

444400

高中化學

全 一 冊

教育總署編審會

元 素 表 (1937)

元素	英 名	符號	原子序	原子量	元素	英 名	符號	原子序	原子量
銻	Actinium	Ac	89	227.?	汞	Mercury	Hg	80	200.61
鋁	Aluminium	Al	13	26.97	鉬	Molybdenum	Mo	42	96.0
錒	Antimony	Sb	51	121.76	釷	Neodymium	Nd	60	144.27
氬	Argon	A	18	39.94	氖	Neon	Ne	10	20.183
砷	Arsenic	As	33	74.91	鎳	Nickel	Ni	28	58.69
鋇	Barium	Ba	56	137.36	氮	Nitrogen	N	7	14.008
鈹	Beryllium	Be	5	9.02	銻	Osmium	Os	76	19.5
鉍	Bismuth	Bi	83	209.00	氧	Oxygen	O	8	16.000
硼	Boron	B	4	10.82	鈀	Palladium	Pd	46	106.7
溴	Bromine	Br	35	79.916	磷	Phosphorus	P	15	31.027
鎘	Cadmium	Cd	48	112.41	鉑	Platinum	Pt	78	195.23
鈣	Calcium	Ca	20	40.08	錒	Polonium	Po	84	210.0?
碳	Carbon	C	6	12.01	鉀	Potassium	K	19	39.096
鈰	Cerium	Ce	58	140.13	鐳	Praseodymium	Pr	59	140.92
鐯	Coesium	Cs	55	132.91	錒	Protoactinium	Pa	91	23.?
氯	Chlorine	Cl	17	35.457	鐳	Radium	Ra	88	226.05
鉻	Chromium	Cr	24	52.01	釷	Radon	Rn	86	222.
鈷	Cobalt	Co	27	58.94	錒	Rhenium	Re	75	186.31
錒	Columbium	Cb	41	92.91	銻	Rhodium	Rh	45	102.91
銅	Copper	Cu	29	63.57	銻	Rhodium	Rb	37	85.48
鐳	Dysprosium	Dy	66	162.46	銻	Ruthenium	Ru	44	101.7
鐳	Erbium	Er	68	167.64	釷	Samarium	Sm	62	150.43
鐳	Europium	Eu	63	152.0	釷	Scandium	Sc	21	45.10
氟	Fluorine	F	9	19.00	硒	Selenium	Se	34	78.96
釷	Gadolinium	Gd	64	15.9	矽	Silicon	Si	14	28.06
鋁	Gallium	Ga	31	69.72	銀	Silver	Ag	47	107.880
錳	Germanium	Ge	32	72.60	鈉	Sodium	Na	11	22.997
金	Gold	Au	79	197.2	銻	Strontium	Sr	38	87.63
鈦	Hafnium	Hf	72	178.6	硫	Sulfur	S	16	32.064
氦	Helium	He	2	4.002	鉭	Tantalum	Ta	73	180.83
釷	Holmium	Ho	67	163.5	碲	Tellurium	Te	52	127.61
氫	Hydrogen	H	1	1.008	鐳	Terbium	Tb	65	159.2
銻	Illinium	Il	61	?	銻	Thallium	Tl	81	204.39
銻	Indium	In	49	114.76	釷	Thorium	Th	90	232.12
碘	Iodine	I	53	126.92	鐳	Thulium	Tm	69	169.4
銻	Iridium	Ir	77	193.1	錫	Tin	Sn	50	118.70
鐵	Iron	Fe	26	55.84	鈦	Titanium	Ti	22	47.90
鉀	Krypton	Kr	36	83.7	鎢	Tungsten	W	74	184.0
鐳	Lanthanum	La	57	138.92	鈾	Uranium	U	92	238.07
鉛	Lead	Pb	82	207.21	釩	Vanadium	V	23	50.95
鋰	Lithium	Li	3	6.910	氙	Xenon	Xe	54	133.
鐳	Lutecium	Lu	71	175.0	釷	Ytterbium	Yb	70	173.04
鎂	Magnesium	Mg	12	24.32	釷	Yttrium	Y	39	88.92
錳	Manganese	Mn	25	54.93	鋅	Zinc	Zn	30	65.38
錳	Masurium	Ma	43	?	鈷	Zirconium	Zr	40	91.22

編 輯 大 意

1. 本書共分三十章：前二十餘章內敘述化學上之基本理論及非金屬，有機化合物及金屬之要點；末三章敘述元素概論及分類，放射性及原子構造之新概念。

2. 本書取材，實用與理論並重，對於單質及化合物之製法，性質及用途，敘述特詳，而自然現象與日常生活於化學攸關之事項，以及軍事化學等亦略述及使學者明瞭化學對於人生及社會之關係；此外，間述我國及世界化學工業之現狀，俾學者明瞭我國現時所應提倡之化學工業。

3. 本書主用歸納法敘述。例如於與定律有關之事實未明瞭及未熟悉以前，不輕提出某項定律，但於定律既經提出後，即繼續示學者以與定律有關之他項事實，俾深切了解定律之內容。

4. 本書教材，前後照應，關於高深之原理及最新理論之說明，莫不深入淺出，力避艱晦，其他應

行參考之處，亦多附有底註，教員用之可免翻閱他書之勞，學生讀之，亦有無師自通之益。

5. 本書所用化學名詞，概依教育部公布之化學命名原則為準。

6. 本書每章之末，附有重要問題多則，以便學者練習，藉資記憶。

7. 本書卷首附有最新萬國原子量表，卷末附有化學名詞對照表，以便檢查。

目 次

第一章 緒 論

1. 化學對於人類之貢獻..... 1	量不變..... 6
2. 化學之分類..... 1	6. 物質之分類..... 7
3. 化學變化..... 3	7. 化合物..... 8
4. 物質之性質..... 5	8. 元素之名稱及符號..... 10
5. 在化學變化中物質之重	

第二章 氧與臭氧

9. 氧之所在..... 13	16. 自燃..... 22
10. 氧之歷史..... 13	17. 氧之功用..... 22
11. 氧之製法..... 14	18. 臭氧之製法..... 23
12. 氧之性質..... 18	19. 臭氧之性質..... 24
13. 氧化..... 20	20. 臭氧之功用..... 24
14. 氧化物..... 21	21. 同質異相體..... 24
15. 燃燒..... 21	

第三章 氫

22. 氫之所在..... 26	26. 還原..... 33
23. 氫之歷史..... 26	27. 氫氧吹管..... 34
24. 氫之製法..... 26	28. 氫之用途..... 34
25. 氫之性質..... 30	

第四章 水及過氧化氫

29. 水之所在.....36	35. 氣體反應定律.....45
30. 水之歷史.....36	36. 過氧化氫之歷史.....46
31. 天然水中之雜質.....37	37. 過氧化氫之製法.....47
32. 水之清潔.....37	38. 過氧化氫之性質.....47
33. 水之性質.....41	39. 氧化劑.....49
34. 水之組成.....42	40. 倍比定律.....49

第五章 氮與空氣

41. 氮之所在及歷史.....51	47. 空氣係混合物而非化合物56
42. 氮之製法.....51	48. 空氣之性質.....57
43. 氮之性質.....54	49. 空氣中全體成分恆一定不 變.....57
44. 氮之用途.....54	50. 液體空氣.....58
45. 空氣之成分.....55	51. 氫族元素.....60
46. 空氣中氧氮體積之測定...55	

第六章 原子說

52. 定律與假說.....64	57. 原子量.....69
53. 原子說.....64	58. 分子量.....71
54. 原子與分子之區別.....65	59. 藉亞佛加德羅假說測定分 子量法.....71
55. 原子說在理論上之價值...66	60. 藉化學分析測定分子量法72
56. 亞佛加德羅之假說.....87	

61. 公分分子量及公分分子體積.....74	62. 原子量之測定法.....75
-------------------------	--------------------

第七章 分子式方程式及原子價

63. 分子式.....77	70. 原子價之變遷.....84
64. 分子式之涵義.....77	71. 根價.....85
65. 藉分子式求組成之百分率法.....78	72. 原子價與分子式.....86
66. 化學方程式.....79	73. 原子價與方程式.....87
67. 化學方程式之作法.....80	74. 當量.....88
68. 原子價.....82	75. 藉化學方程式計算重量法89
69. 原子價與化合比例.....83	76. 藉化學方程式計算體積法90
	77. 構造式.....91

第八章 氣體之通性

78. 氣體之密度.....95	82. 混合氣體..... 104
79. 氣體體積與壓力之關係...95	83. 計算混合氣體之相對體積法..... 105
80. 氣體體積與溫度之關係...98	
81. 氣體體積與壓力及溫度之關係..... 101	84. 分子運動說..... 106

第九章 溶液及膠體

85. 溶解、溶劑、被溶質及溶液..... 110	86. 飽和溶液..... 111
	87. 過飽溶液..... 112

88. 固體之溶解度.....	112	94. 冰點、沸點之利用.....	120
89. 液體之溶解度.....	115	95. 膠體.....	122
90. 氣體之溶解度.....	116	96. 勃郎運動.....	122
91. 溶液之濃度.....	117	97. 膠體之通性.....	123
92. 結晶水、風化及潮解...	118	98. 膠溶液之製法.....	124
93. 溶液之冰點與沸點.....	119	99. 膠體化學.....	124

第十章 平衡論與電離說

100. 化學變化之種類.....	126	105. 電解質與非電解質.....	130
101. 可逆反應.....	127	106. 電解質在溶液中之解釋	131
102. 化學平衡.....	128	107. 電離說之要點.....	132
103. 化學平衡與溫度及質量之 關係.....	128	108. 電離度.....	135
104. 質量作用定律.....	129	109. 電解.....	136

第十一章 氮之化合物

110. 氮化合物之概要.....	139	116. 實驗室中製硝酸法.....	145
111. 氧化亞氮.....	139	117. 工業上製硝酸法.....	146
112. 氧化氮.....	141	118. 硝酸之性質.....	149
113. 過氧化氮.....	142	119. 硝酸之用途.....	152
114. 三氧化二氮及五氧化二 氮.....	144	120. 氮之存在及其歷史.....	153
115. 胂之定名.....	145	121. 實驗室中製氮法.....	154
		122. 工業上製氮法.....	154

123. 氮之性質.....155	125. 人造冰.....158
124. 氮之用途.....157	126. 氟及氟化物.....159

第十二章 酸類、鹽基類及鹽類

127. 酸類.....162	135. 鹽類.....169
128. 酸類之特性.....162	136. 鹽類在水溶液中所表示 之反應.....170
129. 鹽基類.....163	137. 正鹽、酸性鹽、鹼性鹽...171
130. 鹽基類之特性.....164	138. 酸類之命名.....172
131. 電離說與酸類及鹽基類165	139. 鹽基類之命名.....173
132. 酸及鹽基之強弱.....166	140. 鹽類之命名.....173
133. 酸類與鹽基類所起之反 應.....166	141. 指示劑.....174
134. 中和之說明.....168	

第十三章 造鹽族元素

142. 氯之所在及其歷史.....177	150. 氯化氫之組成.....187
143. 實驗室中氯之製法.....177	151. 鹽酸製法.....189
144. 工業上製氯法.....179	152. 鹽酸之性質及用途.....191
145. 氯之性質.....179	153. 王水.....193
146. 發生機之元素.....184	154. 溴之所在及其歷史.....193
147. 氯之用途.....184	155. 實驗室中製溴法.....193
148. 氯化氫之所在及製法...185	156. 工業上製溴法.....195
149. 氯化氫之性質.....186	157. 溴之性質.....195

158. 溴之用途.....197	165. 碘之用途.....202
159. 溴化氫之製法.....197	166. 碘化氫之製法及性質...202
160. 溴化氫之性質.....198	167. 氟之所在及製法.....203
161. 碘之所在及其歷史.....199	168. 氟之性質.....204
162. 實驗室中製碘法.....199	169. 氟化氫之製法及性質...205
163. 工業上製碘法.....200	170. 氟、氯、溴、碘概論.....207
164. 碘之性質.....201	

第十四章 硫及硫化物

171. 硫之所在及其歷史.....211	180. 亞硫酸.....225
172. 硫之提煉.....211	181. 三氧化硫.....227
173. 硫之性質.....213	182. 硫酸之製法.....229
174. 硫之用途.....216	183. 接觸法與鉛室法之比較233
175. 硫化氫之所在及製法...217	184. 硫酸之性質.....234
176. 硫化氫之性質.....217	185. 硫酸及硫酸鹽之鑑別...237
177. 二硫化碳之製法及性質220	186. 硫酸之用途.....237
178. 二氧化硫之存在及製法221	187. 氧族元素概論.....238
179. 二氧化硫之性質及功用223	

第十五章 磷及磷族元素

188. 磷之所在及其歷史.....242	191. 火柴.....246
189. 磷之製法及性質.....242	192. 磷化氫.....247
190. 赤磷.....244	193. 磷之氯化物.....249

194. 五氧化磷.....249	205. 銻化氫.....260
195. 磷酸及磷酸鹽.....250	206. 銻之氯化物.....260
196. 砷之所在及其歷史.....251	207. 三氧化銻.....260
197. 砷之製法.....252	208. 三硫化銻.....261
198. 砷之性質及用途.....252	209. 銻之酸類.....261
199. 砷化氫.....253	210. 銻之金屬性.....262
200. 砷之氧化物.....254	211. 鉍之所在及其歷史.....263
201. 砷之硫化物.....256	212. 鉍之製法及性質.....263
202. 銻之所在及其歷史.....257	213. 鉍之用途.....264
203. 銻之製法.....258	214. 鉍之化合物.....264
204. 銻之性質及其用途.....258	215. 磷族元素.....265

第十六章 矽 與 硼

216. 矽之所在及其歷史.....268	223. 玻璃.....272
217. 矽之製法.....268	224. 色玻璃、瑤瑯、景泰藍...275
218. 矽之性質.....269	225. 硼之所在及歷史.....276
219. 二氧化矽.....269	226. 硼之製法及性質.....276
220. 四氯化矽.....271	227. 硼酸.....278
221. 矽酸.....271	228. 硼砂.....279
222. 水玻璃.....272	229. 矽、硼總論.....281

第十七章 碳及其氧化物

230. 碳之所在及其歷史.....283	232. 金剛石.....287
231. 碳之同質異相體.....283	233. 石墨.....288

234. 碳之性質.....	289	242. 煤氣.....	301
235. 二氧化碳之生成.....	291	243. 水煤氣.....	303
236. 二氧化碳之製法.....	291	244. 發生氣.....	304
237. 二氧化碳之性質.....	293	245. 天然氣.....	305
238. 二氧化碳之用途.....	296	246. 火焰.....	305
239. 一氧化碳之製法.....	297	247. 火焰光亮強弱之原因...	307
240. 一氧化碳之性質.....	297	248. 安全燈.....	308
241. 煤.....	298		

第十八章 有機物及食品

249. 有機物之意義.....	311	262. 丙酮.....	327
250. 碳化氫.....	312	263. 有機酸.....	328
251. 甲烷.....	313	264. 其他有機酸.....	330
252. 烷系烴.....	314	265. 酯及油脂.....	331
253. 石油.....	316	266. 肥皂.....	332
254. 烷系以外之碳化氫.....	318	267. 環烴.....	334
255. 乙烯.....	320	268. 苯.....	335
256. 乙炔.....	321	269. 苯之重要誘導體.....	336
257. 甲醇.....	323	270. 硝基炸藥.....	339
258. 乙醇.....	323	271. 萘.....	340
259. 甘油.....	325	272. 蔥.....	341
260. 乙醚.....	326	273. 醣.....	341
261. 醛.....	326	274. 糖類.....	341

275. 澱粉.....344	278. 蛋白質.....346
276. 纖維素.....345	279. 食品.....347
277. 紙.....346	280. 生活素.....349

第十九章 鈉、鉀及銨

281. 鈉之所在及歷史.....354	295. 鉀之所在及歷史.....372
282. 鈉之製法.....354	296. 鉀之製法及性質.....372
283. 鈉之性質及用途.....355	297. 氫氧化鉀.....373
284. 氫氧化鈉之製法.....356	298. 氯化鉀.....374
285. 氫氧化鈉之性質及用途.....360	299. 氯酸鉀.....376
286. 氯化鈉.....360	300. 碳酸鉀.....377
287. 碳酸鈉.....363	301. 硫酸鉀.....379
288. 天然鹼之精製法.....367	302. 硝酸鉀.....379
289. 碳酸氫鈉.....368	303. 氰化鉀及硫氰酸鉀.....381
290. 硫酸鈉.....369	304. 鹼金族總論.....382
291. 亞硫酸鈉.....369	305. 銨根.....383
292. 硫代硫酸鈉.....370	306. 氫氧化銨.....384
293. 硝酸鈉.....371	307. 氯化銨.....384
294. 焰色反應.....371	308. 其他之銨鹽.....386

第二十章 鈣、鎂及鋇

309. 鈣之所在及歷史.....389	311. 氧化鈣.....391
310. 鈣之製法及性質.....390	312. 氫氧化鈣.....392

313. 碳化鈣.....393	321. 鋇.....403
314. 漂白粉.....394	322. 硝酸鋇.....404
315. 氯化鈣.....396	323. 鋇.....404
316. 氟化鈣.....397	324. 氧化鋇及過氧化鋇.....405
317. 磷酸鈣.....397	325. 硝酸鋇.....405
318. 碳酸鈣.....398	326. 氯化鋇.....406
319. 硫酸鈣.....399	327. 硫酸鋇.....406
320. 硬水.....400	328. 鹼土族總論.....407

第二十一章 鎂、鋅及鋇

329. 鎂之所在及歷史.....411	337. 氧化鋅.....418
330. 鎂之製造及性質.....411	338. 氯化鋅.....418
331. 氧化鎂.....413	339. 硫化鋅.....418
332. 氯化鎂.....414	340. 硫酸鋅.....419
333. 硫酸鎂.....415	341. 鋇.....420
334. 碳酸鎂.....415	342. 硫化鋇.....420
335. 鋅之所在及製法.....416	343. 鎂族總論.....420
336. 鋅之性質及用途.....416	

第二十二章 銅、銀及汞

344. 銅之所在及歷史.....423	347. 銅之氧化物.....427
345. 銅之冶金.....423	348. 銅之硫化物.....428
346. 銅之性質.....424	349. 硫酸銅.....428

350. 銀之所在及歷史.....430	357. 照像術.....437
351. 銀之冶金.....431	358. 汞.....440
352. 銀之精鍊.....432	359. 汞之氧化物.....442
353. 銀之性質及用途.....434	360. 汞之氯化物.....443
354. 鍍銀術.....434	361. 硝酸汞.....445
355. 硝酸銀.....435	362. 硫化汞.....445
356. 銀之成鹽化合物.....436	363. 銅族元素總論.....446

第二十三章 鋁

364. 鋁之所在及歷史.....449	371. 硫酸鋁鉀.....455
365. 鋁之製法.....449	372. 明礬類.....456
366. 鋁之性質及用途.....450	373. 重鹽及錯鹽.....457
367. 鋁溶劑及鋁冶術.....452	374. 陶土及黏土.....458
368. 氫氧化鋁.....452	375. 陶器及瓷器.....458
369. 氧化鋁.....454	376. 水泥.....460
370. 硫酸鋁.....454	377. 鋁族元素比較.....461

第二十四章 錫 及 鉛

378. 錫之所在及歷史.....463	383. 錫酸及其鹽類.....467
379. 錫之冶鍊.....463	384. 鉛之所在及歷史.....467
380. 錫之性質及用途.....464	385. 鉛之製法.....468
381. 錫之氧化物.....465	386. 鉛之性質及用途.....469
382. 錫之氯化物.....465	387. 鉛之氧化物.....470

388. 硝酸鉛·····471	391. 其他鉛鹽·····474
389. 乙酸鉛·····472	392. 碳族元素及錫族元素之 總論·····475
390. 鹽基性碳酸鉛·····473	

第二十五章 鉻 及 錳

393. 鉻·····478	399. 鉻族元素總論·····484
394. 鉻之化合物·····479	400. 錳·····484
395. 鉻之氧化物·····479	401. 錳之化合物·····485
396. 鉻酸鉀·····480	402. 二氧化錳·····485
397. 印像銅板·····482	403. 錳酸鉀·····486
398. 重鉻酸鉀·····482	404. 過錳酸鉀·····487

第二十六章 鐵、鈷及鎳

405. 鐵之所在及歷史·····490	415. 鐵之硫酸鹽·····503
406. 鐵之冶金·····491	416. 藍墨水·····505
407. 鍛鐵·····495	417. 亞鐵鹽之氧化·····506
408. 鋼·····496	418. 鐵鹽之還原·····506
409. 特種鋼·····499	419. 亞鐵氰化鉀·····507
410. 鐵之化學性·····499	420. 鐵氰化鉀·····508
411. 鐵之氧化物·····500	421. 青色印像術·····509
412. 鐵之氫氧化物·····501	422. 鈷及鎳·····510
413. 鐵之硫化物·····502	423. 氯化鈷及硝酸鈷·····511
414. 鐵之氯化物·····502	424. 硫酸鎳·····511

425. 鈷線化合物之鑑識法...512 | 426. 鐵族元素總論.....512

第二十七章 金 及 鉑

- | | |
|----------------------|----------------------|
| 427. 金之所在及歷史.....515 | 434. 鉑之製法.....520 |
| 428. 金之冶鍊.....515 | 435. 鉑之性質.....520 |
| 429. 金之性質及功用.....517 | 436. 鉑之用途.....521 |
| 430. 金之合金.....518 | 437. 鉑海綿及鉑石綿.....522 |
| 431. 鍍金術.....518 | 438. 鉑氯氫酸.....522 |
| 432. 金之化合物.....518 | 439. 亞鉑氰化鉍.....523 |
| 433. 鉑之所在及歷史.....519 | 440. 鉑金屬總論.....524 |

第二十八章 金屬元素概論

- | | |
|---------------------|-----------------------|
| 441. 金屬之產生.....526 | 444. 金屬之化學性.....532 |
| 442. 金屬之冶鍊.....526 | 445. 金屬化合物之特性.....534 |
| 443. 金屬之物理性.....528 | 446. 稀有元素.....539 |

第二十九章 元素之分類

- | | |
|--------------------------|-----------------------|
| 447. 各元素有自然成族之性質.....541 | 450. 週期表縱橫之關係.....548 |
| 448. 元素分類之歷史.....542 | 451. 週期表之功用.....550 |
| 449. 週期表.....544 | 452. 週期表之缺點.....553 |

第三十章 放射性及原子之構造

453. 放射性元素之歷史.....555	458. 原子之構造.....565
454. 鐳之性質.....558	459. 游電子排列之學說.....567
455. 原子分解說.....560	460. 原子序.....569
456. 原子之新觀念.....562	461. 價電子與原子價.....570
457. 電子、氫游子及氦游子 之研究.....563	462. 價電子與化合.....572
	463. 原子量與同位素.....575

附 錄

按原子序排列之週期表578	化學名詞對照表
水蒸氣張力表580	

高中化學

第一章 緒論

1. 化學對於人類之貢獻 現代人類文明之燦爛成績中，當以化學之貢獻為最偉大。蓋人類生活之物質要件，幾無一不與化學有密切關係：如農產物之改良，工業用品之製造，莫不有賴於化學之研究與發明，方可得根本解決之效果。試觀絲茶原為吾國土貨之出品大宗，而近年竟日見衰落，是皆吾國人缺乏化學知識之表現也。至如建築用之洋灰鋼骨，汽車用之橡皮胎輪，印刷用之紙張油墨，以及人造染料，軍用炸藥，醫用藥品等，在外國均有化學專家研究創造；蔚為化學工業之大觀，乃能使國家富強，人民安樂。我國為生產落後之國家，故提高化學知識為非常迫切之圖也。

2. 化學之分類 研究科學 Science，不外乎求真理與應用為目的，化學為科學之一種，故其研究之範

(南)

圍，亦可分爲純粹化學Pure chemistry 與應用化學Applied chemistry 兩大部。純粹化學就其研究範圍，又可分爲若干類如下：

(1) 理論化學 Theoretical chemistry 研究化學變化之原因結果，而發見其間作用或現象之關係爲目的，如原子說，電離說，定比定律及倍比定律等是也。

(2) 無機化學 Inorganic chemistry 研究各種元素及碳素化合物以外各化合物之性質，變化及功用。

(3) 有機化學 Organic chemistry 研究碳與氫，氧，氮，硫，磷等少數元素所化合而成之極多數化合物，而詳考其成分，構造，性質，變化及功用等。

(4) 分析化學 Analytical chemistry 檢查物質之成分，測定物質之組成，以證同或辨異。分爲定性及定量二類：定性者稱爲定性分析Qualitative analysis，定量者稱爲定量分析Quantitative analysis。

應用化學亦可依其應用的範圍，分爲下列數類：

(1) **工業化學** Industrial chemistry 研究化學品之工業的製造，如製酸，造鹼，製糖，造紙，製皮革，染料，炸藥，毒氣等。

(2) **農業化學** Agricultural chemistry 研究化學知識之應用於農業者，如土壤之成分分析，肥料之性質檢查，農產品之化學的考察等。

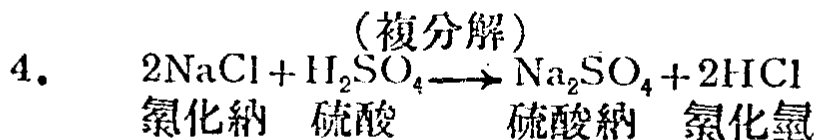
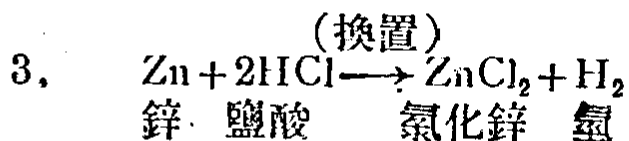
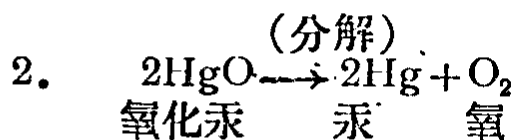
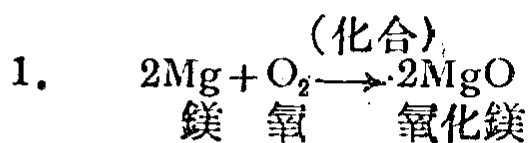
(3) **生物化學** Biological chemistry 研究化學知識之應用於生物學者，如細胞構造之要素，生物體之組織成分，生物體內之化學作用等。

(4) **製藥化學** Pharmaceutical chemistry 研究醫用藥劑之化學的製造，如樟腦，雞那霜，石炭酸，及嗎啡，麻黃等之製鍊等。

本書所選材料，趨重於化學的原理與功用，故稱爲**普通化學** General chemistry.

3. 化學變化 吾人日常生活，決不能離開**化學變化** Chemical change 之範圍，如肺臟之呼吸空氣，腸胃之消化食物，皮膚見光線而變色，肌肉觸湯火而浮腫等皆屬於化學變化，但以其情形複雜，非初

學者所能澈底明瞭耳。然如薪炭之化灰，金屬表面之生鏽，白糖燒焦而成炭及銅片能溶解於硫酸等，則皆為化學變化之較為顯明而簡單者。茲就日常生活中常見之化學變化，而為初中化學書中已學過者，用方程式列示數種如下：



由上列各式，我們對於化學變化，可得如下之結論：

化學變化有化合，分解，換置及複分解等四種現象；在各個化學變化中，一方面消失一種或多種舊物質，在他方面必生成一種或多種新物質。

又在生成新物質，消失舊物質時，不是吸熱，即是放熱；間或有發光者。

4. 物質之性質 吾人由何能認識與辨別各物質乎？曰：由於各物質所具之特性。物質之特性，恆一成不變；必須經過化學變化，其性質始隨之改變焉。化學家分物質之性質為兩種：一曰**物理性** Physical properties，如色，香，味，硬度，比重，展性，延性，可溶性，熔解，蒸發，結晶及電與熱之傳導等；二曰**化學性** Chemical properties，如燃燒，活動性，安定性，對於空氣，光熱及藥劑之反應等。

利用物質所特具之性質，常可鑑別物質及其經過變化與否，茲就鐵，硫黃之特性，分別列表如下：

	鐵 粉	硫 黃 粉
物 理 性	灰色，有感磁性，能為磁石所吸引，不溶解於二硫化碳及水中。	黃色，脆性，熱之則熔為液體，再熱化為蒸氣，可溶解於二硫化碳中，無感磁性。
化 學 性	在潮溼空氣中生鏽，溶於稀鹽酸中發生氫氣。	燒燒時發生刺激性之氣體，對於稀鹽酸無變化。

又鐵與硫所成化合物之特性列表如下：

	硫 化 鐵
物理性	黑色，質硬而脆，不溶解於水及二硫化碳中，無感磁性。
化學性	溶於稀鹽酸中，發生硫化氫氣體。

由上表可知，將鐵粉與硫黃粉混合加熱，則各失其特性，而另生成一種新物質即硫化鐵，硫化鐵之特性，卻與硫與鐵甚不相同，故知經過化學變化，可以改變物質的性質。換言之，即生成新物質也。因此吾人對於化學變化，亦可由物質性質變化上表示其特徵：

在各個化學變化中，作用之物質必變更其固有之性質。

5. 在化學變化中物質之重量不變 各種化學變化，有時覺其物質之重量增加，有時覺其減少。如薪炭，蠟燭，紙張，布帛等，經過燃燒後，僅留少許灰燼，似覺其重量減少。然試取鐵粉或銅粉少許，放置於潮溼空氣中，令其生鏽，則當知其重量增加。然則物質經過化學變化之後，其重量果有增減乎？

此種疑問，我人若細心體驗，即可完全明瞭。當蠟燭燃燒時，其大部分變成氣狀之物質如碳酸氣，水蒸氣等。故如設法將灰燼，碳酸氣及水蒸氣等都收集一起，稱其重量，則必較蠟燭原來的重量增多；此增多之重量，即蠟燭燃燒時加入之氧氣量。此種情形正與鐵粉，銅粉經氧化後增加重量相同。若將加入變化之氧氣量一併計算在內，當知其總重量毫無增減也。故得一結論如下：

在各個化學變化中，其生成新物質重量之和，恆等於參與此變化之原物質重量之和。換言之，在各個化學變化中，其變化前後物質之總量，恆一定不變。

上述結論，在化學上稱為物質不滅律 The Law of Conservation of Matter.

6. 物質之分類 凡占空間而有重量者，均稱之為物質 Matter。宇宙間物質的種類，多至不可以數計。凡物質之純粹者，其性質恆固定。故如兩種以上的物質，例如硫黃與鐵混在一處時，即可利用其各個之特性，加以鑒別或分析之。蓋因此種物質雖混在一處，並不失各物質固定之性質也，故稱為混

合物 Mixture. 惟硫黃與鐵粉，則決不能再用任何方法，由一物中分出數物，故硫黃與鐵粉決不是混合物，而為最簡單之物質。

化學家經長時間之研究，乃知宇宙間物質之種類雖多，若逐一用化學方法分解之，祇有數十種基本物質而已。此等基本物質，稱曰**元素** Elements，言其為構成萬物之原，且不能用化學方法，分解為更簡單之物質也。現時已發見之元素，共有九十二種。此等元素，現代化學家尚正用精密之方法，研究其生成之本質，據近時研究之結果，確知各種元素實不過同質異組織之物質！此層留待在原子之構造章內再述之。

7. 化合物 凡由二種以上之元素，經過化學變化而組成為一物質者，則稱為**化合物** Compound。如硫化鐵由硫與鐵二元素組成；澱粉由碳，氫及氧三元素組成；硝酸鉀由氮，氧及鉀三元素組成等。此等物質非用化學方法決不能分出其中之元素，故皆為化合物也。

化合物為由元素組成，已如上述。但在化合物中

之元素，均失去其原有之性質，如組成硫化鐵之硫鐵二元素，毫無原來硫與鐵之特性。此點與混合物不同。不但如此，化合物中各成分之分量，皆有一定比率，故與混合物之可以任意量混合之情形又不同。茲用實驗證明如下：

【實驗 1】 取研鉢一個，放入水銀及碘各少許。先認明水銀及碘之外形，並分別試驗其性質。次用研推將水銀及碘調和研磨，即見鉢內生成紅色物，既非水銀又非碘，另成爲一種化合物，稱爲碘化汞。

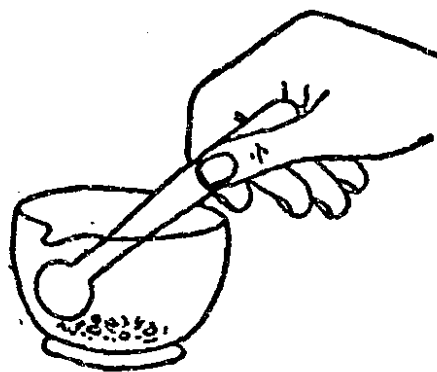


圖 1

據實驗結果，水銀與碘乃照 200 : 127 的比，才可以完全化合。如超過此比率，雖多加水銀或碘，用力研磨，必有一部份剩下而不起化合。

【實驗 2】 取鐵粉與硫黃粉照下列比率配合：

- (1) 鐵粉 7 : 硫黃粉 2
- (2) 鐵粉 7 : 硫黃粉 6
- (3) 鐵粉 7 : 硫黃粉 4

將鐵粉與硫黃在硬玻璃管中，加熱成爲硫化鐵：如照

(1) 之比率化合後，管中仍留有多餘之鐵粉，可以磁棒移近驗知之；照(2)之比率，管中仍留有多餘之硫黃，如將管內化合物研細，可以加入二硫化碳，抽出其硫黃證明之；惟照(3)之比率，鐵粉與硫黃，均無留存；可知化合物成分的比率，均有一定。

由上述實驗，可知化合物有三種特徵：

- (1) 元素在化合物中，均係化學之結合。
- (2) 化合物之性質與其組成各元素之性質，完全不同。
- (3) 化合物中各成分重量之比，恆一定不變。此稱為

定組成定律 The law of constant composition或定比

定律 The law of definite proportion.

8. 元素之名稱及符號 各種元素，在科學上均有萬國所公認之專名，但英，德，法等國，尚有採用各該國之名稱者。茲列數種元素之英文及拉丁文名稱於後：

中名	英 文 名	拉 丁 名	符 號
銻	Antimony	Stibium	Sb
銅	Copper	Cuprum	Cu
鐵	Iron	Ferrum	Fe
鉛	Lead	Plumbum	Pb

汞	Mereury	Hydrargyrum	Hg
鉀	Potassium	Kalium	K
銀	Silver	Argentum	Ag
鈉	Sodium	Natrium	Na
錫	Tin	Stannum	Sn
鎢	Tungsten	Wolframium	W

瑞典化學家白則里 Berzelius (1777—1848) 爲研究便利起見，乃創爲化學符號 Chemical symbol，即採取各元素拉丁名之第一字母，作爲該元素之符號。例如氫 Hydrogen 之符號爲 H，氧 Oxygen 之符號爲 O，氮 Nitrogen 爲 N，硫黃 Sulphur 爲 S，磷 Phosphorus 爲 P 是也。若第一字母相同，則兼採用第二字母，或第三四等字母。但符號由兩個字母合成者，則第一字母應寫大楷，第二字母須寫小楷，例如氦 Helium 之符號爲 He，鐵 Osmium 爲 Os，鈉 Natrium 爲 Na，銻 Stibium 爲 Sb，鉛 Plumbum 爲 Pb 等是也。

化合物既由元素化合而成，故化合物亦可用各元素的符號聯合表示之。例如水由氫氧化合而成，故

水的符號可用 H_2O 表示；依此， CO_2 表示碳酸氣， FeS 表示硫化鐵， $KClO_3$ 表示氯酸鉀等。

問 題

- (1) 化學對於國家富力有何影響？試舉例說明之。
- (2) 就我們日常生活中，舉出二十種化學變化。（僅列舉其綱要，不必解釋其變化的情形與結果；例如鐵鍋生鏽，木材燒炭等是）。
- (3) 化學變化有幾種特徵？試分別說明之。
- (4) 化學家常利用物質之性質以鑑別物質，試舉實例說明之。
- (5) 物質不滅律，除本節中已述之實例外，尚有何切實的證明方法？
- (6) 混合物與化合物有何不同之點？
- (7) 化合物有何特徵？試就實例說明之。
- (8) 我們身體中含有幾種元素？植物體內含有幾種元素？地球表面上那幾種元素最多？試先查閱參考書，再寫出答案。

第二章 氧與臭氣

氧

9. 氧之所在 氧在各元素中為最重要而散布最廣者。天然遊離之氧，就容積言，約占空氣五分之一。地球表面氧之總重量，約在13,000,000,000,000,000噸以上，可謂富矣。

氧之化合物分布極廣，水中含有88.%(重量)；普通巖石如花崗石 Granite, 石灰石 Limestone, 砂石 Sandstone 之類，及混土 Clay 細砂 Sand 等，約含氧百分之五十；人體中含有氧百分之六十五；植物體中約含百分之四十云。



圖 2

10. 氧之歷史 公元1774年，英人普利斯特利Prestley(1733—1804)(圖2)用大凸透鏡，收集日光，將氧化汞 Mercuric oxide, HgO 分解而得氧。普氏首先公布其工作，故

世人多認爲氧之發現者，但瑞典藥劑師社勒 Scheele (1742—1786)，在 1771—1772 年間，卽已發見氧之製法多種，惟其著述直至 1777 年始行出版，故讓普氏居首功焉。

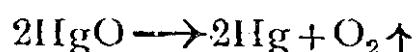


圖 3

在 1775 年以前，歐洲科學界尙多迷信燃素說 Theory of Phlogiston，謂一切能燃燒之物質，均含有燃素 Phlogiston。法人拉反錫 Lavoisier (1743—1794) (圖 3) 始由實驗證明燃燒與空氣有密切之關係。空氣中有能幫助燃燒之物質，拉氏亦證明其卽爲普氏所發見之氧，因此遂公布其燃燒說 Theory of combustion，以解明物質燃燒時之化學變化。故拉氏實爲推翻古代僅憑臆想之化學觀念，而創立以實驗爲根據之近世化學 Modern chemistry。

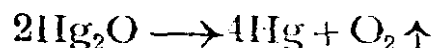
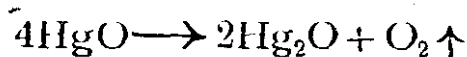
11. 氧之製法 氧對於生物有密切的關係，在工業上之用途亦極廣。茲就實驗室及工業上製法分別述之如次：

(2) 實驗室法 (一) 用氧化汞製取 用氧化汞 HgO 加熱，使分出氧，可以下式表示之：

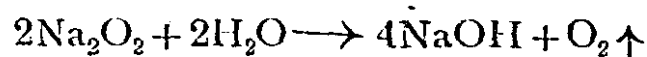


【實驗 3】試取硬試管一枚，中盛氧化汞少許，置於火焰上加熱，則管內漸漸有氧氣發生，管壁上並附有水銀滴。

氧化汞受熱後，先分解而成紫黑色之氧化亞汞 Hg_2O Mercurous oxide，再由氧化亞汞分解而得氧與汞，其變化如下：



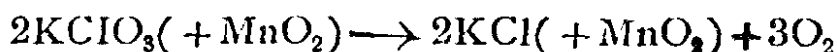
(二) 用過氧化鈉與水製取 過氧化鈉 Na_2O_2 Sodiumperoxide 與水作用，亦能發生氧，但其變化甚烈，多量製取往往使玻璃瓶破裂，故鮮用之其變化如下：



【實驗 4】取玻璃管一枚，盛水滿十分之九，投白色固體之過氧化鈉一公分於其內，即見水面沸騰，管內發生氣體。試以帶有火星之木條移近之，即燃燒。

(三) 用氯酸鉀與二氧化錳製取 用氯酸鉀 KClO_3 Potassium chlorate 與二氧化錳 MnO_2 Man-

ganese dioxide 混和加熱以製氧氣，為實驗室中常用之方法。茲以式表示二者加熱後所起之反應如下：



【實驗5】取氯酸鉀與二氧化錳各六公分，混在乳鉢中研勻，再裝入硬試管中（圖4）。管口塞以配有導管 Delivery tube 之木塞，俟其完全不漏氣時，即將試管固定於鐵架上，將導管之他端浸入水槽 Pneumatic trough 內，然後以燈火將管底徐徐加熱，不久即有氧氣放出。俟其氣泡發生多時，乃以預先倒立水槽內之滿盛水

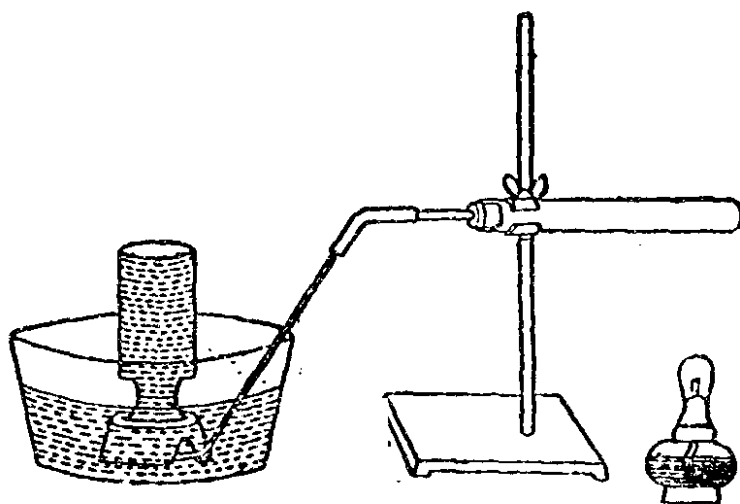


圖 4

的集氣瓶 Gasjar 四個，順次移置於水內導管口上，捕取氧氣。如此以水易氣之法，稱曰排水法 Displacement of water. 實驗將畢，先去導管，然後去燈。製取之氧氣，待後試驗。

上列實驗中所用之二氧化錳，在反應前後並無變化。然製氧時如單用氯酸鉀加熱，則不但變化遲緩，且分解

所得之氧氣，亦祇少量。若以二氧化錳與氯酸鉀同熱，則氯酸鉀之分解，驟然增速，故有促進化學變化之效。此種作用稱為接觸作用 Catalysis，能引起接觸作用之物質如二氧化錳等則稱為接觸劑 Catalyst。接觸劑既能使化學變化加速進行，故在工業上之效用甚大。如製造硫酸時，常用鉑粉為接觸劑，使二氧化硫與氧化合而成三氧化硫之作用加速，因此可以縮短其變化所需之時間，而減省成本也。

(2) 工業法 (一) 由液體空氣中分出氧 工業上多從液體空氣製氧。液體氧之沸點為 -182.9°C ., 液體氮之沸點為 -195.7°C ., 故當液體空氣蒸發時，氮先行化氣逸去，其遺留者幾為純粹之氧 (約96%)，而後再將氧加以 100 至 150 氣壓，壓入鋼筒(圖 5)中，以販於市

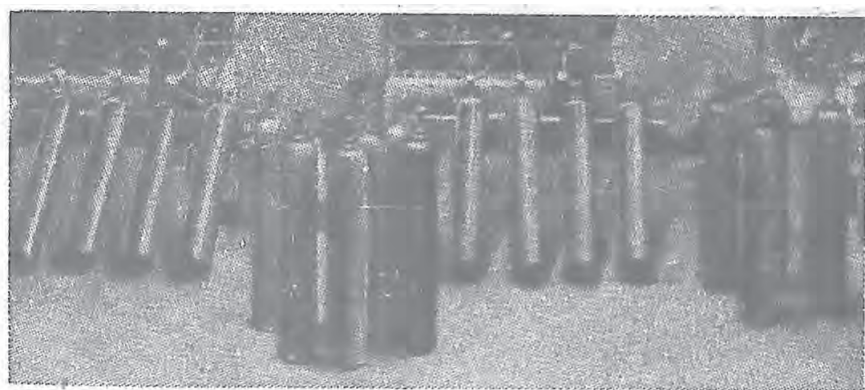


圖 5

(二) 由水之電解製氧氣 工業上將電流通於含

有氫氧化鈉少許之水內，則於陽極上發出氧氣，陰極上發出氫氣，均可設法收集之，實驗法見第三章氫氣之工業製法內。

12. 氧之性質

(1) 物理性 氧在常溫與常壓時，爲無色無臭無味之氣體。當氣壓 760mm. 溫度 0°C . 時，一公升氧氣重 1.429 公分，較空氣重 1.105 倍，稍能溶解於水，在 20°C . 時，100 體積之水僅能溶解 3 體積。其溶解度雖小，然對於生物極有關係。一切水棲動物，均賴溶解於水中之氧以生存，即人類吸入之氧，亦必先溶解於肺胞中所含之水內，而後可爲血液所吸收。

氧氣若冷至 -118°C ., 同時加以 50 氣壓之壓力，則可使變爲淡青色之液體，稱曰液體氧 Liquid oxygen. 液體氧之沸點爲 -182.5°C . 若再以液體氧冷卻液體氧，則可凝成雪狀淡青色之固體，固體氧之熔點爲 -218°C .

一切氣體若加以低溫度與大壓力，均可使成爲液體。但溫度非低至一定程度時，無論加以若何

之大壓力，亦決不能使之液化。如氧氣非冷至 -118°C ，決不能使之液化，故此時之溫度，稱為**臨界溫度** Critical temperature. 臨界溫度時所需之壓力，稱為**臨界壓力** Critical pressure. 例如氧氣之臨界壓力為50氣壓是也。

(2) 化學性、氧在常溫時，許多物質不受其作用，或雖受其作用而變化甚緩。但在高溫度時，則能直接和許多元素化合。

【實驗6】將蠟燭點着，立於燃燒匙上(圖6)，試插入氧氣瓶內，即見燃燒甚烈。

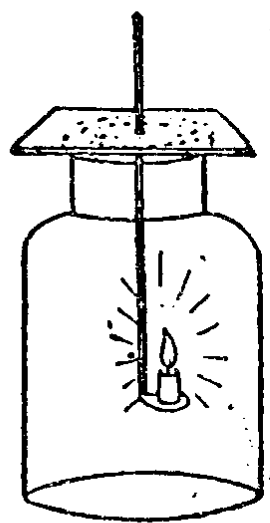


圖 6

【實驗7】取軟木炭一小塊，先在火上燒紅其一部分，再放置燃燒匙上，試插入氧氣瓶中，即見木炭急烈燃燒。俟火光滅後，試注入石灰水於瓶內，即呈乳濁色，是碳酸氣生成之證也。

【實驗8】取硫黃少許，放置燃燒匙上，先用火柴將硫黃點着，即見其作淡藍色之微焰而燃燒，若有若無，幾不易察見。試將此匙插入氧氣瓶中(圖7)，即見硫黃呈紫藍色火焰，燃燒甚盛，極為美觀。俟火光熄後，試注藍色石蕊試液於瓶中，則見其初呈紅色，繼則褪色，是

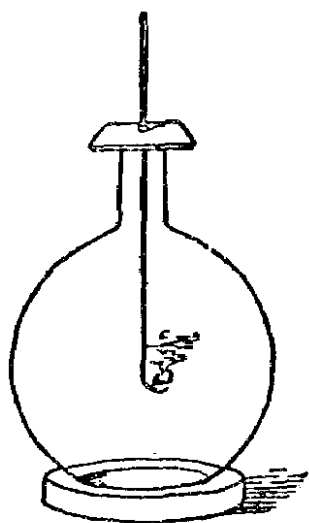


圖 7

二氧化硫生成之證也。

【實驗 9】試從鐵網上取下細鐵絲兩三根，在玻棒上卷成螺旋形，將其一端捲於燃燒匙之柄上，他端附以火柴一小段。先將火柴點着，試插入氧氣瓶中(圖 8)，即見鐵絲燃燒，火

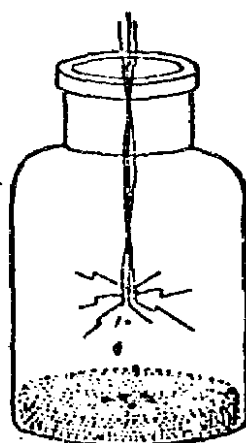


圖 8

光四射，甚為美觀。此時瓶底可留水高二三分，以免鐵火花熱裂玻瓶。

由上述實驗，可知氧除助燃燒外，又能直接和多數元素化合。如與碳化合而成二氧化碳 $C O_2$ Carbon dioxide，與硫黃化合而成二氧化硫 $S O_2$ Sulphur dioxide，與鐵化合而成為氧化鐵 $F e_3 O_4$ Magnetic oxide of iron 是。

13. 氧化 凡物質與氧化合時所起之變化，概稱為氧化 Oxidation。氧化作用之於人生，關係重要。例如動植物屍體之散布於地面者，因氧化作用而變為無害之物質，故氧化作用亦為自然消毒之最有力者也。又如吾人之身體亦全賴氧化作用以生存。當氧自空氣中吸入肺內，氧即與赤血球中之血色素

Haemoglobin 相結合，由血液運至全身，再分出氧氣，使氧化已消化之物質；同時體內之廢物，亦氧化而成二氧化碳，即由血液運至肺內，與一部分水氣一同呼出於體外。氧化時生出多量之熱，則用以保持吾人體溫者也。

14. 氧化物 元素與氧化合而成之化合物，稱為**氧化物** Oxide. 例如磷，硫，鐵等在氧中燃燒後所成之化合物，即為磷之氧化物，硫之氧化物及鐵之氧化物是也。各種元素除氟，溴與氫族元素外，均能與氧直接或間接化合，而成氧化物。

15. 燃燒 氧化作用之發熱及光者稱為**燃燒** Combustion. 凡物質之可燃燒者，如薪炭之類，稱為**可燃體** Combustible substance；其不能燃燒者，如磚瓦，巖石之類，則稱為**不燃體** Incombustible substance. 包圍於可燃體之周圍而助其燃燒者，稱為**助燃體** Supporter of combustion, 如氧是。

凡物質開始燃燒時之溫度，稱為**燃點** Kindling point. 如物質不同，則其燃點亦即不同：例如黃磷之燃點為 $35^{\circ}\text{C}.$ ，而硫黃之燃點則為 $360^{\circ}\text{C}.$ 是也。

若物質之一部分加熱至燃燒時，其所生之熱，足使他部分熱至燃點，則他部分亦起燃燒；若其所生之熱，不足使他部分熱至燃點，則燃燒漸熄。

16. 自燃 凡一定量之物質，不論其氧化之遲速，而所發之熱之總量恒相等。倘氧化作用甚緩，而氧化之物質又完全暴露於空氣中，則因氧化所生之熱，隨時逸散，故其溫度不致十分增高。若此物質不易傳熱如柴草，破布等，其四圍之空氣僅足以供其氧化，而不足以散其所發之熱，則熱漸積聚，溫度增高，結果致起燃燒。如此，物質由遲緩之氧化而起之燃燒，稱為自燃 Spontaneous combustion. 積薪之常毀於火，汽船煤房之釀火災，皆自燃之實例也。

17. 氧之功用

(1) 空氣中之氧為生物呼吸及助燃燒之要素，並有除穢消毒之力。

(2) 患貧血，肺炎，白喉，窒息等症者，可吸入純氧以治之。

(3) 以純氧助氫氣或乙炔 Acetylene 燃燒，能得高溫之火焰，可用以熔接鐵軌及截斷鋼板等。

(4) 儲於鋼筒中之氧，可供潛水艇及飛行機上調劑空氣之用。

臭 氧

18. 臭氧之製法 若於純氧氣中行無聲放電，則有一種新氣體生成，此氣體之性質與氧大異，且有一種特臭，化學家稱之曰**臭氧** O_3 Ozone，可以下法製取之。

【實驗10】 圖9為二同軸之玻管，內管之內面與外管之外面均貼有錫箔，全器外部浸入稀硫酸中，使氧氣由外管A處通入，並將外管錫箔之外層及內管錫箔之內層與感應圈 Induction coil 之兩極相連結，則管內因發生電波，而誘起化學作用，約有百分之七之氧變為臭氧，由B處逸出。此時若以澱粉與碘化鉀各少許，置玻杯中，加水稍熱，使之溶化；另以白紙條浸沾此液少許，而置於玻管之B處，則見紙條變為深藍色，是即已有

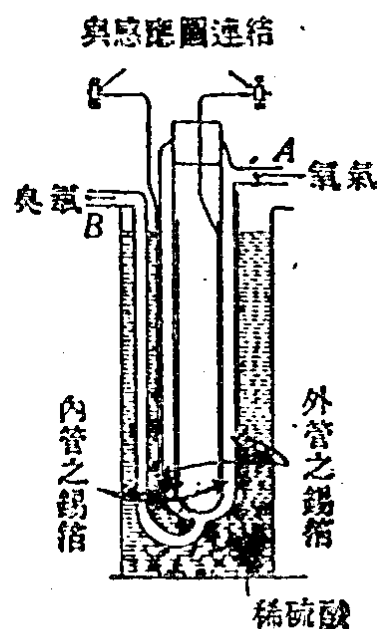


圖 9

臭氧生成之證。因臭氧能分離碘化鉀中之碘，碘遇澱粉，

故呈深藍色也。

筆變臭氧之變化，可以式表之如下：



19. 臭氧之性質 臭氧爲淡藍色之氣體，有奇臭，其一公升之重爲2.144公分，較氧重一倍半，且較氧易溶於水。於大壓力及低溫度下，能變成深藍色之液體，其沸點爲 -119°C 。如空氣中攙入臭氧，久呼吸之，卽患頭痛，偶一吸之，則覺爽快。

臭氧爲不安定之氣體，分解甚易。其氧化力較氧尤強；如不易氧化之銀，一遇臭氧，卽變黑褐色，而生銀之氧化物。此強烈之氧化力，常利用之以殺滅空氣中及水中之微菌。又能消褪植物色質及人造染料之顏色，故又用作漂白劑。

20. 臭氧之功用

(1) 通於水中，用以消滅水中之微菌。故自來水之消毒，多利用臭氧化之空氣。

(2) 工業上常用以漂白象牙，麪粉及油類等。

21. 同質異相體 由一元素所成之二種或二種以上，形性不同之變相體，稱爲同質異相體 Allotropic

forms. 氧與臭氧均為氧元素所成，故二者為同質異相體，他種元素如碳，硫及磷等，亦各有數種同質異相體，俟後再分述之。

問 題

- (1) 實驗室內需用多量之氧氣時，用何法製取較為方便？
- (2) 瓶中儲有空氣或純粹之氧氣，用何法能識別之？
- (3) 水中溶有氧，試證明之。
- (4) 何謂氧化與燃燒？二者之區別安在？
- (5) 舉出三種不受氧化之金屬。金屬生鏽，其重量有無變更，試設計證明之。
- (6) 欲火盛燃，何以須用扇煽？用扇煽燭，何以火反熄滅？
- (7) 木屑較木棒易燃，何故？
- (8) 煤廠堆煤日久，常毀於火，何故？
- (9) 氧與臭氧之性質，有何區別？
- (10) 述明氧與臭氧之功用。

第三章 氫

22. 氫之所在 遊離之氫，常與別種氣體混合而發現於火山之噴出物，巖鹽之積層及隕石中。空氣中氫僅有微量約佔體積 500,000 分之一。太陽周圍之氣層中，含有多量之氫。氫與他種元素成化合物者，為量甚多；水中氫佔重量百分之十一，人體中佔重量百分之十，他如石油及生物體中，亦均含有氫的成分。

23. 氫之歷史 金屬與酸作用，則生一種可燃之氣體，已為十六世紀時巴拉塞爾士 Paracelsus 氏所發見。至 1766 年英人卡芬狄士 Cavendish 氏始認定其為一種元素；並知此氣燃燒於空氣中，則發生水蒸氣。1783 年拉瓦錫氏重行試驗，始確定之。

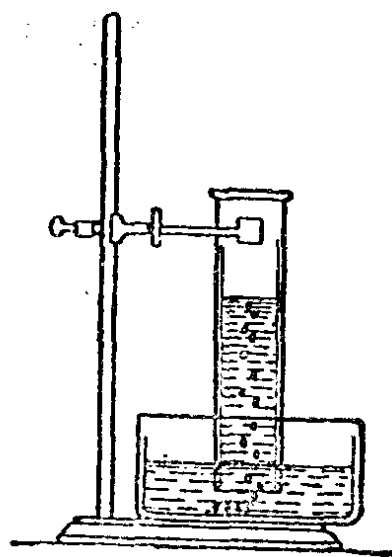
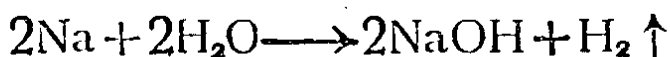


圖 10

24. 氫之製法

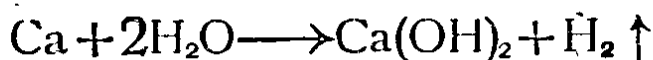
(1) 實驗室法 (一) 用鈉分解法 鈉與水作用，水即分解而析出其一部分之氫，其變化如下。



【實驗11】 先倒置一盛水之玻筒於水槽內，使筒口與槽底離開寸許；次以鐵絲網裹豆大之鈉一片，以鉗夾持而置於玻筒口下（圖 10），即見有氣體發生，上昇筒內。俟作用止後，以毛玻片密閉筒口取下；去蓋，急點以火，則發火焰燃燒，此氣即氫氣也。

〔注意〕 作此實驗時，取鈉不必過大，以免與水作用時發生多量之熱，以致發火爆炸。

(二) 用鈣分解水 鈣與鈉相似，亦能與水作用而放出氫氣。但鈣比水重，能沈在水底，且其與水作用亦比鈉為和緩，故實驗時多用之。其變化如下：



【實驗12】 取金屬鈣數小塊，投入水槽內，用玻筒蓋之，即見氫氣昇入玻筒內；水槽中因生成氫氧化鈣，而變為乳濁色。

(三) 用鋅分解酸 使鋅與稀硫酸作用，則發出氫氣，其變化如下：



【實驗13】 以廣口瓶或燒瓶盛錳粒 Granulated zinc約20 公分, 瓶口以安有漏斗及導管之木塞密閉之. 由漏斗注

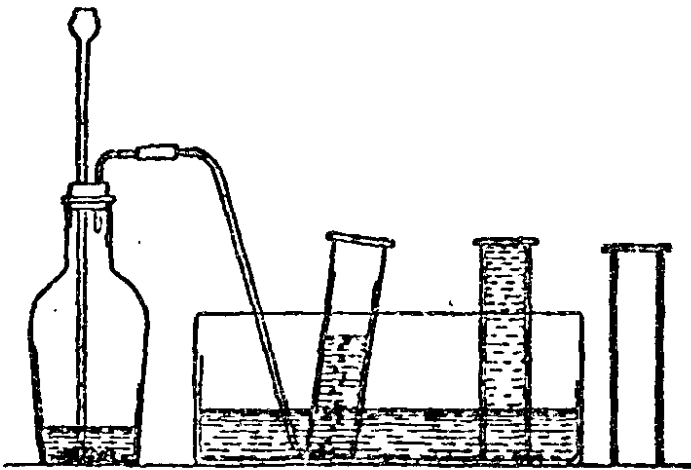


圖 11

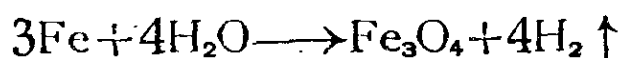
入清水, 以浸沒錳粒及漏斗管底為度 (圖11), 並驗其漏氣與否.

如試準氣密 Air tight 後, 即由漏斗漸漸注入濃硫酸, 約為水體積

四分之一, 則見瓶內盛發氣泡, 隨以倒持之試管集氣, 移開而後燃點之, 如發銳音, 則為尙雜有空氣之證. 如此試驗數次, 待發音甚微後, 乃用排水法捕集數瓶, 各以毛玻璃片密閉瓶口, 倒置桌上, 以備實驗.

〔注意〕 作此實驗時, 氫之發生器須遠離燈火, 以防氫遇火爆炸.

(2) 工業法 (一)用紅熱鐵粉分解水蒸氣 以水蒸氣通過紅熱鐵粉 (或鐵絲) 上, 則鐵即奪取水蒸氣中之氧而與之化合, 生成氧化鐵, 使氫氣遊離. 此法在電解法尙未應用之前, 工業上多採用之, 其化學變化可以下式表示之:



【實驗14】 如圖 12 之裝置，A 為銅管或鐵管，中盛鐵粉或剪斷之鐵絲網。管之一端連於 B 燒瓶上，B 內盛水，

將瓶底加熱煮沸，即發生水蒸氣。A 管之他端用導管通於 C 水槽上。實驗

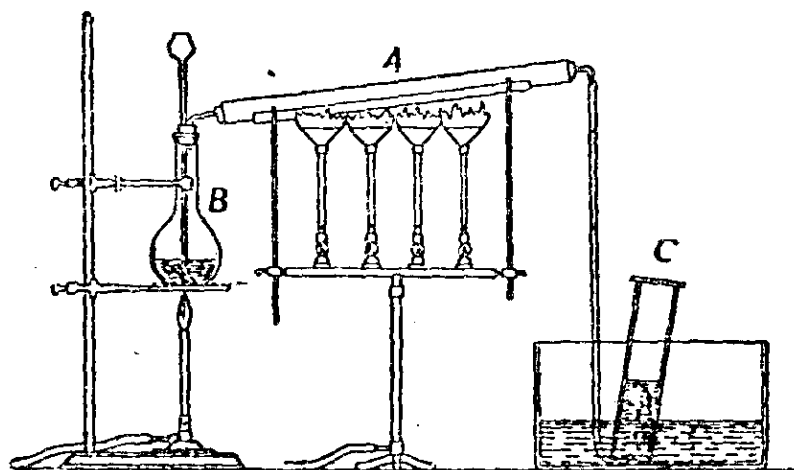
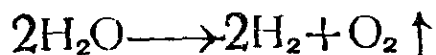


圖 12

時先將 A 管加熱，使管內鐵粉燒成紅熱，次由 B 送入水蒸氣，則於 C 水槽中即可捕得氫氣。

(二) 用電流分解水 於水內滴加硫酸或氫氧化鈉溶液少許，再通以電流，即見陽極上發生氧氣，陰極上發生倍容積之氫氣。其變化如下：



【實驗15】 取如圖 13 之水分解器，A, B 為倒立水盤中滿水之二集氣管，C, D 為連於陰陽極之二鉑片。實驗時先於水內滴加硫酸或氫氧化鈉溶液數滴，再通以電流。即見陽極之鉑片 D 上發生氧氣，陰極 C 上發生倍量之氫

氣。但實驗時，恆見氧氣之量不及氫氣之半，是因氧氣比氫氣易溶解水中故也。

上法稱為電解法 Electrolysis，工業上常大規模製造（圖 14），將多數分解槽排成行列，氫氧各自分開，槽內水中時加氫氧化鈉。

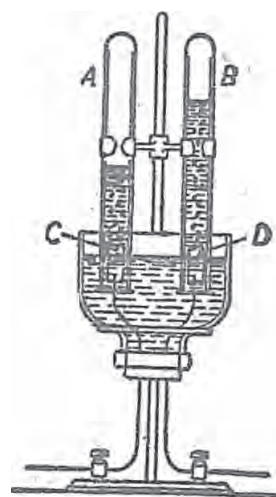


圖 13

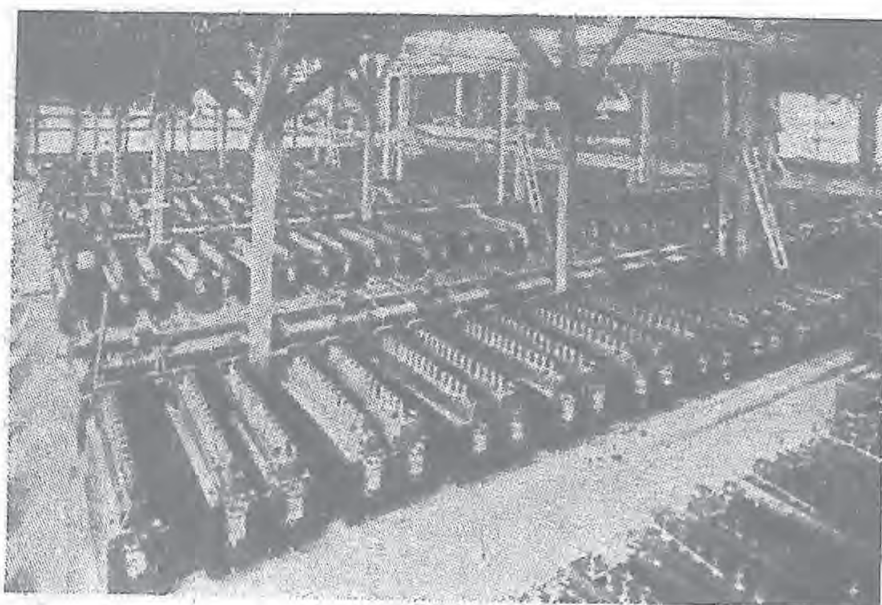


圖 14

25. 氫之性質

(1) 物理性 氫亦為無色無臭無味之氣體，其一公升之重為 0.08987 公分，比空氣約輕 14.5

倍，爲已知諸物質中之最輕者。氫較氧更不易溶解於水，於 15°C . 時，水 100 體積僅能溶氫 1.9 體積。氫極難液化，其液化時之臨界溫度爲 -242°C ., 臨界壓力爲 20 氣壓。液體氫透明無色，僅爲水重之百分之七，其沸點爲 -252.5°C . 若減小壓力，使液體氫急激蒸發，則一部分變成無色之固體。固態氫之熔點爲 -259°C ..

(2) 化學性 氫無助燃性，能在空氣中燃燒，與氧化合成水。在常溫下不甚活潑，然在適宜狀況下，能直接與多數元素化合。例如在適當之溫度，能與氮化合而成氨；與硫化合而成硫化氫；又如與氯混合，而置於日光中，則立起爆炸，化合而成氯化氫。

氫在常溫與氧化合極緩，故將二者混合，不起化合；然熱至 700°C . 左右，或點以火，則立發爆聲，與氧化合成水，若氫氧按 2 與 1 之體積混合，則燃時爆聲尤大，如此混合之氫氧，稱爲爆鳴氣 Detonating gas.

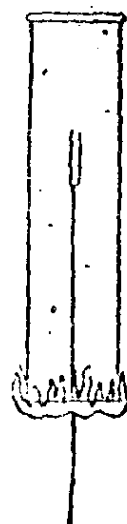
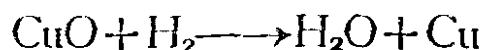


圖 15

氫不特能與遊離之氧化合，且能奪取金屬氧化物中之氧而與之化合。故以氫通過燒熱之氧化銅，則氫與氧化合成水，而銅即因以遊離，其變化如下：



【實驗16】如圖 15 倒持氫氣瓶，將點着火的蠟燭插入瓶中，即見蠟燭在瓶內熄滅，而瓶口氫氣則燃燒。是氫氣無助燃性而有自燃性之證。

【實驗17】如圖 16，取廣口瓶一個，瓶內投入過錳酸鉀固體一公分，注入濃鹽酸 5 立方公分，即見瓶內生成氫氣，次取尖口之彎曲玻管一支，導入氫氣，並在尖口用火點着，試插入廣口瓶內，即見火焰變為淡白色，而瓶內發生白霧，是即氯化氫也。

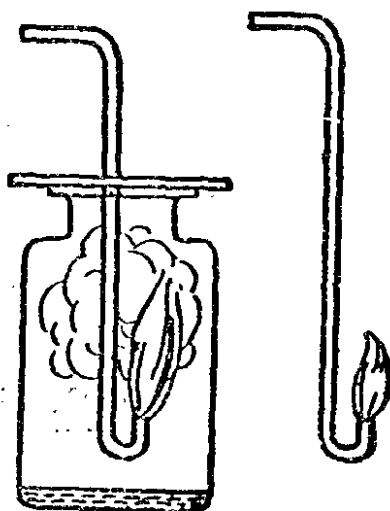


圖 16

【實驗18】取廣口瓶一個，先送入氫氣滿三分之二，次以氧補足之，以玻片密閉而順置於桌上，去蓋急以火點之，即發出強烈的爆炸聲。（作此實驗時，瓶外可豫裹以布，以防炸裂）。

【實驗19】如圖 17，令氫氣通過盛氯化鈣之球管以除去其水分後，然後燃點。若用冷玻鐘覆於火焰上，即見

錘內生成小水滴。

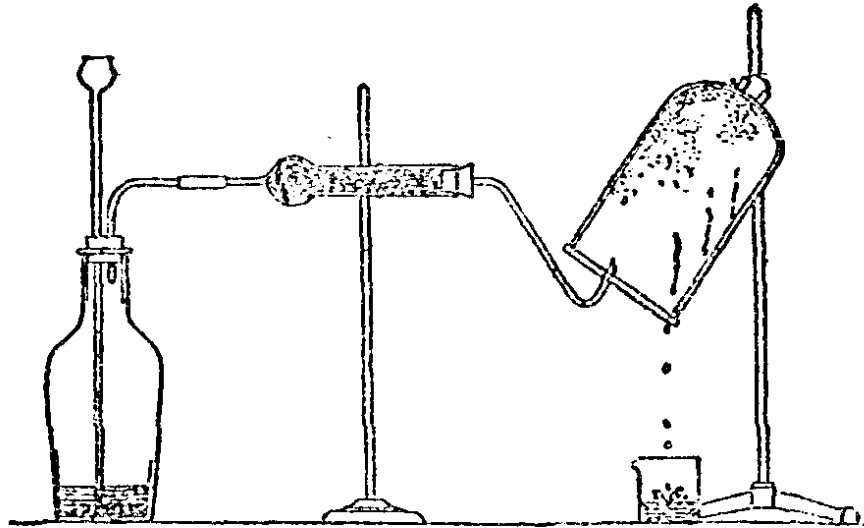


圖 17

【實驗20】如圖 18，於球管內盛氯化鈣，以除去氫氣中之水分。於彎曲玻管內盛氧化銅。先以燈焰將氧化銅灼熱，次

導入乾燥氫氣，即見彎曲管之尖口，有水滴慢慢落下，而管內黑

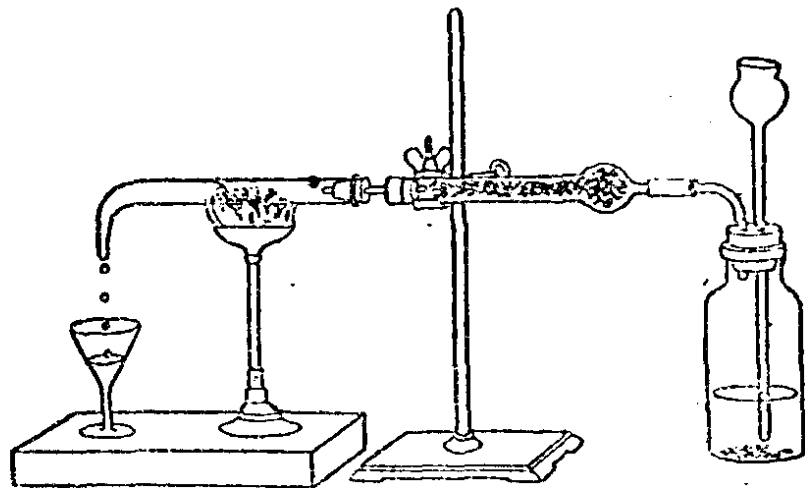


圖 18

色之氧化銅，遂被還原為紅色之純銅。

26. 還原 由氧化物中撤去氧之作用，稱為還原 Reduction. 凡一物質能令他物質中之氧析出，而自

身與此氧化合者，稱為還原劑 Reducing agent. 例如氫即為還原劑之一。發生還原作用時，常伴有氧化作用；例如氧化銅與氫作用，一面氧化銅還原，而一面氫即氧化而成水是也。

27. 氫氧吹管 工業上常用由大小兩銅管製成之器具（圖 19），燃點氫氣，並用氧氣助燃，可生高

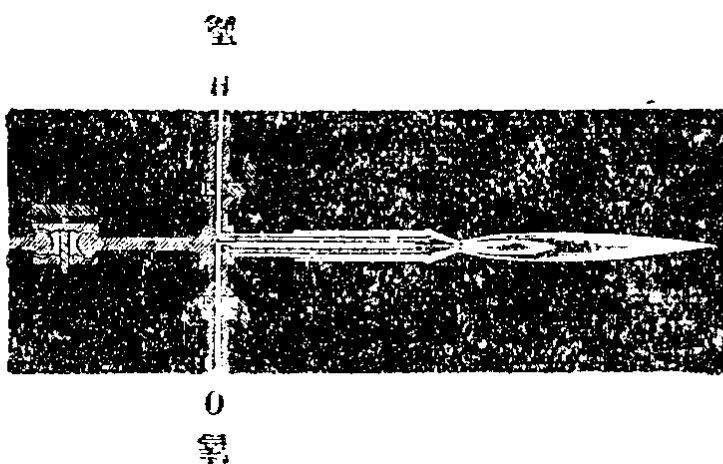


圖 19

溫。法先使多量之氫由H管送入，俟由管端放出，乃用火點之；次使少量之氧由O管送入，以助氫

之燃燒。此器具稱為氫氧吹管 Oxyhydrogen blow-pipe. 此火焰稱為氫氧焰 Oxyhydrogen flame. 氫氧焰之光亮雖弱，而溫度可達 2000°C . 至 2500°C ., 能熔化鉑絲及燃燒鐵絲。若使此焰射於生石灰上，則發極強之白光，即稱為石灰光 Lime light, 可用為探照燈等之光源。

28. 氫之用途

- (1) 用氫裝氣球(軍用探望球),能上昇空中.
- (2) 做成氫氧焰以發生高溫,可熔化白金及截斷鋼板等.
- (3) 可爲金屬氧化物之還原劑.
- (4) 近時能直接用氫氮二氣以製氨.
- (5) 近時能用氫使液體油類變爲固體脂肪——加氫作用 Hydrogenation——以供工業上及廚房烹調之用.

問 題

- (1) 製氫法中以何種較爲便利?
- (2) 氫與氧之性質有何同異之點?
- (3) 試計算氫氧重量之比.
- (4) 用氫氣球有何危險?
- (5) 氫氣誤混氧氣,用何法能證明之.
- (6) 氫氧混合點火,即起爆炸,何故?試詳解其理.
- (7) 燃氫生水之實驗,何以須先使氫通過氯化鈣以乾燥之?
- (8) 何謂還原及還原劑?
- (9) 發生還原作用時,常伴有氧化作用,發生氧化作用時,亦常伴有還原作用否?
- (10) 氧由氫氧吹管之內管通過,較由外管通過時爲佳,何故?

第四章 水及過氧化氫

水

29. 水之所在 水 Water 常爲氣狀，存在於大氣中，稱爲水蒸氣 Water vapor. 水蒸氣遇冷則凝爲雲，霧，雨，露，霜，雪，雹，霰. 液體之水多量存在於地面及地下；固體之水常經年封蓋高山之頂及地球之南北極. 平常食品中均含有水分，如米飯中含水約56%，麵包35%，牛乳87%，新採之甘藷78%，雞蛋73%，牛肉62%，豬肉70%. 凡生物體均含有多量之水分，無水分即無生命. 人體內約含有70%，血液中含水達90%.

30. 水之歷史 古時以水爲元素. 1781年卡汾狄士氏偶於燃氫與空氣之混合物時，得少許之露狀物；後更以氧代空氣，反覆試驗，查知所得之露狀物爲純水. 惜卡氏當時未能解說之，致未享盛名. 至1783年拉瓦錫氏復行試驗，始確定水爲氫氧之化合物.

31. 天然水中之雜質 水有溶解他物之性，故天然之水，多不純潔。雨水常含有大氣中之塵埃，微生物及可溶性之氣體等。河水，海水多含礦物質及有機物等。深井水及山泉水較為清潔，但亦多含礦物質，不能視為純潔之水。

32. 水之清潔 天然水中之礦物質，大致為組織人體所不可少之成分，故於衛生無礙。但水中所含之有機物，則常帶有病原細菌（圖20），為傷寒，霍亂，痢疾等傳染疾病之媒介。故天然水須用下列數法清潔之：

(1) 過濾法 取一底旁有孔之缸，於底部先鋪粗布或麻布一層，布上鋪石礫一層，再上一層細砂，一層炭塊，又一層細砂，

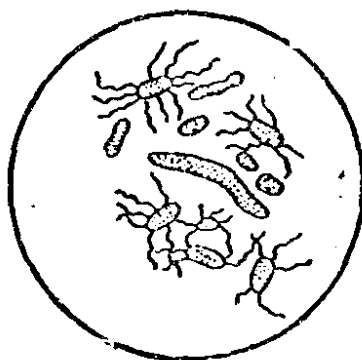


圖 20

一層炭塊；如此鋪至多層，即可濾水。炭塊能吸收水中之色素，臭味及各種氣體；細砂能阻隔水中之泥沙及微生物，故不潔之水在器中濾過，即變清潔。此法稱為過濾法 Filtration。但器內之細

砂，炭塊等，須時常翻出洗淨，並時常曬以日光，否則效力即失。

自來水 Water supply 即將自水源引來之水，先導入大規模之濾水池濾過，再加以消毒而成之

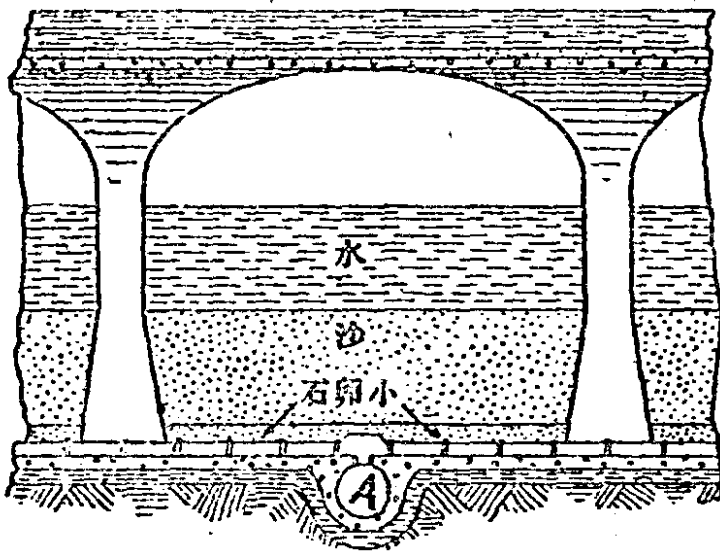


圖 21

淨水。圖21為自來水濾水池之一部。經過濾之淨水，流入有孔隙之A管內，用壓水機壓至高處

之儲水池，再用水管送至用戶。

(2) 膠結法 明礬溶於水中，即生一種膠狀物氫氧化鋁 $Al(OH)_3$ ，能將水中之浮游物如泥污及有機物等黏着，沈於水底，使水澄清。此法可稱為膠結法 Coagulation treatment。家庭間淨水，多採用之。

【實驗21】 取長玻筒三個，各盛混濁水如圖22。試於C筒中投入明礬少許，並用棒攪拌之，即見其中之泥污

膠結，漸漸沈於筒底。其不加明礬之A筒，仍混濁如故。B筒內所加明礬較少，故略有沈澱。

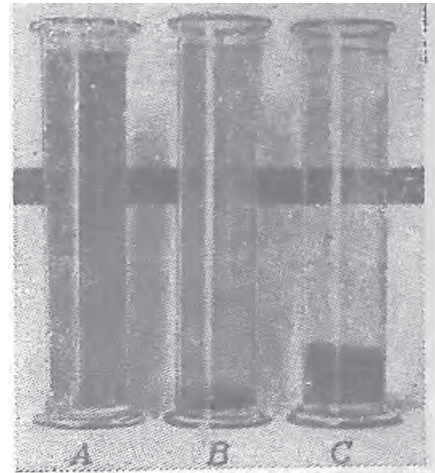
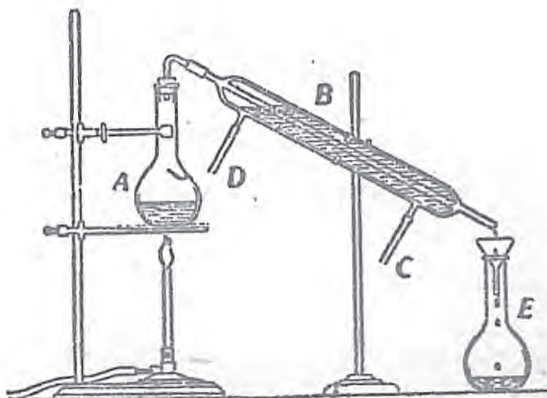


圖 22

(3) 煮沸法 將水煮沸約十五分鐘，則水中之微生物均被殺死，一部分之礦物質，亦可沈澱而出。故煮沸 Boiling 為簡易有效之淨水法。製飲料水時，多採用之。

(4) 蒸餾法 化學上欲得純潔之水，常用蒸餾法 Distillation. 即將普通之水煮沸，使之化為水蒸氣，再冷



【實驗22】用圖23所示之裝置，於A瓶中盛不潔之水（水中預加紅墨水或硫酸銅少許，尤易鑑別），加熱煮沸，

使水蒸氣通過冷卻管 B 之內管，一面使冷水從冷卻管之外管 C 口送入，從 D 口流出，如此則 B 內管之水蒸氣復凝為水，滴入受器 E 內。

用上法處理後，所得之水極為純潔，謂之蒸餾水 Distilled water. 調藥劑及科學上試驗多用之，但不適於飲用。

工業上製蒸餾水之法，乃用一金屬製之汽鍋 A(圖24)，使發生之水蒸氣通過 B 管而入錫製之蛇形管 C. 管外圍以冷

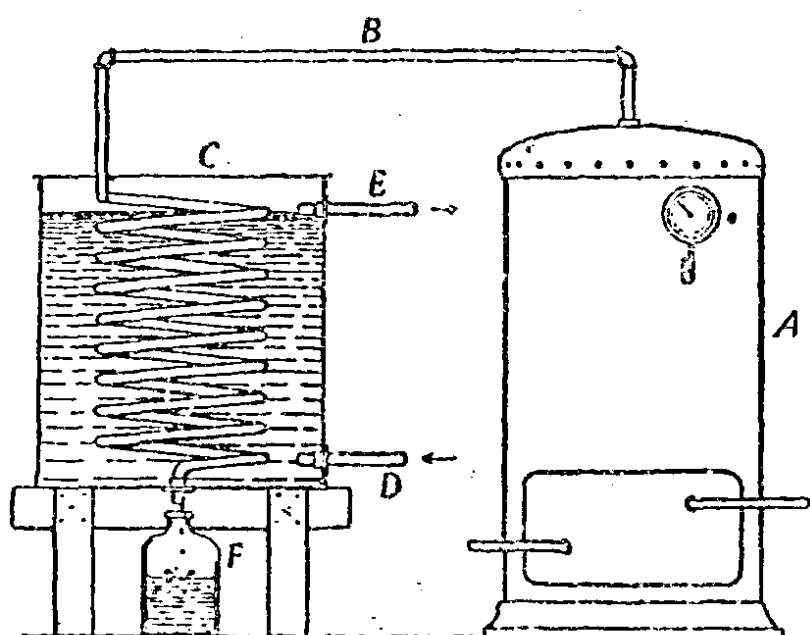


圖 24

水，由 D 管流入，從 E 管流出。所凝成之蒸餾水，則收集於受器 F 內。

(5) 化學處理法 水中之微菌，可用藥品殺滅之，稱為化學處理法 Chemical treatment. 如取漂白粉之澄清液約 0.03% 加於水中，經十五分鐘至三十分鐘，菌可殺盡。或以適量之氯氣或臭

氧通於水內，亦可消毒。自來水廠多兼用此等方法。

33. 水之性質

(1) 物理性 純水無臭，無味。淺時無色，過深則呈藍色。水在一氣壓之下，其冰點為 0°C ，沸點為 100°C ，若壓力增加，則沸點增高；壓力減小，則沸點降低。水在高山易沸，即因山上空氣稀薄，壓力較低之故。水遇冷則體積縮小，縮至 4°C 即止，再冷至 4°C 以下，則體積反漸漸膨脹。至 0°C 結冰時，其體積約脹大十分之一。冰能浮於水上，即因其較同重量之水之體積為大之故。水溶解物質之力極強，故多數物質均能溶解於水內而成溶液。

(2) 化學性 水為極安定之化合物，熱至 1000°C 以上始見微有分解；熱至 2000°C 亦不過有百分之1.8分解為氫，氧。溫度稍降，氫氧即又化合，而成水蒸氣。但以電流或鉀，鈉，鈣等作用之，則其分解較易。水能與多數非金屬氧化物化合而成酸類，與金屬氧化物化合而成鹽基類。

34. 水之組成 氫氧混合燃燒則生水，故水為氫氧之化合物，其理甚明。至成水時之氫氧各佔體積若干，重量若干，可用下列數法測定之：

(1) 成水時氫氧體積之比 (一) 用分析法測定

【實驗23】 取第三章中實驗 15 圖 13 之水分解器，將水電解之，則陰極所生氫氣之體積，約為陽極所生氧氣體積之二倍。(惟行此實驗時，最好先將氧氣通入盤內及管內之溶液中，令其飽和後，再按上法通電流分解，則二管中氣體之容量較為正確)。

(二) 用合成法測定

【實驗24】 用一有刻度之測氣管 Eudiometer (圖25)，長約60公分，徑約2公分，一端封閉，近閉端處熔插鉑絲二條，在管內兩端相離約二三公釐。將管內滿裝水銀，倒立於水銀槽內。次以純氫通入管內，約佔管內容積之三分之一。將管降下，直至管內外之水銀面等高，於是管上度數以記明氫之體積。次通入純氧，使

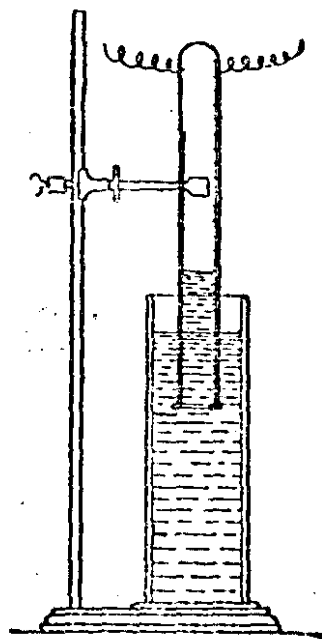


圖 25

與氫之體積略等，亦如上法記明其體積。將二鉑絲連於感應圈，使在管內放電，則氫氧二氣即化合成水蒸氣，

化合時所生之熱，能令氣體脹大，故管內之水銀始而下降，然所成之水蒸氣，立即凝縮，故水銀旋即上昇，佔其位置。——水蒸氣凝成水後，體積甚小，故計算時可略去不計——設通入之氫氧之體積，非恰為1:2，則化合後必餘有氫或氧，而不能盡化為水。

設通入氫氣之體積…………… = 20.3立方公分

通入氧氣之體積…………… = 18.4立方公分

化合後所餘氧氣之體積…………… = 8.3立方公分

則化合時所需氧氣之體積……… = 10.1立方公分

故 $\frac{\text{氫之體積}}{\text{氧之體積}} = \frac{20.3}{10.1} = 2:1$ (約數)

由上列二實驗，可知成水時氫氧體積之比為 2:1

(2) 成水時氫氧重量之比

【實驗25】 於圖26所示之B管中部盛氧化銅，C管及D管盛氯化鈣。將三管連之如圖。於B管下加熱，俟氧化銅達高溫時，由左方A管通入乾燥純粹之氫氣——使由發生瓶發出之氫，先經過盛濃硫酸之洗滌瓶及盛氯化鈣

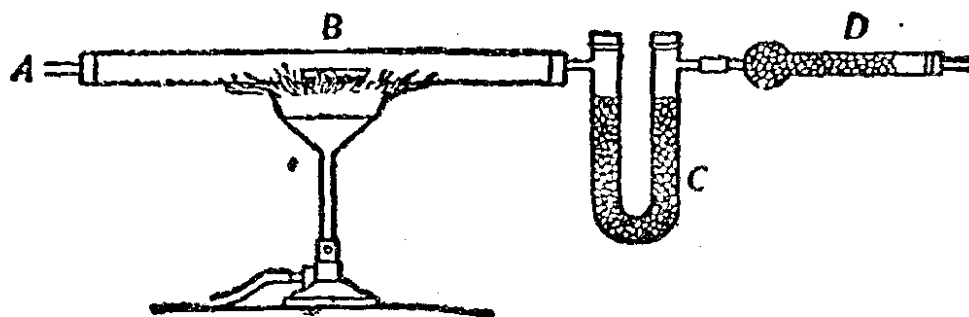


圖 26

之玻管——及氫經過氧化銅時，即吸取氧化銅中之氧，與之化合成水蒸氣，水蒸氣通過 C 管，即被氯化鈣吸收。D 管中之氯化鈣所以防空氣中之濕氣侵入 C 管。設於實驗之前後，將盛氧化銅之 B 管各稱一次，其所減少之重，即氧化銅所失之氧之重，亦即成水時所需之氧之重。又將盛氯化鈣之 C 管，於實驗前後，亦各稱一次，其所增加之量，即為所成之水重。更於所成之水重內減去氧之重量，即為成水時所需之氫之重。若以氫重比氧重，即得成水時氫氧重量之比。

設所成之水之重…………… = 2.65 公分

氧化銅所失之氧之重…………… = 2.35 公分

成水時所需之氫之重…………… = 0.30 公分

故 $\frac{\text{氫之重}}{\text{氧之重}} = \frac{0.30}{2.35} = 1:8$ (約數)

由上列實驗，可知成水時氫氧重量之比為 1:8。

(3) 氫氧與所成水蒸氣之體積上之關係 在常溫度以測氣管測化合成水之氫氧之體積比例時，所成之水蒸氣，隨即凝結為水，且水之體積極小，故常略而不計，設用圖27所示之裝置，通二體積氫及一體積氧於測氣管內，使水蒸氣由外管上端通入，下端逸出。待測氣管內混合氣體之體積穩定

後——此時氣體之溫度與水蒸氣同——記明其體積，及測氣管內水銀面高出於水銀槽內水銀面之高度，乃通電火花於測氣管，令管內混合物起變化。及氫氧化合成水蒸氣後，使測氣管徐徐下降，至其中之水銀面高出於水銀槽內水銀面之高度，

與前相同即止（何故？）此時即見所成水蒸氣之體積，恰為氫氧原來體積之三分之二。設斷絕外管通入之水蒸氣，使溫度下降，則化合所成之水蒸氣，凝結為水；同時水銀即昇至測氣管頂。由此可知二體積氫與一體積氧化合，恰成二體積之水蒸氣。

35. 氣體反應定律 從前節知氫二體積與氧一體積化合，即成二體積之水蒸氣（指在 100°C 時）。氫，氧及水蒸氣三者體積之比為 $2:1:2$ ，可用下圖表之：

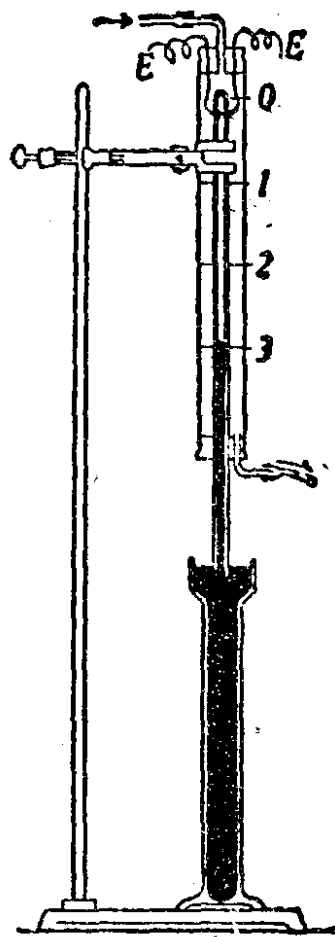
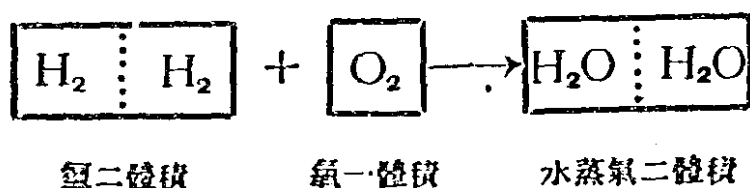


圖 27



更由實驗測知其他氣體與氣體化合時，其各成分之體積亦互成一簡單之整數比，例如氫一體積與氯一體積化合，則成二體積之氯化氫；氫三體積與氮一體積化合，則成二體積之氮化氫即氨。如其生成物為氣體，則生成物與各成分氣體之體積間，亦互成一簡單之整數比。由此得一結論曰：

在同壓力同溫度之下，凡氣體與氣體化合時，各氣體之體積與其所生成氣體之體積間，恆互成一簡單整數比。

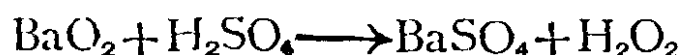
此結論為1808年法國化學家給呂薩克 Gay Lussac 氏所定，故稱為給呂薩克定律 Gay Lussac's law, 或稱為氣體反應定律 Law of gaseous reaction.

過氧化氫

36. 過氧化氫之歷史 由氫重1分與氧重16分之比相化合而成之一種化合物，稱為過氧化氫 H_2O_2 Hydrogen peroxide, 為1818年法國化學家鄧那德

Thenard 氏於研究酸類與氧化物之作用時所發見者。

37. 過氧化氫之製法 以過氧化鋇 BaO_2 Barium peroxide 置入盛水少許之燒杯中，用玻棒攪拌之成漿狀，徐徐注入稀冷之硫酸，至液恰顯酸性即止。將燒杯浸於冷劑 Freezing mixture 靜置少時，瀘去其不溶性之硫酸鋇 BaSO_4 Barium sulphate，即得過氧化氫之溶液。其變化如下：



將過氧化氫之溶液於低溫度低壓力下蒸餾數次，即得純粹之過氧化氫。

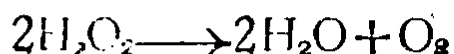
【實驗28】取玻杯一個，中盛過氧化鋇五公分，次注入稀硫酸（酸與水之比為1:10，預先配好放冷待用）於杯中，用玻棒攪拌之。放置少頃，取其上半澄清或混濁溶液，瀘過以供實驗。

38. 過氧化氫之性質

(1) 物理性 純過氧化氫為無色而略帶黏性之液體，若液層深至一公尺，則現深藍色。在 0°C . 時，其比重為1.458，急冷之，則凝成無色之固體，熔點為 -2°C . 普通市售品多為其30%之水溶液，其味

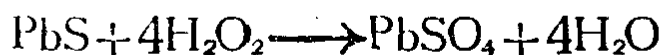
及外觀均與水相似。

(2) 化學性 純過氧化氫性不安定，極易分解爲水與氧：



其水溶液較爲安定，然加入二氧化錳或炭末，則亦分解甚速。若將二氧化錳的粉末加入純過氧化氫內，則可誘起爆炸。

過氧化氫既易分出氧，故有機色質遇之，即被其氧化而褪色。凡物質之不能耐強性漂白劑(如氯氣)之作用者，多以過氧化氫之溶液漂白之。又圖畫上所塗之鉛白，常被空氣中之硫化氫薰成黑色之硫化鉛，若以過氧化氫之溶液洗之，即被氧化而變成白色之硫酸鉛：



故利用上法，可使圖畫之顏色復原。

【實驗27】取試管盛少許過氧化氫溶液再滴加過錳酸鉀溶液於其中，即見液內盛發氣泡。試以帶有火星之木條插入管中，即復燃燒甚烈，是放出氧氣之證也。又於過氧化氫中，投入二氧化錳少許，亦能發出多量氧氣。

【實驗28】 以試管盛新製之硫化鉛（於乙酸鉛溶液中滴加硫化鉍溶液，即生成黑色之硫化鉛沈澱，用水多次洗淨待用）少許，加入過氧化氫溶液而搖盪之，即漸氧化為白色之硫酸鉛。

【實驗29】 浸黑色毛髮於過氧化氫之溶液中，數小時後，即變為棕黃色或淺黃色。

39. 氧化劑 凡能分出氧氣使他物氧化之物質，稱為氧化劑 Oxidizing agent. 例如過氧化氫易分出其氧以使他物氧化，故過氧化氫為重要之氧化劑。工業上常用以漂白絲帛，羽毛，毛髮，貝殼及象牙等，在繪畫上用以洗白硫化鉛，又在醫藥上用其3%之水溶液為洗喉劑，或用以消瘡毒。

40. 倍比定律 水中氫氧重量之比為 1:8，過氧化氫中氫氧重量之比為 1:16，在此二化合物中氫之重量一定，而氧之重量則適成 2 與 1 之簡單整數比。由實驗上測知不特水及過氧化氫之組成，有如此之關係，凡由二種元素所化合而成之數種相異之化合物，其中一元素與一定量之他一元素相化合之數個重量，亦成一簡單之整數比。由此得一結論：

如甲乙二元素能化合成數種化合物時，則在此數種化合物中，與一定甲量相化合之數個乙量，必互成一簡單之整數比。

此結論亦稱曰倍比定律 Law of multiple proportion.

問 題

(1) 試舉數種理由，以說明水為化合物，而非元素或混合物。

(2) 雨水為天然之蒸餾水，雨水究竟純潔否？

(3) 說明水中雜質與衛生之關係。

(4) 水之清潔方法有幾？試歷舉之。汝家鄉之飲料水，取源何處？係用何法清潔？以汝推測，該飲料水中，應含有何種雜質？

(5) 水將沸時即飲用，可保其於衛生無害否？

(6) 試就所知說明水之用途。

(7) 說明水與生命之關係。

(8) 試就下列各數，計算氫氧化合時之體積之比例：

在測氣管中氧之體積…………… 8.54立方公分

氫氧混合後之體積……………52.72立方公分

化合後所餘氫之體積……………27.10立方公分

(9) 杜馬 Dumas 氏於研究水中氫氧重量之比例時，得有以下之結果：

所成之水之重……………945.439公分

由氧化銅中所取之氧之重……………840.161公分

成水時所需之氫之重……………105.278公分

試就以上各數，計算水中氫氧重量之百分數。

(10) 使20立方公分之氫與7立方公分之氧化合，能成水蒸氣若干立方公分？又化合後，尚餘何氣若干立方公分？

(11) 過氧化氫溶液之外觀頗與水相似，應如何鑑別之？

(12) 試就過氧化氫之化學性以說明其用途。

第五章 氮與空氣

41. 氮之所在及歷史 遊離之氮約佔空氣體積之五分之四，精密言之，佔空氣體積 78.122%。其化合物之存於礦物界者為硝石 (KNO_3) 及智利硝石 (NaNO_3) 等，存於動物植物界者為蛋白質之主要成分，各種蛋白質約含氮百分之十六。

1772年英人盧塞福特 Rutherford 氏曾密閉小動物於器中，並以氫氧化鉀溶液吸收動物呼出之二氧化碳。末後察知器內殘餘之氣，即不能維持呼吸與燃燒；社勒氏證明此氣為空氣成分之一。至拉瓦錫氏始決定其為一種元素。

42. 氮之製法

(1) 實驗室中製氮法 (一)由空氣中製取 氮可由空氣中製取，如以黃磷在空氣中燃之，磷即與空氣中之氧化合成五氧化磷 (P_2O_5) 而氮則殘留。

【實驗30】置黃磷小片於小瓷皿內，浮於水盆中，以有口之玻璃罩之。次用熾熱之鐵絲插入鐘內，將磷燃着，

乃速密閉鐘塞（圖28），則見鐘內盛發白烟而燃，移時火熄，白烟漸漸溶解於水，而鐘內的水，即升起約佔鐘內空氣原有體積五分之一，此時所餘五分之四體積即為氮。若於鐘外加

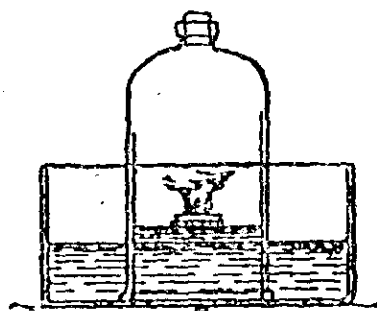
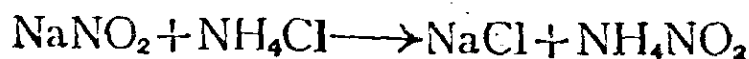


圖 28

水，使鐘內外之水面等高，然後拔去鐘塞，入燭火於鐘內，則立見熄滅，因氮無助燃性也。

（二）由氮之化合物中製取 由上法製得之氮，尚含微量之他種氣體。若欲得純粹者，可以亞硝酸鈉 NaNO_2 Sodium nitrite 之濃溶液與氯化銨 NH_4Cl Ammonium chloride 混合加熱以製之，其變化如下：



【實驗 31】取亞硝酸鈉 14 克，氯化銨 10 克，與水 60 立方公分，置燒瓶中混和之，瓶口塞一有導管之木塞（圖 29）。以燈火微熱瓶底，

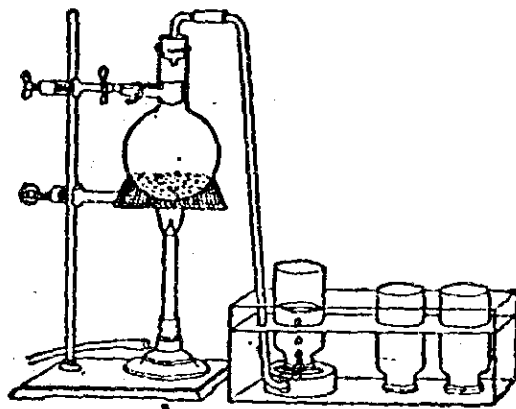


圖 29

俟起反應後，即撤燈火，用排水法捕集三瓶，以備實驗。

(2) 工業上製氮法 (一) 用灼熱銅屑以除去空氣中之氧

此法化學工業上多利用之以製造氮氣原料。法將銅屑在A管中灼熱(圖30)，令空氣由管之一端通入，空氣中之氧氣遇灼熱銅屑，即與

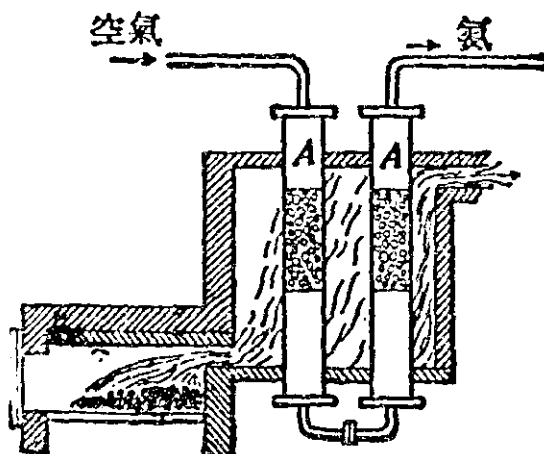


圖 30

之化合，成爲氧化銅，而剩餘之氮，即由管之他端流出。俟管中銅屑大部分變爲氧化銅時，即將氫氣乘熱通入，令氧化銅復還原爲銅，則又可供製取氮氣之用矣。

(二) 由液體空氣中分出氮氣 由液體空氣中分出氧氣之法，亦可用以製取氮氣。因液體空氣實即爲液體氧氣(沸點 $-182.9^{\circ}\text{C}.$)及液體氮氣(沸點 $-195.7^{\circ}\text{C}.$)之混合物，氧氣揮發較易，自屬易於分得也。此法應用甚廣，如製造氨，硝酸及氮質肥料如氰化鈣 CaCN_2 等所用之巨量氮氣，大

都由此法製取。

43. 氮之性質

(1) 物理性 氮亦如氫與氧，爲無色無臭無味之氣體。在標準境遇時，一公升之重爲 1.2507 公分，比空氣略輕。對於水之溶解度較氧爲小；於 15°C ., 水 100 體積中約可溶氮 1.8 體積。於 -146°C . 及 35 氣壓時，氮可凝成無色之液體，其沸點爲 -195.7°C .; 若再冷之，則變成白色之固體，其熔點爲 -210.5°C .

(2) 化學性 氮無助燃性及可燃性，在常溫度時，幾完全不與他物相化合；但在高溫時，能與鎂，鋰，鈣，硼等直接化合而成氮化物 Nitrides. 又藉電花之助，能與氧徐徐化合成氮之氧化物，與氫徐徐化合而成氨。遊離之氮不能養生，以動物置純氮中，旋即窒息而斃，非氮有毒也，無氧故耳。

44. 氮之用途 氮爲構成動植物體之要素。空氣中之氮可調節氧之劇烈作用；又近來多從空氣中取氮以製造氨，硝酸及人造肥料等，成爲今日化學工

業上之重要原料。

45. 空氣之成分 昔日科學家曾以空氣為一種元素，至十八世紀末葉，經社勒，普利斯特利，卡汾狄士及拉瓦錫諸氏之實驗，始確定空氣為氧氮二氣之混合物。

空氣中除氧氮二氣外，尚含有水蒸氣，二氧化碳及氫，氖，氬，氪，氙五種稀有氣體。在曠野收集之空氣，每 100 體積中含氧 21 體積，氮 78 體積，水蒸氣不定，二氧化碳 .04 體積，氫 0.94 體積，氖，氬，氪，氙微量。此外又常含有少量之過氧化氫，氮之氧化物，氨，硫化氫，二氧化硫，氫，臭氣，塵埃及微生物等。然此等物質大都於特殊情形而混入空氣中者，不能視為空氣中之固定成分也。

46. 空氣中氧氮體積之測定

(1) 氧之體積測定 取一刻度玻璃管，滿盛清水，倒立於盛水之高玻璃筒中（圖31），以欲測定之空氣通入管內，使

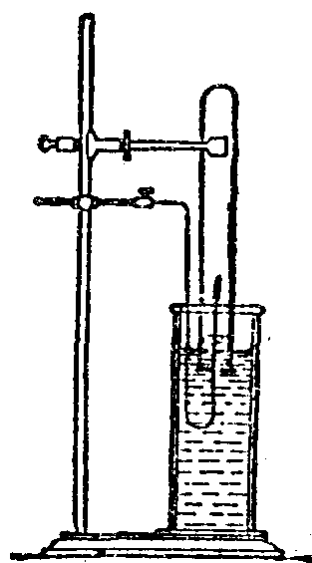


圖 31

管內外之水面等高，而記明空氣之體積。乃以一端附有新切磷片之彎鐵絲，伸入管中，使管內空氣中之氧，盡與磷化合。此時水上升管中，占氧之位置，取去鐵絲，再將玻璃管浸下，至管內外之水面等高時，復記明管內氣體之體積，末後察知空氣減少21%體積，是即氧之體積；所餘79%體積，大部分為氮。

(2) 氮之體積測定 當空氣中之氧為磷除去後，令所餘之氣體，徐徐通過一儲鎂粉之熱管中，則其中之氮即與鎂化合，而成氮化鎂 (Mg_3N_2)。末後察知每 100 體積之潔淨空氣中，將氧除去後，所餘之體積 79 分內，氮佔 78 體積，而氫族元素共佔 1 體積。

47. 空氣係混合物而非化合物 空氣雖由數種氣體合成，然為一混合物而非化合物，其理由如下：

(1) 空氣中氧氮重量之比例，均非適為其原子量之整數倍，故不能以化學式表明之，可知空氣並非化學的結合體。

(2) 以氧 21 體積與氮 78 體積混合之，並不發

生何種化學現象——如發熱或吸熱與體積變更等——所成之氣，與空氣無異。

(3) 當空氣溶解於水後，氧氮體積之比，不為 21 : 78 (1 : 4)，而近於 35 : 65 (1 : 2)。如空氣為化合物，則氧氮體積之比，不當因溶解而少異。

(4) 若將液體空氣蒸發之，則氮先揮發而氧在後；如空氣為化合物，則氧氮當一併蒸發，而不應分開。

48. 空氣之性質 空氣為無色無臭無味之氣體，略能溶解於水，在常溫及常壓下，水 100 體積約僅溶空氣 2 體積；此些微之空氣，即水棲動物所恃以生存者也。其一公升之重為 1.2928 公分，較氫氣重 14.38 倍。在海面上空氣之壓力，每平方公分上平均為 1033.6 公分。空氣在低溫加大壓力，則可變為淡藍色之液體，其沸點約為 -190°C 。若再以液體氫冷卻之，則變成無色之固體，其熔點約為 -250°C 。

49. 空氣中全體成分恆一定不變 空氣中氧之一部分，常由呼吸，燃燒及腐爛等作用，與碳化合而

成二氧化碳，因之，氧量似有減少。然取曠野間之純潔空氣分析之，則知其全體成分始終不變，其原因約有三種：

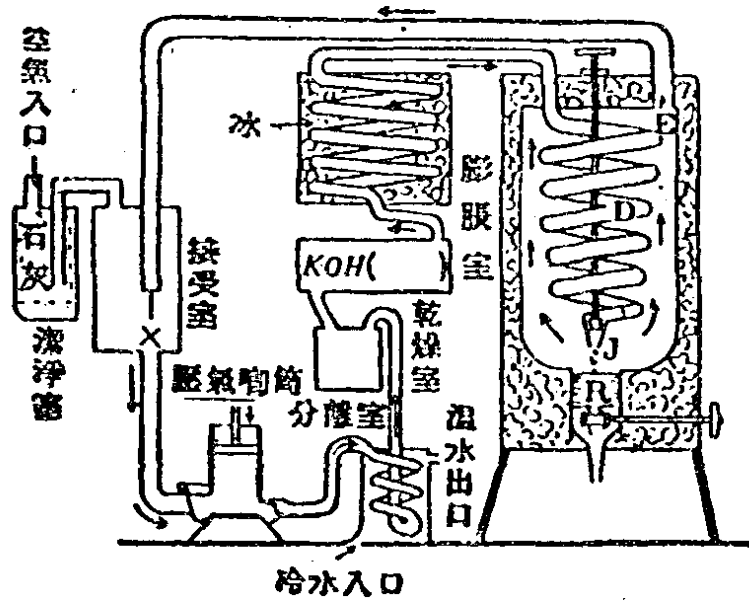
(1) 由呼吸，燃燒，腐爛諸作用所生之二氧化碳，得賴植物之化合作用而復分出其氧，故不致使空氣中之二氧化碳過多，或氧過少。

(2) 風常鼓蕩空氣，使各地之空氣常相調和，故無改變特異之處。

(3) 空氣之體積極大，而改變之量，與空氣全體相較，則甚小，故全體成分不顯改變。

50. 液體空氣 凡氣體受壓而體積縮小時，則必放出熱；反之，壓力減小而體積膨脹時，則必吸收熱。利用此理，將 200 氣壓下之空氣，急減其壓力，使之膨脹，則溫度必因之下降。再壓縮此低溫之空氣，復急使之膨脹，則其溫度愈低。如是多次，終能使空氣液化。1895 年林得 Linde 氏首先應用此理，製得液體空氣。其後克勞得 Claude 氏復將林得氏之液化空氣機改良之。圖 32 即示現時通用之空氣液化裝置。空氣由壓氣唧筒以高壓力壓縮之。

此時所生之熱，於通過螺旋冷卻管時除去之。壓縮空氣經膨脹室中之D管而出J口時，因室中氣壓較低，立即膨脹，同



32 圖

時吸收多量之熱，經 E 管而復返於空氣室中。依此可繼續將低溫之空氣壓縮，終至成爲液體而流於 R 器中。

初製出之液體空氣，常帶有乳濁色之固體，乃凝固之二氧化碳氧冰是也。若將此等物質濾去，則純粹之液體空氣爲淡藍色，富流動性。因氮較氧不易凝結，故液體空氣含氧甚富，其重約佔 54% (平常空氣中僅含 23.2%)，實爲今日工業上取氧之大來源。液體空氣極易蒸發，可用迪華瓶 Dewar flask (圖33) 保存之。

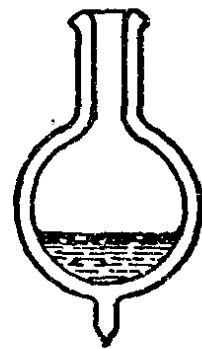


圖 33

瓶由兩層玻璃製成，兩玻璃之間爲真空，能防止熱因傳導而散逸；外層之內面，又常塗以銀，藉以阻止熱因輻射而散逸。

51. 氫族元素 氬 Argon, 氖 Neon, 氦 Helium, 氪 Krypton, 氙 Xenon 五種元素稱爲氫族元素，均存在於空氣中，而爲量甚微，均不能與其他元素化合。茲分述如下：

(1) 氬 1892 年英人萊理勳爵 Lord Rayleigh 與雷姆賽 Ramsay 氏測知由空氣製得之氬，每公升重 1.2572 公分，由氮之化合物製得之氬，每公升重 1.2506 公分，前者較後者稍重；二氏遂疑及空氣中之氮，必尚有較重之氣體混於其中。厥後詳加研究，乃於 1894 年發見氬。

氬亦爲無色無臭無味之氣體，在空氣中約佔體積之 0.94%，較氮約重 1.4 倍，不能成化合物。其沸點爲 -186.9°C 。熔點爲 -189.5°C 。

(2) 氦 1868 年英人洛克奕 Lockyer 氏以分光鏡探知太陽氣圈中含有一種爲地球上尙未發見之新元素，而名之曰氦。至 1895 年雷姆賽氏始於

試驗鈹鈾礦 Cleveite 時發見氮素；氏又證明空氣中亦含有微量。

氮亦爲無色無臭無味之氣體，在空氣中約佔體積之 0.00014%，爲一切氣體之最難液化者。1908 年荷蘭物理學家奧涅斯 Ounes 氏始設法令其液化，沸點爲 -268.5°C ，若令液體氮急速蒸發，則可得 -271°C 之低溫，較之絕對零度僅差 2°C 耳。

氮比空氣約輕 7 倍，除氫外，爲已知諸氣體中之最輕者，且無可燃性，故爲灌氣球或飛艇用之最良氣體。在氮未發明以前，氣球中都灌氫氣或煤氣，然此二種氣體皆易於爆炸者也。及歐戰期中，美國政府因其國中所產天然氣中含有氮氣，始用之以灌氣球及飛艇，成績甚優。自此乃成氮之主要用途之一。

(3) 氦, 氖, 氙 1898 年雷姆賽氏及特拉味斯 Travers 氏將由空氣中取得之氫，以液體氫使之凝固，然後徐徐蒸發此固體，因更發見氦, 氖, 氙三種元素。氦之沸點爲 -239°C ，氖爲 -152°C ，

氫爲 -109°C ., 故利用其沸點之不同, 得使之彼此分離也.

