁之矽酸鹽，經久即變為陶土及鉀之化合物。具有雜質之黏土，多含他種物質及陶土，最普通為含鐵化合物者，此種黏土略帶紅色，易於識別。

磚，瓦，花盆，及其他有孔之陶器皆由黏土所製成。先將黏土用模製為各種形狀之物體，然後置入通有熱氣之窯中，烘之（圖221）。有

時須用不透水之釉料(Glaze)，塗於器皿之表面。此可使食鹽與烘熱之表面接觸而施行之，即有熔融之矽酸鋁鈉生成，流動滿佈

於表面，且於冷後結成堅硬之固層。灌溉田地之管，即照上法製成，含砂甚多之黏土，常用以製火磚爐襯，及其他遭受高溫之物質。

419. 磁器。陶器之精細者謂之磁器 (Porcelain)，乃由純粹之白陶土，長石，石英製成。將混合物磨研為極細之粉，與水混和，由陶器輪或用燒石膏模製成所需之形狀。俟其乾燥，置於較低溫度之窯中烘之，直至變為堅硬結實且具細孔而後止。然後於其表面塗以一薄層長石及砂之混合物，並熱於極高之溫度，經過極長之時間，表面薄層即行熔融而為釉料。視加熱溫度之久暫及物質之組成，陶杯亦可部分鎔化，與釉料融於一處。若欲着色可將釉料中預先加以具色之氧化物。

矽

420. 矽土 (SiO_2)。矽之最普通化合物為二氧化矽 (SiO_2) 或謂矽土 (Silica)。矽石及其他大量存在於天然之物質莫不含之，其最純之形式為石英 (Quartz)，在自然界常為精細，透亮六角之晶體。因常有雜質混於其中，故多數石英皆具各種不同之顏色；例如，紫晶 (Amethyst) 為紫色，玫瑰晶 (Rose quartz) 為淡紅色，墨晶 (Smoky quartz) 為褐色，及乳晶 (Milk quartz) 為白色是。其餘之矽土則為條紋瑪瑙，蛋白石及燧石等。木材化石亦為矽土之一類，為由矽土漸次置換樹中之木纖維為石塊而生成。

植物體中，亦存有多量之矽土以保持其身體之硬度，其間尤以葉，莖含量為多。單細胞之海產動物，其骨骼中亦含矽土。

此種動物係屬於滴虫類，其遺骸被發見者謂之矽藻土，大量存於有數之地帶，此物常用以吸收硝化甘油製造炸藥，及去油類之顏色，製造摩擦粉。

421. 矽土之性質。矽土為質堅易脆之物質，故常用

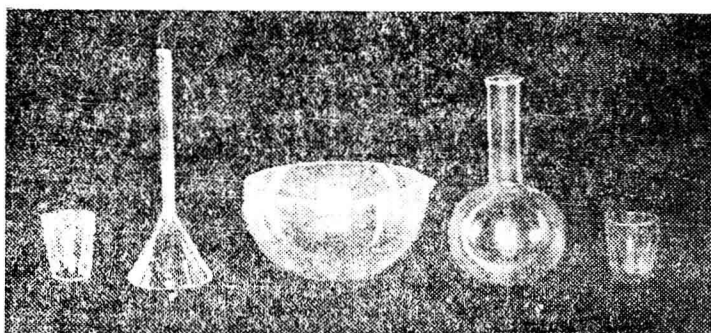


圖 222. 由石英製成之實驗室用器

為磨擦料。若用膠將尖刺之石英砂黏於紙片，所成者即為砂紙，矽土能於氧氫燄中融化，製成線條，試管，矽瓶，矽坩鍋等物質(圖222)。

最近藉電爐及高溫高壓高真空之利用，商業上可製得透明之熔融石英，其融點為 1715°C ，其膨脹係數為已知物質之最小者。若將此種石英坩鍋在鼓風燈中加至赤熱，並將其投入水中，仍可保持舊態而不碎。此種物質為透明之固體，並能透過紫外線，又可大量生產，故為他種固體物質所不及。熔融石英能使低熱線透過，且為優於玻璃，磁器，及相似物質之電絕緣體。若將熔

融透明之石英地磨為平面，其表面上任一點與真正表面之差可以小至一吋之五百萬分之一(圖223)。

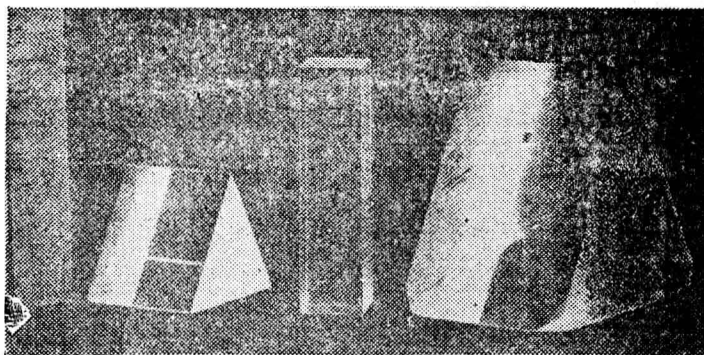


圖 223. 製造光學器械之透明融玻璃。

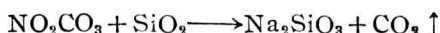
酸皆不易與石英器皿發生作用，但可被氫氟酸(H_2F_2)迅速溶解。矽土亦能溶於熔融之鹼類，生成矽酸鹽(Silicate)：



若將矽土與濃鹼溶液共熱，亦能發生此種作用。

422. 矽酸及矽酸鹽。二氧化矽為矽酸(H_2SiO_3 或 $\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$)之酸酐，但不能加水於二氧化矽而製之。矽酸為極弱之酸，僅能由其鹽類製備。地殼之成分大半皆為鈣，鎂，鋁，及鐵之矽酸鹽類。花崗石等類之普通巖石，亦皆為含有複雜混合矽酸鹽類之礦石所組成。矽酸鹽類除鹼類矽酸鹽外，大部份皆不溶於水中。水玻璃(Water glass)即矽酸鈉(Na_2SiO_3)，為由

矽土及碳酸鈉融化而製成：



矽酸鈉之水溶液，爲優良之雞卵保存劑。因其能充滿蛋殼之微孔，不致使空氣透進。矽酸鈉用於衣服及木材，可以防火，且可作玻璃及磁器之黏接物。矽酸鈉加酸，即有矽酸(Silicic acid)沉澱而出：



生成之矽酸爲膠狀沉澱，含有不定量之水分。若充足加熱，膠凍體即失去水分，同時生成矽土。矽酸爲膠質之一極佳例。

423. 玻璃。矽，碳酸鈉，及碳酸鈣同置於爐中融化之，即得普通之玻璃(glass)。高溫度時碳酸鹽類與矽作用，生成矽酸鈣及矽酸鈉之混合物。是即玻璃：



此種矽酸鹽類冷後，可以凝結爲固體，但不能結晶。普通爲無定形物質，可視作一種矽酸鹽溶於他種矽酸鹽中之過冷溶液。長時間靜置，數種特別玻璃亦可結晶，惟能使質料變脆且不透光。硬質玻璃較普通玻璃(軟玻璃)之融點爲高，含有鉀鈣之矽酸鹽。火石玻璃(Flint glass)含有鉛，鋇，鉀之矽酸鹽類。若將一部份矽土用硼之氧化物代替，則所成之玻璃含有硼酸鹽類且具有極低之膨脹係數。耐熱玻璃(pyrex)即爲硼矽酸玻璃之一例。

製造玻璃時，將材料盛於耐火黏土大鍋中，用氣體火燄加熱至極高之溫度，產生之二氧化碳必須排盡，否則製成之玻璃面，滿佈體氣泡與綳紋，此時加入各種金屬氧化物即可製得各種顏色之玻璃，價廉玻璃常帶綠色，因有氧化鐵之故，

玻璃器具須用口吹，方可製成各種形式，用一細長吹管，一

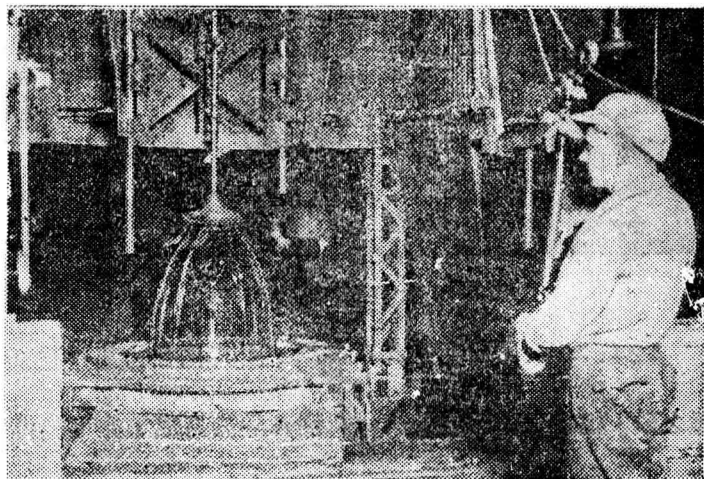


圖 224. 機械吹管製大圓甬以便割為玻璃板

端伸入融玻璃液中，取出少許，然後吹之膨漲，再行置入欲得形式之模型內，窗夕玻璃之製法，乃將大圓甬切去兩端，垂直割開，乘其柔軟再用滾子展為平板，最近發明一法，即可由鍋中抽出連續不斷之玻璃片，製造玻璃大圓甬，現則多用機械吹管（圖224），此種吹管，可自動伸入熔融玻璃液內，並能徐徐昇上，於一端帶有熔融之玻璃，管中常使均勻之空氣通過，製造玻璃瓶等物則可自動吹或人工吹於模型內（圖225），平板玻璃之製法，可將融化之玻璃浸於板上，並用熱熨軸帳平，最後小心磨之，即成光滑之玻璃板，火石玻璃具有特殊折光性質，常用以製

光鏡·又因燦爛發光，故亦用之以製裝飾品，如磨光玻璃器·器上花紋可用金剛砂輪割刻，然後再以極細磨擦料磨擦光滑·

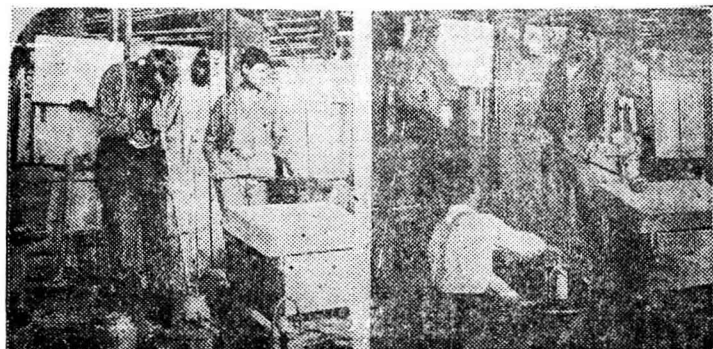


圖 225. 玻璃瓶吹入模內

424. 矽. 矽元素甚不多見，因其化合物甚難還原為游離之矽·但若在電爐中將純矽及碳加熱於高溫，亦可製得：



矽有二種同素異形體，一為褐色粉末謂之無定形矽；一為黑色針狀謂之晶矽·矽常為精煉鋼鐵之脫氧劑，及製造合金之成分·

425. 碳化矽. 矽與碳之反應，若令處於特別情形下，並有過量之碳，此二元素即生成一種化合物謂之碳化矽 (Carbon silicide)，或名碳矽 (Carborundum)，製碳矽之電爐 (圖226) 與製石墨者相似·電爐中部充以焦炭塊粒，周圍則滿充以砂，鋸木，焦炭及微量含鹽之混合物·通入電流，熱量即經過中

部之焦炭，使周圍物質發生反應。

碳化矽為結晶固體，帶美麗紫色。其質極堅。多用以充磨光輪之磨擦料，或細緻之磨粉。

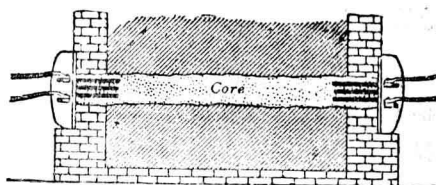


圖 226. 製碳化矽之電爐切面

第三十二章 撮要

鋁多以氧化物及矽酸鹽廣存於自然界。使鋁之氧化物溶於熔融之冰晶石液中，即可電解而得鋁。

鋁之表面佈有氧化物層，故濕空氣及濕氣皆不能與之發生作用；鋁能溶於鹽酸及鹼性溶液中。

熔接劑 為氧化鐵及金屬鋁之混合物，取火點之，在極高溫度生成金屬鐵，常用以熔接金屬。

氧化鋁 常充磨擦料及製造人造寶石。

氫氧化鋁 具有鹼類及酸類二者之性質。可與酸類作用生成鹼類，又可與鹼類作用生成鋁酸鹽。鋁之某種混鹽謂之明礬。

黏土之主成分為矽酸鋁，可烘焙之為堅硬有孔之形式。用適當之方法可加釉料於其上。

矽 為存在甚富之元素，屬於碳類；在電爐中加熱砂及碳，即可製矽，碳若有過量存在，即生成碳化矽。

矽土 即二氧化矽，亦即普通之砂。實驗儀器可由熔融之矽土製造。

透明熔融石英 為商業製品，不僅為棒形管形之光學儀器，且可製為塊狀或片狀。氫氟酸可溶矽土，氫氧化鈉微能溶解。

矽酸鹽 為矽酸之鹽。矽酸之分解生成物為氧化物及水。矽酸鹽除鉀鈉者不溶於水。

玻璃 為矽酸鹽之混合物，為無定形固體。普通玻璃為鈉及鈣之矽酸鹽之混合物。硬玻璃含有矽酸鉀。火石玻璃含有鉛，鋇及鉀之矽酸鹽。

習 題

1. 何者使鋁成為一價值較廉之金屬？
2. 鋁為最富豐之金屬元素，何以不為最便宜之金屬？
3. 鋁之價值視電之價值而定，何故？
4. 鋁之廚房用器，具有何種特殊價值？
5. 用鋁鎔接劑熔接金屬較他種金屬者為佳，何故？
6. 硫酸鋁溶液對於石蕊紙之反應若何？
7. 將用電解製備之金屬列為一表。
8. 試書鋁與鹽酸反應之方程式。
9. 試作氯化鋁加水分解之方程式。
10. 試書明礬與消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)反應之方程式。
11. 列舉矽土之五種重要用途。
12. 普通玻璃與水玻璃之分別為何？
13. 石英玻璃製造之化學儀器有何佳點？有何缺點？
14. 試比較碳與矽二元素。

15. 何以窗戶玻璃，不似玻璃板之平滑？
16. 水玻璃之溶液與試紙是否發生反應？解釋之。
17. 盛有氫氧化鈹之玻瓶，其毛玻塞有時甚難拔出。何故？
18. 碳化矽與矽化碳有何區別？
19. 列舉三種玻璃之成分及每種之用途。
20. 比較氧化鋁及二氧化矽。
21. 將本章所述磨擦料列為一表，並書名其分子式。
22. 鹽酸與 1 尙鋁作用，可生氫（標準狀態）若干磅？
23. 計算普通明礬中結晶水之百分率。
24. 計算雲母(KAlSi_3O_8)內鋁之百分率。
25. 某化合物含氧 66.7 % 矽 29.2%，及氫 4.10 %，求其簡單分子式。
26. 欲製 100 磅水玻璃，問需商業苛性鈉(含 10% 水)若干？

深 究 示 要

玻璃及陶器。化學未開始研究前已發發展多數之工業及藝術。熟練之匠人藉經驗可製出玻璃陶器等物質，現時對於此類工業已較前為經濟，且有極大之進展，問應用何種化學原理而形成此種進展？(Duncan: Chemistry of Commerce, Chemistry in Industry. Vol. I and 2 and Findlay: Chemistry in the Service of Mankind)

電爐之產物。何種物質現藉電爐製造？在未發明發電機前，此種方法是否可能？何以此種電流方法與製氫氧化鈉及氯及金屬鋁者不同？(Duncan: Chemistry of Commerce, Slosson: Creative Chemistry, Cressey: Discoveries and Inventions, vol. I, and T. C. Philip: Romance of Modern Chemistry)

第三十三章

鐵 與 鋼

鐵礦——熔煉——鼓風爐——鑄鐵——鍛鐵——鋼——鐵之顯微
鏡研究——坩鍋鋼——柏塞麥鋼——平爐法——電爐——鋼的鍛硬——
——特種鋼及鐵合金——鐵與鋼之比較。

462. 鐵之重要。鐵為世界重要之金屬，已屬毫無疑義。其重要不在消費之大而在其價值之廉，及能適應多數之需要。吾人現代生活繁複，鐵尤為必需之品，故有謂生活於鋼鐵混凝土之時代。美國鋼鐵工業甚為發達，其產量年約三千萬噸。此種工業之發達及經營，須有充分化學及機械學智識，本章所述，即關於鐵與鋼之生產方法。

『近年引用錳，鉻，及鎢於鋼，對於機械工業更促進其進步。用錳攪於鋼內可使低碳鋼堅硬且可鍛。鎳，鈳，與鉍加入鋼內，可使有廣大之彈性極限及韌性以抵抗輕便自動機之劇烈振動*』
故現時實由鋼鐵時代進而為『合金時代』。

*錄自 H.E.HOWE: Chemistry in the world work.

427. 鐵礦. 天然產生之鐵化合物, 多以種種氧化物, 碳酸化物及硫化物而存在. 其中尤以氧化物為金屬鐵之原料. 鐵礦之最要者為赤鐵礦(Haematite Fe_2O_3) 磁鐵礦(Fe_3O_4 Magnetite) 褐鐵礦($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Limonite)及菱鐵礦(FeCO_3) (Siderite).

使上列氧化物鐵礦於高溫度與碳及一氧化碳作用, 所得者即為金屬鐵. 凡由金屬礦石製取金屬之生產方法謂之熔煉(smelting). 鐵礦非純粹之氧化物, 尚含有多量之他種礦物質, 如石英及礫石等. 故於熔煉時, 必設法使雜質去盡.

428. 鼓風爐. 鐵由其礦熔煉. 常在鼓風爐(Blast furnace)中施行. 此爐高約60—90呎. 外圍以鐵, 內襯火磚(圖227). 爐底近處設有多數管子名

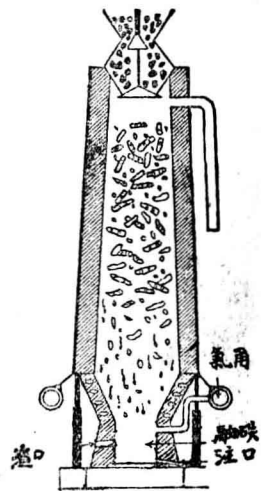


圖 227. 鼓風爐之圖解.

為吹風管(tuyees), 可將熱空氣流吹入爐內. 空氣則須先用冰冷而低溫使之乾燥. 乾燥空氣未入爐以前, 先使經過熱爐(Stoves)變暖, 如圖228. 爐中原料則為鐵礦, 焦炭及熔劑(Flux)三者之混合物. 加入熔劑之目的, 在使與礦中雜質相化合. 雜質為砂. 熔劑須用石灰石; 若雜質為石灰石, 熔劑必為砂石, 二者所得化合物皆為矽酸鈣, 謂之礦渣(Slag). 礦渣較雜質及熔劑皆易熔化, 故能使全體物質於較低溫度開始軟化. 熔劑之名即自此始. 熔煉所需之熱, 則由爐中

之半部焦炭燃燒而供給。燃燒所生，首為二氧化碳，隨即被赤熱之焦炭還原為一氧化碳。一氧化碳上升，即與爐中上半部之氧

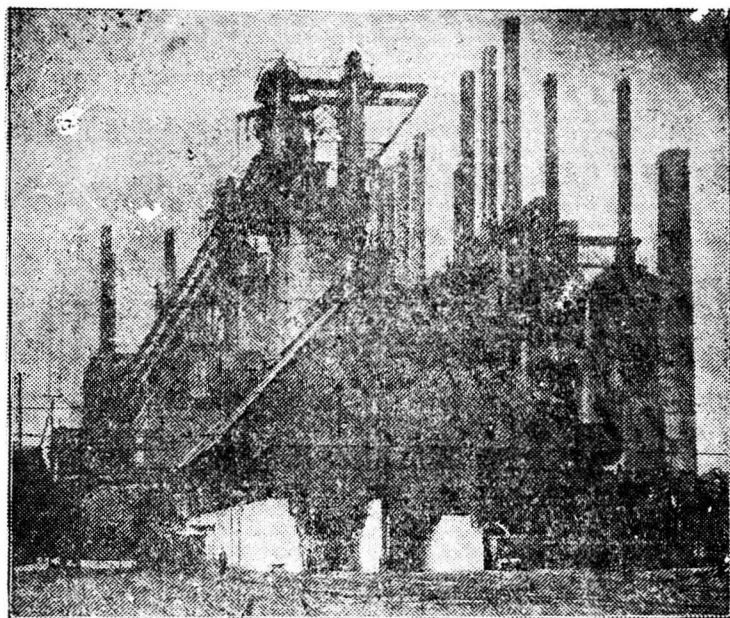


圖 228. 鼓風爐及其熱爐

化鐵相遇，而還原之為鐵：



上列反應為可逆的，需有過量之一氧化碳，反應方可完全。故散逸之氣中含有百分之20至35之一氧化碳。一氧化碳可燃，常導入熱爐中以加熱通入之空氣。

原料乃由頂部漏斗狀爐蓋加入，徐徐沉於爐中。及至爐之低部，鐵及礦渣即行熔融。熱碳即與氧化鐵作用而還原之：



礦渣與熔融之鐵，各自成層，鐵層較重，故在底部。將爐隨時開放，鐵及礦渣即分別流出。鼓風爐能繼續應用，若非襯磚毀壞，不必使之間斷。圖 229 乃示加入及產出之物質。

429. 鑄鐵。鼓風爐熔融之鐵常使流入砂石模型或帶鐵模之連續帶；所得者謂之鑄鐵 (Cast iron) 或名銑鐵 (Pigiron)。鑄鐵為不純之金屬鐵，含有百分之 5—6 之雜質，其中多為矽，錳，硫，磷及碳。碳之含量較大，約為百分之 3 至 5.5。其餘各種雜質含量甚少。純粹之鐵熔於 1510°C ，但因鑄鐵有雜質之存在，致其熔點約為 1100°C 。故鑄鐵極易重行熔化而鑄為任何之形狀。固化時體積發生膨脹，因之能充滿模內各處，形成滿意之鑄物。惟鑄鐵性脆，且其韌性較低，亦不能加以熔接。其用途多為製造火爐，輻射器，底板，鐵裝飾物及其他機械上之笨重部份。

