

基本化學

劉培楠編

商務印書館發行



885

基 本 化 學

劉 培 楠 編

商 務 印 書 館 發 行

中華民國三十八年三月初版

版 翻
權 印
所 必
有 究

基 本 化 學 一 冊

◆(54524)

定 價 貳 拾 伍 元

印刷地點外另加運費

編 纂 者 劉 培 楠

發 行 人 陳 懋 解
上海河南中路

印 刷 所 商 務 印 書 館
商 務 印 書 館 廠

發 行 所 商 務 印 書 館
各 地

自序

本書爲編者於抗戰期間在滇黔各地醫學院及藥科講授普通化學課程所用之教材，歷經施用，頗覺適合。年來復加修整，力求完善，俾可爲一般學習生物科學者之普通化學教本。

本書教材以宇宙物質變化之現象，歸納爲一簡明而有系統之化學概念，敘述力求明暢扼要，避免繁瑣，由淺入深，以引出重要之原理。若干深奧而尚未闡明之學理，則皆未列入，學者如能按步就班學習，自無費力及頭緒紛繁之感。良以教授普通化學之目的，除使初學者熟知化學上之主要事實外，並當於化學知識得一整個概念，進而對於科學乃有深切之認識。蓋普通化學之範圍，原可甚廣，若使包羅萬象，淺奧畢陳，則在此時間有限之學程內，徒增學者之紛亂而已，反未能得其精義也。本書之定名爲基本化學，亦卽此意。

本書之講述方法特注重二點：第一於論理時，盡量採取淺近之物理及數學公式，以增加理解，並訓練學生學習簡明之科學敘述方法；第二注重啓發學生思索之能力，以使其得一整個而一貫之概念，教者若能依次講授，注意其基本理論之連貫，而不斷章取義，則收效必宏。每章所附之習題，要亦爲補充教材中之不足而設。

本書中所用之名詞，大體係根據國立編譯館出版之“物理學名詞”及“化學命名原則”。並於名詞後附註原文。遇有未譯者，則爲新譯，而認爲不甚妥善者，則爲改譯，此乃我國科學發達過程中所不可免之事。

惟所譯是否恰當，尙祈海內賢達予以指示爲幸。編者以爲正名之舉，影響科學之教育甚大，非特宜予慎重從事，且亦一急不容緩之務也。

西人姓名之書寫，以往用譯音法。常以用字不同，反難識辨，本書全用原文，名下附一“氏”字，人名後儘可能附以發明某事物之年代。

中外地名之下，均加一黑線，以資識別，外國地名之普通常見者，僅用常見之譯名，不註原文，而不常見者，則做西人姓名之例，僅書原文，不用譯音。

編者學識淺陋，參考資料，亦屬有限，錯誤之處，自不能免，仍望海內方家予以批評指正，無任企幸。

又本書於編輯時承同事王志均教授時賜卓見，屢爲修正，隆情至可感激；又承張昌穎李冠華唐寧康吳浩青曹初寧諸教授校閱指正，謹此誌萬分誠摯之謝意。本書編後承劉培安君爲繪圖表，錢維楨小姐爲編索引及校對亦附此誌謝。

國立貴陽醫學院

劉培楠

民國三十五年八月一日

目 次

	頁 數
自 序	1
第 一 章 緒論.....	1—8
第 二 章 物質與能	9—22
第 三 章 分子與原子.....	23—44
第 四 章 週期律.....	45—57
第 五 章 原子之構造.....	58—74
第 六 章 放射性元素.....	75—90
第 七 章 物態	91—109
第 八 章 大氣.....	110—134
第 九 章 水與氫.....	135—155
第 十 章 溶液.....	156—177
第 十 一 章 游離與電解.....	178—190
第 十 二 章 酸鹼鹽.....	191—208
第 十 三 章 膠態溶液	209—220
第 十 四 章 化學反應.....	221—233
第 十 五 章 化學平衡.....	234—258
第 十 六 章 非金屬元素.....	259—334
第 十 七 章 金屬元素.....	335—447

附 錄	449—456
圖 序	457—458
表 序	459—460
索 引 (中文)	461—469
索 引 (英文)	470—478

基本化學

第一章 緒論

1—1 宇宙間之現象，變化萬千，複雜微妙，吾人皆知之矣。四時之寒暖，山陸之沉現，河川之冲積，岩礦之崩解，生物之生老病死，億萬年來，循環相因，演變不已，其中巧妙奇離，吾人今日尚不能盡窮其理。初民蒙昧，以爲天地萬物，冥冥中有神主宰，爲禍爲福，皆爲天意，人力莫及。故畏天知命之見，至今猶存。其後種族繁衍，人事複雜，漸知適應自然環境，以謀生存；創製日用物件，以利生活，又知考究因果關係，以明事理。至近數百年來，生活變遷，思想進步，一脫舊日見解之羈絆，漸棄迷信空論，而尚實學，又能搜覓各種事據，以爲哲理之證，爲時既久，所知亦多，乃悟自然間之變動，其巧合妙算，實有其一定之法則存焉，所謂自然律 (natural laws) 是也。綜合此項知識，乃有科學 (science) 之發生。

1—2 科學與化學 科學者，有條理系統之知識也。經悠久歲月之探討與摸索，始確定其治學之方法，必基於實驗；由觀察現象，羅集事實，進而撮要，分類，使有條理，且成系統，以得一萬世不易之至理。故其立場純屬客觀，其紀載必盡真確。自此種方法問世以來，科學之進展，遂見迅速，範圍亦廣，而與吾人生活之關係，日形密切。其專以物質之變化爲研討之對象者，有化學 (chemistry) 一科。

1—3 化學之發展 化學起於何時，無可查考。惟知於上古時已有化學之事，第視之爲一種技藝而已。我國於神農時（約紀元前 4000 年），已有陶器，至漢初乃有瓷器，十三至十五世紀間，輸入歐洲，外人寶之，有“china”爲瓷器之稱。炎黃時，銅器漸興，至夏商周大盛。夏禹時（約紀元前 2220 年），知釀酒之法。春秋戰國時，漸知用鐵，至漢大盛。他如調漆，製紙，鑄幣，染色諸技，發明甚早，第乏詳確之記載耳。惜今日工匠，墨守舊法，殊鮮進步也。

古時埃及於玻璃及金銀鐵之煉造，香料及防腐劑之配合，頗爲成功，已見諸史書矣。現代考古，發掘古墓，所得之器皿、乾屍，皆可證明埃及於化學之應用一途，頗稱發達。故（化學）一詞，英文作 chemistry，德文作 Chemie，或係來於 Ghêmi 一字（按此爲埃及一地名，於第四世紀時，已有紀載，或爲化學之發源地，遂以名之）。埃及人尙實用化學（practical chemistry），僅及於生活上之實用，已如上述，雖亦由若干經驗與長期試驗，而成爲某一技藝，然非今日之實驗化學（experimental chemistry）可比，蓋其於試驗時，祇求技藝之成，未嘗窮究其理，徒爲盲目之試驗與偶然之結果而已。及至希臘時代，生活漸優，有識之士，亦見衆多，治學之風頗熾，由於哲理之探求，遂有哲論化學（philosophical chemistry），然其設論空泛無際，玄奧難解，故絕不類今日之理論化學或物理化學（theoretical or physical chemistry）。如 Aristotle 氏（紀元前 384—322 年），爲當時一代之宗，其所創之四元素說，以水，氣（空氣），火，土爲宇宙之元素，立論頗似我國五行（金，木，水，火，土）相生相尅之說。又如 Lucippus 氏（紀元前五世紀），Democritus 氏（紀

元前 470—360 年)等之原子論，雖與現在之原子說(見第三章)有相似之處，然其創立，全出自猜設，乃為一種玄學，而非科學也。

羅馬之世，崇尚武功，文化僅有摧毀，而鮮建設。及至阿剌伯人(回族)征服歐洲，對於化學，頗為重視，其時人民生活窮困，致富乏術，遂有僧侶術士之流，謀以廉賤之金屬，變為貴重之金屬，競相試驗，一時風行，帝王之輩，亦為所惑，此稱為點金術(alchemy)，相傳埃及之Hermes氏為點金術之鼻祖。按 alchemy 一字，為阿剌伯文 al(=the)及 chemy(=chemistry)所合成，寓化學之意。其所試驗者，無非將各種金屬混合，任意增減其成份，成為各種之混合金屬而已，又有所謂智者石(philosopher's stone)之製煉(為氯化金、硝酸銀、氯化汞等物)，一般點金術士咸信若得此物，不但可變廉賤之金屬為黃金，且可卻病延年。在中國則有道家煉丹，兩者如出一轍。歐洲點金術之能廣為流傳，有賴迷信與宗教為助，故於點金煉丹事前之祝禱，中外同之，我國抱朴子金丹卷中所載，亦如是也。稱為點金時代(alchemical age)。

點金與煉丹之無成就，自屬必然。化學之進展，因而阻障達千餘年之久。及至紀元後 1500 年間醫藥化學家輩出，如 Paracelsus 氏(紀元後 1493—1541 年)，Sylvius 氏(1614—1672)，Agricola 氏(1490—1555)，Glauber 氏(1604—1668)等，倡用藥品治疾，於是製藥化學頗盛，而冶金釀酒染色諸工業亦漸萌芽，稱為製藥時代(Latro-chemical age)。

由點金術之試驗，與製藥時代之貢獻漸使有識之士，對於物質之構成，有較新之見解，注意真實之研究與試驗，範圍廣闊，以天然各現象為

對象；如 R. Boyles 氏 (1626—1691), R. Hookes 氏 (1635—1702), J. Mayow 氏 (1645—1679), J. J. Becher 氏 (1677—1761), G. E. Stahl 氏 (1660—1734), Marggraf 氏 (1707—1782), Scheele 氏 (1742—1786) 等輩出，對於物質化合之研究，試驗頗多，然始終受燃素 (phlogiston) 之說 (即凡物起燃燒者，其中必須有燃素存在，否則不能燃燒) 所束縛，雖 Priestley 氏初亦深信之，稱為燃素時代 (phlogiston age)，至十八世紀 Lavoisier 氏發現氧氣，此說遂失其價值。此種劃時代之發現，遂使化學漸入正軌，故今日多認 Lavoisier 氏為現代化學之父。於是研究氣體之製備與性質者日衆，此稱為水槽時代 (pneumatic age)，蓋因製備氣體大都由水槽中行水上捕集法 (見 8—6 節) 故也。其後原子之學理 (見第三章) 次第發表，物質構造之基本原理，乃告奠定，是為原子時代 (atomic age)。自 1858—1898 年週期律 (見第四章) 問世，元素之性質及新元素之發見，皆有線索可尋，如稀土金屬 (見第十七章) 及稀有氣體 (見第八章) 等皆於此時期發現，稱為系統時代 (systematic age)。十九世紀初放射性元素 (見第六章) 之發現，於化學上之貢獻，厥功甚偉，由此吾人對於原子之構造 (見第五章) 更為明瞭，造成今日原子核化學 (nuclear chemistry) 之基礎，證明物質與能間之關係，加以原子能利用之成功，可稱為原子核時代 (nuclear age)。同時有機化學之發展，已由研究純粹有機化合物之綜合，而發展至探討生物體內之物質變化，與生命現象之來源。至在日常生活中，吾人已幾能將現有物質盡情利用，故新事新物層出不窮。此種進步雖非前人所能臆及，然前人奠立基礎之功，不可沒也。故化學者，為研究物質轉變之科學，吾人藉以了解，預測

並控制一切物質之變化。

表 1—1 化學紀年略分表(1)

	西曆年分	中國朝代
I. 上古時代		
一、實用化學時代	前史時代至紀元後 300 年	前史時至周末
二、哲論化學時代	紀元前 500 年至紀元後 300 年(或 200 年)	周中葉至東漢末
II. 中古時代		
一、點金時代	紀元後 300—1500 年	東漢末至明中葉
二、製藥時代	紀元後 1500—1700 年	明中葉至清初
三、燃素時代	紀元後 1700—1770 年	清初至清中葉
III. 近世時代		
一、水槽時代	紀元後 1770—1800 年	} 清中葉至清末
二、原子時代	紀元後 1800—1860 年	
三、系統時代	紀元後 1860—1900 年	
IV. 最近時代		
一、原子核時代	紀元後 1900 年——	清末——

1—4 化學對吾人之關係 (一)化學與生活。吾人出生之初，一呼吸，一飲食，一動作，皆為甚多聯串之物質變化之表現。如呼吸中氣體之交換；飲食中食物之消化，吸收，氧化，代謝等作用，或供運動之能，或供儲存或供生長；肌肉之運用，可以生熱，可以工作。此四週環境之物質，皆為吾人之用矣；又須按其利害，而定取捨，譬如燒煤可以煮物取暖，然其所生之有害氣體，則必避免之。此種知識，初時固得諸經驗，今日吾人已可先明其理而控制物質之變化矣。擴而言之，天地間之變化，雖非人力所能及，然若明其究竟，未嘗不可用其利而避其害。吾人之生活與環境既不可分離，故學習化學，則可以明白事理，利用環境，使生活達於美

(1) 本表大部取材於丁緒賢著之化學通史，民國 24 年商務版。

善之境。

(二)化學爲各種科學之基礎或工具，日常生活應用物品之製造，時有改良，卽因能利用化學之知識，而使其更爲精美。今日各種工業中，如用品，食品，建築材料，交通工具，無不應用化學之知識及方法，以求進步，此種化學工程學者，卽以研究大規模物質變化爲目的也。至化學與其他科學之關係，不勝臚舉。地上之岩石礦物，苟無化學分析，則鑑別不易，若無理論化學之研究，則成因不明，礦物學，地質學將無良好之基礎矣。動植物之生長與物料轉變，必賴化學之研究，然後生物學始不成爲乾燥無味之分類學，今日植物生理學，動物生理學中之大部現象，莫不以化學之原理，以求解釋；卽如偏重形態之組織學，胚胎學，發生學等，亦漸以化學之方法，爲研究之工具。至於醫藥學之進展，更必賴化學之助，以研究健康及疾病時生理上變化，及藥物對其發生之影響。農學中土壤，空氣，肥料，溫度，水分等對於植物作用之關係，無非爲化學之反應。凡此種種皆爲造成人類文化之因素，化學於學識上之位置，堪稱爲科學之中心矣。

(三)化學與教育。化學在各種知識上之應用，至爲廣泛，已如上述，今日科學昌明，知識廣博，吾人精力有限，僅能擇一而學之，難求盡知，故學習之法，不能不求謹嚴，思想尤須有層次系統。化學中所顯示之科學思想之法，與學習試驗之步驟，至爲簡明，故於一般教育上其有重大之意義，未可忽視也。

1—5 研究化學之方法 化學既以宇宙物質之變化爲研究之對象，則必廣集事實，以求普遍，徒有事實，不成科學，必分析而整理之，至

得一簡明而不易之至理，稱爲定律 (law)。如週期律爲解釋一切元素性質及其變化之定律；物質不滅定律爲宣示宇宙一切物質存在不滅之至理。以天地之大，物質之多，現象之繁，吾人耳聞目見，雖至確實，設無反復之試驗 (experiments) 以證明之，則仍不失爲擬想，此科學中定律之創立，必基於試驗結果之故也。上述治學之法，係採集事實而系統化之，是爲歸納法 (inductive method)。若由歸納法所得之結論，推而廣之，以理解其他事實者，稱演繹法 (deductive method)。一假設 (hypothesis) 與學說 (theory) 之創立，乃用以解釋事實，推求原因。假設爲合理之推想，無實驗之支持，例如根據週期律中各元素性質之關係，以預測未發見之元素之性質，由分子構造式推測新製藥物之特性等是也。學說爲有實驗支持之推想，如分子說，原子說，離子說等，且可互爲標榜，相互引據。以上所述方法，爲 R. A. Millikan 氏所首創，至今宗之。

1—6 學習化學(科學)之態度 科學既爲重視試驗之學，故於所用之工具(儀器務求精密；藥料務求純潔)，甚關緊要，俾觀察與結果能達真實而準確。然學者之態度，關係匪淺。有時一實驗或一研究，非短時可告成，而屢試屢敗者，皆屬常事，故必具有極大之耐性，與不折不撓之精神，熱誠與專一，誠實與勤勉，判斷與有條理，俱爲必備條件，且須存心公平，免除偏見，勇於認錯，虛心承教，實事求是。是以一訓練有素之科學家，遇事知如何分析，如何選擇，如何比較，如何理解，如何處置，其個性與科學精神融爲一片，此其造詣之深，非旦夕之功；於是始克有成，此於其思想及爲人，裨益實多，非徒爲一技之長也。

參 考 文 獻

丁緒賢：化學史通考，第一章至第四章，民國 24 年。商務版。

宋應星：天工開物，世界版。

李喬萃：無機化學通論，第一章，民國 25 年，商務版。

Brinkley, S. R.: Principles of General Chemistry, Chap. 1, 1935.

Deming, H. G.: Fundamental Chemistry, Chap. 1, 1st. edition.

Deming, H. G.: General Chemistry, Chap. 1, 1935.

Holmes, H. N.: General Chemistry, Chap. 1, 1936.

Johnson, W. C.: J. Chem. Ed. Vol 13, No. 9, 1936.

第二章 物質與能

2—1 物質之特性 地面上之一切物件，凡爲吾人五官所能覺察者，皆稱物體 (body)。物體有天然與人造之別，如樹木、岩石爲天然物體，椅、桌、杵、臼爲人造物體。樹木、椅、桌同由木質所構成，岩石、杵、臼同由石質所構成，故木質、石質不能稱之爲物體，而應稱之爲物質 (matter)。物質者，構成物體之質料也。概言之，一般物質咸具三種要性：(一)占有空間，(二)具有質量，(三)各備特徵。如金、木、水、空氣等，皆爲物質，既占空間，又具質量，且各有其特殊之性質，甚易辨別之也。電、光、熱、聲諸波，雖各有其特徵，亦能爲吾人五官所覺察，無質量(1)，又不占空間，不能謂之爲物質也。

所謂質量 (mass)，乃指物體中所含物質之全部分量而言。一物體無論置於地面上任何部分，或於他星球上，其所含之質量，恆固定不變，而其重量，則可因其所置位置之不同而異。重量 (weight) 者，爲物體受地心引力 (gravitational force) 而生之力量；物體之置於接近地心之處者，則較其置於遠處者爲重，蓋相距既近，吸力遂強。故質量爲物體自身之分量，乃物質分子間吸力 (molecular attraction)⁽²⁾ 與惰性 (inertia) 所使然，與地心引力無關。惟吾人既生於地球之上，一舉一動，自不能不受地心引力之影響。吾人每舉一物，所感覺者，乃物體之重量，而非其質

(1) 關於電之質量問題，可參閱第五章。

(2) 參閱第三章。

量，此爲吾人用力抵抗此地心引力所致。理論上，質量與重量不相同，應用上，兩者常合爲一，故物體之質量大者，重量亦大。蓋吾人力所能及之物體，其距離地心遠近，相差極有限，地心引力所生之差異，自可忽略焉。

科學上通用之重量單位爲克(gram, 簡寫作 gm.) (8)。1克者，爲每1立方釐米(cubic centimeter)或1毫升(milli-liter)純淨蒸餾水(distilled water)在百度計(centigrade)或稱攝氏計(Celsius' thermometer) 4度時(即此水之密度(density)最大)之重。

2—2 純質及其性質 自然間有無數物質，其成分有極複雜者，有較單純者，其性質各不相同；如岩石爲一種物質，有爲一種礦物所構成者，有爲多種礦物所構成者，其成分，性質自有差別。故物質一詞，包羅甚廣，涵義亦寬。物質之純粹者，其成分性質，恆有一定，稱爲純質(pure substance)，則涵義較爲確切。如來自若干天然泉源之水，其成分性質皆相同，(於1氣壓(atmospheric pressure)下，水之沸點(boiling point)，冰點(freezing point)，密度折射率(refraction index)等，恆爲定數)；惟天然水之含有多量雜質者，有海洋之水，其性質自與他水不同。再如食鹽，無論製自海水，或自鈉與氯直接化合而得者，或自純鹼(即碳酸鈉)與鹽酸作用而得者，凡質地純潔，性必一致，吾人稱水與食鹽皆爲純質。

性質有所謂物理性質(physical properties)與化學性質(chemical properties)之別。物理性質者，爲吾人以物理之方法鑑別一純質之特質，如辨別其形態顏色嗅味；測定其密度，硬度(hardness)，沸點，

(8) 此爲萬國度量衡制，參閱附錄 I。

熔點(melting point),冰點,溶解度(solubility),導電度(electrical conductivity),傳熱性(heat conductivity),折射率,磁矩(magnetic moment)等。一物之形態可變,而其物理性質仍不改,如冰之化水,水之化汽是也,化學性質者,為一純質於某一情況下,有完全改變其原有性質之能力,使成具有另一組與前性質相異之純質,如鐵之生鏽,煤之燃燒等。

2—3 物質之種類 物質之種類甚多,區分非易事。化學中區分物質,係按其組成,而不按其外形。凡二種或二種以上之純質,混於一處,仍各具其原來之性質,而不起化學變化(見2—4節)者,稱為混合物(mixture)。如糖與砂相混,糖自為糖,砂自為砂。取花崗石一片,由其外表觀之,似為一純質,實則為石英、雲母、長石等之混合物耳;細細觀察,皆可辨別出之。因其組織不均勻,故各部分之性質,遂不一致。一混合物中所含各成分之粒子過細,非肉眼所能辨時,其外貌酷似均勻,實則非也,鮮乳與血液必於顯微鏡下,始可見乳中含有微小透明之油粒,血中含有圓形之血球。

將混合物中其所成之純質分開,方法甚多。有利用不同之溶解度(見10—4節)以分之者,即以某溶劑(solvent)溶解混合物中之一純質,其不溶者,則懸浮或沉積於此液體中,可以澄清法(decantation)或過濾法(filtration)分開之;澄清液或濾過液中所含之純質,遂可以蒸發(evaporation)或結晶(crystallization)以析出之。用機械方法者如用離心器(centrifuge)使懸浮液體中之微細粒子迅速沉於液底。有利用其揮發性以分之者,如碘樟腦等,可以昇華法(sublimation),使其揮發,

與雜質分離而凝聚於器皿之上端與蓋上，然後取出之。

純質可分為兩類一為元素，或稱單質(element)，二為化合物(compound)。元素為一切物質中最基本而簡單之純質，不能以通常之化學方法使其再行分解。昔者以水為一元素，其後化學家將水分解得氫、氧二氣，始知水非元素。氫、氧兩氣體，均不克再行分解，則為元素。近年發現若干元素如鈾、鐳能自動分裂，經若干步驟，與相當時間，而成為他種元素（見第五章）。則元素不但能分解，又能轉變矣。嗣後化學家復將不起自行分裂之元素，如氮、硼、氟等以人工方法破裂之（見第六章），如是元素之可以分解，已無疑義，則與稱為最基本之純質一語，顯有不合。雖然，一元素於某種特殊之情形下分裂，自屬可能，惟於通常化學變化之中，一般元素並不分裂，故仍可以最基本最簡單之純質視之也。

今日於地球上發現之元素，計有九十六種。按其性質，可別為二大類：一為金屬元素(metallic elements)，計七十二種，二為非金屬元素(non-metallic elements)，計二十四種。大都以化合狀態存於地面上；其為單純狀態者，為數不多。有若干元素之量，在地面上極為稀少，稱為稀有元素(rare elements)，計二十九種；其中六種為氣體，存於空氣中，稱稀有氣體(rare gases)，二十三種為金屬，稱稀土金屬(rare earth metals)，其中十六種自成一類存於地面上，然其分佈甚廣，任何一撮土中，或一杯海水中，莫不含有此等元素。表 2—1, 2—2 示重要元素分布之概況。

表 2—1 (4) 元素在地上海洋大氣中之分佈

氧	49.2%	鐵	4.7%	鉀	2.4%	鈦	0.6%
矽	25.7%	鈣	3.4%	鎂	1.9%	氯	0.2%
鋁	7.4%	鈉	2.6%	氫	0.9%	磷	0.1%

表 2—2 (5) 地球之成分

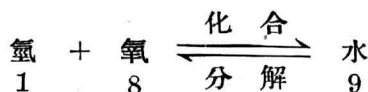
鐵	39.76%	鎳	3.16%	鈉	0.39%	磷	0.11%
氧	27.71%	鈣	2.52%	鈷	0.23%	其他	0.13%
矽	14.53%	鋁	1.79%	鎘	0.20%		
鎂	8.69%	硫	0.61%	鉀	0.14%		

化合物為二種以上之元素化合 (combination) 而成。元素一經化合，即失去其原有之性質，而為另一類性質之純質。化合物之組成，各部分皆為一致，且固定不變，故為一種均勻質，如以一撮食鹽(氯化鈉)驗之，無論何部分，皆為氯化鈉，且無論以何法製得者，任何來源取得者，其組成皆相同；更言之，凡純淨之氯化鈉，係以一定比例之氯元素與鈉元素相化合。或以氯化鈉分解(decomposition)，則所得氯與鈉之比，仍如化合之數；其他化合物，亦莫不皆然。此種事實，可歸納為一較簡單明晰之陳述，稱為定組成定律(law of definite composition, Proust, 1803) (6)。一克之氫與八克之氧化合成九克之水。若以水分解，釋出之氫與氧之量，仍為一與八之比。

(4) 為 F. W. Clarke 氏與 H. S. Washington 氏分析十哩厚之地面所得之平均結果。

(5) 為 H. S. Washington 氏所推計，按地面之平均密度為 2.79，地心之平均密度為 5.52，故二者成分不同，愈近地心矽量愈少，鐵鎳之量愈增。

(6) 本書中人名後所附年代，由本章起為此人發明或發見某事物之年代。



故無論以合成(synthesis)之法(即由元素合為化合物),或以分析(analysis)之法(即由化合物析成元素)皆能證明化合物之組成,恆為一定而不變。

自然間化合物之數,何止萬千,現已知之者,約三十餘萬種,此數日在增加。

昔人以化合物得自有機體中,稱之為有機化合物(organic compounds),其得自礦物者,稱為無機化合物(inorganic compounds)。今日吾人以化合物之構造為觀點,因無所謂無機與有機,惟為學習時之便利計,吾人仍沿此法,以為分科之根據。

2—4 化學變化與物理變化 物質因環境之影響,可彼此互相變化,其變化之僅限於物質之物理性質者,稱物理變化(physical change)。如水之結冰與沸騰,鐵之導電與磁化皆是也。物質經物理變化後,形態雖變,仍不失其原來之性質。若一物質之本身起變化,則所成新形式之物質之組成與性質與原來者大異,此種變化稱為化學變化(chemical change)。如木材之燒成炭,前後兩者之性狀,大相迥異,即因其組成有改變。

化學變化中有三要點:(一)變化前之原來純質與變化後之所成純質,性質不同。(二)變化前後兩者量之關係,恆為一定。如汞於空氣中強熱,其重量增加,為汞與空氣中氧氣化合,成紅色粉狀氧化汞(我國俗稱三仙丹)之故。此為著名之 A. L. Lavoisier 氏試驗(圖 2—1)。

汞(銀色液狀金屬) + 氧 = 氧化汞(紅色粉末)

一定量之汞，僅能與一定量之氧化合，得一定量之氧化汞。故汞與氧之量，在此化學變化中，常成一定之比較。同理，其他化合物中，所含元素之量之比，莫不皆然，遂有所謂定比

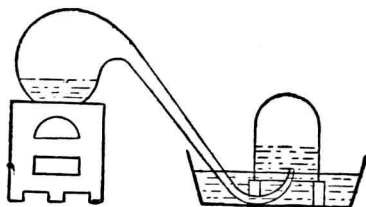


圖 2-1 汞與氧之化合

定律(law of definite proportion)之創立。此定律與前所述定組成定律意義上稍有出入，而兩者間之關係，甚是密切。(三)化學變化進行時，其中有能(energy)之變化。常以吸熱，放熱或發光之方式表現之。物質含有化學能者，能作化學之工作，凡放出熱量之化學變化，稱放熱反應(exothermic reaction)；吸收熱量之化學變化，稱吸熱反應(endothermic reaction)。若干化學反應於吸收光線時起作用，稱光反應(photo-reaction)。物理變化中，雖亦有能之變化，如冰之溶化，水之蒸發，必須加熱；水之結冰，汽之凝結，必須放熱。但此熱量之改變，與化學變化中熱量改變相比較，則相差甚大，蓋後者為組成上之變化，故能量之改變較大也。

2-5 質量不減定律 物質之變化，時刻在進行之中，經變化後之物質，是否仍是存在，抑為消失，古時化學家即已注意及之。如木材燃為灰燼，蠟燭燒至消失，水之乾涸，均足示物質時在消滅之中。考之實際，物質失之於此，而得之於彼，一失一得，其量恆等。蠟燭燃燒時，將其中油脂等氧化或揮發，消失於空中，吾人若將此氧化或揮發之物，收集而衡之，則所得之重，恰為其所失之重。此可證物質之變化，就整個自然言

之，未嘗消失，亦不增加，即示質量在物質系統中，永為恆定而不變。此種事實所得之結論，即所謂質量不滅定律 (law of conservation of mass, Lavoisier, 1785)。下述試驗二則，亦可為此定律之例證(圖 2—2, 3—3)

圖 2—2 示磷一小塊，先於瓶中之坩堝中秤取其重，然後取預知重量之一小玻璃球，於火上

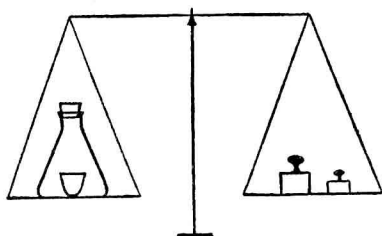


圖 2—2 白磷在密閉瓶中之氧化

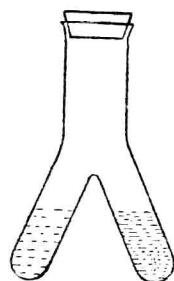


圖 2—3 氯化高汞與碘化鉀之作用

燒熱，即啓塞投於磷塊上，急塞緊，俟燃燒完畢，察天平兩端之平衡，並不因化學作用發生，而生變動。

圖 2—3 示於 Landolt 氏管之兩端分裝氯化高汞與碘化鉀兩溶液，置天平上稱之，加塞搖勻之，兩液即作用成碘化高汞與氯化鉀，俟作用完畢後秤之，其重如初。

2—3 當量 由 Lavoisier 氏之試驗觀之，汞與氧化合之量，常為恆定。吾人亦可以他種化學方法測定其他元素與氧化合之量，如 8 克之氧，能與 1 克氫化合成水，又能與 100.3 克之汞化合成氧化汞，又能與 3 克之碳化合成二氧化碳，又能與 12.16 克之鎂化合成氧化鎂，此等數字，稱為各元素之當量(equivalent weight)。12.16 克之鎂，又可與 35.465 克之氯化合成氯化鎂，以此推計，各元素之當量，皆可求出。

氫 氧 汞 碳 鎂 氮

1 : 8 : 100.3 : 3 : 12.16 : 35.46

2—7 倍比定律 二種或二種以上之元素，常可化合為一種以上之化合物，如氧與碳可得一氧化碳與二氧化碳兩種化合物，氫與氧可得水與過氧化氫兩種化合物，氧與氮可得五種化合物，如：

(一) 一氧化碳……氧(8×1) : 碳(3)	(三) 一氧化氮……氧(8×1) : 氮(14)
二氧化碳……氧(8×2) : 碳(3)	二氧化氮……氧(8×2) : 氮(14)
	三氧化氮……氧(8×3) : 氮(14)
(二) 水……………氧(8×1) : 氫(1)	四氧化氮……氧(8×4) : 氮(14)
過氧化氫……氧(8×2) : 氫(1)	五氧化氮……氧(8×5) : 氮(14)

由例(一)可見每3克之碳，能與8克或16克之氧化合；由例(二)可見每1克之氫，能與8克或16克之氧化合；由例(三)可見每14克之氮，能與8, 16, 24, 32或40克之氧化合，其中差異，恆為8之倍數。此即氧元素與某一元素成數種化合物時，氧元素當量之比，常為倍數。是種關係，可以倍比定律 (law of multiple proportion, Dalton, 1804) 概稱之。

2—8 能 (energy) 者，一物體工作之限量也。凡物體所具能之大者，其工作限量亦大。例如一疾駛之汽車，其能甚大，其載重可較其緩行時為多。一運動之物體，為外力所停阻時，其運動即因消耗於抵抗外力之工作而失去；若此力為摩擦力，則所失之能，變為熱能而消散。能之種類，可略述如下：

動能 (kinetic energy)……一運動之物體所具之能之謂。可依下式計算之：

$$\text{動能(爾格, erg)} = \frac{1}{2} \text{質量(克)} \times \overline{\text{速率(釐米/秒)}}^2$$

物體運動之速率愈大者，而用以停止此物運動之力亦大，則由其所耗能而得之工作亦大，此工作可依下式計得之：

$$\text{工作(爾格)} = \text{作用力(達因, dyne)} \times \text{移動之距離(釐米)}$$

如一物體，以 1 達因之力使之移動 1 釐米之距離，其消失於工作之能為 1 爾格。達因與爾格俱為甚小之單位，吾人設舉一枚郵票至 $\frac{1}{60}$ 釐米之高，即作卻 1 爾格之工作矣。

靜能 (potential energy)……一物體靜止時所含蓄之能之謂。此能於該物體運動或工作時，即以動能表現出之。如圖 2—4，一鐘擺於 A 位置時，其靜能最大，有運動之傾向，當由 A 至 B 途中，靜能逐漸減小，動能逐漸增大，抵 B 時靜能即等於最小之情況，動能達於最大；當經 B 赴 C 途中，動能逐漸減小，靜能又漸增加，至 C 時動能最小，靜能又為最大矣。

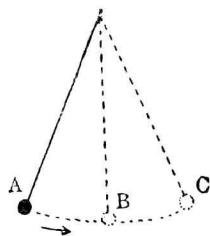


圖 2—4 動能與靜能

熱能 (thermal energy)……物體於高速度運動時，所生之能之表現。此於物體內部發生劇烈運動時，尤為顯著(見第七章)(7)

輻射能 (radiant energy)……光，有可見與不可見者；凡在紅色與紫色光帶之間者，肉眼俱能見之，紅內線 (infra-red ray) 具熱能，及紫外線 (ultra-violet ray) 具化學能，亦可引起化學作用，此兩種光線則不可見。俱來源於陽光。若干化學反應，必須於光線下進行，無光遂停

(7) 熱能計算之公式：熱能 (1卡) = 4.18×10^7 (爾格) = 4.18 (朱爾) 1 朱爾 = 10^7 爾格。

止。若干化學反應進行時發光(見第十五章)。

電能 (electrical energy)……物質構造發生變動時,所生之能(見第五章)。

磁力能(magnetic energy)……因磁力線(magnetic line of force)之影響,所生之能。

各種能之表現,其不與構成的物體之各種吸力有關,即與物體中物質之運動有關(詳見第三章至第七章)。此能與物質有密切之關係也;凡有物質之存在,始有能之表現;有物質之變化,始有能之變化,亦可謂物質因能改變而生變化也。故能為決定一切物質之性質之因素。

2—9 能之轉變 能可互變,已見動能靜能改變。任何一種能,其全部或局部,直接或間接,可轉變為他種能(能之轉變定律, law of transformation of energy, J. P. Joule, 1846—9)。今更舉一淺顯之例以闡明之,如水加熱則蒸汽,此蒸汽可使熱機(heat engine)汽缸內之活塞運動,發生動能,此動能若使發電機轉動,則生電能,而電能可使電池發生化學能(如電解,電鍍等),光能(電燈),熱能(電爐)。(參閱6—9節)

2—10 能量不滅定律 能既可以互相轉變,則由此能消失之量,恰相當彼能產生之量。無論用何種方法,任何體系內皆不能產生能或毀滅能。故在一種體系內,能之總量,不生增減,此謂之能量不滅定律(law of conservation of energy, J. R. Mayer, 1842)。

2—11 熱能與溫度 當一物體運動甚速時,如與另一物相碰,則前一物體之動能,立變為熱能而消失於四週中,若此兩物體接觸稍久,

吾人於此兩者咸感有熱量 (quantity of heat), 此示熱能可由他物轉變而來, 又可由此物導於彼物。今假設一物體中含有無數極小組織, 因運動互相碰撞, 發生由動能轉變而來之熱能, 遂能將此熱能傳達至物體之全部。故熱能乃物體中許多微細組織所起不規則運動之結果也。

兩個不同物體所含熱量本不相同, 如令之相接觸, 熱量因得傳導。傳出熱量者, 爲具較高溫度之物體, 傳入熱量者, 爲具較低溫度之物體。故溫度 (temperature) 爲表示熱量由此傳彼所趨方向之性質, 一物體失熱之趨勢, 卽示該物體所具之溫度較其左右四週爲高, 反之, 一物體有收熱之趨勢者, 卽示該物體所具之溫度較低。

溫度計 (thermometer) 者, 爲指示溫度改變之儀器。其構造因用途不同而異。有測高溫, 如百度計零上二千二百度者; 有測低溫, 如零下四十度者。所謂百度計或稱攝氏溫度計, 爲常用之溫度計, 係將汞灌於毛細玻璃管中, 利用汞熱漲冷縮, 在毛細玻璃管中升降, 爲溫度改變之標記。以水結冰之溫度爲零度, 水沸騰之溫度爲百度, 於此兩者間, 平均刻劃一百等分, 每一格卽爲一度, 每一度又可細分之。此外尚有華氏溫度計 (Fahrenheit thermometer) 其構造相同, 惟度數之刻劃不同耳。

2-12 熱之測定 溫度計所示僅爲溫度變化之方向, 不能指示變化中熱量之改變, 故測定熱量, 須用量熱器 (見下段), 因水之比熱 (specific heat) 最小, 故以水作標準。凡 1 克之水 (純淨者) 增高百度計上 1 度 (14.5° 至 15.5°) (8) 所需之熱量, 稱爲 1 卡 (calorie); 較卡大

(8) 1 克之水自 19.5° 增至 20.5°C . 所需之熱, 較由 14.5 至 15.5°C . 爲小, 一般取自 14.5 至 15.5°C . 者爲標準。

千倍之單位，稱為 1 大卡(kilo-calorie)。工程上常採英國熱單位(British thermal unit, Btu.) 等於一磅水由 39° 至 40° F 所需之熱。 $1 \text{ Btu} = 252 \text{ 卡}$ 。

測定熱量之方法，常用量熱器或稱卡計(calorimeter)(圖 2—5)。該器構造之原理，為用絕緣體將器內外溫度隔絕，不使熱互傳，故在此器內因燃燒所生之熱，即為某物於氧化時發出真正之熱量(可自溫度計讀出而計算之)。若用水之量為 1000 克，溫度升高 2° ，則發生之熱為 $1000 \times 2 = 2000 \text{ 卡}$ 。

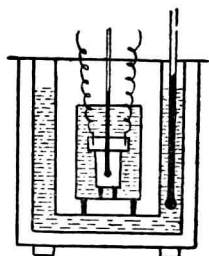


圖 2—5 卡計

問 題

1. 一物質之質量，除用重量以量度以外，尚可以其惰性表現之，試舉例釋明之。
2. 試言定組成定律與定比定律之區別何在。
3. 今有三化合物，其成分如下。試以之為例，證明倍比定律。
 - (一) 鐵 51.768%， 碳 22.259%， 氮 25.973%，
 - (二) 鐵 41.709%， 碳 26.900%， 氮 31.391%，
 - (三) 鐵 45.500%， 碳 25.153%， 氮 29.347%，
4. 今設以力 100 達因，推動一物體至 1 米之遠，此物體係由外得能，抑由自身失去能？求能之數量。此時之工作，究作為此物體所作，抑係作用於此物體上？
5. 一克之水蒸汽於 100°c . 凝冷成水時，放出 540 卡之熱，設有一磅之水蒸汽，應放出若干 Btu？

6. 今有一種樣品重 100 克, 由凝冷 1 克之水蒸汽使此物升高 30 度 (攝氏計), 求其比熱。
7. 試述互比定律 (law of reciprocal proportion), 舉例詳釋之。

參 考 文 獻

- Brinkley, S. R.: Principles of General Chemistry, chap. I, 1935
- Deming H. G.: Fundamental Chemistry, 1st edition
- Deming, H. G.: General Chemistry, chap. II, III, 1935
- Foster, W: Romance of Chemistry, chap. II.
- Hildebrand, J. H.: Principles of Chemistry, chap. I, 1935.
- Kendall and Slosson: Smith's Intermediate Chemistry, chap. I
- Mellor, J. W: Modern Inorganic Chemistry, chap. I, 1934.