氦, 氖, 氬三種元素之形性, 與氫及氦相似, 均不能與別種元素化合. 惟氦, 氬在工業上可用以灌充電燈泡, 氦能發強紅光, 俗稱年紅燈 Neon light. 氬有增光保鎢絲之功用.

問 題

- (1) 述實驗室及工業上製氮之方法.
- (2) 氧, 氫及氮如何區別?
- (3) 試計算氮對於空氣之比重.
- (4) 空氣若爲純氧或氮, 於人生有何關係?
- (5) 由空氣 10 公升, 能製出氮若干重量? 此時空氣之溫度爲 15°C ., 壓力爲 750 公釐.
- (6) 空氣爲混合物抑爲化合物? 試舉數種理由說明.
- (7) 空氣中氧, 氮之體積, 各用何法測定?
- (8) 空氣每 100 體積有氧 21 及氮 78 體積, 試計算氧氮重量之百分比.
- (9) 試述三種由空氣中除去氧氣之方法.
- (10) 試繪圖說明氧氣在空氣及動, 植界之循環.
- (11) 試述液化空氣之原理.

(12)物質在液體空氣中燃燒，比在氣體空氣中猛烈，何故？

(13)以冰投入液體空氣中，則液體空氣立起猛烈之沸騰，說明其理。

(14)有一盛氫化鈣之玻管，重 30.1293 公分，若以某體積之空氣，重 15.2134 公分，通過管中，則管重變為 30.3405 公分。試求空氣中水蒸氣之百分率。

第六章 原子說

52. 定律與假說 由觀察與實驗而得之科學上之事實，經過比較分類及概括等程序，而後將同類事實間之關係以簡約之敘述表出之。此種敘述，稱為定律 Law.

科學上之諸多事實，往往知其然而不知其所以然，因此特設假想以說明其故，此種假想稱為假說 Hypothesis. 由假設演出之結果，須與所觀察之事實一致；否則，當另立新假說，再事研求，務期執因驗果，一一符合而後已。假設之於科學，甚關重要，因一方可以說明已知之事實，一方可以導出更新之學理。化學之全體，幾多半受假說之支配。確能說明多數事實之假設，通常稱之曰學說 Theory.

53. 原子說 以前所述如物質不滅律，定比定律，倍比定律及氣體反應定律等，僅指明已然之事實，並未能知其所以然，故須立學說以說明其故。1802年英人道爾頓 Dalton 1766—1844 (圖34) 始創立原

子說 Atomic theory 如下：

(1) 各種元素均由至微至細而不能復分之顆粒所構成，此種顆粒，稱為原子 Atom.



圖 34

(2) 同元素各原子之質量相等，其性質亦相同；

異元素之原子則互異。原子無論經過何種變化，其質量均不變。

(3) 異類原子能結合而成為化合原子 Compound atom，即今所謂分子 Molecule 是也。

(4) 異類原子互相化合時，各類原子之數，必互成一簡單之整數比。

54. 原子與分子之區別 道爾頓氏曾以原子名化合物及元素之最小顆粒。一化合物中至少須含有二種不同之原子。例如水之顆粒當含有氫氧二種原子，方能成立。然水之顆粒及其氫氧成分之顆粒，統名之曰原子，未免混淆。其後化學家以元素之最小顆粒名為原子，以二個以上原子結合而成之顆粒名為

分子 Molecule. 同類原子相結合，成爲元素之分子；例如氫氧各以其二原子結合，而成氫氧之各分子是也。異類原子相結合，成爲化合物之分子；例如氫之二原子與氧之一原子結合，而成水之各分子是也。故分子爲組成物質之單位，而原子又爲組成分子之單位。分子可分爲原子，而原子則不能復分。

55. 原子說在理論上之價值

(1) 原子說與物質不滅律 原子無論經過何種變化，其質量既均不變，則物質經過任何變化後，其質量亦自不變，故原子學說能與物質不滅律相符。

(2) 原子說與定比定律 由原子說，而知原子與原子化合，皆有一定之比例。例如水之每一分子，係由氫之二原子與氧之一原子化合而成；故水之各個分子中，均當含有等量之氫，亦均當含有等量之氧。簡言之，即此化合物之成分，其重量上有一定之比例也，故原子說頗與定比定律相符。

(3) 原子說與倍比定律 考氫二原子不限定與

氧一原子相化合，而成水一分子。若情形不同，則氫二原子更能與氧二原子相化合，而成過氧化氫一分子。同類原子之重量既相等，則在此二種化合物中氫之重量相等，而氧之重量即成一與二之比。此外異類原子之化合，尙有其他之比例；例如甲元素之二原子可與乙元素之三原子或五原子相化合，而成二種化合物。此二化合物中甲元素之重量相等，而乙元素之重量則成三與五之比。故原子說又頗與倍比定律相符。

56. 亞佛加德羅之假說 給呂薩克氏在發見氣體反應定律之後，而求其與道爾頓氏原子說之關係，因提出一假說曰：凡氣體在同溫度同壓力時，其等體積中，皆含有同數之原子。意即謂一體積之氧如含 n 個原子，二體積之氫即含 $2n$ 個原子。但由實驗已知一體積之氧與二體積之氫相化合則成二體積之水蒸氣。依上假說即 n 個原子之氧與 $2n$ 個原子之氫相化合，則成 $2n$ 個分子之水蒸氣；亦即用一個原子之氧與二個原子之氫，能化合成二個分子之水蒸氣也。然一分子之水蒸氣，至少含有一個原子之氧，

按此則所用之每個原子之
 氧，必分割為二部分而後可。
 道爾頓氏以此說與其原子說
 矛盾，當時深反對之，故此
 假說未能成立。

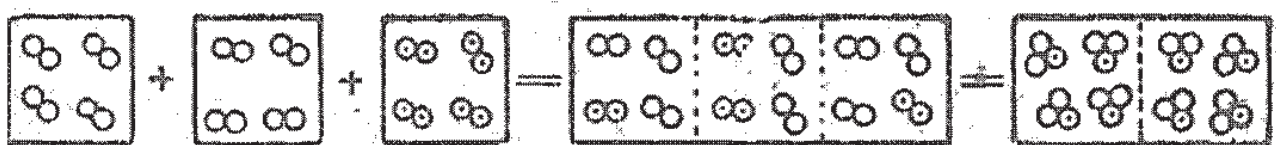


1811 年意大利物理學家
 亞佛加德羅 Avogadro 氏 (圖

圖 35

35) 以極有根據之推論，創出以下之假說：在同溫度
 同壓力時，同體積之一切氣體均含有同數之分子。此
 假說即稱為亞佛加德羅假說 Avogadro's hypothesis.

亞氏又假定氫，氧，氮，氯等氣體之一分子，各由其
 二原子構成。今設一體積之氫及一體積之氧，各含
 四分子，則氫氧化合成水蒸氣時之關係，可用下圖
 表明之：



氫 氧
 2 體積氫與 1 體
 積氧尚未混合

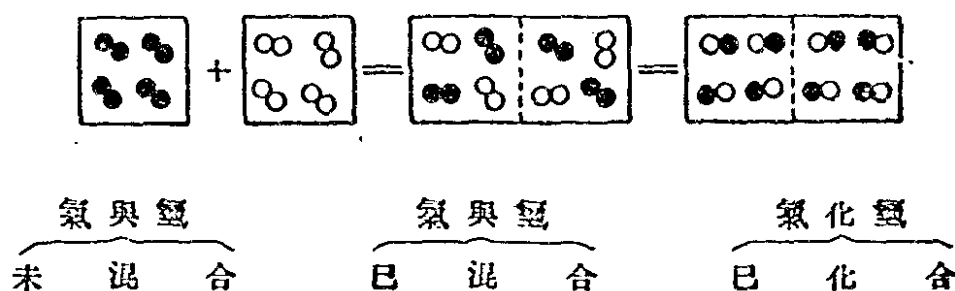
氫 與 氧
 已 混 合

水 蒸 氣
 已 化 合 成 為 二
 體 積 之 水 蒸 氣

細觀上圖，而知四分子之氧恰足製八分子之水蒸

蒸氣之用，而氧之每一分子，即無異分割為二部分矣。此正與原子說相符。

又由實驗測知一體積之氯，能與一體積之氫化合，而成二體積之氯化氫 HCl，用圖表之如下：



由此足證藉亞佛加德羅假說，可以說明氣體反應定律與原子說之關係。又氣狀物質之分子量亦可藉此假說測定之，故其重要不亞於定律。

57. 原子量 各種原子甚小，其實重不能直接測之，然其互相比較之重量，已有種種方法，可以測定。此各種原子互相比較之重量，稱為**原子量** Atomic weight.

原子量既為各種原子互相比較之重量，則當測定各種原子量時，須先選一種原子為標準而後可。昔時化學家曾因氫之原子最輕，故選氫原子為標準，而定其原子量為 1。其他各種原子之重為氫原子之重

之若干倍，其原子量即為若干。例如氧原子之重為氫原子之重之15.87倍，故氧之原子量即為15.87。但近今為便利計，改用氧原子為標準，而定其原子量為16*。其他各種原子之重與氧原子之重之比，為何數比16，其原子量即為何數。例如鈦原子之重與氧原子之重之比，為1.008比16，則鈦之原子量為1.008；汞原子之重與氧原子之重之比，為200.6比16，則汞之原子量為200.6。故原子量之界說，得另表之如下：

原子量者為各元素之一原子與氧之原子量相比之重量也。

* 各種原子量常以分析法測定之。考氫與他元素化成之化合物，不及氧與他元素化成之化合物為多，故測各種原子量時，可直接分析之物質，多為他元素與氧之化合物，而非與氫之化合物。故由分析而測得之各重量，為他種原子與氧原子比較之重量。若以氫原子為原子量之標準，則須先求氫原子與氧原子比較之重量，而後能求各種原子與標準氫原子比較之重量。但欲測氫原子與氧原子比較之重量，頗難精密。設此比而變，則他元素之原子量，亦將隨之而變，故原子量之標準，自以捨氫取氧為宜。然定氧之原子量為1，則較氧為輕之元素之原子量，即為小數，不便計算。1906年萬國原子量委員會議定以氧原子為原子量之標準，而定其數值為16，如此則各種原子量得直接由分析法測定之矣。且各種原子量之數值，與舊時以氫原子為標準時無大差異。

58. 分子量 某物質之一分子內各原子量之總和，稱爲該物質之分子量 Molecular weight. 例如氫一分子含有二原子，故其分子量爲 $(1.008 + 1.008)$ ，即 2.016；氧一分子亦含二原子，故其分子量爲 $(16 + 16)$ ，即 32；水一分子含氫二原子及氧一原子，故其分子量爲 $(1.008 + 1.008 + 16)$ ，即 18.016. 分子由原子組成，而原子量又爲各元素之一原子與氧原子量相比之重量，故分子量之界說，得另表之如下：

分子量爲各物質之一分子與氧之分子量相比之重量也。

59. 藉亞佛加德羅假說測定分子量法 * 氣體與可化爲氣體之物質之分子量，可藉亞佛加德羅假說以測定之。因同體積之氣體既含有同數之分子，則同體積二氣體之重之比，即二氣體之分子量之比也。設於同溫度同壓力下，已權知某氣體一定體積之重，及同體積之氧之重，則某氣體之分子量，可依下式表之：

* 用此法測定分子量，僅限於化合物之爲揮發性者，倘遇不能揮發之化合物，而欲求其分子量時，則須用他法（參看第94節）。

$$\frac{\text{一定體積某氣體之重}}{\text{同體積之氧之重}} = \frac{\text{某氣體之分子量}}{\text{氧之分子量}}$$

$$= \frac{\text{某氣體之分子量}}{32}$$

∴ 某氣體之分子量

$$= \frac{\text{一定體積某氣體之重}}{\text{同體積之氧之重}} \times 32.$$

由上式可知凡氣體對於氧之比重之32倍，即為其分子量。茲將數種普通氣體物質或物質蒸氣一公升之重，比重及分子量，列表於下：

氣體或蒸氣	每一公升之重 (0°C. 及760mm)	比 重	分 子 量
氧	1.429	1(標準)	32.00
氫	0.08987	0.063	2.016
氮	1.25	0.875	28.00
氯	3.166	2.216	70.92
水蒸氣	0.8045	0.563	18.016
二氧化碳	1.9649	1.375	44.00

60. 藉化學分析測定分子量法 分子量之不能用前法測定者，可用此法測定之。例如有一物質，先

用定性分析法分析之，知其為氫，硫，氧三種元素所組成。次用定量分析法分析之，而知氫重佔2.04%，硫重佔33.50%，氧重佔64.46%。今將此三數以各該元素之原子量除之，則得各元素原子之數如下：

$$\frac{2.04}{1(\text{氫之原子量})} = 2.04 \text{ 氫原子之數}$$

$$\frac{33.5}{32(\text{硫之原子量})} = 1.04 \text{ 硫原子之數}$$

$$\frac{64.46}{16(\text{氧之原子量})} = 4.0 \text{ 氧原子之數}$$

以上三答數中之小數，均可略去不計，蓋分析時未能十分精確也。故取其整數即可。由此可知該物質之各分子為二原子氫，一原子硫及四原子氧所組成，即硫酸是也。將一分子內所含各原子之原子量相加，即得硫酸之分子量矣。

用上法所求得之數值，有時不能即認為某物質之分子量，故仍須用他種方法證明之。例如過氧化氫據定量分析，知其中氧佔重量94.07%，氫佔5.93%，按上法，則得：

$$\frac{5.93}{1(\text{氫之原子量})} = 5.93$$

$$\frac{94.07}{16(\text{氧之原子量})} = 5.88$$

但 5.93 與 5.88 相近，即可視為 1:1，是過氧化氫一分子內祇含有一原子氫與一原子氧矣。若然，則其分子量當為 $1.008 + 16 = 17.008$ 也。實則過氧化氫之分子量為 34.016，較上法所計算者恰大二倍。

61. 公分分子量及公分分子體積 分子量為不名數，並非表斤兩等之一定的重量也。然在化學計算上，常將分子量以公分為單位而表示之，稱為公分分子量 Gram molecular weight。例如氧之分子量為 32，則其公分分子量為 32 克；水之分子量為 18.016，則其公分分子量為 18.016 克。餘類推。

在標準境遇時，氧一公升之重為 1.429 克故其一公分分子量在標準境遇時所佔之體積當為 $\frac{32}{1.429}$ ，即 22.4 公升。其他各種氣體之公分分子量，各以其在標準境遇時之 1 公升之重除之，亦均得 22.4 公升之體積。由此可得一結論：

凡氣體之一公分分子量，在標準境遇時皆佔 22.4

公升之體積，稱爲公分分子體積 Gram molecular volume.

故若在某溫度某壓力下取一定體積之氣體而權其重量，更化該氣體之體積至標準境遇時之體積，求出其一公升之重量，

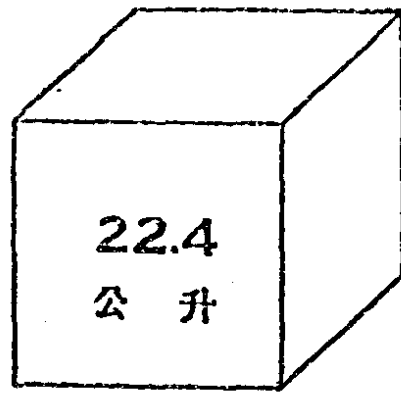


圖 36

再以 22.4 乘之，即得該氣體之分子量。因此：

某氣體之分子量 = 某氣體在標準境遇時一公升之重量 $\times 22.4$.

62. 原子量之測定法 測定原子量之方法，可分三步：如欲測氮之原子量，(1) 先將許多可揮發之含氮化合物藉亞佛加德羅假說以測定其分子量；(2) 分析此等化合物以求其含氮之百分率；(3) 以每一分子量乘其百分率，即得每一分子量中含氮之重量。下表中之各數，即皆由上法求得者：

氮之化合物	大概分子量	氮之百分率	一分子量中含氮之重量
氧化亞氮(N_2O)	44.13	63.70%	28.11
氧化氮(N_2O_2)	60.00	46.74%	28.04

二氧化氮(NO_2)	46.00	30.49%	14.03
氨(NH_3)	17.05	82.28%	14.03
硝酸(HNO_3)	63.03	22.27%	14.03

各分子量中含氮之最小量，即為氮之原子量，因此多種氮化合物中，必有一種之一分子祇含氮一原子也，故氮之原子量平均約等於14。

問 題

- (1) 試述定律與假說之區別，及二者在化學上之價值。
- (2) 試述道爾頓氏原子說之要點。
- (3) 試述原子說與物質不滅律，定比定律，倍比定律及氣體反應定律之關係。
- (4) 述明下列各名詞之意義；(a)原子量，(b)分子量，(c)公分分子量，(d)公分分子體積。
- (5) 何以近時取氧原子為原子量之標準，且定其數值為16？
- (6) 何為亞佛加德羅假說？並述明如何能藉此假說以求氣體物質之分子量。
- (7) 二氧化硫對於氧之比重為2，試求其分子量。
- (8) 甲烷 CH_4 對於氧之比重為 0.5，試求其分子量。
- (9) 試述原子量之測定法。

第七章 分子式方程式及原子價

63. 分子式 元素之符號，不僅用以代表元素之名，且可以代表各元素之原子量。例如符號 O，不僅代表氧元素，且兼以代表其原子量 16；符號 Hg 不僅代表汞元素，且兼以代表其原子量 200.61 也。又如氧化汞之一分子，係由汞氧之各一原子化合而成，故用 HgO 可以代表氧化汞之一分子，且可表明其分子量為 $200.61 + 16$ ，或 216.61 也。

若物質之一分子，含同元素之數個原子時，則附記其數於符號之右下首以別之。例如氫，氮，氧，氫各一分子，皆由其二原子而成，其分子即分別以 H_2, O_2, N_2, Cl_2 表之；臭氧之一分子係由氧三原子而成，其分子即以 O_3 表之；水一分子係由氫二原子及氧一原子而成，其分子即以 H_2O 表之。如此以元素符號表明各物質之分子之程式，稱為分子式 Molecular formula.

64. 分子式之涵義 用分子式表示物質之組成，

殊覺便利，因由分子式可知以下四事：

- (1) 由分子式可知某物質由何種元素所成。
- (2) 由分子式可知某物質之各分子，由何種元素之若干原子所成。
- (3) 由分子式可知某物質各分子中所含各元素之重量之比。
- (4) 由分子式可知某物質之分子量——因分子量等於其所含各原子之重量之總和。

例如由硫酸之分子式 H_2SO_4 可知：

- (1) 硫酸由氫，硫及氧三種元素所成。
- (2) 硫酸之各分子由氫二原子，硫一原子及氧四原子所成。
- (3) 硫酸各分子中，氫重2.016分，硫重32.06分，氧重64分。
- (4) 硫酸之分子量為 $2.016 + 32.06 + 64$ 或 98.076。

65. 藉分子式求組成之百分率法 化合物中所含各元素之重量之百分率，可藉分子式及原子量算出之。例如氯酸鉀之分子式為 $KClO_3$ ，鉀之原子量為 39，氯為 35.5，氧為 16，則該分子式表示：

鉀重.....	39.0
氯重.....	35.5
氧重.....	$16 \times 3 = 48.0$
氯酸鉀重.....	122.5

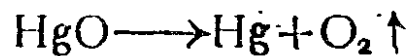
用百分數表示，則氯酸鉀中含：

$$\text{鉀重} = \frac{39}{122.5} = 0.318 \text{ 或 } 31.8\%$$

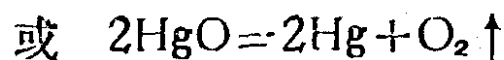
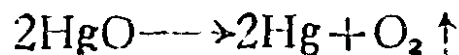
$$\text{氯重} = \frac{35.5}{122.5} = 0.290 \text{ 或 } 29.0\%$$

$$\text{氧重} = \frac{48}{122.5} = 0.392 \text{ 或 } 39.2\%$$

66. 化學方程式 各種化學變化，以辭句表之，不如以式表之較為簡明。例如氧化汞加熱，則分解為氧與汞之變化，可列式如下：



依物質不滅律，上式右方原子之總數，須與左方原子之總數相等，故應書為下式：



通常以分子式及元素符號列記於→號(或=號)之

兩邊，以表明化學變化之式，稱爲**化學方程式**
Chemical equation.

化學方程式不但能表明各種化學變化，且可表明參與變化之各物質間，及生成物間之重量比例或體積比例。然變化之何以起，與同時發生何種現象，則非化學方程式所能表明矣。

已確知之化學變化，方可以化學方程式表之，而不可用以推測某種未知之化學變化。如氧化汞加熱，則分解爲氧與汞，可以 $2\text{HgO} \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2 \uparrow$ 表之；然不能因此而推測鐵之氧化物加熱，亦有同樣之分解，而以 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \uparrow$ 表之，因實際上並不起此變化也。

67. 化學方程式之作法 作化學方程式時，須經過以下之歷程：

- (1) 須查知何者爲原用物質，何者爲生成物質。
- (2) 須查知原用各物及生成各物之分子式。
- (3) 將原用各物之分子式以(+)號聯絡，列於左方；將生成各物之分子式亦以(+)聯絡，列於右方；中間用→號(或=號)連之，以表示化學變

化之方向。

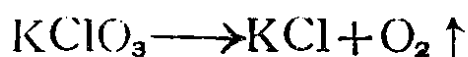
(4) 修正 \rightarrow 號或 $=$ 號左右各分子式之係數，使兩方之原子總數相等。

例如欲作以氯化鉀製氧之方程式，則

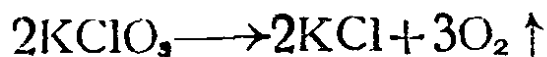
(1) 須知氯酸鉀為原用物質，氧與氯化鉀為生成物質。

(2) 須知氯酸鉀之分子式為 KClO_3 ，氧為 O_2 ，氯化鉀為 KCl 。

(3) 將分子式 KClO_3 列於左方； O_2 及 KCl 以 (+) 聯絡，列於右方；中間以 \rightarrow 號（或 $=$ 號）連之，共為下式：



(4) 修正 O_2 之係數為 3 倍， KClO_3 之係數為 2 倍，因之 KCl 之係數亦須 2 倍，則兩方之原子總數始相等。故前式應改書如下：



〔注意〕 分子式前之係數，為指全分子式之倍數，是以 2KClO_3 與 $2(\text{KClO}_3)$ 相同。而尾數之附於元素符號之右下方者，僅指明分子式中所含

某一原子之數，故 KClO_3 與 $\text{KCl}(\text{O})_3$ 或 $(\text{K} + \text{Cl} + 3 \times \text{O})$ 相同。

68. 原子價 試比較氯化氫 HCl ，水 H_2O ，氨 NH_3 ，及甲烷 CH_4 四種氫化合物之組成，可知元素不同，則與其一原子相化合之氫原子數，亦因之而異。即氯一原子僅可與氫一原子相化合；氧一原子則可與氫二原子相化合；氮一原子可與氫三原子相化合；碳一原子可與氫四原子相化合也。如此與某元素一原子相化合之氫原子之數，稱為某元素之原子價 Valence。

考氫之一原子，至多祇能與他元素之一原子相化合，而未有與他元素之二原子或三原子相化合者。故化學家定氫之原子價為一，以為決定其他原素之原子價之標準，由是凡元素之一原子與氫一原子相化合者，則此元素之原子價即為一價 Univalent，故氯之原子價為一價。凡元素之一原子能與氫二原子相化合者，則此元素之原子價即為二價 Bivalent，故氧之原子價為二價。同理，氮之原子價為三價 Trivalent，碳之原子價為四價 Tetravalent。此外尚有五價

Pentavalent, 六價 Hexavalent 等元素, 惟猶未見有過八價 Octavalent者, 大多數之原子價皆不過四價。

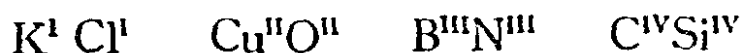
若某元素不能與氫直接化合, 而能與已知原子價之元素化合時, 則其原子價亦可決定。例如鈉不易與氫直接化合, 而極易與氯化合成氯化鈉 NaCl; 氯之原子價既為一價, 則鈉之原子價亦為一價; 但就實際上之氫化鈉 NaH 言, 亦可決定鈉為一價也。又如鎂不能與氫直接化合, 而能與氧化合成氧化鎂 MgO, 氧之原子價既為二價, 則鎂之原子價亦必為二價矣。餘可類推。

元素之原子價, 可用特別之法以標記之。通常多於元素之旁附一短線, 或於符號右肩標一羅馬數碼, 以表示原子之價數。茲舉例如下:

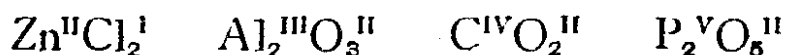
一價	H—	H ^I
二價	O=	O ^{II}
三價	N≡	N ^{III}
四價	—C—	C ^{IV}

69. 原子價與化合比例 凡二元素相化合時,

各種原子之比例，恆視各元素之原子價而定。原子價相同之二元素相化合時，各元素原子之數常相等。例如：



原子價相異之二元素相化合時，則一元素之原子價總數，必等於他元素之原子價總數。例如：



學者若對於某元素之原子價未明時，可藉上述之理以求之。例如未知鈾 (Thorium) 之原子價為若干，但已查出其氧化物之分子式為 ThO_2 ，此式中氧二原子之總價為四，則鈾一原子之價亦必為四無疑也。

70. 原子價之變遷 有多種元素之原子，當化合時因情形不同，乃能成數種原子價不同之化合物。例如氧化亞銅 (Cu_2O) 之外，尚有氧化銅； (CuO) 氯化亞鐵 ($FeCl_2$) 之外，尚有氯化鐵 ($FeCl_3$)；硫化氫 (H_2S) 之外，尚有二氧化硫 (SO_2) 及三氧化硫 (SO_3) 等是。可知銅之原子價可為一價或二價，鐵之原子價可為二價或三價，而硫之原子價可為二價，四價或六價也。但此原子價不同之元素，皆有一正原子

價Normalvalence. 各原子若依正原子價而化合，則所成之化合物甚安定；若不依正原子價而化合，則所成之化合物常不安定。

71. 根價 由二種或二種以上之原子相結合而成之原子團，在種種化學變化中，始終結成一團，與一原子之作用相似，若是之原子團，稱之曰**根** Radical.

根亦有價，特稱爲**根價** Valence of radical. 根價亦以氫之原子價爲標準，例如硝酸(HNO_3)中之硝酸根(NO_3)，與氫一原子相結合，故爲一價根；硫酸(H_2SO_4)中之硫酸根(SO_4)，與氫二原子相結合，故爲二價根；又如磷酸(H_3PO_4)中之磷酸根(PO_4)爲三價根，矽酸(H_4SiO_4)中之矽酸根(SiO_4)爲四價根是也。

茲就重要元素之原子價及重要之根價列表於下，學者須熟記之：

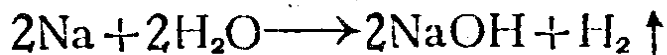
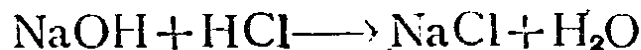
一價	*Cu(CuO)	(CO ₃)	Pt
Na	Ca	(SiO ₃)	C
K	Sr	三價	Si
*Cu(Cu ₂ O)	Ba	·Al	*S(SO ₂)
Ag	Ra	*Cr(CrCl ₃)	(SiO ₄)
Au(AuCl)	Mg	*Fe(FeCl ₃)	五價
Hg(HgCl)	Zn	*Co(Co ₂ O ₃)	*N(N ₂ O ₅)
H	*Hg(HgCl ₂)	*Au(AuCl ₃)	*P(PCl ₅)
F	*Sn(SnCl ₂)	B	*As(As ₂ O ₅)
Cl	*Pb(PbCl ₂)	*N(NH ₃)	六價
Br	*Cr(CrCl ₂)	*P(PCl ₃)	*S(SO ₃)
I	*Mn MnCl ₂)	*As(AsCl ₃)	W(WCl ₃)
(OH)	*Fe(FeCl ₂)	Bi	*Cr(CrO ₃)
(CN)	*Co(CoCl ₂)	(PO ₄)	七價
(NO ₃)	·Ni	四價	*Cl(Cl ₂ O ₇)
(ClO ₃)	*S(SH ₂)	*Sn(SnCl ₄)	八價
(MnO ₄)	O	*Pb(PbO ₂)	Os(OsO ₄)
二價	(SO ₄)	*Mn(MnO ₂)	Ru(RuO ₄)

72. 原子價與分子式 原子價可助記憶分子式或造成分子式。設已知二元素之原子價，其所成之化

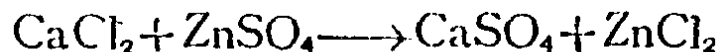
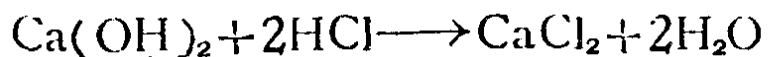
*表示該元素帶有數種原子價者。

化合物在未測定其組成以前，即可預知該化合物之分子式。例如已知鉀與氯各為一價元素，則知氯化鉀之分子式必為KCl。已知鋁為三價元素，硫酸根為二價根，則知硫酸鋁之分子式為 $Al_2(SO_4)_3$ 。又如已知兩種元素組成一種化合物之分子式，則各該元素之他種化合物之分子式亦可以預知。例如已知氧化鈦之分子式為 ThO_2 ，即可預知硝酸鈦之分子式為 $Th(NO_3)_4$ 也。

73. 原子價與方程式 凡同原子價之二元素相化合時，則一原子與一原子相結合。在化學變化中各元素亦照此同樣之比價，彼此置換。例如以下之方程式。顯明一價之鈉一原子，可置換一價之氫一原子

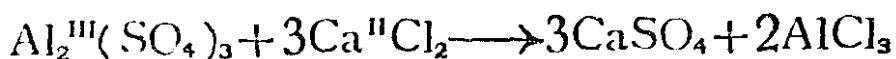
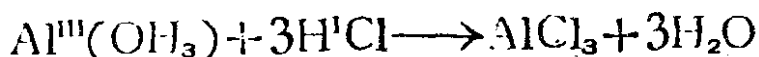


又如二價之鈣一原子，可置換一價之氫二原子，或二價之鋅一原子：



又三價元素之一原子，可置換一價元素之三原子；

三價元素之二原子，可置換二價元素之三原子。



學者既明以上所述，則一遇化學變化，自不難書出其方程式也。

74. 當量 各元素與氫一原子量互相化合或互相置換之重量稱為當量 Equivalent weight. 例如氧 16 分能與氫 2.016 分化合而成水，已知 1.008 (即 $\frac{2.016}{2}$) 為氫之一原子量，則 $\frac{16}{2}$ 或 8 即為氧之當量。又在方程式 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$ 中，鋅 65.4 分能置換氫 2.016 分。1.008 既為氫之一原子量，則 $\frac{65.4}{2}$ 或 32.7 即為鋅之當量。

凡不能與氫直接化合之元素，而能與已知當量之元素化合時，則其當量亦可測知之。例如銀之當量，得由氯化銀 AgCl 之成分，而知銀 108 分能與氯 35.5 分相化合。已知氯之當量為 35.5，故銀之當量為 108。

又一元素亦有數個當量者，例如下列二種銅之氧化物中，銅與氧之比為

氧化亞銅 Cu_2O 63.6 : 8

氧化銅 CuO 31.8 : 8

在氧化亞銅中，銅63.6分與氧8分化合；在氧化銅中，銅31.8分與氧8分化合。8既為氧之當量，故銅在氧化亞銅中之當量為63.6；在氧化銅中為31.8。總之某元素之原子價有變化時，其當量亦隨之而變化也。

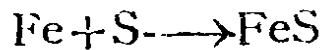
原子量，原子價及當量三者之關係可用例說明之。例如氧原子量為16，原子價為2，當量為8。而16以2除之，商數恰等於8。由是得一公式如下：

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

設已知某元素之原子量及原子價，即可推算其當量。

75. 藉化學方程式計算重量法 化學方程式可以表明參與化學變化之各物質及生成物間之重量上或體積上之關係，前已言之矣。故在化學工業上，設已知所用原料之重量，則產品之額，即可藉化學方程式以計算之。設有鐵 100 公分與適量之硫黃化合，問能製成硫化鐵(FeS)若干公分？

依化學方程式；



即鐵56分與硫黃32分化合，能成硫化鐵88分。今用鐵 100 公分能製成硫化鐵 x 公分，則可得比例式如下：

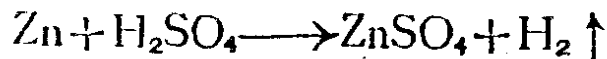
$$56:88 = 100:x.$$

$$\text{解之 } x = \frac{88 \times 100}{56} = 157.14 \text{ 公分.}$$

故鐵 100 公分與適量之硫黃化合，可製成硫化鐵 157.14 公分也。

76. 藉化學方程式計算體積法 關於體積之問題，亦可藉化學方程式以計算之。例如用鋅80公分與稀硫酸相作用，能製出氫若干公升(在標準境遇時)？

依化學方程式：



65

$$\begin{array}{c} 2 \\ 22.4 \text{ 公升} \end{array}$$

知鋅 65 公分與稀硫酸相作用，可製出氫 2 公分即 22.4 公升。今用鋅 80 公分，以製氫氣，亦可得比例式如下：

$$65:22.4=80:x,$$

$$\text{解之 } x = \frac{22.4 \times 80}{65} = 27.57 \text{ 公升.}$$

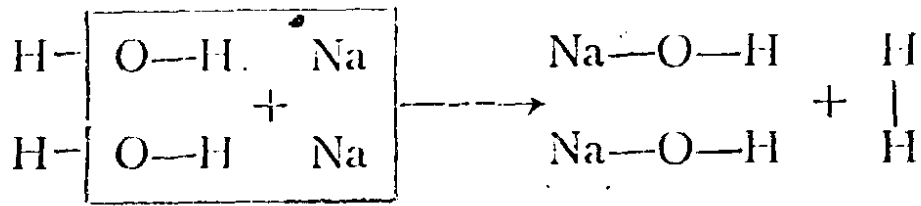
故用鋅80公分與稀硫酸相作用，能製出氫27.57公升也。

77. 構造式 表示物質中原子結構之方程式，稱為構造式 Structural formula. 原子在物質中真正之位置，固無從窺測，但化學家根據各物質之性質，推知原子構成物質時，其組織皆有一定規則，故於分子式之外，另立構造式以表之。

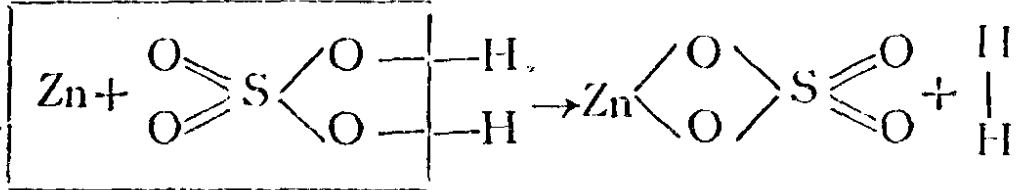
表示構造式之方法，即於元素符號之旁，畫短線以表之。各原子互相結合時，其所畫之短線，應與其原子價數相同。例如氫之原子價為一，故氫一分子之構造式即為 H—H；氧之原子價為二，故氧一分子之構造式即為 O=O；同理，水一分子之構造式即為 H—O—H 是也。

各種化學反應亦可用構造式表明之，茲舉數例於下：

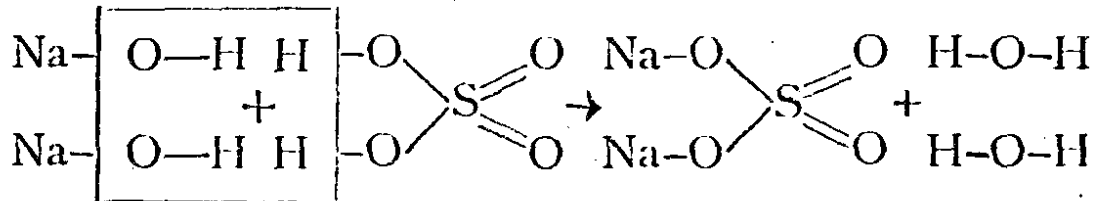
(1) 投鈉於水，則生氫氧化鈉與氫；



(2) 鋅與稀硫酸相作用，則生硫酸鋅與氫：



(3) 氫氧化鈉與硫酸相中和，則成硫酸鈉與水：



問 題

(1) 試填註後表內各化合物之分子式：

名 稱	鉀	氯	氧	錳	鈉	氫	硫	鐵	鋇	鉛	鋅	分子式
原子量	39.09	35.46	16	51.93	23	1.008	32.06	55.84	137.37	207.2	65.38	
氫酸鉀	39.09	35.46	48									
氯化鉀	39.09	35.46										
二氧化錳			32	51.93								
過氧化鈉			32		46							
氫氧化鈉			16		23	1.008						
硫 酸			64			2.016	32.06					
氧化鐵			64					167.52				
硫酸鋇			64				32.06		137.37			
硫化鉛							32.06			207.2		
硫酸鋅			64				32.06				65.38	

(2) 求下列各化合物之百分組成：二氧化碳(CO_2)，氯酸鉀(KClO_3)，過氧化氫(H_2O_2)，硫酸鋅(ZnSO_4)。

(3) 已知硫酸含氫2.04%，硫32.65%，氧65.30%，且知其分子量為98，試求其分子式。

(4) 試列舉 $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 \uparrow$ 所表示之事實。

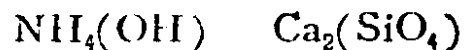
(5) O_2 與 2O ， H_2 與 2H 各有何區別？

(6) 作下列二方程式：(a) 鋅粉與硫同熱，則成硫化鋅(ZnS)；(b) 鈣與水作用，則生氫氧化鈣 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 及氫。

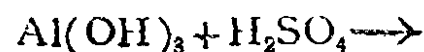
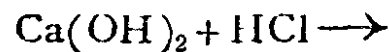
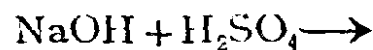
(7) 於氧氣中燃炭，硫，鐵，依次生二氧化碳，二氧化硫，磁性氧化鐵。試各書出其變化之方程式。

(8) 何謂置換與複分解？試各舉一例說明。

(9) 標明下列各種分子式中各原子及各原子團之價：



(10) 完成下列各方程式：



(11) 有鋁9公分能與鹽酸中之氫1.008公分相置換，求鋁之當量及原子價。

- (12) 有四價之金屬 2 公分, 適能與 0.54 公分之氧化合. 求該金屬之原子量, 並書出其氧化物之分子式.
- (13) 用氫還原 1.64 公分之黑色氧化銅, 得 1.31 公分之銅, 問銅之當量爲何?
- (14) 於空氣中強熱五公分之汞, 可得 5.4 公分之氧化汞 (HgO), 試求汞之原子量.
- (15) 100 公分之硫化鐵 (FeS) 中含有鐵, 硫各幾何?
- (16) 欲製 20 公分之氧氣, 須用氧化汞若干公分?
- (17) 有鋅 10 公分與稀硫酸 100 立方公分 (內含純硫酸 25 公分) 相作用, 試算出其所生氫氣之重.
- (18) 設使 100 立方公分之氫完全燃燒, 其所需之氧由氯酸鉀製之, 問須氯酸鉀若干公分?

第八章 氣體之通性

78. 氣體之密度 氣體之體積，常隨溫度及壓力而變，故欲測各氣體相對之密度時，須先有一標準溫度及標準壓力而後可。科學家定 0°C . 為標準溫度 Standard temperature，水銀柱高 760 公釐為標準壓力 Standard pressure；二者稱為標準境遇 Standard conditions. 通常以各氣體在標準境遇時一立方公分之重量為其密度。例如氧在標準境遇時，一立方公分之重為 0.001429 克，氫在標準境遇時一立方公分之重為 0.00008987 克，是則氧之密度每立方公分為 0.001429 克，氫之密度每立方公分為 0.00008987 克是也。

79. 氣體體積與壓力之關係
公元 1662 年英人波義耳 Boyle (圖 37) 發見氣體體積與壓力之關係，可引用下法試驗之；



【實驗32】 以水銀注入圖 38 A 所示一端密閉之曲坡管中，至短管與長管內之水銀面等高即止。此時短管內空氣所受之壓力與大氣壓力相等。由支持曲坡管之板上所刻之度數，得視出短管內空氣之體積。次再由長管注入水銀，至長管內之水銀面高出於短管內之水銀面之數，恰令等於氣壓表上

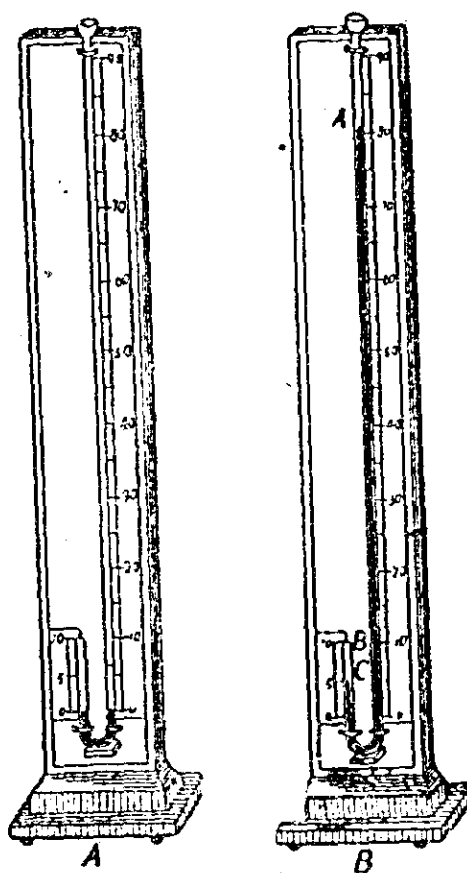


圖 38

所示之度數為止。如此則短管內空氣所受之壓力，適為大氣壓力之二倍。此時短管內空氣之新體積，則變為最初體積之二分之一。(圖 38 B) 如長管極長，更注入水銀，使總壓力等於大氣壓力之三倍時，——即長管內之水銀面高出於短管之水銀面之度數，等於氣壓表所示之度數之二倍時——則短管中空氣之體積變為最初體積之三分之一。餘可類推。

由上述實驗，得一結論如下：

溫度一定時，某定量氣體之體積，與所受之壓力成反

比例。此結論稱為波義耳定律 Boyle's law. 設某氣體在壓力 P 時，體積為 V ；今設溫度不變，

壓力變為 $2P$ 時，則其體積當為 $\frac{V}{2}$ ，

壓力變為 $3P$ 時，則其體積當為 $\frac{V}{3}$ ，

⋮

壓力變為 nP 時，則其體積當為 $\frac{V}{n}$ ，

即 $V : \frac{V}{2} = 2P : P$ ，

⋮

$V : \frac{V}{n} = nP : P$

∴ $P \cdot V = 2P \cdot \frac{V}{2} = 3P \cdot \frac{V}{3} \dots\dots = nP \cdot \frac{V}{n}$

設以 P' 代新壓力 nP ，以 V' 代新體積 $\frac{V}{n}$ ；

則 $PV = P'V' \dots\dots (1)$

故波義耳定律亦得另表之曰：

溫度一定時，某定量氣體之體積與壓力之相乘積為一定數。

〔例題〕 某氣體在壓力 740 公釐時之體積為 1200 立方公分。如溫度不變，而壓力變為標準壓力 760 公釐時，其體積當為若干？

$P = 740$ ， $V = 1200$ ， $P' = 760$ ， 代入公式(1)；

$$1200 \times 740 = 760 \times V'$$

$$V' = 1168.42 \text{ 立方公分.}$$

80. 氣體體積與溫度之關係 凡物受熱則膨脹，遇冷則收縮，氣體之脹縮，比固體，液體尤為顯著。公元1787年法人查理 Charles 氏發見一切氣體之膨脹率，恆為一定。茲用實驗證之如下：

【實驗33】 取一底端密閉，口徑約一二公釐之細玻管（圖39），裝入水銀少許，使水銀下面之空氣與大氣隔絕。次將玻管插入碎冰（ 0°C ）內，則管內氣體收縮，水銀下降至B，此時測得自管底A至B之高為273公釐。然後移置於 100°C 之水蒸氣中，則氣體膨脹，水銀上昇至B'，此時測得AB'之高為373公釐。故知AB內氣體之溫度每昇高一度，其體積膨脹1公釐，即膨脹共在 0°C 時之體積之 $\frac{1}{273}$ 也。若以他種氣體代空氣試之，結果亦然

由上述實驗，可得一結論如下：

壓力一定，溫度每昇降 1°C 時，某定量氣體之體積，增減其 0°C 時所佔體積

之 $\frac{1}{273}$ 。此結論稱為查理定律 Charles' law。設某氣體在一定壓力下，當 0°C 時之體積為 V_0 ， $t^{\circ}\text{C}$ 時之體積為 V 。依查理定律，溫度昇降 1°C 時，體積增減 0°C 。

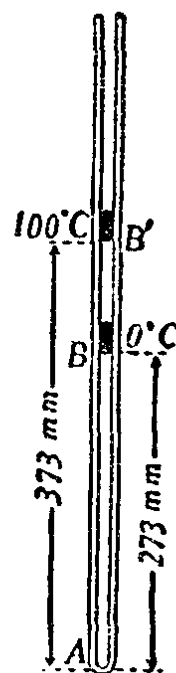


圖 39

時所佔體積之 $\frac{1}{273}$, 即 $V_0 \times \frac{1}{273}$. 故溫度變為 $t^\circ\text{C}$ 時, 體積當增加 $V_0 \times \frac{1}{273} \times t$, 故在 $t^\circ\text{C}$ 時某氣體的體積當為

$$V = V_0 + V_0 \times \frac{1}{273} \times t$$

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) \dots \dots \dots (2)$$

如氣體溫度在 0°C . 以下時, 則 t 為負數. 若 $t = -273$, 則

$$V = V_0 \left(1 - \frac{273}{273} \right) = 0$$

即於 -273°C . 時, 諸氣體之體積為零. 但在實際上, 氣體未至此溫度以前, 即已變成液體或固體, 而已出查理定律範圍之外矣. -273°C . 較他溫度有特異之點, 即氣體至此溫度, 其體積即等於零, 故稱為絕對零度 Absolute zero. 由絕對零度起, 按攝氏表度數計算, 稱為絕對溫度 Absolute temperature. 今以 T 表絕對溫度, 以 t 表攝氏溫度, 則

$$T = 273 + t, \text{ 或 } t = T - 273.$$

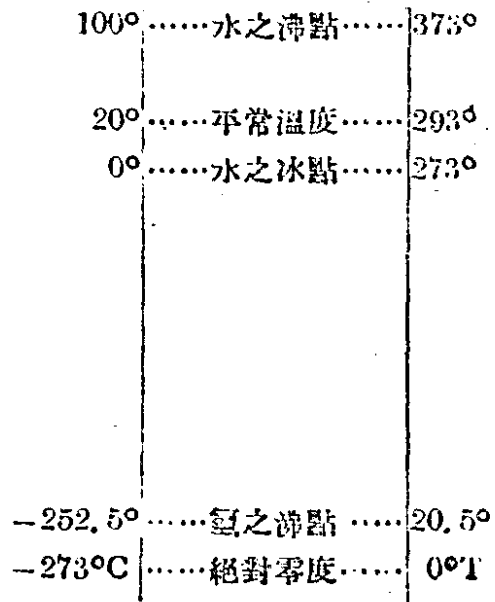


圖 40.

上列關係觀圖40自明。

今以在 0°C 時某氣體之體積為 V_0 , $t^{\circ}\text{C}$ 時之體積為 V , $t'^{\circ}\text{C}$ 時之體積為 V' . 依查理定律, 則

$$V = V_0 \times \frac{273+t}{273}, \quad V' = V_0 \times \frac{273+t'}{273},$$

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

將攝氏溫度化為絕對溫度, 即以 T 代上式之 $273+t$, 以 T' 代上式之 $273+t'$; 則

$$\frac{V}{V'} = \frac{T}{T'}$$

$$\text{或} \quad \frac{V}{T} = \frac{V'}{T'} \dots\dots\dots(3)$$

故查理定律亦得另表之如次:

壓力一定時, 某氣體之體積與絕對溫度成正比例。

〔例題 1〕 某氣體在 0°C . 時之體積為 100 立方公分, 如壓力不變, 而溫度昇至 30°C . 時, 其體積應為若干?

$V_0 = 100$ 立方公分 $t = 30^{\circ}\text{C}$., 代入公式(2):

$$\therefore V = 100 \left(1 + \frac{30}{273} \right) = \frac{100 \times 303}{273} = 110.989 \text{ 立方公分.}$$

〔例題 2〕 某氣體在 20°C . 時之體積為 750 立方公

分，若壓力不變，問其在標準溫度時之體積若干？

$V = 750$, $t = 20^\circ\text{C}$., 代入公式(2):

$$750 = V_t \left(1 + \frac{20}{273} \right)$$

$$\therefore V_0 = \frac{750 \times 273}{273 + 20} = 698.8 \text{ 立方公分.}$$

〔例題 3〕 某氣體在溫度 10°C . 之體積為 500 立方公分，若壓力不變，而溫度變為 25°C . 時，其體積應為若干？

$T = 273 + 10 = 283$, $V = 500$, $T' = 273 + 25 = 298$, 代入公式(3):

$$\frac{500}{283} = \frac{V'}{298}$$

$$\therefore V' = \frac{500 \times 298}{283} = 526.5 \text{ 立方公分.}$$

81. 氣體體積與壓力及溫度之關係 體積與壓力之關係及體積與溫度之關係，學者既已知之。茲更將氣體體積與壓力及溫度二者合併之關係，述之如下：

今有溫度為 0°C ，標準壓力為 P_0 時，體積為 V_0 之氣體，設溫度不變，而壓力由 P_0 變為 P 時，其體積 V' 可依波義耳定律求之：

$$PV' = P_0V_0$$

$$\text{故 } V' = \frac{P_0 V_0}{P} \dots\dots\dots (A)$$

又設壓力仍爲 P ，而溫度由 0°C 變爲 $t^{\circ}\text{C}$ 時，其體積 V 亦可依查理定律求之：

$$V = V' \left(1 + \frac{t}{273} \right) \dots\dots\dots (B)$$

以(A)式之 V' 代入(B)式，則得

$$V = \frac{P_0 V_0}{P} \cdot \left(1 + \frac{t}{273} \right)$$

$$\text{即 } V = \frac{P_0 V_0}{P} \times \frac{273 + t}{273}$$

將攝氏溫度化爲絕對溫度，則 $273 + t = T$ ， $273 + 0^{\circ} = T_0$ ，

$$\text{故 } V = \frac{P_0 V_0}{P} \times \frac{T}{T_0}$$

$$\text{即 } \frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \dots\dots\dots (4)$$

公式(4)之 P_0 及 T_0 爲已知數，故知 P, V 及 T 時，即可推算氣體在標準境遇時之體積 V_0 ；如知 P, T 及 V_0 時，即可推算氣體在壓力 P 及溫度 T 時之體積 V 。

又公式(4)尙可書之如下式：

$$PV = \frac{P_0 V_0}{T_0} \cdot T$$

$\frac{P_0 V_0}{T_0}$ 對於一定量之氣體為不變數，通常以 R 代之：

$$PV = RT$$

即氣體之壓力與體積之相乘積，與絕對溫度成正比。此結論稱為波義耳查理定律 Boyle and Charles' law.

〔例題 1〕 某氣體在壓力 740 公釐，溫度 15°C . 時之體積為 1200 立方公分，求其在標準境遇時之體積。

$$P = 740, \quad T = 273 + 15 = 288, \quad V = 1200,$$

$$P_0 = 760, \quad T_0 = 273, \quad \text{代入公式(4)中,}$$

$$\frac{740 \times 1200}{288} = \frac{760 \times V_0}{273},$$

$$\therefore V_0 = \frac{740 \times 1200 \times 273}{288 \times 760} = 1107.56 \text{ 立方公分.}$$

〔例題 2〕 某氣體在標準境遇時之體積為 14 立方公尺，問其在壓力 2 氣壓（1 氣壓 = 760 公釐）及溫度 78°C . 時之體積若干？

$$P_0 = 760, \quad V_0 = 14, \quad T_0 = 273, \quad P = 2 \times 760 = 1520,$$

$$T = 273 + 78 = 351, \quad \text{代入公式(4),}$$

$$\frac{1520 \times V}{351} = \frac{760 \times 14}{273},$$

$$\therefore V = \frac{760 \times 14 \times 351}{273 \times 1520} = 9 \text{ 立方公尺.}$$

82. 混合氣體 同溫度之二種氣體混合在同一容器中，苟不生化學變化，則各能保持其原有之壓力而不相犯，故混合氣體之全壓力仍等於其各氣體之分壓力之和。此結論稱爲道爾頓之分壓定律 Dalton's law of partial pressure.

某氣體之體積，當於水面上測量時，因容器內常有少許之水蒸氣生成，故此時容器內氣體之體積，爲某氣體及水蒸氣之體積之和；容器內氣體之全壓力，等於某氣體及水蒸氣之分壓力之和。設突將水蒸氣除去，但仍使器內之氣體之體積不變，則其氣體須佔此全體積；此時器內某氣體外施之壓力，必等於大氣壓力減去水蒸氣之分壓力也。故欲計算在水面上所量某氣體體積之變化時，須先修正其壓力。例如當溫度 25°C ，壓力740公釐時，在水面上量得一氣體之體積爲300立方公分。查 25°C 時水蒸氣之分壓力——即水蒸氣張力 Vapor tension，見書末附錄水蒸氣張力表——約爲24公釐，故 $740 - 24 = 716$ 公釐，爲該氣體之真正壓力。若欲將該氣體體積改算至標準境遇時之體積 V_0 ，則依波查二氏之定律；

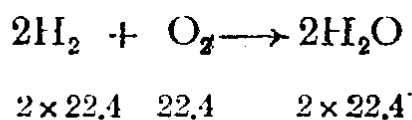
$$\frac{716 \times 300}{273 + 25} = \frac{760 \times V_0}{273}$$

$$\therefore V_0 = \frac{716 \times 300 \times 273}{298 \times 760} = 258.92 \text{ 立方公分.}$$

83. 計算混合氣體之相對體積法 計算混合氣體之相對體積，如為在標準境遇時，可逕依化學方程式求之；如不在標準境遇時，則可應用波義耳查理定律，先求出其在標準境遇時之體積；然後應用化學方程式以求混合氣體中各氣體之相對體積。

〔例題 1〕 在標準境遇時，將氫 25 公升與氧 10 公升之混合氣體，通電流使其化合，問能成水蒸氣若干公升？又化合後尚餘氫若干公升？

氫氧二氣化合成水時之方程式為



由上式，可知用氧 22.4 公升能成水蒸氣 44.8 公升；若用氧氣 10 公升當能成水蒸氣 x 公升。故得比例式如下：

$$22.4 : 44.8 = 10 : x$$

$$\text{解之 } x = \frac{44.8 \times 10}{22.4} = 20 \text{ 公升}$$

即用氧氣 10 公升，可成水蒸氣 20 公升。

又由上列方程式而知成水蒸氣 44.8 公升，須氫氣 44.8

公升，若欲成水蒸氣 20 公升，需用氫氣 x 公升，故得比例式如下：

$$44.8 : 44.8 = 20 : x$$

$$\text{解之 } x = \frac{44.8 \times 20}{44.8} = 20 \text{ 公升}$$

即欲成水蒸氣 20 公升，需用氫氣 20 公升。

然原用之氫氣為 25 公升，故與氧氣化合後，尚餘 $(25 - 20)$ 公升，即 5 公升。

〔例題 2〕 依前題，氫 25 公升，氧 10 公升化合時之壓力為 750 公釐，溫度為 20°C ，則化合後能成水蒸氣若干公升？又餘氫若干公升？

依波義耳查理定律，得氫在標準境遇時之體積為

$$\frac{750 \times 25 \times 273}{293 \times 760} = 22.08 \text{ 公升}$$

同樣，氧在標準境遇時之體積，為 9.19 公升。

再依例題 1 之法，得氧 9.19 公升，可成水蒸氣 18.38 公升。又欲成水蒸氣 18.38 公升，需氫 18.38 公升；

故氫與氧化合後，尚餘氫 $(22.08 - 18.38)$ 公升，即 3.7 公升

84. 分子運動說 物質由極細之微粒構成。此等微粒稱為分子 Molecule。氣體分子之分佈較固體液體為稀疏。換言之，即各分子間之距離較遠。故氣體之體積可壓之甚小。例如在標準壓力下之氧氣，可

壓小至其原有體積之二百分之一；然此非減小分子之真實體積，所減小者不過為各分子間之空隙而已。氣體分子常於其分子之距離間，以極大速度向各方面運動，除彼此互相衝突及與器壁相撞擊外，皆取直線運動。又分子經衝突後並不互相黏着，故仍能保持其原有之運動能力。氣體之所以具有擴散性 Diffusibility 及無限膨脹性 Expansibility 者，皆因分子運動之故。氣體對容器周壁所施之壓力，亦由於分子運動時撞擊器壁而生。

應用分子運動說可以說明波義耳定律，因氣體之有壓力，既為分子撞擊器壁之結果，則氣體之體積愈小時，分子之密度愈大，分子撞擊器壁之次數亦愈多，故壓力亦隨之增大也；若氣體體積增大時，則結果相反。

又應用分子運動說，亦可以說明查理定律，因氣體當溫度增高時，其分子運動之速度隨之增大，即分子之運動能力隨之增大也，故其體積因以脹大；若氣體溫度減低時，則結果相反。

問 題

(1)何為波義耳定律？並試就分子運動說說明之。

- (2) 何為查理定律？並試就分子運動說說明之。
- (3) 在一定溫度下，某氣體於壓力 P 時之體積為 V ，問壓力 P' 時，其體積 V' 等於若干？
- (4) 在標準壓力時，某氣體之體積為 75 立方公分，問在壓力 750 公釐時，其體積應為若干立方公分？
- (5) 一公升空氣之壓力為 760 公釐，設壓縮其體積至 400 立方公分時，對於器壁之壓力如何？
- (6) 在一定壓力下，某氣體於 0°C . 時之體積為 V_0 ，問於 $t^{\circ}\text{C}$ 時，其體積 V 等於若干？
- (7) 某氣體在 0°C . 時之體積為 45 公升，若壓力不變，問在 -10°C . 時之體積若干？
- (8) 某氣體在 78°C . 時之體積為 9 立方公尺，如壓力不變，問其在 0°C . 時之體積幾何？
- (9) 某氣體在 20°C . 時之體積為 100 立方公分，若壓力不變，而溫度增至 50°C . 時，其體積應為若干？
- (10) 設於溫度 $t^{\circ}\text{C}$., 壓力 P 時，氣體之體積為 V ，問其在標準境遇時之體積 V_0 等於若干？
- (11) 在溫度 23°C . 壓力 740 公釐時，某氣體之體積為 30 公升，問在標準境遇時之體積幾何？
- (12) 某氣體在標準境遇時之體積為 100 公升，問在 10°C . 及 756 公釐時，其體積若干？
- (13) 某氣體在 7°C . 及 750 公釐之體積為 28 公升，問

其在 23°C . 及 740 公釐時之體積幾何?

(14) 某氣體之體積於 20°C . 及 740 公釐時測之, (a) 如壓力不變, 問於何溫度時其體積可變為 2 倍? (b) 如溫度不變, 問於何壓力時體積可變為 2 倍?

(15) 有一定重量之氫氣, 於 18°C . 及 740 公釐時之體積為 1250 立方公分, (a) 問於標準境遇時, 該氣體應有體積若干? (b) 試計算此體積之氫氣之重.

(16) 在 10°C . 時, 腳踏車輪胎內之空氣壓力為 2 氣壓 (即 $760 \times 2 = 1520$ 公釐), 問溫度昇至 53°C . 時, 胎內之氣壓當為若干?

(17) 試將在 22°C . 及 755 公釐時之某氣體 250 立方公分 (在水面上者) 化為標準境遇乾燥時之體積. (在 22°C . 時, 水蒸氣張力為 1.98 公釐)

(18) 一小氣球之容量為 2 公升; 在 15°C . 及 745 公釐時, 欲以鋅與稀硫酸所生之氫充滿之, 問須鋅若干公分?

(19) 設有氫 20 公升及氮 30 公升之混合氣體, 使之化合後, 能成氯化氫若干公升? 又化合後尚餘氮若干公升?

第九章 溶液及膠體

85. 溶解、溶劑、被溶質及溶液 以蔗糖投入水中，糖即溶化不見，而水之全體則均顯甜味。蓋蔗糖入水，其分子即漸散布於水分子間之空隙中，而終成一種全部勻和之液體。此種現象，稱爲溶解 Dissolution。至蔗糖分子所以能分離而散布於水分子之間者，可假想蔗糖分子之內聚力，不若水分子吸引蔗糖分子之力之強也。

不僅固體物質有溶解於液體之性，液體亦可溶解於液體中，如酒精之能溶於水是。又如以尋常之冷水加熱，於未至沸騰時，已有氣泡發生；此氣泡蓋即爲空氣之溶解於水中者。是故液體與氣體亦均有溶解於液體之性質。

凡能溶解物質之液體，稱爲溶劑 Solvent，例如水，酒精，醚及二硫化碳等皆溶劑也。凡被溶劑所溶解之物質，稱爲被溶質 Solute。例如糖溶於水，糖即被溶質也。被溶質溶化於溶劑內所成之液體，

稱爲**溶液** Solution. 溶液中之溶劑爲水者，稱爲**水溶液** Water solution, 亦簡稱**溶液**；溶劑爲酒精者，稱爲**酒精溶液** Alcoholic solution, 餘類推。

溶液皆爲清明而勻和之液體，被溶質之分布極細，爲目力及顯微鏡所不能辨。

86. 飽和溶液 被溶質在溶劑中有可以任意之比而溶解者，如酒精或甘油之與水是也。但通常在某溫度下，一定量之溶劑所能溶解物質之量，皆有一定之限制，若過此限制，即不能再溶，此種溶化已達飽和之溶液，稱爲**飽和溶液** Saturated solution；其未達飽和之溶液，則稱爲**未飽和溶液** Unsaturated solution.

【實驗34】 以玻璃杯盛清水 100 立方公分，加入硝酸鉀粉末少許，能盡行溶解。依此逐漸加入，至最後雖將溶液攪動，然已不能再溶，即此時水能溶解硝酸鉀之量，已達極限，而成爲飽和溶液矣（以白糖或食鹽試之，亦可發見同樣之結果）。

飽和溶液內雖有過剩之被溶質，亦不能再多溶解，然其分子在溶液中，仍與已被溶解之分子，交換不絕；特入液之分子數與出液之分子數相等，而成一平衡狀態已耳。

87. **過飽溶液** 溶液既飽和後，若將溫度增高，復能溶解多量之固體。然置之使冷；有時並不將過量之固體分出，若是之溶液，稱為**過飽溶液** *Supersaturated solution*。但將過飽溶液微搖之，或以與被溶質相同之固體小塊，投入其中，則大部分之被溶質，立即析出；有時全體溶液，變為半固體。

【實驗35】 取**乙酸鈉** *Sodium acetate* 結晶約滿試管二分之一，加水 2 立方公分，熱之使溶，而靜置之，待其自冷。如無結晶析出，則此溶液為過飽和。試投入**乙酸鈉**結晶一小粒，即見其全體結晶。

【實驗36】 取**硫代硫酸鈉** *Sodium thiosulphate*，約滿試管二分之一，加水 2 立方公分，熱之使溶，而靜置之，待其自冷。如無結晶析出，則此溶液為過飽和。試投入**硫代硫酸鈉**結晶一小粒於其中，即見其全體結晶。

88. **固體之溶解度** 於一定溫度時，在飽和溶液中每溶劑 100 公分所含被溶質之最大量，稱為該被溶質在此溫度時之**溶解度** *Solubility*。

固體溶解於液體，最為常見之事，其溶解度視下列各種關係而定：

(1) **固體之本性** 在一定溫度時，各固體能溶

解於同樣溶劑中之量，各不相同。例如在 18°C . 於 100 立方公分之水中，氯化鈣能溶解 71.00 公分，氯化鈉能溶解 35.90 公分，硝酸鉀能溶解 29.10 公分，硫酸銅能溶解 21.40 公分，硫酸鈣能溶解 0.207 公分是。總之，固體在液體中，無絕對不溶解者，但有爲量過微，不易察出者耳。例如硫酸鋇乃固體中之極難溶解者，然每 400,000 分之水，亦能溶解硫酸鋇 1 分也。

(2) **溶劑之本性** 固體對於各種溶劑之溶解度，各不相同。例如食鹽易溶於水，而不易溶於酒精；碘易溶於酒精，而不易溶於水。此外脂肪之易溶於氣油，硫黃之易溶於二硫化碳，皆其例也。最普通之溶劑爲水，其次爲酒精。至其他之溶劑，惟工業上採用之。

(3) **溫度之關係** 固體之溶解度，大抵與溫度成正比例。通常溫度增高，則溶解度亦隨之增大，故熱液體溶解固體之量，必較冷液體爲多。然固體中亦有溫度增高，而其溶解度幾無變更者，如食鹽是也。又有溫度增高，而其溶解度反形減

小者，如硫酸鈣及氫氧化鈣等是也。茲將每 100 立方公分之水，在 0°C 、 20°C 及 100°C 時所溶解物質之公分數，列表於下：

固體種類	在 0°C . 時	在 20°C . 時	在 100°C . 時
氯化鈣	59.50	74.50	159.00
氯化鈉	35.70	36.00	39.80
硝酸鉀	13.30	31.00	246.00
硫酸銅	14.30	21.70	75.40
硫酸鈣	0.759	0.203	0.162
氫氧化鈣	0.185	0.165	0.077

固體之溶解度既隨溫度而變，故二者之關係，可用座標表明之：即以橫線之長表溫度，以縱線之長表溶解度，如此若知溶質在各溫度時之溶解度，則得以圖 41 之曲線表示之，此曲線稱為溶解度曲線 Solubility curve. 應用溶解度曲線，可以明白察知各物質溶解度與溫度之關係，又可以簡明指出各物質在某溫度時之溶解度，故於實用上頗覺便利。

89. 液體之溶解度
 液體對於液體之溶解度，可分為三種：

(1) 溶解度無限制者
 水與酒精可以

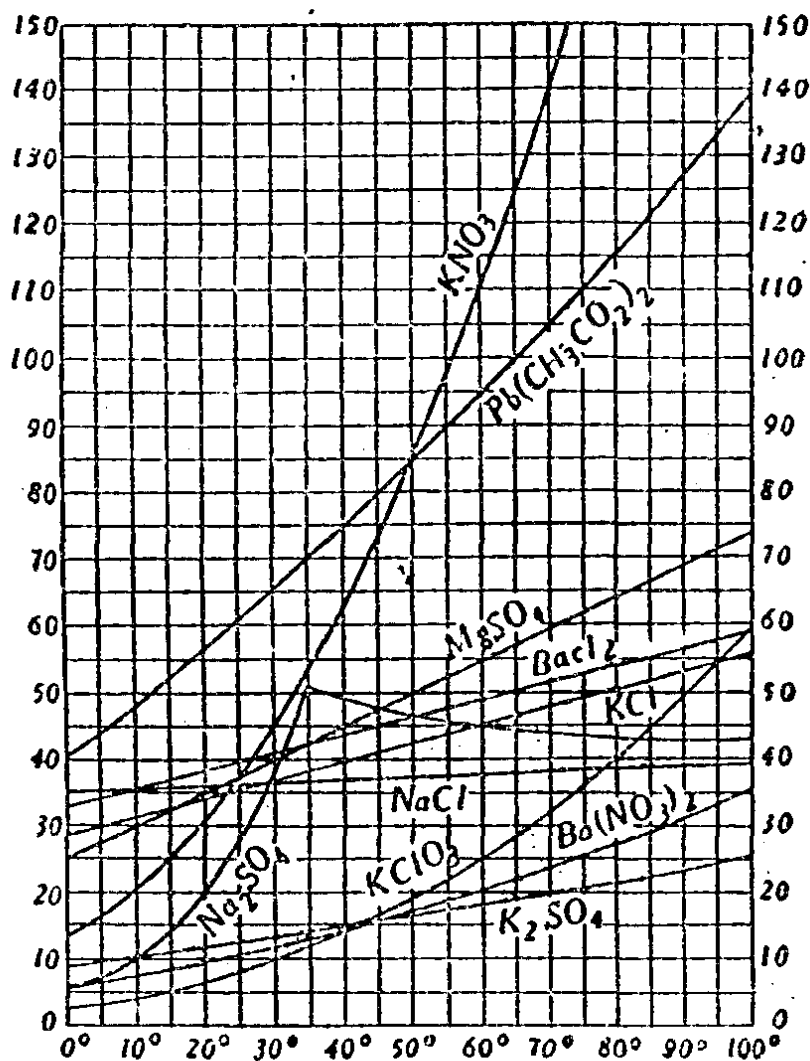


圖 41

任意混合，故水對於酒精或酒精對於水之溶解度，無一定之限量，二者可互為被溶質或溶劑。他如三氯甲烷 Chloroform 與二硫化碳亦然。

(2) 僅溶解一部分者 使醚與水相混，而搖盪之，俟其靜止後觀之，則顯分二層。然考水層中實溶有少許之醚，而醚層中亦溶有少許之水，蓋此二者亦能互相溶解，惟其溶解度皆甚小耳。若

取煤油（或菜油）與水試之，結果亦均相同。

(3) **全不溶解者** 二硫化碳於水中，可視為全不溶解，因二者相混，而仍顯極清晰之層次。然用力振盪之，則水作一種臭氣；故亦不能謂其絕不溶解。因而(2),(3)兩種實無截然之區別。

90. 氣體之溶解度 氫、氧、氮等皆微能溶解於水內。細考各種氣體，非但能溶於水，且有能溶解於他種液體內者。至其液解度之大小，則依下列四種關係而定：

(1) **氣體之本性** 各種氣體，各具特有之溶解性，故其溶解度即因之不同。普通氣體對於水之溶解度分為三類：例如在氣壓 760 公釐，溫度 15°C . 時，每公升水中氫能溶解 802.0 公升，氯化氫能溶解 458.0 公升，二氧化硫能溶解 47.30 公升，以上數種氣體皆為極易溶解者。又硫化氫能溶解 3.05 公升，氯能溶解 2.63 公升，二氧化碳能溶解 1.02 公升，以上數種氣體皆為稍能溶解者。至氧祇能溶解 0.03 公升，氫祇能溶解 0.019 公升，氮祇能溶解 0.018 公升，故以上數種氣體

但能溶解其微量耳。

(2) 溶劑之本性 各種液體溶解氣體之量，各不相同；故一種氣體對於水之溶解度，不能作為對於他種液體之溶解度之標準也。

(3) 壓力之關係 氣體之溶解度，與其所受之壓力成正比，蓋壓力增加一倍，氣體之溶解度亦增加一倍；壓力減少一倍，氣體之溶解度亦減少一倍。夏日所用之荷蘭水，乃溶有多量二氧化碳之水溶液；若一去其塞，則盛發泡沫，此即氣體之溶解度，因壓力減低而減小之明證也。

氣體之溶解度與其所受之壓力成正比例之關係，稱為亨利定律 Henry's law.

(4) 溫度之關係 液體之溫度愈低，則其溶解氣體之量愈大，反是則愈小。至液體沸騰時，則氣體全不溶解。此因氣體之溶解度與溫度成反比也。故已成之氣體溶液，一經煮沸，則氣體全行逃散。

91. 溶液之濃度 溶液中所含被溶質之量，稱為濃度 Concentration. 通常以溶液一公升中，含有一

公分子 Mol. 卽一公分分子量之被溶質者，稱爲**公分子溶液 Molar solution**，其濃度卽爲一公分子。如溶液 1 公升中，含某物質 3 公分分子量時，則此溶液之濃度爲 3 公分子；同樣，含某物質十分之一公分分子量時，則其濃度卽爲十分之一公分子是。

工業上恆以百分率表示溶液之濃度。例如糖水 100 公分中，含糖 2 公分時，則溶液之濃度爲 2%，含 3 公分時，則濃度爲 3% 是也。

92. 結晶水、風化及潮解 將某種固體物質之溶液徐徐蒸發，或令其飽和液溶放冷，則被溶質漸成一定形狀之固體而析出，此現象稱爲**結晶 Crystallization**。析出之固體，稱爲**結晶體 Crystals**。當被溶質由溶液中結晶時，晶體中常含有一定量之水，與被溶質之分子成化學的結合，此種水稱爲**結晶水 Water of crystallization**。但結晶水非必爲結晶之要素，蓋有許多結晶之物質，如食鹽，氯酸鉀等，皆未含絲毫之水；固體化合物，在安定之狀態時，類多成爲結晶形，初非僅含結晶水者爲然也。

有多種含結晶水之物質置空氣中，則漸漸放出結

晶水，而成粉末。此現象稱為風化 Efflorescence。例如將結晶硫酸鈉或碳酸鈉置空氣中，即將呈風化之現象是也。

又固體物質之易於溶解者，放置空氣中，則漸次吸收水分，而溶為液體。此現象稱為潮解 Deliquescence。例如氯化鈣或氫氧化鈉置空氣中，則漸呈潮解之現象。

93. 溶液之冰點與沸點

【實驗37】 取碎冰與食鹽，按 2 與 1 之比置於玻杯中，以玻棒攪拌之，其溫度可低至 -22°C 。試以盛有蒸餾水及食鹽溶液之二試管插入杯內，則見蒸餾水冷至 0°C 。時，即行結冰，而食鹽水雖冷至 -15°C ，尚維持液狀。由上實驗，知鹽水之冰點不在 0°C 。而遠在 0°C 。以下。蓋稀薄溶液之凝固，通常僅為一部分純粹溶劑之結晶；被溶質之存在，恆能阻止其凝固，故溶液凝固之溫度，恆低於純粹溶劑凝固之溫度。換言之，即溶液之冰點，恆較溶劑之冰點為低也。

食鹽之飽和溶液，須冷至 -21°C ，始能凝固，故冰與食鹽之混合物，常用作為冷劑 Freezing mixture，以製造冰忌林等。

【實驗38】 以玻杯盛水 100 立方公分，加入食鹽 10

公分而攪拌之，俟其完全溶解後，加熱至沸，以溫度計測其溫度，則知鹽水比純水之沸點為高。

由上實驗，知鹽水之沸點不在 100°C . 而在 100°C . 以上。蓋液體之蒸氣壓力適足與空氣之壓力相抵時，溶液始能沸騰；被溶質之存在，恆能減小溶劑之蒸氣壓力，故溶液沸騰之溫度，恆高於純粹溶劑沸騰之溫度。換言之，即溶液之沸點，恆較溶劑之沸點為高也。

94. 冰點沸點之利用 凡被溶質一公分分子量，溶於一定量之溶劑時，其溶液冰點下降之度數，或沸點上昇之度數，恆各相等。例如水 1000 公分溶解蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 一公分分子量 (342公分) 所成之溶液，與水 1000 公分溶解甘油 [$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$] 一公分分子量 (92公分) 所成之溶液，其冰點均降 1.86°C ., 沸點均昇高 0.520°C . 又若溶液所含蔗糖之量為二公分分子量時，測其冰點下降之度數，則必更低一倍；其沸點上昇之度數，亦必更高一倍。簡言之，即溶液冰點降低之度數，與沸點高昇之度數恰與被溶質之公分分子量數成正比也。

上述之關係，法國化學家勞特 Raoult (1830—1891) 嘗利用之，以測定物質之分子量焉，故其關

係稱為勞特定律 Raoult's law. 但此定律不適用於酸類 (Acids), 鹼基類 (Bases) 及鹽類 (Salts) 等物質.

應用勞特定律以測定多種被溶質之分子量之法如下. 設以未知分子量之物質 W 公分, 溶解於 1000 立方公分之水中, 設其溶液之冰點降低 $t^{\circ}\text{C}.$, 則物質之分子量 M , 可依下式求之:

$$M : W = 1.86 : t$$

$$\text{或 } M = \frac{1.86 \times W}{t}$$

〔例題〕 以蔗糖 100 公分, 溶於水 780 立方公分中, 知其溶液之冰點降低 $0.7^{\circ}\text{C}.$, 試求蔗糖之分子量.

780 立方公分之水中含蔗糖 100 公分, 則 1000 立方公分之水中應含蔗糖 $\frac{100 \times 1000}{780} = 128.46$ 公分. 故應

用上列公式, 則得

$$M = \frac{1.86 \times W}{t} = \frac{1.86 \times 128.46}{0.7} = 341.8$$

所得之數, 與蔗糖之分子量 342 極相似.

利用溶液之沸點上昇, 以測定分子量之法, 與利用冰點下降之法相似, 即依下式求之可也:

$$M = \frac{0.52 \times W}{t}$$

95. 膠體 澱粉，樹膠，卵白及動物膠等多數有機物質，皆能以任意之量溶解於溶劑中，而成一種特異之溶液，即稱為膠溶液 Colloidal solution. 膠溶液之成因，概由於溶解於溶劑中之微粒，恆大於其分子之故。例如澱粉，樹膠，卵白及動物膠等皆有複雜之分子，故亦皆有較大之體積；而若干物質之簡單分子亦能成爲膠溶液者，則由於此種分子類能集合而成體積較大之微粒也。此種能成膠溶液之物質，稱爲膠體 Colloid. 膠體之種類甚多，普通依其微粒之大小而定，然皆須用限外顯微鏡(Ultramicroscope)之特別裝置而比較得之，依實驗所知，膠體之最小微粒，比之分子之體積尙屬甚大也。

96. 勃郎運動 膠體之微粒，在膠溶液中恆成急速之折線運動(圖42)，稱爲勃郎運動 Brownian movement. 勃郎運動概由於膠體之微粒被圍於溶劑之分子中間，以致受分子運動之影響所致；而膠溶液之所以能不起沈澱者，蓋亦由於微粒之勃郎運

動並不停止也。

97. 膠體之通性

膠溶液大都完全澄澈，如使光線通入液中，則由其微粒之反射作用，即可見光線之明亮徑路。膠體之

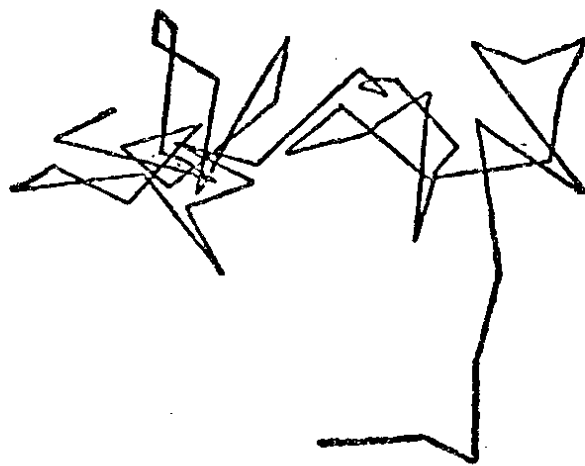


圖 42

導電性甚強。其微粒均帶有正電或負電，常向一電極或他電極移動：帶正電者如金屬之氧化物等，帶負電者如金屬硫化物及金，銀，鉑等。

膠溶液內倘加入酸類，鹽類等電解質後，每能使膠體微粒凝聚而成沈澱。此變化在分析化學上頗為重要。尋常在熱牛乳中加稀乙酸後，即能使膠體酪質析出；橡膠汁中加乙酸後，亦即成粗製之彈性橡膠，故在工業上亦廣用之。但於不安定之膠液中，加以他種膠體，卻可以阻其沈澱。此種加入之膠體，稱為**保護膠體** Protective colloid。例如用五倍子及硫酸亞鐵以製藍墨水時，常加入適量之樹膠，而尋常所見之乳汁及各種乳劑，亦皆由不安定之膠液溶

中有保護膠體存在之故。

98. 膠溶液之製法 普通膠體如澱粉，樹膠等祇須加入水後，即可成爲膠溶液。然欲使別種物質成爲膠溶液，則必須用特種方法處理之。如金屬之膠溶液，可於置有金屬之水中，由電弧之作用以製成之，是爲**分散法** Dispersion method。又如通硫化氫於銻化合物之中性溶液中，則成硫化銻 (Sb_2S_3) 之膠溶液，是爲**凝縮法** Condensation method。

99. 膠體化學 物質之成膠體狀態者，在自然界中至爲廣博，蓋不但於固體，液體及氣體並列爲物質之一態，即在化學上亦另分爲膠體化學 Colloid chemistry，而自成一獨立之科學矣。考自然界中生物體之機構，土壤之形性，以及日用品中之橡皮，水泥，膠漆，皮革，人造絲等，無一不屬於膠體化學之範圍，故膠體化學對於工業上之供獻，實至偉大也。

問 題

(1) 述明下列各名詞之意義：(a) 被溶質，(b) 溶劑。(c) 溶液，(d) 飽和溶液，(e) 過飽溶液，(f) 溶解度。

(2) 以過量之食鹽及硝酸鉀分別投入同量之水中，按溶解度曲線觀之，須熱至何溫度，二者溶解之量始相等？

(3) 氣體之溶解度與壓力及溫度有何關係？試各舉實例說明之。

(4) 汽水宜藏於冷處何故？

(5) 何為結晶水？凡結晶之物質必均含結晶水否？

(6) 結晶體失去其結晶水，為化學變化，抑為物理變化？說明其理。

(7) 何謂風化及潮解？各舉一例說明。

(8) 冬日海水較湖水難凍，何故？

(9) 何為勞特定律？並述明如何藉此定律以求物質之分子量。

(10) 以 5 公分之物質溶於 1000 公分之水中，所成之溶液於 -0.2°C . 時凝固，試求此物質之分子量。

(11) 以 6 公分之物質溶於 200 立方公分之水時，則溶液之沸點為 102.6°C . 求此物質之分子量。

(12) 於 15 公升水中加入酒精 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 4 公斤 (1 公斤 = 1000 公分)，問此溶液之冰點應降低若干度？

(13) 以甘油 [$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$] 溶於水中，如欲使 5 公斤水之沸點升高 10°C .，應加入甘油若干公分？

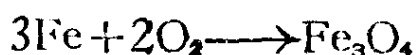
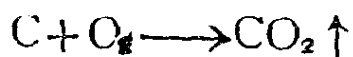
(14) 試述決定某種有色液體為膠溶液之方法。

(15) 試用墨灰及樹膠製一毛筆用黑墨汁，並解釋其原理。

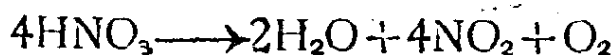
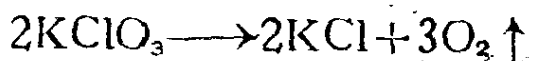
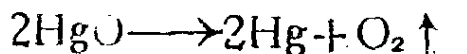
第十章 平衡論與電離說

100. 化學變化之種類 化學變化，大別爲以下四種：

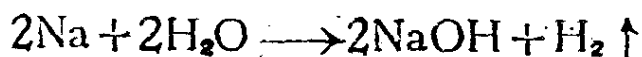
(1) 化合 二種或多種物質結合成一種物質之化學變化，稱爲化合 Combination. 例如：

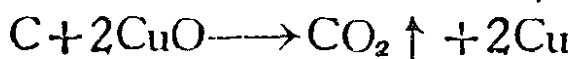
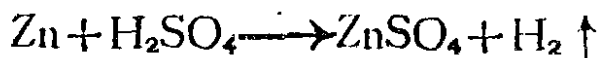


(2) 分解 一種物質分離爲二種或多種物質之化學變化，稱爲分解 Decomposition. 例如：

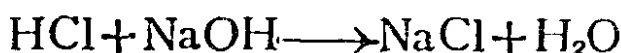
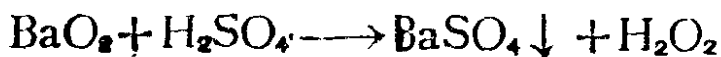


(3) 置換 化合物中之一元素被他一元素替換，而另成一新化合物之化學變化，稱爲置換 Replacement. 例如：

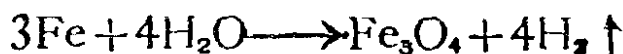




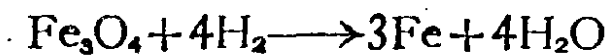
(4) 複分解 二種化合物相遇，各互易其成分而另成爲二種新化合物之化學變化，稱爲複分解 Double decomposition. 例如：



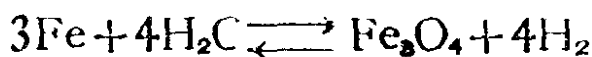
101. 可逆反應 依前節知各種化學變化，大都自左向右進行，但在種種情形下，其化學變化亦可依相反之方向進行。例如以水蒸氣通過紅熱之鐵屑上，則生氧化鐵及氫：



反之，以氫氣通過紅熱之氧化鐵上，則復生成鐵及水蒸氣：

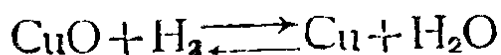


以上二式可用兩反向矢號，合併書之如下：



又如以氫通過灼熱之氧化銅 CuO 上，則生銅及水蒸氣。反之，以水蒸氣通過灼熱之銅屑上，則復

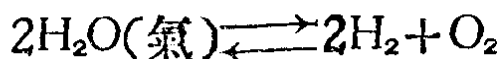
生氧化銅及氫氣。此變化亦可用下式表明之：



以上二例中之化學變化，在適宜情形之下，既可自左向右進行，復可自右向左進行。凡如此可以左右進行之化學變化，稱為可逆反應 Reversible reaction。

102. 化學平衡 在一可逆反應中，如作用物質與生成物質達到一定之比例時，則其變化自左向右進行之速度，與自右向左進行之速度相等，而作用因之無復變更。凡可逆反應之達此情形者，稱為化學平衡 Chemical equilibrium。

例如將水蒸氣在一密閉器內，熱至 2000°C ，則 H_2O 蒸氣即開始分解為 H_2 及 O_2 ；同時 H_2 與 O_2 亦開始化合為 H_2O 蒸氣。故在溫度一定時，其分解與化合之速度相等，而成下列之化學平衡：



故凡化學變化達到平衡時，其作用並非停止，不過其左右進行之速度相等，全體似無變動而已。

103. 化學平衡與溫度及質量之關係 溫度增高，常能使化學變化進行之速度增加，故化學平衡

當然亦受溫度變化之影響。蓋化學平衡必須在溫度一定時始能成立也。大概溫度昇高時，則化學平衡向吸熱之方向移動；溫度降低時，則化學平衡向放熱之方向移動。是因化學變化達於平衡時，一方面發出之熱量必與他方面吸收之熱量相等，故若一方面增加熱量時，當可促進他方面吸收熱量之反應；而於一方面減少熱量時，亦可促進他方面放出熱量之反應也。

又在化學變化達到平衡時，若於一方面增加其作用之物質，或於他方面減去其生成之物質，則化學平衡必依與原來相反之方向進行。例如前節中，水蒸氣與氫氧二氣達於化學平衡時，若將右方一部分之氫氣除去，則左方之水蒸氣復行多量分解以彌補其缺額，是平衡由左向右移動矣。反之，如將左方之蒸氣除去一部，則右方之氫氧即復行化合，以資補救，是平衡又由右向左移動矣。

104. 質量作用定律 由前節知化學變化，可應用增減參與化學變化或其生成之物質，以達反應依一方向進行之目的。蓋物質間所起之反應，實由於分

子與分子間之作用而成，故在一定量中物質之分子愈多，即分子與分子作用之機會愈多時，則其化學反應亦必愈速。因此得一定律如下：

化學反應之速度與參與反應物質之濃度成比例，此定律稱爲**質量作用定律** Law of mass action，或稱爲**分子濃度定律** Law of molecular concentration.

上列定律中所謂物質之濃度，即其同容積中之質量，反應之速度既有賴於分子與分子間較多之作用機會，故所謂物質之濃度，當非指單位容積中(1公升)所含之公分數(重量)，而爲單位容積中所含之公分分子量之數也。

105. 電解質與非電解質 某物質之水溶液能導電，於通電流時即起分解之作用者，則稱爲**電解質** Electrolyte；無此等性質之物質，稱爲**非電解質** Non-electrolyte。無機酸，鹽基類及鹽類等多爲電解質；蔗糖，酒精，甘油等有機物多爲非電解質。

【實驗39】 如圖 43 之裝置，E爲兩個乾電池，P爲小電鈴，A，C爲二白金片(或可代以鉛片)，B爲小玻璃杯，杯內試依次分盛各種電解質，如酸類中之稀硫酸，

稀鹽酸及稀硝酸；鹽基類中之氫氧化鉀，氫氧化鈉，氫氧化銨，及鹽類中之氯化鈉，硝酸鉀，硫酸銅等之溶液時，電鈴作聲；同時兩白金片上均見有氣泡發生，是即該質因電流而起化學變化之證也。

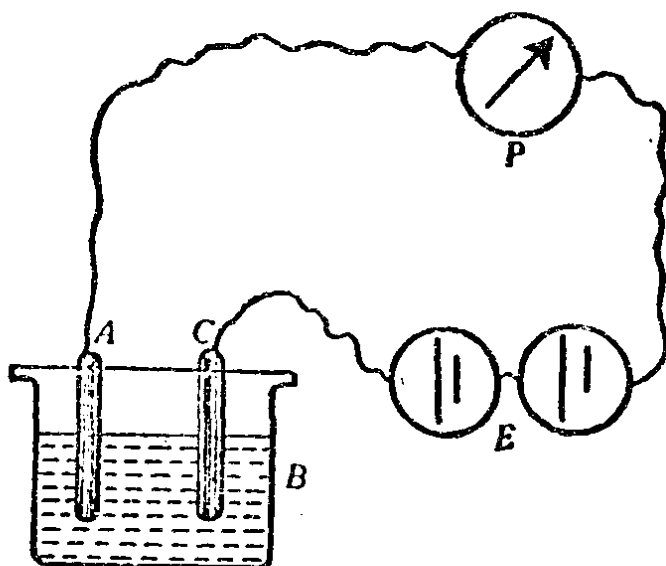


圖 43

但依同法通電流

於各種非電解質如蔗糖，酒精及甘油等之溶液時，則電流不通，溶液亦不起變化。

106. 電解質在溶液中之解釋 非電解質溶於水中，能使水之冰點下降，沸點上昇；其下降及上昇之度數，恆依定量溶劑中所含被溶質之分子數而定，與被溶質之各自性質無關。若定量之水中，所含被溶質之分子數相等，則其冰點下降之度數亦相等，前於勞特定律中已詳言之矣。

但勞特定律，不適用於各種電解質；因凡一公分分子量之非電解質溶於1000公分之水中，其冰點下

降之度數均為 1.86°C ., 而一公分分子量之電解質溶於1000公分水中, 其冰點下降之度數, 皆較 1.86°C . 為大, 且彼此各不相同. 按任何物質之每一公分分子量中所含之分子數均相等, 則當各種物質均溶一公分分子量於1000公分水時, 水中所含之分子數亦各相等, 而其溶液冰點下降之度數, 亦應各相等.

今電解質恆使溶液冰點下降之度數為大者, 蓋因電解質在溶液中似恆分離成更小之質點, 其効力與增加其分子之數無異故也.

關於此點, 瑞典化學家阿倫尼斯 Arrhenius(圖44),



圖 44

曾於1887年創立一說以說明之, 稱為電離說 Theory of electrolytic dissociation.

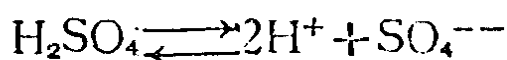
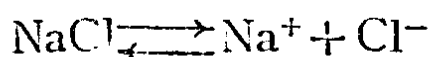
107. 電離說之要點

(1) 電解質在溶液中生成游子 當電解質溶解於水時, 其分子即分離為兩部分, 一如原子或原子團而存在, 此分解所成之兩部分稱為游子 Ion

此種分離作用，稱曰電離 Electrolytic dissociation.

(2) 游子帶電 游子上均帶有電，能在溶液中自由行動，故其性質與普通之原子不同。例如使食鹽溶液電離時，則成鈉與氯兩種游子；此鈉游子能在水中存在，不起化學變化，故與普通之鈉能立即使水分解者不同。又普通之氯為黃綠色，有惡臭，且能漂白色質，而氯游子則無此性質。

帶陽電之游子，稱為陽游子 Positive ion，或陰向游子 Cation；帶陰電之游子，稱為陰游子 Negative ion，或陽向游子 Anion。例如鈉游子帶陽電，故為陽游子；而氯游子帶陰電，故為陰游子。陽游子所帶電量之總和，與陰游子所帶電量之總和相等，故溶液呈中和之現象，而不顯電之作用於液外。今以(+)表陽游子所帶之電量，以(-)表陰游子所帶之電量，則食鹽熔液及硫酸溶劑之電離作用，可用下列二式表示之：



(3) 化合物非皆能電離者 只有電解質溶液能

起電離作用，故酸類，鹽基類及鹽類溶於水中，皆起電離，而酒精甘油等則否。凡起電離之液溶，皆能導電；其不能導電之溶液，皆為不起電離作用者。然各物質在溶液中電離之數量，多寡不同。故雖皆為起電離作用之溶液，縱令濃度相同，而導電則有難易之分。欲知某溶液是否為良導體，可用圖 45 之裝置以檢驗之。玻璃瓶 A 盛欲檢驗之溶液，並插入二白金絲為電極，以與一電燈泡 C 及電門 B

相聯絡。當電流通時，可由燈光之程度以

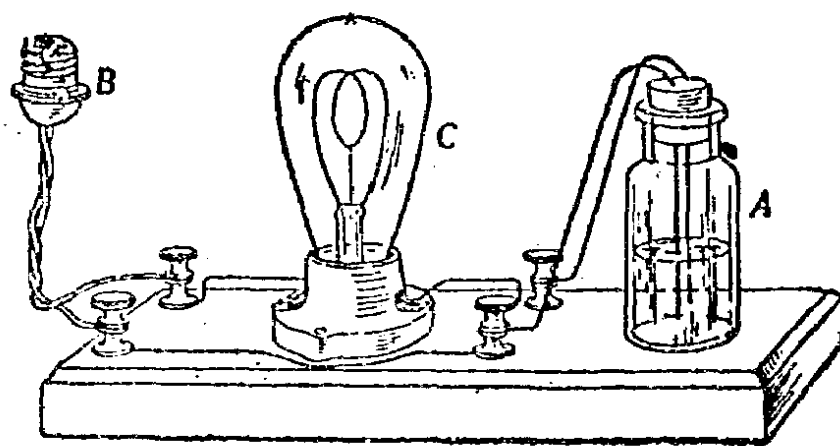
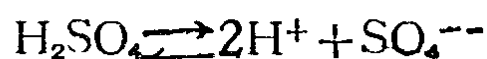


圖 45

察知該溶液傳電（即可表示電離）之情形。

(4) 電解質電離時成平衡狀態 電解質在溶液中，並非所有分子能全行解離。設全行解離，則物理恆數（如水點沸點等）之改變，當恰為非電

解質之整數倍；但事實不然，故推知電解質於溶液中所解離之數量，至超過一定之限度時，則已解離而成之游子，即又有化合而成分子之趨向；特游子化合之速率，並不大於分子解離之速度，故此時游子與分子之比，始終不變，而成一種平衡狀態。茲舉氯化鈉及硫酸為例，則其電離之平衡，可用下式表之：



但溶液愈稀，則分子解離之數量愈多，而未解離之數量漸少；溶液漸濃，則解離之數量愈少，而未解離之數量漸多。故溶液之稀薄度若有改變，則平衡亦必改變也。

108. 電離度 電解質電離時，其已解離之分子數對於溶質全量之分子數之比，稱為**電離度** Degree of electrolytic dissociation. 換言之，電離度者，乃表示被溶質全量之幾分，業已電離者也。以式表之如下：

$$\text{電離度} = \frac{\text{已電離之分子數}}{\text{被溶質之總分子數}} = \frac{X}{100} = X\%$$

茲將重要電解質之電離度表示如下：

物名(及游子)電離度%	物名(及游子)電離度%
鹽酸 H^+, Cl^- 92	氯化鈉 Na^+, Cl^- 84
硝酸 H^+, NO_3^- 92	硝酸鈉 Na^+, NO_3^- 83
乙酸 H^+, CH_3COO^- 1.3	硝酸鉀 K^+, NO_3^- 80
氫氧化鈉 Na^+, OH^- 91	硝酸銀 Ag^+, NO_3^- 81
氫氧化鉀 K^+, OH^- 91	乙酸钠 Na^+, CH_3COO^- 79
氫氧化銨 NH_4^+, OH^- 1.3	
氯化鉀 K^+, Cl^- 86	

表中各電離度係指溶液之濃度為 $\frac{1}{10}$ 公分分子量溶於 1000 立方公分者，溫度為 $18^\circ C$.

109. 電解 試於盛電解質之器中，置入 A, B 二白金片，(圖46) 以銅絲二條使與電池聯絡，則電流即自 A 通入液中，更自 B 而出，而使被溶質起分解，此種通電流以分解物質之作用稱為電解 Electrolysis. 置入電解質中之二白金片，稱為電極 Electrodes. 其

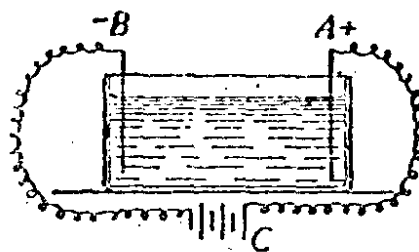
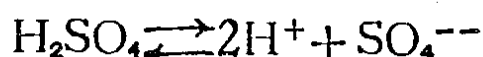


圖 46

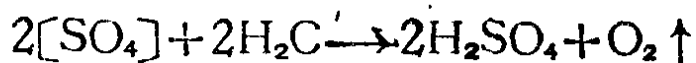
與電池之陰極相接者，即名爲陰極 Cathode；其與電池之陽極相接者，即名爲陽極 Anode。

電解時所起之變化，可以電離說說明之。茲以水之電解爲例，說明如下：

前見電解水時，須加硫酸 (H_2SO_4) 少許，蓋純水幾不傳電。加硫酸後，則成電解質。在此電解質中，硫酸先解離爲 H^+ 及 SO_4^{--} 兩種游子：



當電離時，帶陽電之 H^+ 游子附於陰極；即自陰極回復其電子數而變成氫原子，再由氫原子結合而成氫分子，由陰極放出。帶陰電之 SO_4^{--} 游子趨附於陽極，放棄其額外之電子後，即與水化合而復成硫酸，同時由陽極放出氧氣：



所成之硫酸，又復電離，如此反復進行，至水分解淨盡始止。由此可知電解水時所得之氫氧二氣，係藉硫酸之助而析出者。

問 題

(1) 何謂可逆反應？一切化學變化都可稱爲可逆反應

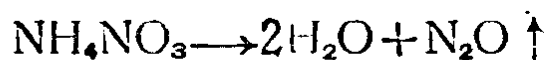
否？

- (2) 化學平衡必須在溫度一定時始成立，何故？
- (3) 化學反應除溫度及濃度等可以影響於其速度外，對於壓力及溶液等亦有關係否？試說明之。
- (4) 化學反應之速度為何比例於參與物質之濃度？
- (5) 述明下列各名詞之意義：(a) 電解質，(b) 非電解質，(c) 電離，(d) 電離度，(e) 電解。
- (6) 電離說為何人所首創？其要點為何？
- (7) 欲檢驗某物質之溶液能否呈電離作用，用何方法？
- (8) Na^+ 與 Na 及 Cl^- 與 Cl_2 ，其性質上有何不同之點？
- (9) 當電解水時，何以須加硫酸少許？試說明之。若以氫氧化鈉溶液代硫酸，則又當如何說明？
- (10) 當電解食鹽溶液時，則於陽極放出氯氣，陰極放出氫氣，試就電離說說明之。

第十一章 氮之化合物

110. 氮化合物之概要 氮除為游離之元素，存在於空氣中外，常多與他元素化合而成為各種氣體，液體及固體之化合物。氣體之氮化合物以多種氮的氧化物及氨 NH_3 等為最重要；液狀之氮化合物則有氨水及硝酸 HNO_3 等；固體之氮化合物，則有由氨所成之銨鹽，硝酸鹽及多種有機物如毛，髮，皮，角等蛋白質類 Proteins.

111. 氧化亞氮 氧化亞氮 N_2O Nitrous oxide 實驗室製法，即將固體之硝酸銨 NH_4NO_3 Ammonium nitrate 加熱，令起如下列之反應，以捕取之：



【實驗40】 如圖 47 之裝置，取乾燥硝酸銨 10 公分於硬試管中，徐徐熱之，初則硝酸銨化為液體，繼則放出氧化亞氮，可以導管通於溫度 40° 至 50°C . 之熱水槽中，用排水法捕取數瓶，以備實驗。

【實驗41】 試觀察氧化亞氮之色澤，並嗅其氣味。再試加冷水於瓶中，用力振盪之，以視其溶解否。試將瓶

倒立在冷水盤上，水即徐徐升入瓶中。

【實驗42】以帶有火星之

木條，插

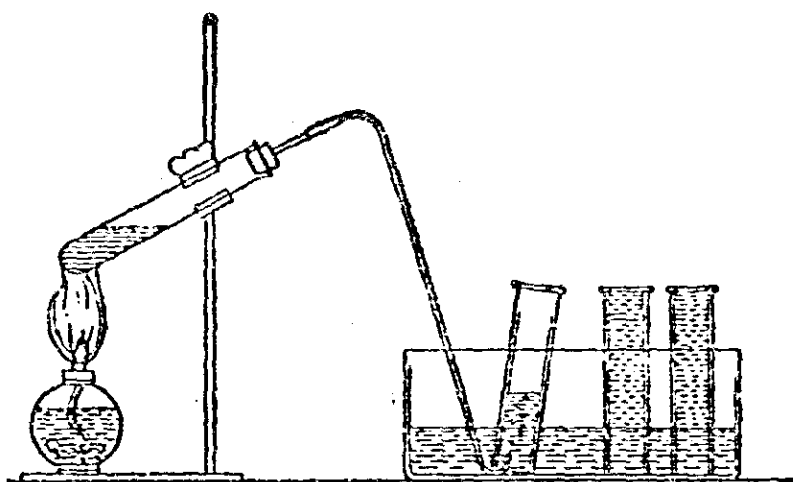


圖 47

入氧化亞氮之瓶內，即見其燃燒甚烈，與插入氧氣瓶中無異。

【實驗43】以點着之硫黃插入氧化亞氮之瓶內，亦見其作紫藍色之火焰而燃燒，與插入氧氣瓶中無異。

由上述實驗，知氧化亞氮為無色之氣體，有微臭及甜味。對於空氣之比重為 1.53；於 15°C . 及 40 氣壓時，則可凝為液體。此氣易溶於冷水，難溶於熱水，故製時可於熱水中捕集之。

氧化亞氮遇熱，即分解為氮與氧，故插入帶有火星之木條或已燃之硫於此氣中，則燃燒加烈，與在氧氣中相似。

氧化亞氮又名笑氣 Laughing gas，因吸入此氣，可

使人暫失知覺而失笑，吸之過多，則使人麻醉。外科牙醫施行較輕手術時，常用之為麻醉劑 Anesthetic，然醒後其味甚惡，故近時用之者已鮮。

112. 氧化氮 將稀硝酸加於銅片上，即發生氧化氮 NO Nitric oxide:



【實驗44】依圖 48 之裝置，於廣口瓶內盛銅片 20 公分，次由漏斗注入稀硝酸，（水 3 與酸 1 之比）則生氧化氮。俟氣體之色漸淡（初時所生氧化氮，一觸瓶內之空氣，即成紅棕色之過氧化氮），乃用排水法捕集之。取氣畢後，即將廣口瓶移置室外。

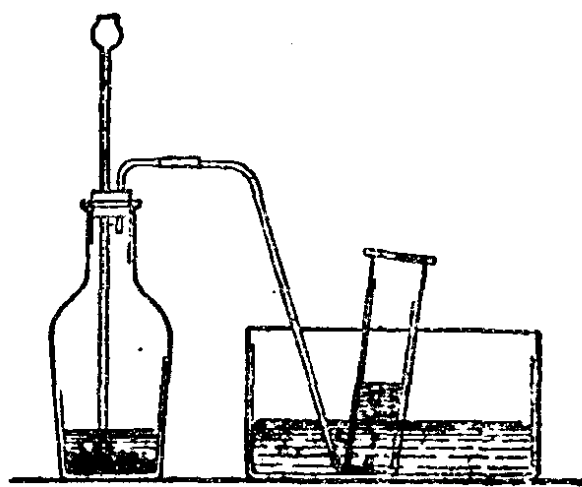


圖 48

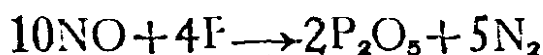
【實驗45】試察看氧化氮之色澤，則知其為無色氣

體。以空瓶或氧氣瓶倒覆於氧化氮瓶上，撤去玻片，則見其瓶中呈紅棕色。

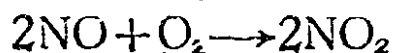
【實驗46】入燭火或燃點硫黃於氧化氮瓶中，則見其火光熄滅，情形與氧化亞氮不同。

【實驗47】 將黃磷在燃燒匙上點着，即插入氧化氮之瓶中，則仍能繼續燃燒。

由上述實驗，可知氧化氮亦為無色之氣體。對於空氣之比重為 1.039，微溶於水，不易凝成液體。此氣為氮之氧化物中之最安定者，在常溫無可燃性及助燃性，故以燃點之燭火或硫黃置此氣中，立即熄滅；但以燃着之黃磷插入之，亦能燃燒，生成五氧化磷 P_2O_5 及氮氣：



氧化氮與氧或空氣相遇，則立即與氧化合，而成紅棕色之過氧化氮 NO_2 。他種氣體則無此特性：



113. **過氧化氮** 氧化氮與氧直接化合，即成過氧化氮 NO_2 Nitrogen peroxide. 在實驗室中常強熱硝酸鉛 $Pb(NO_3)_2$ 以製之，其反應如下：



【實驗48】 取硝酸鉛粉末 20 公分，置曲頸瓶或硬試管中(圖 49)，注意加熱，即生過氧化氮與氧氣。將此混合氣體導入浸於冰鹽冷劑之 U 形管中，冷卻之，則過氧

化氮凝成黃色之液體，氧氣由U形管逸出。

過氧化氮為紅棕色之氣體，有惡臭，性頗毒，吸之易致頭痛。

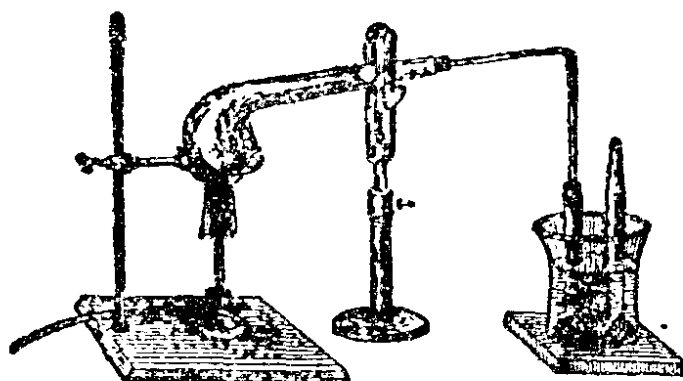
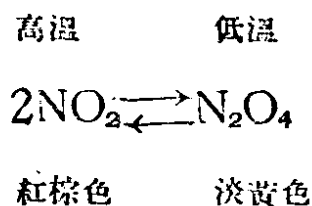
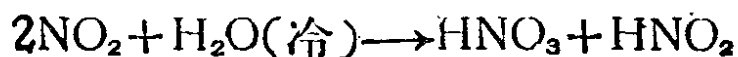


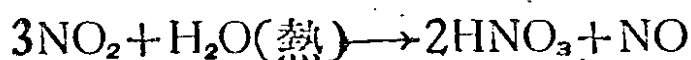
圖 49

此氣當溫度降低，其色漸淡，溫度增高，其色漸濃，因在低溫則漸化合而變為淡黃色之四氧化氮 N_2O_4 Nitrogen tetroxide，在高溫則又變為紅棕色之過氧化氮，在常溫則為二者之混合物。其關係可用下列可逆反應表之：



過氧化氮在常溫中無助燃性，若以燃着之黃磷插入之，亦能分出氧氣，而助磷燃燒。溶於冷水，則生硝酸及亞硝酸 (HNO_2 , Nitrous acid)；溶於熱水則生硝酸及氧化氮：





此氣最重要之性質，即能分解為氧化氮及氧；其所放之氧，能令他物氧化，而氧化氮一遇空氣，則復取其中之氧，而變為二氧化氮。故工業上常利用此作用，以吸取空氣中之氧氣，以製造硫酸焉。

【實驗49】 將上列實驗中之黃色液體少許，微熱之，即化為紅棕色之氣體。若加水振盪之，即行溶解。試以藍色石蕊試紙 litmus paper 驗之，則變紅色。

【實驗50】 入燭火於過氧化氮瓶中，火即熄滅。再以燃着之黃磷代燭火試之，則見其仍能繼續燃燒。

114. 三氧化二氮及五氧化二氮 三氧化二氮 N_2O_3 Nitrogen trioxide, 在低溫度時為藍色之液體，在常溫度時則極易分解為氧化氮及過氧化氮：



遇水則可成為亞硝酸 HNO_2 ：

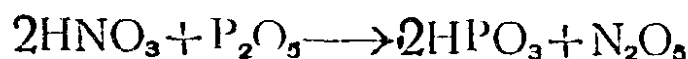


但亞硝酸亦為不安定之化合物，易分解為氧化氮及過氧化氮。

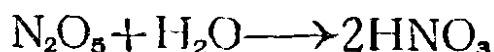
【實驗51】 於玻杯中盛亞硝酸鉀 KNO_2 溶液 50 立方公分，將杯放置冷水槽內，試徐徐加入稀鹽酸溶液，即

見杯內呈藍色，是亞硝酸生成之證也。若將玻璃杯提出水面，即見發出紅棕色之氣體，而藍色消失。

以五氧化二磷 P_2O_5 與等量之濃硝酸混合加熱，則有五氧化二氮 N_2O_5 蒸出，導入冷卻器內，即凝結成固體：



五氧化二氮為極不安定之白色固體，熔點為 $30^\circ C$ ，熱之即行分解。與水相遇，則與之急劇化合而成硝酸：

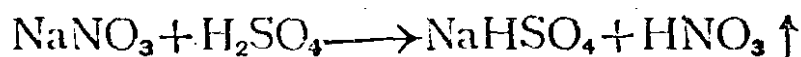


115. 酐之定名 凡能與水化合成酸之氧化物，統稱曰酐 Anhydrides；如三氧化氮能與水化合而成亞硝酸，故亦稱亞硝酸酐 Nitrous anhydride；五氧化氮能與水化合而成硝酸，故亦稱硝酸酐 Nitric anhydride。

其他若五氧化磷，二氧化硫 SO_2 ，三氧化硫 SO_3 及二氧化碳 CO_2 等遇水，亦多可成爲磷酸 H_3PO_4 ，亞硫酸 H_2SO_3 ，硫酸 H_2SO_4 及碳酸 H_2CO_3 ，故多屬於酐類。

116. 實驗室中製硝酸法 將硝酸鈉 $NaNO_3$ 與硫酸混合加熱，即可蒸出硝酸 HNO_3 Nitric acid。方

程式如下：



【實驗52】 取硝酸鈉粉末 20 公分，及濃硫酸 15 立方公分，分別置入曲頸甌中（圖 50），攪拌之，使成糊狀，加甌塞而徐徐熱之，則有硝酸氣蒸出，以浸於冷水中之玻璃管接收之，則硝酸即凝成液體。

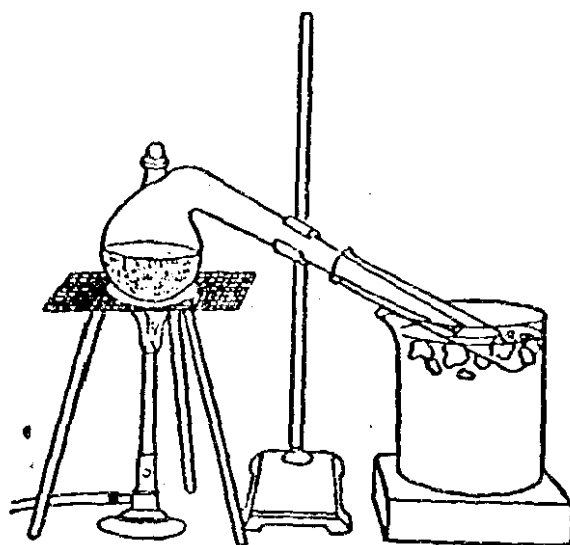


圖 50

117. 工業上製硝酸

酸法 現今工業上製造硝酸之法，有以下三種：

(1) 用硝酸鈉製造 依圖 51 所示之裝置，將硝酸鈉（即智利硝石）與硫酸共置於鐵製之大甌 A 中，加熱在 200°C . 以下時，* 則硝酸氣即依矢向而入於斜置之玻璃管 B 內。管上有冷水瀆下，故硝酸氣即凝成液體，經 C 槽而流入 D 器中。此法與實驗室中製造硝酸法之原理相同。

(2) 用空氣製造 用圖 52 之設備，由壓氣機 A

* 此處若溫度過高能使一部分已成之硝磺分解，頗不經濟。

將空氣以
高速送入
電爐 B 之
電弧間。
此電弧能
將空氣熱
至 3500°
C. 以上，

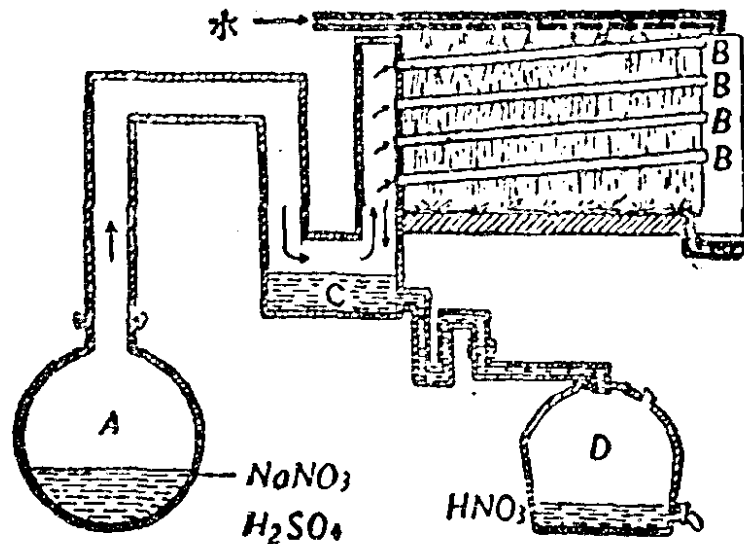


圖 51

於是遂有 1.5—2% 化爲氧化氮 NO. 將氧化氮速
導入冷卻室 C 冷卻之，再使經過 D 管（管外圍以

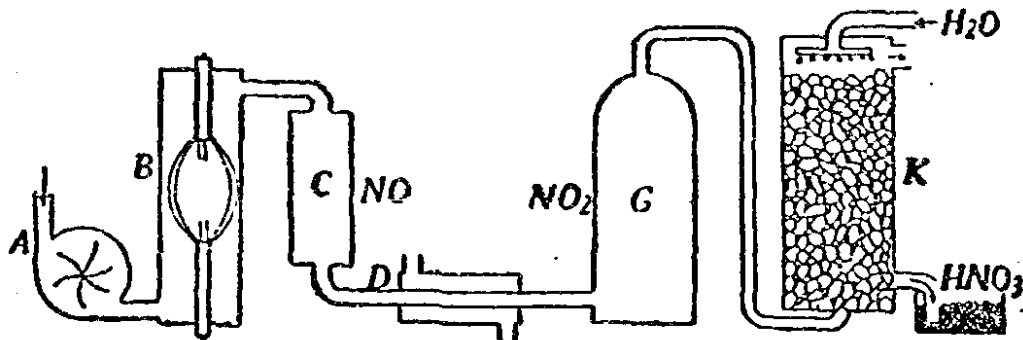
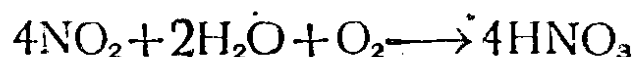
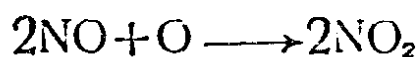
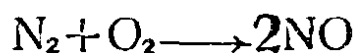


圖 52

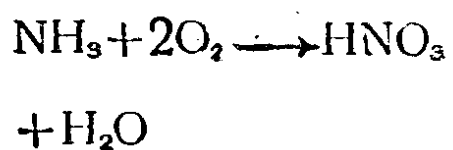
鍋爐 D，能使冷水燒熱）而入氧化室 G 氧化之，
則成過氧化氮 NO_2 . 過氧化氮更入吸收塔 K，此塔
內滿儲焦炭或石英塊，頂端有水潰下，此處若氧
氣充足，則過氧化氮即完全溶解於水，而成硝酸，

可用接收器收集之。其各步之變化如下：



此法為1903年柏克蘭 Birkeland 氏與愛德 Edye 氏所發明，稱為柏克蘭愛德法 Birkeland - Edye process。近年挪威，瑞典諸國多採用之，因其地有天然之水力，可利用之以造強大之電流也。

(3) 用氨製造 將氨與空氣混和加熱（以 300°C 為宜），然後令此混合氣體以每秒1至5公尺之速度，通過一種特製之鉑網（接觸劑），則氨被氧化而成硝酸：



【實驗53】 如圖 53之裝置，於B杯中盛氨之濃溶液50立方公分，用A曲管導入氧氣於B杯內，同時在杯底加熱。再試取一

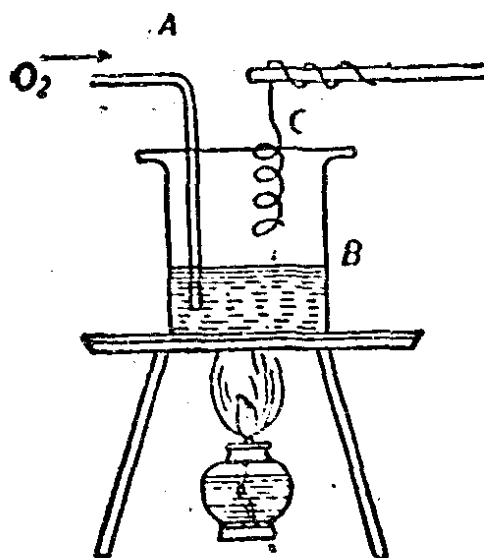


圖 53

端捲成螺旋形之白金絲 C，灼熱後，插入 B 杯內，即見白金絲能繼續紅熱，是氮氧化之結果也。

此法爲德人阿斯瓦特 Ostwald 氏所發明，故稱爲阿斯瓦特法 Ostwald process。用(2)，(3)兩法製造硝酸，較之用(1)法以硝酸鈉製造硝酸之成本爲低，且原料亦不患匱乏，故由智利硝石製造硝酸之法，將見擯棄不用矣。

118. 硝酸之性質

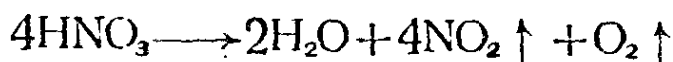
(1) 物理性 純硝酸爲無色流動性之液體，其比重爲 1.52，沸點爲 86°C 。市售之濃硝酸僅含硝酸 68%，其餘爲水。此種酸之比重爲 1.41，沸點爲 128.5°C 。濃硝酸在溼空氣中，則發烟霧，有劇烈悶塞之臭。

(2) 化學性 (一)酸性作用 溶於水中之硝酸，有甚強之酸性，能使藍色石蕊試紙變爲紅色，此種特性稱爲酸性反應 Acid reaction。

【實驗54】 所取製之硝酸少許，加水 20 立方公分，以青色試紙驗之，立變紅色。又以玻棒蘸液少許，置舌端嘗之，知其味甚酸。

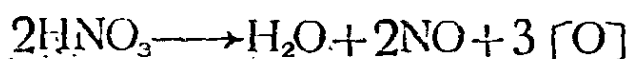
(二)加熱分解 純硝酸性不安定；蒸餾時即起

分解：



硝酸常現棕褐色，濃硝酸更能發出棕褐色之氣體，皆因溶有過氧化氮之故也。濃硝酸之發煙者，一名發煙硝酸 Fuming nitric acid.