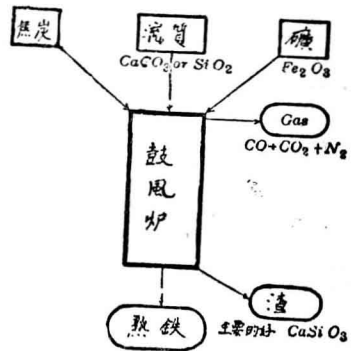


圖 229. 鼓風爐中加入及產出物質之圖解

430. 鍛鐵。鑄鐵與鐵礦共同加熱，可移去其中大部份之雜質。普通皆於反射爐(圖230)(Reverberatory Furnace)中鍛製之。爐中底部燃燒之火燄反射於鑄鐵，即將鑄鐵熔融，取長棒不時將融鐵於鐵礦上攪動之，使融鐵與氧化物完全接觸。此氧化物即可將碳及硫氧化為揮發性氧化物而逸散。磷與矽被氧化後，其氧化物與石灰或其他鹼性氧化物化合而為礦渣。當鐵

中雜質移去，鐵之融點即行增加，且鐵漸次變稠，最後於鐵棒端形成球形而移出，再乘熱壓為條狀，此產物即為鍛鐵。

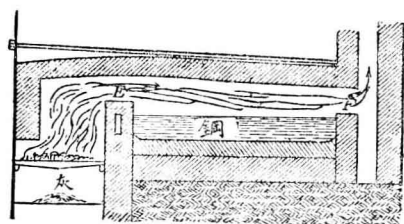


圖 230. 反射爐之圖解

鍛鐵為較純之鐵(閱419頁表)，惟尚有微量礦渣存於其中，致成纖維狀之組織，其性異常堅韌，故常用以製鐵錨及鐵鏈等物，雖受強

烈張力，不至折斷，其性不脆，故易熔接。

431. 鋼。鐵中碳量之多寡影響其性質極大，碳之存在於鐵約為化合物碳化鐵(Fe_3C . Iron carbide)或謂嵌碳鐵，鍛鐵約含百分之0.2 弱之碳；鑄鐵則已知為百分之3—5.5。在此二者之間，尚有含碳為百分之0.60至1.5者，是名為鋼(Steel)。實際現已能製出含碳約為2%之鋼(名柔鋼)，與鍛鐵毫無差異。鋼較鍛鐵質料更為均勻，且不含有雜質，並具有較大之韌性。鍛鐵加以捶擊，方可成所欲之形式，鋼則可用模製，並於未冷前加以機機之處理。鋼與鑄鐵，亦有差異，鋼具展性故可熔接及輾平，鑄鐵則皆不能。鋼中碳之含量若過百分之0.5，即可變為極硬且脆之鋼，鑄鐵，鍛鐵及柔鐵則不能使之硬化。

鐵及鋼之顯微鏡觀察，近年已能利用顯微鏡以研究金屬之構造，將於研究之鐵或鋼片細磨之使變平滑，並以弱酸適當蝕刻之，即能於顯微鏡下檢定其一定特異結晶組織。圖 231 即為鍛鐵及柔鋼之顯微鏡像。此種研究法謂之金相學 (Metallogra-

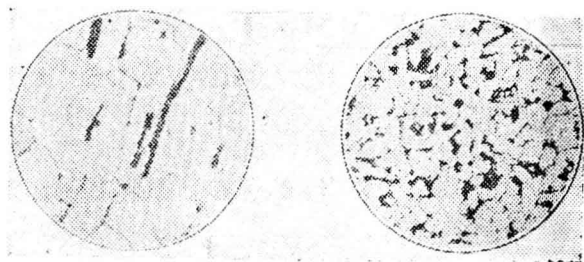


圖 231. 鍛鐵(1)及柔鋼(2)之顯微鏡像。

phy), 科學界早已應用之以發現金屬物理性質及其微細構造之密切關係。

432. 坩鍋鋼 將鐵與氧化鐵或木炭之混合物，置於黏土坩鍋中，加熱使熔，即能製得微量之優質鋼。所用之鐵須取鋼片或鍛鐵，間或亦用純粹之銑鐵。若鐵含碳較鋼所需者為多，則需加入少量之氧化鐵以氧化其一部分；使變為一氧化碳而逸散。反之，若碳之含量太低，於起首熔時，即須加入少許木炭。製造坩鍋鋼 (Crucible steel) 時，須隨時加添已知物質於熔液，務使能煉成所需之鋼。此僅為將欲得成分混合熔融之方法；但若應用此法，務須用純粹之鐵。

433. 柏塞麥鋼。欲變普通鑄鐵為純鋼，必須移去其中大量之雜質。此可藉柏塞麥法 (Bessemer Process) 施行之。

在此法中，須用迴轉爐 (Converter圖232) 煉製。此器為由純鋼製成，內部襯以砂磚。鍋底有孔可使空氣自由通進。器內可容熔融銑鐵15噸，煉時將熔鐵流入，並由底部通入空氣，經

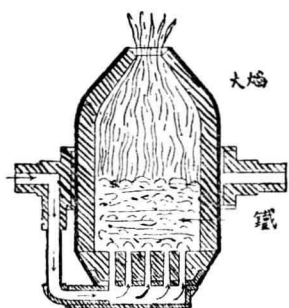


圖 232. 柏塞麥之迴轉爐

過熔融物質。其中之碳，矽，及錳皆被氧化。氧化之熱足以維持液體之熔融狀態。起初雜質先被氧化，至火燄顯示無碳存在時，此法即行停止。然後將需要之碳量(普通多為高碳鐵齊)加入，並將迴轉爐傾斜，注熔物於杓中。液態之鋼可由杓中

注入模型，其表面漂浮之礦渣仍留杓中。若為製造鋼條，鋼絲，鋼軌及鋼棒之鋼，則多製為長方塊，並乘熱鎚擊或輾成所需之物質(圖233)。

鑄鐵中之硫黃磷用此法不能除去，鋼中雖含微量中之硫及磷，亦可毀壞其性質。磷能使鋼於普通溫度下發脆；硫則於高溫時使鋼發脆，若在柏塞麥法中用含磷較多之鑄鐵，則在迴轉爐中，必須襯以白雲石(Dolomite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)。此為鹼性襯物故謂此法為鹼性柏塞麥法。內部若用砂石為襯，則謂之酸性柏塞麥法。於鹼性狀態中，磷被氧化為氧化物，並與鹼性襯物化合為磷酸鈣而被移去。

434. 平爐法。含磷太多之鑄鐵，對於酸性柏塞麥法不甚相宜。故現多採用平爐法(Openhearth)以製鋼。其法作用

緩慢，並易管理，故所出之鋼較柏塞麥法所得者為尤勻。

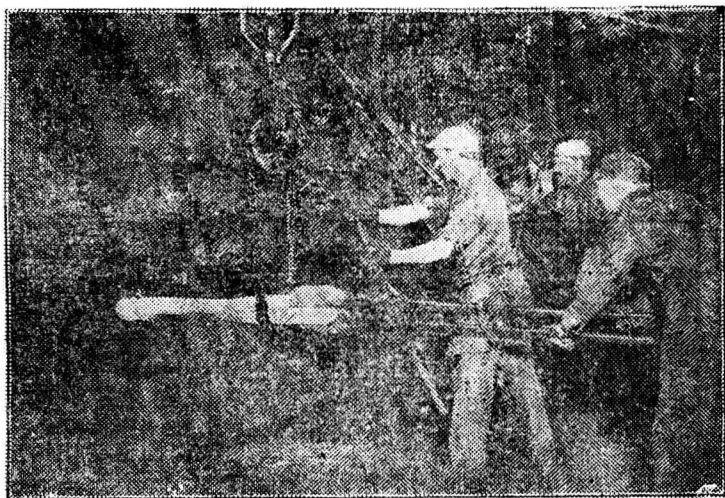


圖 233. 用水壓機煉造鋼軸

第 234 圖即為平爐，製時將銑鐵，氧化鐵及少許熔劑，同置爐中，並用產生氣之火燄熱燒之，為得熔鋼之高溫，爐上復附有蓄熱室(Regenerator)，藉此蓄熱室可將通過磚牆之燃燒氣體及空氣加熱，磚牆則被爐中逸氣所加熱。

爐中之襯壁或用砂石或用白雲石，皆無不可，其法各自謂之酸性平爐法及鹼性平爐法。

爐中物質含有銑鐵（普通尚混有銅片），氧化鐵及石灰，銑鐵所含之碳即被氧化鐵之作用還原：

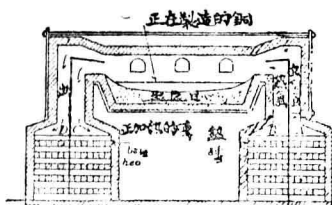


圖 234. 平爐法之剖圖

氧化鐵不時加入，熔融物質即『沸』且發生一氧化碳·磷及砂石則被氧化，且與石灰化合入熔劑·熔劑浮流於熔鋼表面，可使熱火燄不致與鋼作用·如此則可免却火燄將鐵氧化之危險·製成之鋼，可用大鐵杓掏出，並注入模型內，乘其熱時候(圖235)

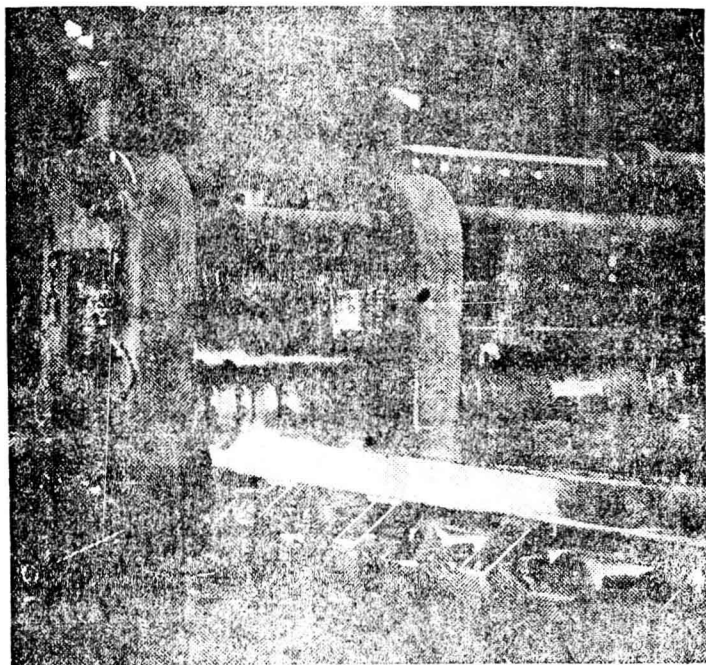


圖 235. 軋磨製鐵塊為路軌

為鋼軌鋼架及鋼板等物·

熔融之鋼內溶有大量之一氧化碳及他種氣體，冷卻後氣體逸散，鋼即成有孔之組織·若於流出時加入微量之強性還原劑，

則可移去溶解之氣體而使鋼質變堅。金屬矽(或矽鐵)鈦鐵，金屬鋁為普通之還原劑。

415. 電爐。利用電爐製鋼，現已有極大之進展。且似有數種之優點。荷柔特式(Heroult)(圖236)電爐，按有二碳極，介於碳極及熔融金屬之間，有電弧發生熱量。電爐中發生之反應與平爐中發生者極為類似，爐內亦襯以鹼性物質，故亦易於去磷。硫則僅能於還原

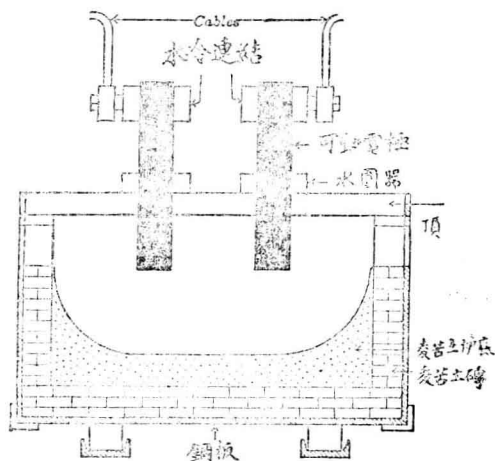


圖 236. 電爐之圖解。

狀態下熔入熔劑。電爐中無存於平爐中之強氧化鐵，故硫亦可免除，若用鹼性電爐，則可不藉氧化作用而得極高之溫度。因有上屬優點，故常用以精製由低質銑鐵所製之鋼。

436. 鋼之淬硬。鋼中之碳為以碳化鐵形存在。若使鋼冷至溫度 770°C 至 700°C 之間，其中即有無數更為複雜之變化發生。此種溫度範圍謂之臨界溫度(Critical range)；臨界溫

矩中鋼之改變，包有鐵之數種同素異形體之變化，及碳化鐵之分散。

鋼若在臨界溫度中徐徐冷卻，最後所得之鐵為 α 式，碳化鐵則以結晶形狀分離而出，所得之鋼性質較柔，若將含碳0.50%以上之鋼於此溫度前驟行冷卻（急速浸入油內或水內），則可阻止臨界溫度中發生之變化，結果碳化鐵留於鐵內，形成極硬且脆之鋼，謂之淬硬鋼(hardened steel)。其因冷卻所致硬度之高低，全視鋼中所含碳素而不同，此種鋼太脆甚不適用，但若將其加熱至一定之溫度，並從新使之縮行冷卻，即可變柔至各種之硬度，此法謂之淬硬(tempering)。淬硬法中，溫度愈為加高，臨界溫度中所被阻止之變化愈能恢復完全，且鋼之質愈為柔和，反淬溫度之高低，可籍加熱金屬時之淬色而定，此乃因有氧化鐵層之生成，下列表中即示各種物品之反淬溫度及顏色。

溫度	氧化層之顏色	各種器具
225°—235°C	草黃	輕便車床用具 刻螺螾器具
236°—250°C	黃褐	
251°—275°C	紫色	螺螾鑽具 鋸及木工用具
276°—300°C	藍色	

色為微黃者其鋼必硬且脆，色若為藍其鋼必柔且韌。

437. 硬面鋼。若將鍛鐵或柔鋼與木炭粉共同加熱，鐵即將碳徐徐吸收，碳則漸形透入鋼鐵之內部，此為昔日製造泡面鋼(blister steel)時所常用，謂之滲煉法(Cementation process)。與其相同之現時方法謂之硬面法(Case hardening)。常用之

使柔軟金屬之表面產生一層含碳較多之鋼。若將此種鋼適當淬硬之，堅化之，則其外表甚硬而外部柔軟。機器各部若需不同硬度之表面，即用此法處理之。例如自動車之機軸是，鋼甲板亦多用此法製造。

438. 特種鋼及鐵之合金。特種鋼之種類極多，因有特殊用途，故甚重要。其製法多為平爐法或坩鍋法。含有錳 7—20% 之鋼極為柔軟，不易磨壞，且不能用以製造普通機械。但對於製造碎石機，保險箱等則甚合用。鉻鋼，鎳鋼，各含百分之若干之鉻，鎳元素，且有極大之韌性，故常用以製造汽車之各部。又因有極大之彈性，故亦適於製造彈簧，鋼架及車軸等物。不銹鋼含鉻為百分之 12 至 14。常製微量以製刀劍。含有鎳百分之 36 之鋼謂之常度鋼 (invar)，乃鐵之合金而非鋼。此鋼不具膨脹係數。故常用以製造科學儀器；普通之鐘擺多由此鋼製成。鐵及鎳之合金，含鎳為百分之 46 者謂之高鎳鋼 (Platinite)，與鉑之膨脹係數相同。故常代鉑。用以充電燈泡內之封入線。

鐵與鋼之比較

	碳之百分數	構造	硬度	用途
鍛鋼	0.05—0.2	纖維狀	柔和	絲，水管及氣管，馬蹄鐵，鉸釘。
鋼(含碳低)	0.05—0.8	粒狀	適中柔軟	建築鋼，車軸，釘。
鋼(含碳高)	0.8—1.6	粒狀	硬(經淬硬)	器具，彈簧，永久磁石。
鑄鐵	3—5.5	結晶	脆	模形，基座，柱。

鋼之含多量錳或鎢及鉻者謂之高速鋼 (high-speed steel). 此種鋼硬度極大，即於稍低赤熱溫度，亦不失其硬度，故多用以製造車床或以極大速度轉動之相似機械。鋼器於赤熱時易於割斷。若於特種鋼內加入微量之鈮元素，即可稍為變韌。鉻鎢鋼及鉻鎳鈮鋼常用於汽車工業上。

第三十二章 撮要

鐵 之主要礦為氧化物。氧化物可於鼓風爐中，被碳及氧化碳還原為金屬鐵，加入熔劑於爐內，可與礦石雜質化合為礦渣。

鼓風爐 製得者為鑄鐵，鑄鐵含有百分之5至6之碳質，普通大部為碳。

鍛鐵 為較純之鐵，但仍含有機械懸浮之礦渣，其製法乃將鑄鐵注於氧化鐵之床上，於反射爐內加熱而成。鍛鐵能熔接且具延性及展性。

鋼 常含有較鍛鐵為多而較鑄鐵為少之碳，鋼具展性，可範鑄，且可鉚接，含碳低之鋼與鍛鐵無異，高碳鋼可硬化之。

鋼可藉坩鍋法製造之，原料則為鋼片，鍛鐵及極純之銑鐵，鋼可由鑄鐵煉製，其法為(1)柏塞麥法 (2) 平爐法 (3) 電爐法。

柏塞麥法 中，熔融金屬用空氣氧化，矽、碳及錳之氧化則先於鐵。

鹼性平爐法 適用於含磷多之銑鐵，氧化作用乃藉氧化物生成，熱量則由氣體火燄供給，磷之除去，極為滿意，硫亦可有相當之減少。

用以精煉鋼之電爐，可供給高熱，且無氧化鐵、磷、硫，及其他雜質皆能在其中移去。

含碳多於百分之0.50之鋼，若於高於 700° — 770° 之臨界溫度以上加熱之，即可使之淬硬。於此溫度時，若將溫度驟然減低，所得者為極硬之鋼。從新加熱即可反淬之為柔軟性鋼。反淬時之溫度愈高，鋼之性質柔軟愈甚。含碳高之鋼可藉硬面鋼法罩於柔鋼表面。

特種鋼：錳鋼極軟，鉻鋼及鎳鋼極堅並具彈性，此二物常用以製汽車之各部。常度鋼為鐵鎳之合金，不具膨脹係數，高鎳鋼(含鎳百分之46)之膨脹係數與鎳者相同。高速鋼可令淬硬，常用以製高速之器具。

習 題

1. 鼓風爐必須繼續施用何故？
2. 鼓風爐中須加入何四種物質？
3. 最近發現之礦渣用途為何？
4. 何以黃礦鐵不置入鼓風爐中熔煉？
5. 柏塞麥氏爐中之化學變化不易管理，何故？
6. 通入鼓風爐中之空氣必先使之乾燥且加熱，何故？
7. 何者保持柏塞麥氏回轉爐中鐵之熱量？
8. 製火爐之鐵為何？製鍊，錘，斧鑿，橋樑，及保險箱，者又為何？
9. 平爐法製出鋼較柏塞麥氏法所得者為佳何故？
10. 煉鋼時加錳鐵於熔鐵中何故？
11. 何種鋼較易銲接，何故？

12. 在鋼加熱處理中之“臨界溫度”意義為何？
13. 用高速工具鋼較用普通工具鋼之效力為優，何故？
14. 除化學組成以外，何者尚能決定鋼之物理性質？
15. 列舉四種特種鋼，並各舉二種用途。
16. 製鋼用電爐較用他種爐之優點何在？
17. 計算在下列各礦中鐵之百分率：(a)赤鐵礦，(b)磁鐵礦，(c)褐鐵礦，(d)菱鐵礦。
18. 某鐵礦含碳酸鈣5%。若於100噸礦石中，欲使鈣變為熔渣而移去，問需加入若干噸之砂？
19. 某鐵礦經分析後得知含金屬鐵百分之61.59。試求此礦中三氧化二鐵 (Fe_2O_3) 之百分數。
20. 100 噸之煤含有88%之三氧化二鐵，若將其完全還原，問需焦炭(98% 碳)若干噸？

深 究 示 要

特種鋼之用途及製造，何謂鋼之“加熱處理”？(Slosson's Creative Chemistry, Chemistry in Industry, vol. I, and Spring's Non-Technical Chats on Iron and Steel.)

第三十四章

鐵 族

純鐵——氯化鐵——亞鐵化合物及鐵化合物——氧化與還原
——鐵之氫氧化物——氫化鐵——其他鐵化合物——亞鐵氫化物
——鐵氧化物——藍色印刷——墨水。
鎂及鋁——二種金屬之性質及用途——化合物之代表。

鐵與鋼之製法，性質及用途，既已詳為討論，現即研究鐵元素之本身及其化合物。鐵，鈷，鎳為在週期系屬中第八組之相鄰元素，佔有第一長週期中部之位置，且皆具金屬元素之性質；但其相互之活潑性質則與鉀鈉等元素者不同，且其氫氧化物為弱鹼。

439. 純鐵。商業之純鐵可用氫還原鐵之鹽類製造。純鐵為具金屬光澤之白色固體。約融於 1500°C ，具磁引性。又為極不活潑之金屬，冷水不能與之作用，純鐵可分解水蒸氣為氫及氧化鐵 (§36)；又可由稀酸置換其中之氫 (圖237)。若充分加熱，能於氧中燃燒，生成氧化鐵(Fe_2O_3)。

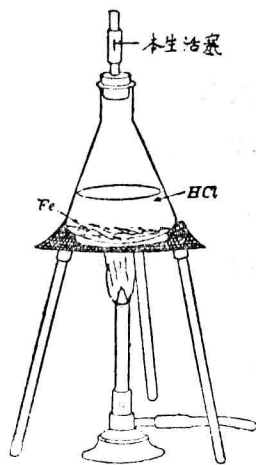


圖237. 氯化亞鐵之製法。

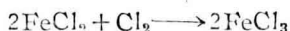
440. **氯化鐵**. 鐵在空氣中溶入鹽酸, 即生成鐵之化合物, 謂之氯化亞鐵(ferrous chloride FeCl_2).



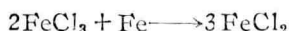
放出之氣體, 普通具有臭味, 因有雜質存在於鐵內故. 熱鐵若與氯氣反應, 生成者有暗棕色固體, 謂之氯化鐵 (ferric chloride FeCl_3). 若將鐵溶於王水亦有相同之產物生成. 鐵之二種氯化物皆溶於水, 實驗室中亦常用之.

441. **亞鐵化合物及鐵化合物**. 鐵為易生二組化合物之元素; 其中一組具原子價為二, 他一組之原子價則為三. 二價鐵之化合物謂之亞鐵化合物(ferrous compound). 三價鐵之化合物謂之鐵化合物(ferric compound). 上述氯化物即可為此二組鹽類之代表. 氯化亞鐵在水中能生亞鐵離子 (Fe^{++}), 氯化鐵則可生鐵離子 (Fe^{+++}).

