

#13

341342

新 推 理 研 究

化 學 解 法

滋 賀 多 喜 雄 著
岑 維 球 譯

商 務 印 書 館 發 行

新 推 理 研 究

化 學 解 法

滋 賀 多 喜 雄 著
岑 維 球 譯

商 務 印 書 館 發 行

序

比年以來，出版業不可謂不發達，新發行之書籍，不可謂不多矣。而關於自然科學者，獨如鳳毛麟角，致使治斯學者，無論用爲教科資以參考，均非乞憐於外國文字之著作不可，誠科學進步前途之一障礙也。居恆常慨焉論之，岑君維球深有同感，於治學之暇，譯成斯書。原著久已風行彼土，無待贅言，譯筆亦頗簡明暢達，深爲治斯學者得一良好之著作慶，用喜而爲之序。

張貽惠序於北平寓廬

著者序

本書編纂之主要目的，在使中學校之肄業生及高級學校之投考生，得有相當化學之實力；且其對於高等專門學校諸生，亦可供其參考。

當教授中等化學時，若使諸生課以實驗，其學習固易收效，然其效果尙有未足令人滿意者。何則？蓋吾人卽對優秀之學生，示以稍有應用之質問，其解答仍未臻達吾人之期待。由此觀之，不特學習困難依然存在，且教材之日益增加，實有使學生智力過於勞困也。

學生平日皆以化學爲暗記之物，既不研究其反應內容，又只知以機械記憶，以致所習者悉如走馬看花，一無所獲，其欲成功，又安可得？故今日若不將學習法根本改良，則化學終無充分了解，可斷言也。

著者認爲以實驗明證各種事實，極爲切要，固無待言；但從各種歸納之事實，而附以原理之解釋，亦爲目前亟要之端。譬如今日之學習法，對於此點，常見缺然也。

著者深以此點爲憾，故當數年前教授投考生化學時，特附以推理學習法教之，其效果之顯著，竟有出人意料之外者。依照鄙人每年之經驗，此講義約用二十小時講授，諸生對化學反應，即能自由推定。著者現更盡微力，將原稿詳細補充說明，俾使初學化學者，亦能理解。至本書之所以分讀者爲級別者，蓋以由澈底之學習法，不能賦以應用自在之實力故耳。

當編纂本書，多得下列各名著幫助。茲屆付梓，特表深切之敬意！

著者識

- 理博士 龜高德平 著……新制化學教科書。
理博士 永海佐一郎 著……無機化學之基礎。
理博士 片山正雄 著……化學本論。

例 言

1. 本書共分三編,但各編敘述內容深淺,時與編次迥異;故讀者欲覽此書,首須略讀『本書使用法。』

2. 本書第三編之化學方程式之序數,皆附列於第二編之內,以資互相參照。

3. 本書所有化學名字,多依最近教部預定,茲以其名詞新穎,特附舊名,俾易領會。

4. 本書編譯,多蒙張貽惠先生及各師友不棄,賜予指導,茲當出版,譯者特表懇切之謝意。

5. 譯者學力菲薄,魚魯亥豕,知所弗免,敬祈先進,不吝斧正!

譯者識

一九三三,六,三十。

目次

第一編 化學總論

第一章 化學之學習法

1. 從來之學習法爲難解化學之原因 1
2. 化學之推理的學習法 7
3. 本書之使用法 8

第二章 化學之三大定律

1. 質量不變定律 9
2. 定數比例定律 11
3. 倍數比例定律 13
4. 氣體反應定律 17

第三章 分子量及原子量

1. 分子與原子 19
2. 分子量及原子量之意義 21
3. 求氣體分子量之方法(其一) 22

466288

4. 求氣體分子量之方法(其二)23
5. 求原子量之方法.....24

第四章 決定化學式之方法

1. 元素符號31
2. 實驗式之定義32
3. 實驗式之作法33
4. 分子式之定義36
5. 由分子式導得之諸項37
6. 實驗式與分子式之關係38
7. 分子式之作法39

第五章 原子價及根

1. 原子價.....44
2. 原子價之陰陽46
3. 第一化合物,第二化合物46
4. 原子價之記憶法.....47
5. 化學當量,克當量.....48
6. 根或基.....51
7. 根之性質52
8. 根之記憶53

9. 示性式構造式55

第六章 化學式之推定

1. 推定化學式之次序59
2. 推定非金屬化合物之化學式61
3. 推定金屬化合物之化學式65
4. 有通稱之物質化學式77

第七章 化學方程式

1. 化學方程式81
2. 表示化學方程式之事項82
3. 作方程式之方法83
4. 係數之決定法84
5. 方程式之應用85
- 求生成之物質之量之問題86
- 計算原料之問題88

第二編 化學方程式之推定

第一章 反應之基礎

1. 化學變化之種類93

2.	不可逆反應,可逆反應	96
3.	化學平衡	98
4.	熱解離.....	99
5.	電離	100
6.	電離度.....	103
7.	電離傾向列	104
8.	溶解度.....	106
9.	酸性氧化物(無水酸).....	107
10.	鹽基性氧化物(無水鹽基)	108
11.	兩氧化物之識別法	109
12.	化學反應之速度.....	111

第二章 離子反應

1.	離子之交換	116
----	-------------	-----

第三章 溶液內之反應

1.	溶液內之反應進行之原則.....	125
2.	發生難溶性之沈澱於水時.....	126
3.	發生電離度小之物質時	132
4.	發生揮發性物質時	135

第四章 酸, 鹽基, 鹽

1. 酸, 鹽基, 鹽之定義..... 138
2. 酸與鹽基之強弱..... 141
3. 酸之通有性 142
4. 鹽基之通性 145
5. 鹽之溶解度 149
6. 由 NaNO_3 得 KNO_3 之反應..... 150
7. 加水分解..... 151
8. 硝酸鹽..... 154
9. 碳酸鹽..... 155

第五章 硫酸 硝酸

1. 稀硫酸之特性 158
2. 濃硫酸之特性 161
3. 硝酸之特性 167

第六章 氧化 還元

1. 氧化還元之意義..... 173
2. 燃燒..... 175
3. 金屬之氧化 176

4. 非金屬及其化合物之氧化.....	178
5. 有機物之燃燒.....	181
6. 硫化物之生成.....	182
7. 發生機之元素.....	183
8. 金屬之冶金法.....	189
9. 氧化還元雜問.....	193

第七章 元素之週期律表與其分類

1. 週期律表之作成.....	207
2. 週期律表所示之性質.....	208
3. 元素之分類.....	211

第三編 化學各論

第一章 非金屬

I. 氫族元素.....	217
II. 鹵素.....	219
1. 氟.....	219
2. 氯.....	221
3. 溴.....	226
4. 碘.....	227

5. 鹵素之比較	229
III. 氧族元素	230
1. 氧	230
2. 硫黃	237
3. 氧族元素比較	249
IV. 氮族元素	249
1. 氮素	249
2. 磷	260
3. 砷	264
4. 銻	266
V. 碳族元素	267
1. 碳	267
2. 矽	278
3. 錒	281

第二章 金屬

I. 鹼金屬	283
1. 鈉	283
2. 鉀	289
3. 鹼金屬之通性	293

II. 鹼土金屬	294
1. 鈣	294
2. 鋇 銻	299
3. 鹼土金屬之通性.....	301
III. 土金屬	302
1. 鋁	302
2. 鋁之化合物	303
IV. 鋅族.....	306
1. 鋅	306
2. 鎂	308
V. 鐵族	311
1. 鐵	311
2. 鎳	318
3. 鈷	319
4. 鉻	320
5. 錳	322
VI. 錫族	324
1. 錫	324
2. 鉛	327
VII. 銅族	330

目 次

9

1. 銅	330
2. 汞	333
3. 銀	335
VIII. 金族	340
1 金	340
2. 鉑	344

附 錄

全編雜題	345
索 引	377

化學解法

第一編 化學總論

第一章 化學之學習法

本章之要項

當諸君學習化學時，雖頗竭思殫力，然其結果，竟鮮成效。於是衆以爲化學是難解又無趣之學科矣。然諸君苟能悉心研究，則化學亦非難解及無趣者。蓋惟今日之學習法不得其宜耳。設得其當，則化學之易學與引起興趣可斷言也。本章綜合從來認爲難解之點加以研究，並尋求其新學習法。此新學習法即所謂推理學習法是。其於化學之學習上，實可劃一個新紀元。本章即就此學習法以說明各反應者。

1. 從來之學習法爲難解化學之原因

應推理研究之化學，而以機械記憶，此實爲難解化學之原因。此事誠可爲特筆大書之重要問題。蓋十數年前之中學，其學習之方法與今日所學者，依然無異。

故今仍依從前之暗記學習，則豈有不生困難者乎？

(1) 連絡各個之反應，須分別記之

例如：

- a. 加濃硫酸於食鹽而熱，以製氯化氫。
- b. 注稀硫酸於硫化鐵，製得硫化氫。
- c. 注磷酸於氯化鉀，加熱，得氯化氫。

若學習此三反應於不同時間，則吾人甚難於其中尋出何等之關係，故欲記其事實，當然不得不出於暗記之一途。於是勞力異常，而應用力亦因之不能造就矣。

(2) 應記憶之事複雜

元素，與物質之顏色比重及臭氣等，雖須記憶，但既了解上述之化學反應之事實後，更須表示其化學方程式。於是其分子式又不得不記。但連綴元素符號，必須附其指數。由此觀之分子式之暗記，良非易事。且也，化學方程式中之分子式之前之係數，乃必要之數目。故記憶之事更難乎其難矣。

(3) 應記之數量愈增

在今日中等教科書中，方程式約有250，而分子式更駕其上焉。此外尚有應記憶之定律，方程式應用之

計算問題,及年年入學試驗附加若干之新問題,不寧惟是,且現代化學研究益為進步,對於應編入教科書者,更有日與俱增之勢矣。

(4) 應用力之不能養成

縱使對上述困難堪能暗記,然試問吾人能具此應用力者,能有幾乎?今試思考下列問題:

- d. 加硼酸於食鹽,熱之,能得氯化氫否?
- e. 加硫酸於智利硝石,熱之,其反應如何?
- f. 注硝酸於食鹽,熱之,可得氯化氫否?

學推理者任從 a, b, c 中之一,即能判斷 def 之反應。但單恃記憶者,則對於稍異之問題,幾無解法。反應既不能推定,至欲應用計算問題,更莫能嘗試矣。

無系統及無理解之記憶,對於多大勞力,僅能以不愉快酬答。至其所獲者,亦無非為全無應用力不正確,漸易忘却,及遊離不定之斷片智識而已。此之所謂智識,毋寧說其為無也。

吾人若既明瞭此不合理結果之原因,則務宜及早棄其從來不徹底之學習法,而求新之學習法。下節所述者,即此法也。

2. 化學之推理學習法

(1) 自然科學之研究法

自然科學者，乃就自然界所起之現象，加以觀察及實驗，並推理其所得之結果而創立整嚴之組織也。亦即為統一錯綜之事實，並努力將其化簡者。夫如是則吾人可從無數斷片既習之事實，以獲較簡之記憶。而且由此更可推究未知未見之事實。化學者，乃將自然界之有生活機能之動植物之成分之有機物之性質，及無生活機能之金屬與非金屬之無機物之性質之間，研究其種種發生化學變化(如失去物質之原性質之變化)之現象，而編成一個自然科學之分科也。由此觀之，化學之研究法當依據自然科學之研究法，且不待論。然此僅其概論，至其詳細，當俟以後各章分述之。

(2) 化學方程式為化學之根幹

氫為無色透明之氣體，難溶於水，且又為最輕之元素。此種事實皆為依實驗與觀察而得者。然氫因何而無色透明？難溶於水？及為氣體中之最輕諸事實？吾人實頗難以說明。蓋似此須純然記憶之部分，於化學上雖有相當之多，但舍暗記外，良無別法。且尚有大部分處於化學上占重要之位置者，即發生於諸物質間之

種種複雜之化學反應是。此等若不表示以方程式，則計算生成物之量及其原料，實無法知其多寡。雖然，從方程式之左邊不易隨便將其右邊導出；但若加減其右邊，又可作出實際不能得之新物質。由此觀之，欲將方程式一一暗記，良非易事矣。

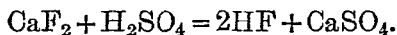
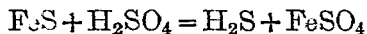
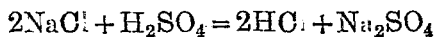
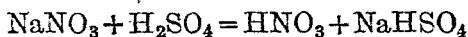
至此，化學幾為不可解，即至極簡之方程式之應用問題，亦終不能解答。其實，化學方程式為化學之脊骨與根幹，苟能將其理解，則其他部分實不成問題，可斷言也。

(3) 化學之全體共通之基礎事項之記憶

化學之方程式在化學之學習上之重要既如上述，其次所須說明者即其研究法是。化學方程式無論何時不宜暗記，而應述以推理之方法。至云推理之道，亦不能全然遠離記憶，蓋彼與數學忘却公式，不能解答其問題相同。在化學上，亦有所謂全體共通之公式，但讀者必須將其充分理解，然後記之。本編所述之化學之三大定律，分子量，原子量，元素符號，原子價，及根等之觀念，乃分子量之推定及化學方程式之推定之不可缺乏之要素，故宜充分研究之。

(4) 化學方程式之推定

在今日各學校所採之化學教科書，多不見述推理化學方程式之方法。例如：於



等方程式之間，亦無何等之關係，僅以符號表示製硝酸、鹽酸、硫化氫，及氟化氫時之反應而已。

但注不揮發性酸於揮發性酸之鹽類，則揮發性酸即被其遊離。倘此事實既已明瞭，則雖不能各別記憶此等方程式，亦頗堪資有濟。至於製碘化氫、溴化氫，及醋酸時之反應，則易將其導演矣。故推定化學方程式之第一要素，為學習統一各種化學反應一般之事實，即是學習其反應之原則。其次，

(a) 鹽酸除載於教科書用濃硫酸注於食鹽加熱製之外，是否尚有別法？

(b) 需加熱，何故？

(c) 用稀硫酸為何結果不佳？

(d) 不宜用硝酸代硫酸，何故？

不能解答此等質問，即不能自由創作方程式。故推

定化學方程式之第二要素,是精密研究反應之內容。既將此二要素研究之後,方可以代數記號連結分子式,而決定其係數。本書之第二編,即專述此二要素者。

茲將上面所述,簡約之如次:

化學之推理的學習法

1. 關於化學全體之定律,分子量,原子量,元素符號,原子價及根等之基礎事項,務須徹底理解與記憶,然後始能直接推定物質之化學式(分子式及實驗式)
(第一編)

2. 既知反應之原則,即可詳密研究化學反應之內容。(第二編)

如用此法練習,則最難之化學之方程式,隨時皆可自己演述。此不獨能省學習之勞而獲全功,而且更覺化學為有趣之一學科矣。至其方程式之應用問題,不過為簡單之比例問題而已。

化學變化無窮,吾人能力有限。諸君求知斷片事實之努力,與學習事實之複雜,而欲將其所成無忘却之虞者,則對於應用自在之實力之養成,當為目前亟務矣。

3. 本書之使用法

中等學校之高級生,畢業生,投考生,及高等專門學校之在學生,首須精讀第一編與第二編,並研究其化學反應之內容,然後對於化學始有深切之了解.第三編之化學各論,僅為對於第二編作為索引之用.因此,在第三編中之方程式所說明之名目及其方程式,均附列於第二編之內.投考諸君倘了解第三編及附錄之問題,而應試時仍不能解答者,蓋彼專恃機械的暗記,而不求第二編之活用耳.

初習化學之中學生,先宜整理第三編之知識,俟其學習有相當進步後,再將第一編熟讀,作為基礎.假如須推論化學方程式時,則可參閱第二編,而研究其反應之內容.迨四五年全書讀完後,實力當有所成.又附錄所彙集各編之問題,皆為著者實際教授之結果並嚴密選擇而定者.此數雖屬有限,但各種問題,經已搜括無遺.故研究本文之後,實力當能有所就矣.

第二章 化學之三大定律

本章之要項

異種化學變化之間，驟觀似無何等之相連之定律者，但據精密實驗之結果，皆知發生一切化學變化，均須服從三大定律。此即質量不變定律，定數比例定律，及倍數比例定律是。因此等定律關係化學全部，故本章特詳論之。

1. 質量不變定律。

當化學變化之前後，反應諸物質之質量之總和，其值是一定不變者。

例如氫與氧反應（發生化學變化，謂之反應）成水，其所得水之質量與所反應之氫及氧之質量相等。即1克氫與8克氧起反應，成爲9克之水，其值恰與反應前之氫及氧之質量之和相等也。

[注意] 當作上實驗時，多以爲氫與氧化合爲水之體積變小，則物質似乎減少矣。但其所成之水，是形狀變化，並非其物質有減輕者。故吾人因其義而名之

日物質不滅定律或質量不變定律。

問 題

1. 試以實驗說明物質不滅之法則。

【考法】因化學反應後所生成之物質逃失，致不能比較其反應前後之質量；故防阻逃失之工作，乃證明此法則必要之步驟。當實驗此法則時，務須置於密閉器內起反應為宜。

【解】入黃磷少許於玻璃筒內，緊塞其口，秤其重量，次溫熱外部，使其燃燒，則磷與筒內之氧起反應作用，變為氧化磷。此化學變化極為顯著。迨後再秤筒之質量，而與前之質量比較之，則見二者相等。因此，吾人知物質於反應後無所增減，故物質不滅定律可以證明。

【研究】此實驗並不僅限磷而然，蓋依溶液間反應所生之沈澱，互相而比較其前後之質量，其結果亦與前法相同。試將食鹽水與硝酸銀溶液混合，並計算其前後變化之質量。

2. 花盆之樹，漸漸生長，增加重量，試依質量不變定律應須如何說明？

【考法】吾人固攝取滋養料得以生長，但同時亦有排泄於外。故

$$(\text{養分之量}) - (\text{排泄物之量}) = (\text{增加量})$$

倘此滿足質量不變定律，則移項得

$$(\text{養分之量}) = (\text{增加量}) + (\text{排泄物之量})$$

然則樹木之生長，亦與此理相同，故可依此例而解答之。

【解】樹木由葉吸收二氧化碳氣，及由根吸取養料與水分，變成複雜之化合物，並放出氧及二氧化碳。但因放出量甚少，致樹木重量增加，得以長大。如以算式表示，可得如次：

(差分之量) - (放出物之量) = 增加重量.

即 (差分之量) = (增加重量) + (放出物之量)

因此,樹之質量可增加,而質量不變定律亦可依此得以成立.

3. 使 65.4 克純鋅全部溶解於硫酸,結果得 161.4 克之硫酸鋅及 2 克之氫.問於此反應中,硫酸所費去之量是幾何?

【考法】倘已讀過方程式之應用問題,則此題以質量不變定律解答,極易明白.

【解】依質量不變定律,反應前之鋅與硫酸之質量之和必等於生成之硫酸鋅及氫之質量,故設硫酸用於此反應之量為 x 克,由題意,可得次之方程式:

$$x + 65.4 = 161.4 + 2$$

$$\therefore x = 98 \text{ 克} \cdots \cdots \text{答}$$

2. 定數比例定律.

化合物之成分元素之重量比,必依各化合物而一定者.

水為氫與氧之化合物,但水之成分氫與氧之重量之比,常為 1:8. 蓋無論以何種方法將水合成,此關係皆能成立也. 即以電氣將任何之水分解,其氫及氧之重量比亦為 1:8.

再就二氧化碳言之,無論用何種方法將二氧化碳合成,其成分元素碳及氧之重量比,皆為 3:8. 除此,決不能使其再有所化合也.

即化合物之成分元素之重量比，恆依其化合物之種類而定，故稱之曰定數比例定律。

問 題

若燃燒 0.25 克之氫，則生成 2.25 克之水。又若以氫還元 1.592 克之氧化銅，則得銅 1.272 克及水 0.360 克。試將此例，就水之生成，而證明定數比例定律之成立。

【考法】第一實驗，燃氫生水；第二實驗，氧化銅之氧與氫化合成水。水之合成法雖各不同，但定數比例定律依然可以成立。故先將二次所得之水中之氫與氧之重量計算，再求其比例可也。

【解】第一實驗所生之水 2.25 克中之氧之量為

$$2.25 - 0.25 = 2.00 \text{ 克}$$

∴ 氫與氧之重量比為

$$0.25 : 2.00 = 1 : 8$$

第二實驗所生 0.360 克之水之氧，乃由 1.592 克之氧化銅而得者，故其量為

$$1.592 - 1.272 = 0.320 \text{ 克}$$

∴ 0.360 克中之氫與氧之重量比為

$$(0.360 - 0.320) : 0.320 = 1 : 8$$

似此二例，雖用方法不同，但其所得之水，其成分元素之氫及氧之重量比，依然為 1:8。故定數比例定律得以成立。

【類題】若用鋅 0.654 克，則可製氧化鋅 0.974 克。若用鋅 0.916 克，又可製氧化鋅 1.364 克。試證明此時定數比例定律之成立。

【考法】因甚簡單，讀者可自己練習解答。今試將兩回實驗所得之氧化鋅計算，並證明其鋅及氧之重量比，是否為 2.04:1?

3. 倍數比例定律.

於甲乙兩元素所合成數種之化合物中,與甲元素同一量化合之乙元素,其各量是互成簡單之整數比.

例如:由氫及氧所製成之水及過氧化氫,其氫與氧化合之重量比,依定數比例可得如次:

	氫	氧	氧之比
水	1	8	1
過氧化氫	1	16	2

即氫之同一量爲一,而其化合之氧之量爲 8:16, 或 1:2 之整比.

又於碳與氧所合成之一氧化碳及二氧化碳中,與碳之同一量化合之氧素之量是 16 與 32, 其比爲 1:2.

似此於甲乙二元素所合成之數種化合物中,與某一元素之同一量化合之他元素之重量比,能以簡單之整數表示之者.吾人稱此律曰倍數比例定律.

【注意】 當說明倍數比例定律時,若以分子式表示化合物,則量之關係極易明瞭.茲將以上說明之例,及其他諸例,以分子式示之如下:

(1) 在 H_2O , H_2O_2 二式間, 與氫之同一量 H_2 化合之氧之量為 O , O_2 , 即是 1:2 之比.

(2) 在 CO , CO_2 之間, 與碳之同一量 C 化合之氧之量 O , O_2 是 1:2 之比.

(3) 在 N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 諸化合物之間, 與氮之同一量 N_2 化合之氧之量 O , O_2 , (NO 可作 N_2O_2 想) O_3 , O_4 , O_5 是 1:2:3:4:5 之比.

(4) 於 $HgCl$, $HgCl_2$ 二者之間, 與汞之同一量 Hg 化合之氯之量 Cl , Cl_2 , 是 1:2 之比.

(5) 在 CH_4 (methane), C_2H_6 (ethane), C_2H_4 (ethene), C_2H_2 (acetylene) 之間, 與碳之同一量 C_2 化合之氫之量 H_8 , (CH_4 可作 C_2H_8 想) H_6 , H_4 , H_2 是 4:3:2:1 之比.

試練習下列關於倍數比例定律之計算問題.

問 題

1. 如分析二氧化碳及一氧化碳, 則得如次:

	二 氧 化 碳	一 氧 化 碳
碳	27.27%	42.85%
氧	72.73%	57.15%

試由此表證明倍數比例定律之成立。

【考法1】因於表中碳與氧均無同一量，故可將其任一元素作為標準，求得與其化合之他元素之量後，再求其整數之比。

【解】先定27.27量之碳為標準，然後假設與其化合成為一氧化碳之氧之量為 x ，則

$$42.85:27.27=57.15:x \quad \therefore x=36.36$$

故前表可換寫如次：

	二氧化碳	一氧化碳
碳	27.27%	27.27%
氧	72.73%	36.36%

即二氧化碳及一氧化碳中之氧，與碳之一定量27.27化合之量之比為

$$72.73:36.36=2:1$$

之簡單之整數比。故倍數比例定律成立。

【考法2】依上述解法固佳，但決定某化合物中之一元素之量為標準，而換算他化合物之組成，則較煩累。且此法用於數種化合物，計算更為不便也。

但某元素之一定量，決不僅限於問題中之某一定量者。（如前題碳是27.27）故若定其量為1，則計算殊屬簡單。

【最良解法】與碳量1化合之氧之量：

$$\text{在二氧化碳為 } 72.73 \div 27.27 = 2.666,$$

$$\text{在一氧化碳為 } 57.15 \div 42.85 = 1.333.$$

即與碳量1化合之兩化合物中之氧之量為

$$2.666:1.333=2:1$$

之整數之比，故倍數比例定律得以證明。

【類題】將氮與氧之化合物甲乙丙，分析得其結果如次，試依此證明倍數比例定律之成立。

	甲	乙	丙
氮	63.65	46.68	30.40
氧	36.35	53.32	69.60

【考法】凡記載於分析表之化合物，其證明倍數比例定律，皆如前法。

【注意】在此類題，求與氮量1化合之甲乙丙之氧之量，因各為0.57, 1.14, 2.29，故其比即是1:2:4.02之整數。

但4.02所增加之.02，可歸於實驗之誤差。

2. 若選元第二氧化銅(CuO) 2.338克，則得銅1.908克。若選元第一氧化銅(Cu₂O) 2.864克，則得銅2.544克。試由此結果說明倍數比例定律之成立。

【考法】因無分析表，宜先將問題所與之量計量後，再依前法算之可也。

【解】第二氧化銅中之氧量： $2.338 - 1.908 = 0.480$ 克。

第一氧化銅中之氧量： $2.864 - 2.544 = 0.320$ 克。

故得其組成如次：

	第二氧化銅	第一氧化銅
銅	1.908 克	2.544 克
氧	0.480 克	0.320 克

故與氧量1化合之銅量，

在第二氧化銅是 $1.908 \div 0.480 = 3.98$ 克

在第一氧化銅是 $2.544 \div 0.320 = 7.98$ 克。

即與氧量1克化合之銅量是

$$3.98:79.8=1:2$$

之簡單之整數比。於是倍數比例定律得以成立。

【註】第一化合物。第二化合物(參照 頁)

金屬作成二種原子價不同之化合物,其理以後尚有說明機會。但普通以原子價小者之化合物稱為第一化合物,原子價大者稱為第二化合物,以示區別。例如 CuO 之銅之原子價是2, Cu_2O 之銅之原子價是1,故前者稱曰第二氧化銅,後者稱曰第一氧化銅。

然則適合化學全部之三大定律既言之矣,但尚有可用於氣體間,及於化學變化有共通性之氣體反應定律者。茲將其說明如次:

4. 氣體反應定律.

凡反應諸氣體與生成後諸氣體之體積,互成簡單之整數比。

倘由定數比例定律言之,則發生化學變化之諸物質間,皆有一定之重量比。故即使反應之物質是氣體,而其重量比亦為一定。然則氣體於同溫同壓反應時,其重量不僅有一定之比例,即其體積亦有簡單之一定比例。由實驗,氫與氧以2體積及1體積

之比率，化合成水。若增高溫度，使水變為水蒸氣，則可得2體積之水蒸氣甚明。似此反應之諸氣體，與生成後氣體之體積，是2:1:2之簡單整數比，吾人稱之曰氣體反應定律，或曰給呂薩克定律 (Gay Lussac's Law)。

倘再用他例證明，如氫1體積與氯1體積，化成2體積之氯化氫；氮1體積與氫3體積，化成2體積氨是。

【注意】與氣體有關係者，雖尚有亞高加多假設 (Avogadro's theory) 及波查定律 (Boyle-Charles' Law)，但於化學全體上需要甚少，故於後章論之。

第三章 分子量及原子量

1. 分子與原子.

在前章所述之質量不變,定數比例,及倍數比例諸定律,皆為實驗所得之結果而無可疑問者.但科學家猶欲創一假設 (Hypothesis),以說明各種不滿足之事實.凡一假設足助說明事實者,吾人稱之曰學說 (Theory).

英國學者達爾頓 (Dalton)等,關於物質之構造,曾創立分子說及原子說,(今已公認為學說)以說明以上之定律.若依據此說,則物質為極微細之粒子(謂之分子)集合而成者,而分子是由更小之原子構成者.但分子與原子各具下列之性質:

分子 將物質分為最小之粒子,而不失其原性質者稱曰分子.分子具有各個物質特有之性質,大小,形狀及質量等.又分子再分,即為原子.

【參考】英國化學家 Kelvin 以為直徑 16 厘之水滴若擴大至地球之廣,則水之分子約與 16 厘之水滴相

當。此例即示分子是極細小者。

原子 如將分子更以化學方法分至最小之極限，此粒子稱曰原子。原子與分子相同，有各物質之特有性質、大小、形狀、及質量等。同種之原子結合變為單體之分子，異種之原子結合，變為化合物之分子。

例如 2 個氧原子結合，變為氧之單體分子，3 個氧原子結合，變成臭氧 (Ozone) 單體之分子。又氫 2 原子與氧 1 原子結合，變成化合物水之分子。

【注意】 化合物，單體及元素之區別，見於附錄問題 18。

【參考】 比原子更小者，曰電子，電子帶陰電，環繞帶陽電之核而運動。此即所謂電子學說是。但電子因於化學上不甚重要，故說明多列於物理學之範圍。

問 題

試用分子學說及原子學說，說明質量不變定數比例及倍數比例諸定律。

【考法】 試從分子與原子各有一定之質量，及原子為不能再分之最小粒子說明之可也。

【解】 (1) 質量不變定律之說明。

氫 2 原子與氧 1 原子化合，生成一分子之水。此時因原子各有一

定之質量，故雖原子之結合狀態改變，但其質量與反應前之氫2原子及氧1原子之質量和是相等。

(2) 定數比例定律之說明。

水1分子常爲氫2原子及氧1原子化合而成。因前述各原子之質量爲一定，故水之1分子中之兩元素之質量比亦當爲一定也。

(3) 倍數比例之說明。

氫2原子與氧一原子化合爲水之1分子，氫2原子與氧2原子化合爲過氧化氫之1分子。故與氫2原子化合之氧之量，前者爲1原子，後者爲2原子，適爲簡單之整數比例。因之，其質量亦爲整數比例，何則？蓋原子爲不能再分之故也。

2. 分子量及原子量之意義。

因分子與原子爲極微細之粒子，故假設其有重量，然則能用天秤稱之乎？否則，分子量及原子量究何所指乎？但吾人可將其中某一分子或某一原子作爲標準，而與他元素之分子及原子之標準比較，則測得其比較之重量即

分子或原子之比較重量(即比重)稱曰分子量或原子量。

爲測定比較重量，便利起見，特取分子及原子中之最輕之氫分子及氫原子之重量爲標準。例如氧之原子量爲15.87，氫之1原子量爲1，則氧比氫重15.87倍。由實驗，氫1分子爲其2原子所合成，故若定氫之分子

量爲 2, 則氧之分子量當爲 31.74.

但實際因種種之理由, 以氫爲標準, 甚難得精密之結果, 故今日定氧之原子量及分子量各爲 16, 及 32, 作爲標準. 其結果氫之原子量變爲 1.008. 於是得分子量及原子量之定義如次:

分子量之定義: 對於氧素(標準氣體)之諸氣體之比重之 32 倍, 稱曰此等氣體之分子量.

原子量之定義: 規定氧之原子量爲 16 時之諸原子之比重, 稱曰諸原子之原子量.

3. 求氣體分子量之方法(其一)

分子量之意義既已了解, 然則分子之比較重量應如何求之乎? 一個氧之分子不能與他元素之一分子直接比較重量固勿論矣. 但當時幸有亞高加多(Avogadro) 創一假設, 其假設曰:

不關何種之氣體, 在同溫同壓之氣體之同一體積內, 其分子數是一定者.

即同溫同壓時, 在一定體積中之氫分子及氧分子之數目是彼此相等. 由是吾人即可考求分子量之法. 今假設同溫同壓時, v 體積中之某二種元素之分子數爲 n , 其分子之重量各爲 w_1, w_2 , 則 v 中之兩元素之重量是

nw_1, nw_2 . 故

得
$$\frac{nw_1}{nw_2} = \frac{w_1}{w_2}$$

∴ 體積之二氣體之重量比變為一個分子之重量比。因而

$$\text{氣體之分子量} = \frac{\text{氣體之重量}}{\text{與此氣體同溫同壓同體積之氧之重量}} \times 32$$

4. 求氣體分子量之方法 (其二)

某物質以克數表示其分子量, 稱之曰一克分子 (a gram molecule) 或曰莫路 (mol). 例如氧之分子量以克數表示為 32 克, 此即為氧之一克分子. 今試計算一莫路之氧在標準狀況 (0°C , 760 托) 所有之體積. 因一呷 (liter) 氧之重為 1.429 克, 而一莫路氧之體積是

$$32 \div 1.429 = 22.4 \text{ 呷}$$

以克表示在標準狀況 22.4 呷之氧之重量數, 即用以表示氧之 32 之分子量. 由此推定其他氣體, 亦有同一之關係, 此即為亞高加多之假設之明證. 故測定分子量, 以氣體之標準狀況時 22.4 呷之重量克數, 為最簡便之法也.

氣體之分子量, 是用此氣體在標準狀況時之 22.4 呷之重量克數表示之.

【注意】(1) 液體及固體, 能變為氣體者其分子量

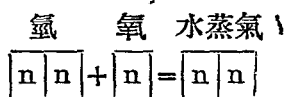
固可依前二法求之，但不能變為氣體之固體，其分子量不能以此法測定者，殊屬甚多。然此等物質之分子量可用其成分元素之和計算。例如硫酸以氫2原子量 (1×2)，硫黃1原子量 (32) 及氧4原子量 (16×4) 之和 98 為其分子量，絕非由實驗所測定者。

(2) 當溫度上昇，則1分子中所含之原子數漸次減少，故分子量是依隨溫度而變化。例如硫黃在平常溫度時，1分子中含有8個原子，但在 1000° 時，則變為2個原子，若溫度再高，則1個原子可想為達至一個分子之狀態。吾人普通雖用S代表硫黃之分子式而不用 S_8 代表其分子式，但事實上應知其為如斯變化。又無水亞砷酸之分子式，在低溫時是 As_4O_6 ，在高溫時是 As_2O_3 ，二者皆可通用。

(3) 液體之分子式，往往有用溶液之冰點降下及沸點上昇等測定之者，今以其求法甚煩，故不贅述。

5. 求原子量之方法

氫2體積與氧1體積化合，能成2體積水蒸氣，諸君既知之矣，但依亞高加多之假設，因為同溫同壓時在同容積內之分子數相同，故今設在一體積中之分子數為 n ，則上反應可得圖如次：



然在水蒸氣 $2n$ 分子中，因各含有氧之元素，故 n 個氧分子當增至 $2n$ 個時，其分子當可再分為 2。即氧之分子是由 2 個原子合成。故氧之原子量為

$$32 \div 2 = 16.$$

當定氧之原子量為 16 時，他元素與氧元素之比重，謂之該元素之原子量。

當實際測定原子量時，宜於含有此元素許多化合物之一分子量中，取此元素之最小量為其原子量。蓋在多數之化合物中，必有含一個原子之分子者。且因原子不能再分，故在此等物質之一分子量中，其元素之最小量，可視為原子之比較重量也。例如：測定氫之原子量，可得如下之分析：

	分子量	組成	一分子量中之氫之量
氯化氫	36.5	氫 1 : 氯 35.5	$36.5 \times \frac{1}{1+35.5} = 1$
水	18	氫 1 : 氧 8	$18 \times \frac{1}{1+8} = 2$
過氧化氫	34	氫 1 : 氧 16	$34 \times \frac{1}{1+16} = 2$
一炭烷 (methane)	16	氫 1 : 碳 3	$16 \times \frac{1}{1+3} = 4$
氮	17	氫 3 : 氮 14	$17 \times \frac{3}{3+14} = 3$

由此結果,可知氫之原子量爲1也明矣。

定原子量之法,普通均厭其煩,致鮮研究。今在上之分析,若忘却氯化氫,則將如之何?蓋其餘之氫之最小量是2,然則可將2作爲其原子量乎?但在氮中之氫數有3,故其一分子中之氫有 $3 \div 2 = 1.5$ 個,

原子不能含有小數,故2非氫之原子量,理固甚明。但因2與3皆爲氫之任何原子量之整數倍,故分析表中之2,3,4之最大公約數爲1。今若取1爲氫之原子量,則無以前之矛盾。於是可決定一般求原子量方法如次:

求原子量之方法: 在含某元素之許多化合物之一分子量中,而以此元素各量之最大公約數爲此元素之原子量。

試依此法說明下列各問:

問 題

1. 有一真空瓶,在 15°C 氣壓756耗時稱之,則得重153.679克。今在同溫同壓充滿氮素稱之,則得重156.843克,充滿氧素稱之,則得重155.108克。求氮之分子量,但氧之分子量爲32。

【考法】因求氣體分子量方法有二,今隨便先擇其一用之。然後思考 15°C 及756耗氣壓等數目,是否爲計算上之必要。但依據亞高

加多之假設同溫同壓同一容積內之分子數是彼此相等,由此可知此等數目非爲計算之必要甚明.當試驗問題有此種限制,誠須注意之者.

【解】因氧與氮乃於同溫及同壓時秤定,故氮對氧之比重 32 倍,即爲氮之分子量.故

$$\text{氮之分子量} = \frac{156.843 - 153.679}{155.108 - 153.679} \times 32 = 70.85 \dots \text{答}$$

2. 在標準狀況時,無水碳酸 300 c. c. 之重量爲 0.5892 克,試求無水碳酸之分子量.但氧一併之重量在標準狀況爲 1.429 克.

【考法】此題與前問相似,然其所異者,唯無水碳酸與氧之體積不同耳.今試將其任一方之體積換算,然後再比較其重量.

【解】在標準狀況 1 併無水碳酸之重量爲

$$0.5892 \times \frac{1000}{300} = 1.964 \text{ 克}$$

故無水碳酸之分子量爲 $\frac{1.964}{1.429} \times 32 = 44 \dots \text{答}$

【練習】試計算 300 c. c. 氧之重量.

3. 在標準狀況氮 1 併之重量爲 0.759 克.試求氮之分子量

【考法】因在此題無氧之重量,故採第二法求之.

【解】在標準狀況 22.4 併之氮之重量爲

$$0.759 \times 22.4 = 17 \text{ 克}$$

∴ 氮之分子量是 17.

4. 某氣體 80 c. c. 之重量於 17°C, 壓力 756 托時,爲 0.1499 克.問此氣體之分子量是若干?

【考法】與第 3 題同一解法,但所異者,唯其體積不在標準狀況耳.故應用波查定律,化 80 c. c. 爲標準狀況之體積.

【解】氣體在 17°C, 756 托時之體積是 80 c. c. 在標準狀況時之

體積是

$$80 \times \frac{756}{760} \times \frac{273}{273+17} = 75 \text{ c. c.}$$

∴ 在標準狀況 22.4 呎之重量為

$$0.1499 \times \frac{22.4 \times 1000}{75} = 44.8 \text{ 克}$$

∴ 某氣體之分子量是 44.8.

【註】波查定律.

氣體之體積與壓力成反比，與絕對溫度成正比。即溫度 $t^{\circ}\text{C}$ 。[以絕對溫度表示， T (絕對溫度) = $t + 273$] 壓力 P 時之 V 體積之氣體，若變為 $t'^{\circ}\text{C}$ (以絕對溫度表示， $T' = t' + 273$) 及壓力 P' 時，則其體積 V' 有下列之關係：

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

或

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

或

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

【注意】波查定律在物理學言之甚詳，故吾人研究化學時，能記憶其結果，便可運用。最後之式，形狀齊整，甚易暗記。即

$$\frac{\text{始之壓力} \times \text{始之體積}}{\text{始之絕對溫度}} = \frac{\text{後之壓力} \times \text{後之體積}}{\text{後之絕對溫度}}$$

【類題】在 0°C 氣壓 76 極之某氣體，稱其 1 呎之重量，則得 1.984 克，問此氣體之分子量。(答 44)

5. 若氧與二氧化碳 62 克有同溫同壓時之同體積，然則其重量是幾何？但二氧化碳之分子量是 44.

【考法】應用求分子量方法解答。並將分子量 44 是如何測定，加以思考。

【解】二氧化碳之分子量44，爲其62克與同溫同壓同體積之氫 x 克之比重之32倍。

$$\therefore 44 = \frac{62}{x} \times 32,$$

$$\therefore x = 45.1 \text{ 克} \dots \text{答}.$$

6. 今假定氧之分子量爲100，作爲標準，然則水之分子量及氫之原子量是幾何？

【考法】因氧之分子量是32，故若增其至100，則水之分子量及氫之原子量，亦依比例而增加。

【解】氧之分子量是32時，水之分子量是18($\text{H}_2\text{O}=2+16$)，氫之原子量是1。故定氧之分子量爲100時，設水之分子量爲 x ，氫之原子量爲 y ，則得如下之比例式：

$$32:100=18:x \quad \therefore x=56.25 \dots \text{答}.$$

$$32:100=1:y \quad \therefore y=3.125 \dots \text{答}.$$

【類題】設氧之原子量爲16，則氫之原子量爲1.008。設氫之原子量爲1，則氧之原子量爲15.87。試證明之。

7. 欲定氫之原子量，而測得水、氨及一炭烷等所含氫之百分率，各爲11.19%，17.75%，25.15%。今設此三化合物之分子量各爲18.016，17.034，16.032，試求氫之原子量。

【考法】先計算各化合物之一分子量中含有之氫量，然後求其最大公約數可也。

【解】今計得各化合物之一分子量中之氫量，將其表示，可得如次：

	分子量	氫之組成	1分子中之氫
水	18.016	11.19%	$18.016 \times \frac{11.19}{100} = 2.016$
一炭烷 (methane)	16.032	25.15%	$16.032 \times \frac{25.15}{100} = 4.032$
氨	17.034	17.75%	$17.034 \times \frac{17.75}{100} = 3.024$

由是求得一分子量中之氫量之最大公約數爲 1.008, 作爲氫之原子量.

【類題】二種硫黃化合物之一分子量中所含硫之重量, 各爲 64.12 及 96.18. 試求硫黃之原子量. 答 32.06.

第四章 決定化學式之方法

本章之要項

欲簡單表示化學反應，固非用化學方程式不可。然僅知諸物質之名稱，其目的仍不能達到。故採用何種適當方法，方能表示元素與化合物之名稱及其組成，誠為當今之急務。換言之，即元素符號，化合物之實驗式及分子式等，應須如何完成。本章根據斯義及實驗，而敘述實驗式及分子式之決定方法。蓋此等乃建築化學奧堂之礎石，著者甚望諸君子以充分理解也。

1. 元素符號

宇宙物質殆如恆河沙數，但將其分析，能構成物質必具之元素者，殊屬不多。茲就吾人今日研究所知者，其總數亦唯 92 個元素耳。化學家用元素之符號，以表示元素之名稱及其原子量。符號用拉丁名之第一字母，但若有數種元素第一字母相同時，則附加他語中之一字母於後，以示區別。例如：

拉 丁 名	符 號	元 素 符 號 之 意 義
Hydrogenium	H	氫之原子量=1
Nitrogenium	N	氮之原子量=14
Oxygenium	O	氧之原子量=16
Carboneum	C	碳之原子量=12
Chlorum	Cl	氯之原子量=35.5
Calcium	Ca	鈣之原子量=40
Chromium	Cr	鉻之原子量=52

【注意】 1. 中等學校採用之元素約有35種，皆列於卷首週期表內。至於元素符號，原子價，及原子量等，皆須逐漸記憶。俟學完本書，即能全體牢記。原子量由精密測定之結果，每年均有改正，略有誤差。但學者當計算時，倘能記憶重要原子量之數目，便足應付裕如矣。

又週期表中，附列有計算用之原子量，諸君更可藉此練習，而知元素在週期表上之位置。

2. 元素符號之記憶法 一元素記號因與漢字不一致，故當記元素名時，記英語實較便利。甚至元素符號有與英語首字母亦不一致者，舍暗記外，別無他道。第三編之所以添附元素之英名，(或拉丁名)即本斯意。

2. 實驗式之定義。

若元素符號能表示元素之原子量,則物質之組成以元素符號之適當結合,即可表之.例如過氧化氫乃氫一原子及氧一原子之比率合成,故將H與O組合為HO,即可表示其組成也.又酒精(Alcohol)是碳2原子氫6原子及氧1原子之化合物,故以 C_2H_6O 代表酒精之組成.由是得實驗式定義如次:

用元素符號,表示物質之組成之最簡式(化學式)者,稱曰實驗式.

【注意】因實驗式不能測定化合物之分子量,故只可表示其組成,而不能作為分子式使用.然今日中等學校對於物質之實驗式及分子式,多不區別,而混稱曰分子式.

3. 實驗式之作法.

【考法】若依實驗式定義,以元素符號代表物質之組成,則得其順序如次:

1. 測定物質之重量組成.
2. 在各元素之重量組成中,計算某一元素所含是幾個原子?

3. 依據第二項,則重量比變為原子數之比,但因原子數不能含有小數,故宜求其整數比.

4. 最後連寫元素符號,並於各元素符號之右下角記入第三項求得之整數比.於是實驗式作法完成.

【實驗式之作法】依上述之方針,可歸納實驗式之作法:

用各元素之原子量去除化合物之重量組成,求其商之整數比,並記此值於各元素符號之右下角.

【例】有碳 40%, 氫 6.6%, 氧 53.4% 之組成,試求此物質之實驗式.

【解】因組成既已測定,即可由第二項方針求之,

(a) 以原子量除各成分元素之重量,

$$\text{碳} \cdots \cdots \frac{40}{12} = 3.3$$

$$\text{氫} \cdots \cdots \frac{6.6}{1} = 6.6$$

$$\text{氧} \cdots \cdots \frac{53.4}{16} = 3.3$$

因原子數有小數不合,故可化其為整數比.依第三項方針得

(b) 以各商之最小值遍除各商,

$$\text{碳} \cdots \cdots \frac{3.3}{3.3} = 1$$

$$\text{氫} \cdots \cdots \frac{6.6}{3.3} = 2$$

$$\text{氧} \cdots \cdots \frac{3.3}{3.3} = 1$$

(c) 書各商於各元素符號之右側，得



若指數是1時，常可省略不寫

【注意】 求實驗式只有此法，但為讀者詳細明瞭起見，再舉二三問題於下。又實驗式當求分子式前不能預先決定，故以後尚有練習之機會也。

問 題

燃燒黃磷 15.5 克，則能生 35.5 克之無水磷酸。試依此求無水磷酸之化學式。

【考法】 因無水磷酸組成未知，故先宜將其計算，然後依前法求之。所謂組成，並非一定要百分組成之謂。又化學式是實驗式，分子式，構造式，及示性式等之總稱。

【解】 無水磷酸乃由黃磷 15.5 克及氧 $35.5 - 15.5 = 20.0$ 克而製成。故

(a) 以原子量除各成分元素之重量

$$\text{磷} \cdots \cdots \frac{15.5}{31} = 0.5 \quad (P=31)$$

$$\text{氧} \cdots \cdots \frac{20.0}{16} = 1.25$$

(b) 以 0.5 除各商

$$\text{磷} \cdots \cdots \frac{0.5}{0.5} = 1$$

$$\text{氮} \cdots \cdots \frac{1.25}{0.5} = 2.5$$

(e) 將各商以2倍之,即成整數比. (\because 原子之數不許含有小數)
再將此整數附加於各元素符號之右下角.

\therefore 無水磷酸之實驗式是 $\text{P}_2\text{O}_5 \cdots \cdots$ 答

【類題】1. 有1磅2.88克重量之某氣體,今將其分析,知為硫黃與氧之等量合成.試求此氣體之實驗式. 答 SO_2

【類題】2. 試作氮26.2%, 氫7.4%, 氯66.4%之化合物之實驗式.
答 NH_4Cl .

4. 分子式之定義.

用元素符號表示物質之組成,其方法已詳論於實驗式之一節.今若欲測定物質之分子量,則須以元素符號之組合表示其一個分子量.例如水之分子量為18,其中2是氫,16是氧,故

$$\text{水}(18) = \text{氫}(2) + \text{氧}(16)$$

$$= (\text{氫}1 \text{ 原子量}) \times 2 + (\text{氧}1 \text{ 原子量}) \times 1$$

但氫1原子量以H代表,氧1原子量以O代表,故

$$\text{水} = \text{H} \times 2 + \text{O} \times 1$$

依求法,指數須書於元素符號之右下角,但1可省略不寫,

$$\therefore \text{水}1 \text{ 分子量} = \text{H}_2\text{O}.$$

故得分子式之定義如次:

以元素符號表示物質之組成及其一分子量之化

學式，稱之曰分子式。

5. 由分子式導得之諸項。

如欲要知分子式，則可導演如次之諸項：

(1) 分子量之計算。

分子式中之成分元素之原子量之和，等於此物質之一分子量。例如：

硫酸 H_2SO_4 之分子量	氯酸鉀 KClO_3 之分子量
$\text{H}_2 = 1 \times 2 = 2$	$\text{K} = 39.1 \times 1 = 39.1$
$\text{S} = 32 \times 1 = 32$	$\text{Cl} = 35.5 \times 1 = 35.5$
$\text{O}_4 = 16 \times 4 = 64$	$\text{O}_3 = 16 \times 3 = 48.0$
$\therefore \text{H}_2\text{SO}_4 = 98$	$\therefore \text{KClO}_3 = 122.6$

(2) 百分組成之計算。

先以分子量除一分子量中之成分元素之各量，然後再以 100 倍之。此即按分 100 為成分元素之重量比也。例如硫酸之百分組成，是

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 \times 2 + 32 \times 1 + 16 \times 4 = 98$$

$$\therefore \text{氫} \cdots \cdots \frac{1 \times 2}{98} \times 100 = 2.04\%$$

$$\text{硫黃} \cdots \cdots \frac{32 \times 1}{98} \times 100 = 32.65\%$$

$$\text{氧} \cdots \cdots \frac{16 \times 4}{98} \times 100 = 65.31\% (+)$$

100.00

倘要調查答數對否，可計算其和是否等於 100，若不等

於100,學者應將其改正.

(3) 氣體密度之計算.

若物質為氣體時,吾人可由其分子式計算其分子量,而此分子量即為克分子.氣體之一克分子是在標準狀況22.4升之重量.故計得其一升之重量,即為其密度也.例如氯化氫HCl之分子量是 $HCl=1+35.5=36.5$,故其1克分子是36.5克.

∴ 一升氯化氫之重量 $= 36.5 \div 22.4 = 1.629$ 克.

【注意】若能記憶空氣1升之重量為1.293克(在標準狀況),則某氣體比空氣輕或重即可計算.

6. 實驗式與分子式之關係.

其次須要說明者,即分子式當實驗時所決定之方法.但以前在分子式及實驗式之間,似無何種簡單之關係,即或有之,亦不過一時之湊巧耳.

實驗式與分子式皆為以元素符號表示物質組成之式,但前者示最簡之組成,後者表物質之1分子量,故實驗式中之成分元素之原子量之和,常比分子量少.而其整數倍必等於分子量.倘其分數倍等於分子量,則在分子量中必含有原子之小數,實不合理.例如過氧化氫之實驗式為HO,其成分元素之和等於 $1+16=17$

故若 17 之 $\frac{3}{2}$ 倍 (即 25.5) 爲其分子量, 則含於其中之氫量變爲 $25 \times \frac{1}{1+16} = 1.5$ 矣. 換言之即有 1 個半之氫原子存在, 此種結論, 大與原子定義相違. 且實際上過氧化氫之分子量是 34, 適等於 17 之 2 倍. 故

分子量爲實驗式中之成分元素之原子量之和之整數倍.

【注意】分子式與實驗式互相一致者, 頗有相當之多. 例如 H_2O 爲水之分子式同時又爲其實驗式是也.

7. 分子式之作法.

倘既了解實驗式與分子式之關係, 則求分子式, 固極容易. 即

先由物質之組成決定實驗式, 然後以實驗式中之成分元素之原子量之和除分子量, 再以其整數商遍乘各元素符號, 由是即可決定其分子式.

$$\therefore \text{分子式} = (\text{實驗式})_n \quad (n \text{ 是正整數})$$

茲解答二三問題以說明之.

問 題

1. 取某有機化合物 0.1502 克燃燒, 得水 0.1052 克及二氧化碳 0.5077 克. 試求此物質之分子式, 但其分子量爲 78.1.

【考法】燃燒有機化合物，常可製成水及二氧化碳。但此時之氧是由空氣供給，故先由二氧化碳與水計算碳氫二元素之量，然後再從有機物減去此二元素之量之和，於是即得其組成之氧量。所以此題宜先計得其組成後，再定其實驗式及分子式也。

【解】(a) 組成之決定。

$$\text{水 } 0.1052 \text{ 克中之氫量} = 0.1052 \times \frac{2}{1 \times 2 + 16} = 0.0117 \text{ 克。}$$

$$\text{二氧化碳 } 0.5077 \text{ 克中之碳量} = 0.5077 \times \frac{12}{12 + 32} = 0.1385 \text{ 克。}$$

$$\text{氫與碳之量} = 0.0117 + 0.1385 = 0.1502 \text{ 克。}$$

故此有機化合物僅為氫與碳之合成無疑。

(b) 實驗式之決定。

$$\text{氫} \cdots \cdots \frac{0.0117}{1} = 0.0117 \cdots \cdots \frac{0.0117}{0.0115} = 1.$$

$$\text{碳} \cdots \cdots \frac{0.1385}{12} = 0.0115 \cdots \cdots \frac{0.0115}{0.0115} = 1.$$

∴ 實驗式是 CH。

(c) 分子式之決定。

$$(\text{CH})_n = (12 + 1) \times n = 78 \quad \therefore n = 6.$$

∴ 分子式是 $(\text{CH})_6$ 即 C_6H_6 ……答。

2. 某物質在標準狀況時 1 呎蒸氣之重量為 2.68 克，其組成如下，試求其分子式。

碳 89.98%，氫 6.72%，氧 53.3%。

【考法】分子式因分子量不明，致無法推算，但本題之分子量，可間接求之，其餘各項求法則與前問相同。

【解】(a) 從組成決定實驗式。

$$\text{碳} \cdots \cdots \frac{39.98}{12} = 3.33 \cdots \cdots \frac{3.33}{3.33} = 1.$$

$$\text{氫} \cdots \cdots \frac{6.72}{1} = 6.72 \cdots \cdots \frac{6.72}{3.33} = 2.$$

$$\text{氧} \cdots \cdots \frac{53.30}{16} = 3.33 \cdots \cdots \frac{3.33}{3.33} = 1.$$

∴ 實驗式是 CH_2O .

(b) 分子量之計算.

$$2.68 \times 22.4 = 60.03.$$

(c) 分子式之決定.

$$(\text{CH}_2\text{O})_n = (12 + 1 \times 2 + 16)n = 60.03 \quad \therefore n = 2.$$

∴ 分子式是 $(\text{CH}_2\text{O})_2$ 即 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ……答.

【注意】在 (a) 項 3.33:6.72:3.33 實際是 1:2.02:1, 又在 (c) 項之 n 是 2.001, 關於此點學者可當作爲實驗上之誤差.

3. 由碳氧氫三元素所合成之化合物, 將其 10 克完全酸化, 則得二氧化碳 20.001 克, 及水 8.181 克. 次將此化合物 0.2 克在氣壓 75 極溫度 20°C 完全使爲氣化, 其體積則占有 89.4c. c. 試求其分子式.

【考法】此題之前半部與問題 1 同法求其組成. 其後半部則與問題 2 同法計算其分子量. 今先用波查定律變其爲標準狀況之體積, 然後仿照問題 2 計算其標準狀況 22.4 升之重量. 總之, 似此求分子式之問題, 極爲普遍, 苟各讀者能悉心領會, 則解答他題, 當能成竹在胸矣.

【解】(a) 組成之決定.

$$\text{二氧化碳中之碳量} \cdots \cdots 20.001 \times \frac{12}{12+32} = 5.455 \text{ 克.}$$

$$\text{水中之氫量} \cdots \cdots 8.181 \times \frac{2}{2+16} = 0.909 \text{ 克.}$$

$$\text{化合物中之氧量} \cdots \cdots 10.000 - (5.455 + 0.909) = 3.636 \text{ 克.}$$

(b) 實驗式之決定。

$$\text{碳} \cdots \cdots \frac{5.455}{12} = 0.454 \cdots \cdots \frac{0.454}{0.227} = 2.$$

$$\text{氫} \cdots \cdots \frac{0.909}{1} = 0.909 \cdots \cdots \frac{0.909}{0.227} = 4.$$

$$\text{氧} \cdots \cdots \frac{3.636}{16} = 0.227 \cdots \cdots \frac{0.227}{0.227} = 1.$$

∴ 實驗式是 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

(c) 分子量之決定。

若化 89.4 c. c. 為標準狀況時之體積，則得，

$$89.4 \times \frac{75}{76} \times \frac{273}{273+200} = 50.9 \text{ c. c.}$$

∴ 此氣體 22.4 升之重量為

$$\frac{0.2}{50.9} \times 22.4 \times 1000 = 88 \text{ 克.}$$

∴ 分子量是 88.

(d) 分子式之決定。

$$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n = (12 \times 2 + 1 \times 4 + 16)n = 88 \quad \therefore n = 2.$$

∴ 分子式是 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ……答。

4. 分子量為 88，其百分組成如次，試求其分子式。

碳 54.55， 氫 9.09， 氧 36.36.

