

大學用書
普通化學

上 冊

HORACE G. DEMING

原 著

薛德炯 薛鴻達 薛 華

合 譯

中國科學圖書儀器公司

印 行

大學用書

普通化學

DEMING'S GENERAL CHEMISTRY

(原本第五版)

上冊

原著者 HORACE G. DEMING

合譯者 薛德炯 薛鴻達 薛華

中國科學圖書儀器公司

印 行

大學用書

普通化學

DEMING'S GENERAL CHEMISTRY

(原本第五版)

上册

中華民國卅六年十月初版

版權所有 翻印必究

原著者 HORACE G. DEMING

合譯者 薛德炯 薛鴻達 薛華

發行人 楊孝述

發行所 中國科學圖書儀器公司
上海中正中路五三七號

分發行所 中國科學圖書儀器公司
南京 蘇州 重慶 北平 漢口

譯者贅言

本書為美國著名的化學教本，適於大學一年級生閱讀。我國多數大學，亦已採用有年。原書對於化學基本原理，既能要言不煩，總理盡善，而於重要工商應用，又能搜羅廣博，巨細靡遺。最近增訂第五版，面目與舊版迥乎不同，其詳見著者第五版序，可以參閱。譯者既許 Black, Conant 二氏所著 *New Practical Chemistry* (最新實用化學) 增訂本，以供我國高中採用，復鑒於大學初年級生攻讀化學，在原本外，絕少適用之書，因而繼續選譯是書，以應需要。印行有日，再雜著數語如下：

(1) 譯書有‘直譯’，‘意譯’，‘節譯’，‘自譯’等方式，惟宜嚴復先生懸‘信、達、雅’三字，為從事譯述者的鵠的。譯者自信，若等遂譯本書時，確於‘信、達’二字悉力以赴，遂字逐句，純採直譯方式，未肯於鬆隻字，以冀保持原書固有精神；並復力求文從字順，俾初學者得據之以與原本對照閱讀，逐字了解真義，未敢加一般高所謂意譯者，隨文做義，信筆所之，失卻本來面目；甚至橫樹影響，歧義叢生，致使讀者如墜入五里霧中，無從捉摸。本書力矯是弊，初識英文化學書者，得此譯本，或可視為‘橋梁’，安達彼岸。他日如能往來自如，不受阻礙，則譯者抱定上述意向從事此書，雖不無心長力短之處，苟能得此結果，於願已足。

(2) 科學名詞，陸綬經國立編譯館編訂，教育部公布。本書所用化學名詞，悉照化學命名原則 (增訂本)，其他譯名亦多以部頒名詞——如物理學名詞，礦物學名詞，化學工程名詞，電機工程名詞，機械工程名詞，藥學名詞等為依據。間有不能不出諸自創者，亦儘量

求與原義符合。如‘Freon’之譯為‘氟氯烷’，‘Aerosol’之譯為‘鴨落砂’，‘Cyclotron’之譯為‘螺旋加速機’等是。我國一切科學，盡落入後，尤苦國人對於科學，造詣未深，卽已自以爲是，樹立門戶之見。甲所譯名，乙卽反對，乙所新創，丙又否認。終至人自爲政，難期統一。譯者手頭，常備上列各書，自信翻檢甚勤，苟有現成可用者無不引用，決不輕易閉門臆造。如此則編訂名詞者不致徒勞，教學雙方不致鬪圖吞棗，滿嘴中英夾雜，寢假而成爲‘洋涇浜’。他日‘名正言順’，其庶幾乎！

(3) 譯述時參考的書籍，除上述各書外，尙有下列二書，堪以介紹於讀者：

徐善祥，鄭蘭華合編：英漢化學新字典，中國科學公司印行。

Hack's Chemical Dictionary (Grant 氏增編，1946 年版)。

(4) 科學上所用單位，種類繁多，如果綱紀不明，便易陷於錯誤。原書對於‘維’(dimension) 的計算，一再詳註，旨在使讀者加以重視，藉求徹底了解。管子曰：“四‘維’不張，國乃滅亡”，‘維’之於一切科學的計算，亦猶是耳！故本書特於一應單位名稱，加標〔〕號，以冀引起注意。英制單位名稱，多從慣例，採用‘口’旁，不取冠加‘英’字方式，以求簡明。

(5) 原書各章之末多附‘參考書籍’，有兩種記載方式，茲特舉例說明如下：

甲式：作者姓名，書名(用斜體字)，出版處所，出版時期。

Molloy, *Welding and Metal Cutting* (Chemical Publishing Co., 1942).

乙式：“篇名”，刊物名稱(用斜體字)，卷數(用黑體字)，頁數(出版時期)。

“Dust Explosions”, *J. Chem. Education*, 20, 33 (1943).

本書祇譯‘書名’，或‘篇名’，其他悉錄原文，藉便查檢原本。

(6) 原文間有語焉未詳或爲國人未易習知之處，特於欄外附添‘譯注’，以供參考。

(7) 原書間有印刷上的誤植，凡有所發見，均經一一代爲訂正。

(8) 排印科學書籍，當然以自左而右橫行爲上。惟版式方面，過去多未能盡合理想，所謂‘字裏行間’，應空者不空，不應空者則又亂空，前後文字既失貫串，式樣亦嫌蕪雜；至於標點之任意標於行首，甚至視爲文字獨占全行，尤屬不合情理。本書得中國科學公司印刷所諸友之助，排植時不憚煩勞，盡量改善，至爲感幸。作者從事於出版界者，垂二十年，向抱印刷亦需科學化之主張，今於此書，一旦得獲實現，衷懷愉快，活躍於紙上矣！

(9) 譯印本書時，長子鴻達，三女華始終合力參與，次子鴻陸間亦助草初稿，我輩盡屬忙裏偷閒，付印時間又極匆促，有待斟酌之處自屬難免，悉心修訂，惟有俟諸來日。

三十六年九月

薛德炯

第五版原序

在本版中，基本原理的講述，均經短縮而簡化，留出篇幅，以供討論種種工業的應用。舉凡與戰時密切有關的無數題材，如：金屬的銲接；食物的脫水；真空中的大氣；工業氣的來源；苯胺氣的合成；使用砒與磷的工業；水的軟化與保儲；最熱學與燃料；發動機燃料；潤滑劑；內燃機中的燃料，液潤劑及清淨劑；炸藥；愛麗物，合成的彈膠物；速硬水泥；高強水泥與混凝土；輕金屬與其合金；鐵與鋼；腐蝕；鋼鐵等，一切新的資料，無不吸收並著，詳加闡述。

本書以前各版本，均經多數教師不吝批評，前移垂三十年，裨益於第五版的改善者良多。尤以 Kansas State College 的 W. A. Van Winkle 教授詳加指示，復就原稿通體檢閱，使本書立論得適於學習工程學者的閱讀，Chesmen A. Lee 先生亦給予我助力，使本書更適於進修化學工程者所準備的階梯。理合誌謝。

H. G. D.

Lincoln, Nebraska

1943年10月

初版原序

關於普通化學的大學教程，隨其內容及開發方法的不同而大相逕異。有的，純以紀實方式，一種一種的元素，一種一種的化合物，接續着講述，有種種如數家珍者然。有的，都大部偏重於化學在工業上的應用。有的，甚至，因學生已略受化學的陶冶，故都祇就普遍的原理而論究。

教程的普通內容，縱使均按種種一定之比例而編列時，其前後混編的情形，仍可大有不同。有的好比以紀實化學 (descriptive chemistry) 作溶劑，而將種種普遍原理，種種工業應用溶於其中所成的真正溶體 (solution)。類此的教程中，論及酸類分段的分離，則以磷酸爲口實，論及滲透作用，則記亞鐵氫化銅的遭遇。其他編制的教程，則組成成分僅具低級的分散度；有時且竟成粗粒的混合物，一經機械的手段便易使其分離者。

初步教程的內容上，或其開發方法上，有此種種極大的差異，誠堪引爲遺憾，但亦足以反映經過如此陶冶的學生，其所需要者實人各不同。以故，本書特別致力於具備融通性 (flexibility)。其目的在鼓勵教師得配合學生以往的所習及將來的需要，按照認爲最佳的順序，循循善誘，教其所欲教者。

要成就這種結果，若將種種普遍原理分章編入，且不因記載個別化學純質及其於工業上的應用，而篇幅盡爲切割者，似屬最好。本書中無數參考資料，前後交相呼應，乃所以鍵結偏於理論的各部分與可供例解普遍原理的紀實材料者。這種交相呼應的參照，既可無廢挂一漏萬，亦不因教材編列順序上的變更，而致難於理解。

先前的資料若爲了解一項題材所必需者，則對初學者，應儘量給以確切的指導，俾能溫故而知新。

本書所才高及的事物，深盼讀本書者得能予以體會。大多數之教本所容教材每嫌過多，大部屬於專攻化學者方應修習的「純」無機化學教程。本書對於偏狹的(博物館陳列品式的)資料，如溴化氫(hydrobromous acid, HBrO)，三氯化磷(phosphoryl chloride, POCl_3)，氫氮酸(hydrazoic acid, HN_3)，以及各種有色無機鹽類，尤長編目等全行割愛，省出篇幅以闡述富有生趣的題材，如氫離子濃度與其應用，電化學原理，物質的結構之類。最末所容舉的題材，往往留作一種事後的思考，編列於殿末的一章中，俾學生得循以研習氧化與還原。

雖然，尚應重言以聲明者：如此導入的題材，範圍寬廣，故爲適應於各院各系學生的需要，則另訂資以施教的種種方案，比予另行選擇更屬必要。本書紀實的各章次序，與通用者無所異，但可依照實驗進度表而另行變更。

各章之末所附習題，須特加識別。其中所載，有許多對於平均程度的學生，或嫌太難，對於能力優秀，超出平均程度的學生，則有助益。修習本教程的學生成績優良者，得令其索解此類習題以展其所長。每一初年級中，時有少數學生，其成績亦較已受一年訓練的學生者爲優。具此才能的學生值得另眼看待。教本中若容較難的資料足以促其奮發，則其學習趣味更易持久。所有同班學生亦受其影響，對於化學所論體會得更深切，對於化學在科學中的地位亦得更行重視；因爲過於簡化的教本，讀者或許亦可獲得不完全的見解也。

對於未曾修習高中化學教程的學級，最好不先講授更較普遍的

或理論的題材，須待學生已習知紀實化學的尋常事實之後，始可教學。此類學生，修讀最初部分時必須安步前進，並略去教本中大部的最難部分。第一學期的末月，定為紀實題材的復習期，以前所略去的理論部分，即於此時補授。

在另一方面，對於初步化學教程，已受良好訓練一年者，則可將紀實教材迅讀一通，而以其餘時間專讀初學者曾略去或壓後的題材。至於未曾修習高中化學學程者，其普通復習的次數，須多於已修習者，如此則至第二學期中途，兩班學生的進程，庶可約略相等。於是本學年的功課，即以重要的普徧原理的復習（目次後有表列示），或從事於研究特種題材大致極有用於學生的將來工作者結束。關於金屬的紀實化學，普通有不少可以省略，但為着種種普徧原理的玩索而可用以更使生動者，則不在此限。

總之，本學程開始雖不妨偏重於紀實，但在末期必須特別着重於普徧原理的研習。即對專攻化學的學生，初步學程的目的，與其謂為授予知識，無寧謂為揭發見地。化學上的種種事實，僅祇如原料而已，融會綜合，在乎其人。

H. G. D.

Lincoln, Nebraska

1923年5月28日

致用的化學

(短期學程所用的題材)

下表所列乃以供短期學程選材的參考，為儘速造就的學生致化學於實用而設計者。本學程中側重種種原理，實驗方法，以及計算方法，非偏於元素及其化合物的紀實化學。在二十四星期內即可修畢。若輔以十二星期的實驗室工作，藉以研習最重要的元素及其化合物的反應，即可得化學的梗概矣(下略)。

學生修畢此處所概舉的功課，便會有良好的基礎，本學年中其餘三個月內任何所願研習的題材，均得憑此以進修。

章次

- 1-4 初步學習, §§ 1-42
- 5, 6 氧與燃燒, §§ 43-65
 - 7 氣體的性質, §§ 66-77 80-83
 - 7 大氣, §§ 85-92
- 9 水, §§ 102-115, 119-122
- 10 液體及固體, §§ 123-127, 130-140
- 11 元素, §§ 146-150
- 12, 13 電子; 原子的結構, §§ 151-156, 160, 161, 163-171
- 15 氮, §§ 186-189, 196, 198-201
- 16 酸類, §§ 202-212
- 17 鹼類及鹽類, §§ 218-229
- 18, 19 滴定; 氫離子濃度, §§ 230-234, 235-240
- 20 氯, §§ 248-254, 259-261

章 次

- 21 氧化與還原, §§ 262-269
- 29 反應率, §§ 365-367, 370, 371, 376, 377
- 30 化學平衡, §§ 378-388
- 31 溶液, §§ 389-393
- 36 燃料與燃料值, §§ 56, 190, 455-457, 472-475, 477, 479-481
- 37-40 有機化學, §§ 467-471, 476, 478, 485, 486, 488-491, 491-498, 513-521
- 48 電化學, §§ 270, 625, 626, 628, 630, 631, 633, 634

目 次

章	頁
一 化學何所論	1
二 物質的一般特性	13
三 化學變化的定律	27
四 符號,式,及方程式	33
五 氧	48
六 燃燒的研究	60
七 氣體的通性	83
八 大氣	109
九 水	132
十 液體的通性	156
十一 元素	183
十二 電子與輻射能	196
十三 原子內幕	211
十四 放射現象 核的轉變	221
十五 氮	237
十六 酸類	258
十七 鹼類及鹽類	278
十八 滴定,當量,法定量溶液	295
十九 氫離子濃度	304
二十 氨及其化合物	321
二一 氧化與還原	340

二二 鹵素	358
-------	-----

附錄

- A 米制單位
- B 溫標
- C 很大的數值與很小的數值的運算
- D 各種的精密階次
- E 水的蒸氣壓
- F 幾種普通氣體的性質
- G 電離常數
- H 若干重要的合金
- I 金屬與合金類對於化學試劑的抗阻
- J 燃料值

四位對數表

鹼類與鹽類的溶解度表

週期表

壹

化學何所論

1. 化學——質料的研究 宇宙所賴以組成的萬物，總名爲質料 (material)。鐵，質料也，水，質料也，玻璃(當然指各種玻璃而言)，亦一質料也。每種質料各有其資以鑑別的特徵(或稱爲它的性質，property)，藉此得從種種別的質料中予以辨認或予以分離。如鐵在溼空氣中有生鏽的性質；水有將糖溶解的性質；糖有被水溶解的性質；玻璃有脆而透明的性質。

注意：大小，形狀，重量，都不是質料的性質，祇不過是各樣物件 (object) 的屬性 (attribute) 而已。

研究質料，化學與物理學如唇齒的相輔。這兩種科學息息相關，讀化學者，設於物理學無相當的熟諳，便難深造；讀物理學者之於化學，亦然。在二者的種種應用方面，何處舍化學而言物理，或何處舍物理而言化學，殊難具言所在。

粗率地講，物理學所論，爲(1)物質 (matter) 與能 (energy) 的通性，以及(2)經過所謂物理變化 (physical change) 所生的事項 (物理變化即質料在其中全不改變，亦即不變爲與開始所存在的質料迥異的別種質料者)。

對着上文來講，化學所論，主爲(1) 質料彼此鑑別所資的種種性質，以及經過化學變化 (chemical change) 所生的事項 (化學變化即質料在其中變爲前後全不相同的質料者)。除了化學家，誰曾猜想食鹽得分爲綠色的氣體與銀白色的金屬？誰曾猜想兩種無臭氣體，氮與氫，會化合而成氨？誰曾猜想尋常的空氣與水得變爲硝

酸？誰曾猜想煤渣(tar)含有得變為染料及香料的種種成分？

這樣徹底的變形，質料所有的性質在其中全被改變，因而獲得全不相同的質料者，統稱做化學轉變(chemical transformation)，化學變化，或化學反應(chemical reaction)。

2. 化學之為藝術。 化學之於鑑定質料，分離質料，轉變質料，就施行此類手續於一定的用途來講，不啻一種藝術。史前的人，習知了用受範的黏土範成的器皿，放在火中加熱，得使永久硬化；習知了種種毛皮得用石灰去毛，再轉製成革；習知了食物經烹調後，得使更覺適口，當時他已在化學藝術上得其端倪。凡會烹調菜肴，升發爐火，樹植園藝，肥飼牲畜，或混和灰泥的任何人，通常都不知不覺地顯現出化學的技巧來，——因為這幾項職業中的每一項，都選用種種質料以供成為新質料的轉變，每一新成質料理應給以新的名稱，蓋與原初的質料不同也。

不論誰何，凡是對於化學的實用——換言之，對於不啻藝術的化學——極感興趣者，就須把關於種種質料及其性質的見聞，彙集於五大綱領之下：

1. 若何的性質是供特定用途的質料所需要。例如，用於飛機的翼上的，用作截鋼的工具的，染制服的染料的，或是外科小手術上用作局部麻醉劑的。

2. 若何的質料能具(或幾具)各種所需協合的性質。例如飛機的機身該用輕金屬合金的薄版來造呢，還是用酚製樹脂(phenolic resin)所膠合的夾板(plywood)來造呢，還許是用透明的受範質料來造呢？這項結構或任何別項工程結構，其設計上的每一步驟，都需要運用靈活的化學智慧。

3. 所有種種質料，怎樣得將其所具性質，些微地或深邃地改變，

以使其適合於特種用途。例如，鋼的性質，藉着淬火(quenching)或退火(annealing)，怎樣得將其改變，使其更韌更强呢 (§ 614)？炸藥，怎樣得令其對於激動不太敏感呢？從尋常空氣中取得的氮，怎樣得使其與氫化合，以造出氨來；氨，又怎樣得變爲硝酸，以供用於染料及炸藥的製造呢？

4. 所有種種質料，怎樣得加保護以抗性質的漸變，不致遭及終行毀損或破壞的轉變。鐵及鋼的生鏽，合金被酸類或鹽霧(salt spray)的腐蝕，紙及織物，因露於空氣及日光下的變脆，木材的腐爛，橡皮的破裂及變軟，混凝土受流水的蛻解，反復應變的金屬因“疲乏”(fatigue)而漸起的弱變，凡此種種，都須盡力設法加以防止。一國的國防有賴於保護結構材料不讓慢慢惡化者，亦匪淺鮮。

化學藝術的爲用，在新資料的創造，新資料的應用於新用途，以及其應用時的保護上，真不勝枚舉。不僅是工學，即如藥學，醫學，農學，亦都有賴於化學藝術的爲用，因爲活的植物及動物所完成的質料的轉變，都受同樣的原理所處治，此等原理之重要性，與在工學上同。

除了上述化學藝術的爲用外，尙得加列第五項，這乃有助於其他各項者：

5. 種種不同的質料，在自然界或工業上遭遇時，怎樣得將其鑑定，彼此相混雜或化合時，又怎樣得將其分離。鑑定(identification)是分析化學(analytic chemistry)的工作。它爲着工程，爲着製造，提供種種方法，凡是各種意想的原料、成品二者的純度及品質，均得據以試驗，據以管制。任何的東西，從專利的醫藥以至稀有的礦物，殆都可委託富有資歷的分析化學家，獲取十分精確的報告，得知其中含有若何的種種質料。但是每一分析家各有其專長，長於礦物者，對於醫用的物質，除有很模糊的觀念外，不應期其

再更清楚。要知世界上隨在都是質料，種類之多，爲數無量，一個人，縱肯勤勞，對於質料，除了熟習其中很少數的性質外，決不能希望單獨精通其多方面也。

3. 化學之爲科學。因爲應得鑑別的質料，爲數無量，設不能將其簡化，把天然的及工業的質料，類分爲有關質料的屬類，則化學便將無所措手，而前途絕望了。各種金屬具有若干種性質(§ 141)，與非金屬顯然有別，故得歸爲一類。凡列入酸類的物質，都公具若干種性質(§ 203)，故得與列入鹼類的物質作鮮明的對比。任何一種醇的種種性質，粗率地想，至少總有幾分化學行爲得認爲是一般醇類所有者。

靠着如此將質料類分爲有關質料的屬類，實即靠着將所有各種的事實類分爲有關事實的屬類。古代的化學藝術，其中有許多在歷史的黎明以前卽已肇端者，漸漸地合一起來，互相關聯成爲化學的科學。這門科學所論，爲(1)將化學視如藝術時實際上觀察所得的事實，予以關聯及解釋，(2)獲取新的事實，似於說明已知事實上證明爲有用者，(3)闡發普遍的見解，以說明多種多樣的事實，也許不易認爲相關者。

要言之，化學的科學是關於質料變化的思維法，以助吾人了解預料，管制之者。它在質料的運用上，供給指導的知能。這是現代化學對於人類福利及前途的主要貢獻，新質料的發見還在其次。我們所處的時代，並不因所有的質料多於古代所已知者，而有所不同，主因還在會將所有的質料運用得更聰明，所以有別。

4. 認化學爲科學的主題。化學的認作科學，與化學的認作藝術，其主題截然不同。這是因爲化學主在從事於通論與明釋，而藝

術則止於實行。但是不論何人，不要以為化學的科學，不及化學的藝術，如冶金⁽¹⁾，鞣皮，染色，陶瓷⁽²⁾等工業那樣，顯然有實用。要知事實適得其反。這些古代的化學藝術，都是在歷史的黎明之前，慢慢地發展的，其間經過幾許的歲月，無從稽考。但因古人所用的方法，所得的結果，他們未曾加以解釋，所以仍還漠不相關。爲此之故，幾千百年慢慢的經驗所換來的技巧，慣常全行失傳，有用的藝術，許多趨於沒落而被遺忘，於是或許重行發見。

種種化學的藝術，成爲互相有關，成爲一體，成爲得解，祇是兩世紀以前，化學的科學肇端之後的事。於是其中的任何一種進步，每會引起其餘各種亦有進步。各種方術(recipe)，不尚盲從，關於質料的性質及變化，改採有規律的思考，有用的藝術因而不再有被人遺忘之虞，且更因此而推進，建樹豐功偉績，爲前幾世紀人所未夢想者。

化學的認作科學，有兩大主題：

1. 要解明各種質料何以會有所具的性質。鎳何以會抵抗腐蝕，橡膠何以會有彈性，一氧化碳何以會有毒？解明性質，則使吾人於其爲有用的性質時，從事於搜求或創造別種具有這些性質的質料；或於其應加避免時，從事於將其改變或管制。

2. 要研究與化學特別有關的種種質料的變化，以圖決定若何的變化以及在若何的狀況下爲可能。鉛得變做金嗎？澱粉，甚至於鋸屑，得變做糖嗎？石油，或其中所含的質料，得變做醇嗎？空氣與水得變做硝酸嗎？這幾個問題中，第一題的答案是‘否’字，或至少是‘尙未’。其餘諸題的答案是‘然’字。隨即便要尋問：依據若何的方法，以及在若何的狀況下，得使發生這樣的變化。要回答這

(1) 冶金(metallurgy) 是從金屬的礦石獲取金屬的技術。

(2) 陶瓷(ceramic)，即有關於黏土的技術。

種關於所有可能的化學變化的問題，是化學的科學中主要事項的一種。

5. 化學的原理或定律。 自然界或工業上所遇到的質料，其無數的變化，無法將其全行個別地研究。其中千變萬化實在太多了。所以改換方針，想法找出適用於一切變化（不論何處所遇到的），或者至少適用於定型的一切變化的普徧原理（general principle）或科學定律（scientific law）⁽¹⁾。例如，我們發見種種化學變化，縱使其中變形質料的性質全行改變，但其總重量則始終不變。這是質量或重量的不滅原理（Law of Conservation of Mass or Weight）（§ 26）。我們又察知密閉於壓力下的氣體，若其溫度保持不變，而將壓力增大，則其容積常循幾近相同的比例而減小。這是 Boyle（波義耳）氏定律（Law of Boyle § 76）。

如是，則關於個別質料以及質料的個別變化的無數事實，全在少數重大的定律及原理之下受到先導。讀化學者，應將注意力集中於定律及原理上，不應散費於個別的事實上；不過我們並不否認化學事實整集於我們的內心，則於我們主要關懷的事項——定律及原理——的運用上，會有裨益。

6. 科學的理論。 化學的科學，以及任何科學，都致力於將種種事實類分而聯繫於少數普徧定律或先導原理之下。但還不是就此而止。定律祇謂種種事物常如此這般地發生，或會成若何的結果。心智上自想尋求其所以然。因此科學便想解釋其定律，一旦對於若干定律獲得說明，自是愉快。定律的這樣的說明或解釋，統稱做

(1) 科學定律祇是關於咸信為常存於一起或成一定相關的事物的簡明概述。科學原理一詞，其意義大致相同，惟記述得不太謹嚴，將其表示為數學的方程式，亦較難能。

科學的理論 (scientific theory) 或學說。

科學的理論，對於擬加解釋的事物，大致常採詳盡記述的方式。記述一種過程，詳及其連續各步驟中所發生的經過，迄乎所得觀察的不變的結果；記述物質，則謂為成自所謂分子的小質點，並及所具會使物質行其所行、為其所為的性質(就吾人所能知者)。記述熱，則謂為分子的運動，因此得更易了解所有各式的能，傾向於變為熱能的所以然；記述電，則謂為由小而個別的負電荷所謂電子者所成，設想其所具性質，足資以普遍地解釋電的現象。

希臘文中，‘theoria’一詞，意即‘內視’；理論的見地乃是令人能審視事物的表裏，以得其真實的內在本性者。種種理論，如能確切了解，纔是人所能有的最合實用的見識：

1. 理論以普遍的見解與每一定律聯合，能助吾人將其記憶。
2. 定律的孤獨存立難以確切了解者，理論得使其間相互的類緣 (relationship) 清明，因而領悟其更深的意義。
3. 理論會提示要進求種種發見所循的新方向。

科學的發見都不是僥倖得來，乃是對於新的事實，新的定律，受着心智運用理論之先導，所作系統的探索的結果。這是科學的研究 (scientific research)。

7. 化學的分類。化學的的進步異常迅速，不論誰何，終其一生決無能治其全部的希望。故每一化學家專治化學領域的一部門，並與研究其他與化學接壤的科學者協力合作，以期利用多方的結果。

關於鑑定的化學問題，進展異常順利，千差萬別的物质，已經明辨且經列舉並及其主要的特徵者，為數不下七十萬種，凡此均編入紀實化學 (descriptive chemistry) 的記載中。對於分離方略的探

索，已得分析化學(analytical chemistry)上多種多樣的程序，俾治化學者循着系統地前進以求出物之爲何質所構成。由一種物質轉變爲他質的方略及狀況的研究，結果得有成千論萬的新種物質。這是合成化學(synthetic chemistry)，其所論產物爲含碳者，歸入有機(organic)類，不含碳者，歸入無機(inorganic)類。

此外，還有理論化學(theoretical chemistry)，一稱物理化學(physical chemistry)。這是注重所以處治物質轉變的普遍原理或科學定律者。物理化學的目的，在考求事物轉變何以發生的理由，故在此園地中每一發見，雖若與日常事物漠不相關，恆易得有意想不到的實用結果。

讀者自此開始攻讀本學程，祇能對本科目泛廣的輪廓瀏覽一過——所得化學知識，好比初入大學者，整個下午周遊全校庭園，略識門徑罷了。本教科書現以普通化學(general chemistry)爲名，內容亦與名相稱。讀者讀這樣的學程時，仍宜把握科學精神之所寄，體認化學在文化演進上所負重大的使命，以及想像其將來的發展大分所循的趨向。

8. 化學之於職業。讀化學者，大多於本科頗感興趣，因其於其他職業上，能有貢獻，或因其於迎合現代精神的任何教育方策上，亦是重要的一分。化學與工業及生活方面頗多接觸，故熟習化學者每因不易登峯造極，得有種種機遇，轉而從事於其他發展。許多化學科畢業者，每多就業於化學工業的銷售機關。有的供職於化學工業的製造部門，或充工程部門、註冊部門的助理。大多數的化學家，無疑地，爲着種種工業，仍舊從事於原料，居間產物，以及最後成品的物理試驗及化學試驗。他們能供給確保贏利的化學的管制法。其中多數又能於製造過程中，基礎穩固的動作突然失常

時，所起種種間歇的紛擾，施以急救。

此等工作範圍之外還有化學研究的園地。多數的化學研究仍循着現時實施所獲的線索，致力於過程及出品的改進。但規模較大的法團所進行的研究，期能開發新的出品及手續，爲與現所已知的根本上不同者。化學研究，欲求成功，須於化學的基本原理，先有廣泛的了解，而於物理學及數學，亦須受多年嚴格的訓練。

9. 化學工程。化學工程師乃係運用化學原理以達成大量物質的轉變者。他必須知道化學變化，需要者如何得使發生，不需要者如何得加防止的適當狀況。他必須懂得質料的強弱，及其對於化學試劑腐蝕及毀壞的抵抗。他對於研磨，混合，捏和，蒸發，過濾，乾燥大量質料，必須明曉種種方法，原理，及用具。他對於電能在工業上的主要應用，機械學的原理，以及處理熱的變移及使用有關的定律，亦須一一熟悉。物理學及工程學，於其教育上既如此繁重，故化學工程師每感其所受化學訓練，反形短缺，但其所施於工業的見解，以及他種有用的見聞，概非專攻化學一科者所知也。

化學與化學工程學的進步，均同樣迅速，故祇有絕頂聰明者方能與本門中任何極大的部分隨時所起的變化保持接觸。補救之道祇有專攻。許多化學家從事專攻，但嫌過早，以致不能獲得完整的教育。因而他們於其職業方面，失卻施展才智，活潑從事於一般社會事業的機會。

10. 化學的修養接觸。研究化學，有時不止是實地學習有用事物的機會。不止是學習正確理解習見質料的性質，或日常生活的化學事項的機會。其更廣大的使命，乃在說明科學方法的涵義，以及科學的如何獲得進展。

此外，許多學問初看似與化學無關，其實頗多接觸。展開傳記與歷史，如能於其字裏行間，加以玩讀，則隨在皆有化學的參考資料；以旅行為娛樂者，如略具化學知識，更足以消遣旅途的沈悶。例如 Versuvius (維蘇威) 巖窟中沈積的硫塊，博物院中的琉璃質圓珠，日本山腹上的紅茶盆，中國沿海的鹽場，菲律賓的檳榔果——凡此都有其化學過程，在讀過化學者看來，都足增高玩索的趣味。

少許科學知識，便足左右吾人對於與科學事物疏遠的學問的見解，這是真實不虛的事。讀化學者自會知道地球上一切資源的地理分布概況，故更會易於了解歷史上大戰事的幕後種種經濟的活動，以及明白簽訂盟約時所施手腕的影響。

因此，我們若於化學祇作簡要的研習者，則所期望的進益，都是間接的進益。增進享樂所需的資格，使我們所處的世界更有生趣，對着當前的重大問題有更合理智的態度——凡此都是平均發展的教育中的副產物，與其他學問有相當關係的化學，固亦包括於此種教育中也。

習 題

汝怎樣細心而有效地閱讀？ 試答下列問題來自行省察：

(§ 1)

1. 試明辨‘質料’與‘物件’。
2. 試解釋‘重量’不是性質，而單位容積的重量纔是性質。
3. 用自己的言詞，試解釋‘物理學’與‘化學’的異點。
4. 下列各事，汝會將其類分為主屬物理學或化學否？
 - (a) 材料強弱的研究。
 - (b) 從木材或煤產製氣態燃料的研究。
 - (c) 處治熱的傳遞的定律的研究。
 - (d) 種種質料隨遞增溫度而起的相對膨脹率之測定。
 - (e) 金屬抗拒腐蝕的保護。

5. 試明辨‘改變’(alter)與‘轉變’(transform)。
(§ 2).
6. 試名舉史前的人所闡明的工業數種，須明指質料轉變上的技巧者。
7. 試舉出數種買賣或活動，有一部分倚於化學知識而不自覺者。
8. 完成視化學為藝術的五大要綱若何？
9. 吾人是否常樂意於質料的不斷前進的轉變，或是有時願意將其抵制或防止？試舉其例。
(§ 3).
10. 藉助於本書的索引，試列舉若干性質足將金屬與非金屬作鮮明的區別者。
11. ‘化學藝術’的意義若何？比了化學的科學是否較舊或更新？
(§ 4).
12. 汝以為科學是對於新質料或新發明的有意識的探索，還是科學的思維法的副產物？
13. 試明辨化學的科學與化學的藝術之區別。
14. 試先界說化學之為實用藝術 (§ 2)；再界說化學之為科學。
(§ 5).
15. 科學的定律若何？試述適用於化學轉變的定律。
(§ 6).
16. 試區別定律與理論。
17. 在若何的意義上，理論比了定律更廣泛或更普遍？
18. 試解釋“定律所以摘要，理論所以解釋或支配。”一語的涵義。
(§ 7).
19. 化學的種種分支，汝以為那一種在能更行進步之前，期待着其他各支的合理的發展？
20. 汝能想像植物學的分支，即園藝學(horticulture)，是與合成化學相當否？
(§ 8).
21. 試指出從事於化學工業的法團發起化學研究的目的數種。
(§ 9).
22. 化學工程師的訓練上認為應知部分的各條項，何者應歸屬於物理學的事項，化學的事項，或主為機械或設備的詳盡研習？
(§ 10).

23. 汝以爲學生的趣味多集中於他們以爲有實用的事實否？這項偏見何以是障礙？

24. 研究沒有實際應用的學問，有無理由得認其爲正當？

貳

物質的一般特性

11. 質量。個別的物體(物質的部分)各有一定的質量(mass), 質量得據下列二點來量度:

1. 據物體的重量(weight), 在地面上任何一定地點, 與質量已知的另一物體的重量相比較。

2. 據欲使物體在特定時間內得特定運動率所需之力(force)。

質量每謂為所以量度物體中‘物質之量’者。這種說法不過是說大的物體的質量, 常知是其所有各部分的質量(分開量度者)之和。它並未說出質量的量度法, 所以不是質量的完善定義。質量切不可與質塊(bulk, 會占有空間者)混淆。

為簡便計, 物體的質量得衡取其重量來量度, 故質量通常即用表示重量的同樣單位(例如[磅]或[克])來表示。但物體的質量乃固定而不變者, 而其重量則不然, 設從山頂下移, 或從地球的赤道移向兩極, 則隨地球引力的遞增而些微增大。

(習題 1-3)*

1

12. 米制單位。全世界的科學工作, 都已採用米制(metric system)的單位。試先熟諳最普通的字首: 仟(kilo-) = 1000; 釐(centi-) = 1/100; 毫(milli-) = 1/1000; 微(micro-) = 1/1,000,000。再行熟諳下列八種常用的米制單位的近似等值。

(1) 此指章末所載編有題次的習題。遇有這類參考資料應即暫停修讀工作, 先作所指定的習題。祇有如此纔能確斷所研習的題材是否貫通。

長 度

1 [米](m) = 39⁺ [吋](in.), 略大於 1 [碼](yard).

1 [釐米](cm) = $\frac{1}{100}$ [米], 約 = 0.4 [吋]. (這是最重要的長度單位.)

1 [毫米](mm) = $\frac{1}{1000}$ [米] = $\frac{1}{10}$ [釐米], 約 = $\frac{1}{25}$ [吋]

重量或質量

1 [克](g) 約 = 常衡 $\frac{1}{28}$ [兩]. (美國的或加拿大的‘五分’新幣重 5 [克].)

1 [毫克](mg) = $\frac{1}{1000}$ [克]. (大小最普通的郵票每個約重 50 [毫克].)

1 [仟克](kg) = 1000 [克], 約 = 2.2 [磅].

容積或容量

1 [升]或 1 [立](l) = 稍大於美制 1 [夸脫](quart).

1 [毫立](ml)或 1 [毫升], 約 = $\frac{1}{80}$ 美制流體[兩]. 這是在 4°C 真空中權得的 1 [克]的水所占的容積. 若不計較誤差, 得認為與 1 [立方釐米](cm³ 或 cc)相同.

凡欲明辨[毫立]與[立方釐米]間的區別者, 如能領會下述, 自有助益; 即化學實驗室中所用的燒瓶, 滴定管(buret), 滴液管(pipet), 以及其他種種容積的儀器, 常經觀測其所容的水重而確加校準, 故都照其所能容的[毫立]數正確地標定. 至於形狀規整的固體, 或形狀規整的匣, 曾經據其量得的三維(measured dimensions)而算出其容積者, 則講究其容積, 應用[立方釐米]來正確地表示.

上面各段所述近似的等值, 用於本章之末所附的問題已夠準確.

更需精細的值，或少數導出單位，可參閱附錄 A。

種種溫(度)標(temperature scale)的定義見附錄 B。

13. 簡寫。普通的米制單位，讀者應熟諳所公認的簡寫法，是為至要。‘每’(per)字得用‘/’或於指數前冠以負號來表示。譬如‘每秒幾米’簡作幾[米/秒](m/sec)，或幾[米·秒⁻¹](m sec⁻¹)；又‘每平方釐米幾克’簡作幾[克/平方釐米](g/cm²)，或幾[克·釐米⁻²](g cm⁻²)。名舉單位時所用‘每’字不止一次時，則最好用負指數來表示。例如，‘每秒每平方釐米幾克’，最好簡寫作[克·釐米⁻²秒⁻¹](g cm⁻² sec⁻¹)。此外的例見附錄 A。西文的簡寫中除[吋](in.)字之末尚保留一(.)外，餘均通行省去。

(習題 4-12.)

14. 密度與比重。質料的密度(density)，乃質量對容積之比；換言之，乃單位容積(液體及固體，通常為1[毫升]或1[立方釐米]，氣體通常為1[立])的質量(通常以[克]計的)。例如1[仟克](1000[克])的黃銅約占119[釐米³]的容積，故其密度約為

$$\frac{1000 \text{ [克]}}{119 \text{ [釐米}^3\text{]}} = 8.4 \text{ [克/釐米}^3\text{]}$$

試察[克]數除以[立方釐米]數，則得每[立方釐米]的[克]數。

一種質料的密度，與別種質料者相較而得的相對密度(relative density)，稱做它的比重(specific gravity)。比重乃二種密度之比。將黃銅的密度(8.4[克/釐米³])與水的密度(幾近1[克/釐米³])相較，則黃銅的比重密近於

$$\frac{8.4 \text{ [克/釐米}^3\text{]}}{1 \text{ [克/釐米}^3\text{]}} = 8.4$$

試察每[立方釐米]的[克]數，除以每[立方釐米]的[克]數，則此等

單位的名稱都消去，而所得的結果(8.4)祇是不名數。

任何質料的以米制的單位計者，若與 4°C 的水作比較而求其比重時，則其除數為 1 [克/毫立] 或 1 [克/釐米³]，是以其結果(比重)為與密度相同之數。這種結果，在習常用 4°C 以外別種溫度的水作比較時，所得仍很逼真。以英制單位計者，所表的密度與比重當然是大不相同的數目。

(習題 13-16.)

15. 維。 依據量度密度或比重之類的數量所用之維(dimension)，得明瞭：將其界說的種種較簡數量或較簡單位，來乘方所達之幂式。例如，任何定形物體的容積，與任何定長的或直徑的立方成正比。所以容積得謂為具有‘長度立方’的三維(例如，[釐米³])。於是密度，因其為質量對容積之比，故具有‘質量除以長度立方’的諸維，因而得用[克/立方釐米] (g cm^{-3}) 來表示，這是與[克/毫立] (g/ml) 幾為相等者。但我們曾謂比重乃二種密度之比，因此單是數目，所以無維(dimensionless)。

凡‘量’須加算或減算者常須具有同維，其須乘算或除算者則無須如此。

凡所量度的量之諸維，不僅告知我們用以量度的單位若何來名舉，且又指出米制單位與英制單位交相換算時，必須使用若何的數字因數，以及此等因數的若何幂次。

(習題 16.)

16. 物理性質對化學性質。 關於用以鑑定不同質料的種種性質(資以鑑別的特徵)，以及附帶地決定任何質料所可置用的場所，我們已有所講述。物理性質(physical property)都是可以觀察

或測定的性質，不致將定種質料轉變或希圖轉變為別種質料者。其中包括我們五官所得直覺的習常的性質：色，臭，味，以及比重等。別種的物理性質，尤其是工程方面重要者，均得施行試驗或量度。相對硬度，導電性，導熱性，熔點，抗牽強度，延性等都是其例。

質料被溶解於水，或別種溶劑中時，如果此質料進行溶解中並不起化學的轉變，則其度量 (capacity) 通常亦歸入物理性質；是以我們得將其溶劑蒸發以收回原溶的質料。

質料的化學性質 (chemical property) 都是與其進行轉變為別種質料的度量 (或缺乏度量) 有關的性質。譬如，鐵觸及溼空氣，有轉變為鐵鏽的化學性質；煙草的有機質，與空氣中的氧結合，有轉變為不可見的種種氣體，煙，及灰的化學性質；蘋果汁中的糖分，經發酵，有轉變為醇及二氧化碳氣的化學性質。

老練的工程師必熟知許多不同質料的種種最重要的性質——不僅知抗牽強度及硬度之類的物理性質，且又知決定質料對於生鏽或腐蝕能抵抗毀損的化學性質。醫師對於醫藥物質的物理性質及化學性質，凡資以決定其在人體器官上的作用者，亦同樣地必須一一熟諳。

(習題 17-19.)

17. 混合物及溶體。 將兩種或多種質料混在一起時，能否進入化學轉變，均未可知。其能者，變成一種或多種與原初所用者迥異的質料；其不能者，則質料僅仍混在一起，這稱做 **混合物 (mixture)**。混合物中的質料，均稱做 **成分 (ingredient 或 component)**。

各種混合物的性質，及其化學組成 (chemical composition)⁽¹⁾，

(1) 質料的化學組成乃所以記述其同一性及其中所含較簡質料 (特指元素, §21) 的相對重量者。

通常均隨其混合成分所按的比例而變更，成爲其成分的各性質間的居間的(intermediate)。玻璃卽是好例。它的幾種主要成分，含量不定。若干種特製玻璃，如用於望遠鏡中者，且含有不見於尋常玻璃的成分。玻璃的種種物理性質——密度，硬度，色彩，軟化溫度等——均隨其組成的不同而異。

有些質料經隨時檢察卽易辨認爲混合物者。未篩過的麪粉，普通園地的土壤，大多的建築石料，都是其例，蓋因其中的各種質點，肉眼卽能辨別：如澱粉顆粒間的麩皮片；與腐爛植物碎屑混雜的砂粒；以及各色的結晶質點，等是。有些混合物非用高度顯微鏡細察不能辨認者。牛乳便是一例。由肉眼看來，確呈均態(homogeneous)⁽¹⁾；但在顯微鏡檢視之下，則見爲牛酪脂肪的細滴懸浮於水狀流體中所成。還有種種混合物(膠態分散物)所含各種質點，縱用最好的顯微鏡來檢察，猶嫌過小，但藉助於超顯微鏡仍得辨認(§ 421)。

此外還有種種混合物，經過一切的試驗，總是全呈均態，但因其各種試樣性質的互異，實際仍爲混合物。這樣的混合物特稱做溶體(solution)⁽²⁾。廣義地講，溶體是外觀上呈均態的混合物。空氣，糖或鹽的水溶液，各種玻璃，或玻璃狀礦物，都是其例。因此可知溶體不必定爲液體。

因溶體爲混合物，故其組成及性質，得藉變更其成分混合時所按的比例，而不知不覺地變更。故於任何一種溶體，欲得兩種樣品，其組成爲全同者，或其性質十逾八九全同者，實屬大難。

(習題 20.)

(1)均態，卽種種性質通體齊一，是以質料的各部分，無一能辨出與其他任何部分有所不同者。

(2)[譯注] 'solution' 慣作'溶液'解，今從廣義作'溶體'。惟於溶劑爲液體者仍作'溶液'。

18. 分離混合物的成分。將混合物分離為其成分，有時甚易，而有時頗難。設其成分在密度上很不相同，則其質輕者往往得藉空氣流（如打穀時的分離穀與糠），或流水（如砂金採集時分離金粒與流砂）來與質重者分離。礦石(ore)⁽¹⁾顆粒（銅，鉛，鋅等的礦石）得用泡沫浮選法（§ 635）來與砂及其他雜質分離，法於碎為細粉的礦石在水中的懸濁液（suspension）⁽²⁾內，加入產生泡沫及穩定泡沫的質料少許，再鼓入空氣使生泡沫，而將礦石顆粒裹於其中以浮開。設混合物的成分之一是能溶的（soluble），則可使其溶解，以與其他仍舊不溶的各成分從混合物中分出。鐵或其他磁性質料的質點，有時得藉磁鐵之助，以與其他質料分離。有時混合物的成分，揮發性（volatility，化作蒸氣的傾向）方面殊異者，得藉蒸餾（distillation）或昇華（sublimation）以使其分離（其詳，見§§136，137）。

設混合物的成分，其物理性質方面過於近似，方纔所講種種物理的分離法不能適用時，往往可將其成分之一，利用化學反應，變作性質與其餘成分迥異者，而使易於彼此分離。

19. 元素。混合物既經分離為其成分時，這些成分，仍須清除其中所存的少量外物，所謂雜質（impurity）者。末後纔能獲得性質及化學組成一定不變的質料（設使在一定狀況，譬如，在一定溫度下，加以考查）。性質及化學組成一定不變的質料，稱做純質，簡稱做質（substance）。水清除了偶有的雜質（包括微量的‘重水’ heavy water，見 § 604）後，因其具有一定的凝固點（0° C.），一定

(1) 礦石，是礦物（mineral）中可供取得一種或多種金屬者，是為工商界企業之一。

(2) 懸濁液，是固態質點與液體的混合物。其固態質點，非常細小，或在密度方面與其四周的液體無甚差異，其沈降率雖屬很慢，但終會沈降到底或浮達頂上。

的沸點(100° C, 在法定的大氣壓下), 一定的密度(1〔克/毫升〕, 在4° C), 一定的化學組成(11.19 % 氫, 88.81 % 氧), 故認為純質。試將尋常的水的這項一定性, 與溶體的不定性一加對比, 譬如就汽油來講, 當知其揮發性及其他種種性質, 均視溶體的成分及視其存在所按的比例而大有變異。

20. 化合物對素質。 大多的純質均得分解(to decompose)為較簡單的純質。例如, 水得藉電流的通過而分解為氫與氧(\$ 188)。碳酸鈣(灰石的主要成分)得因加熱而分解為生石灰(氧化鈣)與二氧化碳氣。這樣的可分解的純質, 統稱做化合質(compound substance)或化合物(compound)。

許多純質在實際上都不可分解。這些統稱做素質(elementary substance)。所有碳, 硫, 氮等在物理方面各異的品種, 均視為各異的素質, 因使用分解化合物時均屬有效的任何各法, 來將其分解, 無一可以成功也。大多的素質近幾年來都已可分解, 但限於須用很特殊的方略, 並且比了化合物格外繁難(\$ 182)。

21. 元素。 ‘元素’(element)一詞乃指素質, 不是游離(即, 未與任何別種元素化合), 便是與別種元素化合, 成為化合物的部分者而言。譬如, 水中的氫與氧, 雖屬互相化合, 而全非以素質的形式存在者, 我們仍得謂為含有此二種元素。我們說到銅時, 可以指習見的銅的素質, 如在銅線卷(coil)中所見者而言; 亦可指成為銅化合物(如硫酸銅)的部分的銅, 所具特性與素質的銅的特性迥異者而言。

任何一種純質所資以組成的較簡單的純質(尤其是元素), 稱做它的組成分(constituent)。現今, 所已知的元素約有 90 種左

右⁽¹⁾。

各種元素的相對豐瘠(relative abundance),懸殊頗大。氧約占地球上巖石全重之半,海洋的九分之八,大氣的五分之一。其次

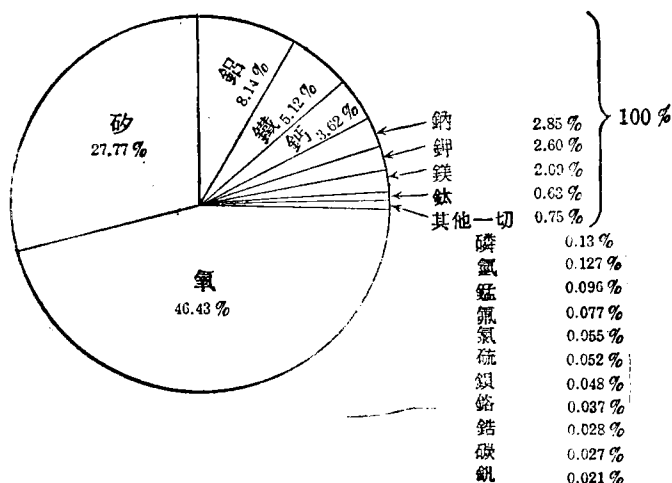


圖 1. 地殼的組成,包括海洋及大氣。

為矽。矽與氧化合為石英(白砂)而存在,且為許多別種礦物的重要組成分。總量約為氧的一半之多。設於此二元素(都是非金屬)再加上六種最普通的金屬——鋁,鐵,鈣,鈉,鉀,鎂——則已占地殼的 97 %,大氣,海洋,土壤,以及巖石(所存在的深度並非大至難於研究)等包括在內。此外的 80 多種的元素,則占其餘的 3 % (圖 1)。

22. 分子。古代希臘哲學家,在 2000 多年以前,就有人謂一切質料外表雖似連續,實則由微細的,分離的質點所組成,因過嫌微小,故不能個別地察見。他們或許即如此來試行當時人士所習

(1) 數年前所報道的三,四種元素,迄今仍待確定;尚有幾種元素,在自然界雖屬未知,但似已用人工方略從別種元素產出 (§§ 182, 183)。

知事實的解釋，一如試行於我們所習知者：

1. 水及別種液體，外表儘管連續，但會流動，各種金屬，外表儘管連續，但得彎曲，此等事實，得假定組成這些質料的分離質點，可以彼此相對地往來運動，及彼此互相滾滑過去，來行解釋。

2. 水會溶解鹽，糖，及其他質料，此事得假定組成水的質點，肯讓別種質料的質點，在溶解進程中滑入其間，來行解釋。

3. 各種物體加熱時，大都增大其體積，此事得假定組成此等物體的質點，受熱時可使彼此稍稍分離，其間留出較大的空間，來行解釋。

這些組成任何種類的物質一切的微細的質點，現今總稱做分子 (molecule)。我們所有的顯微鏡，若比了使用尋常可見光的最精良者還強千倍的，則大多純質的各個分子或僅隱約可見⁽¹⁾，分子之小有到這樣的地步。

我們以為凡是可見物質的種種性質，都依其分子的本性來決定，好比民族性是由各個公民的特性來決定一樣。糖的所以味甜，色白，能溶於水，具一定的晶形，以及受熱易起分解，都因其分子能給予這些性質而然。

分子是最小的質點，具有一種定型物質的種種化學性質者。若干物理性質(例如，熔點或劈理(cleavage)，時或色彩)乃由種種分子羣而決定。

23. 原子。物質大率是種數有限的元素所組成。這點使人相信分子大率是種數有限的更小的質點，稱做原子(atom)者，所組成。化學方面有多少種各異的元素，即有多少種各異的原子。

一種元素，譬如硫，其各個原子的質量或重量，通常並不全屬相

(1) 但用最近發明的電子顯微鏡(§ 159)，若干極大的分子已真正可見。

同。然而其種種化學性質，實全相等；那就是說，各原子會參加全同的化學反應，使換得的產物實際上亦都全同。

元素的分子得成自獨個的原子。在這種場合⁽¹⁾，原子即是分子。較慣常的，則元素的一個分子由兩個或多個原子組成。

化合物的分子含有兩種或多種元素每種的一個或不止一個的原子。最錯雜的分子，其所含各組成分元素的原子，為數有達數百或數千者。

分子內的各原子都藉電力彼此聯繫而密切締合（化學的結合）。在許多實例中，這種結合有非常強固，殊難將其分子分解為其組成成分的原子者。這種分子因而謂為安定的（stable）。有些分子分解較易，甚至有會自動分解者。在任何實例中，分子的分解，終成較簡的分子，這較簡的分子往往即為個別的原子。

要更進而分解原子，即是將一種素質再分為比其本身更簡的純質。此事，照吾人所知（§ 20），並非永不可能者，但所需能源，則絕非分解分子時所需者所堪比擬罷了。原子在一切尋常的化學變化中，始終未行分解；然有少數幾種原子（鐳的原子，及其他所謂放射性元素的原子），會以吾人所不能變更或控制的速率，自行分解為較簡元素的原子（§ 177）。

1

24. 物質的三態。 物質的三態——氣態，液態，固態——通常不難加以鑑別：

氣體（gas）均藉其低的密度，及藉其隨所給與的較大空間而無限地膨脹一事來鑑別。低的密度暗示着氣體的分子均比較地遠離，其間留有相當的虛懸的空間。無限的膨脹性暗示着氣體的分子都

【譯注】(1) ‘場合’一語與‘case’的意義較相當，‘合’字應讀如工尺（國樂記音用）中的合（音化），俗寫作‘場化’。

在迅速運動，且彼此吸引甚微，故得自由四散經過所給與的任何空間，像大羣的蚊蚋。蒸氣(vapor)是祇須加以壓縮，無庸低減其溫度，使得凝聚為液體的氣體。

液體(liquid)均藉其比較地高的密度(在中庸的壓力下與諸氣體比較)及藉其具有一定的上表面(這是氣體所不具)來鑑別。高的密度暗示着液體的分子均密切接近，其間絕少虛懸的空間。一定的上表面暗示着液體的分子既如此密接，故彼此強行吸引，因而儘管強烈地運動，仍不自由四散。液體的流動性暗示其分子易於相互滾滑過去，像正被搖動或傾注的砂粒一樣。

固體(solid)均藉其具有足保定形的剛性來鑑別。這項剛性暗示着固體的分子聚集過密及彼此吸引過強，不讓其互相運動過去。至多，祇可在固定位置的四周往復擺動而已。

結晶體(crystalline solid)均藉其有取規整的外形(四周以平面為界者)的傾向(詳見§439)，及藉其他種種性質，暗示其分子均經規整地加以間隔及編列，井然成行，成列，成層，像精緻架砌的甍堆，或蜂巢的蜜房者，來行鑑別。

提 要

物質三態的性質

氣體(包括蒸氣)：低的密度，無限的膨脹性。

液體：高的密度，一定的上表面。

固體：具有保持一定外形的剛性，這項外形在結晶體上往往藉質料的本性來決定者。

解 釋

分子比較地遠離，並在迅速運動，因而會無限地四散。

分子比較地密切接近，並彼此強行吸引，因而不會無限地四散，但易互相滑過。

分子接近之密，彼此吸引之強，足使其占有比較地固定的地位，且在結晶體上彼此均經規整地間隔及編列。

物態的變化(如液態水的蒸發；水蒸氣的復凝為雨、雪；冰、雪的熔

解；水的凝固等)多憑以決定地球上所有陸地的氣候,因而決定植物動物生活的分布。懂得物態的變化,便得導知其管制法(control),因而獲得不少便利,如汽暖法,空氣保健,人造冰,製冷果車,家用製冷器(冰箱)等。詳見以下各章。

(習題 21-25.)

習 題

1. 設汝移居於月球的表面,則汝的質量或汝的重量,那一樁會變更?
2. 從地球的赤道移向兩極,重力何以會些微地遞增?
3. 塌車夫對於滿載大質量塌車比了空車要怎樣步步當心?
4. 每[立方米]有多少[立方釐米]? 每[仟克]有多少[毫克]?
5. 汞 1 [立方釐米]約重 13.6 [克]。1 [仟克]的汞占有若何的容積?
6. 試以[仟克]估計汝自己的重量。
7. 深 50 [釐米]的匱,其總容量為 1000 [立],其橫截面以[平方釐米]計則若何?
8. 1 [微克]為 1 [克]的百萬分之一。每個郵票重約若干[微克]?
9. 1 [立方呎]相當於 28.3 [立]。1 [磅]約等於 450 [克]。試從米制中所定水的密度估計其以[磅/立方呎]計的密度。
10. 1 [立方米]大約超過 1 [立方碼]幾%?
11. 22.4 [立]約合若干[立方吋]? 具此容積的立方體,其一棱的近似長度以[吋]計則若何?
12. 1 [立方米]的水的重以[仟克]計則若何?
13. 某溶液的密度為 1.2 [克/毫立]。它含有重量方面為 32.3 % 的硝酸。則此溶液 1 [立]中所存在的硝酸,其全重若何?
14. 鋁的密度為 2.7 [克/釐米³]; 鎂的密度為 1.74 [克/釐米³]。假設鋁與鎂的種種合金,諸維相同者強度均大略相等,飛機的金屬零件若以鎂代鋁,則其重量大約可節省的百分率若何?
15. 金屬鈣的密度僅為 1.55 [克/釐米³]。試指出鈣所以不得用為輕質工程結構中鎂的代用品的理由,至少三種。
16. 試指出速度(在單位時間內所經的距離)之維。再,加速度(在單位時間內速度上的變化)之維若何?

17. 試名舉我們五官所得直覺的物理性質，以及須行試驗證明者若干種。

18. 有人謂質料的生產須先知其化學性質，惟其在工程上的應用，則主倚於其物理性質。試指出若干質料合於此種說法者以及若干不合者。

19. 汝以爲製冷倚乎製冷劑(\$ 140)的化學性質抑物理性質的應用?

20. 混合物與溶體兩名詞的涵義孰爲較廣? 試解釋此二詞的異點。

21. 分子的存在是先經關於質料的化學性質的事實暗示，還是先經關於其物理性質的事實暗示?

22. 我們說明物質三態間的差異時所講的是原子還是分子?

23. 試以辭材及字典爲根據，作短文以解釋下列各組名詞間的差異：

質料，物件。

密度，比重。

化合質，素質。

物理性質，化學性質。

24. 通常決定質料爲混合物或純質根據若何的質地試驗來着手?

25. 試名舉地殼上的元素以其豐度的遞減爲序者五種。這些最豐富的元素那幾種歸入金屬，那幾種歸入非金屬?

26. 1 [平方呎] 合若干 [平方釐米]?

27. 1 [克/釐米²] 的壓力是若干 [磅/平方呎]?

28. 設 1 [毫立] 的空氣重 1.29 [毫克]，則 1 [仟克] 的空氣合多少 [立]?

29. 壓力爲 1 [仟克/釐米²] 的水柱，其高度以 [米] 計則若何?

30. 含有 1 [立] 的立方體，其每邊之長若何? 1 [立方米] 中含有這樣的立方體幾個，因知含有幾 [立]?

31. 設 1 [立] 的空氣重 1.29 [克]，試計算 1 [仟克] 的空氣以 [立] 計的容積。

32. 某氣體 25 [立] 重 50 [克]，則 1 [毫立] 以 [毫克] 計的重量若何?

33. 某液體 600 [毫立] 重 1 [仟克]，其密度若何?

叁

化學變化的定律

25. 元素的不滅。 尋常的化學轉變(慣常稱爲反應)絕不會將一種元素變爲別種元素⁽¹⁾。這是化學變化的最基本的定律,通常化學家及化學教本中雖未經肯定地說出,但都予以默認。這得稱做元素不滅律(Law of Conservation of Elements)。

26. 質量的不滅。 任何化學反應中,總質量或總重量上,沒有可檢出的變化。這是法國化學家 Lavoisier (拉發西埃)氏首先創定的(1789年)質量或物質不滅律(Law of Conservation of Mass or Matter)。這條定律得用照相者的閃光燈泡,作示教實驗,於閃光的前後加以衡量,便易說明。泡中所含的鋁箔,在氧氣的雰圍內燃燒,便成氧化鋁。但泡及內容物的總重量始終不變。

燃料燃燒時重量上的皮相損失(apparent loss),與此定律並不相悖,蓋因燃燒的燃料,實際上乃與空氣中的氧化合,形成氣態產物(主爲水蒸氣及二氧化碳),而仍回入空氣中也。設將此等產物捕集,並加衡量,當知其總重量(加上其任何殘灰的重量)等於燃料的重量與取自空氣的氧的重量之和。

(習題 1-3.)

27. 定組成。 任何一種化合物,常含有一定的元素,就重量言,

(1)在所謂核的轉變(nuclear transformation)中(§§ 181,182),實已達成元素由甲成乙的變易。

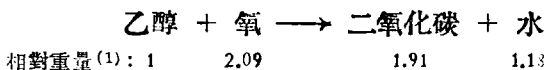
成不變的比例。這有時稱做定組成律 (Law of Constant Composition)。它所告知我們者，例如，尋常的糖，只要是純淨的樣品，不管其製自甜菜，甘蔗，或糖楓，總是含有定種元素(碳，氫，氧)，其百分率且一定不變。不寧惟是，所有純淨食鹽的樣品，所含鈉與氯的百分率均分別相同，與其得自何處，如何製取，或如何淨化，全屬無關。

讀者務須切記：祇有純化合物及純元素纔有不變的性質 (§ 19)，及不變的百分組成。質料若為混合物(例如：木材，煤，玻璃，汽油，海水)，則其組成及性質都屬可變。

28. 定比例。 參加化學轉變的純質，總稱做反應質 (reacting substance) 或反應物 (reactant)。由其所產生者，統稱做反應產物 (reaction product) 或生成物 (resultant)。

因為每種純質都有一定的組成，故製備此純質的定重時，必須定重的其他純質。因此又得一定律，乃是前一定律的直接結果：任何化學轉變中，反應物與生成物的重量，均彼此成定比。這是定比例律，或定反應重量律 (Law of Definite Proportions or Definite Reaction Weights)。

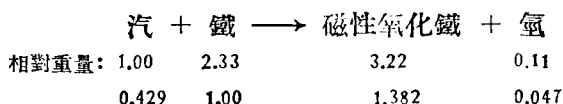
例如，乙醇在豐富的氧源中燃燒時，則其產物為二氧化碳氣及水蒸氣：



四種有關純質的重量，彼此互相比較，均成此處所載之比，質料轉變的或多或少不論：即 1 [克] 的乙醇會產生 1.91 [克] 的二氧化碳；1 [磅] 的乙醇會產生 1.91 [磅] 的二氧化碳，其他依此類推。

(1) 相對重量 (relative weights) 是表示彼此相比較的重量。

再以鐵與汽的反應為例，其生成物爲黑鏽(磁性氧化鐵)及氫氣：



第一列數字表示其他純質與汽的重量(作為單位重量)相比較而得的重量；第二列數字表示其他純質與鐵的重量相比較而得的重量。第一列除以 2.33 即得第二列。(欲得其他純質與氫的重量相比較的重量，應如何求法?)

化學家要確立定比例律，必須將各種化學反應中參加的反應物一一衡量，再將生成物分離並一一衡量，然後就每一反應中所有彼此相關的重量一一比較。論百數的化學家，窮年累月來從事於這樣的研究，歷時超過一個半世紀。反應物的相對重量，如果我們所用，有一種較大於實在所須者，則謂使用此反應物的過剩(*excess*)。此項過剩，慣常保持不變；有時或參加另一反應，其生成物與所欲得者不同。

(習題 4-12.)

29. 上述四定律的解釋法。1808年，英國教師 John Dalton (約翰·達爾頓)氏曾作三種假定，足以正導當時及其後的化學思想及研究：

1. 化學方面有多少種不同的元素(易言之，九十種左右)即有多少種各異的原子。

2. 一種元素的原子，全是同一重量者；或(自經發見之後，更慣常地說)都具有一定平均重量者。

3. 凡原子經歷化學轉變時始終完整不分。原子在形成分子時，彼此不過互相聯結，在分解分子時，彼此不過互相分離。所以，祇

有整數個的原子與化學轉變有關。

此三假定對於處治化學反應的四條主律，頗易解釋：

一定律

1. 化學反應絕不會將一種元素變為別種元素。
2. 化學反應並不變更反應質的總重量。
3. 任何一種的化合物含有一定的元素，就重量言，成不變的比例。
4. 反應物的與生成物的重量均彼此成定比。

解釋

- 化學反應絕不會將一種原子變為別種原子。
- 每種元素的各原子具有一定的平均重量，這項重量不因原子與別種原子化合而變更。
- 任何一種化合物的每一分子含有定數個及定種的原子，每種各具一定的平均重量。
- 各種反應物的與生成物的分子數均彼此成定比；且這些分子都各具一定的平均重量。

30. 化學變化的五種定型。世界上我們四周的無數的化學變化，都由分子內的原子，重行編列，或重行化合而完成新分子。——

正如人們拆毀一幢屋，再將其甌瓦石塊，逐一重砌，築成新屋一樣。例如，碳在充分供應的空氣中燃燒時，我們以為其過程乃由碳的原子與空氣中氧的原子或分子的結合，以成二氧化碳的分子者。糖發酵時，我們以為糖的分子悉遭破壞，因而成分原子（碳，氫，氧的）再起新的化合，以成乙醇及二氧化碳的分子。

Dalton 氏的關於原子與分子的理想，暗示着化學變化不外五種基本的定型：

1. 直接結合 (direct union)。兩個或多個原子或分子彼此聯結以成新分子的化學變化。設以圓形代表原子，則直接結合的簡單之例應為



2. 分解 (decomposition)。分子被分離為兩個或多個較簡的

分子(或於最後,成個別的原子,為原來的分子所用以組成者)的化學變化。例如:

①②,分解,產生①與②。

3. 內部轉位(internal rearrangement). 將組成分子的原子彼此在空間中改為新編列的化學變化。——正如人們進入室內將所有家具移動於新位置。例如

①②③變成①^③②或③①

4. 取代(substitution). 一個或不止一個原子從一個分子轉移於別一分子的化學變化:

①與②③反應,產生①②及③

這可視為分子 BC 中的原子 B 移至原子 A 處的轉移(transfer)或視為 A 與 B 結合時,BC 中的原子 C 的位移(displacement)。

5. 交換(exchange). 一種分子中的定種原子與別種分子中的定種原子相交換的化學變化:

①②,與③④反應,產生①④及③②

此處原子 B 與 D 交換位置。

這五種定型的化學變化交相為用,即易得完成更錯雜的定型。

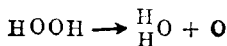
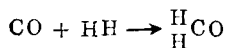
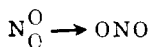
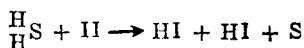
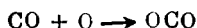
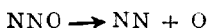
(習題 13-19.)

習 題

- 蠟燭,點燃時,重量上失去 10 [克],而生成二氧化碳 32 [克],及水蒸氣 12 [克]。燃時用去的氧重若干?
- 1 [仟克]的葡萄糖,發酵時,產生 600 [毫立]的乙醇,其密度為 0.8 [克/毫立]。其他所應生成的產物,其總重量若何?
- 某純質的水溶液具有 1.2 [克/毫立]的密度。若此溶於水中的純質重 30 [克],則製備這種溶液 100 [毫立]時,必須用去的水重若干?
- 二氧化碳與 1.4 倍於其本身重量的別種質料直接結合所生成的質料,

其中所含二氧化碳的百分率若何？

5. 若干重的乙醇會生成 19.1 [克] 的二氧化碳？ 若干重的乙醇會生成 19.1 [磅] 的二氧化碳？
6. 10 [克] 的乙醇燒去時，則所生的二氧化碳及水蒸氣共重若干？
7. 設 5 [克] 的乙醇燃於 15 [克] 的氧中，則餘下未結合的氧重若干？
8. 試證示 § 28 中所列的數字亦足解釋質量不減律。
9. 若干重的鐵藉與 100 [克] 的汽反應，變成磁性氧化鐵？
10. 鐵與汽反應生成 1 [克] 的磁性氧化鐵時，其他被轉變成的或生成的純質各重若干，試決定之。
11. 設 10 [克] 的鐵與 5 [克] 的汽相反應，則未經轉變的汽重若干？
12. 就重量言，汽的百分之幾是氫？
13. 設 1 [重量單位] 的碳與 $2\frac{3}{8}$ [重量單位] 的氧化合，生成二氧化碳，會生成若干 [重量單位] 的二氧化碳？ 再二氧化碳的百分之幾是氧？
14. 設 5 [克] 的元素 A 與 15 [克] 的元素 B 化合，則其化合物的 1 [磅] 中所含兩元素各重幾何？
15. 鋅與幾及其本身重量一半的硫化合，生成硫化鋅。設就每一元素各取 5 [克]，則所成的硫化鋅重若干，並有若干重的那一種元素未經化合？
16. 假定氮的 1 分子含氮 1 原子 (重 14 單位)，與氫 3 原子 (每個重 1 單位) 化合者，則 1 個氮分子的全重當若何？ 再設有足量的氮分子來合成氮 17 [磅]，則所存在的每種元素各若干 [磅]？
17. 設某化合物每一分子含碳一原子 (重 12 單位)，與氧 2 原子 (每個重 16 單位) 化合者，就化合物的重量言，有幾分之幾及百分之幾為碳？
18. 前面 5 個問題中各含蓄那一條或那幾條定律？
19. 下列之式名指出反應的五種基本定型的那一種或那幾種的聯用？



肆

符號，式，及方程式

31. 化學分析。 化學分析，是混合物的成分，或化合物的組成成分，各個的個性或分量之測定。設單是鑑定其成分或組成分，則屬定性分析(qualitative analysis)；設測定其各個的分量，則屬定量分析(quantitative analysis)。

化合物有時得藉熱或電流，將其逕行分解為較簡的化合物，或其組成成分的元素來分析。例如，氯酸鉀的晶體得先行衡量，再行將其強熱。氧氣便會逸出。所有氧氣盡被驅出時，可注意其殘存物重量上減小，因此得測定原來的質料中氧的百分率。

或如銅鹽，得將其試樣溶解於水，再藉電流，使所有的銅成金屬的品種，在鉑板上鍍出。鉑板重量的增大，便是原料中銅的重量。

純質，普通多使其轉變成易於衡量的以及已知百分組成的新質，間接施行分析。例如，設欲測定食鹽中所含氯的百分率，可稱定鹽的試樣，再使其中所含的氯與銀化合，以形成氯化銀。這是不溶質，得用水洗滌以使純淨，然後再使乾燥並加衡量。設已知氯化銀中氯的百分率，即得計算氯化銀所從衍生的食鹽試樣中，氯的百分率。

(習題 1.)

32. 燃燒的分析。 間接的化學分析的又一例，是據燃燒的分析(analysis by combustion)。這是測定成千累萬的有機化合物(organic compound, 碳的化合物的總名)中碳與氫的百分率所據的方法。此法，在原理上，頗簡單：將稱定的化合物試樣燃於氧

的緩流中。則此化合物中的氫生成水，碳生成二氧化碳。根據這兩種產物的重量及其已知的百分組成⁽¹⁾，得計算其試樣中氫與氧的百分率。圖 2 顯示此法的詳情。

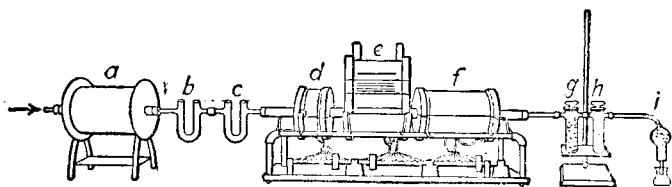


圖 2. 據燃燒的分析。標明 *a, b, c* 的各部分表示豫熱爐及吸收管，用以燃燒並祛除進入的氧氣細流中所存煙類的微跡者。要行分析的有機化合物，其稱定的試樣，在⁶中文熱，然後在氧氣細流中全燃，以形成水蒸氣（這在 *g* 中被氯化鈣所吸收）及二氧化碳（這在 *h* 中被氫氧化鈉所吸收）。最末的管 (*i*) 是用以防止大氣中的水分及二氧化碳侵入者。管 *g* 中所增的重量，乘以水中氫的百分率時，則得原料中氫的重量；管 *h* 中所增者，乘以二氧化碳中碳的百分率時，則得原料中碳的重量。

據燃燒的分析法，稍行變更，亦可用以測定鋼中碳的百分率。鋼的抗牽強度及硬度，藉淬火及退火變更其性質的可能性，因而其在工程上的用途等，全視其內容之碳而大有不同 (§ 614)。

(習題 2.)

33. Avogadro 氏原理。 1811 年，意大利物理學家 Avogadro (亞佛加德羅) 氏首先認知輔助化學分析的原理，所論純質不問是氣體或蒸氣都適用。即：等容積的一切氣體，在同溫度同壓力的狀況下，殆含有同數的分子。例如，一[立]的氧氣，一[立]的氫氣，一[立]的甲烷，或一[立]的任何別種氣體，如果全是在同溫度同壓力的狀況下，殆含有同數的分子。

氣體不同，則其分子的大小亦大不同，是以一定容積中所含的分子，不問其為大為小，而其個數竟會相同，實足驚奇。因為分子所

(1) 水含氫 11.19 %。其餘為氧。二氧化碳含碳 27.28 %，其餘為氧。

填充者，祇是氣體所占空間的小部分，故此事實屬可能。其大部分仍為分子間的虛懸空間。

Avogadro氏原理易於解釋：輕分子比了重分子運動更迅捷。其超出的速率會使其傳遞有效的打擊（在其與鄰近的分子碰撞時）宛如其為重分子一樣。是以輕分子將其四周鄰近的分子擊回，直至其全被分開，彼此各會保着殆近同樣的平均距離，而無異於重分子。故裝盛氣體的容器容有殆近同數的分子，不問其中是何氣體也。

34. 分子量。 各種不同的純質，不論其為氣體或蒸氣，或是易於氯化者，其分子的重量我們得依據 Avogadro 氏原理，將其互相比較以行測定。實行這樣的比較時，採氧的分子作為標準，因氧能與大多的別種氣體化合，並因此而可得有助於測定相對重量的種種數據。氧的一分子所以採為重量的 32 單位，乃因最輕的已知質點，氫的一原子，得具 1 單位有餘的重量，並得避免全屬分數的重量⁽¹⁾。任何元素或化合物的平均分子的重量（或質量），表示與氧的平均⁽²⁾分子（作為 32 單位的）比較者（或與氧的平均原子，作為 16 單位的比較者），稱做此種純質的分子量（molecular weight）。

要測定氣體或蒸氣的分子量，祇須測定其已知容積的重量，再將其與等容積的氧的重量比較（在同溫度同壓力的狀況下）。例如，我們察知二氧化硫氣，衡量起來，比了等容積的氧，其重為兩倍有餘。但此二氣體的等容積，依據 Avogadro 氏原理，含有殆近同數

(1) 我們即將明示 (§ 35) 氧的一分子含有 2 個原子；所以與氧的分子（作為 32 單位的）的比較，與氧的原子（作為 16 單位的）的比較，所得結果相同。

(2) 我們所以明記與氧的平均分子或平均原子相比較，蓋因此元素的每一試樣中，氧的原子有少數是質量或重量比其餘較大者。物理學家使用殆難察知不同的比較標準，使得氧的最普通品種的原子衡成平允的 16 單位。

的分子。如此則二氧化硫的每個分子,比了氧的每個分子,其重必很近兩倍。設氧的分子重 32 單位,則二氧化硫的分子,其重必近似 64 單位。同樣,四氯化碳蒸氣,其重很近於同容積的氧的五倍(在同溫度及同壓力下),故其分子量必很近於 $5 \times 32 = 160$ 。

純質若為液體或固體,如果可以氣化而不起分解,則其分子量仍得據適纔所講的方法來行測定。此外,若是可以溶解於任何溶劑中而不起分解者,則其分子量得如 § 390 所述,據其溶液的凝固點或沸點來推知。

(習題 3 - 8.)

35. 原子量。現在我們舍棄分子來講分子中所含的各個原子。任一元素的平均原子的重量(或質量),與氧的平均分子(作為 32 單位的)比較者(或與氧的平均原子,作為 16 單位的,比較者),稱做此元素的原子量(atomic weight)。例如,我們講到氯的原子量大致為 35.5,意即氯的平均原子,比了氧的平均原子,其重約為 2 倍有餘,或是比了氧的平均分子約較重 10%。

要測定元素的原子量,必須審察其許多化合物(或許達幾百種)的已知百分組成及已知分子量者。這些化合物的任何一種的一分子量中所含此元素的最小分量,即假定為此元素在分子量中的最小應有的重量,易言之,即此元素的獨個原子的重量。——如果在其他所審察的種種重量中含有這項最小重量的整數倍時。

例如,氯化氫氣體的一分子量(36.5 重量單位)中,大致有 35.5 重量單位的氯。氯化物所含的氯,沒有再比在此化合物的一分子量中少者。(注意加曲線的文字。)是以氯的原子量大致為 35.5。這項結論,得藉審察若干種氯的別種化合物所含的氯,在化合物的一分子量中為 35.5 重量單位的二倍,三倍,或四倍(隨着這種化合

物的一分子之含有氯的 2 個, 3 個, 或 4 個原子)者來堅定。

同樣, 氧在任何氧化合物的一分子量中的最小重量是 16 重量單位。故氧的原子量為 16. 因為氧的分子量為 32, 故氧的一分子顯然含 2 原子。

許多原子量, 照方纔所講來測定者, 都不甚準確。這乃因其倚乎以 Avogadro 氏原理為根據的原子量, 而此原理並非必真也。故這些原子量, 得將其與種種化合物的細密分析的結果, 據以測定如下文所述化學式(chemical formula)者, 加以比較而行改正。

所有重要的以及許多不重要的元素, 其原子量之值最近測定者, 均載於本書封面內方國際原子量表中。

(習題 9 - 12.)

36. 同位元素。 任何明記的元素所有的原子, 除了其重量或質量通常是幾種不同者外, 其他各點實際上均屬全同。例如氯, 無論游離的或與其他元素化合的, 均為兩種不同的原子所成, 其相對重量, 與氧的平均原子(作為 16 單位的)比較而得者, 一為 35, 一為 37 (殆屬正確)。

元素在原子質量(atomic mass)⁽¹⁾上相異的品種(如兩種的氯)稱做同位元素(isotopes)。祇有少數幾種元素(如鋁, 磷, 鈉之類), 其原子, 我們在自然界隨地所遇到者, 常具同一的重量。其他大多的元素都是兩種或多種同位元素的混合物(鮮有多至十種者)。

任何一種元素的同位元素, 在其種種化學性質上幾近全同。故欲利用種種化學轉變以圖使其分離常歸失敗。利用分餾(fractional distillation)或分擴散(fractional diffusion, 解釋見 § 74), 雖

(1)為避免說成‘同位元素在原子量上相異’而改用, 因為‘原子量’一名詞現已公認為表示元素的種種同位元素循其正常的比例而混雜時的平均質量或重量者。

得使其彼此部分地分離,但仍頗困難。

37. 質譜儀。 一元素的種種同位元素,其相對的質量藉助於所謂質譜儀(mass spectrograph)的儀器,便易行測定。

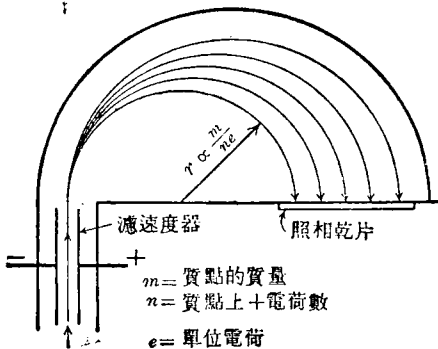


圖 3. 顯示質譜儀的原理的圖解。

把微量要研究的質料,置於幾近完全的真空中,使在氣化質料的原子或分子獲得陽電荷的狀況下來氣化。於是使這些陽電荷的質點通過“濾速度器”(velocity filter),器為一對相反電荷的金屬板所成者(圖 3)。所有的質點以低於一定極小值的速度起運動者,在經過金屬板間時,都充分地被偏轉,以與陰性板碰撞,因而都被中和及祛除。

但質點的具有一定很小範圍內速度者,則得通過濾速度器。進入強磁場,將其偏轉成曲線的路徑,如圖解中所示。所有的質點具有質量對電荷的任何所設比者,均循由同一的路徑,而到達照相乾片上的同一點。將乾片顯像時,便顯聯串的斑點,每斑點均代表各別的質量對電荷之比,因而通常即代表此元素的各別的同位元素(圖 4)。

根據照相乾片上斑點的位置,得推知相異同位元素的相對質量,

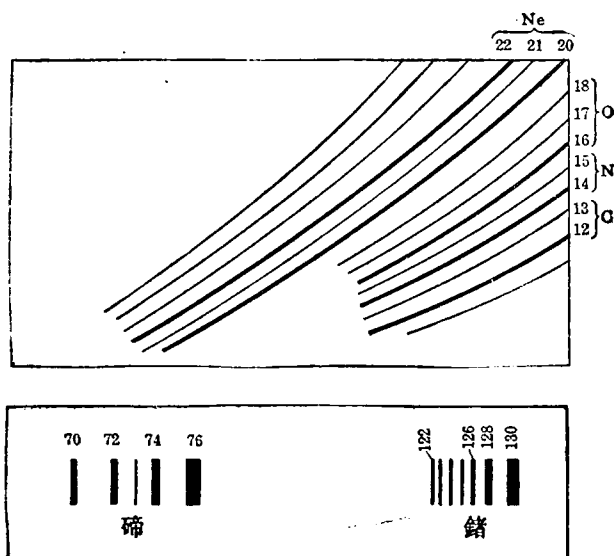


圖 4. 質譜圖。上方的圖，照相乾片是位於陽電荷質點的曲線路徑的較後部分俾得被其輕觸的位置者。下方的圖，乾片是位於與其路徑的平面相垂直的位置者。

往往達小數第四位。根據其斑點的相對黑度 (relative blackness)，如用精密的光學儀器所量度者，便易於推知組成元素的種種不同原子之相對豐瘠。於是，將同位元素的重量，為其相對豐瘠留有相當裕度 (due allowance) 者，平均，便得此元素的原子量。例如尋常的氯為每個相對質量 37 的原子約混 3₁ 個相對質量 35 的原子之混合物。故察知氯的原子量如下：

$$3 \times 35 = 105$$

$$1 \times 37 = 37$$

$$\begin{array}{r} 4 \overline{) 142} \end{array}$$

35.5, 近似。

原子量照此道理來求，如果對於同位元素混雜物所循的比例，以及對於其相對質量，均能使用準確之值，以代替粗率之值，如上例

中所舉者,通常均格外容易獲得,並且比了基於化學分析者往往更準確。

自質譜儀闡明以後,原子量依據 § 35 所講“化學方法”的測定,其重要性大行減小。

(習題 13, 14,)

38. 化學符號及化學式。每種元素均用一定的化學符號(chemical symbol)來代表(H 代表氫, Cu 代表銅, 等等)。元素的符號通常爲其拉丁名的第一字母或再搭配一字母, 在大多的實例中, 其第一字母或再搭配的一字母與英(文)名大致相同⁽¹⁾。這些化學符號通用於全世界一切語文所寫作的化學書籍及期刊中。乃是瑞典化學家 Berzelius (柏齊利阿斯) 氏於 1815 年所首創者。

下列各種符號, 不見於元素的英名中, 尤宜加以記憶纔好:

金 Gold (<i>Aurum</i>)	Au	錫 Tin (<i>Stannum</i>)	Sn
銀 Silver (<i>Argentum</i>)	Ag	汞 Mercury (<i>Hydrargyrum</i>)	Hg
鐵 Iron (<i>Ferrum</i>)	Fe	鎢 Tungsten (<i>Wolfram</i>)	W
銅 Copper (<i>Cuprum</i>)	Cu	鉀 Potassium (<i>Kalium</i>)	K
鉛 Lead (<i>Plumbum</i>)	Pb	鈉 Sodium (<i>Natrium</i>)	Na

元素的符號代表: (1) 原子的獨個原子, 或 (2) 比例於其原子量的重量。譬如, Cl 代表氯的 1 原子, 又代表氯的重量占 35.46 分。通常這符號指 35.46 [克] 而言, 但亦得用以指這許多 [噸], [磅], 或 [噸] 而言, 惟同時別種元素亦須照同法處理。

每種元素及每種化合物各有一定的化學式(chemical formula)——爲着指示純質的每一分子中所含何種的原子及每種的個數而

(1) [譯注] 我國教育部曾經公布化學命名原則, 可以參閱。正中書局印有化學命名原則, 增訂本。

設計的數字與符號之組合⁽¹⁾。例如，硫酸用 H_2SO_4 一式來表示，這便顯示此質的每一分子，是 2 個氫原子，與 1 個硫原子，4 個氧原子化合而成。

39. 化學式的導出法。要導出元素之式，祇須察此元素的分子量中含有其原子量若干倍。譬如，氯的原子量為 35.46；但將此氣衡量，以與等容積的氧比較，則知其分子量大致為 72。所以每一分子中必含 2 個氯原子，故氯氣之式（常表一分子者）必為 Cl_2 ，其他許多元素之式亦得同樣導出。

與氯類似的許多氣態元素都是兩原子的 (diatomic)，亦即一分子中具 2 個原子的 ($\text{O}_2, \text{H}_2, \text{N}_2$, 等等)。但鈍氣(氦, 氖, 氬, 等等)及大多的金屬蒸氣(汞, 鋅, 等等)都是獨原子的 (monatomic) (所以其式為 $\text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Hg}, \text{Zn}$, 等等)。這樣的元素，原子與分子一致。

化合物之式亦照類似的方法導出。先測定此化合物的分子量中所有元素各重若干；再看要說明這項重量須有幾個原子。例如，氯仿(chloroform)蒸氣，與氧氣在同溫度比較，衡得其分子量約為 120。再，氯仿的分析明示就其重量的 120 分言，碳的重量約占 12 分，氫的約占一分，氯的約占 107 分。將此諸數分別除以各自的原子量：

$$12 \div 12 = 1 \text{ 個碳原子,}$$

$$1 \div 1 = 1 \text{ 個氫原子,}$$

$$107 \div 35.5 = 3 \text{ 個氯原子, (近似)}$$

所以氯仿必須用 CHCl_3 一式來表示。

(1) 若其分子大至無定，又若此質不成自分子而成自帶電荷的質點(離子, § 110)，則此式單能顯示此質整個中各種不同原子(或離子)的相對個數。

化合物的分子量不定或可變時⁽¹⁾,顯然不能照上述的方法求出化學式來。所以改用可說明此化合物的百分組成的最簡式來表示。例如, SiO_2 , Si_2O_4 , Si_3O_6 諸式,雖與石英每含氧 32 分(就重量言)即含矽 28.06 分的事實全屬一致,寧採 SiO_2 來表示。

(習題 15-17.)

40. 從式求百分率。 我們頃已明白化合物的組成,須於能求得此化合物之式以前根據實地分析來行測定。但其式已測定時,即得逆行計算,而用化合物之式以求其中各元素的百分率。

例如, H_2SO_4 一式,指明硫酸含有氫的原子量 2 倍,即 $2 \times 1.008 = 2.016$ 重量單位的氫,與 32.06 的硫, $4 \times 16 = 64$ 的氧化合,而合成 98.076 重量單位。故硫酸含有:

$$\frac{2.016}{98.076} \times 100 = 2.04 \% \text{ 氫}$$

$$\frac{32.06}{98.076} \times 100 = 32.7 \% \text{ 硫}$$

$$\frac{64}{98.076} \times 100 = 65.3 \% \text{ 氧}$$

欲求 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 一式的化合物中水的百分率,可注意此化合物含有 45.994 重量單位的鈉, 12.01 的碳, 48 的氧,以及 $10 \times 18.016 = 180.16$ 的水;即全體共 286.17 重量單位,故此化合物含有:

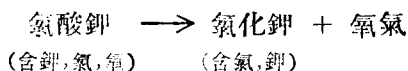
$$\frac{180.16}{286.17} \times 100 = 62.9 \% \text{ 水}$$

(習題 18-21.)

(1) 澱粉,纖維素,石英,以及其他許多純質,化學方面不能不起變更而氣化或溶解者,都是如此。

41. 化學方程式。 化學家所知的成千累萬的各別的轉變，每種都曾經各別地研究，以鑑定其反應物及生成物(§ 28)，往往且經將其分離，而測定其重量方面的相對比例。這些實驗既完成時，即得扼要記入化學方程式(chemical equation)。

例如，氯酸鉀，加強熱時，業經發見會失去氧而變為氯化鉀：

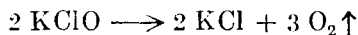


在本式中‘ \longrightarrow ’讀作‘變為’或‘產生’；‘+’讀作‘與’。

這項扼要式中各質的名稱，設將其式來調換，則



因為見於 KClO_3 中的 3 個氧原子在反應產物中祇有 2 個，故此式謂為‘未經平衡’。我們不能，在右邊，將 O_2 寫作 O_3 來彌補這項缺點，因為這樣便會使氧氣之式變不正確。但我們得將釋出的 3 個氧原子表示為組成 $1\frac{1}{2}$ 個分子，亦即 $1\frac{1}{2}\text{O}_2$ ；於是將公式加倍則得

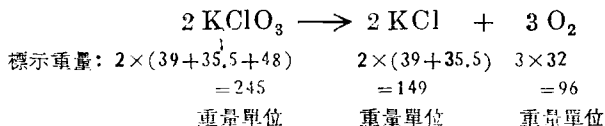


成為平衡的方程式。數計箭號兩邊的原子；2 個 K，2 個 Cl，6 個 O，以行覆核。尖端上指的箭號，所以令人注意氧成氣體而逸出一事。

從反應物之式，無法來說出究會產生若何的生成物，此點切勿忘記。有人輒據實驗來測定。先知道反應物及生成物的名稱，再用式來調換此等的名稱，然後再行平衡，便得方程式。

記述方程式時，表示氣態元素，必須用正確指出分子中原子數之式 ($\text{H}_2, \text{O}_2, \text{He}, \text{A}$, 等)。(參閱 § 39.) 固態元素，成素質的(未化合的)狀況者，通常均用其單一符號 (C, S, P, Ca, Zn, 等) 來表示於方程式中，蓋因固態元素的分子中，原子數往往(雖非常是)可變或不定也。

42. 從化學方程式求相對重量。每一平衡的化學方程式指明各種反應物與生成物的重量彼此比較必須若何。這乃因為反應中所關各種的原子,我們已知其互相比較的權重的緣故。例如,就氯酸鉀因加熱而起分解,變成氯化鉀及氧來講:



標示重量 (indicated weights) 均探明定的原子量 (見本書封面內方所載的表中) 的倍數來求出。試察位於式前的 2 或 3, 須乘式中的各項, 恰如我們將其記為 $2 (\text{KClO}_3)$ 一樣。要言之, 本方程式中氯酸鉀的標示重量是其式重 (formula weight) 的二倍。

再察: 245 重量單位的氯酸鉀, 產生 96 重量單位的氧。如此所生成的氧, 其重比了其所由來的氯酸鉀, 為 $\frac{96}{245}$ 之多。設有 5 [克] (或 [磅] 或 [噸]) 的氯酸鉀, 則應得 $\frac{96}{245} \times 5 = 1.96$ [克] (或 [磅] 或 [噸]) 之氧。採用何種重量單位, 顯然可以隨心所欲。

方纔所講的那種簡易的數字問題, 讀者須會索解。所以在進修下章之前至少要解出五、六題。

(習題 22-31.)

在本書的問題中, 有時需要簡化的例證, 即將原子量四捨五入為近似的整數 (Cl = 35.5, Cu = 63.5 除外)。但是, 照規矩, 最好使用原子量的正確值, 並藉對數的幫助以行乘除的演算。本書的問題加附答數時, 則均假定採用正確原子量者。

習 題

1. 淨化的氯化鈉 100 [毫克] 試樣產出 0.2452 [克] 的氯化銀。細密的分析已明示氯化銀含有 24.74 % 氯。試求氯在氯化鈉中的百分率。

2. 乙醇的試樣 100 [毫克], 燃燒於氧中, 產出 191.1 [毫克] 的二氧化碳及 117.3 [毫克] 的水。據碳在二氧化碳中及氫在水中的百分率 (§ 32 腳注), 試計算此二元素在乙醇中各占的百分率, 然後取其所餘 (合作 100 %) 作為氧的百分率。

3. 在同一狀況下, 空氣所具的密度, 0.9048 倍於氧所具者。試求空氣中諸氣體的平均分子量。

4. 分子量 160 的某氣體, 與氧比較, 其比重若何?

5. 設 1 [立] 的氧氣重 1.429 [克], 則在同一狀況下, 分子量為 64 的另一氣體, 其重應若何?

6. 1 [立] 的氧與 2 [立] 的甲烷同重。甲烷的分子量若何?

7. 分子量 48 的某氣體的若干容積, 在同一狀況下, 與 3 [立] 的氧具有同重?

8. 乙炔的分子量為 26。此氣較氧更密抑不如, 並約為幾分之幾?

9. 下表所列為幾種碳化物的近似分子量及其中碳的百分率。試計算每種的分子量中碳的近似重量, 並從如此求得的數字中選定代表碳的近似原子量的數字:

	近似 分子量	碳 %	1 分子量中 碳的近似重量
一氧化碳	28	42.9	
乙烯	28	85.7	
丙烷	44	81.8	
丁烷	58	82.8	
苯	78	92.3	
二氧化碳	44	27.3	

10. 某種元素在幾種化合物每一 [摩爾] (mole) 中的重量為 28, 42.70 及 84。試解釋此諸數中的最小者為何不可採作此元素的原子量。試明示可取其半作如此用。

11. 鈣在任何鈣化合物的分子量中的最小量是 $2\frac{1}{2}$ 倍於氧在任何氧化化合物的分子量中的最小量。鈣的近似原子量若何?