亞鐵化合物及鐵化合物皆易於互相變換. 若將氯化亞鐵加以氯水, 即轉變為氯化鐵. 其方程式如下:



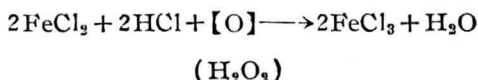
反之, 若加熱鐵屑與氯化鐵溶液, 即有氯化亞鐵生成:



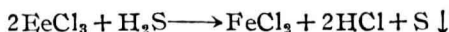
442. **氧化與還原**. 亞鐵化合物變為鐵化合物之轉變, 謂之氧化. 其反作用謂之還原. 前於發生氧氣之反應中曾引用此二種名詞, 現時可將其意義加以擴充. 一氧化碳燃燒, 多與

一氧原子化合，原子價則由二價增為四價；此為氧化反應。碳在一氧化碳中為陽性元素，故凡陽性元素原子價之增加謂之氧化，其元素原子價之減少謂之還原。陰性元素，加入化合物可增加原子價者，不僅為氧，即如氯化鐵之反應，加一原子氯於氯化亞鐵，生成氯化鐵。此與加一原子氧於一氧化碳確為相對，故為氧化作用。氧化及還原之新的定義務使牢記，免致錯誤。

鐵化合物之還原及氧化既可不賴氧而發生，但亦間接用氧以促成其反應。例如，過氧化氫可迅速氧化氯化亞鐵之鹽酸溶液為氯化鐵：

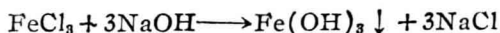


硫化氫可還原氯化鐵為氯化亞鐵，氫由氯化鐵中奪取氯原子使硫游離：



離子之氧化與還原亦應加以解釋。顯然氧化為電子減少，還原為電子加增。如，鐵離子 (Fe^{+++}) 之還原，加增一電子，故其陽電荷降低為二 (Fe^{++})。

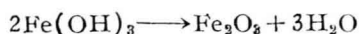
443. 氫氧化鐵。加鹼類於鐵鹽之溶液，即可生成赤棕色之氫氧化鐵 (ferric hydroxide) 沉澱：



氫氧化亞鐵 (ferrous hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_2$) 亦可由亞鐵鹽類以同法沉澱，為白色物質，能被空氣迅速氧化為綠色，最後則為棕

色，變為氫氧化鐵。

氫氧化鐵若加至赤熱，即變為氧化鐵及水：



鐵銹(Rust)為鐵曝露於濕空氣中表面生成之物質。其成分約為氧化鐵及氫氧化鐵之混合物。空氣中若有碳酸或他種酸類存在，即可助之以溶鐵，故能促進其生成。鐵銹不與鋁之氧化物相似，不能吸着於金屬表面，且隨時散落，使新鐵又受同一之作用，故若鐵塊經久，皆可變為鐵銹。各種鐵鋼之銹化速度不同，現並有數種方法以保獲金屬，不致再受此種作用。油常用以阻止工具生銹，因氧雖能銹入油內，但濕氣則不能。

444. **氧化鐵**。三氧化二鐵(Fe_2O_3)為酸之最主要礦石，前已知悉。其產源極廣，尤以美國明尼蘇達(minnesota)(圖238)為最。實驗室中可將氫氧化鐵或他種鐵化合物加熱，即易製得。

磁性氧化鐵(magnetic oxide of iron Fe_3O_4)亦為天然存在之鐵礦，其礦石謂之磁鐵礦(magnetite)或名磁石(lodestone)，具有磁性。水蒸氣與熱鐵作用生成者即為是物。磁性氧化鐵為黑色物質，可使之固吸於鐵上。其薄層可阻止鐵之生銹，故常用以製造火鍋車爐。鐵表面堅附有磁性氧化鐵者謂之俄羅斯鐵(Russia iron)或名洋鐵。

445. **其他鐵化合物**。硫化銨($(\text{NH}_4)_2\text{S}$)加入亞鐵鹽類，生成者為一硫化鐵(FeS)，此物為黑色不溶之化合物，常作

發生硫化氫氣之原料。鐵之他種硫化物爲黃鐵礦(愚人金)，其分子式爲 FeS_2 。天然存在極豐。燃燒時能生二氧化硫及氧化鐵故常充製二氧化硫之原料。

硫酸亞鐵 (Ferrous sulfate $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，別名綠礬 (Green vitriol) 亦名皂礬 (Copperas)，爲鐵之普通化合物，工業或實驗室中若需能溶之鐵化合物，多用此物。

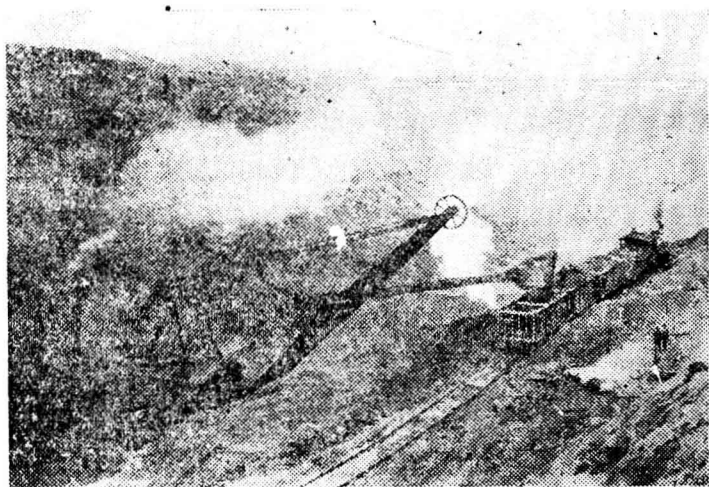
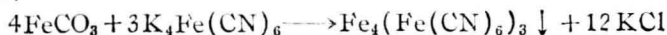


圖 238. 用蒸氣開掘鐵礦

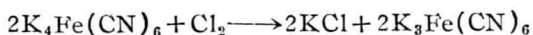
亞鐵氰化物。亞鐵氰化鉀 (Potassium ferrocyanide $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) 爲複雜之化合物，若將含氮有機物質，碳酸鉀，及鐵屑之混合物用火點着，並用熱水抽出燃後之物質，即可製得此種化合物，其生成之結晶甚大，且現黃色，故常謂之黃血鹽 (Yellow prussiate of potash)。

在此化合物內，鐵與碳氮原子相連生成陰性基，故亞鐵氰化鉀之水溶液絕無鐵離子存在，溶液中僅有鉀離子 (K^+) 及一種複雜之四價離子，名爲亞鐵氰離子 ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)。亞鐵氰化鉀若與鐵鹽混合，即有深藍色之沉澱生成，謂之普魯士藍 (Prussian blue)。此種化合物謂之亞鐵氰化鐵 (Ferric ferrocyanide)：



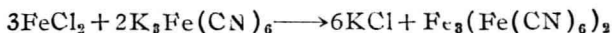
普魯士藍常作顏料用，並用以製藍色洗衣料。衣料置入此種溶液，若尚帶有肥皂或鹼性物質，即於布上生成氫氧化鋁，產出鐵銹斑點。

鐵氰化合物：亞鐵氰化鉀之水溶液中若通入氯氣，蒸發後可得棗紅色之鐵氰化鉀結晶 ($K_3Fe(CN)_6$):



鐵氰化鉀別名赤血鹽 (Red prussiate of potash)，在溶液中可生三價之 $Fe(CN)_6^{--}$ 離子。鐵氰化物及亞鐵氰化物分子式之差異，可記明下述而記憶之。每一化合物中皆有六CN根，此六CN根皆需適當之金屬元素以構成六價之原子價。在鐵氰化物中鐵為三價，亞鐵氰化物中鐵為二價。

亞鐵鹽類與鐵氰化鉀能生成黑藍色之鐵氰化亞鐵 (Ferrous ferricyanide) 別名滕氏藍 (Turnbull's blue):



藉鐵氰化鉀可鑑別亞鐵離子；藉亞鐵氰化鉀可鑑別鐵離子。二者皆能得到藍色沉澱。故常用以分別亞鐵鹽類及鐵鹽類。若令鐵鹽與鐵氰化物作用，或亞鐵鹽類與亞鐵氰化物作用，則不生藍色之沉澱。

446. **藍色印刷。** 數種有機酸類，含有鐵鹽，遇日光即可還原為亞鐵鹽類。藍色印刷即藉此理而成。在暗處以鐵鹽 (草酸鐵) 處理紙張，並令乾燥，上覆照像底片或墨水圖畫，曝落日光下，鐵即感光還原為亞鐵化合物。還原之強弱，則視與紙接觸之光多寡而定。曝露後之紙，可浸入鐵氰化鉀溶液中，即於塗有亞鐵化合物處，生成滕氏藍色。紙上未受光線處，則無作

用發生，將未經變化之鐵鹽用水洗去，最後紙上留有藍白色之圖像，謂之藍印圖(blue print)。

商業上藍印像紙，表面塗有檸檬酸鐵銨及鐵氰化鉀之混合物。檸檬酸鐵銨為充此項材料之最佳鐵化合物。起首先將顯像藥鐵氰化鉀直接塗於紙上，經日光曝光後，將紙浸入水中，立即現出藍色，然後用水將未經變化之化學藥品盡行洗去，圖像即可永久不變。

447. **墨水**。鞣酸(tannic acid)為一種有機化合物，乃由五倍子中製得。此物與鐵鹽作用，即生成深黑色不溶之鞣酸鐵(Ferric tannate)，昔年之墨水即為鞣酸鐵在水之膠溶液。其後更有較佳之墨水發現，乃將硫酸亞鐵之微酸溶液與鞣酸混合而成，鞣酸亞鐵能溶於水，不具顏色，若不曝露光下，絕無黑色生成，欲使墨水顯色，常加藍色染料，寫成之字即因亞鐵鹽類氧化，鞣酸鐵生成而變黑色，此即為藍黑墨水(Blue black ink)。鞣酸鐵因能耐久，故最適用於製造墨水。

448. **墨水及其他污點**。墨水一經滴於衣服，普通用水即可洗去，因其中成分皆可溶於水中，但若擱置稍久，墨點即含有不溶解之鞣酸鐵，此種污斑可用劑將鐵鹽還原為亞鐵鹽之還原劑處理而移去，檸檬汁中含有一種有機酸(檸檬酸)，此酸確為還原劑，故日常多用之以去墨水污斑。

鐵銹污斑可用處理墨水污斑之方法除去，咖啡及茶之污點

宜用沸水立刻浸濕，即可由絲或毛中洗去。

絲織物上之污斑，甚難完全除去，尤不可用次氯酸(\$297)漂洗。

水可浸出糖及糖漿污點，若為油脂則須用他種溶媒，如四氯化碳或汽油擦除，並用吸墨紙或白布吸取溶液，以阻止向四周擴散。

鈷 及 鎳

449. 性質及用途. 鈷鎳二元素與鐵相似，亦能生成兩類鹽。一類為三價鹽，一類為二價。除用於合金外皆不重要，鈷鎳亦皆能被磁石吸引。

鎳 (nickel) 為白色，堅硬具有展性之金屬，其表面可磨擦極亮，不受濕空氣之作用，故可將鎳之薄層鍍於金屬表面，以阻止空氣之腐蝕，並呈極亮之光彩。鎳加於他種物品上須藉電流之力。

鎳為多數合金之成分，蒙尼耳金 (monel metal) 約含等量之銅及鎳，乃由提煉天然含此二種金屬適當比量之礦石製成。因極堅硬沉重，故多用以製造近代槍彈。又較銅強硬，且具有抵抗酸性之可貴性質。鎳鋼 (nickel steel) 含有百分之五之鎳，質料堅固具有韌性，故戰艦鐵甲板，多用此物製造。鎳幣為由三分鎳及一分銅製成者，洋銀 (German Silver) 含有銅，鋅及鎳。以上合金，皆能抵抗濕空氣及化學藥品之腐蝕作用，故皆有特殊之用途。

鈷 (Cobalt) 為與鎳密切相似之金屬，多用以製數種特種合金，商業上用純鈷時甚少，故多不製游離金屬。

450. 代表化合物. 鎳與鈷之最普通使用者為亞鈷鹽及亞鎳鹽，如二氯化鈷 (CoCl_2) 及硫酸亞鎳 (NiSO_4) 等。四碳醯鎳 (Nickel carbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$) 則為較重要且極有趣之鎳化合物，由銅析鎳之蒙德氏法 (mond process)，即根據四碳醯鎳之生成，及最後分解為純粹鎳之原理，使一氧化碳通過熱細鎳粉

時，即可生成四碳醯鎳，此物爲具揮發性無色之液體，加熱至 180°C .時，可分解爲鎳及一氧化碳。

第三十四章 撮要

鐵鎳鈷皆爲週期表中第八類之元素。

純鐵與冷水不起反應，但燃燒時可分解水蒸氣，若充足加熱即可在氧中燃燒。

鐵可產生兩類化合物：亞鐵化合物中鐵爲二價，鐵化合物中鐵爲三價。亞鐵化合物可氧化爲鐵化合物，鐵化合物亦可還原爲亞鐵化合物。氧化作用爲加增分子中陽性元素原子價之反應，還原作用則減少原子價。

氫氧化亞鐵與氫氧化鐵皆爲不溶解之物質，鐵銹爲氫氧化鐵及氧化鐵之混合物，乃由濕空氣與鐵作用生成。鐵銹易於脫落故不能保護鐵。

鐵有三種氧化物，即一氧化鐵 FeO 、三氧化二鐵 Fe_2O_3 及四氧化三鐵 Fe_3O_4 。四氧化三鐵藉水蒸氣作用可生成並緊貼於鐵上，此種鐵謂之洋鐵。

鐵鹽與亞鐵氰化鉀溶液化合，生成者爲普魯士藍，爲一種藍色顏料，常製藍染料。

亞鐵鹽與鐵氰化鉀溶液化合，生成滕氏藍沉澱。亞鐵氰化物可爲鐵鹽之鑑別物，鐵氰化物可爲亞鐵鹽之鑑別物。

藍色印紙係用可以還原之鐵鹽與鐵氰化鉀塗於紙上而成。曝光後可將鐵鹽還原爲亞鐵鹽。用水處理，鐵氰化鉀即與亞鐵鹽化合，生成滕氏藍色，未改變之藥品則用水洗去。

黑墨水爲由黑色不溶解之鞣酸鐵製成。藍黑墨水含有鞣酸亞鐵，在空氣中漸被氧化爲鞣酸鐵。

鎳及鈷與鐵相似皆能受磁鐵吸引。金屬常鍍以鎳層，因既呈美觀且不受空氣之影響。蒙尼爾合金與洋銀皆為鎳之合金。

習 題

1. 漆如何保獲鐵不生銹？
2. 比較鐵之生銹與鋁之生銹。
3. 何以鐵化合物較亞鐵化合物穩定？
4. 若將碳酸鈉溶液加入鐵鹽中，沉澱者為氫氧化鐵，而非碳酸鐵，何故？
5. 將氫氧化鈉溶液加於任何鐵化合物中，溶液中皆能起氫氧化鐵沉澱否？
6. 作製初生態氫及利用之還原氯化鐵之方程式。
7. 除過氧化氫外，尚有何種氧化劑能將亞鐵化合物氧化為鐵化合物？
8. 鑑別一種含有鐵鹽及亞鐵鹽之混合液，須用何法？
9. 何以墨水垢點日久即變褐色？
10. 鎳鈷與鐵之共同性質為何？
11. 為何鍍鎳時須先鍍銅然後才可鍍鎳？
12. 列舉四種鎳合金並示其用途。
13. 滕氏藍之製法為何？其組成又為何？
14. 洗衣用普魯士藍時應加以何種注意？
15. 藍印紙有何種特別用途？
16. 計算普魯士藍中鐵之百分率。
17. 欲將一尅二氯化鐵氧化為氯化鐵問須用氫(標準狀態)若干磅？
18. 溶解 112 克之純鐵，問需稀硫酸(密度 1.09 及 13% H_2SO_4)若干立方寸？
19. 問需若干克之氫氧化鈉，始可將 335 克三氯化鐵完全沉澱為氫氧化鐵？
20. 將 19 問內之氫氧化鐵灼燒，問可得三氧化二鐵若干克？

第三十五章

鋅 錫 及 鉛

一般之冶金方法——選礦法——製造金屬——鋅礦——

氯化鋅及氫氧化鋅——氯化物——硫化物及其沉澱法。

錫之冶金法——馬口鐵——亞錫鹽及錫鹽——由馬口鐵轉製錫。

鉛之冶金法——鉛合金——氧化鉛——鉛蓄電池。

金屬置換法——電池——電池中之電子——鐵之腐蝕。

451. 金屬之重要. 前已研究鋁鐵二種金屬, 在工業界皆以大量製造. 此二元素與銅, 鋅, 鉛, 錫皆為普通之金屬. 影響文明進化之重要物質如工具, 汽管, 容器, 建築材料, 精細機械, 莫不賴此等金屬以製造, 鐵與銅製造甚廉, 何以不用之以製造一切物件? 普通電線何以皆由銅製成, 造水管何以用鉛, 凡此皆為易起之問題. 蓋各種金屬之性質互異, 故其功用亦自不同. 本章對於此種性質及由礦中分離鋅錫及鉛之方法皆當加以討論.

452. 冶金之一般原理. 銅銀及金等數種金屬皆以游離狀態存在於自然界中. 故製造為商品之方法自較簡單. 但

大部分之重要金屬多以氧化物硫化物及矽化物存在。天然存在之多數金屬化合物礦石，對於製造游離金屬不甚適合。總之金屬之氧化物硫化物及碳酸鹽類，若採出較純，則為最適用之原料。此等物細謂之礦石(Ore)，而研究由礦提煉金屬之科學謂之冶金學(metallurgy)。

453. 選礦法。各種礦石甚難為所需之純化合物，其中常混有無用之巖石(礦皮)。故於礦石未經化學方法製為元素以前，必須經一定之選擇手續。先將材料用機械磨石研碎；然後用篩分為粗，適中，細等三部分，此時材料即可備選。選時可用手檢，但最常用者則為動分離法。在此法中，礦石用水攪拌，使沉重可貴物質沉下，質輕之礦皮浮於水面，此可設法除去。近年浮選法(floatation)已成爲選礦之極貴重方法，對於銅，鋅及鉛之硫化礦石尤爲重要。

454. 製造金屬。由金屬化合物中提煉金屬之方法，可別爲下列二類：(1)融鹽之電解，如製鈉，鈣，鋁是。(2)在爐中還原氧化物或硫化物。第一種方法因電力爲昂，且須製適於充電解質之化合物，故其價值較第二種方法爲昂。若金屬太爲活潑，其氧化物不能用碳還原，方可用電解法煉製。鐵之冶金即爲在爐中用碳還原氧化物提煉金屬方法之一例。將多種金屬

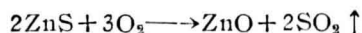
之氧化物與碳或一氧化碳加熱還原，即得游離之金屬。若礦石為硫化物，普通先在空氣中加熱(灼熱)使之變為氧化物。

若礦石僅含有純粹之氧化物或硫化物，冶金手術甚易。但如提煉鐵時，常混有或多或少之其他礦物質。此種礦皮(Gangue)多為鈣或鎂之矽酸鹽，碳酸鈣或游離之矽。除去方法，可加入數種物質如熔劑(Flux)，使在高溫能與礦皮化合，生成熔融狀似玻璃之物質。此物質常浮於金屬表面謂之礦渣(Slag)。若礦皮之主要成分為酸酐，如二氧化矽，則可加入石灰或石灰石以除去；若為碳酸鈣(加熱時即分解為氧化物)則應加入矽土以為熔劑，上述二者礦渣之主要成分皆為矽酸鈣。

將此一般原理熟記於心，對於普通金屬之冶金術，即易於推知其關係，並能加以記憶。

鋅

455. 冶金. 鋅之冶金甚為簡單，主要鋅礦有二。一為氧化物謂之赤鋅礦(Zincite ZnO)；一為硫化物謂之閃鋅礦(Zinc Blend ZnS)，硫化物灼燒後即生成氧化物：



所生氧化物與細研煤末混和，並於陶土曲頸甌內(R,圖236)加熱，氧

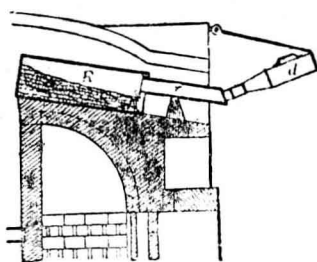
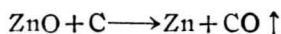


圖 239. 氧化鋅被碳還原之曲頸甌

化物即還原為鋅：



鋅能於易得之溫度(950°)下沸騰，故可藉蒸餾法使與他種雜質分離。將曲頸甌充分加熱(r)，氣體之鋅通進冷陶土或鐵接收器內，並於此處凝結為液體。熔融之鋅可使流入模中令之固凝。

456. 性質及用途。鋅為藍白色金屬，因其多由熔煉爐中製得，故普通常呈晶態，且性易脆，溫度約為 100°C. 時，可展之延之並能輻為鋅片。

鋅為多種合金之成分，如黃銅 (Brass銅與鋅)，洋銀 (銅鎳及鋅)，青銅 (Bronze銅，錫鋅) 等是。其用途甚為有限，除蓄電池外，一切電池多用鋅為陰極板。白鐵 (galvanized iron) 為表面蔽有鋅薄層之鐵，此可將鐵浸入熔融鋅中或用電鍍法製得。

鋅之化合物

457. 氧化鋅及氫氧化鋅。鋅若充足加熱，在空氣中即能燃燒，生成氧化鋅 (ZnO)。若將氫氧化鋅或碳酸鋅加熱亦可製成同一氧化物。氧化鋅常用以製鋅膏，或在油漆製造上充白色顏料 (鋅白 Zinc white)。製造白色橡皮時多用以為填充物質。氫氧化鈉加於鋅鹽，即可沉澱氫氧化鋅 (Zn(OH)₂)，此物與氫氧化鋁相似，在酸中鹼中皆能溶解。

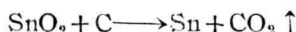
458. 氯化鋅。溶鋅於鹽酸生成者為氯化鋅 (Zinc chloride ZnCl₂)。溶液蒸發即有白色固體殘留，可由空中吸收水分 (潮解)。故氯化鋅常作乾燥劑用。氯化鋅之溶液可溶解多種金

屬之氧化物，故金屬於未銲接前多用此物以淨洗其表面。木柱及枕木浸入氯化鋅溶液，對於腐解風化作用之抵抗力更為加強；故大量氯化鋅常用以浸此種材料。

硫酸鋅（ $ZnSO_4$ Zinc sulfate）為普通鋅鹽之另一種。能溶於水，生成透明之結晶（ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ）謂之皓礬（white vitriol）。

錫

459. **冶金**。氧化錫（ SnO_2 ）為錫礦之惟一重要礦石。在反射爐中將氧化物與碳共熱，即可製得此金屬：



集於爐底之熔融金屬，可抽出用模製得為錫塊。然後適中加熱熔之，純粹金屬即與雜質分離流出。

460. **馬口鐵**。錫為白色金屬，其性柔軟可展。純粹之錫普通謂為塊錫（Block tin），在普通大氣下，對於腐蝕之抵抗力甚強，故常充他種金屬之保護層。普通鍍錫鐵（tin ware）又名馬口鐵（tin plate）乃由鐵片或鋼片浸入熔錫中，使蔽有一層金屬錫而製成。此種物質誤稱為『錫』。