【考法】 此種問題甚為簡單。蓋其分子量與百分組成均已示明，無求其實驗式之必要。故以百分比按分分子量，而以元素符號示之，即得分子式。但普通多慣用實驗式推求，致漸漸變成機械式之計算，而忘擇簡便之捷徑矣。

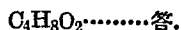
【解】 按分分子量 88 為組成之比。

$$\text{碳量} \cdots \cdots 88 \times \frac{54.55}{100} = 48 = 12 \times 4.$$

$$\text{氫量} \cdots \cdots 88 \times \frac{9.09}{100} = 8 = 8 \times 1.$$

$$\text{氧量} \cdots \cdots 88 \times \frac{36.36}{100} = 32 = 16 \times 2.$$

∴ 若以元素符號表示，則其分子式爲



【練習】將葡萄糖 0.9 克完全燃燒，則生水及二氧化碳。今用氯化鈣及氫氧化鉀吸收之，則得下列之結果。試求其分子式。但其分子量是 180。

	氯化鈣之管之重量	氫氧化鉀之重量
實驗前	25.428 克	32.152 克
實驗後	25.968 克	33.472 克

【考法】在實驗之前後，氯化鈣管重之差是水之重量，氫氧化鉀管重之差是二氧化碳之重量，依問題 1 方法解之。 答 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。

第五章 原子價及根

本章之要項

前章曾述物質之實驗式及分子式爲建築化學與堂之礎石,但此等觀念待研究至原子價及根之性質,愈見其確實焉。是以一知物質之名,其化學式,即能推定,故諸君苟能熟讀本章,則暗記分子式之法,當可舍去矣。

1. 原子價

數同種或數異種之原子結合,雖能成爲各種物質之分子,但並非隨便即可結合成,而必有其他原子之一定數目,方能臻此。即原子互相結合之能力,恆依元素之種類而定。例如氟化氫 HF 氯化氫 HCl, 溴化氫 HBr, 及碘化氫 HI等,其氫原子各與氟,氯,溴,碘之1原子結合,但其結合能力與其化合之元素之種類無涉。而且因爲與1原子結合,其結合能力是最小。故吾人擇氫之結合能力爲標準,而定其爲1原子價,至其他元素

之結合能力,當可由此類推.

例如在 H_2O , NH_3 , CH_4 諸物質之間,氧一原子與氫 2 原子,氮 1 原子與氫 3 原子,碳 1 原子與氫 4 原子結合,故知氧之原子價是 2,氮之原子價是 3,碳之原子價是 4. 換言之,氧有氫之 2 倍結合能力,氮有氫之 3 倍結合能力,碳有氫之 4 倍結合能力. 此等元素各稱曰二價元素,三價元素,四價元素. 至氫稱爲一價元素,自不待言.

若與氫不能直接結合之元素,可由其與原子價已定之元素結合,間接決定其原子價. 例如鈉不能與氫化合,而能與 1 價元素之氯化合,故其原子價是 1. 又 Al_2O_3 之鋁 2 原子與 2 原子價之氧 3 原子結合,故其原子價是

$$\frac{3 \times 2}{2} = 3.$$

又由與酸中之幾個氫原子置換,而定其原子價,例如鋅與硫酸中之 2 原子氫置換,而成硫酸鋅,故鋅之原子價是 2. 吾人歸納以上所述,得

原子價之定義 某元素之一原子與氫幾原子化合所表示之數,(即表示其化合能力)稱曰此元素之原

子價。

原子價之求法 定氫之原子價爲1,求他元素之一原子與氫幾原子化合.若元素不能直接與氫化合,而能與其他既定原子價之元素化合者,則此元素之原子價,可依化合之比率求之,或檢查其與酸中之氫幾原子置換而定之.

2. 原子價之陰陽

原子不能隨便結合,既言之矣,但尤有趣者,即二種原子結合時,其一原子必爲陰而他原子必爲陽.蓋陰性與陰性或陽性與陽性決不能互相結合,且陰陽之原子價相同,更適宜於化合.觀之宇宙一切萬物,悉爲陰陽兩性之結合而成,誠可趣也.原子價既有陰陽之別,吾人普通常以(+)表示陽原子價,以(-)表示陰原子價,而附於元素符號之右肩.例如HCl,氫以 H^+ 表示,氯以 Cl^- 表示是也.若性別無須表明時,可如 N^{III} , C^{IV} 表示其原子價.

原子價有陰陽二種.普通氫及金屬元素是陽原子價,非金屬是陰原子價.

3. 第一化合物,第二化合物

原子價雖依元素而決定,但其中尚有二個以上之原子價之元素者.例如,銅有1價及2價,金有1價及3價,水銀有1價及2價,錫有2價及4價是.

似此之元素當然可作二種以上之化合物,但爲明瞭起見,特區別其爲第一化合物及第二化合物兩種.

有二種以上之原子價之金屬元素之化合物,將其金屬元素之原子價小者稱爲第一化合物,大者稱爲第二化合物,以示區別.例如

{ Cu_2O 氧化第一銅 (銅是一價)

{ CuO 氧化第二銅 (銅是二價)

{ SnCl_2 氯化第一錫 (錫是2價)

{ SnCl_4 氯化第二錫 (錫是4價)

{ FeO 氧化第一鐵 (鐵是2價)

{ Fe_2O_3 氧化第二鐵 (鐵是3價)

4. 原子價之記憶法

當推定化學式,(分子式,實驗式)時,元素記號,原子價及元素之陰陽誠爲絕對必要之三者.諸君若不能書化學式,蓋不諳此三者之故也.此等非反復練習,誠不易記憶.試參讀載於卷首之週期表,(詳述於後)測驗

自己能暗記者有若干，苟細研究之，則知表上之同族元素，其原子價大體相同。即如第一族之 H, Na, K, Cu, Ag, Au 爲 1 價，第二族之 Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg 爲 2 價，第三族之 Al 爲 3 價，此三族之原子價皆與族之次第相同，且爲陽性。第四族之 C, Si, Sn, Pb 是四價，其性是陰陽相混，但自第五族之 P, As, Sb, Bi 起，原子價逐漸變小，所以此族是 3 價，第六族之 O, S, Cr 是 2 價，第七族之 F, Cl, Br, I 是一價。自第五族以下原子悉屬陰性。

原子價有兩個以上者，因無良法，只好暗記。

5. 化學當量，克當量。

原子化合能力之大小，雖能以原子價表示，但因化合之原子量之關係不甚明瞭，故爲表示其化合量，即化合當量起見，可簡述之如下。

與氫一原子量(1.008)化合，或置換之某元素之量，稱爲此元素之化學當量。換言之，即每一原子價所占元素之原子量之量也。

$$\therefore \text{化學當量} = \frac{\text{原子量}}{\text{原子價}}$$

例如氫 2 原子量與氧 1 原子量化合成水，故氫 1 原子量與化合之氧之 $\frac{1}{2}$ 原子量(即 $\frac{16}{2}=8$)相當。又因氧之

原子價是2, 原子量是16, 故

$$\text{氧之化合當量} = \frac{16}{2} = 8.$$

實際如此計算化合當量, 誠有不便, 故可做克分子 (gram-molecule) 法, 以克附加於化合當量, 即

以克單位表示化學當量此稱之曰克當量.

例如氧之克當量8克, 與氫之1.008克化合. 似此計算, 簡便殊多.

【注意】 1. 元素有原子價兩個以上者, 其化合當量當依原子價之數而定之. 例如銅有一價及二價, 而其原子量為63.57, 故其化學當量是63.57及 $63.57 \div 2 = 31.79$.

2. 據一般解釋, 當量為相當之量之義. 例如異原子化合時, 其陰性原子之量與陽性原子之量適相當化合. 即就水而言, 其陽性之氫2個原子量 1.008×2 , 與陰性之氧1原子量16, 是互成當量也.

次關於化合當量之問題, 試略習之.

問 題

1. 以氫還元1.64克之黑色氧化銅, 得銅1.31克. 試求銅之化合當量.

【考法】 銅與氫因不能直接化合, 故若求其當量, 可間接計算與氧之1當量化合之銅量.

【解】 因氧之原子量是16,而其原子價是2,故其當量爲8.今設銅與氧之量8化合之當量爲 x .

依實驗,知1.64克之氧化銅是由1.31克之銅與 $1.64-1.31=0.33$ 克之氧化合而成.故

$$0.33:8=1.31:x$$

$$\therefore x=31.76\cdots\cdots\text{答.}$$

【類題】 以氫還元第二氧化鐵4.5克,得鐵3.15克. 試求鐵之當量. 答 19.

2. 二氧化碳之分子量爲44,其組成爲碳3氧8之比率.試求碳之當量.

【考法】 其法與前題同,求與氧之當量8化合爲二氧化碳之碳量.

【解】 碳與氧在二氧化碳之一分子量中之比率可得如次.

$$\text{碳}\cdots\cdots 44 \times \frac{3}{3+8} = 12.$$

$$\text{氧}\cdots\cdots 44 \times \frac{8}{3+8} = 32.$$

故知碳12量與氧32量化合甚明.今設與氧之當量8化合之碳量(即其當量)爲 x ,則

$$12:x=32:8.$$

$$\therefore x=3\cdots\cdots\text{答.}$$

3. 投純鎂1克於稀硫酸內.此時若用法將發生之氫完全收集則得標準狀況922 c. c.之體積.試求鎂之化合當量.但氫之原子量爲1.008.

【考法】 鎂不能與氫直接化合,而能與氫置換.倘鎂能完全與硫酸中之氫置換.則對於一原子之鎂.即需2原子氫.由此推之.與氫一原子量置換之鎂量(即鎂之當量),可用比例式計算.但此題與所發生之氫,乃以體積表示,故先宜以體積表示一原子量之氫,然後

再用比例式計之可也。

【解】 氫一克分子(即 1.008×2 克)完全被鎂置換,可發生在標準狀況之體積 22400 c. c. 故若求與氫一克當量(即 1.008 克)置換而使氫發生 $22400 \div 2 = 11200$ c. c. 之鎂之量,則此量即為鎂之克當量。但依實驗,由鎂 1 克可發生 922 c. c. 之氫,故若定鎂之克當量為 x ,則可得下之比例式。

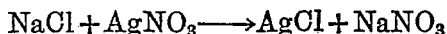
$$922:11200=1:x$$

$$\therefore x=12.15 \text{ 克}$$

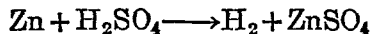
$$\therefore 12.15 \cdots \cdots \text{答.}$$

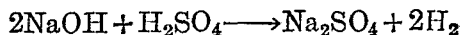
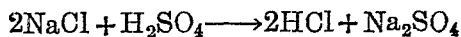
6. 根或基.

當異種物質間發生化學變化時,分子內之原子,各個分離而變成結合狀態。例如加硝酸銀於食鹽水,可得如次之變化。



此即 NaCl 中之 Cl 原子與 AgNO₃ 中之 Ag 原子化合成 AgCl,由此可知 AgNO₃ 分子必有一次分離為原子。但當化學變化時,往往有一部之原子團之結合,不分裂而移於他化合物之中者,在前例之 NO₃,即不受變化而移為 NaNO₃,今將硫酸作用於各種物質,亦可得如此之例,





如此等 SO_4 之原子團，決不分裂而轉移於他化合物之中，可視為如一個原子。但如此等之原子團，吾人稱之曰根或基。

定義 當化學變化時，原子團由一物質移於他物質而不分裂者，稱之曰根或基。

【注意】 有離子(ion)作用之原子團稱曰根，無離子作用之原子團稱曰基，但普通二者，多混用不分。

7. 根之性質.

根與原子相似，有原子價及性別。倘列舉其重要性質，則有：

1. 根之原子價可如元素之原子價定之。

例如， H_2SO_4 之 SO_4 根，因與2個原子氫結合，故為2價。又 NH_4Cl 之 NH_4 根，因與一價之 Cl 化合，故為一價。

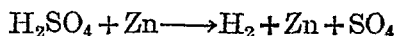
2. 根有陰陽之別。

根有離子作用而又帶陽電者，稱曰陽根，普通以 (+) 表示，附列於其右上方，等於根之原子價。又根有離子作用而又帶陰電者，稱曰陰根，以 (-) 表示，附於其右

上方,亦等於根之原子價.例如 SO_4^{--} , NH_4^+ 是.關於離子作用一節,以後猶有述及,故今祇記根有性別可也.

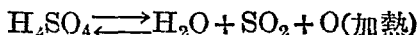
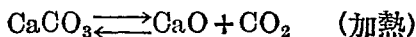
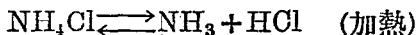
3. 根不能獨立而存在.

根必須與他元素同時並存,而不能單獨取出而存在.倘此性質忘却,殊大錯也.著者常在學校見有如下之方程式,即為不明此理之誤.



4. 根非絕對不能分離.

根內原子之結合,頗有相當之強固,但並非絕對不能分離.倘以適當方法,亦可使其破壞也.例如:



似此等 NH_4 , CO_3 , 及 SO_4 各根,皆可破壞.

8. 根之記憶.

推定分子式及實驗式之必要之要素雖為元素符號,原子價及性別三種,而根與其性質,亦處極重要之位置,此四者苟能充分記憶,則寫分子式,固易事耳.茲舉根與根應記憶之事項,分述如次:

1. 根之陰陽。

非金屬根僅有 NH_4 爲陽根,其他悉爲陰根,極易記憶,又金屬根全是陰根,有機根有電離作用者甚少,故其原子價可以一之記號誌之。

2. 根之名稱。

以陰根製成酸之名稱,稱呼其根,例如 SO_4 根,因用爲製 H_2SO_4 者,故稱曰硫酸根; CH_3CO_2 用爲製醋酸 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 者,稱曰醋酸根,陽根無一定之名稱,其他應注意之事,爲每次述及者如根名,原子價,性等,均宜記之。

3. 應記之根。

表中字體較粗者,務須特別注意記憶,有機根對於修業期滿者,亦屬重要。

I. 非金屬根

根 名	符號,性,價	根 名	符號,性,價
氫 氧 根	OH⁻	砷 酸 根	AsO_4^{---}
過 氯 酸 根	ClO_4^-	亞 砷 酸 根	AsO_3^{---}
氯 酸 根	ClO₃⁻	錫 酸 根	SbO_4^{---}
亞 氯 酸 根	ClO_2^-	銨 根	NH₄⁺
次 亞 氯 酸 根	ClO^-	氫 酸 根	CN⁻
硫 酸 根	SO₄⁼⁼	硫 疇 根	SCN^-

亞硫酸根	SO_3^{--}	碳酸根	CO_3^{--}
過硫酸根	$\text{S}_2\text{O}_8^{--}$	重碳酸根	HCO_3^-
磷酸根	PO_4^{---}	砷酸根	SO_3^{--}
硝酸根	NO_3^-	硼酸根	BO_3^{---}
亞硝酸根	NO_2^-		

II. 金屬根

根名	符號, 性, 價	根名	符號, 性, 價
第二鐵氰酸根	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$	過錳酸根	MnO_4^-
第一鐵氰酸根	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$	銀氰根	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$
重鉻酸根	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$	金二氰根	$\text{Au}(\text{CN})_4^-$

III. 有機根

根名	符號, 價	根名	符號, 價
Alkyl基	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$	Caproic基	$-\text{CO}_2\text{H}$
methyl基	CH_3-	醋酸根	CH_3CO_2^-
ethyl基	C_2H_5-	Caproyl基	$=\text{CO}$
Aldehyde基	$-\text{CHO}$	Phenyl基	CH_5-

9 示性式構造式

示性式與構造式,在研究有機化合物時,十分重要,但於無機化學,殊鮮應用.然此既有說明之機會,吾人不妨略述其梗概

表示物質組成之化學式既有分子式,與實驗式兩

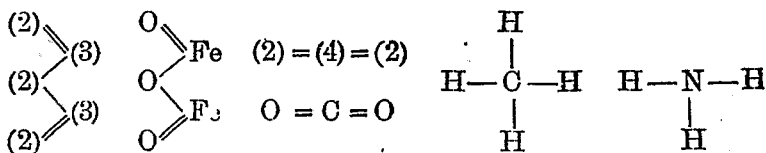
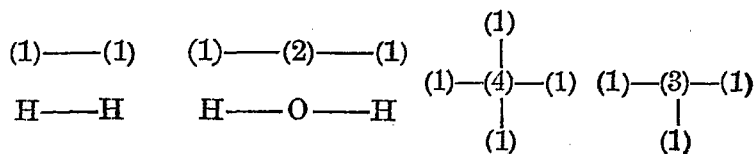
種,但此二者尙不能表示物質之性質,若化學式能表示其一部性質,良也何如!今有機化合物,即專研究此道也。

作一式以表示分子式中含有何種之根,例如水之分子式 H_2O ,倘寫爲 HOH ,則水中有氫氧根存在甚明,倘將水再電解,則 H^+ 與 OH^- 分離更屬明顯。

示性式定義 化學式能將分子式中含有何種之根表示者,稱曰示性式。

構造式定義 表示分子內之原子結合狀態之化學式,稱爲構造式。

此種化學式能將分子內之原子結合狀態完全表示。今於元素符號側引一線,表示1原子價,引二線表示2原子價,此線稱曰原子手。例如氫與氧之原子手,可寫如 $H-$,及 $-O-$ 式樣。至引線之處所,並不限定其方向,例如 $\overset{|}{O}$, $-H, \overset{|}{H}, \underset{|}{H}$ 之作法。其意義與前者無異。二原子間可用其原子手結合,但一條原子手不能與他原子手中之一條相結。故2價之原子應與2個原子相結。凡分子內之各原子,其原子手鮮有遊離不結者,(參照注意2)故分子間之原子結合狀態,一般可如下示之。



下表為比較重要數種化合物之化學式。

	實驗式	分子式	示性式	構造式
硫酸	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	$ \begin{array}{c} \text{H} \text{---} \text{O} \quad \text{S} \text{=} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \text{---} \text{O} \quad \text{S} \text{=} \text{O} \end{array} $
水	H ₂ O	H ₂ O	H·OH	H—O—H
乙炔	CH	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	H—C≡C—H
苯	CH	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{H} \text{---} \text{C} \quad \text{C} \text{---} \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \text{---} \text{C} \quad \text{C} \text{---} \text{H} \\ // \quad \backslash \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} $
酒精	C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₅ OH	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $
二甲醚	C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₆ O	(CH ₃) ₂ O	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $

【注意】 1. 讀上表,知構造式是化學式中之最完備之一種. 例如酒精與其二甲醚實驗式與分子式並無何等之區別,故其示性式與構造式甚居重要.

分子式相等,而其性質互異之物質,在有機化合物中所見甚多,吾人通稱之曰異性體. 今欲區別異性體,可利用示性式與構造式.

2. 如CO之構造式 $=C=O$, 有原子手兩條不與他原子相結者,誠屬例外. 但吾人因此即可思考CO與O甚易結合而成 $O=C=O$.

第六章 化學式之推定

本章之要項

元素數目雖少,但化合物數目則極多,於是其化學式亦屬無數也。今欲作正確之化學方程式,第一須知此等無數之反應物質,所生成之物質之實驗式及分子式。若吾人無所根據而暗記,則化學之研究,實非容易。然化學式除極少之例外,其他均可由四要素(即元素符號,原子價,根及性)而定之。縱使某種化合物之化學式,爲諸君全然未習又未見者,據此亦可自作。本章目的,即在用此四要素,而練習推定金屬及非金屬之化合物之化學式之方法。故讀者,一見物質之化學名字,即能寫出其化學式,反之若其化學式已知,則亦可練習寫出物質之名。

1. 推定化學式之次序

實驗式及分子式之推定之必要事項,在前章經已縷述無遺,今此處所須敘述者,即其推定之次序也。

1. 見化合物之名稱,即能想起其成分之元素符

號與原子價,及根之符號,原子價與性別(但非金屬元素之硫化物及氧化物,因其原子價不規則,故可用特種方法研究之).

2. 組合化學符號時,其化合物之陰陽兩部分之原子價和是相等,即

$$\begin{aligned} & \text{(陽性部之原子價)} \times \text{(原子數或根數)} \\ & = \text{(陰性部之原子價)} \times \text{(原子數或根數)} \end{aligned}$$

3. 普通求化學式時,陽性部書於左,陰性部書於右.

【例】當推定硫酸鈉之分子式時,先由其名稱,而知其含有鈉及硫酸根,再想鈉之符號為Na,其原子價為陽性一價,硫酸根之符號為SO₄,陰性2價。

其次,將陽性部等於陰性部,但作等式時鈉須要2個原子.即

$$\text{Na}(\text{陽性}1\text{價}) \times 2 = \text{SO}_4(\text{陰性}2\text{價}) \times 1$$

最後,書陽性之Na於左,而得硫酸鈉之分子式Na₂SO₄.

【注意】倘似此說明次序,則僅作一物質之化學式,已費時甚多,但實際考上之次序,其化學式殊易寫出也. 試練習下列諸問題.

2. 推定非金屬化合物之化學式.

(1) 酸之化學式.

試推定氟化氫,氯化氫,溴化氫,碘化氫,氰化氫及硝酸之分子式.

【考法】 氟化氫是氟與氫之化合物,上述化合物除硝酸外,其餘悉可同樣推考為氯 Cl 溴 Br, 碘 I, 氰酸根 CN 與氫之化合物也.但硝酸因屬酸類,故必含有氫之元素,及硝酸根 NO_3 .無疑.又上述各元素及硝酸根,除氫屬陽性外,悉屬陰性,且其原子價為 1. 於是其分子式可寫之如下:

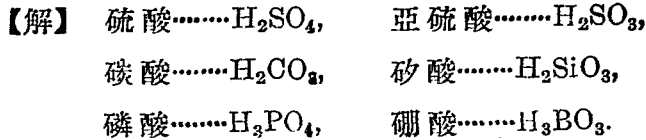
【解】 氟化氫…… HF , 氯化氫 HCl ,
 溴化氫…… HBr 碘化氫…… HI ,
 氰化氫…… HCN , 硝酸…… HNO_3 .

(2) 酸之化學式.

試推定硫酸,亞硫酸,碳酸,矽酸,磷酸,硼酸之分子式

【考法】 因此等化合物皆為酸故,吾人即可知其為氫與酸根所化合而成也.但硫酸根 SO_4 , 亞硫酸根 SO_3 , 碳酸根 CO_3 , 及矽酸根 SiO_3 , 是陰性 2 價,而磷酸根 PO_4 及硼酸根 BO_3 是陰性 3 價,故陰性 1 價之氫之總原子價數,須與此等根之價數相當. 於是其分子式可書

列如下：

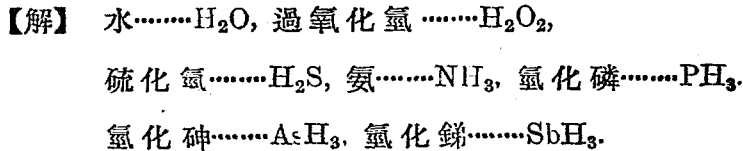


(3) 氫化合物之化學式.

試推定水,過氧化氫,硫化氫,氨,氫化磷,氫化砷,氫化銻之分子式.

【考法】 一見此名稱,即知水與氨含有氫素,但此等為日常接觸之物質,殊易知其組成.故上述二種化合物皆為陽性1價之氫化合物.其次,氧O及硫黃S,是陰性2價,氮N,磷P,砷As及銻Sb是陰性3價,各與氫之相當量配合,而得其組成.

此時所須注意者為過氧化氫,蓋其氧比水多一原子,故吾人以“過”字名之.



【注意】 i. 過氧化氫之原子結合狀態為



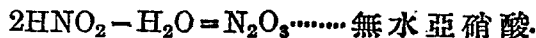
氫是1價,氧是2價,但由分子式觀之則不易明瞭.

ii $\text{NH}_3, \text{PH}_3, \text{AsH}_3, \text{SbH}_3$ 在習慣上, H常書於右.

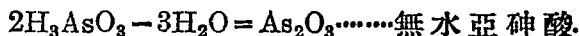
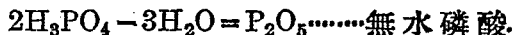
(4) 氧化物之化學式.

試推定無水亞硫酸,無水硫酸,無水亞硝酸,無水硝酸,無水磷酸,無水亞砷酸,無水銻酸(氧化銻),無水矽酸,無水碳酸之化學式.

【考法】吾人研究此等名稱,實不知其為氧化物,但各名詞之上,皆冠有無水二字.由此可知,彼等乃由酸類製成,不過將其氫與氧之水組成減去耳.此即為無水酸之意義之由來.今先作出酸之化學式,再由其根減去若干水之分子,即得其無水酸.若其水不能減去時,可將其化學式先以適當整數乘入,再減去之.例如推定無水亞硝酸之化學式,先寫出亞硝酸.但亞硝酸因有亞硝酸根 NO_2^- , 故其化學式是 HNO_2 . 因須減水故以2倍. 即



同理求得:



其他各式,讀者試自練習推求.

【解】無水亞硫酸 $\cdots\cdots\text{SO}_2$, 無水硫酸 $\cdots\cdots\text{SO}_3$.

無水亞硝酸…… N_2O_3 , 無水硝酸…… N_2O_5 .

無水磷酸…… P_2O_5 , 無水亞砷酸…… As_2O_3 .

無水銻酸…… Sb_2O_3 , 無水碳酸…… CO_2 .

無水矽酸…… SiO_2 .

【注意】 i SO_2 之 S 爲 4 價, SO_3 之 S 爲 6 價, N_2O_3 之 N 爲 3 價, N_2O_5 之 N 爲 5 價. 此等用普通方法推定, 稍感困難. 故平時均應充分練習, 始可寫出其化學式.

ii As_4O_6 及 Sb_4O_6 , 其化學式可寫爲 As_2O_3 與 Sb_2O_3 . (參照 20 頁注意 2.)

iii 因推定氧化氮 NO , 二氧化氮 NO_2 及一氧化碳之化學式, 極爲困難, 讀者只好暗記.

(5) 其他硫化物之化學式.

試推定硫化砷, 硫化銻, 二硫化碳及碳化矽之化學式.

【考法】 因一讀名稱, 即可推定其成分元素. 故若能想起其原子價, 則能, 作其化學式. 普通硫黃爲 2 價.

【解】 硫化砷…… As_2S_3 , 硫化銻…… Sb_2S_3 ,

二硫化碳…… CS_2 , 碳化矽…… SiC .

【注意】 i. 碳化鈣 CaC_2 之化學式, 不易推定. 蓋製造此物質時, 須用特種方法. 故舍記憶外實無別法也.

ii 敘述非金屬化合物。至此暫算終結。諸君此時務宜練習物質名字與其化學式一致之工作。

3. 推定金屬化合物之化學式。

(1) 氧化物之化學式。

試推定金屬氧化物之化學式。

【考法】普通研究之金屬，悉列於卷首之週期表。又其原子價，查表亦易檢出。今由第一族起，次第作氧化物。此時氧常為2價。而陰陽總原子價務須相等。原子價有二之金屬，解答時要加注意。

【解】(a) 第一族之金屬氧化物。

第一族之鈉 Na, 鉀 K, 銅 Cu, 銀 Ag 為陽性1價, 但銅之原子價有2。故此等元素與陰性2價之氧之化合物可得如次:

氧化鈉..... Na_2O , 氧化鉀..... K_2O ,

氧化第一銅..... Cu_2O , 氧化第二銅..... CuO 。

氧化銀..... Ag_2O 。

又於 Na_2O 及 K_2O 加多一個氧原子,得

過氧化鈉..... Na_2O_2 , 過氧化鉀..... K_2O_2 。

(b) 第二族之金屬氧化物。

第二族之鎂 Mg, 鈣 Ca, 鋅 Zn, 鋇 Ba, 及汞 Hg, 為陽

性2價,各與氧1原子化合.故

氧化鎂..... MgO , 氧化鈣..... CaO ,

氧化鋅..... ZnO , 氧化鋇..... BaO ,

又 BaO 加一原子氧,得

過氧化鋇..... BaO_2 .

(c) 第三族之金屬氧化物.

第三族之鋁 Al 爲陽性3價,其兩原子量與氧3原子量相當.故

氧化鋁..... Al_2O_3 .

(d) 第四族之金屬氧化物.

第四族之錫 Sn ,鉛 Pb 爲陽性2價與4價,故彼可製二種氧化物.即

{	氧化第一錫..... SnO ,	{	氧化第一鉛..... PbO ,
			(氧化鉛)
{	氧化第二錫..... SnO_2 .	{	氧化第二鉛..... PbO_2 .
			(過氧化鉛)

又 $2PbO$ 與 PbO_2 結合,得

四三氧化鉛..... Pb_3O_4 .

【注意】 Pb_3O_4 極難於推定.又如此等化合物之化學名稱,乃將氧之原子數與金屬之原子數並列,然後再讀其氧化金屬之名稱例如 Fe_3O_4 呼爲四三氧化鐵是也.即使對其原子價無法區別,但吾人由其名稱亦

可知其爲若干,何則,蓋二種元素之化合物之名稱,乃先從其右方元素呼起其原子數,然後再呼其化合物之名稱.但當兩原子數同爲1時則可省略不喚.

例如 N_2O 稱爲(一)二氧化氮, NO 稱爲(一)一氧化氮(氧化氮) N_2O_4 稱爲四二氧化氮.

(e) 第七族之金屬氧化物.

第七族之錳 Mn , 因有陽性 2 價與 4 價二種, 故得

氧化錳..... MnO , 過氧化錳..... MnO_2 ,

【注意】 MnO_2 不能稱爲二一氧化錳, 但可稱爲二氧化錳.

(f) 第八族之金屬氧化物.

第八族之鐵 Fe 是陽性 2 價與 3 價. 故

氧化第一鐵..... FeO ,

氧化第二鐵..... Fe_2O_3 .

又將 FeO 及 Fe_2O_3 結合得

四三氧化鐵(磁鐵)..... Fe_3O_4 .

【注意】 同族之 Ni 及 Co , 因有 2 價與 4 價, 故能製二種之氧化物. 讀者不妨試習之.

(2) 氫氧化物之化學式

試推定金屬氫氧化物之化學式.

【考法】 此題與前問同理。試由週期表第一族起，將金屬之原子價與陰性1價之氫氧根之當量結合。今擇其主要者，述之如下：

【解】 (a) 第一族之金屬氫氧化物。

氫氧化鈉…… NaOH ， 氫氧化鉀…… KOH ；

(b) 第二族之金屬氫氧化物。

氫氧化鈣…… Ca(OH)_2 ， 氫氧化鎂…… Mg(OH)_2 。

氫氧化鋇…… Ba(OH)_2 ， 氫氧化鋅…… Zn(OH)_2 。

(c) 其他氫氧化物。

氫氧化鋁…… Al(OH)_3 ， 氫氧化銨…… NH_4OH 。

氫氧第一鐵…… Fe(OH)_2 ， 氫氧第二鐵…… Fe(OH)_3 。

(3) 氯化物之化學式

試推定金屬氯化物之化學式。

【考法】 此次以原子價而分類1價金屬及2價金屬與陰性1價之Cl當量組合。其理與前問同。 NH_4 根是陽性1價，但可作金屬考。

【解】 (a) 1價金屬之氯化物。

氯化鈉…… NaCl ， 氯化鉀…… KCl 。

氯化銀…… AgCl ， 氯化銨…… NH_4Cl 。

(b) 2價金屬之氯化物。

氯化鎂…… $MgCl_2$, 氯化鈣…… $CaCl_2$,

氯化鋅…… $ZnCl_2$, 氯化鋇…… $BaCl_2$,

氯化錳…… $MnCl_2$, 氯化鉛…… $PbCl_2$.

氯化鈷…… $CoCl_2$,

(c) 3價金屬之氯化物.

氯化鋁…… $AlCl_3$.

(d) 有兩個原子價之金屬氯化物.

{ 氯化第一金…… $AuCl$, { 氯化第一銅…… $CuCl$,
 { 氯化第二金…… $AuCl_3$, { 氯化第二銅…… $CuCl_2$,

{ 氯化第一汞…… $HgCl$, { 氯化第一錫…… $SnCl_2$,
 { 氯化第二汞…… $HgCl_2$, { 氯化第二錫…… $SnCl_4$.

{ 氯化第一鐵…… $FeCl_2$,
 { 氯化第二鐵…… $FeCl_3$.

(4) 硫化物之化學式.

試推定金屬硫化物之化學式.

【考法】 同前.

【解】 重要之金屬硫化物之化學式如次:

硫化銀…… Ag_2S , 硫化汞…… HgS ,

{ 硫化第一銅…… Cu_2S , { 硫化第一鐵…… FeS ,
 { 硫化第二銅…… CuS , { 二硫化鐵…… FeS_2 .

硫化銨…… $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 硫化鋅…… ZnS .
 硫化錳…… MnS . 硫化鎳…… NiS .
 硫化鈷…… CoS . 硫化第一錫…… SnS .
 硫化鉛…… PbS .

【注意】 FeS_2 (黃鐵礦) 之化學式不易推定.

(5) 硝酸鹽之化學式.

試推定硝酸鹽之化學式

【考法】 鹽是酸中之氫被金屬或陽根置換而成者. 硝酸有一氫素可置換, 故 1 價之金屬可立代其位置, 但若遇 2 價金屬, 則其 $\frac{1}{2}$ 原子代其位置. 例如 Mg 是 2 價, 故硝酸鎂為 $(\frac{1}{2}\text{Mg})\text{NO}_3$. 但含有 $\frac{1}{2}$ 原子, 依學說不能成立, 故二者須以 2 倍. 於是硝酸鎂之化學式則變為 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

或因 NO_3 根是陰根一價, 對於 Mg 之陽性二價, 結合 NO_3 須以 2 倍.

【解】 硝酸鹽之主要者如次.

硝酸鈉…… NaNO_3 , 硝酸鉀…… KNO_3 .
 硝酸銨…… NH_4NO_3 , { 硝酸第一汞…… $\text{Hg}(\text{NO}_3)$.
 硝酸銀…… AgNO_3 , { 硝酸第二汞…… $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.
 硝酸第二銅…… $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 硝酸鈣…… $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

硝酸鉛…… $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. 亞硝酸銨…… NH_4NO_2 .

【練習】 試練習作硝酸第二鐵,硝酸錳,硝酸鎳,硝酸鈷,硝酸鉛,硝酸鎂,硝酸鋅等之化學式.

(6) 硫酸鹽之化學式.

試推定重要之硫酸鹽之化學式.

【考法】 因硫酸根爲陰性2價,故可與1價金屬2原子,2價金屬1原子,3價金屬 $\frac{2}{3}$ 原子結合,例如硫酸鋁,因鋁是3價,故變爲 $\frac{2}{3}\text{Al}\text{SO}_4$.兩方各以3倍,即得 $2\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

【解】 主要之硫酸鹽如次:

硫酸鈉…… Na_2SO_4 , 硫酸鉀…… K_2SO_4 .
 硫酸銨…… $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 硫酸(第二)銅…… CuSO_4 .
 硫酸鎂…… MgSO_4 , 硫酸鈣…… CaSO_4 .
 硫酸鋅…… ZnSO_4 , 硫酸鋇…… BaSO_4 .
 硫酸第二汞…… HgSO_4 , 硫酸鋁…… $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
 硫酸鉛…… PbSO_4 . 硫酸(第一)鐵…… FeSO_4 .
 硫酸錳…… MnSO_4 . 硫酸鉻…… $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.
 硫酸鎳…… NiSO_4 . 硫酸鈷…… CoSO_4 .

【注意】 因硫酸第二銅比第一銅較爲普通,故前者只稱曰硫酸銅,又硫酸第一鐵比第二鐵較爲普通,

故又稱之曰硫酸鐵，硫酸鉻之鉻為 3 價，硫酸鎳與硫酸鈷之 Ni 與 Co 各為 2 價，亦皆為較普通者。

(7) 碳酸鹽之化學式。

試推定碳酸鹽之主要化學式。

【考法】 碳酸根為陰性 2 價，與金屬原子相當量配合，而成為碳酸鹽。

【解】 碳酸鈉…… Na_2CO_3 , 碳酸鉀…… K_2CO_3 ,
 碳酸銨…… $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 碳酸鎂…… MgCO_3 ,
 碳酸鈣…… CaCO_3 , 碳酸鋅…… ZnCO_3 ,
 碳酸鋇…… BaCO_3 , 碳酸鉛…… PbCO_3 ,
 碳酸鎳…… NiCO_3 , 碳酸鐵…… FeCO_3 .

(8) 重碳酸鹽之化學式。

試推定重碳酸鈉及重碳酸鈣之化學式。

【考法】 重碳酸鹽是酸性碳酸鹽因碳酸中有一原子氫被金屬置換，但仍剩留一原子氫，故此鹽猶帶酸性，但表面觀之，則屬鹽類。例如 Na 是一價，而與氫 (H) 置換，Ca 是 2 價，其 $\frac{\text{Ca}}{2}$ 與 H 置換，故重碳酸鈣之化學式，變為 $\frac{\text{Ca}}{2} \text{HCO}_3$ ，今將其各原子數以 2 倍之，則得 $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ ，但通常則寫為 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 。

【解】 重碳酸鈉…… NaHCO_3 .

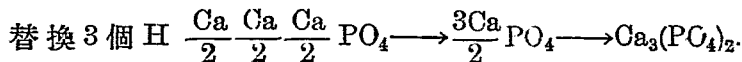
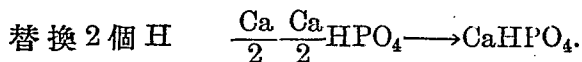
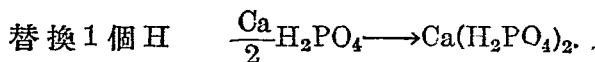
重碳酸鈣…… $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

【注意】 重碳酸鈉又名重碳酸蘇打.

(9) 磷酸鹽之化學式.

試推定三種磷酸鈣之化學式.

【考法】 磷酸中有能與金屬置換之氫三原子,於是每一氫原子與金屬置換,可製出三種之鹽.此三鹽稱為第一第二第三磷酸鹽,以示區別.因Ca為2價,故 $\frac{\text{Ca}}{2}$ 與其一原子置換.



【注意】 在三個磷酸鈣之中,以第三磷酸鈣最為普通,故吾人單稱之曰磷酸鈣.其他金屬磷酸鹽,除鹼金屬外,其第三化合物亦屬最普通者.

【解】 第一磷酸鈣…… $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

第二磷酸鈣…… CaHPO_4 .

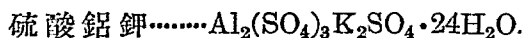
(第三)磷酸鈣…… $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

【練習】 試推定三種之磷酸鋁之化學式.

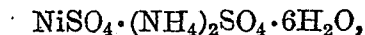
(10) 複鹽錯鹽之化學式.

試推定主要之複鹽及錯鹽之化學式.

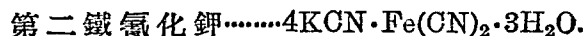
【考法】關於複鹽及錯鹽,以後尚有敘述,茲今僅略言其梗概.二種單鹽以一定比率結合者,稱曰複鹽及錯鹽.倘吾人不知其化學式結合之比率,即不能將其推定.但此等化合物尚屬少數,學者當能記憶.今先查鹽之名稱,見有硫酸鎳鉍二金屬名稱相連之化合物,但此可考為硫酸鎳與硫酸鉍之省略,而此兩種鹽結合之化學式也.即就 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 而論,猶有令人起困難者.何則蓋硫酸鋁鉀含有結晶水 24 分子.但彼因何而須與 $24\text{H}_2\text{O}$ 結合,吾人至此猶莫知其底蘊,故此只有暗記之耳



倘知硫酸鎳鉍含有 $6\text{H}_2\text{O}$ 之結晶水,即可書為



除此二種複鹽外,猶有若干之錯鹽,但其結合之比率可寫如次:



金氰化鉀..... $\text{KCN} \cdot \text{Au}(\text{CN})_3$.

由是可作化學式如下:

【解】

複鹽	{	硫酸鋁鉀..... $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.
		硫酸鎳銨..... $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
錯鹽	{	第二鐵氰化鉀..... $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
		第一鐵氰化鉀..... $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.
		銀氰化鉀..... $\text{KAg}(\text{CN})_2$.
		金氰化鉀..... $\text{KAu}(\text{CN})_4$.

【注意】 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 以 2 分之, 可寫爲 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

(11) 鹽基性鹽之化學式.

試推定鹽基性碳酸銅, 及鹽基性碳酸鉛之化學式.

【考法】 金屬之中性鹽與其鹽基 (OH 化合物) 結合之化合物, 稱曰鹽基性鹽. 故鹽基性碳酸銅當爲 CuCO_3 與 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 化合而成者. 據此考法, 則可書出下列數種.

【解】 鹽基性碳酸銅..... $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

鹽基性碳酸鉛..... $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$

【注意】 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 並非表示 2 個分子. 蓋此式最好寫爲 $[\text{PbCO}_3]_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 也.

(12) 其他之化合物.

重要之化學式迄此經已推定無遺.但尚有若干普通之化合物,在此一併記入,以資學者練習與推考.

碘化銀..... AgI ,	溴化銀..... $AgBr$.
碘化鉀..... KI ,	溴化鉀..... KBr .
碘化鈉..... NaI ,	溴化鈉..... $NaBr$.
氟化鈣..... CaF_2 ,	亞硫酸鈉..... Na_2SO_3 .
次亞硫酸鈉.....	$Na_2S_2O_3$.
過錳酸鉀..... $KMnO_4$,	硼砂..... $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.
重鉻酸鉀..... $K_2Cr_2O_7$,	氯酸鉀..... $KClO_3$.

【注意】 $KClO_3$ 是氯酸($HClO_3$)之鹽.當定某鹽之名稱時,而以其酸含氧之多寡而別.其最普通者.即以其根名而名之.因此以多含氧者曰過,少含氧者曰亞,更少者曰次亞.氯酸中之最普通者為 $HClO_3$, 故吾人稱之曰氯酸,其他之命名如次:

$HClO$次亞氯酸, $HClO_2$亞氯酸,

$HClO_4$過氯酸.

若稱 H_3PO_4 為磷酸,則 H_3PO_3 稱為亞磷酸, H_3PO_2 為次亞磷酸.至亞硫酸,次亞硫酸及亞硝酸等,均可以此法而名之.

4. 有通稱之物質化學式.

物質中除有化學名外,尚有所謂通稱者,亦屬不少。又結晶之物質,普通皆含有若干分子結晶水,而此等化學式,若僅知其通稱,則決不能想像而知,故只有暗記之道。是以對於有通稱之物質,其化學名與通稱須同時練習記憶,固無待述。茲將各物質之化學式,化學名及通稱列舉如下。

成鹽族化合物

通稱	化學式	化學名
螢石	CaF_2	氟化鈣
甘汞	HgCl	氯化第一汞
昇汞	HgCl_2	氯化第二汞
食鹽	NaCl	氯化鈉
礮砂	NH_4Cl	氯化銨
溴剝	KBr	溴化鉀
碘剝	KI	碘化鉀

非金屬氧化物

笑氣	N_2O	亞氧化氮
碳酸氣	CO_2	二氧化碳

金屬氧化物

生石灰	CaO	氧化鈣
重土	BaO	氧化鋇
苦土	MgO	氧化鎂
鋅華	ZnO	氧化鋅
礬土	Al ₂ O ₃	氧化鋁
密陀僧	PbO	氧化鉛
鉛丹	Pb ₃ O ₄	四三氧化鉛
鐵丹	Fe ₂ O ₃	氧化第二鐵

鹽 基

苛性加里	KOH	氫氧化鉀
苛性蘇打	NaOH	氫氧化鈉
熟石灰	Ca(OH) ₂	氫氧化鈣
重土水	Ba(OH) ₂	氫氧化鋇

硫酸鹽

芒硝	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	硫酸鈉
膽礬	CuSO ₄ ·5H ₂ O	硫酸銅
石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O	硫酸鈣
皓礬	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	硫酸鋅
瀉鹽	MgSO ₄ ·7H ₂ O	硫酸鎂

過硫酸鈉	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	過硫酸鈉
硝 酸 鹽		
硝石	KNO_3	硝酸鉀
智利硝石	NaNO_3	硝酸鈉
諾威硝石	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	硝酸鈣
碳酸鹽		
加里	K_2CO_3	碳酸鉀
(洗濯)蘇打	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	碳酸鈉
重曹	NaHCO_3	酸性碳酸鈉
石灰石,大理石	CaCO_3	碳酸鈣
鉛白	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	鹽基性碳酸鉛
綠青	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	鹽基性碳酸銅
複鹽, 錯鹽		
明礬	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	硫酸鋁鉀
黃血鹽	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	第二鐵氰化鉀
赤血鹽	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	第一鐵氰化鉀
其 他		
氯酸鉀	KClO_3	氯酸鉀
漂白粉	$\text{Ca} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{cases}$	

朱	HgS	硫化第二汞
腈酸	HCN	氰化氫
腈酸鉀	KCN	氰化鉀
硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	四硼酸鈉
鉛糖	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	醋酸鉛

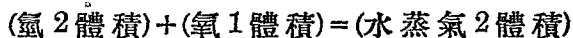
第七章 化學方程式

本章之要項

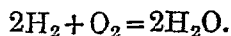
至本章止，諸物質方可以化學式表示其化學反應，而且對於作化學方程式，始有完整之準備。但化學方程式，尚不能如此簡單即能推定。蓋在本章以前，化學方程式究為何物？其形式方面所表示為何？倘能將此諸有用問題解決，則化學方程式之推定，當可思過半矣。

1. 化學方程式。

氫2體積與氧1體積化合成2體積水蒸氣時，其化學變化可以如此表示：



但此式僅關於體積方面，至於氫中，究含幾個原子？及水蒸氣分子因何而成？讀此尚不明瞭。幸而化學式已經學習，前式可寫為：



由此可知，其種種之關係，在此式殆已表示無遺。於是

吾人得化學方程式之定義曰：

用化學式表示化學變化之方程式，稱曰化學方程式。

2. 表示化學方程式之事項.

化學方程式能表示下列各種：

(1) 於反應前後物質之名稱.

在表示燃燒一氧化碳之方程式 $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ 中，反應物質是一氧化碳與氧，生成物質是無水碳酸。

(2) 質量不變定律.

$$\begin{array}{r} \text{C} = 12 \\ \text{O} = 16(+ \\ \hline \text{CO} = 28 \end{array} \quad \text{O}_2 = 16 \times 2 = 32 \quad \begin{array}{r} \text{C} = 12 \\ \text{O}_2 = 32(+ \\ \hline \text{CO}_2 = 44 \end{array}$$

$$\therefore 2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2.$$

$$2 \times 28 + 32 = 2 \times 44.$$

由此可知，化學式可表示質量不變。

(3) 定數比例定律.

因 2CO (2×28) 與 O_2 (1×32) 化合成 2CO_2 (2×44)，其重量比為 $7 : 4 : 11$ ，故定數比例定律之成立，可以證明

(4) 氣體反應定律.

因 CO 之 2 體積與 O_2 之 1 體積化合成 CO_2 之 2 體積，故當氣體間反應時，給呂薩克之氣體反應定律，亦可

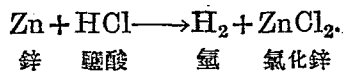
由此而成立。

3. 作方程式之方法

化學方程式表示之事項，既如上述，然則化學方程式形式之作法，亦可由此而求。是以吾人得其作法次序如次：

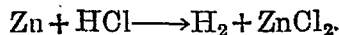
(1) 反應物質之化學式(實驗式或分子式)之和書於左，生成物質之化學式之和書於右，兩者以 \longrightarrow 記號連結。

例如，加稀鹽酸於鋅，得氫及氯化鋅，其方程式可寫爲：



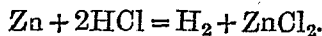
此式右邊之H與Cl，比其左邊增加。然依照質量不變定律化學方程式應爲：

(2) 兩邊之原子數相等(質量不變)，各分子式之前附以適當之整數將 \longrightarrow 變爲等號 $=$ 。係數普通以視察法定之。今比較

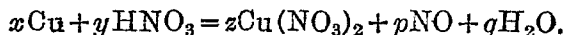


之左右之原子數，只有鋅原子數相等。右邊 H_2 比其左邊多一原子，故須2倍左邊之HCl。此時Cl之原子數，於

左右兩邊適相等。故變 \rightarrow 爲 $=$ ，而此方程式完成。



4. 係數之決定法。中等學校所學習之化學方程式，並非複雜龐多，故其係數可以視察法定之。又於第二編學完化學方程式之推定法後，讀者自能決定其係數。縱使遇有多少之複雜，視察法稍感困雜，亦無大礙。然諸君由代數學習之未定係數法，可參考而得其用，以求其係數。此法並不簡便，但今將其舉述，聊爲複習代數云爾。例如，將



之兩邊各原子數相等，則

$$\text{Cu 之數 } x = z \dots\dots(1) \quad \text{N 之數 } y = 2z + p \dots\dots(3)$$

$$\text{H 之數 } y = 2q \dots\dots(2) \quad \text{O 之數 } 3y = 6z + p + q \dots\dots(4)$$

$$\text{由 (2)} \quad q = \frac{y}{2} \dots\dots(5)$$

$$(3) \times 3 - (4) \quad 2p = q \dots\dots(6)$$

$$\text{由 (5) (6)} \quad y = 4p \dots\dots(7)$$

$$\therefore \text{若 } p = 1, \quad \text{由 (6)} \quad q = 2,$$

$$\text{由 (7)} \quad y = 4.$$

代 $y = 4, p = 1$ 入 (3)，得

$$z = \frac{3}{2}.$$

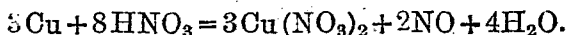
$$\text{由(1) } x=z=\frac{3}{2}.$$

$$\therefore x=\frac{3}{2}, y=4, z=\frac{3}{2}, p=1, q=2.$$

以2遍乘各係數使成整數得

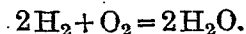
$$x=3, y=8, z=3, p=2, q=4.$$

\therefore 求得之方程式爲



5. 方程式之應用.

化學方程式既爲述反應諸物質及生成物質之重量關係,與在氣體時體積之關係.例如



氫4克與氧32克生成36克之水.氫44.8呎與氧22.4呎化合爲水蒸氣44.8呎.故若用化學方程式,則由一定量之反應物質所生成之物質之重量或體積,可用比例式而計算.反之,欲製一定量之物質,其材料需要若干,亦可由此而計之.

諸君中或有人以爲計算方程式之應用問題,頗多困難.但當計算時所需要之化學方程式,亦不能演述,則計算豈有不難之理?今此節將二三例舉述,以備研究方程式之參考.

求生成之物質之量之問題

計算之程序

1. 當計算時,須作必要之化學方程式.
2. 計算關於計算時物質之分子量,而記入方程式中之分子式之下方.但氣體之體積當必要時,其一克分子於標準狀況為 22.4 升,亦可代替其分子量而記入於其下方
3. 生成物質之量,用簡單之比例式計算.

讀者試依此程序,練習下列二三問題.

問 題

1. 試由氯酸鉀 20 克發生之氧,求其重量及其體積.

但

$$K=39, \quad Cl=35.5, \quad O=16.$$

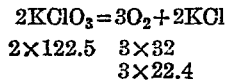
【解】(1) 方程式 $2KClO_3=3O_2+2KCl$.

(2) 因題示須求氯酸鉀發生之氧之重量及體積

故

$$\begin{array}{r} K=39 \\ Cl=35.5 \\ O_2=16 \times 3=48 \\ \hline \therefore KClO_3=122.5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} O_2=16 \times 2=32 \\ O_2\text{之體積 } 22.4 \text{ 升} \end{array}$$

將此值記入分子式之下方,



此即為由 245 克之氯酸鉀,可製得氧 96 克或 67.2 升.

(3) 設由氯酸鉀 20 克所得氧之重量為 x 克,其體積為 y 升,依比例式計算,得

$$245:20=96:x.$$

$$245:20=67.2:y.$$

解之,

$$\left. \begin{array}{l} x=7.8 \text{ 克} \\ y=5.48 \text{ 呎} \end{array} \right\} \dots\dots\text{答.}$$

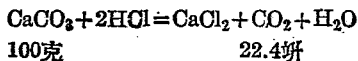
【注意】當解答案時,最好將計算式簡單寫出.試參照下題解答.

2. 在壓力75 極溫度 15°C ,注鹽酸於含有20%之不純物質之石灰石15克.問可製無水碳酸若干呎?但 $\text{Ca}=40$, $\text{C}=12$, $\text{O}=16$, $\text{Cl}=35.5$, $\text{H}=1$.

【考法】寫出鹽酸作用於石灰石之方程式,並記入 CaCO_3 之克分子與無水碳酸之體積(標準狀況)於其下方.次計算15克之石灰石之純粹之碳酸鈣之量.設無水碳酸在標準狀況所生之體積為 x 呎.作比例式然後,應用波查定律,化 x 呎為所求之狀態.

此題與前題所不同者,即為材料之石灰石不純,與無水碳酸之體積不在標準狀況之二點.但其解法殆無何等差異.

【解】



100克

22.4呎

Ca=40克

C=12克

O₃=48克

CaCO₃=100克

15克之石灰石中之純粹碳酸鈣之量,是

$$15 \times \frac{100-20}{100} = 12 \text{ 克.}$$

設12克碳酸鈣所生之無水碳酸之體積(標準狀況)為 x 呎則得比例式如次,

$$100:12=22.4:x$$

$$\therefore x = \frac{12 \times 22.4}{100} \text{ 呎}$$

故於75 櫃及15°C 時之體積,爲

$$\frac{12 \times 22.4}{100} \times \frac{76}{75} \times \frac{273+15}{273} = 2.88 \text{ 呎} \dots \dots \text{答.}$$

練習1. 10% 硫酸50克作用於鋅,問可發生氫幾克?又其體積在標準狀況是幾何?

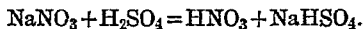
【考法】理由與問題1同.

答0.102克, 1.14呎.

練習2. 由一噸智利硝石,製含有 $\frac{1}{2}$ 之水之硝酸.問可得幾噸?但

$$\text{Na}=23, \text{N}=14, \text{O}=16.$$

【考法】加硫酸於智利硝石,依下變化,即得硝酸.



此題與問題2所異者,即所得之硝酸爲不純粹.故先宜立比例式計算純硝酸之量後,再以2乘即得.但計算時,一噸須化爲克數.

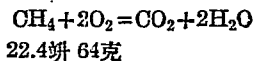
答1.48噸.

計算原料之問題

1. 在標準狀況,將一碳烷(CH_4)3呎完全燃燒.但燃燒時所需之氧,乃由氯酸鉀供給.試求氯酸鉀之最小量.

【考法】計算原料之方法,適與求生成物之量相反,斯不過將其未知數從化學方程式之右邊移至左邊而已.本問題所需之方程式有二:第一,爲使一碳烷3呎燃燒所出之氧量者, $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. 第二,爲氧由氯酸鉀得之者, $2\text{KClO}_3 = 3\text{O}_2 + 2\text{KCl}$.

【解】設燃燒3呎一碳烷所需之氧量爲 x 克,則由此方程式

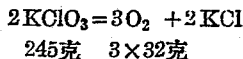


可得比例式如次,

$$22.4:3=64:x.$$

$$\therefore x=8.6 \text{ 克.}$$

又設使發生 8.6 克之氧量之氯酸鉀為 y 克,則依此方程式



亦可得比例式如次,

$$245:y = 3 \times 32:8.6,$$

$$\therefore y = 21.9 \text{ 克} \dots\dots \text{答.}$$

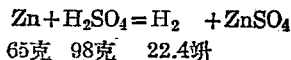
2. 當溫度 17°C 壓力 72 厘時,由 25% 硫酸及鋅製得之氫,充滿內容積 100 立方米之飛船之氣囊.問此原料所需是若干鈎?

【考法】先將所得之 100 立方米之氫化為標準狀況之體積,然後用方程式解答.但硫酸最後須化為 25%.

【解】100 立方米之氫在標準狀況之體積,為

$$100 \times \frac{72}{76} \times \frac{273}{273+17} = 89.2 \text{ 立方米} = 89200 \text{ 呎.}$$

故使發生氫 89200 呎之鋅及純硫酸,設各為 x 鈎及 y 鈎,則依



而知 22.4 呎之氫是由 65 克之鋅及 98 克之硫酸而得之者,故得比例式如次,

$$65:x = 22.4:89200 \quad \therefore x = 25.8 \text{ 鈎.}$$

$$98:y = 22.4:89200 \quad \therefore y = 39 \text{ 鈎.}$$

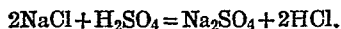
將硫酸 39 鈎化為 25%,得

$$39 \times \frac{100}{25} = 156 \text{ 鈎.}$$

\therefore 答 鋅 25.8 鈎,硫酸 156 鈎.

3. 試由化學方程式計算 20% 之鹽酸 500 克之費用.但每 450 克之價,食鹽為 35 錢,硫酸鈉為 26 錢,硫酸為 17 錢.

【考法】製鹽酸時之方程式是

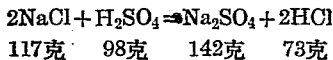


用此方程式，先將製20%之500克鹽酸之原料，即食鹽與硫酸之量及副產物硫酸鈉之量計算，然後由原料價減去副產物價，即得所要之費用。

【解】20%之500克鹽酸中之氯化氫之量為

$$500 \times \frac{20}{100} = 100 \text{ 克}.$$

又由



而知製73克之氯化氫之原料，食鹽為117克，硫酸為98克，而副產物硫酸鈉為142克。故設得100克之氯化氫時之食鹽，硫酸，硫酸鈉，各為 x 克， y 克， z 克，則

$$117:x=73:100 \quad \therefore x = \frac{117 \times 100}{73} \text{ 克}.$$

$$98:y=73:100 \quad \therefore y = \frac{98 \times 100}{73} \text{ 克}.$$

$$142:z=73:100 \quad \therefore z = \frac{142 \times 100}{73} \text{ 克}.$$

$$\text{故食鹽之價} = \frac{117}{73} \times 100 \times \frac{35}{450} = 12.5 \text{ 錢}.$$

$$\text{硫酸之價} = \frac{98}{73} \times 100 \times \frac{17}{450} = 5.1 \text{ 錢}.$$

$$\text{硫酸鈉之價} = \frac{142}{73} \times 100 \times \frac{26}{450} = 11.3 \text{ 錢}.$$

$$\therefore \text{鹽酸製造費} = 12.5 + 5.1 - 11.3 = 6.3 \text{ 錢} \dots \dots \text{答}.$$

練習1. 製氫1尅，問需食鹽及二氧化錳各若干尅？

【考法】與問題1同理，且更簡單。其方程式為



答食鹽1.65尅，二氧化錳1.23尅。

練習 2. 將硫黃 1 尅於標準狀態完全燃燒, 問需空氣若干升?
但空氣之組成氮爲 4 氧爲 1 之體積.