12. 如果發見某種氣態的氮化合物, 在定容積中所含氮的重量為同容積中氮化氮氣體所含者的一半時, 則於氮的原子量上必須加以若何的變更? 此事怎樣會影響所有含氮的化合物之式?

13. 鎂的 3 種同位元素同位重量殆確為 24, 25, 26。其相對的豐稜依次

如 7:1:1. 試計算鎂的原子量。

14. 鎳的兩種同位元素,其相對重量為 63 與 65. 銅的原子量為 63.57. 銅的原子每 100 個中較豐富的同位元素的原子有幾個? (用代數學來求解.)

15. 某種蒸氣 1 [立] 的重量為同溫度時氧 1 [立] 的重量之 $\frac{2}{3}$ 倍. 此質含碳 15.80 %, 其餘為硫. 試計算此化合物一分子量中各元素的重量, 再將其近似的原子量比較, 以推定此化合物之式。

16. 水蒸氣含氫 11.19 %, 其餘為氧. 在同溫度時, 其重 0.562 倍於氧重. 試推定其式。

17. 某種液體的蒸氣, 其密度殆近於空氣者的兩倍 (空氣本身是諸氣體的混合物, 其平均分子量為 29). 此液體的近似分子量若何? 設它含磷 62.02 %, 氫 10.42 %, 其餘為氧, 則其式若何?

18. 試求碳酸鈣 (CaCO_3) 中各元素的百分率。

19. 試求硫酸鎂 (MgSO_4) 中各元素的百分率。

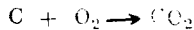
20. 氧化鎂 (MgO) 1 [仟克] 中含有的元素各重若干?

21. 從硫 1 [磅] 可製出二氧化硫 (SO_2) 若干 [磅]?

22. 試據表示氯酸鉀受熱而分解的平衡方程式 (§ 42), 測定產生氯化鉀 149 [克] 所需氯酸鉀的重量. 一多少克的氯酸鉀會產生氯化鉀 29.8 [克]?

23. 用 1 [磅] 的氯酸鉀可產生多少重的氯化鉀?

24. 碳在豐盛供應的氧中燃燒, 則生成二氧化碳:



試在本方程式中各式的下方, 標示重量單位的備忘值. 要產生 44 [磅] 的二氧化碳, 每種反應物須用若干重量? 要生成 1 [克] 的二氧化碳呢?

25. 碳酸鈣 (CaCO_3) 受強烈時, 則分解而生成氧化鈣 (CaO) 及二氧化碳, 試詳述表此反應的方程式. 在各式的下方標示重量單位. 試明示此反應順從質量或重量的才減律。

26. 要產生 5.6 [克] 的氧化鈣, 必須分解碳酸鈣若干重?

27. 要產生 22 [磅] 的二氧化碳, 必須分解若干重量的碳酸鈣?

28. 分解碳酸鈣 10 [克], 得產生二氧化碳若干重?

29. 生成氧化鈣 56 [毫克] 時, 同時會生成二氧化碳若干重? 生成氧化鈣 560 [磅] 時呢?

30. 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 在豐盛供應的氧中燃燒時, 其產物為二氧化碳及水蒸氣 (H_2O). 試詳述其方程式並加平衡. 在平衡方程式中各式的下方標示重量單位. 試明示此方程式順從質量或重量的才減律。

31. 試觀覽上題中的標示重量單位，立作心算，即寫出下列各題的答案：
- (a) 燃燒 4.6 [克]的乙醇所生二氧化碳的[克]數。
 - (b) 要生成 5.4 [磅]的水蒸氣所必須燃燒的乙醇的[克]數。
 - (c) 生成 540 [毫克]的水蒸氣時，同時生成二氧化碳的[毫克]數。
 - (d) 燃燒乙醇 23 [克]所需氧的重量。
 - (e) 試從方纔所論究的反應的平衡方程式中的標示重量，導出 § 28 中對此反應所示的相對重量。

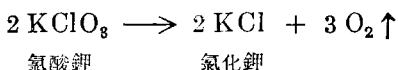
伍 氧

43. 氧的所在。我們已知地殼，包括海洋及大氣，大約一半爲氧，其大部分與其他種種元素成化學的結合。普通含氧的礦物，如石英，灰石，黏土等都是其例。水，就重量言，約爲 89 % 的氧與 11 % 的氫化合而成。

空氣祇是氧與 4 倍於其容積的氮，以及很小量的氫，與其他氣體等的混合物，故氧在空氣中是游離的(未化合的)。

44. 從氯酸鉀或硝酸鉀製氧法。某數種化合物熱至中庸的溫度即起分解而釋出氧來者，在實驗室中從其製取幾近純粹的氧，頗屬便利：

1. 氯酸鉀(potassium chlorate, 白色結晶質)熱至稍高於其熔點(268° C)的溫度時，即產生氧及氯化鉀(potassium chloride)⁽¹⁾：



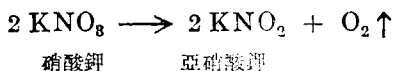
別的氯酸鹽在中庸的溫度亦同樣地起分解。

氯酸鉀內慣常和入少許黑色二氧化錳(manganese dioxide, MnO_2)的粉末，這會使氧從氯酸鹽釋出更迅速，而發生分解的溫度且較不和入時更低。凡能如此使反應發生所據的速率增大(有時或減小)而自身永久不變之質，稱做觸媒(catalyst) (從前稱爲催

(1) 【譯注】二元化合物(例如氧與鉀)的名稱，照我國教育部所定原則，應稱爲某(陰性的)化某(陽性的)，英文名則於字尾作'-ide'以指示。

化劑, catalyzer).

3. 硝酸鉀 (potassium nitrate) 受強熱時, 則氧被放出, 而亞硝酸鉀 (potassium nitrite)⁽¹⁾ 殘留:



其他輕金屬 (定義見 § 143) 的硝酸鹽, 受熱時亦同樣地分解; 但重金屬 (銅, 鐵, 鉛, 等) 的硝酸鹽則變成氧與二氧化氮氣 (NO_2) 的混合物, 而殘餘氧化金屬。

(舊題 1-3.)

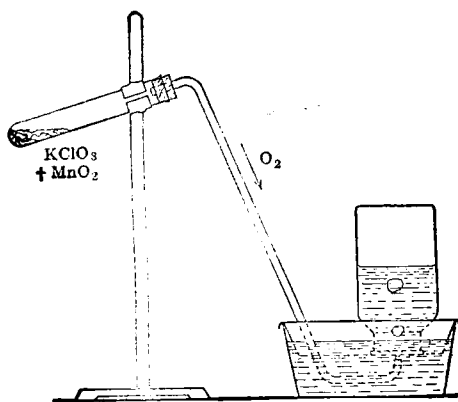
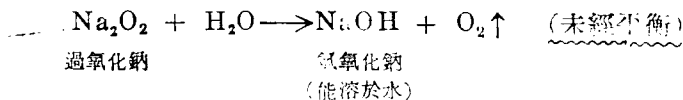


圖 5. 從氯酸鉀製取氧氣。

告初學者: 進讀本書時, 隨時遇到化學方程式, 即須逐一將其熟習。方程式, 單是懂得, 不能認為已足。每一方程式的反應物及生成物的名稱及式必須記好。如此則方程式便易於記述及平衡。方程式的難於平衡者, 得暫行聽任其為未平衡的方式, 待講明了平衡時所需特種法則後再作 (§§ 267-269)。

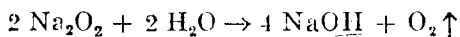
(1) 【譯注】三種同樣的元素所成之酸每不止一種, 其中最習見的一種, 都從其特有的元素而命名, 稱做某 (-ic) 酸; 其較某酸少含一個氧原子者, 則稱做亞某 (-ous) 酸。某酸的鹽稱為某酸鹽 (-ate), 亞某酸的鹽則稱為亞某酸鹽 (-ite)。個別的名舉, 則稱為某酸某 (陽性的), 及亞某酸某 (陽性的)。

45. 從過氧化鈉製氧法。氧又得從過氧化鈉 (sodium peroxide, 淡黃色粉末) 簡便製取, 單用水溼潤時, 氧便會游離地發出:



這仍須行平衡。先將此方程式中每邊祇見一次的各元素予以平衡, 此點值得牢記。在上述方程式中, 鈉與氫均適合這項需要, 氧則不然, 因此鈉, 氫兩元素未經配整之前, 暫不將氧平衡。開始, 先注意到左邊 Na_2O_2 中 2 個鈉原子, 便知右邊須有 2 NaOH 。於是氧遂平衡 (方程式的兩邊各有 2 個原子)。因此, 見於本方程式中三質的比例, 已先確定。祇有氧氣仍待將右方記為 $\frac{1}{2}\text{O}_2$ 以行配整。這樣, 方程式的兩邊便各有 3 個氧原子。

將此方程式 2 倍, 便得:



試研習圖 6 所示的儀器。

46. 氧的物理性質。一種氣體欲與別種區別, 須明辨其種種重要物理性質, 如色, 臭, 液化的難易, 密度, 溶解度, 等。

氧是無臭, 幾近無色的氣體, 其深厚的氣層中呈藍色。它祇能遠在水的凝固點下方的溫度下液化。氧的臨界溫度 (critical temperature, 即壓力不論多大, 可能將其液化所在的最高溫度) 為 -118.86°C 。這是華氏溫標上水的凝固點以下的 214 度! 在這一溫度使氧液化所必需的壓力為 49.7 大氣壓。 (1 [大氣壓] (atm. atmos-

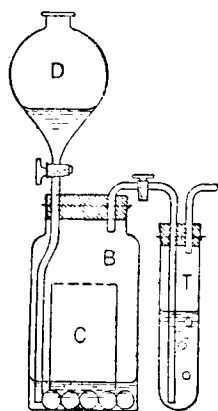


圖 6. 從過氧化鈉製取氧氣。C 為裝盛過氧化鈉熔塊的金屬薄皮袋, 在使用的直徑穿鑽細孔者。亦從滴液漏斗 D 放入, 與過氧化鈉相反應, 釋出氧氣, 再使其通過 T 中的水, 發泡逸出, 以除去微量的氫鹼 (氫氧化鈉)。

phere 的簡寫)爲 14.7 [磅/吋²]; 因而 49.7 [大氣壓] 與 $49.7 \times 14.7 = 730.6$ [磅/吋²] 等值。)

液態氧在 -183°C 時沸騰。它是深藍色液體, 稍重於水。它會被磁鐵吸引。在低減的壓力下, 它會迅速地沸騰, 終致凝成雪白的固體, 這在 -218.4°C 時熔融。

氧氣的密度稍大於空氣者(在標準狀況下, 與空氣 1.29 [克/立] 比較, 爲 1.429 [克/立])。 (標準狀況, standard conditions, 意即在 0°C 的溫度時, 1 [大氣壓] 的壓力下。)

氧祇會微溶於水——在標準狀況下, 水 100 容積中約溶 5 容積; 但比了空氣的另一主成分, 氮, 約會溶兩倍。 因此之故, 溶於水中的空氣, 供水生動物的呼吸用者, 所含的氧較大氣豐富。

47. 工業用氧 氧供工業用(主用於熔接, 截切金屬 §§ 62-65) 者, 通常從空氣得來。 這是先行液化(詳見 § 69); 再藉所管制的蒸發, 將氮祛除, 而殘留幾近純粹的氧。 氮亦自有其重要的工業用途。

工業用氧較次要(因其較費)的來源, 是水藉電流的分解 (§ 188)。 這項過程不僅產生氧, 且會產生氫。 氫頗有用, 有時適足補償用此法取氧所多費的成本。

從液態空氣所製的商業用氧, 純度約常達 99.5 % (其餘主爲氮)。 在高達 150 [大氣壓] (即 150×14.7 [磅/吋²]) 的壓力下, 貯於堅牢的鋼筒⁽¹⁾中以出售。 它縱處於這樣極大的高壓之下, 而在常溫時仍是氣態的品種。

液態氧得用有真空套的金屬容器裝運, 一器通常約裝 25 [加侖]。 這樣的容器不可閉塞, 否則蒸發的氣體所呈的壓力會將其爆破; 但

(1) 此種鋼筒 就標準狀況而言, 通常約容 110 至 275 [立方呎] 的氧。

其因蒸發而招致的損失，每天罕有超過 5% 者。

48. 臭氧. 臭氧(ozone)是氧的另一品種，在其物理性質(如更易被液化)上，及在顯著的化學活動度(chemical activity)上，均與尋常的氧不同。許多純質與尋常的氧，不是全不反應，便是反應很慢者，遇臭氧卻易於相反應。例如，銀在尋常的氧中得經年仍保光亮，設露於含有微量臭氧的空氣中時，則很快即生成氧化銀的褐色膜層於表面。緊張的橡皮帶，受到含臭氧的空氣的作用，幾秒鐘即踰斷，它的被氧化快到這樣。

據臭氧與其他種種純質的反應所得間接的證據，得知其與尋常的氧的不同，乃在三原子的(triatomic)；亦即，一分子中含有 3 個原子，毫無疑義。是以其式用 O_3 來表示。

在實驗室內，用交流電源，使兩板荷電，電壓約數千〔伏特〕，將乾空氣通過其間，最易起臭氧化(圖 7)。兩板之間所發生的交流無聲放電，通常伴有淡藍色光(不現電花)，空氣經此儀器後約含 1% 的臭氣。臭氣從尋常的氧來生成是可逆的(reversible)，因此而妨礙其積集再多：

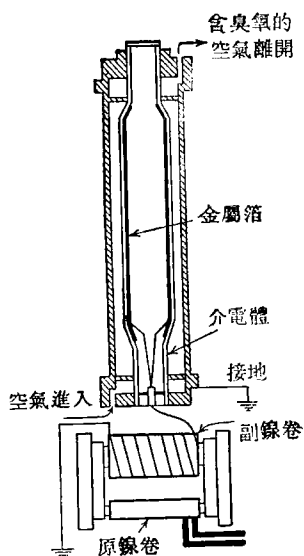
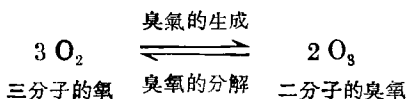


圖 7. 一套商用臭氣器



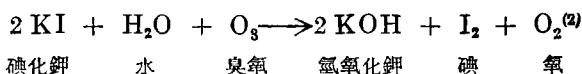
臭氣既有少許生成後，即以生成時的同一速率起分解。於是成化

學平衡 (chemical equilibrium)——即本性相反的兩種化學反應，循同一速率而進行，以致二者所程之功⁽¹⁾ 適相抵消時的鈞衡狀況。

臭氧之臭，往往得於無線電傳遞設備 (wireless transmission sets) 或其他高電壓 (high tension) 儀器的四周覺察。在自然界，空氣經閃電時每有臭氧生成，大氣上層中，尋常的氧受日光的紫外光的作用，亦常有臭氧生成。但臭氧在空氣中不能持久，因其遇水蒸氣即相反應而形成過氧化氫 (H₂O₂) 故也。

將含臭氧的空氣冷卻，約達 -180°C，即易得純臭氧。它成深藍液體 (沸點，-112.40°C) 而分離，易起爆發地分解，變成尋常的氧。

曾經浸染含有澱粉及碘化鉀的溶液的紙片，觸及臭氧，即變深藍色，故大氣中少量的臭氧頗易用此紙來檢出。臭氧與碘化鉀相反應，則釋出碘來：



本反應中釋出的碘作用於澱粉，將其轉成藍色。臭氧作用於澱粉與碘化鉀時的發生藍色，不是決定性的試驗。蓋因二氧化氮 (每存於含臭氧的空氣中)，以及一切強氧化劑⁽³⁾，實多能發生同樣的結果也。

含臭氧的空氣有時用作消毒劑，以將飲料水殺菌，或祛除空氣中的惡臭。臭氧的好處，在經其程功以後，所遺留者除氧以外別無他

(1) [譯注] ‘work’ 部頭物理學名詞定譯為‘功’，‘to work’ 即 ‘work’ 作動詞用，應譯為‘程’，見海寧李善蘭先生 (1810-1882) 所譯重學卷十六 (清同治五年，1866，刻本)。又禮記‘引重鼎不程其力’。程者，示也。

(2) 注意臭氧中祇有三分之一的氧於從碘化鉀中釋出碘來有效。其餘則成尋常的氧而釋出。

(3) 能對他質產氧的純質。

物。美國陸軍所用消毒臭氧器 (Sterozone apparatus), 每小時能產足量的臭氧以消6000〔加侖〕水中之毒。用臭氧以淨化空氣有幾分危險, 不是因臭氧與空氣混合濃度約大於百萬分之二時, 其本身有害, 便是因其照上述方法來製備時, 往往污染有毒的氮的氧化物類之故。

臭氧直接與若干種有機化合物(例如, 與松節油的主成分, 一烯烴, pinene) 化合, 形成所謂臭氧化物 (ozonide) 的種種耐味的化合物, 有時都是有用的氧化劑。

(習題 4.)

49. 氧化。 氧以能與許多其他純質(包括大多的其他元素及許多化合物) 化合著稱。與氧結合稱做氧化(oxidation)。氧化時發光發熱迅速而劇烈者, 特稱做燃燒(burning 或 combustion)。可燃的質料在純氧中燃燒比子在空氣中燃燒格外迅速而光亮。木片一端的火星, 在空氣中單是燒紅者, 在純氧中會爆成火燄。這是對氧的試驗。(或是對一氧化二氮, N_2O 的試驗, 因其能得同樣的結果故)。

生鏽(rusting,) 亦是氧化, 惟同時有大氣中的二氧化碳及水分參加的別種變化伴着。

呼吸(respiration), 據 Lavoisier 氏 (1777年) 所示, 成自緩慢的氧化。在人體的各部分, 由食物而來的碳的種種化合物, 都被慢慢地氧化。這項過程會供應肌肉運動及其他生活動作所需要的能量, 因而放出熱來以保持體溫。那時所生成的二氧化碳則由肺呼出。

困難的呼吸(如患肺炎時), 有時於患者的頭部及胸部, 罩以透明的, 不燃的‘氧幕’(oxygen tent), 使其吸入特加氧量(氧的全量

約達 50%) 的空氣, 以期克服。(純氧於肺部有害。) 因為可燃物設在此種會加氧量的空氣中燃着, 必極猛烈, 所以對於患者必須謹防火燭。

溼潤的氧, 混有 5~7% 的二氧化碳者(用以刺激呼吸), 得於窒息, 貌似溺斃, 或被硝酸煙、苯蒸氣中毒時, 用以療治。在高空飛行時(§ 94), 氧經氧盔(oxygen helmet)而補給。氧與氮的混合物(混有少許二氧化碳)有時用供各種呼吸障礙的救治。氮的極度輕浮及擴散性, 會減小呼吸時的肌肉費力。

朽腐(decay)是因黴菌及細菌而遂行的緩慢氧化的過程(伴有別種變化者)。

生鏽, 呼吸, 及朽腐時, 所放出的熱量, 雖會與因迅速燃燒而達成的同樣化學變化所放出者, 毫無二致, 但在溫度上則看不出大量增加。這當然因此三種過程中, 放熱都很緩慢, 以致隨時釋出, 隨時傳播於其四周的物體或大氣, 所以看不出來。

50. 氧化劑。 氧與所有其他元素(包括金屬與非金屬)殆全會化合, 以成所謂氧化物(oxide)的化合物。許多元素會成的氧化物不止一種。例如:

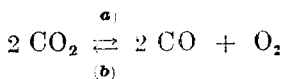
CO	CO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
一氧化碳	二氧化碳	氧化亞鐵	氧化鐵 ¹ (紅黑色)	磁性氧化鐵 (黑色)

鐵鏽是錯雜的混合物, 其中以紅褐色的含水⁽¹⁾氧化鐵(Fe₂O₃)為主。鐵與熱水, 與汽, 或與高溫下的空氣反應, 則產生黑色的磁性氧化鐵(Fe₃O₄)。這是露於空氣中的鐵或鋼, 紅熱或白熱時, 表面上所生成的鱗片。

(1) 含水'的(hydrous), 意即與不定或可變量的水化合的 (§ 116)。

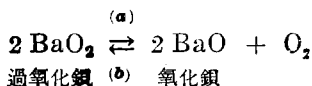
燃燒一種元素，所得爲何種氧化物，常視氧的供應的豐瘠而異。例如，碳燃燒於供應有限的氧中時，其主產物爲一氧化碳，燃燒於供應豐盛的氧中，則成二氧化碳。

一種元素燃燒，生成兩種或多種不同的氧化物，有時其溫度得決定其生成何種，因爲溫度過高，每致‘高氧化物’（即所含氧的比率較大者）起分解，變爲‘低氧化物’也。例如二氧化碳，在光亮的白熱下，則部分地被分解爲一氧化碳及氧：



再，此處亦是可逆反應，與從氧形成臭氧時一樣（§ 48）。在很高的溫度，以‘自左而右’的反應（a）爲主，即二氧化碳被解離（可逆地分解）爲一氧化碳及氧。在較低的溫度，則以‘自左而右’的反應（b）爲主，即一氧化碳燃燒於氧中以生成二氧化碳。雖然，不問若何溫度，每種反應到達某點即有他種伴生，因此各反應物彼此接觸不論多久，反應還不會完成。

過氧化鋇（ BaO_2 ）加熱時，會同樣地解離，但其溫度則較二氧化碳更低：



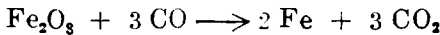
在 725°C 以下的溫度，以自右而左的反應（b）爲主，即 BaO 與大氣中的氧化合而成 BaO_2 。是以將 BaO_2 熱至 800°C 以上，則起分解（反應 a），產生氧氣而回復爲 BaO 。工商方面，在液態空氣未變便宜之前，即如此從大氣以獲得純氧。

（習題 5-7.）

51. 還原。 對氧化為逆行的過程，稱做還原 (reduction)。(在工業的實際上，往往稱做去氧，deoxidation.) 其最狹的意義，是氧化物(或任何別種含氧的純質)中氧的祛除。尋常，這項的氧乃藉與別種純質(富有與氧化合的傾向者)化合而移除。

各種金屬大都藉還原過程從其礦石中來提出，在此過程中，氧或其他若干種非金屬(不是金屬的元素)，與所要提取的金屬脫離化合，所以還原始與我們生活所倚的氧化同樣重要。

例如，鐵礦石(通常主為氧化鐵， Fe_2O_3)強熱於一氧化碳中時，則被還原為鐵：



被 還 原 的 金 屬

僅藉熔鹽類及強鹼類的電析，始能有效地還原的鹽類及氧化物。

碳所不能還原，祇有與鉍共熱始能還原的氧化物。

氫或一氧化碳所不能還原，祇有用碳或鋁在高溫纔能還原的氧化物。

氫或一氧化碳在高溫所能還原的氧化物。

不需任何還原劑，遇熱即分解的氧化物。

這項一氧化碳，將氧從氧化鐵中移出而與之結合，以成二氧化碳，故稱為還原劑(reducing agent 或 reductant)。注意一質(Fe_2O_3)被還原時，即有另一質(CO)被氧化。此事，除了純質所釋出的氧成素質的氧而游離，或在相反的場合，純質藉與素質的氧化合而被氧化的兩實例外，常屬真確。

各種金屬的氧化物，隨其得被還原的難易而大有差異。任何一實例中會有若何的遭遇，得於左面所示的活動度序(activity series, 有時稱電化序, electrochemical series, 或取代序, displacement series)中見其端倪。這是普通金

4. 試記述臭氧與水形成過氧化氫的反應方程式，但假定臭氧中三分之二的氧成尋常的氣態氧而游離。

5. 試記述並平衡一方程式以表磷在氧中生成五氧化二磷(P_2O_5)的燃燒。

6. 在方綫所考究的反應中，要生成 2.84 [克]的五氧化二磷需用若干重的磷？

7. 試明辨氧化與燃燒；那一名詞能包括他？

8. 臭氧是什麼？通常怎樣來製取？其主要用途若何？

9. 熔融的銀易於吸收氧氣，所吸量視溫度與壓力而異。汝能斷定這是銀與氧形成化合物否？何以故或何以不是？

10. linoleum (油質)是用軟木屑或木粉與從亞麻油製出的樹脂混合而製成。製取這種樹脂時，於油內加入微量的錳鹽，然後使其與空氣接觸，‘稠化’成薄膜。試解釋錳鹽對於薄膜的需要及或然的目的。

11. 定比例律令人會推知 1 [噸]的煤需要一定重量的氧方得將其燃燒。試解釋此律何以並不適用於煤。

12. 試鈔錄表示從過氧化鈉製氧的方程式。在其下方，明示對於各質應標出的若干重量單位。再明示這種反應足以例證質量或重量的不減律。

13. 過氧化鈉的全重的幾分之幾游離成氧？又從 5 [磅]的過氧化鈉可得若干重的氧？從 5 [毫克]的過氧化鈉呢？

陸

燃燒的研究

52. 使物着火。設將可燃的質料，與空氣或氧接觸而加熱，則其氧化率隨溫度的遞增亦迅速地遞增。終至，發生氧化，放出熱來，放熱之率至少與失熱於四周物體或大氣之率相等。於是謂此質料‘着火’，或謂已到達發火溫度(kindling temperature)，——即物外的熱源除去以後，繼續燃燒所據或更高的溫度。

發火溫度，亦稱燃點。質料的燃點(或得使質料着火的難易)倚乎(1)其本性，(2)其細分的粗細，(3)四周大氣中氧的百分率，(4)迅速氧化一旦開始以後，熱的消散所據之率，或新達於此質料的氧的供應所據之率。這四種條件得一一例解如下：

1. 許多質料(磷，汽油，蠟燭，木材，軟煤，等等)，因其受熱時易於產生可燃的蒸氣，故都具低的發火溫度。

質料氧化時會產生多量的熱者，在任何一定狀況下，都是最易使着火的質料。例如，鎂燃燒時所生之熱，比了等重的鐵燃燒時所生者，達三倍以上之多。所以加熱於鎂時，無須像別種東西那樣把溫度升到那麼高，便得使其着火。

2. 質料分得愈細，着火便愈易。這是因細分的質料對於氧的作用存有較多的表面，因而氧化率上得以遞增；又因其常是熱的不良導體，所生之熱傳導於四周，因而不會迅速。將鐵細分，可以細至露於空氣時會自行着火的狀況。粉狀的鎂，用火燄或火花點燃時，會發閃光而燃燒；但同種金屬的厚板(像鐵板一樣)，可於煅爐中熱至紅熱，再行鈍擊或模擊成形，而不着火。

可燃的質料，有時可將其細分至成塵雲而翱翔於大氣之中。於是每個質點盡為豐足供應的氧所圍繞。這是迅速燃燒盡善盡美的狀況。偶遇火花使得發生塵炸 (dust explosion)！進入磨機的鐵屑顆粒會打出火花致釀巨災。煤礦，工廠，以及穀粒升降機，如果缺乏清除鐵屑及所積微塵的裝備，往往有因爆炸而全被破壞者。從事家政者，有因拋投可燃的廢屑於焚燒場所，而致被殺傷者。

3. 在純氧中，氧化的進行，比了在空氣中分外迅速，以致各物在較低的溫度即行着火，並且一經燃着，便即猛烈燃燒。卷煙，在純氧中燃燒，一如火炬，不需幾秒鐘便即燒光。

4. 任何情況，凡會幫助正在氧化的質料獲得氧的新供應者，便會支助燃燒，任何情況，凡會助熱散失於四周者，便得降低其溫度，而使燃燒中止。所以每個童子軍都學會助火升發，煽扇要輕，將火撲滅，煽扇要重。

53. 無人引發的火。上述原理足助我們了解有些東西何以會自行着火。碎煤堆或煤屑堆，藻炭，以及潮溼的柴草或樹皮堆，都是會自發燃燒 (spontaneous combustion) 的例。襪襖破布凡經需有易於氧化的植物油類 (油漆中的亞麻仁油，器具擦光漆中的洋杉油) 者，尤屬危險。礦物油類 (石油) 大率因其較難氧化，故較難自行着火。

水分及氧與煤中硫化礦物質點的接觸，以及潮溼草叢中微生物 (黴與菌) 的活動，縱在室溫時，亦會引起緩慢氧化。因為這些質料都是熱的不良導體，在其氧化時所放出的熱得使其溫度確屬上升。未幾，質料大部變熱，以致引發其過程的微生物，都被毀滅，但在其時若干種初步氧化的化合物已經生成，且都易於更行氧化。少頃，可燃的氣體都開始被排出。其溫度隨着氧化的繼續而續行升高，

直至這些氣體着火。是以碎煤或泥煤曾經年冒煙，儘管盡力設法將其撲滅，仍是如此。

為防止自發燃燒，堆積廢物須避免易得起火的地方，儲存碎煤須採小堆，燃燒中所發出的熱須給以較善的消散機會。塗擦油漆所用的襪破布應行燒去，或妥儲於密切加蓋的鐵桶中。

54. 防火及耐火質料。 凡物以自行着火者為一極端，則他一極端便是不會燃燒者。最欠活潑的金屬(最近於活動度序的底部者)便是其例。我們已注意到這幾種金屬(例如，金與鉑)加熱於純氧中時，不會與氧直接化合。其他在活動度序中位置稍高的金屬(例如鐵，鋼，銅)在尋常的火所到達的溫度，除非先將其細分俾得露出比較地大的表面，均不會很迅速地氧化。

甌瓦，混合陶土器(terra cotta)，多種建築石材，石棉，石英，以及類似的質料，因其都是已經全行氧化的純質所組成，故均為不燃者。其中大多數含氧達三分之一以上，氧並與矽及其他元素固行結合，以致縱達極高的溫度，亦難將其解放。

歸入防火(fire-proof)類的質料不僅須不燃者又須在尋常的火所到達的溫度不被分解或熔融者。具有最高熔點的質料，稱做耐火料(refractory)。耐火土，氧化鎂，赤鐵礦石(氧化鐵)，都是其例。最佳的耐火料會耐鐵與鋼液化及鉛與鋅氯化所據的溫度。

波特蘭水泥(Portland cement)，因被強熱時會起分解(失去了化學方面結合的水，因被破碎)，故不耐火。復因埋於其中加強用的鋼筋之膨脹及彎曲，而易於裂開。雖然，混凝土(concrete)設未遭遇強熱，則較會防火；玻璃中設用鎳鋼加固，亦會如此，祇須未經熱至其熔點以上。

木材用不燃的化學純質，如礬與磷酸鈉的混合物之類，來飽浸，

則得成防火性。這種木材須在密閉室內，高壓下，用這些鹽類的溶液加以處理，使溶液強入木材的細孔。嗣後，須使其在幾個星期內慢慢地乾燥。火燄對於這種木材的作用僅能使其焦黑。從磷酸銨排出的氨蒸氣，將四周的空氣沖淡，因此，得減小其中氧的百分率，故火燄被撲滅。其時，鑿則覆被於焦黑的質料上成爲防火的釉料。

織物及紙張要具有防火性，可用氨基磺酸銨(ammonium sulfamate, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$)⁽¹⁾來飽浸。如此處理的質料，祇會焦黑，不會散布火燄。

55. 滅火。 要將火撲滅，通常用二氧化碳或其他不助燃的氣體或蒸氣，把空氣沖淡以減小氧的供應。重於空氣的氣體或蒸氣會接近火燄的底部留連較久，因此比輕的氣體，更形有效。這是二氧化碳氣(約比空氣重 50%)及四氯化碳蒸氣(約比空氣重五倍以上)所以有效的一種理由。

要滅火，無須將空氣全行排盡。就燃着木材而言，將空氣中滋長火燄的氧的百分率從 21% 約減至 17% 已足滅火；燃着的汽油則氧的減縮須達 14% 或 15%，燃着的乙炔或其他若干種氣體或蒸氣，更須減縮。

水的滅火，不僅因水蒸氣將空氣沖淡，所以減少氧的供應，又因熱消失於水的蒸發，故溫度低降至可燃質料的燃點以下。含有少許(濃度很小的)硝酸鉀或(更好)氯酸鉀的水，撲滅燃着的汽油，會比純水格外快，至其理由還未明曉。

“Pyrene”⁽²⁾ 滅火器中所裝的爲不燃性，揮發性液體的混合物，

(1)【譯注】氨基磺酸銨的英文學名爲 ammonium amidosulfonate。是大的，無色板狀物。熔點爲 125°。熱至 160° 時則分解；熱至 170° 後，冷則殘留膠狀物。

(2)【譯注】Pyrene 爲四氯化碳的美國商品名稱。

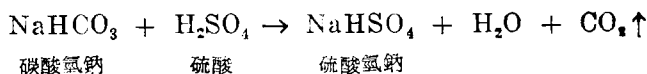
包括四氯化碳(CCl₄)。使用於密閉的空間稍有危險,因其蒸氣悶閉則與熱燄接觸正得發生光氣(phosgen)⁽¹⁾也。

電路開關板的四周,或汽車機罩的下方,或飛行中的飛機驟發的火,均用一股的二氧化碳氣,從液態二氧化碳筒中抽出者,及在喇叭筒形嘴中噴發者,以行撲滅。這種液體的迅速蒸發,會減縮其溫度,以致其一部分得凍結成固態二氧化碳的‘雪花’。其餘則蒸發而沖淡空氣。

油區失事的火,不可用水來撲滅,蓋因水比油重,所以向區底下沈,以致區中的油溢流區外,反致火災蔓延。這樣的失火,最好用二氧化碳氣,或用滿包二氧化碳氣的‘滅火泡沫’(firefoam)來控制。這種泡沫用少許甘草(licorice)或類似的有機質料以使安定。

燃着的油井或燃氣井,往往因井底有強爆藥或硝化甘油的爆發,暫時阻止可燃質料的流出而會消滅其火燄。從一圈燃燒器導入其燄中的汽的噴射,每因四周的空氣為汽所沖淡,而氧的百分率低落至 15% 以下,所以會熄滅燃着的氣體。

普通式樣的滅火器(圖 8)裝有碳酸氫鈉的溶液及一小瓶硫酸,將器倒轉時,則硫酸流入碳酸氫鈉溶液。即起強烈的反應,發出二氧化碳氣來:



積集的氣體所呈的壓力,使溶液(混有二氧化碳氣者)經噴嘴而射出,其力足以撲滅火頭未得過大的火。

粉末狀的鉛在用各種滅火器時往往被散播於空氣中,以致爆發。最妥善的處理法,是將火蓋罩,排開空氣,以防止其再被擾亂。

(1)【譯注】光氣,即二氯化羰(carbonyl chloride COCl₂),為催淚性毒氣。

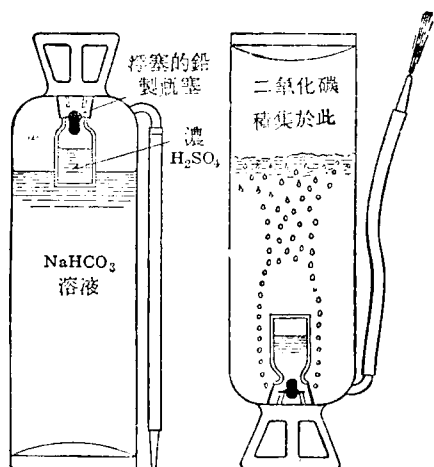


圖8. 家用滅火器.

縱火彈⁽¹⁾(incendiary bomb), 1942年以後所製者. 裝有幾分鐘內起爆的高效炸藥, 破壞效應頗大, 會散播鉛熱劑, 磷, 或油. 撲滅縱火彈, 如屬可能, 最好據牆或混凝土牆, 取俯向位置, 逕對彈周的可燃質料, 至少須用10 [加侖]的水, 施以強猛噴射. 待炸藥部分已消滅後, 再分別處理所發之火. 受潮的磷變乾後會再燃着, 放火於衣服, 或引起很嚴重的燃燒. 燃着的鎂不可用二氧化碳及四氯化碳蒸氣來撲滅, 因其能在其中燃燒(形成氧化鎂或氯化鎂)也.

1

56. 燃料燃燒時形成何物? 氣態燃料(gaseous fuel)通常都是烴類(hydrocarbons, 一作碳氫化合物, 為祇含碳氫二元素的化合物)的混合物; 有幾種亦含一氧化碳(CO). 液態燃料(liquid fuel), 如柴油, 汽油之類, 亦都是烴類. 最重要的固態燃料(solid fuel), 木材及煤, 都是非常錯雜的, 主為碳, 氫, 氧三元素所組成的

(1)[譯注] 縱火彈亦名燃燒彈, 或燒夷彈, 後者為日本名, 取燃燒後夷為平地之意.

純質的混合物。

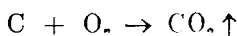
燃料燃燒時，其中的碳，隨着氧的供應有限或豐盛，氧化而成爲一氧化碳或二氧化碳 (§ 50)。

固態燃料燃燒時，則燃燒得循四個階級而發生(圖 9)：

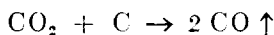
1. 燃料新加入時，則受熱而起分解地蒸餾⁽¹⁾。如是所產生的可燃氣體，在其經過受熱界段之前，會與足量的空氣混雜而起燃燒，形成二氧化碳及水蒸氣，其餘未經燃燒者，則會上通煙囪而逃散。

2. 焦炭或木炭是固態燃料的分解蒸餾(destructive distillation)所生成的，受其燃燒中所放出的熱而達白熾。其全部

除少許的灰分外，主爲碳所組成。在爐底柵格的上方，恰正爲氧的供應豐盛的所在，碳在此燃燒，則成二氧化碳：



3. 此項二氧化碳隨着上升而經過白熾的燃料層，乃被還原爲一氧化碳：



4. 在固態燃料層的上方，經爐門上的孔道進入的空氣，讓一氧化碳舉淡藍色燄燃燒而成二氧化碳：

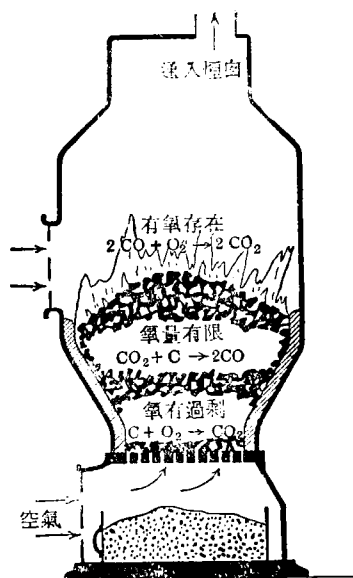
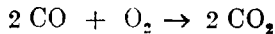
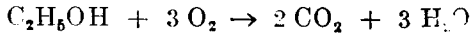


圖 9. 火爐中燃燒的階段。

(1)這種蒸餾，凡木材或煤中所存在的化合物均被熱所分解，產生可燃氣體，餘留木炭及焦炭 (§ 454)。



若燃料中所有的碳，全行氧化為二氧化碳，所有的氫全行為氧化為水，則謂為完全燃燒 (complete combustion)。例如，日常乙醇的完全燃燒，得用方程式表示如下：



因為燃料始常為錯雜的混合物，故其燃燒，理宜對於其中所混雜的種種化合物，逐一用方程式分別表示。即使如此亦未盡合宜，因為燃燒決難完全；換言之，燃料中的碳的被氧化，頗有若干不成二氧化碳而成一氧化碳也。

汽車或飛機的發動機中，及火爐最熱的部分中，燃燒的不完全，大率因二氧化碳在高溫度 (§ 50) 被解離 (可逆地解離) 為一氧化碳及氧而然。所以須注意：火燄儘有很熱而燃燒仍不完全者！

設氧的供應頗有限制 (或火燄很熱)，以致燃燒的最後階段，仍未完全，而一氧化碳未經燃燒，即逸入煙囪而散失，實是經濟上的大損失，因為碳的燃燒中所放出的熱，在一氧化碳燒成二氧化碳所擁的最後階段中所放出的者，約占 70% 故也。反之，空氣太多，則因爐中的氣體遭受不必要的冷卻及沖淡，致讓許多的熱升入煙囪而無形損失。

57. 無煙燃燒。爐竈中初加燃料時，則生光亮或多煙的火燄，此乃由於煤或木材受熱，而排出的煙類氣體，分解或燃燒不全所發出的碳質點而然。再後，便可看到紅熱的煤面上浮着藍燄。這都是由燃着的一氧化碳而生，如上面所講。

爐中添煤，祇須注意幾種法則，則縱使所用為軟煤，亦得使燃燒幾近無煙。再加，無煙燃燒是有效的燃燒，所以如能加意於此，實屬經濟。

1. 添加燃料，須在爐膛的最冷部分，每次量不宜多，因其揮發的成分(可燃的烴類氣體及蒸氣)在冷處祇逐漸地被排出也。
2. 強制這些烴類經過足使燃着的熱的界段。
3. 經過爐門上的孔道，供給足量的氧於燃料層的上方，以燃燒所排出的烴類(並使因二氧化碳與熱焦炭的反應所得生成的一氧化碳燃燒)。

要顧到燃料的經濟，最大的工廠不得不採用改良的爐膛，及自動添煤器，以求獲得無煙燃燒。管理家政者，通常對於此種必要的戒備，每多忽視，以致大都市中，整個長冬，成千累萬的煙囪放出的黑煙，濃流不絕。這種的煙，大都是烴類的燃燒未全所導出的碳及渣狀質料，未燃着的懸浮質點所成。

欲除此弊，家庭用的加熱設備，除用幾近無煙燃料，如無煙煤，柴油，天然燃氣，及焦炭外，禁用其他東西。有一種供家用的特種焦炭，乃將軟煤(即煙煤)置於幾近完全密閉的甌中，熱至 700°C 以下的溫度，排去了揮發烴類而製成的。美國大都市中 St. Louis (聖·路易) 首先強制家庭，或未有無煙機械添煤配備的爐竈，使用無煙燃料，以除煙害(smoke nuisance)。

58. 燄。燄(flame)是燃着氣體的界段。蠟燭燃着時，其熱將蠟熔融，被燭心連續上吸而蒸發。燭燄是蠟的蒸氣與空氣中的氧相混並與之相化合所據的界段，其反應物的化學能，至此即變為熱與光而放出。

氣體的火燄(煤氣或天然燃氣)，若因本生燈底部的小孔，稍閉而發亮，則至少可察見三
道明晰的錐形層，一道一道地罩着，有的發亮，有的無光(圖 10)。

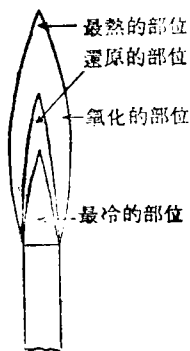
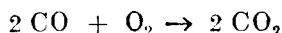
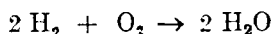


圖 10. 本生燈燄。

1. 最內的一層(無色), 爲尙未達發火溫度的氣體與空氣的混合物所成。其溫度得爲 $200^{\circ} \sim 300^{\circ} \text{C}$ 。

2. 其鄰接的外層中, 氧與一氧化碳正在燃燒(通常發藍綠色光):



在此二過程中, 放出的熱足使氣態烴類的一部分分解, 而游離碳的質點。

3. 再外的(發光的)一層中, 碳的質點均被高熱, 至呈白熾(灼熱而發可見的白光)的溫度。當其向層外飛散, 亦即被燃燒。發光層的外緣即是其完全燃燒的場所。這項發光層, 其尖端的溫度得爲 1550°C 。

在發光層的周圍不可見的外層中, 一氧化碳及氫燃燒, 因爲得從燄周的空氣獲氧的助力, 而臻完全。

現在試觀察: 火燄若觸及冷的表面, 則其兩外層中的氣體, 有一部分會被冷卻到一氧化碳的發火溫度以下。故毒性頗強的一氧化碳, 會從日常家庭所用燃燒氣體的‘輻射式’(radiant)發熱器逸出, 即使其燄上有過剩的氧到達亦還如此。因此美國各州律所以規定使用這樣的發熱器, 必須連裝煙囪, 以將燃燒的產物導入室外的大氣。縱使並無危害發自一氧化碳, 但在密閉室內燃燒氣體亦足低減室中容氧之量, 以致因窒息而發生死亡。

燈的底部若讓足量的空氣進入, 則氧的供應足使碳的質點在析出時立即燃燒, 因此火燄幾成無光。但此時燄的內部完全燃燒所需的空氣供應仍嫌不足, 因而恰正在藍綠色燄層上方的氣體, 會從任何能供給氧的東西——例如, 種種重金屬的氧化物——攝取其氧。故此燄層稱做還原燄層(reducing zone)。但火燄的外緣, 溫度高而氧的供應豐盛, 故稱做氧化燄層(oxidizing zone)。

59. 美刻燈及噴燈。美刻燈(Meker burner)中(圖 11),其底部,得讓多量的空氣進入,故開始即有足量的氧以資完全燃燒。燃料氣體的分子遇及氧的分子,彼此進行未過遠即行氧化,所以其燄的容積縮小。

但燃燒任何指定容積的氣體均會放出定量的熱。如果此項的熱在縮小的容積內釋放,則其燄所達溫度,當然,會較高於未縮小時所達者。小的坩堝用尋常的本生燈加熱,均可達 800°C ,用美刻燈加熱則易達 1000°C 左右。美刻燈頂上的重鎳網,流出的氣體到達

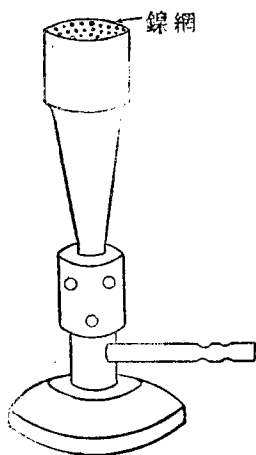


圖 11. 美刻燈。

此點即被冷卻,至其發火溫度以下,故得防止火燄‘竄回’燈的內部。

在化學實驗室內用以形造或接合派雷克斯(Pyrex)玻璃儀器的噴燈(blast lamp)中(圖 12),氧或氧與空氣的混合物,幾均按足供完全燃燒的比例,由射口以通入燄的內部。因其燄不再為空氣中的氮所沖淡,故其容積更行縮小,而溫度則對應地遞增。

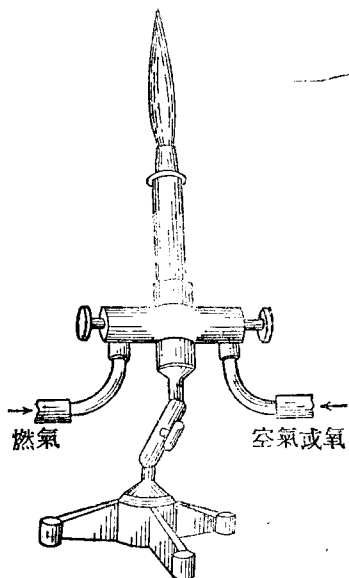


圖 12. 噴燈

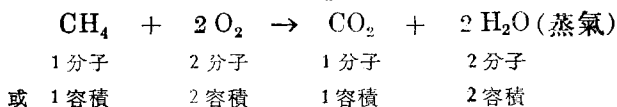
換一種道理來解釋,氧在純氧中的濃度(concentration)⁽¹⁾與其在空

(1)根據質料的濃度,可知其在單位容積中(例如在 1 [毫立], 1 [立], 或 1 [立方呎]中)的分子的總重量或相對數。

氣中的濃度相比較，所超出者會使燃燒的發生更迅速，因而在燃燒中發熱所循之率抵消傳熱於四周所循之率以前，容許到達較高的溫度。再就並不很高的高空中稀薄的空氣來對比，其中氧的濃度頗低，除非藉排出的氣體所推動的輪機 (turbine)，來連轉‘增壓器’ (supercharger)，將空氣壓縮，飛機發動機便不能適當地動作。即使在海平面上，如果使用增壓器時，效率上亦有增加。

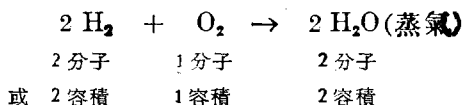
(答題 1-9.)

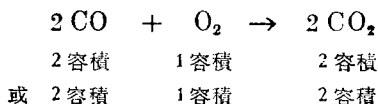
60. 燃燒氣態燃料所需氧或空氣的容積。平衡的化學方程式顯示着反應中有關諸氣體的相對容積。一見便知。試就甲烷的完全燃燒來講：



據 Avogadro 氏原理 (§ 33)，分子的個數相等的一切氣體，在同樣的狀況下，殆占有相等的容積。所以諸氣體的分子的相對數，若如上方程式所示，成 1:2:1:2 之比，則其容積亦必成同一之比。由此可知甲烷的完全燃燒所需氧的容積，為甲烷本身容積的兩倍。因為空氣中僅約含五分之一的氧，故甲烷在空氣中的完全燃燒，每燒去甲烷 1 容積，約需空氣 10 容積。因此點燃天然燃氣 (主為甲烷) 所用的燈，其底部，所以都特加構造，以讓異常比例的空氣進入，且往往備有寬大的圓筒，以期所必要的空氣的上向巨流，不至發生強烈的通風，而致吹熄火燄。

為對比計，再講氫或一氧化碳的完全燃燒。



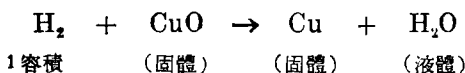
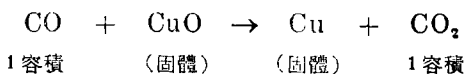


可知所需的氧均各為本身容積的一半左右，或所需的空氣為其本身容積的 $2\frac{1}{2}$ 倍左右，例如，10 [立方尺] 的一氧化碳完全燃燒，需要 5 [立方尺] 的氧 (或 25 [立方尺] 左右的空氣)。設欲在 25 [立方尺] 的空氣中燃燒 12 [立方尺] 的一氧化碳，則謂一氧化碳有 2 [立方尺] 的過剩 (excess)，即仍未燃燒者。在另一方面，設將一氧化碳與氧按相等的容積而混合，則謂氧有過剩。

扼要地講：任何化學反應中有關諸氣體的相對容積，就是平衡的化學方程式中分子的個數所指出者。 這項原理祇可適用於氣體 (包括蒸氣)。反應中有關的任何液體的或固體的容積，比之於任何氣體的容積，殆可略而不計。

(習題 17.)

上述原理的應用耐味而重要者，為燃料氣體的分析，這類氣體往往是一氧化碳，氫，甲烷，乙烷，及其他氣體等的混合物。混合物中所有諸氣體，除方纔所名舉的四種 (及氮) 外，餘均用圖 13 所示的儀器 (從混合物中逐一使其溶解於適當的吸收劑中) 先行除去。然後使餘下的諸氣體，再行通過盛有氧化銅之管，熱至中庸的溫度 (300°C) 者。如此，則一氧化碳及氫均被氧化，其他的氣體 (包括甲烷及乙烷) 殘留不變：



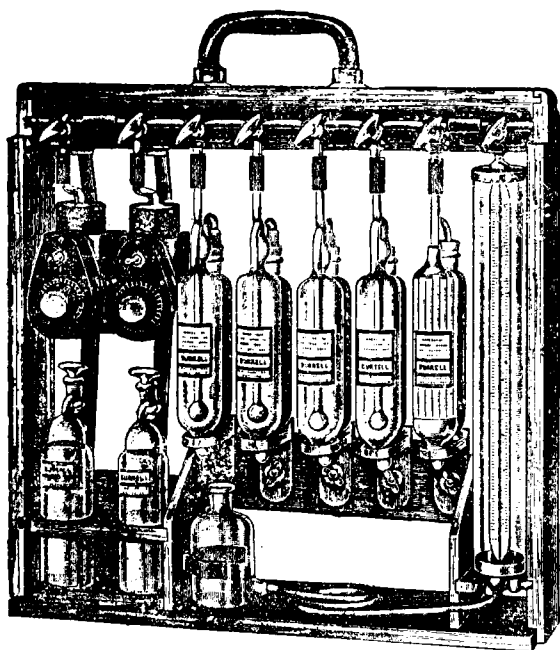


圖 13. 燃料氣體的分析所用的儀器。要行分析的氣體的試樣先在右端的量氣管(gas buret)中量度。量氣管左方的五個管，都是祛除二氧化碳，照明氣體(未飽和的煙類，§ 471)，氧，及一氧化碳(如欲祛除)所用的吸收管。每除去一種氣體，容積上所呈的減量，指出原混合物中此氣的百分率。

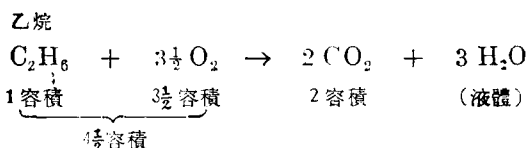
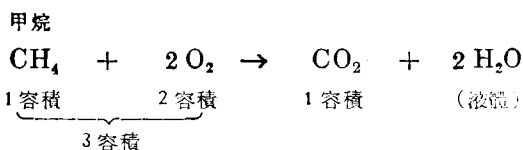
再向左方則為盛有氧化銅之管的加熱器，管為供氫(或氫與一氧化碳)的測定用者。左端為盛有觸媒之加熱器，供甲烷及乙烷的測定用者。

1

燃燒之後，諸氣體均須冷至室溫，以便所成的水得凝為液體。

一氧化碳的氧化，氣體混合物的容積仍舊不變；氫的氧化，則容積上所致的減量等於氫本身的容積。是以祇須觀察容積上發生若何的減小，這便是氫的原容積。於是，再測定所生成的二氧化碳為若干容積。這便是一氧化碳的原容積。

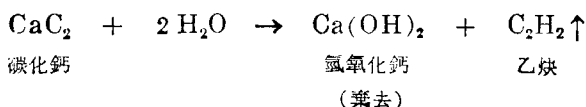
甲烷及乙烷仍還殘留，且混有若干的氮。於是再加足量的空氣，使混合物通過加熱的觸媒。則此兩種的煙即因而完全氧化：



再觀察一次容積上的總減量，及所生成二氧化碳的總容積。稍施代數學法，即可求得甲烷及乙烷的原容積。（習題 18.）

所有上述諸例，均明白地顯出：參加化學反應的，或由化學反應產生的諸氣體的容積，均成小整數之比。這有時稱做Gay-Lussac (該·呂薩克) 氏定律。最好不把它當做獨立的定律，寧可認為反應分子的個數簡單地相關，以及個數相等的分子殆占有相等的容積兩事實的歸束。

61. 氧炔銼截切及熔接所用的乙炔。氧炔常使用於氧炔銼以截切鋼鐵及熔接鋼鐵。所用的乙炔藉水與碳化鈣(calcium carbide, CaC_2 ，係用灰石與焦炭置於電爐中加熱而製出的，§ 542)的反應而生成。使用大量乙炔的工場往往用發生器來製備，器中儲有過剩的水，粒狀碳化鈣則由給料斗每次進給少許於水中，俾混合物得保冷卻，



此反應會放出多量的熱。

如此製出的乙炔，用管通於工場，其規示壓力(gage pressure)

常在1〔大氣壓〕以下，決不讓超過15〔磅/吋²〕，因為高度壓縮的，或液態的乙炔。縱在室溫時，亦會起爆烈的分解而成碳與氫也。商售的乙炔的臭味及其有毒性多是由於雜質而來。

裝於圓筒中出售的乙炔，實是乙炔的溶液，約在250〔磅/吋²〕的壓力下溶解於丙酮(acetone)中者。筒中用多孔的質料，如矽藻土(\$ 565)或木棉纖維之類，疏鬆地裝滿，而此溶液則填充於細孔。照此情狀，其爆發的危險在常溫時得以消除。

筒頂的閥(valve)開放時，則乙炔由溶液內逸散，並得通經軟管(hose)導出，其規示壓力須在15〔磅/吋²〕以下，慎勿超過。大多數的圓筒，就標準狀況(在0°C, 1〔大氣壓〕的壓力下)而言，能容100至300〔立方呎〕的乙炔。

氧炔焰的高溫，是因乙炔所含的能量比了相當重量的碳與氫所含者更多，所以將其點燃時所生的熱會多出20%以上。它的儲能超出的量係由碳化鈣得來。而碳化鈣者則由其產生所自的電弧爐中得來。是以乙炔實是原來的電弧能量的儲藏所。性不安定(unstable)⁽¹⁾，故受熱時或壓縮太強時，會藉爆發分解，釋出其所儲巨量的能。

應記好乙炔具有很低的發火溫度。它祇須觸及溫熱的甄瓦或鐵塊便得燃着。工人往往因此而被嚴重地灼傷，工場往往因此而起爆發。

乙炔與氧或與空氣的混合物，燃着時會爆發。與空氣混合時，其爆發範圍是含乙炔2.9~80% (就容積言)。要防止乙炔匣及發生器，因與高壓的氧匣不意的聯接而生成爆發的混合物，這兩組設備上的接頭(joint)特採相反的螺紋。

1940年，美國用於截切金屬及熔接金屬的乙炔約達九百萬〔立方

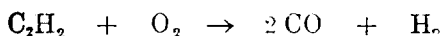
(1)不安定，即傾向於自行分解。

呎)。嗣後這項生產，且逐年倍增。

(習題 19, 20.)

62. 氧炔燄。 氧炔熔接炬(oxyacetylene welding torch)中攙和氧與乙炔各別的氣流，有時在炬底，有時在炬頂。在其中央通路中向外疾發的氧創成部分的真空，抽引乙炔進入火燄，縱使在規示壓力幾近於零之下配發乙炔時，亦是如此。

使用相等容積的乙炔與氧時，則得工人所謂的中 和 燄(neutral flame, 圖 14, a)。這樣的燄，其最內部分為短而亮的錐形層，乙炔的碳在其中燃燒以形成一氧化碳，殘留未經化合的氫：



發亮的內層四周為長形的淡藍燄，其內方稍亮。此淡藍燄的外層，得空氣中氧的助力而燃燒完全，其終產物為二氧化碳及水蒸氣。

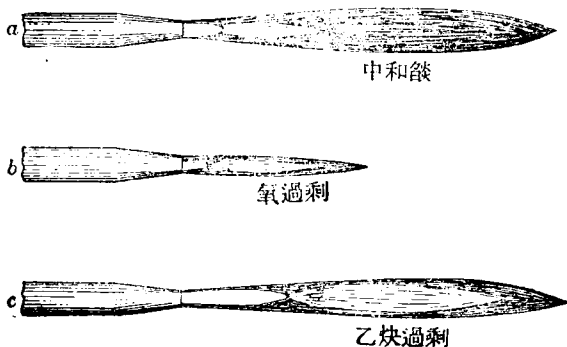


圖 14. 氧炔燄。

氧炔燄的最內錐形層，約達 3500°C 的溫度。這足以熔融除石墨外一切商售的耐火料，以及除鎢外一切的金屬。在工業用的種種高溫源間，氧炔燄僅稍遜於電弧。電弧依其弧的長度及其電極的石墨含量，約可達 3800° 以至 5300°C 的溫度。

若使用氧的過剩，則乙炔燬的容積大行減小(圖 14, b),且因金屬的氧化而毀損熔縫。

63. 用氧炔燬施行銅鐸。 銅鐸(bronze welding 或 brazing)時,把要接合的鐵或鋼的表面,先用鑿平(chipping)法,或機磨法,使潔淨,再用砂紙擦磨而後用氧炔燬(通常使用較中和燬微有氧的過剩者)熱至暗紅熱。於是取鐸劑(flux)施於要接合的表面,然後將孟茲金(Muntz metal, 含 Cu 60%, Zn 40%, 熔點 860°C)或其他特種的青銅,從桿形者熔下,使流布於表面。鐸劑乃對於任何易熔的質料,會溶化氧化物類(又因其會隔離空氣,足助防止再行氧化),以使加熱的表面潔淨者所命的名稱。銅鐸時普通所用的鐸劑是硼酸與無水(即,水經脫去者)硼砂的混合物。表面既經用熔融的孟茲金‘鍍鐸’(tinned)良好,接頭處可多加一些以使完固。這種的接頭都很堅牢,製作亦便宜,且在應力(stress)下有略微屈從不讓斷裂的利益。接近 500°C 以上的溫度,則大變柔弱,且易被強鹼所侵蝕。韌鑄鐵(malleable iron, § 603)則用任何其他已知方法不能接合。

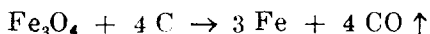
64. 用氧炔燬施行熔鐸。 鋼通常用熔鐸(fusion welding)法來接合,法將要接合的金屬表面實行熔融,然後讓其再行凝固。通常使用還原燬,換言之,使用較中和燬所須的乙炔有過剩者之燬。是以在中和燬的兩錐形層間,現出白‘羽’(feather)狀的燃着的碳(圖 14, c)。

要接合的接口較一定的厚度稍厚時,即在接合處,帶斜削去一部分的金屬(準備熔鐸),再持‘鐸料桿’(welding rod)放在燬尖(圖 14),從其上熔下金屬以填充窩口。因鐸料桿所含不止一種金屬,

故這項過程中亦含幾許化學學理：

1. 純鐵缺乏鋼的抗牽強度，熔融的溫度較高，並且熔融時欠流動。所以銲料桿必須不用熟鐵而用鋼製者；換言之，銲料桿必須含有定量的碳（加入鐵中者），以為其鋼的主要成分也。

2. 碳若單獨加入銲料桿，則在高溫時，會與鏽皮（磁性氧化鐵）之積集於正行熔銲的表面者相反應。結果會成一氧化碳氣，致在熔融的金屬中生成泡孔：



欲除此弊，銲料桿中不僅將碳混入，並須將定量的矽與錳細心地混入。這都是富有本領的還原劑，足使鏽皮還原，因而獲得可供熔銲的潔淨表面；但用作還原劑時，其本身均被氧化成固態產物（ SiO_2 及 MnO 或 Mn_2O_3 ），並相反應以成流態熔渣（ MnSiO_3 ）。熔渣上升於熔融金屬的表面，使金屬脫去氧化物，並能防其再行氧化。

3. 正行接合的表面下方的鋼，因與氧化物相反應如方纔所述，損失其碳的一部分，故致變軟，且在抗牽強度上亦減弱。這項傾向得藉使用乙炔過剩之焰以消除。在要完成熔銲處的上部，如圖 15

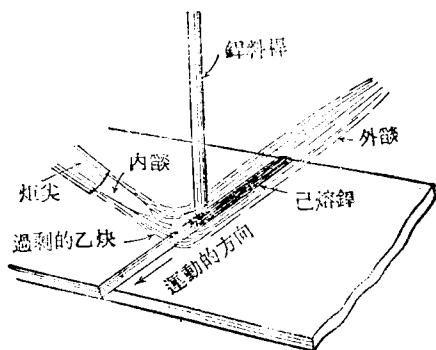


圖 15. 銲接時還原焰及銲料桿的用法。使用還原焰所以防止熔銲接口的氧化。其他有幾種施工時，則將焰炬向後方轉動，與此處標示的銲料桿所採的位置成 90° 的角者。

所示，向後方施燄，則氧化物被還原。此外，金屬表面因來自乙炔的碳，故得增加其含碳量，因而會在較低的溫度熔融。照此道理來操作，則熔鋸的速率較高，且鋸料桿的消費減少，所以成本亦得減低。

(習題 21 - 28.)

65. 用氧炔燄截鋼。 鋼或熟鐵，厚度即使上達 30 [吋]，使用有大量氧的過剩的氧炔燄，得像乳餅一樣，相當精細地循直線或循複雜圖案截切開來。截切用炬，往往用機械來導引，使其貫通選定的路徑，截出同一模樣的片塊或層疊的片塊，而無須監視。

炬內的中央通路(圖 16) 通出截切所需過剩的氧。四周幾個通

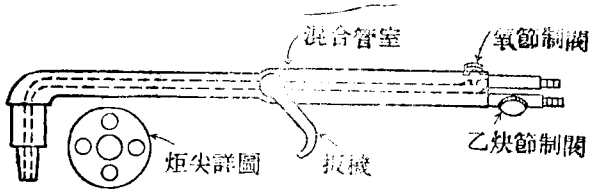
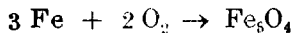


圖 16. 氧炔截切炬。金屬先藉炬尖中央通路四周的四個小通路所射出的小燄豫熱，然後扳動扳機，經中央通路通出過剩的氧。

路則通出氧與乙炔的混合物，以將鐵或鋼先行豫熱至 900°C 左右。豫熱之後，鐵或鋼在過剩的氧中即會着火而燃燒，形成磁性氧化鐵 (Fe_3O_4):



這種氧化物熔解 (1565°C)，而在炬尖射出的氧氣流中被吹散。定量的鐵亦由截切之處經熔解而流出，全未經過氧化。

所用的氧必須很純，因為鐵的燃燒中所釋出的熱，比了使鐵的緊鄰部分到達發火溫度所需者並不很高也。氧的純度上從 99.5 % 減至 98.5 %，便要增加氧的消費達 25 % 之多。將金屬豫熱時，有

時使用天然燃氣或丙烷以代乙炔，但因到達的溫度較低，需用的氧更多，故此種替代通常並不經濟。

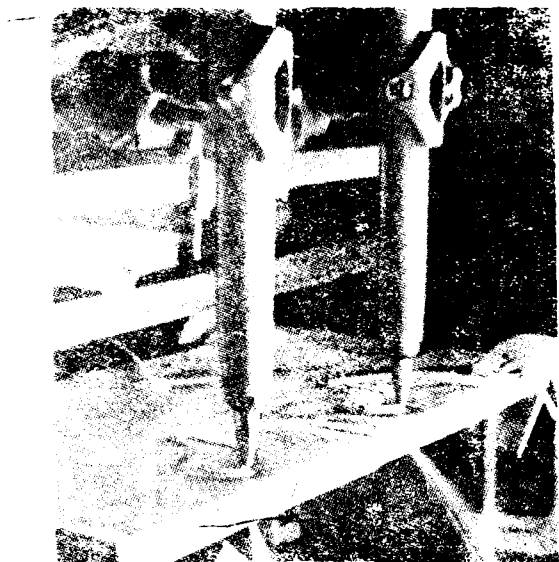


圖 17. 用氧炔能截切層疊的金屑片。截炬均藉機械的管制循環樣而移動。

鋼，截切之後，其表面因迅速冷卻而稍硬化（解釋見 § 614）；但含碳少於 0.30 % 的鋼，則這項影響通常並不嚴重。近於切口表面的含碳量稍行增加，或許因鋼中他處移來的碳而然。不鏽鋼及其他含鉻 10% 或更多的鋼，竟難截切。蓋因氧化鉻祇會在很高的溫度（1990° C）熔融之故。截切鑄鐵，頗屬困難，因其會在很低的溫度熔融，而石墨的屑片又是妨礙氧化之故；但富有技巧的工人，將鑄鐵的鑄件斷割時，能完成粗糙的截片。

（習題 10-16.）

習 題

1. 試述下列各詞的定義：

氧化	發火溫度
燃燒	耐火料
還原	銼
濃度	白熾
呼吸	氧化銼
光合成 (§ 88)	還原銼
可燃物	可逆反應

2. 呼吸是何種較普遍的過程的特種場合？再光合成是何種過程的特種場合？
3. 試為防止木材朽腐設計方略至少三種。並解釋各法所以有效之理。
4. 生火時，試解釋刨花何以比木塊更佳；溼的木柴何以無用；小的木塊未燃着時何以不加上大塊。
5. 試解釋火輕燄何以會發旺，強燄何以會熄滅。
6. 試解釋煤礦中的塵炸何以往往得藉揚塵通道撒布石粉而防止。
7. 工業上普通所用的耐火料是什麼？它們所以可作耐火料是倚於那兩樁事實？
8. 試解釋在要磨的質料中雜有鐵屑何以是重要的工業的險事？
9. 試設計一法，用短段的玻管，來證示本生銼的內層乃未燃的氣體所成。
10. 鋼熔鋸時要用乙炔的過剩，截切時要用氧的過剩，其意云何？試分別解釋其所以。
11. 汽油何以比火油格外容易點着？
12. 試名舉易遭自燃的質料數種。試為儲藏這樣的質料設計減除自燃危險的方法。
13. 試述製耐火木材的過程，並解釋其怎樣程功。
14. 試作本生銼的草圖，在主要的各銼層標明發生何事。要將銅的試樣氧化為氧化銅，應置於圖中的何處？要將氧化銅的試樣還原為銅，應置於何處？
15. 氧在工業上的最重要的用途若何？試指出氧在醫藥實用上不同的用途兩種。
16. 試解釋用氧炔銼截切金屬時發生何事。我們可照樣來截切白金否？何故或何故不可？
17. 水燃氣是氫與一氧化碳等容積的混合物。試詳述表其完全燃燒的方程式。1 [立方呎]的水燃氣需要若干容積的氧氣得完全燃燒？
18. 設 x 表氣體的混合物中甲烷的容積， y 表乙炔的容積，此混合物燃燒

時，則其容積上的總縮量 s 若何？所生成的二氧化碳的總容積 v 若何？

設 s 及 v 為已知時，試解方程式所記成的兩方程式，以求 x 及 y 。

19. 試用方程式以表碳化鈣從碳酸鈣的生成。從 1 [噸] 含有碳酸鈣 90% 的灰石可製成含有鈍性雜質 20% 的碳化鈣若干重？

20. 試用方程式以表乙炔從碳化鈣的產生。從 1 [磅] 含有鈍性雜質的商品碳化鈣可製成乙炔若干重？

21. 某種熔鋸操作中使用相等重量的乙炔與氧。這是中和燄否？如果不是，則何種氣體過剩？

22. 試用方程式明示鋸料桿中的素質砂會將正在熔鋸的金屬表面上的鏽皮還原所經的情形。

23. 報載某工人因熔鋸用爐的燄發而被燒傷。試舉同時會發生的不同的情事兩種。

24. 試用方程式以表氧從過氧化鋇 (BaO_2) 的產生 (§ 50)。要產生 1 [磅] 的氧需用過氧化鋇若干重？

25. 商品氧的兩種主要來源若何？在各場合生成其他若何的產物？

26. 試用方程式以表鉀在空氣中加熱時製成過氧化鉀，並平衡之。要產生 1 [仟克] 的過氧化鉀需用鉀若干重？

參 考 書 籍

Molloy, *Welding and Metal Cutting* (熔鋸與金屬截切), Chemical Publishing Company, 1942.

"Protection Against Air Raids and Incendiaries" (空襲與縱火料的防禦), *Chem. & Met. Eng.*, 49, 101 (1942 年, 正月號).

"Recent Developments in Incendiaries" (縱火料的現代發展), *J. Chem. Education*, 20, 59 (1943).

"Modern Uses of Oxygen" (氧的近代用途), *J. Chem. Education*, 19, 95 (1942).

"Dust Explosion" (塵炸), *J. Chem. Education*, 19, 131 (1942)

"Chemistry and Warfare" (化學與戰爭), *J. Chem. Education*, 20, 33 (1943).

"Fire-retardant Synthetic Resin Paint" (防火性合成樹脂塗料), *Chem. Eng News*, 19, 626 (1941)

柒

氣體的通性

66. 三種重要物理性質。各種氣體在工程及工業上的應用，多倚乎其化學性質，亦即是說，倚乎其在特種反應中能行轉變或不起轉變的能力。前面數章中所見的例，如氧及乙炔的應用於切割或熔焊，一氧化碳及烴類的用作燃料等皆是。

此外，尚有多種應用，倚乎一切氣體所公有的三種物理性質者：

1. 大壓縮性 (compressibility)。這種性質使各種氣體得在壓力下儲蓄於鋼筒中而搬運。又讓壓縮的氣體 (尤以空氣為最) 得用作動力 (§ 96)。

2. 受熱時的大膨脹性 (expansibility)。這種性質使內燃機中熱的燃燒產物得將活塞向外推動，藉以推進汽車或飛機。礮中射出礮彈的速度，或藉高效炸藥爆破彈殼碎片的速度，大都倚賴於此。

3. 在所謂氣體的臨界溫度 (critical temperature) 以下的任何溫度，充分地高壓下，凝結為液體。這種性質使大多數的氣體得成液態而儲藏及搬運，因此通常比了單是壓縮更屬經濟 (因為容積一定的容器所容液體的重量，大於壓縮氣體的重量故)。這些液化的氣體，有些都是有用的製冷劑 (refrigerant, § 140)，或日用燃料 (§ 475)，或供種種化學工業作為原料。

67. 分子動力論。氣體的種種主要性質，易藉習常所謂分子動力論 (kinetic-molecular theory, 即，運動的分子之學說) 來解

釋。分子動力論假定組成氣體的分子，循直線，無定向，作活潑的運動，彼此互撞而反跳，碰及容器四壁而彈回，於其運動的能量上絕無損失。一氣體的分子對於容器四壁不絕的碰撞，致呈壓力於壁上，而似屬穩定。這項理論所擬解釋的種種事實，及據此理論所得的解釋，得彙列於下：

關於氣體的事實

1. 氣體均易於壓縮。
2. 氣體，與液體相較（在低的或中庸的壓力下），密度均低。
3. 氣體會自由混合。
4. 氣體會隨所給予的較大空間而無窮地膨脹。
5. 氣體會呈施壓力於容器的四壁。
6. 氣體所占的容積（或其所施出的壓力）會隨溫度的增高而增大。

用分子的解釋

氣體的分子均比較地遠離。

氣體的分子均在迅速運動中。

氣體的分子均隨溫度的上升而運動愈變愈速。

68. 據分子動力論所作的幾種結論。因為氣體的分子無休無歇的運動，不管地球引力的吸引，終得很平允地分散，徧及容器的容積。祇有論及氣體的很深的集團，如地球的大氣之類時，儘管因分子的運動而仍繼續地擴散，但覺得實有幾分沈着性存在；所以大氣在海平面上為最密，在 10（哩）左右的高度，便約減至其密度的十分之一了。

氣體樣品的分子的總質量，用精密的天平，權衡此氣體，便易測定。其所呈的壓力亦易量度。於是具有此項總質量的質點羣，要發生此項測得的壓力，其平均的速率須若何，便易計算。由此考知氫（已知的最輕氣體）的分子，在室溫（ 25°C 上下）約具每（秒）1（哩）的平均速度⁽¹⁾。比氫較重的種種氣體的分子運動較慢。氣體在任

(1) 氣體的分子在彼此碰撞及與容器四壁碰撞時，速率上改變頗大，且其速率亦定常地變化。雖然，計算方面則證出氣體的分子，在任何特定的溫度時，具有的速率有一半為其平均速率的 30% 以內者。

何一定溫度時的平均速率與其分子量的平方根成反比。

氣體的分子的直徑，可按種種的道理來估計；例如，量度氣體的黏度(viscosity)——強使氣體的樣品通過很細的管時，其對於流動的阻力——等便是。氮與氧的分子的直徑均約為1萬萬分之一[吋](即 2.5×10^{-8} [釐米])⁽¹⁾。其他普通氣體的分子亦並不甚大。

既知分子的直徑及其平均速率即可計算其碰撞頻率(frequency of collision)及其平均自由路程(mean free path)。——換言之，即分子與其四鄰的分子連續碰撞間自由飛動的平均距離。尋常的諸氣體，近乎標準狀況時，其平均自由路程略小於四百萬分之一[吋](10^{-6} 釐米)。

氣體分子的平均自由路程，與裝容氣體所受的壓力成反比，或與單位容積中，氣體的分子數成反比。這一事實具有耐味的後果：設將氣體就逐漸變低的壓力下來考查時，則單位容積中分子的減少確與餘留的分子的平均自由路程的增加相抵償。因此之故，稀薄氣體的黏度及其導熱性，隨着壓力的減小仍保定常，但壓力約低降至 10^{-2} [毫米]時，其平均自由路程頗大，使得許多分子會一躍而過給予的所有空間。壓力再低下去，則黏度及導熱性會迅速地降落以迄於零(對於完全真空之值)。所以熱水瓶，欲其作絕熱體而有效，瓶壁之間抽空，必須小於 10^{-2} [毫米]的壓力。

(習題 1, 2.)

方纔所舉藉助於分子動力論所得的幾種結論，均有重要的應用，例如，各種工程設備，其中的熱須經氣體或蒸氣而傳導者的設計便是。根據已知的分子的速率，以及其直徑與平均自由路程，已可能

(1)表示很大的及很小的數所用10的指數的用法見附錄C。從此處起，即認為初學者已習知附錄中所講的運算法

設計有效的真空唧筒，如 § 79 中所講述者。根據所算出的鋁在幾近完全的真空中氣化時，其原子的平均自由路程，可能設計鍍鋁於巨大望遠鏡的反射盤所需簡單而有效的方法(圖 18)。

這樣的計算均太複雜，此處難加玩索。這都由物理學家及理論化學家計算出來，但其結果都被借用於多種重要的裝置，如細查活動影片聲跡所用的‘電眼’

(electric eye)，無線電傳遞設備所用的真空管，家庭或辦公室所用的熒光燈，工程試驗室或醫院所用的 X-射線管等皆是。此外如冒險進入平流層(stratosphere)的飛航，會遭遇愈變愈多的關於稀薄空氣的密度，黏度，導熱性，以及熱容量種種問題，這都立待以分子動力論為根據的計算者。

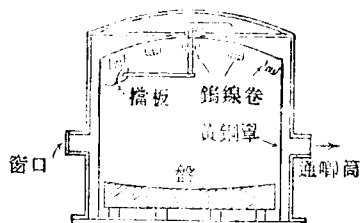


圖 18. 一種氧化的鋁鍍被望遠鏡器。將鋁箱的細片裝於錫線卷上，於是在它的周圍中汽化以成細球，黏表面張力積在於鍍卷的表面。在最後的動作中，鋁在幾近完全的真空中氣化，而沉積於盤上。

69. 能。 物質的轉變主要有關於化學者，都有能的轉變伴着。能(energy)的最簡單的定義，是作‘得使變成熱的任何事物’解。又可將其作‘得使程功(work)的任何事物’解，換言之，即是得使物體不管有力抗着，會持續運動行經一定距離的任何事物。

動體具有所謂**動能**(kinetic energy)，動能在數量上等於物體的質量與其速度的平方之積的一半：

$$\text{動能} = \frac{1}{2} m v^2$$

若所設動體的質量以[克]計，及其速度以[釐米/秒]計，則其動能應以[爾格](erg, 定義見附錄 A)計。

勢能(potential energy)是物羣或物系(system of bodies)的

物與物間彼此爲互施吸引力或排斥力所具之能。势能隨物與物彼此相關的位置而會變異，但不應以此之故卽作‘位置之能’(energy of position)解。若作此解，則使對勢能的真正起原，在組成物系的各物間吸引力或排斥力(重力的，電力的，或磁力的)方面者，觀念會曖昧不明。——譬如，山頂上的石子與地球間者，我們講到石子的势能(更適當地，講到‘石子+地球’系的势能)時，便是其例。

經上述的分析，可知一切的能，除了成輻射能(radiant energy)(可見光或不可見光，§ 155)而通過空間中者外，不是動能，便是势能。講到條形磁鐵的磁能(magnetic energy)，肥皂泡的表面能(surface energy)，螺簧的抗扭能(torsional energy)，氫的試樣的化學能(chemical energy)，或燒柴時所放的熱能(heat energy)時，實際仍都是組織物系的各個原子及分子所有的動能及势能所成的能，不過——給以特稱罷了。

德國物理學者，Robert Mayer (邁厄)氏(1842)首先認知：一切過程及事變決不會創生能，亦不會毀滅能，僅將一種的能轉變成他種而已(能量不滅律，Law of Conservation of Energy)。易言之，一物系的總能量，在此物系內事變的始終，保持不變(倘使此物系沒有像輻射能的能逸出或進入)。

能的消費率稱做功率(power)。例如，能以 1 [焦耳/秒]之率，卽 10^7 [爾格/秒]之率，而消費時，則得功率的單位，稱做 1 [瓦特](watt)。功率的其他單位均見附錄 A。

(習題 3-5.)

70. 熱能。大小可見的物體，不問與四周的大氣有摩擦，或在其所滑過所滾過的表面有摩擦，須藉外方所施力量連續推動，以維持其運動。分子則不是如此。分子的運動不受摩擦所抗拒，所以

會無窮地連續。一個分子碰及他一時所失去的任何的能，移轉於他一分子毫不減小。試注意察看動體（聽由其自身）逐漸因摩擦而變慢下來，終至靜止。我們可假定：摩擦會使整個物體的動能，逐漸移轉於所接觸的表面的分子，來解釋所以變慢。此等表面分子均致振動，比以前更強烈，因而輪流地激動四鄰的分子，亦起更強烈的振動。

根據經驗，知道摩擦會發生熱，其量與克服此項摩擦所消費的能量成正確的比例。所有這項的能，大分移轉於承受其熱的物體的分子。所以我們斷定：熱是物體的各個分子所具的運動之能⁽¹⁾。熱的藉傳導而經各物的移轉，顯然表示分子相碰撞時，‘能’從甲分子到乙分子的移轉。

熱的最重要的單位為〔卡路里〕 (calorie, 簡作〔卡〕, cal), 及〔英國熱量單位〕 (British thermal unit, 簡作 Btu), 定義均見附錄 A.

普通的觀察所及，其他各種的能均有轉變為熱的傾向，於是易加解釋。須知物體所具（或物體從外方能源所承受的），不論何種的能，均有移轉於組成此物體的各個分子的傾向。能既移轉於分子，或分子的原子，即無定地滯留於其上。要產生 1〔卡〕的熱必須消費 4.181〔焦耳〕（或 4.181×10^7 〔爾格〕）的任何別種的能⁽²⁾。這項結果稱做熱（的）功當量 (mechanical equivalent of heat)。

觀察所及：熱常從溫度較高的物體移轉於較低的物體，恰是分子碰及時，運動快速的分子，移轉其能的一部分於運動緩慢的分子之另一說法。所以溫度顯然是物體的諸分子所具每分子平均運動之能的量度。具有高溫度的物體，即是其分子均在強烈運動中的物

(1)切勿謂分子的運動會產生熱。分子的運動是熱。

(2)此處所舉的數字就‘20度’〔卡〕(cal₂₀)而言(附錄 A)。

體。物體所含的熱量顯然不僅視其溫度而異，且視組成此物體的分子數及本性而異。

(省題 6-8.)

71. 理想氣體。 將氣體置於很低的壓力下時，它便膨脹到很大的容積。於是氣體謂為變稀薄 (to be rarefied)——意即其分子均比較地遠離。各種變稀薄的氣體，其容積上的百分變化，隨溫度或壓力上的任何一定變化而顯現者，實際方面均屬相同。各種氣體愈變稀薄，則在此諸點愈近相同。

所以我們幻想一種理想氣體 (ideal gas)，乃其容積隨變動的溫度或壓力而變化，其百分率為現實氣體 (real gas) 在愈變愈低的種種壓力下考查時所愈趨近者的氣體。理想氣體的各分子均相遠離，以致彼此均不互施可以覺察的吸引力。換言之，理想氣體不具內在的勢能 (來自其分子間的吸引力者)。其能全是動能 (其各個分子——循直線，無定向，而運動者——的運動之能)。

72. 理想氣體，絕對溫標。 簡單而合乎理則的溫標 (scale of temperature) 是各溫度均比例於理想氣體的諸分子所具平均能者所循的標度。這種溫標，與各溫度均比例於任何密閉的理想氣體樣所呈壓力與容積之積 (或此兩變量之一保持定常時，比例於他) 者所循的標度，實為二而一者。這是理想氣體的溫標。英國物理學家 Lord Kelvin (開爾文)，於 1848 年首先所創的絕對溫標 (absolute scale)，即開爾文溫標 (Kelvin scale)，便是此種。

理想氣體的容積會減縮到零 (或其壓力與容積之積會成為零) 所在的溫度，作為絕對溫標的零 ($0^{\circ} A$)。它是百分溫標的零下 273 度。

	°F	°C	°A
水沸騰	212	100	373
水凝固	32	0	273
“絕對零度”	-459.6	-273	0

將百分溫度變為絕對溫度，則加上 273；將絕對溫度變為百分溫度，則減去 273。譬如 20°C 為 293°A ；及 90°A （液態氧的沸點）為 -183°C 。

在 0°A ，理想氣體（或，任何現實純質）全缺熱能。以故， 0°A 表示最低的可能溫度。可是，沒有溫度的上限。電弧得趨近 3000°A 的溫度或些微超過。太陽表面的溫度約為 6000°A 。最熱的星球的表面溫度，至少十倍於此數字，而太陽及其他星球的內部或許到達數萬萬度的溫度。

73. 輕分子的速率與重分子的速率之比較。 設兩種不同的（實際方面理想的）氣體有相同溫度，則據絕對溫度的定義可知一種氣體的平均分子像他一種的平均分子一樣，有相同的動能（ $\frac{1}{2}mv^2$ ）。這就是分子量較低的氣體的諸分子，比了分子量較高的氣體的諸分子，運動必更迅速。它們質量上所短少者必正確地補充於速度平方上，使得一種氣體的平均分子所有總動能（ $\frac{1}{2}mv^2$ ）會像他一種的平均分子所有者成為相同。

設將理想氣體的溫度加倍，即是將此氣體的平均分子的動能（或速度平方）加倍，但對於平均分子的速率或速度⁽¹⁾本身，祇乘以 $\sqrt{2} = 1.41$ 。

74. 擴散。 氣體或蒸氣的分均相遠離，運動亦頗迅速，所以

(1) 速度 (velocity) 乃有特定方向的速率 (speed)。

兩種氣體相接觸時，它們便很快地四散於他—氣體的分子之間。兩種質料的這樣攙和，或質料從甲地到乙地的移轉，乃其各個分子的運動的結果，稱做擴散(diffusion)。擴散有時有益，有時有害。

例如，鐵與鋼，在正低於紅熱的溫度時，鍍被薄層的鋅，則有時得防止腐蝕。在那溫度時，鋅會擴散於鐵中稍深(鋅原子貫穿於鐵原子中間)。如此，鋅的附着於鐵及對於腐蝕的防止均比用其他方法稍佳。同理，使鋼表面硬化(casehardening, § 616)時，一氧化碳因擴散而滲入於鋼內，因而將鋼改變，生成韌而且硬的表面層。

木材乾燥時，亦藉擴散以使水分從內部連達表面，即在表面蒸發，如是木材通體水分的含量得保持均勻。如果乾得太快，不能與擴散相副，則木材便扭曲而坼裂。反之，塗布於木材的膠質的凝固，則倚乎水分從膠質入木材的擴散。

將工程材料退火(熱至適在其軟化點下的溫度以輕減應變)時，則藉其質料的微渺組織，有時大行改變所經的擴散過程，而得部分地完成所需的結果。

擴散若實因各個分子的運動所致，則隨溫度的遞增，當愈變迅速。擴散確是如此。因為輕分子比重分子運動更迅速，故低分子量的各質，在別種狀況相同下，擴散當最迅速。此理亦屬真實。

可燃的氣體逸入大氣中時，立即生成爆發性混合物，此事當由氣體的擴散負責。氣球中的氣體，因經織物而向外擴散，而致逐漸損

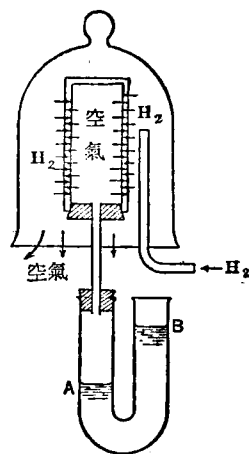


圖 19. 釋明氫的擴散的示數實驗。氫，從鐘罩的下方導入，通過多孔陶筒的細孔向內擴散，遠比空氣的向外逸出迅速。因此在筒內顯出壓力，致將大U形管A端中的液體下壓。將鐘罩移去，則見相反的效應，蓋因氫從多孔筒中逸出比空氣的進入更快也。

失，殘餘的氣體，則因向內擴散的空氣而致污染。在同溫度，同壓力的狀況下，種種不同的氣體，經多孔之壁而擴散，所據的容積率 (volume-rate)⁽¹⁾ 均與其密度的，或分子量的平方根成反比 (Graham (格累姆) 氏定律)。

本定律乃比較各種氣體在同一狀況下的擴散率，而非比較同種氣體在不同狀況下的擴散率。譬如，二氧化硫氣較同一容積的氮重 16 倍，當時二者均在同壓力同溫度之下，故二氧化硫擴散應較慢，事實上，比氮慢 $\sqrt{16} = 4$ 倍。設在一定長時間內，通過多孔之壁的氮為 100 cc，換了二氧化硫，則祇會通過 25 cc。

(習題 9-12)。

75. Charles (查理) 氏定律。 氣體或蒸氣裝在會自由膨脹的容器(薄壁的橡皮氣球，或配有無摩擦而可動的活塞的圓筒)中時，則其容積會隨溫度的增高而增大。反之，若此氣體或蒸氣裝於剛壁的容器(如有塞的瓶或汽鍋之類)中，則溫度增高，此氣體所呈的壓力亦會增大。空氣在自動車(俗稱汽車)胎中時，則處於居間的場合：因為車胎既不會自由膨脹，亦非完全剛硬，故溫度增高，容積會稍增大，同時指向外方的壓力亦會增大。

密閉於定常壓力下的理想氣體，其容積與絕對溫度成正比。這是 Charles 氏定律。不過是普通所述絕對溫標的定義 (§ 72) 的一種場合而已。

圖 20 明示理想氣體，隨溫度的低降而步步收縮，終至其容積直縮到零為止。試將此與現實氣體的行爲對比，則現實氣體在不很低的溫度即開始大行收縮，繼即液化，終至固化。

(習題 13-17.)

(1) 用 [立方釐米/秒] 表示，決不用 [克/秒] 表示。

76. Boyle (波義耳) 氏定律。 絕對溫標之義，經定為各溫度均比例於任何密閉的理想氣體樣所呈壓力與容積之積者所循的標度。這就是溫度保持定常，則其壓力與容積之積亦同時保持定常：

$$PV = \text{常數 (在任何定常溫度).}$$

是以壓力上的任何變化必為相反方面的容積上的變化所抵銷。易言之，理想氣體的溫度，若保持定常，則其容積隨密閉此氣體所用的壓力而反變。這是 Boyle 氏定律。圖 21 中，乃就一種氣體在 1 [大氣壓] 的壓力下占 400 [立方釐米] 者，來例解本定律。試觀察在任何其他壓力下 (溫度不變時)，其壓力與容積之積，祇須其溫度保持定常，則仍是 400 [立方釐米·大氣壓]。(設此氣體的溫度，若因突然壓縮或膨脹而有所變更，則必待回復到原來的溫度後，方可行壓力與容積的量度。)

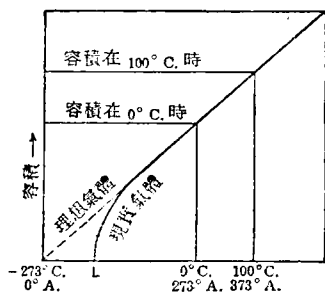


圖 20. Charles 氏定律。現實氣體的容積，經液化或固化之後，以其過小，故本圖解中無法表出。

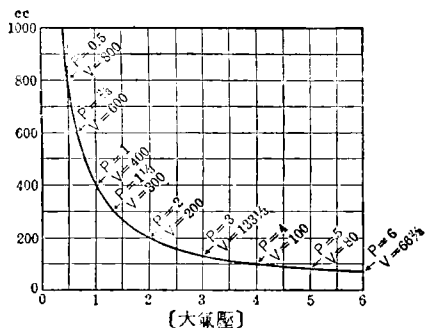


圖 21. Boyle 氏定律。試觀察其壓力與容積之積保持定常。

各種氣體多比液體更易壓縮，故在壓力下將其保存時，其間會儲有危險性的能量。以此之故，工程家通常試驗儲器(匣)的強度，其中不用空氣滿充，而用水滿充，然後纔施加壓力。否則儲器爆破時，壓縮空氣所儲能量的超出部分，足使金屬碎片的飛散得有危險

性的速度也。壓縮的氣體中所儲的能，比例於其壓力與容積之積；亦即比例於絕對溫度。

(習題 18-32.)

77. 氣體壓力與規示壓力。 以 Boyle 氏定律為根據的計算題中，所用壓力，乃是此氣體施於容器四壁的壓力(每單位面積上之力)。這項‘總壓力’(total pressure)須與讀自壓力規(gage)或液柱壓力計(manometer)的‘規示壓力’(gage pressure)辨明區別。規示壓力乃是氣體壓力所超過反向的四周大氣壓力(如不別加聲明，則為 1033.3 [克/釐米²]或 14.7 [磅/吋²]的標準大氣壓)之量。

例如，液柱壓力計中準位上的差異，如圖 22 所示，計中用水滿充時得為 9.3 [釐米]。因為水的密度殆近於 1 [克/釐米³]，故準位上 9.3 [釐米]之差所表出的壓力，應為

$$9.3 \text{ [釐米]} \times 1 \text{ [克/釐米}^3\text{]} = 9.3 \text{ [克/釐米}^2\text{]}$$

故此氣體所呈指向外方的壓力，超過大氣所呈指向內方的壓力，為此處所算出的量。這可據液柱壓力計，外枝中水位所在較高的事實，加以覆核。(再注意[釐米]乘以[克/釐米³]時，則因在分數的乘算中消去，故結果為[克/釐米²]，此乃壓力所具的二維。)

設大氣的壓力為 1 [大氣壓]，即，1033.3 [克/釐米²]，則此氣體所呈的總壓力為

$$9.3 + 1033.3 = 1042.6 \text{ [克/釐米}^2\text{]}.$$

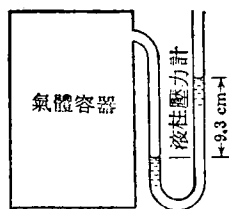


圖 22. 液柱壓力計

設本例中所用液柱壓力計，不裝水而裝汞，而準位之差仍為 9.3 [釐米]，則規示壓力，因汞的密度為 13.6 [克/釐米³]，應照比例放大。即氣體壓力應為

$$(9.3[\text{釐米}] \times 13.6[\text{克/釐米}^3]) + 1033.3[\text{克/釐米}^2] \\ = 1159.8[\text{克/釐米}^2].$$

若已知氣體所呈的壓力(每單位面積上之力),則其呈施於任何特指面積上的總力⁽¹⁾便易計算。

(習題 23, 24.)