錫箔（tin foil）為由錫軋成或錘成之薄片。大部份之錫片皆含有鉛，錫常用以製造多種合金，前已討論，茲不復贅。

錫之化合物

461. **亞錫鹽及錫鹽**。錫可生成兩類化合物。一類為亞錫鹽（stannous salts）其中錫之原子價為二；一類為錫鹽（stannic salts）其中錫之原子價為四。亞錫化合物具有變為錫

化合之絕大趨勢，故為極強之還原劑。例如三氯化鐵可被氯化亞錫還原：



三氯化鐵 氯化亞錫 二氯化鐵 四氯化錫

鉛

462. 冶金。鉛之最普通礦石為方鉛礦(galena)，為硫化物。由鉛礦提煉鉛之方法有二：一種為由反射爐中製煉，一種須在鼓風爐中施行。後法現時利用最廣。

製鉛之鼓風爐除較短較寬外，與製鐵者極為類似。礦石須先在通風爐中灼熱，使變為氧化物。然後注入鼓風爐中。爐中物質尚有焦炭及熔劑，含有氧化鐵及石灰石之混合物。礦皮多為石英。焦炭燃燒，能發出所需之熱，氧化鉛即被一氧化碳及碳還原；同時氧化鐵亦有部份被還原為鐵。鐵又與硫化鉛發生作用生成硫化鐵及鉛：



金屬鉛及礦渣在爐底分成二層，此可抽出並使結為固塊。

鉛礦常含有金及銀，皆以粗金屬存在。熔鉛為此等貴重金屬之優良溶媒。故含微量金銀之物質，常於製煉時採作熔劑，在此方法內同時可作二事：一可產生金屬鉛，又可由極劣之礦石中抽煉貴重金屬。

依照上法所得之鉛含有多數雜質，故甚堅硬。若欲製得柔軟之鉛，必須將雜質除去。其法為在反射爐中，於低溫時將金屬加熱，表面含有大部份雜質之浮渣，生成浮上，此可設法除去。

銀可用派克氏法除去，俟下章再為討論。

463. 性質，用途及合金。鉛為柔軟色白之金屬，初切之鉛，具有閃耀光彩。空氣氧化生成極薄之吸着層，能保護此金屬。因其易於刀割及屈折，且其斷口亦易熔接，故常製為鉛管，或用以包海底電線。鉛亦可輾為薄片，以充水箱，電池，或相似物質之襯物。

鉛為融點甚低之金屬，亦為多數低融點合金之成分，如活字金 (Type metal 含鉛錫及銻)，鋸藥 (solder 含鉛及錫) 及鉛彈 (含砷或銻) 等皆含有鉛。

鉛之化合物

鉛之最普通化合物，為含具有二價元素且能發生 Pb^{++} 離子者。鉛亦有四價之少數化合物，但皆不甚重要。

464. 氧化鉛。一氧化鉛為黃色之鉛氧化物，又名蜜陀僧 (Litharge PbO)，乃由空氣中加熱金屬鉛而製成。其用途多為製造油漆及其他鉛之化合物。一氧化鉛與甘油之混合物，可凝固為堅硬之物質，故在實驗室中為有價值之接合劑。在空氣中加熱金屬鉛或一氧化鉛於一定之溫度下 (約 $400^{\circ}C$)，另一鉛之氧化物即可生成。此種氧化物具有紅色，別名紅鉛 (Red lead) 或鉛丹 (minium Pb_3O_4)。置入塗料中常充顏料，且為促進亞麻仁油乾燥之一種物質。由紅鉛製成之塗料大量用於鐵器，因可生滿意之包皮，且價值又極便宜。

二氧化鉛 (PbO_2 Lead dioxide) 為棕色粉末，乃用硝酸處理紅鉛而得，為強氧化劑。

465. 鉛蓄電池。近年蓄電池在汽車上已成為發光及發動機關之必要裝置，即在發電廠中亦為保存電力之重要部份。其構造並非蓄存異日消耗之電之器械，實為引用電力以產生化學反應之機關。化學反應反向進行，即可產生電流。蓄電時電能變為化學能，放電時化學能復行變為電能。

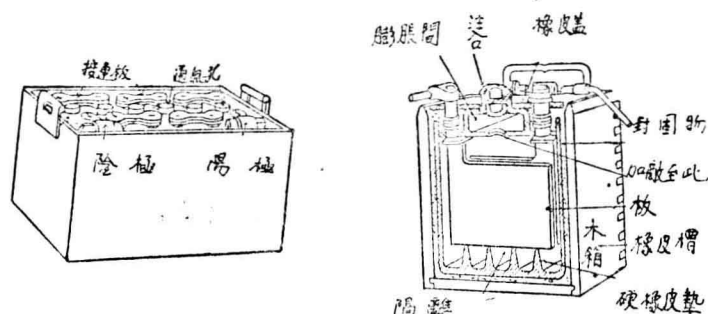


圖 240。在汽車上用以發動並燒燈之鉛蓄電池。

汽車上之普通蓄電池(圖240)包括有三個(6弗)或六個(12弗)。每個皆有多數鉛片浸入稀硫酸中。又有一組薄板謂之陰板(Negative)，呈現灰色，含有純粹細研之鉛粉。其他一組謂之陽板(Positive⁺)為黑棕色，且於表面塗有二氧化鉛(PbO₂)。蓄電池之陰板須與陰板連接，陽板須與陽板連接，並將此二組板插入有孔之絕緣體間。蓄電池中陰板之數目常較陽板多一。

蓄電及放電時所發生之可逆反應，可由下列方程知之：

放電→



←蓄電

放電時二板皆處於同一情形(PbSO₄)，而硫酸則因生成水更為稀釋。實際應用時蓄電絕不令完全用盡。蓄電時將蓄電池

正極與直流發電機之正極相連，板間即回復原來狀態，酸亦變為濃厚。

466. 金屬之置換列. 由前已知金屬鋅能由酸溶液中置換氫離子，並將氫氣游離。鹵族元素能以一定次序互相於溶液中置換。茲將各種金屬置換之列列如下表。例如，取鋅一片，置於在列中位在鋅下任一物質之鹽類溶液中，即可生成鋅鹽而將相對之金屬沉澱。圖241. 即示鋅於硝酸鉛溶液中將鉛置換之狀態：

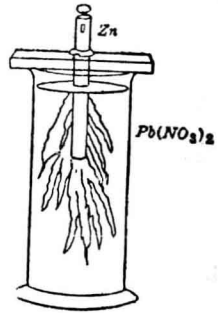


圖 241. 鉛樹

其反應如下：



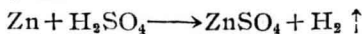
或



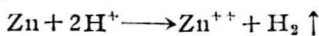
能與作 金屬

用之物質 置換列

在此表內應當注意氫亦佔有一位，氫與金屬相似，亦能生陽性離子。氫以上之金屬皆可由酸將氫置換。例如，鋅及稀硫酸：



或



H ₂ O	}	鉀
	}	鈣
	}	鋁
酸稀	}	鐵
熱HCl	}	鉛
	}	汞
HNO ₃ 或		
熱H ₂ SO ₄	}	鉍
HNO ₃ + HCl	}	

氫以下之元素當與酸接觸時，不能置換氫氣。此列起首各物，性質極為活潑，故能將水分解，亦即能由具有氫離子濃度極小之水中置換氫氣。鋁以下之金屬與熱或冷水皆無明顯之作用，故常作相對不活潑金屬看。

467. 電池。前於 §276 節已知，鋅溶於酸，陽電荷由氫離子轉運於鋅離子：



設取燒杯，中盛稀硫酸，將純鋅及純銅各一片置入杯中，即成一簡單之電池 (electric cell)。

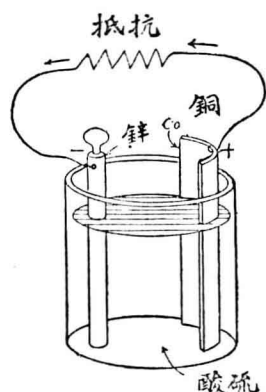


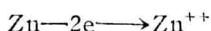
圖 242. 簡單電池

純粹之鋅僅能與稀硫酸發生極慢作用，故察知在鋅與酸間僅有微細之作用，與銅則無作用發生。但若將此二片金屬用銅絲連接 (圖 242)，即見有多數氣泡 (氫) 由銅發生。若令作用繼續少數時間，鋅片顯見減少，且溶液中含有鋅離子。銅則未變，但有大量之氫放出。若在二片間安置一靈敏安計，即可察見有電流由銅片

(陽板) 經銅線流至鋅片 (陰板)。電解質之離子，將電池內之電流由鋅帶往銅處。如此則已利用酸與鋅間之化學作用以發生電流。凡電池皆為直接改變化學能力為電能之機關。自置換系列中任取二種金屬，置入適宜之電解質中，皆可構成一簡單電池。

其陰極為在系列中較高之金屬，陽極則為較低者。二種金屬在系列中相距愈遠，作成電池時此生之電壓愈大，置換系列故亦有時謂之電動列(electromotive series)。

468. 電池中之電子。鋅生成鋅離子時，每一鋅原子失去兩個電子：



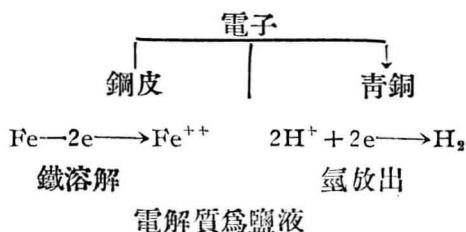
失去之電子由鋅經銅絲流入銅片，並於此處供給轉變氫離子為氫原子及分子所需之電子：



如此，設作成一完全電路，使電子得以通行，並能於溶液中之另一方與氫離子相遇，則鋅溶入酸中較未連接時為速。尤須記憶者即電流(電氣工程家所用名詞)流通之方向，與電子者適得其反。

469. 金屬之腐蝕。若加硫酸銅於氫發生器內之鋅與酸中，則此二物之作用大為增加。前已於37節中述及。此乃因有微量銅集於鋅上，形成多數局部小電池之故。不純之鋅或鐵在酸類中能迅速溶解，亦具同一之理由，而絕對純之金屬僅可極慢侵襲之。

金屬物質與水或濕地接觸後之腐蝕，皆具有極大之電化作用。當二種金屬於互相接觸並有水存在時，可生成一種電池，較活動之金屬即行腐蝕。例如，船之鋼皮若與青銅壽物(錫錫之混合物)接觸，鋼常發生特別之腐蝕。因鐵在置換系列中位在銅下故也。



若金屬建築與水及濕土壤接觸，皆能生相似之電化腐蝕現象。雖一小片之鐵或鋼，自身亦常以同一情形腐蝕，因於金屬表面及較不活潑之雜質間，形成細小之電池故。在電化電池溶液中，作用極速，但在純水溶液，因氫離子存在極少，故其作用亦極緩慢。鹽類及氧之存在常可加快腐蝕作用，鹽之作用爲加增溶液之導電度（有時因加水分解加增酸度）。氧則似與較不活潑金屬所放之初生態氫化合，而促進電池之作用。

直接電化腐蝕現象共同討論者，尙有空氣中氧氣之作用。氧氣具有直接生成氧化物之趨勢，若金屬之氧化物與其本身顏色不同，金屬即謂爲失去光澤。此種作用在鋅鋁殊不易見，因彼等氧化物皆爲白色，而與其金屬色澤相似。但對於在濕空氣中之鐵銅則甚明顯。鋁（第三十二章）與空氣接觸，立即生成氧化物之薄層，此薄層固着鋁上，可阻止內部金屬之氧化。錫鉛及銅在適度空氣中僅能慢慢失去光澤，惟若有過量之水分或酸類之煙存在，則其作用極爲迅速。錫保存光澤之性質，或較其餘普通白色金屬爲佳，且實際亦不受濕潮氧氣之影響。

470. 鐵之腐蝕。現時可將上節敘述之原理應用於一種重要工業問題之討論，即鐵之腐蝕，絕對純粹之鐵僅能被稀硫酸

極慢侵襲，故大氣之侵襲當亦更慢。鐵中雜質常具成立微小電池之趨向，因此可使鐵之溶解加速。根據此理，則不純物質腐蝕自較極純者為速。阻止鐵腐蝕之方法共有三種。

第一法僅將鐵之表面塗以數種抵抗侵襲之塗料。塗料緊附於鐵，對於空氣，二氧化碳及水皆能於可能範圍內完全使之隔絕。又有另一相同方法，乃用溶融矽酸鹽代塗料敷於鐵面，各種琺瑯器具即由此法製造而得。

第二方法為將鐵表面加以一層薄金屬如鋅。此金屬在置換列中之位置須在鐵上。較活潑之金屬能保護鐵之侵襲。驟視之似為奇特。但因鋅之性質較鐵活潑，故可溶入溶液，生成氫氣而聚集於鐵之表面。氫則與鐵不生作用。鋅層存在即可代鐵溶入溶液，故鐵得以不受腐蝕作用。

第三法為將鐵之表面鍍以一層較不活潑之金屬(如錫)。在此法中乃利用錫之不活潑性質，以阻止一切腐蝕現象。但在錫層完好時期為有效。若腐蝕作用一經開始，鐵與鋅二者皆與微呈酸性之溶液接觸，並可立達極壞之狀態。鐵溶入溶液較錫為速，故氫聚集於不變之錫片上。故當鋅開始腐蝕時，鐵之分解較純鐵更為迅速。

第三十五章撮要

氧化鋅鑛石 用碳還原，再加蒸餾，即製得金屬鋅。鋅為黃銅及白銅之成分。常用以製造電池或鍍鐵器。

氧化鋅常以配製鋅膏，並為油漆之顏料。氫氧化鋅與強酸則呈鹼性作用，與強鹼則呈酸性作用。氯化鋅常用以保護木材，或擦洗金屬之銹口。

將氧化錫礦石用碳還原即得金屬錫。錫不受空氣侵蝕故常用以鍍鐵。

錫生成兩類化合物：即二價之亞錫化合物，及四價之錫化合物。將錫溶解於熱鹽酸，即生成二氯化錫。常作還原劑用。

鋁多以硫化物產出。將礦先行灼熱再於鼓風爐中還原。金屬鋁常用以製水管，電線之套管，以及各種合金如活字金，鋁藥與槍彈等。

鉛可生成三種氧化物；密陀僧，鉛丹及二氧化鉛。首二者用於油漆料，後者用於鉛蓄電池。

在金屬置換列中，金屬位置之高低視其電離之相互趨勢而定。凡較高之金屬皆能將其以下之任何他種元素置換。

鍍鋅鐵腐蝕時，較活潑之鋅先溶入溶液。馬口鐵腐蝕時，較活潑之鐵先溶於溶液。錫保護鐵須表面完全用錫鍍上。

習 題

- 何以美國電化工廠多在奈加拉瀑布(Niagara Falls)附近？
- 列舉二種冶金常用之還原劑。
- 解釋各名詞之意義：(a) 礦石 (b) 礦皮 (c) 熔劑 (d) 鑛渣 (e) 合金。
- 塗料含鋅白者較含鉛白者有何優點？
- 錫匠對於氯化鋅溶液有何用途？
- 二氧化錫溶液對於石蕊試紙恆起酸性反應，試述其可能之解釋。
- 鋅之存在當用何法鑑別？
- 用馬口鐵遮蓋屋頂有何劣點？

9. (1)如何鑑別鉛，(2)何以鑑別水中含鉛？
10. 作下列各種物質之分子式並舉其用途：(1)鉛丹(2)方鉛礦(3)塊錫(4)密陀僧(5)閃鋅礦·
11. 用鉛製水管有何優點？有何劣點？
12. 何以輸送蘇打水之管子須用塊錫製成者？
13. 何謂鍍鋅鐵？
14. 蓄電池放電時，其兩極板發生何種化學變化？蓄電時？
15. 鉛蓄電池蓄電時，其中電解質之密度應起何種變化？
16. 蓄電池放電時，化學反應之方程式為何？
17. 試將研究金屬置換列所得之事實加以撮要·
18. 何以鍍鋅之鐵器較鍍錫者易於保護常久？
19. 某化合物含鋅22.7%，硫11.1%，氧 22.3%，及水43.9%。計算其最簡單之分子式·
20. 將一噸(2000磅)二氧化錫還原，問須用碳若干磅？
21. 20 題內錫之還原，能生二氧化碳(在標準狀態下)若干立方呎·

注：1 噸分子量之氣體佔有容積為 22.4 立方呎，1 磅分子佔有容積為 16×22.4 或 358 立方呎·因

$$1 \text{ 噸} = 28.3 \text{ 克}$$

$$1 \text{ 立方呎} = 28.3 \text{ 磅}$$

深 究 示 要

鐵與鋼之腐蝕作用·防禦腐蝕之數種近代方法為何？特種鐵合金(如『Duriron』合金)皆不易發生腐蝕作用此種合金除鐵外尚含有何種金屬？(Slosson: Creative Chemistry)

復 習 題

1. 用分子式作下列反應之方程式。
 - (a) 氯化鋇及硫酸鐵。
 - (b) 一硫化鐵與鹽酸。
 - (c) 硝酸銀與硫化氫。
 - (d) 氯化鐵溶液與金屬鐵。
 - (e) 磷酸與氫氧化鋁。
2. (a) 簡述製造鋁之商業一種方法。(b) 解釋鋁在空氣中能保持光澤之事實。(c) 如何用鋁由化合物氧化物中製取他種金屬？
3. 某實驗證明 1.8 克之鎂由酸中置換出 1820 立方糶之氫(此在乾燥時測定,溫度為 20° 壓力 74 Cm)。(a) 求此氣體在標準狀態時所佔之容積(b)決定鎂之原子價。(原子量:鎂 = 24.3. 氫 = 1.008. 一糶氫在標準狀態下約重 0.090 克)。
4. 作下列各種化合物之分子式並各示一種用途:(a) 碳噸(b)鉛丹(c)純沙(d)生石灰(e)燒石膏。
5. (a)何謂硬水?(b)設計分別硬水與軟水之一種方法。(c)解釋永久硬性之原因。(d)如何方可將硬性去掉?(e)列舉二種重要鑑別飲水中雜質之重要方法。

第三十六章

銅，汞，及銀

銅之冶金——性質及用途——氯化銅及硫酸銅。

汞——氯化汞及氯化亞汞。

銀之冶金——硝酸銀——銀之鹵化物。

攝影術——金屬之分類。

471. 酸對於金屬之作用。在金屬置換系中錫及鉛之位置確在氫氣之上，故可溶於熱濃鹽酸中。本章所研究之銅汞及銀確在氫氣之下，且僅能被硝酸及熱硫酸(氧化酸)溶解。次一章內則將研究置換列中之最低金屬鉍及金。此二種金屬普通謂之貴重金屬因僅能被王水(硝酸及鹽酸之混合物)侵襲。

銅

472. 冶金。游離之銅天然存在甚豐，欲分離採出之銅，僅須將巖石磨研為粉，然後加熱，金屬即集於一處，流於爐底。

美國亞拉瓊奈(Arizona)州產出之銅，為鹼性碳酸鹽類謂之孔雀石(Malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)，又有數處則產氧化物赤銅礦(Cuprite Cu_2O)。此碳酸鹽及氧化物僅需與煤共熱移去其中之氧，即可製成。

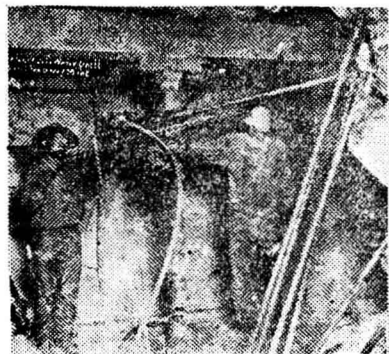


圖 243. 用壓縮鑽採銅

美國蒙泰納(圖243)及烏泰二洲產出者為硫化物，黃銅礦(Copper pyrite $CuFeS_2$)，輝銅礦(Chalcocite Cu_2S)，由硫化礦中煉銅，甚為困難，常需極複雜之處理方法。此種銅礦之冶金。對於

初學太為複雜，故從略。

47.3. 低級銅礦. 銅礦雖含有百分之二之銅，現亦可

設法將此微量取出而利用。藉浮沫法(Froth flotation Process)可將85%至90%之銅煉出。煉時先將礦石碎為細粉，然後再與含有廉價油類或微量硫酸之水混和。將混合物猛烈搖盪，浸入巨大水箱，巖石雜質即沉集於箱底，礦石小塊

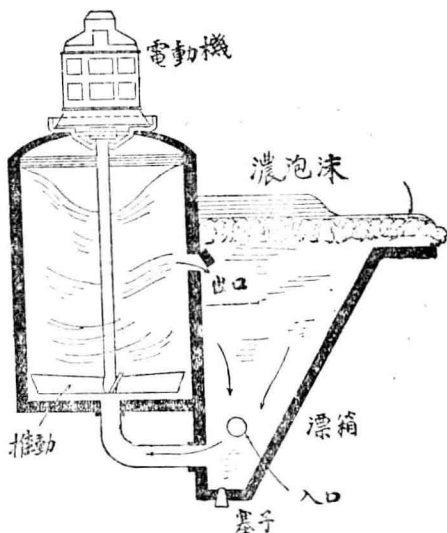


圖 244. 細研之粉與微量油及酸混和而抽入。泡沫及礦石撇去

則浮懸於油類泡沫中升至頂部(圖244)。

472. 電精煉法。由熔爐取得之銅常含有微量他種金屬，其中包含有金及銀。即此微量之雜質亦可影響銅之導電性，故金屬於未用之先必須更進一步加以精煉。

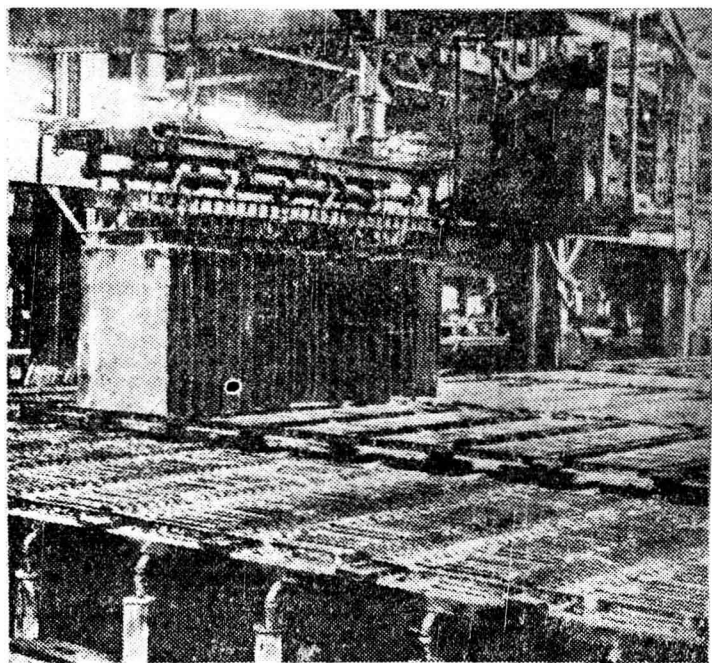


圖 245. 銅之電氣精煉。

此可用電解法處理之。純銅薄片置於硫酸銅 (CuSO_4) 溶液中以充陰極，不純厚銅塊則為陽極(圖245)，電流通過，電解

作用即行發生，銅離子 (Cu^{++}) 即荷電由溶液移向陰極。陽極之銅漸次溶解，同時金屬銅漸沉集於陰極。由陰極所得之銅質料極純 (約99.95%)。其餘雜質大部分皆沉於箱底，生成陽極礦泥，(Anode Slime)。礦泥含金及銀，若用法提出，足可抵提煉銅時所用額外方法之費用。