【考法】先用 $S+O_2=SO_2$ 求將 1 尅硫黃完全燃燒之氧體積, 然後
計算含此氧量之空氣體積. 答 3500 升.

依照以上練習, 若知方程式, 則其應用問題計算殊爲簡單. 下編
所討論之問題, 卽爲諸君認爲最困難之化學方程式之推定.

第二編 化學方程式之推定

第一章 反應之基礎

第二編及本章之要項

第一編主要敘述化學反應之形式，換言之即以方程式表示反應之事實為既知之物，而研究反應物質等之實驗式分子式之作法，方程式之意義及其形式之作法者，故其不外將化學變化寫成方程式之形狀而已。至其變化因何而發生，就反應原理甚少涉及，是以化學方程式依然為未解之謎。

化學若由反應形式而研究其內容，則殊較易，是以本編所述，悉由於此。但研究反應原理，亟需若干預備智識，實為要圖。本編第一章敘述各項，於以後各章更有詳述，蓋第二編之各章皆有相連之關係也。

1. 化學變化之種類。

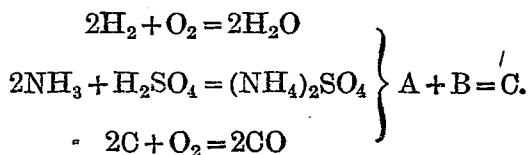
化學變化雖屬甚繁，但若由其反應形式而分類，則有化合、分解及複分解三種。又若由其反應之方

向分類之，則有不可逆反應及可逆反應二種。前者與後者分類法雖異，而其反應則一。若以研究反應內容而論，寧以後者較優。例如菓子分類雖有種種，但以色澤味道區別，而我以用後者分類較為妥當。依反應方向分類者，以後另有詳述，但依形式分類者，則於本節略為說明。

(1) 化合。

如 $A+B=C$ 二種以上之物質起化學的結合，而其新性質全與原性質不同，此種化學變化稱曰化合。

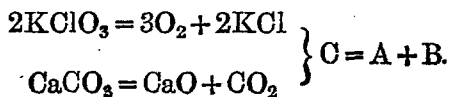
例如氫與氧化合成水，氮與硫酸化合成硫酸銨，碳與氧化合成一氧化碳，倘以方程式表示，則變成 $A+B=C$ 之形式。



(2) 分解。

如 $C=A+B$ 之一種物質，經分解後與原性質相異之新物質者，此種化學變化稱曰分解。

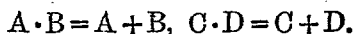
例如氯酸鉀碳酸鈣等加熱之化學變化。



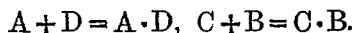
(3) 複分解

如 $A \cdot B + C \cdot D = A \cdot D + C \cdot B$ 同時起化合與分解之化學變化稱之曰複分解

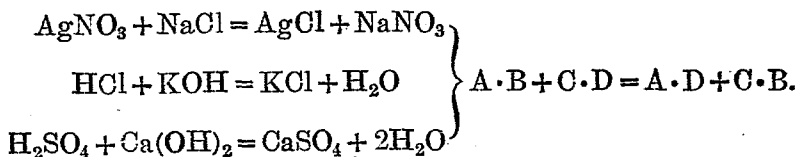
將以上形式之反應,先行分解,



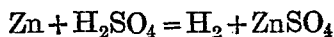
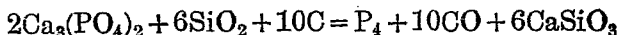
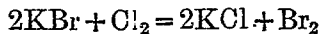
然後將其化合,



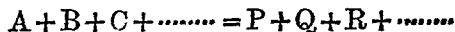
例如:



【注意】(i) 以上所舉之例幾可代表一切,但其他不合此等之形式者,亦所在多有. 例如,



此等爲便利區別起見,悉列入化合之一項. 故化合之形式一般可寫爲,



(ii) 如 $3\text{O}_2 = 2\text{O}_3$, 無定形碳素→金剛石, 黃磷→紅磷

之一類物質有同一之組成,而性質竟相互異.但考其分子內之原子結合狀態經已變化,致與前述三式一無所合.此種僅無機化學之同素體(由同一元素所成之物質,但其性質與前迥異)具此變化.

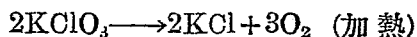
2. 不可逆反應,可逆反應.

化學變化依進行之方向而分類者,可分兩種.

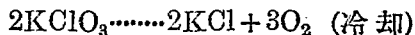
(1) 不可逆反應.

化學變化只有一方向可進行者,稱之曰不可逆反應.

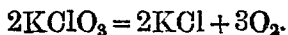
例如氯酸鉀加熱,發生氧,即



試將氯化鉀與氧混合冷卻,試驗是否可起逆反應作用.但結果適與豫期相反,而不能成爲氯酸鉀.即

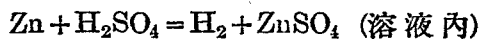


故 KClO_3 加熱時之反應,僅在一方向進行,而不起可逆反應者,吾人稱之曰不可逆反應.通常以等號連結其間,即



其他如



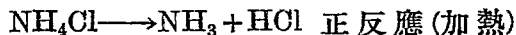


等反應,可作不可逆反應解釋.

(2) 可逆反應.

化學變化,在正逆之方向皆可進行者,稱之曰可逆反應.

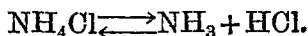
例如氯化銨加熱,分解為氯化氫及氨,此反應稱曰正反應.



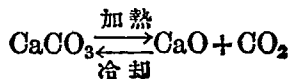
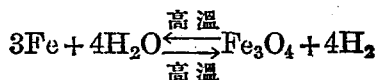
次將所得之 NH_3 與 HCl 混合冷卻,又得 NH_4Cl . 此反應稱曰逆反應.

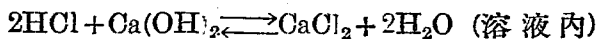


當進行反應時,似此有正反應及逆反應發生者,總稱之曰可逆反應.其方程式可書為,



若此式寫為 $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$ 時,則 NH_3 , HCl 之一或二者均可被取而逃却.換言之,即示其為不可逆反應者.此外尚有二三之例,茲列舉如次,





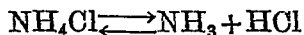
【注意】(i) 可逆反應非常之多,溶液內之反應悉屬此類.吾人可將可逆反應變為不可逆反應,而作為製造某種目的之物質之用.

(ii) $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ 之可逆反應,其理詳述於後.

3. 化學平衡.

當正逆反應之速度相等時,其反應不見進行於任何方向.此狀態稱曰化學平衡.

例如將氯化銨密閉於一定容器內,加熱.



則其進行於右,冷却則進行於左.故倘調節溫度適宜則正反應與逆反應之速度相等,其內部反應不絕往左右進行,但由表面觀之,則其化學變化似屬停止.此種狀態稱曰化學平衡.

此處讀者應加注意者: 化學平衡是正逆反應速度相等之狀態,而不是化學變化停止之狀態.

化學平衡之比喻

因為化學平衡之觀念確定,吾人即可引比喻將其說明.今設有水筒一,入以適當之水,密塞其筒口若在其下加熱,則水因溫度之增高,而達至最大壓力之點

而蒸發。此爲正反應。此時溫度一定，更繼續熱之，而水蒸氣因已達至最大壓力之故，其蒸發似屬停止，實則水蒸氣仍繼續不斷蒸發也。不過在反對方面另有一部之蒸氣液化爲水耳。蒸發與液化之比率既是相等，故驟觀多認爲蒸發停止，實則此時氣化與液化之速度相等，正達至平衡狀態也。

更舉引他例。譬如有一人，一日儲蓄一圓，一日支出一圓，此人財產正達於平衡狀態。何則，蓋其收入（正反應）與支出（逆反應）之速度每日得一圓失一圓適相等也。財產是零，而收入與支出不是零，誠大趣事。

【注意】若將一切可逆反應放置其間，即達至平衡狀態。故表示化學平衡之符號可以 \rightleftharpoons 示之。

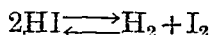
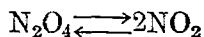
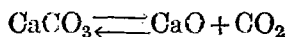
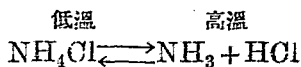
4. 熱解離

可逆之分解，稱曰解離。解離因熱而發生者，稱曰熱解離。

氯酸鉀加熱，即被分解，但將其分解所得之物冷卻，則不能生成氯酸鉀。

即此化合物雖可以分解，但因其反應不起可逆，故非爲解離。

其次，解離因熱而發生者，稱曰熱解離。其例如次，



【注意】昇華與熱解離之區別。

將硫黃加熱，可變為硫黃蒸氣，但將其冷卻又復可使變為固體形之硫黃。此種固體因熱而變為蒸氣，因冷蒸氣復成固體，此現象稱曰昇華。即當昇華時，固體變為氣體，不起分解；但解離則反是。

5. 電離。

解離有兩種，一為熱解離，一為電氣解離或電離。熱解離因熱而起作用，電離因電氣而發生，此其異點。但欲說明電離，對於次述各點，首先須加理解。

A. 溶液之冰點降下與沸點升高。

水在 1 氣壓時，其沸點為 100°C，冰點為 0°C。但當溶解他物質於其中，則其沸點上昇及其冰點降下。關於此時溫度之上昇與降下，則有如次之定律

(1) 溶解同一物質於一定量之同一溶媒內，其冰點降下與沸點上昇，與其溶質之重量成比例。

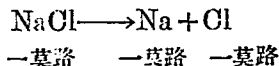
(2) 溶解異種物質之同一莫路 (mol) 數於一定量之同一溶媒內,其冰點降下與沸點上昇皆有一定,且與物質之種類無涉。

例如溶解蔗糖一莫路於 1000 克水中,其沸點上昇至 100.52°C , 冰點降下至 98.15°C . 即沸點上昇 0.52°C , 冰點降下 1.85°C . 次將蔗糖 2 莫路溶解於同一量之水,則其沸點上昇與冰點降下,適為前者之 2 倍. (定律 1)

次將他種碳素化合物一莫路溶解於 1000 克水中,考查其冰點降下及其沸點上昇,悉與試驗蔗糖時相同. (定律 2)

B. 電離.

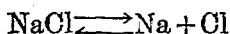
溶解一莫路食鹽 ($\text{NaCl} = 58.5$ 克)於 1000 克水中,測得沸點上昇冰點下降各為 $0.52 \times 2^{\circ}\text{C}$. 與 $1.85 \times 2^{\circ}\text{C}$, 適為實驗蔗糖時之 2 倍. 即如溶解 2 莫路食鹽所得之值,由是一莫路食鹽在溶液內可作下列之分解,



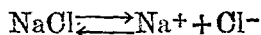
而 Na 與 Cl 皆作呈有一莫路之作用. 但將食鹽水蒸發,則又得原食鹽之結晶.



故食鹽在溶液內是一種解離明矣。即



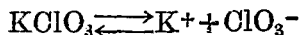
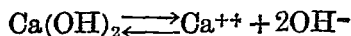
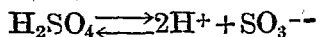
但液中之 Na 與 Cl 各與金屬之鈉及氯素之性質迥異。蓋由研究之結果，知鈉帶有陽電氣，氯帶有陰電氣故也。且此陰陽電氣量是彼此相等。似此帶電之部份，吾人稱之曰離子 (ion)。即食鹽在水溶液內解離為陰陽二離子，其表示式可寫如次，



電離之物質，除如食鹽之鹽外，尚有酸與鹽基二種，此等總稱之曰電解質。如蔗糖之有機化合物不是電解質。於是吾人可述電離之定義如下，

電解質(酸,鹽基,鹽)溶解於水,而帶有陰陽之電氣,即所謂解離為離子者,此現象謂之電離。此學說稱曰電離學說或離子學說。

今舉示電解質之電離式二三如次，



C. 離子之性與價。

離子之陰陽與價，殆與原子及根之陰陽與原子價

相同。即氫離子 H^+ 銨根 NH_4^+ ，及金屬離子屬陽；非金屬及根離子屬陰。

1 價陰陽離子之電氣量是 96540 哥倫 (Coulombs)，而 2 價離子則帶有其倍量之電氣。又電解質當起電離作用時，其陰陽兩電氣量是彼此相等。

【注意】電離能生氫離子之物質者稱曰酸，能生氫氧根離子之物質者，稱曰鹽基。

6. 電離度。

電解質在普通濃度之水溶液中，悉不易起電離作用，故常有不解離之殘留物質。今若將溶液稀薄，則電離當然較易分解，反是更難。故於某濃度之液中，其電離之部分與不電離之部分之間，成立化學平衡狀態。

吾人爲表示電解質在水溶液中電離之比率，而稱之曰電離度。即

$$\text{電離度} = \frac{\text{被電離之電解質之量}}{\text{溶液中電解質之全量}}$$

故若電離度爲 1，即電解質完全電離；電離度 0.8 時，即電解質有 $\frac{8}{10}$ 起電解。關於電離度猶須述及者，尚有下列三款。

(1) 電離度常因電解質之種類而異，一般溶液稀

者其電離度大。

(2) 強酸,強性鹽基,及鹽類之電離度一般甚大,但水之電離度則極小。

(3) 電離度雖受溫度之影響,但無受溶液之濃度之影響之顯著。

7. 電離傾向列.

A. 電離傾向列.

電解質能於水中電離,既如上述,但在水中電離而能發生離子者,不惟電解質而然,即單體之金屬亦具此性.金屬電離,帶有陽電,但其程度之大小,須視各種金屬而異焉.

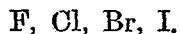
元來金屬是電氣之中性,但入於水中,其一部帶有陽電,出於水中,則金屬自身帶有與其等量之陰電.

陰陽兩電因有互相吸引之性質,故在金屬之陰電氣,能將水中之金屬陽離子吸引而返其本性.故電離之力在某點能與返元之力平衡.此即指明電離有一定之限度,亦即各金屬有一定電離之限度也.今將金屬電離傾向之大者,順列書之如次.

K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Co,

Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

又非金屬元素之電離傾向中，以鹵素 (Halogen family) 之電離傾向列較爲重要。茲舉如下：



B. 電離傾向列之應用。

電離傾向之大小，是表示金屬元素之反應力之大小，一般化學反應之解釋，皆由於此。第二章以後更爲反覆將其說明，譬如電離傾向大之金屬，其氧化較易，亦即其還元力較大。

試就電離傾向列觀之，由 K 至 Al 之金屬加熱，則甚易燃燒，由 Mn 至 Cu 之金屬，則於空中甚易氧化，自 Hg 以下之金屬，其氧化程度殊不容易，而且反次第減少。又吾人考究溶液內之反應，更證明電離傾向甚屬周全。總之，在此能將電離傾向之順序記憶，則善極矣。

C. 電離傾向列之記憶法。

倘能將電離傾向列完全記憶，固屬最善，但此爲無理之死記，讀者亦須竭力爲之。今設電離傾向列中之氫離子之位置爲中心，而分其爲大小二種，以示區別。此種分類，頗爲有用。

電離傾向比氫大者爲 Zn, Fe, Pb, 等，比氫小者爲 Cu, Hg, Ag 等。而 Pt, Au, 二金屬殆可視爲無電離作用。

增減，故溫度與溶解度之關係，可用曲線示之。此曲線稱曰溶解度曲線。

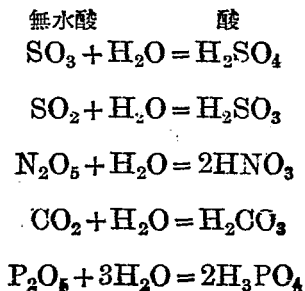
C. 溶解度曲線之用途。

(1) 欲製某溫度之飽和溶液，由溶解度曲線可查出所需溶質之多寡。例如作 30°C 之硝酸鈉飽和溶液，由溶解度曲線而知硝酸鈉 94 克溶解於 100 克之水。

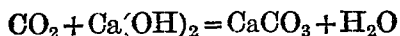
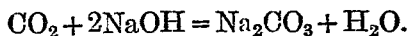
(2) 若考查溶解度曲線，則可知各溶質之溶解度與其溫度之關係是如何。即溫度上昇時，溶解度很顯著發生變化。吾人藉此作用，可將同時溶解二種溶質之溶液使其一方分離。此等於後章再有詳述。

9. 酸性氧化物(無水酸)

如無水硫酸 SO_3 ，無水亞硫酸 SO_2 ，無水硝酸 N_2O_5 ，無水碳酸 CO_2 ，無水磷酸 P_2O_5 等之非金屬氧化物，讀其名稱便知由酸去水而成。反之此等若與水化合，亦可成爲酸類。例如：



此等化合物不僅爲無水酸化學式之外形，且鹽基物質與彼作用，亦能生與酸同樣之中和反應。例如。



由此可知無水酸之性質實與酸相同，故吾人又名之曰酸性氧化物。

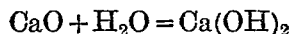
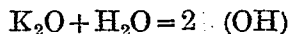
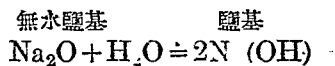
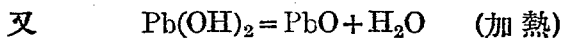
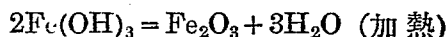
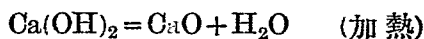
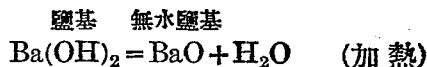
具有非金屬性質之元素之氧化物，有與水化合爲酸及中和鹽基之性質。此等之氧化物，稱曰酸性氧化物。

【注意】關於推定無水酸之化學式，前已論之，讀者可參照第 63 頁例題。若欲推定其化學反應及表明其性質便利計，稱曰酸性氧化物，實屬得宜。

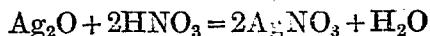
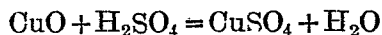
10. 鹽基性氧化物(無水鹽基)。

觀夫鹽基性氧化物之名稱，讀者能知其意義爲如何乎？但吾人苟循此研究，未始不可得其眉目。何則，蓋鹽基有酸之反對性質也。今無水酸既能稱爲非金屬氧化物，然則無水鹽基亦可稱爲金屬氧化物也。此種化合物乃由鹽基去水而成。其實際可述如次，將金屬氫氧化物加熱，去水，即得無水鹽基或鹽基性氧化物之金屬氧化物。反之，金屬氧化物與水作用，可變鹽基

自不待論。



其次，鹽基性氧化物與鹽基相同，亦能使酸類中和者。例如：



於是得鹽基性氧化物定義如次：

具有金屬性質之元素之氧化物，有與水化合為鹽基，或使酸中和之性質，此等氧化物稱曰鹽基性氧化物。

11. 兩氧化物之識別法。

元素之氧化物，如何知其為酸性或鹽基性，此當解釋反應時，頗屬重要。今將其識別法之重要者，分述為

下列各款：

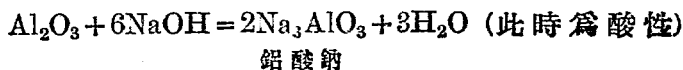
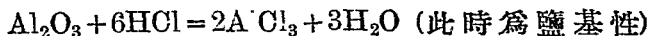
一般非金屬氧化物爲酸性，金屬氧化物爲鹽基性；但實際在各種氧化物中，殊不易辨別其屬於何者，故由實驗證之，頗爲正確。

(1) 氧化物溶解於水，能將藍色試紙變紅而呈酸性反應者稱有酸性，能將紅色試紙變藍而呈鹽基性反應者稱有鹽基性。

(2) 不溶解於水之氧化物，倘能溶解於氫氧化鈉溶液則屬於酸性，倘能溶解於鹽酸，則屬於鹽基性。

(3) 若氧化物能溶解於氫氧化鈉及鹽酸時，因其兼有酸性及鹽基性之兩種性質，故稱製成此種氧化物之元素曰兩性元素。

週期律表中之 Al, Sn, Pb, As, Sb 爲兩性元素，而其氧化物具有酸性及鹽基性之兩種性質。例如氧化鋁 Al_2O_3 可呈下列之反應：



故 Al 爲兩性元素。

金屬非金屬之區別。

區別某元素爲金屬或非金屬,可依此元素之氧化物是鹽基性或是酸性,即氧化物爲鹽基性者是金屬,爲酸性者是非金屬.又如前例,氧化鋁用鹽酸使其中和時,則 Al 爲金屬,用 NaOH 使其中和時,則 Al 爲非金屬.此種分類,對於解釋化學反應殊屬便利.

再者,普通一般之分類,舉述於本編之最後,足資學者之參考.

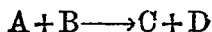
12. 化學反應之速度.

一般化學反應所起之速度,極不相同.譬如置鐵於空氣中,使其氧化需要相當之時間.但燒熱鐵線入於氧素之內,即氧化而變燃燒.

如欲將在化學平衡狀態之化學反應向一方向進行,必須增加其反應之速度.當此反應完成後,始可得吾人欲製之物質.增加化學反應之速度雖有種種,但就吾人今日實驗上所知者,則可分列如下.

A. 增加濃度.

由各化學家之實驗及研究之結果,知溫度一定時之化學反應之速度,與反應諸物質之濃度之相乘積成比例.此稱之曰質量作用法則.今設

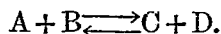


之反應，A 之濃度爲 V_a ，B 之濃度爲 V_b ，其反應之速度爲 V ，則

$$V \propto V_a \cdot V_b.$$

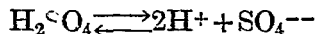
例如 A 物質 1 莫路溶液 (加水於 A 之一莫路而成 1000c.c.) 與 B 物質 1 莫路溶液之反應速度，與莫路數之積 1×1 成比例。故若用 A, B 各爲 2 莫路溶液，則其反應速度爲 2×2 ，適爲前者之 4 倍，由是，其結果得 C 與 D。

由此定律，如



在平衡狀態之化學反應，若使其進行於任何方向，則其一方之濃度必爲減少或增加。

例如溶液愈稀，則其電離度愈大。在



H_2SO_4 與 $2H^+$ ， SO_4^{--} 達至平衡狀態。今若加水使其稀薄，則 H^+ 與 SO_4^{--} 之比率當比前較少，即 H_2SO_4 變爲濃厚。於是平衡破裂，而致電離。此法於第二章以後屢屢有說明者。

【注意】 里查底兒 之原理 (Principle of Le Chatelier).

關於化學平衡狀態之反應究竟移於何方，尙有所

謂里查底兒原理者。此原理乃將質量作用法更加推廣。即於化學平衡之反應系。若變更溫度、壓力及濃度，則其反應起於抵抗之方向。

依此原理，則可說明稀薄溶液是電離度大之事實。倘將達於平衡狀態之溶液稀薄，則其反應起於抵抗之方向，即起於其濃厚之方向，由是其電離益行增大。

B. 昇高溫度

為增加反應速度，往往需加熱之一步工作。吾人由經驗結果，上昇溫度 10°C ，則反應速度約增 2 倍。故於 100°C 之反應速度，當為 0°C 時速度之 2^{10} 倍。

【注意】 加熱之目的。

加熱之目的，除為增加反應速度外，尚有其他之目的。

(1) 為驅出揮發性物質於反應系之外而需加熱者甚多。例如當製造鹽酸硝酸等之揮發性酸時，又即需加熱。

(2) 為供給化學反應之動機而需加熱。

例如氯酸鉀加熱發生氧素，但氯酸鉀分解後，則無加熱之必要。故加熱可作供給反應動機之解釋。

其他尚有各種目的，因不關重要，茲特從略。

C. 媒觸作用.

譬如注油於機械之輪軸,則可使其急速迴轉,但在化學反應中,如有特殊物質之存在,亦能促進其反應之速度,但油不因機械之迴轉而發生變化,即此特殊物質並不因化學變化而有所變更.此物質吾人稱曰觸媒,而其作用則稱曰媒觸作用.例如二氧化錳 MnO_2 爲由氯酸鉀製氧時之觸媒.白金爲使無水亞硫酸與氧化合爲無水硫酸時之觸媒.

【注意】(i) 媒觸作用實爲不可思議之事.簡單敘述皆不能道其底蘊.永海博士於高等教育無機化學之基礎一書,設譬甚趣,讀者不妨參照之.

(ii) 觸媒並不如加熱而增進其反應速度,蓋其爲反應而需觸媒也.例如氮與氧在常溫不能化合,但在高溫用特殊之金屬粉爲觸媒,則可將其化合.故現在不能使其化合之物質,往往一用適當之觸媒,即可完成.因此,觸媒作用對工業化學發展上,誠裨益不淺也.

D. 日光作用.

日光中因含有紫外線或化學線,故某種反應若於日光下試驗,則可促進其反應速度.例如銀之鹵素化

合物因日光而變色,氯與氫照於日光,則化合而爆發
此等皆為日光作用而促進其反應速度之最著者。

E. 其他之方法

除以上所述者外,若反應物質接觸為粉末,則其速度亦能增加。又倘加以機械之打擊,其反應速度亦能促進。譬如火藥即其例也。又個體與個體接觸,使其起反應時,最好先變其為溶液,蓋如此,反應殊較易也。

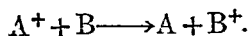
第二章 離子反應

本章之要項

吾人解釋化學反應如何進行之諸要事項，於第一章略已述及。今本章以下之各章，更將各種反應作一有統一的反應原則及方程式之推定而研究之。本章目的在應用電離傾向列而推定方程式，故讀者豫先對於電離傾向列，宜有相當之記憶。

1. 離子之交換

當某元素A之離子存在於溶液內時，若有與彼同種（倘為陽伊洪，則此元素為陽性元素）而且電離傾向較大之他元素B入於此液，則B奪去A之電氣，而使A復歸於元素之分子狀態。此即為離子被交換。倘以式表示，則為



若A為氣體，則被放逐於液外。若為固體，則被析出於液中。

離子交換之比喻。為幫助理解起見，茲舉引一例

說明。今設有一小孩持球於球場內遊玩，同時有一頑皮而有力之小和尚出現於其側，突將其球奪去，而小孩即由球場逃歸家裏。在此例小孩是陽性元素，球是電氣。最初持球之小孩，譬如在離子之狀態。力強頑皮之小和尚因比小孩電離傾向大，致能奪取其電氣。於是吾人可歸納離子交換原則如次：

離子交換之原則

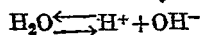
倘將與溶液內之離子同種而比其電離傾向大之單體入於溶液內，則此單體奪取離子之電氣，而變自身為離子，且有使前離子復歸於分子狀態之傾向。

若失去電離之單體為氣體，則被放出於液外，若其為固體或液體，則被析出於液中適當之地點。

問 題

1. 試推定投鈉於水時之化學反應。

【考法】根據離子交換原則，解答當無差錯。最初水中若無陽性離子，則交換無從而生。然水之電離度雖屬極小，但可電離如次：



故水中有陽性氫素存在。

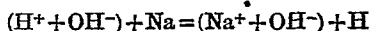
今試比較Na與H之電離傾向孰為大小，則吾人查按電離傾向列，立知Na比H大。若將鈉投入於水，則離子交換即可發生。讀者對此準備既有相當理解，自可說明其反應之內容。苟最初一無所學，

實無法着手解答也。其他反應與此相同者，比比皆是，故著者希望讀者對此予以充分之注意。

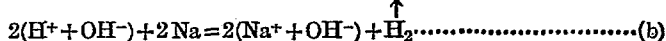
【反應之說明】水雖電離極少，但可如(a)式達於平衡狀態。



倘投比氫電離傾向大之Na於水，則電離極少之H之電氣為其所奪，而其一部分遂變為離子，此時 H^+ 變為 H_2 ，放出於液外。由是(a)式之平衡破裂，水更作 H^+ 而電離。(何則，蓋 H^+ 減少，溶液稀薄，由質量作用法則或里查底兒原理知反應向右方進行。) H^+ 既被Na奪取電氣驅逐於外，而得以 Na^+ 完成。此種Na變為 Na^+ 之作用，繼續於液中進行，直至其反應完結而後止。於是吾人可立離子式如次：



因氫於原子狀態永不存在，故須2倍其全體，



減去方程式兩邊不變化之部分，而留其有離子交換者



又普通化學方程式所表示者，大都為：



【注意】答案之所要求者，依目下之狀態為最後之(1)式。但普通對於(b)與(c)甚少說明。然依著者之意見，最好能將(1)與(b)，(c)完全寫出。

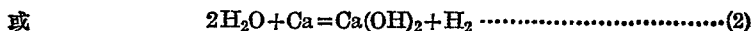
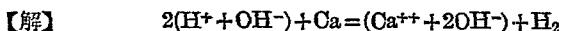
倘不將此兩式反應內容，完全解釋，則對於說明及解釋力方面，殊欠完滿，故讀者幸勿以其繁複而忽之也。

【類題】試推定鉀投水時之方程式。

【考法】鉀比鈉電離傾向更大，故當能與氫離子交換。依同理可作其方程式。

2. 試推定鈣投於水時之方程式。

【考法】Ca 雖比 Na 電離傾向小，但比氫電離傾向大，故能發生多量之氫素。此種推論全與實驗結果互相一致。但 Na 爲一價，Ca 爲二價，係數當有差異，故作方程式時宜加注意。又其內部之反應既如前述，茲姑略之。



【類題】將鋇與鎂各與水作用。試求其方程式。

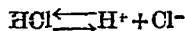
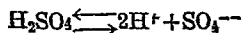
【考法】Sr, Ba 與 Ca 稱爲鹼土金屬 (the 'alkaline earth')。其性質頗屬相類，但其電離傾向皆比氫大，故其反應與 Ca 相同。

【注意】如依上述之推定方法，比氫電離傾向大之金屬投於水內隨時皆可發生氫素。但有時竟有出事實之外者，即在電離傾向列中附近於氫之金屬，離子交換較難。換言之其金屬反應力減少。蓋將其作用於電離度小之水內，因反應速度極遲，幾視無氫發生。故作用於常溫之水，而有氫發生者，僅 K, Na, Ba, Sr, Ca 數種金屬。至其他電離傾向小之金屬，須用酸代水使其發生氫素。

但若加熱金屬，通以水蒸氣，則反應速度可以增加。例如 Al, Mg, Zn, Fe 等與水蒸氣作用是。但此事於後章有述及之。

3. 試推定注稀硫酸或稀鹽酸於 Mg, Al, Zn, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Cu, Ag 等金屬時之化學方程式。

【考法】第一，稀硫酸及稀鹽酸富有電離性質，如：

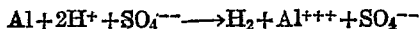


其次除 Cu, Ag 外，其他金屬悉比氫之電離傾向大，故能發生離子交換。

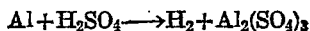
倘其電離傾向次第減少，則金屬反應力亦隨而減少。如 Co, Ni, Sn, Pb 等反應甚慢，殆可視之為無也。

【方程式之作法】

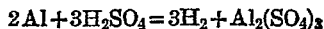
說明內部之反應，既於問題 1 詳述，但今可同理推求其方程式之作法。例如注硫酸於 Al，但 Al 因比氫電離傾向大，故得



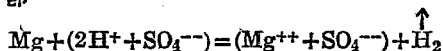
若書以普通方程式，則得



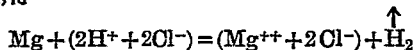
至其係數多少，諸君可由所得之物質 H_2 與 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 直接求之。倘已明瞭左邊之氫放出於液外，製得 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 則 Al 與 SO_4 適當之組合自然明瞭。然後將其兩邊之原子數令其相等，則可換寫之如次：



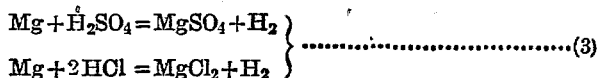
【解】因 Mg 比氫之電離傾向大，故 $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{--}$ 之 2H^+ 變為 H_2 ，Mg 變為 Mg^{++} 。即



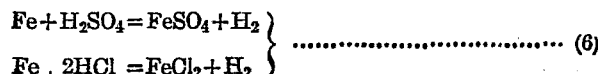
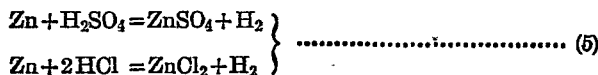
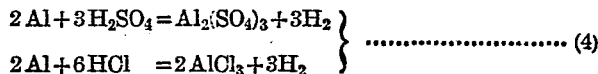
又同理，注鹽酸，得



故



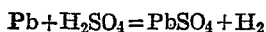
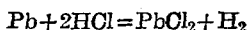
同理，得 Al, Zn, Fe 與 H_2SO_4 或 HCl 之反應，



其次, Co, Sn, Ni, 比氫之電離傾向所大無多, 故其反應速度極為遲慢, 幾無氫之發生。至於 Pb, 則氫完全不能發生。又 Cu, Ag 因比氫之電離傾向小, 致不受硫酸與鹽酸之作用。

【注意】 Co, Ni, Sn 與硫酸鹽酸作用, 可考為反應速度極遲。但 Pb 則完全不受其作用者。

其理由可述如次: 投鉛 (Pb) 於 H_2SO_4 或 HCl 內, 最初所起之反應是:



但所生之 $PbCl_2$ 或 $PbSO_4$, 全包於鉛之周圍, 而防害 Pb 與 H_2SO_4 或 HCl 之接觸。且 $PbCl_2$ 與 $PbSO_4$ 固不溶解於水, 故不能使其除去。於是上述之反應, 當然不能向前再進矣。

由此結果, 可知使一般金屬與水或酸反應而發生氫素, 務須以其反應所生之金屬氫氧化物或金屬鹽溶解於水而不妨害金屬與水或酸之接觸, 為必要之條件。

【類題】 試述用金屬發生氫素之一般方法。

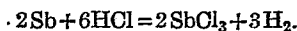
【考法】 在普通教科書只述投鈉於水及注稀鹽酸或稀硫酸於鋅, 使發生氫素。但依以上說明, 吾人由其他金屬亦可作得。此題所考究者, 即歸納其一般之法耳。

【解】 一般用金屬發生氫素, 有:

(1) 電離傾向比氫大之金屬 (K, Na, Ba, Sr, Ca) 作用於水 [參照方程式 (1) (2)].

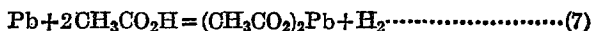
(2) 電離傾向比氫大之金屬 (Co, Ni, Sn, Pb 除外) 作用於稀硫酸或稀鹽酸。參照方程式 (3) (4) (5) (6)].

【注意】 i. 銻 Sb 雖電離傾向比氫小, 但將其與濃鹽酸加熱, 則可發生氫。



此反應於中等程度雖非必要,但欲明瞭其反應之理由,請參讀永海博士所著之“高等教育無機化學之基礎.”

ii. 鉛雖不能與硫酸或鹽酸作用,但可與醋酸作用發生氫素.何則蓋醋酸鉛能溶解於水也.即



【類題】當使發生氫素時,往往須用稀酸,何故?

【考法】此問題為初學化學惘然不易明白者.但諸君為了解該題,請參照[問題3之注意]及質量作用法則.

【解】用稀硫酸及稀鹽酸使發生氫素,其理有二:

(1) 當反應時,若用多含水分之稀硫酸及稀鹽酸,則能使鹽類溶解於水,及金屬與酸易於接觸,繼續起其反應(參照問題3之注意.)

(2) 為增進反應速度而用稀酸.

由質量作用法則,知反應之速度與反應物質之濃度之乘積成比例.蓋酸之電離度,其溶液愈稀薄者,則愈多含 H^+ .而反應在 H^+ 與金屬之間,其離子交換愈易進行.故今欲 H^+ 多則宜用稀酸以增進其反應速度也.

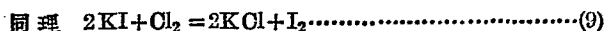
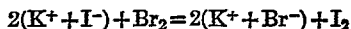
【注意】(i) 發煙之濃硫酸,殆視為不含有水者,故普通其純硫酸量可計為99.9%.但發煙之濃鹽酸,即在純氯化氫最多時,亦僅含氯化氫40%之譜.故若用含有60%水之鹽酸,並非為稀鹽酸.

(ii) 稀硝酸作用於金屬,不能使之生氫.其理因關於硝酸之特別性質,須俟後章述之.

4. 試推定通溴或氯於碘化鉀之溶液時之方程式.

【考法】鹵素之電離傾向為F, Cl, Br, I之順序,而I為其最小,故其離子交換當有可能.

【解】因氯比碘之電離傾向大，故溶液中之 I^- 之陰電氣被 Cl^- 或 Br^- 奪去，而歸回其分子之狀態 I_2 。即

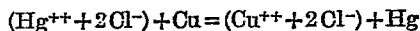


【類題】試推定通氯於溴化鉀溶液時之方程式。

5. 入氯化第二汞溶液於銅器，問能發生何種變化？

【考法】因昇汞水中有 Hg^{++} ，故銅與汞間可作離子交換。

【解】銅比汞電離傾向大，故 Hg^{++} 因 Cu 而變為 Hg ，而析出之 Hg 與銅器化合成為汞膏。若示以離子式，則得

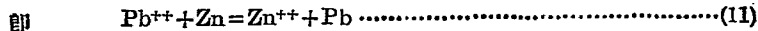
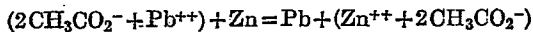


【注意】汞膏(Amalgam)是汞與金屬之合金。

6. 懸鋅片於醋酸鉛溶液內，問可發生何種變化？

【考法】先將鉛與鋅之電離傾向大小查明後，再推定其反應方程式。

【解】因鋅之電離傾向比鉛大，故



由此反應所析出之 Pb ，附着於鋅片成樹枝狀即普通所謂鉛樹是也。

【類題】放置磨光之銅片入於硝酸銀溶液內，問可發生何種變化？

【解】因銀比銅之電離傾向小故可變化如下：



所得之銀附着於銅上。

7. 入鐵片於硫酸銅溶液內問其變化如何?

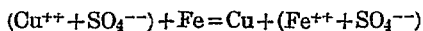
【考法】此題若豫先不知各離子之顏色，則雖知 Cu 與 Fe 之電離傾向，亦無從表示其變化。普通有多數離子是無色，但下列之離子是有色者。

Cu⁺⁺ (藍), Ni⁺⁺ (綠), Co⁺⁺ (桃色), Mn⁺⁺ (淡紅),

Cr⁺⁺ (紫), MnO₄⁻ (赤紫), Cr₂O₇²⁻ (赤褐),

Au⁺⁺⁺ (黃).

【解】因銅之電離傾向比鐵小，故可如下之離子交換：



即 $\text{Cu}^{++} + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{Fe}^{++} \dots\dots\dots(18)$

所得之銅附着於鐵片。又因 Cu⁺⁺ 是藍色及 Fe⁺⁺ 是無色，故溶液由藍而變為白。

【注意】溶液之色，是其中所呈離子之色。

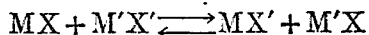
第三章 溶液內之反應

本章之要項

在溶液中所起之化學反應，極其浩繁，故本章僅能將其進行原則研究，而推定其化學方程式耳。

1. 溶液內之反應進行之原則。

溶液內之反應一般爲可逆之複分解，即倘將二種電解質 MX , $M'X'$ 混合，則起複分解，而生成 MX' , $M'X$ 之新物質。但此等物質彼此達於化學平衡狀態。



倘此時新化合物 MX' 或 $M'X$ 之電離度大，則其反應不起於任何方向，但若兩者之一個之電離度極小，則其不解離之部分變多，於是其溶液之離子減少，而其濃度稀薄。根據里查底兒原理，知反應終須要向右方進行。又兩者有一於水中爲難溶性之沉澱或具揮發性，則彼等由反應系脫出而衝破平衡，而傾向右方。即

以下依此次序,作具體的詳細研究.

溶液內之反應原則

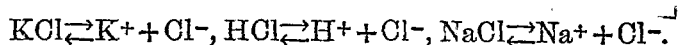
溶液內之反應大都因為可逆的複分解,故若其反應向一方進行,則其生成物務須具有下列之一

個條件:

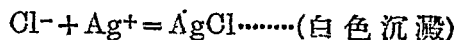
1. 於水為難溶性之沉澱
2. 電離度變小.
3. 變為揮發性.

2. 發生難溶性之沉澱於水時.

離子在溶液中因各有獨立之性質,故皆有如化合物中之原子結合,不受他原子之影響之傾向. 於是兩個特殊之陰陽離子,在水溶液內相遇,必變為電氣中和而成難溶性沉澱. 例如氯化鉀氯化氫及食鹽等各含有氯原子,但氯之性質於此等化合物中全不見表現. 倘將此等溶液如下之電離,



則 Cl^- 離子全然不受與彼共存之 K^+ , H^+ , Na^+ 等之影響. 今加硝酸銀溶液於此等溶液, 則 Cl^- 與 Ag^+ 結合而生氯化銀之白色沉澱.



此反應即使 Cl^- 與 Ag^+ 在任何之物質溶液中, 亦有發

生者，蓋彼可視為 Cl^- 與 Ag^+ 之特性。此種反應頗有相當之多，但其主要者則可述如次：

水中難溶性之沈澱

- | | |
|---|---|
| 1. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$. (白), | 2. $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$. (淡黃). |
| 3. $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}$. (黃). | 4. $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{--} = \text{Ag}_2\text{S}$. (黑). |
| 5. $\text{Cu}^{++} + \text{S}^{--} = \text{CuS}$. (黑). | 6. $\text{Hg}^{++} + \text{S}^{--} = \text{HgS}$. (黑). |
| 7. $\text{Pb}^{++} + \text{S}^{--} = \text{PbS}$. (黑). | 8. $2\text{As}^{+++} + 3\text{S}^{--} = \text{As}_2\text{S}_3$. (黃). |
| 9. $2\text{Sb}^{+++} + 3\text{S}^{--} = \text{Sb}_2\text{S}_3$. (橙). | 10. $\text{Zn}^{++} + \text{S}^{--} = \text{ZnS}$. (白). |
| 11. $\text{Fe}^{++} + \text{S}^{--} = \text{FeS}$. (黑). | 12. $\text{Ba}^{++} + \text{SO}_4^{--} = \text{BaSO}_4$. (白). |
| 13. $\text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--} = \text{CaCO}_3$. (白). | |

但 10, 11 僅於鹼性溶液有沈澱。

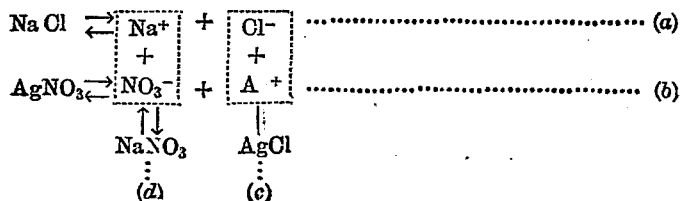
問 題

1. 試推定加硝酸銀溶液於食鹽水時之反應。

【考法】先由溶液內使其反應進行，然後將其兩種反應合併，加以思考，存在於混合液中。雖有 Na^+ , Cl^- , Ag^+ , NO_3^- 各離子，但其中 Ag^+ 與 Cl^- 固有結合為沈澱之特性，故其反應進行愈見加多。

【反應之說明】

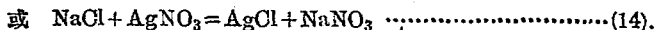
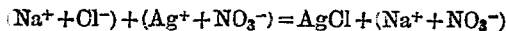
NaCl 與 AgNO_3 如 (a) (b) 式達於平衡狀態。



今設將其混合，則 Cl^- 與 Ag^+ 如 (c) 式變為難溶性之沈澱 AgCl ，而脫離於反應之外。但從 (a) (b) 二式觀之，則知 Ag^+ 與 Cl^- 減少而平

衡破裂，然由里查底兒原理推測，則又知 NaCl 與 AgNO_3 更加解離，而平衡又得之恢復。此時因有新之 Ag^+ 與 Cl^- 遊離，故 (c) 之反應得再成立。如此 AgCl 一再完成，直至溶液中無 Ag^+ 與 Cl^- 而後止。電離度大之 NaNO_3 之離子， Na^+ ， NO_3^- 雖占有大部分，但因此等離子在 NaNO_3 電離度之上，則不能電離，故 (d) 式之平衡狀態所以保持原舊者，即由此故。

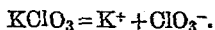
若用離子式表示一方程式，則



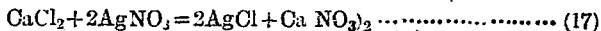
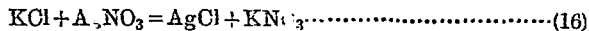
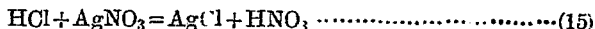
【類題】試推定加硝酸銀溶液於下列各物質時之方程式。

- (1) 鹽酸。 (2) 氯化鉀。 (3) 氯化鈣。 (4) 氯酸鉀。

【考法】凡化合物含有氯素者，於溶液內皆可生 Cl^- 。然則 AgCl 之沈澱當可據此反應而成。但若將電離式一一寫出，則最後之氯酸鉀不能生 Cl^- 之理，即易明瞭，即



【解】除氯酸鉀外，其他化合物，均可在溶液中生 Cl^- 。此 Cl^- 離子與硝酸銀中之 Ag^+ 結合成不溶之白色沈澱 AgCl ，即



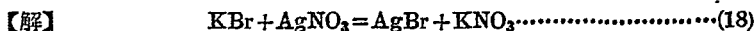
【注意】鹽酸之鑑別。

由 (15) 式之反應可鑑別鹽酸。即酸在硝酸銀溶液能生白色氯化銀之沈澱者謂之鹽酸。

2. 加硝酸銀溶液於溴化鉀或碘化鉀之溶液，試推求其化學方程式。

【考法】先注意 $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$ ， $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}$ ，

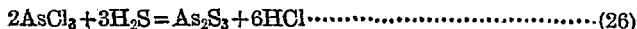
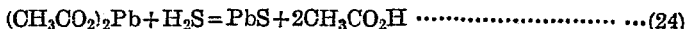
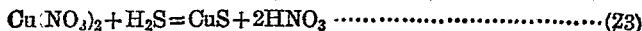
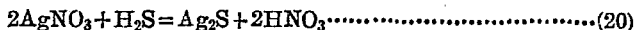
所生之不溶沈澱，然後作下列之方程式。



3. 試推定通硫化氫氣體於硝酸銀,氯化第二汞,硫酸銅,醋酸鉛,氯化銻,氯化砷等各溶液時之方程式.

【考法】 將硫化氫氣體 H_2S 通過於水,則成爲硫化氫之弱酸(或稱曰硫化氫水)而如 $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--}$ 之電離.故 S^{--} 若遇見金屬離子,則反應變爲不溶性化合物之沈澱.因溶液內之反應爲複分解,故若知反應生成物之一變爲金屬硫化物,則其他之一生成物必爲殘餘之二離子結合甚明.

【解】 通硫化氫入鹽之溶液,則成爲硫化氫酸.因此時生有 S^{--} 故與各金屬結合而成爲沈澱.即



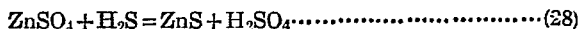
【注意】 自(20)至(26)各式中除其中有硫化金屬外,尙有所謂一種酸者.此種硫化金屬即於酸內.亦不能溶解.故其反應當然無法進行.

4. 通硫化氫於硫酸鐵或硫酸鋅之溶液內.問此時之化學方程式是如何?

【考法】 H_2S 做照問題3可電離爲 $2H^+$ 與 S^{--} ,此種離子 S^{--} 與 Fe^{++} 或 Zn^{++} 結合爲 FeS , ZnS .但此時 FeS , ZnS 因能溶解於硫酸,而起逆

反應，再成爲 H_2S ，故現在爲免硫化物溶解於硫酸起見，豫先務須加氨 NH_3 水於此溶液，使其變爲鹼性。

【解】 先將硫酸鐵，硫酸鋅之溶液各加氨水使成鹼性後，再通入硫化氫，即可生硫化鐵硫化鋅之沈澱，其方程式是：



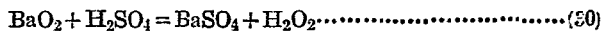
【注意】 (i) 除 Fe, Zn 外，即 Mn, Ni, Co 等不在鹼性溶液內，亦不能發生硫化物沈澱。

(ii) 若用硫化銨 $(NH_4)_2S$ 溶液替代硫化氫，則豫先不使溶液變爲鹼性亦能發生沈澱。

(iii) 硫化氫由鹽類溶液可使硫化金屬沈澱，此種性質能鑑識金屬故極居重要。定性分析常用以調查物質之成分，其用途殆基於此。

5. 加硫酸於氯化鋇或過氧化鋇之溶液，問此時之反應是如何？

【考法】 因 $Ba^{++} + SO_4^{--} = BaSO_4$ 能生白色沈澱，故反應得以進行。



【注意】 (i) 硫酸之鑑識。

加氯化鋇於酸能生白色沈澱者，謂之硫酸至鑑別硫酸鹽亦可用同此方法。

(ii) 式 (30) 之反應乃表示過氧化氫之製法者。

【類題】 試作加氯化鋇於硫酸銅之溶液時之方程式。

【考法】 $CuSO_4$ 之 SO_4^{--} 與 $BaCl_2$ 之 Ba^{++} 能作 $BaSO_4$ 之沈澱。

6. 分別注鹽酸硫酸硝酸於各試管，試述此等鑑別之方法。

【考法】 硝酸之鑑別法，在前雖未述及，但能將硫酸鹽酸識別，其餘者當可斷定其為硝酸也。

【解】 取三試管各盛各酸少許，然後加幾滴硝酸銀溶液於管中，則見其生有白色沈澱者，證明其為鹽酸，次再加幾滴氯化銀溶液於另盛他酸之試管，則見生有白色沈澱者，證明其為硫酸。即如何種試藥亦不能生沈澱者，證明其為硝酸。

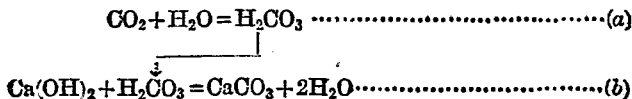
【注意】 在反應諸物質中，吾人已知某一化合物為某種物質，而此種物質則稱曰試藥，或曰指示藥。例如本題之硝酸銀氯化銀因為已知物質，而被應用試驗其他未知之反應物質，此時之硝酸銀與氯化銀則稱曰試藥。

7. 試完成下列之化學方程式。

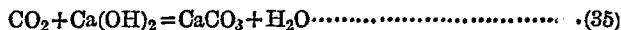
- (a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 =$ (d) $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 =$
 (b) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 =$ (e) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 =$
 (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 =$

【考法】 因 $\text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--} = \text{CaCO}_3$ 能生白色沈澱，故其化學反應可以進行。(e) 雖無 CO_3^{--} ，但因 CO_2 為無水酸，故亦可變為 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ 而生 CO_3^{--} 。

- 【解】 (a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{KNO}_3 \dots\dots\dots(31)$
 (b) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{KOH} \dots\dots\dots(32)$
 (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH} \dots\dots\dots(33)$
 (d) $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \dots\dots\dots(34)$
 (e) CO_2 先與水化合。



將 (a) (b) 之兩邊相加,再減去其相同之部分即得



【注意】 (i) (34) 式爲在實驗室時用以製碳酸鈣者。

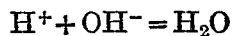
(ii) (35) 式用以鑑別無水碳酸,此時之 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是無水碳酸之試藥。

3 發生電離度小之物質時.

酸與鹽基成中和,及加水分解需中和以解釋,此皆爲諸君所宜知者,至關於加水分解,因有數點留於後章說明,故此處所論及者,僅就中和言之而已。(參照第151頁)

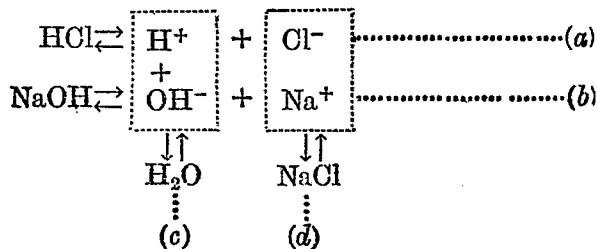
【例】 試說明以氫氧化鈉中和鹽酸之反應。

【考法】 HCl 與 NaOH 電離,發生 H^+ 及 OH^- . 但水因電離度極小,故大部分皆變爲如下之反應:

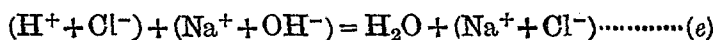


是以其化學平衡破裂,其反應得以進行。

【反應之說明】 HCl 與 NaOH 在溶液內如 (a) (b) 式作多量之電離,而互相平衡。



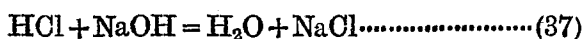
今將HCl與NaOH相當量混合,但因水之電離度極小,而致 H^+ 與 OH^- 變為 H_2O 如(c)式之反應進行.於是(a)(b)之平衡破裂,而HCl, NaOH更加解離.但解離所生之 H^+ 及 OH^- ,又成為 H_2O .如此(c), (a), (b)之反應,往復循環,直至溶液內之HCl與NaOH化盡而後止.電離度大之NaCl,電離保持(d)之平衡狀態而 H^+ , OH^- 則幾乎全變為 H_2O .若以離子式表示則得



或僅寫變化之部分,則為



或(e)式以普通之方程式表示,則為



中和之定義

(37)之反應完結後,其溶液既非酸性,復非鹼性,而是水與食鹽之二者.此現象稱為酸與鹽基中和.於是吾人得中和定義如次:

中和者,是酸與鹽基成水與鹽之反應,或氫離子與氫氧根離子反應變成電離度小之水之反應也.

問 題

1. 試作以氫氧化鈉中和硫酸時之方程式。

【考法】 硫酸有氫2原子，可與氫氧化鈉之Na置換。其反應當須根據 $H^+ + OH^- = H_2O$ 而得完成。

【解】 $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O \dots\dots\dots(38)$

2. 試推定通硫化氫於氨水時之方程式。

【考法】 倘能推測硫化氫為酸性，此題可依普通之中和問題解之。

【解】 因硫化氫能溶解於氨水，而變成硫化氫酸，故其能發生中和反應。即

$2NH_4OH + H_2S = (NH_4)_2S + 2H_2O \dots\dots\dots(39)$

3. 試用中和說明無水碳酸通於石灰水時之反應。

【考法】 無水碳酸 CO_2 因是酸性氧化物，故吾人當可以酸視之。由是可知無水碳酸與石灰水 $Ca(OH)_2$ 中和而成水與碳酸鹽。[參照第131頁問題7之(e)]。

【解】 CO_2 是無水酸，能呈與酸相同之作用，而將 $Ca(OH)_2$ 中和。故

$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O \dots\dots\dots(35)$

【注意】 考究此題時最好以此反應發生

$Ca^{++} + CO_3^{--} = CaCO_3$

之不溶沈澱。其他如上之中和問題，普通皆可照下式推之。

(酸性氧化物) + 鹽基 = (鹽) + (水)

4. 試推定加鹽酸於氧化鋅時之方程式。

【考法】 氧化鋅 ZnO 是金屬氧化物。又是鹽基性氧化物。故加鹽酸當能起中和反應。此種推考完全與實驗之結果一致。

【解】 氧化鋅因是鹽基性氧化物，故可被鹽酸中和，即



【注意】 中和意義之推廣。

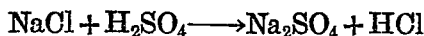
由問題 1, 3, 4 各中和反應，可歸納下述三種：

- (1) (酸) + (鹽基) = (鹽) + (水)
- (2) (酸性氧化物) + (鹽基) = (鹽) + (水)
- (3) (鹽基性氧化物) + (酸) = (鹽) + (水)

4. 發生揮發性物質時。

【例】 試推定注濃硫酸於食鹽加熱時之反應。

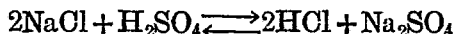
【考法】 因溶液內之反應是複分解，故彼可如下列之變化：



試檢驗生成物 Na_2SO_4 , HCl ，皆為不沉澱，且又為電離度有相當之大者，故此反應實不能進行。但讀問題載有加熱二字，即知此反應須驅逐揮發性之 HCl 逃逸於反應之外甚明。

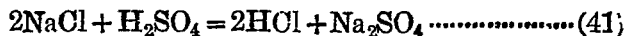
【反應之說明】

因反應是複分解，又是可逆，故可書如次，



今若將其加熱，則 HCl 因有揮發性而被驅逐，因此其平衡遂破。又依里查底兒原理，知反應向右進行而完

結,故



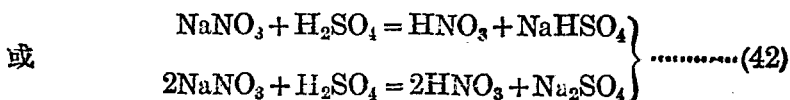
【注意】 i (41)式是表示製氯化氫之方法,但此反應若以稀硫酸代濃硫酸,則結果不好 蓋氯化氫原為極易溶解於水之氣體,若用稀硫酸,則HCl溶解於其中之水,而使反應發生遲慢,故普通作此實驗,以含水量少之濃硫酸為最宜.

ii 濃硝酸雖不含有水,但是否可用代替濃硫酸? 此種疑問,吾人可作如下之研究. 蓋濃硝酸含水之分量縱然是少,但因其有揮發性,致加熱後即已蒸發. 且因後述之理由,硝酸之氧化力甚強,譬如HCl正當發生,即受硝酸之作用,而致停止蒸發.

【類題】 今設已知硝酸有揮發性,試推定注濃硫酸於智利硝石加熱時之方程式.

【考法】 考法完全與前一一樣,至其不同者,僅製硝酸時不可過熱免致硝酸分解.

【解】 注 H_2SO_4 於 NaNO_3 加熱.