第三章 分子與原子

3-1 原子說 按前章倍比定律，凡兩種或兩種以上之元素，化合成一種以上不同比之化合物時，其比數常為整數，且為倍數。如：

一氧化氮含： 氮 14 分， 氧 8×1 分；

二氧化氮含： 氮 14 分， 氧 8×2 分；

三氧化氮含： 氮 14 分， 氧 8×3 分。

吾人已知此等事實，為由分析各該化合物所得之結果，夫何以二氧化氮所含之氧，必為一氧化氮中所含之氧之二倍，又何以三氧化氮中之氧，必為一氧化氮中所含之氧之三倍，此等倍數，恆為整數，而不為分數？欲釋此疑，必須先假定每種元素皆由無數同性之小粒子所組成，此小粒子，稱為原子(atom)。故氧元素為無數氧原子所構成，氮元素為無數氮原子所構成；化合物則為無數異性之原子所構成，如一氧化氮與二氧化氮等，皆為氧原子與氮原子之化合物。今設有一化合物，其中氧原子與氮原子之比數為一比一，則得一氧化氮；若為二比一，則得二氧化氮。假定氮原子重14份，氧原子重8份，則上列化合物中氧與氮之比，自應為整數，且為倍數，因原子最小之物質單位，不能再分，於是倍比定律之理明矣。

Dalton 氏於 1803 年發表原子說(atomic theory)，可納為三點述之如下：

(一)一切元素皆由無數微粒所構成，此微細粒子，稱為原子。原子不能復分為更小之粒子。

(二)同元素之原子，性質與質量盡相同；異元素之原子，性質與質量不相同。

(三)兩種或兩種以上之異元素原子，以一定之比而化合為分子(molecule)。

此學說發表後，甚得 Gay-Lussac 氏與 J. J. Berzelius 氏等之讚識，經彼等之研究，原子說遂大發揚。百年之後，雖有放射元素與同位元素之發見(見 6—11 節)，而此學說之價值，始終不易。

3—2 分子說 原子不論同異，其所化合而成之物，皆為分子。如二氧原子化合成一氧分子，二氮原子化合成一氮分子，一氧原子與一氮原子化合則成一個一氧化氮分子。故原子為構成分子之單位(稱為化學性之單位，或反應之單位)；分子為構成物質之單位(稱為物理性之單位)。物質既由分子組成，則分子之性質，與物質之性質應相同。如水之分子，具有水之一切性質，此所謂分子說(molecular theory, Avogadro, 1811)是也。

同種原子或異種原子之間，有吸引力，稱原子引力(atomic attractive force) (詳見第五章)，使原子相吸而成元素或化合物之分子，分子之間；亦有吸引力，稱分子引力，(molecular attractive force)；使分子相結合而成物質。

3—3 原子說與諸化合定律 原子說之發明，可謂由於諸化合定律之演繹而得。而諸化合律因有原子說為之闡明，其理益真，學者於此亦可易了解矣。

一、凡一種純質之分子，經化學作用後，其所含之原子互起反應，成

爲另二種或二種以上之分子，原子之數目與種類，前後均相等，並無增減。此爲原子說可以用爲解釋質量不減定律也。

二、若干甲元素原子，僅能與若干乙元素原子結合，所得化合物中所含甲乙兩種原子之量，成一定之比，蓋各種原子之重量恆爲一定。此爲原子說對於定比定律之解釋。

三、原子說對於倍比定律之解釋，已見 3—1 節。

四、若一甲元素原子，能與二乙元素原子結合，而一乙元素原子，又能與一丙元素原子結合，則一甲元素原子，當能與二丙元素原子結合。此卽爲一當量之甲元素，能與一當量之乙元素，又能與一當量之丙元素化合。可見一甲元素之原子重量，相當其兩個當量之數也。此爲原子說對於互比定律之解釋。

3—4 原子量 原子說雖爲一理論，而原子之存在，不可謂爲抽象之事。惟因其不能爲肉眼所見，其真正之重量，又不能以現有之天秤稱量出之，對於初學者常生懷疑之念，此無他，不明其基本假定之故也。所謂原子量 (atomic weight) 者，非元素原子之真正重量 (絕對重量，absolute weight)，而爲其相對重量 (relative weight) 之意也。法卽選一最輕之元素爲標準，以其他元素與之比較，如是所得數字，卽爲各元素之原子量。經多番試驗，始知氫原子之重量最小，可作爲標準，又知水分子中所含氫與氧重量之比爲一比八，又知水分子含有兩氫原子與一氧原子 (詳見 9—1 節)。今若令氫原子之重爲 1，則氧原子之重應爲 15.88，若令氧原子之重爲 16.00，則氫原子之重爲 1.0078。於普通化學問題之計算中，此 0.0078 之數甚小，每可略去不計。其他較普遍

諸元素之原子量，亦可以此標準（氧=16）計算，而得與整數相近之數字（表3—1），則於應用時，便利殊多，又以氧較氫為活潑之觀點言之，亦以選氧作標準為愈，蓋能與氧化合之元素較與氫者為多，此使各該元素之原子量測定，可由其與氧原子量之比，直接決定之。

以上所云之原子量，為相對原子量。例如二氧化碳之分子，為一碳原子與二氧原子所合成，其原子量之比如下：

$$\frac{1 \text{ 個碳原子之重}}{2 \text{ 個氧原子之重}} = \frac{12}{16 \times 2} = \frac{12 \text{ 個“原子量單位”}}{32 \text{ 個“原子量單位”}} = \frac{12 \text{ 克}}{32 \text{ 克}} = \frac{12 \text{ 兩}}{32 \text{ 兩}}$$

故原子量為不名數，僅為一比數而已。

表3—1 數種較普遍元素之原子量

元素名	以氫作標準者	以氧作標準者
氫	<u>1.000</u>	1.0078
氧	15.88	<u>16.00</u>
錕	6.89	6.94
碳	11.91	12.00
氮	13.90	14.01
鈉	22.83	23.00
鎂	24.13	24.32
磷	30.82	31.03
硫	31.82	32.06
鉀	38.80	39.10

3—5 分子量 分子既由原子所組成，則某純質之分子量，即為所含原子之重量之總和。所有之原子量，既以氧等於16作標準（原子之單位為1/16），則一切分子量亦可用氧之分子量作標準。例如在同樣情況之下，氯氣比氧氣重2.2162倍，故氯氣之分子量，即等於2.2162×32=70.918。如此所得之分子量，稱為相對分子量(relative molecular

weight)。

至於絕對分子量，亦可設法求得。以下為氣體分子量推求之例：

凡一升之任何氣體，在標準情況(見 7—5 節)之下，含 2.7×10^{22} 個分子。此時一升之氧氣重 1.429 克，一升氫氣重 0.0899 克。故

$$\text{一個氧分子} = \frac{1.429}{2.7 \times 10^{22}} = 5.29 \times 10^{-23} \text{克}$$

$$\text{一個氫分子} = \frac{0.0899}{2.7 \times 10^{22}} = 0.332 \times 10^{-23} \text{克}$$

$$\text{其比爲 } 5.29 \times 10^{-23} / 0.332 \times 10^{-23} = 16/1$$

其他元素之絕對分子量，亦可按此比數以推求出之，一分子之絕對重量如此微小，其於應用上甚為不便，且每升氣體所含之分子數，並非極為準確；將來設有修正，則一切元素之分子量(亦即原子量)勢必隨之變動，亦須加修正焉。若用相對分子量，可免此弊。

3—6 克分子量 克分子量(gram-molecular weight) 或克分子(mole)者，為具有單位分子量。如謂 1 克分子量之氫，意即為 2 克之氫(含有 6×10^{23} 個氫分子之重量)。1 克分子之氧，即等於 32 克之氧(含有 6×10^{23} 個氧分子之重量)。故相對分子量為相比之數字，而克分子量為具有單位之數字。吾人於實驗中計算，所用者為克分子量。

3—7 分子之大小 分子之大小，常為學者所感興趣之問題。可以下法計算例示之：1 升之二氧化碳，於標準情況下，可壓縮至 1.66 毫升，此時二氧化碳之分子數目仍為 2.7×10^{22} 個(見 3—5 節)，則每一分子所占之容積應為 $1.66 / 2.7 \times 10^{22} = 6 \times 10^{-23}$ 毫升。同理一水汽分子占 3×10^{-23} 毫升，一氫分子占 4.8×10^{-23} 毫升。此係假定所有分

子俱被壓縮而聚集於一處，分子之間，並無空隙。雖過於理想，與事實不相符，惟與實際者差異不大，可忽視之。故各純質之分子之質量雖不同，而其大小，則相差無幾也。

3—8 克分子容積 各氣體之分子量，皆於同容積，同情況下測定之；則1克分子之任何氣體，於標準情況之下，應占有相等之容積，是為克分子容積 (molar volume)，其計算式如下：

$$\frac{\text{任何氣體之 1 克分子量}}{\text{1 升該氣體之重量}} = \text{該氣體之克分子容積。}$$

如氫氣之克分子容積 = $2.016 / 0.0899 = 22.42$ 升。其他氣體之克分子容積，亦可同樣計算，但小有出入耳。蓋此等氣體之性質，並非絕對合乎理想之故(參閱 7—10 節)。

表 3—2 各種氣體之克分子容積

氣體名	分子式	1 克分子(克)	1 升之重量(克)	克分子容積(升)
氫	H ₂	2.016	0.0899	22.42
氮	N ₂	28.02	1.2507	22.40
一氧化碳	CO	28.00	1.2500	22.40
氧	O ₂	32.00	1.4991	22.39
二氧化碳	CO ₂	44.00	1.9766	22.26
氯化氫	HCl	36.468	1.6410	22.22
氨	NH ₃	17.024	0.7708	22.09
氯	Cl ₂	70.92	3.2200	22.02

故於同壓力，同溫度，同容積之情況下，各種氣體所含之分子數目，應完全相同，此為 Avogadro 氏定律。

每種氣體在標準情形下，凡佔 1 克分子容積者，應含有 $22.4 \times 2.7 \times 10^{22} = 6.048 \times 10^{23}$ 個分子，此數字稱為 Avogadro 氏常數。

3—9 分子量之測定 吾人既知在標準情形下，凡占 22.4 升氣體之重為 1 克分子量，則在某溫度某壓力之下，秤取一已知容積之氣體之重，即可按氣體定律（見第七章），計算此氣體之分子量。如一純質於常溫下為液體或固體，增高溫度時，即可將之變為蒸氣，其分子量亦能用同法測定之。此種方法中所用儀器有 Dumas 氏法，及 Victor Meyer 氏法之分子量測定器（圖 3—1, 3—2）。

Dumas 氏法中用一約 250 毫升之玻璃圓球，其開口處接一玻管，上具活塞。先秤空球之重，然後盛入小量之揮發性液體，置一某溫度之常溫器中，俟液體蒸發完畢，排出球中空氣，關閉活塞，秤其重量。此球之容積，可由裝入清水，秤其重量，計算得之。由此球之容積，所含某蒸氣之重，常溫器之溫度，大氣壓力諸數字，即可計算此蒸氣之分子量。若所測定者為氣體，則所用玻球，須具兩個活塞，俟氣體通過若干時間後，同時關閉之，其他步驟，與上所述者同、

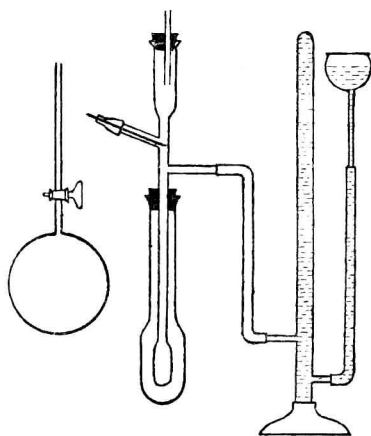


圖 3—1 Dumas 氏法

圖 5—2 Victor Meyer 氏法

Victor Meyer 氏法之理與 Dumas 氏法者相似，由小瓶中蒸發膨脹，排出汞之容積，及此時蒸氣之溫度壓力等計算之。計算法見 7—8 節。

一般固體純質於高溫時不能揮發者，或在高溫下起分解者，如糖，

均不能用上法測其分子量，可利用其溶液之蒸氣壓力之減抑，或其沸點之昇高，冰點之減低等性質以測定之（詳見 10—11 節）。

3—10 原子量之測定 (一)由分子量測定者。今欲求某一元素之原子量，可取數種含有此元素之化合物之具揮發性者，按前節法測其分子量，及此某一元素在各化合物中之百分數。於是計其在一分子量中所占之重，取各數中之最小者為原子量。例如今欲求氯之原子量，取下列諸化合物或元素分析之：

氣體及蒸氣名稱	分子量	氯之百分率	氯在每一分子量中之重量
氯氣	72.0	100.0	72.0
氯化氫	36.7	97.0	35.7
氧化氯	87.0	81.0	71.0
四氯化碳	156.2	92.1	144.3
氯仿	121.6	89.0	108.2
氯化甲烷	51.7	70.2	36.1

故氯之原子量為 36.1 及 35.7 之跡近數。

(二)設一化合物不能揮發。則不能用上法求其原子量，可以比熱法求之，所謂比熱 (specific heat) 者，為每 1 克純質昇高 1°C 。所需之卡數。水之比熱等的 1。1 卡之熱可使 1 克之汞升高百度計上 31 度，故其比熱為 $1 \div 31 = 0.032$ 卡。

1819 年 Dulong 及 Petit 二氏發見凡一元素之原子量與其比熱之乘積為一常數。今稱此為 Dulong-Petit 氏定律。即：原子量 \times 比熱 = 6.4 據此公式，凡測得一元素之比熱，即可計其原子量矣。此律發表時，元素原子量之準確數，尚無法測出；故一般即以此律為根據，以求原子量。今日吾人咸知按此定律所求之原子量，非絕對準確也。

3-11 準確之原子量 須由其當量求得之。當量與原量子之關係，見 3-15 節。當量之測定，須注意下列數要點：

(一) 凡用以測定原子量之純質，須含極少種類之元素。例如今欲定銀之當量，以取若干純硝酸銀使成氯化銀而秤之，則不如取純銀使成氯化銀而定之者，可以減少錯誤，因前者含有氮與氯可能由氮之當量產生錯誤，後者僅氯一種。

(二) 凡選一種純質，必須有數種不同方法可以製備之者，如是可資比較與校正。

(三) 製備純質之反應，必須最簡單，而無支節反應同時發生者，以免消失所要之某純質之量。

(四) 如所選者為沉澱作用，應避免用過量之試劑，所以防避損失。

例：氯、鉀、銀等當量之測定(Stas 氏法, 1860)

(1) 86.501 克之氯酸鉀，經強熱成 52.630 克之氯化鉀。今假設氯酸鉀分子含有三原子之氧，其成氯化鉀分子為 1 : 1 個數。故

$$\frac{\text{氯酸鉀所成氯化鉀之作用重量}(x)}{\text{氯酸鉀所含之氧}(3 \times 16)} = \frac{86.501 - 52.630}{52.630} = \frac{33.871}{52.630}$$

$$\therefore x = 74.58$$

(2) 10.781 克之銀，溶於硝酸中，須加 7.450 克氯化鉀使銀完全沉澱。

$$\frac{\text{銀之作用重量}}{\text{氯化鉀之作用重量}(74.58)} = \frac{10.781}{7.450}$$

故銀之作用重量為 $74.58 \times 10.781 / 7.450 = 107.92$ 。

(3) 91.462 克之銀，溶於硝酸中，加氯化銨使成氯化銀析出，然

後濾出，乾燥，燒灼，秤量，得氯化銀 121.499 克。

$$\frac{\text{氯之當量}}{\text{銀之當量}} = \frac{\text{氯化銀之重量} - \text{銀之重量}}{\text{銀之重量}} = \frac{121.499 - 91.462}{91.462}$$

$$\text{氯之當量} = 107.92 \times \frac{30.037}{91.462} = 35.44$$

$$\text{鉀之當量} = 74.58 - 35.44 = 39.14$$

3—12 元素與化合物之命名 元素之命名，有用以表其特性者，有由古代留傳而來者，有取以紀念某地某人者，故命名之法，並無統一根據之原則存焉。

英文名詞中，凡為金屬，大都用“um”作字尾，如鈉作 sodium，鉀作 potassium 等。至於金作 gold，銀作 silver，銅作 copper，等，因此等元素，早已發見，仍沿舊名。硒與碲兩元素，發見之時，認為金屬，故稱為 selenium 與 tellurium，後以其性似硫 (sulfur)，有主改為 selenion 及 tellurion 者。惟因其仍顯金屬之性，尤以碲最肖，一般書中仍用舊名(從“um”)。非金屬之英名，並不劃一。大部分氣體之字尾用“gen”。

我國於元素之名稱，因係轉譯而來，根據不同，不盡統一。近年始有統一之稱謂，業經審定公佈⁽¹⁾。凡金屬之固態者，皆從『金』，如銀、銅、鐵、錫、鉛、鉍、鋁、鎂等。液態之金屬從『水』，僅汞一種，非金屬之氣態者從『气』，如氫、氧、氮、氟、氯等；液態者從『氵』，如溴；固態者皆從『石』，如磷、碳、矽、硫等。至於名詞之意義，則不全與英文名詞取義相

(1) 民國二十一年十一月個立編譯館出版『化學命名原則』(增訂本)(正中書局版)

同，有按其特性，有沿用舊名，有按譯音，其中一部份係襲用日本譯名。

化合物之命名，有二要點：（一）有表示化合物之特性者，凡一種元素與氧化合者，皆稱氧化物 (oxide)；與氯化合者，皆稱氯化物 (chloride)；與溴化合者，皆稱溴化物 (bromide)；與碘化合者，皆稱碘化物 (iodide)；與氟化合者，皆稱氟化物 (fluoride)。氟化物，氯化物，溴化物，碘化物，因屬於一族，總稱為鹵化物 (halides)。又元素與硫化合者，稱硫化物 (sulfide)，與碳化合者，稱碳化物 (carbide)，與磷化合者，稱磷化物 (phosphide)。以上所列之化合物，俱為兩種元素所合成，為二元化合物 (binary compounds)，其英文名詞之字尾俱用 “ide”。

（二）有表示化合物之成分者，如磷與氯能成二種氯化物，一為一原子之磷與三原子之氯化合，一為一原子之磷與五原子之氯化合，前者因稱三氯化磷 (phosphorus trichloride)，後者稱五氯化磷 (phosphorus pentachloride) 以資區別。又如二氧化硫 (sulfur dioxide) 與三氧化硫 (sulfur trioxide)；一氧化碳 (carbon monoxide) 與二氧化碳 (carbon dioxide) 等。如是一化合物之成分，遂得由此表示出之。英文名詞中所用之前冠詞，係根據二種系統；一為拉丁文，一為希臘文，今日化學書報中，用希臘文者較普遍。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
拉丁文：	uni-	bi-	ter-	quadri-	quinque-	sexa-	septa-	octo-	novem-	decem-
希臘文：	mono-	di-	tri-	tetra-	penta-	hexa-	hepta-	octo-	ennea-	deka-

更有一法可表示化合物成分之命名法。化合中某一元素與他一元素成『高』，『低』二種化合物者，如鐵與氯成二種氯化物，其含一個鐵原

子與三個氯原子者，稱氯化高鐵，其含一鐵原子與二氯原子者，稱氯化低鐵，或氯化亞鐵。英文名詞中，用“ic”與“ous”兩種字尾，附於鐵字(拉丁作 ferrum)上，以爲區別。故前者作 ferric chloride (FeCl_3)，後者作 ferrous chloride (FeCl_2)。他如汞、銅、錫、砷、銻等亦能成二種高低之化合物，其命名法同此。

氧化物依其性質，可分爲兩大類：凡氧化物與水作用成酸(acids)者，稱爲酸性氧化物(acidic oxides)或酸酐(acid anhydrides)。其成鹼(alkalies)者，稱爲鹼性氧化物(basic oxides)。三氧化硫與水作用成硫酸，二氧化硫與水作用成亞硫酸，後者含氧較前者爲少，若較硫酸含更多之氧，則稱過硫酸，若較亞硫酸含氧者，稱次亞硫酸，其英文命名法如下：

中文名	英文名	分子式	中文名	英文名	分子式
過硫酸	persulfuric acid	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	過氯酸	perchloric acid	HClO_4
硫酸	sulfuric acid	H_2SO_4	氯酸	chloric acid	HClO_3
亞硫酸	sulfurous acid	H_2SO_3	亞氯酸	chlorous acid	HClO_2
次亞硫酸	hyposulfurous acid	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	次亞氯酸	hypochlorous acid	HClO

鹼性氧化物與水作用成氫氧化物(hydroxide)，如氧化鈉成氫氧化鈉(sodium hydroxide)，氧化鉀成氫氧化鉀(potassium hydroxide)，氧化鈣成氫氧化鈣(calcium hydroxide)。

酸與鹼化合所得者稱鹽(salts)。如硫酸與氫氧化鈉作用得硫酸鈉(sodium sulfate)，亞硫酸與氫氧化鉀作用成亞硫酸鉀(potassium sulfite)。英文名詞中凡“ic”字尾之酸所成之鹽，皆用“ate”作字尾。

又如過硫酸鹽作 persulfate, 凡“ous”酸所成之鹽, 皆用“ite”作字尾。

含氧酸 (oxy-acids) 中之氧, 如為硫所替代, 則成硫代酸 (sulfo-acids)。如亞銻酸鉀 (potassium antimonite, KSbO_2) 中之氧, 為硫所代替, 成為硫代亞銻酸鉀 (potassium sulfantimonite, KSbS_2)。銻酸鉀 (potassium antimonate, KSbO_3) 中之氧, 為硫代替, 即為硫代銻酸鉀 (potassium sulfantimonate, KSbS_3)。氰酸鉀 (potassium cyanate, KCNO) 中之氧, 為硫替代, 即成硫代氰酸鉀 (potassium thiocyanate, KCNS)。

以上所舉酸類, 均具酸根 (acid radicles)。如硫酸根 (sulfate), 硝酸根 (nitrate), 磷酸根 (phosphate), 亞硫酸根 (sulfite), 亞硝酸根 (nitrite), 銻酸根 (antimonate), 氰酸根 (cyanate) 等。至二元酸 (binary acids) 則無酸根, 如鹽酸之一元素為氫, 一元素為氯, 英文命名法中, 前冠以“hydro”, 如鹽酸稱 hydrochloric acid, 氫溴酸稱 hydrobromic acid, 氫氰酸稱 hydrocyanic acid, 概稱氫酸類 (hydro-acids)。

鹼含有氫氧根 (hydroxide)。一氮原子與三氫原子成氨 (ammonia)。氨與水化合成氫氧化銻 (ammonium hydroxide), 銻根 (ammonium) 具金屬性, 故從『金』。一碳原子與一氮原子成氰根 (cyanide)。

本節所述, 僅為概況, 難以盡述, 當於以後隨時補充之。

3-13 符號與分子式 每一元素, 若有一符號以代表之, 則於記載時, 頗感便利。最初所用之符號, 甚為奇特, 而不統一, 如在煉金術盛

行時代所用之符號，今已不用，如

金	銀	銅	鉛	錫	鋅	汞	硫
⊙	☾	早	方	𠂇	𠂆	𠂇	𠂇

以後 Dalton 氏所創之符號，雖已改良，惟仍繁雜不易記。1811 年 Berzelius 氏創用元素名字之第一字母作符號，若一元素之第一字母，已爲他元素所採用，則並取其第二或第三字母。有若干元素之符號，係取其拉丁名之首一二字母。如表 3—3。

表 3—3 元素符號之由來

元素名	英文名	符號	元素名	英文名	拉丁名	符號
氫	Hydrogen	H	銅	Copper	Cuprum	Cu
氦	Helium	He	銻	Antimony	Stibium	Sb
氧	Oxygen	O	金	Gold	Aurum	Au
氮	Nitrogen	N	銀	Silver	Argentum	Ag
鎳	Nickel	Ni	鉛	Lead	Plumbum	Pb
硫	Sulfur	S	鐵	Iron	Ferrum	Fe
矽	Silicon	Si	汞	Mercury	Hydragyrum	Hg
硼	Boron	B	鉀	Potassium	Kalium	K
溴	Bromine	Br	鈉	Sodium	Natrium	Na
碳	Carbon	C	錫	Tin	Stannum	Sn
氯	Chlorine	Cl	鎢	Tungsten	Wolfram	W
鉻	Chromium	Cr				

符號之用途，除可代表元素外，並可代表元素之一個原子及其 1 克原子量(gram-atomic weight)。如 H 可代表一氫原子及 1 克原子量之氫。

數個原子結合成分子，則一分子之記號，即可用其所含之一組之原子符號代表之。如一個水分子，爲兩個氫原子與一個氧原子所組成，

即寫作 H_2O 。一食鹽分子寫作 $NaCl$ 。此 H_2O 與 $NaCl$ 俱稱為分子式 (molecular formula)。分子式中各種原子符號之排列，不可任意顛倒。必有一定之先後次序，因分子式除用為代表化合物外，並可代表化合物結構之情形與特性及其 1 克分子量。

若欲表示一個以上之分子，可在分子前加一數字，如 $2 H_2O$ 示兩個水分子。

3—14 分子式之推演 吾人欲定一化合物之分子式，必先知其中所含元素之種類及其原子數目。凡為一種元素所構成之氣體，其一分子含有若干原子，可由下列事實推求之：

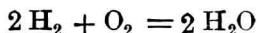
凡在同溫同壓之下，兩種氣體化合時之容積比例，常為整數。此種關係，於 1803 年為 Gay-Lussac 氏所發見，稱為化合容積定律 (law of combining volume)。如



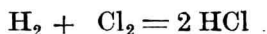
按之 Avogadro 氏定律，在標準情況之下，1 容積之氫氣與 1 容積之氧氣或任何氣體，所含之分子數目皆相等。今若假設此兩氣體每一容積俱含十個分子，即



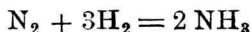
則每一個水蒸氣分子，必含有一個氫分子與半個氧分子，惟半個分子之說，於理論上不克存在。故欲解決此問題，唯有假定一個氣體分子，為兩個原子所構成。如是一個水蒸氣分子，必含有兩個氫原子與一個氧原子：



同理 1 容積之氫氣 + 1 容積之氯氣 = 2 容積之氯化氫氣



1 容積之氮氣 + 3 容積之氫氣 = 2 容積之氨氣



由此可見氫、氧、氮、氯諸氣體之每一分子，皆含有兩個原子；溴與碘在氣態時，每一分子亦含有兩個原子。臭氧分子含有三個氧原子。磷之蒸氣於低溫時，每一分子含有四個原子；高溫時則含二個原子。硫於不同溫度下，其分子中所含原子數不同，如 S_8 ， S_6 ， S_4 ， S_2 ， S 等。金屬之分子，於蒸發時，僅一個原子。稀有氣體之分子則僅含一個原子。

分子式由組成百分率之推演法，可示之如下：一未知化合物經分析後，僅知此化合物所含各元素之百分率，若欲求分子式，必須知其一分子所含各元素之原子數目，此原子之數目，可按下列計算法得之。如某一化合物含氧 50%，硫 50%，以各元素之原子量除之：

$$\text{氧} \quad 50 \div 16 (\text{氧之原子量}) = 3.12$$

$$\text{硫} \quad 50 \div 32 (\text{硫之原子量}) = 1.56$$

$$\text{O/S} = 3.12/1.56 = 2/1$$

分子式為 SO_2

又某化合物含氫 2.04%，硫 32.55%，氧 65.3%，

$$\text{氫} \quad 2.04 \div 1.00 = 2.04 (= 1.02 \times 2)$$

$$\text{硫} \quad 32.55 \div 32.0 = 1.02 (= 1.02 \times 1)$$

$$\text{氧} \quad 65.3 \div 16.0 = 4.08 (= 1.02 \times 4)$$

其分子式為 H_2SO_4 。

若遇一分子較大之化合物，則按上法所求得者，常為其實驗式 (empirical formula) 而未必為其分子式，故尚須測其密度，以定其分子量，然後由所得分子量之數確定其分子式是否與其實驗式相同，或為其若干倍數。

3—15 原子價 取若干含氫之化合物 (如氯化氫、水、氨、甲烷 (methane) 等) 分析之，其分子式俱可按上節所述方法求得之。知氯化氫之分子式為 HCl ，水為 H_2O ，氨為 NH_3 ，甲烷為 CH_4 。由此可見一氯原子能與一氫原子化合，一氧原子能與兩氫原子化合，一氮原子與三個氫原子化合，一碳原子能與四個氫原子化合，若無其他元素較氫之化合度量 (combining capacity) 為低者，則氫之化合度量，可作為最小單位，如是氧之化合度量較氫大二倍，氮較之大三倍，碳較之大四倍。此種化合度量，稱為原子價 (valence)。故氫之原子價若為一，氧即為二價，氮為三價，碳為四價。再如氯化鈉 (NaCl)，氯化鎂 (MgCl_2)，氯化鋁 (AlCl_3) 三種氯化物中，氯與鈉俱為一價，鎂為二價，鋁為三價。

元素之原子價，有固定不變者，如氫、氧、氯、鈉、鎂、鋁等。有不固定者，如在氧化銅中之銅為二價，在氧化低銅中之銅為一價；在氯化鐵中之鐵為三價，在氯化低鐵中之鐵為二價，氮與磷有時為三價，有時為五價。

CuO	Cu_2O	FeCl_3	FeCl_2	NH_3	NH_4Cl	P_2O_3	P_2O_5
二價銅	一價銅	三價鐵	二價鐵	三價氮	五價氮	三價磷	五價磷

表 3—4 原子價表

一價元素	二價元素	三價元素	四價元素	五價元素	六價元素	七價元素
H, F, Cl, I, Br, Ag, Cu, Hg, K, Na	O, Zn, Mn, S, Pb, Fe, Mg, Cu, Sn, Ca, Hg	Al, Cr, N, P, As, Sb, Au, B	C, Si, Pb, S, Sn, Pt	N, P, As, Sb	S, Cr	Mn

吾人已知凡一種元素能與若干氫原子化合所需之量，稱為當量。今又知凡一種元素之一原子，能與若干個氫原子化合之度量，稱為原子價，則當量與原子價之間，必有一密切之關係存焉。如以氫氧碳等為例：

$$\text{以當量比} \quad \text{O} : \text{H} = 8 : 1 \quad ; \quad \text{C} : \text{O} = 3 : 8$$

$$\text{以原子價比} \quad \text{O} : \text{H} = 2 : 1 \quad ; \quad \text{C} : \text{O} = 4 : 2$$

$$\text{以原子量比} \quad \text{O} : \text{H} = 16 : 1 \quad ; \quad \text{C} : \text{O} = 12 : 16$$

此三者之關係，可以下式表示之：

$$\frac{\text{原 子 量}}{\text{原 子 價}} = \text{當 量} \quad \text{或} \quad \frac{\text{原 子 量}}{\text{當 量}} = \text{原 子 價}$$

$$\text{或} \quad \text{原 子 價} \times \text{當 量} = \text{原 子 量}$$

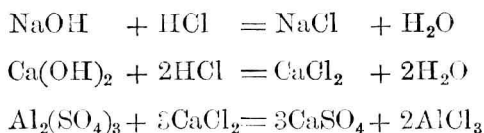
氫、鈉、鉀、銀等皆為一價元素，不能互起作用而相化合；氟、溴、氯、碘等亦為一價元素，亦不能互起作用，以成為安定之化合物，此示此兩組之元素，於原子價之性質上不相同。通常稱前者具陽性原子價(positive valence)，後者具陰性原子價(negative valence)。故同性者不能化合，異性者乃能化合。且在一化合物中此兩性之原子價數，必須相等，即兩者之代數和，必須等於零，如是所成之化合物始得安定也。如氯化鈉中之鈉為陽性一價元素，氯為陰性一價元素

$$\begin{array}{r} \text{Na} \quad + 1 \\ \text{Cl} \quad - 1 \\ \hline 0 \end{array}$$

硫酸中之氫爲陽性一價元素，硫爲陽性六價元素，氧爲陰性二價元素

$$\begin{array}{r} 2 \text{H} \quad 2 \times + 1 = + 2 \\ \text{S} \quad + 6 = + 6 \\ 4 \text{O} \quad 4 \times - 2 = - 8 \\ \hline 0 \end{array}$$

原子價之所以有陽性陰性之別，當於第五章述之。茲所應知者即一化合物中，所有元素之陰陽兩性原子價之總數，必須相等。在分子間起變化時，各原子仍以相之價數與性質，互易其位置。如下列式中所示：



由此觀之，氫氧根(=OH)爲一價根，硫酸根(=O₄)爲二價根。根於化學變化中，猶如一單獨之原子。至其原子價之高低，容於第五章中解釋之。

表 3—5 根之原子價

一價根：—OH, —NO ₃ , —NO ₂ , —MnO ₄ , —ClO ₃ , —ClO ₄ —CN, NH ₄ —, SbO ₃ —, —CNO
二價根：=SO ₄ , =SO ₃ , =CO ₃ , =SiO ₃ , =CrO ₄ , =Cr ₂ O ₇ , =MnO ₄ , =S ₂ O ₄ ,
三價根：≡PO ₄

3—16 構造式 化合物中各元素之原子價，雖可由分子式表現之，如水之分子式爲 H₂O，其中氫爲陽性一價元素，氧爲陰性二價元素，故二氫與一氧之原子價恰相等。惟有若干化合物中元素之原子價，用分子式不克明白表現，如過氧化氫之分子式爲 H₂O₂，則氧必變爲陰

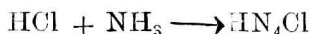
性一價元素，方能與氫之原子價數相當。此顯示與上述者不符。惟吾人如用構造式(structural formula)表示之，則氧元素仍為二價也。

水分子之構造式： $\text{H}-\text{O}-\text{H}$

過氧化氫分子之構造式： $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$

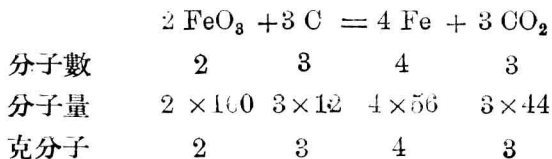
構造式中用短線代表原子價，一線表示一價，兩線即示二價，如氧化汞之構造式為 $\text{Hg}=\text{O}$ ，氧氣分子為 $\text{O}=\text{O}$ ，氧化鐵為 $\text{O} \begin{array}{l} \text{Fe}=\text{O} \\ \text{Fe}=\text{O} \end{array}$ ，氨氣為 $\text{H}-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ ，氫氧化鈉為 $\text{Na}-\text{O}-\text{H}$ ，氫氧化鈣為 $\text{Ca} \begin{array}{l} \text{O}-\text{H} \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ ，硝酸為 $\text{H}-\text{O}-\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ 。

3-17 方程式 方程式 (equation) 者，為代表分子間所起化學反應之簡單程式，如下式所示，為氯化氫與氨作用，成氯化銨：



凡未作用之分子，均書於左方，已作用成產品之分子，均書於右方，“ \longrightarrow ”箭頭位於中間，示反應進行之方向；有用“ —— ”等號者，示兩端相等之意。

方程式僅能表明反應之結果，而不能表明反應進行之情況。然其所示之事實，必須合乎質量不減定律與定比定律，因方程式中之分子式，含有量之意味，前已道及之矣。故一方程式兩端所示之各種關係，必須平衡。如下式：



此示 320 份之氧化鐵，需 36 份之焦煤，可產 224 份之鐵，並放出 132 份或 3×22.4 升 = 67.2 升之二氧化碳(在標準情況下計算)。

3-18 化學問題之計算法 示例

(一)用氧化鐵 320 磅，用還原法能產鐵若干磅？需焦煤(含碳 80%，灰份 20%) 若干磅？

320 磅之氧化鐵能產 224 磅之鐵，則 100 磅之氧化鐵能產生 $100 \times \frac{224}{320} = 70$ 磅之鐵。320 磅之氧化鐵需 36 磅之焦煤，則 100 磅之氧化鐵需 $100 \times \frac{36}{320} = 11.25$ 磅之碳。因焦煤中僅含 80% 之碳，故應需 $100/80 \times 11.25 = 14$ 磅焦煤。

(二)計算原子量 今有 Cu_2O 經分析後，知 0.5120 克之氧化銅中，含有 0.4548 克之銅，求銅之原子量。

氧化銅中含氧之量為 $0.5120 - 0.4548 = 0.0572$ 克，

$$0.4548 : 0.0572 = X : 16 \quad X = 127.2 \text{ 克(相當 2 克原子之銅)}$$

$$\text{銅之原子量} = \frac{1}{2} \times 127.2 = 63.6$$

問 題

1. 某元素蒸氣之密度，為氧之密度之五倍(在同溫同壓情況下)，設其分子含有兩個原子，求其原子量。

2. 今有一化合物，分析後，知其含鈉 22.31%，硫 31.10%，氧 46.57%，其分子較氫分子重 102.24 倍，試推演其分子式。

3. 有一化合物，為 8.363 克之氮，與 14.337 克之氧化合而成，其蒸氣密度為 38，試推演其分子式。

4. 一磷酸鈉含結晶水 23.09%，其分子量為 156.018，其成分如下：鈉……14.74%，磷……19.87%，氫……3.87%，氧……61.52%，求其分子式。

5. 今有 14 克之氮與 35.46 克之氯在標準情形下相混和。求此混合氣體之容積，絕對密度及其相對密度(對空氣而言)。

6. 一不潔之食鹽重 4.00 克，溶於水中與適量之硝酸銀作用，得氯化銀 6.9423 克，求原樣品含氯元素之百分數。

7. 今欲製硫酸 1000 加崙，其比重為 1.835，含硫酸量為 93.56%，須用硫若干磅？

8. 有銅礦 1 噸，含硫化銅 (CuS) 40%，可由此製得若干之巴黎綠(Paris green, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_6$)？

9. 銀幣一枚重 .488 克，含銀 92.5%，含銅 7.5%，溶於硝酸中後，可得硝酸銀若干，硝酸銅若干？

10. 設 H_3AsO_4 稱為砷酸(arsenic acid)，則下列各化合物 HAsO_3 ， H_3AsO_3 ， $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ ， PbHAsO_4 ， KAsS_3 ，如何命名？又 H_4SnO_4 稱為正錫酸(ortho-stannic acid)，則下列各化合物 H_2SnO_2 ， NaHSnO_3 ， NaHSnO_2 ， Na_2SnS_3 如何命名？

參 考 文 獻

- Hildebrand, J. H.: Principle of Chemistry, Chap. II, III, IV, IX, X, 1935
 Chapin, W. H.: Second Year College Chemistry, Chap. III, IV, V, VI, VII, VIII, 3rd ed.
 Mellor, J. W.: Modern Inorganic Chemistry, 1934.

第四章 週期律

吾人皆知凡元素性質之相似者，可納爲一族而研究之，則簡易殊多。今若更以各族元素併爲一整個系統，則不特便於學習，而各族元素間互相之關係，亦可藉以闡明，對於化學之發展，甚有裨益焉。

4—1 三素族 德人 J. W. Doebereiner 氏約於 1829 年察覺若干性質相似之元素，可以納爲一族，每族之中，含有三種元素，其中一元素之原子量，約爲其餘二元素原子量之平均數，如是可將元素歸爲多族，每族稱爲三素族 (triads)。例如氯與碘之原子量之和之半數，幾等於溴之原子量，氯、溴、碘爲同族，他如

元素	氯	溴	碘	鈣	鋇	鋇	鐵	鈷	鎳
原子量	35.46	79.92	126.93	40.08	87.63	137.36	55.84	58.94	58.69

且位於中間之元素，其化學活潑度，亦介於其前後兩元素之間，可見元素之性質，與其原子量有關。自此三素族創立之後，以原子量爲元素分類之根據，遂爲後世所注意。

此法之缺點爲不能將一切元素俱行如此分族，而性質相似之元素，又未必僅有三種，且尙有不能盡行符合之處。如鹵族元素，不僅包括氯、溴、碘三元素，尙有一性質類似之氟，不能包括在此三素族內，而氟之原子量爲 19.0，與溴之原子量相加，其半數爲 49.5，與氯之原子量比較，相差甚多。

4—2 八度律 1864年英人 J. A. R. Newlands 氏創以元素之原子量大小爲序而排列之，每七種爲一系，其第八個元素與第一個元素，與第十五個元素，均位於一直行列中，其第二，第九，第十六個元素，均位於另一直行列中，可見每直行中之元素在性質上均相似，如是一一相對，週而復始。至其原子量幾相等者，則同置一格，如鈷與鎳。此元素之排列，宛如音樂之八音度，遂名之曰八度律 (law of octave)。下表爲 Newlands 氏所創元素排列法之一部分，括弧內數字爲元素之次序

表 4—1 Newlands 氏之元素排列 (1)

第一系	H (1)	Li (2)	Be (3)	B (4)	C (5)	N (6)	O (7)
第二系	F (8)	Na (9)	Mg (10)	Al (11)	Si (12)	P (13)	S (14)
第三系	Cl (15)	K (16)	Ca (17)	Cr (18)	Ti (19)	Mn (20)	Fe (21)
第四系	Co, Ni (22)	Cu (23)	Zn (24)	Yt (25)	In (26)	As (27)	Se (28)
第五系	Br (29)	Rb (30)	Sr (31)	Ce, La (32)	Zr (33)	Dy, Mo (34)	Ru, Rh (35)

此種元素排列，有甚多不能令人滿意之處，如錳與磷性質上之不相似，鐵與硫性質之異殊，而均納於同行列之下未免不合，又鈦與矽有相似之處，然其原子量，據當時所測，則較鉻之原子量爲小，Newlands 氏不顧而倒置之，雖爲迎合鈦與矽之相似處，然以鉻置鋁下，則嫌不合。當時於原子量之測定法，尙未精確，而發現之元素，又不如今日之完全，故於元素之排列，難求完善也。

4—3 週期律 1869年俄人 D. I. Mendeleev 氏及德人 J. Lother Meyer 氏同時於元素之分類與排列有重大之貢獻。Mendeleev 氏修正

(1) Chem. News, 10,94 (1864)

Newlands 氏之八度律，而為週期律(periodic law)。即元素之性質，隨其原子量之增加而變，此種變更，為週期性。故以元素按次排列，⁽³⁾達到某一間隔時，即遇一性質相似之元素。依次下推，則一切元素，可列為一表，稱週期表(periodic table, 表 4—2)。Meyer 氏用連續螺旋之排列，以表示元素之週期性，其意雖同，未及 Mendeleev 氏週期表之明白醒目也。

表 4—2 Mendeleev 氏週期表之一部(2)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
系一	H=1 Li=7	Be=9.4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
系二	Na=23	Mg=24	Al=27.3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35.5	
系三	K=39	Ca=40	?=44	Fe=56	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59
系四	Cu=63	Zn=65	?=68	?=72	As=75	Se=77	Br=80	
系五	Rb=85	Sr=87	Yb=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	?=100	Ru=104, Rh=104, Pd=104
系六	Ag=103	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=123	I=127	
系七	Cs=133	Ba=137	?=137	Ce=138				
氧化物	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	RO ₄	RO ₇
氫化物				RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH	

表 4—2 之所以較表 4—1 為成功者，以其將元素之排列分類，皆能符合其性質，而置於適當之位置中，氫位於表首，自成一類。自鋰至氟為系一或第一週期 (first series or period)，自鈉至氯為系二或第二週期。自鉀至鎳為第三週期，按此下推。凡屬一直行之元素，稱為同族 (family) 或同組 (group)。每一週期中之元素，大約均由鹼金屬開始，鹼土金屬，稀土金屬，重金屬，非金屬等相繼隨之，鋰、鈉、鉀等屬第一族，

(2) Deming, H.G. 著 General Chemistry, P.264, 4th ed.

Jour. Prak. Chem., 106,251 (1869)

(3) Annal. Chem. Pharm., 7,354 (1869)

鈣、鋇、鋇等屬第二族，每族之中，元素之性質皆相似。鐵、鈷、鎳三元素，性質互相類似，不能置於鉀、鈣等之下，以開始一新週期，否則即與週期律之原則相違背，故必另成一族，稱過渡元素(transition elements)。Mendeleev 氏於排列時，發覺有不恰適之情形，則寧留空缺，預為未發見之元素留地位，而於已知之元素，務使各得其所。又於一族之中，必要時又分之為兩組，稱為副組(sub-groups)，稱 A 副組及 B 副組，凡屬 A 副組者，排列於格之左端，如鋰、鈉、鉀；屬 B 副組者，排列於格之右端，如銅、銀、金。凡屬同一副組者，其性質更是接近，於是兩副組之間，雖稱同族，或同組，遂有區別焉。

Mendeleev 氏之週期表，經多番修正，始臻完備。當時諸稀有氣體，尚未發見，至 1894 年始加於表上，列為零族或第八族。今日之週期表(表 4—3) 較前進步而完全。第一系僅包涵氫、氦兩元素，第二系由鋰至氬八元素，第三系由鈉至氬八元素，第四系由鉀至氬十八個元素，第五系自銣至氬十八個元素。第二第三兩系稱為短系，或短週期；第四第五兩系稱為長系，或長週期。在長系中位於過渡元素之前之七元素，屬於主系(即前所謂 A 組)，位於過渡元素之後之八元素，屬於副系(即 B 組)。主系者，置於格之左側，副系置於格之右側。第六長系自銨至釷三十二個元素，其第三族之左側 A 組處，含有十五個稀土金屬，因性質相同，合置一格中。第七系自 Fa 至 Gm 十個元素。週期表至此，暫告終止。惟按之原子量，氫實較鉀為重，鈷較鎳重，碲較碘重，所以倒置之者，務求元素能列於最妥所在，不得不然耳。嗣後用原子序作元素排列之根據，即可見此種排列，確是妥貼無誤也(見 5—7 節)。

表 4—3 原子週期表(3)

族系	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1		1 H 氫 1.0080							2 He 氦 4.003		
2	2 He	3 Li 鋰 6.940	4 Be 鈹 9.02	5 B 硼 10.82	6 C 碳 12.010	7 N 氮 14.008	8 O 氧 16.00	9 F 氟 19.00	10 Ne 氖 20.183		
3	10 Ne	11 Na 鈉 22.997	12 Mg 鎂 24.32	13 Al 鋁 26.97	14 Si 矽 28.06	15 P 磷 30.98	16 S 硫 32.06	17 Cl 氯 35.457	18 Ar 氬 39.944		
4	18 A	19 K 鉀 39.096	20 Ca 鈣 40.08	21 Sc 鈷 45.10	22 Ti 鈦 47.90	23 V 鈦 50.95	24 Cr 鉻 52.01	25 Mn 錳 54.93	26 Fe 鐵 55.84	27 Co 鈷 58.94	28 Ni 鎳 58.69
		29 Cu 銅 63.57	30 Zn 鋅 65.38	31 Ga 鎵 69.72	32 Ge 鍺 72.60	33 As 砷 74.91	34 Se 硒 78.96	35 Br 溴 79.916	36 Kr 氬 83.7		
5	36 Kr	37 Rb 鉀 85.48	38 Sr 銻 87.63	39 Y 鈷 88.92	40 Zr 鈷 91.22	41 Nb 鈷 92.91	42 Mo 鉬 95.95	43 Tc 鈷 99.8	44 Ru 鈷 101.7	45 Rh 銻 102.91	46 Pd 鈷 106.7
		47 Ag 銀 107.880	48 Cd 鎘 112.41	49 In 銻 114.76	50 Sn 錫 118.70	51 Sb 銻 121.76	52 Te 碲 127.61	53 I 碘 126.92	54 Xe 氙 131.3		
6	54 Xe	55 Cs 銻 132.91	56 Ba 銻 137.36	57 La 釷 138.92	72 Hf 鈷 178.6	73 Ta 鈷 180.85	74 W 鈷 183.92	75 Re 銻 186.31	76 Os 銻 191.5	77 Ir 銻 193.1	78 Pt 鈷 195.23
		79 Au 金 197.2	80 Hg 汞 200.61	81 Tl 銻 204.39	82 Pb 鉛 207.21	83 Bi 銻 209.00	84 Po 鈷 210.0	85 At 砷 211	86 Rn 氬 222		
7	86 Rn	87 Fr 銻 223.71	88 Ra 銻 226.05	89 Ac 銻 227.05	90 Th 鈷 232.12	91 Pa 銻 231.0	92 U 鈷 238.07	93 Np 銻 237	94 Pu 銻 239	95 Am 銻 241	96 Cm 銻 242
		*58-71 Ce 銻 140.13	59 Pr 銻 140.92	60 Nd 銻 144.27	61 Il? 銻 147.	62 Sm 銻 150.43	63 Eu 銻 152.0	64 Gd 銻 156.9	65 Tb 銻 159.2		
稀土 金屬		66 Dy 銻 162.46	67 Ho 銻 164.94	68 Er 銻 167.2	69 Tm 銻 169.4	70 Yb 銻 173.04	71 Lu 銻 174.99				

4—4 異族各元素之週期性 週期表內之元素，自左至右其物理

(3) 據美國標準局 Henry D. Hubbard 所輯之原子週期表(1935) 經該局 W. F. Meggers 氏二次增訂(1947), W. M. Welch 公司印製, 本書所採僅其大意非全豹也。61 鈹(Illinium, Il) 尙未普遍承認, 更待研究, 元素93至96之討論原表缺如, 關於此四元素之討論, 見第六章。

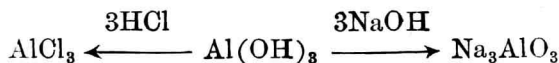
及化學性質之變更，係依原子量之增加而遞改，由各元素相比較觀之，此種變更，為週期性，可以下列數則說明之。

(一)原子價 原子價為每族元素之特徵，於表首一行表示之。第一族元素為一價，第二族者為二價，第三族者為三價，第四族者為四價，第五族者為三價，第六族者為二價，第七族者為一價，第八族或第零族之稀有氣體，性不活潑，不能成化合物，無原子價。至過渡元素之原子價，則因化合時情形不同而變。大致言之，自第一族至第四族原子價依次遞加，自第四族至第七族則依次遞減。按 Abegg 氏之理論，原子價有正負之分，一元素之正原子價增加，其負原子價必減少，正負原子價之數字和，恆為八。如第四第五兩族元素，能成兩類化合物，一類之原子價為正，另一類者為負。再一元素之原子價時有變動，下表所示僅為各族原子價之概況而已。

表 4—4 各族元素之原子價

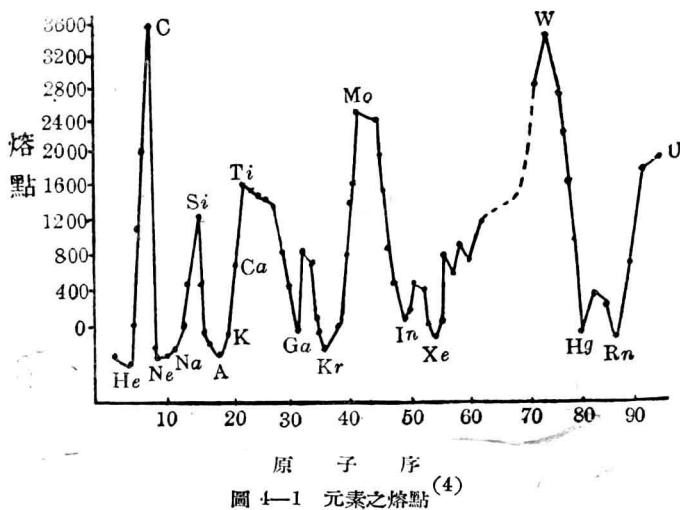
族 別	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
正原子價	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8
負原子價	-7	-6	-5	-4	-3	-2	+1	-0
氫化物	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄
氧化物	-	-	-	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH	-
例	K ₂ O	MgO	B ₂ O ₃	CO ₂ , CH ₄	N ₂ O ₅ , NH ₃	SO ₃ , H ₂ S	HClO ₄	OsO ₄

(二)成酸性及成鹼性 按週期表所示，第一族元素鋰、鈉、鉀等呈強鹼性，稱為鹼金屬。第二族元素鎂、鈣、鋇、鉍亦呈鹼性，但較第一族者為弱，稱為鹼土金屬。第三族元素之鹼性更弱，而酸性漸露，如氫氧化鋁與鹽酸作用成三氯化鋁，與氫氧化鈉作用則成鋁酸鈉：



鋁之位置處於第四族之左，故略偏鹼性。第四族之酸性與鹼性之程度相若。第五族元素之酸性，甚為顯著，如磷，氮等；惟三氯化磷，遇水分解（稱為水解，見 12—15 節），則示磷有極弱之鹼性。至第六族酸性更強至第七族酸性最強，且不呈微弱之鹼性矣。故每一週期中元素以鹼性者始，以酸性者終，自左至右鹼性漸弱，酸性漸強；自右至左酸性漸弱，鹼性漸強。