475. 性質及用途。銅為可展可延之金屬，除銀以外，為最佳之導電體。乾燥空氣不能與之發生作用，但在普通大氣狀態下可被徐徐侵襲，生成綠色之鹼性碳酸鹽於表面。此種銹層附吸表面，可保護銅使不致再受作用。

銅常製為線狀條狀，廣充導電之材料。因其能抵抗腐蝕，故凡建築物之金屬屋頂及船底之襯層莫不用銅裝置。

銅之最廣用合金為黃銅，乃鋅及銅之合金，及青銅，乃銅及錫之合金。磷青銅 (Phosphor bronze) 除錫與銅外尚含有1—4%之磷，約成金屬之磷化物形存在。此種合金極其堅固，不易腐蝕，常用以製造船之推進機及傳動機等。

銅 之 化 合 物

476. 兩類銅化合物。銅與鐵之相似處，在其能生成兩類化合物：一類為亞銅化合物 (Cuprous)，其中銅為一價；一類為銅化合物 (Cupric)，其中銅為二價。

477. 銅之氧化物。亞銅化合物中之最重要者為赤色氧化亞銅 (Cuprous Oxide) 或名一氧化二銅。用斐林氏液鑑別葡萄糖生成者即為是物，斐林氏液含有硫酸銅 ($CuSO_4$)，氫氧化鉀，及瑞瑟爾鹽 (Rochelle salt $NaK_2C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)。葡萄糖加

入其中，沸後即有赤色氧化銅沉澱。

黑色氧化銅又名一氧化銅 (Cupric Oxide CuO)，在空氣中燃燒銅，或加熱氫氧化銅硝酸銅或碳酸銅皆可製得：



478. 硫酸銅或膽礬 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，含水硫酸銅別名膽礬 (blue vitriol)，為巨大藍色結晶，乃一切銅化合物中之最重要者，在電鍍銅及電鑄術上多用之，硫酸銅及消石灰之混

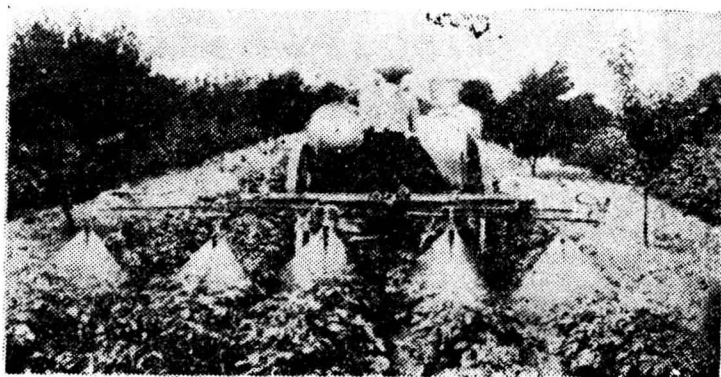


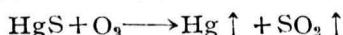
圖 246. 用波多液噴馬鈴薯

合物謂之波多混合物 (Bordeaux mixture)，常作噴殺果樹，葡萄樹，及馬鈴薯等 (圖 246) 害虫之藥劑，加微量硫酸銅於含有綠色藻類之水內，即可將藻類完各撲殺。

汞

479. 存在及冶金。汞之主要礦石為硫化物 (HgS)，普通謂之辰砂 (Cinnabar)，美國斯賓那州及加利弗尼亞州產量

特多，因汞易於氧化並能揮發，故極易製得此種金屬。將採出粗礦與微量之碳混和，並在空氣流中灼熱之。硫黃燃燒為二氧化硫，汞即蒸發並可使之凝固：



然後再將金屬蒸發使之變純。

480. 性質及用途。汞(Mercury)亦名水銀(Quick silver)為銀白色液體，較水重 13.6 倍。

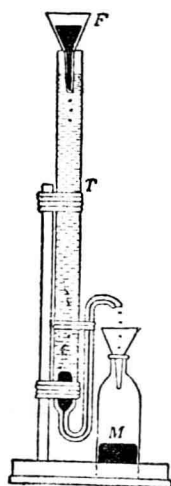


圖247. 由硝酸滴入汞使移去雜質。

取汞少許，注入玻璃盂內，並置入鐵球，鐵球(比重7.9克)即可漂浮液面。

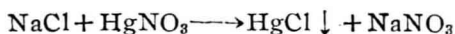
汞之冰點為 -39°C 。沸點為 357°C 除鐵及鉑外一切金屬皆可與之生成合金(亦名汞齊 Amalgams)。

因其具有極高之比重，故常用以填充氣壓計，又因膨脹均勻，故亦用以製溫度計，但須使不含有他種金屬。

置換列中位在汞上之元素可藉稀硝酸之作用(圖747)而移去。

汞之化合物

481. 氯化亞汞，或甘汞 (HgCl)。氯化亞汞 (Mercurous Chloride) 為三種不溶解氯化物之一種，故可加能溶氯化物於硝酸亞汞溶液中而沉澱之：



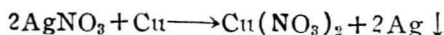
氯化亞汞為白色固體，在醫界常用以刺戟器官，促進排泄。

482. 氯化汞, 或昇汞 (HgCl_2). 氯化汞為白色固體, 能溶於水, 為極毒之物質. 商業上多由加熱食鹽及硫酸汞之混合物製得. 硫酸鹽則藉濃硫酸與汞之作用製成. 氯化汞之極稀溶液有時謂之二氯化汞 (Bichloride of mercury), 常作外科藥具之消毒藥品.

銀

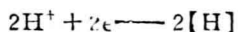
483. 冶金. 派克氏法 (Parke's Process) 脫鉛時可得大量之銀. 其法將熔融之鉛用微量之鋅處理, 即有鋅銀合金生成, 昇於表面, 此可撇去. 所得之合金間或含有存在之金, 若於曲頸甌中加熱, 揮發性鋅即揮發而出, 此可蒸餾而得. 殘留物質, 含有鋁銀及金, 可置入淺皿於開爐中灼熱, 鋁先氧化為氧化物, 並可溶解流去, 所剩者即為金及銀之熔融液體.

將所得金銀混合物溶於熱濃硝酸中, 即可將銀由金分出. 銀與硝酸化合為硝酸銀, 金則不生變化. 再用銅板懸入此種溶液, 金屬銀即被銅置換而出:



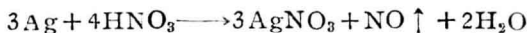
484. 用途. 銀之首要用途多為製造錢幣, 寶石, 裝飾品及鍍日用之器具. 製銀幣時常與10%之銅混合, 以便能抵抗平時使用之消磨. 英國銀幣含有 92.5% 之銀, 此種合金謂之鑄幣銀 (Sterling silver).

485. 銀之洗淨. 日常銀器，易於晦暗，因其表面生成一層黑色硫化銀(Ag_2S)。此黑色物質常可藉輕細磨擦料磨擦除去。最近洗刷方法，係將銀器置入鋁製器皿，皿中盛有碳酸鈉之溶液。加熱煮沸，金屬鋁與銀及溶液接觸，變為電池之陰極。銀則變為陽極。鋁於陰極處溶入溶液，氫於陽極生成，生成之氫可將硫化銀還原為銀。繼續煮沸，硫化銀即可完全漸次變為金屬銀，而沉集於原來之銀上，其方程式為：



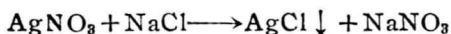
銀之化合物

486. 硝酸銀 (AgNO_3). 硝酸銀 (silver nitrate) 之製法甚為簡易，將銀用硝酸溶解，即可蒸發溶液取得：



硝酸銀易於融化，不致分解，可用模製成條狀(苛性銀丹)(lunar caustic)。外科醫術有時用以腐蝕反常生長之肌肉。銀之各種化合物多以此物為主要原料。

487. 銀之鹵化物. 前已熟知，若將可溶氯化物加入銀鹽之溶液，即有白色混濁之氯化銀 (silver chloride AgCl) 沉澱生成：



同法可製溴化銀 (silver bromide AgBr) 及碘化銀 (silver iodide AgI)。銀之鹵化物對於光線作用極為靈敏。曝露白色氯化銀於日光下，不久即變紫色。

488. 攝影化學. 攝影之方法及製成之影片, 可分兩層敘述之: 第一, 底片之製備, 第二像片之製造.

市上購得之照像玻璃片或軟片, 表面皆塗有膠及沉澱溴化銀(有時尚有微量之碘化銀). 將此底片置入像機, 與所攝之物



A

B

圖248. 陰片(A)及陽片(B)

品用鏡頭適當對準, 然後扭動機關, 光線即可通入. 此時底片並無可見之變化, 但若顯(developing)之, 則片上溴化銀之還原數量適與各部所受光線光度之強弱為等比.

欲顯最後之像, 可將經光之底片置入顯像溶液, 其中含有焦性沒食子酸及苯二酚等還原劑. 顯像藥對於片上受光最強之

部份，作用最速，還原之銀則以黑色薄層沉集片上。物質最亮處，在片上為最暗；反之，物質發暗處，片上則呈透亮，故謂此種底片為陰片(negative) (圖248A)。未經改變之溴化銀可置入硫代硫酸鈉溶液而洗去，此種手續謂之定陰片(Fixing the negative)。最後用水洗濯，取出令乾，即得照像之底片。上述各步手續皆須以暗室或不透光室中謹慎施行，免致損壞。

印像時須用特製之感光紙，紙上亦塗有與攝影片上化合物相似之物質。陰片置於感光紙上，並令曝光，使光通過陰片。照法施行，光與黑暗又行倒轉，生成與原物相似之陽片(Positive) (圖248.B)。印得之片，亦用同法顯像，定像。最後可將像片置入金或鉑鹽之溶液中以便調色(toned)。如此則片上之銀溶入溶液，其位置則為金及銀所代替。金可使像片呈現赤褐色，鉑則可現鋼灰色。

489. 分析時金屬之分類。由前已知不同之金屬可生相異之不溶解化合物，例如，銀鉛及亞汞鹽皆可生不溶之氯化物。金屬之定性分析即藉各種鹽類不溶解之性質而分析。加試藥於溶液，可將每特組之各種金屬鹽完全沉澱，故可將金屬分為數類，若欲分析含有金屬內任何一種金屬之溶液，則用此法至為簡便。將溶液中含有之化合物歸為不同之組，然後應用極專門且複雜之方法，以檢定各組中特有金屬之存在。

第三十六章 撮要

銅以天然狀態，氧化物，鹼性碳酸鹽，及硫化物狀態存在。氧化物及碳酸鹽可用焦炭還原，硫化物則須經困難複雜之處理。

低級銅 礦現時皆用浮沫法提煉，其法係藉油泡沫將銅粒子浮在油中，沉落在水底之礦質移去。

銅 可用電解法提淨，其中陰極為不純之銅，電解質為硫酸溶液，純銅則沉集於陰極。

銅之用途 一製導電物，屋頂，船底包皮，又為合金成分之一如黃銅，青銅等。

硫酸銅 為銅之最重要化合物，常用以殺除害蟲及構造電池，葡萄糖溶液用斐林試藥鑑別時，即有一氧化二銅生成。

汞 僅須灼燒硫化物礦石即可製得，為沉重液體多用以裝氣壓計及溫度計。

甘汞 或稱氯化亞汞多作藥用，氯化汞即昇汞為極毒物質，其極稀溶液為消毒劑。

大量之銀 皆由派克氏法煉鉛時製出，銀常與銅混合製成各種有用之合金。

銀 溶解有硝酸，即可製得硝酸銀，常用以製他種銀化合物，銀之氯化物皆不溶解於水，但感光極靈。

攝影底片 塗有溴化銀，曝光後能被顯像藥還原，未生變化之溴化銀，可用硫代硫酸鈉溶液溶去。

各種金屬 藉其某種化合物不溶解之性質可分為數類，藉加試藥將金屬分為若干類之方法，為定性分析之基礎。

印刷紙 係將銀之氯化物塗於紙上製成。

習 題

1. 書名下列各種礦石之分子式。(a) 黃銅礦, (b) 孔雀石, (c) 辰砂。
2. 由硫化銅礦提煉銅何以常感困難?
3. 浮沫法之原理為何?
4. 電精煉法之意義為何?
5. 鐵片置於硫酸銅溶液中之反應為何, 並作其反應方程式。
6. 用鍍鐵時, 何以須先鍍銅一層?
7. 如何證明一種化合物內含有銅之化合物?
8. 冰極探險不用水銀溫度計, 何故?
9. 證明汞之二種氯化物能說明倍比定律。
10. 使用氯化汞片時, 須加以何種注意?
11. 銀之何種性質能使其適用於製造銀幣? 裝飾品? 電鍍餐具?
12. 銀現黝黑, 有何化合物生成?
13. 鑄幣銀之成份及性質與純銀者有何不同?
14. 銀幣皆含有銀及銅, 須用何法方可證明每種之存在?
15. 硫代硫酸鈉在照像術中有何功用?
16. 像片何以須調色?
17. 顯像作用必須於置有不亮紅燈之暗室中施行何故?
18. 計算贖禁一甌中含有之水分。
19. 由硝酸銀溶液中置換一克之銀問須加幾克銅?
20. 由重26.5克之銀幣中可得硝酸銀若干克?

21. 某銅礦之分子式爲 $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ，計算銅之百分率。
22. 由一噸(2000磅)含有90% HgS 之辰砂中，可得水銀若干磅，又二氧化碳若干立方呎？

深 究 示 要

攝影化學·照像底片如何製成？曝光時發生何種變化？顯像箱中所用之普通顯像藥爲何種？何故？定像，洗滌，乾燥須加以何種注意？藍印，鉑印，銀印及碘法之化學爲何？(Louis Derr: *Photography for Students of Physics and Chemistry, Chemistry in Industry, vol. I*;或參考大照像器製造廠之指南冊。)

第三十七章

染料及油漆料

色之物理及化學意義

染料——藍靛及茜草素——媒染劑——沉澱色素——煤焦油產物。

油漆料——水彩色——浮漆及假漆——油漆——漆——顏料鉛白。

銻銀白及其他普通顏料。

490. 歷史之發展。帶色物質之化學，無論在實用方面或科學方面皆甚有趣。人類發生，對於鑑賞美麗之色彩及尋求適宜之染料油漆，即有繼續不斷之發展。起首人類只限於自然物質——無機物及有機物——之使用，至後始發展應用色彩於磁器，布匹，石塊，木材之經驗藝術。此種藝術經多數世紀之改變，始有今日極大之進展。人類初知化合物時，即能設新法以利用或改進陳舊之顏色。最後，因近五十年化學之神速進展，得以合成巨量新染料及顏色，而將舊日物質無形淘汰。

491. 顏色與物理學之關係。由實驗證明，白光乃由與景中相異顏色相對之各種不同波長光線所組成。設有一種液體能使可見光線通過較易，即能發現顏色。又若白光落於極平滑之面上如鏡，即可反射而為規則之光帶，但大多數之表面

常發生反射(擴散)現象。根據表面之物理及化學本性，各種短波光中有可被表面完全吸收，而不反射者，似此情形，表面即有顏色出現。若可見之光皆被吸收，表面全呈黑色；若皆以相等角度反射，物質即現灰色或白色。由此顯見物質表面之顏色，視散光反射之光量及其波長而定。藉特種分光鏡現可測量此種顏色之性質，即製油漆染料之人，亦皆利用真確之科學名詞以列舉其物質及產物。

492. 顏色之化學。物質之能反射或透過帶色之光，或因物理狀態使然，或因分子(或離子)化學性質所致。膠溶液之顏色即為物理顏色(Physical colors)之一例。紅玻璃(Ruby glass)(膠質金)已於前膠溶液一章中討論。多數湖中呈現藍色或綠色亦因有膠質存在。天空之色則因有膠質分散於大氣間，設能將致成各種顏色之膠質聚集一處，則其顏色與其膠溶液者極不相同。

須注意者，即在週期表內長週期中部之元素，常能生出有色之離子，並能與無色元素生成有色化合物。本章即有關於此點之數例。由有機化學家之發見，得知某種碳原子及氮原子團，能使化合物發現顏色。此種科學，發達甚速，現能於未製化合物先，預言其色澤而無誤。故現時對於新有機顏色(染料)之製備，已不用以前嘗試方法，而循科學途徑進行。何以某種原子或分子能

吸收一種可見之光，而多數他種不具有選擇吸收之現象？此種科學問題，尙有待將來之解決；惟終須藉原子構造之電子理論而解答。同時，雖色彩之基本原因尙屬希奇，化學家及物理學家對於已存在之事實，恒加以新的啓示；並能陳述某種綱領（如以上所述者），示吾人以大量顏色化合物之智識。

染 料

應用顏色於纖維謂之染(dyeing)。染料爲帶色物質，此種

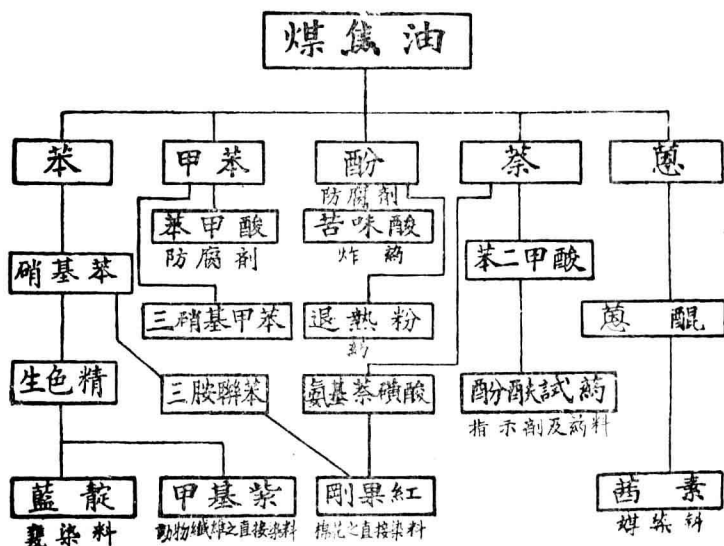


圖 249. 由煤焦油中得出之產物圖解表

物質或可直接固結於纖維組織上，或藉無色化合物媒染劑(Mordant)之幫助而固結。現時所用之染料皆爲由煤焦油中製出之複雜有機化合物(圖249)。其分子式太爲複雜，不適初學研究。

其中最有趣味者為茜草素(alizarine)及藍靛(indigo)二種。數百年前此二物皆由植物製來，但在十九世紀最後二十年來，化學家即察知其分子之構造，經多數之實驗並能設法由煤焦油中將其製出。德國名有機化學家拜耳氏(Baeyer 圖 250)即為創述藍靛構成之第一人。

493. 藍靛. 為暗藍色

粉末，幾不溶於一切液體，可還原為能溶化合物。布匹若染有可溶之藍靛，曝露空氣中，即從新氧化為藍靛，使布匹染有極耐久之藍色。此種方法為用染料(圖251)染物重要方法之一謂之甕染法(Vat dyeing)。現時可以製出多數新化合物，皆具有不同之色彩，及與藍靛相似之染性，此等甕染料多用以染棉製品。

多數染料皆能溶解於水，

布匹置入此種深色溶液，染料即侵襲於上。此種染法謂之直接染法(Direct dyeing)，動物纖維(絲及羊毛)尤易用此法侵染。例如，取羊毛或絲織物一塊，加入苦味酸煮沸，即染有淺黃顏色。染時雖吸收(§211)為重要之原因，但染料與布匹間亦有多數化



圖 250. 拜耳氏 (1835—1917) 德國有名有機化學家，首述藍靛之構成。

學作用。

494. **媒染劑**。媒染劑(mordant)為氫氧化金屬物質，多數有色物質須與共同使用，始可用為染料。茜草素即為媒染

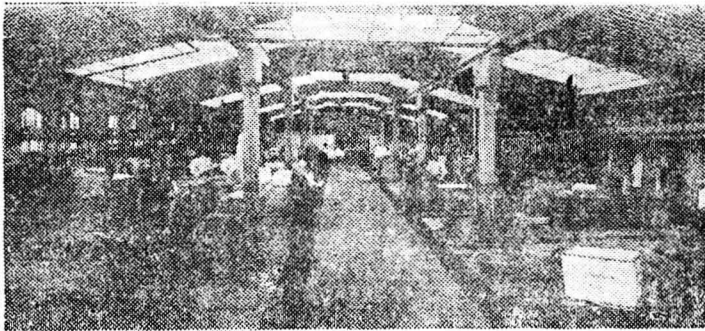


圖 251. 染色工廠染物品時之情形

劑染料，乃黃色粉末，懸於溶液，可與新鮮沉澱之氫氧化物化合，生成不溶解之有色化合物。此種物質謂之沉澱色素(lakes)常用以製油漆(§503)。

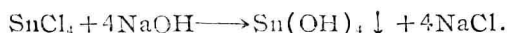
染料存在時，若氫氧化物沉澱於布匹上，即可將帶色物質黏結於纖維間。故凡能與染物連合生成帶色物質，並能緊結於纖維之物質謂之媒染劑。換言之，媒染劑為染料及布匹間之牽繫物。氫氧化鋁，氫氧化鐵，氫氧化亞錫及氫氧化錫皆為普通之媒染劑。布匹先用金屬鹽類處理，再施染料，最後通入水蒸氣；水蒸氣使鹽類行加水分解，氫氧化物即行沉澱。因數種染

料(例如茜草素)與不同媒染劑能生成不同之顏色，故經一次染色手續，即可染得數種不同之顏色。其法將布匹欲着色各部浸於不同之金屬鹽中，布匹一經與染料共煮，即按所用不同之媒染劑，而現出多種之顏色花樣。

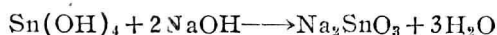
495. 四氯化錫(SnCl_4)。普通用作媒染劑之物質多為鋁，鐵及錫之金屬鹽類。鋁鐵化合物前已討論 (§461)。四氯化錫(stannic chloride)為錫之普通鹽，多大量藉氯與錫之作用，由馬口鐵移錫而製得：



