

最新標準

高中化學

下 冊

周雲廷編

最新標準

高中化學

下 冊

周雲廷編

目 錄

第二十九章	✓ 氮之化合物	259
第三十章	✓ 硝酸, 亞硝酸, 定氮法	271
第三十一章	✓ 氮族元素及肥田料	281
第三十二章	✓ 矽及窯業	299
第三十三章	碳及其氧化物	311
第三十四章	碳氫化物, 石油及頁岩	325
第三十五章	煤焦油化合物, 火焰	356
第三十六章	醇, 醛, 酮, 香精油	348
第三十七章	醴	361
第三十八章	有機酸, 脂, 肥皂	376
第三十九章	蛋白質, 食物, 生物鹼	388
第四十章	✓ 金屬, 合金	399
第四十一章	✓ 鹼金屬族元素	407

第四十二章	鈷族元素	429
第四十三章	鹼土金屬族元素	446
第四十四章	鎂與硬水	460
第四十五章	鎂族元素	469
第四十六章	硼與鋁	479
第四十七章	錫與鉛	490
第四十八章	鉻族元素及錳	501
第四十九章	鐵族元素	513
第五十章	鉑族元素	534



3 1760 3244 3

MG
G-1-8
34

第二十九章 氮之化合物

1. 緒論

單體元素氮及其於自然界之循環，已於第六章述及矣。因其為蛋白質之主要成分(參照第三十章氮肥料及第三十九章蛋白質)，又為製猛烈炸藥、染料及許多氮化物之主要原料，故其化合物至關重要。

氮化物多不穩固，成遊離分子狀態之趨勢頗強，其所以可用為炸藥者，亦基於此種性質。

今擇氮化合物中與化學基本知識有關者數種類，略述之。

第一節 氮之氧化物

氮之氧化物共為六種，計：

1. 一氧化氮(NO , Nitric oxide)為無色氣體。
2. 二氧化氮(NO_2 , Nitrogen dioxide)為紅棕色氣體。
3. 亞氧化氮，即笑氣(N_2O , Nitrous oxide)，為無色氣體。
4. 三氧化二氮(N_2O_3 , nitrogen trioxide)於低溫時為液體或固體，高溫時則分解。
5. 五氧化二氮(N_2O_5 , nitrogen pentoxide)為白色結晶。

固體。

6. 四氧化二氮(N_2O_4 nitrogen tetroxide)為 NO_2 之疊合體,為淡黃色氣體,於低溫時存在,高溫時分解為 NO_2 。

六種氧化物中,最重要者為前三種,餘者均較不穩固,亦無特殊之重要。

2. 一氧化氮

(A)製法: a. 氮與氧之混合物,若通過電火花,如圖 119, 即組合生此氣,商業上多以此法製之。

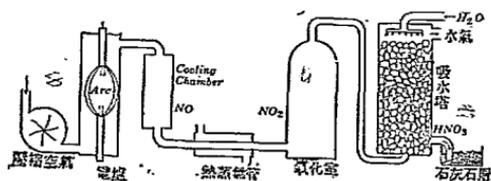
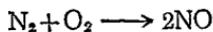
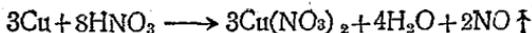


圖 119. 電弧法製一氧化氮



b. 以銅屑與比重 1.2 之硝酸相作用,硝酸還原則生此氣。或以硝石與銅屑之混合物,加濃硫酸亦可生此氣。二者反應相同。



c. 硝酸與亞鐵鹽相作用,再加濃熱鹽酸,硝酸即分解生此氣。



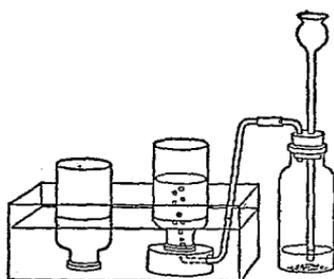
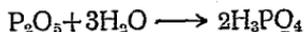
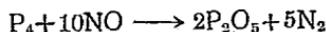


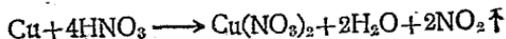
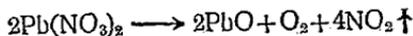
圖 120. 實驗室製一氧化氮法

(B)性質： 一氧化氮爲無色有毒之氣體，不可燃，不助燃。與氧之愛力極強，極易與之化合生紅棕色之二氧化氮，此爲鑑別氧或一氧化氮之方法。碳及硫等不能於此氣中燃燒，即方燃着之磷，入此氣中亦能熄滅。但若於空氣中燃燒猛烈後，再置於此氣中，能繼續燃燒，發強烈之光輝。燃燒完畢後，加水少許，再以試紙試之，呈酸性反應，其變化可以方程式表之。



3. 二氧化氮

(A)製法： 一氧化氮與氧相遇即生二氧化氮。硝酸鉛加熱亦生此氣。銅屑與濃硝酸相作用亦生此氣。



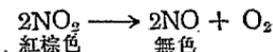
(B)性質： 二氧化氮於尋常溫度時爲紅棕色，有

臭,有毒之氣體,極易溶於水,溶水後有以下二種可能之變化:

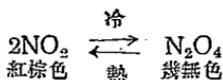


以上二種變化於溫度有關。溫度低,生第一式之變化。溫度高,生第二式之變化。

二氧化氮為優良之氧化劑,因其易變為一氧化氮而放氧,此種作用於高溫時甚顯著。



於低溫度時(或云冷卻之),紅棕色漸褪,終變為淡黃色(幾為無色)之氣體,其分子量恰增大二倍,可知已變為四氧化二氮,乃二氧化氮之疊合體(Polymer)。再遇熱,復變為二氧化氮。



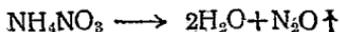
二種以上化合物,其中各成分及成分之百分率均相同,而分子量其一為其他之整數倍數,即為疊合體。學者試回想氟化氫之分子式,因溫度之不同,有何可能之分子式(參照第二十六章第十三段)?

4. 亞氧化氮(笑氣)

(A)製法: 亞氧化氮又名一氧化二氮,為一種有麻

醉性之氣體，故普通名為笑氣。

可以硝酸銨加熱分解製取之。



(B)性質：亞氧化氮為無色氣體，較空氣重1.5倍，幾無臭，濃厚者微有甜味。為不穩固之化合物，易分解為氮及氧，

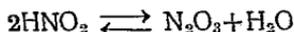
因而此氣有助燃性。無可燃性，

可溶於冷水，但不易溶於熱水。對於神經有麻醉作用，外科割病時，多用以為麻醉劑。

氧與笑氣可以一氧化氮鑑別之，因笑氣與一氧氮無作用，氧與一氧化氮相遇，生棕紅色之二氧化氮。

5. 三氧化二氮及五氧化二氮

一氧化氮及二氧化氮之混合氣體冷卻之，即生三氧化二氮之藍色液體，再冷之，可成固體之三氧化二氮。若再遇熱，又生相反之變化。三氧化二氮遇水則化合為亞硝酸，故三氧化二氮又名亞硝酸酐(Nitrous anhydride)。亞硝酸亦為不穩固之化合物，能自行分解為三氧化二氮及水。



五氧化二氮又名硝酸酐(Nitric anhydride)，因其遇水有猛烈之化合現象而生硝酸。硝酸雖亦為不穩固之化合物，但不能自行分解，必須加入相當之吸水劑(如 P_2O_5)，方可分解

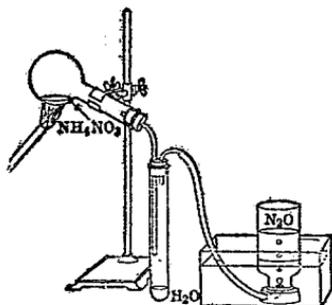
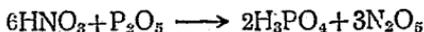
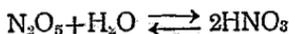


圖 121. 製笑氣

爲五氧化二氮及水。



此爲製取五氧化二氮之方法。五氧化二氮亦爲不穩固之化合物，能分解爲二氧化氮及氧，故可用爲氧化劑。又可用爲吸水劑。

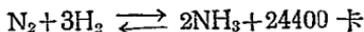
第二節 氮之氫化物

氮與氫之化合物計有三種：一爲氨 (Ammonia)，一爲聯氨 (Hydrazine N_2H_4)，一爲氫氮酸 (Hydronitric acid HN_3)。三者之中，對於常識方面，實驗方面，工業方面，以氨爲極重要。

6. 氨 (NH_3)

氨又名鹼精，俗呼阿母尼亞，爲惡臭無色之氣體。空氣中有時含此氣體，乃含氮動植經腐爛而生。其製法約有三種。

(A) 氮氫組合法： 此法爲哈伯 (Haber) 氏所發明，故又名哈伯氏法，於 500°C 及約 200 氣壓下，使氮氫混合氣體相組合成氨。不過僅有 8% 爲氨，餘者仍爲氮及氫之混合氣體即達平衡，不能增進產量。

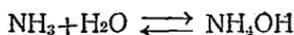


後經克勞德 (Claud) 氏改正，壓力增至 1000 以上，又因其生

成時爲放熱作用，溫度以低爲宜（溫度愈低，反應速度愈遲緩），再以鐵粉爲觸媒，以鉛酸鉀爲增進劑，可得 85% 之氮。生成後，卽以水吸取之，其餘之氮及氫，可再相作用。

學者應參考平衡章，此法製氮因何須增加壓力及降低溫度？並根據此反應，證明氮分子應含二原子。

(B) 由煤製氮：乾餾軟煤或木材（參照第三十三章第 3 段）時，成分中之氮及氫卽化合爲氮，與其他雜質相混蒸發而出。設法提煉之，再使其溶於水，可得氨水。氨水遇熱復分解爲氮及水。



(C) 由銨鹽製氮：銨鹽與鹼類共熱，則互相化合起複分解作用而生氮。此法甚屬便利，實驗室皆以此法製氮。

實驗 27：取消石灰（鹼類中價廉者）及氯化銨各約 10 克，放入試管內，如圖 122，加水少許，混合均勻後，微熱之，卽有氮經導管入大口瓶內，因其比空氣輕，且爲極易溶於水之氣體，故須將大口瓶倒置，以排除空氣法收集之。欲得乾燥之氮，必須先經過乾燥劑，再收集之。用於製氮之乾燥劑爲石灰（氧化鈣），其他若硫酸，五氧化二氮，氯化鈣，五氧化二磷等普通之乾燥劑，不可用於此處。學者試思其故爲何？

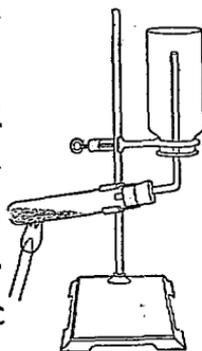
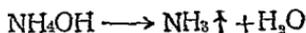


圖 122.
實驗室製氮



7. 氨之物理性質

氨為無色有惡臭之氣體，為空氣重 0.59 倍，極易溶於水，於標準狀況時，每體積水，可溶此氣約 1300 體積。溶於水後為氨水，氨水愈濃，比重愈小，因其溶解後體積大增所致。氨極易液化，一個氣壓下，於 -33°C ；或 4.2 氣壓下，於 0°C ，即可凝為液體。液態時，若壓力減低，復化為氣態，並吸收熱能，因此可為使寒劑。冷藏室及人造冰，均利用氨此種性質為之。

8. 人造冰

如圖 123，受壓力之氨經 A 口入 B 管，以冷水冷却之。氨於凝為液體時放熱能，因受冷水之噴澆，盛氨管之溫度，永不較高，及流至 C 口，管之體積增大，氨因驟減壓力，

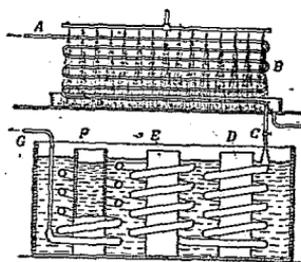


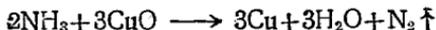
圖 123. 用氨製人造冰

變化為氣態，而吸收熱能，於是盛氨管溫度降低。經 G 復至 A。往復循環，則池內之鹽水溫度愈降愈低，終使筒內之純水結為冰矣。

9. 氨之化學性質

(a) 氨於較高溫時不穩固，能分解為氮及氫，故氨可用為還原劑，如氧化銅加熱時，通入此氣，銅可被還原，並生氮

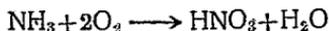
及水。



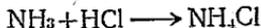
(b) 氨溶於水是爲物理作用；但溶解後，即與水相化合爲氫氧化銨，是爲化學作用；氫氧化銨再解離爲銨離子 (NH_4^+) 及氫氧負離子 (OH^-)；故氨水爲鹼性。氨水再遇熱，復有相反之進行。



(c) 氨於純氧內能燃燒，但於空氣內，離開火焰時，不能繼續燃燒。氨與氧之混合氣，若加入鉑粉（觸媒），能化合生成硝酸（參考下章由氮製硝酸）。



(d) 氨與氯化氫遇，即立生白色之烟霧，生成物爲氯化銨，爲微小乳白色固體，懸浮於空氣中，有用此以爲人造霧者。



10. 銨鹽

銨與酸相化合即成銨鹽。銨鹽之銨爲原子團，不能單獨存在，成一價陽離子 (NH_4^+)，有若金屬，故書作“銨”。

氨與鹽酸或氯化氫相化合，生氯化銨。或氨水與鹽酸相中和，亦生氯化銨。氯化銨商名鹵砂，係

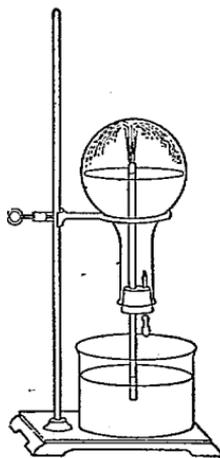
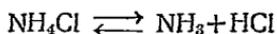
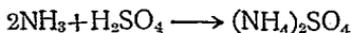


圖 124. 氨溶於水之試驗

白色固體，遇熱復分解，極易溶於水。為製氨及乾電池之主要原料。



氨與硫酸相作用，生硫酸銨，為無色結晶體，易溶於水。遇熱分解為氨，二氧化硫，及氮等。可用以為肥田料，及製氨之原料。



氨與硝酸相作用，生硝酸銨。與氫硫酸相作用，生硫化銨。與碳酸或二氧化碳相作用，生碳酸銨。均為重要之銨鹽。硫化銨及碳酸銨，為不穩固之化合物，於平常溫度即易分解。硝酸銨遇熱，分解生笑氣。

11. 氨及銨鹽之用途

氨為製氨化合物之主要原料。又可為使寒劑及醫藥。因氨水為鹼性液，家庭中用以洗滌器物。若被蚊蟲，蝸，蜂螫傷後，擦用此水，能消腫止痛。銨鹽之用途尤廣，除用為製氨，乾電池，氮肥外，又為製其他氨化合物之原料。硫化銨於實驗中，可用以檢驗某種金屬離子。硝酸銨可製炸藥等。

12. 銨鹽之檢驗

銨鹽遇鹼性液，加熱即生氨（參照氨之製法）由其特殊之臭味，即可鑑明之。或以紙片沾有濃鹽酸液，置於盛此混合物之器口，即生氯化銨之白色烟霧。

第三節 其他氮之化合物

13. 氰(C₂N₂)

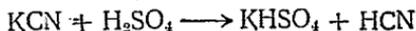
以碳爲電極，於氮中通電流，射火後，即有氰之生成。於實驗室中，多以氰化汞分解製取之。



氰之分子式亦可書爲(CN)₂，乃無色有臭有毒之氣體，燃燒後生二氧化碳及氮。

14. 氫氰酸及其鹽類

硫酸與氰化物相作用，加熱生氰化氫之氣體，遇冷可凝爲液體，溶於水，即與水化合爲氫氰酸。

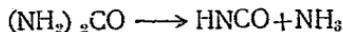


氫氰酸之鹽爲氰化物，如氰化鈉及氰化鉀等，均爲常見之氰化物。

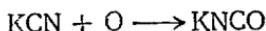
氰化物亦爲有毒之化合物，少量即足以致命，故氰化氫多用爲殺虫劑。氰化鉀及氰化鈉可溶解金及鉑，由金鏝或鉑鏝提煉金及鉑多用之。

15. 氰酸(HNCO)及脲((NH₂)₂CO)

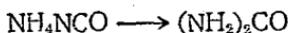
氰酸之分子式爲HNCO，由脲加熱分解製成，不穩定，於低溫時能存在，爲弱酸之一種。



氰酸鉀及氰酸銨爲較重要之氰酸鹽。氰酸鉀固可由氰酸製取，若以氰化鉀與氧化劑處理之，亦可生氰酸鉀。



氰酸銨可由氰酸與硫酸銨相作用，加熱製取之。生成物再加熱，蒸發後，可生脲，又名尿素。



此爲人造脲。脲爲動物排泄尿內之主要成分，乃由蛋白質分解生成者。自由實驗室內人造脲發明後，有機化合物與無機化合物之界線，顯然消失。有機化合物改稱含碳化合物矣。

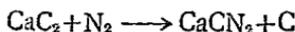
脲爲無色結晶體，能溶於水及酒精。分解後生氨及二氧化碳。



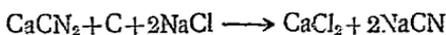
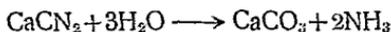
實驗 28： 取所排泄之尿約 500cc. 蒸發之，至約爲 20cc. 時，放於水浴器上再蒸發之，至約爲 2cc. 時取下冷卻，加入純酒精約 10cc.，再於水浴器上蒸發至乾，即得無色結晶體之脲。

16. 氰化鈣 (CaCN_2)

電石於純氮中加高熱(約 1200°C)即生此化合物，此乃氫氰酸(H_2CN_2)之鹽，二氫被鈣取代而成。



氰氨化鈣若混有 40% 石灰及炭等,商名爲氮石灰 (Lime nitrogen),爲最優良之含氮肥田料。氰氨化鈣若以熱蒸汽處理之,則生氮。若以食鹽及炭處理之,則生氰化鈉。故又爲製氮及氰化鈉之原料。



問 題

1. 笑氣與氧之性質相類似,如何分辨之?
2. 人造冰如何製法?利用氮之何種性質?
3. 普通製氮之方法有幾?說出其名稱。以何者爲經濟?何者爲便利?
4. 製氮時如需用乾燥劑時,以何物爲宜?何故?
5. 銨鹽如何鑑別?氨水於家庭中有何用途?
6. 氮與銨區別之點何在?
7. 乾燥之氮與乾燥之試紙是否有影響?試言其理。
8. 根據勒沙特利爾定律(參照第二十章)說出氫氮組合製成氮時,應如何進行。
9. 人造尿如何製成,何以自人造尿發明後,有機化

合物與無機化合物之界線消失？解釋之。

10. 由身體內所泄出之尿,如何製成脲?並說明脲之性質。
11. 設由電石與氮相作用製氮,寫出其變化之方程式。
12. 寫出以下之均衡方程式:
- a. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \longrightarrow$
 - b. $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow$
 - c. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \longrightarrow$
 - d. $\text{CaCN}_2 + \text{C} + \text{NaCl} \longrightarrow$
13. 設由熱鎂與氮相作用生氮一升(標準境狀),問於 20°C 及765mm時需氮若干克?
14. 設銨水之密度為0.882,含氮之百分率為35%,問每100cc.內含氮幾克?
15. 硫酸銨為肥料之一種,問內含氮之百分率若干?

第三十章 硝酸 亞硝酸 定氮法

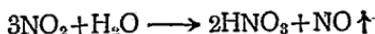
第一節 硝酸(HNO₃)

1. 重要

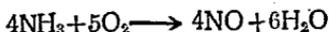
硝酸爲強酸之一,用途特廣,除可用以製氮肥料,染料,炸藥外,並可爲製人造絲,假象牙,照相膠片,各種硝酸鹽,及各種有機化合物之主要原料。爲現代化學工業上重要之化合物。硝酸乃硝酸氫之水溶液,正如氯化氫溶于水後成鹽酸之理同。

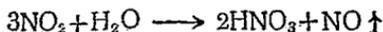
2. 製法

(A)由空氣製取: 此法之初步,先以空氣藉電能製取一氧化氮(參考前章NO之製法及圖119),一氧化氮與空氣及水自然結合爲硝酸及一氧化氮(參考前章NO₂之性質)。

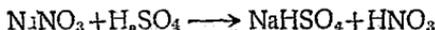


(B)由氨製取: 氨與空氣(氧)混合加熱,並以鉑粉爲觸媒,能生硝酸。





(C)由硝酸鹽製取：智利硝石(NaNO_3)為地面最豐富之硝酸鹽，多產於乾燥無雨之區域，智利國為產此鹽最多之國家，故名智利硝石。中國江蘇、湖南、湖北、貴州各省，亦產硝石，不過為數甚少。硝石價廉，為經濟及便利計，實驗室內多用智利硝石與濃硫酸加熱製取之。或以重硫酸鈉與智利硝石混合加熱製取之。



實驗 29: 取硝酸鈉約 30 克，濃硫酸約 15cc。共置入曲頸瓶 A 內(圖 125)，微熱之，硝酸氫化氣出，入大試管 B 內，試管外繞以冰水，硝酸氫氣遇冷凝縮為濃硝酸。

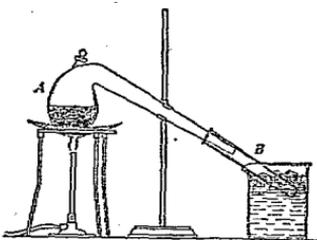


圖 125. 實驗室製硝酸

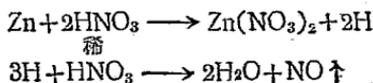
3. 物理性質

純硝酸為無色液體，市售之濃硝酸密度為 1.4，內含硝酸氫 68%，其沸點為 120.5°C 。極濃硝酸密度為 1.5，沸點為 86°C 。沸騰時即有一部分分解，是為發烟硝酸。

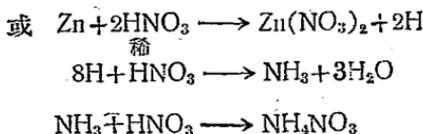
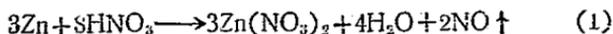
二氧化氮能溶於硝酸中呈棕紅色，故實驗室內以硝石製取之硝酸，多為棕紅色，即因一部硝酸分解生成之二氧化氮溶於其中所致。

4. 化學性質

(a) 硝酸有酸的一切性質，於水溶液能解離生氫離子及硝酸根離子，但不能用以製氫，因其易分解生氧，氫與氧相化合為水也。設以鋅為例（代表電化次序氫以上之金屬），以方程解釋之。



合併此二式，應為：

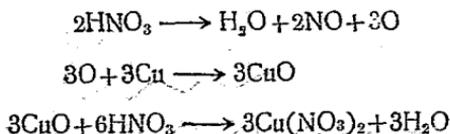


合併此三式，應為：



(1) 及 (2) 二方程式均代表其可能之變化，乃以濃度及溫度不同而有改變也。

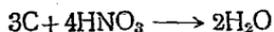
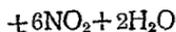
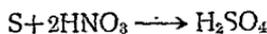
稀硝酸與銅相作用（代表電化次序氫以下之金屬），生以下之反應。



合併此三式，應為：

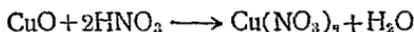
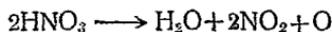


(b) 由以上反應觀之，硝酸可為氧化劑，其氧化之能力，愈濃愈顯。硫置於濃硝酸內，加熱，氧化生硫酸。鋸屑(木)於蒸發皿中加熱後(圖 126)，傾濃硝酸少許，立即起火焰而燃燒。



濃硝酸與金屬相作用(與金屬電化次序之位置無關)，則生二氧化氮，其反應如下。

圖 126. 碳為硝酸氧化

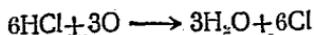


合併以上三式，應為：

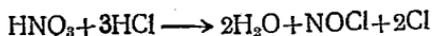


(c) 濃硝酸與濃鹽酸相混名王水。金屬中如金及鉑不能溶於濃熱硝酸及濃熱硫酸，但能溶於王水。因硝酸分解生氧，氧化鹽酸生發生機態之氯，此氯化合力極強，能使

金爲氯化金 (AuCl_3) 或氯金酸 (HAuCl_4) 能使鉑爲氯鉑酸 (H_2PtCl_6)。

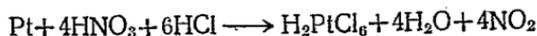
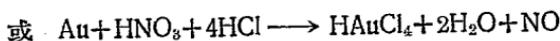
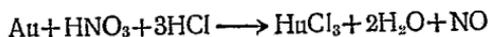


合併三式，應爲：



無金屬存在時，其作用甚緩。一遇金屬，則反應之速度大增。

金或鉑置於王水內其反應如下：



(d) 濃硝酸遇蛋白質，生黃酸，爲黃色，此爲檢驗蛋白質之方法。

5. 用途

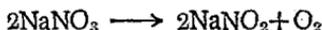
硝酸與甘油相化合生硝化甘油，與木棉相化合生火藥棉，均爲猛烈炸藥。含氮較少之火藥棉名膠棉，可以製人造絲，假象牙，照相膠片，烟嘴，玩具等。其鹽類用途亦特廣，如硝酸銨可爲含氮肥田料。硝酸鉀，硝酸鈉，可爲使寒劑，可以製硝酸。硝酸錒可製紅色花火，及紅色玻璃。硝酸鉛可以製鉻黃，爲黃色塗料等。

6. 硝酸鹽

硝酸與金屬，與金屬之氧化物，與金屬氫氧化物，或與碳酸鹽相作用，均生硝酸鹽。



所有硝酸鹽均能溶於水，故以沉澱法，不能製硝酸鹽。
所有硝酸鹽均為不穩固之化合物，遇熱則分解生二氧化氮及氧。但硝酸鈉及硝酸鉀分解時，生亞硝酸鹽及氧。



7. 硝酸鹽之檢驗法

硝酸鹽溶於水後，置入銅屑少許，再加濃硫酸，則生棕色氣體（學者試書出其反應之方程式）。或將硝酸鹽溶液置試管中，加硫酸亞鐵溶液（ FeSO_4 ）數厘米，將試

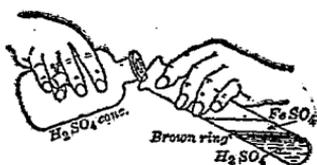
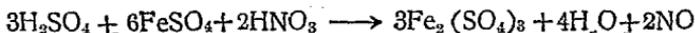
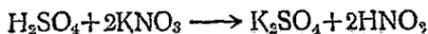


圖 127 檢驗硝酸鹽法

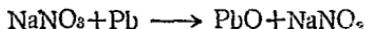
管傾斜，注入等量之濃硫酸，硫酸質較重深入底部（勿使混合），二層液體之中間顯一棕色圈，圖127。以上二法均為檢驗硝酸鹽之方法。此種反應尚未確知，或係由 $\text{Fe}(\text{NO})^{++}$ 生成之故。



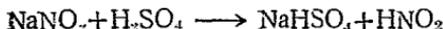
第二節 亞硝酸(HNO_2)

8. 製法及性質

硝酸鈉遇高熱固可分解為亞硝酸鈉，若以鉛粉處理之，於較低度時即可生成。



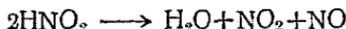
亞硝酸鈉極易溶解，氧化鉛為沉澱，二者於水溶液中能分離之。亞硝酸鈉遇硫酸，即生亞硝酸。



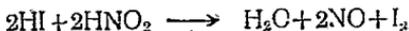
亞硝酸極不穩固，易分解，於較高溫度時尤為顯著。稀者分解時約如下式：



濃者分解尤速，約如下式：



亞硝酸及其鹽遇氧化劑時，均能氧化為硝酸及硝酸鹽，故可用為還原劑。若遇易還原之化合物，其作用又如氧化劑。如碘化氫可被還原生碘。



第三節 定氮法(Nitrogen fixation)

9. 定氮法之意義及種類

將空氣中遊離之氮，變為氮之化合物而利用之，名為定氮法，又名氮之固定法。晚近化學工業，以氮之化合物較為重要，因肥田料，炸藥，染料，醫藥等，多藉氮之化合物以製成，氮之化合物中，尤以硝酸最為重要，因由硝酸可以製其他氮之化合物。製硝酸之主要原料，以前皆用硝石，但地面所產硝石終有竭盡之虞，且各國各地不均產有硝石，取用不便，故有定氮法之發明。定氮法共分四種，茲略述之：

(A) 電弧法(arc process): 此法即由空氣經電火花製一氧化氮，乃使氮氧之混合物變為化合物也。再使其與空氣及水相作用生硝酸(參考本章硝酸之製法)。

(B) 氰氨法(Cyanamide process): 電石於純氮中加高熱，生氰氨化鈣(CaCN_2)。氰氨化鈣再以熱蒸汽處理之，則生氮(參考前章第16段)。

(C) 氮氫組合法(Haber process): 此法即哈伯氏以氮氫組合生氮之法(參考氮之製法)。

(D) 氮化物法(Nitride process): 金屬中如鈣，鋁，鎂等於氮中加強熱，可生氮化物，氮化物遇水即生氮。



問 題

1. 何爲定氮法?說出工業上定氮法三種,各以方程式表之。
2. 說出硝酸之比較重要用途。
3. 說出硝酸之重要性質。
4. 金與鉑溶於王水後,因何生氯化物?
5. 說出二種可爲氧化劑之酸,各於稀薄時與金屬之作用爲何?各於濃溶液時與金屬之作用爲何?
6. 如何檢驗硝酸鹽?
7. 亞硝酸有何性質?如何製成?均以方程式表之。
8. 定氮法爲今日研究工業化學者之重要問題,何故?
9. 如何利用空氣中之氮製造以下各物,以方程式表之。氮,硝酸,一氧化二氮,氰化鈉。
10. 如何可由氮製備笑氣?以方程式表之。
11. 當銀溶於濃硝酸時,有何反應?逐步以方程式表

之,並合併爲一簡單之方程式。

12. 設硝酸內含硝酸氫 68%,其密度爲 1.4。問若製此酸一升,需 80% 之硝石若干?

13. 按上題需密度 1.8,內含 98% 之硫酸若干體積?

14. 今於 100cc. 之 1N 硝酸溶液內,加入 500cc. 之 0.5N 氫氧化鈉,中和作用完畢後,加熱蒸發之,問餘下殘渣若干重?名稱爲何?

15. 何爲疊合體?舉例說明之。

第三十一章 氮族元素及肥田料

氮 磷 砷 銻 鉍

1. 緒論

因期表第五類中之氮,磷,砷,銻,鉍五元素,其原子構造上最外殼電子之分配均相同(最外殼第一層爲2,第二層爲3)根據此種相同之排列,知其物理性質應有依次之遞變,化學性質應有相同之反應,證諸事實,確係如此。試參考彼等之原子量,密度,融點,沸點等物理性質,因原子量之增加,而有依次之改變。

表二十三

元素	原子量	固態之密度	融點	沸點
氮	14	1.026	-210°	-196°
磷	31	1.82	44°	280°
砷	75	5.7	昇華	—
銻	121.8	6.68	680.5°	1380°
鉍	209	9.8	271°	1450°

因其原子構造最外殼均爲五電子,最外層爲3電子,失去3電子時,爲三價,5電子一并失去時爲五價,故此五種元素均有三價及五價兩種化合物。其氫化物,氮化物,氧化物亦均有相同之分子式。

NH_3	NCl_3	—	N_2O_3	N_2O_5
PH_3	PCl_3	PCl_5	P_2O_3	P_2O_5
AsH_3	AsCl_3	AsCl_5	As_2O_3	As_2O_5
SbH_3	SbCl_3	SbCl_5	Sb_2O_3	Sb_2O_5
—	BiCl_3	BiCl_5	Bi_2O_3	Bi_2O_5

五種原素中，氮磷之成酸性特強，鉍次之，銻之成酸性及成鹽基性相等，至鉍成鹽基性增強，已無成酸性質，顯有金屬之性質矣。

此五種元素名為氮族元素，又名磷族元素，本章一并討論之。氮元素及其化合物，已詳述於前，本章再將磷，鉍，銻，鉍四元素討論之。

第一節 磷(P)

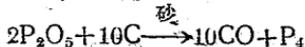
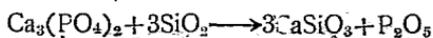
2. 所在

磷與氧化合力極強，故天然間無單體磷存在。其化合物在地面最豐富者為磷石灰 $\text{Ca F}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 及磷土礦 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 二種。世界各地以美國產磷石灰為最多，中國之西砂羣島產磷石灰甚多，江蘇之東海，亦有微量之出產。二種礦物均以磷酸鈣為主體。磷酸鈣為製磷肥料之主要原料，單體遊離之磷，即由此化合物製成。肥沃土壤中，亦含此

且為動物骨骼主要成分。骨骼燃燒後，除磷外即為磷酸鈣。植物如菜蔬、豆類及乾果中亦含有微量磷之化合物。

3. 黃磷

磷酸鈣或骨灰加砂及礬，於電爐中強熱之，(圖 128) 經變化後，磷成蒸氣而出，遇冷凝結為淺黃色，半透明，如硬蠟狀之固體，是為黃磷，又名白磷。



蒸氣狀態磷之分子量恰為磷原子量之四倍，故應寫 P_4 。

黃磷不溶於水，能溶於二硫化碳或松脂油中。性極毒。其燃點約為 30°C ，溶點為 44°C 。於平常溫度即能與氮化合。若微熱之，立即燃燒生濃厚白色烟，是為五氧化二磷 (P_2O_5)，及三氧化二磷 (P_2O_3)。

黃磷之燃點若是之低，必須保存於水中，(圖 129)，免其與氧接觸而化合。

4. 紅磷及黑磷

磷有三種同素體，即黃磷、紅磷、黑磷三種。黃磷隔絕空氣加熱至 300°C ，即能變為紅色粉末狀之固體，名紅磷。其燃點較高 (260°C)，可保存於空氣中，亦無毒性。不能溶於水，二硫化碳、松脂油及其他溶媒中。遇熱昇華為蒸氣，遇冷復凝

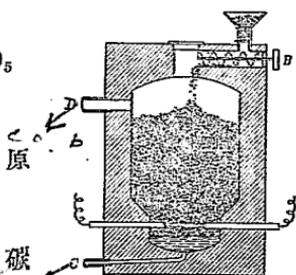


圖 128 黃磷之製造

結為黃磷如此所生之黃磷於常溫時能漸次變為紅磷。紅磷較黃磷之比重為大，其分子量恰為磷原子量之四倍，故亦應以 P_4 表之。

黃磷於大壓力下(約每平方厘米1200 仟克)，隔絕空氣熱至約 200°C 時，生黑色固體之黑磷，比重較紅磷尤大，無特殊之性質及用途，故略之。



圖120. 黃磷保存於水中

5. 用途

黃磷燃燒生五氧化二磷及三氧化二磷濃厚之烟霧，戰爭時可用為烟幕。紅磷可用以製氫溴酸，氫碘酸等。黃磷及紅磷均為製火柴之原料，但近年來黃磷火柴已被禁用。除此之外，於實驗中可用以製磷化物。又因其有毒性，可以殺鼠及寄生蟲。

實驗 30: 取氫酸鉀(氯化劑)極少量，研細，混以紅磷極少量，均勻後，放於較堅硬有平面之器物上，以石或鐵磨之，或以錘擊之，則爆炸生白烟而燃燒。

以硫化銻代紅磷，與氫酸鉀共同放入乳鉢中，研之，能發微聲之爆炸而燃燒。是以紅磷或硫化銻均可為製火柴之原料。

6. 火柴

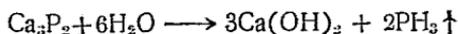
火柴分普通火柴與安全火柴二種。普通火柴製法，乃

以氧化劑(如氯酸鉀,二氧化錳,紅鉛等),黃磷(現在黃磷已被禁用,可以三硫化磷 P_4S_3 代之),硫,細砂,及膠水等混合成稠厚液。火柴梗上先塗有石臘,以便易於引火。繼黏附所預備之稠厚液。乾後,即為火柴。摩擦於砂粒上,生熱,可達磷或三硫化磷之燃點,同時有氧化劑存在,故極易燃燒。

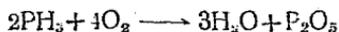
以硫,硫化錳,氯酸鉀,及玻璃粉末等,和膠調合後,黏附於火柴梗之端,乾後,即為火柴。火柴匣側面塗以赤磷,硫化錳(可燃物),玻璃粉等。火柴與匣側面摩擦時,赤磷及氧化劑立即因熱發火,引木梗燃燒。是為安全火柴。

7. 磷之氫化物

磷之氫化物雖有數種,較應知者為磷化三氫 (Phosphine PH_3)。此為無色,有臭,有毒之氣體。磷化鈣加水即生此氣,或以黃磷置入適當濃度之氫氧化鈉溶液中,加熱煮之,亦能生此氣。



實驗 31: 取濃氫氧化鈉液約 50cc,置入碎黃磷塊約 1 克,同放入瓶中(圖 130)。A 瓶之塞必須嚴緊。於未加熱前, A 瓶內須先傾入乙醚 2 或 3cc,或由 B 管通入氫氣,將 A 瓶內之空氣排除淨盡,然後夾緊 B 管,加熱煮之。磷化三氫氣經枝管由 C 槽逸出,方離水面立即發火燃燒,旋即熄滅,生乳白色環狀圈,漸次上升,範圍增大,良久不滅。



8. 磷之氯化物

磷於氯中燃燒生三氯化磷及五氯化磷($\text{PCl}_3, \text{PCl}_5$)。三氯化磷為無色液體，遇水汽則盛發烟霧而成亞磷酸(H_3PO_3)，此為製亞磷酸之方法

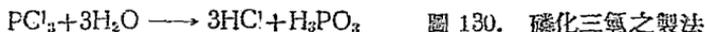
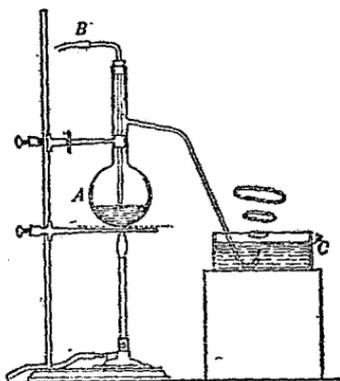
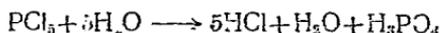


圖 130. 磷化三氯之製法

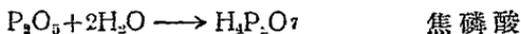
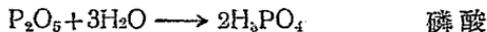
五氯化磷為白色固體，溶於水後生磷酸。



9. 磷之氧化物及磷酸

磷之氧化物有二種，即三氧化二磷及五氧化二磷。燃燒時空氣充足，即生五氧化二磷，否則生二者之混合物。二者均極易溶於水生酸，一生亞磷酸，一生磷酸。故三氧化二磷又名亞磷酐，五氧化二磷又名磷酐。

磷酸酐既有二種，其所成之酸有二種類，一為磷酸系，一為亞磷酸系，乃因水分之多寡而異。



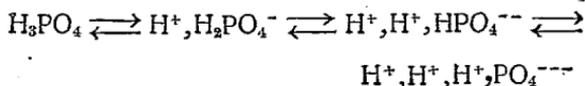


餘者尚有數種，如次亞磷酸，又稱次磷酸 (H_3PO_2)，低磷酸 ($H_4P_2O_6$) 等。其中最主要而與常識有關，且於實驗室常見者，即為磷酸，故將其申述之。

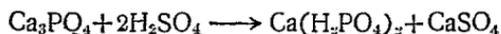
普通磷酸均由不溶解之磷酸鈣與硫酸相作用製成，因含有 15% 之水分，故為液態。極濃者為結晶狀。



磷酸亦為沸點較高之酸（至 $225^\circ C$ 時始分解），但無氧化能力。有酸之一切性質，較硫酸為弱，而較普通之弱酸為強。0.1 當量溶液內僅有 40% 解離為離子。其解離之現象與硫酸相同，因釋稀度之增加，氫離子之濃度而增多。



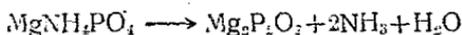
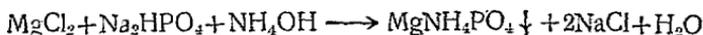
磷酸內因含有三可取代之氫，故能成三種鹽，如磷酸鈉 (Na_3PO_4)，磷酸二鈉 (Na_2HPO_4)，磷酸一鈉 (NaH_2PO_4) 等。磷酸鈉最易起水解作用，顯鹽基性，故家庭中常用以洗滌器物。磷酸氫鈣為易溶於水之磷酸鈣鹽，故可為磷肥料。



磷酸氫鈣與硫酸鈣相混，名磷酸石灰，共同施於土壤中，不止可增磷質，且增加硫質。

10. 磷酸鹽之檢驗

(A) 磷酸鹽加苦土混合劑 (Magnesia mixture $\text{NH}_4\text{OH} + \text{MgCl}_2$) 則生磷酸銨鎂之白色沉澱。此沉澱為含六分
水之結晶水化物，不穩固，易分解。若經過濾再加強熱，能生
穩固之焦磷酸鎂，此為檢驗磷酸鹽或鎂鹽之方法。

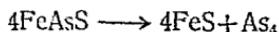


(B) 磷酸鹽溶液若加入醋酸鈉後，再加硝酸銀，
則生黃色之磷酸銀沉澱 (Ag_3PO_4)。

第二節 砷，銻，鉍

11. 砷之製法及性質

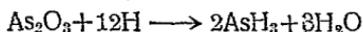
天然間含砷之礦較為豐富，若毒砂 (砷硫化鐵 FeAsS)，
雄黃 (As_2S_2)，雌黃 (As_2S_3) 等均為含砷之礦。砷極易昇華，以
毒砂加熱，砷即昇華呈黃色之蒸氣。遇冷，則凝集為灰色金
屬狀之純潔砷。



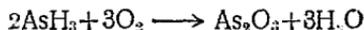
其蒸氣之分子量恰為其原子量之四倍，故應以 As_4 表
之。砷熔於鉛內，可製精圓堅硬之彈丸。其化合物之種類亦
與磷之化合種類相當，有硫化砷，氫化砷 (AsH_3)，氯化砷
(AsCl_3)，氧化砷 (As_2O_3) 等。

12. 砷之化合物

(A) 砷化三氫 (AsH_3): 凡砷之化合物與發生機之氫相遇,即生砷化三氫。



此物性劇毒,吸入數厘米即可致死,故於無特殊設備之實驗中,不可製此氣。此物易燃,燃後生氧化砷及水,若氧不充足時,生砷及水。



(B) 砷之氧化物及其酸: 砷有二種氧化物,一為氧化砷(As_2O_5),一為亞氧化砷(As_2O_3)。二者皆為酸酐,其所成之酸,亦為二系,與磷之氧化物相當。二種酸系之名稱及分子式,亦與磷酸系及亞磷酸系相同。其中較為重要者即砷酸(H_3AsO_4)及亞砷酸(H_3AsO_3)。

氧化砷為白色無定形固體,加熱分解為亞氧化砷及氧。亞氧化砷分結晶及無定形二種,均為白色,有甜味,性極毒。商名砒霜,可用以製殺虫藥。市售治花柳病之606 (Salvarsan),即其複雜之化合物。誤服砒霜可服氫氧化鐵及氫氧化鎂之混合劑救治之。

13. 銻 (Sb) 及其化合物

天然間普通之銻礦為硫銻礦 (Sb_2S_3), 世界上以中國出產此礦為多(80%以上),以湖南之新化為最著。將硫銻礦

以鐵還原，則得灰色有光澤之銻。密度為 6.68，融點為 631°C。



銻之化合物與磷砷之化合物相當，有三氫化銻，二種硫化物，二種氧化物等。其所成之酸，亦為二系，一為銻酸系，一為亞銻酸系，其分子式亦與磷及砷之酸類相同。銻合金可用以製機器之輪軸。鉛、錫、銻所成之合金，為活字金，可以製鉛字。銻之硫化物可用以製備火柴及紅色橡皮。

實驗(銻銻之檢驗)32： 銻或銻之化合物遇發生氫之氫，即生三氫化物。置銻化物或銻化物於A瓶(圖131)，A為氫氣發生瓶，所生出之氣經乾燥管B至C，C處管外若

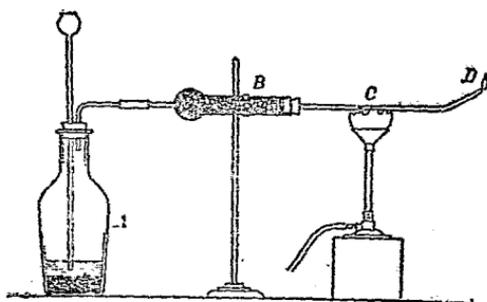


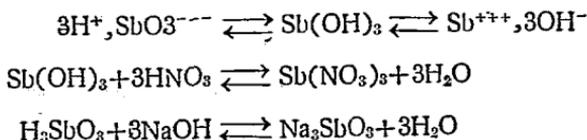
圖131. 馬氏檢驗銻銻法

燃以火，管內即生有銀白色如鏡之層，名銻素鏡，或銻素鏡。若於D處燃以火，則燃燒發蒼白色之火焰。火焰上若置一冷器皿，如為銻，則冷器皿上生有灰白色之灰，能溶於次亞氯酸鈉溶液中(NaClO)。如為銻，則冷器皿上生有較黑色之

灰,不能溶於次亞氯酸鈉溶液中。此法名馬氏檢驗鉍錳法 (Marsh's test)。

14. 雙性化合物 (Amphoteric Compounds)

砷,銻,鉍三元素之原子量中以砷最小,鉍最大,銻居中。砷為非金屬,鉍為金屬,銻居於二者之間,有金屬性,亦具非金屬性。其氫氧化物如 $\text{Sb}(\text{OH})_3$; 亦可書為 H_3SbO_3 , 因其水溶液遇酸能生鹽,遇鹼亦能生鹽。



除銻外,尚有數種元素之氫氧化合物,亦有此種性質,如氫氧化鋁,氫氧化鋅等是也。此類化合物名雙性化合物,又名雙性氫氧化物 (Amphoteric hydroxide)。

含氧酸均可謂氫氧化合物,如硫酸可以 $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ 表之,硝酸可以 NO_2OH 表之。故含氫氧根之化合物,未必皆為鹽基,乃根據其水溶液是否生氫離子,抑或生氫氧離子之分。若同一化合物,於一種景況時能生氫離子,另一景況時又生氫氧離子,即為雙性氫氧化物。

15. 鉍 (Bi)

鉍為白色有光澤之金屬,密度為9.8,融點僅為 271°C 。為金屬,無成酸性質,此為其與本族中其他元素之異點,但適合周期表各族中原子量愈大之元素,金屬性愈顯之通例。

鉍化合物中之鉍，約均為三價，如 Bi_2C_3 , Bi_2S_3 , BiCl_3 等是也。鎳亦有冷凝膨脹之性質，且因融點低（其合金融點益低），故其合金有特殊之用途。有氏(Rose)合金，為鉛、錫、鉍三者之合金，融僅為 93°C 。武德(Wood)合金，為鉛、錫、鉍、鎳之合金，融點為 60°C 。均可用製自動防火慢，自動噴水機，及汽鍋之安全栓等。



圖 132. 防火慢

第三節 肥田料

16. 肥田料之種類

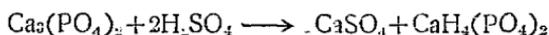
植物滋生除吸收二氧化碳及水分外，常從土壤中吸收其他養分，方可繁盛。故保持土壤之永水肥沃，必須時常補充其已被吸收之營養分。肥田料者，即補充土壤中營養分之不足及缺乏也。

植物營養料據現在所知，除水分及二氧化碳外，尚有鈣、鎂、鐵、矽、硫、磷、氮、鉀等。鈣、鎂、矽、鐵在土壤中甚為豐富，無盡

竭之可能。至磷、氮、硫、鉀等，土壤中含量甚少，必須時常加入，方可保土壤之長期肥沃。普通所謂肥田料者，即指此四種而言，茲分別述之：

17. 磷肥料

(A) 天然磷酸鹽：天然磷酸鹽種類甚多，在地面最豐富者為磷酸三鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，此物不易溶解於水，但若先打碎磨為細粉，再加硫酸處理之，可變為易溶解之磷酸鹽 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ 。易為植物吸收。最適宜五穀或小麥等之滋長。



(B) 骨灰：骨灰內除含多量磷酸鈣外，尚含有3%之氮。骨灰內之磷酸鈣，若用硫酸處理，即生 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ 。

(C) 煉鐵爐內之殘渣：鐵鑛多含磷質，煉鐵時，磷質與鐵爐內屑鈣質或鎂質相化合，為過磷酸鹽，或磷酸鹽。於製鐵工業上無用處，故名廢料或殘渣，但可做肥田料。又因其中含鐵質，最適用於果園或葡萄園。

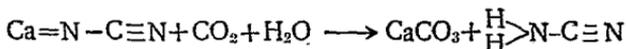
18. 磷氮肥料

除骨粉外，腐爛之動物，動物之糞穢，血粉，溝泥等，均含多量之磷與氮。

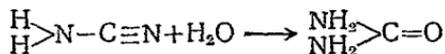
19. 氮肥料

(A) 氫氮化鈣：此化合物內含氮20%石灰質50%，石灰有吸水性，氮不致散逸。當施於土壤時，與二氧化碳遇，

變為氰氨化氫。



然後與水再相作用成尿素(脛)。



再發酵成碳酸鹽。



其中若含石灰,更有功能,可以阻止土壤變為酸性,氮化微生物難以生存。蓋此項微生物,不能於酸性土壤中生活也。

(B)含氮化合物: 硝酸銨,硫酸銨,硝酸鈣等均含氮量甚多,均可作為肥料。

(C)大豆餅,菜子餅: 蓖麻子粉,羊毛,角蹄,以及煤烟等,均含多量之氮,及少量之磷,而豆餅及菜子餅內更含少量之鉀。

20. 鉀肥料

各種植物灰及氮化鉀,硫酸鉀,氯化鉀,硝酸鉀等,均可為鉀肥料。

21. 硫肥料

除腐爛之動植物,尿糞,溝泥等均含硫外,人工肥料多用硫酸鈣以代之。硫酸鈣不止可以為硫肥料之來源,且可不穩固之碳酸銨,變為較穩固之硫酸銨,存在土中,不致

如碳酸銨之易分解散逸。故酸性磷酸鈣與硫酸鈣同施於土壤之理，有由來也。

22. 石灰及石灰石

土壤中鈣質較少，或土性過黏，不通空氣，或土有酸性，不宜於五穀之生長，可加消石灰或石灰石以改進之。

普通市售之肥田料，多為以上所述之肥料二種或二種以上之混合物，視植物之種類及所施於之土壤之性質而定。例如豆科植物需氮為營養料，馬鈴薯在有鉀之土壤中生長茂盛，小麥及五穀則於含磷酸鹽土壤中甚為適宜。

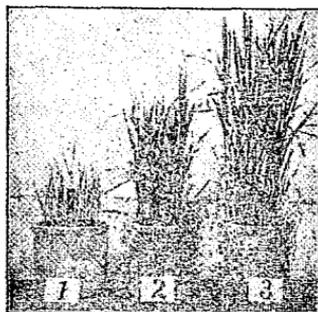


圖 133

三盆為同一種植物，境況均相同。第一盆未施任何肥料，第二盆僅施一種肥料，第三盆施所有之肥料。

問 題

1. 磷之同素體有幾？黃磷與紅磷之不同點安在。
2. 人或畜誤食砒霜，如何急救之？
3. 植物所需之營養分是否僅為氮、磷、鉀三種？因何市售之肥田料僅為此三者之化合物？
4. 土壤中有時須加消石灰何故？

5. 何為磷酸石灰?如何製法?以方程式表之。
6. 二種火柴成分之不同點安在?安全火柴如何安全?
7. 說出銻與鋁之主要用途,二者應如何鑑別之?
8. 世界上何國產銻最多?為世界產量百分之幾?
9. 磷酸鹽如何檢驗?以方程式表之。
10. 磷酸內含三可取代之氫,因何其酸性尚較硫酸為弱,較硝酸及鹽酸更弱?
11. 何為雙性化合物?舉例解釋。
12. 何為武德合金?成分為何?有何用途?
13. 氫²氨基化鈣於土壤內應有何變化?以方程式表之。
14. 試就原子價,化合物之分子式,及原子構造各點,討論氮族各元素。
15. 以下各物加熱後結果為何;
亞硝酸銨,硝酸銨,氯化銨,磷酸,硝酸鉛,氧化汞,氫氧化銨。
16. 欲製50%之磷酸200克,問需比重1.7,內含92%硫酸氫之硫酸若干體積?
17. 今有含35%之磷酸鈣鑛,若以之製過磷酸石灰500仟克,問需該鑛若干?