78. 工業上的真空唧筒。 玻璃或金屬所製容器內的各種氣體往往須設法祛除殆盡。例如,白熾電燈泡,在用氬氣(§ 101) 將其充滿之前,其中的空氣必須先行祛除。祛除空氣,所以防止燈絲因電流的經過而被強熱時,不致受氧化或毀損;但必須導入一種氣體,否則從熱的燈絲蒸發的鎢,旋即滿被於玻璃的內面,以致燈光十分黯淡。

用氣體充實燈泡,所以使鎢原子的大部分,脫離燈絲時,行動未及過遠之前,即與氣體的分子碰撞,因碰撞而反躍,往往會回到燈絲。用氬,比用其他鈍氣(如從前使用的氮)好,因其為熱的更不良的導體也。所以它會使燈絲維持於較高的溫度,因而燈絲在那溫度灼熱得更亮,作為光源,更形有效。

此外所見部分抽空或抽空殆盡的裝置,有各種氖管,鈉氣燈,或熒光燈(見 § 100 所講),無線電發送及接收儀器或長途電話所用的真空管,從有聲影片再發聲音所用,或種種製造過程的自動管制所用的光電管 (§ 157),裝盛液態空氣所用真空套層容器,汞弧整流器,以及X-射線管,等。

所以高效真空唧筒的構造上,實至耐尋味。裝有隨着每一衝程(stroke)的始終而開閉的閥(valve)的唧筒會將容器抽空達數(釐

(1)切勿將此認作‘總壓力’,因壓力常專就單位面積(1[釐米²]或1[吋²])而言也。所有此類計算中,[克]的一詞,當然表力(force),不表質量。

米)汞柱的壓力。用抽空器(aspirator)或射水抽空器(water-jet evacuator),如圖 23 所示者,亦會得相同的結果。還有幾種更好的唧筒,其中有齒輪轉動於油內,因而將氣體圍於轉動的輪齒之間漩卷以去。這樣的唧筒,最佳者會將小容器內的壓力迅速低減,達數千分之一(毫米)。

79. 高效真空技術。 要造成盡善盡美的真空(例如,製 X-射線管時),則須將此儀器放在爐(oven)中一面強熱(歷數小時),一面抽空,以排除常附着於玻璃內面或存於其細孔中的各種氣體或蒸氣。最後氮或氧的微跡,得藉能與此二氣體並行化合的鋇或其他金屬的幫助,熱至適度時,以祛除之。別種氣體的微跡,則藉聯接於有閘(trap)的唧筒,充滿活性炭(§ 449)及用液態空氣或用其他方法冷卻者,每得將其祛除。

製作如此周到,一切接口均經嚴密封固時,則抽空的空間內的壓力得低減到 10^{-9} [毫米]甚至 10^{-10} [毫米],換言之,低減到小於一百萬萬分之一[大氣壓]! 但據簡單的計算(以 Avogadro 氏數為根據者, § 179),明示這樣‘近乎完全的真空’每[立方釐米]中仍還含有 2 千萬個以上氣體分子!

(習題 23 - 26.)

尋常,這樣極低的壓力,用油蒸氣唧筒,如圖 24 所示者(或效力較差的,使用汞蒸氣的類似唧筒)便可獲得。所用特種的油,必須其蒸氣,在室溫時,會呈施小至幾難量度的壓力(蒸氣壓, § 131)者。

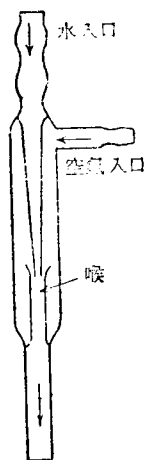


圖 23. 抽空器。射經喉頭的連續的水球,將空氣圍於其間挾帶而去,以達排氣裝置。

用電加熱的鎳卷(coil)使此油在幾近完全真空中沸騰,藉着機械方面傳動的‘粗率唧筒’(roughing pump)維持,而此唧筒則在蒸氣唧筒開動之前,會使其壓力低減至數百分之一〔毫米〕者。

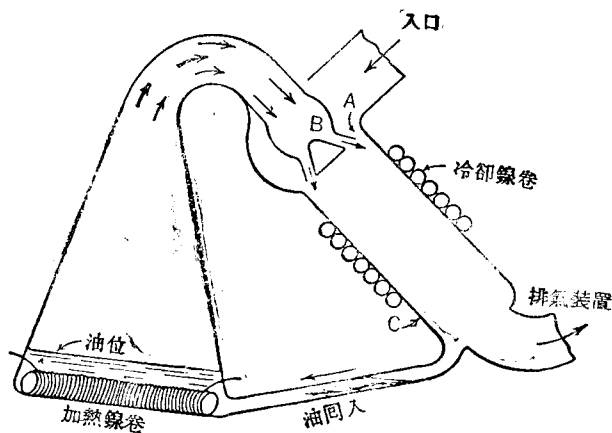


圖 24. 油蒸氣真空唧筒。

空氣或其他氣體的分子,從要抽空的空間,經 A 而內向流浪者,會與油蒸氣分子的奔流經 B 而下降者遭遇。儀器的如此設計,是使任何穿過油蒸氣流的氣體分子的平均自由路程,常比其必須穿過的全距離更短。故流浪的氣體分子幾必碰到油蒸氣的一個或多個分子。少數重大的打擊,會將流浪者排入通達排氣裝置的管中。這種式樣的良好唧筒得將壓力低減到 10^{-5} 或 10^{-6} 〔毫米〕之小,此為唧筒所裝的油在冷凝器溫度時的蒸氣壓。氣化的油凝聚於用水冷卻的冷凝器(在 C 處的)壁上,而回流入油鍋中。

80. 克分子及克分子容積。任何純質以〔克〕計的重量,其〔克〕數與其分子量相等者,稱做它的 1〔克分子〕(gram molecule),或 1〔摩爾〕(mole)。1〔摩爾〕的氧(O_2)為 32〔克〕; 1〔摩爾〕的二氧

化碳(CO_2)爲 44 [克];其他仿此。(先求其分子中所有各原子的重量之和,再用[克]表示其結果。)

因爲[摩爾]是比例於分子量而大小的重量,故所表分子的個數一定,而爲數很大,且對於一切純質全屬相同⁽¹⁾。如是,設欲稱出幾種不同純質的分子,個數須相等者,則單稱出相等的[摩爾]數便得。例如,5 [摩爾]($5 \times 32 = 160$ [克])的氧,所含分子的個數,與5 [摩爾]($5 \times 44 = 220$ [克])的二氧化碳所含者相同。

任何純質的克分子容積(gram-molecular volume, 有時稱做摩爾容積, molal volume), 是其 1 [摩爾]所占的容積。試就氯仿(chloroform, CHCl_3)來推考。其分子量爲 119.5。(試覆核此值。) 故 1 [摩爾]的氯仿爲 119.5 [克]。氯仿(液體)的密度爲 1.5 [克/毫立]。是以其摩爾容積爲 119.5 [克] \div 1.5 [克/毫立] = 80 [毫立]。(試察[克]除以[克/毫立]時,設均將其作爲代數符號而行處理,則[克]的消去,以及結果的應爲[毫立](亦即,容積),更易明白。)

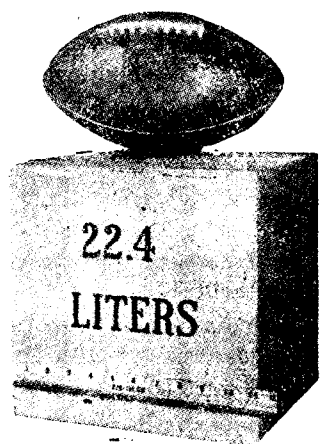


圖 25. 理想氣體在標準狀況下的克分子容積(G.M.V.).

1 [摩爾]的氧氣爲 32 [克]。其密度,據實地權衡其在標準狀況下所量定的容積而求得者,爲 1.429 [克/立]。故氧氣在標準狀況下的摩爾容積爲 32 [克] \times 1.429 [克/立] = 22.4 [立]。但[摩爾]是分子的一定個數,就氧而言,與就任何其他純質而言,全屬相同。

(1) 分子的個數近似 6×10^{23} ; 易言之, 6 之後接着 23 個 0 (附錄 C)。這稱做 Avogadro 氏數 (§ 179)。

任何其他氣體的這項個數的分子，據 Avogadro 氏原理，會像氧的這項個數的分子一樣，占有幾近相同的容積。簡要言之，1 [摩爾] 的任何氣體，或蒸氣，重行改算至標準狀況時，幾近占有 22.4 [立] (圖 25)。

這是本書中最重要之陳述之一。此處不說“在標準狀況下”，而說“重行改算至標準狀況”，乃在指明氣體或蒸氣若合乎理想，以及在大氣的壓力下得冷卻到 0°C 而不液化，其容積纔會是如此。實際方面，多種蒸氣（例如，水蒸氣）在這樣的狀況下早已凝成液體；且因其分子的互相吸引，故各種易於壓縮的氣體或蒸氣，在標準狀況下，其摩爾容積常比 22.4 [立] 略小。例如，氮的摩爾容積為 22.4 [立]，二氧化硫者，為 21.9 [立]，便是。

81. 摩爾容積的利用。 方纔所述的原理，可用以計算：

- (1) 密度已知的任何氣體的近似分子量。
- (2) 式已知的任何氣體的密度（在標準狀況下者），因而再及分子量已知者。

(3) 分子量已知的氣體的所設量（在標準狀況下）所占的容積。
 例如，設已知某氣體在標準狀況下具有 2.5 [克/立] 的密度，則 22.4 [立] 應重 $22.4 [立] \times 2.5 [克/立] = 56 [克]$ 。這是此氣體的 1 [摩爾] (近似值)；因知其分子量大致為 56。

照此道理所測定的分子量通常都是稍高，蓋因其摩爾容積（除 $\text{H}_2, \text{He}, \text{Ne}$ 外）常覺小於 22.4 [立] 也。

再求二氧化碳氣的密度，以作逆行計算題之例。從其式 CO_2 算出其分子量 44。故 1 [摩爾] 為 44 [克]，這在標準狀況下大致會占 22.4 [立]。故此氣體的密度（1 [立] 的重量）大致會是 $44 [克] \div 22.4 [立]$ ，即 1.96 [克/立] 左右。

設有氣體的混合物，則求得其 1 平均〔摩爾〕的重量，使得據以推定此混合物的密度。例如空氣是混合物，就容積言，約含有氮(N_2) 78%，氧(O_2) 21%，及氬(A) 1%。據 Avogadro 氏原理，相對的分子數，亦即相對的〔摩爾〕數，會與容積的百分率成相同的比例：

$$78 \text{ (摩爾) 的氮} = 78 \times 28 = 2184 \text{ (克)}$$

$$21 \text{ (摩爾) 的氧} = 21 \times 32 = 672 \text{ (克)}$$

$$1 \text{ (摩爾) 的氬} = 1 \times 40 = 40 \text{ (克)}$$

$$100 \text{ (摩爾) 的總重量} = 2896 \text{ (克)}$$

$$\text{空氣中諸氣體的平均分子量} = 28.96$$

因此空氣在標準狀況下，其密度應為 $28.96 \text{ (克)} \div 22.4 \text{ (立)} = 1.29 \text{ (克/立)}$ 。此值可與實地衡量所測定的空氣密度相覆核。

在尋常的計算中，空氣中諸氣體的平均分子量可作為 29。試注意下述簡單法則並加記憶：要決定一氣體比他一氣體孰重孰輕，以及成若何的比例，試比較其分子量。（引用平均的結果，如上面所獲得者，作為混合物中諸氣體的平均分子量）。譬如二氧化碳的分子量為 44。故其密度必為空氣的密度的 $\frac{44}{29} = 1.5$ 倍（近似）。

（習題 27-33。）

82. 分壓力的定律。Dalton 氏早已察知：氣體的混合物所呈施的總壓力，為此諸氣體分別獨占此全部空間所呈施的壓力之和（Dalton 氏分壓力的定律，Law of Partial Pressures）。現今知道祇有組成混合物的氣體都是理想的時，本定律纔會是真確。

要解釋本定律，祇須假定氣體的分子均相離頗遠，以致一種或多種其他氣體的分子得在其間滑過，而其與器壁相碰撞所據的頻率，不感有所變更，所以不會變更先前一種氣體所呈施的壓力。

普通都計算以〔摩爾〕計的比例。假令在 1.4（大氣壓）的總壓力

下,有氮 10 [摩爾],氧 2 [摩爾],氦 8 [摩爾]的混合物(共計 20 [摩爾])。設氮分擔當前的 20 [摩爾]中的 10 [摩爾],則謂此混合物中氮的摩爾分率(mole fraction)為 $\frac{10}{20} = 0.5$; 同理,氧的摩爾分率為 $\frac{2}{20} = 0.10$; 氦的摩爾分率為 $\frac{8}{20} = 0.40$ 。

此諸氣體的混合物中各氣體的分壓力(易言之,氣體所呈施的總壓力的部分)是其摩爾分率,乘以總壓力者。

$$0.5 \times 1.4 = 0.70 \text{ [大氣壓]}, \text{氮的分壓力}$$

$$0.10 \times 1.4 = 0.14 \text{ [大氣壓]}, \text{氧的分壓力}$$

$$0.40 \times 1.4 = 0.56 \text{ [大氣壓]}, \text{氦的分壓力}$$

$$\text{總共} \quad \underline{1.40} \text{ [大氣壓]}$$

Dalton 氏定律的重要應用在 § 137 再講。

(習題 34, 35.)

83. 基於理想氣體各定律的計算。理想氣體或絕對溫標的定義,對於理想氣體的任何密閉樣而言,使溫度得與壓力與容積之積成正比。簡要言之,

$$PV \propto T \text{ (絕對的)}$$

式中的 \propto 意即‘隨...而變’(varies as)。但 PV 若隨 T 而正變,即在同一比例中隨 T 而增大或減小,則 PV/T 對於一定的氣樣,必保持定常,故可記為

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

式中 P_1, V_1, T_1 , 分別表示氣體的原來的壓力,容積,溫度, P_2, V_2, T_2 , 則分別表示其最後的各值。這是 Charles 氏與 Boyle 氏兩定律的合併式。將已知各量代入此方程式,則六量的任一遇有未知者便得索解。在觀察進行之際,溫度或壓力變更或二者並變時,則用

方纔所舉的方程式。

對於任何固定的溫度與壓力，以及已知的或易於測定的〔摩爾〕數，須用另一方程式。試先觀察壓力與容積之積(或此二變量之一保持定常時，觀察其他一)不僅正比例於其絕對溫度，且又顯然正比例於論究所用氣體之量。設有 n 〔摩爾〕⁽¹⁾ 的氣體於此，則 PV 不僅比例於 T (絕對溫度)，且又比例於 n ，故比例於 n 與 T 之積。簡要言之，

$$PV \propto nT$$

據 Avogadro 氏原理，一切氣體的等數的分子(因而等數的〔摩爾〕)在相同的狀況下，實際上占有相同的容積。換一方法來表示， n, P, T 各具定值時，則不論當前是何氣體， V 亦必具定值。是以得記爲

$$PV = nRT \quad \text{或} \quad PV = \frac{w}{M} RT$$

式中 R 是‘比例性常數’(proportionality constant)，其數值視對於其他諸變量所用的單位而異，但與所存在的是何氣體無關。這是著名的理想氣體方程式(ideal gas equation)。且爲 Charles 氏定律，Boyle 氏定律，與 Avogadro 氏原理的合併式。

我們已習得 1〔摩爾〕的理想氣體，在標準狀況($0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{A}$ ；與 1〔大氣壓〕的壓力)下，會占 22.4〔立〕。如此，令 $P = 1$ 〔大氣壓〕， $V = 22.4$ 〔立〕， $n = 1$ ，及 $T = 273^\circ\text{A}$ 。於是求得 $R = 0.0821$ 〔立·大氣壓/度(絕對的)/摩爾〕。

試記好：若 R 作爲 0.0821 〔立·大氣壓·度⁻¹·摩爾⁻¹〕，⁽²⁾ 則 V 必

(1) 氣體的〔摩爾〕數可藉氣體的總重量(以〔克〕計者)除以其分子量(以〔克〕表示者)來求得。簡要言之， $n = w/M$ 。

(2) 從理想氣體方程式，求得 $R = PV/nT$ 。於是將 PV/nT 中各單位的名稱，當作代數符號，加以處理，因而求得 R 之四維(§ 15)，如此處所示。

須以〔立〕計， P 必須以〔大氣壓〕計， T 須為絕對溫度。

茲以測定 1000 〔立〕的一氧化碳，在 25°C ，汞柱 740 〔毫米〕的壓力下的總重量為例。此時， $P = \frac{740}{760}$ 〔大氣壓〕， $V = 1000$ 〔立〕， $T = 25 + 273 = 298^{\circ}\text{A}$ ， $R = 0.0821$ 〔立·大氣壓·度⁻¹·摩爾⁻¹〕； n 須行測定。代入上述方程式，求得 $n = 39.8$ 〔摩爾〕。因每一〔摩爾〕的一氧化碳 (CO) 為 28 〔克〕，故總重量為 $39.8 \times 28 = 1110$ 〔克〕，或 1.11 〔仟克〕(近似值)。(這樣的計算，用於現實氣體時，通常在誤差上至少有千分之幾，因此所得結果的第四位數字不是有效者。)

在工程實際的種種計算中，大都以現實氣體充分近乎理想氣體，故當作充分準確地順從理想氣體定律而行處理。但氣體距其液化所處的溫度或壓力不甚遠時，常較 Boyle 氏定律所豫料者，更易壓縮。此乃因氣體的分子，在這樣的狀況下，都密切接合，彼此互相強行吸引故也。

(習題 36-41.)

在下文第 15 章 (§ 195) 中，當講基乎英制單位(容積以〔立方呎〕計及溫度以華氏〔度〕數計)的計算題，如何運用理想氣體方程式的方法。Charles 氏定律或 Boyle 氏定律的簡單應用上，從初步起當然即可使用米制或英制。

84. 等溫過程與絕熱過程。 氣體在活塞的下方正被壓縮時，其與活塞碰撞的每個分子，均向活塞正在運動所循的方向，微被推動；故以增大的速度，亦即以增大的動能從活塞彈回。但此氣體分子的平均動能上的增量即其溫度上的增量。因此我們明白氣體的壓縮所以常會增高其溫度，除非施行壓縮極端緩慢，俾釋出的熱有向四周消散(散播)的餘閑，纔不如此。

反之，氣體在活塞的下方正在膨脹時，氣體的每個分子，從活塞彈回，微抗活塞而顯推動，且因如此動作而拋卻其運動之能的一部分。所以此氣體的平均動能，換言之，亦即此氣體的溫度，稍行低減，除非膨脹的發生非常緩慢，俾原來的溫度得因來自四周的熱流而有重行儲蓄的餘閑，纔不如此。

更扼要地(及更膚淺地)講，將氣體壓縮時，我們程功於其上(亦即，將‘能’置於其中)，功即轉變為熱能；讓氣體反抗活塞而膨脹時，氣體的熱能一部分即轉變為功。

圖 26 中，最上的曲線，自左而右循跡而考求時，顯示氣體膨脹(在活塞的下方)時，極端緩慢者，壓力隨着膨脹之際容積的遞增而遞減，以致其溫度保持定常。在這樣的等溫(isothermal, 定常溫度)膨脹之際所程之功，殆盡賴來自氣體四周的熱能的消費。

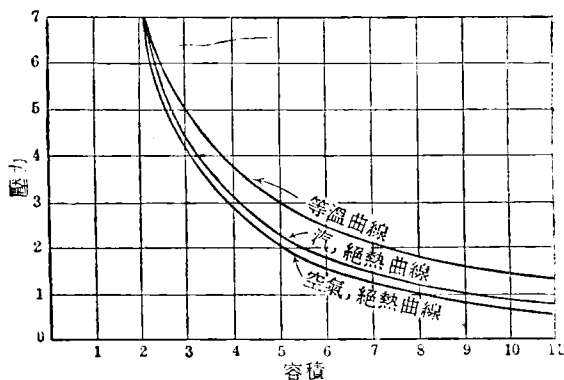


圖 26. 等溫膨脹及絕熱膨脹。

但此壓縮的氣體得很快地膨脹，以致不留時間得讓任何的熱經筒壁而有所移轉。這是絕熱膨脹(adiabatic⁽¹⁾ expansion)。氣體在這種膨脹中所程之功，乃從氣體本身各個分子運動之能衍化

(1) 'adiabatic' 一字，源自希臘文，意即‘不通過’(not passing through)。

而來，所以氣體冷卻。故絕熱膨脹中的壓力隨容積的遞增而低落，比了等溫膨脹中者更形迅速。圖 26 中兩絕熱曲線，因此比等溫曲線更形陡峻。絕熱膨脹中，壓力隨容積而變異的明確情狀，係乎氣體的本性。等溫膨脹中者，則否。

理想氣體的等溫壓縮或絕熱壓縮中，則循相反的方向，即自右而左以跡求同樣的曲線。在汽機或內燃機中，壓縮與膨脹發生均很快，因而雖非十分絕熱，確已近似。

各種氣體假定為理想的時，則 §83 中各方程式，均適用於等溫與絕熱兩過程。但在絕熱過程中，其溫度持續變更，在其過程的任一階段，溫度究竟若何，通常我們並不知道（開端時許為例外）。為此之故，有賴於物理學教本中所導出的另一方程式。此式以理想氣體定律及能量不滅定律為基本，且祇適於絕熱過程：

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

此處的下標 1 指起始狀況，下標 2 指終末狀況而言； γ (gamma) 為常數，稱做比熱率 (specific heat ratio)，對於每一氣體各有不同的值，可於物理學及工程學手冊中檢得之。

數種氣體及蒸氣的比熱率 ($\gamma = \frac{C_p}{C_v}$)

氫或氫	1.67	氮	1.297
空氣	1.40 (100°C)	二氧化硫	1.256 (16~34°C)
汽	1.31 (200°C)	氟氯烷 ¹	1.138
二氧化碳	1.3 (0°C)		

(習題 42-44.)

習 題

- 試據氧的分子量與氫的分子量的比較，及 §68 中的數據，估計室溫時氧分子的平均速率。
- 設某氣體的平均自由路程在 1 [大氣壓] 的壓力下為 10^{-6} [釐米]，在

- 10⁻² [毫米] 的壓力下則應若何? (試表示此結果為 7.6 倍於 10 的冪數。)
3. 試求質量為 15 [克], 速度為 50 [米/秒] 的步鎗子彈的動能 (以 [爾格] 計)。 (試表此結果為 1.875 倍於 10 的冪數)。
 4. 試據表動能的公式, 並釋用 [克], [釐米], [秒] 三者所表能之三維。
 5. 動體的動能 (以 [爾格] 計), 用使此物變慢及停止所施的力 (以 [達因] 計), 與此物被停止時所經過的距離 (以 [釐米] 計) 之積來舉示。某種步鎗子彈以 2.6×10^{10} [爾格] 的動能打靶。它會穿過靶 25 [釐米] 的距離。此靶曾用若何平均的力阻抗被彈貫穿?
 6. 射彈因與靶碰撞而致被停止時, 則其所具有的動能便成為什麼?
 7. 試參考 [卡] 及 [英國熱量單位] 的定義 (附錄 A) 以及溫標的比較 (附錄 B), 測定使 1 [仟克] 的水的溫度從其凝固點升到沸點需用若干 [卡]; 及使 1 [磅] 的水的溫度從其凝固點升到沸點需用若干 [英國熱量單位]?
 8. 使 1 [仟克] 的水從其凝固點升到沸點必須費去若干 [焦耳] 之功? 用 10 [馬力] 的引擎以表演這許多的功須費多久?
 9. 二氧化碳氣約重於氫 26 倍, 照 1 [立方釐米] 的氫經多孔的壁而擴散的同樣時間, 二氧化碳氣會擴散若干容積?
 10. 在相同的狀況下, 某氣體經多孔的壁會照 10 [立方釐米] 的氧所需的同樣時間擴散 5 [立方釐米]。此氣體的密度與氧的密度相比較則若何?
 11. 氮的密度約 4 倍於氫的密度。試比較此二氣體經多孔的壁而擴散所據的容積率。
 12. 氮的密度約二倍於氫的密度。氮經氣球的織物的擴散率與氫的擴散率相比較, 則若何? (試用對數。)
 13. 在百分溫標上的若何溫度, 氣體占有其在 100° C 所占容積之半?
 14. 理想氣體在水的沸點時的容積, 超過其在水的凝固點時的容積計有百分之幾? 對於每增高 1° F, 氣體的容積較其在水的凝固點時的容積增大幾分之幾?
 15. 設理想氣體定重的容積, 與其絕對溫度成正比, 則其密度 (每單位容積的重量) 隨其絕對溫度而若何變異?
 16. 二氧化硫 (SO₂) 的密度與在同一溫度的氧的密度比較則如何? 二氧化硫須升至若何的溫度, 纔纔會有像氧在 27° C 所具密度一樣的密度?
 17. 氧的密度在標準狀況下為 1.429 [克/立], 必須將其升至若何的溫度, 其在 1 [大氣壓] 的壓力下的密度纔得會是 1 [克/立]?
 18. 設某氣體在標準狀況下占有 1 [立] 的容積, 則在 0° C, 汞柱 380 [毫

米)的壓力下,它會占若何的容積?

19. 設某氣體在標準狀況下原占有 1 [立],若其溫度保持不變而欲壓縮到 200 [立方釐米],則需要若何的壓力(以[磅/吋²]計)?

20. 設定重理想氣體的容積隨壓力而反變,則其密度隨壓力而如何變異?

21. 空氣在標準狀況下的密度為 1.29 [克/立]。要將其壓縮到 0° C 時 10 [克/立]的密度,則需要若何的壓力?

22. 氣壓計從 740 [毫米]低減至 732 [毫米],溫度保持不變時,氣體的密度減小百分之幾?

23. 某壓縮氣體在 0° C 時具有的密度,大於在標準狀況下者百分之 50,其規示壓力若何?

24. 氣壓計於 740 [毫米]時,儲氣器中的氣體呈施充分過剩的壓力以支持液柱壓力計中 10 [釐米]之才位差。此氣體密閉於以汞柱的[毫米]數計的若何總壓力下?

25. 試證示 10^{-10} [毫米]的壓力小於萬萬分之一[大氣壓]。

26. 氣體溫度上的增高何以會使油蒸氣唧筒從部分抽空的容器移去氣體所據的率增大? 冷卻的油的溫度上的增高何以會使這樣的唧筒的效用減小?

27. 試據乙炔之式(C_2H_2),估計其在標準狀況下的密度。

28. 氮在標準狀況下的密度為 1.2506 [克/立]。試明示其分子量所以必為其原子量的 2 倍,及其式必為 N_2 。

29. 氮的密度為 0.1785 [克/立];氫的密度為 1.7832 [克/立]。試各求其分子量,再將分子量與原子量比較以決定此氣體為獨原子的或二原子的。

30. 某氣體 0.6 [克]在標準狀況下占 200 [毫立],試求其近似的分子量。

31. 1 [立]的氯乙烷蒸氣重行改換至標準狀況時,重 2.87 [克]。試求此質的近似的分子量,並與從其式 C_2H_5Cl 演繹的真分子量比較。

32. 試求水燃氣(一氧化碳與氫幾近等容積的混合物)在標準狀況下的密度。

33. 試據甲烷之式, CH_4 , 估計其在 27° C, 0.9 [大氣壓]的壓力下的密度。

34. 試據 § 85 中所舉空氣的容積組成,測定空氣呈施 1 [大氣壓]的總壓力時,其三種主要成分每種的分壓力(以汞柱的[毫米]計)。

35. 某種與水蒸氣飽和的空氣樣,密閉於 20° C 時 740 [毫米]的壓力下。設此水蒸氣呈施 17.4 [毫米]的壓力,則此空氣中氮的分壓力若何? 設這種空氣樣是乾的,則須在若何的壓力下集取,纔會占有像它在 740 [毫米]的壓力下,與水蒸氣飽和時,所占的同一容積?

36. 400 [立] 的乙炔中, 在 1 [大氣壓] 的壓力下, 25°C 時, 含有若干 [摩爾] 的乙炔? 這項乙炔的總重量若何?
37. 上題所舉乙炔的量在 16 [大氣壓] 的總壓力下, 溶解於 1 [立] 的丙酮中。如此所成的溶液具有 1680 [毫升] 的總容積。設純丙酮的密度為 0.79 [克/毫升], 則這項溶液的密度若何?
38. 從 1 [仟克] 的商品碳化鈣 (CaC_2), 含有 20 % 鈍性物質者, 可產生乙炔若干 [摩爾]? 這項乙炔在室溫 (25°C) 時, 1 [大氣壓] 的壓力下, 會占若何的容積?
39. 在 20°C 時自動車胎中的空氣呈 30 (磅/吋²) 的規示壓力。假定其胎並不隨內部壓力的遞增而感容積上的增大, 則在 30°C 時其中的空氣會呈若何的規示壓力?
40. 氣體在 27°C 時, 必須置於若何的壓力下, 纔會占有它在標準狀況下所占的同一容積?
41. 780 [克] 的過氧化鈉 (Na_2O_2) 用水處理時, 釋出若干 [摩爾] 的氧氣? 這項氧氣在 27°C 時 740 [毫米] 的壓力下, 會占若何的容積?
42. 試取 § 84 中所舉方程式的兩邊的對數, 以獲得此方程式的另一方式適用於利用對數表以計算者。
43. 引用上題所導出的方程式, 以測定空氣在 1 [大氣壓] 的壓力下原來占有 1 [立] 而突然壓縮到 500 [立方釐米] 的容積時的終末壓力。
44. 引用理想氣體方程式於方纔所得的結果, 以求此項壓縮空氣的終末溫度? 但其原來的溫度為 27°C 。

參 考 書 籍

- “Temperatures below One Degree Absolute” (絕對 1 [度] 下方的溫度), *Ind. Eng. Chem.*, 28, 743-750 (1936).
- “Liquid Helium” (液態氦), *Sci. American*, 160, 292-293 (1939).
- “The Lowest Temperatures” (最低的溫度), *J. Chem. Education*, 13, 172-174 (1936).

捌 大 氣

85. 測定大氣的百分組成。 測定空氣中氧的百分率，是容易的事。 祇須觀察空氣樣與會與氧強烈化合的純質⁽¹⁾接觸時，容積上的減量顯出若何的百分率便得。 對氧適當的吸收劑有氫氧化鈉與焦性沒食子酸 (pyrogallol) 的溶液 (圖 27)，或氧化亞銅與氧化亞錫的強酸性溶液。 細棒形的黃磷，用水溼潤，亦是對氧上好的吸收劑。 磷被氧化為較低的磷的氧化物類 (P_2O_3 等) 且會溶解於水而與水化合。

氧從此項空氣中除去之後，則所殘餘者主為氮所成。 將這項混合物的試樣 (為量宜大)，細心弄乾，使通過加熱的鎂。 鎂與氮化合形成氮化鎂 (Mg_3N_2)。 氫及其他各種鈍氣 (inert gases) 則均通過而未變化。 最初檢出大氣中有氫存在，即用此法 (§ 98)。

最後所殘餘的各種鈍氣業經分析，法將大量的試樣冷凝於‘液態空氣’機中，隨即藉控制蒸發 (§ 97)，以分離其不同的成分。

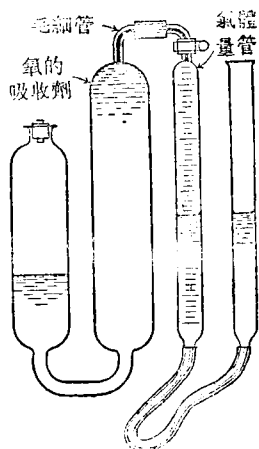


圖 27. 測定空氣中氧的百分率。將空氣樣就氣體量管中量度，導入含有吸收劑的管內，並徹底搖動。於是再使共回入氣體量管，並注意其在容積上的減量。這是所吸收的氧的容積。

(1) 反應若不強烈，則會變成可逆，因而不得完全。為此之故，Lavoisier 氏欲藉氧與汞化合以測定空氣中的百分率時，所得結果所以太低 (§ 51)。

大氣的組成，測定如上述者，在地球的表面，僅微有漲落，然在異常的環境下，氧的含量會比其正常含量低落千分之幾以下。海平面上乾空氣的平均組成，按百分率舉示於下：

	就容積言	就重量言
氮	78.03	75.55
氧	20.99	23.08
氫	0.93	1.23
二氧化碳	0.035	0.053
氫	0.01	0.001
各種稀有鈍氣(S ₂)	0.0024	0.001

就容積言的百分率亦即明指組成空氣的各種氣體的相對分子數或〔摩爾〕數，蓋因等數的分子，據 Avogadro 氏原理，應占有等容積也。

86. 空氣是混合物。空氣不是化合物，祇是氮與氧以及少量的其他種種氣體的混合物(mixture)，我們有種種良好的理由足以資信。

1. 大氣的組成不論何地均不盡定常。
2. 空氣，得從液態空氣樣，藉各小部分的逐步蒸發，而逐步分離為其各成分。若空氣是化合物，則藉控制的蒸發而分離為各別的部分，便不可能。
3. 空氣的密度及其他種種物理性質，均是據其種種成分氣體的比例及物理性質所得推知者。如果把這些氣體攪雜以成空氣時發生化學變化，則各種性質上應有變化。取 78 分容積單位的氮，與 21 分的氧，1 分的氫攪和，所造成的混合物，直難與空氣有所區別。

(習題 1-3.)

87. 自然界中氮的循環。 大氣中的氮，對於本行星(地球)的表面上所起種種最重大的事變，大多活潑地參與。 植物動物的呼吸，賴氧維持。 廢料死物受微生物的影響而起的腐爛，亦有賴於氧。 各種金屬的生鏽或腐蝕，礦物的風蝕，以及土壤的生成，均有賴於氧與水的聯合。

大氣中的氮，相形之下，在化學方面頗不活潑，以致其主要的作
用，僅在將氧沖淡，而抑制其活動度。 吾人所呼吸的空氣，其分子的大部分，確有成年累月，隨風飄蕩，從未參加任何化學事變者。 雖然，大氣氮的偌大儲量中，每年總有很小部分，藉着下文所舉幾種重要的天然事變，以與其他種種元素進行化合。 氮一經化合，化性方面即不再呆鈍，卻在植物動物的生命及成長方面，成爲活潑的部分。 其最重要的轉變彙列於圖28。

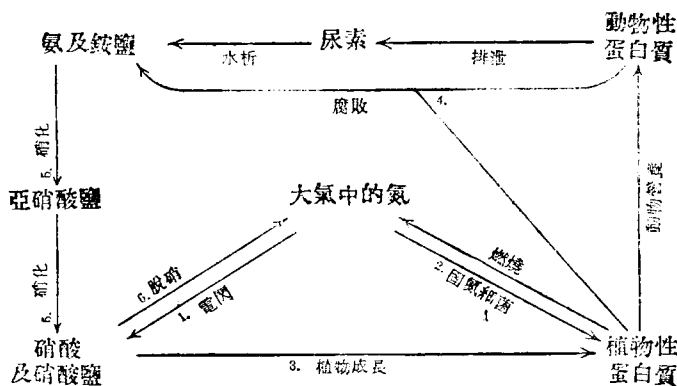


圖 28. 自然界中氮的循環。

1. 氮的固定藉電閃者。 大氣中每次閃電，即會引起其少許的氮與氧結合，以成氧化氮(NO)。這項氧化氮再與大氣中一部分的氧化合，及與水分化合，以成硝酸，硝酸再與土壤中的灰石反應，以成硝酸鈣。

如此而固定的(得遂化合的)氮,任何一年之中,爲量均很微小——每(英畝)的地面上至多不過數(噸)。但自然界中隨着際遇而行其所爲,已歷千年萬載;故在地面上發現生物以前的年 年歲 歲,迅雷暴雨,似已可能固定多量的氮,因此生物得以滋生。

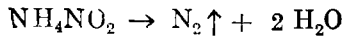
2. 氮的固定藉細菌者。較高等的植物外觀上雖全不能利用大氣中的氮,但許多細菌卻易將其利用。這些都是固氮細菌(nitrogen-fixing bacteria),其中以會在若干種豆科植物(菘豆,苜蓿,紫花苜蓿)的根上生成小瘤者爲最著名。這類細菌會使大氣中的氮與其他元素化合,以成氮化合物,這是上通於豆莢,以供其作食物者。

3. 植物成長。氮化合物,經成長中的植物的細根而吸收者,均轉變爲植物性蛋白質,以供動物作食物,即變爲動物性蛋白質。我們用此語句,撮述種種非常複雜的過程,其中的詳情,直難加以了解。好比我們祇說某工廠吸收鎂合金,鋼,銅,受氣物,漆,及橡膠,並將這些材料變做飛機一樣。

4. 氨化。植物及動物腐敗時,其所含之氮,藉着氨化細菌(ammonifying bacteria)而轉變爲氨或銨鹽。氨又藉着尿素(urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)的水解而產生;尿素乃氮在動物體完成其效用後所形成,終由大多的哺乳動物排泄者。

5. 硝化。銨鹽均不易爲大多的植物所吸收。但我們仍得將其用作肥料(甚至用氰氨基化鈣, CaNCN),蓋因大多的土壤均含硝化細菌(nitrifying bacteria),會將銨鹽先變爲亞硝酸鹽(均有毒),再變爲硝酸鹽,這是植物會接受的食料。

6. 脫硝。不幸,硝酸鹽得因觸及土壤中腐敗的有機物質,同時往往受着微生物的助力,而被還原爲亞硝酸鹽:於是此項亞硝酸鹽得與銨鹽反應以生成游離的氮,而回歸於大氣:



亞硝酸銨

這是脫硝(denitrification)的作用。聰明的農家對於同一土壤決不將硝酸鹽與銨鹽並用，又決不將硝酸鹽導入混合堆肥(compost heap)，藉此以求減小脫硝。如果脫硝作用得盡量減少，則瘠土的含氮量，藉着豆類與其他作物的輪種，儘管不施任何含氮肥料，經過若干年的週期後，亦得逐期倍增。

氮在自然界中即如此經歷循環。此環苟一旦破裂，則地球上便將無瞧類。關於將氮固定，或防止既經固定的氮重行回入大氣，其方法的如何推陳出新，實為現今化學家當前最重要的問題中的一部分。

(習題 4, 5.)

88. 空氣中的二氧化碳。二氧化碳雖祇構成大氣的總容積的 $\frac{1}{10}\%$ 左右，但為綠色植物所需的碳唯一來源，亦即對於動物為間接的來源(因動物均用植物或其他動物作食物故)。設用一盆稱定的泥土，在其中栽培灌木或樹木以達長成，於是連根拔起，且使乾燥，並將餘下的泥土衡量，則知對於所產生的乾的植物質料每一百(磅)，所用泥土祇失去幾(兩)的質料。植物質料的大部分，均從大氣中的二氧化碳，及從用以灌溉土壤的水，經由其根部而上吸者，衍生而來。土壤祇供應幾種礦物質(包括硝酸鹽)，為量有限。根據這一點，水內加入少許必要的礦物質，而使植物成長於其中，即所謂無土園藝術(soilless horticulture)，又名‘hydroponics’(水栽培學)，當屬可能。

碳，像氮一樣，在自然界中亦循環變化，這項循環的最重要的事件，如圖 29 中所示：

1. 由於火山的作用，以及由於種種工業的活動，例如灰石受熱而分解，以形成生石灰 (§ 541) 及二氧化碳；鼓風爐 (§ 600) 中生鐵的生成，以及燃料的燃燒等，均有大量的二氧化碳散入大氣中。種種植物的有機酸類與土壤中的灰石相反應，亦會放出二氧化碳。

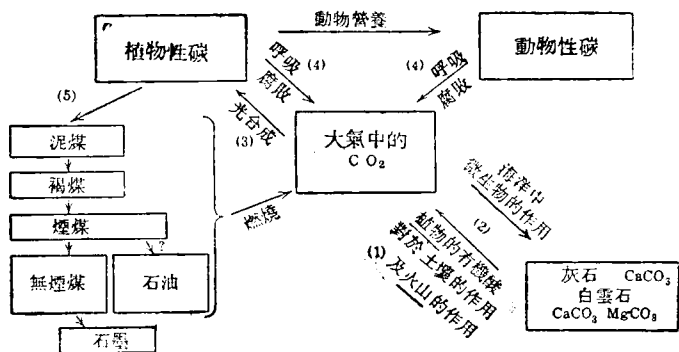
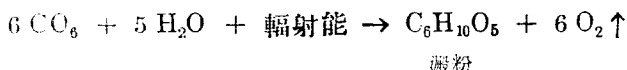


圖 29. 自然界中碳的循環。

2. 由於種種有機體的活動，引起與上述各過程相反的作用，以及將其抵銷至若干程度的作用，海洋深淺各處，乃得有白堊及灰石礦牀的生成。在此等過程中溶存於海洋中的二氧化碳乃得與石灰化合。

3. 植物從大氣中吸取大量的二氧化碳，消費日光的能以將其構成各種各樣的錯雜的有機化合物。這種過程稱做光合成 (photosynthesis)。用式作大略的表示；則：



4. 植物與動物的呼吸及其生命終止後的腐敗，均將二氧化碳還儲於大氣，因而有與光合成鈞衡的傾向。

5. 植物質料，受熱與壓力而變緻密及轉變者，其間消磨久長的歲月，轉變而為煤。

二氧化碳，因白堊礦牀的生成以及因光合成而從大氣中被吸取，比了由於一切相反的過程而被還儲於大氣，更形迅速，事屬可能；但是這項損失有從溶存於海洋中的二氧化碳的儲量而行改善的傾向，以其所儲至少千倍於大氣中的儲量也。地球上自有人類以來，大氣的組成迄今所以無多大的變化者，大概即由於此。

89. 通風。由肺部呼出的空氣，察知其含氧量大減，而二氧化碳則增多：

	氧	二氧化碳
吸入的空氣	20.9 %	0.035 %
呼出的空氣	15.9 %	3.7 %

成人每〔小時〕吸入的空氣約為 17〔立方呎〕，呼出的二氧化碳約為 0.6〔立方呎〕。

關閉羣衆於空氣的供應不足的場所，所致的傷害，慣常以為由於氧的缺少而然。現在已知含氧 17 % 的空氣，雖不會支助木材或蠟燭的燃燒，卻已會維持生命。還有麪集的人羣會呼出難以名狀的毒氣之說，現已廢棄，蓋雖經反覆研究，終未能現出絲毫徵象也。

人體內部，由於有機化合物的氧化故有熱不絕釋出，我們會體認此事，則對於在密閉的空氣中所經驗的不舒適，以及加爾格答的黑穴(Black Hole of Calcutta)及類似場所中麪集於一起的罹難者所招致的疾病與死亡，均不難解釋。人體必須將其多餘的熱，藉進入於四周空氣的輻射及傳導，並藉身體表面的水分蒸發，以行排除。人口麪集的室內，其空氣的高溫度，會減小其所圍人體藉輻射及傳導而散熱所據之率，其空氣的高溼度，會減小水分向其中蒸發所據之率。呼吸密閉空氣的人們，其肺部與汗腺不顯高溫度及高溼度的障礙，仍圖以適當之率排除餘熱，但均被迫而處於成為發熱

狀況 (fevered condition) 的應變之下，終致疾病及死亡。

因為二氧化碳，不是人口麋集的室內危險的來源，所以為何將其作為通風的指數 (index of ventilation)，人們每感驚奇。但據經驗所得，居處舒適而通風良好的室內，其中二氧化碳的百分率，並不高至其常量的三倍以上，亦即，就容積言，並不高過 0.1 %；故管理通風的工程師每以此定為公眾會堂內對於二氧化碳所可容許的上限。要確使二氧化碳不超過這項百分率，則對於每人每〔小時〕，至少必須供給 1000〔立方呎〕的新鮮空氣。這就是說每 10〔分〕或 15〔分〕鐘，必須供應與人口麋集的室內立方容量相等的新鮮空氣。

90. 空氣中的塵埃。大氣到處含有塵埃，其量頗堪注意。塵埃的大部可將此空氣通過水的細點噴淋而除去。將空氣經棉花而過濾，以祛除塵埃，亦很有效。設將空氣樣經火棉塊而過濾，然後將火棉溶解於醇、醚的混合液中，則從一定容積的空氣所得的質點得就顯微鏡下以行數計：

空氣一〔立方釐米〕中的塵埃質點

在太平洋上方者	280 至	2,220
在鄉間上方者	5,000 至	20,000
在都市上方空氣中者	80,000 至	160,000
在都市室內者		2,000,000
在濃煙中者		5,000,000 以上

這些固態質點之中，有細菌，有來自許多開花植物的花粉顆粒，有黴菌類及酵母類的孢子。包括於細菌之中的有些或為致病的細菌，但大多均屬無害。

礦物性塵埃的質點，乃是危害的最頻繁的來源，接近這類塵埃的工人，往往因其沈積於肺部而受嚴重地影響。例如砂石 (SiO_2)，會致矽核病 (silicosis)，其症候與結核病 (tuberculosis) 相類似。

美國各州的州律，通常均規定凡屬有因塵埃而致危險的工業，強制使用呼吸器或其他方略，以保護工人。

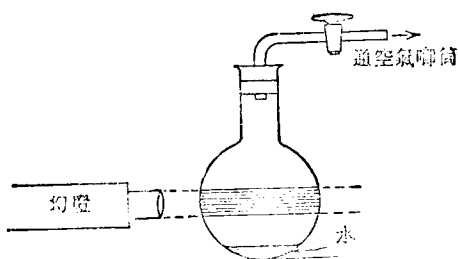


圖 30. 過飽和的空氣中水分的凝結。將通真空唧筒的活塞閉於時，則空氣的突然冷卻會致多餘的水分成極微的液態細滴(霧)而沈澱。

塵埃在地質學史上有過重大的陳跡。美國西南部一次飛沙，竟有成千累萬(噸)的塵埃遠飛至千(哩)以外的各地。在若干乾燥地帶，黃土(loess)的沈積(這實係隨風飛集的塵土)，竟有積至數百(呎)深而所布面積且極寬廣者。

太陽出沒時所現亮紅，朽葉色，金黃等等色彩，實賴空氣中的塵埃而然。空氣中的塵埃與沈澱亦密切相關；因為含水分幾近飽和的空氣驟然冷卻時，則轉瞬便成過飽和(supersaturation)。於是塵埃的每個質點盡成爲核，以供足量水分的凝聚，而形成液態水的極微細滴。結果即爲霧(圖 30)。

1

91. 空氣中的水蒸氣。大氣中的水分比了其他任何成分易起極大的漲落(fluctuation)。在溫暖的區域，地面每(平方哩)上方的大氣中，至少有 100,000(噸)的水蒸氣存在。熱帶地方所存的量且數倍於此。

溼空氣雖覺‘重’，實際上卻比乾空氣輕，因為水蒸氣的分子量，與乾空氣中諸氣體的平均分子量 29 相比較，僅爲 18 也。根據 Avog-

gadro 氏原理，相等容積氣體的重量會成這項同一之比。所以大氣中獲得的水蒸氣超過其通常容量時，氣壓計常下降。

空氣所含的水蒸氣，像其觸及液態水所能保持的量一樣多時，則謂其與水蒸氣成飽和(to be saturated)。飽和的空氣，與液態水相接觸，則呈平衡的場合。液態水的蒸發，與水蒸氣的重凝，快慢相等，若空氣的溫度並無變更，則其任何一定容積中水蒸氣的量保持不變。水蒸氣在全部飽和的空氣中所呈的壓力，稱做水在那溫度時的蒸氣壓(vapor pressure)。——詳見 § 131。圖 31 顯示水在各種溫度時的蒸氣壓，以及全部與水蒸氣飽和的空氣在各溫度時每一[立]中所含的水量。

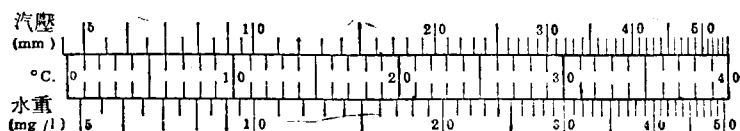


圖 31. 大氣中的水蒸氣。下一標度明示全部飽和的空氣在各種溫度時每一[立]中的水重(以[毫克]計)。上一標度明示水在各溫度時的蒸氣壓(以[毫米]計)。

相對溼度(relative humidity)是空氣在所舉溫度時，實際所含水分的量，對於全部飽和時所應含的量之比。譬如，圖 31 中明示飽和的空氣，在 20° C，每一[立]中含有 17.1 [毫克]的水蒸氣。設每[立]實際僅含 1.71 [克]的水蒸氣，則其相對溼度為 10 %。

冷空氣若單使溼暖，而未被溼化，則其相對溼度減小。譬如在 0° C (32° F) 全部飽和的空氣，每[立]中祇含 4.5 [毫克]。設將其熱至 25° C (77° F)，則僅含 4.1 [毫克/立]左右，為其增大的容積留有裕度(allowance)。將此值與 22.6 [毫克/立](空氣在 25° C 全部飽和時之值)比較，則知其相對溼度此時小於 20 %。溼度低到如此，則室內的家具便因水分的損失而易於翹曲及拆裂，同時空

氣亦似會無謂地變冷。

相對溼度得用所謂溼度計(hygrometer)的儀器作粗率地測定，計中的馬鬃，或其他吸溼性纖維，隨大氣中溼度的變更而變更的長度，會使指針橫交標度而轉動。種種較準確的結果，都從乾溼泡溫度計的讀數比較而得，溼泡溫度計，即尋常溫度計的泡部裹有浸水的布片者，且懸於線端而旋動 15 [秒]或 20 [秒]鐘，使泡部每[秒]有經歷 10 [呎]以上的速率。空氣若很乾燥，則溼泡表面的蒸發頗迅速，以致其溫度下降多[度]。參照下表，相對溼度便易於測定，通常誤差範圍在百分之二，三以內。欲行更準確的測定，須用更完全的表，並須對氣壓計與 760 [毫米]的標準壓力的背離 (departure) 施以改正。

乾球		乾泡溼泡的溫度間之差為	
°C	°F	c°C 或 f°F 時，相對溼度為	
5	41	100 - 13.7c	或 100 - 7.6f
10	50	100 - 11c	100 - 6.1f
15	59	100 - 9.4c	100 - 5.2f
20	68	100 - 8c	100 - 4.4f
25	77	100 - 6.8c	100 - 3.8f
30	86	100 - 6c	100 - 3.3f
35	95	100 - 5.4c	100 - 3f

92. 空氣保健。大氣的相對溼度，有關於吾人的舒適，與溫度正不相上下。人在溫帶及南北兩極圈所能忍受的種種溫度，換在熱帶便會引起極端不快或致中暑。

為求舒適，如溫度為	則相對溼度約應為
60°F	65%
70°F	47%
80°F	40%
90°F	15%

家庭在冬季取暖時，則其溼度通常每嫌過度低降。故冬日尋常家庭中，每天須有 20 [加侖] 的水導入循環的空氣，以保持其溼度高達最舒適的標準！溼度愈高，則溫度愈可減低，在種種限度內，不致不舒適。於是在較低的溫度，便不用他求，即有獲得舒適的可能，故留心溼度的調整，得減低燃料的消費。

現今爲使公衆會堂，百貨商店，辦公大廈，鐵道車廂等通風所需的空氣新鮮，往往施行‘空氣保健’(air conditioning)⁽¹⁾。先將空氣過濾或使經過水的噴淋以祛除塵埃及細菌，在夏令並將其冷卻(圖 32)。於是再使其溼化或去溼，以及加熱或冷卻，使達適當的溼度，方始經牆壁或天花板內的導管而通入室中。

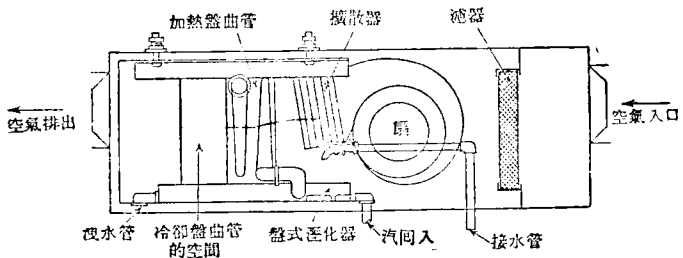


圖 32. 空氣保健。這種式樣的儀器中，塵埃及細菌藉濾器而祛除，水蒸氣藉蒸發而添加，於是溫度在冬令則藉加熱盤曲管，在夏令則藉冷卻盤曲管，以行調整。

紡織棉布，試驗紙張及織物纖維，乾燥木料，及儲藏材料於倉庫時，大氣的溼度每需細加調整。實驗室內，則將空氣泡通過某鹽類的飽和溶液，使與此鹽的溶解晶體接觸，藉便到達任何所需的溼度。

就小規模而言，將空氣通過固態的或液態的乾燥劑(desiccant, 亦即drying agent, 乃會與水分化合或將其截留的純質), 得除去其

【譯註】(1) 'Air conditioning' 爲現代機械工程之一，有譯作‘空氣調節’者。按‘condition’有‘健全狀態’之義，作動詞用，則爲‘使成健全狀態’，故改譯爲‘空氣保健’，於義較合。對於其所包煖氣(heating), 冷氣(refrigerating), 換氣(Ventilation)等工程而言，不妨簡稱爲‘健氣’。

所含水分。重要的乾燥劑，按效用遞減的順序來列舉，則有 P_2O_5 , $Mg(ClO_4)_2$, CaO , $CaSO_4$, Al_2O_3 , KOH , 矽石膠滯體(silica gel), $CaCl_2$ 。其中數種會使水分凝結於極微細孔以將其保持(吸着 adsorption, § 371)。有幾種會如此保持水分之外，還會與一部分的水化合，以形成一定的化合物(水合物, hydrate, § 112)。氫氧化鉀及氯化鈣會凝聚大氣中的水而溶解於其中，以形成飽和溶液(潮解, deliquescence, § 113)。這些乾燥劑除溼潤的 P_2O_5 外，其餘任一種重熱時則排去水分(注意保留其有孔性)，仍可用作乾燥劑。

就工業上的大規模來講，則將空氣冷卻使達低溫，俾其所含水分的大部，冷凝為液態水，或結冰而析出，如此以除其水分。生產生鐵用的鼓風爐(§ 600)，每具所需空氣，每天如此除去的水，為量有達數百〔噸〕者。

(習題 6-9.)

93. 高空的大氣。 來自太陽的輻射能，經過近於地面尤其到達地面大氣的較密部分時，大多轉變為熱⁽¹⁾。大氣的準位不同，區域不同，所受的熱亦不等，因此近於地球表面的大氣，定常成為擾動的狀態。這便是各種風的原因。

因為低空的大氣，因種種巨大的對流(convection)而不絕動盪，故其組成，自地球表面以至人所尚能到達的最高空間，並不覺有何變異。我們祇察知隨着我們的上升而壓力的逐漸減低，溫度的逐漸低降(因為日光的輻射能的轉變為熱，大部在地面或近於地面發生故)。在 29,000〔呎〕(5.6〔哩〕)的高度，大氣壓力僅為地面上者三分之一左右，而其溫度，不論冬夏，全世界均距 $-44^{\circ}C$ ($-47^{\circ}F$) 不遠。大氣的總重量，一半在這項準位的下方，這項準位大致相

(1) 小部分重行反射以入空間，仍為輻射能的形式(可見光或不可見光)。

當於 Mt. Everest (埃佛勒斯山) 的高度, 或為 Rocky Mountain (落磯山, 即美國太平洋濱各州中最高峯) 的高度之二倍。

在此擾動層(即對流層, troposphere) 中, 大氣因日常的微風, 貿易風, 旋風, 或颶風, 而不絕動盪, 時而作雲, 時而晴朗, 且常雨暴風狂, 轟雷閃電, 飛土揚灰。此層的上方則為非常稀薄空氣的清靜層——平流層(stratosphere)。在 35,000 [呎] 的高度, 大氣的溫度近乎 -55°C (-67°F), 且頗齊一。平流層中溫度所起的差異, 與其認為在不同準位之間, 不如認為在不同面積之間。溫帶地方的平流層, 大約在 6,7 [哩] 的高度開始, 而廣延至 37 [哩] 左右。靠近南北兩極, 則在 3 $\frac{1}{2}$ [哩] 左右開始; 靠近赤道則在 11 [哩] 左右開始。

平流層的各個上限的稍下方, 在晝間, 是顯著的導電空氣的區域, 即赫維賽德層(Heaviside layer)。此層為無錄電波的反射層, 無錄電波得從其反覆反射以構成地球的電路。其傳導性, 必係空氣中諸氣體的分子, 因某種道理受了日光輻射能的作用, 所生成的離子, 存在於其中而然。在夜間, 赫維賽德層退到 50 [哩] 以上的高度, 此處或許因臭氧的解離而另有離子發生。在 60 [哩] 以上的高度, 會導電而非常稀薄的空氣中, 則有北極光 (aurora borealis) 頻仍發見。在這種高度及其以上, 大氣中所含輕質氣體氫, 比其在地球表面所含者, 比例或許更高。

94. 高空飛航。方纔所舉一般的記述, 使人得有在高空飛航中所遭遇的種種問題的概念。在 15,000 [呎] 左右的高度上方, 氧必須經氧盔或呼吸器而吸入; 但在 36,000 [呎] 的上方, 如此服用的氧, 縱使純粹, 亦會無用, 蓋因其配達於肺部時所據的壓力, 與其四周大氣的很低的壓力, 無甚差異也。

此外，在 19,000〔呎〕的高度所遭遇的減縮的外壓，會引起脊椎液內解放空氣泡；在 30,000〔呎〕，則血流內亦現氣泡。其結果會致突然中風，甚或致死。最厚重的衣服在 -18°C (0°F) 以下的溫度，便不足禦寒，非用電熱的衣服不可。沒有這種保護，高空飛行便很困苦，個人的效率及身體的強度均非常減縮。

如果身穿充氣的，電熱的，高空衣着，頭戴裝有玻璃窗的盔帽，則飛航員得在幾近正常的壓力下呼吸空氣或氧。意大利某飛航員，於 1938 年，即如此而到達 10,6〔哩〕左右的高度。但在這樣的狀況下，動作受障礙，視力被限制，因此改在密切封閉的室內，以行飛航，室中裝有自動維持空氣壓力的注射機。TWA 平流層飛航機 (Stratoliner)，即有如此的配備，在 20,000〔呎〕的高空橫渡 新大陸 (北美洲)。

隨着軍用機而發生的種種嚴重問題，如使用注射機所致功率的喪失，玻璃窗上冰霜的遮蔽，操縱室內加熱的困難等，仍待飛行於高射砲所達高度 (1942 年德軍所用者約達 34,000〔呎〕) 上方的飛機來克服。飛穿平流層的企圖，其重要部分乃在飛航員的選擇，其人對於抵抗高空的種種效應，須具超於常人的體力。美國戰鬥機，配備如此人員者，於 1942 年，曾達 39,000〔呎〕的高空，而美國的飛航研究，正在不斷地力求完成更高準位的飛行。

95. 壓縮空氣之爲動力。空氣是多種工業動力的主要來源。氣力傳包管 (pneumatic parcel tube)，用於百貨商店的交付零找，或用於郵局與鐵路車站間的郵件傳遞，久爲大眾所熟知。氣力

(1)【譯注】TWA 本是 Transcontinental and Western Air-line (橫斷北美大陸及西部航空線) 的縮寫。現今又爲 Trans World Air-line (環球航空線) 的縮寫。上文中則指前者而言。

升降機及起重機，用於卸載旅客及笨重行李，運轉很平穩，且所儲壓縮空氣中富有能的儲蓄，即使煤氣或電流的供給一時中斷，還可以運轉一會兒。

空氣又可供真空清潔器，排字機，塵埃分離器，風軛(air brake)，氣力彫刻工具，鑽床，鉚釘機(riveter)，等，作動力用。商業上食品及木料的乾燥，均用加熱的空氣流。筒裝的壓縮空氣，可供排除壓載匣(ballast tank)中的水所需的能，使潛水艇上升於水面，或將魚雷敷設下水(其後，通常均藉着汽力輪機，steam-driven turbine，而推進者)。美國的船，在避免潛艇襲擊而行駛時，都藉壓縮空氣以施噴塗(spray-painting)(偽裝)，故臨時得獲安全。就大規模來講，自然界中，空氣所儲的能，便是各種風的動力。

96. 空氣的液化。 空氣的臨界溫度為 -140.7°C 。在其可藉不論多大的任何壓力而液化之前，必須先將其冷至這項溫度以下。此必要的冷卻，由於使強加壓縮的空氣，膨脹為較大的容積時程功(亦則消費能量)而完成。

在 Claude (克勞德) 過程中，膨脹的空氣，在用液態空氣潤滑的(因為別種潤滑劑，在所達的低溫均凍結成固態故)引擎內程功，以推動活塞。Linde (林得) 過程所根據的事實，則為強加壓縮的空氣冷至 -80°C (其轉化溫度，inversion temperature) 以下時，其分子彼此吸引頗強，故將其分離時必須消費多量的能。單讓此壓縮的，過冷卻的空氣膨脹時，為了克服其分子彼此的吸引，消費了許多的能，以致其溫度低落至其臨界溫度以下，所以一部分的氣體液化。

在 Linde 過程中，將空氣循兩個階段壓縮到 200 [大氣壓] 的壓力。壓縮時釋出的熱，藉使壓縮空氣環經用水冷卻的各管而除去。

空氣中所含水分，多因此而凝為液態水。有所殘留，得將空氣通過乾燥劑(§ 92) 以祛除之。乾燥劑之前，置有碱石灰或燒碱，以與二氧化碳化合並祛除之。

淨化的壓縮空氣流(圖 33)，再藉二氧化碳發冷裝置強行冷卻。於是通過回熱器(regenerator)或換熱器(heat interchanger)，器為三道同心的銅管，盤曲成螺線形者所成。受有 200 [大氣壓] 壓力的過冷卻的空氣，向下通過盤曲管的最內一道者，藉受有 17 [大氣壓] 壓力的冷的膨脹空氣流，循相反的方向流經隔壁一道內管者，而使冷卻。(換熱器的第三道即最外一道的盤曲管，運輸受有 1 [大氣壓] 壓力的冷空氣流，以作熱的絕緣體用。)

離開換熱器下端的壓縮空氣(200 [大氣壓])，溫度很低，以致其經閥的膨脹(壓力降至 17 [大氣壓] 左右) 將其冷至其臨界溫度以下，並引起其一部分液化。

冷的膨脹空氣，向上經過換熱器後，再行壓縮而再行環通。

照方纔所講式樣的大裝置，每[小時]會產生液態空氣 50 [立]之多，每[立]約費 1.1 至 1.5 [仟瓦·小時]的能。

其他各種氣體，可照此處所講液化空氣的方法，就各氣體臨界溫度上的差異酌加變更，以行液化。⁶⁵ 一氧化碳，氮，氫，氫，照名舉的順序，均比空氣更難液化。此外所有的氣體則均比較地易於液化。

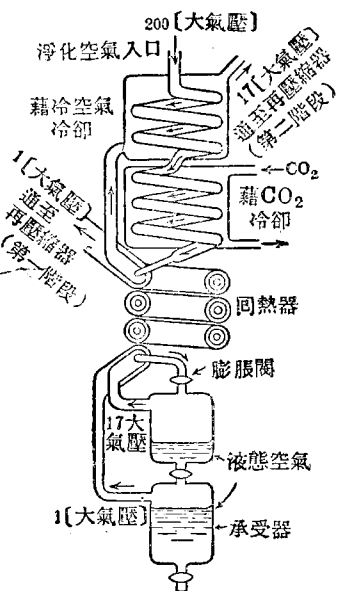


圖 33. 液化空氣所用的 Linde 過程。

設採用 Linde 法，則須先將氣體冷至其轉化溫度（在絕對溫標上大致爲其臨界溫度的 1.5 倍）以下，否則壓縮氣體的膨脹，會使其變熱，不致使其變冷。

一切已知的氣體現今均得液化及固化。藉助於強磁場中的液態氦，所估計的種種溫度，已得到絕對零度的 0.001 度者。

97. 得自空氣的氧及氮。液態空氣的三種主要成分之中，以氮爲最會揮發（沸點， -195°C ），氫次之（沸點， -185.9°C ），氧又次之（沸點， -183°C ）。因此，液態空氣的部分蒸發，最後殘餘者含氧較富。照下文第十章，標題分餾（fractional distillation）之下（§ 136）所講種種戒備，液態空氣中兩種主要氣體的分離，得更近完全。但據此簡單方法所產出的氧，仍含氮與氫達 4% 之多，鈍性雜質的這項百分率，在氧炔熔焊上，氧的效用頗受嚴重的妨礙。

所以實用上，採用較繁複的方法，以從空氣收回氧氣。將強加壓縮的，過冷卻的空氣流，分爲兩部。其中一部，產出幾近純粹的液態氧者，當時仍在高壓之下，液化很不完全。從這項操作所得未凝的諸氣體，用以引起他部（即膨脹於低壓之下，已得更完全液化者）的控制蒸發。幾近純粹的氮氣流，從此很複雜的儀器的上部逸出，其中含有空氣中原有的氮與氫的大部，液態氧，則從此儀器的底部排洩，其中含有氫的大部。再加精製，則這項的氫多得收回，且極純粹，而氧的純度則可增至 99.5 % 左右。

（習題 10, 11.）

98. 各種鈍氣。大氣中將氧除去後，察知殘餘物所具密度，比了純氮在同一狀況下所具者似屬較大。這項觀察致使英國 Ramsey（拉姆塞），Rayleigh（累利）兩學者懷疑空氣中有從前所未注

意的，較重的氣體存在。其結果便是 1894 年，氫(argon)的發見，就容積言，氫幾近占有空氣的 1%。其最顯著的特性是其完全的化學鈍性，換句話說，即其與任何他質相化合或相反應顯屬無能。

嗣後未幾，又察知大氣中有四種其他鈍氣存在，為量均較氫更小：

	<u>近似的原子量</u>	<u>空氣每百萬容積中的容積</u>
氫	40	9400
氖(neon)	20	18
氦(helium)	4	5
氙(Krypton)	83	1
氙(Xenon)	130	0.09

第六種鈍氣，即所有鈍氣中的最稀有及最末發見者，則為氡(radon)，——原子量，222。它在黑暗中，具有顯著的綿連發光的性質，由於其原子的自行分解，放出熱，光，以及貫穿性輻射(γ -射線，§ 176)等種種之能，並產出氡與其他元素的原子而然。在醫學方面的放射療學(radiotherapy)——藉放射性元素的，或藉 X-射線的輻射的治療——上，頗見有用。

各種鈍氣的分子量，均照通常的道理，將其密度與氧的密度比較而求得(§ 34)。但因元素的原子量尋常均據其化合物的分析演繹而得(§ 35)，且因各種鈍氣均不形成安定的化合物，是以物理學家明示一理謂：聲音經氣體而傳播所據的速度，視氣體分子的錯雜性而異；由氫與氫中聲的速度的種種量度，知其分子都屬最簡單的結構，亦即各僅含一個原子，可無疑義。其餘各種鈍氣亦確屬同樣情形。

99. 工用氫。天然燃氣，有時含有 2~6% 的氫，故工商方面，氫均從天然燃氣中產製。法用‘液態空氣’機，將燃氣中容易凝結

的各成分液化，氮則仍屬未凝。美國 Texas (得克薩斯) 州 Amarillo (阿馬利羅) 廠，每年的產量約有 24,000,000 [立方呎]，最近幾年之中，用其現成的井，實際上每年約產 9,000,000 [立方呎]。這已占世界產量的 90 % 以上。

美國海軍，在最近和平時期，所用的氮約占美國產量的 40 %，都用於觀察氣球，潛水操作，以及攜帶氣象儀器的小氣球 (供高空氣象觀測用。) 此外，美國及其海外屬地共有測候站 450 處左右，各站均放出攜有儀器及小型無線電發送機的氣球，以探察上空。其所發送的自動無線電信號，會指出種種天氣的狀況，上達數 (哩) 的高度。這些儀器均藉降落傘回到地面，尋獲後往往再使上升。

潛水者，及在河底下穿鑿隧道的工人，若於呼吸壓縮空氣之後解除壓縮太快，易罹嚴重而頻仍的致命痙攣。這種疾病的發作，都因脊椎液內，從以前在壓力下溶解的空氣⁽¹⁾，釋出空氣泡所致。氮因比氧難於溶解，是以氮與氧的混合物，廣用作在壓力下呼吸所需空氣的替代品，頗多利益。還有一種醫療實際上的應用已見於 § 40。

氮比氧稠密兩倍，而其在氣球中的浮升效應 (buoyant effect) (即舉重力，lifting force) 比了氧者約小 7 %。其利益全在乎非可燃性。又其經氣球的織物而擴散開去亦較慢。經氣球的織物向內擴散的空氣，污染球內的氮到達必須重行淨化的程度。則將其冷至液態空氣的溫度，再將其通過祇吸較重的氣體而不吸氮氣的活性炭 (§ 449)，便易完成雜質分離。將氮重行壓縮而再供使用。

(習題 12 - 14.)

現今鎂的熔鋸多就氮的雰圍中施行。這項重要的闡明使軍用飛機的生產得大行加速 (§ 588)。

(1) 微能溶解的氣體，其溶解度隨壓力的遞增而增大，且，事實上幾近與壓力成正比 (§ 110)。

100. 工用氖。自氖管(俗稱霓虹燈)用於電照(lighting)後,不多幾年間,其燦爛的橙紅色光已習見於世界的各部。氖的導電比了空氣約好 75 倍。用氖充實的燈須在 15,000 [伏特] 左右的電壓下運用;但其經過的電流祇為 0.025 [安培],所以電流的成本輕微。氖管中導入少許汞蒸氣時,則其光變藍。藉助於有色玻璃,或於管的內壁塗以熒光質料,使得種種其他色彩。

鈉蒸氣燈,藉電流的通過氖氣(燈中所含在數[毫米]壓力下者)而開始。燈既溫暖後,電流便主為鈉蒸氣所運輸。

101. 工用氫。氫在工商方面均藉空氣的控制蒸發或控制液化而產製,前已講述 (§ 96)。其沸點位於氮與氧的沸點之間。

電燈泡,從前使用真空泡,現則全行改裝氫(約 86 %)與氮(約 14 %)的混合物(在 $\frac{1}{2}$ [大氣壓] 的壓力下者)。氫勝於氮的利益,前已說明 (§ 78)。美國一年之中,單用於這項用途的氫,近年已達百萬 [立方呎] 左右。

習 題

1. 倘使空氣是具有 N_2O 式的化合物,則其密度在標準狀況下應若何?
2. 試據空氣的三種主要成分每種所具的相對容積(因而攝其[摩爾]數),及每種 1 [摩爾]的重量,計算氧在空氣中的百分率(就重量言),與 § 85 表中所載者比較。
3. 試解釋吾人如何根據空氣密度的準確測定,以推斷其中仍有堪加注意的任何未發見的元素之量存在。
4. 氮的固定,氯化,硝化的意義各若何?
5. 試敘亂管所及草酸氮的循環圖,並明示環中每一階段在自然界如何完成。
6. 大氣的壓力上的減小會將來自溼泡溫度計包布的水分的蒸發率減小抑增大? 此事在溫度計所顯示的溫度上,以及據 § 91 的表所推知的相對溼度上,會有若何的效應?

7. § 92 的結末所列舉的乾燥劑之一與水化合形成偏磷酸 (HPO_3)；又一種與水化合形成氫氧化鈣 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)。試記述表此二反應的方程式並平衡之。

8. 上題中兩乾燥劑的那一種，會與比其本身重量較大百分率的水化合？

9. 爲着一定的用途要決定何種乾燥劑最佳，須考慮那幾種因素？

10. 試估計液態空氣（密度近似 1.0）1 [立] 中氮的及氧的（摩爾）數。

11. ‘液態空氣’機普通均用纖維性‘熱的絕緣’質料，如氈毯之類，加套。爲何必須外加不透氣的覆被物以隔離水分？

12. 氣球中氣體的舉重力比例於此氣體的密度與空氣的密度之差，因而比例於此氣體的分子量與空氣中諸氣體的平均分子量之差。試覆核 § 99 所述純氮在氣球中的舉重力與氫者之比較。

13. 設用於氣球中的氮含有的雜質就容積言爲 5% 的氫，則此混合物，其分子的平均相對重量應若何？此混合物的舉重力比了純氫者如何？（參閱上題。）

14. 在上題中，設氣球本身的重量（包括其引擎）需要純氫所供給的舉重力的三分之二，則此混合物的淨舉重力或有用的舉重力，與純氫者比較應若何？

15. 實驗室中小規模地從空氣中祛除其氧時，普通用何種吸收劑？

16. 大氣中的各種純氣，何種所具的密度最與空氣本身者近乎相同？那幾種比空氣重到兩倍以上？

17. 通風不良的室內，何種純質最令人不舒適？

18. 實驗室內普通如何小規模地使空氣乾燥？工商方面，大規模地呢？

19. 相信空氣是混合物不是化合物所根據的主要理由若何？

20. 化學家倡議將天然燃氣燃燒於空氣中，然後從所成的混合物收回氮。那幾種燃燒產物得易於祛除？於是所殘餘者主爲何質？其與氮的分離易乎難乎？在燃燒所生成的混合物中，怎樣來避免這種氣體的存在？

21. 人在溫帶比了熱帶何以會耐高溼度不至極不舒適？

22. 液化空氣所用的 Claude 過程中，從空氣所取得的能成爲何能？在 Linde 過程中呢？

23. 日常空氣保健所用各種過程中，對於空氣是作何事？

24. 說到空氣用水蒸氣使飽和時，其意云何？（試解釋成爲平衡的場合。）‘65% 的相對溼度’是何意義？

25. 從大氣中游離氮的儲量，定常地將氮抽出，所據的種種主要道理若何？

26. 家庭中，空氣受熱時，則於其相對濕度有何變動，並係何故？
27. 平流層飛機窗的內面外面是否都有冰霜結集？何故？

參 考 書 籍

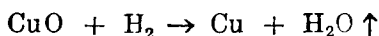
- "*Air Conditioning*". (空氣保健), Bulletin D-117, Chemical Publishing Company, 1941.
Rummel-Vogelsang, *Air Conditioning*, Wiley and Sons, 1941.
"Argon in Light Bulbs" (燈泡中的氬), *J. Chem. Education*, 4, 1376-1385 (1927).
"The Helium Industry" (氦工業), *Ind. Eng. Chem.*, 30, 845-848 (1938).
"Air Conditioning," *Ind. Eng. Chem.*, 30, 980 (1938).
"Liquid Air" (液態空氣), *J. Chem. Education*, 8, 1027-1048 (1931).

玫 水

102. 自然界的水。 水在自然界中具有豐富的給源。海洋，河川，湖沼掩有地球表面的四分之三。南北兩極圈有巨大的冰塊。空氣中，水成水蒸氣而存在，爲量頗大，在夏季的溫度，地球表面每〔方哩〕的上方往往有 500,000〔噸〕之多。植物及動物含有 50~90% 的水。人體約三分之二爲水，吾人的食物亦都含水。許多巖石及礦物亦含水，惟與其他組成分化合而存在。

103. 水的組成。 水的組成業經幾個學者很精密地測定，伊等爲欲完成會得很準確結果的種種實驗方法，費去不少鑽研的歲月。此問題頗重要，因其爲導出氫的原子量準確值的步驟，成千累萬種的含氫有機化合物，均須賴以成立其化學式也。

在這種種研究中，有時藉稱定的氧化銅(CuO)樣，於淨化的氫流中加熱而產生水：



將如此生成的水蒸氣集合，並加衡量。其中所含氧的重量，由氧化銅被還原爲銅時的重量上的失量而求得。於是觀測所得水的重量的其餘的量，盡屬於氫。

其他的學者用大玻璃球分別稱定氧及氫，於是令其化合爲水，再行集取，並加衡量。所生成的水的重量，取氫與氧的重量之和來覆核，通常誤差的範圍約在 17,000 分之一以內。

這樣的實驗最準確的平均結果，明示尋常的水對於每 8 重量單

位的氧，即含有 1.0080 重量單位的氫。又一種說法，則爲水就重量言含 11.19 % 的氫及 88.81 % 的氧。

(習題 1-7.)

104. 重水。 雖然，水的組成，隨其來源的不同，卻不知不覺地變異，因爲尋常的水，含有很少量(約 5000 分中 1 分)的分子，其中氫原子的一個或兩個均爲其平常重量的兩倍。這種重原子的氫(1932 年發見者)，稱做氘⁽¹⁾(deuterium)。氘的原子用符號 ^2H 或 D 代表 而普通的氫的原子，每稱爲氕⁽²⁾(protium)，則用 ^1H ，或單用 H 代表。

氧化氘(deuterium oxide, D_2O)，每稱做重水(heavy water)，具有比尋常的水大 10 % 左右的密度。其凝固點，沸點，以及其他種種性質，亦均與尋常的水(氧化氕, protium oxide)者，微有不同。若干種微生物遇‘重水’會被殺死，若干種植物種子用‘重水’處理時，會不萌發。其再稍濃集時的效應，實際上均尙未知曉。

105. 水中的雜質。 水，因其存在於自然界，故不會很純粹。雨水在自然界中爲最純粹。嘗過雨水的人會懷疑此事，因其具有平淡的味道，這實由於缺乏尋常飲料水中所溶解的種種雜質而然。雨水亦含雜質，但爲從大氣所溶得的諸氣(包括些微的氫)，以及從空氣所洗出的塵埃。

雨水降落到地以後，透入若干深度，後來再現於地面即爲泉水。泉水頗純，足供飲用，但含有所溶的空氣，及其經由地下時所遇到的種種礦物質。出自泉源的水，在其流入海洋的途中，雜質愈集愈多。尋常的河水或井水所拖帶的種種雜質，約可分爲兩類：

1. 懸浮的雜質(suspended impurities)，即，成爲分離的，各個

[譯注] (1) 氘，从气从刀，讀如刀。(2) 氕，从气从丩，讀如撇。

的質點(肉眼或顯微鏡下可見的)而存在者。例如：黏土及砂，腐敗的植物質點，及微細的生物(包括細菌)等。這樣的質點終至定着於水底，或浮於平靜不動的水頂。

各河流的砂洲或三角洲的成因，及世界各地的肥沃沖積平原的高積，均賴懸浮的雜質而然。

2. 溶解的雜質(dissolved impurities),即,與水混和形成均態的液體(溶液,§17,縱使用顯微鏡,其中亦無分離的質點可見者)而顯現者。水中有溶解的雜質存在,有時因其賦予於水的色,味,臭而明顯。溶解的雜質不僅包括各種礦物鹽類,且常含從腐敗的植物所衍生的能溶質料,因此使水微帶黃色或褐色。

溶解的礦物質為鈣的,鎂的,鋁的,或鐵的化合物時,則此水稱做硬水(hard water)。這樣的水不適於洗濯,因其不善發泡也。再加,上面所舉的各種化合物,與肥皂相反應,則成不溶而黏的泥濘。不僅浪費肥皂,亦且污損織物。鍋爐中的硬水會使爐內各管起水鏽層(layer of scale),為熱的傳遞上的大障礙,且因此耗費燃料。爐管上的水鏽層積會引起爆發。

為此種種理由,硬水在使用於工業用途之前,通常須受化學的處理以將其軟化(即去其硬性)。詳見下面第33章(§§406-419)。

水含有鐵或錳的鹽類者,每會在洗濯於其中的織物上生鏽成斑。有時須用特種處理以祛除此二元素。有時則作為附帶於鈣與鎂的祛除事件而被除去。

106. 家常的種種給水。家常用水,無須盡除硬性。反之,鈣的種種化合物,有時在各地方,且因其土壤(並連帶到農作物)中所含這種必要元素的量小於通常的含量,而特行添加於飲料水。

為求適合於飲用,水中最好不含討厭的臭味,不含有毒的物質,

不含有害的細菌。不幸，單從水樣的外表並看不出是否適用。它若經少許土壤濾過，自會清明；若未滲入地中過深，自會涼爽；若飽和所溶的空氣或二氧化碳氣，自會起泡，並有可口之味。儘管有此種種優點，而每〔立方釐米〕中仍得含有成千累萬的細菌。在近代的種種情況下，世界上各處地方，每口露井(surface well)不得不認爲均遭污染。舉幾個例來講，譬如污水潭或其他水源中的傳染病菌，會滲入土中，深達數百〔呎〕。但在現今，許多鄉區及少數城市，家常用水大都仍取給於未經防衛的露井中。

自流井(artesian well)中的水，經加適當的裝置，以防止地面的水混入其中者，實用方面頗屬安全。祇有經過殺滅病菌的處理的水，纔是安全的用水。現今在化學家及細菌學家的管制之下，已有很好的種種方法闡明，即從下水道的污水，以製取十分安全適於飲用的水，亦屬可能。

供家常使用的種種給水的淨化，通常循四個階段來完成：

1. 水若很渾濁，普通均用少許氫氧化鈣(消石灰)及礬或硫酸鋁來處理。此二者交相作用，以形成氫氧化鋁的黏性質點，懸浮的土與砂趨黏於其上，形成較大的浮屑者，便易下沈。有時不用礬，而改用硫酸亞鐵或氯化鐵替代。

2. 沈降之後，再將部分地澄清的水經過數〔呎〕深的細砂牀，以行清濾。過濾會祛除大部的沈積物；少頃，泥沙的顆粒便爲無害細菌的膠凍狀衣層(細菌羣凝體, zoogloea)所掩蔽，大部的病源細菌亦爲其所網羅而截留。過濾若間歇施行，或於空氣有合理供應的所在施行，則其他有益細菌會將有害的有機物氧化。

3. 濾出的水，再用很小量的氯氣(從筒裝的液態氯量出者)來處理，以殺滅餘留的細菌。加氯於水，平常祇爲水重的千萬分之幾，惟在過氯合過程(superchlorination process)中，則其量改加到

百萬分之幾。如此，則給水之中，因有不潔的水源突然或霎時的沖入，如下水道污水氾濫於井中之類，而引來的任何細菌，亦足賴以殺滅。水中氯的過剩以及有氣味的氯的有機化合物（因使用氯而產生者），則經活性炭（§ 449）而過濾，使得除去。許多大城市的用水，自經廣泛實行用氯作化學的處理後，因患傷寒（typhoid）所致的死亡率，已大形減小。

4. 淨化飲料水的第四階段則為充氣法（aeration）。通常將水噴入空氣中使成細霧，以便氧化而祛除種種異臭，因而使水得有可口之味。

107. 水藉蒸餾而淨化。 水得藉蒸餾以便不含非揮發性的雜質（不易蒸發的雜質）。淨化大部工業用水，若採蒸餾（distillation）法實嫌太費。但因用於化學實驗室，用於蓄電池組，用於製取藥材萃取物（extract）及血清（serum），蒸餾水是最習用的。蒸餾會除去鈉鹽類，這都是用使水軟化的種種方法所未能除去，而通常反形增加者（§ 409，其例外舉載於 §§ 411, 412）。

實驗室內，小規模地，將水沸煮，使汽（steam）⁽¹⁾通過 Liebig（利俾喜）冷凝器（圖 34），藉流水冷卻以行蒸餾。凝結的部分則用器承集，稱做蒸餾液（distillate）。

圖 35，顯示普通實驗室所用高效的蒸餾器（still）的式樣，具有每〔小時〕可得蒸餾水數〔立〕的產量。

普通要生產最純粹的蒸餾水，則冷凝器的內管須用錫製者，至少須用硬玻璃製者，蓋因尋常的軟玻璃微會溶解於水中也。汽機工廠所排出的汽中常為潤滑油的較易揮發部分所污染。從這樣的汽

(1)[譯注] ‘汽’从水从气，為‘水蒸氣’(water vapor)的簡稱。一般的‘蒸氣’不盡為水所成，不應寫作‘蒸汽’。

所凝成的蒸餾水，因此對於飲用以及對於大都工業用途均不適合。

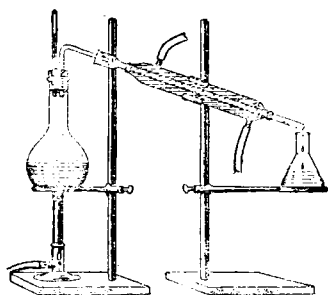


圖 34. 用 Liebig 冷凝器的蒸餾。
水由器底進入，由器頂流去。

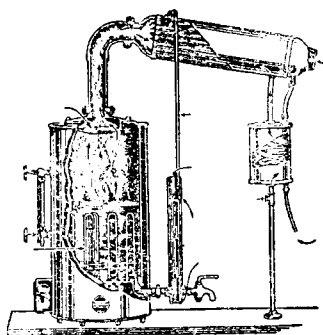


圖 35. 用汽加热的實驗室用蒸餾器。試觀察與圖 34 所示玻璃儀器大致的相似點。

108. 水的物理性質。 我們現今所用最重要的容積的米制單位，〔立〕或〔毫立〕，作為 4°C 時在真空中稱定的 1〔仟克〕的水，或 1〔克〕的水，所占的容積解⁽¹⁾。水在 4°C 時具有極大(maximum)的密度⁽²⁾，故特定在此溫度衡量。

水的密度，隨溫度的增高而先增後減的事實，乃係指出液態水的分子都是錯雜的結構。‘巨分子’，giant molecule) 所據證件的一種，而此所謂‘巨分子’則由組成水蒸氣的簡單分子(H_2O) 多個(大而不定)結合而成。液態水的溫度恰正從其凝固點向上增高時，則此等巨分子便迅速地分裂為簡單分子，擠集在一起更密切，所以其密度增大。但圖 36 明示這項過程，在 4°C 以上雖仍連續無疑，惟

(1) 實際方面，水均在空氣中衡量，而將所測得的重量對於浮升效應(當時當地的空氣呈施於在其中衡量的一切物體上者)加以校正。如此所得，即為在真空中所應有的重量。

(2) 重水 (§ 104) 在 11.6°C 具有其極大的密度。在此溫度時，1〔毫立〕的重水重 1.1073〔克〕。

因較高溫度時的膨脹，足以抵銷上述的作用而有餘，以致密度上減小，這是分子的運動之能隨溫度的增高而增大的結果。

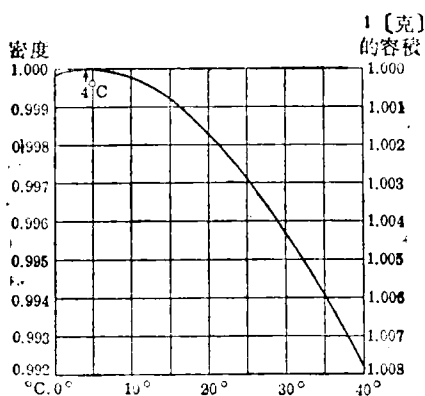


圖 36. 水在各種溫度的密度及容積(specific volume).

水所具的沸點，比了與其密切相關的其他種種氫化合物(H_2S 及 NH_3)所具者均更高，此點亦堪注意。再加，將水蒸發，比了將等重量或等(摩爾)數的任何他質蒸發，需要更多的熱能。所以我們斷定液態水各分子間的吸引力通常必強。——因為強，所以引起錯分子的生成，又因為強，所以使錯分子分裂，及使所成較簡單的分子彼此分離以成水蒸氣時，均需要高的溫度及多量的能。

所有同一種的簡單分子，形成錯分子的可逆結合，稱做締合(association)。故水是締合的液體(associated liquid)。

(習題 14-16.)

109. 水之為溶劑。 試復習 § 17. 一種質料溶解他種以成均態的溶液時 則謂為用作溶劑(solvent)。所溶解的質料稱為溶質(solute)⁽¹⁾。

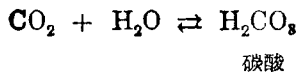
(1) 溶劑與溶質並不常有所區別。例如，將乙醇與水(或汽油與燈油)按大致相等的量而混和時，二者之中隨便那一種質料都可認作溶劑。

因為一種質料要溶解他種質料，它須克服所被溶解的質料質點間的吸引力。奇強奇硬的種種質料，實際上所以不溶於一切溶劑中者，就因此故。

水對於大多數的有機質，不論其為液體或為軟而脆的固體，均不是很好的溶劑。它卻會溶解許多無機質（尤以類分為酸類，鹼類，及鹽類者為甚），所以會如此，或許常因與其化合而然。所以質料的溶解於水，不認為單是物理變化。卻是化學反應，水在其中乃與所溶解的質料進行直接結合者。以水為溶劑的各種溶液，往往稱為水溶液（aqueous solution）。

110. 氣體溶於水中的溶液。 各種氣體的溶解於水，所達的程度大有差異。其不會與水相反應者，祇會些微地溶解於其中（在常溫時，1 [大氣壓] 的壓力下，100 容積的水中祇溶數容積的氣體）。氣，氧，氮，大氣中的各種鈍氣，及甲烷等，都是其例。

其他多種氣體都會中庸地或極端地溶解於水。在每一這樣的實例中，我們得確信其必與水相反應，並因此而部分地或完全地轉變成他質：



各種氣體在一切溶劑中的溶解度（solubility），隨着溫度的遞增而減小，隨着壓力的遞增而增大。若氣體祇會微溶，則其溶解於任何溶劑的特定容積中的重量，與所施壓力成正比（Henry（亨利）氏定律）。中庸溶解的氣體（如二氧化碳之類），或容易溶解的氣體（如氯化氫之類），其溶解度雖均因壓力的遞增而增大，但其所增的量遠小於本定律所指出者。在碳酸化的飲料（carbonated drink）製造中，其液體均在壓力下用二氧化碳氣來飽和。開去瓶蓋時，則

其壓力減輕，因而所溶解的氣體，一部分便逸出，即呈習見的發泡 (effervescence)。

(名題 17+8.)