(三)氧化作用 硝酸含氧甚多，極易分解而生氧，故為一強烈氧化劑。在尋常境遇下，如用為氧化劑，則起以下之分解：



所生之氧能令他物氧化，故以純硝酸滴於燒紅之木炭或灼焦濃鋸屑上，則能助炭燃燒，而成二氧化碳：



又如以濃硝酸滴於布，草，木或皮膚上，即被灼傷。

(四)對於有機物之作用 羽毛，羊皮及皮膚等含有蛋白質之物質與硝酸相遇，即生一種鮮明之黃色物質，稱曰黃蛋白酸 Xanthoproteic acid；故硝酸能變毛髮及皮膚為黃色，此為鑑別蛋白質

之一法。用硝酸在藍布上寫字後，烘乾，以清水洗之，則字跡變白，蓋藍靛為硝酸所氧化故也。

【實驗55】 以蒸發皿盛鋸屑少許，先加熱灼焦，次注入濃硝酸少許(圖54)，即見鋸屑燃燒。

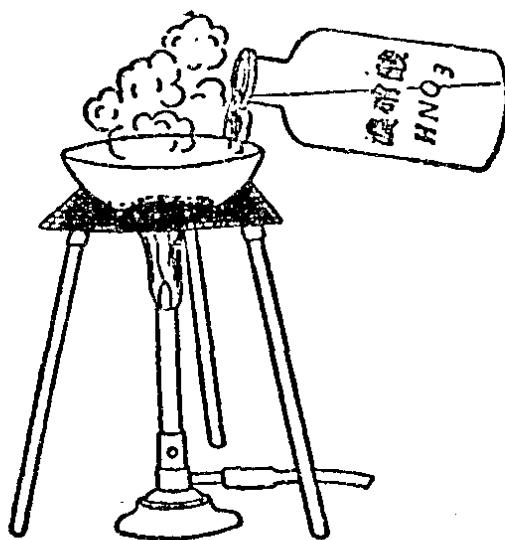


圖 54

【實驗56】 滴濃硝酸於布上，即見布腐爛。

【實驗57】 以試管盛雞蛋白少許，加濃硝酸一滴而微熱之，則凝成黃色塊。

又以羽毛或絲帛浸沾硝酸亦變為黃色。

【實驗58】 以試管盛藍靛溶液少許，加硝酸數滴，熱之，即見退色。又用硝酸寫字或畫圖於藍色布上，近火烘之，即呈白色。若速以水洗之，則留有白色之字跡及圖畫。

硝酸又能與多種有機物作用，生成有用之化合物，後再補述之。

(五)對於金屬之作用 銅與稀硝酸(比重1.2者)作用，則銅先被氧化，而生成氧化銅 CuO ，氧化銅更與硝酸相作用，而生硝酸銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 與水，其變化如下：



若銅與濃硝酸作用，則生成硝酸銅，水及紅棕色之過氧化氮，其變化如下：



其他金屬除金，鉑及少數之稀有金屬外，均能與硝酸起作用，至其生成物，則視金屬之性質及硝酸之濃淡而異。

【實驗59】 以試管盛銅一片，加入濃硝酸少許，即發生紅棕色之過氧化氮，管內遺留藍色之硫酸銅溶液。若以稀硝酸代之，則發生無色之氧化氮，遇空氣後，即變為紅棕色。

119. 硝酸之用途 硝酸除為化學實驗室中重要之試藥外，在工業上常用為製造染料及假象牙等之原料，但硝酸之更重要用途，則為在國防上製造各種炸藥之原料。蓋近世軍事上所用之炸藥，大都為含氮與氧之碳化合物。此種化合物概為硝酸作用於多種物質而成。一經爆炸，即能於高溫度中發出大量之氣體，故其損害力非常可驚，如苦味酸 Picric acid，三硝基甲苯 Trinitrotoluene 及由硝化纖維素 Nitrocellulose，硝化甘油 Nitroglycerine 等製成之

各種炸藥等，皆其最著名者。近世戰爭中能克敵制勝者，輒依其炸藥之運用而定，然各種炸藥之供給，則大多有賴於硝酸也。試觀歐戰中，德國倘不能發明自空氣中製取硝酸之法，則在軍事上當不能立於持久不敗之地，是則硝酸實即為國防上之重要武力也。

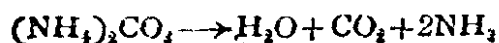
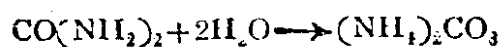
120. 氨之存在及其歷史 氨 NH_3 Ammonia 為工業化學品中極重要之一種化合物。其硫酸鹽 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 係極有價值之氮質肥料。近來用氨為原料可以製造硝酸，故氨之功用尤大。

便所附近常聞有氨之臭味，是由於尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Urea 分解而成。^{*} 空氣及天然水中亦時含氨少許，土壤內則含氨之化合物甚多。

昔時常以蒸餾獸類之蹄，皮，角等而得氨，故稱其水溶液曰鹿角精 Spirit of hartshorn。至 1775 年普里斯特利氏始以氯化銨 NH_4Cl 與石灰之混合物製

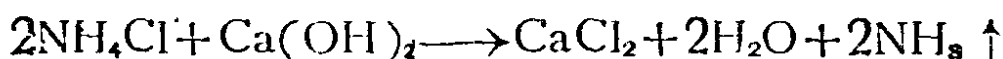
^{*} 每 100 分尿液中約含尿素 3 分。尿素受細菌之作用，能變成碳酸銨

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，碳酸銨再分解，即生氨：



出純氨。

121. 實驗室中製氨法 以氯化氨 NH_4Cl 及熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合加熱，即有氨氣發生，其方程式如下：



【實驗60】 取研細之氯化銨50公分與熟石灰100公分，混合置入燒瓶 A 內，瓶口塞一有導管之木塞，然後徐徐加熱（須頻使燈火移動，因瓶內之物為固體，不易傳熱，若僅熱一處，則瓶易裂），移時即有氨氣發出，使經過盛生石灰之乾燥塔 B 以乾燥之。因此氣較空氣輕，可以空玻璃瓶倒覆於

導管上捕集之（圖55）用此法集氣，稱為向下排空氣法

Downward displacement of air.

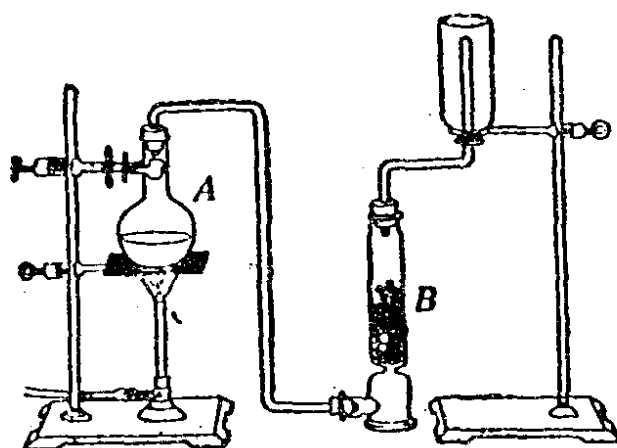


圖 55

122. 工業上製氨法

(1) 由煤氣中製取 製煤氣 Coal gas 時所得之煤氣液 gas liquor 中，溶有多量之氨，設法蒸出

而使之溶於水中，即成氨水。市售之氨水，大半由此製出。

(2) 用哈保法製取 德人哈保 Haber 氏曾發明以氮氫直接化合以製造氨，稱為哈保法 Haber process。其法即於溫度 500°C ，及壓力200氣壓之下，使適量之氮和氫通過一種接觸劑（如特製之鐵粉或鈾粉），則有8%之氣體，化合成氨。使化成之氨液化，或使之溶於水內，以與未化合之氣體分離，其未化合之混合氣體，仍令再經過接觸劑；如此反覆行之，即得多量之氨。近時多採用此法，其變化可以下式表之：



此法所用之氮取給於液體空氣，所用之氫取給於水煤氣 Water gas，或將水電解而製取氫氣。

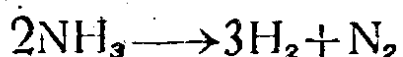
123. 氨之性質

(1) 物理性 氨為無色之氣體，有刺鼻之惡臭，驟吸之能令人落淚，吸之過多，或致悶死。其一公升之重為 0.7708公分，對於空氣之比重為 0.5962。在 0°C 及 7氣壓或 -24°C 及 1氣壓時，

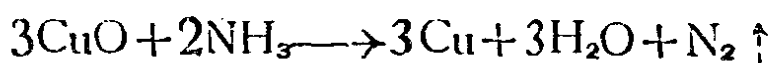
均變爲無色之液體，其沸點爲 -33.5°C ., 更冷卻之，則凝成白色之固體，其熔點爲 -75.5°C .

氨極易溶解於水，於 0°C ., 水1體積能溶氨1300體積；於 15°C ., 約能溶800體積；其水溶液稱爲氨水 Aqua ammonia. 市上出售之氨水，僅爲其35%之溶液，對於水之比重爲0.811

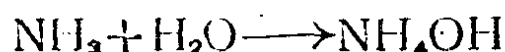
(2) 化學性 氨不燃於空氣中，但在純氧氣中，則發淡黃色之火焰而燃燒，生成水氣及氮。氨性不安定，若熱至 700°C ., 則幾完全分解爲氫氮二元素：



許多氧化物燒熱時，將氨通過其上，則能使之還原：



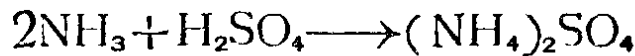
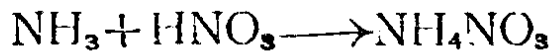
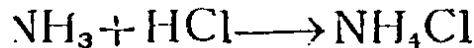
氨溶解於水，則其一部分即與水化合，而成氫氧化氨 NH_4OH Ammonium hydroxide:



氨之水溶液，因含有氫氧化銨，故能將紅色石蕊試紙變爲藍色，此性質稱爲鹼性反應 Alkaline

reaction.

氨最顯著之性質為能與酸類直接化合，而生銨鹽 Ammonium salts:



【實驗91】 察看氨之色澤，以手拂氣入鼻，試辨別其臭味。以玻棒蘸濃鹽酸少許，插入氨氣瓶中，即見生成白霧，是為氯化銨。

【實驗62】 將溼紅色石蕊試紙插於氨氣瓶中，即見試紙變為藍色。

【實驗63】 取大坡瓶一個，半盛紅色石蕊試液，瓶口以插有長玻管及灣玻管之木塞塞之。次取滿盛氨之小坡瓶一個，緊倒箝於大瓶長玻管之木塞上(圖56)，然後自灣玻管吹氣，使大瓶之試液昇入小瓶少許，則見氨溶解甚速，小瓶內之氣壓減小，因之大瓶試液繼續瀆入小瓶而變為藍色。

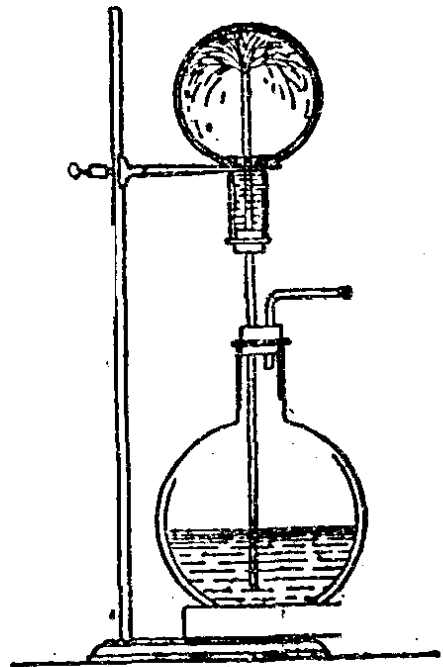


圖 56

124. 氮之用途 氮可供製造碳酸銨，人造冰及銨

鹽等之用，其水溶液——氨水——可為潔淨劑 Cleanser及治療昆蟲類之刺傷，自近年發明將氨氧化以製硝酸之法（參看第117節），於是氨之用途，在國防上與硝酸佔同樣之重要位置矣。

125. 人造冰 於低溫度加大壓力於氨，能使之變為液體，若將壓力除去，則吸收多量之熱，復變為氣體。人造冰 Artificial ice 即應用此理製成。茲略述其方法如下：

用圖57之設備，先導氨入壓縮唧筒內，當唧筒每向左壓

時，則上管開而下管閉，漸將氨送入冷凝管中。

及達一

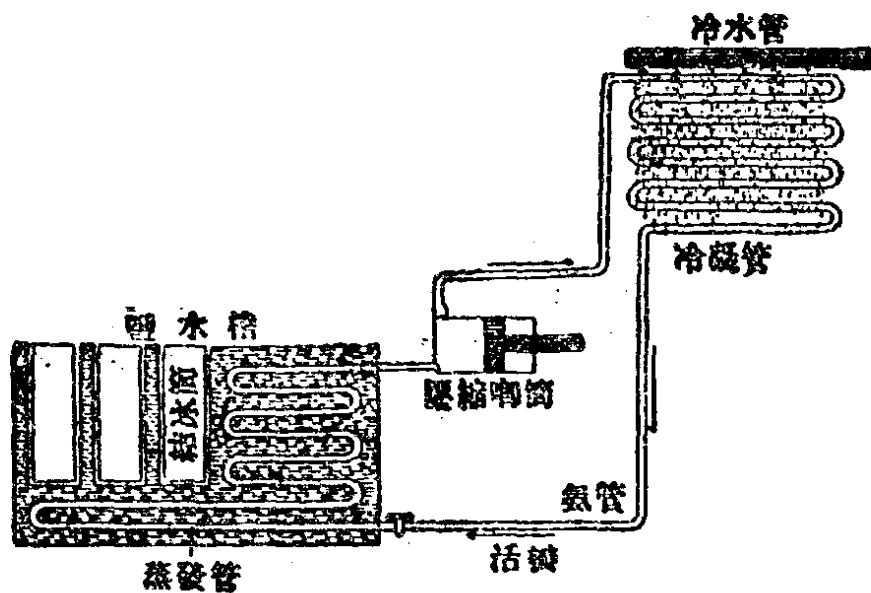
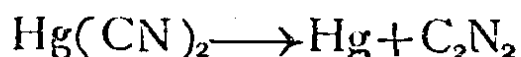


圖 57

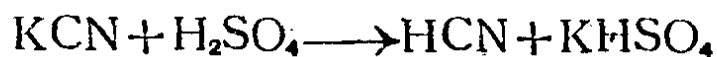
定之壓力時，則氨放出多量之熱，而凝為液體，發出之熱為流於管上之冷水移去。此時液化之氨，經

由活瓣徐徐流入蒸發管內。及唧筒向右壓時，則下管開而上管閉，蒸發管內壓力減小，液化之氨即又變為氣體，而回至唧筒。同時吸其周圍之熱，使鹽水槽內之溫度降至 0°C . 以下，如此即將預儲於冰箱之水，凍結成冰，而氣化之氨，仍可循環使用，不至廢棄。

126. 氰及氰化物 通電流於氮氣中之兩碳極，使其放電時，則氮與碳之一部分化合而成一種氣體，是為氰 $(\text{CN})_2$ Cyanogen. 將氰化汞 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 加熱，亦可得氰，其反應如下：



氰為無色而有特臭之氣體。性劇毒，易燃燒而成二氧化碳及氮。在高溫度時，與鉀化合而成為氰化鉀 KCN Potassium cyanide. 將氰化鉀與硫酸作用，則得氰化氫 HCN Hydrogen cyanide, 其反應如下：



氰化氫為無色而有特臭之液體，能以任意量與水混合而成弱酸性之氫氰酸 Hydrocyanic acid. 氰化氫性亦劇毒，能直接刺死神經細胞之原形質，其效

甚速，故在軍事上常用爲中毒性之毒氣。此外氰化物在軍事上用爲毒氣者尚有氯化氰 CNCl ，溴化氰 CNBr ，氰甲酸甲烷 $\text{CNCO}_2 \cdot \text{CH}_3$ ，氰溴甲苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \cdot \text{H} \cdot \text{BrCN}$ 等。氫氰酸所成之鹽類，則有氰化鉀及氰化鈉 NaCN 等，均爲劇毒性之白色固體。

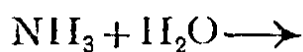
問 題

- (1) 氧化亞氮之製法若何？有何特性及用途？
- (2) 有氧氣及氧化亞氮各一瓶於此，問如何可以鑑別之？
- (3) 試就五種氮之氧化物，以說明倍比定律。
- (4) 試以方程式表明以下各反應：(a) 硝酸銨加熱；(b) 硝酸鉛加熱；(c) 銅片加稀硝酸；(d) 銅片加濃硝酸；(e) 氧化氮遇氧氣；(f) 氮溶解於水。
- (5) 如何可利用空氣以製造硝酸？
- (6) 如何可利用氮氣以製造硝酸？
- (7) 欲使一公升之氧化氮，變成二氧化氮，須用空氣若干公升？
- (8) 試計算硝酸中各成分之百分率。
- (9) 欲製造純硝酸 200 斤，問須用硝酸鈉及純硫酸各若干斤？
- (10) 便所附近常有氮存在，何故？
- (11) 試繪圖說明實驗室中製氮之法

(12) 氮之何種性質，適用於製造人造冰？

(13) 試書出下列二作用之方程式：(a) 氮燃燒於純氧氣中，(b) 氮流經燒熱之氧化銅上。

(14) 完成下列各方程式：



(15) 使氮氣 24 公升及氫氣 40 公升相化合，能成氮若干公升？尚餘何氣若干公升？

(16) 於 15°C . 及 730 公釐時，欲製 30 公升之氮，須用氯化銨若干公分？

(17) 氮流經燒熱之氧化銅上，生成 500 立方公分之氮氣，問需氮若干公分？

第十二章 酸類、鹽基類及鹽類

127. 酸類 酸分無機酸 Mineral acids 及有機酸 Organic acids 兩大類。例如硝酸 (HNO_3)，鹽酸 (HCl)，硫酸(H_2SO_4)等為無機酸；甲酸(HCOOH)，乙酸(CH_3COOH)等為有機酸。

凡酸類之組成中，均含有氫(H)之成分，稱為氫根 Hydrogen radical。觀下列各酸之分子式，即可知之：

鹽酸..... HCl	磷酸..... H_3PO_4
硝酸..... HNO_3	甲酸..... HCOOH
硫酸..... H_2SO_4	乙酸..... CH_3COOH

各種酸除氫根外，其餘部分即為稱為酸根 Acid radical，如 NO_3 為硝酸根 Nitric radical， SO_4 為硫酸根 Sulphuric radical， PO_4 為磷酸根 Phosphoric radical 是也。

128. 酸類之特性 凡酸類皆具有共同之性質。

茲以實驗證之如下：

【實驗64】 取鹽酸，硝酸，硫酸，乙酸等之稀溶液（加50倍水者）各20立方公分，分盛於四坡杯中，試以藍色石蕊試紙驗之，知各呈酸性反應。再各以玻棒蘸取少許，置舌端嘗之，知其味皆酸。

【實驗65】 試逐漸滴稀鹽酸於氫氧化鈉之稀溶液中，隨時以石蕊試紙驗之，至紅藍試紙均不變色而止。末將合成之溶液蒸乾，則有固體析出。細嘗其味，與食鹽無異。蓋鹽酸已與氫氧化鈉化合，而成氯化鈉也。

今將酸類之一般特性彙述如下：

- (1) 均含有氫根。
- (2) 其溶液均呈酸味。
- (3) 其溶液均能將藍色石蕊試紙變為紅色，即呈酸性反應。
- (4) 與鹽基類作用，則生成鹽類及水。

因此對於酸類可下以定義曰：凡化合物之含有氫根，其溶液帶酸味，能將藍色石蕊試紙變為紅色，並能與鹽基類作用，生成鹽類及水者稱為酸類 Acids.

129. 鹽基類 前章所述之氫氧化鈉即為鹽基類中之一種。此外如鈉，鉀及其他金屬之氫氧化物，亦

均爲鹽基類。其中之易溶於水而呈強鹼性反應者，特稱爲鹼類 Alkalies。例如氫氧化鈉 NaOH ，氫氧化鉀 KOH 及氫氧化鈣 Ca(OH)_2 等是也。

鹽基類之組成中均含有氫氧之原子團 (OH) ，稱爲氫氧根 Hydroxyl radical，觀下列各鹽基之分子式即可知之：

氫氧化銨... NH_4OH 氫氧化鈣... Ca(OH)_2

氫氧化鈉... NaOH 氫氧化鋇... Ba(OH)_2

氫氧化鉀... KOH 氫氧化銅... Cu(OH)_2

鹽基類中除氫氧根外，其餘之金屬原子，稱爲金屬根 Metallic radical.

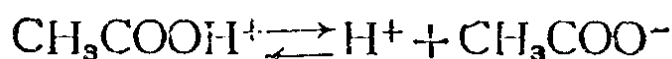
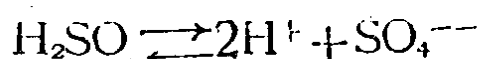
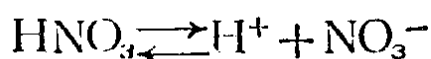
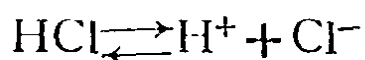
130. 鹽基類之特性 鹽基類之一般特性如下：

- (1) 均含有氫氧根。
- (2) 與酸類作用，則生成鹽類及水。
- (3) 其能溶解於水中之溶液，均有滑膩感及鹼味。
- (4) 其能溶解於水者之溶液，均能將紅色石蕊試紙變爲藍色，即呈鹼性反應。

因此，對於鹽基類可下以定義曰：凡化合物之含

有氫氧根，能與酸類作用，生成鹽類及水；其能溶解於水者之溶液，能將紅色石蕊試紙變為藍色者，稱為鹽基類 Bases.

131. 電離說與酸類及鹽基類 當酸類溶於水中，則電離為氫游子及酸根游子，例如：



鹽基類溶於水中，則電離為金屬游子及氫氧游子，例如：



由上可知酸類所生之游子，只有氫游子為各酸所同有；鹽基類所生之游子，只有氫氧游子為各鹽基所同有。故酸類之所以顯酸性者，必係氫游子之作用；鹽基類之所以顯鹼性者，必係氫氧游子之作用。

故從電離說觀之，則酸類及鹽基類之界說，得另表之如下：

凡化合物溶於水中，如能生氫游子者，則為酸類；能生氫氧游子者，則為鹽基類。

132. 酸及鹽基之強弱 前述酸性反應係由於氫游子(H^+)之作用；鹼性反應係由於氫氧游子(OH^-)之作用，故酸或鹽基在溶液中之能生多量游子者，則其所呈之酸性或鹼性即強；僅能生少量游子者，則其所呈之酸性或鹼性即弱。換言之，即酸及鹽基之強弱，係依其電離度之大小而定也。鹽酸，硫酸，硝酸之電離度甚大，故為強酸；碳酸(H_2CO_3)之電離度小，故為弱酸。氫氧化鉀，氫氧化鈉之電離度甚大，故為強鹽基，或稱鹼類；氫氧化鈹之電離度小，故為弱鹽基。

133. 酸類與鹽基類所起之反應

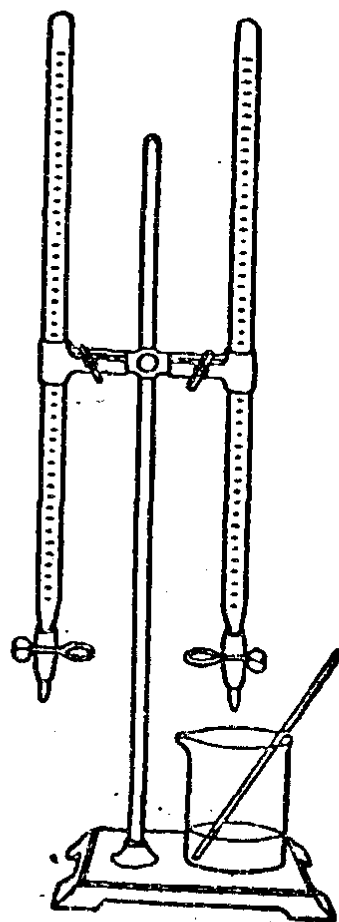
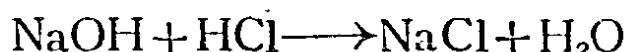


圖 58

【實驗66】 以一種酸之稀溶液及一種鹽基之稀溶液，分盛於二滴管Burette (圖58)。將酸溶液滴入一玻杯中，約滿杯之三分之一，次更將鹽基之稀溶液徐徐滴入，隨滴隨以玻棒攪之，並屢以紅藍石蕊試紙驗杯中之液，至紅試紙不能變藍，藍試紙不能變紅即止。末將杯中之液取出少許，置蒸發皿中，蒸去水分，則得一種固體，是謂之鹽。

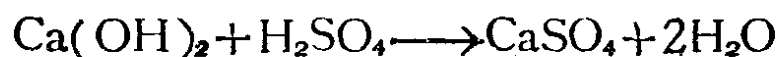
在上述實驗中，如用鹽酸與氫氧化鈉之溶液，則得氯化鈉 (NaCl) 之鹽：



如用硝酸與氫氧化鉀之溶液，則得硝酸鉀 (KNO₃) 之鹽：



如用硫酸與氫氧化鈣之溶液，則得硫酸鈣 (CaSO₄) 之鹽：

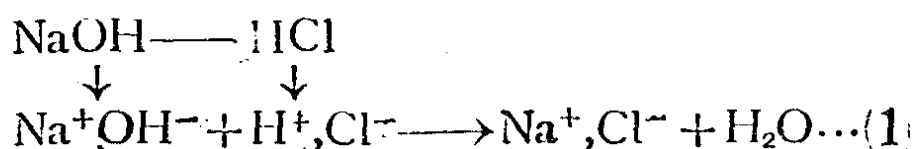


由上可知當酸與鹽基適量混合時，則皆失其特性而生成鹽及水，其所成鹽類之溶液，除少數例外者外，對於石蕊試紙既不能使紅者變藍，亦不能使藍者變紅，此性質稱為**中性反應** Neutral reaction。凡

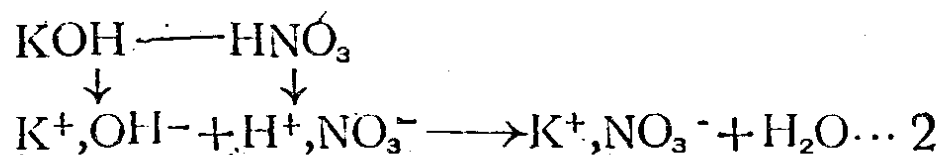
酸與鹽基作用，如二者之特性盡失而呈中性反應時，則此作用稱爲**中和** Neutralization.

134. 中和之說明 當酸類之溶液與鹽基類之溶液混合時，則酸中之氫游子與鹽基中之氫氧游子化合，而成難起電離之水，故兩種游子之特性盡失，酸能與鹽基中和，即由此理。茲舉數例於下：

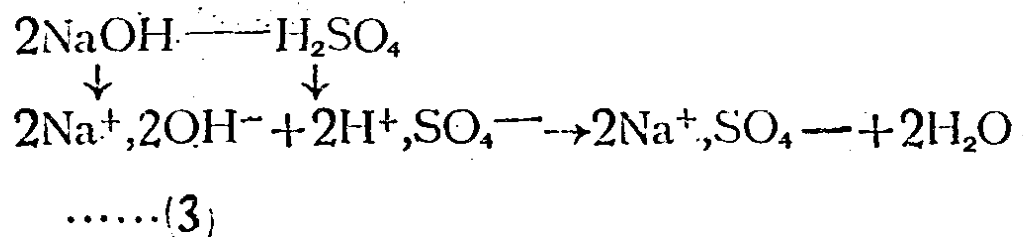
鹽酸與氫氧化鈉之中和作用，可用下式表之：



硝酸與氫氧化鉀之中和作用，可用下式表之：

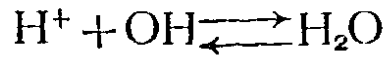


硫酸與氫氧化鈉之中和作用，可用下式表之：



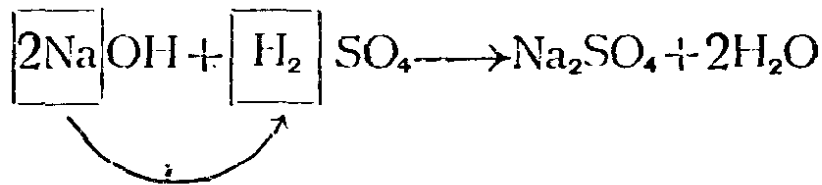
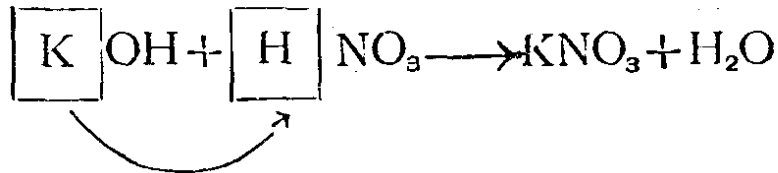
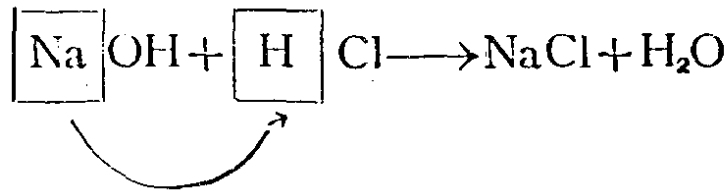
以上第一式雙方各有 Na^+ 及 Cl^- 游子；第二式雙方各有 K^+ 及 NO_3^- 游子；第三式雙方各有 2Na^+ 及 SO_4^{--} 游子；在反應前後均無變化，可以略去，故

中和式可簡單書之如下：



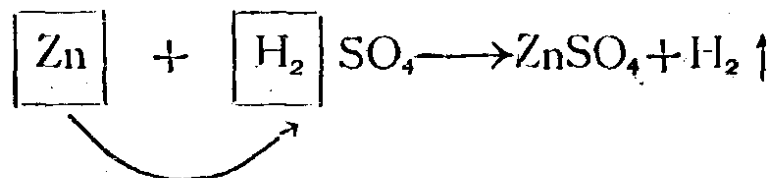
可見酸類與鹽基類之中和，不過氫游子與氫氧游子化合為水之作用而已。

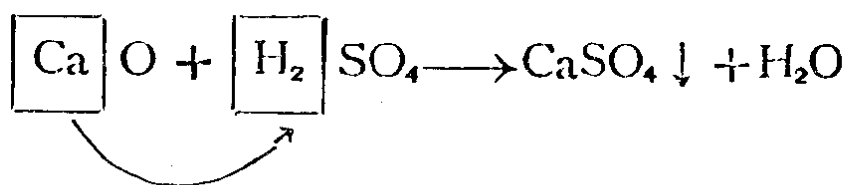
135. 鹽類 試將下列三式加以研究：



可見酸與鹽基作用，則酸中之氫根被鹽基中之金屬根置換而生成他物質，此生成之物質，稱為鹽類 Salts. 如上式中之 NaCl , KNO_3 及 Na_2SO_4 均是也。

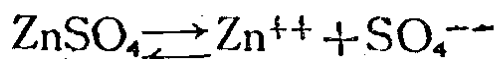
但酸與金屬或金屬之氧化物作用，酸中之氫根亦能被金屬根置換而生鹽類；例如：





故凡酸中之氫根被金屬根置換而生之化合物，統稱曰鹽類 Salts.

一般鹽類在常溫中多為不揮發性之固體，且有一定之結晶形。其能溶解於水中者，則在水溶液中，金屬根電離為陽游子，其餘部分成陰游子，例如：



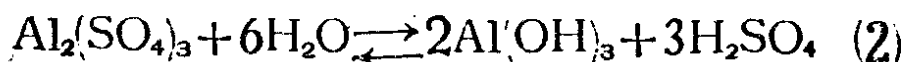
由上可知鹽類與酸類及鹽基類不同之點，即鹽類之溶液中無共同之游子也。因此鹽類之共同性質，不若酸類及鹽基類所共有者之顯著。

136. 鹽類在水溶液中所表示之反應 鹽類既由酸與鹽基之中和而生成，則其溶液之呈中性反應，固為當然之事。然有數種鹽類，當溶解於水時，其中一部分有與水相化合，而分解為酸與鹽基者。凡當鹽溶解於水，同時與水化合而分解為鹽基與酸之

變化，稱爲水解作用 Hydrolysis. 例如：



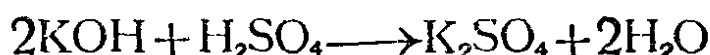
(強鹽基) (弱酸)



(弱鹽基) (強酸)

(1) 式中所生之鹽基較酸強，故其結果呈鹼性；
 (2) 式中則酸較鹽基強，故其結果呈酸性。由此知起水解作用之鹽，爲由弱酸與強鹽基，或強酸與弱鹽基之中和而生成者。

137. 正鹽、酸性鹽、鹼性鹽 酸中之氫根全被金屬根置換而成之鹽，稱爲正鹽 Normal salt, 或中性鹽 Neutral salt,* 如下式中之硫酸鉀 K_2SO_4 是也。



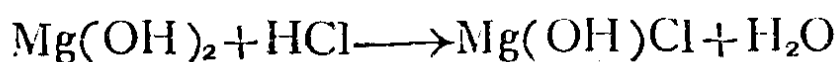
若酸中之氫根未全被金屬根置換而成之鹽，稱爲酸性鹽 Acid salt, 或簡稱酸鹽，如下式中之硫酸氫鉀 KHSO_4 是也。



又鹽基中之氫氧根，只有一部與酸中之酸根相置

* 通常只單稱其鹽之名，而省略其冠詞「正」或「中性」。

換而成之鹽，稱爲鹼性鹽 Basic salt, 或簡稱鹼鹽，如下式中之鹼性氯化鎂 $Mg(OH)Cl$ 是也。



此處所須注意者，即以上三種鹽，係由其組成之形式上而區別之，並非表示其一定之反應；因爲正鹽有時因水解作用而呈酸性或鹼性者；而酸性鹽有呈酸性者，亦有呈中性或鹼性者；鹼性鹽亦未必即呈鹼性反應也。俟後當分述之。

138. 酸類之命名 氫與他一元素化成之酸，稱爲二元酸 Binary acid. 氫氧與他一元素化成之酸，稱爲三元酸 Ternary acid. 二元酸爲氣態時，稱曰某化氫；其水溶液稱曰某氫酸。例如氣態之 H_2S, HBr, HI ，分稱曰硫化氫、溴化氫、碘化氫；其水溶液則分稱曰硫氫酸、溴氫酸、碘氫酸。惟氯化氫 HCl 之水溶液，則通稱曰鹽酸，因得之於食鹽故也。

三元酸中除去氫氧以外，尚餘何種元表，則於該元素之名後，綴一酸字，即成酸名。例如 H_2SO_4 除去氫氧，尚餘有硫，則稱之曰硫酸， H_3PO_4 中除去氫氧尚餘有磷，則稱之曰磷酸。惟 HNO_3 則通稱曰

硝酸，因得之於硝石故也。

有時氫氧可與一元素化成數種之酸，此數種酸中之氧多寡不同；遇此情形，則擇其中最習見而較重要之一種，用上法名之，其他各種之多含一原子氧者，則稱曰過某酸；少一原子氧者則稱曰亞某酸，更少一原子氧者，則稱曰次某酸，茲舉例如下：

HClO 次氯酸 (Hypochlorous acid)

HClO_2 亞氯酸 (Chlorous acid)

HClO_3 氯 酸 (Chloric acid)

HClO_4 過氯酸 (Perchloric acid)

139. 鹽基類之命名 鹽基類均為金屬之氫氧化物，其彼此分別之法，即視氫氧根與何種金屬化合，而稱曰氫氧化某。例如氫氧根與鈉化合，則稱氫氧化鈉 NaOH Sodium hydroxide，氫氧根與鈣化合，則稱為氫氧化鈣 Ca(OH)_2 Calcium hydroxide，餘可類推。

140. 鹽類之命名 凡由二元酸所成之鹽，稱曰某化某。例如 NaCl 及 KI ，即稱曰氯化鈉 Sodium chloride 及碘化鉀 Potassium iodide，如由三元酸所成

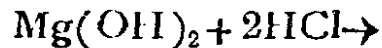
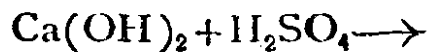
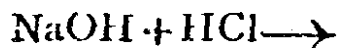
之鹽，可先察其由何種酸根及何種金屬化合而成，然後以金屬之名，綴於酸名之後，即成該鹽之名。例如硫酸根與鈉所成之鹽，則稱曰硫酸鈉 Sodium sulphate, Na_2SO_4 ；硝酸根與銅所成之鹽，則稱曰硝酸銅 Copper nitrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ；氯酸根與鉀所成之鹽，稱曰氯酸鉀 Potassium chlorate, KClO_3 ，餘可類推。

141. 指示劑 凡酸性之物質，能變藍色石蕊試液 Blue litmus solution 爲紅色；鹼性之物質，能變紅色石蕊試液 Red litmus solution 爲藍色；中性物質兩不變色，故利用此種試液，可以檢查物質之性質，此種物品，稱爲指示劑 Indicator。通常所用之指示劑，除石蕊質外，尚有苯酚試劑 Phenolphthalein 及甲基橙試劑 Methyl orange 兩種，茲將此三種指示劑對於酸性，鹼性及中性物質之反應，列表如下：

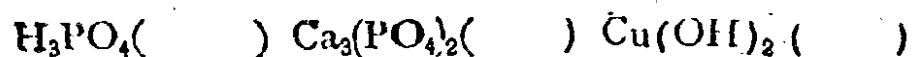
指 示 劑	酸 性	鹼 性	中 性
石 蕊 試 液	紅 色	藍 色	無 色
苯 醇 試 液	無 色	紫 紅 色	紫 色
甲 基 橙 試 液	水 紅 色	黃 色	橙 色

問 題

- (1) 何謂酸類及鹽基類？並各述明其特性。
- (2) 何以酸類或鹽基類，均有共同之性質？
- (3) 強酸與濃酸有何區別？
- (4) 氨水能將紅色石蕊試紙變為藍色，而極乾燥之氨則無此作用，何故？試說明之。
- (5) 何謂中和？試就電離說說明之。
- (6) 完成下列各式：



- (7) 何謂鹽類？試就所知之鹽，舉出數種。
- (8) 何謂水解作用？其與中和之關係若何？
- (9) 何謂正鹽，酸性鹽及鹼性鹽？各舉一例說明。
- (10) 書出下列各化合物之名稱：



(11) 以硝酸中和氫氧化鈉溶液，蒸乾後得硝酸鉀 100 公分，問用去該二化合物各若干公分？

(12) 有一種溶液，每公升含氫氧化鈉 40 公分，曾查知用此溶液 25 立方公分，能使 25 立方公分之鹽酸中和。問此鹽酸溶液每公升中含有氯化氫若干公分？

(13) 有一種溶液，每 100 立方公分含氯化氫 18 公分，曾查知用此溶液 25 立方公分，能使 30 立方公分之氫氧化鈉溶液中和，問此氫氧化鈉溶液每 100 立方公分中含有氫氧化鈉若干公分？

第十三章 造鹽族元素

142. 氯之所在及其歷史 氯易與他物質化合，故天然間無遊離者，其與鈉，鉀，鎂，鈣等之化合物，則廣存於海水及世界各大鹽層內。1774年社勒氏於研究二氧化錳與鹽酸之作用時，而發見氯，此後數年仍有以氯為鹽酸與氧之化合物者，直至1810年德斐氏始證明其為元素。

143. 實驗室中氯之製法

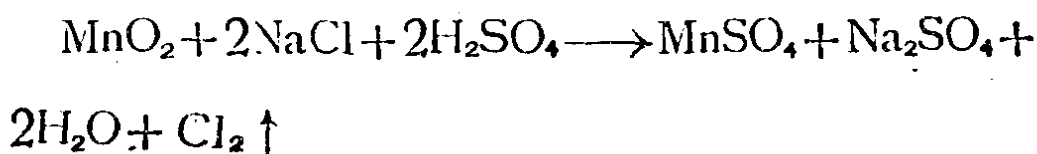
(1) 用二氧化錳與鹽酸製取 將二氧化錳與濃鹽酸之混合物，徐徐加熱，則鹽酸中之氫，即被二氧化錳氧化成水，而放出氯氣：



【實驗67】 取試管一枚，中盛二氧化錳粉末二公分，加入濃鹽酸5立方公分，試置於火焰上加熱，即見有綠色之氣體逸出。若以蘸有碘化鉀溶液之紙片移近管口，即見其變為紫黑色。

(2) 用二氧化錳食鹽及硫酸製取 上法中之鹽

酸，常以食鹽與硫酸代之，因二者相作用，即生鹽酸也。其化學變化如下：



【實驗68】取二氧化錳及食鹽各50公分研碎，混合置入燒瓶 A 內（圖59），瓶口以有漏斗及導管之木塞塞之，

由漏斗注入稀硫酸（和等量之水者）160 立方公分，徐徐加熱，即有氯氣放出，使通過水洗瓶 C，以去其所雜之氯化氫，再通過混

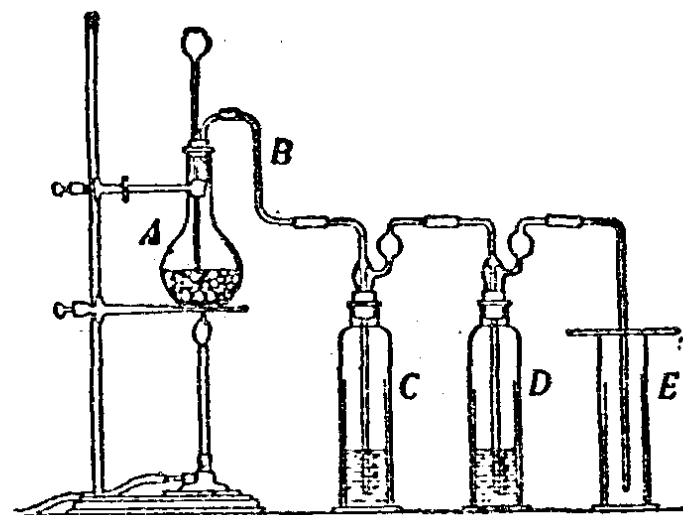


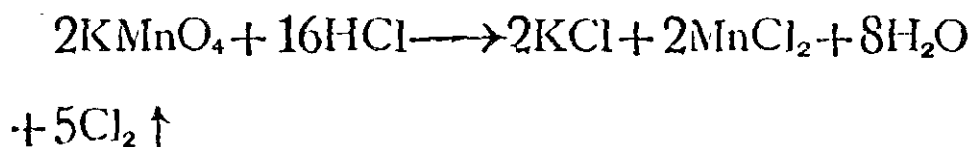
圖 59

硫酸洗瓶 D，以除其所雜之水氣，然後將導管插入乾玻璃瓶中，氯即集於瓶底，漸將上部之空氣排出，如此集氣，稱為向上排氣法 Upward displacement of air. 俟收集數瓶後，令氯通入水瓶，使成氯水。

〔注意〕 氯性甚毒不可吸入，製時可以蘸有酒精或氨水之手帕遮蓋鼻口以避之。

(3) 用過錳酸鉀與鹽酸製取 使過錳酸鉀 KM

MnO_4^- 與鹽酸起作用，則鹽酸即被氧化而放出氯氣：



【實驗69】用圖 60 所示之裝置，以玻璃瓶 A 盛過錳酸鉀粉末 10 公分，以分液漏斗 B 盛稀鹽酸（和三分之一水者）100 立方公分，轉開活塞，令鹽酸漸漸滴下，則鹽酸與過錳酸鉀作用甚急，而放出氯氣，可依上方排氣法收集之，此法費用稍大，然甚便利。

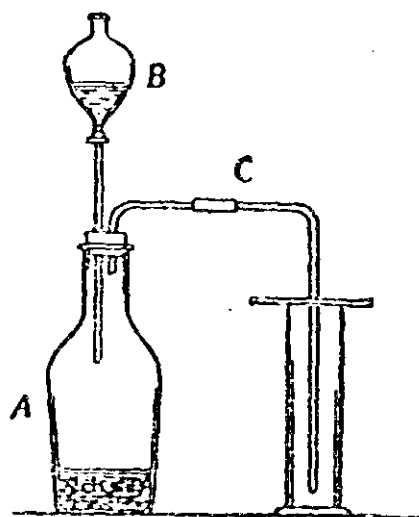


圖 60

144. 工業上製氯法 工業上多電解食鹽液溶以製氯，一因食鹽價廉，二因所生之氫氧化鈉亦為化學工業上之要品。用此法製出之氯，常壓入鋼筒中，使成液體出售，或通入熟石灰中，製成漂白粉。

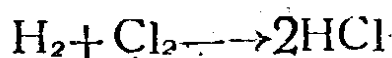
145. 氯之性質

(1) 物理性 氯為黃綠色之氣體，有刺鼻之奇

臭，性甚毒，有害呼吸器官：少吸之則似患傷風之症，吸之過多，則可致命。此氣比空氣約重2.5倍，能溶於水，在 15°C 時，水1體積約能溶氯2.6體積，其水溶液稱曰氯水 Chlorine water. 於常壓時冷至 -34°C ，或於 0°C 時加6氣壓，則變成黃色之液體；若再冷至 -102°C 以下，即凝成蒼黃色之固體。

(2) 化學性 氯為化學性活潑之元素，在常溫即能與多種物質化合，茲分述之於下：

(一)與氫之作用 氯極易與氫化合，故氫能在氯中燃燒，生成氯化氫。置氯與氫之混合氣體於日光下，則急劇化合而至爆炸：



氯又能奪取化合物中之氫，而與之化合。例如蠟燭含有碳氫之成分，若於氯中燃燭，則氯即與其中之氫化

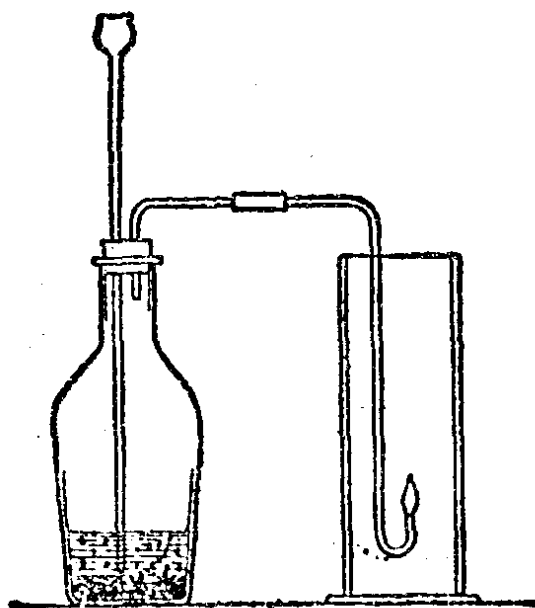


圖 61

合成氯化氫，而析出碳素，故同時發出黑煙。

【實驗70】 將氫氣焰插入氯氣瓶內(圖61)則作淡白色之火焰而燃燒，同時發出白霧。若以藍色石蕊試紙持近瓶口，則立變為紅色。

【實驗71】 試入燭火於氯氣瓶中(圖62)，火光變淡白色，而發白煙與黑煙。若另以蘸有濃氨水之玻棒插入瓶中，則發生極濃厚之白霧。

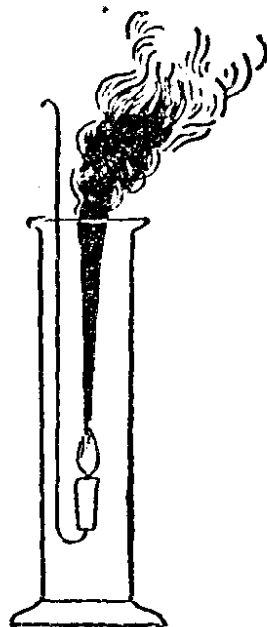


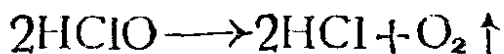
圖 62

(二)與水之作用 氯能與水徐

徐作用，而生鹽酸及次氯酸 HClO ，但此作用為可逆者，不易達於完全；是以氯水實為溶解之氯及鹽酸與次氯酸之混合物也：



次氯酸性不安定，見光則分解為鹽酸與氧：



故氯水置日光下曝之，則漸放出氧氣而變為鹽酸之稀溶液。

【實驗72】 以長玻管滿盛氯氣之飽和溶液，倒立於盛同樣溶液之玻盆中(圖63)，置日光下曝之，則液中發生

氣泡。經過數小時後，驗管中之氣，則知其為氧氣。並以石蕊試紙驗盆中之液，則知其呈酸性反應。

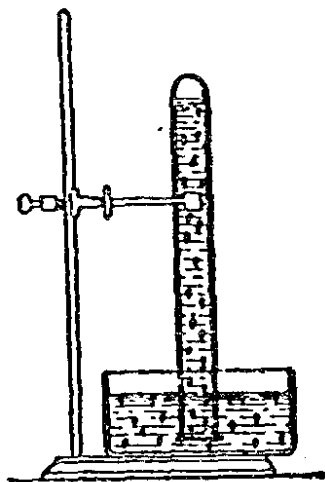
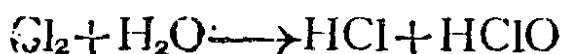


圖 63

(三)漂白作用 氯能漂白物質，但欲漂白之物質，須先以水溼之方可；蓋因氯與水相遇，先成次氯酸，次氯酸乃分解而生發生機之氧，此氧即將有色之物質氧化，而使之褪色也，其變化如下：

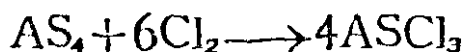
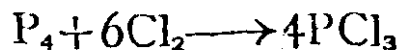


由上知氯能漂白物質，並非其自身之直接作用，而為其與水所生之次氯酸之作用。故極乾燥之氯，即無漂白性質。

【實驗73】 取氯氣兩瓶，一瓶內懸乾藍布條，一瓶內懸溼藍布條（或用有色之鮮花亦可），經半小時後，則見溼者褪色，而乾者如故。

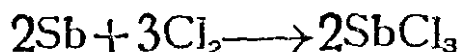
(四)與非金屬之作用 氯不能與氧，氮，碳直接化合，但置磷，砷於氯中，則自起燃燒而生成

液體之三氯化磷 PCl_3^* 及三氯化砷 AsCl_3 :



【實驗74】以燃燒匙盛乾燥之黃磷一小片，置入氯氣瓶中，磷即自行燃燒。

(五)與金屬之作用 氯能與多種之金屬化合：例如投銻粉於氯中，則發火星而生成煙狀之三氯化銻 SbCl_3 ：



將熔融之鈉置於氯氣中，即發強光，而與之化合成氯化鈉：



薄銅箔與氯相遇，立即發火，而生霧狀固體之氯化銅 CuCl_2 ：



【實驗75】取銻粉少許，灑入氯瓶內（圖64），即起燃燒之現象，而同時生成白霧。

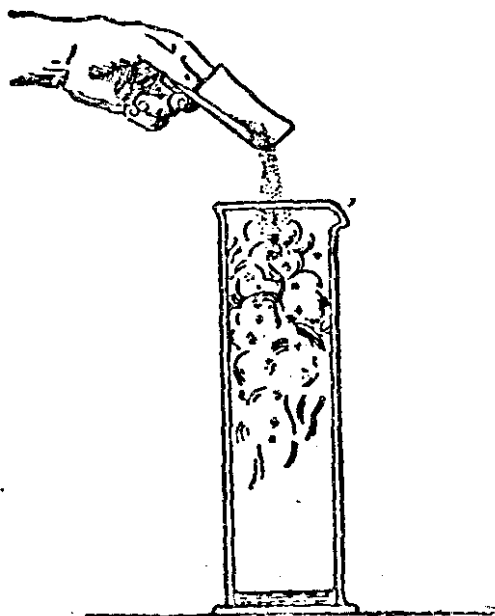


圖 64

* 若用過量之氯，則生成白色固體之五氯化磷 PCl_5

【實驗76】以燃燒匙盛鈉一片，熱至熔融將燃時，插入氯氣瓶中，鈉能與氯化合，而放出黃色光。

146. 發生機之元素 由次氯酸中析出之氧，能將色質漂白，而空氣中及普通之氧，則無此作用，蓋因元素當恰由化合物中析出時，尚作原子狀態，其活動力較已結成分子狀者為強。凡元素之在此種境遇者，特稱之曰發生機之原素 Elements in nascent state. 例如由次氯酸中析出之氧，所以能漂白色質者，即因其呈有發生機也。

147. 氯之用途

(1) 大宗之氯氣多用以漂白布疋紙料；但氯對於動物性之纖維，作用甚劇，故不能用以漂白毛絲等物。

(2) 氯有殺菌性，故氯及其化合物之易放氯者，可為消毒劑，如自來水之消毒，即常用之。

(3) 製造四氯化碳 CCl_4 及三氯甲烷 CHCl_3 等氯化物，用之亦多。

(4) 戰爭時用為毒氣以攻敵。歐戰期中，德軍於1915年最先使用之，其施放之法，係用滿儲

液體氯之鋼筒若干，分布於戰壕內，俟風向順利，即將鋼筒打開，使氯隨風前進，送之敵方，當時協約軍大受挫折，死傷無算。自此以後，協約國亦即競造各種毒氣，以禦德軍。總計先後發明且經使用者，不下數十種，然其大部

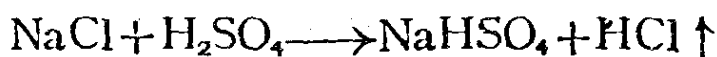


圖 65

分則皆以氯為原料。如最兇烈之毒氣稱為芥子氣 Mustard gas 者即以氯與硫化合而成之一氯化硫 S_2Cl_2 為原料。此外軍事上所用之多種煙幕，亦多以氯化物為原料，故氯不特為工業上之重要原料，而在軍事上及國防上尤佔重要之位置。研究國防化學者，當深切注意也。圖65所示，為歐戰時施放氯霧之情況。

148. 氯化氫之所在及製法 火山噴出之氣體中，常含有氯化氫 HCl Hydrogen chloride，其水溶液（鹽酸）則存於人類及其他動物之胃液中。

氯化氫在實驗室中之製法，多加熱於食鹽與硫酸之混合物而得。其方程式如下：



【實驗77】用圖 66 所示之裝置，以燒瓶 A 盛研碎之食鹽 60 公分，由漏斗注入硫酸 90 立方公分（和三分之一水者），然後徐徐加熱，即生出氯化氫。此氣較空氣重，且易溶於水，可依向上排氣法以乾玻璃瓶收集之（設法驗氣體滿瓶與否），待收集已足，即使多餘之氯化氫通於水中，製成鹽酸（使導管末端接近水面即可，切勿浸入水內，因此氣之溶解度極大，易使水由導管吸入發氣瓶也）。

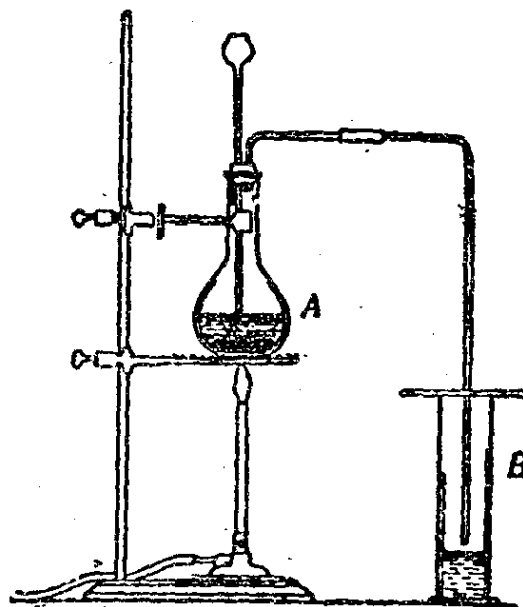


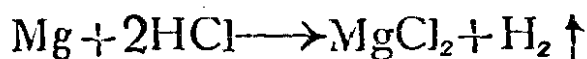
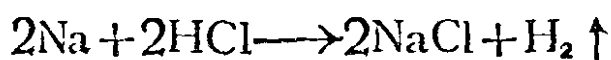
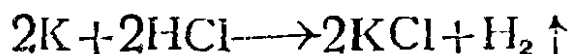
圖 66

149. 氯化氫之性質

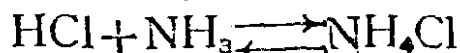
氯化氫為無色之氣體，有刺激性之奇臭，與空氣相觸，即生白霧，較空氣稍重（其一公升之重為1.6398公分）。易溶於水，於15°C.時，水1體積能溶氯化氫458體積，其水溶液稱曰鹽酸 Hydrochloric acid. 在0°C. 加以28氣壓，即凝成無色液體，此液體於

-83.1°C. 時沸騰, -113°C. 時凝固..

極乾燥之氯化氫性不活動, 與非金屬如磷, 硫, 碳等皆無作用, 惟活動性甚強之金屬, 如鉀, 鈉, 鎂等, 則能分解之, 而生成金屬之氯化物及氫:



又氯化氫與氨相遇, 即化合而成白煙狀之物質, 即氯化銨是也:



【實驗78】 倒立氯化氫瓶於帶有藍色石蕊試液之水盆中, 即見水升入瓶內, 同時石蕊液變為紅色.

【實驗79】 用如圖56裝置之大玻璃瓶, 半盛藍色石蕊試液, 取滿盛氯化氫之小玻璃瓶倒覆於大瓶長玻璃管之木塞上. 然後自彎玻璃管吹氣少許, 即見試液由大瓶瀆向小瓶, 而同時變為紅色.

【實驗80】 以氯化氫瓶倒覆於氨氣瓶上, 則生濃厚之白霧.

150. 氯化氫之組成 氯化氫之組成, 可用分析法及合成法測定之.

(1) 用分析法測定

【實驗81】用圖 67 所示之電解器，由中間玻管注入濃鹽酸（此酸須先用氯氣及食鹽飽和之，以免分解鹽酸時所生之氯溶解），至將兩旁之玻管裝滿為止。次以電流分解之，則兩極所生氣體之體積相等，及試驗其性質，知在陰極發生者為氫，陽極發生者為氯。

鹽酸乃氯化氫之水溶液，鹽酸之電解，即氯化氫之電解。故由此實驗可知氯化氫中之氫及氯分出後，其體積相等。

(2) 用合成法測定

【實驗82】以圖 68 所示之電解瓶，盛濃鹽酸幾滿，瓶外及導氣管須先以黑紙包之，通以電流，則瓶中有氫及氯析出，俟過一刻餘鐘，兩氣體之體

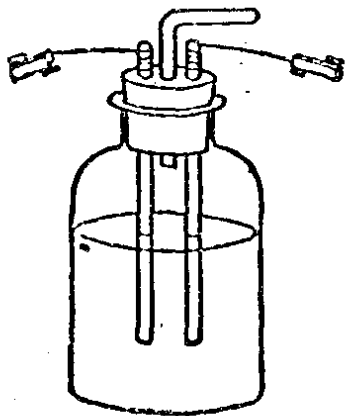


圖 68

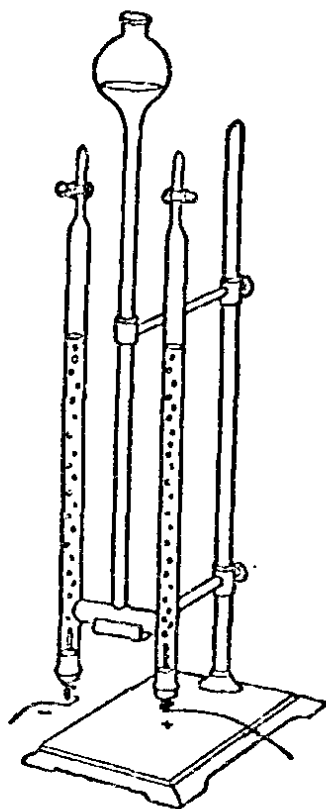


圖 67

積相等後（因初時析出之氯有一部分溶解也），乃將導氣管與圖 69 所示之堅玻管相接，令氣體通入管中（管外亦須先以黑布裹之，以免其中之混合氣見光爆炸）。及氣體滿管後，密閉兩端之活塞；此時通以電花，則管中之氫氣，即發閃光，而化合成氯化氫，末將管之一端浸於水銀盆

中，轉開活塞則見水銀毫不上昇，而管中亦無氣泡逸出；若浸於藍色石蕊試液中而開活塞，則試液突將全管貫滿，且變紅色。

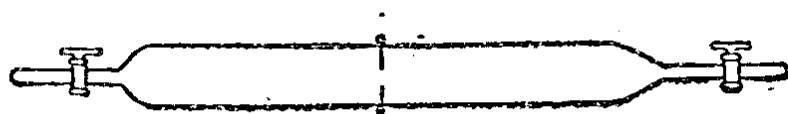
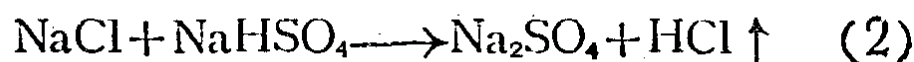


圖 69

由上實驗知氫與氯化合所成之氯化氫之體積，恰等於變化前所用氫與氯之體積之和，換言之，即一體積氫與一體積氯化合，而成二體積之氯化氫也。又一體積氫與一體積氯之重量之比，為 1:35.46；而氫與氯之原子量之比，亦為 1:35.46；故知氯化氫之一分子為氫一原子與氯一原子所合成，而其分子式為 HCl 也：



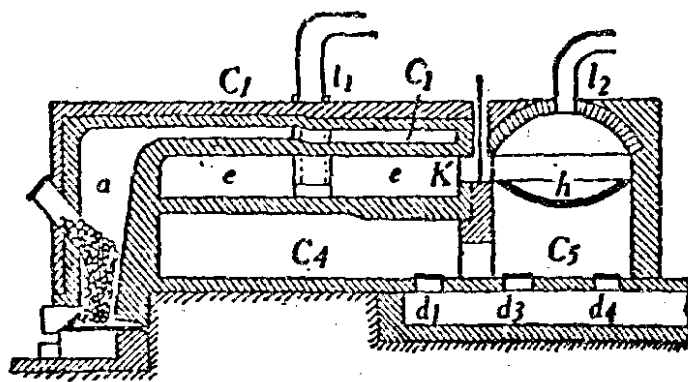
151. 鹽酸製法 氯化氫之水溶液稱為鹽酸 HCl Hydrochloric acid，工業上多使由食鹽與硫酸製出之氯化氫溶解於水中而成，其變化分為二步：



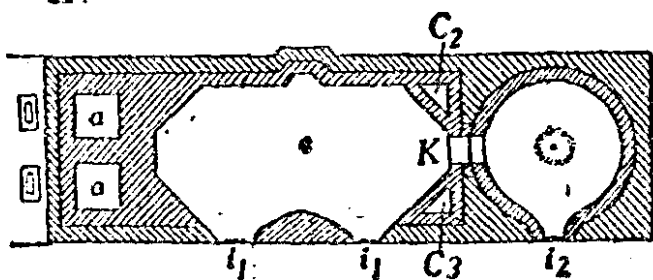
在常溫時起第一變化，在高溫時則兼起第二變化。在實驗室中恆以達於第一變化為止，而工業上則為

節省硫酸起見，故兼使起第二變化。

以上變化多於一種悶爐 Muffle furnace 中之。製時，食鹽及硫酸裝入鐵鍋 h 內（圖70A），以 C₅ 處



A.



B

圖 70

之火焰微熱之，則起第一變化，所生之氯化氫由 l₂ 管放出。及氯化氫之發生停止後，將鍋內殘留之硫酸氫鈉及食鹽，經鐵閘門 K 而移置於悶爐 e 中，更自 i₁, i₂ 二

門處（圖70B）將其平攤於爐底之上，以由火坑 a 傳至 C₁ 處之火焰強熱之，則起第二變化。氯化氫由 l₁ 管放出，C₁ 處之火焰復經 C₂, C₃ 孔而達於爐底下之 C₄ 處，更通至 C₅ 處，使鍋微熱，最後由 d₁, d₃, d₄ 等處逃出於烟突之外。

由 l₂, l₁ 管底放出之氯化氫，使通過多個相連之水

罐(圖71),則溶解而成鹽酸。再將殘餘之氯化氫引至滿儲焦炭之高塔(圖72),塔頂有冷水噴下,令氯化氫盡量溶解。

此法中所得之硫酸鈉,可供製造碳酸鈉之用,故鹽酸與碳酸鈉常於同一工廠中製造之。

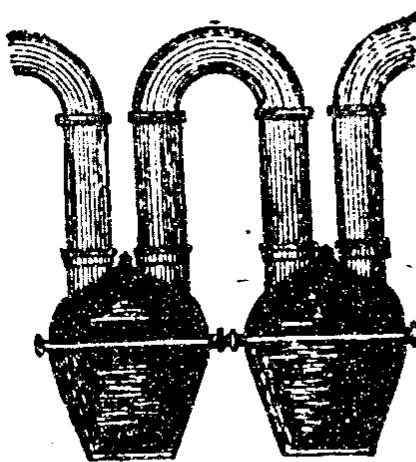


圖 71

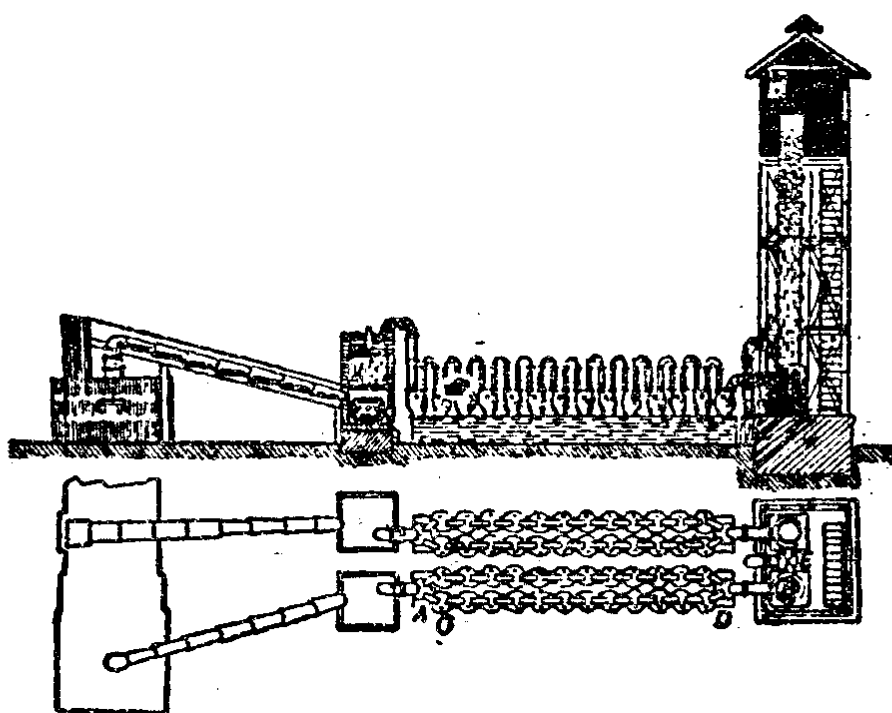
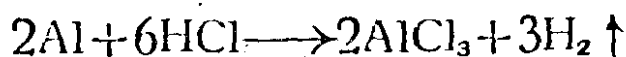
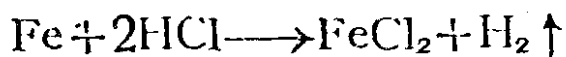
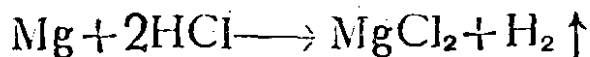
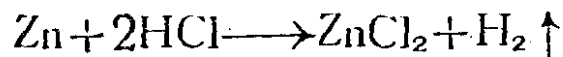


圖 72

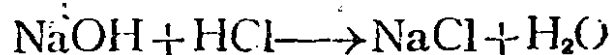
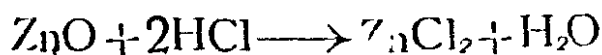
152. 鹽酸之性質及用途 純鹽酸無色透明,市售之粗製品,常雜有氯化鐵(FeCl_3)及氯化砷(AsCl_3)等,故帶黃色,其性質與氯化氫迥異,有強酸性,能

與多種金屬化合而生鹽類及氫；例如：



與金屬之氧化物及氫氧化物化合，則生鹽類與水，

例如：



又與碳酸鹽類化合，則生二氧化碳，例如：



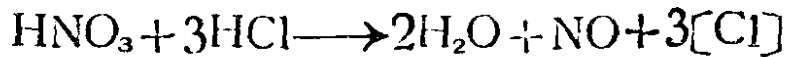
【實驗83】 取試管四枚，分盛鐵片，鋁片，鋅粒及鎂條少許，試各注入稀鹽酸 5 立方公分，均見其發生氣體，若以火焰近管口，即發爆烈之聲，故知其發生者為氫氣。

【實驗84】 取試管四枚，分盛氧化鋅 ZnO ，氧化銅 CuO ，碳酸鈉 Na_2CO_3 及大理石 CaCO_3 少許，試各注入稀鹽酸 3 立方公分，若取管於火焰上熱之，則見其均成爲溶液，同時後二管內，並發生碳酸氣。

鹽酸爲實驗室中之重要藥劑，其在工業上之最大

用途，爲製造氯氣，漂白粉及氯化物等；汽水或啤酒廠之用以製作二氧化碳，及鋅鐵廠之用以洗濯鐵皮之鏽，爲量亦復不少。又鹽酸能助胃之消化，故醫藥上亦常用之。

153. 王水 硝酸一分與鹽酸三分之混合物，稱爲王水 Aqua regia. 其中之鹽酸漸被硝酸氧化而生氯



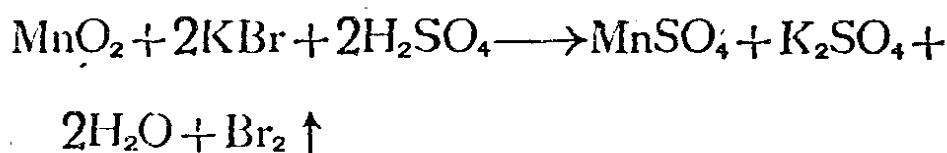
所生之氯，當其在發生機時，甚爲活潑，雖遇普通酸類不能溶解之金，鉑，亦能與之化合，故王水之所以猛烈者，以其能生發生機之氯也。

溴

154. 溴之所在及其歷史 天然間無遊離之溴，多與鉀，鈉，鎂等化合而存於海水，鹽井及鹽礦中。德國斯塔斯佛特 Stassfurt 地方之鹽礦及美國密西根 Michigan 省之鹽井內均含溴化物甚多。1826 年法人巴拉德 Ballard 氏曾由海鹽母液中製得一種暗赤色之液體，並證明此液體爲溴元素。

155. 實驗室中製溴法

(1) 用溴化鉀，二氧化錳及硫酸製取 此法與製氯法相似，即將溴化鉀 KBr 或溴化鈉 NaBr，二氧化錳與硫酸之混合物共熱之，則有溴蒸出：



【實驗85】如圖 73 之裝置，以溴化鉀 3 公分，與等量之二氧化錳攪勻，置入試管中。注入硫酸（和二分之一水者）5 立方公分，以浸沒管中之混合物為度。然後徐徐加熱，管內即有溴之蒸氣發出。冷後即凝結於曲管內，成紅色液體。

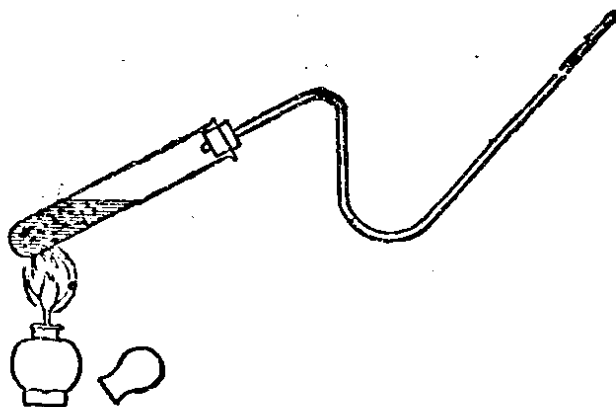
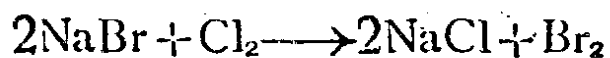
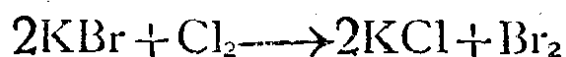


圖 73

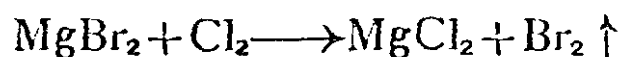
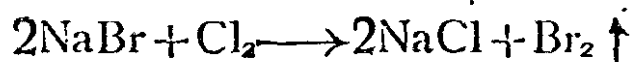
(2) 用溴化鉀與氯製取 通氯氣於溴化鉀或溴化鈉之溶液中，則生成氯化鉀或氯化鈉而遊離溴：



再將混合液加熱至 60°C ., 溴即蒸出，可冷卻而收

集之。

156. 工業上製溴法 歐洲諸國多自食鹽之母液或斯塔斯佛特所產之鹽中製溴。法先由鹽中提出氯化物，餘下之母液中，含多量之溴化鈉及溴化鎂。將此母液溫熱之，而滴入滿儲小圓石之塔內，使氯由下通入，則溴遊離而放出：



美國則多電解自鹽井提取之鹽水以製之。因鹽水電解後則生氯，氯與鹽液中之溴化物相作用，即成氯化物而放溴也。

157. 溴之性質

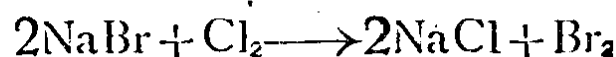
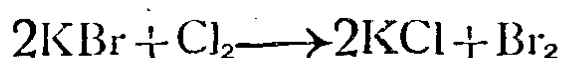
(1) 物理性 溴為暗赤色之液態元素，* 比水重 3.18 倍，於 -7.3°C . 凝為固體， 59°C . 化為氣體，在常溫時亦蒸發甚速。其蒸氣呈紅棕色，有特殊之惡臭，性頗毒，若吸入之，則傷喉內之黏膜；目觸之則疼痛流淚；能侵蝕皮膚，不可不慎。

溴之溶解於水較氯為易，於 15°C . 時水 100 分

* 液態元素只有溴與汞二種。

約可溶溴3分；但更易溶於二硫化碳 CS_2 及三氯甲烷 $CHCl_3$ 中。其水溶液稱爲溴水 Bromine water，作黃褐色，呈溴之諸反應。

(2) 化學性 溴之化學性與氯相似而稍弱，故溴化物中之溴，可以遊離之氯逐出之：



溴亦能與氫，** 磷，鎢，鉀等直接化合而成溴化物 Bromides。但在常溫不易與鈉化合，其漂白作用，較氯稍弱。

【實驗86】 如圖 74，於 A 試管內盛過錳酸鉀固體少許，加入濃鹽酸三四立方公分，即見管內發生氯氣，隨將此氣斜向傾入盛有溴化鉀溶液之 B 試管內，即能析出溴素。

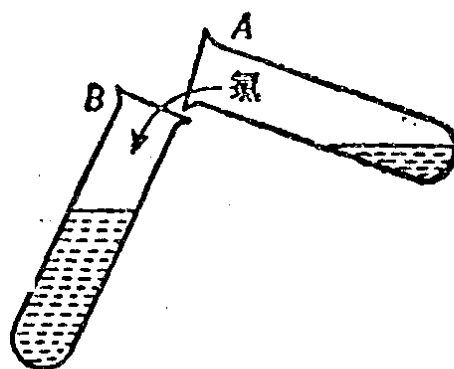


圖 74

【實驗87】 滴數滴溴於大燒瓶中，即蒸發爲氣體。次以溼藍布條置入之，其漂白作用並不甚顯著。

【實驗88】 滴溴於玻筒內，投入鎢粉，即能自行化合。

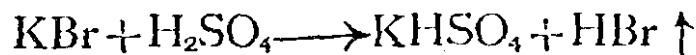
**須有鎢粉之接觸，始能完全進行。

【實驗89】以燃燒匙盛乾燥之黃磷一小片，置入溴之蒸氣中，即能自行燃燒。

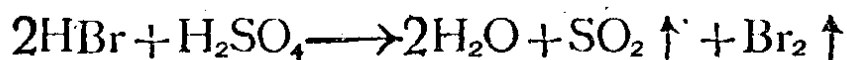
【實驗90】於盛溴化鉀溶液之試管中，加入二硫化碳數滴，再加氫水少許而搖盪之；或如圖 74 傾入氫氣，當見游離之溴素，能溶解於二硫化碳中而呈顯於管底。

158. 溴之用途 大宗之溴多用以製有機染料及溴化物。溴化銀用作照像之乾板；溴化鉀及溴化鈉在醫藥上多用作鎮靜劑。歐戰時所用之毒氣有數種名為催淚性毒氣 Lachrymators 者，多以溴為主要成分。其中重要者如氫溴甲苯 $C_6H_5CHBrCN$ ，溴乙酮 $BrCH_2COCH_3$ ，溴甲苯 $C_6H_5CH_2Br$ 等。此等毒氣，皆能使雙目紅腫，流淚不止，而軍士之作戰能力，因之失去，故當時參戰各國曾增設製溴之工廠頗多。

159. 溴化氫之製法 以溴化鉀或溴化鈉與硫酸混合加熱，即得溴化氫 HBr Hydrogen bromide:



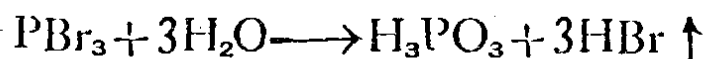
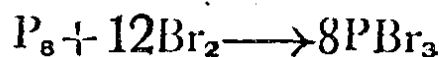
但溴化氫為無色之氣體，性不安定，故在上列反應中一部分即為硫酸所氧化，而生二氧化硫 SO_2 及溴：



故依此製出之溴化氫多雜有二氧化硫及溴。

純粹之溴化氫可藉溴，紅磷及水之作用以製之。

其變化為溴與紅磷先化合成溴化磷 PBr_3 ，溴化磷更與水相作用，而生成溴化氫及亞磷酸 H_3PO_3 ：



【實驗91】用圖75之裝置，於A瓶中盛紅磷及水(以

恰浸過紅磷為度再和細砂少許)，漏斗B中盛溴，U形管C中滿盛沾有溼紅磷之玻璃 Glass beads (或碎玻璃)。開漏斗之活塞，令溴液漸漸滴下，即生溴化氫，使通過U形管，以去其所雜之溴氣。然後用上方排氣法收集之，即得純粹之溴化氫。

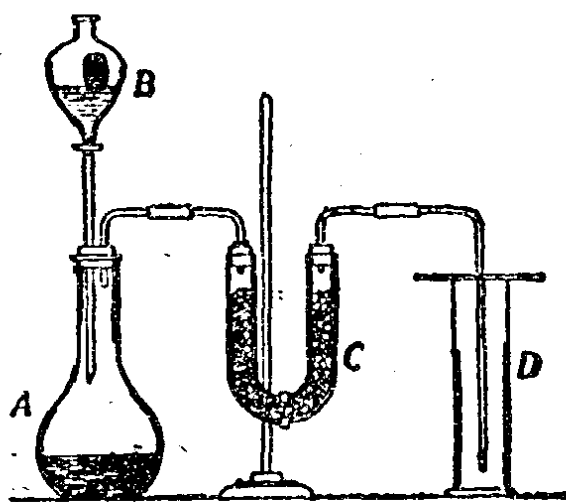
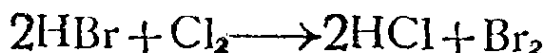


圖 75

160. 溴化氫之性質 溴化氫為無色而有刺激性之氣體，比空氣約重 2.5 倍，液化甚易(沸點 -69°C)。易溶解於水。與溼空氣相遇則發煙霧。此氣之

化學性質頗與氯化氫相似，惟較不安定。與氯相遇，則生成氯化氫，而溴被逐出：



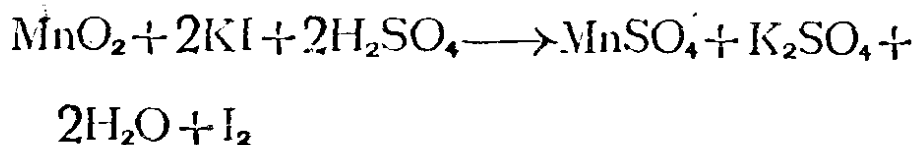
溴化氫之水溶液稱曰溴氫酸 Hydrobromic acid，性質與鹽酸相似，亦能與多種金屬，金屬氧化物及氫氧化物相作用，而生成鹽類。惟此酸較鹽酸易受氧化。例如硫酸不能氧化鹽酸，而能氧化溴氫酸。又溴氫酸或可溶性溴化物中之溴，均能被氯置換。

碘

161. 碘之所在及其歷史 碘之少量多成碘化物而存於海草及海產動物之體內。在智利硝石中約含有碘酸鈉 NaIO_3 及碘化鈉 NaI 千分之二，為近時取碘之主要來源。1811年法人庫耳他 Courtois 氏欲由海草 Kelp 灰之溶液中製取硝石，及令硝石等結晶析出後，又將母液與硫酸共熱之，因是發見一種暗紫色碘之結晶，後經給呂薩克等之研究，始證明其為元素。

162. 實驗室中製碘法 法與製溴法相似，即加

熱於碘化物與二氧化錳及硫酸之混合物，即可得之：

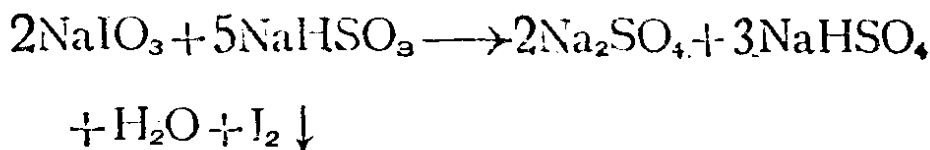


【實驗92】如圖76之裝置，以碘化鉀5公分與二氧化錳10公分，同置於小燒瓶中，次注入硫酸（和二分之一水者）以浸沒混合物為止。然後徐徐熱之，則有碘之紫色蒸氣發出，旋即凝為紫黑色之結晶，附於瓶之內壁，若再繼續加熱，則可由長管上放出紫色氣體，甚為美觀。又通氯於碘化物之溶液中而蒸發之，亦可得碘：



163. 工業上製碘法 近時大宗之碘，多取自智利硝石中，從智利硝石提出硝酸鈉後所餘母液中，含有多量之碘

酸鈉 NaIO_3 。若使此液與亞硫酸氫鈉 NaHSO_3 溶液相合，即有碘沈澱而出



俟沈澱完畢後，將水溶液濾去，製成塊狀，再蒸

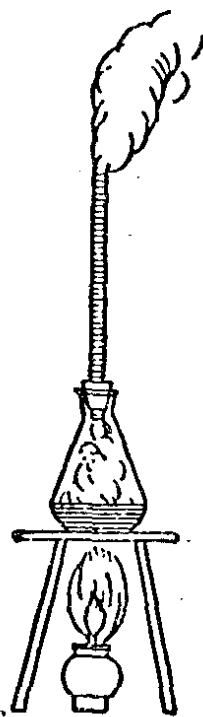


圖 76

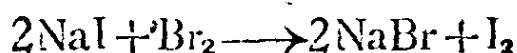
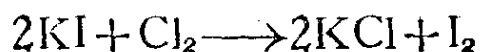
餾之使之昇華，即成純粹之碘。

164. 碘之性質

(1) 物理性 碘為黑紫色板狀結晶，帶金屬光澤，有稀淡之氣臭。其比重為 4.95，熔點為 113.5°C ，沸點為 184.4°C 。其蒸氣呈美麗紫色。碘略能溶解於水（於 15°C 時，水 100 分僅能溶碘 0.015 分），易溶於碘化鉀溶液，酒精，醚，三氯甲烷及二硫化碳等液體中。其酒精溶液稱曰碘酊 Iodotincture。

碘在常溫中能徐徐揮發，發出紫色之美麗蒸氣，蒸氣遇冷，則又直接凝成固體。凡物質由固體變為氣體，再由氣體復成固體，其變化之中間皆缺液體狀態者，此現象稱為昇華 Sublimation。

(2) 化學性 碘之化學性質頗似溴，但其作用弱於溴，恰如溴之作用弱於氯同。故氯及溴均能自可溶性之碘化物中逐出碘：



碘能與多種元素直接化合，而成碘化物 Iodide。

例如與磷在常溫即起化合，與鉀，汞，銻於加熱時亦能化合。碘遇澱粉，則呈深藍色，此反應於鑑別碘或澱粉時常用之。

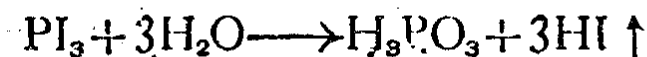
【實驗93】 以試管盛碘一小片，溶解於酒精15立方公分中。取此溶液滴入澱粉漿中，則立呈深藍色。

【實驗94】 取碘少許，置鐵板上，而以黃磷小片與之混合，即起劇烈之反應。以銻粉代黃磷試之；若稍加熱，亦能化合。

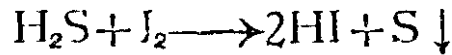
【實驗95】 於盛碘化鉀或碘化鈉溶液之試管中，加入澱粉漿少許，則見其不起變化。次滴加氯水而搖盪之，即變深藍色，再以溴水代氯水試之，結果亦同。

165. 碘之用途 碘多供製造碘化鉀及三碘甲烷 CHI_3 Iodoform 即俗稱黃碘等貴重藥品。又碘之酒精溶液能治浮腫，故碘為重要之藥劑。

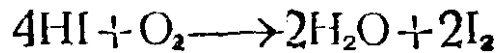
166. 碘化氫之製法及性質 碘化氫 HI Hydrogen iodide 較溴化氫尤不安定，故不能藉碘化物與硫酸之作用製取；因碘化氫易為硫酸所氧化也。最好使黃色固體之三碘化磷 PI_3 與水相作用以製之，其變化如下：



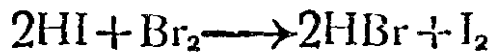
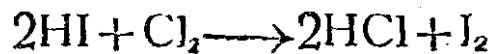
若置碘屑於水中，通以硫化氫，則得碘化氫之水溶液及硫粉，而硫粉可過濾以除去之：



碘化氫爲無色之氣體，比空氣重 4.31 倍。其性質與氯化氫及溴化氫頗相似，惟甚不安定，受熱即行分解。因其中之氫易於分離，故能燃燒於空氣中：



此氣與氯相混合，即生劇烈作用及火光，生成氯化氫及碘。溴亦可由碘化氫中置換碘：



碘化氫之水溶液，稱曰碘氫酸 Hydriodic acid。其性質與鹽酸及溴氫酸大略相似，惟易於氧化。露置空氣中，則漸變褐色，因其爲空氣中之氧所氧化，而析出碘故也。

氟

167. 氟之所在及製法 氟多成化合物之螢石(CaF_2)，冰晶石($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$)及氟磷灰石[$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]

CaF₂]等而存於礦物界中。海水，骨骼及牙齒之琺瑯質中亦含氟之化合物少許。氟之化合物知之已久，然因其化學性極活潑，故往昔分離氟素之方法，皆歸失敗。直至 1886 年法國化學家莫桑 Moissan 氏始以電解液態之氟化氫 (H₂F₂) 而製出純氟。其法係於液態之氟化氫中溶解氟化氫鉀 (KHF₂) 少許，使溶液成電解質，然後注入一鉑製或銅製之 U 形管中 (圖 77)。管中置以鉑銻合金製成之電極二枚 (此乃不受氟作用之惟一金屬)，管口以螢石製成之塞 (與氟不起作用) 塞之；及使電流通過溶液，則氟化氫被分解，於陽極發生氟，於陰極發生氫，二氣各從側管逃出。氟化氫之沸點為 19.4°C.，故此實驗須在低溫度下行之，以免蒸發。

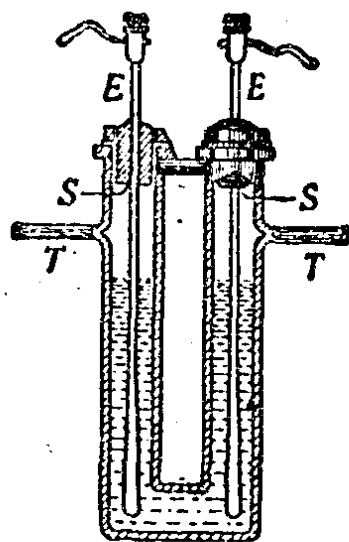


圖 77

168. 氟之性質 氟為較氯稍淡之黃綠色氣體，有劇臭，性頗毒，比空氣重 1.3 倍。此氣在低溫時，可凝成黃色之液體。液體氟於 -187°C . 沸騰，於 -223°C . 凝固。氟在氣態時，常以三原子結合，而成

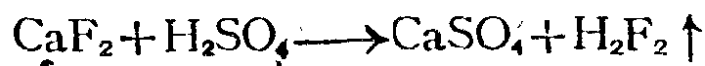
一分子 (F₂).

氟爲已知各元素中之最活潑者，除氧，氮及氫族元素外，殆能與一切元素相化合。其與氫化合之力尤強，故二者雖於暗處混合，亦起爆炸。氟且能自氫化物中奪取其氫，若注水滴於氟中，則水被其分解，而生成氟化氫及氧或臭氧：



氟又能由氯，溴，碘與氫或與金屬之化合物中，將氯，溴及碘逐出。金，鉑及鉛與氟相遇，則僅於表面上略起作用，故製氟時可用鉑器或鉛器。

169. 氟化氫之製法及性質 以氟化鈣 (CaF₂) 或螢石之粉末與濃硫酸共置於鉑製或鉛製之蒸餾器中，混合成泥狀，微加熱，則有氟化氫 H₂F₂ Hydrogen fluoride 蒸出：



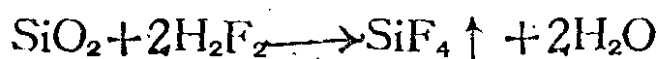
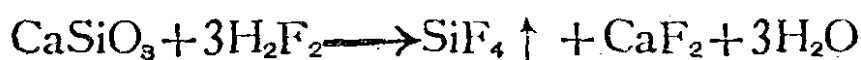
通常多將蒸出之氟化氫導入水中，使成氟化氫之溶液而用之。

氟化氫爲無色之液體，比水略輕。其沸點爲 19.

4°C., 故極易揮發, 置空氣中, 即發白煙, 有劇臭, 性極毒, 皮膚觸之, 則致潰爛, 若吸入其蒸氣, 可使斃命, 故用時不可不慎。

純氟化氫不能傳電, 呈中性, 其水溶液則呈酸性反應, 稱爲氟氫酸 Hydrofluoric acid. 此酸能與玻璃起作用, 故須儲存於鉛器, 橡皮器或蠟器中。

氟氫酸亦能與金屬, 金屬氧化物及氫氧化物相作用, 而生相當之鹽類. 惟其作用尚不若鹽酸之劇烈. 金, 鉑及鉛與之不起化合. 此酸之特性在能侵蝕玻璃; 因玻璃爲矽酸鈉 (Na_2SiO_3), 矽酸鈣 (CaSiO_3) 及二氧化矽 (SiO_2) 熔成之混合物, 一遇氟氫酸, 即被其分解爲氟化物及水也:



故利用氟氫酸可以刻畫溫度計, 量杯, 量管等儀器上之度數, 及在玻璃上雕刻花紋或文字等。

【實驗96】 取石蠟 Paraffin 少許, 置於玻璃面上, 在火上烘之使熔, 將板轉動, 使玻璃面上僅留均勻薄蠟一

層。及蠟凝固，以書寫蠟紙之鋼筆，在蠟面刻畫花紋或文字，務使澈底達於玻面，刻好後，以毛刷將凹紋中殘餘之蠟層刷去。乃以毛筆蘸氟氫酸塗凹紋中。約經十餘分鐘，用熱水將蠟沖去。板上即顯出為酸所蝕成之花紋或文字。通常試驗，多以鉛盆盛螢石粉末與濃硫酸之混合物，微加熱，便生氟化氫氣：將塗蠟畫好之玻板，令蠟面向下而蓋於鉛盆上（圖78）。經

十數分鐘取下，用熱水沖去其蠟，則亦顯出花紋或文字。但用氟氫酸所刻之處光亮透明，



圖 78

用氟化氫氣所刻之處，則多成曇狀。

170. 氟、氯、溴、碘概論 氟、氯、溴、碘四元素之化學性質頗多類同之點；而氟、溴及碘與鈉所成化合物之外觀與性質，又極與氯化鈉相似。故氟、氯、溴及碘四元素合稱曰**造鹽族** Halogen family 元素。

此族元素之化學性質，皆彼此相似。例如均能與氫直接化合（惟氟化氫為一極易氣化之液體）。此類化合物均極易溶解於水，其水溶液皆為酸類。至其與氫化合之力，以氟為最強，即在低溫或暗處亦能與氫化合。其次為氯，須在常溫或光亮處始能與氫化合。至溴與氫之化合，則較前者為難，碘與氫之

化合則尤難。故與氫所成之化合物，亦以氟化氫為最安定，而碘化氫為最不安定。簡言之，即造鹽元素之化學性相似，其活動性則依原子量之漸增而遞減也。

又此族元素之物理性質，亦均隨原子量之漸增而遞變，即原子量漸大，其熔點，沸點皆隨之遞增；顏色隨之漸深，狀態逐漸穩固也。茲列表比較如下：

名稱	原子量	熔 點	沸 點	顏色及狀態
氟	19.00	-223'	-187'	淡黃綠色氣體
氯	35.46	-102	-34°	黃綠色氣體
溴	79.92	-7.3	59°	暗赤色液體
碘	126.92	113.5	184.4'	紫黑色固體

問 題

(1) 入鎢粉、磷片，熔融之鈉，燃點之氫於氯氣中，各起何種現象？並用方程式表出其化學變化。

(2) 何以氯水於日光中曝之，則漸失其色？

(3) 何以極乾燥之氯即無漂白性質？

(4) 如何能製取極乾燥之氯化氫？並設一實驗以證明其

所含之氯或氫，當分出後各為其體積之半。

(5) 試舉四種能置換鹽酸中之氫之金屬；並寫出其作用之方程式。

(6) 如何能證明鹽酸中含有氯及氫？

(7) 於 20°C ., 及 5 氣壓時，欲製 2 公升之氯，須用若干公分之氯化鈉？

(8) 於標準境遇時欲製 100 公升之氯化氫，須用食鹽若干公分？

(9) 熱 100 公分之食鹽及足量之硫酸所生之氯化氫，於 15°C . 及 740 公釐時量之，其體積幾何？

(10) 何謂王水？並說明其能溶解金，鉑之理。

(11) 如何從溴化鈉中製溴？何種試驗能表明溴之主要性質？

(12) 試述碘之製法及其主要之性質與用途。

(13) 氯化鈉，溴化鈉及碘化鈉各與濃硫酸共熱之，有何種變化發生？試用方程式表出之。

(14) 試簡單解答下列各題：(a) 如何鑑別遊離之碘？(b) 如何試知大豆中含有澱粉？(c) 如何能將碘與鐵之混合物分開？(d) 碘化氫之溶液置之稍久則變棕色，何故？

(15) 如何能鑑別一種白色之鹽為氯化鉀或溴化鉀及碘化鉀？

(16) 氯，溴及碘之化學性，以何者為最活潑？何者次之？

何者爲最弱？試舉實驗數則以說明之。

(17)試比較製氟氫酸之法，與製鹽酸及硝酸之法。何以不用同一之法以製溴氫酸與碘氫酸？

(18)何謂造鹽族元素？其性質上有何相似之點？

(19)某種鹽水之密度爲 1.22，含溴 0.12%，如欲製 10 公斤之溴，須用此種水若干體積？

(20)欲製含氟化氫 50% 之氟氫酸 100 公斤，問需純氟化鈣若干公斤？

第十四章 硫及硫化物

171. 硫之所在及其歷史 火山區域內多產遊離之硫 Sulphur, 意大利之西西里 (Sicily) 島及美國之路易斯安那州 (Louisiana) 為遊離硫之著名產地。

已化合之硫，多成硫化物及硫酸鹽，而廣存於礦物界。又為蛋白質之成分，而存於動植物體中。

硫黃之發現極早，古時已多用作燃燒劑及藥劑者。至法人拉瓦錫始察知其為一元素。

172. 硫之提煉 美國路易斯安那州所產之硫磺，深藏地下900呎以下，故用法拉希法 Frasch method 提取之。其法先鑽孔直達礦牀，以三層連套之鐵管插入 (圖79)，然後將 170°C .之熱水由外管

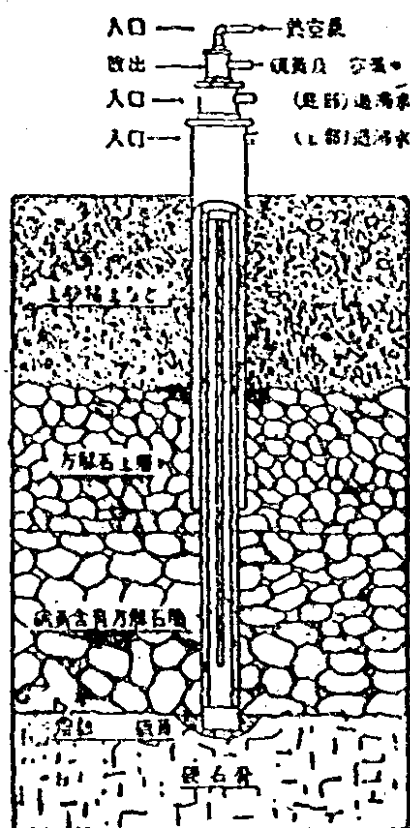


圖 79

打入，及礦中之硫為熱水所熔，乃以高壓之熱空氣壓入最內之小管。如此則熔融之硫受壓力作用，由中管上升而出，以之流入木器中，凝固後即得含 99% 之純硫。

意國所產之硫磺，係與巖石及土砂相混，而存於地表者。採集之法，即將此種礦石堆疊燃之，以一部燃燒之硫所發之熱，熔其他部，則硫成液體而流於堆底，與雜質分離。末將熔融之硫導出，使之凝固，即得粗硫。

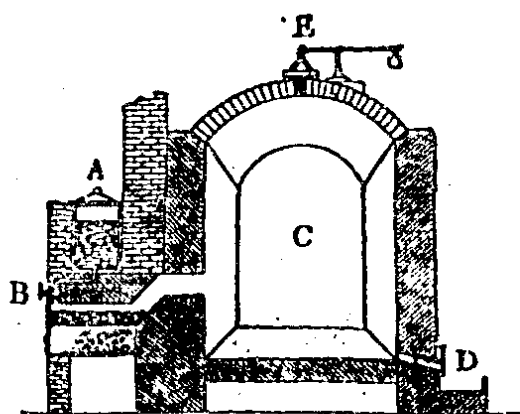


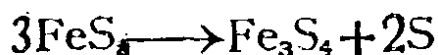
圖 80

如再將粗硫置於陶土蒸餾器 A 中蒸之 圖 80，開 B 栓導其蒸氣入一磚造之冷凝室 C 中，則硫之蒸氣即於室之四壁昇華而成黃色粉末，稱為

硫華 Flower of sulphur. 待室內漸熱，則蒸氣凝為液體，而沈於室底，由 D 處流入圓筒狀之木模中，則成棒硫 Roll sulphur.

吾國除安徽之貴池外，殊少遊離硫黃之出產，故

提取硫黃，多將硫鐵礦燃燒以得之。法將硫鐵礦搗碎，放在燃燒爐中。先通以空氣，令其氧化生熱。即利用其熱，以分解鐵礦中之硫黃成分，其變化如下：



173. 硫之性質

(1) 物理性 硫為淡黃色硬脆之固體，無顯著之臭味，不溶於水，能溶於二硫化碳。熱至 114°C ，則熔為淡黃色易流動之液體。溫度漸高漸變暗褐色，成不易流動之黏稠物。至 235°C 時，其黏稠性最大，雖傾倒之，亦不流動。溫度再高，則復變為易流動之液體。熱至 445°C ，則化為橘紅之蒸氣：

114°C (熔點) \rightarrow 235°C \rightarrow 300°C \rightarrow 445°C (沸點)

黃色，易流動 暗褐色，黏性最大 黑褐色，易流動 橘紅色，氣化

若將硫之蒸氣冷卻之，則依上述之反對順序而變化。

硫不善傳電及熱，以手握之，則發音響，久之自破，蓋因內冷外熱，各部膨脹不等之故所致。

硫成四種同質異相體：結晶者二種曰斜方晶硫

Rhombic sulphur 及單斜晶硫 Monoclinic sulphur；非晶質者二種，曰彈性硫 Plastic sulphur 及白硫 White sulphur。茲分述之如下：

(一)斜方晶硫 天然結晶之硫及尋常之硫，均屬斜方晶硫，惟晶形不甚完全，有時難於辨別。若將硫於二硫化碳內，將溶液置空氣中，則二硫化碳徐徐蒸發，即有完美之斜方晶硫(圖81)生成。

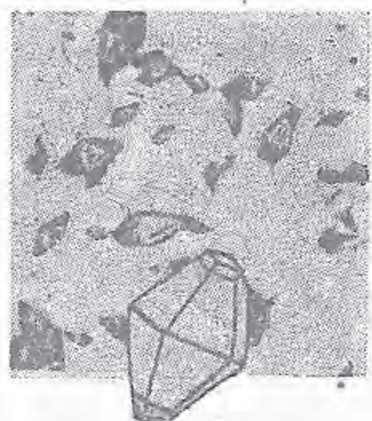


圖 81

斜方晶硫為在常溫時形態最安定之硫，其比重為 2.06，熔點為 114°C 。若熱至 96°C 以上，則漸變為單斜晶體。

(二)單斜晶硫 以瓷坩鍋半盛硫華，加熱至全部熔融為止，靜置冷之，俟液面凝固成一層薄膜時，將薄膜刺破，而傾出鍋中之餘液，則於鍋內結成透明之針狀結晶(圖82)，是為單斜晶硫。

單斜晶硫亦能溶解於二硫化碳內，其比重為 1。

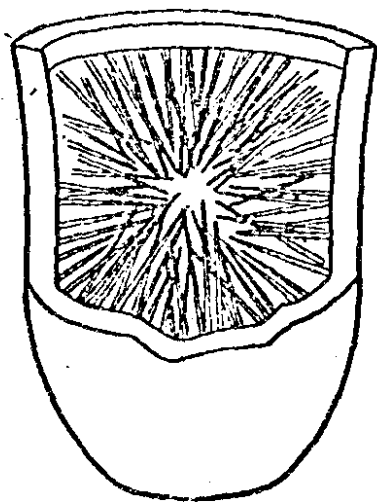


圖 82

96, 熔點為 119°C . 其形態在 96°C . 及 119°C 之間, 頗為安定. 若溫度降低則不安定, 故置之稍久, 則漸變為不透明之斜方晶硫.

(三) 彈性硫 以小燒瓶盛硫華, 加熱熔之. 至開始沸騰時, 將其徐徐注於冷水杯中(圖83), 則成暗褐色之細絲, 是為彈性硫.

彈性硫性極柔韌, 類似橡皮, 有彈性, 能抽成絲; 不溶解於二硫化碳. 此種硫在常溫最不安定, 置之片刻則漸變硬脆, 而成斜方晶硫.

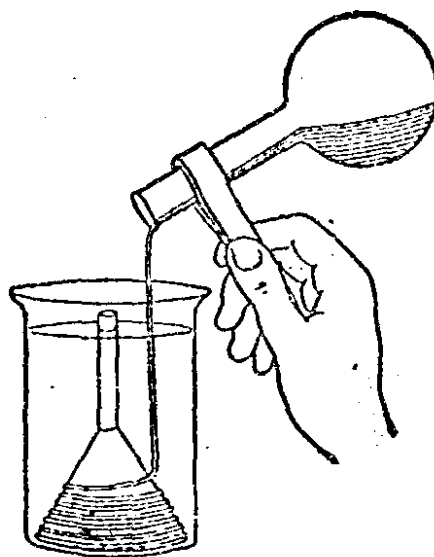


圖 83

(四) 白硫 斜方晶硫與白硫混合而成之硫華中, 加二硫化碳, 則斜方晶硫溶解, 而白硫不溶, 可用過濾法分出.

白硫為乳白色之非晶質細粒; 不溶解於二硫

化碳。

(2) 化學性 硫之化學性質，頗與氧相似，在高溫度能與多種非金屬元素直接化合。例如燃燒硫於空氣或氧氣中，則發藍色火焰而生成二氧化硫(SO_2)；燃硫於氫氣中，則生成硫化氫(H_2S)。硫之蒸氣經過紅熱之木炭，則生成二硫化碳(CS_2)。硫與多種金屬化合，則成爲硫化物 Sulphides。例如與鐵粉混合加熱，則發紅熱而化成硫化鐵 FeS 。與鋅粉混合加熱，則發閃光而成硫化鋅 ZnS ；置銅絲於硫之蒸氣中，則燃燒而生硫化銅 CuS ；在常溫與汞共研之，則生成硫化汞 HgS 。如與銀共置之則生成硫化銀 Ag_2S 。

此外凡易與氧化合之金屬，亦均易與硫化合。

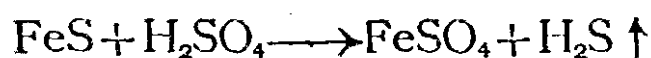
又硫曝於溼空氣中，則漸漸氧化而成硫酸。

174. 硫之用途 粗硫多用以製二氧化硫，以供製造硫酸及漂白羽毛，稻草與羊毛等。製造二硫化碳所費之粗硫，爲量亦多。純硫用以製造火藥，火柴，烟火及含硫橡皮等。又醫藥上用以塗敷皮膚病。硫華用以殺葡萄田中之細菌，蓋因硫經空氣氧化後，

則生成硫酸，故有此效也。

175. 硫化氫之所在及製法 含硫之泉水及火山之噴氣中，常有一種臭似腐卵之氣體，此氣體稱為硫化氫 H_2S Hydrogen sulphide. 含硫之有機物腐爛時，亦有硫化氫生成，

以氫通過熔融之硫，則能化合成硫化氫，在實驗室中多藉硫化鐵 FeS 與鹽酸或硫酸之作用以製之，其變化如下：



【實驗97】 用如圖60所示之裝置，以玻璃瓶A盛硫化鐵之碎塊，分液漏斗B盛稀鹽酸或硫酸。令酸液漸漸滴入瓶中，則有硫化氫由C管發出。可用向上排氣法收集之。以蘸有乙酸鉛溶液之紙片近集氣瓶口，如變黑色，即為氣滿之證。此氣有毒，及收集數瓶後，即使之溶於水中，勿令逃散室內。

176. 硫化氫之性質

(1) 物理性 硫化氫為無色之氣體，有似腐卵之惡臭，性頗毒，吸之即患頭痛嘔吐等症，吸之多量，則可斃命。比空氣約重 1.2 倍，易溶於水

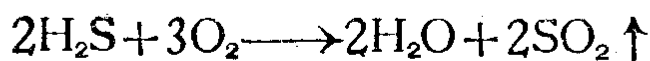
(在 15°C , 水 100 體積能溶硫化氫 305 體積). 將其水溶液煮沸, 則復全被逐出. 在常溫加 7 氣壓之壓力, 即可凝成液體. 液體硫化氫之沸點為 -61.6°C , 凝固點為 -86°C .