因後式之反應是起於高溫度,故製硝酸時之反應,宜以前式表示較妥.蓋硝酸有分解之性質也.若以後式製硝酸,則須用減壓蒸溜,以防硝酸之分解.

【注意】 反應後能生揮發性物質者甚多,但此等在研究硫酸性質一并述及,茲特從略.

第四章 酸, 鹽基, 鹽

本章之要項

酸, 鹽基, 鹽在前雖略有述及, 但此處特將其定義一一舉出. 至本章目的乃先研究各個之特性俾使易於推定其反應也.

1. 酸, 鹽基, 鹽之定義

A. 酸之定義

1. 物質溶解於水而能生 H^+ 者, 謂之酸.
2. 物質能被金屬置換而有氫者, 謂之酸.

酸之鹽基度.

酸中能被金屬置換之氫數, 稱曰酸之鹽基度. 因氫被換之原子數為 1, 2, 3, ..., 故稱之曰一鹽基酸, 二鹽基酸, 三鹽基酸等. 例如 HCl , HNO_3 等稱為一鹽基酸, H_2SO_4 , H_2S 稱為二鹽基酸, H_3PO_4 , H_3BO_3 為三鹽基酸.

B. 鹽基之定義.

1. 金屬氫氧化物稱曰鹽基. 其能特別溶解於水者, 稱曰鹼. (Alkali). 鹼若電離則可生 OH^- .

2. 能被酸根(與酸中之氧化合之部分)置換之物質稱曰鹽基. 例如於 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 之 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之 2 個氫氧根被硫酸根置換而成爲 CaSO_4 之鹽是.

鹽基之酸度

鹽基所有氫氧根之數, 稱之曰鹽基之酸度. 因其氫氧根數之多少, 而名之曰一酸鹽基, 二酸鹽基... 等.

例如 NaOH , KOH 等稱爲一酸鹽基, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等稱爲二酸鹽基, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 稱爲三酸鹽基.

C. 鹽之定義

酸與鹽基之定義既有二則, 然則由此等中和所成之鹽, 其定義亦宜有二也. 即

1. 物質乃由金屬置換酸中之氫之一部或全部而成者, 謂之鹽.

2. 物質乃由酸根置換鹽基中之氫氧根之一部或全部而成者, 謂之鹽.

D. 鹽之種類

1. 鹽之由於金屬置換酸中之氫全部者, 稱曰中性鹽或正鹽.

例如 NaCl , K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

2. 鹽之由於金屬置換多鹽基酸(二鹽基酸以上之酸)之氫之一部者,稱曰酸性鹽.

例如 NaHSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

3. 鹽之由於酸根置換多酸鹽基(二酸鹽基以上之鹽基)之氫氧根之一部者,稱曰鹽基性鹽.

例如 $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 但此種鹽在中等學校教科書甚少編入.

鹽基性鹽有爲金屬之中性鹽與其氫氧化物結合而成者,例如 $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$, $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ 等是.

【注意】 鹽之名稱於其字首冠有某某性者,並非其性質具有酸性鹽基性中性之謂也.

E. 複鹽與錯鹽

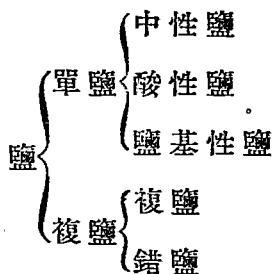
有二種鹽結合所成之鹽,其水溶液僅能電離爲單鹽離子者,此鹽稱曰複鹽.若能電離爲二種離子結合之錯離子者,此鹽稱曰錯鹽.

例如明礬 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{K}_2\text{SO}_4\cdot24\text{H}_2\text{O}$ 在水溶液內,因能電離單鹽 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 與 K_2SO_4 爲 Al^{+++} , SO_4^{--} , K^+ 離子故稱曰複鹽.又金氰化鉀 $\text{KAu}(\text{CN})_4$ 在水溶液內,只能電離爲 K^+ 與 $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ 而不能生 Au^{+++} , CN^- . 換言之即能電離爲 Au^{+++} 與 CN^- 結合之 $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ 錯離子,故此

鹽稱曰錯鹽。

【注意】(i) 關於複鹽與錯鹽可參照74頁。

(ii) 對於複鹽及錯鹽以外之鹽, 稱曰單鹽。如將鹽分類, 可得表如次:



(iii) SO_4^{--} , NO_3^- , ClO_3^- 等不是錯離子。何則, 蓋 N, O 等不能變為離子之故也。

2. 酸與鹽基之強弱

酸因有 H^+ 而呈酸之性質, 鹽基因有 OH^- 而呈鹽基之性質。故定酸與鹽基之強弱當以 H^+ 與 OH^- 之多寡而言殊。但若濃度不同, 其電離度亦因之而異, 是則同一濃度實為比較時所必需者。即

在同一濃度之酸或鹽基之溶液, 其電離度大者強, 其小者弱。

酸與鹽基之強弱在推定化學反應上, 極居重要, 故其主要者, 讀者務須努力記憶。

應記憶之酸與鹽基

強酸 **HCl**, **HNO₃**, **H₂SO₄**, [HBr, HI]

弱酸 HNO, HF, HCN, CH₃CO₂H, H₂SO₃, H₂CO₃
H₂S, H₃PO₄, H₃BO₃

強鹽基 **NaOH**, **KOH**, **Ca(OH)₂**, [Ba(OH)₂]

弱鹽基 NH₄OH, Al(OH)₃, Fe(OH)₃, 其他

倘能記以上字體粗大之強酸與強鹽基,則其他皆可視為弱酸與弱鹽基也。

3. 酸之通有性

酸雖有固體 (H₃PO₄, H₃BO₃) 液體 (H₂SO₄, HNO₃ 等), 氣體 (HCl, H₂S 等), 但其在水溶液內皆具下列之共通性: 即

1. 有酸味 (H⁺ 之味)
2. 呈酸性反應 (將藍色試紙變紅)
3. 能將鹽基及鹽基性氧化物中和而成為鹽與水 (參照 135 頁)
4. 倘將稀酸 (HNO₃ 除外) 作用於比氫之電離傾向大之元素, 則皆可發生氫之氣體. (參照 121 頁)
5. 弱酸鹽被強酸分解, 則弱酸遊離, 但弱酸鹽不能變強酸鹽 (弱酸製法原理)

因自 1 至 4 項均已練習, 故酸之重要性質讀者當

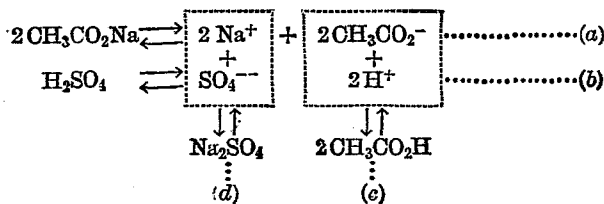
能明瞭。

問題

1. 試推定加硫酸於醋酸鈉時之反應。

【考法】醋酸鈉 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 因是醋酸(弱酸)之鹽,故加強酸可令 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 遊離而成強酸之鹽 Na_2SO_4 。因反應生成物既已明白,則配以適當係數於各化合物之首,而以等號連結其間。至於方程式作法,既有充分之明瞭,然則對於其內部反應,亦宜如下之研究。

【反應之說明】 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 與 H_2SO_4 在溶液內如 (a) (b) 二式達於化學平衡狀態。



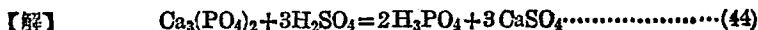
倘混合 (a) (b) 二式,則因 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 為弱酸及電離度小,故 CH_3CO_2^- 與 H^+ 即變為不解離之醋酸,而起 (c) 式之反應。於是 (a) (b) 之平衡破裂,醋酸鈉與硫酸益發電離,而繼續起 (c) 式之反應。

似此於溶液內 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 之不解離部分最多,結果 Na_2SO_4 (d) 之平衡得以保持。倘用普通方程式將其表示,則得



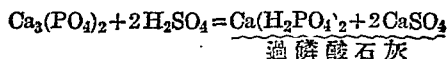
2. 試推定加硫酸於磷酸鈣時之反應。

【考法】因 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 為弱酸之鹽,故其被硫酸分解而使 H_3PO_4 遊離。



【注意】 過磷酸石灰

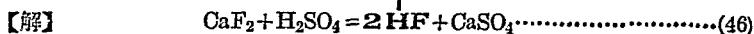
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 雖不溶解於水，但第一磷酸鈣 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 則較能溶解於水。倘製彼時，用硫酸 2 克分子加於磷酸鈣一克分子即得。



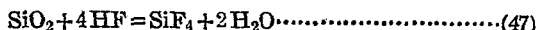
吾人稱此方程式右邊之混合物曰過磷酸石灰，用作肥料。但因 CaSO_4 不溶解於水，故其不能由植物之根吸收，以作肥料。

3. 加濃硫酸於氟化鈣(螢石)之粉末，試推定此時加熱之反應。

【考法】 氟化鈣為弱酸 HF 之鹽，具有揮發性。故其可被 H_2SO_4 分解而成 HF。此時之所以需用濃硫酸者，乃避免 HF 溶解於水之故，至其加熱，乃欲 HF 逃逸於反應之外也。



【注意】 倘作用氟化氫酸於無水矽酸 SiO_2 ，則依下述之反應

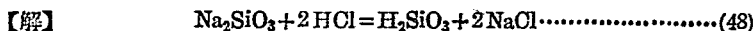


而得溶解之氟化矽。

一般若氟化氫作用於矽酸鹽，則由矽酸鹽而將 SiO_2 分解，然後 SiO_2 依 (47) 式 HF 之反應而變成 SiF_4 而溶解。玻璃之所以被 HF 溶解即依此理。

初學者對 (47) 式之推定，頗覺困難。但普通 HF 中之 H，可將 SiO_2 還元，而變為 Si。至 Si 與 F 是否可直接化合為 SiF_4 ，著者頗難加以斷定。

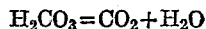
【類題】 今既知矽酸 H_2SiO_3 為弱酸之一，故若加鹽酸於矽酸鈉，試問此時之方程式為何？



【注意】 矽酸為白色膠狀物，難溶於水。今加熱去水，可使其變為 SiO_2 。

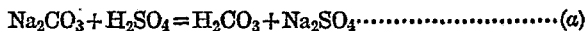
4. 試推定加稀硫酸於碳酸鈉時之反應。

【考法】因 Na_2CO_3 為 H_2CO_3 (弱酸) 之鹽, 故用硫酸則可使 H_2CO_3 遊離。其次, 為讀者所須注意者, 即 H_2CO_3 為極不安定之酸, 可分解為



此事可由拔去汽水瓶活塞, H_2CO_3 分解出 CO_2 氣泡, 得其明證。

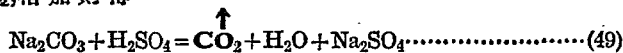
【解】 Na_2CO_3 被 H_2SO_4 分解, 而得 (a) 式之反應。



因 H_2CO_3 為極不安定之酸, 故立即分解成 (b) 式之反應。



將 (a) (b) 之兩邊, 相加則得



【注意】一般碳酸鹽多被稀酸分解, 發生無水碳酸。若加壓力於 CO_2 , 雖有 CO_2 相當量溶解於水, 但在普通壓力之下, CO_2 不能多量溶解, 故無須加濃硫酸及加熱使其放逐之必要。

4. 鹽基之通性

一般鹽基有下列之性質:

1. 鹽基之水溶液有 OH^- , 故呈鹼性反應。(但此通性, 僅限於鹼族方面)

2. 能將酸及酸性氧化物中和。

3. 弱鹽基之鹽能被強鹽基分解, 而遊離為弱鹽基。但弱鹽基之鹽則不能變為強鹽基之鹽。

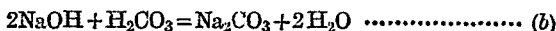
試用此等通性, 推定下各題之方程式。

問 題

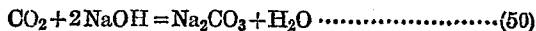
1. 通碳酸氣於氫氧化鈉,氫氧化鉀,氫氧化鈣(俗稱消石灰),氫氧化鋇等溶液內,試推定此時之反應。

【考法】依照鹽基通性2之反應,CO₂與水化合變成碳酸,碳酸能被各鹽基中和。

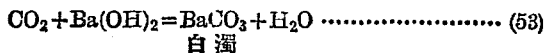
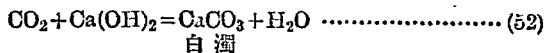
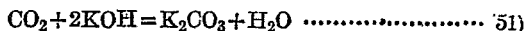
【解】CO₂於(a)式反應,與水化合,變為H₂CO₃,碳酸如(b)式又被NaOH中和,即



(a)(b)相加



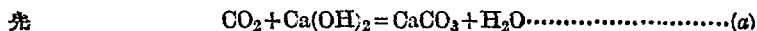
同理



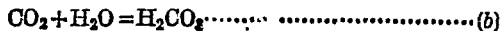
【注意】CO₂之鑑識

欲鑑別CO₂普通依(52)之反應,即得CaCO₃之白色沈澱。又通多量之CO₂於石灰水,則見石灰水漸漸變為透明。

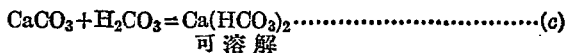
今將石灰水變為透明之理由說明如下:



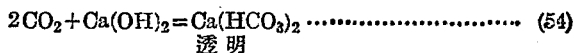
再通多量之CO₂



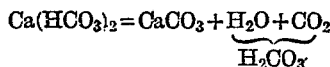
H₂CO₃與CaCO₃化合,



∴ (a) (b) (c) 相加



次將 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 加熱, 又變為白濁顏色. 此可作 (c) 式之逆反應.

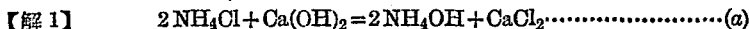


一般倘通無水碳酸於鹼土金屬 (Ba, Sr, Ca) 之氫氧化物則可發生上述之反應.

2. 倘加熱消石灰及氯化銨則有氨發生. 試推定此種反應.

【考法 1】氯化銨 NH_4Cl 為弱鹽基 NH_4OH 之 OH 被酸根 Cl 替換所成之鹽. 故若加強鹽基, 則依鹽基之通性 3, 而令 NH_4OH 遊離.

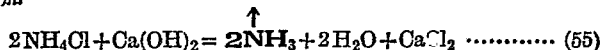
顯示須加熱者, 蓋欲使 NH_4OH 去水成為 NH_3 也.



因若加熱, 則 NH_4OH 分解,

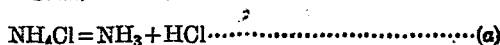


∴ (a) (b) 相加



【考法 2】因 NH_4Cl 起熱解離, 立即可生 NH_3 與 HCl . 但若同時得 NH_3 與 HCl , 於實驗上誠有不便. 故為除去 HCl 起見, 須將發生氣體導入水中, 使 NH_3 , HCl 皆溶解於水. 但結果 NH_3 仍不能取出, 幸得 HCl 屬於酸類, 可用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和以除去之.

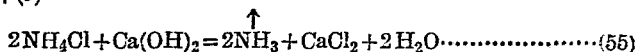
【解 2】 NH_4Cl 被熱, 可如 (a) 式解離.



若將其作用於 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 則得

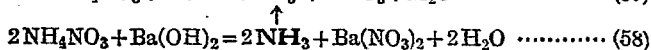
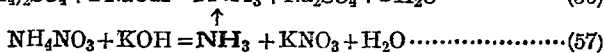
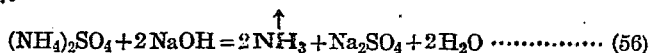


∴ (a) × 2 + (b)



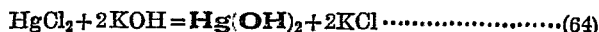
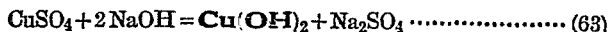
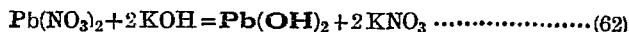
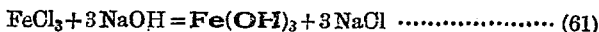
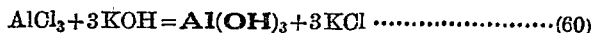
【注意】氨之製法

一般多如(55)式以製氨,但若加強鹽基於銨鹽而熱之,則比較容易製得. 例如:



3. 試推定加 KOH 或 NaOH 之溶液於 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , FeCl_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , HgCl_2 等水溶液時之反應.

【考法】以上之鹽皆為酸根替換弱鹽基之氫氧根而成者,故皆可被 NaOH, KOH 等強鹽基分解,而令其弱鹽基遊離.

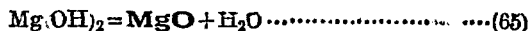


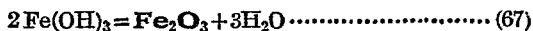
【注意】i. 金屬氫氧化物之製造.

倘如上一般加強鹽基於可溶之金屬鹽之溶液內則可洗滌出金屬氫氧化物.

ii. 金屬氧化物之製造. (參照 108 頁)

加熱金屬氫氧化物,使其去水,即得金屬氧化物. 例如:





.....

等等.

iii. 製造金屬氧化物所應注意者, 爲電離傾向大之 K, Na 等之氫氧化物加熱不易得 K_2O , 及 Na_2O 之一點. 蓋此等鹼金屬之氧化物有寧與水直接化合, 成爲氫氧化物之傾向故也.

5. 鹽之溶解度.

欲斷定溶液與溶液間之反應有否沉澱, 首宜先知鹽類溶解於水之程度如何. 茲爲便利起見, 特將各種鹽類分條述之如下.

1. 金屬氯化物一般皆能溶解於水.

但 AgCl , HgCl , PbCl_2 等溶解較難. 由此推測, 知 AgBr , AgI , HgBr , HgI , PbBr_2 , PbI_2 等亦溶解非易.

2. 硫酸鹽類中難溶解者, 約有下列數種. 例如

CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 等, 是.

其中之 BaSO_4 , 比前二者更難溶解.

3. 硝酸及醋酸之鹽類, 殆能溶解於水.

4. 除強酸及醋酸外其他酸類之鹽皆難溶於水, 但鹼金屬 (K, Na) 之鹽例外.

【例】 Na_2CO_3 , K_2CO_3 雖能溶解於水, 但 CaCO_3 , BaCO_3 ,

SrCO_3 , PbCO_3 等是不易溶解者。

又 Ag_2S , CuS , HgS , PbS , FeS 等不溶解於水, CaF_2 , AgNO_2 等亦難溶解於水。

【注意】 i. 強酸鹽不溶解於水者, 亦不溶解於他種之酸。

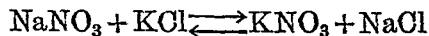
例如 AgCl , PbCl_2 爲強酸 HCl 之鹽, 因其不溶於水, 故亦不溶於 H_2SO_4 , HNO_3 等。

ii. 弱酸鹽能溶於強酸者甚多。(酸之通有性)。但硫化物能溶解於酸者僅有 ZnS , FeS , MnS NiS 等。(參照 129 頁) 硫化物溶解於酸與否, 實爲製硫化氫須知之條件。

iii. 諸君欲考查某化合物溶解於水, 或溶解於酸, 可先參讀此節, 然後實驗。

6. 由 NaNO_3 得 KNO_3 之反應。(參照 106 頁)

欲由智利硝石製造 KNO_3 , 最好以 K 代 Na 。蓋 NaNO_3 較能溶解於水, 同時 K 之化合物 KCl 亦能溶解於水。今將此二者混合, 使於溶液內起複分解,



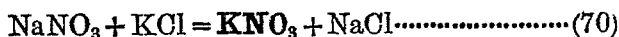
15°C 之溶解度 26 36

100°C 之溶解度 247 39

(參照溶解度曲線)

當溫度升高時, KNO_3 之溶解度, 比 NaCl 之溶解度表極

顯著之增加, 但於 NaCl 方面則增加甚少. 然在低溫度時, NaCl 反比 KNO_3 溶解度大. 吾人利用此溶解度之差, 由其混合溶液而得 KNO_3 . 由是, 若增高溫度將 NaNO_3 與 KCl 混合, 則於溶液中有 KNO_3 較多溶解, 而 NaCl 則因溶解度小而致析出. NaCl 既除去後, 再將 KNO_3 之濃溶液冷卻, 結果 KNO_3 之溶解度減少, 以致其變為結晶而分離. 即



【類題】 試用何法能將明礬與氯化第二汞之混合溶液, 使氯化第二汞分離?

【考法】 查溶解度曲線, 知明礬之溶解度, 比氯化第二汞之溶解度大. 故可同前題方法研究之.

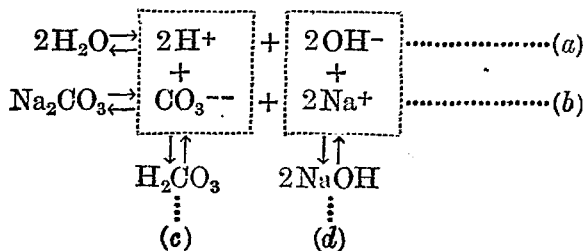
【解】 將混合溶液加熱, 使其蒸發, 而溶液漸變濃厚. 但因明礬之溶解度比氯化第二汞大, 故其溶液變濃, 而氯化第二汞即結晶而被析出.

7. 加水分解

若溶液內有一反應生成物之電離度是小時, 其反應如何完結, 既如上述(參照第 132 頁)茲將鹽與水之反應加以研究.

例如當碳酸鈉溶解於水時, 水如 (a) 式有少許電離.

而 Na_2CO_3 則如 (b) 式電離, 茲將二者混合, 得



H_2CO_3 因電離度小而起 (c) 式之反應, 於是 (a) (b) 之平衡破裂, 而反應得以進行, 結果在溶液內電離之 Na_2CO_3 殆已化盡. 反之, 其電離度大之 NaOH 大部分, 因繼續電離, 而致 OH^- 數目比 H^+ 多, 因此溶液帶有鹼性. 此種現象稱曰加水分解. 茲將上例歸納如次:

1. 加水分解之起因

加水分解乃因水之電離極小及弱酸或弱鹽基之電離度小而起者.

2. 加水分解之定義

鹽與水反應而分解為酸與鹽基者, 稱曰加水分解. 而分解出之酸與鹽基互有強弱時, 則溶液呈其強者之反應.

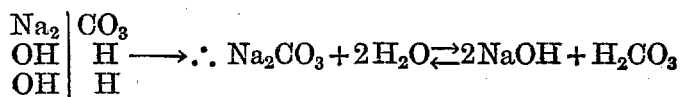
一般加水分解之定義乃鹽與水反應而分解為酸與鹽基. 但諸君若依照下列之定義解釋, 當不至有錯.

強酸與弱鹽基或強鹽基與弱酸所中和之鹽, 若與水起反應作用, 則分解為酸與鹽基. 但前者呈酸性, 後者呈鹽基性. 此種現象稱曰加水分解.

3. 加水分解方程式之作法.

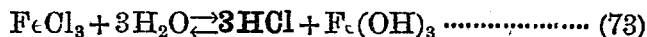
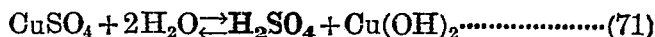
僅欲推定加水分解方程式, 而不一一討論其內部反應, 則依下述解答, 殊屬便利.

一般以鹽為酸與鹽基中和而成者, 故為求出其酸與鹽基起見, 宜將水分為 2 部, 其 OH 部加於鹽之金屬部分, 其 H 部加於非金屬或根之部分. 例如



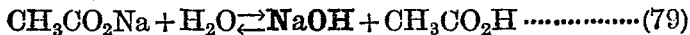
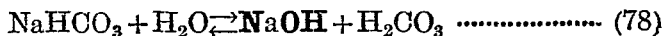
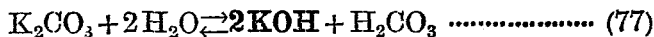
4. 加水分解之例

(1) 呈酸性者



(2) 呈鹽基性者





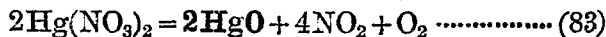
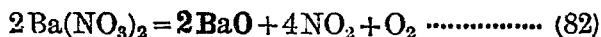
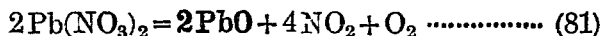
【注意】由(71)至(80)式之鹽,除 NaHCO_3 外,餘悉稱爲正鹽,且其水溶液皆起酸性或鹼性反應.又 NaHCO_3 雖爲酸性鹽,但其呈鹼性反應.於是鹽有正鹽及酸性鹽等之分.但僅就其形式而區別,則明瞭較易.(參照139頁鹽之種類)

8. 硝酸鹽

至此,吾人應用上述種種定義,對說明硝酸鹽甚覺便利.

硝酸鹽之特性

1. 硝酸鹽皆能溶解於水.(參照149頁)
2. 將硝酸鹽加熱可得金屬氧化物.(但鹼金屬之硝酸鹽除外)但其分解却比他鹽容易.例如



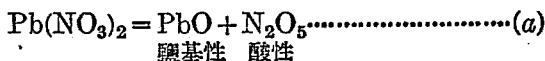
若研究此等反應,普通不可不知氧酸鹽反應之作法.

氧酸鹽之反應

一般關於氧酸 (是指含有氧素之酸, 例如 H_2SO_4 , HNO_3 , H_2CO_3 等) 鹽之反應, 多將其分解為酸性氧化物與鹽基性氧化物.

例如 CaCO_3 分解為鹽基性氧化物 CaO 與酸性氧化物 CO_2 . 由此考法, 試說明以上之一個反應.

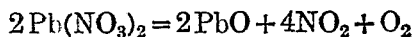
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 因為氧酸鹽, 故加熱可得下列之分解.



若 N_2O_5 加熱, 則極易分解,



(a) (b) 二式相加, 以 2 倍之, 得



【注意】 (81), (82), (83) 為製 NO_2 氣時之反應.

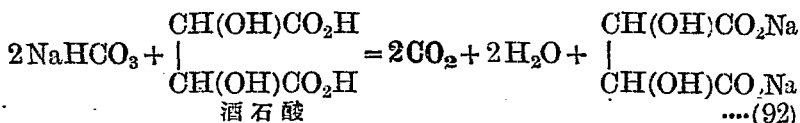
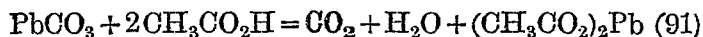
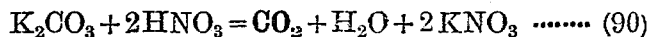
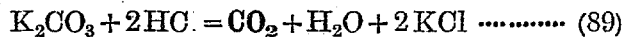
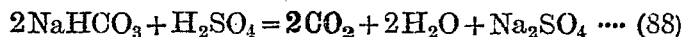
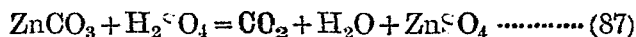
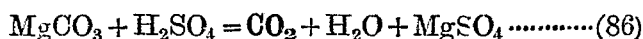
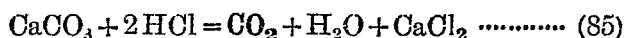
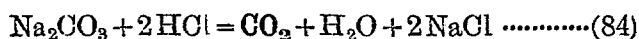
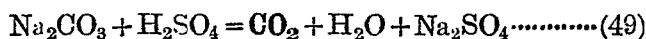
9. 碳酸鹽

碳酸鹽之特性可述如次:

碳酸鹽之特性

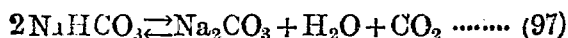
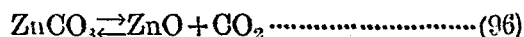
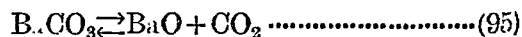
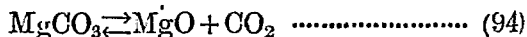
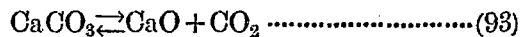
1. 除鹼金屬之碳酸鹽外, 其餘之碳酸鹽於水中頗難溶解.

2. 碳酸鹽可被稀酸分解, 而發生無水碳酸. (參照 145 頁之反應說明). 例如:



【注意】 (88) 式爲消火器內之反應, (92) 式爲製汽水時之反應。

3. 除鹼金屬碳酸鹽外,碳酸鹽能由熱解離分解爲金屬氧化物與無水碳酸.例如:



【注意】. i. 由 (93) 至 (96) 式皆為氧酸鹽. 故其解離後, 可視作分解為酸性氧化物及鹽基性氧化物也.

(97) 式之 2NaHCO_3 , 先解離為 Na_2CO_3 與 H_2CO_3 . 然後 H_2CO_3 再分解為 H_2O 與 CO_2 . 但 Na_2CO_3 是不解離者.

ii. 自 (93) 至 (97) 式之反應, 因皆屬可逆反應, 故若將其所得之 CO_2 取去, 則此等反應即行停止.

iii. $\text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 及 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 之理可述如次. 今假若此二式能解離, 但其所得之 K_2O 或 Na_2O 立即與空中之水分結合, 而成 $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH}$, 2NaOH . 此二種化合物不久又與 CO_2 結合為 K_2CO_3 , Na_2CO_3 矣.

iv. Na_2CO_3 與 K_2CO_3 之特性

二者皆為鹼金屬碳酸鹽, 故其製法及性質等彼此甚屬相類. 但有一為二者所不同者, 即 Na_2CO_3 置於空中, 起風化作用, 失去 $10\text{H}_2\text{O}$ 之結晶水, 而 K_2CO_3 置於空中, 則起潮解作用, 吸收水分.

第五章 硫酸硝酸

本章之要項

硫酸硝酸在化學上用途甚廣，其中尤以硫酸爲最。故讀者研究反應常有關於此等酸者，實不可勝計。但此等酸之性質，常因其濃度及溫度而異。故當解釋其反應時，非首先明瞭其性質不可。本章目的乃依硫酸硝酸之特性而敘述，並推定其反應者。

1. 稀硫酸之特性。

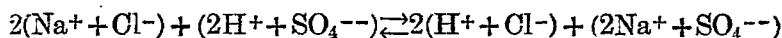
用稀硫酸之目的，乃使增加酸之作用，因此欲得多量而電離度大之 H^+ ，當宜用稀硫酸爲最妙。其特性在前數章雖已述及，但今爲便利起見，特將其歸納如次：

稀硫酸之特性

1. 稀硫酸能被比氫電離傾向大之金屬(Co, Ni, Sn, Pb)除外)分解，而發生氫素。(參照第120頁)。
2. 稀硫酸能由弱酸之鹽類使弱酸遊離。(參照第142頁)。
3. 稀硫酸因有不揮發之性質，故彼與揮發性鹽類加熱，則能使揮發性酸遊離。

【注意】 應用(3)性質，大抵多使用濃硫酸。其理由如次：

例如，食鹽加硫酸製 HCl 之反應，因起於溶液之內，故其為可逆之複分解。即



由此可知，H⁺ 多之方面，反應較好。然不幸因 HCl 能溶解於水，致不能將其收集。今既無法免此障礙，只有用含水量少之濃硫酸代替，然此法又能使反應遲滯，故需加熱以增其速度使 HCl 逃出溶液之外。但硫酸分解並非強熱之功，蓋彼仍為硫酸之酸作用也。

試用(3)之性質解答下列問題。

問 題

1. 試研究製造鹽酸之一般方法。

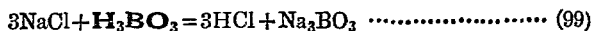
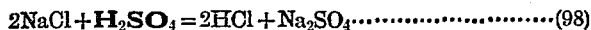
【考法】在解答此題之前，首須明白何謂揮發性酸（沸點低之酸）與不揮發性酸（沸點高之酸）。

不揮發性酸。有硫酸 H₂SO₄ 磷酸 H₃PO₄ 硼酸 H₃BO₃ 之三種。其他酸類無論以一比較此酸，皆較多揮發性。

因 HCl 為揮發性酸，故氯化物為其製造必需之材料，如 KCl, NaCl, CaCl₂, BaCl₂, AlCl₃, …………… 等是。但其反應若在溶液內行之，如 AlCl₃, PbCl₂ 等則較難溶解，其目的不易達到。其次加不揮發性酸使 HCl 遊離，但因 HCl 能溶解於水，故宜用濃酸加熱，俾得 HCl 逃逸於外。此即為一般製鹽酸之法。

【解】加硫酸，磷酸，硼酸等之濃溶液於氯化物而熱之，則發生

氯化氫，例如



等等。

【注意】 用(98)式製造之理由。

在實驗室製鹽酸雖有以上幾種，但工業上製造鹽酸則採用(93)式。

蓋工業上所應注意之事者，即為生產費低廉，食鹽出產豐富，物價低廉，故在氯化物中，當居首位。至不揮發性酸中之物價低廉者，亦以硫酸為最。因此關係，故吾人用(98)式以製HCl也。此種注意，為製造一切物質所首先顧及，不可忽略者。

2. 試推定製造氯化氫之反應。

【考法】 HF為揮發性酸，能溶於水。（但不如HCl，HBr，HI溶解性之大）。故注濃硫酸於氯化物而熱之，則得氯化氫，用磷酸或硼酸製之，其結果亦同。

【解】 氯化物之最易得者，厥為螢石，故加濃硫酸而熱之，即可得揮發之氯化氫也。



【練習】 試推定由KF，NaF，MgF₂，AlF₃等得HF之反應。

3. 試推定製硫化氫時之反應。

【考法】 硫化氫為揮發性之酸，故如前例注稀硫酸於硫化物，即可製之。又鹽酸比硫化氫揮發性小，故亦可用製硫化氫。硫化氫

氣體比鹵素氫化物溶解度甚小，故無須用濃硫酸及加熱之必要。

在此所宜注意者，即為硫化物之大部分不溶於酸，故當選擇溶解物時，參照第149頁，僅見有ZnS, FeS, MnS, NiS幾種。

【解】注稀硫酸或稀鹽酸於ZnS, FeS, MnS, NiS等硫化物，即可發生硫化氫。



【注意】i. 用(103)反應製H₂S時，以克普氏裝置(Kipp generator)最為便利。

ii. 醋酸與硝酸亦為揮發性酸，故可以同樣方法而製之。[參照式(42)(43)]。

2. 濃硫酸之特性.

濃硫酸與稀硫酸不同之性質有二，即氧化作用與吸水作用是。稀硫酸雖與比氫之電離傾向小之金屬無何作用，但若將濃硫酸加熱，則可如 $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{O}$ 之分解，而生氧化力極強之原子狀態之氧素，(此稱之曰發生機元素)。此種發生機元素能與金屬起化合作用。又注濃硫酸於有氧素氫素碳素組成之有機化合物，亦可使其氧與氫之二元素化合成水，而殘留碳素。此時之有機物遂變焦黑。今為便利計，特將其

歸納如次：

濃硫酸之特性

1. 氧化作用——濃硫酸於500°C溫度時，可如下式分解。

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{O}$$
 此發生機之氧O，能呈極強之氧化作用。
2. 吸水作用——濃硫酸能自含有氫氧之化合物中，抽出其氫氧而成爲 $n\text{H}_2\text{O}$

試用此性質以推定方程式。

問 題

1. 試推定投銅片於硫酸內時之反應。

【考法】此題對硫酸之性質，無有明確之規定，故先宜研究在稀硫酸及濃硫酸時各是如何。

【反應之推定】

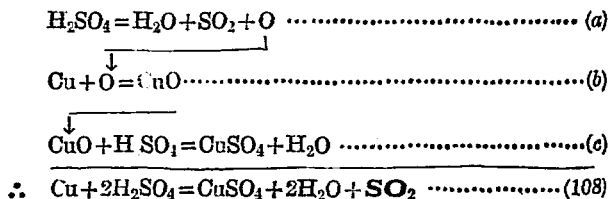
因Cu是金屬元素，故用稀硫酸能否可使氫發生須加研究。今調查Cu與氫之電離傾向，知Cu比較氫小，故不能使氫發生。

次研究銅與濃硫酸之反應，因銅不含有氫氧二元素，故其吸水作用不能發生。

再次，研究其氧化作用，知Cu可被O充分氧化。故此反應加熱濃硫酸時，其氧化作用一定可發生也。

【反應之說明】

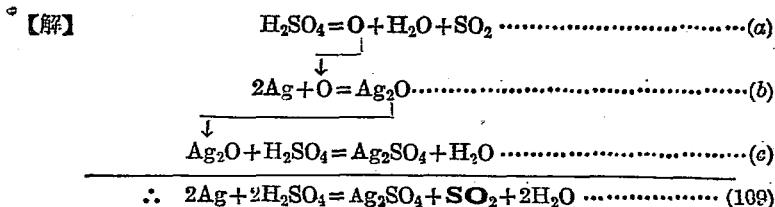
熱濃硫酸可如(a)式分解而生O，Cu與O可如(b)式被氧化而成CuO。



因 CuO 是鹽基性氧化物能再與殘餘之硫酸如 (c) 式反應而成中和故反應是否停止,由此當能判定.今將 (a) (b) (c) 相加後,再減去其兩邊之相同部分,即得(108)式.

2. 試推定硫酸與銀及汞之反應.

【考法】與前題同理, Ag, Hg, 皆比氫之電離傾向小,故用熱濃硫酸即可令其起反應.



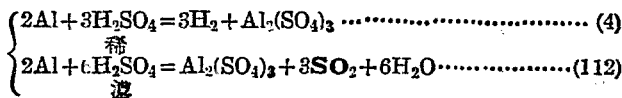
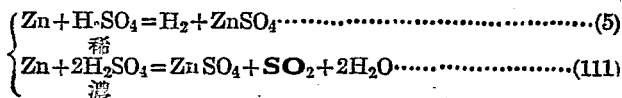
同理

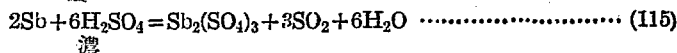
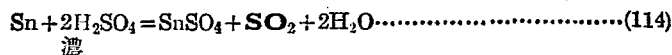
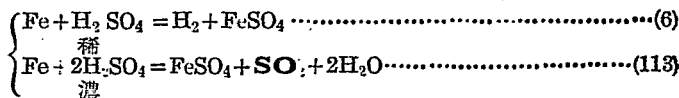


3. 試推定加硫酸於 Zn, Al, Fe, Sn, Sb 等時之反應.

【考法】因各金屬皆比氫之電離傾向大,故用稀硫酸可使氫發生.又濃硫酸能呈氧化作用,固無待言.反應說明與前題頗屬相似,故諸君若加以思索,即能條舉其結果.至方程式之次序數目,可參照前述各章.

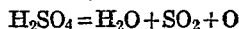
【解】各金屬與稀硫酸及濃硫酸之反應可述如次.





4. 試述用硫酸製無水亞硫酸之方法,

【考法】熱濃硫酸可分解爲



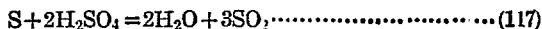
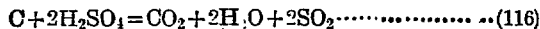
倘由此式將O除去,則得SO₂ 即將熱濃硫酸作用於易氧化之物質則得SO₂. 故此反應並不限於金屬而然也.

無水亞硫酸之製造

1. 金屬與濃硫酸加熱
2. 濃硫酸與易氧化之物質加熱.

【解】(1) 金屬與濃硫酸加熱,則得SO₂. 可參照方程式(108), (109), (110), (111), (112), (113), (114), (115).

(2) 將易氧化之硫黃或碳素與濃硫酸混合而熱之則發生³SO₂, 即



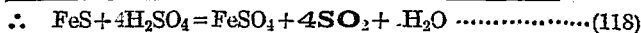
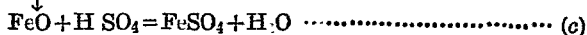
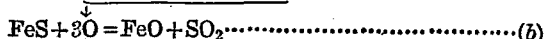
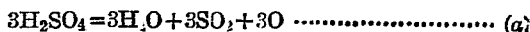
5. 試述加硫酸於硫化第一鐵時之反應

【考法】因FeS爲能溶解於稀硫酸之揮發性酸H₂S之鹽. 故可發生H₂S, 其理既如前述. 其次, FeS 是否能被氧氧化, 亦爲吾人所須討論者. 蓋Fe與S皆爲極易氧化之物質, 故FeS當能受氧化作用甚明. 換言之, 即受熱硫酸之作用也.

【解】 若加稀硫酸於 FeS, 則發生硫化氫。



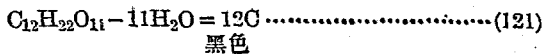
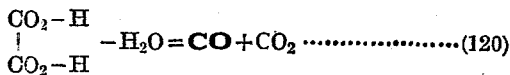
若加濃硫酸於 FeS, 則依下列反應而生 SO₂。



6. 試推定硫酸作用於蟻酸 (HCO₂H), 羧酸 ($\begin{matrix} \text{CO}_2-\text{H} \\ | \\ \text{CO}_2-\text{H} \end{matrix}$), 及砂糖 (C₁₂H₂₂O₁₁) 時之反應。

【考法】 因此等化合物含有氧素, 故或無氧化作用。試讀其分子式, 則知其含有氫氧二元素, 故能發生吸水作用。

【解】 因此等化合物皆含氫氧二素, 故注硫酸, 即有若干水分脫出。即



【注意】 (119), (120) 乃表示一氧化碳製法之反應。但(120)因混有 CO₂, 故先宜通過鹼溶液使吸去二氧化碳。

7. 試述由酒精製以脫(ether)之方法。

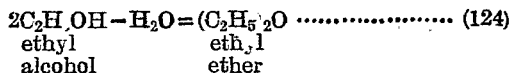
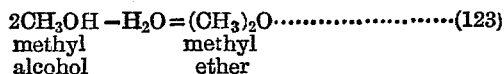
【考法】 酒精一般為 Alkyl 基氫氧化物, 其示性式 C_nH_{2n+1}OH 甚似金屬氫氧化物之形狀。又以脫一般為 Alkyl 基氧化物, 其示性式 C_nH_{2n+1}O 恰如金屬氧化物之形狀。因金屬氫氧化物去水得氧化物, 故酒精去水當可得以脫無疑。濃硫酸因有吸水作用, 故用以去

酒精之水。

【解】 當適當溫度時酒精注以濃硫酸，即發生以脫水即

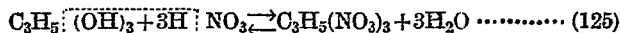


若 $n=1$, $n=2$ 時。



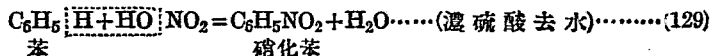
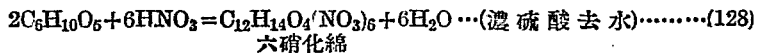
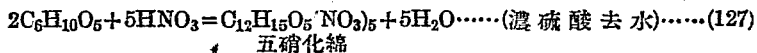
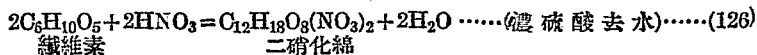
8. 若將硝酸作用於甘油，[glycerin $C_3H_5(OH)_3$] 則生水與硝化甘油 [nitroglycerin $C_3H_5(NO_3)_3$]。但此反應進行不易，則需應用何法以促進之？

【考法】 因甘油為 glycerin 基氫氧化物，故可以鹽基視之。但將其中和，必需硝酸 3 個分子。故



若此反應不能進行，則其生成物必須去其一。今因硝化甘油為油狀之重沈澱，極不易提取，故用濃硫酸吸收其中之水可也。

【注意】 同理，當由纖維素 (cellulose) 製硝化綿 (nitrocellulose)，或由苯 (benzene) 製硝化苯 (nitrobenzene) 時，皆可用濃硫酸去水。

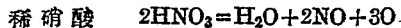


3. 硝酸之特性.

硝酸比硫酸氧化力強大,故其在常溫亦能分解若干發生機之氧素.若入以易氧化之物質,則發生極強之氧化作用.又將其熱至 200°C 時,硝酸益行分解,而發揮其強大之氧化力量.但硝酸對金屬之作用,頗為複雜.蓋彼多以各金屬而異也.此等在中等化學書中,悉為語焉不詳.故諸君欲澈底明瞭起見,請參讀永海博士所著之化學之真髓一書之263頁以下各頁.硝酸之特性可歸納如次:

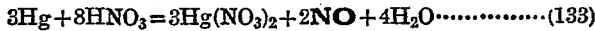
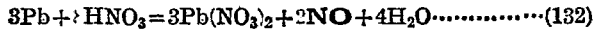
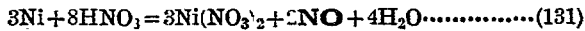
硝酸之特性

稀濃硝酸在常溫有微量之分解,而呈發生機氧之強氧化作用.若將其熱至 200°C 時,其氧化力更加增大.



【注意】 硝酸濃度小時,則發生 NO ,濃度變大時,則混有 NO_2 ,若其為濃硝酸時,則僅有 NO_2 發生.

〔硝酸之鑑別〕 硝酸由發生之 NO 或 NO_2 ,即可鑑定.蓋硝酸加熱(加熱為使其急於分解),則發生無色之 NO ,此氣體一與空氣接觸,即變為赤褐色之 NO_2 也.(濃硝酸加熱,直接能發生 NO_2 氣體.)

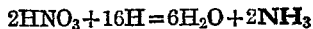
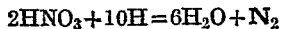
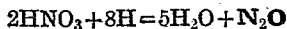
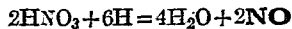
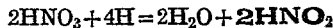
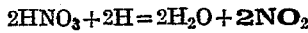


【注意】 i. 製造 NO 氣體.

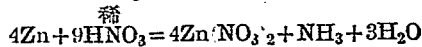
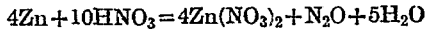
若稀硝酸作用於某種金屬,其方程式皆可如由(131)至(134)各式表示,而發生 NO.

ii. 若將比氫之電離傾向大之金屬投於稀硝酸,則亦不發生氫素.何則,蓋有氫發生,又被殘餘之硝酸氧化而為水.換言之,硝酸被氫還元變為種種物質也.

依還元之程度可成下列多種之物質.



今舉二三例於下,以資參考.

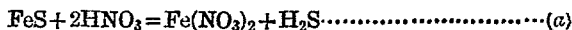


2. 倘加稀硝酸於硫化第一鐵,問能發生硫化氫否?

【考法】 (1) 倘有硫化氫發生,但彼因有被氧化之性質,然則 H₂S 可發生之乎?

(2) FeS 既能被氧作用,然則彼能受稀硝酸作用乎?

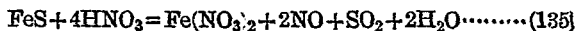
【解1】 設 FS 為 H₂S 弱酸之鹽,故用 HNO₃ 可令 H₂S 發生.



但稀硝酸既如 (b) 式分解, 故 H_2S 又不得不被氧化.



故將 (a) (b) (c) 相加,



∴ 硫化氫不能發生.

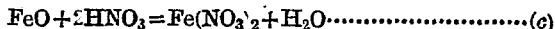
【解 2】 FeS 氧化, 變成 FeO , 與 SO_2 . 故



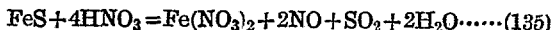
3O 乃由稀硝酸發生者. 即



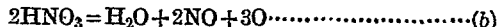
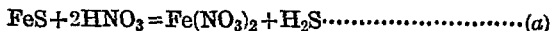
因 FeO 爲鹽基性氧化物, 故能被硝酸中和, 如 (c) 式



(a) (b) (c) 相加,



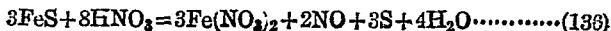
【注意】 i. 若 FeS 之氧化程度少, 則可解答如次. 試依解法 1 說明其反應,



但氫與氧結合比較與硫黃易. 故



∴ (a) $\times 3$ + (b) + (c)



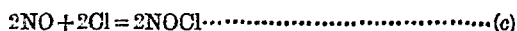
故 H_2S 依然不能發生.

ii. 鹵素與氧之化合力.

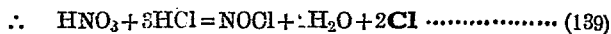
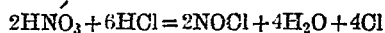
因此，鹽酸被其氧化。



但此時反應仍繼續進行。何則，蓋 NO 與 Cl 極易化合為氯化亞硝基 NOCl (nitrosyl chloride) 也。故



將 (a) (b) (c) 相加。



【注意】 王水 (aqua regia)。

濃硝酸 1 容積與濃鹽酸 3 容積之混合液，如 (139) 式分解，生發生機氣，能將金銀，白金等貴重金屬溶解，此混合液稱曰王水。

哥斯華德氏 (Ostwald) 謂王水溶解貴重金屬，乃發生機氣作用。但依永海博士研究則不然。學者可參讀該氏所著高等教育無機化學之基礎 97 頁以下便知底蘊。

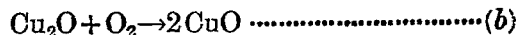
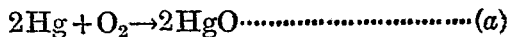
第六章 氧化 還元

本章之要項

本章目的在闡明氧化及還元之意義,並推定其反應而研究之.

1. 氧化還元之意義

氧化及還元之定義(其一)



氧化第一銅 氧化第二銅

如上例元素單體(例如 Hg)或化合物(例如氧化第一銅)與氧化合者,謂之氧化.其次,如(c)式反應,



氧化物被氫作用,失去氧素而變為單體(Cu).似此氧化物失去氧者,稱曰還元.又如(c)例,氫之作用謂之還元,反之,化合物之氫被奪則謂之氧化.例如(d)式



H_2S 因 Cl_2 而失去 H_2 ,故曰氧化; Cl_2 受氫作用,故曰還

元。於是得氧化及還元之定義如次。

一物質與氧化合，或由氫化合物而奪去氫者，謂之氧化。由氧化物奪去氧，或物質與氫化合者，謂之還元。

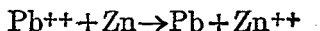
氧化還元之定義(其二)

化合物之陽性部與其陰性部之總原子價數相等，既如前述。但由此考法，試就前例(a)式之汞言之，設單體元素之原子價爲零，然則Hg之原子價當爲0，今彼變爲陽性2價($\therefore \text{Hg}^{++}\text{O}^{--}$)，即陽原子價增加。又如(b)式之銅，由陽性1價($\therefore 2\text{Cu}^{+}\text{O}^{--}$)而變爲陽性2價($\therefore \text{Cu}^{++}\text{O}^{--}$)。又(d)式之硫黃由陰性2價($\therefore 2\text{H}^{+}\text{S}^{--}$)變爲零價(S)，其陰原子價減少。此等現象謂之氧化。

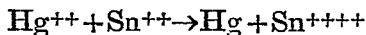
其次，於(c)式之銅由陽性2價($\text{Cu}^{++}\text{O}^{--}$)，減爲零價(Cu)，(d)式之氯由零價(Cl_2)增爲陰性1價($\text{H}^{+}\text{Cl}^{-}$)。此等現象謂之還元。即氧化與還元，因其陰陽原子價之增減，而得其定義如次：

某元素增加陽原子價或減少陰原子價者，稱曰氧化；減少陽原子價或增加陰原子價者，稱曰還元。

依此定義，溶液內離子交換，



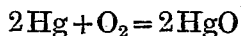
Pb曰還元，Zn曰氧化。又於



Hg 曰還元, Sn 曰氧化. 此種意義甚廣, 故稱之曰廣義之氧化及還元.

【注意】(i) 廣義之氧化與還元之名稱, 其中意義並不稍異. 唯其範圍廣大有不同耳. 換言之, 取定義之標準, 貴在其不相違背也.

(ii) 當反應時, 往往有氧化與還元同時發生者, 其一方若為氧化, 其他方必為還元. 例如



汞為氧化, 氧為還元. 故氧化還元專就一物質而言也.

(iii) 若金屬之電離傾向較大者, 其變為離子當然較易. 換言之, 奪取其他陽離子之電氣力大也. 故電離之傾向亦可表示金屬還元之大小或氧化之難易之順序也.

2. 燃燒

A. 燃燒之定義

一物質於空氣中或氧素中起激烈之氧化者, 即氧化速度增大而致熱光同時發生者, 普通稱曰燃燒. 至於熱光同時發生者, 即入特殊金屬於氯中是. 此種現象, 若依廣義之氧化與還元, 亦可解釋, 何則? 蓋氯單體

與他物質化合成氯化物，而此他物質因氯而增加其陽原子價，此即所謂氧化作用是也。於是吾人得燃燒定義如次：

氧化激烈時稱曰燃燒。

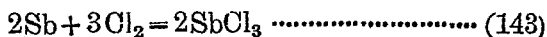
今設磷於氯素中燃燒則



又點燃之氫在氯中繼續燃燒，發生氯化氫氣體。



若投銅或銻等之粉末於氯中，則見其亦起燃燒。



B. 燃燒繼續之條件

若要繼續燃燒務須滿足下列之兩個條件：

- (1) 不絕供給燃燒物質。
- (2) 物質溫度須保持於燃燒點之上。

C. 緩慢之氧化

氧化徐徐發生，而熱光並不同時而起者，謂之緩慢氧化。金屬生銹動物呼吸，木材腐敗，即其例也。

3. 金屬之氧化

電離傾向愈大之金屬，其氧化愈易。

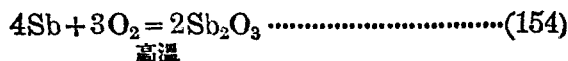
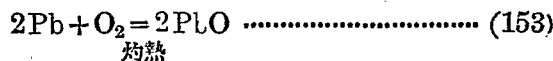
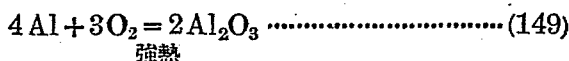
茲爲便於參考起見,特將電離傾向列記載於下.讀者依此順序,當可知各金屬之氧化程度如何.

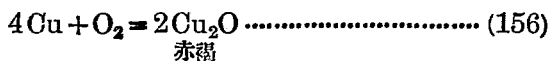
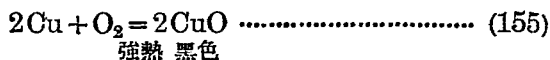
K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Co, Ni,
Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

(1) 比 Mg 電離傾向大之金屬,在空氣中極易燃燒.



(2) 比 Mg 電離傾向小之金屬.即 Al 以下之金屬,漸漸較難氧化.





(3) 比銅電離傾向小之金屬. 比 Cu 電離傾向小之金屬, 其氧化極難. 例如 Hg 須在 300°C 始能與氧化合, 即



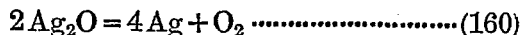
但 HgO 熱至高溫, 却又分解,



由此觀之, Hg 之難氧化明矣. 又銀在高壓之空氣下加熱, 可得



若將 Ag₂O 加熱, 則又如下分解,



(4) Au 與 Pt. 金與鉑無論如何亦不能使之氧化.

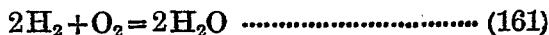
4. 非金屬及化合物之氧化.

氧化僅討論物質與氧之化合, 至其他亦鮮推及之者, 蓋教科書內, 僅指此範圍而已.

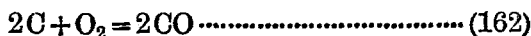
A. 非金屬之氧化

氫在空氣中燃燒, 則放淡黃色火焰. 又將氫與氧混

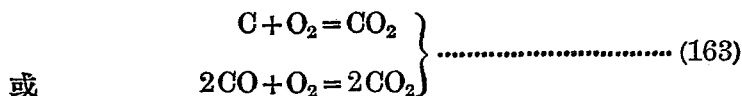
合,置於密閉器內,以電火使其化合.



若置碳於氧供給不足之場所,則碳被其氧化,



若置碳於氧供給充足之場所,則起燃燒,



置磷於空中,常見有白煙放出,燃燒而成無水磷酸.



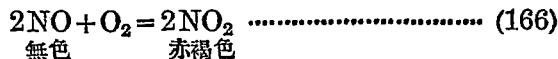
若硫黃置於空氣中燃燒,則



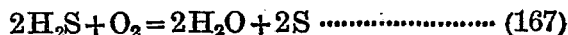
鹵素與氧不起化合作用.

B. 化合物之氧化.

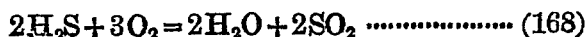
氧化氮置於空氣中,極易與氧化合.