111. 飽和溶液對過飽和溶液。 溶液所含溶解的質料(溶質)之量，像在所舉溫度，有未溶解的同種質料存在，它所能保持之量一樣多時，則謂爲飽和 (to be saturated)。設將鹽的晶體放於水中，而在定常的溫度，將此混合物搖動或攪動數〔小時〕，如見仍有若干的晶體未溶解時，我們簡直可確定所成的溶液是飽和者。

有未溶解的晶體存在時的飽和溶液是平衡的實例 (§ 48)。諸分子從晶體表面溶解，與同種分子從溶液析出而再沈積於晶體上，其快慢正相同。實際方面這種交換的發生，得用事實來顯示，即缺角的晶體，若懸於飽和溶液中，則每會消費從其表面的其他部分所取的質料，而修補此缺角。倘使溫度不變而溶液確乎飽和時，晶體的重量即不改變。

大多固態的及液態的純質，溶解於熱水中，比了溶解於冷水中所達的限度較大。若溶液在熱時飽和，並乘其尚熱時過濾，然後冷卻，則往往仍會保持其在較高溫度所溶解的全部質料，因而比了在較低溫度將晶體攪和於水中直接所製成者會較濃。是以謂爲過飽和 (to be supersaturated)。未溶解的同種質料的晶體(結晶的質點，用肉眼來看或嫌過小)，用以接引 (to inoculate) 過飽和溶液時，則每會引起此溶液將其過分溶解的質料析出，爲狀至感奇趣(圖 37)。於是餘下的溶液(如果有餘)



圖 37. 接引過飽和溶液的結果。

於是餘下的溶液(如果有餘)

則單是飽和的。故過飽和溶液的定義，得爲：溶液所含溶解的質料之量，多於在所舉溫度有未溶解的同種質料存在時，它所能保持之量者。

(未飽和(unsaturated)溶液的定義，留待初學者自定。)

濃(concentrated)溶液，乃溶液的定容積中，所含溶質爲量較大者。這樣的溶液可爲完全飽和的，亦可爲不全飽和的。稀(dilute)溶液乃溶液的定容積中所含溶質爲量較小者。

112. 水合物 我們已注意到大都的純質，溶解於水中時，會與水化合。其生成物爲水合物(hydrate, 水與他質，按一定的重量比例，直接結合所成的化合物)⁽¹⁾。

水合物之式，在水合物溶解之際，沒有很確定的或簡單的方法以行測定。但將含有水合物的溶液冷卻或蒸發，讓其成晶體而分離時，則多種水合物會保持其水合水(water of hydration)的一部或全部。這樣的結晶水合物(crystalline hydrate)都有一定的組成，故有一定的化學式：

種類	例
元素	氯(八水合物), $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
酸類	硫酸(一水合物), $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 硫酸(二水合物), $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
鹼類	氫氧化鋇(八水合物), $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
鹽類	硫酸銅(五水合物), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 碳酸鈉(十水合物), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
有機化合物	右旋糖(葡萄糖)(一水合物), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 乳糖(一水合物), $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 草酸(乙二酸)(二水合物), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(1) 【譯注】水合物中，水與他質各按分子單位以相結合，故用‘合’字表之，不稱‘水化物’。

多種礦物都是水合物，如：石棉，滑石，海泡石，長石，石膏，等等。這些礦物，其樣品先前縱已乾燥，在強熱時仍有多種會放出水合水來。一握的泥土——除非偶然抓到的是純砂——很多是水合的質點所成。地殼上的固態巖石，經流水的沖洗及溶解的作用，並得水合過程的助力，都慢慢地碎解開去而淪為肥沃的土壤。

波特蘭水泥，鎂氧(magnesia)水泥，以及種種補齒水泥，其凝結上均與水合物的生成有關。熟石膏的凝結實亦同一道理(詳見 § 539)。

水在任何水合物中的百分率，易從其式推定 (§ 40)。

113. 由於水合物的水的得失。 凡是多少會溶解的純質(不問其為水合物與否)露於滿經飽和的空氣中時，則會凝聚水分於其面上，並會溶解於其中而成飽和溶液。此過程稱做潮解(deliquescence)。在尋常的空氣中(相對溼度，§ 91，許是 50~70%)，祇有極會溶解的純質纔會從此空氣中凝聚水分而溶解於其中。這些純質謂為潮解性的(to be deliquescent)。氯化鈣是一好例。它很會潮解，所以，往往用以乾燥氣體，用以澄清路上的塵埃(藉着從空氣中抽出水分)，以及用以維護新敷道路的混凝土在初步凝結期內的潮溼。

反之，在完全乾燥的空氣中，一切溶液逐漸蒸發，一切水合物則逐漸失去其水合水。若原來的水合物是結晶的，則其晶體隨着水的漸失而碎為粉末(圖 38)。水合物，露於乾空氣時，失去其水合水一部或全部的現象，稱做粉化(efflorescence)。最後所成之物可為完全無水的(anhydrous)，亦可為不全無水的。

水合物若要粉化，則其所露觸的空氣中的水分的蒸氣壓，在每一溫度須降至一定限度以下；若要獲得水分，則此空氣中水分的蒸氣



圖 38. 粉化。左方是一堆十水合碳酸鈉($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)的晶體，右方是同一質料因露於乾空氣中失去其全部水合水後的粉末。

壓須升至一定限度以上。在此二蒸氣壓之間是水合物在所舉溫度的安定範圍(range of stability, (圖 39)。若水合物所露觸的空氣中,水分的蒸氣壓在水合物的安定範圍以內有所升降,則此水合物既不獲得水分,亦不失去水分。

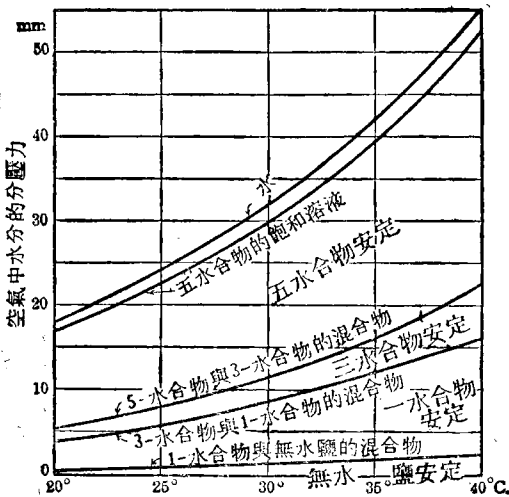


圖 39. 水合硫酸銅類的安定範圍。

在實驗室內,我們慣常遇到水合的晶體,均因觸及多餘的水分而變潮。是以發生除去多餘水分而不讓晶體的水合水有所損失的問

題。這事得將其置於小而密閉的所謂乾燥器(desiccator)的容器中來完成，器內容有若干混合物，會確立水的蒸氣壓使降落於所置水合物的安定範圍以內者(圖 40)。於是水合物的多餘水分便會漸行失去；但此水合物所有水量恰正到達其化學式所指出的量時，此過程便會停止。反之，若乾燥劑是很強烈的(例如，無水粒狀氯化鈣；間或，五氧化二磷)，則所乾燥的純質，終會失去其全部的水合水，而全變為無水的。

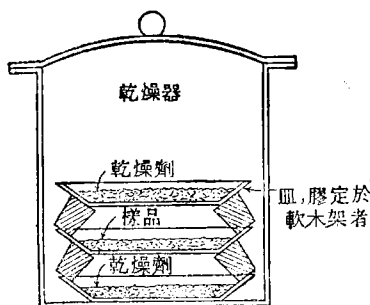


圖 40. 乾燥器。

(習題 19-13.)

114. 溶解度曲線。 下面數頁中，我們應關心於鹽類(尋常為金屬與非金屬或非金屬團因化學結合所組成的純質)的溶解度。圖 41 舉示數種重要鹽類的溶解度曲線(solubility curve)。從代表任一種鹽的曲線，得讀出此鹽在 0° 與 100°C 間任一指定溫度，會溶解於 100 [克]的水中若干重量。

25% 的溶液是 75 [克]的溶劑中含有 25 [克]的溶質者。設這樣的溶液，其密度為 1.2 [克/毫立]，則此溶液的每一 [毫立] 含有 $25\% \times 1.2 \text{ [克]} = 0.3 \text{ [克]}$ 的溶質。

任何質料溶解於定重的溶劑中，以造成飽和溶液者，其重量倚乎質料的晶形的不同而異。它又視與此溶液成平衡的固相⁽¹⁾(solid phase)之為水合的抑無水的而異。例如十水合硫酸鈉($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)的溶解度，用一曲線表示，而其無水鹽(Na_2SO_4)則另用一

(1) 【譯注】‘相’的意義見 § 123 附注(第 156 頁)。

曲線表示。此二曲線相交於 32.4°C 。這是此二純質可互相成平衡及與飽和溶液成平衡所在的唯一溫度。

在此過渡溫度(transition temperature)以下,無水鹽更會溶解。因此溶液就無水鹽而言為飽和者,就水合鹽而言會是過飽和。水合鹽的至微量,用以接引此溶液者,會引起此鹽的晶體從其溶液分離,而任何未溶解的無水鹽,則會溶解或變為水合物。在過渡溫度以上,則發生相反的变化。在每一實例中,高形的趨於隱沒者(因而認作不安定者)是在所舉溫度具有較大溶解度的晶形。

純質溶解於水中時,通常其總容積上,多些微增大,鮮有些微減小者。根據圖 41 中的各溶解度曲線,得對於測定某料溶解於任何指定的水重中的若干重量。於是其密度若為已知,便得計算其溶

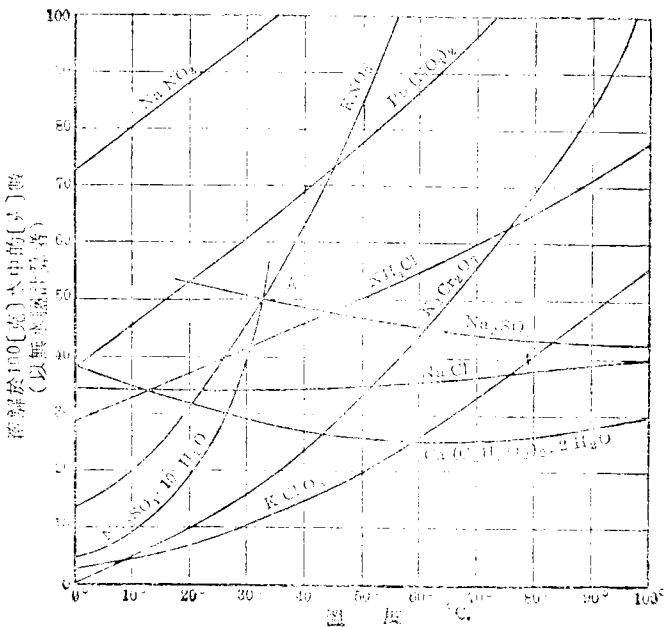


圖 41. 溶解度曲線。

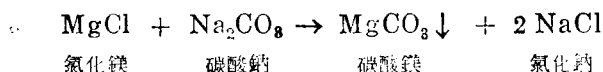
液的總容積。本章之末所附幾個數值計算題會使其方法更明瞭。

(習題 24-29.)

115. 藉再結晶的淨化。 不純的物質，往往先藉將其溶解，再藉冷卻其溶液，或(如有需要)藉蒸發以濃縮其溶液，使成晶形而將其收回，以行淨化。若種種狀況良好，則淨化的純質，從其濃的或冷的溶液中結晶而出時，種種雜質仍屬溶解。

如有必要，所析出的晶體得重行溶解，重行結晶，隨着需要，得反覆施行至許多次。各種稀土元素的鹽類彼此互相分離時，以及從種種錳礦石中收回錳鹽類時，每須艱苦施行再結晶(recrystallization)至數百次之多。

圖 41 中明示食鹽(氯化鈉)的溶解度，並不隨遞增的溫度而增大很多。所以，使不純的巖鹽再結晶以製成進餐用鹽(table salt)時，並無將原料溶解於熱水中的必要(除了溶解較快以外)。於是，有時添加小量的碳酸鈉，以使若干種雜質(主為鈣的，鎂的，及鐵的鹽類)轉變為不溶的碳酸鹽，俾沈降於匣底而棄除之：



尖端下向的箭號，所以指示其反應的這種產物成沈澱(precipitate，不溶的純質，在溶液中藉反應而生成，且下沉於底部或上浮於頂部者)而分離。鎂又可藉添加氫氧化鈉，以使沈澱。這是使鎂成不溶性的氫氧化物($\text{Mg}(\text{OH})_2$)以沈澱者。

沈澱的雜質棄除以後，將溶液置於真空蒸發器(S133)中，濃縮成小容積。蒸發之際析出的食鹽晶體，則藉在離心機內旋動而集取，並乾燥；硫酸鈉，鉀鹽類，以及時有的其他雜質，均殘留於溶液中。

讀者應察及再結晶，對於淨化種種能溶質料，不常是很好的方法，

儘管種種雜質的一部分，可藉沈澱而將其祛除，有如方纔所述食鹽的淨化情形。其主要的限制堪加記憶的，有以下種種：

1. 各種純質尤其是鋁及重金屬的鹽類，化學方面都因與水反應而改變，以致從其水溶液，藉將溶液蒸發或冷卻而將其收回便不可能。如此因與水反應而改變的鹽類謂為被水解(to be hydrolyzed 詳見 § 122)。這種反應(水解, hydrolysis)有時得使其鹽不從純水而從強酸性溶液再結晶，以加防止。

2. 要除去的種種雜質在化學方面都與要淨化的化合物相似時，或其均與後者化合以成複鹽(double salt, 例見 § 535)時，則雖常反覆施行再結晶亦全然無用。有時種種雜質牢強黏附於所分離的晶體的表面(吸附 adsorption, § 449)，以致不能將其洗除。

3. 有時從一種溶劑的再結晶，以祛除某數種雜質，其後復從另一種溶劑的再結晶，以祛除其他數種雜質；或者不純的鹽，經過從水的再結晶一次或數次以後，得轉變成不同的鹽。於是再續行再結晶。

4. 再結晶有時不僅與藉沈澱的淨化盡善地聯合，亦每與其他手續，如藉二氧化硫的漂白，或藉將溶液濾過骨炭以除種種有色雜質之類，盡善地聯合。藉這樣的方法，不純的棧色或黃色蔗糖或粗製的蒸棧糖，得變成精煉的白糖。

1

116. 含水質料。水合物常含有定量的水，這是空氣中的溼度上儘管有中庸的變化，它仍會保持者，此事我們業經加以重視。此外，還有許多含水分的非結晶質料，所含的量祇須空氣中的溼度上有極小的變異便從而變異。木材，絨物纖維，皮革，白明膠，受範的黏土，種種明膠狀沈澱，以及組成植物動物組織的質料，都是其例。

水分含量這樣地不定而易變的質料，統稱做含水質料(hydrous

materials)。其具有從溼空氣中獲得水分的最顯著的傾向者，有時謂為吸溼性的(hygroscopic, 注意其中的‘g’)。此種質料露於全部飽和的空氣中時，得含有水分 60~70%；但移入乾空氣中時，其水分的含量會逐漸繼續減縮，有時會小至 10~15%。再露於溼空氣時，往往(但不定常)都會回復其在先前所有的水的百分率。

吸溼性質料通常在電阻上隨其水分含量的遞增，而顯出嚴重的減小。其在三維(dimensions)上的變化，隨着水分的得失，有時會高至百分之

幾。最壞是，纖維性含水質料的三維上的變化，因方向的不同而很不同。這就是木材乾燥時所以會扭轉，翹曲，坳裂的理由，除非在控制的及逐漸遞減的溼度的雰圍中，很慢地使其乾燥，纔不如此。木材的畸變及坳裂，得因所擬乾燥的塊片聰明的選擇而更行減少，蓋因乾燥時三維的變化視其纖維的趨向而異也(詳見圖 42)。木材乾燥時的收縮量(shrinkage)，得藉先用硝酸鈣的溶液或尿素與轉化糖的混合物，使木材在壓力下飽浸，而大行減少。

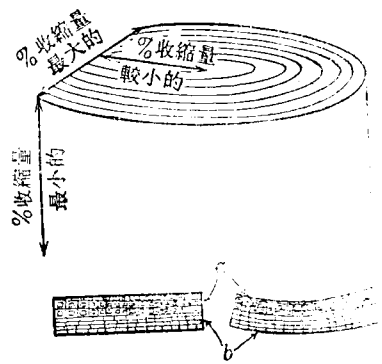


圖 42. 乾木材上三維的變化。圖的上方指示夏材(a)的厚壁細胞乾燥時，比了在春材(b)的薄壁細胞更會收縮，因而薄板的夏材方面趨於變凹。

117. 脫水的食物。美國為着供應軍隊及海外盟軍食糧，節約船運空間的需要，因得闡明果品及菜蔬脫水所需種種改善的方法。此事突然成為大工業。肉類的脫水，先行去骨，切成小方塊，用汽或置於加壓的烹調器烹調，再在加熱的空氣流中弄乾，直至其水分

含量減縮到不多於 10% 爲止。肉類正行乾燥時，其溫度約從 30° 上升到 70° C，歷時不超過 2〔小時〕。若將乾的產品壓縮，約祇占鮮肉的容積的十分之一。所以所節約的船運空間幾及 90% 左右。

果品及幾種菜蔬(胡蘿蔔等)脫水之前，均將其浸入沸水的，1-4% 的氫氧化鈉溶液中去皮。馬鈴薯，亦得因加熱的 10-15% 的溶液以去皮，事後，強鹼及脫下的皮，均藉水噴射以洗去之。

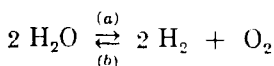
切碎的甘藍(cal bage)，切片的番茄(tomatoes)，以及其他富有維生素 C 的蔬菜，均應受若干處理，以保護這種維生素不因氧化而損壞。用亞硫酸氫鈉的弱溶液噴淋此細分的質料，或將其露於二氧化硫氣的煙霧中，是普通實用的處理。作蔬菜羹湯所需大部其他蔬菜以及大部塊莖均行燙煮(用汽燙過)，以毀滅酵素(有機觸媒)，否則這些酵素會使乾燥的成品漸變其味，或漸致變黑，或漸得草臭。

切片的及燙煮的蔬菜，藉在管道(tunnel)內，露於熱空氣流而行乾燥，若使用反流制(counter-current system)——即蔬菜與空氣循環相反的方向而運動者——則在 60° C 時完成；若蔬菜與空氣循同一方向而通過管道，則待空氣具有高至 93° C 的溫度時開始。脫水的成品所含水分，與新鮮蔬菜中所含 60—70%，或若干果品中所含 90% 相比較，至多應小於 5%。包裝的質料須加保護，不使受臭味，油垢，水，污物，以及蟲類的侵襲，並須給以對於水蒸氣透入的抗阻。新發明的薄皮膜，都係雙層的堅牢薄質料，用防溼的膠黏劑膠合成單膜者。

美國爲供應其陸海軍而施行脫水的新鮮蔬菜及果品，1942 年約爲 150,000〔噸〕，1942 年曾加工更大的生產。

118. 水在高溫度的解離。水性頗安定(不易分解)。它祇在電爐的溫度(即，比油火爐或煤氣火爐所達者還要高的溫度)，其水

蒸氣纔多少會解離(dissociation, 可逆的分解)爲其成分元素:

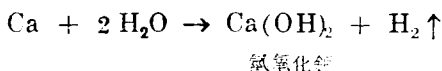
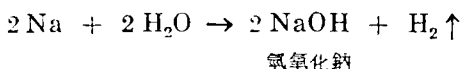


解離是在 1300° C 左右檢出;隨溫度的遞增而增多,且在電弧的各溫度(3800° 或更高)纔好算完全。

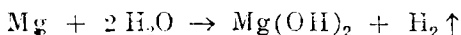
如此我們得明白氧炔焰的內部,縱使用着過剩的氧,而水蒸氣何以仍少生成的理由(§ 62)。這不過是其焰很熱,以致氫與氧的結合不完全。水蒸氣的生成(上述反應 *b*),與其分解(反應 *a*),快慢相同,即到達平衡的狀況。太陽的霧圍氣中有游離的氫與氧混雜而存在,不足怪也。

水的分解在任何合理的溫度縱屬完全,不能即以此作爲製備氫或氧所用的方法,蓋因如此所產生的兩種氣體是混雜的,並會隨溫度低降的霎那重行化合而爲水也。但,水若藉電流的通過而被分解,則氫與氧均在各別的場所釋出,所以得分別集取(詳見 § 188)。

119. 水與輕金屬的反應。 多種金屬會與水相反應,取代水中的氫而形成氫氧化金屬或氧化金屬。鹼金屬(Li, Na, K, 等)以及數種鹼土金屬(Ca, Sr, Ba)都很活潑,即遇冷水亦會相反應:



鎂比別種鹼土金屬欠活潑;並且氫氧化鎂不溶於水,所以旋即掩蔽與水相作用的鎂的表面而阻止其反應。但含有少許氯化鎂的熱水,則因其能使鎂的表面保持清潔,故與鎂會迅速地相反應:



鋁則更欠活潑，且氫氧化鋁亦不溶於水。所以鋁與冷水不會顯著地相反應。但含有少許氫氧化鈉的熱水，會使鋁的表面保持清潔，故會與鋁迅速地相反應：



120. 氫氧化物，鹼類，價。 上面數段開講氫氧化物 (hydroxides, 含有與金屬或非金屬化合的 OH 根的化合物)。鹼金屬的與鹼土金屬的氫氧化物，都稱做鹼類 (alkalies) 或強鹼類 (caustic alkalies)。至其性質的提要可參閱 § 218。

在前列數反應中，試觀察鹼金屬的 1 原子，取代水中的 1 個氫原子。但鹼土金屬的 1 原子則取代 2 個氫原子，而鋁的 1 原子則取代 3 個氫原子。元素的 1 個原子所會與化合或取代的氫原子數，稱做元素之價 (valence)⁽¹⁾。是以鹼金屬謂為具有 1 價，鹼土金屬具有 2 價，鋁具有 3 價。

價又可藉以標示與每一金屬原子化合以形成氫氧化物的氫氧根 (OH)⁽²⁾ 的個數：

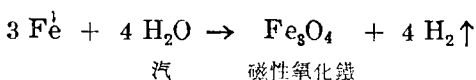
金屬之價：	1	2	3
氫氧化物之式：	NaOH 氫氧化鈉	Ca(OH) ₂ 氫氧化鈣	Al(OH) ₃ 氫氧化鋁
	KOH 氫氧化鉀	Mg(OH) ₂ 氫氧化鎂	Fe(OH) ₃ 氫氧化鐵
	NH ₄ OH ⁽³⁾ 氫氧化銨	Fe(OH) ₂ 氫氧化亞鐵	Cr(OH) ₃ 氫氧化鉻

(1) 【譯注】‘Valence’頗多譯作‘原子價’者，其義太狹，故本書不取。

(2) 【譯注】氫氧根 (hydroxyl group)，亦作氫氧基，在有機化學上用處較多，故創簡名，稱為羥基。‘羥’，氫氧切，讀如殤。

(3) 銨根 (ammonium group, NH₄) 在形成氫氧化銨及其他銨化合物時，其性質一如金屬。

121. 水與重金屬及非金屬的反應。 重金屬均比輕金屬欠活潑，且其氫氧化物殆全不溶於水。 以此之故，重金屬，如果相當純粹，無一會與冷水以可覺察之率而相反應者。 但在電化系列中位於氫的上方的各重金屬，會與汽相反應(形成氫氧化金屬頗不如形成氧化金屬)。 其重要的例：



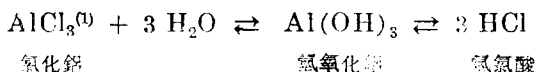
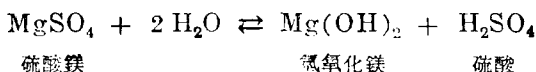
電化系列中位於氫的下方的金屬，都欠活潑，故縱在高溫亦不與水相反應。

會與汽相反應的不僅是金屬，即非金屬亦有數種(碳、矽、磷、硫)會將其中的氫取代，以形成氧化非金屬，通常都再與水化合以成酸類者)。 水與碳的反應是工業上製備氫時所需的最重要的方法(詳見 § 189)。

122. 水的其他反應。 下列三種重要的反應，水均參加：

1. 水會與多種其他純質化合；尤其是將其溶化，而形成水合物 (§ 112)。

1. 水會與多種鹽類(但非一切鹽類)相反應(通常，是可逆地，因而是完全不地)，其生成物為酸與氫氧化金屬。 例如：



這是講述鹽類從水中結晶時所已連帶講及的水解(hydrolysis)。

(1) 氯化鋁蒸發時，察知其所具的密度不與 AlCl_3 對應，而與 Al_2Cl_6 對應。 但本書為簡單計，通體均用較欠準確之式， AlCl_3 。

將其看作關涉於水於的交換反應則最簡明。第十七章 (§ 227) 當再解釋鹽類有的會起水解, 有的不會的所以然。

3. 水會與多種錯雜的有機化合物(通常, 有觸媒存在時)相反應以形成較簡單的有機化合物。於此得有特種的水解, 乃在吾人的生命上及工業上均屬至要者。吾人消化食物時, 便有這種水解發生。這是從穀類產生乙醇, 以及從玉蜀黍澱粉產生玉蜀黍糖漿的基本——這兩種工業中, 均將澱粉水解以產生糖類, 然後再使發酵或用作食品。

(習題 30-40.)

習 題

1. 試據所述水的組成, 測定若干重量的氫會與 1 [摩爾] 的氧化合。試證示這項結果即為表示燃氫成水的平衡方程式所指出者。
2. 將裝有氧化金屬的管在氫氣流中加熱。則對於每一 [毫摩爾] ($\frac{1}{1000}$ [摩爾]) 的水的生成, 管與內容物會顯出若干的損失重量 (由於氧化物的還原為金屬者)?
3. 試據書中所述的水的組成測定 1 [摩爾] 的水中所含每種元素的重量。
4. 試將上題的結果與氫及氧的原子量比較, 以證示水之式為 H_2O 。
5. 要供給 100 [克] 的氧, 約須分解若干 [立方釐米] 的液態水?
6. 要生成 1 [立方釐米] 的液態水, 約須燃燒若干 [毫克] 的氫氣?
7. 試解釋測定水的重量組成的正確結果, 何以要經偌大的困難。
8. 若何的雜質每存在於水中致令其遇肥皂難成泡沫? 它們怎樣會如此? 這樣的水得有若何的名稱?
9. 水中還有若何的雜質都是洗濯上所討厭者, 並為何故?
10. 家常用水中, 若何種種雜質均要當心防除?
11. 家常用水在施行過濾之前普通都受若何的化學處理? 試解釋這項處理的目的。
12. 水經過濾之後, 再受若何的化學處理? 這項處理所要管制的是何種疾病?
13. 何類的雜質得用蒸餾水來除去? 若何的雜質通常得含於蒸餾水中, 並

怎樣得將其除去？

14. 1 [仟克]的水在 40°C 時的容積超過其在 4°C 時的容積若干(毫升)？
15. 第 138 頁圖 36 沿兩垂直邊緣所用的單位，其維各若何？
16. 液態水的容積，對於每增 100 [大氣壓]的壓力，約會減小 0.4%。要保持 40°C 時的水，於其在 4°C 時 1 [大氣壓] 下所占的同一容積內，需要若何的壓力？
17. 碳酸化的飲料經於 4 [大氣壓]的規示壓力下加蓋。開去瓶蓋時，所溶解的二氧化碳逸出幾分之幾？
18. 氧氣的 4 容積溶解於 0°C 時 1 [大氣壓]的壓力下 100 容積的水中。1 [立]的水在 10 [大氣壓]的壓力下會溶解若干重的氧(以(毫克)計)？
19. 試求五水合硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)中水的百分率。
20. 要使 1 [克式重]的無水硫酸鈣變作二水合物 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，必須若干重的水？
21. 試據第 143 頁圖 39，以求五水合硫酸銅在 30°C 時的安定範圍，以水柱的[毫米]表示者。試述空氣中水分所呈的蒸氣壓必須實在若何，五水合硫酸銅纔會是安全。
22. 試參考第 118 頁，圖 31，以測定 35°C 時飽和空氣中水分的蒸氣壓。再參考上題的結果以測定相對溼度的範圍，即五水合物在其中為安定者。
23. 溼空氣是較乾空氣密還是疎？ 因此，為求有效的乾燥，所用乾燥劑應置於乾燥器的頂部還是置於底部？
24. 試據圖 41，以求食鹽(NaCl)在 50°C 時溶解於 100 [克]的水中的總重量為若干。再此溶液的百分之幾為鹽？
25. 試參考圖 41，以測定若干重量的氯化銨(NH_4Cl)在 70°C 時會溶解於 100 [克]的水中。設此溶液在較低的溫度並不保持過飽和，則若冷至 10°C 時，氯化銨有若干重仍會溶解，有若干重則會析出？
26. 試測定硝酸鉀(KNO_3)的飽和溶液是 50% 的溶液時所在的溫度。
27. 試測定溶解 1 [仟克]的氯化銨(NH_4Cl)，在 20°C 時需水若干(摩爾)及若干重量。
28. 24% 的氯化銨溶液在 20°C 的密度為 1.067 [克/毫升]。試求這種溶液 1 [立]中氯化銨的及水的總重量。
29. 試據上題測定若干重量的氯化銨會溶解於 100 [克]的水中。再參照圖 41，以測定其溶液為飽和與否。
30. 試解釋 § 122 的附註中所謂氯化鋁的蒸氣具有與式 Al_2Cl_6 對應不與

式 $AlCl_3$ 對應的密度, 是何意義。對應於此二式的第一式的以(克/立)計的實際密度, 改算為標準狀況下者, 則奈何?

31. 何種建築材料所含的水: (a) 按可變的量鬆弛地化合者; (a) 成為水合水者。
32. 試明辨吸溼性水分與水合水間的區別。
33. 試解釋潮溼的天氣鹽在鹽震蕩器 (salt shaker) 中何以會結餅, 以及鹽中混加少許澱粉(吸溼性的純質)何以有時會制止這項紛擾。
34. 晶體何時會粉化及何時會潮解?
35. 設鎂會與熱水迅速地相反應, 則必須作何戒備, 以及何故?
36. 根據若何簡單的試驗 (§ 218) 可認知溶液中有鹼類存在?
37. ‘價’的意義若何? 試解釋金屬之價如何得據其氣氧化物之式以推知。
38. 硫與汽相反應, 假定其產物之一為二氧化硫, 試記述表示此反應的方程式, 並平衡之。
39. 一種鹽被水解時, 形成若何兩種產物?
40. 一種鹽從水再結晶以行淨化時, 水解是幫助還是妨礙? 試解釋之。

參 考 書 籍

- “Quick Freezing of Foods” (食物的快凝), *Chem. Eng. News*, 20, 1559 (1942).
- “Water Pollution” (水的污穢), *Ind. Eng. Chem.*, 31, 1311 (1939).
- “Symposium on the Preservation of Foodstuffs” (關於食料品保存的座談會), *Ind. Eng. Chem.*, 35, 13-105 (1943).
- “Heavy Water” (重水), *J. Chem. Education*, 18, 515-520 (1941).

拾

液體的通性

123. 將液體與氣體比較。我們於比較物質的三態時 (§ 24), 已察及液體的密度, 均比氣體者為高, 並經假定液體的分子都很密接在一起, 其間絕少自由的空間, 以作所以為高的解釋。但氣體, 在很高的壓力下, 亦得密如液體。要決定某種質料是液體, 抑是強加壓縮的氣體, 有一種很簡單的試法: 就是給以較多的空間。如果它實在是氣體, 則其分子會自由地齊一地散開, 占滿所給的空間。如果它是液體, 則給以較多的空間, 終會分成兩種各異的相⁽¹⁾(液體及蒸氣), 其間且有一定的界面。

強加壓縮的氣體(如果未被所施的壓力所液化), 都常比在尋常壓力下的各氣體難壓縮。但是液體更難壓縮。例如, 液態水, 每增1(大氣壓)的壓力, 其容積上的減小, 密度上的增高, 約僅0.004%。這亦就是液態水的分子之間的自由空間, 必是如何微小, 以及其彼此吸引必是如何堅強的明證。因為液體的分子彼此堅強的吸引, 故每種液體均有一定的表面, 祇有在任何定溫得有較大於平均的速度的分子, 纔會時時經其表面而逸散(蒸發, § 130)。

124. 黏滯性。內部的摩擦, 或流動的阻力, 稱做黏滯性(viscosity)⁽²⁾。黏滯性就液體言, 頗很明顯; 就瀝青(pitch)或土瀝青(asphalt)之類的半固體言, 均屬很高; 即就氣體言, 亦可量度。能

(1) 相(phase)是物質的任何均態的(但不必定須連續的)部分。

(2) 【譯注】黏滯性, 一作粘度。

的浪費。大半由於黏滯性，因此經管路 (pipeline) 以運輸液體時，能的消費亦大半由於黏滯性。美國從 Texas 至 Pennsylvania 的 24 [吋] 徑的管路，設非由於石油的高的黏滯性，則其每天的實際運載量或得超過於 300,000 [巴禮] (barrel) (1943 年的紀錄) 的數倍。

黏滯性的本性易於認知。各種唧動機 (pumping engine) 會使液體經管線而流動者，賦予液體沿管軸而直進的動能。但液體的分⼦，在其彼此互相碰撞及與管壁碰撞時，即向四面八方浪費其前進運動。以致本來從 Texas 向 Pennsylvania 循序前進者，便成為各個分子雜亂無章的運動；要而言之，動能再變為熱。

引用能量不滅定律，我們可以明白：唧動機所傳於管路的能，一部分，於液體進入較狹的管時，用以使其加速（亦即，給以遞增的動能），一部分用以將其上舉以達較高的場所（因此，將能作為勢能而儲存）。所有其餘的能（唧筒所供給者）盡因黏滯性而被浪費為熱。此處所舉乃屬概念，讀者讀水力學 (hydraulics) 時，自會再度遇到，那時當用數學的方程式發表，並據以詮釋 Bernouille (柏努利) 氏定理。

高分子量的或分子結構複雜的各液體，大率都比分子量低的或分子結構簡單者更黏滯。兩種液體的黏滯性，可藉將選定的容積，強行通過小徑的管，而比較其所需時間的長短以作比較。液體的黏滯性愈高，則將任何選定的容積，強行通過選定長度的及內徑的管所需的時間亦愈長。作此比較時，當然，對於兩液體必須施加同一的壓力；或對於流動率與所施壓力成正比一事，必須留有裕度（且於液體在其本身重量所創生的壓力下，從鉛直管流下時，對於其密度亦須留有裕度）。

黏滯性很高的液體，如渣或土瀝青之類，藉將鋼球落入一定深度

的試樣中，觀測此球下沉到底所需的時間，以作黏滯性上的比較。

非常黏滯的流體，隨其溫度的低降（度數難於覺察），逐漸硬結為受範的固體（plastic solid），如蜂蠟之類，及硬結為玻璃狀或透明的固體。受範的固體，所施加的壓力不達某種極小的（minimum）限度，不會流動；而真正的液體，則施以最小而可量度的壓力，即會流動（雖屬緩慢）。黏滯性是流動性（fluidity）的相反性質；亦即，在同一比例中，液體的黏滯性愈大，則其流動性愈小。

125. 液體的表面結構。 液體分子間的平均距離較小，故得讓其彼此所呈的平均吸引，較大於氣體分子所呈者。液體內部分子的運動，雖應受這項吸引的干涉，但因其為平衡的吸引，故所受的干涉極微。液體內部的每一分子，因受鄰接諸分子的牽引，故在一切方向殆必遭遇相同的引力。

液體表面的分子，相形之下，所遭遇者，乃為不平衡的吸引：其下方鄰接的分子將其向下牽引進入液體的內部。其重要的結果為液體表面的分子，均被密集於儘量最小的空間，至此各分子便得彼此取有定位；好比圖書館中書架上的書籍，全部豎立而整然密集在一起時，一排書籍的齊列，占有書架的儘量最小的表面一樣。

液體表面的各分子不單受表面下方者的吸引而被向下牽引，且亦為其內部或近於表面的鄰近分子所強行吸引。所以其表面具有一定程度的內聚力（cohesion）及收縮的傾向。這項表面收縮的傾向，當然為液體對於壓縮的阻力所正常地平衡。於是此表面便在張力（tension）的支配之下（即在內部應力（stress）的狀況中，亦即勢將物體質點分離的諸力被質點間引力所平衡時存在的狀況）。

126. 表面張力。 方纔所講液體的表面所產生的張力，稱做表

面張力(surface tension)。表面張力以[達因]⁽¹⁾計的總力舉示，此項總力即液體表面1[釐米]長的直線中所有的分子，藉以將其鄰近分子，及被其鄰近分子向此直線的右方或左方吸引者(圖 43)。表面張力又為以[爾格]計的總功，即因增大液體表面 1 [平方釐米]時所必須消費者。表面張

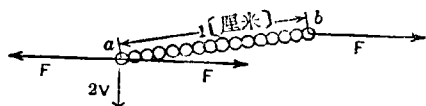


圖 43. 表面張力，設表面的一分子由於其鄰近分子之引力，被力 F 向旁面牽引，則 F ，乘以 1 [釐米] 長的列中所有分子之數者，便是表面張力。

力得據數種間接方法的任何一種以量度，其中以測定鉤圈方始觸及液體表面即行拉開所需的力者，為最便利(圖 44)。

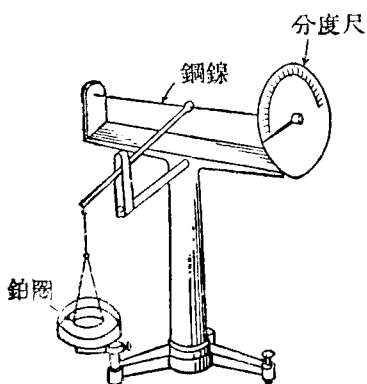


圖 44. 量度液體的表面張力所用 DeNouv 得努易)法。設鉤圈的直徑為 D [釐米]，將圈從液體的表面拉開所需的總力(以[達因]計)為 $f = 2\pi r_s$ ，式中的 s 為液體的表面張力(以[達因/釐米]計)。鉤圈與液體的接觸，在其內外邊緣的雙方，因而圈要脫離液面，必須拉破 2 層的膜，故式中有 2 以表此事的結果。

水在室溫時的表面張力，通常頗高(比之於化學活動度微弱的液體，如苯或四氯化碳之類，張力祇為 20 或 30 [達因]左右者，水則為 70 [達因]左右)。水的表面的各分子，比了其在液體本身內位置更堅定，圍集在一起更密切，於此得有明證。熔融的鹽類所具表面張力有達 200 [達因]或以上者——這是其質點間存有極強力的明證。液態金屬的表面張力更高：低熔點金屬者，恰正在其熔點的上方時，有 400 至 500 [達因]，而熔化的銅，則

(1) [達因](dyne)的定義見附錄 A。1 [達因]大致為作用於 1 [毫克]質量上的重力。

有 1100 [達因] 左右。

液體隨其溫度的增高，其表面張力步步減小，至臨界溫度即成爲零。這有兩種主要理由：

1. 各分子在高溫度時更強烈的運動，致令其逐漸失卻有利於表面內密切圍集及諸強吸引力的定位。
2. 蒸氣的分子，隨溫度的上升，在液體的上方愈積愈多，呈施向上的牽引，勢在抵消液體分子向下的牽引。

127. 表面張力的效應。 液體表面的傾向於收縮，有多種耐味的效應，爲大家所熟知者。肥皂泡或液體下落的點滴所以呈球形，便由於這種效應，蓋因球比同一容積的任何其他固體，具有較小的面積也。兩小滴的液體，接觸放置，則會融合爲一球，亦屬同樣的理由。

水蚤及其他昆蟲的會在靜水表面上四處滑行，而不致沒足者，乃因表面膜的內聚力之故。引針，或保安剃刀片，甚或錄網製成的小船，亦因表面膜的支持，而得易浮於水上；設取乙醇一小滴，滴於這類浮物附近的水面上，則會使表面張力減小，以致棄卻其表面膜，因而所浮物體立即走向水底，宛如遇炸彈而下沈一樣。取樟腦的小晶體，放於水的表面上，則會不規則地溶解與蒸發，因此而將表面張力解除，一時在這方面，一時在那方面。所以樟腦在水面到處突進，好比魚雷的亂竄一樣。

液體的表面分子與固體者相觸時，則兩組分子間的吸引力，比了表面張力會較大或較小。如果較大，則表面張力的牽引被克服，因而液體的表面分子向固體的表面行動，黏於其上而將其溼潤，再沿之而向上爬行。沿固體的表面而向上爬行的液體內聚爲綿續的膜(圖 45)。其運動連續，直至如此上升於其正常準位上方的液體，

所具的總重量(勢在緊張其表面者),恰正會與其表面張力(勢在收縮其表面者)相抵時纔止。毛細管(capillary⁽¹⁾ tube)(包括燈芯的細孔隙)為液體所浸溼時,液體的上升於其中,即因此理。

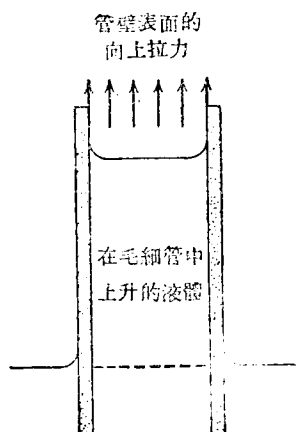


圖 45. 毛細管中液體上升的解釋,管壁為液體所浸溼。

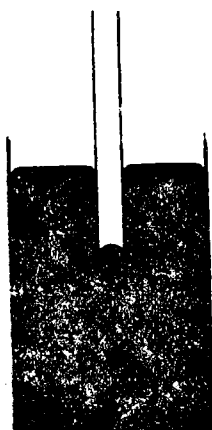


圖 46. 汞在毛細玻璃管中的低降。

液體在毛細管中的上升量,與液體在那溫度時的表面張力成正比;與液體的密度及與毛細管的直徑成反比(毛細上升的定律)。

管壁的分,對於其緊鄰的液體分子的吸引,若小於液體分子對於彼此的吸引,則此液體便不會浸溼管壁,故在毛細管中祇會低降不會上升。汞在玻管中的現象,是習見的例(圖 46)。

(習題 1, 2.)

128. 溼潤或非溼潤。 液體的不足以浸溼固體,顯指其分子的吸引固體分子,並不很强,且每又指出其分子與固體分子頗不相同,以致不會與其自由地混合。這種說法使我們得以了解水是不足以浸溼石蠟,油漆,或蠟,反每會在這些質料的表面上,成分離的,球

(1) Capillary (意即, hair-like),乃用以表管的內徑很微細其間祇可容髮之意。

狀的點滴而留着。

在他一極端，則液體分子與固體分子間的吸引頗強，以致固體崩解而溶解於液體之中，其例不勝枚舉。

溼潤(wetting)顯然表示居間的場合：即，兩組分子間的引力之大，必須足以排除尋常將兩種的純質隔離為皮相接觸(apparent contact)的空氣之膜；又須不夠克服固體分子對於彼此的引力者。

溼潤劑(wetting agent)是利於液體附着另一液體的表面或固體的表面的純質。有效的溼潤劑常是伸長的分子所組成，其兩端具有很各別而幾相反的性質。這樣的分子的一端須會溶解於所使用的液體中，而他端則須仍未溶解。未溶解的一端須能附着於固體，或能溶解於所擬溼潤的液體。此溼潤劑乃供作居間相(intermediate phase)，濃集於液體的真正表面者。其分子將液體的表面鏈結於固體的表面，宛如兩塊織物的邊緣，藉拉鏈(zipper)的爪齒而鏈結，二者實有異曲同工之效。

具有這樣把握表面的分子的純質頗多，其中以肥皂為最習見，最廣用。尋常的肥皂(\$497)，每分子的一端為 $-\text{COONa}$ 原子團，這是易溶於水的表面中者，肥皂分子的其餘部分(長的‘羰鏈’， $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 -$)，則仍未溶解而向外突出。可是，這項羰鏈會溶解於油中。肥皂會讓水將油溼潤，故如製備乳狀液，以作果園噴射劑用時，多藉以使燈油或其他油類分散於水中。

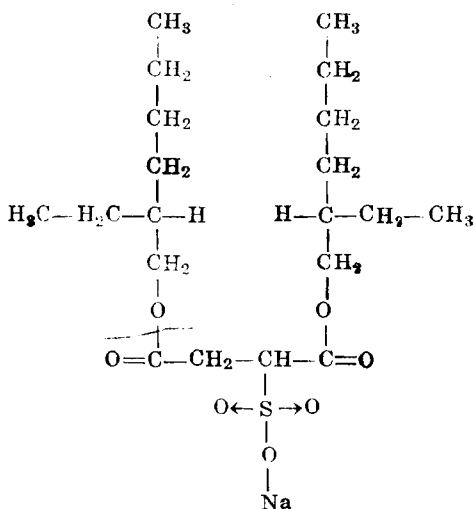
最近數年間，已有幾十種的有效的溼潤劑合成。這些溼潤劑不會被酸類分解，亦不會因水的硬度而沈澱，是以，均遠勝於肥皂。

商用名稱爲‘Aerosol’ (鴨落砂)⁽¹⁾的純質便是良好的例。分子具其

(1)【譯註】‘Aerosol’是磺基化的二羧酸酯型(sulfonated bicarboxylic ester type)的溼潤劑，美國氫氟化物公司(American Cyanamid Company)的 Jaeger 及 Cary 兩化學家所造成的‘Aerosol’ OT 會使水溼潤浮游於其面上的鴨，下沉於水中，故譯作‘鴨落砂’，取諧音兼會意。

有下方所示的結構。試察其含硫與氧的磺基(sulfonate group), 即為引入於水而溶於其中者, 餘下的兩條長的烴鏈, 即為仍未溶解者。水即因此而得溼潤種種油脂狀質料, 要言之, 即得溼潤此兩個烴基所會附着的任何表面, 或所會溶解於其中的表面。

溼潤劑在工業上有多種重要的應用。有效的溼潤劑祇須用千分之幾便定會均齊溼潤, 因此, 浸入染料浴(dye bath)中的織物定得齊一的色染; 又, 定會使膠類的附着於所需膠合的質料更良好; 以及用刷布, 噴布, 或浸漬各法, 以施加保護衣層之各種質料, 亦得更佳的溼潤。



溼潤劑還有數種有用的性質, 但其效用, 不常與用作溼潤劑相比例; 製作墨汁或塗料時, 溼潤劑會助油煙(lampblack)或顏料的質點的分散(細分)。在幾種定型的潤滑劑中會助石墨的分散, 在製造陶瓷品時會助黏土的分散。其中數種, 還具有種種重要的清潔性質 (§ 499)。

一切的溼潤劑, 會使其所加入的液體的表面張力減小, 因此用泡沫浮選法 (§ 635) 以處理低級礦石時, 有幾種溼潤劑均於泡沫⁽¹⁾的產生有效益。 戰時, 銅及其他細加鑑定的金屬, 用這種方法處理

(1) 泡沫發生劑有時會使成泡沫的液體的表面張力減小, 有時會增大; 此外必須有會使泡沫安定的某種質料存在。

者，其產量已大見增加。

溼潤在多種其他工業上亦有重要用途。銲接及熔接時，所擬接合的金屬表面，必須先將所積集的氧化質料的衣層（或許是不可見的）清除。銲劑（§ 63）即為此而使用。於是液態銲料或熔融的銲料桿，便會將金屬的表面溼潤，而堅牢的結合成為可能。汞的用作汽的代用品以推動輪機時，有好幾種利益（§ 139），這都是使汞溼潤鋼製的鍋壁，發明了種種方略後，纔能得到的（譬如，鍋壁有空氣的膜存在便易腐蝕，藉汞將空氣膜排除後，腐蝕便得盡量減少）。

129. 液體上的油狀膜。 礦油類（mineral oils）置於水的表面上，仍會保持油狀點滴，而無擴布於表面的大傾向。這是油的分子彼此的吸引足以克服其下面的水分子的牽引的明證。

反之，油狀的酸類（oily acids 如油酸或軟脂酸之類）則會擴布於水面成油狀膜（oil film），其所掩蔽的面積，比了同量的礦油所曾掩蔽者要大得多。這是油狀酸的分子與其下面的小分子間的吸引強大的明證。——其引力之大，僅微小於使油狀酸完全溶解所需者。每個油分子的一端受水的吸引最強烈，被引入於水，而他端則突入於空氣。易言之，油酸的分子都是紡錘形的，且均被强行定位於水面，如圖 47 所示。

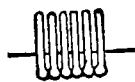


圖 47.

這樣的油狀酸膜，一分子深者，所掩蔽的表面積，亦易於量度。先用紙條掃清附隨水面的種種油垢之膜。再取滑石粉撒布於水面（圖 48）。然後取溶解於乙醚或苯的油狀酸經細管加微量於其上。乙醚或苯即溶解或蒸發，餘下的油狀膜將滑石粉向各方推開，形成清明的小池，其面積可以量度。根據油膜面積的種種量度，以推定獨個分子的長度及橫截面，已屬可能。

種種實驗業已證出各種純質一個分子厚的膜，行爲亦各不同。有些都像蒸氣一樣易於壓縮，有些則顯然爲液體或固體。液體的膜，往往可據所撒於其上的滑石粉的質點，保持迅速地運動而明辨，至於其他的實例中，滑石粉靜止於膜上者，則組成此膜依分子，宛如鏈合而成一個分子厚的剛體！這樣的固體可使皺曲而不能將其壓縮。

(習題 3.4.)

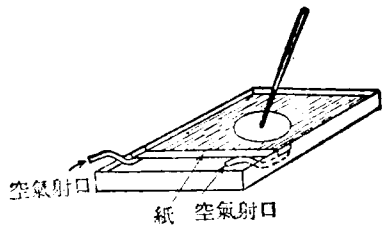


圖 49. 量度油膜的面積，紙匣邊緣的兩個空氣射口，所以防止撒滑石粉的表面之逸散，至油狀體的清明的小池的面積量得爲止。

這樣的固體可使皺曲而不能將其壓縮。

130. 凝固與溶解。最高的溫度純液體可據以凝固者，稱做其凝固點(freezing point)。水的凝固點，在〔大氣壓〕的壓力下，爲 0°C 。但水，若無塵埃及空氣泡混着，往往得將其冷至 0°C 下數度，不加攪動，不會凝固。液體冷至其據以凝固的最高溫度以下而未凝固，則謂爲已被過冷卻(to be supercooled)。

過冷卻的液體，若取其凝固所成的晶塊(即使微細的晶塊亦可)加入，常可使其即行凝固。要言之，用所欲生成的固體一塊小樣，以‘接引’(inoculating)過冷卻的液體，便會引起凝固。

但凝固會釋出熱來。所以，過冷卻的液體凝固開始時，其溫度便很快地上升而達真正的凝固點。於是其溫度，在凝固進行中，始終一定，直至所有液體盡成固體爲止。真正的凝固點，不是凝固開始所在的溫度，乃是其既開始後，凝固進行中所據的定常溫度。

液體若純粹，則其凝固點與因凝固而生成的固體的熔點相同。在此溫度，此純質的液態與固態者得保持無限期的接觸，因爲如果

沒有熱來加入，或沒有熱被其四周的各物來從此混合物移去，則發生凝固與發生熔解，其率相同也。

液體的凝固點幾常因任何他質溶解於其中而低降。例如，自動車散熱器的水中，冬季通用乙醇或乙二醇-[1, 2] (ethylene glycol)⁽¹⁾ 作防凍劑，以低降其凝固點。

131. 蒸發與昇華。 液體的分分子都在活潑的運動中，但因圍集在一起很密切，所以未與其鄰近的各分子碰撞之前，沒有一個會動得很遠。分子在表面層(圖 93 中的 *S*)者，其運動仍很受限制。來自其下方的各分子，到達表面層時，通常單會退回(如在 *a* 及 *b*)。

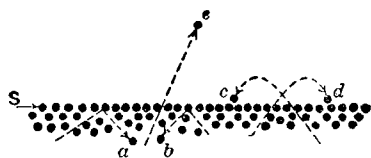


圖 49. 蒸發

但時有從下方向上運動的分子，力能衝破表面而進入上方的蒸氣空間。縱使仍有受其下面各分子的牽引而被曳回液中(如在 *c* 及 *d*)者，但亦有逸散自如，經上方的空間流浪以去者(如在 *e*)。這便是蒸氣的分子。(蒸氣乃是單藉壓力使得凝集為液體的氣體，其溫度無須低降者。)

分子從液體變成蒸氣的逸散稱做蒸發(evaporation)，易於蒸發的液體，謂為揮發性的(volatile)。表面較大，則蒸發的發生當然較快。將溫度升高，亦會增大蒸發率，蓋因如是，則液體內的分子運動更迅速，其中以充分的速率而運動衝破表面者，為量亦更多也。空氣流或任何其他氣體流經過蒸發液體的表面者，亦會增大蒸發率，蓋因其勢在妨礙蒸氣的分子重行回入液體故也。

多種固體，即在室溫時，亦會慢慢地蒸發，受熱時則更快。碘及

【譯註】(1) 'ethylene glycol'的國際學名為'1,2-ethandiol'故中名為'乙二醇-[1,2]，美國通用的商品，其商標名為'Prestone'，故有時亦即稱'Prestone'。

樟腦卽是其例。固體的蒸發，廢續卽再凝聚成固體，或不再凝聚，這種過程，稱做昇華(sublimation)。

132. 蒸氣壓。液體蒸發而入密閉的空間時，則其蒸氣的分子向四面八方飛散，彼此相碰撞而反躍，或與容器四壁碰撞而彈回。有些卽因此而回達於液體的表面，其具有充分的速率者，重行進入液體。這就是再凝結(recondensation)。集於液體上方空間中的分子已足數後，則因其無目的的流浪而回達液面者，自會與其他逸出液面者同樣地頻繁。嗣後，卽成平衡(equilibrium)，亦卽，蒸發與再凝結間平衡的狀況，因而在密閉空間內，在任何一定空間便有定數的分子存在。這些分子，因其與器壁的碰撞，便呈一定的蒸氣壓(vapor pressure)，嗣後祇須溫度保持不變，蒸氣壓亦便會

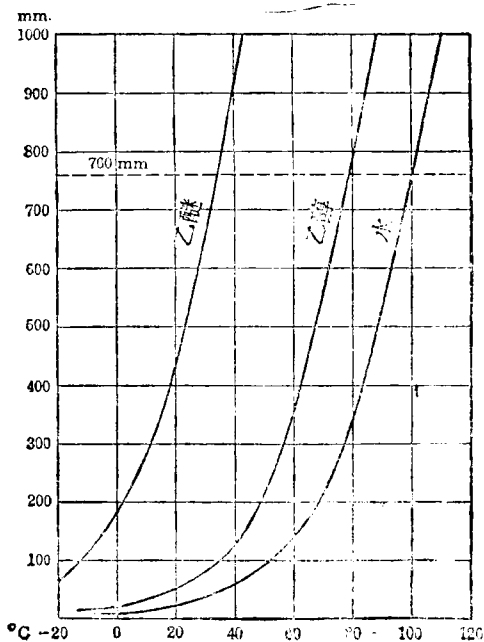


圖 50. 蒸氣壓曲線。

保持定常。

蒸氣壓是密閉容器內的液體在任何定溫時的蒸發所能產生的極大壓(maximum pressure)。蒸氣壓視液體的溫度及視液體的本性而異,在任何定溫時,以最會揮發的液體者為最大(圖 50)。不因所存液體的總量,亦不因其總面積而有所不同。種種化學及工程的手冊,均將水及多種液體在任何記明溫度(範圍頗廣)時的蒸氣壓,列表載入。

取乾淨的大瓶,配好塞瓶,塞中插入上端封閉的玻管(T)及容有蒸氣壓小至難測的液體如汞或甘油(glycerol, 丙三醇)之類的 U 形壓力規(G),即可藉以證示蒸氣壓,並作很粗略地量度(圖 51)。先注意壓力規 G 中液體所在的準位;然後,將 T 深入,壓破含有揮發性液體數滴的小玻泡(B)。於是規內的液體立即開始上升,明示所蒸發的液體正在產生壓力。

蒸氣壓的另一證示或量度之法,則取揮發性液體數滴,導入氣壓計中汞柱上方的真空中,液體的一部分蒸發,則汞柱的準位便會呈一定量的低降,量的多少則視溫度而異。

液體蒸發而入真空中的蒸氣壓,與其蒸發而入空氣中的蒸氣壓,直難量出其有何不同。但有空氣存在時,則逸散的蒸氣分子,因與空氣分子的碰撞而退回者多,是以到達平衡及全部成為蒸氣壓所需的时间較長。

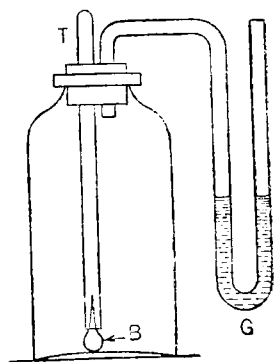


圖 51. 蒸氣壓的證示。

133. 沸騰。 在低溫度或中庸的溫度,液體蒸發的進行,其快慢,祇會與從液面逸入四周空氣中的蒸氣,遇到各方的空氣流而得

被帶去的快慢一樣。在幾近密閉的燒瓶中，或在平靜的大氣中，蒸發是非常緩慢的。

液體若加熱，則逸出的蒸氣的壓力，即隨溫度的遞增，而步步增大，直至最後到達的溫度，為向上作用的蒸氣壓，與覆被液面的大氣重量（在海平面，約 1033 [克/釐米²]，或 14.7 [磅/吋²]）所致的，指向下方的，相反的壓力，變成相等時所掙者纔止。於是逸出的蒸氣會將大氣推開，且推及其所覆被的液體的微深之處——會自行將其推開——因此不僅從液體的表面，即在表面下若干距離亦形成氣泡而自由地逸散⁽¹⁾。此時表面上及表面下的蒸發，便迅速而無妨礙，所以謂此液體沸騰。

液體呈沸騰現象時所據的溫度，常稱做它在某某壓力下的沸點 (boiling point)。如不記明壓力，則液體的沸點均作為在 1 [大氣壓] 的壓力下者。根據蒸氣壓表，或蒸氣壓曲線 (圖 50)，任何一種液體的沸點，祇須注意其蒸氣壓在何溫度會達 760 [毫米]，使得易行測定。

液體上的外壓力，由於下壓於其上的大氣的重量而來者，得用空氣唧筒，或將液體移置於高山頂上，以使減除。於是溫度無需如此之高，逸散蒸氣所呈的壓力即會與外壓力相等，因此大氣便得自行向旁面推開了。要言之，減低其外壓力即減低其沸點。

水在 Mt. Whitney 或 Pikes Peak 等山頂上，90° C 左右即沸騰。外壓力低降到 4.6 [毫米] (水在 0° C 時的蒸氣壓) 以下時，水在 0° C 亦會強烈地沸騰。迅速蒸發時須消費多量的熱能，故致一部分的水凍結成冰 (圖 52)！

牛乳，糖漿，及多種其他質料，在平常的大氣壓力下，熱至使其沸

(1) 在液面下若干距離形成氣泡時，需要少許額外的蒸氣壓 (因而稍較高的溫度)，以克服覆被液體的重量所致的，指向下方的，額外壓力。

騰所需的溫度恐會變壞者，得在部分真空中以行濃縮，或全行蒸發。易言之，亦即在低減的壓力下，並在較低的溫度時，真空的蒸發器 (vacuum evaporator) 中之行之。製作奶粉，則每將加熱的奶噴射於特室內，藉強力的唧筒除去室內的空氣及水蒸氣，因此，奶即在室內立時發生蒸發。這項過程有時稱做‘噴乾’(spray drying)。

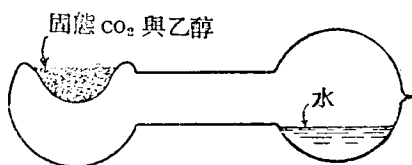


圖 52. 凝水器 (Cryophorus) (R. A. Baker 創製)。管內的空間為專容水蒸氣而抽空。將製冷劑置於凹處時，則因液態水面起迅速的蒸發，故致其餘即凍結成冰。

分子蒸餾 (molecular distillation) 是在非常低的壓力 (大致，1 [大氣壓] 的百萬分之一) 下的蒸餾。需要強力的唧筒，以將所釋出的大容積的諸氣體運開。維生素 (vitamin) A，即照此情形在 $20^{\circ}\sim 27^{\circ}\text{C}$ 的溫度從魚肝油蒸餾而得。維生素 E 則從大豆油，棉子油，或玉蜀黍油，同樣地製出。

用密閉的，堅壁的容器，所謂加壓蒸餾器 (pressure cooker) 或壓熱器 (autoclave) 者，以將液體加熱，所得結果，顯然相反。於是得成沸騰現象的蒸氣，無法自由逸散，所得發生者 (除非壓熱器的安全閥開放)，最多祇是液體的一部分平靜的蒸發，以及蒸氣在壓力下積聚於器內而已。凡欲將液體在其平常沸騰所在的溫度以上加熱時，多如此進行。例如，葡萄糖漿，則將澱粉置於壓熱器中，加氫氨酸少許，加熱而製成。細菌學家時常將其種種培養體 (culture medium) 置於壓熱器中以行殺菌。凡植物，在水的平常沸點須加熱多時方得熟煮者，置於加壓蒸餾器中，祇須較短的時間即得成功，蓋所達的溫度較二也。

(習題 5-8.)

134. 液體於閉空間內加熱。 我們方纔察及：液體於堅壁的，密閉的容器內加熱時，不會沸騰，其理由頗簡單，祇因逸出的蒸氣不能排除所已積集的蒸氣，及開首即已存在於器內的空氣而已。但隨溫度的上升，蒸發入液體上方的空間中的蒸氣仍愈來愈多，因此蒸氣逐漸愈變愈密，而未蒸發的液體，則因受熱而膨脹，逐漸愈變愈疎。

設使溫度仍舊上升，而容器堅牢足以容納所積集的蒸氣，則液體與蒸氣終得成同一密度；事實上其所有性質便成一致。於是液體與蒸氣便無從明辨，而得自由混和，因此液體與其蒸氣資以分離的界面亦消失無餘。液體與蒸氣變成一致（密度及其他諸性質上）而與之成平衡所在的溫度，是其臨界溫度（critical temperature）。

氣體祇有在其臨界溫度的下方，纔可作為蒸氣論，因為祇有在這種溫度的下方，纔得藉壓力而液化，無需倚賴冷卻。液體的臨界壓力（critical pressure）是其在臨界溫度的蒸氣壓。

圖 53 中的曲線，表示液體在各種溫度的蒸氣壓，高至臨界溫度

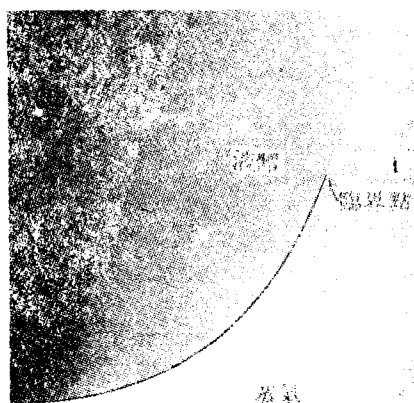


圖 53. 密度對於成平衡的液相與蒸氣相，隨溫度的變異。

者。蔭影的黯淡表示各相的密度。試沿此曲線而觀察，當知密度對於蒸氣相，隨溫度的遞增而增大，對於液相，隨溫度的遞增而減小，及達臨界溫度，則此二相便無從明辨。

液體的蒸氣，隨其溫度的增高，而所呈施的壓力亦步步增高，直達臨界溫度並超越之，在任何溫度絕無突然的增高。在臨界溫度以下，不問液體有多少，倘有若干仍未蒸發，則此項壓力，在每一溫度均有定值。在臨界溫度以上(若所用液體少而致全行蒸發，則在以下)，蒸氣所呈施的壓力，視一定的空間內，蒸發若干重量(或(摩爾)數)的質料而異。理想氣體方程式(§ 83)，對於任何實例中所預期的壓力會示其端倪(除了離臨界溫度的上方不遠，分子際的吸引，intermolecular attraction，仍堪注意外)，因而計算的壓力常比觀測的壓力稍多。

(習題 9 - 11.)

135. 液體混合物的沸點。液體彼此互相溶解時，則所成溶液的蒸氣壓及沸點，視混和其成分所循的比例而異。圖 54 明示所得

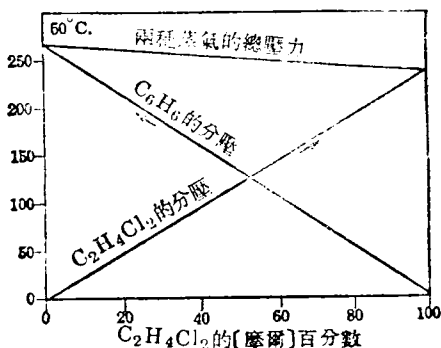


圖 54. 理想的液體混合物的蒸氣壓。混合物的任一成分[摩爾]百分數為其[摩爾]分率(定義見 § 82)的 100 倍。

期其實現於‘理想溶液’(ideal solution)者——理想溶液即其中溶液的成分在化學方面都頗相似者(例如,兩種烴類;或一為烴,一為氧代烴)。試觀察二氯化乙烯(ethylene dichloride, $C_2H_4Cl_2$)從其溶於苯中的溶液逸出者的蒸氣壓,隨其〔摩爾〕-百分率的增大,而步步增大,苯的蒸氣壓,則步步減小。

圖中頂上的斜直線標示近乎理想的溶液中兩種成分的蒸氣壓之和。此圖明示苯與二氯化乙烯二者等〔摩爾〕的混合物(即各為 50〔摩爾〕百分數),在 $50^\circ C$,具有 250〔毫米〕左右的總蒸氣壓,因而其外壓力若減縮到 250〔毫米〕,則在 $50^\circ C$ 便會沸騰。

化學方面不相似的液體,按一切比例而混合時,有會溶解,有不溶解。若會溶解,則其任一成分的蒸氣壓,比了在理想溶液中會相當地小或相當地大。此類混合物的沸點,介乎其兩成分的沸點之間,但偶或會比其任一成分者稍高或稍低。於是便有若干特種組成,其沸點為極大或極小。

例如,尋常(乙)醇與水的混合液的沸點,則含醇 95.57% 與含水 4.43% 的溶液有極小的沸點。這種溶液在 $78.15^\circ C$ 沸騰(在 760〔毫米〕壓力下),而純醇則在 $78.3^\circ C$ 沸騰,水則在 $100^\circ C$ 沸騰。

136. 分餾。 兩種或多種能相互溶解的液體的混合物,得藉分餾(fractional distillation)而行部分地或完全地分離。分餾的最簡單的方式,祇是平常的蒸餾(\$107),同時分着幾個段落分別集取其蒸餾液(distillate)而已。第一段落集得者,含有混合物中最易揮發的成分最高的比例。以後各段落則所含較難揮發的成分的比例會遞增。

逐段的餾出液,通常須重行蒸餾以細行分離,各段中最難揮發的部分,則於下一段重行蒸餾以前,併入其中,然後進行。

分餾過程得如下述而大加縮短，即使各種蒸氣，在蒸餾器(still)至冷凝器的途中，經過分餾塔(fractionating column)或蒸餾塔(圖55)，塔中含有聯串的屏障或板片，在其面上會起凝結或再蒸發，宛如發生於小型蒸餾器中者然。

靠了設計良好的蒸餾塔的幫助，錯雜的液體混合物均得分離為較簡單的混合物，各種都是比尋常的混合物在溫度的較狹範圍內沸騰者。例如，由石油(petroleum)的產出燃氣，汽油，粗揮發油(naphtha)，燈油，等等(§ 473)。

良好的蒸餾塔，往往會使簡單的混合物實被完全分離為其各成分，且祇須一次操作。但具有極大或極小沸點的混合物，則蒸餾塔無論如何良好，雖經再三反復蒸餾，亦不能使其完全分離。例如，醇與水的溶液，多祇能使其濃縮，至其蒸餾液含有 95.57 % 的醇(即對應於極小沸點者)為止(見 § 135)。

再舉例來對比，譬如氫氯酸的溶液具有極大的沸點。蒸餾不是主產水便是主產酸，直至未蒸餾的餘液，具有對應於極大沸點的組成為止。此後蒸餾器中的餘液及從其所得的蒸餾液均屬相同，且均具不變的組成。

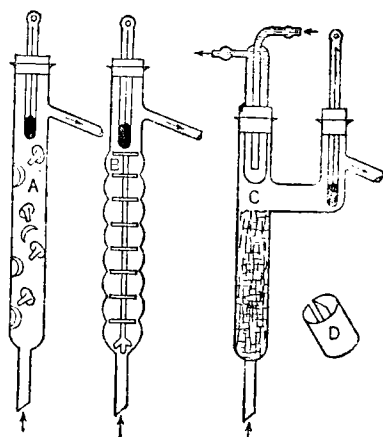


圖 55. 蒸餾塔(distilling column).
A 式塔中，再凝結的液體，逐部從各點滴下，讓各揮發成分入於上升的蒸氣流中。B 式塔中，則在各水平板的面上發生已凝液體的再蒸餾；而 C 式塔中，則從金屬的細小而屈曲的片塊面上發生。還有一種式樣的說明及略圖見 § 473。

137. 蒸氣流中的蒸餾。液體的揮發性僅屬中庸者，如須蒸餾時，則往往就另一較易揮發的液體的熱蒸氣流中施行蒸餾。這兩種蒸氣合併作用以克服大氣的壓力。於是較難揮發的液體，在兩種蒸氣壓之和等於大氣壓力，及蒸餾開始之前，無須熱至很高的溫度。

如果所要蒸餾的液體，是微會揮發，而化學方面不因汽而改變但會微溶於水者，則通過其中使起蒸餾的熱蒸氣可以用汽，且許是過熱的（通過熱管，以使其溫度高出於其原來氣化時所在溫度以上者）。但必要時，任何其他液體的熱蒸氣或熱鈍氣（如氮之類），亦可以代汽用。

如果聯合氣化及蒸餾的兩種液體（或一為液體，一為揮發固體），實際方面都是彼此不相溶解，以致在蒸餾器中形成兩分離層，各質在此蒸餾的溫度時所具有的蒸氣壓，好像單獨氣化時一樣。試以苯胺（aniline）為例來論究。苯胺單獨加熱時，其蒸氣壓不達 184.3°C 的溫度，不會為 760 [毫米]（因此不開始蒸餾）。但將汽通過時，則苯胺在 98.4°C 便蒸餾；蓋因在此溫度，其蒸氣壓為 43 [毫米]，而水的蒸氣壓則為 717 [毫米]。故兩種蒸氣聯合而呈 760 [毫米] 的總壓力。（試察液體混合物的沸點，若兩種液體實為彼此不相溶解者，則必在任一種單獨的沸點以下。）

根據分壓力的定律（§ 82），得斷定蒸餾器中逸出的蒸氣混合物，其中兩種蒸氣的分壓力均與氣化的〔摩爾〕數成同一之比。例如，汽中苯胺的蒸餾，

$$\frac{43 \text{ [毫米] 苯胺的蒸氣壓}}{717 \text{ [毫米] (水的蒸氣壓)}} = \frac{\text{苯胺氣化的〔摩爾〕數}}{\text{水氣化的〔摩爾〕數}}$$

717:43 之比與 16.7:1 之比很近似。（試對此加覆核。）是以對於每一〔摩爾〕的苯胺（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = 93$ [克]）約有 16.7〔摩爾〕的水

(即 $16.7 \times 18 = 300$ [克]) 會蒸餾，而凝集於承受器中。

凡擬行蒸餾的質料，若熱至其自行蒸餾所需較高的溫度，便將分解或改變者，則賴汽蒸餾 (steam distillation) (熱蒸氣蒸餾, hot vapor distillation, 或更通用) 以施行。

(習題 12, 13.)

138. 比熱。 質料不同，則將其加熱使經任一特定的溫度範圍所需的熱量亦大不同；或逆言之，將其冷卻使經特定的溫度範圍所放出的熱量亦大不同。是以若要藉環流的熱液體以加熱於一空間或藉環流的冷液體以冷卻一空間，則隨所採液體的如何而迥然不同。

1 [克] 的質料所吸收的熱 (以 [卡] 計) 對於溫度上的增量 (以百分 [度] 計) 之比，如祇生溫度上的小增量時，稱做此質料在起始溫度的比熱 (specific heat)。

對着上文來講，1 [克] 的質料所吸收的熱對於溫度上的增量之比，如溫度上有大增量時，則稱做此質料通行於特定溫度範圍⁽¹⁾ 的平均比熱 (mean specific heat)。是以不論比熱或平均比熱均具 [卡·度 (C)⁻¹·克⁻¹] 三維 (§ 15)。

質料的比熱，視其原子及分子的本性而異，通常以具有錯分子及高分子量的純質者為最大。液體的比熱通常大於氣體者。家用製冷器 (俗稱冰箱，§ 140)，均有裝滿水以代裝滿蒸氣的冷卻盤曲管，不僅因盤曲管會保持重量較大的液體，但又因液體吸收的熱，會比重量相等的蒸氣所能吸收者更多 (在溫度上得認明增高以前) 故也。

(1) 工程家，因樂用華氏度數，故將平均比熱認為質料在正行加熱而經過特定溫度範圍時所吸收的熱，對於重量同一的水所吸收的熱之比 (無維的)。簡用 [平均卡] (見附錄 A) 以量熱，則其結果與據另一定義所得者，數值上相同。

熱容量(heat capacity)是物體賴以構成的質料的比熱,與物體的總質量之積。**摩爾熱容量**(molal heat capacity)是1〔摩爾〕的熱容量;易言之,1〔摩爾〕(§ 80)的質料,溫度上正行增加 1°C 時,所吸收的熱的總量(以〔卡〕計)。

139. 氣化熱。 蒸發會使熱消散,蓋因(1)液體蒸發進行時,爲了克服液體分子彼此間的吸引,(2)爲了推回大氣,均須用能之故。祇有運動最快的分子纔有足以逸散之能。因其逸散,故致餘留的分子的平均能減小(易言之,致使未蒸發的液體的溫度低降)。

液體的**氣化熱**(heat of vaporization),亦即**蒸發熱**(heat of evaporation),乃是在任何定溫蒸發1〔克〕的液體,其外壓力爲1〔大氣壓〕時,所消散的總熱(以〔卡〕計)。蒸氣冷凝時,則以前蒸發時所吸收的能再變爲熱而放出。液體的蒸發熱隨溫度的遞增而步步減小,至其臨界溫度即變爲零,蓋因在此溫度液體與蒸氣成爲一致也。

水的氣化熱爲任何已知液體中的最大者(在 100°C .爲539.6〔卡/克〕)。所以,比了重量相等的任一他質,蒸發時從其四周吸熱較多,冷凝時放熱亦較多。故汽燬裝置(steam heating system)得用回入鍋爐的重量極小的冷凝質料以移轉極大熱量。用汽作汽鍋中動力之源時,水的這種性質又是一種好處。但水在高溫因產生高壓的不便,致招嚴重的不利。就這一點而論,則以用沸點較高的液體爲佳。提供數種爲例,則有水銀,或聯苯(diphenyl)與苯醌⁽¹⁾的混合物(兩種有機質在沸騰溫度均安定者)。

(習題 14 - 16.)

(1)〔譯註〕聯苯的兩名一作‘Biphenyl’,其式爲 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. 苯醌(phenylether)之式爲 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$,故又稱氧化聯苯(diphenyl oxide)。

140. 製冷。 液體的蒸發所需的能，若藉其尚未蒸發的部分來供應，則此部分的溫度便會低降。液化的氣體，如氨及二氧化碳之類，蒸發時，吸收的熱比水所吸收者少，亦即均具較低的蒸發熱，但藉更迅速地蒸發則所吸的熱含彌補此點外而尚有餘。祇須將液化氣體筒頂的閥開放，便得察及此液體遠在室溫以下的一點，即已實際沸騰。

首先液化的氣體大規模地用作製冷劑(refrigerant)者為氨。現今，製冷(refrigeration)所需，或製冰(圖 56)所需的成千累萬的裝置(installation)均用液態氨。

小工業的裝置有時多用液態二氧化碳以代氨作製冷劑。

固態二氧化碳逕行蒸發時，所消散的熱量，與其固態的逐步熔解以及其液態的逐步蒸發所消失者一樣之多。這是乾冰(dry ice, 固態二氧化碳的俗名)製冷的根據。

家用製冷器所用的液體，須為無毒的，非腐蝕性的，在低壓下會保留的，以及所具氣化熱很高的。氟代烴類(工商方面通名為氟氯烴類, freons, 見 281), 就是這類純質中最廣用者。

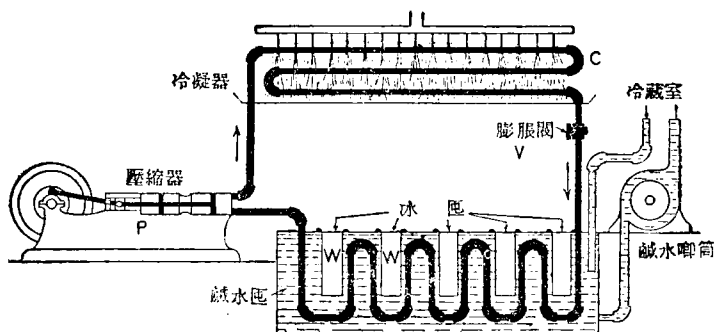


圖 56. 壓縮的氨蒸氣受 C 處水的噴淋而冷卻，因此而再凝為液體，經 V 閥而膨脹時，則此液體被氣化而熱消散。

電製冷器中，因液體的蒸發所生的蒸氣，藉電動唧筒會自動地再受壓縮，於是受流水或空氣流的冷卻，再凝為液體，再儲於裝置內（圖 57）。溫度調整器則用以保證溫度外達定點以上時，電動機纔應轉動。

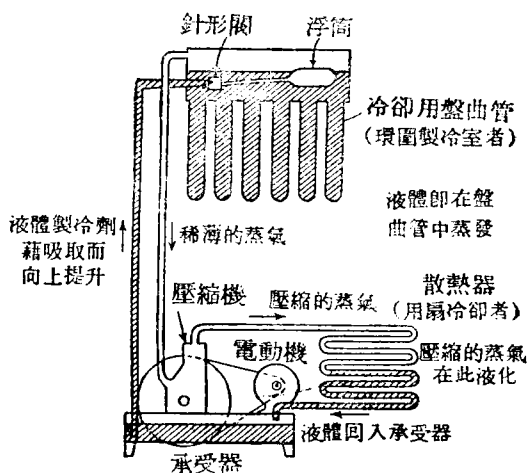


圖 57. 電動的家用製冷器。

藉煤氣餞而運轉的製冷器，利在無噪雜之聲。就一種式樣來講，其中的氨氣乃將氨在水中的溶液加熱而發生。排出的氣體藉流水來冷卻，而集聚於冷凝器中，在充分的壓力下以使其液化。此項液態氨，蒸發時，會吸熱。最後其蒸氣在‘吸收器’(absorber)中再溶解於水中。這種機器各部分的壓力，則藉利用氨於低壓部分中，補足氨的蒸氣壓，以使其相等。有幾種製冷器均採用矽石膠滯體 (silica gel, § 571) 代水，作為吸收劑。

重要的新工業——食物的快凝 (quick-freezing) ——的發展實頗有效的製冷。凝固在所達的種種低溫進行很迅速，並在冰的晶體大至足以破壞其細胞壁以前即已完成。快凝品熔融時，其風味及組織均無所減損。

(習題 17 - 19)

發冷劑的性質

	0°C時的 蒸發熱 〔卡/克〕	臨界 溫度 (°C)	臨界 壓力 〔大氣壓〕	冷凝器 壓力 〔大氣壓〕	蒸發器 壓力 〔大氣壓〕	製冷相等 所需的蒸氣 的相對容積
氮	301.6	132.4	111.5	11.5	1.33	3.8
二氧化錳	55.0	31.1	73.0	71.4	32.6	1.0
二氧化硫	91.3	157.2	77.5	4.52	9.8	10.0
氯化甲基	98.8	143.1	65.8	6.5	1.43	26.0
(1) 氟氣烷-11		198.0	43.2			
氟氣烷-21		178.5	51.0			
氟氣烷-12		111.5	38.6			

習題

1. 水在室溫時的表面張力約為 72 (達因)。乙醇者約為 24 (達因)。乙醇的密度約為 0.8 [克/毫升]。一毛細管，水能在其中升至 24 (毫米)者，乙醇能在其中升至若干高？設此兩種液體上升的高度要加倍，則管徑必須如何製作？

2. 熔融的銅的密度約 8 倍於水的密度。其表面張力，恰正在其熔點的上方時，約為水在室溫時的表面張力的 16 倍。設此兩種液體均會溼潤毛細管的四壁，試就熔融的銅在其中會上升的高度與水在室溫時會上升於同管的高度加以比較。

3. 油酸的分子量約為 300。此酸的十分之一 (毫克) 是 1 (摩爾) 的幾分之幾？試以 $\frac{1}{10}$ 乘以 10 的冪數者表之 (附錄 C)。

4. 設 1 (摩爾) 的任何純質含有 6×10^{23} 個分子 (§ 179)，則上題中油酸的 $\frac{1}{10}$ (毫克) 內含有若干個分子？設這麼多的油酸擴布於水上時，會掩有 400 (平方釐米) 的面積，則若干面積會表示獨個分子的橫截面？(用 10 的冪數。)

(1) [譯注] 'Freon' 為氟代烴類的商品名，其中均含氟與氯，故譯 '氟氣烷' 諧音兼會意也。Freon-11 的學名為 trichloro-monofluoromethane (一氟三氯甲烷) CCl_2F 。

Freon-12 的學名為 dichloro-difluoromethane (二氟二氯甲烷) CCl_2F_2 。

Freon-21 的學名為 dichloro-monofluoromethane (一氟二氯甲烷) CHCl_2F 。

此外尚有多種，茲不贅及。

5. 蒸氣壓視何而異？蒸氣壓何以與蒸發的液量無關？
6. 溫度上增高則蒸氣壓亦增高，對於此事，引用分子說，應如何解釋？
7. 沸騰是什麼？純液體的沸點怎樣得升高或降低？
8. 某工人蒸發稀溶液，謂伊正使用 5 [磅] 的真空（意即其壓力小於正常的大氣壓力 5 [磅]）。其實在的壓力，以 [磅/吋²] 計及以汞柱的 [毫米] 計，則若何？純水在此壓力下沸騰則應在何溫度？試參考第 167 頁，圖 50。
9. 臨界溫度的意義若何？液體在密閉的彈中加熱時，則在其臨界溫度是否壓力上突然增高？
10. 水在其臨界溫度的密度為 0.4 [克/毫升]。液態水，熱至其臨界溫度時，則膨脹至其在室溫時的容積的若干倍？
11. 試據關於液體與蒸氣在其臨界溫度時的已知事實，解釋液體的蒸發熱 (§ 139) 在其臨界溫度何以為零。
12. 溫度 100° C 時蒸氣壓為 760 [毫米] 的某質 1 [摩爾]，在同溫度施行汽蒸餾之際，需要若干 [摩爾] 的汽，並從其冷凝而得的水質重若干 (汽的蒸氣壓當然正為 760 [毫米])？
13. 設在上題中，在 100° C 正進行平穩的沸騰，則其外壓力若何？
14. 1 [摩爾] 的汽 (在 100° C 凝結為水，則放出若干 [卡] 的熱？
15. 汽用作機械工程中的動力源，比之於其他流體，所有的利害各若何？
16. 使水在其沸點蒸發所需的熱，為使這許多的水從其凝固點熱至其沸點所需熱量的若干倍？
17. 氮在對冷溫度的蒸發熱約為 310 [卡/克]。1 [克] 的水凝固為冰時，約放出 79 [卡] 的熱。如是則凝固 1 [仟克] 的水時所放出的熱，製冷器中必須蒸發若干重量的氮，始得將其吸收並祛除，而能達十分的效率？
18. 根據表列的液態二氧化硫及氮的蒸發熱 (§ 140)，試求蒸發兩種液體各 1 [摩爾] 所需的 [卡] 數。援用 Avogadro 氏原理，以決定在同一壓力下，產生同一製冷效應時，蒸發所成的氮氣須為若干容積纔會與蒸發 1 容積的二氧化硫一樣。
19. 在上題中，氮實際在 2.33 [大氣壓] 的壓力下蒸發，而二氧化硫則在 0.8 [大氣壓] 的壓力下蒸發。如此則對於每一容積的二氧化硫產生若干容積的氮氣？試與表列的結果比較。

參 考 書 籍

“Testing Surface Active Agents in Metal Cleaning” (清潔金屬用表面活性

- 性劑的討論). *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1158 (1942).
- “Surface-active Agents” (表面活性劑), *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 107, 126 (1943).
- “Demonstration of Monomolecular Films” (種種單分子膜的證法), *J. Chem. Education*, **19**, 27 (1942).
- “Wetting Agents” (滲潤劑), *J. Chem. Education*, **20**, 38 (1943).
- “New Ethylene Glycol Antifreeze (Acerox, Dupont)” (新乙二醇防凍劑), *Chem. & Met. Eng.*, **47**, 711 (1940).
- “Properties vs. Performance of Antifreeze Solutions” (種種防凍溶液的性質對性能), *J. Chem. Education*, **18**, 488—492 (1941).

拾壹 元 素

141. 金屬與非金屬。 九十多種元素，存量有多有少，多的如前面 (§ 21) 所列舉的，其中八種竟占地殼的 98 %。 少的⁽¹⁾則百萬〔噸〕地殼中，有幾種竟少至平均還不過一〔噸〕。 這些很稀有的元素的化學，祇有專家纔會對其有過個人的經驗。 毫無足怪。 實際上堪以名譽有所使用的元素，祇有六十種左右，惟在化學課本中，用途頗多而重要的，僅祇三十六種而已。

有用的元素都非全不相似，但得歸成種種相關元素的屬類，故化學得因此而簡化。 不論誰何，如已習得每一屬中最重要元素的諸性質，則同屬中的其他諸元素，便得期其再現此等性質（稍有變更）。 所以三十六種元素，無需一一詳加研習，祇須集中於少數幾種堪作其餘的範式者便行。

我們認識元素有兩大類。 爲金屬 (metals)，爲數約七十種，以有金屬光澤，高的傳熱性及導電性之類的物理性質著稱，其中大多數都可展開 (malleable, 可錘鑄成薄皮) 或都可延伸 (ductile, 可抽長成細線)。 依據此等特徵 (及據簡單的試驗)，即未曾學過化學的人們，亦易會辨認多種金屬，但金屬的最重要的性質都是其化學性質，這必須延緩至 § 170 再講。

還有二十種元素都是非金屬 (non-metals)。 這些元素在室溫時都是氣體或脆性固體⁽²⁾，都是熱與電的不良導體。

(1) 例如，鈷 (hafnium)，鐳 (lutecium) 及鐳 (radium)。

(2) 溴 (bromine) 是液態；數中名從水旁。

142. 原子序數。爲便於不同的元素作彼此的比較，最好將其編成一定的順序或序列，以氫始而以鈾 (uranium) 終。舉示任何元素在這項序列中位次的數字，稱做原子序數 (atomic number):

原子序數:	1	2	3	4	5	...	88	89	90	91	92
元 素:	H	He	Li	Be	B	...	Rn	Ac	Th	Pa	U

元素的原子序數在實驗方面得循數種不同的道理來設定；例如，觀測元素所得發射的 X-射線的特性是。其詳情必須延緩至下章再講。

元素的序列，循原子序數遞增的順序而編列時，與循原子量遞增的順序而編列時，幾相一致。但原子量比了原子序數，其嚮導不盡可靠，蓋因吾人所採爲元素的平均樣品，其原子量視其中種種同位元素偶然混和所循的比例而稍有不同故也。

在原子序數的序列中，有三個序數(43, 61, 87)⁽¹⁾所指的元素，其存在，都據間接的證據而出自臆測，在實驗室內，尙未得一定地分離以供研究。元素 85 已於 1940 年被孤離 (isolation) 並命其名爲 'anglo-helvetium'。以前已檢得其存在的間接徵跡數種，且曾命其名爲 'alabamine'。⁽²⁾

(1) 【譯注】元素 43, 1920 年初發見時曾命名爲 'masurium' (鐳)，後經否認 1937 年又於原子擊破機中發見，經命名爲 'technetium' (暫譯作鈹)，取 '人造的' 之意。符號爲 Tc。

元素 61, 1926 年初發見時命名爲 'illinium' (鋇)，一向未得公認；1945 年已於鈾原子裂變產物中確定其存在，聞將另行改名。

元素 87, 1930 年發見時命名爲 'virginium' (鎂)，未得公認；1939 年法國 Perey 小姐重行發見，最近爲紀念其祖國，命名爲 'francium' (暫譯作鈾)，正如 Curie 夫人爲紀念其祖國波蘭而將其所發見的第一種元素命名爲 'polonium' (鉈) 也。符號爲 Fr。

(2) 【譯注】元素 85, 1940 年又於原子擊破機中產出。改名爲 'Astatine' (暫譯作碲)。符號爲 At。

143. 週期表。 元素循原子序數遞增的順序而編列時，則性質相似的各元素在 2 種，8 種，18 種，或 32 種元素的種種間隔現出。譬如第二種元素 (He)，第十種 (Ne)，第十八種 (Ar)，第三十六種 (Kr)，第五十四種 (Xe)，以及第八十六種 (Rn)，都是鈍氣 (§ 98)，其彼此的或與其他元素的殆難化合，多屬相同。試觀察每一種鈍氣與下一種鈍氣間間隔，計有 8 種，8 種，18 種，18 種，及 32 種元素。其他相關元素的屬類，例如，鹼金屬 (Li, Na, K, 等) 及鹵素屬 (F, Cl, Br, 等) 亦與此類似。

是以設將各元素，循原子序數遞增的順序而編列，並使相似的元素列於同一縱行內。則其結果即為週期表 (periodic table)⁽¹⁾，如下頁所載示。此表不僅將相似的元素位於同一縱行，且又分出主要的類別，為各元素依其諸性質的比較結果所應歸入者：

1. 在表的左端都是輕金屬 (light metals)。輕金屬包括 1A 行中的鹼金屬 (alkali metals)，及 2A 行中的鹼土金屬 (alkaline-earth metals)。其中三種 (Li, Na, K) 均輕至會浮於水上。其中最重者 (Ra) 則有 5 [克/釐米³] 左右的密度。

2. 表的中部都是重金屬 (heavy metals)，包括稀土金屬 (rare-earth metals)⁽²⁾。過渡重金屬 (transition heavy metal) 都是位於 1B 行的左方者。1B 行及後繼各行中者，有時視為後過渡重金屬 (post-transition heavy metals)。這些名詞均指金屬原子的內部結構而言，§ 167 中再行玩索。

鋁的密度 (2.7) 儘管不高，但往往歸入重金屬，因其化學性質頗多與重金屬鎂及鐵的化學性質相似故也。重金屬的密度 (除鋁外) 均

(1) 試觀察表中載有各元素的原子序數，符號，及原子量，以及有關於原子的內部結構的其他數據。解釋見下章中。

(2) 稀土金屬中有數種，比之於有用的元素，如鎢與鈷之類，現已證實並不很稀少，這一名稱起於以前，故仍沿用。

超過 5, 通常且超過 7. 其中最重者, 且為已知質中的最密者, 則為銱, osmium Os (密度: 22.4).