第三十二章 矽及壘業

第一節 矽(Silican)

1. 長石及黏土

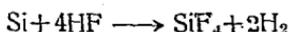
地層最普通之岩石成分爲長石，分子式爲 $KAlSi_3O_8$ 及 $NaAlSi_3O_8$ ，前者名正長石，後者名鈉長石。長石受累年風雨及二氧化碳之侵蝕，逐漸崩解，成鈉鉀化合物，及不溶解之矽酸鋁鈉及鉀之化合物均被溶解無存，所餘者僅含水之矽酸鋁，其分子式爲 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 又書作 $Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$ 俗名黏土。黏土之質純者爲陶土，又名高陵土，爲製瓷器之原料。尋常黏土可製陶器及粗瓷，黏土中含雜質較多者可製甗瓦，其含矽石較多，鹼性物質較少之黏土，可製火甗。安徽之祁門所出產之黏土，質甚純淨，可爲製細瓷之上等原料。江蘇之宜興所產者質亦純，不過含矽量較多，較有耐火力，可製粗瓷及耐火甗等。其他若江西之星子，貴溪，高嶺（明砂），浮梁，及河北之磁縣，均有相當之產量。

2. 矽(Si)

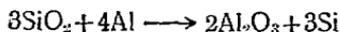
地殼成分中以矽化物或矽酸鹽等爲最多，矽於礦物界之重要，有若碳之於動植物界。成地層之岩石，除石灰石

(CaCO_3)及白雲石($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)外,均含有矽,或矽之化合物。矽及其化合物約佔地殼總成分四分之一。

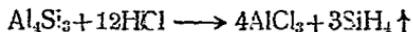
矽與碳相似,分無定形及結晶二種同素體,以結晶體者較普遍。矽質極堅硬,硬度僅次於金剛石,密度為2.4,融點為 1420°C 。能與碳,鹵素及鹼類相化合,生矽化物或矽酸鹽。如氟化矽(SiF_4),碳化矽(SiC),正矽酸鈉(Na_4SiO_4)及偏矽酸鈣(CaSiO_3)等。與氧雖能化合,因其融點甚高,於普通溫度時,似無作用。對於酸極穩定,幾無反應,但與氫氟酸化合力極強。



因矽與碳化合生碳化矽,不易溶解於酸,故由矽之氧化物以碳還原法,製純粹之矽,殊屬困難。普通皆以鋁或鎂還原氧化矽製取遊離之矽。



氧化鋁及氧化鎂均可溶於鹽酸中,生能溶解之氯化物,使矽遊離。雖同時亦有相當量之矽化鋁(Al_4Si_3)或矽化鎂生成,皆可與鹽酸相作用,生氯化物及矽化四氫氣體(此氣遇空氣即能自燃)。



實驗 33: 取白矽少許搗碎，混以等量之鎂粉，將此混合物放入試管中，加熱，直至鎂粉放光燃燒畢，放冷，管中混合物呈黑色，為氧化鎂、矽化鎂及矽之混合物。放於稀鹽酸中，氧化鎂變為氯化鎂而溶。矽化鎂與鹽酸相作用，亦生成氯化鎂，並生自燃之矽化四氫氣體。故將黑色混合物放入鹽酸液中，每有發火之現象，即因此氣能自燃之故。其不溶於鹽酸液而沉於液底者即為矽。

3. 二氧化矽 (SiO_2)

矽之最簡單而最普通之化合物即二氧化矽，又名矽酐。質純者為無色結晶體，堅硬而脆，硬度僅次於金剛石，密度為 2.65，融點為 1600°C 。地面之矽即此種化合物，質較純而結晶粒較大者為石英，或曰水晶。混有金屬化合物者，顯美麗之色澤，即為寶石。如燧石、瑪瑙、乳水晶、碧玉等，均為含有雜質之水晶。

二氧化矽融化後，成黏滯液體，再冷時成無定形之固體，不復呈結晶狀，此種現象名過冷狀態。其膨脹係數極小，雖至紅熱，驟遇冷水，亦不致破裂，故可製實驗室之器具，如坩鍋、燒盃之類等。但二氧化矽極易為鹼性藥品所侵蝕，遇用鹼性藥劑時，萬不可使用此化合物所製成之器具。又因其能透過日光中之紫外線（玻璃不能透過紫外線），光學實驗用之器物，多以之製成。與強鹼或強鹵之鹽，或氫氟酸相作用，均能化合生成可溶性之矽酸鹽。



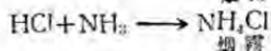
圖 134 石英結晶狀



圖 135 石英製之實驗室器具

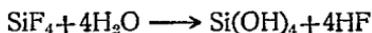
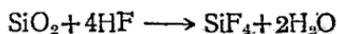
4. 氯化矽及氟化矽

矽粉之碎屑與二氧化矽共同加熱，通入氯氣，即生四氯化矽。為無色液體，於 57.5°C 時沸騰，極易與水相化合，生氫化矽及氧化矽或氫氧化矽。遇空氣之水分即能化合生白色之烟霧。故歐戰時以四氯化矽及氯同時施於空氣中，生濃厚烟霧，以隱藏軍隊。



二氧化矽與氫氟酸相作用，生四氟化矽，為氣體，極易

溶於水，溶水後，生難復之變化，終成可溶之矽氟酸(H_2SiF_6)。



矽氟酸之酸性頗強，與許多金屬化合成鹽，此酸與鉀或鉀之化合物相化合，生難溶於水之鉀鹽沉澱，此為檢驗鉀之方法一種。

5. 碳化矽 (SiC)

二氧化矽以多量之碳加熱還原時，除一部之碳供還原外，其餘之碳即與矽相化合生碳化矽。

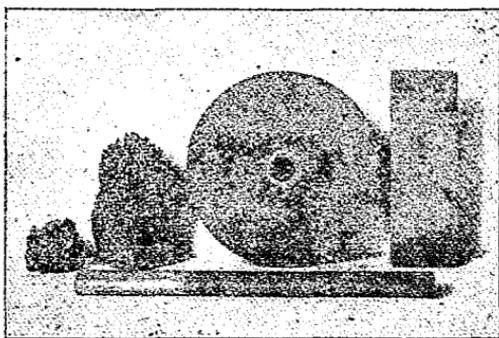


圖 136. 以碳化矽所製之磨擦器物

碳化矽為紫色有光澤之結晶，堅硬而脆，硬度與金剛石相等，可用以琢磨石器及金屬。工業上所用之砂輪，有以

此爲之者。

6. 矽酸

矽酸之種類甚多，較普通者爲正矽酸(H_4SiO_4)及偏矽酸(H_2SiO_3)二種。均有其著名之鹽類。

偏矽酸由正矽酸縮減一分子水而成，故又名一縮正矽酸，再縮減一分子水時，成矽酐。



任何矽酸之一分子或多分子依上之現象失水後，所成之化合物即名縮水酸 (Condensed acid)，偏矽酸即縮水酸之一例。

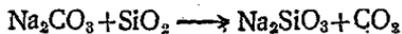
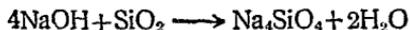
正長石 $KAlSi_3O_8$ 即爲縮水酸鹽，乃三分子正矽酸縮減四分子水所成之酸之鹽。



7. 矽酸鹽

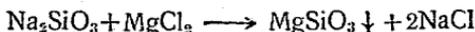
矽酸之種類既多，所成之鹽類亦多。所有矽酸鹽除鈉鉀簡單之矽酸鹽外，均不溶於水。今擇其可溶於水及不溶於水之矽酸鹽各一種略述之。

(A) 矽酸鈉： 矽酸鈉又名水玻璃，乃二氧化矽與苛性鈉或碳酸鈉加熱熔化生成。

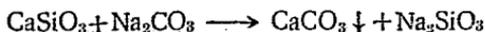


水玻璃爲液體，乃各種矽酸鈉之混合物，蒸發水分後，成透明之固體。普通常用作黏合料，肥皂之填充料，器面之保護料。施用於纖維編織物，可以防火，塗於雞蛋之外殼，可以閉塞外殼之小孔，以防腐。

水玻璃內若加以鹽酸，即有黏膠質物分出，是爲矽酸。若加以金屬鹽，即生不溶解之金屬矽酸鹽。



(B) 矽酸鈣：石灰石與二氧化矽於高溫時相作用，則生熔融之矽酸鈣，漸冷則漸凝，終成如玻璃狀之固體，不溶於水。若以碳酸鈉於高溫時處理之，則溶融生碳酸鈣及水玻璃。此法名熔化法，乃使不溶於普通試藥之化合物，變爲易溶者（此處所生之水玻璃能溶於水，碳酸鈣能溶於酸）。此法於分析化學上甚爲有用。



矽酸鈣爲玻璃之主要成分，故有以矽酸鈣之分子代表玻璃者。

8. 矽酸鹽之檢驗

將矽酸鹽與碳酸鈉少許放於白金片上，加強熱使其熔融，即生水玻璃。煮沸過濾後，加入鹽酸少許，即生乳白色之矽酸沉澱。

第二節 窯業

9. 玻璃

於實驗室內若取碳酸鈉及二氧化矽之粉末各等量，混合均勻。取一白金絲尖端曲成網形，將預製之混合物放於網上，強熱之，則生透明若玻璃狀之物，能溶於水，易被酸所侵蝕，此即水玻璃。



圖 137. 玻璃瓶型

若以碳酸鈣代碳酸鈉，則得質碎，不透明，不溶於水之結晶體，是為矽酸鈣。

若多量之碳酸鈣，少量之碳酸鈉，過量之二氧化矽混為一起，加強熱，則得複雜之矽、鈣，及鈉化合物，及未化合之二氧化矽，熔合一起為混合物，赤熱時為流動液體，漸冷則漸凝，終成堅硬若固體狀，無一定凝固點之物質，此即玻璃。故有云玻璃為過冷溶液者，即因此也。於赤熱為液體狀時，以之入型，用氣吹之，可製玻璃瓶，窗玻璃及器具等，此種玻璃名鈣玻璃。



以碳酸鉀代碳酸鈉，又名鉀玻璃，亦為鈣玻璃之一種，抗熱力較含鈉之玻璃為高。若鉀、鈉共存於玻璃中，熔點反

較低。

實驗 34: 取普通之玻璃數塊(以未用過或新製成之玻璃為佳),搗成細粉,以水浸之,加熱略煮,此水能使酚酞液變紅。可知玻璃中之矽酸鈉或矽酸鉀溶於水,生有氫氧離子。

普通之窗玻璃,久曝於空氣中,生有不透明之薄層,即因空氣中之水分及二氧化碳,與玻璃相作用所致。

10. 特製玻璃

製玻璃時若加入氧化鉛,則成品質軟,有光澤,屈折率強,名為鉛玻璃,可用以製裝飾品,及光學上用具。

除鈣玻璃及鉛玻璃外,尚有硼玻璃,係用以抵抗震動,及溫度之劇變,與化學作



圖 138. 製玻璃器具

用者。其成分為矽酸鈉鉍及過量之二氧化矽。如優良玻璃皿,實驗室用具,及溫度計等,均屬此類之玻璃。

11. 玻璃的顏色

金屬之化合物,混於玻璃內,則顯顏色。若錳顯微紅色,鉻呈鮮麗紅色,亞鐵顯綠色。他若骨灰,氧化錫,螢石等,混於玻璃內,則呈不透明乳白色。

12. 瓷器



圖 130. 製密玻璃

混陶土、長石、石英先造形(長石使其易熔,石英使其減小收縮度),乾後,入窯燒至約 900°C 左右,即成素坯。素坯多孔,不堅固,不美觀,必須再塗以釉料。釉料為多量之石

英、長石、及少量之陶土、氧化矽之混合物。將此混合物強熱之,則溶融成玻璃狀之液體,蔽於素坯之外面,為白色之光澤層,即瓷器也。若此時施敷以金屬化合物,再燒之,則呈美麗之花彩。

13. 甌瓦及一切陶器

以混砂之粘土,合水成形乾後,入窯燒之即成。若含有鐵化合物之雜質,遇高熱或空氣充足時,即變為赤色,否則為灰色,故甌瓦有赤色及灰色之別。

14. 珐瑯(Enamel)

鎂、錫、鉛等之氧化物,混以矽砂、玻璃,及多量之二氧化矽,共熔之,塗於金屬表面,是為珐瑯。可免却金屬之生鏽,或風雨之侵蝕,且潔淨美觀。景泰藍之製法,即帶色之珐瑯附於銅器表面。

含有鉛質之珐瑯,不宜作食器。欲檢驗珐瑯內是否含有鉛質,可以沸水煮之,並加稀醋酸少許。煮畢後,加入氫硫酸少許,若顯棕色或黑色,即為含鉛之證(參照實驗46)。

15. 水泥 (Cement)

Zou L. Kang

水泥又名洋灰，又名西門汀，為黏土及碳酸鈣加熱製成者。製成後研為粉末，再加入石膏粉，即成水泥粉。此物遇水，起複雜的變化，生出各種不溶於水之水化物結晶，甚堅硬，為近世建築上最重要之原料。其成分至今尚未確定，不能以分子式表之。由化學分析結果，知為鈣、鋁、矽、鐵、鎂等氧化物之混合物。

製造時先將原料磨為細粉，送入回轉爐內，(圖 140)。爐之內外均加以高熱，候爐內原料成灰色半熔之小碎塊時，取出冷卻，研為細粒，再混以燒石膏粉，即成水泥。石膏於此處為負觸媒，可使水泥之硬縮時間較緩，易於變化完全，不致凝固後生裂紋。

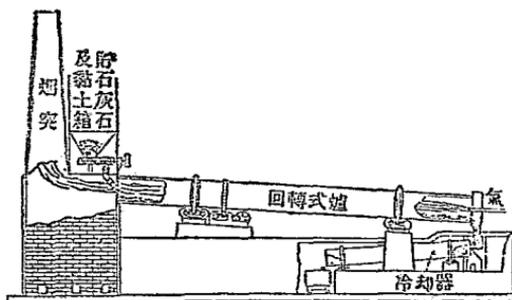


圖 140. 製水泥爐

16. 混凝土

水泥內雜以碎石塊或細砂等物，加水調勻為糊狀，是為混凝土 (Concrete)。混凝土在一二日內即可硬固，其堅硬

度較純水泥爲大。水泥及混凝土惟一之缺點，即於凝固時收縮，若用之爲建築時，中貫有鐵筋，則不再收縮，且堅硬不易碎折，名爲鐵筋混凝土。(Reinforced Concrete)。

問 題

1. 何爲黏土，陶土，高陵土？
2. 玻璃能溶於何種酸？有何變化？
3. 製玻璃，瓷器，水泥，均以何物爲原料？
4. 日光有殺菌及使人健康之能力，玻璃能透光，因何有肺病之人必須在室外直接受日光浴方可，何故？
5. 說出玻璃之種類？如何使玻璃內有顏色？
6. 玻璃之分子式爲何？水泥內均爲何種成分？
7. 何爲水玻璃？有何用途？
8. 碳化矽及氟化矽均如何製造？有何用途？
9. 如何檢驗矽酸鹽？何爲縮水酸？舉一例。
10. 四氯化矽露於空氣中即盛發白烟，若混氫一同施放，烟霧尤濃，解釋之。
11. 今有矽一仟克與氫氧化鈉相作用，於壓力755mm.及溫度20°C時，能製氫若干體積？
12. 某化合物含矽33.33%，含氧66.67%，求其簡單之分子式。

第三十三章 碳及其氧化物

第一節 碳

1. 碳之同素體

碳，並非專指木炭而言。煤、烟、焦煤等，亦均為單體碳所成，故均為碳。金剛石、石墨，於純氧中加強熱，可生成二氧化碳，於是知金剛石，及石墨亦為碳。單體碳之同素體約有數種，大略分之，可為二大類：一為結晶碳，如金剛石、石墨等；一為非結晶碳（或曰無定形碳），如木炭、煤、烟等。

碳之化合物，廣被地面，除二氧化碳外，石油內之各成分均為碳與氫相化合而成者。成地殼之岩石，多為碳酸鹽。動植物體內，含碳之化合物尤夥，為細胞及各部組織之主要成分。是碳與地殼之組成，及動植物之生存，均有密切之關係焉。

2. 結晶碳

(A) 金剛石： 金剛石多產於南非洲、東印度及南美洲等處之沙石中，外被如石之粗殼，不透明，僅略具結晶狀，為正方晶系，以金剛石粉琢磨之，則生燦爛之寶光。純潔無色透明者，可為裝飾品。不純潔者，顯各種顏色，亦可為寶

石。最次者為黑色及棕色，可用以切割玻璃及琢磨石器。

金剛石質堅而脆，能屈折炫耀之光輝。不易與任何物質相化合，但於純氧中於高溫度時，能相化合生成二氧化碳，可知金剛石為純碳。

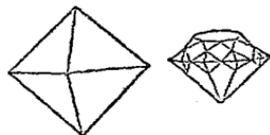


圖 141. 金剛石

金剛石可以人工製造，法將純碳溶於溶融之鐵中，再投入水中或油中驟冷之，一部分碳即變為金剛石。鐵可溶於酸中，金剛石自易分出，不過裸粒過小，無寶石之價值。

(B) 石墨：第二種結晶碳為石墨，為有光澤，灰黑色結晶體，成細小之磷片狀。質軟而滑，故可用以為滑潤劑。塗於機器軸上，以代機器油，減少磨擦力。可與黏土混合以製鉛筆心。可塗於金屬器上，以防止生銹。火爐上塗以石墨，可增光澤，且防止生銹。不純之石墨，可以塗牆，即所謂之青灰是也。



圖 142. 人造金鋼石

天然產之石墨雖豐，但因用途甚廣，求過於供，故有以硬煤製造者。任何種碳於電爐中熱至約 3500°C ，均可成蒸氣。此蒸氣再凝集之，即為石墨。商業上利用此種性質，將硬煤置於電爐中，無空氣存在時，通高壓電流，可使硬煤變為石墨。

3. 非晶形碳

非晶形碳，又名無定形碳，種類甚多，質純者可由蔗糖

製取之。蔗糖爲碳、氫、氧三元素所組成，加熱時，氫氧成水汽逸散，遺留者爲碳。由此方法所製得之碳，名純碳。非晶形碳除純碳外，尚有數種，茲一一分別述之。

(A) 煤： 煤之主要成分爲碳，乃古代植物久埋地下，經地中熱力及地層壓力，年深日久，將其中雜質，水分，及揮發性物質，逸散淨盡，漸變而成。

植物蘊藏地下，因時日之不同，於是有軟煤硬煤之分。硬煤又名無烟煤，乃堆積地下年代較久者，其中所含雜質爲量甚少。軟煤又名烟煤，年代較淺，含雜質較多，質亦鬆軟，燃燒時煙量甚多。

硬煤之用途除供燃燒外，又可製石墨。軟煤用途甚多，除供燃燒外，若使其隔絕空氣熱之，可分解發生複雜之化學變化。多種能燃燒而至寶貴的液體油，因熱變爲蒸氣，與氣體物逸散而出，遺留下之固體物，即爲焦炭及少量的鏽物質。

隔絕空氣加強熱而使一種物質分解之方法名乾餾法。

乾餾軟煤可得焦煤，煤焦油，及氫等有價值之副產物，其所生之氣體，經冷凝器尚不凝爲液體者，可存於蓄氣槽，名煤氣，如圖 143。煤氣可供燃燒，是爲氣體燃料之一種。煤氣之成分計爲氫，沼氣，一氧化碳，乙稀等混合物。

(B) 焦炭： 焦炭又名焦煤，若與金屬之氧化物混

合加熱，可使金屬還原，故為冶金屬上主要之原料。

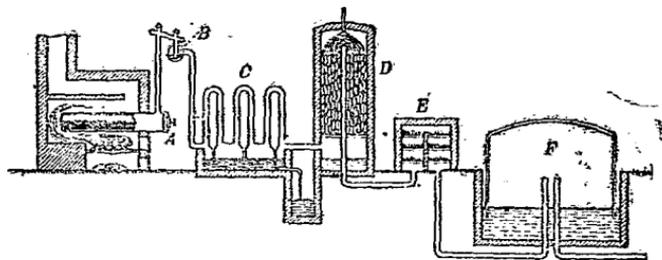
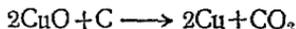


圖 143. 乾餾軟煤

(C) 木炭：木柴經乾餾後，可得木酒精及醋酸等。遺留下之物質，即為木炭。我國舊法製造木炭，任此揮發性物質逃散空氣中，殊為可惜。精確算起來，所生出揮發性物質，較木炭價值為貴。

木炭可用做燃燒，可用做還原劑，又因其有吸收氣體之功能，可用做毒氣之吸收劑。椰子殼、桃核等所成之碳，再精製之，為活性炭，吸收氣體的功能更大，作戰時裝入防毒面具內，用以吸收毒氣。

(D) 骨灰：動物骨骼經乾餾後得骨炭，骨炭內含多量磷酸鈣，其最大的用途，可吸收液體中不潔之有色質。帶色不潔之糖，可以用變為潔白之糖。

(E) 烟炭：植物、煤、礦物油及各種含碳之物質，燃燒時如空氣不充足，即有黑色粉粒成煙而出。此黑色粉粒

名煙碳。寫字所用的墨，黑色塗料，及印油等，均由此種炭所製成。又可混雜橡皮內製車輪胎。

4. 碳之性質

於普通狀況時，任何形狀之碳，均為不活潑之元素，於高溫時，可與氧化

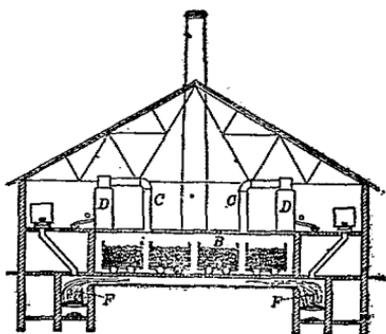


圖 144. 乾餾木柴製木炭

合生一氧化碳或二氧化碳之氣體，乃以氧供給之量而定。在高溫時，可與金屬氧化物相作用，取代氧化物中之氧，使金屬遊離。是以冶金術中多用碳以還原氧化物之金屬礦

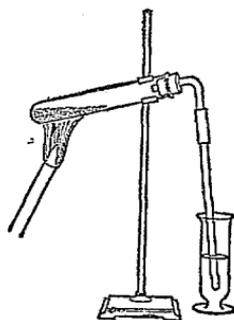


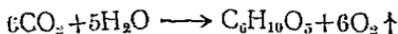
圖 145 用木炭還原氧化銅

石。碳不溶於普通溶劑內，但可溶於熔融之鐵，其溶解量約為鐵量百分之一。碳之惟一特性，乃對於氣體有表面吸着力，此種性質以木炭為顯著，其吸收之效率，依碳之種類，製法及溫度之不同而異。精製之椰子殼炭，於平常溫度時，每體積可吸着500體積之氮，溫度愈高，吸着力愈減。活性炭所以吸着作用較強者，因其過於粉細，表面大增之故。估計每平方厘米之活性炭，約有1000平方尺之面積。

第二節 碳之氧化物

5. 二氧化碳

此氣在空氣體積中約佔萬分之三四。城市、工廠區域，及火山附近之空氣中，含量較多。此氣為植物所吸收，經日光的能力，與葉綠素起同化作用，變為澱粉，放出氧氣。燃燒動植物，或動植物腐爛時，即有此氣發生。動物呼出之氣，內含二氧化碳約百分之四。各種發酵作用，如製造酒等，此氣發生尤多。



6. 製法

(A) 碳在空氣中燃燒即發生此氣。以此法即可製取二氧化碳。不過不甚便利，不易收集。故在實驗室內，多以碳酸鹽加稀鹽酸或稀硫酸

製取之。

(B) 將一種碳酸鹽(普通多用碳酸鈣，碳酸鈉，或酸性碳酸鈉)加稀鹽酸，或稀硫酸，即生二氧化碳。用排空氣法製取之。

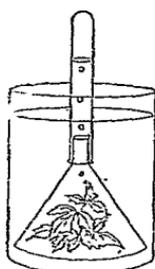


圖146. 綠葉經日晒生氧

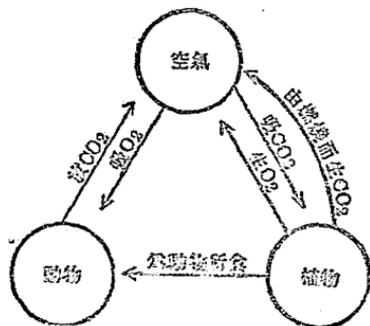
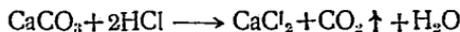


圖147. 二氧化碳之循環



實驗 35: 取大理石(碳酸鈣)數塊,放入 A 瓶中,從漏斗注入稀鹽酸少許,即有二氧化碳氣發生,可以排除空氣法收集之。

7. 性質及用途

二氧化碳為無色無臭無味之氣體,不能燃,不助燃,每升重 1.965 克,

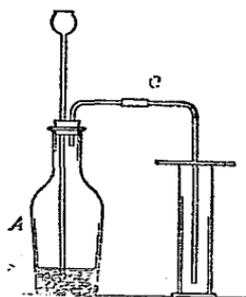
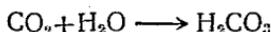


圖 148. 製二氧化碳

極易溶於水,溶水後成碳酸。



遇石灰水成乳白色碳酸鈣沉澱,如(圖150)普通鑑別二氧化碳法,即以石灰水試之。



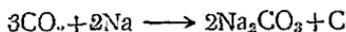
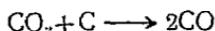
圖149. 比空氣重及不助燃之實驗

二氧化碳在大壓力下,可變為液體,若使此液體蒸發,因蒸發需熱,可使其餘液體變為固體。固體二氧化碳名乾冰,可為寒劑。

二氧化碳既能溶於水,商業上多用之以製蘇達水,汽水,啤酒,滅火劑等。普通能溶於水之氣體,壓力愈大,則溶解愈多,故製蘇達水時,需有大壓力,使其多溶解也。

二氧化碳極穩定,不易分解,於 2000°C 及 6 氣壓下,約有 5% 分解。因其不能再與氧化合,故不能燃。於高溫時(約

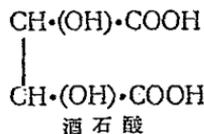
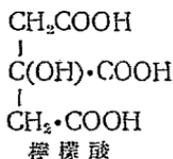
1000°C以上),與碳相作用,可還原爲一氧化
 碳。鈉與之相作用,可使其還原爲碳並生碳
 酸鈉。



苛性鈉或苛性鉀能與二氧化碳相化
 合生碳酸鈉。

實驗 36: 取一蘇打水(即汽水瓶)加
 碳酸氫鈉約二克,水少許,砂糖 50 克,香精
 約一二滴,混合均勻後,加水至十分之八。最後加入檸檬酸
 約三克,即以手指堵住瓶口倒持之。瓶內已有之玻璃球下
 降至瓶口,因二氧化碳之發生,瓶內壓力加增,將瓶正持之,
 玻璃球亦不再下降。此即已完備之蘇打水,或云汽水。

或以約二克之檸檬酸液(酒石酸亦可)及約 2.5 克之碳
 酸氫鈉溶液,同倒入盛有糖溶液之玻璃盃內。二液相混,即
 呈沸騰,盛發二氧化碳,速飲之,清快適口,一如蘇打水。



二分子式中可被碳酸氫鈉中之鈉所取代者,乃鏈尾
 之氫。

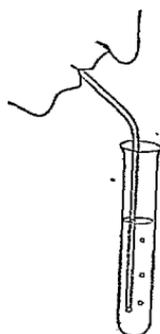
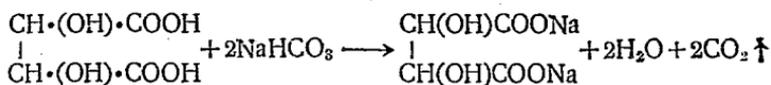
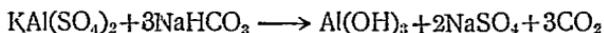
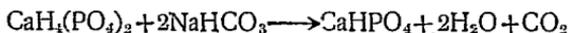
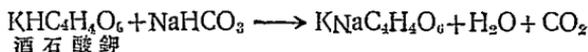


圖 150 用石
 灰水試二氧化
 碳



8. 焙粉 (baking powder)

上述之混合劑若施用於麵粉中，是為焙粉，為製麵包、糕餅及饅頭等應用物。因遇熱所生之多量二氧化碳可使麵質鬆軟，膨脹，多孔，便於消化。焙粉之種類甚多，均以碳酸氫鈉為主，今擇普通數種表示其變化如下：



數者之中以酒石酸及酒石酸鉀對於衛生上較為適宜。其與碳酸氫鈉應配合之比例約如下。

酒石酸 1, 碳酸氫鈉 1, 澱粉 1

酒石酸鉀 2, 碳酸氫鈉 1, 澱粉 1

混合劑中放入澱粉或麵粉乃使其吸收空氣中之水汽，免却二者預先已化合，失却功用。

單獨用碳酸氫鈉，亦可有同樣之功用，因其遇熱生二氧化碳及碳酸鈉。不過所生成之碳酸鈉，較有害於消化，且使成品帶有淺黃色，誠不如用焙粉為宜也。

9. 滅火器

利用二氧化碳不可燃，不助燃及比空氣重之性質，可

用以滅火。將硫酸及液體重碳酸鈉，隔離裝入一種特製之器具內，如圖 151。遇火警時，將該器倒置，撞擊該器頂端於地上，盛硫酸之器皿因受彈簧之打擊，因而碎裂，與重碳酸鈉溶液相遇，立即發生多量之二氧化碳，如圖 152。噴射燃燒物上，可使之熄滅，故此器名為滅火器。



圖 151 滅火器

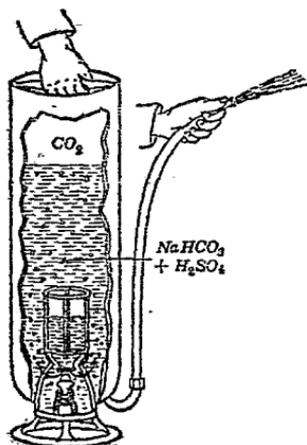
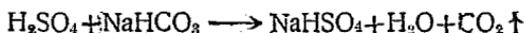
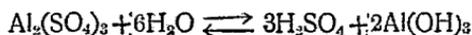


圖 152. 滅火器噴射

滅火劑除二氧化碳外，亦有利用四氯化碳 (CCl_4) 以滅火者。四氯化碳為液體，極易揮發。但蒸氣甚重，無助燃及可燃之性質，裝入筒內壓出後，遇熱蒸發成蒸氣，圍繞燃物之四周，與氧暫時隔絕，因而熄滅。

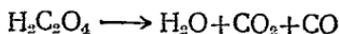
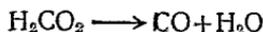
礦物油或普通液體油着火，以上述之滅火劑，不能撲滅，因二氧化碳含於水內，水較油重，沉於油底，二氧化碳不得施其功效。故更有泡沫滅火劑者，乃以硫酸鋁溶液代上

滅火器中之硫酸。當硫酸鋁與重碳酸鈉相作用時，立即發生多量之二氧化碳，及膠狀之氫氧化鋁。所發生之二氧化碳，被黏性液（反應器預先加入之有機物黏性液體）及氫氧化鋁膠狀液裹住，成泡沫，質較輕，澆於已燃液體油上，可浮於表面，因而滅火。



10. 一氧化碳及其製法

碳燃燒時，若氧之供給不充足，則生一氧化碳氣體。以此法所製之一氧化碳每雜有二氧化碳，不易純潔。故在實驗室內多以蟻酸（ H_2CO_2 ）或草酸（ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ）加熱，以濃硫酸為吸水劑，則分解生較純之一氧化碳。



由草酸分解所生之氣體，可使之通入石灰水。二氧化碳被留於液內成沉澱，（何種化何物？）一氧化碳，再放出，以排水法收集之。

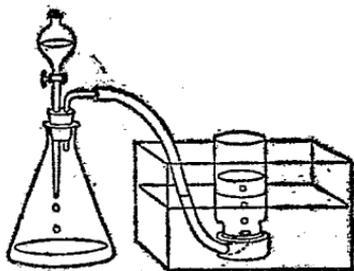
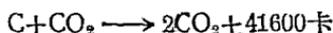


圖 153. 一氧化碳製法

商業上因經濟計，多

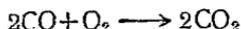
藉碳與氧之作用以製取一氧化碳。不過碳與純氧相作用

生一氧化碳時，乃放熱作用，所放之熱能甚大，使製備上發生相當之困難。若以二氧化碳及氧之混合氣體代純氧，則困難解決矣，蓋二氧化碳與碳相作用生一氧化碳，乃吸熱作用，兩種熱能互相抵消。



11. 一氧化碳之性質及用途

一氧化碳為無色無臭無味之氣體，不易溶於水，比空氣輕(0.967)，可燃，不助燃，燃時發生微弱之藍色火焰，與氫燃燒之現象同，燃燒後生二氧化碳。



因其與氧之愛力極強，故可用之為還原劑。



歐戰時所用光生氣，乃窒息性毒氣之一種，即一氧化碳與氯之化合物，藉陽光之力而成者。此氣化學名為氯化碳氧基。



一氧化碳性極毒，若吸入肺中，與紅色血球遇，即消滅血球吸氧能力，可致死亡。燃碳或煤時務使空氣流通，以免室內多含此氣。冬日室內火爐，尤須將烟筒安好，以免危險。

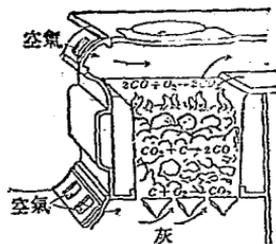


圖 154. 火爐內之變化

火爐內的變化

充足空氣，由爐底部入火爐內，遇熱煤成二氧化碳，再上升，遇多量熱煤，成一氧化碳，一氧化碳遇氧燃燒成二氧化碳。

問 題

1. 如何分辨以下：氫與一氧化碳，氮與二氧化碳。
2. 啟汽水瓶蓋時，有多量氣體衝出，何故？
3. 說出天然間二氧化碳之生成。
4. 說出火爐內碳氧之循環。
5. 救火器盛液體之量甚少，何故能救火？以方程式表示其變化。
6. 碳之同素體有幾種？略述各種之主要用途。
7. 說出三種可為還原劑之物質，各舉一方程式為例表示其還原之作用。
8. 二氧化錳，氧化銅，木炭粉三者外表相同，應如何鑑別之？
9. 由火爐所生之一氧化碳每致人死亡，試設計如何防止之？
10. 澄清石灰水，曝露於空氣中，表面每生污濁之白

色物質一層,此證明何事?所生之物質何名?

11. 壓力減低或增加,對於二氧化碳之溶解度有何影響?
12. 蟻酸或草酸分解能生一氧化碳,何以尚需加入濃硫酸?濃硫酸是否於此處爲觸媒?
13. 我國何處產煤?年產若干(參考地理)?
14. 今有40克氧化銅以[○]一氧化碳還原之,問需燬若干始製成所需一氧化碳之量。
15. 多量澄清石灰水,曝露於空氣後,內含碳酸鈣之沉澱約1克,問已吸收二氧化碳若干體積(室溫爲 20°C ,壓力爲755mm.)?
16. 有一氧化碳5升,燃燒時需氧若干克?