四氯化錫為無色液體，可在空氣中發煙，並能與水生成水化之固體結晶。四氯化錫溶液若加入氫氧化鈉，即有氫氧化錫($\text{Sn}(\text{OH})_4$ Stannic hydroxid'e)沉澱析出：



氫氧化錫之酸性較鹼性為強，故有時謂之錫酸(stannic acid)，易溶於過量之氫氧化鈉溶液，生成錫酸鈉：



錫酸鹽類常用於染絲織物工業上。絲織物用錫鹽之溶液處理，然後再施用氫氧化鈉。織物上即浸染有氫氧化錫，此物分佈於細密之纖維素間，成固體膠溶液存在，使織物得有所需之重量及緻密。欲使棉織物不易燃燒亦用同一方法處理。絲及棉二者所能黏着固結之錫酸，為量甚屬可驚。金屬錫以錫酸形含於絲內者

常可重至絲重之二倍。含有鹼組之數種染料，可充絲毛之直接染料，但不能用於棉花。染時可將物品先於鞣酸（一種天然染料）浸染，鞣酸即作用如媒染劑，並將顏色黏結於纖維素。

取百分之一孔雀綠及洋紅溶液，將下列布條浸入：毛，絲，棉（預先在5%鞣酸溶液浸過）。經數分鐘取出，並用肥皂及水洗滌乾淨。除未加媒染劑外，皆能將色染上。

496. 煤焦油產物

製造焦炭(圖252)所得之副產物焦油狀物，含有微量之某種碳化氫，謂之芳香族化合物 (aromatic compounds)，此種碳化氫可藉蒸餾法由焦油分出，並可由此製出大量有價值之物質，包含現在所用之染料、醫藥產物（藥料）攝影顯像藥，炸藥（如苦味酸）亦皆由芳香族化合物中製造而來。藥料及染料，常稱為『煤焦油產物』(Coal tar products)，但非皆存於煤焦油中，僅需設法抽

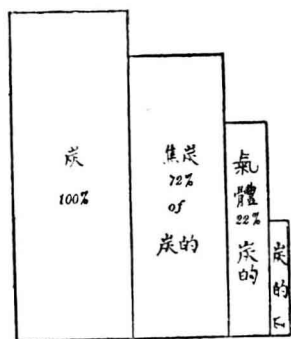


圖 252. 煤焦油蒸餾時，所得產物之數量圖解表。

取，即可應用。煤焦油產物之製法，首須用一種芳香族碳化氫（由煤焦油中得來），然後逐步小心製備，得出一組化合物，最後直至生成染料或藥料之一種為止。重要煤焦油碳化氫約為下列各物：笨 (benzene C_6H_6)，甲苯 (toluene $C_6H_5CH_3$)，及二甲笨 (xylene $C_6H_4(CH_3)_2$) 等物，此數種皆為液體且常用為溶媒。萘

(Naphthalene $C_{10}H_8$)及蒽 (anthracene $C_{14}H_{10}$)則爲固體。

油 漆 料

497. 二種成分. 用染料浸染衣物,在使人感覺美麗動人.若用油漆不僅有動人之色澤,且可保護物件,不致受腐解或腐蝕之作用.油漆含有媒液(vehicle)及顏料(Pigment).媒液多爲液體,若其薄層曝露於空氣,即漸次變爲柔韌透明似角之物質.此種變化或爲氧化之結果,或因液體成分之一蒸散所致.油漆乾燥,即因氧化作用;水彩色,噴漆及酒製假漆之乾燥,則因成分之一蒸發所致.

水彩色中媒質爲水及膠;水蒸發後,即遺留顏料於固體膠之薄層內.數種水彩色所用之膠,若曝露空氣中,即變爲不溶解之物質.此種水彩色對於以後水之作用可完全抵抗.

洋漆(Shellacs)及假漆(varnishes)爲由天然樹膠及人造脂質製造而成.其中不用顏料.最精細之假漆係由化石樹膠與油共熱而製成,乾燥時大部分須經氧化作用,熱帶產生之某種樹上,常有巨量昆蟲棲止,其產生之樹膠即爲洋漆.此物能溶於酒,酒溶液蒸發,即有洋漆薄層殘留.酒製假漆(Spirit varnishes)亦爲他種樹膠溶於各種溶媒之相似溶液.

498. 油漆.數種植物油皆爲高級不飽和有機酸(第三十章)之酯類.能由空氣吸收氧氣.氧化作用之結果,能生成極韌不透水而透明之物質.若將油漆塗於物質之表面,並令放置數日,氧化作用即可發生,此種油類謂之乾油(drying oil)

(實際並非乾燥作用)，以亞麻仁油 (Linseed) 爲最重要。促乾劑 (Dryers) 爲與鉛錳及鉛肥皂相似之物質，加入油漆，能促進油類之氧化作用，其作用似觸媒。油漆料中之顏料，須爲能反射極多光線(高度不透明)之白色物質，如鉛白等。若需帶色之油漆料，則可加入有色之顏料。油漆常用松節油(由松樹樹汁中得來)稀釋，因可藉其觸媒及蒸發作用而促進油漆之乾燥。

499. 噴漆。歐戰時對於汽車工業之需要，始發展迅

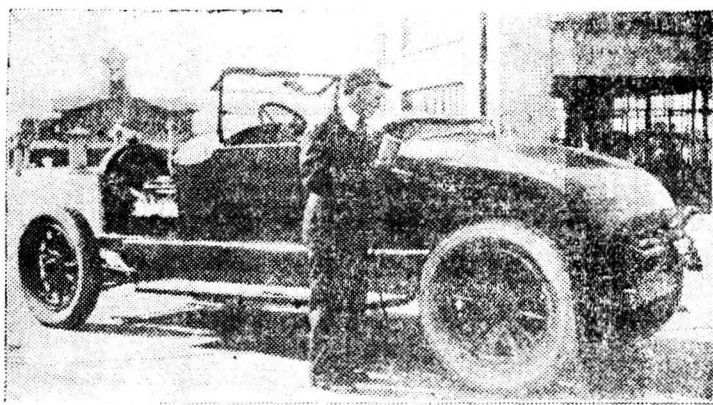


圖 253. 用壓縮空氣噴漆於汽車上。

速乾燥之油漆料，此種油漆料謂之噴漆 (Lacquers)，其中所用之顏料與在油漆中者相似，惟媒液則爲膠棉 (Pyroxylin 可溶性硝酸纖維素) (§381)，及一種沸點甚高之有機液體 (塑形物 Plasticizers)，溶於有機溶媒之溶液。溶媒蒸發，將棉膠及塑形物殘留，成一堅韌不透水之薄棉。此種漆料係藉蒸發作用而乾燥，且其方法極爲迅速。又因媒液之本性，膠棉漆施用時常用噴法

(圖253)或浸漬法,此等方法較用毛刷塗漆極為經濟,且亦迅速.噴漆現時廣用於汽車及器械工業上.金噴漆及銀噴漆則各為青銅粉或鋁粉在膠棉溶液之懸濁液.

在此新發展之工業中須用多種溶媒.其中可述者為有機酯類:乙酸乙酯 (§382) 及由玉蜀黍經特種發酵製得之乙酸丁酯 (butyl acetate).此種溶媒及塑形物之混合物,施用時必須迅速,但非特別迅速,有不綑之膠棉即遺留成層.

500. 顏料. 白顏料能將實質賦與油漆及噴漆,且可決定油漆之被覆力(hiding Power). 鉛白(White lead)為最古之顏料,但現仍大量施用. 鋅銀白(lithopore)則為廣用之較新產物. 氧化鋅別名鋅白(Zinc white ZnO)亦為另一種重要之白色顏料. 硫酸鋇(重晶石 barytes)碳酸鈣(白料)及硫酸鈣(石膏)亦常與他種白色顏料混和而並用. 因其自身不具被覆力. 且可稀釋不透明之顏料,故亦名擴散劑(extendere).

501. 鉛白($Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$). 鉛白為氫氧化鉛及碳酸鉛之混合物(別名鹼性碳酸鹽(basic carbonate)),為沉重,色白,不溶解物質. 施用鉛白之劣點,係其能與硫化氫接觸而變黑色. 生成之黑色物質則為硫化鉛(PbS lead sulfide). 城市空氣中,含有微量之硫化氫,故室內之白油漆常可變暗. 氧化鋅及鋅銀白之優於鉛白即以此故. 含鋅白顏料之色不致轉暗,即因硫化鋅自身為白色之故.

鉛白可藉多數方法製造,但其原理則同,當弱酸如醋酸存在時,藉水空氣二氧化碳與金屬鉛之作用即可製得. 舊日荷蘭

所用之方法，現尚採用，因可得優美之產物。其器為一瓦器，內裝格子鉛板，如圖 254。器底盛有稀醋酸（醋），將鉛片埋於濕

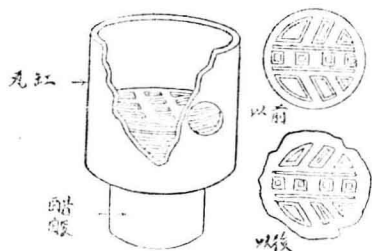


圖 254. 鉛白格子及瓦器

潮樹木或馬糞內(圖255),木材或馬糞中之有機物質即行分解為二氧化碳及水氣,並生出極大之熱.稀醋酸之蒸氣,將熱鉛侵襲,生成醋酸鉛.同時醋酸鉛與二氧化碳及水作用,即可

生成鉛白,經過三或四個月後,鉛片完全腐蝕,於瓦中鉛處集有大量之鉛白.此時將鉛白與未變之鉛分離(圖256),研磨之,並用篩篩過.最後與亞麻子油研和,以稠厚液膏出售.現時亦用數種短期新法以施行同一之反應.

502. 銻銀白. 硫化銀與硫酸銻作用,能生成硫酸銻及硫化銻之混合物,此種混合物謂之銻銀白:



銻銀白具有極大之被覆力,不具毒性,遇硫化氫亦不發暗,故廣用之以作平面牆壁之塗料.

503. 帶色顏料. 以前所用有色顏料,皆為天然產生之帶色礦物,現時仍多沿用,水彩色及油繪色用之尤多.自從由各種合成有機染料製成沉澱色素(\$454),及工業製出有色化合物以來,有色顏料之種類更為增多.在週期表中第一長週期中部之元素如鉻,鐵,及銅,皆有多種豐富產生之有色化合物,並

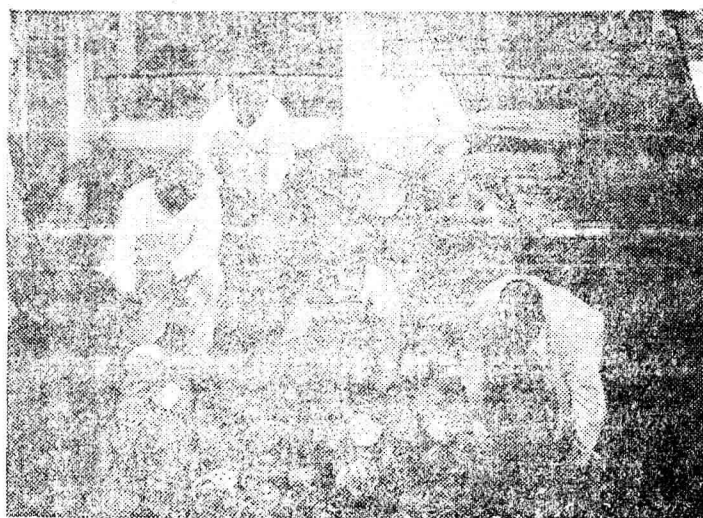


圖 255. 將有孔鉛片裝入瓦器

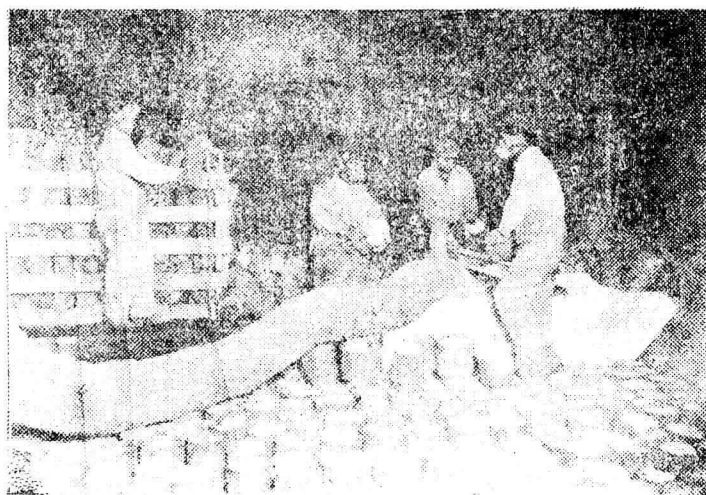


圖 256. 由荷蘭法製成之鉛粉由瓦器傾出，大管為散粉收集器

生成各種貴重顏料。鉛汞(在第二長週期中)之化合物,對於普通油漆使用,似覺價昂,但亦用之。烟煤或礮黑則為黑色油漆料之基本原料。下表所列皆為極普通之顏料,其中多為氧化物。

普通顏料

色別	名稱	分子式
黑 藍 藍 綠 綠 黃 黃褐色	烟煤或礮黑 普魯士藍 羣青(Ultramarine) 鉻黃及普魯士藍之混合物 乙醯砷酸銅(Copper aceto-arsenate) 鉻酸鉛(鉻黃) 赭石(yellow ochre), 濃黃土, 含有水化氧化鐵之礦石。	$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
赤 赤 赤	銀硃(Vermilion) 茶紅(Venetian red) 鉛丹, 由加熱密陀僧至 400°C 製得亦作保護鐵之塗料	HgS Fe_2O_3 Pb_3O_4
赤	與煤焦油染料, 鉛之沉澱色素, 及有機染料相屬之不溶解赤色有機化合物。	

若將砷酸鉛, 礮酸鈉, 硫酸鈉, 硫及木炭共融, 即可製得羣青。其藍色或因硫在固體中之膠狀懸濁液而起, 其外表則與價昂礮石羣青石(Lapis lazuli)相似。

504. 顏料之他種用途. 多數顏料, 亦用以製造帶色油墨。其法係將亞麻仁油加熱至沸, 至成稠厚不流動液體為止, 然後將顏料混入, 即成油之懸濁液。是為油墨。黑色油墨即為烟

煤在亞麻仁油及松節油中之懸濁液·陶器着色，係用遇熱不變之無機顏料，此應用之方法已於第三十二章研究，茲不再贅·

第三十七章摘要

物質之顏色 視射入視官光線之波長而定·物質可反射有色之光或使通過·

有一部分顏色只與物質之物理性質有關，其一部分則與物質之分子或離子化學本性有關·

現時一切染料幾皆由煤焦油製得·

染料 可分為下列三類：

- (1) 直接染料，如苦味酸等能與織物直接化合·
- (2) 媒染料，如茜草素等，須借助媒染料氫氧化金屬物之力，方可與織物結合·
- (3) 在織物中氧化而生之染料(甕染料)，如靛青等·

油漆料 含下列三種成分：

- (1) 顏料，為研細不溶解之帶色粉末·
- (2) 媒液，為顏料之牽結物，在空氣中可被氧化為堅硬並有彈性之表面·
- (3) 促乾劑，為促進油漆乾燥之物質·

噴漆為膠棉油漆料，此種油漆料須用膠棉溶液為媒液·膠棉溶液含有低級硝酸纖維；及泔點甚高溶於有機溶媒中之有機液體·

習 題

1. 染業及漆業在最近五十年來已有何種重要變化？
2. 黑紙片與白紙片之物理差異為何？
3. 何以藍色衣服在燈光下似為黑色？

4. 說明下列各種纖維素，何者為動物纖維素，何者為植物纖維素？(a)絲 (b)竹布 (c)人造絲 (d)法蘭絨 (e)粗帆布。
5. 媒染劑為何物？列舉四種併書出其分子式。
6. 何以同一之染料可以發生數種不同之顏色？
7. 膠棉漆較尋常油漆有何優點？
8. 為何汽車多用噴漆？
9. 列舉評判油漆料價值之五種性質。
10. 松節油在油漆中之功用為何？
11. 油漆與假漆之區別為何？
12. (a)列舉佳美假漆之五種特性。(b)假漆之鑑別法為何？
13. 何以化學實驗室內不用白鉛粉？
14. 列舉三種含鉛之顏料並示其分子式。
15. 染業上常見之『不退色』及『落色』兩種名詞有何意義？

深 究 示 要

靛藍之歷史·何地為自然靛藍之產地？如何由靛草中製出？人造靛藍之成分與自然產者化學性質相似否？製造人造靛藍須用何種物質為原料？(Slosson: The Creative Chemistry).

煤焦油對於文明之影響·試製一表，示由煤焦油製出之重要染料，藥物，顯像藥，爆炸物，香料，及香水等·在表內注明製造各物之重要步驟。(Chemistry in Industry. Vol I and 2. Caldwell and Slosson: Science remaking the World and Slosson: Creative Chemistry).

第三十八章

較稀少之金屬及用途

金——存在及提煉——性質——用途——鉛——性質——用途。

錳——二氧化錳——高錳酸鹽，鉻——氧化物及氫氧化物——鉻

酸鹽及重鉻酸鹽，鎢，鉬，鈾。

在此章內討論者，為二種稀有之貴重金屬，金及鉛。此外尚須討論數種較為稀少之金屬，因皆有一二種重要化合物及用途也。

金

505. 開採及提煉。金幾皆以游離狀態存在，並常分佈於石英或砂礫間。提煉之法即將其與周圍之雜質分離，金較周圍物質沉重，故僅藉此種性質，即可將其提煉而出。金若存於沖積層時，可將砂石在淺盆內沖洗，使較輕之沙被水沖去，沉重之金沉於盆底而收集之。自砂礫中取金，係將礦石在長水槽內用水沖洗，金沉於底，即被槽內釘有之橫木截留。處理此種礦石之另一方法，係將礦石先在碎石機（圖257）中搗碎，並使碎石通過鍍汞之銅板。汞可迅速將金溶解，生成汞齊。再由銅板將汞齊刮下，並蒸餾之使與金分離。尚有一法謂之氰化法

(Cyanide Process), 常用以提煉礦砂內剩餘之金。若有空氣存在,

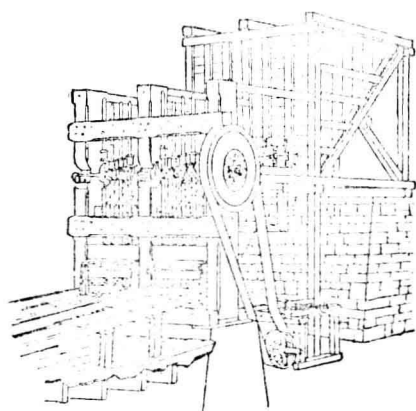


圖 257 製金之碎石機

在, 金屬金能溶於氰化鈉 (Sodium Cyanide NaCN) 中, 生成一種化合物謂之亞金氰化鈉 (Sodium aurocyanide $\text{NaAu}(\text{CN})_2$), 其中之金可用金屬鋅置換而出, 或藉電解使之沉積。

506. 性質. 金為

極沉重之金屬 (密度每立方厘米 19.3 克), 外現黃色, 具有極大之展性及延性, 且為優良導體, 其融點為 1100°C . 金極柔軟, 故常與銅製成合金, 以製金幣及其他金器具. 純金為『24 開』 (開 (Carat) 為金成分之單位), 裝飾品用金則為 18 開。

金為不活潑之金屬, 不能被濕氣, 氧氣及普通酸類所侵蝕; 但能與鹵素直接化合, 故能溶於王水中 (鹽酸及硝酸混合物). 三氯化金 (Gold chloride AuCl_3) 可藉金與氯之作用而製成, 極易溶於鹽酸, 生成氫氯金酸 (Chlorauric acid HAuCl_4), 此與溶於王水生成之化合物相同. 氫氯金酸解離能生 H^+ 及 AuCl_4^- 離子。

507. 用途. 金在文明國家多用為貨幣及貿易之標準, 又可錘為厚僅 $\frac{1}{250000}$ 吋之薄片 (金箔), 以被覆他種物件. 氫氯金酸

之鉀鹽(KAuCl_4)常充攝影術上調色之劑，若用金充陽極，浸於鉀金氰化物之重鹽溶液中，即可將金鍍於銀或其他金屬之表面。

鉑

鉑常以游離狀態存在於沖積砂礫間，尤以烏拉山 (ural mountain) 附近川流出產者為最多。與鉑共存者尚有鐵鎳二元素，其分離手續極為複雜，茲從略。

508. 性質. 鉑為白色金屬具有展性及延性。能在較高溫度融化(1800°C .)但在本生燈燄不融。多種試藥皆不能與之發生作用。但與金之作用相似，可溶解於王水，生成複雜之酸，謂之氫氯鉑酸(Chloroplatinic acid H_2PtCl_6)。

若將氫氯鉑酸之鉍鹽燃着，即殘留鉑之有孔物質，謂之鉑海綿(Platinum Sponge)。石棉置於氫氯鉑酸中，並加以熱，此種海綿即散佈於石棉表面。生成物質謂之鉑石棉 (Platinized asbestos)。鉑海綿及鉑石棉二者皆為氣體反應時之有力觸媒。鉑黑(Platinum black)為藉還原劑與鉑鹽溶液作用而生成之鉑粉，亦為優越之觸媒，故常用其乾燥物質，或令懸浮於液體而利用之。

509. 用途. 因鉑之融點極高，且不受大多數化學試藥之侵襲，故實驗室中，多用鉑製絲或坩鍋(圖258)。又因具有與玻璃於似之膨脹係數，故在從前每逢需用熔入玻璃器具之線，即須採用鉑絲。若用銅絲封入，則因玻璃及銅冷時之速度

不一，常致破裂。惟鉑之此種用途，現已為高錳銅 (S43S) 代替。鉑加熱時，不能被空氣氧化，故在電學儀器內常充接觸點。現時因鎢價較之為廉且甚堅硬，故已多用此金屬以代鉑。

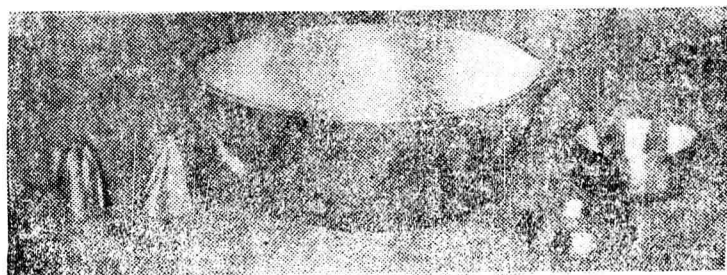


圖 258. 實驗室中使用之鉑絲及鍋

鉑常代金以製指環及其他裝飾品。現時較金尤為貴重。

錳

錳之特別處在能生成多種氧化物，亦即，能生成錳具不同原子價之多種化合物。其中數種具有金屬之作用，並能生陽離子，但在其餘化合物中，錳則為陰離子之成分。因其化合物之複雜，故不能完全加以研究。