各種重金屬間, 尤以近於表的中部者, 在同一橫列內相鄰的元素間都容易察出其酷似點。 譬如錳(原子序數, 25)與位於其前的鉻及位於其後的鐵, 均頗酷似。

表之中部, 即第 8 行內, 同一列中鐵, 鈷, 鎳三種相鄰元素間最相酷似; 其下方的另外兩組過渡三元素組(transition triad)亦有同樣的情形。

3. 表的右方多是非金屬(non-metals), 包括占有右端一行的各種鈍氣。7A 行中的非金屬均是鹵素(halogens)⁽¹⁾。

任一縱行中, 由上而下察看, 則知非金屬的性質逐漸變為金屬的性質。 譬如氮與砷(5A 行中)都是範式的非金屬; 緊接於砷下的銻, 即有金屬的性質(例如, 它會與非金屬化合, 以成數種安定的鹽類); 其次的鉍則為範式的金屬。

144. 長週期與短週期。 週期表的承續各橫列, 通常均稱做週期(periods)或系列(series)。每一週期均以氫或鹼金屬始, 而以鈍氣終。試逐列通觀全表, 則得:

- 2 種元素的週期: H, He
- 8 種元素的週期: Li, Be, B, C, N, O, F, Ne
- 8 種元素的週期: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, A
- 18 種元素的週期: K, Ca, Sc, ... Se, Br, Kr
- 18 種元素的週期: Rb, Sr, Yt, ... Te, I, Xe
- 32 種元素的週期: Cs, Ba, 稀土金屬, ... Rn
- 6 種元素的不全週期, 以鈾終。

(1) [譯注] 'halogen'原義為'salt former',故舊譯'造鹽元素',案古義'天生白鹼,人造白鹽',譯作'鹵素',較為簡切。

凡此諸數($2 \times 2^2 = 8$; $2 \times 2^3 = 16$; $2 \times 3^2 = 18$; $2 \times 4^2 = 32$) § 167 中尚行說明。

145. 週期表之編法。 週期表係德國 Lothar Meyer (邁爾) 及俄國 Dmitri Mendeleev (門德雷耶夫) 各自創出(1869 年)。Mendeleev 氏表, 茲用迄今者, 如下頁所示。因其祇分 8 個縱行, 故 18 種元素之長週期, 祇可令其各排滿表中兩橫列而表示。試觀察 18 種元素之第一週期, 爲例, 始以氦始而以氮終。本表中的星號標示 Mendeleev 氏表到行位所發見的元素。

凡元素之性質每一長週期而排滿及末尾者, 均位於標有 A 字之縱行(屬)中。其較遲每一長週期之中部者, 則均位於標有 B 字之縱行(屬)中。於是可知, 鹼屬及鹼土金屬均在最近於左方之三個 A 屬(每種爲亞屬, sub-groups)內; 非金屬(及鹼錒與非金屬稍相似的可食屬)均在第三及以下各 A 屬內; 重金屬則均在 B 屬(每種爲副屬, sub-groups)內。

Mendeleev 氏表, 因其有歷史的意義, 以及因其每每張掛於教室的牆壁, 故足供研究。雖然, 18 種的表, 則於今日所知的各元素的物理性質, 化學性質, 以及其原子的內部結構, 更密切相關。並且, 重金屬與輕金屬, 非金屬, 分別更清楚。

146. 週期表的實益。 週期表於化學的研究上至有助益; 蓋因九十多種不同的元素, 不須一一講究其性質, 而集中少數幾種, 便得大略推知其餘各種所有的性質若何也。此表又有助於針對相偶點的注意, 爲其他方法所未曾察及者。

(1) 這不過是假定的名稱, 所以指出此等元素彼此的相關, 比了對於編爲主體的各元素, 更形密切。

表 沿用迄今的 Mendeleev 氏的方式

系 列	1		2		3		4		5		6		7		8A or 0		8B RO ₄ 過渡三元素組	
	屬 氧化物 : 氫化物 :	R ₂ O RH	RO RH ₂	R ₂ O ₃ RH ₃	RO ₂ RH ₄	R ₂ O ₅ RH ₅	RO ₃ RH ₂	RO ₂ RH ₄	R ₂ O ₇ RH	8A or 0 銦氣	8B RO ₄ 過渡三元素組							
1	H 1.008																	
2	Li 6.94	Be 9.02		B 10.82	C 12.01	N 14.01	O 16.000		F 19.00	*Ne 20.18								
3	Na 23.00	Mg 24.32		Al 26.97	Si 28.06	P 30.96	S 32.06		Cl 35.46	*Ar 39.94								
4	K 39.10	Ca 40.08		*Sc 45.10	Ti 47.90	V 50.95	Cr 52.01		Mn 54.92	Fe 55.85								
5	Rb 85.46	Sr 87.63		Y 88.92	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.95		*Rf 101.1	Ru 101.1								
6	Cs 132.91	Ba 137.36		Lu 174.10	Hf 178.6	Ta 180.88	W 183.82		*Re 186.31	Os 190.2								
7	Au 197.2	Hg 200.57		Pb 207.21	Bi 209.00	Po 209.00												

← 稀有金屬元素 { La Ce Pr Nd Pz Nd II Sa Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu }
 箭號標示後過渡元素(內電子
 殼已完滿者)所占的垂直列。

化學家及工程家，於化學的實用上，往往利用導自週期表的種種聯想。譬如，一種成功的合金得含鎳與鉻；但鎳之對於鈷，鐵；及鉻之對於鈦，錳（在週期表的同一橫列內者）與對於鈾（在同一縱行內者）的相似，暗示着可求得其他足以供用的種種合金。若干最有價值的發明，其源流頗有導自週期表的聯想者。

歷史方面，週期表的最有意趣的應用，乃在預測各元素發見以前的性質。譬如 Mendeleev 氏，於 1871 年刊行其分類時，元素銻（germanium）尙屬未知。爲使以下各元素得歸入其相當的屬中起見，特於週期表內留出空位，此即現今銻的所在。Mendeleev 氏曾放膽發表此未發見元素諸性質的豫報——謂其諸性質當爲介乎矽與錫之間者。十五年以後，德國化學家 Winkler（文克勒）氏發見銻，並證實此類豫報中最後所特指的事項。Mendeleev 氏對於鎔（gallium）及釷（scandium）二元素發見以前，亦曾預測其性質。

歷史方面，週期表又曾用於舉示有關元素的真原子量的種種聯想，在測定原子量所用的種種方法未經闡發盡善之時，亦曾一時通用。

147. 記憶瑣言。 初學者既習週期表的任一方式之後，應憑記憶所及，準備將其提要，於揭示各行各列的適當序數，應充分詳盡，以爲教學討論基本。整個的表無勞強記；但須記好那幾行（§ 143）表示鹼金屬，鹼土金屬，過渡三元素組，鈍氣以及鹵素。在數星期內須能於此諸行的每行中，位定開首三四種元素，其餘諸屬的每屬中，則至少位定開首兩種元素。

148. 週期性。 通觀週期表，可知原子序數始終逐一遞增。原子量亦是如此（但有四個例外，其中一個在稀土金屬間，即自一元

素到次一元素，依原子量的大小編列則失其本位⁽¹⁾。但多種其他性質，通觀全表，則非逐一遞增，乃係增至極大，再降至極小，復又

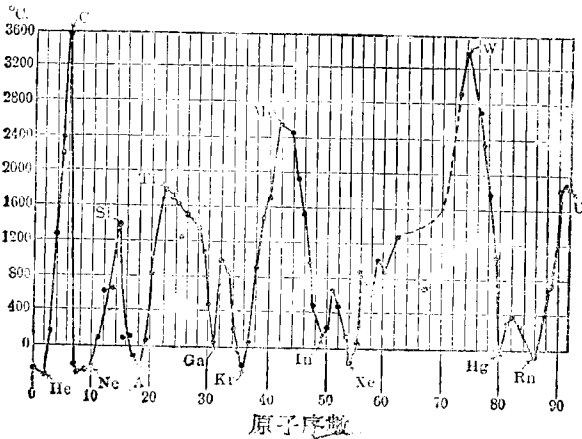


圖 58. 元素的熔點。

每一週期中的元素數

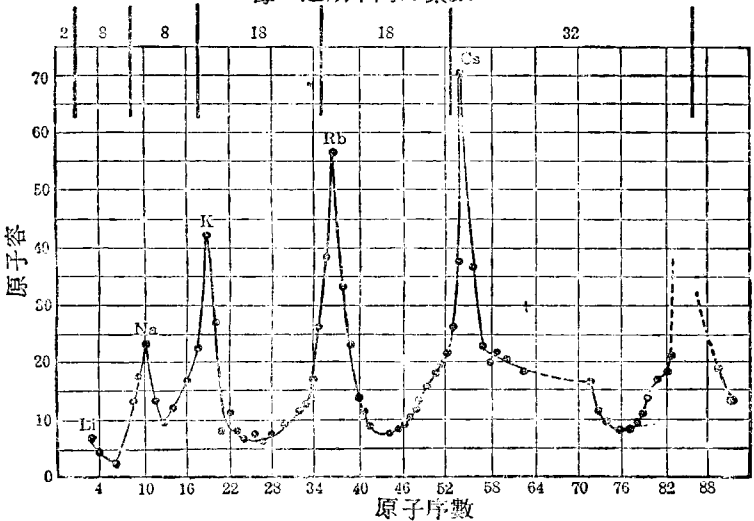


圖 59. 1 [克原子] 的容積 (根據密度的量度而計算者)。

(1) 【譯注】即 A 在 K 前，Co 在 Ni 前，Te 在 I 前，Th 在 Pa 前。參閱前面所載週期表，當會更明瞭。

上升。行爲凡屬如此的性質統稱做週期性(periodic property)。

熔點(melting point)是一好例(圖 58)。試觀察熔點在極小者都屬鈍氣(氬爲例外,因其熔點近於極小)。熔點在極大者都屬週期表第 4 行中的較輕金屬及 6B 行中的較重金屬。

另一週期性爲克-原子容(gram-atomic volume),意即固態元素 1 [克原子]⁽¹⁾的容積。將克-原子容比對原子序數而點繪,則如圖 59。通觀全表,又得察及不規則的升高與降落一通。再察此項圖解,則各承續的週期均非全是同長,又得很清楚的證據。

149. 價之爲週期性。我們試將氫化物(氫與其他元素的化合物)之式列舉數種。各行上端所標的數字,即係與氫化合的元素在週期表中的行次。

1	2	3	4	5	6	7	8
LiH	CaH ₂	B ₂ H ₆	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	無氫化物
NaH	SrH ₂		SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	
KH	BaH ₂		GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	

我們已習得 (§120) 一種元素的一個原子,於形成化合物時,所化合的或所取代的氫的原子數者,有時稱爲此元素之價(valence)。我們從週期表的左方看到右方,察知與氫化合的元素之價,從 1 遞增至 4,再遞降到 0。於是再看到週期表中的次一列,則復見同樣的情事。是以價爲週期性。

我們若論到元素,不單是會與氫化合,亦會與羥根化合(如 §120 所講),亦會與氧的原子化合(每個氧原子作爲與 2 氫原子等價),則於此等元素,我們所考得之價,大都同一。

週期表中每行上端的屬次,通常對於 0 到 4 各行的元素,均明指

(1) 元素 1 [克原子]是以其原子量作單位的[克]數。譬如 1 [克原子]的氯爲 35.5 [克]。

其最重要之價，且每爲其唯一之價。對於 5 到 7 各屬中大部元素，則明指其極大之價；但此等元素大都尙有其他種種之價，通常包括比其極大價少 2 及少 4 者。

元素的價數(valence number)，乃據泛定的法則，指定氧(過氧化物中者除外)爲 -2 之價，及指定氫(氫化金屬中者除外)爲 +1 之價者，所舉的皮相價(apparent valence)。於是一化合物中任何其他元素的價數，必須爲使此化合物的式中各價數之和，得成零者。譬如，硫在硫酸(H_2SO_4)中的價數爲 +6。於是此式中各價數之和爲 $2 \times (+1) + (+6) + 4 \times (-2)$ ，即，0。第 186 頁週期表下端是明示各元素的最重要價數的標尺。試再通觀全尺，則又察及不規則的升高與降落一通。是以價數亦是週期性。

150. 週期律。在數學上，甲量，隨乙量的連續增大，而規整地遞增再遞減者，則稱爲乙量的週期函數(periodic function)。這就是上面所講的性質所以稱做週期性。以及所舉的表所以稱做週期表的由來。於是，粗率地講，各元素的性質都是其原子序數的週期函數。這是週期律(Periodic Law)的一種說法。

但我們現今所論的週期，都不像數學函數的週期一樣是等長者。所以週期律，照前面所舉較一定的方式來陳述，或當較佳，即：元素循原子序數遞增的順序而編列時，則性質相似的各元素，在 2 種，8 種，18 種，或 32 種元素的種種間隔現出。

習 題

1. 何謂週期性？試名舉三種。
2. 週期表的每一承續週期中有若干元素？
3. 試指出金屬與非金屬間的物理性質上若干重要的區別。

4. 那幾種元素，據其在週期表中的位置，得期其所成的化合物與鉍 (Rb) 的化合物最近似？
5. 試據硫的密度 (2.07)，計算此元素 1 [克原子] 的容積。試將此值點定於圖 59 中。
6. 細察 58, 59 兩圖，當會明示數種處所是其性質未經量度者的所在。試豫言元素 87 的熔點，設若求出其值，約為若干。
7. 試用原子序數以表示週期律。
8. 價的意義若何？試明辨其與價數的區別。
9. 試據週期表所暗示的種種相似點，對於銻，碘，銻，銀，氫的各種氫化物指出其式，可期其若何？
10. 試據週期表，決定那幾種元素可期其與鎵 (V) 相關最密切。
11. 上端為砷的row中，那幾種元素對於主屬，那幾種對於副屬？
12. 元素 85 與 87 所隸的元素族，各給以若何的名稱？
13. 試定出週期表中，從一元素到次一元素，其原子量稍有出入的所在四點中至少兩點。
14. 試定出地殼上最豐的元素 (§ 21)，孰為偶原子序數，孰為奇原子序數。
15. 週期表下端的圖解中對於元素釷標出若何幾種價數？
16. 關於各元素的週期編列，要精密說述，則下列各名詞均應有一定的意義：

金屬	原子序數
週期	元素之屬或族
長週期	週期性
三元素組	週期律
克-原可容	鈍氣

試作短文以解釋或界說此等名詞。

17. 試據週期表中銻的位次以定其價。
18. 那幾種元素是 Mendeleev 氏在其發見以前所曾親行豫言及詳加敘述者？
19. 設有與銻很相似的新元素發見，則應將其位於週期表中何處？
20. 電爐均常用鎢電阻線繞成。試查察週期表以決定那幾種元素堪以試作銻的替代品。
21. 試分求氮在 HNO_3 中，磷在 H_3PO_4 中，錳在 $KMnO_4$ (假定錳的價為 +1) 中的價數。

22. 設鉀的價數為 $+1$ ，則氫化鈉(NaH)中的氫，及過氧化鈉中的各個氧原子，其價數必須若何？

23. 離子中價數之和 (§ 170) 是此離子上的電荷。N 在 NH_4^+ 中，S 在 SO_4^{2-} 中，Mn 在 MnO_4^- 中，其價數各若何？

參 考 書 籍

“Periodic Classification of Elements” (元素的週期分類法)，*J. Chem. Education*, 16, 355(1939).

拾貳

電子與輻射能

151. 正電與負電。 琥珀，蠟，及若干種其他質料，若將其強行摩擦時，即會有吸引輕物的本領，這是古代希臘人已察及的事。亦是原始紀錄的電的現象的觀察。任何兩種質料，如果都是電的不導體，或均用不導體與地球絕緣，則將其放在一起摩擦，便得起電。

1733年，發見電有截然不同的兩種，即現今稱為正電及負電者。這不過是泛定的名稱，所以指示兩種的電，若以等量存在於任何物體時，則實際上會互相掩蔽或互相抵銷，而使物體在電的方面成為中性。即用其他意義相反的字另定其名稱，亦無不可。

兩種質料互相摩擦時，二者之一獲得陽性電荷，則他一一便獲得陰性電荷。異號的電荷會互相吸引，同號的電荷會互相推拒。兩種導體帶有的電荷，量相等而性相反者，若使其相觸時，則此二物體在電的方面，都成中性。

152. 電經稀薄氣體的放電。 空氣，在尋常的壓力下，是很不良的導體；但將其壓力減低至汞柱的數(毫米)，或竟不及1(毫米)時，即好算是的導體。

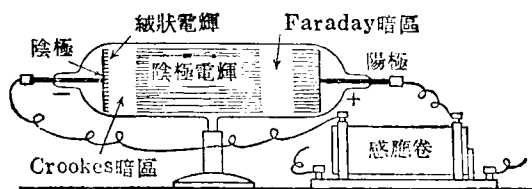


圖 60. 電經稀薄氣體的放電。

這可用圖 60 中所示的真空放電管來證示。將電池組或感應卷的兩端鈕與這樣的管聯接，即有放電的現象發生。管內稀薄空氣鄰近於負端鈕或負電極(陰極)的部分，即因此而發光輝。其壓力如更行減低，則‘陰極電輝’(cathode glow)更從陰極擴展愈遠，最後，在百分之幾(毫米)的壓力下，便會滿及全管。這些事實在百餘年前(1836 年)已因 Faraday (法拉第)氏而為大衆所熟知。

另一英國物理學者，Sir William Crookes (克魯克斯)氏(1879 年)，明示電的放電，概從陰極且循直線而正常地發生，但藉置於管外的磁鐵或荷電的板片，得使其偏轉。

後來證明這項出自陰極的放電，乃係陰性電荷的質點流所成，這種質點易會貫穿金屬的薄片，因而可使通過鉛箔所製的窗，而進入管外的空氣。於是它會穿過尋常壓力下的空氣數(毫米)，甚至數(釐米)。這項觀察似乎明指陰性電荷的質點，小至可經行原子之間，或原子之內，其速率並無多大損失。這些質點後即被稱為電子(electron)。

153. Millikan 氏實驗。 獨個電子的電荷，美國的物理學者 Robert Millikan (密利根)氏，首先於 1909 年作準確的量度。他設法使渺小的油滴帶微渺的電荷。成功後，再量度其在重力與電荷相反的兩金屬板所施電力的合併作用下，經過空氣的上升率，及下降率。

獨個油滴所帶的電荷，於是即得算出。求得其值常為一定最小電荷(即採為一個電子的電荷者)的小整數倍。結果成為非常小的電量。設有兩金屬板相隔 1 (釐米)，倘要在其間創出高達 1 (達因)的推斥力，則每塊板上，必需積聚二十萬萬個以上的電子；而 1 (達因)的力，直難比得上一張郵票的重量的五十分之一呢！

電子的電荷既經測定，則計算其質量便非難事。蓋因電荷對於質量之比，藉觀察種種電子流經過電場及磁場時的偏轉，已準確測定也。結果在種種低速度的電子，其質量約為最輕的已知質點氫原子的質量之 $\frac{1}{1840}$ ！質量小至如此，故與參與化學變化的各原子的質量比較，多略而不計。電子帶有電荷乃其最重要的特徵。

因為電子上的電荷是所曾察及的最小電荷，故假定其為不可分者。於是得謂電子是顯然不可分的，殆無質量的，負電型點。電子的組成負電，好比各個顯然不可分的原子組或尋常的物質一樣。

154. 輻射能。 平常的可見光線，與‘不可見光線’（紅外線及紫外線），以及無線電波，X-射線，γ-射線等，都是形式不同的輻射能（radiant energy）。輻射能雖各循其道而產生，及其所生的效應亦略有不同，但至少有三點相像：

1. 它們在真空中，全以同一速率（每〔秒〕 3×10^{10} 〔釐米〕，或約 186,000〔哩〕）而發射。

2. 它們都循直線而發射，惟從甲介質進入乙介質時，則通常都被折射。

3. 它們並不帶電荷；所以兩輻射能在空間中可以彼此貼近或交叉而經過，不受電的吸引或推拒而有所偏轉。

4. 輻射能柱在其經路上的各點造或電力。這項電力具有交變的特性，即先遞增至一定值，再行遞減，且逆變其方向，每〔秒〕鐘有許多次。輻射能的頻率（frequency）是每〔秒〕循環的次數（週數），亦即，每〔秒〕鐘內在任何定點的電力到達極大正值或極大負值的次數。設輻射能柱內所有的能以同一頻率而發射，則其輻射能謂為單色的（monochromatic）。

在任何一定時刻，沿輻射能柱的經路某數點（圖 61 的 a, b, c ）上，

電力已循一個方向適達極大；在此數點間中途的其他的各點(d,e)上,則循相反方向適達極大。在任何一定時刻,電力循一定方向達於極大所達兩點(在一定介質內)間的距離 ab , 稱做輻射能的波長(wavelength)。波長一部分視輻射能所經介質的本性而異,而頻率則全藉能的發射體一次決定。波長乘以頻率即得光在指定介質內的速率。

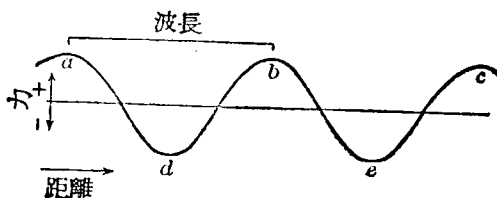


圖 61.

輻射能往往視為成波動而前進。這些波動都是電力的波動,而非質點的振動。是以假定有以太(ether)存在以傳遞波動,全非必要。我們祇須這樣想:不論那裏有輻射能放出,便是交變性的種種電力的來源,此電力,即因此而以光的速率,成愈變愈大的球形,向外擴展於空間(據吾人所知,或為一無所有的空間)。

155. 輻射能的型式。圖 62 表示輻射能的各種主要型式每種

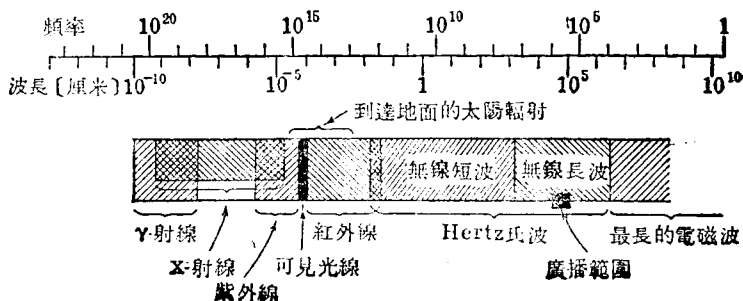


圖 62. 輻射能的型式。

的波長及頻率二者的範圍。試觀察平常的可見光線，其種種頻率或種種波長，祇占很狹的帶條。頻率的這一範圍，假如大略相當於鋼琴上的獨組八音度 (octave)⁽¹⁾，則從最長的無錄波到最短的 γ -射線，其頻率的整個範圍，比了 60 組八音度還要長！

156. 光譜。 白光柱通過稜鏡時，則呈虹樣的色帶，稱做光譜 (spectrum, 多數則為 spectra)。若使這樣的連續光譜 (continuous spectrum) 的任何部分，通過第二個稜鏡，則不再分開，其色亦不變動。

如果通過稜鏡的光，不是白光而是有色光時，則通常分成一組色彩不同的線條或光帶。如果使這些線帶混和，則再生原色。這樣的有色線帶組，因為失去了若干種白光的頻率，故組成不連續光譜 (discontinuous spectrum)。

各種不同的元素，往往得藉其不連續光譜的特性辨認出來；將各種的元素就燄中或電弧中加熱，或將其置於放電的經路上，以使其發光時，即得光譜。考查光譜所用的儀器，稱做分光鏡 (spectroscope)，其簡單的式樣如圖 63 所示。來自火燄 F 的光通過狹縫 S ，再過裝在準直儀管 (collimator tube) C 內的透鏡組，以使光線平行。其次，光柱通過厚玻璃所製的稜鏡 P 。光柱即於此被折射或屈折；但進行組成有色光柱之光，其種類不同，被屈折的程度亦不同，故循不同的方向由稜鏡射出。

若於燄中導入氯化鈉少許，然後將望遠鏡 T ，以稜鏡為心自左向右轉動，即可看到鉛直的黃線⁽²⁾ (其實是狹縫 S 的放大像)。這線是由鈉而來。鈉的存在雖小至 1 (毫克) 的百萬分之一，仍得察及。

(1) 音樂上的八音度，即音的頻率循以倍加的範圍。

(2) 良好的儀器會將其分為很密接的二線

分光鏡的第三管，乃用以投射分度尺的像者，藉以鑑別所得譜線。

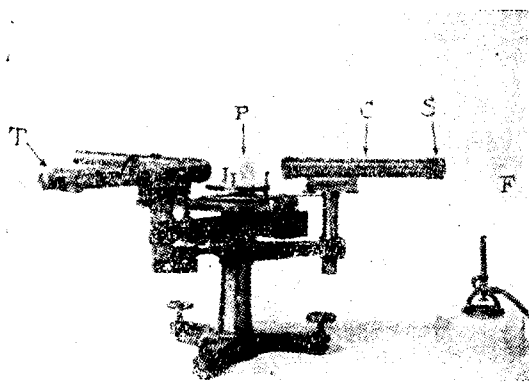


圖 63. 分光鏡。

多種元素的光譜都非常複雜。碳(殆或任何重金屬)端間電弧的可見光譜中，得察及一羣明晰的線條；尚有許多在不可見的紫外區域與紅外區域者，用光電管，或記錄於照相底片上，便易於檢出。

157. 光電效應。德國物理學家 Hertz (赫芝) 氏在施行種種實驗(1887年)以達無線電波的發見中，他曾察及兩個帶電荷的金屬導體，若使相隔短距空隙時，如有光照於其上，則電花便會很容易地越過空隙。據種種研究，得證明這項奇異現象，乃由於磨光的金屬，祇要有頻率充分高的光照於其上，便會發射負電一事而然。已使帶陰電荷於前的金屬會完全失去其電荷；未帶電荷，或電的方面呈中性的金屬亦會失去陰電，如果並將其絕緣，則會留存些微的正電荷。可是，帶陽電荷頗強的金屬，均並不因光的作用而放電。

金屬受光的影響失去陰電，實即失去電子。若干種金屬，尤其是鹼金屬(Li, Na, K, Rb, Cs)，縱使受到頻率較低的光的影響，即會失去電子(K, Rb, Cs 的場合，可見光即行)。重金屬(例如，鋅及鐵)則不若鹼金屬的易於失去電子。故必須照以頻率較高於可見光的

光(即照以紫外光),然後纔會有電子的發射。

光使金屬發射電子時的作用,稱做光電效應(photoelectric effect)。光電管(photoelectric cell, 俗稱‘電眼’ electric eyes)即利用此效應。光電管具有銫或某種其他質料所製的表面,受可見光即起敏感(圖 64),有聲影片即賴此以成功。還有別種式樣的光

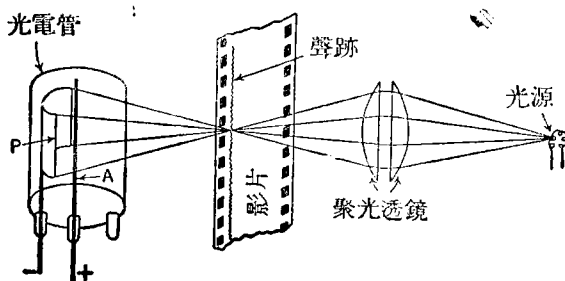


圖 64. 有聲影片與光電管。

電管,祇適應於紫外輻射或紅外輻射,亦即,祇適應於肉眼所不能感及的波長。十字路口車輛往來的自動記數;盜賊闖入不可見的紫外或紅外光柱時自發的警報;日落日出時燈光自動開關的光電管制;以及門戶因人走近的自動開啓;等等,凡此,均有光電管的應用,頗饒奇趣。夜間偵察飛行的陸軍機,所帶照相機附有光電管,在一萬萬燭光的照明彈的照度達極大的霎那,會使照相機的光開關(shutter)自動開啓。

祇有金屬,受可見光或紫外光所照射時,會發射電子。非金屬,則除非露於 X-射線,亦即,除非露於頻率較紫外光者更高的輻射能,不會發射電子。

158. 受熱金屬的失去電子。金屬受熱時亦會失去電子。這項事實已利用於無線電接收及發送裝置的真空管。每一這樣的管

中，至少有三個分離的金屬電極，如圖 65 所解示。

F 爲金屬燈絲 (filament)，用電流使熱至會自由發射電子所需的溫度。電子從燈絲一個接一個地逃出，其速率視其溫度及製成燈絲所用的質料而定。其過程與分子的從蒸發液面逸出頗和類似 (§ 131)。 P 爲帶陽電荷的板極 (plate)，通常採繞於燈絲四周的圓筒形。因爲板極的電荷與電子者相反，故電子被吸引而向板極，速率愈進愈大。板極與燈絲之間，張有網狀電極，即柵極 (grid)， G 。柵極通常帶陰電荷。如果柵極上的陰電荷之大，足將燈絲所射出的電子強行推拒，則電子便不能到達板極。

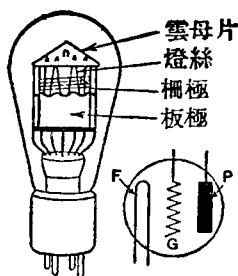


圖 65. 簡單的‘三極’ (triode) 管。燈絲外繞有螺旋狀柵極，柵極外圍有板極。

無錄電機，藉其天線 (antenna 或 ‘aerial’) 所接收的無錄電信號，引起微弱電流於天線中，即傳達於柵極；遂致其荷量漲落，而陰性交替地多少，每〔秒〕達數千次或數百萬次⁽¹⁾。因而從燈絲向屏極的電子流，亦隨被減阻，再讓通過，每〔秒〕達數千次或數百萬次。天線上所接收的無錄電信號，便如此控制頗大的電流 (在真空管中成電子流者)。這樣的真空管數隻連接使用，則天線中因外來的無錄電信號而發生的微弱電流得逐步增大，至足以運用揚聲器。

一切金屬及多種化合物 (實際上甚至非金屬) 受強熱時均會發射電子；而鹼金屬 (Li, Na, K, Rb, Cs) 在中庸的溫度即會自由發射電子。這些便是受光的影響最易發射電子的金屬。

159. 電子柱的種種應用。 從任何來源射出的諸電子，如果令

(1) 頻率，即每秒倍行反復的次數爲其〔仟週〕(kilocycle) 數的 1000 倍。

其循平行的途徑，以幾近同一的速度運動，則會有光柱的性質的一部分，且得令其具有一定的波長！若使定速度的電子柱通過含有氣樣的長管，則電子因與氣體的分子碰撞而稍被散射。但其散射並非全屬無方。這可藉事實作明白地顯示，即，讓其投射於照相底片，再將底片顯像時，則所紀錄的，乃為一串的同心環，而非雜亂的污斑。

根據環與環間的距離，可能推知用以散射電子的分子，組成所自的原子間的距離。譬如，業經據以測定者，有：有機化合物中單鍵鏈合的碳原子間‘心至心’距離為 $1.54 \text{ \AA}^{(1)}$ 。雙鍵鏈合的碳原子間者，為 1.34 \AA 。苯環 (§ 470) 中碳原子間者約為 1.39 \AA 。許多種分子中原子間的心至心距離，亦已求得類似的數據。類此的結果，於測定多種不同型式的分子中原子結合的情狀上，因而於解釋所論化合物的若干光學性質電學性質的方面，都極有價值。

1932 年所闡明的 **電子顯微鏡** (electron microscope), 乃

利用電子柱通過磁場時的被折射，亦猶平常的光線通過透鏡或稜鏡時的被折射一樣。這兩種儀器間的類同點如圖 66 所示；但電子顯微鏡還有種種複雜的特點，如加熱的陰極用作電子的來源者，磁性容電器用以聚焦電子柱於標本上者，投射透鏡用以將像再度放大以產生副像於熒光檢視板上，或照像於照相底片上者之類，此處

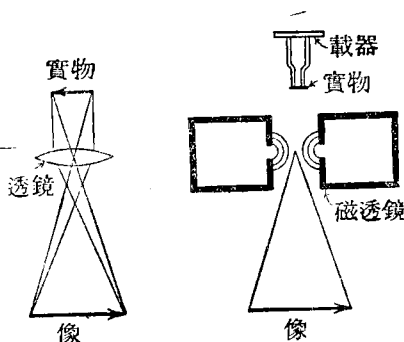


圖 66. 電子顯微鏡與簡單的光學顯微鏡的比較。

(1) 此處量度上所用單位為[埃斯特稜]單位(\AA ström Unit), 簡寫為 \AA , $1 \text{ \AA} = 10.8^{-8}$ [釐米].

均未圖示。

放大率高的顯微鏡，利用平常的可見光者，會得 1,400 倍的放大。使用了電子顯微鏡，則最便利的放大範圍，會從 4,000 倍到 10,000 倍。而且所生的像都很鮮明，所以利用照相的再行放大，以得大至 30,000 倍的直徑者亦非難事。這種儀器的好處，不止是卓異的放大，而且視場之深(depth of field)亦超出乎尋常，多的約可深至 0.01 [毫米]，尋常顯微鏡的高效放大，與此相比，所達祇及此值的二十分之一的光景。用電子顯微鏡的放大度，得因變更經過磁場的電流而變更。

使用電子顯微鏡上的種種困難，多由顯微的視場太小而來。種種習見的東西，多易呈不習見的形式，以至觀測者，藉色彩上的差異，或藉實物在尋常顯微鏡中的偏極光下考查所得的效應，得不到幫助。各種標本的截片，要使薄至電子柱足以貫穿，需要特種技巧纔能辦到。在若干實例中，使用透明的受範物 'Formvar'⁽¹⁾ 製成標本的副本。然後用電子顯微鏡來考查此副本。

160, 產生 X-射線法。圖 67 顯示美國物理學家 Coolidge (庫利治) 氏所設計的現代 X-射線管的主要特點。管的右方是帶陰電荷的金屬板(陰極)，藉電流的通過聯結於兩端鈕 A, B 的鎢線卷而加熱者。陰極在如此所得的高溫度即發射電子。電子被陰極上的陰電荷所推拒，而為帶陽電荷的靶(尋常是厚重的鎢塊)所吸引。是以電子隨其向靶的運動，而速率上遞增，因而動能上亦遞增。要獲得速率很高的電子，則於其電極上必須施以高電勢——100,000 [伏特]或以上。

(1) 【譯注】'Formvar' 乃一種聚乙炔甲醯(polyvinyl formaldehyde)受範物的商用名稱。

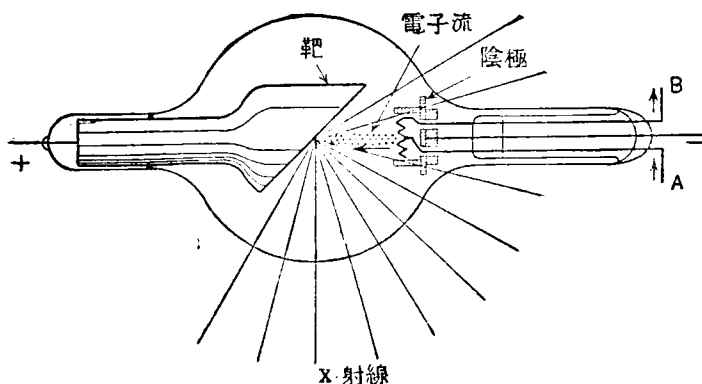


圖 67. Coolidge X-射線管。

這些‘拋射電子’ (projectile electron) 的速率，在射擊靶上時見減低。如是所失的能，一部分移轉於製靶所用的原子，而採所謂熱的亂動方式。靶在此時成爲白熱！還有一部分的能量，靶原子從拋射電子所受得者，則成輻射能(包括 X-射線)而再發射。

任何一種的靶所發射的 X-射線，其頻率都大不相同，但從晶體的各原子層使其反射，得將不同的各 X-射線頻率分離出來，其理與平常可見光的各頻率，在其經過分光鏡 (§ 156) 中的稜鏡的被分離，頗屬相同。是以各頻率得成線條而紀錄於照相底片上，這就是製靶所用元素的 X-射線譜 (X-ray spectrum)。

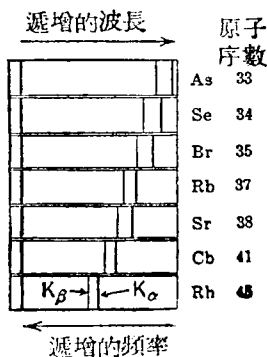


圖 68. X-射線譜。元素所發射的多種中的每種，頻率成爲分離的線條而紀錄於照相底片上。對應於每一種元素的各最高頻率的兩線條標作 K_{α} 與 K_{β} ；但二者之中，事實上每種均是雙線，與兩種幾近同一頻率對應者。

161. Moseley 氏定律。 從週期表中任何一種元素到其次一元素時，其 X-射線

譜所有的線條均循頻率較高的方向而移動。如是，將各元素照着頻率遞增的順序（對於其 X-射線譜中任何一種的線）來編列，則所得者為其列於週期表中所應循的順序。照此情形，我們對於所有元素得編成一定的系列，並對於各元素，編成一定的原子序數。

1913 年，英國青年物理學家，Henry G.J. Moseley (摩斯利)⁽¹⁾ 氏，首先照上述情形對於各元素編成一定的原子序數。並且，他求出其頻率的平方根（其 X-射線譜中任何一種線條者）是幾與其原子序數成正比。這有時就稱做 Moseley 氏定律。

據 Moseley 氏定律告知吾人：週期表中，從任一元素至其次一元素，其 X-射線譜中任何擇定的線條所具頻率的平方根上，均有一定的（始屬定常的）增量（圖 69）。所以我們從任一元素看到其次一

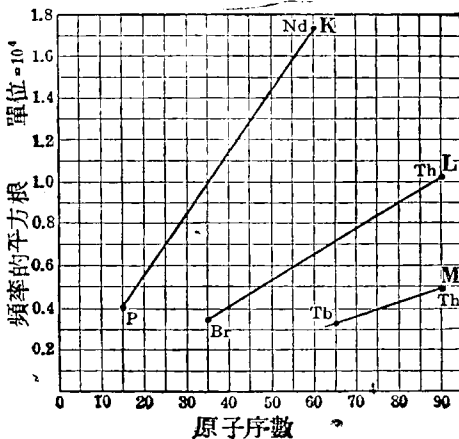


圖 69. Moseley 氏定律。標明 K 的曲線表示從磷到鈾的諸元素中各元素的 K_{α} 線（換言之，最高頻率的線）的頻率的平方根。此外兩曲線表示數種元素的 L_{α} 線及 M_{α} 線的頻率的平方根。

已知元素時，如果在頻率的平方根上，曾遇有二倍於所期的增量，便得斷定有一未知元素介在其間。Moseley 氏循此道理，第一次

(1) 當時 Moseley 氏年僅 26 歲，氏於 1915 年八月，因進擊土耳其防線戰死於 Gallipoli。

即能說出在週期表的兩端極限間有若干種元素仍待發見。鈾以上，當然，還有其他元素得於來日發見(見 § 182)。

162. X-射線之於工業。 X-射線自於 1896 年發見以後，已成為重要的工具，不單在醫學的診斷及治療上，即在多種工業上亦是如此。

1. 礦物的粉末或粉末的混合物，X 射線柱通過其中時，所生成的花樣，以及紀錄於照相底片上者(圖 121)，加以研究，則礦物的粉末每易得據以鑑定，粉末的混合物亦得粗行分析。

2. 種種用 X-射線的研究，已證得棉，麻，及其他顯然無定形的纖維，甚至牽伸的羊毛，蠶絲，及橡膠，實均有結晶的結構，所具的原子，配列及間隔，均井然有序。根據這項聯想，故縷紘(rayon)及其他合成纖維，於其正行凝析時，藉所施的張力，均得增大其結構的規整性，增大其強度。

3. 白明膠的品質，及玻璃的均勻性，均得藉其成品的 X-射線檢察而加以管制。

4. 在很高的電壓所發生的 X-射線，均能貫穿數[吋]厚的固態金屬，以洩露其隱藏的弱點。如是鐵軌，機件，匣車，裝甲板等的構造所需的材料，得保證健全。

5. X-射線於測定多種金屬及合金的製造所需的適當方法上，均屬重要。製造者得能據以確定所有一種合金樣是否均屬定常的性質。又得據以測定冷作及退火或反覆應力在各金屬的內部結構上的效應。

6. 若干種合金的磁性特徵均視其各原子彼此相關的配置而定。用 X-射線的考查會顯示意想的結構所趨近的程度。

7. X-射線考查，於測定液體內各原子的配置上，亦有助益，種種

潤滑劑及清潔劑得據此而逐改進。

習 題

1. 在若何的狀況下空氣會導電?
2. 電經各種薄氣體而放電時,則放電從以發生的電極上,其電荷的符號若何? 這一電極應給以若何的名稱?
3. 放電管中的電子流如何得使偏轉或屈折?
4. Millikan 氏實驗關於電子會證明何事?
5. 輻射能的意義若何? 輻射能柱何時得謂為單色的?
6. 試解釋單色輻射能柱的頻率是何意義。其波長的意義若何?
7. 紅外輻射,可見光,紫外輻射,就頻率來比較則如何?
8. 試舉光電管的若干種有用的應用。
9. 何事會引起電子從無線電機上真空管的燈絲來發射,以及如何來管制經真空管的電子流?
10. 絕緣的金屬板用毛皮或絲絨來活潑地摩擦時,則板會帶電荷,汝以為此電荷是陽性還是陰性,且係何故?
11. 光譜是什麼? 可見光譜的各種率怎樣得使分離?
12. 試明辨連續光譜與不連續光譜的區別?
13. 分光鏡的主要部分若何? 試解釋各部分的用途。
14. 藉分光鏡所考查的各種不同的頻率何以成線條而現出?
15. 試解釋何以知道週期表的現在兩極限內還有若干種元素未發見?
16. X-射綫管上那一電極會發射電子? 這些電子射擊於靶上時所具的速度若何測定?
17. 試解釋 X-射綫管內的電子射擊於靶時,其能變做什麼。射出的種種 X-射綫的頻率若何測定?
18. 試解釋 X-射綫柱的各種不同頻率如何得使分離。

參 考 書 籍

- Burton and Kohl, *The Electron Microscope* (電子顯微鏡), Reinhold Publishing Company, 1942.
- "X-ray Tubes for Spectroscopy" (光譜學所用的各種 X-射綫管) *Chem & Met. Eng.*, 42, 168(1935).

- “Chemicals in Fluorescent Lamps”(發光燈中的化學藥品), *Chem. & Met. Eng.*, **48**, 80 (1941年, 八月號).
- “The Electron Microscope”(電子顯微鏡), *Ind. Eng. Chem.* **34**, 1419(1942), *J. Chem. Education*, **18**, 236(1941), *Chem. Eng. News*, **19**, 438(1941); *Sci. American*, **164**, 155 (1941).

拾叁

原子內幕

163. 原子之如太陽系。 我們已察及：金屬露於輻射能時或受強熱時，易會發射電子。縱使是非金屬，若露於 X-射線，或熱至很高的溫度，亦會發射電子。所以可斷言凡屬原子均含電子，用適當的方略，均得除去或移轉於別種原子。

可是，原子若含有電子(單位陰電荷)，則必含有等數的單位陽電荷，因為一切質料正常在電的方面都是中性也。是以許多物理學

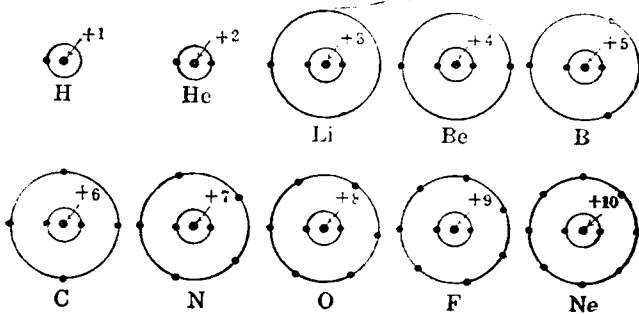


圖 70. 開首數種元素的原子結構。 試觀察週期表中從任一元素至其次一元素，其核上的陽電荷及繞核的電子數均各增一個。

家(1913 年左右)把原子當作小型太陽系看待，以為有幾分相像。曾假定每個原子的中心是陽電荷的核(nucleus, 多數是 nuclei)，比了整個原子常是極小。電子循圓形或橢圓形軌道，繞此核而轉動，具充分的速率，以阻其受陽性核電荷的吸引而被曳入核中。因電子的質量幾可略而不計，故原子的質量大部認為集於核中。

根據數種不同的實驗已洩露另一細情，即；任一原子的核上的陽

電荷數，及繞此核轉動的原子數，均藉此元素的原子序數以舉示。我們通觀週期表，從氫看到鈾，每前進一步，即添加 1 單位陽電荷（及添加若干質量）於其核，又添加 1 個電子於其電子總數（圖 70）。

譬如從碳（原子序數 6）的原子到氮（原子序數 7）的原子，其核上的電荷及其電子數二者均從 6 增至 7；且其質量，依據我們所據以論究的每種元素的同位元素，亦從 12 或 13（碳的）增至 14 或 15（氮的）。

原子除去了所有的電子，則應盡剩原子核，核上具有原子原有質量的大部，僅其容積微形減小。有幾個曾經觀測認為具有非常密度的星球，其組成所自的物質，均假定因其電子在某種未明的情況下被剝奪而使成堅密者。1 [立方釐米]的這樣質料得重至數[噸]。
(習題 1, 2.)

164. 同位元素的說明。每個原子的核或許是質子 (proton, 單位陽電荷與殆近單位質量⁽¹⁾的質點)與中子(neutron, 零電荷與近似單位質量的質點)所成。核內必有充足的質子，核上纔會有電荷，這乃藉元素的原子序數以舉示，且對於此元素所有的同位元素均相同者。這些質子會有一定的質量；所以必須有充足的中子存在，纔好說明核的其餘質量（因為繞核的電子的質量，幾可略而不計，故核的質量殆近於整個原子者）。

例如，氯（原子序數 17）的兩種同位元素，其質量一為 35，一為 37，故通常用 $^{35}_{17}\text{Cl}$ 及 $^{37}_{17}\text{Cl}$ 代表。試察這樣的符號，其左上方的數字標示原子序數及核電荷(nuclear charge)，左下方者標示同位元素質量(isotopic mass)。我們爲了要說明核電荷之爲 17（又爲了要說明質量的 17 單位），故假定氯的每種同位元素，其核中均含

(1) 以氫的最豐富的同位元素爲 1 單位重的標度。

有 17 個質子，連同足額的中子以構成其餘的質量。是以 ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ 的核許是 17 個質子與 18 個中子所成， ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ 的核，許是 17 個質子與 20 個中子所成。

氫(protium)的原子(${}^1_1\text{H}$)，即氫的最輕的及最普通的同位元素，其核有獨個質子。繞這個核轉動的是獨個電子。這個電子若被除去，則僅剩‘陽電荷的氫核’。這個質點(一個質子)用符號 H^+ ，偶或亦用 p (在玩索核的結構時)代表。因為每個原子的核，比之於整個原子是很小，故質子或氫核，在大小上與尋常的原子比較，顯然必是小至可略而不計。

(習題 3, 4.)

165. 週期性的說明。 現在我們再來說明各種週期性：

1. 因為原子所施於其鄰近各原子上的電力或電磁力，故有種種理由足以相信原子會感應其鄰近各原子，或與之起化學的結合。

2. 任何一個原子上最外層的各電子，顯然都是趨向於鄰近各原子最密切者，因而施加最強的力於鄰近各原子上。

3. 是以，我們通觀週期表，察知化學方面相似元素的反復再現，必是由於原子的最外部分上電子相似羣的反復再現而然。週期表中任一縱行內的各元素，其原子的外部幾常有同樣電子羣，或同樣的電子配列。

166. 電子軌道。 任何一種元素的各原子內，實際存有若何特殊的各電子羣，已由將此元素於氬中或電弧中熱至高溫度時所發射的光的特性，顯現出來。組成這種光的各種頻率得藉分光鏡(第 201 頁，圖 63)的稜鏡以行類分，且在所謂元素的可見光譜(visible spectrum)中，可以看到成爲分離的有色線帶；或可將其紀錄於照

相底片上，與表示紫外區域或紅外區域內各頻率的若干線條，人目所不能見者，連於一起。

我們以為導入於管內或電弧內的個別的原子，所獲得的能，即供每個原子內的電子，從近於其核的各軌道，移動一個或多個於離核較遠的各新軌道用者。物理學家表述此事，則謂此諸電子從其正常的或向來的各‘能準位’(energy levels)升入較高的各‘能準位’。

但移動的電子占有其新軌道祇霎那間事。差不多立即便回復或‘降落’於另一較近其核的軌道(經過一步或多步，再獲其原來的安定的軌道)。如此行動時，它即將能放出，或為輻射能——可見或不可見光的脈動(pulse)——而飛散於空間。

167, Bohr 氏理論。 1913年，丹麥物理學家 Bohr (波耳)氏曾假定：原子內的各電子得有若干固定軌道而無別種軌道。從一固定軌道經過或落入另一時，即放出定量的輻射能，這就是在元素的可見光譜中紀錄為定線者⁽¹⁾。

將對應於每種元素光譜中的許多線條的各頻率，列舉而比較，則關於每一型式的原子內各電子的羣集，已據此而獲得啓示。結果如第 186 頁或本書封底裏面所載的週期表中所示。表中與各元素連載的 *K, L, M*, 等字母，都是對於原子內承續的各電子羣泛定的名稱，最內的羣為 *K*，挨次向外而名以 *L, M*, 等。

再回到週期表，先注意除鈾與鈾外，沒有原子在其最外羣或最高能準位含過不止 8 個電子。換言之，電子羣的積成，總當不超過 8 個即有離核較遠的新羣開始。例如，從週期表的第二列來看：

(1) 如果所論電子是原子的外部的電子。則擾動的電子回復於其原來的軌道時，近於其核的電子的擾動，通常在其 X-射線譜中會成線條。

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
K 羣:	2	2	2	2	2	2	2	2
L 羣:	1	2	3	4	5	6	7	8
電子總數	—	—	—	—	—	—	—	—
(原子序數):	3	4	5	6	7	8	9	10

再，觀察從 K 羣起，向外，要完滿任何定羣所必需的電子數為 2 個，8 個，18 個，32 個。這顯然是週期表中完滿一列所以需要 2 種，8 種，18 種，或 32 種元素的理由。

(習題 ., 6.)

週期表中的過渡元素都是其電子的最外羣內方，至少有一個不完滿的電子羣者。後過渡元素都是祇有最外羣不完滿者。

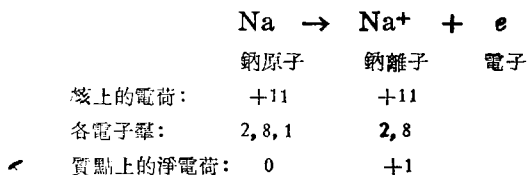
168. 波動力學。 Bohr 氏學說，現今已被原子結構的數學解釋，名曰波動力學 (wave mechanics) 者，所取代。波動力學，Bohr 氏本人亦曾助同闡發。仍將每一原子看作由電子所繞以轉動的質塊中心核所組成。仍使核上的電荷及電子數二者，均等於元素的原子序數。又將各電子分配於前據 Bohr 氏學說所認知的各本羣及副羣。

波動力學的新穎，概在電子不再視為質點，但為具有數學方程式所得控制的波動特性的東西。這些方程式不再限制電子於固定軌道，雖然任一電子在任一瞬間的最近真的 (probable) 地位，是在 Bohr 軌道的一軌道上，或在其居間的鄰位上。原子的內部結構，已因成為進步數學的分支，獲得精確，但已難於生動描寫。平常的語言所或可形容的‘質塊的陽電荷的東西，繞有脈動暈 (pulsating halo) 或陰電的各同心暈串者’，欲將其作出草圖或圖解，似屬不可能事。是以於以前將各電子作為繞固定軌道而轉動的質點所繪的通俗圖解上，絕少價值。

169. 各鈍氣都是鈍性的所以。各種鈍氣(週期表中 8A 行或 0 行)因均具有安定的 8 個電子的外羣(有時稱爲八數羣, octet), 故與其他元素不同。這種八數羣中的電子, 均循每雙電子中的一個與一個效應相抵之理相配偶。是以此八數羣所能施於其他原子上的總電力或總電磁力殆近於零。這是各鈍氣的原子所以不會與其他元素或彼此發生化學結合, 甚至不會成配偶的結合(如其他元素的結合成 H_2, O_2, N_2 , 等等)的道理。鈍氣的所以均難液化, 亦是這個道理。

170. 金屬原子易失電子。我們再來論究數種型式不同的金屬原子的結構, 照着週期表中所摘出者:

1. 試察任何一種鹼金屬(表中的 1A 行)的原子, 在其電子的最外羣, 與其陽電荷的核隔着一些距離, 祇有獨個電子。其核不會將此外位的電子很強地吸引, 因此易於失去(通常, 移轉於別種非金屬的原子):

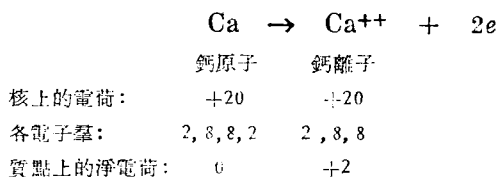


試察電的方面中性的原子如何失去電子(電的單位陰電荷)而成帶有 1 單位多餘陽電荷的質點。我們把這種質點稱做鈉離子, 並用符號 Na^+ 來表示。凡離子都是電的方面有電荷的原子或原子團, 亦幾近獨立分子用者。其性質與其衍生所自的未有電荷的原子者均頗不同, 是以將其作為代表各異的純質看待。

鈉離子因其電子的外羣有安定的八數羣, 故宛如鈍氣的原子。因此鈉離子以及其他鹼金屬的相似的離子(Li^+, K^+ 等等)所以異

於此等元素的未有電荷的原子者，乃在比較地安定及鈍性，以及有其他純質存在時，不呈獲得電子或失去電子的傾向。

2. 每種鹼土金屬(週期表中的 2A 行)的原子，在其原子的最外羣均有 2 個電子。這兩個電子均遠距其核，是以均易於失去(移轉於非金屬的原子)：



結果成兩個陽電荷的鈣離子， Ca^{++} 。這種離子因有如各鈍氣所特有的安定的外八數羣，故縱有活潑的非金屬存在時，亦不再呈失去電子的傾向。

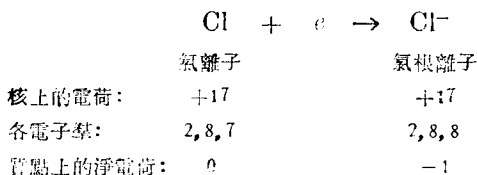
3. 在週期表的 3A 行(稀土金屬)及右方繼承的各行(重金屬)中，各金屬原子在其最外羣祇有 1 個或 2 個電子。是以這樣的元素往往最會形成一價或二價離子，如 Ag^+ 或 Cu^{++} 之類。有時得移去第三個電子，但亦很難。

要從原子移去 4 個電子(例如，形成 C^{++++} 或 Sn^{++++} 之類者)，通常需要的能，比了所得費用者還要多。所以，這些原子不形成此類離子，而藉共有電子的過程，變為與鄰近的原子鏈合，到第 20 章內(§ 259)再講。

陽電荷的離子均稱做陽離子或陰向離子(cation)。

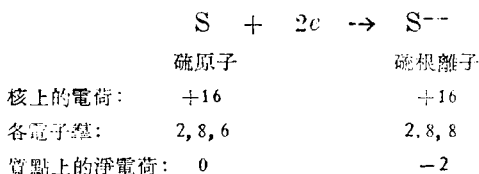
171. 勢在獲得電子的非金屬原子。各非金屬的原子，與金屬者截然相反，都屬勢在獲得額外的電子，以形成陰電荷的離子，即通常稱做陰離子或陽向離子(anion)者。

1. 氯為鹵素族(第7行)的一種,且為範型的非金屬,其原子有一7個電子的外羣。故從別種金屬獲得1個額外電子,而成氯根離子(chloride ion), Cl^- :



因為氯根離子, Cl^- , 具有如各鈍氣所特有的安定的電子外八數羣。故其本身比較地安定及鈍性(與未有電荷的氯原子(Cl)截然相反。氯原子在化學方面很是活潑)。

2. 硫(6A行)的原子,在其電子的最外羣有6個電子。它從別種金屬原子獲得2個電子,即可有安定的電子外八數羣,因而形成硫根離子(sulfide ion):



3. 5A行中各元素(氮,磷,等等)均於其最外羣含有5個電子。如果會多得3個電子,當可生成 N^{--} 等具有三倍陰電荷的陰離子。可是,此事難得發生,蓋因最後的一個電子需要不顧已存在的電子所施的強斥力而使獲得也。因而不如此,這類元素的原子,均傾向於經共有的各電子偶,與其他原子成為鏈合 (§ 259)。

總而言之,原子均傾向於獲得安定的電子外八數羣。要辦到此事,金屬原子可失去1個,2個,或(難得)3個電子,以形成陽離子。反之,非金屬原子可獲得1個,2個,或(難得)3個電子,以形成陰

離子。因為原子要獲得或失去不止 3 個電子似屬不可能事，故簡單的離子有 4 個或更多電荷者，均屬未知。

(習題 7-21.)

習 題

1. 鎂原子的核所帶的陽電荷有若干單位？繞此核的電子共若干？
2. 試解釋要將汞原子製成金原子必須若何處理。
3. 鎂的三種同位元素的原子質量 (§ 36) 為 24, 25, 26. 這三種原子在那幾點相同，那幾點相異？
4. 不安定元素的原子分解，則其核失去 α -質點 (二倍陽電荷的氦原子, He^{++})，餘下者是新元素的原子。它與其所由來的不安定元素比較，則應位於週期表中的何處？試比較原來的與新成的原子的重量。
5. 試查考週期表以決定承續各羣, K, L, M, N , 達於完滿的元素。
6. 第 8 屬的各金屬所具化學性質，與其前一屬 (I B) 的各金屬者，大相逕庭。試明示此二屬的各原子的內部結構亦大不同。
7. 原子的各電子羣終至均完滿時，則從其中心向外數計，其承續諸羣中各有若干電子？
8. 何為八數羣？那幾種元素在其電的方面中性的原子中有完滿的八數羣存在？
9. 試說明金屬成陽電荷離子及非金屬成陰電荷離子的事實。
10. $\text{H}, \text{H}^+, \text{Li}^{++}$ 各質點在那幾點相同，在那兩點相異？(此處所指兩種離子得藉電經稀薄氣體或蒸氣的放電而形成。)
11. 元素 85 的原子中，其承續的諸電子殼上可望各有幾個電子？
12. 亞鐵離子 (Fe^{++}) 的核電荷若何？假使此離子的電荷是由於其最外殼上電子的失去而然，則鐵原子的殼上各有若干電子？
13. 那一種的鈍氣元素並不具有電子的外八數羣？
14. 鋁離子 (Al^{+++}) 有像那一種鈍氣離子同樣的電子結構？這兩種質點在那幾點相異？
15. 溴根離子 (Br^-) 有像那一種鈍氣原子同樣的電子配列？這兩種質點在那幾點相異？
16. 試詳述電子方程式以明示硒 (Se) 的原子，如何因獲得電子，而得成完滿的電子外八數羣。

17. 試解釋如 C^{++++} 及 Sn^{++++} 之類的離子或許決不形成。
18. 鈉燃燒於氯氣中時，則成氯化鈉($NaCl$)。若何的離子組成此鹽？
19. 試記述電子方程式以明示氯化鈉中每種離子的如何形成。鈉原子所失去的電子變成什麼？
20. 鋅熱於硫蒸氣中時，則燃燒而成硫化鋅(ZnS)。此質中有若何的離子存在？試記述電子方程式以明示它們怎樣形成。
21. 鎂熱於氮中時，則成氮化鎂(Mg_3N_2)，是離子的化合物。試記述電子方程式以明示有若何的離子存在，以及它們怎樣從此二元素的未有電荷的原子形成。

參 考 書 籍

“Atomic Structure and Quantum Numbers” (原子結構與量子數)，*J. Chem. Education*, 15, 575 (1938); 18, 580 (1941).

拾肆

放射現象 核的轉變

尋常的化學轉變中，沒有一種元素會轉變為他種。但有數種很稀有的元素（其中首先發見的是鐳，且為最著名的例），其原子均不安定，能自行分解，生成別種元素的原子，其快慢我們無法變更亦無法控制。再加充分細小的快動的質點，與其原子的核碰撞時，有時會將其碎分，或與其結合。是以一種元素的原子得轉變為他種元素的原子！

172. 鐳的發見。這完全源於法國物理學家Becquerel(培克累爾)氏1896年的種種觀察。Becquerel氏發見一切鈾鹽會放出不可見的射線，照相乾片儘管用黑紙包裹，仍會受其影響。又察知每種鈾鹽所生的效應，與其所含鈾的百分率成正比。但曾察知一種鈾礦物，釷酸鉀鈾礦(Carnotite)，所具效應，遠大於據其含鈾量所得解釋者。Curie(居禮)氏及其夫人，據Becquerel氏的建議，致力研究此事是否由於微量的別種元素，發射射線比鈾的發射更為自由者存在而然。結果於1898年有鐳(radium)的發見。

鐳已證明為銻的密切相關者。現今我們將其置於週期表中適在銻的下方的位置。鐳為銀白色金屬(熔點為 700°C)，在空氣中會變暗鏽，作用於水則會使氫釋出。其揮發性鹽類，與銻鹽者相似，會在箴中呈標識的譜線。硫酸鐳及碳酸鐳，亦如對應的銻鹽，均不溶於水中。

可是，鐳的性質，在其他各點，均屬異乎尋常。一切鐳鹽及其本身均是放射性的(radioactive)。這就是指其會不絕發射能量，成爲熱，光，及種種不可見的輻射。此等輻射不單會貫穿薄的紙張，

其中有些且會通過厚的鉛塊。並會影響照相乾片，以及將空氣分子的一部分轉變成陽電荷的及陰電荷的離子，令其成爲電的導體。

173. 驗電器。鐳及其他多種放射元素(後來發見的)，其量雖少至1(毫克)的百萬分之一，亦得藉助於驗電器 (electroscope) 如圖 71 所示者，以行檢出。

這種儀器含有裝於金屬板的金葉，或精細的石英纖維。板得有電荷時，則金葉或纖維被推拒。板上的電荷在絕緣良好，周圍乾燥的鉛壁容器中，會保持數(小時)。如果將放射質料的樣品置於電離室的前方，則射出的射線經過鋁箔窗，而使室中的空氣化作離子。如是，空氣便成爲導體，而板上的電荷便漏入地中。根據所察得的金箔或纖維向板降落所據的率，得推知樣品所感應的電離強度，並及放射質料的重量。

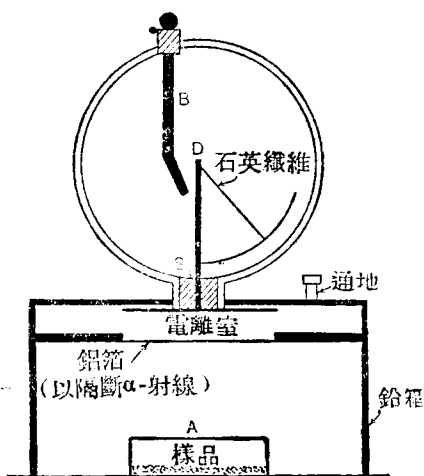


圖 71. 石英纖維驗電器。放射的樣品，必須不透過於電離室，否則室的四壁，經氣的蛻變而成放射的固體產物的沈積，便將永久變成放射性的。

174. 放射性。放射型的物質現今所知已近四十種，因其往往爲彼此的同位元素，故不能作爲各異的元素。不論所考究的放射質的本性若何，有數項事實常會察及：

1. 放射性的強度(intensity of radioactivity)——例如，將放

放射性樣品，移入驗電器的鄰近時，藉其放電所據的率而量度者——與所存在的放射元素的質量成正比，但與其化合物的狀態無關。醫生等購取治熱痛腫所用的鐳，無需計論其所得者為溴化物，硫酸鹽，或為未化合物的鐳。所計論者乃係所存在的鐳元素（游離的或化合物的均可）的量。

2. 放射性與其他化學現象不同，其強度，不因溫度上的變化而有所影響。鐳的試樣，不問其浸入液態空氣或受熱於爐中，均以一定不變之率將能發射。此一現象，雖已經吾人深加研習，而未發見有何方略得予以管制。

3. 放射性的強度，有時會很迅速地減弱；但就鐳而論，則連續放射多年亦不見有所減弱，顯然與能量不滅的原理相矛盾，因其謂：凡屬純質或純質的結合物，苟不從其他能源獲得能的供應，即不會有能連續放出而無窮期也。

放射性元素的這種行爲，與毫無收入的人們，年復一年，連續使用款項者，有些相像。他們須有預儲的本錢纔好如此度日。是以，現在了解這些元素，乃係富有預儲的能量（儲藏於各個原子內者）正在資以逐漸使用——本身徐徐消散，好比冬天的白熊。但亦正像如此資生的白熊一樣，其生命有一限度，所以每種放射性元素各有一定的生存壽期，例如，定量的鐳約在 1700 年間，消失其一半。是以其放射性——據其影響於照相乾片或使驗電器放電的能力而量度者——結局，亦會減弱，不過其率太慢，不易觀察耳。

4. 放射性原子內儲能的釋出，並不綿續進行，但藉各個原子的個別的及承續的裂解——好比雲中所載的水量藉各個雨滴而放出一般。從這些反復的小型爆發所成的碎屑，業經藉助於分光鏡及其他方法而得研究，並加鑑定。結果得知鐳的放射蛻變，其產物中的一種常為氦，這是十分安定的元素。可是其餘種種碎屑，在成為

暫時存在(因短暫的或久長的平均壽命以到達終了)的質點方面,均與鐳本身的原子相似。這樣的元素產生多代以後,在一長串的原子異變之末,所成的終產物均為鉛的同位元素的原子,現已信為事實。其詳見 § 177.

175. 鐳鹽的來源及用途。 鐳常與鈾締合而見於自然界。中非洲 Congo State(剛果邦)的礦牀,及 1931 年在加拿大 Hudson Bay(哈得孫灣)上發見的礦牀,都是此元素的主要來源。主要的礦石是釩酸鉀鈾礦(不純的鈾釩酸鉀, $K_2O \cdot 2 UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3 H_2O$),在砂石中成膠結物而存在。

這樣的低級礦石,在過去曾用以取鐳,每[克]的鐳約須 250 [噸]。鐳的售價最近已因新礦牀的開發而大見低減。1940 年,1 [克]鐳售價為美金 30,000 圓。即與一枚郵票等重的純溴化鐳,約值美金 1500 圓。市場上所售的鐳鹽類實常與對應的釩鹽類混和。

使用足量的鐳,並顧及其危害的性質時,確於癌腫的治療上有相當的價值。因為此元素的全部供量確屬很小,故宜留作醫藥之用。但頗多使用於發光塗料,以塗於夜光錶面及類似品。這些發光塗料大部成自結晶的硫化鋅,兼具微量的銅或錳,以作促活劑(activator),及微量的鐳鹽——但往往用另一放射性元素,新釷(mesothorium),以代鐳。

鐳自從 1898 年發見之後,全世界已產製 1000 [克]左右(都是各種鐳鹽),現今的產量(1943 年)或許每年為 100 [克]。

176. 輻射的範式。 放射性元素所具種種特性——例如其影響於黑紙所包的照相底片,使空氣成為電的導體,或使若干種礦物在暗處發光——均早經知其由於會發射種種不可見的射線或輻射

而然。這些射線或輻射，均與平常的光線同樣，循直線而進行，但均會貫穿稍厚的紙，木，或甚至金屬。取發射這些射線的純質的試樣置於磁場中，立即看到(圖 72)各射線均被偏轉，或屈折；有的偏向左方，有的偏向右方。這就是各射線，有的帶有陽電荷，有的帶有陰電荷而然。第三種射線，見於放射現象的多種習見的場合者，則全不受磁場所影響。

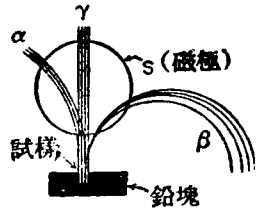


圖 72. 放射性純質所發射的三種範式的射線，在磁場中的行為。

α-射線。 三種範式的射線均有重要各點以別於他種。第一範式(α-射線)

現已知為雙陽電荷的氦原子(He^{++})，有時亦稱做 **α-質點** (alpha-particle)者所成。這些 α-質點，從放射性質料，以巨大的速度(每

[秒] 9,000 至 13,000 [哩]) 射出 以致空氣的分子，與其發生碰撞者，均起電離(獲得或失去電子，因即形成離子)。以此之故，此空氣便成為電的導體。

設此空氣，先已與水蒸氣飽和，再突然冷卻，則因 α-質點的經過，所形成的每個離子，便成為液態水的微滴凝聚的中心。每個α-質點的經路因此得使成霧絲而可見(圖 73)。

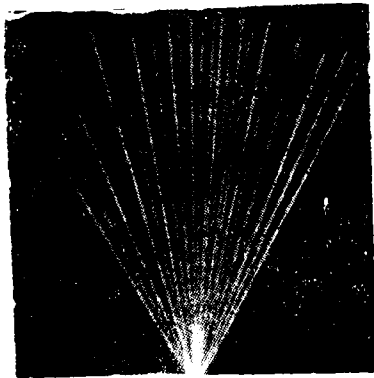


圖 73. α-質點經過已與水蒸氣成過飽和的空氣時所生的霧跡。試察各霧跡均成直線且幾盡屬同一長度。這是各α-質點從任何一種放射性元素射出時，其初速度幾近相同的明證。霧的長度(往往稱為α-質點的射程，range)可用以明辨一種放射性元素與他種的區別。

β-射線。 第二範式的射線(β-射線)，已因其置於磁場中時，偏轉的方向與α-射線相反，

故知其為陰電荷者。現今已知其為電子流，有時稱 β -質點(beta-particle)，乃以每[秒] 16,000 至 180,000[哩]的速度，循直線而運動者。電子都很輕，因此很易被磁場所偏轉，且在很強的場中，其經路實際上有捲成螺線形者。放射性純質的照相的效應，大部分有賴於這些 β -射線。 β -質點行經已與水蒸氣成過飽和的空氣時亦會產生霧跡，但此霧跡都不成直線，而為搖曳不定者。

γ -射線。第三範式的射線(γ -射線)，不受磁場所偏轉，必是無電荷者。 γ -射線都是一種輻射能，比了 X-射線更會貫穿，所具波長約小於尋常光線的波長的一萬分之一(第 199 頁，圖 62)。最會貫穿的 γ -射線會貫穿多[吋]厚的固態鋼；故於考查鋼質鑄件上，時或用以替代 X-射線，以期定出隱藏弱點或熔渣質點的所在。

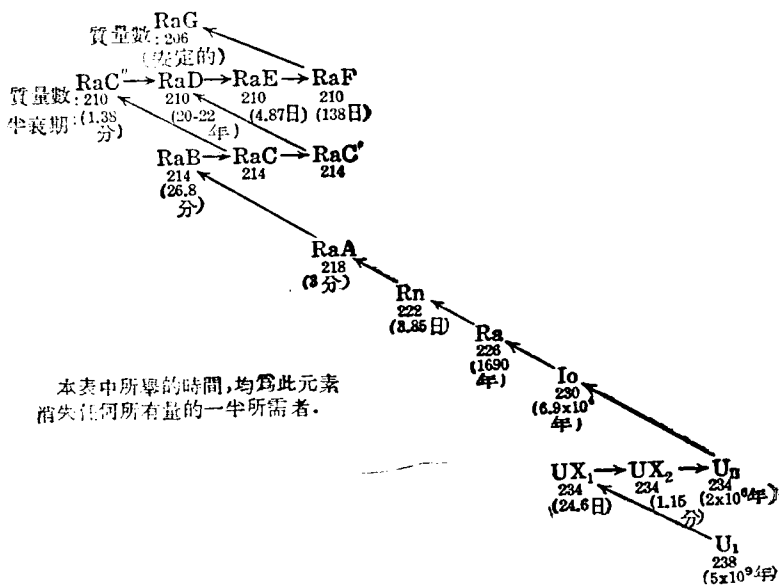
177. 放射性與週期表。 經過種種細心的實驗，得知 α -質點與 β -質點均非同時發射，乃是承續發射者。不安定的原子——譬如，鈾的原子——在承續的‘爆炸’的聯串中進行解體，一個接一個地放出 α -質點或 β -質點，好像羅馬燭(花筒)放出的火球。這些爆炸的每一次將蛻變的原子轉變為新元素的原子。每損失 α -質點一次，即發生一新元素，在週期表中占有其母元素 (parent element) 左方兩位的位置，且所具原子量比其母元素者小四單位⁽¹⁾。反之，每損失 β -質點一次，即發生一新元素，占有其母元素右方一位的位置，但在原子量上與母元素並無顯著的不同。

這些放射變化中承續的產物如下列圖表中所示。試觀察錳為週期表中 2A 屬的元素。錳的原子(原子量為 226)分裂時，常因失去 α -質點開始，因而轉變為氡(radon)的原子(原子量為 222)，氡為 0 屬的元素。

(1) 因氡的原子量為 4 故。

週期表中的
的序次：

3A 4A 5A 6A 0 2A 4B 5B 6B



本表中所舉的時間，均為此元素
消失任何所有量的一半所需者。

但這種碎屑不易存在很久，即再‘爆炸’，失去另一 α -質點而產生鈾(原子量為 218, 6A 屬中的元素)的同位元素的原子。然後再發射第三個 α -質點，殘留 4A 屬中鉛(原子量為 214)的同位元素的原子。其後經種種變化，直至最後得成安定元素，則為鉛的另一同位元素。

各種不同的放射性元素現已均辨明隸屬於三種不同的‘世裔線’(line of descent)。鐳，錒，及其他，追溯其源當為鈾。尚有其他則從錒(actinium)所衍生，而錒本身或即為鈾的分解產物。第三系的放射性元素則從鈾所衍生。除此三大屬的放射性元素外，鉀與銣(rubidium)均顯微弱的 γ -輻射，但無別種的放射現象。

178. 放射性衰退的定律。 放射性元素的原子蛻變頗合於所謂**準備複利律**(reserved compound interest law)。一宗款項，按照任何一種利率的複利儲存者，經過一定的年限，會倍其本身之值，再經過其次一相等年限，又會倍其本身之值。放射性純質則適得其反，會逐漸消失。任何一種試樣經過一定時期便會消失其一半，再經過次一相等時期又會消失其餘下的一半。各種放射性元素的這種**半衰期**(period of half decay)——即任何一種試樣消失其半所需的時間——懸殊頗大。據種種間接的量度，估得鈾的半衰期為二百萬萬年；其他的元素，所具的半衰期，有數年者，數日者，數秒者，甚或遠小於1秒者。鐳的半衰期為1690年，與按照年利率 $\frac{1}{2}\%$ 左右的複利所算出的貶值相當。種種極短促的半衰期現多知曉。

179. Avogadro 氏數。一元素半衰期愈短，則其‘爆發’時原子的射出 α -質點愈旺盛，因此，質點的‘射程’(range)亦愈大。——例如，藉質點經行已與水蒸氣成過飽和的空氣時，所生霧跡的長度指出者。

研究 α -質點的發射時，曾演出種種很美妙的實驗。將微量的鐳鹽引近硫化鋅屏時，則 α -質點，隨其對屏的射擊，產生個別的閃光，得加以數計。這是任何元素會發出這種範式的輻射者，我們得據以測定其半衰期的另一方法。

根據如此數計的閃光數(每次代表一個 α -質點)並注意產生一定容積的氫氣需要若干時間，已測定1[克原子]的氦代表 6×10^{23} 個質點。這是**Avogadro 氏數**(Avogadro's number)。此數表示任何元素的1[克原子]中，實在所含的原子數；又可表示1[克離子]中的離子數，及1[摩爾]的任何化合物中的分子數。

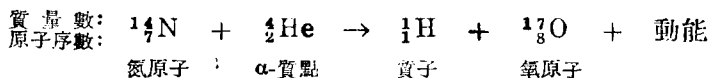
180. 放射性與地球的年齡。因為鈾及釷的蛻變會放出氦來，且經長期間會變成鉛，故礦物經加細心的化學分析，以測定其鈾或釷對於氦或鉛之比，得使我們據以估計此礦物生成之後，所經過的時期。當然，此礦物的年齡，據其含氦量估計者，勢嫌太小，蓋因此礦物欠稠密，欠不滲透，故不足保持所有產生於其中的氦氣。據其含鉛量計者，則又勢嫌太大，蓋因鉛得不全為源於放射質者也。含磷酸鹽的鯊齒 (shark's teeth)，得自比較地新生的 (新鮮世，Pliocene) 地質的地層者，根據鈾-氦之比，察知其年齡大約為十萬歲。得自泥盆紀地層 (Devonian strata) 的種種礦物約均為三萬萬五千萬歲。古代 (前寒武紀，pre-Cambrian) 的巖石，位於最古化石的下方者，逆推其歲月，當為十萬萬年至十五萬萬年。

這些估計，與以地質地層的沈積 (deposition) 率及潰蝕 (erosion) 率為根據的估計，均相一致。地球的旋轉於空間為時實已久長。

181. 核的轉變。在尋常的化學轉變中，原子獲得電子或失去電子，或來到一起分配幾個共有的電子。要將一種元素轉變為他種，必須改變其核上的電荷，大抵藉着核內的質子，或加或減 (同時核的外方的電子數，亦有對應的改變)。放射性元素都有會自行分解的核。

用人工的方略，以使一種元素轉變為他種的企圖，都是將所擬轉變的元素試樣，露陳於體積充分細小速率充分巨大的小射彈之下，俾射彈得貫穿其每個原子核周的電子羣，而對核的本身，予以破壞的攻擊。這種實驗，英國的物理學家 Rutherford (拉忒福德) 氏於 1919 年獲得空前的成功。他所用的射彈，係得自鐳的 α -質點。這種射彈經行氮氣中時，即產生質子 (proton)，亦即經證明為快動的，陽電荷的氫原子所成者。

Rutherford 氏的實驗，似曾指出這些長射程的質子，都在急速的 α -質點與氮原子的核碰撞時，所發生的爆發中被拋開。氮核破碎時的第二種產物，後經證明為氧的一新種，具有的質點量為 17。是以這項轉變得表示如下：



這樣的符號與其說指完全的原子，不如說指核而言。上標數字（符號左上角的小數字）表所論同位元素的質量數（整數的同位量）；下標數字（左下角的小數字）表原子序數，亦即，核電荷數。

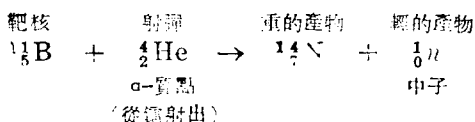
這樣的轉變中，質量與核電荷二者，必被改變：在方程式的左邊，得總質量數為 18，及總核電荷數為 +9；在右邊必須求得同樣的總數。上列方程式並注重氮核在 α -質點的碰撞下所起的轉變，會釋出大量的能，這是發出的質子與新成的氧原子的動能。祇有如此，我們纔得說明質子的非常射程。

182. 現代的實驗。 在現代的種種實驗中，多種其他的原子，均已藉快動的 α -質點（由放射性質料發射者）的碰撞，又藉質子（在核的轉變中用 ${}^1_1\text{H}$ 或 p 表示者）及雙質子（deuteron），即重氫的離子（在核的轉變中用 ${}^2_1\text{H}$ 表示者）的碰撞，而被破壞。將充分的高速度賦予質子及雙質子，以使其會破壞原子的核，須用特種的儀器。此事雖感不便，但比了用放射性質料所釋出的 α -質點作射彈時，每〔秒〕間能使更多的射彈觸及所欲轉變的質料，則亦足以補償。

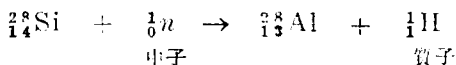
用 α -質點碰撞較輕元素的原子（尤其是鎂）時，則中子（§ 164）以充分的速度被射出，在各種原子破壞實驗中，也供作射彈之用。因中子在電的方面都是中性，我們不能將其通過電場以增大其速度；但中子有大於陽電荷射彈的好處，就是它能與高原子序數（高核電

荷)迄乎週期表終了各元素的核碰撞而將其破壞。陽電荷的射彈,相形之下,則受了這樣多帶電荷的核所排斥,而偏於一旁,以致與核幾至永遠不相接觸。

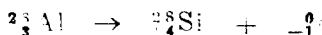
這樣的核的轉變現在已知數百種。有時射彈所射擊的核單將射彈俘獲。有時核着彈而被破壞,得有兩種或許三種產物,常包括 α -質點,質子,或中子。這些碎屑,以高速度而射開,以致在各種進行原子破壞的實驗中,得再轉供射彈之用。例如:



再使用如此產生的中子,轉用為射彈,得使矽轉變為鋁之重的同位元素:



如此產出的鋁原子,在其核電荷成爲安定的比例上,經證明太大,因而旋即分解,每個核射出高速度電子,而再轉變為矽:



於此我們得有人工放射現象(artificial radioactivity)之例,即係 Irene Curie-Joliot(居禮·若利俄特)氏(鐳的發見者之女),與其夫 F. Joliot 氏所發見者。Joliot 夫婦即因這項發見獲得 1934 年諾貝爾(Nobel)的物理學獎金。

現今所知的各種核的轉變,均得歸成數種界限清明的類別:

射彈	輕的重量產物	這種轉變型所用的符號
α -質點	質子或中子	($\alpha; p, n$)
雙質子	質子, 中子, 或 α -質點	($d; p, n, \alpha$)
質子	α -質點或 γ -射綫; 或無有	($p; \alpha, \gamma, -$)
中子	質子, α -質點; 或無有	($n; p, \alpha, -$)
高能 γ -射綫	中子	($\gamma; n$)

鈾，因用中子碰撞，最近已轉變為週期表中位於鈾後的一串的元素，雖尚未盡離瑣屑的論究，但屬空前的成功⁽¹⁾。意大利物理學家 Fermi (斐密) 氏即因這項功績獲得 1938 年物理學的諾貝爾獎金。

183. 螺路加速機。 我們雖說用各種各樣的射彈，以碰撞原子核，但這確不是很適切的比喻。我們無法將射彈對着任何特指的核來瞄準；再加，核是陽電荷的，每因推斥而避開射擊，且將正來與其接近的任何陽電荷射彈轉推於一旁。要克服這項困難，必須對於陽電荷的射彈（通常為質子，或雙質子）給予高速度，以使這些射彈，儘管有核上陽電荷的推斥，而仍會趨近於核，將其破壞。

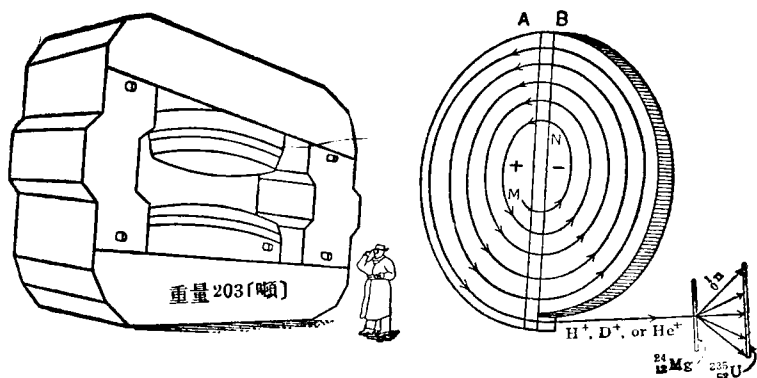


圖 74. 螺路加速機。左方是其磁鐵的體系。右圖明示陽電荷質點的螺線形路徑。這些質點均作攻擊鎂原子而發出者。這些鎂原子得使分解，發射高速度的中子。這些中子又轉流以碰撞其他各種原子，例如鈾同位素 ${}_{92}^{235}\text{U}$ 的原子等。

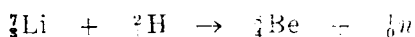
使射彈質點得到所需高速率最有把握的裝置是螺路加速機(cyclotron)，乃加利福尼亞大學 Ernest O. Lawrence (勞楞斯) 氏

(1) [譯注] 所謂繼鈾元素，現已發見多種，即：93 號的 neptunium (銻)，94 號的 plutonium (釷)，95 號的 americium (銖)，96 號的 curium (鋳)，97 號的 berkelium (鉍)，譯名均為暫擬者。

所發明者。螺路加速機是黃銅所製兩個半圓形部分的淺箱，如圖 74 的 A, B 所示。這兩部分用良好的電的絕緣體膠連。實際方面將箱中所有空氣唧出之後，便使這兩個半圓形部分帶相反的電荷，其電勢差許為 10,000 [伏特]。箱外置有巨大的電磁鐵，藉以創造強大的磁場，電磁鐵的方位則為使其磁力線得垂直於箱的平面者。

現在我們假定陽電荷質點（質子或雙質子）均在近於箱的中心 M 導入。這些質點，在 A 曾被陽電荷所推斥，在 B 曾被陰電荷所吸引，所以會從 A 渡過其隙而入於 B 。因為外方的磁場將其向旁面推動，故走入曲線的路徑。此時，陽電荷的質點到達點 N ，箱的兩半部上的電荷反轉，以致各質點被 B 所推斥，而被 A 所吸引，所以從 B 進入於 A ，隨其渡過空隙，即獲得新增速率。同樣的情事再三再四地發生，則各質點，每過隙一次，即獲得更大的速率，而循着愈變愈廣的螺線進行。末後經薄的金屬箔所製的窗而發出，其速度每 [秒] 為 25,000 [哩]，或更大於此！

從螺路加速機發射的高速雙質子，對着塗有鋰鹽的靶碰撞，結果鋰變成鈹，而射出高速的中子：



如此產生的中子即得轉用作射彈，以碰撞其他元素（如鈾之類）所製的靶。

從螺路加速機所發出的高速質點，都能貫穿數 [吋] 厚的固態金屬，並且，當然，都很危險。所以設備的巨大部分，裝有百 [噸] 或千 [噸] 的磁鐵者，深埋於地下，而藉遙遠的管制以行操縱。

184. 示跡原子。單祇微量的放射性元素，為數僅有數百個原子者，往往用驗電器得以檢出。這於鑑定或跡求他法所不及注意的質料的數量上，實是很靈敏的方法。將擬加鑑定或跡求的元素

樣，與其放射性同位元素之一的微量混合。例如，小量的鉛鹽得與微量的鈾 *B*（這實祇為鈾的放射性品種，§ 277）混合。於是設將此鉛鹽和入飼料或採靜脈注射以給予實驗的動物，則此放射性原子（其本身實為鉛），會隨着鉛原子循其原來的比例到達所至之處。動物體內鉛的吸收，及其在各種器官間的配布，經數小時或數日後，便可將各器官樣燃燒，而用驗電器試驗其灰，以加測定。

1934年以前，這種方法祇可施行於四種普通元素（鉛、鉍、鈾、釷），具有放射性同位元素者。其他元素的放射性原子得行人工合成的發見（§ 181），遂使此法更有價值。現今凡具有合成的放射性同位元素的元素，祇須其半衰期不太短暫，全可施行此法。所以將放射性鈣（半衰期約4〔小時〕）的鹽，加入動物的飼料，則得藉以測定使食物中的鈣，沈積於骨中需要多少時間，或測定其沈積的所在。使用放射性磷（半衰期約14.5日），以跡求動物體內磷的種種轉變，亦已屬可能。

185. 核的能。方纔所講種種實驗中，從壞核拋開的各質點，所具的能往往比了使其產生的射彈更大。這是尋常原子的核內儲有多量的能的明證。壞核的高能碎屑，均可轉用以破壞其他元素的核，如此進行以至無窮。是以，有人頗想將核能（nuclear energy）釋出，達充足的分量，以期於實地應用上值得加以考慮。1〔克〕的鋰，藉用質子的碰撞轉變成氦者，若將其核能釋出，應不下於十萬〔馬力·小時〕。

因為我們不能將射彈針對着所欲破壞的核瞄準，故欲將核內的儲能如此開發，希望仍屬很微。10,000,000顆射彈中，實難有一顆擊中一核，其餘單祇消散其能以使鄰近的原子電離。根據以前所想的任何方法以將原子核破壞，頗像黑暗之中發射亂彈，以獵取森

林中棲息不很衆多的禽獸一般。雖然，這樣的實驗現已變作有關原子核結構的重要情報。所以，鹽類的陰離子已得有人工放射性者，得藉助於螺旋加速機以使產出多量，俾於若干種癌腫的治療上（先前已爲此而使用鐳的製品）足以資用，事屬可能。

習 題

1. 溴化鐳，硫酸鐳，碳酸鐳之式名者何？這三種鹽類中那幾種是不溶的？
2. 1〔克〕鈾的售價爲美金 30,000 圓，則溴化鐳的售價應者何？
3. 何者決定放射性的強度？溫度上的變化對此有何影響？
4. 硫化鐳屏（閃爍鏡，spintariscope）是什麼？試說明屏上所見的閃光。
5. 藉鈾原子 6×10^{20} 個的分解，可望獲得氦氣若干容積（在標準狀況 F）？
6. 試解釋有放射性鹽類存在時，空氣何以會成爲電的導體。
7. 放射現象愈強大，則其消失亦愈迅速。試解釋之。
8. 將空氣泡通於鈾鹽溶液中時，則此空氣成爲載有放射性氣體（氦）者。如果再將其儲於密閉的容器中數日，則它便失去其活重度，但容器四壁則成爲放射性者。試解釋之。
9. 本章中所講射綫的三種範式中，那幾種是放射性純質在照相底片上的效應眞正所賴者？
10. 試參閱 § 177 的圖表，以決定鐳的蛻變產物中，那幾種是鉛的同位元素。
11. 方纔所舉的鉛的同位元素，那幾種本身是放射性的，以及那幾種是終產物所以是不活性的？
12. RaD 的半蛻變期約爲 30 年。這種質料原有的給源至 90 年末會餘幾分之幾？在 180 年末呢？
13. 近代從礦石中產生的鉛常稍帶放射性，主由於少量的 RaD 而然。試解釋何以物理學家每想從舊教堂屋頂獲得鉛以作驗電器的鉛壁。
14. 數年前發見幾塊鉛板，均刻有凱撒（Caesar）時代羅馬軍隊所留下的報告。使用驗電器，怎樣得決定其是者爲‘贗品’。
15. 試解釋鉛的放射性同位元素，與鉛按已知的比例混和者，怎樣可使供‘示跡’用，以明示將微量的鉛鹽給予實驗的動物時，那幾種器官吸鉛最強。

16. 試指出估計放射性礦物的年齡所據兩種各異的道理。二者之中汝以爲那一種最欠準確，並係何故？
17. 鈾的同位元素(同位質量, 228) 承續失去四個 α 質點，因而生成釷 B。釷 B 的同位質量若何？試就週期表，明示釷 B 實爲鈾的同位元素。
18. 假使磷原子用 α 質點碰撞時，每個磷核掠得一個 α 質點，因此生成後來會分解的不安定原子，試計算此不安定的居間物的質量數及原子序數。再轉到週期表以鑑定其爲某普通元素的重的同位元素。
19. 鋁原子用 α 質點碰撞時，則鋁核掠取一個 α 質點而發出一個中子。試決定中子以外的產物的質量數及核電荷。再轉到週期表以鑑定如此產生的元素。試記述表示這一轉變的方程式。
20. 鋁用中子碰撞時，則鋁核掠取一個中子而發出一個 α 質點。試決定此轉變中所生兩種質點中的較重者的質量數及核電荷。試鑑定這一質點爲那種普通元素的重的同位元素。試記述表示這一轉變的方程式。
21. 尋常的鉀中因有微量的不安定的同位元素(${}^0_9\text{K}$)存在，故有微弱的放射性。設這種的鉀發射 β -射線，則成若何的普通元素。試記述表示這一反應的方程式。

參 考 書 籍

- “Nuclear Chemistry”, (核的化學), *J. Chem. Education*, 12, 76 (1935); 14, 210 (1937).
- “Radioactivity and Periodic Table,” (放射性與週期表), *J. Chem. Education*, 17, 481—482 (1940).
- “Artificially Radioactive Element 85” (人工放射性的元素 85), *Phys. Rev.*, 58, 672—678 (1940).

拾伍

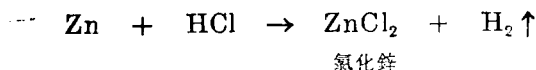
氫

186. 氫的所在。 氫在地殼上如果不就實在的重量，而就原子數來定其豐瘠，則為次於氧的最豐富的元素。與其他元素化合者，構成地殼的 1% 左右。 氫化合物最重要的類別，有些均堪加記憶：

<u>元素</u>	<u>重要的化合物，或含有這些元素的混合物。</u>
H, O	水(就重量言，氫占九分之一)。
H, N	氫(NH ₃)
H, C	<u>碳氫化合物(烴類)</u> 例：石油，汽油，潤滑油；松 <u> 油，橡膠；甲烷(CH₄)及其他烴氣體。</u>
H, C, O	植物的木質組織；紙，澱粉類，糖類，脂肪類；醇 類，醚類，醛類，有機酸類；千萬種其他有機化 合物。
H, C, O, N (常含其他元素)	活的動物組織的較大部分；人類食物的蛋白質 部分； <u>鹽鹼類</u> (如金雞納鹼，菸鹼，番木鱉鹼之 類)；多種染料及藥用純質。
H, 非金屬	<u>氫化非金屬類</u> (包括烴類，水，及氫)； <u>酸類</u> 。
H, 金屬	<u>氫化鈉(NaH)</u> ， <u>氫化鈣(CaH₂)</u> ；及其他 <u>氫化金 屬類</u> 。

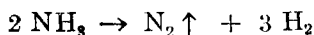
187. 實驗室內製氫法。 試復習 §§ 119, 121. 各種金屬及非金屬從水中取代其氫所循的反應，足資以說明各種不同金屬的比較活動度，以及說明不溶的衣層，於使反應變慢或停止(否則便會自由發生者)上的效應。 但各金屬用於工業方面大規模地製氫上均嫌太貴。並且藉此而產生的氫，尋常每含有討厭的種種雜質。

雖然，在實驗室內小規模地製取氫氣，額外的多費及雜質的大部可以不計時，往往藉鋅與稀氫氯酸的反應：



Kipp (啓普) 式發生器 (圖 75) 可以便於使用。其好處在旋閉活塞，以截止氣體的逸出時，則此後積集於中部的氣體的壓力將酸驅向下方，使不與鋅接觸，反應因以停止。

筒裝的液態氨是實驗室內很便利的氫源。開放筒頂的閥 (valve)，則氨逸出，將其導過熱的銅屑或鐵粉，使得分解：



將所得二種氣體的混合物經水中通過，則其中小量未分解的氨便得除去；於是再通過氯化鈣而使乾燥。至於所含的氮，則因化學方面屬於鈍性，故於實驗室內氫的各項用途上並無妨害。

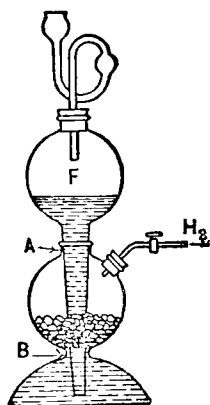


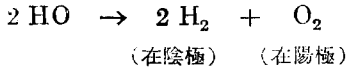
圖 75. Kipp 式發生器。漏斗 F 的頸在三處與毛玻璃接口緊密配合。在 B 處留有自由空間，以作管制氣流的活塞。開放時，酸從最下球進入中部的通道，亦作活塞關閉時循逆向進行的通道。

188. 藉水的電解製氫法。實驗室內需要很純的氫時，最好藉水的電解 (electrolysis, 一譯電析)，亦即，藉將電流通過水中而使其分解以行製備。圖 76 明示堪以介紹的儀器式樣。兩金屬板，電流經由其上以進出於液體者，均稱做電極 (electrode)。與發生器或用供電源的蓄電池組的陰端鈕聯接的電極，稱做陰極 (cathode)。與電源的陽端鈕聯接者，稱做陽極 (anode)。(1)

(1) 陰極，陽極的定義較善者，至第二十一章 (§ 270) 當再講。

所用的電解質 (electrolyte, 電流所經過的液體) 通常為稀硫酸 (用鉛製電極) 或氫氧化鈉的稀溶液 (用鎳製電極), 蓋因這些液體都是比純水更好的導電體也。

電流通過時, 氫在陰極的面上解放, 氧在陽極的面上解放:



此方程式明示 (§ 60) 所生氫的容積二倍於氧的容積。但因氫的密度約祇為氧的密度的十六分之一, 故 2 容積氫的總重量約祇為 1 容積氧的重量的八分之一。如是, 我們間接得到氫與氧存在於水內 (§103) 所循的重量比例; 且因此而發見: 因電流的通過而分解者為水, 不是所溶的酸或強鹼。

凡電流非常便宜的所在, 有時多藉水的電解, 照工商的規模製氫與氧。所用的電解質, 尋常為 10 或 20 %

氫氧化鈉的溶液, 其電極則為薄鐵板。如果電解在 30 [大氣壓] 左右的壓力下施行, 則所得的二氣體較純粹。藉 1 [仟瓦·小時] 的電能可產生 5 到 8 [立方呎] 的氫 (純度達 99.9 % 以上), 及此容積一半的氧 (二者均就標準狀況而言)。

(習題 1-5.)