第三十四章 碳氫化物 石油及頁岩

第一節 碳氫化物

1. 碳氫化物之種類及普通性質

碳氫化物 (hydrocarbons) 種類甚多,非僅爲一種單純之化合物,其成分均爲碳與氫所組成者,故又名碳化氫又簡稱煙。

碳氫化物於平常溫度時,有爲氣體者,有爲液體者,有爲固體者。天然煤氣,電石氣,均爲氣體碳氫化物;汽油,燈用煤油,均爲液體碳氫化物;石蠟,煤焦油等,又均爲固體碳氫化合物。由石油井內提出之石油,約爲各種碳氫化物之混合物,其中亦有氣體及固體之碳氫化物溶解於內。

所有碳氫化物均不溶於水,不與強酸或強鹼相作用,均能燃燒。含碳愈少者,愈易揮發,愈易引火。燃燒後生二氧化碳及水。

碳氫化物種類既多,爲便於研究計,按其組成之不同,分爲三族,茲述之於下:

2. 烷族 (Methane Series)

烷族又名石蠟族,爲碳氫化物最重要之一族,普通之

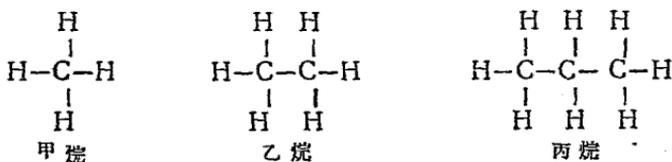
碳氫化合物，大多屬於此類。據現在所知至少已有六十種。

表二十四

名稱	分子式	沸點 (C)
甲烷 Methane	CH ₄	-161
乙烷 Ethane	C ₂ H ₆	-88
丙烷 Propane	C ₃ H ₈	-44
丁烷 butane	C ₄ H ₁₀	+1
癸烷 decane	C ₁₀ H ₂₂	+173
六十烷 hexacontane	C ₆₀ H ₁₂₂	—————

六十種中前五種均為氣體，其次十種為液體，其餘為固體。其沸點由原子量之增加而漸高。汽油約為 C₇H₁₆ 及 C₈H₁₈ 之混合物。燈用煤油約為 C₉H₂₀ 至 C₁₇H₃₆ 諸化合物之混合物。

表中應注意者，每上下二化合物成分中碳氫之差數均為 CH₂，氫之數目永為碳之二倍加 2。是以可列以通式 C_nH_{2n+2} 以表之，n 表示碳原子之數目。凡碳氫化合物之分子式，適合此通式者，均為烷族。其結構式可示之如下：

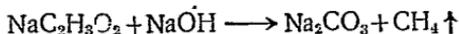


碳永為四價，氫永為一價。碳原子因有互相連接之性質，故可成多數之化合物。

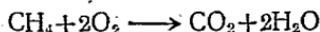
3. 甲烷(CH₄)

甲烷又名沼氣，為天然煤氣之主要成分，故又名天然煤氣。池沼內腐敗植物經攪動時，常有此氣發生。礦洞中亦常有此氣發現，礦中每致爆炸，即因發生此氣而燃燒之故。

實驗室中多藉醋酸鈉與曹達石灰(NaOH及Ca(OH)₂之混合物)相作用製取之。



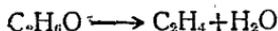
其為無色無臭無味之氣體，為空氣重 0.55 倍，極易燃燒，呈淡藍色火焰。



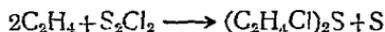
4. 烯族(Ethylene Series)

烯族中之種類雖多，尚不能包括一切。屬於他族者，尚有多種，最重要者為烯族及炔族。烯族中最普通者為乙烯，茲略討論之。

乙烯之分子式為 C₂H₄，為煤氣中混合物之一種，石油內亦溶有此氣，實驗室常以酒精與硫酸(脫水劑)共同加熱製得。



乙烯為無色而有臭之氣體，與空氣之重量相等。易燃燒，生二氧化碳及水，並發生大熱。因其有麻醉性，醫藥上常用做麻醉劑，以代醚及柯羅芳等。乙烯溶於一氯化硫後，加熱，可得芥子氣，為軍用糜爛性毒氣之一種。

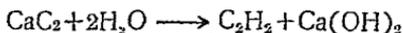


此族中之通式爲 C_nH_{2n} ，即氫恰爲碳之倍數，如丙烯 (C_3H_6 Propylene)，丁烯 (C_4H_8 Butylene) 等，其沸點及融點亦以分子量之逐增而漸高。

5. 炔族 (Acetylene Series)

炔族中各化合物之通式爲 C_nH_{2n-2} ，即氫爲碳之倍數少 2，如乙炔 (C_2H_2 Acetylene)，丙炔 (C_3H_4 Propyne)，丁炔 (C_4H_6 Butyne) 等，其中最普通者爲乙炔，茲略述之。

乙炔俗名電石氣，可由電石(碳化鈣)加水而生



或於高溫時由碳與氫直接組合亦可生

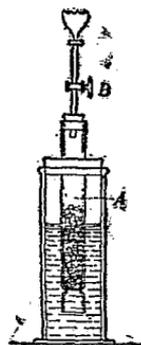
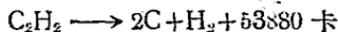


圖 155. 電石氣之燃燒

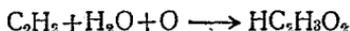
此氣(如圖 155. A 爲內管，中盛電石，管外爲水)乙炔爲無色之氣體，質純者微有臭味，爲空氣重之 0.92 倍，極易燃燒，燃燒後生二氧化碳及水。空氣充足時，燃燒發大光輝。並因乙炔爲吸熱化合物，經燃燒分解時，生分解熱。分解後之氫及碳再燃燒時，更生燃燒熱，於是有極多熱量發生。



6. 乙炔之用途

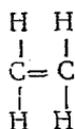
因乙炔燃燒時能發大光輝，可代電燈，街市上小販及

人力車晚間所用之燈，多以此氣爲之。又因其燃時能發大熱，若混以適宜之氧，從管內噴出，燃燒之溫度能達 3000°C ，名氧炔焰較氫氧焰之溫度尤高，可以截斷鋼鐵，或熔接橋樑及鐵軌等。除此之外，又可用製醋酸及人造橡皮等。

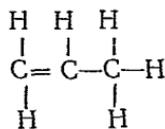


7. 飽和及未飽和之碳氫化物

上述三族之碳氫化物，其通式不同，其構造式亦自不同。烷族中各化合物，二碳原子之間，均爲一鍵，如乙烷及丙烷等。烯族碳氫化物，二碳原子間有二鍵，炔族有三鍵，如：



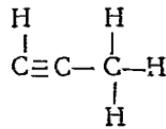
乙烯



丙烯

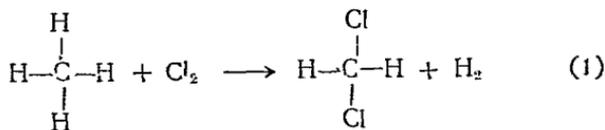


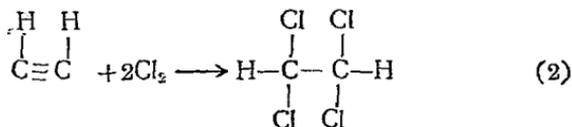
乙炔



丙炔

含有二鍵或三鍵者，均爲未飽和碳氫化物，如烯族及炔族內各化合物。烷族中均爲飽和碳氫化物，因二碳原子間均爲一鍵。飽和碳氫化物，與他原素相化合時，均爲取代作用，未飽和碳氫化物與原素相化合時，乃加添作用，直至飽和始止。如：





方程式(1),氯與甲烷相化合,乃取代作用。因其已行飽和,再增添他原素時,必致將已行化合者替出。故 CHCl_3 , CHCl_2 , CCl_4 , 等,均由甲烷經取代而生之化合物也。

方程式(2),電石氣與氯相化合時,二碳原子間三鍵之一,展開加入二氯原子,即為 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$,再展開其一,又可加入二氯原子,得 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$,氯之數目不失,氯即可增添。

8. 燃料

舉凡物質經燃燒作用,生熱或發光者,均可為燃料。燃料計分三類:

1. 固體燃料: 煤,木材,木炭,焦煤等,均為固體燃料。
2. 液體燃料: 汽油,煤油,酒精等,均為液體燃料。
3. 氣體燃料: 煤氣,天然煤氣,水煤氣,電石氣等,均為氣體燃料。

第二節 石油及頁岩

9. 石油之產地及成分

石油為黑暗色之液體,產於不透水之地層下,為普通液體燃料之總來源(除酒精外),我國石油之蘊藏區域自新

經北部延南山而至玉門燧燻，復自甘蘇東部延入陝西北部及四川盆地，總儲藏量約三千六百兆桶(每桶爲四十四加侖)，爲美國儲藏量之半。



圖 156. 石油井及蓄油池

石油乃各種礦物油之混合物，利用其各種成分之不同沸點，加熱分離，分別凝集之，可得各種礦物油。利用液體混合物內各成分不同之沸點，加熱使先後變爲蒸氣，再分別凝集之，此法名曰分餾法。石油經分餾後，可得以下產物：

- a. 汽油：可供原動力之燃料。
- b. 煤油：可供燃燈，煮物，及取暖用。
- c. 柴油：可供汽鍋及巨力原動機之燃料。
- d. 滑油：可塗機器軸上，減少磨擦。

e. 石臘： 可製凡士林油，藥膏及洋燭。

f. 焦炭： 可用以還原金屬之氧化物。

此等產物亦非單純之化合物，乃為在某一定溫度之範圍內，沸點不同之碳氫化物之混合物耳。例如以分餾法於 70°C 至 200°C 之間所蒸餾出之部分為氣油(Gas Oil)，即輕便車所用之汽油之來源。於 200°C 至 300°C 間所蒸餾出之部分為精油(Refined oil distillate)，為燈用煤油之來源。最後產生高沸點之滑潤油及石蠟等。石油內各成分均不溶於水，與強酸及強鹼亦無作用，但皆能燃燒，燃燒後生二氧化碳及水。

10. 蒸餾物之精製

在某一定溫度範圍內，取得之蒸餾液，尚含有有機物雜質及硫，故必須精製之。譬如燈用煤油若含有雜質，燃時發烟。若含硫質，能減低光輝。精製之法，先以濃硫酸洗之，除去其中有機物雜質，沉於水底，繼以水洗之，最後以苛性鈉液洗之，以除去其中酸質。若蒸餾液內含有硫黃，可於苛性鈉液內加少許之鉛酸鈉以除去之。

精製後之液體，再重覆蒸餾之，可得較純之產品。

11. 頁岩

頁岩為黑灰色礦物，液體礦物油之來源，除石油及軟煤外，即為頁岩。凡缺乏石油的國家，莫不對於頁岩礦裝別注意。

頁岩經乾餾後，可得一種相似石油之稠厚黑灰色液體油。此油又名蒸餾油。再分餾之，即可得約如石油成分相同之各種礦物油。

12. 汽油之重要及人工製造法

汽油爲一切輕便車之燃料，其惟一天然來源，乃取自石油。世界文明愈進步，汽油之用途愈廣，地下石油之蘊藏量有限，終有竭盡之可能，故不得不思以人工製造。現在已成功者計有二法，一爲破裂法，一爲組合法，茲分別述之。

(A)破裂法(Cracking): 石油之沸點約爲 60°C 至 220°C ，沸點再高之碳氫化物，其揮發性不足，不能用代汽油。沸點較高之碳氫化物，其分子較大，組織亦愈複雜。若於大壓力下，熱至 400°C 至 500°C 蒸餾之，能破裂成沸點較低，分子較單簡之碳氫化物，乃得汽油，此法名破裂法。

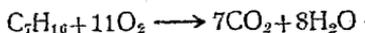
(B)組合法(Synthetic): 分子較大之碳氫化物，所含氫之成分當較分子較小之碳氫化物爲少，例如庚烷(C_7H_{16})爲汽油中成分之一，含氫量約爲18%，癸烷($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)爲煤油中成分之一，含氫量爲15%。化學家利用適宜之觸媒，於一定壓力及溫度下，通入氫氣於含氫量較少者，使其適合汽油內碳氫之比例，則汽油生成矣。此法名石油氫化法(Hydrogenation of Petroleum)。

德國化學家柏格斯(Bergius)，更以質劣之褐煤，於 500°C 及200氣壓下，通入氫氣，煤與氫化合，生各種碳氫化物之混

合物。再分餾之，可得汽油，此法名褐煤氫化法(Hydrogenation of lignite)。

13. 汽缸內之變化

輕便車如汽車飛機等之行駛，須以汽油為燃料，使用時，汽油須先經過化油器(Carburetor)，化為蒸汽或細滴，與空氣相混，通入汽缸內，藉電池之放電作用而燃燒，成氣體。該時因燃燒所生之熱力甚大，於是體積大增，發生爆炸，使皮塞倒退，因而機軸動轉。汽油之成分，為一定範圍內碳氫化物之混合物，設假定為 C_7H_{16} ，則其爆炸時之變化應為：



問 題

1. 石油內約含何種成分？應用何法提出之？
2. 我國何處產石油及頁岩，年產若干(參考地理)？
3. 解釋以下各名稱：分餾，乾餾，過冷液體，活性碳。
4. 何為飽和及未飽和碳氫化物？舉例並說明之。
5. 碳氫化物約共為幾族？各何名？各舉一例並及其結構式。
6. 寫出十一烷之結構式。
7. 甲烷及乙烯於實驗室內如何製成？寫出其反應方程式。

8. 燃料共分幾種?各舉二例。
9. 石油經分餾後,如何尚須精製?精製之方法爲何?
10. 人工如何製汽油?詳述之。
11. 說出輕便車汽缸內之變化。
12. 礦洞內如生有沼氣,一觸火焰,每致全鑛炸毀,何故?解釋之。
13. 如何分辨氫與甲烷?
14. 煤油燈必需有罩,否則即發黑烟,而不光輝,何故?
15. 設汽油內含庚烷 40%, 辛烷 60%, 今有汽油一仟克,燃燒需氧若干體積?

第三十五章 煤焦油化合物 火焰

第一節 煤油焦化合物

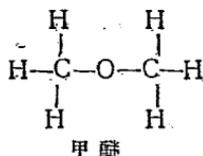
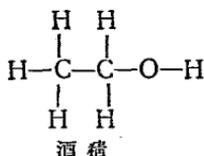
1. 有機化合物

碳元素所成之化合物，爲數甚多，據今日統計約有二百三十萬種，且新化合物隨時發現，隨時增加，故另闢一門以研究習之，名曰碳化學，普通稱爲有機化學。研究其他元素之化合物，名爲無機化學。無機化合物已知者不過二萬五千餘種。以前認爲有機化合物，均由動植物體內直接或間接產生者，無機化合物則否。其實不然，於1828年德國化學家武勤(Wohler)氏以一種無機化合物名氰酸銨，製得尿素後(參照二十九章第15段)，知二者固無顯著之界線。爲便於研究計，以含碳之有無，而定其爲無機化合物，與有機化合物。

2. 結構式

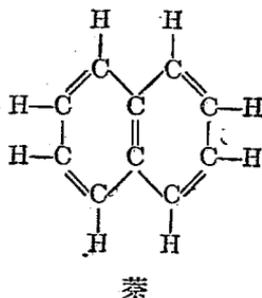
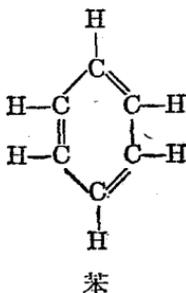
碳化合物如此之多，其分子式每有相同者，不止其中各原子之種類相同，即各種原子之數目亦多有相同。雖爲同分子式之化合物，但其性質各不相同，可知其確非同一之化合物。經化學家之審慎研究，知其分子內部之結構，各

不相同，故礬化物應以結構式表之，以示區別。譬如 C_2H_6O 可為酒精之分子式，但甲醚之分子亦為 2 礬，6 氫，1 氧所組成。酒精與甲醚確為二種性質各異之不同化合物。



由其結構式之不同，以示二者之區別。正如玩具中之棋木，以大小不同而數目相同之木塊，可以列成許多樣式之房屋或花樣。凡實驗式相同而結構式不同之化合物，均名為同分異構物，或曰異構物(Isomer)。

礬化物之結構樣式，共有二種：一為鏈狀（各礬原子連續不斷互相結合成鏈狀），如烷，稀，炔族各化合物。一為環狀（各礬原子互相結合成環狀），如苯 C_6H_6 ，萘 $C_{10}H_8$ 等。



3. 煤焦油化合物

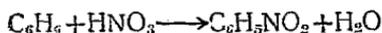
乾餾軟煤，所遺留之濃厚煤焦液體，謂之煤焦油，此種

液體亦爲各種碳化物之混合物。以分餾法可由其中提取較單純之化合物。最重要者約有十餘種，由此十餘種製得於人類最有用之化合物，不下數千種，均名爲煤焦油化合物。大多數均爲環狀之結構式。今試將由煤焦油中直接製取者數種，略言之如下。

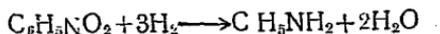
4. 苯(Benzene)(C_6H_6)

苯俗名安息油，爲無色有臭之液體，蒸汽密度甚大，故極易揮發，沸點僅爲 $79.6^\circ C$ ，可爲油類、橡皮、樹脂及大多數有機化合物之溶劑。不溶於水，易燃燒，燃燒後生二氧化碳、水及黑烟。

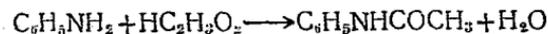
苯甚穩固，不與任何氧化劑或還原劑相作用，但與濃硝酸能化合生硝基苯(Nitrobenzene)。



硝基苯若以氫還原之(工業上用錫與鹽酸或鐵粉與鹽酸爲還原劑)，可成苯胺(Aniline) ($C_6H_5NH_2$)，爲製藥劑及製染料之主要原料。



苯胺爲無色油狀液體，有毒，遇光及空氣則變爲紅褐色。不易溶於水，易溶於酸而成鹽，如 $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$ ，乃溶於鹽酸所成者，爲白色結晶體。苯胺遇冰醋酸，則生乙醯苯胺 $C_6H_5NHCOCH_3$ (Acetanilide)，可醫治頭痛或用爲解熱劑。



爆炸甚為強烈。

6. 萘 (Naphthalene $C_{10}H_8$)

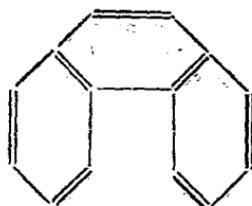
萘又名焦油腦，亦由分餾煤焦油製得，為無色板狀之結晶體。易燃燒，有臭，不易溶於水，可溶於有機溶劑中。易揮發，殺虫力甚強，可為防腐劑，亦為製造染料之原料。

7. 蒽及菲 ($C_{14}H_{10}$)

蒽名 Anthracene 菲名 Phenanthrene，二者均由 14 個與 10 個所組成，為異構體。



蒽

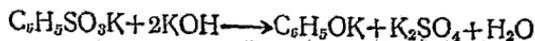


菲

蒽及菲均由分餾煤焦油製得，二者相混於蒸餾液之綠色油中，均不溶於水。蒽能溶於苯，菲能溶於二硫化碳。二者均為無色之結晶體。蒽可用以製造茜素，為重要之染料。

8. 酚 (Phenol C_6H_5OH)

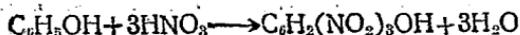
酚之商業名稱為石炭酸，又名苯醇，乃環狀醇類之一種，混於煤焦油之蒸餾液中。工業上多以苯磺酸之鹽加強鹼製取之。



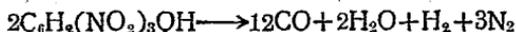


酚爲極弱之酸，可成鹽類，名酚鹽。因其含有氫氧根，亦有醇之性質，與無水酸相作用，可生脂（參照第三十八章）。

酚爲無色結晶體，有臭，有毒，腐蝕性亦強。能溶於醇，醚及水中。醫藥上常以3%之水溶液以供消毒之用。與濃硫酸及濃硝酸之混合液相作用，可生苦味酸（Picric acid）。



苦味酸爲黃色結晶，可爲染料及猛烈之炸藥。爆炸時約有如下之反應。



酚與蟻醛相作用，則結合成電木，爲製造玩具，烟咀，傘柄及電之絕緣體等原料。

9. 煤焦油染料

未發明由實驗室製造染料之前，染料多由植物中提取之，如藍靛草汁及茜草根汁等。現今市售之貴重染料，多由煤焦油成分中之化合物製取之，均名爲煤焦油染料，又名苯胺染料（Aniline dyes），蓋多由煤焦油中之苯胺製取者也。煤焦油染料顏色較爲鮮明，較天然植物染料穩固，不易爲日曬，水洗或揉擦而脫色。此類染料已製出者約有數百種，其中較普通而常用者爲藍靛，茜素，剛果紅，洋紅，孔雀綠，乳油黃等。

第二節 火焰

10. 物質燃燒與火焰

物質燃燒時每生熱與光，並非皆有火焰，如鐵於純氧中燃燒，則熾熱生有光之火花，並無火焰。多種金屬及純碳等燃燒時，約均顯此種現象。他者如蠟燭之燃燒，乃先由固體物經熱融為液體，由於燈心之毛細管作用，吸入燈心，再經熱化為蒸氣，而起始燃燒生熱生光，並生火焰。故燈心本體並不燃燒，乃蒸氣燃燒之處，亦即蒸氣與空氣相混合而起始生火焰之處。普通可燃物如炭、木、脂肪及各種油類等之燃燒，均係此種現象。是以火槍者，乃與燃燒有關兩種氣體物質，當燃燒時，二者境界間所顯示之現象也。鐵於純氧中雖能燃燒，不能化為氣體，故無火焰。煤、木、蠟燭等雖亦為固體物質，但經熱先化為氣體再燃燒，故有火焰。

11. 蠟燭火焰

蠟燭為石蠟或脂肪所製成，故大部為碳與氫之化合物。燃燒時火焰有三層不同光輝之圓錐形，如圖 157。最內層為未燃燒之蒸氣，故甚暗不發光輝。中層溫度甚高，可使氣體之碳氫化合物分解為碳及氫，與氧相化合而燃燒。



圖 157. 燭焰之部分

其一部未燃燒之細小碳粒，懸浮於此層中，生白熱之光輝，故此層特別熾亮。最外層為極薄幾無光輝之焰層，乃已達完全之燃燒，生水及二氧化碳。

12. 單焰及複焰

二種單簡氣體相化合而燃燒時，所生之火焰僅為內外二層圓錐體，內層為未燃燒之部分，若以火柴速插入此層，火柴頭不燃。外層為正燃燒之部分，無顯著之光輝，謂之單焰(圖158)，如氫或一氧化碳之燃燒，氫於氧內之燃燒，均生單焰。水煤氣燃燒時之火焰，雖溫度甚高，但無光輝，亦生單焰。故水煤氣內若噴入如霧狀之石油，燃時能發光輝。石油為水煤氣之加光料。

普通實驗室內本生燈所燃之氣體，多為煤氣或電石氣，其產生之火焰為四層不同之圓錐體，是為複焰，如圖159。最內層為未燃之氣體；次內層為碳氫化合物，經燃燒分解生一氧化碳，氫，乙炔，乙炔及其他未飽和之碳氫化合物，無顯著之光輝；次外層中之氫及一氧化碳與氧相化合而燃燒，同時未飽和之氣體等，經熱分解為碳及氫，一部分之碳粒灼為白熱，呈明亮之光輝，最外層為所餘之一氧化碳及氫，完全

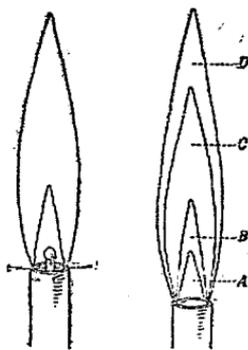


圖158 單焰 圖159 複焰

燃燒之部分，無碳粒存在，故無光輝。

13. 光度之影響

除上述能影響火焰光度之原因外，尚有數種狀況，亦可使火焰比較光輝或比較暗淡。

(A) 化合物分解：吸熱碳氫化合物分解時，將其組成時所吸之熱能放出，此熱之一部常變光，因而火焰比較有光輝。

(B) 溫度：與燃燒有關各氣體之溫度，影響光度甚大。燃燒前同一氣體，若冷卻之，比較燃燒前加溫度光度大減。氣體由本生燈噴出正在燃時，若加熱於燈管，則火焰比較光輝。

(C) 濃度：燃燒之氣體若濃度加增，則光度增強；反之，光度減低。故以大壓力，施諸於燃燒之氣體，則比較光輝。若燃燒氣體內混有不可燃之氣體，如二氧化碳及氮等，則光度比較暗淡。

14. 火焰各部之溫度

火焰各部之溫度，甚難測定，因各部燃燒層甚薄，且火焰擺動，真確之範圍有限，不易測知。若以較厚之紙片縱切火焰，置諸本生燈管上一二秒鐘，則見紙片上被燃之各程度不同，可知火焰各部之溫度不同。溫度最高之部分，由焰根起，約為全焰三分之二處，該處之溫度約可達1700。

15. 氧化焰及還原焰

全焰中次內層之頂端，或次外層(有光輝層)之下方，含有氫及一氧化碳，焰外空氣中之氧，供給不足，故此處有還原能力。金屬氧化物若能被此處之溫度還原者，放置於內，即起還原作用。火焰之此處為還原焰。最光輝層之頂端，溫度甚高，因火焰之跳動，不能為最外焰所罩蔽，氧之供給較豐，且無還原氣體存在，凡不易被此處溫度而燃燒，且易氧化之物質，放入此處，則起氧化作用，故為氧化焰。

16. 煤氣罩

碳粒懸浮於火焰中，被灼白熱，則發強光。同理，火焰噴射於石灰上，亦發強烈之光，名石灰光。攝影時所燃之鎂粉，亦發強光，所謂鎂光，此因金屬之氧化物，懸浮於焰中，被灼至白熱所致。根據此理以製煤氣燈罩。先以纖維編織成燈罩之形，浸入硝酸鈦及硝酸銻之混合液中，取出燃燒之，纖維被燃淨盡，硝酸鈦及硝酸銻氧化為氧化鈦及氧化銻，仍有燈罩之形。將此罩套於火焰上，能使火焰生白熱刺目之光輝。戲劇場內及商店門前，每燃有煤氣燈，甚為光亮，其火焰即有此罩之故。

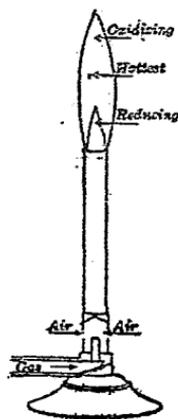


圖 100 本生燈

17. 安全燈

礦山中或地層內含有多量氣體碳氫化合物，大部分

爲沼氣，與空氣混合時再遇火，極易燃燒而爆炸，鑛中每發生可怖之爆炸，即係此故。氣體碳氫化合物，特別是沼氣，無色無臭，難以發覺，鑛中人工燃燈工做時，此微小之火焰，足可發生爆炸，於是有安全燈之設備。

安全燈即普通之燈，焰外罩以金屬網如圖 162，網能傳熱，遇此氣體時網內雖可起燃燒而爆炸，但熱力爲金屬絲所冷卻，網外氣體不能達到燃點，不能立即燃燒。此理可於本生燈上方持一金屬網證明之，如圖 161。當能燃之氣體放出時，以火柴於網上燃之，則火焰僅現於網上，網下無焰；反之，若燃網之下方，則網上無焰。

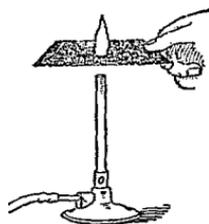


圖161證明安全燈之原理

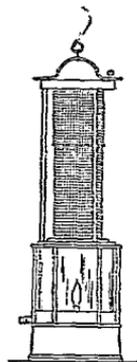


圖162安全燈

問 題

1. 何爲火焰？火焰內因何有同不光輝之部分？
2. 何爲安全燈？有何用途？根據何種原理所製？
3. 有機化合物或曰碳化合物共有幾大類？名稱爲何？各舉例述明之。

4. 何人首先以人工製成尿素(脲)?自人工脲製成後對於化學界有何影響?
5. 何爲異構物?舉例並說明之。
6. 甲苯,萘,蒽及菲均有何重要之用途?
7. 苯胺及酚均有何重要之用途?
8. 苦味酸,三硝基甲苯,均如何製成?其爆炸時之反應爲何?
9. 何爲氧化焰? 何爲還原焰?
10. 火焰以何部分溫度較高?
11. 何爲加光料?目的爲何?
12. 說出影響火焰光度之各原因。
13. 繪一本生燈之略圖。
14. 煤氣罩有何用途? 如何製成?
15. 今有苦味酸一仟克,問爆炸時(設於標準境狀時)所生之氣體該爲若干體積?

第三十六章 醇, 醛, 酮, 香精油

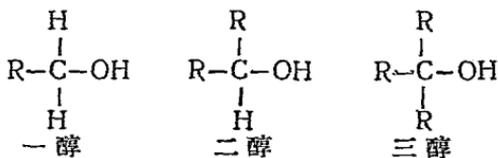
第一節 醇

1. 醇類 (Alcohol)

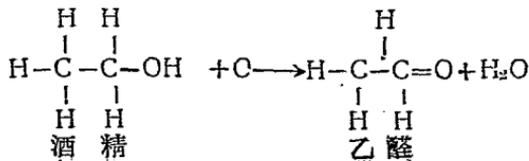
碳氫化合物之一原子氫或數原子氫, 為氫氣根所取代, 其所成之化合物即為醇。於是有鏈狀醇類(如酒精)及環狀醇(如酚)之別。

2. 鏈狀醇類

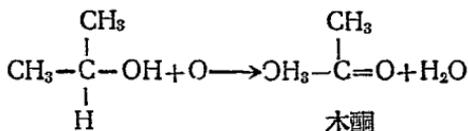
鏈狀醇更分有一醇, 二醇, 及三醇之別。凡其構造式為 $R-OH$ 或 RCH_2OH 等者, 均為一醇。其構造式為 $R-CRHOH$ 者, 均為二醇。其構造式為 $R-CR_2ROH$ 者, 均為三醇 (R 代表碳氫根)。



一醇經氧化後生醛, 如:



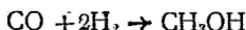
二醇經氧化後則生酮，如：



三醇經氧化後則分解生酸，酮，水，二氧化碳等物質。其他化學性質，異同處甚多，不過非本書所可盡詳，僅擇鏈醇類與常識有關者數種略述之如下。

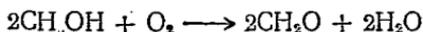
3. 甲醇 (CH_3OH)

甲醇又名木酒精，乾餾木柴可得甲醇。一氧化碳在適當情況下，與氫相作用，可得甲醇。



甲醇能燃燒，生成二氧化碳及水，有劇毒，並能損壞視神經，誤飲之可致死，或瞎眼，市售之酒精常混有木酒精以防飲用，混有甲醇之酒精，名為變性酒精。

甲醇與氧混合，以熱銅粉為觸媒，可得甲醴 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$)，又名蟻醴，可用以為防腐劑，及消毒劑。

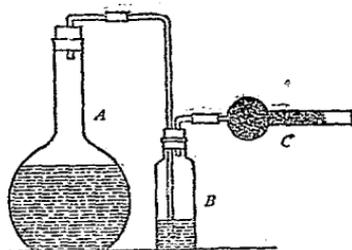


4. 乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

乙醇為各種飲用酒之主要成分，故又名酒精。普通啤酒約含酒精 3% 至 5%，黃酒約含 20% 左右，白酒約含 40% 至 50%。酒精之製法，多藉酵母發酵生酵素（觸媒）後，與糖相作用生酒精，故有以澱粉或植物纖維使先變為糖加酵母製

取者。商業上製酒多以五穀或含澱粉較富之馬鈴薯等爲原料。其他若柿子、棗等，亦均可爲製酒或酒精之原料。

實驗 37: (圖 163) 燒瓶
A 內裝入百分之十糖溶液，
加以酵母，B 內裝入澄清石
灰水，C 內裝入氫氧化鈉以
阻空氣內二氧化碳之侵入。
A 瓶永保持 30°C 左右，久之



則發覺有氣泡上升入 B 瓶，使石灰水變乳濁狀。變化完全後，將 A 瓶液體取出，分餾之，可得酒精。既能使 B 瓶變乳濁狀，可知生有二氧化碳，今以方程式表之於下：



乙醇爲無色液體，與水可以任意之比例相混合，故普通酒精均含有水分。欲製純酒精，可以石灰或金屬鈣投入普通酒精內，再蒸餾之，可得 99.5% 之乙醇。市售之純酒精若放入無水硫酸銅生藍綠色，或放入結晶過錳酸鉀生紫色，或放入電石生氣體(乙炔)即爲含水之證。

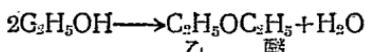
乙醇爲多種有機物之溶劑，如漆料、賽璐珞、膠棉、人造絲、香水及香料等，均以酒精爲溶劑。醫藥上所用之消毒、消腫之碘酒，又名紫酒，乃碘溶於酒精而成。又可用爲汽車輻射器之防凍劑。

5. 乙醇之性質

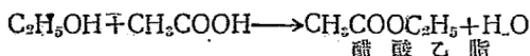
其比重約爲0.8,沸點爲78°C,易燃燒,生二氧化碳及水,並生多量之熱能。



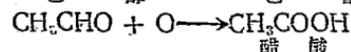
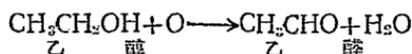
有愉快之芳香,飲之使人興奮,麻醉神經。酒類所以能醉人者,即乙醇之故。酒精與硫酸共熱生醚,爲麻醉藥,醫院中多用之。



乙醚爲醚類之一種。醚之構造式爲R—O—R(R代表碳氫根)。乙醇與醋酸相作用則生脂,有如中和作用。



與氧化劑相作用,先生醌,繼生酸。



6. 雜醇油 (Fusel)

糖經發酵生酒精,常伴有少量高沸點之醇類同時而生,如甘油,丙醇 C_3H_7OH , 丁醇 C_4H_9OH , 及戊醇 $C_5H_{11}OH$ 等。戊醇有毒,飲之每致頭痛欲嘔,有飲新製之穀酒而致命者,約酒中含有戊醇所致。用做飲料之酒精或純酒精,均須以分餾法將此等物質提出。此等物質之混合液名雜醇油,可用做溶媒以代酒精。

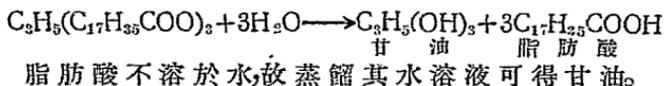
7. 變性酒精

普通酒精可爲飲料,各國政府防止人民飲用計,特課

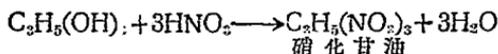
以重稅。但酒精為優良之溶劑，於工業上有極重要之用途，即實驗室，家庭中，醫藥上，亦為不可或缺之物質。是以於酒精中加入能傷視神經之甲醇，或有惡臭之吡啶 (Pyridine)，是為變性酒精。甲醇及吡啶於此處名變性料，酒精中加入變性料後，並無防於工業上之用途，且同時抵制人民之飲用。變性酒精不徵稅，價極廉，較之未加變性料之同樣酒精，價值上相差甚遠。

8. 甘油 $C_3H_5(OH)_3$

甘油為醇之一種，乃丙醇之三氫被氫氧根取代而成，故又名丙三醇，為製肥皂之副產物。工業上有以脂肪經水解變化，以適宜之景況，及稀硫酸與熱石灰水之觸媒而製者。



甘油為無色稠厚如油之液體，極易溶於水，可與水以任意之比例相混合。有甜味，易吸水，可用以潤皮膚及醫藥等。又可為汽車輻射器之防凍劑。歐戰時用以與濃硝酸及濃硫酸(脫水劑)相作用，生一種脂，名三硝酸丙脂，又名硝化甘油，為極強之猛烈炸藥。



其爆炸後均生氣體，且因熱度甚高，故體積大增，爆炸力極強。其爆炸時之變化，可以下式表之。

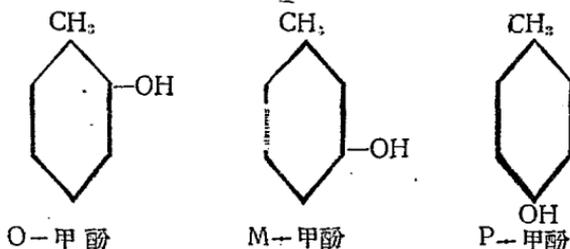


9. 環狀醇類

環狀醇乃氫氧根取代苯環上之氫所成，其代表之化合物，即為酚（參照前章第 8 段）。除酚外尚有多種，茲擇其要者二種略述之。

10. 甲酚 (Cresol, $CH_3C_6H_4OH$)

甲酚共有三種異構體，乃因氫氧根取代苯環中不同地位之氫而成。均由煤焦油或重油經分餾法提取之。

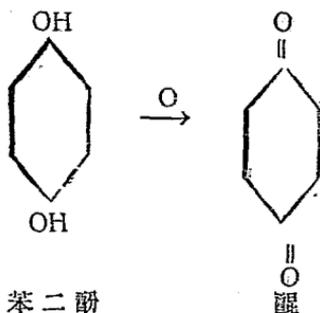


三種甲酚之物理性質（如融點沸點等），雖各有不同，其化學性質約均相同。均與酚相似。其消毒力，均較酚為強，但不若酚之有毒性。微溶於水，易溶於肥皂水中。可用以製造人工樹脂，染料及化學藥品。M-甲酚與硝酸相作用，可得 2, 4, 6, 三硝基甲酚，亦為強烈之炸藥。

11. 苯二酚 (Hydroquinone $C_6H_4(OH)_2$)

苯二酚亦有三種異構體，與甲酚之構造相同，二氫氧根之一佔有甲酚中 CH_3 之地位，其他氫氧根之地位與甲酚環上之氫氧根地位相同。其中最重要者為 P-苯二酚，能

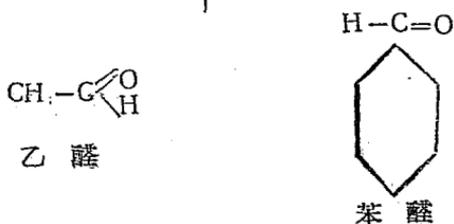
溶於水，攝影術上常用作顯影劑，因其有還原能力，氧化成醌，又名苯二醌(Quinone)。



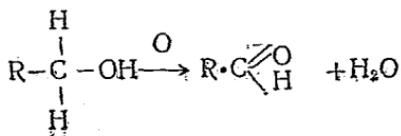
第二節 醛

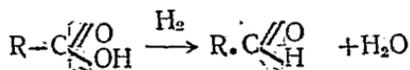
12. 醛類(Aldehydes, -CHO)

醛類分鏈狀醛及環狀醛二種。凡鏈狀羰基化合物之鏈尾及苯環外，含有 $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ (CHO) 之構造者均為醛。



醇類經氧化後或有機酸類經還原後，約均可得醛，如

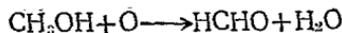




醛類均有還原能力，(參照乙醛)。

13. 甲 醛 (Formaldehyde, HCOOH)

甲醇蒸氣與空氣相作用，以銅絲網為觸媒，可得甲醛，又名蟻醛。

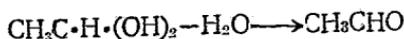
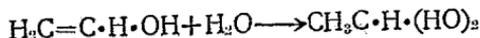
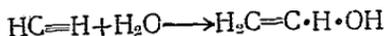


甲醛為氣體，有刺鼻之嗅，能溶於水，市售之福馬林即其水溶液。因其有殺蟲力，故可為防腐劑。可為製人造染料（如藍錠）及電木之原料。並可為照相乾片變硬劑。甲醛若以氫氧化鋇或氫氧化鈣處理之，可得糖。

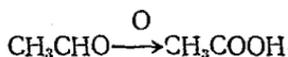


14. 乙 醛 (Acetaldehyde, CH₃CHO)

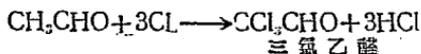
乙醛又名醋醛，可以乙炔與稀硫酸相作用，以汞鹽為觸媒，可得醋醛。



乙醛有強還原力，加入硝酸銀於氨水溶液，可使銀質析出，又可使鹽基性溶液中之銅鹽還原為氧化亞銅之紅色沉澱（參照第三十七章第 8 段斐林液檢驗糖法）。氧化後可變為醋酸。



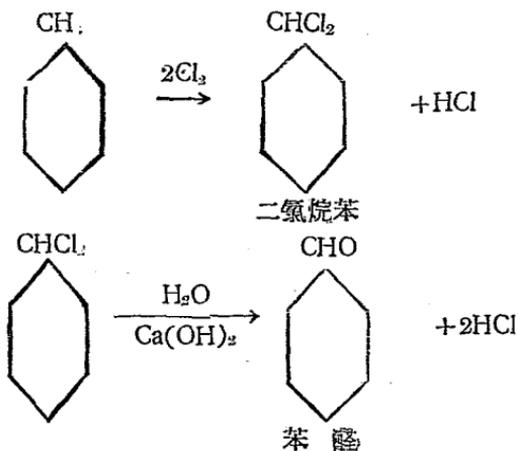
與氯相作用可得三氯乙醛，可為防腐劑，及催眠劑。



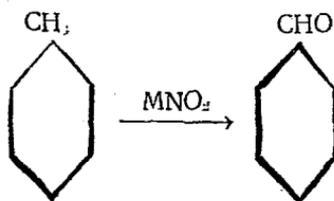
15. 苯醛 (Benzaldehyde $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$)

苯醛為環狀醛之一種，商名苦杏仁油存在於苦杏仁或果實核中（苦杏仁中含有一種糖原質 Glucoside）。苦杏仁中之糖原質經酵素作用，起水解變化，生成氫化氫，糖，及苯醛等。有人食苦杏仁致死者，即此氫化氫之故。

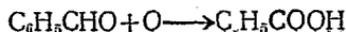
苯醛之製法甚多，其普通者為使甲苯與氯相作用以陽光為觸媒，再以大壓力下加熱石灰處理之，即生苯醛。



或以甲苯使二氧化錳氧化之，亦可得苯醛。



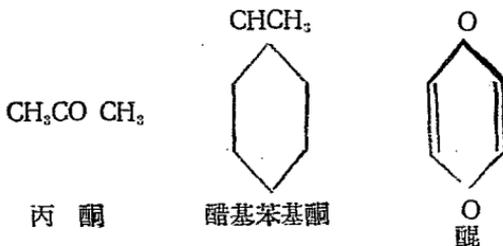
苯醛可為製香水精,香料,染料,及多種有機化合物之原料。其化學性質與鏈狀醛相似,亦有還原能力,氧化後可成安息酸(Benzoic acid)。



第三節 酮及香精油

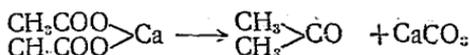
16. 酮類(Ketone, $\text{C}=\text{O}$)

酮類之構造,有如醛類,亦含有碳醯根(CO),均居於鏈之中間。其在苯環上者,稱為醜。其性質約均如醛,不過還原性較小,不能將水內硝酸銀之銀質析出,氧化較難。含碳較多之酮(至 C_{22}),可以製香料。



17. 丙酮(Acetone, $\text{CH}_3\text{CO CH}_3$)

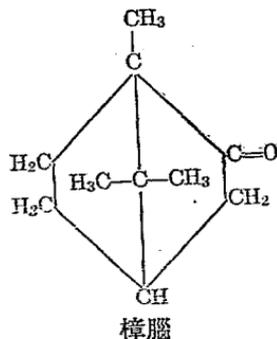
丙酮又名木酮，為無色液體，能溶於水，有胡椒味，沸點為 56°C ，為有機物優良之溶劑，故可製賽璐珞，無烟火藥，電木等。在鹼性溶液中，與碘相作用生黃碘，可為醫藥。丙酮之製法，普通以醋酸鈣加熱即可。



17. 樟腦(Camphor, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$)

樟腦含有 $=\text{C}=\text{O}$ 根，為酮類之一種，為無色柱狀晶體，易昇華，易揮發，有特殊之香氣。沸點為 202°C ，溶點為 176°C ，不溶於水，易溶於醚及酒精中。其酒精溶液可為供醫藥用，家庭中用以為香料及殺虫劑，工業上用以製賽璐珞，及爆炸藥等。

其製法乃以樟樹切成細絲，通熱蒸氣蒸餾之，則得樟腦。樟腦經還原後可生龍腦(Borneol $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$)，俗名冰片，為無色結晶體，亦有樟腦之香氣。易昇華，難溶於水，易溶於酒精。可供香料及醫藥用，若以硝酸氧化之，仍可變為樟腦。



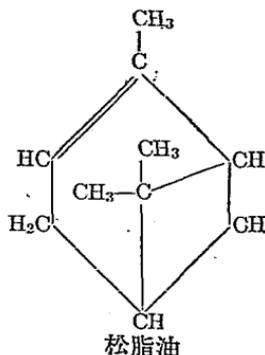
18. 香精油類(Essential oil)

各種植物或木類均有芳香之氣味，以其含有某種物質所致，故加蒸氣蒸餾之，約均能得易揮發，易昇華，若油類之芳香物質，此種物質約均為香精油類。上段所論之樟腦，

龍腦等屬於香精油類,其他如松脂,松脂油,薄荷等,均屬於此類。

20. 松脂油 (Pinene $C_{10}H_{16}$)

以松料植物切為細絲,通入蒸汽蒸餾之,得一種不純潔之粗松脂液。再加蒸汽蒸餾之,得純松脂油,餘者為固體之松脂 (Rosin)。松脂油商名松節油 (Turpentine Oil), 為無色液體,有特殊香氣,久置空氣中,可氧化為淡黃色之稠厚液體。與氫氯酸相作用,可得人造樟腦。松脂油不溶於水,可溶於醚及酒精中。松脂油為硫,磷,樹脂或橡皮及漆之極好溶劑,又可為防腐劑。松脂 (rosin) 可為製松脂肥皂 (製紙用之), 漆, 等原料。



問 題

1. 各以一種化合物之分子式及結構式代表以下各類: 醇, 醚, 醛, 酮。
2. 酒精如何製成? 試想出數種可以製酒之原料。
3. 何為變性酒精? 普通所加入之變性料為何?
4. 試以方程式表示由澱粉製醋各步之反應式。
5. 說出酒精之用途。

-
6. 甘油有何用途? 硝化甘油爆炸時生成何物?
 7. 試寫出由乙炔製醋醛之反應式。
 8. 醛類有何主要之性質? 乙醛(或名醋醛)有何用途?
 9. 苯醛如何製成? 其主要之用途為何?
 10. 寫出樟腦及松脂油之結構式。

第三十七章 醣

糖 澱粉 纖維

1. 醣類

醣爲碳、氫、氧三元素所構成，其中氫、氧二元素之比例，恰與水中氫、氧之比例同。是以從前認爲醣類由某定量之碳，與某定量之水組合而成，故名爲碳水化合物，實則其分子之結構，非如此之簡單。茲將主要之醣類述之於下：

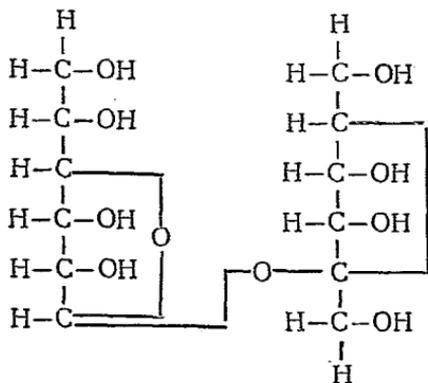
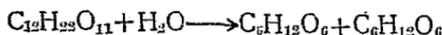
蔗糖	$C_{12}H_{22}O_{11}$
乳糖	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$
麥芽糖	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$
葡萄糖(右旋糖)	$C_6H_{12}O_6$
果糖(左旋糖)	$C_6H_{12}O_6$
澱粉	$C_6H_{10}O_5$
纖維素	$C_6H_{10}O_5$

澱粉及纖維素之分子式尙未確知，但已知均爲 $C_6H_{10}O_5$ 之倍數，故有以 $(C_6H_{10}O_5)_x$ 表澱粉，以 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表纖維素。普通多以其最簡單之 $C_6H_{10}O_5$ 代表澱粉或纖維素。

2. 蔗糖

蔗糖即普通所食之砂糖，紅糖，冰糖等，因製造時提取之手續不同，是以有不同塊粒，及帶有雜質之紅色。蔗糖含於熱帶所產之甘蔗，及溫帶所產之甜菜（俗名甜蘿蔔）內。楓樹及蜂蜜內，亦含有少量。為透明結晶體，不僅為人類重要之食品，且為製造酒精之原料。

蔗糖遇火，則一部之氫氧變水逸去，變為棕色之焦糖，有苦味，食物染色時多用之。蔗糖之水溶液，加入少量之鹽酸（觸媒），加熱至約 70°C 時，可成兩種異構體，一為葡萄糖，一為果糖。此種變化與水解時遊子作用不同，特稱為轉化（inversion）。葡萄糖與果糖之混合體名為轉化糖。



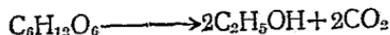
蔗糖結構式

3. 製糖工業

以壓榨機將甘蔗之汁液壓出後。如爲甜菜，切成細絲，以水浸出糖分後，加入消石灰共煮之，有機酸成鈣鹽而沉澱，蛋白質遇熱亦凝結。加入二氧化碳以沉澱過餘之消石灰。此種較純之糖溶液，放入真空器皿中，於低溫下蒸發之（約 60°C），蔗糖不致分解爲焦糖。至相當濃度後，令其冷卻，即結晶而出。因含有雜質爲棕色，即紅糖。紅糖再溶解以骨炭過濾，去其雜質後，再於真空器內蒸發之。冷卻時，若不斷攪拌，即成白糖。若冷卻之時間較速成砂糖。若冷卻遲緩，不加攪拌，可得大粒結晶，即冰糖。

4. 葡萄糖 $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot(\text{CH}\cdot\text{OH})_4\cdot\text{CHO}$

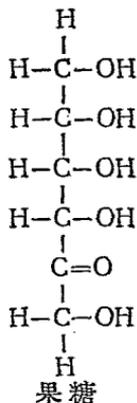
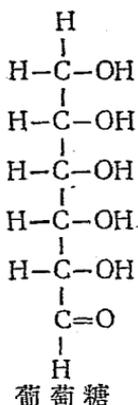
葡萄糖多存於蜂蜜，葡萄，水果中。血液中亦含有此糖約 0.1 %。人工製法，乃以稀鹽酸與澱粉共煮製成。易溶於水，其水溶液有右旋光性，故又名右旋糖。不易結晶，甜度不如蔗糖，與酵素相作用，則發酵生酒精。因其分子中含有醛基 (CHO)，故有還原性。



5. 果糖 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot(\text{CH}\cdot\text{OH})_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$

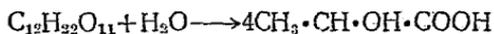
果糖與葡萄糖共存於水果及蜂蜜中，爲白色結晶體，較蔗糖之甜度爲強，有左旋光性，故又名左旋糖。蔗糖轉化後，能生此糖，與消石灰相作用生果糖石灰沉澱，此沉澱遇二氧化碳則分解又生果糖，葡萄糖與消石灰無作用。故利

用此法,可由轉化糖內將二者分開。果糖分子中含酮基(C=O)與葡萄糖不同,不易發酵,幾無還原性。

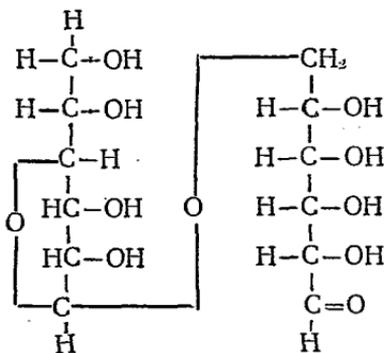


6. 乳糖

乳糖存於哺乳動物之乳汁中。以牛乳加攪胃酵素,則乳中主要成分乾酪素凝結,將此凝結物提出後,其餘溶液蒸發之,可得乳糖。為不易溶於水之白色結晶,形似蔗糖,甜度不如蔗糖,但有還原性。乳糖於乳中,在適宜之溫度下,與空氣中之一種桿狀菌相遇,則發酵生乳酸。牛乳於溫暖氣候時,每易變有酸味,即此之故。