亞錳鹽類 (Manganous Salts) 皆現淡紅色，相當於亞鐵類，其中錳之原子價為二。其餘重要之錳化合物則為含有氧者。

510. 二氧化錳。二氧化錳 (Manganese dioxide) 存於自然界內，俗名軟錳礦 (Pyrolusite MnO_2)，為強氧化劑。前由鹽

酸製氯已用之充觸媒：



上列方程內應注意者，錳之原子價乃由四價變為二價，二氧化錳亦常用以製造乾電池，並充黑色油漆料中之氧化劑。

將軟錳礦用鋁還原(哥德希密特法【Goldschmidt Process】)，即可製得金屬錳及其與鐵之合原(錳鐵)，金屬錳對於製造特種鋼甚有特別之用途。

511. 高錳酸鹽。若將二氧化錳與氫氧化鉀及一種氧化劑(如硝酸鉀)共熱，則成綠色之融塊，用水溶解，即得錳酸鉀(Potassium Manganate K_2MnO_4)之溶液，更用水稀釋，綠色溶液即變紫色，同時將二氧化錳沉澱，若再將紫赤色之溶液蒸發，則成針狀高錳酸鉀(Potassium Permanganate KMnO_4)結晶，高錳酸鉀在溶液中可生 K^+ 及 MnO_4^- 離子，為極強氧化劑，易於放氧於他種物質，生成二氧化錳或亞錳鹽類，實驗室中常作強氧化劑用，醫藥上則多用以充防腐劑及殺菌劑。

鉻

鉻(Chromium)為第四類之元素且在長週期之中部，其性質與錳相似，能以不同之原子價生成鹽類，當其具有較高原子價時，鉻為氧化酸中陰離子之成分。

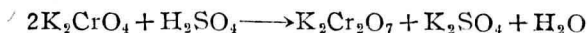
512. 氧化物及氫氧化物。鉻之重要氧化物有二：一為綠色氧化物謂之三氧化二鉻(Chromic oxide Cr_2O_3)；一為

赤色氧化物謂之鉻酐(Chromic anhydride CrO_3)，前者為鹼類物質氫氧化鉻(Chromium hydroxide $\text{Cr}(\text{OH})_3$)之無水物。由此種鹼類可製得不同之鹽類，謂之鉻鹽(Chromic Salts)，其中以硫酸鹽($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$)為重要。氫氧化鉻($\text{Cr}(\text{OH})_3$)可由硫酸鹽沉澱而製得，在染料中常用作媒染劑。

金屬鉻可由氧化鉻製得，其法係將天然產生之氧化鉻用鋁還原(哥德希密特法)。金屬鉻常用以製特種鋼。

513. 鉻酸鹽及重鉻酸鹽。鉻酐(CrO_3)易溶於水，生成者為鉻酸(Chromic acid H_2CrO_4)。鉻酸之鹽謂之鉻酸鹽(Chromates)。鉻酸鉀(Potassium chromate K_2CrO_4)為黃色結晶固體，能溶於水。鉻酸鉛(Lead chromate)為不溶之沉澱，前於油漆一章中已知為黃色顏料。

鉻酸鉀溶液若有硫酸存在，則於蒸發後生成重鉻酸鉀(Potassium dichromate $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)：



重鉻酸鉀與鉻酸鉀之分別，僅在一分子鉻酐($\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CrO}_3$)。在水溶液中仍可生成鉻酸離子，其用途多為鞣製皮革。

在酸溶液中之重鉻酸鹽及鉻酸鹽皆為強氧化劑，還原後即變為鉻鹽。實驗室及工業上常用以作氧化劑。重鉻酸鉀常作鞣製輕質皮革之用，因若有還原劑存在，氫氧化鉻($\text{Cr}(\text{OH})_3$)即沉澱於皮革上。鉻酐及濃硫酸之溶液能溶解脂肪及其他物質，故實驗室中常用以為潔淨液(Cleaning solution)。

鎢，鉬，及鈮

鎢(Tungsten)鉬(Molybdenum)及鈮(Vanadium)三種元素與錳及鈷相似，能以不同之原子價生成多種化合物，此種化合物又皆具酸性及鹼性。鎢鉬鈮之用途，多為製造特種鋼，普通多不製其純金屬，但其含有50%鐵之鐵齊(Ferro-alloys)則有重要之用途，其在製鋼工業上之地位，早已討論，茲不復贅。

514. 鎢為白色金屬，多用以製高速鋼，具有極高融點(約3000°C)，故為製造白熱電燈絲之最優金屬，又可抽為極細且堅之絲。鎢燈較舊日所用之碳絲燈費電為少，約僅及其三分之一。汽車震動器中之電接觸點，現已用鎢以代鉍。

第三十八章撮要

金以游離狀態產出，可用機械法由周圍巖石分出，或藉混汞法及氰化法取得。

金為柔軟，沉重可展金屬，常與銅製成合金以增加其耐磨性。金不溶於多種試藥，但能溶於王水，生成氫氯金酸。

鉑在自然界與相似金屬混和產出。為沉重具高融點之金屬，不受多種試劑侵蝕，鉑溶解於王水，生成氫氯鉑酸。研細之鉑粉為氣體反應之優越觸媒。

錳能生成多種化合物，其中錳之原子價不同，二氧化錳(軟錳礦)天然產生。高錳酸鹽為強氧化劑。

鉻生成兩種氧化物： Cr_2O_3 為鹼性； CrO_3 為酸性，前者與鉻鹽相應，後者鉻酸相應，鉻酸鹽或重鉻酸鹽皆為強烈氧化劑

鎢鉬鈳之主要用途皆為製造特種鋼，電燈絲為由鎢絲製成。

習 題

1. 金及銀為人類最早所用之金屬，述其理由。
2. 書出氫氣鉻酸強熱分解之方程式。
3. 使用鉬器時，須加以何種留神。
4. 金幣含有90%之金，及10%之銅，試用“開”表示之。
5. 何種製法中曾用二氧化錳為觸媒？
6. 書出鹽酸被高錳酸鉀氧化之方程式。
7. 化學室中用鉬坩鍋較用金坩鍋有何優點？
8. 何種性質使鎢適合於充電燈燈絲？
9. 錳酸鹽與高錳酸鹽何者較為穩定？
10. 鉻酸鉀與重鉻酸鉀在成分及性質上有何差異？
11. 書出鹽酸被鉻酸鈉氧化之方程式。
12. 若將4.10克鉬溶於王水，問可得氫氣鉻酸 (H_2PtCl_6) 若干克？
13. 設若鹽酸(比重1.1克)含有20% HCl, 若使50c.c. 鹽酸與過量之金屬錳化合，問可得氫(標準狀態)若干立方種？

14. 將一尙三氧化二鉻 (Cr_2O_3) 用哥德希密特法完全還原爲鉻，問需鋁粉若干克？

15. 由 100 磅軟錳礦可製高錳酸鉀若干磅？設礦中二氧化錳皆被用去，且礦中含有 85% 之二氧化錳 (MnO_2)。

深 究 示 要

工業上之稀少元素，從前以爲富有科學興趣之稀有元素，現已因科學之進展而證明對於工業甚爲重要，故關於此種物質之研究亦已獲得好的報酬。工業上之重要稀有元素爲何？各作何用？(Slosson: Creative Chemistry and Duncan: Chemistry of Commerce)。

第三十九章

鐳及放射性

放射性——鐳——鐳射氣氦——蛻變系——放射性元素及週期表
——原子核之蛻變——物質之可能單位——元素之互變——鐳之用途
——鐳與原子說。

515. 放射性. 化學上有數種元素具有特別之放射線,



圖259. 居禮夫人(1867-1933), 法國巴黎大學物理學教授。

其影響與X線極為類似；亦即，能透過黑紙等物質，影響攝影片，使驗電器放電，及使某種礦石發螢光等。此等影響首於1896年為法國科學家貝克瑞 (Becquerel) 氏所發現，貝氏彼時乃檢驗鈾 (uranium) 元素鹽類之結晶。此種現象謂之放射性 (Radio activity)。其後居禮氏 (Pierre Curie) 及其妻 (圖259) 根

據此點，繼續研究，始得分離較鈾放射性尤為活潑之兩三種其他

元素，其中之第一元素即為釷(Polonium)；但鐳之產量較豐，且為最重要之元素。

鐳以微量產於瀝青鈾礦(Pitch blende) (不純之氧化鈾)，三噸之礦石僅能製得一克之鐳。其分離手續之困難，複雜，費時，當可想見。

516. 鐳. 鐳(Radium) 為與鋇化學性質密切相似之金屬，實際亦為週期表中鋇下之次一元素，其鹽類及金屬製出者殊屬不少。由其純粹之化學性質觀察，則與鈣族之其餘元素概為相似。

雖然，鐳及其鹽類皆具有強烈之放射能力。此種性質與其鹽類之本性絕對無關，即就溴化鐳論，亦與游離之鐳有相似之明顯作用。實際用鐳，多為其鹽溴化鐳，此為保存及應用鐳素之普通形式。故放射性似為鐳原子本身之性質，與其化學結合無關。鐳及其鹽類之特殊放射能力可藉攝影板上之影響，驗電器之失電，及螢光幕之現象而證明之。

517. 鐳之三種線. 鐳鹽確能發放三種線(rays)，其各自之透力不同，且磁場對於每種之影響亦異。第 260 圖所示之實驗即示磁場對於鐳線之影響。第一種線謂之

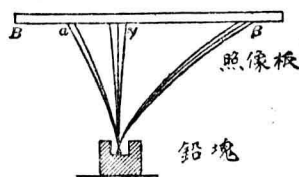


圖260. 磁場對於放射物質發出之線之影響。

α 線(alpha rays), 具有極小之透力, 爲由荷陽電之粒子構成。
 B 線(Beta rays)爲第二種, 其透力極大, 實爲與真空管中電子相同之電子流。第三種爲 γ 線(gamma ray), 不受磁場之影響。
 B 線通過固體物質, 能發生作用而生 x 線, 此 x 線即爲 γ 線。鐳之具有強烈放射性即因 γ 線或 x 線存在故。

518. 鐳之能. 鐳及其鹽另有一可驚之性質, 即其放射之本性及放射量與溫度及其他已知狀態完全無關。化學家現時無法改變其放射性。其在液態空氣中之變化, 與在最高溫度時完全相同。故與普通受極大溫度影響之化學反應概爲不同。

鐳鹽尙有另一種可注意性質: 即能繼續產生熱量, 常較周圍大氣溫度高三五度。發放之熱量曾設法測知, 每一克之鐳鹽每時可生 100 卡熱。此種熱量, 似可繼續發生, 不稍停止。但於後半章即知此種事實爲非, 因鐳可逐漸消失, 於 2000 年終, 即可損失其一半。曾有謂鐳爲永久能力之產源, 觀此當知其爲非也。

519. 鐳射氣. 氡. B 線爲電子流, 前既已知; α 線則爲荷陽電之氦原子, 因經累次之實驗, 皆可收集多數之“線”, 而生氡之特有線。故此種特殊事實亦得因之證明。

由鐳又可得另一種氣體, 其氣初名鐳射氣 (Radium emanation), 現已改稱爲鐳(radon), 此種氣體常繼續不斷由鐳化合物

中放出，並可由鐳鹽中出而得其純者，氡為元素之一，甚屬明顯，在週期律中，佔有稀有氣體族之末一位，其化學性質極不活潑且為單原子元素，其原子價為 222 適較鐳之原子量少 4 ，根據上述，故知由鐳可得二種定形之元素，一為已知之元素氡，一則為氦，氦與氡之生成，常在鐳化合物中繼續不斷，此必因鐳原子自身之蛻變；故能由一種元素之原子確實變為兩種其他元素之原子，氡之原子量，常亦與此有關，因適為鐳與氡原子量之差，鐳原子之此種蛻變現象，化學家從不能使之改變或調節，惟僅能加以觀察而已，故吾人不能謂化學家可使鐳變為氡及氦，但可謂鐳不顧化學家之行爲而自行轉變為此等元素。

520. 蛻變系。 鐳鹽發出之 B 線，並非由鐳分解為鐳射氣之一部份，實為後期蛻變之結果，鐳射氣自身亦可自行分解為他種固體元素，此種元素謂之鐳 A ，同時能產生另一 α 粒子（帶電之氦原子），鐳 A 又可繼續蛻變而為鐳 B, C, D, E ，及鐳 F ，鐳 F 破裂時，能生成元素鐳 G ，其原子量為 206 。在每次蛻變中，皆有一個電子或一個 α 粒子產生，鐳原子蛻變中後期射出之電子，方為鐳鹽射出之 B 線。

應注意者，最後之產物爲鐳 G。此元素不具放射性，因其不能再行蛻變，且無荷電之粒子射出，而其化學性質證明與普通之鉛極爲相似，所異者僅其原子量較小及密度不同而已。換言之，鐳 G 爲鉛之同位素。

取由放射礦(即含有鐳之礦石)製出之鉛實驗之，知其原子價及密度皆與普通鉛者不同。此種鉛元素(鐳 G)或因在放射礦中經鐳原子之蛻變而生成。此二種鉛具有相同之化學性質及 α 線景，但關於原子質量之性質則不相同，其存在之實驗事實即爲同位素存在之最初左證。

鐳每放一氦原子，即 α 粒子，即能減少元素原子量四單位(氦之原子量)。故由鐳至最後之鐳 G，共應有五次之蛻變。若由鐳(226)之原子量減去其應減之二十(4×5)單位，即得鐳 G 之原子量，即 206。由鐳礦取出之鉛，經實驗測定其原子量爲 206。故與普通鉛之原子量 207.2 相較，鐳 G 即鉛似屬毫無疑義。而鐳蛻變之系亦即因之完全。

521. 放射元素與週期表。由鐳蛻變而生之各種元素，其在週期表中之地位，於附圖內一併示明。此等元素所佔之地位，已藉 α 線景而決定，並經化學性質證明。在第四族內之三種元素，皆爲普通鉛之同位素，其中鐳 B 及鐳 D，二者皆具有放射性，鐳 G 則不活潑，上已述明。同樣，第五族內亦有

二放射元素，且皆為普通銻素之同位素。

除鐳系外，尙有其他蛻變系，鈾(Thorium)即似為另一放射元素系中之起點。鐳自身或為鈾放射蛻變漸次生成之產物，故非起點，實為一系之中間元素，鈾系及鈾系所生佔有週期表中地位之元素，則加星(*)以表明之(圖261)。

522. 原子核之蛻變。放射元素蛻變之解釋，以應用最近物之構造觀念為最確切。前曾知(§325)原子之構造乃由一陽核及電子環所組成，故放射元素之蛻變似為陽核之蛻變。當一種放射元素蛻變時，由核心射出者或為一電子(β 粒)，或為一雙重荷電之氦原子(α 粒)，或兩種粒子同時射出。核中失一電子，可將陽電(原子序)加一；故新生元素之地位應由週期表向右進一行。同時若失去一雙重帶電之氦原子，則陽電須減少二單位，而新元素之地位須左移二行。若有二電子及一 α 粒子消失，則新元素具有相同之電荷及原子序，故與其母體為同位素。關於此種變化，附圖略為表示，蛻變時元素之發出特種放射線，曾用物理方法以測定，多種放射元素，壽命極短，能於數分鐘即消滅其一半。且在大多數之情形，發生物質之量數太少，

致不能目視並稱量，但精確之物理方法可測定電子及核自行爆裂而射出之 α 粒子特性，此其結果當屬毫無疑義。

放射元素之核分解，並不與外圍電子有關，此點必須加以熟記，此等電子僅在新元素中從新組合，以與核中陽電相對應，不論元素是否為由放射變化而生成，其視電子（特別是外層，或價電子）排列而定之元素化學性質則屬相似。例如前於討論鉛時，知鉛為放射最後產生之物質，其與普通鉛之差異僅在原子量及密度而已。

523. 物之可能單位。放射蛻變之結果，使原子能自行破裂而生新元素之事實得以成立，例如氦原子及電子是。若原子之核亦能參預此變化，則核本身即為含有電子及荷陽電氦原子之複雜構造。現時一般學者之倡論，皆謂核由電子及質子 (Protons) 組成，所謂質子即為荷陽電之氫原子。故在放射蛻變時，每放射一 α 粒子，即須有四質子及二核電子，合併為雙重帶電之氦原子而放出。

若一切元素皆由質子及電子(有時在核中，有時在核外)所組成，其原子量必須皆為整數，因氫之原子量甚近於一，而質子之質量又可不計，但多數元素精密測定之原子量，皆與整數相差甚遠。亞斯東氏曾加以說明，謂僅因元素為同位素 (§224) 之

混合物故·各種同位素之原子量為完全整數，與測定者皆幾近似，故謂每一同位素為由氫核及電子構成，殆無疑義·

根據上述學說之物的構造，可研究氫而示其要·氫有二種同位素，其一之原子量為35，一之原子量為37，且其原子序皆為17：亦即，核之外圍共有17電子，其排列程序則為2, 8, 7. 核具陽電

為7，此為純粹之陽電，可由核電子及質子之多種排列而成·設想像原子量35之同位素具有35個質子（使其陽電35單位）及18個核電子，則其差 $(35-18) = 17$ ，即為所

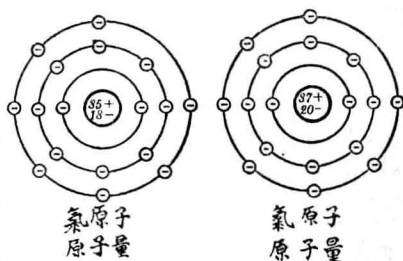


圖262. 氯之同位素.

求之原子序；同樣，原子量為34之同位素，必須有37個質子及20電子，而其原子序亦與前所得者相等，惟核之質量及原子量則有差異(圖262)·

524. **元素之互變**. 原子之核既為複雜構成體，則亦能由複雜之原子破裂為簡單之原子·此種現象謂之元素互之變(Transmutation of elements). 在放射元素間，此種現象繼續進行不已·但無法使之加速或減慢·英國物理學家瑞斯福特(Rutherford)(圖262)，曾作多數之實驗，證明當氦原子與 α 粒子衝擊時，即能生成氫原子，惟生成物質之數量太小，氫原子不能

籍化學方法測知，但僅能用物理儀器。瑞氏實驗實為“人工蛻變”

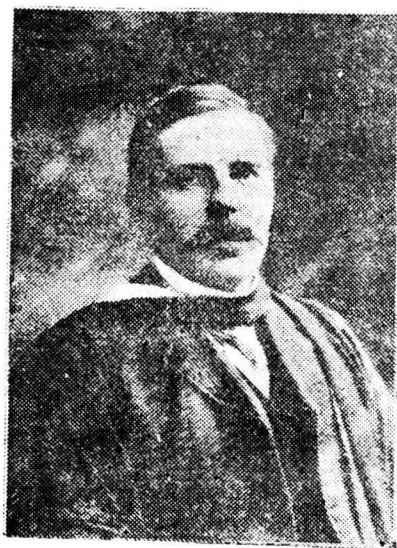


圖263. 瑞斯福特，英國劍橋大學物理教授，指明元素互變時發出各線之源及本性。

之先導。由鐳鐳爆裂射出之 α 粒子，具有之力量甚小，故可藉強烈電流及力量而施行同一之蛻變，此種新的方法，尚有待於化學家之發現。

5.25. 鐳之用途。

由鐳射出之放射線（特別是 B 線及 r 線）性質極為活潑，故亦似真空管中電流發出之 x 光，可藉其助而造像。鐳線對於生物具有極強之作用，

故曾設想能治療各種疾病，但結果則與預期者未能完全符合。惟用鐳處理數種毒瘤及相似之長成，則甚有益。鐳價甚昂，一克即值美金\$150,000。因其能繼續產生鐳射氣，此氣又可療治疾病，故常用氮以代鐳。每日可由鐳鹽抽同鐳射氣，並使集於微細之玻璃管內（圖264），然後將管倒立於毒瘤之附近，管中之鐳

射氣即按其蛻變系而不絕蛻變，最後生成鐳G且射出 α, β, γ ，等線。放射線與病態組織一經接觸，即產生治療之能力。

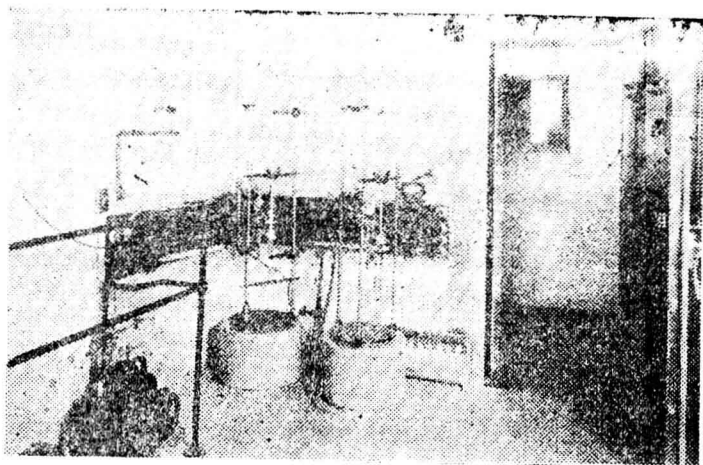


圖264.美國波斯頓州生物物理學實驗室收集鐳射氣之儀器。

不純狀態之放射元素，常用以製造發光塗料。用時與硫化鋅混合，鋅若與鐳之放射線接觸，即可發生螢光。

第三十九章撮要

凡礦石能似 \times 光而放出放射線者，謂之具放射性。由

鈾礦石中提出之鐳元素具有極強之放射性。

鐳與鋇之化學性質極為相似，其放射能力與其化學組成無關。普通用者多為溴化物。

鐳發出三種放射線， α 線為荷電之氮原子； β 線為電子； γ 線為由電子產生之X光。

鐳能徐徐連續不斷地放熱，又能放射出一種新元素謂之鐳射氣或氦。氦為稀有元素之一。鐳之不絕蛻變為一氦原子及一氮原子，並不能以任何方法改變並調節。氦亦能蛻變，由鐳成一系列產物而蛻變。最後之產物為鐳G。鐳G與普通鉛之化學性質相似，但具有不同之原子量。此二種鉛為同位素。

放射元素之研究使近世原子說擴張甚大，放射元素之原子甚不穩定。能自行蛻變放出氮原子或電子，或二者同時放出。普通元素之原子大半皆較穩固，約為核及核周之電子構成。

鐳在醫界用以治療毒瘤，不純粹之放射元素則用以製造螢光塗料。

習 題

1. 放射作用與普通化學反應有何區別？
2. 昔之科學家以為放射作用與物常住定律相違，何故？
3. 鐳之主要礦石為何？
3. 鈾為放射元素之母體，鉛為放射元素之終點產物，此二語有何意義？
4. 自鐳之實驗完成，使原子說發生何種重要之變化？

6. 何以鐳爲如此價昂之金屬？
7. 由鐳射出之 α β γ 線之區別性質爲何？
8. 應如何方能證明元素爲具放射性者？
9. 如何方可鑑別放射元素之活動力？
10. 鐳與鎊之最顯著區別爲何？
11. 何謂同位素？試用放射元素舉一例。
12. 試用近原子說表明元素互變之作用。

深 究 示 要

近世煉金術·昔之煉金家欲某一元素變爲另一元素，結果完全失敗。今日之化學家能見一種元素自行蛻變爲他種元素，但尚無法使之加快或減慢。近代煉金術與古代者有何區別？(Martins Modern Chemistry Russell's ABC of Atoms, and Tilden: Chemical discoveries).