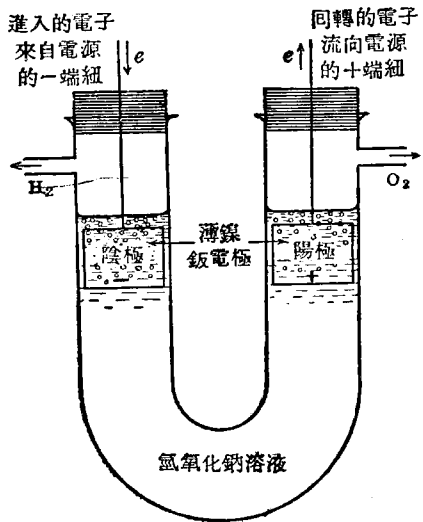


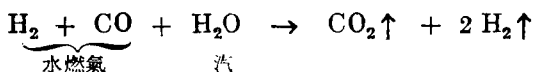
圖 76. 藉電解製氫法。

189. 從水燃氣產氫法。 各種化學工業均需要大量的氫作原料，以供種種氫化合物的產製。這些工業所用的氫，主要所本為汽與碳的反應。將碳(焦炭，煤，或褐煤(§ 453)中者)在鼓入的空氣中燃燒其一部分而熱至白熱(1000° 至 1100° C)。於是再將汽鼓入，通過熾熱燃料的底層：



其產物，為一氧化碳與氫兩種氣體的等容積的混合物，稱做水燃氣(water gas)。這項反應之際，熱會消失。所以，隔了五、六〔分〕鐘(其溫度已降至 950° C 左右時)，必須另行鼓入空氣，將發生器的內容物再熱 2〔分〕鐘左右，俾使燃料部分更燃成二氧化碳。所以水燃氣的產生是間歇的。

如此產生的水燃氣是許多工業上的重要燃料。其主要的雜質為二氧化碳及氮，各占百分之幾。要從其中使氫分離，則將其通過鐵的氧化物或活性碳以除去塵埃及硫化合物。於是再將其與汽混合，而在 400° 至 500° C 通過觸媒(鐵與鎳，鉻，等的氧化物類)。如此，則水燃氣中的一氧化碳氧化為二氧化碳：



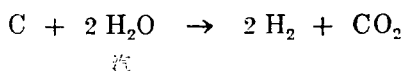
在壓力下，使二氧化碳溶解於水中而除去以後，則所殘餘者殆為純氫(主要的雜質為微量的一氧化碳及氮)。

其過程得照種種耐味的道理加以修改。例如，燃料的底層得藉外部加於發生器的熱，以保持不冷。於是產生水燃氣所用汽的鼓入，得為連續的動作，燃料無須間歇的重熱。

或者汽與空氣的混合物，有時使富含純氧者，得經熾熱燃料的底層而鼓入，如此則產生水燃氣與二氧化碳，及氮(從空氣中轉來者)

的混合物。燃料底層的溫度，藉控制空氣，汽，氧三者的比例，得保持定常，其終產物得成氫與氮循正當比例(3 容積對 1 容積)的混合物，以供氮的產製，下面第二十六章 (§ 328) 再行講述。

在另一過程中，使褐煤在低溫度碳化(分解蒸餾，§ 454)，以產製多孔的，反應高強的，碳的品種。這種的碳，與過熱的汽(500° C) 相反應，則會連續產生氫與二氧化碳：



氫對於定重的焦炭，其產量，與先前所述的過程中兩個承續反應中獲得者相同。

藉簡單的水燃氣反應，及其種種修正或改進法，所得的氫實占世界上氫的產量一半以上。其他種種方法見第 121, 191, 192 節。

(習題 6-8.)

190. 熱化學方程式。 大多數的化學反應均會放熱。可是，有數種，尤其在高溫度，其中的熱則消失。方纔所講水燃氣的產製便是一例。其熱化學方程式⁽¹⁾

第 1 式 $\text{C}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{CO}(g) + \text{H}_2(g) - 31,400[\text{卡}](25^\circ\text{C})$
 明指 1 [克原子](12 [克]) 的固態碳，與 1 [摩爾](18 [克]) 的汽在 500° C 相反應，致令 31,400 [卡] 的熱消失。

我們記述

第 2 式 $\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}(g) + 94,400[\text{卡}](25^\circ\text{C})$
 時，則此式明指 1 [克原子](12 [克]) 的固態碳在氣態氧中燃燒，如果各反應物開始，及各反應產物終了均在 25° C 時，則放出 94,400 [卡] 的熱。

(1) 【譯注】 熱化學方程式中的 s, l, g 分別表示固, 液, 氣三態。

試注意符號的用法，負號表消失的熱，正號表放出的熱，這類數據有關的溫度並應標明，蓋因反應中消失或放出的熱量，通常均隨溫度的變異而變異甚廣也⁽¹⁾。

有時熱化學方程式用與上面不同的方式表示。例如我們得記述第 3 式 $2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$ $\Delta H_{298} = -136,500$ [卡] 以指示氫氣與氧氣化合而成 2 [摩爾] ($2 \times 18 = 36$ [克]) 的液態水時，則放出 136,500 [卡] 的熱。當時各反應物開始及各終產物終了均在 25°C ($= 298^\circ\text{A}$)，至於反應發生所在的溫度則可不管。 ΔH 取正號，意即此物系的化學能 (Chemical energy) 增大 (亦即，熱會消失而轉變為化學能)。 ΔH 取負號，如上例，意即此物系的化學能減小，亦即熱被放出。

不論何時，反應逆向而行時，則熱效應的符號亦逆轉，例如，第 4 式 $2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$ $\Delta H_{298} = 136,500$ [卡] 試將此與前一方程式比較，則知將 2 [摩爾] (36 [克]) 的液態水分解時，此物系的化學能增大 136,500 [卡]，因而此反應，若是藉電解 (在 25°C) 而使完成，則必須藉電流之源以供給許多電能。

熱化學方程式可乘以 (或除以) 任何所欲的量。譬如上面所舉之式除以 2，則得

第 5 式 $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $\Delta H_{298} = 68,250$ [卡]

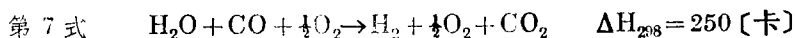
以表分解 1 [摩爾] 的水所必須施用的能。我們不單獨記 O 而記 $\frac{1}{2}\text{O}_2$ 者，所以明指反應的產物是 $\frac{1}{2}$ [摩爾] 的尋常的氣態氧 (O_2)。

化學方程式，或其對應的熱化學方程式，又均可藉加算及減算以合併。例如，設將方纔所舉的一式加於

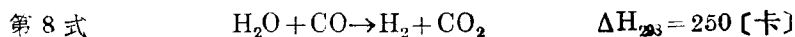
第 6 式 $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\Delta H_{298} = -68,000$ [卡]

(1) 若溫度未經標明時，則可認其反應物開始及終產物終了均在 25°C ，而與完成此反應所據的溫度無關。

所以獲得：



元素的氧，見於結果的兩邊者，可以消去。因此，得



是以完成這項反應所須施用的能很小。

讀者至此，應即演習本章之末所附少數計算題，以期將這些觀念牢記於心。

(習題 9-15.)

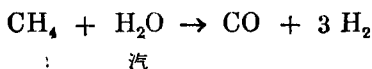
191. 得自焦爐燃氣的氫。煙煤強熱於甌中時，不觸及空氣，則煤內各種錯雜的有機化合物均分解。煤氣及滌的蒸氣均逸出，而焦炭則殘留於甌中。這是分解蒸餾(destructive distillation)，因為組成原來質料的種種化合物受熱而分解，而其生成物(除殘餘的焦炭外)均從甌中餾出，故得此名。(詳見 § 454.)

在現代和平時期，全世界每年約有 200,000,000 (短)〔噸〕的煙煤，用‘副產焦爐’(by-product coke oven)以行分解蒸餾，這種焦爐都得將逸出的氣體及蒸氣，收回其凝結的部分。平均 1〔噸〕的煙煤約產出 10,000〔立方呎〕的焦爐燃氣(coke oven gas)，就容積言，其中的氫約占 50% (其餘大概為種種烴氣體，以及為量較小的一氧化碳及氮)。這種氣體雖然約有一半用於將焦爐本身加熱，但大量仍作燃料氣體(俗稱煤氣)出售，或供用於工業的氣源。

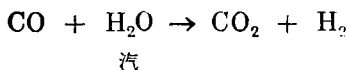
焦爐燃氣，先細加除去其中的塵埃，滌，二氧化碳，及氮等。再用 Linde 過程 (§ 96) 使所有餘下的氣體凝成液態而除去，氫及一部分的氮則為例外。

工業用氫的產製，採用這種方法者，現今或許要占有世界上氫的產量的四分之一以上。

192. 得自烴氣體的氫。天然燃氣約 90% 爲甲烷(CH₄)所成，其餘概爲有關的烴，即乙烷(C₂H₆)。設將天然燃氣與汽混合，在 870° C 通過觸媒(細分的鎳與鈷的混合物)，則甲烷轉變爲一氧化碳及氫：



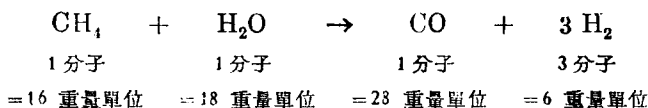
於是用別種觸媒，在較低的溫度(450° C)，使一氧化碳藉與汽的反應，變作二氧化碳：



最後在壓力下，使二氧化碳溶解於水中(或溶解於三‘脛乙基’胺，triethanolamine，或其他有關的所謂胺類，amines，的有機化合物(§ 488)中，更有效)而除去。

從石油精煉時的廢氣中的烴類，亦可藉類似的方法產出氫來。美國，單在一年之內，產製這類氣體(概用作燃料)達 14,000,000 [噸] 之多。這是重要性迅速增大的氫源。

193. 相對重量與相對容積。試復習第 42, 60 二節。代表甲烷與汽的反應方程式

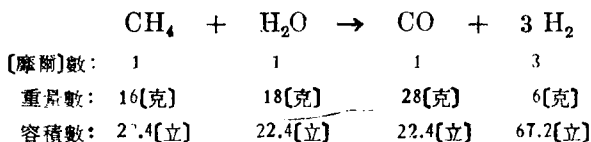


使我們單祇參考原子量表便會求出各反應物及各終產物的相對重量(relative weights)。例如，我們知道所生的氫爲甲烷的 $\frac{1}{8}$ ，及爲汽的 $\frac{1}{3}$ 。是以其重量單位的爲[克]，爲[噸]，爲[磅]，或其他種種得隨意擇定。

見於此反應中的純質，四種全是氣體。根據 Avogadro 氏原理，其容積均如其分子數成相同之比 (§ 30)。上面的方程式顯示氫所占的容積，為其餘三種氣體中任何一種者的三倍。又顯示氫與一氧化碳二者所占的容積，為其生成所自的甲烷與汽二者的二倍。

要言之，凡計算題祇就重量而討論時，則賴原子量表為先導；祇就氣體的容積而討論時，則賴 Avogadro 氏原理為先導。

但我們所考慮的計算題，設其中一質與重量有關，他則與容積有關。於是其容積若為以〔立〕計者，則重量必須以〔克〕計。試論究逕行舉示各質〔摩爾〕數的方程式：



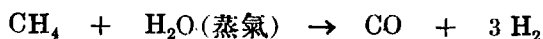
其容積數都是各種氣體在標準狀況下者。

從這些數字中，我們得隨意採用任何聯合。我們知道 16〔克〕的甲烷會產生 67.2〔立〕的氫；又知道 22.4〔立〕的汽會生成 28〔克〕的一氧化碳；以及 22.4〔立〕的甲烷需要 18〔克〕的汽；其餘類推。

試記好 22.4〔立〕的〔摩爾〕容積祇適用於氣體。

(習題 16 - 21.)

194. 同樣的計算用工程單位者。工程家通常喜用〔立方呎〕表示氣體的容積。齊巧，1〔立方呎〕= 28.32〔立〕，而 1〔噸〕= 28.35〔克〕。這兩項數字間的不符，遠小於通常因氣體與其理想行為的背離而招致的誤差。所以，在方纔所論究的一類計算題中，我們如果用〔噸〕表示重量，則氣體容積數，正好可用〔立方呎〕表示，不致多所紛擾。所論方程式亦逕用〔噸摩爾〕(ounce mole)計讀。



〔噸摩爾〕數:	1	1	1	3
重量數:	16〔噸〕	18〔噸〕	28〔噸〕	6〔噸〕
容積數:	22.4〔立方呎〕	22.4〔立方呎〕	22.4〔立方呎〕	67.2〔立方呎〕

除了用〔噸〕以代〔克〕,及用〔立方呎〕以代〔立〕外,其餘各事與前相同。所用量的新單位,〔噸摩爾〕,乃是以所舉純質的分子量作單位時所有的〔噸〕數。這不單是用〔噸〕數表示的 1〔摩爾〕,而是大於 1〔摩爾〕 28.35 倍的不同單位。

容積數,當然,都仍為在標準狀況下者。

(習題 22 - 26.)

195. 理想氣體方程式用工程單位者。 試復習 § 83. 在前面討論中,我們是假定在標準狀況下量度氣體容積數的。如果不是這樣,則用英制單位計算其容積數,亦與用米制單位者一樣容易。各溫度通常均用華氏溫度數舉示。加以 460,即得改換為 Rankine (朗肯)溫標⁽¹⁾的溫度。於是適用理想氣體方程式

$$PV = nRT$$

V 用〔立方呎〕表示, T 用 Rankine 度數表示,而 R 一值則視表示 P 及 n 所用的單位而異:

$$P \text{ 用〔大氣壓〕, } n \text{ 用〔噸摩爾〕, 則 } R = 0.0456$$

$$P \text{ 用〔大氣壓〕, } n \text{ 用〔磅摩爾〕,}^{(2)} \text{ 則 } R = 0.730$$

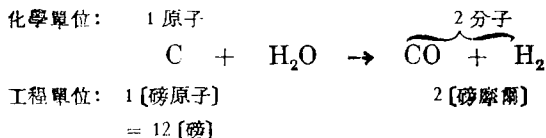
$$P \text{ 用〔磅/平方吋〕, } n \text{ 用〔噸摩爾〕, 則 } R = 0.671$$

$$P \text{ 用〔磅/平方吋〕, } n \text{ 用〔磅摩爾〕, 則 } R = 10.73$$

(1) Rankine 溫標是在絕對零度開始的溫標,但其表示溫度間隔的一度與華氏溫標的一度相同。(試與 § 72 所述 Kelvin 溫標比較。)

(2) 1〔磅摩爾〕(pound mole 或 lb-mole)乃以純質的分子量作單位時所有的磅數。例如 1〔磅摩爾〕的水為 18〔磅〕; 1〔磅摩爾〕的氧為 32〔磅〕。

例如，求從 100 [磅] 的焦炭 (含有 80% 的碳者) 所產生的水燃氣的容積，此氣體在 70° F, 20 [磅·吋⁻²] 的總壓力下集取。



試將此方程式用化學單位的解釋，與其用工程單位的解釋，加以比較。

因 12 [磅] 的碳會產生 2 [磅摩爾] 的水燃氣，則 100 [磅] 的焦炭中的 80 [磅] 的碳會產生 $\frac{80}{12} \times 2 = 13.33$ [磅摩爾] 的水燃氣。這是理想氣體方程式中的 n 。 $P = 20$ [磅·吋⁻²]， $T = 530^\circ R$ ， $R = 10.73$ 。將此相當各值代入理想氣體方程式， $PV = nRT$ ，則得：

$$20 V = 13.33 \times 10.73 \times 530$$

因此 $V = 3790$ [立方呎]。

要覆核這種計算題中答數的大小，最好能記得：任何氣體在常溫及離 1 [大氣壓] 不遠的種種壓力下集取時，大約 2½ [磅摩爾] 的氣體會占 1000 [立方呎]。

根據這一點前進，應藉助於對數，或 (許可時) 用計算尺，以作乘除的演算。如果讀者對於這二種計算的幫助一種都不熟習，則應速準備，以求得此項必要的技巧，勿再遲延。

(習題 27, 28.)

196. 氫的物理性質。 氫的最顯著的物理性質，即其質極輕。與空氣相較，還不及其重的十四分之一，與氧相較，亦祇為其重的十六分之一。它僅能微溶於水。

氫在一切氣體中是次於氦的最難液化者 (臨界溫度為 $-234.5^\circ C$)

在 20 (大氣壓) 下)。因其液化如此之難，故常就其氣態，裝於堅固的鋼筒中，來搬運，或逕行管通於其預定的用場。

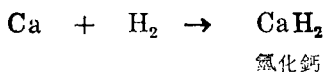
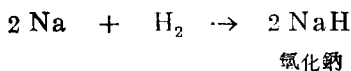
在低減的壓力下，讓液態氫迅速蒸發時，則其一部分凝固成雪白的固體，其熔點祇為絕對零度上方的 14°。

氫用作導熱體，約比空氣好六倍⁽¹⁾。為此之故(及因其會阻止因氧化而破壞絕緣物)，有時用以冷卻大發電機的電樞及場磁鐵。

氫被細分的鉑或鈀吸收很迅速。1 容積的鈀會吸收氫達 800 容積之多。所吸收的氫是獨原子的(不是 H₂ 而是 H)。這是很活潑的狀況；若露於空氣或氧中，便立被氧化為水。

尋常的氫氣實為物理性質稍有不同的兩種氫的混合物。近乎室溫時，名為原氫(ortho-hydrogen) 的品種，約占 25%，名為仲氫(para-hydrogen) 的品種約占 75%。這兩品種均能交相轉變，而彼此成平衡。

197. 氫化物。 鹼土金屬(除 Be 與 Mg 外)在氫的氛圍中都會舉可見燄而燃燒。因此我們明白‘燃燒’一名詞的涵義，包括與氧以外的其他元素的直接結合。鹼金屬與氫的結合，除非與氫在壓力下相反應，或將鹼金屬分至很細，或成蒸氣而存在，不會十分強烈。



如此形成的氫化輕金屬(light metal hydrides)，都是白色結晶

(1) 氫的高導熱性(比之於空氣)，乃是其低分子量的亦即其分子的高速率 (§ 73) 的結果。每個分子穿過層間的氣體充滿的空間(將能移轉於他方者)，比了較重而運動較慢的氧與氮的各分子可能更速。

固體，都會與水強烈地相反應，形成氫氧化金屬及使氫解放。在溼空氣中，慣會自行燃着，且均是強烈的還原劑，以致如二氧化碳亦會被其還原為碳。它們都是離子化合物(ionic compound)，亦即是說，它們不是電的方面中性的分子，而是相反電荷的離子(§170)所成。例如氫化鈉(sodium hydride)乃係鈉離子， Na^+ ，與氫根離子(hydride ion)， H^- ，交錯形成立方晶體的結構者，與食鹽的結構頗屬相類似，惟其中的離子則為 Na^+ 與 Cl^- 罷了。氫化鈣(calcium hydride)成自鈣離子， Ca^{++} ，與兩倍的氫根離子， H^- 。試注意：電荷相反的兩種離子，常循使整個質料在電的方面成為中性的比例而存在。

非金屬的氫化物(包括各烴類)，都是非離子化合物(non-ionic compound)，即分子化合物(molecular compound)，都是氣體或揮發性液體。茲循週期表中各行的序列，舉例如下：

6 A	4 A	5 A	6 A	7 A
B_2H_6	CH_4	NH_3	H_2O	HF
	C_2H_6	PH_3	H_2S	HCl
	SiH_4	AsH_3	H_2Se	HBr
	GeH_4		H_2Te	HI

7A 行中各元素(鹵素)的氫化物，或在氣態的狀況或溶解於水中時，都是重要的酸類。6A 行中各元素者，則微顯酸的性質(縱使如水，與活潑的金屬相反應時，亦有酸的行爲，讀至 § 215 當會明白)。

有數種重金屬(例如， Pb ， Sb ， Bi)，在其化學性質的若干部分上，均近似於非金屬。其氫化物，可如人之所期，都是揮發性氣體。

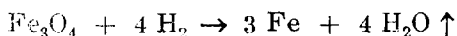
銻及其同類的若干種元素，不僅會吸收大於其本身容積許多倍的氫，以形成組成分可變的固溶體(solid solution)，又會與氫化合以形成定式的氫化物。

198. 氫之爲還原劑。 氫在中庸地高溫，會從氧化金屬抽取其氧而使其還原爲金屬。故氫歸入還原劑(reducing agent)類。

氫或氫與氮的混合物，用供各種爐內的還原氛圍，以行退火或使黃銅及其他金屬脫氧。

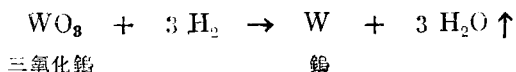
金屬在電化系列(§ 51)中愈低，則將其氧化愈難，而其氧化物還原愈易。

磁性氧化鐵遇氫而還原



其反應適與鐵遇汽時所發生者相反。所以得成一循環，即：鐵先與汽作用而被氧化，釋出殆近純粹的氫。再用不純的氫(爐燃氣)以使此氧化物還原爲鐵。此事一度會爲大規模地產製純氫的重要方法。而其中第一耐味之處，則在可逆反應往往大規模地利用於工業(從混合物除去某質時)，此例可解說其所循的方式。

鎢或鈳從其礦石中產製時，用氫作還原劑。先使此金屬從其礦石中成氧化物而分離。然後將此氧化物置於電爐內加熱於氫流中，以使還原爲金屬：



(習題 29 - 32.)

199. 用氫熔焊。 氫，裝入壓縮氣體的筒中而配發者，比了乙炔，費用更貴。並且，氫氧燄所達的溫度，比了氧炔燄更低。因此，熔鋸時用氫氧燄作氧炔燄的替代品，僅限於少數特種目的，如人造紅寶石(§ 591)的產製，或熔鋸鉛片，鋁片，以及無碳合金(若用乙炔燄則因吸收碳而至損害者)。

用原子氫(atomic hydrogen)的熔鋸，更較重要，這實是電弧與

氫弧聯用的熔鐸。比了其他各法，費用更大，但慣用以熔鐸薄的鋼片(圖 77)，尤其是不鏽鋼及其他各種銘齊，還有用任何其他過程難

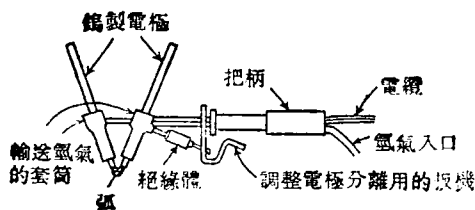
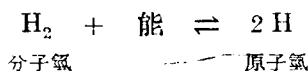


圖 77. 用原子氫的熔鐸

於熔鐸或竟不可能的純金屬。使氫氣流通過鎢製電極間的電弧。在弧的高溫時，氫分子均解離為組成所自的個別原子：



如此製得的原子氫，觸及空氣時，即舉很熱的燄而燃燒，在兩電極的平面內成平坦的燄層，直接繞於弧周。如是處理，則原子氫不僅會釋放平常的分子氫(molecular hydrogen)燃燒時所放的熱，並有額外的熱量，與使氫分子解離時從弧中所吸的能相當者，釋出。結果所得的溫度比了燃氫於空氣中時所得者高得多。

原子氫是很活潑的還原劑。因其在熔鐸過程之際，頗會阻止氧化物的生成(即如氧化銘，亦包括在內)，故熔鐸時無需藉助於鐸劑(flux)(但鐸銅與鐸鉛為例外)。再加，所來的氫流是熱的良導體，所以實際上會將電極有效地冷卻，而減低電極因熔解或蒸發的損失。此項的氫又會阻止熔鐸已畢的表面氧化。

(習題 33, 34.)

200. 氫之於化學工業。氫在種種化學工業上的應用，正在很迅速地增大。當今最重要的用途，有：

1. 合成的氨。 氫得使其高壓力下，有觸媒存在時，與氮化合，以形成氨氣：



其過程當於 § 328 再作較詳盡的玩索。這是氫在現時的主要工業用途。

2. 得自煤及石油的汽油代用品。自 1925 年以來，業經闡明種種方法，據以用氫，在中庸溫度，很高的壓力之下，處理煤，或石油，而產製種種液態發動機燃料（汽油代用品），及潤滑劑。其過程德國先已闡明，而美國礦務局（United State Bureau of Mines）又加改進。尋常的煙煤（軟煤）約會變成其本身重量三分之二的氫合油（hydrogenated oil），再從此油得產製種種發動機燃料（包括狄賽爾油，diesel oil，即柴油）及潤滑劑。

3. 硬化脂肪。棉子油，椰子油，以及多種其他（但非全部）植物油，動物油，均得於有觸媒存在時，使其與氫氣（在 200°C ，5 [大氣壓] 的壓力下）化合，以形成固態或半固態脂肪。凡植物油及動物油之得藉氫合（hydrogenation）而硬化者，均屬於所謂未飽和的（unsaturated）有機化合物類（§ 471）。現今市場上的豬油代用品大多照此道理而製成。

大量的魚油，鯨油，以及不合食用的脂肪，在將其變作肥皂之前，亦均先行氫合。如是則原料硬化，且可去其討厭的臭味，否則便致成品有所損害。

液態有機酸類，從植物油衍生者，亦往往藉氫合而硬化為固態以供燭類的製造。

4. 合成的甲醇及甲醛。合成的產物，即是從化學方面較其本身簡單的別種物質，藉人工而產製者。甲醇（methanol，從前稱為木精，wood alcohol） CH_3OH ，甲醛（methanal，一稱蟻醛，formalde-

hyde), HCHO. 二者現均於有觸媒存在時,藉一氧化碳與氫的直接結合,大規模地產製。如果所製為甲醇,則所用的觸媒通常為氧化鋅與細微的銅粉(藉將氧化亞銅, Cu_2O , 用氫還原而產製者)的混合物。

(習題 35, 36.)

201. 氫之於世界事件。 以氫為基本的各種工業,均與一國的戰時努力及平時經濟密切相關。德國,在備戰時及戰事爆發後,曾對於各種日常用品獎勵使用合成的代用品。氫合的魚油及鯨油,作牛酪(butter)的代用品者,許是最出名,蓋其乏味確是盡人皆知也。最重要的是種種合成的發動機燃料及潤滑劑,這都是缺乏重要的石油資源的軸心國家,藉將煤及潛氫合而產製者。

美國的化學家,則從石油裂裂(petroleum cracking)(§ 477)中所得種種廢物內的簡單的烴氣,用以產製高效的辛烷汽油(octane gasoline)(§ 480)作為軍用飛機的燃料,以資報應。這項合成亦藉氫合過程而完成。

戰時首要的交戰國,藉氫與氮的化合,每年產製千百萬(噸)的氨使其變成硝酸以供炸藥製造。原子氫的熔鋸曾用於軍用飛機的製造。氫的作為還原劑,在各種合金的脫氧,以及鋁,鎂從其礦石的還原上,突然增大其重要性,凡此種種金屬均用以供抗阻陸震的鋼及高速鋼的產製,以應槍,砲,及砲塔的需要者。

在種種有機化學工業上,氫於產製耐綸(nylon)時曾用於兩個不同的階段,而耐綸已取代絲綢用於火藥袋,降落傘,滑翔機翼。再行駛之卡車及匯車,亦多已附裝橡皮狀的合成品所製的輪胎,外胎皮,及陸震熱層。浮筒,浮筏,救生艇,救生圈以及兵士的防水雨衣等,亦有用這類合成品者。這些合成品中,有幾種都藉種種過程,

在產製中的某一階段，使未飽和烴與氫起直接結合者以製得。

在各種有機工業上的用氫作原料，將會繼續增大，毫無疑義。這些工業的一個成果（在和平時期非不重要），是使任何國家，大可無賴乎種種輸入便得將其保持。多種有機原料（椰子油，櫻櫚油，桐油，芝麻油，樟腦，金雞納鹼，橡膠）如果能從煤及石油或從本土的森林及田園產品，以合理的成本，製出可用的或許更好的合成的替代品，便無需乎遠求諸熱帶了。

習 題

1. 何謂〔克原子〕？1原子的鋅與氫氯酸相反應時所形成的氯化鋅重若干？
2. 氫氣分解時，所成氣體的混合物，就容積言，氫所占的百分率若何？
3. 氫會在氧中燃燒，其生成物為水蒸氣及氮。試記為方程式並平衡之，要燃燒100〔立方呎〕的氫需要若干容積的氧？所生成的氮及水蒸氣，在同樣狀況下的容積各應若何？
4. 電解1〔摩爾〕的水時，生成的氫及氧各為若干〔摩爾〕？這兩種產物在標準狀況下各占若干容積？
5. 據上題的結果，試測定1〔仟克〕的水藉電析而分解時，生成的氣體產物各為若干容積。
6. 試解釋水燃氣的生成通常何以是間歇的。這項過程怎樣得使其連續不絕？
7. 褐煤是什麼？將褐煤碳化，其意云何？
8. 碳化的褐煤與汽相反應時，試將所生氫的容積，與所用汽的容積比較。在這一反應中所產生的二氧化碳怎樣得以免除？
9. 碳在豐富的氧源中的燃燒，對於生成的二氧化碳每一〔摩爾〕會放出94,400〔卡〕的熱。試記述熱化學方程式以表此事實。
10. 碳在氧的有限量中燃燒，對於生成的一氧化碳每一〔摩爾〕，會放出26,400〔卡〕的熱。試記述熱化學方程式以表此事實。
11. 試將上二習題中的熱化學方程式併合，以求得明示一氧化碳在氧中燃燒1〔摩爾〕時放出若干熱的方程式。
12. 從以上三題中的數據，試測定碳若不燒成二氧化碳，而成一氧化碳，則

碳的燃料值損失幾分之幾。

13. 試用兩種各異的方法，以標明分解 1 [摩爾] 的水，須供應 68,250 [卡] 的能。

14. 若干重量的碳是 1 [克原子]？ 碳在氧的過剩中燃燒，以放出 94,400 [卡] 的熱，若各反應物開始及終產物終了均在 25°C 時，則須若干 [克原子]？

15. 上題中所生成的二氧化碳，在標準狀況下，會占有若干容積？

16. 氮於有觸媒存在時藉甲烷與汽的反應而產製中，所生的氮的容積比之於甲烷的容積怎樣？

17. 10 [摩爾] 的甲烷遇觸媒而與汽相反應時，則形成一氧化碳及氮，這兩種產物各形成若干重？

18. 汽與 10 [摩爾] 的甲烷相反應需要若干重，又所得的氣態產物各為若干 [摩爾]？

19. 設在標準狀況下量定的甲烷 22.4 [立]，與汽 20 [克] 相反應，所得的氣態產物的容積各若何，及仍未轉變的汽留有若干重？

20. 試記述方程式以表一氧化碳與汽遇觸媒而反應，以產生二氧化碳及水蒸氣，並平衡之。要產出終產物各 22.4 [立] (在標準狀況下量度者)，則反應物各需要若干重？

21. 一氧化碳與汽相反應以產生 10 [摩爾] 的二氧化碳，須有若干容積？在同時會產出氮氣若干容積及若干重量？

22. 試記述方程式以表乙烷， C_2F_6 ，的完全燃燒。在方程式的下方，分作三行，標明用 [噶摩爾]，[噶] 及 [立方呎] 計的數量。

23. 在上題中所生的水的容積，在若何的狀況下，實際上略而不計？

24. 在標準狀況下，要生成 224 [立方呎] 的二氧化碳，必須燃燒乙烷若干 [噶]？在同時生成的水蒸氣為若干 [立方呎]？

25. 在標準狀況下，必須燃燒若干 [立方呎] 的乙烷，以產生 1 [磅] 的水？

26. 含有灰分 10 % 分的焦炭 1000 [磅] 與汽反應，在標準狀況下，會產生若干容積的水蒸氣？

27. 一筒液態氮裝有 51 [磅] 時，其中有氮若干 [磅摩爾]？在 70°F，2 (磅/吋²) 的規示壓力下，這許多液態氮成氮氣時，會占有若干容積？

28. 氮氣在 40°F 必須密閉於以 [大氣壓] 計的若何壓力下，纔使此壓縮的氣體 1 [磅] 占有 25 [立方呎]？

29. 若干容積的氮氣，在標準狀況下，會與 1 [克原子] 的鈉化合以形成氮化鈉？

30. 要使 1 [克式量] 的磁性氧化鐵還原為鐵，則須標準狀況下的氫若干容積？

31. 試記述方程式以表氧化鋇(BaO)在空氣中加熱至 700°C 左右時，會與空氣中的氧化合，以形成過氧化鋇(BaO_2)。要使 1 [克式量] 的氧化鋇變作過氧化鋇，需要標準狀況下的氧氣若干容積？要使 1 [噸式量] 的氧化鋇變作過氧化鋇呢？

32. 上題中的反應在 800°C 以上的溫度逆向而行。試解釋這項事實在液態空氣未便宜以前，怎樣得使從空氣中獲得純氧。

33. 獨原子氫的容積，與從其所衍生的氫分子的容積，比較起來怎樣？

34. 試解釋獨原子氫所舉的燄，何以比了燃燒平常的氫所得者，更熱。

35. 試記述方程式以表甲醇從氫與一氧化碳而合成，並平衡之。

36. 要藉氫與一氧化碳的直接結合以產製 1 [噸摩爾] 的甲醇，需要在標準狀況下的反應物各若干容積？要產製 1 [磅] 的甲醇呢？

37. 熱在化學反應中消失時，這項的能變做什麼？

38. 氫在自然界中存在於何處：(a) 化合的呢？(b) 未化合的呢？

39. 實驗室內製氫所用的最重要的方法名者何？

40. 試描述工業上所用製氫的方法四種。這些方法中那幾種最常用？

41. 水的電解時在那一電極獲得那一產物？名物的相對容積若何？

42. 最新式的德國潛水艇(1942年式)，據說都在水中藉氫在氧中的燃燒以傳動的發動機而推進，這種氫氣體都是從筒中抽出，乃在高壓下儲存於筒內者。平常的煙燃料何以不可用於水下的推進？

參 考 書 籍

„Hydrogen from Natural Gas” (得自天然燃氣的氫), *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1032(1946).

“Bulk Production of Hydrogen” (氫的大產量), *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1139 (1938).

“Hydrogenation Symposium” (氫合座談會), *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1189—1216(1940).

“Hydrogenation of Coal” (煤的氫合), *Chem. Industries*, **44**, 281(1939).

“Hydrogenation of Petroleum,” (石油的氫合), *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1203—1212(1940).

"Hydrogenation of Fats" (脂肪的氫化), *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1193—1199 (1940).

"Atomic Weight of Hydrogen", (氫的原子量) *J. Chem. Education*, **16**, 494 (1939).

拾陸

酸 類

202. 酸類之於工業。 凡氫化合物的名爲酸類(acids)者，都是多種大工業的基本，其於測定吾人所樂於稱道的文明(包括從事撲滅戰爭的力量)的種種特徵上，與各金屬的生產及用途有同樣的重要。

我們所有的兩種最重要的酸類(硝酸，及硫酸)，爲產製各種主要炸藥所必需。稀硫酸，大量用於過磷酸鹽肥料及硫酸銨肥料的製造，以及用於除去鋼片表面的氧化物皮層，以備油漆，鍍鋅，鍍錫，或搪瓷。濃硫酸常用於石油精煉，以作產製汽油的準備。硫酸與硝酸二者，均用於人造染料的製造，源於天產的染料幾無有一處不爲人造者所取代了。最後，硫酸爲蓄電池組中所用的流體，汽車，匪車，或飛機的發動機的發軔，或潛伏的潛水艇的推進，都有賴這種蓄電池組。

重要性較次於此二酸者爲氫氯酸，此酸大量用於氯化銨(供乾電池用)及重金屬中多種的氯化物的製備。又用於從玉蜀黍澱粉以製玉蜀黍糖漿及葡萄糖，用於淨化骨炭(供糖的精煉用)，以及製造縷紘(rayon)及絲光紗之際，用以移除微量的強鹼。

此外，尚有多種重要的無機酸類，所含元素與方纔所舉的三種酸類相同者。磷酸及硼酸以及二者的鹽類，都各自有其重要用途。

最後，還有多種有機酸類(碳酸，蟻酸，醋酸，草酸，酒石酸，檸檬酸，硬脂酸，等等)，往往有既成者存在於植物中，或從動植物的脂肪及油類亦得易於製出。這些酸類有多種又可從碳的種種簡單化

合物以合成之：田園中的綠色植物，產生食物以外的任何他物時，均易於遭遇合成化學家及化學工程師的競爭。

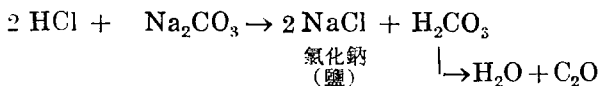
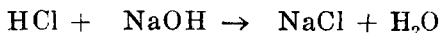
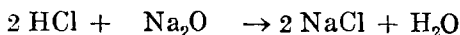
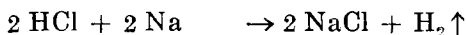
203. 酸類的性質。 凡屬酸類通常均易於辨認：

1. 一切酸類，除最欠活潑者外，均具酸味(用水充分稀釋時，舔嘗即屬無妨)。

2. 一切酸類，除最欠活潑者外，會令若干有色的純質變色。石蕊(litmus, 從一種地衣衍生者)是天然存在的各指示劑(indicator)⁽¹⁾中的最著名者。遇有歸入強鹼類的純質存在時，它是藍色，浸入一切酸類的溶液，除最微弱者或些微活潑者外時，則轉成紅色。

3. 一種的酸與金屬，氧化金屬，氫氧化物，或碳酸鹽相反應，則此酸中的氫的一部分或全部為金屬所取代。結果成為一種的鹽。

例如：



試觀察此酸中的氫，在這些反應的每一種內，均為鈉所取代，因此生成氯化鈉，即鹽。在最末的例中，表示產生不安定酸(unstable acid)⁽²⁾，即，碳酸，這是會分解成水與二氧化碳者。

因為這些反應的每一種中，所得的生成物已不再為酸，故謂原來的酸在轉變成鹽時，已被中和(to be neutralized)。

(1) 指示劑是隨其化學環境上的變化(例如，從酸性溶液轉移至鹼性溶液時)而變色的純質。

(2) 不安定(unstable)，意即會分解的，或有自行分解的傾向的。

204. 酸類的命名。 一切酸類均含有與一種或多種其他元素(常包括氧)結合的氫。

酸類的不含氧者,其名稱均以‘氫’(hydro-)開始,稱做氫某酸(hydro—ic acid)。試記好下列各酸名:

HF	HCl	HBr	HI	HCN	H ₂ S
氫氟酸	氫氯酸	氫溴酸	氫碘酸(1)	氫氰酸	氫硫酸
Hydrofluoric acid	Hydrochloric acid	Hydrobromic acid	Hydriodic acid	Hydrocyanic acid	Hydrosulfuric acid
(氟化氫)	(氯化氫)	(溴化氫)	(碘化氫)	(氰化氫)	(硫化氫)

括號內的名稱均指這些純質成氣態時而言,不加括號的名稱,則指溶解於水中時而言。

酸類的含有氧者,則隨其式中氧原子的個數而名稱不同。例如:

	HClO		HBrO	
	次氯酸		次溴酸	
	Hypochlorous acid		Hypobromous acid	
HNO ₂	HClO ₂	HIO ₂	H ₂ SO ₃	H ₃ PO ₃
亞硝酸	亞氯酸	亞碘酸	亞硫酸	亞磷酸
Nitrous acid	Chlorous acid	Iodous acid	Sulfurous acid	Phosphorous acid
HNO ₃	HClO ₃	HIO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
硝酸	氯酸	碘酸	硫酸	磷酸
Nitric acid	Chloric acid	Iodic acid	Sulfuric acid	Phosphoric acid
	HClO ₄		HIO ₄	
	過氯酸		過碘酸	
	Perchloric acid		Periodic acid	

酸類之式,上面用粗體列舉者,均稱做某酸(-ic acid),都屬重要,務加牢記。其較某酸少1個氧原子者,均稱做亞某酸(-ous acid),其較某酸少2個氧原子者,均稱做次某酸(hypo-ous acid)。反之,其較某酸多1個氧原子者,則均稱做過某酸(per—ic acid)。

(1) 氫碘酸的英文名為‘hydriodic acid’,‘r’之下的‘o’略去,此點與其他名稱不同,應加意。

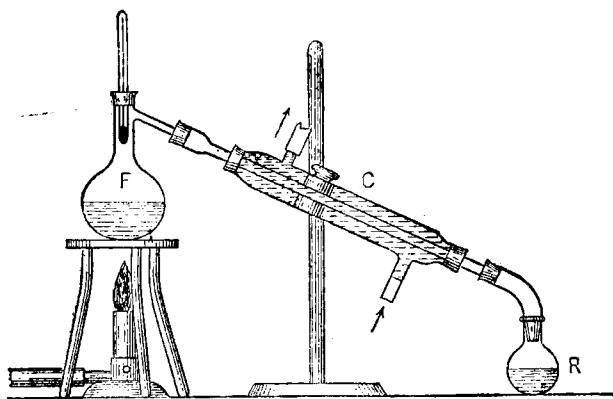
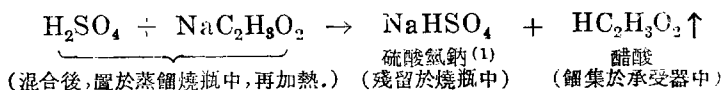


圖 78. 醋酸的製備。

譬如，要製醋酸 (acetic acid, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)，可將濃硫酸， H_2SO_4 (以供給氫)，與無水醋酸鈉， $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (以供給醋酸根)，混合。將此混合物置於蒸餾燒瓶(圖 78, F)中加熱，瓶與用流水冷卻的冷凝器(C)聯接。所產生的醋酸蒸發，通入冷凝器，即於此處凝聚為液體。而集於承受器(R)中：



末了，兩種反應物(硫酸及醋酸鈉)之一，完全被轉變。於是謂此反應已達完成。

至於兩種反應物中的那一種，最後完全被轉變(因此而使反應到達終點)，當然視此二者所採的比例而定。如果，照普通的情形，所用的醋酸鈉少，以致先行用盡，則謂所用的醋酸鈉不足 (deficiency)，或硫酸過剩 (excess)。

或者照上面方程式中所指出的比例，即，就重量言，98 分的硫酸氫(‘純硫酸’)及 82 分的無水醋酸鈉(試引用有關元素的原子量，後

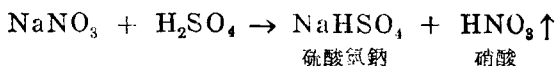
(1)這是酸式陽離子鹽 (acid-anion salt) 的例，有時稱為酸式鹽 (acid salt)，§222

核此二數值),將此兩反應物混合。於是此二者會在同一時刻均被完全轉變,沒有一種過剩。因此得謂此二反應物按等價的比例(equivalent proportion),即化學方面等價的(⁽¹⁾)比例而使用。

概言之,任何的酸,照此道理以製出者,必為揮發性的,但製造自的酸,則須比較地非揮發性者,否則它亦會化作蒸氣而凝集於承受器中。

(習題 3-5).

207. 製硝酸及氫氯酸法。 硝酸(nitric acid)為另一種重要的揮發性酸。實驗室內將任何方便的硝酸鹽(例如,硝酸鈉)與濃硫酸混合使得小規模地製取。此項混合物受熱時,則硝酸氣化,而得使凝聚於用水冷卻的承受器中:



為實地示教計(或實驗室內小規模地製取),慣用玻璃曲頸甌,以代蒸餾燒瓶,藉以避免使用橡皮管或軟木塞,因其觸及硝酸的蒸氣,每遭毀損故也。

氫氯酸(hydrochloric acid),實驗室內每用濃硫酸處理固態氧化金屬(例如,氯化鈉)以製取。所用的酸由通達近乎燒瓶底的長頸漏斗加入(圖 80)。氯化氫氣體經過曲管而逸出:

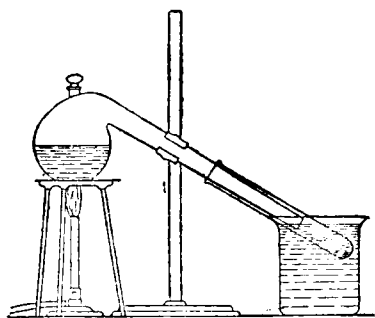
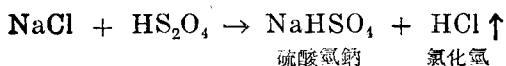


圖 79. 實驗室內製硝酸法。

(1) 該注意“等價的”(equivalent)一詞在此為區別詞。作名詞用者,見 § 232。(此時應譯作“當量”,從慣用也。)



氯化氫氣體溶解於水中時，則得所謂氫氯酸的溶液。法將一倒置的小漏斗聯接於出氣管(圖 80)，而將儀器調整，使小漏斗的邊緣，輕觸於燒杯中的水面，便易得完成。

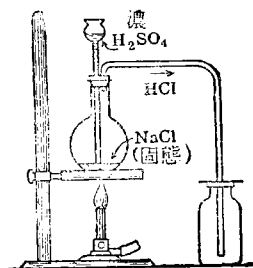


圖 80. 實地示教用氯化氫的製法。

208. 活潑的及些微活潑的酸類。酸類呈顯酸的種種特徵，有幾種比了其地各種格外顯著得多。這些均稱做活潑的酸類(active acids)。在另一方面，有數種所呈酸的種種特徵至為微弱，以致直難認為酸類。這些歸入些微活潑的酸類(slight active acids)。還有其他的酸類介乎這兩類之間者，得歸為中庸活潑的酸類(moderately active acids)。數種普通的酸類，如何將其類分，讀者應加以熟諳：

活潑的	中庸活潑的	些微活潑的
氫氯酸, HCl	草酸, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	醋酸, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$
氫溴酸, HBr	磷酸, H_3PO_4	碳酸, H_2CO_3
氫碘酸, HI	亞硫酸, H_2SO_3	氫氟酸, HF
硝酸, HNO_3		氫氰酸, HCN
過氯酸, HClO_4		氫硫酸(硫化氫), H_2S
硫酸, H_2SO_4		硼酸, H_3BO_3

最活潑的酸類溶解於水中時，其活潑殆均相等(惟硫酸比了其他活潑的酸類則顯欠活潑)。氫氰酸的活潑在相當稀(N/10)的溶液中，比了醋酸約祇為 1/100，比了氫氯酸約祇為 1/10,000。

209. 比較酸類活動度的各種道理。設將兩種酸溶解於水，所用酸量，均使任何定量的強鹼會與此兩種酸溶液的等容積相反應。

於是這兩種酸溶液均謂爲屬於等價濃度(equivalent concentration),且得將其中所含酸類的活動度公平地比較。

等價濃度的各溶液中,最活潑的酸常(1)呈味更酸,(2)對於指示劑有更明顯的效應,(3)通常與金屬及與微能溶解的碳酸鹽(例如, CaCO_3)更易相反應。活潑的酸,其溶液(4)是對於用酸類催化的反應(例見 § 501),爲較佳的觸媒,(5)通常比了等價濃度的些微活潑的酸溶液,又爲較佳的導電體。

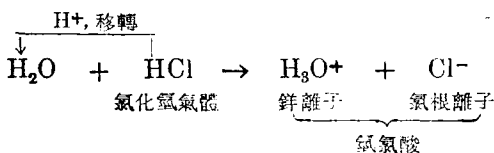
切勿以爲活潑的酸比了些微活潑的酸會中和更多的強鹼。着重在:所要比較的各種不同的酸類,常從調整其溶液着手,務至這些溶液的等容積會中和同量的強鹼爲止。

(習題 6, 7)。

210. 活潑酸類與水的反應。 試復習 § 208。活潑的酸類溶解於水中時,頗有幾種化學反應的良好證跡:

1. 熱被放出:稀釋硫酸時,其溶液甚至會沸騰者⁽¹⁾。
2. 此酸的水溶液比了純酸,即未稀釋的酸,是更佳的導電體。
3. 其溶液所具的化學性質,常與純酸(即未稀釋酸)所具者,很不相同。例如,稀硫酸與多種金屬相反應,均會發生氫,而未稀釋的硫酸與同一金屬相反應,則產生二氧化硫。

憑此跡象,顯見活潑的酸與水的反應,實爲陽電荷的氫原子, H^+ (即氫核或質子的另一說法, § 164),從酸分子移於水的分子。是以氯化氫氣體與水的反應,得立式表示:

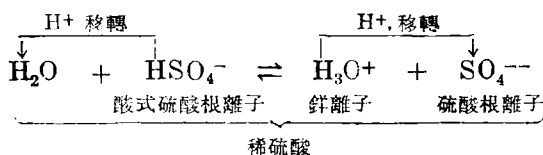


(1) 濃硫酸的稀釋,常將酸加於足量的冷水以行之,俾保持此混合物涼冷。切勿注水於濃硫酸中,否則釋出的熱會使酸沸騰而濺出,殊屬危險。

試察 HCl 的分子如何因失去質子而變為 Cl^- ; H_2O 的分子如何因獲得質子而變為 H_3O^+ . 如此所成的溶液稱做氫氯酸, 而泛用 HCl 表示, 實則此乃其氣體(氯化氫)之式. 在此溶液中得有等數的銚離子 (oxonium ion), H_3O^+ , 及氯根離子, Cl^- (故整個的溶液, 電的方面屬中性). 扼要言之, 氫氯酸為離子質 (ionic substance), 又其所從以生成的氯化氫氣體, 則為非離子質 (non-ionic substance), 即分子質 (molecular substance).

同理, 硝酸氫 (純的或未稀釋的硝酸; 無色液體) 溶於水中時, 則將質子移轉於水. 結果所成的硝酸溶液, 含有等數的銚離子 H_3O^+ 及硝酸根離子 NO_3^- , 但仍泛用 HNO_3 表示.

硫酸氫 (純的或未稀釋的硫酸; 無色液體) 與水反應分兩個階段. 第一段先形成銚離子, H_3O^+ , 及酸式硫酸根離子, HSO_4^- . 同時, 酸式硫酸根離子的一部分再與水相反應, 是可逆因而不完全地形成少數的硫酸根離子, SO_4^{--} .



211. 活潑酸類的溶液所以均為電的良導體. 現今我們會明白活潑酸類的水溶液比了純的, 未稀釋的酸類, 所以都是電的良導體的理由. 因為純酸類都是電的方面中性的分子所成; 而稀酸類則都是陽電荷的及陰電荷的離子所成. 在電路閉合之前, 溶液內的各離子向四面八方亂動, 一如平常的分子; 電路既閉以後, 則陽電荷的離子(陽離子)羣向陰電極(陰極)移動, 而陰電荷的離子(陰

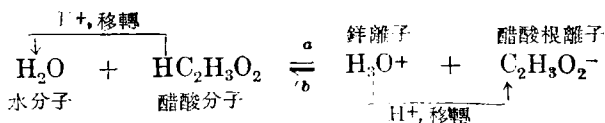
離子)羣向陽電極(陽極)⁽¹⁾移動且各攜其電荷以行。所以電被各個離子,各以小的荷量,運過溶液。爲此之故,任何含有離子的溶液均是電的導體。

我們又會明白所有最活潑的酸類,就其水溶液考查時,所呈活性大約相等。此乃因最活潑的酸類,全憑獲得變爲銻離子的酸分子,以與水相反應的道理。所以活潑的酸類原來所得存在的活動度上的種種差異,大多因將其溶解於水中時而消失。所有活潑酸類的稀水溶液中實際所存在的酸,乃係銻離子,即慣常作爲起因於氫離子(hydrogen ion)⁽²⁾者。

(習題 8-11).

212. 些微活潑的酸類與水的反應。前文我們已就活潑的酸類與水的反應加以玩索。在每一實例中,其反應實是完全的(亦即是說,它會廣續進行,直至實際上所有的酸全變爲離子爲止)。

但些微活潑的酸類與水的反應是可逆的,故始終是不完全的。例如,醋酸溶解於水中時,其分子的一部分,移轉其質子於水,因此均變爲離子(反應 a):



但其前進反應(a)旋即生成離子的充分濃度,會使逆轉反應(b)以如前進反應的同一之率進行。於是成爲化學的平衡。

式中的粗箭號所以指示質料的大部分,到達平衡時,是成電的方

(1) 此處所標於陰極及陽極的符號爲其藉外方的電的能源而帶電時所獲得者。電池中的陰極與陽極本身自供電流之源者,所具符號與此處所舉者相反(詳見 § 626)。

(2) 氫離子一詞,意指與溶劑化合的質子。在溶於水的溶液中爲 H_3O^+ ; 在溶於液態氨的溶液中則爲 NH_4^+ ; 其他類推。

面中性分子的方式(如左邊所示者),而非成離子的方式(如右邊所示者)。並非指示反應(b)比了反應(a)有所較快。到達平衡時,此指向相反的兩反應以同一之率而進行。

(習題 12-14).

現在我們會明白活潑酸類與些微活潑酸類間的實在區別：活潑的酸是保持其質子極柔弱的酸,以致溶解於水中時,此酸便完全轉變為離子;些微活潑的酸是保持其質子極強固的酸,以致溶解於水中時,祇有此酸的一小部分轉變為離子。

213. 活動度的數值量度。在酸類的工業的應用方面,每會發生下列問題:“以前所用的某種的酸可否用別種價廉或易得的酸替代?”負責的化學家或工程師,便立即要知道此二酸類在活動度(activity)上如何比較。

是以須有活動度的數值量度。這稱為此酸的電離常數(ionization constant)或活動度常數(activity constant)。其義定為：此酸的任何溶液中,其離子的有效濃度⁽¹⁾之積,除以未電離的酸分子的濃度,所得之商。例如,酸分子 HX 若部分地藉與水的反應,轉變為 H_3O^+ 及 X^- 兩種離子,則此酸的電離常數為

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [X^-]}{[HX]}$$

式中符號外所加的方括號指其‘濃度’而言。本方程式中所用的濃度,均以[摩爾/立]或[克離子⁽²⁾/立]計。

(1) 一種溶解質的有效濃度 (effective concentration), 是其每個的分子或離子祇受溶劑分子所包圍時, 具有趨近反應的傾向及其實際所有其他種種性質所應需要的濃度。

(2) 克離子 (gram ion) 是以[克]計的重量與見於離子式中的各原子量之和對應者例如, 1 [克離子]的 H_3O^+ 為 19 [克]。

設此溶液中的 H_3O^+ 及 X^- 兩種離子，專藉 HX 酸的電離而供應，則當然會生成相等的個數，因而上方程式中的 $[H_3O^+]$ 及 $[X^-]$ 會相等。但慣常有些別種的酸得供應部分的 H_3O^+ ，及此酸的鹽得供應部分的 X^- 。於是上方程式中的 $[H_3O^+]$ 及 $[X^-]$ 便不再相等。我們常使用方程式中任何離子的總濃度，而不問其來源。

些微活潑的酸溶於水的溶液逐漸稀釋時，則此酸便逐漸完全轉變為離子；但此酸分子 (HX) 的及 H_3O^+ 與 X^- 兩種離子的濃度上所起種種的變化，若其溫度不變，則均成電離常數保持不變的比例。我們縱使加入別種的酸(因此 H_3O^+ 過剩)，或加入此酸的鹽(因此 X^- 過剩)，亦不至改變此酸的電離常數。扼要言之，酸的電離常數，祇視此酸的本性及其溫度而異。如果溶劑為水，則電離常數並不隨此酸存在所循的濃度而異。——

表示電離常數的很小的值(例如， 7.2×10^{-10})，所以指示一酸僅是些微活潑，因而祇會與水不完全地反應，即溶解於大過剩的水中時，亦大部不成離子而成中性的分子以存在。

多種重要酸類的電離常數均載於附錄 G。例如，參考這項附錄，知道亞硫酸與磷酸具有同一公階(general order)⁽¹⁾的電離常數。是以亞硫酸，在大概倚乎活動度的種種應用方面，認知可用磷酸替代。附錄中的表僅載中庸活潑的及些微活潑的酸類，蓋因活潑的酸類，溶解於水中時，實際上均完全轉變為離子也。要言之，活潑酸的電離常數為無窮大。

(題習 15, 16)。

214. 類酸之為施質子質。試復習 § 203。酸類的特徵反應，除其與金屬的反應外，其餘均可藉假定酸類移轉質子於他質(使酸

(1) 【譯注】 參閱附錄 C, D

溶解時，甚或移轉於水)而易行解釋。要言之，酸為施質子質(proton donor)。

我們討論活潑酸的稀溶液時，已明白此酸常成 H_3O^+ 而存在。在這樣的溶液中，產生質子者為 H_3O^+ 離子(酸被他質中和所起的任何反應內)。但在中庸活潑的酸或活性很微的酸(例如，碳酸或硼酸)溶液中，則酸一部或幾近全部成酸分子(H_2CO_3 或 H_3BO_3)而存在，故主在移轉質子的方面活動者，不是這些分子便是鈉離子。至於酸的種種性質認為全由溶液中酸的離子而來，則屬錯誤。

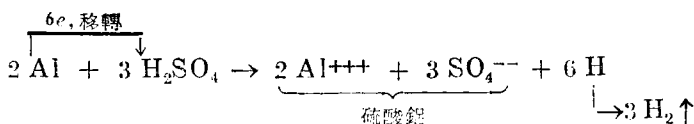
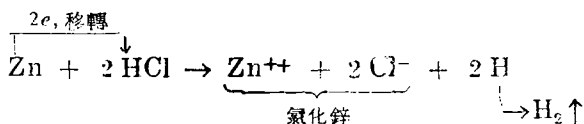
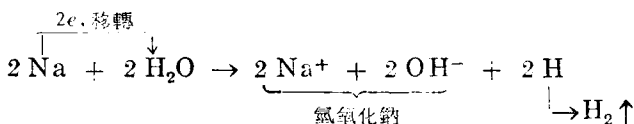
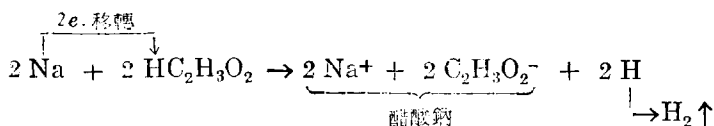
215. 酸類與金屬的反應。 試復習 § 387. 金屬與活潑酸的能否發生反應，得據此金屬在電化系列中所居的位置，而行粗略地預測：

1. 鹼金屬及鹼土金屬，居於系列的上端，即與冷水亦會強烈地相反應；與活潑的酸則會猛而且險地相反應，取代酸中的氫而成鹽。

2. 鋁及重金屬(Zn, Fe, Pb, 等)的居於系列中氫的上方者，均會與活潑的酸類強烈地相反應(間有例外，如金屬很純時〔其理由以後再玩索，§ 216〕或所產生的鹽或氧化物不能溶解，因而掩蔽金屬的表面阻礙廢續作用時)。

3. 金屬居於電化系列中氫的下方者，通常與酸類，除了有強烈的氧化劑存在，有時，使空氣泡通過溶液時外，並不覺其有所反應。任何濃度的硝酸或熱的濃硫酸本身，均是氧化劑，因而均會與大多數金屬相反應，但其反應的氣態產物是氮的氧化物類中的一種，或二氧化硫，而不是氫。

金屬與酸相反應時，解放氫者，金屬的原子均失去電子，電子均被移轉於此酸的質子，使其變為尋常的氫原子：



試將上列四種反應中的開首兩種比較，當知水與金屬反應時，其任務實與酸同。

試察鈉的原子用 Na 表示。這原子失去 1 個電子(單位陰電荷)時，則帶有多餘的陽電而殘留，是以成為鈉離子 (Na⁺)，這不再有鈉的金屬光澤及其他性質，祇是鈉鹽的部分。

同理，鋅的原子(Zn)，失去 2 電子時，成為鋅離子(Zn⁺⁺) 即鋅鹽的部分。鋁原子(Al)失去 3 個電子時，成為鋁離子(Al⁺⁺⁺)，即鋁鹽的部分。

要言之，原子因獲得或失去電子，即完全改變其特性。初學者若疏於明辨電的方面中性的原子，與從其所形成的離子間的區別，則必立見完全混淆，以致認為難有了解希望。

試察金屬原子所失去的電子，在移轉於酸的質子(H⁺)時，會抵銷其陽電荷，而將其轉變為尋常的氫原子(H)。於是這些原子再配合成氫氣的分子(H₂)。試再察其鮮明的區別。H⁺是酸的部分；H₂是氫氣！

我們已講到金屬與含氧酸(HNO_3 或濃 H_2SO_4)的反應中,所解放的氣體,通常並不是氫。這乃因金屬所解放的電子,均不為含氧酸的質子所收受,而被酸的其他部分收受之故。

(習題 17-19)。

216. 金屬與酸類的反應率。 活性很些微的酸類,縱使與相當活潑的金屬,如鋁或鋅,亦祇會很緩慢地反應。這不僅是因此酸的些微活動度,且因些微活潑的酸類,與各金屬相反應時,通常產生些微能溶的‘羥鹽類’(hydroxy-salts, § 222),這樣的鹽成為密切附着的薄膜,留存於金屬的表面上,以致酸難穿過。有時,保護的衣膜反復地形成,及碎解,因而金屬與酸類的反應是間歇的。

酸若相當地濃,則氫的解放往往發生很慢,甚或實形中止。對於此點有兩種主要理由:(1)大多的鹽類,都是僅能微溶於濃的酸類;因此,將濃酸與金屬接觸時,則其反應得產出密切附着的鹽或氧化物的薄膜,這是不溶於濃酸且阻礙其繼續作用者。再加,(2)許多濃酸類都很黏稠;因為此事,酸分子向金屬表面的擴散,以及反應產物離金屬表面的擴散,便大為遲緩。此事,又,會減小其反應率(reaction rate)。要想說明濃酸類的反應率所以綏慢,而謂其均祇些微地電離,是不對的。根據最近的見解,知此並非障礙。電離乃由活動度而來的結果,而非作為其原因看待。

金屬的鉛或鐵,尤其與相當比例的矽成為合金的鐵(商用名稱: Tantiron (矽鐵), Duriron (耐蝕鐵)),均會抵抗相當濃的,冷硫酸的作用。這些抗酸鐵類都很脆弱,因此須當心使用,不可使受應變。

將酸加熱,會使其減少黏稠,而增大其溶解鹽類的容量,因而可使其侵襲在常溫時不感染其作用的各種金屬。

各種很純的金屬或均態的合金，對於腐蝕，甚至有時對於與酸類的反應，往往具有驚人的阻力。例如鐵或鋼，得用很純的鋅，鉛，錫，甚或鋁，鍍以綿續的皮層，而防腐蝕，至於這些金屬在活動度系列中所占的位置，儘管在氫的上方，可以不問。這多因為此等金屬不含占有電化系列中較低位置的雜質時，要在其表面上解放氫氣，必須消費額外的能也 (§ 632)。

對着上文來講，占有電化系列中低位置的導電性雜質，其散布質點(例如尋常的鋅中碳的質點)，會減少解放氫氣時，所必須消費的能。因而每會大行增加各金屬與酸類相反應所據之率。‘無碳’鋅抵抗酸的作用，意外地良好；但加銅鹽的或銀鹽的溶液數滴於酸溶液，會致細分的銀，或銅，沈積於鋅的表面，因而會大行增加其反應率。任何金屬，設令其觸及活動度系列中具有較低位置的另一金屬，或觸及碳(解釋見 § 620)，通常會與酸類或與水分，更迅速地反應。此點極重要，須加牢記。為此之故，非均態的合金對於酸類的阻力均顯得很微弱。

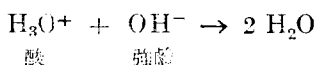
(習題 20-23)。

217. 表示酸類反應的離子方程式。 因為酸類都是施質子質，故習常用 H^+ (實在代表質子者) 作為表示任何酸(不問此酸主成鈉離子， H_3O^+ ，而存在，或成酸分子，如 H_2CO_3 之類而存在)的普遍符號。

同理，存在於強鹼(例如， $NaOH$) 中的 OH^- (實在代表羥離子者) 得用以表示任何氫氧化金屬(尤其是任何強鹼，§ 120)；存在於氧化金屬(例如， CaO) 中的 O^{--} (實在代表氧根離子者) 得用以表示任何氧化金屬；存在於一切碳酸鹽中的 CO_3^{--} (實在代表碳酸根離子者) 得用以表示任何碳酸鹽。

出這樣的方程式，隨在都比了平常所謂獨特方程式(specialized equation)或慣用方程式(conventional equation)簡單。但是普偏方程式疏於指出其反應會產生鹽，且疏於指出其為何種的鹽。在實驗室內，我們不單是就‘任何酸’論究，並須就特定的酸論究，當然均用獨特方程式以為先導。

若欲重視酸的存在，不是成為酸分子而是成為銻離子(慣常稱做氫離子)者，則可將其表示為 H_3O^+ 。於是酸與強鹼的反應成為



試察離子方程式在電的方面均必平衡。即，數計方程式兩邊的陰陽兩種電荷數，並核驗兩邊的淨電荷(net charge)確否相同。

(習題 24, 25)。

習 題

1. 試記述方程式以表五氧化二磷與水的直接結合而成偏磷酸(HPO_3)，並平衡之。再另記一方程式以表此質的轉變為尋常的磷酸(H_3PO_4)。
2. 試記述方程式以表三氧化二硼(B_2O_3)的轉變為硼酸(H_3BO_3)。
3. 試記述方程式以表從硝酸鈣($Ca(NO_3)_2$)製取硝酸，其反應的其他一產物為硫酸鈣($CaSO_4$)，並平衡之。這兩種的反應產物如何可使分離？
4. 某生要想用氫氯酸處理硫酸鈉以製硫酸。這種聯想有何錯誤？
5. 亞硝酸(HNO_2)得藉亞硝酸鈉($NaNO_2$)的溶液與稀硫酸共行蒸餾而產生。從此反應的成功，關於亞硝酸可提出若何的結論？
6. 氯化氫(HCl)必須溶解若干重量於 1 [立]的溶液中，則此溶液纔會與 1 [立]的溶液中含有 HNO_3 6.3 [克]的溶液成為等價濃度？
7. 醱類會催促蔗糖的轉變成為轉化糖(§ 501)。汝願為此目的選用醱酸或等價濃度的氫氯酸否？何故？
8. 試記述方程式以明示硝酸氫溶解於水中時，起何移轉及形成何物。
9. 試記述方程式以明示亞硫酸(H_2SO_3)與水相反應時，在兩個承載的步驟，有何發生。此兩步驟的第一步驟是中庸地不完全，其第二步驟是極不完全。

10. 試解釋活潑酸類的溶液何以都是電的導體。
11. 離子甚至在固態的離子鹽類(如氯化鈉等)中亦會存在。試解示這樣的鹽類何以不至熔解不會是電的導體。
12. 氟化氫是活性很微的酸。試記述方程式以表其與水的反應,使用相應的箭號,以標示這酸的溶液為主含酸分子者,抑為主含酸離子者。
13. 試解釋最活潑的酸類溶解於水中時,何以似屬相等地活潑。
14. 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)與水相反應分兩個步驟。第一步它的行為如中庸活潑的酸,生成鈣離子及酸式草酸根離子(HC_2O_4^-); 第二步,酸式草酸根離子再如活性很微的酸而反應,移轉質子於水,而形成稍多的鈣離子,及少數的草酸根離子($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)。試記述方程式以表此二反應。
15. 0.1 [摩爾]的醋酸溶解於 1 [立]的溶液中,約有 1% 的酸分子轉變為離子。然則在其溶液的每[立]中,含有未電離酸若干[摩爾],以及兩種酸離子各為若干[克離子]?
16. 據上題的結果,試決定醋酸的電離常數。
17. 一個鎂離子從醇取代的氫原子數與一個鋅離子所取代者一樣。試記述方程式明示鎂與硫酸相反應時,什麼被移轉,以及什麼被生成,其產物為硫酸鎂(MgSO_4)的兩種離子。
18. 試記述方程式以明示鋁與醋酸相反應,以生成醋酸鋁($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$)。時,什麼被移轉,以及若何的離子被生成。
19. 鈣與水相反應時,鈣原子移轉電子於水分子,而形成氫氧化鈣的諸離子。試記述方程式以表示此反應。
20. 試名舉數種狀況勢在使金屬與酸類相反應時所據之率增大者,再舉數種勢在使其減小者。
21. 黃銅是鋅與銅的合金。這兩種金屬中那一種會與酸類相反應,而讓另一種未被侵蝕而留下。
22. 試解釋鍍鋅鐵的檐溝(eave)決不容直接架設於銅鈎上。
23. 馬口鐵(即,鍍錫鐵)罐,如果其錫鍍得不完全或不連綿,何以往往反比未鍍的鐵腐蝕得更迅速?
24. 試記述普遍的或離子的方程式以表下列各事;並平衡之:
 - 任何酸會中和任何鹼。
 - 鎂,與任何酸相反應,會產鈣鹽及氫氣。
 - 任何酸與亞硫酸鹽(即,亞硫酸根離子, SO_3^-) 相反應,產生亞硫酸,於是此再分解,產生二氧化硫氣體。

25. 試詳述下列各離子的方程式以表下列各事；並平衡之。
- 任何鉍鹽，用強鹼處理時，形成氫氧化鋁($\text{Al}(\text{OH})_3$)的沈澱。
 - 任何溶解的鈣鹽，用碳酸鹽處理時，產生碳酸鈣(CaCO_3)的沈澱。
 - 任何醋酸盐，用活潑酸處理時，產生醋酸。

拾柒

鹼類及鹽類

218. 輕金屬的氫氧化物。鹼金屬的及鹼土金屬的氫氧化物，通常均稱做鹼類(alkalies)，或強鹼類(caustic alkalies)。它們都是離子質(§ 210)，乃係陽電荷的離子(陽離子)與羥離子(OH⁻)結合而成。例：

名稱	式	離子		溶解度
氫氧化鋰	LiOH	Li ⁺	OH ⁻	很能溶
氫氧化鈉	NaOH	Na ⁺	OH ⁻	“ ” “
氫氧化鉀	KOH	K ⁺	OH ⁻	“ ” “
氫氧化銨	NH ₄ OH	NH ₄ ⁺	OH ⁻	“ ” “
氫氧化鎂	Mg(OH) ₂	Mg ⁺⁺	2OH ⁻	不能溶
氫氧化鈣	Ca(OH) ₂	Ca ⁺⁺	2OH ⁻	尚能溶
氫氧化銻	Sr(OH) ₂	Sr ⁺⁺	2OH ⁻	“ ” “
氫氧化鋇	Ba(OH) ₂	Ba ⁺⁺	2OH ⁻	“ ” “

試察末後四例(鹼土金屬的氫氧化物)中，對於每個陽離子(倍電荷的)，均有 2 個羥離子存在，使得全部的質料在電的方面得成中性。

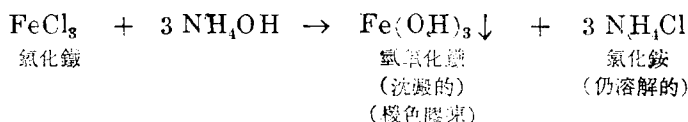
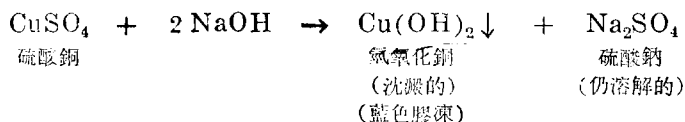
這些純質溶解於水中時，均成觸之則感膩滑，味之則感苦澀(若充分稀釋則不妨舔嘗)的溶液，且能使種種指示劑所呈之色與有酸類存在時所呈者迥乎不同。例如酸類會使石蕊變紅色，這些純質則會使其變藍色。凡如此行爲的溶液，有時均謂爲具有鹼性反應(alkaline reaction)。

歸入所謂鹼類(bases)的純質，強鹼是其中最好的例。‘鹼類’一名詞，意指其會與酸類相反應，且二反應物會相中和以產生鹽及水。強鹼在化學方面均很活潑(惟氫氧化鎂及氫氧化銨均祇些微

活潑則爲例外。)

試察氫氧化鎂，與其他輕金屬的氫氧化物不同，乃在祇很些微溶解——鎂從海水中得藉沈澱法使成氫氧化物而分離，實賴此事實。氫氧化鎂的溶解度及其活動度，均微弱，故可用於牙粉，嬰孩食物，等，且可作‘苦士乳’(milk of magnesia)內服。其他的苛性鹼則會有致命的危害。

219. 重金屬的氫氧化物。 重金屬(包括鋁)的氫氧化物，與方纔所講的輕金屬者截然不同。它們都是非離子(分子)質，將強鹼加入重金屬鹽的溶液中，即得成明膠狀(膠凍狀)的沈澱⁽¹⁾。例：



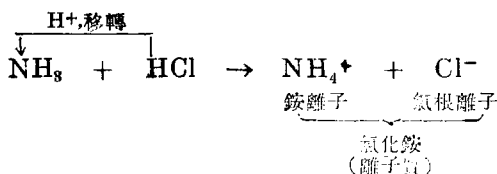
這樣的膠凍狀沈澱，常含有分量可變而不定的水，通常於其定式中並不指出。在乾燥的大氣中，有多種會與水逐漸而不斷地分離，最後成爲氧化金屬。以此之故，重金屬的氫氧化物往往稱做含水氧化物(hydrous oxides)。其中大多數僅能微溶，以致不能影響指示劑。其稍能溶解者(例如，氫氧化鉛)均具鹼性反應。

重金屬的氫氧化物，通常均會與活潑的酸類相反應，以形成鹽類及水，因此均歸入鹼類(與強鹼同)；但其中大多均屬活性很微弱者。(習題 1-4)。

(1) 在若干實例中，過剩的強鹼會使其沈澱再溶解。有時這是化學的反應，有時則爲解膠(peptization)的場合(解釋見 § 425)。

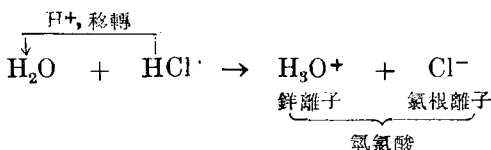
220. 鹼類。鹼(base)的一名詞,大多的化學家,仍作氫氧化金屬(metallic hydroxide)解。化學的種種工業應用(例如,波特蘭水泥的製造,或各金屬從其礦石的提煉)方面,有些慣將氧化金屬(metallic oxide)名爲鹼類,但自認明酸類爲施質子質(proton donor)以來,任何純質凡供受質子質(proton acceptor)用者,均漸有認作鹼類的傾向。

是以氨氣,就其最廣的意義而言,如與氯化氫氣體相反應時,亦屬鹼類:



這項反應,在實驗室內拔取濃氫氧化銨與濃氫氯酸二者的瓶塞,而將其彼此接近時,便會察得。二者的蒸氣(NH_3 與 HCl)相反應,形成濃密的白霧,乃是無數的氯化銨的固體質點所成。

同理,水亦可認爲鹼類(但非很活潑者),因其會從溶解於其中的活潑酸類收受質子也。



試察上面兩反應,除了收受質子者在第一式爲 NH_3 ,在第二式爲 H_2O 外,餘均十分相像。

方纔所論的兩例,其中的鹼在電的方面成爲中性的分子而存在。但陰離子(例如: F^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, CO_3^{--} , OH^-),就其最廣的意義而言,亦都得認作鹼類,因其均會與質子化合(有難有易),而形成酸

HCl 氫氯酸 Hydrochloric acid	NaCl 氯化鈉 Sodium chloride	CaCl ₂ 氯化鈣 Calcium chloride	AlCl ₃ ⁽¹⁾ 氯化鋁 Aluminum chloride
HClO 次氯酸 Hypochlorous acid	NaClO 次氯酸鈉 Sodium hypochlorite	Ca(ClO) ₂ 次氯酸鈣 Calcium hypochlorite	Al(ClO) ₃ 次氯酸鋁 Aluminum hypochlorite
H ₂ SO ₄ 硫酸 Sulfuric acid	Na ₂ SO ₄ 硫酸鈉 Sodium sulfate	CaSO ₄ 硫酸鈣 Calcium sulfate	Al ₂ (SO ₄) ₃ 硫酸鋁 Aluminum sulfate
H ₂ SO ₃ 亞硫酸 Sulfurous acid	Na ₂ SO ₃ 亞硫酸鈉 Sodium sulfite	CaSO ₃ 亞硫酸鈣 Calcium sulfite	Al ₂ (SO ₃) ₃ 亞硫酸鋁 Aluminum sulfite

試察從某酸(hydro—ic acid)所衍生的鹽類，則去其酸名的首(hydro-)尾(-ic)而統稱爲某化物(-ide)；若個別地名舉，則稱爲某(陰性的)化某(陽性的)。從某酸(-ic acid)所衍生的鹽類，則統稱爲某酸鹽(-ate)；從亞某酸(-ous acid)所衍生者，則統稱亞某酸鹽(-ite)；個別地名舉則稱某酸某(陽性的)，及亞某酸某(陽性的)。酸名的字首爲‘次’(hypo-)或爲‘過’(per-)者，則從其所衍生的鹽類，其名稱仍保留‘次’字或‘過’字，而統稱次某酸鹽(hypo-ite)，及過某酸鹽(per-ite)；個別地名舉，則稱爲次某酸某及過某酸某⁽²⁾。

大多的鹽類均是離子質(§ 210)，乃陽電荷的離子(陽離子)與陰電荷的離子(陰離子)按着使全部得在電的方面成爲中性的比例所成者。例如，硫酸鋁成自鋁離子(Al⁺⁺⁺)與硫酸根離子(SO₄⁻)，二者的作用幾如獨立的分子。設對於每3個硫酸根離子取2個鋁離子，則此鹽在電的方面是中性的。故硫酸鋁用Al₂(SO₄)₃式表示；但

(1) 參看第152頁脚注。

(2) 【譯注】本段譯文爲欲改用鹽類的中文名稱，故與原文稍有出入，惟其原義則盡量保留。

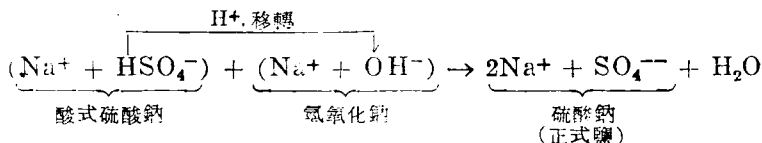
若不欲視其為電的方面中性的分子，而欲重視其實為離子所成，則得將其表示為 $(2 \text{Al}^{+++} + 3 \text{SO}_4^{--})$ 。

(習題 5, 6)。

222. 若干特種鹽類。酸中的氫祇被金屬取代其一部分時，則所得的鹽類，其組成上為尋常的正式鹽類(normal salts)與從其所衍生的酸類間的居間物。

酸	酸式陰離子鹽類	正式鹽
H_2SO_4	NaHSO_4	Na_2SO_4
H_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3
H_2PO_4	$\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{Na}_2\text{HPO}_4$	Na_3PO_4

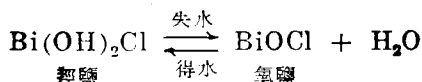
鹽類的陰離子含有一個或多個可被金屬取代的氫原子者統稱做酸式陰離子鹽類(acid-anion salts)(稱做酸式鹽類, acid salts, 稍欠正確)。這種鹽類不常具對於指示劑的酸性反應(詳見 § 228)。與強鹼相反應時，其酸式陰離子放棄質子，結果成為正式鹽：



與方纔所舉的鹽類截然兩樣者為氧鹽類(oxy-salts)或羥鹽類(hydroxy-salts)(稱做鹼式鹽類, basic salts, 較欠正確)。這些鹽類在組成上都是鹼土金屬或重金屬的尋常的正式鹽與氫氧化物(或含水氧化物)間的居間物：

氫氧化物 或含水氧化物	羥鹽	正式鹽
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$	MgCl_2
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}, \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$	FeCl_3

氧鹽與羥鹽間，並無截然的不同，蓋因其均藉水的得失而得交相轉變者：



通常所立之式，僅屬很近似者，因其通常均為代表含水氧化物類與正式鹽類間數個不同的居間階段中各化合物的混合物也。這些化合物中，有些成明膠狀沈澱而似含水氧化物類；有些則成結晶且具有定式。加酸類於氧鹽及醜鹽時，則後者通常均轉變為尋常的正式鹽類。醜鹽類在多種工業上均屬重要，例如，淨水，鞣革，以及染布的用作媒染劑 (§ 530) 是。

醜鹽類，有時對於指示劑呈酸性或鹼性，但其中有許多僅微能溶解，以致除非夾有能溶的雜質，不會影響指示劑。

223. 若干重要的離子。 我們在前面數章，已獲有原子的種類不同則價 (valence) 亦不同的觀念。——價即一種元素的一個原子形成化合物時所化合或所取代的氫原子的個數。價有數種不同的範式。最簡單者為離子價 (ionic valence) —— 離子所帶的電荷。

陽 離 子

價 + 1:	H ₃ C ⁺ 任何活潑酸中	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺ 任何銨鹽中	Ag ⁺ 任何銀鹽中		
價 + 2:	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺⁺	Sn ⁺⁺ 任何亞錫鹽中	Cu ⁺⁺ 任何銅鹽中	Fe ⁺⁺ 任何亞鐵鹽中
	Mn ⁺⁺ 任何亞錳鹽中	Pb ⁺⁺ 大多的鉛鹽類中	(1) Hg ₂ ⁺⁺ 任何亞汞鹽中	Hg ⁺⁺ 任何汞鹽中			
價 + 3:	Al ⁺⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺ 任何鉻鹽中	Fe ⁺⁺⁺ 任何鐵鹽中	價 + 4:	Sn ⁺⁴ 任何錫鹽中 (2)		

(1) 亞汞離子以記成 Hg₂⁺⁺ 為正當；但為簡單計有時即用 Hg⁺ 表示。

(2) 錫鹽類均是非離子質；符號 +4 乃在正確地標示其價，而非說是有如錫離子 (Sn⁺⁺⁺) 一類的事物。

陰離子

價-1:	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻	ClO ⁻	ClC ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻
	任何氯化物中	任何溴化物中	任何碘化物中	任何氫氧化物中	任何次氯酸鹽中	任何氯酸鹽中	任何過氯酸鹽中
	BO ₂ ⁻	NC ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	CN ⁻	CNS ⁻	
	任何偏硼酸鹽中	任何亞硝酸鹽中	任何硝酸鹽中	任何醋酸鹽中	任何氰化物中	任何硫氰酸鹽中	
價-2:	O ²⁻	S ²⁻	SC ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻			
	任何氧化物中	任何硫化物中	任何亞硫酸鹽中	任何硫酸鹽中			
	S ₂ C ₃ ²⁻	CC ₃ ²⁻	C ₂ C ₄ ²⁻	CrC ₄ ²⁻	Cr ₂ O ₇ ²⁻		
	任何碲代硫酸鹽中	任何碳酸鹽中	任何草酸鹽中	任何鉻酸鹽中	任何重鉻酸鹽中		
價-3 或 -4:	PO ₄ ³⁻	Fe(CN) ₆ ³⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻				
	任何磷酸鹽中	任何鐵氰化物中	任何亞鐵氰化物中				

上面的表舉示最重要的離子中若干種的名稱，式，及電荷。其有兩種普通的離子價者：則較低者稱亞某(-ous)，較高者從元素名(-ic)。這與用以表示酸類中兩種含氧量不同的較低及較高者同。

初學者，若習知此處所舉的陽離子及陰離子的名稱及式，則在本學程中對於所遇的無機化合物，多不難記述其式。凡式常於各離子須按適當的比例採用，以造成電的方面中性的晶體或溶液一事，見其端倪。譬如醋酸亞鐵，對於每個亞鐵離子(價，+2)必有 2 個醋酸根離子(各個之價，-1)；因而其式為 Fe(C₂H₃O₂)₂。同理，硫酸鐵為 Fe₂(SO₄)₃，及硫化銀為 Ag₂S。

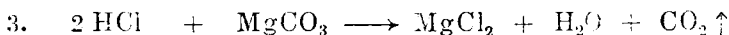
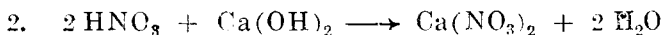
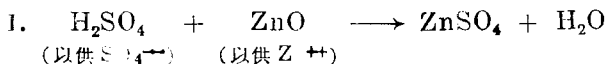
這都祇是表示離子相對數的慣用式(conventional formula)。以故，使用最簡之式便已適合。譬如記 ZnSO₄，不記 Zn₂(SO₄)₂。如欲重視此鹽中各離子之存在，則將其記為(Zn⁺⁺ + SO₄²⁻)；對於其他的離子鹽類，可準此類推。

上面的表指示我們對於化學試劑可有兩種稱舉之道。我們可說‘任何銀鹽’或說‘銀離子’。可說‘任何酸’或說‘氫離子’或‘質子’。可

說‘任何強鹼’或說‘羥離子’。可說‘任何氯化金屬’，或說‘氯根離子’。有些化學家慣用一種說法，有些則又愛用他種。

(習題 7-9)。

224. 能溶鹽類的製法。 鹽類會溶於水者，通常均藉酸(以供給此鹽的陰離子部分)與氧化金屬，氮氧化物，或碳酸鹽(以供給此鹽的陽離子部分)的反應而製出。例如：



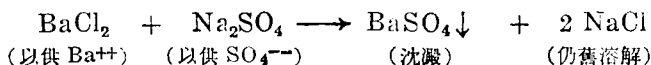
不用碳酸鹽，往往又得使用(4) 任何別種鹽，其所產的酸比了開始所用的酸更會揮發者，或會產出氣態產物(例如， SO_2 或 H_2S)者。

能溶鹽類又得藉酸對於金屬的作用而製備。實際上鮮用此法，蓋以各金屬均太貴，而反應又往往太慢也。

還有多種其他方法用於製備個別的鹽類者，在本書中隨在可遇，上列四種方法僅舉其最重要者而已。

(習題 10-12)。

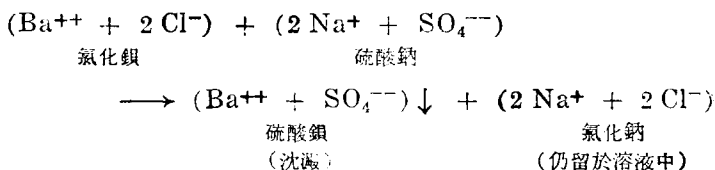
225. 微溶鹽類的製法。 微溶的鹽類(慣常粗略地謂為不能溶)，通常均藉能溶的強鹼或鹽(以供必要的陽離子)的，與能溶的酸或鹽(以供必要的陰離子)的溶液，交相作用而製出：



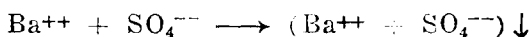
指向下方的箭號，所以標示微溶質的生成，成為沈澱而分離。沈澱濾去之後，餘下的溶液常可行蒸發以收回能溶的鹽或能溶的酸。

在方纔所論的反應中，其反應物及終產物實各為離子所成。並

無成爲 BaCl_2 , Na_2SO_4 , 等式的分子存在。離子彼此並不化合, 縱使形成硫酸鈣的沈澱, 亦祇單是構成硫酸鈣晶體, 而仍成爲獨立的離子而存在。因此我們不能謂其相‘化合’, 而祇可謂其會‘產生’沈澱。論及離子, 我們得記其方程式, 如:



因爲離子 2Na^+ 及 2Cl^- (溶解的) 見於本方程式的兩邊, 故可將其消去。(切勿消去用於形成沈澱的離子。) 因此上方程式得記爲:



這重在表明任何能溶的鈣鹽與任何能溶的硫酸鹽均可用供硫酸鈣的產製。任何生成沈澱的反應, 通常均得作爲離子的直接結合以產生沈澱者以表示之。

要決定何種鹽類均能溶, 何種祇能微溶, 下面的表頗便參考或加熟諳。

能溶於水中

1. 一切鈉鹽, 鉀鹽, 及銨鹽(少數僅能微溶)。
2. 一切硝酸鹽, 醋酸鹽, 氯酸鹽, 及過氯酸鹽⁽¹⁾(少數輕鹽類除外)。大多
的氯化物, 溴化物, 及碘化物。

比較地不能溶於水中

1. Ag^+ , Hg_2^{++} , Pb^{++} 的氯化物, 溴化物, 及碘化物。試察這項的汞乃亞汞鹽類中的汞 (§ 223)。對應的汞鹽類(Hg^{++})均能溶。
2. Ag^+ , Hg_2^{++} , Pb^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} 的硫酸鹽, 及鉻酸鹽。這, 又是亞汞的汞。
3. 鹼金屬 (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ 等) 及鹼土金屬 (Be^{++} , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++}

(1) 過氯酸鉀僅能微溶。

Ba⁺⁺)以外一切金屬的硫化物。

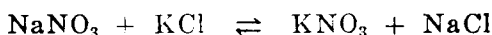
4. 鹼金屬及 NH₄⁺ 以外一切金屬的氧化物, 氫氧化物, 碳酸鹽, 草酸鹽, 硼酸鹽, 氟化物, 磷酸鹽, 及矽酸鹽。鋰的碳酸鹽及矽酸鹽均僅能微溶, 此點與其他鹼金屬的對應鹽不同。

試察能溶的鹽類, 其中兩種離子均帶雙電荷或叁電荷者極少。

(習題 13, 14.)

226. 完全反應及不完全反應。 活潑酸與活潑鹼間的反應, 尋常不是可逆的; 故會達於完全。任何反應, 其中反應產物之一會成氣體而逸出, 或成沈澱而分離, 因而阻礙其參加逆轉反應者, 亦是如此。我們得據此以說明 § 225 所有的反應達於完全, 因而實用方面均屬有用的緣故。

對着上文來講, 溶解的反應物(活潑酸及活潑鹼以外者)間的交換反應, 若生溶解的終產物則反應是可逆的, 因而始終不能完全, 是以, 通常在實用上均屬無用。例如, 反應

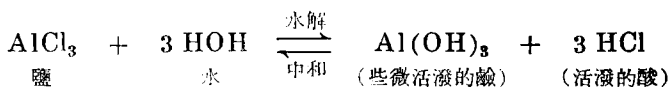


是可逆的, 因而是不完全的, 是以如欲將此反應作為轉變硝酸鈉以成硝酸鉀的方略, 若此四種相關純質始終溶解而保持其平衡, 則全屬無用。但氯化鈉(NaCl), 比了其他三質, 難溶得多。因此, 設將含有此四種鹽類的溶液藉蒸發而濃縮, 則氯化鈉的晶體首先分離, 而得藉離心法(centrifuging)將其收回。於是將餘下的溶液, 再行蒸發, 以收回硝酸鉀(KNO₃)(混有小量的氯化鈉者, 得藉分結晶從其中使之分離, § 115)。

(習題 15-17.)

227. 水解。 鹽類在工業上的種種實地應用中, 我們必須常常

記好：多種鹽類 單藉溶解於水，即能部分地或完全地分解為原來從其衍生的酸類與鹼類。例如，將氯化鋁溶解於水時，則部分地分解為氫氧化鋁(或輕鹽，§ 222)及氫氯酸：

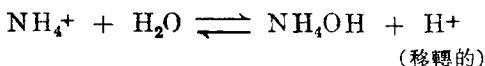
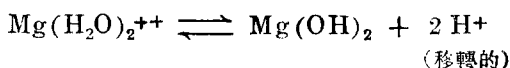


藉鹽與水的反應，使鹽成為酸或為鹼的部分轉變或完全轉變，是水解(hydrolysis, 一譯水析)的例。試注意鹽的水解是中和的逆轉。水解，應用於鹽類以外的純質時，意為一種純質與水作用，轉變為其他(通常且較簡單的)諸純質所據的反應。

方纔所舉範型的方程式可用以鑑定任何一種鹽的水解，所產生的酸及鹼。但離子鹽的水解慣常祇涉及其兩種離子的一種。因此我們試注意於離子，以研究水解的如何現出。

離子鹽溶解於水中時，則其離子與水分離地結合，以形成水合的離子(hydrated ions)⁽¹⁾。於是此水合的離子會失去或獲得一個質子：

1. 水合的重金屬的陽離子(包括水合的 Al^{+++})，又 NH_4^+ 及水合的 M^{++} ，作用均如酸類，即移轉質子於四周的水分子(或移轉於下段所列舉的陰離子的任一)者：

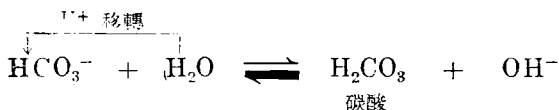
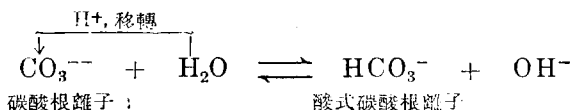


如此我們獲得一種些微活潑的鹼及一種酸，其性質得藉其鹽所供應的陰離子而鑑定。例如硫酸鎂的水解，會產生硫酸，亦即， H_3O^+

(1) 陽離子通常會與 4 個或 6 個水分子結合，陰離子會與不定個數或未知個數的水分子結合。

(固 H^+ 移轉於 H_2O) 與 SO_4^{--} (從鹽衍生而未變者) 兩種離子。

2. 水合的一切最活潑酸以外的酸類的陰離子, 作用均如鹼類, 即從水(或從方纔認為酸類的水合陽離子)獲得質子者:



結果為一種些微活潑的酸及一種鹼, 其性質得藉其鹽的陽離子而鑑定。例如, 碳酸鈉的水解, 會產生氫氧化鈉, 亦即 Na^+ (從鹽衍生而未變者) 與 OH^- (如方纔所示的情狀產生者) 兩種離子。

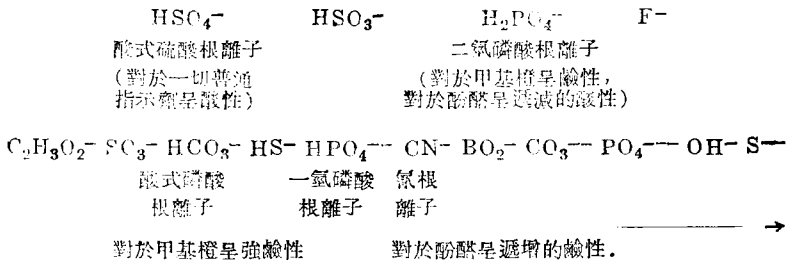
(習題 18-20.)