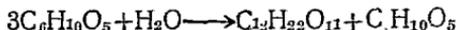
此種細菌於 65° C 即不能生存,故市售之消毒牛乳 (Pasteurized milk),即將新鮮牛乳放置於 60°C 水中,約 40 分鐘即可。



乳糖結構式

7. 麥芽糖

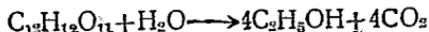
此糖含於麥芽中，故名麥芽糖。以曾經發芽之大麥，加熱至 60 - 65°C，則麥粒之生機毀壞，麥芽中之酵素即能變澱粉為糖，同時並生糊精。



麥芽糖為針狀結晶，能溶於水。若與酸相作用，僅能生葡萄糖。



麥芽糖有還原性，與酵母菌相作用，可生酒精。



唾液中之酵素(Ptyaline)可使澱粉變為麥芽糖，澱粉食物，如饅頭米飯等，於口中咀嚼時，覺有甜味，即此之故。

實驗 38: 取米飯或饅頭少許，置口中咀嚼極爛，吐於試管中，加水稀釋之，再加斐林液糞之，即呈紅黃色。此即

證明唾液變澱粉爲糖。

8. 還原糖之檢驗

以硫酸銅、酒石酸鈉鉀 (Rochelle salt)、氫氧化鈉三種溶液相混，名斐林溶液 (Fehling's solution)。於此溶液內，若加入還原糖如葡萄糖、乳糖、麥芽糖等少許，熱煮之，得紅色沉澱。此紅色沉澱爲氧化亞銅 (Cu_2O)。蓋高銅化合物與還原劑於鹼性溶液中加熱時，則所生之氫氧化高銅，還原爲氧化亞銅。



若斐林液與蔗糖相作用，或云非還原糖，即無此現象。醫院中檢驗血中或尿中有無糖質，即以此法爲之，蓋人體內需用之糖及排泄之糖，約均爲葡萄糖。

9. 肝糖 (Glycogen)

肝糖由葡萄糖而生，存於動物之肝中，以備血液中葡萄糖缺乏時，此糖即行分解生葡萄糖，復入血液。肝糖與澱粉相似，但遇碘不爲藍色而爲紅色。

10. 糖精 (Saccharin)

糖精非爲醣類，乃人工製成之一種化合物，因其有甜味，故一并討論之。

糖精味極甜，較蔗糖之甜度約大五百倍。其分子式爲 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NS}$ ，能與碳酸鈉化合爲鈉鹽。微溶於水，但極易溶於

甕中,普通鑑別食物中是否含有糖精,即以甕處理之(糖不溶於甕)。溶有糖精之甕蒸發後,再加碳酸鈉,即得有甜味之鈉鹽。

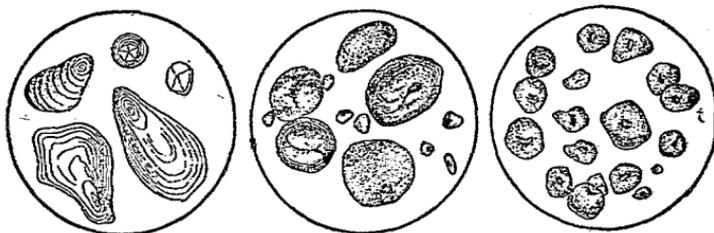
11. 澱粉 $C_6H_{10}O_5$

澱粉之種類甚多,廣布於植物界中,尤以五穀,甘藷,馬鈴薯等所含為富。其分子式以 $C_6H_{10}O_5$ 表之。

植物吸取二氧化碳及水分,加以日光的能力,則起同化作用,而變澱粉。此澱粉立即變為可溶性之糖,輸入根,莖及葉,以備營養。未用盡之可溶性糖,復運輸至根或種子,再變為澱粉,而貯存之,以備不時之需。

植物之種類不同,其澱粉之外觀亦異,於顯微鏡下極易鑑別之,如圖164所示者,即不同樣的澱粉粒也。澱粉不溶於冷水,遇熱水則澱粉粒破裂,成糊膠狀之溶液,此溶液遇

圖 164 顯微鏡下之澱粉小粒



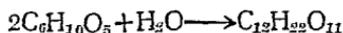
馬 鈴 薯

麥

玉 蜀 黍

碘成深藍色,此為鑑別碘或鑑別澱粉之方法也。澱粉受稀硫酸或稀鹽酸之接觸作用,即變為葡萄糖。若加麥芽糖酶

母即變為麥芽糖。加微量濃硫酸及硝酸之混合液，熱之至約 120°C ，或單獨加濃鹽酸攪拌之，均可生糊精。



12. 糊精 (Dextrine)

糊精之分子式亦為多數之 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 結合而成，故亦以 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 表之。天然糊精存於植物體內，與澱粉相伴而生，有黏性之米麵，如糯米，含此物甚多。糕餅之有黏性，即含此物所致。糊精不溶於酒精中，遇碘無作用，間亦有呈紅色者。工業上製造糊精，乃以濃硫酸及硝酸少許溼潤澱粉，再加熱至約 125°C 即成。或用濃鹽酸於乳餅中加澱粉極力攪拌之，則得極黏之物，以碳酸鈉中和其酸性後，成為糊精與食鹽之混合物，經久不易腐壞，可為糊膠用。

或取澱粉少許置入蒸發皿中，加熱，不絕攪拌，至通體呈黃色時，放入水中煮沸，過濾，加酒精於此濾液，糊精成沉澱而出。

13. 纖維素 (Cellulose)

纖維素為醣類之一種，為植物細胞膜之主要成分，植物體之木質部分，大部為纖維素及樹膠狀之雜質混合或化合而成，以構成植物之組織。纖維素之組成與澱粉相似，惟尤較複雜，有以 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 表之者，普通亦以 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 表之。棉及麻約含有 80% 纖維素。此等植物若與鈣，或鈉，或鉀之

亞硫酸鹽相作用,或依次以稀鹼,氫水,酒精,醚等處理之,膠狀物及有色雜質均被分離,可得純纖維素。實驗所用之濾紙,即如此製成。

纖維素若溶於氫氧化鈉及二硫化碳之混合液中,以鹽酸為觸媒,可變為葡萄糖,其變化可以由澱粉製葡萄糖之方程式表之(參照第十一段)。棉麻抗酸力弱,均能溶於熱酸中。棉燃燒後呈黑色灰,有臭味,麻燃後呈白色灰,無顯著之臭味。纖維素為用特廣,除可製葛與布外,且可製人造絲,紙,絲光紗,防水紙,玻璃紙,火藥,照相乾片,賽璐珞等重要用品。

14. 人造絲工業

工業上製人造絲法有四種,一為黏性製絲法,一為銅氨製絲法,一為硝酸纖維法,一為醋酸纖維法。茲將前二法略述之。

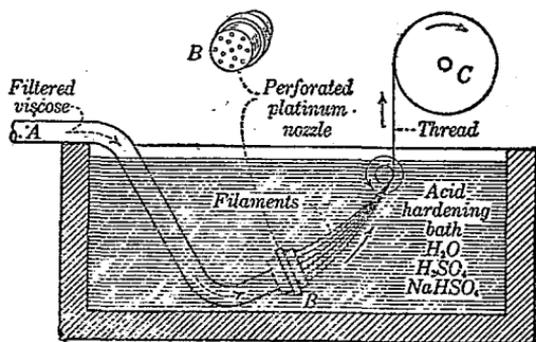
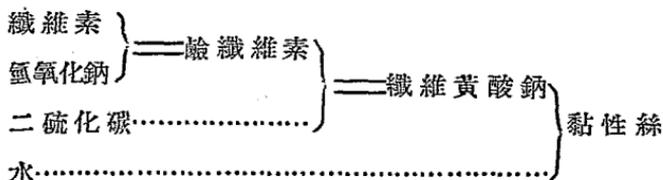


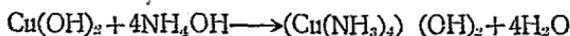
圖 165. 製人造絲略圖

(A)黏性製絲法：氫氧化鈉雖不溶解木棉，但可使其生有光澤之膠狀物，名水化纖維素。水化纖維素能溶於二硫化碳中，生黏性甚強之溶液，由毛細孔壓出後，通過氯化銨溶液或硫酸與硫酸鈉之混合液中（二者均為凝固液），纏繞於轉輪上，即為黏性絲。此時尚無光澤，為黃褐色，為帶酸且含硫之粗製絲，故必須再經水洗，脫硫，漂白，除水等手續後，始為完美之人造絲。其分子式約為 $(C_{12}H_{10}O_6)_nO.S.C.SH_2$ 。



以木棉織成之布疋共浸入氫氧化鈉溶液中，表面生有光澤膠狀水化纖維素，再經水洗及熨乾手續後，即為有光澤之布，名絲光紗，又名蔴紗。

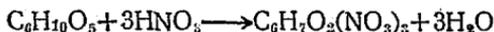
(B)銅銨製絲法：以氨水傾入硫酸銅溶液中，則生不溶解之氫氧化銅，若再加氨水，則生溶解之錯鹽。



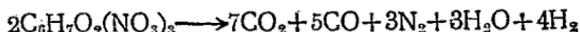
置入纖維素於此銅氨錯鹽水溶液，生較複雜之變化，為人造絲之原料。加鹼，酸，或水則沉澱，壓入毛細孔，通過硫酸中，再經整理等手續，即為完美之人造絲。

15. 膠棉，火藥棉，賽璐珞

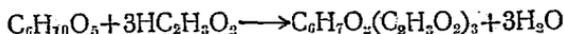
纖維素與濃硝酸及濃硫酸（脫水劑）混合液相作用，即

生硝酸纖維素 (Nitrocellulose)

依溫度之高低，時間之長短，則硝化之成分不同，有含三硝酸根者，有含一或二硝酸根者。均極易燃燒，均能溶於醚，丙酮，醋酸或烷等有機物溶劑中。含一或二硝酸根者為膠棉 (Collodion)，可以製造漆料，如噴汽車所用之漆，即以此為原料，又可製照相乾片，及人造絲等。含有三硝酸根者為火藥棉，爆炸力極強，歐戰時用為猛烈之炸藥，爆炸時無烟，又名無烟火藥，其爆炸之變化約如下式：

**16. 醋酸纖維素**

將纖維素溶於濃醋酸，醋酸酐，硫酸(脫水劑)之混合液中，則相作用而生醋酸纖維素。能溶於木酮，三氯甲烷等溶劑中。



醋酸纖維之物理性質及用途，與硝棉之性質同，其優點為不易燃燒。可以製電影膠片，漆料及人造絲等。

將膠棉與樟腦共熱之，加壓力壓榨之，成為一種有彈性而強韌，無色，透明之物質，名賽璐珞，又名假象牙。易燃燒，僅能溶於木酮及醋酸乙脂內，可製玩具，及碗，碟，盒，筷箸等日用品，若加以色質，可製人造珊瑚，玳瑁，琥珀等物。

17. 製紙工業

草類、木材、棉麻、及廢布等，均可為製紙之原料，其製法計有化學處理法及機械處理法二種，茲略述之。

(A)化學處理法：優良之紙或寫字用紙，約均由化學處理法製得。製法甚多，最普通者計有苛性鈉處理法，亞硫酸鹽處理法，及硫酸鹽與硫化鈉混合劑處理法三種。三法之化學變化固各不同，但其目的均為溶解纖維中所含之膠質物及雜質，遺留純纖維。木材及草類多以較濃苛性鈉液，於閉密器內，以適宜之壓力及相當溫度煮之。棉麻、及廢布等，均用輕微鹼煮法，或以亞硫酸鹽煮之。純纖維懸浮於煮得後之液體內，撈出後以水洗之，是為紙漿(Pulp)，即可以之製紙。

以亞硫酸鹽製成之紙漿，較以苛性鈉製成者纖維為長，堅強有韌力，且顏色輕淡，有時可不用漂白。

紙漿經漂白後，撈於細孔之金屬網上，再以有熱力之熨軸機器壓之，乾後即為紙。若欲紙質充實，可加入粘土、石膏粉等填充料。寫字用紙，更須於紙漿中加入硫酸鋁及樹脂肥皂(碳酸鈉與樹脂相作用而成)，可使紙面細緻，有光澤，墨水不致蔓延，是為紙之調膠。

(B)機械處理法：價廉之紙，如新聞紙、包裹用紙等，約均未經化學處理製成者，乃由木材或柴草以機械磨碎而成。含有雜質之紙漿，撈於紗網上，乾後即為紙，此種紙粗糙而脆，曝於日光中，易變黃色。

以機械法處理製成之紙，遇苯胺即變黃色，優等之寫字用紙，則無此現象。

中國紙以竹，桑皮，楮皮為原料，以人工將其磨碎為紙漿而製紙。亦有以用畢之廢紙，經水洗及揉擦等手續後，放入水中，又成細碎之纖維而為紙漿，以網撈出後，晒乾，即為紙。此種紙因其帶有不潔之黑灰色，又名灰紙，可為包裹及普通用紙。

18. 防水紙及玻璃紙

以纖維素溶於稀硫酸中數秒鐘(或二氯化鋅溶液中)，以水洗之，再以氨水中和，乾後，為膠狀半透明之紙，普通稱為羊皮紙(Parchment Paper)，亦即人造革，有防水性。

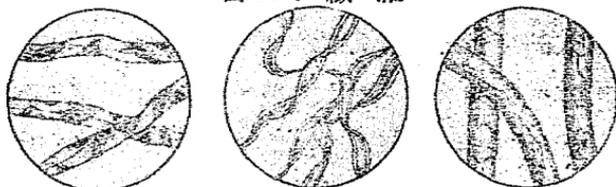
玻璃紙為透明之紙，可以用包裹什物，糖果，紙烟，及防受灰塵及潮氣等用。其製法與製黏性人造絲相同，壓出後使成薄片，不成絲，通過一種溶液內，即凝固而透明，再塗以透明漆，即為玻璃紙。

19. 動物纖維

動物纖維非為醃類，乃蛋白質之一種。絲，毛，髮，鬃等多屬之。天然絲為碳，氫，氧，氮數種元素所構成；毛，髮，鬃等為碳，氫，氧，氮，硫數種元素所構成。在成分上分別，絲則不含硫也。毛，髮，鬃，等易溶於鹼液，絲則抗鹼能力較強，僅微溶解。對於酸，二者皆有抵抗力，不過絲之抵抗力較弱，但較棉，麻為強。絲，毛等燃燒後有惡臭，均成膠狀之此黑色灰，此黑色灰

亦能繼續燃燒。

圖 166. 纖維



絲

棉

羊毛

問題

1. 寫出蔗糖及乳糖之結構式。
2. 醣類共為若干種?何以澱粉及植物纖維亦為醣類。
3. 何為轉化糖?舉例。
4. 果糖及葡萄糖有相同之分子式,而結構式不同,此為何名?已學過之化合物亦有此種現象否?
5. 簡單說明由甘蔗之變為蔗糖。
6. 能生蔗糖之植物有幾種?皆何名?
7. 何為還原糖?有何相同之性質?何故?
8. 何為酮基?何為醛基?
9. 牛乳經溫暖之氣候易變酸,何故?
10. 糖精是否亦為醣類之一種?甜度如何?
11. 澱粉遇以下物質能生何物:稀鹽酸,麥芽糖酵母,

唾液。

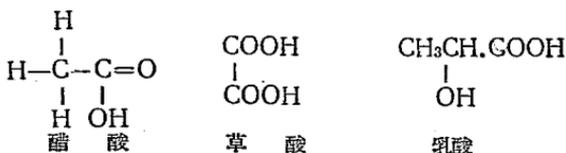
12. 糊精如何製成?有何用途?
13. 略述製人造絲之各法。
14. 何爲火藥棉?如何製造?其爆炸時之變化爲何?
15. 硝酸纖維素與醋酸纖維素之異同點何在?
16. 由植物纖維製成之物質約有若干種類?
17. 簡略述明製紙之手續。
18. 動物纖維與植物纖維不同點安在?
19. 棉,麻,絲,毛四者之簡單檢別法爲何?
20. 製紙時應如何調膠?

第三十八章 有機酸 脂 肥皂

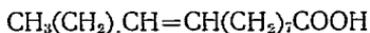
第一節 有機酸

1. 有機酸類

有機體內組織中,或由其所生之產物中,常含有酸,如醋中含有醋酸,乳可生乳酸,脂肪可變為脂肪酸,檸檬中含有檸檬酸等是。凡有機酸均碳氫化合物之氫被 COOH 根所取代而生。有機酸一如碳氫化合物,種類甚多,可分為系。舉凡一個 COOH 根(又名羧根)與烴根相結合而成之酸,名為羧酸系(此系中第一種酸為羧酸故名),又名脂肪酸系(因硬脂及軟脂分解所成之酸屬於此系),又名飽和一價酸系(Monobasic Acid),為各系中較重要者。凡一個 COOH (羧)根,與烯或炔根相結合所成之酸,為油酸系,又名未飽和一價酸系。(Unsaturated Monobasic Acids)。凡含二羧根者,為二價酸系(Dibasic Acids)。凡二羧根結合於烯或炔根者為未飽和二價酸系(Unsaturated Dibasic Acids)。氫氧根與羧根同時存在者,名為羧酸系(Hydroxy Carboxylic Acids) 凡羧根結合於苯環者,為芳香酸系(Aromatic Acids)等。



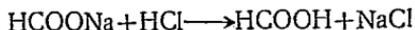
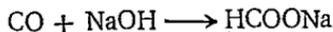
安息酸



油 酸

2. 蟻酸(Fomic Acid, HCOOH)

蟻酸又名甲酸，為無色液體，存於多種動植物體中，如蘇科植物之針刺，及蜂蝎尾端之針刺，均含有此酸，故皮膚經蚊咬蝎螫後，此酸即入組織細胞中，痛癢紅腫，（此時應以鹼水或氨水中和之，能消腫止痛）。螞蟻體內，亦含有此酸，即此酸名之來源。此酸工業上之製法，多以一氧化碳與苛性鈉相作用，於大壓下，加熱製取之。

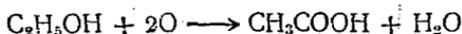


或氧化甲醴亦可得此酸。

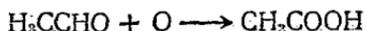
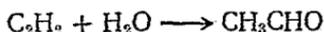
蟻酸能溶於水，為有刺戟性惡臭，為有機酸中之強酸。若以硫酸為去水劑，加熱，則分解為一氧化碳及水。但一氧化碳不能認為蟻酸酐，因一氧化碳與水相混，不能生蟻酸。此酸因亦含有醛根，故有還原性。其較著之用途為製染料。

3. 醋酸 (Acetic acid, CH₃COOH)

醋酸又名乙酸，為食用醋內之主要成分（約含有 3-6 %）。工業上多蒸餾木材製取之。或以含澱粉豐富之穀類，經發酵變糖，由糖變醇，由醇再經酵母作用，吸去空氣中之氧而成醋酸，此亦即普通食用醋之製法。



今者有以合成法以製醋酸。法以乙炔與水化合，以硫酸汞為觸媒，而成乙醛，乙醛再經氧化，即成醋酸。



食用之醋除內含有醋酸外，尚有各種果酸，各種脂類，及葡萄糖及糊精等，故食之有芳香味。人造醋即以以上各種不同之成分混合而成者。

濃醋酸為無色如冰狀之結晶（融點為 18°C），故名冰醋酸。有揮發性，沸點為 118°C，酸性甚弱，工業上需用弱酸時，多以此酸為之。可為溶劑，可供食用，並可為製醋酸鹽，染料，醫藥等之原料。

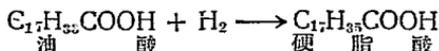
4. 軟脂酸及硬脂酸

軟脂酸又名棕櫚酸 (Palmitic acid, C₁₅H₃₁COOH)，硬脂酸又名脂蠟酸 (Stearic acid, C₁₇H₃₅COOH)，因均含碳較多，又均名高級酸，均屬於羧酸系。均不溶於水，皆為白色固體。為脂肪之主要成分。故脂肪與稀酸液或稀鹼液共煮之，起水解作

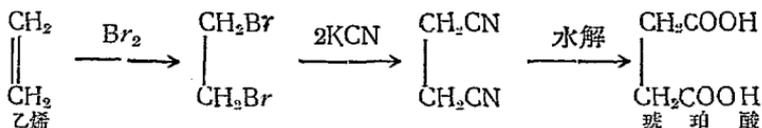
用生脂酸及甘油。其鈉鹽或鉀鹽即為肥皂。

5. 屬於他系之酸

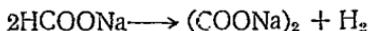
(A) 油酸(Oleic acid, $C_{17}H_{33}COOH$): 油酸屬於未飽和一價酸系,為液體脂肪之主要成分,為油狀液體。軟脂酸及硬脂酸內常混有脂酸。工業上製取油酸多由硬脂酸或軟脂酸以大壓力榨取之。或以油脂使起水解作用以製之。此酸與氫相作用,可變為硬脂酸。



(B) 琥珀酸(Succinic acid, $(CH_2COOH)_2$): 此酸屬於二價酸系,存於琥珀及動物尿中,蒸餾琥珀可得此酸,工業上以組合法使乙烯與溴及氰化鉀相作用製取之。



(C) 草酸(Oxalic acid $C_2H_2O_4$): 草酸又名羧酸,屬於二價酸系,工業上以蟻酸鈉製取之。



草酸為白色結晶,易溶於水,易氧化,氧化後生二氧化碳及水,故可為還原劑。



故紫色高錳酸鉀溶液內,若加草酸液,高錳酸鉀被還原原

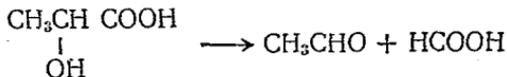
即呈無色。若以硫酸爲去水劑，加熱共煮之，可生一氧化碳，二氧化碳，及水(參照第三十三章第10段)。



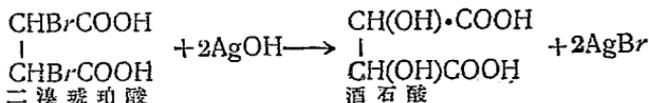
草酸可爲還原劑，漂白劑，及染色等用。

(D) 乳酸 (Lactic acid, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$): 此酸屬於羧酸系，乳糖經乳酸菌發酵作，用即生此酸。牛乳於溫暖氣候時，有時變酸，即由空氣中酵母菌與乳中之乳糖相作用生乳酸所致。

乳酸爲稠厚之液體，易溶於水及醇中，若與硫酸共熱之，生乙醛及蟻酸。



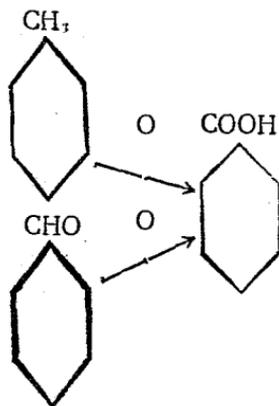
(E) 酒石酸 (Tartaric acid, $(\text{CHOHCOOH})_2$): 酒石酸含二羧根及二氫氧根，屬於羧酸系，存於水果中或葡萄糖中。工業上以二溴琥珀酸 (Dibromosuccinic acid) 與氫氧化銀相作用製取之。



酒石酸爲柱狀結晶粒，易溶於水，可以製飲料。其著名之鹽爲酸性酒石酸鉀 (Cream of Tartar $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)，爲白色固體，與碳酸氫鈉相混遇水能生二氧化碳，故爲製焙用粉之原料。酒石酸鈉鉀爲其正鹽，名洛瑟爾鹽 (Rochelle Salt, KNa

$C_4H_4O_6$), 可用以檢驗還原糖(參照前章第8段)°氧化錒與酸性酒石酸鉀相作用, 可得吐酒石(Tartar Emetic, $K(SbO)C_4H_4O_6$) 爲染色上重要之媒染劑, 亦爲醫藥上之吐劑。

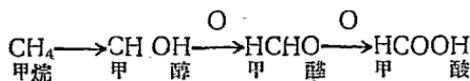
(F) 安息酸 (Benzoic Acid, C_6H_5COOH): 此酸又名苯甲酸, 爲芳香酸系之一種, 由甲苯或苯醌經氧化作用製取之。



安息酸爲白色結晶體, 易昇華, 與苛性鈉相作用生苯甲酸鈉(Sodium Benzoate)爲食物優良防腐劑。

6. 碳氫化物, 醇, 醛及有機酸之關係

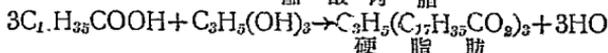
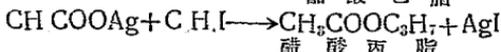
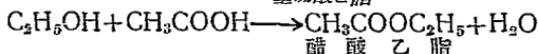
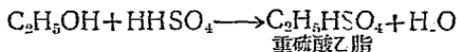
氫氧根取代碳氫化物中之氫即爲醇, 醇經氧化後, 失去一部之氫爲醛, 醛再氧化成酸, 四者固有連代之關係也。茲以甲烷爲例, 設式如下。



第二節 脂及肥皂

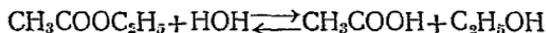
7. 脂類 (Esters)

無機酸或有機酸中之氫被碳氫根所取代,即為脂。(或鹽中金屬被碳氫根所取代亦為脂)。



以上諸作用與中和生鹽之作用相同(酸中之氫被金屬取代而生鹽),可謂酸中之氫被碳氫根取代而生脂,此種作用名脂化作用(Esterification),與無機化學中之中和作用相同,故脂之舊名為鹽,即此理也。

脂不溶於水,不能解離,與鹽不同,但於稀酸液或鹼液內煮沸時,能起水解作用(脂之水解作用,特稱皂化作用, Saponification),復生酸及醇。故脂之皂化作用,為其脂化作用之可逆反應,正如鹽之水解與中和為可逆反應之理相同。



含碳較少之酸,與一價醇所成之脂,均有芳香氣味,水果中所含之芳香氣,均含有脂類所致。如 $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ 有蘋果味, $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ 有梨味, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOC}_2\text{H}_5$ 有菠蘿味, $\text{CH}_3\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ 有橘橙味。故人工製造脂類甚多,以製備食物或化

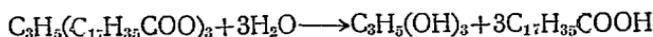
裝品之用,或爲多種有機化合物之溶劑。

8. 蠟及脂肪

含碳較多之酸與高級一價醇所成之脂,即爲蠟,如 $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ 爲蜂蠟, $C_{15}H_{31}COOC_{15}H_{33}$ 爲鯨蠟。

硬脂酸,棕櫚酸(又名軟脂酸),油脂酸等,與甘油所成之脂爲 $C_{17}H_{35}COOC_3H_7$, $C_{15}H_{31}COOC_3H_7$, $C_{17}H_{35}COOC_3H_7$, 即硬脂,軟脂,油脂是也,三者混合存在動植物體內,以成脂肪。

動物體內多含硬脂及軟脂,植物體內多含油脂(即液體各種植物油)。脂肪或油以石灰水,熱蒸汽,稀硫酸等處之,則起水解作用,生脂酸及甘油。



脂肪及油不溶於水,易溶於醚,安息油,三氯甲烷,松節油等溶劑內,故衣服上若沾有油污,應以上之溶劑處理之。

脂肪及油於溫暖空氣中,易起水解作用生酸。家庭中所保存之火腿,臘肉,板鴨,風鷄,以及肉類食品等,經夏日每易變爲有苦辣之味,即此之故。乳油(Butter)起水解作用變四羧酸(Butyric Acid),有惡味。

9. 油之氫化作用

脂肪及油均爲食物之主要原料,而尤以脂肪之用於食物上較油爲廣,製肥皂時亦必須以脂肪爲之,方可成固體之肥皂。是以價值上脂肪較油相差甚遠。硬脂肪及油成分上之分別,僅差氫原子(參照上段),故化學家以人工加

氫法，將油內通入氫，以鎳粉為觸媒，能得似脂肪之固體油，有硬脂肪之性質，可以之製造食物及肥皂等。此種方法稱油類氫化作用。

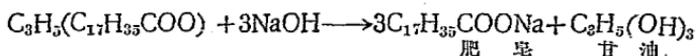
10. 人造乳油(Oleomargarine)

天然乳油為歐美人民不可缺之食物，其成分為硬脂，軟脂，油脂三者之混合體，因其中含有特殊滋味之脂肪，故有乳油之特殊氣體。人造乳油，乃以牛、豬之軟脂，加入已經去味及漂白手續後之植物油（如椰子油或棉子油）與乳相拌合，即成人造乳油。有時混以少許之乳油，以增其色澤及滋味。

人造乳油為無色軟脂狀之固體，與天然乳油顏色有別，故有施以人工着色者。

11. 肥皂

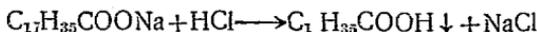
脂肪或油於鹼性液內起水解作用生脂酸，鹼內金屬取代脂酸中之氫，即成肥皂，或云金屬取代脂肪或油之甘油根，即成肥皂，普通肥皂皆以鈉、鉀之鹼液製之，因其易起水解作用，而生滑膩之現象。茲以硬脂為例設方程式如下。



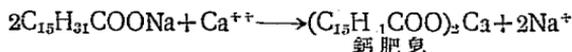
甘油為肥皂之副產物，與肥皂同時生成，當肥皂尚未凝固，仍為液體時，加鹽水於此混合液中，肥皂不溶於鹽水，故可將肥皂析出，此法名鹽析法(Salting Out)，提出肥皂後，蒸餾其餘液體，可得甘油，餘為食鹽。

12. 肥皂之性質

肥皂遇水呈膠溶液，且起水解作用而為鹼性。若加入酸類（設如鹽酸），即生不溶解之白色固體沉澱名脂酸。



溶有鈣鹽或鎂鹽之水與肥皂遇，即生不溶解之鈣肥皂或鎂肥皂沉澱，無普通肥皂之性質。故普通肥皂於硬水中（參照第四十四章第 9 段），不起泡沫，丟失肥皂之滑膩性質，生白色污濁之沉澱。

13. 肥皂去污除垢之理

肥皂水解後生鹼，此鹼能使污垢變為微粒成膠溶液，存於水中。又因肥皂之表面張力小，能透入微孔中，使各處之污垢均成膠溶液。送於水中，使物質潔白。

肥皂不溶於鹽水(NaCl)，遇鈣鎂等鹽能生沉澱，故海水及硬水均不適於使用肥皂。

14. 假肥皂(Soapless Soap)

日用之天然水，均含有不等量之鈣鹽與鎂鹽，故吾人每年耗費於硬水之肥皂，為量甚巨，此即面盆及浴盆內油垢之所由生。且鈣鎂肥皂之沉澱，存積於衣服之纖維中，使其失光澤，減小其柔韌性，對於有顏色之織物，尤易使其失去鮮明。再者沉澱每易與污垢相混仍存於纖維中，使潔白之衣物，漸漸變暗，而成淡灰色。凡此等等，實屬極重要之問

題。最近發明一種化合物，名 Drest，即假肥皂，大概為磺酸醇之鈉鹽 (Sodium sulfonated alcohol)，其去污除垢之功效，有過於普通肥皂。溶解度甚大，與鉀鎂等離子無作用，能溶於鹽水，故於海水或硬水內，亦可用以洗濯衣物。

問 題

1. 有機酸共為幾類？根據何種關係類別者？
2. 各舉一酸名，代表各有機酸類，並及其結構式。
3. 蟻酸及醋酸屬於何種有機酸系？何故？
4. 試寫出油酸、軟脂酸及硬脂酸之分子式。
5. 洛瑟爾鹽有何用途？如何製成？
6. 試說明碳氫化物、醇、羰及有機酸之關係。
7. 寫出蜂蠟及鯨蠟之分子式。
8. 乳油於夏日經熱則變臭何故？
9. 何為油之氫化作用？人造乳油如何製法？
10. 肥皂如何製成？因何能除污垢？
11. 肥皂遇以下各物質起何種變化： H_2O , HCl , Ca^{++}
12. 何為 Soapless Soap？商名為何（英文名）？其功效有若肥皂否？
13. 任何油或脂肪與任何鹼相作用，所生成之化合物應以何名？

14. 寫出以下之分子式:草酸,酒石酸,乳酸,安息酸。
15. 說出上題各酸之主要用途。
16. 有機酸均含有何種相同結構式?
17. 甘油爲製肥皂之副產物,今者需甘油之處日多,更應用何法製造之?
18. 解釋以下各名稱:烴,脂,羧基。

第三十九章 蛋白質 食物 生物鹼

第一節 蛋白質 (Protein)

1. 所在及成分

蛋白質爲含氮豐富，而構造極爲複雜之有機化合物，種類甚多。存於動植物體中，爲構成細胞原形質及細胞核之主要成分。肌肉之生長，及各組織之修補，皆利賴之，故任何動植物身體內，均含有蛋白質。其組成之原素爲碳，氫，氮，硫等（間有含磷者）。乃許多氨基酸（Amino acid，含有 NH_2 之酸）之結合體，種類不同，含氮基酸之多寡亦自不同。各種蛋白質平均之成分，以百分率計之，約爲碳 53，氧 23，氮 16，氫 7，及硫 1。今將其普通者數種，略言之如下：

2. 卵白及卵黃

卵白及黃卵均爲蛋白質。卵白內之蛋白質名蛋清質（Albumin），卵黃內之蛋白質名蛋黃精（Vitellin）。蛋黃精除蛋白質應有之成分外，尚含有磷質及脂肪。蛋清質能溶於水，於 60°C 則起始凝固，多存於卵白中，血液及乳中，亦含有之。

3. 血球質及血色質

血球質（Globulin）不溶於水，但溶於各種鹽之稀溶液

內(如食鹽),加熱煮之則凝固,多存於血液,乳,卵,及植物種子中。血球質內含有一種纖維質(Fibrinogen),遇空氣中之氧則凝固,皮膚傷破後,先流出之血液,凝固於傷口,阻止再有血液流出,即此種纖維質之功能。

血色質(Hemoglobin)為紅色,存於血液中,水解後,生較簡單之蛋白質及鐵質化合物。能吸取氧氣帶至周身,以氧化身體內之廢物。與一氧化碳,氰化氫,氟等相遇,則結合失去此種功能。

4. 乳酪質(Casein)

乳酪質存於動物乳汁中,為含磷蛋白質,遇熱不凝固,遇酸則凝固,當乳糖變乳酸時酪質即凝固與水分離。此種凝固之酪素若以甲醚處理之,變為堅硬如牛角之物質,不易溶於任何溶劑內,再加熱變為柔軟之角質物,可用以製鈕扣,筆桿及烟盒等物。

5. 麩質(Glu'tenin)

麩質存於植物體中,以小麥中所含尤富,以水洗去其中之澱粉,即得黏塊狀之麩質,俗呼麵筋。不溶於水及中性溶液內,但遇酸液則溶解,生麩酸。此酸之鈉鹽有美味,可用以調和食物,市售之味精,味之素等,均含有之。

6. 豈質(Legumin)

豈質為豆科植物體內之蛋白質,遇熱不凝固,但於氯化鎂(苦汁,又名礮水)或石膏溶液內,則凝固甚速,成豆腐。

7. 蛋白質之檢驗

普通蛋白質均為膠溶液，懸浮於水中，其檢驗之法甚多，大略分之，約有二種，一為凝結檢驗法，一為顏色檢驗法。(1)蛋白質遇重金屬鹽(如醋酸鉛，氯化汞，硫酸銅等)，鞣酸，苦味酸，或濃酒精等，均凝固成沉澱。(2)蛋白質遇含有硝酸汞之亞硝酸液，生紅色沉澱。蛋白質加濃硝酸煮之，變黃色，再以氨水中和之，又變為橙黃色。蛋白質內若加入濃苛性鉀液，再滴入硫酸銅一二滴，能生紫色。

第二節 食物

8. 種類

我們每日所吃之食物，種類甚多，每種食物內所含之化合物，更為複雜。概括言之，食物分有六種。(1) 醣(碳水化合物)，(2) 脂肪和油，(3) 蛋白質，(4) 水，(5) 礦物質，(6) 活力素。

9. 醣類

醣類包括糖，澱粉，糊精等為血液之營養品，且經消化後，分解生熱能，為肌肉生長之原動力，可以節省蛋白質之分解及脂肪之消費。但若食用過多，腸胃過於勞累，且易起發酵作用，生腸胃病。

10. 脂肪及油

脂肪及油在身體內，與氧起消化作用，發生熱量，增加

體溫，與燃燒時之作用相同。此熱力並能使人增加能力，可以操作，但不可食之過多，過多易生消化不良之病，且易有體胖之虞。

11. 蛋白質

蛋白質為構成細胞原形質及細胞核之主要成分，肌肉之生長及組織之修補，均利賴之，但若食用過多，亦易起消化不良等病。

12. 水

水對生活上之重要，吾人已略知之，有人已試驗過，一匹馬若僅飲水，不吃食物，能支持四十餘日，若僅吃食物，不飲水，不過九日即能死亡，身體內之細胞約含水95%以上。每日飲用之水，不止可以滋養細胞之生長，且溶解食物，運輸食物內之營養分，排泄食物內之廢料，蒸發出汗，以維持體溫，均藉水之力也。

13. 礦物質

礦物質為營養品之一。多含於食物及水中。若鐵質為血球之營養品，若磷質與鈣質為神經、腦系及骨骼之營養品，若碘質與喉旁之甲狀腺，皮膚，髮齒等之發育，均有關係。若食鹽可促進食慾，幫助消化，使血液循環暢旺。

14. 食物內之成分

茲將吾人所食之普通食物按 Sherman 氏之分析列表如下：

表 二 十 五

食 物	水	醣類	脂肪	蛋白質	灰分
蘋果……	84.6	14.2	0.5	0.4	0.3
醃肉……	20.2		64.8	9.9	5.1
香蕉……	75.3	22.0	0.6	1.3	0.8
乾黃豆…	12.6	59.6	2.9	22.5	3.5
牛肉……	73.8		2.9	22.1	1.2
白麪包…	35.3	53.1	1.3	9.2	1.1
奶油……	11.0		85.0	1.0	3.0
玉蜀黍…	75.4	19.7	1.1	3.1	0.7
雞蛋……	73.7		10.5	14.8	1.0
牛乳……	87.0	5.0	4.0	3.3	0.7
馬鈴薯…	78.3	18.4	0.1	2.2	1.0
番茄……	94.3	3.9	0.4	0.9	0.5
大米……	12.3	79.0	0.3	8.0	0.4
麪粉……	11.9	72.7	1.5	13.3	0.6

15. 食物的生熱值

食物經消化而生熱，以維持體溫，并增長工作能力。茲將碳水化合物，脂肪，蛋白質各一克，經消化後，所生之熱量如下：

碳水化合物……………4000卡

脂肪……………9000卡

蛋白質……………4000卡

茲再將數種普通食物能生100,000卡熱，應需之重量列表如下，

(仍爲Sherman氏之分析結果):

表 二 十 六	瘦牛肉..... 86 克	麪包..... 38 克
	雞蛋..... 67 克	糖..... 25 克
	牛乳..... 145 克	馬鈴薯..... 120 克
	乳油..... 14 克	乾豆..... 29 克

每人每日所需之熱量,按年齡體重及氣候各有不同,大約青年人平均每人每日需有二百萬卡。運動家及勞働者當較此數爲多。

16. 食量之標準

由以上二表看來,若僅按生熱值計算,每日所需之食物,則500克碳水化合物,即能生二百萬卡熱值。230克脂肪或500克蛋白質,亦均能生有此熱。故如果每人每日所吃的食物僅此三種,則每一種僅需三分之一即可矣。

17. 活力素(Vitamins)

活力素又名維他命或生命素,由名詞之字義看來,即知其對於身體之重要如何。近年來,此種知識已變爲人類應知之常識,高中學生尤宜有深切之認識。

活力素之種類繁多,均存於食物內,雖爲量甚微,但有促進生長之功能,並能抵抗特種疾病。現在已知者共有數種,化學家及生物家正苦心研究,以冀發現新種類及其尙未確知之一切。茲將此數種之名稱,對於身體之重要,以及

含有活力素之食物，分別述之。

(A) 活力素 A: 此種活力素多存於魚肝油，乳，牛油，奶油，蛋黃，菠菜，萵苣，蕃茄等。其他若玉米，小米，胡蘿蔔內含有一種物質，食入身體內，亦能變為活力素 A。缺乏此種活力素之人，眼部發育不全，淚腺失常，易生乾眼炎，及結膜炎，甚至盲目。

(B) 活力素 B₁(有云活力素 F): 此種活力素多存於穀糠，菜蔬，酵母，豆類，米麥，果實之外皮，五穀之胚芽，五穀之外層薄皮等。缺乏此種活力素之人，易得腳氣病，神經炎，神經衰弱，癱瘓症，消化力衰弱，易覺疲勞。去糠精白之米及麵粉，已丟失此種成分，以營養科學之眼光看來，精米不如糙米，機器所磨之麵粉(所謂洋麵)，不如石磨所磨之麵粉(所謂本地麵)。

活力素 B₂(有云活力素 G): 此種活力素多存於乳肝，乳油，瘦肉，鷄蛋，馬鈴薯，玉蜀黍，及生菜中，缺乏此種活力素之人易生皮膚病，癩，及紅疹等。

有云活力素 B 類除以上二種外，尚有 B₃，B₄，B₅，B₆ 等，因尚無真切之研究，故無可信任之證明，暫略之。

(C) 活力素 C: 此種活力素多存於柑橘，檸檬，番茄，菜蕪，楊梅，葡萄等食物內。缺乏此種活力素之人，易患敗血病，皮膚生紅色斑點而出血，齒肉腫脹而出血。

(D) 活力素 D: 此種活力素多含於魚肝油，牛油，牛

乳,蛋黃中,身體脂肪內含有一種物質,經日光照射,亦能變為活力素D。缺乏此種活力素之人,易生佝僂病,軟骨病,骨骼發育不正長,牙齒腐化,易脫落,並影響身體內鈣質之正長新陳代謝。

以上四種,化學家及生物家已有相當之研究(除B₃-B₆外)其分子式已完全明瞭,並均能由含有之物質內提煉之。除此四者之外,尚有活力素E,及H, K, P等。活力素E雖未完全被人明瞭,已知其所醫之疾病,及其所在。對於活力素H, K,及P,益無相當之認識,僅知其約能醫治之疾病,至於其所在,及其他之一切仍覺茫然,尚須靜待研究此問題者之貢獻耳。

(E)活力素E: 此種活力素多含於麥芽,紫苜蓿,植物油,蛋黃,魚肝油,及乳油中,缺乏此種活力素之人,無生殖機能,體格不健全,婦女不易受孕,妊娠時期易生疾病。

總之,活力素對於健康上至關重要,不止可以防止疾病,且對於腦力健全上,工做能力上,關係甚大。吾人每日所吃之食物,若能配製適宜,不愁身體之不發達,腦力之不健全。

第三節 生物鹼

18. 所在及性質

生物鹼為鹽基性含氮物質,為人類之嗜好品,亦可為

優良之藥劑。其組成極為複雜，但均由 C, H, N 或 C, H, O, N 諸元素以不同之成分，及不同之組織所構成。與有機酸（普通為檸檬酸，蘋果酸，草酸，酒石酸等）相混，存於某種植物體內，故又名植物鹼。

生物鹼除毒人參鹼 (Coniine) 及烟鹼 (Nicotine) 二者為液體外，均為白色結晶體。均有苦味，有劇毒，對於生理上，有強烈之刺戟性。若用之適當，可為優良之藥劑。均不溶於水，能溶於乙醇，醚，三氯甲烷及酸液內。溶於酸內即成鹽，用為藥劑之生物鹼，即為磷酸鹽，硫酸鹽，硝酸鹽，亞硫酸鹽及氯化物等。

生物鹼之種類甚多，性質亦殊，茲擇其數種略言之。

19. 茶鹼或咖啡鹼

茶鹼 (Theine) 又名咖啡鹼 (Coffeine)，為 C, H, O, N 諸元素所組成，其成分以 $C_8H_{10}N_4O_2$ 表之，存於茶葉或咖啡中。有興奮力，晚間飲茶有時不能安眠，即此之故。

20. 煙鹼 (Nicotine $C_{10}H_{14}N_2$)

烟鹼存於烟草植物中，為無色無嗅之液體，在空氣中變褐色，而有惡臭。有劇毒，食少量即可致死。

21. 金雞納霜 (Quinine $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3H_2O$)

金雞納霜含於熱帶植物雞納霜樹皮中，其硫酸鹽及鹽酸鹽可為解熱劑及治瘧疾劑。

22. 嗎啡 (Morphine $C_{17}H_{19}NO_3$)

嗎啡又名罌粟鹼，存於罌粟植物中。鴉片即為罌粟未熟果實之液汁，初為乳白色，於空氣中變黑棕色，其中所含之生物鹼除嗎啡外，尚有二十餘種，以嗎啡之毒性及刺激性為最強烈。

嗎啡為白色結晶，味苦，有劇毒，吸之或食之，能麻醉神經，有暫時之舒適，極易上癮，戒除甚難。喪志沮神，殘廢終身，為害莫大。其氯化物及硫酸鹽，可為止痛藥及麻醉藥，或催眠藥。

23. 海洛因 (Heroin $C_{18}H_{21}NO_3$)

海洛因俗稱海龍英，為極強烈刺激性有劇毒之植物鹼，其普通性質與嗎啡相似，其鹽類可為止痛藥及止咳藥。

問 題

1. 生物鹼類對於人生是否完全有害？有相當之功用否？
2. 烟鹼及茶鹼成分為何，各英文名稱為何？
3. 活力素對於人生有何功用？
4. 說出現在已研究確實之各種活力素，均存於何種食物內？均能防止何種疾病？
5. 食物(除活力素外)，共有幾種類？皆何名，於身體內有何功效？

6. 蛋白質之成分爲何?說出五種類之名稱及其普通之性質。
7. 蛋白質如何檢驗?
8. 所論及之各種食物,均對於人體有益,是否可盡量取食?食之過多亦有害否?
9. 世人每談蛋白質即指卵白而言,是否確當?
10. 糙米較精米有益,石磨所碎之麵較機器磨麵有益,小米及玉米較白米有益,此種說法是否恰當?