(三) 物理性質 按諸物理性質，第一第二兩族元素金屬性最強，依次減弱，至第七族遂無金屬之性質矣。換言之，即首二族成陽離子（詳



見第十一章)之傾向大，第六七兩族成陰離子之傾向大。他如密度熔點

(4) Deming H. G: General Chemistry, 第 264 頁, 第四版

(5) 同上, 第 265 頁

等之變更，亦均先漸增，然後漸減。每一週期，俱是如此。(圖 4—1)

(四)原子容積 原子容積 (atomic volume) 者，一克原子量固體元素，所占之容積。即以原子量除密度得之，如

$$\frac{\text{鈉之克原子量}(23 \text{ 克})}{\text{鈉之密度}(0.97)} = \text{鈉之原子容積} = 23.7 \text{ 毫升}$$

圖 4—2 卽示各元素之原子容積之情況。每一族元素之原子容積成一 U 形曲線，鹼金屬原子容積最大，居於 U 形之頂峯，所有不活潑之氣體皆居於頂峯之左下，鹵族元素卽在其下；鹼土金屬位於頂峯之右下，過渡金屬位置最低，重金屬如銅、銀、金等，則接近過渡金屬。

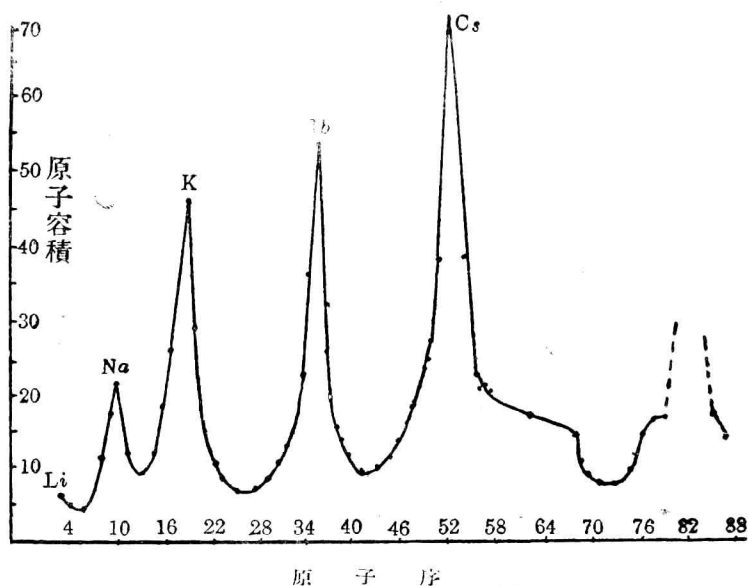


圖 4—2 元素之原子容積 (5)

4—5 同族各元素之相似性 週期表中每族所含元素之性質，皆有相似之處，其所生之反應及所成之化合物，亦莫不類似。如第零族之

不活潑氣體，皆無與其他元素化合之可能。惟彼等之原子量有大小，其物理性質遂有差別，如氦之原子量最小，其密度最低，原子容積最小，液化最難。第一族之元素，又可分為兩組，鋰、鈉、鉀、等屬於主組，銅、銀、金等屬於副組，前者為鹼金屬，甚輕，後者為重金屬，兩組雖屬同族，相似之處不多。且主組中各元素之相似，較副組中各元素之自相類似為顯著。第七族之鹵元素皆能與氫化合，此等化合物之水溶液呈酸性，與金屬化合成龐大之鹽類。同族之金屬元素其化學活潑性，常隨其原子量增加而增進；同族之非金屬元素，其化學活潑性，則常依其原子量增加而減低，在第五族中其原子量低者，恆呈非金屬之性，具原子量高者，恆呈金屬性；其原子量位於中間者，則兼呈金屬性及非金屬性，如氮、磷、砷、均現非金屬性，銻呈金屬性，銻則呈顯金屬及非金屬之性質。

4—6 週期表之效用 一、週期表能將一切元素作有系統之分類，雖不能將元素之性質及各種事實盡量描述無遺，但該表對於元素各種性質互相關係之表現，則較任何圖表為佳。吾人若熟知一族中主要元素之特性，則其他元素之反應，不難推求而得，於記憶上，了解上，咸稱便利。

二、週期表可用以改正原子量之錯誤，過去排列元素時，發見若干元素之位置與其原子量之次序不符合，Mendeleev 氏認為原子量未測準確之故。如銦(In)之原子量當時測為 76，則位置應在砷(74.93)與硒(79.2)之間，惟砷硒之間，已無空缺；若銦為二價元素，則應歸第二族，而位於鋅(65.38)與鋁(87.63)之間，此處又無空缺。後經 R.W. Bunsen 氏以原子比熱法測得其原子量為 114，應歸於第三族，位於鐳(112.41)與錫(118.76)之間。又如鉍初時測得其原子量為 13.8，經重

測，始知實為 9.02。

三、週期表可用以預測未發見之元素，並可用系統之方法探尋之。Mendeleev 氏於排週期表時，即留空格，以待未發見之元素。按整個系統之關係察之，凡一未知元素之性質可由其所應占之地位預為測度，若既知其性質之概況，則自可由相似之化合物之不純潔者，精密析出之。1871年 Mendeleev 氏預測在第一長週期內三個未知元素之性質，其一位於第三族之主組，即為 Nilson 氏於 1879 年發見之銩 (Sc)，其一位於第三族之副組，即為 Boisbaudron 氏於 1875 年發見之鎩 (Ga)，其一為 Winkler 氏於 1886 年發見之銻 (Ge)，此三元素之性質，竟與 Mendeleev 氏所預測者大致符合。茲將銻元素之預測與實在之性質比較如次：

Mendeleev 氏預測銻之性質		銻發見後實在之性質
原子量	72	72.5
比 重	5.5	5.47
顏 色	暗灰	灰白
氧化物	二氧化物，其比重為 4.7	GeO ₂ ，比重為 4.703
氯化物	四氯化物，其沸點為 100° 以下	GeCl ₄ ，其沸點為 86。
與酸鹼之作用	均微弱	無作用

又如第零族之稀有氣體，Mendeleev 氏，並未作預測。惟自氫與氦發見之後，Sir William Ramsay 氏推測尚有三種不活潑之氣體未發見，即今日吾人所知之氦、氖、氬是也。第七族中銻 (technetium Tc)，昔稱鐳 (masurium, Ma) 其原子序為 43 亦為 Mendeleev 氏所預測，應

位於鉬 (Mo) 及鈳 (Ru) 之間；43與錳 (Re) 兩元素於 1925 年爲 W. Noddack 氏, I. Tacke 氏及 O. Berg 氏等由鉑礦中發見之, 稱爲鐳; 1937 年 C. Perrier 及 E. Segre 兩氏以中子撞擊鉬得之, 改稱 technetium, 寓人造之意, 擬譯爲銦(?)。鈳 (Hf) 爲 D. Coster 氏與 G. N. Hevesy 氏於 1923 年由含鋳 (Zr) 礦中所析出。1930 年 Allison 氏發現釷 (或作錒) (V) 其原子序爲 87, 1939 年重被 M. Percy 氏發現今稱 francium (Fr) 擬譯爲銨(?)。1931 年 Allison 氏發現銨 (Ab) 1940 年 Segre D. R. Carson 及 K. R. Mackenzie 諸氏以 α 粒子撞擊鉍, 亦得此元素, 稱 Astatine (At), 寓不安定之意。擬釋爲碓(?)。

四、啓發研究之興趣, 發明研究之新方法。設無週期表之發明, 此數種新元素之發見, 或不能如是之迅速, 而以各種 X- 射線或其他電磁等探尋新元素之方法, 或亦不克發明也。再如原子量之修正, 研究無機化合物之性質等, 週期表貢獻之大, 不待煩贅矣。

4-7 週期表之不完備 以上所云, 週期表係按元素之原子量之大小而排列, 其不能使人完全滿意者, 有下列諸點:

一、氫之位置, 始終無最適當之處, 有主置於第一族之首者, 以其能成一價之陽離子, 有主置於第七族之頂端, 以其爲氣體, 沸點甚低, 其分子亦含二個原子。

二、每一族僅能表示一種原子價, 而若干元素常呈顯兩種以上之原子價。

三、十四個稀土元素, 合置於一格內。按其原子量, 此十四元素應置於釷 (La) 及鈳 (Hf) 之間, 惟按其性質, 又不容其如此排列也。蓋其性質

既互相類似，分離又難，所幸者，此十四元素，雖未列表內，並不足影響整個週期系統之效用，僅顯示有不完備之缺點而已。

4—S Mendeleev 氏之週期表，直至今日，雖經多番之改善，因完全根據於實驗上之觀察，對於所以如此排列之故，並無解釋，僅表現一種事實而已。至於所有元素何以能具有此種逐漸之改變，而此種變化何以又為週而復始。吾人欲釋此疑，不得不進而探討原子之構造矣。

問 題

一、試論下列兩氫氧化物： $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ 及 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 之性質。何者鹼性較強？何故？

二、試以第一族 A 與 B 兩組元素之密度、熔點、沸點、硬度、與水之作用，其出產情形等之逐漸變遷情況，按次比較之（參閱第十七章）。

三、氯化鋇為微溶性，氯化鈣為潮解性。試以此為根據，推測氯化錳之性質。試比較氯化鋰與氯化鈉之性質。

四、試按磷之原子價，將下列各化合物分類： P_2O_5 ， PCl_3 ， PH_3 ， H_3PO_2 ， $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ， HPO_3 ， NaPO_2 ， PbHPO_4 ， PCl_5 ， $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。

五、試比較第五族元素所成三氯化物之安穩度，所根據之理論若何？

六、試按週期上鎳與鈷之位置，推測(a)何者較為堅硬，(b)何者之熔點較高，(c) Ni^{++} 或 Co^{++} ，何者為較強之還原劑，(d) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ，何者較易溶於 NH_4OH 中，(e) CoS 或 NiS 何者較能溶於水中？

參 考 文 獻

- Brinkley, S. R.: Principles of General Chemistry. Chap, 1935.
- Caven, R. M. and Lander, G. D.: Systematic Inorganic Chemistry,
5th ed. (Revised by Crawford, A. B.),
- Chapin, W. H.: Second Year College Chemistry, Chap. IX, 3rd ed.
- Collins, A. F.: The March of Chemistry, Chap. I, II, 1940.
- Deming, H. G.: General Chemistry, Chap. XIII, 1935,
- Getman, F. H. and Daniels, F.: Outline of Theoretical Chemistry, 5th
ed. Chap. XXIII.
- Hildebrand, J. H.: Principles of Chemistry, 3rd ed, Chap. XVII.

第五章 原子之構造

5—1 電子與質子 一切物質之組成，不外九十六種元素之原子，故一般皆以原子爲物質結構之最小單位。自十九世紀後期以來，始知所有原子皆由電子(electron，爲 Johnstone Stoney 氏所命名)⁽¹⁾及質子(proton)所構成。電子爲一極小微粒，負有一陰電荷(negative electric charge)，相當 1.59×10^{-19} 庫倫(coulomb)或 4.774×10^{-10} 靜電單位(electrostatic unit 此數爲 Robert Millikan 氏於 1909 年所測定)。質子乃負有一陽電荷(positive electric charge)，亦相當 1.59×10^{-19} 庫倫，或 4.774×10^{-10} 靜電單位之氫原子。一電子與一質子所負之電荷，量等而性反，故能完全相吸而呈中性。惟電子之質量，僅爲質子之 1845 份之一。

5—2 原子之構造 氫爲最簡單之原子，含有電子質子各一。兩者互相吸引，成爲中性之氫原子。氦較氫爲複雜，含有電子與質子各四，其中二電子與四質子，聚集於原子之最內部，構成原子核(atomic nucleus)。核中陽電荷多於陰電荷，故呈陽性，所餘二電子，圍於核外，其所負陰電荷之和，恰等於核中未被中和之陽電荷之和，遂相吸引，成中性之氦原子。吾人若將原子核比作太陽，則圍於核外之電子，可比作行星，稱爲行星電子(planetary electrons)，質子之質量既較電子大 1850 倍，則一原子之質量，將全視核中所含質子數之多少而定，相

(1) 通常用“e”以爲代表之符號，今日較新之文獻，有作“e⁻”者。

形之下，電子之質量，未免過小；普通計算中，恆可忽略之。設以氫之原子量為1（即一質子之相對重量為1），則氦之原子量即為4，因氦較氫多三個質子也。按原子量之大小，順次數去，可見原子量愈大之元素所含質子與電子愈多，其原子之構造亦愈複雜，如鋰（原子量 = 7），含有七個質子及七個電子，其原子核為七個質子與四個電子所組成，所餘三個電子為行星電子，其中二個行星電子圍繞於核外相當距離處，猶如成一殼層，稱為第一殼層(shell)，尚餘一行星電子則在第一殼層外之第二殼層上。於是可知第一殼層上僅能容納兩個行星電子，故於超過二個行星電子之數時，第二殼層即行成立。第二殼層上能容納之行星電子可達八個，超過此數時，則第三殼層即成立，如鈉有十一個行星電子，除兩個在第一殼層上，八個在第二殼層上外，尚餘一個則位第三殼層之上。故原子之構造愈複雜，行星電子排列於核外之殼層數愈增多，而殼上能容納之行星電子數目亦增加。如表5—1示由氫至氫之原子構造。

表5—1 自氫至氫諸元素之原子構造

元素名	氫	氦	鋰	鈹	硼	碳	氮	氧	氟	氖	鈉	鎂	鋁	矽	磷	硫	氯	氫
符 號	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A
質子數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
原子核中之電子數	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
第一殼層上之行星電子數	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
第二殼層上之行星電子數			1	2	3	4	5	6	7	8	8	8	8	8	8	8	8	8
第三殼層上之行星電子數											1	2	3	4	5	6	7	8

5—3 行星電子之排列 (一)行星電子排列之模型。G.N. Lewis氏以立體正方形表示距核最遠殼層上電子之排列(圖5—1)，其數目從

未超過八個。此種模型為一般化學家用以說明原子之一部分構造，及

解釋與電子排列有關所生

之變化（原子價及化合作

用）而已。惟示電子成安

靜不動之狀態。物理學家

如 Bohr 氏則認為行星電

子係以極高之速率，圍繞

運行於原子核之外。此雖

以後亦為 Lewis 氏及 Langmuir 氏等所承認但以為無須必以核為

中心，而其軌道之形狀，各不相同，即每一電子各自有其軌道也。

圖 5—2 所示為行星電子

之立體軌道，有依圓形，有

依橢圓形而運行。此兩派

別之主張各有其缺點，惟

今日均同意行星電子以同

心殼層排列於核外，殼層之數最多為七層，又對於每殼層上所列之電子

個數，兩派亦均同意。

（二）行星電子在各元素原子中之分佈，各殼層不相同，按 Rydberg

氏之理論⁽²⁾每殼層能容納之最多之行星電子係逐漸增加，其關係如下：

殼層序	1	2	3	4	5	6	7
最多電子數	2×1^2	2×2^2	2×3^2	2×4^2	2×5^2	2×6^2	2×7^2

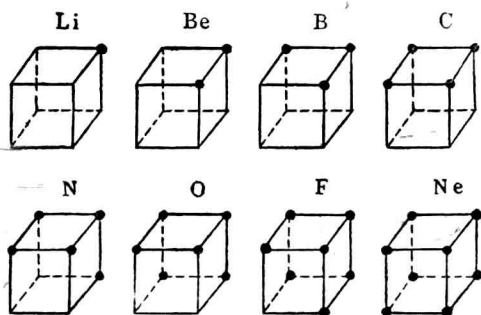


圖 5—1 若干原子之立體正方形模型

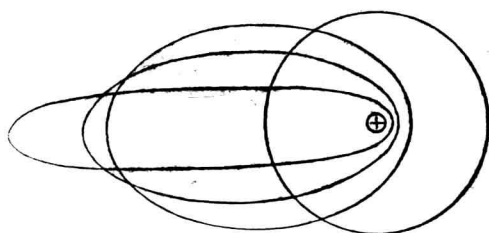


圖 5—2 電子之圓形及橢圓形軌道

(2) Rule of quadratic groups.

然按實際情形(見表5-2),其第五至第七殼層上電子之數,則不及如此之多。

(三)一原子最外殼層之行星電子,決定該元素原子之原子價,故稱為價電子(valence electron),其最大數為8,超過此數時,則新殼層即於此殼層之外成立。設一殼層雖已達其最大電子數(如Ti, V, Cr等)而尚能再容納電子者,則示此一殼層未完全,可以繼續增加,故有數種原子價

表5-2 各元素原子各殼層行星電子之分佈

週期	原子	原子序 (3)	第一殼 層(K)	第二殼 層(L)	第三殼層(M)	第四殼層 (N)	第五殼層(O)	第六殼層 (P)	第七殼 層(Q)
1	H	1	1						
	He	2	2						
2	Li	3	2	1					
	Be	4	2	2					
	B	5	2	3					
	C	6	2	4					
	N	7	2	5					
	O	8	2	6					
	F	9	2	7					
	Ne	10	2	8					
3	Na	11	2	8	1				
	Mg	12	2	8	2				
	Al	13	2	8	3				
	Si	14	2	8	4				
	P	15	2	8	5				
	S	16	2	8	6				
	Cl	17	2	8	7				
	A	18	2	8	8				
4	K	19	2	8	8	1			
	Ca	20	2	8	8	2			
	Sc	21	2	8	8	3			
	Ti	22	2	8	10, 9, 8	2, 3, 4			
	V	23	2	8	11, 10, 9, 8	2, 3, 4, 5			
	Cr	24	2	8	12, 11, 8	2, 3, 6			
	Mn	25	2	8	13, 12, 11, 9, 8	2, 3, 4, 6, 7			
	Fe	26	2	8	14, 13	2, 3			
	Co	27	2	8	15, 14	2, 3			
	Ni	28	2	8	16, 15	2, 3			
	Cu	29	2	8	18, 17	1, 2			
	Zn	30	2	8	18	2			
	Ga	31	2	8	18	3			
	Ge	32	2	8	18	4			
	As	33	2	8	18	5			
	Se	34	2	8	18	6			
Br	35	2	8	18	7				
Kr	36	2	8	18	8				

} 過渡元素

5	Rb	37	2	8	18	8	1	} 過渡元素
	Sr	38	2	8	18	8	2	
	Y	39	2	8	18	8	3	
	Zr	40	2	8	18	8	4	
	Cb	41	2	8	18	8	5	
	Mo	42	2	8	18	12,11,10,8	2,3,4, 6	
	Tc	43	2	8	18	?	?	
	Ru	44	2	8	18	14,13,12,8	2,3,4, 6	
	Rh	45	2	8	18	15,14,13	2,3,4, 6	
	Pd	46	2	8	18	16,14	2,4	
	Ag	47	2	8	18	18	1	
	Cd	48	2	8	18	18	2	
	In	49	2	8	18	18	3	
	Sn	50	2	8	18	18	4	
	Sb	51	2	8	18	18	5	
	Te	52	2	8	18	18	6	
I	53	2	8	18	18	7		
Xe	54	2	8	18	18	8		
6	Cs	55	2	8	18	18	8	} 稀土金屬
	Ba	56	2	8	18	18	8	
	La	57	2	8	18	18	8	
	Ce	58	2	8	18	19	8	
	Pr	59	2	8	18	20	8	
	Nd	60	2	8	18	21	8	
	Il	61	2	8	18	22	8	
	Sm	62	2	8	18	23	8	
	Eu	63	2	8	18	24	8	
	Gd	64	2	8	18	25	8	
	Tb	65	2	8	18	26	8	
	Dy	66	2	8	18	27	8	
	Ho	67	2	8	18	28	8	
	Er	68	2	8	18	29	8	
	Tm	69	2	8	18	30	8	
	Yb	70	2	8	18	31	8	
	Lu	71	2	8	18	32	8	
	Hf	72	2	8	18	32	8	
Ta	73	2	8	18	32	8		
W	74	2	8	18	32	10, 8		
Re	75	2	8	18	32	12,11,10, 9, 8		
Os	76	2	8	18	32	14,13, 12,10, 8		
Ir	77	2	8	18	32	14,13		
Pt	78	2	8	18	32	16,14		
Au	79	2	8	18	32	18		
Hg	80	2	8	18	32	19,18		
Tl	81	2	8	18	32	18		
Pb	82	2	8	18	32	20,18		
Bi	83	2	8	18	32	18		
Po	84	2	8	18	32	18		
At	85	2	8	18	32	18		
Rn	86	2	8	18	32	18		
7	Ra	87	2	8	18	32	18	} 過渡元素
	Ra	88	2	8	18	32	18	
	Ac	89	2	8	18	32	18	
	Th	90	2	8	18	32	18	
	Pa	91	2	8	18	32	18	
	U	92	2	8	18	32	18	

(3) 見本章 5—7 節。

之發生，至如稀土金屬等亦是如此，惟係由其最外殼層退入內層，使彼等之原子價俱為三價。

5—4 行星電子排列與化學反應 價電子之數，既為決定一元素原子價之關鍵，則一元素之化學反應自當依據之而轉移。

(一)稀有氣體之不活潑 由表 5—2 可見氦以兩個電子使一殼層成，氖、氬、氪、氙、氡等俱以八個電子使其最外殼層完全，此即以上所謂其價電子已達其最大數。Lewis 氏 (1916), Langmuir 氏 (1918), 及完 Kossel 氏等皆以此種情形下原子中價電子之排列，到達一極大之『穩定系統』，亦即具一極小之化學化合能之狀態，故其原子不能起化合作用(成單原子之分子)，且極難液化，是以又名為不活潑氣體(inert gases)。

(二)電子之轉讓 設元素之原子，其價電子未達八個之數時，此種原子即有失去或取得電子之傾向，使達穩定之系統為止，如鹼金屬僅有一個價電子，一經失去，則其最外層殼一似無形取消，而所呈顯者，為穩定之系統狀態矣(類乎氦、氖、氬之最外殼層)；於是此等鹼金屬原子因失去一電子而減少一陰電荷，遂呈陽性。同理，鹼土金屬則有失去兩個價電子之趨勢，至於鹵族元素，其最外殼層均具有七個價電子，故欲達到穩定系統之目的，當以由他原子取得一電子較本身失去七個電子為易，於是此鹵族元素因多一電子而呈陰性矣。

今若以鈉原子之一電子，讓與氯原子，則二者皆能達到穩定系統之目的，因鈉呈陽性，氯呈陰性，故能相吸而連合，成為氯化鈉分子。又如一鈣原子失去兩個電子，須有兩個氯原子以接受之，於是成為二氯化鈣。此種化合方法，稱為電子之轉讓式(transfer of electron)，見圖 5—

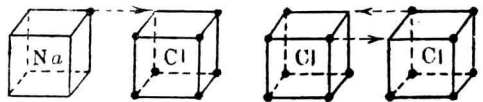
3. 鈉原子僅能失去一個電子，而氯原子僅能取得一個電子，故其原子化合數之比，為一比一，此鈉與氯之原子價皆為一，前者為陽性一價，後者為陰性一價，兩者均稱電原子價(electro-valence)，或極性原子價(polar-valence)，或游離原子價(ionic valence)，所得之化合物，稱為極性化合物(polar-compounds)，故其分子之獨立性，常不顯著。

氫原子為一質子與一電子所構成，其極性最大，其原子合成分子之傾向最大；因分子間之吸力較小，較難使之液化，然氫原子之活潑度則極大(見 9—13 節)。

以鋰與鈉比較，兩者之價電子數相同，其性應相同；惟鋰之價電子距核較近，吸引力較強，失去之趨勢應較小，同理，鹵族元素中氟之取得電子之傾向應較氯為大，故氟之活潑度亦較大如鹽酸之游離度，見 11—9 節，較氟氫酸 HF 者為大，又如氧不能成氧離子(如 O^-)，硫則能成硫離子 S^- 。

按週期表之排列，元素之價電子數逐增，其失去之傾向則逐減；反之其價電子數逐減，取得之傾向亦逐增，故在週期表中間數族之元素，恆具有失去及取得之兩種傾向，即於某種情況下為陽性原子價，於另一種情況下為陰性原子價，而價數亦因而不同。

(三) 電子之共占 一氣體分子含有兩個相同原子時，則其化合，不能用電子轉讓之方式，以兩原子既屬同種同性，則



失去或取得電子之傾向， 圖5—3 電子之轉讓 (NaCl) 圖5—4 電子之共占 (Cl_2)

皆相同也，故其化合須用另一方式，即電子之共占(sharing of electrons)

時為非金屬元素，磷較為活潑，故其原子價為正；至磷酸中之磷為正五價，若以電子排列表示之，在三氯化磷中，磷以三個電子，與三個氯原子分別共占，有三對之共占電子，故為三價；在磷酸中磷

三氯化磷

P +3

3 Cl -3

-0

磷 酸

3 H +3

P +5

4 O -8

0

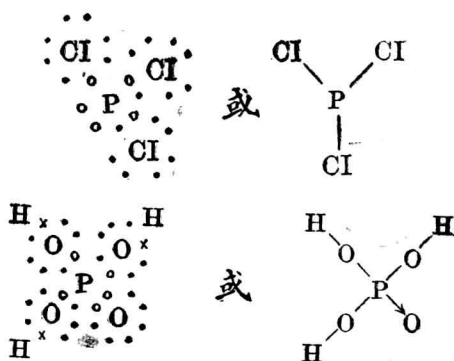


圖 5—7 三氯化磷與磷酸之電子分子式

以三個電子與三個氧原子分別共占三對電子，尚餘兩個電子，則全交與第四個氧原子，然後共占之（此種原子價稱為和合原子價 (coordinate covalence 或半極性原子價 semipolar valence, 用箭頭表示之，見圖 5—7)，總計出五個電子，故為五價。

又如硫原子，通常係取得二電子而為負二價；在三氧化硫中，則以四個電子分交與兩個氧原子而共占之，而以另二個電子與第三個氧原

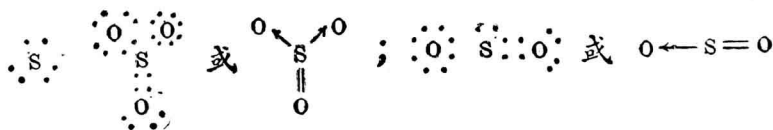


圖 5—8 硫之原子價

子共占兩對電子，故硫為正六價；在二氧化硫中，硫以二電子與一氧原子共占兩對電子，而另以二電子交與另一氧原子，故硫為正四價，此硫之原子價有三種：負二，正四及正六，前者為電原子價，後二者為共原子價，蓋一元素在任何情形之下，皆以達到穩定之系統為目的，而其化合

之方式不同，遂有數種不同之原子價焉。

再如二價之亞鐵，其最外殼層上僅有兩個價電子(第四殼層)，其第三殼層上有十四個電子，成二價元素，三價之鐵，其第四殼層上有三個價電子，第三殼層僅有十三個電子，成三價元素，兩者俱有失去電子之傾向，故為正原子價。

又次亞氯酸， HOCl ……氯失去一個電子，交與一個氧原子，為正一價，

亞氯酸， HO_2Cl ……氯以三個電子交與二個氧原子，為正三價，

氯酸， HO_3Cl ……氯以五個電子交與三個氧原子，為正五價，

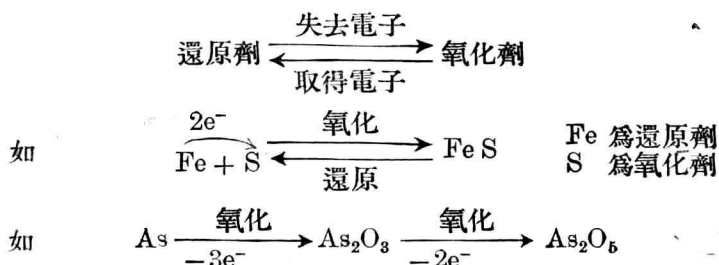
過氯酸， HO_4Cl ……氯以所有七個電子交與四個氧原子，為正七價。

又在三氧化二砷中，每一砷原子失去三個電子，為正三價，五氧化二砷中，每一砷原子失去所有五個電子，為正五價；在三氯化砷中，砷由三個氯原子取得三個電子為負三價。

由此觀之，化合物中原子之原子價，所以用電子分子式表示者，無非為覓取合意之解釋，但必依其化學反應及性質而決定其最適當者，非任意湊畫以成之也，否則矛盾不符之處，在所不免焉。

(五)氧化與還原 氧化與還原，即為電子轉讓之化學反應，所謂氧化者(oxidation)，即在一反應中某純質失去其電子之變化；所謂還原者(reduction)，即在一反應中某純質取得電子之變化。凡失去電子之純質，其自身被氧化，名為還原劑(reducing agent, reductant)，凡取得電子之純質，其自身被還原，名為氧化劑(oxidizing agent, oxidant)，氧

化與還原兩反應，必須相伴而發生：



夫以電子之轉讓起反應者，有一部原子因被氧化(失電子)而成陽性，其另一部分原子因被還原(得電子)而成陰性，固可稱爲氧化與還原之反應；至以共占電子之方式起反應者，亦得視爲氧化或還原，譬如氯與氧化合成 Cl_2O ，可視作氯被氧化之產物，此時氯之原子價由 0 增至 +1 (即失去一電子之謂)，氧之原子價由 0 減至 -2 (即取得二電子之謂)，此在此反應中，氯成還原劑矣。

化學反應中，凡不發生原子價之增減者，用不得稱爲氧化與還原



(六)物理性質 元素之物理性質可自其所成原子價之性質而異。極性化合物係以靜電吸引力(electrostatic attraction)爲其化合之本，其中無真正之鏈。若欲將互相吸引之陰陽兩部分(離子，ions 見 11—3 節)分開，需用高溫，是以其蒸發熱量大，沸點亦高。不成同質異構體(isomers)(見 14—2(十)節)因其離子可自由轉動。其晶體堅硬(因離子間吸引力大)，而熔點高。

非極性化合物之分子內部吸引力大，而在分子之間者小，故其晶體

鬆軟，沸點熔點俱低，蒸發熱亦小。因有鏈之存在，成同質異構體之機會多。

半極性化合物之性質，則處於此兩者之間。

若干元素之離子，具有顏色，可視為該元素之核對其最外殼層電子吸引力之大小如何而定。顏色之發生，由於電子之振動頻率，如核對此價電子之吸力大，則其振動頻率小，顏色遂淺，若價電子距核較遠，則受核吸力之影響小，於是振動頻率大，顏色遂深，如鹵族元素，原子愈大者，顏色愈深。至溴離子與碘離子則為無色，此可能彼等之電子排列，均達穩定系統之狀態(或穩定之組態 stable configuration)。故於組態變動時，穩定度，振動頻率亦可隨之而變，則顏色自有改變矣，如由二價之鐵離子成三價之鐵離子時，因有一枚電子自內層躍至外層，故其顏色遂由綠變黃。

5—5 輻射能
光線，細分之其種類可示之如下圖(圖 5—9)：

此等光線在真空內俱以每秒鐘186000哩之速率，直線前進；當由一介質

吾人於第二章已言及輻射能包涵可見及不可見之

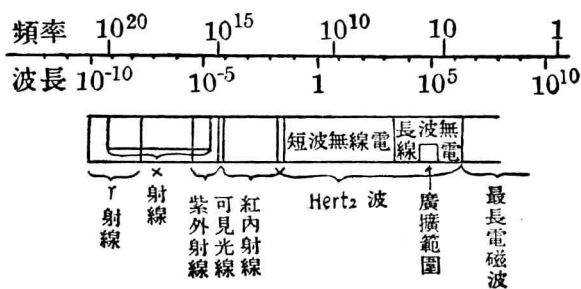


圖 5—9 各種輻射能之頻率及波長

(medium)至另一介質中時，呈折光(refraction)之現象；不具電荷，故不受電磁場之影響。其互相分別之處，在其波長之長短。

一支輻射能之傳播，實由電力(使電子運動之能力)以波狀而前進，非物質微粒之振動也。吾人無須假設空間須有一種抽象之介質(所謂『以太』ether)之存在，以攜帶此等輻射波前進。輻射波有時增至最高峯，有時降至最低點，吾人今恒以正負區別之，凡在直線之上者為正，在其下者為負(見圖 5—10)。自 1 至 5，稱為一循環 (cycle)，一輻射能每分鐘之循環數，稱為其頻率 (frequency)。

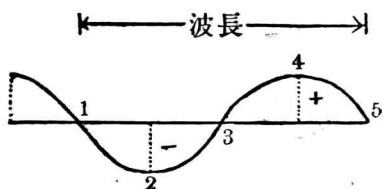


圖 5—10 輻射能之傳播

在一介質中電力達到最高峯兩點間之距離，稱為波長 (wavelength)，以頻率乘波長，即得此輻射能每分鐘在某介質中之速率。

輻射能中波長最長者(即頻率最低者)為電磁波，由在磁場中轉動之線圈發生之；其次為無線電波，為真空管中電振動 (electrical oscillations) 所產生；欲使輻射之頻率增高，則振動系統之範圍務必減小，故以分子之振動者，其輻射能之頻率高，處於紅內射線之範圍；如以原子或電子在一分子中振動者，其輻射能則處於可見光線及紫外線之部分內。X-射線(見5—6節)為原子最內部之電子(行星電子)被擾亂時所發生， γ 射線為原子核破裂時發生(見6—3節)。

5—6 真空管中之射線 在常壓下於兩隔離不遠之電極間放電，常見有電花由此極躍至彼極之現象；若將壓力減低，即將一置有陰陽兩電極之一玻璃管中空氣抽出，則此電花遂變為廣闊而連續之光帶，呈綠色之光輝，此種現象在 1859 年為德人 Julius Plücker 氏所發見，1874 年英人 William Crookes 氏於陰極前置一遮蔽物，則此光線即

不能通過，而投一暗影於玻璃管之壁上（圖 5—11），以其由陰極上所

發出，稱為陰極射線 (cathod

ray)，其後經 Lenard 氏(1894)，

J. J. Thomson 氏 (1897) 等

之繼續研究，此線能向管外

磁場之陽極偏折，始知陰極射

線實為一串直射帶有陰電荷之微粒，Johnstone Stoney 氏名之為電

子，其速率甚大，每秒鐘能行一萬至十萬哩之遠，質量甚小，僅及氫原子

質量 1845 分之一（平均數），且隨

速率而變，速率大時，其質量遂小。

每一電子帶有一陰電荷（已見前

節）。1881 年 J. J. Thomson 氏

發見電荷賦有惰性，則電子具有質量可無疑義矣。

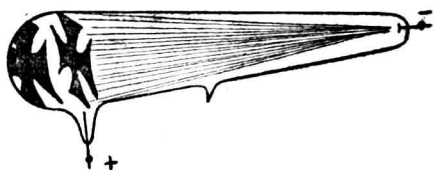


圖 5—11 陰極射線

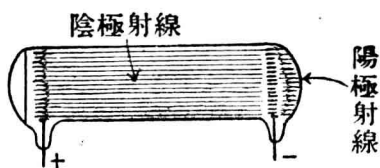


圖 5—12 Crookes 氏管

若於上項管中，用具有細孔之金屬板為陰極，則於此陰極之後，可

見一種射線，為管中殘留氣體原子之具有陽電荷者，向陰極移動而穿

過細孔，猶如由陽極所發生，故稱陽極射線 (anode ray)。此射線之質

量視管中殘留氣體之種類而定，其速率較陰極射線為小，能向磁場之陰

極偏折。

1895 年德人 William Conrad Roentgen 氏於此種管中，發見

另一種射線，不為磁場所影響，能透過黑紙包裹之照相底片，使之感光，

射於硫化鋅上，能使生磷光 (phosphorescence)。當時 Roentgen 氏不

明此射線之性質，因名之為 X-射線，今人亦有稱之為 Roentgen 氏射

線者。發生此 X- 射線之器具，逐經改良，形式甚多，均稱為 X- 射線管(x-ray tube)，其最簡單之構造見圖 5—13。在一玻璃球中，封有一凹面之陰極，及一陽極，在陰極之正對面封一斜面之靶，稱反陰極(anti-cathode)，為重金屬鎢所製，反陰極之電流與陽極相通，凹面之陰極，可使陰極射線，集中於反陰極之上，當

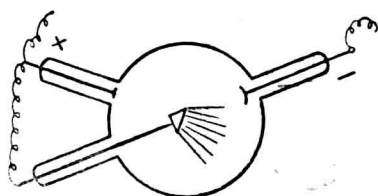


圖 5—13 x-射線管

管內氣壓減至約 0.001 毫米，電壓為十萬伏脫時，反陰極上遂放出藍色輝光之 X- 射線，該射線與光線之電磁波性質相似，惟其波長較光線為短(約光線波長千分之一)，與晶體中原子間之距離相近，故可用於晶體分析 (crystal analysis)，以測定其中原子間之距離，而定其構造情況。X- 射線之穿透力極大，能穿透木質，肌肉等，但於金屬及骨骼之穿透則較差，醫療上常利用 X- 射線之透視或照相，以作診斷上之輔助。X- 射線可使氣體游離 (ionization of gas)，即使氣體原子排出若干電子而成為帶電荷之離子，此種氣體離子於驗電器(electroscope)中呈放電(electric discharge)之現象(見下章圖 6—1)，X- 射線之發生，由於一原子最內殼層之二電子為陰極射線所衝擊而起擾亂所致，原子核之較重者，其陽電荷多，吸住此一對電子之力大，則發出之 X- 射線之波長，較原子核之較輕者所發出者為短。

5—7 原子序 今如以各種固體元素為反陰極，則所發生波長不相同之 X- 射線，可使於氯化鈉或低鐵氰化鉀等晶體上反射，以照相底片攝出一線光譜，稱為 X- 射線譜(X-ray spectra)，即每一種波長之 X- 射

線各有其一定之位置。Moseley 氏將每個元素之 X- 射線譜位置測定後，發見各元素原子由輕至重之排列，與其 X- 射線譜上位置有關，即其 X- 射線譜依其波長減短之方向（或頻率增加之方向）移動，如圖 5—14，由一元素至其隣元素，X- 射線譜位置上之移動，恒為定程；若中間隔有一氣體（不能用為反陰極），則其下一元素之 X- 射線譜位置之移動，即為二倍。若由一元素至其隣元素，其 X- 射線頻率之平方根數增加為二倍時，即示此兩者間，尚有一元素未發見。由此種關係，遂得所謂 Moseley 氏定律。Moseley 氏以元素之排列，可按其 X- 射線譜位排之，而不必按其原子量；今設以氫之譜位序數為 1，按次類推，氦為 2，鈾則為 92，終至金居為 96 此序數稱為原子序 (atomic number)；凡每原子序增加一單位，其 X- 射線之頻率之平方根之增加，亦為一常數，(此即 Moseley 氏定律，913)；又可以方程式表示之如下：

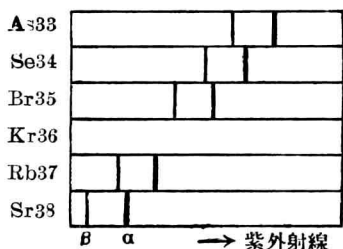


圖 5—14 X-射線譜

$$\sqrt{\gamma} = A (N - b)$$

γ 為元素之 X- 射線頻率，N 為該元素之原子序，A 與 b 俱為常數由上式可見頻率之平方根與原子序為直線函數。

原子序之數目與原子核上多餘之陽電荷數正符合，亦即等於行星電子之數；如氦之原子序為 2，原子量為 4，則其核中含有 2 個電子及 4 個質子，其行星電子為 2。夫元素之性質，既依其行星電子之數目為依據，故週期表可重述之如下：一切元素之性質，係依其價電子數而呈

週期性，故元素著依原子序之增加而排列，當更合理。且以原子量所不能解決之先後次序，可按原子序以解決之，如鉀在氫之下，鎳在鈷之下，碘在碲之下。此種情形於發見同位體 (isotopes 見 6-11 節) 後，即行明瞭，故原子序實為原子之基本性質。

問 題

1. 何謂原子？

2. 試以元素行星電子之性狀，區別 (一) 鹼金屬與貴金屬，(二) 金屬與非金屬。

3. 書出下列各物之電子分子式： Al , Al^{++} , F^- , F_2 , HF , CF_4 , SO_2 , $\text{SO}_4^{=}$, H_2SO_4 , NH_3NH_4^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 。

4. 試以碳原子之構造，說明 CH_4 與 CCl_4 之生成及其性質，

5. 何謂原子價？試以電子之觀點說明之。

6. 何謂氧化與還原？

7. 試言原子量及原子序於原子構造上之意義。

8. NO_2 有成 N_2O_4 之趨勢，試以電子分子式表示之。

參 考 文 獻

- Ephraim, F.: A Textbook of Inorganic Chemistry, Chap. I, 1934
 Hildebrand, J. H.: Principles of Chemistry, Chap. V, 3rd. ed.
 Deming, H. G.: General Chemistry, Chap. XXIII, 1935
 Taylor, H. S.: A Treatise on Physical Chemistry, Chap. XXI, 2nd ed.
 Chapin, W. H.: Second Year College Chemistry, Chap. VIII, X, XI, 3rd ed.
 Getman, F. H. and Daniels, F.: Outlines of Theoretical Chemistry,
 Chap. XXI, XXIII, 5th ed.
 Caven, R. M. and Lander, G. D.: Systematic Inorganic Chemistry,
 Chap. II, 5th ed.