硫化氫與空氣中之氧化合,能使其硫黃遊離.何則?蓋氫與氧化合比其與硫黃容易之故也.(參照 170 頁)



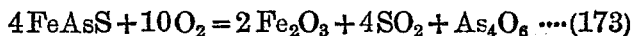
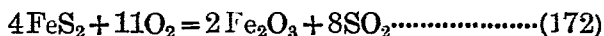
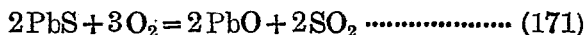
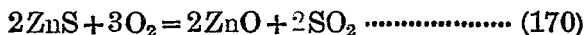
若將硫化氫點燃,則



若點火於二硫化碳內，則燃燒成青色之焰。



如 ZnS , PbS , FeS_2 (黃鐵礦), FeAsS (硫砷鐵礦) 之硫化物
燃燒於空中，可得金屬氧化物與無水亞硫酸。



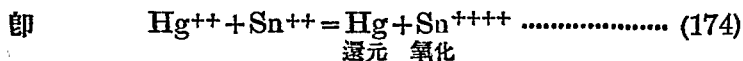
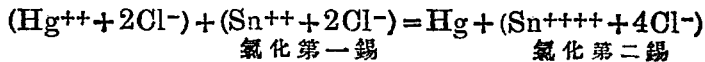
C. 廣義之氧化與還元。

在此所解釋之氧化意義甚廣，故普通稱曰廣義之
氧化。但此種定義並非與普通解釋之氧化有抵觸也。

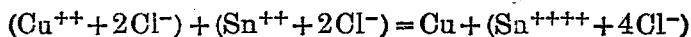
溶液內離子之交換，亦可舉為氧化或還元之例。

[由方程式(1)至(13)，皆可以廣義之氧化與還元考之。]

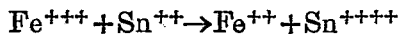
若將氯化第二汞與氯化第一錫兩溶液混合，則因
錫比汞電離傾向大，故



若加氯化第一錫溶液於氯化第二銅溶液，則因錫
比銅電離傾向大，故同理，亦得



又若加氯化第一錫溶液於氯化第二鐵溶液中，則



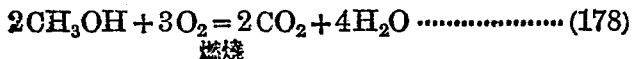
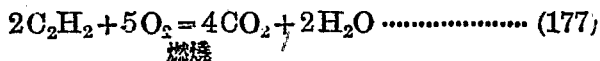
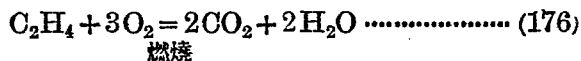
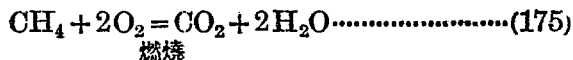
所起之反應， Fe^{+++} 爲還元而變成 Fe^{++} ， Sn^{++} 爲氧化而變成 Sn^{++++} 。至於鐵雖比錫電離傾向大，但反被錫還元。此變化著者因不甚明瞭，故姑誌之，以供學者諸君之研究。

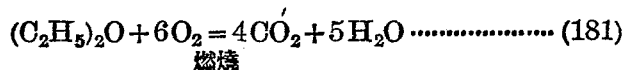
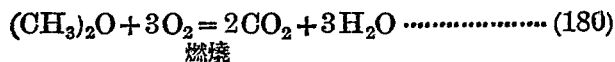
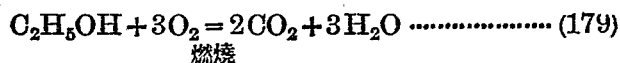
5. 有機物之燃燒

一般有機化合物比無機化合物變化易，故若將其加熱，多能燃燒。又其化合物之數目雖比無機物浩繁，然其大多數悉由碳氫氧諸元素所合成者，故若將其燃燒，無水碳酸與水卽其產物也。

由碳氫氧所合成之有機化合物，其燃燒可變爲水與無水碳酸。

茲將其重要者舉列如下：



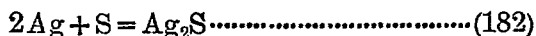


6. 硫化物之生成

若通硫化氫氣體於有金屬離子之溶液內，則見有硫化金屬之沉澱發生，既如前述。今因硫黃與氧同為第六族之元素，其性質頗相類似，故彼亦可與金屬作類似氧化物之硫化物。本章特將其列入，蓋基於此。

硫黃之化合力雖於常溫不顯，但於高溫則強，故彼可作與氧化物相類之硫化物也。

於常溫與銀或汞化合。



硫黃泉之附近，吾人所用之銀錶常見變黑者，蓋 H_2S 被氧化，使硫黃遊離，[參照(167)式]，再依(182)式與銀直接化合之故也。

又將鐵，銅等與硫黃加熱，



又若將硫黃與氫長時間加熱，則得與 H_2O 類似之硫化物。



若依此研究，可知氫與硫黃化合比較與氧困難（參照 170 頁）

又骨炭與硫黃在電爐強熱，亦可得與 CO_2 相似之二硫化碳。



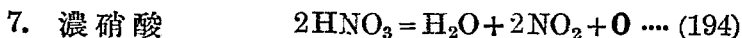
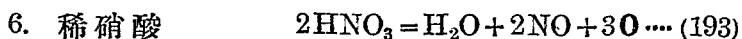
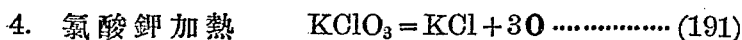
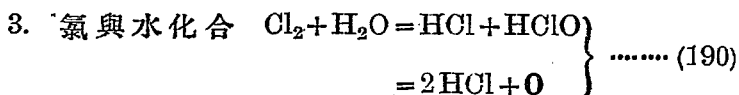
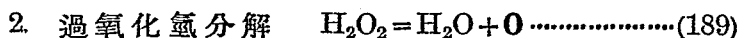
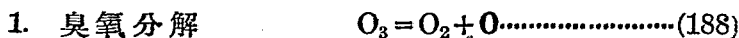
7. 發生機之元素。

元素於普通原子狀態永不存在。但有例外者，即零族之氦 He，氖 Ne，氬 Ar，氪 Kr，氙 Xe 諸元素，其分子與原子狀態相同，其活動力極弱，致不能與他元素化合。當化合物起化學反應成為新物質之瞬間，其分子一時被破壞，但立即歸回其原子狀態。此原子狀態之元素之化合力，因極強大，故稱曰發生機元素。其符號以原子之符號表示之。發生機元素乃在離子失其電氣之瞬間出現者。

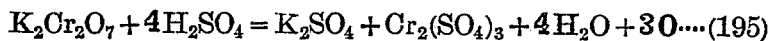
當化合物分解之瞬間，或伊洪電氣失去之瞬間，元素一時歸回其原子狀態，其化合力比分子狀態之元素強大。此種原子狀態之元素，特稱曰發生機元素。

王水能以其發生機氯溶解金銀,已如前述,今再將發生機氧及氫之反應列舉如次.

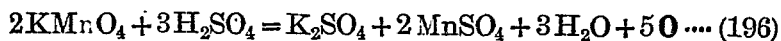
4. 當發生機氧發生時.



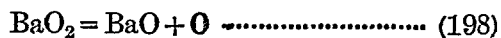
8. 重鉻酸鉀與硫酸之溶液



9. 過錳酸鉀與硫酸之溶液



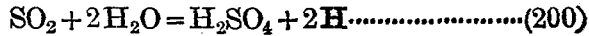
10. 金屬過氧化物於酸性溶液中



【注意】(195)式以下之各式,下列問題將其說明.

B. 當發生機氫發生時.

1. 無水亞硫酸與水化合.



【注意】 氧化劑,還元劑.

發生以上發生機氧及氫之物質,姑無論其氧化力及還元力何如,但皆可為氧化劑與還元劑之用.但還元劑除氫之外,尚有電離傾向大之金屬元素,碳素,及氧化碳等.此點留於以後金屬之冶金一節述之.

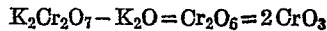
其次,試研究發生機元素作用,以解答下列問題.

問 題

1. 試推定加稀硫酸於重鉻酸鉀時之反應.

【考法】 此題雖有些難解,但若稍加思索,亦非難也.

因 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 為氧酸之鹽,故彼為鹽基性氧化物(金屬氧化物)與酸性氧化物(非金屬氧化物)二者所合成明甚.今因金屬氧化物為 K_2O ,然則其餘者,當為非金屬化合物也明矣.故其非金屬化合物為

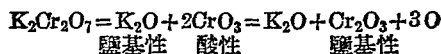


然因鉻為金屬,故其中略有多少曲折.今若知下述二事則說明其反應,亦易事耳.

1. 鉻與錳之氧化物,其原子價高時為酸性,低時為鹽基性.

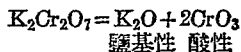
2. 一般金屬化合物,往往有由其原子價高之化合物,變為原子價低之化合物之傾向.

由是，吾人考 CrO_3 之 Cr 之原子價是 6。但因普通鉻之原子價是 3，故其 6 價時之氧化物為酸性，而彼有變為 3 價之氧化鉻之傾向。故得

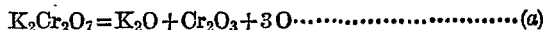


倘使硫酸與其作用，則 K_2O 與 Cr_2O_3 即被其中和。

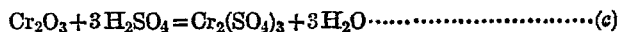
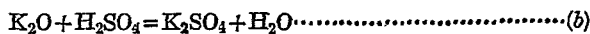
【反應之說明】因 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是氧酸之鹽，故為考究其反應起見，特將其分為酸性氧化物及鹽基性氧化物兩部份。



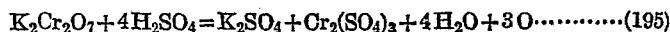
又因 CrO_3 有變為 3 價之鹽基性氧化物之傾向，故



倘加稀硫酸，則 K_2O 及 Cr_2O_3 被其中和。



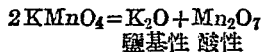
將 (a), (b), (c) 相加，得



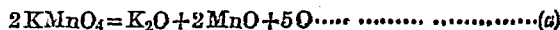
2. 試推定加硫酸於過錳酸鉀時之反應。

【考法】因 KMnO_4 為氧酸之鹽，故可同前法推定其反應。

【反應之說明】因 KMnO_4 為氧酸之鹽，故為考其反應便利計，特分為酸性氧化物與鹽基性氧化物兩種。



因 Mn 有變成 2 價之氧化物之傾向，故其 7 價之 Mn_2O_7 更可分解為 $2\text{MnO} + 5\text{O}$ ，同時此 MnO 為鹽基性。



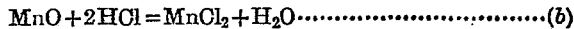
倘加硫酸，則 K_2O 與 MnO 即被其中和。

安定. 由是 $MnO_2 \rightarrow MnO + O$, 而 O 將氫氧化.

【反應之說明】 MnO_2 在酸性溶液中, 既以 Mn 2 價時較爲安定, 故可如 (a) 式分解.



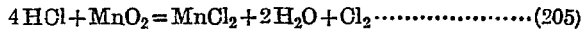
因 MnO 爲鹽基性氧化物, 故可被 HCl 中和.



由 (a) 式所發生之 O , 能將 HCl 中之氫奪出



∴ 若將 (a) (b) (c) 相加, 則得

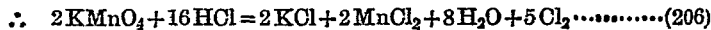
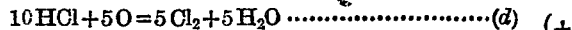
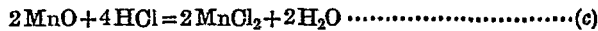
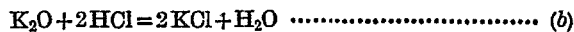
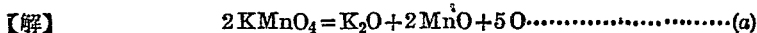


但氯頗能溶解於水, 故當使用濃鹽酸時, 往往因氯之放出而生熱.

【練習】因 MnO_2 能使氯發生, 而 PbO_2 , BaO_2 亦能使氯發生, 故皆稱之曰氧化劑. 試作後二者之方程式.

5. 試推定加鹽酸於過錳酸鉀時之反應.

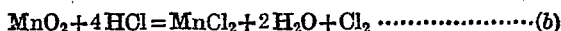
【考法】因 $KMnO_4$ 與酸共存時, 可作強有力之氧化劑, 故 HCl 之氫被其氧化, 而使 Cl_2 遊離.



6. 加二氧化錳及濃硫酸於食鹽而熱之, 試推此時之反應.

【考法】倘注濃硫酸於食鹽加熱, 則可發生氯化氫. 但所得之 HCl , 被二氧化錳氧化而生 Cl_2 , 此反應在 (205) 式已有說明, 茲不重贅. 此所以與食鹽硫酸製 HCl 之不同者, 即在此點.

【解】若將NaCl與濃硫酸共熱，則發生揮發性酸HCl。此時鹽酸即被MnO₂氧化。



此處反應仍未停止，因MnCl₂為氯化物，更可被硫酸分解而生HCl。即



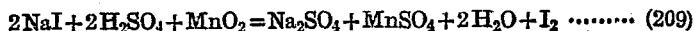
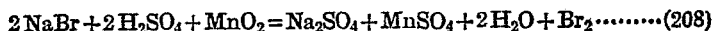
∴ (a) (b) (c) 相加，



反應所起之順序，乃先由(a)而生HCl，由(b)而生MnCl₂，而MnCl₂更被硫酸分解如(c)式得HCl，再生(b)式之反應。

【注意】 溴及碘之製法

因溴、碘與氯同為鹵素，故可做製氯方法而製之。即用NaBr, NaI, KBr, KI等代NaCl，其他變化殆與上式相同。



8. 金屬之冶金法

金屬產於天然為單體者，除貴重金屬外，誠屬稀少。蓋許多金屬悉藏於氧化物，硫化物，碳酸鹽等之中也。若由此等鑛石使金屬單體遊離，或用直接還元法，或先經某種作用後，再使之還元。茲將其大概分述如下：

- (1) 由氧化物，硫化物，碳酸鹽，遊離金屬之方法
- (2) 氧化物難以碳還元，而遊離其金屬之方法

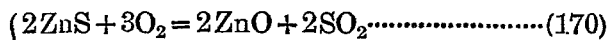
(3) 依電氣分解使金屬遊離之方法。

以上各項,可說明之如次:

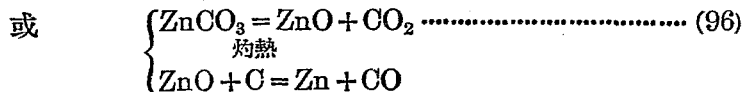
(1) 由氧化物硫化物碳酸鹽遊離金屬之方法。

【冶金方法】

以碳還元氧化物,使金屬遊離.先將硫化物置於空中燃燒,變爲氧化物,〔由(170)至(173)式〕;及碳酸鹽加熱,變爲氧化物〔參照(93)至(97)各式〕,然後再用碳將其還元,使金屬遊離.例如由鋅鑛得 Zn

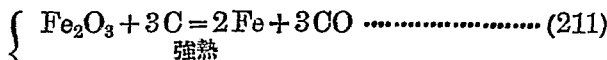


強熱



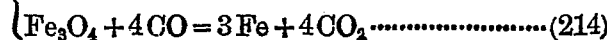
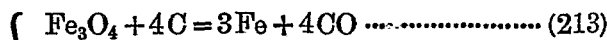
灼熱

由赤鐵鑛 Fe_2O_3 及磁鐵鑛 Fe_3O_4 得鐵。

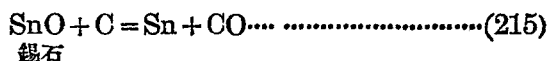


強熱

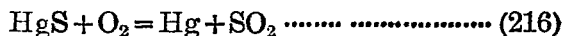
在(211)式所得之CO,更將 Fe_2O_3 還元,而成(212)式之反應.同理,



由錫石取錫。



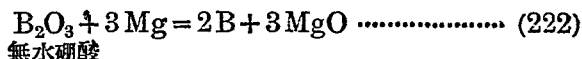
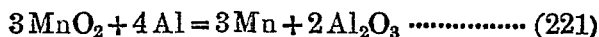
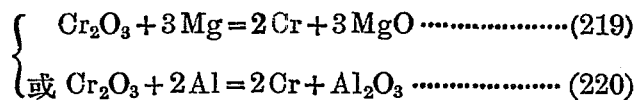
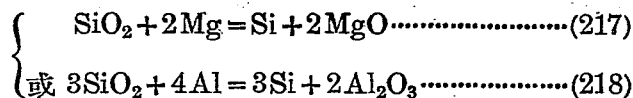
倘將辰砂 HgS 在爐燃燒,則得汞



若將銅及鉛由硫化物遊離,則不能如上述之簡單。緣此種說明,擬於第三編舉方程式陳述,茲從略之。

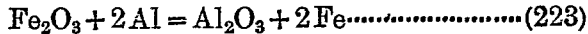
(2) 氧化物難以碳還元,而遊離其金屬之方法

比錳電離傾向大之金屬,因其還元力比碳更強,故如 Mn, Cr, Si 等之元素,不能以碳令其還元。於是須用 Al, Mg 等有更大還元力之金屬粉末與其共熱,則可使此種元素遊離。例如



【注意】 當 Al 變為 Al₂O₃ 時,因有多量之熱發生,致溫度增高。此熱量能使金屬由其氧化物遊離。此種還元法可作修理或接合鐵器之用。即將 Al, Mg 等粉末

混合，而置於氧化第二鐵上燃燒，則 Mg 因燃燒而生高熱，結果 Al 使 Fe_2O_3 還元，而得 Fe 與 Al_2O_3 。但因 Al_2O_3 比較 Fe 輕，故 Fe 常附於鐵器之上。此時之化學變化是



(3) 依電氣分解使金屬遊離之方法。

因 K, Na, Ca, Sr, Ba, Mg, Al 等與氧結合力甚強，故用普通方法實不能使之遊離。但此等元素能以電解法求得。此法倘就中等程度之化學常識言之，殊非必要，故讀者只當參考用可也。

若欲得 Na，可將氫氧化鈉加熱使其熔解。此時溶液雖無水存在，但彼仍可考作如在水液中而電解。即



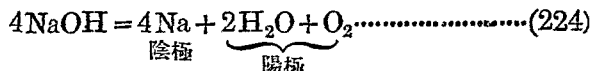
今入電極使電流通過，則 Na^+ 在陰極與陰電中和而變 Na。此時若其中有水，則直接可與之化合；今因無水，故 Na 終被析出。OH⁻ 於陽極與陽電中和，而生水與氧。



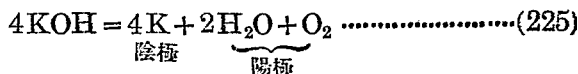
將 (a) (b) (c) 歸納爲一，則得



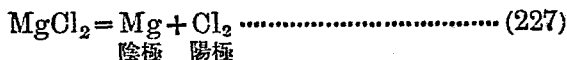
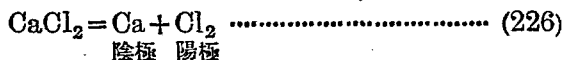
以 2 倍之



同理,將氫氧化鈉固體熔融,以電氣分解.



又熔融 CaCl_2 , MgCl_2 , Al_2O_3 等,以電分解,得

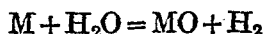


由金鑛提金,可依氰化法得之.但此法省略不述.

9. 氧化還元雜問.

1. 試依金屬還元力之大小,以說明投金屬於水或投金屬於稀硫酸時之反應.

【考法】此題用離子交洪既可說明,即由金屬還元力方面,亦能解答.但金屬還元力之大小,常與其電離傾向大小有關,故一般設金屬為 M ,則投之於水時,可如



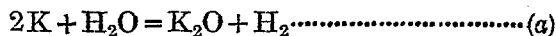
M 使 H_2O 還元,變為 MO . 此時因 MO 包圍金屬之表面,斷絕金屬與水之接觸;故若 MO 不溶解於水,則反應無

從進行。即氫之發生停止。現今爲使 MO 溶解於水，務須以酸代水。其次，依電離傾向列，而一一討論其各個反應。

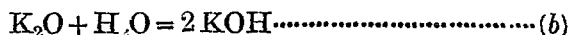
【解】

(A) K, Na 與水之反應

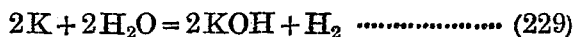
K 使水還元而發生氫素，而彼則變爲 K_2O 。



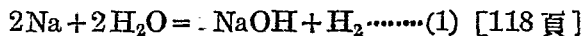
K_2O 雖包圍 K 之表面，但彼能與水起化學變化。



∴ (a) (b) 二式相加，得

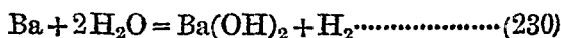
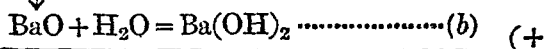
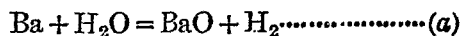


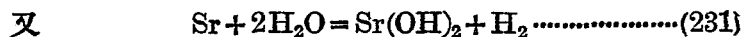
實際 (a) (b) 二式反覆進行，然後其反應始告終結。同理，Na 亦可得同樣結果，



(B) Ba, Sr, Ca 與水之反應

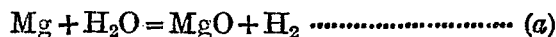
與前同理，



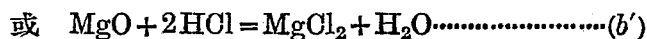
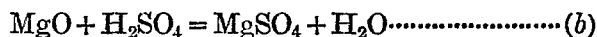


(C) Mg 與稀硫酸或稀鹽酸之反應.

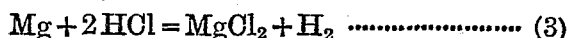
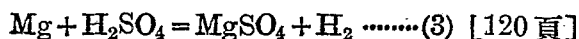
倘投鎂於水,則可起



極微量之反應.但 MgO 難溶於水,致上述之反應不能繼續進行.故欲 Mg 再與水接觸,則須加稀硫酸或稀鹽酸,使 MgO 溶解,即



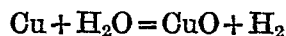
加 (a) 與 (b) 或加 (a) 與 (b') 得



與此同理,由 Al, Zn, Fe 等亦可發生氫素.[可參照 (4) (5) (6) 諸式]

(D) Cu 與稀酸之反應.

銅比氫還元力小,故不能起下述之反應.

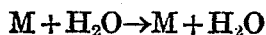


同理, Hg, Ag, Au 等與稀酸無反應作用,故亦無氫發生.

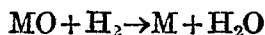
2. 當高溫度時,通水蒸氣於 Mg, Al, Zn, Fe, Cu, Hg 等金屬,及通氫入於此等金屬氧化物. 試推定彼等之反應.

【考法】上述之金屬與水極難反應,既如前問解釋. 但此題與前問所異者,僅於高溫度時,用水蒸氣代水,以促進反應速度耳. 但氫與金屬之電離傾向孰大,讀者參讀電離傾向列便知.

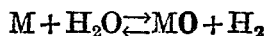
【反應之說明】普通假設金屬為 M, 其氧化物為 MO, 則水蒸氣因既熱之金屬而致還元. 其反應如下,



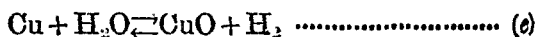
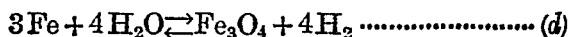
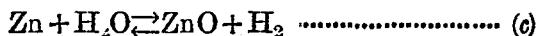
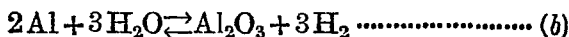
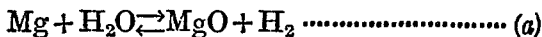
又將 MO 熾熱,再通以 H_2 , 則 MO 被其還元,其反應為,

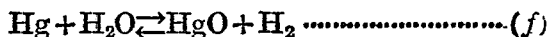


由上二式,可知其為可逆反應,

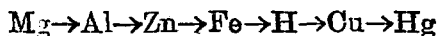


同理其他各金屬,亦可得如次:

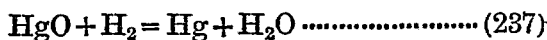
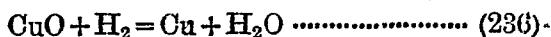
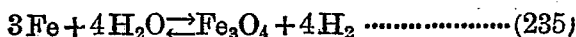
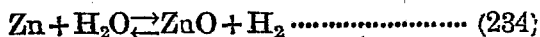
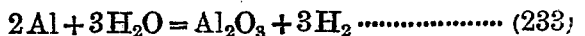
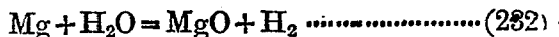




今考此等金屬之電離傾向列，爲



因 Mg 之還元力最大，故正反應 (a) 較易，而 (f) 最難。且 Cu, Hg 之還元力因比氫小，故 (e) (f) 實不能起正反應。其次，逆反應 (f) 最易，而 (a) 爲最難。實際 Al_2O_3 , MgO 等不被氫還元，既如前述。(參照 192 頁電氣分解) 故此等方程式可換書如次，



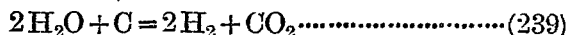
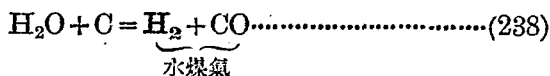
故 (234) (235) 之反應屬於可逆反應。倘欲令其向一方進行，可將生成之氫或水蒸氣除去便得。或將水蒸氣或氫加多，而反應物質亦不得不增加其質量也。(質量作用定律) 實際，將鐵熱紅，通多量水蒸氣於其上。

3. 若將骨炭赤熱，通以水蒸氣，則可發生如何反

應?

【考法】因碳在高溫時還元力極強，故可使多量水分還元而發生氫，但反應之生成物因與溫度稍有差別，故一時難為推定。

【解】因高溫度之骨炭能使水蒸氣還元，故

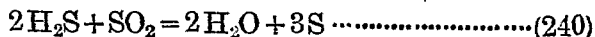


【注意】(238)之反應在 1000°C 以上發生，而(239)之反應則在 $500-600^\circ\text{C}$ 左右。 H_2 與 CO 之混合氣體稱曰水煤氣(Water gas)，可作燃料之用。

4. 有臭味之硫化氫氣體與亞硫酸氣體混合，則無臭氣發生何故?

【考法】 H_2S 與 SO_2 混合時，能發生反應，前既述之矣。但因氫與硫黃之化合力比氫與氧之化合力弱，故氫與氧化合，可使S遊離。

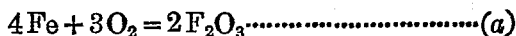
【解】若將 H_2S 與 SO_2 混合，則 SO_2 被 H_2S 還元，而使硫黃遊離。即



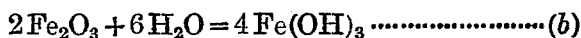
故生成之S，吾人知其不含臭味者。

5. 試述在鐵之表面生成銹之反應。

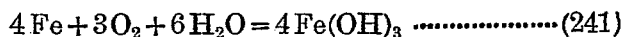
【反應之說明】 鐵因空氣中之氧，而徐徐起氧化作用。



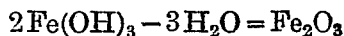
因 Fe_2O_3 爲鹽基性氧化物，故可與鐵之表面之水分化合，



(a) (b) 二式相加，得



此種氫氧化鐵乃附着於刀上之赤銹。若將其中水分蒸發，則殘留 Fe_2O_3 之赤銹。



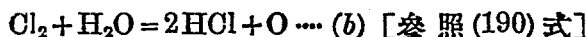
6. 倘導無水亞硫酸及氯入於水，則得硫酸與鹽酸。試說明其反應。

【考法】 無水亞硫酸作用於水，則變爲亞硫酸 H_2SO_3 。亞硫酸被氧化後，則再變爲硫酸。至氧之來由何自，此乃氯與水作用時所發生之氧也。

【解】 若導無水亞硫酸於水，則



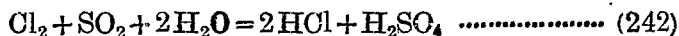
次若導氯於水，則



故發生機氧將亞硫酸氧化,



(a) (b) (c) 相加, 得

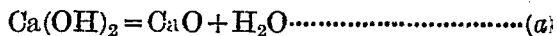


【研究】 由 HCl 與 H₂SO₄ 之混合液分離 HCl, 其方法如何?

7. 若製漂白粉, 可用消石灰吸收氯. 試推定其反應.

【考法】 先將 Ca(OH)₂ 分解為 CaO 與 H₂O 兩部. 次通氯使與水作用, 如 (190) 式得鹽酸 HCl 與次亞氯酸. 最後此二種酸中和鹽基性氧化物 CaO.

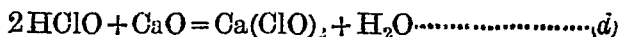
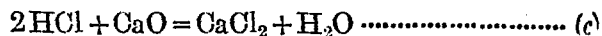
【反應之說明】 Ca(OH)₂ 可考為 CaO 與 H₂O 之作用, 故



若通之以氯, 則與水作用,



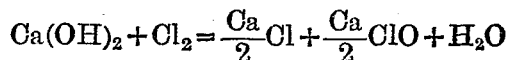
因 CaO 為鹽基性氧化物, 故能將酸中和.



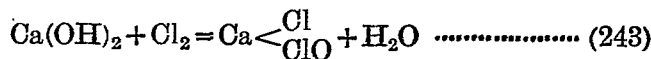
以 2 乘 (a) (b) 二式, 再與 (c) (d) 相加, 得



此式不列於教科書內。今以 2 遍除各項，



將 $\frac{\text{Ca}}{2}\text{Cl}$ 與 $\frac{\text{Ca}}{2}\text{ClO}$ 寫為一分子式，



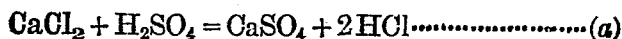
【注意】以 $\text{Ca} \left\langle \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{ClO} \end{array} \right\rangle$ 表示漂白粉之分子式。但當考其作用時，則分為 CaCl 與 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 較為便利。

8. 漂白粉為貯藏氯素之物品，故若加稀鹽酸或稀硫酸於其上，則其氯極易分解逃逸。試推定此時之反應。

【考法】 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$ 為可逆反應，前已述及。今 $\text{Ca} \left\langle \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{ClO} \end{array} \right\rangle$ 所須注意者，即將其分為 CaCl_2 與 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ，再依下列解釋。

【反應之說明】(1) 漂白粉與硫酸之反應。

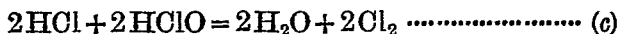
$\text{Ca} \left\langle \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{ClO} \end{array} \right\rangle$ 之反應既分為 CaCl_2 與 $\text{Ca} \left\langle \begin{array}{c} \text{ClO} \\ \text{ClO} \end{array} \right\rangle$ 。今若注硫酸，則因 CaCl_2 為揮發性 HCl 之鹽，而 HCl 被其遊離。



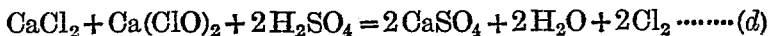
又因 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 為弱酸 HClO 之鹽，故依硫酸而弱酸 HClO 得以遊離。



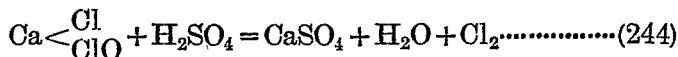
但 (a) (b) 所生成之 HCl 與 HClO 又起反應,



∴ 加 (a) (b) (c),

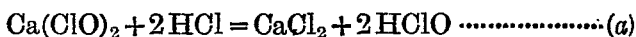


以 2 除 (d),

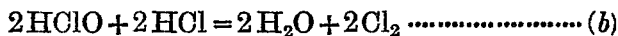


(2) 漂白粉與鹽酸之反應

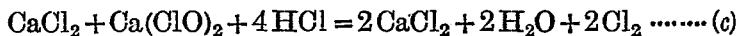
CaCl₂ 雖不受 HCl 之作用, 但彼與 Ca(ClO)₂ 反應可使 HClO 遊離.



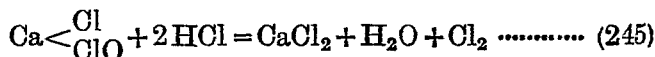
2HClO 與殘餘之 HCl 再起反應,



加 (a), (b), 再加 CaCl₂ 於其兩邊,



以 2 遍除各項



【注意】 漂白作用

有機的成分之色素, 因含有碳氫氧三素, 故能用發生機氧或氫使其氧化或還元. 此等色素分子之構造,

經此變化後，其色即行變白。此作用稱曰漂白作用。

臭氧，過氧化氫，氯，漂白粉等用爲氧化漂白。無水亞硫酸用爲還元漂白。

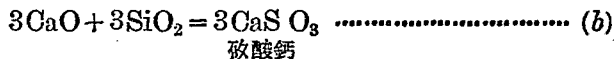
9. 試述由磷酸鈣使磷遊離之反應。

【考法】因 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 爲氧酸鹽之一種，故彼可分解爲鹽基性氧化物與酸性氧化物，即 CaO 與 P_2O_5 。若將其除去 CaO ，則結果得酸或酸性氧化物。至 P_2O_5 能以碳令其還元。此實驗普通在電爐內強熱施行。酸性氧化物中，其價廉而易得者，首推爲砂 SiO_2 ，故工業上常採用之。

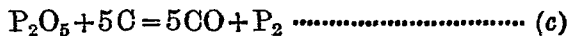
【反應之說明】 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 分解爲 CaO 與 P_2O_5 ，即



加砂使 CaO 中和，



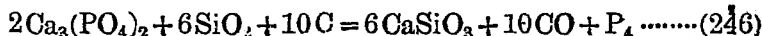
用碳使 P_2O_5 還元，



(a) (b) (c) 相加，



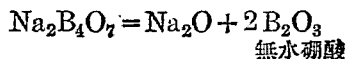
因磷之分子式爲 P_4 ，故其兩邊須以 2 乘，



實際，於電爐中強熱使其反應時，宜引導磷之蒸氣入於水內，使其先變成液狀物，然後將此液狀物置於型中，再令其凝固。

【類題】 試推定由硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 生成硼酸之反應。

【考法】 因 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 為氧酸鹽之一種，故可分為二，



用酸將 Na_2O 中和使其除去，又因 B_2O_3 為無水硼酸，亦宜注意，何則？蓋硼酸去水，可得 B_2O_3 故也。

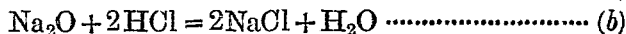


故 B_2O_3 與溶液中之水作用，硼酸即可得之。

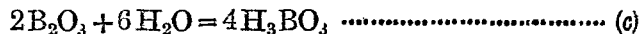
【解】 將硼砂分解為鹽基性氧化物與酸性氧化物，



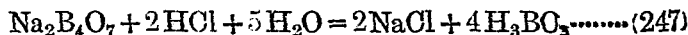
用鹽酸將 Na_2O 中和，



因 B_2O_3 為無水硼酸，故可與溶液中之水反應，而成為硼酸。



(a) (b) (c) 三式相加，得



實際當製硼酸時，只注鹽酸於硼砂之濃水溶液中

即得。

10. 試述 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ 是如何發生?

【考法】 硫黃在空氣中或氧中燃燒, 則得 SO_2 , 但 SO_3 則不能得也。故雖使氧與其作用, 亦不能使 SO_3 生成。何則? 其反應力不足故耳。是以吾人不得不想出一種媒觸作用, 助其完成。此物質用適當法既不能推定, 故只有記憶之一途耳。

【解】 若用鉑為觸媒, 則此 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ 之反應即可進行。即將鉑微熱通導 SO_2 與 O_2 於其上, 則 SO_3 即可完成也。

【注意】 因 SO_3 能與水起激烈化合, 故硫酸即可由此而得。

11. 氧化氮與空氣接觸, 立成二氧化氮。二氧化氮與無水亞硫酸接觸, 則放氧又復得氧化氮。試利用此物質以製硫酸。

【考法】 因氧化氮與氧化合而生二氧化氮, 又二氧化氮與無水亞硫酸接觸而放氧, 故彼有媒觸作用。無水亞硫酸被氧化後, 即成為無水硫酸, 無水硫酸再與水作用, 則變成硫酸。因此種反應進行於氣體之間, 故氧化氮, 無水亞硫酸, 空氣, 水蒸氣等, 皆為製硫酸之原料。

【解】 氧化氮與空氣中之氧化合



NO_2 供給 SO_2 以氧後,又復成爲 NO .



SO_3 與水蒸氣作用,



故將上各式合併,用 2 除之,即得



【注意】 鉛室硫酸製造法.

如 (248) (249) 兩式所示,一定量之 NO , 僅有 $\text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}_2$ 數度之反應,不需補充 NO , 便得硫酸. 然此反應因 NO 氣體有觸媒作用,而進行於氣體之間,故今欲製多量硫酸依此方法實不可得.於是吾人用大鉛室以救其弊.此法稱曰鉛室硫酸製造法.

鉛室雖受硫酸作用,而成硫酸鉛,但此化合物不被硫酸溶解,此點殊可重視.

第二編所推定之方程式,約有 250 之多.此等實爲中等程度之無機化學之必知之常識.化學反應除極少及無特殊之反應外,此編殆已搜羅無遺.即使關於有機化合物,本編亦有若干加以推定.

讀者僅就此編所述,當不能認爲滿足.故欲進一步之研究,猶須自爲努力也.

第七章 元素之週期律表與其分類

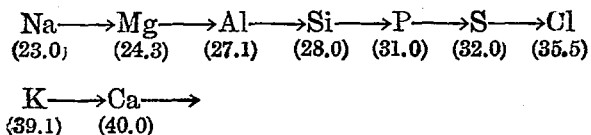
本章之要項

將有類似性質之原素歸納爲一組研究，便利自不待言。本章所述元素之週期律之大要，即由此而出發也。

1. 週期律表之作成。

1869年，俄國化學家麥得里夫 (Mendelleff)，將當時所知之元素，從原子量之小者順次橫列七位，至第八元素則從第二橫列排起，亦排七位，如是反復數次，至排盡各元素爲止。然後細察縱行各元素之性質，則見其彼此相類。即依此排列，至第八位之元素之性質又與首行之元素性質相同，換言之，即一週期一反復，此種事實稱曰元素之週期律，其表則稱曰週期律表。例如卷首之週期律表，即其一部也。

1	2	3	4	5	6	7
			→C (12.0)	→N (14.0)	→O (16.0)	→F (19.0)
(207)						



即第一行之 Na, K, 第四行之 C, Si, 第五行之 N, P, 第六行之 O, S, 第七行之 F, Cl, 彼此皆具相似之性質. 故若知同行元素之一之性質, 則其他當可舉一而三反.

在週期表中一行二行等名稱甚鮮採用, 故多以第一族第二族名稱呼之. 自麥氏發明週期表後, 氦 He, 氖 Ne, 氩 Ar, 氙 Kr, 氡 Xe, 諸元素相繼發現於空氣之中. 此等元素若依上述之規律, 則應列於第一族之左行. 此行稱曰零族. 又 Fe, Co, Ni 三元素之原子量非常相近, 若依前法配列, 則其性質頗難安插於他族之中. 故須另設第八族以統轄此三元素. 卷首之週期律表, 僅關於主要之元素, 至其空白之地方, 猶有其他元素存在也.

2. 週期律表所示之性質.

A. 橫列之性質.

1. 物理性質.

- (1) 比重次第增加, 至最大後復又減少.
- (2) 融解點於兩端低, 於中央高.

2. 化學性質.

(1) 原子價漸次遞加,由第一族至第七族,其價數幾與族數一致. 零族元素之原子價為0. (但普通多以爲第一族至第四族之原子價與族數一致,自第五族至第七族則次第減少,變爲3, 2, 1價.) 又有兩個以上之原子價,務須特別記憶. 關於記憶原子價,雖有種種之規則,但非可靠也.

(2) 氧化物之性質,若由左而右,則由鹽基性變化爲酸性. 換言之,左方之元素金屬性強,右方非金屬性大. 至近中央之元素,則兼有金屬與非金屬之兩性.

茲舉一例,以表明上列之性質.

元素名 及原子量	Na 23	Mg 24	Al* 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35.5
比 重	0.97	1.8	2.7	2.5	2.1	2.0	1.3(液)
融 解 點	97.5°	633°	657°	難 溶	難 溶	114.5°	-102°
原 子 價	+1	+2	+3	+4	-3	-2	-1
氧 化 物	Na ₂ O 鹽基性	MgO 鹽基性	Al ₂ O ₃ 兩性	SiO ₂ 酸 性	P ₂ O ₅ 同	SO ₃ 同	Cl ₂ O ₇ 同

表中Al之*之符號是表示兩性元素.

B. 縱列之性質.

1. 零族之元素,其化合力全無,其原子價爲零

2. 第一族之左行爲鹼金屬,右行爲重金屬. 其原子價爲一,(但銅有2價及金有3價),其氧化物一般式寫爲 R_2O (R 爲元素),且不與氫化合.

3. 第二族之左行爲鹼土金屬,右行爲鋅族之金屬,其原子價爲2,其氧化物爲 RO .

4. 於第三族有土金屬 Al ,其原子價爲3,其氧化物爲 R_2O_3 .

5. 於第四族內,有碳族之非金屬 C, Si , 及錫族之金屬 Sn, Pb ,其原子價爲4,其氧化物爲 RO_2 ,與氫化合,可作 RH_4 之化合物.

6. 第五族之主要元素,有氮族之非金屬,各元素皆有原子價5及3,可作 R_2O_5 及 RH_3 之化合物.

7. 於第六族內,有氧族之非金屬,其原子價爲2與6,可作 RO_3, H_2R 之化合物.

8. 第七族以鹵素之非金屬爲主要,其原子價爲1,可作 HR 之化合物.

9. 於第八族有鐵屬之金屬,其原子價有2與3.

因以上同族元素,其性質頗相類似,又同列之元素,其性質亦依順次而遞嬗,故依週期律表,可大略推定未發見之元素之性質.

3. 元素之分類

若元素氧化物之性質爲鹽基性時,則爲金屬,爲酸性時則爲非金屬,爲鹽基性及酸性時,則爲兩性元素.此事既已前述,其性質類似之元素,當可歸併爲一類,但分類方法多因各人主張而異,依著者意見,乃取下列之分類方法.

(1) 非金屬.

1. 氫族 H.
2. 成鹽族 F, Cl, Br, I.
3. 氧族 O, S.
4. 氮族 N, P, As, Sb.
5. 碳族 C, Si, B.

(2) 金屬.

1. 鹼金屬 Na, K.
2. 鹼土金屬 Ca, Sr, Ba.
3. 土金屬 Al.
4. 鋅族 Mg, Zn.
5. 鐵族 Fe, Ni, Co, Mn, Cr.
6. 錫族 Sn, Pb, [Bi.]
7. 銅族 Cu, Hg, Ag.

8. 金族 Au, Pt.

第三編所述,即依照此種分類方法

第三編 化學各論

本編之要項

本編將第二編研究之化學方程式，分別編入各元素內研究，故可謂對於第二編完成其索引之任務。因此在本編之各方程式，皆附有第二編方程式之號數及其反應說明之頁數，即研究某反應內容時，探索本編方程式之號數，即可參照第二編也。故學習化學之諸君，只可將本編爲第二編索引之用。

本編爲應中學生及高等學校投考者便利計，特將各元素應知之事項敘入。故學生在學期間能將本編既習之知識整理，當能逐漸上進，運用前編。至畢業後，對反應之內容，自有充分了解，應用自如之能力。苟僅學習本編，即達投考之願望，固有可能。但暗記之弊，讀者則不可不戒也。

化學各論之學習法

關於各元素宜依下列諸項順次而學習。此種組織

務宜切記.

1. 所在

產於何處何國,不知亦屬無妨,但下列二款,則無論如何務須了解也.

- (1) 出產狀態,遊離狀態及其化合物.
- (2) 含有某元素之主要鑛石及其分子式.

2. 製法

倘知其出產狀態,則可依下列之順序,而研究其製法.

- (1) 選擇原料.工業上製造,須選擇成份多而價格賤之原料.
- (2) 採用何法使其遊離.隨時參考第二編之反應內容.

(3) 精製法須如何爲之.(蒸餾,結晶,昇華等).

3. 性質

分爲物理性質及化學性質兩部研究.

A. 物理性質.

- (1) 狀態(固體,液體,氣體),色,臭,味,有毒否等.
- (2) 密度及比重.(關於比重方面,須略知其比空氣重或輕.關於密度方面,須略知其氣體之密度比空氣

大或小,即將其氣體一克分子以22.4所除得之值,與空氣之密度1.293克/呎比較.)

(3) 溶解度(能否可溶解於水或某種溶媒之內).

B. 化學性質.

(1) 能燃燒否?特別在氯素中能燃燒否?

(2) 倘變為化合物,有熱解離否?或在常溫能分解否?

(3) 與水,酸,鹼等能起何種反應?及其生成乃何種化合物?

(4) 有漂白作用否?漂白是氧化抑是還元?

(5) 於其鑑識上所必要之反應.

(6) 其他昇華,潮解,風化等之特殊反應.

4. 用途

物質之用途,當然由其性質如何而定.故若熟知其性質,其用途自不難推之.例如:

(1) 惡臭而有毒之氣體,可用為毒瓦斯.(如氯是也.)

(2) 比重輕之氣體,用以充滿輕氣球及飛船之氣囊(如氫,氦等是).

(3) 能溶解於特殊之溶媒者,可作醫藥之用(如碘酒,等是.)

(4) 燃燒時能放多量之熱者,可用爲燃料(如水煤氣煤氣等是).能變爲高溫度者,可作鐵及其他融點高之物質之工藝.(如氧氫火焰是.)

(5) 能放出發生機氧及氫者,可作漂白劑及殺菌劑.

(6) 能與水化合者,可作吸水劑及乾燥劑.(硫酸,氯化鈣.)

(7) 氮化物能溶解於水者,可作肥料(硫酸銨等).

(8) 可作其他醫藥之用者.

【注意】 以下依此次序記述.本編中有*之記號,乃表示供給中等學校學生之參考.

第一章 非金屬

I. 氫族元素

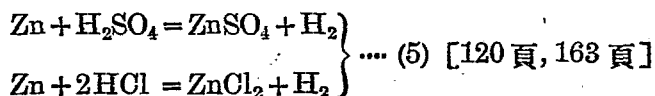
氫 H_2 原子價 1.
(Hydrogen)

【A】 所在

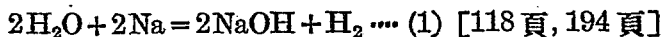
多存於化合物內。(如水,酸,鹽基,有機物等.)

【B】 製法

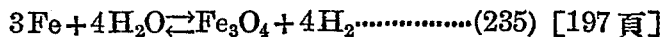
1. 加鋅於稀硫酸或稀鹽酸。(由排水取氣法收集)



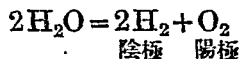
2. 投鈉於水.



3. 通水蒸氣於赤熱之鐵.

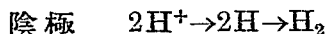
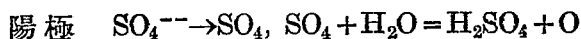
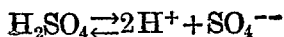


4. 加稀硫酸於水,以電分解.



【反應之說明】 因水之電離度極小,故雖通以電

流，亦難令其反應。今加稀硫酸於水內，以白金絲作電極，其反應如次：



故硫酸之量，於反應之前後，絕無變化，結果僅水被分解而已。

【C】 性質

物理性質

1. 無色，無味，無臭之氣體。
2. 有物質中最小之密度（0.09克/呎，約為空氣 $\frac{1}{14}$ ）。
3. 難溶解於水（故可用排水取氣法收集）。

化學性質

4. 有可燃性。倘於空氣中燃燒，可生淡黃色之火焰（氫之鑑識）。在氧中燃燒，可燃至2500°C以上之高溫。

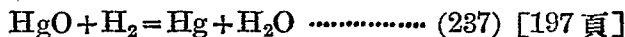


又若點火入於氫2容積與氧1容積之混合物內，則生爆發，化合成水。此混合氣體稱曰爆鳴氣（氫之鑑識）。

5. 於平常溫度，氫遇日光而與氯化合。



6. 氫於高溫能呈還元作用.



【D】 用途

1. 充滿飛船及輕氣球之氣囊。(近年因氫危險較少,故改用氦.)

2. 氫氧焰能將鐵板切斷或接合,至白金水晶等之工藝亦多用之.

3. 還元劑.

4.* 鯨油之硬化.

II. 鹵素(成鹽族元素)

氟氯溴碘四元素,其化學性質極相類似,且各與金屬化合,皆能成如食鹽之鹽,故吾人稱此等曰鹵素.(造鹽之意義.)

1. 氟 F_2 原子價 1.
(Fluorine)

【A】 所在

產於螢石 CaF_2 , 及水晶石 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ 等化合物之內

【B】 製法*

將氟化氫(液體)置於鉑器內電解,但須保持低溫.

【C】性質*

是淡黃色之氣體,且為單體中化合力最強者,除鉑,金,氧三元素外,餘悉皆可與之化合.於暗室內,即低溫亦能與氫化合.

【注意】欲將氟遊離,雖極困難,但1886年法國化學家Heuri Moisan曾用上法得氟.著者因未見過氟素,故本書述此,僅能以人之所得以轉告讀者耳.

氟化氫 HF

【A】製法

加濃硫酸於螢石而熱之,即得氟化氫氣體.此製法須行於鉛製之圓筒內.但所得之氟化氫須導之於水,使變為氟化氫酸,以便貯於格搭伯查(Guttapercha)或蠟製之器具.



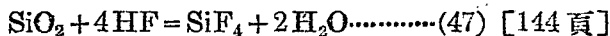
【B】性質

物理性質

1. 無色發煙之氣體.
2. 其水溶液呈弱酸性.

化學性質

3. 能與無水矽酸, 玻璃等起作用, 而溶解成爲氟化矽.



4. 不能與格搭伯查, 蠟鉛起化學作用.

【C】 用途

刻畫玻璃器上之度數或圖畫等.

【參考】 格搭伯查爲馬來羣島之一種植物之傷口所滲出之褐色乳狀之膠質.

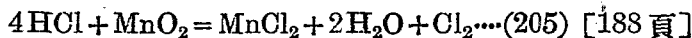
2. 氯 Cl_2 原子價 1.
(Chlorine)

【A】 所在

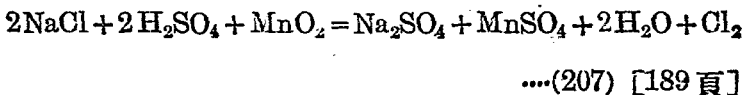
因氯之化合力極強, 致不能存於遊離之狀態. 故普通多產於氯化物之中. (NaCl , MgCl_2 等)

【B】 製法

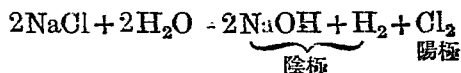
1. 加二氧化錳於濃鹽酸內, 熱之即得. (由與空氣置換法收集)



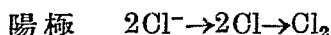
2. 加二氧化錳及濃硫酸於食鹽而熱之即得.



3. 將食鹽之水溶液以電氣分解.



【反應之說明】



【B】性質

物理性質

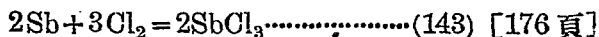
1. 黃綠色, 惡臭, 有毒之氣體. (對呼吸有害.)
2. 比重 2.5 (此乃對空氣而言). 溶解於水變成氯水.

化學性質

3. 於平常溫度, 能與氫化合; 於日光之下, 則與氫起爆發激烈之化合.

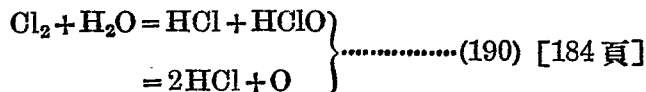


4. 銅銻磷能燃燒於氯中.



又將點燃之蠟燭置於氯瓶中, 則見有黑煙發生. 此蓋氯與蠟之氫化合, 而使碳遊離之故也.

5. 氯能將水分解,而使發生發生機氧.



故物體有顏色存在時,可依此反應使之變白.

【D】 用途

1. 麥蘗之漂白,飲水之消毒.
2. 毒瓦斯.

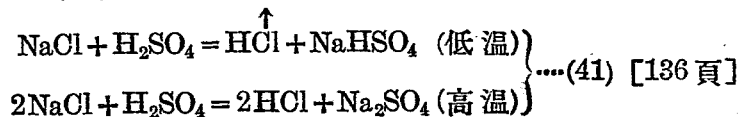
氯化氫 HCl

【A】 所在

火山噴出之氣含有之.

【B】 製法

1. 加濃硫酸於食鹽而熱,即得.



【C】 性質

物理性質

1. 是無色刺戟性之氣體.
2. 比空氣略重.(對空氣之比重是 1.27.)
3. 能溶解於水(在 0°C 1 容積之水內,可溶解 503 容積之此種氣體)而變為鹽酸.

4. 在空中發煙(因此氣吸收濕氣變為鹽酸之微粒,故吾人可利用以鑑識氯化氫)

【D】 用途

製造鹽酸.

鹽 酸

通氯化氫氣體於水,即得鹽酸.

【A】 性質

物理性質

1. 無色之液體.
2. 若鹽酸含有30%以上之氯化氫者,則有煙發生

化學性質

3. 呈強酸性,能將藍色試紙變紅.
4. 能與比氫電離傾向大之金屬起作用而發生氫.

$$\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2 \dots\dots\dots (3) \quad [120 \text{ 頁}, 195 \text{ 頁}]$$

$$2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2 \dots\dots\dots (4) \quad [120 \text{ 頁}, 195 \text{ 頁}]$$

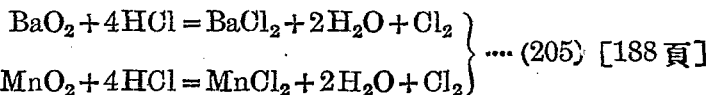
$$\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \dots\dots\dots (5) \quad [120 \text{ 頁}, 195 \text{ 頁}]$$

$$\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \dots\dots\dots (6) \quad [120 \text{ 頁}, 195 \text{ 頁}]$$
5. 能將金屬氧化物及金屬氫氧化物中和. 例如

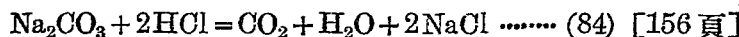
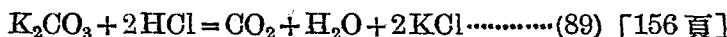
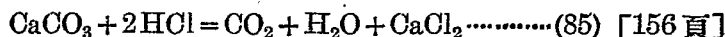
$$\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots (40) \quad [135 \text{ 頁}]$$

$$\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots (37) \quad [133 \text{ 頁}]$$

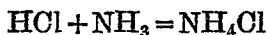
6. 能與金屬過氧化物起作用,而發生氯.



7. 與碳酸鹽作用,使發生無水碳酸.



8. 與氨直接化合,發生氯化銨之白煙。(鹽酸之鑑識)

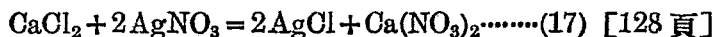


【注意】. 氯與硫酸硝酸化合亦可發生 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 .

9. 加硝酸銀後,見有氯化銀之白色沉澱發生.



此乃 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$ 之離子反應,故可用為鹽酸及氯化物之鑑識. 例如:



【B】 用途

1. 醫藥(助消化之藥品).
2. 溶解金屬氧化物(即除去銹).
3. 與硝酸配合作爲王水,此液能溶解金與白金.
4. 作工業上之用.(氯,染料,鹽化氫等之製造.)

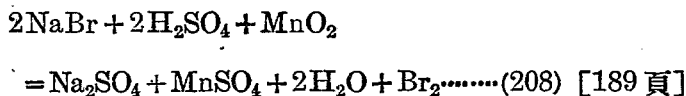
3. 溴 Br_2 原子價 1.
(Bromine)

【A】 所在

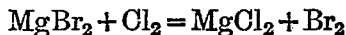
溴不能單體存在,故多產於海水或鑛泉之中,作爲 NaBr , KBr , MgBr 等之鹽.

【B】 製法

加二氧化錳及濃硫酸於溴化鈉而熱之.



【參考】 德國之 Stassfurt 岩鹽中含有 MgBr_2 . 今將其溶液通之以氯,則溴可被析出.



【C】 性質

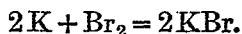
物理性質

1. 於常溫爲赤褐色之液體.置空中變爲蒸氣,有刺戟之惡臭.
2. 比重 3.

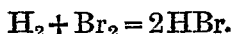
3. 稍能溶解於水, (100 容積之水可溶 3.5 容積之溴.) 變為溴水.

化學性質

4.* 於常溫可與鉀化合.



5.* 用鉑為觸媒, 使與氫化合.



所得之溴化氫能溶解於水, 而呈強酸性.

6. 溴化物之鑑識 加硝酸銀溶液於溴化物溶液內, 則發生淡黃色之溴化銀沈澱. 例如:



【注意】 溴之重要化學性質, 殆與氯相似, 但比其較弱.

【D】 用途

1. 溴水可用為試藥.
2. 製得之溴化鉀 (KBr), 可作醫藥及照相之用.

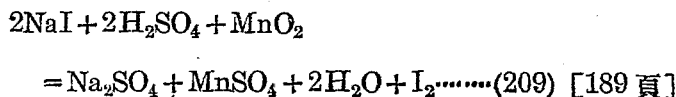
4. 碘 I_2 原子價 1.
(Iodine)

【A】 所在

如 NaI, KI, MgI_2 等鹽, 各溶有微量於海水. 又海藻內, 以含 NaI 尤較居多.

【B】 製法

將海草灰浸水煮得之溶液(內含NaI),加濃硫酸及二氧化錳而熱之.

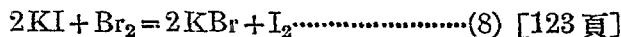
**【C】 性質**

物理性質

1. 是有金屬光澤之黑色結晶品.
2. 容易揮發,放出惡臭.
3. 比重5.
4. 能起昇華作用. (若熱則變為黑紫色蒸氣,若冷則變為結晶.)
5. 雖難溶解於水,但易溶解於酒精,此種溶液稱曰碘酒.

化學性質 略似氯溴,但比二者較弱.

6. 倘通溴入於碘化物之溶液,則可使碘遊離.