228. 鹽溶液對於指示劑的反應。 多種鹽類, 其式中雖未暗示酸性或鹼性, 然因水解之故, 會對於指示劑起酸性或鹼性的反應。觀察任何一種的鹽, 存有若何的離子, 即可據以測定其應起若何的反應:

1. 水合的重金屬的陽離子, 又水合的 Al^{+++} , Mg^{++} , 及 NH_4^+ 都歸入酸類, 是以對於大多数的指示劑均起酸性反應。

2. 水合的一切最活潑酸以外的酸類的陰離子都歸入鹼類。要推知其對於種種指示劑的反應, 試先按作為鹼類時遞增活動度的順序, 將其編列⁽¹⁾:

(1) 本細目中的陰離子含有氫者(例如, HSO_4^-)遇有充分活潑的鹼類存在時, 又會作用如酸類。它們都是酸式陰離子鹽類(例如, NaHSO_4 § 222)。



3. 大多其他的水合離子(鹼金屬及鹼土金屬的陽離子, Mg^{++} 除外; 活潑酸類的陰離子), 既不是酸類亦不是鹼類, 因而都是鈍性的 (inert), 換言之, 都不影響指示劑。

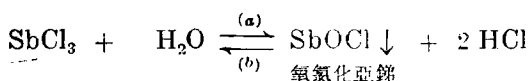
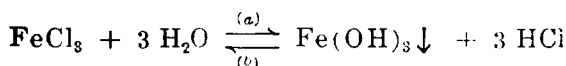
鹽的離子的一種是鈍性時, 則鹽的種種溶液對於指示劑的反應, 藉其他一種離子而測定, 且可一見便明。例:

酸性 (陰離子鈍性)	鹼性 (陽離子鈍性)	中性 (兩種離子皆鈍性)
CuSO_4	Na_2CO_3	NaCl
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	CaS	K_2SO_4
ZnCl_2	KHCO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
MgCl_2	K_2HPO_4	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

設鹽的水合離子的一種呈酸性反應, 而他一呈鹼性反應, 則須考知此兩種離子的那一種是更活潑, 或須在實驗室內作實地的試驗, 以測定此鹽的溶液對於指示劑會如何相反應。例: $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, NH_4F 。

(習題 21 - 24.)

229. 水解的增減法。在鹽類的實地應用中, 有時須減少水解, 有時則須增加。例如, 易起水解的重金屬的鹽類, 其溶液放置時, 有時變成雲狀, 此乃由於水解所形成的重金屬的氧氫化物, 或羥鹽, 或氧鹽的沈澱分離而起:

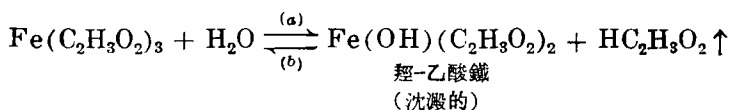


加過剩的酸(在此處所舉的兩例中所加為氫氯酸)於此混合物時,則利於逆轉反應(b),故其沈澱再溶解;或於開始即將酸加入,則可阻止沈澱。

重金屬鹽類的溶液,凡據經驗所知悉須由水解產生沈澱者,普通均實行添加酸的過剩。錫,銻,鉍的鹽類均須多量過剩的酸以阻止沈澱;汞,鐵(三價的),鉻,鋁的鹽類均須稍小的酸的過剩。如果鹽的兩種離子均遭水解,則實際上,除非藉添加多量過剩的酸阻止者,水解是完全的。

反之,水解在某數種工業上必須實行,例如使用重金屬鹽類作媒染劑(§530),以固定染料於織物。一染料的固定,藉脛鹽類以施行,這種脛鹽類乃藉水解而產生,並沈積於纖維間者。

將溶液沸煮,其時釋出的酸稍易揮發者,亦有利於水解:



因為醋酸是揮發性,故將溶液沸煮時,隨汽而逸出,其逆轉反應(b)達阻止的限度。終致溶解的鐵鹽,完全成脛鹽而沈澱。這項沈澱,因沸煮延續或有強鹼存在,得逐漸轉變為氫氧化鐵, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

(習題 25 - 30.)

習 題

1. 試記述方程式以表氫氧化鈉與氯化鈦的交相作用,產生氫氧化銻的沈澱。

2. 試記述方程式以表氯化鉻 (CrCl_3) 與氫氧化鈉的反應, 產生氫氧化鉻 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的沈澱, 並平衡之。

3. 試記述方程式以明示氫氧化鐵, 加熱時, 則失去水而轉變為三氧化二鐵 (Fe_2O_3)。

4. 氫氧化銅, 灼熱(強熱)時則失去水而轉變為氧化銅 (CuO)。從 1 (克式重) 的五水合硫酸銅轉變而成的氫氧化銅, 後來再經灼熱, 冷卻, 衡量, 可得的氧化銅重若干?

5. 過氯酸鈉從何種酸衍生? 次磷酸鈉呢? 亞硝酸鈉呢? 醋酸鈉呢? 氯化鈉呢?

6. 下列各酸, 用氫氧化鈉中和時, 則各產若何的鹽: 亞硝酸, 檸檬酸, 氫溴酸, 次溴酸, 過碘酸?

7. 試分別記述醋酸, 醋酸鈉, 醋酸鈣之式。

8. 試分別記述過氯酸, 過氯酸鈉, 過氯酸鈣, 過氯酸鋁之式。

9. 試構立 8 行 8 列每格大約 $\frac{1}{2}$ [吋] 平方的表。各行端標以陽離子 H^+ , NH_4^+ , M^{++} , Mn^{++} , Hg_2^{++} , Hg^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} 之式。各列之前標以陰離子 Cl^- , ClO^- , C_2O_3 , ClO_4^- , SO_3^{--} , SO_4^{--} , $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 之式。每一方格中填以與表中特指的行與列相對應的陽離子及陰離子所成化合物之式。試指出這些化合物的名稱, 其種數須足以明示將其命名時所用的體系。

10. 試記述方程式以表下列鹽類, 各從其金屬的氧化物的製法: 醋酸鋅, 硫酸鎂, 過氯酸鈣, 硝酸鋁。

11. 試記述方程式以表下列鹽類, 各從其金屬的氫氧化物的製法: 硝酸鐵, 醋酸銅, 硫酸鎂, 氯化鋅。

12. 試記述方程式以表下列鹽類, 各從其金屬的碳酸鹽的製法: 硝酸鈣, 醋酸鎂, 硫酸鈉, 磷酸鉀。

13. 試記述方程式以表下列能溶鹽類的溶液交相作用, 產生不能溶鹽類所據的反應: 鉻酸鈉, 鉻酸銀, 氯化銀, 硝酸銀, 碳酸鈉, 碳酸銀, 硫酸銨, 醋酸鉛, 硫酸鉛。

14. 重記上題中的反應, 法須指出其沈澱的生成時, 實際上與那幾種離子有關。

15. 試解釋下列各反應何以得完成:

酸與碳酸鹽的反應。

酸與亞硫酸鹽的反應。

能溶的鉻酸鹽與能溶的銀鹽的反應。

16. 某醫生在法庭提供證件，謂硫酸鹽藉露於氫氯酸的蒸氣中已從轉變為氯化物。試辯護或批評這項簡辭。

17. 有人要藉氯酸鈉與氯化鈣的溶液交相作用以製氯酸鈣。試參考 §225 所載的表以決定這種方法，汝以為應否成功及其所以。

18. 試記述方程式以表醋酸鈉的水解，藉以鑑定其反應的產物無需明示那幾種離子實際與之有關。

19. 在上題的反應中，鹽的兩種離子均分別有關於水解。試記述方程式以明示二者各遭何事。（這些反應均是可逆的。）

20. 各金屬受海水的腐蝕，一部分由於溶解鹽類的離子使海水成為電的良好導體而然（詳見 § 620）。還有若何的受海水腐蝕的其他原因，得藉 § 227 中的方程式而暗示？

21. 試預測下列鹽類的溶液各對於大多的指示劑會起若何的反應，並其所以然：硫酸鈉，硫化鈉，硝酸銨，硫酸鎂，硫酸鋅，氯化鉀，氟化鈉，硫酸氫鈉，氟化鉀。

22. 硝酸銀，純粹時，溶解於水中會形成中性溶液。這項行為與大多其他重金屬的硝酸鹽者有無異同？

23. 鈉的磷酸鹽有三種，其式分別為 NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 。試參考 § 223 中的表，以明示此三式均是從有關的離子所得理想者。

24. 上題中所舉三種鹽類，對於酚酞，那一種是酸性，那一種是微鹼性，那一種是強鹼性？

25. 某生舉發某重金屬氯化物的溶液，放置數小時即有沈澱分離。這種沈澱許是何質，如何得阻止其生成？

26. 結晶的水合氯化鋁 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 藉將氯化鋁的溶液在氯化氫氣流中蒸發而製出。試解釋後者的用途。

27. 氯化鈉強熱於過熱的汽流中時，則部分地轉變為氫氧化鈉。試記述方程式其中表明這一反應為水解的場合。試解釋氯化鈉的兩種離子尋常雖均不起水解，何以會發生如此的反應。

28. 某生要想藉硝酸鐵的溶液蒸發以製此鹽的晶體。所得產物乃係不能溶於水者，與一切‘正式’硝酸鹽都能溶的事實相背。試解釋或許有何物存在，並如何可避免這項困難。

29. 試明辨水解與水合的區別。

30. 試解釋氯化鋅溶液何以會腐蝕金屬。

拾捌

滴定當量法定量溶液

230. 滴定。我們測定某溶液，與容積或重量明定的他物相反應必需若干容積時所據的實驗為滴定(titration)。酸藉鹼的滴定即是重要的例。所用的酸與強鹼尋常均裝於所謂滴定管(buret)的細長管中(圖 81)，各管的總容量為 50 或 100 [毫立]，且刻有以 [毫立] 及以 [毫立] 的十分之一計的分度。

兩種溶液之一得為已知濃度者。從滴定管抽出這種溶液的定容積入於燒杯內。於是再加入數滴的指示劑溶液。然後從他一滴定管將他一溶液加入，先快而後慢，且常常將液體攪動，直至慢至一滴再一滴而達滴定端點 end point (即指示劑溶液色彩上顯出最小可認知的變化所在之點)。根據此兩種溶液的相對容積，若其一種的濃度為已知者，即可計算他一的濃度。

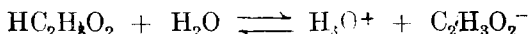
從指示劑的不甚強或不甚易辨之色，以滴定至較強或較易辨者頗屬重要。譬如，甲基橙(methyl orange)及甲基紅(methyl red)兩種指示劑，在酸性溶液中所具紅色，比了在鹼性溶液中所具的黃色，更易辨明。是以應從鹼性溶液着手，取一定量置於燒杯內，再從



圖 81. 滴定管。試察熒光燈每用以照明滴定管俾易於讀數。右方的滴定管含強鹼，是以用彈簧夾夾定，蓋因玻璃活塞為強鹼溼潤時往往膠固不動也。

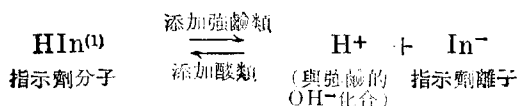
滴定管抽酸滴入此液中, 直至指示劑從黃色變至最小可認知的淡紅色爲止。如果照相反的情狀進行, 即加鹼性溶液於酸性, 直至淡紅色褪至黃色而止, 則恐有超越端點達 1 (毫立) 的十分之幾的危險。

酸分子與鈣離子在活性微弱的酸溶液中, 都能交相轉變:



所以在滴定时, 將所加的強鹼認作與酸分子相反應, 或與鈣離子相反應, 或認作與二者相反應, 簡直無分差異。蓋因此二者都能交相轉變, 二者都被中和也。要言之, 滴定所以量度溶液的總酸度, 溶解的酸是活潑的(因而生成鈣離子而存在)還是活性很微弱的(因而生成酸分子而存在), 可以不問。

231. 滴定上指示劑的選擇。用於酸鹼滴定的各指示劑, 本身, 不是些微活潑的酸類, 便是些微活潑的鹼類, 它們獲得或失去質子時, 即發生變色。遇有充分活潑的酸類存在時, 本身爲酸類的指示劑, 大概成電的方面中性的分子而存在, 並顯出成爲這些分子的特徵之色; 遇有強鹼存在時, 它們幾完全被轉變爲陰電荷的指示劑離子, 所具原子的內部配置不同, 故呈不同之色:



各種指示劑, 已知者不下數百種。有數種(包括石蕊及紫甘藍葉萃⁽²⁾)都是天產品; 但所有最重要的指示劑均藉人工從簡單的有機化合物(大概從煤渣衍生者)而製出。它們幾各有色彩, 但以紅。

(1) 【譯注】指示劑的英文名爲 Indicator, 故此處縮寫爲 'In' 以代表。

(2) 【譯注】萃爲'萃取物'(extract)之略。'紫甘藍葉萃'即 extract of purple cabbage leaves.

黃、藍三色為最普通(參看 § 240 所載重要指示劑的細目)。

指示劑從數十種可採用者之中來選擇,對於用鹼以滴定酸的任何人,是一重要問題。必須選擇一種指示劑,其色上的變化隨所用照明的種類而易於辨明者。此外,任何指示劑,本身若為酸則須比所擬滴定的酸稍不活潑,但須比其溶劑更為活潑的酸;任何指示劑本身若為鹼,則須比所擬滴定的鹼(強鹼)稍不活潑,但須比其溶劑更為活潑的鹼。於是加酸於強鹼或逆施以行滴定时,彼此均會互相中和;但其次所加的酸或鹼(許是其次一溶液滴),即中和後多餘的微量,會與指示劑相反應,在與溶劑有幾分反應之前,變更其色。

溶劑為水時,方纔所述的普徧原理 大約得遂行如下:

1. 設所擬中和的酸及鹼,雙方均屬活潑,則任何指示劑都陷於欠活潑,是以任何指示劑幾均可供用。

2. 用活潑的酸以滴定些微活潑的鹼時,所用的指示劑,往往以甲基橙或甲基紅為最佳(二者遇鹼均呈黃色,遇酸均呈紅色)。

3. 用活潑的鹼(強鹼),以滴定些微活潑的酸時,所用的指示劑往往以酚酞(phenolphthalein)為最佳,酚酞在酸性或中性溶液中,甚至在鹼度(alkalinity)微弱的溶液中無色,但遇強鹼,則變紅色。使用酚酞時,須設法隔離大氣中的二氧化碳,因其溶解於水中會形成碳酸,致使此指示劑褪去其色也。

4. 用些微活潑的鹼以滴定些微活潑的酸時,指示劑的選擇,必須藉助於論究這項主題更徹底的書籍⁽¹⁾中所載的種種法則,十分審慎地來處理。往往沒有一種指示劑會顯出鮮明的端點。

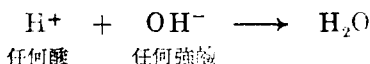
指示劑的選擇慣常又視滴定在得酸式陰離子鹽或正式鹽的結果而定。例如, NaHCO_3 對於酚酞殆為中性,對於甲基橙則為鹼性;

(1) 例如參閱著者所著 *Fundamental Chemistry* (基本化學), 第 506, 507, 514 頁。

而 Na_2CO_3 則對於此二指示劑均為鹼性。

(題題 1, 2.)

232. 當量. 普遍方程式



明示各種酸類的溶液, 如果含有同一分量的酸式氫 (acid hydrogen, 即可作質子移轉的氫), 則化學方面均屬等價 (亦即, 會中和同一分量的強鹼)。例如, 1 [摩爾] (36.5 [克]) 的 HCl , 化學方面與 1 [摩爾] (60 [克]) 的 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ⁽¹⁾ 等價; 活動度上的差異可以不問; 但 $\frac{1}{2}$ [摩爾] 的 H_2SO_4 , 或 $\frac{1}{3}$ [摩爾] 的 H_3PO_4 , 像 1 [摩爾] 的 HCl 一樣, 含有同一分量的酸式氫, 故化學方面是與之等價⁽²⁾。同理, 1 [克式重]⁽³⁾ 的 NaOH , 化學方面是與 1 [克式重] 的 NH_4OH 等價, 亦與 $\frac{1}{2}$ [克式重] 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等價; 因此等重量全含有同一分量的 OH^- , 為中和酸時所可資用者。

方纔所舉各種酸類及強鹼類的量, 均各代表 1 個當量 (equivalent)。1 [當量] 是 1 [摩爾] 或 [克式重] 的分率與 1 單位的陽性的或 1 單位的陰性的離子價相當者⁽⁴⁾。欲求 1 [當量] 中的 [克] 數, 則取其 [克式重], 除以對應的離子所帶陽 (或陰) 電荷的總數, 便得。

例如, 硫酸 (離子: 2H^+ 及 SO_4^{--}) 的 1 [當量] 為 $98 \text{ [克]} \div 2 =$

(1) $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 中四個氫原子祇有第一個是酸式氫。

(2) 假定 H_2SO_4 或 H_3PO_4 中的氫實際上全用於使鹼中和。 H_2SO_4 確是如此 故不論何時其所成的鹽為正式硫酸鹽 如 Na_2SO_4 之類; H_3PO_4 通常則不盡然。

(3) 對於離子質, 克式重 (gram-formula weight) 一詞 (簡稱為式重, formula weight) 確較 (摩爾) 一詞稍勝, 蓋因這樣的純質, 實在的分子並不存在, 僅存有相反電荷的離子而已。

(4) 對於氧化劑及還原劑, 則 1 當量與價上的單位電荷相當 (§ 272)。

49[克]。無水氫氧化鋇(離子: Ba^{++} 及 2OH^-)的 1[當量]為 171[克] $\div 2 = 85.5$ [克]。無水硫酸鋁(離子: 2Al^{+++} 及 3SO_4^{-})的 1[當量]為 342[克] $\div 6 = 57$ [克]。

1[毫當量](milliequivalent, 簡寫為 me)為 1[當量]的千分之一。1[毫當量]所有的[毫克]數,亦猶 1[當量]中所有的[克]數。例如,硫酸的 1[毫當量]為 49[毫克]。

任何酸的任何所設[當量]數或[毫當量]數會中和任何強鹼的同一[當量]數或[毫當量]數。對於鹽類間的交換反應亦同此。我們無需知道其式,甚至無需知道其相反應諸質的名稱! 是以種種計算簡單得多。

(習題 3-6.)

233. 法定量溶液。 凡溶液 1[立]中含溶質的 1[當量](或 1[毫立]中含 1[毫當量])者,稱做法定量溶液(normal solution)。這項濃度為二倍或一半的溶液,分別謂為倍法定量的(通常記為 2 N)或半法定量的(通常記為 0.5 N 或 $N/2$)溶液。溶液的法定濃度(normality)是其所含法定量的倍數。法定濃度具有[毫當量/毫立],或[當量/立]之維。

任何一種法定濃度的溶液,會與同一法定濃度的任何他種溶液,以其同一的容積相反應。例如,20[毫立]的任何 N 酸,會與 20[毫立]的任何 N 強鹼,40[毫立]的任何 $N/2$ 強鹼,或 100[毫立]的任何 $N/5$ 強鹼相反應。試記好

$$\begin{array}{ccc} \text{[毫米]數} & \times & \text{法定濃度} = \text{[毫當量]數} \\ \text{(ml)} & & \text{(me/ml)} \quad \quad \quad \text{(me)} \end{array}$$

234. 基於法定量溶液的計算題。 茲舉論究法定量溶液的計

算題若干種範式如下:

1. 設 20 [毫立] 的 N/5 酸與 20 [毫立] 的 N/4 強鹼相反應, 則那一種試劑過剩, 並多若干 [毫當量]?

因酸有 $20 \times \frac{1}{5} = 4$ [毫當量], 強鹼有 $20 \times \frac{1}{4} = 5$ [毫當量], 故強鹼過剩 1 [毫當量].

2. 要製備碳酸鈉 (Na_2CO_3) 的 N/4 溶液 5 [立], 須溶解碳酸鈉若干重量?

據法定量溶液的定義, 知須 $5 \times \frac{1}{4} = 1.25$ [當量] 的 Na_2CO_3 . 但此鹽 (離子: 2Na^+ 及 CO_3^{--}) 的 1 [當量] 為其 [克式重] 的一半. 亦即, $\frac{1}{2} \times 106$ [克] = 53 [克]. 故所需 1.25 [當量] 應為 1.25×53 [克] = 66.35 [克].

3. 設 25 [毫立] 的 N/5 酸會中和 20.35 [毫立] 的強鹼, 則此強鹼的法定濃度若何?

因酸有 $25 \times \frac{1}{5} = 5$ [毫當量], 故又須有 5 [毫當量] 的強鹼. 是以, (鹼的) 20.35 [毫立] $\times x$ (鹼的法定濃度) = 5 [毫當量]. 故 $x = 5$ [毫當量] $\div 20.35$ [毫立] = 0.245 [毫當量/毫立], 即 0.245 N. 注意在本題中所用的酸或強鹼均無須一定名舉.

4. 設 20 [毫立] 的 0.2457N 強鹼, 為硫酸所中和, 則需用酸若干重?

因有 $25 \times 0.2457 = 4.914$ [毫當量] 的強鹼, 故會中和同一 [毫當量] 數的酸. 但 1 [毫當量] 的硫酸 (上頁) 為 49 [毫克]. 是以 4.914 [毫當量] 為 $4.914 \times 49 = 240.79$ [毫克].

5. 設硝酸的溶液 (密度 1.20) 含有重量占 32.3% 的 HNO_3 , 欲使此溶液 10 [毫立] 恰為 N/5, 則須將其稀釋至若干容積?

試記好液體的密度, 以米制的單位計, 尋常為以 [克/毫立] 計者. 故溶液 10 [毫立] 的總量為 10 [毫立] $\times 10.20$ [克/毫立] = 12 [克].

因此總重的 32.3 % 爲硝酸，故酸的重量爲 0.323×12 [克] = 3.876 [克]。

要求出 N/5 溶液所須稀釋的若干容積，則須求出其爲若干 [當量]。1 [當量] 的硝酸 (HNO_3) 爲 63 [克] (試加覆核)。故 3.876 [克] 爲 $3.876 \div 63 = 0.06152$ [當量]。這 [當量] 數會使法定量溶液的 [立] 數，或 5 倍五分之一法定量溶液的 [立] 數相同，亦即， $5 \times 0.06152 = 0.3076$ [立] 的 N/5 溶液。

6. 一種氫氧化鈉 10-[克] 的試樣，含有若干水分及其他非鹼性雜質者，經稱定，溶解，並稀釋而成 1 [立] 的溶液⁽¹⁾。於是 25-[毫立] 的試樣，用酸滴定，求得其完全中和，計用 29.7 [毫立] 的 N/5 酸。原來試樣的純度百分率若何？

滴定時所用的酸爲 $29.7 \times \frac{1}{5} = 5.94$ [毫當量]。這項的酸中和了氫氧化鈉的同一 [毫當量] 數，而其 1 [毫當量] 則爲 40 [毫克]。故所滴定的試樣中的氫氧化鈉的重量爲 5.94×40 [毫克] = 237.6 [毫克]，即 0.2376 [克]。這項試樣爲 1000 [毫立] 的總量中取出的 25 [毫立]。是以氫氧化鈉的總重量，須爲 0.2376 [克] $\times 1000$ [毫立] / 25 [毫立] = 9.504 [克]。將此值與原來重量 10 [克] (包括雜質者) 比較，因知此質料必爲 95 % 的純度者。

(習題 7-30.)

習 題

1. 對於下列各項滴定，各選用何種指示劑：

氫氧化銨，用硫酸中和。

醋酸，用氫氧化鉀中和。

硫酸，用氫氧化鋇中和。

(1) 試察這樣的實驗中，我們所常用的方法，在製得一定容積的溶液，而非將試樣溶解於一定容積的水中。

氫氧化鎂(不能溶), 用硫酸溶解而中和。

2. 試記述方程式以表碳酸鈉與有限量的醋酸相反應而變成醋酸钠。參考 § 228 中的表以決定所成溶液對於甲基橙及酚酞會如何相反應。
3. 若干重的硫酸鈉為此鹽的 1 [當量]?
4. 含有 10 [毫當量] 的氫氧化鈉的溶液含此純質若干[毫克]?
5. 10 [毫當量] 的氫氧化鈉會中和若干[毫當量] 的硫酸? 此量, 以[毫克]計, 為硫酸的若干實在重量?
6. 從礬, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 的陰離子或兩種陽離子所帶的總電荷, 推知其 1 [克式重] 的幾分之幾為此鹽的 1 [當量]。
7. 設 400 [毫克] 氫氧化鈉與酸相反應, 則會中和若干[毫當量] 的酸? 如為無水草酸應為若干實在重量?
8. 要製成無水氯化鈣的 $N/5$ 溶液 1 [立], 須溶解此鹽若干重?
9. 設 50 [毫立] 的未知法定濃度的酸為 40 [毫立] 的 $N/4$ 強鹼所中和, 則此酸的法定濃度若何?
10. 設 25 [毫立] 的 $0.975 N/5$ 酸為氫氧化鉀所中和, 則後者需用若干重?
11. 氫氧化鈉的溶液具有 1.10 [克/毫立] 的密度, 參考某表知其有每[立] 的溶液中與 99 [克] 的 NaOH 相當。這項溶液的 10 [毫立] 須稀釋至若何容積, 纔會使稀溶液成為 $N/5$?
12. 稱定不純的碳酸鈉 10-[克] 的試樣, 而溶解成 1 [升] 的溶液。於是 25-[毫立] 的試樣, 用酸滴定, 求得其完全中和, 計用 22.5 [毫立] 的 $N/5$ 酸。原來試樣中的碳酸鈉的百分率若何?
13. 設 224 [毫立] 的氨氣, 在標準狀況下, 溶解於水中(形成 NH_4OH), 再用 $N/5$ 酸滴定, 則需用的酸為若干容積?
14. 設 224 [毫立] 的二氧化碳氣, 在標準狀況下, 藉過剩的酸與碳酸鹽的反應而發出, 則原有若干[毫當量] 的碳酸鹽存在? (試用離子方程式以表這項反應。)
15. 設上題中的碳酸鹽為碳酸鈉, 則原有若干[毫克] 存在?
16. 設 224 [毫立] 的氯化氫氣體, 在標準狀況下, 溶解於水中, 以造成 100 [毫立] 的溶液, 則此溶液的法定濃度若何?
17. 中和 75 [毫立] 的任何 $N/10$ 酸需用氫氧化鈉的 $N/5$ 溶液若干容積?
18. 要使任何硫酸鹽的法定量溶液 100 [毫立] 沈澱完全, 需用 $N/5$ 氫氧化銀溶液若干容積?
19. 設 10 [毫立] 的 N 碘化鉀與 19 [毫立] 的銀鹽 $N/2$ 溶液混合, 則那一

種純質過剩？它多若干〔毫當量〕？

20. 若干重的無水氯化鈣(CaCl_2)爲 1〔當量〕？ 1〔立〕的溶液中含有氯化鈣 11.1〔克〕的溶液，其法定濃度若何？

21. 將 1〔摩爾〕的草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)溶解於水中，並稀釋至 1〔立〕所製成的酸溶液，其法定濃度若何？稀釋至 5〔立〕呢？

22. 無水硫酸鈉，在 50〔毫升〕的法定量溶液中，含有若干重？

23. 若干重的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 與 1〔立〕的 N/10 硫酸溶液相當？

24. 1〔毫升〕的 H_2SO_4 溶液會中和 10〔毫克〕的 NaOH ，則此 H_2SO_4 溶液的法定濃度若何？

25. 過剩的酸與 20〔毫升〕的任何 N/5 碳酸鹽溶液作用，會放出 CO_2 氣若干容積？

26. 要產生 50〔毫克〕的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 需用 NH_3 氣若干容積（在標準狀況下）？

27. 密度 1.23〔克/毫升〕的硫酸溶液含有 H_2SO_4 占重量的 31%。這種溶液 50〔毫升〕須稀釋至若何容積，纔會使此稀溶液成爲 N/10？

28. ‘定常沸騰’的氫氨酸，在 751〔毫米〕的壓力下蒸餾而製備者（§ 320）每 180〔克〕的溶液中含有 1〔摩爾〕的 HCl 。設此溶液的密度爲 1.101〔克/毫升〕，則其法定濃度若何？

29. 含有 8.8% NaOH 且爲 2.42 N 的氫氧化鈉溶液，其密度若何？

30. 設 5 N 硝酸的密度爲 1.165〔克/毫升〕，其強度百分率若何？

拾玖

氫離子濃度

235. 總酸度對氫離子濃度。 我們已習知用強鹼的滴定，得量度溶液中酸的總濃度，但並未明指所存在的酸是活潑的，還是些微活潑的。但有許多實例，其中酸的總濃度 (total concentration) 及其活動度 (activity) 二者均屬重要。例如，酸性土壤中的酸的總濃度，得決定將其中和所需用的灰石量；而酸的總濃度及其活動度，得決定其侵襲混凝土結構物所據之率。

另外一例見於玉蜀黍澱粉，藉與稀酸共熱而轉變為玉蜀黍糖（葡萄糖，§ 503）。此酸的濃度，會決定後來須用多少的強鹼，以將其中和；但此酸（用作觸媒者）將澱粉轉變為糖所據之率，不僅倚乎此酸的濃度，且又倚乎其活動度。

在前面數章中，我們已習知活潑（強的）酸類，溶解於水中時，當認為成離子（例如，氫氯酸的溶液，為 H_3O^+ 及 Cl^- ）而存在；而些微活潑（弱的）酸類，則多成電的方面中性的分子（例如，醋酸的溶液，為 $HC_2H_3O_2$ ）而存在。酸溶液愈濃，則此酸愈活潑，而其溶液中氫離子（ H_3O^+ ）的濃度亦愈高；酸溶液愈欠濃，則此酸愈欠活潑，其氫離子的濃度亦愈低。是以，我們明白溶液的氫離子濃度 (hydrogen ion concentration) 為酸濃度 (acid concentration) 的便利量度法，同時並聯及酸活動度 (acid activity)。

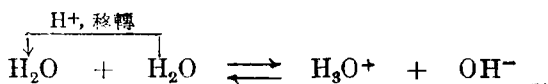
236. 酸味之為氫離子濃度的量度。 溶液是酸性而頗一定時，若充分地稀釋仍還不妨舔嘗，則其氫離子濃度，得由其酸味大略地

估計。味酸的檸檬水，牛酪乳，及醋所成的溶液，其中氫離子濃度均各頗高。即使將此三種試樣判定其味為一樣酸，卻不能斷言其均具同一的總酸度 (acidity) (因而要用同量的強鹼以將其中和)，其簡單的理由，蓋因氫離子濃度 (因而論及酸味) 為酸濃度的量度，同時並及活動度，而所論三種的酸，在活動度上卻大不同也。

檸檬水，牛酪乳，醋三者的溶液，業已判定其味為一樣酸者，設取其相等容積用強鹼來滴定，則檸檬水所需的強鹼最少 而醋所需最多。這乃因為檸檬酸 (檸檬水中所存者) 比了醋酸 (醋中所存者) 更活潑，因而要生成一種明定的氫離子濃度 (或酸味)，無需有過高的總濃度存在也。

這兩種有關於氫離子濃度的因素，解釋之道，頗屬衆多。但切勿以為化學家普通均藉舔嘗以量度氫離子濃度。當知測定之道有更安全、更精密者 (現今所講述者)。即氫離子濃度的兩種因素：總酸度，可藉滴定 (§230)，活動度，可藉各種道理 (§209)，分別測定。然後再合併運用，以計算氫離子濃度 (§245)。

237. 水的電離。液態水的巨大分子 (§108) 均在定常的動盪中，其運動的能均藉其溫度而測定。其中兩個相碰撞時，則質子得從其一移轉於他。如是獲得質子的任何一羣，成為陽電荷的，失去質子的任何一羣，成為陰電荷的。其最簡單的場合應為



銻離子及羥離子即循此而產出；即更錯雜的離子亦有產出的可能。

縱使十分審慎淨化的水，亦具一定的些微的導電性，據此事實足以明示水中有離子存在。高度淨化的水 (與空氣或強鹼隔開不接觸者)，其導電性的量度，以及有水參與的各種平衡 (水解) 的研究，均

指出在室溫(25°C)時,水中的離子濃度,大約相當於每 555,000,000 個水分子形成一雙的離子,如上面所式示的反應。這大約對於每 555,000,000 [摩爾],或對於每 10,000,000 [立]的水為 1 [克離子] (19 [克])的 H_3O^+ ,及 1 [克離子] (17 [克])的 OH^- 。易言之,水的氫離子濃度,在 25°C 時,為千萬分之一(10^{-7}) [克離子/立],這與完全電離的活潑酸的千萬分之一法定量溶液相當。

水的分子及分子羣,隨着溫度的增高而振動愈變愈強烈,其間的碰撞亦更頻仍,因而更得移轉質子而形成離子。在 0°C,其氫離子濃度約為方纔所指 25°C 時的值的 0.34 倍;但在 50°C,則約為此值的 2.35 倍。

(習題 1-4.)

238. 對於水的離子積。 中性溶液(neutral solution)可作其中氫離子濃度與羥離子濃度相等的溶液(在 25°C 各具 10^{-7} [克離子/立]者)解。酸性溶液(acid solution)(以水為溶劑者)是其中氫離子濃度高於 10^{-7} [克離子/立],羥離子濃度低於此值的溶液(在 25°C)。鹼性溶液(alkaline solution)(以水為溶劑者)是其中氫離子濃度低於 10^{-7} [克離子/立],羥離子濃度高於此值的溶液(在 25°C)。

這兩種離子之一的濃度上升,則他一的濃度循同一的比例下降。易言之,對於 25°C 時的任何水溶液,不論其為酸性,為鹼性,或為中性,這兩種濃度之積恆為

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

這項的量(10^{-14})稱做對於 25°C 時水的離子積(ion product),或活動度積(activity product)⁽¹⁾。隨着溫度的上升,活動度積亦很迅

(1) 此處所用活動度係就有效濃度而言(§ 394)。

速地增大。

(習題 5-9.)

239. 氫離子指數。 各種溶液僅帶微酸性甚至鹼性者，其氫離子濃度得用氫離子指數 (hydrogen ion index)，即 pH⁽¹⁾，便利地表示。這是其氫離子濃度方面 10 的指數，同時變正其符號者。譬如，氫離子濃度為 10^{-9} ，則其 pH 為 9。溶液的氫離子濃度增大，則其 pH 減小，反之亦然。

中性溶液的 pH 值為 7。小於 7 的 pH 指示酸性溶液；大於 7 的 pH 指示鹼性溶液，如右面的小表所示。

pH 又可作氫離子濃度的對數 (同時符號變正者) 解，據此得求出介乎各整數間的 pH 的各值。例如，就溶液的氫離子濃度為 4×10^{-9} 者而論。這項積的對數為其兩因數的對數之和。 $\log 4 = 0.6$ ， $\log 10^{-9} = -9$ ⁽²⁾。因此 $\log 4 \times 10^{-9} = 0.6 + (-9) = -(8.4)$ 。將符號變正，得 pH = 8.4。

(習題 10-13.)

	pH	氫離子濃度 (克離子/立)
遞減的酸度	0	$10^0 = 1$
	1	$10^{-1} = 0.1$
	2	$10^{-2} = 0.01$
	3	$10^{-3} = 0.001$
	4	10^{-4}
	5	10^{-5}
	6	10^{-6}
遞增的鹼度	7	10^{-7} (中性濃度)
	8	10^{-8}
	9	10^{-9}
	10	10^{-10}
	11	10^{-11}
	12	10^{-12}
	13	10^{-13}
	14	10^{-14}

240. 用指示劑測定 pH 法。 試復習 § 231。一種指示劑改變其色時，其變化的發生，廣及氫離子濃度或 pH 的相當範圍。在下頁的表中，試注意酚酞，在 pH = 8.2 至 pH = 10 的範圍內改變其色。在 pH = 8.2 的溶液中，實際上酚酞全成指示劑分子 (無色的，

(1) 符號 pH 意指氫離子指數，藉氫電極的電勢 (potential of a hydrogen electrode) 與所指溶液成平衡者而量度。

(2) 因為一數的對數，係作欲成此數必須將 10 自乘所達的冪指數解。

則具有居間的 pH, 有時得估計至近似於十分之一單位。

(習題 14-16.)

最重要的指示劑的特徵

這些指示劑的大部分, 對於每 10 [毫立] 的所欲滴定的溶液, 應用 1% 指示劑溶液 1 滴或 2 滴。

指示劑的 pH 範圍的中點, 是其酸性、鹼性兩品種, 以相等濃度存在時的 pH。在端點的 pH, 是從不顯之色滴到該顯之色時, 恰正變為可見之色所在的 pH。

	酸性色	pH 範圍	鹼性色	端點的 pH
甲異丙酚藍(thymol blue)(酸性範圍)	紅	1.2- 2.8	黃	2.6
二苯胺橙(Tropeolin 003)(1)	紅	1.2- 3.2	黃	2.8
甲基黃(methyl yellow)	紅	2.9- 4.0	黃	4.0
溴酚藍(brom phenol blue)	黃	3.0- 4.6	藍	4.0
甲基橙(methyl orange)	紅	3.1- 4.4	橙黃	4.0
亞細亞素鈉(sodium alizarin sulfonate)	黃	3.7- 5.2	藍	4.3
溴甲酚綠(brom cresol green)	黃	3.8- 5.4	藍	4.4
甲基紅(methyl red)	紅	4.2- 6.2	黃	5.0
氯酚紅(chlor phenol red)	黃	4.8- 6.4	紅	5.7
溴甲酚紫(brom cresol purple)	黃	5.2- 6.8	藍	6.0
溴甲異丙酚藍(brom thymol blue)	黃	6.0- 7.6	藍	6.8
玫瑰酸(Roseolic acid)	綠	6.7- 7.0	紅	7.4
酚紅(phenol red)	黃	6.4- 8.0	紅	7.5
中性紅(neutral red)	紅	6.3- 8.0	黃橙	7.9
甲酚紫(cresol purple)	黃	7.4- 9.0	藍	8.0
甲異丙酚藍(thymol blue)(鹼性範圍)	黃	8.0- 9.6	藍	8.8
酚酞(phenolphthalein)	無色	8.2-10.0	紅藍	9.0
甲異丙酚藍(thymolphthalein)	黃	9.3-10.5	藍	10.0
藻素黃(alizarin yellow)	黃	10.1- 12.1	藍	10.7

混合指示劑:

1 [立] 水中含 1 [克] 甲基橙與 2.5 [克] 靛藍紅(indigo carmine)

黃 3.1- 4.4 黃綠 4.0

1 [克] 溴甲酚紫, 1 [克] 溴甲異丙酚藍, 溶於 200 [毫立] 酒精中; 用水稀釋至 500 [毫立]

黃 6.0- 8.0 藍 6.7

欲深究用多能指示劑的示教實驗, 可參閱 *J. Chem. Education*, **14**, 274(1937)。

(1)[譯注] 本劑又名 diphenylamine orange. 故譯名據此。

241. 緩衝鹽類。 試復習 § 239. 我們講到 pH 時所討論的種種濃度，通常都意外地小。例如，對於甲基紅恰正可覺為酸性的溶液 ($\text{pH} = 5.0$)，在 100,000 [立] 中含有 1 [克離子] 的 H_3O^+ 。這與活潑酸的 N/100,000 溶液相當。其酸度約為加一滴濃氫氯酸於 20 [加侖] 的水所得的程度！對於酚酞恰正可覺為鹼性的溶液 ($\text{pH} = 9.0$)，在 10 萬萬 [立] 中祇含有 1 [克離子] 的 H_3O^+ ，及 100,000 [立] 中祇含有 1 [克離子] 的 OH^- 。這與氫氧化鈉的 N/100,000 溶液相當。

類此極端稀釋的各溶液，均很難保持具有任何一定的 pH。如果均為微弱地酸性，則因溶自玻璃容器的強鹼，得漸被中和。如果均為鹼性，則因從大氣中的二氧化碳所衍生的碳酸旋即被中和，甚至成微酸性。蒸餾水的露於空氣中者，所具的 pH 不為 7 (對應於準確中性濃度的值)，大概在 5 與 6 之間。

矯正不安定及不定常的 pH 法，是不僅將酸或強鹼溶解，並須將鹽或鹽類的混合物溶解，以製成溶液，俾用以保持溶液的 pH 很近乎定常，即使添加適量的分外的酸或鹼，亦屬無妨。凡混合物得如此使 pH 安定者，統稱做緩衝混合物 (buffer mixture)。

各種酸性溶液，用些微活潑酸類的鹽類加酸的過剩以緩衝；各種鹼性溶液用些微活潑鹼類的鹽類加鹼的過剩以緩衝。這項酸或鹼的過剩，所以逆轉溶液不如此便會有的反應。例如，醋酸鈉對於指示劑呈鹼性反應 (§ 228)。它祇於有酸的充分過剩存在以致溶液呈酸性時，纔會作用如緩衝劑 (buffer)。

凡鹽類 (例如， NaCl 及 K_2SO_4) 衍生所自的酸及鹼，雙方均屬活潑者，不能用作緩衝劑。

要明示緩衝混合物如何作用，我們可就含有醋酸及醋酸鹽 (亦即醋酸根離子， $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$) 二者的溶液設想。則得下列的平衡：

pH, 即使添加適量的強鹼或酸, 亦屬無妨。

對於鹼性範圍(pH 大於 7) 內的各緩衝溶液, 須用些微活潑的鹼與活潑的酸之鹽。這樣的鹽對於 $[\text{OH}^-] = K_b$ (此鹼的電離常數) 的溶液會最有效地緩衝。這樣的溶液的 pH 為 $14 + \log K_b$ 。酸類, 強鹼類, 鹽類在緩衝溶液內的種種濃度, 代表的 pH 的諸定值(等間隔的), 徧及隨常工作中所遭遇的各範圍者, 已列製種種的表以行明示。

(習題 17 - 21.)

242. 緩衝鹽類之於自然界及工業。 緩衝鹽類在自然界實有很重要的任務。日常果實及蔬菜的汁液大部具有一定的(雖微)酸度, 這乃藉緩衝鹽類的作用而保持幾近定常者。血液具有一定的(雖屬很微)鹼度 (pH = 7.33), 一部分經緩衝鹽類的作用, 保持不變, 至為精密。凡醫生用於靜脈注射的溶液, 均須緩衝, 以合於血液的 pH。

乳經緩衝至一定的微弱鹼度, 則可保持較久, 不致因變乳糖為乳酸的細菌而起乳凝。消化作用在種種溶液中遂行, 這些溶液均藉消化流體中所含的有機鹽類緩衝者。實則不論植物, 動物所有的生活過程, 均在種種溶液中發生, 凡此溶液均經緩衝, 所達的 pH 或氫離子濃度, 乃使各種活細胞所完成的種種化學變化, 得在其中發生最有效者。

適當緩衝的微弱酸度, 得用以補足種種消毒液中的熱。種種抗酸性酵母釀液(strain of yeast)的純淨培養, 現均在緩衝至一定酸度的溶液中施行, 以抑細菌成長而讓酵母孳生。土壤中的無機及有機鹽類, 均將各式的土壤緩衝至各種的 pH 值, 俾適於各種作物的繁榮。是以為着克服酸性土壤的酸度所須施加的石灰量, 不

僅倚乎土壤的 pH, 且又倚乎土壤中緩衝鹽類的本性及分量。

緩衝鹽類在分析化學上亦屬應用頻仍。例如, 含有醋酸為 N/10 的溶液, 用於某種目的, 酸性或嫌過強。是以添加醋酸鈉, 或醋酸銨, 以減低其氫離子濃度, 俾成與 N/10,000 醋酸相當者。然後各方均妥。既得所需低的氫離子濃度, 而溶液又得良好地緩衝(因為酸的供應, 有了良好的儲備, 如 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 分子, 則任何需用質子的反應中隨在可資以提用)。爲了減低 N/10 醋酸的酸度, 而將其稀釋至 N/10,000, 或用強鹼將其部分地中和, 都不中用, 蓋因如此則酸的成爲酸分子而儲存者, 便顯然無着也。

243. 用氫電極量 pH 法。 如果溶液是着色的, 或很渾濁的, 則其 pH 便不能藉觀察指示劑所顯之色而求得。凡遇到類此的事例, 以及不論何時需求很準確的結果時, pH 值最好藉助於氫電極 (hydrogen electrode) 來測定。氫電極成自鉑質或金質的小條 (圖 82), 面上塗有細分的鉑粉 (鉑墨, platinum black) 的薄層, 且

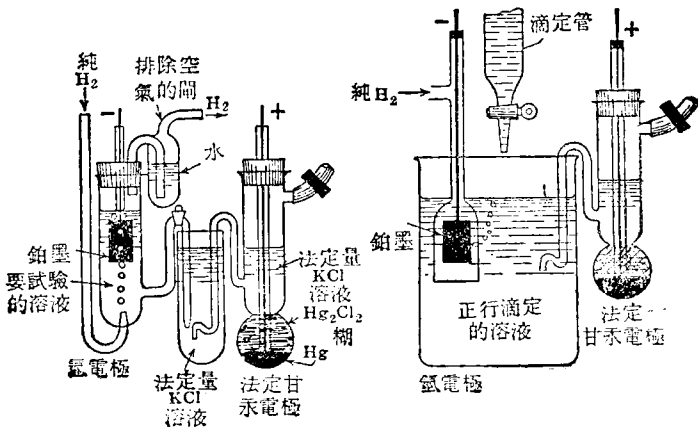
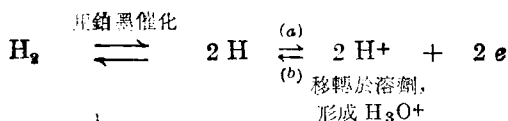


圖 82. 氫電極。 左方所示的裝置 適用於未經中和的溶液內, 氫離子濃度(或其 pH) 的測定。 右方所示者, 則溶液的氫離子濃度得於逐次添加強鹼終了, ——加以測定。

與淨化的氫氣接觸，如與所擬試驗的溶液接觸一樣。

鉑墨所以促使氫氣轉變為獨原子的氫， H 。這種的氫，又與溶液的氫離子成平衡。



此溶液中 H_3O^+ 離子的有效濃度上的任何減量，會減小反應 (b) 所能據以發生之率，因而得讓反應 (a) 暫占優勢。這項反應會解放電子，讓其積集於氫電極，而使氫電極更顯陰性。反之， H_3O^+ 濃度上的任何增量，會有利於反應 (b)，因為從氫電極提用電子，故會使氫電極更顯陽性。所以在任何情狀之下，如果設法量度氫電極的電勢⁽¹⁾ (以[伏特]計)，便得推知氫電極所浸入的溶液中，氫離子 (H_3O^+) 的有效濃度。實際上，

$$pH = -\log [H_3O^+] = \frac{E - 0.281}{0.059}, \text{ 在 } 25^\circ C.$$

式中的 E ，為所量得的氫電極，與浸於同一溶液中的法定甘汞電極 (normal calomel electrode) 間的電勢差 (以[伏特]計)。法定甘汞電極成自金屬汞，覆有甘汞 (Hg_2Cl_2) 的糊，與氯化鉀的法定量溶液成平衡者。

用氫電極與可讀取電勢數達[毫伏特] (千分之一[伏特]) 的分數值的儀器 (電勢計, potentiometer, 或毫伏特計, millivoltmeter), 以測定溶液的 pH 值約達百分之一單位以內者，事屬可能。雖然，若要得達如此的精確度，則有許多戒備，須加注意。

(習題 22, 23.)

(1) 電路上任何點的電勢 是此點上電荷強度的量度。又是任何選定的電量從所設點流經其電路到達較低電勢的任何援引點 (reference point, 一作參考點) 所程之功的量度。

要避免需用淨化的氫流，有時改用與一種有機化合物，醌合苯二酚(quinhydrone)，的飽和溶液接觸的鉑銀，以替代氫電極。有時所擬研習的溶液，含有因觸及鉑墨便會還原的諸質。是以每用所謂玻璃電極(glass electrode)以替代氫電極，玻璃電極乃係肥皂泡般薄的玻璃膜，介乎電極與所擬試驗的溶液間者。如是，則導入其電路的高電阻，須有量度其電極的電勢所需的種種方略。

244. 滴定曲線。 照着圖 82 右邊部分所示的裝置，以滴定的溶液，而跡求其 pH 的變化，是頗耐味的事。逐次從滴定管抽出強鹼，並將溶液攪動，然後一一用氫電極測定其 pH 值。

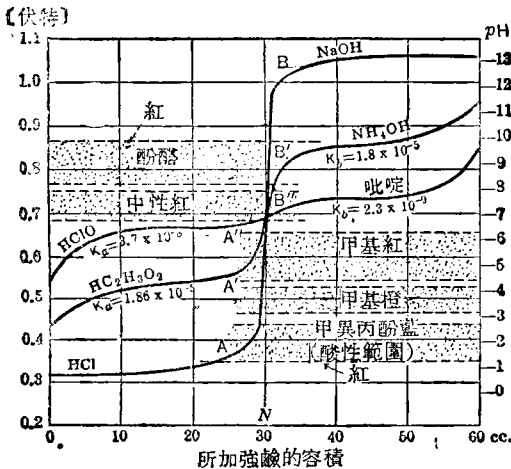


圖 83. 有各種指示劑存在時的滴定曲線。

其結果如圖 83 所示。曲線的左方部分，表示滴定的先前部分，同時酸仍過剩者，具有倚乎所用酸的本性的形象。用強(活潑的)酸者，其形象會如曲線 A 所示，用弱(些微活潑的)酸者，如 A' 或 A'' 所示。在既經過中和點(neutral point, 用鉛直線 N 表示者)後，則鹼的過剩積集於此溶液內。於是其曲線的形象倚乎鹼的本

性：用強(活潑的)鹼者，其形象會如曲線 B 所示，用弱(些微活潑的)鹼者如 B' 或 B'' 所示。

我們知道添加強鹼於酸，不會將溶液的 pH 改變很多，直至酸的大部分被中和。如是再加強鹼，則會使其 pH 值愈變愈快地上升，直至在其中和點(N)，祇須獨滴的強鹼便會使其 pH 值增大 5 單位或 6 單位之多(用強鹼滴定強酸時，則沿曲線 AB)。

橫貫圖解所引的許多橫帶，每條均明示指示劑變色所循的 pH 的範圍。在任何帶條的下緣，此指示劑具有其酸性色；在上緣，具有其鹼性色。我們用活潑的鹼，滴定活潑的酸時，察知其滴定曲線(AB)在端點上升經過 pH 的許多個單位，以至縱截各種普通指示劑的大多數的帶條而通過。是以各種普通指示劑，大多在這項滴定的端點突然變色，因而得用以考求端點。

如果酸或鹼，或酸鹼雙方都不是很活潑的，則 pH 在端點上的增量，頗不顯著，因而其指示劑，更須細心加以選擇。對於尋常的場合，若干粗略的法則業經講過 (§231)。如果猶豫難決，試擇取在滴定曲線上挺直上升段的中點⁽¹⁾明示其‘端點色彩’(end-point hue)的指示劑。

一個酸分子如果能供給不止一個的質子(例如： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)，則用強鹼的中和，隨着每一承續的質子的產出(先將 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 變成酸式鹽， NaHC_2O_4 ，然後此鹽可變為中性鹽， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)，會顯示 pH 的個別的短上升段。這些中和上承續的步驟，各得隨着個別的滴定而施行，各步驟所用的指示劑亦各不同。

245. 據電離常數計算氫離子濃度法。任何活性很微弱的酸，

(1)各種理論化學的課本，明示這項‘上升段的中點’乃在 $7 + \frac{1}{2} \log K_a / K_b$ 的 pH。此中 K_a 及 K_b 分別為酸與鹼的電離常數。

其稀溶液的氫離子濃度，祇須知道此酸的法定濃度及其電離常數，便得大略地計算，此事頗耐尋味。例如，就醋酸的 N/10 溶液而論究。其電離常數 (§ 213) 為

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}$$

因為它是 N/10 溶液，故在每[立]中含有酸的十分之一[當量]。因為醋酸的活性很弱，實際方面，縱使在稀溶液中，全部仍為酸分子的方式。所以，我們假使說： $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 0.1$ [當量/立] (極近似)。則此酸的電離產出個數相等的 H_3C^+ 離子及 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 離子，因而這兩種離子的濃度相等 (以 [克離子/立] 量度者)。所以可記為 $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ 。

在上面的方程式中，將方纔求得的諸值代入，以求醋酸分子及醋酸根離子的濃度。於是，引用附錄 G 中所載對於醋酸的 K_a 值，以解 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 。則得

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{0.1 K_a} = 1.36 \times 10^{-3} \text{ (近似的)}。$$

要求出對應的 pH，則取這一結果的對數，並變正其符號。如此求得醋酸的 N/10 溶液的 pH 為 2.87 (近似的)。

這種的計算法，有時得避免用氫電極的實地試驗，以測定溶液的 pH 的需要。不幸，這祇可施於活性很微弱的酸類及鹼類的溶液，且須無鹽類或其他複雜的因素存在。至佳亦祇可得粗略的結果，蓋因大多的酸類，其電離常數都未很準確地知道的緣故。

(習題 24-27.)

習 題

1. 試計算 1 [立] 的液態水中的 [摩爾] 數。於是所含 H_3O^+ 或 OH^- 的量，要與 555,000,000 [摩爾] 中所含者相同，則需用若干 [立]？
2. 醋酸的 N/10 溶液在 25°C 具有 1% 左右的視電離度。這代表以 [克

離子/立)計的 H_3O^+ 離子的若何濃度?

3. 方纔所舉稱醋酸中的 H_3O^+ 濃度對於 25°C 時純水中者之比若何?
4. 1 [摩爾]的任何純質含有若干分子 (§ 179)? 試計算 25°C 時 1 [毫立]的液態水中 H_3O^+ 及 OH^- 離子的實在數。
5. 習題 2 的酸性溶液中 OH^- 的濃度若何?
6. 試舉所述 50°C 時水中 H_3O^+ 的濃度 (§ 237), 以求水在此溫度的離子積。
7. N/100 NaOH 充分電離時, 其中 OH^- 的濃度若何? 這項溶液在 25°C 時, 其中 H_3O^+ 的濃度若何?
8. 設將 20 [毫立]的 N/10 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 加於 30 [毫立]的 N/10 NaOH 溶液, 則所成 50 [毫立]的溶液中保留過剩的強鹼, 其法定濃度若何?
9. 方纔所論的 50 [毫立]的溶液中四種離子的濃度各若何?
10. 具有氫離子濃度為 2×10^{-3} 的溶液的 pH 若何? ($\log 2 = 0.3$.)
11. pH 為 6.7 的溶液的氫離子濃度若何?
12. 稀釋任何些微活潑的酸百倍時, 則其成離子而存在者的百分率約增大十倍。於其氫離子濃度及其 pH 各有若何影響?
13. 20 [毫立]的任何 N/10 酸與 30 [毫立]的 N/10 NaOH 混合所生成的鹼性溶液, 其 pH 值若何?
14. 在若何的範圍內, 甲基紅可作溶液的 pH 指示劑? 這是在中和點的酸性方面還是在鹼性方面? 試對於酚酞來解答同樣的問題。
15. 普通指示劑中那一種, 在對應於正確中性濃度的 pH 明示其端點色最近似?
16. 含有甲基橙的溶液, 具有這種指示劑兩極端色澤間的中途左右之色。試估計此溶液的 pH 值及氫離子濃度。
17. 察知某緩衝溶液稱帶酸性。用以緩衝的鹽, 必是從何種的酸所衍生? 此外必有何物添加於此溶液? 何故?
18. 試對於稍帶鹼性的緩衝溶液, 解答如上題中的同樣諸問題。
19. 碳酸氫鈉的溶液對於苯甲異丙酚酞是酸性還是鹼性? 這樣的溶液要使其緩衝良好須若何處理? 在這樣的狀況下怎樣防止 CO_2 的逸散?
20. 藉助於酸類的電離常數表(附錄 G), 試選擇兩種鈉鹽在 pH 約為 6.5 至 6.7 的溶液中可作有效的緩衝劑者。這種溶液中, 此外必須加以何物?
21. 某酸的鈉鹽(加酸的過剩)在 pH 為 3.1 的溶液中用作緩衝劑, 則此酸的電離常數若何? 試名舉這樣的鹽。

22. 將某溶液的氫離子濃度增大十倍。浸入於這種溶液的氫電極是更顯陽性還是更顯陰性？近乎若干〔伏特〕？
23. 用強鹼滴定酸時，浸於此溶液的氫電極是更顯陽性還是更顯陰性？試解釋其所以然。若氫電極成爲更顯陽性達 0.059〔伏特〕，則此溶液的 pH 上發生若何的變化？
24. 引用醋酸之電離常數，以求醋酸的 N/100 溶液的 pH。
25. 上題中的溶液藉 § 245 中所述溶液的十倍稀釋而製出。試解釋其氫離子濃度何以未被減小十倍。
26. 試詳述離子方程式以明示醋酸鈉溶液中的醋酸根離子，與水相反應時所生的事實 (§ 227)。在結果的溶液中， $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ 怎樣相關於 $[\text{OH}^-]$ ？ $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ 怎樣相關於 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ？
27. 某酸的 N/10 溶液具有 4 的 pH。此酸的若何分率成離子而存在，若何分率成酸分子而存在？此酸的電離常數大致若何？
28. 草莓汁，味較番茄更酸，雖然，二者的等容積中和時卻祇須同一分量的強鹼。試解釋之。
29. HCl 的 N/10 溶液行爲約強於醋酸的 N/10 溶液 100 倍。試解釋之。
30. 水中存有離子不是由於雜質而然，我們有何憑證？
31. 水中各種離子的濃度從何而推知？
32. 溫度若增高，則水成更佳的導體抑或更壞的導體？何故？
33. 表示溶液的氫離子濃度或羧離子濃度，使用若何的單位？
34. 溶液的 pH 隨遞增的酸度而增大抑減小？
35. 將醋酸鈉添加於水，則其 pH 會高於 7 抑低於 7？試解釋之 (§ 228)。
36. 某生因爲兩種溶液有同一的 pH，便主張其相等的容積需要同一容積的 N/20 強鹼以將二者中和。試辯護或批評這項主張。
37. 何謂指示劑？試解釋指示劑何以變色。
38. 多能指示劑怎樣製備？根據指示劑所顯示之色得推知溶液的 pH 大約如何近似？
39. 試作短文以解釋溶液的 pH 如何得藉助於指示劑而行測定。
40. 測定溶液的 pH 時，其比較溶液決不單含酸或單含強鹼，但含二者之一，用鹽補足者。何故？
41. 汝以爲海水已緩衝良好否？何故或何故不然？
42. N/10 酸的導電性的量度，指出此酸的兩種離子，必以近似於 10^{-4} 〔克離子/立〕的濃度而存在。此酸的電離常數大致若何？

43. 試參考電離常數表,選擇兩種酸類較醋酸更活潑,及兩種較欠活潑者。
44. 試指出自然界及工業上緩衝溶液的若干實例。
45. 氫電極怎樣製備? 其塗布鉑層的目的若何?
46. 法定甘汞電極怎樣製備?
47. 根據 § 243 的方程式,若兩種電極均浸入溶液,而其中氫離子為其 1 [克離子/立] 的濃度者,試測定氫電極比了甘汞電極是更陰還是更陽。
48. 用鹼滴定酸時,在若何的狀況下,其 pH 會突然經很大的範圍而上升 (在滴定的端點)?

參 考 書 籍

Kolthoff and Laitinen, *pH and Electrotitrations* (pH 與電滴定), Wiley and Sons, 1941.

貳拾

氯及其化合物

246. 氯的發見。 1774年，瑞典化學家 Scheele(舍雷)氏——氧的發見者之一——察知氫氯酸⁽¹⁾與許多氧化劑中的任何一種(如 MnO_2 之類)共行文熱，則可得黃綠色氣體，具有極強的刺激臭。當時因為這種新質，既屬藉用氧化劑而製出，故曾給以氧化鹽酸氣 (oxymuriatic acid gas) 一名稱，似較假定其含氧更為自然。

這項氫氯酸被氧化時所生事象的解釋，化學家公認其為真者，達四十餘年之久。後來，纔經 Sir Humphry Davy (得維，一世紀前英國的化學先導者) 明示此黃綠色氣體的真實本性。

Davy 氏曾推論其理，謂此氣若真含氧，則將其通至其他元素應形成氧化物。但在此氣中雖可使各金屬燃燒，而其產物絕非氧化金屬；且將碳(淨化的炭)熱至白熱時，此氣通於其上，實際方面毫無作用，碳的氧化物類除偶成微量外，未見生成。

再，此氣曾與氫共熱，若真含氧，當可期其有水生成。但所得產物乃係氯化氫，且僅係此質。是以斷定此氣全不含氧，乃是元素，Davy 特命其名為‘chlorine’(氯)(希臘文原義為‘黃綠’)。

247. 氯如何存在於自然界。 氯決不游離(未與其他元素化合)存在於自然界。以其過於活潑故遠難如此；但與金屬元素化合，則形成氧化物，其存在的量實無盡藏：

(1) 從前稱做‘muriatic acid’(鹽酸)，(拉丁文 muria 原義為鹹水，br ne)。故中文名以氫氯酸為學名，而以鹽酸為俗名。]

1. 廣占地球表面四分之三，深達平均 3 [哩] 的海洋，含食鹽 2.8 %，及其他氯化金屬 0.8 %。這項固態鹽的總量約達 6 百萬 [立方哩]，含氯約 18,000,000,000,000 [噸]。雖屬很小的海灣，亦含巨量的種種溶解固體。

2. 世界各處已知有無數的鹽湖，鹽井，及固態鹽牀，並經發掘。這樣的鹽礦牀多係過去地質時代，海灣中所容的水，四周被陸地阻隔後，經蒸發而形成。美國的鹽，大都鑿井達礦層，並將水唧入使成飽和溶液而採取。這種溶液汲達地表，經淨化後，再在真空鍋中蒸發，或藉 § 316 所講電解過程，逕用以製取燒鹼及氯。

3. 火山噴出的諸氣體中，有氯化合為氯化氫而存在。Andes (安提斯) 山坡上的水流，每天會拖帶數 [噸] 所溶的氯化氫而流去，水性太酸，以致其中無魚類能生存。

4. 胃及胃腺所分泌的氫氯酸乃胃液的成分。——每天所分泌的量，如經濃集而由口飲入，足以致命。

248. 藉氫氯酸的氧化製氯法。實驗室內小規模地製氯，仍採 Scheele 氏所曾使用的方法，亦即仍藉氫氯酸的氧化。二氧化錳 (或另一適用的氧化劑) 置於燒瓶中，然後將濃氫氯酸經長頸漏斗加入，其量須足以掩蔽漏斗管的下端，將此燒瓶溫熱，則氯被放出。

$4\text{HCl} + \text{MnO}_2 \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
此法的改善如圖 84 所示。將食鹽與二氧化錳的混合物置於燒瓶內，而將濃硫酸經漏斗管加入。硫酸與食鹽相反應，以形成氯化氫 (§ 207)，它立被二氧化錳所氧化，如方纔所講。

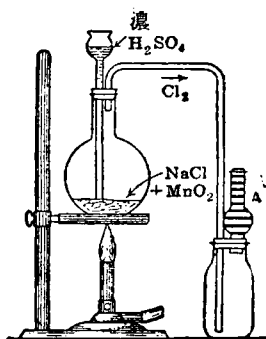
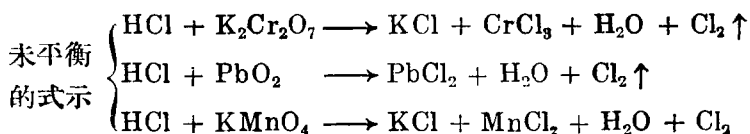


圖 84. 實驗室內製氯法。

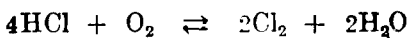
因氯頗能溶於水中，所以最好讓其取代集氣瓶中的空氣，以行集取，如草圖中所示。管 A 中，用木炭與消石灰的交互間隔層裝滿，以備吸收不如此便將逸入室內的氯。

從氫氯酸以製氯時，得用其他氧化劑替代二氧化錳；例如，重鉻酸鉀，二氧化鉛，或高錳酸鉀⁽¹⁾，等。不論何時，氫氯酸·氯化氫)被氧化時，則其產物爲水與氯；氧化劑本身則被還原，通常多形成氯化金屬(CrCl₃, MnCl₂, 等)：



上列三式，祇須注意對於氧化劑中每個氧原子，須供應 2 個 HCl 分子，纔會生成 H₂O，便很容易將其平衡。譬如，第一反應需要 14 HCl，第二反應需要 4 HCl，第三反應需要 8 HCl。各方程式中，其他各質於是得藉檢察以行調整。例如，我們注意到第一方程式的右邊，必須記有 2 KCl，纔會使鉀平衡。試據這種方法將上列三式——平衡。

在高溫度，有觸媒存在時，即使空氣中的氧，亦會將氯化氫氧化爲水與氯：



這一反應從前曾用以大規模地製氯(Deacon 過程)，但因受可逆的障礙，故不得完全。再加，現今藉着食鹽溶液的電解，氯的製出更爲便宜，上法已成過去，§ 316 當再講述。

(習題 1-4.)

(1) 高錳酸鉀不可讓學生使用，因其與若干實驗室試劑的反應，或許因使用錯誤而致引起猛烈的爆發。

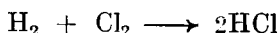
249. 氯的物理性質及溶解度.

1. 氯是黃綠色氣體，在室溫時，6〔大氣壓〕左右的壓力下，得凝結為黃色液體。液態氯在 -34.6°C 沸騰，在 -101.6°C 凝固。
2. 氯具刺激臭，且很毒。
3. 氯的分子量大致為 71。試以此與空氣中諸氣體的平均分子量 29 比較，則知氯約比空氣稠密 $2\frac{1}{2}$ 倍。
4. 冷水會溶解約兩倍於其本身容積的氯，並與之相反應，以形成氫氯酸及次氯酸，但因是可逆的，故不得完全（詳見 § 253）。

設氯在水中的溶液被冷卻於冰中，則水合氯(chlorine hydrate)的黃色晶體分離。其組成為 $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。此質早前曾被 Faraday 氏使用於產製液態氯，實為成功的企圖。將這種晶體置於 \wedge -形的封閉管的一臂中，且經加文熱，管的他一臂則被冷卻於冰中。於是晶體溶解，在水層的下方形成液態氣層（此二純質乃僅能些微溶和者）。是以液態氯蒸發而凝結於管的冷臂中。

（習題 5-8.）

250. 氯與氫的直接結合。 氯是很活潑的元素。它會與大多數的其他元素直接地化合，即在室溫時亦有許多實例。它與氫混合時，設將混合物保存於黑暗中，則在室溫時亦不發生作用。在漫射的日光下，則此二氣體慢慢地化合，以形成氯化氫：

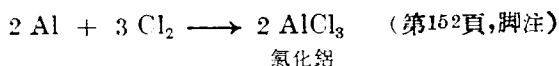
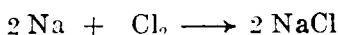


在直射的日光下，或燃着的鎂帶光下，則瞬即反應——爆發。

示教實驗時，取一小燒瓶，預先在暗中，滿裝氫與氯的混合物，置於細錄網所製成的緊閉籃內，於是露於燃着的鎂帶光中，便得使其安全地爆發，玻璃的碎片即不致飛散籃外。如果此二氣體均屬完全乾燥，則此反應便不會發生。

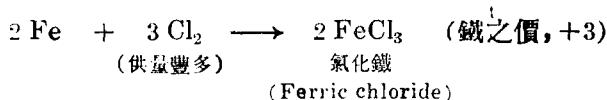
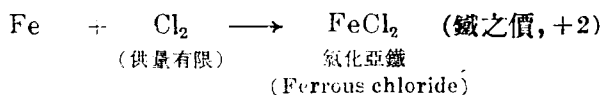
氫與氯受熱時，亦會化合。氫會在氯的霧圍中燃燒，氯亦會在氫的霧圍中燃燒。所以工商方面，往往藉氫與氯的直接結合於耐酸質料所製的燃燒器中，以產製氯化氫。

251. 氯與金屬的直接結合。 大多的金屬會在溼潤的氯的霧圍中強烈地燃燒，形成氯化物。例如：



這兩種反應的第二種，是實驗室中製備無水氯化鋁的便利方法。如欲設法藉溶液中的反應以製氯化鋁，則所得為水合物（ $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ），這是難於不起完全水解而脫離其水者（都因水解而轉變為氫氧化鋁）。

許多金屬（鐵，銅，錫，等）會與氯循不止一種的比例而化合⁽¹⁾。設氯的供量有限，則所成的氯化物，其中所存的金屬主為兩種價或多種價中的最低者；若氯的供應量豐多，則還會形成一種或多種其他氯化物，其中所存的金屬為較高價者：



252. 氯與非金屬的直接結合。 磷燃燒於供量有限的氯中，會形成三氯化磷(phosphorus trichloride) PCl_3 (液體)；燃燒於供

(1) 粉狀的錫在氯的霧圍中，會自行着火，隨氯的供應的多寡，而形成 SbCl_3 (三氯化錫，氯化亞錫) 或 SbCl_5 (五氯化錫，氯化錫)。

量豐多的氯中，則會形成五氯化磷 (phosphorus pentachloride) PCl_5 (固體)。

硫燃燒於供量有限的氯中，會形成一氯化硫 (sulfur monochloride), S_2Cl_2 ；於供量較豐的氯中，則會形成二氯化硫 (sulfur dichloride), SCl_2 ，甚至形成四氯化硫 (sulfur tetrachloride) SCl_4 (在 20°C 以下的溫度)。這些均是很稠密的、揮發性的、發煙液體，並有銳臭。其中的第一種，現於橡膠的和硫 (vulcanization) 上，作為硫的溶劑，頗屬重要。

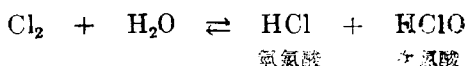
碳不會與氯直接化合，但此二元素的種種化合物 (例如， CCl_4) 則可用間接法以製出。舉行示教實驗以例證碳對於氯的鈍性時，則取木炭 (不純的碳) 一塊，固結於粗銅線端，就本生燈的燄內加熱於空氣中；則木炭會着火，而銅則祇會很慢地氧化。此時若將其插入氯中，則現象適與上述相反。木炭黯然無光，而銅反奔發櫻綠色的煙霧，乃係氯化銅 (cupric chloride), CuCl_2 ，的固態質點所成者。

設取濾紙一片，溼以溫熱的松節油 (turpentine), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ，而後投入氯瓶內，則突起反應，發出濃黑的煙霧。瓶內的氯已與松節油中的氫化合，形成氯化氫，而致其中的碳游離。這亦明示着碳對於氯的鈍性。

(習題 9-12.)

石

253. 氯與水的反應。 氯的水溶液，若不太濃，則先會使藍色石蕊變紅，然後再將其漂白。石蕊色的變紅是溶液中含有活潑酸 (HCl) 的明證。色的漂白是其含有次氯酸 (hypochlorous acid, HClO) 的明證。此二產物乃由氯與其溶入的水之間的不完全反應而來。

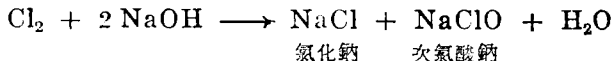


氯酸，實際方面當然成 H_3C^+ 與 Cl^- 兩種離子而存在於溶液中 (§ 210)。次氯酸則更欠活潑，因而生成酸分子(HClO)而存在。

氯的水溶液帶綠色。這是其含有若干未改變的氯的明證。易言之，方纔所立的反應式，因其為可逆的，故仍未完全。水與氯在室溫飽和時，轉變的氯約占三分之一，始終未變者約占三分之二。

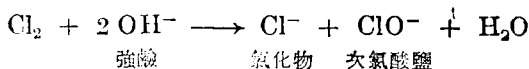
溼潤的氯是極強的漂白劑；乾燥的氯則不會漂白。此足資以顯示漂白(bleaching)實藉氯與水分的反應所形成的次氯酸而完成。

254. 氯與強鹼類及能溶性碳酸鹽類的反應。 現在我們不將氯通入水中，而改通入強鹼(NaOH 或 KOH)的冷水溶液。則因氯與水的反應所形成的兩種酸類(HCl 及 HClO)均為此強鹼所中和，以致結果成為兩種鹽類的混合物：

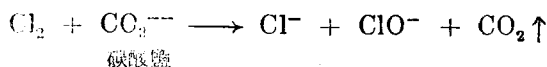


這項反應，不像與水的反應，故會完全。它會釋出大量的熱。是以強鹼的溶液必須用冰或冷水流來冷卻，纔好將氯通入其中，否則次氯酸鹽便要變成氯酸鹽 (§ 256)。

在方纔所論的反應中，其羶離子實與氯相反應。就離子方程式來講，此項反應頗很簡單。



次氯酸鹽類又得藉氯與能溶性碳酸鹽類(例如, Na_2CO_3)的反應來製備。又須將溶液保持冰冷：



試察這一反應確與前一反應相像，祇不過碳酸鹽替代了強鹼，及反應的第三種產物不是水而是二氧化碳罷了。所用的氯祇有一半變

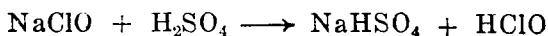
作次氯酸鹽，餘則耗於形成氯化物，任何何法都是如此。

氯與氫氧化鈣， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，相反應時，則生成漂白粉 (bleaching powder)，一稱‘氯化石灰’ (chloride of lime)，名實殊不相副。這是次氯酸鈣與水合的氫氯化鈣 (hydrated calcium hydroxy-chloride) 的混合物。現仍用作家用漂白劑及衛生劑，但其大規模的應用(如漂練紙漿及纖維織物)上，則已為液態氯所迅速取代了。

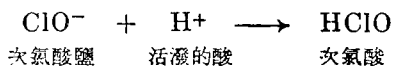
種種次氯酸鹽溶液，均裝於噴霧容器內，用以管制果品包裝工業上的發生黴臭。市售的漂白劑，現已多為純粹的次氯酸鈣 (calcium hypochlorite), $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 了。

所謂達爾金氏溶液 (Darkin's solution) 乃藉氯作用於碳酸鈉的溶液所製成的次氯酸鹽溶液，嗣後稍加硼酸者。這種流體在第一次世界大戰時，曾慣用以沖洗染病的創傷。現代外科的實地應用(Orr 法)，每將創口徹底清洗，割去死的組織，再用石膏型固定其面積而得較佳的結果。

255. 次氯酸。 次氯酸鹽的稀溶液，使帶酸性時，則成次氯酸 (hypochlorous acid)，乃是活性微弱的，不安定的酸，而是極強的漂白劑：



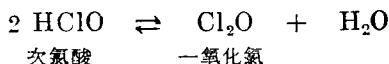
就離子方程式來講，上式得記為



次氯酸鹽溶液及漂白粉，用於漂白時均使酸化，蓋因次氯酸纔是真正的漂白劑也。它會藉氧化而漂白，所以會永久地消滅有色的質料。

次氯酸分解，則生一氧化氯 (chlorine monoxide) 及水；是以其

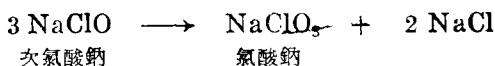
種種稀溶液均含有次氯酸與一氧化氯而成平衡。



次氯酸鹽類(亦即,次氯酸根離子)與次氯酸,二者均是活潑的氧化劑。它們供作氧化劑用時,則均被還原為氯化物(亦即,氯根離子)及氫氯酸。

(習題 13 - 19.)

256. 氯酸鹽類與氯酸。 氯酸鹽類(chlorates)均藉將次氯酸鹽類的溶液加熱而最簡單地製備:



用離子方程式來表示,則:



試察一個次氯酸根離子怎樣從其餘兩個取得其氧。

氯酸鹽類在工商方面均藉電解來產製(§ 318)。

氯酸鹽類,在稀的酸性溶液中,都是不很強烈的氧化劑;易言之,它們遇了最活潑的還原劑,都被還原為氯化物。

乾燥的氯酸鹽類都是危險性的強烈的氧化劑。切不可將其與可氧化的質料乾混,除非有大量過剩的某種鈍質,如碳酸鈉之類存在,以緩和其反應的烈性,纔好。氯酸鹽與可氧化的質料,單祇研磨,便每起強烈而致命的爆發。

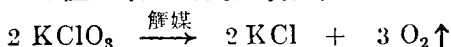
濃酸類切不可加於乾燥的氯酸鹽類。結果所成為氯酸(chloric acid), HClO_3 , 一部分分解為二氧化氯(chlorine dioxide),同時並生過氯酸及水:



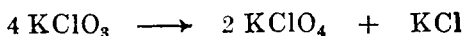
二氧化氯強烈地爆發，產生氯與氧。

氯酸鹽類均屬危險性，是以種種用氯酸鹽的實驗，凡未經公認或未經驗者切不可演習。在工業上它們均用作氧化劑以供火柴，花火，小形兵器子彈的掃擊帽，以及數種炸藥的製造。氯酸鹽類都是有效的殺草劑('weed killer')，但應當心含有氯酸鹽的溶液，如果濺及地板或衣服而聽任蒸發，每起嚴重的火災。偶發的火星或輕微的摩擦即足招致巨災。

257. 過氯酸鹽類與過氯酸。氯酸鹽強行加熱時，或加以觸媒 (§44) 而熔融時，則產生氧且轉變為氧化物：



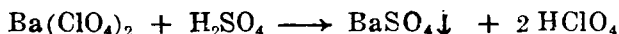
如果加熱更審慎，恰正在其熔點的上方時，如無觸媒存在，則氯酸鹽轉變為過氯酸鹽(perchlorate)及氧化物：



隨常在同時有若干氧氣逸出。祇須當心，則氯酸鹽中的氧，這樣的損失未及五分之一，此鹽的其餘部分，已轉變為過氯酸鹽及氧化物了。不問是氯酸鹽或過氯酸鹽，經加強熱，均會排出其所有的氧而殘存氧化物。

過氯酸鹽得藉滴加稀氫氯酸於其獨個晶體來與氯酸鹽明辨。過氯酸鹽會發過氯酸(無色)；而氯酸鹽則發氯酸，此酸分解則釋出二氧化氯(ClO_2)來。這會使溶液帶黃色。

過氯酸(perchloric acid), HClO_4 ，得藉加稀硫酸於過氯酸鉍的溶液而製出：



於是將此溶液過濾，以除去硫酸鉍，再在低溫減壓下蒸餾以去其水

分而使濃縮。如果液體已經濃縮，所含過氯酸不讓超過 70% 即中止蒸餾，蓋因純過氯酸是危險性的爆炸品也。

過氯酸雖是強烈的氧化劑，但遠不若氯酸的危險。將過氯酸的溶液稀釋，則其氧化性質得隨心所欲來使變弱。在種種很稀的溶液中，它是範式的活潑酸，實用方面並無供作氧化劑的傾向。

(習題 20 - 26.)

258. 氯的價態。下面的表，舉示無機的氯化合物的最重要的範式，從其中氯的價數(\$149)為 -1 者起，循序列載至其中氯的價數為 +7 者止。氯的化學最好藉助於此表以行復習。

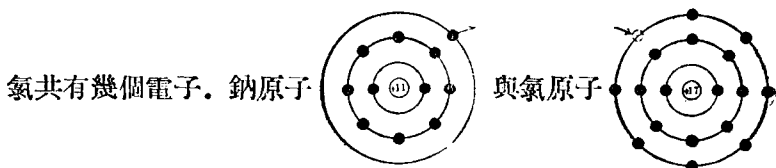
欲求任何一種化合物或離子中氯的價數時，我們先泛行假定：每一氯原子帶有 +1 的電荷，及每一氧原子帶有 -2 的電荷；然後再看每一氯原子須有若何的電荷，則其整個分子纔得是中性的，或整個離子纔得有所帶的電荷。例如，在次氯酸(HClO)中，設氯與

價數	酸類	鹽類	陰離子類
-1	HCl	NaCl	Cl ⁻
0	Cl ₂		
+1	Cl ₂ O HClO 次氯酸	NaClO 次氯酸鈉	ClO ⁻ 次氯酸根離子
+3	HClO ₂ 亞氯酸		
+4	ClO ₂		
+5	HClO ₃ 氯酸	NaClO ₃ 氯酸鈉	ClO ₃ ⁻ 氯酸根離子
+7	Cl ₂ O ₇ HClO ₄ 過氯酸	NaClO ₄ 過氯酸鈉	ClO ₄ ⁻ 過氯酸根離子

氧兩種原子各帶所標示的電荷；此整個分子電的方面若是中性，則氯原子上的電荷必為 +1。在次氯酸根離子(ClO^-)中，若此整個離子要有所標示的 -1 的電荷，而氧原子上的電荷為 -2 時，則氯原子上者亦必為 +1。

上表中的箭號表示氯的種種化合物變為另一化合物時所循種種反應中的最重要者。如果讀者復習本章時會學得這些反應中的每一種怎樣來完成——使用那幾種試劑，及將其用在一起時所處的種種狀況——則會於氯的化學方面熟知何事最重要。於是下文所講其他的非金屬，如其他的鹵素，硫，氮，磷，等，應如何學習，上述方法可作範例。

259. 離子的及非離子的氯化物。 試復習第 170, 171 節。氯是週期表中的第十七種元素。我們推斷氯原子具有 +17 的電荷的核，四周繞有 17 個電子——內羣 2 個，其外繞有 8 個的一羣，最外為 7 個的一羣。這一外羣要多 1 個電子以成 8 個的安定羣(八數羣, § 169)。反之，大多數金屬的原子在其電子的最外羣祇含 1 個或 2 個。所以各金屬，與氯相反應時，則將電子讓給於氯，或與

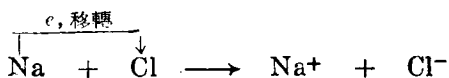


相反應時，則前者移轉其最外電子於後者(如小箭號所示)，結果成

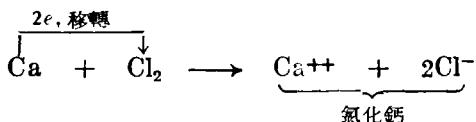


的離子均各有安定的外八數羣。

更扼要地講,則



鈣或鋅燃燒於氯的氛圍中時,則其每個原子移轉 2 個電子於氯的 2 個原子:



所以我們知道普通所講的金屬與非金屬的直接結合,實是電子移轉(electron transfer)的場合:每個金屬原子失去 1 個或 2 個電子(這是移轉於非金屬原子者),因而生成電荷相反的離子,屬於離子鹽或氧化金屬者。

但金屬原子已失去 2 個電子時,則所成的離子,因其有兩個陽電荷,故能將其餘存的電子很堅強地吸引而維繫,所以實際方面帶有 +3 或更多的電荷的離子,決難形成。代之而行者,則為所關的電子經數對共有的電子偶(pairs of shared electrons)而鏈結,因而形成非離子化合物或分子化合物。

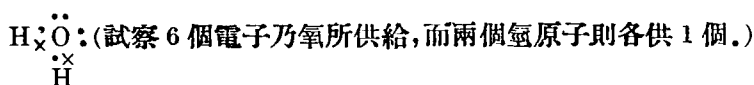
茲取燃磷於氯中為例。磷原子有 5 個價電子(valence electron)的外圈,氯原子有 7 個價電子的外圈。因而略去較近於其核的其他電子,而將此二種原子分別用 $\times \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} \times$ 及 $:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}\cdot$ 表示。磷與氯化合時,則磷原子得供給 3 個電子而與 3 個氯原子共有,同時磷原子又接受此 3 個氯原子所供給的 3 個電子,亦仍共有。是以得成三氯

化磷(phosphorus trichloride)的分子, $\begin{array}{c} :\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}: \\ \times \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} \times \\ \times \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}} \times \\ :\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}: \end{array}$, 此中‘×’號表示

原屬於磷原子的電子，‘·’號表示原屬於氯原子的電子。

試注意三對共有的電子偶，鏈結磷原子與氯原子者。 若將磷的四周所有的電子作為屬於磷者，則磷得有電子的完滿外八數羣；若將共有的電子作為屬於三個氯原子者，則每個氯原子各有完滿外八數羣。但八數羣的形成並非不可變通者；蓋因中央的磷原子上兩個殘餘的未經共有的電子，得再與兩個氯原子共有以形成 PCl_5 。如果有充足的電子可資利用，以及中央的原子之大，足以與不止四個的其他原子突然接觸，則中央的原子得與其鄰接的原子，共有不止四對的電子偶。

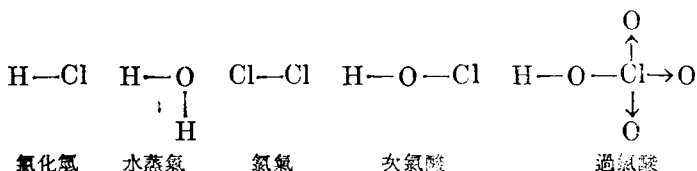
260. 若干其他的電子偶。 氫原子的直徑很小，而其獨個電子與電荷相反的核很密接，且被其吸引很強。是以氫原子不易供給其電子於其他原子，但會藉共有的電子偶而與另一原子鏈合。 氯化氫氣體， $\text{H} \times \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$ ，即可據此以說明，這是範式的非離子化合物，即分子化合物。 水亦是如此，其電子式(electronic formula)為



氯化氫與水相反應時，則其質子即氫核(此處用 H 表示者)被移轉於水，結果成為銻離子， $\left[\text{H} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} : \text{H} \right]^+$ 及氯根離子， $\left[: \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}} : \right]^-$ 。此處對於銻離子所標示的陽電荷，是由質子將其原來荷電帶給它的，對於氯根離子所標示的陰電荷，是由於額外電子而然，不是未經電荷的氯原子所有。

其他普通含氯的純質的電子式顯示如下(用·與×以示原屬於不同原子的電子間的區別)：

261. 圖象式。 形成跨價鍵的電子偶，往往用一畫(—)表示，其他的價電子，實際不用於鏈結原子上者，則從略。所以前面已舉其電子式的各質，得用下面的圖象式(graphic formula)來表示：



試察：半極性鍵即配位鍵藉箭號以表示，箭頭指向原子之從其他原子接受電子偶者⁽¹⁾。

圖象式在發見電子以前早經創用。都是基於有關化合物的種種反應的研究而來，其用於有機化合物者，通常均與現今所用者相同。但用於無機化合物者，則每多相異，蓋因其所表示者乃是現今所謂的價數，而於跨價鍵與半極性鍵間的區別，則無從明辨也。

(習題 31 - 33.)

習 題

1. 試平衡 § 248 中所載三個未平衡的式示。
2. 試記述方程式以表氫氯酸藉過氧化銀(BaO_2)而氧化，其產物如 § 248 中所指示；並平衡之。
3. 試記述方程式以表氫氯酸藉三氧化二鉛(Pb_2O_3)而氧化，並平衡之。
4. 在 Deacon 過程中，曾用若干容積的氧，對於氧化每一容積的氯化氫氣體，會產生若干容積的氯？
5. 氯化氫與氯氯酸間的區別若何？
6. 試就氯與氯化氫的物理性質作兩直行的比較表。
7. 試記述方程式以明示氯化氫與氯的反應中移轉何物，及形成那幾種離子？
8. 試明示 Cl_2 式何以會使人求出氯的密度(以空氣的密度作比較者)。
9. 試記述方程式以表示氯與二硫化碳(CS_2)的反應，其產物為四氯化碳

(1) 有時半極性鍵用‘⇌’表示，箭號連接於原子的接受電子偶者。

(CCl_4)與一氯化硫(S_2Cl_2)。

10. 試記述方程式以表二氯化碳醜(COCl_2 , 光氣)的產生,法將二氧化碳通過熱碳(§ 56),再使其產物在日光下或有觸媒存在時與氯化合。

11. 試記述方程式以表下面的反應: 甲烷用氯的大量過剩處理時,甲烷中所有的氫盡被氯所取代,其另一產物為氯化氫。

12. 試記述方程式以明示鈦燃於氯中時,隨着鈦或氯的存在過剩,所形成的產物。(週期表的下方載有價的標尺。)

13. 試用漂白粉的活潑成分(次氯酸鈣)之式以代表漂白粉,而舉一方程式以表藉溶液中的反應使能溶的碳酸鹽在其中沉澱者,將漂白粉轉變為次氯酸鈉。

14. 氯與碳酸鈉的冷溶液相反應時(§ 231),試將所放出的二氧化碳的容積與所用的氯的容積比較。

15. 二硫化碳蒸氣用氯處理,以形成四氯化碳及一氯化硫時(習題 9),則對於所用二硫化碳蒸氣的每[立]需用若干容積的氯,及每種產物各得若干容積?

17. 要產生氯化氫足以製備 1 [立] 的法定量溶液,須用若干容積的氯氣?

17. 若干容積的氯,在標準狀況下,會與 1 [立] 的法定量強鹼溶液中的強鹼相反應?

18. NaClO 及 NaCl 的混合物,用硫酸的過剩處理時,則產生若何的鹽(§ 207)及若何兩種的酸? 試記述非離子方程式然後再記述離子方程式以表示此二反應。

19. 上題中所生成的二酸中的第一種會氧化第二種。形成若何的氣態產物? 試名舉用過剩的硫酸處理 NaClO 與 NaCl 的混合物所生成的各產物,包括由次氯酸的分解所形成的各產物。

20. 強熱 12.25 [克]的氯酸鉀可得若干容積的氧(在標準狀況下)?

21. 碳酸鈉的 6% 溶液(§ 114)的密度為 1.06 [克/毫升]。這一種溶液 100 [毫升]中所含碳酸鈉實重若干? 須用標準狀況下的氯氣若干容積以與之相反應?

22. 氫氧化鈉溶液會與等容積的氯氣相反應,以形成次氯酸鈉及氯化鈉者,其法定濃度若何?

23. 氯氣與 1 [立]的溴化鈣的法定量溶液(§ 233)相反應,以形成氯化鈣及游離溴時,需用若干[立](在標準狀況下)?

24. 1 [立]的法定量碳酸鈉溶液用過剩的氯處理時,會放出二氧化碳若干

容積？

25. 在同一溫度時求得三氯化磷的蒸氣密度4.75倍於空氣的密度。其式爲 PCl_3 抑爲 P_2Cl_6 ？

26. 試記述方程式以表氧化鋁與硼的混合物在氮氣流中加熱時生成無水氯化鋁。(一種產物爲一氧化碳。)

27. 鎂與氮相反應時，則電子移轉抑共有？試解釋何故。試記述方程式以表示所起反應。

28. 使用·及×以代表來自各不同原子的價電子，試記述表示氮氣的電子式。

29. 照上題，試記述表示鉍離子的電子式。

30. 試記述肼氨(hydroxylamine NH_2OH)的電子式。

31. 試記述肼氨的圖象式。

32. 試記述甲醛(CH_2O)的圖象式。

33. 試記述過氧化氫(H_2O_2)的圖象式，但假定每個氧原子均與他一氧原子鏈合，並與一氫原子鏈合。

34. Davy氏曾作若何的論證，以證氮不是氧化物。

35. 氯化氮被含有一種或多種金屬的氧化劑氧化時，得成若何的產物？

36. Faraday氏最初怎樣使氮液化？

37. 試記述方程式以表過剩的氮對於鏷的作用，並平衡之。

38. 試解釋乾燥的氮何以不會漂白？

39. 氮氧化鈉的10%溶液(\$114)的密度爲1.11[克/毫升]。這種溶液1[立]中所有的氮氧化鈉重若干？須用標準狀況下的氮若干容積以與之相反應？

40. 液態氮在 0°C 時的密度約爲1.5[克/毫升]。從1[立]的液態氮可得標準狀況下的氣態氮若干容積？

41. 次氯酸鹽的溶液在可供用於漂白之前，必須加入何物？何故？

42. 次氯酸鹽的溶液，靜置於日光下時，則迅速地失去氯而變作氯酸的溶液。如此生成的溶液欲將其中和，所需強鹼的分量是否相同？它對於指示劑會顯同樣的色彩否？

43. 氯酸鹽類怎樣製備？它們的主要用途若何？

44. 某生因用氯酸鈣試演未經公認的實驗而致失明。試指出會發生這種不幸的大概道理兩種。

45. 設 0.1 [摩爾] 的過氧酸銀溶解於水，必須加入若干容積的法定量硫酸以將其變作過氧酸？
46. 試述下列各質怎樣可從前一種製出下一種來： NaCl , HCl , Cl_2 , NaClO , NaClO_3 , NaClO_4 , NaCl .
47. 試解釋何以氯化鈉是離子的而氯化氫是跨價的。
48. 試明辨價數，跨價，亂位價三者間的區別。

貳壹

氧化與還原

262. 氧化與還原的廣義。 氧化(oxidation)一名詞,原指與氧的直接結合而言,後經將其涵義擴大,以包括與任何非金屬的直接結合,亦已有年。但被氧化的元素為金屬時,它常移轉電子於一個或多個非金屬原子,或與之共有幾個電子。所以氧化的意義,終至成爲一種純質失去電子或與他質共有電子所循的任何反應。

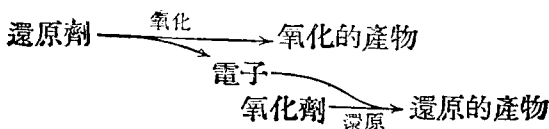
逆言之,還原(reduction)的廣義,是一種純質獲得電子或與他質共有電子所循的任何反應。

氧化與還原常一起發生,蓋因一種反應物所失去的電子,必爲他一反應物所獲得也。是以電子循以移轉的反應,有時稱做氧化還原反應(oxidation-reduction reactions),有時即簡稱氧還反應(redox reactions)。

凡將電子讓給於別種東西,或與之共有電子(因而強迫別種東西獲得電子或被還原)的純質,稱做還原劑(reducing agent 或 reductant)。純質失去電子時,本身即被氧化。

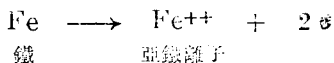
凡獲得電子(因而強迫別種東西失去電子或被氧化)的純質,稱做氧化劑(oxidizing agent 或 oxidant)。純質失去電子時,本身即被還原。

讀者務須牢記:電子是常從還原劑移轉於氧化劑的。

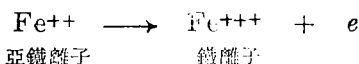


263. 氧化與還原的最簡場合。 氧化有四种最簡的場合，均易於記憶：

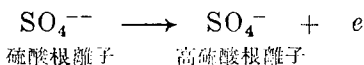
1. 金屬原子失去電子，因而變成陽離子：



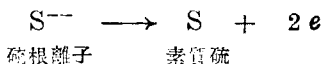
2. 陽離子失去電子，因而其所具的陽電荷增大：



3. 陰離子失去電子，因而轉變為所具陰電荷較低的別種陰離子：



4. 陰離子失去足額的電子轉變成電的方面中性的非金屬原子：



此四種場合的反面即是還原的最簡場合，留待學者自行記述。

(習題 1-5.)