第六章 放射性元素

6—1 放射性元素之發見 1896年法人 Henri Becquerel 氏設想凡能放螢光 (fluorescence) 或磷光 (phosphorescence) 之物質，皆有發出穿透性之 X- 射線之可能。彼以多種此類物質置黑紙包裹之照相底片上，僅鈾鹽硫酸鉀 (potassium uranyl sulfate, $(K_2UO_2SO_4)_2$) 使之感光，試驗他種鈾之化合物，莫不皆然。其後並知此感光之程度，由於鈾量之多寡，其所放射之射線，全係自動，且絲毫不受任何高低溫度之影響。此種射線可使帶有電荷之驗電器 (electroscope) 之金屬葉放電 (圖 6—1)。一絕緣器中通入一金屬棒，棒端附有金葉兩小片，或用石英纖維附於金屬片上，從器外棒端之球導入若干電荷，此兩金屬葉立即分開，因兩葉上所帶俱為同性之電荷，故相斥；若器內空氣乾燥，此電荷能保持數小時之久，而不使金葉合攏。今以鈾礦置游離室外，金葉即行合攏。蓋鈾礦

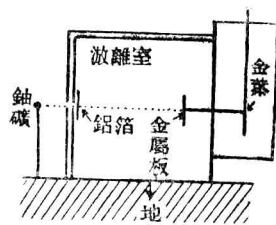


圖 6—1 驗電器

中發出之射線，能穿過鉛箔，使器內空氣游離而帶電荷，則空氣即成一電傳導體，致將金葉上電荷傳入地中，此種射線，當時名為 Becquerel 氏射線。元素之如鈾具此種特性即放射性 (radioactivity) 者，稱為放射性元素 (radioactive element)。

因各種鈾礦之放射性不相同，經 Becquerel 氏之建議，Curie 夫婦 (Pierre Curie 及 Marie Sklodowska Curie) 乃從事於此種放射元素之

研究，歷經多時艱苦之試驗，乃於 1898 年於已提出鈾後之殘餘鈾錳瀝青 (pitchblende) 礦中，提出一元素，其放射性較鈾為強，名之為釷 (polonium)；又於同年由鈾礦中析出另一元素，其放射性較鈾強二百萬倍，即鐳 (radium) 是也。鐳與鈾在鈾礦中含量之比，恒為 1:3,400,000 (1)。世界產鐳之主要地點為比屬 Congo 之 Katanga，以及捷克，加拿大之大熊湖 (Great Bear Lake) 區等地。主要之礦為鐳鈾礦 (carnotite)。經多時之研究，放射元素之數目，不僅限此三種，惟因若干放射元素之壽命甚促，難以提出而保存之 (詳見後)。

6-2 鐳之製備，性質及用途 溴化鐳水液經電解，以汞為陰極，鐳即沉積其上，最後將汞蒸餾去，即得金屬之鐳。

鐳與鈣、鎂之性質極相似，置空氣中迅速失去其光澤，能分解水，但較溫和，其碳酸鹽與硫酸鹽為不溶性，其氫氧化物呈中等之鹼性。原子價為二，位於週期表之第二族中，其原子量為 226，可由其氯化物之分析求得之。

鐳之化合物(溴化物或氯化物)常用於癌(cancer)之治療，因其能阻止體素之生長，對於正常體素亦有相同之影響，故用時應極小心。氫為一氣體，亦有同樣之用途(見 6-1 節及本章習題 2)。鐳可用以製夜明錶之時刻字盤，取極少量之鐳(現時用新釷-1 (merothorium-1) 以代之)與晶狀硫化鋅混和即得，其比例約為 1-10:100,000。

鐳在地面上之含量不多，今日全世界共有鐳之量，約一磅有奇，1935 年時每克價值為美金五萬元，1945 年時每克值美金二萬五千元。

(1) Lind 及 Whittmore 兩氏之研究

6—3 鐳之放射線 由上所云放射元素使黑紙包裹照相底片感光之性質觀之，必為該種元素能放射某種射線所致，但肉眼不能見，而其特性與 X- 射線者不相同。自鐳發見之後，不久即知其放射線，實含有三種輻射。在強磁場影響之下，有一股輻射向陰極偏折，稱為 α - 射線；有一股輻射向陽極偏折，稱 β - 射線，其不偏折者，稱 γ - 射線（見圖 6—4）。

(一) α - 射線 (alpha-ray) 此種射線與陽極射線相似，為帶有陽電荷之氦原子 (He^{++}) 所成，其速率為每秒鐘二萬哩，事實上 α - 射線在空氣中僅經過八厘米即告停止，因其與空氣分子碰撞致喪失其初速度可見其穿透力不強，能為 0.1 毫米之鋁片所阻，普通金屬片亦能阻之。與氣體分子碰撞而生之熱量甚大，並可能將氣體原子之一部分行星電子撞出，此氣體遂成離子而具導電性。C. T. R. Wilson 氏將一小粒鐳置於充滿水蒸氣之空氣球中，驟行放冷，水蒸氣凝結成霧混於空氣離子之中，此時可用照相機攝取 α - 射線經過之途徑（稱為霧徑，fog tracks）（圖 6—2），或於暗室中，用閃爍鏡（圖 6—3）以觀察 α - 射線；當鐳發出之 α - 射線射擊硫化鋅時，放出微弱之光，可於擴大鏡窺見之，由上二實驗之觀察，吾人不但可見 α - 射線放射之情形，並可藉以證明原子之構造，並非憑抽象之猜測。又 α - 射線能使水分解，有變氧為臭氧諸能力。

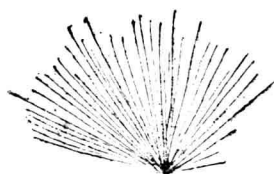


圖 6—2 α -射線之霧徑

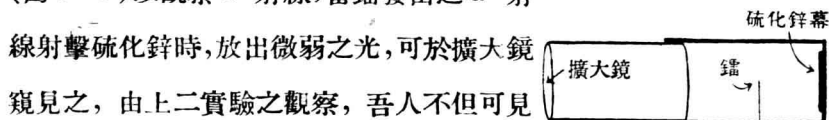


圖 6—3 閃爍鏡

(二) β - 射線 (beta-ray) 此種射線之性質，與陰極射線相同，惟速度較快，穿透力較強，約為後者之百倍，能為 4 毫米之鋁片所阻，而者

同為電子流。鐳所放之電子 (β -射線)，其速度為每秒鐘十八萬哩，其質量僅為 α -射線七千四百分之一。在磁場內與 α -射線偏折之方向相反，其游離氣體之力則不及 α -射線。

(三) γ -射線 (gamma-ray)

此種射線類似 X-射線，惟其穿透力較大。一尺厚之鐵始足阻止之，蓋其波長較 X-射線更短，頻率更大。不為磁場所影響，即於此種場合下， γ -射線不向任何方偏折。

一切放射元素之輻射，今日所測驗得者，不外此三種（即 α -、 β -、 γ -三射線），然並非每一種放射元素皆有此三種輻射，有僅放一種者，有二種者。如釷、錒、釷僅放射 α -射線，若干放射元素之中間產物放射 β -及 γ -射線，錒無放射性，再 β -及 γ -射線幾同時放射， α -及 γ -射線則否，可見 γ -射線為 β -射線之衍生物，一如 X-射線為陰極射線之衍生物然。 α -、 β -、 γ -射線之穿透力之比為 1 : 100 : 10,000。

6—4 放射能與壽命 一克之鐳每小時能放出 137 卡之熱量，此熱量為 α -及 β -射線與左右物質碰撞之結果，如此時刻不斷發放，可連續至十餘世紀之久。一克之鐳在一日中能放 0.107 立方毫米之氦氣⁽²⁾；又一克之鐳每秒中放出 3.4×10^{10} α -射線粒子⁽³⁾。

若干放射元素之壽命甚長，若干放射元素之壽命則極短，通常計算

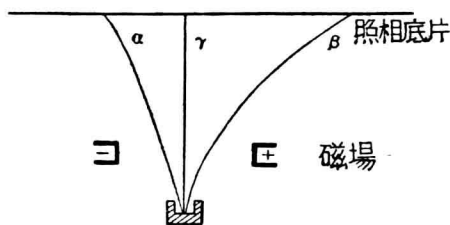


圖 6—4 在磁場影響下鐳之三種射線

(2) Rutherford 及 Boltwood 之研究，

(3) Rutherford 及 Geiger 之研究，

其壽命，係用半期壽命 (period of half life) 以表示之，所謂半期壽命者，即一放射元素失去其一半活潑性 (即放射性) 之時間。由放射元素之壽命，(如一克之鈾放出一立方釐米之氦氣，須歷九百萬年)，可以測定鈾分裂所得最後產物之鉛與鈾之比，由此吾人可信地球之年齡約為二至三萬億年。

一切放射物體之放射性強度 (intensity of radio-activity)，與其中某放射元素之含量成比例，不問為何種化合物也。故於購買鐳時，無論其為氯化物，溴化物，抑為硫酸鹽，皆按其含鐳之量計其價值。放射性強度，不受溫度之影響，無論置之高熱之電爐中，或液體空氣中，鐳所發出之能，恒是一定，且在每單位時間內始終如一。蓋放射元素所發出之能，較通常化學反應所發出者大百萬倍，此無怪平常溫度之改變，不足使生影響，如一克之氯全部分解，可放出 2.44×10^9 卡之熱，而一克水之生成僅發出 3800 卡，相差達百萬倍之多。

6-5 放射性元素之裂解 放射性元素原子之構造，較為複雜，其核能起自動裂解，放出各種射線，而成較簡單之元素原子；此種裂解，逐漸層次進行，不為可逆性。當一元素放出一 β -射線粒子 (即一電子) 後，其下一新元素原子之原子量不變，因電子之質量甚小也，其陽性原子價則增加一單位；設放出者為一 α -射線粒子 (即一氦離子)，則新元素之原子量，減小四單位，其陽性原子價減少二單位。

放射元素之裂解，可納為三系，一為鈾-錒系，二為鈾-鐳系，三為釷系，三者之最後產物為鉛，如下表 (Latimer 及 Hildebrand)：

表 6—5 放射元素之裂解情況

II. 鈾-鐳系		I. 鈾-錒系		III. 釷系	
Uranium I $\rightarrow \alpha$		Ac Uranium $\rightarrow \alpha$		Thorium $\rightarrow \alpha$	
92 鈾 I 238	U I 4.5×10^9 年	92 錒鈾 235	AcU	90 釷 232	Th 1.39×10^{10} 年
↓		↓		↓	
Uranium X ₁ $\rightarrow \beta$		Uranium Y $\rightarrow \beta$		Nesothorium I $\rightarrow \beta$	
90 鈾 X ₁ 234	U X ₁ 24.5日	90 鈾 Y 230?	U Y 25.5時	88 新釷 I 228	MsTh I 6.7年
↓		↓		↓	
Uranium Z $\rightarrow \beta$		Protoactinium $\rightarrow \alpha$		Mesothorium II $\rightarrow \beta$	
91 鈾 Z 234 (?)	U Z 67時	91 鐳 231	Pa 3×10^4 年	89 新釷 II 221	MsTh II 6.1時
↓		↓		↓	
Uranium X ₂ $\rightarrow \beta$		Actinium $\rightarrow \beta$		Radiothorium $\rightarrow \alpha$	
91 鈾 X ₂ 234	U X ₂ 1.14分	89 錒 227	Ac 18.4年	90 放射性釷 228	Rdth 1.9年
↓		↓		↓	
Uranium II $\rightarrow \alpha$		Radio-actinium $\rightarrow \alpha$		Thorium X $\rightarrow \alpha$	
92 鈾 II 234	U II 2×10^6 年	90 放射性錒 227	Rd Ac 18.9日	88 釷 X 224	Th X 3.6日
↓		↓		↓	
Ionium $\rightarrow \alpha$		Actinium X $\rightarrow \alpha$		Thoron $\rightarrow \alpha$	
90 鐳 230	Io 7.6×10^4 年	88 錒 X 223	Ac X 11.2日	86 ? 220	Tn 54.5秒
↓		↓		↓	
Radium $\rightarrow \alpha$		Actinon $\rightarrow \alpha$		Thorium A $\rightarrow \alpha$	
88 鐳 226	Ra 1590年	86 ? 219	An 3.9秒	84 釷 A 216	Th A 0.14秒
↓		↓		↓	
Radon $\rightarrow \alpha$		Actinium A $\rightarrow \alpha$		Thorium B $\rightarrow \beta$	
86 氡 222	Rn 3.8日	84 錒 A 215	Ac A 2×10^{-3} 秒	82 釷 B 212	Th B 10.6時
↓		↓		↓	
Radium A $\rightarrow \alpha$		Actinium B $\rightarrow \beta$		$\alpha \leftarrow$ Thorium C $\rightarrow \beta$	
84 鐳 A 218	Ra A 3.05分	82 錒 B 211	Ac B 36.1分	83 釷 C 212	Th C 60.8分
↓		↓		↙ ↘	
Radium B $\rightarrow \alpha$		$\alpha \leftarrow$ Actinium C $\rightarrow \beta$		Thorium C'' $\rightarrow \beta$	
82 鐳 B 214	Ra B 26.8分	83 錒 C 211	Ac C 2.16分?	81 釷 C'' 208	Th C'' 3.2
↓		↓		↓	
$\alpha \leftarrow$ Radium c $\rightarrow \beta$		Actinium C'' $\rightarrow \beta$		Actinium C' $\rightarrow \alpha$	
83 鐳 C 214	Ra C 19.5分?	81 錒 C'' 207	Ac C'' 4.76	84 錒 C' 211	Ac C' 10^{-3}
↙ ↘		↙ ↘		↙ ↘	
Radium C'' $\rightarrow \beta$	Radium C' $\rightarrow \alpha$	Actinium D		Thorium D	
81 鐳 C'' 210	84 鐳 C' 214	82 錒 D 207	Ac D	82 釷 D 208	Th D
Ra C'' 1.3分	Ra C' 10^{-4} 秒				
↓		↓		↓	
Radium D $\rightarrow \beta$	Radium E $\rightarrow \beta$	Polonium $\rightarrow \alpha$		Radium G	
82 鐳 D 210	83 鐳 E 210	84 鉈 210	Po 136日	82 鐳 G 206	Ra G
Ra D 25年	Ra E 4.85日				

說 明 元素英名 —— 放射線
 原子序 中名 原子量
 符號 半期壽命

I, II 兩系, 皆源於鈾之裂解; 然鈾礦中常有釷之存在, 故 III 系亦可視為由鈾裂解而來, 大約平均 3% 之鈾, 係依釷系之裂解。

6—6 放射性元素與週期表 一放射元素失去一氦離子成新元素, 此新元素在週期表上之位置, 應較原來元素之位置向原子量減少之方向橫退二格; 如鈾 I (238) 在第六族, 失去一氦離子, 成鈾 X₁ (234) 應處於第四族。若所失為一電子, 則新元素應向原子序增加之方向橫進一格; 如鈾 X₁ 失去一電子成鈾 X₂, 應在第五族, 此稱為位序定律 (displacement law, Fajans, 1913, Soddy, 1913)。因失去一 α- 射線粒子 (即一氦離子), 等於少去四單位之原子量及二單位之正電荷, 故其原子序減少二單位; 若失去一 β- 射線粒子 (即一電子), 則於質量上無改變, 原子核中僅失去一陰電荷, 等於得一正電荷, 故其原子序增加一單位。

圖 6—6 放射元素在週期表中之位置 (4)

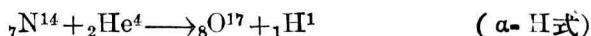
族別	3'	4'	5'	6'	7'	0	1	2	3	4	5	6
原子序	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92
鈾系										UX ₁	UZ	UI
										UX ₂		
		RaB	RaC	RaA	Rn	Ra				Io	UUI	
	RaC''											
		RaD	RaE	RaC								
鈾系										UY	AcU	
		RaG	Po						AC		Pa	
	AcB											
	AcC''			AcA	An	AcX				RdAC		
		AcD	AcC'									
鈾系								MsThI		Th		
								MsThII				
	ThB	ThA	Tn	ThX						RdTh		
	ThC''	ThC										
		ThD	ThC'									

(4) Latimer 及 Hildebrand

人工放射性

6—7 人工放射性 以上所云之放射現象，係自然發生，吾人無法促進之，亦無法以阻遏之，可謂超出吾人能力之外之化學反應，所謂原子核反應 (nuclear reaction) 是也。然自放射元素之發現，不及五十年，吾人已能用人工方法，使無放射性之元素呈放射性，即人工放射性 (artificial radioactivity)。歷來試驗，頗有效果。如是則元素之轉變，原子之構造，以及放射能之利用將成一極饒趣味，極有發展之新知識，於化學史上闢一新紀元，一新園地，Rutherford 氏名之為原子核化學 (nuclear chemistry)。

1919年 Rutherford 氏以高速 α -射線粒子 (由鐳 C 所發射者)，衝入氮氣，使撞擊氮原子核，發現有重 17 之氧原子及質子之產生，此確能證明為原子核反應之結果：



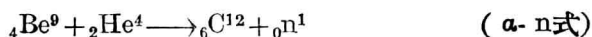
符號右上角數字，表示原子量，左下角數字表示原子序。括弧內 α - 為撞擊工具，H 為撞擊後產物之符號。自後從事此種研究者甚多，發展頗速，截至今日已有數百種之元素轉變反應試驗成功，而獲得多種新放射同位體矣。

6—8 元素之轉變 破裂原子核之撞擊法中，所用之 α -射線粒子，可視如彈丸，由大 X-射線管，或 Lawrence 氏之迴旋加速器 (cyclotron) (能生任何氣體之陽極射線)，以高速度發射出之，所用電壓常在百萬瓦伏特 (watt-volts) 以上。彈丸之種類有：

1. α -射線粒子(氦原子核)……為鐳針，新鈾等放射元素所發出。

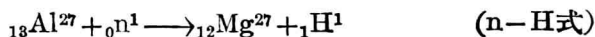
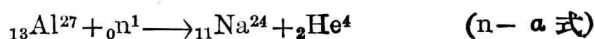
當撞擊一原子核時，此 α 射線粒子遂被比原子核所擒獲，然後放出一質子(如 α -H 式所示)，此種式樣之反應，又見於下列若干較輕之元素，如 $B^{10}, F^{19}, Ne^{23}, Mg^{24}, Mg^{25}, Mg^{26}, Al^{27}, Si^{28}, P^{31}, S^{32}$ 。

然有時以 α -射線粒子撞擊下列各元素： $Li^6, Li^7, Be^9, Be^{10}, N^{14}, F^{19}, Na^{23}, Mg^{24}, Al^{27}, P^{31}$ ，所發放出者為一中子(neutron)：



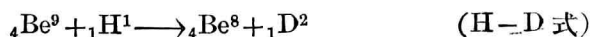
中子者，為具穿透性之質子，其質量與質子同；而其原子序為零，因其不具陽電荷也。為一質子與一電子之集合體，中子為 Chadwick 氏於 1932 年所發見。

2. 中子……中子為較佳之彈丸，可適用於大多數元素之人工放射，其主要之原子核反應，有下列兩式。因中子不具電荷，故易於穿入原子核而使之裂解。



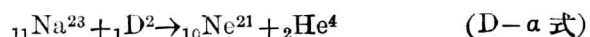
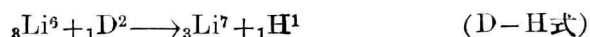
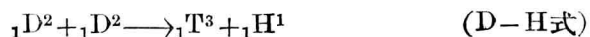
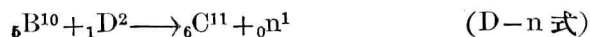
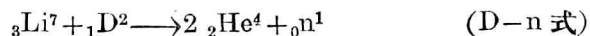
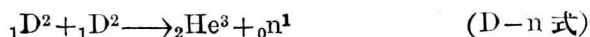
在 $n-\alpha$ 式中，鋁原子核擒獲一中子，發放一 α -粒子，至 $n-H$ 式，則發放一質子，起前式反應者，有 $Li^6, B^{10}, C^{12}, N^{14}, O^{16}, F^{19}, Ne^{20}, P^{31}, Cl^{35}, Sc^{45}, Mn^{55}, Co^{59}$ ，起後式反應者，有 $Mg^{24}, Si^{28}, P^{31}, S^{32}, Ca^{42}, Cr^{52}, Fe^{56}$ ，及若干較重之元素。

3. 質子……由真空管放電時產生之，因其所含電荷少，故穿透具陽性之原子核較 α -粒子為易，下列為其若干主要反應：



按 H- α 式起反應者，尚有 $\text{Li}^6, \text{N}^{14}, \text{F}^{19}, \text{Na}^{23}, \text{K}^{39}$ 等。

4. 重氫子……重氫子(deuteron) 爲重氫 (deuterium, D 或 H^2 ; 見 9-20 節) 之原子核，爲一質子及一中子所成。以之撞擊原子核較用質子爲更有效：



按 D-n 式起反應者，尚有 $\text{Be}^9, \text{C}^{12}, \text{N}^{14}, \text{Na}^{23}, \text{Al}^{27}$ 。按 D-H 式起反應者，尚有 $\text{Be}^9, \text{B}^{10}, \text{C}^{12}, \text{N}^{14}, \text{O}^{16}, \text{Na}^{23}, \text{Al}^{27}$ 等，T 爲三氫 (tritium, T 或 H^3 , 見 9-20 節)。按 D- α 式者，尚有 A^{27} 及 N^{14} 。

6-9 質量與能之轉變 按 Lawrence 氏(1933)謂『彈丸』與被撞擊物質量之和，必等於裂解後各物之質量之和，卽有損失，亦極微小。然據測定每一克之鋰，爲重氫子所撞擊，可損 0.018 克，此示物質轉變爲能矣。按每一克物質可變爲 9×10^{20} 爾格之能，如此，鋰經撞擊，每克中

可放出 $0.018 \times 9 \times 10^{20} = 1.62 \times 10^{19}$ 爾格之能，即約為 4×10^7 卡之熱能，此與自然放射之轉變所發出之能，於數量上為同級。

由於中子之發見，吾人極有理由認原子核為質子與中子之集合體。中子為質子與電子之集合體。如氧之原子核為八個質子與八個中子所成。按氧之原子量為 16，中子之質量為 1.00893，質子之質量為 1.00813。則氧原子核之質量，尚缺少 $(8 \times 0.00893) + (8 \times 0.00813) = 0.13648$ ，此數相當 $0.13648 \times 9 \times 10^{20} = 1.23 \times 10^{20}$ 爾格之能，或 $0.13648 \times 9.32 \times 10^8 = 127 \times 10^6$ 電子伏特 (electronic volts)，蓋用以繫合核中諸粒子者也。

中子之速率至大，然與氫原子相撞時，則可減低其速率，此低速之中子平均之能甚小，已由數百萬電子伏特減至 0.03 伏特，故甚易為各種原子核所擒獲，而成多一單位質量之同位體，例如低速之中子，為氫原子所擒獲，遂成重氫原子。

中子與鈾或鈾相撞擊，可生一種特殊之原子核反應，稱為核分裂 (nuclear fission)，即鈾或鈾之核，可被擊破成兩個幾等重之部分，此兩部分皆具強放射性，其原子量在 100—140 之間。核分裂放出之能，約為 200×10^6 電子伏特左右 (O. Hahn, F. Strassmann; O. Frish, L. Meitner)。

原子核中之電子，可不單獨存在因有中子之存在。如是核中質子之數與中子之數，必成一比數；故在某範圍內之比數時，核成穩定之狀。當其比數超出穩定範圍時，遂生原子核反應；設中子之數過多，有 β -射線粒子發放之現象；如質子之數過多， α -射線粒子之放射，即能發生。至

γ -射線之放發，則爲原子核因起放射而受激動，放出其多餘之能所致。

6-10 人工放射之應用 1933年 Curie 夫人之女及培 Joliot 氏以 α -粒子撞擊錒，其放射歷十五分鐘，而鋁僅歷四分鐘。Lawrence 氏曾以在 1,750,000 伏特下之重氫子撞擊食鹽，而生放射性之鈉，其半期壽命可達十五小時。此種暫時性之放射性元素，目前尙難利用，將來頗有用爲治療之可能。最近美國集合名科學家發明原子彈 (atomic bomb)，曾於日本之廣島及長崎各投一枚，其威力之大，竟可促日本立即屈膝。此原子彈中所利用者，卽原子核反應所生之能，亦卽原子核分裂之應用。法卽以錒與鈹混和，使產生之中子撞擊原子量 235 之鈾，將鈾之核分裂爲放射性之鋇與氬，此鋇與氬俱能放出中子，再與鈾起撞擊，復起核分裂，如此連續不已，成極長之鏈反應 (chain reaction, 見 6-10 節)，因作用迅速，其放發能量之大，不言可喻矣。至原子彈構造上之技術，則仍爲祕密。又放射元素，應用於生物化學及醫學上之研究，已有重大之貢獻。

6-11 同位體 由前所列三系放射性元素之裂解，最終可得與鉛性質相同之元素。通常鉛之原子量爲 207.2，由鈾所得者爲 206.1 (Richards 氏)，由釷所得者爲 208.4 (Soddy 氏)，如是 207.2 之鉛，可視爲 206.1 及 208.4 兩種鉛之混合物。206.1 與 208.4 之鉛，其原子序相同，原子量不同，在週期表中佔同位，稱爲同位體 (isotopes)。上例爲穩定之同位體，至經放射而得之同位體，尙具有放射性者，則可別爲放射性同位體。每種元素皆有數個同位體，而其放射性同位體之數尤多。

表 6—2 放射性同位體

(G. T. Seaborg 氏之表之一部)

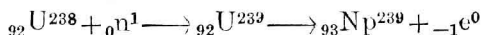
 β^- ……陰電子, β^+ ……陽電子

核	${}^2\text{He}^6$	${}^3\text{Li}^8$	${}^7\text{B}^{12}$	${}^6\text{C}^{11}$	${}^7\text{N}^{13}$	${}^8\text{O}^{15}$	${}^8\text{O}^{19}$	${}^9\text{F}^{17}$	${}^9\text{F}^{18}$
放射線	β^-	β^-, α	β^-	β^+	β^-	β^+	β^-	β^+	β^+
半期壽命	0.8秒	1.88秒	0.22秒	20.5分	8秒	126秒	31秒	70秒	112分
粒子之能($\times 10^6$ 電子伏特)	2.7	12(β^-)	12	1.15	6.0	1.7		2.1	0.7

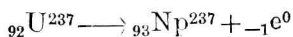
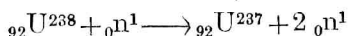
6—2 超鈾元素 上章週期表中列有鏷、鐳、鐳、鋇四元素(此四

譯名均未經審定),其原子序均較鈾為高,因稱之為超鈾元素(transuranium elements)。此四元素均非存於自然間,但皆能由鈾銳變(induced nuclear transmutation)(6)而得。四者之中,鐳最重要,以其為原子彈之重要原料之一。今知瀝青礦中含有 10^{14} 分之一之鐳

鏷(neptunium, Np),原子序 93,係於 1940 年 E. M. McMillan 與 P. H. Abelson 兩氏以中子撞擊鈾原子,此中子為鈾所擒獲,成鈾(239),其半期壽命僅 23 分鐘,發放 β 射線,成鏷元素



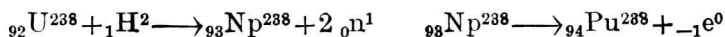
鏷之半期壽命為 2.3 日,亦能放出 β 射線。其化學性質與鈾相似,氧化狀態有 +6 及 +4 兩種。鏷之同位體, ${}_{93}\text{鏷}^{237}$,於 1942 年發現,其半期壽命為 7 日。



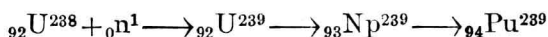
鐳(Plutonium, Pu) 原子序 94,其發現稍後於鏷。用重子撞擊鈾

(6) G. T. Seaborg and J. G. Hamilton, Science, 102, 556 (1945); Chem. and Eng. News, 2623, 2190 (1945)

原子，先得 ${}_{93}\text{N}^{238}$ ，此鏷之同位體，半期壽命僅二日，繼續發放 β -射線而成釷。



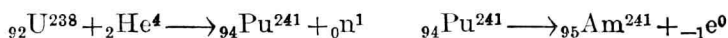
釷之半期壽命為 50 年，能發放 α 射線。其化學性質，與鈾及鏷相似。釷之同位體， ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ ，於 1941 年發現，其生成經過如下：



釷(239)之半期壽命為 24,000 年，能放出 α 射線，在其分裂時，並能放低速中子(slow neutron)，在原子彈之製造，極為重要，堪與鈾(235)相比，且較鈾(235)易於製備。

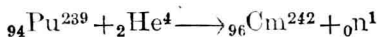
釷極易放射 α -射線，每一毫克在每分鐘內能放 140,000,000 個 α -射線粒子(或稱質點)。

鏷(ameridium, Am)，原子序 95，於 1944 年至 1945 年為 G. T. Seaborg, R. A. James 及 L. O. Morgan 三氏所發現。係以極高速之氦離子(約為 40—44 Mev 百萬電子伏特)撞擊鈾原子，先成釷(241)然後放出 β 質點成鏷：

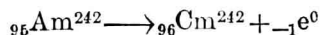


鏷能放射 α 質點，其半期壽命為 500 年。在水溶液中僅呈顯一種原子價(三價)。每毫克在每分鐘間可放 70,000,000,000 個 α 質點。

鋳(curium, Cm)，原子序 96，於 1944 為 Seaborg, R. A. James 與 A. Ghiorso 三氏所發現。其製備法有二：

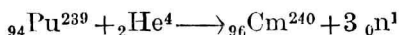


或



鋸能放射 α 質點，其半期壽命為五個月。其氧化狀態為 +3

鋸之同位體， Cm^{240} ，半期壽命僅一個月，亦放 α 質點，其生成之法如下：



問 題

1. 當醫院或實驗室發現微細儲鐳之小管遺失於垃圾堆中，可用何器以偵察而尋獲之？

2. 氫亦有治療癌之功效。法以空氣通入鐳鹽之溶液（低溫）而收集其發出之氣體於小玻璃管中，封口儲之。今有某醫院備有一鐳鹽 0.250 克之溶液，為供氫之來源。此氣體於每週在減壓下抽出一次，按氫之分裂常數 $= \lambda_{\text{Rn}} = 2.097 \times 10^{-6}$ / 秒，（甲）每週可得氫若干克？（乙）每週可得氫之容積若干（標準情況下）？（丙）此鐳鹽溶液按此情形可用多久？

3. 今知一克之鐳，每日發出 0.107 毫升之氫（標準情況下），又知一克之鐳每秒中發出 3.4×10^{10} α - 粒子，求 Avogadro 氏常數。試解釋其意義。

4. 何謂同位體，與同質異相體 (allotrope) 之區別如何？

5. 所謂穩定同位體，與放射性同位體有何區別？

6. 何謂同量異性體 (isobars)？試言其與同位體之區別。

參 考 文 獻

Latimer, W. H. and Hildebrand, J. H. : Reference Book of Inorganic Chemistry, Chap. XXII 1941

Morgan, G. T. and Burstall, F. H. : Inorganic Chemistry, A Survey of Modern Development, Chap. XII, 1936

Burstall, F. H. : Romance of Atom

Getman, F. H. and Danie's F. : Outlines of Theoretical Chemistry, Chap. XXII, 1931

Hildebrand, J. H. : Principles of Chemistry, Chap. XVI, 1935

Ephraim, F. : Inorganic Chemistry, (By Thorne, P. C. L.), Chap. 30, 1934

Smyth, H. D. : Atomic Energy for military use, 1946

Glenn T. Seabory : Science, vol. 104, No. 2704, 1946

Dork, J. M. : Radioactivity and Nuclear Physics, 1947, Chap. 1

第七章 物 態

7—1 自然間之物質於常溫常壓下，有三種形態，一為氣態(gaseous state)，二為液態(liquid state)，三為固態(solid state)。此三物態隨溫度壓力之變化，而互相轉變，如水於常溫常壓時為液體，至冬結冰，開春解凍，炎暑蒸騰，此水之三態，受季候之變化而轉變者也。

7—2 氣體之特性 氣體無一定之形狀與容積，依容器之形狀而均勻分佈其中，以其能膨脹，故能迅速擴散而達均勻之分佈，溫度愈高，膨脹力更大，於是其密度愈小；若外週壓力加大時，則被壓縮成較小之容積，此時密度較大。

7—3 擴散定律 氣體之擴散，勻而且速，氣之輕者，擴散更快，若將兩種氣體放置一處，於短期間內，兩者即能混合均勻。如取氫氣一筒，倒置氧氣筒上(圖 7—1)，頃刻間，氫氧兩氣遂平均分佈於上下兩筒，並不因氫氣較輕，僅向上擴散，氧氣較重，僅向下擴散也。惟氫氣重量較小，擴散較速。故按精密試驗之結果，一氣體擴散之速度，與其密度之平方根成反比。此即所謂 Thomas Graham 氏之擴散定律(Law of diffusion, 1829)是也。在百度計零度，及氫氧混合氣體之一氣壓時，每升氫氣重 0.08987 克，氧氣重 1.429 克。兩相比較氫氣之擴散速度⁽¹⁾較氧氣者大四倍。

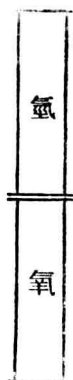


圖 7—1 氣體之擴散

(1) 每種氣體分子運動之速度，並非完全相同，蓋因互撞及碰壁而減低，茲所稱擴散速度係指其平均速度而言。

$$\text{即 } \frac{\text{氫氣擴散速度}}{\text{氧氣擴散速度}} = \frac{\sqrt{\text{氧氣密度}}}{\sqrt{\text{氫氣密度}}} = \frac{\sqrt{1.429}}{\sqrt{0.08987}} = \frac{\sqrt{16}}{\sqrt{1}} = \frac{4}{1}$$

7—4 分子動力說 由上擴散之現象觀之，夫氣體既能自由膨脹，設無阻攔，其前進將無止境，此等特質必與構成氣體之分子之性質有關，於是有氣體動力說 (Kinetic theory of gases) 之創立，推而廣之，遂成分子動力說 (Kinetic theory of molecules)。此學說之大意，可分述如下：(一) 一切物質皆由其最小之單位 (即分子) 所組成。氣體分子間之距離寬大，液體分子間之距離較短，固體分子間之距離則更短。(二) 一切分子皆具十足之彈性，有運動能；氣體分子間之距離較大，互相吸引之力小，故能作迅速不停之直線運動，如遇障礙，則變易其方向，而前進如初，其能未嘗消失也 (能量不減)。液體分子間吸力大，其分子運動即較緩；固體分子間吸力更大，故其運動更慢。(三) 分子運動之速度，可因溫度增高而加速，故於高溫時液體與固體俱有氣化之趨勢，由此可知氣體分子之迅速運動，在容器之壁上不停碰撞，使壁上感受壓力。若於一容器內將氣體分子之距離減小一半，則碰撞之機會必增加一倍，即壓力加大一倍之意；故增加溫度可增加分子之運動速度，亦可增大其壓力也。

7—5 溫度與壓力 溫度為表示熱量大小之標記，通常謂溫度高者，即示熱量大之意，溫度低者熱量小。測量溫度之器具，稱為溫度計。有百度計及華氏溫度計等，氣體之標準溫度為 0°C 。

氣壓為大氣壓力之簡稱，常因地勢氣象種種之關係而變動，在科學上之測量，必須制定壓力之標準以為準繩。所謂標準壓力者，乃在海平面上，平均之大氣壓力之謂。一氣壓相當每平方吋之面積感受 14.7 磅

大氣之重；有時一氣壓稱爲 76 釐米高之汞之壓力，此即在測量氣壓之氣壓表 (barometer) 上，能保持汞柱至 76 釐米之高，所表示之壓力也。氣體在 0°C 及 1 氣壓時，稱爲標準情況。

7-6 氣體之容積與溫度壓力之關係 (一)於一定容積，與一定溫度下，氣體分子數與壓力之關係，可示之如下：將一裝有某氣體之容器，置於常溫器中(圖 7-2)，氣體分子因運動能而生壓力。茲若加入一倍同種氣體分子於此容器中，則分子間之距離因分子數之增加一倍而減短一半，以溫度不變，分子之平均運動速度並不改變，然分子自相碰撞之機會因而增加一倍，即壓力較前大一倍矣。故在溫度與容積不變時，氣體

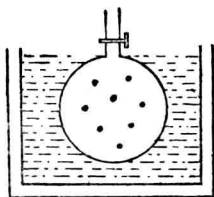


圖 7-2 氣體分子數與壓力之關係

之壓力與其分子之數目成正比。設令 P 爲壓力， M 爲氣體之量或其分子數， T 爲溫度， V 爲氣體之容積，亦即容器之容積，則上述之關係，可以示之如下： $P \propto M$ 或 $P = k_1 M \dots\dots (1)$ ， k_1 爲比例常數 T, V 不變。

通常出售之氣體，皆係壓於厚鐵筒內，上端出口甚小，並裝有一壓力計 (pressure gauge) 以示筒內氣體之壓力，由壓力計可讀出筒內氣體之存量，如壓力由每平方吋 70 磅減至 35 磅時，即示此筒內於放用後，所餘氣體量，爲原來之半數。

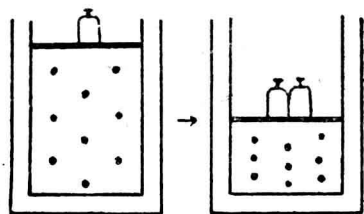


圖 7-3 (a) 氣體容積與壓力之關係

(二) 氣體容積與壓力之關係。

圖 7-3 (a) 示一容器含有若干量之

某氣體，置於常溫器中，其壓力相當一砝碼之重，設將活塞向下推移，使

氣體之容積減少一半，則壓力即須增加一倍（相當兩砝碼之重）因容積減小一半，分子間之距離亦減縮一半，壓力自必加大一倍，故當溫度與氣體之量不變時，氣體之壓力與其容積成反比，此即所謂 Boyles 氏定律(1162)是也。若以公式表示，即： $P \propto \frac{1}{V}$ 或 $P = k_2 \frac{1}{V}$ 或 $PV = k_2$ (2) k_2 為常數， T, M 不變。

(三) 氣體之容積與溫度之關係，圖 7-4 (a) 示一容器中含有若干氣體分子，增加溫度後，其分子之運動速度增大，容壁上所受之壓力亦大，活塞即向上推動，至內外之壓力相等為止，此時氣體之容積即增大。故於氣體之量與壓力不變時，其容積與溫度成正比，是即所謂 Gay-Lussac, Charles 等氏定律(1787)。公式表示：

$$V \propto T, \text{ 或 } V = k_3 T \quad P, M \text{ 皆不變} \quad (3)$$

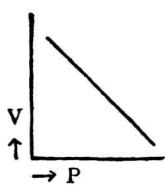


圖 7-3 (b)

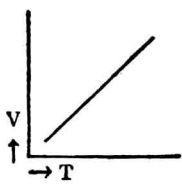


圖 7-4 (b)

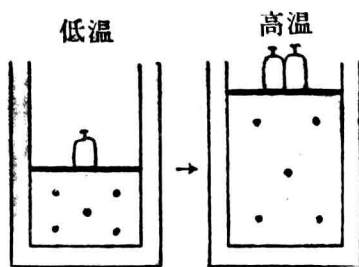


圖 7-4 (a) 氣體容積與溫度之關係

今若以坐標繪線以表示此等變數之公式，則其關係之表現，更為明晰。如圖 7-3 (b), 7-4 (b)，線上每一點之數值皆與公式符合。於上述例中，溫度增加後，吾人若設法不使活塞移動（即增加外壓力），使保持其原有

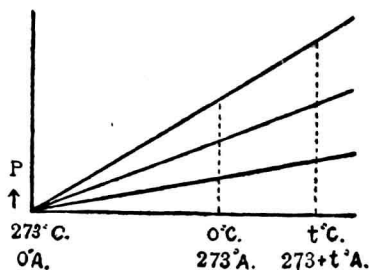


圖 7-5 氣體之壓力與溫度之關係

之容積，則容器內之氣體之壓力必大為增大，兩者之關係，可以圖 7-5 示之。

$$P \propto T \text{ 或 } P = k_4 T \quad V, M \text{ 皆不變} \quad (4)$$

7-7 絕對零度 以精密之試驗方法，可以測出每增高百度計之溫度 1 度，氣體之壓力即增大 $\frac{1}{273}$ 倍；例如一氣體由 0°C . 升至 1°C ., 其壓力遂較原來者大 $\frac{1}{273}$ 即 $1 + \frac{1}{273}$ ；由 0°C 至 273°C . 壓力遂較原有者大一倍，若溫度由 0°C . 降至 -273°C . 則氣體之壓力即等於零。同理每增高溫度 1 度，氣體之容積，即較其原有者大 $\frac{1}{273}$ (根據 Gay-Lussac,

Charles 等氏定律)，故在 -273°C . 時，氣體之容積亦應等於零。此種情形，尙未能為目下已有工具所能測量，惟為理想之情況而已，故 -273°C . 亦為理想之溫度，稱為絕對零度 (absolute zero; Kelvin 氏所創)，通常以 0°A 表示之。在百度計 10 度 (10°C)，即等於絕對溫度 $273 + 10 = 283^\circ\text{A}$ 。今以 T 代表絕對溫度， t 代表百度計溫度，兩者之關係為：

$T = 273 + t$ 。圖 7-6 示華氏溫度，百度計及絕對溫度之比較。

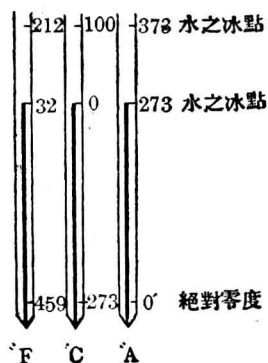


圖 7-6 三種溫度計之比較

今有某氣體在 10 氣壓時，其溫度由 40°C 降至 18°C ，則其壓力應減至：

$$\frac{273 + 18}{273 + 40} \times 10 = \frac{291}{313} \times 10 = 9.3 \text{ 氣壓}$$

又某氣體 250 毫升，在 27°C . 時壓縮至 200 毫升，其溫度應降至：

$$200/250 \times (273 + 27) = 240^\circ\text{A} \text{ 或 } -33^\circ\text{C}.$$

7-8 氣體常數 以上(2),(3),(4)三公式所表示之關係,可以合併得(5)式,如是則氣體容積,溫度,壓力三者互相之關係,即由此式表示出之:

$$P \propto \frac{T}{V} \text{ 或 } P \times V \propto T \text{ 或 } PV = RT \quad R \text{ 爲常數} \quad (5)$$

1 克分子量之氣體,當 1 氣壓及 0°C . (273°A .)時,所占容積爲 22.4 升,代入(5)式,求 R 之值: $1 \times 22.4 = R \times 273 \quad R = 0.052$ (氣體常數 gas constant)。若氣體不爲 1 克分子量時,(5)式可作爲 $PV = nRT$ (6)

$$n = \text{克分子量之個數} = \frac{\text{氣體之重}}{\text{該氣體之分子量}}$$

7-9 分壓定律 當二種或二種以上之氣體相混而不相作用時,各氣體之壓力,僅與各自之分子數量有關,而與其他之氣體之數量無涉;如空氣中氮氣占 78%,氧氣占 20%,氫氣占 1%,水汽占 1%,二氧化碳占 0.03%,則氮氣之壓力爲總壓力(大氣壓力)之 78%,氧氣之壓力爲大氣壓力之 20%,餘類推。故在一混合氣體中,每種氣體之壓力(稱爲分壓力, Partial pressure),係與其在全部氣體中所占之容積成正比,此即所謂分壓定律 (law of partial pressure, Dalton, 1807)是也。下表示空氣中各氣體之分壓力數:

表 7-1 空氣中各氣體之分壓力

(大氣壓力 = 74 釐米,在海平面上 817 呎)

	成 份	分壓力
氮	78 %	57.72 厘米
氧	20 %	14.80 厘米
氫	1 %	0.74 厘米
水汽	1 %	0.74 厘米
二氧化碳	0.03 %	0.02 厘米
		74.02 厘米 總壓力)

一般氣體，類皆不溶於水，製備時常用水上捕集法以得之。如此所得之氣體，其中必飽含水汽，水汽之多寡則與當時室溫有關，在某一溫度之下，氣體或空氣中所含水汽之量常為一定（見 7—13 (1) 節）。吾人若欲測捕集瓶內之氣體壓力，可將瓶內外之水平面調節至一般高度（圖 7—7），意即使內外之壓力相等，大氣壓力可由氣壓表上讀出之，水汽壓力既是一定，則某氣體之壓力可由下式計算得之。

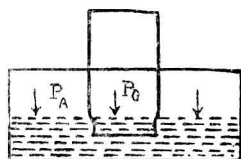


圖 7-7 水上氣體捕集後使內外壓力相等之位置

在百度計 15 時，大氣壓力 (P_A) = 75.98 厘米，即等於瓶內氣體壓力（某氣體壓力 (P_G) 與水汽壓力 (P_W) 之和）。其時 $P_W = 1.27$ 厘米

$$\therefore P_A = P_G + P_W \quad 75.98 = P_G + 1.27$$

$$\therefore P_G = 75.98 - 1.27 = 74.71 \text{ 厘米}$$

上式即係根據分壓定律而來，在混合氣體中各氣體之壓力，所以不受其他氣體之影響者，因每種氣體之運動能，不因有其他氣體存在而改變，故其壓力不生變化。運動能僅隨溫度而變，在同溫度之下，各種氣體之運動能應相同，不因其分子之大小而異⁽²⁾ 能影響各氣體壓力之唯一因素，厥為各氣體之分子數目之多寡；若每單位容積中，所有分子之數相等，則氣體之壓力盡相等（符合 Avogadro 氏定律）。

7—10 氣體定律之修正 以上所論氣體諸定律，僅適用於『理想氣體』(ideal gases)，或稱『完備氣體』(perfect gases) 所生之變化。所謂

(2) 氣體分子能可按 $K. E. = \frac{1}{2}mv^2$ 式求之（見第二章）。質量大者速度小，質量小者速度大，故其動能恆不變。

理想氣體者，指分子間無吸引力，及分子本身不占有體積之氣體而言，通常『真正氣體』(real gases)，其分子間皆有吸引力，此吸引力因外壓力增大而加強；在低溫時，若加強壓，真正氣體較理想氣體，易被壓縮，其分子所占之容積亦因壓力增加而顯著，換言之，即氣體容積愈小時，分子所占之容積愈顯著，尤以在高溫時，對壓力之抵抗強，真正氣體較理想氣體難以壓縮。在此二種偏差情形之下，吾人用簡單公式， $PV = nRT$ ，以作計算，決難正確，故必經修正，始能切合真實情況。至於如何修正，學者可參閱理論化學教本中氣體定律之 van der Waal 氏方程式，稀薄之氣體在低壓或高溫時，其情形較接近理想氣體，其計算時，毋須修正焉。

7-11 液體之特性 液體有一定之容積，但無一定之形狀，其形狀隨容器之形狀而變，有流動性(fluidity)。液體分子間之距離較氣體者為短，即因液體分子間之吸引力較大。如此液體之密度，較氣體者為大，故設非在極大壓力之下，其容積難以稍被減縮。

液體之分子，往來振動，一如橡皮球之忽扁忽圓，繼續運動不息，當一液體分子碰撞隣近分子時，即失去其能而停止，然當為他分子所碰撞時，復得其所失之能而運動，如此繼續不息，遂能永久運動也。

濃厚之液體，流動甚緩，設以之通過一管，其貼近管壁部分，流動最緩，中間部分則最速。蓋近壁之液體分子，與管壁碰撞，失去其一部之能，而漸遲緩，此等分子與其隣近分子碰撞，亦使隣近之分子喪失其一部分之能，故沿壁之液體流動甚慢；所失之能遂傳至中間部分之分子，而使其各方向之運動皆增加，故有發生熱之表現，吾人欲定一液體流動之遲

速，即液體之黏度(viscosity)，係按上述法測其流過特製細管某一距離所需之時間。

液體表面之分子，受其下分子之吸引甚大，故一滴之水，所以有成一小球狀之趨勢(即達最小面積之趨勢)，此液體之表面張力(surface tension)所致也。當一液體置於一器皿中，此器皿之分子與液體分子之吸引力較液體分子間之吸引力為大時，液體可呈沿器壁上升之象，如水在玻璃毛細管中所呈之現象；反是則液面呈低抑之狀，如汞在玻璃管之所表現者(圖 7-8)。

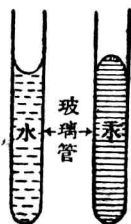


圖 7-8 表面張力

溫度增高，可使液體分子運動增加，吸引力減低其黏度與表面張力皆低減。

7-12 固體之特性 固體不但有一定之容積與形狀，且有一定之晶體構造(crystalline structure)。晶體之種類，大別可分六類(根據 Weiss 氏分類 1809)。即等軸晶系(regular system)，正方晶系(tetragonal system)，六角晶系(hexagonal system)，斜方晶系(rhombic system)，單斜晶系(monoclinic system)及三斜晶系(triclinic system)

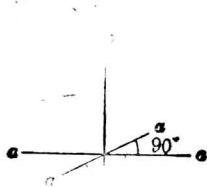


圖 7-9 等軸晶系

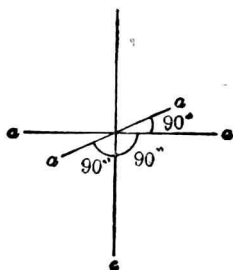


圖 7-10 正方晶系

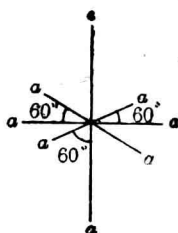


圖 7-11 六角晶系

(見圖 7—9 至圖 7—14。每種固體在某情形之下，常呈顯一定之晶狀，

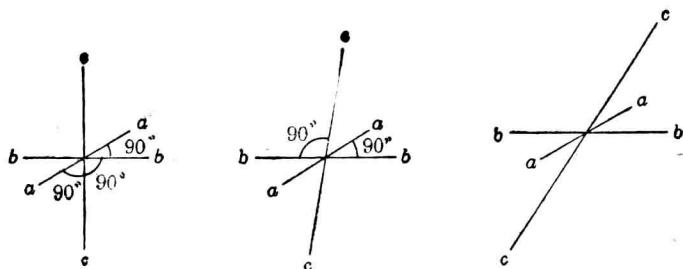


圖 7—12 斜方晶系

圖 7—13 單斜晶系

圖 7—14 三斜晶系

而每種晶體，則為固定之構造，自外觀之，晶體之形狀，皆為對稱，其各方向之平面，互成一定之角度；以其內部言之，構成一晶體之各原子之排列及相隔之距離，亦有一定，近年用 X-射線之法 (Laue, W. H. Bragg 及 W. L. Bragg 等氏之法)，可測定晶體中各原子間之距離與其排列之狀況。如氯化鈉為鈉原子與氯原子交錯排列

而成，兩原子間之距離為一吋之一萬萬分之一。圖 7—15 示氯化鈉晶體構造之單位，每一鈉原子之上



下四週皆為氯原子，每一氯原子之上下四週皆為鈉原子，按此延伸，即成大氯化鈉晶體，故在晶體構造中，分子之獨立性似已失去，而以原子為其構造之單位矣。

圖 7—15 氯化鈉晶體

固體亦有晶質與非晶質之別，非晶質者，亦稱無定形體(amorphous form)，如玻璃有固體之硬度與強度，惟其原子與分子之排列，無一定之次序。嚴格言之，此等物體之狀態，應為液體，惟因其在常溫下黏度甚大，致失其流動性，成為固態，可稱為過冷液體(supercooled liquid)。

若干固體於不同之環境下，呈顯不同之晶狀，如碳酸鈣有兩種晶

狀，一爲六角晶狀(方解石, calcite)，一爲斜方晶狀(aragonite)，此稱爲同質二形晶體 (dimorphous crystals)。亦有不同之物質，具相同之晶體者，此稱爲異質同形晶體 (isomorphous crystals)，如硫酸鋅，硫酸鎂，含七分子水之硫酸鎳等。