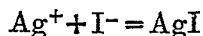
又通氯於其內,亦可使碘遊離



7. 碘之鑑識. 因碘能將澱粉之冷濃溶液變藍,故

此反應可作碘及澱粉之鑑識。

8. 碘化物之鑑識 加硝酸銀溶液於碘化物之溶液,則有黃色碘化銀沈澱發生。即依



之離子反應而鑑別碘化物。例如



9.* 用鉑為觸媒,使碘與氫在高溫化合。碘化氫極易溶解於水而成碘氫酸,呈強酸性。

【D】用途

1. 碘酒,碘化鉀(KI),黃碘(CHI₃)皆可用為藥料。
2. 試藥。(檢查澱粉。)

5. 鹵素之比較

	氟	氯	溴	碘
原子量	19	35.5	80	127
原子價	1	1	1	1
狀態(常溫)	氣體	氣體	液體	固體
顏色	淡黃綠	黃綠	濃赤褐	黑紫
比重	1.14	1.33	3.18	4.97
化合力	最強 → 較弱 → 最弱			
氫化合物	HF (弱酸)	HCl (強酸)	HBr (強酸)	HI (強酸)
銀化合物	AgF (可溶)	AgCl (難溶)	AgBr (難溶)	AgI (難溶)

III. 氧族元素

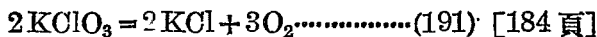
1. 氧 O_2 原子價 2
(Oxygen)

【A】 所在

水、空氣等為地球上含氧之最多者。

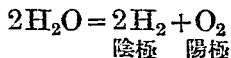
【B】 製法

1. 二氧化錳(觸媒)與氯酸鉀共熱。(用排水取氣法收集)



2. 從液體空氣,使沸點低之氮蒸發而製之。

3. 將水以電分解。



【C】 性質

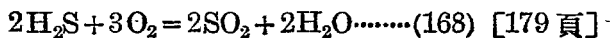
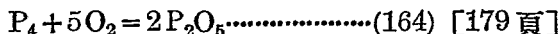
物理性質

1. 無色,無味,無臭之氣體。
2. 密度 1 升為 1.429 克。
3. 難溶解於水。(用排水取氣法之理由。)

化學性質

4. 助燃性極強,如火柴餘燼擲入氧瓶中,見其復燃是。(氧之鑑識)

5. 化合力甚強,除鹵素外,其他元素殆能與氧化合.



【D】用途

1. 用作氫氧焰.
2. 可治肺炎及窒息等症.
3. 氧之液體用於鑛山作為爆炸.

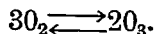
臭 氧 O_3
(Ozone)

【A】所在

大氣中有微量存在。(此種氣體往往於植物同化作用,水之蒸發,及雷鳴時生成.)

【B】製法

若於氧內放電火花,則約有3%之氧變為臭氧。(電氣之能力變為化學之能力.)



【參考】* 其他製法如加濃硫酸於過錳酸鉀之溶液,或將濕黃磷置於空氣中,使之氧化,亦可得之.

【C】 性質

物理性質

1. 有特殊臭味之無色氣體。
2. 密度約爲氧之 $\frac{3}{2}$ 倍。
3. 與氧是同素體。

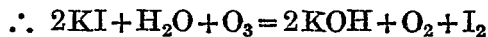
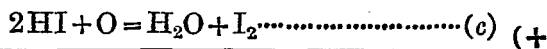
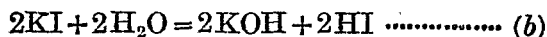
化學性質

4. 因極易分解出發生機氧, 故有漂白及氧化之作用。



5. 能將碘化鉀之澱粉紙變藍。(臭氧之鑑識)

【說明】 碘化鉀之水溶液被氧化後, 其碘即被析出. 但碘能將澱粉變藍. 即



故實驗時, 碘化鉀之澱粉紙須先濕之以水.

【D】 用途

1. 飲料之消毒及殺菌。
2. 能漂白羽毛, 絹, 澱粉等物。

【注意】 海岸之空氣之所以有益於療養者，非受 O_3 直接之作用，乃其空氣被 O_3 消毒之故也。

水 H_2O

【A】 所在

1. 固體存在於極寒地帶。
2. 液體存在於河海及動植物之內。
3. 氣體存在於大氣之中。
4. 結晶水多含於各種鹽類。

【B】 精製

1. 過濾。用濾紙或水濾器。(將水通過於有木炭砂礫等之器具，以除去其固體狀之物。)
2. 蒸餾。將水煮沸，變為蒸氣，再將其冷卻，則其不潔物被除去。

【註】 蒸餾可謂由溶質分取其溶媒之方法。又利用各液體沸點之差，蒸餾混合液，使之分開，此法稱曰分餾。

蒸發者，乃由溶媒取出溶質之法也。

【C】 純水之性質

物理性質

1. 無色，無味，無臭之液體。

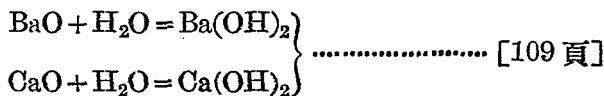
2. 於 4°C 時,有最大之密度,1 c.c. 之體積之重量爲 1 克. 比重爲 1.

3. 於 0°C 結冰,於 1 氣壓時 100°C 沸騰.

4. 能溶解各種物質. 電解質於水中遊離.

化學性質

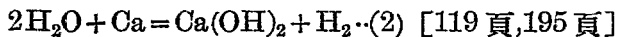
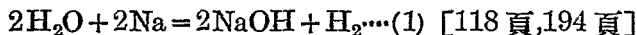
5. 與鹼基性氧化物化合,生氫氧化物. 例如:



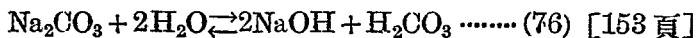
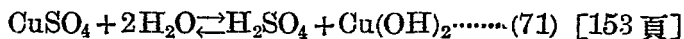
6. 與酸性氧化物化合生酸. 例如:



7. 能被鈉鈣等鹼金屬及鹼土金屬分解,發生氫.



8. 與某種鹽作用,可起加水分解. 例如:



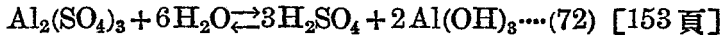
【D】用途

水爲一切生物生存所必需,自不待言. 但化學上作爲溶媒,亦居重要.

【E】 飲料水之清淨法.

1. 濾過, 煮沸.
2. 以臭氧, 漂白粉等殺菌.
3. 以硫酸鋁 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或明礬 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

使泥土沉澱. 此種作用乃硫酸鋁生加水分解, 而得有膠性之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之故也.

**【F】 硬水, 軟水.**

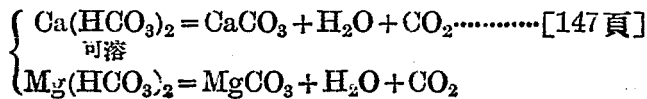
鈣鎂之硫酸鹽 $[\text{CaSO}_4, \text{MgSO}_4]$ 或酸性碳酸鹽 $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ 在水中比較含有多量者, 此水稱曰硬水, 比較含有少量者, 則稱曰軟水.

硬水之性質

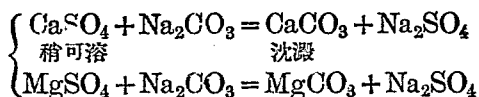
- (1) 不能使肥皂溶解.
- (2) 於蒸氣汽罐內, 可使湯垢沉澱. 因對於熱不能使其傳導, 故常有破裂之虞.

硬水之軟化

(1) 硬水含有酸性碳酸鹽者, 當其煮沸後, 能使碳酸鹽沉澱. 此種一時的硬水, 吾人稱曰暫硬水.



(2) 將含有硫酸鹽之硬水, 使變為碳酸鹽而生沉澱. 此時即使將其煮沸, 亦不能令之軟化, 此種硬水, 稱曰永久硬水.



(3)* 近年方法多用矽酸之複鹽 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 之鈉與 Ca 置換, 而使其為軟化.

【G】 水之組成

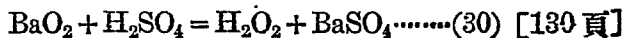
若將水以電氣分解, 則生 2 體積氫及 1 體積氧. 又將氫 2 體積及氧 1 體積密閉於刻度管內, 以電火花使之化合, 則變成 100°C 之 2 體積水蒸氣. 次求氫 1 呷與氧 1 呷之重量比為 1:8. 故水之組成可得如次:

	氫	氧	水蒸氣
體積組成	2	1	2
重量組成	1	8	9

過氧化氫 H_2O_2

【A】 生成與製法

1. 當水蒸發時, 有微量之過氧化氫發生.
2. 加稀硫酸於過氧化鋇.



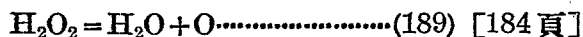
【B】 性質

物理性質

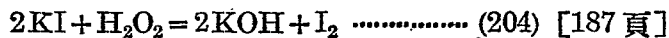
1. 無色粘性之液體. 比重為 1.5.

化學性質

2. 因極易分解出發生活性氧, 故有漂白, 氧化等作用.



3. 能將碘化鉀澱粉紙變藍.



4. 先加稀硫酸及以脫 (ether) 於過氧化氫, 再加重路酸溶液, 則見其顏色變藍. 欲鑑別過氧化氫是否存在, 用第三性質因與檢驗臭氧混同, 故用此法較為妥當.

【C】 用途

1. 象牙, 羽毛, 絹, 海綿等之漂白.
2. 醫藥. (傷口之消毒, 牙科之含嗽)

【考參】 藥房之過氧化氫液 (Oxyfull) 是 H_2O_2 3% 之水溶液.

2. 硫黃 · S 原子價 2, 4, 6.
(Sulphur)

【A】 所在

1. 多產於火山地方。(日本,美利堅,墨西哥)
2. 含於各種礦石之內 (FeS_2 , FeCuS_2 , Cu_2S , PbS , ZnS , Ag_2S 等) 及其他鹽類之中。

【B】精製. 倘將遊離之硫黃聚積而融解,則硫黃流下,而其土砂等夾雜物即被除去,變為粗製硫黃。

次將粗製硫黃入鐵製圓筒內,使之強熱變成氣化,再導入冷室內,使凝固於壁上,而成硫黃華。

室壁溫暖後,硫黃漸漸變成液體,聚會於室底.此時若將溶液流入模型,則可製棒狀硫黃。

【C】性質

物理性質

斜方硫黃

- (1) 於常溫為黃色八面體之結晶。
- (2) 質脆,比重 2.07, 融解點 115°C 。
- (3) 不溶解於水,但可溶解於二硫化碳。
- (4) 斜方硫黃於常溫時最為安定,但熱至 95°C 以上時,則變為針狀硫黃(單斜硫黃)。

(5) 電氣之不良導體。

針狀硫黃

當融解之硫黃之周圍開始凝固時,將其中之硫黃

液傾出，則得針狀硫黃之結晶。此種硫黃在 95°C 以上為安定，但在常溫則不安定，而漸次變為斜方硫黃。

此種硫黃之比重為 1.96，融解點為 120°C。

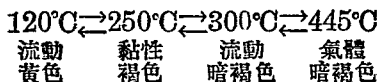
橡皮硫黃 (或稱曰無定形硫黃)

將熔融之硫黃急注入水中，俟其冷卻，則得有彈性之棕色橡皮硫黃。

其比重為 1.95，因於常溫極不安定，故漸次變為斜方硫黃。

氣體硫黃

不論其為何種形態，皆可於 120°C 左右之間熔融。經過下列之階段，即成為氣體。



硫黃於 445°C 時，其分子式為 S_8 ，於 1000°C 時為 S_2 ，比此更高，其分子式幾可以 S 表示之。 [24 頁，注意 2]

硫黃之同素體。

斜方硫黃，針狀硫黃，橡皮硫黃皆為同素體。其中於常溫以斜方硫黃為最安定，故永久安置皆能變為斜方硫黃。又棒狀硫黃之性質與斜方硫黃同。

化學性質

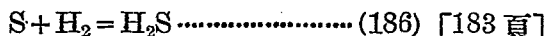
1. 因硫黃之性質與氧相似，故其化合力亦強，尤以其高溫時爲最顯。於是吾人可製與氧化物相當之硫化物。例如：於常溫與銀或汞化合，



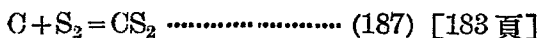
於高溫時與鐵銅等化合，



若硫黃與氫保持長時間高溫度，則



碳與硫黃在電爐中加熱，則



2. 倘將硫黃點燃，則生淡黃色之火焰。



【D】 用途

1. 硫黃華可作醫藥(皮膚病等)之用。
2. 用爲電氣器具之絕緣物。
3. 混合於橡皮火柴火藥之內。
4. 用製無水亞硫酸以漂白。
5. 用以製造硫酸之原料。

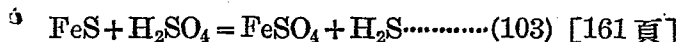
硫化氫 H_2S

【A】 所在

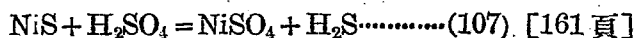
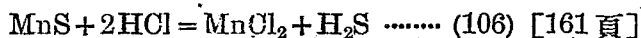
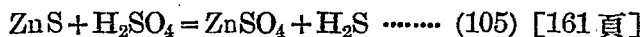
1. 存在於火山之噴氣中,或硫黃泉之附近.
2. 因有機物之腐敗而發生.

【B】 製法

1. 加鹽酸或稀硫酸於硫化第一鐵(克普氏裝置)



2. 加鹽酸或稀硫酸於硫化鋅,硫化鎳,硫化錳.



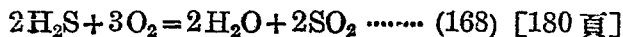
【C】 性質

物理性質

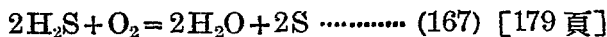
1. 有腐敗鷄卵之臭氣之無色之氣體.
2. 比空氣略重(對空氣之比重為1.2).
3. 稍能溶解於水,成爲硫化氫水,呈弱酸性.

化學性質

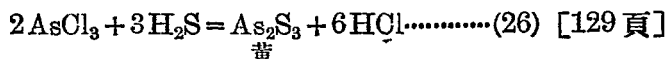
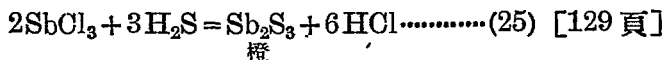
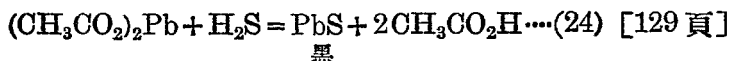
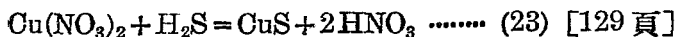
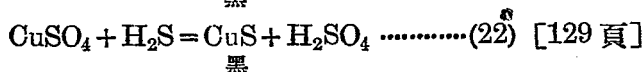
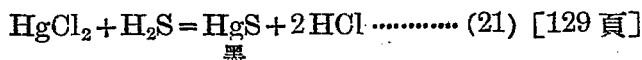
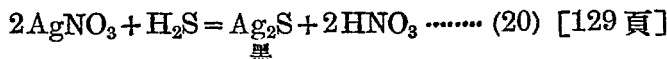
4. 若燃於空氣中,則發生藍色火焰.



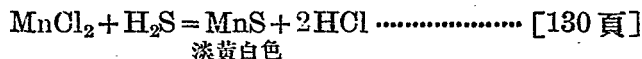
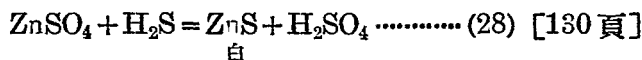
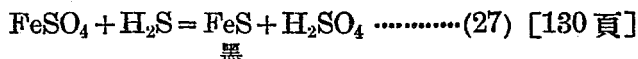
5. 於空氣中自然被氧化,而析出硫黃.



6. 若通硫化氫於鹽類之水溶液,則生硫化金屬之沉澱.(金屬離子之鑑識)例如:



沈澱於鹼性溶液中者,有



【注意】 用(24)式為硫化氫之鑑識.將濾紙浸入醋酸鉛後,再使其與硫化氫接觸,則生PbS黑色之沈澱.此反應極為銳敏.

【參考】 欲檢出鉛粉中之鉛,可先加硝酸於鉛白,

再通以硫化氫，即得 PbS 之沈澱。試推定此反應之方程式。

【D】 用途

硫化氫主要用於化學上之定性分析。

無水亞硫酸 SO_2

【A】 所在

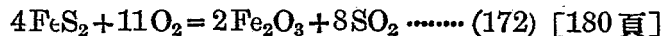
火山之噴氣常含有之。

【B】 製法

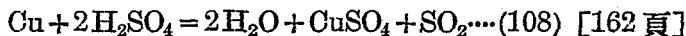
1. 燃燒硫黃於空氣中。



2. 燃燒黃鐵礦於空氣中。



3. 加濃硫酸於銅而熱之。



【C】 性質

物理性質

1. 有刺戟性及窒息性之無色之氣體。

2. 約比空氣重 2 倍。(對空氣之比重為 2.26)

3. 容易液化，變為無色之液體。吸收蒸發時之熱

量生 -60°C 之低溫。

化學性質

4. 能溶解於水, (1 容積水可溶解 50 容積亞硫酸氣) 而變為弱酸性之亞硫酸.

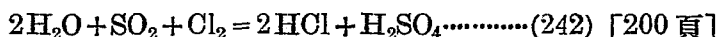


5. 能使沾濕之色素漂白. 其反應乃 SO_2 與水作用, 而使發生機氫放出.

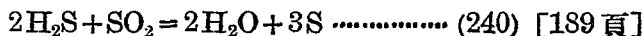


6. 對農業及人畜有害(此或為 H 還元作用之故).

7.* 若通氯及無水亞硫酸入水, 則生硫酸與鹽酸.

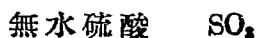


8. 若將 SO_2 與有臭味之 H_2S 混合, 則其臭味消失, 而硫黃遊離.



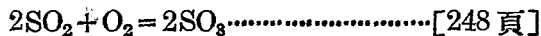
【D】用途

1. 將其液化後, 作為寒劑.
2. 製造硫酸.
3. 漂白麥稈, 布類等.
4. 能將酒樽, 船倉等之密閉處消毒.



【A】所在

將無水亞硫酸與氧(空氣中的)共熱,以鉑爲觸媒,則可使其氧化.



【B】 性質

物理性質

1. 於常溫爲無色易流動之液體,易揮發,於46°C沸騰.
2. 若用冰及食鹽之寒劑冷卻,則成白色絹絲狀之結晶.
3. 於空氣中發煙.(濃硫酸之發煙,即因此故.)

化學性質

4. 與水化合,變爲硫酸.



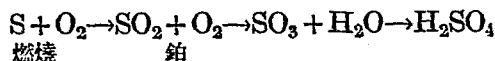
【C】 用途

製造硫酸.



【A】 製法

1. 接觸法. 此法乃以鉑爲觸媒而製之者.

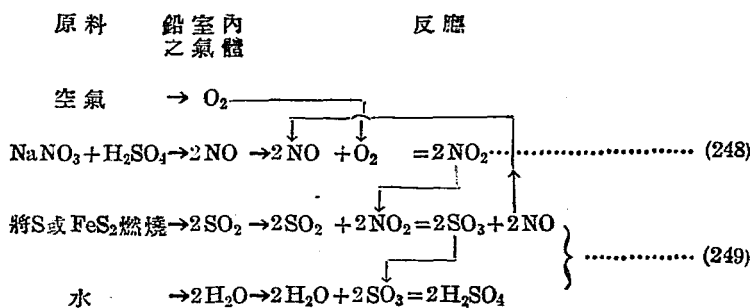


2. 鉛室法. 以氧化氮爲觸媒,使無水亞硫酸,水蒸

氣及氧(空氣中的)等化合.



其反應之內容如次:



【B】 性質

物理性質

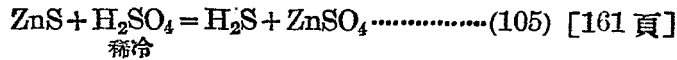
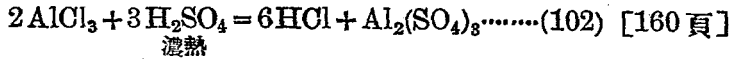
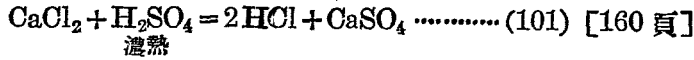
1. 無色粘性之液體。(不純硫酸常因NO, Pb, As等而帶有顏色.)
2. 濃硫酸之比重約在1.8上下.含有純硫酸87%至90%者,能放SO₃之煙.溶解於水時,有熱發生.

3. 難揮發。(沸點338°C)

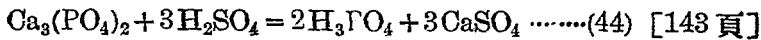
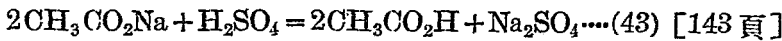
化學性質

4. 稀硫酸(用水5—6倍將濃硫酸稀薄)能將各種金屬溶解而使氫發生。(參照氫素)

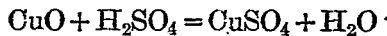
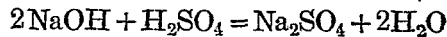
5. 由揮發性鹽類使揮發性酸遊離. 例如:



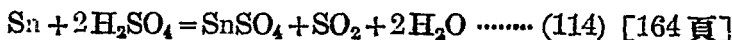
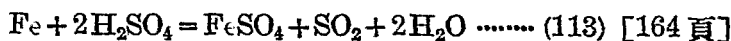
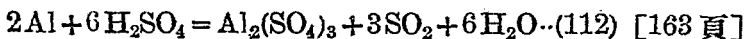
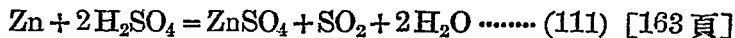
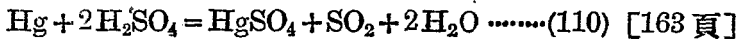
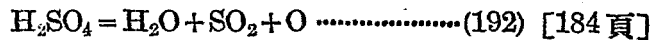
6. 由弱酸之鹽類,使弱酸遊離. 例如:

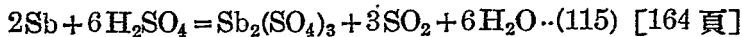


7. 將金屬氫氧化物及金屬氧化物中和. 例如:

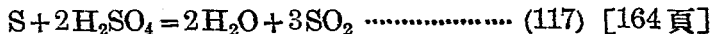
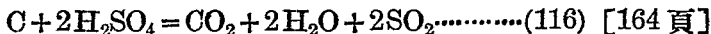


S.* 若將濃硫酸加熱,則發生SO₂與發生機氧,而有氧化作用. 依此即可使各種金屬溶解.





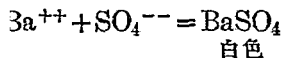
9.* 加濃硫酸於硫黃及碳等而熱之，則發生無水亞硫酸。



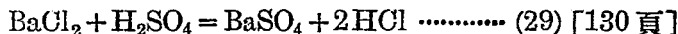
10. 濃硫酸有吸水作用。例如：



11. 若硫酸與鋇離子作用，則生硫酸鋇之白色沈澱。



依此，吾人可鑑識硫酸及硫酸鹽。例如：



【C】用途

因硫酸之化學作用強而價廉之故，致於化學工業上之用途甚大。故欲論一國之化學工業之程度如何，往往以其使用硫酸量之多寡為斷。其主要用途可述如次：

1. 製造氫，無水亞硫酸，硫化氫，過氧化氫。
2. 製造揮發性酸。(HCl, HNO₃, HF 等)

3. 製造弱酸 ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, H_3PO_4 等)
4. 製造過磷酸石灰.
5. 製造一氧化硫, 染料, 香料, 硝化甘油 (Nitro-glycerin) 綿火藥, 以脫, 等. (應用吸水作用)
6. 乾燥劑. (應用吸水作用)

3. 氧族元素比較

	氧 素	硫 黃
原子量	16	32
原子價	2	2, 4, 6
分子式	O_2	S_x ($x=1-8$)
狀 態	氣體	固體
化 合 物	H_2O (液體) CO_2 (氣體) FeO (固體)	H_2S (氣體) CS_2 (液體) FeS (固體)

【注意】 由上表可知硫黃與氧之性質極為類似. 至其化合力, 則硫黃較氧為弱也.

IV. 氮族元素

1. 氮素 N_2 原子價 3, 5.
(Nitrogen)

【A】 所在

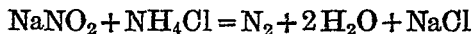
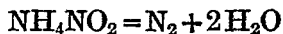
1. 約佔空氣 $\frac{4}{5}$ 之體積.
2. 存在於硝酸鹽及氨之中.

3. 存在於動植物中.

【B】製法

1. 燃磷於空氣之密閉器內,使除却氧素.(不純)

2.* 欲得純粹之氮,須加熱亞硝酸銨,或亞硝酸鈉與氯化銨.



3. 利用沸點之差別,由液體之空氣使其分離.

【C】性質

物理性質

1. 無色,無味,無臭之氣體.
2. 比空氣略輕.(對空氣之比重為 0.98).

化學性質

3. 化合力極鈍,無助燃性及可燃性.但於高溫時,可與氫氧等化合.(參照空中氮固定法)

【D】用途.

近來用特種方法研究,能使空中之氮變為化合物.故火藥肥料等甚多用之.

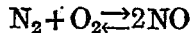
【E】空中氮固定法.

將空中之氮變成化合物之法,稱曰空中氮固定法

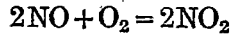
其主要者約有下列數種.

1 直接氧化法.(電弧法)

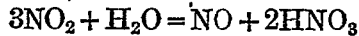
將空氣於電爐中熱至 3000°C 之高溫,則有一部分氮與氧化合.



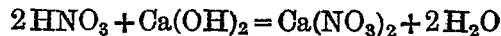
若將其徐徐冷卻,則起逆反應.若將其急遽冷卻則不起逆反應.其溫度約在 600°C 左右其反應如下:



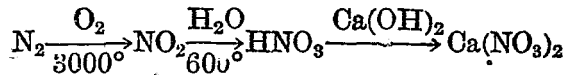
若使其與水作用,則生硝酸.



此 NO 再被氧化,又成 NO₂. 硝酸被消石灰吸收後,則成硝酸鈣之肥料.



因 Ca(NO₃)₂ 多產於挪威境內,故稱曰挪威硝石.上之反應,可簡述如次:



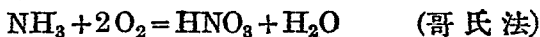
2. 哈氏方法 (Haber's process)

德人 Haber 曾將氮與氫混合,加高氣壓(200 氣壓)以電火花熱至 500°C 後,再用鐵粉等金屬為觸媒,使其

化合,於是氮即得.



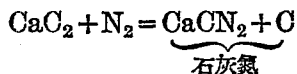
哥斯華德 (Ostward) 再將哈氏製得之氮,以鉑為觸媒,使與氧化合. 其反應為,



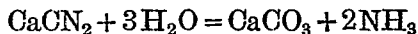
【注意】哈氏法比前法用電較少,故較經濟. 現此法各國仍繼續研究,以求深造. 若用電弧法使1噸氮固定,則每時約費 67000 K. W. 若用後者,則每時祇需 4000 K. W. 之電力足矣.

3. 石灰氮法.

碳化鈣於電爐熱至 1000°C 時,則將氮吸收,而成 CaCN_2 .



CaCN_2 與 C 之混合物稱曰石灰氮. CaCN_2 與水作用生 NH_3 , 再與硫酸作用,則得硫酸銨之肥料.



【注意】此法日本現已實行採用,但消費電力頗多.

4. 根瘤微菌之作用.

於大豆豌豆等植物之根,常有Y字形無數之根瘤微菌存於其間,此等根瘤微菌能將空中之氮固定,而為植物之養料.

空 氣

空氣為混合物,其組成大略可分如次:

	體 積	重 量
氮	78.1	75.6
氧	21.0	23.1
其 他*	0.9	1.3

* 氫 (Argon), 氖 (Neon), 氦 (Helium), 氙 (Krypton), 氙 (Xenon) 等.

【注意】 混合物與化合物之區別.

混 合 物

1. 具有各成分元素之性質,性質不定.
2. 體積及重量組成不定.
3. 用物理方法能將其分解.

化 合 物

1. 其性質與成分元素不同,且為一定.
2. 體積及重量組成一定.
3. 如不用化學方法則不能將其分解.

試用水(化合物)及空氣(混合物)為例,說明上述之專項.

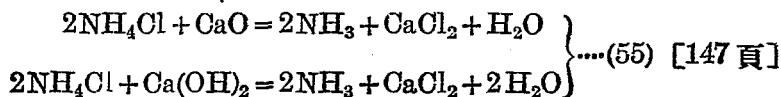
氨 NH_3
(鹼精)

【A】 所在

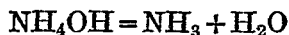
於動物分泌之場所(便廁等).

【B】 製法

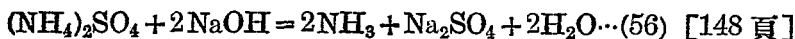
1. 加消石灰或生石灰於氯化銨而熱之.



2. 加熱氫氧化銨.



3.* 加鹼性化合物於銨鹽而熱之.



4. 哈氏法. (Haber's process).

5. 當製煤氣時有 NH_3 發生.

【C】 性質

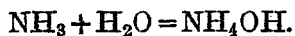
物理性質

1. 無色,有刺激性特臭之氣體.

2. 極易液化(於常溫 7 氣壓),當氣化時須吸收多量之熱.

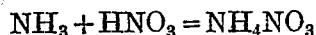
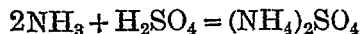
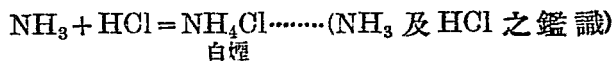
3. 對空氣比重為 0.59.

4. 於常溫約 800 容積之氨溶解於水,而或氫氧化銨,呈鹼性反應.

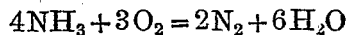


化學性質

5. 直接與酸化合而生鹽



6. 能於氧中燃燒.



7. 氨之鑑識.

(1) 有特別臭氣.

(2) 將濃鹽酸濕於玻璃棒上,置近此種氣體,則生白煙.

(3) 用納氏試藥 (Nessler's reagent) 可使氨顏色變黃.

【參考】所謂納氏試藥,乃使碘化汞 HgI_2 溶解於氫氧化鉀中者,故雖有微量之氨,亦能依此法而驗之.

【D】用途

1. 氨水可用以製冰.

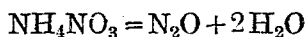
2. 氮素肥料之原料.

3 氨水可作醫藥及試藥之用.

氮之氧化物

【A】 亞氧化氮(笑氣) N_2O

加熱硝酸銨,即有此氣發生.

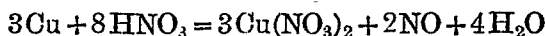


亞氧化氮乃無色之氣體.倘將其少許呼吸,即起麻醉而使顏面痙攣發生笑容.故作牙科手術之用.

【B】 氧化氮 NO

製法

1. 使稀硝酸作用於銅屑,則生氧化氮,可用排水取氣法收集之.



2. 電弧法.(參照空中氮素固定法)

性質

1. 是無色之氣體,難溶解於水.

2. 密度殆與空氣相同.

3. 可與氧直接化合,而生褐色之 NO_2 .

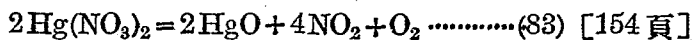
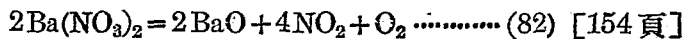
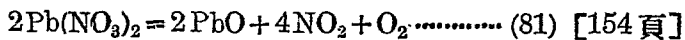


用途

1. 可作製造硫酸時之觸媒。

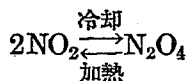
【C】 二氧化氮(過氧化氮) NO_2 。

製法. 熱硝酸鹽使其分解。

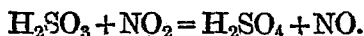


性質

1. 當常溫時, 乃赤褐色之氣體. 但冷卻時, 則變為 N_2O_4 (四二氧化氮) 之無色液體。

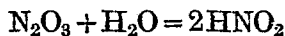


2. 若有能氧化之物質存在, 則二氧化氮易將其氧化。



【D】 無水亞硝酸。

無水亞硝酸與水化合, 則變為亞硝酸。



【E】 無水硝酸 N_2O_5 。

無水硝酸與水化合, 變為硝酸。



【參考】 N_2O_3 乃低溫度所得之化合物. 其製法若

將 NO 導入 -21°C 之 N_2O_4 內, 則得 N_2O_3 之藍色液. 又 N_2O_5 是不安定之白色固體.

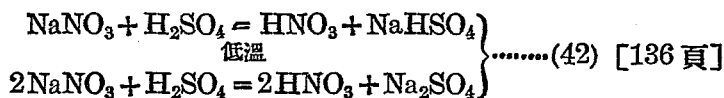
硝酸 HNO_3

【A】所在

其出產變爲智利硝石 NaNO_3 及硝石 KNO_3 .

【B】製法

加硫酸於智利硝石而蒸餾之.



用哥斯華德方法 (Ostwald's process) 製之亦得. (參照空中氮素固定法)

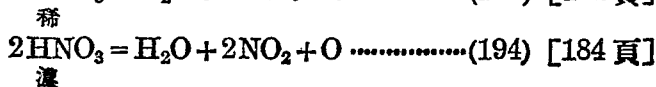
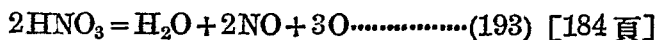
【C】性質

物理性質

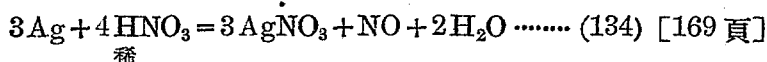
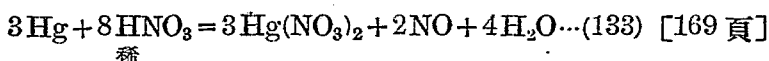
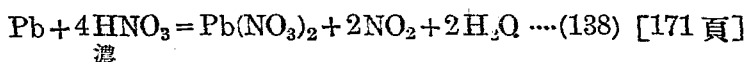
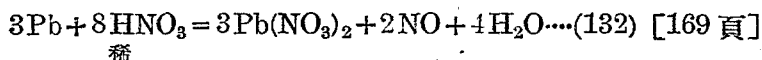
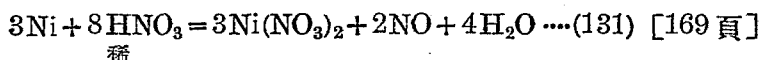
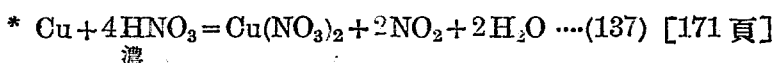
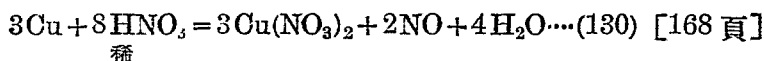
1. 是無色有揮發性(沸點 86°C)之液體.(但硝酸分解而含有 NO_2 者, 則帶褐色.)
2. 比重 1.5 之硝酸, 含有 HNO_3 94%.

化學性質

3. 因硝酸氧化力最強, 故僅熱之, 即起如下分解



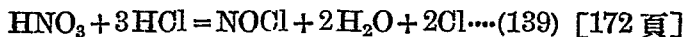
4. 能溶解各種金屬,但用稀硝酸時發生NO,用濃硝酸時發生NO₂. 例如:



5. 硝酸與金屬作用,不能發生氫.

6. 腐蝕性大,能使蛋白質及皮膚等之有機物變黃.

7. 王水 (Aqua regia) 溶解金及鉑.此乃發生機氯發生之故.



8. 硝酸及硝酸鹽之鑑識.

先加濃硫酸,再加 FeSO₄ 溶液,則見有暗褐色之層.

【D】用途

1. 作火藥及綿火藥之原料.

2. 製造氯化金,氯化鉑及硝酸銀等.

3. 製造 Nitrobenzene. (染料之原料.)

4. 藥品.

氮之循環

植物所吸收之氮,乃由氮素原料及根瘤微菌作用而得.植物得此原料後,即變為蛋白質,待動物將其食後,又變為尿,或動物死後,屍體腐化,變為空中之氮.空中之氮更自然入於土壤,依氮素固定法變為氮素肥料.即氮在動植礦三界互相循環.

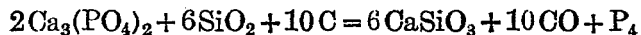
2. 磷 P₄ 原子價 3, 5.
(Phosphorus)

【A】 所在

存在於骨及磷灰石內,作為磷酸鈣.

【B】 製法

1. 黃磷之製法. 加碳及砂於磷酸石灰於電爐中強熱,即見有遊離之磷蒸氣發生.若將其導入於水,則變為液狀物.再將其放入型內,則可使其凝固.



....(246) [203頁]

2. 紅磷之製法. 將黃磷與空氣隔絕熱之,即有大部分之紅磷發生.至其殘餘之黃磷,可用二硫化碳使其溶解.

【C】 性質

黃磷與紅磷爲同素體，其性質可比較如次：

黃 磷	紅 磷
1. 黃色蠟狀固體	紅色粉末
2. 極易氯化	難氯化
3. 比重 1.8	2.1
4. 融解點 44°C	550°C
5. 燃燒點 60°C	240°C
6. 溶解於二硫化碳	不溶解
7. 在暗室發生磷光	不發光
8. 有猛毒	無毒

【D】 用途

1. 黃磷可用爲殺鼠劑及殺蟲劑。
2. 紅磷用製安全火柴。

【參考】 安全火柴。

將白楊樹之木片，削成火柴之軸，浸軸之一端於熔融之石蠟，次附以氯酸鉀，硫黃，硫化銻及膠水等之混合物。再將火柴箱側面附以紅磷，硫化銻及玻璃粉及膠水之混合物。乾燥後，將火柴頭摩擦於火柴箱之側，則著火。

無水磷酸 P_2O_5

【A】 製法

將磷燃燒.



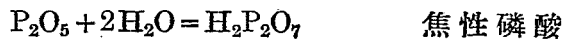
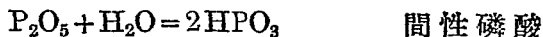
【B】 性質

物理性質

1. 白色粉末.
2. 吸濕氣性頗大.

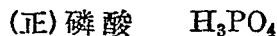
化學性質

3. 與水化合,可變成三種磷酸.



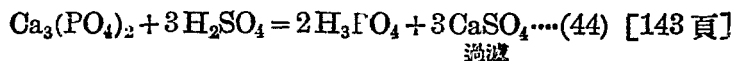
【C】 用途

1. 乾燥劑.



【A】 製法

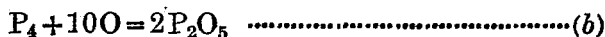
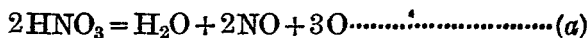
1. 將無水磷酸溶解於溫水.(參照前式)
2. 使硫酸作用於磷酸石灰.



3.* 將黃磷燒熱,置入硝酸,使其氧化.



【反應之說明】 此乃稀硝酸之氧化作用.故



將 (a) × 10 + (b) × 3 + (c) × 6, 求之即得前式.

【B】 性質

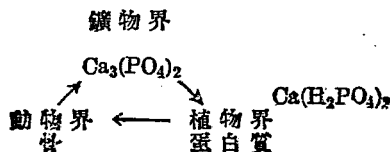
1. 是無色之結晶物.其水溶液具弱酸性.
2. 比較硫酸更不揮發.
3. 過磷酸石灰. 加適當量之硫酸於磷酸鈣而放置之,則有可溶性之第一磷酸鈣及硫酸鈣之混合發生.



【C】 用途

1. 醫藥(佝僂病,骨傷等).試藥.
2. 作過磷酸石灰,為肥料之用.

磷之循環



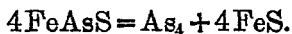
3. 砷(砒) As_4 原子價 3, 5.
(Arsenic)

【A】所在

硫砷鐵礦(一名毒砂) $FeAsS$ 爲砷之主要化合物. 其他雄黃 As_2S_3 及鷄冠石 As_2S_2 含砷亦多.

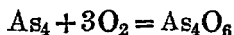
【B】製法

加熱硫砷鐵礦, 使之昇華. (置入粘土製之長管, 使與空氣隔絕.)



【C】性質

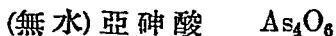
1. 砷是灰白色, 有金屬光澤及有毒之結晶物.
2. 若將其燃燒, 則生藍白焰, 而成爲無水亞砷酸.



【D】用途

製鉛彈時, 加砷少許, 以增其硬度.

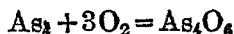
【參考】* 鉛彈含砷少許 (約 0.5%). 如將其熔融後, 從小管之孔之上端灌下, 使入水中, 即可製得. 至鉛彈之所以須加砷者, 乃使鉛之融解點降低, 致由高處落下時其凝固較遲, 得圓形球狀, 及增加其硬度之故耳.



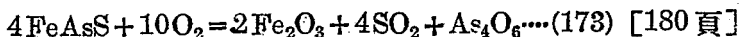
亞砷酸之分子式有 As_4O_6 及 As_2O_3 兩種. 但 As_2O_3 乃代表高溫度時之分子式者.

【製法】

1. 燃燒砷素.



2. 燃燒硫砷鐵鑛.



如欲精製,可再將其昇華.

【B】 性質

物理性質

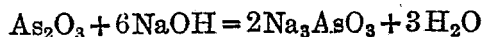
1. 是白色結晶,有猛毒.(0.05克砷即可障害血液循環,而使人死.)
2. 有昇華作用.

化學性質

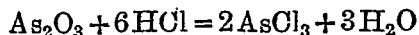
3. 溶解於水,變為弱酸性之亞砷酸.



4.* 易溶解於鹼性溶液,而作亞砷酸鹽.



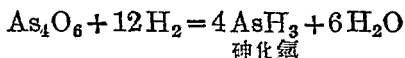
5.* 略能溶解於酸.



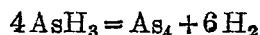
【注意】 因 As_2O_3 能與酸及鹼起作用,故砷為兩性元素.但因其與鹼作用較強,故其非金屬性亦當較強.

6. March 之砷檢查法(砷鏡).

將無水亞砷酸之鹽酸溶液入於氫之發生器中,則砷被氫還原,而生砷化氫.



倘將 AsH_3 於無空氣之器中強熱,則可使其分解.



點之以火,即有蒼白之火焰發生.再將白磁器置入此焰內,則生 As_4 之黑褐色之污點.此法稱曰砷檢查法.用此法即極微量之砷,亦能檢出,故司法及醫學上常應用之.

【C】用途

殺鼠劑,防腐劑及其他醫藥.

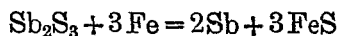
4. 銻 Sb 原子價 3,5.
(Antimony, Stibium)

【A】所在

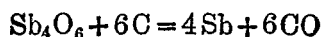
產爲輝安鑛 Sb_2S_3 .

【B】製法

1. 將輝安鑛與鐵熔融.(Fe 之還元作用)



2. 先燃燒輝安鑛得 Sb_4O_6 , 再用碳使其還元.



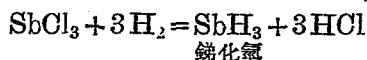
【C】性質

1. 是有蒼白色金屬光澤而質脆之固體。
2. 凝固時膨脹。

3.* 燃燒至高溫,可得與 As_2O_3 相似之氧化物 Sb_2O_3 , 因 Sb_2O_3 皆能溶解於鹽酸及氫氧化鈉,故銻為兩性元素。但 Sb_2O_3 較 As_2O_3 能溶解於 HCl ,故銻之金屬性比砷強。

4. 銻之檢查法。(銻鏡)

將銻之化合物投入氫之發生器中,則得銻化氫。



SbH_3 於高溫分解而生 Sb 。將其點燃,入一白色磁器,即有與砷鏡相似之銻鏡發生。

【D】用途

活字粒之合金常含有之。

V. 碳族元素

1. 碳 C 原子價 4.
(Carbon)

【A】所在

1. 碳之遊離狀體,有金剛石,石碳,石墨等。
2. 存在於 CO_2 , 碳酸鹽,及動植物之內。

【B】 製法

因碳爲不揮發性,故若將碳化合物強熱,則其揮發性之成分除去而碳殘留.此種製法,謂之乾溜.碳之同素體極多,但其製法則互異.

【C】 碳之同素體及其製法,性質與用途.**結晶形之碳**

1. 金剛石. 將多量之碳溶於熱之鐵液體中後,急傾入冷水,使其凝固.此時其內部碳質因受收縮時之強壓,而變爲微小之金剛石.用鹽酸使鐵溶解,而殘留之金剛石之直徑約等於數十萬分之一耗.

金剛石爲八面體之結晶,其硬度 10, 光之屈折率大,在氧中燃燒,可變爲 CO_2 .

金剛石可作裝飾品,劃玻璃及磨砂等之用.

2. 石墨. 將無煙碳置於電爐強熱即得.

石墨爲灰白,質軟,有光澤之結晶,能傳電.燃燒於氧內,可變爲 CO_2 .

石墨與黏土混合,可作鉛筆心及坩堝,塗於鐵表面,可防止生銹.摩於輪軸上,可使其增加滑度.又可用爲電極.

無定形之碳

1. 木炭. 當燃燒木材時,其中成分之氫氧等,與碳質之一部化合爲水及二氧化碳逃却後,即殘留多孔之碳.此碳稱曰木炭.

木炭較能吸收氣體及有機物,故可作飲水之過濾及防臭劑等.又碳之吸收性強者,稱曰活性碳,用於吸收毒瓦斯,以製面罩(mask).又因碳有還元作用,故可用爲冶金.燃料亦有使用木炭者.

2. 焦煤(Cokes). 將石碳置於鐵筒中乾溜,即得焦煤.可作燃料及還元劑.

3. 骨碳. 將動物之骨在圓筒內乾溜,即得骨碳.有吸收溶液中顏色之性質,故可作製造砂糖之脫色劑.

4. 油煙. 將石油或樹脂等,置於空氣不足之處,而燃燒之,即得油煙.可作墨,墨汁,及印刷用之墨汁等.

5. 石碳(煤). 太古時之植物,埋沒地中,受強壓及強熱之結果,遂起碳化作用而變成石碳.依石碳之成分良否,吾人可區別爲無煙碳,黑碳(瀝青碳),褐碳,泥碳等.又石碳可製爲煤氣及焦煤,作燃料之用.

6. 氣碳(Gas Carbon).

當乾溜石碳時,附着鐵甌內部之灰黑物,稱曰氣碳.可用爲電極.

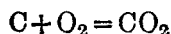
【D】 性質

物理性質

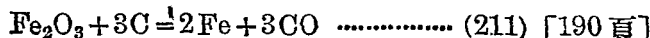
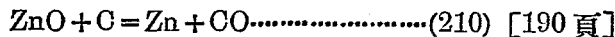
1. 比重 1—3.5.
2. 融解點 3500°C.
3. 溶解於已融解之鐵中.

化學性質

4. 於常溫,除氫外不與其他物質有作用.
5. 加熱即起燃燒.(木炭 300°, 石炭 330°, 焦煤 700°)



6. 於高溫有還元作用. 例如:



一氧化碳 CO

【A】 所在

當木炭及焦煤等於空氣供給不足之處燃燒時,即有一氧化碳發生. 水煤氣, 煤氣中含有此種氣體. 又煤坑爆發時,亦發生此氣.

【B】 製法

加濃硫酸於蟻酸而熱之,使其奪水.



所生之 CO_2 以氫氧化鈉將其吸收。

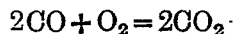
【C】 性質

物理性質

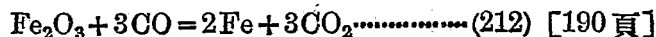
1. 無色,無味,無臭之猛毒性氣體。
2. 比重殆與空氣相等。
3. 難溶解於水。

化學性質

4. 若燃燒於空氣中,則生青色之火焰。

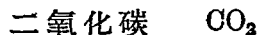


5. 於高溫度時,能使金屬氧化物還元。



【D】 用途

1. 作還元劑,為冶金之用。
2. 與氫混合為水煤氣,可為燃料。

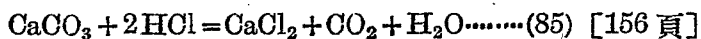


【A】 所在

因動植物之呼吸,及有機物質之燃燒,致空氣中存有微量此氣體。

【B】 製法

注稀鹽酸於大理石,即有此氣發生。(因 CO_2 比空氣重,故用與空氣下方置換法收集之)



【C】 性質

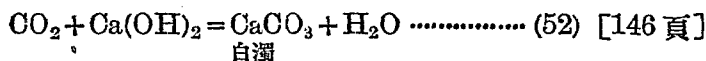
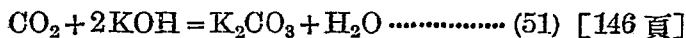
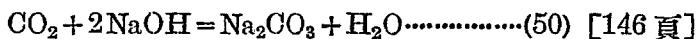
物理性質

1. 二氧化碳是無色,無味,無臭之氣體,可使動物呼吸窒息.
2. 比重爲空氣 1.5 倍.
3. 於常溫時,壓縮可令其液化.
4. 於常溫,一體積水能溶一體積 CO_2 , 呈酸性. 溶解度與壓力成正比,與溫度成反比.

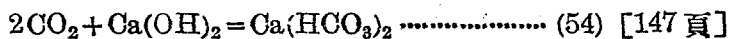
化學性質

5. 無可燃性及助燃性.
6. 能被氫氧化鈉收吸. 與石灰水作用,生白濁色.

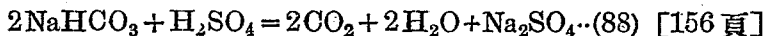
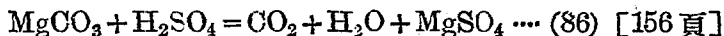
(CO_2 之鑑識)



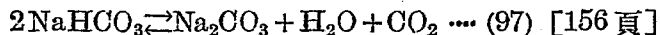
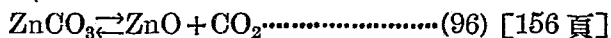
7. 若長時間通二氧化碳於石灰水,則生酸性碳酸鈣,而溶解於水.



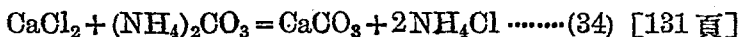
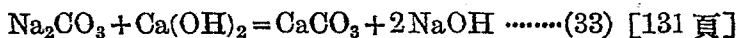
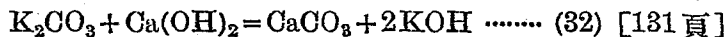
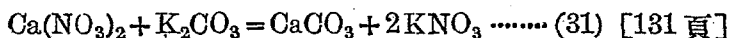
8. 若注稀酸於碳酸鹽,則有二氧化碳發生,例如:



9. 碳酸鹽(但 K_2CO_3 , Na_2CO_3 除外)起熱解離.



10. 碳酸根離子因鈣離子相遇,而生碳酸鈣之白色沈澱,例如:

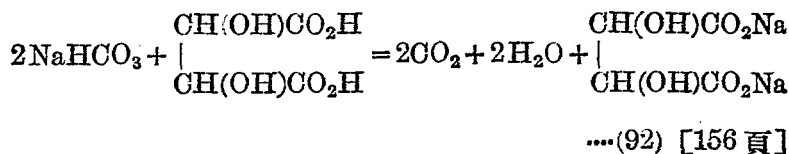


【D】用途

1. 消火器(此器構造乃將濃硫酸瓶浸入重碳酸鈉之溶液中,當使用時,硫酸從硫酸瓶流出,則發生(88)

式之反應,而生 CO_2 .)

2. 用製造汽水,其反應是,



二 硫 化 碳 CS_2

【A】 製 法

將硫黃與碳同置電爐中強熱,則有與 CO_2 相似之二硫化碳發生.



【B】 性 質

物 理 性 質

1. CS_2 爲無色(不純之 CS_2 帶有黃色),有揮發性, (沸點 46°C) 易燃,惡臭之液體.

2. 其蒸氣有毒.

3. 屈折光線之性質大.

4. 能將碘,硫黃,黃磷,橡皮,脂肪油等溶解.

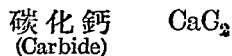
化 學 性 質

5. 點火極易燃燒,成青色之火焰.



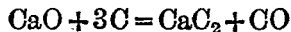
【C】 用途

1. 溶媒
2. CS_2 之蒸氣用殺穀倉之蟲類。



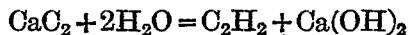
【A】 製法

將生石灰及焦煤置電爐中強熱。

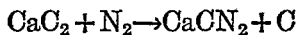


【B】 性質及用途

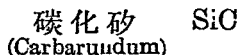
1. 普通 CaC_2 爲黑灰色之固體。
2. 與水作用，發生 C_2H_2 氣體。



3. 於高溫度時，碳化鈣吸收氮，而變爲硃氰化鈣
(Calcium Cyanamide) CaCN_2

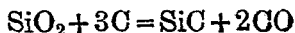


碳化鈣用作 C_2H_2 , CaCN_2 等之製造。



【A】 製法

將碳與石英混合，置電爐中強熱。



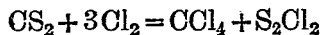
【B】 性質及用途

碳化矽爲紫黑色之硬結晶，其硬度爲9.5，故可用爲鏟紙，磨砂，砥石之製造工藝。

四氯化碳 CCl_4

【A】製法*

使氯作用於二硫化碳而蒸餾之，即有 CCl_4 發生，其沸點爲 77°C 。

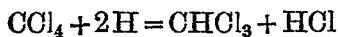


【B】性質及用途

1. 四氯化碳爲無色而質重之液體，有惡臭，因能將脂肪，橡皮等溶解，故可作溶媒之用。

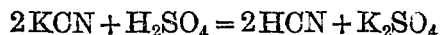
2. 因 CCl_4 之蒸氣較重，故當油類燃燒時，使其噴出，能將空氣遮蔽，使之滅火。

3. 用氫將其還元，而得 CHCl_3 之麻醉劑。



氫氰酸(腈酸) HCN

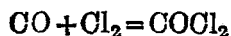
加濃硫酸於氰化鉀而蒸餾時，即得氰化氫。



氰化氫是有毒之氣體，其水溶液具弱酸性，稱之曰氰酸。

氯化碳基質 COCl_2
(Phosgene)

一氧化碳與氯依日光之作用,或以骨炭爲觸媒,而使其化合爲 COCl_2 .



此氣有毒,可用爲毒瓦斯.

碳之循環

大氣中因有動物之呼吸,及植物之燃燒等作用,而有 CO_2 存在. CO_2 因植物之同化作用,被吸入植物體內,變爲蛋白質及澱粉. 迨植物被動物食後,又因其呼吸作用,變爲 CO_2 , 放出空氣中.

火焰

【A】 火焰之生成之條件.

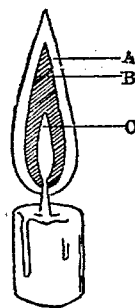
1. 有可燃性之氣體存在. 固體液體之有可燃性者,務宜先熱變爲蒸氣,再點之以火.
2. 氣體溫度,常保持於燃燒點之上.

【B】 火焰之構造

火焰由三部分合成.

- (1) 焰心. 此部氣體尙未達到燃燒程度,故其溫度低,而發生光輝. (圖之 C 部)

(2) 內焰(還元焰) 此部因氧供給不足,致氣體中之碳不能燃燒,而發光輝。(圖中之B部)但因其有高溫之碳,故呈還元作用。



(3) 外焰(氧化焰) 此部氣體因與空氣較相接觸,故能達完全燃燒.此部溫度甚高,而有氧化作用。(圖中之A部)

【C】 焰之光輝

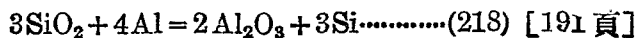
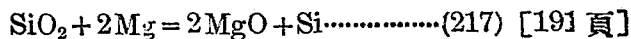
固體細粒於高溫之焰內存在愈多,則其光輝愈強。

2. 矽(硅) Si 原子價4. (Silicon)

所在及製法

矽之單體不能單獨存在.其氧化物或矽酸鹽廣佈於礦物界中.其質量約佔地殼重量 $\frac{1}{4}$,其產量居氧之次位。

於高溫,以 Mg 或 Al 將無水矽酸還元,即得。



無水矽酸 SiO_2

【A】 所在

其純粹者有水晶,石英等. 其不純者有玉髓,瑪瑙,砂等.

【B】 性質

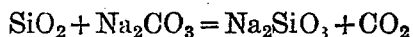
物理性質

1. 質硬,融點高.(非用氫氧焰不能將其融解)
2. 膨脹係數小.

化學性質

3. 於常溫不受強酸及強鹼基侵蝕. 但能受氟化氫溶解.

4. 與碳酸鈉溶解後,變為矽酸鹽.



【注意】 因 SiO_2 稱為無水矽酸,故若加水,當可使之變為矽酸之分子式.



矽酸之氫與金屬置換,即得矽酸鹽.

【C】 用途

1. 二氧化矽(無水矽酸)產於天然界者,有石英,水晶,瑪瑙等,水晶用刻圖章,瑪瑙作為裝飾.

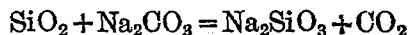
2. 石英置電爐中熔融,即為石英玻璃,用製坩堝及試驗管.

3. 可作碳化矽,玻璃,磁器製造之原料.

水玻璃

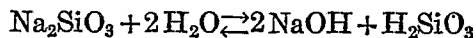
【A】 製法

石英與碳酸鈉共熱而熔融之,則得矽酸鈉,再加水少許而煮沸,即成粘稠之液體.此液體稱曰水玻璃.

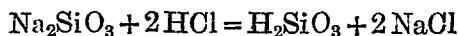


【B】 性質

1. 是無色粘稠之液體.
2. 加水分解呈鹼性反應.



3. 加鹽酸後,變為白色膠狀之矽酸.



將矽酸煮熱去水,又成無水矽酸:

【C】 用途

1. 塗於布上,可以防火.
2. 因呈鹼性反應,故知其中混有劣等之肥皂.
3. 可用接合玻璃及陶磁器.

玻 璃

將石英與矽酸鹽類混合而製之.