第四十章 金屬 合金

第一節 金 屬

1. 金屬與非金屬

以前所講之各元素除銻銻及鐳外，全是非金屬，以後要講者，除氡外，概為金屬。金屬與非金屬以尋常眼光看來似易識別，例如金、銀、鐵、銅、錫等，皆為金屬。碳、磷、氧、氮，等皆為非金屬。但嚴格說來，無論化學方面，物理方面，均難辨清。例如鉀、鈉等確為金屬，可是其比重均較水為輕，質亦軟，可以刀任意割切。矽、硼等確為非金屬，其比重尤重於鈣及鎂，堅硬度比鐵為大。水銀確為金屬，然為液體。銅、鐵、鋁、鉛等極易生銹。金、銀等又若純碳純矽之不能生銹。

2. 金屬之通性

1, 金屬之新磨面能反財閃爍之光，有如鏡，於鏡未發明前，均以銅或其他金屬新磨擦之表面，以照影形。2, 金屬具延性，可延成絲；有展性，可展成極薄之片。3, 金屬化合物溶於水時，金屬趨於負極，是以為陽離子。4, 大多數金屬有較高之密度，且為熱及電之良導體。5, 除水銀外，均為固體，其組成均為顯著之結晶，有明亮之光澤，但不透明。6, 除金

及銅外，均為銀白色，金屬因比重之不同，更有輕金屬及重金屬之分，所有重金屬均有堅性（負重力），彈性（恢復原狀之能力），硬度（抵抗穿透力），及耐性（抵抗震動力）等，不過因不同之金屬，性質不同，故堅性，彈性，硬度，及耐性亦異。

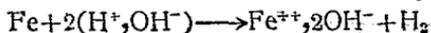
3. 金屬之定義

就化學之立場來講，一切鹽基分子內除含氫氧根外，餘為金屬。換言之，金屬之氫氧化物，或其普通之鹽，溶於水後，金屬即變為正離子。故曰凡元素當其氫氧化物溶於水時，能成簡單之正離子者謂之金屬。按此定義，氫雖為非金屬，當歸於金屬之類也。

4. 金屬之腐蝕

金屬生鏽之事實，吾人盡知，以經濟立場論，實為極可注意之化學作用。無論空氣，水汽，以及一切之化學藥品，約均可影響金屬之腐蝕。好多之建築物及器具，因金屬之生鏽，人類損失甚大。茲將數種普通金屬之生鏽略述之：

(A)鐵之生鏽：對於鐵生鐵之變化，說法甚多，有云與空氣及水汽相作用生棕色之水化物者（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ）。有云因取代作用而生氫氧亞鐵者。



氫氧亞鐵再與空氣中之氧及水汽再相作用，成複雜之化合物，是為鐵鏽。二種說法，以後者較為可信。但無論如何，水於鐵之生鏽關係甚大。空氣中所含水汽之成分不定，

故銹之組成亦不同。

(B)其他金屬之生銹：銅於乾燥空氣中不易生銹，於潮濕空氣中，易生碳酸鹽及氫氧化物之綠色銅銹。鉛、錫、鎂等於乾燥空氣中，亦不易生銹，於潮濕空氣中，生銹亦緩，表面生銹後，不易脫落，且質緊密，可保護下層之金屬不再腐蝕。

5. 金屬之存在及礦石

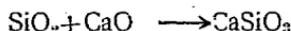
金屬於自然界內，除金、鉑、銅、鉍等外，約均為化合物（銅與鉍亦有成元素存在者），普通多為氧化物、硫化物、氫氧化物、碳酸鹽、矽酸鹽及硫酸鹽等，或為單質之化合物，或為錯鹽、複鹽、混合鹽，或為化合物之混合物而存在。含某種金屬之化合物，即為某種金屬之礦石（Ore）。

6. 金屬之提煉（冶金術）

由礦石提取金屬之方法為冶金術。因金屬之性質不同，其存在於礦石中之狀況不同，故提煉之法亦自不同。譬如由氧化鐵礦中提煉鐵，與由碳酸鐵或硫化鐵礦中提煉鐵之方法，自不相同。由氧化鎳礦中提煉鎳，與由氧化鐵礦中提煉鐵之方法亦異。總之，欲由某礦中提煉某金屬，須視該礦石之性質及該金屬之性質而定。

礦石常混有砂石等雜質，冶煉金屬時，常熱以高溫，使其熔為液體，方可自爐中流出。所混之砂石，亦需設法從爐中取出，欲達此目的，需加入能與雜質生變化並生液態化

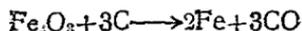
合物之物質，此種特別加入之物質名熔劑 (Flux)，與雜質相混所成之液態化合物名熔渣 (Slag)。譬如氧化鐵礦中常與砂粒存在，煉鐵時需與鐵石共同加入石灰或石灰石。石灰或石灰石與砂粒相作用，於高溫時生如玻璃狀液態之矽酸鈣混合物，漂浮於液態鐵之上面，鐵由爐中流出後，繼之以液態矽酸鈣之混合物，此處之石灰或石灰石為熔劑，矽酸鹽之混合物為熔渣。



7. 冶金術之普通方法

由鐵石中冶煉金屬，雖依該金屬或該鐵石之性質而異，然適應於大多數金屬之最普通方法，不外以下三種：

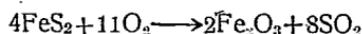
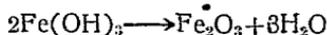
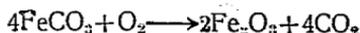
(A) 碳還原法：若所取用之鐵石為氧化物，可以焦炭加熱還原之。鐵石中之氧與碳結合成一氧化碳。一氧化碳亦有還原能力。



還原時所生成之一氧化碳或二氧化碳，乃隨爐中之溫度而定，於高溫時多成一氧化碳。

若該鐵石非為氧化物，而為硫化物，或碳酸鹽，或氫氧化物時，可先於空氣中加熱，使其與氧化合，變為氧化物，然後再以碳還原之。將非氧化物之鐵石，於空氣中加熱使其

變爲氧化物之方法，名爲煨燒法 (Roasting)，譬如：



(B)鋁還原法： 氧化物之鐵石以碳還原雖較經濟，但有些金屬能與碳化合生成碳化物，使成品不純，遇此種困難時可以鋁代之，此法爲德國化學家 Goldschmidt 所發明，故又名 Goldschmidt 還原法。譬如由氧化鉻冶鉻時需以鋁爲還原劑。



(C)電解法： 由金屬化合物中製取金屬，可以電解法製之。譬如製取金屬鈉，鉀，鈣，鎂等，可用其氫氧化物或氯化物，經電能使其熔融後，負極即堆積該欲製之金屬。他若製鋁時將水礬土(氧化鋁)溶解於熔融之冰晶石中。通電流後，負極上即堆積金屬鋁。

第二節 合金

8. 金屬之重要與合金

今日世界可謂金屬世界，無金屬則無製造，文明無進步。舉凡工業用具，家庭用品，以及日常與吾人常接觸之什器，幾無一非金屬之成品。但單純金屬之種類有限，用途較少，若互相混合，總令所混之量甚微，其物理性質則大改異。

特別是膨脹率,收縮率,堅硬度,融點,及對於空氣及水汽之腐蝕性,均與其成分中之單純金屬不同。例如鋁,鎂合金質輕而堅硬,可以製輕便車身及飛機。鈹,鉛,錫,鎢合金融點甚低,可以為防火器之栓。錫,鈹,銅合金,膨脹率小,可以製機器之承軸,鈷,鎳,鐵合金不易生鏽。鎳,鈾,鐵合金可以抵抗震動力。

他若銀幣乃銀,銅,鎳,錫之合金;銅幣乃銅,錫,鋅之合金;假金乃鋁與銅之合金,有黃金之光澤;彈丸乃鉛與砷之合金;活字金為鉛,錫,錫之合金。總之合金之種類甚多,任何二種以上金屬熔合一起,即改其原有之性質,另具有一種特殊之新物理性質,利用其新性質,可以研究其應用也。

9. 合金之成分及性質

金屬與金屬或金屬與類金屬共熔時,則互相溶解,冷卻後,凝為堅硬之固體,是為合金,又名齊(Alloy)。凝固後之情形及性質,隨金屬之不同及成分之不同而異,大別之,約有三種類:1. 合金中各成分各成微粒之結晶,錯雜排列,有如混合物。2. 合金中之各結晶體為其各成分所集成,有如固體溶液。3. 合金中各結晶體有為其成分化合而成者,與單純成分之結晶體相混。研究合金內各結晶組織之學,為金相學(Meta'lography)。

合金之性質,與其成分之性質大不相同,特別是堅硬度加增,導熱及導電力減小,其他若溶融點,膨脹率及收縮

率均行減低。

問 題

1. 以前已討論之各元素,何者爲金屬?因何於非金屬中一并討論及之?
2. 金屬之顯著普通性質爲何?金屬與非金屬二者性質上之區別點何在?
3. 氫確爲非金屬,金屬離子化表內氫亦載入,何故?
4. 詳述金屬之通性
5. 何爲輕金屬及重金屬?試各舉三例。
6. 重金屬之特性爲何?
7. 鐵之生鏽係何種變化?詳述之。
8. 鐵經生鏽則全體逐漸均成細粉,其他金屬如鋁及錫等,雖久露空氣中,僅失去光澤,無如鐵生鏽之現象,何故?是否鋁或錫不受空氣或水汽之侵蝕?
9. 冶金屬之方法有幾?略述之。
10. 何爲熔劑,熔渣,鑛石,合金?
11. 合金學爲今日重要之科學,何故?
12. 合金之通性爲何?成分爲何?
13. 說出合金之用途,舉三種以合金所製之器物。

14. 由金屬之氧化物提煉金屬時,除碳外,尚可利用何種物質為還原劑?因何有時不能用碳?

15. 由金屬器物之受侵蝕,人類損失甚大,家庭中及日常生活所需之金屬器物,皆以何法使其減低生鏽之速度,何故?

16. 金屬於夏日較其他季候易生鏽何故?

第四十一章 鹼金屬族元素

鋰 鈉 鉀 銣 銫 鉍

1. 概論

周期表第一類中之鋰,鈉,鉀,銣,及銫五元素,均稱爲鹼金屬元素(Alkali family element),因日常最普通所用之鹼,多爲鈉與鉀之化合物之故。此族元素融點均甚低,質軟,可以刀切,新剖面均有銀白色之光澤。均位於電化次序表中之前列,故均爲較活潑之元素。其化合物約均爲無色。除少數之特例,其化合物均易溶於水。溶於水後,該各金屬均爲一價陽離子。對於火焰,均呈有不同顏色之反應。茲將此五種之普通物理性質如融點,沸點,比重,及焰色反應等,列表於下:

表二十七

名稱	符號	比重	原子量	融點	沸點	焰色反應
鋰	Li	0.53	6.94	156°	1200°(?)	淡紅
鈉	Na	0.97	23	97.5°	880°	黃
鉀	K	0.86	39.1	62.3°	760°	紫
銣	Rb	1.53	85.44	38.5°	700°	深紅
銫	Cs	1.90	132.91	26°	670°	青綠

此族元素之單體，爲用較少，其中鈉與鉀之化合物，普遍地面，且爲人類每日之必需品。如食鹽，氫氧化鈉，氫氧化鉀，硼砂，硝石，玻璃，碳酸鈉等，均爲重要之化合物。鋰，銻，鉍等，因其化合物甚少，尙未發現若何之重要用途。

第一節 鋰及其化合物

2. 鋰 (Lithium)

鋰爲質輕之軟金屬，其化合物於地面上爲量過微，多種礦水中及火成岩石中，約含有其化合物。植物中如菸草甜菜等，含有微量。含鋰之礦石，可以之製乳白色玻璃及珉瑯等。

製鋰之方法，乃將其摻融之氯化物，溶於吡啶(Pyridine)中，以電解法可以製單體之鋰。鋰與氮有強化合力，可成氮化鋰。

3. 鋰之化合物

天然鋰之化合物多成矽酸鹽或碳酸鹽而存在。經人工製成之化合物，普通者，計有氯化鋰，氫氧化鋰，磷酸鋰，溴化鋰，及碳酸鋰等。氫氧化鋰溶於水時呈強鹼性。碳酸鋰及磷酸鋰溶解度均小，且溫度增高溶度愈小。氯化鋰有潮解性，此與其他鹼金屬之不同點。所有鋰化合物，若於火焰中燒之，其蒸氣可使火焰變爲深紅色。

第二節 鈉及其化合物

4. 鈉 (Sodium)

鈉為最活潑之軟輕金屬，可用刀切，極易與空氣中之氧化合，生氧化鈉，即失去銀白色之光輝。於充足氧中熱之，可生過氧化鈉 (Na_2O_2)，為淡黃色固體，可為強氧化劑，遇水時即生氫氧化鈉並放氧(參照第六章第4段)。鈉遇水即急劇化合發生氫氣(參照第八章第2段)。故鈉應保存於石油內，免與空氣中之氧及水相化合。鈉之熔點為 97.5°C ，沸點為 884°C 。



圖167. 德斐和
鈉鉀製法之發明者

5. 鈉之製法

製鈉之普通方法有二，一為以碳還原碳酸鈉，一為電解鈉之氫氧化物或鹽化物。



電解法乃將熔融無水之苛性鈉通電流分解之。如圖168，C為陽極，B為陰極，生成小球狀附於陰極之上，因較溶液之密度為小，故上浮於E器內。氫氧離子附於陽極生氧及水。施行此工作時，溫度不可過高，在 400°C 以上時，鈉易變為氧化鈉。

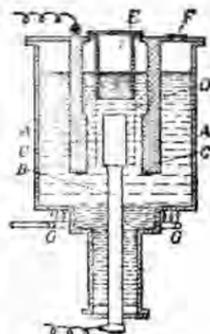
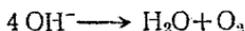
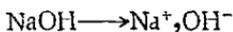


圖168. 電解法製鈉

故器內之溫度宜於苛性鈉之融點爲止(310°)。



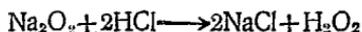
金屬鈉可爲製氰化鈉(NaCN), 氮化鈉(NaNH), 及過氧化鈉等化合物之原料。與汞相融合成汞齊, 爲極有效之還原劑。又可爲製醫藥, 染料等之主要原料。鈉之化合物於火焰中加熱時, 則揮發, 使火焰爲黃色, 此爲檢驗鈉化合物之方法。

6. 鈉之化合物

鈉之化合物普遍地面, 種類甚多, 已討論過之氯化鈉, 氫氧化鈉(參照第十四章), 及本章即行討論之氧化鈉, 硫酸鈉, 硫代硫酸鈉, 碳酸鈉, 磷酸鈉, 硝酸鈉, 氰化鈉等皆其最普通而於化學常識極有關係之鈉化合物也。茲分述之。

7. 鈉之氧化物

鈉之氧化物有二種, 一爲氧化鈉 Na_2O , 一爲過氧化鈉 Na_2O_2 , 鈉於空氣中熱之, 即生氧化鈉及過氧化鈉之混合物於充足並純潔空氣中熱至約300°C, 則生白色粉狀之過氧化鈉, 如有水分及二氧化碳存在時, 則生黃色粉狀末, 故市售之過氧化鈉多爲黃色者, 即此之故。過氧化鈉與水及酸類相作用, 則生過氧化氫。

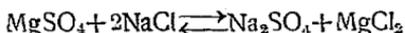


8. 硫酸鈉(Na_2SO_4)

濃硫酸與食鹽相作用，於高溫下，生硫酸鈉，此即製氫化氫時之反應。



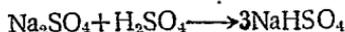
或以硫酸鎂與食鹽相作用，亦生硫酸鈉。



硫酸鈉比較不易溶於溫度較高之水內，故以此法製造時，可加熱使與硫酸鎂，氯化鈉，氯化鎂等分離。

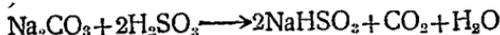
由結晶法製出之硫酸鈉為水化物，含十結晶水 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，商名砒硝，又名皮硝，可用為醫藥。我國舊法皮革之繅製，如各種製衣服用帶毛之獸皮，以及製靴鞋用而有惡臭之革，均以砒硝製之。無水硫酸鈉可為製玻璃及碳酸鈉之原料。

硫酸鈉再與碳酸相作用，可生酸性硫酸鈉 (NaHSO_4)，又名重硫酸鈉。

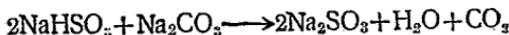


9. 亞硫酸鈉 (Na_2SO_3)

鈉之亞硫酸鹽有亞硫酸鈉及重亞硫酸鈉二種，二氧化硫通入碳酸鈉之溶液中，得重亞硫酸鈉。



重亞硫酸鈉再與碳酸鈉溶液相作用，得亞硫酸鈉。

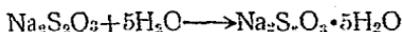


亞硫酸鈉及重亞硫酸鈉，均易氧化為硫酸鹽，故均可。

爲還原劑，亦可爲漂白劑及防腐劑。

10. 硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

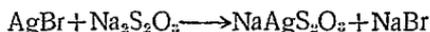
硫粉與亞硫酸鈉溶液相混，加熱可生硫代硫酸鈉，以結晶法提取之，可得帶有五分結晶水之水化物，商名海波 (Hypo)。



硫代硫酸鈉極易溶於水，易成過飽和溶液，與酸類相作用，可將單體硫析出成膠液（參照第十七章第4段），故硫代硫酸鈉溶液久曝空氣中，因吸收二氧化碳之故，生污濁狀之沉澱，即硫黃析出。

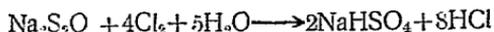


硫代硫酸鈉與銀之鹵素化合物均有作用，譬如與溴化銀相作用，有以下之反應：

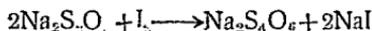


故照相術上多用之以爲定影液，因軟片上及照相紙上主要之化合物爲溴化銀耳（參照下章攝影術）。

與鹵素均有作用，如與氯相化合可生以下之反應：



故被氯漂白後之布帛或物件，常含有氯之黃綠色，可以海波洗去之，故又名去氯劑，與碘相作用，變化甚速，有以下之反應：



利用此種性質，可以知某溶液中含遊離碘量之濃度。

【碘量之檢驗】：由上方程式得知一當量溶液之碘液（碘之克原子量），與一當量溶液之硫代硫酸鈉液（海波之克分子量）相滴定時，二者所需之容量應相等。設欲知某溶液中所含之遊離碘量，先加入澱粉液少許，使其變為藍色，再以已知濃度之硫代硫酸鈉液滴定之。加入之硫代硫酸鈉之量愈多，溶液中之碘量與之化合者愈多，藍色愈淺，直至加入最後一滴，藍色盡褪，變為無色時，是為遊離碘量已完全化合之表示。由硫代硫酸鈉之濃度及所需之體積，可以計算溶液中所含遊離之碘量。

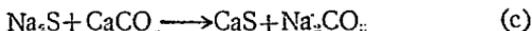
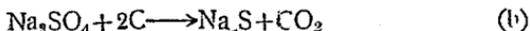
11. 碳酸鈉 (Na_2CO_3)

此為重要之化合物，於人生極有關係，乾燥區域內間有天然出產者，名鹹礮。又可燃燒海藻成鹹灰，再加水提取之，故英名為Soda-ash，即此意也。工業上之製法有二，今述之於下：

(A) 路布蘭(Leblanc)法：食鹽加硫酸微熱之，則生硫酸鈉及氯化氫(方程a)，硫酸鈉加碳共熱，得硫化鈉及二氧化碳(方程b)，硫化鈉加碳酸鈣強熱之，可得混有硫化鈣之碳酸鈉(方程c)。硫化鈣不溶於水，可用水使二物分離之。



圖169 路布蘭相



用此法製碳酸鈉，可得較有價值之副產物，若氯化氫，二氧化碳，及硫化鈣等。

(B)索爾未(Solvay)法：圖(170)，

碳酸鈣在石灰窯內(LimeKiln)加熱，分解成氧化鈣及二氧化碳(方程 a)。氧化鈣加氯化銨或硫酸銨在製氨室內(Ammonia Recovery)成氯化鈣、氫及水(方程 b)。氫、二氧化碳及水汽在作用塔內(Reaction Tower)成重碳酸銨(方程 c)。再加食鹽即得重碳酸鈉(方程 d)。重碳酸鈉加熱，放出二氧化碳及水，而成碳酸鈉(方程 e)。

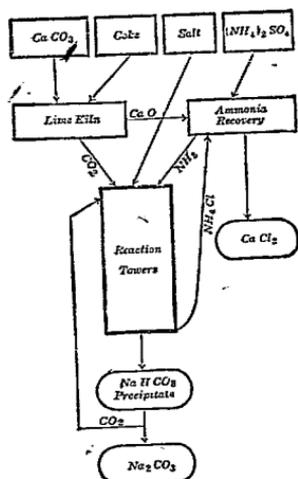
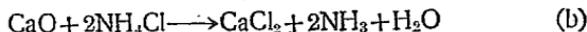


圖170. 索爾未製鹼步驟



(d)步所生之氯化銨，可於(b)步用之。(e)步所生之二氧

化礬，可再導入(c)步。如是周而復始，可以節省原料，其副產物僅為氯化鈣(CaCl_2)。

12. 碳酸鈉之性質及用途

碳酸鈉之水溶液呈鹽基性(參照二十章水解作用)，故家庭中多用以洗濯衣服。與水相化合可成十水、七水及一水水化物，十水水化物($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)為透明之大粒結晶體，屬單斜晶系，俗稱洗濯鹼(Washing soda)。

碳酸鈉能溶解玻璃、石英、二氧化矽等在工業上用途甚廣，可用以精製石油、皮革、玻璃、肥皂等。

13. 重碳酸鈉(NaHCO_3)

碳酸鈉溶液久置空氣中，與二氧化碳相作用，即生重碳酸鈉，因其溶度甚小，故能沉澱而出。



重碳酸鈉遇熱復放出二氧化碳而成碳酸鈉。遇酸性液亦極易生二氧化碳，故可為焙用粉之主要原料，又稱為焙用鹼。麵食因發酵生酸(有時加入酸性化合物)，此時若遇重碳酸鈉，則極易生二氧化碳，使麵食多孔、鬆軟，易於消化。

實驗 39: 取碳酸鈉之飽和液放入燒瓶中，通入二氧化碳，不絕搖動燒瓶，則燒瓶內能生多量之重碳酸鈉小結晶體，因重碳酸鈉較不易溶解也。

因其遇酸液極易化合生二氧化碳，故患胃酸病者可

服用之，以爲制酸劑。他若防食物或酒類之變酸，常混入重碳酸鈉少量以制止之。



14. 硝酸鈉 (NaNO_3)

此物產於乾燥區域，世界上以智利國出產爲多，故又名智利硝石。地面上動植物於有鈉鹽及空氣流通處腐敗



圖 171. 智利硝石床

時，亦生此物。故硝礦局常取地面上某處之浮土，放入水中，硝酸鈉溶解，砂石及其他不溶之雜質沉於水底，再以蒸發法，得結晶之硝酸鈉。以此法所製得之硝酸鈉，質不純潔，其中參有其他之鈉鹽、鉀鹽及鈣鹽等。硝酸鈉可爲製火藥、硝酸及其他硝酸鹽之主要原料。當其與鉛共熱時，可得亞硝酸鈉，爲製亞硝酸，及多種染料之原料。



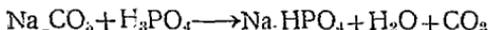
15. 磷酸鈉

磷酸之鈉鹽有三種，計爲磷酸鈉 (Na_3PO_4)，磷酸二鈉

(Na_2HPO_4), 及磷酸一鈉 (NaH_2PO_4) 是也。

磷酸鈉由溶液中以結晶法製出者, 含十二結晶水。其水溶液有強鹼性, 故可為洗滌及使硬水變軟之用, 蓋硬水中之鈣鹽及鎂鹽遇此化合物可生沉澱也。磷酸二鈉與氫氧化鈉相作用, 即生磷酸鈉, 蒸發其溶液, 以結晶法可以提出。

磷酸二鈉可由碳酸鈉與磷酸相作用製取之, 以結晶法製得者, 亦含十二結晶水。



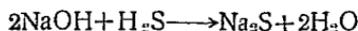
此為磷酸鈉鹽中之最普通者, 血液及尿中均含有之。

磷酸一鈉可由磷酸與磷酸二鈉相作用製取之。



16. 鈉之其他化合物

鈉之化合物種類甚多, 不勝枚舉, 其普通而較重要者, 除上述數種外, 尚有碘化鈉, 溴化鈉, 氰酸鈉, 硫化鈉, 氫化鈉等。碘化鈉及溴化鈉可以碘或溴放入氫氧化鈉溶液中, 即生碘化鈉或溴化鈉, 其用途均可為醫藥。氰酸鈉之製法與製氰酸鉀之方法相同 (參照下節), 其用途可為氧化劑。硫化鈉係硫化氫與氫氧化鈉相作用而生, 用途甚多, 實驗室中用之以為鑑別某類金屬鹽。氰化鈉可由氯化鈉經碳還原加熱製成, 極有毒, 因其易溶解金, 故可為由合金之砂中提取金之用。



第三節 鉀, 銣, 銻, 及其化合物

17. 鉀 (Potassium)

鉀為正長石, 雲母等之主要成分, 該礦物等分解時, 生



圖 172. 斯塔斯佛特鑛層

成各種之鉀鹽, 為肥沃土壤中之成分。為植物吸取後, 成有機酸之鹽類, 將植物燒成灰時, 又成碳酸鹽。陸地植物含鉀鹽之豐富, 正如海中植物含鈉鹽同, 故昔日製取鉀化合物時, 多由植物之灰中所成之碳酸鉀製取之。除此之外, 海水及泉水中亦含有

微量, 德國斯塔斯佛特(Stassfurt)地方, 有世界最大最著名之礦床, 該礦中除含有氯化鉀, 硫酸鉀外, 尚有鎂, 鈣等鹽類, 今日製鉀化合物者, 均以該礦為主要原料。美國無該項之礦床, 乃由天然鹽水, 煉鐵鼓風爐, 製水泥迴轉爐之烟突灰, 及由甜菜製糖時所餘留之

廢料中製取相當量之鉀鹽。



圖 173. 開採斯塔斯佛特鏽

鉀之密度較鈉尤小，益活潑，對於水之作用尤為猛烈，質軟，可以刀切，新剖面有銀白色光澤，與空氣中之氧化合甚速，故鉀之保存，亦應放於石油中。其製法與製鈉同。

18. 鉀之化合物

鉀之化合物種類亦甚多，均與鈉之相當化合物相似，如氯化鉀，氫氧化鉀，硝酸鉀，硫酸鉀，亞硫酸鉀，氯酸鉀，氰化鉀，碘化鉀，溴化鉀等。各化合物之製法，亦均與其相當鈉化合物之製法同。所有鉀之化合物於火焰中煨燒時，其蒸氣可使火焰呈紫色，此即檢驗含鉀化合物

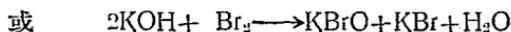
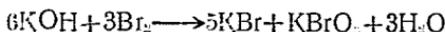


圖 174 火焰檢驗法

之方法若鉀與鈉同時存在時，可用分光鏡鑑定之，或放一鈷藍色玻璃於目前透視之，因鈷藍色玻璃有吸收鈉所示黃色之能力，而顯出鉀之紫色。

19. 鉀之鹵素化物

1. 氯化鉀含於斯塔斯佛特鑛岩中甚夥，且質甚純，故製取氯化鉀者，多由此鑛提取之。除此之外，將光鹵石($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$)溶於熱水中，再使其冷卻，氯化鉀較難溶解，結晶而出，與氯化鎂分離，此亦為製取氯化鉀之方法。2. 溴化鉀可由溴與苛性鉀相作用，加熱蒸發後，以結晶法製取之。



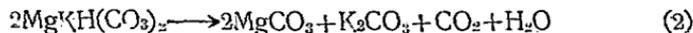
其中所生之溴酸鉀及次亞溴酸鉀，於加熱時即有一部分分解，其未分解者，可加入木炭熱之，即能還原而成溴化鉀之結晶。其用途可為醫藥中之鎮靜劑或催眠劑。3. 碘化鉀之製法與溴化鉀之製法同，其用途可醫花柳病症。

20. 碳酸鉀 (K_2CO_3)

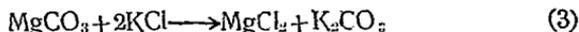
以路布蘭法用氯化鉀代氯化鈉，可製成碳酸鉀，因其易於溶解，不適宜用索爾末法。商業上亦有碳酸鎂與氯化鉀通入二氧化碳製成者，其反應如下：



$MgKH(CO_3)_2$ 遇熱即分解，生以下之反應：



將(1)及(2)式合併之,爲:



其性質與碳酸鈉相似,遇二氧化碳生成重碳酸鉀。其主要用途爲製玻璃,及他種鉀化合物。

21. 硝酸鉀 (KNO_3)

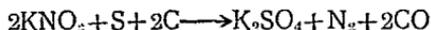
硝酸鉀又名硝石,可由氯化鉀與智利硝石 (NaNO_3) 相作用製取之。



四者均易溶於冷水,但於熱水中氯化鈉之溶解度較其餘三者爲小。當其作用完畢後,加熱煮之,食鹽先析出。冷之,硝酸鉀亦結晶而出。

硝酸鉀溶解時爲吸熱作用,故溫度愈增愈易溶解。將結晶硝酸鉀加熱至其融點以上(約 330°C)時,可放氧,故爲氧化劑。其主要用途爲製黑火藥,較硝酸鈉爲優,因硝酸鈉易於潮解,失爆炸之功能。

火藥之配製及爆炸時之變化約爲下式:



黑火藥爆炸時,因該時之溫度及空氣之充足與否之不同,其產物亦自不同,除產生氣體外,尚有約50%之固體物。其爲氣體者,約爲二氧化碳,一氧化碳及氮等,其爲固體者,約爲硫化鉀,硫酸鉀,碳酸鉀等。

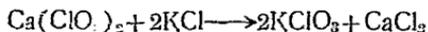
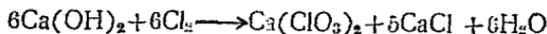
實驗 40： 取硝酸鉀約 10 克，細炭粉約 3 克，硫粉約 3 克，分別研細，混合均勻後，放於紙上，以火燃之，應有何現象？

22. 氯酸鉀 (KClO_3)

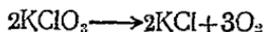
氯酸鉀為製氧之主要原料，此化合物已習見之，為細碎板狀無色之結晶體，熱至融點 (300°C) 以上約至 400° 時，即可分解生氧，故可為氧化劑。其製法約為二種：其一，通氯於熱苛性鉀液可生氯酸鉀。



故電解氯化鉀時，使所生之氯再通入溶液中，即生此物。不過從方程式看來，六分子之苛性鉀，始生一分子之氯酸鉀，甚不經濟，故商業上多用下法製之。其二，將氯通入石灰乳中，使其先生氯酸鈣，再加入氯化鉀蒸發之，氯酸鉀即成結晶析出。



氯酸鉀遇熱，雖能分解為氯化鉀及氧，同時亦能變為過氯酸鉀。過氯酸鉀再遇較高之溫度，亦即分解為氯化鉀及氧，故以氯酸鉀製氧時，發生器內實有以下之變化：

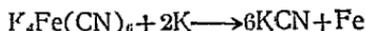


氰酸鉀既爲氧化劑，故可以之製火柴，花炮，及醫藥等。

實驗 41： 取砂糖及氰酸鉀各等量，各於乳鉢中研細，在紙上參合均勻後，放於磁碟或燒盃內，滴入濃硫酸一二滴，立即猛烈燃燒，發紫色有光澤之火焰。

23. 氰化鉀 (KCN)

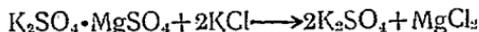
氰化鉀之性質與氯化鈉相似，可由黃血鹽加熱製取之，或鉀與黃血鹽共同加熱，亦生此物。



氰化鉀易溶於水，其水溶液呈強鹼性，有劇毒，可以之製氫氰酸 (HCN)，電鍍及冶金術上多用之。氰化鉀遇硫黃生硫化氰鉀 (KCNS)，爲檢驗鐵鹽最靈敏之試藥 (參照第二十章實驗 17)。

24. 硫酸鉀 (K₂SO₄)

硫酸與氯化鉀相作用，生硫酸鉀，或以氯化鉀與斯塔斯佛特鑛岩中所出產之硫酸鉀鎂相作用，亦生此鹽。



硫酸鉀較氯化鎂難溶解，故將此溶液加熱蒸發之，硫酸鉀即呈結晶析出。其用途可爲肥料，並爲製鉀明礬及重硫酸鉀之原料。

25. 鈉鉀化合物之比較

鈉及鉀之化合物性質上均相同，故除製肥田料，醫藥，

火藥,染料外,其他用途上,約均能彼此代用。鉀之化合物,在天然間較鈉之化合物爲少,故鉀之化合物較貴。又因鈉之化合物比較容易潮解,故製造火藥時,硝酸鈉不能代替硝酸鉀,更因鈉之化合物比較鉀之化合物易溶於水,頗難製得純潔者。有上諸因,故鈉和鉀之化合物,雖然因爲性質相同之關係,有時可以彼此互代,但爲特種用途起見,各有專用也。

26. 銣及銻

二者於地面上產量極小,故其單體金屬及其化合物價值昂貴,實際上用途有限,因二者之性質均與鈉鉀相似,其化合物亦與相當之鈉鉀化合物相同,故可以鈉鉀及鈉鉀之化合物代之。

含鉀之礦物,均含有銣及銻,惟爲量過小,植物中如甜菜,菸草等,亦含有微量,可知土壤中含此物。二者以分光鏡檢驗之,其所顯示之光譜,銣爲紅色,銻爲藍色,銣之英文名稱爲 Rubidium,即紅色意,銻之英文名稱爲 Cesium,即藍色意。

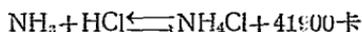
第四節 銨 鹽

氫氧化銨乃氨溶於水而生,爲鹽基類之一種,與酸類中和時生銨鹽。銨鹽溶於水時,銨爲一價陽離子,與鹼金屬之性質相同,雖爲原子團,亦一并述之。

27. 氯化銨與硫酸銨 (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)

氯化銨及硫酸銨均為製氨之主要原料。氯化銨又可製乾電池。硫酸銨為肥田料之一種。

氯化氫與氨相遇，即生氯化銨，此為放熱作用。氯化銨再遇熱，復能分解為氯化氫及氨。



乾燥之氯化氫及氨相遇時無作用，乾燥之氯化銨亦不易分解，可知水分為此反應觸媒劑。

硫酸與氨相作用，生硫酸銨。硫酸銨再與硫酸相作用，生重硫酸銨 (NH_4HSO_4)。重硫酸銨電解時，生過硫酸銨 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)，為強氧化劑之一種。

28. 硫化銨 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$)

氨與硫化氫於零度下，可化合為硫化銨，溫度升高，即再解離為氨及硫化氫。

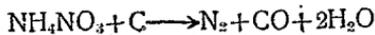


實驗室中常用之以為某類金屬之試藥。

29. 硝酸銨 (NH_4NO_3)

氮氧化銨或碳酸銨與硝酸相作用，可生硝酸銨。或硫酸銨與硝酸鈉之混合物，加熱至 200°C ，亦生硝酸銨。

木炭粉與硝酸銨相混為優良炸藥，其爆炸時之變化如下：



30. 鈉鉀化合物與銨化合物之比較

銨化合物之性質，與其相當之鈉鉀化合物之性質極相似，皆為白色固體，均能溶於水，於溶液中銨亦為一價陽離子。不過銨化合物皆易揮發者，受熱即能昇華，此乃與鈉鉀化合物之不同耳。

問 題

1. 試述鹼金屬族各元素之通性。
2. 說出已知五種含鈉之物質。
3. 說出鋰，鈉鉀對於火焰顏色之顯示。
4. 鋰，鈉，鉀均為質軟且密度較水為小之物質，因何稱為金屬？
5. 鈉及鉀由何人始由化合物中製成單體者？用何法？
6. 硫酸鈉有何用途？結晶硫酸鈉商名為何？我國何種工業需此化合物？
7. 亞硫酸鈉及硫代硫酸鈉均以何法製成？二者之主要用途為何？實驗中常用硫代硫酸鈉測定碘量，其作用為何？以方程式表之。
8. 製碳酸鈉可用路布蘭法，是否亦可用索爾末法？

何故?

9. 寫出路布蘭及索爾末二法製碳酸鈉之反應式，並均衡之。
10. 寫出重碳酸鈉之用途。
11. 磷酸鈉及硝酸鈉均有何用途?
12. 世界上何處出產鉀鹽最著名?該鹽除鉀鹽外，尚含何種化合物?
13. 試比較鈉與鉀化合物之性質，及其應用。
14. 商業上製碳酸鉀常用何法。寫出其反應式
15. 黑火藥之成分為何?爆炸時之反應為何?因何不如火藥棉爆炸之猛烈?
16. 氯酸鉀如何製成?說出二法。何者較為經濟並及其反應之方程式。
17. 以氯酸鉀製氧時，發生器內有何可能之變化?以方程式表之。
18. 氟化鈉及氟鉀均有何用途?
19. 銣及銣均存在何物內?二者以分光鏡檢驗時，均能顯示何色光譜?
20. 銨非為金屬，因何其鹽類亦於此章討論之?並說明銨與之銨區別。
21. 銨鹽之主要用途為何?並述明銨鹽之通性。
22. 化合物內若鈉與鉀同時存在時，以火焰反應檢

驗時,應如何進行?

23. 磷酸之鈉鹽有三種,硫酸之鈉鹽有二種,何故?此五種鹽之分子內,除鈉外,所餘之原子組各為幾價?

24. 某液體含有碘質,取此液體 100 cc. 以 0.2N 之硫代硫酸鈉滴定之,滴入 20cc. 時,碘質與澱粉所呈藍色全褪,問該溶液內含碘量若干?

25. 有智利硝石 80 克(內含 68% 硝酸鈉),問能製密度 1.4, 內含 68% 硝酸氫之硝酸若干體積?

第四十二章 銅族元素

銅 銀 金

1. 概 論

周期表第一類中銅,銀,金三元素,原子構造上價電子數目相同,性質上又多相類似於天然界均有單體發見,故列爲一族,名爲銅族(Copper Family Elements)。銅族元素亦位於周期表第一類內,性質上與鎊鈉有相似處。此三元素位於電化次序表中氫以下,故均不能由酸中取代氫。該三元素除均可爲一價外,銅又有二價,金又有三價。茲將其普通之物理性質,列表於下:

表二十八

名稱	符號	原子量	融點	沸點	比重	原子價
銅	Cu	63.57	1083°	2360°	8.92	1, 2
銀	Ag	107.88	960°	1950°	10.5	1
金	Au	197.2	1063°	2600°	19.3	1, 3

第一節 銅及其化合物

2. 銅 (Copper)

銅與人類發生關係甚早，有史以前，即有此種金屬，蓋其於天然間有遊離狀態者，可直接取而用之，即其為氧化物者，亦易於還原也。地面上除極少量銅為單體遊離態存在外，多為化合物之礦石，種類甚多，最著者為氧化物，硫化物，碳酸鹽及矽酸鹽等如黃銅鐵(CuFeS_2)，輝銅鐵(Cu_2S)，赤銅鐵(Cu_2O)，藍銅鐵($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{CuCO}_3)$)等，皆為自然間極普通且含銅較多之礦石。世界產銅最多之國家為美及智利二國，日本次之，我國產額甚少。

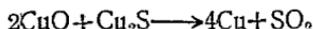
3. 冶銅法

銅礦若為氧化銅或碳酸銅，將此礦石擊料，與焦炭相混共熱之，即可還原為單體銅。若礦石為硫化銅，將其擊碎後，先於空氣中加熱燒之。硫化銅鐵中含有硫化鐵，經煅燒



圖 175. 銅 鐵 之 開 採

後，一部之硫化銅變為氧化銅，硫化鐵變為氧化鐵，然後混以細砂及焦炭，於熱空氣中再煅燒之，即得銅。

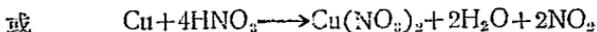
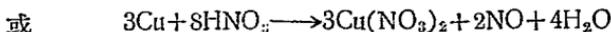
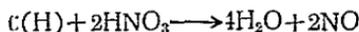
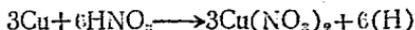


矽酸鐵於此處為鑛渣(Slag)，在爐中浮於融銅之上，極易與銅分離之。此法所製之銅為粗銅，專名為泡銅，含有相當量之雜質，欲得純銅，尚需以電解法精製之。精製之法，係於硫酸溶液中，以此種粗銅為陽極，另取一條純銅為負極，通電流後，經離子之變化，銅即附於負極，陽極逐漸消失。附於負極之銅之純度約為 99.99%，電解槽之底部積有粗銅內所含之雜質，其中含有金及銀，可再用他法提煉之，即得此項之貴重金屬。

4. 銅之性質

(A) 純銅質軟為赤色，有光澤，極富延性及展性，為熱及電之良導體，其導電率僅次於銀。純銅久曝空氣中，其原有之色澤能逐漸丟失成黑色，即所謂之鏽，鏽中主要成分為氧化銅及少量之硫化銅，此種黑色之鏽，可以酸類洗去之。硫及鹵素對於銅之化合力極強，甚至較氧為強。

(B) 銅不受無氧酸及強鹼之侵蝕，但含氧酸，特別於氧存在時，能氧化為銅鹽，譬如與硝酸相作用，可生硝酸銅，其反應為：

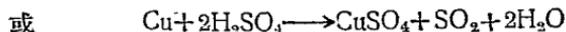


以上均參考第三十章第 1 段。

(C) 銅與稀硫酸似無作用，於空氣存在時，能徐徐溶解，氧化為硫酸銅。



於熱濃硫酸中變化較速，而放二氧化硫。



(D). 銅於潮濕空氣中，有二氧化碳存在時，可變為鹽基性之碳酸銅 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)，為綠色，俗名銅綠，極有毒。銅於醋酸中雖不起變化，但有空氣存在時，亦能生綠色之醋酸銅，性亦毒。烹調食物或貯存食物，若以銅器為之，因所食用之酸，如醋，酒石酸，檸檬酸，或食物本身因化學變化所生之酸，皆足使銅生鏽，食之有害，當注意也。

實驗 42: 取新磨有光澤之銅板一塊，遍敷熔融之石蠟，石蠟凝固後，以釘尖或刀尖刻劃之，務使劃透石蠟，達於銅板之表面。然後將稀硝酸敷於所劃之部分，一二小時後，以水洗去酸液，刮去石蠟，銅板表面即現有如刻之花紋。

銅之最大用途為製合金，錢幣，電絲，銅板，電鍍，電鑄，及

其化合物如硫酸銅等。

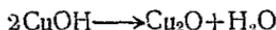
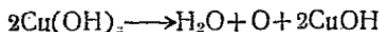
5. 銅之化合物

銅有兩種原子價，故其化合物有兩大類：一價者為亞銅化合物，二價者為銅化合物。銅化合物之水溶液多為藍色。亞銅化合物普通不溶於水，少數能溶者，亦成無色之溶液。二者之氫氧化物，溶度均小，其溶液顯微弱之鹼基性。所有銅鹽均有毒性，可為殺虫劑之。

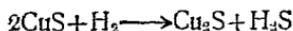
6. 亞銅化合物

含氧酸之亞銅鹽甚少，常見者不外鹵素化物，氧化物，硫化物等。茲將此數種分述之。

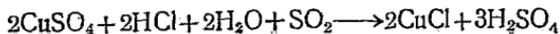
(A) 氧化亞銅 (Cu_2O)：天然之氧化亞銅為赤銅礦，銅化合物經強鹼液加熱處理後，再還原之，可生氧化亞銅之紅色沉澱。



(B) 硫化亞銅 (Cu_2S)：天然之硫化亞銅礦為輝銅礦，硫化銅經還原劑處理之，可生此化合物。



(C) 氯化亞銅 (CuCl)：氯化亞銅無天然出產者，實驗室之製法，乃以銅鹽之熱濃液加入鹽酸，再通入二氧化硫，即生此化合物，如：

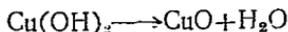


氯化亞銅幾不溶於水，但易溶於濃鹽酸及銨水中，為白色結晶體。

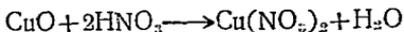
7. 銅化合物

銅化合物較亞銅化合物為普通，種類甚多，最著者為氧化物，氫氧化物，硫化物，硫酸鹽等，茲分述之。

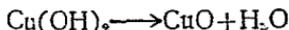
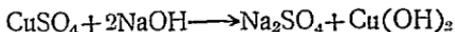
(A) 氧化銅(CuO)： 氧化銅為黑色，銅於空氣中加熱即生此物，或由銅之氫氧化物，硝酸鹽，或硫酸鹽製得。



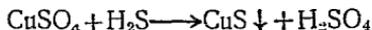
氧化銅不溶於水，易溶於酸，生相當之鹽類。



(B) 氫氧化銅(Cu(OH)₂)： 銅鹽與苛性鈉或苛性鉀相作用，即生此化合物，為淡藍色之膠狀體，不溶於水，加熱時，可分解生氧化銅。

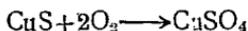


(C) 硫化銅(CuS)： 銅鹽溶液通入硫化氫時，即生黑色硫化銅沉澱，為不溶於水及稀酸之化合物。



(D) 硫酸銅(CuSO₄)： 此為銅化合物中最重要者，工業上，家庭中，醫藥上，均有其特殊用途。普通之硫酸銅含五分子結晶水，商名膽礬，為藍色三斜晶系，加熱至100°C以上時，則餘五分之四，結晶水，熱至200°C以上，結晶水盡失，為白

色粉狀固體。再遇水時復變為藍色結晶狀之水化物。硫酸銅為製銀時之副產物，或含銅之黃鐵礦氧化時，亦生此化合物。



硫酸銅於工業上用為鍍銅，電鍍，電池，及製造其他銅化物之主要原料。因其有殺虫力，可噴澆果木樹上以殺虫，與石灰乳相混施用之，其效尤著；可醫治獸類之蹄疾。飲水中生有海藻，使水有不潔之臭味，可施用少許以滅絕之。於實驗中，與氫氧化鈉，酒石酸鉀鈉共用之，可檢驗某種糖類。

第二節 銀及其化合物

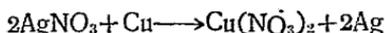
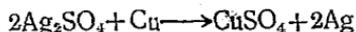
8. 銀 (Silver)

銀亦為有史以前發現之金屬，自然間有單體存在，埋藏於岩石中。其化合物種類甚多，最著者為輝銀礦 (Ag_2S)。除此之外，所有銅礦及鉛礦均含有微量之銀。世界上以墨西哥 (Mexico) 產銀最多。

9. 治銀法

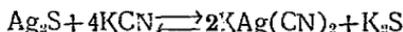
(A) 由銀礦中提煉銀質，約有數法，普通以帕克法 (Parkes' Process) 為之。法將含銀之鉛礦熔融後，加入鋅質，鋅與銀成合金，浮於鉛之上面（若含有金質亦與鋅成合金浮於鉛上）。將此合金提出後，加熱蒸餾之，鋅能揮發逸去，所餘者為鉛，銀，金及少量之鐵質等。於此合金內注入濃熱硫