晶體之斷裂，係沿其各方向之面而裂開，如食鹽斷裂皆成正方形，雲母(mica)分裂爲薄片狀，石棉 (asbestos) 爲絲狀。玻璃非晶體，故可任意各方割裂；晶體有一定之熔點，而玻璃則否。

7—13 物態之轉變與熱量之關係 (1)蒸發與凝結 液體在空氣中，能漸漸消失，此種現象，稱爲蒸發 (evaporation)。溫度增高，蒸發愈速，因液體分子間之吸力，在高溫時即減弱；加高溫度，能增加分子之運動速度，原來相接近之分子，此時皆有遠離之趨勢。位於液面之分子，因四週之吸力不平均，故有爲其下面分子拉入內部之勢 (圖 7—16 中 a 之狀)；今設有一部分子，其能偶然加大，遂能衝

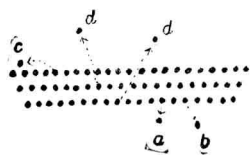


圖 7—16 蒸發

出液面，而至空氣之中，成氣狀，稱爲蒸氣(vapor)(如 d 之狀)；出液面後，其運動速度，若仍甚大，即一去不返，否則即有返回至液體中之趨勢，此回返之現象，稱爲凝結(condensation)(如 c 之狀)。在蒸發時；液面上如有障礙，蒸氣即聚集於液面與障礙物間之空氣中，漸漸到達飽和之狀態，超過飽和狀態即有一部分蒸氣，凝結爲液體。當蒸發之速度與凝結之速度相等時，液面上空氣中飽和之蒸氣對液面發生壓力，是即爲此液之蒸氣壓力 (vapor pressure)。此外液面上尚受有大氣之壓力 (見 7—9 節)。

蒸氣壓力隨溫度而變，於每一溫度下，蒸氣壓力恆是一定，溫度不同，液面上蒸氣之飽和狀態遂不同；溫度繼續增高，液體分子運動增速，蒸氣壓力漸大，至與大氣壓力相等時，遂衝出液面，呈沸騰(boiling)現象，此時液體之溫度，稱為沸點(boiling point)，液體之溫度，到達沸點後，不再上升，至將所有液體完全蒸乾為止。如水在氣壓 760 毫米時，沸點為 100°C ，所加之熱，係先使液體分子吸力減小，再使分子衝克表面張力之壓制而飛出；若大氣壓力有變動，其沸點亦隨之變動。大氣壓力小於 760 毫米時，其蒸氣壓力可不必達至 760 毫米，水即能沸騰，是以所加之熱量，亦不必如在氣壓 760 毫米者之多，滇黔地勢較高，氣壓較低，水之沸點，恆不及 100°C ，若於液面加大壓力，則蒸氣回至液中之機會多，應加更多之熱始能使之沸騰。增壓汽鍋 (autoclave) 之發生高溫水蒸汽(超過 100°C)，可用以殺滅細菌；及工業上之水解，如由澱粉製葡萄糖，由麩筋之製調味粉，皆以增壓鍋，使易於爛熟而分解，因蒸氣不能逸出鍋外，其壓力增大，於是溫度乃上升。乙醇(ethyl alcohol)在 78.5°C 時，其蒸氣壓力即能達到 760 毫米， 78.5°C 為乙醇之 點；乙醚(ethyl ether)之沸點為 34.5°C ，故在常溫下蒸發甚速，必藏之冷暗處。

多數有機化合物於高溫時即起分解，必須在低溫中精製之，如為液體，通常以真空蒸餾器 (vacuum distillation apparatus) 蒸餾得之即利用減低壓力之法，使液體未達到其於常壓下之沸點，即起沸騰。

增速蒸發之法有四(一)加熱，(二)增大暴露面積，(三)減低壓力，(四)增加蒸氣之逸散機會(如在通風情形之下)。

7—14 蒸發熱與凝結熱 液體蒸發，必先吸收熱量使分子間吸力減小，然後再成蒸氣而逸出。一定量之液體中，含有一定數之分子及分子集團 (aggregates of molecules)，故需要一定量之熱。1 克之水在其沸點，變為蒸氣，需要 538.7 卡之熱能，此稱為水之蒸發熱 (heat of evaporation of water)。

蒸氣凝結成爲液體，必須放熱，稱爲凝結熱 (heat of condensation)，水蒸發時吸熱之量，與其凝結放熱之量相等。通常測定蒸發熱之法，即用某分量之蒸氣於一定溫度壓力之下，測其凝結時放出之熱量。

7—15 液化 水蒸氣遇冷即凝結爲水，一般氣體亦可使爲液體，但較不易耳。所謂液化 (liquefaction) 是也。其所應用之原理有二，一爲減縮氣體分子之空間 (即增加壓力)，二爲減低氣體分子之運動速度 (即降低溫度)。1823 年 Faraday 氏曾按此理液化二氧化碳，氯化氫，一氧化二氮等氣體，其法甚簡，於一固封之玻璃管之一端，儲以能發生氣體之固體，其另一端浸入冰水中，固體加熱放出氣體，因其自身之壓力與溫度降低之故，即能液化凝聚於浸於冰水之中一端。

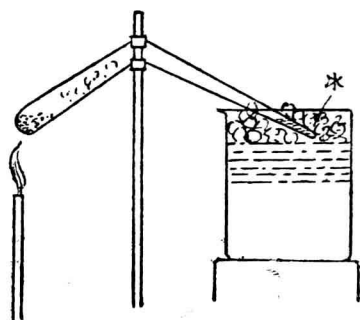


圖 7—17 Faraday 氏之液化法

當液化進行時，必有熱量放出，一克某氣體液化時，放出熱量 (凝結熱) 適等於此該液體沸騰時吸收之蒸發熱，惟變化之方向相反而已。增加液面之壓力，可使液體之沸點升高，吾人已言之矣，茲欲在常溫下液化普通氣體，必先將氣體冷卻至其沸點，

始能液化，欲達此目的，除用冷却之法，尚可以增加壓力將其沸點提高，如此氣體更易液化矣。若溫度降低不及某一程度，此時氣體之運動速度仍大，而分子間之吸力仍小，任何高壓亦不能使之液化；故溫度必須降至某一度後，增加壓力，氣體始能液化，此溫度稱為臨界溫度 (critical temperature)，超過臨界溫度，任何高壓亦不能使氣體液化，如 Andereus 氏之二氧化碳之液化實驗(1869)：

溫度	壓力	結果
30°C. (臨界溫度)	71 氣壓	能被液化
31.25°C.	大於 71 氣壓	不能液化

於其臨界溫度時，某氣體之蒸氣壓力，稱為臨界壓力(critical pressure)。

近世於氣體液化之方法，貢獻殊多。1895年 Linde 氏發明一具液化空氣之器，係利用下述之原理，法將乾燥並已去塵及二氧化碳之空氣，以二百氣壓壓入一圈細管內，此時放出之熱量（因氣體分子間之吸引力，經加壓而增大，運動速度遂減低，故放熱），被四週流動之水吸去。然後將此氣通入較粗大之管圈內，使壓力驟減至一氣壓，於是氣體又復膨脹，必須收回前被壓縮時所失去之熱量，因粗管圍於細管之外，故能吸取內管散出之熱，如此循環若干次後，管內之溫度愈降愈低，一部

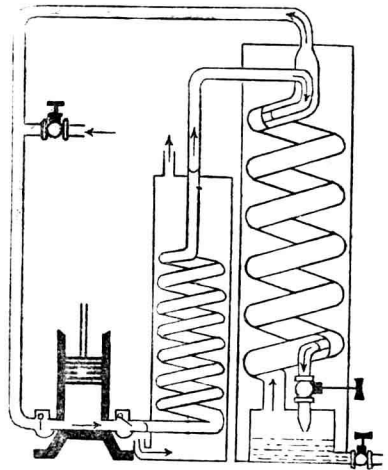


圖 7-18 空氣液化器

分空氣便成液體，滴入受器中(圖 7—18)，人造冰，固體二氧化碳，以及冷空氣設備等 俱按此原理製造之。

7—16 熔解與凝固 固體於大氣壓力下加熱，至某一溫度，失去其原來形狀，變為流動之液體，此種現象，稱為熔解(melting or fusion)，此時之溫度，稱為熔點(melting point)。熔解必須吸熱，因固體中之各原子皆有一定之位置，其振動之範圍甚小，熱能可增加固體內原子之運動，當其運動超過原子間之吸引力時，即有熔解之現象。

熔解進行之時，某一二原子間因受若干熱量而遠離成液狀後，其振動速度不因繼續吸收熱量而增加，因此熱量立即傳至其他未遠離之原子，至達全部使成為液體時，溫度始能增高，故當熔解正在進行時，固體與已熔解之液體尚保持接觸(即固體與液體間成立一平衡時)，外加之熱不能升高此時節之溫度，是以一切純粹固體之熔點恆為一定，吾人常利用熔解點之敏確，以判別該固體之晶體是否純潔，1 克某固體熔解時所需要之熱量有定(稱為熔解熱，heat of fusion)，每 1 克之冰需 80 卡之熱能，使之變為 1 克 0°C . 之水，冰之熔解所需要之熱量既若是之多，故在大湖沼附近因解凍時，須吸收大量之熱，此恆使附近之樹木發葉較為遲晚，反可免其幼葉於早春時為霜所凍。

表 7—2 數種普通純質之熔解熱

純質	冰	鋁	硝酸鈉	銅	鋅	硫
熔解熱(卡)	80.0	76.8	64.87	42.0	28.13	9.37

液體凝為固體，必須放熱，直至液體之原子運動速度逐漸減低，各原子間之吸力轉強，而又成為一定排列之固體，此時之溫度，稱為冰點

(freezing point)或凝固點 (solidifying point), 液體到此點後, 其溫度非俟所有液體皆凝固, 不再降低。

熔點與冰點既同為一溫度, 則在此兩點之蒸氣壓力應相等。(圖7—19)可表示水之蒸氣壓力與溫度之關係, 在 F 處相當 0°C . 時, 成立一平衡, 兩者之蒸氣壓力, 皆為 45 毫米, 冰與水溫度增高, 蒸氣壓力加大, 冰漸熔解成水, 蒸氣壓力即延此線而達 B 處, 此時水與蒸氣成立一平衡, 兩者之蒸氣壓力, 皆為 760 毫米, B 相當於沸點。

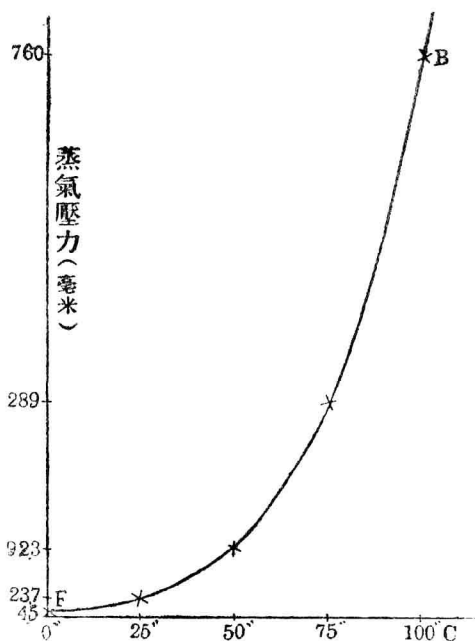


圖 7—19 水之蒸氣壓力與溫度之關係

熔點與冰點大致上不受外壓力之影響。設固體熔解後, 其容積能增加, 則加大外壓, 可使熔解遲緩, 如此熔點勢必升高。設熔解後容積減小, 則增加壓力, 可使熔解迅

速, 如此熔點自能減低。惟事實上增加一氣壓之壓力, 僅能使冰之熔點增高至 0.0074°C ., 若欲冰於 -2°C ., 或 -3°C . 時熔解, 則所加之壓力, 必異常之大, 通常氣壓之變化, 尚不足使冰之熔解起甚大之變動, 是以吾人於熔點與冰點所受壓力之影響, 大可忽視之也。

7—17 昇華 一般固體變為氣體, 必經熔解之階段, 然後氣化。

惟有若干固體之蒸氣壓力甚大，可以不經熔解，直接變為蒸氣，此種現象，稱為昇華(sublimation)，如樟腦，防蛀丸(萘，naphthalene)，置衣箱內，日久不見，即示漸漸昇華；此類固體提淨之法，甚為簡單，如碘之精製，經兩次之昇華，便甚純淨矣。

問 題

1. 設使空氣經過一小孔，此擴散後之空氣，其成分是否仍與原來相同？

2. 試以動能之計算式， $K.E. = mv^2/2$ (見第二章) 為根據；在同溫度下，求兩氣體擴散速度之比，等於其密度平方之反比。

3. 氣體之擴散速度，通常以測定某一定量(容積)之氣體通過一小孔所需之時間表示之。時間與速度成反比，與分子量成正比。今有某量之氮氣經過一小孔需時 10.27 分，則同容積之二氧化碳經過此孔，需時若干？

4. 設 P, V, T 為代表一氣體在某種情況下之壓力，容積，溫度； P', V', T' 代表此氣在另一情形下之壓力，容積，溫度，則其關係為 $PV/T = P'V'/T'$ 。今有空氣一升，其溫度為 $15^\circ.C$ ，壓力為 755 毫米。加熱容積增至 1200 毫升，壓力為 740 毫米，求其溫度？

5. 於 250 毫升之真空瓶內，壓入 60 毫升之氮氣，所用壓力為 76 釐米；又以 30 釐米之壓力壓入 200 毫升之氧氣；以 42 釐米之壓力壓入 80 毫升之氫氣。在混和後，各氣體之分壓力若干？混合氣體之總壓力若干？

6. 一氣體在真空中膨脹時，其溫度變化如何？試以分子動力說解

釋之。

7. 一容器在 17°C . 及 15 氣壓下容有 150 克之氫，設此器熱至 100°C ., 則逸出氫氣若干克？

8. 試解釋何以一液體沸騰與凝固之溫度，以及固體熔化之溫度，恆為一定。

9. 試解釋熔化之氯化鈉可以導電之理。

10. 一化合物秤取之量為 0.3056 克。加熱使蒸氣排出 68.4 毫升之水，其溫度為 20.2°C ., 此時水蒸氣壓力為 17.6 毫米，大氣壓力為 744.2 毫米。求此物之分子量。

11. 氫氣分子之平均速度計算法 (J. J. Waterston, 1845; J. P. Joule, 1848):

1 克分子之氫 = 2.016 克 (0°C , 760 毫米), 占 22.4 升之容積, 則

$$\text{氫之密度} = 2.016/22.4 \times 1000 = 0.0000896$$

76.0 毫米之汞之壓力 = 1033.3 克之汞/平方釐米 $\times 981$ 厘米/秒² (加速度)

按 Bernoulli 氏公式: P (壓力) = $\frac{1}{3} D$ (密度) $\times V^2$ (速度)

$$1033.3 \times 981 = \frac{1}{3} \times 0.0000896 \times V^2 \quad V = 184100 \text{ 厘米/秒}$$

(約每秒一哩)

試按此法, 計算氧氣與氮氣之平均速度。

12. 今有一混合氣體, 氮為 10 克分子, 氧為 2 克分子, 氫為 8 克分子, 合計共 20 克分子, 其總壓力為 1.4 氣壓, 求各氣體之分壓力。(先計每克分子氣體之壓力, 或每氣體之局部克分子 (mol fraction)。

参 考 文 獻

- Chapin, W. H.: Second Year College Chemistry, Chap. III, 3rd ed.
- Getman, F. H. and Daniels, F.: Outlines of Theoretical Chemistry, Chap. II—IV, 1931.
- Hildebrand, J. H.: Principles of Chemistry, Chap. III, 1937.
- Brinkley S. R.: Principles of General Chemistry, Chap. V, 1935.
- Deming, H. G.: General Chemistry, Chap. II, 1935.
- Mellor, J. w.: Modern Inorganic Chemistry, Chap. V, X, 1925.
- Hitchcock, D. I.: Physical Chemistry, Chap. I—II, 2nd ed., 1934.
- Holmes, H. N.: General Chemistry, Chap, VI, 1936.

第八章 大氣

8—1 空氣爲一混合物 大氣 (atmosphere) 者，包圍地球四週之氣體也。接近地面之大氣層，通稱爲空氣，其密度較上層者爲大，漸高漸小；在海平面七哩半以上之空氣，已甚稀薄，僅爲地面上空氣四分之一之濃度 (I. Newton 氏, 1706)。

十八世紀時一般皆以空氣爲一種元素，經 Lavoisier 氏 (1774) 與 C. W. Scheele 氏 (1777) 之證明，始知空氣實爲一混合物，含有氮，氧，水汽，二氧化碳，氫，氨，氫等氣體。其平均成份，可示之如下：

表 8—1 海平面上大氣之平均成分

氮	76.965 份容積
氧	20.659 份容積
水汽	1.400 份容積
氫	0.937 份容積
二氧化碳	0.035 份容積
氨	0.010 份容積
其他稀有氣體	0.002 份容積

蓋空氣之成份隨時隨地而變；工廠附近之空氣常雜有硫化氫、二氧化碳、氨、臭氧、塵土等；城市空氣中之微生物與二氧化碳恒較鄉間者爲多；在高空六七十哩處氫與氮之量較多。

吾人又知空氣中之氣體，可以液化法分開之 (見 7—15 節)，空氣與水接觸後，其成分可變動，蓋氧與氮在水中之溶解度不同 (即在同溫同壓下此兩氣溶於同容積水中之重量不同)，氧較氮大一倍。設空氣爲一

化合物，則無此等情況。

S—2 空氣中各種氣體之重要性 1. 空氣中之氧，為生物之生命維持者。一切動物體內之氧化作用，皆恃血液時刻吸取空氣中之氧，送入體內，故一切動物皆不能與空氣片刻隔離也。1667年 R. Hooke 氏曾表演空氣對於呼吸之重要。其後經 1674年 Mayow 氏及 M. de Condorcet 氏等相繼證明氧為維持呼吸不可少之元素。惟若干微生物必在無氧之氣中，始能生長，L. Pasteur 氏稱之為厭氣性微生物 (aerobic microorganisms)，腸蟲亦不需要氧氣，高級之動物，則恃其血液之吸收氧氣，送至體內各組織中，以供氧化食物之用；魚類能由吞入之水中，取得氧氣，水深處溶解之氧恒不足，故常須浮至水面呼吸。溫血動物如人類在無氧之氣中，凡十數呼吸即可死亡，動物之小者，喪命更速。空氣中通常氧之含量為 21% (以容積計)，當減至 17.5% 時，燭光即熄，然人在其中仍可呼吸而無影響，設大氣壓力減低至三分之一時(氧之分壓亦減)，動物於其中不能生存，而蠟燭則可不滅，故氧之分壓，於動物呼吸作用，甚為重要。

2. 若空氣中為純粹之氧所組成，則各種氧化作用之進行，必甚迅速。故必有另一不支持氧化作用之氣體，混於其中，以稀薄之，此即氮氣是也。

3. 由另一觀點，氮氣亦為生命上不可少之元素。氮為一切蛋白質之主要成分，蛋白質又為一切生物體中不可少之組成。大氣中氮變為人類身體內之蛋白質，其間變化，至為複雜；因人類不能直接吸收元素之氮，必賴植物先將氮氣經若干變化成為蛋白質，然後利用之；而植物亦

不能直接利用大氣中之氮氣(荳科植物則為例外)，僅能吸收土壤中之硝酸鹽，銨鹽而用之。此等硝酸鹽等，可來自土壤中複雜有機物之分解，或自大氣中之氮氣經放電花(雷雨時)而氧化成硝酸銨等。一部份溶於土壤水中之氮氣，為氮氣固定細菌(nitrogen-fixing bacteria)變為銨或銨鹽，銨鹽遂被亞硝酸化細菌(nitrosomonas)使變為亞硝酸鹽，亞硝酸鹽又被硝酸化細菌(nitrobacter)使變為硝酸鹽，然後為植物所吸收。

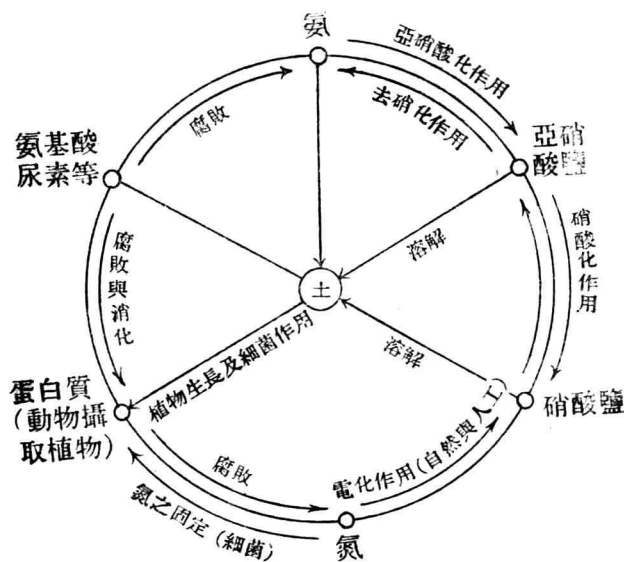


圖 8—1 氮之循環

植物腐敗，動物死亡，乃將其所含氮還之自然，故在腐敗後，其組織中之含氮物經脫氮化細菌(denitrifying bacteria)分解而為氮氣，放入空氣中。由此觀之，氮之化合物之綜合與分解，係環循不已，可以圖8—1簡單表明之。

4. 動物吸氧呼二氧化碳，植物則吸二氧化碳而放氧。故動植物之呼吸乃相互為用。動物以植物為食料，經氧化後，呼出二氧化碳於空氣中，植物則藉陽光，葉綠素(Chlorophyll)營光合作用(photosynthesis)，將吸入之二氧化碳成為其組織之一部分。空氣中二氧化碳之其他來源，有自動植物之腐敗，及有機化合物之燃燒，與碳酸鹽之分解而來，此等變化，可以圖 8—2 示之。

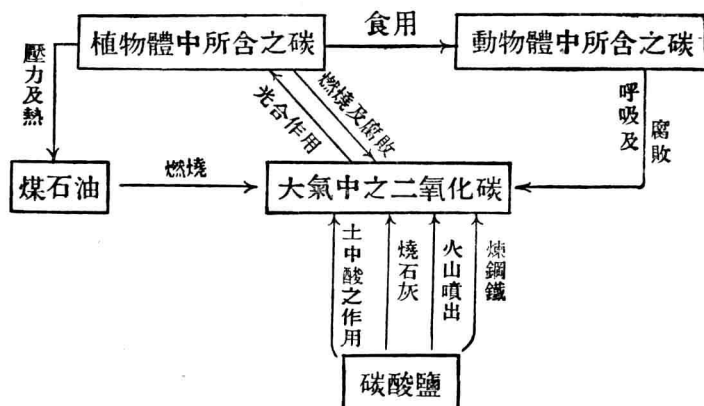


圖 8—2 碳之循環

鄉間空氣中二氧化碳約占萬分之三，城市中空氣二氧化碳則占萬分之五，於多人之屋內，可增至千分之一。二氧化碳雖不影響動物之呼吸，過多亦可發生窒息。凡欲房間通風良好，大致每十分鐘至十五分鐘必須有新鮮之空氣流通一次。

5. 空氣中之水蒸氣量，恆不一定。在溫帶每一平方哩地面上之空氣中，最少可含十萬噸之水蒸氣，在熱帶中可更多數倍。空氣在每一溫度下所含之水蒸氣至最大量時，稱為飽和狀態。普通測定空氣中之蒸氣

量，係用相對濕度(relative humidity)表示之：

$$\text{相當濕度} = \frac{\text{在某溫度下，空氣中所含水蒸氣之量}}{\text{在同溫度下，空氣中應飽和之水蒸氣量}}$$

在 60°F. (相當 33.3C.) 時，使人最感舒適之相對濕度為 65%。若此時空氣中濕度不及此數，則水份必須由吾人皮膚上迅速揮發，冬日房內生火過旺，恒有過乾燥之感；若濕度大於此數，則空氣中水份已甚多，遂使皮膚上之水份蒸發緩慢，其不舒適更甚；在人衆之屋內，如戲院等，若無通風設備，常使人不快，即此故也。故屋內通風之條件，不但須空氣新鮮而流動，適宜之溫度與濕度，亦屬重要。在大建築中之空氣調節設備，乃將空氣通過噴水器，使空氣中存有飽和之水蒸氣，並可去除塵土與細菌，然後經過適宜之濕度及溫度調節，而放入室中。

表 8—2 在各溫度下最使人舒適之相當濕度

華氏計	百度計	相對濕度
60	33.3	65 %
70	33.8	47 %
80	44.4	30 %
90	50.0	15 %

空氣中設無塵土飛揚，即有水蒸氣，亦不能目見，因水蒸氣凝聚於塵上微粒上，其接觸面甚大，遂成雲霧，又以微小之水滴每帶有陽電荷或陰電荷，彼此相斥，故能保持空中，若一旦所帶之電荷被取消，水滴即能聚結成雨點而降落，雨點可以導電，故有閃電之表現。雨點降落之際，如空氣驟寒，則結而為霜雪，亦以塵土為結晶之附着物。

氧

Oxygen 符號：O

8—3 物理性質 氧爲無色無臭無味之氣體，其物理性質如下表8—3。

原子量	16,00	沸點, °A, (1 氣壓時)	90,1
同位素	17,18(微量)	蒸發熱, 卡	1629
原子序	8	熔點, °A	54,4
原子核之構造	8中子+8質子	熔化熱, 卡	105
各殼層上之電子數		分離熱, $O_2 \rightarrow 2O$, 大卡	117,3
第一殼層	2	臨界溫度, °A.	155
第二殼層	6	密度, 克/毫升, 0°C.	
離子之大小(在晶體中), 厘米 $\times 10^8$	1,40	氣態時	0,0014290
游離電位勢, 伏脫		液態時, -183°	1,13
第一電子	13,55	溶解度(在 100 克水中)	
第二電子	34,93	0°C. 克	0,007
分子量	32	25°C. 克	0,004
		100°C. 克	0,001

8—4 歷史 據云我國於公元前七百年時，即知空氣中含有兩種成分，其中之一有活潑性。在歐洲 1669 年 J. Mayow 氏亦謂空氣中含有一活潑之氣體，爲燃燒與呼吸作用中之要素。1702 年 Becher 氏與 Stahl 氏均主一切物質於燃燒時，全恃物質中發生或存有一物，稱爲燃素以助燃燒。1774 年 J. Priestley 氏以氧化汞加熱，製出氧氣。1771 年 C. W. Scheele 氏由多種物質中得氧，且認氧爲空氣中之一成份，能與甚多之物質化合。1777 年 Lavoisier 氏由汞加熱得紅色氧化汞後，發現殘留之空氣中已失去原有之活潑性，若將紅色之氧化汞加強熱，又可發生具有活潑性之空氣。此種實驗與 Priestley 氏之結果皆相符合，可證空氣中確有一部份活潑之氣體，可與金屬化合，此氣體 Lavoisier 氏稱之爲 oxygen，拉丁文爲『成酸』之意，因氧與磷、硫、碳、鉀等化合，遇水皆呈酸性。

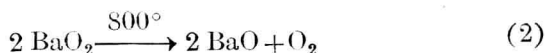
8—5 所在 氧幾占全地球表面上之物質及大氣等之半數之量。在空氣中成自由之狀態，占全容積五分之一，占全重量四分之一。氧之化合物在自然間極夥，水中含氧 80%，岩石中含 45—50%，植物中含 50%，人體含 66%。

8—6 製備 (甲)商業上之大量製備法 商業之主要目的為營利，故成本務求低廉。昔日以 Brin 氏法(1881)，或用電解法以製氧氣，自液化空氣法問世以來，前兩法皆捨而不用矣。

一、Brin 氏法：此法利用氧化鋇在空氣中熱至 500°C ，能迅速氧化成二氧化鋇：



二氧化鋇熱至 800°C ，即放出氧氣，復成氧化鋇：



氧化鋇可再用以製造氧氣，循環不已。此種反應在化學上稱為可逆反應(reversible reactions)。所用之空氣，須不含二氧化碳，有機物，塵土等雜質。因溫度之控制，較為困難，工業上方法，係將溫度保持至 700° ，在反應(1)進行時，其壓力為每平方釐米2公斤，在反應(2)時，壓力則減至每平方釐米 0.05 公斤，放出之氧氣用抽氣機抽取，約含 90—96% 之氧，及 4—10% 之氮。

二、電解水法：用直流電通入水中，內含有少量之鹼或酸，使成導電體，水即分解，在陽極放出氧氣。在陰極放出氫氣，然後將此兩種氣體在 100—150 氣壓之下，分別送入鋼筒內。用此法所得之氫氧兩氣甚為

純淨。

三、液化空氣法 以成本論液化空氣製氧最是低廉，故此種方法甚易普遍，將空氣縮製成液體(見 7-15 節)之最新裝置，多採 Claude 氏法(圖 8-3)。壓入之空氣，於上雜質後，(壓力為 30-36 氣壓)經 E 管，至 D 膨脹，溫度大降，於是至液化器 L 之外圍，經 M 管而外出，此使壓入之空氣溫度更低，如此循環，液體空氣，即可自 C 處放出。機內之活動部分，均以液體空氣為滑潤劑。

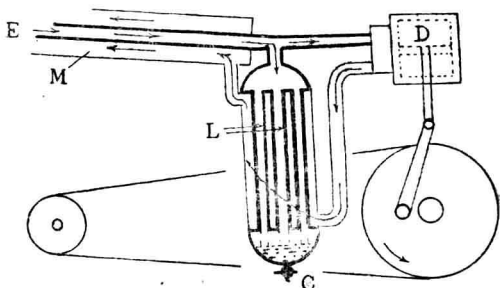
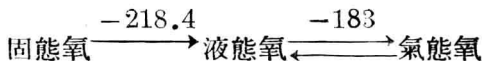


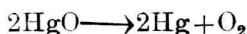
圖 8-3 Claude 氏式空氣液化機

所得液態空氣，使之逐漸減壓而蒸發，氮氣之沸點較低($-195.8^{\circ}\text{C}.$)先行氣化，氧氣之沸點較高($-183^{\circ}\text{C}.$)後蒸發，如是分別收集壓入鋼筒中，按此法所得之氧氣，純度幾達 96-99%。液態氧作淺藍色，有磁性，在 -183° 時，比重為 1.1315。若用液態氫冷却之，可得固態氧，其熔點為 -218.4° ，比重為 1.43。



(乙)實驗室中製備氧氣之法 實驗室中製備氧氣，祇求簡單省事，純粹，而不計成本，所用之法與工業上之方法，每不相同。

一、由氧化物製備者： Priestley 氏與 Lavoisier 氏皆以氧化物製氧，如以氧化汞加熱，可得氧氣：



非一切氧化物皆易於分解，如氧化銀，二氧化鉛，二氧化錳，氧化銅等較難分解；氧化鈉，氧化鉀，氧化鋇，氧化鈣，氧化鎂，氧化鋁等則甚安定。今日視由氧化物製氧之法，已為歷史上之陳跡，無實際之重要矣。

二、由氯酸鉀製備者：用氯酸鉀加熱製氧，為實驗室中最佳之法。氯酸鉀於 357° 時熔化， 400° 時分解(圖 8—4)：



若溫度不足，一部分之氯化鉀成為過氯酸鉀 (KClO_4)，溫度再增高時，過氯酸鉀始行分解成氯化鉀；若驟加熱至分解溫度之上，則起爆炸。氯酸鉀中若混有少許之二氧化錳，分解之速度即大增加，熱至 200° ，即可完全分解矣。

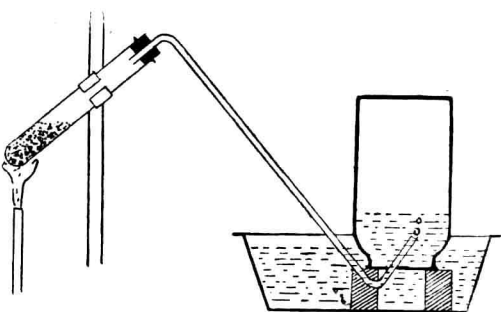
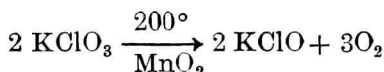


圖 8—4 氯酸鉀製氧



二氧化錳於此反應中，自身並無改變，其作用為促進氯酸鉀之分解，故稱為接觸劑，或催化劑 (catalyzer)。此類反應，稱為接觸反應 (catalytic reaction)。其內容尙未大明，一般學者，以為二氧化錳與氯酸鉀相遇，能生不安定之高級氧化錳，隨即分解，放出氧氣，復成二氧化錳。

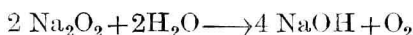
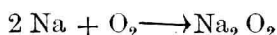
由上列之方程式，可見 2 克分子量之氯酸鉀，能生 3 克分子之氧

氣：(1)以重量計，245.12 克 KClO_3 產生 96 克之 O_2 ，則每 1 克 KClO_3 應生 $96/245.12$ 克之 O_2 。以容積計，245.12 克 KClO_3 產生 3×22.4 升之 O_2 (標準情況下)，則每 1 克 KClO_3 應生 $3 \times 22.4/245.12$ 升之 O_2 。由所得之容積，可按氣體定律，改正為實驗時某溫度壓力下之真正容積。

三、由硝酸鹽製備者：以硝酸鈉行加熱，能放出三分之一氧氣，而為亞硝酸鈉：

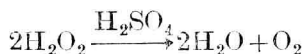
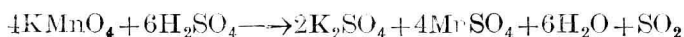


四、由過氧化鈉製備者：金屬鈉在空氣中加熱，即得過氧化鈉，過氧化鈉在潮溼時甚不安定，故加水立即分解；放出氧氣而成氫氧化鈉：



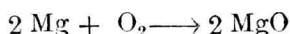
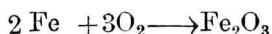
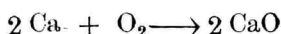
此法用於實驗室，最為方便，惟較他法費用為大。

五、由氧化還原法：過錳酸鉀，過氧化氫，重鉻酸鉀，鉻酸等與硫酸作用時，放出氧氣：

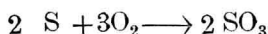
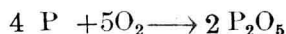
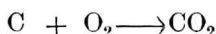


8—7 化學性質 氧氣之主要作用為氧化(oxidation)。空氣中有氧，凡暴露於空氣中之物體，皆漸漸能成為氧化物；惟在常溫之下，並非一切氧化作用皆能迅速進行，木片或硫黃未經燃着時，與氧接觸，亦不致燃燒，是以溫度為促進氧化之條件。

一、氧化與各元素之反應：各種元素在空氣中皆能燃燒，若在純氧中則更猛烈。氧與金屬鈣、鐵、鎂等化合而成之氧化物，稱氧化鈣、氧化鐵、氧化鎂等。



與非金屬化合者，如碳、磷、硫等，成二氧化碳，五氧化二磷，三氧化硫等。

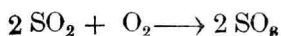
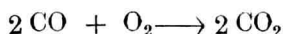


一切元素大都均可起氧化，僅與不活潑諸氫族氣體如氫、氦、氬、氪、氙、氡等，不相化合；與貴重金屬如銀、鉑、金等及鹵族元素如氟、氯、溴、碘等，不能起直接氧化作用。但除氫族，鹵族中之氟、溴外，其他亦可用特別之法使之化合。銀、金、鉑、鉀等熱之 500° 時能吸收氧氣，冷時又復放出。

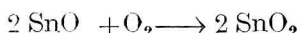
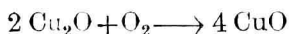
二、氧與化合物之反應：氧與不含氧之化合物起作用時，常能將該化合物中之各元素氧化而成數種氧化物，如硫化氫經氧化後，可得水與二氧化硫：



氧與已含氧之化合物起作用，可將低級之氧化物，變成高級之氧化物，如一氧化碳則成二氧化碳，二氧化硫則成三氧化硫：



氧化低銅或氧化低錫，成氧化高銅或氧化高錫：



如是元素即由低價者，變為高價矣。

8—8 氧氣反應中能之變化 一般氧化作用時，大都為放熱，如燒煤炭能供吾人以大量之熱。一定量之物質，放出之熱量恆一定。若氧化作用進行迅速，則放熱甚速。動物體內之氧化作用較慢，每一時內放出一熱量，多少相差不遠，且賴身體之自動調節，故體溫可以維持一定數。

8—9 用途 (一)氧為助燃劑 (combustion supporter)。(二)氧用於人工呼吸上者，可分數種述之：凡人中煤氣毒，係因空氣中含過量之一氧化碳，可以人工呼吸法送入純氧以解救之；又如在工廠中吸入硝酸烟，或胺基苯 (aminobenzene)，或硝化苯 (nitrobenzene) 等蒸氣之工人；戰場上中毒氣之兵士，其治療上亦用氧氣，又有呼吸病之病人 (如肺炎) 或肋骨折斷者，因呼吸困難必須送入氧氣，以維持其生命。在海底工作打撈船隻之潛水員，升至高空之航空員，或地下開煤礦之工人，常須攜帶氧氣筒，以補其不足，近年多用機器壓送空氣。在純氧中作短時間之呼吸，尚無害處，為時長久，可成肺炎，以至呼吸停止。施行外科手術，用氧化低氮為麻醉劑者，常先混以氧氣，然後送入。(三)氧與氫化合物時，發生大量之熱：



故用此二種氣體由兩大小不同而套於一處之管中，同時放出，在管口點

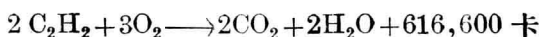
火，發生溫度甚高(2500°)之火燄，可以熔鉛燃鐵；此即 Robert Hare 氏所發明氧氫吹管(oxy-hydrogen blow-pipe)。此吹管發明之初，發生多次危險，因氧氫兩氣相混時點火可生爆炸，



圖8—5 氧氫吸管

故必使兩氣經壓力吹至口外燃燒，則無危險，不可使在管內混含。氧與乙炔所成吹

管，其理相同，稱氧乙炔吹管(oxy-acetylene blow-pipe)，其溫度更高，大都用於熔接金屬或切斷厚鋼板，反應如下：



(四)氧可用作漂白劑及飲水消毒劑，此為氧與各色質，微生物等起氧化所致。(五)氧為製造臭氧與三氧化硫之原料。

8—10 燃燒與腐敗 燃燒 (combustion) 為極普通之現象，凡物質與氧化合時，發生大量之能，以火焰方式表現之，稱為燃燒，即猛烈之氧化作用也。腐敗 (decay) 者，經化學或微生物之作用，為遲緩之氧化，亦有少量之熱陸續放出，一物經腐敗完成所得最後之產物與燃燒後所得者，應完全相同，且在燃燒與腐敗中所發生熱能之總量，亦應相等，所不同者，速度之快慢而已；惟通常腐敗作用，難達完成之境界。

8—11 爆炸 爆炸為最劇烈之氧化作用，液態氧如與石油相混，可成猛烈之爆炸；火星落於液態氧中亦起爆炸；極微細之固體，停於氧氣中，如於久無人居灰塵飛揚之房內，磨粉廠，煤倉等，均有發生爆炸之可能。蓋微細之固體，傳導能至速，且其接觸面甚大，故其氧化作用乃驟然同時發生而完成，驟成大量之氣體，壓力至大，至其容器不能容納，衝出器外，排壓空氣，遂有毀壞之力。

8—12 自燃 物質在空氣中，可漸起氧化，而發生小量之熱；若此物質為不良傳熱體，或在不通風處，此小量之熱，可聚積而使溫度逐升，因而反應之速度隨之增加，直至某一溫度，此物質即自動燃燒。稱曰自燃(spontaneous combustion)，此溫度稱為着火點(kindling point)。各種物體之着火點，各不相同，須視物體顆粒之大小或鬆緊情形而定。存於櫥櫃中之油布，船倉中之煤粉，可以自燃。若干物質氧化時不放熱，或根本不起氧化者，即不起燃燒。火磚，花岡石，石綿等不能被燃，是為建築上，或工業上良好材料。氮族諸氣體，亦不能燃燒，以氫氣裝入氣艇氣球，以代氫氣，甚為安全。

臭氧 Ozone

分子式為 O_3 ；分子量=48

8—13 物理性質 臭氧為藍色之氣體，有臭氣。熔點為 $-249.7^\circ C$ ；沸點為 -112.4° ；臨界溫度為 -5° ，相對蒸氣密度($H_2=2$) = 46—45；(空氣=1) = 1.62。

8—14 歷史 1785年 Van Marum 氏首先察覺在電機附近之空氣中有特殊之臭氣，1801年 W. Cruickshank 氏於電解水時，亦有相同之發見。至 1840年 C. F. Schönbein 氏認為此種臭氣係由某種特殊物質所致。於是經 Schönbein, T. Anderews, P. C. Tait (1860), W. Odling (1861), Soret (1863), C. W. Heaton (1866), B. Brodie (1872) 等氏之研究，始知此臭氣之原因，係有臭氧之生成所致。臭氧之分子為三個氧原子結合而成。

8—15 所在 除電機附近之空氣外，沿海之大氣中亦含有微量之

臭氧。或謂城市中之空氣不含臭氣，鄉村空氣中每七十萬之容積有一容積之臭氧，因試驗之法，尚不精確，不足斷言也。

8—16 製備 如圖 8—6 之裝置，於夾層玻璃筒內外壁上，附着錫箔，導以電線，使成爲陰陽兩極；由管之一端送入氧氣，經高電勢無聲放電後，即成臭氧與氧之混合氣體，由管另

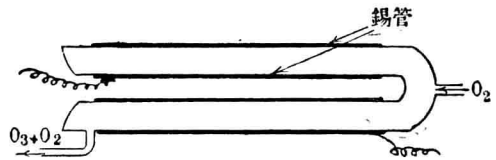


圖 8—6 臭氧之製備

一端放出。100份之氧氣，可得7.5份之臭氧；增加氣體之壓力，可增加臭氧之產量。若氧氣之濃度低，或不乾燥，則臭氧之產量遂減(E. Warburg 氏, 1906)。

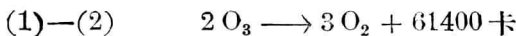
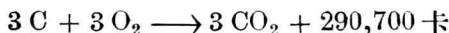
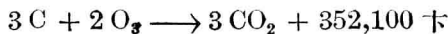
8—17 化學反應 由氧氣製臭氧須吸收大量之熱；於 250° 時，臭氧立即分解，在常溫時，分解較緩，故氧氣與臭氧間，可成可逆反應。



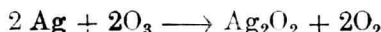
臭氧與氧氣含同樣之元素，但物理性不同，稱爲同質異相體(allotropes)。

將臭氧通入被液態氧所冷凍之管中，可使之變爲深藍絨色之液體，此液於 -120° 即起爆炸。

臭氧所含之能較氧爲大，可由與碳燃燒發生之熱量相較表示之，



金屬銀在氧氣中，不起作用，但能與臭氧化合成過氧化銀與氧氣，

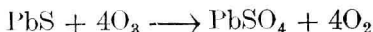


氧氣與碘化鉀無作用，臭氣則可使碘化鉀解放出碘，



故以碘化鉀溶液混和澱粉製成試紙，可用為檢查臭氣之存在，因析出之碘遇澱粉即現藍色。

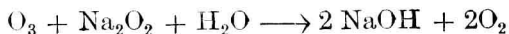
臭氣能將硫化鉛變為硫酸鉛：



用蘸有醋酸鉛之試紙，置硫化氫氣中變為黑色，再置臭氣中，則成白色。

將臭氣通過下列粉狀物時，立起分解，如鉛，二氧化鉛，二氧化錳，氧化銀，或氧化銅。

臭氣與過氧化鈉作用如下：



8—18 用途 臭氣可用為殺滅飲水中微生物，與清潔闊大房間之用。

氧化物

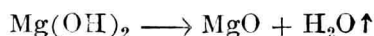
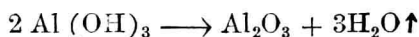
8—19 氧化物為含有兩種元素之化合物 其中之一為氧。一元素如成一種以上之氧化物，可別為一氧化物，二氧化物，三氧化物等，以示一分子之氧化物中所含氧原子之數。另一區別同元素所成兩種氧化物之方法，係按該元素原子價之高低而命名。

8—20 鹼性氧化物 凡與水起作用成氫氧化物之氧化物，稱為鹼性氧化物(basic oxides)，如氧化鈉、氧化鉀、氧化鈣等。

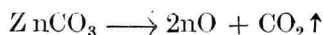
甲，製備 (一)直接化合法：凡金屬在空氣中能燃燒者，可成氧化物，如鈉、鉀等，惟所謂貴重金屬(即較不活潑者)不能直接與氧化合，如

金, 鉑等是也。

(二) 氫氧化物之分解, 可成氧化物者, 如



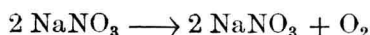
(三) 碳酸鹽加熱分解, 如



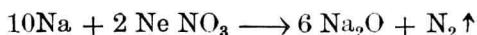
(四) 硝酸鹽加熱分解, 如



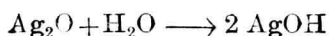
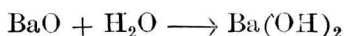
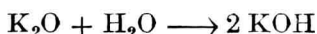
硝酸鈉及硝酸鉀較穩定, 加熱亦不易分解成氧化物, 僅放出氧氣而成亞硝酸鹽:



若以硝酸鈉與金屬, 於空氣稀薄處, 熔之, 則可得氧化鈉。



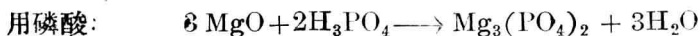
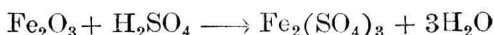
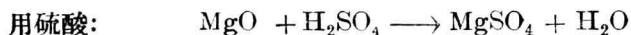
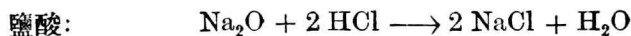
乙, 化學反應 一、鹼性氧化物與水作用, 則成氫氧化物(或稱為鹼, bases), 能使紅石蕊紙(litmus paper)轉為藍色。



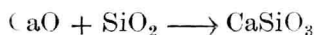
氧化銀, 氧化鎘較難溶於水, 故作用甚微弱。

二、鹼性氧化物與酸作用成鹽與水, 稱中和作用(neutralization)。

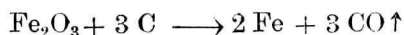
如用



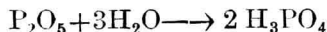
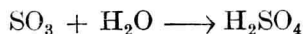
三、鹼性氧化物與酸性氧化物在高溫時化合者，如偏矽酸鈣 (calcium meta-silicate) 之生成：



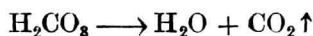
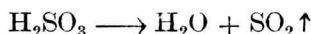
四、鹼性氧化物與還原劑作用，可得純粹之金屬。