陶 土, 粘 土

花崗岩中之正長石及白雲母, (KAlSi_3O_8) 因風化作

用而致破碎。其中矽酸鉀溶解於水而被除却，而殘留者則為矽酸鋁。此即所謂陶土是也。陶土若含有砂及氧化鐵者，則稱曰黏土。

陶土為陶器之原料，黏土為瓦，及土敏土之原料。

其他之矽酸鹽

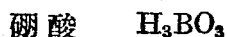
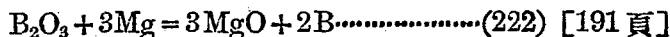
【A】酸性白土。^{*} 矽酸鋁因含膠質矽酸甚多，故能使油質脫去，並可作水濾器及乾燥劑之原料。

【B】羣青。^{*} 用含有硫黃之矽酸鋁鈉為青色顏料。欲將布類染為青色，此物常使用之。

【C】柘榴石。^{*} 其結晶體多產於天然界，此即矽酸鋁鈣是。其硬度甚大，故破碎後，製為金剛砂，可以磨粉。

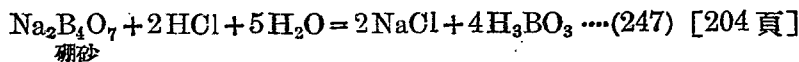
3. 硼 B 原子價3. (Boron)

硼酸及硼酸鹽多產於天然界。無水硼酸與 Mg 共熱，即可製硼。



【A】製法

1. 若將鹽酸作用於硼砂，則得硼酸。



2. 從意大利地方噴出之水蒸氣,因含有硼酸氣體,故將其冷卻後,再使之蒸發,則可製多量之硼酸.

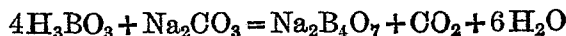
【B】 性質,用途.

1. 白色鱗狀之結晶.
2. 難溶解於水,但能溶於溫水,呈弱酸性.
3. 因有殺菌力及防腐力,故可用為醫藥.

硼 砂

【A】 製法

加碳酸鈉於硼酸之水溶液內,而煮沸之,即得硼砂.



【B】 性質用途

硼砂為白色結晶體,加熱,則失去結晶水,變為白色透明之硼砂球.金屬氧化物附於硼砂球上,而以氧化焰或還元焰熱之,即生金屬特有之顏色.化學分析常用以鑑識各種金屬.又硼砂能溶解各種金屬氧化物(如銹),故可使金屬變為鮮潔.

第二章 金屬

I. 鹼金屬 (Alkali Metals)

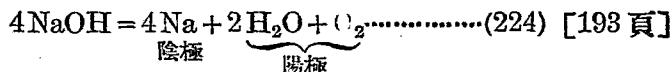
1. 鈉 Na 原子價 1. (Natrium Sodium)

【A】 所在

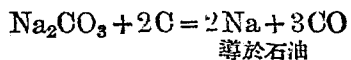
多產爲食鹽,智利硝石,及其他鹽類.

【B】 製法

1. 將熔融之氫氧化鈉用電氣分解.

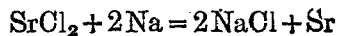


2. 加木炭於碳酸鈉而強熱之,使其還元.



【C】 性質

1. 鈉爲銀白色蠟狀之固體.
2. 極易氧化,將水分解,故宜貯於石油之內.
3. 其還元力強,能將鹼土金屬遊離. 例如:



【D】 用途

1. 實驗室常用鈉以分析有機物及水。
2. 用作鹼土金屬之製鍊,及過氧化鈉之製造.[過氧化鈉為強烈之氧化劑,於常溫能將水分解而發生氧,故可作漂白之用.]

鈉之化合物

【A】 食鹽 NaCl.

1. 所在. 其純粹者,於德美等國多產為岩鹽,又海水約含食鹽3%.

2. 製法

(1) 鹽田法

導海水於鹽田,藉日光使其蒸發,結果鹽附集於細砂之上,然後用水濾取其鹽分,以鐵釜煮之,即得食鹽.

(2) 天日法

此法於台灣朝鮮等處,常多採用.蓋將海水導入一淺池中,利用日光及風力使其蒸發也.

3. 性質

(1) 食鹽為無色之結晶,有鹹味.

(2) 粗鹽含有 $MgCl_2$, 略苦,起潮解.

(3) 能溶解於3倍重量之水,但其溶解度因溫度之變化而起極大之差別.

4. 用途

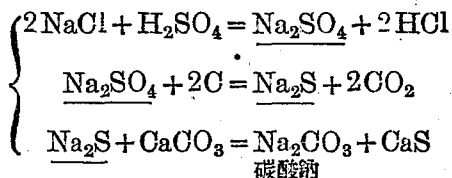
食鹽作調味食物及防腐之用,固無論矣,但工業上製種種之鈉之化合物,皆以食鹽為其重要之原料.

【B】 碳酸鈉 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

1. 製法 工業上之製法約有三種.

(1) Leblanc 氏法

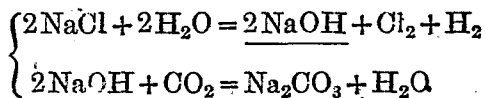
先將食鹽與硫酸共熱,使變為硫酸鈉,次將其加石炭及石灰石而熱之,即得碳酸鈉.



【注意】 若用氯化鉀代氯化鈉,則變為碳酸鉀之製法.

(2) 電解法

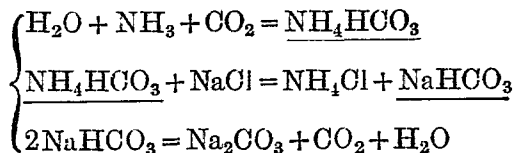
以電氣分解食鹽之水溶液,而將其所生之氫氧化鈉,導於無水碳酸中.



【注意】 若以 KCl 溶液代 NaCl 而電解,則得碳酸鉀.

(3) Solvay 氏法

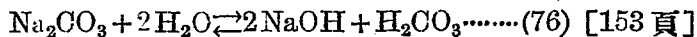
先壓二氧化碳及氨入於食鹽之飽和溶液,使其變為碳酸氫鈉.然後加熱,即得碳酸鈉.



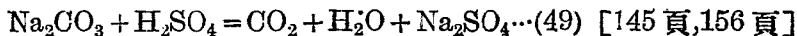
2. 性質

(1) 是無色之結晶.露於空氣中,因風化而失其結晶水.

(2) 能溶解於水.加水分解後呈鹽基性.



(3) 與酸作用,生無水碳酸.



(4) 能使皮膚略有損傷.

3. 用途

可供洗濯及製玻璃,氫氧化鈉之原料.

【C】 碳酸氫鈉 NaHCO_3

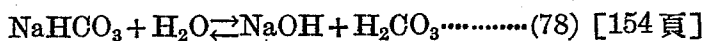
1. 製法

(1) Solvay 氏法

(2) 通二氧化碳入碳酸鈉之濃溶液.

2. 性質

- (1) 是無色之粉末.
- (2) 溶解於水. 因起加水分解, 而顯弱酸性.



- (3) 若加熱, 則變為碳酸鈉. (97) [156 頁]
- (4) 被酸作用, 而成無水碳酸.(88) [156 頁]

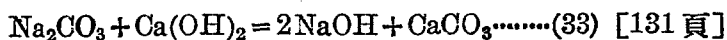
3. 用途

醫藥(胃病), 消火器, 製餅乾.

【D】氫氧化鈉 NaOH.

1. 製法

- (1) 加石灰水於碳酸鈉之溶液, 將此液濾過, 分出其中之碳酸鈣, 蒸乾濾液, 即得氫氧化鈉.



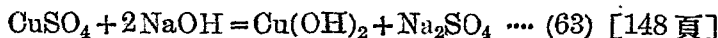
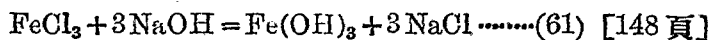
- (2) 以電氣分解食鹽溶液, [參照碳酸鈉之製法]

2. 性質

- (1) 是無色性脆之固體. 潮解性大.
- (2) 溶解於水, 呈強鹼基性, 能將動植物之纖維損壞.

- (3) 能從金屬鹽類之水溶液, 使氫氧化物沈澱.





(4) 吸收二氧化碳.(50) [146 頁]

3. 用途

普通多用製造肥皂. 又實驗室中, 使酸之中和, 金屬氫氧化物之沈澱及製造氫, 均須用之.

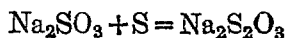
【E】 硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

此物為從食鹽及濃硫酸製鹽酸時之副產物, 為無色之含水結晶體. 但經風化後, 即變為白色粉末. 可作碳酸鈉製造之原料.

【F】 次亞硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

1. 製法

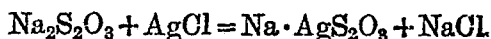
加硫黃於亞硫酸鈉而煮之, 即得.



2. 性質及用途.

(1) 是有潮解性之無色之結晶.

(2) 其水溶液因能將氯化銀溶解, 故沖洗相片時, 用為定影液.



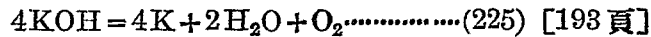
【G】 硝酸鈉(智利硝石) NaNO_3

南美洲產此物極多。是無色粒狀之結晶，有潮解性。製硝酸及肥料均須用之。

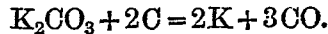
2. 鉀 K 原子價 1.
(Kalium, Potassium)

【A】製法

1. 將熔融之氫氧化鉀以電氣分解。

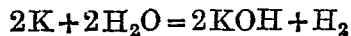


2. 加碳於碳酸鉀而強熱之，使其還原。



【B】性質

1. 鉀為蒼白色蠟狀之金屬。
2. 因極易氧化，與水起激烈之化合，而放強熱；故氫點着即發生燃燒尋常須貯於石油內，以防不測。



【C】用途

鉀之用途與鈉相同，但因鈉價較廉，故鮮採用。

鉀之化合物

【A】碳酸鉀 K_2CO_3

1. 所在。多存於陸地上之生植物之灰中。

2. 製法

(1) 蒸發灰之濾液。

(2) Leblanc 氏法。由電解法製之。(參照碳酸鈉之製法)

3. 性質

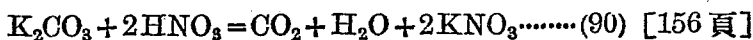
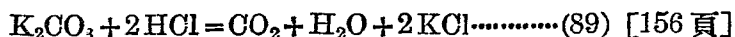
碳酸鉀與碳酸鈉頗屬相類,至其不同者,僅碳酸鉀有潮解性而已。

茲為讀者便於參考其他性質起見,特分述如下:

(1) 較能溶解於水,起加水分解,呈鹽基性。



(2) 與酸作用,生二氧化碳。



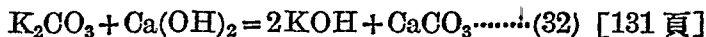
4. 用途

可作玻璃,肥皂及氫氧化鉀製造之原料。

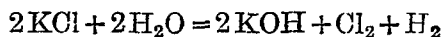
【B】 氫氧化鉀 KOH

1. 製法

(1) 加氫氧化鈣於碳酸鉀之溶液,濾過,將其濾液蒸乾即得。



(2) 將氯化鉀之水溶液以電氣分解。

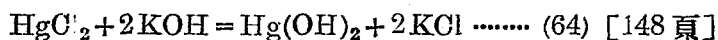
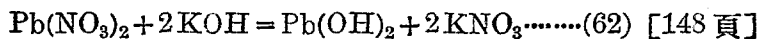
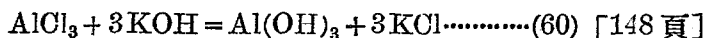


2. 性質. 氫氧化鉀之性質與氫氧化鈉同.

(1) 是質脆白色之固體,有潮解性.

(2) 溶解於水,呈強鹼基性.

(3) 能從金屬鹽之水溶液,使其氫氧化物沉澱.



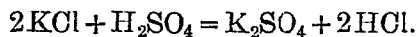
(4) 吸收二氧化碳.(51) [146 頁]

3. 用途

與氫氧化鈉同.

【C】 硫酸鉀 K_2SO_4

將濃硫酸及氯化鉀加熱,使其蒸發,即得硫酸鉀.



硫酸鉀可作其他硫酸鹽及複鹽(例如明礬),其最常用者,為碳酸鉀之製造.

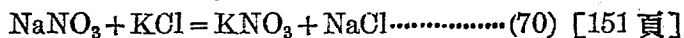
【D】 硝酸鉀 KNO_3

1. 製法

(1) 收集產於天然界中之此種化合物.

(2) 將智利硝石與氯化鉀之溶液混合. 蒸乾使

NaCl 除去, 冷卻則得 KNO_3 之結晶.

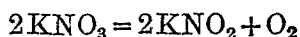


(3)* 糞尿等含有氮素之有機物與石灰木灰混合於土中, 數年後因硝化菌作用, 漸漸變成硝石.

2. 性質

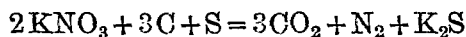
(1) 是無色柱狀之結晶體, 似硝酸鈉有潮解性.

(2) 於高溫度分解, 放出氧.



3. 用途

(1) 將其與木炭及硫黃混合, 製造火藥. 點火則爆發.



(2) 在實驗室中, 用製硝酸.

【E】 氯酸鉀 KClO_3

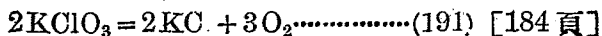
1. 製法

先將氯通入氫氧化鉀之熱溶液, 待其冷卻, 即有 KClO_3 之結晶發生. [試用 (190) 說明其反應]



2. 性質

(1) 是無色板狀之結晶, 加熱即有氧放出.



(2) 在溶液中,有如次之電離狀態.

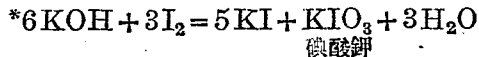
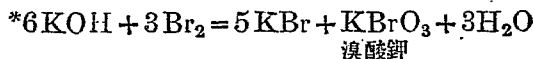


3. 用途

爆發劑,火藥製造,於實驗室中用以製氧,又可作醫藥.

【F】 溴化鉀,碘化鉀, KBr, KI.

溶解溴或碘於氫氧化鉀之溶液而製之



二者皆易溶解於水,是白色結晶體,可作醫藥及照相之用.

3. 鹼金屬之通性.

除 Na, K 外,尚有 Li, Rb, Cs, 此五者總稱曰鹼金屬,皆有下列之通性.

1. 是軟固體,其切面有金屬白色之光澤.
2. 極易氧化.即還元力大.
3. 將水分解,發生氫.
4. 其氧化物溶解於水,呈強鹼基性.

5. 其鹽類殆能溶解於水,其離子爲陽性1價.
6. 有特殊之焰色反應.

Na...黃, K...紫, [Li...紅, Rb...赤, Cs...青]

【注意】 焰色反應 將金屬鹽附於白金絲上,置入於無色之火焰中,則有特殊之光輝發生.此種稱曰焰色反應.此種反應對於鑑別鹼金屬及鹼土金屬實居重要之地位.

II. 鹼土金屬

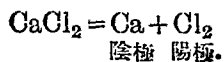
1. 鈣 Ca 原子價2.
(Calcium)

【A】 所在.

鈣因極易氧化,故其單體不能單獨存在.其化合物如碳酸鹽 CaCO_3 , 硫酸鹽 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 磷酸鹽 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 氟化物 CaF_2 , 矽酸鹽 $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 等是也.

【B】 製法

將熔融之氯化鈣以電氣分解.

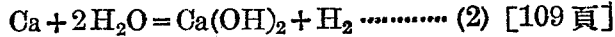


【C】 性質

1. 白色固體,比重1.8.
2. 若燃燒,則生赤黃色之火焰.



3. 將水分解,使發生氫.



鈣之化合物.

【A】 氧化鈣 CaO

1. 製法

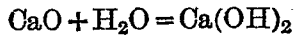
將石灰石及貝殼等燃燒.



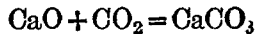
2. 性質

(1) 是白色固體,融解點高.(約 2500°C)

(2) 與水化合,放熱而變為消石灰.



(3) 吸收無水碳酸.



(4) 與焦煤混合,置電爐中強熱,則變為碳化鈣

3. 用途

作 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaC_2 製造之原料,及製石灰光之光源

與電氣爐等.

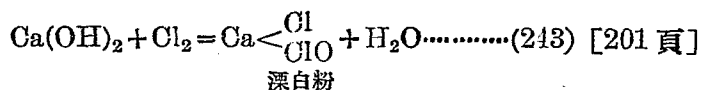
【B】 氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

1. 製法

將生石灰與水混合而製之。此時 CaO 漸漸變為 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。安置約數小時後，若將其上層之澄液取出，則得石灰水。

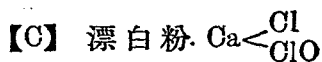
2. 性質

- (1) 是白色粉末，吸收二氧化碳。
- (2) 稍溶於水，呈鹽基性。
- (3) 若通氯入氫氧化鈣之內，則氯被其吸收，變成漂白粉。



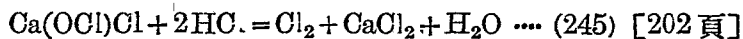
3. 用途

- (1) 用以製士敏土 (Cement) 及灰泥等。
- (2) 用以製漂白粉。
- (3) 可作肥料及消毒劑。
- (4) 與硫黃混合，變為石灰硫黃劑用以殺果樹上之蟲類。



1. 性質

- a. 是白色有臭味之粉末。
- b. 若加稀硫酸或稀鹽酸，則可使其中之氯放出，而呈漂白作用。



3. 用途

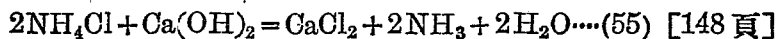
可用爲布帛之漂白,及飲水之殺菌等。

【注意】 當漂白時,先宜將布帛浸入漂白粉之溶液,然後加稀鹽酸或稀硫酸以處理之,最後殘留之氯,務須以清水洗去。

【D】 氯化鈣 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1. 製法

將氯化銨與消石灰 (Ca(OH)_2) 共熱。



2. 性質及用途

是無色之結晶,因極易潮解,故若除去其結晶水,則成爲乾燥劑,又與冰混合可作寒劑 (-55°)

【E】 硝酸鈣 $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

製法參照“空中氮固定法。”此物是有潮解性及白色之結晶,普通多稱爲挪威硝石,可作肥料。

【F】 碳酸鈣 CaCO_3

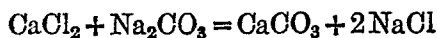
1. 所在

方解石 (純粹之 CaCO_3), 大理石, 石灰石, 白堊皆爲

碳酸鈣之產物。至於貝殼,卵殼,珊瑚等,碳酸鈣亦居其主要成分。

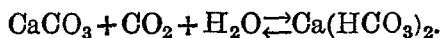
2. 製法

加碳酸鈉溶液於氯化鈣溶液,即可製純粹之碳酸鈣。



3. 性質

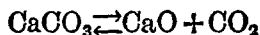
(1) 碳酸鈣雖不溶解於水,但可溶解於含有二氧化碳之水內,變成碳酸氫鈣。如再加熱,則呈沈澱。



湯滷,鐘乳石及石筍等,皆為 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 失去其 CO_2 及水分而成之碳酸鈣者。

(2) 碳酸鈣溶解於鹽酸及硝酸,發生二氧化碳。碳酸鈣對於硫酸雖能略為溶解,但因其表面包有 CaSO_4 故不久其反應即行停止。

(3) 將碳酸鈣加熱。



4. 用途

(1) 大理石用為建築。

(2) 可作玻璃,碳酸鈉,石灰,士敏土,碳化鈣之原料。

(3) 將人造純粹之碳酸鈣用作牙粉。

【G】 硫酸鈣(石膏). $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

其天然間成爲結晶體者,爲石膏.如將石膏徐徐加熱,則失其水分而變爲白色粉末.此粉末稱曰燒石膏.加水則成硬固之結晶體,故可用爲製石膏像及各種模型等.

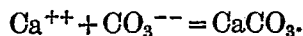
再將石膏熱至 200°C 以上,則又變爲堅硬之結晶體,普通稱曰過燒石膏.將其壓固後,可製爲粉筆.

【H】 硬水,軟水.

比較多含有鈣(Ca^{++})及鎂(Mg^{++})之水者,稱曰硬水.反之,不含此等物質者,稱曰軟水.

鈣離子 Ca^{++}

1. Ca^{++} 與碳酸根化合,則生白色不溶之沈澱.



2. 其焰色反應爲黃赤色.

因其有此性,故用爲鈣之鑑識.

2. 銣 鋇 Sr, Ba 原子價 2.
(Strontium) (Barium)

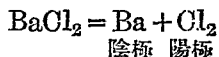
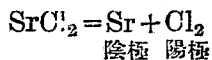
【A】 所在.

其產物爲碳酸鹽 SrCO_3 , BaCO_3 及硫酸鹽 SrSO_4 .

BaSO₄ 等.

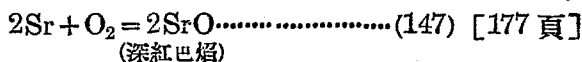
【B】 製法

將其熔融之氯化物以電氣分解.

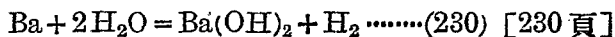
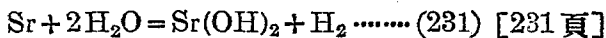


【C】 性質

1. 是白色質軟之固體. 將其加熱則起燃燒.

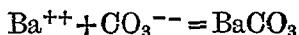
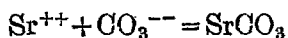


2. 與水起激烈化合, 發生氫.

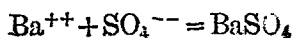
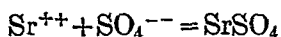


3. 離子及焰色反應.

與碳酸根化合, 發生白色沈澱.



與硫酸根化合, 發生白色不溶之沈澱.



焰色反應 Sr 爲深紅色, Ba 爲綠色.

【D】用途

硝酸鋇 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 燃燒能發生紅色閃光, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 燃燒能發生綠色火焰,故皆用於製造煙火. BaSO_4 可作爲白色顏料.

3. 鹼土金屬之通性.

Ca, Sr, Ba 稱爲鹼土金屬,有次述之通性.

1. 是白色金屬,比重輕,略有展性及延性.
2. 於空氣中,徐徐氧化. 燃燒至高溫時,則顯其特有之顏色.
3. 與水化合,發生氫.
4. 其氧化物,溶解於水,呈鹽基性.
5. 其碳酸鹽起熱解離. 又難溶解於水.
6. 爲無色,陽性 2 價之離子,與 CO_3^{--} , SO_4^{--} 結合,生白色沈澱.
7. 呈特有之焰色反應.

Ca.....黃紅色.

Sr.....深紅色.

Ba.....綠色.

III. 土金屬

1. 鋁 Al 原子價 3.
(Aluminium)

【A】 所在

其化合物多產爲礬土 Al_2O_3 矽酸鋁(正長石, 白雲母)及水晶石 (Na_3AlF_6) 等.

【B】 製法*

將熔融之氧化鋁以電解之.

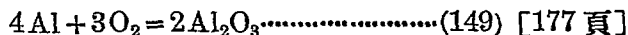


【C】 性質

1. 是銀白色之固體, 其比重爲 2.6, 富有展性及延性.

2. 置於空氣中, 其表面起氧化, 而成爲氧化物.

3. 若燃燒, 則變爲氧化鋁.



4. 於高溫時, 還元力甚強.



5. 將稀酸分解, 發生氫.

6. 與濃硫酸共熱, 發生 SO_2 .

7. 苟有食鹽水存在, 則其被有機酸腐蝕.

【D】 用途

1. 可用作食器,飛機及其他物品之材料.
2. 依 Héroult 氏方法,可將鐵板及鐵軌接合.
3. 可作各種之合金.

a. 鋁青銅 (Aluminium bronze)

Al.....約 10%, Cu.....約 90%.

呈黃金色,乃美麗強韌之鑄物.

b. 鋁銅鎂合金 (Al 約 94%, Cu 約 4.5%, Mg 約 0.5%)

用爲飛機之材料.

c. 鎂鋁合金 (Magnalium)

Al.....約 95%, Mg.....約 5%

能作自行車之材料.

2. 鋁之化合物.

【A】 三氧化二鋁 Al_2O_3 .

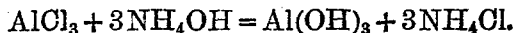
其純粹若如剛玉石及剛玉砂多含水分.其含有雜質者,常呈有各種顏色,如藍寶石,紅寶石,紫水晶等是.剛玉石有時因夾有鐵化物,致呈灰暗色.此種化合物均可供爲裝飾及切磨之用.

於實驗室製三氧化二鋁,乃將氫氧化鋁而熱之.



【B】 氫氧化鋁 $\text{Al}(\text{OH})_3$

1. 製法. 使鹽基化合物作用於可溶性之氯化鋁水溶液即得. 例如:

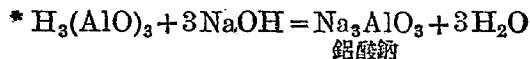
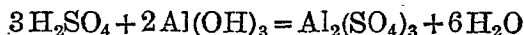


2. 性質

a. 白色膠狀之沈澱.

b. 與可溶性之有機色素化合, 變為不可溶性.

c.* 對於酸及鹽基之溶液皆能溶解. 故 Al 屬於兩性元素.

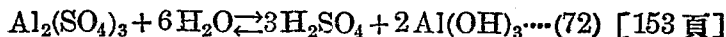


3. 用途

(1) 依 (b) 項之性質, 可用為媒染劑.

(2) 依 (c) 項之反應, 可製硫酸鋁.

【注意】因硫酸鋁起加水分解而生 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 故可用為媒染劑, 澄清飲料水及製紙等.

【C】 明礬. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

1. 製法

將硫酸鋁溶液與硫酸鉀溶液相混合, 則有此種複

鹽發生。

2. 性質

(1) 爲無色八面體之結晶體,有澀味。

(2) 其水溶液起加水分解,呈酸性反應,而生氫氧化鋁。

(3) 若加熱,則失其結晶水,變爲白色粉末,稱曰燒明礬。

3. 用途

可作媒染劑,淨水,製紙,醫藥之用。

4. 明礬之種類

普通1價及3價之金屬硫酸鹽之複鹽,通稱曰明礬。茲擇其重要者列述如次:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$鋁明礬(無色)

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$銨明礬(無色)

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$鐵明礬(淡紫色)

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$鉻明礬(黑紫色)

$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$錳明礬(淡紅色)

IV. 鋅族

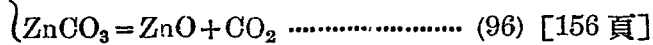
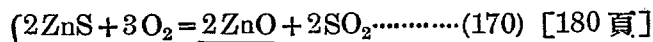
1. 鋅 (Zinc) Zn 原子價 2.

【A】 所在

鋅多產於方鋅礦 ZnS , 菱鋅礦 $ZnCO_3$, 氧化鋅 ZnO 之內.

【B】 製法

將上述鋅礦燃燒變為 ZnO , 再以碳令其還元.



【C】 性質

1. 鋅為質脆青色之金屬. 若熱至 $100^\circ-150^\circ$, 則具展性及延性.

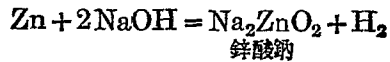
2. 置於空氣中, 不久其表面生有鹽基性碳酸鋅 $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ 之薄層, 以保護鋅片.

3. 若熱至 $500^\circ C$, 則發生青色之火焰.



4. 將稀鹽酸及稀硫酸分解, 使發生氫.

5.* 作用於氫氧化鈉溶液內, 使發生氫.



【D】用途

1. 鐵板鍍鋅, 用製水桶及鋪屋頂等. 鐵絲亦間有以鋅鍍之者.
2. 與銅混合, 可製黃銅合金. 與鎳混合, 可製洋銀.
3. 用作電極, 使發生氫.

鋅之化合物.

【A】氧化鋅. ZnO

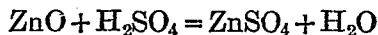
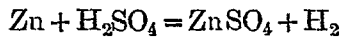
於空氣中燃鋅, 則得白色粉末, 稱曰氧化鋅. 此物遇硫化氫不變為黑, 故可用為白色顏料.

【注意】顏料為不透明及不溶解之色素而有被覆力之物質. 普通以油漆蓋於其面.

【B】硫酸鋅 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

1. 製法

將鋅或氧化鋅溶解於硫酸中即得.



2. 性質及用途.

是斜方柱狀之無色結晶體, 頗能溶解於水. 有殺菌性, 故用為眼藥. (0.3……0.5%)

鋅離子 Zn^{++}

1. Zn^{++} 爲無色. 若遇硫化銨, 則生 ZnS 白色之沈澱.

2. 有毒, 故有甚強之殺菌力.

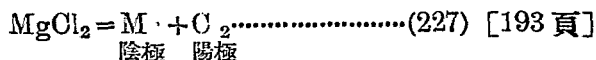
2. 鎂 Mg 原子價 2.

【A】 所在

鎂多存於碳酸鹽 $MgCO_3$, 氯化物 $MgCl_2$, 硫酸鹽 $MgSO_4$, 天然水及海水之中.

【B】 製法

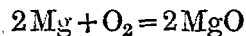
將熔融之氯化鎂置電爐中, 以電分解.



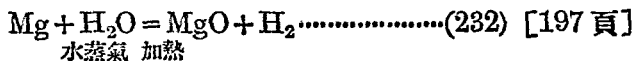
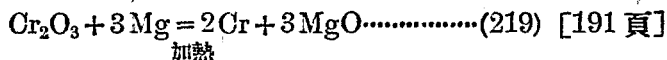
【C】 性質

1. 鎂爲銀白色之輕金屬, 但置於空氣中, 爲氧作用, 卽失去其光澤.

2. 極易氧化, 倘點之以火, 則放白光.



3. 還元作用強. 例如:



4. 溶解於稀鹽酸及稀硫酸,而發生氫。

【D】 用途

1. 將鎂粉與氯酸鉀混合而燃燒,則可放瞬間而富有化學線之白光,故夜間照相常用之。

2. 可作鎂鋁合金及鋁銅鎂合金。

3. 用作還元劑。

鎂之化合物。

【A】 氧化鎂 MgO

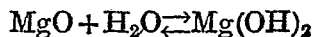
1. 製法 將碳酸鎂加熱。



2. 性質及用途。

a. 白色粉末,融點約 2500°C,因在電爐亦不能熔融,故彼可用為塗於電爐及製鋼爐之內面。

b. 與水徐徐化合,而變為氫氧化鎂呈弱鹽基性。

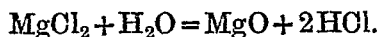


3. 用作藥品。

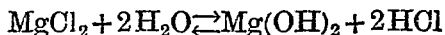
【B】 氯化鎂 MgCl₂·6H₂O

含於粗製食鹽中,有苦味,是潮解性之物質,是苦汁之主要成分。

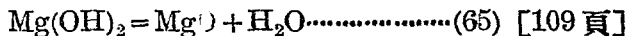
若將氯化鎂加熱，則變為氧化鎂。因氧化鎂不溶於水，故苦味失去。粗製之食鹽燒後，即成燒鹽，其反應即由於此。



【反應之說明】 氯化鎂加熱，則失結晶水，而生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。(加水分解)



HCl 被熱飛散。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 去水，變為 MgO。

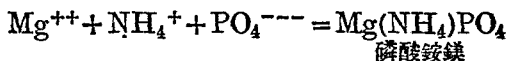


【C】 硫酸鎂 (瀉利鹽) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

硫酸鎂是無色之結晶，頗能溶解於水，呈苦味。置於空中，則失去結晶水，而起風化作用。其主要用途為利通大小便。

鎂離子 Mg^{++}

1. Mg^{++} 為無色而有苦味者。
2. Mg^{++} 遇 NH_4^+ 及 PO_4^{---} ，則生結晶狀無色之沈澱。



此反應可用為 Mg^{++} 及 PO_4^{---} 之鑑識。

V. 鐵族

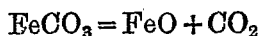
1. 鐵 Fe, 原子價 2(不安定) 3(安定)
(Iron, Ferrum)

【A】 所在

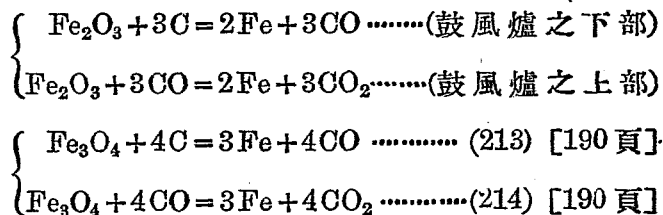
1. 鐵有天然產之者, 有存於隕石中者.
2. 其主要鑛石爲磁鐵鑛 Fe_3O_4 , 赤鐵鑛 Fe_2O_3 , 褐鐵鑛 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 菱鐵鑛 FeCO_3 等.

【B】 冶金之原理.

1. 因原鑛石非爲氧化物, 故須先置於空中燃燒, 使其變爲氧化鐵.



2. 將氧化鐵與焦煤同置於鼓風爐中熱之, 令其還原. 例如:



從鼓風爐之下部送入空氣, 以助燃燒. 又爐中混有石灰石, 與鐵鑛中之土砂化合, 變爲矽酸鈣, 俗稱之曰礦滓, 浮於鐵之上部.

【C】 種類,物理性質及用途**1. 鑄鐵(銑鐵)**

(1) 由鼓風爐析出之鐵,被急速冷却而成之者帶白色,徐徐冷却而成之者帶灰色,前者稱曰白銑,後者稱曰灰銑.

(2) 含碳量 2.3—4.5%. 質硬而脆,融點低, (1200°C 以下) 可以鑄物.

2. 鍛鐵.

(1) 將鑄鐵在反射爐中加熱,使減少其含碳量至 0.5% 以下. 其融點為 1600°C.

(2) 質強韌,富展延性,故可製電線及各種鐵之器具. 電磁石亦用此構造.

3. 鋼鐵.

(1) 將鑄鐵置於迴轉爐中強熱,使減少碳,硫及磷等分量. 鋼之含碳量約為 0.5%—1.6%. 融點在 1400°—1500° 之間. 於 600°C 可將其軟化. 此種鐵適用於機器及建築之製造.

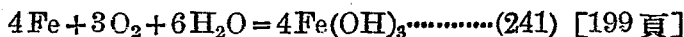
(2) 當鋼熱至 1000°C 時,投入水中或油內,使其急速冷却,則其質變脆而硬. 若徐徐冷却 (700°C) 則生彈力. 故此種鐵可用為刃物,軍艦,軍器,及彈條等.

4. 特殊鋼鐵.

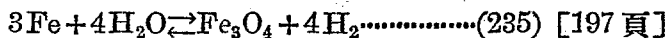
鋼鐵融有 Ni, Cr, Mn, W(Tungsten), Mo(molybdenium), V(Vanadium) 等少許分量者, 稱曰特殊鋼鐵. 製刀不生銹之鋼, 含有鉻 2-10% 者, 稱曰鉻鋼. 又鋼含有鎢及鉻少許者, 製刀可切金屬, 此種鋼稱曰鎢鋼.

【D】化學性質

1. 若置鐵於濕空氣中, 則生氫氧化第二鐵, 俗稱赤銹.

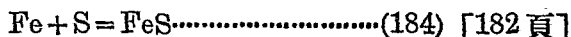


2. 通水蒸氣入赤熱之鐵, 則其表面生四三氧化鐵黑色之銹.



【注意】防止生銹. 依(235)之反應, 若使其表面生黑紫色之銹, 俾與外間空氣隔絕, 則可防止生銹. 又塗以油或鍍以錫, 鋅及鎳等, 亦可防止其生銹.

3. 若與硫黃共熱, 則得硫化第一鐵.



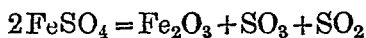
4. 鐵可溶解於硫酸及鹽酸. 參照(6)式.

鐵之化合物.

【A】氧化第二鐵 Fe_2O_3

1. 製法

其天然產者爲赤鐵鑛。又將硫酸第一鐵燒之，亦可製得。



2. 性質及用途

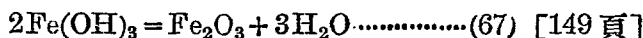
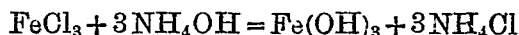
是赤色不溶性之粉末，可作顏料。又與油混合，可磨光銅面。

【B】 四三氧化鐵 Fe_3O_4

此物似爲 Fe_2O_3 與 FeO 結合而成者。其天然產物爲磁鐵鑛。又於高溫（即通入水蒸氣時），能將鐵氧化。因其質密，故塗於鐵板上，可防生銹。

【C】 氫氧化第二鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

若將加鹽基於可溶性之鐵鹽所生之紅棕色沈澱乾燥，則失水而成爲氧化第二鐵。



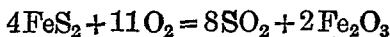
此爲赤銹之主要成分。

【D】 硫化第一鐵 FeS

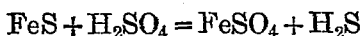
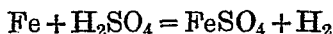
將硫與鐵共熱而製之。其色黑，溶解於酸，發生硫化氫。

【E】 二硫化鐵. FeS_2

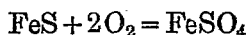
其鑛石爲黃鐵鑛.將其燃燒,可製無水亞硫酸及硫酸鐵.

**【F】 硫酸第一鐵(綠礬)** $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

1. 製法. a. 將鐵或硫化鐵溶解於稀硫酸.



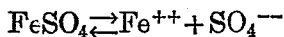
b. 將黃鐵鑛以不完全燃燒,使變爲 FeS .再將 FeS 置於空中,使其徐徐氧化.



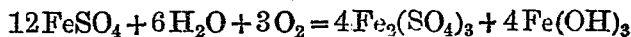
2. 性質

a. 是有七分子之結晶水綠色之結晶體,俗稱曰綠礬.

b. 溶解於水,變成無色之第一鐵離子.



c* 於空中徐徐氧化,變成硫酸第二鐵.



【注意】 一般鐵鹽以第二鐵鹽較爲安定.故第一鐵鹽極易變爲第二鐵鹽.

3. 用途

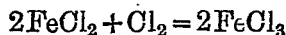
a. 若硫酸第一鐵遇見五倍子,則生黑色沈澱,故此鹽可用於製造黑墨水.

b. 可製造礬紅及作試藥.(置於硝酸液內,能變為黑色之 $3\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{NO}$.)

【G】 氯化第二鐵 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1. 製法

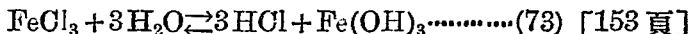
先將鐵溶解於鹽酸,使變為 FeCl_2 ,再通以氯,即可製得.



2. 性質

a. 此物是黃褐色富有吸濕性之結晶,於空氣中起潮解.

b. 其水溶液起加水分解,呈酸性.



3. 用途 用為試藥及醫藥.(止血)

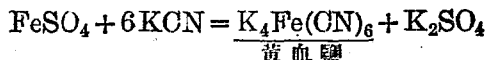
【H】 鐵之錯鹽

黃血鹽 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

1. 製法

加氰化鉀於硫酸第一鐵之水溶液,則生氰化第一

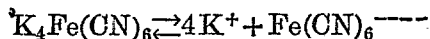
鐵 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 及氰化鉀之錯鹽。



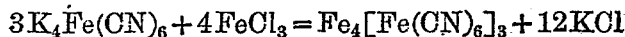
工業上將血、爪、皮等之氮素化合物，與碳酸鉀及鐵屑共熔融所生之黃血鹽，浸之於水，使其結晶。

2. 性質

(1) 是黃色之結晶。若溶解於水，則起解離作用。

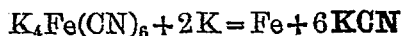


(2) 與第二鐵離子作用，則生深藍色之伯林青。



即 $3\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 4\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

(3) 若加鉀令其熔融，則生氰化鉀。



3. 用途

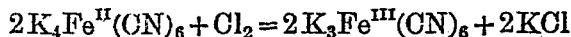
(1) 製造伯林青之青色顏料。

(2) 製造氰化鉀及赤血鹽。

赤血鹽 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

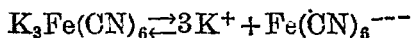
1. 製法

通氯入黃血鹽之水溶液，使其氧化。此時第一鐵離子變為第二鐵離子。

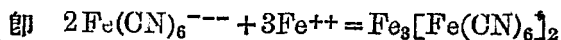
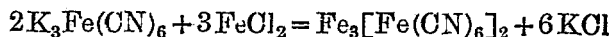


2. 性質

(1) 此物爲赤色之結晶,其水溶液起解離作用.



(2) 雖不能與第二鐵離子有作用,但可與第一鐵離子作用,而生青色之沈澱.



3. 用途.

製造青色顏料

鐵離子 Fe^{++} , Fe^{+++}

Fe^{++} 遇赤血鹽,則生 $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 之青色沈澱. Fe^{+++} 遇黃血鹽,則生伯林青之深青色沈澱. 由此性質,可鑑別此二種化合物.

2. 鎳 Ni 原子價 2 (3).
Nickel)

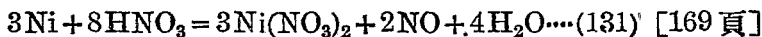
【A】所在

其主要化合物爲矽酸鹽 NiSiO_4 .

【B】性質

1. 鎳爲銀白色質硬而有彈力之金屬.於空氣中極難氧化.

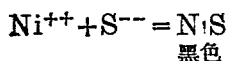
2. 極易溶解於硝酸,但難溶解於鹽酸及硫酸.



3. 鎳離子是綠色2價,且極安定.



若加硫化銨於硝酸鎳,則生黑色之硫化鎳之沈澱.

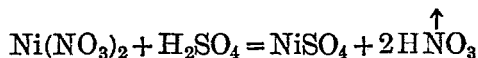


【C】 用途

1. 將鎳鍍於銅鐵之表面,以防其生銹.
2. 可作種種合金,例如鎳鋼,鎳鉻鐵合金 (Ni 53%, Cr 37%, Fe 10%) 白銅 (Cu 75%, Ni 25%) 洋銀 (Ni 25%, Cu 50%, Zn 25%) 等是.



因硫酸不能將鎳溶解,故先由(131)之反應製得硝酸鎳,然後加濃硫酸於硝酸鎳,將硝酸蒸發,於是即得硫酸鎳.

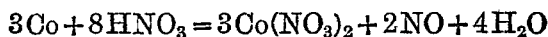


此物是綠色之結晶,能溶解於水.硫酸鎳與硫酸銨之複鹽硫酸鎳銨 $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合,用以鍍鎳.

3. 鈷 Co 原子價 2 (3).
(Cobalt)

鈷之單體常混合於特殊鋼鐵之內,其性質與用途

殆與鎳相同，溶解於硝酸，變為硝酸鈷。



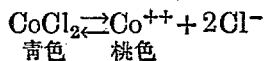
鈷之化合物。

【A】 氧化鈷 CoO

氧化鈷一名吳須，為黑色粉末，用作玻璃磁器之青色顏料。

【B】 氯化鈷 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

結晶之 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 為赤色化合物，但其無水之 CoCl_2 則為青色。 Co^{++} 帶桃紅色。



若以氯化鈷之稀薄溶液寫字於紙，則其色淺淡幾不可見，但將其加熱，使去結晶水，則有青色顏色呈顯。故此種變化可利用作兒童之玩具。

又空中濕度大時，氯化鈷能吸收水分，呈淡紅色，濕度小時則呈顯青色。由此性質，吾人可略知空氣之濕度。

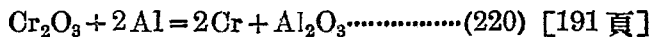
【C】 硝酸鈷 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

此物與玻璃磁器等混合，可作青色顏料。

4. 鉻 Or 原子價 (2), 3, (6).
(Chromium)

【A】 製法*

於高溫以 Mg 或 Al 使氧化鉻還元.



【B】 性質及用途

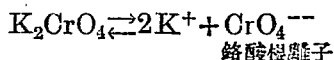
鉻為灰白色之硬金屬,其融點為 3000°C,常混合於特殊鋼鐵.其性質頗與鐵類似,其 3 價之化合物最為安定.

鉻之化合物.

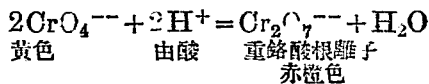
【A】 鉻酸鉀 $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

1. 性質

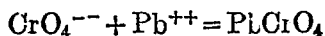
- a. 是黃色之結晶.
- b. 溶解於水,生黃色之鉻酸根離子.



- c. 鉻酸根離子若與酸作用,則變為重鉻酸根離子



- d. 若遇鉛離子,則生美麗黃色之鉻酸鉛沈澱.



- 2. 用途 可作黃色顏料.

【B】 重鉻酸鉀. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

1. 製法

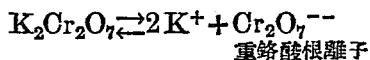
加硫酸於鉻酸鉀而製之。



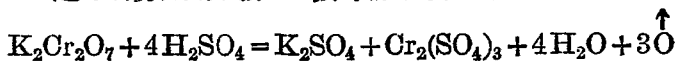
2. 性質

a. 赤色稜柱狀之結晶。

b. 溶解於水,生橙黃色之重鉻酸根離子。



c. 遇硫酸則放發生機氧,其氧化力甚強。



....(195) [184 頁]

3. 用途

可用作染色,鎔皮,及電池之消極劑。

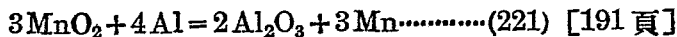
鉻離子 Cr^{+++}

青色之 Cr^{++} 可立刻變為紫色之 Cr^{+++} . 若與過量之鹽基反應,則顯美麗之綠色。

5. 錳 Mn 原子價 2 (3, 6, 7).
(Manganese)

【A】製法*

製法與鉻相同,即將氧化錳於高溫度以 Al 使其還元。



【B】 性質及用途.

錳為難溶解赤灰色之硬金屬,常混合於特殊鋼鐵之內.錳原子價為2時,最為安定.

錳之化合物.

【A】 二氧化錳 MnO_2

1. 性質

- a. 其天然之產物為褐色,但其粉末為黑色.
- b. 當由氯酸鉀製氧時,用其為觸媒.
- c. 當製造鹵素時,呈氧化作用. (197) (198) (199)

[184 頁]

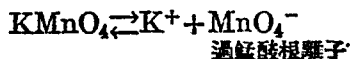
2. 用途

用以製造氧素,鹵素,火藥,電池之消極劑,及陶器之釉藥等.(二氧化錳與無水矽酸化合,變為紫色之矽酸錳.)

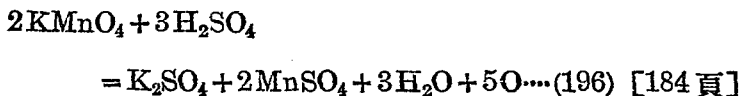
【B】 過錳酸鉀. KMnO_4

1. 性質

- a. 是黑紫色棱柱狀之結晶.
- b. 其水溶液含有深紫色之過錳酸根離子.



c. 遇濃硫酸則放發生機氧. 其氧化力頗強.

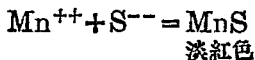


2. 用途

用爲氧化劑及殺菌劑等.

錳離子 Mn^{++}

Mn^{++} 爲淡紅色, 遇硫化錳, 則生 MnS 之淡紅色沈澱.

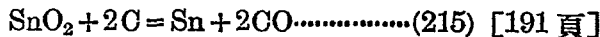


VI. 錫族

1. 錫 Sn 原子價 2, 4. (Tin, Stannum)

【A】冶金

先將天然出產之錫石 SnO_2 , 置空中燃燒, 使去硫黃等之夾雜物, 然後放於反射爐與焦煤共熱, 令其還元.



【B】性質

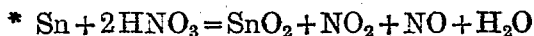
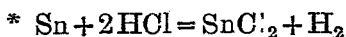
1. 有銀白色之光澤, 爲重金屬 (比重在 4 以上) 中之融點最低者. (232°C).

2. 質軟有展性. 常溫時於空中無變化.

3. 若於空中強熱,則燃燒放光.



4.* 難被稀酸侵蝕,但可被濃鹽酸及濃硝酸溶解.



【C】用途

1. 製錫箔以包裹煙草及其他易潮濕之物質,又可造蓄電器及其他電氣之器械.

2. 鍍錫於鐵板之表面,以防生銹.

3. 作各種合金.即白蠟(Sn與Pb)活字粒(Sn 5%, Pb 75%, Sb 20%)及青銅(Cu與Sn)等.

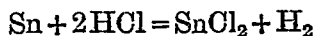
4. 製錫器.

錫之化合物.

錫有4價及2價,但以其4價較為安定.

【A】氯化第一錫. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1. 製法 將錫溶解於濃鹽酸中而製之.

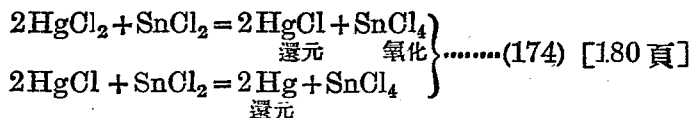


2. 性質

a. 無色針狀之結晶.

b. 極易氧化.若再吸收氯,則變為氯化第二錫.有

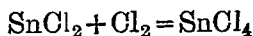
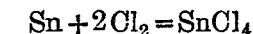
極強之還元力.例如:



c. Sn^{++} 是無色.若其遇 Sn^{++} 之黑色沈澱.

【B】 氯化第二錫 SnCl_4

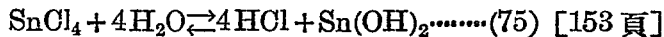
1. 製法 將錫或氯化第一錫加熱,使其熔化 後再通以氯.



2. 性質及用途

a. 此物為無色發煙之液體.

b. 溶解於水,呈加水分解,生氫氧化第二錫之膠狀沈澱.



$\text{Sn}(\text{OH})_2$ 固着於布,可作媒染劑.

【參考】 媒染劑為 SnCl_4 與 NH_4Cl 之複鹽,但普通多用 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$.

c. Sn^{++++} 是無色,若遇硫化氫,則生黃色之 SnS_2 之沈澱.

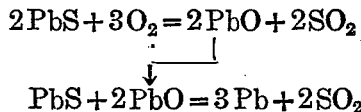
2. 鉛 Pb 原子價 (1) 2, (4)
(Lead, Plumbum)

【A】 所在

其產物爲方鉛礦 PbS, 白鉛礦 PbCO₃ 等.

【B】 冶金.*

燒硫化鉛爲氧化鉛,再以尙未變化之硫化鉛使氧化鉛還元.

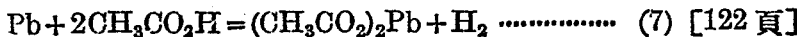
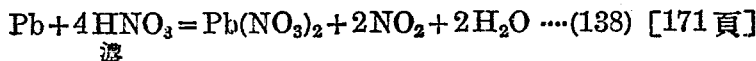
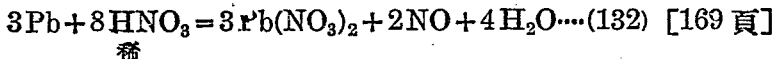


【C】 性質

1. 鉛爲青白色質軟而重之金屬. 融點低.
2. 將鉛置於空中,其表面急速生一層之 Pb(OH)₂, 而失去其光澤. 但其作用僅以表面而止.
3. 若將其於空中強熱,則變爲黃色之氧化鉛.



4. 鹽酸及硫酸僅對其表面有侵蝕,而硝酸則可將其完全溶解. 又鉛亦可被醋酸侵蝕.



【D】用途

1. 製硫酸鉛室,及坩堝等.
2. 水道管,氣管及蓄電池.
3. 製造合金.
4. 混合砷素少許,用製鉛彈,以增其硬度.

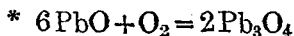
鉛之化合物.

【A】氧化鉛(密陀僧) PbO

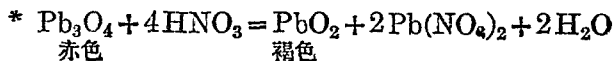
將鉛置空中強熱而製之. [(153)式] 此物爲黃色粉末,可用作醋酸鉛,鉛玻璃,蓄電池及鉛丹之製造.

【B】四三氧化鉛(鉛丹) Pb_3O_4

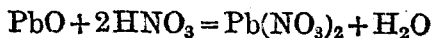
通空氣於融解之氧化鉛而製之.



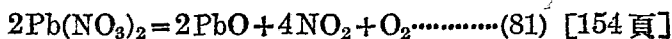
此物可作赤色顏料,(塗於鐵管,可防止生鏽)雖頗與朱相似,但遇硝酸,則生褐色之過氧化鉛,此卽爲二者之區別.

【C】硝酸鉛 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

其製法乃將氧化鉛溶解於硝酸

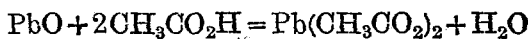


此化合物爲白色結晶體，頗能溶解於水，若熱則發生 NO_2 。



【D】 醋酸鉛 (鉛糖) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

將氧化鉛溶解於醋酸而製之。



此物爲可溶性之白色結晶，其溶液含有 Pb^{++} ，有甘味，故稱曰鉛糖。

【注意】 易溶解於水之鉛鹽，僅有硝酸鉛及醋酸鉛兩種。

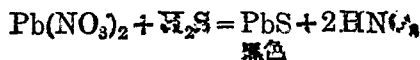
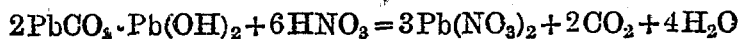
【E】 鹽基性碳酸鉛 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (鉛白)

1. 性質及用途

是白色粉末，有被覆力，爲鉛粉主要之成分，遇硫化氫，即變黑色，用於化粧及顏料等。

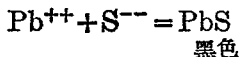
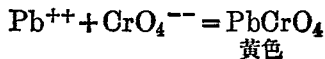
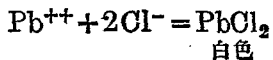
2. 鉛之檢查

欲檢查鉛白中之鉛，可先將鉛白溶解於硝酸，變爲硝酸鉛，然後再通以硫化氫，則得硫化鉛沈澱。

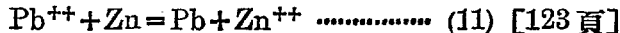


鉛離子 Pb^{++}

1. Pb^{++} 爲無色而有甘味之陽離子,有毒.
2. 與 Cl^- (鹽酸) S^{--} (硫化氫) CrO_4^{--} (鉻酸鉀) 相遇, 各如下式而生沈澱.



3. Pb^{++} 比鋅電離傾向小, 故可被鋅還元. 此時所生之鉛即所謂鉛樹是也.



VII. 銅族

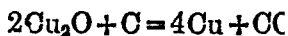
1. 銅 Cu 原子價 (1), 2.
(Copper, Cuprum)

【A】所在

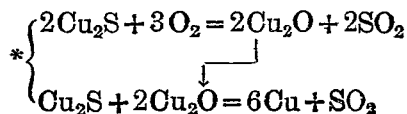
銅之天然單體者甚少. 其主要礦石爲黃銅鑛 $CuFeS_2$, 硫銅鑛 Cu_2S , 赤銅鑛 Cu_2O , 孔雀石 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 等.

【B】冶金.

以碳使赤銅鑛還元.



先燃燒硫銅礦，變為氧化第一銅，然後以殘餘之硫銅礦使其還元。(參照 Pb 之冶金)



【C】 性質

物理性質

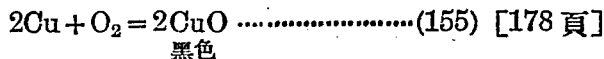
1. 其磨光之面，呈特有之赤色，但一旦被氧作用，又立即失其光澤。比重為 8.9.
2. 富展性及延性，可適用於工藝及各種材料。
3. 熱與電之良導體。
4. 融解點 1084°C.

化學性質

5. 若置銅於空氣中，則其表面生氧化第一銅。



若將銅強熱，則立變為氧化第二銅(銅 2 價時最安定)。



6. 若遇濕氣及二氧化碳，則變為鹽基性碳酸銅， $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ，俗稱之曰綠青。

7 溶解於熱濃硫酸及硝酸。[(108)(137)式]

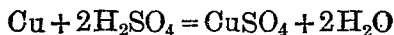
【D】 用途

1. 用於電氣工業，以製電線。其銅板可作各種器具。
2. 製造各種合金，例如黃銅(Cu 2, Zn 1)青銅(Cu 4, Sn 1)白銅(Cu 3, Ni 1)，赤銅(Cu 95, Ag 4, Au 1)洋銀(Cu 2, Ni 1, Zn 1)龐銀(Cu 3, Ag 1)等。

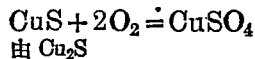
硫酸銅(膽礬) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

【A】 製法

1. 投銅於濃硫酸而熱之。

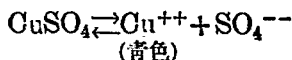


- 2.* 工業上製法乃將硫銅鑛於空中徐徐燃燒，然後浸出於水。於是即得硫酸銅。

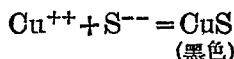


【B】 性質

1. 此物為青色棱柱狀之結晶，若加熱則失結晶水，變為白色粉末，有吸濕性。
2. 於水溶液中，生青色之銅離子。



Cu^{++} 有毒，遇硫化氫，生黑色沈澱。



3. 起加水分解,呈酸性反應.[參照(72)式]

【C】用途

硫酸銅爲銅化合物中之最重要者,用於電池,電鍍,顏料製造,木材之防腐及醫藥等.

2. 汞(水銀) Hg 原子價(1), 2.
(Mercury, Hydrargyrum)

【A】所在及冶金.

汞之天然產者,首推辰砂, HgS. 燃燒辰砂而冷却其蒸氣,則得水銀.



【B】性質

物理性質

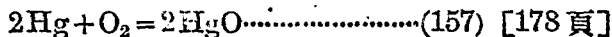
1. 於常溫時,汞爲金屬中之唯一液體,其色灰白,比重爲 13.6.

2. 膨脹係數與溫度之變化無關係,且常一定. 於 -38.87° 則變爲固體. 於 357.25°C 則變爲有毒之蒸氣.