酸或濃熱硝酸，鉛、銀、鐵均化合為硫酸鹽或硝酸鹽。金沉於器底如泥狀，可由此提煉金質。將金提出後，所餘之混合液中，若懸一純潔之銅片，因取代作用，可將銀質析出。



所生之硫酸銅或硝酸銅為副產物。

(B) 提煉銀質亦有用氰化法者，係將輝銀礦打碎放於 0.1%—0.4% 濃度之氰化鉀溶液中，二者相作用，生以下之反應：



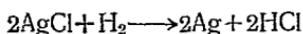
此為平衡反應，若通入適宜之空氣，使硫化鉀氧化，反應即可完成。將此複鹽電解之，可得銀質（參照第十九章鍍銀之反應）。

(C) 除以上二法外，尚有吹灰法者，法將含銀質之鉛礦熔融之，少冷，鉛先結晶。提取鉛質後，將所餘含銀較多之鉛，置骨灰中強熱之。鉛氧化後為骨灰所吸收，遺留銀質。

以上三法所製得之銀，如尚以為不純潔，可用電解法再精煉之（與鍍銀法同）。

實驗 43： 取銀幣一枚（銅銀合金），放入燒盃或試管中，加入適量濃硝酸，此合金逐漸溶解，完全溶解後，注入適量純鹽酸，即生有氯化銀沉澱，硝酸銅仍為溶液。經過濾手續後，將濾紙上之氯化銀以蒸餾水洗之，取下，放入大試

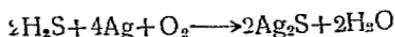
管中，加入鋅數粒，稀硫酸少許，氯化銀與發生機氫相作用，生氯化氫，銀即析出，所析出之銀為黑色粉狀，吹乾後，磨擦之，即為有光澤之銀粉。



10. 性質及用途

銀為有光澤之白色金屬，極富延展性，為熱及電之良導體，較銅堅硬，但較金為軟，比重為 10.5。除用作裝飾品，貨幣及器具外，其重要之用途為鍍銀，及製備照相用之藥劑。

銀遇水及空氣均無作用，但空氣含有硫之化合物（如硫化氫）時，則生黑棕色之銹，是為硫化銀。



銀與單體硫共同加熱時，化合甚速，亦生黑色之硫化銀。於臭氧中熱之，可變為氧化銀。銀不溶於鹽酸及鹼類溶液中，但能溶於濃硝酸及熱濃硫酸中，為硝酸銀及硫酸銀。又能溶於氫化鉀或氫化鈉中，為銀之錯鹽，為鍍銀之主要原料。能溶之銀鹽若遇還原劑（如麥芽糖，甲醛等），可析出銀質，附着於玻璃上，是為鏡。普通鏡及反射玻璃，多以此法為之。與鹵素均能化合為氯化銀，溴化銀，碘化銀，此等化合物對日光之感應，甚為敏銳，故照相軟片及印相紙上，均以此類化合物為主要原料。

11. 氧化銀 (Ag_2O)

銀鹽加於氫氧化鉀或氫氧化鈉溶液中，即生有氫氧

化銀，但旋即分解爲無定形暗棕色之氧化銀沉澱。將氧化銀擲入水中，其水溶液顯鹼基性，可見其有相當之溶解度，並與水化合爲氫氧化物也。

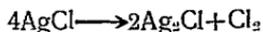
12. 硝酸銀 (AgNO_3)

此爲銀鹽中用途較廣，最重要，且最普通之化合物。爲無色結晶固體，極易溶於水，溫度增高，溶度增大，爲鍍銀之主要原料。對於皮膚有腐蝕性，故外科醫術多用作醫藥。

13. 鹵素化銀

可溶之氯化物，溴化物，碘化物，與可溶之銀鹽相作用，即生氯化銀，溴化銀，碘化銀。氟化銀爲氧化銀與氫氟酸相作用而成。氟化銀極易溶於水，可成結晶水化物 ($\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。氯化銀，溴化銀及碘化銀，普通說來，均爲不溶者，實際說來，氯化銀於普通狀況下，能溶0.0016克，溴化銀之溶度較此爲小，碘化銀幾不溶解矣。氯化銀爲乳白色，溴化銀爲淡黃色，碘化銀爲黃色，因三者溶度甚小，於定性分析上用爲檢驗銀或鹵素甚爲便利。

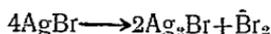
氯化銀由溶液經沉澱法製成時，爲乳白色，置於陽光下晒之，漸由乳白變淡紅色，繼爲紅色，紅黑色，終爲黑色，可見其感光力甚強。溴化銀及碘化銀，亦有此種性質，且較氯化銀爲敏銳。其所以有此性質者，因一部之鹵素經感光作用後，由化合物分離故也。攝影術即利用此種性質爲之者，以之製照相軟片或印紙，與光作用後即發生變化。



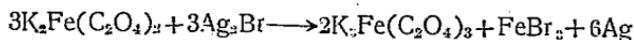
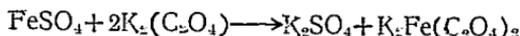
註：此種變化至今尚未確實明瞭，此處銀之原子價暫作疑問。

14. 攝影

將鉀或鈉之溴化物及少量之氯化物、碘化物等，與動物膠相混，攪勻，加入硝酸銀少許，再溶於水中，將所含之硝酸鹽盡行溶去，再溶化之，塗於膠棉製之薄片上或玻璃版上，乾後，即為完好之照相底片。照相時，因目的物各部分之反光不同，溴化銀各顆粒所感受光之程度不同，其分解之程度亦自不同。經此變化後，片上已有物相，太不明顯，此時謂之隱影 (latent)。

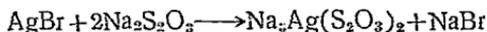


已感光之照片，必須以顯影劑處理之，其相始顯。顯影劑種類甚多，草酸鉀及硫酸亞鐵之混合劑其一也。法將草酸鉀之飽和液四體積，與硫酸亞鐵之飽和液一體積相混，放入已攝影之底片，洗之，其變化如下：



經此變化後，銀質堆於底版上為黑色質，感光強之部分銀質多，較弱之部分銀質少，根本未感光之部分仍為溴化銀，不因顯影劑之處理而有改變。影相完全顯出後，撈出以純水洗之，此時謂之顯影 (Development)。

顯影後之底片，仍不可現露陽光中，因防止未受陽光之部分（仍為溴化銀之部分）分解也。故必須再以定影法（Fixation）處理之。施用於定影目的之藥劑，多以海波（硫代硫酸鈉）為之。再經海波沖洗後，即為完全之照相底片，或電影之軟片，亦即所謂之陰版。其變化如下：



既定影後之陰版，因所有未變化之溴化銀完全洗去，不致再遇陽光有影響，即可永久保存。

印相紙上塗有與底版完全相同之材料，將已製備完好之陰版，附於其上，曝於陽光後，再以處理底版相同之方法處理之，經顯影定影手續後，則陰版上之黑暗處，印紙上即為白色，陰版上無色透明處，印紙上即為黑色，恰與被攝之目的物本相完全一致，即為完好之相片矣。

印相紙上之原料，亦有用氯化銀以代溴化銀者，不過氯化銀感光力較弱，變化較為遲緩，須於強光中放置較長時間方可。經顯影手續，銀質呈褐色，不美觀，若於定影前浸於金氯酸中，銀可代金之位置，使相片呈美麗紫黑色。

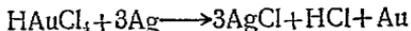




圖176. 底版



圖177. 相片

第三節 金及其化合物

15. 金 (Gold)

遊離狀態之金埋於石英礦脈，成微粒狀混於岩石之細砂中。海水中含有金質，每噸海水約含金由3毫克至20毫克 (Mg.)，因含量過少，尚無以海水提取者。偶然亦有成硫化物產出者。

16. 冶金法

(A) 淘砂法：將含金粒之砂磨碎，以流水沖洗之，沖洗槽內底部，放一有斜度之板，板上有刻紋，砂質輕被沖去，金留於器底。以此法所得之金，仍含有多量之砂，故

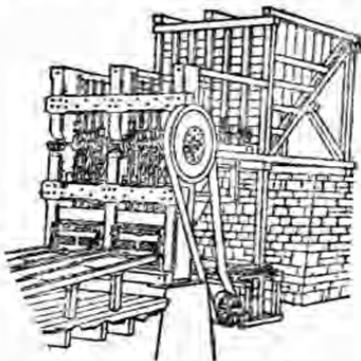
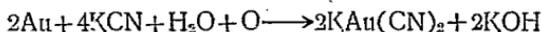


圖175 含金礦石擊碎機

需再精煉之，精煉法爲氰化法或電解法。

(B) 混汞法：此法又名汞齊法，將磨碎合金之砂以流水沖洗，使其經過塗有汞之銅板上，金與汞成合金，或曰金汞齊，由銅板上取下，以蒸餾法使汞蒸發，餘者爲金。

(C) 氰化法：將淘砂法所得含金較多之砂，放入氰化鈉或氰化鉀溶液中（濃度爲0.1%-0.1%）約二十日，吸取空氣之氧相作用，金溶解生亞金氰化鉀或鈉溶液，再用鋅以化代法或電解法製之，即可得金（電解亞金氰化鈉或亞金氰化鉀之方法，與電解銀法同）。



17. 物理性質

金爲有光澤黃色之重金屬，密度約19.3，純金質軟，爲熱及電良導體，傳導率約與銅相同。極富延展性，一克金可延爲二千米之長，一中國兩金可展爲一畝大小之一塊薄葉。茲將普通幾種重金屬之延展性比較如下：

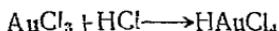
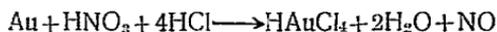
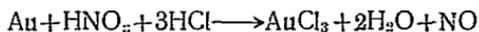
展性——>金，銀，銅，錫，鉛，鋅，鐵，鎳。

延性——>金，銀，鉛，鐵，鎳，銅，鋅，錫，鉛。

18. 化學性質

金爲極不活潑之金屬，與水汽及空氣無作用，故能保持長期之美麗光澤。不易爲任何酸所侵蝕，易溶於王水或含遊離氯之溶液。有氯存在時，亦能溶於氰化鉀或氰化鈉溶液中。金有兩種原子價（一價及三價），故其化合物亦有兩

類，而以三價時為普通。氯化金(AuCl₃)之金為三價，亞金氰化鉀(KAu(CN)₂)之金為一價。金溶於王水，或溶於含遊離氯之溶液中，均生氯化金(AuCl₃)，氯化金再溶於鹽酸中，生金氯酸(HAuCl₄)，於此化合中，金為三價。



金氯酸能溶於水，溶於水後，生H⁺及AuCl₄⁻離子，故顯酸性。

19. 用途

金為國際匯兌上之標準，世界各國大多數以金為貨幣之基本。純金質軟，不易製物，用作裝飾品之金，常混銅或銀以成合金。金之純度以“開”(Carats)表示之，純金為二十四開。稱為十八開者，意即十八分金，六分雜質物也。金含於玻璃內，可成寶石紅色，因金成細小之微粒，為膠質狀態。除此之外，又可用為其他金屬鍍金，以顯美麗如金之光澤，且免却為水汽及空氣之侵蝕。有時亦用為照相術上調色之用。

實驗(鍍金)⁴⁴：取攝影用之氯化金約1.5克，溶於100cc. 蒸餾水中，於此溶液中，加入0.2克氰化鉀，加水使成100cc.，於此溶液中，以純金為陽極，被鍍物為負極，加熱使溶液溫度保持約70°C，通電流，約二十分鐘後，鍍金手續即可完備。

問題

1. 鹼金屬族元素與銅族元素原子構造上不同點安在?
2. 由銅礦如何冶銅?寫出其反應式。
3. 說出銅,銀,金三者之性質。
4. 金屬約均為何種顏色?有例外否?何者為例外?呈何顏色?
5. 由金礦如何冶金?是否與冶銀法相同?
6. 洗照相底片及照相紙時,係何種反應?寫出各反應式。
7. 鍍銀,鍍金,鍍銅手續均相同否?所用之液體各為何種溶質之溶液?
8. 稀或濃之硝酸及硫酸與銅有何反應?以方程式表之。
9. 何為銅綠?分子式為何?如何生成?
10. 說出銅,銀,金之用途。
11. 膽礬有何用途?果實樹木生有害蟲時,是否可單純以膽礬液噴澆之?
12. 硝酸銀有何主要用途?已習之各種反應,何者需

用硝酸銀?

13. 銀之鹵化物有何通性?根據此種通性,有何用途?詳述之。

14. 所有各金屬以何者最富延展性?何者次之?以何者為最小?

15. 金溶於王水中,均有何可能之反應?以方程式表之。

第四十三章 鹼土金屬族元素

鈣 鐳 鋇

1. 概 論

周期表第二類中計有鈣,鐳,鋇,鐳等共爲一族,名鹼土金屬族(Alkaline Earth Family Elements)。所謂鹼土金屬者,指彼等之氧化物與土質有相似之點,土質即指氧化鐵氧化鋁等。本族中之鐳雖與鋇有相似之點,因其有放射性,與第六類之錒相似,鐳及錒已述及之,茲再將其餘三者略述之。

此三元素極相似,均呈銀白色,比鉛稍硬,均能遇水生氫氧化物並放氫,均爲二價之輕金屬,化性甚活潑,僅次於鹼金屬中之鋰,鈉,及鉀。三者之氫氧化物均呈鹼性。各碳酸鹽,磷酸鹽及矽酸鹽,均不溶於水,此與鹼金屬不同之處。各酸性碳酸鹽又均能溶於水。其硫酸鹽亦不易溶解,鈣及鐳之硫酸鹽僅稍溶解。三者加熱至各融點以上之溫度時,其蒸氣均呈有焰色反應,鈣爲橘紅色,鐳爲深紅色,鋇爲綠色。茲將三者普通之物理性質,列表於下:

表二十九

名稱	符號	融點	沸點	比重	焰色反應
鈣	Ca	810°	1170°	1.55	橘色
鐳	Sr	800°	1150°	2.6	深紅
鎂	Ba	850°	1140°	3.5	綠

第一節 鈣及其化合物

2. 鈣 (Calcium)

鈣為構成地殼主要成分之一，其化合物普遍地面，種類甚多，以碳酸鹽，矽酸鹽，磷酸鹽等為著。又為動物體內骨骼主要成分之一。植物體內，亦含有相當量之鈣。

3. 鈣之製法及性質

將氯化鈣熔融而電解之，以石墨製之槽為電解池，並為陽極。以鐵棒為負極，懸於池之中央。通電流後，鈣即產生附於鐵棒之端。

鈣雖為輕金屬之一種，但不易為刀所切割，硬度約與鉛相若，其新磨面或新銼面為銀白色，有光澤，但不久即為水汽及空氣所侵蝕，改變其色澤。鈣能與大多數非金屬相化合，如

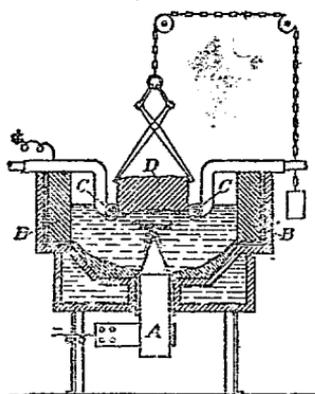
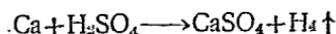
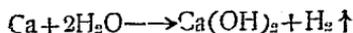
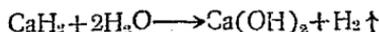


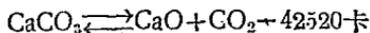
圖179 金屬鈣之製法

與氫化合爲氫化鈣，與氧化合爲氧化鈣，與氮化合爲氮化鈣，且化合時每易發光。鈣於空氣中強熱之，發眩耀奪目之光輝，生成物即氧化鈣及氮化鈣。鈣與氫化合爲氫化鈣，氫化鈣再遇水時復放氫。與水化合及與酸化合亦均能放氫。



3. 氧化鈣 (CaO)

鈣與氧之化合物爲氧化鈣，商名石灰，或生石灰。商業上製石灰之法，乃以硝酸鈣或碳酸鈣加熱使其分解，即得此化合物，圖如 180，將碳酸鈣由爐上傾入，下方加熱燒之，通入流通之空氣，即可得氧化鈣，此爲長焰法。與此法相同者，尙有短焰法，乃將碳酸鈣與焦煤相間傾入爐內，碳酸鈣層與焦煤層相互間隔，共同加熱燒之。短焰法較長焰法節省燃料，但生成物混有煤渣，質不純潔，是其缺點耳。



此作用爲可逆反應，所生之二氧化碳，宜盡量逐出爐外，否則逆行，減低石灰之產量，故爐之底部務使充足空氣通入，庶可將二氧化碳帶出爐外。

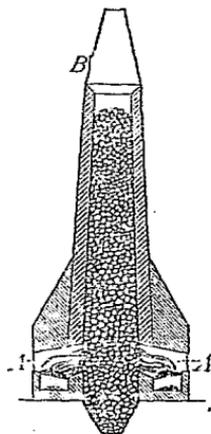


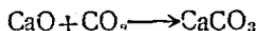
圖180.生石灰之製法

純石灰爲白色無定形體，密度約爲 3.4。若以氫氧焰或氧炔焰燒之，可放燦爛耀目之光輝，是爲石灰光。

其融點甚高，非於電爐中不能使之融化。與水相作用，生多量之熱，生成物爲消石灰 (Alaked Lime)，此法名爲消和 (Slaking)。

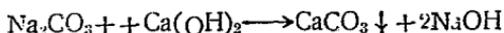


石灰於空氣中亦能吸收二氧化碳，變爲碳酸鈣，故石灰久置空氣內，不易再爲水所消和，即此之故，此謂空氣消和 (Air Slaked)。



4. 消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

消石灰即氫氧化鈣，加水於石灰所成，質純者爲白色粉末，密度約爲 2，微溶於水，其溶度與熱成反比。其溶於水後之澄清溶液名石灰水，即氫氧化鈣溶液，顯鹽基性，故亦爲鹼之一種。因其價值較任何鹽基之價值爲廉，故化學工業上需用鹽基時，約均以消石灰爲之。製氨，漂白粉，鈉與鉀之氫氧化物，以及製革時除去獸皮之毛，精製煤氣時除去硫化物，沉澱之碳酸鈣或碳酸鎂，三合土，灰泥等，均爲其主要用途。是以消石灰於近代化學工業上，用途甚廣，亦爲人生極重要之化合物。



5. 三合土及灰泥 (Mortar And Plaster)

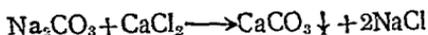
三合土爲氫氧化鈣及砂之混合物，以之爲建築或鋪路時，因其中水分之逐漸蒸發而凝固，同時氫氧化鈣吸收空氣間之二氧化碳，變爲碳酸鈣，尤爲堅實，且再遇水亦不溶解。砂之用途爲使其多孔質鬆，一方可使二氧化碳進入內部，一方預防當其凝縮時，易生龜裂。三合土中有時混有小石塊或礪殼等，可阻止其凝固時過於收縮。灰泥及氫氧化鈣與毛髮或蔴等之混合物，於我國建築上用途頗廣，可以抹牆，可以鋪屋頂，若其中參以青灰（粗糙不純之石墨），即爲灰黑色之灰泥。毛髮或蔴於此處之用途，乃使其於凝固後，仍在連結，不生裂紋。

6. 鈣之碳酸鹽

山脈及地殼成層之岩石，多爲此種鑛石所構成，不過其質不純，如黏土，二氧化矽，碳酸鎂，及鐵與鋁之化合物等，均爲其中之雜質。此種不純之碳酸鈣名石灰石。石灰石之成粉狀者，又名白堊，乃塊狀之石灰石經風雨之侵蝕，或自行崩解而成。質純之碳酸鈣爲方解石 (Calcite)，又名冰洲石 (Iceland spar)，乃大粒結晶之透明體，屬於六角晶系。大理石亦爲質純之碳酸鈣，爲微細，潔白之方解石晶體所組成。他若泥灰岩 (marl，爲石灰石及粘土之混合物)，珍珠，珊瑚，各種礪殼等，亦均爲不純之碳酸鈣。

商業上製造精細無定形粉狀之碳酸鈣，多以沉澱法

爲之,如:



以此法所製成之碳酸鈣,可用製牙粉,牙膏,塗身粉或施用於中和酸性土壤。

碳酸鈣與酸相作用,可生二氧化碳。遇高熱能分解,生二氧化碳及石灰,故爲製二氧化碳及石灰重要原料。除此之外,製玻璃,及煉鐵用之尤多。大理石及石灰石可用做建築及舖路等。

碳酸鈣之溶解度甚小,於平常溫度時,每升水僅溶約 0.013 克。但於碳酸中(水中溶有二氧化碳),甚易溶解,生酸性碳酸鈣。



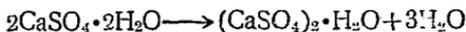
酸性鈣酸鈣乃不穩固之化合物,遇熱或自行蒸發時,亦能分解爲其成分。



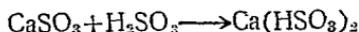
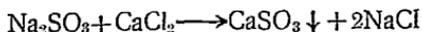
7. 鈣之硫酸鹽

天然產之硫酸鈣約有數種類,以含二結晶水者爲最普通,商名石膏(gypsum)。我國湖北應城縣年產甚多。石膏於工業上甚爲重要,用途亦廣,爲三稜形,屬於三斜晶系之結晶體。微溶於水,由零度至 35°C 時,其溶度與溫度成正比,溫度較高 35°C 時,其溶度與溫度成反比。其用途可以製油漆,肥田料,豆腐及水泥等。

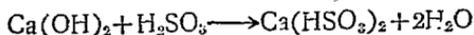
將石膏加熱煨燒之，約至 125°C 時，將其所含四分之三結晶水逐去後，為燒石膏(Plaster of paris)，燒石膏 $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 為白色無定形之粉狀，施以相當水分時，即重行結晶而成硬塊，故於塑像，製模型及建築上，甚為有用。



石膏及燒石膏均為鈣之硫酸鹽，除此之外，尚有亞硫酸鹽者，亦為鈣重要化合物之一種。將亞硫酸鈉與能溶之鈣鹽相混，即生沉澱之亞硫酸鈣 (CaSO_3) 。當其懸浮於水時，若通二氧化硫時，則生可溶之酸性亞硫酸鈣。



通二氧化硫於石灰乳液內，亦生酸性亞硫酸鈣。



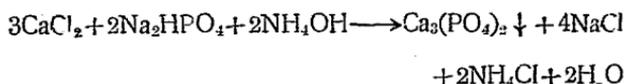
酸性亞硫酸鈣可用為漂白劑，為製紙工業之重要原料。

8. 鈣之磷酸鹽

鈣之磷酸鹽約有三種，一為磷酸三鈣，即普通所謂之磷酸鈣 $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ ，一為磷酸一氫鈣 (CaHPO_4) ，一為磷酸二氫鈣 $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2)$ 。前者為正鹽，後二者為酸性鹽。茲各略述之：

磷灰石即天然產之磷酸鈣，廣東之西沙羣島，產此礦甚多，江蘇之東海，亦有微量之出產。動物骨灰中約含磷酸

鈣 80%，故為動物骨骼及牙齒之主要成分。磷酸鈣不溶於水，惟易溶於酸中。實驗室中製磷酸鈣之方法，乃以氫水加入鈣鹽溶液中，至顯鹼性時，再注入磷酸二鈉 (Na_2HPO_4) 之溶液，即得磷酸鈣之沉澱。



磷酸鈣與硫酸相作用，生磷酸一氫鈣，或磷酸二氫鈣，或磷酸，乃以硫酸之量為衡。



磷酸二氫鈣，係溶於水鈣之磷酸鹽，將其溶液蒸發後，可得白色結晶體，為製磷肥料惟一之主要原料。磷酸與磷酸鈣相作用，亦生此化合物。



磷酸一氫鈣亦可由能溶之鈣鹽與磷酸二鈉相作用製之。



9. 氯化鈣 (CaCl_2)

此物極易潮解，即吸水力特強，故於實驗中為普通常用之乾燥劑，室內地上如過於乾燥，灰塵過多，可灑此化合物防止之。此化合物為六角形水化物結晶體，普通者含六

結晶水，亦有時含一，二，及四結晶水時。各種結晶之氯化鈣若熱至 260°C 以上時，則得白色非結晶固體之無水氯化鈣 (CaCl_2)，吸水力特強，故極易溶於水，每 100cc. 之水於 20°C 時，約能溶 59 克，且其溶解度與溫度增高成正比。其濃溶液之沸點甚高，冰點甚低，可達負 50°C 之低溫，故可為使寒暑

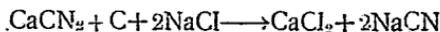
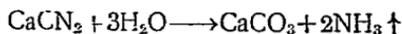
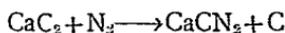
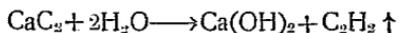
氯化鈣含於海水中，可由海水提煉得之，且為蘇打法製鹼，及商業上製氫酸鉀之副產物，故不必需特意。商業上製造質純之氯化鈣，亦有以鹽酸與碳酸鈣相作用而得為之者。

10. 碳化鈣及氰化鈣 (CaC_2 及 CaCN_2)

氧化鈣與碳於電爐中經強熱，可生碳化鈣。

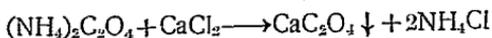


質純之碳化鈣為無色透明之結晶體，市售者多為黃色多孔之物質，乃因含有雜質所致。其主要之用途，乃為其與水相作用生電石氣，與氮相作用生氰化鈣，前者為重要之氣體燃料，後者為製氨，氰化鈉及肥田料之重要原料。



11. 鈣離子之檢驗

溶液中含有鈣之化合物者，於中性溶液時，若加入草酸銨，或其他可溶之草酸鹽，立即生白色之草酸鈣沉澱。草酸鈣為鈣化合物最難溶解者，以此法可為鈣之定量及定性檢驗。



第二節 銣及銣

12. 銣 (Strontium)

銣於地面分布雖廣，但為鹼土金屬中產量最少者。天然間所產之天青石，為銣之硫酸鹽 (SrSO_4)，碳酸銣礦為銣之碳酸鹽 (SrCO_3)。銣之製法與製鈣相同，其性質亦多與鈣相似。

13. 銣之化合物

單體銣及其化合物為用甚少，其化合物最普通者約為氧化銣，氫氧化銣，硝酸銣，碳酸銣，硫化銣以及銣之鹵素化合物等。茲擇前三者略述之。

(A) 氧化銣 (SrO) 可由碳酸銣加熱製得。氧化銣遇水時，即相化合為鹽基性稍強之氫氧化銣。此種變化與鈣之相當化合物同。

(B) 氫氧化銣 ($\text{Sr}(\text{OH})_2$)，能溶於熱水中，與蔗糖相遇，能生一種不溶之化合物。此化合物不穩固，能再分解為蔗糖及氫氧化銣。利用此種性質，可由不純蔗糖溶液中，精製蔗

糖。

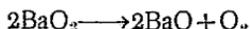
(C) 硝酸銣 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 若混入可燃物, 共同燃之, 生深紅色美麗之光輝, 故可為製紅色烟火之原料。

14. 鋇之化合物

鋇與銣之製法及性質相同, 單體鋇用途甚少, 天然間鋇之分布亦甚廣, 其含鋇較多之鑛石為重晶石 (BaSO_4) 及毒重石 (BaCO_3) 二種。

鋇之化合物與鈣及銣之化合物相當, 其性質亦均與相當鈣及銣之化合物相同。重要者為氧化物, 氫氧化物, 氮化物, 硫酸鹽及鉻酸鹽等。

(A) 硝酸鋇或碳酸鋇加熱能分解生氧化鋇 (BaO)。氧化鋇熱至 500°C 以上時, 生過氧化鋇 (BaO_2)。過氧化鋇再加強熱至 800°C 時, 能分解生氧及及氧化鋇。利用此種作用, 可由空氣中製取純氧。



(B) 氫氧化鋇 ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) 之溶液, 有強鹽基性, 因其較鈣及銣之氫氧化物易溶解之故, 其溶液與二氧化碳相遇生不溶之碳酸鋇, 故可為檢驗二氧化碳之試藥, 與氫氧化鈣之作用相同。



(C) 硫酸鋇 (BaSO_4) 之天然產者名重晶石, 實驗室中多藉沉澱法製取之 (可溶之硫酸鹽與硝酸鋇或氯化鋇相作

用,即生硫酸鎂之沉澱)。爲硫酸鹽中最難溶解者,雖於強酸溶液中,溶度亦微,於平常溫度時,每升水約能溶 0.0023 克。



以沉澱法所製之硫酸鎂及天然產之重晶石,多用製塗料及擦面之粉等。

(D) 氯化鎂 (BaCl_2) 爲白色晶體,易溶於水。硫化鎂或硫酸鎂與鹽酸相作用,即生此化合物。蒸發其溶液,可得含二結晶水之氯化鎂。其用途可爲檢驗可溶之硫酸鹽。

問 題

1. 鈣,鎂,鋇,鐳四元素,原子構造上有何相同之點?
2. 說出鈣之製法?
3. 鈣,鎂,鋇三元素對於火焰反應均呈何色?
4. 製石灰時有用長焰法者,有用短焰法者,試解釋二法之異同點。
5. 何爲空氣消和?何爲鈣光?
6. 簡述消石灰之用途。
7. 三合土,灰泥及水泥,均爲何種原料製成?何以乾凝時如是之堅固?
8. 建築時工人所用之青灰成分爲何?

9. 說出天然間碳酸鈣之各種名稱。
10. 大理石及石灰石除建築外尚有何用途?
11. 碳酸鈣粉末乃以沉澱法製成,以方程式表之,並說出其用途。
12. 石膏之分子式爲何?有何用途?
13. 酸性亞硫酸鈣如何製成?有何主要用途?
14. 人體內何部組織含有磷酸鈣?磷酸鈣於商業上
有何用途?
15. 一分子磷酸鈣,與一,二及三分子濃硫酸相作用時,各生何物?以方程式表之。
16. 氧化鈣於實驗室中
有何用途?如何製成?
17. 碳化鈣及氫氮化鈣於工商業上爲重要之化合物,何故?均如何製成?
18. 鈣離子如何檢驗?
19. 鋁及鎂較重要之化合物爲何?其較重要之用途
爲何?
20. 檢驗二氧化碳存在時,除用石灰水外,尚可用何
物?亦有相同之反應否?
21. 硝酸鋁及硫酸鎂均有何用途?
22. 寫出以下之反應:
 - a, 石灰與二氧化碳
 - b. 石灰與水

-
- c. 消石灰與二氧化碳
 - d. 碳酸鈣與二氧化碳及水
 - e. 石灰與碳
23. 今有石膏一仟克內含水分若干?
24. 今有石灰一仟克與適量水分相作用,共生熱若干?
25. 以蘇爾末法製碳酸氫鈉 10 噸,問需食鹽(純)若干?

第四十四章 鎂 硬水

第一節 鎂及其化合物

1. 鎂 (Magnesium) 之所在及製法

鎂為鎂族中(參照下章)最普通而較活潑之元素,故鎂族即以此元素名之。天然間無單體鎂存在,但其化合物普遍地面,其豐富之量僅次於鈣。岩石,海水,泉水,以及所有之石灰石中,均含有相當量之鎂化合物。含鎂較多之鑛石計為菱苦土(Magnesite, $MgCO_3$),白雲石(Delomite, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$),滑石(Soapstone, $H_2Mg_3(SiO_3)_4$),石棉(Asbestos, $CaMg_3(SiO_3)_4$),光鹵石(Carnallite $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$),及德國斯塔斯佛特鉀鑛中所含之硫酸鎂及氟化鎂等。

鎂之製法與製鈣相同,以氟化鎂或光鹵石置於鐵製之器中,熔融之,中央插一碳棒,是為陽極,即以鐵器為負極,通電後即得鎂。

2. 鎂之性質及用途

鎂為質輕有銀白色光澤之金屬,與鈣之性質及化合物之狀況均相同,亦為二價金屬。與空氣相作用,生緻密之氧化鎂,蒙於鎂之表面,阻止空氣再與內層之鎂相作用,故

鎂或鎂製之器皿生鏽後，僅及於表面，內部不受蝕侵也。其融點為 651°C ，沸點為 1110°C ，比重為 174 。將鎂熱至 600°C 時，能生氧化鎂，至 670°C 以上之溫度時，能生氧化鎂及氮化鎂之混合物。遇平常溫度之水無作用，但於沸水中可生氫及氫氧化鎂，不過其作用甚為遲緩。於酸溶液中，作用甚速，並生氫氣。與二氧化矽相作用，可使矽還原，故可為強還原劑。鎂燃燒時發強耀刺目之白光，是為鎂光，鎂光中含有感應照相片之紫外線，故鎂粉與氫酸鉀粉(1:1.7)之混合劑，可為黑暗處攝影時之光源。鎂鋁合金輕而堅韌，為製輕便車及飛機之原料。

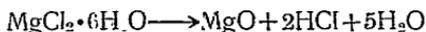
3. 氧化鎂及氫氧化鎂 (MgO 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$)

氫氧化鎂或碳酸鎂加熱煨燒之，即生氧化鎂。單體鎂在空氣中加熱燒之，其生成物亦為氧化鎂。氧化鎂為白色粉狀物，質輕，與水化合即生氫氧化鎂，與氧化鈣之性質相同，但作用較緩，生熱較少耳。氧化鎂之融點甚高(2800°C)，故可用製火磚及冶煉金屬爐之襯壁等。

氫氧化鎂為無定形體，微溶於水，熱之生氧化鎂及水。鎂鹽溶液內若加入苛性鈉或苛性鉀，即生氫氧化鎂之沉澱。氫氧化鎂可為制酸劑，皮膚為酸所傷，或胃內酸質過多，可服此化合物中和之，因所生之鎂鹽對於皮膚及人體無害耳。

4. 氯化鎂 (MgCl_2)

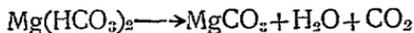
氯化鎂吸水性特強，以結晶法製出者，為含六結晶水之結晶體，商名苦計，俗名礮水，可使豆乳凝固為豆腐。結晶氯化鎂加熱至700°C時，可分解為氧化鎂、氯化氫及水汽。



利用此種性質，可以之製氧化鎂及氯化氫。氯化鎂為光鹵石之成分，海水中含量亦夥，故粗鹽於夏日每易潮解為液體，大部因含氯化鎂之故。

5. 碳酸鎂 (MgCO_3)

天然產之碳酸鎂，為菱苦土及白雲石。此二種礦石普遍地面。若鎂鹽與碳酸鈉相作用，則生鹽基性碳酸鎂沉澱 (MgCO_3)₃ $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，可用為藥劑，製化粧品及牙粉等。碳酸鎂不溶於水，但易溶於碳酸中，生酸性碳酸鎂，此種性質與碳酸鈣相似。將酸性碳酸鎂液加熱煮沸時，復能生碳酸鎂之沉澱。

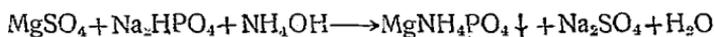


6. 硫酸鎂 (MgSO_4)

硫酸鎂有天然之礦產，普通為含七結晶水之水化物，俗名瀉鹽，可為藥劑。其性質與硫酸鈣相似，所異者，甚易溶於水。硫酸鎂加熱至200°C時，則失去結晶水，再熱至白熱，即行分解遺留氧化鎂之殘渣。

7. 鎂離子之檢驗

鎂化合物溶液內若加入氫氧化銨，再加入磷酸二鈉溶液時，即生磷酸銨鎂之沉澱。



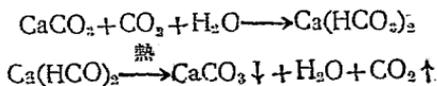
若以可溶之砷酸鹽代磷酸二鈉，則得砷酸鎂銨之沉澱 ($\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$)。

第二節 硬 水

8. 硬水之成因

碳酸鈣或碳酸鎂雖不溶於水，但易溶於含二氧化碳之水中。天然水因接觸各種岩石及地面各種礦物質之故，即含有不定量之鈣鹽及鎂鹽，此種水名硬水 (Hard water)。硬水若遇肥皂能生沉澱，故又曰凡使肥皂水生沉澱之水名硬水。其不含鈣鹽或鎂鹽之水，或不為肥皂水所影響之水名軟水 (Soft water)。凡十萬分水中，含一分氧化鈣或氧化鎂者，德國稱為 1 度，德國硬度 1 度，與法國硬度 1.7857 及英美 1.25 相等。

水中若僅含有重碳酸鈣或重碳酸鎂者，遇熱時即能析出碳酸鈣或碳酸鎂之沉澱，使水純潔，此種水又名暫硬水 (Temporary hard water)。



水中若溶有鈣或鎂之硫酸鹽或氯化物者，不能為熱

所分解，又名永久硬水(permanent hard water)。

9. 硬水之害

硬水對於化學工業，家庭洗濯，及蒸汽鍋爐，均有直接之妨害。化學工業(特別是染色工業)用水，若含有相當量之鈣質或鎂質，能使化學原料生沉澱，毀滅其性質，結果非止原料損失，即所產之成品亦非如所期望者也。硬水能損耗肥皂，變為鈣肥皂或鎂肥皂之沉澱，不成泡沫，無洗濯之功能，必致多施肥皂，將水中所含之鈣質或鎂質盡行沉澱後，方顯滑膩生泡沫之功能，且所生之沉澱與泥砂相混，仍存

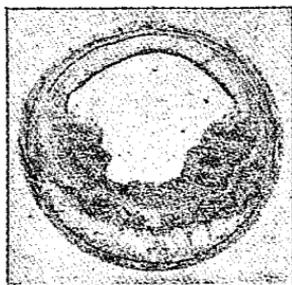


圖181. 試管內之水垢

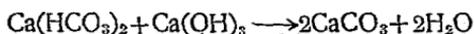
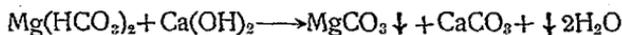
於布帛纖維中，使洗濯物不潔。暫時硬水遇熱即行分解，生不溶之碳酸鹽。永久硬水中之硫酸鈣，及可溶之鎂鹽等，遇熱亦生沉澱(參照本章第12段)。此各種沉澱堆集鍋爐中，生如石質之厚層，是為鍋垢，其導熱率大減，結果多費燃

料。熱水管中若堆有是物，久之使其不能流通。且鍋爐中因積有鍋垢，遇強熱每易碎裂，冷水由裂孔驟遇高熱之鍋壁，每易使鍋爐炸裂，危險殊甚，其對於鍋爐之為害，不僅多費燃料已耳。

10. 暫硬水之軟化

暫硬水若經著沸，碳酸鈣或碳酸鎂即分解而出，蒸汽

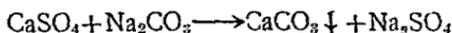
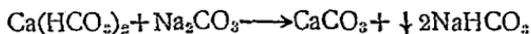
鍋爐內或家庭用水壺內，常有灰白色如石片鍋垢(俗呼水城)，即由硬水分解而成，消石灰與暫硬水相化合亦生碳酸鈣沉澱，故自來水公司，於水內加消石灰，以減低水之硬度。以上均為使暫硬水變軟之方法。



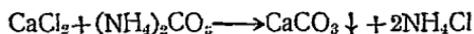
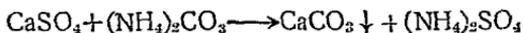
11. 硬水之普通軟化法

煮沸及加石灰僅可使暫硬水變軟，對於永硬水無若何影響。肥皂水雖對二者均有變化，但甚不經濟。故普通使水變軟之法，多以下述四法之一為之。

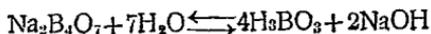
(A) 加鹼 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) :

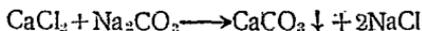
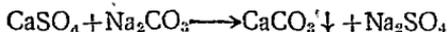
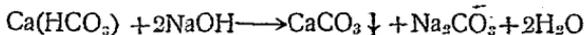


(B) 加氨水 (NH_4OH) :

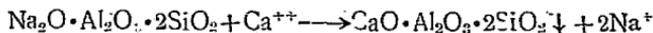


(C) 加硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) : 硼砂溶於水時，因水解作用所生之氫氧化鈉，與重碳酸鈣或重碳酸鎂相作用，則生以下之變化：





(D) 泡沸石 (Zeolite) : 泡沸石為天然產之矽酸鈉鋁複鹽 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，此鹽遇鈣或鎂之離子，則鹽中之鈉即為鈣或鎂所取代，生沉澱。故天然水若流經含泡沸石之砂時，鈣質及鎂質可盡除，而泡沸石變為鈣或鎂鹽矣。故需用相當時間後，須注入適宜濃度之鹽水 (NaCl)，則沉澱復變為泡沸石，再度供用。



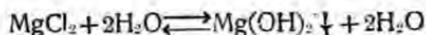
12. 鍋垢之成分

鍋垢之成因雖如上述，但尚有未盡者，大約之，有三種成因及成分，茲略述之：

(A) 鈣鎂之碳酸鹽：此即重碳酸鈣或重碳酸鎂因熱分解而成，如上所述。

(B) 硫酸鈣：此鹽較溶於冷水內，遇熱或煮沸之水，幾完全沉澱而出。鍋爐內所用之水中若含有此鹽，該鍋爐之鍋垢即含有之。

(C) 鎂鹽之水解：鎂鹽如氯化鎂或硫酸鎂等，於過熱之沸水中，起水解作用，生微能溶解之氫氧化鎂，水中含量較多時，即生沉澱，此亦為鍋垢成分之一。



13. 岩窟及山洞之成因

岩窟及山洞之成因，固多由地殼變遷，或山岳疊折而成，但亦有因二氧化碳存於多孔之岩石中，與水相遇，變為碳酸，岩石成分中之碳酸鈣或碳酸鎂溶於其中，漸而久之，被侵成岩窟或山洞。

14. 鐘乳石及石筍

由岩窟頂上滴下之暫硬水，經蒸發作用，碳酸鈣或碳酸鎂分解而出，堆集頂端。此種作用繼續進行，年久日深，積成如懸鐘之石，名鐘乳石 (Stalactites)。其滴於地下之水，經振蕩及蒸發之結果，碳酸鈣或碳酸鎂分解而出，積存地上，年代久遠，成如筍狀之石，名石筍 (Stalasmites)，如圖182。



圖182. 鐘乳石及石筍

問 題

1. 試比較鈣與鎂之普通性質及製法之相同點。
2. 試比較鈣與鎂相當之化合物性質之異同點。
3. 寫出以下之分子式：天青石,白雲石,長石,光鹵石,冰晶石,重晶石。
4. 寫出以下之成分：暫硬水,燒石膏,菱苦土,及鍋垢之沉澱物。
5. 鎂之化合物多可為藥劑,何故?
6. 鎂離子如何檢驗?
7. 何為硬水?有幾種類?有何區別?
8. 如何使暫硬水變軟?寫出各可能之反應式。
9. 如何使永硬水變軟?寫出各可能之反應式。
10. 暫硬水有何害處?詳言之。
11. 通二氧化碳於石灰水中,至沉澱盡溶為止,再加石灰水時,又生有 5 克之沉澱,問初時通入二氧化碳若干體積(N.P.T. 時)。

第四十五章 鎂族元素

鈹 鎂 鋅 鎘 汞

1. 概論

周期表內第二類中,鈹,鎂,鋅,及汞,共爲一族,名鎂族元素 (Magnesium family elements)。此族中各元素除共有相似之點外,鎂與鈣之性質多相類似(已於前章述及矣),汞與銅之性質亦多相類似除汞爲一價及二價外,餘均爲二價金屬,其融點,沸點及比重,均有逐漸遞變之次序,茲列表明之。

表三十

名稱	符號	融點	沸點	比重	氯化物
鈹	Be	1350°	—	1.8	BeCl ₂
鎂	Mg	651°	1110°	1.74	MgCl ₂
鋅	Zn	419.5°	907°	7.14	ZnCl ₂
鎘	Cd	321°	767°	8.6	CdCl ₂
汞	Hg	-38.9	357°	13.6	HgCl, HgCl ₂

本族中之鎂已於前章討論及之,茲再將其他四元素逐一說明之。

第一節 鋅及其化合物

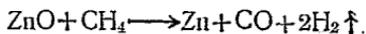
2. 鋅(Zinc)鑛及冶鋅法

鋅又稱亞鉛，天然間無單體存在者，含鋅之鑛石種類甚多，主要者為閃鋅鑛(ZnS)，菱鋅鑛(ZnCO₃)，赤鋅鑛(ZnO)等。冶鋅時所採取之鑛石若為赤鋅鑛，即直接混以焦炭燒之，氧化鋅即還原為單體鋅。



所得之鋅較不純潔，利用其沸點較低(918°C)之性質，再以蒸餾法處理之，即得質純之鋅。若所採取之鑛石為菱鋅鑛或閃鋅鑛，先於空氣中煨燒之，使成氧化物，再以還原法及蒸餾法精製之。此外尚有以硫酸將鑛石溶解後，再電解硫酸鋅提出純鋅。

最近又發明利用沼氣代焦炭為還原劑者，法較簡便，所需之溫度較舊法為低，節省燃料，且經變化後，生氫及一氧化碳，亦均為優良之還原劑，能使煨燒爐內變化完全。以此法所製之鋅，仍需以蒸餾法精製之。



3. 鋅之性質及用途

鋅為青白色成結晶之金屬，其物理性質，因溫度之改變而異，大抵從液態凝因時為質脆而硬之結晶體，若加熱至 120°—150°C 之間，即顯延展性。由此溫度雖再降低至平

常溫度時，亦不失却此種性質。但若加熱至 150°C 以上時，復變堅硬質脆之金屬。

鋅於空氣中強熱之，發青白火焰而燃燒，生氧化鋅。乾燥之空氣，於平常溫度時，與鋅無作用。含有水分之空氣，可使其變為鹽基性碳酸鋅。此即鋅表面所生之銹，其質緻密，蒙於表面，防止內部之被侵蝕。鋅與酸及鹽基均有作用，且發生氫氣。



鋅之主要用途，除製其化合物外，且可鍍於鐵板之表面，以防生銹。鍍鋅之鐵板為白鐵 (Galvanized iron)。除此之外，可用以製乾電池，及各種電池之負極，並可用以製合金，如黃銅 (銅與鋅)，青銅 (銅，錫，鋅)，德國銀 (銅，鎳，鋅) 等。

4. 鋅之化合物

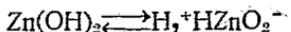
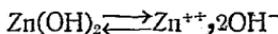
鋅之化合物與鎂相當之化合物外表狀況均相同，但性質相似之處甚少。其可溶之鹽類，乃以鋅或氧化鋅以適宜之酸處理製得，如氯化鋅及氧化鋅等。其不易溶之鹽類，乃以沉澱法製取之。