(2) 化學性 (一) 受熱分解 硫化氫性不安定, 熱至高溫, 則分解為氫硫二元素. 其分解之速度, 在 500°C . 時為最大.

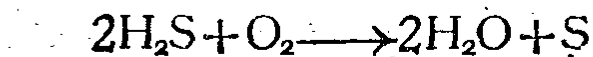
(二) 酸性作用 硫化氫之水溶液有弱酸性, 故有時稱為**硫氫酸** Hydrosulphuric acid, 能與鹽基中和而成硫化物.

(三) 與氧之作用 因硫化氫不甚安定, 故置硫化氫之水溶液於空氣中, 則硫化氫中之氫與氧化合成水, 而析出硫黃. 泉水附近之硫磺, 多由上列變化生成.

硫化氫在空氣或氧氣中燃燒, 則成水及二氧化硫:



若在氧氣不足處燃燒時, 則成水及硫黃:

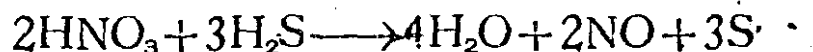


【實驗98】 取硫化氫之水溶液一瓶，以試紙驗之，則知其呈酸性反應。將其溶液露置空氣中，待至次日，即現出白色硫黃。

【實驗99】 取硫化氫一瓶，用火點之，則燃燒而發生刺激性之氣體。

【實驗100】 以有尖口之導管接於硫化氫氣發生瓶上，在尖口點火，而以乾玻璃罩於焰上，少時取下，瓶內即滿儲有刺激性之白霧，瓶壁附着小水滴。另以冷瓷碟覆於焰上，則碟上附着黃色之硫痕。

(四) 還原作用 硫化氫不但能與游離之氧直接化合，如遇氧化劑時，其氫亦能奪取氧化劑中之氧而與之化合成水，故硫化氫為一強還原劑。例如硝酸與硫化氫相遇，則硝酸被還原，同時硫化氫析出其硫：



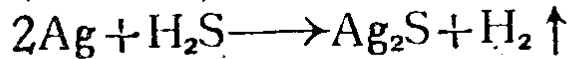
【實驗101】 滴濃硝酸於硫化氫瓶內，則硝酸分解，而發出紅棕色之氣體。

(五) 對於金屬之作用 硫化氫能直接與數種金屬作用而生硫化物。例如以硫化氫通過燒熱之鐵屑，則起下列之變化：



此作用頗與水蒸氣對於熱鐵之作用相似。

又銀與硫化氫相遇，即生黑色之硫化銀(Ag_2S):

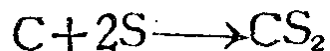


銀器變黑，即因空氣中常有少量之硫化氫故也。

【實驗102】 置拭光之小銀元於硫化氫瓶內，則銀面上立變為黑色。

分析化學上常藉硫化氫以分開各種金屬。

177. 二硫化碳之製法及性質 使硫之蒸氣通過極熱之炭上，則二元素化合而成二硫化碳 CS_2 Carbon disulphide 之蒸氣；再冷凝之，即得二硫化碳之液體：



工業上多用如圖84之電爐以製之。製時自爐頂裝入焦炭，自爐旁之漏斗裝入硫，自電極通入電流 於是由電流所生之熱，使硫變為蒸氣，上昇與熱炭相觸，即化合而成二硫化碳之蒸氣，由爐頂之旁管逸出，再導入冷凝器中冷卻之，則得

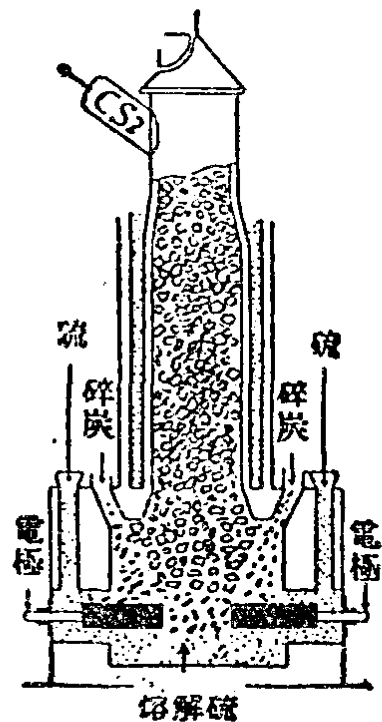
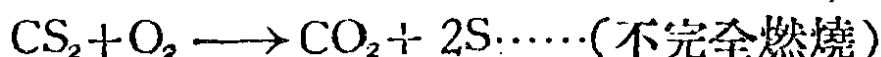
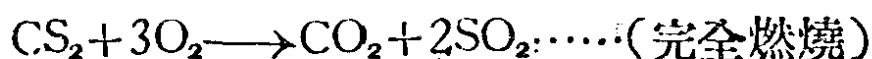


圖 84

二硫化碳之液體。

二硫化碳爲無色而有折光性之液體，其純者有芳香，但市售品常含雜質，故有惡臭。比水重1.25倍，幾不溶解於水。性易揮發，於46°C. 即沸騰。其蒸氣有毒，且易引火，故用時不可不慎。在空氣中燃之，則發青色火焰，與氧化合而成二氧化碳及二氧化硫；但空氣供給不足時，則析出硫：



二硫化碳能溶解硫，磷，碘，溴，脂肪，樹膠及橡皮等，故在工業上用途甚廣。又置少許於穀倉內，可以驅除鼠類。

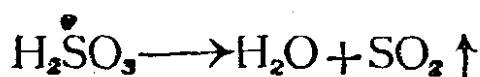
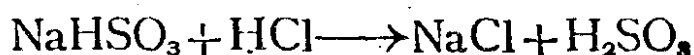
178. 二氧化硫之存在及製法 硫黃能成多種不同之氧化物，其中以**二氧化硫** SO_2 Sulphur dioxide 及 **三氧化硫** SO_3 Sulphur trioxide 爲最重要。茲先述二氧化硫。二氧化硫有天然間產出者，多存於泉水及火山之噴氣中。城市之空氣中亦常含少量，爲燃燒含硫化物之煤塊時所生成者。

(1) **實驗空中製法** 實驗室中通用之製法有三：

(一) 藉硫之燃燒 燃硫於空氣或氧氣中，即得二氧化硫：



(二) 藉亞硫酸氫鈉與鹽酸之作用 以鹽酸滴於亞硫酸氫鈉 NaHSO_3 上，則生亞硫酸(H_2SO_3)，此酸極不安定，故即分解為水及二氧化硫：



(三) 藉濃硫酸與銅之作用 將濃硫酸與銅混合加熱，則酸之一部還原成亞硫酸；亞硫酸更分解為水及二氧化硫，其反應如下：



【實驗103】 以銅片20公分置入A瓶(圖85)，由漏斗注入濃硫酸約50立方公分，用燈火徐熱A瓶，即發生二氧化硫氣體，用上方排氣法收集之。(以浸溼藍色試紙移近集氣瓶口，如變色即為氣滿之證)。俟收集已足，導所餘之氣入冰鹽冷劑內之B瓶中冷卻之，則凝成無色透明之液體。

(2) 工業上製法 工業上多煨燒金屬之硫化物以

製二氧化
 硫。例如
 將黃鐵礦
 FeS_2 或閃
 錳礦 ZnS
 於適宜之
 爐中燒之，
 即可得多

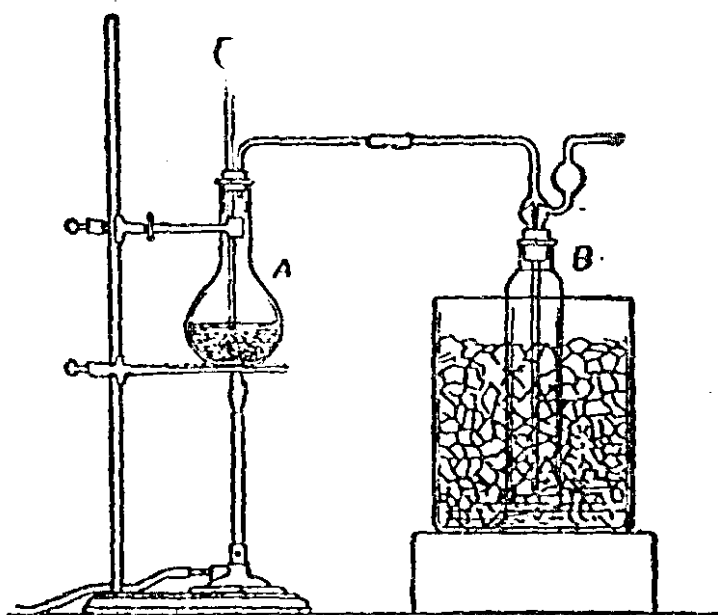
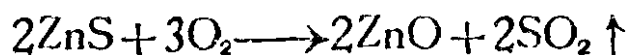
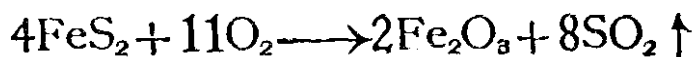


圖 85

量之二氧化硫：



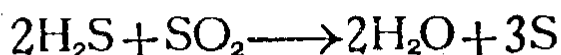
工業上利用此法所得之二氧化硫多用以製造硫酸。

179. 二氧化硫之性質及功用

(1) 物理性 二氧化硫為無色之氣體，有刺激性之奇臭，比空氣重 2.2 倍。易溶於水，於 15°C . 時，水 1 體積能溶二氧化硫 47.3 體積。此氣極易液化，在常壓以冰鹽冷劑冷卻之，即凝為液體。液體二氧化硫之沸點為 -8°C ，凝固點為 -73°C 。

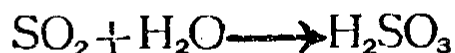
液體二氧化硫常儲於錫筒中出售，用為漂白劑。

(2) 化學性 二氧化硫無助燃及自燃性，能與氧化合而成三氧化硫，但化合極緩。與硫化氫相遇，則成水及硫：



火山地帶之硫磺，蓋即火山噴氣中之硫化氫與二氧化硫相作用而生成者也。

二氧化硫溶於水中，則一部分與水化合而成亞硫酸 H_2SO_3 Sulphurous acid，故二氧化硫亦名亞硫酐 Sulphurous anhydride:



二氧化硫有漂白有機色質之性。但欲漂白之物質，須先用水溼之，因二氧化硫與水化合成亞硫酸後，始能顯其漂白之作用也。

二氧化硫之功用，約如下述：(1)多量之二氧化硫用以製造硫酸。(2)不能耐氯作用之物質，如絲絹，羊毛及麥稈等，多用二氧化硫漂白。(3)二氧化硫有殺菌性，故又可用為消毒劑。

【實驗104】 將點著之蠟燭插入二氧化硫瓶中，即見其

熄滅，是二氧化硫無助燃性之證也。次將盛二氧化硫之集氣瓶點火，亦不見其燃燒，是二氧化硫無自燃性之證也。

【實驗105】 將盛二氧化硫之集氣瓶倒插在冷水盤內，即見水能升入瓶中，是二氧化硫能溶於水之證也。

【實驗106】 於二氧化硫之集氣瓶中，注入藍色石蕊之稀溶液少許，初則變為紅色，知其呈酸性反應；繼則漸漸褪色，知其有漂白作用。

【實驗107】 於大玻璃鐘內置潤溼有色之鮮花一二朵（圖86），以燃著之硫黃放入鐘內，少頃即見花色漸褪。（或將浸溼之鮮花一二朵，投入盛有二氧化硫之集氣瓶中，經過數分鐘後，亦見其褪色）。

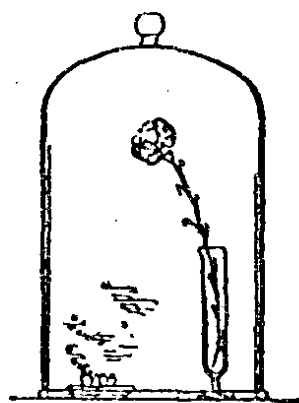
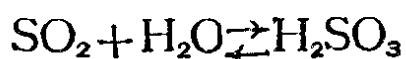


圖 86

180. 亞硫酸 將二氧化硫通入水中，則該氣體之一部與水化合而成亞硫酸：

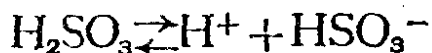


故二氧化硫之溶液，實即溶有二氧化硫與亞硫酸之混合物。若將此溶液加熱，則亞硫酸復成二氧化硫而放出，其作用與僅為二氧化硫之溶液相

同。但其對於鹽基之作用，則猶如僅爲亞硫酸之溶液。

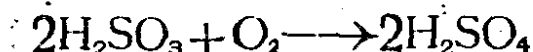
亞硫酸性不安定，故祇能得其稀溶液，其溶液之性質如下：

(1) 酸性 亞硫酸在水溶液中，僅起如下式之電離：

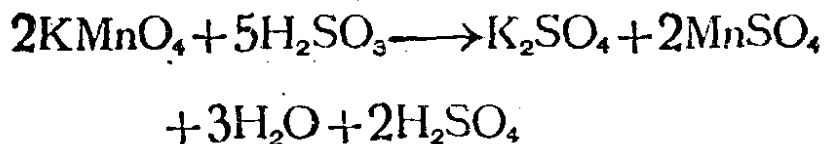


亞硫酸爲一弱酸，與鹽基作用，則生亞硫酸鹽 Sulphite.

(2) 還原性 亞硫酸有極強之還原性，能徐徐吸收空氣中之氧而成硫酸：



又能由過氧化之物質中取氧而令其還原，例如將亞硫酸之溶液加入過錳酸鉀之溶液中，則過錳酸鉀被其還原而褪色，同時亞硫酸變爲硫酸：



亞硫酸有強烈之毒性，可作殺菌劑，如水果類之保存多應用之。

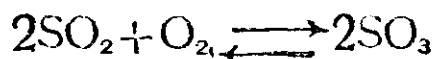
(3) 漂白性 亞硫酸有漂白色質之性，但其作用為還原作用。因亞硫酸遇有易與氫化合之色質共存時，能令水分解而生發生機之氫；此氫即令色質還原而褪色也。故其漂白作用與氯氣漂白色質之起於氧化作用完全相反。即

氯之漂白作用…… $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + [\text{O}]$ (氧化色質)

亞硫酸之漂白作用…… $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2[\text{H}]$ (還原色質)

由是被亞硫酸漂白之色質，若觸及氧化劑或在空氣中放置稍久，則又漸被氧化而復原色。羊毛經久而發黃，草帽逾時而變色，職是故也。

181. 三氧化硫 硫黃燃燒時略生三氧化硫。二氧化硫與氧共熱之，亦能生成；惟二者化合之速度甚緩。若溫度增高，則化合加速；然同時三氧化硫分解之速度亦隨之加速，而成可逆反應：



若用鉑石棉* Platinized asbestos 為接觸劑，則二氧化硫與氧能於 400°C 左右，有 98—99% 化合

成三氧化硫。此法稱為接觸法 Contact process.

【實驗108】用圖87所示之裝置，以硬玻管A盛鉑石棉
 玻瓶B
 及玻瓶
 C盛濃
 硫酸，
 並以玻
 管D浸

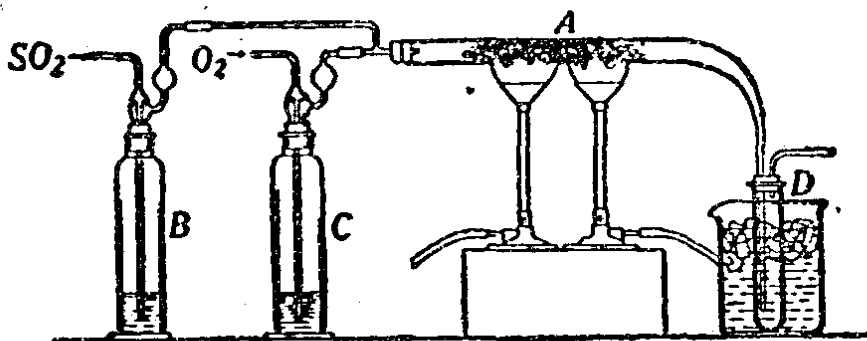


圖 87

於冰鹽冷劑內。製時先將A管熱至 400°C . 左右，次導
 三氧化硫通過 B 瓶，氧氣(或空氣)通過 C 瓶以乾燥之，而
 後使通入 A 管中。及與鉑石棉接觸，則化合而成三氧化
 硫之蒸氣，導入 D 管冷卻之，則凝成固體之三氧化硫。

三氧化硫為無色之液體，約於 15°C . 時凝固，於 46°C .
 時沸騰。以冰鹽冷劑冷卻之，則凝成白色絲狀之結晶。
 此晶體之分子式為 $(\text{SO}_3)_2$ (或 S_2O_6)；其外觀略與石棉之
 纖維相似。

三氧化硫與空氣相觸，即發濃烟；因其蒸氣與水氣化
 合而成硫酸之微滴故也。若投其固體於水中，則發嘶聲
 與熱，與水急劇化合而成硫酸。故三氧化硫亦稱為硫酸酐

* 以潔淨之石棉浸沾於鉑氯酸(H_2PtCl_6)溶液，置火焰上燃之，則有鉑附
 著於石棉上而成鉑石棉。

Sulphuric anhydride.

182. 硫酸之製法 硫酸之普通製法有接觸法及鉛室法二種：

(1) 接觸法 以乾純之二氧化硫及氧(或空氣)通過熱至 400°C . 左右之鉑石棉，則由接觸作用，化合成三氧化硫之蒸氣。若以之通入稀硫酸中，則可製成濃硫酸此法稱為接觸法 Contact process.

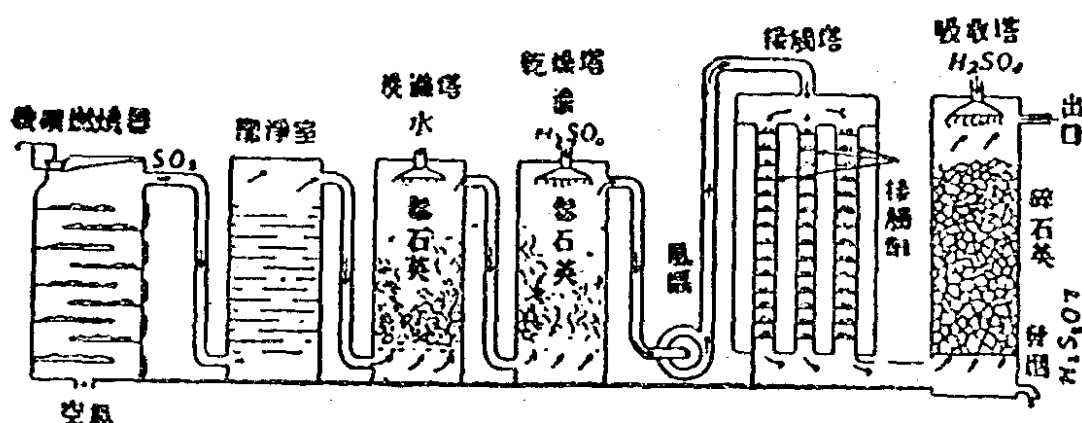


圖 88

工業上以接觸法製造硫酸(圖88)之順序如下：

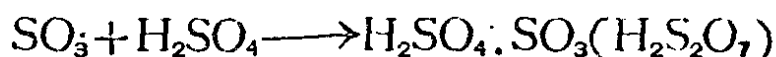
(一)先在硫磺燃燒器 Sulphur burner 燃燒硫磺或黃鐵礦，以製二氧化硫，並時時以空氣混合之。

(二)令混合之二氣體通過潔淨室 Dust chamber 及洗滌塔 Washing tower，以除去其雜質；

再通過乾燥塔 Drying tower 以除去其水分。

(三)次由風扇 Fan blower 將乾純之二氧化硫及空氣送至接觸塔 Contact tower 內，此塔內保持 400°C .之溫度。二氣至此，則因鉑石棉之接觸作用而化成三氧化硫。

(四)繼將三氧化硫通入吸收塔 Absorption tower 中，以塔頂滴下之濃硫酸吸收之，使成發烟硫酸 Fuming sulphuric acid, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ 或 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$;



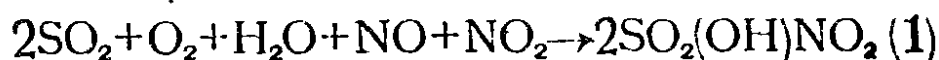
(五)末於發烟硫酸中加水，即成普通之硫酸；



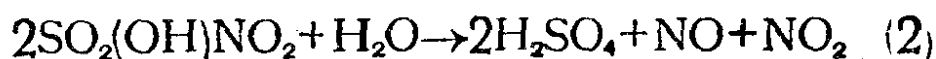
(2) 鉛室法 二氧化硫，氧（空氣中），水蒸氣，氧化氮及二氧化氮諸氣體同入於鉛製之大室中，則氮之氧化物呈接觸作用，使二氧化硫，氧及水蒸氣化合成硫酸。此法稱為鉛室法 Lead chamber process。鉛室中之化學變化，甚為複雜，要之可分以下二步：

(一)導入鉛室中之各種氣體，先化合而成亞

硝基硫酸 Nitrosulphuric acid $\text{SO}_2(\text{OH})\text{NO}_2$;



(二)亞硝基硫酸再與水蒸氣相遇，即分解而成硫酸：



(2)式中所分出之氮氧化合物，與(1)式中所需之量相第，故復可使與二氧化硫，氧，水蒸氣相作用而行第一步之變化。依此可連續不已，以製造硫酸。然此等氮氧化物，實際上不能毫無損失，故亦須時常補足之。

【實驗109】 用圖 89 所示之裝置於A瓶中置銅片，加稀硝酸使生氧化氮；B瓶中置銅屑及濃硫酸，加熱，使生氧化硫；C為發生水蒸氣之瓶，D為通氧或空氣之管。將各氣同時送入E瓶。則相作用而成硫酸。如有多餘之氣體，即由F管逃逸，未將生成

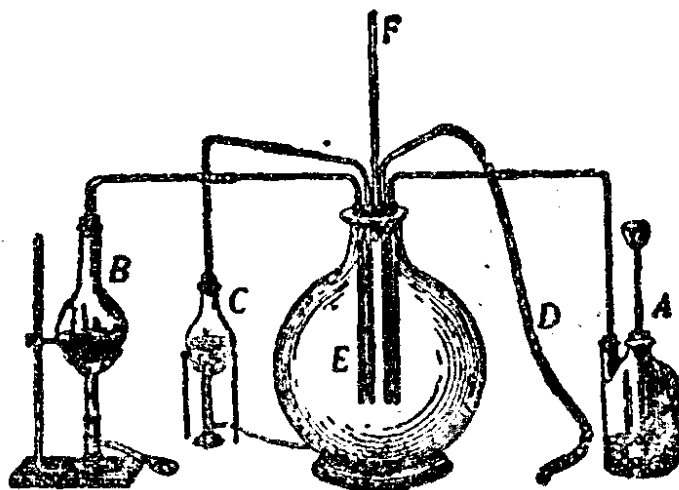


圖 89

之硫酸傾出，以備試驗。

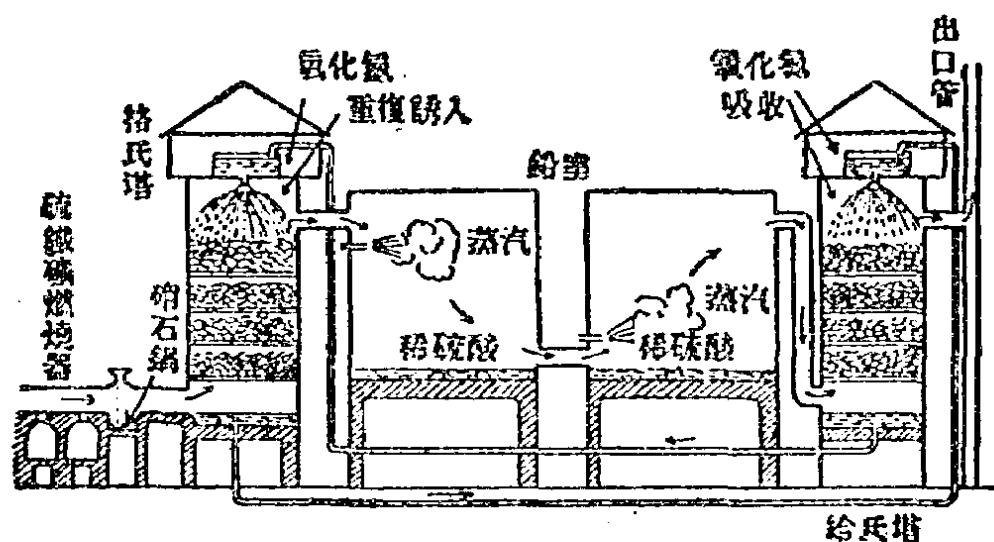


圖 90

工業上以鉛室法製造硫酸(圖90)之順序如下：

(一)先於硫鐵礦燃燒器 Pyrite burner 內，燃燒硫鐵礦或閃鋅礦，使生二氧化硫；並以適量之空氣混合之。又於半道中置一硝石鍋 Nitre pot, 其中盛有硝石及硫酸，因受餘熱而發生硝酸蒸氣(利用其中之氮氧化物)。

(二)導二氧化硫與空氣及硝酸之蒸氣通過格氏塔 Glover tower, 而入於鉛室中，遇噴入之水蒸氣即化合而成硫酸，沈集於室底。

(三)由硝酸蒸氣中所得氮氧化物行接觸作用後，即入給氏塔 Gay Lussac tower 中，以塔頂

噴下之濃硫酸吸收之，而成含氮氧化物之硫酸，沈於塔底。同時雜氣如氮（爲用去空氣中之氧後所餘之氮，及氮氧化物還原者）等，即由出口管逃逸。

(四)將給氏塔底之含氮氧化物之硫酸，用唧筒打至格氏塔頂而使之噴下，及遇自燃燒爐而來之熱氣，則氮氧化物又自硫酸蒸出，復導入鉛室而行接觸作用（如氮氧化物不足用時，尙可由硝石鍋中補充之）。同時濃硫酸即沈於格氏塔底，可再以唧筒打至給氏塔頂用之。

(五)鉛室中所成硫酸之濃度僅爲 60—70%，稱爲鉛室酸 Chamber acid，可直接用於工業上，如製造過磷酸鹽之肥料是也。欲硫酸之濃度增高，可置於玻璃器或鉑器中蒸發之。

183. 接觸法與鉛室法之比較 由接觸法所得之硫酸頗爲純潔，於染料工業上適用之，由鉛室法所得之硫酸，含有雜質，於製造肥料工業上適用之。前者視加水之多寡，可得任意之濃度，但事前須費清潔混合氣體之手續。後者濃度僅在 70% 左右，欲

得濃酸，仍須多費蒸餾手續，且不無消耗燃料。要之兩種產品各有其特殊之用途，故兩法不可偏廢也。

184. 硫酸之性質

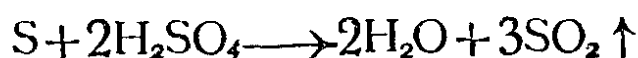
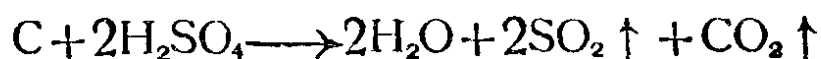
(1) 物理性 純粹之硫酸為無色油狀之液體，昔時曾用綠礬 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 蒸餾而得，故亦稱為礬油 Oil of vitriol. 在 15°C . 時之比重為 1.85，其沸點為 338°C . 將完全無水之硫酸冷之，即起結晶（熔點為 10.5°C .）。市售之粗硫酸約含 5—7% 之水，又常溶有藁草，氮氧化物及砷，鉛等夾雜物，故多呈褐色。

(2) 化學性

(一) 酸性 硫酸在濃水溶液中成 H^+ 及 HSO_4^- 兩種游子；若更稀釋溶液，則 HSO_4^- 游子更分為 H^+ 及 SO_4^{2-} 游子，故其稀溶液酸性甚強。

【實驗110】 取所製之硫酸少許，先以水稀釋，再以試紙驗之，則呈強酸性反應；嘗之，則覺其味甚酸。

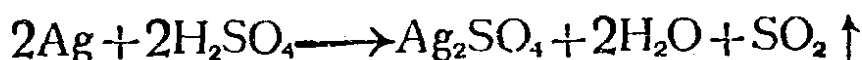
(二) 氧化作用 硫酸含多量之氧，故為一強氧化劑。例如碳，硫等與濃硫酸共熱之，則均被其氧化：



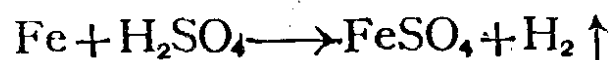
(三)與金屬之作用 硫酸對於金屬之作用，視金屬之性質及硫酸之濃度而異，例如濃硫酸在高溫對於銅銀等金屬呈氧化作用，其所成之金屬氧化物，常溶解於過量之硫酸中而變為鹽類，其對於銅之作用，可用下式表之；



其對於銀之作用，可用下式表之：



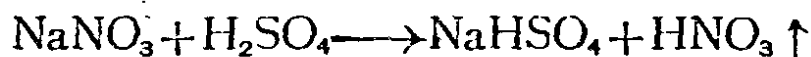
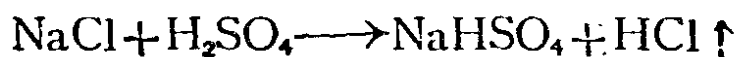
稀硫酸不呈氧化作用，故不能溶解銅與銀，但能溶解鋅，鎂，鐵等而成硫酸鹽，同時游離其氫：



【實驗111】 以試管盛鋅一小片，加入所製之硫酸少許，可驗知共有氫氣發生。

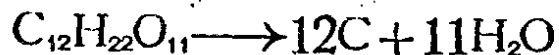
(四)與鹽類之作用 凡酸之沸點高者與沸點較低之酸所成之鹽共熱時，則沸點較低之酸常

被驅出。硫酸之沸點為 338°C ，比普通之酸類均高，故常用之以製別種之酸。例如：



(五)與水之作用 濃硫酸與水混合即發大熱。混合之法，宜以酸徐徐注入水中，且隨時以玻棒攪之。若以水驟注酸中，則酸液沸騰，盛器每致破裂。

濃硫酸吸水之力甚強，與水結合成 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，故實驗室中常用為乾燥劑。硫酸不特能直接吸水，且能自含氫氧之化合物中抽取其氫氧二元素，使成水而與之化合。故多種有機物如蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 與含纖維質 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n 之紙，布，木片等，一遇濃硫酸，則其中可成水之氫氧成分，被硫酸吸去，而殘留碳素，因是色變焦黑。



【實驗112】 以玻棒蘸稀硫酸，於紙上寫字，次將紙片在火上烘之（圖91），則紙上即現有黑字。

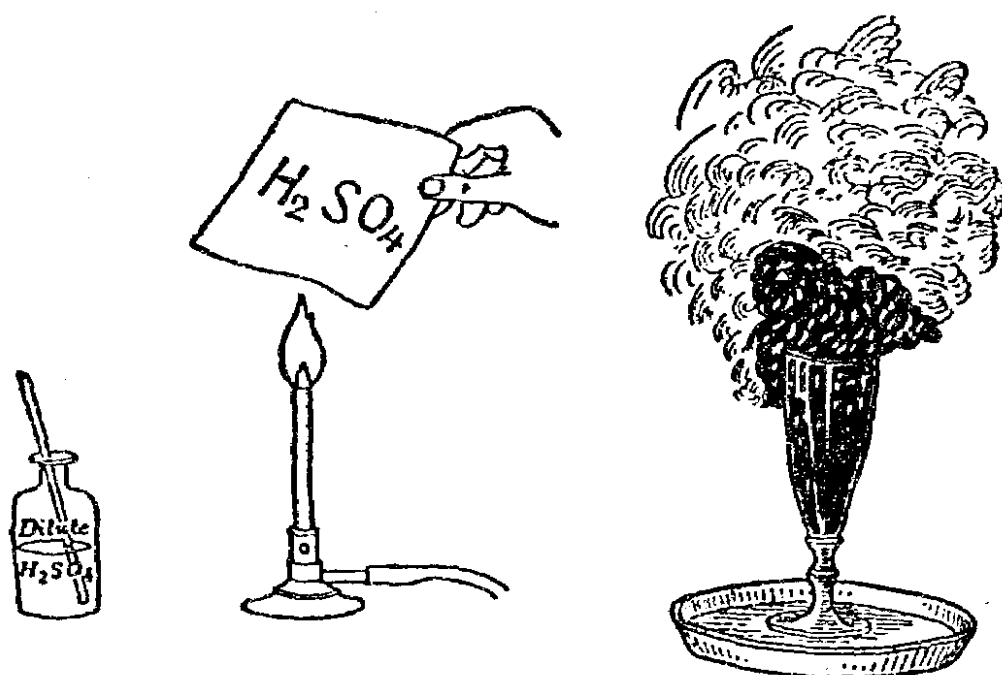
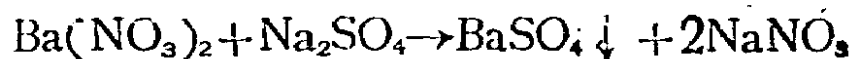


圖 91

圖 92

【實驗113】以玻璃杯盛白糖少許，加濃硫酸和成泥狀，少時即見白糖化碳而湧出(圖92)。

185. 硫酸及硫酸鹽之鑑別 硫酸或硫酸鹽溶液中，加氯化鋇 BaCl_2 或硝酸鋇 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，則生白色之硫酸鋇沉澱。此沉澱不溶解於鹽酸與硝酸，故依此反應可以檢出硫酸及硫酸鹽：



186. 硫酸之用途 硫酸用途之廣，為一切酸類冠；因其不僅為實驗室中之重要藥劑，且為化學工業上之重要原料；舉凡製造硝酸，鹽酸，碳酸鈉，

炸藥，顏料，人造肥料及精煉石油等，莫不用之；故觀硫酸之消耗量，即知一國化學工業之盛衰。我國殊少硫酸工廠，凡直接或間接需其為原料之工業，則必購自海外，成本既重，出品必昂。焉能競爭於世界商場乎，良可慨也。

187. 氧族元素概論 氧、硫、硒、碲四元素稱為氧族元素 Elements of Oxygen Family 氧，硫前已讀過；硒碲均不多見，故可略而不習。此族元素之物理性質，均隨其原子量之漸增而遞變，即原子量漸重，其比重皆隨之漸大；熔點，沸點皆隨之漸高；固體之顏色隨之漸深是也。茲列表比較如下：

名稱	原子量	比重(固體)	熔 點	沸 點	顏 色 固體
氧	16	1.43	-218°	-183°	淡 青
硫	32.06	1.96—2.06	114°—115°	445°	淡 黃
硒	79.20	4.28—4.80	170°—217°	688°	紅 棕
碲	127.50	5.93—6.40	452°—454°	1390°	黑

此族元素並不若造鹽族元素之彼此相似，然均係二價元素，均有同質異相體，又均能與氫相化合而成同式之化合物，如 H_2O , H_2S , H_2Se 及 H_2Te 。惟其

與氫化合之力則隨原子量之漸大而遞次減弱，故 H_2O 性最安定， H_2S 次之， H_2Se 又次之， H_2Te 則極易分解。且 H_2O 爲無色無臭之中性液體，而 H_2S ， H_2Se ， H_2Te 均爲有惡臭之氣體，溶於水中皆顯酸性。

硫硒碲三元素均能與氧化合而成 SO_2 ， SeO_2 ， TeO_2 等。臭氧亦可視爲同式氧之化合物(OO_2)。又此四元素均能與金屬成同式之化合物，如 Ag_2O ， Ag_2S ， Ag_2Se ， Ag_2Te 等是。

問 題

- (1) 硫有幾種同質異相體？各種之性質若何？
- (2) 如何製取硫化氫？若使2公升之硫化氫在空氣中充分燃燒，能生成二氧化硫若干公升？燃燒時需用空氣若干公升？
- (3) 完成及平衡下列各式：
 - A. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow$
 - B. $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow$
 - C. $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow$
 - D. $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow$
- (4) 硫與氧之化學性質頗相類似，試舉例以說明之。
- (5) 已知 22.4 公升空氣之重爲 29 公分，試從硫化氫之分子量，計算其對於空氣之比重。

(6) 於 15°C . 及氣壓為 600 公釐時，欲製 5 公升之硫化氫，須用若干公分之硫化鐵與稀硫酸相作用？

(7) 鹽酸之比重為 1.2，內含氯化氫 40%，如用此酸 500 立方公分與足量之硫化鐵相作用，能製出若干公升之硫化氫（在標準境遇）？

(8) 二硫化碳於空氣中燃燒，如生成二氧化碳一公升，問同時應生成二氧化硫若干公升？

(9) 述從下列各物製二氧化硫之法，並以方程式表出其化學變化：(a) 硫，(b) 硫酸，(c) 黃鐵礦。

(10) 何為酞？試舉出二種含硫元素之酞。

(11) 試就二種硫之氧化物，以說明倍比定律。

(12) 亞硫酸漂白物質之原理，與氯有何不同點？試詳述之。

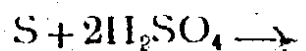
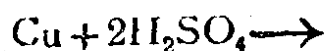
(13) 試簡單解答以下各題：(a) 有無色液體一瓶，如何能證明其為硫酸？(b) 瓶內盛有硫酸，用何法能決定其為濃酸或稀酸？(c) 手指或衣服沾有硫酸，應如何處置？

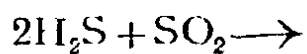
(14) 試就接觸法及鉛室法製造硫酸，加以比較。

(15) 木片，布條，糖，紙等遇濃硫酸，即變焦黑，何故？述明理由。

(16) 如何鑑別鈉之亞硫酸鹽 Sulphite 及硫酸鹽 Sulphate？

(17) 完成下列各方程式：





(18) 在標準境遇時，用含硫48%之黃鐵礦一公斤，能製出二氧化硫若干公升？

(19) 欲製含水2%之硫酸一噸（2000磅），須用硫黃若干噸？

(20) 用100公分之純銅，能製膽礬（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）若干公分？

第十五章 磷及磷族元素

磷

188. 磷之所在及其歷史 磷在天然間無游離者，恆成硫酸鹽而產出。骨及齒中含磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 約26%，肥沃之土中亦含有之。磷之複雜有機化合物如卵磷脂 Lecithin，為筋肉，神經及腦等之主要成分。食物中如蛋黃及豆類，亦含多量之磷。

1669年布藍德 Brand 氏由蒸餾尿之殘渣而發見磷。惟其製法祕密，故當時磷價極昂。及1771年，社勒氏發明自骨灰中取磷以後，價始低落。

189. 磷之製法及性質
近世大規模製磷，多用電爐(圖93)。法將磷酸鈣或骨灰(約含83%之磷酸鈣)與適量之砂(SiO_2)及焦炭，以螺旋器 B自漏斗 A

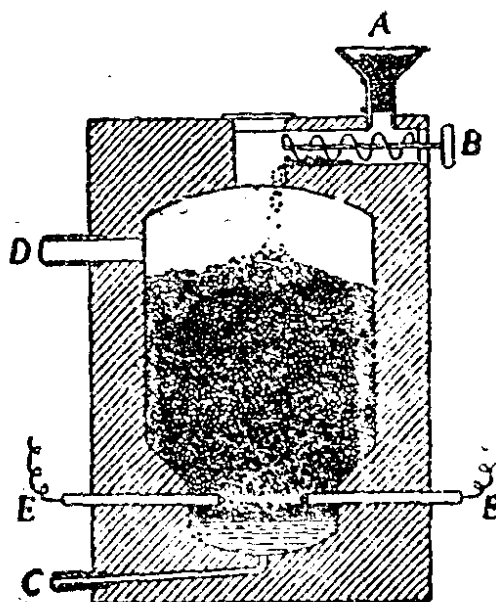
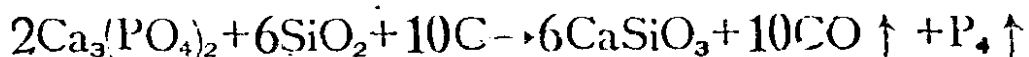


圖 93

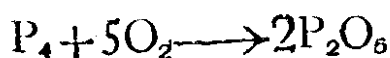
轉入電爐中，用兩電極E，E間所生之高溫熱之，則爐內之混合物即起下列之變化，而游離磷：



所生之矽酸鈣即熔為礦滓，可隨時由C口放出；所生磷之蒸氣及一氧化碳則由D口逸出，使通過冷凝管，磷即凝為液體，最後可使流入冷水內之模型中，凝為棒狀而出售。

由上法製成之磷曰黃磷 Yellow phosphorus，亦名白磷 White phosphorus，為白色半透明之固體，質軟如蠟，若露於光中，則表面上生一薄層之赤磷，因呈黃色。黃磷之熔點為 44°C ，沸點為 287°C ，比重為 1.83—1.85，分子式為 P_4 ，不溶於水，易溶於二硫化碳。此物甚毒，食0.15公分，即足致命。若多吸其蒸氣，則患骨疽，故製黃磷火柴之工人易罹此疾。

黃磷極易與氧化合，在空氣中放置之，則雖在常溫亦能徐徐氧化，而生五氧化磷。

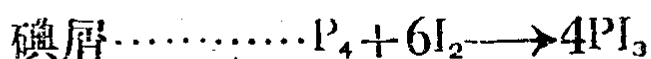
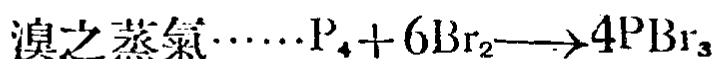
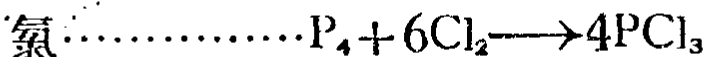


黃磷燃燒時，變成五氧化磷之濃密白霧，在軍事

上常利用以造烟幕，以遮蔽敵人視線。又黃磷極易燃燒，故在軍事上常用此實於礮彈或炸彈之中，射於敵方，使之燃燒發火。

黃磷在暗處能發磷光。凡曾浸黃磷之二硫化碳溶液之紙，俟溶劑蒸發後，即行著火，因其燃點為 30°C . 之低溫也。故黃磷須儲藏水中，又宜置之暗處，以免見光而變赤磷。

黃磷與造鹽族元素相遇，其化合力較與氧作用時更烈，能自行燃燒，可投黃磷於氯或溴之蒸氣中，或以碘掩覆黃磷以試之：



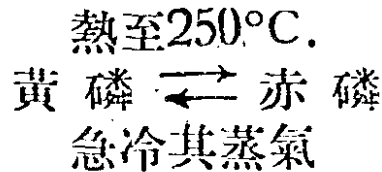
【實驗114】 取黃磷如豆大一小块，溶解於二硫化碳二立方公分中，試將此溶液注於吸水紙或濾紙上，用鋏子挾住，令其風乾，即見紙片上隨處先發白煙，旋即著火。

【實驗115】 以黃磷之二硫化碳稀溶液作書畫於紙上，置之暗處，即發美麗之磷光

190. 赤磷 將黃磷於不通空氣之器中熱之，保有 250°C . 之溫度，加入碘屑少許為接觸劑，可使變為

赤磷 Red phosphorus. 乃洗滌於二硫化碳中以溶去其未變化之黃磷而精製之，是為普通之赤磷。

赤磷雖為黃磷受熱時之產物，但其性質則大異於黃磷。此物為暗赤色之粉末，無臭味及毒性，比重為2.05至2.39，分子式為 P_8 ，不溶於水及二硫化碳，但能溶於三溴化磷 PBr_3 中。其燃點為 $260^\circ C$ 。在常溫不起氧化，但易與造鹽族元素化合。於二氧化碳及氮中熱至 $300^\circ C$ 以上，而急冷其蒸氣，則成黃磷：



故黃磷與赤磷為同質異相體，茲比較二者之性質如下：

性 質	黃 磷 (P_4)	赤 磷 (P_8)
形狀	黃白色蠟狀	暗赤色粉末
臭味	有蒜臭	無臭味
比重	1.83—1.85	2.05—2.39
燃點	$50^\circ C$.	$260^\circ C$.
露於空氣中	發磷光，易起氧化	不發磷光，不起氧化
生理作用	極毒	無毒
與二硫化碳相遇	易溶解	不溶解
與氮相遇	自然	微熱之，則發火。

191. 火柴 火柴之種類甚多，然大別之可分爲二種：

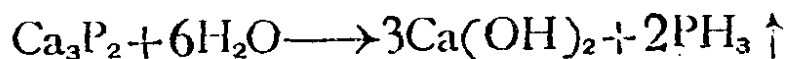
(1) 普通摩擦火柴 用機器將白楊木切成火柴木軸，先將木軸之一端浸沾熔融之石蠟或硫黃，稍乾，再附以黃磷(可燃體)，氯酸鉀(氧化劑，或以他種氧化劑如鉛丹 Pb_3O_4 或二氧化錳代氯酸鉀亦可)及膠質等之混合物，乾後則黃磷爲膠質所保護，故雖在空氣中，亦不起氧化。若將附藥之一端在砂紙或其他粗糙之物面上摩擦時，則由摩擦所生之熱，即使與氧化劑接觸之黃磷燃燒，繼更使石蠟或硫黃著火而傳之於木軸、此種火柴稱爲普通摩擦火柴 Common friction matches，雖易發火，但頗不安全，故近時多以三硫化四磷 P_4S_3 代替黃磷，因其受摩擦時亦甚易發火，而且無毒性也。此種火柴特稱爲安全摩擦火柴 Safety friction matches。

我國及英，法，瑞典，瑞士諸國皆禁用黃磷製造火柴，美國則對於黃磷火柴課以重稅，亦所以阻其製造也。

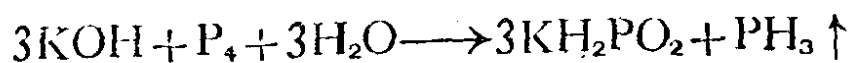
(2) **安全火柴** 將火柴木軸浸以熔融之石蠟，次附以硫化銻(可燃體)，氯酸鉀及膠質之混合物，或更混以他種氧化劑如鉛丹及重鉻酸鉀 $K_2Cr_2O_7$ 等。如此製成之火柴，須在塗有赤磷，玻璃粉及膠之盒面上擦之，始能燃燒；因摩擦時先有少許之赤磷化爲黃磷而燃著，而後乃引起木軸塗藥之燃燒也。此種火柴既無毒性，且無意外火險，故稱**安全火柴** Safety matches.

〔注意〕 硫化銻與氯酸鉀或他種氧化劑混合研磨，極易發火，故混合時務須留意。

192. **磷化氫** 磷與氫能成氣狀，液狀及固體等三種化合物，通常所謂磷化氫 PH_3 Phosphine 者，多指氣狀之一種，可用磷化鈣 (Ca_3P_2) 與水相作用而得之：



若以黃磷置於氫氧化鉀之濃溶液中煮沸之，亦生磷化氫：



【實驗116】 以黃磷數小片與氫氧化鉀之濃溶液同置於

小燒瓶中(圖94)，瓶口塞以有二曲玻管之橡皮塞，使一管之他端入溫水槽內，他管則與橡皮管相接。先將煤氣或氫氣，由此管通入，以驅出瓶中之空氣(簡便之法，

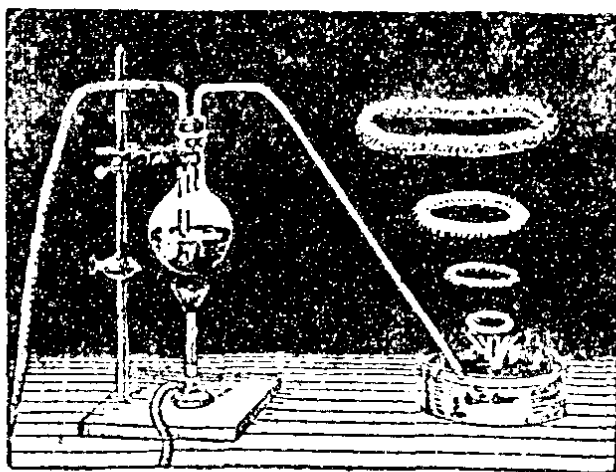
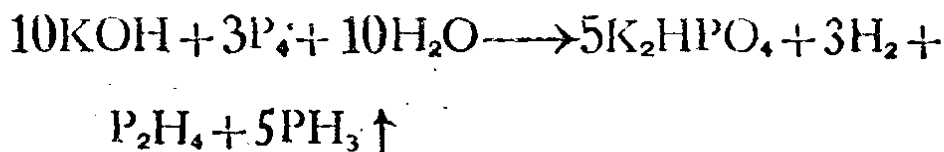


圖 94

即於瓶中預先加鹼少許，此物受熱先行揮發，能將瓶中之空氣驅出)。而後將燒瓶加熱，至溶液煮沸時，則有磷化氫發生。此氣由玻璃管口經水中逃出，一至水面，即行發火，生成極美麗之環狀白煙，此白煙即五氧化磷也(此氣一遇空氣即行燃燒，故瓶中之空氣須先驅淨，免生危險)。

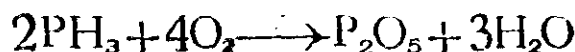
〔注意〕 實驗畢後須仍通氫氣於燒瓶中，以驅出其中所餘之氣體，而免開瓶時有發火之險。

純粹之磷化氫，在空氣中不能自燃；所以能燃燒者，因製時常伴生少量液狀磷化氫 P_2H_4 之蒸氣也：



磷化氫為無色而有惡臭之氣體，性極毒，不溶於

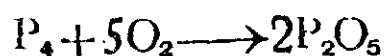
水。熱之則易分解成各元素。在空氣中燃燒，生成五氧化磷及水，若預先與氧混合，遇火則爆烈甚猛：



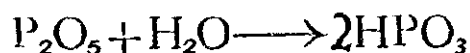
磷化氫亦如氨，能與造鹽元素之酸化合而成鹽類，如氯化磷 PH_4Cl Phosphonium chloride 與碘化磷 PH_4I Phosphonium iodide 等是也

193. 磷之氯化物 磷易燃於氯中，視所用氯之多寡而成五氯化磷 PCl_5 Phosphorous pentachloride 或三氯化磷 PCl_3 Phosphorous trichloride。前者係白色之固體，後者係無色之液體，二者多用於製造有機化合物。

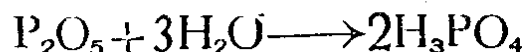
194. 五氧化磷 磷於空氣充足處燃燒之，則生成五氧化磷 P_2O_5 Phosphoric pentoxide:



五氧化磷為白色之粉末，性易潮解，溶於冷水，則生偏磷酸 HPO_3 Meta-phosphoric acid:

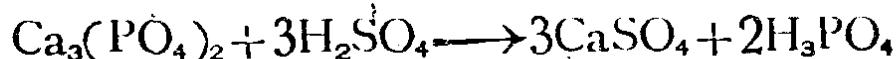


溶於沸水，則生正磷酸 H_3PO_4 Ortho-phosphoric acid，故五氧化磷亦稱磷酐 Phosphoric anhydride:



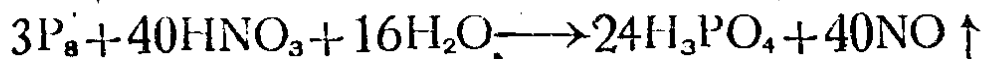
五氧化磷善能吸收水分，故多用以乾燥氣體。

195. 磷酸及磷酸鹽 以骨灰或磷灰石等之磷酸鈣與硫酸（比重 1.5 者）相混，於木桶中用水蒸氣熱之，並隨時攪拌，即得不純之正磷酸：



加熱時，硫酸鈣即沈澱而出，正磷酸則存於濾液中。

以赤磷與稀硝酸共煮之，而蒸去水分及過量之硝酸，則得純粹之正磷酸：



將磷酸之溶液蒸乾（在真空器中），則得磷酸之無色結晶，此結晶之熔點為 42.2°C ，富潮解性，易溶於水。其酸性較硫酸，硝酸等為弱。約熱至 250°C ；則失去水分而成焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ Pyro phosphoric acid；更強熱之，則成偏磷酸：



正磷酸用作試藥，又供傷寒等之諸熱病，骨症，

內部出血等之醫藥用。

磷酸根爲三價根，故能生成三種鹽類，例如磷酸二氫鈉 NaH_2PO_4 Sodium dihydrogen phosphate，磷酸氫二鈉 Na_2HPO_4 Disodium hydrogen phosphate 及磷酸鈉 Na_3PO_4 Sodium phosphate 是也。磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Calcium phosphate 爲磷灰石之主要成分，常用作肥料。磷酸氫鈉銨 $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$ Ammonium sodium hydrogen phosphate 常用於化學分析。

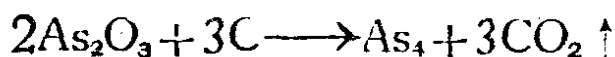
砷

196. 砷之所在及其歷史 砷 As_4 Arsenic 有成自然砷而產出者，但多數成爲化合物而存於礦物中，如硫砷鐵礦 Fe As S Arsenopyrite，鷄冠石 As_2S_2 Realgar，雄黃 As_2S_3 Orpiment 及其氧化物 As_2O_3 等。我國砷礦中之最多者爲雞冠石與雄黃，雲南之大理縣與蒙化縣每年約產 600 噸。此外湖南所出之氧化砷爲量亦富。

砷之發見甚古，公曆第四世紀亞利司多德 Aristotle 已認識天然砷之存在。至第十三世紀，麥葛奴

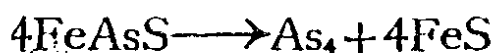
Magnus 由三氧化砷中製出砷素，1733年布藍德Brand 證明砷係一種非金屬，而三氧化砷乃砷之氧化物也。社勒並知砷在其相當之化合物中，可以通硫化氫氣體以沈澱之。

197. 砷之製法 砷除由自然砷淨製而得外，常以其氧化物與木炭屑混合加熱，使其還原而製之：

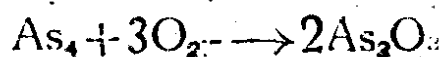


【實驗117】 取三氧化砷少許於研鉢中，加以倍量之木炭粉，均勻調和，用硬紙片送入於硬試管內。置於火焰上灼熱，即見管口之內壁附有青白色砷鏡。若微嗅其蒸氣，味如葱蒜。

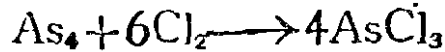
工業上製砷之法，係以硫砷鐵礦密閉器中，使與空氣隔絕而熱之，砷即昇華而凝於冷器中：



198. 砷之性質及用途 砷為灰青色似金屬之物質，性甚脆，比重 5.73。其一個分子含四原子(As_4)，正如黃磷之分子同。熱至高溫，則不熔融而昇華，其蒸氣有如葱之臭味；熱至 180°C ，則發蒼白色之火焰而燃。與氧化合而成三氧化砷 As_2O_3 ：

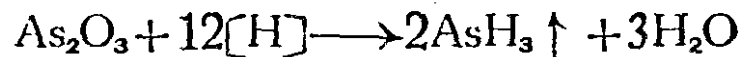


置於氯氣中，則與氯化合而成三氯化砷 AsCl_3 ：

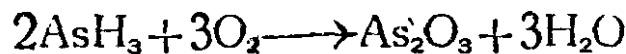


砷多供製砷之化合物如三氧化砷等。又砷有似金屬之性，故亦可用製合金。鉛中加砷少許，則質變堅硬，且其熔點降低，表面漲力變大，可作槍彈之用。

199. 砷化氫 將三氧化砷加於鋅與稀鹽酸之混合物中，則所生發生機之氫，即與砷化合，而成砷化氫 AsH_3 Arsine:



砷化氫為有蒜臭之氣體。性甚毒，其純者吸入微量，即可致命。若令此氣通過熱管中，則分解為各成分元素。點火即發蒼白色之火焰，而成三氧化砷及水：



然其焰之內部，即空氣供給不充足之部分，則有砷之蒸氣析出，故將白色之冷瓷器壓入焰中，砷即昇華而成暗褐色之斑點，稱為砷鏡 Arsenic mirror:



【實驗118】 用圖95所示之裝置，以 A 瓶盛鋅粒及少量之三氧化砷，

由漏斗注入稀鹽酸，則發生砷化氫及氫之混合氣體。使之經過滿盛氯化鈣之球管 B 以乾燥之，末

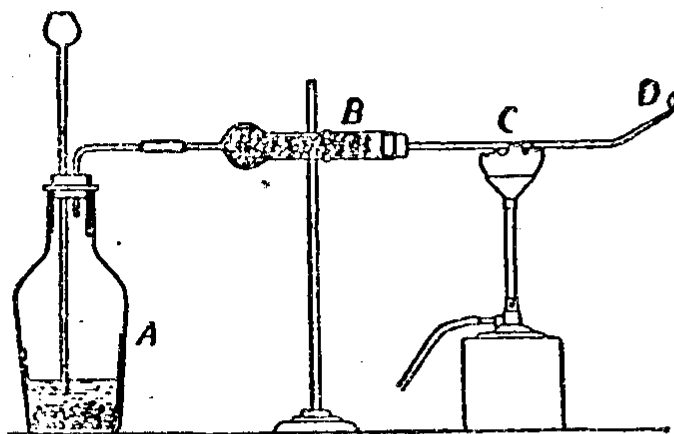
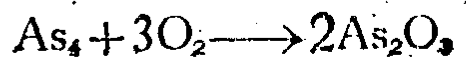


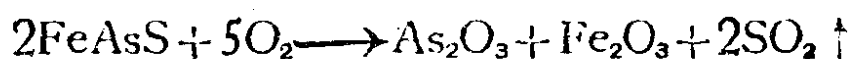
圖 95

由 D 逃出。及 A 瓶中之空氣排盡後，乃在 D 口點火，則發蒼白色之火焰而燃。此時以冷瓷皿置火焰中，則皿上凝有砷鏡。此物能溶於次氯酸鈉 NaClO 之溶液中。若於硬玻璃管之 C 處加熱，則砷化氫亦析出砷，而附於冷管之內壁。

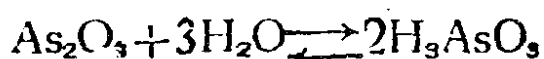
此試驗法稱為馬許氏試砷法 (Marsh's test for arsenic)，雖所用之砷量極微，亦可試出。凡可疑為中砷化合物毒死之人，可取其腸胃中物，用是法以檢驗之。但所用之鋅及鹽酸不宜有砷素：

200. 砷之氧化物 三氧化砷 As_2O_3 Arsenic trioxide 為砷之主要氧化物，通常稱為白砷 White arsenic 或砷霜。在空氣中燃砷或砷之礦石，即得此物：

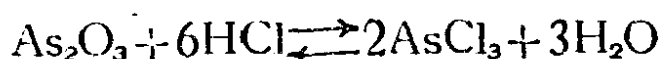




三氧化砷為結晶性之固體，毒性甚烈，常人食0.06至0.18公分即足致命。但慣於服用者，即超過此量，亦不致中毒。誤食三氧化砷時，可服雞蛋白或牛乳以解救之；能服新製之氫氧化鐵更佳；因其與砷能成不溶性之砷酸鐵 FeAsO_3 也。三氧化砷微能溶解於冷水，在沸水內，其溶解度較大，溶於水則生亞砷酸 H_3AsO_3 Arsenious acid，但極易分解：

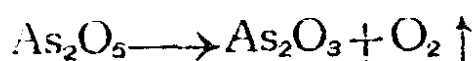


若與濃鹽酸共煮沸之，則成三氯化砷 AsCl_3 Arsenic trichloride:



三氧化砷可作殺蟲劑，製造玻璃，琺瑯及顏料等亦用之。

五氧化砷 As_2O_5 Arsenic pentoxide 為白色玻璃狀之固體，加熱至 440°C 以上，則變為三氧化砷：



溶於水中則成正砷酸 H_3AsO_4 Ortho-arsenic acid:



又使三氧化砷與硝酸起作用而蒸發之，亦可製得砷酸：



砷酸爲白色之固體，若熱至 180°C ，則失去一分子水，而變爲焦砷酸 $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ Pyro-arsenic acid；更熱至 200°C 時，又失去一分子水，而變爲偏砷酸 HAsO_3 Meta-arsenic acid，此種作用，頗與磷酸相似：



201. 砷之硫化物 二硫化砷 As_2S_2 Arsenic disulphide 之天然產者爲鷄冠石，亦稱雄黃，爲橘紅色柱狀之結晶，如將硫砷鐵礦 FeAsS 與黃鐵礦 FeS_2 混合加熱，則有二硫化砷昇華而出：



此物不溶於水，微有毒性，能燃燒於氧氣中，而生三氧化砷及二氧化硫，可用作顏料，放煙火時可用以發白色火焰。

三硫化砷 As_2S_3 Arsenic trisulphide 之天然產者

爲雄黃；在化學室中通硫化氫於三氯化砷之水溶液中，即得此物。其天然產者爲黃色結晶之塊，人工製造者爲黃色粉末，不溶於水及酸中，而能溶於鹼性溶液，可用作顏料。

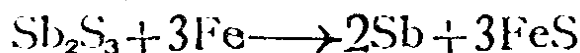
此外尚有**五硫化砷** As_2S_5 Arsenic pentasulphide, 爲黃色之粉末，亦可用作顏料。

銻

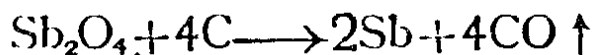
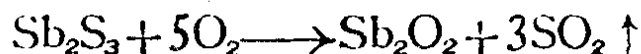
202. 銻之所在及其歷史 銻 Sb Antimony之重要礦物爲輝銻礦 Sb_2S_3 Stibnite, 至氧銻礦 Sb_2O_3 Antimony bloom 及 Sb_2O_4 Antimony ochre, 赤銻礦 Sb_2S_2O Antimony blende 等，則產量不多。我國湖南爲世界產銻最多之地，單就新化縣之銻礦而言，其儲量約有二百萬噸，自開採迄今，約出礦砂三十萬噸。

合物而加以精密之研究者，則有柏齊力斯 Berzelius (1779—1843)及羅賽 H. Rose 等。

203. 銻之製法 將輝 礦擊碎，混以鐵屑，置黑鉛製之坩堝中熱之，則硫與鐵化合成硫化鐵，銻即變為液態而與其分離：



或將輝銻礦於空氣中焙燒之，以去其硫，更以其所餘之氧化物和木炭強熱之，銻即還原而出：



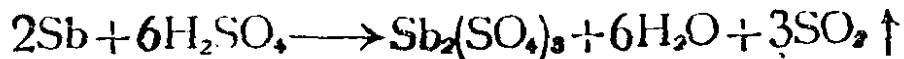
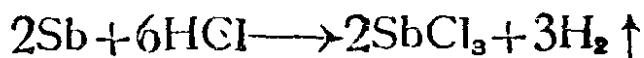
以上製出之銻尚不純粹，須再與氧化劑如硝石之類，一同熔融，使其中之砷，鉛，硫等氧化而去方可。

204 銻之性質及其用途 銻為灰白色之固體，有極著之金屬光澤與結晶性。質甚脆，可錘為粉末。為熱之不良導體，與非金屬之性頗相似，但其比重為 6.8。其金屬性比砷更強。熔點為 630°C ，沸點為 1300°C 。

一般金屬如鉛等凝固時，其體積常縮小，而銻凝

固時，則其體積稍能脹大。故與他種金屬合鑄時，則鑄出之模型，特別清晰。活字金 Type metal 卽銻與鉛錫之合金也。

銻在乾燥之空氣中，不易變黑，惟在溼空氣中則漸漸氧化，故鉛之合金及黃銅等，多以銻包之。銻在空氣或氧中燃之，則發極光亮之藍色火焰，而成三氧化銻，銻能與造鹽元素直接化合。與稀鹽酸及稀硫酸均無作用，惟濃鹽酸與濃硫酸能與之起作用，而成三氯化銻 $SbCl_3$ 或硫酸銻 $Sb_2(SO_4)_3$ ：



稀硝酸與銻之作用甚微，或則變成爲不安定之硝酸銻 $Sb(NO_3)_3$ Antimony nitrate，至濃硝酸不能使之溶解，惟起氧化作用，而生三氧化銻 Sb_2O_3 或五氧化銻 Sb_2O_5 。

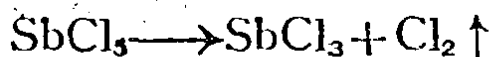
銻多用以製造合金。銻20分，鉛75分，與錫5分之合金，卽活字金，用作印刷術上之鉛字；銻7.4分，錫88.9分與銅3.7分之合金，稱爲巴弼氏合金 (Babbitt metal)，用作機器之軸墊；銻鉛內含銻12

—13%者，用作炸彈。

205. 銻化氫 銻化氫 SbH_3 , Stibine 與砷化氫之製法相同，為有特臭及毒性之氣體。其性質亦與砷化氫相似。燃之則生成三氧化銻及水，熱之則分解而生銻鏡。惟銻鏡呈黑煙狀，且不溶於次氯酸鈉之溶液中，故得與砷鏡區別。

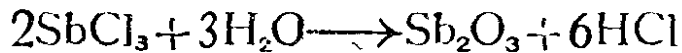
206. 銻之氯化物 三氯化銻 SbCl_3 Antimony trichloride 可由銻與氯直接化合而成。此物為無色之晶體，其熔點為 73°C ., 沸點為 223°C ..

以氯通過已熔解之三氯化銻，則得五氯化銻 SbCl_5 , Antimony pentachloride, 此係無色或微黃色之液體，在 -6°C . 時則結晶，置空氣中則發煙，煮沸至 140°C ., 則分解而成三氯化銻及氯，與五氯化磷相似：



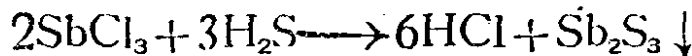
銻亦能與其他造鹽元素化合，而成銻之溴化物及碘化物等：

207. 三氧化銻 銻在空氣中燃之，或以熱水加於三氯化銻之溶液中，則生三氧化銻 Sb_2O_3 Antimony trioxide:



三氧化銻爲白色粉末，難溶於水，係鹽基性之氧化物，可與酸類作用而生銻之鹽類。此物與酒石 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 之化合物，稱爲吐酒石 $2[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tartar emetic，之貴重嘔吐劑。

208. 三硫化銻 三硫化銻 Sb_2S_3 Antimony trisulphide 之天然產者爲輝銻礦，係美麗灰色長針狀之結晶。通硫化氫於三氯化銻之鹽酸溶液中，即得此物：



由此法生成之三硫化銻，係橙色之沈澱，但被熱則變爲灰白色。

三硫化銻之天然產出者，多用以製銻；又用作火柴及礮彈之信藥等。橙色之人造品用爲繪畫顏料。其有 Sb_3S_5 組成者之赤色粉末，可供製紅橡皮或作除痰劑之用。

209. 銻之酸類 銻亦能成多種酸類。如正銻酸 H_3SbO_4 , Ortho-antimonic acid, 焦銻酸 $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$, Pyro-antimonic acid 及偏銻酸 HSbO_3 , Meta-antim-

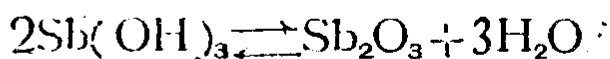
onic acid 等是也。

三氯化銻被濃硝酸氧化後而加以水，則成白色粉末，先係 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，繼變為 H_3SbO_4 ；若熱至 200°C ，則失去一分子水，生成焦銻酸。若將焦銻酸熱至 100°C ，則更失去水分，而成偏銻酸。

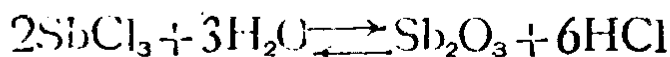
210. 銻之金屬性 銻之物理性質，雖有類似非金屬之點，但硫化氫能令其成硫化物而沈澱，是其化學性質頗與金屬相似也。此外尚有許多反應，表示銻之金屬性，較多於其非金屬之性：其氫氧化物 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 有弱酸性，與亞砷酸 H_3AsO_3 相當，然對於強酸則呈弱鹼性。例如加濃鹽酸則成三氯化銻，若加水稀釋之，則又生成亞銻酸而沈澱，反應如下：



其亞銻酸 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 遂即分解為三氧化銻及水：



故概括言之，其總反應如下：



【實驗119】 於試管中盛鹽酸性之三氧化銻溶液 3 立方公分，加水 5 立方公分稀釋之，即見生成白色沈澱。

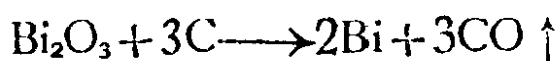
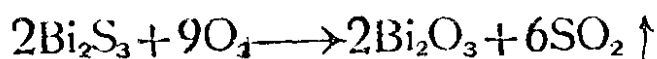
若再加濃鹽酸 5 立方公分，其沈澱遂復溶解

鉍

211. 鉍之所在及其歷史 鉍 Bi Bismuth 常作自然鉍而產出。此外尚有輝鉍礦 Bi_2S_3 Bismuth glance, 氧鉍礦 Bi_2O_3 Bismit 及碇鉍礦 Bi_2Te_3 Tetradyomite 等。但鉍之散布不廣，惟以南美洲之玻利維亞 Bolivia 產出最多；我國鉍礦則祇產於廣東之錫礦內。

在第十五世紀時已見關於鉍之記載，及至巴拉塞爾士 Paracelsus 始知此元素係半金屬性。1731 年博德 Pott 始對該元素下精密之研究，至十九世紀初葉乃有鉍礦之開採。

212. 鉍之製法及性質 自然鉍只須溶去其泥土等，鉍即分出；至輝鉍礦則須先擊碎，在空氣中煨燒之，使變成氧化物；再與木炭共熱之，鉍即還原而出：



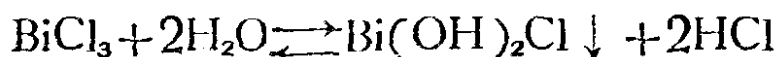
鉍為稍帶赤色之白色金屬，質硬而脆，其比重為

9.8, 熔點爲 269°C ., 沸點爲 1420°C .; 其液體凝固時, 體積亦稍脹大. 此物在空氣中; 失去光澤甚速. 強熱之, 則燃燒而變爲三氧化銻. 難爲水及稀酸所侵蝕, 但硝酸及王水則易溶解之; 生成硝酸銻 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ Bismuth nitrate 及三氯化銻 BiCl_3 Bismuth trichloride.

213. 銻之用途 銻易與他種金屬熔成合金. 此類合金質硬而易熔, 例如伍德氏易熔金 (Wood's fusible metal) 係由銻 4 分, 鉛 2 分, 錫 1 分, 鎳 1 分合成, 其熔點爲 60°C .. 羅斯氏易熔金 (Rose's fusible metal) 係由銻 2 分, 鉛 1 分, 錫 1 分合成, 其熔點爲 90°C .. 此二種易熔金多用作室內自來水管之保險塞, 及汽鍋上之安全塞; 若遇火警或溫度增高, 則塞即熔融而自動的開放水管, 將火撲滅; 又可作自垂防火簾之懸線及電裝置之保險絲等.

214. 銻之化合物 銻不能與氫化合, 此爲與砷, 銻不同之點. 其三氧化物 Bi_2O_3 爲黃色粉末, 由燒熱此金屬或硝酸銻 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 而製得之, 不溶於水, 能溶於酸中, 而生成鹽類, 可作顏料.

鉍之鹽類溶解於水時，則生不溶性之鹼性鹽；此作用為可逆的，若遇過量之酸，鹼性鹽即復溶解。其氯化物及硝酸鹽與水之作用如下：



【實驗120】 於試管中盛鹽酸性之氯化鉍溶液 3 立方公分，加水 5 立方公分稀釋之，即見有白色沈澱；若以硝酸鉍溶液試之，亦見有同樣之現象發生。試各分注濃鹽酸及濃硝酸 5 立方公分，則其沈澱均行溶解。

二氫氧硝酸鉍 $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ Bismuth oxynitrate 為白色粉末，此物能止下痢，為腸胃症所廣用之藥劑。

215. 磷族元素 磷、砷、銻、鉍四元素稱為**磷族元素** Elements of Phosphorus Family；又以此四元素之性質與氮相似，故亦與氮合稱為**氮族元素** Elements of Nitrogen Family。此族元素之性質，均隨其原子量之漸重而遞變。例如氮為無色之氣體，磷為白色或紅色之固體，而砷、銻之外觀則呈金屬狀；至鉍即純為金屬矣。氮磷之三氧化物皆為成酸之物質，砷之三氧化物大部分為酸性，銻之三氧化物則大部分為鹼性，至鉍之三氧化物則純係鹼性矣。此

亦可證明此族元素係由非金屬而漸入於金屬也。又氮能與氫直接化合而成 NH_3 ；磷、砷、銻等能間接生成 PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , 然漸不安定也。要之，此族元素係隨其原子量之漸重，其非金屬性漸減，因而對於氫之親和力亦即遞減也。

問 題

- (1) 何以鈉須在石油中儲存，而黃磷則須在水中儲存？
- (2) 黃磷與赤磷之性質有何要別？
- (3) 舉出製造普通摩擦火柴與安全火柴之主要藥劑，並比較二者之優劣點。
- (4) 製磷化氫時，何以須先通氫氣入瓶？此外尚有何氣可以免除危險？

但自第一次歐戰以還，我國錫業因供過於求，日趨衰落，倘不致力於新化合物之製造，及新用途之發明，則其前途殊難抱樂觀也。

天然礦產中之硫化銻，古時早已認識之，大概在十七世紀前，即已有銻素之製品。對於銻素及其化

何?

- (11) 如何以砒霜製造砷酸及砷化氫?
- (12) 用何法能區別砷化物與銻化物?
- (13) 試書出砷化氫及銻化氫完全燃燒時之方程式。
- (14) 銻與鉍之特性若何?
- (15) 用何法能證明三氧化鉍為鹽基性之物質? 又鉍之鹽類加水, 則生如何之變化? 試舉例說明。
- (16) 欲由含銻 57.5% 之輝銻礦, 製銻50公斤, 問需此礦石若干公斤?
- (5) 試書出磷化氫與碘氫酸所成之鹽之分子式, 並舉此化合物之名。
- (6) 試計算磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 中磷之百分率。
- (7) 設骨灰為純粹之磷酸鈣, 若欲製磷一公斤, 問須骨灰若干重?
- (8) 用 18.585 公分之磷, 能製 42.581 公分之五氧化磷 P_2O_5 , 試求磷之原子量。
- (9) 求磷化氫10公升之重量及其中所含之磷之重量。
- (10) 由12公分之磷所生磷酸之量, 及此時所需之水量如

第十六章 矽與硼

矽

216. 矽之所在及其歷史 矽Si Silicon 無游離存在者。在化合物中，矽為次於氧之最多元素。其氧化物及矽酸鹽為多種巖石之成分，其重量約佔地殼四分之一。總之，矽為無機物中之要素，猶碳之於有機物中然。

自1808年發現矽土 SiO_2 Infusorial earth 之後，多數化學家考知其成分，係一種金屬之氧化物；1828年法人 柏齊力斯始由此物中製得無定形之矽素。其純粹之結晶體，法人莫桑於電爐中製得之。

217. 矽之製法 將石英 SiO_2 Silica 細末與鎂粉共熱而使其還原，且游離矽素：



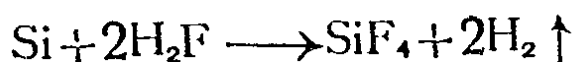
因生成之矽不溶於酸，故將以上之生成物，投於鹽酸中，以溶去氧化鎂，即得非晶質之矽。以非晶質矽，溶於熔融之鋅中，凝固後，則鋅塊中含有結

晶形之矽，其中之銻，可用稀酸溶去之，矽即析出。

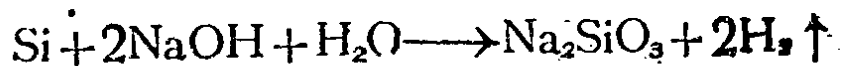
【實驗121】 於坩堝中盛白砂3公分，與鎂粉2.5公分之混合物，其上插鎂條一根。先將坩堝灼熱，次將鎂條點著，即見坩堝內混合物全體紅熱，反應極烈：候坩堝冷後，將其內容物注入玻杯內，加冷鹽酸50立方公分，溶解其白色之氧化鎂，則杯內剩餘者，即為混有細沙之矽素。

【實驗122】 試取上製之矽素少許於試管內，加氫氧化鈉溶液5立方公分熱之，即見有氣體發生；若火焰移近管口，即發大聲響而燃燒，故知其為氫氣。

218. 矽之性質 矽在常溫，性不活潑，在高溫則與多種元素化合而成矽化物Silicides, 如矽化鎂 Mg_2Si 及矽化碳 CSi 等是。矽與普通酸類不起作用，惟氟氫酸能溶解之，而生氟化矽 SiF_4 及氫：



又與鹼類共煮沸之，則溶解而成偏矽酸鹽，同時發生氫氣：



此作用亦為製氫之一法，以供氣球及飛船上之用。

219. 二氧化矽 二氧化矽 SiO_2 Silicon dioxide 廣布於自然界中，其為晶形而產出者有石英 Quartz

及水晶 Rock-crystal 等；其爲非晶質而產出者，有蛋白石 Opal 瑪瑙 Agate 及燧石 Flint 等，此外砂及砂巖等皆以二氧化矽爲主要成分。

用人工製造二氧化矽之方法，係以強熱正矽酸 H_4SiO_4 Ortho-silicic acid 使之分解即得：



人造之二氧化矽爲白色粉末，其天然產者質甚堅硬，比重爲 2.66 熱至 1600°C . 以上，則熔爲無色透明之石英玻璃。近來小件之化學器具，如坩堝及蒸發皿等(圖96)，

多於氫氧焰或電爐中熔融石英以製之。此種器具不受普通酸類之

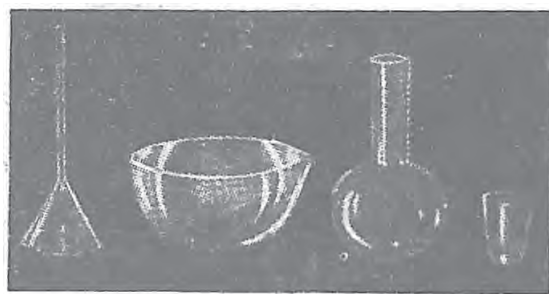


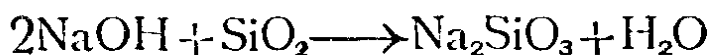
圖 96

侵蝕，且其膨脹率甚小，即驟變其溫度，亦不致破裂，故用途頗廣。

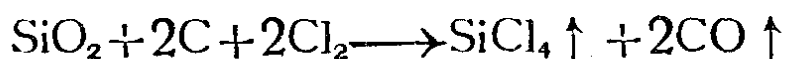
二氧化矽不溶於水及普通之酸中，惟易溶於氫氟酸而生氟化矽之無色氣體：



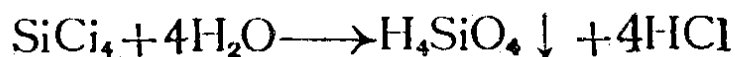
又能溶解於熔融之鹼類中，而成矽酸鹽：



220. 四氯化矽 通氯氣於二氧化矽與木炭粉之強熱混合物上，可得四氯化矽 SiCl_4 Silicon tetrachloride 之蒸氣，導入冷卻器中，即凝為液態：

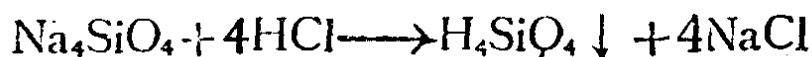


四氯化矽為一無色之液體，其沸點為 58.3°C ., 遇溼空氣則盛發白煙，因其與水化合而生矽酸之微粒沈澱也：



若以四氯化矽與氨水相混，則生濃密之白煙，歐戰中常用此以製煙幕，以掩護軍隊及軍艦等。

221. 矽酸 以鹽酸加入正矽酸鈉 (Na_4SiO_4) 之濃溶液中，則生膠狀之沈澱，稱為正矽酸 H_4SiO_4 Ortho-silicic acid:



矽酸稍能溶解於水及酸中，然易溶於鹼及碳酸鹽之稀溶液中。在空氣中乾燥之，則失去水分，由乾燥而得之最後生成物為二氧化矽：

矽酸在天然界中，成爲鈉鹽，鋁鹽而形成地殼。

222. 水玻璃 將二氧化矽與碳酸鈉或碳酸鉀之混合物，加熱熔融之，即得狀似玻璃之偏矽酸鈉，其變化如下：



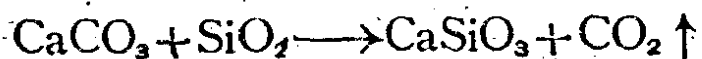
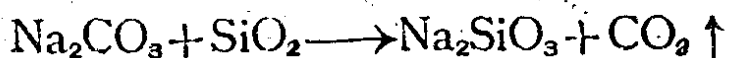
此時加水煮沸之，則成黏稠之液體，稱曰水玻璃
Water glass.

水玻璃溶於水中，則起加水分解而呈鹼性反應，故用作劣等肥皂之填充料：



以水玻璃之濃溶液塗於疏鬆之物面，乾後即成一層透明之薄膜，可以防火；又水玻璃有填孔性，可利用以保存雞卵。

223. 玻璃 將潔白之細砂 SiO_2 ，石灰石 CaCO_3 及碳酸鈉適量混合，在高溫之爐中熔融之，則得偏矽酸鈉 Na_2SiO_3 ，偏矽酸鈣 CaSiO_3 及二氧化矽之混合黏液，冷後成無定形之固體，是即玻璃Glass：



以上熔成之玻璃，稱爲軟玻璃 Soft glass 或鈉玻璃 Soda glass. 若以碳酸鉀代替碳酸鈉，則熔成之玻璃稱爲硬玻璃 Hard glass 或鉀玻璃 Potash glass. 若以碳酸鉀代碳酸鈉，更以氧化鉛代石灰石，則熔成之玻璃，稱爲火石玻璃 Flint glass 或鉛玻璃 Lead glass. 茲將三種玻璃之成分，性質及用途等列表比較於下：

種類	成分	性質	用途	原料
軟玻璃 (鈉玻璃)	矽酸鈉，矽酸鈣，二氧化矽	質軟易融，抵抗藥劑之力弱	鑲窗戶及製造普通器具	碳酸鈉，石灰石，細砂
硬玻璃 (鉀玻璃)	矽酸鉀，矽酸鈣，二氧化矽	質硬難融，抵抗藥劑之力強	製化學器具及裝飾品	碳酸鉀，石灰石，細砂
火石玻璃 (鉛玻璃)	矽酸鉀，矽酸鉛，二氧化矽	質最軟，得以研磨，光之折射率大	製光學器械及裝飾品	碳酸鉀，氧化鉛，細砂

玻璃熱至高溫，則熔成飴狀物，入模中吹之，可製種種器皿，不易受水及普通酸類及鹼類之侵蝕，但久曝於空氣中之窗玻璃，則常減小其光亮，有時

表面且生不透明之薄膜，因其中之偏矽酸鈉與空氣中之水分相作用，而徐起分解故也。

【實驗123】 以試管盛玻璃之細粉少許，注水搖盪之，加入苯醇試液，則微呈紫紅色；若再加熱，其色尤著，此因窗玻璃之偏矽酸鈉遇水，遂起水解作用而生氫氧游子故也。

玻璃工廠處理熔融玻璃之法，全以其欲製之器皿而定，如製玻璃瓶時，則先揭開鐵製之模型，用中空之棒之一端蘸玻璃熔質適量，置於模中，將模密閉，在棒之他端吹之，則玻璃變成如模之形狀（圖97）；將瓶取出後，瓶頂須於相當之處截去，其邊緣以火焰



圖 97

熔之使圓。現時製瓶，多用機器，先作成瓶頸，次壓縮空氣吹之成瓶。

其他器皿如燈罩，玻杯及廣口瓶等之製法，係置於模中且轉且吹以成之，故無模縫之痕跡。

玻璃板之製法，係傾注熔融之玻璃於一平臺上，用溫熱之鐵棍輾開之

(圖98) 俟其完全冷卻，然後磨光其面(圖99)，即成完全之玻璃板。



圖 98

224. 色玻璃、琺瑯、景泰藍 重金屬矽酸鹽，多呈特異之色，故加此等金屬之氧化物於玻璃中而熔融之，則可製成各種色玻璃。例如加氧化鉻 Cr_2O_3 或氧化亞鐵 FeO 則成綠色，加氧化鈷 Co_2O_3 則成藍色，加氧化鈾 UO_3 則成黃色，加二氧化錳 MnO_2 則成紫色，加氧化亞銅 Cu_2O 則成紅色等是也；他如加長石粉或螢石粉則成乳色玻璃（如洋燈上之

瓷罩）；加白色氧化錫 SnO_2 則成白色不透明之玻璃。



圖 99

琺瑯 Enamel 係於熔融之硼砂，石英及

玻璃屑之混合物中加入鉛、錫、鋇等之氧化物而成，

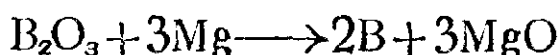
故爲偏矽酸鹽及硼酸鹽之混合物。琺瑯因所加之氧化物，而成種種顏色，塗於器皿表面，頗爲美觀，製造美術工藝品時多用之。我國之景泰藍卽於銀器或銅器之面，用金屬細絲盤成花紋，而於花紋中熔嵌各色琺瑯之一種器皿也。

硼

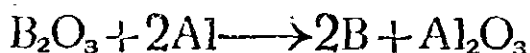
225. 硼之所在及歷史 硼 B Boron 亦如矽，在天然間無游離者，其化合物如硼酸 H_2BO_3 Boric acid，硼砂 $Na_2B_4O_7$ Borax，鈣硼石 $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ Colemanite 及鈣硼砂 $Na_2B_4O_7 \cdot 2CaB_4O_7 \cdot 18H_2O$ 等則散布頗廣。

1807年英人德斐由電解法製取硼素，其次年法人給呂薩克與鄧那德 Thenard 將氧化硼 B_2O_3 用鉀還原，亦能製取硼素。1824年柏齊力斯由氟化硼與氟化鉀之重鹽中，用還原法獲得非晶質之硼素。1856年阜婁 Wöhler 等又製得結晶形之硼素。

226. 硼之製法及性質 將氧化硼 B_2O_3 與鎂粉共熱之，更以鹽酸溶去氧化鎂，卽得非晶質之硼：

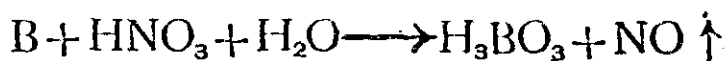
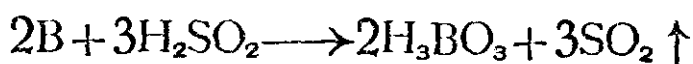


若將氧化硼與多量之鋁粉共熱之，則硼亦析出：

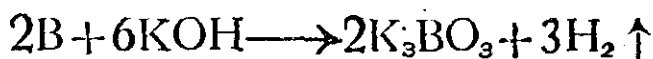


如此分出之硼，則溶於熔融之鋁內，冷後結晶，再以鹽酸溶去鋁，即得結晶之硼。

硼分非晶質與結晶質二種。非晶質硼為褐色粉末，比重 2.45。在空氣中強熱至 700°C.，則燃燒而成氧化硼；在氮中熱之，則成氮化硼 BN；與碳在電爐中共熱之，則成碳化硼 B₆C；此外凡能與矽化合之元素，非晶質硼亦均與之化合。又與濃硫酸或硝酸共熱之，則生硼酸：



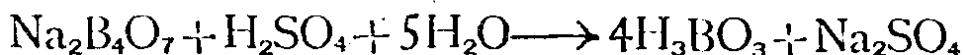
與熔融之強鹼類作用，則生硼酸鹽：



結晶質之硼為透明立方體之結晶，比重為 2.68，其光澤，硬度及光線折射率等，均與金剛石相近似，故又有硼金剛石之稱。燒熱之，不起氧化，亦不受酸侵蝕，惟與氫氧化鉀共熱之，則熔融而生硼酸鹽。

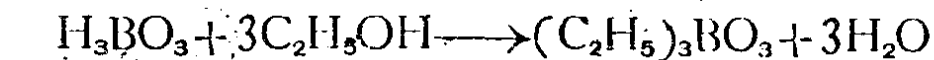
227. 硼酸 天然之硼酸 H_3BO_3 Boric acid 多溶解於若干地方之混泉水中，將溶有多量硼酸之水，移於鋁製之蒸發皿中蒸發之，則硼酸結晶析出。

在實驗室中欲製純粹之硼酸，可加硫酸在硼砂之水溶液中，放置一晝夜，收集析出之硼酸結晶，更用再結晶法以精製之即得：



硼酸爲白色鱗片狀有光澤之結晶，以手捫之，有軟滑之感覺，此物能溶解於 25 倍重之冷水，30 倍重之熱水，呈弱酸性，有良好之殺菌性。

煮沸硼酸之酒精溶液，則成硼酸乙烷 $(C_2H_5)_3BO_3$
Ethyl borate:



以火點之，則其焰緣呈美麗之綠色，此爲硼酸及其化合物之主要鑑別法。

【實驗124】 如圖 100，於試驗管中投硼酸少許，加酒精 5 立方公分，取於火上熱之，以火點其管口，則見火燃呈美麗之綠色。若管內加入者爲硼之化合物，則應先滴加濃硫酸一二點，再加酒精熱之，其火焰亦作翠綠色。

強熱硼酸之固體，則分解失去水分，終成氧化硼：



硼酸為無毒性之防腐劑，多使用於魚類之儲藏，又供含漱軟膏等之醫藥用。

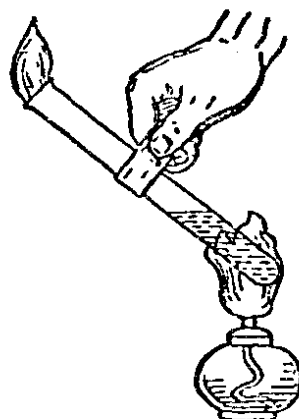
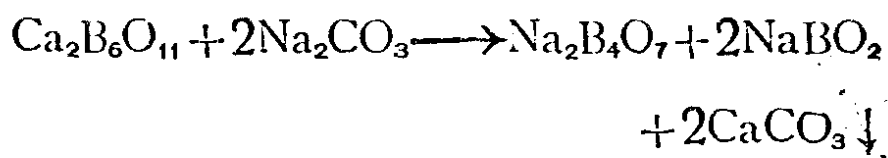


圖 100

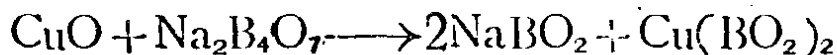
228. 硼砂 我國西藏及印度等地之涸沼，均產天然之硼砂。若將礦石用水洗之，再蒸發其溶液，則硼砂結晶而出，或取鈣硼石 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 研碎，使與碳酸鈉溶液共同煮沸，濾去所生之碳酸鈣，再蒸發其濾液，則亦有硼砂之結晶析出：



硼砂為白色之結晶，其結晶體之分子式或為 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，或為 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，隨結晶時之溫度而異。此物能溶解 50% 於熱水，7% 於冷水，其溶液微呈鹼性反應。

硼砂受熱，則放出其結晶水，先成膨鬆之塊，繼乃熔成玻璃狀之小珠，稱為硼砂球 Borax bead。硼

砂球能熔解各種金屬氧化物而呈特異之色；例如與氧化銅熔融，則生帶藍色之硼酸銅 $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ ：



故化學上常藉硼砂球之反應以鑑別各種金屬，此稱為**硼砂球試法** Borax bead test. 茲將硼砂球對於數種主要金屬氧化物所呈各種顏色之反應，列表如下：

金屬氧化物	在氧化焰中燒成之色
銅	綠 (熱) 藍 (冷)
鈷	藍
鎳	紫 (熱) 黃褐 (冷)
鉻	綠
鐵	褐 (熱) 黃 (冷)
錳	紫

【實驗125】 以一端彎有小環之鉑絲，蘸取硼砂少許，用吹管吹焰熱之，使成硼砂球。如此製成數個，乃照上表，分別蘸取各種金屬氧化物少許（量須極少，多則暗黑，不易辨別），各在吹管之氧化焰中燒之，試察看各小球顏色與上表所列者同否。

硼砂因有熔解金屬氧化物之性，故當鐸接金屬時，常以之敷於接合口而除去其銹。又因其熔解氧化金屬而呈特異之色，故常供鑑別金屬之用。此外配製瓷器上之釉藥，及造光學上所用之玻璃時，亦常需用硼砂。

229. 矽、硼總論 於化學關係上，硼為三價元素，屬於鋁族（見週期表）。然硼完全為一非金屬，且該元素及其化合物上化學性質，除原子價外，頗與矽及矽之化合物相類，故併論之。

問 題

- (1) 有透明無色之結晶體於此，如何能證明其為金剛石或水晶？
- (2) 試述二氧化矽之主要用途。
- (3) 以石英製造化學器具，有何優點？
- (4) 四氯化矽遇水，起何變化？此變化有何應用？
- (5) 舉出三種玻璃之成分及其用途。
- (6) 水玻璃與普通玻璃之異點安在？
- (7) 水玻璃何以常用作劣等肥皂之填充料？
- (8) 安置日久之窗玻璃，其光亮逐漸減小何故？
- (9) 何以氟氫酸不能以玻璃瓶盛之？

- (10)色玻璃，珐瑯及景泰藍各如何製成？
- (11)試述硼酸之特性及用途。
- (12)硼砂之組成如何，其溶液呈鹼性反應何故？
- (13)何謂硼砂球試法？又此法在化學上之應用如何？
- (14)銲接金屬時，常以硼砂敷於接合口上，是何用意？

第十七章 碳及其氧化物

230. 碳之所在及其歷史 碳 C Carbon 爲散布極廣之元素。單體之天然產者如金剛石爲純粹碳質，石墨及各種煤均含碳甚多。其化合物如二氧化碳存於空氣中；碳酸鹽類如石灰石，大理石等爲構成巖層之主要成分；又動植物體內概含碳與氫氧之化合物；天然氣，石油爲碳與氫之化合物。

煤與木炭等等之爲碳素，昔人早已知之。自法人布利紐 Plinius 公布燃燒金剛石，可生成二氧化碳之實驗後，在1771至1773年間拉瓦錫，德斐及勃里孫 Brisson 等，均證明其確實。1779年杜勒並證明石墨亦係碳素。1796年戴南 Tennant 更用定量方法，證明金剛石爲純粹之碳素。

231. 碳之同質異相體 碳有三種同質異相體，即非晶質碳 Amorphous carbon, 金剛石 Diamond 及石墨 Graphite 是也。非晶質碳有木炭，焦炭，骨炭，氣炭，油煙及純炭等多種。茲分述於後：

(1) 木炭 將木材置於不通空氣處燃燒，則放出所含揮發性之氣體，而成木炭Wood charcoal.

製造木炭之法，舊法將木材排列成堆，中留一孔，外用泥封固，上端亦留一孔(圖101)，為油煙逃散之路。點火以後，因空氣供給不足，故不能充分燃燒，許多揮發性物質，皆由煙道逃往窖外，成黑煙

上昇。
燒過後
將煙道
封塞，

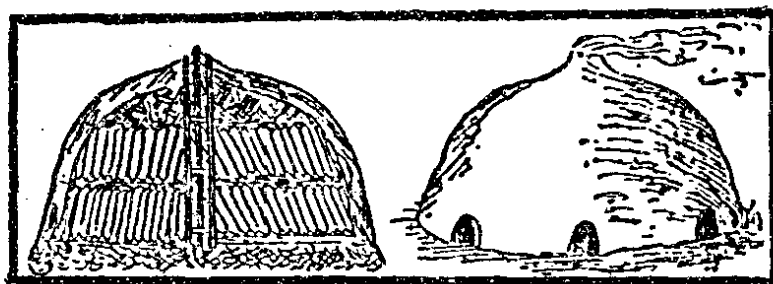


圖 101

空氣完全不通，火即熄滅，冷後取出，即為木炭。若燒時火力不到，燃時仍能生煙；若火力過大，則炭量減少。故製木炭須有相當之經驗。但用此法製木炭時，廢棄有用物質甚多，故近代多用乾餾法 Drydistillation 製造。

乾餾法係將鐵車 A, A 滿裝以木材，置入蒸餾室 B 內(圖102)，密閉室門，以 F, F 火焰徐徐熱之，經一晝夜，則木材中揮發性物質從 C, C 管

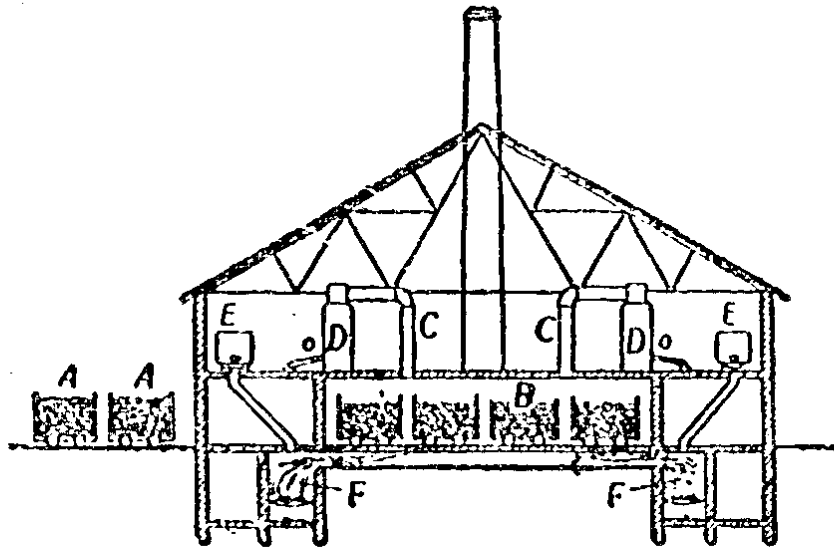


圖 102

流出；其不凝縮之氣體，可由 E, E 室導入爐中燃之，至木材內揮發性物質除盡後，令室稍冷，將室內鐵車移入他室中冷卻之，即得木炭。

木炭粗鬆多孔，孔中含有空氣，能浮水面，且能吸收多量之氣體。空氣中不潔之氣，可用木炭吸收之；水中不潔之物，亦可由木炭吸收，使變為清潔之水。但尋常多用為燃料。

【實驗126】 如圖 103 之裝置，取水銀盤一個，將滿盛氨氣之試管倒立其上。再取木炭一小塊，先於火焰燒至紅熱，即送入管內，當見氨氣漸為木炭吸收，水銀徐徐升入管內。

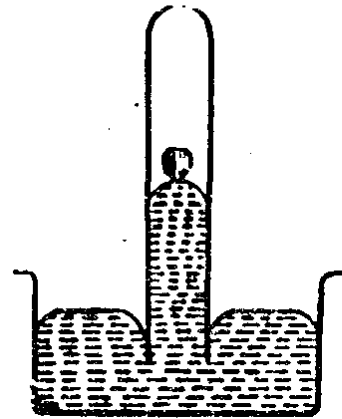


圖 103

木炭吸收氣體之性質，常

放出，當經過冷凝器 D, D 時，其中能成液體者即凝縮而自 O, O 管

利用以製成吸力甚大之多孔性物質，以供防禦毒氣之用。此種物質稱為**活性炭** Activated carbon。活性炭常用椰殼等較密之物質為原料。普通將椰殼等用一定之溫度製成鬆質之木炭，然後在空氣中加熱或通以高熱之蒸汽即得。此外亦有將未碳化之木質浸於含有少量氯化鋅之鹽酸中而製成者，其吸收氣體之效力均極優良。

(2) **焦炭** 將煤於密閉之窖中強熱之，以除去其揮發性物質如煤氣及煤焦油等，即成**焦炭** Coke。焦炭堅硬多孔，其色灰黑，常用為爐竈之燃料。其最要之用途為冶金術上用以還原金屬；又因其有耐酸性，故氣體洗滌塔內亦多用之。

(3) **骨炭** 將動物之骨，置鐵器中，隔絕空氣而熱之，即成**骨炭** Bone black。骨炭係粗鬆之碳質與磷酸鈣之混合物，有吸收溶液中色質之特性，工業上常利用之。初製之蔗糖，色不潔白，然若用骨炭濾過，即可變為潔白之糖；又若於藍澱溶液中，置骨炭少許，煮之至沸，少頃後，用濾紙濾過，則濾過之液即成無色。

(4)氣炭 乾餾軟煤時，附著於其甌之上部之固形物，稱爲氣 Gas carbon，爲由煤氣之分解而成者。其質緻密堅硬，富於導電性，故爲製電極之重要材料。

(5)油煙 將富於碳素之油類，置於空氣不甚流通之處，而燃燒之，即可分出油煙 Lamp black。油煙呈純黑色，常用製固形墨，普通墨汁，印刷油墨及黑色塗料等。

(6)純炭 燃燒蔗糖使化爲炭，與酸共煮沸之，以溶解其中之無機物。次於氫氣中灼熱之，以去其殘留之氫，再經洗滌，待乾，所得之炭，即爲純炭 Pure carbon。純炭可用製人造金剛石。

232. 金剛石 金剛石 Diamon 以南非洲爲其主要產地，其天然結晶形爲八面體（圖 104）。尋常所見類似結晶之鑽石，爲已經琢磨而成者。純粹之金剛石透明無色，然每因含雜質，故往往有色。硬度最大，光線折射率亦大，色澤甚美，爲

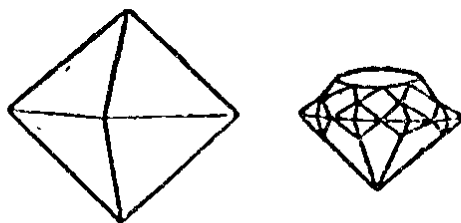


圖 104

其特長。將金剛石隔絕空氣而熱之，則變爲石墨；於氧氣中燒之，則氧化而成二氧化碳。

金剛石之無色透明者，稀少而價最昂；其含少許雜質；帶有黃色，綠色，薔薇色或藍色，稱爲寶石，皆用作裝飾品。灰黑色之金剛石可爲磨礱及刻劃玻璃之用；鑽礦石時亦用之。

金剛石爲純粹之碳質，故莫桑氏曾發明人造金剛石之法。其法係以純炭與鐵同置於坩鍋中，在電爐中強熱之，炭即溶於熔融之鐵內；繼將盛此混合物之坩鍋投入冷水中，則鐵驟然凝固，內部碳質忽受強壓結晶，一部變成金剛石。末後用酸溶去其鐵，用強氧化劑以氧化其餘殘之碳及同時生成之石墨，即得金剛石。惟概爲微小之結晶，尙未能供諸實用。

233. 石墨 石墨 Graphite 又名黑鉛，常作土塊狀及鱗片狀之結晶產出；色灰黑，有金屬光澤，質軟而滑；摸之滑膩，比重約爲 2.25，爲熱及電之良導體。酸類不能侵蝕，在氧中強熱之，則變爲二氧化碳。耐火性甚大，故其與黏土之混合物，可作坩鍋；劃於紙上，即留黑痕，與黏土混合燒之，可製

筆之心，塗於鐵面，可防止生鏽；抹於機械軸上，可減少摩擦，又可用作電極。其不純之天然產品，俗稱青灰，建築上常用之。我國以河南之商城縣出產石墨最多，他如察哈爾，綏遠及湖南耒陽縣亦均產之。

石墨之產地各國皆有，然近世多用硬煤為原料，在電爐中大量製造之。圖 105 為製石墨之電爐，長約 40 呎。

A 為石墨製成之電極，爐中

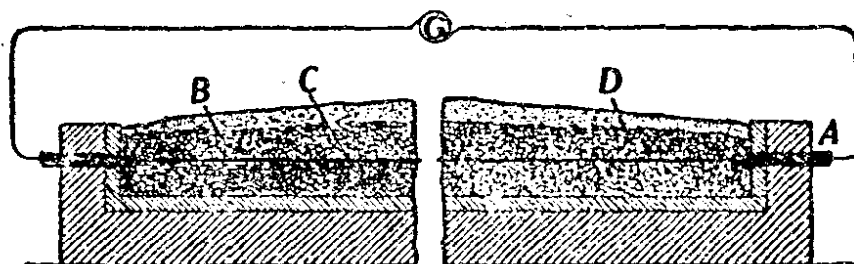


圖 105

裝以粗塊硬煤 (B) 幾滿，因煤為不良導體，故於中部，置一炭心 (C) 以導電流。另用砂與炭之混合物 (D) 蓋之，以隔絕空氣。今自發電機 G 送入強電流，硬煤即受電流所生之高熱，變為石墨。由此法製出之石墨，成分極勻，且無砂粒，故較天然產者為佳。

234. 碳之性質

(1) 物理性 各種炭皆為無臭無味之固體，絕

不溶解於水及別種溶劑，僅在極熱之電弧中能揮發，不經熔化而直接變為蒸氣。但其他性質，則頗多不同，茲列表比較如下：

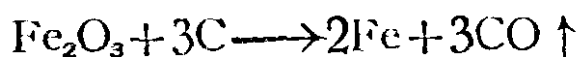
性 質	非 晶 質 碳	石 墨	金 剛 石
外 觀	黑色，非晶質	灰黑色，普通 為結晶	無色或略有 色之結晶
比 重	1.5—2	2—3	3.3
光 澤	幾無光澤	有金屬光澤	有美麗光澤
硬 度	無 定	柔 軟	硬度最大
對於熱及電 之傳導	除氣碳外均 為不良導體	良 導 體	不良導體

(2) 化學性 碳在常溫時頗不活動，除氟外不受任何元素及化合物之作用，故將木樁，電桿之下部灼焦之，則可保不朽。但炭在高溫能與氧，氫，硫等直接化合，亦能與多種金屬化合而成碳化物 Carbide，如碳化鈣(CaC_2)，碳化鋁(Al_4C_3)及碳化鐵(Fe_3C)等是也。炭於充足之氧中燒之，則變為二氧化碳；若氧不足，則成一氧化碳(CO)：





又碳在高溫與氧之親和力特大，故爲一強還原劑，常用以還原銅，鋅，鐵等之礦石。例如赤鐵礦 Fe_2O_3 與焦炭共熱之，則鐵即還原而出：



235. 二氧化碳之生成 當燃料燃燒，生物呼吸，動植物質腐爛時，均能生成二氧化碳 CO_2 Carbon dioxide. 試以玻管吹吾人之呼氣於澄澈之石灰水中，即變乳濁，此可證明吾人呼氣中含有二氧化碳。又若以玻筒罩燭焰上，少時後注石灰水於筒內，則亦變乳濁，此即爲由燃燒而生成二氧化碳之確證。此外火山口及礦泉中亦常噴出二氧化碳。

236. 二氧化碳之製法 通常用鹽酸與大理石或石灰石等含碳酸鈣 CaCO_3 之物質相作用以製之。其變化如下：



【實驗127】 置大理石或石灰石之碎塊於玻瓶內，以水溼之，後以稀鹽酸由漏斗漸漸滴入瓶中，則有二氧化碳發生。但同時稍生氯化氫，可先使通過水洗瓶以溶去之，

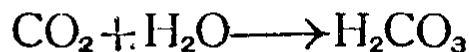
而後依向上排氣法收集之（以燭火近集氣瓶口，如滅，即為氣滿之證）。

工業上二氧化碳之製法有下列數種：

(1) 燃燒焦炭 以焦炭或木炭在充足之空氣中燒之，則生成二氧化碳：



但由此法所得之氣體，常混有氮氣，如將氣體壓入碳酸酳之溶液中，則二氧化碳被其吸收：



再用抽氣筒減去其溶液之壓力，則放出純粹之二氧化碳：



(2) 石灰石加熱 將石灰石置於窖中加熱，即生二氧化碳，同時石灰石變成生石灰 CaO ：



上列變化係可逆反應，故窖中生成之二氧化碳，須時時引出之，否則二氧化碳不能繼續生成。

(3) 碳酸氫鈉加硫酸 使碳酸氫鈉 NaHCO_3 與

硫酸作用，即生二氧化碳：



237. 二氧化碳之性質

(1) 物理性 二氧化碳通稱碳酸氣；為無色無臭之氣體，略有酸味。比空氣約重1.5倍，故可自此器傾入他器。於15°C.時，二氧化碳能溶解於等體積之水中；溫度愈低，壓力愈大，則溶解之量愈多。荷蘭水及啤酒等即於大壓力下，而溶有多量二氧化碳之溶液。在0°C.時加以35.5氣壓，則凝為無色之液體；此種液體近時儲於鋼筒中出售，以供製造清涼飲料之用。若將盛液體二氧化碳之鋼筒橫置之，開其活塞，使流入一布袋內（圖106），則該液體即為其自身之蒸發所冷卻，一部分變為白色雪狀之固體，而留於袋中，此固體蒸發時能令溫度大降，故常用之為冷劑。

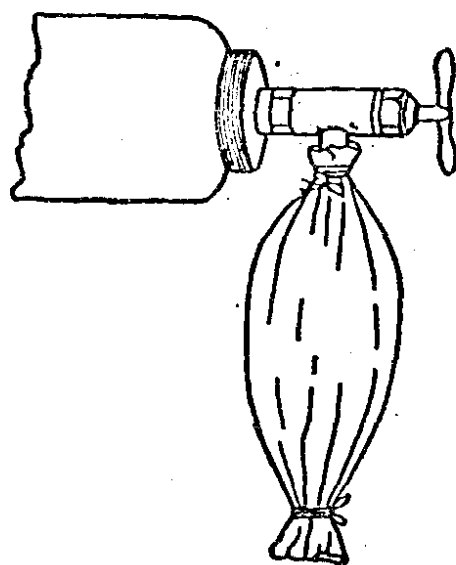
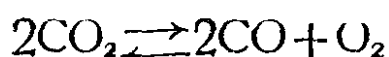


圖 106

(2) 化學性

(一) 不易分解 二氧化碳為一安定之化合物，不易分出其氧，故無助燃性。在 2000°C . 時僅有 18 % 分解：



但較活動之金屬如鎂，能燃於二氧化碳中，而令其析出碳分：



【實驗128】 如圖 107，取二氧化碳一瓶，以帶蓋之玻棒下端附以鎂條，先將鎂條燃著，隨即插入瓶中，則鎂條仍得在二氧化碳中繼續燃燒，瓶內當見有白粉及黑點發生，白粉為氧化鎂 MgO ，能溶解於稀鹽酸中；黑點為純碳素，不與任何藥劑起變化。俟瓶冷後，即注入稀鹽酸少許於其中，令氧化鎂溶解，即可分出其碳素。

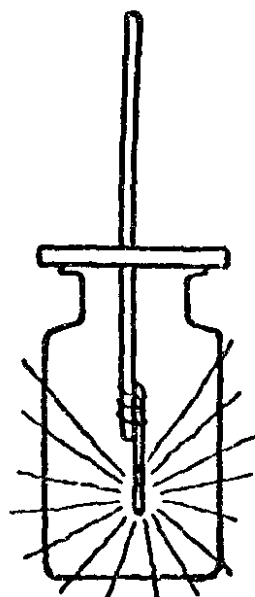
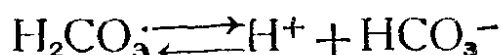


圖 107

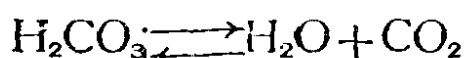
(二) 與水之作用 二氧化碳溶於水中，則一部分與水作用而成碳酸 H_2CO_3 Carbonic acid，故其水溶液顯酸性作用：



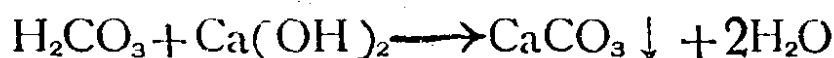
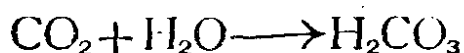
碳酸在水溶液中，僅如下式電離，故爲一弱酸：



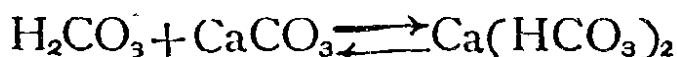
碳酸性不安定，將水溶液加熱，則又分解爲水與二氧化碳：



(三)與鹼類之作用 通二氧化碳於石灰水中，則生碳酸鈣之白色沈澱，其變化如下：



利用上列之變化，可以檢查二氧化碳。但石灰水通入二氧化碳過多時，則生成之碳酸鈣變爲可溶性之碳酸氫鈣 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ，故沈澱消去：



若將此液體加熱，則仍放出二氧化碳，而析出沈澱：



【實驗192】 於試管中盛澄清之石灰水 5 立方公分，將

二氧化碳通入其中。初通時，則見石灰水變成乳濁色；若通之稍久，則復成澄清之溶液矣。再將此溶液於燈上煮沸，以除去其過量之碳酸氣，則溶液復成乳濁色。

238. 二氧化碳之用途 二氧化碳無助燃性，故可用以滅火。圖108所示為一滅火器 Fire extinguisher，器內儲碳酸氫鈉溶液，器頂懸硫酸一瓶。遇火災時，將器倒置，則二液作用而生多量之二氧化碳，此時器內壓力甚大，故二氧化碳溶入水中者甚多，同時水即自旁管射出，利用二氧化碳以滅火。茲列其反應如下：

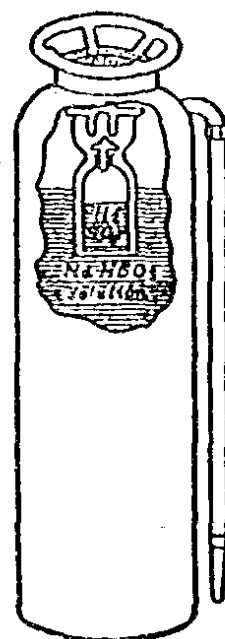
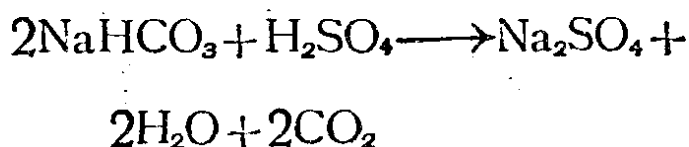


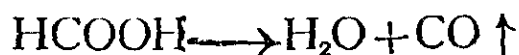
圖 108



二氧化碳在工業上；為製造碳酸鈉 Na_2CO_3 及碳酸鉛 PbCO_3 等之原料，又於夏季出售之清涼飲料亦廣用之。

又二氧化碳亦為植物之養料，蓋植物以葉孔吸取空氣中之二氧化碳，藉光化作用，輾轉生成澱粉質及纖維質等，存在於植物之體中，以供營養。

239. 一氧化碳之製法 將甲酸 HCOOH Formic acid 與濃硫酸混合加熱，則甲酸被硫酸吸去其中之水分，而放出一氧化碳 CO Carbon monoxide:



【實驗130】將濃硫酸加熱至 100°C . 左右(圖109), 然後使甲酸由漏斗徐徐滴入, 每滴一滴, 即見一氧化碳氣泡發生, 從導管逃出, 可用排水取氣法收集之.