8—21 酸性氧化物 凡與水化合成酸之氧化物，稱為酸性氧化物 (acidic oxides)。非金屬之氧化物俱屬之。此等酸性溶液，能將藍石蕊紙轉為紅色。酸性氧化物，又稱為酸酐 (acid anhydride)。



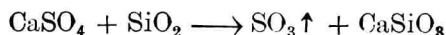
甲、製備 除鹵族元素外，其他非金屬均能與氧化合成酸酐，一氧化碳與氮之氧化物，則不呈酸性。亞硫酸與碳酸甚不安定，在常溫下，即可分解放出其酸酐與水：



一般酸類在常溫下，俱甚安定，須用高熱始能將其分解，如硫酸磷酸等此外碳酸鈣加強熱，可放出二氧化碳：



硫酸鈣與二氧化矽混和加熱，可得三氧化硫及偏矽酸鈣：



乙，化學反應 一、酸酐與水之混合。酸酐與水之混合，全仗該酸酐在水中之溶解度與安定度如何而定。凡能在常溫下溶於水中之酸酐，必甚安定，混合時放出大量之熱，此示兩者間發生作用，如硫酸磷酸等是也。若酸酐之溶解甚小，或不甚安定，則作用時放出之熱量即甚少，如碳酸是也。若酸酐根本不溶解，即不生作用矣，如二氧化矽。

一種元素如能成二種之酸酐，則水即成二種酸，如二氧化硫成亞硫酸，三氧化硫成硫酸，三氧化二氮成亞硝酸，五氧化二氮成硝酸：

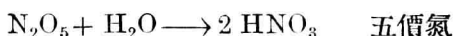
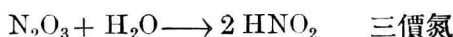


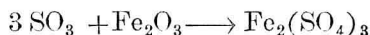
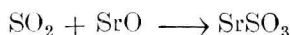
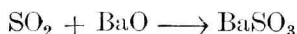
表 8—1 酸性氧化物所成酸之命名

五氧化二氮， N_2O_5 ……硝酸， HNO_3 ；	三氧化二氮， N_2O_3 ……亞硝酸， HNO_2
一氧化二氮， Cl_2O ……次亞氯酸， HClO ；	二氧化矽， $\text{SiO}_2(+\text{H}_2\text{O})$ ……偏矽酸， H_2SiO_3
三氧化二磷， P_2O_3 ……(正)亞磷酸， H_3PO_3 ；	五氧化二磷， P_2O_5 ……(正)磷酸， H_3PO_4
三氧化二砷， As_2O_3 ……(正)砷酸， H_3AsO_3 ；	五氧化二砷， As_2O_5 ……(正)砷酸， H_3AsO_4
三氧化二硼， B_2O_3 ……(正)硼酸， H_3BO_3 ；	二氧化矽， $\text{SiO}_2(+2\text{H}_2\text{O})$ ……(正)矽酸， H_4SiO_4

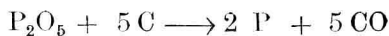
純粹之矽酸尚不能製備，不能由二氧化矽與水化合得之。

二、酸酐與鹼之反應，酸酐與鹼起反應成鹽與水，如亞硝酸鹽為亞硝酸與鹼所成之鹽，硝酸鹽為硝酸與鹼所成之鹽。

三、酸酐與鹼性氧化物加熱，則成一相當該酸酐之鹽如：



四、酸性氧化物亦可用還原劑以還原之，如



氮 Nitrogen

符號：N；原子量 = 14.01； 分子式為 N_2 ；分子量 = 28.02

8-22 物理性質 (參閱 16—39 節, 表 16—7) 氮為無色無臭, 無味之氣體 溶點為 -210.5° ; 沸點為 -195.5° ; 臨界溫度為 -146° 。相對蒸氣密度 ($\text{H}_2 = 2$) = 27.81, (空氣 = 1) = 0.967。1 升氮氣在標準狀況下重 1.2506 克, 100 容積 0°C 之水能溶解氮氣 2—4 容積, 20°C . 時溶解 1—6 容積。

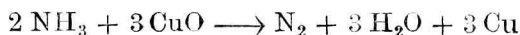
8-23 歷史 1772 年 D. Rutherford 氏發見在空氣中有一不能燃燒及不能支持生命之氣體。空氣經磷或碳燃燒後, 通過鹼水即得一氣體。此實驗經 H. Cavendish 氏 (1785), 與 Lavoisier 氏之證實。至 1823 年 J. A. C. Chaptal 氏取名為 “nitrogen”, 即此氣係由硝石發生之意, 我國稱之為氮, 則寓此氣能沖淡空氣之氧之意。

8-24 所在 氮氣占空氣五分之四, 前已言及。礦岩表面上常有

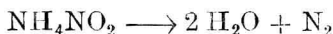
氮氣之吸着。自然間最主要之氮化合物爲氨、硝石、與動植物體中之蛋白質等。

8—25 製備 工業上製備氮氣皆用液化空氣法，惟不甚純粹，其中常含有氧氣，可加碳、氫或磷以除去之，至於含有少量之稀有氣體，則較難去除。故如欲製純粹之氮氣，可用氮化物以分解而得之：

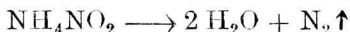
(一)將氨氣通過熱氧化銅，氨即氧化而放出氮氣 (S. Lupton 氏，1876)



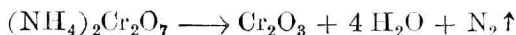
(二)亞硝酸銨加熱即分解：



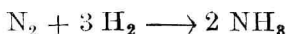
惟亞硝酸銨甚不安定，難以保存，普通以亞硝酸鈉加氯化銨熱之，先得亞硝酸銨，然後放出氮氣 (Covenwinder 氏，1849) 如：



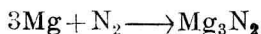
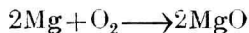
(三)用重鉻酸銨加熱，或重鉻酸鉀與氯化銨之混合物加熱，



8—26 化學性質 氮氣在常溫常壓下不活潑，惟在高溫高壓下能與氫、氰化鈉、氧金屬等起反應如：



氮能與鎂、鋁、鋰、鈣等金屬直接化合，鎂在空氣中燃燒可得兩種化合物，一爲氧化鎂，一爲氮化鎂：



氮化鎂與水作用可得氨： $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow$

氮化鋁與水作用可得氨： $\text{AlN} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3 \uparrow$

8—27 用途 工業上用氮氣充填電燈泡，以阻止燈內鎢絲燃燒，或消耗過速。若干實驗必須於氮氣中操作。高溫溫度計(356.9°以上)必充填氮氣，以防汞沸騰。

大氣中稀有氣體

8—28 歷史 1785年 Cavendish 氏發見空氣經電火花作用，通入氧氣去除氮氣之後，可得一些殘餘不能與氧化合之氣體。1895年英國物理學家 Rayleigh 氏發見由空氣所得之氮(原子量=14.07)較由亞硝酸銨所得之氮(原子量=14.005)為重。William Ramsay 氏將一定量之空氣，繼續不斷通過加熱之鎂，終得 0.933% 容積之新氣體；此氣體完全不活潑，不能成化合物，因名之為“Argon”，示不活潑之意，我國譯為氬。

1868年 Lockyer 氏於日蝕時，由太陽光譜中發現一新元素。1889年 Hildebrand 氏由一種鈾礦經酸處理，得一不活潑之氣體，經 1895年 Ramsay 氏之研究，始知為一種甚輕而不活潑之氣體，其光譜與 Lockyer 氏所發見者相同，因命為“Helium”，寓來源於太陽之意，我國譯為氦。

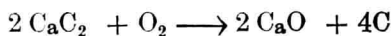
自氫、氫發見之後，經多番之研究，1898年 Ramsay 氏與 Travers 氏由液態空氣中又發見三種稀有不活潑之氣體，即氖(neon)，氙(krypton)，氙(xenon)是也。此外由鐳分解所得之氣(radon)，亦可由液態空氣中分別蒸餾出之，此數氣體，皆歸為一類，稱氦族元素(helium

family)。

8-29 物理性質 (表 8-5)

稀有氣體及符號	氦 He	氖 Ne	氬 A	氪 Kr	氙 Xe	氡 Rn
原子量(=分子量)	4.002	20.183	39.94	83.7	131.30	222.
同位體(安定)	3,4	20,21,22	36,40	84,86,82, 83,80,78	129,132,131, 126,134,136, 128,130,124,	222(220)
原子序	2	10	18	36	54	86
沸點,°C.	-268.5° (140 厘米)	-248.5°	-187°	-151°	-109.1°	-85
熔點,°C.	-272°	-248.6°	-189.6°	-169°	-140°	
臨界溫度,°C.	-268°	-220°	-117.4°	-63	15°	105.5°
游離電位勢,(氣態 原子,伏脫)						
第一電子	24.46	21.45	15.68	13.93	12.08	10.70
第二電子	54.14	40.9	27.76	26(計)	21(計)	—
每升之重量(克)	0.1785	0.9002	1.7824	3.708	5.851	
在 1 升 20° 水中溶解積	13.8	14.7	37.9	73	110.9	0.160(39.1°)
在 1,000,000 容積 空氣中所占之容積 (Ramsay 氏測定)	4.00	12.3	9400	0.05	0.006	

8-30 製備 製備稀有元素一般皆由空氣中取得之。先將氧、氮、二氧化碳等去除之後，餘剩之氣體即為稀有氣體。其法有三：(一)使電火花通過空氣與氧之混合氣體，氮與氧化合後，再加氫氧化鉀將其吸去，水份與二氧化碳亦可同時去除之，經多番反復之化合，最後去除氧氣，即得氫氣。(二)將空氣通過裝有碳化鈣之熱管(800°C) 以去氧及氮，其作用如下：



(三)空氣經灼熱之銅以去氧，以石灰水去其二氧化碳，氯化鈣去水，熱

鎂去氮，餘剩者即為氫。以上各法所得之氫，其中含有氮，可以擴散法將氫氮兩氣分離，或冷至 -200° ，氫即液化，氮仍為氣體。至氦、氖、氬等可由液態空氣用分別蒸餾法分出之。

8—31 用途 氫之密度，次於氫，其浮力雖僅為氫之90%，但仍可用於輕氣球上，其較氫為優者，為不起燃燒，不致發生危險。美國 Texas 與 Kansas 之天然氣體中含氫1—2%，Colorado 之天然氣體含氫至7%。其大量製備係將天然氣體通過木炭（在液態空氣之溫度下），氫氣盡被吸收，氮仍為氣態。

潛水夫所攜之氧氣筒中，常參有氮氣。因在高壓下（海底距水平面甚遠，故壓力大），空氣中氮氣亦能為血液所吸收。當其返至陸地時，壓力減低，氮在血液中之溶解度必減低而放出（參閱第十章 Henry 氏定律），此氣體之放出，不能使之太驟，故必至一壓力變換間，漸漸將壓力減低至大氣壓力時，然後外出，否則，氮氣由血液中放出過速，甚為危險，所謂『沉箱病』（“caisson disease”）即如是發生。今若於氧氣中混有氮氣，因此氮氣之溶解度甚低，即不需在減壓間內久留矣。

氖裝於玻璃管中，通入電流，發生紅光，俗稱氖管（neon light tube）。商家多用以為夜間之廣告。氫可用填充電燈泡，以阻鎢絲之耗蝕。

問 題

1. 今有瓶四隻，分別儲入氧氣、二氧化碳、氮氣、二氧化硫，將如何檢別之？
2. 設1升之氧重1.429克，則一公斤之氯酸鉀（含氧36.19%）可製若干升之氧？

3. 用鈉製氧(先成過氧化鈉),應如何裝置以收集氧氣?
4. 今有白色之粉末,不知其為氧化鎂或五氧化磷,應如何檢定之?
5. 試列表比較氧與臭氧之物理及化學性質。
6. 試以電子分子式表示氯酸鉀與過氯酸鉀之構造與分解作用?
7. 試舉若干氧化反應中利用接觸作用以增進其速度之例。

參 考 文 獻

李喬華：無機化學通論第六章,第十五章,民國二十五年版。

Deming, H. G.: General Chemistry, Chap. 4, 1935

Brinkley, S. R.: Principles of General Chemistry, Chap. 1V, X, 1935

Morgan, G. T. and Burstall, F. H.: Inorganic Chemistry Chap. XI, 1935

Latimer, W. M. and Hildebrand, J. H.: Reference Book of Inorganic Chemistry, Chap. II, III, 1940

第九章 水與氫

水

分子式 = H_2O 分子量 = 18.016

9-1 組成 昔日咸以水爲一種元素，至 1776 年 Waltire 氏曾注意氫氧二氣混合而燃燒後，能成水滴之現象。1781 年 G. Cavendish 氏以氫氣與氧氣相合成水，始知水實爲一化合物。其後經 Lavoisier (1783), W. Nicholson 與 A. Carlisle (1800), J. B. A. Dumas (1845), E. W. Morley (1895) 等氏相繼試驗，水之組成，遂行確定。

水由二份重之氫氣與十六份重之氧氣，或二容積之氫氣與一容積之氧氣化合而成。研究水之組成之法有二種，一將一定量之氫氣及氧氣化合得一定量之水，以證明水之組成者，稱爲合成法 (synthetic method)；一將一定量之水分解得一定量之氫與氧，而證明其組成者，稱爲分析法 (analytic method)。

(一) Morley 氏之重量合成法，爲最精確。法以乾燥之氫氧兩氣在一器中混合，通電花後，有水點凝於器之下端，由七次實驗所得之結果 (平均數)，示之如下：

用去之氫	用去之氧	所成之水
5.7198克	29.5335克	33.2530克

如以氧等於 16 (即 1 當量)，則氫即等於 2.016，水即等於 18.016。

(二) Dumas 氏不用直接化合，而以氫與氧化物中氧化合，以證明

之。將乾燥之氫氣通過灼熱之氧化銅，氫氣即與其中之氧化合成水，使銅還原。由其十九次之實驗，所得之結果(平均數)，示之如下：

氧化銅失去之重量	44.22 克……16
所得水之重量	49.76 克 …… 18.016
用去氫氣之重量	5.54 克…… 2.016

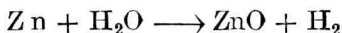
Dumas 氏法所得之結果，與 Morley 氏所得者相同，但不如其精確。

(三) Cavendish 氏之容積合成法，係將二容積之氫與一容積之氧，置一測氣管(eudiometer)內，通電花後，兩氣起爆炸而化合，容積縮小，測氣管下端之汞即上升，如有殘餘氣體，則在管之上端，可以讀出之。經多番試驗，測得二容積之氫確能與一容積之氧化合(圖 9—1)。

分析法中 Lavoisier 氏以金屬分解水以證明水之組成，亦即為氫氣之製造法。法以水蒸汽通過赤熱之鐵屑，水中之氧，即為鐵屑奪去成氧化鐵，放出氫氣，



如用鋅粉，則不必行高熱，水即分解，鋅成氧化鋅：



如用赤熱之鎂帶，作用更速，鎂成為氧化鎂：



金屬鈣，鈉，鉀能由冷水中放出氫氣，成氫氧化鈣、氫氧化鈉、氫氧化鉀：

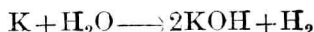
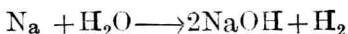
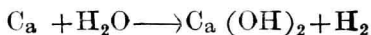


圖 9—1
測氣管法

由此等作用中量之關係，可以計算水中含氫氧量之關係。

1799年 J. W. Ritter 氏發見水可以電流分解之，次年 Nicholson 與 Carlisle 兩氏於無意中發見一滴水在電極上生電池，因而發明水之電解法 (electrolysis of water)。當電流通過含有微量之硫酸(解釋見第十一章)之水中時，可見於兩電極(electrodes)上有氣泡連續發生，在陽極(anode)上者為氧氣，在陰極(cathode)上者為氫氣，氫氧兩氣容積之比，恒為 2 : 1 (圖 9-2)。

由上合成法與分析法所得之結果，皆可證明水之組成為 H_2O (蓋氫與氧之原子量，均已測定)。惟於實驗上，難免有錯誤或不準確之處，如在電解法中，所得氫氧兩氣容積之比，恒不能達到 2 : 1 準確之比數，因氫能溶於水，氧能成臭氧互有損失也⁽¹⁾。

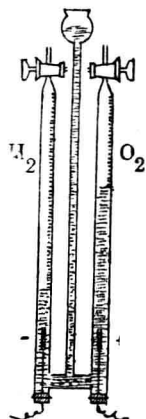


圖9-2 水之電解

9-2 所在 水占全地球表面四分之三，如海洋之水，江湖河溪之水，山泉地井之水等等。大氣中之水，係由地面蒸發，凝聚則成雲雨霜雪。動植物礦物體中俱含水份。

9-3 水之循環 地面之水與海中之水等，因為陽光曝曬蒸發成水汽，水汽之比重小，故升至空氣中與之混合；溫度降低時，此水汽即凝結成爲雲霧停留空中，因地面上之溫度不同，上升之水汽之溫度亦不同，於是在空氣中造成氣流，俗所謂風，水汽藉以分散各處之上空，最後成雨雪而降落。地面上之水能風化溶解岩石，浸入地下，又歸江海中。雨

(1) 關於此等方法之詳細描述，可參閱 J. W. Mellor 氏著之「現代無機化學」，

水中僅含少量之氣體與塵土，至地面後，經山泉，溪、河、江、海、或由地下至海中，常攜帶多量溶解或浮懸之物質，故海中之物質，尤以礦質特高。

9—4 水之清潔法 天然水中莫不含有雜質，不合化學實驗與醫藥上之用，必經一番處理，浮懸物可以過濾法分開之，溶解之氣體，可以沸騰法蒸出之，不能逸散之液體或固體，可以蒸餾法分開之；雜質之揮發性較水為大者，能先由水中分出，其揮發性小者，則仍留於殘餘之水中，大都為礦物質與有機化合物。

過濾法者，使水通過木炭、細砂、石子等物，以去除浮懸物及吸收氣體與有機物等，惟不能去除溶解之礦物與極細小之微生物。水中之微菌如霍亂(*cholera*)，傷寒(*typhoid*)，常為疾病之源泉，傳染極為迅速，尤以人口繁密之城市為甚。故自來水廠之淨水係先加明礬（即硫酸鋁），

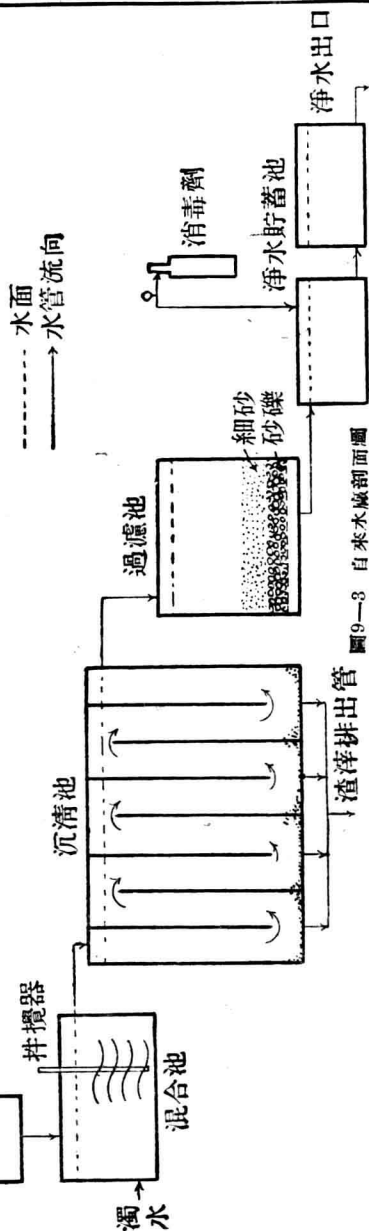
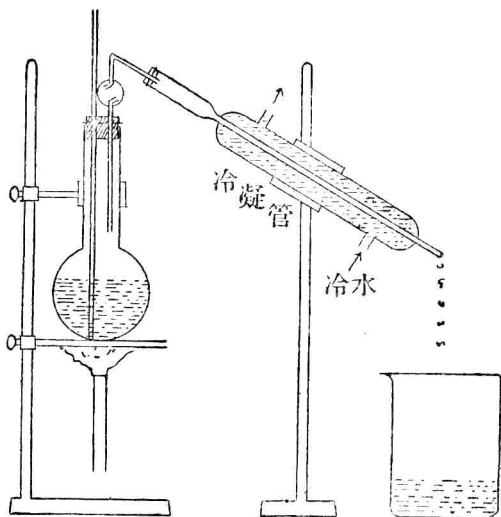


圖9—3 自來水廠前面圖

碳酸鈉、石灰水等，使泥土有機物等成膠狀，而沉降水底，再送經濾池，以濾去懸浮之物，然後加消毒劑，如氯氣、殺死未濾盡之微生物，送出廠外，以供飲用(圖 9—3)。

通常飲用水均以沸騰法殺菌，較為可靠；並可將水中一部分礦質析出。化學上用之蒸餾水 (distilled water)，於未蒸餾前，常加少許過錳酸鉀與鹼液以氧化有機物，然後蒸餾之。如此所得蒸餾水甚為潔淨，為純粹之水。用玻璃器具製造蒸餾水，日久玻璃能被侵蝕，通常用錫製器具，或以銅製，或以銀製之管，為其冷凝管。



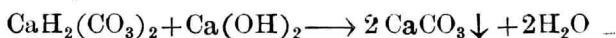
(圖 9—4) 為實驗室之簡單蒸餾裝置。

圖9—4 水之蒸餾裝置

9—5 硬水 水之含有鈣或鎂之鹽類者，稱為硬水 (hard water)。硬水與肥皂相遇，能成不溶性之鈣皂或鎂皂，浮懸水中，故硬水不宜為洗滌衣服之用，因須多耗肥皂，且所成鈣皂沾於衣服纖維上，反而污損衣服。再此種水於蒸汽鍋中常於鍋底結一層鍋底積層 (l oiler scale)，堅硬而不導熱，勢必多用燃料，又因內外溫度懸殊，鍋底易於炸裂，促短鍋之壽命。

硬水可分二種，一為暫時硬性 (temporary hard) 之水，二為永久

硬性 (permanent hard) 之水。所謂暫時硬性，係水中含有酸性碳酸鈣或鎂，一經煮沸，即分解成二氧化碳與不溶性之碳酸鈣，於是水之硬性，即行去除，或用石灰水亦可 (T. Clark 氏)：



永久硬性係水中含有硫酸鈣或鎂，煮沸或加石灰水仍不能去除之。僅能加碳酸鈉 (J. H. Porter 氏) 或加氨液，先使變為暫時硬性之水，然後再加熱以去除之。



若有氯化鈣或鎂存在，則影響更大，因鍋底於高溫下，往往使氯化鈣或鎂分解成鹽酸，可以腐蝕金屬；遇此種硬水，必先用石灰水先去除之：



此外用浮石法 (permutit process) 亦可去除水之硬性。將水通過浮石 (矽酸鈉與鋁酸鈉之複鹽，約為 $\text{NaH}_6\text{AlSi}_2\text{O}_7$)，可將鈣或鎂移去，成不溶之鹽， $\text{Ca}(\text{H}_6\text{AlSi}_2\text{O}_7)_2$ ，留於濾層上；若干時後，加 10% 氯化鈉於濾層上，浮石又回復為鈉鹽，鎂或鈣則成氯化物流去。

9—6 物理性質 在常溫下純粹之水，為無色，無味，無臭之透明液體。淺水常為澄清而不呈顏色，深水則為淺藍色。通常水中皆溶有礦物質及二氧化碳，飲時頗覺適口。因水為吾人所熟知之液體，故常利用其若干性質為制定若干單位之標準，譬如水之壓縮係數 (compressibility) 甚小，每升之水於二氣壓之下，僅能減小 0.05 毫升之容積，惟溫

度降低，其容積漸縮小，至 4° (壓力 = 760 毫米) 時，其容積最小；若溫度再降低，水之容積反而增大，故在 4°C . 時水之密度最大。吾人於此時

定其密度為 1，即每毫升之重量為

1 克。圖 9—5 示於 4° 時水之容積

最小，即其密度最大，在 4° 上下皆

能膨脹，換言之，亦較在 4° 時為輕。

當一大湖之水冷凍時，上層冷水因

漸收縮而增大其密度，逐漸下沉，而

下面較暖之水則上浮，如是全湖之

水可以流動，及冷至 4°C . 空氣之溫度再降低，則面上水之密度反減小，

不能下沉，於是漸漸成冰，若水無此種特性，則全湖之水，可以全部冰

凍，水內之生物，必致全部凍死。再每 100 毫升 0°C 之水，可得 110 毫

升之冰，因重量不變而容積增大，故冰之比重較水之比重為小 (冰之比

重為 0.9159 至 0.9182，水之比重為 0.999867，俱在 0° 時)，冰常浮於

水面。因成冰時容積膨脹，冬日之蔬菜果實，肉類常因冰凍膨脹將細胞

與組織之破裂，食時如嚼棉絮，今日於冷藏法大見改良，常用速凍法，則

食品新鮮如生。自然界岩石之崩解，也賴此小小膨脹力量。

水之冰點為 0° ，沸點為 100° ，前已言及。1 克之水增加 1° ，需要

1 卡之熱量。凡能升高 1 克某純質之溫度 1° 所需要之熱量，稱為比熱

(specific heat)，水之比熱為 1。因水之比熱較大，為保持動物體溫之

要素。

水汽實不可見，吾人所見之水汽，實為已經凝結之水點。空中之雲，

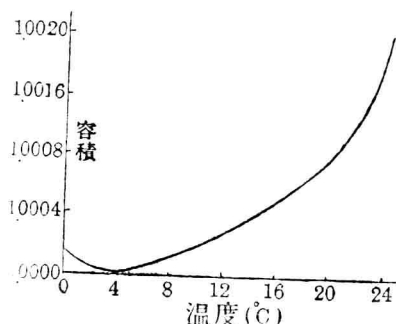


圖 9—5 水之容積與溫度之關係

即為水汽之凝聚體；冰為晶狀透明之固體，大量之水遇冷成冰，水汽遇冷則結為霜雪，雪之晶狀全為六角形，推其花式極多，幾無完全相同者。

水為宇宙間最佳之溶劑，能溶於水之純質極多，物質在溶液中始能起接觸，始能作用。故水為宇宙間反應之介質。

吾人若由動物之立場觀之，則水對於生命現象之重要：更為明晰，譬如水為體中一切反應之介質，一切物質之運送擴散，滲透排泄；組織器官間之滑潤；體溫之保持；表面張力……等等，皆持之。

9—7 水之分子構造 通常吾人皆用 H_2O 以表示水之分子式，實則水之分子，並非如此簡單，由水汽之密度以推算其分子式，應為 H_2O 與 $(H_2O)_2$ 之混合物，液態之水有若干特殊之物理性質，與 H_2O 之分子式不符，故假定液態水含有三種分子： H_2O ， $(H_2O)_2$ ， $(H_2O)_3$ 。此三種分子應互相成平衡：



增加溫度壓力，此平衡即向右移，減低溫度壓力，則向左移。水分子可以成為很複雜之 $(H_2O)_n$ ， $n=1, 2, 3, 4, \dots$ 關於水分子之構造，已有甚多之證實與試驗，本書中不克詳細論及。下表為若干實驗之結果：

表 9—1 在各溫度下各種水分子分佈之百分數

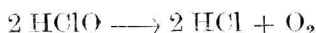
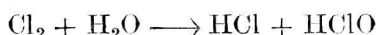
溫 度	單水分子, (H_2O)	雙水分子, $(H_2O)_2$	三水分子, $(H_2O)_3$
0°C.	19 %	58 %	23 %
4°C.	20 %	59 %	21 %
38°C.	29 %	50 %	21 %
98°C.	36 %	51 %	13 %

9—8 化學性質 (1) 水之分解與金屬之作用。水為安定之化合

物，雖加高熱，分解極有限，在 2000° 時，僅 1.8% 之水起分解成爲氫氧兩氣體； 2727° 時有 11.16% 分解 (Langmuir 氏之實驗)，故水生成時需大量之熱：



以電解法分解水較爲容易，高熱之金屬亦可使水分解，惟不及活潑金屬與水作用之迅速。水與金屬作用，恆發出氫氣與氫氧化物；水與非金屬作用，恆放出氧氣與酸，如



(2) 水對於氧化物之作用，前已論及。

(3) 含水物 若干鹽類於加熱時放出水分，成無水物 (anhydrides)，於冷時又能由空氣中或他處吸收水分成含水物 (hydrates)，如硫酸銅在常溫時爲藍色晶體，含有五分子之水，加熱則能成無水白色之硫酸銅：



含水物爲一種化合物，與普通潮溼之晶體含水之情形不同；因含水物所含之結晶水之分子數一定，並爲化學性之結合，如藍色之硫酸銅，一定含有五分子之水，硫酸鎂一定含有七分子之水。僅於結晶時溫度不同，結晶水 (water of crystallization) 之分子數，始有多少；如碳酸鈉在常溫時結晶得 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，在 30° 至 50° 時結晶得 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

若一種化合物能成數種固定之含水物，則在某一溫度下，每種含水物，遂有其一定之蒸氣壓力，如硫酸銅有三種含水物；其蒸氣壓力亦不

同：

含水物	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
蒸氣壓力	4.5 毫米	30.0 毫米	47.0 毫米

於 50° 時將無水之硫酸銅放置於一密閉器中，使其漸變為含水物，至所有無水之硫酸銅皆成為含單水之硫酸銅後，蒸氣壓力始增至 4.5 毫米而停止。增加水蒸汽，單水硫酸銅成為三水硫酸銅，蒸氣壓力增至 30.0 毫米不再變動；再增水蒸汽，遂成含五水之硫酸銅，蒸氣壓力增至 47.0 毫米。若此時再增水蒸汽，則不與硫酸銅化合，但可使其一部份溶解成一飽和溶液，此時蒸汽壓力數係視溶液之濃度而定。反之含水硫酸銅可以失去結晶水而成無水硫酸銅，其蒸汽壓力由 47 毫米而減小故蒸汽壓力有變化，含水物即可失去水分子或吸取水分子。

當含水物之蒸汽壓力較空氣中水汽壓力為大時，此含水物即失去一部分結晶水，若所成含水物之蒸汽壓力仍較空氣者為大，結晶水即繼續失去，至成無水物為止，此種現象稱為風化 (efflorescence)。反之含水物之蒸氣壓力較空氣中水汽壓力為小，此含水物即能吸取空氣中水分而化合，至成溶液為止，此種現象，稱為潮解 (deliquescence)。譬如在 16° 時空氣中水蒸汽為 13.6 毫米，則

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	蒸氣壓力 = 3.2 毫米	潮解
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6.0 毫米	潮解
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	27.8 毫米	風化
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	24.2 毫米	風化

在空氣中容易潮解之化合物，常可利用為吸水劑，如氯化鈣。去除結晶水，除加熱外，尚可將含水物置於乾燥器（內裝有吸水劑），或真空

中以去除之，若干化合物在水中溶解度特大，或能與水化合，亦可用吸水劑，如硫酸、氫氧化鈉、五氧化二磷等。

氫

Hydrogen 符號為H

9—9 物理性質(表9—2)

原子量	1.008	臨界壓力, 氣壓	20
同位素	3	熔解熱, 卡/克分子	28
原子序	1	蒸發熱, 卡/克分子	218
原子構造	1 質子 + 1 電子	密度, 克/升, 0° 及 860 毫米(氣態)	0.08985
分子式	H ₂	密度, 克/毫升(液態)	0.071
分子量	2.016	溶解度, 在 100 容積水中之容積(25°)	1.8
物態	無色, 無臭之氣體	分離熱, H ₂ → 2H, 卡/克分子	103.730
熔點, °C.	-259.2	分離百分數, 1 氣壓, 2500° A	1.3
沸點, °C.	-252.7	3500° A	29.7
臨界溫度, °C.	-241		

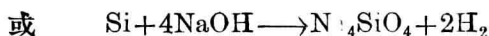
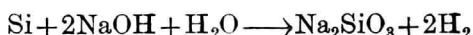
9—10 歷史 1766 年 Cavendish 氏由稀酸與金屬作用得一氣體，認為係一種元素。至 1783 年 Lavoisier 氏稱之為“Hydrogen”，取其能『成水』之意。我國前名之曰輕氣，今作氫。

9—11 所在 自然間元素狀態之氫較少，在空氣中每 15000 — 20000 之容積中僅有一容積之氫。在火山、沼氣、煤礦附近氫氣之量較多。太陽四週有氫氣燃燒之白熱焰，可由光譜上見之。

氫之化合物極其普遍，水與一切酸類及有機化合物皆含氫。

9—12 製備 工業上製氫，用水之電解法，已見(8—6)節。用各種金屬分解水之法中(見9—1節)僅有高熱之鐵與水作用，可以用為大量製造氫氣。電解氯化鈉法中，氫氣為副產品(見11—6節)。

用矽與鹼作用，亦可得氫氣，如



以水蒸氣通過灼熱之炭，可得一氧化碳與氫之混合氣體，通稱水氣 (water gas)。



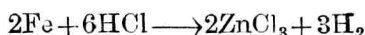
一氧化碳於高壓與低溫下較氫氣易於液化。故此二氣體可以分離。

Bosch 氏以含有微量鋁酸鉀之氧化鐵為接觸劑，使一氧化碳變為二氧化碳；

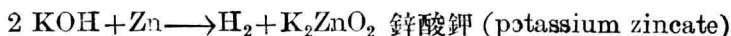


然後將此混合氣體，壓入水中，二氧化碳溶解，氫氣即可分出。

實驗室中製氫，係以金屬與稀酸作用，如鋅與硫酸作用等等



用鹼液與金屬作用，亦可製氫氣，如鋅與氫氧化鉀液加熱：



通常工業上大規模製酸，皆不免含有少量之砷、硫、磷等雜質，故氫氣中恆有砷化三氫，硫化氫、磷化三氫等氣體，混和其中，如欲製純淨之氫氣，所用原料定須潔淨，或以所得氫氣通過過錳酸鉀溶液以去除此等混雜之氣體。

9--13 化學反應 氫為能燃燒之氣體，即在空氣中或純氧中，與

氧化合成水，呈燃燒之現象。但必需有微量之水汽存於任一氣體中，以爲接觸劑，始能化合，若兩氣體皆甚乾燥，雖經億萬年，亦不化合。用鉛粉少許爲接觸劑時，則能發熱而爆炸。

Thomas Graham 氏於 1867—1869 年發現 1 容積之鈹於冷時能吸收 935 容積之氫氣，在常溫時能吸收 276 容積。G. Neumann 與 F. Streintz 兩氏(1892)曾以數種金屬試其吸收氫氣之多少。表 9—3 示每 1 容積粉狀金屬能吸收氫氣之容積數。

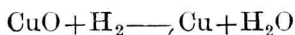
表 9—3 1 容積金屬粉吸收氫氣之容積

鈹(亦稱鈹黑)	鈹(海綿狀)	金	鐵	鎳	銅	鋁	鉛
502.3	49.3	46.3	19.2	15.6	4.5	2.7	0.1

溫度增加或壓力減低，被吸收之氫氣即放出。故在上述氫氧化合作用中，鉛粉可以增加其接觸之面積，故作用猛烈。吾人又利用鈹爲秤取氫氣之用。此種現象，稱爲吸著(absorption)。

氫氣與金屬作用成不安定之化合物，如 KH , NaH , CaH_2 ，稱氫化物(hydrides)，遇水即分解，放出氫氣；與非金屬化合所成之氫化物，則甚安定，如 HCl , H_2S , H_2O , NH_3 , PH_3 , AsH_3 , CH_4 等。

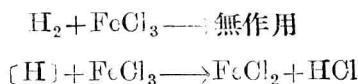
氫氣與氧化物作用，常能奪去其氧。而析出金屬元素，如



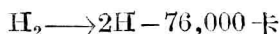
此稱爲還原，故氫爲一還原劑。

氫氣分子不及新生成之氫(nascent hydrogen)活潑，如將氫氣通入三氯化鐵之酸液中，不生反應，若將新生之氫(即加數粒鋅於上述溶

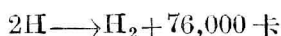
液中)，三氯化鐵即被還原成二氯化鐵：



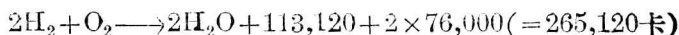
9—14 用途 氫氣之最大用途，為充氫氧吹管，前已言及，其次如充裝氣球，惟因氫能燃燒，致生危險，現均用氦代之。液態氫可用以冷凍大發電機，及用於電爐中為還原劑。美國奇異電氣公司之 I. Langmuir 氏於 1926 年發明用原子氫為桿接金屬，熱量極大，因在高溫時氫分子被電弧作用能分離成氫原子，為吸熱之反應：



此氫原子離開電弧後，即刻回復氫分子，為放熱反應：



此放出之熱量，加上氫氧兩氣化合之放出熱量為



氫之其他用途為硬化植物油，製造氨氣、甲醇、蟻醛等之原料。

過氧化氫

9—15 過氧化氫 (hydrogen peroxide) 為 L. J. Thenard 氏於 1818 年所發見。為無色之液體，具金屬之氣味而微苦。

9—16 物理性質 (表 9—4)

分子式	H_2O_2
分子量	34.016
熔點	-1.70
沸點	84—85°(68毫米時); 68—69°(26毫米時)
比重	1.4647(0°)

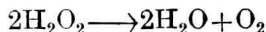
9—17 製備 能生過氧化氫之反應甚多⁽²⁾。常用者為過氧化鋇加硫酸以得之：



將硫酸鋇濾出，濾液於低壓下濃縮。或用過氧化鈉加稀鹽酸，則可得含有氯化鈉之過氧化氫液：

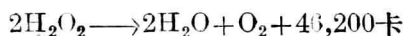


9—18 化學反應 (一)接觸反應：濃過氧化氫液極不安定，能自行分解：



稀釋後置於冷暗處，則較安定，加少許乙醯苯胺 (acetanilide, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$) 可以和緩分解，此稱為負接觸劑 (negative catalyzer)。二氧化錳或金屬粉則可以促進其分解速度。市上售品，通常含過氧化氫 3 %。

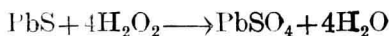
(二)氧化反應：增加溫度，可以增速過氧化氫之分解，以其為放熱之反應：



熱至 100° ，則起爆炸。過氧化氫為氧化劑，可用碘化鉀以檢出之：



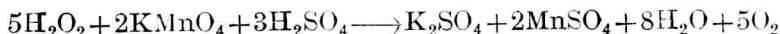
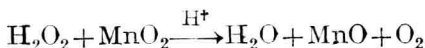
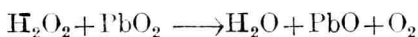
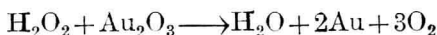
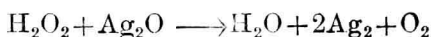
過氧化氫與重鉻酸鉀及稀硫酸作用，可得藍色之溶液，此藍色究為何物，迄今未明。過氧化氫用以漂白絲、毛、羽、髮、皮革，象牙；及刷新油畫、白色油漆。以空氣中之硫化氫能將油漆中之鉛，變為硫化鉛，作黑色，今以過氧化氫洗刷之，遂成硫酸鉛，呈白色。



(2) 參閱 J. W. Mellor 氏著：現代無機化學，第 228 頁，1935 年版

醫藥上用過氧化氫為消毒劑，皆因其氧化作用，較為溫和而簡單，不傷細胞及組織。

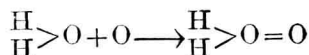
(三) 還原反應：過氧化氫雖為氧化劑，惟在若干反應中，則為還原劑。使氧化物作用放出氧而還原，或使高級氧化物成低級氧化物，與臭氧作用則成水與氧氣。



9—19 構造式 由過氧化氫之分解與測定其分子量，知每 34 份之過氧化氫，可得 18 份之水與 16 份之氧；每 1 分子含有 2 個氫原子與 2 個氧原子，其分子式應為 H_2O_2 ，此與前述氧與氫之原子價顯然不合。過氧化氫常於電解水時生成，可視為氧氣被氫還原而成：



而不應視之為水之氧化作用：

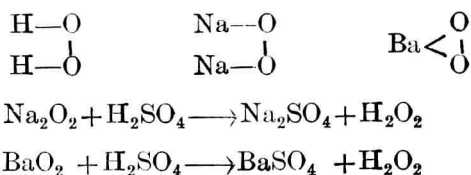


因於電解過氧化氫時，陽極放出氧氣，陰極上生成之氫，立即為過氧化氫氧化成水：

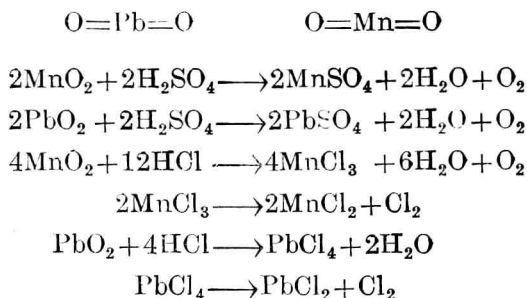
$$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$

Mendeleev 氏將過氧化物，分為二類，第一類為真正之過氧化物，其中兩氧原子互相連接，兩氧各與金屬連合，如過氧化氫，過氧化鈉過氧化鋇等。過氧化鈉與過氧化鋇常視為過氧化氫之鹽類，與酸作用，立即

放出過氧化氫：



第二類爲二氧化物，其中氧原子並非互相連接，如二氧化鉛，二氧化錳等，此等二氧化物與酸作用，不能得過氧化氫



重氫與重水

9—20 歷史 1931年 F. G. Brickwedde 氏蒸發液態氫得殘餘之氫氣少許，經 H. C. Urey 與 G. M. Murphy 兩氏攝成光譜照片，發見此種氫氣與通常氫氣在光譜上所佔之位置不同。1932年 Bainbridge 氏測定此種氫原子量爲 2.01351 (以氧 = 16 爲標準)，Urey 氏遂稱之爲重氫 (heavy hydrogen, 或 deuterium)，稱普通之氫爲原氫 (protium, H¹) 以資區別；重氫之符號爲 D 或作 H²。1934年又發見較原氫重三倍之氫，稱三氫 (tritium)。此三種氫性質相同。質量不同，稱爲同位素。重氫與氧化合所成水，稱爲重水 (heavy water)。

9—21 構造 原氫爲一質子與一電子所構成。重氫之質量較原氫幾重一倍，可視爲一質子與一中子構成重氫原子之核，故其外圍繞之電子仍爲一個。三氫之核可視爲一質子與二中子所成。

9—22 物理性質

表 9—5 重氫與原氫物理性質之比較

	重 氫	原 氫
重氫在含氫化合物中之比例	D : H ¹ 約爲 1 : 5,000	
三氫在含氫化合物中之比例	H ³ : H ¹ 約爲 1 : 1,000,000,000	
原子量	2.00147	1.008
沸點, °A	23.5 (D ₂)	20.4 (H ₂)
冰點, °A	18.7 (D ₂)	13.9 (H ₂)
分子分解熱, 卡/克分子	107,530	103,730
蒸發熱, 卡/克分子	276	183
熔化熱, 卡/克分子	47	28
克分子容積, O·C.	23.17	26.15

表 9--6 重水與普通水物理性質之比較

	重水 (D ₂ O)	普通水 (H ₂ O)
密度, 25°C	1.10714	1.00000
沸點, °C.	101.42°	100.00°
熔點, °C.	3.82°	0.00°
最大密度時之溫度, °C.	11.6°	4.0°
分子蒸發熱, 卡	9969	9710
熔化熱, 卡	1510	1436
粘度, 20°C. 毫泊 (millipoise)	12.6	10.09
表面張力, 達因/厘米	67.8	72.75
折射率, n _D ²⁰	1.3281	1.33273
磁化係數, 靜電單位	-0.637 × 10 ⁻⁶	-0.72 × 10 ⁻⁶
介質常數	0.99 × H ¹	H ¹ = 77.9 (25°C.)
離子遷移率	213.7 (D ⁺)	315.2 (H ⁺)
游離常數, K (25°C.)	D ₂ O ⇌ D ⁺ + OD ⁻ 0.3 × 10 ⁻¹⁴	H ₂ O ⇌ H ⁺ + OH ⁻ 1 × 10 ⁻¹⁴
分離電壓 (伏脫) E ⁰	D ₂ → 2D ⁺ + 2e ⁻ 0.0046	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻

9-23 重水製備法(概要) 重水之製備法有三:

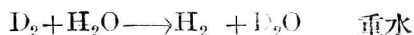
一、電解法 (H. S. Taylor 氏等, 1934) 以 15 加侖之 0.5N. 氫氧化鈉液置 960 個電池中電解之(電流為 9 安培), 每一電池中具鐵、鎳極各一, 電解至餘留之溶液僅為 3 加侖時, 將此液傾出行蒸餾, 以析出氫氧化鈉, 復將此蒸餾所得之水加入氫氧化鈉液, 使達 0.5N 之濃度時, 行電解蒸餾如前(此時水中約含 1% 重水), 然後以電解所得氫氧兩氣化合合成水, 加入電解。如是重複操作, 最後可得重水 15 毫升(100% 重水)。

二、分餾法(Washburn 及 Smith 兩氏, 1933) 用 35 呎高之分餾管蒸餾普通清水, 未蒸餾前與已經蒸餾之水, 比較其含重水每百萬份中相差之數, 約為 64.9 份。

三、吸附濃縮法(Washburn 及 Smith 兩氏, 1933) 以 300 克炭加於 500 克之水中, 放置三星期後, 上層之水密度, 每百萬份中減低 6.5 份, 至被吸附之水之密度, 則由每百萬份中增加 6.7 份。

9-24 重水重氫之化學性質 重水之化學性質, 已見報告者不多。

一、重氫能與普通水起反應, 將普通氫換置成重水 (Horiuti 及 Polanyi, 1934):



如有鉑作接觸劑, 作用將更快, 同時亦起可逆反應, 至達平衡。

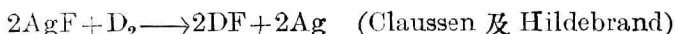
二、過氧化氫能與碘化氫作用, 析出碘, 已如前述(見 8-17 節); 若加重水, 此反應之速率即減低 (Abel, Redlich, Strick, 1934)。

三、重水與氮化鎂作用成重氫氮, ND_3 (Taylor, Jungels, 1934)。



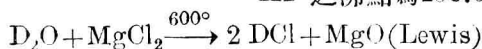
重氫氨之沸點較氨高 2.5 度，冰點較之高 2.8 度。若所用氮化鎂不純粹，則其產品有三種： ND_3 ， ND_2H 及 NDH_2 。