264. 就價數論氧化與還原。 兩種反應物，若其中之一確將電子移轉於他，或與之共有電子，則何者被氧化，何者被還原，即不難說出。但在跨價鍵的形成時 (§ 260)，每種反應物讓給於他種者，據吾人所知，是平允的共有一個或多個電子。所以，將氧化作為某元素的價數正的變少，或正的變多所循的反應解，及將還原作為某元素的價數正的變少，或負的變多所循的反應解，每感便利。

現以次氯酸鹽(亦即，次氯酸根離子， ClO^-)轉變成氯化物(Cl^-)所循的反應為例來論究。 氯的價數，在前者之中為 +1，後者之中為 -1。 因為價數正的致被變少，故次氯酸鹽被還原，因而，作氧化劑用。

其次，再論素質氯(價數，0)與強鹼的反應。氯的一半(§ 254)轉變為次氯酸鹽(氯的價數，+1)，還有一半轉變為氯化物(氯的價數-1)。所以，我們斷定這項反應中氯的一半被氧化，還有一半被還原。

各種反應，其中價數上不生變化者，均不歸入氧化或還原。 例如，氯的價數在次氯酸中為 +1，在一氧化氯(chlorine monoxide, Cl_2O)中亦同。是以此二質中的任一成為他一的轉變(§ 255)不是氧化或還原之例。沈澱的生成似屬由於離子的直接結合(§ 225)，但亦不是氧化與還原之例，蓋因離子通常仍存在於沈澱之中，而其電荷未改變也。

(習題 6 - 11.)

265. 所舉純質作那一路用？ 學化學者，逐漸習知那幾種是活潑的氧化劑，那幾種是活潑的還原劑，那幾種全不是，以及那幾種看所遭的機會作二者之中的那一路用。大概有如下述的通則：

1. 分子或離子若含有的某元素，其價數為數個中的最正者，則此質大致易被還原，易言之，即可作氧化劑用。是以氯酸鹽類，過氯酸鹽類，以及過氯酸，其中含有價數為 +5 及 +7 的氯，均易被還原為氯化物，其中含有價數為 -1 的氯。故氯酸鹽類，過氯酸鹽類，以及過氯酸，均是強氧化劑，這是吾人所已知者。

2. 分子或離子，若含有的某元素，其價數為數個中的最負者，則此質大概易被氧化，易言之，即可作還原劑用。是以氯化氫，其中含有價數為最負的氯，萬不能被還原。反之，頗易使其氧化(§ 248)。形成素質的氯，而其價數為 0。

3. 分子或離子，若含有的某元素，其價數介乎其所具最正者與最負者之間，則此質每得被還原或氧化。此二變化雙方均易完成時，

則此質依據與其作用的他質的本性，而或為氧化劑，或為還原劑。

讀者試查閱週期表(本書封底裏面所載)底部的價數標尺，以決定種種普通元素中那幾種祇有價數 0，或有價數 0 及獨個的正價者，因而不會形成用作還原劑的化合物，此點頗堪玩味。

(習題 12-14.)

266. 若干重要的還原劑及氧化劑。 最重要的還原劑及氧化劑中很少數的幾種列載於下面的表內。

此處所列舉的各質，那幾種是還原劑，那幾種是氧化劑，務須記好。各質失去電子或獲得電子時，通常從其所得的是若何的產物，亦須記好。

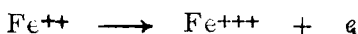
讀者至此宜稍停留，以決定表內所指出的每一反應中價數上所發生的變化。

<u>還原劑</u>	<u>氧化產物</u>	<u>氧化劑</u>	<u>還原產物</u>
鹼金屬(K, Na, 等)	K, Na ⁺ , 等	O ₂ 或 O ₃	H ₂ O 或 O ⁻
氫氣	H ₂ O 或 H ⁺	鹵素(Cl ₂ , Br ₂ , 等)	Cl ⁻ , Br ⁻ , 等
一氧化碳, CO	CO ₂	H ₂ O ₂ ⁽¹⁾	H ₂ O
硫化氫, H ₂ S	H ₂ O (或 H ⁺) 及 S	HNO ₃	NO 或 NO ₂
亞錫鹽, Sn ⁺⁺	錫鹽, Sn ⁺⁺	H ₂ SO ₄ (濃)	SO ₂
二氧化硫, SO ₂ , 或 亞硫酸鹽, SO ₃ ⁻	H ₂ SO ₄ 或 SO ₄ ⁻	MnO ₄ ⁻ (紫)	Mn ⁺⁺ (酸性溶液) (幾近無色)
HSO ₃ ⁻		MnO ₄ ⁻	MnO ₂ (鹼性溶液) (櫻色沈澱)
亞鐵鹽, Fe ⁺⁺ (淺綠)	Fe ⁺⁺⁺ (櫻黃)	Cr ₂ O ₇ ⁻ (橙)	Cr ⁺⁺⁺ (綠)

(習題 15-18.)

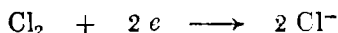
(1) 過氧化氫於有易於還原的氧化重金屬(如 HgO 之類)存在時, 又可作還原劑用; 其反應的產物為金屬, 水, 及氧氣。

267. 涉及氧化與還原的簡單方程式的平衡法。藉助於上表，得易於記述方程式，以表任一所載的氧化劑，與任一所載的還原劑的反應。例如，我們來考求亞鐵鹽(Fe^{++})與氯氣(Cl_2)相反應時發生若何的變化。據上表，先知亞鐵鹽會轉變成鐵鹽(Fe^{+++})。亞鐵離子顯然要失去 1 個電子。故得電子方程式(electronic equation)：



以明示還原劑所起的變化。

據表又知氧化劑(Cl_2)正進行還原為 Cl^- 。氯的 2 個原子，顯然必各獲得 1 個電子。故得電子方程式：



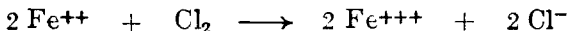
以明示氧化劑所起的變化。

上面的兩個電子方程式，第一式明示失去 1 個電子，而第二式明示必須獲得 2 個電子。所以第一式須乘以 2，因得：



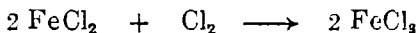
試察方程式外所加的括號，在括號前的 2 須徧乘方程式中的各項。

將此式加於前一方程式，並將電子消去，則得



以作表此反應的完全離子方程式。試注意此式就電荷而言是平衡的(此式的各邊淨電荷都是 +4)，憑此可供覆核。

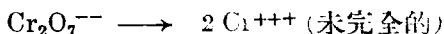
如果此反應中所用的亞鐵鹽實際是氯化亞鐵(FeCl_2)，則其氧化的結果會成氯化鐵(FeCl_3)。於是其方程式成爲



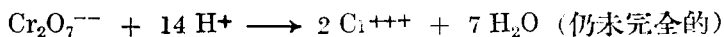
試將此式與上面表示同一反應的離子方程式比較。

(習題 19-22.)

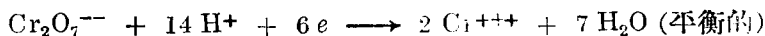
268. 據氧化的得失的方程式的平衡法。 氧化或還原，因氧的獲得或失去而完成時，則其平衡的過程稍形複雜。 氧化劑或還原劑是失去氧時，譬如



中，假定其氧是與質子(H^+ 化合以形成水而致失去。 則在當前的實例中，顯然需要 14H^+ 以與 7 個氧原子化合，因而

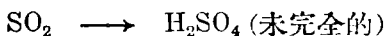


末了的步驟，是在此方程式的一邊導入足額的電子，以使此方程式在電的方面成平衡。 照方纔所記，則此方程式中的淨電荷，左邊為 $+12$ ，右邊為 $+6$ 。 我們可在其左邊再加上 6 個負電荷(6 個電子)，以使其電的方面成為平衡，因得最後的結果為

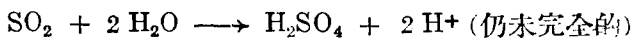


這是用重鉻酸鹽(dichromate)，作氧化劑時，明示所起反應的電子方程式。

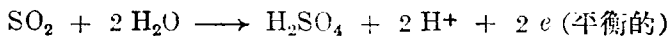
我們再來假定此重鉻酸鹽是用以氧化二氧化硫以形成硫酸者，



此處的反應物是獲得氧。 在每一這樣的場合，我們都假定其氧是從水得來。 在當前的實例中，必須獲得 2 個氧原子，是以需要 2 個水分子。 如此用入本反應的 4 個質子中，2 個用來造 H_2SO_4 ，2 個則再釋出。 故得



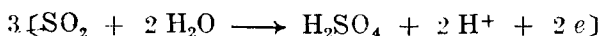
末了的步驟，是欲使此方程式在電的方面成平衡，顯然要在右邊加上 2 個負電荷(2 個電子)。 因此，得



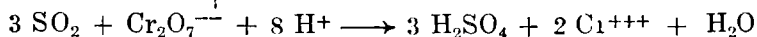
為二氧化硫用作還原劑時，明示所起反應的電子方程式。

但因表示重鉻酸鹽的還原，所用平衡的電子方程式，需要 6 個電

子，而表示二氧化硫的氧化所用者，據方纔所講，祇會供應 2 個電子，所以後者必須乘以 3。於是立成

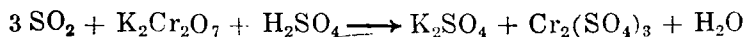


將此式加於表示重鉻酸鹽的還原所用平衡的電子方程式，則所有電子以及一部分的質子及水分子消去。因而得



為表示二氧化硫藉重鉻酸鹽而氧化，所用平衡的離子方程式。（因為所有的電子已均消去，故不再為電子方程式。）試數計氧原子數以行覆核：在此方程式的各邊，均有 13 個。

此反應中的重鉻酸鹽若假定為重鉻酸鉀，及質子(8H⁺)成爲硫酸(因而 4H₂SO₄)而參加，則現於右邊的產物，必爲硫酸鉻及硫酸鉀。所以從方程式的兩邊消去了 3H₂SO₄ 之後，則得



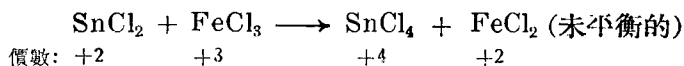
為表示二氧化硫在酸性溶液中被重鉻酸鉀所氧化而用的非離子方程式(non-ionic equation)，或慣用方程式。試數計氧原子以行覆核：在此方程式的各邊，均有 17 個。

這種平衡氧化-還原方程式的方法，是幫助讀者了解氧化劑與還原劑，個別地論究時，所起變化的最好方法。可是，下面所講的方法每覺更形便利。

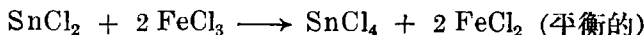
(習題 23 - 31.)

269. 價數上的變化是求平衡的嚮導。 涉及氧化與還原的非離子方程式，得藉注意價數上的變化以求平衡。將一種元素的價數上的增量，使與他一元素價數上的減量相同。現就氯化亞錫與氯化鐵的反應，以形成對應的錫鹽及亞鐵鹽來論究。

先將其式全行正確地記下：

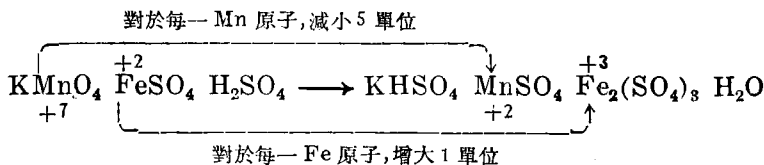


其次，注意錫的每一原子，從亞錫狀況轉入錫狀況時，價上獲得 2 單位，而鐵的每一原子則失去 1 單位。要使其損失等於收穫，故採 2FeCl_3 ，因而方程式的他邊會得 2FeCl_2 。於是

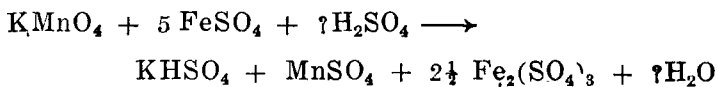


試數計各元素的原子，以行覆核。

再就硫酸亞鐵，於有硫酸存在時，藉高錳酸鉀而氧化為硫酸鐵來論究。（此反應又會生成硫酸氫鉀，硫酸錳，及水。）先將正確之式記下，再注意錳的價數對於每一錳原子減小 5 單位，及鐵的價數對於每一鐵原子增大 1 單位：

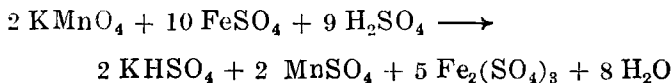


要使其價數上的損失等於收穫，則對於每一錳原子，須採 5 個鐵原子，亦即左邊採 5FeSO_4 ，右邊採 $2\frac{1}{2}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。於是得



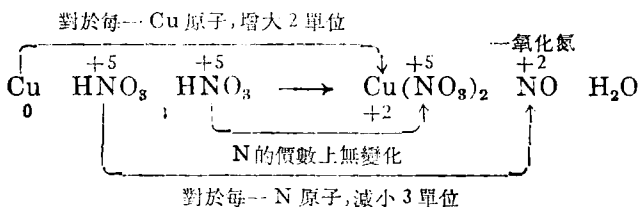
(KMnO_4 中 1 個鉀原子，使吾人因以決定上式中祇應有 1 [式重] 的 KHSO_4 。)

至此，用於方程式中的七種純質，其中五種所按的比例已經定出。再行細察一下，可知左方需用 $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 以平衡 SO_4 根。右方需用 $4\text{H}_2\text{O}$ 以平衡氫。於是 2 倍全部方程式，以去分數，即得

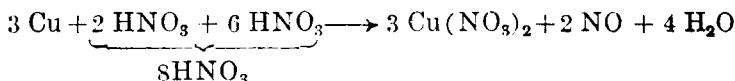


試數計各元素的原子，以行覆核。

銅藉硝酸氧化時，則其產物為硝酸銅，一氧化氮，及水。

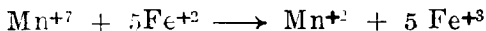


要使銅的價數上的增量，等於氮的價數上的減量，則對於 2N，亦即對於 2 分子的 HNO₃，顯然必須採用 3Cu。但要產生的 3 分子的 Cu(NO₃)₂，顯然還要 6 分子的硝酸，因此立成平衡方程式



試數計各元素的原子，以行覆核。

氧化-還原方程式，有時式中各質用其價態符號 (valence state symbol) 表示，得行簡化。譬如，KMnO₄，MnO₄⁻，HMnO₄，或 Mn₂O₇，均含有價數為 +7 的錳，因而均得用 Mn⁺⁷ 表示。故亞鐵鹽在酸性溶液中藉高錳酸鹽而氧化，得記為



此方程式得藉注意於各元素的價數上的變化而行平衡。最後的方程式在電的方面必平衡。試察這種價態方程式 (valence state equation) 比了表示同一反應的更完全的方程式 (見上頁的底部)，要簡單幾許。

使氧化還原方程式平衡時的技巧會逐漸發展。這在化學的初步學程上，並不是最重要的一事。

(習題 32, 33.)

270. 電化學的氧化與還原。試復習 § 262。因為氧化與還原涉及電子的損失與收穫，故二者得逕藉電流來完成。電流之源(發電機或電池組)供給電能，以強使電子從發電機標明負號(-)的端鈕通過電路的金屬導體而達標明正號(+)者。如果從發電機上引出的兩導線浸入溶液或浸入熔融的鹽，二者之一，則陰極(與電源的負端鈕連接者)常有過剩的電子送入其中(圖 85)。是以與此陰極接觸的東西或陰極本身的質料，必接受電子或被還原。

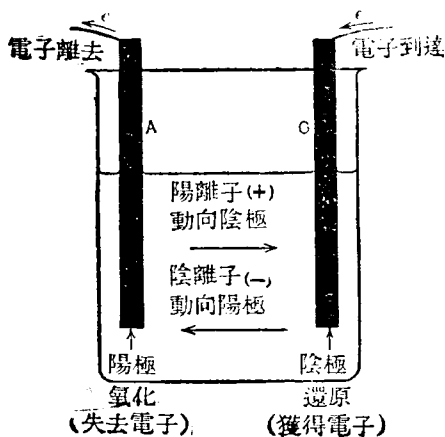
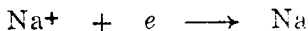


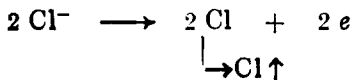
圖 85. 電化學的氧化與還原

陽極，卻相反地，常要送出電子，還給發電機。是以與此陽極接觸的東西或陽極本身的質料必放棄電子或被氧化。簡言之，陰極是發生還原所在的電極。陽極是發生氧化所在的電極。

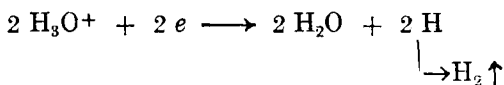
設將食鹽的晶體熔融，並將電流通入此液體，以作電化學的氧化與還原很簡之例。此處祇有兩種離子，即 Na^+ 及 Cl^- 存在。前者經此液體移於陰極，即在此處被還原為鈉：



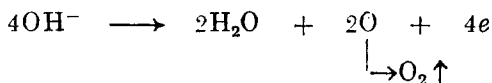
同時， Cl^- 離子移於陽極，即在此處送出電子，因而被氧化，以形成電的方面呈中性的氯原子，於是再兩兩化合，以形成尋常的氯氣的分子。



在 § 188 我們已習知電流通過硫酸的稀溶液時，在陰極得氫，陽極得氧。茲試求其所以然。此溶液中最豐富的離子是硫酸所供應的 H_3O^+ 、 HSO_4^- 、 SO_4^{--} ；以及很小量的離子是水本身些微電離所供應的 H_3O^+ 及 OH^- 。電流通過這種溶液時，所有的 H_3O^+ 離子向陰極運動。這些離子接觸到陰極，便從陰極獲得電子而被還原為電的方面中性的氫原子，於是再兩兩化合，以形成尋常的氫氣的分子：



還有三種陰離子，全行通過溶液，向陽極運動。它們與陽極接觸時，各自爭取卸除電子的優先。但因 OH^- 離子比了 HSO_4^- 離子或 SO_4^{--} 離子，都格外容易失去電子，是以陽極上的反應主賴以決定。它們都被氧化為中性的氧原子，然後再兩兩化合：



其他兩種陰離子，事實上雖亦存在於此電極，其濃度且比 OH^- 者高得多，但陽極上的反應仍如上述。 HSO_4^- 及 SO_4^{--} 兩種離子祇在陽極的鄰近無限地積集，而不被氧化。

(習題 34-38.)

271. 就還原劑或氧化劑論活動度的順序。 各種的還原劑及氧化劑，在活動度 (activity) 上頗有差別。例如，鐵鹽類或氧氣所不能氧化的 (或僅能氧化而很不完全的) 許多純質，高錳酸鹽會將其氧化。化學家使用氧化劑或還原劑的氧化電勢 (oxidation potential, 還原劑被氧化的傾向的量度) 或還原電勢 (reduction potential, 氧化劑被還原的傾向的量度)，以作二者的活動度的量度。這

兩種量，數值上恆相等，而符號上則相反。二者均用〔伏特〕計示。

若干重要的可氧化質(oxidizable substance, 即還原劑)循遞降的活動度的順序, 以及從其所衍生的可還原質(reducible substance, 即氧化劑)循遞升的活動度的順序列舉於附表。如果我們要問, 任一所指的還原劑是否會將任一所指的氧化劑還原(而自身被氧化), 其解答頗簡單: 即, 還原劑在表中所占的位置, 若比氧化劑者高, 便應為是; 而且, 其電勢差若至少是十分之幾〔伏特〕, 實際方面其反應便應完全。例如, 亞錫鹽(Sn⁺⁺) 實際方面應將鐵鹽(Fe⁺⁺⁺) 完全地還原。(我們與其用‘會’字, 不如用‘應’字, 蓋因有時無觸媒存在, 反應便不發生故也。)

標準的氧化電勢與還原電勢表

氧化電勢 〔伏特〕 在 25°C	可氧化質 (還原劑)	氧化 (陽極的) 還原 (陰極的)	可還原質 (氧化劑)	還原電勢 〔伏特〕 在 25°C
3.02	Li	Li	Li ⁺ + e	-3.02
2.922	K	K	K ⁺ + e	-2.922
2.712	Na	Na	Na ⁺ + e	-2.712
2.34	Mg	Mg	Mg ⁺⁺ + 2e	-2.34
1.67	Al	Al	Al ⁺⁺⁺ + 3e	-1.67
0.762	Zn	Zn	Zn ⁺⁺ + 2e	-0.762
0.440	Fe	Fe	Fe ⁺⁺ + 2e	-0.440
0.402	Cd	Cd	Cd ⁺⁺ + 2e	-0.402
0.250	Ni	Ni	Ni ⁺⁺ + 2e	-0.250
0.136	Sn	Sn	Sn ⁺⁺ + 2e	-0.136
0.126	Pb	Pb	Pb ⁺⁺ + 2e	-0.126
0.000	H ₂	H ₂	2H ⁺ + 2e	0.000
-0.15	Sn ⁺	Sn ⁺	Sn ⁺⁺	0.15
-0.345	Cu	Cu	Cu ⁺⁺ + 2e	0.345
-0.401	4OH ⁻	O ₂	O ₂ + 2H ₂ O + 4e	0.401
-0.55	I ⁻	I ₂	I ₂ + 2e	0.55
-0.771	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	0.771
-0.7995	Ag	Ag ⁺	Ag ⁺ + e	0.7995
-0.96	NO + 2H ₂ O	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e	0.96
-1.05	2Br ⁻	Br ₂	Br ₂ + 2e	1.05
-1.36	2Cr ⁺³ + 7H ₂ O	Cr ₂ O ₇ ⁻	Cr ₂ O ₇ ⁻ + 14H ⁺ + 6e	1.36
-1.355	2Cl ⁻	Cl ₂	Cl ₂ + 2e	1.355
-1.52	Mn ⁺⁺ + 4H ₂ O	MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 5e	1.52
-2.85	2F ⁻	F ₂	F ₂ + 2e	2.85

作還原劑時活力遞增的順序
氧化的平均遞增的順序

氧化的產物

作氧化劑時活力遞增的順序
還原的平均遞增的順序

還原的產物

還原劑在表中所占的位置，若比氧化劑者低，則二者之間的反應，或不會發生到可以覺察的程度（若其電勢差不小）；或其反應會很不完全（若其電勢差微小）。例如，我們敢斷定亞錫鹽（ Sn^{++} ）不會將鉛鹽還原為鉛（ Pb^{++} 還原為 Pb ）。但銀（ Ag ）應將鐵鹽還原為亞鐵鹽（ Fe^{+++} 還原為 Fe^{++} ），不過很不完全。

化學手冊及物理化學（理論化學）教本載有本表所未列舉的許多純質的氧化電勢及還原電勢⁽¹⁾。此類書籍又論及濃度增加有利於反應的效應，否則便很不完全，並明示這樣的反應的完全度如何得以計算。著者的基本化學（*Fundamental Chemistry*）一書第 560 至 562 節，對於此同一題材亦有簡賅的介紹。

（習題 39-40.）

272. 法定量的氧化溶液與還原溶液。 涉及氧化與還原的種種滴定中，當量（equivalent）一詞，乃作〔克-式重〕對應於價數上的單位變化者的分數解。譬如，亞鐵鹽作還原劑用時，被氧化為鐵鹽者，



其價數（此處與其離子價相同）從 +2 變到 +3，即變 1 單位（從失去 1 個電子亦可顯出）。所以 1〔克原子〕的亞鐵離子（56〔克〕）作 1〔當量〕；且供應亞鐵離子的鹽若為硫酸亞鐵， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，則此鹽的 1〔當量〕為其整個的〔克-式重〕（278〔克〕）。（試覆核此數。）

但高錳酸鉀（ KMnO_4 ）用作氧化劑時，被還原為錳鹽（ Mn^{++} ）者，則錳的價數從 +7 減到 +2，即共減 5 單位。所以 1〔克-式重〕的高錳酸鉀是 5〔當量〕；且 1〔當量〕是 1〔克-式重〕的五分之一，即

(1)如欲得更廣泛的數據，可閱 Latimer, *Oxidation Potentials*（氧化電勢）Prentice-Hall, New York (1938).

$$\frac{1}{5} \times 158 = 31.6 \text{ [克]}.$$

氧化劑或還原劑的法定量溶液，是每[升]溶液中含1[當量]的氧化劑或還原劑者。要製備硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)的十分之一的法定量(N/10)溶液，則取上面所算出的量的十分之一，即此水合鹽的27.8[克]，溶解於水中，並將其稀釋至1[升]的總容積。要製備高錳酸鉀(KMnO_4)的二十分之一的法定量(N/20)溶液，則取上面所算出的量的二十分之一，即此鹽的1.58[克]，溶解於水中，並將其稀釋至1[立]的總容積。

(習題 41-43.)

273. '氧化還原'指示劑。 用氧化劑以氧化定量的還原劑，欲知加到何時恰正足夠，每屬重要。有時此事頗易。高錳酸鹽的酸性溶液，若從滴定管慢慢地加於定量的草酸中，或加於亞硫酸鹽中，則因其反應的產物是無色的，故高錳酸鹽之色漸褪，加入愈快，褪去愈速。但已加至足以將所有可氧化質全行氧化時，則其反應到達端點。於是高錳酸鹽溶液的其次一滴，即保持不還原，而將溶液着成明顯的桃紅色。這是滴定的端點(end point)。高錳酸鉀已成爲其本身的指示劑。

亞鐵鹽類藉高錳酸鹽以氧化時，其反應的產物之一爲鐵鹽，致將溶液着成櫻黃色，因而障翳其端點。這項困難藉添加磷酸而克服，因其會與鐵離子相反應以形成無色的產物也。於是其端點藉着先前些微過剩的高錳酸鹽的桃紅色而得明顯。

用碘的溶液以氧化多種純質時，碘的黃色或櫻色褪去，碘加入愈快，褪去愈速，直至到達端點爲止。於是其次一滴，即將溶液轉成淡黃色；或因有少許澱粉溶液存在，則碘僅微量過剩，便會將溶液着成藍色。這是其端點。

方纔所講的各反應中，有色的氧化劑，於有無色的反應產物存在時，可作為其本身的指示劑，藉以明示為使反應完成而加入的氧化劑已屬足夠。在其他種種實例中，氧化劑得為無色的，或其色在端點得因有色的反應產物存在（例如鉻離子， Cr^{+++} ，的綠色）而被障翳。於是，有時得添加‘氧化還原’指示劑（oxidation-reduction indicator）——這是氧化劑微有過剩時會銳敏地變色的純質。二苯胺（diphenylamine）便是一例，它溶存於硫酸中時帶綠色，但遇有強氧化劑些微過剩時，則轉成堇藍色。

另一重要‘氧化-還原’指示劑為鄰-啡囉啉（ortho-phenanthroline），它與亞鐵離子會成能溶的，深紅色的錯離子（ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ） $_3\text{Fe}^{++}$ 。取這種指示劑數滴，加於還原劑的溶液，然後再將氧化劑逐漸地加入。其氧化電勢（藉以量度還原劑更被氧化的傾向者）隨着反應的進行，連續地減小，起始慢慢地，然後愈變愈迅速。最後，則降至 -1.14 （伏特），即為此指示劑的氧化電勢。於是氧化劑的次一滴將此指示劑的錯亞鐵離子氧化為深藍色錯鐵離子（ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ） $_3\text{Fe}^{+++}$ 。此溶液從桃紅色突變而為藍！滴定的端點賴此而顯出。

習 題

1. 鎂燃燒於空氣中，形成氧化鎂（ MgO ）及氮化鎂（ Mg_3N_2 ）時所生成的離子及所發生的電子移轉，試各用方程式明示之。（氧化鎂及氮化鎂均是離子質。）
2. 在碘蒸氣流中加熱於汞，則此二元素化合而成碘化汞。其時所生成的離子及所發生的電子移轉，試用方程式明示之。
3. 試列舉還原的簡例，須與本書所載氧化的簡例對應者（§ 263）。
4. 稱為‘亞某’的陽離子若轉變做稱為‘某’的陽離子（§ 223），這是氧化抑是還原？何故？
5. 下列各現象何者歸入氧化，何者歸入還原？

(1)【譯註】 鄰(位)啡囉啉，亦即 1:10-Phenanthroline，其式為 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ 。

銅鹽轉變為亞銅鹽。

碘成為碘化物。

亞錫鹽成為錫鹽。

鐵成為亞鐵鹽。

6. 硝酸轉變為一氧化氮(NO)時,價數上起若何的變化? 這是氧化還是還原?

7. 過氧化鈉(Na_2O_2)中每個氧原子,以及氫化鈣(CaH_2)中每個氫原子,必須指示若何的價數,然後其式中價數之和纔得為零?

8. 鐵與鐵鹽相反應,因而兩反應物均被轉變為亞鐵鹽時,何者被氧化,何者被還原? 試記述離子方程式以表此反應,並指出電子移轉的方向。

9. 鉻酸鹽(CrO_4^{2-})轉變為重鉻酸鹽($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)時,價數上不生變化,因此既不涉氧化亦不涉還原,試明示之。

10. 分數的價數亦可能否? 試就磁性氧化鐵及三碘化鈉(NaI_3)論之。

11. 金屬與酸(H^+)相反應,形成氫氣及金屬成為陽離子而現於其中的鹽時,何者被氧化,何者被還原? 假定所取金屬為鎂,試記述電子方程式以表示此等反應。然後再合併其電子方程式以得一平衡的離子方程式。

12. 依據砷酸(H_3AsO_4)中的砷的價數,汝會斷定此質是氧化劑還是還原劑否?

13. 試據硫酸中硫的價數,來決定濃硫酸應為氧化劑或還原劑。

14. 汝會豫言硫化氫(H_2S)是氧化劑或還原劑否? 何故?

15. § 266 的表中所指出的 15 種反應,其價數上各發生若何的變化?

16. 試明示 SO_2 , H_2SO_3 , SO_3^{2-} , HSO_3^- 全屬代表硫的氧化的同樣階段。

17. 試明示 SO_3 , H_2SO_4 , SO_4^{2-} , HSO_4^- 全屬代表硫的氧化的同樣階段。

18. 試回顧氯與另一純質相反應時,一部分被氧化,一部分被還原所循的反應(§ 254)。據此反應因氧化而形成者為何物,因還原而形成者為何物?

19. 試記述電子方程式以表亞汞鹽(Hg_2^{2+})變為汞鹽(Hg^+)的反應。

20. 將碘加於銅鹽(Cu^{2+})的溶液中時,則其產物為亞銅鹽(Cu^+)及游離的碘。試記述其電子方程式。其中何質為氧化劑,何質為還原劑?

21. 銀鹽(Ag^+)的廢液中,有時得因鋅加入而使銀沈澱。其他一產物為鋅鹽。試記述其電子方程式。

22. 試記述電子方程式以表銅熱於氧中時所發生的反應。

23. 試記述亞硫酸鹽(SO_3^{2-})用作還原劑,且被氧化為硫酸鹽所循的電子方程式,並平衡之。

24. 試記述電子方程式以表三氧化二砷(As_2O_3)轉變為砷酸鹽(AsO_4^{3-})所循的反應,並平衡之。(試留意砷應如氧一樣平衡)
25. 試記述電子方程式以表硝酸還原為一氧化氮(NO),並平衡之。
26. 試記述電子方程式以表高錳酸鹽(MnO_4^-)還原為亞錳鹽(Mn^{2+}),並平衡之。
27. 試記述電子方程式以表碘酸鹽(IO_3^-)還原為碘化物(I^-),並平衡之。
28. 試記述電子方程式以表硝酸鹽還原為一氧化二氮(N_2O),並平衡之。
29. 試將題 23 與題 25 中的電子方程式合併,以得平衡的離子方程式,用表亞硫酸鹽藉硝酸而氧化。
30. 試將題 24 與題 27 中的電子方程式合併,以得平衡的離子方程式,用表三氧化二砷藉碘酸鹽而氧化。
31. 試將題 23 與題 26 中的電子方程式合併,以得平衡的離子方程式,用表亞硫酸鹽藉高錳酸鹽而氧化。
32. 硫化氫被稀硝酸所氧化時,則其產物為硫,水,及一氧化氮。試記述其方程式,並平衡之。
33. 碘化鉀(KI)被高錳酸鉀所氧化時,則其產物為硫酸氫鉀,硫酸錳,及游離的碘。試記述其方程式,並平衡之。
34. 使蓄電池放電時,在其一電極,鉛轉變為鉛離子(在硫酸鉛中);在他一電極,二氧化鉛(PbO_2)轉變為鉛離子。試據價數上的變化,以決定放電之際,那一電極為陰極,那一電極為陽極。
- 使蓄電池充電時,則其二電極上的反應逆行。充電之際,那一電極為陰極,那一電極為陽極?
35. 乾電池上作容器用的鋅皮,因鋅鹽的形成而逐漸腐蝕。此鋅是作陽極用,還是作陰極用?
36. 氧化銅在某電池的一電極正被轉變為銅。這一電極是作陽極,還是作陰極?
37. 試記述電子方程式,以明示上面問題中的反應內電子的得失,任何一種金屬的鹽類均用金屬離子之式表示。
38. 若干種金屬物件,假使要鍍銀,即在溶有銀鹽的浴中用以作電極,則應將其聯於電源的 + 端鈕還是一端鈕? 何故?
39. 各種溴化物會使鐵鹽類還原為亞鐵鹽否? 試解釋之。
40. 鐵鹽類會將銅氧化為銅離子狀況否? 試解釋之。
41. 硫酸鈾($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)轉變為硫酸亞鈾($\text{Ce}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)時,價

數上起若何的變化？造成 1 [立] 的法定量氧化溶液需要若干重的水合鉍鹽？

42. 對於 1 [立] 的法定量溶液，用於重鉍酸鉀單作鹽用而不發生價的變化的反應中者，需要重鉍酸鉀的 [克-式重] 的幾分之幾？對於 1 [立] 的法定量溶液，用於重鉍酸鹽還原為鉍鹽，每 [克-式重] 的重鉍酸鹽產生 2Cr^{+++} 的反應中者，需要重鉍酸鉀的 [克-式重] 的幾分之幾？

43. 試述各電子方程式，並行合併以成平衡的離子方程式，用以代表碘化物 (I^-) 被高錳酸鹽 (MnO_4^-) 所氧化時，所期其發生的反應。

44. 試就電子措辭，及就價數措辭，以定氧化與還原之義。

45. 試就電子移轉措辭，以界說氧化劑及還原劑。

46. 亞硝酸 (HNO_2) 有幾種反應中是氧化劑，又有幾種反應中是還原劑，試解釋其所以然。

47. 試憑記憶所及構立一表，表中須包括重要的還原劑至少四種，並及從其所衍生的氧化產物；又氧化劑亦至少四種，並及從其所衍生的還原產物。

48. 試指出陰極與陽極分別所聯接的電流來源的端鈕上的符號。

49. 試就陽極與陰極所完成的種種化學變化的本性措辭，以定陽極陰極之義。

50. 試述簡單的法則，藉以決定 § 271 表中列舉的任一所指的還原劑，是否應將表中任一所指的氧化劑還原。

51. 試解釋尋常鹽的當量與氧化劑或還原劑的當量間的異點。

52. 試解釋法定量氧化溶液的製備法。

53. '氧化-還原' 指示劑的用法若何？

念 貳

鹵 素

(週期表的 7A 行)

符號	原子序數		式	熔點(°C)	沸點(°C)
F	9	氟(Fluorine)—淡黃色氣體	F ₂	-223°	-188.2°
Cl	17	氯(Chlorine)—黃綠色氣體	Cl ₂	-103°	-34.7°
Br	35	溴(Bromine)—暗紅色液體	Br ₂	-7.2°	58.6°
I	53	碘(Iodine)—紫黑色固體	I ₂	113.6°	183.0°
	85	(有發見的報告,但尚未確定)			

274. 鹵素的所在。 鹵素(halogens)因其存在於食鹽及海水內的種種類同的化合物中而得名,希臘文的原義為‘造鹽物’(salt former)⁽¹⁾。它們都是範式的非金屬,化學方面都頗活潑,是以絕未見有天然游離者。

氟於形成不溶性之鈣鹽(氟石, fluorspar, CaF₂)上,與其他各鹵素有別。氟石成微細的晶體廣布於火成巖⁽²⁾中。氟又見於冰晶石(cryolite Na₃AlF₆(鋁礦石, \$ 590)。有一種分布頗廣的重要礦物,磷灰石(apatite),是複鹽,即氟化磷酸鈣(calcium phosphate-fluoride), Ca₅(PO₄)₃F。氟化鈣見於牙齒的琺瑯質中。海水內亦有種種溶解的氟化物,為量雖微,有時在日常的飲料水中亦得檢出。

溴成能溶性溴化物而存於海水中,每 7 噸[噸]的海水是產 1 [磅]的溴。這殆不及海水中氯的含量的 $\frac{1}{30}$ 。雖然,設從海水將溴收

(1)【譯注】參看第 187 頁譯注。

(2) 火成巖(igneous rock)都是原來熔融的質料,因冷卻,凝結而成成者。

回仍合經濟 (§ 279)。美國 Michigan (密執安) 及其他各處鹽井中的鹹水，爲着收回食鹽而行部分地蒸餾時，所殘餘的母液中含有足量的溴化鈉，爲工商用溴的來源。

碘在海水中僅成微量 (大約爲 2 千萬分之一) 的能溶性碘化物而存在，且於海藻 (昆布) 的成長時，都被其從海水中移去而積集於此類植物的組織中。昆布的灰分久已爲工商用碘的主源。當今所用的碘，則主由碘酸鈉 (sodium iodate, NaIO_3) 得來，這乃在智利 (Chile) 的硝酸鈉礦牀中成雜質而存在者，其量約占 0.2 %。美國南加利福尼亞海濱的石油井中偶有的鹹水，約含碘百萬分之 70，都是能溶性碘化物。美國現今所用的碘，頗多從這類鹹水中得來。

(習題 1, 2.)

275. 鹵化氫類的製法。 任一種鹵化氫 (hydrogen halide, 卽 HF, HCl, HBr, HI) 得如下製備：

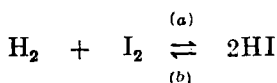
1. 藉鹵素與氫的直接結合。這項反應，明示鹵素在活動度上，隨着原子量的增大而遂漸減小。

氟與氫會爆發地化合，縱使 -223°C 以下的固態氟，在黑暗中使與氫相接觸，亦是如此。

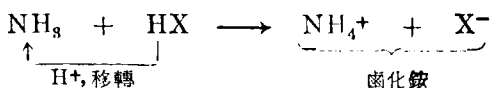
氯與氫受熱或置於直射的日光下時，易於完全化合 (§ 250)。

溴與氫，可將溴蒸氣與氫混合者，通過熱的活性炭而使相結合。這是產製溴化氫的重要的工商用法。

碘蒸氣與氫，可用鉑作觸媒，而將混合之氣通過裝有此觸媒的熱管以使結合。但此反應仍爲可逆，而很難完成：



但有水存在時，則因碘化氫比了氫或碘都更能溶解，故從作用的場



拔取濃氫氨酸瓶及氫氧化銨瓶的瓶塞，而相接近時，則見生成白色煙霧，便是這項反應。

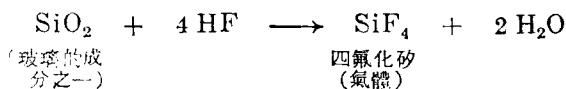
氟化氫在種種低溫時，會被堅強地締合 (§ 108)，形成種種締合的分子，其式從 H_3F_3 到 H_nF_n 式都有，這是與其他的鹵化氫類殊異者。據種種觀察所得，知種種締合分子的比例隨着溫度的增高而減小，在室溫時則所得的平均分子量約為 50 光景。在 90°C 左右，則完全解離為簡單的分子， HF 。

(習題 3 - 5.)

氟化氫的傾向於締合，乃由於氟原子的半徑頗小而然。氟原子又會形成酸式氟化物 (acid fluoride)，如 $\text{KF} \cdot \text{HF}$ 以及 $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$ 之類，其中氟原子經介在的氫原子而鏈合。其他的氫鹵酸類則不顯類此的傾向。

氫氟酸的活動度儘管微弱，但此酸的種種強溶液，都會造成嚴重而痛苦的灼傷，最好用冰水直接洗滌以行療治，但至少須連洗半小時。

氫氟酸以能刻蝕玻璃著稱。這種性質一部分是由於所起的反應會形成氣態產物而然：

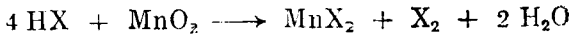


這一反應又會產生若干量的另一氣體，矽氟酸氫 (hydrogen fluosilicate)， H_2SiF_6 ，慣稱做氫矽氟酸 (fluosilicic acid)。

(習題 6 - 8.)

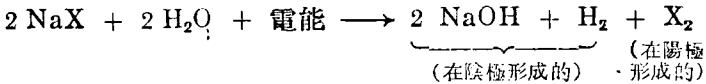
277. 鹵素的製法。 游離的鹵素，通常在實驗室內都藉前面就

氯所講的方法來製備，即，藉氫鹵酸的氧化：

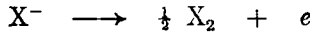


式中的 X 代表除氟以外的任一鹵素。

工業方面，通常都藉鹵素的鈉鹽溶液的電解，以製鹵素：

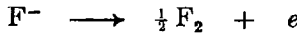


不論那一種場合，其反應實在都是放棄電子的鹵根離子 (halide ion) 的氧化所成：



式中的 X^- ，代表任一鹵化物 (氟化物，氯化物，溴化物，或碘化物)，而 X_2 則代表游離的鹵素。(所記 $\frac{1}{2} \text{X}_2$ 乃以指明每一鹵根離子，對於一個鹵素分子，讓出恰足半數的鹵素；如欲避去分數不妨二倍全方程式。) 藉鹵化物的氧化所釋出的各電子，都被移轉於氧化劑，或(於電解時)移轉至陽極。

要製備素質的氟，必須有賴於電解，並強使氟根離子在陽極放棄一電子：



製氟的儀器，輒近所闡明者，如圖 86 所示 (*J. Am. Chem. Soc.*

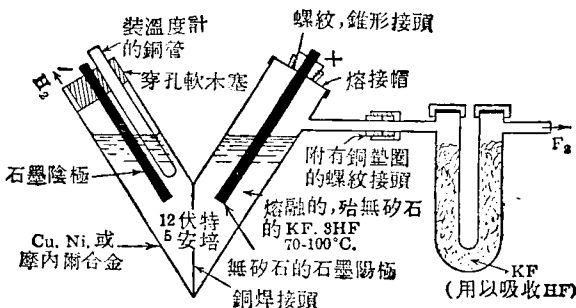


圖 86. 氟的製備。電解質得藉小火燄或藉經過電阻線的電流以保持熔融。電阻線乃繞於電解池的四周，滿布於石棉紙層上。

(美國化學會誌) 60, 96 (1938)]。兩電極都是石墨所製，而電解質則為熔融的酸式氟化鉀 (potassium acid fluoride), $KF \cdot 3HF$ ，盛於銅質 V-形容器中者。氟氣則在陰極放出。

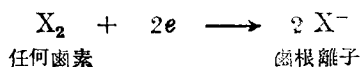
電解在 70° 到 $100^\circ C$ 時發生。起初電解質中微量的水，因電解而被分解，嗣後氟纔游離地產出。這可藉其臭氧般的臭味以及將燃氣射口移近於從陽極導出的管口，即會着火一事，使得辨認。兩電極在初步電解後，須用砂紙摩擦，以祛除逐漸積集的砂石衣層，此後且須時時行之。

(習題 9, 10.)

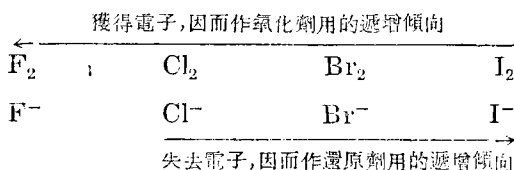
278. 鹵素的物理性質。 鹵素的較重要的物理性質，本章開端的表中已載明其一部分。試察其隨着遞增的原子序數(因而亦隨着遞增的原子半徑)，從難於凝聚的氣體(F_2)依次遷移於易於凝聚的氣體(Cl_2)，液體(Br_2)，固體(I_2)。此事明指着每一原子上最外層的諸電子，隨着原子半徑的遞增離其核愈變愈遠，因此所施於鄰近諸核上之力愈變愈大，先則傾向於液化，再則傾向於使其分子在固體的晶體中得一定的配列。據用 X-射線的考查(\$442)，顯示鹵素縱成固態，仍具雙原子的分子，與成氣態或蒸氣態時無異。

就其色彩而論，則從氟(黃色)依次加深到氯(黃綠)，溴(暗紅)，碘(紫黑)，一部分是由於狀態的變化而然。(例如，液態氯，比之於氣態氯，前者為橙黃色，後者則為淡黃綠色。)

279. 鹵素的化學性質。 鹵素的種種最重要的化學反應，都是其本身被還原的反應，因而可用以氧化其他種種東西：



鹵素原子因此而獲得電子，或共有電子的傾向，對於氟原子為最大，而對於碘原子為最小。其逆轉的傾向（即，對於鹵根離子失去電子，因而被氧化為游離的鹵素者），對於碘根離子為最大，而對於氟根離子為最小：



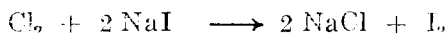
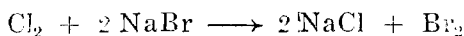
結果，任一鹵素均會將週期表中列於其本身之後的任一鹵根離子氧化。例如，氯會氧化溴離子，釋出游離的溴：



又會氧化碘根離子，釋出游離的碘：

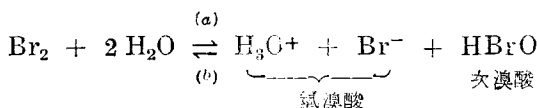


如果所論的鹽類是鈉鹽類，則以上二反應便成為：



因此似屬溴或碘為氯所取代，而非氧化與還原的場合。這類的反應，除非來取代的鹵素在週期表中位於被取代的鹵素之前，否則不會發生。

從海水中的溴化物，從鹹水中的碘化物（§ 274）取碘，均用氯加於其中以置換。一部分的溴或碘均常因與水相反應而損失：



每[噸]的海水或鹹水，設將數[磅]的硫酸加入，因而 H_3O^+ 的濃度

增大,如是在反應(a)的消費之下有利於反應(b),上述損失得以減少。

280. 鹵素的種種價態與反應。試復習 § 258. 各鹵素的主要反應均彙編於下表。表中氟的種種高的價態,以及溴的 +7 價態,確屬未知,故用長畫標出。

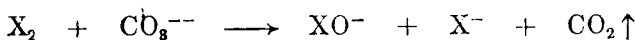
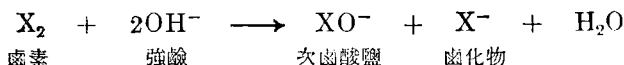
各鹵素的主要反應,表中均各於箭號上附加序數,以便與下文對照說明。

價數	例				通式
-1	$\left\{ \begin{array}{l} F^- \\ HF \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} Cl^- \\ HCl \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} Br^- \\ HBr \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} I^- \\ HI \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} X^- \\ HX \end{array} \right.$
0	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	X_2
+1	F_2O (不重要)	$\left\{ \begin{array}{l} Cl_2O \\ or \\ ClO^- \end{array} \right.$	BrO^-	IO^-	XO^-
+3	——	$HClO_2$ 亞氯酸 (不重要)	——	——	——
+4	——	ClO_2	——	IO_2	——
+5	$HClO_3$ or ClO_3^- 氯酸 氯酸根 離子	BrO_3^- 溴酸根 離子	IO_3^- 1_2O_5 ← HIO_3 碘酸根 離子	——	XO_3^-
+7	Cl_2O_7 or ClO_4^-	$HClO_4$	——	IO_4^- 過碘酸根 離子	XO_4^-

1. 從鹵素的鹽類製鹵化氫類及氫鹵酸類法 (§ 275)。
2. 氫鹵酸類與金屬的反應 (§ 276)。
3. 藉氫鹵酸的氧化或藉鹵化物的電解製鹵素法 (§ 277)。

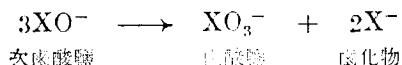
4. 一鹵素被他一鹵素的取代 (§ 279)。

5. 藉鹵素與強鹼類的或能溶性碳酸鹽類的冷溶液製次鹵酸鹽類 (hypohalites, ClO^- , BrO^- , IO^-) 法:



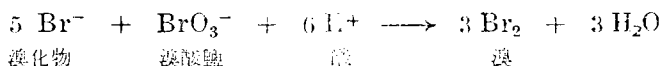
(習題 11-18.)

6. 藉將次鹵酸鹽的溶液加熱製鹵酸鹽類 (halates: ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^-) 法:



7. 藉將固態鹵酸鹽加熱, 適達其熔點以上 (§ 275); 或藉能溶性鹵酸鹽的電解氧化, 製過鹵酸鹽類 (perhalates, ClO_4^- , IO_4^-) 法。

8. 藉將酸加於含有溴化物與溴酸鹽 (或其他氧化劑) 二者的溶液以使溴游離法:



是以溴得製成固態溴化鈉與溴酸鈉的混合物 (此混合物每稱做 '礦用鹽類', mining salts) 而使運輸。將稀硫酸加入時, 即釋出游離的溴。碘亦得仿此, 從碘化物與碘酸鹽, 或過碘酸鹽的混合物來製取。

9. 藉濃硝酸或藉有溼分存在的氧, 來使碘直接氧化以生成碘酸 (iodic acid)。

碘酸是潮解性的, 非常能溶的, 結晶固體, 是極強的氧化劑。將其文熱時, 則失去水, 而轉變為為白色固體, 即五氧化二碘 (iodine pentoxide, I_2O_5)。這每用於特加設計的防毒面具, 以使一氧化碳

氧化而祛除之。

讀者設能熟諳上述各鹵素的種種反應及試驗 (§ 282), 則本章最重要的所在, 自會通達。

281. 鹵素的用途。 氟的化學的活動度極強, 以致難行研究, 工商方面亦難於應用。

一切能溶的無機氟化物類都有劇毒。 鋰的及鈉的氟化物均於銻銻時用作銻劑, 又用於浸潤木材, 以防止因黴而毀壞。 氟化鈉, 在釀造工業及製酪工業上, 有時用以消毒用器。

氟代烴類(商品名稱: 氟氯烷類, freons), 均用於製冷 (§ 140)。 氟氯烷類通常都用氟化氫或氟化金屬, 於有觸媒(如 SbCl_5) 存在時, 處理相當的氯化物, CCl_4 及 CHCl_3 , 而製成。 氟氯烷類都是優良的電絕緣體, 是以其中有數種, 在電工業上, 產生高電壓供應 X-射線機所用的變壓器中, 用以使錄卷絕緣, 都屬重要材料。 氟氯烷類對於人體都非毒質, 故溶於 CCl_2F_2 中的除蟲菊萃(pyrethrum extract), 得用作微細的噴射, 以撲滅密閉居室內, 或飛行中的飛機內的蚊蠅。 昆蟲傳播的疾病橫渡海洋的危險, 因此幾趨絕跡。

素質氯的種種用途, § 318 當再講述。 至於次氯酸鹽類, 氯酸鹽類, 以及過氯酸鹽類者, 已載於第 254—175 節。

溴的主要用途, 在美國方面, 是用於製造二溴化乙烯(ethylene dibromide, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$), 以作乙基汽油 (§ 480) 的成分。 溴又於給水源的消毒上, 用作氯的一部分代用品。 亦用於次溴酸鹽類, 溴酸鹽類, 以及若干種染料的製備。

溴化物, 在醫藥上, 用作鎮心劑及安神劑。 溴化銀懸濁液(帶有少許碘化銀)均用以塗被照相底片及軟片 (§ 652)。

碘的製成碘酊 (tincture of iodine) 者, 是人所共知的家用消毒劑, 這是碘與碘化鉀溶於乙醇(酒精)的溶液。碘的有機化合物, 有些都是重要的藥材及染料。三碘甲烷(即碘仿, iodoform) CHI_3 (黃色結晶粉末, 具有特臭), 以及數種其他的碘化合物都是有用的消毒劑。

動物體內含有小量的化學結合的碘, 以及微量的碘為其食物的必要成分, 是久已考知的事。人體內約含碘 12 (毫克), 而其大部分位於頸底的甲狀腺 (thyroid gland) 內。甲狀腺內的碘成所謂甲狀腺素 (thyroxin) 的有機化合物而存在, 在實驗室內且已由人工合成。它是稱做激素 (hormone) 的有機化合物類的一種, 激素會管制生命的種種過程, 因此, 就很真切的意義來講, 實能左右吾人的命運。

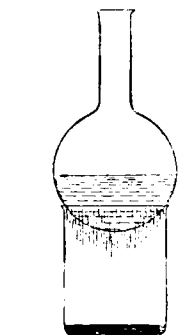
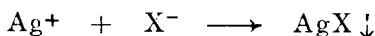


圖 87. 碘藉昇華而浮製, 熔融於燒杯中的晶體昇華, 而在盛有水的燒瓶外壁凝聚成片狀。

282. 對於鹵素的試驗。氯化銀是能溶的。其他鹵素的鹵化銀都是不能溶的。是以, 氯化物, 溴化物, 或碘化物, 得藉添加銀鹽於帶酸的溶液中以檢出:



如此沈澱的鹵化物的本體, 得藉其沈澱之色以行判定。氯化銀是白色, 溴化銀是淡黃色, 碘化銀是檸檬黃色。氯化銀及溴化銀, 又得藉其均會溶解於氫氧化銨溶液, 形成種種錯鹽 (§ 404) 一事, 以與碘化銀有所區別。

微量的溴化物或碘化物, 又得檢出如下, 法將游離氯的溶液加入數滴, 再將某種與水不相溶和的有機溶劑 (四氯化碳, 氯仿, 醚, 二硫化碳) 加入數滴, 而後振搖此溶液。各鹵素在這些溶劑中, 多比

在水中格外能溶，所以被所選用的溶液萃取出來，直至溶劑中的濃度，在任一設定的溫度下，比水中的濃度達一定大的倍數纔止。溴在種種有機溶劑中，通常具有黃褐色或琥珀色。碘在大多的溶劑中，則現淡紫色或紫丁香色；但在醚，醇，以及其他含氧的溶劑中，通常視其濃度的不同，而形成黃色至褐色的種種溶液。

如果溴化物與碘化物二者，並存於溶液中，則將有限量的氯加入，會先釋出碘來，雖有大量的溴化物存在，仍得辨認有碘。其他種種使溴與碘分離的方法，則都倚乎碘易被氧化為碘酸，而溴難使氧化為溴酸一事。

微量的碘易藉其使澱粉帶藍色而認出。這一試驗頗屬微妙，所以數百萬分的水中祇有一分的碘，亦得易於檢出。

澱粉溶液，遇有碘化物存在時，可用以檢出極微量的，游離的氯，溴，臭氧（實即任何會從碘化物將碘游離的氧化劑）。此藍色物並非一定的化合物，而是碘被各種質料所吸收時所得的光學效應。

（習題 19 - 22.）

習 題

1. 設硝酸鉍中所含雜質為 0.2% 的碘酸鈉，則所含的碘，其百分率若何？
2. 設鹹水中每百萬分含碘 70 分，要產出 1 [磅] 的碘化鉀，需要鹹水若干 [噸] (1 [噸] = 2000 [磅])？
3. 氟化氫的密度，在室溫時乃在 90°C 時，與在同溫度的空氣者比較，則各若何？
4. 每一 [當量] (§ 232) 的碳酸鹽，用氫溴酸處理時，則在標準狀況下會放出二氧化碳若干容積？
5. 試記述平衡的離子方程式，以表：
 - 從溴化鈣製溴化氫法。
 - 溴化氫與水的反應。
 - 氫溴酸與鋅的反應。

6. 設冰晶石 (§ 274) 中唯一的陽離子為 Na^+ , 則其陰離子若何?
7. 矽氟酸鈉之式若何? 用氫氟酸將其處理時則應產出何物?
8. 氟化氫通常藉濃硫酸作用於氟化鈣而製出。試記述其方程式並平衡之。這項反應通常為何在鉛皿中實施?
9. 試記述離子方程式以表熔融的酸式氟化鈉的電解時, 陽極及陰極上所現的兩反應。
10. 氯化鈉的溶液電解時, 產出 1 [當量] 的 NaOH , 同時在標準狀況下產出的氫氣為若干 [立]?
11. 試記述方程式以表從碲酸鈉與碘製取碘酸鈉的反應。在此反應中所用的碘實際上轉變成碘酸鹽者為幾分之幾?
12. 記述方程式以表下列氯化物後的名質, 各從其前一質來製取, 所用的簡單方法: 溴化鈉, 溴化鉍, 氫溴酸, 溴化鈣 (同時產二氧化碳氣), 游離的溴, 次氯酸鈉, 次溴酸鈉, 溴化鉀, 溴化銀。
13. 試記述方程式以表從海水中取溴普通所用的方法。試解釋每 [噸] 海水中在加氯以將溴取代之前, 普通為何須加數 [磅] 硫酸。
14. 從海水中取得的溴, 通常藉空氣流來移除, 並使吸收於碳酸鈉的溶液中。假定此溶液在反應之際會變溫暖, 試舉一方程式以表所發生的反應。
15. (1) 從鹵化物; (2) 從游離的鹵素, 怎樣可製出鹵化氫來?
16. 次氯酸鹽及次溴酸鹽怎樣製備?
17. 次氯酸鹽及次溴酸鹽的最重要的性質若何?
18. 氯氣的氫與溴怎樣製備? 試用特種的鹽, 藉方程式來例解, 然後再舉其對應的離子方程式。
19. 游離的鹵素, 其主要的用途各若何?
20. 何類的氣態氟化合物在工業上是重要的? 氟化物的工業用途主要者若何?
21. 試述碘在動物體內的重要事項。
22. 某溶液中或祇含氯化物, 或混含氯化物與溴化物, 或混含溴化物與碘化物, 試解釋怎樣來一一決定。

參 考 書 籍

- “Bromine and Iodine” (溴與碘), *Chem. Industries*, 44, 392 (1939).
- “Searles Lake Bromine” (Searles 湖的溴), *Chem. Industries*, 46, 156 (1940).
- “Preparation of Fluorine” (氟的製備), *Ind. Eng. Chem.*, 34, 443 (1942).

附 錄

A. 米制單位

關於米制單位中最重要的字首，及最常用的近似等值，可參閱 § 12.

換算因數

	化英制爲米制	化米制爲英制
長度	1[吋](in.) = 2.540[釐米](cm)	1[釐米] = 0.3937[吋]
面積	1[吋 ²](sq in.) = 6.4516[釐米 ²](sq cm)	1[釐米 ²] = 0.1550[吋 ²]
體積， 容積	1[吋 ³](cu in.) = 16.386[釐米 ³](cc)	1[毫升] = 1[厘米 ³] = 0.061[吋 ³] = 0.033814[美液囑] (U.S. fluid cz)
	1[呎 ³] = 28.317[立](liter)	1[立] = 0.26418[美加侖] = 0.21998[英加侖](Br.gal)
	1[美加侖](U.S. gal.) (液) = 3.7853[立]	1[立] = 0.035316[呎 ³]
質量	1[磅](lb)(常衡) = 453.59[克](g)	1[克] = 0.03527[囑](常衡)
	1[囑](oz)(常衡) = 28.35[克]	1[仟克](kg) = 2.20462[磅](常衡)
密度， 濃度	1[磅/吋 ³] = 27.680[克/釐米 ³]	1[克/釐米 ³] = 0.03613[磅/吋 ³]
	1[磅/美加侖] = 0.119826[克/釐米 ³]	1[克/釐米 ³] = 8.3452[磅/美加侖] = 10.022[磅/英加侖]
力		1達因(dyne) = 1.01972[毫克](mg)
		1克(g) = 980.665[達因]
壓力	1[磅/吋 ²] = 70.307[克/釐米 ²]	1[克/釐米 ²] = 0.01422[磅/吋 ²]
	1[磅/吋 ²] = 0.068046[大氣壓](atm)	1[大氣壓] = 14.696[磅/吋 ²] = 2116.2[磅/呎 ²]
		1[大氣壓] = 1033.2[克/釐米 ²] = 汞柱的760[毫米]
能，功， 熱	1[呎磅](ft-lb) = 1.35582[焦耳](joule)(絕對的)	1[焦耳](絕對的) = 0.73756[呎磅]
	1[英國熱量單位](Btu) = 251.98[卡](cal)(平均)	1[卡](平均) = 0.0039685[英國熱量單位](Btu)
		1[卡] = 4.186[焦耳](絕對的)
		1[焦耳] = 107[爾格](rg) = 0.23889[卡](平均)
		1[卡](平均) = 4.181[焦耳](絕對的)
		1[仟卡](kcal) = 1000[卡]
功率	1[呎磅/秒] = 0.0018182[美馬力](U.S.hp)	1[焦耳/秒] = 1[瓦特](watt) = 0.001341[美馬力]
		1[美馬力] = 550[呎磅/秒] = 745.6[瓦特] = 745.6[焦耳/秒]

定 義

[達因](dyne)——力的米制單位；這是作用於運動自由的，1 [克]質量的物體上之力，隨其作用，會使此物體的速度在每[秒]內增大或減小1 [厘米/秒]者。

[爾格](erg)——功的單位；1 [達因]的力作用於物體上，使其循着施力的方向移動1 [厘米]所程之功。

[卡](calorie)或[克卡](gram calorie) (更精確地稱做 15° -[卡])——使1 [克]的水的溫度從 14.5° 升到 15.5° 所需的熱量；或，(在大多用途，已近乎足用)，使1 [克]的水從百分溫標上任何溫度升高1° 所需的熱量。每[規定卡](defined calorie)等於4.1833 [國際焦耳](international joule)。

[平均卡](mean calorie)——使1 [克]的水的溫度從 0°C 升到 100°C 所需熱量的 $\frac{1}{100}$ 。

[英國熱量單位](British thermal unit, 簡作 Btu)——使1 [磅]的水的溫度從 39°F 升到 40°F 所需的熱量。

[焦耳](joule)—— 10^7 [爾格]。這又是1 [庫倫]的電，在電路上具有1 [伏特]的電勢差的兩點間通過時所程之功。

(其他重要的電學名詞與單位的定義，可參閱 § 625 及 Deming: *Fundamental Chemistry*, 第 645 頁)。

B. 溫 標

氣壓計讀數在 76 [厘米]的標準高度時，水凝固或沸騰所據的溫度，採為標準溫度，或種種主要的溫標上的定點。

華氏溫標(Fahrenheit scale)($^{\circ}\text{F}$)上，泛定水的凝固點是 32° ，沸點是 212° 。

百分溫標(centigrade scale)即攝氏溫標($^{\circ}\text{C}$)上，上述兩點(凝固點與沸點)的溫度，稱做 0° 與 100° 。所謂‘室溫’，意指 20°C 左右的溫度。

從華氏[度]數換算為攝氏[度]數，則自華氏[度]數減去 32° ，再乘以 $\frac{5}{9}$ 即得，例如： $68^{\circ}\text{F} = 20^{\circ}\text{C}$ 。

從攝氏[度]數換算為華氏[度]數，則攝氏[度]數乘以 $\frac{9}{5}$ 後，再加上 32° 即得，例如： $55^{\circ}\text{C} = 131^{\circ}\text{F}$ 。

絕對溫標或 Kelvin 溫標 (§ 72) 的起點，是攝氏溫標的零下 273° 。從攝氏[度]數換算為絕對[度]數($^{\circ}\text{A}$ 或 $^{\circ}\text{K}$)時，要加上 273° 。從絕對[度]數換算為攝氏[度]數時，要減去 273° 。

Rankine 溫標 (§ 195) 的起點亦是絕對零[度]，但其標尺上的[度]數所表示的溫度間隔與 1°F 相同。從華氏[度]數換算為 Rankine [度]數($^{\circ}\text{R}$)，要加上 460。

C. 很大的數值與很小的數值的運算

很大的數值或很小的數值，最好用 10 的冪式來表示。例如， 10^8 表示 1 以下隨有 8 個零的數值，即一萬萬，而 10^{-8} 表示 1 在小數的第八位，其前面幾位均為零（即：一萬萬分之一）。

乘這類數值時，可加算其指數。例如， 2.3×10^7 乘以 5×10^{-15} 時，即得 11.5×10^{-8} 或 1.15×10^{-7} 。

除算時，則減算其指數。例如： 27×10^{18} 除以 3×10^6 時，即得 9×10^{12} 。

求平方根時，最好先將原數調整，俾其指數成為偶數，以便計算。例如 2.74×10^7 改成 27.4×10^6 （注意原數中的 2.74，此時乘以 10，而其 10^7 則已除以 10，故兩者之積仍舊不變），則其指數成為偶數。在求平方根時，以 2 除其指數。例如 27.4×10^6 的平方根是 $5.2^+ \times 10^3$ 。

求立方根時，先將原數調整，俾其指數是 3 的倍數。例如： 2.74×10^{-8} 改成 27.4×10^{-9} 。原數的 2.74 已乘以 10，而其 10^{-8} 則已除以 10，故兩者之積仍舊不變。求其立方根時，以 3 除其指數。例如 27.4×10^{-9} 的立方根是 3.015×10^{-3} 。

D. 各種的精密階次

74.10 與 74.1 相同否？答：這二數具有相同的數字值，但前者所表的結果，乃假定以 10 倍於後者的準確度 (accuracy) 或精密度 (precision) (1) 而量度者。同理，0.5 與 0.500 雖有相同的數字值，但後者在量度時所據的精密程度，假定為前者的 100 倍。

我們向來所用的命數體系 (system of numeration) 是不很完備的，致使我們看到時往往會懷疑它所具有有效數字 (significant figures) 的位數。例如 32 在實用上可指 32 (兩位有效數字)，亦可指 32.0 (三位有效數字)，或 32.00 (四位有效數字) 等等。設將二倍的氧原子量表示為 $32.00 \rightarrow$ ，這因為氧是原子量的標準，故其二倍原子量，須確為 32，原須具有無限位數的零。

在日常事務上應用算術計算時，必須知道每次計算的結果中，應得保留多少位的數字，此事很關重要。至於位數多寡，應藉導出結果所自數據 (data) 的精密度來決定。

例如，今須計算氫氧化鈣， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的式重。則據表中檢出各原子量，於是

$$\begin{array}{r} \text{Ca} = 40.08 \\ 2 \text{O} = 32.00 \rightarrow \\ 2 \text{H} = 2.0160 \\ \hline \text{Ca}(\text{OH})_2 = 74.0960 \end{array}$$

此時，所舉鈣的原子量，祇有二位小數。故加算的結果，亦祇達二位小數。是以須四捨五入祇取二位小數，而記為 74.10。

要言之，加算或減算的結果，應四捨五入，取所加、減的諸數值中至少的小數位數。

乘算或除算時，須察所論諸數量間，何者具有最少位數的有效數字（對於小於 1 的數值，計其小數點以下所有的數字位數，但緊接於小數點的零，位數不計）。例如 12.034

(1) 準確度，表示逼近於真值的程度。精密度表示同一數量經種種不同的量度所得結果間符合的程度；由於種種意想不到的誤差，每致遠異於準確值，這是永難確知者。

有五位有效數字, 0.034 有兩位; 0.0340 有三位; 0.002 有一位; 1.7×10^{-6} , 即 0.00001 有二位。

乘算或除算時所用的數值, 均無須比了最欠準確的數量多保留不止一位的有效數字。例如, 設所舉液體的容積是 26.4 [毫升] (三位有效數字), 而其密度是 1.4837 [克/立], (五位有效數字), 則後者立即可四捨五入, 記作 1.484 [克/立] (四位有效數字)。於是液體的總重量是

$$1.484 \text{ [克/毫升]} \times 26.4 \text{ [毫升]} = 39.2 \text{ [克]}$$

最後結果四捨五入取三位有效數字, 因為相乘各數值間最欠準確者之中存有三位有效數字也。

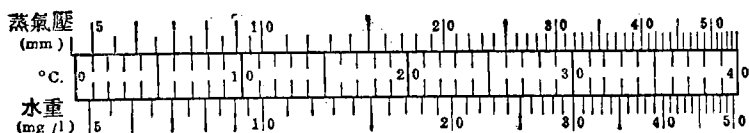
乘算或除算的最後答數, 應四捨五入取所乘、除的諸數值中最少的有效數字位數。(但所得結果, 若還要用於後續的計算時, 或開始計算中所用的數字較小於諸數值的最欠準確者時, 常應多留一位數字)。

若有效數字三位已足用時, 乘算除算得用計算尺 (slide rule) 行之; 若採用 '四位對數表' 者, 可得四位有效數字, 採用 '五位對數表' 者, 可得五位有效數字; 但其最後一位數字恐有一、二單位的存疑。

至於如 96501 ± 10 式 ([1 [法刺第] 中的 [庫命] 數, § 63]), 所以指示此數量的各種測定值 (由各研究人員特藉不同的方法所測定者), 不論其真值的所在, 位於 96461 至 96511 的範圍內或略微超出範圍外, 都是估計其奇零而作為偶整以密相符合者。

E. 水的蒸氣壓

下圖的中央標尺, 表示攝氏溫標上的溫度。上方標尺, 表示水在各溫度時的蒸氣壓。下方標尺, 表示 1 [立] 的飽和空氣中所含的水的 [毫克] 數。



在水面上集取氣體時, 即有一些水分蒸發而入於此氣體所占的空間內, 並與那氣混和, 於是減輕氣體若無水分時所應具有的壓力的一部分。欲求出此氣體實際所具的壓力, 可從其總壓力減去那溫度時的水的蒸氣壓。例如在 20°C 的水的蒸氣壓, 從上列圖表中讀得是 17 [毫米]。若那時的氣壓計讀數是 720 [毫米], 則在水面上所集取的氣體的實在壓力是 $720 - 17 = 703$ [毫米]。這種運算, 有時稱做“對於水蒸氣壓 (水的張力) 的氣壓計讀數的校正”。

所謂空氣的相對濕度, 是其實際所含溼分的重量, 對於在那溫度時, 等容積的完全飽和的空氣中所含溼分的重量之比。若已知空氣中水蒸氣的蒸氣壓, 則據理想氣體方程式 (§ 83) 可求知在任何特定容積的空氣中所含水蒸氣的 (摩爾) 數。於是亦可求知水蒸氣的重量。

F. 幾種普通氣體的性質

難於液化的氣體

	熔點	沸點	臨界溫度	臨界壓力	主要的化學性質
氩(argon, A)	-188	-186.1	-117.4	52.9	完全鈍性
氦(helium, He)	-272	-271	-268	2.3	完全鈍性
氫(hydrogen, H ₂)	-259	-252.8	-234.5	20	在高溫時是還原劑
甲烷(methane, CH ₄)	-184	-161	-95.5	50	可燃性
氮(nitrogen, N ₂)	-210.5	-195	-146	23	鈍性,但在高溫時除外.
氧(oxygen, O ₂)	-218	-182.7	-118	50	直接與金屬及與非金屬結合.
一氧化碳(Carbon monoxide, CO)	-207	-190	-141.1	35.9	有毒,可燃性.

易於液化的氣體

乙炔(acetylene, C ₂ H ₂)	- 81	- 84	36.5	61.6	不飽和化合物(\$471), 可燃性
氨(ammonia, NH ₃)	- 77	- 33.5	130	115	與水,與酸直接結合;在 赤熱下分解
二氧化碳(carbon dioxide, CO ₂)	- 57	- 79	31.1	73	成酸化合物;受赤熱的 碳還原為CO.
氯(chlorine, Cl ₂)	-101.5	- 3.6	146	93.5	與金屬及與非金屬直接 結合;氧化劑.
乙烷(ethane, C ₂ H ₆)	-172	- 86	34	50.2	
乙烯(ethylene, C ₂ H ₄)	-169	-102.7	+ 10	51.7	不飽和化合物;可燃性; 用作麻醉劑.
氯化氫(hydrogen chlorid, HCl)	-112.5	- 83.1	52.3	86	極易溶於水;其溶液呈 強酸性.
硫化氫(hydrogen sulfide, H ₂ S)	- 85.5	- 61.8	100	88.7	還原劑;弱酸;沉澱劑; 受熱時起分解.
二氧化氮(nitrogen dioxide, NO ₂)	- 9.6	21.6	171.2	147	氧化劑.
一氧化二氮(nitrous oxide, N ₂ O)	-102.4	- 89.4	38.8	77.5	支助燃燒;用作麻醉劑.
丙烷(propane, C ₃ H ₈)	-190	- 42	95.6	43	易於液化的燃氣.
二氧化硫(sulfur dioxide, SO ₂)	- 72.7	- 10	155.4	78.9	成酸化合物;還原劑;漂 白劑.

G. 電離常數

酸類的電離常數

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [X^-]}{[HX]}$$

名 稱	分子式	電離第一階段 所用常數	電離第二階段 所用常數
醋酸(acetic acid)	HC ₂ H ₃ O ₂	1.8 × 10 ⁻⁵	
苯甲酸(benzoic ~)	HC ₇ H ₅ O ₂	6.6 × 10 ⁻⁵	
硼酸(boric ~)	H ₃ BO ₃	6.4 × 10 ⁻¹⁰	
碳酸(carbonic ~)	H ₂ CO ₃	3 × 10 ⁻⁷	6 × 10 ⁻¹¹
檸檬酸(citric ~)	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇	8 × 10 ⁻⁴	
氰酸(hydrocyanic ~)	HCN	7.2 × 10 ⁻¹⁰	
乳酸(lactic ~)	HC ₃ H ₅ O ₃	1.38 × 10 ⁻⁴	
草酸(oxalic ~)	H ₂ C ₂ O ₄	3.8 × 10 ⁻²	4.9 × 10 ⁻⁵
磷酸(phosphoric ~)	H ₃ PO ₄	1.1 × 10 ⁻²	2 × 10 ⁻⁷
苯二甲酸(phthalic ~)	H ₂ C ₈ H ₄ O ₄	1.26 × 10 ⁻³	3.1 × 10 ⁻⁶
硫酸(sulfuric ~)	H ₂ SO ₄		2 × 10 ⁻²
亞硫酸(sulfurous ~)	H ₂ SO ₃	1.7 × 10 ⁻²	5 × 10 ⁻⁶

鹼類的電離常數

$$K_b = \frac{[M^+] \times [OH^-]}{[MOH]}$$

名 稱	分子式	電離第一階段 所用常數	電離第二階段 所用常數
氫氧化銨(ammonium hydroxide)	NH ₄ OH	1.8 × 10 ⁻⁵	
苯胺(ani line)	C ₆ H ₅ NH ₂	4.7 × 10 ⁻⁷	
氫氧化鉛(lead hydroxide)	Pb(OH) ₂		3 × 10 ⁻⁹
氫氧化銀(silver hydroxide)	AgOH	1.1 × 10 ⁻⁴	
尿素(urea)	CO(NH ₂) ₂	1.5 × 10 ⁻¹⁴	
氫氧化鋅(zinc hydroxide)	Zn(OH) ₂		1.5 × 10 ⁻⁹

H. 若干重要的合金

(所示成分重量百分率)

低熔點合金

- 武德金(Wood's metal) 50Bi 25Pb 12.5Sn 12.5Cd——熔點 65.5°C
 錫鉛(solder) 67Pb 33Sn——熔點 275°C
 活字金(type metal), 標準品 58Pb 26Sn 15Sb 1Cu
 金錫齊(gold solder) 63Au 23Ag 14Cu
 鋁錫齊(aluminum solder, 美國標準局(Bu.St.)標準SN+) 86Sn 9Zn 5Al
 銀錫齊(silver solder) 40Ag 40Sn 14Cu 6Zn
 銀錫齊(硬質) 80Ag 13Cu 6.8Zn
 錫齊(solder), (硬, 黃) 53Cu 43Zn 1.3Sn 0.3Pb
 金錫齊(gold solder)(低熔點) 55Ag 20Cu 12Au 5.5Zn
 金錫齊(18 開) 63~75Au 13~31Ag 6.3~12Cu

耐蝕合金

- 鎢鉻鈷齊(stellite)(第 3 號) 55Co 20~23Cr 15~20W 3~5Fe 1.5~4C
 不銹鋼(stainless steel) 90~92Fe 8Cr 0.4Mn <0.12C
 康內爾金(Monel metal) 60Ni 33Cu 6.5Fe
 鈦鐵基齊(titanium, duriron) 85Fe 13.5Si 1C 0.1Mn 0.2P 與 S
 鎳鉻齊鑄件(nichrome castings) 60Ni 25Fe 15Cr 0.7C
 鎳鈷基齊(Inium G) 58Ni 22Cr 6~7Cu 4Mo 2W 1Mn 6~7Fe

輕合金

- 鎂鋁齊(magnalium) 70~90Al 10~30Mg 比重 2~2.5
 鋁銅基齊(lynite) 89~95Al 7~14Cu 0.5~1.5Mg <2, 其他一切
 陶金 A(Dowmetal A) 92Mg 8Al——熔點 600°C
 陶金 T(Dowmetal T) 92Mg 3.8Cu 2Cd 0.2Mn

高阻合金

- 錳鋁銅齊(manganin) 53Cu 39Zn 2.7Sn 2.5Ni 1.7Mn 0.2Al
 德銀(german silver) 52Cu 26Zn 22Ni
 鎳鉻齊(chromel A, nichrome IV) 80Ni 20Cr
 熱電偶(thermo couple) 80~100Pt 0~20Rh 或 Ir

錢幣與珍寶

- 美銀幣 90Ag 10Cu
 英金幣 92Au 8Cu
 代鎳齊(Pt substitute) 70Ag 25Pt 或 Pd 5Ni 或 Co
 18 開金 75Au 10~20Ag 5~15Cu
 白色金(white gold) 75~85Au 8~10 Ni 2~9Zn

截鋼用合金

- 錳鐵鈷齊(carbloy) 87WC 13Co
 高速鋼(high speed steel) 75Fe 18W 6Cr 0.3V 0.7C

雜項合金

- 牙醫用汞齊(dental, amalgam) 70Hg 30Cu
 活字金(type metal) 70Pb 18Sb 10Sn 2Cu
 黃銅(尋常品質) 67Cu 33Zn
 蓄電池板 94Pb 6Sb

I. 金屬與合金類對於化學試劑的抗阻

下列的數據，係採自更詳盡的書，原載 *Chem. & Met. Eng.* 4), 105, Sept., 1942, 本係比較各家製造廠的出品者。

R = 抗阻。數字表示在一年間所得侵蝕的千分之一(吋)數。若無數據者，即缺乏研究或已知此材料易受侵蝕者。

	%	H ₂ SO ₄			HCl			HNO ₃			HC ₂ H ₃ O ₂			H ₃ PO ₄			NaOH	
		½	10	45	1	5	36	½	5	65	½	10	100	10	50	85	½	70
不鏽鋼321 (鍛)	冷熱	R	R	R			R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
不鏽鋼CC25 (鑄)	冷熱	R					R	R	R	R	R	R					R	R
矽鐵基齊	冷熱	R	R	R	R	R	10	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
鎳鎢齊	冷熱	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R					R	R
熟鐵	冷熱	R	R	R													R	R
鋁鎳鎂齊(alcoa 52S Al;Cr,0.25;Mg,2.5)	冷		30								1							150
青銅(Cu,89;Zn,9; Pb,2)	冷熱	R			R			R			R	R	R				R	R
陶金	冷熱				對於 H ₂ CrO ₄ 或 HF 有抗阻						以及其鹽類					R	R	
耐蝕鋼 (Everdur 1010, Cu 95.8; Si, 3.1; Mn, 1.1)	冷熱	R	R	R	R	R	R				R	R	R	R	R	R	R	R
金					除氯氣, 王水, 硝酸外, 對於一切尋常的試劑, 都有抗阻													
鉑					與金相同													
鉛(化學品) (Pb,99.3;Cu,0.06)	冷熱	R	R	R	R	R					R	R		R	R		R	
鉛(含錫品) (6% Sn)	冷熱	R	R	1	R	1					R	R		R	R		R	
摩內爾金	冷熱	10	10	80	5	10	50	10			5	5	10	R	R	R	R	R
銅	冷熱	R	R	70	10	15	60	10			R	R	R	R	R	R	R	R
鈀(palladium)	冷熱	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
磷青銅A(phosphor brnze A;Cu,95; Sn 4.6,)	冷熱	R	R	R	R	R	R				R	R	R	R	R	R	R	R
銀	冷熱	R	R	R	R	R	R				R	R	R	R	R	R	R	R
鎳鎢鉻齊(Co,Cr,W)	冷熱	R	R	R							R	R	R				R	R
鉭(tantalum)	冷熱	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R

耐蝕金屬應與用玻璃, 橡膠, 及合成彈膠體裏的設備相競爭。

J. 燃料值

下表的數據,大多採自 *International Critical Table* (國際檢定表) 第二卷,並是捨入後的數值。原書關於純質的值,是據燃燒熱算出,單位以〔卡/摩爾〕計。

〔Btu/磅〕			
固體	極大值	極小值	平均值
木			7,600
泥煤	4,100	500	1,800
褐煤	7,360	5,800	6,500
瀝青煤	14,800	8,900	9,900—14,200
無煙煤	14,100	8,200	12,500
液體	毛值(1)		
乙醇, C ₂ H ₅ OH	12,830		
苯, C ₆ H ₆	18,070		
汽油(高效)	17,500		
石油	20,500		

氣體(乾燥,在標準狀況下)。欲得在 60°F 與 30〔吋〕汞柱下,爲水蒸氣所飽和的氣體的燃料值,可取表中所列數值乘以 0.93。

〔Btu/呎 ³ 〕			
	極大值	極小值	平均值
天然燃氣	2,250	700	1,250
鼓風爐燃氣			90
發生爐燃氣	180	101	135
焦爐燃氣	650	550	600
	毛值	淨值	
甲烷	1,069	963	
一氧化碳	341	341	
氫	343	290	
乙烷	1,862	1,793	
乙炔	1,567	1,514	

(1) 毛值(gross value)是由卡計中燃燒燃料所定得的數值(其時所生之水,已凝爲液體)。淨值(net value)是由毛值減去蒸發燃燒中所生的水所必需的熱量者。

對 數

欲求 326.78 的對數，則：

在對數表中，選對 32，在行 6 中，讀得

5132

在同列，由比例部分 7，求得

9

在同列，由比例部分 8 的 6，求得

1.1

總計其和，並冠一小數點，得

.5142

此值爲假數(mantissa)，即對數的小數部分。假數恆爲正值。

至於指標(characteristic)，即對數的整數部分：

1. 大於 1 的數，其對數的指標爲正。指標比了在小數點前方的數字位數少一；例如，326.78 的對數的指標是 2；1.276 者是 0。

2. 小於 1 的數，其對數的指標爲負。指標(數字值)比了在小數點下緊接的零的個數多一；例如 0.0027 的對數的指標是 $\bar{3}$ (即 -3)，0.27 者是 $\bar{1}$ 。

於是，326.78 的對數全部是 2.5142；至於 0.0326 者是 $\bar{2}.5132$ ，實際上這值表示 $-2 + 0.5132$ ，即 $-(1.4868)$ 。

欲求對應於對數 1.4129 的數，則：

第一步先論其假數。在表中，較小的假數是對應於 258 者，即 4116，因而尚須增加 13 單位。在同橫列中的比例部分表內，可在直行 7 中檢得 12，因而所求數值的第四位數字是 7。再在下一位數字取 6，則可增加假數之 $\frac{12}{10} \times 10 = 1$ 單位，然後得成總數 13 單位。於是所檢之數爲 25.876，此因所設對數的指標是 1，故在小數點前應用二位數字。

在乘算時，可加算其對數；在除算時，可減算其對數。

在求平方根時，以 2 除對數之全部。在求立方根時，以 3 除對數之全部。覆核最後之根時，可據估計之計算。在求根時，應使對數之全部爲正值或全部爲負值，例如： $\bar{2}.5132$ 應記爲 $-(1.4868)$ ，在求其立方根時，以 3 除之，於是得 $-(0.1956) = 1.5045$ 。

求出一數的餘對數(cologarithm)，可分別由 9 減去其對數的各位數字，但最後一位數字，須自 10 減去；於是添附 -10。

數	對數	餘對數
326.78	2.5142	$7.4858 - 10 = \bar{3}.4858$

在一組有連乘與連除的計算中，對於除算可取它的餘對數。對於各個除數，可加上它的餘對數，以代替減去它的對數。例如：求 $578 \times \frac{273}{298} \times \frac{746}{760}$ ，則：

$$\begin{aligned}
 \log 578 &= 2.7619 \\
 \log 273 &= 2.4362 \\
 \log 746 &= 2.8727 \\
 \log 298 &= 2.4742 \\
 \log 760 &= 2.8808 \\
 \text{colog } 298 &= 7.5258 - 10 \\
 \text{colog } 760 &= 7.1192 - 10 \\
 \hline
 &22.7158 - 20 = 2.7158
 \end{aligned}$$

所得的結果是 519.7。

對 數 表

自然數										比例部分									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2533	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	8
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7

對 數 表

自然數	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分									
											1	2	3	4	5	6	7	8	9	
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7	
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7	
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7	
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7	
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7	
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6	
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6	
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6	
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6	
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6	
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6	
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6	
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6	
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6	
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6	
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6	
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9026	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9470	9474	9479	9484	9489	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	1	1	2	2	3	3	4	4	5	

鹼類、鹽類在水中的溶解度 (18°C)

	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn	Pb	Ag	Hg ¹	Hg ²	
F	0.27* 0.1042	4.4 1.048	92.3 15.89-2 aq	0.0076** 0.0011	0.0016 0.0205	0.012* 0.033	0.163* 0.0093	*				0.0641* 0.0026	185 14.32	分解		
Cl	77.0 18.16	35.9 6.14	33.4 4.48	54.1 5.68-6 aq	72.5 6.54-6 aq	52.8 3.33-6 aq	35.2 1.69-2 aq	41.5 3.27-4 aq	89.8 2.76-12 aq	75.6 5.62-2 aq	362 26.54-11 aq	0.914* 0.0329	0.021** 0.0543	7.39 0.273		
Br	77.1 20.02	89.0 8.65-2 aq	64.1 5.38	50.1 5.21-6 aq	141 7.05-6 aq	64 3.96-6 aq	103 3.46-2 aq	53.5 2.48-6 aq	5 -6 aq	5.2 -4 aq	411 19.59-2 aq	0.804* 0.0219	0.0685** 0.045	0.04** 0.07	0.4 0.0111	
I	163.0 12.17	176.7 11.79-2 aq	142.6 8.59	5.32-8 aq 148 6.91-6 aq	203 6.91-6 aq	176 5.16-6 aq	195	s.			432 13.55	0.096 0.0014	0.033** 0.013	0.02 0.931	**	
ClO ₃	213.5 23.6	87.0 9.11	6.7 0.545	130 6.80-6 aq	177.8 8.59-2 aq	175.0 6.88	35.5 1.165-1 aq	s.	s.	164 7.12-1 aq	198.8 8.54-4 aq	151.3 4.05-1 aq	107 0.52	分解		
BrO ₃	153.7 11.4	34.0 2.25	6.5 0.393	2.87-1 aq 0.393	85 2.87-1 aq	33 0.92-1 aq	0.61 0.0155-1 aq	s.	57.5	s.	587 1.8-6 aq	1.34 0.00611	0.144* 0.00611	分解	16	
IO ₃	80.3 4.41	8.5 0.429	7.5 0.350	8.22 0.22-4 aq	0.20* 0.0067-6 aq	0.026* 0.069	0.021* 0.043-1 aq	*	*	0.121* 0.0033	0.9* 0.022	0.0019** 0.034	0.004** 0.011	**	**	
NO ₃	70.5 10.18-3 aq	86.0 10.11	29.6 2.93	23.2 4.94-6 aq	121.2 7.59-4 aq	67.6 3.20-4 aq	8.8 0.336	46.5 (24*) 2.59-4 aq	s.	120 6.40-6 aq	115.1 0.08-6 aq	50.7 1.532	29.4 12.0	分解	v.s.	
SO ₄	34.3 3.12-1 aq	16.8 1.82-10 aq	10.73 0.616	34.6 2.88-7 aq	0.202* 0.015-2 aq	0.0113** 0.062	0.021** 0.059	26.4 1.74-7 aq	*	19.9 1.25-5 aq	53.0 3.25-7 aq	0.0041** 0.014	0.775 0.0248	0.65 0.0012	分解	
CrO ₄	110.9 8.54-2 aq	77.5 4.78-6 aq	62.8 3.23	72.3 5.15-7 aq	2.34 0.150	0.12* 0.0059	0.039** 0.015	0.022* 0.0012-2 aq	*	**	**	0.02** 0.062	0.0025** 0.075	*	分解	
C ₂ O ₄	6.24 (25*) 0.612	3.5 0.261	37.7 (23*) 2.27-1 aq	0.03* 0.0027-2 aq	0.050** 0.034	0.045** 0.026	0.0089 0.040-2 aq	*	*	**	0.064** 0.042-2 aq	0.015** 0.051	0.0035 0.012	**	**	
(CO ₃)	1.35 0.1823	19.5 1.840-10 aq	11.5 8.08	0.085* 0.0113-3 aq	0.0013** 0.012	0.001** 0.048	0.0021** 0.0411	**	分解	**	0.001** 0.081	0.041** 0.041	0.001** 0.011	**	**	
C ₂ H ₃ O ₂	v.s. -2 aq	47 5.73-3 aq	245 25.0	v.s. -4 aq	35.0 2.21-2 aq	s.	69.7 2.73-3 aq	s.	鹼式 0.0231* 0.0012	7.2 0.389-1 aq	40 (23*) 3.21-2 aq	50 (25*) 1.538-3 aq	1.005 0.0002	0.75 (13*) 0.029*		
OB	12.8 5.34-1 aq	107.5 26.9-1 aq	110 19.6-2 aq	0.684 0.0515	0.167 0.023	0.78 1.065-8 aq	3.58 0.210-8 aq	0.047 0.068	**	**	0.056** 0.056	0.0155* 0.0164	0.0222** 0.0418	**	**	
PO ₄	** 1.18-12 aq	19.6 v.s.	v.s.	*	**	**	**	**	**	-3 aq	-4 aq	**	0.0064** 0.0413	**	**	

關於溶解度的通說，參閱 S. 2.

每格中的上一數值表示 18°C 時每 100 [克] 水中會得溶解的溶質 (以無水物計) 的 [克] 數。下一數值表示在 1000 [克] 水中的 [摩爾] 數。若與飽和溶液成平衡的固體是一定的水合物 (SS 12', 13'), 則在符號 aq. 之前的數字, 表示水合水的分子數。表示微溶性物質的溶解度的數值是經簡略的; 例如, 0.015 表示 0.00015, 加一星號 * 的, 表示微溶性物質——溶解度約小於 100 [克] 水中溶解 1 [克]。二個星號 ** 指示“不溶性”物質——溶解度約小於 100 [克] 水中溶解 0.01 [克]。■ 表示“可溶的”; v.s. 表示“極易溶的”。

(C17)

基價 480