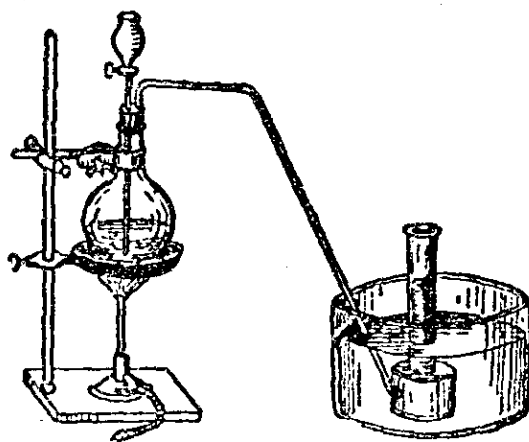
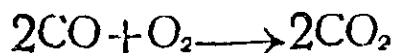


圖 109

240. 一氧化碳之性

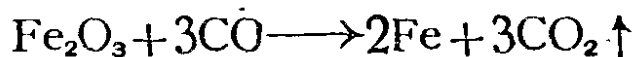
質 一氧化碳為無色無臭無味氣體, 比空氣略輕, 微溶解於水, 沸點為 -190°C . 極難液化.

一氧化碳在空氣中燃之, 則發淡青色之火焰, 與氧化合成二氧化碳:



【實驗131】取一氧化碳一瓶, 用火點著, 則見其火焰作淡青色. 燃畢試注入清石灰水於瓶中, 即變為乳濁.

一氧化碳又能自金屬氧化物中取氧, 故為一強還原劑. 赤鐵礦 Fe_2O_3 在鼓風爐中即多用一氧化碳以還原者也.



一氧化碳在日光中能與氯直接化合，而成光氣 COCl_2 Phosgene，此為一種劇毒之氣體，歐戰時曾用為窒息性毒氣之一：



又一氧化碳亦有劇毒，吸之頭昏目眩，多吸之則死，此因吾人血液中之血色質，與一氧化碳化合成一種紫紅色之物質，而失其輸送氧之能力故也。800 體積之空氣中有 1 體積之一氧化碳，約三十分鐘即可致人死命。冬日室內燃點煤爐，因氧氣不足，以致中毒而死者，職是之故也。

【實驗132】 取動物之鮮血（未凝固者）20立方公分，用蒸餾水 20立方公分稀釋之。試通入一氧化碳於血液中，即見其血色漸呈暗紅，若久放置之，則可成為沈澱。

241. 煤 煤 Coal 為古代植物長久埋沒於地下，逐漸碳化而成。煤因碳化程度之深淺，遂有泥煤，褐煤，煙煤及無煙煤等多種。各種煤生成時之逐漸變化，可用圖 110 表示之。圖中 A B C D 為未經變化之植物纖維，中含碳、氫、氧、氮及少量之灰分（礦物質），及變成泥煤，則氫、氧、氮、皆略減少。

故其面積縮為 DCHG; 但氫氧等揮發較

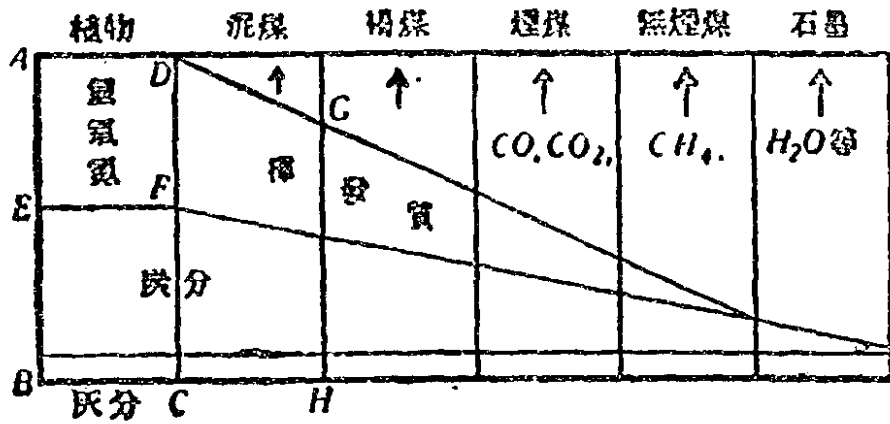


圖 110

多，碳則失去較少，故泥煤中碳分之百分率即無形增加。如此變化至無煙煤，則含碳分最多，揮發質最少。故煤歷時愈久，其質愈佳。至石墨則揮發物排除淨盡，僅餘碳分及少量礦物質而已。茲就各種煤之形性分述於下：

(1) 泥煤 泥煤 Peat 為由植物變成之初級煤，色有黑有褐，通常在礦床之上層者，仍留植物之痕跡，在下層者，則呈纖維狀者甚少，且質較緻密，色較濃厚。最佳之泥煤約含碳 50%—60%，易於燃燒，燃時發煙甚多，其每公分之發熱量約為 3500—4500 卡。初採得之泥煤含水分甚多，不便燃用，若將其熱至 150°C，而後用壓力榨去水分，則其每公分之發熱量可增至 5000 卡以上。

(2) 褐煤 褐煤 Brown coal 亦名木煤 Lignite, 其在植物變煤之階級中較泥煤更進一級, 多帶褐色, 然亦有黑褐色者. 其斷面多呈貝殼狀, 殆無光澤, 比重約為 1.2—1.5, 硬度在 2—3 之間. 褐煤約含碳 60%—70%, 燃時發無光之長焰, 生煙甚多, 每公分之熱量為 4000—6500 卡.

(3) 煙煤 煙煤 Bituminous coal 較褐煤碳化之程度更高, 色黑質軟, 約含碳分 70%—90%, 燃時發長火焰, 生煙甚多, 每公分之發熱量約在 6500 卡以上.

(4) 無煙煤 無煙煤 Anthracite 又名硬煤, 碳化之程度, 至此已甚完全, 再高者惟有石墨而已. 無煙煤呈漆黑色, 有貝殼之光澤, 所含碳分在 90% 以上. 其每公分之發熱量約為 6100—7600 卡. 此種煤除為家庭中之最好燃料外, 冶金廠中需要甚多, 又製水煤氣時亦需無煙煤, 因其含揮發物少, 火焰潔淨故也.

煙煤及無煙煤為天然燃料之最佳者. 世界產煤最富之國, 為美國及英國. 我國煤之儲量, 據前

實業部調查之報告，約為 248,287,000,000 噸，居世界煤產國之第三位。

242. 煤氣 煤除含碳分外，尚有少量之氫，氧，氮，硫諸成分。如隔絕空氣而強熱之，則此等成分，變為揮發性之物質而蒸出。若從蒸出物中除去在常溫為液態之煤焦油，難燃燒或不燃燒之氮及二氧化碳，及有毒物質如硫化氫等，則末後所得者即為煤氣 Coal gas.

在實驗室中可用圖 111 之裝置製造煤氣。其法即盛煤末於鐵製或瓷製之曲頸甌 A 內，以炭火強熱之，將發生之氣體，先導入空玻璃瓶 B 內冷卻之，次以水洗瓶 C 洗滌後，於水上收集之。此時殘留焦炭於 A，凝結

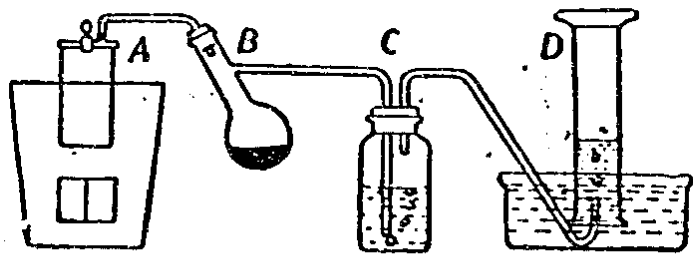


圖 111

黑色之焦油於 B 又分盛 C 瓶之洗滌液，而各加石灰水，乙酸鉛溶液及奈斯拉液 Nessler's solution, *

* 先溶解碘化汞 (HgI_2) 與碘化鉀之溶液，使成 K_2HgI_4 ，再加入氫氧化鉀液，即成奈斯拉液。此液為鑑別氮最銳敏之藥劑。

則各呈白色，黑色及褐色，因得檢出其含有二氧化碳，硫化氫及氨。

工業上用圖 112 之設備製造煤氣。法以煙煤置入多個平列之陶土蒸餾甌 A 中，密閉加熱蒸之；則煙

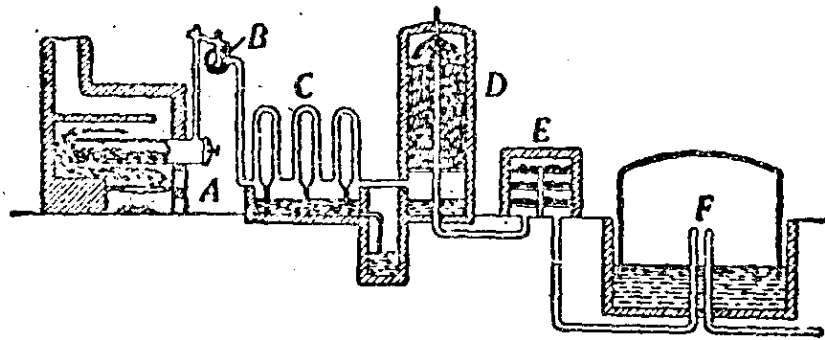


圖 112

煤中揮發性物質均化氣蒸出。此蒸出之氣體，先通過水封總管 B，以凝去大部之煤焦油；次通過彎曲之冷凝器 C，以完全凝出焦油及溶去一部之氨；再通過滿儲焦炭之洗塔 D，以完全溶去氨及一部之硫化氫。最後通過儲有熟石灰及氧化鐵之淨製器 E，則熟石灰吸去二氧化碳，氧化鐵吸去硫化物，末後所餘之氣，即煤氣 Coal gas；導入蓄氣池 F 中儲之再由鐵管送至各處使用。

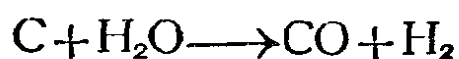
煤氣為多種氣體之混合物，其各氣體體積之百分

比，約如下表所示：

H ₂	46%
CH ₄	38%
CO.....	12%
C ₂ H ₄ (乙炔) 及其他碳化氫.....	3%
N ₂ 及 CO ₂	1%

煤氣之成分，幾均為可燃之氣體，故為氣體燃料中之最佳者，燈，暖爐，廚房，實驗室及工廠等，常用之為燃料。歐美各大都市多有煤氣廠之設備，我國僅上海有之。惟煤氣因含氧化碳，故有毒性。室內裝置煤氣管時，須求嚴密，勿令煤氣洩漏，以防中毒。

243. 水煤氣 以水蒸氣通過紅熱之焦炭或無煙煤，則生一氧化碳及氫之混合物，稱為水煤氣 Water gas:



水煤氣除含等體積之氧化碳及氫氣外，尚混有二氧化碳 4—7% 體積，氮 4—5% 體積及氧 1% 體積。此氣幾可完全燃燒，發熱量甚大，可用為蒸汽

機關之燃料，又可供鍊鋼之用。

水煤氣燃時發淡青色之火焰，如用以點燈，須混入能發強光之未飽和碳氫化合物，如乙烯 C_2H_4 及乙炔 C_2H_2 等。其

法係於圖 113 所示左方之爐中，交互通入空氣及水蒸氣，使先生水煤氣；更以石油潑於中間塔中之熱磚上，使與

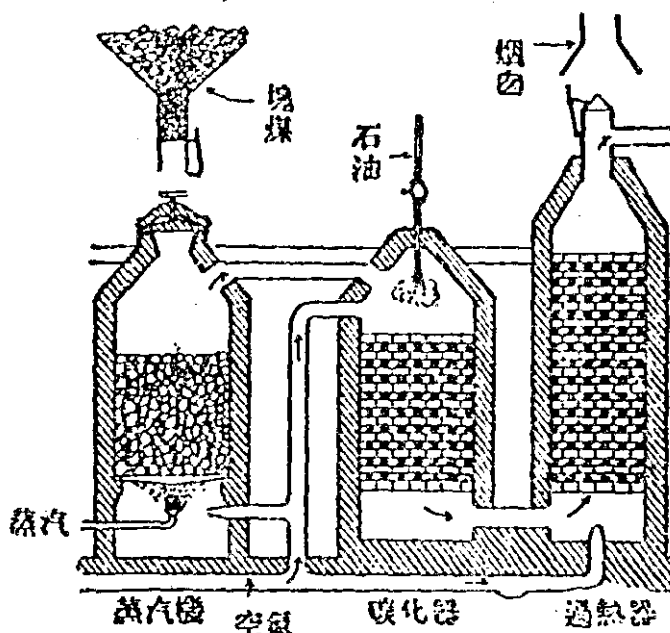


圖 113

水煤氣相混；再使此混合氣體通過右方之過熱器 Superheater，則混於水煤氣中之石油分裂為未飽和之碳氫化合物。此種混有未飽和碳氫化合物之水煤氣，稱為碳化水煤氣 Carburetted water gas。

244. 發生氣 用一直立之煤爐(圖114),由下方通入空氣及水蒸氣，則與爐內燒紅之煤相作用，而生成發生氣 Producer gas. 其主要之成分為氮，氧化碳及氫氣；此外常兼含少量之二氧化碳及沼氣。

發生氣之發熱量較小，故其火焰之溫度亦甚低；然人造之氣體燃料以此為最賤。凡需火力調勻而不用高熱之工業，常用之為燃料。

245. 天然氣 由地中噴出，不加人工製作之可燃氣體，稱之為天

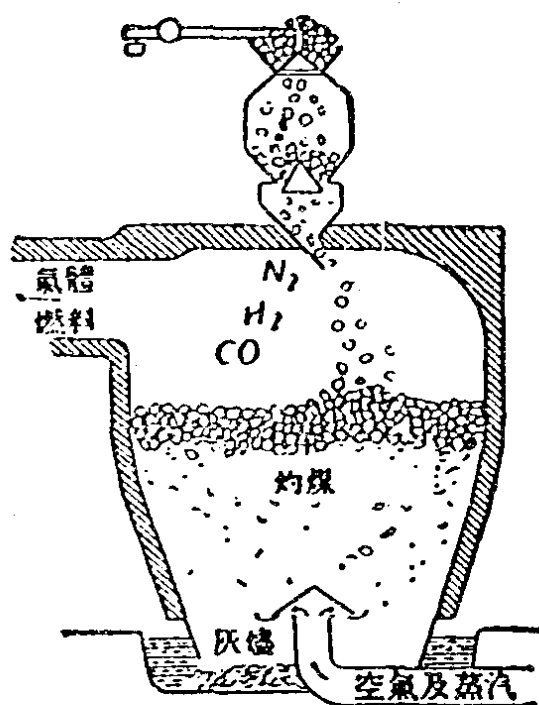


圖 114

然氣 Natural gas；其產地多與石油同在一處，其主要之成分為沼氣 CH_4 ，約占體積百分之九十。此氣幾可完全燃燒，發熱量頗大；以鐵管由地中引出，可為製玻璃及他種工業上之燃料。在美國產出最多，我國四川省之自流井亦產之，常供煎鹽之用。

246. 火焰 凡氣體物質燃燒時常生火焰 Flame. 煤油及蠟燭等雖非氣體，然燃時亦能生焰者，實因此等物質燃燒時，均先化為氣體故也。燭火初熄，則有白煙上昇，是即化氣之證。至固體物質之不易

化氣者如木炭，鐵絲等，則燃燒時祇熾燒而無火焰，火焰由焰心，內焰及外焰三部分合成(圖 115)。

(1) 焰心 爲火焰中心之暗黑部分，由將燃燒之可燃性無色透明之氣體構成，在燭火則此氣體爲燃燒熱所氣化之蠟之蒸氣。

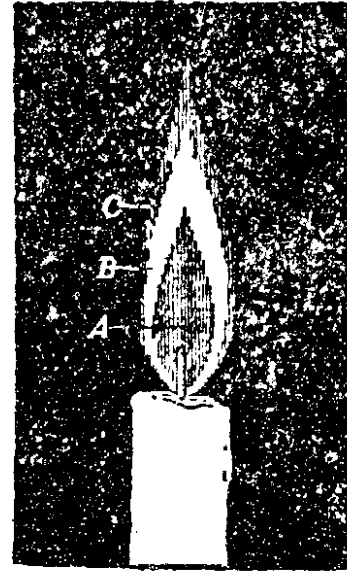


圖 115

(2) 內焰 爲包圍焰心而最光亮之部分；凡由焰心送來之可燃性氣體如碳氫之化合物，均於此處分解，所生氫氣完全燃去，而游離之碳則被灼熱而發光輝。又此部分因灼熱之碳而呈強力之還原作用，故又名爲還原焰 Reducing flame。

(3) 外焰 爲火焰最外部無光輝之部分；因空氣之供給充足，故燃燒完全，由內焰送來之碳亦氧化而成碳酸氣。此部分含有強熱之空氣而呈氧化作用，故又名氧化焰 Oxidizing flame。

【實驗133】 以細玻璃管一端插入燭焰之焰心，則有氣體從管之他端放出，以火點之，即可燃著(圖 116)，此

可證明在火焰之焰心確係未燃之氣體。

【實驗134】 平持白色之厚紙一張，壓於燭焰上，少頃取下，則有一黑煙圈附於紙上，圈內空白無垢。此可證明在火焰之內焰確有碳分析出。

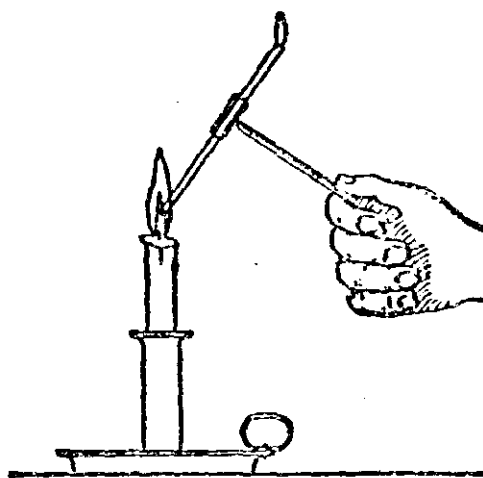


圖 116

【實驗135】 橫持火柴一枝，插入煤氣之火焰中（圖117），則見在外焰之一段先燃，在焰心之一段後燃，此可證明在外焰之溫度最高，在焰心之溫度最低。

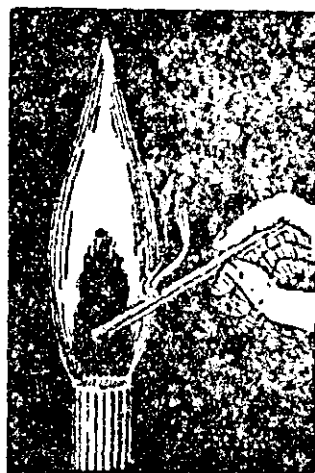


圖 117

247. 火焰光亮強弱之原因

關於火焰光亮之強弱原因，有以下三端：

(1) **固體質點之關係** 火焰之光亮與否，恆視焰中有無固體質點而定。例如氫氣之火焰無光，然使之射於生石灰上，則因焰中有固體存在，故發強光。燃鎂帶而能生強光者，亦因焰中有氧化鎂

MgO 之細粉也。又尋常煤氣燈不若帶有煤氣罩者之光亮，即因此罩上帶有氧化鈦等固體物質之故。

(2) 氣體密度之關係 加大壓力於被燃之氣體，則火焰光亮較強，否則光亮較弱，可見氣體之密度愈大，則火焰之光亮愈強。燭在高山上燃之，不若在地面上燃時光亮，即因山上空氣較平地稀薄，壓力減小，而火焰中氣體之密度，亦隨之減小故也。

(3) 火焰溫度之關係 若使煤氣經過極冷之管，而後點之，則煤氣焰之光亮較弱，若先加熱，而後點之，則光亮較強，此火焰與溫度之關係也。

248. 安全燈 凡物質須熱至一定之燃點，始能燃燒；若將其溫度減低，則燃燒停止。此理可以實驗證明之。

【實驗136】 取銅絲網或鐵絲網一片，蓋於燈焰之中央，則見火焰不能透至網上(圖 118 A)。此因火焰之熱，被網傳散，而網上氣體之溫度未能達到其燃點也。又銅絲網

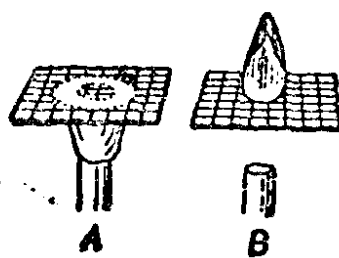


圖 118

若橫置火焰上稍久，令可燃之氣體通入網上，則在網上點火而生焰，網下無之(圖 118 B);此亦因網上之熱被網散去，故火焰不能延及網下。

由上知藉金屬網之傳熱，可以阻隔火焰，煤礦中之安全燈 Safety lamp 即本此理製成。安全燈之構造，舊式以一鐵絲網罩於油燈上，即成(圖 119 A)。以此燈

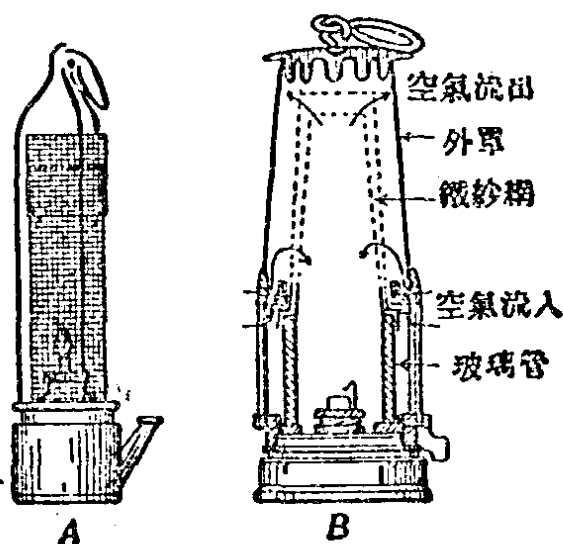


圖 119

入礦，則礦內雖有可燃性氣體，但只在網內燃燒。網外溫度因網之散熱而較低，故網外氣體不致發火爆炸。新式之安全燈(圖 119 B)，鐵絲網之外，更加以金屬外殼。如此可使空氣流通，以減低火焰與鐵絲網之溫度。用之甚為安全。

問 題

- (1) 如何能證明金剛石及石墨皆由碳元素構成?
- (2) 試簡單解答以下各題: (a) 用墨寫之字，久不變色，何故? (b) 埋木樁於地中，往往先將其下端燒焦，是何用意? (c) 用何簡單方法能證明空氣中含有二氧化碳? (d) 何以

汽水瓶打開時，有泡沫湧出？(c)吸入一氧化碳何以使人中毒？

- (3) 有氮，一氧化碳及二氧化碳各一瓶，如何辨別之？
- (4) 使二氧化碳通過：(a)燒著之鎂，(b)燒紅之炭，(c)石灰水，各起何變化？試用方程式表明之。
- (5) 何以二氧化碳可用以救火？試舉三種理由。
- (6) 述煤火爐口常發青色火焰之理由。
- (7) 試列表比較二氧化碳與一氧化碳之性質。
- (8) 試寫出下列各作用之方程式：(a)碳與氧化銅之作用，(b)一氧化碳與氧化銅之作用，(c)二氧化碳與氫氧化鈉溶液之作用。
- (9) 試就二氧化碳及一氧化碳之分子量，以計算其對於空氣之比重。
- (10) 製造木炭之方法有幾？試比較各法之優劣。
- (11) 煤氣有毒，但燃時則否，何故？
- (12) 如何製造水煤氣及發生氣？二者各有何用？
- (13) 木炭燃燒，何以常無火焰？如有時生焰，其故安在？
- (14) 火焰共分幾層？其各層之情況若何？
- (15) 何謂還原焰及氧化焰？
- (16) 火焰之光亮有強有弱，試述明其原因。
- (17) 述製安全燈之原理。
- (18) 欲使含碳90%之無煙煤一噸完全燃燒，須用氧氣若干？

第十八章 有機物及食品

249. 有機物之意義 構成有機體之物質如棉花，羊毛，皮革，魚，肉，木材以及蔗糖，澱粉等，皆稱為**有機物** Organic compounds. 蓋此等物質均直接間接取之於動植物體中，昔人謂組成此等物質，實由於動植物體中具有一種不可思議之**生活力** Vital force，決非人力所能仿造，因此化學家將屬於礦物界之物質，稱為**無機物** Inorganic compounds, 即以研究無機物之學問稱為**無機化學** Inorganic chemistry; 其研究有機物之學問，則稱為**有機化學** Organic chemistry.

此種界說久為世人所採用，及至法人拉瓦錫始就有機物之性質，加以深切之研究，乃知有機物之種類雖多，而其成分卻甚簡單，據分析之結果，以碳，氫，氧三元素為主體，此外尚含氮，磷，硫等成分。至1828年德人阜奧 Wöhler 偶由**氰酸銨** Ammonium cyanate 溶液蒸發而獲取**尿質** Urea, 因此所謂有機物

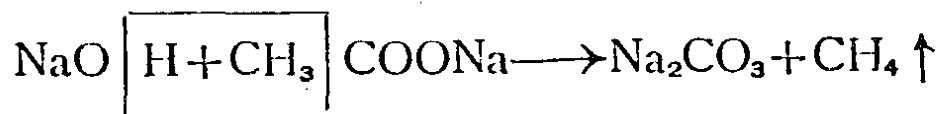
之基本觀念，爲之搖動。蓋尿質乃當時所指爲有機物，非人工所能擬造者，而氰酸銨卻爲人工所能擬製，當時認爲無機物者也。自此發見以後，有機物與無機物，在根本上已無從區別。實則各種有機物皆以碳爲主要成分，故所謂有機物者實可稱爲碳化合物 Carbon compounds，而有機化學亦可稱爲碳化合物之化學 Chemistry of carbon compounds。惟今日學者所以仍沿用有機物與有機化學之名者，則因此等化合物種類繁多，分門別類，所以便於研究者耳。

250. 碳化氫 碳之化合物據現時已知之數，已超過二百萬種。此二百餘萬種之大部分具有複雜之構造，所以研究碳化合物者，常以研究碳與氫之化合物開始。蓋此種化合物不但構造簡單，且大部分之複雜碳化合物，皆可視爲由其變換若干原子而成也。此種化合物總稱之爲碳化氫 Hydrocarbons，簡稱爲氫。

碳化氫之種類甚多，天然產者或爲工業之產物皆有，且皆有重要之用途。爲研究便利起見，常依各

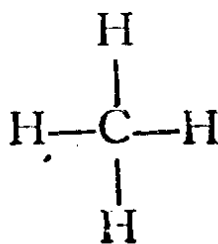
種化合物之性質，分爲若干系 Series. 每系化合物皆有一定之構造。茲分節研究於後。

251. 甲烷 碳化氫中之最簡單者，當推甲烷 CH_4 Methane, 或稱沼氣 Marsh gas. 此氣體常存於沼澤之污泥中，由植物質腐敗後分解而生。試用竹竿攪動池河淺水之處，有氣泡升至水面者，是即沼氣。在實驗室中，可用無水乙酸鈉 CH_3COONa Sodium acetate 及氫氧化鈉混合加熱而得之：

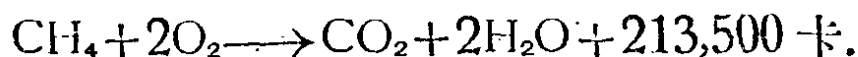


【實驗137】 如圖 5 之裝置，將固體氫氧化鈉 2 公分與無水乙酸鈉（乙酸鈉常含有三個結晶水 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，故須先於鐵盤內灼熱，令其結晶水蒸發，由粉狀變爲熔融體，冷後搗碎用之可也）粉末 5 公分，在研鉢中研細混和，再裝入硬試管中，與製取氧氣之法相同，可由水槽上捕取數瓶以供實驗。

甲烷僅由碳氫二元素化合而成，其構造式如下：

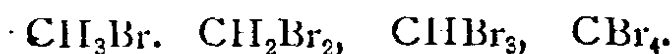
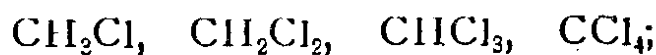


甲烷在天然氣，煤氣，石油礦及煤礦中均含有之，亦為石油諸成分中之最簡單者。係無色無臭無味之氣體，在空氣中燃燒，成淡青色火焰，並發生多量之熱；但與空氣混合，燃時易致爆炸。



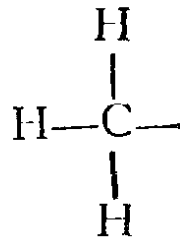
【實驗138】 取沼氣一瓶，以一同大之空瓶覆於其上，試抽去其玻片蓋，令沼氣與空氣混合，再試以火點之，即發大聲響。

若與氯及溴繼續作用，則可生成下列各化合物：

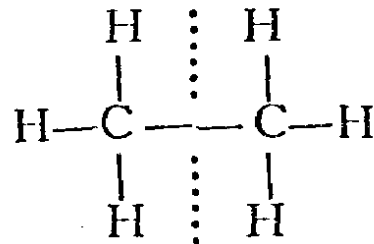


碘則不能直接與之化合，但碘之化合物稱曰**三碘甲烷** CHI_3 , Iodoform 者，得由間接方法製之，為外科上良好之防腐劑，通常稱為**黃碘**，因其呈鮮明之黃色也。**三氯甲烷** CHCl_3 Chloroform 亦為外科上有效麻醉劑，亦由間接方法製造。

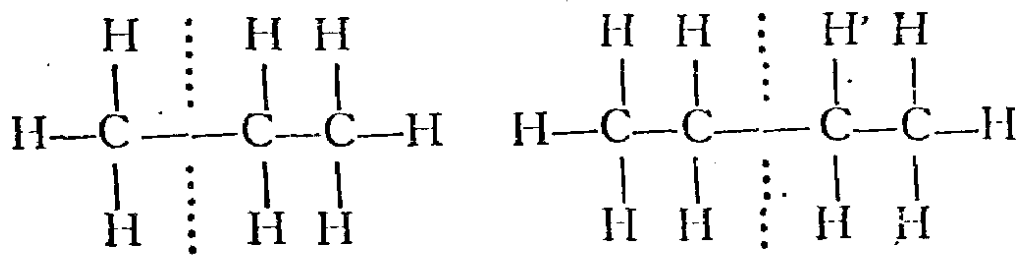
252. 烷系烴 於甲烷分子內，除去一氫原子，則其所剩餘之 CH_3- ，稱曰**甲烷基** Methyl radical, 甲烷基之構造為：



係一價之原子團，猶之 $[\text{NO}_3]$, $[\text{ClO}_3]$, $[\text{IO}_3]$ ……等之原子團也。若兩個甲烷基互相結合，則成爲乙烷 C_2H_6 Ethane:



而 C_2H_5- ，則稱曰乙烷基 Ethyl radical. 甲烷基與乙烷基結合，則成爲丙烷 C_3H_8 Propane; 而兩個乙烷基結合，則成爲丁烷 C_4H_{10} Butane; 如



丙烷

丁烷

依此類推，則可得多數互相關聯之化合物：

1. 甲烷 Methane $\text{C H}_4 \dots \text{C H}_3$ — 甲烷基

2. 乙烷 Ethane	$C_2H_6 \cdots C_2H_5$ — 乙烷基
3. 丙烷 Propane	$C_3H_8 \cdots C_3H_7$ — 丙烷基
4. 丁烷 Butane	$C_4H_{10} \cdots C_4H_9$ — 丁烷基
5. 戊烷 Pentane	$C_5H_{12} \cdots C_5H_{11}$ — 戊烷基
6. 己烷 Hexane	$C_6H_{14} \cdots C_6H_{13}$ — 己烷基

.....

由上列各種碳氫之分子式觀之，可知其相鄰兩化合物之成分，均有 CH_2 之差，並均得以 $C_n H_{2n+2}$ 之公式總括之。故此等化合物，總稱為同系物 Homologues，可歸為一類，猶之氟，氯，溴，碘同屬於成鹽族元素也。化學上亦稱為烷系烴 Alkanes，或稱為石蠟系 Paraffines。

253. 石油 石油 Petroleum 多由古代鹽水產之動植物之脂肪，在地中受強熱及大壓力而變成者，為茶褐色濃厚之液體，多滲積於巖石之孔隙中，故名石油。世界各國石油之儲量以英國為最富。我國以陝西、山西、甘肅、貴州、四川等省為最多，然已經開採者寥寥無幾，故民間所用者，大部分為舶來

品也。

石油爲多種之烷系烴混合物，計自甲烷至戊烷，在常溫時爲氣體，石油井中噴出之氣體內含之，自己烷至十七烷爲液體，即石油之主成分，自十七烷以上，則爲固體矣。故將石油加熱時，沸點低者先蒸出，沸點高者後蒸出。再將自石油井中取出之原油 Crude petroleum，依種種之溫度分餾之，可得以下各種有用物質：

(1) 揮發油 在 $40^{\circ}-150^{\circ}\text{C}$. 蒸出者爲揮發油 Volatile oil, 係無色易流動之液體，性易揮發，著火溫度甚低，不能供點燈用，可以製造假漆，及爲油類之溶劑。又汽車及飛機上所用之氣油 Gasoline, 其主成分爲 C_6H_{14} , 亦爲揮發油之一種，係於溫度 $70^{\circ}-90^{\circ}\text{C}$. 間蒸餾而得者。

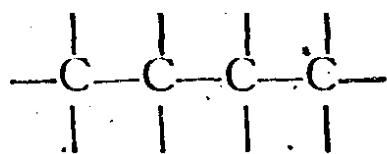
(2) 燈用油 在 $150^{\circ}-300^{\circ}\text{C}$. 蒸出者爲燈用油 Lamp oil, 即普通之煤油 Kerosene, 其主成分爲 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, 係無色之液體。此油除供點燈用外，又爲發動機之重要燃料。

(3) 重油 自 300°C . 以上之溫度蒸出者爲重

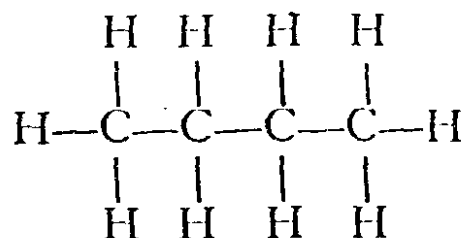
油 Heavy oil, 將重油更分餾之可得主成分爲 $C_{16}H_{34}$ — $C_{17}H_{36}$ 之柴油 Fuel oil, 主成分爲 $C_{17}H_{36}$ — $C_{20}H_{42}$ 之機器油 Mechanic oil, 主成分爲 $C_{22}H_{46}$ — $C_{23}H_{48}$ 之石脂 Vaseline 及主成分爲 $C_{24}H_{50}$ 之石蠟 Paraffin. 機器油爲黏稠之液體, 用於機械樞軸, 以減摩擦力; 又用作汽車及軍艦上之燃料, 因可減少載量以增速率; 傾布海面以防波浪也. 石脂爲白色或淡黃色之糊狀黏質, 可用作藥膏及封蠟; 又爲製化妝品之原料. 石蠟爲白色之固體, 可製造洋燭及油印用之蠟紙等.

(4) 瀝青 末後蒸剩之渣滓, 爲一種黑色之固體, 稱曰瀝青 Petroleum Pitch, 可用以鋪路, 又可用作燃料.

254. 烷系以外之碳化氫 碳化氫除烷系外, 由其構造上之差別, 可生成許多碳化氫. 惟在烷系各化合物中; 其碳鏈 Carbon chain 均各以一價相聯, 如:

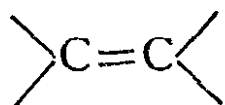


其餘各價，均以氫原子補足之，如：

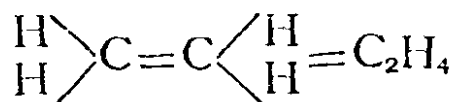


如是之碳鏈稱爲單聯結 Single bond; 如此之化合物稱爲飽和化合物 Saturated compounds.

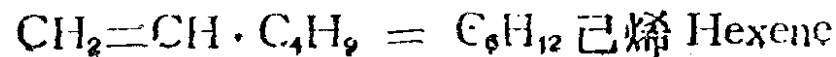
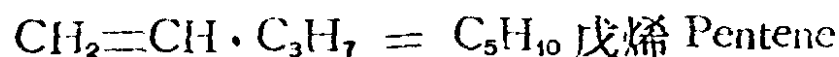
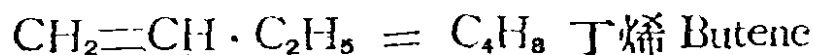
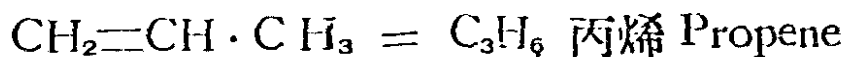
碳化氫中除單聯結外，又有雙聯結 Double bond 者，如：



其餘各價，則以氫原子補足之，如：

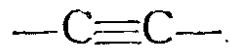


依上式所成之碳化氫稱爲乙炔 C_2H_4 Ethene. 於乙炔分子內，除去一氫原子，依次以甲烷基，乙烷基…等補足之，亦可得許多同系物：

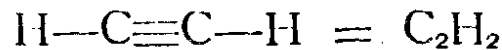


由上列各種碳化氫之分子式觀之，可知其相鄰二化合物之成分均有 CH_2 之差，且皆得以 C_nH_{2n} 之公式總括之，故總稱為烯系烴 Alkenes.

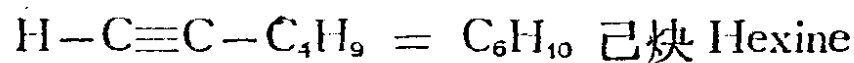
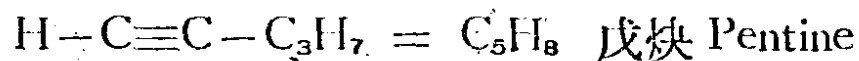
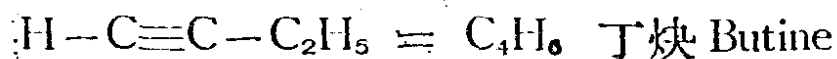
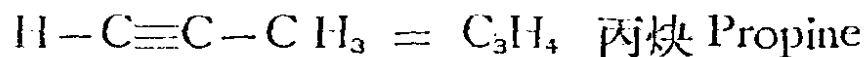
碳化氫中更有成爲三聯結 Triple bond 者，如：



其餘各價，亦以氫原子補足之，如：



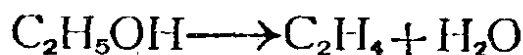
依上式所成之碳化氫稱爲乙炔 C_2H_2 Ethine. 於乙炔分子內，除去一氫原子，依次以甲烷基，乙烷基，……等補足之，亦可得許多同系物：



由上列各種碳化氫之分子式觀之，可知其相鄰二化合物之成分亦均有 CH_2 之差，且均得以 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 之公式總括之，故稱之曰炔系烴 Alkines. 此等化合物又總稱為未飽和化合物 Unsaturated compounds.

255. 乙炔 乙炔之少量存於煤氣中，在實驗室中

常用硫酸或磷酸與酒精作用，使酒精失水而得。其反應如下：

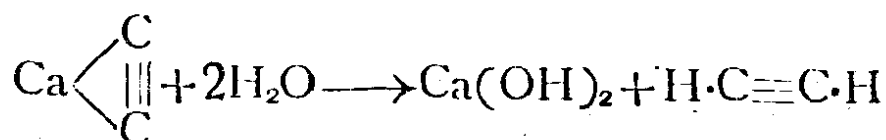


工業上製法，常以酒精蒸氣通於 500°C . 時盛有高嶺土之鐵管而得。此時高嶺土用作接觸劑，反應同上式。

乙烯為無色而有特臭之氣體，略溶於水，燃燒時則發光亮之火焰。與空氣混合遇火時，亦能爆炸。此氣體可用為一種腐爛性毒氣稱為芥子氣 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2\text{S}$ Mustard gas 者之原料，即以乙烯通於一氯化硫而成：



256. 乙炔 將水滴於碳化鈣 CaC_2 Calcium carbide 上，即可生成乙炔 Acetylene 的氣體，俗稱電石氣：



【實驗139】 取試管盛水滿十分之八，試投入碳化鈣一小塊，即見碳化鈣與水作用，發生乙炔。初生時若即以火引之，恆作爆炸之聲而燃燒，若俟空氣排淨後再點

之，則燃時無聲。燃燒時放出碳素甚多，火焰作黃色。

乙炔為無色之氣體，其純粹者無臭，但通常因碳化鈣中混有含磷之化合物，與水作用而生成磷化氫，故常具特臭；性頗毒。燃燒時發強光，可供點燈之用。若與氧氣混合燃燒，可得較氫氧焰更高之溫度(2700°C.)，可

供熔化，切斷及接合鋼板鐵條之用，通常稱之曰氧炔吹管 Oxyacety-



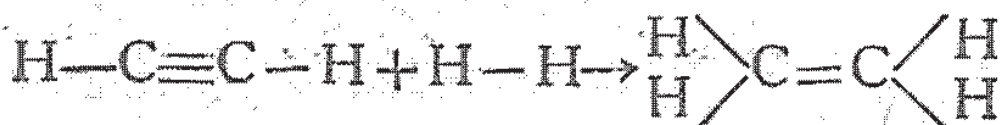
lene blowpipe

圖 120

(圖120)，其火焰稱曰氧炔焰 Oxyacetylene flame. 與氧氣混合燃燒時之反應如下：



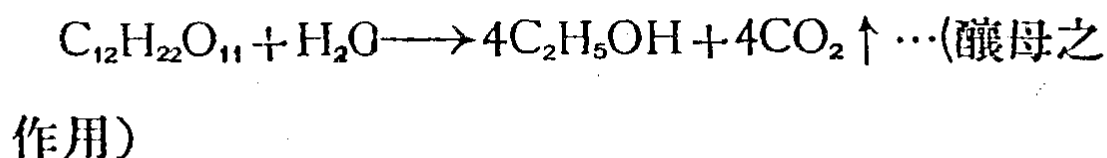
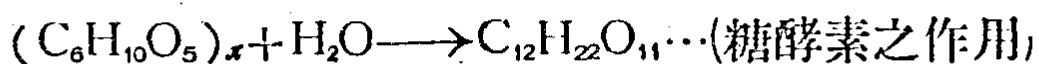
若以鎳粉為接觸劑，將氫氣加入乙炔分子內，則可增高其飽和程度，或成為飽和化合物：



乙炔

乙烯

60°C 之溫度，則由麥芽中所含糖酵素 Diastase 之作用，澱粉即分解而成麥芽糖。再於麥芽糖中加入釀母 Yeast，則麥芽糖更分解而成乙醇 C_2H_5OH Ethyl alcohol，或稱酒精 Spirit of wine，同時發生二氧化碳，其變化如下：



麴* 爲具有上列兩種作用之酵素，故工業上多用麴作用於米、麥、馬鈴薯等類之澱粉，以製酒精。但由醱酵後所得之溶液，其內祇含酒精自 15—20%，故須用蒸餾法蒸餾之，可得含 96% 之酒精，是爲市售之普通酒精。又於醱酵後所得之溶液中，加入氧化鈣而加熱之，以除去水分，再用蒸餾法蒸餾之，可得含水不滿 1% 之純酒精 Absolute alcohol。

乙醇爲無色易流動之液體，有爽快之香味。於 15°C 時之比重爲 0.79。能溶解多種有機物。性易揮發，其沸點爲 78°C。冰點爲 -130°C。點火則發淡青

* 此種酒精之製成，在米粒中生糖化醱質。

色之火焰而燃燒，生成二氧化碳及水：



酒精燃燒時之光度雖弱，而熱度甚高，故可用為發動機關之燃料。此外酒精又為製造假漆；香水及藥酒等之重要原料。又因其冰點甚低，故用以製造測低溫之溫度計；因其有防腐性，故用以保藏動物標本，用途極廣。我國向來所用者皆為舶來品，今亦已能設廠自製矣。

酒精又為酒類之主成分，* 故向來多用以製造飲料。歐美各國對於飲用之酒精，皆課重稅。故每於酒精中混以少許之毒物如木精及揮發油等，使不能供飲用，可免課稅，稱為變性酒精 Denatured alcohol

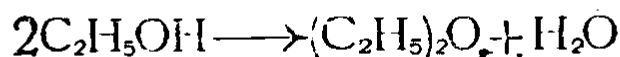
259. 甘油 甘油 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ Glycerine 可視為丙烷 C_3H_8 中之三原子氫，易以三個氫氧基而成，故亦為醇類之一種。常自脂肪及油類中製取之，為製肥皂及脂酸工廠之副產物。係無色之黏稠液體，味甘，性能吸水，故婦女用為塗面之香脂。

*酒精之含量：麥酒約 3—4%，葡萄酒約 10%，紹興酒約 12%，威士忌，白蘭地及燒酒約 50%，

將甘油加濃硝酸與濃硫酸之混合液處理之，則可以製得硝化甘油 $C_3H_5(O\cdot NO_2)_3$ Nitro-glycerine.

硝化甘油爲微黃色油狀之重液體，炸性猛烈，製造運輸，均極危險。但混以浮石，細砂，泥土，木屑等，則可減少其危險性。1867年諾貝爾 Alfred Nobel 嘗用矽藻土 Tripoli 吸收硝化甘油爲炸藥，卽世界知名之甘油炸藥 Dynamite，至今仍沿用之。

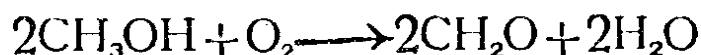
260. 乙醚 將乙醇用濃硫酸處理而加熱之，則乙醇失去水分而成乙醚 $(C_2H_5)_2O$ Ethyl ether，或簡稱爲醚 Ether。其反應如下：



乙醚乃由氧原子聯結兩個乙烷基 C_2H_5 而成，爲無色易流動之液體。沸點 $34.5^\circ C$ ，故極易揮發。如吸其蒸汽較多，能使人失去知覺，故在外科醫術中常用爲麻醉劑。類醚又爲多種有機物之良好溶劑，故在工業上亦廣用之。

261. 醛 將醇類用適宜之氧化劑處理之，則因失去氫原子，而另成一種化合物，稱爲醛 Aldehydes。醛中之重要者有甲醛及乙醛等，茲分述於下：

(1) 甲醛 將甲醇氧化之，即得甲醛 CH_2O Form aldehyde, 其反應如下：



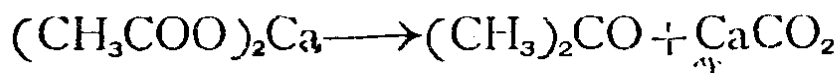
甲醛為一種具有刺激性特臭之氣體，能溶於水，其水溶液含此氣40%者，在藥房中皆有出售，俗稱福爾馬林 Formalin, 常供消毒之用。

(2) 乙醛 將乙醇氧化之，即得乙醛 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ Acetaldehyde, 其反應如下：



乙醛為具有特臭之無色液體，沸點 20.2°C ，故易揮發，亦能依任意量溶於水及酒精中，為強還原劑之一。

262. 丙酮 將木材乾餾之，除甲醇外，並得丙酮 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ Acetone. 丙酮為酮 Ketone. 之一種，乃似醚之一種液體，具有特臭，易溶於水，為樹脂，動物膠及諸種有機物之良好溶劑，人體尿液中亦含之。在工業上常用於三氯甲烷，三碘甲烷及假象牙，無煙火藥等之製造。在實驗室中常用乙酸鈣 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ 乾餾而得之，其反應如下：

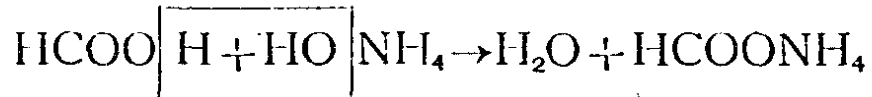


263. 有機酸 含有(COOH)原子團之有機物，統稱為有機酸 Organic acid. 有機酸概可由醇類氧化而成，但在天然界中，有機酸成游離狀態或與他物化合而成酯類或無機鹽者亦甚多。例如植物果實中之糖分醱酵後，常成有機酸；又在各種脂肪及油類如牛油，乳脂及橄欖油中，亦皆有有機酸存在。若將此種物質用蒸汽加熱，則酯類起水解作用，而有機酸即得分出矣。

有機酸亦可依其化學組成分成數系，其中最簡單者稱為脂肪酸系 Fatty acid series, 是因此系中之化合物為構成脂肪之主要成分也。脂肪酸系中之重要者有低級之甲酸，乙酸及高級之軟脂酸，硬脂酸等。茲分述於下：

(1) 甲酸 將甲醛氧化或將甲醇直接氧化之，則得甲酸 $\text{H}\cdot\text{COOH}$ Formic acid. 甲酸或稱蟻酸，蜂蟻蚊蚋等昆蟲體中亦含之。為無色而易流動之液體，帶有刺激性之氣味，觸於皮膚則起泡腫，與受蜂蟻之螫刺者無異。若皮膚受蚊蟲吮刺

後，隨以氨水塗之，能立止痛癢，是因甲酸變成甲酸氨之酯類，故失去刺激皮膚之毒性故也：



(2) 乙酸 將乙醛氧化或將乙醇直接氧化之，則得乙酸 $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ Acetic acid. 乙酸或稱醋酸木材乾餾之液中及平常食用之醋中均含之。醋中之醋酸由空氣中之醋母菌 *Mycoderma aceti* 氧化酒精而成。純粹無水之乙酸，冷至 16.5°C 。即凝固如冰，故又稱之曰冰乙酸 Glacial acetic acid，沸點為 118°C 。在工業上為製造染料及各種乙酸鹽之原料。

(3) 軟脂酸及硬脂酸 軟脂酸 $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{COOH}$ Palmitic acid 及硬脂酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{COOH}$ Stearic acid 含於動植物體之脂肪或油中，均為白色固體，不溶於水。工業上用為製造蠟燭及化妝品之原料。

此外尚有稱為油酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{33} \cdot \text{COOH}$ Oleic acid 者，乃未飽和之脂肪酸，廣存於動植物體之脂肪或油中，為無臭之油狀液體，不溶於水。工業上之用途亦甚廣。

264. 其他有機酸 不屬於脂肪酸系之酸類，尚有多種，茲就重要者分述於後：

(1) 草酸 草酸 $\text{COOH}\cdot\text{COOH}$ Oxalic acid 廣布於自然界中，常成鉀鹽或鈣鹽而存於植物體內。酸模草含之尤多。性毒，用於染色及印刷工業。

(2) 琥珀酸 琥珀酸 $(\text{CH}_2\cdot\text{COOH})_2$ Succinic acid 初由琥珀蒸餾而得，故名。其少量存於植物體內及馬，羊，兔等之尿液內。通常用蘋果酸之鈣鹽發酵以製之，多用為藥劑。

(3) 蘋果酸 蘋果酸 $\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot(\text{COOH})_2$ Malic acid 廣存於蘋果，桃等果實中，易溶於水。

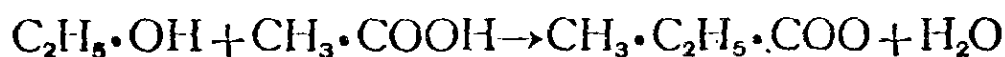
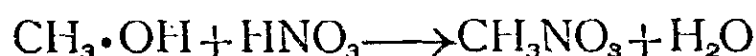
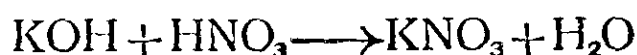
(4) 酒石酸 酒石酸 $(\text{CHOH})_2\cdot(\text{COOH})_2$ Tartaric acid 常成游離狀態或化合物而廣存於植物果實中，尤以葡萄為最。其鹽類中之重要者，酸性酒石酸鉀 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 及酒石酸鉀鈉 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等，工業上用途甚廣。

(5) 檸檬酸 檸檬酸 $(\text{CH}_2)_2\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot(\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ Citric acid 含於植物果實中，尤以檸檬果實中為最富，常用於製造飲料及印刷術，其鹽類

之用途亦甚多。

(6) 乳酸 乳酸 $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$ Lactic acid由乳液中所含之乳糖受細菌之作用醱酵而成，爲無色無臭之濃厚液體。用於染色及印刷術中。

265. 酯及油脂 在無機物中，酸類與鹽基類中和後，則成鹽類，在有機物中亦然。若以有機酸與醇類中和後，則成酯類 Esters，故酯類相當於無機物中之鹽類。茲列數式比較如下：

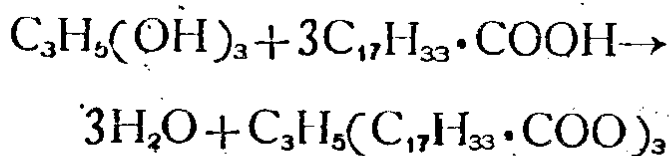
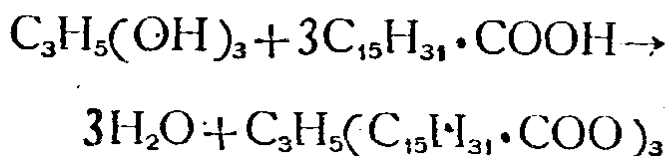
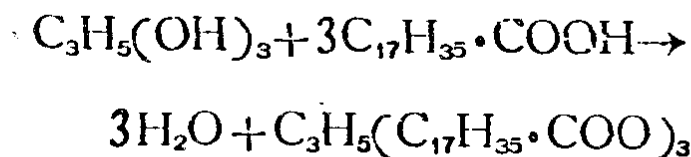


上列第二式表示硝酸(無機酸)與甲醇(醇類)作用後，中和而成硝酸甲酯及水；第三式表示乙酸(有機酸)與乙醇(醇類)作用後，中和而成乙酸乙酯及水，此硝酸甲酯及乙酸乙酯皆所生之酯也。從此可知酯類與鹽類之區別，在於鹽類中之金屬，代以烴基耳。

酯類多存於植物體中，花，莖，果實之芬芳，即由於此。如乙酸乙酯 $\text{CH}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{COO}$ 及乙酸戊酯 $\text{CH}_3\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{COO}$ 多用作人造食品香料者。又紹興酒之陳者

具有香氣，亦因其中含有芳香之酯類故也。

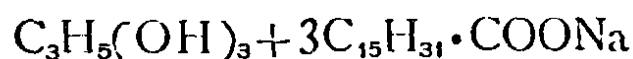
動植物之脂肪及油類，多為酯類之混合物，其中重要者為硬脂質 $C_3H_5(C_{17}H_{35}COO)_3$ Stearin，軟脂質 $C_3H_5(C_{15}H_{31}COO)_3$ Palmitin 及油質 $C_3H_5(C_{17}H_{33}COO)_3$ Olein 等多種。此種酯類概由硬脂酸，軟脂酸及油酸中之氫原子代以甘油基 C_3H_5 而成，茲列其各種反應如下：



各種脂肪及油類中，所含之酯類各有多少：在油類中則以油質為多；在牛油等硬性脂肪內則以硬脂質為主，在羊油豬油中，則以軟脂質為主，故成為半液狀。

266. 肥皂 將脂肪或油類加氫氧化鈉溶液處理之，則可分出甘油而成為脂酸或油酸類之鈉鹽之混合物，此混合物即稱為肥皂 Soap，例如將硬脂質，

軟脂質及油質三種酯類各用氫氧化鈉處理之，則各成硬脂酸，軟脂酸及油酸之鈉鹽，其反應如下：



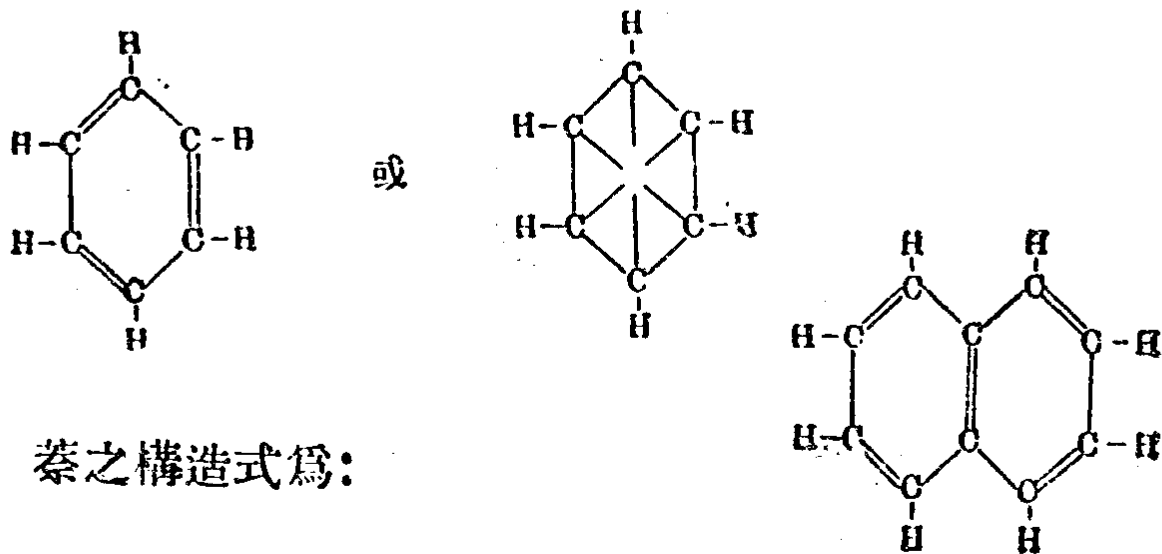
【實驗 140】 於玻杯中置氫氧化鈉 2 公分，加水 50 立方公分溶解之，再加牛油（或豬油，羊油）15 公分，煮沸 15 分鐘，用玻棒攪拌。待脂肪完全鹼化 Saponification，成爲稠厚物質後，即加入食鹽 16 公分，取置於冷水盤內放冷之，即有皂質浮於水面，是即酯類與氫氧化鈉作用後，所成之脂酸鈉也。

肥皂爲諸種弱酸之鈉鹽之混合物，故溶解於水後，此種鹽類幾完全水解而成游離之脂肪酸及氫氧化鈉。此種游離脂肪酸浮游於膠質溶液之中，並不沈澱，故肥皂液主爲鹼性之膠質溶液，而肥皂之除垢作用，亦即因此。試用肥皂液摩擦衣服上之油垢，則油垢即與肥皂液作用而成細滴，浮游液中，因此

油垢即脫離衣服。蓋膠質之通性，常欲使別種物質牽入溶液之內，故能阻其自溶液中沈澱而出也。衣服上之塵污，能用肥皂洗去者，亦同此理。

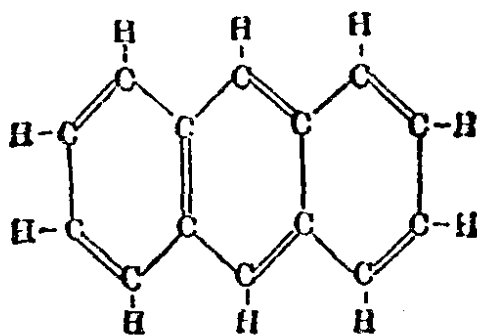
267. 環烴 將煤於密閉器內加熱之，則除煤氣及焦炭外，並得一種油狀之物質，稱為煤焦油 Coal-tar. 將煤焦油分餾，則更可得多種重要之化合物，如苯 C_6H_6 ，甲苯 C_7H_8 ，萘 $C_{10}H_8$ ，蒽 $C_{14}H_{10}$ 及石炭酸 C_6H_5OH 等。此種化合物在工業上皆為種種重要商品之原料。近世有機化學工業之發達，不可不歸功於此種化合物也。

由煤焦油中蒸餾而得之烴，其構造甚與脂肪族化合物不同，如苯可以下列構造式表示之：



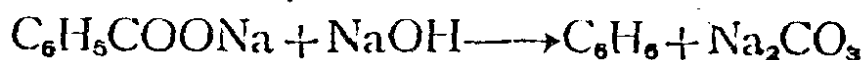
又蔥之構造式爲：

上列三種化合物之構造式中，其六個碳原子首尾啣接，成一環形，故皆稱



爲環烴 Cyclic hydrocarbons. 此三種環烴，可視爲多種環烴化合物之基礎，而苯尤足爲其總代表；猶之鏈烴中之甲烷，可視爲造成一切脂肪族化合物之基礎也。又環烴化合物多帶有特殊之香氣，故又稱之曰芳香族化合物 Aromatic compounds.

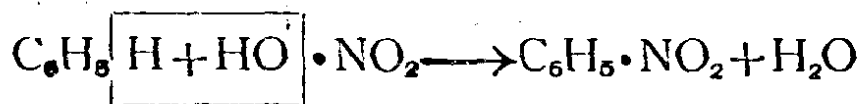
268. 苯 苯 C_6H_6 Benzene 以多量存於煤焦油中，普通將乙炔通過高熱之管或將煤油加壓而熱之均可得苯，但純粹之苯，可用苯甲酸鈉 C_6H_5COONa 與氫氧化鈉同熱而得：



苯爲無色而易流動之液體，有特殊之臭氣，甚易引火，燃時發有光輝而帶煤煙之火焰。沸點爲 $79.6^\circ C$ ，熔點爲 $5.5^\circ C$ ，不溶於水，而與三氯甲烷及氣油則可任意混和。如脂肪、樹脂、油等不溶於水中之物質，都極易溶解於苯中；在化學上常用爲溶

劑；毛織物之乾洗亦用之。工業上則為製造多種芳香化合物之重要原料。

269. 苯之重要誘導體 苯與別種碳化氫不同之點，為易與硝酸起作用。試將苯加濃硝酸處理之，則可製得硝基苯 $C_6H_5 \cdot NO_2$ Nitro-benzene：



【實驗141】 取 200 立方公分燒瓶一個，內盛熱濃硝酸或濃硝酸(比重1.42) 8 公分與濃硫酸(比重1.83)12公分之混合液。另取試管盛苯 5 立方公分，分四次注於硝酸瓶內，隨注隨搖，即見瓶內起急烈之變化，發出硝酸分解之氧化氮紅棕色氣體。如覺瓶內溫度過高，可將瓶底浸入冷水中，務使溫度不超過 $60^\circ C$ 。俟變化停止後，隨注入分液漏斗 Separatory funnel (圖120)中，將其下層之酸液除去；其上層之黃色油狀液，即為硝基苯。

硝基苯為黃色之油狀物，有強烈之芳香，沸點為 $201.9^\circ C$ ，熔點 $5.7^\circ C$ ，不溶解於水。略有毒性，多用為粗肥皂之香料及染色，粗肥皂之帶黃色，即混有此

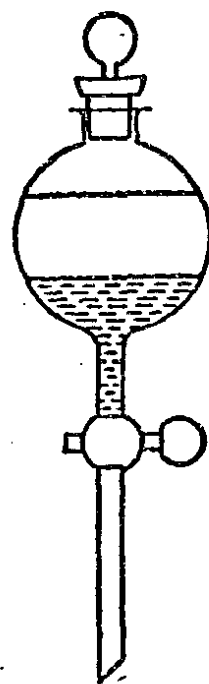


圖 120

質故也。

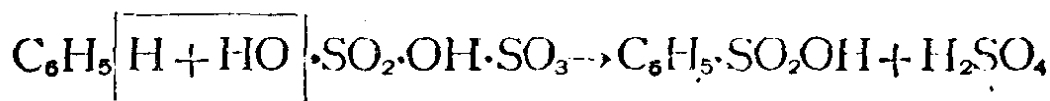
將硝基苯以有發生機之氫氣還原之，則可成苯胺
 $C_6H_5 \cdot NH_2$ Phenyl-amine, 一稱靛質 Aniline:



【實驗142】 取 500 立方公分燒瓶一個，內盛硝基苯 5 公分，錫粒小塊 9 公分。另取濃鹽酸 20 公分，分作五次，注入瓶內，隨注隨搖。若瓶內變化過於急烈，應令其放冷後，再注入鹽酸。最後將燒瓶在水盤內，煮熱半小時，令其變化完全。繼將氫氧化鈉 15 公分，溶於水 20 立方公分中，徐徐注入燒瓶內，以中和其過量之鹽酸，再加水 50 立方公分稀薄之，即見其有無色或黃褐色之液體沈於瓶底，可用分液漏斗將其分出，是即粗製之靛質。

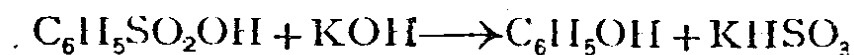
純粹之靛質為無色之液體，但露置於日光及空氣中，易變為褐色或至黑色。較水重，不溶於水，有特殊臭氣。其液體內如加漂白粉溶液熱之，即呈濃紫色，是為鑑別靛質之重要反應。工業上為供製造染料之用，銷量極大。

又將苯加發煙硫酸處理之，可製為苯磺酸 $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH$ Benzene sulfonic acid:



【實驗143】 取 200 立方公分燒瓶一個，內盛濃硫酸（比重1.83）7 公分，及發煙硫酸 7 公分。將苯 4 公分，分作四次，注入瓶中，隨注隨搖，以苯全行溶解為度。次取於水盤上加熱半小時，令其反應完全。繼將反應物注入大蒸發皿內，加冷水 150 立方公分稀薄之，再加大理石粉中和其硫酸，濾取其溶液，即為苯磺酸之鈣鹽。

若將苯磺酸加氫氧化鉀（或氫氧化鈉）溶液共熱之，則可生成石炭酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ Carbolic acid:



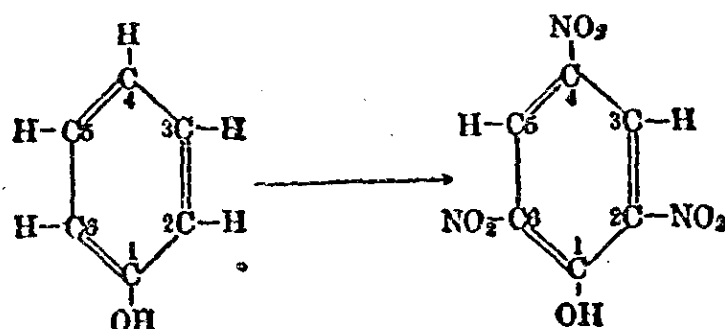
【實驗144】 試將上述實驗中所製得之鈣鹽溶液，加過量之氫氧化鉀（或氫氧化鈉）溶液於試管中，插入 250°C . 之油鍋中煮沸半小時，冷後加濃鹽酸中和之，即見有微黃色之油狀物析出，是即粗製之石炭酸也。

石炭酸為酚 Phenol 之俗名，其純粹者為無色針狀之結晶體，有特臭，略溶於水，腐蝕性甚強，醫藥上常以其 3 % 之水溶液作為消毒劑，工業上常用為製造染料之原料。

以上述及之硝基苯，苯磺酸，靛質及石炭酸等，統由苯變而成，故總稱為**苯之誘導體** Derivatives of Benzene.

270. 硝基炸藥 將苯之誘導體加濃硝酸與濃硫酸之混合物處理之，則可製得多種性極猛烈之炸藥，在軍事上總稱曰**硝基炸藥** Nitro-explosives.

由石炭酸可以製成**三硝基酚** $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ Trinitrophenol, 或稱曰**苦味酸** Picric acid, 其變化如下:

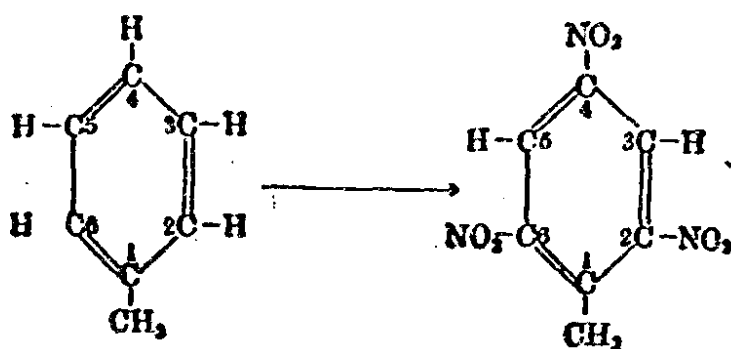


石炭酸(酚) 苦味酸(三硝基酚)

苦味酸係黃色針狀之結晶體，熔點為 $1218^{\circ}C$ 。除供絲及羊毛之染色外，多用作炸藥，炸力極猛。

又**甲苯** $C_6H_5 \cdot CH_3$ Toluene 或 Toluol 亦係流動性之無色液體，與苯混合而存於煤焦油中，亦可視為苯之誘導體，為製造硝基炸藥之良好原料。

將甲苯加濃硝酸與濃硫酸之混合物處理之，則可得炸力極猛之三硝基甲苯 $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$ Trinitrotoluene,，工業上簡稱為T.N.T.，其變化如下：



甲 苯

三硝基甲苯

三硝基甲苯係白色之結晶體，在空氣中能變色。因炸力極猛，不能用作槍礮之彈藥，故多用於製造炸彈及魚雷等。

271. 萘 $C_{10}H_8$ Naphthalene 亦存於煤焦油中，為白色板狀結晶體，熔點 $80.1^{\circ}C$ ，沸點 $217.9^{\circ}C$ ，性易揮發，具有特殊之臭氣，殺菌防腐之力甚強，故可用作治蟲及防腐劑。市上有白色圓球形，稱為樟腦丸者，即其製劑。萘能溶於熱酒精及醚中，燃燒時則放光輝而多煤煙之火焰，工業上多用為製造靛藍及其他染料之原料。

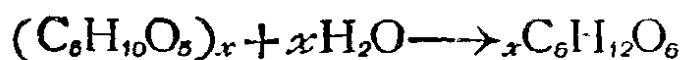
272. 蔥 蔥 $C_{14}H_{10}$ Anthracen 亦存於焦油中，係無色之板狀結晶體，帶有青色螢光，熔點 $218^{\circ}C$ ，沸點 $342^{\circ}C$ ，不溶於水，略溶於酒精，而易溶於加熱之苯中。工業上多用為製造茜紅質 $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ Alizarine 及其他染料之原料。

273. 醣 有機化合物中，除碳化氫外，尚有一大部分稱為醣 Carbohydrates 者，概為構成植物體部或為其生長之產物。其重要者如糖類，澱粉及纖維素等。此種化合物概含碳、氫及氧三種元素化合而成，而氫氧二元素又概依成水之比例而化合，其成分皆可以 $C_m(H_2O)_n$ 之公式表示之，故亦稱為碳水化合物。惟上列三種化合物中，除糖類之分子式為已知外，澱粉及纖維素之分子式則但知其為 $C_6H_{10}O_5$ 之倍數，故常用 $(C_6H_{10}O_5)_x$ 之分子式表示之。

274. 糖類 糖類 Sugars 廣存於植物界，亦有由澱粉等受水解作用而成者。種類甚多，其重要者如葡萄糖、果糖、蔗糖及乳糖等，茲分述於後：

(1) 葡萄糖 葡萄糖 $C_6H_{12}O_6$ Glucose 常與果糖

同存於植物之果實及蜂蜜中，尤以葡萄汁中含之為最富，故名。以蔗糖與鹽酸同熱，即得此糖。商業上則以澱粉與少量之鹽酸同熱，以大量製得之。此時鹽酸用作接觸劑，澱粉之變化，則如下式：



待變化完全後，以碳酸鈉中和其酸後，用結晶法精製之，即得葡萄糖之結晶。此物多用於糖漿及糖果之製造，但味不如蔗糖之甜。

(2) 果糖 果糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ Fructose 常與葡萄糖同存於植物之果實及蜂蜜中，甜味亦如葡萄糖。

(3) 蔗糖 蔗糖 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ Sucrose 多存於甘蔗及甜菜中，為重要食用品之一。自甘蔗或甜菜製糖之法，先用機械壓取糖液，乃入真空鍋 Vacuum pan 中蒸發之，此時糖液之沸點甚低(約 65°C)，故可免一部分糖之分解。待糖液放冷結晶，乃入離心機中分離之，此時所得之糖為褐色結晶，須再精製之，以得潔白之糖。

蔗糖為無色結晶，能溶於水，具有甜味，熔點

186°C. 與硫酸同熱，即能碳化；斐令溶液 Fehling's solution* 亦不能還原，是皆為與葡萄糖等不同之點。

【實驗145】將植物性之食物切碎，加水煮沸，過濾，取其濾液加斐令溶液，若有葡萄糖及果糖存在，則生氧化亞銅 Cu_2O 之赤色沈澱。若為蔗糖則不能直接使斐令溶液發生沈澱，須加稀鹽酸或硫酸熱之，令變成葡萄糖等而後可。

蔗糖為重要食品，我國地跨溫熱二帶，甜菜及甘蔗之種植皆極適宜。然因工業幼稚，蔗糖之產出極少，以致全國所用者，大部分為舶來品，漏卮甚巨，故製糖工業，亦亟須提倡也。

(4) 乳糖 乳糖 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ Lactose 存於哺乳動物乳汁中，為無色結晶，與蔗糖相似；惟甜味稍遜耳。乳糖受空氣中細菌之作用，發酵而成乳酸

*將結晶硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 三四·五公分溶於蒸餾水成五〇〇立方公分，並加硫酸一滴為甲液。次將酒石硫鉀鈉 $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 一一七·五公分，無氧化鈉五〇公分溶於蒸餾水成五〇〇立方公分為乙液。用時，取二液等體積混合即可。惟須用時配製，以免經時分解。

$C_3H_6O_3$. 乳汁變酸，即因此故。

(5) 麥芽糖 以麥芽加於一定溫度之澱粉糊內，則由麥芽中之糖酵素 Diastase 之作用，而成麥芽糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ Maltose. 麥芽糖亦具甜味，性質與蔗糖及乳糖等相似。醱酵後則全變為酒精及二氧化碳。

275. 澱粉 澱粉 $(C_6H_{10}O_5)_x$ Starch 多存於植物體內，植物由葉孔吸收之二氧化碳與由根部吸上之水分，藉光化作用而造成澱粉。更變為可溶性之糖類，移動於體內，或運於種子，或運至根莖後，乃再變為澱粉而儲存之，以備自身之消費。試將米，麥，馬鈴薯等磨碎後，加水攪拌，置布袋內而擠出其乳漿靜置之，則沈積於水底者，即澱粉也。

澱粉不溶於水，如與水共熱之，則粉粒膨脹破裂，內部之物遂分出而溶於水中，成為澱粉溶液 Starch solution. 加碘液於澱粉溶液，則立變藍色，此為鑑別澱粉及碘之重要反應。

各種植物之澱粉，雖皆為白色之粉末，然於顯微鏡下察之，則見各由形狀不同之微粒所成(圖121)

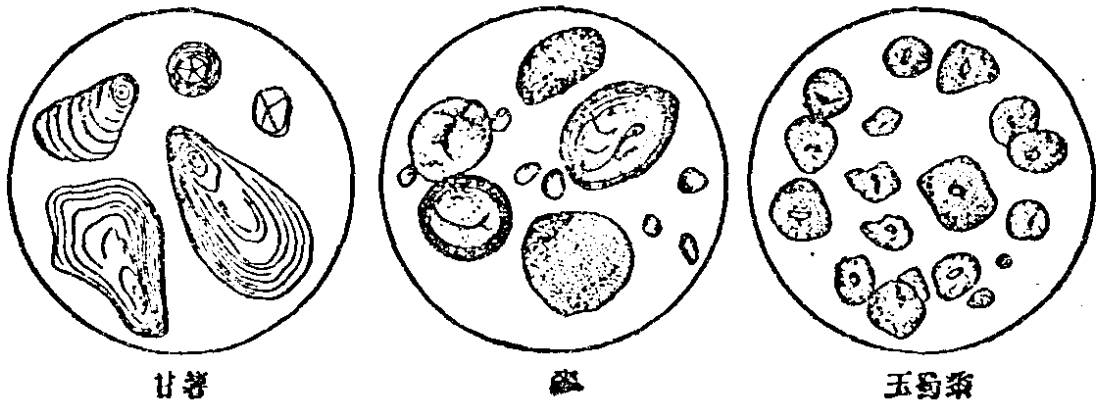


圖 121

【實驗146】 將植物性之食物，加水煮之，放置數時後，注加碘酒於其清液，如變藍色，證明其含有澱粉。

276. 纖維素 纖維素($C_6H_{10}O_5$)_x 為構成木質纖維之主成分，脫脂棉及實驗室中所用之濾紙等，即為純粹之纖維素。性不溶於水，酒精及稀酸中。遇濃鹽酸能變為葡萄糖。與濃硝酸及濃硫酸之混合液作用，則成易於著火爆炸之化合物，稱為硝化纖維素 Nitro-cellulose，或稱火棉 Gun-cotton，常用以製造無煙火藥及炸藥。纖維素與乙酸作用，則成不易著火之乙酸纖維素，在工業上用途甚廣；人造絲之一種，即由此種化合物製成。如將硝化纖維素溶解於酒精及醚之混合液中，則成棉膠 Collodin，可用為假漆及保護創傷等之用。又將硝化纖維素與樟腦依適量

混和之，則成假象牙 Celluloid，可用以製造各種器皿。

277. 紙 紙由木質纖維製成。上等之紙原料都用棉麻，普通者則都用木材，製造時先將原料碎為小片，用適當之藥劑加壓處理，以除去不純物質後，而漂白之，即得純粹纖維素之紙粕 Pulp。再於紙粕中加入適宜之填料，然後使紙粕流於簾網，更經過烘筒，則紙粕被壓烘乾，即成為紙。

278. 蛋白質 蛋白質 Protein 為動植物細胞之主要成分，有存於雞卵白者，有存於牛乳者，亦有存於穀類，豆類或肌肉中者。此多種蛋白質之組成，異常複雜，其分子式尚未確定；由分析上僅知其由碳 (50—55%)，氫 (6—7%)，氧 (19—24%)，氮 (15—18%)，硫 (0.3—3.4%) 五種元素而成，亦有兼含少量之磷者。食物中之蛋白質在胃內先經胃液素之作用而分解，再由胰液醱酵後，輸送於身體各部，以充構成身體之基質，故為極緊要之滋養料。

卵白為一種可溶性蛋白質之水溶液，加熱至75°C，則凝成不易消化之固體，故雞卵以半熟狀態時食之

爲宜。卵黃亦爲一種蛋白質，但含有脂肪。

【實驗147】 取卵白之水溶液少許，加硝酸熱之，則變黃色。又蛋白質加氫氧化鉀溶液，次滴加 2% 之硫酸銅溶液，則呈美麗紫色，煮沸之，其色益濃。此爲鑑別蛋白質之重要反應。

279. 食品 吾人之日常食品，賴以營養身體者，以蛋白質，碳水化合物及脂肪爲最重要。蛋白質類在平常食品中如肉，魚，雞蛋，牛乳，豆類及豆腐等均含之甚富；米，麥，蔬菜等植物性食品，則主爲碳水化合物類。吾人日常所用之食品中，碳水化合物類約佔重量 70%，可以想見其對於生命之重要矣。至於脂肪類如豬油，乳酪，菜油等均含之，爲人體發生熱與力之源，故與蛋白質類及碳水化合物類同爲人體主要之營養質。此外，如食鹽等之礦物質及水，或爲骨骼齒牙之原料，或調和體內水分之濃度，故亦皆爲營養上不可缺少之物質。

食品對吾人身體之功用，爲供給實質，與供給能力，同時爲滿足生理上之要求，故一日三餐，宜有定則；食量多少，尤應節制。

惟吾人既知食品以蛋白質，脂肪及碳水化合物三者為主要營養質；但三者之分量，究應如何配合，方能保持健康，亦為一重要問題。茲舉數個對於營中等肌肉勞動者每日食量之意見如下：

營 養 質	德人 Vait 意見	英人 Playzair 意見	法人 Gautier 意見
蛋 白 質	118 公分	119 公分	107 公分
脂 肪	56 公分	51 公分	65 公分
碳水化合物	500 公分	531 公分	407 公分

上表中之數，可作為選擇食品時對於三者分量配合之標準。茲再將普通食品成分之百分比，列表於下：

食 品	水 分	蛋白質	脂 肪	碳 水 化 合 物	礦 物 質
米	13.0	6.0	2.0	78.0	1.0
小麥	14.0	10.0	1.0	73.0	2.0
植 大麥	14.0	10.0	2.0	71.0	3.0
物 大豆	9.0	35.0	18.0	23.0	5.0
小豆	4.0	18.0	1.0	24.0	3.0
性 馬鈴薯	76.8	1.5	0.1	20.6	1.03

	蘿蔔	94.6	0.7	4.2	1.5
	青菜	95.1	1.7	0.2	2.1	1.9
動物性	豬肉(肥)	47.4	14.5	37.3	0.7
	豬肉(瘠)	72.2	19.5	6.8	1.1
	牛肉	72.3	21.4	5.2	1.7
	雞肉	76.2	19.7	1.4	1.3	1.4
	鯽魚	79.5	17.9	1.5	1.2
	人乳	88.7	1.6	3.4	6.1	0.2
	牛乳	87.2	3.5	3.7	4.9	0.7
	卵白	78.	20.6	1.6
	卵黃	52.	16.2	30.7	1.3

280. 生活素 食品中除含營養質外，尚有他種為生活上必不可少之要素，稱為生活素 Vitamine. 英國劍橋大學教授霍布金司 Hodkins 曾以人造之牛乳飼鼠，初無異徵，未幾而鼠死。歷試皆然。霍氏乃由新鮮動植物食品中取出液汁，與人造牛乳調和之，而以之飼鼠，則鼠能生長。所加液汁之分量雖微，而於鼠之生長則影響頗巨。此因新鮮食品中皆含有些微之生活素，而人造食品則無之，可見生活素對於

營養，實占極重要之位置。若於食品中取去此種要素，縱食何等良質，亦不能達生長美滿之目的。故生活素為最近化學界極重要而且極有趣味之問題。

生活素之發見與研究，僅為二十餘年來之事，其成分與性質為現時已經明瞭者，計有五種：

(1) 甲種生活素 Vitamine A 此質難溶於水，而易溶於脂肪，故亦稱脂肪溶質 A Fat soluble A。多含於動物油內（豬油除外）；植物中亦含有之。此質有抗眼炎，衰弱病及軟骨病之功效。牛乳及魚肝油對於兒童及孕婦滋養之力甚大，即因其含有此種生活素也。

(2) 乙種生活素 Vitamine B 亦稱水溶質 B Water soluble B，多含於蔬菜及穀類之種皮中，有抗腳氣病之功效。若將米粒搗白，則此質除去，因此常食白米，易患腳氣病；故白米之營養價值，不如糙米。

(3) 丙種生活素 Vitamine C 或稱水溶質 C Water soluble C，多含於新鮮之蔬菜及水果中，此質有抗壞血病之功效。十六七世紀時，操航海

業者多患壞血病，因其當時僅食麵包及醃肉，而少食鮮菜及水果所致。

(4) 丁種生活素 Vitamine D 有抗軟骨病之功效，含於魚肝油及牛油中較多，植物性脂肪中除可可仁油外，概缺此素。性較固定，遇熱不易毀壞。食物中如缺此素易成軟骨病，可服魚肝油等含丁種生活素之物質治愈之。

(5) 戊種生活素 Vitamine E 有抗不妊性之功效，含於米，苜蓿，麥芽油及蛋黃中較多，但牛乳與魚肝油中則概缺此素。性極固定，遇酸鹼均不起變化。惟其化學成分，尙未完全明瞭。茲將普通食物中所含各種生活素，例表於下：

	甲種生活素	乙種生活素	丙種生活素	丁種生活素	戊種生活素
牛油	++++	—	—	++++	++
牛乳	+++	+++	++	+++	++
牛肉	++	+	—	++	++++
雞蛋	++++	++	—	++	++++
肝	+++	++	—	++++	+++
白麪粉	—	?	—	—	—
粗麪粉	+	+++	—	—	—

白 米	—	—	—	—	—
糙 米	+	+++	—	—	—
黃 豆	+	+++	—	—	—
豆 芽	+	++	++	—	++
白 菜	+++	+++	++++	—	+++
芹 菜	?	+++	?	—	++
菠 菜	+++	+++	+++	—	+++
白 薯	++	++	?	—	?
豬 油	—	—	—	—	—

問 題

- (1) 有機物與無機物今昔之見解何如？試述其概要。
- (2) 試以烷系烴之通性，列表比較之。
- (3) 試述石油之成分。
- (4) 試以烯系烴之通性，列表比較之。
- (5) 試以炔系烴之通性，列表比較之。
- (6) 試以各系烴之構造，作一比較。
- (7) 何謂環烴？試述其重要代表物之構造及性狀。
- (8) 屬於硝基炸藥，有何重要化合物，試各述其構造，製造及性狀。
- (9) 何謂醣？醣與烴之成分有何區別？
- (10) 試述糖類之重要反應？
- (11) 糖類、澱粉及纖維素之構造有何區別？

- (12) 試述醇類與烷系烴之關係。
- (13) 試述酒精之用途。
- (14) 何以甘油亦為醇類之一種？
- (15) 試述醛與烷系烴之關係？
- (16) 有機酸類有何特殊之點，試舉例說明之。
- (17) 何謂酯？其構造何如？
- (18) 試述油脂之主要成分，並各書出其構造式。
- (19) 試述肥皂之成分，及其除垢之原理。
- (20) 試述營養素在體內之化學變化

第十九章 鈉、鉀及銨

鈉

281. 鈉之所在及歷史 鈉 Sodium 在天然間無游離者，其化合物散布甚廣；氯化鈉多存於巖鹽，海水，鹽池中；硝酸鈉盛產於智利，祕魯等地；矽酸鈉則為多種巖石之成分；海產植物多含有機酸之鈉鹽。

公元 1807 年德斐氏於研究電流對於各種物質之效果時，首由電解潮溼之氫氧化鉀 KOH 而製得鉀素；繼又由電解潮溼之氫氧化鈉 NaOH 而得鈉。

282. 鈉之製法 近時多電解熔融之氫氧化鈉以製鈉，此法稱為卡斯特涅法 Castner's process. 其裝置如圖 123 A,A 為一圓鐵桶，內盛

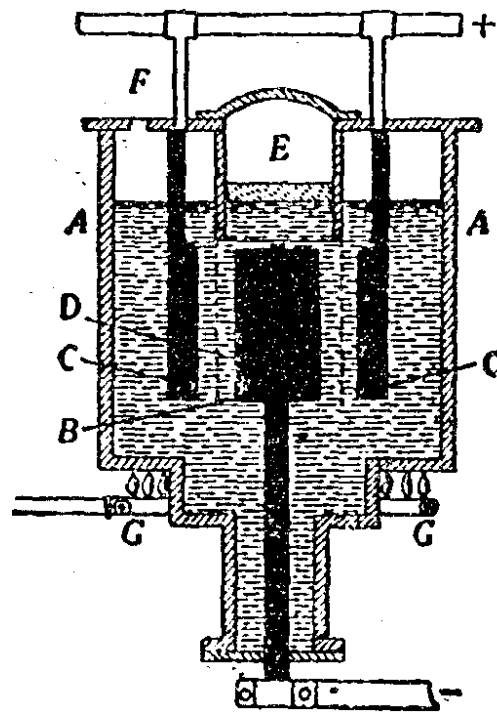
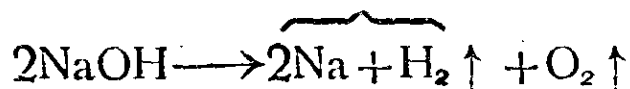


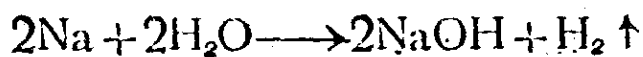
圖 123

氫氧化鈉。B 爲一長鐵棒，用作陰極。C,C 爲鎳板，數條相連，圍繞陰極；用作陽極。B 用金屬網 D 圍之，以隔離陰陽二極。D 上更罩一鎳製之圓筒 E，以便收集所得之鈉。通電流後，則由電流所生之熱，能使上層之氫氧化鈉熔融；有時更用下方之煤氣燈 G,G 以助其熱。當氫氧化鈉熔融後，繼續通電流，則陽極有氧氣發生，由 F 口逃逸；陰極有鈉及氫氣發生，均集於圓筒 E 內，氫氣過多，則自舉 E 上之蓋而逃出。所生之鈉，可時時刮出，再熔融之而注入模中，凝成棒狀之鈉。其化學變化如下：



283. 鈉之性質及用途 鈉爲質軟如蠟之金屬，其切開面作銀白色，比重 0.79，熔點 97.6°C ., 沸點 877.5°C .

鈉之化學性甚活潑。熔融之鈉，能在氯及氧中燃燒，生成氯化鈉及過氧化鈉；與水相遇，即將水分解，生成氫氧化鈉及氫氣：



若投於熱水中則因作用所生之熱，能使氫氣燃燒。

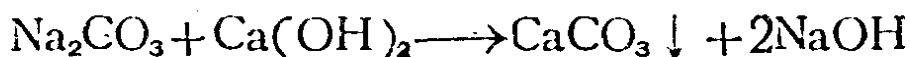
【實驗148】 取鈉一小塊，投入冷水盆中，鈉即在水面上旋動，而發生氫氣，若以熱水代冷水試之，即能自行燃燒。以試紙驗盆中之液，則呈強鹼性反應，是即氫氧化鈉溶液也。

鈉在空氣中與氧及水蒸氣接觸，極易變化，故須在石油等不含氧之液體中儲存之。

鈉可用為還原劑，由鎂，鋁等之氧化物以分析金屬時，常利用之。近年多用以製造過氧化鈉，及使之與有機物作用，以製造染料及藥劑等。實驗室中有時亦用鈉為發生氫氣之還原劑。

284. 氫氧化鈉之製法 鈉與水相作用，則得氫氧化鈉 NaOH Sodium hydroxide 溶液，若將溶液蒸乾，即得其固體。工業上通用以下二法製之：

(1) **石灰法*** 將碳酸鈉 Na_2CO_3 與懸浮於水中之氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 共煮之，即生碳酸鈣 CaCO_3 與氫氧化鈉。



* 此法較舊，但仍為主要製法之一。製造碳酸鈉之工廠，常利用其產品之一部，以此法製造氫氧化鈉。

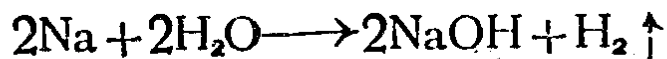
碳酸鈣爲白色沈澱，不溶於水，可過濾以除去之。再蒸發濾液，即得氫氧化鈉。

【實驗149】 取碳酸鈉 50 公分溶解於 450 立方公分之水中，約加熱至 80°C.，乃以新製之熟石灰粉末 40 公分，分數次徐徐加入器中，隨時以鐵棒攪拌，並保持 80°C. 之溫度至二三小時。然後放冷，濾去沈澱之碳酸鈣，再以潔淨之小鐵皿蒸乾濾液，即得氫氧化鈉固體。

(2) 電解法 現今工業上多電解食鹽溶液以製氫氧化鈉。食鹽在水溶液中，則電離爲 Na^+ 及 Cl^- ：



當電離時， Cl^- 游子趨附於陽極，即放棄其額外之電子，爲普通之氯而放出。而 Na^+ 游子附於陰極，即於陰極回復其電子數而成普通之鈉原子後，立即與水作用，生成氫氧化鈉，同時放出氫氣：



此法若僅於一器內行之，則所生之氫氧化鈉恆與氯作用，而生不需要之物質，故此法又分隔膜法 Diaphragm process 及水銀法 Mercury process，

茲分述之於下：

(1) 隔膜法 如圖 124, A 爲隔膜法中通用之鋼製電解槽, B 爲炭棒, 用作陽極; C 爲有孔之銅板, 用作陰極. 陰極板之內面, 緊貼特製之石棉隔膜 D 一層, 用以分離陰陽二極. 製時於兩極間注入食鹽溶液, 溶液能徐徐透過隔膜, 及通電流, 則陽極發生氯氣, 由上方之 E 管逸出. 陰極所生之鈉, 則與溶液中之水相作用, 生成氫氧化鈉溶液及氫氣. 氫氧化鈉流入受器 F 內, 將其溶液蒸乾, 即得熔融狀之氫氧化鈉, 再注入模中使冷, 可製成隨意之形狀.

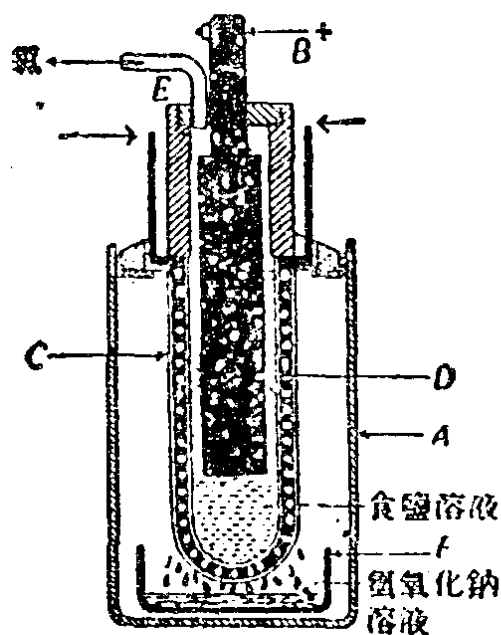


圖 124

膜, 及通電流, 則陽極發生氯氣, 由上方之 E 管逸出. 陰極所生之鈉, 則與溶液中之水相作用, 生成氫氧化鈉溶液及氫氣. 氫氧化鈉流入受器 F 內, 將其溶液蒸乾, 即得熔融狀之氫氧化鈉, 再注入模中使冷, 可製成隨意之形狀.

(2) 水銀法 圖 125 爲水銀法所用之方形電解槽, 內分三格. 底部滿鋪水銀, 左右兩格各盛食鹽溶液, 並置炭棒 A, A, 作爲陽極. 中間一格儲

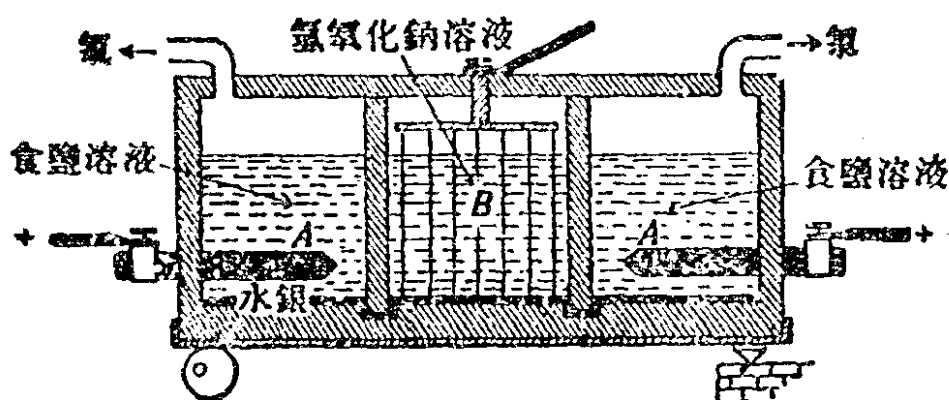


圖 125

以清水，並置鐵叉 B，以與水銀接觸，作為陰極。槽底一端以尖軸承之，他端則置於偏心桿上。當桿旋轉，槽即上下移動，如此可使水銀往返流動於三格之間。及通電流後，則外格之食鹽溶液，即被分解。在陽極發生氯氣，由氣管逸出。鈉在附近之水銀層上發生，隨與水銀合成鈉汞齊。及鈉汞齊流入中格，鈉即與水作用，而生氫氧化鈉。俟中格之溶液漸濃，即可引出再蒸乾之，則得純粹固體之氫氧化鈉。

上列二法中所生之氯，可壓入鋼筒中出售，或通入熟石灰中，以製漂白粉。所生之氫，亦為一重要之副產品。

【實驗150】 如圖 126 之裝置，取 U 形之玻管一枚，

內盛水銀 E 一段。於 A 端注入食鹽溶液，B 端注入蒸餾水。用電池四個，將其陽極連於白金片 A 上，其陰極另以白金絲由 B 插入水銀內。如是電流通後，A 端可以嗅知氯氣之臭味。再搖動 U 字管，即見 B 端水銀與水接觸處，盛發氣泡，可以驗知其為氫氣。若以紅色試紙插入 B 端溶液內，即變為藍色，是氫氧化鈉生成之證也。

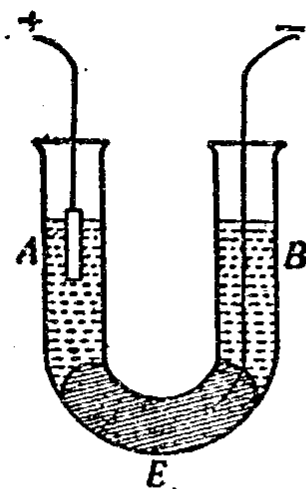


圖 126

285. 氫氧化鈉之性質及用途 氫氧化鈉為白色硬脆之固體，實驗室中所用者多係棒狀。此物強熱之則熔融，置空氣中，則吸收水分而潮解；又能吸收二氧化碳，而成碳酸鈉 Na_2CO_3 。極易溶解於水，其溶液頗滑膩，呈強鹼基性，腐蝕性甚強，肌肉及植物質纖維遇之，即被其蝕壞，故此物又名苛性鈉 Caustic soda，為重要鹼類之一種。

氫氧化鈉之用途極廣，工業上用以製造肥皂，紙及精煉石油等；家庭間用以洗滌器皿。現今我國用者多來自海外。

286. 氯化鈉 氯化鈉 NaCl Sodium chloride 即

普通之食鹽 Common salt, 其存在於天然間者極多, 海水中約含 3%。海水流入內地, 經久水分蒸發, 鹽分積集, 或濃厚而成鹽池, 或沈澱而成鹽層; 鹽層經水溶解, 流入地中, 則成鹽井。我國蒙古、甘肅、陝西、山西有鹽池; 四川、雲南有鹽井。至沿海一帶則皆產海鹽。海鹽之製法有二:

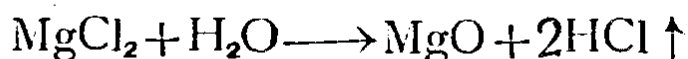
(1) 曬法 於海岸附近, 設置鹽池。鹽池大抵分爲儲水池, 蒸發池及結晶池三者; 當海水潮漲之際, 導海水於儲水池, 逐漸引入蒸發池, 藉日光及風力, 使水分蒸發, 最後注於結晶池, 鹽即結晶析出。

(2) 煎法 先平鋪細砂爲鹽田, 導海水入田, 曬以日光, 日落後集成小堆, 翌日復將此砂鋪平, 撒以海水, 繼續曝曬, 使鹽分濃厚, 是爲曬灰, 次爲淋漓, 細砂所含鹽分, 達適當之程度時, 移置於櫃形爐上, 更注海水, 使鹽分流下。最後爲煎鹽, 將滴置於鐵釜中煎之, 鹽即結晶析出。

由以上二法製出之食鹽, 不甚純潔, 雜有鎂鹽與鈣鹽等。欲精製之, 須再將粗鹽溶解於少量之水中,

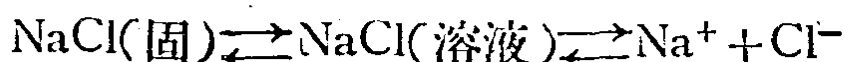
過濾以去其不溶物，更通氯化氫於濾液中，而使之飽和，則純粹之食鹽結晶析出。

食鹽爲立方形之無色結晶，比重爲 2.13，熔點爲 815°C 。熱之，則晶體爆裂，因晶體中所含少許母液，受熱而化汽噴出也。其粗製品常含氯化鎂 MgCl_2 ，故易變潮溼，且有苦味。若將食鹽強熱，製成燒鹽，則所含之氯化鎂與水起以下之變化，而成無潮解性及苦味之食鹽：



食鹽在水中之溶解度，於溫度上昇時增加甚微，例如 100 公分之水在 0°C 。時能溶食鹽 36 公分，在 100°C 。時亦不過 39 公分。此種性質，可利用之以分開他種鹽類，蓋大多數之鹽類，在熱水中之溶解度，總較在冷水中爲大也。

食鹽在飽和溶液中，呈以下之平衡狀態：



此時若通以氯化氫而增加氯游子 (Cl^-) 之濃度，其反應即向左方進行，而生固態之食鹽，精製食鹽之法，即本此理。

食鹽爲鈉鹽中之最重要者，除多量供調味用及食物之防腐用外，又爲化學工業上之重要原料；蓋其成分中之鈉爲製金屬鈉，苛性鈉，碳酸鈉之原料，而其氯成分則爲製氯氣，鹽酸及漂白粉等之原料是也。又食鹽在鞣皮及冶金工業上，用之亦多。

287. 碳酸鈉 碳酸鈉 Na_2CO_3 Sodium carbonate 卽尋常之鹼粉，或稱碳酸曹達，或簡稱曹達 Soda。其巨量用於肥皂，玻璃，紙張及鈉化合物等之製造；此外麪食發酵，洗濯衣物，漂染布疋及提鍊礦物，亦多用之。

碳酸鈉除自然產出者外，昔日多由海草灰中製取，近世則用食鹽爲原料以製造之，分爲蘇爾偉法 Solvay process 與路布蘭法 Le Blanc process 二種：



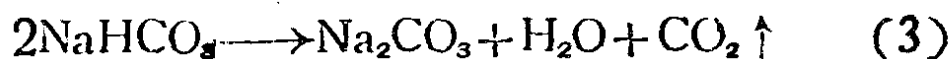
圖 127

(1) 蘇爾偉法 此法係 1861 年比國化學家蘇爾偉氏（圖 127）所發明。其法先溶氨於食鹽之濃溶液中，使成飽和溶液，

繼用強壓通入二氧化碳，則有碳酸氫鈉 NaHCO_3 與氯化銨 NH_4Cl 生於液中。碳酸氫鈉之溶解度小，故即沈澱而出，其變化可分二步：



末將沈澱之碳酸氫鈉強熱之，則放出二氧化碳及水，而成碳酸鈉：



蘇爾偉法中所用之二氧化碳，係強熱石灰石而得，同時由上列(3)式中所成者，尙可收集之，以供復用。至強熱石灰石時所生之石灰，可使與(2)式中所成之氯化銨相作用，以製氨氣。故各種原料，不致虛靡，而製品之價格因之低落也。

【實驗151】 取精鹽 60 克，加入於比重 0.959 之氨水 183 立方公分中，時時搖盪之，使成飽和溶液。濾去多餘之食鹽，將濾液注入燒瓶 A (圖 128) 中，熱至 60°C 。瓶口以安有玻管之橡皮塞塞之，玻管下端須在液內；他端與盛水之洗瓶 B 相連，洗瓶更與二氧化碳發生瓶 C 相連。裝置畢，即通二氧化碳於 A 瓶，並時時搖盪之，約

十分鐘後，則A瓶中之溶液飽和，而有碳酸氫鈉沈澱而出。過濾後，移沈澱於蒸發皿中強熱之，並不絕攪拌，至無二氧化碳氣體發生時，即成碳酸鈉。

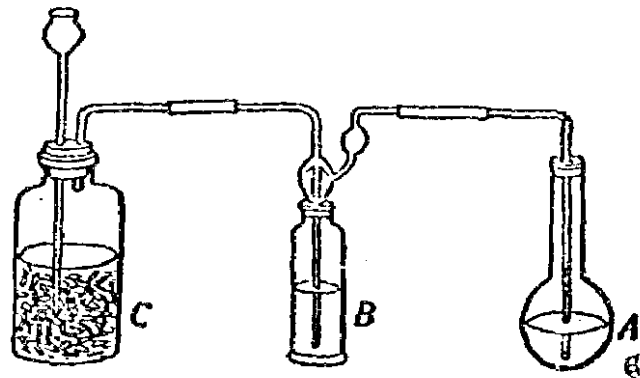


圖 128

我國塘沽之永利製鹼工廠即用蘇爾偉法以製鹼。該廠規模宏大，設備完善，日可出純鹼 50 噸。

(2) 路布蘭法 此法係 1794 年法人路布蘭 LeBlanc 氏 (圖129) 所發明。可分三步：先以食鹽與濃硫酸共熱之，使生硫酸鈉與氯化氫：

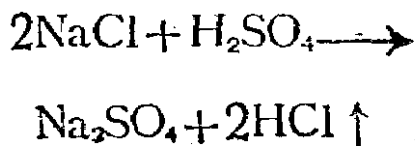


圖 129

繼將所成之硫酸鈉與焦炭，石灰石共置於迴轉爐 (圖130) 內強熱之，則硫酸鈉先被焦炭還原為

硫化鈉

Na_2S ,

硫化鈉

更與石

灰石起

作用，

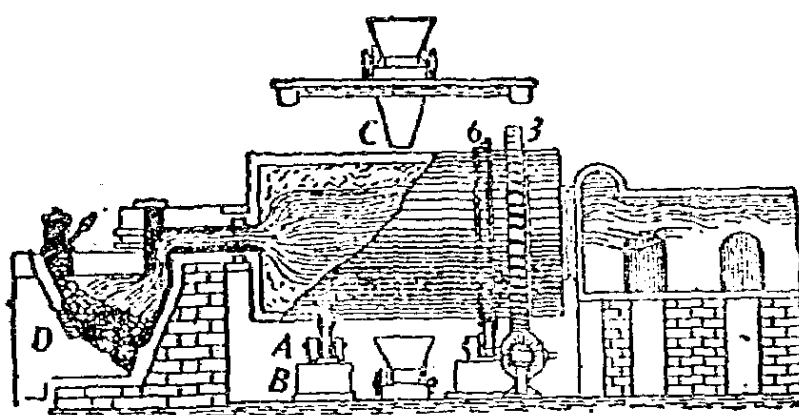
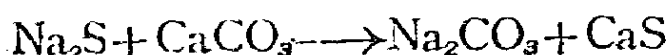
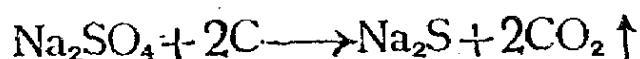


圖 130

而成碳酸鈉及硫化鈣 CaS ;



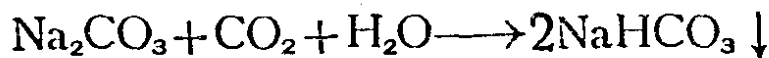
末將生成物以水浸洗之，則碳酸鈉溶解於水，而殘留硫化鈣。蒸濃溶液，則得結晶之碳酸鈉 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，稱為濯鹼法 Washing soda，再煨燒之，以去其水分，即成鹼粉。

上法在各國工業界通行已久，惟其所製之碳酸鈉，質粗價昂，且其操作複雜，故自蘇爾偉法發明後，用者已少。然尚未完全淘汰者，則以副產之氯化氫，可收集之以製高價之鹽酸故也。

碳酸鈉為含 10 分子水之無色結晶，放置空氣中，則風化而變為白色粉末。又熱其結晶體，則

先放出結晶水而溶解，次全變為無水鹽而呈白色。
 碳酸鈉極易溶解於水，故與多數金屬碳酸鹽之不溶於水者不同，其溶液含有碳酸游子 CO_3^{--} ，故能自其金屬之鹽類溶液中，使金屬變為碳酸鹽而沈澱。又因水解作用而生氫氧游子 OH^- ，故其溶液呈鹼性反應。

於碳酸鈉之濃溶液中，通二氧化碳，則生成難溶解之碳酸鈉沈澱；加以酸，則盛發二氧化碳而生該酸之鈉鹽：



又無水之碳酸鈉與二氧化矽熔合，成水玻璃 Na_2SiO_3 ：



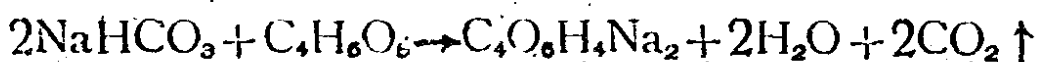
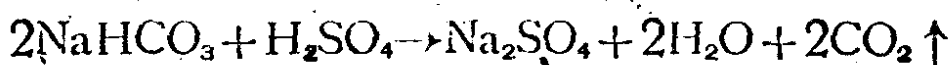
【實驗152】 置碳酸鈉結晶於空氣中，而驗其風化作用。繼驗其溶液之鹼性反應，又於其熔液加酸，以驗其發生二氧化碳。若加氯化鈣熔液，則生成碳酸鈣沈澱。

288. 天然鹼之精製法 我國內蒙古東部，產天然鹼甚多，此鹼向以土法製成鹼塊，運集於張家口古北

口一帶，輾轉運往內地各省，即所謂口鹼者是也。此等粗鹼多含泥沙，硫酸鹽，氯化物及有機物等，甚不適於工業製造之用。若先將粗鹼於大爐中燃燒之，使有機物焚化；再用水溶解之，濾去泥沙等之不溶物，蒸濾濃液，使之結晶；傾去母液，更用少量之水溶之使再結晶，可得純鹼。但用此法精製，則其價格恆在舶來品之上，故非用極節省之機械，於產地設大廠製造不可。

289. 碳酸氫鈉 通二氧化碳於碳酸鈉之濃溶液中，即可製得碳酸氫鈉 NaHCO_3 Sodium hydrogen carbonate. 又以蘇爾偉法製碳酸鈉時，則先生成此物。

碳酸氫鈉通稱重碳酸鈉 Sodium bicarbonate, 為白色粉末，稍能溶解於水，且殆不起水解作用，熱之則分解為碳酸鈉，水及二氧化碳。此物遇酸類則起下列之反應：



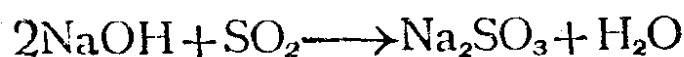
碳酸氫鈉可爲制酸劑，服之以中和胃液中之過量鹽酸，又因與酸類作用，能發生二氧化碳，故常與硫酸共裝於滅火器中，尋常與酒石酸混合以製清涼飲料，亦利用其所生之二氧化碳也。

【實驗153】 將碳酸氫鈉置試管中熱之，令所生之二氧化碳通入石灰水內以鑑別之。又加酸於碳酸氫鈉，照法試之，均發生二氧化碳。

290. 硫酸鈉 硫酸鈉 Na_2SO_4 Sodium sulphate 爲共熱食鹽與硫酸以製氯化氫時之殘留物。

硫酸鈉之無水者爲白色粉末，平常成 10 個水分子之無色結晶，稱爲芒硝 Glauber's salt. 此物易溶於水，其晶體甚易風化，其主要之用途，爲製造碳酸鈉，或直接供玻璃之製造，又爲下劑以供醫藥之用。

291. 亞硫酸鈉 通二氧化硫於氫氧化鈉之水溶液中，則生亞硫酸鈉 Na_2SO_3 Sodium sulphite:

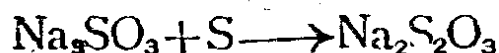


亞硫酸鈉爲無色單斜狀之結晶，含七分子結晶水，容易風化，易溶解於水，若與易於還原之物質共存

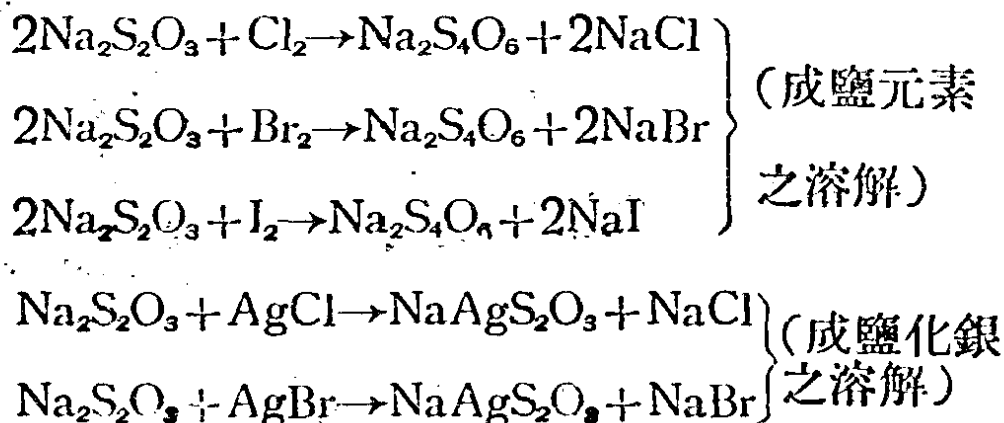
時，則必被氧化而變成硫酸鈉，故為照像術上所常用之還原劑(顯影液)：



292. 硫代硫酸鈉 加硫黃於亞硫酸鈉之溶液中而煮沸之，則硫黃被吸收而生成硫代硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Sodium thiosulphate:



硫代硫酸鈉為無色單斜狀之結晶，含5分子結晶水；易溶於水中，其水溶液有溶解造鹽族元素及成鹽化銀之重要特性：



硫代硫酸鈉在工業上用以除去漂白後殘留於纖維間之氯氣；照像術上用為定影液，俗稱海波 Hypo，以溶解乾片及印像紙上之溴化銀；又在實驗室中則用為碘定量時之試藥。

【實驗154】 加硝酸銀溶液於食鹽溶液，製得氯化銀之沉澱，次更加入硫代硫酸鈉溶液，即見其沈澱溶解。

293. 硝酸鈉 硝酸鈉 NaNO_3 Sodium nitrate 成大礦牀而產於智利，故通稱爲智利硝石 Chili salt-petre 結晶爲斜方六面體，有潮解性，故雖含多量之氧，而不適於製造火藥之用；然以氯化鉀處理之，則生硝酸鉀，與硫酸共熱之，則生硝酸；又可直接用作肥料，故其用途極廣。