復 習 題

1. 說明下列各物之一種有用性質，並舉出一種與此性質有關之用途：(a) HgCl_2 (b) Hg_2Cl_2 (c) AgNO_3 (d) Pb_3O_4 (e) CuSO_4
2. 作下列反應之方程式：
 - (a) 硝酸銀(溶液)與鋅
 - (b) 硝酸銀及溴化鉀
 - (c) 銀與熱濃硫酸
 - (d) 二氧化矽與熔融碳酸鈉
 - (e) 乙醇在氧中完全燃燒
3. 欲將 7.30 克氯化鈣結晶 ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 中之氯完全沉澱爲氯化銀，須用硝酸銀 (AgNO_3) 若干克？
4. 說明銅之用電提淨法·普通之銅較商業上之他種金屬純度若何？
5. 在攝影乾片中，何種物質有感光性？顯像藥之功用爲何？『定像』之意義爲何？

附 錄

關於氣體之數種物理原理

氣體之標準狀態。物質之密度爲其單位容積之重量；亦即每立方糶或一磅重量之克數。欲測定氣體如空氣氧氣氫氣等之密度，似覺困難，因氣體類皆質輕，難於秤重；且無定形，能充滿容器之內部。故其所遭受之溫度壓力，亦與其容積有極大之影響。吾人測量氣體，首須秤量已知容積氣體在既知溫度及壓力下之重量，然後再計算於標準狀態下所應佔有之容積。化學家一致公認，氣體之標準溫度及壓力爲攝氏零度 ($0^{\circ}\text{C}.$) 及 760 耗 (mm) 之壓力。吾人不需在 $0^{\circ}\text{C}.$ (冰之融點) 及 760 耗 (海面大氣之平均壓力) 下測量氣體之容積，因若知確實之溫度及壓力，即可求得其在標準狀態下所佔之容積。

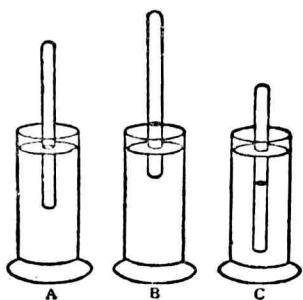


圖 265。水平面之不同影響氣體之容積。

大氣壓力之測量。在

水中收集氣體，常在水槽施元，且將量器成瓶中之水平面使與外圍水平面相同(圖 265)，此種動作，即爲使氣體遭受大氣之氣壓。欲測大氣之壓力，可讀氣壓計 (Barometer) 之刻度。

汞氣壓計 (圖266)構造之主要部份爲一與大氣壓力相平衡之水銀柱。普通多爲一約一呎長之堅質玻璃管,管之一端嚴密封閉。

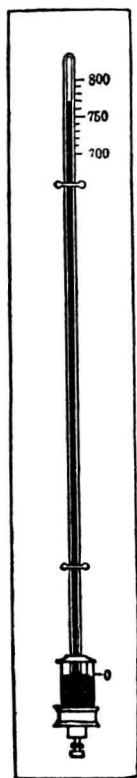


圖 266. 測氣壓

之汞氣壓計

然後用水銀(汞)充滿,並倒置之,使管之開端伸入水銀杯內。若在海面,管中水銀面即降至杯內水銀面以上 760 毫米處。管內水銀表面之空間,除有極微量之汞蒸氣外,別無他物。事實上亦即僅能製得之極完全真空。『讀氣壓計』僅爲確切測量收受器中液體表面以上水銀柱之高度。此種氣壓計因大氣自身常有變化,故可日日示其壓力之改變,且可示因觀察者升降而生變化之壓力變化。

氣體容積因壓力而變化。波義耳氏

(1626—1691)首由研究空氣,得知氣體可因壓力

而變化。其結果證明,若吾人使已知空氣容積遭

受某種壓力,則當壓力爲二倍時,其空氣容積必減少一半(圖264)。設空氣溫度一定,若將壓力加至三倍,空氣之容積即減爲三分之一。此種原理能應用於一切之氣體,普通謂之波義耳定律(Boyle's law),並可述之如下:

溫度一定，已知重量之氣體容積與壓力為反比。

用式表之，

則為：

$$\frac{V}{V'} = \frac{P'}{P}$$

或 $PV = P'V'$ (I)

此處 V 及 P 表示已知重量之氣體與某種溫度下之容積及壓力，而 V' 則為在同一溫度及不同壓力 P' 下之容積。

例如，設於 740 耗時量得某定量氧之容積為 1200cc. 若溫度一定問在標準壓力下之容積為何？

根據波義耳定律

$$PV = P'V'$$

將題內各值代入，

即得

$$760V = 740 \times 1200$$

$$\text{或 } V = \frac{740 \times 1200}{760} = 1169 \text{ cc.}$$

題內氣體若在標準壓力下，則其所受壓力顯較前者加大，故其體積當應減少，注意及此，對於求得結果之核算，甚為有用。

註· 求解化學上之此種問題，當以用四位對數表為省時，如能用計算尺計算，當屬更佳。普通答數則以三位有效數值 (§77) 為真確。

問 題

1. 設溫度不變，當壓力由 770 耗變為 750 耗時，問 45cc 氫之容積為何？
- $$\therefore \frac{V}{V'} = \frac{P'}{P} \quad \therefore \frac{45}{V'} = \frac{77}{75} \quad \therefore V' = \frac{45 \times 77}{75} = 44$$

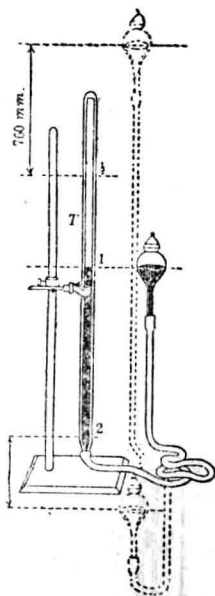


圖 267. 指示波義耳定律之儀器水銀器之昇降可使壓力變化。

2. 設於 15°C 及 745 耗下量得氧之容積為 380cc, 問在同一溫度及 760 耗下之容積為何?

3. 某種氣體於 60 耗及 20°C 時之容積為 45 cc, 問其在 80 耗及 20°C 時之容積為何?

4. 若某定量之氣體在標準壓力(760 耗)下佔有之容積為 950 cc. 設溫度一定, 問若受有 77 耗之壓力, 其應佔之容積為何?

5. 氧在鋼筒售賣, 其所受之壓力為每立方吋 150 磅. 氣體用竭, 壓力亦減. 若壓力降為 30 磅時. 問遺留氣體為原先之幾分之幾?

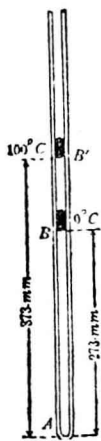


圖263. 含有
空氣及水銀
之管

氣體容積因溫度而變. 物質遇熱即漲,

盡人皆知. 例如, 若將溫度計加熱, 管內之水銀或醇即可澎漲而上昇. 氣體加熱, 澎漲較液體為甚, 此種情形, 或有人不甚注意. 例如, 空氣澎漲較水約大九倍. 其最奇者, 一切氣體之澎漲率幾皆相同.

氣體澎漲之數量, 極易約略測量之 (圖 268).

設起首試驗之氣體容積為 273 cc, 且在 0°C , 則當由 0°C . 將氣體冷至 -1°C . 時, 其容積必減為 272cc. 冷至 -10°C . 時, 空氣之體積必變為 263 cc, 若繼續冷却使空氣以同一之速率縮減, 則在 -273°C . 時空氣之容積必變為零. 實際吾人從未能取得溫度能冷至 -273°C . 之氣體, 因已知之氣體皆於未達此溫度前即可變為液體. 但此種溫度 -273°C . 對於研究氣體實有特殊之興趣, 故常謂為絕對零

度(Absolute zero),其由此點量得之溫度則爲絕對溫度(Absolute temperatures),常以A表之。例如 0°C .爲 273°A , 50°C 爲 323°A ,而 100°C ,爲 373°A .欲由攝氏溫度變爲絕對溫度僅須加以273度即可(圖269)。

查理氏定律. 絕對溫度表

對於化學家甚感興趣,因若壓力一定而溫度不同則兩種已知重量氣體所佔之容積與其絕對溫度爲正比例。此定律謂之查理氏定律(Law of Charles)。

氣體之容積及溫度間之關係可用極精密之代數式表示之：

$$\frac{V}{V'} = \frac{T}{T'} \quad (\text{II})$$

此處V及V'代表同一壓力及不同絕對溫度T及T'下各種氣體之容積。設容積爲V時攝氏表上之溫度爲t,則 $T = 273 + t$;同理可知 $T' = 273 + t'$,

例如,溫度 15°C .時測得某種氣體之容積爲320 cc,設壓力一定,問在 0°C .時所佔之容積爲何?

第一步先將問題內之攝氏溫度變爲絕對溫度,,即加以273;然後代入查理士定律之方程式中:

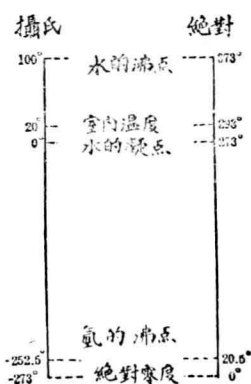


圖 269. 攝氏表及絕對溫度表之分度。

或
$$\frac{V}{320} = \frac{273}{273+15}$$

$$V = \frac{320 \times 273}{288} = 303 \text{ cc.}$$

注· 求解此類問題，學生必須將其結果與已知容積相較，視其是否合理· 若在實驗室中測得某種氣體之溫度為 20°C ，則在標準狀態下必須縮減百分之 7。

問 題

1. 設壓力固定，於 17°C 時量得氧之容積為 160 cc. 問在 0°C 時應佔之容積為若干？
2. 設於 -10°C 及 760 mm 下量得氣體之容積為 250 cc. 問在標準狀態下之容積為何？
3. 某種氣體在 0°C 量時，佔有容積 100 cc. 若壓力一定，問加熱至 30°C 之容積為若干 cc.？
4. 已知氫在 11°C 之容積為 560 cc. 設加熱使其容積增加為 1000 cc. 問此時溫度在攝氏表上為何，設其壓力保持不讀？
5. 壓力不變，若將在 200°C 之氣體 2 鎊冷至 0°C ，其所佔之容積有何變化？

氣體方程式· 實際，當化學家變氣體為標準狀態之容積時，常須將溫度及壓力同時改正，若將波義耳及查理士二定律合為一方程式，則殊有用：

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'} \quad (\text{III})$$

由上式易知，當 $T=T'$ 時上式即還原為方程式 I (波義耳定律)，若 $P=P'$ 時，上式變為 $V/T=V'/T'$ ，此為方程式 II (查理士定律) 之另一形式· 方程式 III 謂之氣體方程式 (gas equation)*。

例如，設欲求某量氣體在標準狀態下，即 0°C 及 760 托下之容積· 並知其於 15°C 及壓力 740 托時之容積為 1200 cc.

* 此種氣體定律尚有數種缺點，其討論不在本書範圍內，惟僅理想氣體能適用上述定律。

則可將各值代入方程式III，即得

$$\frac{740 \times 1200}{273 + 15} = \frac{760 \times V'}{273 + 0}$$

故

$$V' = \frac{740 \times 1200 \times 273}{760 \times 288} = 1100 \text{ cc.}$$

水蒸氣壓力之改正。 若於水中收集氣體，且使量器內外之水平面皆相等，則瓶內氣體即在大氣壓力下。但水之一部份可蒸發於氣內，故瓶內容積之一部份當為水蒸氣所佔。水蒸氣具有壓力，且隨溫度而變。溫度加增，水蒸氣壓力亦即加增，其數值示於附錄之表內。

水中收集氣體，其容氣瓶內之壓力當為氣體壓力與水蒸氣壓力之和，且此壓力等於外界之壓力，即大氣壓力。但吾人欲求者，僅為所收集氣體之壓力。因水蒸氣不易移去，故須另為設法改正。其法即由氣壓表之壓力，減去以水銀耗數表示之水蒸氣(水膨脹)壓力，即得乾燥氣體之壓力，或謂之改正壓力(Correct Pressure)。計算時即用此法。

注。 附錄之表指明各種溫度下水蒸氣之壓力。

例如，若於氣壓計 740 耗，溫度 25°C 時。某氣體之容積在水上量得為 300 cc. 問在標準狀態下之容積為何？

由水蒸氣壓力表知 25°C. 之水蒸氣壓力為 24 耗；故改正壓力應為 740—24 或 716 耗。

代入氣體方程式，得

$$\frac{716 \times 300}{298} = \frac{760 \times V'}{273}$$

故
$$V' = \frac{716}{760} \times \frac{273}{298} \times 300 = 259 \text{ cc.}$$

水平差之改正。前曾假定氣體係在水上或水銀上收集，且量器內外之水平相等。實際，器械不易如此裝置，故對於水平須加以改正。當器內水平較器外者為低（圖265 c），則其壓力力較大氣壓力為大；反之，若器內較器外之水平為高（圖265B），則其壓力小於大氣壓力。故若所用之液體為水銀，其水平之差可加於氣壓計之高度，或由之減去。又因水之重約為水銀之

$$\frac{1}{13}，故水之水平差改正亦應為水銀之 \frac{1}{13}。$$

例。設在水上用瓶收集氣體，其容積為 210 cc，瓶內水平較水槽高 80 糎，且溫度為 22°C，壓力為 764 耗，試求在標準狀態下之改正容積。

解。由附錄之表，知 22°C. 之水蒸氣壓力約為 20 耗，故其改正壓力為：

$$\begin{array}{l} \text{水蒸氣} \quad \text{水平差} \\ 764 - 20 - \frac{80}{13} = 738 \text{ 耗.} \end{array}$$

改正時之耗數可採最近之整數，則其錯誤較觀察氣壓計及容積者尚較少也。

然後代入氣體方程式，得

$$\frac{738 \times 210}{295} = \frac{760 \times V'}{273}$$

$$V' = \frac{738}{760} \times \frac{273}{295} \times 210 = 189 \text{ cc.}$$

核算：由題易知，因壓力減少之容積約為 3%，由溫度減少者約為 7%，故因壓力及溫度二者可減少容積 10%。

習 題

1. 當 22°C. 及 746 耗時，量得某種乾燥氣體之容積為 1050 cc. 問其在標準狀態下之容積為何？

2. 溫度 22°C. 及氣壓 738 耗時，用量瓶在水面上集得混有水蒸氣之氫 45.3 cc，求在標準狀態下乾燥氫之容積。

3. 20°C. 及 75 厘壓力時，在水面上集得氣體 10 蚘，然後使通過乾燥劑，並於水銀中捕集之，設溫度及壓力保持不變，問其容積為若干？

4. 在水面用量瓶收集氮氣，若瓶內外水平面等高，溫度為 24°C，壓力為 770 耗，測得其容積為 80 cc.，求其標準狀態下之容積。

5. 當 18°C 及 745 耗時，於水銀面上集得氣體 40 cc，其時瓶內液面較瓶外液面低 80 耗，試改算為標準狀態下之容積。

6. 用量杯在水面收集氫氣，當內部水平面較外部水平面高 10 厘，溫度 15°C. 及壓力 750 耗時，其容積測得為 180 cc：試求在標準溫度下之改正容積。

7. 玻璃盛有一竈空氣，在 20°C. 及將其密封並加熱至 200°C. 設原先空氣之壓力為每平方吋 15 磅，試求瓶中空氣之壓力（每平方吋之磅數）。（瓶中之容積設為不變者）。

8. 一鋼筒壓縮氣體，在 30 氣壓及 27°C 時之容積為 40 蚘，設鋼筒在屋內破裂，屋中壓力為一氣壓，溫度為 17°C，問膨脹後氣體之容積為何？

9. 在壓力765耗溫度 15C. 下,某定容積之氧爲40CC. 問在740耗及25°C下之容積爲若干?

10. 測管含氫20立方糵, 管內水面較管外水平面高39耗, 試求其改正壓力. 假定氣壓表爲740耗, 溫度爲21°C.

參 考 書 目 錄

- A B C of Atoms—Bertrand Russell. E.P.Dutton and Co.
 Chemical Discovery and Invention in the Twentieth Century—Sir William A. Tildin. E.P.Dutton and Co.
 Chemistry in Agriculture—edited by J.S.Champerlain. The Chemical Foundation, Inc.
 Chemistry in America—E.F.Smith. D.Appleton and Company.
 Chemistry in Industry. 2 volumes—edited by H. E.Howe. The Chemical Foundation, Inc.
 Chemistry in the Service of Man—Alex. Findlay. Longmans, Green, and Co.
 Chemistry in the World's Work—H.E. Howe. D. Van Nostrand Co.
 Chemistry of Commerce—R.K. Duncan. Harper & Brothers.
 Creative Chemistry—Edwin E. Slosson. The Century Co.
 Discoveries and Inventions of the Twentieth Century—Edward Cressy. E. P. Dutton and Co.
 Essays in Historical Chemistry—E. Thorpe. The Macmillan Co.
 History of Chemistry—F.J.Moore. Mc Graw-Hill BookCo.
 Modern Chemistry and its Wonders—G. Martin. D. Van Nostr—and Company.
 Non-Technical Chats on Iron and Steel L.W.Spring.Frederick A. Stoksef Company.
 Outlines of Industrial Chemistry—F. H. Thorp and W.K.-Lewis. The Macmillan Co.
 Photography for Students of Physics and Chemistry, Louis-Derr. The Macmillan Co.
 Science Remaking the World—Otis W.Caldwell and Edwin E. Slosson. Doubleday, Page and Co.

固體在水之溶解度

此表指明無水固體於所述溫度下溶於 100 克水中而為飽和
溶液之克數。

物 質	分子式	0°C.	10°C.	20°C.	100°C.
氯化銨	NH ₄ Cl	29.4	33.3	37.2	77.3
氯化鋇	BaCl ₂	31.6	33.3	35.7	58.8
氫氧化鈣	Ca(OH) ₂	0.185	0.176	0.165	0.077
硫酸銅	CuSO ₄	14.3	17.4	20.7	75.0
氯化鉀	KCl	27.6	31.0	34.0	56.7
硝酸鉀	KNO ₃	13.3	20.9	32.0	246.
氯化鈉	NaCl	35.7	35.8	36.0	39.0
蒸糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	179.	190.	204.	487.

氣體在水之溶解度

(在 15°C. 及 760mm. 壓力下)

氣 體 名 稱	一 呎 水 所 吸 收 之 容 積
極 溶	
氨	802. 呎
氯化氫	458. “
二氧化硫	47.3 “
能 溶	
硫化氫	3.05 “
氯	2.63 “
二氧化碳	1.02 “
微 溶	
氧	0.034 “
氫	0.019 “
氮	0.018 “

水蒸氣之壓力表

(水銀柱之耗數)

溫 度	壓 力	溫 度	壓 力	溫 度	壓 力
0°C.	4.6mm	11°C.	9.8mm.	22°C.	19.8mm.
1°	4.9	12°	10.5	23°	21.0
2°	5.3	13°	11.2	24°	22.3
3°	5.7	14°	12.0	25°	23.7
4°	6.1	15°	12.8	26°	25.1
5°	6.5	16°	13.6	27°	26.7
6°	7.0	17°	14.5	28°	28.3
7°	7.5	18°	15.5	29°	29.9
8°	8.0	19°	16.5	30°	31.7
9°	8.6	20°	17.5	50°	92.3
10°	9.2	21°	18.6	100°	760.0

重要氣體之密度

於標準狀態下一升之約略重量

乙炔(C ₂ H ₂)	1.16	克
空氣	1.29	”
氨(NH ₃)	0.77	”
二氧化碳(CO ₂)	1.98	”
一氧化碳(CO)	1.25	”
氯(Cl ₂)	3.17	”
氦(He)	0.18	”
氫(H ₂)	0.09	”
氯化氫(HCl)	1.64	”
硫化氫(H ₂ S)	1.54	”
甲烷(CH ₄)	0.72	”
一氧化氮(NO)	1.34	”
氮(N ₂)	1.25	”
一氧化二氮(N ₂ O)	1.98	”
氧(O ₂)	1.43	”
二氧化硫(SO ₂)	2.93	”

元素對照表

名稱	符號	原子量	名稱	符號	原子量	名稱	符號	原子量	名稱	符號	原子量
氫	H	1.008	鈣	Ca	40.07	鉍	Y	88.9	銻	Ta	181.5
氦	He	4.00	鈦	Ti	45.10	鎳	Zr	91.0	錳	W	184.0
鋰	Li	69.40	鈦	Ti	48.1	鈷	Cb	93.1	銻	Re	P
鈹	B	9.02	鈦	V	50.96	鉬	Mo	97.0	銻	Os	190.8
硼	Be	10.82	鉻	Cr	52.01	鎳	Ma	P	銻	Ir	193.1
碳	C	12.00	錳	Mn	54.93	鈷	Ru	101.7	銻	Pt	195.23
氮	N	14.008	鐵	Fe	55.84	鈷	Rh	102.91	銻	Au	197.2
氧	O	16.000	鈷	Co	58.94	銻	Pd	106.7	銻	Hg	200.61
氟	F	19.00	鎳	Ni	58.69	銀	Ag	107.880	銻	Tl	204.39
氖	Ne	20.2	銅	Cu	63.57	鎳	Cd	112.41	銻	Pb	207.20
鈉	Na	22.997	鋅	Zn	65.38	鎳	In	114.8	銻	Bi	209.00
鎂	Mg	24.32	錳	Ga	69.72	鎳	Su	118.70	銻	Po	210.0
鋁	Al	26.97	鎳	Ce	72.60	錳	Sb	121.77	銻	Ru	222.
矽	Si	28.06	砷	As	74.96	碲	Te	127.5	銻	Ra	225.95
磷	P	31.027	硒	Se	79.2	碘	I	16.932	銻	Ac	227.
硫	S	32.064	溴	Br	79.916	氙	Xe	130.2	銻	Th	232.15
氯	Cl	35.457	氬	Kr	82.9	銻	Cs	132.81	銻	U	238.17
氬	Ar	39.91	銻	Rb	85.44	銻	Ba	137.37			
鉀	K	39.096	銻	Sr	87.63	銻	Hf	180.8			