四、重氫氯化物：

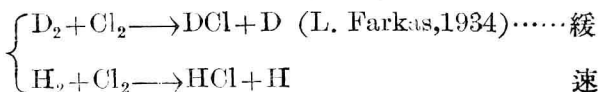


DF 之沸點為 291.81°A

HF 之沸點為 293.07°A



DCl 之冰點為 158.2



9—25 重氫製備法(概要) 重氫由重水製備之

(一)擴散法 由通電花經 IID 所得兩種氫氣， H^1_2 及 D_2 ，以擴散之法分離之，因重氫之密度為原氫之一倍 (Urey, 1941)。

(二)蒸餾及蒸發法 用液態氫使逐漸揮發而分餾之，原氫先行蒸發 (Urey)。

(三)化學反應法 因原氫較重氫為活潑，故用水通過赤熱之鐵，或氫氣通過氧化銅，或酸與金屬，水與鹼金屬作用，皆可使此兩種同位素稍起分解 (Hughes, Ingold, Wilson, 1934; L. Farkas, 1934)。

9—26 重水對生物之影響 (G. N. Lewis)

一、烟草之種子 在重水含量高之水中，不能發芽。

二、純粹之重水可以殺死若干微生物，如原生動物，蝌蚪；不能殺死細菌，但能阻其生長。

三、葡萄糖在重水中發酵之速率，僅爲在普通水中者之九分之一。

四、過氧化氫酶(catalase)在85%重水中分解過氧化氫之速度，僅爲其在普通水中之半數。

問 題

1. 列舉水之特性，對於生物之重要。
2. 何謂純淨之水？
3. 試言風化，潮解與空氣中水蒸汽壓力之關係。
4. 硬化某植物油，需用油重量2%之氫氣(以重量計)。今欲硬化一噸之該油，需電解若干之水，始能供應此量之氫？
5. 試比較氫與重氫化學性質之異同。

參 考 文 獻

- Mellor, J. W.: Modern Inorganic Chemistry, Chap. III, 1925
Brinkley, S. R.: Principles of General Chemistry, Chap. VII, 1935
Latimer, W. M. and Hildebrand, J. H.: Reference Book of Inorganic Chemistry, Chap. I, 1940
Morgan, G. T. and Burstall, F. H.: Inorganic Chemistry, Chap. III, 1936

第十章 溶 液

10—1 溶液 物質之起反應必先經密切之接觸，溶解足以促進其接觸之機會。

凡兩種(或兩種以上)之純質，不論為何種狀態，混合一處，成均勻而單相(single phase)之物體，均稱為溶液(solution)；故溶液一名原不限於液狀之混合物，溶液之成分，可分為二，一為溶質(solute)，一為溶劑(solvent)；如食鹽或蔗糖溶於水中，食鹽或蔗糖為溶質，水為溶劑。有時在一溶液中溶質與溶劑之界限不易劃分，例如乙醇與水所成之溶液，在任何比例之下，皆可混合，謂乙醇溶於水中固可，謂水溶於乙醇中亦無不可。按一般區分法，係以量較大之成分作為溶劑，雖近武斷，習慣如此。故一溶液之造成，為溶質之分子或粒子分散於溶劑之分子間，因分子有運動能，故溶質在溶劑中擴散甚勻，通常此種水溶液俱呈透明之狀，以溶質之粒子甚為微小，不但吾人目力不能見，即以光線射入溶液中，亦不現反射，可見此等粒子之大小較光線之波長尤小也。

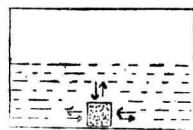
10—2 溶液之種類 物有三態，可成九種溶液(表10—1)，其中以用液體為溶劑之三種(4,5,6)為最重要，本章所論，亦以此三種為限，關於氣體與氣體所成之溶液，已見第七、第八兩章；氣體溶於固體中者，見第九章；固體溶於固體中者，詳見第十七章。

表 10—1 溶液之種數

被 溶 質	溶 劑	例
1. 氣 體	氣 體	空氣
2. 液 體	氣 體	雲霧
3. 固 體	氣 體	烟
4. 氣 體	液 體	汽水
5. 液 體	液 體	酒
6. 固 體	液 體	糖汁、海水
7. 氣 體	固 體	氫氣溶於鉑、鉀中
8. 液 體	固 體	含水物
9. 固 體	固 體	合金、硬性銅

10—3 溶液中中之平衡 一溶液中所含之溶質，可多可少，組成不定，惟於某種情況下，即當溶質之量過多，致有一部分不能溶解。仍為固狀時，亦可造成固定成分之溶液。惟按之實際，溶質仍係繼續溶解，漸漸分散於液中，而已溶解者，則又回至未溶之溶質面上而析出，如此一面溶解，一面沉析，作用繼續不已，當此兩相反作用之速度達相等之時，即成立一平衡狀態，於是溶質在此溶液中之濃度，遂成一定，此種溶液稱為某溶質之飽和溶液(saturated solution)。

10—4 溶解度與溫度 造成飽和溶液之條件，除與溶質與溶劑互相間之量有關外，復與溶劑之溫度有關。凡某純質於某溫度下，10 克水中成一飽和溶液所需之重量(以克計)，稱為該純質在某溫度之溶解度(solubility)。



此為固體純質溶解情況之表示法，若為氣體之水溶液，通常以容積表示之，即於某溫度下 100 克水中成一飽和溶液，所需某氣體之容積，至於液體與液體之溶液，有以重量計，亦有以容積計。各

圖 10—1 飽和溶液

種純質之溶解度，差別甚大(見表10—2)，事實上無絕對不溶解之純質。

表 10—2 於 18°C 時 100 克水中溶解之重量

純 質	溶解度(克)	一般溶解印象
硝酸銀	213.4	甚溶解
氫氧化鋇	3.7	稍溶解
硫酸鋇	0.00023	不溶解

當一溶液在常溫時已達飽和狀態時，設再增高其溫度，其溶質溶解之量，尚可增加，蓋一般固體純質之溶解，大多為吸收熱量，故於熱溶劑中所溶解之量，較在冷溶劑中為多；若溫度降低，則溶解過多之溶質仍又析出，此示在某一溫度下，某溶液中所容納溶質之量，恆為一定。亦有某種純度於溫度降低，溶解度反增加者(放出熱量)。有時於某溫度下成為飽和溶液後，溫度逐漸降低，而此溶液仍保持澄清，溶解過多之溶質並不析出，吾人稱此種溶液為過飽和溶液(supersaturated solution)。過飽和溶液甚不安定，輕輕搖動之，或加一小粒該純質之晶體，即能使過多之溶質，立即析出而成一安定之飽和溶液。

由圖 10—2，可見硝酸鉀於 0°C 僅溶解 18 克，100°C 則溶解 246 克。氯化鈉於 0°C 溶解 35.6 克，100°C 時僅溶解 39.8 克。增加溫度而溶解度反而減低者，如硫酸鈣於 0°C 時溶解 0.759 克，在 100°C 僅溶解 0.162 克。以上所云，皆指在 100 克水中之溶解度而言。圖 10—2 表示因溫度之升高，各種純質溶解量之變遷，稱之為溶解曲線(solubility curve)。吾人恆利用之以為分開數種純質之混合物時之參考。

通常增加溶質與溶劑之接觸面積(即將溶質磨成細粉)亦可促進溶

解之速度，使早達飽和之狀態。

一純質溶解時若同時起化學反應，則因反應而放出之熱量，常大於溶解所吸收之熱，如氫氧化鈉，硫酸之濃者等。

表 10—3 一般化合物溶解於水中之狀況

I. 高溶性者	1. 一切鈉鹽，鉀鹽，銨鹽於水中之狀況； 2. 一切硝酸鹽，醋酸鹽、氯酸鹽及過氯酸鹽(少數含氫氧根之鹽例外)。
II. 低溶性者及不溶性者	1. 銀、汞(低價)，鉛之鹵化物(汞高價為例外)； 2. 銀、汞(低價)，鉛、鈣、鋇、鎂之硫酸鹽及鉻酸鹽； 3. 一切金屬之硫化物(鋰、鈉、鉀、銨、銻、鈾、鎂、鋇、鎳、鎘之硫化物為例外)。 4. 一切金屬之氧化物·氫氧化物、碳酸鹽、草酸鹽、硼酸鹽。氟化物、磷酸鹽、矽酸鹽(鈉、鉀及銨者為例外)。

10—5 液體在液體中之溶解 兩種液體相混，因極性同異之關係，可生三種情況。

(一)全部混合(complete miscible)成溶液，在任何比例，任何溫度下皆能混和，如乙醇與水，甘油與水，鹽酸與水等；

(二)全部不混合(complete immiscible)者，如油與水；

(三)局部混合(partially miscible)者，此種溶液之溶解度通常亦隨溫度升高而增加，如水溶於醚(ether)中之溶液；亦有相反者，如醚溶於水中之溶液。在 19°C 時每 100 克之醚能溶 1.21 克之水，每 100 克之水能溶 6.86 克之醚，如以等量之水與醚混置而搖動之，則醚與水分開後，各層中之成分，即如上述，設增高溫度，水在醚中之溶解度增加，醚在水中之溶解度減少。又石碳酸(carbolic acid)與水混合亦生相同之情形，在 20°C 時，水可溶於石碳酸中，至溶液含 28% 之水後，不復

溶解，分成二層液體，同時石碳酸溶於水中之量為 8.3%。若溫度昇至 68.3°C，石碳酸與水在任何比例下，皆能完全混合，此溫度稱為臨界溶液溫度(critical solution temperature)。

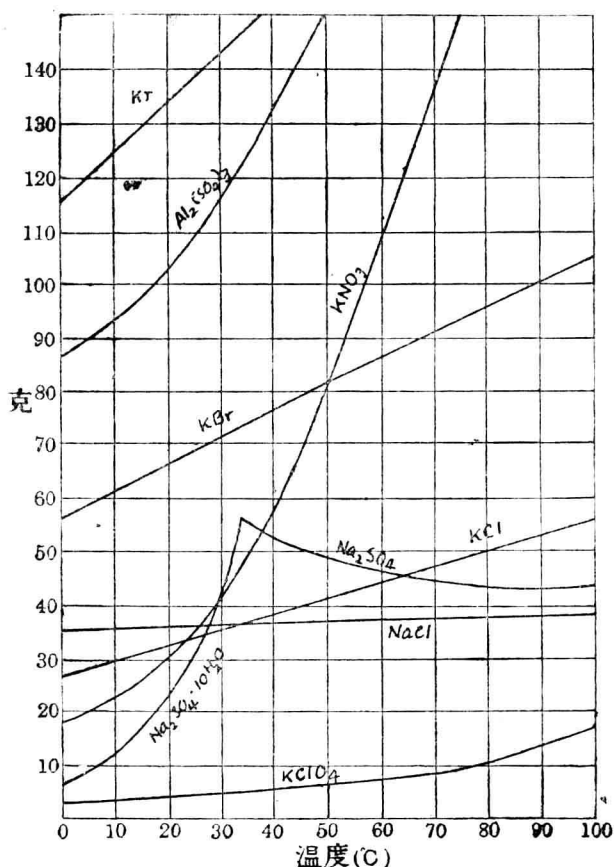


圖 10-2 溶解度曲線

10-6 分隔定律 若有一純質能同時溶解於兩種互不相溶(或相溶之量甚小)而混置一處之溶劑內，則此溶質在此兩液中之溶解度遂成

一定之比例；換言之，即此溶質在此兩液中之溶解度間成一平衡，此種關係，稱為分隔定律 (law of partition)。例如碘在乙醚中之溶解度較在水中溶解度大二百倍，即

碘在乙醚中之溶解度：碘在水中之溶解度 = k (分隔係數) = 200

故由一碘之飽和水溶液加等量之乙醚振搖之，可將大部分之醚提至醚層內，經數次之更換新醚液，所有之碘幾全可提出。通常用液體以抽提某一純質之方法，即應用此原理。

10—7 氣體在液體中溶解之情況 氣體在液體中溶解時，大都放出熱量，故在熱溶劑中溶解之量較在冷溶劑中為少；用沸騰之法，常能將所有溶解之氣體排出，如二氧化碳溶液與氨溶液等是也。氯化氫溶液之情形則不同，一濃鹽酸經沸騰可將氯化氫氣逐漸排出，至成一定濃度之稀鹽酸，若再沸騰，則水與氯化氫同時同量排出，其濃度仍不變。

欲使氣體溶解於液體中，可將氣體徐徐通入液體中以得之，於是氣體溶解之量逐漸增加，而逸向空中之量亦逐漸增加，當溶解與逸出之量相等時，此溶液即達飽和狀態。今若於此飽和液面上，增加氣體之壓力，即增加液面上之氣體分子數(譬如液面加蓋，不使氣體逸散)，則氣體溶解之量可較前增多，同時逸出之量亦增加，於是又到達一新平衡狀態，此時溶液中氣體之濃度遂較前一平衡時為多。通常壓力增加一倍，氣體溶解之量(以重量計)亦增一倍(溫度不變)，此種關係即所謂亨利定律 (Henry's law, 1803)，簡言之，一氣體在一液體中之溶解度，與氣體之壓力成正比。然溶解度甚大之氣體，或與溶劑起反應之氣體，不能適用此定理。在標準情形下，氧氣在 100 毫升水中(= 100 克)溶解之量為 4.9 毫

升(相當 0.007 克),如此時溫度仍為 0°C , 壓力增至 $760 \times 2 = 1520$ 毫米時,則每 100 克之水能溶解 0.014 克之氧氣,其所占之容積,仍為 4.9 毫升,意即壓力增加一倍,每單位容積中氧氣之溶解量增加一倍。此加倍之壓力解除,氣體之溶解度即回復原來數值,多溶之氧氣即起泡而逸出。

亨利定律可以公式表示之如下:在一氣體溶液中,氣體進入溶液中
之數量與液面上之氣體分子濃度(即壓力)成正比,即 $N_1 = k_1 P \dots\dots(1)$;
而氣體分子逸出溶液面之數量,則與溶液中溶解之氣體分子濃度成正
比,即 $N_2 = K_2 C \dots\dots(2)$; 當達飽和狀態時,此兩相反之速度相等而成
平衡,即 $(1) = (2)$ $k_1 P = k_2 C$

$$\text{或 } \frac{C}{P} = \frac{k_1}{k_2} = K (\text{溶解度常數}) \quad \text{或 } C = KP$$

按之分壓定律,每種氣體之壓力,與其自身分子濃度成正比;故在混合
氣體中某種氣體之溶解度,係與其自身之壓力成正比。如空氣中之氧氣
(占 21% 之容積)在 760 毫米壓力時之溶解度,與純氧在 156.9 毫米壓
力時之溶解度相等。

因一般氣體在液體中溶解度有限,通入某種氣體(甲)至已溶有他
種氣體(乙)之溶液中,即能將乙完全驅出。如通常欲測定某液中之氨
量,可將空氣不斷通入此液內(先使呈強鹼性),以排出氨氣。

表 10—4 各種氣體溶解量之比較

氣 體	在室溫,大氣壓下,每 100 容積水中能溶解之容積
N_2 、 H_2 、 O_2 等	三至四容積
CO_2 、 Cl_2 、 H_2S 等	數百容積
SO_2 、 NH_3 、 HCl 等	數千容積

10—8 固體溶液 凡以固體為溶劑所成之溶液，稱為固體溶液 (solid solution)。其主要特性與液體者甚相似，如擴散，飽和等現象，礦物中有稱“Zeolite”者，為鈉鈣鋁之矽酸鹽，含有不定量之水，失去水後，該礦物之性質仍不改變。若為普通之含水物，其含水量一定，在水份失去後，其性質即生變更，可見此礦物中之水分，為溶解狀態。金屬鉑可溶解約其容積一千倍之氫氣，溫度升高，一部分氫氣即擴散而出。硬鋼亦為固體溶液，為鐵中含有碳化三鐵 (Fe_3C) 之溶液，此種鋼中含有 1.8% 之碳 (即 17% 之 Fe_3C)，熱至 875°C 以上，逐漸放冷，碳化鐵即成微小之晶體而析出，若熱至 875°C 以上，立刻放冷，此碳化鐵即溶於鐵中不現晶體之狀。

10—9 溶液濃度之表示法 溶液為一混合物，其組成不定，除溶解度為固定數值外，其濃度尚有四種方法以表示之。

(一)重量百分數溶液 最普通而簡便之方法，為重量百分數 (percentage by weight) 溶液，即 100 克溶液含有若干克之溶質，稱為百分之幾之某溶質溶液，如 100 克之蔗糖水溶液中，含有 10 克之蔗糖，即稱為百分之十濃度之蔗糖溶液，或 10% 蔗糖液。此種表示法，設非註明配製時所用溶劑之溫度，殊見粗率不準確。

分析化學上常用之溶液濃度表示法有當量溶液 (normal solution)，及克分子 (容積) 溶液 (gram-molecular solution, molar solution)。

(二)當量溶液 當量者，為一純質分子量之部分重量，即相當於其單位陽性或陰性離子之原子價之重量，或相當其原子價變化數目之重量¹⁾，凡 1 當量 (= 分子量 ÷ 原子價) 之溶質在某溫度下溶解於一溶劑

中成 1 升之溶液，稱為 1 當量之某溶質溶液。所謂某純質之一當量，即該純質能與 1.008 克之氫起作用之量（直接或間接起作用）。例如 1 當量氫氧化鈉溶液者，即在 20°C 時每升中含有 40 克純粹無水之氫氧化鈉（可以寫作 1N NaOH ）；1 當量之硫酸鈉溶液，即每升中含有 $\frac{142}{2} = 71$ 克純粹及乾燥之硫酸鈉（ $1\text{N Na}_2\text{SO}_4$ ）；1 當量之硫酸溶液，即每升中含有 $\frac{98}{2} = 49$ 克之純粹無水硫酸氫（ $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ ）。等容積之 1N NaOH 與 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 完全中和（neutralization）生 $1\text{N Na}_2\text{SO}_4$ 。所謂等當量溶液（equal-normal or equal-equivalent solution）之意，即在相等容積之各溶液中有相等之化合量之溶質。

（三）克分子溶液〔克分子（容積）溶液，本書以後概作『克分子溶液』）。凡一克分子量之溶質溶於一溶劑中成一升之溶液者（在 20°C 時），稱為 1 克分子溶液。例如 1 克分子氫氧化鈉溶液，每升中含有 40 克純粹無水氫氧化鈉（寫作 $1\text{M NaOH} = 1\text{N NaOH}$ ）；1 克分子硫酸溶液，每升中含有 98 克之純粹無水硫酸氫。因硫酸具有兩個氫原子，故 $1\text{M H}_2\text{SO}_4 = 2\text{N H}_2\text{SO}_4$ ，能與 2N NaOH 完全中和。等克分子溶液（equal-molar solution）之意，即在相等之容積中，各溶液所含其溶質之分子數相等。

若干溶質溶解後，能使溶液之容積增大（大於一升）或減小（小於一升），例如氨溶於水中使其總容積膨脹，硫酸溶於水中則其總容積縮小。故兩者雖為等克分子溶液，而實際上其在等容積之溶液內，所含分子之數並不相等，即以 2 容積之 1M 氨液與 1 容積之 1M 硫酸溶液相混，並

不能完全中和。再因有溫度之變遷，同一溶液在不同之溫度下，其容積有脹縮之改變，故其濃度遂亦不同。若干精確之試驗(物理化學試驗)中，必須以下法(四)表示一溶液之濃度：

表 10—5 溶液濃度

純 質	分 子 式	1M.	1N.	0.5 M.	0.5N.
鹽酸	HCl	36.54克	36.54 克	$\frac{1}{2}$ (36.54 克)	$\frac{1}{2}$ (36.54)克
硫酸	H ₂ SO ₄	98.00克	$\frac{1}{2}$ (98.00)克	$\frac{1}{2}$ (98.00)克	$\frac{1}{4}$ (98.00)克
磷酸	H ₃ PO ₄	98.00克	$\frac{1}{3}$ (98.00)克	$\frac{1}{3}$ (98.00)克	$\frac{1}{6}$ (98.00)克
氫氧化鉀	KOH	56.10克	56.10 克	$\frac{1}{2}$ (56.10)克	$\frac{1}{2}$ (56.10)克
氫氧化鈣	Ca(OH) ₂	74.00克	$\frac{1}{2}$ (74.00)克	$\frac{1}{2}$ (74.00)克	$\frac{1}{4}$ (74.00)克
硫酸鋁	Al ₂ (SO ₄) ₃	342.00克	$\frac{1}{6}$ (342.00)克	$\frac{1}{2}$ (342.00)克	$\frac{1}{12}$ (342.00)克

(四)克分子(重量)溶液 凡 1 克分子量之溶質溶解於 1000 克之溶劑中所成之溶液，稱為 1 克分子(重量)溶液 (molar solution)，如此在任何溫度下，其濃度皆相同。吾人如知某一溶液之密度，則上述兩種克分子溶液，可以互相計算得之。

例 今有水 1000 克，加入 1 克分子量之醇(46)克，溶液之密度為 0.992，計算其(一)重量百分數溶液：

$$\text{水之百分數} = \frac{1000}{1000+46} \times 100 = 95.6$$

$$\text{乙醇之百分數} = \frac{46}{1000+46} \times 100 = 4.4$$

(二)克分子(容積)溶液：

$$\text{上述之例，即為 1 克分子(重量)溶液} = \frac{1 \text{ 克分子}}{1000 \text{ 克}}$$

今知其密度為 0.992，其總容積應為 (1000+46)/0.992 毫升

$$\frac{1 \text{ 克分子}}{1000 + 46} \times 1000 = 0.948 \text{ 克分子(容積)溶液}$$

$$\frac{\quad}{0.992} = 0.948M$$

(三) 部分克分子(mol fraction):

$$\text{水之克分子數} = N_W = \frac{1000}{18}$$

$$\text{乙醇之克分子數} = N_A = \frac{46}{46} = 1$$

$$\text{水之部分克分子} = \frac{N_W}{N_W + N_A} = \frac{\frac{1000}{18}}{\frac{1000}{18} + \frac{46}{46}} = 0.982$$

$$\text{乙醇之部分克分子} = \frac{N_A}{N_W + N_A} = \frac{\frac{46}{46}}{\frac{1000}{18} + \frac{6}{46}} = 0.0177$$

(四) 當量溶液:

$$\frac{1 \text{ 當量乙醇}(= 1 \text{ 克分子})}{\frac{1000 + 46}{0.992}} \times 1000 = 0.948N.$$

計算示例:

一、由溶液密度計算重量: 有200 毫升之硫酸液,其密度在20°C. 時為1.30,含有硫酸氫39.7%。

$$200 \times 1.30 = 260 \text{ 克(硫酸液之總重量)}$$

$$260 \times \frac{39.7}{100} = 103.22 \text{ 克(硫酸液中所含硫酸氫, } H_2SO_4, \text{ 之總重量)}$$

二、由溶液克分子量或當量計算重量:

1M NaCl = 1N NaCl (在一升溶液中,俱含58.5 克之氯化鈉)

$$10 \text{ 毫升之 } \frac{1}{2}N \text{ NaCl} = 10 \times \frac{1}{2} \times \frac{58.5}{100} = 0.293 \text{ 克氯化鈉}$$

$$1 \text{ 毫當量 (milli-equivalent) 之 NaCl} = \frac{58.5}{1000} \text{ 克}$$

$$1M.Na_2SO_4 = 2N.Na_2SO_4$$

$$10 \text{ 毫升 } \frac{1}{2} M Na_2SO_4 = 10 \times \frac{1}{2} \times \frac{142}{1000} = 0.71 \text{ 克硫酸鈉}$$

$$10 \text{ 毫升 } \frac{1}{2} N Na_2SO_4 = 10 \times \frac{1}{2} \times \frac{142}{2 \times 1000} = 0.355 \text{ 克硫酸鈉}$$

$$1 \text{ 毫當量之 } Na_2SO_4 = \frac{142}{2 \times 1000} \text{ 克}$$

1 克原子 (gram-atom) 之鈉 (Na) = 22.997 克 = 1 克離子
(gram-ion) 之鈉 (Na⁺)

1 克離子之亞鐵 (Fe⁺⁺) = 1 克離子之高鐵 (Fe⁺⁺⁺) = 55.85 克

1 克離子之銨 (NH₄⁺) = 17.032 克

三、稀釋—濃溶液之計算法 今有 10 毫升之濃鹽酸 (比重 = 1.19, 含氯化氫為 37.23%, 重量計), 以 20 毫升水稀釋之, 則其重量百分數溶液之濃度為幾?

$$(10 \times 1.19 \times 0.3723) = [(10 \times 1.19) + 20] X$$

原 濃 液 最後稀液

$$X = 0.1 \text{ 或 } 14\% \quad \text{其比重為 } 1.0675 \text{ (可查表得之)}$$

10—10 溶液之性質 溶液之性質可分三大類: (一)其溶液之濃度有關而與溶液之本性無關者, 如蒸氣壓力、沸點、冰點、滲透壓力 (osmotic pressure) (見 10—13 節) 等, 此等性質均互有關係; (二)與溶液中液體 (溶劑) 之分子吸引力有關者, 如表面張力、黏度、密度、壓縮度, 膨脹係數等; (三)與溶液之離子之存在有關者, 如導電性。關於第二類之各種性質, 已於本書各處提及; 本章不再細述; 關於第三類之性質, 將於下章中論之, 本章所論僅及與濃度有關之性質。

溶液與溶劑之物理性質有甚多不同之處，一般言之溶液之性質與溶劑之性質，甚為相似，惟因溶液之濃度不同而略變，如溶液冰點之降低，沸點之昇高，蒸汽壓力減抑等是也。

一、溶劑冰點之降低 水之冰點為 0°C ., 但於溶入蔗糖, 或葡萄糖或乙醇, 或甲醇後, 水之冰點即可降至 0°C . 以下, 其降低之程度, 可示如下(表10—6)

表10—6 不同量之各純質溶於100克水中, 使水之冰點降低度

純 質	分 子 式	分子量	10 克	20 克	30 克	0.1M.
蔗 糖	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	342	0.54°	1.08°	1.62°	1.86°
葡 萄 糖	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180	1.03°	2.06°	3.09°	1.86°
乙 醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	4.04°	8.08°	12.12°	1.86°
甲 醇	CH_3OH	32	5.81°	11.62°	17.43°	1.86°

由上表觀之, 各種化合物使水之冰點降低, 隨溶質之量而變, 溶解之量愈多, 水之冰點降低度亦愈多。惟 0.1 克分子量之各純質在 100 克水中(等於 1 克分子之各純質溶於 1000 克水中), 無論分子量大或小, 均能使水之冰點降低 1.86° , 如此可見此冰點之降低與溶質之濃度有關, 與用何種溶質無關。

二、溶劑沸點之昇高 溶劑中有溶質存在, 溶劑之沸點即昇高, 此昇高之程度亦與克分子量有關。如 1 克分子之蔗糖, 或葡萄糖, 或乙醇溶在 1000 克水中, 所成各種溶液之沸點, 均為 100.52°C , 即使水之沸點昇高 0.52° , 所用之溶質須於此溫度下不起揮發, 如能得此種結果。

三、溶劑蒸氣壓力之減抑 一液體之冰點, 沸點, 與其蒸氣壓力有密切之關係, 前已言及。故一溶液之冰點較其溶劑為低, 沸點較為高, 實

係因蒸氣壓力減抑之故。一溶液中因有溶質分子之存在，溶劑分子因碰撞而逸出液面之機會遂減少，故其蒸汽壓力即較單純溶劑時為小，同時溶劑分子間之互相吸引力亦較前為小，故需更低之溫度始能使之達於結冰之程度。同理一溶液之蒸氣壓力既已減抑，故需增高溫度加速其運動，使其蒸汽壓力增加至一氣壓時，始能沸騰。由前節所云，冰點之降低與沸點之升高，既與溶質之量有關，則蒸氣壓力之減抑，亦與溶質之量有關。於某一溫度下，一溶液蒸汽壓力之減抑，恆為一定；如溶質分子數多，則減抑之數亦大。用一克分子之蔗糖或乙醇，其蒸汽壓力之減抑數，恆為常數。

將以上三種情形歸納用圖 10—3 表示之，當更明晰。FB 線示水之蒸氣壓力隨溫度上昇而增加，F 為水之冰點(此時水與冰共同存在，其蒸汽壓力為 4.5 毫米)，B 為

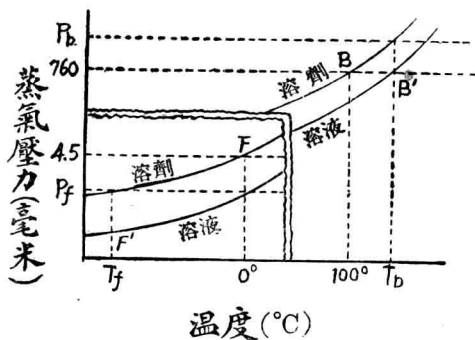


圖 10—3 蒸氣壓力與沸點冰點之關係

水之沸點(此時蒸汽壓力為 760 毫米)。F' B' 線示溶液之蒸氣壓力隨溫度上昇而增加之情形，F' 為其冰點，此時其蒸汽壓力小於 4.5 毫米，B' 為其沸點，在 100°C. 之上，此時其蒸汽壓力到達 760 毫米。

以上所云溶液中之溶質，必為極性小之化合物，吾人稱之為非電解質 (non-electrolytes)。若為極性大之化合物，吾人稱之為電解質 (electrolytes)，則情形即大不同，此將於下章中詳論之。

四、溶液之滲透壓力(見後節)

10—11 Raoult 氏定律 (1881—4) 溶液蒸汽壓力減抑之事實，

於 1822 年即為 M. Faraday 氏所知。1855 年 A. Wüllner 氏發見溶液蒸汽壓力之減抑，與其中溶質之量成正比。1831 年 Raoult 氏經多番試驗，始發表此定律。在某溫度下，凡不起電解（見下章）又不起揮發之溶質（即非電解質之不起揮發者）之溶液，其蒸汽壓力之減抑，與其溶質之克分子濃度成比例。或用公式表示如下：

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N + n} \quad (\text{溫度不變}) \quad (1)$$

P_0 = 溶劑之蒸汽壓力 n = 溶質之克分子數

P = 溶液之蒸汽壓力 N = 溶劑之克分子數

$P_0 - P$ = 溶劑蒸汽壓力之減抑數， $N + n$ = 溶液中之總克分子數

在稀溶液中， n 與 N 相較，大小懸殊，相差甚遠，故於 (1) 式中分母之 n 以可以略去，並無大影響，上式即成：

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N} = \frac{\frac{g}{m}}{\frac{W}{M}} = \frac{gM}{n \cdot W} \quad \text{因 } n = \frac{g}{m}, N = \frac{W}{M}$$

$$\text{或 } m = \frac{gM}{W} \cdot \frac{P_0}{P_0 - P}$$

g = 溶質之重量

W = 溶劑之重量

m = 溶質之分子量

M = 溶劑之分子量

由 (2) 式，溶液中溶質之分子量，可由蒸汽壓力之減抑而求得之。（至所用儀器及測定方法，本書以限於篇幅，學者可參閱任何版本之物理化學實驗法）例如 2.47 克安息酸乙基 (ethyl benzoate, $C_6H_5COO-C_2H_5$) 溶於 100 克之苯 (benzene, C_6H_6) 中，在 $80^\circ C$. 時其蒸汽壓力等於 742.6 毫米，同溫度下苯之蒸汽壓力等於 751.86 毫米，按 (2) 式計得安息酸乙

基之分子量爲：

$$m = \frac{2.47 \times 78}{100} \times \frac{751.86}{751.86 - 724.6} = 156$$

若按分子式計，安息酸乙基之分子量爲 150。兩者相較，稍有差異。然

Ravault 氏定律所示之一般原理，仍爲正確也。

用沸點升高法亦可測定一純質之分子量，公式爲

$$g : m = R : B \quad (\text{壓力固定, 溫度改變}) \quad (3)$$

$R =$ 溶液沸點之昇高度數 $B =$ 1 克分子溶質溶液之沸點昇高度數

例如 1.4475 克之磷溶於 54.65 克之二硫化碳中，其沸點升高爲 0.486°C 。1 克分子磷之二硫化碳溶液之沸點昇高度爲 23.5°C 。則磷之分子量可求之如下：

$$54.65 : 1.4475 = 100 : X \quad X = 2.6304 \text{ 克 (100 克二硫化碳中所含磷之重量)}$$

$$m = B \times \frac{g}{R} = 23.5 \times \frac{2.6304}{0.486} = 127.19 \text{ (磷之分子量) 按磷之原子}$$

量爲 31，故其分子式爲 P_4 。

同理用冰點降低法，亦可測定一純質之分子量，公式爲

$$g : m = L : F \quad (4)$$

$L =$ 溶液冰點降低度數 $F =$ 1 克分子溶液之冰點降低度數

例如 7.29 克度之蔗糖溶於 100 克水中，其冰點降低爲 0.395°C 。則 1000 克水應含有蔗糖 72.9 克。1 克分子蔗糖可使水之冰點降低 1.86°C 。則 72.9 克之蔗糖僅使水之冰點降低 0.395° 。如此溶液中之蔗糖爲 $0.395/1.86 = 0.213$ 克分子，則 1 克分子之蔗糖等於 $72.9/0.213 = 342$ 克，其分子式應爲 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 。

10—12 潮解 因溶液蒸汽壓力之降低，故一濃溶液之蒸汽壓力，恆較其四週空氣中之蒸汽壓力為小，故能吸取空氣中之水份，至達平衡為止，如濃硫酸常用之為乾燥劑或去水劑。又固體之二氯化鈣，亦有相同之性質，因其溶解度甚大，故於表面上成一飽和溶液，其蒸氣壓力較周圍空氣中者為小，遂呈潮解之現象。(參閱 9—8 節(3))。

10—13 滲透壓力 溶質之分子在溶劑中擴散甚速，成為均勻之溶液，若溶質與溶劑之間有一薄膜相隔，使溶質分子不能通過，而溶劑之分子可以通過者稱為半透性膜 (semi-permeable membrane) (實驗上常用動物之膀胱，硝化纖維所製之膜，亞鐵氰化銅所成之膜等。動植物體之多數細胞膜皆為此性。)，則生如圖 10—4

裝置之現象。在蒙有一半透性膜之漏斗中，裝入 10% 蔗糖溶液，然後置放於蒸餾水中，固定其位置，於是水分子漸漸透過薄膜進入漏斗，將糖液稀釋，同時漏斗中糖液之水分子亦透過薄膜而至杯中，因在膜兩面之水分子數不同(如圖 10—5)，故水分子進入漏斗管之機會多，於是漏斗內溶液之容積，逐漸增加，此種現象，稱為滲透(osmosis)，

及至最後兩面水分子滲透薄膜之數在單位時間內相等時，遂成立平衡狀態，此時管內之水平面不再升高，由杯內水平面至管內水面，管內溶液

升高所生之壓力，即稱為此糖溶液之滲透壓力 (osmotic pressure)，亦即溶液與溶劑間成立平衡時所需之壓力。

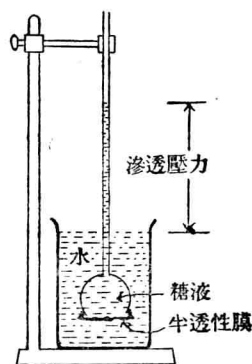


圖 10—4 滲透壓力



圖 10—5 膜內外分子之分佈

按之分子動力說，此種滲透壓力係因溶質之分子欲擴散至溶劑中，而為薄膜所阻，在薄膜上碰撞所產生之結果。按另一觀點，進入膜內之水，所以稀釋糖液，使其滲透壓力逐減，惟以糖分子不能滲出此膜，則水分子將無限制進入此膜，以達到兩方滲透壓力相等為止，事實上此種情形，永難實現，而進入膜內之水增加愈多，則對於膜上之重力愈大，此可將水分子由膜內壓出（即增加透出之速度），至膜內因增加容積對膜之壓力與透入膜內之力量相等時，即達到平衡之點，意即此時膜內溶液之容積足以制止入膜之水容積之繼續增加，此力量即為使達平衡時溶液之總滲透壓力。

滲透現象於 1748 年即為 Abbé Nollet 氏所注意，至 1827 年 Dutrochet 氏及 Vierordt 氏始創滲透之名。至滲透壓力之精確測定法，則於 1877 年為 Pfeffer 氏所創。1887 年 Vant Hoff 氏以 Pfeffer 氏測定之結果，按下式計算之：

$$PV = nRT$$

$P =$ 滲透壓力 $V =$ 溶液之容積 $T =$ 絕對溫度

$n =$ 溶質之克分子數 $R =$ 常數 = 0.0821 升-氣壓

例如 1% 之蔗糖溶液，須有 34.2 升之容積可容納 1 克分子之糖。在 0°C . 時其滲透壓力為 0.649 氣壓

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{0.649 \times 34.2}{273} = 0.0813 \text{ 升-氣壓}$$

再今有一克之糖，其分子量為 342，溶成 50 毫升之溶液，溫度為 25°C . 其滲透壓力為：

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{g}{M} \cdot \frac{RT}{V} = \frac{1}{342} \cdot \frac{0.082 \times 298}{0.050} = 1.42 \text{ 氣壓} \quad (5)$$

此公式僅適用於稀溶液，其溶質之容積可以不計；在濃溶液中，則情形遂形複雜。由公式(5)可見凡等克分子之純質所發生之滲透壓力皆相等，用此種關係，若干分子甚大之純質，如蛋白質等，不能用蒸氣壓力減抑之關係以測定其分子量者，可由測其滲透壓力之法以計算得之，按上公式分析之，可得下列四點。

(一)於溫度與壓力不變之情況下，各種物質溶液之滲透壓力不同。

(二)同種物質在一定溫度下，其溶液之滲透壓力與其濃度成正比。

(三)若容積不變，凡一定濃度溶液之滲透壓力與絕對溫度成正比。

(四)在等容積各種物質之克分子溶液，在同溫度下，其滲透壓力盡相同。

相同濃度之溶液，其滲透壓力相同，此稱為同滲透壓溶液(isotonic solutions)，凡兩溶液之濃度不同，濃度高者，稱為高滲透壓溶液(hypertonic solution)，濃度低者，稱為低滲透壓溶液(hypotonic solution)，此兩滲透壓不同之溶液，放置一處時，低滲透壓者之水分子有向高滲透者中透入之趨勢，直至兩者之滲透壓相同為止。

滲透現象在自然間極占重要，一切細胞之外膜，俱為半透膜性，植物根部最外層之細胞，因能由土壤中吸取水份，細胞質之濃度得以稀釋，此時隣近之細胞中濃度較高，遂由此最外層細胞中吸取水分，如此互相傳遞，故水分能由土壤中運抵葉中，以補償蒸發失去之量。礦物質亦能透過細胞膜，以為植物體中之養料。此皆因植物細胞中之細胞質不能透出膜外，同時其濃度常較其週圍為高，若細胞膜之性質改變，細胞質可透出膜外，則細胞中之濃度不及週圍者之高，則水份由內向外透

出，植物即行凋萎矣。動物體中之細胞亦如是，一切水分，養分之轉運，全賴此種滲透作用。吾人咸知血液中含有紅血球細胞，其膜亦為半滲透性，此紅血球在血液中，因係停於同滲透壓溶液中，故保持原狀；今若注射清水至血管中，水分即透入紅血球內，使其滲透壓逐減，而容積增大，薄膜不耐而破裂，此現象稱為溶血作用(hemolysis)若注射濃度大之溶液至血管中，則紅血球中水分可盡透出，致血球扁癟，而失去其功用，是以於血管中行注射，必須用同滲透壓之溶液，如 0.9% 氯化鈉水溶液。

問 題

1. 試略言各種形式溶液之製備法。
2. 一飽和溶液，既為溶解度之最大限度，何以又有過飽和溶液之生成？
3. 今有水 100 克，含有氯化鈉及硝酸鉀，於 35°C. 時達飽和狀態。設將水蒸去 50 克保持其溫度為 60°C.，每種鹽之析出量若干？將析出之晶體濾出後，『母液』之溫度使降至 0°C. 每種鹽之析出量若干？(可利用溶解曲線)
4. 今有 10 毫升之氯化鈉飽和水溶液，重 12.003 克。蒸乾後秤得鹽之重為 3.173 克。試計(一)每 100 克水中鹽之溶解度，(二)重量百分濃度，(三)溶液之密度，(四)克分子濃度。
5. 兩種液體所成溶液，其混合之程度，與極性同異有關，試解釋之。
6. 某物在醚中之溶解度較在水中大兩倍。今由其 100 毫升之水液中。

(一)用 100 毫升醚抽提一次，或

(二)用同量之醚,分兩次抽提之。何者抽提出之量較多?

7. 試論氣體溶解於液體及固體所受溫度與壓力之影響。

8. 一混合氣體之溶解度,係受何種因素所影響?今於常溫常壓下,1 毫升之水可溶 0.0489 毫升之氧及 0.0235 毫升之氮。若空氣中氮占 79%,氧占 21%(以容積計),試計此兩氣體由空氣溶入水中之容積百分數(假使仍在常溫常壓下)。

9. 400 毫升之鹽酸,需用 320 毫升 $N/4$ 氫氧化鈉以中和之,求鹽酸中氯化氫之重。

10. 某酸 600 毫升與當量之碳酸鈉作用,在標準情況下放出 2100 毫升之二氧化碳,求此酸之當量。

11. 有濃氨液之密度為 0.90,含 28% 之 NH_3 (重量計),計其 100 毫升之 NH_4OH 當量。

12. 今有 3.42 克之蔗糖,溶為一升之溶液,溫度為 $27^\circ C$., 計算其滲透壓($R=0.0821$ 升-氣壓)。

13. 某純質之分子量為 200, 需此物若干克溶於 100 克之水中。始能將其冰點降為 $0.93^\circ C$?

14. 今溶解 0.5 克之一某純質(其分子量為 50)於 1000 克之水中,其冰點之降低若干?

15. 純二硫化碳在 $20^\circ C$. 時之蒸汽壓力為 297 毫米。今有 12.7 克之碘溶於 38 克之二硫化碳中,使其蒸汽壓力降為 270 毫米。碘之原子量為 127, 求其在溶解狀態下之分子式。

16. 試按分子動力說,解釋溶液冰點降低,沸點升高,蒸汽壓力減抑。

以及滲透壓力改變之理。及其互相間之關係。

17. 試言一純質之分子量與滲透壓之關係。

參 考 文 獻

Chapin, W. H.: Second Year College Chemistry, Chapter XII, XIII,
3rd edition.