294. 焰色反應 以鉑絲蘸鈉鹽而插於無色之焰中，則因鈉成分之存在而焰呈黃色。某金屬鹽類能使無色火焰呈特殊之焰色者，稱爲焰色反應 Flame reaction. 焰色反應在鹼金屬及鹼土金屬之鑑別上極爲重要。

【驗實155】 以潔淨之鉑絲（先浸於鹽酸，入火焰中燒之，反復數次，以火焰不呈色澤爲度），沾潤食鹽水，入酒精燈之無色焰中，則焰變黃色。再將鈉之他種化合物，如碳酸鈉，碳酸氫鈉及水玻璃等分別試之，結果皆同，故藉焰色反應能鑑別鈉及其化合物。

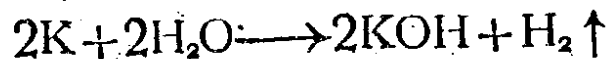
鉀

295. 鉀之所在及歷史 鉀 Potassium 無天然游離者，其化合物分布極廣；巖石中之長石 Feldspar KAlSi_3O_8 雲母 Mica $\text{KAl}_3\text{H}(\text{SO}_4)_3$ 等均含鉀之成分；陸產之植物灰中多含碳酸鉀 K_2CO_3 。鉀鹽之天然產者則有鉀硫石鹽 KCl Sylvite, 砂金石 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Carnallite, 鉀硫鹽礦 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kainite 等。

鉀與鈉同於1807年為英人德斐由熔融之氫氧化鉀中用電解法製得之。

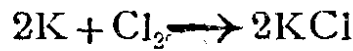
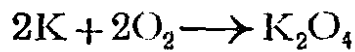
296. 鉀之製法及性質 鉀可用電解法製取，即將電流通於熔融之氫氧化鉀，以分出其金屬；或用勃倫諾 Brunner 之還原法，加木炭粉於氫氧化鉀中，在鐵製之鍋內加熱，以分出鉀質。

鉀為較鈉稍帶蒼色之蠟狀金屬，其比重為0.87，熱之則易熔融，終至沸騰而變為綠色之蒸氣，較鈉更易氧化，如露其新切面於空氣中，旋即為灰色之氧化層所覆，故此物亦須於石油中儲之。又投於水，則在水上轉動而發火；此時鉀及由水之分解而生之氫一同燃燒，故發生帶紫色之焰：



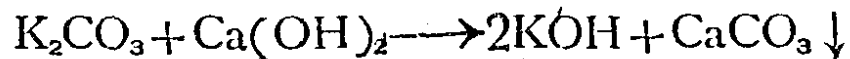
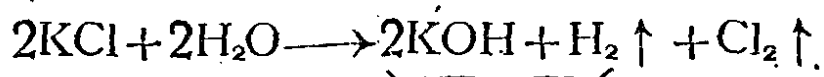
【實驗156】 以刀切鉀一小片，其切開面初呈銀白色，放置少頃則變為灰白色。取其一小塊投於水盆中，則鉀能在水面上發紫色火焰而燃燒。末以試紙驗盆中溶液，則顯酸性反應。

鉀於空氣中強熱之，則燃燒而變為暗黃色之固體四氧化二鉀 K_2O_4 ，在常溫與氯起急劇化合而成氯化鉀 KCl ：



鉀常用於色質之製造及為還原劑，然較此價廉之鈉，亦能供此需用，故其用途不如鈉之廣。

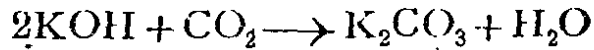
297. 氫氧化鉀 氫氧化鉀 KOH Potassium hydroxide 通常稱為苛性鉀 Caustic potash，由電解氯化鉀之濃溶液，或加石灰乳於碳酸鉀之水溶液中以製之，與製氫氧化鈉無異



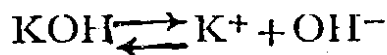
【實驗157】 以玻杯盛水少許，置氫氧化鉀一條而搖盪之，俟全溶解後，則其溶液之溫度增高。滴此溶液於硫酸銅或硫酸亞鐵之水溶液中，則生有綠色氫氧化銅，或初呈淡綠，繼呈暗綠之氫氧化鐵。

氫氧化鉀為白色結晶性之固體，富吸溼性，又善吸收二氧

化碳：



投氫氧化鉀於水，則容易溶解而起以下之電離，發生多量之熱：



故其溶液呈強鹼性反應，能腐蝕有機物質，其作用全與氫氧化鈉同。

氫氧化鉀在工業上供軟肥皂及色質之製造，在實驗室中則供二氧化碳之吸收，及為鹼性試藥之用。

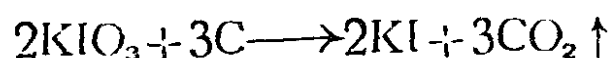
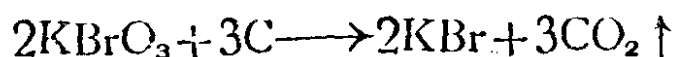
298. 氯化鉀 氯化鉀 KCl Potassium chloride 為鉀化合物中之最重要者，此物多成鉀硫石鹽 (KCl) 及砂金石 ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 而盛產於德國斯塔斯佛特 Stassfurt 之鹽礦中。溶解砂金石於少量之熱水中，冷卻其溶液，可使溶解度較小之氯化鉀結晶，以與易溶之氯化鎂分離。此鹽為白色立方體之結晶，在常溫能溶解於其三倍重之水中，與氯化鈉相似，然其溶解度則隨溫度之上昇而增加，此與後者不同，約於 750°C . 時熔化，再熱至高溫則稍能揮發。

氯化鉀可共製造鉀，氫氧化鉀，氯酸鉀，碳酸鉀，硝酸鉀等；其粗製者可作肥料，故其用途甚廣。

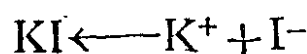
又溶解溴或碘於氫氧化鉀之水溶液中，則生溴化鉀 KBr Potassium bromide 或碘化鉀 KI Potassium iodide:



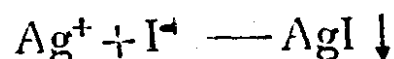
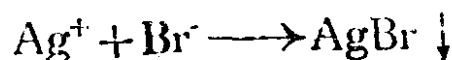
但欲還原其副生之溴酸鉀或碘酸鉀，則須加木炭末於以上之溶液中而蒸發乾涸之，更移於坩堝中灼熱之：



溴化鉀及碘化鉀皆為立方體之白色結晶，易溶解於水而生成鹽游子：



溴游子 Br^- 或碘游子 I^- 遇銀游子 Ag^+ ，則生溴化銀或碘化銀之沈澱：



溴化鉀為優良之催眠鎮靜劑，又可供製造照像乾

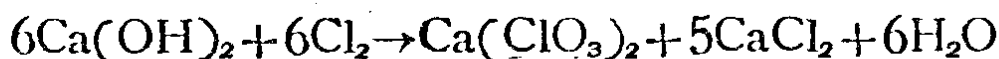
片；碘化鉀亦供醫藥試藥及照像術上之用。

299. 氯酸鉀 通氯氣於氫氧化鉀之溫熱濃溶液中，則生氯酸鉀 KClO_3 Potassium chlorate 及氯化鉀：

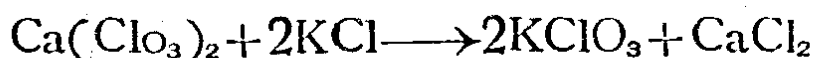


將溶液蒸發而冷之，則溶解度較小之氯酸鉀結晶而出。

用上法製造氯酸鉀，需用多量之氫氧化鉀太不經濟，現多用氫氧化鈣代之。法以氯氣通入氫氧化鈣之溶液中，使先成氯酸鈣 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ ：



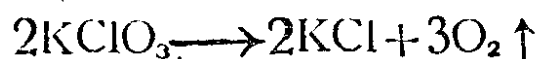
將以上溶液蒸去大部分之水，乃得氯酸鈣與氯化鈣之濃液，而後加以適量之氯化鉀，即起複分解而生氯酸鉀：



所成之氯酸鉀之溶解度，僅為氯酸鈣之十分之一，且較其他二種氯化物 CaCl_2 , KCl 不易溶解，故將該溶液蒸發之（不必至乾），冷後即有氯酸鉀結晶析出。若欲得純粹之氯酸鉀，可用再結晶法製之。

氯酸鉀為菱角板狀之白色結晶，其組成中含有容

易游離之氧極多，故呈強力之氧化作用，例如取氯酸鉀熱之約 400°C ，則發生氧氣：



又混於赤磷或硫黃中而擊之，則爆發極猛。

【實驗158】取氯酸鉀粉末少許，先用酒精潤溼之，令與少許赤磷粉輕輕混合後（慎勿研磨），放置紙片上，俟乾後，置石上以鎚擊之，則起劇烈之爆炸。

【實驗159】取氯酸鉀粉末與乾燥之蔗糖各5克，均勻混合後，置石上，用試管注加濃硫酸少許，即發火燃燒。

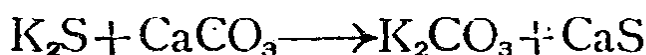
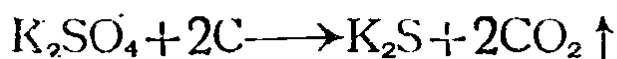
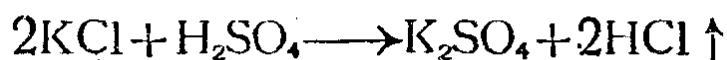
〔注意〕作此實驗時，頭部須離遠，不可在藥品上方，免受火傷。

氯酸鉀之溶解度，隨溫度之上昇而增加，其溶液中之氯酸游子 ClO_3^- 遇銀游子不生白色沈澱，故與氯游子異。

氯酸鉀可利用其氧化作用，以製炸藥，焰火及火柴等。又其2%之水溶液，可為含嗽劑，即通常所謂鹽剝水是也。

300. 碳酸鉀 陸生植物之灰中，約含有10%之碳酸鉀 K_2CO_3 Potassium carbonate，故得蒸發其浸出液而收取之。然工業上則以氯化鉀為原料，應用製

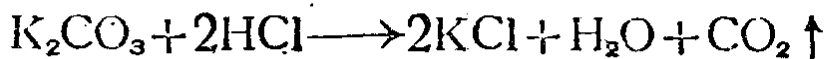
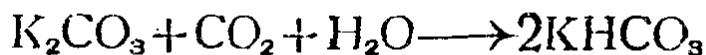
造碳酸鉀之路布蘭法而製之。^{*}用路布蘭法時先以氯化鉀與硫酸共熱，使成硫酸鉀；再混焦炭及石灰石於其中，而強熱熔融之；末將所生之黑灰浸於水中，即可分出碳酸鉀，其反應如下：



碳酸鉀為白色之粉末，在空氣中不風化，但有潮解性。易溶於水中，其溶液呈鹼性反應，並能使鹼金屬以外之鹽類水溶液變為碳酸鹽而沈澱：



又吸收二氧化碳而變為碳酸氫鉀，與酸作用則盛發二氧化碳：



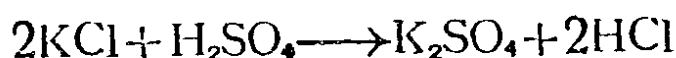
【實驗160】 浸木灰少許於水杯中，分取其上部之清液，以試紙驗之，呈鹼性反應。試加以稀鹽酸，則發生二氧化

^{*}碳酸鉀不可用蘇爾法製之，此因由 $\text{KCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{KHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ 之反應所生之 KHCO_3 與 NH_4Cl ，其溶解度略相等，不能使之分開故也。

碳之氣體。

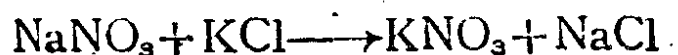
碳酸鉀爲製玻璃，肥皂及氫氧化鉀等之原料，又於照相術及醫藥上亦用之。

301. 硫酸鉀 將氯化鉀與硫酸共熱之，即生成硫酸鉀 K_2SO_4 Potassium sulphate；與製硫酸鉀之法同：



硫酸鉀爲無色之結晶，易溶於水，其多量用於製造碳酸鉀及明礬。

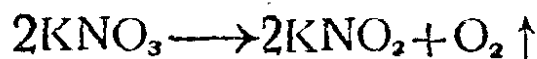
302. 硝酸鉀 硝酸鉀 KNO_3 Potassium nitrate 亦名硝石 Saltpeter. 昔日除取自其天然產出者外，多以人工培製之，人工培製之法，係取含氮之有機物如糞尿等混於含有木灰及石灰之土中，而堆置數年後，即生硝酸鉀，可用水浸出之。此際之化學變化，大概爲有機物分解而成之氨，因硝化細菌之作用，先氧化而成硝酸，更作用於木灰中之碳酸鉀而生硝石。其與石灰作用後，則先成硝酸鈣，再用碳酸鉀處理之，則亦變爲硝石。近時則多煮沸智利硝石 ($NaNO_3$)，與氯化鉀之混合溶液以製之：



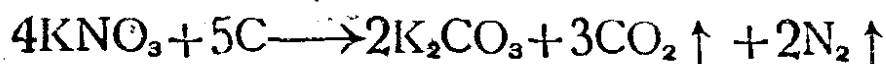
⋮ 86 ⋮	⋮ 33 ⋮	⋮ 26 ⋮	⋮ 36 ⋮	(15°C.時之溶解度)
168	56	247	39	(100°C.時之溶解度)

上列反應，係由式中所示四種鹽類之溶解度之差異而起，故若煮沸硝酸鈉與氯化鉀之混合溶液，則在高溫時難溶之氯化鈉先行析出，可頻頻除去之，最後冷卻溶液，則硝酸鉀即結晶而出。

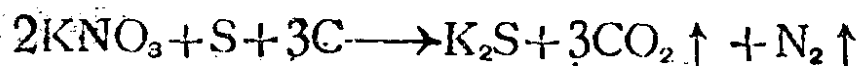
硝酸鉀為棱柱狀之無色結晶，無潮解性，與硝酸鈉異。熱之則熔融而放出其氧之一部，變為亞硝酸鉀 KNO_2 Potassium nitrite:



故硝酸鉀呈強氧化作用(亞於氯酸鉀)，若盛於試管中而熔融之，加入木炭末或硫黃粉，則發強光而燃：



混木炭與硫黃之粉末於硝酸鉀，則成黑色火藥 Black gun powder. 此物一經遇火，則急激燃燒而發出多量之氣體，故燃點火藥即起爆發：



【實驗161】 置硝酸鉀於試管而熔融之，加入木炭細末

(圖131), 則見木炭在管內燃燒甚盛; 更以硫黃粉代木炭末照法試之, 結果亦同。

【實驗162】 取硝酸鉀 75 分, 木炭末 15 分, 硫黃 10 分, 均勻混合後, 以火點之, 則急速燃燒。

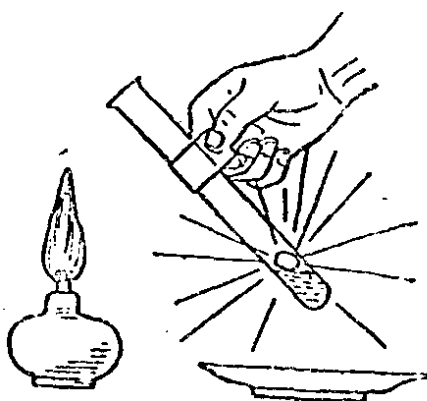
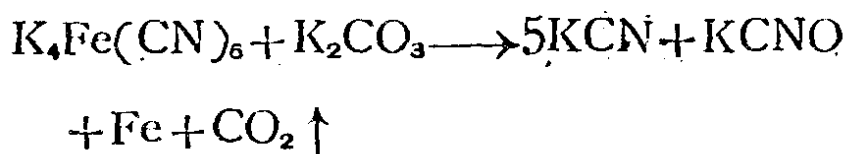


圖 131

〔注意〕 以上三種藥品慎勿混合研磨, 以防發火。硝酸鉀多供製造火藥及煙火, 又製硝酸時亦常用之。

303. 氰化鉀及硫氰酸鉀 取黃血鹽 $K_4Fe(CN)_6$ 與碳酸鉀共熔融之, 則生氰化鉀 KCN Potassium cyanide:

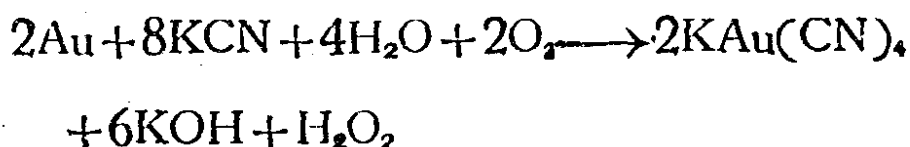
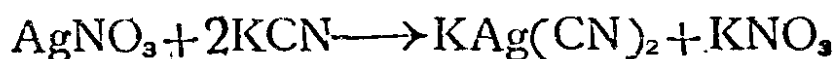


同時所成之氰酸鉀 KCNO 被鐵還原, 亦變為氰化鉀, 可用水浸出之。

氰化鉀為無定形之白色固體, 性甚毒, 有潮解性, 易溶於水, 其水溶液含氰游子 CN^- :

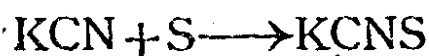


氰化鉀與種種金屬鹽類作用，則生重鹽 Double salts. 例如與硝酸銀溶液作用，則生銀氰化鉀 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ；與金氯氫酸 HAuCl_4 作用，生金氰化鉀 $\text{KAu}(\text{CN})_4$ ；又因空氣(氧氣)之補助作用，而溶解金：



氰化鉀之用於溶取金礦中之金者為量最多，又用於製造金氰化鉀，銀氰化鉀及硫氰酸鉀等之量亦不少。

氰化鉀與硫黃共熔融之，即成硫氰酸鉀 KCNS Potassium thiocyanide:



硫氰酸鉀為白色易潮解之鹽類，其溶液與鐵鹽相遇，則呈顯著之赤血色，故常用以鑑別鐵鹽。

304. 鹼金族總論 鋰、鉀及鋰 Li Lithium, 鉀 Rb Rubidium, 銫 Cs Caesium 五元素總稱為鹼金族元素 Elements of Alkali Family. 此族元素及其化合物有

以下之通性：

(1) 此族元素之原子價均爲一，能置換酸中之氫而成中性鹽及酸性鹽。

(2) 此族元素能急劇分解水而驅出氫氣，自身變爲氫氧化物。

(3) 其氧化物善溶解於水而成氫氧化物。

(4) 其氫氧化物溶解於水，呈強鹼性反應。

(5) 其鹽類如碳酸鹽，硫酸鹽，硝酸鹽及氯化物等皆溶解於水。

(6) 各呈特異之焰色反應：鈉黃色，鉀紫色，銹紅色，銣赤色，銯青色。

(7) 此族元素之性質，顯有一定次序之遞變；其熔點因原子量漸大而漸低，其化學活動性則隨原子量漸大而漸增。例如銹在空氣中久始變黑，鈉則稍速，鉀則更速，至銣與銯則一觸空氣，卽自行燃燒者也。

銨

305. 銨根 氨能與酸類直接化合而成銨鹽。銨鹽中銨根 NH_4 Ammonium 之性質，頗與鉀，鈉相似，

不特能溶解汞而成汞齊，且銨鹽之組成，晶形及其他化學性質，亦極與相當之鉀鹽或鈉鹽相似。但鉀，鈉能單獨存在，各呈特異之焰色反應，而銨根則非與他物化合不能獨存，且不呈特異之焰色反應，此其不同之點也。

306. 氫氧化銨 氨溶解於水，則一部分與水化合而成氫氧化銨：



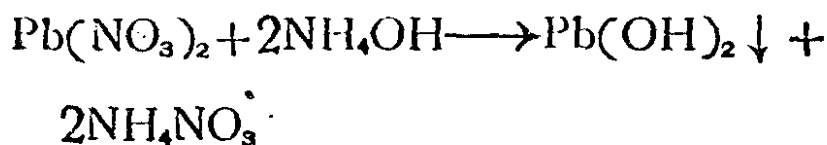
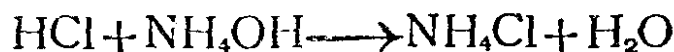
氫氧化銨為甚不安定之物質，祇存在於水溶液中，常起以下之分解而發出氨之臭氣。



稍能電離，而生銨游子及氫氧游子：

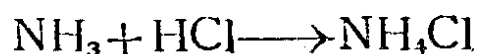


氫氧化銨為製銨鹽之原料；又因其能生氫氧游子，故常供酸之中和，及使金屬鹽類沈澱等之用：



307. 氯化銨 使氨吸收於鹽酸中，則成氯化銨

NH_4Cl Ammonium chloride:



蒸乾此溶液，使之昇華，即可得純粹之氯化銨。

【實驗163】取氯化銨少許，置試管中熱之，而以水浸濕之紅色石蕊試紙入於管口，則見其先變藍色，繼復變為紅色。試管上部之冷處附有白色氯化銨之昇華體。

【實驗164】取氯化銨與石灰粉各少許，置試管中熱之，即發生氨。

氯化銨通稱**鹼砂** Sal ammoniac，為類似食鹽之白色晶體，能溶解於三倍重之水中，溶液有鹹味，能起以下之電離：



氯化銨受熱則不熔融而解離為氨與氯化氫，冷復化合而成氯化銨。

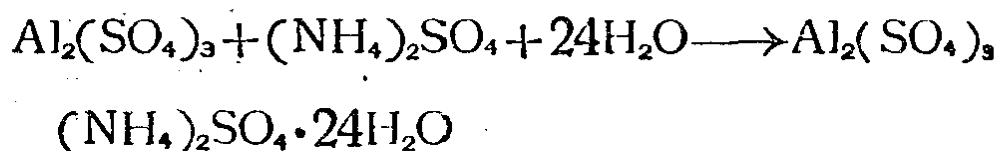


氯化銨得用昇華法精製之，即本此理。

氯化銨之用途，多利用其易解離為氨與氯化氫之性質，如將氯化銨熱之，使其分解而生之氯化氫吸收於石灰中，則可得氨。又其所生之氯化氫，有溶解金屬及金屬氧化物之性，故用以塗敷電池或金屬

之銲接面。

308. 其他之銨鹽 硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Ammonium sulphate 乃將氨通過硫酸而成。為棱柱狀之無色鹽，易溶於水；與硫酸鋁溶液相合，則成銨明礬 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ：



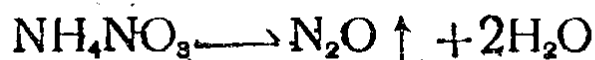
硫酸銨可供肥料之用，或為製銨化合物之原料。

碳酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Ammonium carbonate 乃將石灰石與氯化銨同熱而成，為可溶性之白色鹽。此鹽常發散氨之臭氣，漸次變為酸性碳酸銨；受熱至 60°C . 以上，則分解為二氧化碳，氨及水：



第二變化常利用之以膨脹麵包。

硝酸銨 NH_4NO_3 Ammonium nitrate 乃將硝酸作用於氫氧化銨或碳酸銨而成，為無色棱柱狀之結晶，易溶於水，受熱則分解而生一氧化二氮：



硝酸鈹在軍事上爲重要之炸藥原料。

問 題

- (1) 鈉在氯或氧中燃燒各生何物？試用方程式表明之。
- (2) 以隔膜法或水銀法製造氫氧化鈉，有何優點？試說明之。
- (3) 當鈉與水相作用，若耗鈉一公分，可放出氫氣若干體積？
- (4) 將碳酸鈉80公斤，用熟石灰完全分解後，問可得氫氧化鈉若干重？
- (5) 某製苛性鈉之工廠，每日能得氯氣 100 噸，問每日可製出苛性鈉若干噸？
- (6) 試述蘇爾偉及路布蘭製碳酸鈉之法，並比較二法之優劣。
- (7) 用何法能鑑別碳酸鈹與碳酸氫鈉？
- (8) 試以方程式表明下列各變化：(a)通二氧化碳於碳酸鈉之溶液；(b)通二氧化硫於氫氧化鈉之溶液；(c)碳酸氫鈉加鹽酸；(d)氯化銀加硫代硫酸鈉溶液。
- (9) 試說明以食鹽爲原料而製苛性鈉，碳酸鈉，氯化氫及氯氣之方法。
- (10)如使14公分之無水碳酸鈉與適量之稀硫酸中和時，問所生各物質重量若何？

(11)若以路布蘭法製碳酸鈉5000磅，能生氯化氫若干磅？設一磅氯化氫所成之鹽酸，值洋一元四角，問製造碳酸鈉5000磅所成鹽酸之價值若干？

(12)鉀與鈉之性質頗相類似，如何鑑別之？

(13)試比較氯化鈉與硝酸鉀之溶解度曲線，此二種鹽之溶解度之差異，有何應用？

(14)製造火藥之原料有幾？試計算各原料之百分率。硝酸鈉亦可為製造火藥之原料否？火藥爆發時，何以能有極大之力？

(15)如何鑑別氯化鉀與碘化鉀？氯化鈉與氯化銨？硝酸鈉與硝酸鉀？

(16)何為鹼金屬，其通性若何？

(17)銨何以視為金屬而與鉀鈉並論之？

(18)銨之化合物與鉀鈉之化合物在性質上，有何同異之點？

(19)以方程式表示下列各變化：(a)加碳酸氫銨於食鹽水，(b)硝酸銨加熱，(c)氯化銨與石灰混合加熱，(d)加氫氧化鉀於硫酸鋅溶液。

(20)以石灰作用於50公分之氯化銨以製氨，此時所得氣體之體積在 17°C ，及氣壓為754公釐時為若干公升？

第二十章 鈣、鋇及鋇

鈣

309. 鈣之所在及歷史 鈣 Ca Calcium 無天然游離者，但其化合物則散布甚廣；如碳酸鹽有石灰石，大理石，方解石，硫酸鹽有石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，磷酸鹽有磷灰石 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ，矽酸鹽有鈣長石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ，氟化物有螢石 CaF_2 等；又動物之骨骼及蛤殼蛋殼等則含碳酸鈣及磷酸鈣。

石灰應用於建築為時極早，但在化學方面能就鈣元素之反應以認識鈣之化合物，當推1782年柏葛滿 Bergmann 之鑑別石灰土為始。1796年李本特羅 Ribbentrop 指出鈣鹽之焰色反應。1808年英人德斐於氧化鈣中加汞，使成鈣之汞齊，用電解法以分出金屬之鈣素。1855年德人本生 Bunsen 及馬蒂生 Mathiesen 由氯化鈣之熔液，用電解法製得純粹之鈣，乃能確定鈣素之性狀。及至1902年羅夫 Ruff 與柏拉圖 Plato 始多量製造之。今則成為工業上大

規模之經營矣。

310. 鈣之製法及性質 金屬鈣由電解其熔融之氯化物以製之。此法所用之電解器普通爲一圓形鐵筒(圖132),以一個陰極A插於其底,數個陽極B裝於筒之周圍,此外更於陰極上方懸鈣塊D,及通以電流,則鈣由陰極分出,成熔融球狀而漸附著於鈣塊D,漸漸增長,用冷水管C,C冷卻之,將鈣塊徐徐提高,分出之,即可得多量之鈣。

鈣爲銀白色之金屬,比重爲1.08,稍硬於鉛,甚易氧化,燒熱之則成赤黃色之焰而燃,生成白色之氧化鈣。在常溫能徐徐奪取水中之氫氧而使氫氣游離,同時鈣自身變爲氫氧化物:

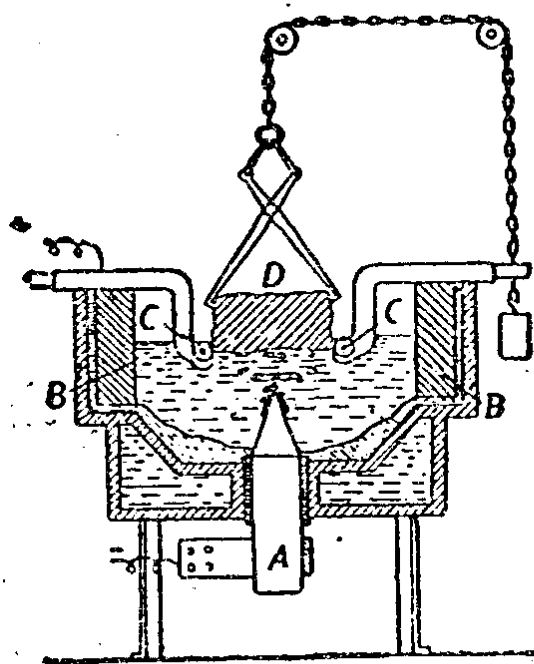
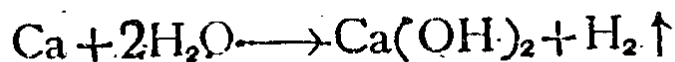
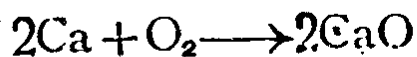
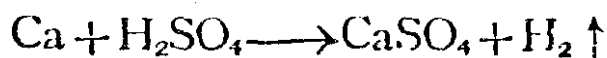


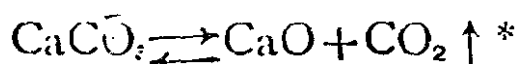
圖 132

投鈣於酸中則發氫氣甚烈：



【實驗165】於盛水之玻管中，投入鈣屑少許，點火以驗其所生之氫；更以石蕊試紙驗管中之溶液，則知其呈鹼性反應。

311. 氧化鈣 氧化鈣 CaO Calcium oxide 通稱生石灰 Quick lime. 工業上常強熱石灰石以製得之：



製石灰之窯，新式者(圖133)高約50呎，其下部周圍建有火爐。燒時在窯頂裝入石灰石，在爐中點火，並由窯底鼓入空氣以助燃燒，則石灰石即分解而成生石灰。此時窯底鼓入之空氣，可用以冷卻燒成之生石灰，及驅出窯內之二氧化碳。燒成之生石灰可由窯底放出，一面再由窯頂加入石灰石。故此

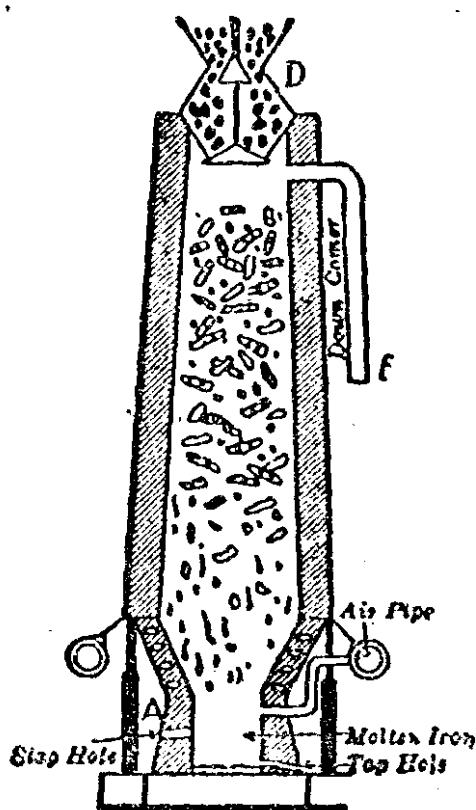


圖 133

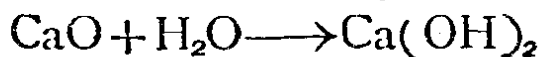
* 此反應係可逆的，故製造時須不絕除去所成之二氧化碳方可。

窯可連續燒製。普通工廠常合數窯爲一組，以大規模製造之。

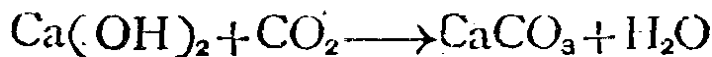
氧化鈣爲白色無定形之固體，純者極難熔融。置空氣中則漸吸水分及二氧化碳而變爲氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及碳酸鈣 CaCO_3 之混合物；加水則發大熱，變爲粉狀之氫氧化鈣。

氧化鈣多量用於製造氫氧化鈣，又因其熔點甚高，故用作耐火性之物質，以製電爐及熔礦爐等。

312. 氫氧化鈣 生石灰加水則發大熱，變成氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Calcium hydroxide:



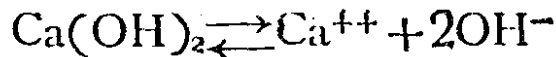
氫氧化鈣通稱熟石灰 Slaked lime，爲白色無定形之粉末；在空氣中置之，則吸收二氧化碳而變爲碳酸鈣：



氫氧化鈣之溶解度甚小（於 20°C . 1公升水中，僅溶解氫氧化鈣 165 公分），故以之混於水中，則其大部分不溶而呈乳濁狀；放置數小時後，其上部成澄清無色之溶液；前者稱爲石灰乳 Milk of lime，後者

稱爲石灰水 Lime water.

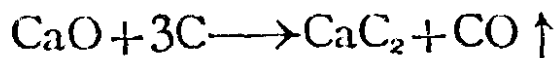
已溶解之氫氧化鈣殆完全電離爲鈣游子 Ca^{++} 與氫氧游子 OH^- ：



故氫氧化鈣呈強鹼性反應。又遇碳酸游子 CO_3^{--} 則生碳酸鈣之沈澱。彼用石灰水以檢出二氧化碳，卽利用二氧化碳溶解成爲碳酸 H_2CO_3 。後所生之碳酸游子，與鈣游子起以上之反應故也。

氫氧化鈣可用以製氨，氯酸鉀，苛性鉀，苛性鈉，漂白粉及三合土*等。又建築上用以接合磚瓦，製革時用以消去皮革之毛，故其用途甚廣。

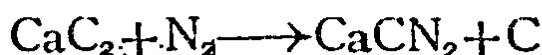
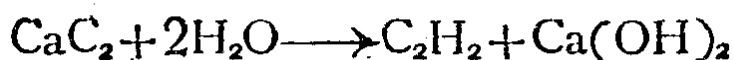
313. 碳化鈣 將生石灰與焦炭之混合物，置電爐中強熱之，卽生成碳化鈣 CaC_2 Calcium carbide：



碳化鈣通稱電石，其純者殆爲無色之結晶，市售之品則爲暗灰色之硬塊，頗不純粹，放磷化氫之惡

* 三合土爲熟石灰，砂及水所合成。此物用於建築，經久則變堅硬；因熟石灰能漸吸收空中之 CO_2 ，而變成堅硬如石之碳酸鈣也。三合土內摻砂：
(1) 所以加增其硬度，(2) 所以使其膨鬆多孔而易於吸收 CO_2 也。

臭。此物常用以與水作用而生乙炔，即俗稱為電石氣者是。又於保有赤熱時，能吸收游離之氮而生製造含氮肥料所用之氰氨化鈣 CaCN_2 Calcium cyanamide:



314. 漂白粉 通氯氣於熟石灰，則氯氣被熟石灰所吸收，而成漂白粉 $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ Bleaching powder:



【實驗166】 圖 134 中之 A 為氯氣發生瓶，B 盛清水，C 盛熟石灰，D 盛苛性鈉之溶液。使 A 瓶所生之氯，先通過 B 瓶以去其所雜之氯化氫；再通入 C 管，即漸與熟石灰化合而成漂白粉；多餘之氯即通入 D 瓶，被苛性鈉溶液所吸收。

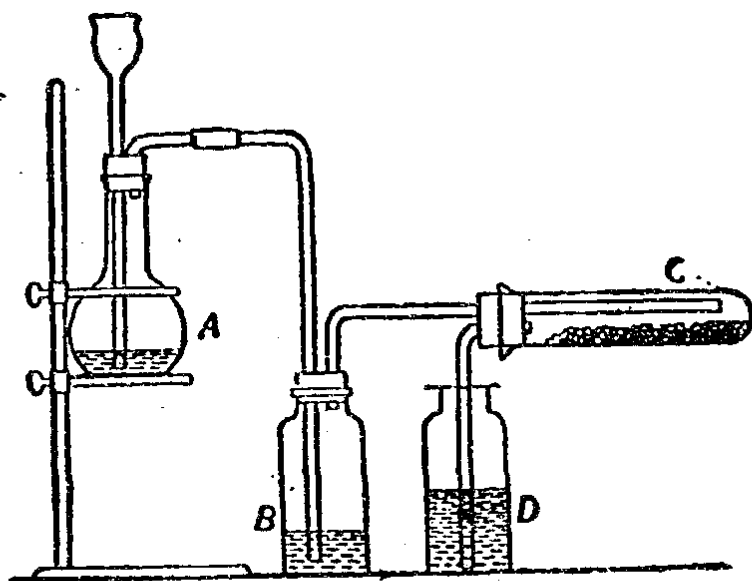


圖 134

工業上常用鉛或混凝土造成之巨室內（圖135），預鋪二三吋厚之熟石灰一層，使由電解食鹽所生之

氯，從
A口通
入，與
熟石灰

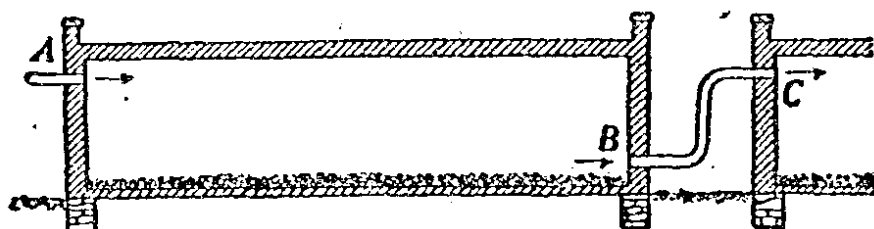
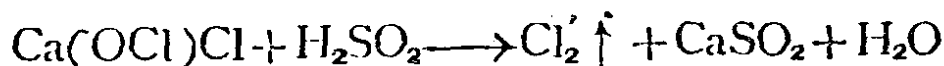
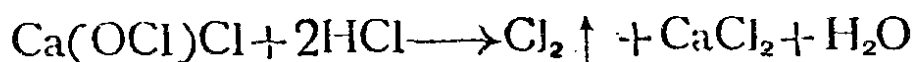


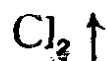
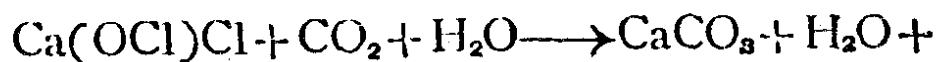
圖 135

作用；其未經吸收之氯，則經由 B, C 而入於鄰接之室中，如此能得巨量之漂白粉。

漂白粉為白色之粉末，其外觀殆與熟石灰相似，但盛發氯臭。此物略能溶解於水，加酸則分解而放出其全部之氯：



漂白粉為一極佳之漂白劑，但久露於空氣中，則漸吸收二氧化碳而放出其氯，宜固封於鐵罐中以儲藏之：



漂白粉因易放出氯氣，故多量供漂白有機色質，及撲滅病菌之用，但漂白後殘留於布帛上之氯，須用水洗滌之。

【實驗167】 將不潔之布，於5%之苛性鈉溶液中煮之以去其油垢，次浸於漂白粉（約布重之2%）之稀溶液中，待一小時後，取出絞乾，再浸在極稀薄之硫酸中，約半小時取出，末用清水洗淨，即成漂白之布。

315. 氯化鈣 將碳酸鈣溶解於鹽酸中，即得氯化鈣 CaCl_2 Calcium chloride 之溶液：



再蒸發溶液，即得氯化鈣之結晶。

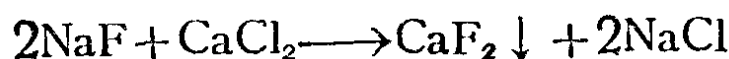
工業上用熟石灰分解氯化氨以製氨時，及用氯酸鈣與氯化鉀以製氯酸鉀時，均得多量之氯化鈣為副產品。

結晶之氯化鈣含有六個結晶水，無色透明，溶於水內，則溶液之溫度大降；與冰混合能生 -55°C 之低溫，故常用為冷劑之原料。

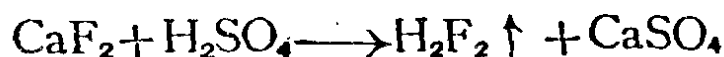
將結晶之氯化鈣熱至 260°C ，則成白色多孔之無水鹽。無水鹽富吸溼性，置空氣中則起潮解，故化

學室中常用以乾燥氣體。礦坑內常灑其溶液以滅飛塵。

316. 氟化鈣 於可溶性氟化物之溶液內，加入氯化鈣，即生氟化鈣 CaF_2 Calcium fluoride 之沈澱：

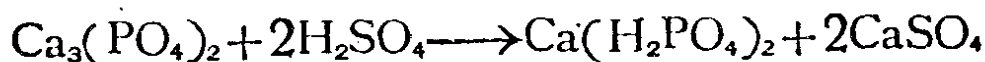


氟化鈣為白色粉末，不溶於水；與硫酸作用則生氟化氫：

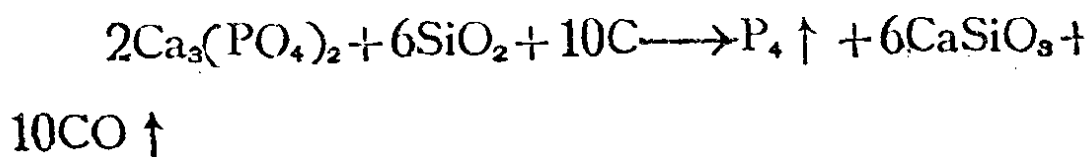


此法於雕刻玻璃時常用之。又此物之天然產者曰螢石，在冶金術上多用之為熔劑。

317. 磷酸鈣 磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Calcium phosphate 存於骨灰，磷灰土及磷灰石 ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{CaF}_2$) 中；若加硫酸拌合之，則成可溶性之過磷酸鈣 Super-phosphate of lime，為一種良好之肥料。



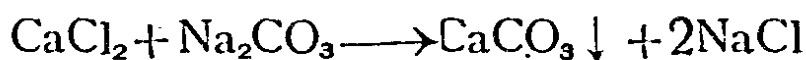
又與砂及焦炭於電爐中強熱之，則游離磷素：



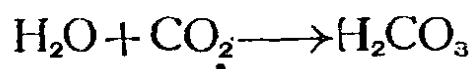
故磷酸鈣為製造磷及磷質肥料之主要原料。

318. 碳酸鈣 碳酸鈣 CaCO_3 Calcium carbonate
之天然產者甚多，在實驗室中常用下列二法製取之：

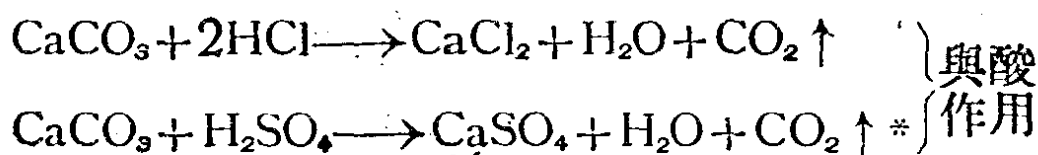
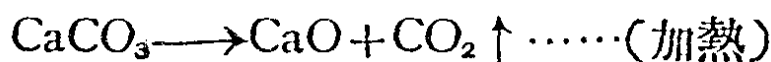
(1) 於氯化鈣溶液中加碳酸鈉，得碳酸鈣之白色沈澱：



(2) 於石灰水中通以二氧化碳亦得碳酸鈣：



碳酸鈣受熱或與酸作用均生二氧化碳：



} 與酸
作用

碳酸鈣不溶解於純水，然遇水之溶有二氧化碳者，則變為可溶性之碳酸氫鈣 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 。若再煮沸此溶有碳酸氫鈣之水，則二氧化碳逸去，而碳酸鈣又行析出：



* 在此反應中碳酸鈣之表面，不久即為新生不溶性之硫酸鈣所包，致妨礙硫酸之接觸，使反應停止，是以製二氧化碳時，常用鹽酸。

【實驗168】 取試管中盛清石灰水 5 立方公分，將二氧化碳通過洗瓶，除去氯化氫，後再通入石灰水內，則見其初時呈乳白色，繼則復溶解而澄清。次取澄清溶液於火焰上煮沸之，則生白色沈澱。

天然水中常含微量之碳酸氫鈣，煮水器或汽鍋內之鍋垢，山洞中之鐘乳石 Stalactite 及石筍 Stalagmite 即皆由水中之碳酸氫鈣，受熱時析出之碳酸鈣沈積而成也。

碳酸鈣之用途甚廣，大理石為良好之建築材料，方解石用以試驗光之雙折射，石灰石用以鍊鐵，製生石灰，二氧化碳，水泥及碳酸鈉等；沈澱碳酸鈣則用以製造牙粉。

319. 硫酸鈣 使氯化鈣與硫酸鈉於溶液中互相作用，則得硫酸鈣 CaSO_4 Calcium sulphate 之沈澱：



硫酸鈣稍溶解於水，其飽和溶液 1 公升中所含硫酸鈣之量，僅約 2 公分而已。

硫酸鈣之天然間產出者稱曰石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Gypsum，為無色透明之結晶體。熱至 $110^\circ - 120^\circ\text{C}$. 之間，則失去其結晶水之一部而變為燒石膏 $(\text{CaSO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ Plaster of Paris. 燒石膏與水化合，能

再變爲石膏而硬化，故其與水之捏和物，約置放 15 分鐘，即完全凝固：



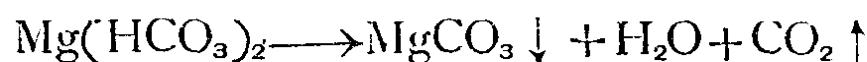
但石膏熱至 200°C . 以上者，稱爲過燒石膏，全爲無水之硫酸鈣，而無上述之特性矣。

燒石膏不但有硬化性，且硬化時其體積稍脹，故可用以塑像製模，又可爲固定綑帶或供膠固洋燈之金屬火口用。過燒石膏用以製造粉筆。

【實驗169】 將結晶之石膏研碎，置於蒸發皿內，徐徐加熱，並不絕攪拌之，俟細屑均變爲白色粉末時，即成燒石膏。繼取厚紙一張，疊成小匣，置一塗油之銅元於內，而以燒石膏之厚糊自上注入；俟凝固後，除去底部附着之銅元，即得極清晰之銅元模。

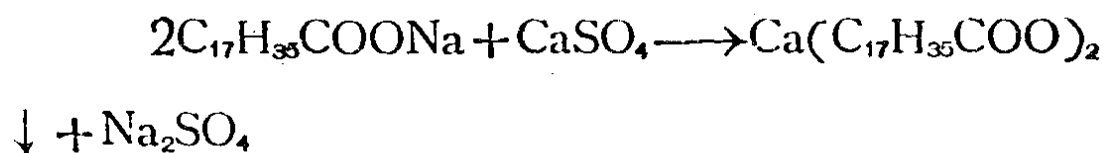
320. 硬水 溶較多之鈣鎂硫酸鹽，或酸性碳酸鹽之天然水，稱爲硬水 Hard water. 其不含此等物質之水，稱爲軟水 Soft water.

硬水之溶有酸性碳酸鹽者，稱爲暫硬水 Temporary hard water, 因一經煮沸，則其中之酸性碳酸鹽變爲碳酸鹽而沈出，水即軟化故也：

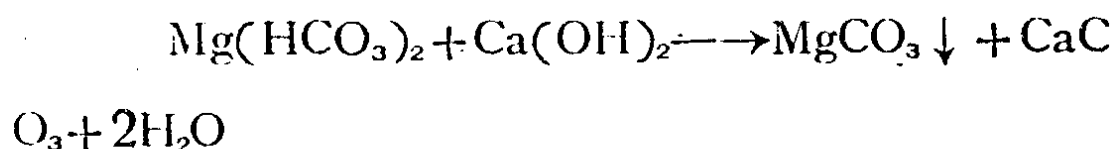
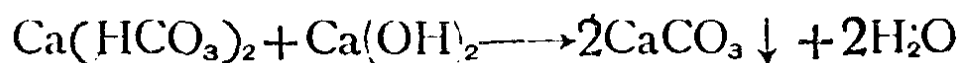


硬水之溶有硫酸鹽者，則稱為永硬水 Permanently hard water，因其中之鹽雖經煮沸，亦不沈出也。

硬水不宜用於汽鍋，因由煮沸而生之鍋垢，恆凝積於汽鍋之內壁，致生種種弊害。又不宜用於洗濯，因其所含之鹽，能與肥皂作用而生成不溶性之脂酸鈣，而使肥皂失其效用也：

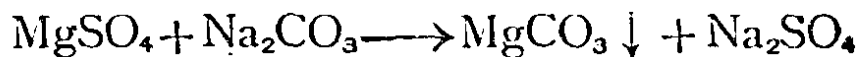


因硬水有上述之弊病，故工業用水，須先使之軟化。如為暫硬水則僅煮沸即可；但大規模之工廠，則可於暫硬水中加入適量之熟石灰以軟化之：

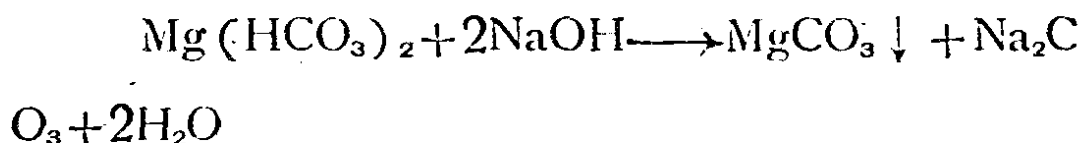
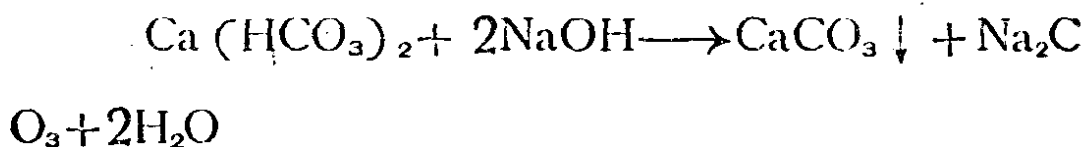


依上式所生之碳酸鹽沈澱可過濾除去。

如係永硬水則不受消石灰之作用，但加入適量之碳酸鈉，則亦起沈澱而軟化：

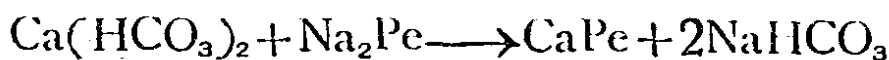


若爲兩性硬水，則加粗製之苛性鈉以中和酸性碳酸鹽而使起沈澱：



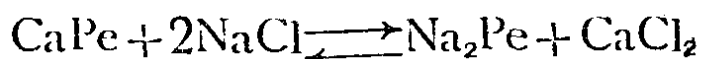
所生之碳酸鈉同時與硬水中之硫酸鹽作用變爲碳酸鹽而沈澱。

最新軟化硬水之法，係使硬水濾過於人造砂粒狀之軟化劑^{*} Na_2Pe Permutite；如此則硬水中之鈣鎂，即與軟化劑中之鈉交換，而硬性得以除去：



軟化劑常用滿12小時後，用10%鹽水掩覆之，再隔12小時，則恢復原狀而仍可使用：

^{*}爲人造之矽鋁酸鈉 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Sodium silico-aluminate，通常爲便利計，多用 Na_2Pe 表之。



故此法所費者不過廉價之食鹽而已，所生之氯化鈣溶液，可棄去之。

硬水經軟化後所遺少量之鈉鹽，大致於應用無礙。

【實驗170】 取石灰水 100 立方公分，通入多量之二氧化碳，製成酸性碳酸鈣之溶液。分注溶液於四試管，將其一加清石灰水，其一加苛性鈉溶液。其一加碳酸鈉溶液，則各生碳酸鈉之沈澱；餘一加肥皂液而振盪之，並試與加肥皂液於蒸餾水時相比較，則知其顯有不同之處。

鋇

321. 鋇 鋇 Sr Strontium 在天然間成爲碳酸鋇礦 SrCO_3 Strontianite 及天青石 SrSO_4 Celestite 而產出，在工業上則由電解熔融之氯化鋇而得，與製金屬鈣之法同：



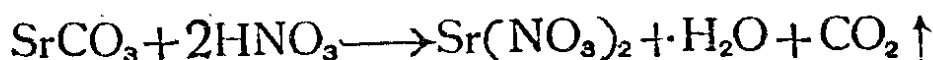
鋇爲較鈣柔軟之白色金屬，在空氣中能急速氧化，熱之則舉深紅色之焰而燃：



此金屬分解水之作用，較鈣為烈：



322. 硝酸鋇 以碳酸鋇溶解於硝酸中即可得硝酸鋇 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ Strontium nitrate:

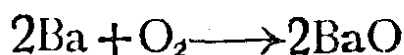


硝酸鋇為易溶於水之白色結晶，由熱溶液所得者為無水物，由冷溶液所得者為四水物。其無水物與氧化劑及可燃物混合燒之，則舉猩紅色火焰而燃；故常使與氯酸鉀及硫或碳等混合以製紅色煙火。

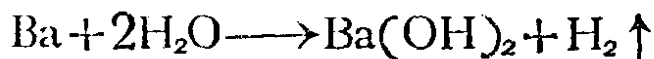
【實驗171】 取硝酸鋇硫黃及氯酸鉀之細粉按 3:1:1 之比例混合之，次置入一小紙筒內，而用火點之，則發猩紅色之火焰而燃。

鋇

323. 鋇 鋇 Ba Barium 亦如鋇，常成碳酸鹽之**毒重石** BaCO_3 Witherite 及硫酸鹽之**重晶石** BaSO_4 Barites 而產出。其單體為白色金屬，其製法全與鈣及鋇同。此金屬容易氧化，熱之則成綠色之焰而燃，變為氧化物：



鋇分解水之作用，較鋇更烈：



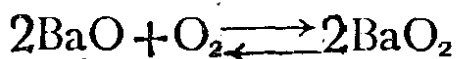
324. 氧化鋇及過氧化鋇 碳酸鋇受熱不易分解，故氧化鋇 BaO Barium oxide 常加熱於硝酸鋇 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 以製之：



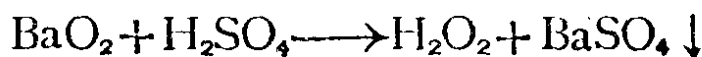
氧化鋇亦如氧化鈣，為白色之固體，與水起猛烈之化合，而成氫氧化鋇 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ：



通空氣於燒紅之氧化鋇上，則氧被吸收而變成過氧化鋇，更強熱之，氧復放出：



工業上每利用上述之性質，由空氣中提取氧氣。過氧化鋇 BaO_2 Barium peroxide 為白色固體，不溶於水。與硫酸作用則生過氧化氫：



325. 硝酸鋇 硝酸鋇 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Barium nitrate 由溶解碳酸鋇於硝酸中而製得之：

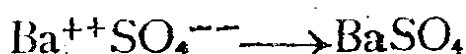


從溶液中所獲得之結晶為無水物，因其呈綠色之焰色反應，常使與氧化劑（氯化鉀）及可燃物（硫黃）混合，以製綠色煙火。

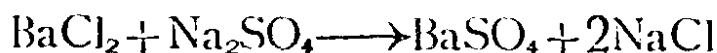
326. 氯化鋇 氯化鋇 BaCl_2 Barium chloride 由溶解碳酸鋇於鹽酸中而製得之：



氯化鋇為白色之結晶，其晶體含二分子之水。此物易溶解於水而生鋇游子 Ba^{++} 。鋇游子不特因碳酸游子 CO_3^{--} 而生碳酸鋇之白色沈澱，即遇硫酸游子 SO_4^{--} 亦生全不溶解於水及酸之白色硫酸鋇沈澱，故分析術上常用以鑑識硫酸游子：



327. 硫酸鋇 硫酸鋇 BaSO_4 Barium sulphate 之天然產者為重晶石，在實驗室中製者，為白色粉末，此物溶解於水之量極微，可視為全不溶解者。此性質與其他金屬之硫酸鹽異，故可溶性之硫酸鹽遇可溶性之鋇鹽（如氯化鋇），則悉成硫酸鋇之白色沈澱：



硫酸鋇爲不溶性之物質，且呈不變之白色，故用作白色塗料及造紙之填充料，又用爲鉛白之代用品。

硫酸鋇與硫化鋅之混合物，稱曰鋅銀白 * Lithopone。此物之被覆力甚大，且質細無毒，雖遇摩擦，亦不脫落，亦不若鉛白之遇硫化氫而變色。近時製造牆粉及各種白色塗料漆等均多用之。

328. 鹼土族總論 鈣、鎂、鋇三元素，總稱爲鹼土族元素 Elements of Alkaline Earth Family，茲比較其性質如下：

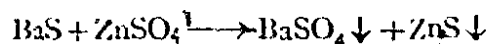
(1) 共同之性質

(一)均爲白色之金屬，比較的柔軟，乏展延性。

(二)在空氣中徐徐氧化，在高溫則燃燒而呈特異焰色。

(三)在常溫均能分解水而使生氫氣。

*於硫化鋇之溶液中加入硫酸鋅之溶液即得：



但如此所得之沉澱之被覆力尙小，須再加熱至暗赤色，傾入水中，過濾，乾燥，研粉後始合應用。

(四) 氧化物與水化合，則成氫氧化物。

(五) 氫氧化物稍能溶解於水，其溶液呈鹼性，

(六) 碳酸鹽受熱則分解為氧化物及二氧化碳。

(七) 氯化物及硝酸鹽均易溶於水，碳酸鹽難溶於水，硫酸鹽及氟化物為不溶性。

(八) 均成二價之無色之陽游子，遇 CO_3^{--} 或 SO_3^{--} 則生白色澱。

(2) 不同之性質 上述諸種性質，若精細比較之，則其間各有多少差異；但其差異係隨其原子量之增加而生有規則之變遷，即：

(一) 與氧或水之作用，隨原子量之次序而加強，即鈣(40)最弱，鋇(88)稍強，鋇(137)最強。

(二) 氫氧化物之溶解度及鹼性，亦隨原子量之次序而漸增。

(三) 碳酸鹽受熱，以碳酸鈣分解較易，碳酸鋇次之，碳酸鋇最難。

(四) 氯化物及硝酸鹽之溶解，隨原子量之次序而減小。

(五) 硫酸鹽極難溶解於水，但比較言之，以硫酸

鈣溶解稍多，硫酸鎂次之，硫酸鋇極少。

(六)各呈特異之焰色反應，鈣呈赤黃色，鎂呈深紅色，鋇呈黃綠色。

問 題

- (1) 生石灰，熟石灰，石灰乳，石灰水之區別如何？
- (2) 述明漂白粉之製法及其漂白作用之原理。
- (3) 試簡單解答下列問題：(a) 識別二氧化碳，可用氫氧化鋇之溶液以代石灰水否？(b) 用三合土築牆，何以日久即變堅硬？(c) 何以硬水不宜用於洗濯？(d) 硬水中如含有氯化鈣，應用何法軟化之？(e) 汽鍋中之鍋垢是何物質？如何生成？有何弊害？
- (4) 何謂暫硬水及永硬水？並各述一使其軟化之法。
- (5) 試以方程式表明下列各變化：(a) 碳化鈣加水，(b) 碳酸鈣加硫酸，(c) 熟石灰通氯氣，(d) 氟化鈣加硫酸，(e) 氯化鋇溶液加硫酸鈉。
- (6) 試就下列各物之特性，以說明其主要之用途：(a) 生石灰，(b) 碳化鈣，(c) 漂白粉，(d) 氯化鈣，(e) 氟化鈣，(f) 燒石膏，(g) 硝酸鎂，(h) 氧化鋇，(i) 硝酸鋇，(j) 鋇銀白。
- (7) 試比較鹼土金屬之性質。
- (8) 由含40%不純物之碳化鈣1公斤，可製乙炔若干公

斤？

(9) 由熟一噸之石膏，可製出若干重之燒石膏，

(10) 由含97%碳酸鈣之石灰石10噸，能製出生石灰若干重？又使此生石灰變成熟石灰，須用水若干重？

(11) 用含 20% HCl 之鹽酸，以完全分解大理石 200 公分時，所需鹽酸之重量若干？又此時所生氯化鈣之重量，及二氧化碳在 15°C . 及氣壓為 750 耗時之體積幾何？

(12) 某城每日用水 10,000,000 加侖，水每加侖含酸性碳酸鈣 120 公分及硫酸鈣30公分，設欲使每日之用水軟化，問需氫氧化鈣及碳酸鈉各若干重？

第二十一章 鎂、鋅及鎳

鎂

329. 鎂之所在及歷史 鎂 Mg Magnesium 存在於天然間之化合物，為菱鎂礦 MgCO_3 Magnesite 滷石 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kieserite, 鉀瀉利鹽 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kainite, 以及砂金石 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Carnallite, 等。

英人伊浦孫 Epsom (1695年) 於礦泉中發現可供藥用之瀉利鹽 Epsom-salt, 是為鎂化合物引人注意之始。1775年勃拉克 Black 能分別鎂苦土 Magnesia 與石灰土, 是為化學鑑別鎂化合物之始。其後於1808年英人德斐將鉀素之蒸氣, 引至氧化鎂上, 以分出鎂素。1830年蒲賽 Bussy 用鈉與氯化鎂反應, 以製取鎂素。1852年德人本生用電解法, 由氯化鎂之熔融體, 以獲得此金屬。

330. 鎂之製造及性質 鎂在工業上多採用格蘭

采爾 Graetzel 之電解法製造。其法即置砂金石於鋼鐵製之坩堝中，以坩堝為陰極，以挿於坩堝中之炭棒為陽極（圖136）；通以強電流時，則礦石熔融，同時其中之氯化鎂即被電解，而析出金屬鎂：

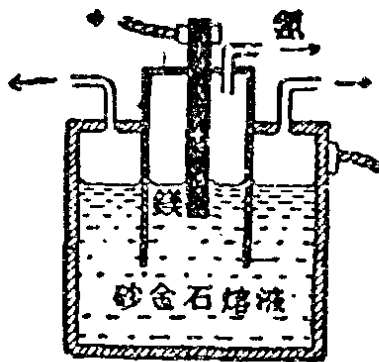


圖 136



鎂為銀白色之輕金屬(比重1.75)，在溼空氣中為氧化物之薄層所蔽，而失其光澤。鎂在稍低於其熔點(632°C)之溫度，則變柔軟而帶黏性，故可於此時製為線狀或帶狀。鎂合金中之主要者，為與鋁所成之鎂鋁 Magnalium，含鎂約20%，具有輕而強韌之特性。

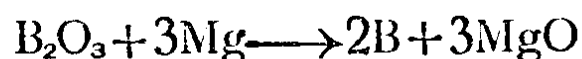
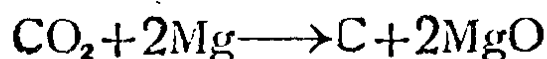
鎂極易氧化。如點火於鎂帶之一端，則燃燒而成氧化鎂：



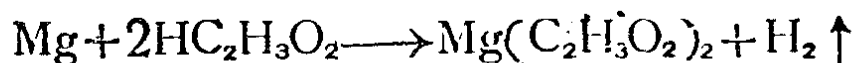
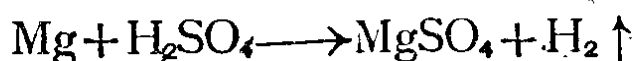
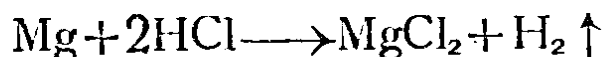
此生成之氧化鎂，甚難熔融，故被強熱，而放烈光。此光富有紫外線，對於照像乾片上溴化銀之作

用極強，故適於夜間照像之用，然供此用者，多為粉狀之鎂與氯酸鉀之混合物（10:17），其燃燒之繼續時間，不足 0.1 秒。

鎂之易於氧化之性，常利用之為還原劑，以還原難分解之非金屬氧化物：



鎂甚易溶解於酸類，故即遇弱酸，亦能使氫游離，其自身變為游子而入於溶液中：

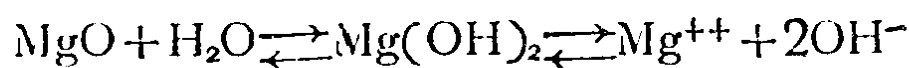


鎂供夜間照像，製煙火，合金及作還原劑等之用，又在實驗室中用以鑑別酸類。

331. 氧化鎂 鎂在空氣中燃燒，即成氧化鎂 MgO Magnesium oxide，若加熱於天然產出之菱鎂礦亦得此物：

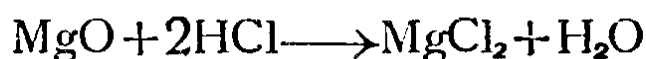


氧化鎂爲白色粉末，即在電爐之高溫中，亦不熔融。微溶解於水，呈弱鹼性：



氧化鎂多用以塗布電爐及製鋼爐之內壁。又爲制酸劑，及亞砷酸之解毒劑等，極有效驗。

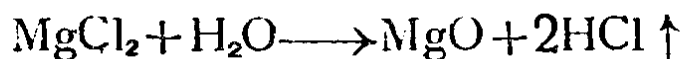
332. 氯化鎂 使氧化鎂溶解於鹽酸中，即可得氯化鎂 MgCl_2 Magnesium chloride:



氯化鎂爲無色針狀之結晶，含六分子結晶水，性易潮解，溶解於水，呈苦味，故又有苦澆之稱：



取氯化鎂之結晶熱之，則其所含之氯化鎂與水起作用，而揮發氯化氫氣體：

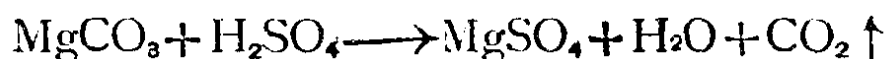


其殘留之氧化鎂，殆不溶解於水，取而嘗之，亦不呈苦味。燒海水製成之粗鹽，以去其苦味，而製燒鹽者，卽利用此反應也。用汽鍋熱海水時，海水中之氯化鎂亦起同樣之變化。若此時汽鍋之材料爲鐵，則有爲生成之氯化氫所侵蝕之虞，故海水不能

供汽鍋之用。

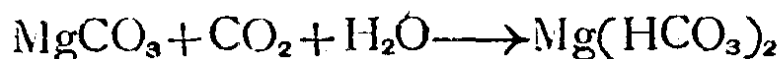
氯化鎂能使棉線變為黏韌，故紡織業多使用之。又豆腐坊中常加氯化鎂於煮熟之豆漿，而使其凝固。

333. 硫酸鎂 硫酸鎂 MgSO_4 Magnesium sulphate 在天然間產出者甚多。工業上多使硫酸作用於天然產出之菱鎂礦以製之：



硫酸鎂為無色之結晶，含七分子結晶水，通常稱**瀉利鹽** Epsom salt，為主要瀉劑。易溶解於水而呈苦味，與氯化鎂同。惟無潮解性，在空氣中能徐徐失去其結晶水，變為無水鹽。

334. 碳酸鎂 碳酸鎂 MgCO_3 Magnesium carbonate 常成菱鎂礦及**白雲石** $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ Dolomite 而產出於天然間，不溶於水，但易溶於含二氧化碳之水中，因其變成可溶性之酸性碳酸鹽也：



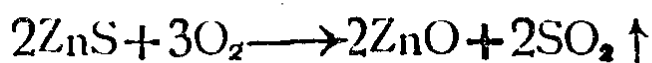
加鹼金屬之碳酸鹽於鎂鹽之水溶液，則僅能生成含水鹽基性碳酸鎂之白色沈澱，其組成由溶液之溫度而異。市售所謂 *Magnesia alba* 者，約為 $\text{Mg}_4(\text{O}$

$\text{H})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 常用於醫藥及化妝品等。

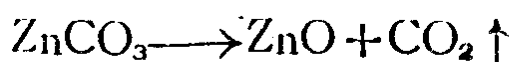
鋅

335. 鋅之所在及製法 鋅 Zn Zinc 之主要礦物為赤鋅礦 ZnO Zincite, 方鋅礦 ZnS Sphalerite 及菱鋅礦 ZnCO_3 Smithsonite. 美國為世界主要產鋅國, 我國以浙江諸暨縣產鋅較多。

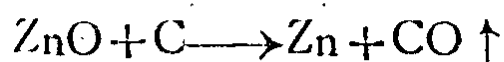
製鋅之法依礦石而異. 例如方鋅礦須先在空氣中煨燒之, 使變為氧化鋅:



若為菱鋅礦, 則燒熱之, 亦使變化氧化鋅:



末將氧化鋅擊碎, 與焦炭共置於坩堝或曲頸甌中強熱之, 則鋅即還原而出, 可導入冷卻器中凝取之:



336. 鋅之性質及用途 鋅為青白色之金屬. 其由液態而凝固者甚脆弱, 此因其為結晶之故. 若將結晶之鋅熱至 $100^\circ - 150^\circ \text{C}$ 之間, 則可展為薄片, 後雖再冷, 亦不失韌性. 若更熱至高溫, 則復變脆弱

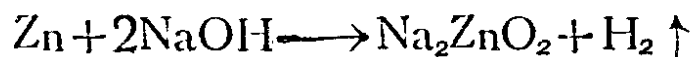
而易粉碎。熔點 420°C ，沸點 950°C 。

鋅在乾空氣中不生變化，倘遇溼氣，則其表面生鹽基性碳酸鹽 $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ 之薄層，此層頗緻密，可防止其內部不再變化。鐵板鍍鋅，即應用此種性質。

鋅在空氣中熱至 500°C ，則發青色之火焰而燃燒：



鋅易溶解於稀鹽酸及硫酸中而生氫，亦能溶解於煮沸之強鹽基中而生氫：



但純粹者不易溶解於酸，因其時所生之氫，附於鋅之表面而妨酸之接觸故也。此時若以鉑絲觸之，則氫氣由鉑絲之表面發生，而鋅得溶解。用不純之鋅以製氫氣時，反得良好結果者，即因此理。

鋅之用途甚廣，尋常以清淨之鐵板浸於熔融之鋅中或用電鍍法鍍於鐵之表面，以製成鋅皮鐵 Galvanized iron，以供蓋屋及製器物之用。鋅可用以製多種合金，例如與銅熔合，則成黃銅；與銅，鎳熔合，則成洋銀。鋅又可作電器材料，或用以製氫。冶金銀時，

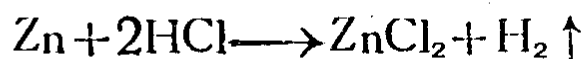
亦常用之。

337. 氧化鋅 於空氣中燃燒即得氧化鋅 ZnO
Zincoxide:



氧化鋅亦稱鋅白 Zinc white, 爲難溶於水, 且不透明之白色粉末。其被覆力較劣於鉛白, 但遇硫化氫不變黑色, 且無毒性, 故爲貴重之白色顏料。又可製敷撒劑軟膏, 以供醫藥之用。

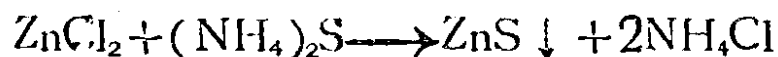
338. 氯化鋅 溶解鋅或氧化鋅於鹽酸, 則可得氯化鋅 ZnCl₂ Zinc chloride:



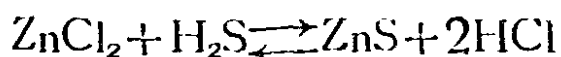
氯化鋅爲無色之結晶, 富吸溼性, 易溶於水。其溶液有殺菌性, 故可作防腐劑。鐵路上之枕木及礦坑內之柱木, 即常以此溶液浸過, 而後用之。又此物若與氧化鋅相合, 以水溼之, 不久即成極硬之物, 可供補牙之用。

339. 硫化鋅 硫化鋅 ZnS Zinc sulphide 爲白色粉末, 不溶於水。可用鋅粉與硫黃直接化合, 或加

硫化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 於鋅鹽溶液以製之：

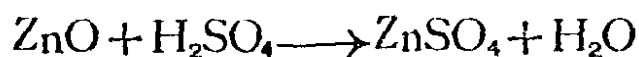
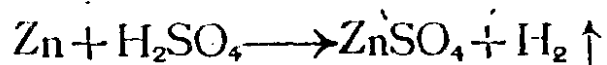


又通硫化氫於鹼性之鋅鹽溶液中，則亦得硫化鋅，但鋅鹽溶液須帶鹼性，否則不能沈澱，因硫化鋅能溶解於酸中，而呈可逆反應故也：

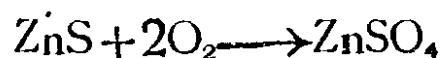


【實驗172】 以試管盛氯化鋅溶液少許，加硫化銨，即生硫化鋅之白色沈澱。若加稀鹽酸或稀硫酸，則所生之沈澱即又溶解。故製硫化鋅時，須用帶鹼性之鋅鹽溶液也。

340. 硫酸鋅 硫酸鋅 ZnSO_4 Zinc sulphate 為溶解鋅或氧化鋅於硫酸中而製成者：



工業上之製法為煨燒方鋅礦而放置之，則漸吸氧氣而變為硫酸鋅，可用水浸出之：



硫酸鋅亦稱皓礬 White vitriol，為斜方柱狀之無

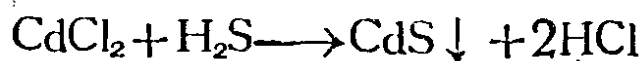
色結晶，含七分子水，溶解於水，則起水解而呈弱酸性反應。

硫酸鋅可為媒染劑，又因其有殺菌性，故供點眼及灌洗等之藥用。

鎘

341. 鎘 鎘-Cd Cadmium 多伴生於鋅礦中，方鋅礦即常含少量之硫化鎘。當用以製鋅時，其硫化鎘亦還原為鎘，因鎘較鋅易於揮發，故先鋅而蒸出。鎘亦如鋅，為青白色金屬，於空氣中漸變黑色。在常溫富有展性，熔點約為 320°C 。其活動性較鋅稍弱；其主要用途為製伍德氏易熔金；又其與汞所成之合金，因片刻即硬化，故供牙醫填補齲齒之用。

342. 硫化鎘 通硫化氫於鎘鹽之溶液中，則生硫化鎘 CdS Cadmium sulphide 之黃色沈澱：



硫化鎘為亮黃色之物質，不溶於水及稀酸中，為水彩畫及油畫等之繪料。

343. 鎂族總論 鎂、鋅、鎘三元素，稱為鎂族元

素 Elements of Magnesium Family. 此族元素之原子量，爲鎂 24.32，鋅 65.38，鎘 112.41，均爲二價。而各元素之性狀及化合物皆同：均能與氧化合，然其化合力則隨原子量之漸增而遞減。亦均能成氫氧化物，其鹽基性亦隨原子量之漸增而遞減。在高溫度中，鋅鎘二元素均能成氣體。至其在蒸氣時之分子，則俱爲一原子所成。

問 題

- (1) 鎂，鋅，鎘之製法及用途各若何？
- (2) 何謂鋅皮鐵？其用途如何？
- (3) 試書出由鋅製下列各物之方程式：(a)氧化鋅，(b)氯化鋅，(c)硫化鋅，(d)硫酸鋅。
- (4) 試書出瀉利鹽，鋅白，皓礬之分子式，並各述其用途。
- (5) 以方程式表明下列各變化：(a)鋅加氫氧化鉀溶液；(b)氯化鋅溶液加硫化銨；(c)硫酸鋅溶液加硫化鋇溶液；(d)氯化鎘溶液通入硫化氫。
- (6) 如何以鎘製造硫化鎘？
- (7) 由方鋅礦 100 公斤，能製鋅若干重？
- (8) 溶鋅礦 1 公分於酸中，加硫化銨於所成之溶液，共

得硫化鋅沈澱0.38公分。試計算鋅礦中含鋅之百分率。

(9) 一公升中含純硫酸49公分之稀硫酸 200 立方公分；與鋅 7 公分作用時，所生氫氣之體積，在 1 氣壓及 273°C . 時爲若干公升？

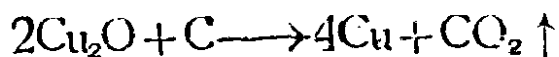
第二十二章 銅、銀及汞

銅

344. 銅之所在及歷史 銅 Cu Copper 成自然銅 Native copper 產出者甚少，其主要礦石爲赤銅礦 Cu_2O Cuprite, 硫銅礦 Cu_2S Chalcocite 及黃銅礦 $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ Chalcopyrite 等。世界產銅以美國爲最多，次爲日本、智利、墨西哥、西班牙等國。我國產銅頗少，以雲南、四川等地爲主要產地。

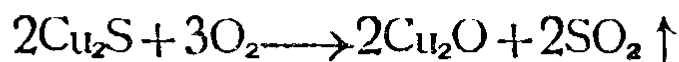
在人類進化史上，銅之發現遠在鐵之先，歷史學者稱其時代爲銅器時代 Bronze age. 大約公曆前二千年，已爲銅器發達時代；考古學家在地層中往往發現先民所用之銅製武器及用具等，或爲單體或爲合金。

345. 銅之冶金 由赤銅礦中製銅之法，爲使其與焦炭共熱之，則銅即還原而出：



由硫銅礦製銅，先通空氣煨燒，次隔絕空氣強熱之，則最初生成氧化銅，更作用於尚未變化之硫銅

礦，而將銅游離：



由黃銅礦製銅，須先煨礦石，使鐵氧化，次使與焦炭及砂共熱之，則氧化鐵與砂變成易熔融之矽酸鐵 FeSiO_3 而上浮，可除去之。末使氧化生成之氧化銅作用於尚未變化之硫化銅，以游離其銅。其理與處理硫銅礦時相同。

由上法所得之銅，尚含有多少之夾雜物，故須用電解法精製之。法以粗銅板為陽極，純銅板為陰極，使二極交錯懸於硫酸銅之溶液中（圖137）。通以電

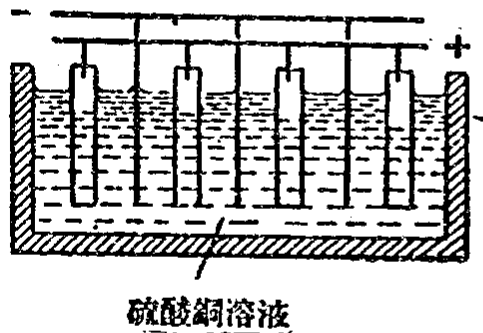


圖 137

流，則液中之 Cu^{++} 移向陰極，放電而附著於純銅板上； SO_4^{--} 移向陽極，更攝取陽極之銅，而復成硫酸銅，故硫酸銅之量始終未變，而純銅不絕析出於陰極之上。

346. 銅之性質

(1) 物理性 銅之新研磨面，呈特異之赤色，為

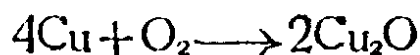
他金屬所無，但不久即為暗色之氧化物薄層所蔽，變為普通所見之銅色。銅富有展延性，且強韌，可

名稱	組成	特 性	用 途
黃 銅	銅2, 鋅1.	呈美黃色, 強韌, 富有展延性, 且適於鑄造.	諸器具之製作, 建築用.
青 銅	銅4, 錫1.	赤褐色, 硬, 適於鑄造,	器具, 裝飾品, 銅像之鑄造
白 銅	銅3, 鎳1.	白色, 硬.	製造貨幣.
赤 銅	銅95, 銀4, 金1.	雖為赤色, 但硫化其表面而使之變黑者, 其色雅美.	裝飾用.
四分一銅	銅3, 銀1.	帶銀色, 有耐性.	裝飾用.
日耳曼銀	銅2, 鎳1, 鋅1.	帶銀色, 質硬.	裝飾用.
鋁青銅	銅9, 鋁1.	帶黃金色, 強韌, 富有展延性.	製造裝飾品.

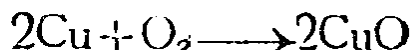
展為板或抽成絲，適於種種器械的製造；熔點為 1083°C 。故難熔融。為電之極良導體；又可製多種重要合金，見上表。

(2) 化學性 銅成一價或二價之二種化合物，其二價之化合物較安定：

銅放置於空氣中，則表面生氧化亞銅 Cu_2O 之暗赤色薄層：



強熱之則生氧化銅 CuO ，而呈黑色：



又久置溼空氣中，則與水氣及二氧化碳化合而生稱爲銅綠 Blue verditer 之鹽基性碳酸銅 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

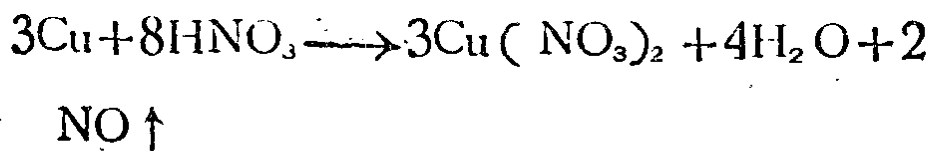
銅在硫黃蒸氣內燃燒極烈，變爲黑色之硫化銅：



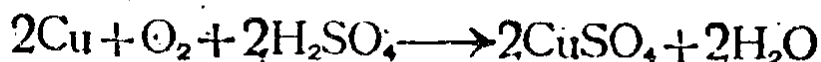
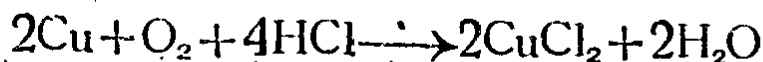
在氯內亦燃燒而生氯化銅：

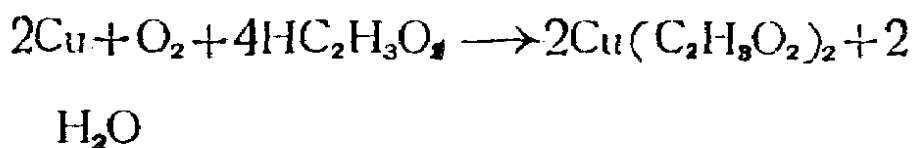


銅不溶解於鹽酸或稀硫酸，但易溶解於硝酸或熱濃硫酸中而生銅鹽：



銅又在空氣之自由接觸處，可溶解於如鹽酸，稀硫酸，乙酸等酸類中。此因其接觸處氧化而生可溶性之氧化銅故也：





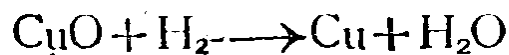
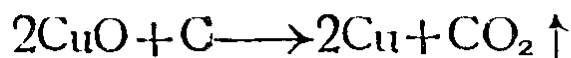
以銅製之食器盛醋，有生毒性之弊者，即基於以上之反應也。

【實驗173】 以試管盛銅屑，加入鹽酸或硫酸，則見殆無變化（但限於常溫）；但若用硝酸即起劇烈之作用，而生成硝酸銅之青色液，同時發出紅棕色之氣體，因所生之一氧化氮遇空氣而變為二氧化氮也。

【實驗174】 以小皿盛食醋或稀薄之乙酸，浸以磨淨之小銅條，使其一端露於空氣中，少時則見銅條上空氣與液接觸之處，漸生青黼，即乙酸銅也。若使銅條完全浸入食醋，則無此變化。

347. 銅之氧化物 銅之化合物常成一價與二價二種銅。與氧之一價化合物為氧化亞銅，二價化合物為氧化銅。氧化亞銅 Cu_2O Cuprous oxide 係銅在比較的低溫時氧化而成，為赤褐色之粉末，不溶於水，製紅色玻璃時多用之，其天然產者為赤銅礦。

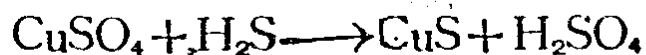
氧化銅 CuO Cupric oxide 為銅在赤熱時之氧化物，成黑色脆性之塊狀或粉末。與碳或氫氣熱之，則還原而析出銅：



由以上之反應，故知氧化銅可用為氧化劑，以氧化有機物中之碳及氫。

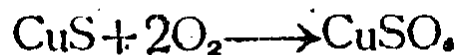
348. 銅之硫化物 硫化亞銅 Cu_2S Cuprous sulphide 之天然產者，稱為硫銅礦，為淡黑色柱狀結晶之礦石；與硫化鐵化合而產生者，為黃色有光輝結晶之黃銅礦 $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ 此二物質均為冶銅之主要原料。

硫酸銅 CuS Cupric sulphide 之天然產者，稱為藍硫銅礦，青藍色六方系結晶之礦石，實驗室將銅與硫黃，或通硫化氫於銅鹽溶液而製之。



硫化銅不溶於水及稀酸中，置溼空氣中，則漸被氧化而成硫酸銅。

349. 硫酸銅 硫酸銅 CuSO_4 Cupric sulphate 在工業上常將藍硫銅礦徐徐煨燒於空氣中，而多量製出之：



在實驗室內，則溶銅於熱濃硫酸而製之：



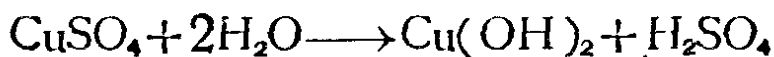
由溶液析出之硫酸銅含有五分子水藍青色稜柱狀之結晶，通稱膽礬 Blue vitriol. 熱之至 200°C ., 則放出結晶水，而成白色之無水物，以水溼潤之，則復變為藍青色。故利用此變化，可以檢出酒精中右無水分存在。

硫酸銅主要之化學性質如下：

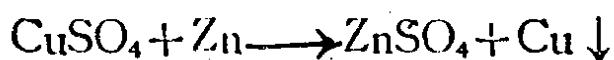
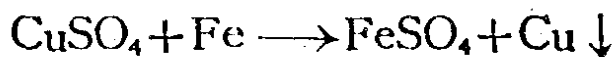
(1) 硫酸銅易溶於水，而生青色之銅游子：



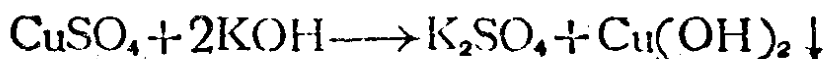
同時略起水解作用而呈酸性：

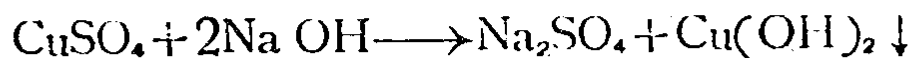


(2) 以鐵鋅置入硫酸銅之溶液，則銅被逐出，附著於鐵，鋅之上：

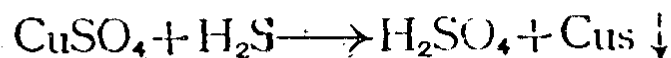


(3) 又硫酸銅溶液遇苛性鹼類溶液，則生成氫氧化銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 之藍色沈澱：





(4) 遇硫化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 或硫化氫，生硫化銅之黑色沈澱：



以上諸性質，皆為檢驗銅鹽時所應用者。

【實驗175】 以試管盛膽礬少許，加熱以除去其結晶水（加熱時使管口微斜向下），使成白色之無水硫酸銅。復加水溼潤之，則見其仍變為藍色。

【實驗176】 取硫酸銅溶液四份，以行下列各實驗：
 (1) 以藍色石蕊試紙驗之，呈酸性反應；(2) 以光亮之小鐵刀或鋅粒浸入溶液，而觀其效；(3) 加苛性鈉溶液，使生氫氧化銅之藍色沈澱；(4) 加硫化銨或硫化氫，使生硫化銅之黑色沈澱。

硫酸銅為銅化合物中之最有用者，可精製銅及供電池，電鑄之用；染色術上用作媒染劑；醫藥上用作催吐劑及防腐劑；園藝上用其與石灰乳之混合液噴澆果樹，以殺害蟲。

銀

350. 銀之所在及歷史 銀 Ag Silver 成自然銀

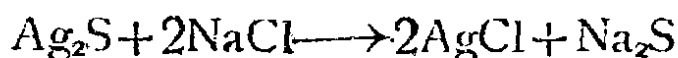
Native silver 產出者甚少，其主要之礦物為輝銀礦 Ag_2S Argentite, 硫銻銀礦 Ag_3SbS_3 Pyrargyrite 及 硫砷銀礦 Ag_3AsS_3 Proustite 等，方鉛礦 PbS Galena 中亦常含銀。

墨西哥為世界產銀最多之國，其次美國，加拿大，我國除廣西略有產出外，他無足數。

銀之發現亦甚早，歐人初得於小亞細亞，十一世紀時漸有銀礦之開採，至十六世紀初葉，南美中美以次發現，而鍊銀事業遂由此日盛矣。

351. 銀之冶金 通用冶銀之法，有以下數種：

(1) 混汞法 由輝銀礦中取銀，常用混汞法 Amalgamation process. 即先將搗碎之礦粉混食鹽共熱，使成氯化銀：



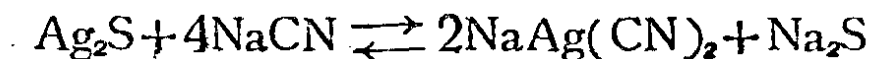
次加入適量之鐵屑，汞及水，用機械攪拌之，則鐵奪取氯化銀中之氯，而生可溶性之氯化亞鐵，銀遂游離：



游離之銀則溶於汞內而成汞齊 Amalgam, 取出

蒸去其汞，銀即析出。蒸出之汞，可以再用。

(2) 氰化法 先將搗碎之礦粉浸於氰化鈉或氰化鉀之稀溶液中，則起下列之反應，而得銀氰化鈉 $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ 之溶液：



又時時吹入空氣，使硫化鈉氧化，以使此反應完成。然後加鋅於銀氰化鈉溶液，銀即沈澱，可瀘出之，熔成銀條。此法稱為**氰化法** Cyanide process，近時多採用之。

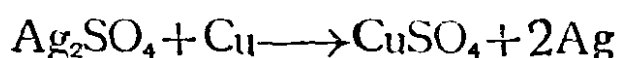
(3) 派克法 由方鉛礦製得之鉛常含銀質，將此鉛混以適量之鋅，加熱熔之，並不絕攪拌，則銀與鋅結成較輕之合金而浮於表面，可設法撇出之。將此合金置曲頸瓶中加熱，鋅即蒸出，而殘留不甚純淨之銀(仍含少許之鉛)。此法稱為**派克法** Parke's process。

352. 銀之精鍊 由以上數法製得之銀，常含少許之鉛及金等，欲精煉之，應用以下二法：

(1) 灰吹法及硫酸分銀法 將不純之銀置於骨灰製之露底爐中，下面加熱，再時時向銀錠吹送空

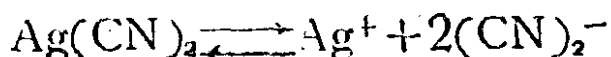
氣，則銀中所雜之鉛變為氧化鉛，一部分為骨灰吸收，一部分為風吹去。末後即餘較純之銀。

如此時銀中仍含金，可再用濃熱之硫酸溶之，則銀成硫酸銀而金即分出。末後置銅板於硫酸銀溶液中，銀即沈澱，取出熔之，則成純銀條：



此法稱為灰吹法及硫酸分銀法 Cupellation and parting with sulphuric acid. 用此法冶銀，兼可得硫酸銅之副產品。

(2) 電解法 近時煉製純銀，多用電解法 Electrolytic process. 此法與銅之電解法相似，即以欲精煉之粗銀條用作陽極，而以純銀板用作陰極，一併懸之於銀氰化鉀 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 或銀氰化鈉 $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ 之溶液中。通以電流後，銀氰化鉀先電離而成 K^+ 及 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 兩種游子；而 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 繼續電離，析出銀質：

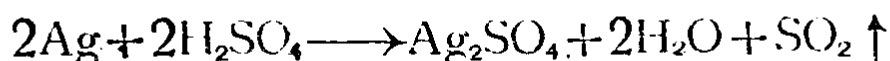


銀遂附著於陰極之純銀板上，可隨時括取之，以得多量之純銀。但用電解法煉銀時所用之電解

質普通爲硝酸銀之溶液。

353. 銀之性質及用途 銀爲白色有光澤之金屬。比重10.5, 熔點爲 960°C ., 沸點 1955°C 。其展延性略次於金, 對於熱及電之傳導性爲各金屬之冠。

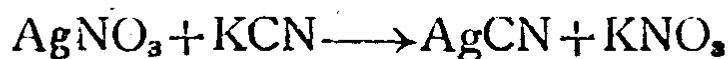
銀在空氣中強熱之, 不起氧化, 惟與臭氧相遇, 則生成過氧化銀 Ag_2O_2 ; 與硫化氫相遇, 則生成硫化銀。銀不溶解於稀薄之酸中, 然易溶解於濃厚之硝酸或熱濃硫酸中, 蓋因銀先變爲氧化銀後, 而始溶解於過剩之酸中故也:



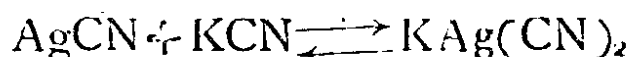
又銀抵抗熔融苛性鹼之性, 遙勝於鉑, 故銀鍋可以蒸發氫氧化鉀或鈉之用。

銀因色澤美麗且富有化學的耐性, 故廣用以製造銀幣, 銀器及裝飾品(均須加銅少許), 又多製爲硝酸銀, 溴化銀以供藥劑及照相之用。

354. 鍍銀術 取硝酸銀溶液半玻杯, 加入氰化鉀溶液, 則先生氰化銀(AgCN)之沈澱:



再加多量之氰化鉀，則沈澱溶去，而變為可溶性之銀氰化鉀：



銀氰化鉀溶液可用以鍍銀，法將欲鍍之器物（如銅匙等）順次用稀鹽酸，稀苛性鈉液及清水等洗滌乾淨後，用導線接於電池之陰極。再以小銀圓一枚接於電池之陽極，一併懸入銀氰化鉀溶液中（圖138），則銀漸鍍於器物面上，少時取下，以石膏粉或粉筆末拭擦鍍面，即得銀白色之器物。

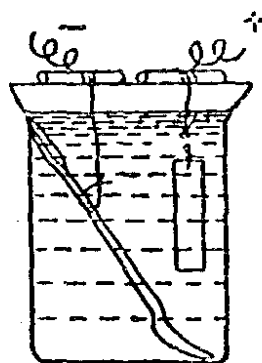


圖 138

355. 硝酸銀 使銀溶解於硝酸中，則放出一氧化氮而成硝酸銀 AgNO_3 Silver nitrate:



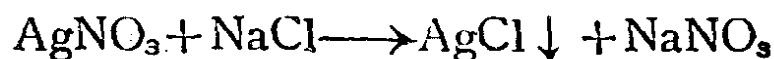
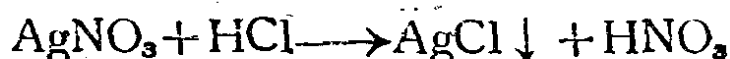
以蒸餾水稀釋之，再蒸發其溶液，即得硝酸銀之結晶。加熱熔融，可鑄成棒狀。

【實驗177】 以硝酸銀一小塊溶於蒸餾水中，滴加氯化物（如食鹽或氯化鈣）溶液，即生成白色氯化銀之沈澱；另以井水代氯化物溶液試之，亦生成白色沈澱。若滴硝酸銀溶液於手指或白布上，經時少頃，即見其變為黑色。

硝酸銀爲無色之結晶，通常多製成短小之棒狀出售，易溶於水。若溶於含氯化物之水中，則生氯化銀之白色沈澱。有腐蝕性，常用以蝕去皮膚上之小突起等。在有光處與有機物相遇，則被還原而析出黑色之銀，故以其溶液滴於皮膚或布上，經時即顯黑斑（可以氰化鉀溶液洗去之）。

硝酸銀在實驗室中用作試藥，又供成鹽化銀 AgCl AgBr , AgI 及氰化銀 AgCN 之製造。在醫術上爲腐蝕劑、殺菌劑、用於咽喉炎、腸胃炎及點眼等。此外尙可作烏髮藥水及不褪色之墨水。

356. 銀之成鹽化合物 於硝酸銀溶液加入鹽酸或可溶性之氯化物（如氯化鈉、氯化鉀等），則生氯化銀 AgCl Silver chloride 之白色沈澱：

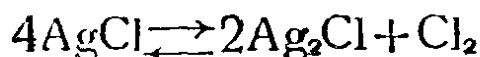


【實驗178】 加鹽酸於硝酸銀之溶液以製氯化銀；取新製之氯化銀少許，曬於日光中，即見其變爲棕黑色；另取少許，加入硫代硫酸鈉溶液，即見其溶解。

氯化銀爲白色粉末，不溶於水及強酸類，但易溶於硫代硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之溶液中：

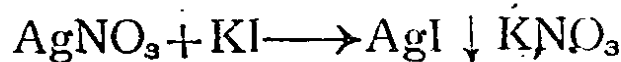
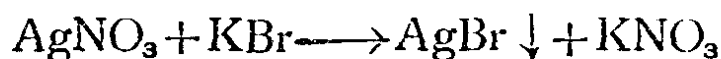


氯化銀曬於日光中，則分解而變為黑紫色，此恐由於發生氯化二銀(Ag_2Cl)之故：



此時若與有機物如動物膠等共存，則所生之氯氣為所吸收，故以上之反應更易進行。照像術上即利用此種性質，以之製感光乾片等。

於硝酸銀溶液中，加可溶性之溴化物，如溴化鉀之溶液，則生淡黃色溴化銀 AgBr Silver bromide 之沈澱；加可溶性之碘化物，如碘化鉀之溶液，則生黃色碘化銀 AgI Silver iodide 之沈澱：

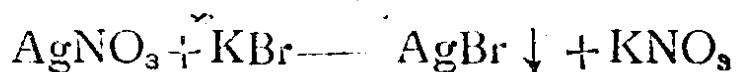


溴化銀與碘化銀之性質，大致與氯化銀相似。溴化銀多用製照像乾片。

357. 照像術

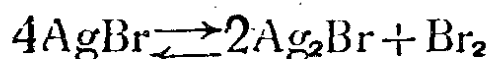
(1) 乾片之製法 此項工作須在暗室中於弱赤色燈光下行之。法以動物膠 Gelatin 溶於溫水中，次加入溴化鉀及硝酸銀之溶液而攪拌之，則有極

微細之溴化銀沈澱生於膠中：



放置冷之，則含溴化銀之動物膠凝固，切碎以水洗去殘餘之溴化鉀及由反應所生之硝酸鉀，則得純粹含溴化銀之動物膠。再微熱溶化之，均勻塗於玻璃板上，晾乾，即成乾片 Plate。若以之塗於假象牙之薄片上，則得一種柔軟之感光乾片，稱為軟片 Film。

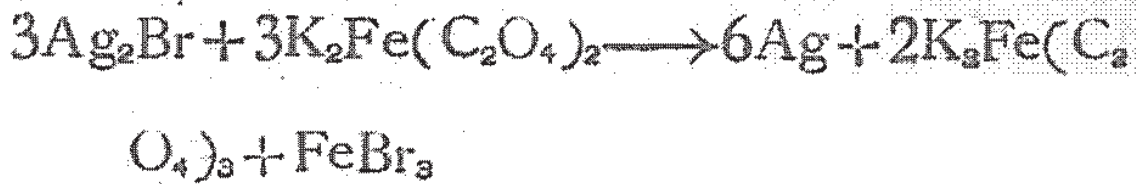
(2) 攝影 將乾片裝入照像器之暗箱中，使鏡頭對準欲攝之景物而曝光，則乾片上見光處之溴化銀變為溴化二銀 Ag_2Br ：



分出之溴，即被動物膠吸收。但是此時片上尚無影像顯出，故必須於暗室中將已感光之乾片卸下，然後行顯影 Developing 之工作。

(3) 顯影 取硫酸亞鐵 FeSO_4 飽和溶液一分，草酸鉀 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 飽和溶液四分混合之，即成顯影液 Developer。將已感光之乾片浸於此液中，則溴化二銀還原為黑褐色之銀粉，固著於乾片之上。

其變化可分二步：



此時片上猶有未變之溴化銀，故仍不能使之見光，須再行**定影** Fixing 之工作。現時顯影液之種類極多，但就其性質而言，概為中和還原性之溶液；還原性太強烈者，亦不適用。

(4) **定影** 將顯影後之乾片，浸於硫代硫酸鈉溶液中，則未變化之溴化銀完全溶去，再以清水洗之，即成見光不變之像片：



但此時片上生成之像，其黑白與實物相反，稱為陰片 Negative plate (圖139) 亦稱模片。

(5) **印像** 在暗室中將陰片緊覆於印像紙上 (印像紙上之塗藥與乾片上所塗者相



同),然後置光中曬之。再於暗室中按次行顯影及定影等工作,像片乃成。其像之黑白與陰片相反,與實物相同,稱為陽片 Positive plate (圖140),即普通之像片。通用之印像紙為溴化銀紙,所曬之像,概為黑色。此外尚有氯化銀紙,其曬像之



■ 140

時間較長,而生成之像,呈美麗褐色。又於未浸定影液以前,將印像紙浸於氯化金溶液中而行鍍金之工作,銀粉之一部代以金粉,末後所得之像,呈美麗紫色。

汞

358. 汞 Hg Mercury 俗稱水銀,發見甚早,其主要礦物為辰砂 HgS Cinnabar,我國貴州省之省溪縣產出最富,廣西,四川等省亦均產之。

古時水銀或採自天然,或取自氧化汞(點金術者稱為丹砂)。晉時葛洪所著之抱朴子中有云:『丹砂燒之成水銀,積久又還成丹砂』,可知我國在晉時即已知

煉汞法矣。

將辰砂
在空氣中
煨燒之（
圖141），
則硫與氧

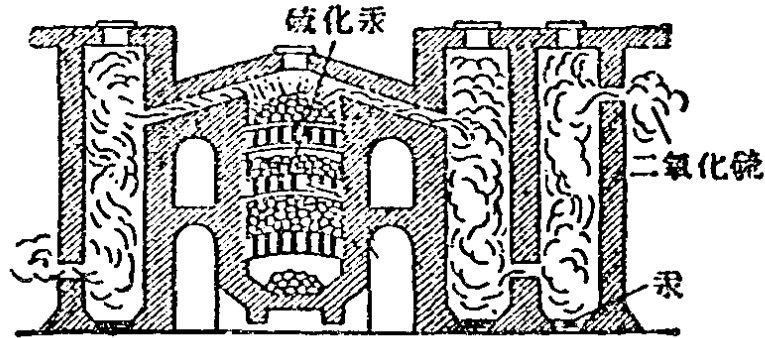
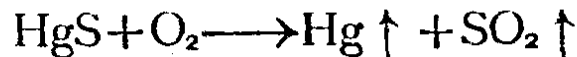


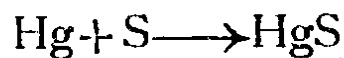
圖 141

化合成二氧化硫，而汞即蒸出，可導入冷室中凝取之：



汞為銀白色之液態金屬，比重 13.6，冷至 -38° 至 -39°C ，則成銀樣之固體；熱至 358°C ，則成無色之氣體。能溶解金，銀，錫，鉀，鈉等多種金屬而成合金，此種汞之合金，總稱為汞齊 Amalgam。

汞在常溫，不受空氣氧化，然熱至 300°C 以上，久之則成赤色之氧化汞 HgO 。如溫度更高，則又分解為汞與氧，在常溫與硫混合攪拌之，則化合而生硫化物：



汞不溶解於鹽酸，而能溶解於硝酸及熱濃之硫酸

中：



汞因有溶解金屬而成汞齊之性質，故工業上提取金；銀時多利用之，即所謂混汞法也。其與錫之合金，可以製鏡；與鋅，鎳之合金，可以補牙。單體之汞可用製溫度計及氣壓計等。又各種氣體，均不溶解於汞，故化學實驗中易溶於水之氣體，可在汞上收集之。

359. 汞之氧化物 汞之化合物與銅相像，亦有一價與二價二種。其氧化物之一價者為氧化亞汞 Hg_2O Mercurous oxide，二價者為氧化汞 HgO Mercuric oxide。

氧化亞汞為黑褐色物質，性不安定，露空氣中即分解而成氧化汞。

將汞在空氣中久熱之，至將近其沸點時，則生氧化汞。但平常多加熱於硝酸汞 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 以製之：

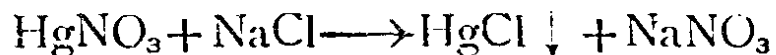


由上法製出之氧化汞，為赤色之重粉末，不溶於

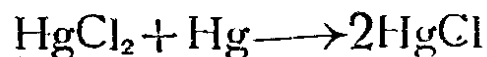
水，能溶於酸，加熱則變黑色，溫度再高，則分解為汞及氧。

氧化汞亦有作黃色者，如加氫氧鹼類於硝酸汞之溶液，則先成氫氧化汞，旋即分解為黃色之氧化汞；若加熱則變為赤色。

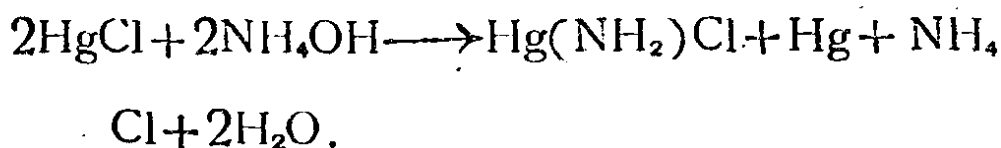
360. 汞之氯化物 汞之氯化物亦有二種，試於硝酸亞汞 HgNO_3 之溶液中，加入鹽酸或可溶性之氯化物，則生白色沈澱，是即氯化亞汞 HgCl Mercurous chloride:



但此物常以氯化汞與汞共熱昇華以製之：

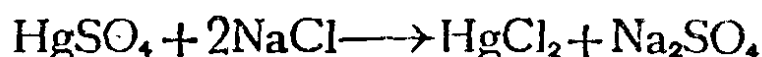


氯化亞汞通稱甘汞 Calomel，為白色之粉末，幾不溶於水，醫藥上用作下劑及利尿劑。然露置光處，則分解為有毒性之氯化汞及汞，故須藏於黑色瓶中。此物與氨水相遇，則變為游離汞與白色沈澱狀之氨基氯化汞 $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ 結合而成之不溶性黑色物，故藉此可鑑別之：



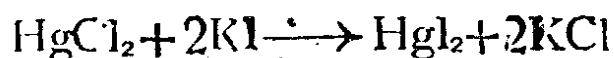
【實驗179】 加鹽酸於硝酸亞汞之溶液中，使生氯化亞汞；再加入氨水，則變黑色。

以汞溶於硫酸中，蒸發其溶液，加食鹽於所得之硫酸汞而熱之，即有氯化汞 HgCl_2 Mercuric chloride 昇華而出：



氯化汞通稱昇汞 Corrosive sublimate，為白色斜針狀之結晶，在 20°C . 水 100 分能溶解 7.4 分。性極毒，誤食則死。其溶液有防腐及殺菌之效，故外科術上用以洗滌傷口。與蛋白質相遇，則凝成不溶性之化合物，故蛋白可為此物之解毒劑。

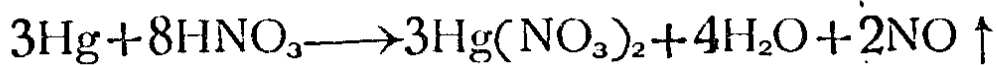
氯化汞遇氨水並不變黑色，但遇碘化鉀溶液，則先成黃色沈澱，繼變為鮮紅色之碘化汞 HgI_2 ，故得與氯化亞汞相區別。



【實驗180】 以試管盛氯化汞溶液，加入碘化鉀溶液

少許，即得紅色沈澱之碘化汞。再加碘化鉀多量，則沈澱消去，因碘化汞與碘化鉀相作用，而成可溶性之碘化汞鉀 K_2HgI_4 也。

361 硝酸汞 以汞與多量之硝酸共熱之，即生硝酸汞 $Hg(NO_3)_2$ Mercuric nitrate:



硝酸汞為無色之結晶，含八分子水，此物可使銅板上附著水銀一層。

【實驗181】 取汞少許，置玻璃杯中，加適量硝酸而溶解之。另以稀硝酸及清水洗淨銅元一枚，置瓷皿內，將硝酸汞溶液傾於銅元上，少時取出，以布擦之，則見銅元附著水銀一層。

又以冷稀硝酸與汞作用，則生硝酸亞汞 $HgNO_3$ Mercurous nitrate. 硝酸亞汞易溶於水，在稀溶液中起水解作用而成鹼性鹽。

362. 硫化汞 研磨汞與硫黃之混合物時，則生成黑色之硫化汞 HgS Mercuric sulphide; 昇華之，則變為鮮紅色：



硫化汞之色鮮紅，性極安定，故為貴重之顏料，

通稱銀硃，Vermilion。此物之天然產出者為辰砂，係暗赤色六角形之結晶，為製水銀及汞化合物之主要原料。

363. 銅族元素總論 銅與銀二元素共稱為銅族元素 Elements of Copper Family。依週期律之位置及其物理性質，汞固不能列為銅族；然就其化合物之性質言，則又與銅族元素之化合物相像，故特與銅族元素併論之。茲將其性質摘要比較如下：

(1) 此族各元素之化學活動性，比鹼金屬弱，故在天然間能以游離狀態存在，如自然銅，自然銀，自然汞等是也。

(2) 此族各金屬除汞在常溫中為液體，其餘皆為固體，均有光澤，銅與銀並富展性及延性，均善導熱及電。

(3) 在空氣中除銅略行鏽化外，餘無變化。

(4) 均能與氯化合，但銅及汞均能成一價及二價之氯化物；銀僅成一價之氯化物；此三者之一價氯化物均不溶解於水。

(5) 銅與銀之氧化物及氫氧化物皆具弱鹽基

性。但汞不易與氧化合，其氫氧化物亦不易製得。

問 題

- (1) 試述由硫銅礦製銅時之化學變化。
- (2) 硝酸，硫酸對於銅之作用如何？試說明之。
- (3) 將下列各物加於硫酸銅之溶液，其化學變化何如？
(a)鐵片；(b)苛性鈉；(c)氯化鋇；(d)硫化氫。
- (4) 銅鹽如何鑑別？
- (5) 通氫氣於 40 公分之氧化銅中，加熱，則生銅 31.9 公分，求銅之原子量。
- (6) 將銅溶解於濃硫酸以製膽礬 100 公分時，問需銅及硫酸各若干克？又通硫化氫於上述之膽礬中，可得硫化銅之沈澱若干？
- (7) 分析黃銅礦 2.5 公分時，得氧化銅 0.3129 公分，求此礦石中銅之百分率。
- (8) 試述鍍銀方法及原理。
- (9) 試述照像術之化學原理。
- (10) 用方程式表明下列各變化：(a)銀溶解於硝酸中；(b)銀溶解於熱濃硫酸中；(c)硝酸銀溶液加鹽酸；(d)氯化銀加硫代硫酸鈉溶液。
- (11) 用 50 公分之銀，問可製若干公分之硝酸銀？又此時需 45 % 之硝酸若干公分？

(12)取 20 公分之食鹽水，用硝酸銀溶液充分注加時，生 0.5 公分之白色沈澱；問此食鹽水 100 公分中所含食鹽之重量若干？

(13)以半圓銀幣 0.5 公分溶解於硝酸中，注加鹽液，則生 0.52 公分之氯化銀；試以百分比表此銀幣之各成分。

(14)何謂汞齊？有何種功用？

(15)甘汞與昇汞之性質，有何區別？並如何鑑別之？

(16)欲使 150 公分之昇汞變為甘汞，須用汞若干公分？

(17)試就汞與銅，銀二金屬之化學性質作一比較。

(18)汞亦可列入鎂族元素中，試申述其理由。

第二十三章 鋁

364. 鋁之所在及歷史 鋁 Al Aluminium 爲除氧，矽外散布最廣之元素。其重要之礦物爲水礬土 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Bauxite, 剛玉 Al_2O_3 Corundum 及冰晶石 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ Cryolite. 他如長石類，雲母類之各礦物，及由此等礦物分解而成之陶土，黏土等亦均含有鋁質。

鋁爲實用金屬元素中之後起者，在化學上無悠久之歷史。1827年阜婁由氯化鋁加鉀素，以分出鋁；1854年本生由氯化鋁之電解，以製取鋁素，同年法國芽佛來 Javelle 之化學工廠始行多量製造之。1886年美人荷爾 Hall, 德人克里尼 Kiliani, 法人米納 Minet 及赫勞 Heroult 各自創造工業上之製造法，製鋁工業，於焉大興！

365. 鋁之製法 鋁在高溫時與氧之親和力極大，故不能用炭使其氧化物還原以製之。近時大規模製鋁，多用電解法，爲1886年美人荷爾 Hall 氏所發

明，法用長約8呎，闊約6呎之鐵製電解槽A（圖142），其內面襯以炭層，作為陰

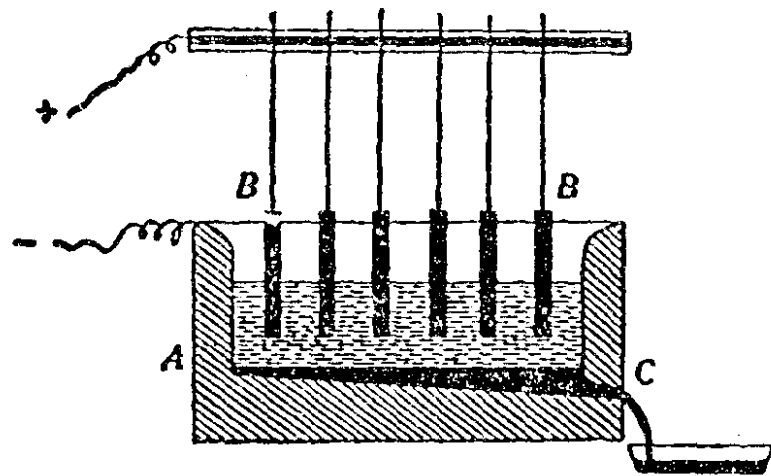


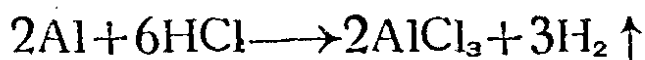
圖142

極，以垂直插於其中之炭棒B作為陽極。製時先置冰晶石於電解槽內，通以強電流使之熔化，次加氧化鋁 Al_2O_3 ，則氧化鋁即溶化於熔融之冰晶石內，被電流分解為鋁與氧。鋁成液體而沈於槽底，可使之由C口流出；所生之氧即與陽極之炭化合，而變為氧化碳逸去。至置於槽內之冰晶石，始終不起變化，僅混於氧化鋁中，而呈使其熔點變低之作用而已。

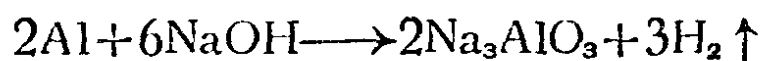
366. 鋁之性質及用途 鋁為青白色之金屬，質堅而輕，比重2.6，富展延性，善傳熱及電。熱至 658.5°C 。則熔為液體，惟不甚流動，故不適用於鑄造。

鋁在空氣中不易生鏽，因僅於其表面上生一薄層之氧化物，而氧化作用遂不能侵入內部故也。但在高

溫時與氧化合激烈，故呈強力還原作用。與硝酸及冷稀硫酸不起作用，易溶解於鹽酸及熱濃硫酸中：



與煮沸之鹼類溶液相作用，則生鋁酸鹽及氫：



鋁(1)因質堅而輕，可供製造飛機，自動車，軍用器具及理化器械等；(2)因在空氣中不易生鏽，故可為銀之代用品，以製各種器皿；(3)因善傳熱及電，故用製炊具及電絲；(4)鋁粉色澤似銀，與油類相和，可製銀色塗料；(5)可作優美之合金：

鋁青銅 Aluminium bronze (鋁5—12%與銅熔合) 色

似黃金，可製裝飾品；鎂

鋁 Magnalium (鎂約2%)

質韌而輕，可以鑄物，近

時多用以代鋁；(6)製鋼時

加鋁少許，則鋁與鋼中之

氧化合，可得堅實之鋼質；

(7)可作鋁熔劑及還原劑。

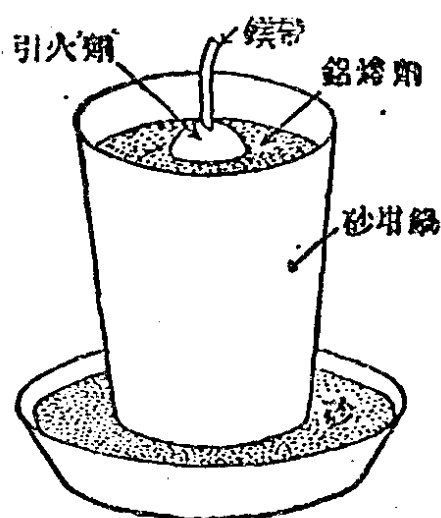
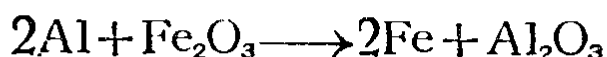


圖 143

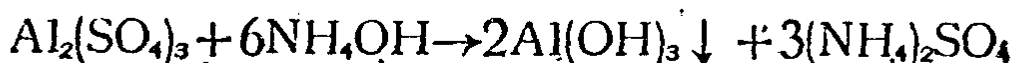
367. 鋁熔劑及鋁冶術 鋁與氧之親和力極大，如以砂坩堝盛鋁粉與氧化鐵之混合物（圖143），更以鎂帶及過氧化鈉與鋁粉為引火劑，使混合物燃燒，則鋁與氧化鐵中之氧起急劇之化合，而鐵被還原：



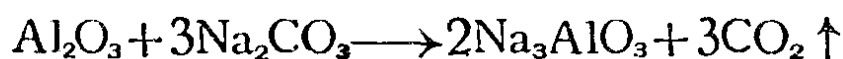
同時能生 3000°C . 至 3500°C . 之高溫，使所成之氧化鋁（熔點為 2050°C .）及鐵（熔點約 1530°C .）均行熔化，用此可熔接鐵軌。此外凡大件鑄物如推進機等折斷時，均可依法修理，此等鋁粉與氧化鐵或其他金屬氧化物之混合物，稱為鋁熔劑 Thermite，近時市上亦有出售者。

鋁不僅能使氧化鐵還原為鐵，凡不易由氧化物還原之金屬如錳，鉻，鈷，鎳等，皆可以鋁還原之。此種以鋁還原金屬之法，為德人哥德司密特 Goldschmidt 氏所發明，稱為鋁冶術 Aluminothermy。

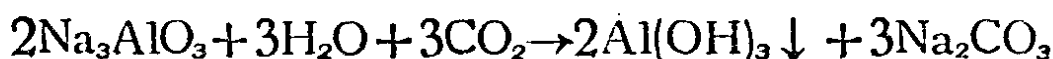
368. 氫氧化鋁 加氨水於鋁鹽之溶液，則生氫氧化鋁 $\text{Al}(\text{OH})_3$ Aluminium hydroxide 之白色膠狀沈澱：



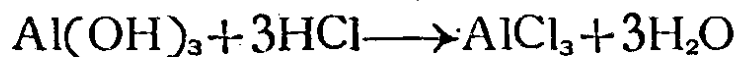
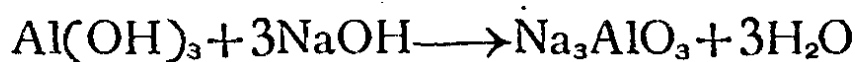
工業上製造多量氫氧化鋁之法，用研碎之鐵礬土（由氧化鋁與氧化鐵之混合物所成之礦石）與碳酸鈉強熱而熔融之，使其中之氧化鐵殘留不變，而氧化鋁變為可溶性之鋁酸鈉 Na_3AlO_3 ：



用水抽出之後，通二氧化碳於其溶液中，即生氫氧化鋁之沈澱：



新製出之氫氧化鋁為白色膠狀之沈澱，乾燥之，則漸失水分而成白粉，加熱，則逕成氧化鋁 Al_2O_3 。氫氧化鋁遇強鹽基則呈弱酸之作用，而生可溶性之鋁酸鹽；遇強酸則呈弱鹽基之作用，而生可溶性之鋁鹽。故為一兩性之氫氧化物 *Amphoteric hydroxide*。



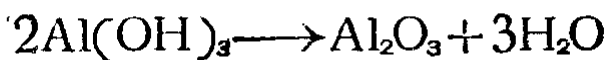
又氫氧化鋁易與可溶性之有機色質化合，或吸收之，而變為不溶性之物質，在染色術上常利用之以使色質固著於纖維，故為重要之媒染劑。

【實驗182】 滴加氫氧化銨溶液於硫酸鋁之溶液內，即

生氫氧化鋁之沈澱。次將沈澱分爲二部：一部加過量之氫氧化鉍溶液，即行溶解；他部加稀鹽酸亦即溶解。

【實驗183】 取白棉布一方，飽浸硫酸鋁溶液後，再投入氫氧化鉍溶液中；少頃提出，置茜紅質 $C_{14}H_8O_4$ Alizarin 液中煮之，則布上染有美麗之紅色。乾後入水洗之，色亦不褪。若棉布不以硫酸鋁及氫氧化鉍之溶液浸溼之，則布上所染之紅色，易於脫落。

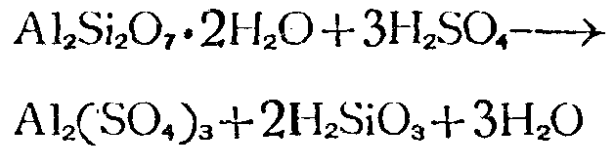
369. 氧化鋁 強熱氫氧化鋁，則放出水分而生白色無定形之氧化鋁 Al_2O_3 Alumina:



此種曾經一次強熱之氧化鋁，與多數金屬之氧化物異，無溶解於酸類之性。

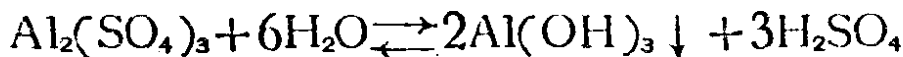
氧化鋁之天然產者，稱爲剛玉 Corundum，成菱面體之結晶，其硬度僅亞於金剛石。純粹者無色透明，然常因含微量之夾雜物，而有帶美麗紅色或青色者，均可製寶石，或供玻璃，玉石之研磨及製鐘錶之承軸用。

370. 硫酸鋁 將陶土 $Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$ 或黏土與濃硫酸混合加熱，即生硫酸鋁 $Al_2(SO_4)_3$ Aluminium sulphate 及不溶性之矽酸 H_2SiO_3 :



將生成之硫酸鋁以水浸出之，蒸發其溶液，以玻璃棒試取溶液少許，以冷後能凝成固體為度，放冷，即得硫酸鋁之結晶 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。

硫酸鋁通常為白色之塊狀物，亦能成有真珠光澤之板狀結晶。易溶解於水，其溶液味澀而帶甘，呈酸性反應：



硫酸鋁之主要性質，為作用於水即生氫氧化鋁，故投之於濁水中，則所生氫氧化鋁之膠狀物，即伴細微之泥土而沈降。故家常所用不潔之水，欲令其澄清，常用明礬在水中攪之。若將硫酸鋁溶液吸入棉花之纖維內，則氫氧化鋁沈積於纖維內，而奏媒染之效。

硫酸鋁因有以上之性質，故用作媒染劑及飲料水之澄清劑，* 又造紙時用之亦多。

371. 硫酸鋁鉀 使硫酸鋁與硫酸鉀之濃熱溶液相混合，則冷後析出一種複鹽之結晶 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{S}$

* 飲料水1公升所含之硫酸鋁以不超過0.01公分為度。

$O_4 \cdot 24H_2O$ ，即硫酸鋁鉀是也：



硫酸鋁鉀爲八面體之無色結晶，通常稱爲明礬 Alum. 受熱則溶解於其結晶水中，更熱之，即失去結晶水而變爲白色之粉末，稱爲燒明礬 Burnt alum，亦名枯礬。明礬溶解於水，即分解爲單鹽，而呈硫酸鋁之諸反應。

明礬因其呈硫酸鋁之作用，故多供媒染劑，澄清劑及造紙之用。其成燒明礬者可作藥劑。

【實驗184】 以燒杯盛清水，在酒精燈上熱之使沸，溶多量之明礬於其中，使成飽和溶液。次以線懸明礬之小晶體於此飽和溶液中(圖144)，令其自冷，至次日則小晶體變成極完美之明礬大結晶。

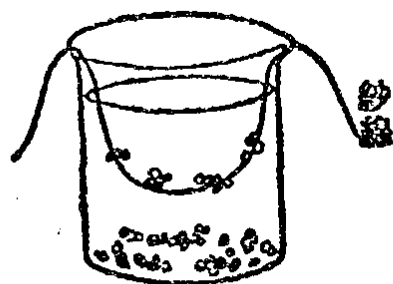
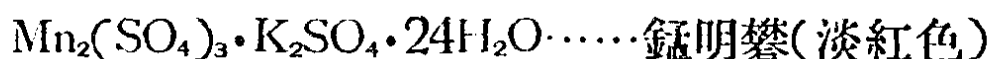
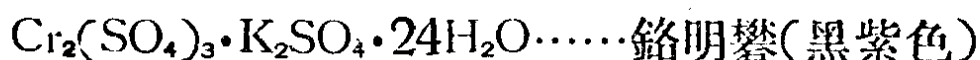
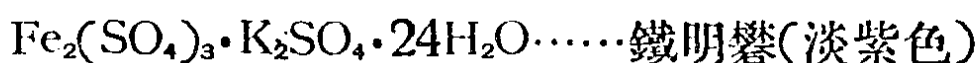
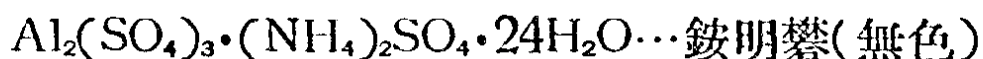
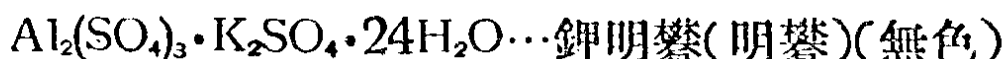


圖 144

我國浙江之平陽縣與福建之福鼎縣均產明礬甚多。

372. 明礬類 由Al, Fe, Mn及Cr等三價金屬(R^{III})之硫酸鹽與K, Na及 NH_4 根等一價元素(R^I)之硫酸

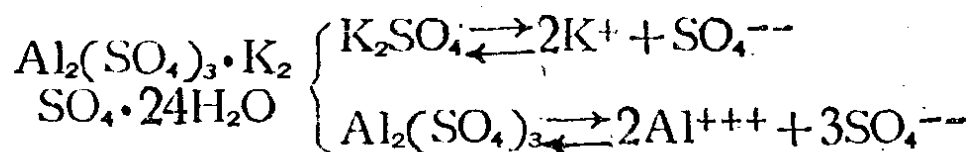
鹽所成之重鹽，統稱為**明礬類** Alums, 有 $R_2^{III} (SO_4)_3 \cdot R_2^I SO_4 \cdot 24H_2O$ 之通式。明礬類之種類甚多，其最普通者為以下五種：



此等明礬通常多將含於普通明礬中之金屬即鋁或鉀，略而不稱，如稱鐵鉀明礬為鐵明礬是。

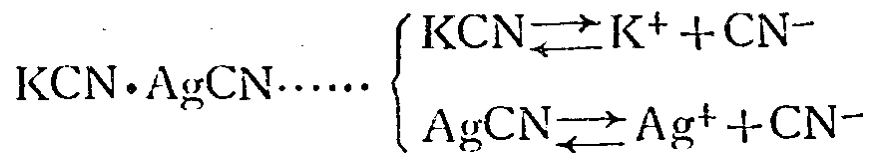
各種明礬，不特其組成相類似，即其結晶形亦均為八面體，此種性質稱為**同形性** Isomorphism.