5. 氧化鋅及氫氧化鋅 (ZnO 及 $\text{Zn}(\text{OH})_2$)

氧化鋅名鋅白，為優良之白色塗料，雖與空氣中硫化物相化合，亦不變其白色，因硫化鋅亦為白色故也。又可為橡皮中填充料，磁器及琺瑯之釉料等。

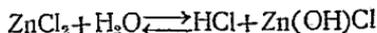
氫氧化鋅為微溶於水之白色固體，可由鋅鹽溶液中

加強鹼製成。氫氧化鋅爲雙性化合物(參照第三十一章第14段),遇酸或鹼均能溶解而生鹽。



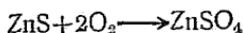
6. 氯化鋅及硫酸鋅 (ZnCl_2 及 ZnSO_4)

氯化鋅易溶於水及酒精中,吸濕性甚強,可爲乾燥劑。溶於水時起水解作用,生鹽基性鹽,浸木柴於此溶液,可以防腐。



並因氯化鋅有溶解多種金屬氧化物之能力,亦可爲銲接金屬時之銲藥。

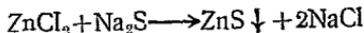
硫酸鋅爲白色含七結晶水之結晶體,商名白礬(White vitriol)。以閃鋅礦煨燒之,可生此鹽。



其用途可爲醫藥中之眼藥。及布,帛,絲,毛染色或印花時之媒染劑。

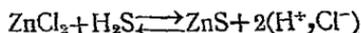
7. 硫化鋅 (ZnS)

閃鋅礦即不純之硫化鋅,質純者爲白者固體,金屬硫化物爲白色者,僅有此化合物。實驗實中多以沉澱法製取之,如:



此處之硫化鈉不可以硫化氫代之,因有氫離子之故,

可使其生可逆之反應，結果成平衡。



於此溶液中，若加入一種弱酸之正鹽，如醋酸鈉者，可減低其中既生氫離子之濃度，而使硫化鋅生沉澱之作用繼續進行。其所以如此者，因當醋酸鈉起水解作用時，醋酸根負離子吸取氫離子成醋酸分子。醋酸為弱酸，電離度極微，因而溶液中氫離子之濃度減低矣。此種鹽與酸之混合劑名抗酸溶液 (Buffer Solution)。

第二節 汞及其化合物

8. 汞 (mercury)

汞俗稱水銀，為液態之金屬，偶有遊離狀態產於岩石之間，其主要鑛石為紅色硫化物，名辰砂，又稱硃砂 (Cinnabar)，置此鑛石於煨燒爐中強熱之，即還原為遊離之汞。



汞之沸點較低 (357°C)，且不易與氧化合，故更可以蒸餾法，將由還原辰砂所得之產物精製之。

經蒸餾後所得之產物仍含有銅、鉛及其他雜質，此等雜質較汞易氧化，若以密度 1.1 之硝酸洗之，再以真空蒸餾法處理之，可得較純之汞 (仍含有微量鉛質)。

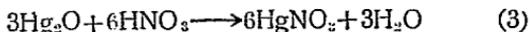
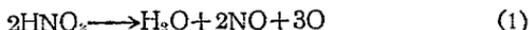
9. 汞之性質及用途

汞雖為液態，但質甚重 (比水大 13.6 倍)，確為金屬，能

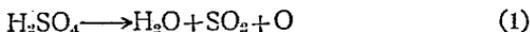
導電。因汞為液態，密度較大，於平常溫度時蒸氣壓力又低，故可製氣壓表。又因其遇熱時膨脹率特大，冰點較普通液體為低，沸點較普通液體為高，故可製溫度計。汞為化性不活潑之金屬，於平常溫度時，不易與氧化合，於高溫時可成氧化汞，但再遇高熱又能還原，是為可逆反應。



汞不為稀薄鹽酸及硫酸所侵害，於稀硝酸中可徐徐化合而生鹽。於濃硝酸及熱濃硫酸中易化合生汞鹽。



將上三式合併之，得：



將以上三式合併之，得：



汞與鹵素及硫相化合之力較與氧為強，此種性質似又與銅相似。

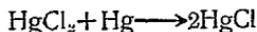
汞與大多數金屬（除鐵及鎊外）能成合金，是為汞齊，利用此種性質，可由金或銀礦中提取金或銀。

10. 汞之化合物

汞有兩種原子價，一爲一價，一爲二價，故其化合物亦成二系。一價汞之化合物，稱爲亞汞，以示區別。所有汞化合物於高溫時，均能解離爲遊離汞。汞鹽電離度甚微，易溶解之鹽，如氯化汞，於平常溫度時，其當量溶液之電離度僅爲0.01%。汞鹽易溶於酒精及醚中。所有汞鹽均有毒性。

11. 亞汞化合物

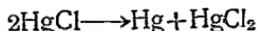
亞汞化合物多不安定，甚易分解，尤以氧化亞汞，氫氧化亞汞，硫化亞汞等爲甚。其較爲安定而具有實際用途者，爲氯化亞汞，又名甘汞(Calomel)，可由氯化汞經汞氧化製成。



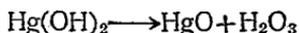
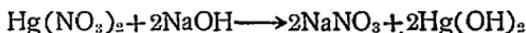
或由可溶之氯化物與可溶之硝酸亞汞溶液相作用，即得沉澱之氯化亞汞。



氯化亞汞爲白色結晶體，易揮發，可爲醫藥。曝於日光中能分解爲汞及氯化汞。

12. 汞化合物

(A) 氧化汞(HgO)：硝酸汞遇熱可分解爲氧化汞，或可溶之鹽基於低溫時，與可溶之汞鹽相作用，亦生氧化汞，前法所製得者爲紅色粉末，後法製得者爲黃色沉澱，取黃色沉澱加熱至高溫時，亦能變爲紅色。



氧化汞內約含7.4%氧，加強熱時可分解為氧及汞。

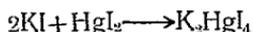
(B) 硫化汞(HgS): 硫化汞即辰砂，為天然產之礦物，實驗室中可以沉澱法使可溶之汞鹽與可溶之硫化物相作用製得。



以此法所得之硫化汞為黑色，不美觀。若以單體汞與硫相攪拌研勻，再加入硫化鉀溶液，共同加熱時，可得鮮紅色之硫化汞，即所謂之銀硃，為貴重之塗料。

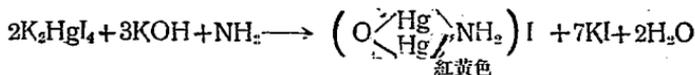
(C) 氯化汞(HgCl_2): 氯化汞又名昇汞，性極毒，雖服少量亦能致死。為白色結晶體，可溶於水、酒精及醚。可為防腐劑，醫院用為消毒劑，殺鼠及毒殺昆蟲之藥劑。以還原劑處理時，可還原為氯化亞汞及汞。其製法乃以氯化鈉與硫酸汞共同加熱製成。

(D) 碘化汞(HgI_2): 碘化鉀與汞鹽共同加熱，則生黃色之碘化汞，溫度降低，或於平常溫度時為紅色，其轉變點為 126.5°C 。不溶於水，但能溶於碘化鉀溶液中，生錯鹽。



此錯鹽之鹽基性溶液(於該錯鹽溶液內滴入數粒苛性鉀稀溶液)為涅塞爾試藥(Nesslers reagent)，對於檢驗氨之存在非常靈敏，雖溶液中或水中含少量之氨，亦可檢出，生

紅黃色沉澱，此為分析化學上檢驗已溶之汞方法也。



第三節 鈹及鎘

13. 鈹 (Beryllium)

鈹為天然產綠寶石(Beryl)之成分($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BeO} \cdot 6\text{SiO}_2$)，亦即此金屬得名之由來。其製法可由氯化鈹與鉀加熱製得，為明亮銀白色光澤之結晶。此元素及其化合物，因產量甚少，尚無若何之重要用途。

鈹對於空氣能化合為氧化物。對於水似無作用，但於溫度較高之水或水汽，能化合為氫氧化物。對於酸類化合極速，生鹽類及氫。對於強鹼相作用，能生鹽及氫。此種反應獨與本族中鋅之性質相同。氫氧化鈹與氫氧化鋅相似，不溶於水，但能溶於酸類及鹼類。其鹽類易起水解作用。所有其溶於水之化合物，均有甜味。

14. 鎘及其化合物

鎘Cadmium為柔軟之金屬，強熱之生青色焰，性質似鋅。單體鎘多含於鋅中，普通鋅中約含0.4%鎘。因其沸點較鋅為低，可以分部蒸餾法以製鎘。

其化合物種類甚多，除硫化鎘外，約均無相當之用途。

硫化鎘爲鮮明黃色之粉狀固體，不溶於水，可爲優良之塗料，及製有色玻璃之原料。其製法可以鎘鹽溶液中，通入硫化氫，即生黃色沉澱之硫化鎘。

問 題

1. 鎂族各元素原子構造之相同點爲何？
2. 由鋅礦冶鋅方法爲何？
3. 鋅有何用途？
4. 何爲抗酸溶液？有何用途？
5. 鋅之硫化物顏色爲何？有何用途？
6. 說出汞之性質及用途？
7. 汞爲液體，亦爲金屬，說出其理。
8. 汞於熱濃硫酸及濃硝酸中，有何作用？以方程式表之。
9. 氧化汞如何製取？於試驗室中，有何用途？
10. 硫化汞如何製取？商名爲何？有何用途？
11. 汞之鹵化物均有何用途？
12. 何爲涅塞爾試藥？分子式爲何？有何用途？
13. 鍍及鎘多合於何物內？硫化鎘有何用途？
14. 硫酸鋅如何製成？有何用途？

第四十六章 硼 及 鋁

1. 土族與稀土族元素

周期表第三類內硼,鋁,銻,銻,銻五元素爲一族,名土族元素 (Earth Family Elements),意謂彼等氧化物多含於土內也。第三類其餘各元素,包括表外十六金屬元素,統名稀土族元素 (Rare Earth Family Elements)。第三類中各元素除硼及鋁外,均爲不多見之元素,與常識無關,彼等化合物多無特重要者,非初學者均應知之。

硼雖爲土族元素之一,其性質與該族中各元素略異,反不如與第四類碳族元素中之矽相接近,或因其爲本類中僅有之非金屬故也。

硼與鋁均爲三價元素,硼於化合物中有時亦有四價時,但甚少見。茲將硼與鋁之普通物理性質列於下,以便參考。

表三十一

名 稱	符 號	融 點	沸 點	比 重
硼	B	2300°	3500°	2.45
鋁	Al	660°	1800°	2.7

第一節 硼 (Boron)

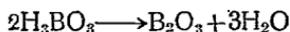
2. 硼(B)之所在及性質

硼成硼砂及硼酸產於自然界中。硼酸以意大利年產甚多，硼砂以秘魯及利智出產為多，美國亦有相當之產量，吾國西藏亦有出產。

硼之融點甚高，約 2300°C 以上方可融化，但於 1600°C 時，其蒸氣壓特大，甚至能昇華。硼為黑灰色粉狀之固體，硬度甚大，僅居金剛石之次，與強鹼共熱之，則溶解並生氫，此種性質又與砂相似。

3. 製法

硼之製法乃先將鑛產之硼酸加熱使成氧化硼，再以鎂還原其氧化物，即得硼。或以氫與其氯化物相作用，亦可



將鎂粉與氧化硼粉混合劑強熱之，經還原作用亦可得硼。



於電爐中經高熱，氫與氯化硼相作用可得較純之硼。



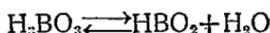
4. 硼酸 (H_3BO_3)

硼酸為有光澤，滑潤，質輕之結晶體，微溶於水，其水溶液呈弱酸性，可為醫藥及防腐等用。

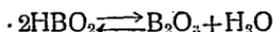
除天然產有硼酸外,人工製造者,多以濃硫酸與硼砂相作用,於適宜之溫度時,生硼酸(Boric Acid)。



硼酸遇熱(約 100°C)成偏硼酸,又名一縮硼酸(Metaboric Acid),其分子式為 HBO_2 ,再遇水復成硼酸。

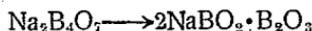


若更加强熱,至終變為氧化硼(B_2O_3)。氧化硼再遇水復成酸。

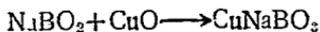


5. 硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

硼砂為天然產者,為白色結晶固體,通常多含十結晶水,間亦有含五結晶水者,乃由其溶液中成結晶時,溫度不同之故耳。硼砂溶於水時呈鹼性,故可為家庭中洗濯及淨水之用(參照第四十四章第11段)。硝酸銀遇硼砂濃溶液生白色之四硼酸化銀沉澱 $\text{Ag}_2\text{B}_4\text{O}_7$,若為稀溶液,則起加水分解,生 Ag_2O 之黑色沉澱。硼砂受熱,水分蒸發後,熔成透明玻璃狀之小珠,名硼砂球,乃偏硼酸鈉及氧化硼之組合體。



此種組合體有溶解金屬氧化物之性質,而使硼砂球顯相當之顏色,故實驗室中常用以檢驗金屬。



因其有溶解金屬氧化物之性質，故兩種金屬銲接時，可用以塗抹金屬之表面，使金屬氧化物盡除後，方可銲接，用於此項目的者名銲藥。

表三十二. 硼砂球對於數種金屬所顯之顏色

名 稱	氧 化 焰	還 原 焰
銅	綠	紅
鎳	綠	綠
錳	紫紅	無色
鐵	紅(熱),黃(冷)	綠
鎳	紅	灰
鈷	藍	藍

硼砂於工業上除可為銲藥外，又可為製實驗室玻璃器具之原料，陶器及琺瑯瓷之原料。醫藥上用殺為殺虫劑及防腐劑。家庭中以為洗濯及淨水之用。

第二節 鋁 (Aluminum)

9. 鋁 鐵

鋁之化合物與人類發生關係甚早。製瓷及製陶器之黏土，長石，均含鋁，故鋁之化合物可謂舊化學工業之基礎。自從多量體單鋁製出後，為用日繁，實際上已不亞於鐵，於晚近化學工業上，甚佔重要之位置。天然界無單體鋁之發現，但其化合物甚為豐富，普遍地面，約占地殼成分7%以上。

鋁鑄之重要者，除長石、雲母及黏土外，尚有鐵礬土(Bauxite)，冰晶石(Cryolite)，金剛砂(Emery)，及紅寶石或藍寶石(Rubies)等。鐵礬土為含二精品水之氧化鋁($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$)與氧化鐵之混合物，為近代製鋁之重要原料。冰晶石(Na_3AlF_6)為氟化鋁及氟化鈉之複鹽，故有寫為 $AlF_3 \cdot 3NaF$ 者，此為製鋁時用做鐵礬土之溶劑。金剛砂為不純之氧化鋁，因其質堅硬，可為磨擦料。紅寶石及藍寶石均為結晶之氧化鋁，因其含有金屬雜質，故呈美麗顏色之光澤，均為價值甚貴之寶石。據云吾國山東之濰川及博山有相當量鋁鑄之蘊藏，正在調查中。



圖183. 賀爾相

7. 鋁之製法

單體金屬鋁於1825年韋勒(Wöhler)用鈉與無水之氯化鋁共同加熱製出之。



以此法製鋁，因所需之原料價昂，故視為珍品。迨至1886年美國賀爾(Hall)發明以電解法製鋁後，鋁之出產始豐，鋁之為用亦日廣。法將鑄製之槽為陰極，置冰晶石(溶劑)於其中，以石墨為陽極，通以電流，使冰晶石熔融，而後加鐵礬土溶質於槽內，鐵礬土經電解，陽極生氧，鐵槽生鋁，使之流

出後，再熔之，冷凝後，即為整塊之金屬鋁。

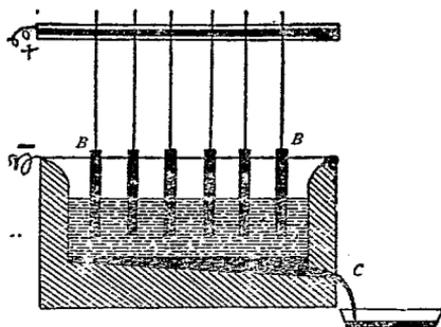


圖184. 電解法製鋁

8. 鋁之性質

鋁為銀白色金屬，與氧有相當作用，成堅密之薄膜狀氧化物附於表面，可阻止內部再受空氣或水汽之侵蝕。其密度甚小，僅為 2.7，約與玻璃之密度相等，故為輕金屬之一種。硬度在鋅與錫之間，有延展性。鋁能與氮、硫及多種非金屬相化合，於高溫時與氧相化合，並生多量之熱。並為熱及電之良導體。鋁與純水幾無作用，但於鈉、銅、鐵等離子存在時，雖於平常溫度時，亦起相當之反應。故煮食物用鋁製器皿時，應知食鹽水對於鋁亦有相當之侵蝕，而尤以有酸存在時為尤甚也。鋁對於硝酸及稀硫酸作用甚屬遲緩，對於濃硫酸則溶解，並生二氧化硫。對於鹽酸作用甚強，生氯化鋁並放氫氣。與強鹼相作用，生鋁酸鹽並生氫。



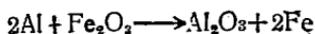
9. 用途

因其為熱之良導體，無毒，且不易生鏽，故多以之製家庭用具，及烹飪器具等。又因其導電力甚強，可延為絲，以代銅絲。鋁質輕且軟，故單純鋁質無特殊重要用途。若以之製合金，則硬度特別增加，且仍保存其質輕之性質，故飛機之骨幹，及輕便車之機件等，均以鋁合金為之。鋁合金最重要者為鋁鎳合金，質極輕且堅硬。鋁銅合金有黃金之色澤。

10. 熔接劑

鋁為極強之還原劑，若以鋁粉與金屬氧化物相混合，混以氧化劑燃之，鋁與金屬之氧化物相化合，而生高熱（約達 3000°C ），並使金屬還原。鋁粉與金屬氧化物之混合物，名熔接劑，又名強熱劑。

實驗 45：（圖185），鋁粉與氧化鐵粉混合均勻，放入陶器鍋內 A 處，表面蓋以少許之氯酸鉀或過氧化鈉（均為氧化劑）B，再插以鎂條 C 於此氧化劑內，鎂條燃燒後，氧化劑即燃，此熱度可使附近之混合物各微粒相作用，而發生強熱。表面因蓋有砂石 D，熱力不致外傳而損失，此熱力更使其他部分之小粒再相作用，以致鐵完全被還原為止。鐵於高熱狀況下為液體，可以傾於橋樑或鐵軌斷口處，以銲接之，如圖 186。



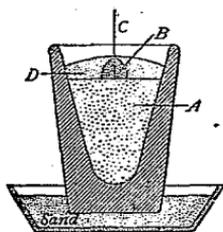


圖185. 鋁 熔 劑

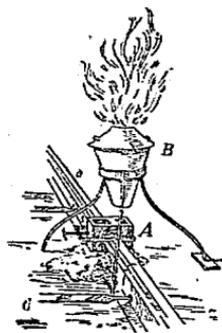


圖186. 銲接鐵軌

戰爭時所用之燃燒彈，即以熔接劑內加固體油爲之。彈經炸裂，使熔接劑發生變化，而生強熱，c 固體油因之燃燒。

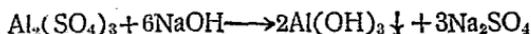
11. 硫酸鋁及氯化鋁 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 AlCl_3)

濃硫酸與鐵礬土(氧化鋁)相作用，可生硫酸鋁。由溶液中結晶生成者，含十八分結晶水 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)。此爲鋁鹽中價值較廉者，故可用以製備其他鋁鹽。又因其溶於水時，起水解作用，生氫氧化鋁，故可爲製紙之膠劑，染色之媒染劑及淨水等用。

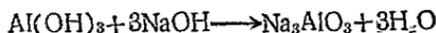
結晶氯化鋁亦可以氫氧化鋁與鹽酸相作用製之，約含六結晶水。含結晶水之氯化鋁加熱時，生氧化鋁及氯化氫氣，故無水氯化鋁乃以乾燥氯或氫化氫通過盛有鋁之赤熱管以製成。無水氯化鋁有強吸水性，曝於空氣中，即盛發白烟生氯化氫。

12. 氫氧化鋁 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

氫氧化鋁之普製法乃於可溶解之鋁鹽溶液中通入氫，即生氫氧化鋁之沉澱，其他鹼類亦可代氫。



氫氧化鋁為雙性化合物，與氫氧化銻及氫氧化鉍相似，溶於酸成鋁鹽，溶於鹼成鋁酸鹽。



氫氧化鋁遇熱則分解為氧化鋁及水。



氫氧化鋁由溶液中初生時為膠狀小粒，有黏性。水中若含有渾濁懸浮之泥砂小粒，以及微菌等，均被裹住，積成較大粒，沉於水底，此即淨水之膠結法。

染色時，染料對於纖維有時不甚牢固，使顏色不勻。若於染色前將纖維使於易溶之鋁鹽溶液，因水解作用所生之氫氧化鋁與纖維完全結合後，再施以染料時，不止纖維可被染色，即纖維中所沉澱之氫氧化鋁，對於色質亦有相當之吸着作用，庶使色質緊固於纖維中，使顏色均勻而鮮明。此即明礬或硫酸鋁有時用為媒染劑之原因。

優良之紙或用為書寫之紙，於製造時必須混以膠劑，一方防止墨水蔓延，且可增進光澤。故於紙漿內加入適量之樹脂肥皂（樹脂與碳酸鈉製成者）及硫酸鋁之混合劑，混

合劑中二者互相作用，生樹脂酸鋁及硫酸鈉。由紙漿製成紙片時，因炭軸之熱力，使樹脂酸鋁完全起水解作用，再生樹脂及氫氧化鋁，存於纖維間，使紙片上生不易浸透之薄層。此即所謂製紙時之調膠。

13. 氧化鋁 (Al_2O_3)

氧化鋁又名礬土，天然界中之剛石 (Corundum)，金剛砂 (emery)，鐵礬土等，均為不同形狀之氧化鋁。質均堅硬，可供磨擦之用。鐵礬土熔點甚高 (約 $2000^{\circ}C$ 以上)，於電爐中焙化後，可以製坩鍋及製高熱爐內之襯泥等。天然產之剛石為質純之結晶氧化鋁，若混有金屬之氧化物，即顯各種不同之色澤，是為寶石，如紅寶石中含有鉻質，藍寶石中含有鈹質。根據此種性質，可由人工製成寶石，是為人造寶石。人造寶石中主要原料之氧化鋁，可強熱氫氧化鋁製成之。

14. 礬 (Alum)

硫酸鋁溶液中若加入等分子量之硫酸鉀 (K_2SO_4)，蒸發相當水分後，即得明礬之結晶 ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$)。此為複鹽。明礬分子式中之鉀，若為其他一價金屬取代時，或鋁為其他三價金屬取代時，均稱礬。如：

明礬 (又名鉀礬) $KAl(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$

鉍礬 $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$

鉍鐵礬 $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$

鉀鉻礬 $KCr(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$

由以上各名稱觀之,可知礬中含有鋁質時,不呼鋁之名,可將其略去。

問 題

1. 稀土族各元素原子構造上相同點為何?
2. 硼是否亦為金屬,因何於此處一并討論之?
3. 硼酸如何製成?寫出其方程式,有何用途?
4. 硼砂於實驗室中及工業上有何用途?硼砂球可用以檢驗金屬,其反應為何?
5. 電解法製鋁為何人所發明?於發明電解法製鋁前,應以何法製鋁?寫出其反應式。
6. 鋁或鋅與強鹼相作用生何物?以方程式之。
7. 何為熔接劑?有何用途?
8. 氫氧化鋁有何主要之用途?性質為何?
9. 人造寶石主要之成分為何?如何製成?
10. 何為礬?說出三種礬之名稱及其分子式。

第四十七章 錫 及 鉛

第一節 錫 (Tin)

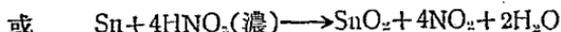
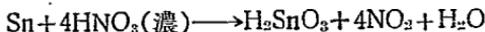
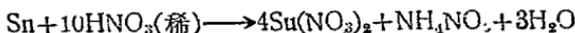
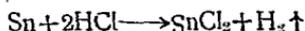
1. 錫之所在及冶煉

錫 (Sn) 之發現甚早,有史以來即有此原素,其天然產之主要鑛石名錫石 (Tin Stone),即二氧化錫 (SnO_2)。世界上以馬來半島產錫甚多,次即吾國雲南之箇舊,年產約七八千噸。

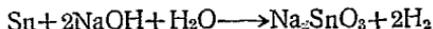
錫石中大部為氧化錫,故單體錫之製造,均由錫石製取之。法將錫石搗擊為細粉,於反射爐中加炭共熱之,氧化錫即可還原而生錫。

2. 錫之性質

錫雖於平常溫度時,亦能為空氣及水汽所侵蝕,但作用甚微,銹成薄膜,能阻止內部再受侵蝕。於高溫時強熱之,則生二氧化錫,難溶於較稀之酸,於濃鹽酸中作用較強,生氯化亞錫 (SnCl_2) 及氫。於濃熱硫酸中,生二氧化硫及硫酸錫。稀硝酸略能溶解,而生硝酸亞錫及硝酸銻。於濃硝酸中,生白色偏錫酸沉澱,或二氧化錫之水化物(一縮錫酸)及二氧化氮。



與強鹼相作用生偏錫酸鹽及氫。



3. 錫之同素體

錫有三種同素體，計灰錫 (Gray Tin)，白錫 (White Tin)，及斜方錫 (Rhombic Tin) 等。

(A) 灰錫：灰錫為無光澤灰色粉末，乃由白錫 (普通錫) 於低溫時轉變而生。灰錫與白錫之轉變點為 18°C ，溫度愈低，則轉變愈速，以 -30°C 時為最著，是為錫疫 (Tin Disease)。灰錫之密度為 5.8。

(B) 白錫：白錫即普通之錫，為白銀色四方晶體之結晶。密度為 7.29，富展性，較鉛為硬。錫條彎曲時，每發微鳴之聲，為錫鳴 (Tin Cry)。熔點為 231.8°C ，沸點為 2260°C 。

(C) 斜方錫：白錫於 161°C 以上時，改變其結晶狀為斜方晶體，溫度低過 161°C 時，復為四方晶體，其密度為 6.5。

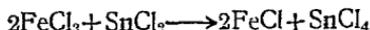
4. 錫之用途

錫之最大用途為鍍鐵板，防止鐵之生銹，與鐵鍍鋅之方法同。鍍錫之鐵名馬口鐵 (Tin ware)。馬口鐵用途甚廣，可

製盛食物之罐盒，烹飪器，屋頂，及其他類似之用品。又可與他種金屬熔合以製合金，如：青銅（錫、鋅與銅之合金），礮銅（錫與銅之合金）等，均為著名之錫合金。除此之外，又可展為薄片，名錫箔，以包裹什物。又可用做錫藥，及製錫管等。

5. 亞錫化合物

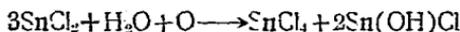
錫有二價及四價之分，其為二價者為亞錫化合物。亞錫化合物之性質，有如成鹽基元素化合物，尤與鋅鹽相似，乃由錫或氧化低錫以適宜之酸處理製成，約均為可溶之水化物鹽類。亞錫化合物變為錫化物之傾向甚大，故為強還原劑。例如氯化鐵與氯化錫相遇，鐵還原而錫氧化。



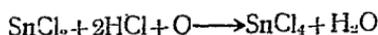
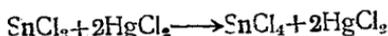
亞錫化合物種類無多，實際上無重要用途，普通者為氧化亞錫（ SnO ），硫化亞錫（ SnS ），氯化亞錫（ SnCl_2 ）等。(1) 氧化亞錫為黑色粉末，可由草酸亞錫加熱分解製成。(2) 硫化亞錫為棕色粉末，可由普通之沉澱法，以硫化氫通入可溶之亞錫鹽製成，如：



(3)，氯化亞錫由鹽酸製成者，含二結晶水（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。無水氯化亞錫乃由乾燥之氯化氫，於高溫時，通入盛錫之管製成。其水溶液於空氣中能吸收氧，生鹽基性氯化亞錫之沉澱，及氯化錫。此種性質足能代表亞錫化合物之有還原能力。



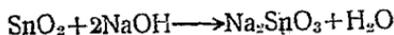
再如，氫化亞錫與氯化汞相作用，可使汞還原，氫化亞錫於鹽酸溶液中，能吸取空氣中之氧，而自身氧化為氯化錫，凡此等等均表示其有還原之力也。



6. 錫化合物

四價錫化合物即為錫化合物，其性質有如成酸元素化合物，尤與矽之化合物相似，如氧化錫（ SnO_2 ）與氧化矽（ SiO_2 ）相同。普通較重要之錫化物，計有氧化錫，硫化錫，及氯化錫等。

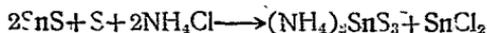
氧化錫（ SnO_2 ）：錫石即不純之氧化錫，為黑色或棕色之結晶體，將錫於乾燥空氣中熱至融點以上，則得粉末狀之氧化錫。氧化錫不溶於水，溶於強酸則生鹽，與強鹼共溶之，生錫酸鹽。



(B) 硫化錫（ SnS_2 ）：於錫鹽溶液中，若通入硫化氫，即得黃色硫化錫之沉澱。不溶於水及稀酸，但能溶於硫化銨溶液中，生三硫錫酸銨，為片狀，金黃色，有滑性之物質。可用為塗料，名假金，又名彩金（Mosaic Gold）。



硫化亞錫，硫，及乾燥之氫化銨混合加熱，亦生此物。



(C) 氯化錫(SnCl_4)： 氯化錫爲無色液體，可以錫與氯，或氯化亞錫與氯，相作用製成。沸點爲 114°C ，融點爲 -30°C ，極易與水相作用，於空氣中吸收水分盛發氯化氫之白烟。溶於水後，再結晶時，可成四種水化物，計含 3, 4, 5, 8 結晶水，其含三結晶水者爲半固體，含五結晶水者爲固體，亦即普通常見之氯化錫。氯化錫與鹽酸或氨水均有作用，其與鹽酸相作用生氯錫酸(H_2SnCl_4)，與氨水相作用生氯錫酸銨($\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$)，商名粉紅鹽，可爲染絲業之媒染劑。氯化錫與強鹼相作用，生錫酸鹽。



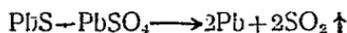
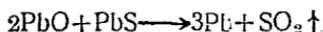
錫酸鉀爲膠體，若被染之棉或絲先浸於強鹼溶液中，繼浸於錫鹽溶液中，則膠質之錫酸鹽即黏附於纖維之表面，使其易於着色，增加光澤，增加重量，且爲不易燃燒之布帛矣，所謂可爲媒染劑者，即指此也。

第二節 鉛 (Lead)

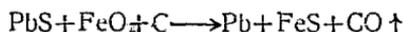
7. 鉛(Pb)之所在及冶煉

鉛之發現亦在有史之前，故其爲用甚早，天然產之鉛礦，計爲方鉛礦(PbS)，白鉛礦(PbCO_3)，及硫酸鉛礦(PbSO_4)等，以方鉛礦爲最普通。由方鉛礦冶鉛之法，計有二法：其一，乃於空氣流通處，於爐中煨燒之，使其一部成氧化鉛及硫酸

鉛。然後再將此硫化鉛、氧化鉛及硫酸鉛之混合物，於閉密空氣處加熱煅燒之，即互相變化而生鉛。



方鉛礦中若含銀質，或雜質較多時，可於鼓風爐中（參考圖 189）混以氧化亞鐵處理之，亦即冶鉛之第二法。其變化如下：



熔融之液體鉛沉於爐底，雜質物如硫化亞鐵等，浮於液面，分離之，可得較純之鉛。以此法所製得之鉛質硬，為硬鉛，因其中仍含有金、銀、銅、銻、砷及錳等雜質之故。將硬鉛放於反射爐中（參考第 191 圖），使空氣流通強熱之，大部雜質變為氧化物（如銅、銻及砷等），浮於液面，可分離之。然鉛中仍含有微量之金及銀，再以帕克法或電解法（電解質為 PbSiF_6 ）使金及銀分離（參照第四十二章第 9 段）後，始為純鉛。

8. 鉛之性質及用途

鉛質軟，可以刀切，新剖面有銀白光澤，密度 11.34，故為重金屬中之質軟者，熔點 327.5° ，沸點約為 1620°C 。於普通狀況下為等軸晶系之結晶體，富展性，但不甚堅韌。

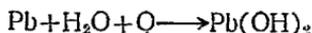
鉛於空氣中，能迅速失去光澤，生氧化鉛，蔽於表面，質

甚緊密，可阻止內部再被氧化。鹽酸或硫酸與鉛相作用，生不溶之氯化物或硫酸鹽，蔽於表面，阻止內部再受侵蝕。但熱濃硫酸與之相作用，可生二氧化硫及硫酸鹽，可被侵蝕完全。除此二種酸外，其他大多數之酸，亦均能與之相作用，生可溶之鹽。

因鉛質軟，易彎曲，且內層不易為空氣或水分所侵蝕，故可用以包裹電線。因其融點較低，可用以製合金，如活字金（鉛、錫及鎔），鏢藥（鉛及錫），鎗彈（鉛及錒）等。除此之外，又可以之製白色塗料及蓄電池之電極。

9. 鉛質有毒

鉛及鉛之化合物均有毒，對於衛生上甚關重要。食物用具如筷箸，碗碟，以及棹，椅器具等，均不可以鉛塗料油漆之。琺瑯內含有鉛質，不可為食物器皿。盛水之鉛管通以泉水或井水（多為硬水）則可，通以純水或雨水（軟水）則不可。硬水內含有碳酸鹽及硫酸鹽，與鉛相作用，生碳酸鉛及硫酸鉛，均不溶於水，且堅附鉛之內壁表面，不易脫落，並阻止內部再受侵蝕。鉛與軟水及氧相作用，生氫氧化鉛，易脫落，混入水中。



實驗 46： 取一新購之琺瑯瓷鍋，加稀醋酸（4%）煮沸一小時後，傾入硫化氫溶液少許，若琺瑯瓷內含有鉛質，水內即顯棕黑色。經過濾手續，黑色物存於濾紙上，水洗之，

再加濃硝酸煮之，若為鉛鹽，勢必溶解，再加硫酸時，必生白色之沉澱。

實驗 47: 取二試管，一盛蒸餾水，一盛井水，各投入新磨有光面之鉛一小薄片，隔日驗之，盛蒸餾水之試管內有沉澱生成，他試管內僅鉛失去其光澤，無任何渣滓。

10 鉛之化合物

鉛有兩種原子價，其化合物亦分二系，一為二價鉛化合物，一為四價鉛化合物。四價鉛化合物為數較少，對於人生及常識上關係較小，故普通習慣上均以二價鉛鹽為鉛鹽，呼名時省却亞字。

11. 鉛之氧化物

鉛之氧化物計有五種，為：

Pb_2O 一氧化二鉛 (Lead Suboxide)

PbO 一氧化鉛 (Lead Oxide)

PbO_2 二氧化鉛 (Lead Dioxide)

$Pb_2O_3 (PbPbO_2)$ 三氧化二鉛 (Lead Sesquioxide)

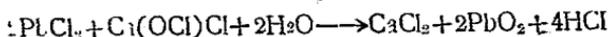
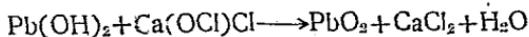
$Pb_3O_4 (Pb_2PbO_4)$ 四氧化三鉛 (Red Lead)

前三者為簡單之氧化物，後二者為鉛酸鉛。四氧化三鉛應為鉛酸 (H_4PbO_4) 之鹽，三氧化二鉛應為偏鉛酸或一縮鉛酸 (H_2PbO_3) 之鹽。此五種氧化物中重要者為一氧化鉛，二氧化鉛，及四氧化三鉛，茲討論之。

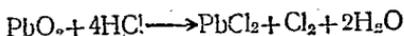
(A) 一氧化鉛： 於空氣中煅燒鉛，可得紅黃色粉狀

氧化鉛。氫氧化鉛或硝酸鉛於空氣中加熱，亦生此物，商名密陀僧 (Litharge)，可為塗料、油漆之吹乾劑，鉛玻璃之原料，陶瓷器之釉料，及製鉛化合物之用。

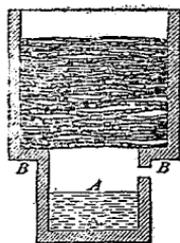
(B) 二氧化鉛： 二氧化鉛又名過氧化鉛，為棕紅色粉末。鉛鹽電解時可生此物，附於陽極。漂白粉與氫氧化鉛或鉛鹽相作用，或硝酸與四氧化三鉛相作用均生此物。



二氧化鉛加熱可放氧，與鹽酸相作用可生氯，故為優良之氧化劑。



(C) 四氧化三鉛： 四氧化三鉛又名紅鉛，為有光澤之紅色粉末，為優良之塗料，將一氧化鉛或鉛白 ($\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{HO})_2$) 於空氣中加熱至約 450°C 時，可生此化合物，此化合物稱為氧化物則可，稱為鉛酸鉛亦可。



12. 鉛白 (Lead White)

通二氧化碳於醋酸鉛溶液，則生鹽 圖187. 製鉛白
基性碳酸鉛 ($\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) 之沉澱，為白色粉末，富有
遮蔽力，故可用作塗料。以前皆用為裝飾品，婦女所用擦面
之官粉或宮粉，即為此物。不過此化物遇空氣中之硫化物，

每易變為棕黑色之硫化鉛，是其於塗料應用上，不如氧化鋅或硫酸鋇之處也。

13. 硝酸鉛及醋酸鉛 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 及 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$)

此二種鉛鹽均易溶於水。硝酸鉛為白色結晶體，鉛或氧化鉛溶於硝酸即生此鹽，可供製銻黃之用。

醋酸鉛為白色單斜晶體，鉛或氧化鉛溶於濃醋酸中即生此鹽，因其有甜味，又名鉛糖，可供醫藥及染色之用。

14. 硫酸鉛及鉻酸鉛 (PbSO_4 及 PbCrO_4)

硫酸鉛為白色結晶體，不溶於水及稀酸。於水溶液中，任何鹽之 Pb^{++} 離子，與任何 SO_4^{--} 離子相遇時，即生此化合物之白色沉澱，故可溶之硫酸鹽，可用以檢驗鉛離子。

鉻酸鉛為有光澤之黃色粉末，名銻黃，為有價值之黃色塗料，不溶於水。可溶之鉛鹽與可溶之鉻酸鹽，於水溶液中相作用，可生此鹽之沉澱。



15 其他鉛鹽

鉛鹽種類甚多，除以上所述之普通常遇之鉛鹽外，再擇數種較重者略述之，計為硫化鉛，氯化鉛，碳酸鉛，鉍酸鉛等。

天然產之硫化鉛 (PbS)，為方鉛礦，外形與鉛相似，不過結晶狀甚顯著。以可溶之鉛鹽與硫化氫相作用製成者為黑色之粉末，不溶於水及各酸類。

氯化鉛(PbCl_2)可由鉛鹽溶液,與氯化物相作用製得,爲白色細小碎粒之結晶沉澱,不溶於冷水,可溶於沸水中。

天然產之碳酸鉛(PbCO_3)爲白鉛礦,可由鉛酸溶液與碳酸鈉相作用製成,爲白色細小之結晶沉澱。

砷酸鉛($\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$)可由醋酸鉛與砷酸鈉溶液相作用製得,爲白色粉狀沉澱,難溶於水,極有毒,爲著名之殺虫藥,果實品樹木上之寄生虫及家庭中小鼠等,可用以除去之。

問 題

1. 錫及鉛天然界中均含於何種礦物內?寫出錫及鉛之符號。
2. 錫與鹽酸,硫酸,硝酸,均有作用否?生成物各爲何?
3. 錫之同素體有幾?皆何名?何爲錫疫?
4. 錫與鉛均有何主要用途?
5. 亞錫化合物可爲還原劑,此說是否恰當?舉例。
6. 由鉛礦製鉛,其各反應爲何?以方程式表之。
7. 說出鉛製之水管對於軟水及硬水有何作用?
8. 鉛製物是否可爲食器?何故?如何檢驗食器內含有鉛質?
9. 鉛之氧化物種類有幾?皆何名?皆有何用途?
10. 密陀僧,銻黃,及鉛白均有何用途?均如何製成?寫出各化合物之分子式。

第四十八章 鉻族元素及錳

鉻 鉬 鎢 鈾 錳

1. 概論

周期表第六類中之鉻(Cr), 鉬(Mo), 鎢(W), 鈾(U)爲一族, 名鉻族元素(Chromium Family Elements)。

錳爲周期表中第七類錳族元素之一(錳, 鎳, 銻), 其化學性質極似鉻, 且爲極重要之元素。錳族中之鎳(Mn)及銻(Re)爲極少見之元素, 殊無重要之用途。故將錳於此章內一并述之, 錳族中其他元素略去矣。

本章中鉻及錳爲極重要之元素, 二者之性質極相似, 均能成多種氧化物, 均能成多種不同原子價之化合物。於低價時, 均爲陽離子, 於高價時, 均可爲含氧酸內陰離子之成分。二者之性質既如此複雜, 當非本書所宜盡詳, 只僅將其特殊重要者, 大略述及耳。

茲將本章中應討論之各元素普通性質, 列表明之如下;

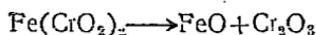
表三十三

名稱	符號	融點	沸點	比重
鉻	Cr	1615°	2200°	7.1
鉬	Mo	2620°	3700°	10.2
鎢	W	3370°	5900°	19.3
鈾	U	1850°?	—	18.7
錳	Mn	1260°	1900°	7.2

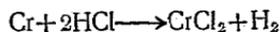
第一節 鉻及其化合物

2. 鉻 (Chromium)

天然產之鉻鐵礦 ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$) 或鉻鉛礦 (PbCrO_4) 為鉻之來源。由鉻礦冶鉻之法，乃先使其變為氧化鉻，再以鋁還原之。



鉻為銀白色，有光澤，及有結晶狀之硬金屬，形似銀但質脆。於普通溫度時，不為空氣及水汽所侵蝕，常保持其光澤，故可為電鍍之用以代鎳。對於含氧酸無作用，於鹽酸中初無作用，久而相化合生二氯化鉻及氫。



鉻於鋼鐵工業中為用甚廣，雖微少之量混於熔融之鋼鐵中，可使鋼鐵之性質大改異，堅硬度增加，抵抗震動力

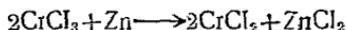
特強。銅鉻合金抵抗腐蝕力甚強，爲不銹鋼。鋼鉻銅合金可抵抗一切酸之侵蝕。

3. 鉻之化合物

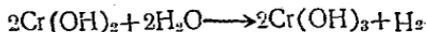
鉻有多種原子價之化合物，普通爲 2, 3, 6 價，故其氧化物有 CrO , Cr_2O_3 及 CrO_3 等。二價鉻化合物多爲鹽基性，其中之鉻爲陽離子。三價鉻與鋁相當，其化合物可成鹽基性，亦可成酸性。六價鉻化合物爲酸性，其中之鉻爲陰離子之成分。所有鉻化合物約均有顏色，此即鉻 (Chromium) 得名之由來。

4. 亞鉻化合物

二價鉻之化合物名亞鉻化合物，其主要化合物計爲氫氧化物，氯化物，醋酸鹽等。亞氯化鉻可由氯化鉻經還原製成。如：



若醋酸鈉與亞氯化鉻溶液相作用，則生醋酸亞鉻之紅色結晶。氫氧化亞鉻爲黃色沉澱，與水相化用，即氧化爲氫氧化鉻而放氫。



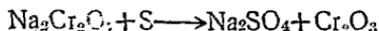
所有亞鉻化物均不穩固，易氧化爲鉻化合物(三價鉻化物)。如：



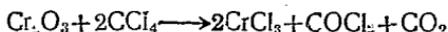
5. 鉻化合物

三價鉻化合物稱為鉻化合物，均甚安定，性質與相當之鋁化合物及鐵化合物相似。於水溶液中，易起水解作用，故無碳酸鹽，亦不能以沉澱法製成硫化鉻。其普通數種重要之化合物計為氧化物，氫氧化物，氯化物，硫酸鹽等。

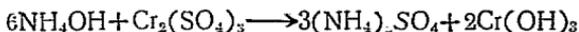
(A) 氧化鉻 (Cr_2O_3)： 氧化鉻即指三氧化二鉻，為鹽基 ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) 之酞。至三氧化鉻 (CrO_3)，乃鉻酸酐，遇水能成酸。氧化鉻為綠色結晶，重鉻酸鈉經硫還原，可得氧化鉻。



(B) 氯化鉻 (CrCl_3)： 由水中經蒸發手續製出之氯化鉻，為含六結晶水紅紫色結晶，其溶液亦呈此色，但溶液濃度極大時，又呈綠色。此化合物初遇水時，似不溶解，但久置之或有低鉻鹽存在（似為觸媒）時，則溶解甚速。無結晶水之氯化鉻，可以氧化鉻於四氯化碳蒸氣中加熱製得。



(C) 氫氧化鉻 ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)： 氫氧化鉻為藍色沉澱，氨水與鉻鹽相作用，即生此化合物，為製各鉻鹽之主要原料，又可為染色之一種媒染劑。

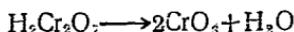


(D) 硫酸鉻 ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$)： 硫酸鉻為鉻鹽中最常見者，其組成為含十五結晶水之紫色結晶。溶於冷水中仍為紫紅色，溶於熱水中又為綠色。與硫酸銨或硫酸鉀共同結晶時為銨鉻礬或鉀鉻礬 ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) 之結晶粒。鉀鉻礬

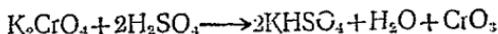
可爲製革之用，市售鞣瑯皮 (Chrome Tanned Leather)，即爲此化合物製成。

6. 鉻酸及鉻酸酐 (H_2CrO_4 及 CrO_3)

鉻酸及鉻酸酐之鉻，均爲六價，故高價鉻乃成酸之元素。鉻酸易失水成縮水酸，縮水酸亦易失水成酸酐。



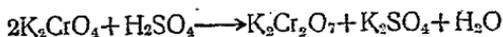
故鉻酸鹽之溶液，與濃硫酸相作用，蒸乾後，生酸酐，即此理也。



鉻酸酐與濃硫酸所成之溶液 (普通以重鉻酸鉀與濃硫酸之溶液) 爲除垢劑 (Cleaning Solution)，有溶解油漬及他物質之功能，實驗室中常用之以洗刷燒瓶及燒盃等玻璃器具。

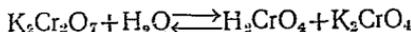
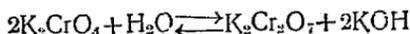
7. 鉻酸鹽及重鉻酸鹽