3. 溶解金,銀及錫作爲汞膏(Amalgam).

化學性質

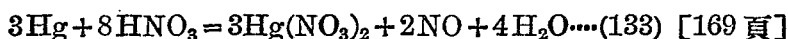
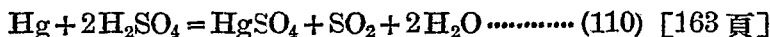
4. 熱至 300°C 時(長時間),則變爲赤色之氧化汞.



5. 於常溫與硫黃化合,變為硫化汞(俗稱朱).



6. 溶解於熱濃硫酸及硝酸.



7. 汞之 2 價比一價安定.

【C】用途.

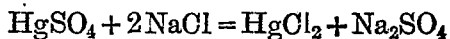
1. 製造溫度計及晴雨計,並作其他實驗之用.
2. 用作製煉金銀.
3. 製造汞膏.

汞之氯化物.

【A】氯化第二汞.(昇汞) HgCl_2 .

1. 製法

將汞溶解於硫酸,使變為硫酸第二汞.再加食鹽使其昇華.

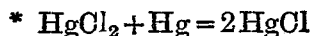


2. 性質及用途.

是白色針狀之結晶,難溶解於水.其水溶液含有 Hg^{++} , 有猛毒.其 0.1% 溶液,即其水溶液為汞 1000 倍,用作殺菌消毒劑.

【B】 氯化第一汞。(甘汞) HgCl 或 Hg_2Cl_2

將昇汞與汞混合加熱,則起昇華.



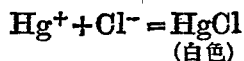
此物難溶解於水,爲白色結晶體.可用作利尿劑及瀉藥等.

但見日光,則起上式之反應,生昇汞,故此物宜貯於暗處.

汞離子. Hg^+ , Hg^{++}

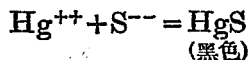
1. Hg^+ 及 Hg^{++} 爲無色而有猛毒者.

2.* Hg^+ 遇鹽酸之 Cl^- , 則生白色之氯化第一汞之沈澱.

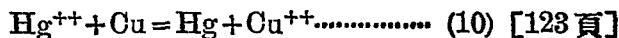


若加之以 NH_4OH , 則變黑.又若加 NH_4OH 於 AgCl , 則發生溶解.由此特性,吾人可區別 AgCl 與 HgCl .

3. Hg^{++} 遇 Cl^- 不生沈澱,但遇硫化氫則生黑色沈澱.



4. 若加以銅,則汞被其還元.

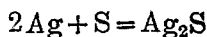


3. 銀 Ag 原子價 1.
(Silver, argentum)

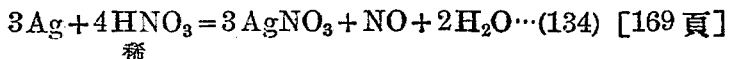
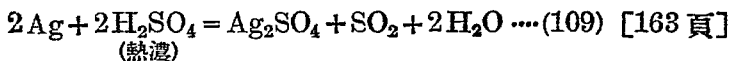
【A】 所在,冶金.



5. 於常溫與硫黃化合，變為黑色之硫化銀。



6. 溶解於濃硫酸或硝酸。



【C】用途

1. 為增加銀之硬度，而須混雜以銅。此種合金用製裝飾或銀貨等。

2. 製造硝酸銀，以作各種用途。

銀之化合物。

【A】硝酸銀 AgNO_3

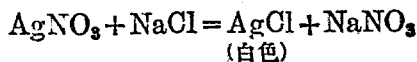
1. 製法 將銀溶解於硝酸。

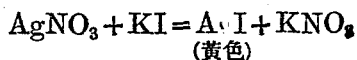
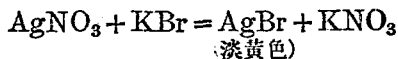
2. 性質

a. 此物為無色板狀結晶，頗能溶解於水。



b. 與鹵素化合物作用，生不溶之沉澱於水。用此方法，可製銀之鹵化物。





3. 用途

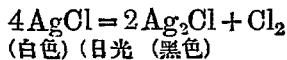
a. 因其腐蝕性強,故可用作醫藥。(點眼,殺菌,喉炎等.)

b. 可作試藥。(因含有 Ag^+ .)

c. 製鹵化銀,氰化銀,以作照相及銀鍍。

【B】 鹵化銀

此物雖對任何強酸不發生溶解,但可溶於抱硫硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 及氨液.又若曝曬於日光,則被分解,變為黑紫色.例如:

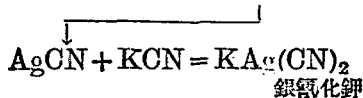
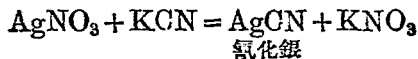


故 AgCl 與膠水混合,塗於玻璃板上,作為像片之乾板.

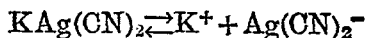
【C】 銀氰化鉀 $\text{KAg}(\text{CN})_2$

1. 製法

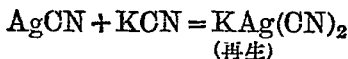
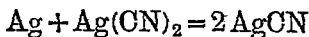
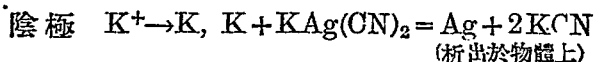
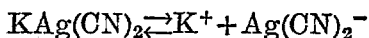
若加氰化鉀溶液於硝酸銀溶液,則生白色之氰化銀洗滌.更加氰化銀,使其溶解,則得銀氰化鉀.



2. 性質 爲白色結晶之錯鹽,其水溶液含有銀氰之錯離子.

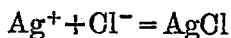


3. 用途 用爲鍍銀之液體. 鍍銀之反應如次: 將銀板放入銀氰化鉀之溶液內作爲陽極, 而被銀鍍之物質作爲陰極, 於是若通以電流, 則銀漸漸附於物質之上.

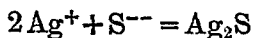


銀離子 Ag^+

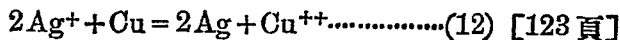
1. Ag^+ 爲無色, 遇 Cl^- 則生白色不溶之沈澱.



2. Ag^+ 遇 S^{--} (硫化氫), 則沈澱爲黑色之硫化銀.



3. 若投銅於 Ag^+ , 則 Ag 被其還元析出.



4. Ag^+ 當有有機物存在時,遇日光則還元變為黑色之金屬銀.
5. 因 Ag^+ 可使蛋白質凝固,故有毒.

VIII. 金族

1. 金 Au 原子價 1, 3.
(Gold, Aurum)

【A】 所在, 冶金.

金極難作成化合物.其單體存在者,多混於土砂之中.故煉金術為提金時所須知者.

1. 淘砂法. 若取含金之砂,用流水傾瀉,則土砂因質輕而被淘去,其殘留者即為金粒.
2. 混汞法. 若金粒過小時,先宜將其變為汞膏,使從土砂分出,然後加熱,除去其汞.
3. 氰化法. 省略.

【B】 性質

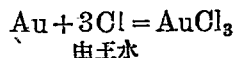
物理性質

1. 有黃金色之光澤,為柔軟之固體.其粉末稍帶黑色.比重為 19.3.
2. 最富有展性及延性.
3. 融解點高, 1100°C .

化學性質

4. 強酸及強鹽基既不能將其侵蝕，而氧亦不能使之氧化。其所以稱為貴金屬者，即基此故。

5. 徐徐被氯侵蝕，變為 AuCl_3 ，極易被王水溶解。



6. Au^{+++} 為黃色；能被 Fe^{++} 還元，變為黑紫而析出。

【C】用途

1. 作各種之裝飾用品。
2. 製貨幣。
3. 製氯化金，作鍍金及照相之用。

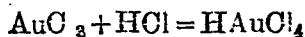
【參考】開 (Carats) 或金之成色。

因金質料極軟，不適作各種器物，故須加銅，以增其硬度。因此金之純度有以開字表之。即合金 4 份中，其所佔之金量，稱之曰若干開。例如 18 開者，乃含純金 $\frac{18}{24}$ 之意也。

金之鹽類。

【A】金氯氫酸。($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

溶解於王水所成之 AuCl_3 再與鹽酸化合，則變為金氯氫酸之黃赤色之結晶。

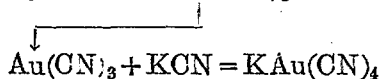


若以氫氧化鈉將其中和，則得金氯化鈉之黃色結晶 ($\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

兩者皆可用於照相，及金氰化鉀之製造。

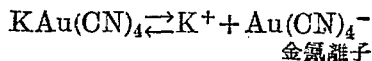
【B】 金氰化鉀 $\text{KAu}(\text{CN})_4$

1. 製法 加多量之 KCN 之溶液於 HAuCl_4 之水溶液，即得金氰化鉀。



2. 性質

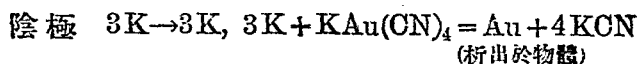
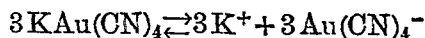
- a. 無色板狀之結晶。
- b. 於水溶液中，有金氰錯離子發生。

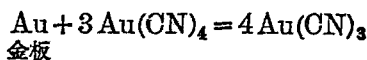
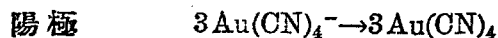


3. 用途 用作鍍金液

【參考】 鍍金之反應：

將 Au 板置 $\text{KAu}(\text{CN})_4$ 溶液中作陽極，而擬鍍之物體作陰極。若通電流，則依下述之反應而完成鍍金作用。





2. 鉑(白金) Pt 原子價 2; 4.
(Platinum)

【A】性質

物理性質

1. 鉑為灰白色之固體, 比重為 21.4.
2. 融點 1750°, 以氫氧焰將其融解.
3. 其膨脹係數與玻璃約相等.

化學性質

4. 除王水外, 不受任何酸類侵蝕, 亦不被氧氧化, 但與強鹽基則稍有反應.

5. 有接觸作用.

【B】用途

1. 質比金硬, 故可用為裝飾.
2. 製造鉑板, 鉑絲, 坩堝, 蒸發皿及電極等. (因可與酸耐久灼熱.)
3. 其海綿狀或粉末, 用作觸媒.
4. 與銱(Iridium)作合金, 製度量衡之原器及自來

水筆尖。

【注意】 鉑之元素,在中等化學教科書甚少編入,但本書爲便讀者參考起見,特將其必要之常識分別述之

附 錄

全編雜題

附錄之要項

以下問題，爲近年來入學試驗問題中選出較爲困難者，著者於各題後，皆附有其解答及方針。但對於記述物質之化學式，及祇問性質製法用途諸項，則略之不贅。蓋著者以讀者學習全編後，當有充分之自信力也。

A. 化學式

1. 試列舉金屬名十種及其化學符號。
2. 試述氮，氯化銨，硫酸第一鐵，磷酸鈣及氧化鋁之分子式，及其中氮，鐵，鈣及鋁之原子價。
3. 試列舉具下述性質之氣體二種及其分子式。
 - a. 無色無臭之氣體。
 - b. 無色有臭之氣體。
 - c. 有色有臭之氣體。

4. 試述下列物質溶於水時所生之沈澱物之名稱及分子式。

- (1) 硝酸銀與氯化鉀。
- (2) 綠礬與氯化鈣。
- (3) 昇汞與硫化氫。

5. 試述與下列各項相當之兩種鈣化合物之名稱及分子式。

- a. 產於天然界者。
- b. 溶解於水而呈鹼性反應者。
- c. 於工業上有大用途者。

6. 試就下列氣體之分子式，而區別其孰比空氣輕，孰比空氣重。

- (1) 氯化氫。
- (2) 水蒸氣。
- (3) 一氧化氮。
- (4) 無水亞硫酸。

【考法】若忘却空氣之密度1升等於1.293克，則計算其組成爲 $\frac{1}{4}(4N_2+O_2)$ 可也。

7. 試計算(a) 氧，(b) 水蒸氣，(c) 含有5% 臭氧之氧諸氣體對於氫之比重。但原子量氫爲1 氧爲16。

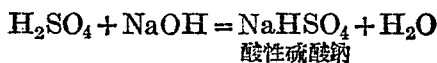
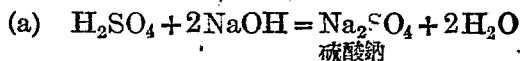
B. 製法,性質,用途.

8. 試用圖示於實驗室製造乾燥氫素之方法。

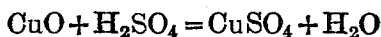
【考法】將發生之氫，畫圖通過吸水劑 CaCl_2 , H_2SO_4 等各試管。

9. 試列舉作鹽類各種之方法。

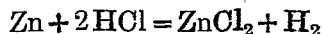
【解】(1) 利用中和而製鹽。



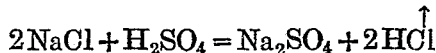
(b) 金屬氧化物與酸中和。



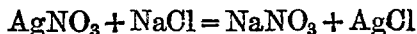
(2) 以金屬置換酸之氫素而製鹽。



(3) 依發生揮發性物質之複分解而製鹽



(4) 依發生不溶沈澱之複分解而製鹽。



10. 鋁為何常用作各種之器具?

11. 試答下列各物質之成分。

- (a) 昇汞, (b) 石膏, (c) 智利硝石, (d) 水煤氣 (e) 明礬,
(f) 黃血鹽, (g) 瀉利鹽, (h) 黃銅。

12. 試述下列各物質之分子式, 顏色, 主要性質及

主要用途.

(a) 氯, (b) 氨, (c) 智利硝石.

13. 試舉化學工業用硫酸之五, 並示其變化之方程式.

C. 性質之比較.

14. 試說明過氧化氫, 亞硫酸氣及漂白粉之漂白作用, 並述其不同之點.

15. 試用對稱法, 記述二氧化碳及一氧化碳之性質異同.

【解】於常溫時, 二者皆為無色之氣體. 至其餘性質, 其異點可比較如次:

<u>二氧化碳</u>	<u>一氧化碳</u>
1. 比重約為空氣 1.5 倍.	殆與空氣相同.
2. 較能溶解於水.	難溶解於水.
3. 無毒.	有毒.
4. 無助燃性及可燃性.	若點火, 則生青色之火焰.
5. 遇石灰水生白濁.	不能使生白濁.
6. 被氫氧化鉀吸收.	不被吸收.
7. 無還元作用.	有還元作用.

16. 試列舉無水碳酸與一氧化碳之特性及用途, 並述由後者變為前者及由前者變為後者之變化方法.

17. 試比較氯與一氧化碳之性質。

【解】於常溫時同為氣體，有毒。至其異點，則可述
如次：

氯	一氧化碳
1. 黃綠色。	無色。
2. 比空氣重。	殆與空氣相同。
3. 有氧化作用。	有還元作用。

18. 試以例說明化合物、單體及元素之區別。

【解】由兩種以上之物質化合所生之新物質，稱曰化合物；由一種物質所成之物質，稱曰單體。由是，化合物之分子乃異種原子之結合，而單體之分子乃同種原子之結合。又生成單體或生成化合物之元質，稱曰元素。例如，水乃氫單體與氧單體之化合物，而氫與氧乃作水或氫單體及氧單體之元素。

【注意】(1) 單體與元素之意義實相同，至其異者，僅其大小有差別而已。

(2) 同素體即為單體之一

19. 試證明下列各對為同素體。

(a) 氧與臭氧。 (b) 木炭與石墨。

【解】(1) 氧能變為臭氧，而臭氧亦能變為氧。

(2) 若將氧與臭氧之同一量與碳化合,則得相等量之無水碳酸.

依據上述二理,即可證明彼等為同素體.至於木炭與石墨,亦可以同法考之.

20. 試將金屬元素之氧化物與非金屬元素之氧化物比較.

21. 試將白色顏料之鉛白與鋅白作優劣之比較.

【解】 鉛白

鋅白

- | | |
|-----------------------|--------|
| 1. 被覆力及附着力大. | 比鉛白較劣. |
| 2. 有毒(因 Pb^{++} 有毒) | 無毒. |
| 3. 遇 H_2S 變黑. | 不變黑. |

22. 試答石灰石,生石灰,消石灰,石灰水,石灰乳之區別.

23. 試列舉普通常用之兩種吸水劑之名稱.

24. 試舉適合下列各項條件物質之兩種.

- (a) 易昇華者. (b) 易氧化者.
 (c) 易加水分解者. (d) 較能吸收濕氣者.

25. 試各舉一金屬單體之最適合下列事項者.

- (a) 富於展性者. (b) 其電氣抵抗最小者.
 (c) 難於融熔者. (d) 於常溫與水有作用者.

(e) 不能溶於硫酸者. (f) 能溶於鹽基溶液者.

【考法】 溶解於鹽基之金屬,應注意其是否為兩性元素.

26. 試述適合下列條件物質之名稱.

- (a) 固體為非金屬之元素.
- (b) 液體為金屬之元素.
- (c) 與水置換而難捕集之氣體.
- (d) 帶色氣體.

D. 鑑 識

27. 試述下列各項物質之鑑識法.(多數出題)

- (a) 稀硫酸與稀鹽酸
- (b) 氮與無水碳酸.
- (c) 氫與一氧化碳
- (d) 氨水與氫氧化鈉.
- (e) 硫酸鈣與碳酸鈣.

【考法】 關於(d)項鑑別,可用 Nessler's reagent; 關於(e)項鑑別,可用稀鹽酸將其溶解,察其有否 CO_2 發生.

28. 試述硫酸硝酸及鹽酸之區別法.

29. 今有硫黃,碳及硝石之粉狀混合物,試述其分離方法.

【考法】 試研究各種溶媒作用.

30. 用四試管各容木炭,氯化鈣,含水碳酸鈉,二氧

化錳少許，試述其於實驗上觀察及判定之方法。

31. 今有食鹽、木炭粉及水之黑色泥狀混合物。試問用何法始可將其中之白色食鹽取出？

32. 試述從二氧化碳及一氧化碳之混合物捕集一氧化碳之方法。

33. 今有三圓筒，各充滿碳酸氣、氧及氮三種氣體，試述其識別方法。

34. 今有五個圓筒，各充滿氫、一氧化碳、二氧化碳、氮、氯五種氣體，試述其識別方法。

35. 試以實驗證明大氣中有碳酸氣存在。

36. 有某液體，其色與純水相似。試言其識別法。

37. 試述食鹽與碘化鈉之識別方法。

E. 化學反應

38. 試述起化學變化所應用之三項手段

39. 試述因光而起之化學變化。

40. 試就化學工業上所應用電流者舉述之

【略解】(1) 利用高熱者。

例如石墨、磷、碳化鈣、二硫化碳之製造及空中氮素固定法等。

(2) 需用電氣分解者。

例如電鍍器(如鍍金,銀,鎳等),難以碳還元之金屬,而以電令其遊離等是.

41. 若以空氣吹燭火及炭火,則燭火熄滅,而炭火益燃.何故?

42. 氯化銨加熱,既有氨發生,但又需加多消石灰以完成其製法.何故?

43. 普通加硫酸於食鹽以製氯化氫.今若以硝酸代硫酸,其反應能發生否?試言其理.

44. 試辨別碳酸鹽之熱作用及酸類之作用.

45. 置重金屬鹽於木炭上加熱,則其金屬單體析出.試言其反應.

46. 試述下列物質加熱後之變化.

(a) 氧化汞. (b) 碘. (c) 氯化銨. (d) 碳酸鈣.

47. 若置下列物質於空氣中,問可生何變化?

(a) 生石灰. (b) 黃磷.

(c) 結晶碳酸鈉. (d) 氫氧化鉀.

48. 普通食鹽有潮解性,燒鹽則無潮解性.試言其故.

49. 試依下列之順序,而述各物質生成之方法及反應.

食鹽→氫氧化鈉→碳酸鈉→食鹽。

50. 試以硫酸銅說明下列各項：

- (1) 結晶及水溶液之顏色。
- (2) 燒結晶體變為粉末。
- (3) 加水於(2)所得之粉末。
- (4) 通硫化氫於其水溶液。
- (5) 置磨光之鐵片入其溶液。

51. 試述下列各物質之分子式, 及其何者為酸性, 何者為鹼性, 何者呈中性。

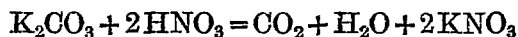
- (a) 硫化氫. (b) 無水亞硫酸. (c) 生石灰.
- (d) 硝石. (e) 碳酸鈉.

52. 試就陸上植物之灰汁濾液, 以解答下列諸事項：

- (a) 對於石蕊試驗紙之反應及理由。
- (b) 加石灰水後所起之變化及其理由。
- (c) 蒸乾其水, 再注幾滴硝酸, 試述此時之方程式及其主要變化。

【略解】 陸上植物之灰汁濾液含有 K_2CO_3 , 故於 (a) 項, K_2CO_3 因加水分解而 KOH 呈鹼性. (b) 項生 $CaCO_3$ 之沈澱 (試作其方程式). (c) 項因遇硝酸, 致 H_2CO_3 得以

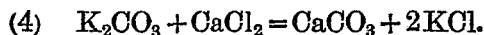
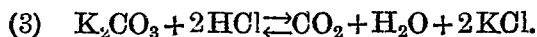
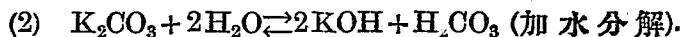
遊離



53. 有某物質，其焰色反應呈紫色，其水溶液遇石蕊試紙變藍，加酸發生無臭之氣泡，又加氯化鈣溶液生白色沈澱。問此物質為何？又試將上述反應以方程式表示之。

【略解】若綜合題示各種性質，則知其為 K_2CO_3 。

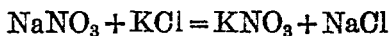
即 (1) K 之焰色反應呈紫色。



54. 將石灰石強熱得生石灰後，再加水而振盪之，過濾，得濾液，以管吹碳酸氣入其內，生沈澱；再注鹽酸見有氣體發生。試以方程式表示上述之變化。

55. 通二氧化硫入於過量之氫氧化鈉液內，加過氧化氫煮沸，再加鹽酸使變為酸性，若再加氯化鉍，則得硫酸鉍之沈澱。試以方程式表示其化學反應。

56. 試說明以智利硝石製硝石時之化學方程式。



57. 試以方程式表示加熱下列物質時之反應。

- (1) 碳酸鈣, (2) 碳酸氫鈉, (3) 氯酸鉀,
(4) 氧化第二汞, (5) 硝酸鉍, (6) 綠礬,
(7) 氯化鉍, (8) 硫酸鉍.

58. 試以方程式表示下列各物質於空氣燃燒時之變化.

- (1) 磷, (2) 硫黃, (3) 硫化氫, (4) 水煤氣,
(5) 鎂, (6) 硫化鉛, (7) 砷化氫.

59. 試詳述下列各物質與水之反應, 並示其方程式.

- (a) 鈉, (b) 無水磷酸, (c) 赤熱之鐵,
(d) 生石灰, (e) 白熱之木炭.

60. 試依下列之順序, 而記述各物生成之方法及其反應式.

銅→硝酸銅→一氧化銅→銅.

61. (a) 氣體物質與液體物質所起之化學變化, 固體物質與液體物質所起之化學變化, 試各舉一方程式以表示之.

(從 (1) 以下諸問題, 皆依 (a) 法答之.)

(b) 以固體物質及液體物質, 使之變為氣體物質及液體物質.

- (c) 以氣體與氣體,使皆變為氣體.
- (d) 以氣體與氣體,使皆變為液體.
- (e) 以氣體與氣體,使皆變為固體.
- (f) 以氣體與液體,使皆變為固體.
- (g) 以氣體與固體,使皆變為氣體.
- (h) 以氣體與固體,使皆變為固體.

62. 如下式所示,氯化鉀之水溶液當在(a) (b)平衡狀態時,應向何方進行.



- (a) 加硝酸銀水溶液時. (b) 通以氯時.

【考法】 試以質量作用定律及溶液內反應完結法考之.

63. 今欲以濃硫酸,氯化鈣,生石灰等令碳酸氣,氯及氨乾燥,問用何者與之相配較宜?試言其理.

64. 易與空氣起作用之物質,平時須如何存貯?試舉其實例.

65. (a) 元素週期表在化學學習上便宜之點何在?

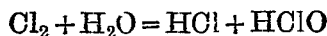
(b) 由週期表之第一族至第七族,每族擇舉其二元素及其二化合物.

【注意】週期表在化學學習上極居重要，自不待言。諸君若對此題欲予注意，平常可練習檢閱週期表，便得其個中端倪矣。

66. (a) 通氯入於氫氧化鈉之冷液內，然後將其加熱，問能起何種反應？試以方程式表示其二段反應。

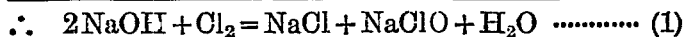
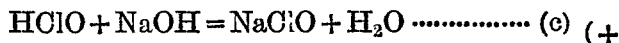
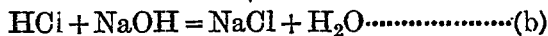
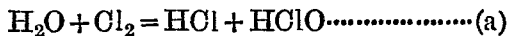
(b) 於氫氧化鈉之冷液內，(i)通以亞硫酸氣，(ii)加過氧化氫於其中，(iii)加氯化鋇之水溶液於其中(iv)以方程式表示各反應。

【考法】(a) 稍為難解，但學者若已學下列方程式，自不難將其推定。

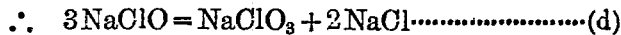


即 HCl 與 HClO 被 NaOH 中和。

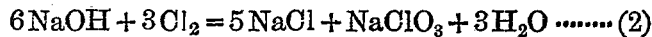
【解】因氯與氫氧化鈉溶液中之水化合，生為 HCl 與 HClO，故此等被 NaOH 中和。即



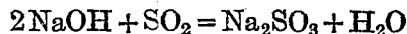
其次，若將其加熱，則 NaClO 變為 NaClO₃。（∵ NaClO₃ 較為安定）



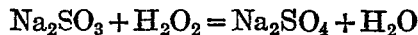
故 (1) $\times 3 + (d)$ 即得加熱時之方程式。



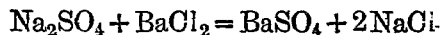
(b) (i) SO_2 被 NaOH 中和,



(ii) Na_2SO_3 被 H_2O_2 氧化,



(iii) Na_2SO_4 遇氯化鋇, 則生 BaSO_4 之白色沈澱。



【注意】當製氯酸鉀時, 通氯入於氫氧化鉀之熱溶液, 則生下列之反應。



67. 試以碳酸鈉解答下列諸問

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

(a) 若將其放置於空中時, 則起如何變化? 試說明之。

(b) 若將其加熱, 則起何變化? 試說明之。

(c) 若將其溶解於水, 問對於石蕊試紙反應如何? 試說明之。

(d) 將其溶於水中之液, 再加以硫酸, 問發生何種

變化? 試說明之.

F. 方程式應用之計算.

1. 將氫於水上捕集,測其溫度 20°C ., 氣壓 763 耗,其體積為 46.5 c.c. 此氫於標準狀況時應為幾 c.c.? 但 20°C . 之水蒸氣壓為 18 耗.

【考法】 因於氣壓 763 耗中有水蒸氣壓力 18 耗,故氫之壓力為 $(763-18)$ 耗. 今應用波查定律,將 20°C ., 745 耗時之氫 46.5 c.c. 化為標準狀況. 答 42.5 c.c.

2. 將佔有 $\frac{85}{100}$ 之二氧化錳及 $\frac{15}{100}$ 之氧化第二鐵之錳礦 200 克,與鹽酸共熱,問可得氯若干克? 又將鑽石完全溶解,問需鹽酸中之氯化氫幾何?

但 $\text{Mn}=54.93$, $\text{Cl}=35.46$, $\text{Fe}=55.84$.

【考法】 Fe_2O_3 雖解於鹽酸,但不發生氫.

答 139 克, 344 克.

3. 於 1000 c.c. 氧內行無聲放電,則於同溫同壓之下,其體積收縮為 990 c.c. 問有若干氧變為臭氧?

【考法】 因理論上 $3\text{O}_2=2\text{O}_3$ 故若氧變為臭氧,則其體積減少 $\frac{1}{3}$.

4. 100°C . 水變為 100°C . 水蒸氣時,其體積約為幾何?

5. 今有氯化鉀與氯酸鉀之混合物. 將其 10 克以

長時間加熱,其所得氧之體積,於 15°C ., 1 氣壓之下測之,爲 2 呎. 問此混合物中所含之氯化鉀量是幾何?

答 3.1 克.

6. 大氣含碳酸氣之容積,若超過其總數 $\frac{5}{100}$, 則謂有害. 今將含碳量 90% 之木炭置於容積 336 立方米之密室內燃燒,問應燒此炭若干克始達有害程度?

答 10 呎.

7. 今欲將含有碳量 $\frac{1}{8}$ 之木炭 100 克完全燃燒,問需空氣若干克?

- 但
1. 碳素以外之燃燒物不計.
 2. 空氣之氧體積百分比爲 21%.
 3. 空氣 1 呎之重量爲 1.29 克.
 4. C 之原子量爲 12.

8. 今有於 0°C ., 1 氣壓時之氫 400 c.c. 與一氧化碳 600 c.c. 之混合氣體. 若加氧 550 c.c. 於其中燃燒,再使其冷卻爲 1°C ., 1 氣壓,則其體積是幾何? 又將其導入多量之氫氧化鈉之液內後,其殘存之氣體名稱爲何?

【注意】若將燒得之氣體冷卻爲 0°C ., 則僅有無水碳酸殘留也.

答 600 c.c., 氧 50 c.c.

9. 今將氫與一氧化碳之混合氣體 100 c.c. 完全燃

燒, (但當其燃燒時, 須混合少許氧.) 使變為成生物. 然後將其冷卻與原混合氣體同一狀況, 得體積 75 c.c. 試計算原混合氣體之兩氣體之體積百分率.

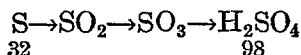
答 25%, 75%.

10. 用含硫 42% 之黃鐵礦 1 噸 (= 2240 封度), 問可得鉛室硫酸若干封度? 但鉛室硫酸含有 60% 之純硫酸.

答 4800 封度.

【譯者註】 封度為日本之重量之一名稱.

【考法】 試依下列之順序, 作各化學方程式.

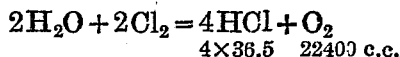


再由硫黃 32 克製得硫酸 98 克之事實, 作一比例式.

11. 以石灰水分解氯化銨, 得氨. 此時之氨, 若於 17°C., 754 mm. 則其體積為若干呎? 又此氣體悉被 1 尅水吸收時, 然則此水含有氨幾%? 答 22.4 呎, 1.56%.

12. 將一呎之氯水曝露於日光下, 則有某種氣體發生, 且其液變為酸性. 此時發生之變化如何? 又此氣體若變為 100 c.c. (於標準狀況), 則其酸之濃度是若干莫路 (mol)?

【解】 氯水遇日光, 起化學變化, 變為氧與鹽酸.



今假設 x 爲發生氧 100 c.c. 時之鹽酸之重量, 則得比例式如次:

$$4 \times 36.5 : x = 22400 : 100$$

$$\therefore x = \frac{2}{112} \times 36.5 \text{ 克}$$

故 酸之濃度 $36.5 \times \frac{2}{112} \div 36.5 = \frac{1}{56}$ 莫路. (答)

13. 有鐵與鋅之混合物 m 克. 今將稀硫酸與其作用, 使其全部溶解, 而得 v 呎之氫 (於標準狀況). 若令 M 及 M' 各爲鐵及鋅之分子量, 然則其最初之混合量是若干?

【考法】 解答之數量, 大都皆依題示所與而不變. 今設 x 爲鐵之克數, 則 $m-x$ 當爲鋅之克數. 由此等所發之氫既爲 v 呎, 故得

$$v = \frac{22.4x}{M} + \frac{22.4(m-x)}{M'}$$

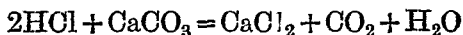
$$\text{答} \left\{ \begin{array}{l} \text{鐵} \dots \frac{M(M'v - 22.4m)}{22.4(M' - M)} \text{ 克} \\ \text{鋅} \dots \frac{M'(22.4m - Mv)}{22.4(M' - M)} \text{ 克} \end{array} \right.$$

14. 有成分不明之白色粉末, 將其投入水中, 使其

一部分溶解。過濾，將溶液與不溶解之殘渣分開。蒸乾其溶液有氯發生而殘留氯化鉀 14.9 克。又以鹽酸洗滌殘渣，使其完全溶解，見有二氧化碳發生；將此溶液蒸乾得氯化鈣 11.1 克。試將此白色粉末所含之物質名稱及其百分率示之。但單位以後之小數可用四捨五入法去之。

原子量 Ca...40. K...39. Cl...35.5 O...16, H...1.

【考法】反應： $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$



由此二方程式，以百分比計算其幾%。

答 $\left\{ \begin{array}{l} \text{KClO}_3 \dots 71\% \\ \text{CaCO}_3 \dots 29\% \end{array} \right.$

15. 用氯化鈉 50 克與濃硫酸加熱，以製氯化氫氣體。此氣體用 150 克之水吸收，使變為 16.74% 之鹽酸。若此氯化鈉全部變為氯化氫，且水亦將其完全吸收，問此時所得之鹽酸是幾%？此理論數目與實際數目之差，為理論數之幾%？

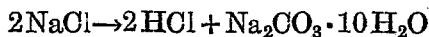
【考法】使用 $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ ，以計算由 50 克之氯化鈉發生之 HCl。將 150 克之水所吸收此氣時之%算出，與 16.74% 相減，以求其差。得此差後，

再以百分法求其對於理論數之幾%。

答 172%, 0.027%.

16. 今欲製碳酸鈉 10 貫 $[\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$, 問需食鹽幾貫? 又此時之副產物氯化氫可製得 30% 之鹽酸幾封度? 但 1 封度 = 120 貫, $\text{Na} = 23$, $\text{C} = 12$, $\text{S} = 32$, $\text{Cl} = 35.5$, $\text{O} = 16$.

【考法】 因副產物為鹽酸, 故可作為 Leblanc 法, 以



之式計算之。

答 $\left\{ \begin{array}{l} \text{食鹽} \dots 4.1 \text{ 貫} \\ \text{鹽酸} \dots 70.6 \text{ 封度} \end{array} \right.$

溶液之問題

關於溶液濃度, 鹼酸中和及滴定諸問題, 因與化學反應之推定無直接之關係, 故特於附錄中順及之。

【1】 溶液濃度之表示法

A. % 溶液. 將溶液 100 量中所存溶質之量以表示其濃度者, 稱曰 幾 % 溶液.

例如, 含有純硫酸 38 克之 100 克水溶液, 其硫酸之濃度為 38%.

B. 莫路溶液. 將溶液 1 呷中所存溶質之克分子數以表示其濃度者,稱曰幾莫路溶液.

例如,於 1 呷之稀硫酸中,有硫酸 $\frac{1}{2}$ 莫路,即有 $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$ = 49 克存在,故其濃度為 $\frac{1}{2}$ 莫路.

C. 規定溶液 (Normal solution). 將溶液 1 呷中所存之溶質之克當量數以表示其濃度者,稱曰幾規定溶液. 規定溶液以 N 表之.

例如,於 1 呷之稀硫酸中,有純硫酸 98 克,即含有 2 克當量,故稀硫酸之濃度為 $2N$.

D. 稀釋度. 以呷表示含有 1 克分子溶質之溶液體積之數,而以其表示濃度者,稱曰此溶液之稀釋度. 故

$$\text{稀釋度} = \frac{1}{\text{莫路數}}$$

例如,若純硫酸 98 克(即 1 莫路)存在於 3 呷之溶液中,則硫酸之稀釋度為 3. 而此溶液 1 呷中之硫酸佔有 $\frac{98}{3}$ 克,即 $\frac{1}{3}$ 莫路. 故稀釋度即為莫路數之倒數值.

問 題

1. 含純鹽酸 7.3% 之稀鹽酸,是幾規定,幾莫路之鹽酸?

【解】假定鹽酸之比重為 1, 則一呷即 1000 克中之氯化氫之量為

$$1000 \times \frac{7.3}{100} = 73 \text{ 克.}$$

又因 $\text{HCl}=36.5$ 爲 1 克分子,故其濃度爲

$$\frac{73}{36.5}=2 \text{ 莫路.}$$

又因 36.5 克爲鹽酸之一克當量,故其濃度爲 2N.

【注意】此種問題,比重甚爲需要.

2. 若用硫酸 2.45 克作 $\frac{1}{10}$ 規定溶液,則其體積應爲若干立方寸?

【解】因硫酸 1 克當量爲 $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}=\frac{98}{2}=49$ 克,故其 $\frac{1}{10}$ N 於 1 呎中含有 4.9 克之硫酸.今設 x c.c. 爲含硫酸 2.45 克之溶液,則

$$4.9:2.45=1000:x$$

$$\therefore x=500 \text{ c.c.} \dots\dots \text{答}$$

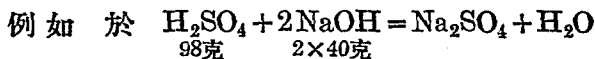
3. 今有 1 規定之氫氧化鈉溶液 150 c.c. 問其中所含之純氫氧化鈉之量是幾何?但 $\text{Na}=23$, $\text{O}=16$, $\text{H}=1$. 答 6 克.

【考法】一般 N 規定溶液 v c.c. 中所含溶質之量爲 $\frac{AN}{1000}v$ 克. A 爲克當量. 又 n 莫路溶液 v c.c. 中之溶質之量爲 $\frac{Mn}{1000}v$ 克. 但 M 爲 1 克分子.

【注意】濃度之計算,關於酸及鹽基之定量問題,時有採用.故讀者練習,當不能以此數照便足用也.

【2】酸與鹽基之定量.

A. 當量. 酸與鹽基起反應而生中性鹽時之酸與鹽基之量,稱曰其互當量.



之方程式中,硫酸 98 克被氫氧化鈉 80 克中和,故此等稱曰互當量.

B. 中和所需要之酸與鹽基之濃度及其體積之關係.

硫酸之 $2N$ 即其 1 呷中含有硫酸 2×49 克之溶液需要氫氧化鈉之 $2N$ 即其 1 呷中含有氫氧化鈉 2×40 克之溶液中和, 此事已於前例論及甚詳. 何則? 蓋硫酸 98 克與氫氧化鈉 80 克是互當量也.

即, 硫酸之規定數 2 與其體積 1 呷之乘積等於氫氧化鈉之規定數 2 與其體積 1 呷之乘積. 故若所用之氫氧化鈉為 $1N$, 則中和之所需要硫酸之量為 2 呷. 一般可將其述之如次:

[酸之濃度(規定數)] \times [酸之體積] = [鹽基之濃度(規定數)] \times [鹽基之體積]

今假設 n, n' 為酸及鹽基之濃度, v, v' 為其體積, 則前式可寫為

$$nv = n'v'$$

欲中和酸或鹽基之任一方濃度, 由此關係, 即可計出其所需之體積為若干. 此種方法, 稱曰滴定法.

問 題

1. 欲中和 1 規定之氫氧化鈉溶液 100 c.c., 問需 2 規定之硫酸溶液幾 c.c.?

【考法】此種問題代入 $nv=n'v'$ ，最易求得。

【解】由 $nv=n'v'$ ，

假設 v' c.c. 為硫酸溶液之所需之體積，

$$\text{則得} \quad 1 \times 100 = 2v'$$

$$\therefore v' = 50 \text{ c.c.} \dots\dots\dots \text{答}$$

【類題】欲中和濃度 $\frac{1}{2}$ 莫路之硫酸 25 c.c.，則需要氫氧化鈉之水溶液 30 c.c. 然則此氫氧化鈉之水溶液之濃度是幾莫路？

答 $\frac{5}{6}$ 莫路。

【考法】計算前須將莫路數化為規定數。

2. 今將濃度未知之鹽酸 25 c.c. 中和，而需 $\frac{1}{10}$ 規定氫氧化鈉溶液 30 c.c. 問此鹽酸 1 呷中所含之氯化氫之量是幾克？

【解】設鹽酸之濃度為 n ，

$$25n = \frac{1}{10} \times 30, \quad \therefore n = \frac{3}{25} N$$

$$\therefore 1 \text{ 呷之 HCl 之量為 } 36.5 \times \frac{3}{25} = 4.38 \dots\dots\dots \text{答}$$

3. 將純硫黃 25 克製為硫酸試用此硫酸可中和 1 規定之氫氧化鈉幾呷？ $S=32$ 。

【考法】依 $S \rightarrow H_2SO_4$ 。

由硫黃 32 克製得硫酸 1 莫路。此一莫路硫酸能將 1 規定之 NaOH 2 呷中和。試依此關係，作一比例式。 答 1.56 克。

【類題】將若干量硫黃變為硫酸，而以氫氧化鈉之 2 莫路溶液 200 c.c. 將其中和。試計算變為硫酸之硫黃量。 答 1.6 克。

4. 於溫度 $18^\circ C$ 壓力 740 耗時，將 $\frac{1}{10}$ 規定之硝酸溶液 25 呷中和，問需氮若干呷？ 答 6.1 呷。

5. 加生石灰(或消石灰)於氯化銨而熱之,使生氨.此氨以硫酸一莫路溶液 50 c.c. 吸收,然後測得殘餘之硫酸量為 2.45 克.試問氯化銨被分解是幾何?

【解】 硫酸 1 莫路溶液 50 c.c. 中之硫酸量,以 $\text{H}_2\text{SO}_4=98$, 為

$$98 \times \frac{50}{1000} = 4.9 \text{ 克.}$$

∴ 被氨中和之硫酸量為

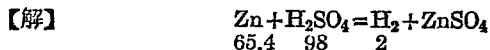
$$4.9 - 2.45 = 2.45 \text{ 克.}$$

其次,將硫酸 1 莫路中和,則需要氫氧化銨 2 莫路.此化合物乃由 2 莫路之氨而得.又 2 莫路之氨乃由 2 莫路之氯化銨 $2\text{NH}_4\text{Cl}=107$ 而得.故若 NH_4Cl 分解為 107 克,則 H_2SO_4 之 98 克被其中和.今設 x 為氯化銨中和 2.45 克之硫酸之克數,則得

$$107:x=98:2.45$$

$$x=2.7 \text{ 克} \cdots \cdots \text{答}$$

6. 秤得稀硫酸若干量,以鋅粒投之其中,則完全溶解.再秤其量,則見其增加 1.268 克.因此殘液仍呈酸性,故以氫氧化鈉使之中和,而此時所需之氫氧化鈉則為 0.8 克.然則投入之鋅及稀硫酸中所含之純硫酸之重量各是幾何?但 $\text{S}=32$, $\text{Na}=23$, $\text{Zn}=65.4$.



若投 65.4 克鋅,則其重量增加 $(65.4-2)$ 克.故設今所投之鋅為 x 克,則

$$(65.4-2):1.268=65.4:x$$

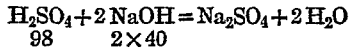
$$\therefore x=1.31 \text{ 克} \cdots \cdots \text{答}$$

又設溶解 1.31 克之鋅之硫酸量為 y 克,則

$$98:y=65.4:1.31$$

$$\therefore y=1.96 \text{ 克}$$

其次，設被 0.8 克之氫氧化鈉中和之硫酸量為 z 克，則由



而得 $98:z=80:0.8$, $\therefore z=0.98$ 克。

故在稀硫酸中之硫酸量為

$$y+z=1.96+0.98=2.94 \text{ 克} \cdots \cdots \text{答}$$

7. 使氨吸收於 $\frac{1}{10}$ 規定硫酸 20 c.c. 中，其殘餘之酸以 $\frac{1}{10}$ 規定氫氧化鈉 5 c.c. 滴定，試計算被吸收氨之重量。

【解】設 v c.c. 為被氫氧化鈉中和之硫酸體積。

$$\frac{1}{10}v = \frac{1}{10} \times 5$$

$$\therefore v = 5 \text{ c.c.}$$

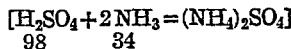
故被氨中和之硫酸為

$$20 - 5 = 15 \text{ c.c.}$$

$\frac{1}{10}N$ 之硫酸 15 c.c. 中所含之純硫酸量，因 $\text{H}_2\text{SO}_4=98$,

故 $\frac{98}{2} \times \frac{1}{10} \times \frac{15}{1000} = 0.0675$ 克，

又因硫酸 1 莫路被 2 莫路氨中和，故



設 x 為中和 0.0675 克之氨之克數，

$$34:x=98:0.0675$$

$$\therefore x = 0.023 \text{ 克} \cdots \cdots \text{答}$$

8. 欲中和食醋 30 c.c., 則需 $\frac{1}{2}$ 規定氫氧化鈉溶液 42 c.c. 問此食醋 1 呷中所含之醋酸量是幾克?

【解】設 n 規定為被氫氧化鈉溶液中和之食醋中之醋酸之濃度。

$$30n = \frac{1}{2} \times 42,$$

$$\therefore n = 0.7N$$

因醋酸 1 N 液於 1 呷中含有醋酸 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}=60$ 克，故於 0.7 N 之醋酸 1 呷中當含有純醋酸 $60 \times 0.7 = 42$ 克。

重 要 元 素 表			
元 素 名	符 號	原 子 量	原 子 價
氫	H	1.008	1
硼	B	10.82	3
碳	C	12.000	4
氮	N	14.008	3, 5
氧	O	16.000	2
氟	F	19.00	1
鈉	Na	22.997	1
鎂	Mg	24.32	2
鋁	Al	26.97	3
矽	Si	28.06	4
磷	P	31.04	3, 5
硫 黃	S	32.064	2, 4, 6
氯	Cl	35.457	1
鉀	K	39.096	1
鈣	Ca	40.07	2
鉻	Cr	52.01	3
錳	Mn	54.93	2

重 要 元 素 表			
元 素 名	符 號	原 子 量	原 子 價
鐵	Fe	55.84	2, 3
鈷	Co	58.94	2
鎳	Ni	58.69	2
銅	Cu	63.57	1, 2
鋅	Zn	65.38	2
砷	As	74.96	3, 5
溴	Br	79.916	1
銣	Sr	87.63	2
銀	Ag	107.880	1
錫	Sn	118.70	2, 4
銻	Sb	121.77	3, 5
碘	I	126.932	1
鋇	Ba	137.37	2
鉑	Pt	195.23	2, 4
金	Au	197.2	1, 3
汞	Hg	200.61	1, 2
鉛	Pb	207.20	2
鉍	Bi	209.00	3

非 金 屬 根		符 號. 性. 價
根 名		
氫 氧 根		OH^-
過 氯 酸 根		ClO_4^-
氯 酸 根		ClO_3^-
亞 氯 酸 根		ClO_2^-
次 氯 酸 根		ClO^-
硫 酸 根		SO_4^{--}
亞 硫 酸 根		SO_3^{--}
硫 代 硫 酸 根		$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$
磷 酸 根		PO_4^{---}
硝 酸 根		NO_3^-
亞 硝 酸 根		NO_2^-
砷 酸 根		AsO_4^{---}
亞 砷 酸 根		AsO_3^{---}
銻 酸 根		SbO_4^{---}
銨 根		NH_4^+
氰 根		CN^-
硫 氰 根		SCN^-
碳 酸 根		CO_3^{--}
重 碳 酸 根		HCO_3^-
矽 酸 根		SiO_3^{--}
硼 酸 根		BO_3^{--}

金 屬 根	
亞 鐵 氰 根	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
鐵 氰 根	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
重 鉻 酸 根	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
高 錳 酸 根	MnO_4^-
銀 氰 根	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$
亞 金 氰 根	$\text{Au}(\text{CN})_4^-$
有 機 根	
Alkyl 基	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$
methyl 基	CH_3-
ethyl 基	C_2H_5-
Aldehyde 基	$-\text{COH}$
Caproic 基	$-\text{CO}_2\text{H}$
醋 酸 根	CH_3COO^-
Caproyl 基	$=\text{CO}$
Phenyl 基	C_6H_5-

重 要 元 素 週 期 表									
備 考	零 族	第一族	第二族	第三族	第四族	第五族	第六族	第七族	第八族
	He (4)	H (1)		B (11)	C (12)	N (14)	O (16)	F (19)	
	Ne (20) Ar (39.9)	Na (23) K (39)	Mg (24) Ca (40) Zn (65)	Al* (26.97)	Si (28)	P (31)	S (32) Cr (52)	Cl (35.5) Mn (55) Br (80)	Fe Co Ni (56)(59)(59)
	Kr (83)	Cu (64) Ag (108)	Sr (88) Cd (112)		Sn* (119)	As* (75)		I (127)	
	Xe (130)	Au (197)	Ba (137) Hg (201)		Pb* (207)	Sb* (120) Bi (209)			Pt (195)
氧 化 物		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	
氫 化 合 物					RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR	

表中 * 符號表示其為兩性元素
 () 內之數字表示計算用之原子量

索 引

1 畫

一氧化碳	270
一時硬水	235
一氧化氮	256

2 畫

二氧化硫	243
二氧化氮	257
二硫化鐵	315
二硫化碳	64, 274
二氧化錳	67, 323

4 畫

木炭	269
水煤氣	198, 271
水玻璃	280
水	62, 233
方解石	297
分子式	36
分子說	22
分子	21
元素符號	31
分解	94

分餾	233
不揮發性酸	169
反應	9
內焰	278
中和	134, 135, 136
中性鹽	139
化合	94
化合物	253
化學	4
化學變化	5, 94
化學當量	48
化學平衡	98
化學反應之速度	111
化學方程式	81
化學式	35
王水	172
以脫	165
五氧化磷	262

5 畫

永久硬水	236
可逆反應	96
外焰	278
加水分解	151

甘汞	77,335
四二氧化氮	257
示性式	56
四氯化碳	276
四三氧化鐵	67,314
四三氧化鉛	66,328
石筍	298
正鹽	139
石英	297
石英玻璃	297
石灰石	297
石灰氮	252,275
石灰水	296
石灰乳	296
石墨	268
石膏	298
冰點降下	100

6 畫

有機物之燃燒	181
芒硝	288
同素體	96
次亞硫酸鈉	76,288
多鹽基酸	140
多酸鹽基	140
光明丹	328
安全火柴	261

7 畫

汞膏	123,334
克當量	48

克分子	23
辰砂	233
赤銅	232
赤磷	260
汞	333
赤血鹽	79,317
吹灰法	336
冶金之原理	189
汽水	274

8 畫

兩性元素	110
油煙	269
波查定律	28
沸點上昇	100
定數比例定律	11
昇汞	334
昇華	100
金剛石	267
金剛石]	268
矽	273
矽酸	279
空氣	253
空中氮固定法	250
金屬非金屬之區別	110
金氯化氫	341
金	340,341
金氯化鉀	75,342
金屬氧化物之製造	148
金屬氫氧化物之製造	148
明礬	305

9 畫

亞砷酸	264
亞硫酸	164,243
活性碳	268
玻璃	280
石榴石	281
重土	78
重土水	78
食鹽	284
骨碳	269
氟	219
氟化鈣	77
氟化氫	61,220
風化作用	157
浮銀	332

10 畫

莫路	23
砷	264
砷化氫	63,266
砷鏡	266
倍數比例定律	13
挪威硝石	297
納氏試藥	255
特殊鋼	313
消火器	273
笑氣	257
氧化鋅	66,307
氧化鉛	66,328
氧化銀	66

氧化鋁	303
氧化鈣	66,295
氧化第二鐵	67,313
氧化第二銅	65
氧化鎂	66,309
氧化鈷	320
氧化焰	278
氧酸鹽	155
氧族元素比較	249
氧	230
氧化	173
根	51
根瘤微菌	260
原子量之求法	24
原子價	44
原子量	21
原子	21
格搭伯查	220
氣體反應之定律	17
哥斯華德法	258
臭氧	231
酒精	165
氮	63,254
氨水	155
氮之製法理論	254

11 畫

異性體	58
黃磷	260
開	341
假設學說	17

乾餾	258	硫酸銅	71,332
氫氧化鈉	68,78,287	硫酸鋅	71,307
氫氧化鉀	68,78,290	硫酸鋁	71,304
基	51	硫酸鈣	71,299
貴金屬	341	硫酸鎳	71,319
混合物	253	硫酸鈉	71,288
混汞法	336	硫酸銨	71,254
斜方硫黃	238	硫酸鎳銨	71,319
黃銅	332	硫酸鋇	71,299
氫	117	硫酸鎂	71,310
氫生成之理	121,122	硫酸第一鐵	71,314
氫氧化銨	68,254	硫化物之生成	182
氫氧化鋁	304	硫化第一鐵	69,314
氫氧化鈣	68,295	硫化氫	62,129,161,241
氫氧化鋇	68	媒觸作用	114
氫氧化第二鐵	68,314	湯垢	298
第一化合物	17,47	無水酸	63
第二化合物	17,47	無水亞砷酸	63,264
陶土	280	無水亞硫酸	64,243
鹵素	170	無水硫酸	63,245
鹵素之比較	229	無水硝酸	64,253
黏土	280	無水亞硝酸	63,257
軟水	235	無水矽酸	64,278
黃血鹽	79,316	無水碳酸	64,270
密陀僧	78,328	無水磷酸	63,262
間性磷酸	262	無定形碳	268
		發生機之元素	183
		氮	249
		氮之循環	260
		智利硝石	288
		鈉	283
硫酸	62,245		
硫酸之特性	158,162		

12 畫

- 硝酸61, 258
 硝酸鈣70, 297
 硝酸鈉70, 288
 硝酸鉀70, 291
 硝酸鉛71, 328
 硝酸鈷320
 硝酸銀70, 337
 硝酸之特性167
 硝酸鹽之特性154
 週期律207
 氯化氫61, 276
 硬水235
 黑色火藥293
 皓礬305
 黑鉛268
 鈣294
 硝鎔化鈣252, 275
 焰277
 焰色反應294
 焰心277
 硫黃237
 硫黃華238
- 13 畫**
- 氫207, 253
 氯188, 221
 氯化氫61, 223
 氯水222
 氯酸鉀76, 292
 氯化銨77, 225
 氯化鉀77
 氯化鈣77, 297
 氯化鋇77
 氯化金77, 341
 氯化金鈉77, 342
 氯化銀77, 127, 225, 337
 氯化第二鐵316
 氯化第一汞77, 335
 氯化第二汞77, 334
 氯化第一錫325
 氯化第二錫326
 氯化鈉77, 284
 氯化鎂77, 309
 氯化鈷77, 320
 鉛糖08, 329
 鉛樹330
 鉛丹77, 327
 鉛白79, 329
 鉀289
 煤氣269
 蒸餾233
 蒸發233
 溴226
 溴化鉀76, 227
 溴化銀76, 227
 試藥181
 電子21
 電離100
 電離度103
 電解質103
 當量48
 鉛327
 氯化碳基質277

鉑	343
媒染劑	304
硼	281
硼砂	282
硼砂球	282
硼酸	281
溶解度	106
溶解度曲線	106
溶媒	106
溶質	106
碘	227
碘酒	229
碘化鉀	77, 229

14 畫

熔滓	311
鋁鎂合金	303
漂白作用	202, 203
漂白粉	203, 296
鎂	299
銅	330
碳酸	62
碳酸鹽之特性	155
碳酸鉀	72, 289
碳酸鈉	72, 285
碳酸鈣	72, 297
碳化矽	275
碳酸氣	271
碳	267
碳之循環	277
碳化鈣	275

銑鐵	312
碳酸氫鈉	72, 286
質量不變定律	9
質量作用法則	111
實驗式	33
磁土	279
酸性碳酸鈣	72, 297
酸性碳酸鈉	286
酸性鹽	140
酸性氧化物	110
酸性白土	281
酸	138
酸之鹽基度	138
酸與鹽基之強弱	141
酸之通性	142
廣義之氧化還元	175, 178
構造式	56
鉻	320
鉻鋼	313
鉻酸鉀	321
銀	335
銀氰化鉀	339
鋁銅	303, 331

15 畫

銻	266
銻化氫	63, 267
銻鏡	267
銻	306
銻白	65
緩慢之氧化	176

醋酸鉛329
 潮解.....157
 熱解離.....99
 複分解.....95
 複鹽.....140
 綠礬.....316
 綠青.....331

16 畫

燒鹽.....310
 燒石膏.....299
 燒明礬.....305
 螢石.....77
 鎂.....308
 錳.....322
 燃燒.....175
 礪砂.....77
 錯離子.....140
 錯鹽.....140
 鋼.....312
 鋼玉.....303

17 畫

還元.....174
 還元劑.....185
 還元焰.....278
 顏料.....307
 椽皮硫黃.....239
 鍾乳石.....298
 膽礬.....332
 鍍金.....342

鍍銀.....338
 鍍鐵.....312

18 畫

磷.....260
 磷酸.....62, 262
 磷化氫.....62
 磷酸鈣.....73
 磷之循環.....263
 鎳.....318
 鎳鋼.....319
 蘇氏法.....286
 溼利鹽.....310
 離子.....103
 離子之交換.....116
 離子之色.....124
 鎢鋼.....313

19 畫

爆鳴氣.....218

20 畫

觸媒.....114
 礬土.....302

21 畫

鐵.....311

22 畫

鑄鐵.....312

24 畫

鹽酸.....159, 224

鹽	138	鹽基性碳酸銅	75, 329
鹽基	138	鹽基性碳酸鉛	75
鹽基之酸度	139	鹽基性鹽	138
鹽基之通性	145	鹼金屬	283
鹽基性氧化物	108	鹼土金屬	294

中華民國二十四年五月初版
中華民國三十一年二月六版

☆ 新推理
究化學解法 一冊

每冊實價國幣壹元肆角

(52721.1)

外埠酌加運費匯費

版權所
翻印必究

原著者 滋賀多喜雄

譯述者 岑維球

發行人 王雲五
長沙南正路

印刷所 商務印書館

發行所 各埠 商務印書館

(本警校對者王養吾
徐培生)

六一〇六六

周