373. 重鹽及錯鹽 明礬之組成為由硫酸鉀 K_2SO_4 與硫酸鋁 $Al_2(SO_4)_3$ 結合而成，故將明礬溶解於水時，則仍分解為原來之各鹽，而其溶液中含有下列之諸游子：



如此凡由二種以上之鹽化合而成之鹽，當其成溶

液時，仍分解爲原來之各鹽者，稱爲**重鹽** Double salts；而構成重鹽之原來之鹽，則稱爲**單鹽**。又銀氰化鉀 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 亦爲由氰化鉀 KCN 與氰化銀 AgCN 結合而成之鹽。但銀氰化鉀在溶液內，並不如下生單鹽之游子：



但 CN^- 與 Ag^+ 常結合而生銀氰游子 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ，故 $\text{KAg}(\text{CN})_2 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Ag}(\text{CN})_2^- \dots \dots$

如此凡由二種游子化合而生之新游子，稱之爲**錯游子** Complex ion。如銀氰化鉀溶解於水而生錯游子之鹽，則稱爲**錯鹽** Complex salt。

374. 陶土及黏土 長石類礦物若久經風化之作用，則變粉碎，其中之鉀化合物（矽酸鉀）漸爲水沖去，而殘留不溶性之矽酸鋁 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。如此所成之純粹之矽酸鋁，稱爲**陶土** Kaolin；其不純者，常混有氧化鐵，稱爲**黏土** Clay。陶土爲製瓷器之原料，黏土爲製陶器，土器，水泥及磚瓦等原料。

375. 陶器及瓷器 取潔淨之陶土，長石 KAlSi_3O_8 ，

石英 SiO_2 依適當之比例混合之，*研爲細粉，加水成泥狀，然後製成各種器皿之形，俟乾，入窯中燒之(約 500°C .)，則成白色多孔之素燒 Biscuit. 次浸於釉藥 Glaze 卽長石與灰汁(碳酸鉀液)之混合液中後，再置於窯內燒之，約至 1500°C .，則長石與碳酸鉀熔成如玻璃狀之矽酸鹽，被於素燒表面，而成堅固白色有光澤之瓷器 Porcelain. 如用氧化金屬畫花紋於釉面，再燒一次，卽成各種顏色之花瓷器.**

瓷器係用最純粹之陶土製之，且加熱時之溫度甚高；陶器 Fayence 則用黏土製之，加熱時之溫度亦低。又土器 Earthen ware 卽爲用黏土在低溫度中燒成者，其帶有褐色者，爲黏土中混有氧化鐵之故，如宜興之出品，卽陶土中之混有氧化鐵也。

我國以江西之景德，湖南之醴陵所產陶土最純，故瓷器亦最有名。惟我國製瓷，概用手工，而數年來墨守舊規，缺少研究與改良，以致外瓷入口，年增無減，國人宜急起直追也。

*我國細瓷之原料約含陶土47%，長石15%，石英38%。

**青色用氧化鈷，黃色用氧化錒，綠色用氧化鉻，紫色用氧化錳

376. 水泥 將適量之石灰石與黏土混合磨細，置於旋轉窯 Rotary furnace 中，燒至 $1400^{\circ} - 1600^{\circ}\text{C}$. 之高溫，至半熔時則成灰色之塊，稱為灰塊 Clinker. 引出冷卻之，再與少量之燒石膏共同磨為細粉，即成水泥 Cement. 製時程序如圖 145

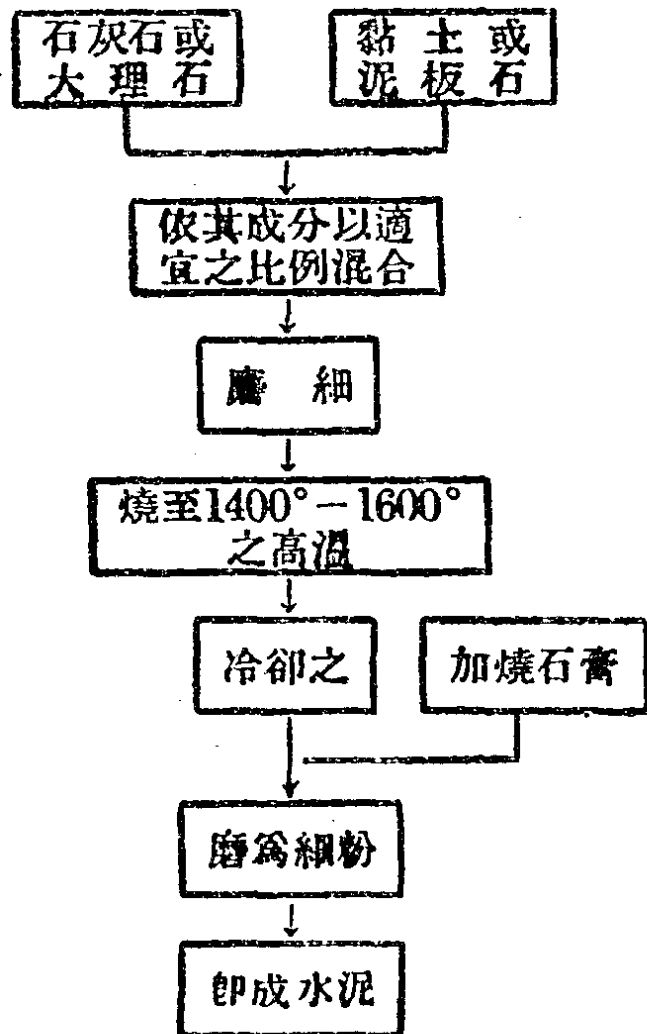
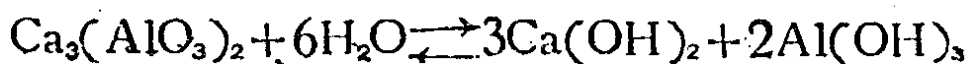


圖 145

水泥通稱為洋灰，亦名水門汀，為灰綠色之細粉。以水調成泥狀，易凝固而變硬，雖再浸之水中，亦不變化。其變硬之故，

尙未十分明瞭，但是水泥之主要成分為 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ 及 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{Ca}_3\text{SiO}_6$ ，前者遇水，即起水解作用：



上式中之氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，則徐行結晶，爲水泥凝結之要素；氫氧化鋁 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及矽鹽 Ca_3SiO_6 則爲填補空隙之用，能使水泥之組織益加堅固也。

水泥凝固時之收縮性甚大，故多與細砂及石礫混合用之，如此合成之物，稱爲**混凝土** Concrete。又混凝土對於壓縮之抵抗力甚大，對於伸張之抵抗力甚小，故建築時常插鐵條於混凝土中，以補其不足，稱爲**鐵筋混凝土** Reinforced concrete。近時之大建築，多川鐵筋混凝土築成，

我國水泥事業，近漸發達。但以全年之產量計，尙不敷全國應用，故舶來品仍充斥市場。夫以我國原料之豐富，倘能勉力經營，殊不難於自給也。

377. 鋁族元素比較 硼、鋁、鎳(Ga)、銦(In)、鉈(Tl) 五元素總稱爲**鋁族元素** Elements of Aluminium Family。此族元素以硼，鋁爲最緊要，其餘均甚稀少。

此族元素之原子價皆爲三，其性質因原子量之漸增，顯有一定遞變之次序，如硼係非金屬，成酸之性較強，依此遞減至鉈，則無成酸之性矣。至其成鹽基之性，則隨原子量之漸重而遞增。此族元素，除硼外，均係金屬。

問 題

- (1) 試述以電解法製鋁之梗概。
- (2) 試書氫氧化鈉與金屬鋁或氫氧化鋁相作用之方程式。
- (3) 鋁製之烹飪器具，不宜用鹼水洗之，其故安在？
- (4) 試就鋁之可貴性說明其用途。
- (5) 何為鋁融劑？並說明其燃燒時之化學變化。
- (6) 氫氧化鋁如何製取？並舉例以說明其有酸鹼兩性之性質。
- (7) 試舉數種天然產出之氧化鋁，並各述明其用途。
- (8) 鉀明礬如何製造？其性質及用途若何？
- (9) 明礬之水溶液呈酸性反應何故？
- (10) 硫酸鋁及明礬之何種性質，使其有媒染及淨水之功用？
- (11) 試述同質異相體與同形體之區別。
- (12) 述瓷器之製法，並說明我國瓷器在世界上之地位。
- (13) 述水泥之製法，性質及用途。
- (14) 取鋁若干重，加鹽酸使生氫氣，在 18°C 及氣壓為 746.5 公釐時，於水上捕集之，得 420 立方公分之體積。問所用之鋁之重量如何？
- (15) 含鋅 33.3% 之鋁之合金 12 公分，投於含 HCl 35% 之鹽酸 180 公分中，問在標準境遇時，能生幾公升氫氣？

第二十四章 錫及鉛

錫

378. 錫之所在及歷史 錫 Sn Tin 之主要礦物爲錫石 SnO_2 Cassiterite, 英屬馬來半島爲錫礦最富之區, 年產額約占世界總額之三分之一, 我國錫礦以雲南箇舊縣爲最富, 湖南, 廣西, 廣東亦產之。

錫爲有史以前已知之金屬, 我國及印度, 埃及用之最早, 凡先民所用之銅器均爲青銅 Bronze, 卽爲銅錫之合金, 故其發見時期, 已無可考, 惟煉錫工業至西曆十六世紀而始發達耳。

379. 錫之冶鍊 將錫礦磨碎, 以水洗去其泥土, 而後在空氣中煨燒之, 以除去硫, 砷等物. 煨燒後尙殘留鐵, 鎢等物, 可再使通過電磁分礦機 Electro-magnetic separator 之強磁場以分出之. 末置所得之錫礦於反射爐中, 用碳還原之:



如此所得之錫約含純錫 99.5%, 其餘不純之物,

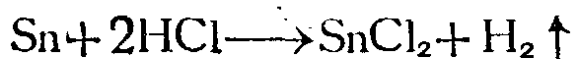
可再熔之，使純錫由爐底流出，不純之物即遺下，可除去之。

380. 錫之性質及用途 錫為青白色有光澤之金屬，比重為 7.3，質柔軟，有展性。其韌性在 100°C. 時為最大，在 200°C. 時則甚脆弱而易粉碎。熔點為 231°C.，凝固時則變為結晶狀。*

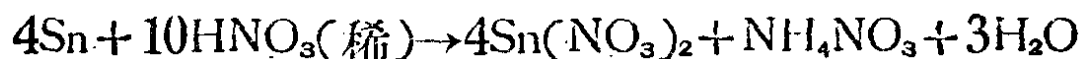
錫在空氣中，不受水氣及二氧化碳之作用，若強熱之，則燃燒而成氧化錫：



錫在稀薄酸中，溶解甚緩，然易溶於熱濃鹽酸或硫酸中：



錫與硝酸之作用，則因硝酸之濃度不同而異，如遇冷稀硝酸，即生硝酸亞錫 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ ，遇濃硝酸，即生白色不溶性之錫酸 H_2SnO_3 ：



* 彎曲錫棒時，則微發裂聲，蓋因其結晶面互相摩擦所致。若將錫塊之表面以溫稀王水處理之，則可顯出晶形。



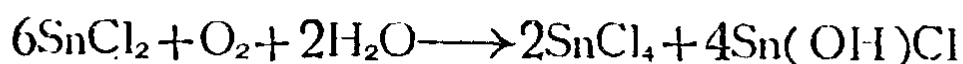
巨量之錫用於製造馬口鐵，即取潔淨之鐵板，浸於熔融之錫中，再移於油中冷卻之而成。馬口鐵有錫之光澤及化學的耐性，可用作錫罐玩具，及烹飪器具等。錫又可供製為錫箔；以包易溼潤之物品，及揮發性之香料，或供電器之製作；錫與鉛可合成白鐵，用以銲接金屬；與水銀合成之錫汞齊，用以製鏡；與銅合成之青銅，則適於鑄造器具。

381. 錫之氧化物 錫在化合物中，隨其原子價為二價或四價，而成亞錫 Stannous 及錫 Stannic 化合物兩大類。其與氧化合者即氧化亞錫及氧化錫是。

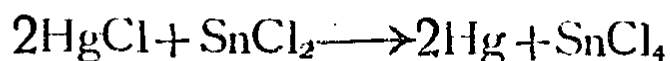
氧化亞錫 SnO Stannous oxide 係用氯化亞錫 SnCl₂ 與碳酸鈣同熱後，將其生成物用熱水充分洗滌之而得；為黑色粉狀物，不溶於鹼類。在空氣中熱之，則成氧化錫 SnO₂ Stannic oxide。氧化錫之天然產者即錫石，將錫在空氣中熱之亦得氧化錫。為白色針狀結晶，不溶於水及酸類，但能溶於鹼類。

382. 錫之氯化物 錫之氯化物亦分氯化亞錫及

氯化錫二種，試將錫之鹽酸溶液蒸發，則生氯化亞錫 SnCl_2 Stannous chloride 之白色針狀結晶，此物之特性，為甚易氧化，其水溶液能由空氣中吸收氧氣，而成氯化錫：

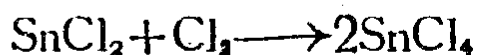
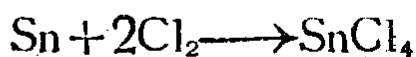


又善吸收金屬氯化物中之氯，使金屬還原，如遇氯化汞之溶液，先成氯化亞汞之白色沈澱，加熱，則汞還原：

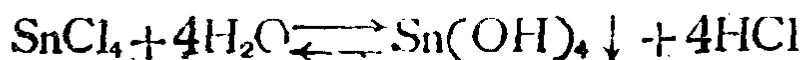


【實驗185】 以試管盛錫少許，加濃鹽酸熱之使成氯化亞錫，以水稀釋後，加入氯化汞溶液中，則初生白色沈澱；加熱，則見有黑色之汞還原而出。

氯化錫 SnCl_4 由熱錫或氯化亞錫通入氯氣而製得之：

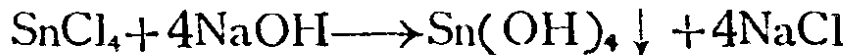


此鹽與亞錫鹽異，為有發煙性之無色液體。溶解於水，則起水解作用而生四氫氧化錫之膠狀沈澱；



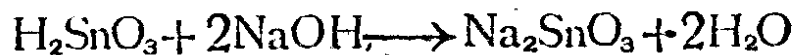
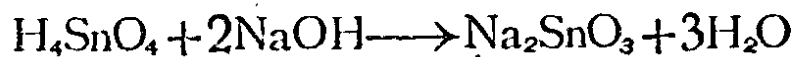
氯化錫又能與氯化銨化合，而生成粉紅鹽 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ Pink salt 之重鹽，可用作媒染劑，為用途甚廣之錫鹽。又氯化錫在軍事上可實於手榴彈中，以生氯霧。

383. 錫酸及其鹽類 氯化錫溶液與氫氧化鈉作用，則生四氫氧化錫 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 之白色膠狀沈澱：



四氫氧化錫為兩性化合物 Amphoteric compounds 之一，即兼具酸鹼二性者，惟其酸性較著，故亦稱為正錫酸 H_4SnO_4 Ortho-stannic acid. 正錫酸失水後，即變成偏錫酸 H_2SnO_3 Meta-stannic acid, 亦為白色膠狀沈澱，可以錫與濃硝酸作用而得之。

正錫酸或偏錫酸溶解於氫氧化鈉中，生錫酸鈉 Na_2SnO_3 Sodium stannate：



錫酸鹽類在染色術中為重要之媒染劑。

鉛

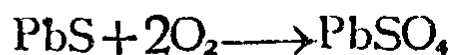
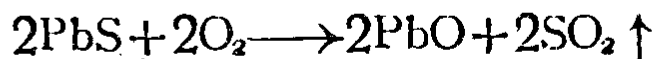
384. 鉛之所在及歷史 鉛 Pb Lead 在天然間產

出者有方鉛礦 PbS Galena, 白鉛礦 PbCO_3 Cerussite 及硫酸鉛礦 PbSO_4 Anglesite 等, 其中以方鉛礦最多而且重要。

澳洲之新南威爾斯, 西班牙之東南部, 美國之密蘇里省及愛德和省爲世界四大產鉛區域, 湖南省之水口山爲我國產鉛最著之地, 每日約鍊鉛二十噸及鋅四十噸。

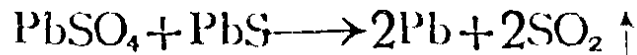
鉛亦爲古代已知之一金屬, 但關於其性質之詳細記載及應用之以製水管, 則自第一世紀時之柏里紐 Cajus Plinius (23-72) 始。及至近世, 鉛之用途已凌駕於銅之上矣。

385. 鉛之製法 置方鉛礦於反射爐中, 通入充分之空氣而煨燒之, 則有一部分因氧化而變爲氧化鉛及硫酸鉛:

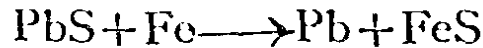


次將空氣斷絕, 更以較高之溫度熱之, 則氧化鉛及硫酸鉛與未變之方鉛礦起作用, 而鉛即分出:





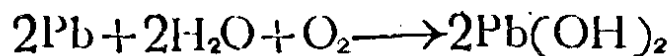
又如將方鉛礦加鐵及焦炭熱之，則鉛亦分出：



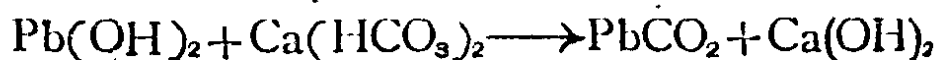
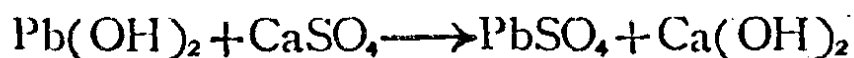
以上製得之鉛，多含銻，錫，銅等，故質硬而脆，欲得純粹之鉛，須再置於淺底之反射爐內熔之，則此種雜質氧化而浮於上面，可除去之。

386. 鉛之性質及用途 鉛為青白色有光澤之金屬，質柔軟，可以刀割之。不能展為極薄之片，或抽為細絲，僅可壓為鉛管，或輾為鉛板，其比重為 11.4，熔點為 $326^\circ\text{C}.$ ，沸點為 $1525^\circ\text{C}.$

鉛之新切面，暫時放置後，即失其光澤，此因鉛受空氣及溼氣之作用，其表面生成氫氧化鉛 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 之薄層故也：



鉛管之觸天然水者，因受水中所含鈣之硫酸鹽，酸性碳酸鹽之作用，而氫氧化鉛變為不溶性之硫酸鉛，碳酸鉛，固著於鉛之表面，反使鉛之耐性加增：

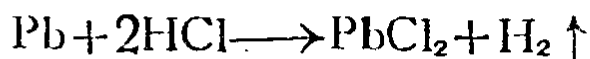




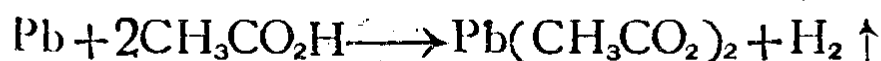
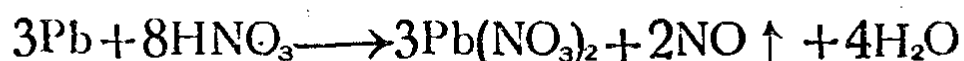
鉛熱於空氣中，則變為黃色之氧化物：



鉛幾不為鹽酸，硫酸所侵蝕，此因鉛受此等酸之作用，則生難溶於水之氯化鉛，硫酸鉛，而被覆於鉛之表面故也：



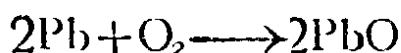
鉛能溶解於硝酸及乙酸中，而成鉛之硝酸鹽及乙酸鹽，尤以在硝酸中溶解更速，其鹽類皆易溶解於水：



鉛有化學的耐性；且質軟而加工甚易，故多製為鉛管，以充煤氣管及水道管等；製為鉛板，以造硫酸之鉛室及實驗室之水溝等。又可製為坩堝，其合金中如白鑲，活字金及易熔金皆甚重要。

387. 鉛之氧化物 . 一氧化鉛 PbO Lead monoxide 為強熱鉛於空氣中而生之化合物，故當用灰吹

法由鉛中分離銀時，副產此物極多：

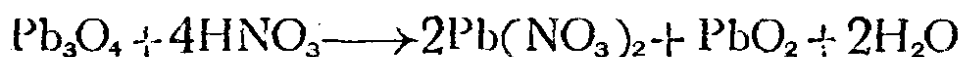


一氧化鉛通稱密陀僧 Litharge，為黃色之粉末。此物略溶於水，易溶於硝酸及乙酸中。與玻璃熔合，則成光線折射率甚大之矽酸鉛。又可用製蓄電池。

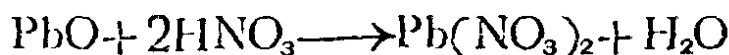
熱一氧化鉛而使之熔融，通以空氣，則生赤色粉狀之四氧化三鉛 Pb_3O_4 Lead tetroxide：



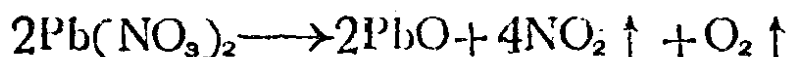
四氧化三鉛又名鉛丹 Minium 或 Red lead，其多量用作赤色顏料。此物遇硝酸，則分出褐色之過氧化鉛 (PbO_2)，故易與銀硃相區別：



388. 硝酸鉛 硝酸鉛 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Lead nitrate 由溶解一氧化鉛於硝酸而製得之：



此鹽為白色無水八面體之結晶，易溶解於水，其溶液呈酸性反應。強熱之，則分解為一氧化鉛，同時發生過氧化氮：

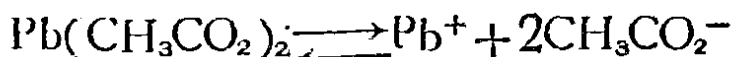


故此物可供製取純一氧化鉛，過氧化氮及作含鉛游子之試藥。

389. 乙酸鉛 溶解一氧化鉛於乙酸中，則生成乙酸鉛 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ Lead acetate:



此鹽亦如硝酸鹽，為易溶於水之白色結晶，含三分子結晶水，其溶液含鉛游子，呈特異之甘味，故又有鉛糖 Sugar of lead 之名；然有毒性，不可食之：



乙酸鉛主用作含鉛游子之試藥，又醫藥上用為收斂劑以治腸出血及下痢等症。

鉛鹽溶液中，若加以鋅，則鉛被置換而出：

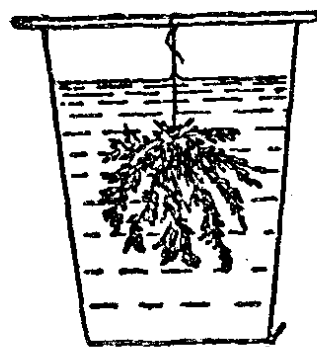
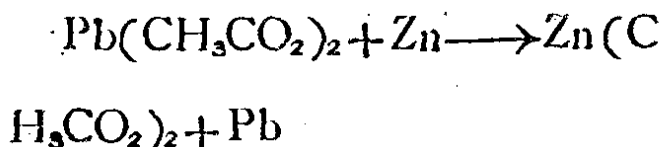
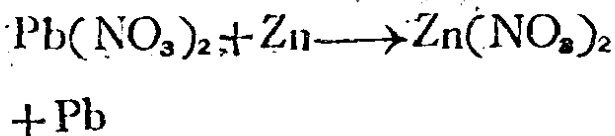
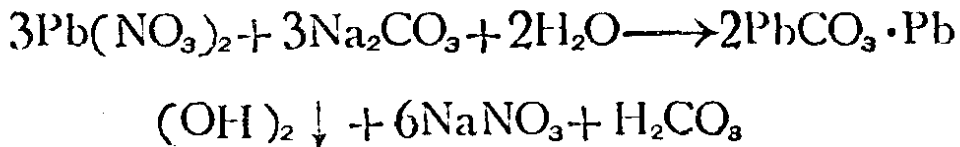


圖 146

【實驗186】以線懸一鋅粒置於

乙酸鉛之飽和溶液中(圖146)，至次日視之，則見線端附著多量之鉛，成爲樹枝狀，稱爲鉛樹 Lead tree.

390. 鹽基性碳酸鉛 加碳酸鈉溶液於鉛鹽之溶液，則生鹽基性碳酸鉛 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ Basic lead carbonate 之白色沈澱：



此物在工業上有數種製法，然均不外使鉛與乙酸，氧氣（空氣）及二氧化碳相作用以製之。其最佳之荷蘭法，係在馬糞或槲皮上，列置盛醋與有孔鉛板之陶器（圖 147）若

千個，密閉一室，約二月。此際馬糞或槲皮發酵生熱，使鉛板先觸及由醋所生之乙酸蒸氣而生鹽基性乙

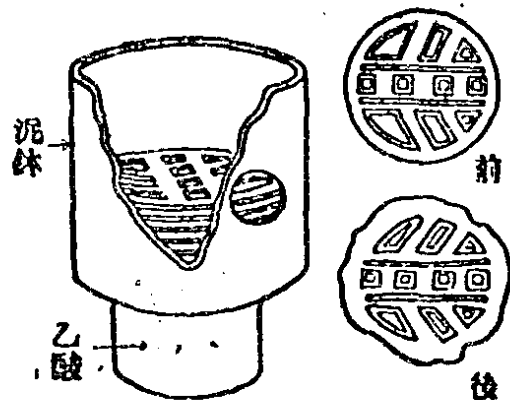
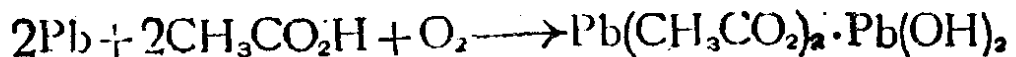
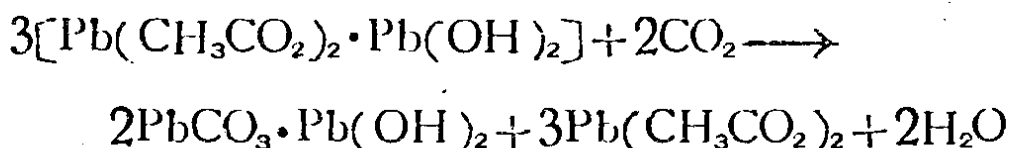


圖 147

酸鉛 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 。次更受由馬糞或槲皮發酵所生之二氧化碳之作用，變為鹽基性碳酸鉛之白色粉末。可自鉛板上拭下，更以水簸之。其變化如下式：



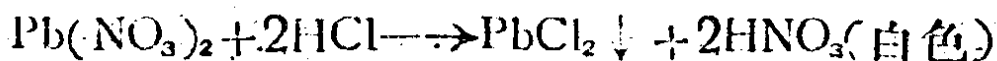


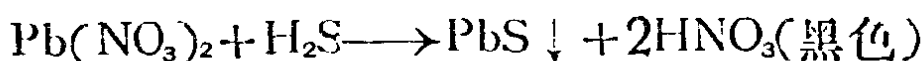
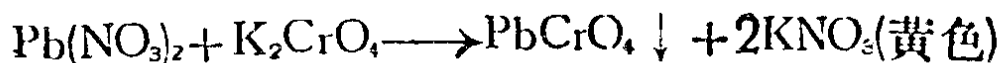
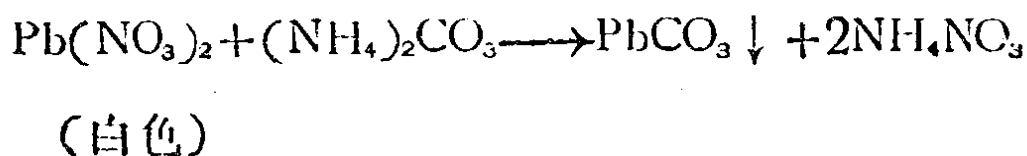
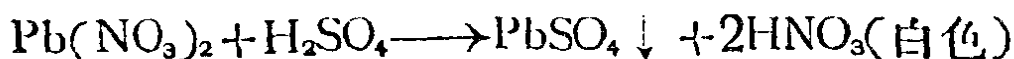
鹽基性碳酸鉛通稱鉛白 Lead white, 因其色純白, 且有強被覆力, 故為貴重之白色顏料。其供化妝用者, 為與澱粉及香油之練合物。又供塗料用時, 則常加乾性之亞麻仁油, 桐油而練合之; 惟此物稍溶於水而生有毒之鉛游子, 且遇硫化氫而變黑 (生硫化鉛), 為其缺點。

【實驗187】 以試管盛化妝用之白粉少許, 加入硝酸, 若全行溶解, 即可行以下 (a) 之檢查; 若僅有一部分溶解, 則將其溶液過濾, 取其濾液, 行 (a) 之檢查, 未就濾紙面之固形物, 行 (b) 之檢查:

- (a) 加硫酸, 如生白色沈澱 (硫酸鉛), 即為含鉛之證。
- (b) 以試管盛固形物少許, 加水煮沸, 滴入碘酒一二滴若變藍色, 即含有澱粉之證。

391. 其他鉛鹽 於鉛鹽溶液中, 分別加入鹽酸、硫酸、碳酸鈉、鉻酸鉀及通以硫化氫, 則各生相當鉛鹽之沈澱:





鉻酸鉛 PbCrO_4 Lead chromate 通稱**鉻黃** Chrome yellow, 可作黃色顏料。

【實驗188】 加鹽酸於鉛鹽之溶液，使生氯化鉛之白色沈澱。加熱即溶於熱水中；若加鉻酸鉀溶液則生鉻黃之沈澱。

392. 碳族元素及錫族元素之總論 碳、矽、錫、鉛及鍺 (Ge, Germanium) 五元素可總稱為**碳族元素** Elements of Carbon Family. 但此族中碳與矽二元素，均係非金屬，具有成酸之性；其性質有如次之相似點：(1) 二元素均成同質異相體，(2) 其氧化物均極安定，(3) 均能與氫化合而成氣體(如 CH_4 及 SiH_4 ，但後者易分解)，(4) 皆能直接與氟化合而成 CF_4 及 SiF_4 ；然與其他之成鹽元素，不能直接化合，惟能間接與氯化合，成不安定之 CCl_4 及 SiCl_4 。

故碳矽可自成爲一族，即稱碳族；其餘三元素可稱爲錫族。錫之金屬性甚著，然仍稍帶非金屬之成酸性；至鉛則金屬性更著；鍺則介乎非金屬與金屬之間，其氧化物既能與酸類化合，又能與鹽基類化合。

問 題

- (1) 試述錫之製法，性質及用途。
- (2) 錫遇下列各酸生出何物？試書出其變化之方程式：(a) 濃鹽酸，(b) 熱硫酸，(c) 冷稀硝酸，(d) 濃硝酸。
- (3) 試述由方鉛礦製鉛之法，並書出其變化之方程式。
- (4) 述鉛之性質及用途。
- (5) 試用方程式表明下列各變化：(a) 以氯化亞錫還原氯化金 AuCl_3 ，(b) 氯化錫起水解作用，(c) 鉛溶解於硝酸或乙酸，(d) 氧化鉛溶解於硝酸或乙酸。
- (6) 試書出：(a) 鉛丹，(b) 鉛白，(c) 密陀僧及 (d) 鉛糖之分子式。
- (7) 試就白色顏料，說明鉛白與鋅白之優劣。
- (8) 欲驗化妝用之白粉中有無鉛質，當用何法？
- (9) 試簡單解答下列各題：(a) 用錫箔包裹紙煙，有何利益？(b) 用鉛作水管，有何利弊？(c) 錫箔若含有鉛，如

何檢查之？(d) 製硫酸時所用之鉛室被酸侵蝕否？(e) 錫製飲食器皿若含有多量之鉛，是否有害？

(10) 使一噸之錫石還原，能得錫若干重量？

(11) 欲製鉛糖 1000 公分，須用密陀僧若干公分？

(12) 使 100 公分之白鐵氧化，得氧化鉛，氧化錫之混合物 116 公分，問此 100 公分之白鐵中含有鉛，錫各若干？

第二十五章 鉻及錳

鉻

393. 鉻 鉻 Cr Chromium 在天然間成鉻鐵礦 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ Chromite 與赤鉻礦 PbCrO_4 Crocoisite 而產出。

此元素為 1797 年范奎林 Vanquelin 由西伯利亞之赤鉻礦中發現。范氏謂此素在礦物中能與氧化鉛生成一種化合物；氧化鉛為鹽基性，此素為酸性，並顯有明黃之色澤，因取希臘字之 Chrom(義即色澤)以名之，言其化合物顯有特著之彩色也。

鉻可用鋁還原氧化鉻以製之。如圖 148 於坩堝中盛氧化鉻 Cr_2O_3 與鋁之混合物 A 約三分之二，B 為過氧化鋇 BaO_2 與

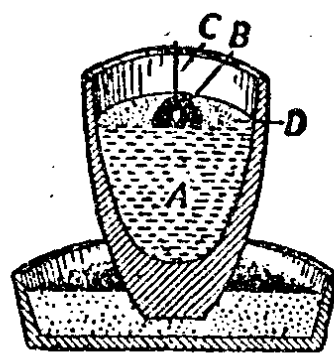
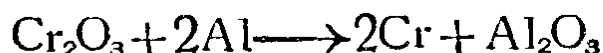


圖 148

鋁粉，C 為引火之鎂，D 為覆遮之螢石粉。當點火於鎂時，火漸次移至下面，鉻即還原而出。此法每

次能出鉻 100 公斤，費時只半小時，誠製鉻最良之法也。是謂哥德司密特法 Goldschmidt process. 其變化如下：

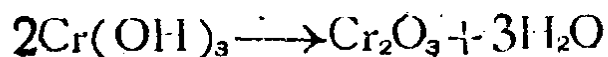


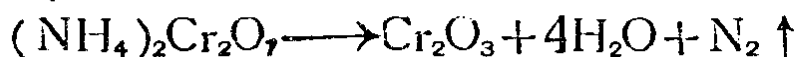
鉻為灰白色之硬金屬，其比重為 6.8，熔點為 1615°C. 在常溫於空氣中不起氧化，但於氧中赤熱之，則燃燒而成氧化鉻 Cr_2O_3 能溶解於稀鹽酸及稀硫酸中而生亞鉻鹽，但與硝酸不起作用。

鉻之單體不能供實用，其與鋼之合金，質硬而韌，且有極大之張力，用作軍艦之鐵甲及碎礦機之臼齒等。

394. 鉻之化合物 鉻以二價，三價或六價而成多種化合物。其二價者頗不安定，易被氧化而變為三價化合物；其六價化合物中之 CrO_3 ，具有成酸之性。鉻化合物大都有色。

395. 鉻之氧化物 加熱於氫氧化鉻或乾燥之重鉻酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，即得一種灰綠色不溶性之粉末，稱為氧化鉻 Cr_2O_3 Chromic oxide:



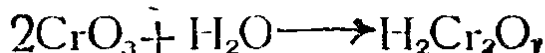


氫氧化鉻通稱鉻綠 Chrome green, 與酸類不起作用, 可用製綠色玻璃及供陶瓷器著色之用。

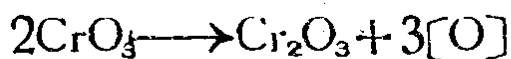
加濃硫酸於重鉻酸鉀 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之濃溶液中放冷, 則析出暗赤色針狀結晶, 稱爲三氧化鉻 CrO_3 Chromium trioxide:



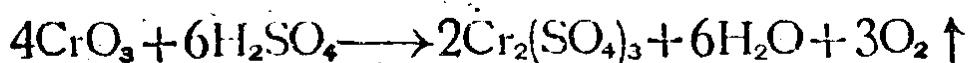
三氧化鉻有潮解性, 易熔於水而成重鉻酸 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Dichromic acid, 故又有鉻酐 Chromic anhydride 之名:



此物熱至 25°C ., 則分解爲氧化鉻及氧氣:

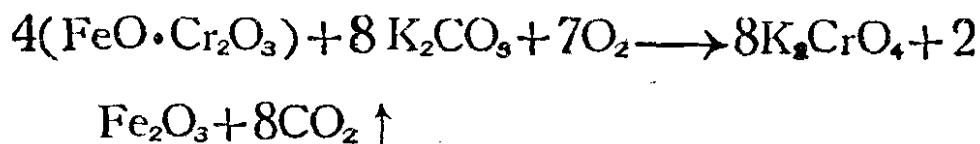


故三氧化鉻爲一強氧化劑, 善能分解有機物質。又溶解於鹽酸, 則生氣而變爲三氯化鉻; 溶解於硫酸, 則生氣而變爲硫酸鉻:

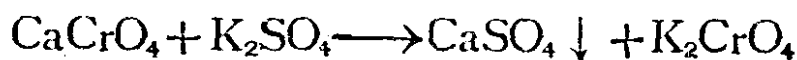


396. 鉻酸鉀 將鉻鐵礦擊碎, 與碳酸鉀及石灰

石^{*}混合均勻，在空氣中煨燒之，即生成鉻酸鉀 K_2CrO_4 Potassium chromate:



將燼滓置於硫酸鉀之熱溶液中，則同時生成之鉻酸鈣與硫酸鉀作用，亦變為鉻酸鉀：



末以水抽出全部之鉻酸鉀，而使之結晶。

鉻酸鉀為黃色斜方形之結晶 $K_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ ，善溶解於水而生黃色之鉻酸游子：

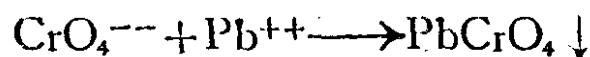


此游子遇酸，則變為重鉻酸游子 $Cr_2O_7^{--}$ 而呈橙紅色。又遇鉛游子，則生美麗黃色之鉻酸鉛而沈澱：



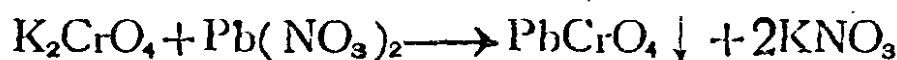
(黃色)

(橙紅色)



(黃色)

(黃色沈澱)



*石灰石為用以使成多孔之體質，俾空氣中之氧氣，得深入內部。

397. 印像銅板 混鉻酸鉀於膠中，曬於日光時，則鉻酸鉀變為氧化鉻，與膠化合而成不溶性之物。故塗敷混有鉻酸鉀之膠於平滑之銅板表面而乾燥之，置照像陰片於其上，曝於日光中，則在陰片透明處之膠，受日光之作用而變為不溶性；其不透明處之膠則依然可溶。故用溫水洗去此部分之膠，更以硝酸侵蝕其露出之銅，則得有細微凹凸之銅板。但此銅板之凹處為陰片黑色不透明之部分，即與實物之白處相當；其凸處則為陰片透明之部分，與實物之黑處相當，且此處所附之已感光之膠，有黏著墨水之性，故以墨水塗敷銅板而印刷時，則得與實物明暗相同之像片。

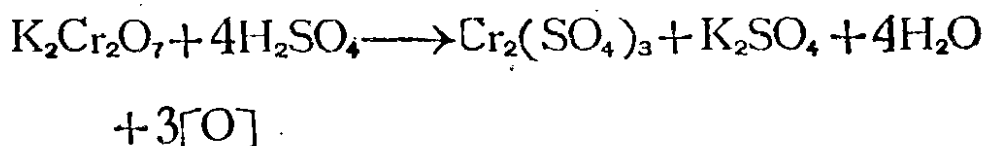
398. 重鉻酸鉀 於鉻酸鉀之熱溶液中，加定量之硫酸，而後使之冷卻，則生重鉻酸鉀 $K_2Cr_2O_7$ Potassium dichromate 之結晶：



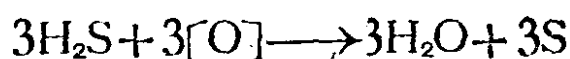
此鹽為美麗赤色稜柱狀之結晶，約溶解於 10 倍量之水中，生橙紅色之重鉻酸游子：



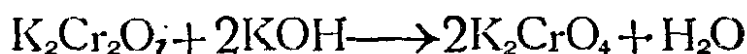
重鉻酸鉀與硫酸作用，能分解而放出發生機之氧，呈強氧化作用：



但須伴有還原劑時，方起以上之反應。例如於重鉻酸鉀溶液中先加硫酸少許，繼通入硫化氫，則硫化氫被氧化而析出硫粉：



又重鉻酸鉀溶液與氫氧化鉀等鹽基類相作用，則變為鉻酸鉀：



此變化可由其顏色之改變察出，因重鉻酸鉀溶液係橙紅色，而鉻酸鉀溶液則係黃色故也。

重鉻酸鉀用於電池，染色及鞣皮等工業之量最多。

【實驗189】 以試管盛重鉻酸鉀溶液，先加入稀硫酸少許，繼通入硫化氫，則見其溶液變綠色之硫酸鉻，同時且有硫粉析出。

【實驗190】 以試管盛重鉻酸鉀少許，加水溶之，即得橙紅色溶液；加入氫氧化鉀溶液，則管中之液變為黃色，蓋因重鉻酸鉀變為鉻酸鉀也。若再加以硝酸，則溶

液復變橙紅色，可知鉻酸鉀又變為重鉻酸鉀也。

399. 鉻族元素總論 鉻、鉬 Mo Molybdenum, 鎢 W Tungsten, 鈾 U Uranium 四元素，總稱為鉻族元素 Elements of Chromium Family. 此四元素以鉻為最緊要，餘者均甚稀少。

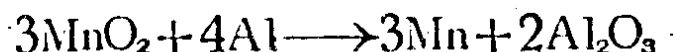
此族元素均不易溶解，其性質亦隨原子量之增加而漸次遞變。在氧、硫、氮及成鹽元素之氣流中熱之，均能直接與之化合。其氧化物極不易還原。所成之三氧化物，如 CrO_3 , MoO_3 , WO_3 , UO_3 等，均具有成酸之性；且照 K_2RO_4 式而成鹽類（R代此族中各元素）。

錳

400. 錳 錳 Mn Manganese 常成化合物而廣佈於礦物界中，其最重要之礦石為軟錳礦 MnO_2 Pyrolusite 及菱錳礦 MnCO_3 Rhodochrosite. 我國湖南省湘潭縣為我國最富之錳礦區，年產額約佔世界出產總值之半。

二氧化錳常伴磁鐵礦 Fe_3O_4 而產出，故古代早已知之。1774年社勒認識二氧化錳係一新元素之氧化

物，同年迦恩 Gahn 果由氧化錳經木炭之還原而製得錳素。近世則用鋁還原其氧化物而製得之：

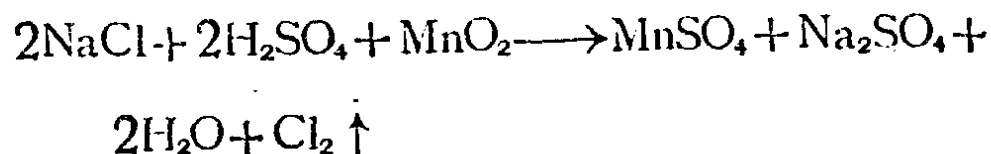
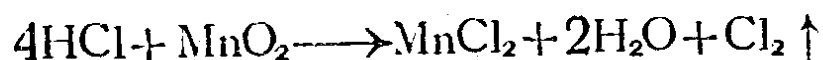


錳爲赤灰色之硬金屬，比重爲 7.0，熔點 1245°C 。在溼潤之空氣中則起氧化，能使熱水分解而生氫，又能溶解於酸類中而生亞錳鹽。

錳專用以熔合於鐵中，以增加其硬度。

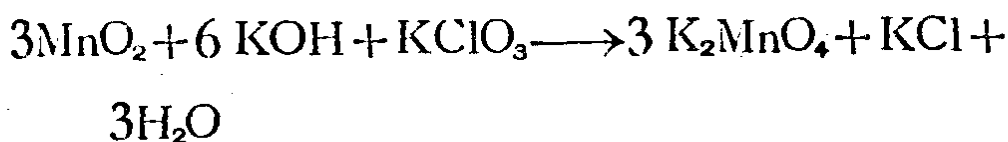
401. 錳之化合物 錳有 2, 3, 4, 6, 7 等原子價，故其氧化物有 MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 等，其 6, 7 價之氧化物具有成酸之性，其餘具有成鹽基之性；故錳爲既能成酸，又能成鹽基之元素。

402. 二氧化錳 二氧化錳 MnO_2 Manganese dioxide 在天然間產出甚多，即軟錳礦，爲暗褐色之塊狀物，研成粉末，則變黑色。此物當熱氯酸鉀而使分解時，呈接觸作用；在製取成鹽元素時，爲成鹽化氫之氧化劑：

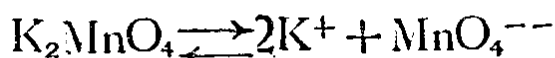


二氧化錳又與二氧化矽化合，生紫色之矽酸錳，故可供瓷器及玻璃著色之用。此外尚可為火柴之發火藥及錳化合物之原料等。

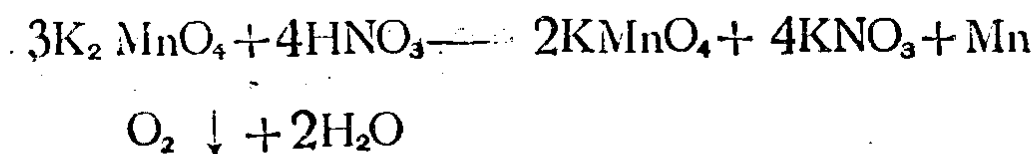
403. 錳酸鉀 取二氧化錳與苛性鉀及氧化劑(氯酸鉀或硝石)共熔融之，則生錳酸鉀 K_2MnO_4 Potassium manganate, 為暗綠色之塊：



以水抽出錳酸鉀，則成呈錳酸游子之綠色溶液：



此綠色溶液加酸或通入二氧化碳，則均變為紫色之過錳酸鉀 $KMnO_4$ 溶液：



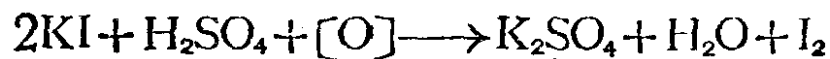
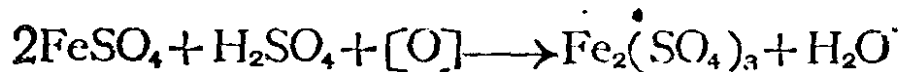
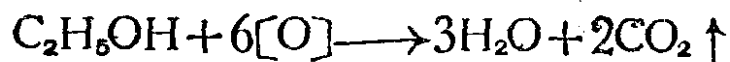
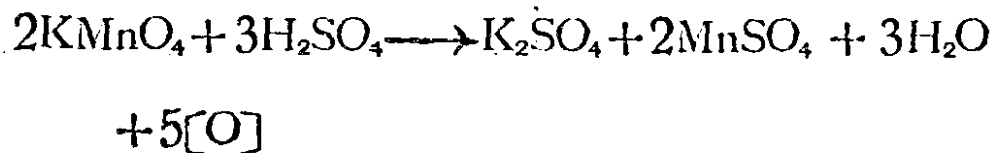
【實驗191】 以瓷製之坩堝盛二氧化錳 5 公分，苛性鉀 5 公分及氯酸鉀 25 公分，混合加熱而攪拌之，俟全部熔融即止。放置冷卻後，以水溶解之，即得錳酸鉀之綠色溶液。次將所得之錳酸鉀溶液分盛於兩試管內，一管滴加硝酸，他管通入二氧化碳，則溶液均變紫色，是即

生成過錳酸鉀之證也。

404. 過錳酸鉀 過錳酸鉀 KMnO_4 Potassium permanganate 通常即以二氧化碳通入錳酸鉀之水溶液而製之，為紫色稜狀之結晶，有金屬光澤，在常溫能溶解於 15 倍量之水中而成紫色之液，因生成紫色之過錳酸游子 MnO_4^- 故也：



過錳酸鉀有強氧化力，其溶液之加有硫酸者，能氧化有機物及易被氧化之物質，同時自身分解，而變為無色之化合物：



上列各式中之 $[\text{O}]$ ，均由過錳酸鉀分解而來，故過錳酸鉀可供有機物或亞鐵鹽等之定量用；又為氧化性殺菌劑，及作含嗽劑及防臭劑等。

【實驗192】 以試管盛過錳酸鉀溶液少許，加硫酸數

滴，並加新製硫酸亞鐵溶液少許，則紫色立褪。另以碘化鉀溶液代硫酸亞鐵，依法試之，則先變褐色，最後加入澱粉漿，即變深藍色。

問 題

- (1) 試述鉻之製法及用途。
- (2) 鉻酸鉀與重鉻酸鉀之組成及性質有何區別？
- (3) 何以氯化鉀之溶液無色，而鉻酸鉀之溶液則呈黃色，重鉻酸鉀之溶液則呈橙紅色？
- (4) 使鹽酸與重鉻酸鉀相作用，則鹽酸被氧化而生氯，試書出其變化之方程式。
- (5) 以方程式表明下列二變化：(a) 鉻酸鉀溶液加硫酸，(b) 重鉻酸鉀溶液加氫氧化鉀。
- (6) 重鉻酸鉀中之氧，可用為氧化劑者有百分之幾？
- (7) 述二氧化錳及過錳酸鉀之性質及用途。
- (8) 錳酸游子及過錳酸游子，有何不同之點？
- (9) 鹽酸遇過錳酸鉀，則被氧化而生氯。試寫出其反應之方程式。
- (10) 草酸 ($C_2H_2O_4$) 因過錳酸鉀加硫酸而氧化，試書出其方程式。
- (11) 用何法能由過錳酸鉀溶液，製造下列各物？(a) 二氧

化錳，(b)硫酸錳，(c)二氧化碳，(d)碘。

(12) 鐵 10 公分溶解於硫酸內，因受過錳酸鉀之氧化而變成硫酸鐵，問須過錳酸鉀若干重量？

第二十六章 鐵、鈷及鎳

鐵

405. 鐵之所在及歷史 鐵 Fe Iron 之天然游離者甚少，其化合物則廣布於土壤，礦物及動植物之體內。

鐵礦以赤鐵礦 Fe_2O_3 Hematite, 磁鐵礦 Fe_3O_4 Magnetite, 褐鐵礦 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Limonite 菱鐵礦 FeCO_3 Siderite 爲最緊要；他如黃鐵礦 FeS_2 Pyrite 及黃銅礦 CuFeS_2 Chalcopyrite, 則以含硫之故，不適於冶鐵之用。我國鐵礦大都爲赤鐵礦與磁鐵礦，以鄂，燕，皖，魯，閩等省蘊藏最富，但據最近之調查，其中可供開採者，共約有 934,710,000 噸，僅占世界鐵礦儲量（可開採者）之 1.65%，昔日所謂我國鐵礦足供世界數千年之用者，殆成過去之語耳。

鐵雖爲先民已知之一金屬，但其發現當遠在銅之

後，中國爲用鐵最早之國，在四千年之前，已知用鐵製造武器及用具，世界古國中如埃及印度，亦有相當之用鐵歷史，與我國相若。西人有謂中國在公曆前二千二百年，約當唐虞時代，已知鍊鋼之術，並知鍊鋼與火候之關係，古籍雖不可考，但在周朝時，中國已成爲鐵器全盛時代，鋼鐵製鍊之法，亦必於此時大備矣。

鍊鐵事業與人類進化關係至切，就化學上考之，自上古至第十四世紀爲明火鍊鐵時期，在此時期內，均以小火爐開口鍊鐵，產量極少，自第十五至第十八世紀爲高爐鍊鐵時期，在此時期內漸知利用高爐之利益，爐高有達至八公尺者，並利用水力送空氣於爐內以助燃燒，而鍊鐵工業已有興盛之氣象矣。自十九世紀改用新法鍊鐵之後，鍊鐵事業遂入極盛時期。

406. 鐵之冶金 由鐵礦冶鐵之法，爲各種冶金術之模範，其要點有二：

- (1) 若原礦非爲氧化物，須先在空氣中煨燒之，使先變爲氧化物。

(2) 然後加炭於氧化鐵，使鐵還原。
 使鐵由氧化物中還原，多於鼓風爐 Blast furnace (圖149) 內行之。爐形似塔，高 100 呎，腰部闊 20 呎，腰部上下漸漸窄狹。其殼係用鐵板製成，內面以火磚鑲之。爐之下部，安有數個吹氣管如 A，為鼓入熱空氣之處。爐頂懸有能自由上下之鐘形蓋 D；礦石，焦炭，石灰石即由此交互裝入爐內，冶時不絕由吹氣管鼓入 500°C 。

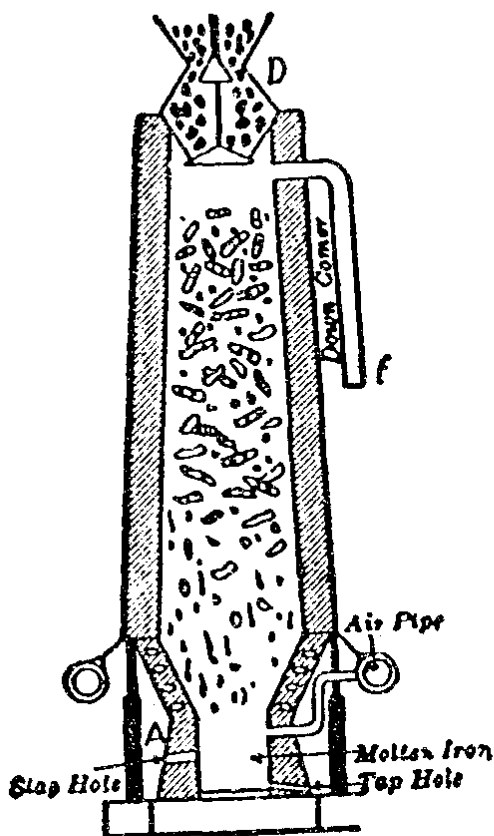


圖 149

左右之熱空氣，使焦炭燃燒而生火熱，如此則鐵由礦石中還原而出，成熔融液而沈於爐底。又夾雜於原礦中之矽酸鹽類則與石灰石熔成易流動之液體，稱為礦滓 Slag；礦滓浮於鐵面，可防鐵之氧化，碳質燃燒與鐵礦還原所生之氣，以及由吹氣管鼓入之天然氮氣，皆自 E 管散出。

待礦滓及鐵積聚既多，則先使礦滓由放滓口 Slag hole 傾出，然後使鐵由爐底旁之放鐵口 Tap hole 傾出（約每四小時放鐵一次），流入沙模 Sand molds。鑄成長三呎許之鐵條；如此所得之鐵，稱曰鑄鐵 Cast iron，亦稱銑鐵 Pig iron。

每放鐵一次，爐內即加原料一次，可連續冶之，毋庸停工。實際上鍊鐵，常

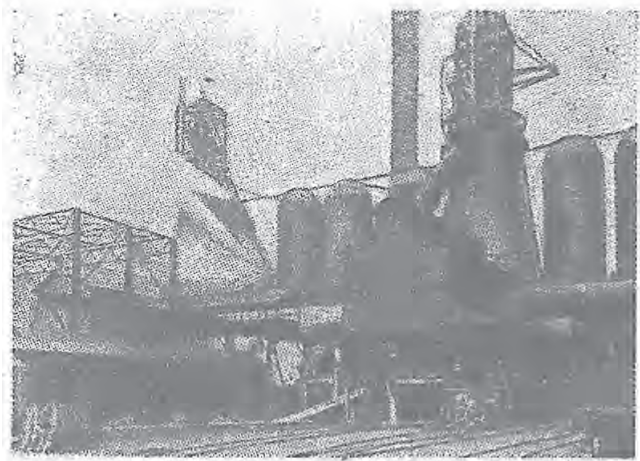


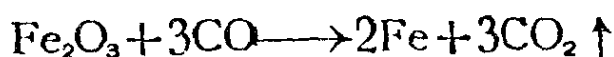
圖 150

用數爐一同行之，圖150即示新式鑄鐵工廠之外觀。

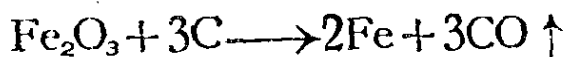
鼓風爐內之化學變化，頗為複雜，要之，為爐底部焦炭之一部，先燃燒成二氧化碳，及經過上部燃燒之焦炭，則被還原為一氧化碳：



當爐中燃燒時，礦石(設為赤鐵礦)即漸漸下落，及遇一氧化碳則被還原成鐵。爐內之還原作用，大半屬此：

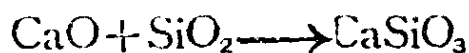


如下落之赤鐵礦有未被一氧化碳還原者，即被下部熾熱之焦炭還原：



如此礦石內之鐵即盡被還原而出，作熔融液沈於爐底。

爐內之石灰石約熱至 800°C ., 則分解為氧化鈣與二氧化碳；二氧化碳隨氣流上昇，氧化鈣乃與礦石中所雜之矽酸鹽類熔成矽酸鈣，稱為礦滓：



爐內生成之氣體多為氮，一氧化碳及二氧化碳，此外或帶有少量之氫及碳氫化物等。此等氣體逃出後，尚可供燒熱空氣(即用以鼓入爐內者)，或充其他機關之燃料。

鑄鐵為自鐵礦最初鍊得之鐵，約含 4% 內外之碳，

及少量之矽、硫、磷等，熔點約為 1100°C ., 質堅而脆，無彈性，張力甚微，不能展延，亦不能鍛接，唯可熔為液體以鑄物。

製鑄鐵時如使之徐徐冷卻，則其中之碳分游離而成石墨。如此製成之鐵，其斷面呈灰色，稱為灰鑄鐵 Gray cast iron，為製鋼及鑄機械與自來水管等之原料，若製鑄鐵時使之急速冷卻，則其碳之大部分與鐵化合成碳化鐵 Fe_3C 而存於鐵中，此種鑄鐵之斷面呈銀白色，稱為白鑄鐵 White cast iron，專為製鋼之原料。

407. 鍛鐵 將鑄鐵內碳之一部及矽、硫、磷除去，即成鍛鐵 Wrought iron。法先置鑄鐵與少許之熔劑 Flux（普通用石灰石）於反射爐 Reverberatory furnace 之爐牀F處（圖151）。爐牀預鋪氧化鐵一層，及在火門G處點火，則火焰入爐，倒射於鑄鐵而使之熔融。此時不絕以鐵桿拌攪熔融之鐵，使各部分與氧化鐵相觸，則鐵中之碳，硫變為氧化物而飛散，矽，磷先變為氧化物，次與熔劑融成渣滓上浮。俟鐵漸凝滯，則用鐵桿將其滾成球狀取出；再以空氣

吹盪之，以除去其所雜之渣滓，即成鍛鐵。

鍛鐵含碳在 0.5% 以下，為普通鐵之最純者。其組織呈纖維狀，熔點約為 1500°C ，強韌而富延性；易於感磁，但缺乏保存性；赤熱之，則軟化，故適於鍛接及錘打器具之用。

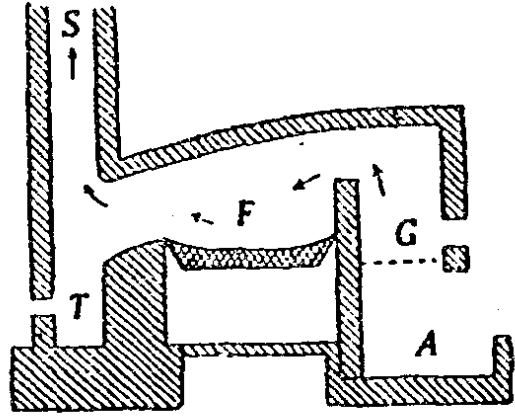


圖 151

408. 鋼 鋼中含碳之量居鑄鐵與鍛鐵之間，故減少鑄鐵之碳量或增加鍛鐵之碳量，均能得鋼 Steel。通用製鋼之法有以下二種：

(1) 柏塞麥法

由含磷硫較少之鑄鐵製鋼，多用柏塞麥法 Bessemer process。其所用之爐，稱為迴轉爐 Conv-

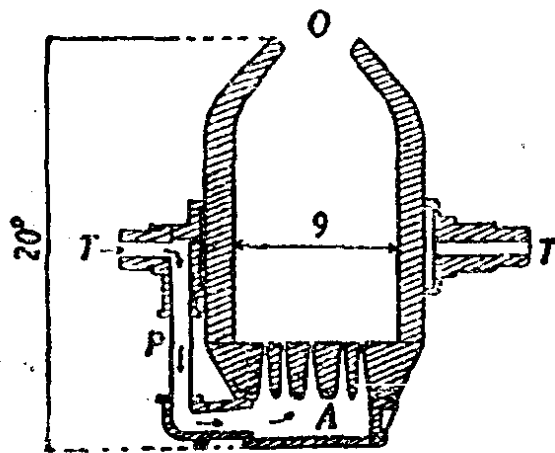
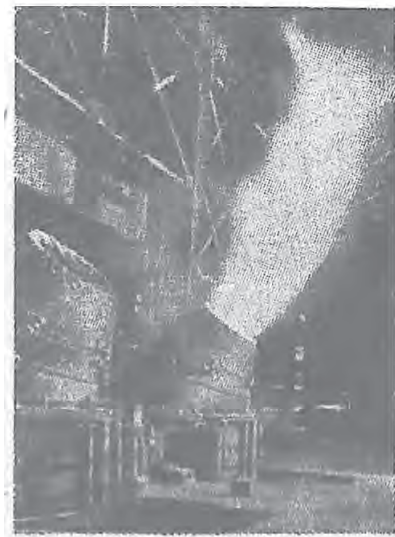


圖 152

erter, 形如巨壺(圖152), 外包鋼殼, 內壁塗矽石及黏土之混合物.* 爐之全部以兩耳T跨於架上, 可自由轉動, 爐底通有數個氣孔, 熱空氣可由一爐耳通進, 經過氣孔而鼓入爐內。

鍊時即將爐轉倒, 以由鼓風爐內卸出之液狀鑄鐵傾入, 更從爐底以高壓鼓入極熱之空氣, 於是鐵中之碳, 矽即氧化而起燃燒(圖153) 至氧化程度適合時(約20分鐘, 有經驗之工人, 望火焰之顏色, 即知氧化之程度如何), 再加適量之炭(或用碳分甚高之鐵)於爐內, 以調節碳量。旋即將爐倒轉, 乃出其生成物於受器中, 即得鋼。



■ 153

(2) 西門子馬丁法 由含磷硫較多之鑄鐵製鋼,

* 內壁塗矽石及黏土之爐, 稱為酸性爐, 此種爐不能吸收磷, 硫。內壁塗白雲石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 等之爐, 稱為鹼性爐, 此種爐能除去磷及少量之硫。

多用西門子馬丁法 Siemens-Martin's process,其所用之爐稱爲開爐 Open hearth furnace, 如圖154 A 爲塗石灰之爐牀, B 爲熱空氣入口, C 爲熱煤氣入口, D 爲空氣與煤氣相燃之處, E, F 爲廢

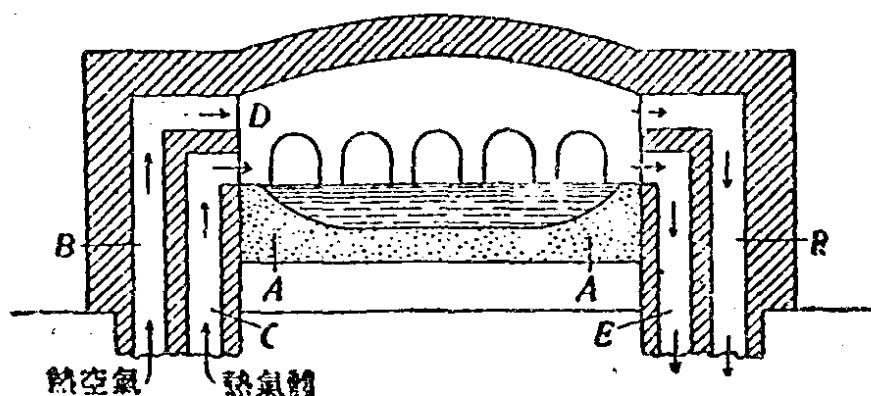


圖 154

氣出口。長約 40 呎，寬約 12 呎，高約 2 呎。爐之內壁塗石灰及苦土，以備吸取磷，硫。

製時將鑄鐵及適量之氧化鐵，混合置於爐中用熱煤氣爲燃料，從 C 口鼓入，更使熱空氣從 B 口鼓入；及二氣相遇，則燃燒而使鐵溶融，鐵中之矽，磷及一部分之硫則與石灰熔爲礦滓，碳即氧化而漸由 E, F 口逃散。至碳達於適宜之分量時，即成鋼，可傾出之；以供製鐵軌及鋼板等。此爐之平均出貨，每次約 50 噸，需八小時。鋼中幾不

含磷，硫及矽，約含 1% 內外之碳。赤熱之則軟化，與鍛鐵同；熔點約 $1400^{\circ}-1500^{\circ}\text{C}$ 。較鍛鐵低，故鑄造亦易。如取赤熱之鋼急冷之，能增加其硬度；再熱至適度之溫度後，放冷之，能任意減其硬度，同時其彈性亦增。鋼不易感磁，但有保存之性。

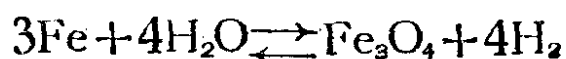
鋼可製刀劍，鎗礮，鐵軌，鋼板及種種機械；又可為建築之材料。昔日用鑄鐵，鍛鐵之處，今日多以鋼代之，故其用途甚廣。

409. 特種鋼 於鋼中略加他種金屬，可得性質特異之鋼，謂之**特種鋼** Special alloy steel。如錳鋼極硬，可用製保險箱及碎石機齒，鎢鋼雖磨至赤熱，性亦不變，可用製轉動極速機器。鎳鋼能抵抗腐蝕，彈性甚大，硬度亦高，可用製鐵甲板及海底電線，鉻鈳鋼之彈力極大，可用製自動車之樞軸。

410. 鐵之化學性 鐵為二價及三價之元素，故能成亞鐵化合物及鐵化合物。前者概氧化於空氣中，而易變為鐵鹽，後者則皆安定。

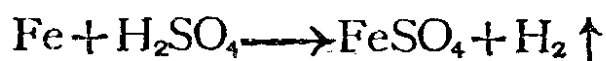
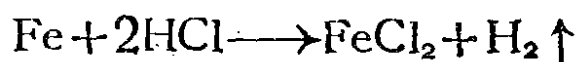
鐵在完全乾燥之空氣中，不生變化，若受含濕氣

及二氧化碳之空氣之作用，則生主成分爲氫氧化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之赤褐色之鏽，故鐵器若不敷油或鍍以錫或鋅，或以磁性氧化鐵 Fe_3O_4 之薄層覆其表面，以防空氣之接觸；則漸被腐蝕。上述之磁性氧化鐵，爲鐵在高温所生灰黑色之氧化物。又通水蒸氣於赤熱之鐵器，則亦生此物於其表面：



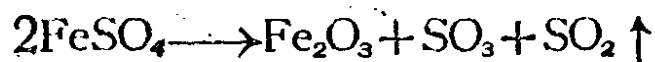
此反應亦表示鐵能奪取氧化物與水中之氧成分，而與之化合也。

鐵作用於稀薄之酸類，則驅出氫，而自身溶解，生成亞鐵化合物：



但鐵如遇濃硫酸之缺少氫游子之酸，則難溶解。

411. 鐵之氧化物 氧化鐵 Fe_2O_3 Ferric oxide 多成赤鐵礦而產出，若焙燒硫酸亞鐵 FeSO_4 可製得之：



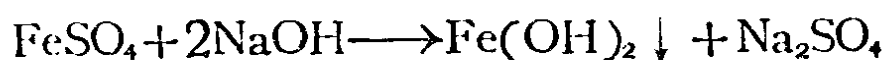
此物爲赤褐色不溶性之粉末，通稱代赭石 Rouge，

可作顏料及研磨玻璃之用。

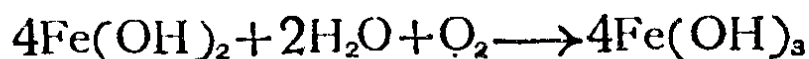
磁性氧化鐵 Fe_3O_4 Ferrosoferric oxide 之天然產者，稱為磁鐵礦，可視為由氧化亞鐵 FeO 與氧化鐵 Fe_2O_3 合成之氧化物。鐵在高溫氧化或分解水時，則生此物。其質緻密，常使之生成於鋸，銃身及彈條等之表面上，以防生鏽。因油或銑等之防鏽劑不能適用於此等器物也。

【實驗193】 將鐵針加熱，使其表面生灰黑色之磁性氧化鐵，雖久置溼空氣中，亦不再鏽。

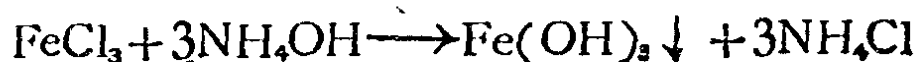
412. 鐵之氫氧化物 氫氧化亞鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Ferrous hydroxide 可加鹼類於亞鐵鹽之溶液中以製之：



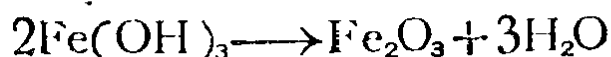
此物之初製成者為白色沈澱，置空氣中，不久即變青色，繼乃變為褐色，蓋因氧化而變為氫氧化鐵也：



氫氧化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Ferric hydroxide 為加鹼類於鐵鹽之溶液時所生之褐色沈澱：



乾燥之，則失去水分而生氧化鐵：



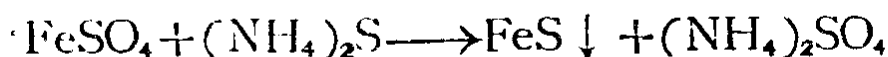
氫氧化鐵之新製出者，可為中砷毒者之解毒劑。

413. 鐵之硫化物 將一定量之硫黃與鐵粉強熱之，則化合而成硫化亞鐵 FeS Ferrous sulphide:



如此製成者為黑色金屬狀之硬塊。

於亞鐵鹽之溶液中加以硫化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，則有硫化亞鐵之黑色沈澱析出：

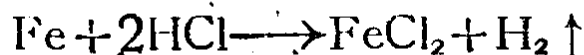


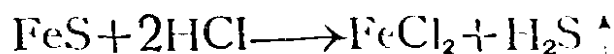
硫化亞鐵作用於稀薄之酸，則生硫化氫，故實驗室中多使用之：



二硫化鐵 FeS_2 Ferric sulphide 之天然產出者甚多，稱為黃鐵礦，為黃銅色之八面體結晶。此物不能供鍊鐵用，工業上多用以製造二氧化硫及硫酸亞鐵。

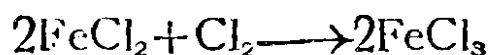
414. 鐵之氯化物 氯化亞鐵 FeCl_2 Ferrous chloride 由溶解鐵或硫化亞鐵於鹽酸中以製之：



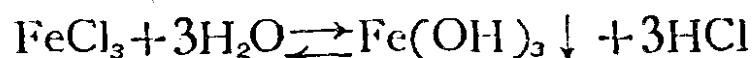


此物爲含四分子水之淡青綠色之結晶，富吸溼性。

氯化鐵 FeCl_3 Ferric chloride 由通氯於氯化亞鐵之溶液以製之：

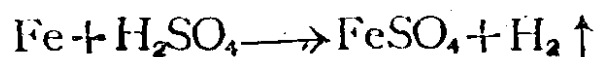


此物爲含六分子水之黃褐色結晶，吸溼性甚富，在空氣中潮解極速。溶於水中，則一部分因水解作用，而生氫氧化鐵及鹽酸，故其溶液常帶褐色，且呈酸性：



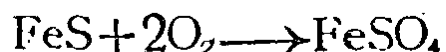
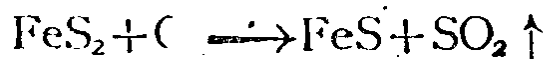
氯化鐵用作試藥，又因其有凝固血液之性，故其溶液可用作止血劑。

415. 鐵之硫酸鹽 溶鐵或硫化亞鐵於硫酸中，蒸發其濾液，即得硫酸亞鐵 FeSO_4 Ferrous sulphate 之結晶：



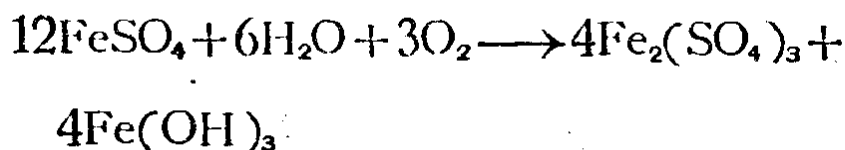
在工業上常取黃鐵礦煨燒之，使變爲硫化亞鐵；再放置於溼潤之空氣中，則氧化而成硫酸亞鐵。其

變化如下：



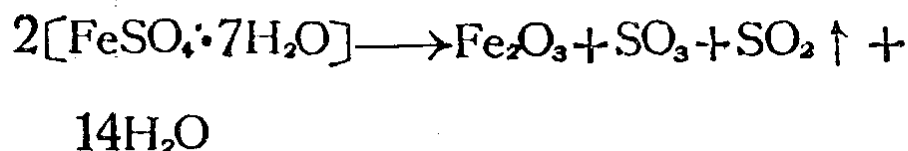
末將生成物浸於水中，濾去渣滓，蒸發其濾液，則硫酸亞鐵結晶析出：

硫酸亞鐵為含七分子水之淡綠色之大結晶，通稱綠礬 Green vitriol. 此物易溶於水，在空氣中曝之，則被氧化而變成鐵鹽：



此生成之鐵鹽遇鞣酸 Tannic acid 或五倍子酸 Gallic acid, 即生黑色之沈澱。

燒硫酸亞鐵之結晶，則先失去其結晶水，而變成白色粉末，終成赤褐色之氧化鐵：



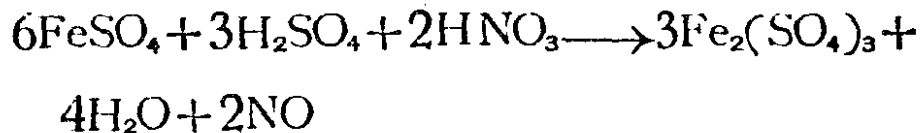
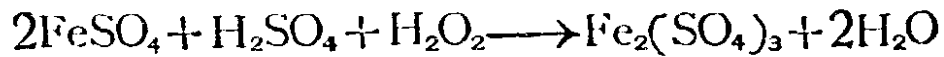
硫酸亞鐵多供製洋墨水及代赭石之用，又在染色術上之用途亦廣。

【實驗194】 以試管盛硫酸亞鐵之碎粉少許，使管口微

斜向下而強熱之，俟結晶水及所生之氣體盡行發散後，則管中留有鮮明赤色之物質，可研碎而用為顏料。

【實驗195】 加硫酸亞鐵溶液於鞣酸溶液中，初時呈綠色溶液；置之稍久，則顏色變深藍。若以氯化鐵代硫酸亞鐵試之，則生深藍色之沈澱。

硫酸鐵 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Ferric sulphate 由加硫酸及氧化劑如過氧化氫或硝酸於硫酸亞鐵中而得：



於硫酸鐵溶液中加入硫酸鉀，蒸發使之濃厚，則析出二者之複鹽 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ，稱為鐵明礬 Iron alum，為淡紫色八面體之結晶。

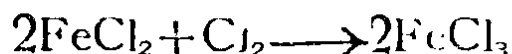
416. 藍墨水 藍墨水為加鞣酸於硫酸亞鐵溶液，更加藍色染料，阿拉伯樹膠及少量之硫酸後所得之水溶液。用此種墨水寫字，初時略顯顏色，繼乃變黑，此因硫酸亞鐵觸及空氣後，被氧化成硫酸鐵，與鞣酸作用而生成黑色之沈澱故也，藍墨水加阿拉伯樹膠及硫酸，所以防其在瓶內沈澱；加藍色染料，所以使初寫之字易於辨識。

【實驗196】 取五倍子3公分，研細，加水30立方公分，煮沸約五分鐘後，則液內含有鞣酸，過濾之；次以硫酸亞鐵1公分溶解於水10立方公分中，靛藍0.2公分，阿拉伯樹膠1公分，各溶解於水5立方公分中，末將所製各液一併混合而攪拌之，並加入硫酸兩滴，即成藍墨水。

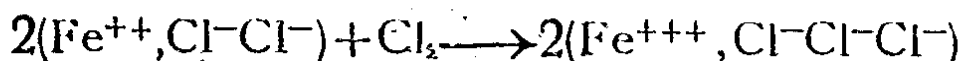
417. 亞鐵鹽之氧化 亞鐵鹽在溶液中，若受空氣或氧化劑之作用，則氧化而變為鐵鹽。例如氯化亞鐵在鹽酸中氧化如下：



由上可知鐵之原子價由二而增至三。此種增價，與氧無關，亦稱曰氧化作用，如以下之反應所示：

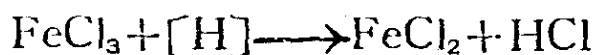


此方程式可用下法書之，以表游子電荷之變化：

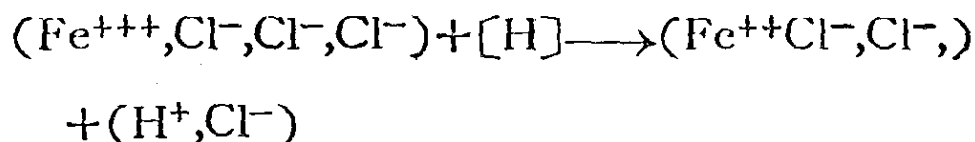


陽游子 Fe^{++} 之電荷，由二而增為三，亦可視為其原子價由二而增至三也。如此凡使金屬陽游子之原子價增加之反應，均可稱為氧化。

418. 鐵鹽之還原 使鐵鹽受發生機之氫或他種還原劑如金屬等之作用時所起之變化，正與上述之反應相反。例如：

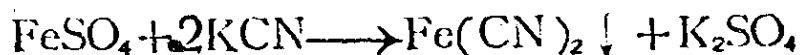


在此等反應中，鐵之原子價由三而減為二，此等方程式亦可用下法書之，以表陽游子(Fe^{+++})之電荷之變化：



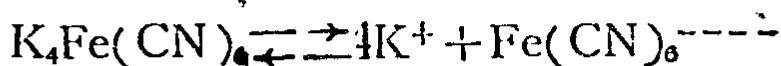
此時雖無氧除去，然亦稱此氯化鐵受還原。如此凡使金屬陽游子之原子價減少之反應，均可稱為還原。

419. 亞鐵氰化鉀 加氰化鉀溶液於硫酸亞鐵溶液中，使所生氰化亞鐵 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 之沈澱再溶後，蒸發濃厚，冷卻之，則得亞鐵氰化鉀 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ Potassium ferrocyanide 之結晶：

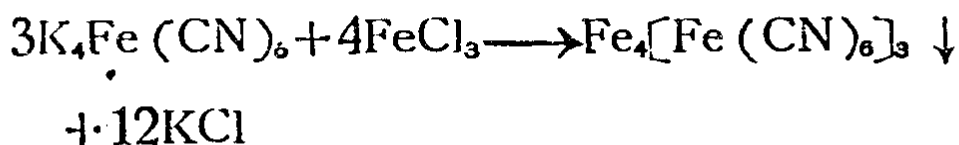


工業的製法，係用含氮有機物如血、毛、蹄、角等與碳酸鉀及鐵屑共溶融之，取其所生之塊，浸於水中，使其結晶即得

亞鐵氰化鉀通稱黃血鹽 Yellow prussiate of potash, 形成黃色之大結晶 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 。其水溶液含幾無色之亞鐵氰游子 $Fe(CN)_6^{4-}$ ：

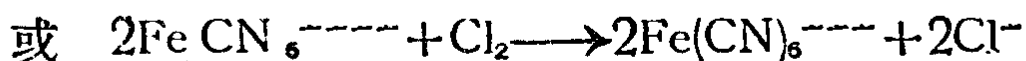
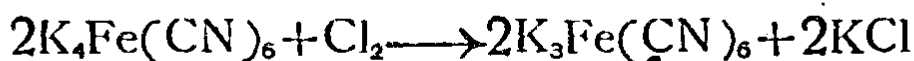


加鐵鹽於此溶液，則生深青色亞鐵氰化鐵 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 沈澱，或稱為普魯士藍 Prussian blue 之貴重青色顏料：



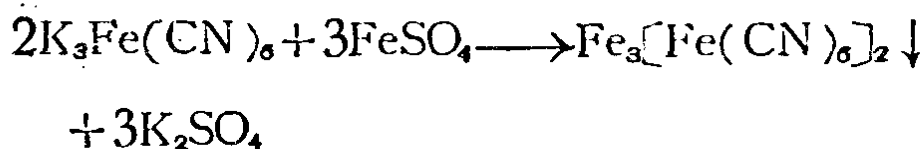
據以上之反應，亞鐵氰化鉀常供鑑定鐵游子 Fe^{+++} 之用。

420. 鐵氰化鉀 通氯於亞鐵氰化鉀之溫溶液中，則生成鐵氰化鉀 $K_3Fe(CN)_6$ Potassium ferricyanide:



鐵氰化鉀通稱赤血鹽 Red prussiate of potash, 為赤色之大結晶，其溶液含幾無色之鐵氰游子 $Fe(CN)_6^{3-}$ 。此游子不因鐵游子而生變化，但遇亞鐵游

子，則生青色之鐵氰化亞鐵 $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 之沈澱，稱爲登帛爾藍 Turnbull's blue，亦爲貴重之青色顏料：



據以上之反應，鐵氰化鉀常供鑑識亞鐵游子 Fe^{2+} 之用。

【實驗197】 (a) 溶解鐵粉於稀硫酸中，試以赤血鹽溶液而鑑識其生成之鹽爲亞鐵鹽。(b) 加硝酸於(a)所得之硫酸亞鐵，使成硫酸鐵，並以黃血鹽溶液鑑識之。(c) 以硫氰酸鉀 KCNS 之溶液，鑑識亞鐵鹽及鐵鹽。

421. 青色印像術 鐵鹽溶液與鐵氰化鉀混合，僅變褐綠色而無沈澱。但曝以日光，則鐵鹽還原爲亞鐵鹽，作用於鐵氰化鉀而生登帛爾藍之沈澱。青色印像術 Blue printing 之原理，即基於此。試以檸檬酸鐵銨 Ferric-ammonium citrate 溶液於暗處塗於光面紙上，乾後，以照像之陰片覆之，而曬以日光少時。取此紙浸於赤血鹽之水溶液中，則見光之部分，變爲青色，其他部分則否。如此即成青色印像。

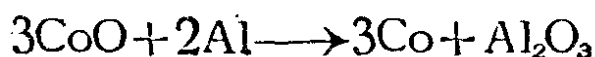
【實驗198】 取檸檬酸鐵銨 10 公分；赤血鹽 8 公分，

各溶於清水 50 立方公分中。以作甲，乙兩液，通常爲便利計，多以同量之甲乙兩液相和，以毛筆或海綿蘸之，在暗處塗於洋宣紙上，晾乾，即成印像紙。次將印像紙平鋪於曬像框內（藥而向上），而以照像之陰片，或以透明紙書寫之字畫覆於紙上，再上用玻璃板壓之，然後曬以日光，約十分鐘後取下，在滴有少許鹽酸之水中洗之，即得青地白色之印像。

鈷 及 鎳

122. 鈷及鎳 鈷 Co Cobalt 主成砷鈷礦 CoAs_4 Smaltite 及輝鈷礦 CoAsS Cobaltit 而產出，鎳 Ni Nickel 主成硫鐵銅鎳礦 $(\text{Ni,Cu,Fe})\text{S}$ Pentlandite 及鎳鎂礦 $\text{H}_2(\text{Ni,Mg})\text{SiO}_4$ Garnierite 而產出。

鈷之製法係先煅燒其礦石，使變爲氧化鈷，然後以鋁還原之，則鈷即游離而出：



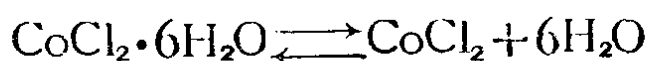
從鎳礦製鎳之法，甚爲複雜，但鎳常爲粗銅中之不純物，純鎳可用電解法由粗銅分離而得。

鈷與鎳均爲青白色堅韌之金屬（惟鈷微帶赤色），均富有展延性，能被磁石吸引，在空氣中不易變化。

徐溶解於鹽酸及硫酸，而易溶解於硝酸。其原子價為二價與三價。二價化合物甚安定。

鈷之單體在實用上尙未發見其用途，其氧化物及矽酸鹽可供製色玻璃及瓷器釉藥。鎳除用以製作器具外，並可鍍於他種金屬表面以防生鏽，又供製白銅(銅3鎳1)，日耳曼銀(銅2, 鋅1, 鎳1)，鎳銅(鎳3%)等重要合金之用。

423. 氯化鈷及硝酸鈷 氯化鈷 CoCl_2 Cobaltous chloride 及硝酸鈷 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ Cobaltous nitrate 為重要之鈷鹽。其晶體含六分子結晶水，呈桃紅色，若熱之以除去其結晶水，則變為青色之無水鹽：



因有以上之性質，故常用作顯隱墨 Sympathetic ink.

【實驗199】 以氯化鈷或硝酸鈷之稀薄溶液，寫字於粉紅紙上，乾之無跡，若在火上烘之，顯出青色之字。呵氣溼潤之，則字跡復滅，此即所謂顯隱墨也。

424. 硫酸鎳 硫酸鎳 NiSO_4 Nickel sulphate 為主要之鎳鹽。其晶體含七分子結晶水，作綠色，無水物作黃色。此物與硫酸銨所成之複鹽稱為硫酸鎳銨

$\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，色綠，可溶性，可作鍍鎳溶液。

425. 鈷鎳化合物之鑑識法 以硼砂球沾鈷化合物少許，置吹管之氧化焰中燒之，則成藍色球；若沾鎳化合物試之，則成褐色球。是為鈷，鎳化合物最簡便之檢別法。

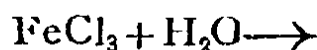
426. 鐵族元素總論 鐵，鈷及鎳三元素合稱為**鐵族元素** Elements of Iron Family. 此三元素常與別種元素結合而廣存於自然界中，皆為熔點甚高之堅硬金屬。顏色灰白，俱有磁性，其原子量亦相差甚小，故在金屬元素中構成自然之一族。

此族元素之物理性及化學性概屬相似，有二價與三價之別。例如鐵之化合物中，亞鐵鹽為二價，而鐵鹽則為三價。惟此族元素之二價化合物頗與鎂化合物相似；其三價者，則與鋁相似。此種性質，尤以鐵之硫酸鹽類及碳酸鹽類為最著。又在高溫度中，此族元素，概能使水分解而生氫，其鹽類則為中性溶液。

此族元素概可自氧化物或硫化物還原而得之。

問 題

- (1) 試計算下列各鐵礦含鐵之百分率： Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeCO_3
- (2) 試列舉鼓風爐內之加入物及放出物。
- (3) 試述鼓風爐內之主要化學變化。
- (4) 試由碳量以區別鐵之種類，並各述其主要之性質。
- (5) 試舉四種特種鋼，並各述其主要之用途。
- (6) 書出由鐵製成下列各化合物之方程式： FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeSO_4 , FeS , FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。
- (7) 試完成下列各式：



(8) 舉出下列各化合物之主要用途：硫化亞鐵，氯化鐵，綠礬，黃血鹽，赤血鹽。

(9) 試簡單解答下列各題(a) 氯化亞鐵及硫酸亞鐵之水溶液呈何性反應？(b) 加鹼類於亞鐵氰化鉀之溶液，能生成氫氰化亞鐵否？(c) 如何能用黃血鹽及赤血鹽以鑑識亞鐵鹽及鐵鹽？(d) 藍墨水如何製成？用以寫字，何以初時色淡，經時變濃？(e) 述明青色印像術之原理。(f) 鈷鹽之何種性質適於製顯隱墨？

- (10) 用鐵 1 公斤，能製出綠礬 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 若干重？
- (11) 還原 9 公分之氧化鐵，能得 6.3 公分之鐵，試求鐵之當量。
- (12) 32 公分之氧化鐵內含 22.4 公分之鐵，試求此氧化鐵之分子式。
- (13) 以一氧化碳還原 520 公斤之氧化鐵，問可得鐵若干重？又同時所成之二氧化碳有若干公升？
- (14) 試以鐵之二價與三價化合物各與鎂與鋁之化合物比較其相似之點。

第二十七章 金及鉑

金

427. 金之所在及歷史 金 Au Gold 多成自然金 Native gold 而產出。自然金之存於巖石中者曰山金 Mountain gold; 與泥砂相混, 而淤積於河底者曰砂金 Placer gold. 此外黃鐵礦, 黃銅礦及方鉛礦中亦常含金少許。

南非洲, 美國, 澳洲, 墨西哥, 俄國爲世界有名之產金地。我國四川、雲南等省, 亦均產金,

金之發現及應用比任何金屬爲早。大多數用製裝飾及貴重器具, 蓋因金之色澤鮮美, 品質優良, 而產量則稀少之故也。在中世紀時代, 西人有所謂點金術 Alchemy 者, 謂能點石成金; 我國晉時之葛洪, 亦信黃金可以人造, 著有抱朴子一書, 其中對於化學多所貢獻。

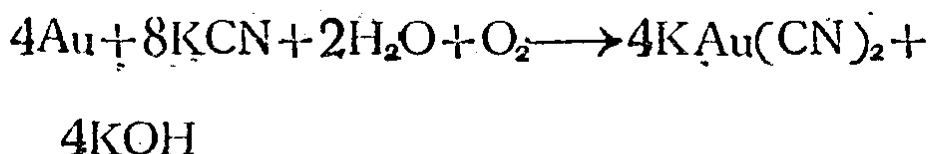
428. 金之冶鍊 通常冶金之法, 有以下四種:

(1) 淘汰法 由砂金礦中取金, 多用淘汰法 Con-

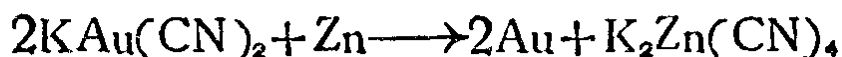
centration process. 即置砂金於淘洗盆 Washing pan 或淘金機 Cradle 中，用水淘洗，則較輕之泥砂被沖去，而金以較重之故，沈於器底。

(2) 混汞法 由含金較多之山金取金，多用此法。即先將礦砂搗碎，次和以水，使之在塗汞之銅板上流過，則金與汞成汞齊，而留於板上。其餘泥砂及一切夾雜物，均被洗去。末後將汞齊刮下蒸之，汞即蒸出而得金。蒸出之汞，仍可再用。

(3) 氰化法 由含金較少之山金，或由混汞法所餘之渣滓中取金，多用此法。即以搗碎之礦粉，溶於氰化鉀之稀薄溶液中，藉氧化之力，使先成亞金氰化鉀 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 之溶液：



加鋅屑於亞金氰化鉀溶液中，金即分出：



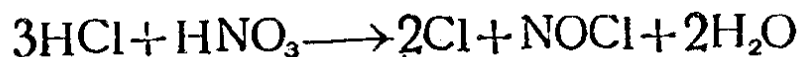
近時多電解亞金氰化鉀溶液以製純金。以鋼條為陽極，以鉛條為陰極，通電流後，則陽極發生亞鐵氰化鉀，金則附於陰極。

(4) 氯化法 由含金之黃銅礦或黃鐵礦中取金，多用氯化法 Chlorination process. 取搗碎之礦粉煨燒之，次加水潤溼，使與氯相作用，則成易溶於水之氯化金 AuCl_3 ；以水浸出之，加入硫酸亞鐵，金即沈澱而出。取而熔融之，即得純金：



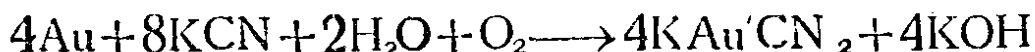
429. 金之性質及功用 金為黃色有光澤之金屬，質頗柔軟，其比重為 19.32，熔點為 1063°C . 善傳熱及電（較銀，銅少遜），其展延性之強為各金屬冠。

金富有化學的耐性，即在任何之高溫，亦不與氧氣化合。又如鹽酸，硝酸，硫酸之強酸，苛性鉀，苛性鈉之強鹼，皆毫不能侵蝕之，故有貴金屬之稱也。但金能徐徐為氯氣所作用而成氯化物，故以王水中之發生機氯作用之，則極易變為氯化物而溶解：



金又受空氣中氧氣之補助作用，而溶解於氰化鉀之溶液中：

* 生成之 AuCl_3 更與 HCl 化合而成金氯氫酸 HAuCl_4



金因呈美麗黃色，故廣用之以製成板狀（金盃，銀殼，紀念章等），液狀（屏風建築等），粉狀（繪畫）及溶液（礦金液，照相用），以供製造種種物品。

430. 金之合金 金因過於柔軟，故單獨不適用於器物之製作。因此供用之金，常使成銅之合金，以增加其硬度。表示合金中金之成分不用百分率，而以二十四分之一為單位，稱之為開 Carat。如云 24 開金，即為純金之意；如云 18 開金：即為純金 18 分，其餘 6 分為銅也。

431. 鍍金術 欲鍍金於他種金屬所製之物面上，必先將欲鍍之物在稀硫酸或稀硝酸中洗之，以清潔其表面。然後懸於亞金氰化鉀 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 之溶液中，用作陰極；另懸純金板一枚，用作陽極；及通電流，則由溶液中析出之金，即附於陰極之物面。

432. 金之化合物

(1) 金氯氫酸 蒸發金之王水溶液，則氯化金 AuCl_3 與氯化氫 HCl 化合，生金氯氫酸 HAuCl_4 Hydrochlorauric acid 之黃色結晶。此物常誤稱為

氯化金，有潮解性，微熱之，則放出氯化氫而成氯化金 AuCl_3 。此酸及其鈉鹽 NaAuCl_4 ，可供照像術上鍍金之用。

(2) 金之氯化物 金爲一價及三價之金屬，故能成氯化金及氯化亞金。

將金氯氫酸加熱，或以金粉在氯中強熱之，則均成氯化金 AuCl_3 Auric chloride。此爲褐色結晶性之塊狀物，富潮解性，易溶於水。若將其溶液徐徐蒸發，則得黃色針狀之結晶 $\text{AuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

將氯化金加熱至 180°C ，則生氯化亞金 AuCl Aurous chloride 及氯：



氯化亞金爲白色之粉末，不溶於水，燒熱之，則分解爲金與氯：

鉑

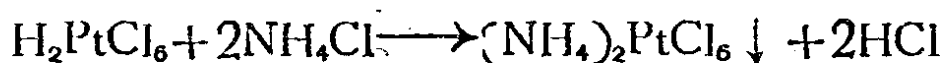
433. 鉑之所在及歷史 鉑 Pt Platinum 在天然間常與金，鐵及鋨等構成合金，而混於河流之泥砂內，俄國之烏拉山 Unal 爲其主要產地。

鉑在十六世紀時世人已知之，1772年始有鉑片及

鉑絲之製造，1809年復有白金器具之製作。但自1828年以後，經伍拉斯通 Wollaston 等之精密研究，乃知昔時所認為純粹之鉑者，其中仍混有未知之金屬如鈹、銻、鈳、鐵及銻等元素。

434. 鉑之製法 鉑在天然間成游離狀態而產出者，可用淘汰法採集之。其成合金(以銻為主)而產出者，則先溶之於王水中，使變為鉑氯氫酸 H_2PtCl_6 。

次於鉑氯氫酸之溶液加入氯化銨，則先生黃色沈澱之鉑氯化銨 $(NH_4)_2PtCl_6$ ：

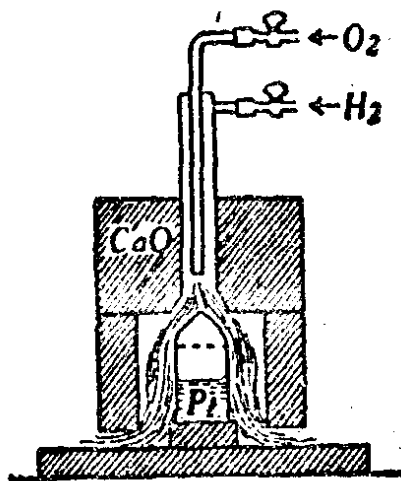


將鉑氯化銨加熱，則放出氨，氯化氫及氯而殘留黑色粗鬆之鉑質，稱為鉑海綿 Platinum sponge：



末將鉑海綿以氫氧燭(圖155)或於電爐中熔融之，即得普通白色之鉑塊。

435. 鉑之性質 鉑通稱白金，為灰白色之貴金屬，較金，銀稍硬，其比重為21.45，熔點為 $1755^\circ C$ 。善傳熱及電，富展性及延性，其直徑



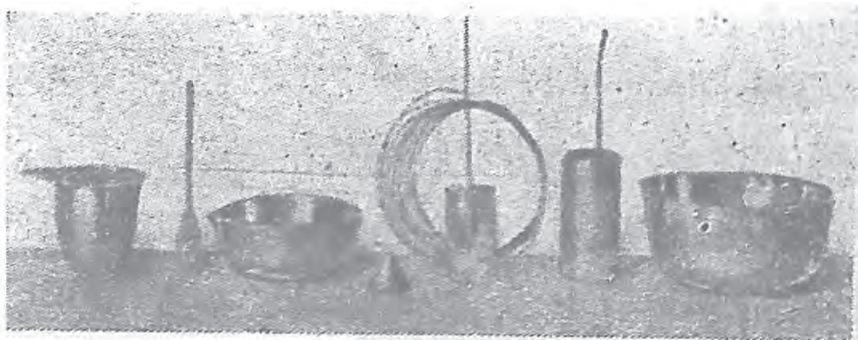
有僅爲500分之一公釐者，熱至高溫，則能鍛接

鉑與氧及普通酸類均不起作用，惟能溶於王水中，又稍爲熔融之苛性鹼所侵蝕。易與鉛，錫，銻等，熔成合金，故鉑器不可與此等金屬共熱，在高溫又能與炭化合，故鉑器亦不可在發煙之焰上熱之。

鉑粉有吸收氣體之性，而吸氫氣之力爲尤強。氣體再放出時，則化性變大，與發生機之氣體相同。鉑粉，鉑海綿及鉑石棉常用爲接觸劑者，卽利用此種性質。

436. 鉑之用途 鉑不僅有耐熱及耐酸之特性，且較金爲堅硬，雖不製爲合金，亦極適於製作器具，故在實驗室及工業上之用途遠勝於金：

(1) 鉑因不易熔化，且不受普通藥劑之侵蝕，



故常用製坩堝，蒸發皿(圖156)及電極等。

(2) 鉑善傳電，且不生鏽，故用作電器械上之接觸點。

(3) 鉑對於熱之膨脹率與玻璃相同，故電燈泡以鉑絲嵌入，以便通電於泡內之鎢絲時，不致龜裂。

(4) 其為海綿狀者，多用為製造硫酸時之接觸劑。

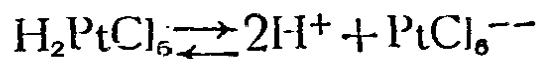
(5) 鉑與鈹之合金硬度甚大，不易磨損，常用製羅盤軸承，砝碼，尺度及自來水筆之筆尖等。

437. 鉑海綿及鉑石綿 鉑海綿色黑多孔，其吸收氣體之性，較鉑粉尤強，故常用為接觸劑。

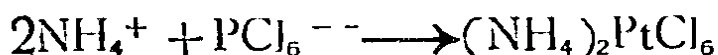
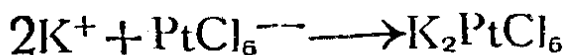
浸石綿於鉑氯氫酸之水溶液，取出待乾，再蘸氯化鈹溶液，乾後強熱之，則石綿附有鉑粉，即成為鉑石綿 Platinized asbestos. 鉑石綿膨鬆多孔，其吸收氣體之性，與鉑海綿同，可作接觸劑。

438. 鉑氯氫酸 蒸發鉑之王水溶液，則得赤褐色鉑氯氫酸 Hydrochloro-platinic acid之結晶 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 此物俗稱氯化鉑，實則為氯化鉑 PtCl_4 與鹽酸

之結合體，善能溶於水：

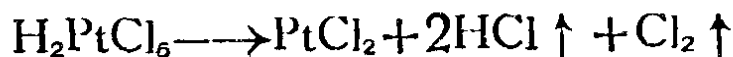


存於水溶液中之 H^+ 呈酸性反應，其 PtCl_6^{--} 游子遇 K^+ 或 NH_4^+ 則生黃色沈澱之鉑氯化鉀 K_2PtCl_6 ，或成爲鉑氯化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ：



此乃常用以鑑別可溶性之鉀鹽及銨鹽之反應也。所生之鉑氯化鉀常供攝影，鉑氯化銨則常燒之以供製造鉑海綿之用。

439. 亞鉑氰化銀 取鉑氯氫酸之固體，熱至 300°C ，使先變爲氯化亞鉑：



次將氯化亞鉑與碳酸銀 (BaCO_3) 共投於熱水中，使成泥狀，更通以氰化氫則生亞鉑氰化銀 $\text{BaPt}(\text{CN})_4$ ，Barium platinous cyanide:

亞鉑氰化銀爲黃色結晶之錯鹽，含四分子結晶水，

因其能變眼不能見之 X 射線，陰極射線，鐳線等之放射線爲眼所能見之光之特性，故塗於紙上製成螢光板時，可供檢驗此等放射線之用。

440. 鉑金屬總論 鈳 Ru Ruthenium, 銻 Rh Rhodium, 鈳 Pd Palladium, 鐵 Os Osmium, 銥 Ir Iridium, 及鉑等六元素皆成合金而混雜於砂礫中，且其物理性質及化學性質頗相類似，故總稱曰鉑金屬 Platinum metals. 又鈳、銻、鈳之原子量均近 100, 比重均近12; 鐵、銥、鉑之原子量均近 200, 比重均近 21; 因之鈳、銻、鈳劃歸一族，稱爲輕鉑金屬 Light platinum metals; 鐵、銥、鉑亦劃歸一族，稱爲重鉑金屬 Heavy platinum metals.