鉻酸酐溶於水後，生鉻酸，其鹽類即爲鉻酸鹽。鉻酸鹽中以鈉及鉀之鉻酸鹽爲易溶者，且較有功用。鉻酸與普通含氧酸不同，不能生酸性鹽，如鉻酸鉀與稀硫酸相作用，可得橙色三斜晶系之重鉻酸鉀結晶 ($K_2Cr_2O_7$)。



重鉻酸鉀非爲普通之酸性鹽，乃鉻酸鉀之縮水酸也。鉻酸鹽或重鉻酸鹽，於水溶中乃平衡作用，二鹽之分子能

同時存在如:



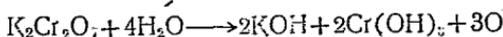
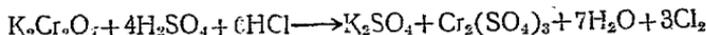
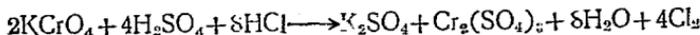
於此溶液中,若加入其他鹽時,二鉻酸中何者能與之相化合生成較不溶之化合物時,該化合物即為何者之沉澱,如可溶之鉛鹽與重鉻酸鉀相作用,可生鉻酸鉛之沉澱。



鉻酸鉛為有光澤之黃色沉澱,與鉻酸鋇(淺黃色)同為有價值之油漆塗料。

8. 鉻鹽酸之氧化作用

鉻酸鹽及重鉻酸鹽中之鉻,均有變為三價鉻化合物之趨勢,故均為氧化劑,其氧化力之表現,以有還原劑存在時為顯著。於酸溶液中,還原生鉻鹽,於中性或鹽基性溶液中,還原為鹽基。



第二節 鉬 鎢 鈾

鉬(Mo), 鎢(W), 鈾(U)三元素亦有稱為錒族元素者,各該化合物均與鉻之化合物相似。於普通化合物中均為六價,均為成酸之原素,而尤以鉬及鎢為顯著。均為融點高

及密度大之金屬。

9. 鉬 (Molybdenum)

天然產之含鉬礦石計爲硫化鉬礦 (MoS) 及鉬酸鉛礦 (Pb MoO_3)。煅燒鉬礦時，則得氧化鉬 (MoO)，再以氫或鋁還原，即得單體之銀白色金屬鉬。其鹽類亦如鉻鹽，有正鉬酸鹽及縮水酸鹽之分。鉬之化合物於瓷釉中爲藍色，故可用爲製瓷器時花彩之原料。

10. 鎢 (Tungsten)

天然含鎢之礦石爲重石 (CaWO_4) 及錒鐵鎢礦 ($\text{FeWO}_4 \cdot \text{MnWO}_4$)，我國贛湘粵三省之交界，大庾嶺山脈左右，及江西之大庾縣，產鎢礦甚豐。我國產鎢量約爲全世界產鎢量百分之六十而強，爲產鎢之中心，已與錳礦並駕齊驅。金屬鎢之製造，乃以鎢礦與碳酸鈉共熔之，即得能溶於水之鎢酸鈉 (Na_2WO_4)。鎢酸鈉與酸相作用，得沉澱之鎢酸 (H_2WO_4)。將鎢酸於空氣中煅燒之，得氧化鎢 (WO_3)。再以鋁還原之，則得鎢。鎢爲灰色之金屬，質堅硬，爲電及熱之良導體。若施以適當之處理，又極富延展性，可引爲極細之絲，阻力增加，且因熔點甚高，於白熱時蒸氣壓力亦甚小，故以之製白熱燈之絲，最爲適宜。碳絲雖可用以相同之目的，因其於溫度增高時，蒸氣壓亦隨之而增，不能得白熱之光輝，是不如鎢絲爲優也。鎢於紅熱時亦能保持其堅韌性，

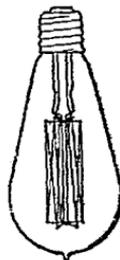


圖188. 鎢絲燈泡

是以鎢與鋼之合金，能抵抗劇烈之震動，可製鐵床，又可製戰艦之甲板等。

11. 鈾 (Uranium)

鈾為放射性元素之一（參照第二十四章），亦屬於銻族，其天然產之鑛石為瀝青鈾鑛（Pitch blende）及鈾鈷鑛（Carnotite）。瀝青鈾鑛為不純之氧化物，其分子式以 U_3O_8 表之，鈾鈷鑛之分子式以 $(K_2O \cdot (UO_2)_2 \cdot V_2O_5)$ 表之。氧化鈾不能還原生鈾，與極強還原劑處理之，僅可生二氧化鈾。但鈾之氯化物以鈉還原之，則得鈾，形如鏤，能溶於醚，於空氣中能起氧化作用，加熱燃之，可生 U_3O_8 。灼燒硝酸鈾可得紅色粉末之三氧化鈾。鈾可用以製黃色玻璃及瓷器等。

第一節 錳及其化合物

12. 錳 (Manganese)

錳為硬而脆之金屬，比重為7.2，外形略似鐵。其性質亦與鐵相似，在空氣中甚易氧化，並能於稀酸中替出氫。天然錳鑛為氧化物 (MnO_2) ，名軟錳鑛。由錳鑛製錳，多用鋁或碳還原。然純錳殊難製造，且無實際用途，普通多用鐵與錳鑛混合後，加碳還原，使成錳鐵合金，或錳鋼合金。錳鋼合金堅韌有彈性，可製造戰艦甲皮，保險箱等。錳銅鏤合金，電阻力甚高，膨脹率甚小，故錳於工業上甚屬重要，特別為煉鋼事業及電機工業，所不可缺者也。

13. 錳之化合物

錳於其各化合物內，有 2, 3, 4, 6, 7 五種不同之原子價。四價以下者有金屬性質，乃成鹽基元素，如 $MnCl_2$ 及 $MnCl_3$ 等。四價以上者乃成酸元素，為陰離子之成分，如 H_2MnO_4 及 $KMnO_4$ 等。因其有多種原子價之關係，故錳之化合物經氧化或還原時，其變化亦較複雜。大多數低價錳化合物於鹽基溶液內，均能氧化生錳酸鹽。錳之原子價加增。錳之化合物甚多，其變化亦至繁，今擇其較重要者申述之。

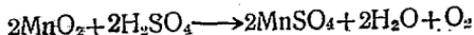
14. 二氧化錳 (MnO_2)

二氧化錳含氧甚豐，可為強氧化劑，又因其為天然產之礦物，價值低價，故用途甚廣，尤以製氫及氧時，用之為多。製玻璃時若加入二氧化錳，生矽酸錳，為微紅色，可中和玻璃內因鐵質所生之綠色（矽酸鐵），使玻璃益透明。除此之外，可以之製乾電池及為各種目的之氧化劑。

二氧化錳之原子價為四，介於成酸元素及成鹽基元素之間。故二氧化錳可為弱酸之酞，如亞錳酸鈣即為其弱酸之鹽，其中錳為陰離子之成分。二氧化錳溶於鹽酸時，則生不穩固之四氯化錳，而成金屬之陽離子。其作用又如鹽基。

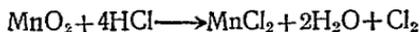
15. 二氧化錳之氧化及還原作用

二氧化錳與酸相作用，則還原為二價錳鹽，





將(1)(2)及(3)合併之,得:



二氧化錳於強氧化劑存在時,可氧化為錳酸根陰離子,錳之原子價增加,此種作用以於鹽基溶液內尤為顯著,因可生錳酸鹽也。



16. 六價及七價錳化合物

二氧化錳於充足之空氣中(或加硝石)與鹼共熔之,則生錳酸鉀或錳酸鈉,易溶於水,為綠色(MnO_4^{2-})溶液。經蒸發手續後,可得綠色結晶之錳酸鉀或錳酸鈉。



於極稀釋溶液內,錳酸鉀起水解作用,其中三分之二錳被氧化為七價之錳化合物,其三分之一錳被還原為四價錳化合物,此為自行氧化作用。



於此平衡反應溶液中,若通入二氧化碳,或加入硝酸以中和所生之氫氧化鉀,則溶液變為紫紅色(MnO_4^-),其中主要之成分為高錳酸鉀(KMnO_4)。高錳酸鉀為紫色結晶,與氯酸鉀結晶狀同,氧化力極強,為普通之強氧化劑,可用為

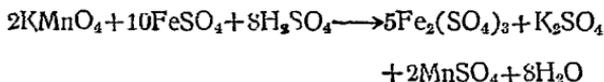
消毒劑及防腐劑。

17. 高錳酸鉀之氧化作用

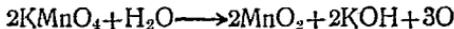
高錳酸鉀之氧化情形，因溶液之性質而異，大抵於酸溶液中還原為二價之錳離子，於中性或鹽基性溶液中生四價之錳離子（參照第二十五章 5 段 B）。



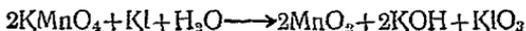
此種作用於還原劑存在時，尤為明顯，如：



於中性或鹽基性溶液中，則生以下之變化：



此種作用於還原劑存在時，尤為明顯，如：

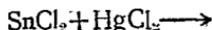
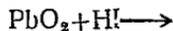
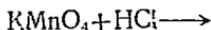
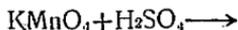
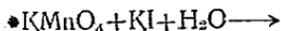


問 題

1. 銻與錳非為一族，因何於此處一并討論之？
2. 銻與錳之原子構造上有何異同點？
3. 銻及錳均含於何鏽內？如何製成單體者？
4. 銻及錳之重要用途為何？
5. 銻及錳於化合物內，均可成二種以上原子價，較

低價者及較高價者均有何不同之性質?

6. 試驗室所用之除垢劑如何製成?
7. 鎢有何用途?我國產鎢量為世界總產量百分之幾?
8. 鈾有何特性?已學過各金屬中何者與此有相似之特性?
9. 說出高錳酸鉀及重鉻酸鉀之製法及其重要之用途。
10. 均衡以下各式:



第四十九章 鐵族元素

鐵 鈷 鎳

1. 概論

周期表第八類內鐵,鈷,鎳三元表爲一族,是爲鐵族 (Iron family)。本族各元素,與前所討論之各族,排列法不同,原子量甚相近,均爲第一長周期中間之元素。因各元素之性質及原子價約均相同,故列爲一族。茲將三者之普通物理性質列表如下:

表三十四

名稱	符號	密度	融點	普通原子價
鐵	Fe	7.86	1535°	II, III
鈷	Co	8.9	1480°	II, III
鎳	Ni	8.9	1452°	II, III

第一節 鐵

2. 重要

所有各金屬中以鐵之爲用較爲重要,爲人生不可缺少之金屬,無鐵則世界文明無進步,故有謂二十世紀爲鋼

鐵及混凝土時代,可知其重要矣。國家愈進步,世界愈文明,需鋼鐵之量亦愈多,近年來歐美各強國努力製造鋼鐵,一方面固可用以製造機器,為百工業不可缺少之生產器具,及製造火車輪船之原料;一方面用以製造軍用利器。

純鐵質軟,富延展性,實際上用途較少,若其中含有少量之其他元素,特別是碳,性質大異,特別有用。工商業及家庭中所用之鐵器具,約均為鐵合金製成。

3. 鐵 礦

鐵與水及氧均極易化合,故無單純之鐵質存在自然間但其化合物普遍地面,任何地方之水,砂,石,泥,土,及天然產之各化合物等,莫不含有鐵化物,或混合或化合而存在。許多植物內含鐵質,尤為動物血液中紅血球之主要成分,不過為量極微耳。天然產之鐵礦床,蘊藏於地下者,亦至為豐富,且由鐵礦煉為不純之鐵質,亦不困難,故鐵對於人類之為用已愈四千年矣。天然產之鐵礦,以赤鐵礦(Fe_2O_3),褐鐵礦($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),磁鐵礦(Fe_3O_4),菱鐵礦(FeCO_3),及黃鐵礦(FeS_2)等較為豐富。美國之蘊藏量為最多,以赤鐵礦為主,年產約60,000,000噸。我國河北,山東,湖北,福建,江西,各省亦有相當之蘊藏量,不過為全世界總蘊藏量之1.6%耳。

4. 鐵之種類

鐵大別為三種,即鑄鐵(Cast iron),鍛鐵(Wrought iron),及鋼(Steel)是也。三種鐵約以含碳量之多寡而異,由微量

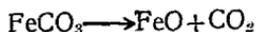
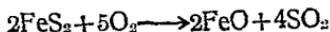
至6%，乃依冶煉時之情形而定。碳於鐵中或成碳化鐵(Fe₃C)，或為溶質溶於鐵中，或為遊離之石墨結晶存於鐵中。將鐵放入酸中，除發生氫外，並生少量之碳化氫氣體，此氣有惡臭，故以鐵與酸製氫時，生有帶臭味之氫氣，即大部因鐵中含有碳質之故。三者含碳量以鑄鐵較多，鋼次之，鍛鐵最少。除碳質外，鐵中尚有其他雜質，而尤以矽，硫，磷，錳為著。茲將三者含雜質之量，以百分率表之如下：

表三十五

	鐵	矽	硫	磷	錳	碳
鑄鐵	92.80	1.63	0.60	0.70	0.40	3.81
鋼	98.88	0.09	0.02	0.03	0.40	0.65
鍛鐵	99.58	0.05	0.05	0.15	0.07	0.10

5. 鑄鐵

鐵礦若為氧化物者，可直接還原之，若為硫化物或碳酸鹽者，可先於空氣內加熱燒之，使成氧化物，再以還原法於鼓風爐內處理之（如圖189，及圖190）。



冶鐵所用之還原劑，昔日用木炭或煤，今日均用焦炭代之，因木炭及煤均含有相當量之水分及多量雜質故也。

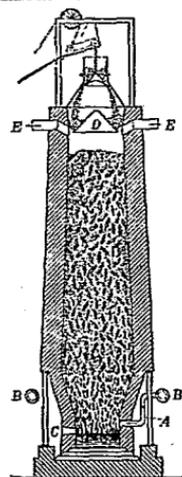


圖189. 鼓風爐

除焦炭外，尚需相當量之砂或石灰石以爲溶劑(Flux)，因爐內反應進行後，成品必須爲氣體或液體，方可自動移出爐外。鐵之氧化物經還原後，於高溫下，可成液體鐵及氣體之氧化鐵，分別流出或散逸，但於鐵礦共同存在之土質物，如砂或石灰石等，亦須加入相當物質使成液體，流出爐外。故鐵礦內若含有石灰石

應加入砂，若含有砂，應加入石灰石，二者於高溫下，化合爲如玻璃質之液體矽酸鈣，同時並生有多量二氧化碳氣體，夾雜其間，使鐵之還原作用易於完全。液體矽酸鈣混有其他雜質，浮於液體鐵之表面，繼鐵流出爐外，蒙於



圖191. 鼓風爐外形

赤熱鐵之表面，免却鐵爲氧所化合。所加入之砂或石灰石名溶劑(Flux)，所生混有雜質之矽酸鈣名渣(Slag)。由鼓風爐所製成之鐵即名鑄鐵。



鑄鐵俗名生鐵，至不純潔，除含有約2%—6%之碳外，且含有不定量之矽、硫、磷、錳等存於其間，又因煉製時所生之一氧化碳及二氧化碳偶存其間，使成品多孔，故其性質

堅硬而脆，無彈性及韌性，不能鍛接，不能鎚煉。但可為製模型，橋梁，建築，及機器骨幹之必需原料。

6. 鍛鐵

將鑄鐵及石灰石放入反射爐中(如圖 191)，旁燃燃料，使火焰由弧形之爐頂反射至鐵上，鑄鐵熔化後，其中之磷，矽等為氧化鐵所氧化，或為石灰石所化合成熔渣。硫及碳與氧化合成氣體逃散。鐵內含雜質之量甚微，此鐵名鍛鐵。

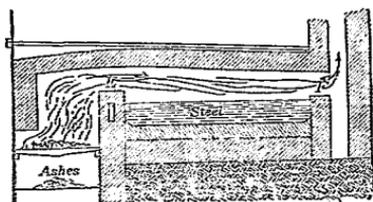


圖191. 反 射 爐

鍛鐵俗名熟鐵，質軟，易鍛接，易鎚煉，極富延展性。可以之製鐵絲，鐵釘，鐵板，及家庭用具，工業用具等。

7. 鋼

鋼內含雜質之量(特別是碳)較鑄鐵為多，較鍛鐵為少。由鑄鐵將一部之碳，矽，磷，硫等移去即為鋼。冶煉法約為三種：計酸性迴轉爐法，鹽基性平爐法，及電爐法。

(A) 酸性迴轉爐法：此法又名柏塞麥法 (Bessemer Process)，爐內襯泥係以二氧化矽為之，二氧化矽為酸酐，故名酸性迴轉爐法。以此

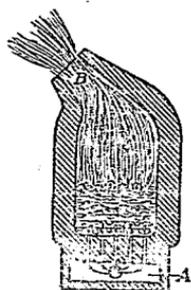


圖192. 迴轉爐

法製鋼，可將鑄鐵內之錳、矽及碳大量移去，對於磷及硫似無作用，故仍存留於鋼內。法將鑄鐵放入爐內，由 A 處（如圖 192）通入熱空氣及熱煤氣，爐內燃燒後，鐵即熔化。鐵中之矽、錳及碳漸次受氧化，並生炫耀之光輝，有經驗之工人，於爐口噴出之火焰中即可辨識之，直至火焰表示碳量已盡時，再加入相當量之鐵碳齊，以增加所需之碳量。爐內液體混合均勻後，將爐倒傾，液體鋼即流入模內。

(B) 鹽基性平爐法 (Open Hearth Process) : 以酸性迴轉爐製得之鋼，仍含有相當量之磷及硫，磷能使其於常溫時質脆，硫能使其於紅熱時質脆，大有損鋼之價值，故更有以鹽基性迴轉爐或鹽基性平爐法為之，爐內襯泥為白雲石 ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)，經大熱變化後，成鹼酞，能除去大部之磷，及一部之矽、硫及碳等，因磷與鹼酞化合為磷酸鈣，夾雜一部矽、硫及碳等化合物，浮於鋼之表面為渣，易於除去也。

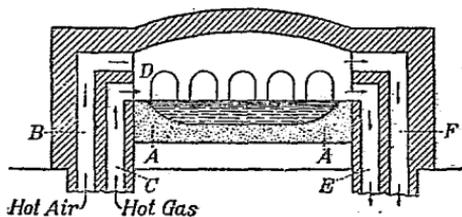


圖193. 平 爐

以平爐冶鋼法，係將欲冶煉之鑄鐵，放於爐之中央白雲石襯泥上，爐兩旁 B, C, E, F 各通口內，為耐火磚砌成棋盤格式，氣體可自由通入。由 B 及 C 通入被灼至高熱之空

氣及煤氣後，爐內立即燃燒生大熱，而由 E 及 F 逃出。E 及 F 之耐火磚漸被灼至赤熱。此時煤氣及空氣可改由 E 及 F 通入，經過赤熱之磚，溫度激增，即行燃燒。此法可反復行之，以節省燃料。現今世界各國以此法製鋼者為最多。

熔融之鋼中每溶有一氧化碳及他種氣體，於冷凝時逸出，即含於鋼之內部，使成品多孔。故於熔鋼將出爐前，加入金屬鋁或鐵鈦齊等強還原劑，以除去此等氣體。

(C) 電爐法：以炭為電極，置於熔融之鐵中，通高壓之電流，使生強熱之電弧，鐵中含有之磷、硫等，與爐內襯泥之石灰或白雲石相化合成熔渣而除去。

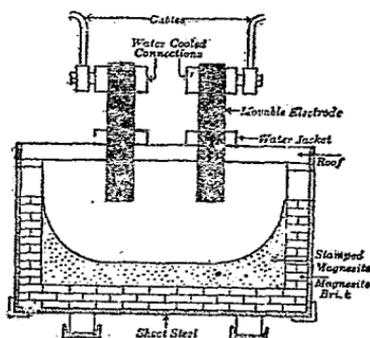


圖194. 電爐法

以此法製鋼，可得較以上二法所得之溫度為高，且無氧化焰，故硫亦可盡除，又無氧化作用發生，故上等器具鋼多以此法煉製。

鋼之性質恰居於鑄鐵及鍛鐵之間，富彈性及韌力。舉

凡鐵製器物因性質關係，不能以鑄鐵及鍛鐵爲之者，均以鋼爲之，故鋼之用途最大。

8. 鋼之淬焠

熔融之鋼溫度漸次降低，至 770°C — 700°C 時，內部起極複雜之變化，鐵質經數種同素體之變化，最後生成 α 鐵，碳質成碳化鐵之結晶而析出。此種溫度名爲鋼之臨界範圍 (Critical Range)。此種鋼比較柔軟，反之，若於赤熱時將其投入水中或油中，使其驟然冷卻，經過臨界範圍時，時間甚爲短促，矣却應有之變化，結果鐵與碳化鐵結合，爲質硬而脆之成品，是爲硬鋼 (Hardened Steel)，用途較少。若再將其熱至某一種溫度而冷之，則變爲堅硬有韌力，而不易脆折之成品，此法名爲淬焠法 (Tempering)。

當淬焠時，欲製適合某種用途之鋼，可將其熱至某一適宜之溫度，再冷之。於不同之溫度時，鋼表面氧化物顯不同之色澤，有經驗之工人，於其所呈之色澤，定其淬焠之程度。普通呈黃色時質較硬且較脆，呈藍青色時質較軟而較堅韌。

表三十六

溫 度	氧化物色澤	宜製之器具
220° — 235°C	草 黃	普通刀剪
236° — 250°C	黃 褐	刻割刀，鑽，斧刃
251° — 275°C	紫	鉋，軸簧，
276° — 290°C	藍	針，旋鑽，
291° — 300°C	藍 青	木鋸，

9. 鋼合金

於熔融鋼內加入少量之其他金屬，則鋼之性質即大改異。若錳，矽，鎳，鉻，鎢，鈳，鎢，鈳，錳等類任何一種加入鋼內，均成鋼合金或鋼齊。例如錳能使含碳量較少之鋼變硬，較為有用。鎳於含碳(0.4%)鋼內能抵抗侵蝕，光亮不生銹。鎳及鈳能使鋼之彈力及韌力增強，可抵抗猛烈之震動，而不致折斷。矽能使鋼有抵抗酸類侵蝕之能力。鉻能使鋼堅硬而有韌力。鉻，鈳，鎢等能使鋼堅強，有彈力，不易折斷。由此看來，最近十數年來，已由鋼鐵時代，演進而為鋼合金時代矣。

10. 純鐵

純鐵為銀白色金屬，密度為7.86，融點為1535°C，質軟，極富延展性，不易為空氣及水汽所侵蝕，故不易生銹。於高溫時電解硫酸亞鐵(防止氫附着表面，使鐵質變脆硬)，可得極純之鐵。或氧化鐵於氫氣流中強熱之，亦能達同樣之目的。

11. 鐵銹

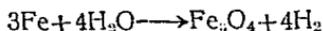
鐵於乾燥空氣中，氧化甚屬遲緩，但有水氣存在時，則生銹甚速，可知鐵乃與水先行化合，生離子反應，而成氫氧化亞鐵。



此氫氧化物再經氧及水汽之作用，而生極複雜之化合物，是為鐵銹。空氣中如有碳酸及其他酸性物存在時，有

助鐵之離子化，溶解愈速。故鐵生銹之作用甚快，且與鋁或鉛之生銹狀況不同，不能固結於表面，極易脫落，使內部更受侵蝕，直至全體成銹為止。不同種類之鐵及不同成分之鐵齊，生銹之速率亦均不同。

防止生銹之法，除鍍錫及鍍鋅外，可通水汽於紅熱之鐵，使生四氧化三鐵之薄層，內部不致再被侵蝕。



或將鐵浸於苛性鹼或發烟濃硝酸溶液中，取出以水洗之，則失去鐵之普通性質，不能再被磁石吸引，丟失電化取代性質，不再生銹，此種鐵名惰性鐵 (Passive iron)。但惰性鐵若被猛力震動或錘擊時，仍能恢復原有之性質，而丟失惰性。

家庭中防止鐵製機件之生銹，可塗抹油類以保護之，氧雖能透過油層，但水汽可完全被阻隔矣。

第二節 鐵化合物

12. 鐵化合物及亞鐵化合物

鐵有兩類化合物：其一，鐵為二價；另一，鐵為三價。二價鐵化合物名亞鐵化合物，以示區別。亞鐵化合物與其相當之鋅化合物相似，約均含同數目結晶水。其鹽類不易起水解作用。其氫氧化物與氫氧化鋅類似，均為較強之鹽基，其特異者，較易氧化為鐵化合物耳。鐵化合物與相當之鋁化

合物相似，易起水解作用，不過有還原劑存在時，易還原為亞鐵化合物。

13. 氧化亞鐵及氫氧化亞鐵 (FeO 及 $\text{Fe}(\text{OH})_2$)

鐵於空氣中加熱，則生複雜之鐵化物，其中含有氧化亞鐵較純之氧化亞鐵，多藉草酸亞鐵加熱分解製取之。為黑色粉末狀之物質。



鹼類與可溶之亞鐵鹽相作用，可得灰白色之氫氧化亞鐵沉澱，其分子式有寫為 $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 者，可見其為氧化亞鐵之水化物。此物還原力極強，曝露於有水汽之空氣中，極易化合為氧化鐵之水化物。

14. 氯化亞鐵 (FeCl_2)

鐵溶於鹽酸中，可得氯化亞鐵，但於氫發散完畢時，即能與空氣之氧相作用成鐵鹽。故以此法製取氯化亞鐵時，以於無空氣處處理之為佳，可得含四結晶水之白色氯化亞鐵結晶。無水氯化亞鐵乃以鐵於乾燥氯化氫中加熱製得。

15. 硫酸亞鐵 (FeSO_4)

鐵化合物中以此鹽為較重要，且有實際之用途。普通製法，乃以鐵溶於稀硫酸中，即得綠色單斜晶體之大結晶粒，含七結晶水，商名為綠礬 (Green Vitriol)，或將黃鐵礦於空氣中略加燃燒，亦可得此化合物。



綠礬於空氣中加熱，可得氧化鐵 (Fe_2O_3)，可為紅色塗料，塗於鐵器上，可防止生銹。綠礬與硫酸銨相作用，可得一種複鹽 ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，名莫氏鹽 (Mohr's Salt)。此複鹽不若其他亞鐵鹽之易受氧化，於分析化學上用途甚多。綠礬可為消毒劑，防腐劑，染業中 useful 為媒染劑者，有用為染黑色之主要原料者（與製黑藍墨水之理相同），又可代硫酸鋁為淨水劑。除此之外，且可為製造黑藍墨水之主要原料，因其與鞣酸 (Tannic Acid) 相作用，於空氣存在時，氧化為鞣酸鐵鹽，為一種近於黑色之沉澱，露於空氣中黑色愈顯，此亦即染色工業上及家庭中，染黑色時，除黑色染料外，更加柯子，五倍子等之浸出液（內含甚豐之鞣酸），及綠礬之故耳。

16. 墨水

於鞣酸溶液或五倍子之浸出液內，加相當量之綠礬，少許之阿拉伯膠及石炭酸，再加硫酸一二滴，及少許之藍色染料，即為墨水。此種墨水寫於紙上，黑色甚為顯著，歷久不變，因其混有藍色染料，故又名黑藍墨水。此處所用之阿拉伯膠乃為護膠液，阻止墨水之膠溶液結合成大粒子，易生沉澱。硫酸亦為減低其氧化速度之用。石炭酸不過用為防腐劑耳。

衣服如沾有黑藍墨水或其他鐵銹之色澤等，不易除

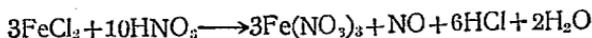
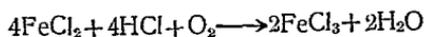
掉,可用檸檬酸或草酸塗擦之,使不易溶解之鐵鹽,變為易溶之亞鐵鹽,自易用水洗除(普通亞鐵鹽多易溶解,鐵鹽多不易溶解)。

17. 氯化鐵(FeCl_3)

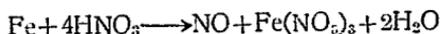
氯化鐵為易溶於水之鐵鹽。通氫於氯化亞鐵溶液內再蒸發之,可得含六結晶水之氯化鐵。若鐵於乾燥充足氫中加熱,可得無水之氯化鐵。其水溶液為黃色,可為止血藥及氧化劑。微能溶於醇及醚。市上所售之鐵酒,即為微少之氯化鐵溶於醇之溶液。

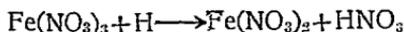
氫水或鹼與之相作用,生膠狀之紅褐色氫氧化鐵沉澱。氫氧化鐵於空氣中加熱,亦能生紅色氧化鐵。

實驗 48: 鐵放於稀鹽酸內,生氯化亞鐵之暗綠色溶液,及氫發生完畢後,久曝於空氣中,顏色漸變為棕色,是為生鐵鹽之證。或於氯化亞鐵溶液內傾入硝酸少許,亦有相同之反應。



鐵放於硝酸溶液中,生紅棕色之硝酸鐵,硝酸鐵溶液內若加入草酸溶液或放入鋅粒及鹽酸少許,亦能變為無色之硝酸亞鐵溶液。



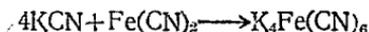


亞鐵化合物(如氯化亞鐵)溶液內,傾入苛性鹼溶液,生灰白色之氫氧化亞鐵沉澱(若鐵內不純有時生有綠色)。鐵化合物(如硝酸鐵)溶液內若傾入苛性鹼溶液,則生紅棕色之氫氧化鐵膠狀沉澱。

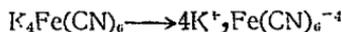
硫氰化鉍或硫氰化鉀溶液,遇可溶之鐵鹽生赤紅色之沉澱(參照第181頁),若遇亞鐵鹽,應無變化。有時因亞鐵鹽之不純潔,生有微紅之顏色。

18. 黃血鹽 ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$)

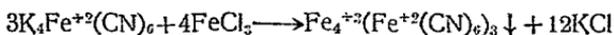
亞鐵氰酸($\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$)之鉀鹽為黃血鹽,易溶於水,為含三結晶水之美麗黃色結晶。氰化鉀與氰化亞鐵相作用,可生此鹽。



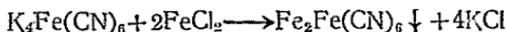
此為錯鹽之一種,故於溶液中無亞鐵之離子存在,乃生鉀離子及氰化亞鐵之錯離子。



赤血鹽遇鐵離子生鮮明之亞鐵氰化鐵藍色沉澱(Ferric Ferrocyanide),又名普魯士藍(Prussian Blue),為優良之藍色塗料。

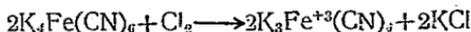


黃血鹽溶液遇亞鐵離子,生淡藍色之沉澱,名亞鐵氰化亞鐵($\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$),此物於空氣中甚易氧化變為深藍色。

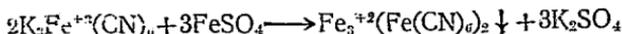


19. 赤血鹽 ($K_3Fe(CN)_6$)

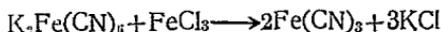
鐵氰酸之鉀鹽爲赤血鹽，爲寶石紅色之結晶體，易溶於水。黃血鹽以氯(氧化劑)處理之，可得此鹽。



此亦爲錯鹽，遇亞鐵離子，生深藍色之鐵氰化亞鐵沉澱 (Ferrous Ferricyanide)，又名騰氏藍 (Turnbull's Blue)，亦可爲塗料。

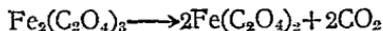


赤血鹽遇鐵離子，爲棕色溶液，不生沉澱。



20. 藍色印術

有數種有機酸之鐵化合物，受日光感應後，還原爲亞鐵化合物，如草酸鐵即此例也。



如將草酸鐵溶液塗於較厚之紙片上，於暗處乾後，上附一照相之底片，於充足日光下晒之，至相當時間時後，取下，以赤血鹽溶液沖洗之，經晒變爲亞鐵鹽之處爲藍色(騰氏藍)，未被日晒之處，仍爲鐵鹽，被水洗去後，仍爲紙之白色，於是有藍白分明如相片之圖影矣。

普通實驗上及商業上晒圖紙所用之藥料，爲檸檬酸鐵銨，以爲鐵鹽之代表，作用尤爲完全而便利。法將檸檬酸

鐵銨與赤血鹽混合液於暗處塗於紙上，即於暗處使乾後，上附一有圖而透明之紙，或照相底片，於日光下晒之。被晒之部分變為棕色，以水洗之變藍，未被日晒之部分仍為鐵鹽，可被水洗去。

普魯士藍及滕氏藍皆可為苛性鹼液所分解而失去其色澤，故若於藍色印紙上寫字時，可以重碳酸鈉或苛性鈉溶液為墨水，即得無色之字跡也。

第三節 鈷與鎳

鈷與鎳之化學性質極似鐵，均為銀白色而有光澤之金屬，均有二價及三價之化合物，均能受磁鐵吸引。茲略分述之。

21. 鈷 (Cobalt) 及其氧化物

鈷鑛多混於銅、鐵及銀鑛內，其普通之鑛石為輝鈷鑛 (CoAsS)。其普通之製法多以鋁還原其氧化物得之。其氧化物亦與鐵之氧化物相當，計為 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 等。一氧化鈷為其極普通之化合物，為黑色粉末，熔於玻璃、瓷釉，或珐瑯中，則呈鮮明之藍色。

鈷為有展性之銀白色金屬，其主要用途，除製藍色玻璃、瓷器及珐瑯外，多用製合金。如鋼鈷合金堅硬有韌力，可以製用為高速度時之刀鑽。鈷與鐵、鎘、鋁，及鎳等任何一種或多種所成之合金，有抵抗腐蝕力，故為不生銹之合金。

22. 鈷之鹽類

鈷有二價及三價之鹽類，普通者爲二價鹽，稱爲亞鈷鹽，與亞鐵鹽相當。三價鹽類稱爲鈷鹽，可由氧化鈷 (Co_2O_3) 製得之，但均不穩固，殊無重要。亞鈷鹽中以硝酸鹽 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 及氯化物 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 較爲普通。二者均爲鮮明紅色之結晶體，加熱使其失却結晶水後呈藍色。此與結晶硫酸銅爲藍色，無水硫酸銅爲灰白色，之理相同。亞硝酸鉀與亞鈷鹽相作用，於有醋酸存在時，生複雜之變化，而成黃色之錯鹽沉澱，爲鈷亞硝酸鉀 ($\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$)。此種錯鹽又名費期氏鹽 (Fischer salt)。此鹽之主要用途，爲檢驗鉀與鈷之存在。且鈷與鎳常相混雜，難以分離，鑒於上述反應中，不生沉澱，故可藉此法使二者分離。

實驗 49 (顯隱墨水)：以毛筆蘸氫化亞鈷溶液，書字於粉紅色紙上，乾後無色，及以火烤之，則顯藍綠色，再以水汽濕潤之，仍爲無色。因帶水氫化亞鈷爲淺紅色，書於紅色紙上，當爲無色。烤烘後，則成爲無水之藍綠色氫化亞鈷。若再濕潤之，復變爲帶水之氫化亞鈷矣。

23. 鎳 (Nickel) 鑛

鎳鑛一如鈷鑛，常伴鈷存於銅、鐵等各鑛中。故製備金屬鎳甚費手續。其主要之鑛石爲硫砷鎳鑛 (NiAsS)。先由溶爐中加熱使其溶化，成爲鐵、銅、鎳等硫化物，再加入二氧化矽，鐵即與之化合爲溶渣 (矽酸鐵)，極易除去。再加入硫化

鈉時，硫化銅及硫化鐵均能溶於硫化鈉內，遺留不溶之硫化鎳。於空氣中煉燒後，再以碳還原，可得粗製之鎳，更需以電解法精製之。

24. 鎳之性質及用途

鎳為銀白色金屬，堅硬有光澤，不為硫酸、鹽酸及強鹼所侵蝕，惟易溶於硝酸中，亦不易為空氣或水汽所侵蝕，雖在水中，亦不易改變其光亮之表面。是以銅鐵器往往鍍鎳，既呈美觀，又免生銹。除此之外，又為人工製固體油之觸媒，及製鎳合金之主要用途。茲將鍍鎳之手續，及鎳合金之種類及性質，略述之。

在硫酸鎳溶液內加入硼酸或硫酸銨，中懸一鎳片，如(圖195)，以銅絲接於電池之正極。再將被鍍物洗刷潔淨後，亦懸於此溶液內，連接電池之負極。歷數十分鐘後，將被鍍物取出摩擦之，即有銀色之光澤。

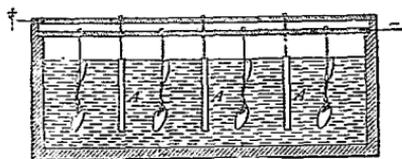


圖195 電鍍鎳

含鎳之合金最多，如 monel 合金含有銅和鎳，可用之以製鎗彈，韌力甚大，堅硬及重量均較鋼為大。鎳與銅之合金既堅硬又有韌力，可用以製戰艦之甲衣。白銅含有銅、鎳、鋅三金屬。Invar 合金含二分鋼一分鎳，幾無膨脹率。舉凡以

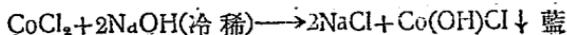
上之合金，除其具有自身之性質外，均不受空氣、水汽，及普通化學藥品之侵蝕。此尤為可貴之性質也。

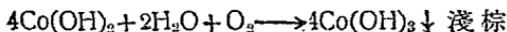
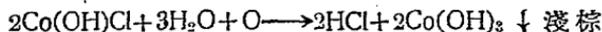
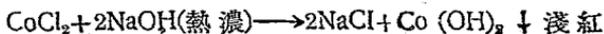
25. 鎳之化合物

鎳之氧化物亦如鐵鈷之氧化物，有三種，其最普通者為亞鎳氧化物，亞鎳氧化物及亞鎳鹽均為鎳之化合物中重要者。如氯化亞鎳 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，硫酸亞鎳 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 及硝酸亞鎳 ($\text{N}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 等。此類鹽均含有結晶水，為綠色結晶，失去水時，呈黃色之粉末。亞鎳化合物中，除以上數種外，尚有硫化鎳 (NiS)，四碳醴鎳 ($\text{Ni}(\text{CO})_4$)，及與莫氏鹽相當之複鹽 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{N} \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 等。硫化鎳為黑棕色粉末，係由沉澱法製成。不溶於水及稀酸，但能溶於濃酸。四碳醴鎳為有揮發性無色之液體，一氧化碳與鎳相作用，可生此化合物，遇熱時 (約 180°C)，又能分解為鎳及一氧化碳。利用此種性質，可使鎳中混雜之銅與鎳分離。而精製鎳。硫酸鎳與硫酸銨之複鹽，為鍍鎳工業上之主要原料。

26. 亞鈷及亞鎳離子之檢驗

冷稀之苛性鹼液遇亞鈷離子，生亞鈷之鹽基性鹽。熱濃之苛性鹼液遇亞鈷離子，生氫氧化亞鈷。無論冷稀或熱濃之苛性鹼遇亞鎳離子，生氫氧化亞鎳。氫氧化亞鈷及鹽基性亞鈷鹽，曝於空氣中，均能氧化為氫氧化鈷。氫氧化亞鎳於空氣中無此性質。





問 題

1. 鐵族各元素原子構造上之價電子數目是否相同?與其他族不同點安在?
2. 說出本族三元素各應有之原子價。
3. 說出三種鐵成分及性質之不同點。
4. 說出鼓風爐內之變化以方程式表之。
5. 說出製煉三種鐵之鐵爐名稱。
6. 何為酸性製鋼爐?何為鹽基性製鋼爐?詳加解釋之。
7. 純鐵如何製造?有何性質?是否較不純之鐵更為有用?
8. 以鼓風爐由鐵鑛煉鐵時,必須加入相當之礬劑何故?
9. 鐵經生銹後,即逐漸全體被侵蝕,普通抹以油漆類以防止之,何故?是否氧不能透過油漆?

10. 何謂鋼之淬焠?經淬焠後性質有何改變?
11. 說出五種鋼合金及其特性。
12. 說出鐵生銹之化學反應。
13. 何為惰性鐵?如何製成?性質上有何改變?
14. 說出硫酸亞鐵之用途。
15. 衣服上如沾有鐵污如何取消之?變化為何?
16. 何為莫氏鹽?有何用途?
17. 黃血鹽及赤血鹽如何製成?均為何種鹽?
18. 普魯氏藍及滕氏藍如何製成?化學名稱為何?有何用途?
19. 說出製墨水及藍色印術之手續略述其主要之變化。
20. 檢驗鐵離子及亞鐵離子時,以以下試藥處理之應有何變化?均以方程式表之。苛性鈉,赤血鹽,黃血鹽,硫氰化銨。
21. 如上題,何種試藥應用於鐵離子較妥?何種試藥應用於亞鐵離子較妥?
22. 何為顯隱墨水?
23. 說出鈷之性質及其主要用途。
24. 說出鎳之性質及其主要之用途。
25. 如何檢驗亞鈷及亞鎳之離子?以方程表之。

第五十章 鉑族元素

1. 概論

周期表第八類中有三組元素,其一為鐵族,已述及矣。其餘二組包括六元素共為一族,因鉑為其中之較普通者,故名鉑族(Platinum family)。茲將其普通物理性質,列表於下:

表三十七

名稱	符號	融點	密度	氧化物
鈳	Ru	2450°	12.20	RuO ₄
銠	Rh	1955°	12.50	RhO ₂
鈳	Pd	1555°	12.00	PdO ₂
銱	Os	2700°	22.48	OsO ₄
銲	Ir	2350°	22.40	IrO ₂
鉑	Pt	1755°	21.45	PtO ₂

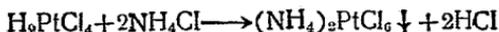
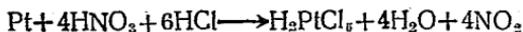
此等元素常相混或成合金,存於砂礫中,為一切金屬中離子化之趨勢較小者,但比較易成錯離子。

第一節 鉑

2. 鉑(Platinum)及其冶煉

鉑俗呼白金,天然間多與鉑族其他元素或與銅族元

素成合金而存在，間或有單體者存在於砂中。於鉑合金中分離鉑之方法，乃將合金溶於王水中，鉑則變為鉑氯酸 (H_2PtCl_6)，再加氯化銨復變為鉑氯酸銨之黃色沉澱。



煨燒鉑氯酸銨，則分解而生鉑，為多孔質之物，稱為鉑海棉 (Platinum sponge)。再以電爐之熱力熔之，冷後，即為普通之白金塊。

3. 性質及用途

鉑為灰白色金屬，有銀白色光澤，極富延展性，較金之硬度為大，不受普通酸之侵蝕。於空氣中，雖於紅熱時，亦不與氧及水汽相作用。於高溫時，與氯相作用，生四氯化鉑 (PtCl_4)。溶於王水中，生鉑氯酸。熔融之鹼與之相作用，能成鉑酸鹽。易還原之金屬易與之成合金。氫易透射赤熱之鉑片。故易還原之金屬氧化物還原時，不可以鉑製之器皿為之。加熱時亦不可以還原焰處理之。

將石棉浸於鉑氯酸中，再強熱之，呈海棉體之鉑粉，遍佈於石棉之表面，是為鉑石棉 (Platinized asbestos)。鉑鹽以適宜之強還原劑處理時，成一種黑色之鉑粉末，是為鉑黑 (Platinum black)。鉑海棉、鉑石棉，及鉑黑，均為極優良之觸媒劑，因其能吸收氣體，特別是氧，並能使其變為發生機狀態，作用力特強。鉑粉之微粒愈細小，表面愈大，愈有吸着之

功能。

鉑之熔點甚高，不為多數化學藥品所侵蝕，且膨脹係數甚小，為實驗室中甚有用之物質，可以之製坩鍋，蒸發皿及鉑絲等。



圖 196. 鉑製實驗室器具

4. 鉑之化合物

鉑可成二價及四價兩系化合物。兩系之氫氧化物，均為雙性化合物。所有鉑化合物，均為不安定者，受熱時即行分解。其普通而主要之化合物，為鉑氯酸。蒸發其溶液，可得含六結晶水之紅色結晶 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。鈉，鉀，銨之氯化物與之相作用，可生鉑氯酸之鹽。



鉑氯酸鈉可溶於酒精，鉑氯酸鉀則否，利用此種性質，可使鈉鉀分離。

第二節 鉑族其他元素

5. 鈀 (Palladium)

鈀多與鉑成合金而存在自然界中，精製鎳時，電解溶液中，所遺留之泥渣，亦混有少量之鈀。鈀之外形似鉑，惟密度約小一倍，質較軟，熔點亦較低，其最顯著之特性為吸收氫之力特強，一體積之鈀粉，於適宜狀況下，能吸收約八百體積氫，再將其施放時，可變為發生機態狀之氫，作用力特強。鈀除用為製合金外，亦可為觸媒劑。

鈀能溶於濃硫酸及硝酸中，成安定之硫酸鹽及硝酸鹽。鈀之氫氧化物為鉑族中成鹽基性較成酸性為強者。

6. 銱 (Osmium)

銱為92種元素中密度最大者，質極堅硬，且極難熔，較不活潑，溶於王水中，生氧化銱 (OsO_4)。於此化合物中，銱之原子價為8。此氧化物加熱易揮發，為有惡臭之蒸氣，腐蝕力甚強，有名此氧化物為銱酸者，即因其氧化性特強之故，並非其具有酸之腐蝕力也。

7. 銲 (Iridium)

銲亦為銀白色金屬，質硬而脆，其主要之用途為製堅硬之合金，如鉑銲齊，銲銲齊，均為極著名，極堅硬，且為有價

值之合金也。

8. 鈳 (Ruthenium) 及 銠 (Rhodium)

鈳爲暗灰色之金屬,質硬而脆。於空氣中加熱,可生與鐵相同之氧化物(RuO_4)。鈳於王水中氧化,亦生此氧化物。

銠亦爲銀白色金屬,相質與鈳及鈹相似,不易爲酸類所侵蝕,但易與氫相作用生氯化物(RhCl_3)。

問 題

1. 由鉑礦冶鉑,應如何處理?
2. 何爲鉑海棉,鉑石棉,鉑黑?均如何製成?用途爲何?
3. 鉑於實驗室中有何重要之用途?
4. 鉑溶於王水中有何變化?生成何物?以方程表之。
5. 鈹之主要特性爲何?
6. 本族中何元素於其氧化物內爲八價?
7. 鐵酸如何製成,特性爲何?
8. 利用化學變化處理法,如何能使鈉與鉀由同一物質中分離?
9. 本族中各元素何者能吸收氫?何者能吸收氧?
10. 說出鉍,鈳,銠之性質。