金在週期表中，與銅銀等同列爲銅族元素之一，然金之性質與鉑實相類似故本在章內附論之。

問 題

- (1) 有金，銀，銅之合金如欲分取其中之金，當用何法？
- (2) 用金製造貨幣及裝飾品，利用其何種性質？
- (3) 試述鍍金之方法及其原理。

(4) 以方程式表出下列二變化：(a) 以鋅屑置入金氰化鉀溶液；(b) 以硫酸亞鐵置入氯化金之溶液。

(5) 18 開金之金指環計重 5 公分，由此可製金氯氰酸若干公分？

(6) 金與鉑之性質，有何相似之處？

(7) 何以不能以金代鉑以製實驗室中之器具？

(8) 鉑海綿與鉑石綿如何製成？何以可用此二物為接觸劑？

(9) 熱 10 公分之鉑氯化銨，能得鉑海綿若干公分？

(10) 金與鉑在自然界中多不以化合物產出，何故？

第二十八章 金屬元素概論

441. 金屬之產生 金屬在天然間，雖有為游離狀者，然多成氧化物，硫化物或鹽類而產出；其中可供冶金用之原礦，概如下列：

(1) 游離者……Au, Pt, Cu (稀)Bi;

(2) 氧化物…… Cu_2O , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , MnO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 ;

(3) 硫化物…… Cu_2S , FeS_2 , CuFeS_2 , Ag_2S , HgS , NiS , CoS , ZnS , PbS ;

(4) 鹽類…… FeCO_3 , ZnCO_3 , MgCl_2 , H_2 (NiMg) SO_4 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , NaCl , KCl .

442. 金屬之冶鍊

(1) 採集其游離物而精製之，為Au, Pt, Bi;

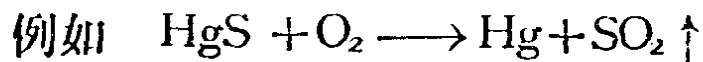
(2) 用炭使其氧化物還原者（有須藉電流之作用者）如Cu, Fe, Sn, Al;

例如 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \longrightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO} \uparrow$

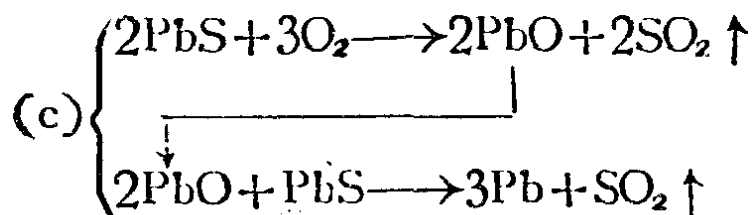
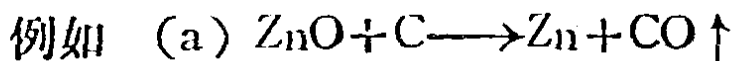
(3) 用鋁使其氧化物還原者，如Cr, Mn;



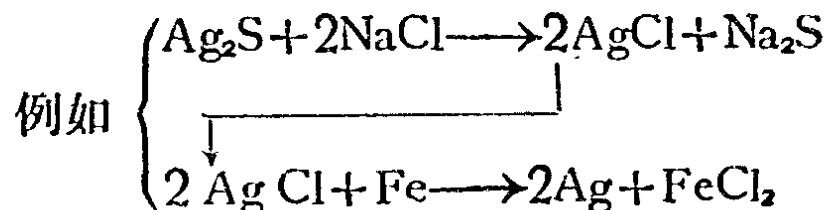
(4) 煨燒其硫化物而使分解者如 Hg,



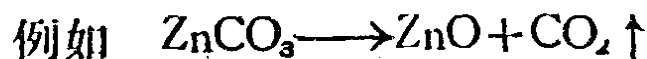
(5) 煨燒其硫化物使變為氧化物後,更(a)用炭還原者如 Zn, Pd, (b)用鋁還原者如 Ni, Cr, (c)用該金屬之硫化物還原者如 Cu, Pb;



(6) 變其硫化物為氯化物後,用鐵使金屬游離者如 Ag;



(7) 煨燒其碳酸鹽使變為氧化物,更用炭還原者如 Zn, Fe;



(8) 電解其氯化物者如 Mg, Ca, Sr, Ba;

例如 $\text{MgCl}_2 \longrightarrow \text{Mg}(-) + \text{Cl}_2(+)\uparrow$

(9) 電解其氫氧化物者如 K, Na;

例如 $2\text{KOH} \longrightarrow 2\text{K}(-) + \text{H}_2(-) + \text{O}_2(+)$

443. 金屬之物理性

(1) 色

(一) 銀白色……Ag, Hg, Mg, Ca, K, Na;

(二) 青白色……Ni, Co, Sn, Pb, Zn, Al;

(三) 灰白色……Fe, Cr, Pt;

(四) 赤或黃色……Au (黃), Cu (帶赤黃色),
Mn, Bi (帶赤灰色), Ba, Sr (帶黃白色).

(2) 展性, 延性及韌性 金屬之展性延性及韌性其順序如下:

(一) 展性……Au, * Ag, Al, Cu, Sn, Pt, Pb, Zn,
Fe, Ni;

(二) 延性……Pt, ** Au, Ag, Al, Cu, Fe, Ni, Zn,
Sn, Pb;

* 其厚可至萬分之一公釐.

** 其徑可為五千分之一公釐.

(三) 韌性……Fe, *** Cu, Pt, Ag, Au, Al, Zn, Pb.

(3) 傳導性 金屬對於熱及電之傳導性之大小順序如下：

Ag, Cu, Au, Al, Zn, Pt, Sn, Fe, Pb, Hg,

(4) 硬度 金屬之硬度有能刻劃玻璃者，有用刀易於切斷者；其大小之順序如下：

Cr, Fe, (鋼) Ni, Pt, Cu, Al, Ag, Zn, Au, Sn, Pb, Na, K.

(5) 熔點沸點 在常溫中汞為唯一之液態金屬，其他金屬有非以氫氧焰不能熔融者，亦有能熔融於熱水中者。至一般金屬之沸點則甚高，然下表自沸點低之汞至鋅止之諸金屬，均可用蒸餾法製取之：

熔點……Hg(-39°), K(62°), Na(98°),
 Sn(213°), Bi(269°), Pb(326°),
 Zn(420°), Mg(632°), Al(659°),
 Ag(960°), Au(1063°), Cu(1083°),
 Ni(1500°), Fe(1600°), Pt(1755°).

*** 斷面一平方公釐約為16公斤。

沸點……Hg(358°), K(720°), Na(878°),
 Zn(950°), Mg(1120°), Sn(1500°),
 Pb(1525°), Ag(1955°), Au(5230°).

(6) 比重 凡比重在四以下者稱爲輕金屬 Light metals.

在四以上者爲重金屬 Heavy metals. 茲將金屬之
 比重依次列之如下：

(輕金屬)K (0.87), Na (0.97), Mg (1.75), Al
 (2.6);

(重金屬)Cr(6.8), Mn(7.0), Zn(7.2),
 Sn(7.3), Fe(7.8), Ni(8.9),
 Cu(8.9), Ag(10.5), Pb(11.4),
 Hg(13.6), Au(19.3), Pt(21.4),

(7) 原子熱 1819年法國化學家杜龍 Dulong
 及柏蒂 Petit 二氏發見金屬元素之原子量與其比
 熱之相乘積，均約爲 6.4，此數稱爲原子熱 Atomic heat, 此定律稱爲杜龍及柏蒂之定律.*

此定律之意，即謂金屬元素之一公分原子量，其

*此定律亦適合於固體非金屬，但限於原子量爲30以上元素，

溫度增高 1°C . 時所需之熱量, 平均略等於 6.4 卡也. 由此定律可得一公式如下:

$$\text{原子量之概值} = \frac{6.4}{\text{比熱}}.$$

故原子量未知之金屬元素, 若測知其比熱, 即可推定其原子量. 例如已測知鉛之比熱為 0.031, 則其原子量. 為 $\frac{6.4}{0.031}$, 即約為 206.5 是也.

(8) 合金 單獨可用之金屬為數不多, 為適應人生之各種應用計, 常熔融二種以上之金屬, 使成一種和合均勻, 性質適宜之物質; 此等物質稱為合金 Alloys. 茲就各合金之主要性質分類如下:

(一) 利用硬度者……鋼(含Cr, Mn, Ni等), 金幣 (Au90%, Cu10%), 銀幣 (Ag90%, Cu10%), 槍彈 (Pb, 與As);

(二) 利用易於熔融者……易熔金 (Bi, Pb, Sn, Cd 各以適量混合), 白鑠 (Sn, Pb各半);

(三) 利用色澤者……黃銅 (Cu67% Zn33%), 日耳曼銀 (Cu 50%, Zn25%, Ni25%), 鋁青銅 (Cu90%, Al10%);

(四) 利用凝固時膨脹者……活字金 (Pb75%,

Sb20%, Sn50%);

(五)利用輕而韌者……鎂鋁(Mg2%).

444. 金屬之化學性

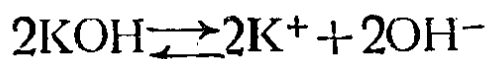
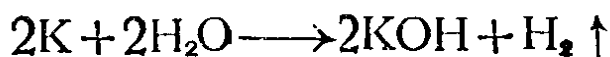
(1) 游子化傾向 一般金屬有易變為陽游子之傾向，此傾向以鹼金屬為最大，貴金屬為最小。茲就諸金屬游子化傾向之大小，依次列之如下：

K Na Ba Sr Ca Mg Al Zn Cd Fe

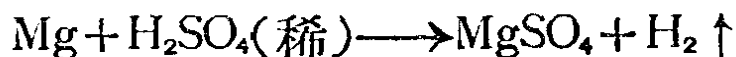
Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

此表中之在上位者，較在次位者容易游子化：

(一)K—Ca間之金屬，在常溫溶解於水而成游子：



(二)Mg—Pb間之金屬溶解於稀酸而成游子：

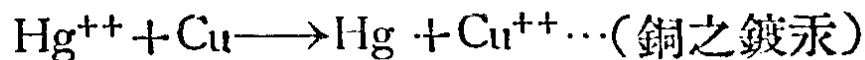
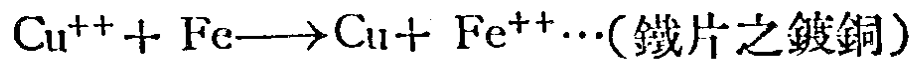
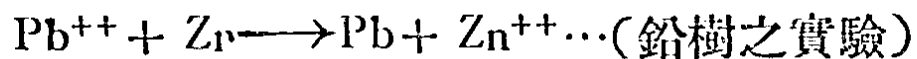
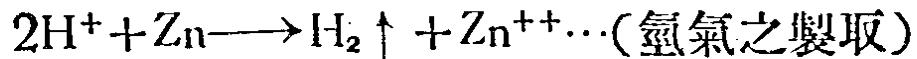


(三)Cu—Au間之金屬，與呈氧化作用之酸類相作用，始變為游子：





又在上位之金屬，能將在下位之金屬游子，自其溶液中逐出，而自身變為游子。例如



又金屬游子屢與非金屬游子化合而生種種錯游子，錯游子多為陰游子。例如



(2) 對於氧之作用

(一) 熱於空氣中全不氧化，或難氧化者如 Au, Pt, Ag, Hg;

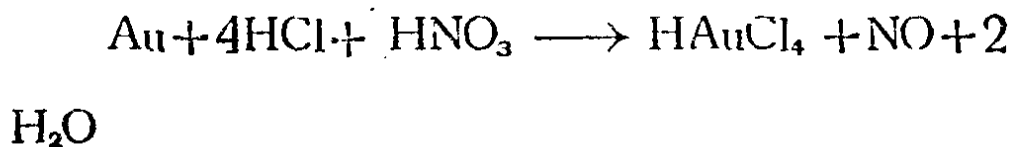
(二) 在空氣中徐徐氧化，受熱則容易氧化者如 Cu, Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Sn, Pb;

(三) 在空氣中氧化，受熱則燃燒劇烈者如 Zn, Mg, Al, Ca, Sr, Ba, K, Na.

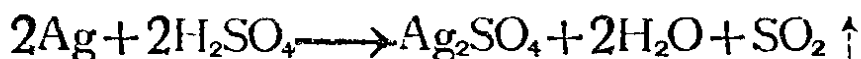
(3) 對於酸類之作用

(一) 貴金屬如金、鉑、祇為王水中發生機之

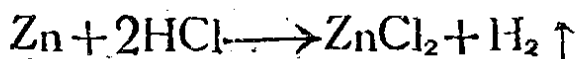
氯所侵蝕：



(二)銅族元素 (Ag, Hg, Cu) 受氧化劑之作用，則溶解於酸，因而能溶解於呈氧化作用之酸，(如濃硝酸，熱濃硫酸) 中，且同時發生因酸之還原而生之氣體：



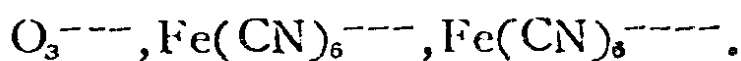
(三)鐵族、鋅族、土金族、錫族、鹼金屬及鹼土金屬之元素概溶解於稀薄之酸而發生氫，但亦有缺乏此性者：



445. 金屬化合物之特性

(1) 游子之色

(一)無色或幾無色者… Ag^+ , Hg^+ , Hg^{++} , Fe^+ , Fe^{+++} , Sn^{++} , Sn^{++++} , Pb^{++} , Bi^{+++} , Zn^{++} , Mg^{++} , Al^{+++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\text{Au}(\text{CN})_4^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, ZnO_2^{--} , Al



(二)有色者……桃紅色 Co^{++} , 肉色 Mn^{++} , 赤
 橙色 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, 褐色 PtCl_6^{--} , 黃色 Au^{+++} , AuCl_4^- ,
 CrO_4^- 綠色 Ni^{++} , MnO_4^- , 青色 Cu^{++} , 紫色 Cr^{+++}

(2) 氧化物

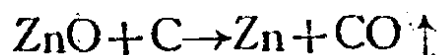
(一)氧化物能溶解於任何酸中，但氧化鋁
 (強熱之者及天然產者)爲例外。例如



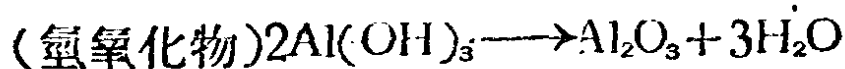
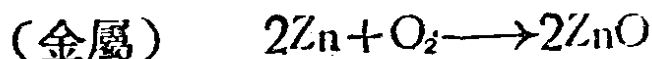
(二)鹼金屬及鹼土金屬之氧化物，溶解於水
 而成氫氧化物，例如

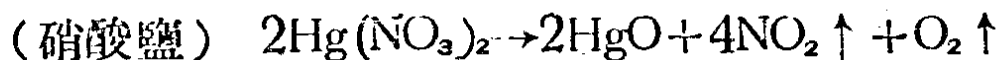


(三)氧化物概爲炭，氫或鋁所還原。例如



(四)氧化物得由燃燒金屬，金屬之硫化物，
 或燃燒氫氧化物，碳酸鹽，硝酸鹽而製之，例如





(五)氫氧化物 金屬之氫氧化物即鹽基，由加氫氧化鹼類於鹽類之水溶液而製之。例如



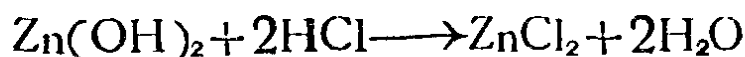
但鹼金屬及鹼土金屬之氫氧化物為加水於其氧化物而製之。例如



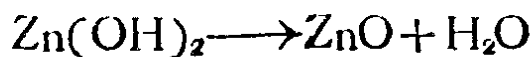
氫氧化物概為白色無定形。鹼金屬之氫氧化物極易溶解於水，鹼土金屬之氫氧化物稍能溶解，其他金屬之氫氧化物，則幾不溶或全不溶解。又可溶性之氫氧化物呈鹼性。例如



其不溶解之氫氧化物，亦能中和酸而生鹽。例如



鹼金屬及鹼土金屬以外之氫氧化物，若被燒熱，則放出水分而變為氧化物。例如



(3) 硫化物

(一)硫化物概為黑色。至 ZnS 之呈白色， MnS 之

呈肉色, Sb_2S_3 之呈橙色, As_2S_3 之呈橘紅色, 乃其例外.

(二) 硫化物之溶解性如下:

溶解於水者... Na_2S, K_2S ;

溶解於稀酸者... FeS, NiS, CaS, MnS, ZnS ;

不溶於稀酸者... $CuS, HgS, Ag_2S, SnS, PbS$.

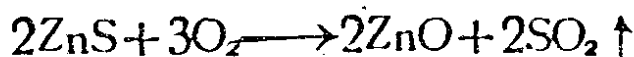
(三) 加酸於可溶於酸之硫化物, 則生硫化氫.

例如

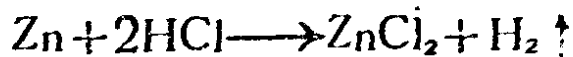


(四) 一般金屬之硫化物被強熱, 則成氧化物.

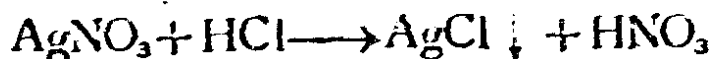
例如



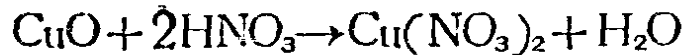
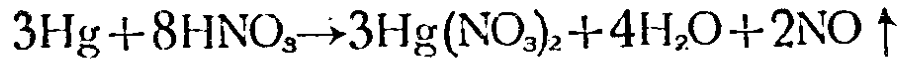
(4) 氯化物 氯化物常溶解金屬或其氧化物於鹽酸以製之. 例如



氯化物概易溶解於水, 其不溶解者僅為銀, 一價之汞及鉛之氯化物 $AgCl, HgCl, PbCl_2$, 故加氯化物之水溶液於此三金屬之鹽類溶液時, 均成沈澱. 例如

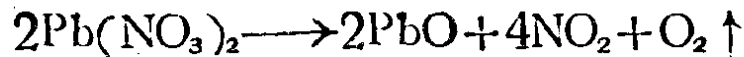


(5) 硝酸鹽 此等鹽類由溶解金屬或金屬氧化物於硝酸而製之。例如

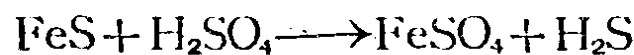
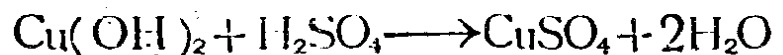
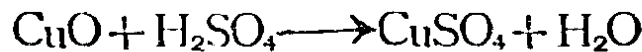
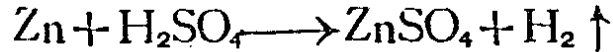


硝酸鹽均溶解於水，熱之則分解而殘留氧化物。

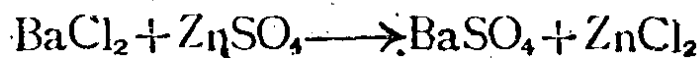
例如



(6) 硫酸鹽 製硫酸鹽時，可使金屬或其化合物作用於硫酸即得。例如



硫酸鹽亦易溶解於水，惟鹼土金屬及鉛之硫酸鹽如 CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 則幾不溶解。故後者可加可溶性之硫酸鹽於其氯化物溶液而製之。例如

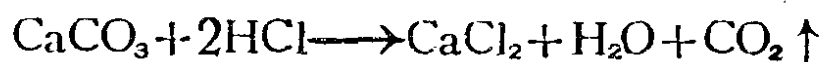


(7) 碳酸鹽 碳酸鹽為難溶解於水之固體，可溶

解者僅鹼金屬之碳酸鹽 Na_2CO_3 , K_2CO_3 ; 鹼土金屬之酸性碳酸鹽如 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 而已。故欲使種種金屬變為碳酸鹽而沈澱時，常使用碳酸鹼。例如



碳酸鹽易溶解於酸而發生二氧化碳。例如

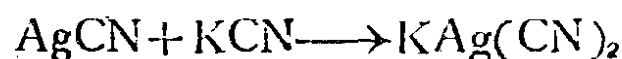
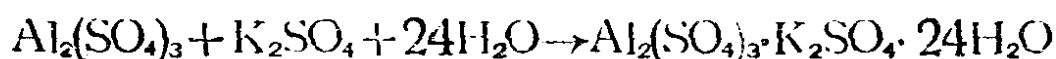


除鹼金屬之碳酸鹽外，燒熱時皆能變為氧化物。

例如



(8) 重鹽錯鹽 硫酸鹽多能成重鹽，氰酸鹽多能成錯鹽，但此等鹽悉由二種鹽混合而成：



446. 稀有元素 在天然間存量甚微之元素，稱為稀有元素 Rare elements. 其中可以供吾人應用者，頗屬不少：(1) 鎢 W 之熔點在 3500°C 之高溫，故可作成細纖維，用作電燈泡之燈絲；又混於鋼中，可增加硬度。(2) 鉭 Ta 與銱 Os 亦可製電燈泡之燈絲。(3) 銱 Ir 甚硬，常用製自來水筆之尖，以防磨損。

(4) 鉬 Mo 混於鋼，可增加鋼之韌性。(5) 鈷 Th 及鈾 Ce 則用於煤氣罩。(6) 鈾 U 可製特殊玻璃及顏料。

問 題

- (1) 述一般金屬之冶煉法。
- (2) 何謂原子熱？
- (3) 鉑之比熱為 0.032，鐵之比熱為 0.114，試由此以計算其原子量之概數。
- (4) 合金之用途較廣於純粹之金屬，何故？
- (5) 試就黃銅之成分比例，以說明其非為化合物。
- (6) 說明下列各游子之色：

Cl^- , NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , SO_4^{2-} ,
 Ca^{++} , Ni^{++} , K^+ , Ag^+ , Al^{+++}
- (7) 金屬氧化物與非金屬氧化物，有何不同之點？
- (8) 欲鑑別可溶性之氯化金屬，硫酸鹽，碳酸鹽，當用何法？
- (9) Cl^- , S^{2-} , SO_4^{2-} 所能沈澱之陽游子為何？
- (10) 試以游子式表示下列諸反應：(a) 加食鹽於硝酸銀溶液；(b) 用苛性鈉中和稀硫酸；(c) 加硫酸於二氯化鋇溶液；(d) 加鋅於稀硫酸；(e) 加三氯化鐵於黃血鹽。
- (11) 下列物質之水溶液之電離狀態如何？

(a) 氯酸鉀；(b) 磷酸；(c) 硝酸鈣；(d) 三氯化鐵；(e) 黃血鹽；(f) 硫氰酸銨 NH_4CNS

第二十九章 元素之分類

447. 各元素有自然成族之性質 天然間已發見之元素，共有九十二種，如氧，氫，硫，磷，砷，碘，硼等，與金屬元素之性質不同，故總稱曰**非金屬** Non-metals. 其他若金，銀，銅，鐵，錫，鉛，鋁，錳，鉻等，則總稱曰**金屬** Metals. 在非金屬元素中，可分爲

- (1) 氧族元素……氧，硫，硒，碲；
- (2) 氮族元素……氮，磷，砷，(銻，鉍)；
- (3) 造鹽族元素……氯，氟，溴，碘；
- (4) 碳族元素……碳，矽，(硼)；
- (5) 氫族元素……氫，氦，氬，氪，氙。

金屬原素，亦可分爲

- (1) 鹼金屬族元素……鉀，鈉，鋰，銣，銻；
- (2) 鹼土族元素……鈣，鎂，鋇；
- (3) 銻族元素……銻，鎂，鐳，汞；
- (4) 銅族元素……銅，銀，金；
- (5) 鋁族元素……鋁，銻，鉍；

- (6) 錫族元素……錫, 鉛, 銻;
 (7) 鉻族元素……鉻, 鉬, 鎢, 鈾;
 (8) 錳族元素……錳;
 (9) 鐵族元素……鐵, 鈷, 鎳;
 (10) 鉑族元素……鉑, 鈳, 銩, 鈹, 鐳, 錒;
 (11) 稀有金屬元素.

448. 元素分類之歷史 1789年法人拉瓦錫把元素分爲金屬與非金屬兩大類: 當時列爲金屬者十七種, 卽Sb, Ag, As, Bi, Co, Cu, Sn, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Zn, Au, Pt, Pb, W; 列爲非金屬者十六種, 卽 O, N, H, C, S, P, Cl, F, B (以上九種確爲非金屬), SiO₂, BaO, MgO, CaO, Al₂O₃ (以上五種係錯認金屬氧化物爲非金屬者), 熱及光 (以上二種係錯認能爲物質者). 至 1829 年段培萊納 Döbereiner 創立三歸律 Law of triads, 彼由各元素之化學性, 發現每三種元素可排成一族; 且其中間元素之原子量, 又適爲其左右二元素之平均值. 例如

$$\text{Cl}(35.5) \quad \text{Br}(81) \quad \text{I}(126.5), \quad \frac{35.5 + 126.5}{2} = 81.$$

$$\text{Li}(7) \quad \text{Na}(23) \quad \text{K}(39), \quad \frac{7 + 39}{2} = 23.$$

$$S(32) \quad Se(79) \quad Te(126), \frac{32+126}{2} = 79.$$

.....

段氏之分類法，雖較拉氏為精細，但仍覺凌亂破碎，未有統系。1865年牛倫 Newlands 又創八音律 Law of octaves 之說，即各元素若依其原子量之漸重而排列之，則每於第七位後之一元素，發見其性質與第一位元素相同；換言之，即第一，第八，第十五等元素皆具有相似之點，恰與音樂中之音階然。例如下表各直行中元素是也：

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe

.....

如此分類，較有系統，然其缺點則在表內無空隙之位置，以容納尚未發見之元素。故八音律未能引起當時學者之注意，且有刺笑之者！

至 1869 年俄國化學家門得雷業夫 Mendelejeff 氏察知原子量之輕重，確與元素之性質有密切之關係，因是發見一定律曰：

元素之性質，均依其原子量之漸重而遞變，然每隔若干元素而一回復。此定律稱曰週期律 Periodic law.

449. 期週表 門氏既察知原子量之輕重，與元素性質之遞變有關，當時即依照各元素之原子量，由輕至重，順次排列。茲以下之十六種元素（氫暫除外），先示其概要：

氫	鋰	鈹	硼	碳	氮	氧	氟	氖	鈉
(4)	(7)	(9)	(11)	(12)	(14)	(16)	(19)	(20)	(23)
鎂	鋁	矽	磷	硫	氯				
(24)	(27)	(28)	(31)	(32)	(35.5)				

觀上列各元素，其原子量既由輕漸重，其性質亦當逐漸不同，然氯與氟相隔七元素之多，其性質反極似何耶？此並非元素之性質與原子量無關，不過每隔若干元素之後，又來與其性質各各相似之若干元素耳。此每若干元素稱爲一週期 Period, 故門氏即將自氖至氯之八元素，移置於自氫至氟之行下：

氫	鋰	鈹	硼	碳	氮	氧	氟
氖	鈉	鎂	鋁	矽	磷	硫	氯

.....

如此排列，則氫適列於性質相似之氟下；又考得硫與氧，磷與氮，矽與碳；鋁與硼，鎂與鈹，鈉與鋰，氛與氦之性質，亦均各相似，門氏稱自氫至氟之八元素為第一週期，自氛至氯之八元素為第二週期。

今更將其他元素，亦按其原子量之輕重，依次排列之如下：

氫 鉀 鈣 銦 鈦 鈮 鉻 錳 鐵 鈷 鎳 銅 鋅 鎳 鎳 錳 砷 碲 溴

以上自氫至溴為十八種元素，既知溴之性質與氯，氟相似，則此十八種元素應置於第二週期之下。然第二週期祇有八種元素，而此則有十八種之多，礙難一一對立於第二週期之下，門氏詳加研究，知此十八種元素，可分二系 Series，且其中鐵，鈷，鎳三元素之性質，與第一，二週期之元素無相似者，亦當另列一處。故此十八種元素可如下法排列之：

第一系……氫 鉀 鈣 銦 鈦 鈮 鉻 錳
鐵 鈷 鎳
第二系……銅 鋅 鎳 鎳 錳 砷 碲 溴

如此第一系共有八元素，稱為雙系 Even series，第二系只有七元素，稱為單系 Odd series；雙系與單系間之鐵，鈷，鎳三元素，稱為過渡元素 Transit-

ionalelements. 合此雙系，單系及過渡元素三部分爲一週期，稱爲**第一長週期** First long period, 係別於第一及第二各短週期而言也。

上表每一豎行中之元素，其性質大概相似，故併稱爲**類** Group; 又於每類中(第○類除外)復擇其性質更相似者，分爲**甲乙二族** Family.

既明以上排法，則可將各元素排成一總表如下，稱爲**週期表** Periodic table. 其中尙有未發見之元素，則暫以短畫代之。

週 期 表

週 類	第○類	第一類	第二類	第三類	第四類	第五類	第六類	第七類	第八類
族	甲族	乙族	甲族	乙族	甲族	乙族	甲族	乙族	過渡元素
第一短期	氦 (4)	氫 (6.9)	鈉 (22.9)	鎂 (24.3)	鋁 (26.9)	矽 (28)	磷 (31)	硫 (32)	氯 (35.5)
第二短期	氖 (20.2)	鈉 (22.9)	鎂 (24.3)	鋁 (26.9)	矽 (28)	磷 (31)	硫 (32)	氯 (35.5)	
第一長期	氬 (39.9)	鈉 (39)	鈣 (40)	鈦 (48)	鈦 (48)	鈦 (48)	鈦 (48)	鈦 (48)	鐵 (55.8)
第二長期	氬 (82.7)	鈉 (85.4)	鈣 (87.6)	鈦 (88.9)	鈦 (88.9)	鈦 (88.9)	鈦 (88.9)	鈦 (88.9)	鐵 (55.8)
第三長期	氬 (131.3)	鈉 (132.8)	鈣 (137.3)	鈦 (139)	鈦 (139)	鈦 (139)	鈦 (139)	鈦 (139)	鐵 (55.8)
?	氬 (202)	鈉 (197.2)	鈣 (200.6)	鈦 (204.4)	鈦 (207.2)	鈦 (207.2)	鈦 (207.2)	鈦 (207.2)	鐵 (55.8)
氧化物公式		M ₂ O	MO	M ₂ O ₃	MO ₂	M ₂ O ₆	MO ₃	MO ₇	MO ₄
氬化物或造氬族元素化合物公式		MX	MX ₂	MX ₃	MX ₄ MH ₄	MH ₃	MH ₂	MH	

*此符號表示含有數種原素，其原子量在 139 及 175 之間，然因尚未詳細考察，故其排列法不能一定。依現在之排列法之週期表，殊不合於此等元素之排列。

週期表橫分六週期，縱分九類。氫族諸元素列於第○類，過渡元素列於第八類。

表中之有第○類者，其原因有二：

(1) 此類元素，均不能與他元素成化合物，其原子價可視為○，故列於第○類。

(2) 此類元素之發見，在門氏發明週期表之後，然考其性質，宜置於第一類之前，而當時第一，第二等類之元素，均已習稱，若再更動，恐亂記憶，故以第○類稱之。

450. 週期表縱橫之關係 週期表中每週期之元素，其性質均隨原子量而遞變。今就第一週期各元素而說明之：此週期中第一元素為氫，毫無化合作用；第二為銻，為成強鹽基性之金屬，其原子價為一，第三為銨，亦為金屬，惟成鹽基性稍弱，其原子價為二；第四為硼，為非金屬，成酸性較成鹽基性為強，其原子價為三；第五為碳，乃成酸元素，其原子價為四，以下氮，氧，氟三元素均為非金屬，其原子量逐漸增加，成酸性亦逐漸增強，對於氧之原子價則漸升至七，對於氫之原子價則漸降至

一. 此八元素物理性質之變遷，亦頗有規則，如傳熱及傳電之性質，以及密度，熔點等等，自首至尾，循序遞變，毫不紊亂。要言之，即在每週期同橫列中諸元素，其物理及化學性質均隨原子量而遞變，至次列而復始。

週期表中每類元素之性質，均相類似，且亦隨其原子量而遞變。又同族元素比同類中之異族者，其相似之點更多。茲將同族元素之相似點，述之於下。

(1) 同族元素之原子量均同，故其化合物之公式亦均相似。表中各直行下所列之 M_2O , MO 等，表示各類元素與氧所成之化合物之公式； MX , MX_2 及 MH_4 , MH_2 等表示各類元素與氯及氫所成之化合物之公式。

(2) 同族元素之化學性質均頗相似，但顯一定遞變之次序；若族中之第一元素為成酸極強之元素，則此成酸之性質因原子量之增加而遞減。例如氮為成酸極強之元素，磷次之，砷又次之，銻成酸性甚弱，至鉍則無成酸之性質矣。因有此種一定遞變之次序，故以化學性質言，凡原子量大

而列於各族行底之元素即幾均為金屬。

(3) 同族元素之物理性質，亦有一定遞變之次序。例如成鹽元素之原子量漸大，則其熔點，沸點皆隨之漸高，顏色隨之漸深，體態逐漸安定，

類	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
屬 或 族	氫 族	A B 鹼 金 族	A B 鹼 土 族	A B 稀 有 金 屬 族	A B 稀 有 金 屬 族	A B 稀 有 金 屬 族	A B 鉻 族	A B 錳 族	過 渡 元 素
列 1 2 3 4 5 6 7 8 9		↓ 成 鹽 基 性 質 逐 漸 增 加	成 酸 性 質 逐 漸 增 加	成 酸 性 質 逐 漸 增 加	成 酸 性 質 逐 漸 增 加	成 酸 性 質 逐 漸 增 加	成 酸 性 質 逐 漸 增 加	成 酸 性 質 逐 漸 增 加	→

而溶解度逐漸減小是也。上表即示週期表縱橫之關係。

451. 週期表之功用 化學之發達，週期表亦與

有勞焉。要其功用，有以下數端：

(1) 使研究簡易 同族元素之各種性質，既均有一定遞變之次序，且又彼此相似，則自可使化學變為簡易之科學。故若取每族中一元素細加研究，則該族中其他元素之性質，自易推知，蓋有許多性質相同，又有許多變化相似也。例如已詳知硫之性質，則於研究硒及碲之性質上，必可得許多助力，因其性質可由其與硫之關係，而精確推得之也。

(2) 預示新元素 門得雷業夫氏經詳細比較週期表中之各元素後，曾得一重要之結論曰：一元素之顯著的物理性質與化學性質，可由其所佔之位置而決定之，更可由其鄰近四周之四元素而推定之；而其原子量為四周四原子量之平均數。門氏當時曾據以上結論，預言週期表中尙未發見各元素之性質，表成後，十五年中，共發見銦，鍇及鐳三元素，而其性質果與門氏所預言者相符。茲將鐳之性質與門氏所預言者，列於下表，以資比較：

門得雷業夫氏所預言之 錄之性質	勒高塔 Lecoque de Boisbaudran 氏所發見 之錄之性質
1. 其原子量約為 69.	1. 原子量為 69.9.
2. 為其熔點.	2. 熔點為 30.15°C.
3. 其比重約為 5.9.	3. 比重為 5.93.
4. 當不受熱空氣之作用.	4. 赤熱之, 略起氧化.
5. 當赤熱之時, 能使水 分解	5. 以高溫度熱之, 則能 使水分解.
6. 與氧化合, 當能成 R_2O_3	6. 所成之氧化物為 Ga_2O_3
7. 可成明礬, 惟其溶解 度較鉀明礬為大, 且 結晶較難.	7. 可成明礬.
8. 其氧化物較氧化鋁易 於還原.	8. 電解其鹼溶液, 易得 單體之錄.

(3) 指示錯誤 有許多元素其初所定之物理性質上之數值, 與週期表所需要者不符, 經細加研究, 乃知其錯誤所在. 例如柏齊力斯 Berzelius 氏所測定鉍族元素之原子量如下:

$$\text{鉍} = 197 \quad \text{鉍} = 198 \quad \text{鉍} = 199$$

若依此原子量之順序排之，則與週期表不符，蓋以鐵與鈳相似，應居三元素之首，而原子量應最小；鉑與鈹相似，故原子量應最大，而居三元素末。後經聖昂特 Sanbert 氏之研究，始知鐵之原子量爲 190.9，鈳爲 193.1，鉑爲 195.2；依此順序，則適與表相符合。故週期表可指示容有之錯誤，爲功不尠。

452. 週期表之缺點 元素分類之法，雖莫善於週期表，然表中仍有以下各缺點：

(1) 氫爲極重要之元素，然在表中尙無確定之位置。

(2) 表中自鐳至鐳，其間尙有鈾 Ce Cerium, 鐳 Pr Praseodymium, 釷 Nd Neodymium, 釷 Sm Samarium, 鈾 Europium, Eu, 鐳 Ga Gadolinium, 釷 Tb Terbnium, 鐳 Dy Dysprcsium, 釷 Ho Holmium, 鐳 Er Erbium, 鐳 Tm Thulium, 鐳 Yb Ytterbium 等稀有元素均經發見，但除鐳，鈾已列入表中外，其餘至今尙無相當之位置可以列入。近世化學家，雖有勉強將此等稀有元素，排

列於週期表內者，然考其性質，多與同族其他元素不符。

(3) 有數種元素未能妥納於表內，若論原子量，氫應在鉀後，碲應在碘後，鈷應在鎳後，然按其性質，則又不能逆其次序。

(4) 又有數種元素，其性質極相似，而列表時則須拆開。

如鐵，鉻及錳有許多性質相似，然均在不同之類內。

由上觀之，則週期表尙未能稱爲完善也。

問 題

- (1) 試述門得雷業夫氏之週期律。
- (2) 自然界中何種作用爲週期作用？試舉一二實例。
- (3) 週期表之價值如何？缺點如何？
- (4) 試述氫族元素之性質。
- (5) 試略述氫族元素列爲第○類之原因。
- (6) 試根據磷在週期表內之位置，以推定磷之性質。
- (7) 氫在週期表中之位置，有主張置於第一類之上，有主張列於第七類，試各述其理由所在。
- (8) 過渡元素有何種通性？

第三十章 放射性及原子之構造

453. 放射性元素之歷史 1879 年英國物理學家克魯克斯 Crookes 氏試驗真空玻璃管放電時，發現陰極放出一種輻射線，使對壁顯出青綠色之螢光。如

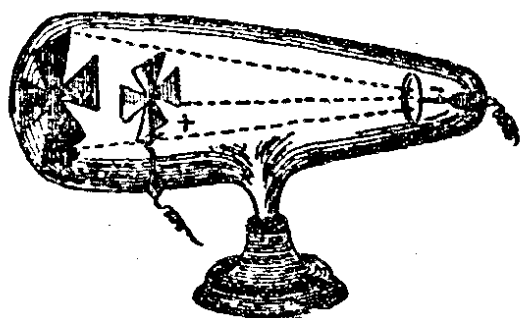


圖 157

中途用一鋁製或鉑製之遮板隔住，對壁即顯出一遮板之陰影(圖157)；如在中途受一磁鐵之作用，其進路即成彎曲

(圖 158)。由其彎曲之方向，可推知其為帶有陰電之細微物質，稱為**電子** Electron，其質量約為氫原子之 $\frac{1}{1800}$ 。此種輻射線，稱為陰極射線

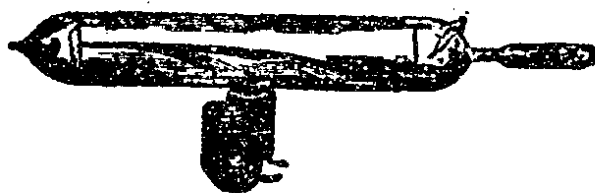


圖 158

Cathoderays.

陰極射線與管壁或遮板衝突後，即由衝突面發生另外一種輻射線，其波長小於紫外線，為目力所不

能見，但用一螢光板 Fluorescent screen 承之，即能檢出。此種輻射線乃為 1895 年德國物理學家樂琴 Röntgen 氏所發見，初因不詳其性質，稱為 X 射線 X-ray，今通稱樂琴射線 Röntgen rays (圖 159)。通常光線所不能透過之物質，如厚紙，木片，皮肉，錫箔，鉛板等，樂琴射線皆能透過，醫術上可藉以檢查人體之患處。樂琴射線又能使照像乾片感光，可用以攝人體內骨骼之影 (圖 160)。

自樂琴射線發見後，法國物理學家柏克勒爾 BeCquerel 氏乃疑及一切能發螢光或磷光之物質，或亦能發出相類之輻射線，於 1896 年發

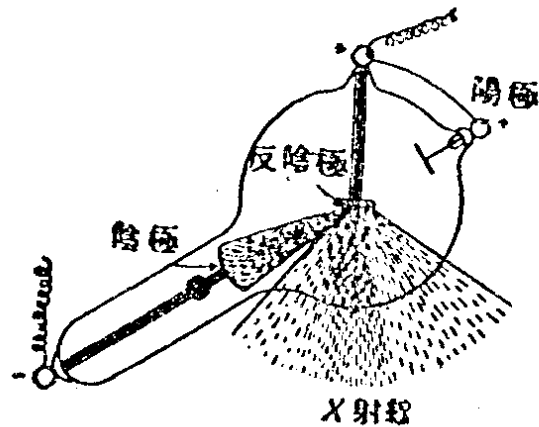


圖 159

見鈾 Uranium U 或鈾之化合物，亦能使乾片感光；

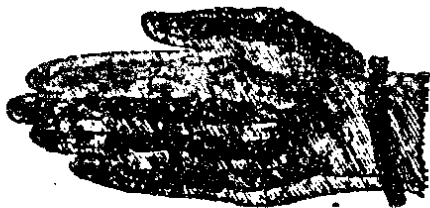


圖 160

或將其移近已充電之驗電器則器周之空氣變成導電體，而金箔因即垂下。此均表示鈾之化合物亦能發

出與樂琴射線相類之輻射線，此種線稱為柏克勒爾射線 Becquerel's rays.

其後查知鈾 Thorium 亦能發出相同之輻射線，自是以後，他種元素具有相同之性質從而發見者踵相接也，其中尤以鐳 Radium 為最著名。此種性質稱為放射性 Radioactivity；此類元素稱為放射元素 Radioactive elements.

鐳之發見有足紀者，法國物理學家居禮夫人 Madame Curie (圖161) 於研究鈾鈷礦物之放射性時，發見鈾礦之放射性，較純鈾強四倍，遂疑其中尚含有放射性較鈾更強之物質。於是夫婦二人潛心分析巨量鈾礦



■ 161

之渣滓，卒得一種新元素之氯化物少許，此為 1898 年事也。此種新元素稱之曰鐳。居禮夫人於 1910 年製得鐳之單體，為白色之金屬，其原子量為 226，

熔點爲 700°C ., 其化學性質頗與鋇相似, 故列入週期表第二類甲族中. 全世界今日製得之鐳, 不過百公分耳.

454. 鐳之性質 鐳之放射作用爲其他尋常元素所無, 此種作用實係原子內部之作用, 故頗能引起近世化學家之注意. 茲將鐳之特性分述於下:

(1) 鐳能發光與熱 鐳能自行發光, 雖置於暗處, 亦能見之. 此種光亮, 並非因何種化合作用而起. 又鐳能自行發熱, 且能耐久. 此種熱力, 亦非因何種化合作用而生, 據最近確算, 一公分之鐳, 每小時能放出 120 卡之熱.

(2) 鐳能使空氣變爲導電體 考尋常之空氣不能導電, 然置鐳於空氣中, 則鄰近空氣立即變爲導電體.

(3) 鐳之蛻變 鐳雖爲具有特性之元素, 然能徐徐變成別二種元素. 其一爲氦, 其二爲氡 Rn Radon, 氡再分解爲氦, 及別一種元素名曰鐳 A Radium A, 如此分解許多次後, 最後似變爲鉛.

(4) 鐳能發出三種放射線 由鐳發出之放射線

共有三種：即 α 線 Alpha-ray, β 線 Beta-ray 及 γ 線 Gamma-ray. α 線成自帶陽電之氦原子，其射出之速度，略當光線速度（每秒 186,000 哩）之 $\frac{1}{10}$. 此線能因磁鐵之作用而略彎曲其路徑，其對物質之透過力 Penetrating power 及使照像乾片感光之力均甚小，* 但化氣體為導電體之力則甚大. β 線成自帶陰電之微粒即電子，故頗與陰極射線相似，其速度略當光速之 $\frac{3}{10}$ 乃至 $\frac{9}{10}$ ，此線之透過力較 α 線大，能使照像乾片感光，且易受磁鐵之作用而起彎曲，其彎曲方向與 α 線相反. 至 γ 線則不帶電性，亦不受磁鐵之影響而彎曲，故知其非成自物質之微粒；現時公認其為 β 線之微粒與周圍物質衝突時所生之波，故極與鑲琴射線相似；其速度幾與光速相等，最富於透過力，雖 12 寸厚之鐵板或 1 寸厚之鉛板亦能透過. 此線有使照像乾片感光及使空氣導電之能力.

三種放射線之存在，可用下法證確之. 以一鉛

*厚 0.1m.m. 之雲母片，或玻璃片，或厚 0.05m.m. 之鋁箔，即不能透過

製之凹槽 A (圖162) 盛含鐳之物質少許，置一磁場中，由鐳發出之線，頗似來福槍彈由槍孔射出。但帶陽電之 α 線與帶陰電之 β 線，則以磁力之作用，而彎曲

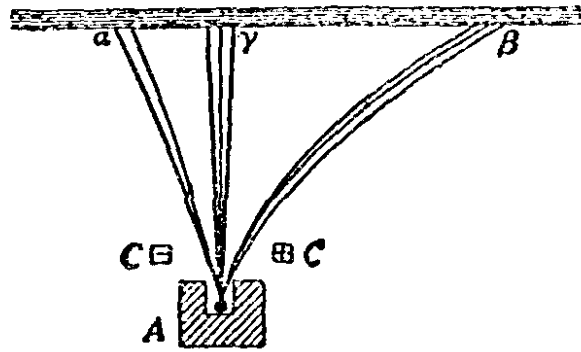


圖 162

其路徑於反對之方向， γ 線則毫不彎曲。若以隔絕光線之照像乾片 B 承受三種放射線，未將乾片顯影，則三線所射之斑點，明晰可辨。

鐳之放射線有殺菌及銷毀腐敗肌肉之效，故在醫學上應用此性以療病。

455. 原子分解說 放射元素之原子中何以能發生變化，且何以逐步變成他種元素，而顯特異之現象耶？**盧塞福特** Rutherford 氏及**蘇迪** Soddy 氏曾首倡一種學說，稱爲**原子分解說** Theory of disintegration of atoms 以解釋此種現象。此學說頗爲現代化學家所公認。茲述其要點於下：

放射元素所成之化合物如**溴化鐳** RaBr_2 **硝酸鐳** Ra

(NO₃)₂ 之類，其放射作用之強弱，全視其中所含鐳元素之多寡而定，決不因鐳元素究與何種他元素化合，或若干之他元素化合，而稍致不同，可見放射作用全係原子內部之作用，而非分子之作用。盧氏與蘇氏以爲原子尙非最小及最終之物質；每一原子尙爲多數之甲乙二種微小質點所組成，甲種帶有陽電性，乙種帶有陰電性。各種元素之原子，其組織不甚穩固，以致無論何時，常有少許之原子自行分解，將微小之質點向外放射。獨放射元素之放射作用，特別顯著，故能發生放射線也。蓋所謂放射線者，卽由此射出極速之微小質點所成也。若射出之微小質點，係帶陽電之甲種質點（卽氦原子），則成爲 α 線，若係帶陰電之乙種質點（卽電子），則成 β 線。至前言之 γ 線，則據多數學者之意見，係 β 線接觸於其周圍之固體物質上所起之波，故 γ 線常隨 β 線而發生也。

有放射性之元素，將甲種微小質點或乙種微小質點放出後，則其原子之組織自與前不同，而另成他種新元素，鐳元素變爲釷時，有 α 線及 β 線放出，可

知鐳元素放出一甲種及一乙種微小質點後，即成爲氡也。考氡原子之組織仍不穩固，復可放出一甲種微小質點，而成鐳 A Radium A；鐳 A 仍不能永久保其穩固，復放出一甲種微小質點，而成鐳 B Radium B；鐳 B 更放出一乙種微小質點，而成鐳 C Radium C。如此逐步變化，最後似變爲鉛。此外他種放射性元素如錒，釷等亦均有不能永久保持穩固，而逐漸變成他種元素之現象；故此現象乃所有各種放射元素之共同現象也。蓋放射元素之所以有放射性者，全在其原子分裂而放出微小質點之故。放射元素之原子既必將微小質點放出，則所有各放射元素，自均能顯遞變而成他元素之作用也明矣。

456. 原子之新觀念 從前科學家都認原子爲不可再分之質點，但自陰極射線，X 射線及放射元素諸現象發現以後，學者對於原子之觀念，遂煥然一新。即就放射元素而論，我人決不能再承認『原子爲不可改變之質點』；且考察其放射線之情形，可知原子之內容，必係一複雜之構造體。據上節中所述，多種放射元素之原子，可以放出三種放射線：

(1) α 線……係帶陽電性之氦原子，其重量即等於氦原子量 4.

(2) β 線……係帶陰電性之微粒，其重量即等於氫原子量之 $\frac{1}{1800}$.

(3) γ 線……係 β 線所誘起之波動，其中無物質之存在.

又據盧塞福特氏之實驗，若以放射線中之 X 射線，照射於他種無放射性之元素上（如氮氣及鋁等），此等原子因受 α 粒子之猛烈衝擊，即發出一種帶陽電性之放射線。盧氏考察此線為氫氣之游子，其重量即等於氫原子量，不過帶有陽電而已。

綜合上述之事實，吾人對於原子之組成，可假定具有三種要素：

第一種為帶陰電之微粒，即電子；

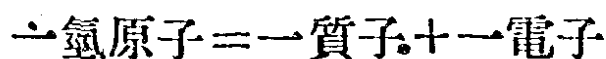
第二種為帶陽電之微粒，即氫游子；

第三種亦為帶陽電之微粒，即氦游子

457. 電子，氫游子及氦游子之研究 電子 Electron 為各原子中所必具之一成分，其上所帶之電荷，為 4.774×10^{-10} 靜電單位，其質量為 9.0×10^{-23} 公分，

即約爲氫原子質量之 $\frac{1}{1800}$ 。假若電子爲球形，則其半徑爲 1.87×10^{-13} cm. 據學者之研究，知氫原子內僅含有一個電子，而各原子中最重之鈾原子內，也祇含有 238 個。故電子在原子內可以視爲無質量者；即原子量之大小，與電子數之多寡無涉也。在物理學上所謂電流之流動，亦即爲電子之移動；電流在物理學上視爲能之一種，其實電子屬於物質，不得視爲無質量之能耳。

氫游子據物理化學家的考察，係一種陽電性的質點，爲原子構造上之一種基本單位，特稱曰質子 Proton. 質子的重量恰等於氫原子，不過帶有陽電荷，其電量亦爲 4.774×10^{-10} 靜電單位，恰能與一個電子相中和，即成爲一個氫原子，所以氫原子可以下式表示其組織：



(1.008) (1.008) (不計質量)

氫游子據物理化學家的研究，亦可視爲構成各原子之一種基本組織，不過此組織內含有四個質子，二個電子，其情形較氫游子爲複雜耳。氫游子之質

量，即與氦原子相等，均為4，但其上所荷之陽電，恰等於氫游子上之二倍，故氫游子及氦原子可以下式表之：

$$\text{一氫游子} = \text{四質子} + \text{二電子}$$

$$4.00 \qquad 4 \times 1.008 \qquad \text{不計質量}$$

$$\text{一氦原子} = \text{四質子} + \text{四電子}$$

但四個質子之總量為4.032(=4×1.008)，一氦原子之質量祇為4，二者相差為0.032，然則此差數之0.032，將何往耶？物理學家則謂氫游子內之質子與電子，實緊相結合，成為適當之排列，做成原子核 Nucleus。當其結合之時，應放出相當之能，此0.032之質量，即變為能，此種由質子結合而失去質量之影響，稱曰結合效果 Packing effect。物理學家並計算由一公分氫（電子與質子）全變為氦元素，則應放出 1.66×10^{11} 卡之熱。故欲分解氫游子之組織，極不容易，是以在原子構造上，氫游子即為其一種基本要素。

458. 原子之構造 上節中，既知氫原子係由一質子與一電子相結合而成；氦原子係四質子與四電子相結合而成，然則其結合之情形何如？物理化學

家積各種之經驗，想像原子之構造與太陽系相同，有一帶陽電之核，位於中心，猶太陽然，稱曰**原子核** Nucleus。又有若干電子以高速度循一定軌道而運行於核之周圍，猶行星之圍繞太陽然，此種繞核之電子，稱爲**游電子** Planetary electron。原子核由質子與電子結合而成，故原子之質量，統偏在原子核上；原子核內之電子，稱曰**靜電子** Bond electrons，或稱曰**核電子** Nucleus electrons。一切原子核均由最小限度之氦核（即氦游子）組成，以四除原子量所餘之數，始爲氫核（即氫游子）。例如氮之原子量爲14，則當有氦核 3，氫核 2；氟爲19，則當有氦核 4，氫核 3，磷爲31，則當有氦核 7，氫核 3 是也。

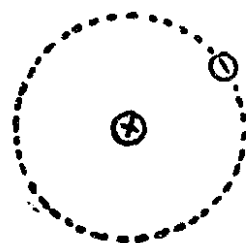


圖 163

物理化學家並擬定氫原子之構造

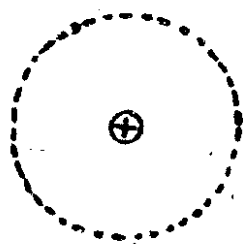


圖 164

氫核，祇有一質子，外繞以一電子(圖163)，故

原子上之電量恰相中和，而呈中性。

若於氫原子上奪去一電子，則氫核即顯出陽電性，便成爲氫游子(圖164)。

至氮原子之氦核內含有四質子與二

電子，外繞以二電子（圖165）。

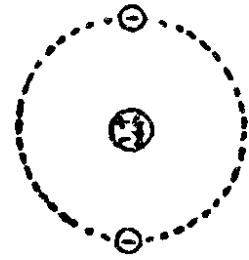
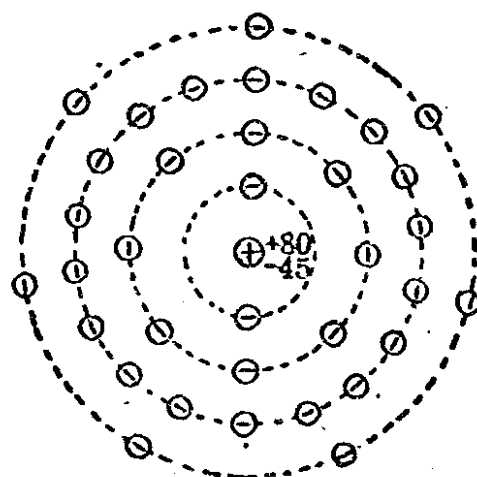
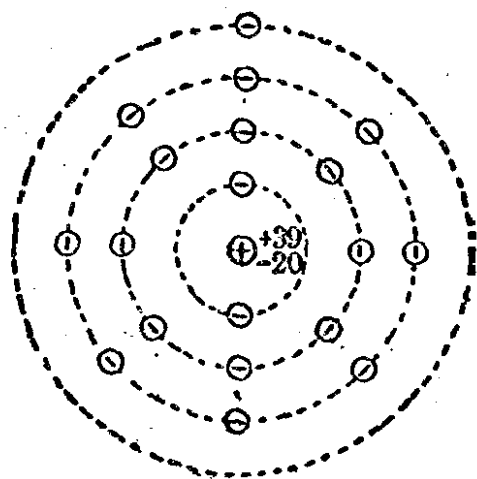
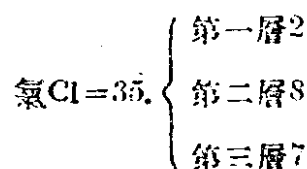
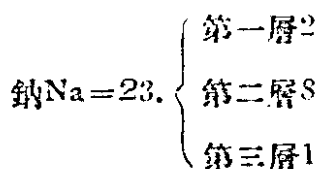
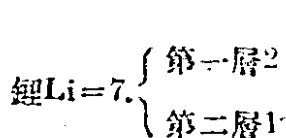
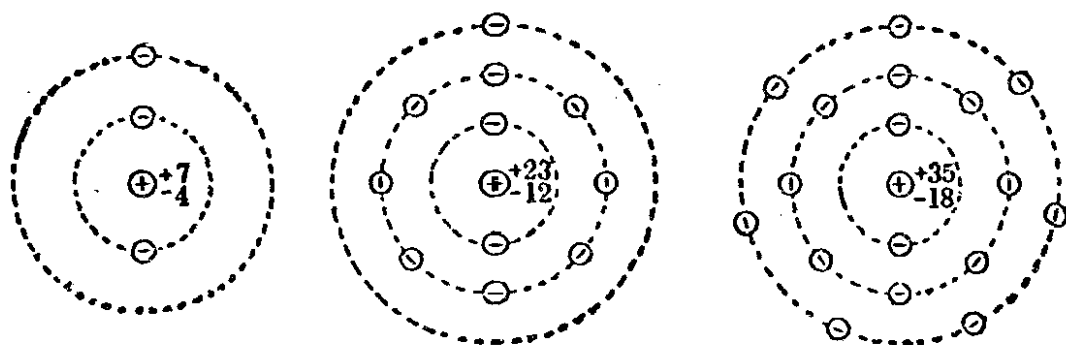


圖 165

459. 游電子排列之學說 游電子之排列，如氫原子及氦原子，已如上圖所示，但其餘原子量較大，游電子

較多者究成如何之排列乎？關於此點，可舉兩種學說作為代表：根據丹麥物理學家波爾 Bohr 氏以純粹物理學之眼光來觀察原子，相信原子構造與太陽系相同：游電子以核為中心，以極快之速度，循一定軌道而運行，正像一具體而微之太陽系，此學說稱為波爾學說 Bohr theory，多數物理學家皆贊許之。但用此說來解釋化學現象，頗多隔膜之處；故又有美國化學家勒味 Lewis 及朗葛苗 Langmuir 根據化學方面之事實，假定游電子分層排列於原子核之外，且每層上均有一定之數，並受種種條件之限制，是為勒味及朗葛苗學說 Lewis Langmuir theory. 此說謂游電子對於原子核，微與行星之繞太陽不同，各游子於離核之圓球層上，在固定之分野內振動。在原子核外重疊為若干層，每層上劃分為若干區，每區內各容有一個或兩個運動不息之游電子。最簡單

之原子，祇有一層，如氫及氦原子是也。但最複雜之原子，亦未超過七層，因此元素可分成七類，即游電子自排成一層起，至排成七層為止。但在近核之第一層上，祇能有兩個電子，而最外之一層上，至多也不超過八個電子。茲將原子之構造示例如下：



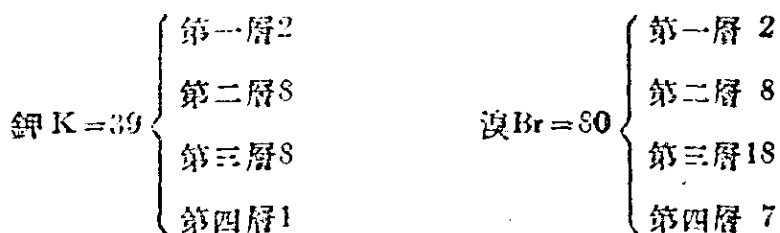


圖 166

460. 原子序 原子核內除氫核外，均同具有質子及核電子，但質子之數恆多於核電子，故原子核恆成陽電性。氫核內祇有一個質子，故其陽電荷為 4.774×10^{-10} 靜電單位，今簡稱為 1，氦核內有四個質子與兩個核電子，故其陽電荷為 2；鋰核內有七個質子與四個核電子，故其陽電荷為 3；鈹核內有九個質子與五個核電子，故其陽電荷為 4；……鈉核有二十三個質子，十二個核電子，故其陽電荷為 11；鉀核內有三十九個質子，與二十個核電子，故其陽電荷為 19；……循此類推，即每個原子核內之陽電荷數，均可一一求出。在原子中核電荷最少者為氫原子，即定為 1，核電荷較多者為鈾原子，可定為 92。因此氫原子內祇需要一個游電子，而鈾原子內卻需要九十二個游電子。

在第二十九章元素之分類中，曾述俄國化學家門得雷業夫以原子量為出發點，創為週期律，又把元

素依其原子量之順序排爲週期表。但在週期表上，仍有許多缺點，不能使學者認爲完全滿意。因此英國物理學家摩司萊 Moseley 遂設法以原子核內陽電荷之數代替原子量，稱曰原子序 Atomic numbers。經過精密測定，知原子序之順序，有不盡與原子量之順序相符者，若按原子序排入週期表內，則週期表上一切缺點，均可獲得相當之補救。因此週期律亦應如下述加以修正：

各元素之性質，均依其原子序之漸增而遞變，每隔若干元素而一回復。

461. 價電子與原子價 原子除原子核自結成一團體外，其游電子可以配於自一圓球層起至七圓球層止之上。故表中(見後附表)橫列內可分七個週期：

第一週期：1—2 (游電子祇佔一圓球層)

第二週期：3—10(游電子佔有二圓球層)

第三週期：11—18(游電子佔有三圓球層)

第四週期：19—36(游電子佔有四圓球層)

第五週期：37—54(游電子佔有五圓球層)

第六週期：55—86(游電子佔有六圓球層)

第七週期:87-92(游電子佔有七圓球層)

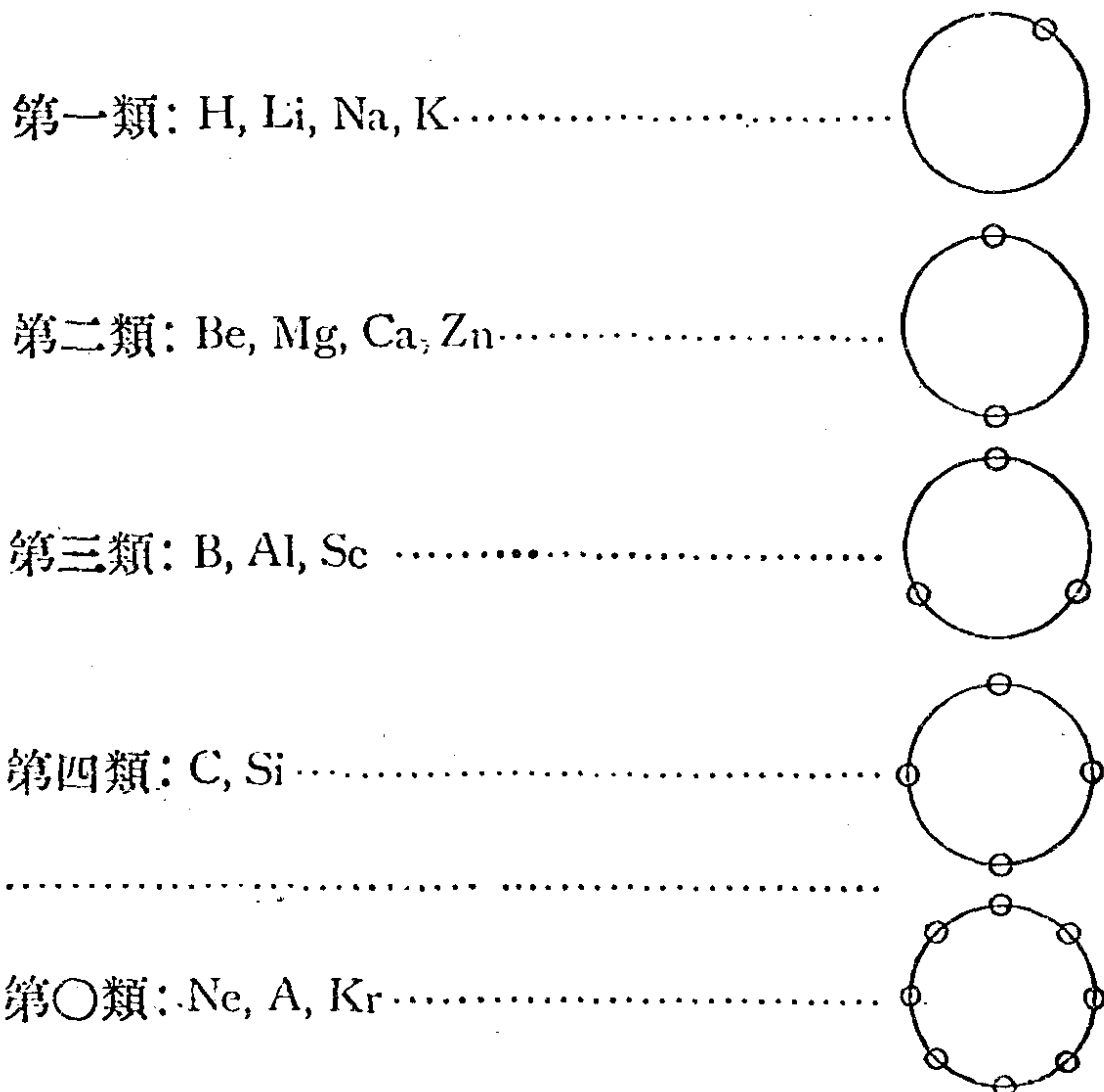
但據化學家之研究，無論游電子分配於核外幾個圓球層上，但其最外之一層上，最多亦不得超過八個游電子。此等排列在最外層上之游電子，與原子之價大有關係，因稱曰**價電子** Valence electrons。凡最外層球面上，祇排有一個游電子者，普通多為一價或七價元素，排有二個游電子者，則為二價或六價元素，排有三個游電子者，則為三價或五價，排有四個游電子者，則為四價，五個游電子，則為五價或三價，六個則為六價或二價，七個則為七價或一價，八個則為零價之元素。因此後表中直行各屬，均為最外球層上游電子數相同之元素，或原子價相同之元素：

類 價	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
A	+1	+2	+3	+4	-3	-2	-1	0
B	-7	-6	-5	-4	+5	+6	+7	0

觀此則知每一元素均有兩種(其絕對值之和為八)原子價，但實際上，原子價小者(如上表A行)為常見者，故稱曰**正價** Normal valence; 大者(如上

表B行) 爲不習見者, 故稱曰附價 Additional valence.

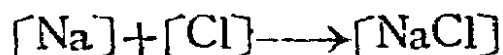
由上之論, 凡在同類內之各原子, 其價電子(即排在最外層上之游電子)之排列, 均得以下圖表示之:



462. 價電子與化合 原子最外圓球層上之價電子, 可以自一至八, 但原子總以佔有八數爲最安定. 各種原子均有欲達八數之傾向, 其已達到八數者, 卽爲最安定之元素, 換言之. 卽該元素不復再與其

他元素化合矣。如第〇類中之氦、氫、氖、氫及氫，在化學上從未發現其化合物是也。其他元素（自第一類至第七類）卻因價電子未達八數，故皆顯有化合之性能。此種理論，為美人勒味所創，故稱曰勒味之八學說 The Lewis octet theory. 茲再舉例說明之如下：

今如有鈉原子與氯原子於此，二者化合則為氯化鈉：



但鈉與氯之價電子排列情形如下：

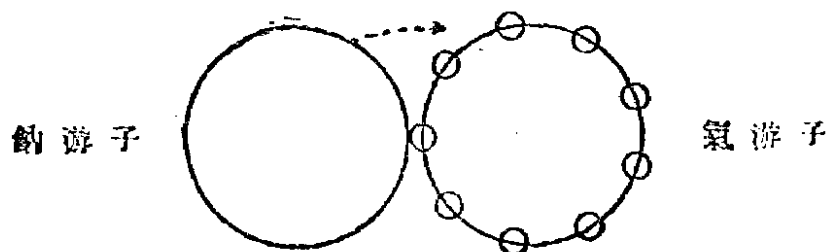


鈉 (第一類)

氯 (第七類)

圖 167

當其化合時，則為：

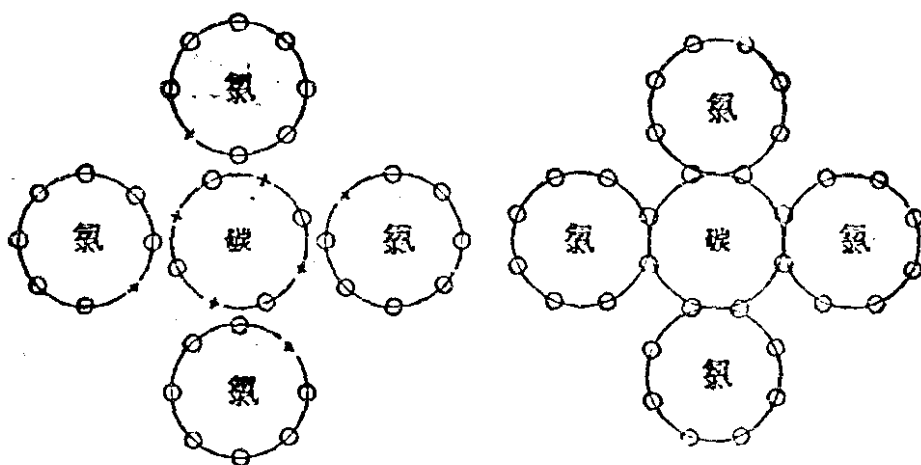


氯化鈉

圖 163

整個原子爲電氣中性之物，鈉原子若失去一個價電子，即當成爲陽性，故鈉成爲陽游子；氯原子因獲得一個電子，使湊成八數，即當成爲陰性，故氯成爲陰游子。因氯化鈉爲由陰陽游子所結合之物，稱爲分極化合物 Polar compounds. 當然，分極化合物溶於水中，有變成游子之傾向，故分極化合物即爲電解質。

非電解質則屬於無極化合物 Non-polar compounds. 其化合時價電子移動之情形，卻與上述者有別。茲舉四氯化碳 CCl_4 Carbon tetrachloride 結合之情形，以示一例：



碳（第四類），氯（第七類）

四氯化碳

在四氯化碳之分子內，碳與氯均無顯著之陰陽性，故此項化合物在溶游中，自少作成游子之傾向。

463. 原子量與同位素 從前化學家均相信：各種原子均各有相當質量，故同種原子，其質量必相等；換言之，即各元素均各有其相當之原子量。例如氧之原子量為 16，氮之原子量為 14，氯之原子量為 35.5 是也。

但據最近化學家之精密研究，知上述之說明，未必能成爲普遍之事實。在事實上有原子量不同之元素，而化學性質卻極相同，原子序亦相同，在週期表中，非排在同一之位置不可，即就化學性質而論，化學家亦祇得認此原子量不同之各元素爲同一元素，此等異重同性之元素，稱曰**同位素** Isotopes。

阿斯通 Aston 設法於各種稀薄氣體之玻管中放電，並將其由陽極上放出之陽極線 Anode or canal rays，用如**分光鏡** Spectroscope 相似之方法，將其陽極線加以分析，乃知多數元素係由若干同位素混合而成，且其各同位素之質量恰爲整數。

同 位 數 表

元 素	原 子 量	同 位 素
鋰 Li	6.94	7, 6
硼 B	10.82	11, 10
氖 Ne	20.2	20, 22
鎂 Mg	24.32	24, 25, 26
矽 Si	28.06	28, 29, 30
氯 Cl	35.46	35, 57
氬 A	39.94	40, 36
鉀 K	39.10	39, 41
鎳 Ni	58.69	58, 60
溴 Br	79.92	79, 81
氪 Kr	83.7	84, 86, 82, 83, 80, 78
銣 Rb	85.44	85, 87
錫 Sn	118.70	120, 118, 116, 124, 119, 117, 122, 121, 112, 114, 115,
碲 Te	127.50	128, 126, 130
氙 Xe	131.3	129, 132, 131, 134, 136, 128, 130, 126, 124
汞 Hg	200.61	202, 200, 199, 198, 201, 204, 196

各元素之無同位素者極少，或者仍在繼續發現之中。氧亦有三種同位素為 O^{16} , O^{17} 及 O^{18} ；不過除 O^{16} 外餘二者為量極微耳。

問 題

- (1) 鐳係何人所發見，其特性若何？
- (2) 如何證明一物質有放射性？
- (3) α, β 及 γ 三種放射線之性質有何不同之點？
- (4) 盧塞福特氏蘇迪氏之原子分解說若何？
- (5) 放射作用與尋常化學作用有何不同之點？
- (6) 化學家何以相信各種原子均由電子，質子及氦游子三要素結合而成？
- (7) 試說明原子核及游電子之性質。
- (8) 何謂原子序？原子序與原子量有何區別及關係？
- (9) 何謂價電子？價電子與原子價有何關係？
- (10) 試按價電子之作圖法畫出下列各化合物結合之圖形：a. 氯化氫；b. 碘化鉀；c. 二氧化碳；d. 氫氧化銨。
- (11) 何為同位素？試舉例說明其命意。
- (12) 試就價電子移動之情形，說明電解質與非電解質之區別。

按 原 子 序 排

	I	II	III	IV	V
1	H 1 1.008 氫				
2	Li 3 6.940 鋰	4 Be 9.02 鈹	B 5 10.82 硼	6 C 12.000 碳	7 N 14.008 氮
3	Na 11 22.997 鈉	12 Mg 24.32 鎂	Al 13 26.97 鋁	14 Si 28.06 矽	15 P 31.021 磷
4	K 19 39.96 鉀	Ca 20 40.08 鈣	Sc 21 45.10 釷	Ti 22 47.9 鈦	V 23 50.95 釩
	29 Cu 63.57 銅	30 Zn 65.38 鋅	31 Ga 69.72 銻	32 Ge 72.60 鍺	33 As 74.91 砷
5	Rb 37 85.48 鉀	Sr 38 87.63 銻	Yt 39 88.92 釷	Zr 40 91.22 鈦	Cb 41 92.91 鈷
	47 Ag 107.88 銀	48 Cd 112.41 鎘	49 In 114.76 銦	50 Sn 118.70 錫	51 Sb 121.76 銻
6	Cs 55 132.91 銻	Ba 56 137.36 鋇	57—71 稀土族	Hf 72 178.6 鈦	Ta 73 180.88 鉭
	79 Au 197.2 金	80 Hg 200.61 汞	81 Tl 204.39 鉍	82 Pb 207.21 鉛	83 Bi 209.00 鉍
7	87	Ra 88 226.05 鐳	Ac 89 226(g) 錒	Th 90 232.12 釷	Ux 91 231 鈾x
		57...71 稀土族	La 57 138.92 鐳	58 Ce 140.13 鈰	59 Pr 140.92 鈷
		Gd 64 156.9 釷	Tb 65 159.2 釷	66 Dy 162.46 釷	67 Ho 163.5 釷

列 之 週 期 表

VI		VII		VIII				
				2 He 氦 4.00				
8 O 氧 16.00		9 F 氟 19.00		10 Ne 氖 20.183				
16 S 硫 32.06		17 Cl 氯 35.457		18 Ar 氬 39.914				
Cr 24 52.01 鉻		Mn 25 54.93 錳			26 Fe 55.84 鐵	27 Co 58.94 鈷	28 Ni 58.69 鎳	
34 Se 79.96 硒		35 Br 79.916 溴		36 Kr 83.7 氪				
Mo 42 96.0 鉬		Ta 43 96 鉭			44 Ru 101.7 鈷	45 Rh 102.91 銲	46 Pd 106.7 鉑	
52 Te 127.61 碲		I 53 126.92 碘		54 Xe 131.3 氙				
W 74 181.0 鎢		Re 75 186.31 銲			76 Os 191.5 銱	77 Ir 193.1 銲	78 Pt 195.23 鉑	
84 Po 210. 釷		85 釷		86 Rn 222. 氡				
U 92 238.07 鈾								
60 Nd 144.27 釷		61 II 釷		Sm 62 150.43 釷		Eu 63 152.0 釷		
68 Er 167.64 釷		69 Tm 169.4 釷		Yb 70 173.04 釷		Lu 71 175.0 釷		

水蒸氣張力表(見第八章82節)

溫 度 C	壓 力 m. m.	溫 度 C	壓 力 m. m.
0°	4.6	19.5	16.9
5	6.5	20	17.4
8	8.0	20.5	18.0
9	8.6	21	18.5
10	9.2	21.5	19.1
10.5	9.5	22	19.7
11	9.8	22.5	20.3
11.5	10.1	23	20.9
12	10.5	23.5	21.5
12.5	10.8	24	22.2
13	11.2	24.5	22.8
13.5	11.6	25	23.6
14	11.9	25.5	24.3
14.5	12.3	26	25.0
15	12.7	26.5	25.7
15.5	13.1	27	26.5
16	13.6	27.5	27.3
16.5	14.0	28	28.1
17	14.4	28.5	28.9
17.5	14.9	29	29.8
18	15.4	29.5	30.7
18.5	15.9	30	31.6
19	16.4	30.5	32.5

100°C - 760 m m

化學名詞對照表

一 畫

一氧化鉛 Lead monoxide
 一氧化碳 Carbon monoxide
 一價 Univalent
 乙炔 Acetylene
 乙炔 Ethine
 乙烷 Ethane
 乙烷基 Ethyl radical
 乙烯 Ethene
 乙醇 Ethyl alcohol
 乙酸 Acetic acid
 乙酸钠 Sodium acetate
 乙酸鉛 Lead acetate
 乙醛 Acetaldehyde
 乙醚 Ethyl ether

二 畫

丁炔 Butine
 丁烷 Butane
 丁烯 Butene
 二元酸 Binary acid
 二氧化矽 Silicon dioxide
 二氧化硫 Sulphur dioxide
 二氧化碳 Carbon dioxide
 二氧化錳 Manganese dioxide
 二硫化砷 Arsenic disulphide
 二硫化碳 Carbon disulphide
 二硫化鐵 Ferric sulphide
 二氮氧硝酸鉍 Bismuth oxynitrate ..
 二價 Bivalent
 人造冰 Artificial ice
 八音律 Law of octaves
 八價 Octavalent

三 畫

三元酸 Ternary acid
 三氧化二氮 Nitrogen trioxide
 三氧化砷 Arsenic trioxide
 三氧化硫 Sulphur trioxide
 三氧化鉻 Chromium trioxide
 三氧化銻 Antimony trioxide
 三氯化砷 Arsenic trichloride
 三氯化鉍 Bismuth trichloride
 三氯化銻 Antimony trichloride
 三氯化磷 Phosphorus trichloride ..
 三氯甲烷 Chloroform
 三硝基甲苯 Trinitrotoluene
 三硝基酚 Trinitrophenol
 三硫化砷 Arsenic trisulphide
 三硫化銻 Antimony trisulphide
 三碘甲烷 Iodoform
 三價 Trivalent
 三聯結 Triple bond
 三歸律 Law of triads
 土器 Earthen ware
 山金 Mountain gold
 工業化學 Industrial chemistry
 己炔 Hexine
 己烷 Hexane
 己烯 Hexene

四 畫

不燃體 Incombustible substance
 中和 Neutralization
 中性鹽 Neutral salt
 中性反應 Neutral reaction
 五倍子酸 Gallic acid
 五氧化砷 Arsenic pentoxide
 五氧化磷 Phosphoric pentoxide
 五氯化銻 Antimony pentachloride
 五氯化磷 Phosphorus pentachloride

五硫化砷 Arsenic pentasulphide	水 Water
五價 Pentavalent	水泥 Cement
元素 Elements	水晶 Rock-crystal
公分子 Mol	水玻璃 Water glass
公分子溶液 Molar solution	水煤氣 Water gas
公分分子量 Gram molecular weight	水解作用 Hydrolysis
公分分子體積 Gram molecular volume	水蒸氣 Water Vapor
六價 Hexavalent	水蒸氣張力 Vapor tension
分子 Molecule	水溶液 Water solution
分子式 Molecular formula	水銀法 Mercury process
分子量 Molecular weight	水槽 Pneumatic trough
分子濃度定律 Law of molecular concentration	水礬土 Bauxite
分光鏡 Spectroscope	火石玻璃 Flint glass
分析化學 Analytical chemistry	火焰 Flame
分液漏斗 Separatory funnel	火棉 Gun-cotton
分散法 Dispersion method	牛倫 Newlands
分極化合物 Polar compounds	王水 Aqua regia
分解 Decomposition	
化合 Combination	五 畫
化合物 Compound	丙炔 Propine
化合原子 Compound atom	丙烷 Propane
化學平衡 Chemical equilibrium	丙烯 Propene
化學方程式 Chemical equation	丙酮 Acetone
化學符號 Chemical symbol	代赭石 Rouge
化學處理法 Chemical treatment	加氫作用 Hydrogenation
化學性 Chemical properties	卡芬狄士 Cavendish
化學變化 Chemical change	卡斯特涅法 Castner's process
反射爐 Reverberatory furnace	可逆反應 Reversible reaction
天青石 Celestite	可燃體 Combustible substance
天然氣 Natural gas	四氧化氮 Nitrogen tetroxide
巴拉德 Ballard	四氧化三鉛 Lead tetroxide
巴拉塞爾士 Paracelsus	四氯化碳 Carbon tetrachloride
巴弱氏合金 Babbitt metal	四氯化矽 Silicon tetrachloride
方鉛礦 Galena	四價 Tetravalent
方鋅礦 Sphalerite	布里紐 Plinius
木炭 Wood charcoal	布藍德 Brand
木煤 Lignite	戊炔 Pentine
木精 Spirit of wood	戊烷 Pentane
	戊烯 Pentene
	未飽和化合物 Unsaturated compound

未飽和溶液 Unsaturated solution
 本生 Bunsen
 正矽酸 Ortho-silicic acid
 正砷酸 Ortho-arsenic acid
 正銻酸 Ortho-antimonie acid
 正錫酸 Ortho-stannic acid
 正磷酸 Ortho-phosphoric acid
 正原子價 Normal valence
 正鹽 Normal salt
 永硬水 Permanently hard water
 甘汞 Calomel
 甘油 Glycerine
 甘油炸藥 Dynamite
 生石灰 Quick lime
 生物化學 Biological chemistry
 生活力 Vital force
 生活素 Vitamine
 甲苯 Toluene 或 Toluol
 甲烷 Methane
 甲烷基 Methyl radical
 甲基橙試劑 Methyl orange
 甲醇 Methyl alcohol
 甲酸 Formic acid
 甲醛 Formaldehyde
 白砒 White arsenic
 白硫 White sulphur
 白雲石 Dolomite
 白磷 White phosphorus
 白鉛礦 Cerussite
 白鑄鐵 White cast iron
 石灰石 Limestone
 石灰水 Lime water
 石灰光 Lime light
 石灰乳 Milk of lime
 石英 Quartz 201. Silica
 石炭酸 Carboic acid
 石筍 Stalagmite
 石脂 Vaseline
 石油 Petroleum
 石膏 Gypsum

石蕊試紙 Litmus paper
 石墨 Graphite
 石蠟 Paraffin
 石蠟系 Paraffins

六 畫

伊蒲孫 Epsom
 伍拉斯通 Wollaston
 伍德氏易熔金 Woods fusible metal
 光氣 Phosgene
 冰乙酸 Glacial acetic acid
 冰晶石 Gryolite
 合金 Alloys
 同位素 Isotopes
 同形性 Isomorphism
 同系物 Homologues
 同質異相體 Allotropic forms
 吐酒石 Tartar emetic
 向上排氣法 Upward displacement of air
 向下排空氣法 Downward displacement of air
 年紅燈 Neon light
 安全燈 Safety lamp
 安全火柴 Safety match
 安全摩擦火柴 Safety friction match
 有機化學 Organic chemistry
 有機物 Organic compounds
 有機酸 Organic acids
 米納 Minet
 自來水 Water supply
 自然金 Native gold
 自然銀 Native silver
 自然銅 Native copper
 自燃 Spontaneous combustion
 血色素 Haemoglobin
 西西里 Sicily
 西門子馬丁法 Siemens-Martin's process
 次氯酸 Hypochlorous acid

灰吹法及硫酸分銀法 Cupellation,
and parting with sulphuric acid
灰塊 Clinker.....
灰鑄鐵 Gray cast iron

七 畫

亨利定律 Henry's law.....
克里尼 Kiliani.....
克勞得 Claude.....
克魯克斯 Crookes.....
冷劑 Freezing mixture.....
助燃特 Supporter of combustion ..
卵磷脂 Lecithin.....
吸收塔 Absorption tower

尿素 Urea.....
李本特羅 Ribbentrop

杜龍 Dulong.....
氖 Neon.....
氙 Xenon

沙模 Sand molds.....
汞 Mercury.....
汞齊 Amalgam.....
社勒 Scheele.....
系 Series.....
芒硝 Glauber's salt.....
赤血鹽 Red prussiate of potash.....
赤銅礦 Cuprite.....
赤鉛礦 Crocoisite.....
赤鋅礦 Zincite.....
赤錫礦 Antimony blende.....
赤磷 Red phosphorus.....
赤鐵礦 Hematite.....
辰砂 Cinnabar.....

八 畫

乳酸 Lactic acid.....
乳糖 Lactose.....
亞利司多德 Aristotles.....
亞佛加德羅 Avogadro.....
亞佛加德羅假說 Avogadro's hyp-

thesis.....
亞氯酸 Chlorous acid.....
亞硝酸 Nitrous anhydride.....
亞硝酸 Nitrous acid.....
亞硝酸鈉 Sodium nitrite.....
亞硝酸鉀 Potassium nitrite.....
亞砷酸 Arsenious acid.....
亞硫酸 Sulphurous anhydride.....
亞硫酸 Sulphurous acid.....
亞硫酸鈉 Sodium sulphite.....
亞硫酸鹽 Sulphite.....
亞鉑氰化鋇 Barium platinous cyanide
亞錫化合物 Stannous.....
亞鐵氰化鉀 Potassium ferrocyanide
兩性化合物 Amphoteric compounds
兩性之氫氧化物 Amphoteric hydro-
oxide.....
奈斯拉液 Nessler's solution.....
定比定律 Law of definite proportion
定性分析 Qualitative analysis.....
定量分析 Quantitative analysis.....
定律 Law.....
定組成定律 Law of constant com-
position.....
定影 Fixing.....
居禮夫人 Madame Curie.....
拉瓦錫 Lavoisier.....
放射元素 Radioactive elements.....
放射性 Radioactivity.....
放渣口 Slag hole.....
放鐵口 Tap hole.....
昇汞 Corrosive sublimate.....
昇華 Sublimation.....
明礬 Alum.....
林得 Linde.....
果糖 Fructose.....
油質 Olein.....
油煙 Lamp black.....
油酸 Oleic acid.....
沼氣 Marsh gas.....

法拉希法 Frasch method
 波爾 Bohr
 波爾學說 Bohr theory.....
 波義耳 Boyle.....
 波義耳定律 Boyle's law
 波義耳查理定律 Boyle and Charles'
 law
 泥煤 Peat
 物理性 Physical properties.....
 物質 Matter
 物質不滅律 Law of Conservation of
 Matter.....
 矽 Silicon
 矽土 Infusorial earth
 矽化物 Silicides
 矽藻土 Tripoli
 矽鋁酸鈉 Sodium silico-aluminate
 肥皂 Soap
 芥子氣 Mustard gas.....
 花崗石 Granite
 芳香族化合物 Aromatic compounds
 芽佛來 Javelle
 金 Gold.....
 金屬 Metals
 金屬根 Metallic radical
 金剛石 Diamond
 金氯氫酸 Hydrochlorauric acid.....
 長石 Feldspar
 門得雷業夫 Mendelejeff
 韋世 Wohler
 阿倫尼斯 Arrhumins.....
 阿斯瓦特 Ostwald.....
 阿斯瓦特法 Ostwald process
 阿斯通 Aston.....
 附價 Additional valence
 青色印像術 Blue printing.....
 青銅 Bronze
 非金屬 Non-metals
 非晶質碳 Amorphous carbon
 非電解質 Non-electrolyte

九 畫

保護膠體 Protective colloid
 勃里孫 Brisson
 勃拉克 Black.....
 勃郎運動 Brownian movement
 勃倫諾 Brunner.....
 保哈 Haber
 哈保法 Haber process.....
 指示劑 Indicator
 柏里紐 Cajus Plinius
 柏克蘭 Birkeland.....
 柏克蘭愛德法 Birkeland-Edye pro-
 cess.....
 柏克勒爾 Becquerel.....
 柏克勒爾射線 Becquerel's rays.....
 柏拉圖 Plato.....
 柏蒂 Petit.....
 柏葛滿 Bergmann.....
 柏塞麥法 Bessemer process.....
 柏齊力斯 Berzelius
 查理 Charles
 查理定律 Charles' law
 柴油 Fuel oil
 段培萊納 Doberciner
 毒重石 Witherite.....
 氟化氫 Hydrogen fluoride
 氟化鈣 Calcium fluoride.....
 氟氫酸 Hydrofluoric acid
 洗滌塔 Washing tower
 洗濯鹼 Washing soda
 洛克突 Lockyer
 活字金 Type metal.....
 活性炭 Activated carbon
 派克法 Parke's process
 玻利維亞 Bolvivia.....
 玻璃珠 Glass beads.....
 玻璃 Glass.....
 真空鍋 Vacuum pan
 砂石 Sandstone.....

砂金 Placer gold.....	原油 Crude petroleum.....
砂金石 Carnallite.....	哥德司密特 Goldschmidt
科學 Science	哥德司密特法 Goldschmidt process
紅色石蕊試液 Red litmus solution	庫耳他 Courtois
苛性鈉 Caustic soda	朗葛苗 Langmuir.....
苛性鉀 Caustic potash.....	核電子 Nucleus electrons.....
苦味酸 Picric acid	根 Radical.....
苯 Benzene	根價 Valence of radical.....
苯之誘導體 Derivatives of benzene...	格氏塔 Glover tower
苯胺 Phenyl amine	格蘭采爾 Graetzol
苯酚試劑 Phenolphthalein	氣油 Gasoline
苯磺酸 Benzene sulfonic acid.....	氣碳 Gas carbon
范奎林 Vanquelin.....	氣密 Air tight.....
迪華瓶 Dewar flask	氣體反應定律 Law of gaseous reac-
重油 Heavy oil.....	tion.....
重金屬 Heavy metals	氧 Oxygen.....
金晶石 Barites	氧化 Oxidation.....
重鉑金屬 Heavy platinum metals...	氧化汞 Mercuric oxide.....
重碳酸鈉 Sodium bicarbonate	氧化物 Oxide
重鉻酸 Dicbromic acid	氧化氮 Nitric oxide.....
重鉻酸鉀 Potassium dichromate	氧化鈣 Calcium oxide.....
重鹽 Double salts.....	氧化銅 Cupric oxide
限外顯微鏡 Ultramicroscope	氧化鋇 Barium oxide
風化 Efflorescence	氧化鋁 Alumina
風扇 Fan blower	氧化鋅 Zinc oxide
食鹽 Common salt	氧化鉻 Chromic oxide.....
	氧化鎂 Magnesium oxide.....
	氧化錫 Stannic oxide
	氧化鐵 Magnetic oxide of iron
	氧化鐵 Ferric oxide.....
	氧化焰 Oxidizing flame
	氧化劑 Oxidizing agent
	氧化亞汞 Mercurous oxide.....
	氧化亞氮 Nitrous oxide
	氧化亞銅 Cuprous oxide
	氧化亞錫 Stannous oxide.....
	氧炔焰 Oxyacetylene flame.....
	氧炔吹管 Oxyacetylene blowpipe
	氧族元素 Elements of Oxygen Fam-
	ily

十 壹

倍比定律 Law of multiple propor-
tion.....
剛玉 Corundum.....
原子 Atom.....
原子分解說 Theory of disintegrati-
on of atoms
原子序 Atomic number
原子說 Atomic theory.....
原子核 Nucleus.....
原子量 Atomic weight.....
原子熱 Atomic heat.....
原子價 Valence.....

鎔鉍礦 Bismut	乾燥塔 Drying tower
錒錒礦 Antimony bloom	乾餾法 Dry distillation
錒錒礦 Antimony ochre	假象牙 Celluloid
氨 Ammonia	假說 Hypothesis
氨水 Aqua ammonia	偏砷酸 Meta-arsenic acin
氦 Helium	偏錒酸 Meta-antimonic acid
海波 Hypo	偏錒酸 Meta-stannic acid
海藻 Kelp	偏磷酸 Meta-phosphoric acid
酒石酸 Tartaric acid	動物膠 Gelatin
酒精 Spirit of wine	勒味 Lewis
酒精溶液 Alcoholic solution	勒味之八學說 Lewis octet theory ...
特拉味斯 Travers	勒味及朗葛苗學說 Lewis Langmuir theory
特種鋼 Special alloy steel	密西根 Michigan
砷 Arsenic	密陀僧 Litharge
砷化氫 Arsine	排水法 Displacement of water
砷鉛礦 Smaltite	接觸作用 Catalysis
砷鏡 Arsenic mirror	接觸法 Contact process
笑氣 Laughing gas	接觸塔 Contact tower
純炭 Pure carbon	接觸劑 Catalyst
純酒精 Absolute alcohol	斜方晶硫 Rhombic sulphur
純粹化學 Pure chemistry	旋轉窯 Rotary furnace
紙類 Pulp	族 Family
素燒 Biscuit	曹達 Soda
脂肪族化合物 Aliphatic compounds	氫 Hydrogen
脂肪溶質 A Fat soluble A	氫氧化鈉 Sodium hydroxide
脂肪酸系 Fatty acid series	氫氧化鉀 Potassium hydroxide
臭氧 Ozone	氫氧化鈣 Calcium hydroxide
茜紅質 Alizarin	氫氧化銨 Ammonium hydroxide ...
草酸 Oxalic acid	氫氧化鋁 Aluminium hydroxide
被溶質 Solute	氫氧化鐵 Ferric hydroxide
迴轉爐 Converter	氫氧化亞鐵 Ferrous hydroxide
酞 Anhydrides	氫氧根 Hydroxyl radical
鈳 Ruthenium	氫氣吹管 Oxyhydrogen blowpipe ...
馬許氏試砷法 Marsh's test for arse- nic	氫氣焰 Oxyhydrogen flame
馬蒂生 Mathiesen	氫氰酸 Hydrocyanic acid
骨炭 Bone black	氬 Krypton
	液體氧 Liquid oxygen
	淘汰法 Concentration process
	淘金機 Cradle

十一畫

乾片 Plate

陶洗盆 Washing pan
 混合物 Mixture
 混汞法 Amalgamation process
 混凝土 Concrete
 炔系烴 Alkynes
 烯系烴 Alkenes
 烷系烴 Alkanes
 理論化學 Theoretical chemistry
 瓷器 Porcelain
 第一長週期 First long period
 細砂 Sand
 荷爾 Hall
 莫桑 Moissan
 蛋白石 Opal
 蛋白質類 Proteins
 軟水 Soft water
 軟片 Film
 軟化劑 Permutite
 軟脂質 Palmitin
 軟脂酸 Palmitic acid
 軟玻璃 Soft glass
 軟錳礦 Pyrolusite
 酚 Phenol
 造鹽族 Halogen family
 鈔 Samarium
 鈷 Thorium
 針鉛礦 Cleveite
 釹 Neodymium
 陰向游子 Cation
 陰片 Negative plate
 陰游子 Negative ion
 陰極 Cathode
 陰極射線 Cathode rays
 陶土 Kaolin
 陶器 Fayence
 鹿角精 Spirit of harts-horn
 麥芽糖 Maltose
 麥葛奴 Magnus
 麻醉劑 Anesthetic

十二 畫

勞特 Raoult
 勞特定律 Raoult's law
 博德 Pott
 單系 Odd series
 單斜晶硫 Monoclinic sulphur
 單聯結 Single bond
 奧涅斯 Ounes
 揮發油 Volatile oil
 斐令溶液 Fehling's solution
 斯塔斯佛特 Stassfurt
 普里斯特利 Priestley
 普通化學 General chemistry
 普通摩擦火柴 Common friction match
 普魯士藍 Prussian blue
 智利硝石 Chili salt-petre
 棉膠 Collodion
 棒硫 Roll sulphur
 氮化物 Nitrides
 氮族元素 Elements of Nitrogen Family
 氯水 Chlorine water
 氯化汞 Mercuric chloride
 氯化法 Chlorination process
 氯化金 Auric chloride
 氯化氫 Hydrogen chloride
 氯化鈉 Sodium chloride
 氯化鉀 Potassium chloride
 氯化鈣 Calcium chloride
 氯化銨 Ammonium chloride
 氯化銀 Silver chloride
 氯化鋅 Zinc chloride
 氯化鋇 Barium chloride
 氯化鈷 Cobaltous chloride
 氯化鎂 Magnesium chloride
 氯化磷 Phosphonium chloride
 氯化鐵 Ferric chloride
 氯化亞汞 Mercurous chloride

氯化亞金 Aurous chloride	硝基炸藥 Nitro-explosives
氯化亞錫 Stannous chloride	亞硝基硫酸 Nitrosulphuric acid
氯化亞鐵 Ferrous chloride	硝酐 Nitric anhydride
氯酸 Chloric acid	硝酸 Nitric acid
氯酸鉀 Potassium chlorate	硝酸汞 Mercuric-nitrate
氰 Cyanogen	硝酸根 Nitric radical
氰化法 Cyanide process	硝酸鈉 Sodium nitrate
氰化氫 Hydrogen cyanide	硝酸鉀 Potassium nitrate
氰化鉀 Potassium cyanide	硝酸鉛 Lead nitrate
氰氨化鈣 Calcium cyanamide	硝酸鈷 Cobaltous nitrate
氰酸 Ammonium cyanate	硝酸鉍 Bismuth nitrate
氬 Argon	硝酸銨 Ammonium nitrate
氣 Radon	硝酸銀 Silver nitrate
測氣管 Eudiometer	硝酸銅 Copper nitrate
游離子 Planetary electron	硝酸銻 Antimony nitrate
無煙煤 Anthracite	硝酸鋇 Barium nitrate
無機化學 Inorganic chemistry	硝酸銻 Strontium nitrate
無機物 Inorganic compounds	硝酸亞汞 Mercurous nitrate
無機酸 Mineral acids	硫 Sulphur
無極化合物 Non-polar compounds	硫化汞 Mercuric sulphide
煮沸 Boiling	硫化物 Sulphides
焰色反應 Flame reaction	硫化氫 Hydrogen sulphide
焦炭 Cok'	硫化鋅 Zinc sulphide
焦砷酸 Pyro-arsenic acid	硫化鎘 Cadmium sulphide
焦錫酸 Pyro-antimonic acid	硫化銅 Cupric sulphide
焦磷酸 Pyro-phosphoric acid	硫化亞銅 Cuprous sulphide
琺瑯 Enamel	硫化亞鐵 Ferrus sulphide
琥珀酸 Succinic acid	硫代硫酸鈉 Sodium thiosulphate
發生氣 Producer gas	硫砷銀礦 Prustite
發生機之元素 Elements in nascent state	硫砷鐵礦 Arsen pyrite
發煙硝酸 Fuming nitric acid	硫酐 Sulphuric anhydride
發煙硫酸 Fuming sulphuric acid	硫酸 Hydro sulphuric acid
登帛爾藍 Turnbull's blue	硫黃燃燒器 Sulphur burner
皓礬 White vitriol	硫華 Flower of sulphur
硝石 Saltpeter	硫氰酸鉀 Potassium thiocyanide
硝石鍋 Nitre pot	硫銅礦 Chalcite
硝化甘油 Nitroglycerine	硫酸根 Sulphuric radical
硝化纖維素 Nitro-cellulose	硫酸鈉 Sodium sulphate
硝基苯 Nitro-benzene	硫酸鉀 Potassium sulphate
	硫酸鈣 Calcium sulphate

硫酸銅 Cupric sulphate	鈉 Sodium
硫酸銨 Ammonium sulphate	鈉玻璃 Soda glass
硫酸鋁 Aluminium sulphate	鈣 Calcium
硫酸鋅 Zinc sulphate	鈣硼石 Colemanite
硫酸鋇 Barium sulphate	釹 Holmium
硫酸鎂 Magnesium sulphate	鈀 Palladium
硫酸鎳 Nickel sulphate	開 Carat
硫酸鐵 Ferric sulphate	開爐 Open hearth furnace
硫酸亞鐵 Ferrous sulphate	悶爐 Muffle furnace
硫酸鹽 Sulphate	陽片 Positive plate
硫酸鉛礦 Anglesite	陽向游子 Anion
硫錒銀礦 Pyrargyrite	陽游子 Positive ion
硫鐵銅鎳礦 Pentlandite	陽極 Anode
硫鐵礦燃燒器 Pyrite burner	陽極線 Anode rays
硬水 Hard water	陽極線 Canal rays
硬玻璃 Hard glass	雄黃 Orpiment
硬脂酸 Stearic acid	集氣瓶 Gas jar
硬脂質 Stearin	雲母 Mica
鹼砂 Sal ammoniac	黃血鹽 Yellow prussiate of potash
稀有元素 Rare elements	黃蛋白酸 Xanthoproteic acid
給氏塔 Gay Lussac tower	黃銅礦 Chalcopyrite
給呂薩克 Gay Lussac	黃磷 Yellow phosphorus
給呂薩克定律 Gay Lussac's law	黃鐵礦 Pyrite
絕對溫度 Absolute temperature	黑色火藥 Black gun powder
絕對零度 Absolute zero	
結合效果 Packing effect	
結晶 Crystallization	
結晶水 Water of crystallization	
結晶體 Crystals	
萊理 Lord Rayleigh	
菱錳礦 Smithsonite	
菱鎂礦 Magnesite	
菱錳鐵 Rhodochrosite	
菱鐵礦 Siderite	
萘 Naphthalene	
週期 Period	
週期表 Periodic table	
週期律 Periodic law	
透過力 Penetrating power	
釉藥 Glaze	

十三畫

催淚性毒氣 Lachrymators
愛德 Edeye
感應圈 Induction coil
溶解 Dissolution
溶解度 Solubility
溶解度曲線 Solubility curve
溶液 Solutien
溶劑 Solvent
滅火器 Fire extinguisher
溴水 Bromine water
溴化物 Bromides
溴化氫 Hydrogen bromide
溴化鉀 Potassium bromide
溴化銀 Silver bromide

溴氫酸 Hydrobromic acid	過錳酸鉀 Potassium permanganate
煤 Coal	過磷酸鈣 Super-phosphate of lime
煤油 Kerosene	酮 Ketones.....
煤氣 Coal gas	酯類 Esters.....
煤氣液 Gas liquor.....	鉛 Lead
煤焦油 Coal-tar	鉛丹 Minium
煙煤 Bituminous coal	鉛丹 Red lead
當量 Equivalent weight	鉛白 Lead white
置換 Replacement.....	鉛玻璃 Lead glass
硼 Boron.....	鉛室法 Lead chamber process
硼砂 Borax.....	鉛室酸 Chamber acid
硼砂球 Borax bead	鉛樹 Lead tree
硼砂球試法 Borax bead test	鉛糖 Sugar of lead
硼酸 Boric acid.....	鈷 Cobalt
硼酸乙烷 Ethyl borate.....	鉀 Potassium.....
碘化氫 Hydrogen iodide.....	鉀玻璃 Potash glass.....
碘化鉀 Potassium iodide.....	鉀硫石鹽 Sylvite
碘化銀 Silver iodide.....	鉀硫酸鹽 Kainite.....
碘化磷 Phosphonium iodide	鉀瀉利鹽 Kainite.....
碘酒 Iodoflucture	鉑 Platinum
碘氫酸 Hydriodic acid	鉑石棉 Platinized asbestos.....
福爾馬林 Formalin	鉑金屬 Platinum metals
聖昂特 Sambert.....	鉑海綿 Platinum sponge.....
葡萄糖 Glucose.....	鉑氯氫酸 Hydrochloro platinic acid
路布蘭 Le Blanc	鈾 Uranium
路布蘭法 Le Blanc process.....	鉍 Bismuth
路易斯安那州 Louisiana	鈾 Cerium
農業化學 Agricultural chemistry ..	鉬 Molybdenum.....
道爾頓 Dalton	隔膜法 Diaphragm process
道爾頓之分壓定律 Dalton's law of partial pressure.....	雷姆賽 Ramsay.....
過氧化氫 Hydrogen peroxide.....	電子 Electron.....
過氧化氮 Nitrogen peroxide	電解 Electrolysis
過氧化鈉 Sodium peroxide	電解法 Electrolysis
過氧化鋇 Barium peroxide.....	電解法 Electrolytic process.....
過氯酸 Perchloric acid	電解質 Electrolyte
過渡元素 Transitional elements.....	電離 Electrolytic dissociation.....
過濾法 Filtration	電離度 Degree of electrolytic dis- sociation
過熱器 Superheater	電離說 Theory of electrolytic dis- sociation
過飽溶液 Supersaturated solution ..	

電磁分礦機 Electro-magnetic separator.....
 電極 Electrodes.....
 鼓風爐 Blast furnace.....

十四畫

構造式 Structural formula
 漂白粉 Bleaching powder
 滴管 Burette
 磷石 Kieserite
 熔劑 Flux
 瑪瑙 Agate
 炭 Carbon
 炭化水煤氣 Carburetted water gas.....
 炭化合物 Carbon compounds
 炭化合物之化學 Chemistry of carbon compounds.....
 碳化物 Carbide.....
 碳化氫 Hydrocarbons
 碳化鈣 Calcium carbide
 炭族元素 Elements of Carbon Family
 碳酸 Carbonic acid
 碳酸鈉 Sodium carbonate
 碳酸鉀 Potassium carbonate
 碳酸鈣 Calcium carbonate
 碳酸銨 Ammonium carbonate.....
 碳酸鎂 Magnesium carbonate.....
 碳酸氫鈉 Sodium hydrogen carbonate
 碳酸鋇 Strontianite
 碳鏈 Carbon chain
 碲鉍礦 Tetradymite.....
 綠礬 Green vitriol
 葡糖 Bussy.....
 蒸餾水 Distilled water
 蒸餾法 Distillation
 萘 Anthracene
 褐煤 Brown coal
 褐鐵礦 Limonite

複分解 Double decomposition.....
 製藥化學 Pharmaceutical chemistry.....
 赫勞 Heroult.....
 輕金屬 Light metal.....
 輕鉑金屬 Light platinum metals
 酸性反應 Acid reaction
 酸性鹽 Acid salt
 酸根 Acid radical
 酸類 Acids
 銅 Copper.....
 銅族元素 Elements of Copper Family
 銅器時代 Bronze age
 銅綠 Blue verditer
 銀 Silver
 銀硃 Vermillion
 鉻 Chromium
 鉻族元素 Elements of Chromium Family
 鉻酐 Chromic anhydride.....
 鉻黃 Chrome yellow.....
 鉻綠 Chrome green.....
 鉻酸鉀 Potassium chromate.....
 鉻酸鉛 Lead chromate
 鉻鐵礦 Chromite
 鐳 Rubidium.....
 銻 Europium.....
 銫 Caesium
 銦 Rhodium
 銱 Iridium.....
 銨根 Ammonium
 銨鹽 Ammonium salts.....
 銩 Thulium
 鐳 Erbium.....
 銑鐵 Pig iron
 飽和化合物 Saturated compounds...
 飽和溶液 Saturated solution

十五畫

價電子 Valence electron.....

彈性硫 Plastic sulphur
 摩司萊 Moseley
 暫硬水 Temporary hard water
 標準溫度 Standard temperature
 標準境遇 Standard condition
 標準壓力 Standard pressure
 潮解 Deliquescence
 潔淨室 Dust chamber
 潔淨劑 Cleanser
 熟石灰 Slaked lime
 磁性氧化鐵 Ferrosferric oxide
 磁鐵礦 Magnetite
 膠結法 Coagulation treatment
 膠溶液 Colloidal solution
 膠體 Colloid
 膠體化學 Colloid chemistry
 蔗糖 Sucrose
 質子 Proton
 質量作用定律 Law of mass action
 輝鉛礦 Cobaltite
 輝鉍礦 Bismuth glance
 輝銀礦 Argentite
 輝銻礦 Stibnite
 鄧那德 Thenard
 醋母菌 Mycoderma aceti
 鋁 Aluminium
 鋁冶術 Aluminothermy
 鋁青銅 Aluminium bronze
 鋁熔劑 Thermite
 鋁族元素 Elements of Aluminium
 family
 鋅 Zinc
 鋅白 Zinc white
 鋅粒 Granulated zinc
 鋅鎮白 Lithopone
 鋅皮鐵 Galvanized iron
 銻 Antimony
 銻化氫 Stibine
 鋰 Lithium
 銣 Barium

銻 Osmium
 銣 Terbium

十六畫

凝縮法 Condensation method
 學說 Theory
 導管 Delivery tube
 機器油 Mechanic oil
 濃度 Concentration
 澱粉 Starch
 澱粉溶液 Starch solution
 燃素 Phlogiston
 燃素說 Theory of phlogiston
 燃燒 Combustion
 燃燒說 Theory of combustion
 燃點 Kindling point
 燒石膏 Plaster of Paris
 燒明礬 Burnt alum
 燈用油 Lamp oil
 燧石 Flint
 盧塞爾特 Rutherford
 糖酵素 Diastase
 糖類 Sugars
 膨脹性 Expansibility
 螢光板 Fluorescent screen
 諾貝爾 Alfred Nobel
 醇類 Alcohols
 銻 Germanium
 錫 Tin
 錫石 Cassiterite
 錫化合物 Stannic
 錫酸鈉 Sodium stannate
 錯游子 Complex ion
 錯鹽 Complex salt
 錳 Manganese
 錳酸鉀 Potassium manganate
 鋼 Steel
 釷 Gadolinium
 霍布金司 Hopkins
 靜電子 Bond electron

靛質 Aniline

十七畫

應用化學 Applied chemistry

戴南 Tennant

點金術 Alchemy

環經 Cyclic hydrocarbons

磷化氫 Phosphine

磷酐 Phosphoric anhydride

磷族元素 Elements of Phosphorus Family

磷酸二氫鈉 Sodium dihydrogen phosphate

磷酸根 Phosphoric radical

磷酸氫二鈉 Disodium hydrogen phosphate

磷酸鈉 Sodium phosphate

磷酸鈣 Calcium phosphate

磷酸氫鈉銨 Ammonium sodium hydrogen phosphate

膽礬 Blue vitriol

醛 Aldehydes

醚 Ether

醣 Carbohydrates

還原 Reduction

還原焰 Reducing flame

還原劑 Reducing agent

鎂 Magnesium

鎂苦土 Magnesia

鎂族元素 Elements of Magnesium Family

鎂鋁 Magnalium

鋇 Strontium

鍛鐵 Wrought iron

黏土 Clay

十八畫

擴散性 Diffusibility

檸檬酸 Citric acid

檸檬酸鐵銨 Ferric ammonium citr-

ate

瀉利鹽 Epsom-salt

臨界溫度 Critical temperature

臨界壓力 Critical pressure

鎳 Nickel

鎳鐵礦 Garnierite

鎘 Cadmium

鎢 Tungsten

雙系 Even series

雙聯結 Double bond

雞冠石 Realgar

鞣酸 Tannic acid

十九畫

瀝青 Petroleum pitch

爆鳴氣 Detonating gas

羅夫 Ruff

羅斯氏易熔金 Rose's fusible metal

羅賽 H. Rose

藍色石蕊試液 Blue litmus solution

鎊 Dysprosium

鏈經 Chain hydrocarbons

類 Group

二十畫

磷滓 Slag

礬油 Oil of vitriol

蘇迪 Soddy

蘇爾偉法 Solvay process

蘋果酸 Malic acid

鐘乳石 Stalactite

錯 Praseodymium

二十一畫

鐵 Iron

鐵明礬 Iron alum

鐵族元素 Elements of Iron Family

鐵氰化鉀 Potassium ferricyanide ..

鐵筋混凝土 Reinforced concrete ..

鐳 Ytterbium

鐳 Radium

二十二畫

鑄鐵 Cast iron

二十三畫

變性酒精 Denatured alcohol

榮琴 Rontgen.....

榮琴射線 Rontgen rays.....

顯影 Developing

顯影液 Developer.....

顯影器 Sympathetic ink

二十四畫

鹼土族元素 Elements of Alkaline Earth Family.....

鹼化 Saponification

鹼性反應 Alkaline reaction.....

鹼性鹽 Basic salts

鹼金屬元素 Elements of Alkali Family.....

鹼類 Alkalies

釀母 Yeast.....

二十五畫

鹽基類 Bases.....

鹽基性碳酸鉛 Basic lead carbonate

鹽酸 Hydrochloric acid

鹽類 Salts

外來字

Q線 Alpha ray

B線 Beta ray

Y線 Gamma ray

X射線 X-ray

中華民國二十八年八月五日 印刷
中華民國二十八年八月十日 發行

版權
所有

著作
兼
發行者

北京中南海懷仁堂西四所

教育總署編審會

印刷所

北京阜成門外北禮士路

新民印書館股份有限公司

發行所

北京阜成門外北禮士路

新民印書館股份有限公司

高中化學 全一冊

定價 壹元九角四分