Getman, F. H. and Daniels, F.: Outlines of Theoretical Chemistry,
Chapters VII, VIII, 1931

Brinkley, S. R.: Principles of General Chemistry, Chap. VII, 1935

Hildebrand, J. H.: Principles of Chemistry, Chapter IV, 1935

Hitchcock, D. I.: Physical Chemistry, Chapter III, 2nd edition, 1934

Deming, H. G.: General Chemistry, Chapter VII, 1925

李喬華 無機化學通論, 第十六章, 民二十五年。

第十一章 游離與電解

11-1 溶液之導電性 凡純質之水溶液，通以電流，可起電解 (electrolysis) 者，稱為電解質 (electrolyte-s)，其通電而不起電解者，稱為非電解質 (non-electrolyte-s)。一切酸、鹼、鹽大都能起電解，多數之有機化合物則不能起電解，換言之，電解質之水液有導電性 (electric conductivity)，非電解質之水液無導電性。此兩大類純質之性質所以不同，必由於兩者在溶液中之情況不相同。非電解質在溶液中既無導電性，似仍為中性之分子或原子之狀態，則電解質必不為分子或原子之狀態，而為具導電性之粒子。若電解質在溶劑中，仍為固體而不溶解者 (即保持其晶狀者) 則不起電解，由此可見電解質溶解後，必有某種之改變也 (見下節)。

11-2 溶液沸點，冰點等之不正常，吾人於前章已知於 1000 克水中溶入 1 克分子之非電解質 (如糖或甘油等)，此水溶液之沸點，在常壓下，昇至 100.52°C ，其冰點則降低 1.86° 。今若溶入 1 克分子之電解質 (如鹽酸，氫氧化鈉，氯化鈉等)，則溶液之沸點升高至 100.91°C ，其冰點降低 3.42° ，均約為前者之二倍。若用硫酸，硫酸鈉，氫氧化鈣，氯化鋇等，其沸點與冰點之昇降，則約為非電解質之三倍 (表 11-1)。

表 11-1 1 克分子之純質溶於 1000 克水中所得之冰點降低數

純質	分子式	冰點之降低
非電解質 {	蔗糖	1.88°
	甘油	1.86°
	乙醇	1.84°

電解質	{	鹽酸	HCl	3.56°
		氯化鈉	NaCl	3.48°
		硝酸鉀	KNO ₃	3.30°
		氯化鋇	BaCl ₂	4.78°
		硫酸鈉	Na ₂ SO ₄	4.59°

由此可見非電解質之使溶液冰點降低，恆為常數，電解質之使冰點降低，雖其數自相接近，然差異多少不等，可以謂之為不正常之數值。再用冰點降低數計非電解質之分子量，頗為準確，而以之計電解質之分子量，恆較其真正者為小。如 10 克之氯化鈉溶於 1000 克水中，其冰點降低數為 0.617°，按前章公式，計算其分子量為

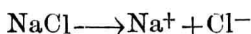
$$M = F \times \frac{g}{L} = 1.85 \times \frac{10}{0.617} = 30$$

然氯化鈉之真正分子量為 23 (Na) + 35.46 (Cl) = 58.46，相差幾達一倍。

溶液沸點與冰點之所以有昇降，與溶質之分子數目有關，前已言之矣。現 1 克分子氯化鈉水溶液之冰點降低，既較 1 克分子之非電解質水溶液之冰點降低相差一倍，可想見在前者溶液中粒子之數目，必較後者約多一倍，是以一個氯化鈉分子必須成為兩個粒子，而氯化鋇必須成為三個粒子，則於上述之事實，始可解釋也。

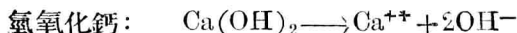
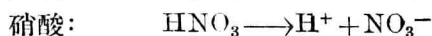
11-3 游離學說 以上所舉諸現象，於 1800 年即為化學家所注意，經八十餘年之研究，始於 1884 年由 S. Arrhenius 氏創游離學說 (theory of ionization) 以解釋之。按此學說，凡一切電解質成溶液後，即分離成為微小之粒子，散佈其中。此種離子具有電荷，稱為離子 (ion-s) 在溶液中自由移動，此現象稱為游離 (ionization)。離子之具陽電荷者為陽離子 (cation-s)，具陰電荷者為陰離子 (anion-s)。凡化合物

中具金屬性質之部分者，在溶液中常成陽離子，具非金屬性質者常成陰離子，如氯化鈉在水中能遊離為鈉離子(陽性)及氯離子(陰性)，可以游離方程式(ionic equation)示之如下：



『+』為具有陽電荷之記號，『-』為具有陰電荷之記號，亦有用『。』及『•』為陰陽二種電荷之記號者。

一切酸、鹼、鹽在水中皆能游離，有單獨之元素所成之離子及數個元素所成之根離子，如



11—4 游離之電子觀 離子之所以具有陰陽電荷，可按原子之構造以解釋之，如以氯化氫為例，在氫原子之最外層殼上有一電子，氯則有七個電子，故氫與氯化合時，氫失去一電子而呈陽性，氯取得一電子而呈陰性，兩者之間，遂生吸力而化合。此種化合為電子轉讓之結果(見5節)，如(圖11—1)

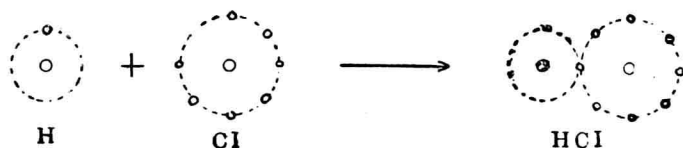


圖 11—1 氫與氯之化合

氯化氫溶解於水中後，此種吸力，大為薄弱，使氯與氫有分離之趨勢；惟氫既失一電子，遂成為陽性之離子，氯得一電子，成為陰性之離子，如圖 11-2。

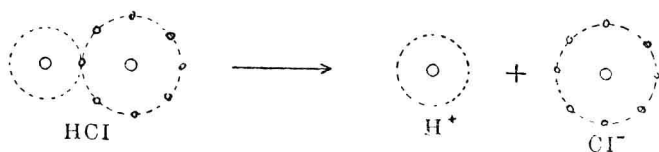


圖 11-2 氯化氫之游離

根離子在水中不再游離，因構成根之各原子非以電子之轉讓以化合，而為電子之共占之結果。以此式結合者，各原子間之吸引力甚強，不能為水所減弱。如硫酸根為一個硫原子與四個氧原子所造成，硫之最外層殼上有六個電子，氧之最外層殼上亦有六個電子，各有兩個空位，若欲將此等空位充滿，必須有四對電子共占，所差兩個電子，必由他處得之。其取諸於兩個氫原子者，遂成硫酸。硫酸完全游離後，生兩個氫離子與一個硫酸根離子；硫酸根離子上多兩個電子，故為陰性。以 $SO_4^{=}$ 表示

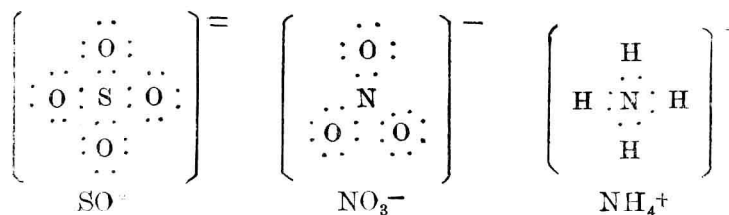


圖 11-3 硫酸根硝酸根銨根之構造

之。他如硝酸根、氫氧根、碳酸根、銨根等之不游離，亦同此理。氮原子之最外層殼上有五個電子，在硝酸根中自外取一電子，故為負一陰電荷之根，在銨根中失去一電子，故為負一陽電荷之根。

11—5 游離平衡 一中性之化合物溶解水中游離而成兩種性質相反之離子後，此兩種陰陽離子所具之電荷，性相反而量相等。按理應發生吸力，復合為分子，惟因在溶液中，此等吸力較為薄弱耳。故 Arrhenius 氏主張游離為一種平衡，如氯化氫分子一方面能游離為氫離子及氯離子，一方面此兩離子又能復合為氯化氫分子，通用“ \rightleftharpoons ”以表示平衡之成立。



蓋即兩方向之速度相等時，平衡即告成立。

11—6 電解 自有游離學說問世，電解之現象，即可解釋矣。如氯化氫在水中先起游離，通過電流時，氯離子被陽極所吸引，而向此方移動，交出其所得之一個電子於陽極上，

自成氣體逸出，此一電子經電線之傳導，達於陰極，仍交還於移向此極之氫離子，遂放出氫氣，如是繼續電解，造成一電路。故此溶液之性質，與一金屬之傳導電流無異，此電路中若連有一燈泡，即可發光與熱。俟所有電解質用

罄後，電解即行停止。離子在電極上所起之反應，稱為電極反應 (electrode reaction)，可用電子方程式以表示其電子之授受，通常用『 e^- 』代表電子。

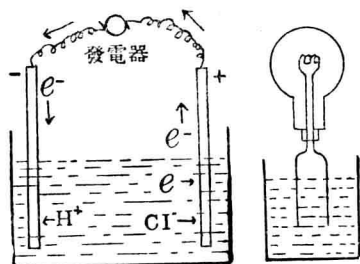
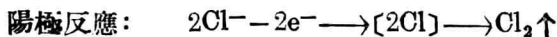
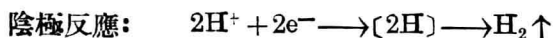


圖11—4 鹽酸電解 圖11—5 導電性之試驗

鹽酸經電解僅生正產品(氫氣與氯氣),硫酸經電解除生正產品(氫氣)外,尚有副產品之氧氣及硫酸,蓋硫酸根在陽極不能分解,故與水作用,而放出氧氣:

$$[\text{SO}_4]^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$$

氫氧根之副產品為氧氣,鈉離子及鉀離子之副產品為氧氣及氫氧化鈉或氫氧化鉀。

11-7 電解定律 由上方程式所示,每在陰極上放出 1 當量之氫,或 1 當量之其他金屬,溶液中即有一個電子通過,亦即有 96500 庫倫電流通過,經精密之試驗, M. Faraday 氏遂創電解定律 (laws of electrolysis, 1833—34):

一、在電解時,任何物在電極上所析出之質量與通過此電池之電量成正比。

二、當相等量之電流通過各種電解質時,其所析出之質量與各該電解質之化學當量成正比(圖 11-6)

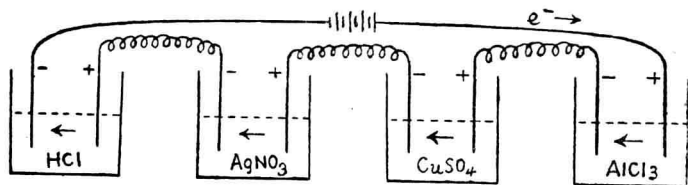


圖 11-6 電解定律

如圖以 96500 庫倫電流通過以上各溶液,可同時放出 1.008 克之氫, 107.88 克之銀 $\frac{1}{2} \times 63.57$ 克之銅, $\frac{1}{3} \times 27$ 克之鋁,陽極上所析出之氯及氧亦為 1 當量。

1 當量之氫 = 1 克原子量之氫(含有 6.03×10^{23} 個原子)

$$= 1 \text{ 克離子之氫含有 } 6.06 \times 10^{23} \text{ 個離子}$$

今欲知鹽酸溶液經 8 小時之電解，電流之速度為 1.5 安培，其析出之氫氣之量，可計算如下：

$$\text{八小時中總共通過之電量} = 8 \times 60 \times 60 \times 1.5 = 43200 \text{ 庫倫}$$

$$96500 \text{ 庫倫之電流可以析出 } 1.008 \text{ 克之氫}$$

$$\text{則 } 43200 \text{ 庫倫可析出 } 43200 \times \frac{1.008}{96500} = 0.45 \text{ 克之氫}$$

如以體積計算在標準情況之下，96500 庫倫可析出 1.008 克之氫（占 $\frac{1}{2} \times 22.4$ ）= 11.2 升

$$\text{則 } 43200 \text{ 庫倫可析出 } 43200 \times \frac{11.2}{96500} = 5 \text{ 升之氫}$$

電解之應用甚廣，除用提鍊各種金屬，電鍍、製備純潔之元素外，並可利用其所起化學作用，以為光與熱之來源，如電池等。

11—8 導電度與游離 前已言及，設一溶質在溶液中不起游離，則通以電流，亦不能使生電解。可以影響溶液之導電度 (electrical conductivity) 之因子，計有五點：(一)離子數目之多寡，(二)每個離子所具電荷數，(三)離子移動之速度，(四)離子間之吸力，(五)溶液之粘度 (阻力)。溶液中離子之數目多，則每單位時間內往電極上移動之離子多；若一離子所具電荷數大，如鋁離子，硫酸根離子，磷酸根離子，則放出與取得之電子數多；若離子之質量小，則移動之速度大，如氫離子，凡此均能使導電度增大。如離子間之吸力大，則成離子之傾向減少；溶液之粘度大，則阻減離子移動之速度，凡此均足使導電度減低。

今有醋酸，硫酸及鹽酸之當量液，在相同情形下〔同面積（指金屬浸入以上三酸之面積），同溫度，同時間，且無雜質之妨礙〕，與鋅作用，醋

酸放出 1 毫升之氫氣，硫酸放出 65 毫升之氫氣，鹽酸則能放出 100 毫升之氫氣；若以導電度作比較，亦是醋酸最弱，硫酸較強，鹽酸最強。故鹽酸較醋酸活潑一百倍，硫酸較醋酸活潑六十五倍，鹽酸為良導電體，醋酸為不良導電體，硫酸之導電度僅為鹽酸三分之二。蓋鹽酸之當量液起完全游離（稱為強電解質 Strong electrolyte），硫酸僅有一部分起游離（稱為半電解質，Semi-electrolyte），而醋酸分子之游離僅佔極小數目（稱為弱電解質，Weak electrolyte），即三者游離之程度不同。故有此區別。硫酸與鋅作用放出氫氣，其腐蝕鋅之力，隨其濃度（即氫離子濃度）而增加，至 15 N. 時，其腐蝕力最大，即其酸之強度 (Strength) 最大，過此其強度反減，因此氫

離子濃度低小。

再由沸點，冰點等之測定，亦可區別此三種酸之強弱，如鹽酸冰點之降低，幾及 1.86 之二倍，醋酸冰點之降低，仍與

1.86 相差不遠，即鹽酸中離子較醋酸中為多。

11—9 游離度 用冰點之降低，沸點之升高，或導電度之大小，吾人可以計算某被溶質在某溫度，某濃度時之游離多少之程度，稱游離度 (degree of ionization)。一溶液之游離度與其稀釋度成正比

$$\text{游離度} = \frac{\text{某濃度下之冰點降低數}}{\text{最大稀釋度時之冰點降低數}}$$

通常以導電度之方法最為方便而準確。取一電解質測其在某濃度

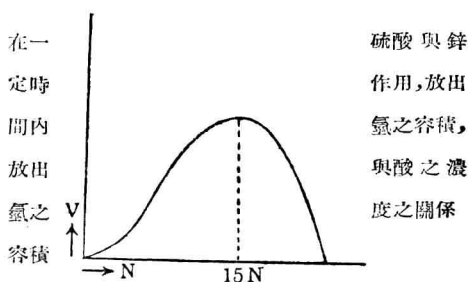


圖 11—7 硫酸之濃度

時之電阻，然後將之稀釋一倍，再測定此時之電阻，再稀釋一倍，測定如前，直至電阻不復減少為止，所得該電阻數之倒數，即為該濃度時之導電度，比溶液中電解質之游離度，按下式計算

$$\text{游離度} = \frac{\text{某濃度時之導電度}}{\text{最大稀釋度時之導電度}}$$

表 11—2 O.1 N. 溶液在 18°C 時之游離度

類 別	名 稱	離 子	游離度(以百分數計)
酸 類	鹽 酸	H ⁺ , Cl ⁻	92
	硝 酸	H ⁺ , NO ₃ ⁻	92
	硫 酸	2H ⁺ , SO ₄ ⁼	61
	磷 酸	H ⁺ , HPO ₄ ⁻	27
	氟 酸	H ⁺ , F ⁻	8.5
	醋 酸	H ⁺ , C ₂ H ₃ O ⁻	1.3
	碳 酸	H ⁺ , HCO ₃ ⁻	0.17
	硼 酸	H ⁺ , H ₂ BO ₃ ⁻	0.01
鹼 類	氫 氧 化 鈉	Na ⁺ , OH ⁻	91
	氫 氧 化 鉀	K ⁺ , OH ⁻	91
	氫 氧 化 鋇	Ba ⁺⁺ , OH ⁻	77
	氫 氧 化 銨	NH ₄ ⁺ , OH ⁻	1.3
鹽 類	氯 化 鉀	K ⁺ , Cl ⁻	86
	氯 化 銨	NH ₄ ⁺ , Cl ⁻	85
	氯 化 鈉	Na ⁺ , Cl ⁻	84
	硝 酸 銀	Ag ⁺ , NO ₃ ⁻	81
	硫 酸 鈉	2Na ⁺ , SO ₄ ⁼	70
	硫 酸 銅	Cu ⁺⁺ , SO ₄ ⁼	40

表 11—3 游離度與稀釋度之關係

	1N.	0.1N	0.01N.	0.001N
鹽 酸	78%	92%	97%	100%
氫 氧 化 鉀	77%	91%	95%	98%
氯 化 鈉	76%	86%	94%	98%
硫 酸 銅	22%	40%	62%	85%
醋 酸	0.4%	1.3%	4.1%	12.1%

11—10 游離常數 弱電解質如醋酸之游離度既甚微小，可見其溶液中分子百分數較離子百分數為大。按游離為一可逆作用，如兩者之速度相等時，則成平衡狀態，即



醋酸溶液之游離速度，應視醋酸分子之濃度而定，若醋酸分子濃度高，游離之可能性大，亦即游離之速度大，以〔〕表示濃度：

$$\text{即醋酸分子游離之速度} = [\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] \times K_1$$

同理，氫離子與醋酸根離子復合之速度 = $[\text{H}^+] \times [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] \times K_2$

K_1, K_2 皆為比例常數。在平衡時，兩速度相等即

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] \times K_1 = [\text{H}^+] \times [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] \times K_2$$

$$\text{或 } \frac{[\text{H}^+] \times [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = \frac{K_1}{K_2} = K \text{ (醋酸游離常數)}$$

意即醋酸離子濃度之乘積與醋酸分子濃度之比，在某一溫度時，恆為一定，例如醋酸在 18°C 時，游離度為 0.4%，1M 之溶液，其

$$[\text{H}^+] = 0.004 \times 1 = 0.004 \text{ M.}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 0.004 \times 1 = 0.004 \text{ M.}$$

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 1 - 0.004 = 0.996 \text{ M.}$$

$$\frac{0.004 \times 0.004}{0.996} = K = 0.0001606 \text{ 或 } 1.606 \times 10^{-6}$$

1.606×10^{-6} 為 18°C ，1M 醋酸之游離常數 (ionization constant)。

11—11 影響游離度之因子

一、游離度因溶液稀釋而增加(見表 11—3)。

二、游離度因公共離子存在而減少，此稱為公共離子效應(Common

ion effect)。如於 1M 醋酸溶液中，加醋酸鈉，至該鹽之濃度亦為 1M 時為止。1M 醋酸鈉之游離度為 52.8%，此時溶液中醋酸根之總濃度為：

$$[C_2H_3O_2^-] = 0.004 + 0.528 = 0.532 \text{ M.}$$

按上式
$$\frac{0.004 \times 0.528}{0.996} > 1.606 \times 10^{-6}$$

此表示原先之平衡狀態，已不能維持，蓋醋酸根之濃度增加幾至 133 倍之多，於是氫離子之濃度，不能不減低，以維持此平衡，即因溶液中醋酸根之濃度大，與氫離子復合為醋酸之機會多，則醋酸之游離必趨小，是以氫離子之濃度可減至

$$\frac{[H^+] \times 0.528}{0.996} = 1.606 \times 10^{-6}$$

$$[H^+] = 0.00003 \text{ M.}$$

11—12 強電解質之游離 強電解質之游離度甚大，不但因其溶液存有多數之離子，且其離子在晶體中已有存在（用 X-光晶體分析法可以證明之，又在高溫熔化之鹽類能起電解亦是一明證）。故有主張強電解質可以完全游離者。 $NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$

在強電解質之稀溶液，確能證明其完全游離；在稍濃稀中，如 0.1N 氯化鈉液，其游離度僅約 80%。蓋因離子間發生吸力而自相結合所致，是即 Debye 氏及 Hückel 氏所創離子間吸力說 (interionic attraction theory)。故溶液愈濃，離子間吸力愈大，按此強電解質之完全游離說，不甚恰當矣。G. N. Lewis 氏創『活潑度』(activity) 一詞，以代替強電解質之游離度。所謂活潑度者，即『有效濃度』之意，如 0.1N 氯化鈉之實際有效濃度為 0.0798 N。

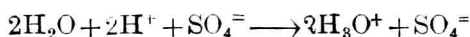
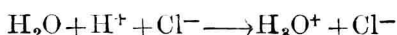
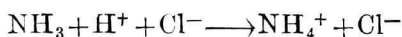
活潑度 = 完全游離時之離子濃度 \times 活潑度係數 (Activity coefficient)

$$0.0798N. = 0.1 \times 0.798$$

在極稀之溶液中，活潑度係數等於 1，被溶質能完全游離。若在濃溶液中不論強弱電解質皆呈複雜之狀態。

11-13 電解質在非水溶劑中之游離 一晶體中之各原子本藉其電吸引力以相結合，一旦溶解，此吸引力被減弱，遂呈游離之狀，凡具此種功用之溶劑，稱為極性溶劑 (polar solvent)，如水、醇、有機酸、液狀氨，液狀二氧化硫，液狀氟化氫等；反之二硫化碳，苯等較不活潑電解質在其中不能游離，稱為非極性溶劑 (non-polar solvent)。

有若干電解質溶於水中(或其他極性劑中)常發生熱量，如氯化氫，濃硫酸等，可見溶解時有反應發生，非徒為溶解也。有人認為氫離子與氨連合，生銨離子，則氫離子在水中亦應生與銨離子類似之銻 (Hydronium, H_3O^+) 離子，如



問 題

1. 試舉若干現象證明氯化鈉水溶液之游離。
2. 試以電子方程式表示氫氧化鈉，硝酸鉀，磷酸等電解之反應。
3. 試言酸之濃度與其強度之區別，酸之強度大小，有何法可以測

定之?

4. 何謂弱酸之游離常數? 今有一單鹼合酸 (Monobasic acid) 於 20°C 時, 其游離常數為 1.4×10^{-4} , 求此酸在 $N/20$ 時之游離度。

5. 今有等濃度之醋酸與鹽酸 ($N/10$), 後者較前者強七十倍, 若以鹼滴定之, 兩者所耗同濃度鹼液之量相同, 試解釋之。

6. 試區別強電解質與弱電解質在濃稀溶液時之游離情況。

7. 有 5% 硝酸銀液, 5% 硫酸及 10% 硫酸銅連結成系而通以電, 電極之面積俱為 50×40 厘米, 陰陽二極相隔之距離為 20 厘米, 電流為 10 安培, 計算(甲)需要之電壓, (乙)五小時後, 三種陽離子析出之量。

參 考 文 獻

李喬華: 無機化學通論, 第十八章, 民二十五年。

Brinkley, S. R.: Principles of General Chemistry. Chapters VIII, XIX, 1935

Hildebrand. J. H.: Principles of Chemistry, Chapter VIII. 1935

Getman, F. H. and Daniels, F.: Outlines of Theoretical Chemistry, Chapter IX, 1931

Chapin, W. H.: Second Year College Chemistry, Chapter XIV, 3rd ed.

Hitchcock, D. I.: Physical Chemistry for Students of Biology and Medicine, Chapter, IV, 1934

Wu, H.: Principles of Physical Biochemistry, Chapter IV. 1934

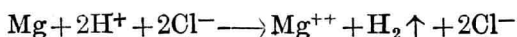
Holmes, H. N.: General Chemistry Chap. XIX. 1936

第十二章 酸 鹼 鹽

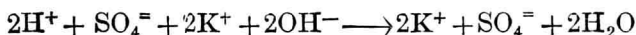
12—1 一切化合物溶於溶劑中後，常呈顯三種各別不同之特性。其呈酸性者，稱之為酸類，其呈鹼性者，稱之為鹼類，其不呈酸性又不呈鹼性而為酸與鹼所衍生者，稱之為鹽類。

12—2 酸之定義 非金屬之氧化物或氫氧化物，具有酸性者，皆為酸。酸類之水溶液電解時於陰極上發生氫氣，此示酸類為含有氫之化合物，游離時，其一部分離子為氫離子。甚多之化合物雖含有氫，但無酸性，因其在溶液中不能游離成氫離子，故不屬於酸類。

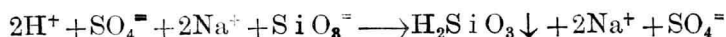
12—3 酸之特性 酸之溶液(1)有酸味，(2)能使石蕊(litmus)轉為紅色，甲基橙(methyl orange)轉為紅色，酚酞(phenolphthalein)轉為白色，(3)有侵蝕金屬之作用，將金屬溶解，放出氫氣，如



(4)與鹼化合成鹽與水：



(5)能與由弱酸或不溶性酸所成之鹽作用，如



故一切酸之相同部分為氫離子，其陰離子各不相同，藉此乃可區別，如鹽酸與硝酸同含氫離子，其不相同之處，乃在鹽酸含氯離子，硝酸含硝

酸根離子。

12—4 酸之分類 酸類可大別爲二：

一、氫酸類，或稱二元酸類 (hydro-acids or binary acids) 此類之酸爲氫與其他一非金屬元素所生成，游離時僅成氫離子及另一簡單之陰離子，如鹽酸(氯化氫之水液)、氫溴酸、氫碘酸、氫硫酸(爲硫化二氫之水液)等。至氨、碳化氫、矽化氫、磷化氫、砷化氫則否。

二、氧酸類，或稱三元酸類(oxy-acids or tertiary acids) 此類之酸爲非金屬之氫氧化物，游離時除成氫離子外，並有氫與另一非金屬結合成之根離子，如硫酸、硝酸、磷酸、碳酸等。

酸類又可按其一分子含有能被換置之氫離子數目而分類：

(甲)單鹼度酸類(monobasic acids) 此類酸僅含一個可被換置之氫離子，因其與氫氧離子(鹼作用)，兩者分子之比爲 1 : 1，如鹽酸、硝酸等。

(乙)雙鹼度酸類(dibasic acids) 此類酸含有二個可被換置之氫離子，如硫酸、碳酸、氫硫酸等。

(丙)三鹼度酸類(tribasic acids) 此酸類含有三個可被換置之氫離子，如磷酸。

若按酸之游離狀況，又可別爲強酸與弱酸，前者游離度大，後者游離度小。

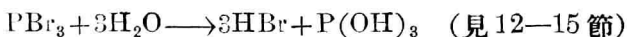
12—5 酸之一般製備法

一、酸酐與水之直接結合 一般酸酐與水化合成酸之趨勢甚大。(見 8—25 節)，如硫酸可由三氧化硫與水製得之，亞硫酸可由二氧化硫

與水混合而得之，此二者作用甚易，已為工業上所採用。然有若干酸酐製備不易，如由三氧化磷之製磷酸；或酸酐本身不安定，如由硝酸酐之製硝酸；或作用緩慢，如由二氧化矽之製矽酸，由氧化硼之製硼酸，均不能採用此法。又此法僅適用於製造三元酸，不適用於二元酸之製備。

二、鹽與酸所起之複分解 此法應用較廣，其起反應，皆為離子之反應（見 14—3 節），而其主要之點，在生成物之一必須為不溶解或不游離者，故欲製備之酸，若能成氣體逸出，即可分離得之，法以高沸點之酸，如硫酸，加於某鹽，熱之使所成之酸揮發或蒸餾而出，再使冷凝或溶於水中而得之，如鹽酸、硝酸、氫氟酸、氫硫酸等皆可用此法製之。若欲製備之酸，能成沉澱析出者，則更簡易矣，如硼酸與矽酸，可以硼酸鹽或矽酸鹽加鹽酸或硫酸使其沉澱而濾出之。

三、其他製備法 氫酸類可由氫與非金屬直接化合製備之，如鹽酸，氫溴酸等。有若干非金屬之鹵素化合物，與水相遇，起劇烈之反應，而成含鹵素之氫酸類及此非金屬之氫氧酸，如



較活潑之非金屬常能將較不活潑之非金屬，由其所成之酸中換出，如



12—6 鹼之定義 凡金屬之氧化物或氫氧化物，具有鹼性者，皆為鹼。鹼類之水溶液電解時於陽極上放出氧氣，因氫氧離子成為水分子及氧氣。故鹼為含有氫氧離子之化合物，至有含甚多之氫氧根之化合物，但不起游離，不呈鹼性者，不稱為鹼。

12—7 鹼之特性 鹼之特性(1)有澀味及滑性 (2)能使石蕊轉為

藍色，甲基橙轉為橙黃色，酚酞轉為紅色，(3)無侵蝕金屬之作用，(4)與酸化合成鹽與水。一切鹼之相同部分為氫氧離子，其另一部分則為金屬，或具金屬性之原子團所成之陽離子，如氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銨等。

12—8 鹼之分類 鹼之分類可按其溶解情況分別之

一、溶解性鹼類，又可分為

甲、溶解性強鹼類，如氫氧化鈉、氫氧化鉀等。

乙、稍溶解性強鹼類，如氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫氧化鋇等。

丙、溶解性弱鹼類，如氫氧化銨。

二、不溶解性鹼類，如氫氧化銅、氫氧化鐵等。

鹼類又可按含氫氧根數目而區分之，如：

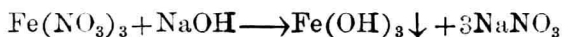
(一)單酸度鹼(mono-acidic bases) 此類鹼與酸作用，即氫氧離子與氫離子作用其比為1:1、如氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銨等。

(二)雙酸度鹼(di-acidic bases) 此類鹼含有兩個氫氧離子，如氫氧化鈣：

(三)三酸度鹼(tri-acidic bases) 此類鹼含有三個氫氧離子，如氫氧化鐵：

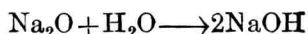
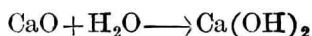
12—9 鹼之一般製備法 鹼之製備法，可分兩種：

(一)不溶性鹼之製備法 以溶解性之鹼與欲得某鹼之相當鹽作用，此不溶性之鹼即沉澱而析出，如：

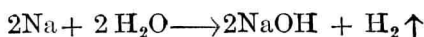
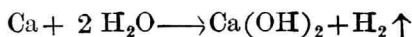


(二)溶解性鹼之製備法：

甲、鹼性氧化物與水之直接結合，如



乙、一活潑金屬與水之作用，如

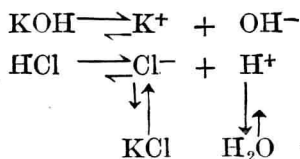


丙、電解一活潑金屬之鹽之水溶液，如氯化鈉之水溶液，電解後成爲氫氧化鈉。

丁、經複分解所成之鹼，能溶於水，而另一產物則不溶解，如



12—10 中和作用 以相當量之任何酸液與任何鹼液混和，而使作用，此混合液不再呈酸性或鹼性，與石蕊相遇，既不變紅，又不變藍，其所呈性質，稱爲中性(neutral)，此作用稱爲中和作用(neutralization)。中和作用之產物爲鹽與水，水之游離度甚小，故酸之氫離子及鹼之氫氧離子之特性，皆不克顯露。

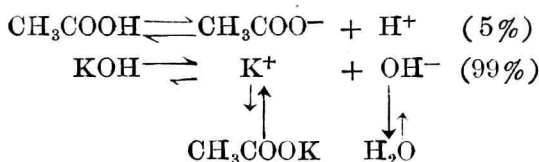


任何強酸與強鹼之作用，皆屬如此。祇要酸鹼之量相當，中和作用即能達到完全之地步，故可見中和之主要反應，實爲氫離子與氫氧離子之結合。此由反應發生時能之改變，亦可證明之。Julius Thomson 氏試驗凡 1 當量之強酸與 1 當量之強鹼中和時，恆放出 13790 卡之熱(平均數)，

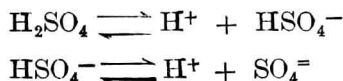
此熱量稱為中和熱 (heat of neutralization), 為 18 克之水由其離子直接結合而成時放出之熱量:



至弱酸與弱鹼之游離度本不大, 在中和時俟已游離之氫離子及氫氧離子結合成水後, 其分子始繼續游離, 此種變化常伴有熱能之改變, 故其中和熱遂因放熱或吸熱作用之相伴發生, 而有增減, 不成常數矣。如醋酸與氫氧化鉀中和, 每當量僅放出 13400 卡之熱; 同情況下, 硫酸與氫氧化鉀則放出 15700 卡。因稀醋酸之游離度為 5%, 氫氧化鉀為 99%,



混和後, H^+ 與 OH^- 成水, 此時因 H^+ 少, OH^- 多, 故必令醋酸繼續游離, 始能供應, 於是一部分之中和熱, 即用以離解醋酸分子 (-300 卡), 再如硫酸, 其第一次游離度大, 第二次游離度小:



在第一部 H^+ 被 OH^- 中和後, 第二部游離, 始行開始, 所生之熱為 31400 卡, 故其中有 $31400 - (2 \times 13700) = 4000$ 卡之熱為 HSO_4^- 游離時所放出者。

12—11 酸與鹼之測定 凡測定一溶液中之酸量之法, 稱為酸之定量法 (acidimetry); 凡測定一溶液中之鹼量之法, 稱為鹼之定量法 (alkalimetry), 兩法中常用一已知濃度之酸液與一未知濃度之鹼液,

取其一定之容積而中和之，或一已知濃度之鹼液與一未知濃度之鹼液中和，由所用已知濃度之溶液之容積，計算未知濃度溶液中含量；通常用滴管 (burettes) 手續之方法，稱為滴定法 (titration method)，其裝置如圖 12—1。滴定法之中和點 (point of neutralization or end-point)，常於滴定未終時，即未達中和時，加一二滴指示劑 (indicator)，如甲基橙，或酚酞，使於到達中和點，有顯著之顏色改變，於是滴定即告終止。

一般指示劑，多數為有機化合物，在一定之氫離子濃度時，發生顏色之改變，但非盡在氫離子濃度為 1×10^{-7} M 時 (即真正中和點時)，始行變色也。通常選用指示劑，均以變色在中和完成稍前之氫離子濃度為佳，蓋可免滴定過量之弊，但於手續或計算恆加更正，以求真正之中和量相接近也。(1)

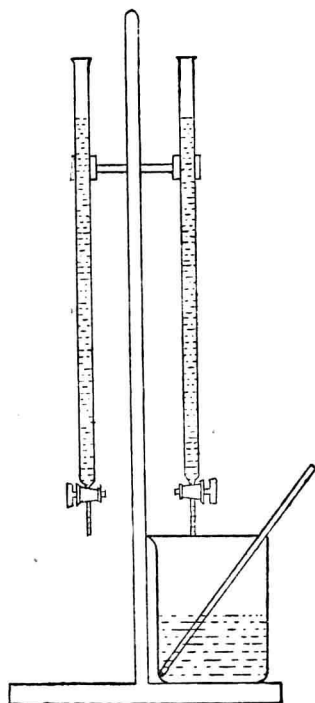


圖 12—1 滴定法裝置

12—12 酸液與鹼液之濃度 吾人已

知溶液之濃度之表示法有數種，在化學中常用者為克分子溶液及當量溶液，1 克分子之酸或鹼溶液，為每 1 升中含有 1 克分子之酸或鹼，1 當量之酸或鹼溶液，為每 1 升中含相當於 1.008 克氫之酸或 17.038 克氫

(1) 關於中和作用之理論，本章中限於材料及篇幅，不克詳盡，學者可參閱無機定量分析專書。

氧之鹼，而不問其游離度之大小。強酸或強鹼之游離度大，其所含之氫離子或氫氧離子之數目，與酸或鹼之量成正比（相差不多）；弱酸與弱鹼之游離度小，有總酸度 (total acidity)，總鹼度 (total alkalinity) 及真酸度 (true acidity) 真鹼度 (true alkalinity) 之別；例如 1 N. 之醋酸其總酸度為每升含有 1.008 克之氫，與 1 N 鹽酸之酸度相同，然醋酸之游離度小，真正游離之氫離子甚少，此即為其真酸度，不能以滴定法測定之。可以比色法 (colorimetry) 測定之，比色法係利用某種指示劑在某種氫離子濃度時成特殊之顏色，因其深淺而推定其濃度。

12—13 pH 值 水為微游離之純質， $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ，經多人之試驗，知每一升純潔之水含有 $0.0000001 \times 1\text{M}$. (1克) 之氫離子及 $0.0000001 \times 1\text{M}$. (17克) 之氫氧離子於 25°C 時氫離子之濃度， $[\text{H}^+]$ ，與氫氧離子之濃度， $[\text{OH}^-]$ ，之積，恆為常數 1×10^{-14}

$$25^\circ\text{C 時} \frac{[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K \quad [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = K_w = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$$

因水分子之濃度，無甚變動，故 $[\text{H}_2\text{O}]$ 可視之為常數。

$$\therefore [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} = \frac{1}{10^7} = \frac{1}{10000000}。故一溶液中其$$

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \quad \text{酸性}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \quad \text{中性}$$

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \quad \text{鹼性}$$

氫離子濃度與氫氧離子濃度之積既為常數，在一溶液中如氫離子濃度大於 10^{-7} ，則其中氫氧離子必小於 10^{-7} ，反之若氫離子濃度小於 10^{-7} ，則其中氫氧離子濃度必大於 10^{-7} 矣。按此 $[\text{H}^+]$ 及 $[\text{OH}^-]$ 之值，可按下列兩式計算之。

$$[H^+] = 10^{-7} \times \frac{1}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = 10^{-7} \times \frac{1}{[H^+]}$$

惟所得 $[H^+]$ 及 $[OH^-]$ 之值，位數太多，頗不方便，Sørensen 主用 $[H^+]$ 值之對數之負值，以表示之，此稱為 pH 值，則便利較多。

$$pH = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$\text{或} \quad [H^+] = 10^{-pH} \quad (I)$$

例如 $[H^+] = 1 \times 10^{-5}$ 則其 $pH = 5$

又如 $[H^+] = 2 \times 10^{-5}$ 則 $\log \frac{1}{[H^+]} = \log \frac{10^5}{2} = \log 10^5 - \log 2 = 5 - 0.8 = 4.7$

即 $pH = 4.7$

又如 $[H^+] = 2 \times 10^{-5.34}$ 則 $\log \frac{10^{5.34}}{2} = \log 10^{5.34} - \log 2 = 5.34 - 0.3 = 5.04$

$$pH = 5.04$$

同理 $pOH = -\log [OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]} \quad (II)$

因 $[H^+] \times [OH^-] = Kw$ 即 $-\log [H^+] + (-\log [OH^-]) = -\log Kw$

故 $pH + pOH = 14$ 即 $pH = pOH = 7 \quad (III)$

是以一溶液之 $pH < 7 < pOH$ 酸性

在 $25^\circ C$ 時 $pH = 7 = pOH$ 中性

$pH > 7 > pOH$ 鹼性

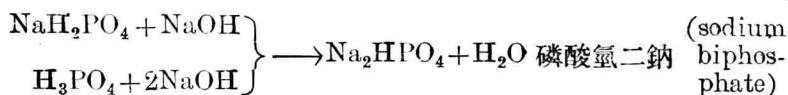
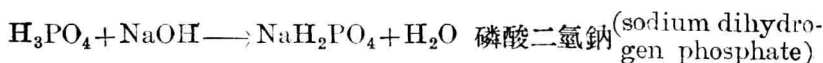
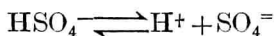
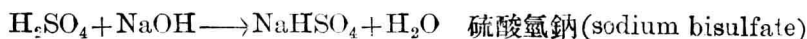
12—14 鹽類 酸與鹼中和時，鹼之金屬部分與酸之非金屬部分化合，成鹽類(salts)，其式樣有下列數種：

一、正鹽類 凡酸中之氫離子與鹼中之氫氧離子，恰好完全中和者，即兩者之量正相當，所成之鹽遂不呈酸性或鹼性，稱為正鹽類 (normal

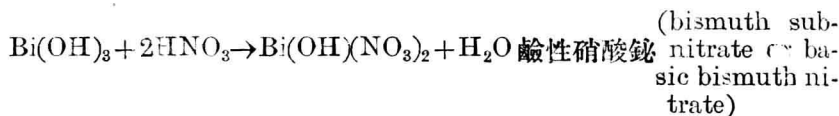
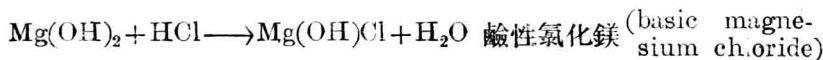
salts), 如



二、酸式鹽,或酸性鹽 凡雙鹼度酸或多鹼度酸(poly-basic acids)與鹼相遇時,若鹼之量少,不足以完全中和所有之氫離子,遂有一部分氫離子存於所成之鹽中,得酸式鹽類(acidic salts),此類鹽游離子能放出氫離子,呈酸性,如

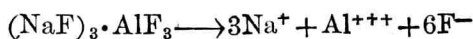


三、鹼式鹽或鹼性鹽 多酸度鹼與酸相遇時,設酸之量不足以完全中和其所有之氫氧離子遂成鹼式鹽類(basic salts),如

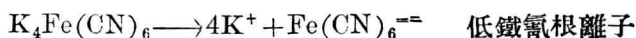
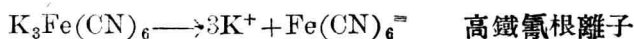


四、複鹽 凡兩種鹽混合結成一種鹽者,稱為複鹽(compound salts)。複鹽又可分為重鹽(double salts)及錯鹽(complex salts)。重

鹽為兩種不同之鹽之混合晶體，溶於水中時，有此兩種鹽之離子存在，如冰晶石(icespar)為氟化鈉及氟化鋁之混合晶體， $(\text{NaF})_3 \cdot \text{AlF}_3$ ，砂金石(carnallite)為氯化鉀與氯化鎂之混合晶體，並含有結晶水， $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。



錯鹽有為兩種鹽之結合物，有為一鹽與其他根結合而成，其游離不如重鹽之簡單而生複雜之新離子，如高鐵氰化鉀與低鐵氰化鉀，皆為錯鹽，游離時生之離子如下：



硝酸銀溶液於加入氨之水液，可生銀氨錯離子：



吾人可利用此種反應，由金屬離子之混合液中，析出銀離子(詳見無機定性分析法)。

12—15 加水分解(簡稱水解) 水與純質之作用，可分為數種形式；第一種為與元素作用，如與活潑性金屬作用，放出氫氣及生成氫氧化物；與活潑之非金屬作用則放出氧氣。第二種為與氧化物之作用，如與金屬氧化物作用成鹼，與非金屬氧化物作用成酸。第三種為與鹽類之直接結合成為含水物。第四種為與純質接觸後起複分解(double decomposition)，此稱為加水分解(hydrolysis)。關於前三種，前已詳及，茲不贅述。

水解之原因 吾人已知水能起微弱之游離，其水分子與氫離子及氫氧離子間成立平衡，此兩種離子之濃度甚小。今設有某純質加於水中後，能將氫離子或氫氧離子用去，使其濃度更是減低，則水分子仍將繼續游離，以補償此被用去之離子之濃度，即保持水之平衡常數仍為 1×10^{-14} (20°C)。是即水能將此純質分解之意，稱為加水分解。設所用之某純質，不能與氫離子或氫氧離子結合，或結合後所成之物，游離度甚大，則無顯著之水解作用可見。

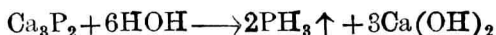
水解之式別 水解之形式可分三類：

(一)水與含有兩種非金屬之二元化合物起複分解者，其兩個產物俱為酸，而其作用不為可逆性 (reversible) 者，如非金屬之鹵化物之水解，其較活潑之非金屬成氫酸，其較不活潑者成氧酸：

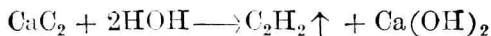


此氫氧化磷即磷酸呈酸性，可見鹼性之氫氧根已不復存在其中。因磷酸之游離度甚小，可逆作用不能發生，即使加入大量之鹽酸亦徒然無功，故溶液中來自水分子之氫氧離子逐漸被用去，水非繼續游離不可，於是三氯化磷繼續為水所分解也。他如硼、矽、硫等之鹵化物亦起相同作用。

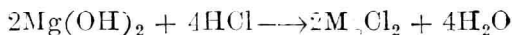
(二)水與含有一金屬及一非金屬之二元化合物(但非鹽類)起複分解者，其一產物為鹼，另一產物既非鹼亦非酸，不為可逆性者。如磷化物，碳化物，矽化物之水解，俱屬此式：



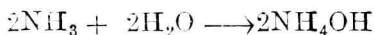
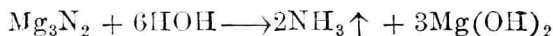
三氫化磷(phosphine)不溶於水成氣體而逸出，於是水解可以完成。又如



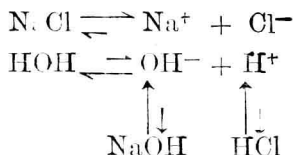
矽化二鎂之溶解度本甚小，加以所成之氫氧化鎂沉澱常附著其面上，致水解作用更行緩慢；若加入少量鹽酸以溶解此弱鹼，則水解又可促進，



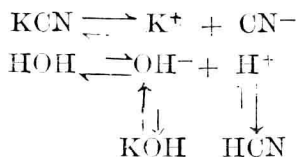
氮化物之水解亦復如是，所不同者，生成之氨能溶於水成氫氧化銨。



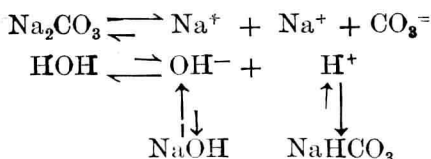
(三)水與鹽類起複分解，其產物一為酸性，一為鹼性。此種水解多少為可逆性，惟其中一產物，必為游離度甚小者，則可逆性程度減低，而水解作用遂明顯。若為強酸與強鹼所成之鹽類，其溶解度與游離度均大，所成兩種離子與氫離子及氫氧離子雖能化合，又復游離；如氯化鈉之水溶液不呈酸性亦不呈鹼性，可視為不起水解（長箭頭表示顯著之作用）：



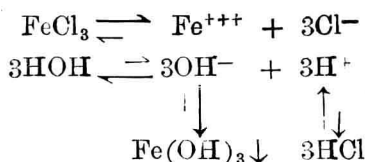
1. 弱酸與強鹼所成鹽之水解 此類鹽之水溶液呈鹼性，因水解後所成弱酸為微游離性，而所成強鹼之游離度大，換言之，此溶液中氫離子之濃度小於氫氧離子之濃度甚多，故呈鹼性，如氰化鉀之水解：



其他弱酸與強鹼所成之鹽如碳酸鈉，磷酸鉀、硼酸鉀、矽酸鉀、硫化鈉等水解情形，均相似；惟二元酸之情形較一元酸者為複雜，而三元酸則較二元酸為複雜。

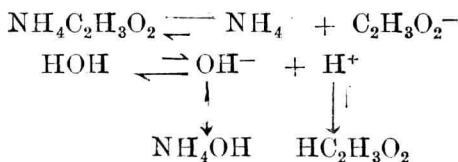


2. 弱鹼與強酸所成鹽之水解 此類鹽之水溶液呈酸性，其理與上節所述者相似，如



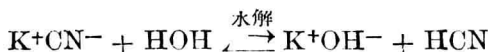
氫氧化鐵為紅色膠狀之沉澱，此外鋁、鋅、銅之硫酸鹽，硝酸鹽、氯化物之水解情形，均如此。

3. 弱酸與弱鹼所成鹽之水解 此類鹽水解程度，恆較前兩者為大，因所得之酸與鹼俱為微游離性，即溶液中集聚之氫離子與氫氧離子皆甚少，故水解必繼續加進。如醋酸銨之水解：



必至溶液中有較多之氫氧化銨及醋酸分子存在時，始有一小部分起游離。

12—16 鹽類水解之程度 水解既為中和之反作用，一鹽之水解程度須視此兩種趨勢何者較大，始能定其結果。如氰化鉀之水解中，氰化鉀與氫氧化鉀之游離度均大，故須視水與氰酸之游離度若何。按水之游離度較一般弱酸者為小(有少數例外)，中和之趨勢較大，是以氰化鉀之0.1M. 溶液於20°C 時僅有1.3% 起水解：



但水之游離度較氰硫離子者，或氫氧化鐵之游離度為大，中和之趨勢遂較小，如硫化鈉是也。

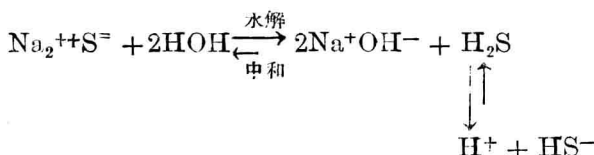


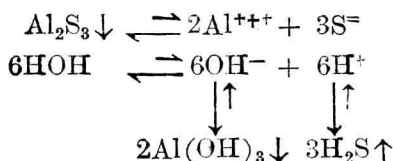
表 12—1 數種弱酸弱鹼與水游離度之比較

純質	游離方程式	游離常數	溫度
氰酸	$HCN \rightleftharpoons H^{+} + CN^{-}$	4×10^{-10}	25°C
碳酸氫離子	$HCO_3^{-} \rightleftharpoons H^{+} + CO_3^{-}$	4.7×10^{-11}	25°C
水	$H_2O \rightleftharpoons H^{+} + OH^{-}$	1×10^{-14}	25°C
硫氫離子	$HS^{-} \rightleftharpoons H^{+} + S^{=}$	1×10^{-15}	25°C
氫氧化鐵	$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{+++} + 3OH^{-}$	4×10^{-38}	

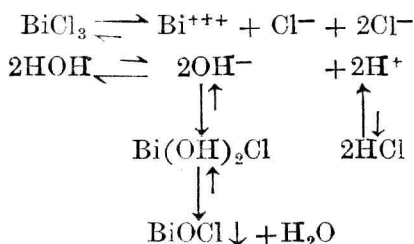
12—17 影響鹽類水解程度之因子 由上觀之，大都鹽之水解，係與所成之一弱酸或弱鹼之游離度有關，如在其大部份未起水解之先，即到達平衡之狀態，則水解即不再加進，故必須變更此平衡之情形，始能影響其水解之程度。

(一)水解可逆性者與非可逆性者，凡能使其作用於未到達平衡之前即完成之，水解之程度可以促進。例如下列兩種情形：

(甲)水解之兩產物，俱為不溶性者，此種作用為非可逆性，則水解之程度甚大，如硫化鋁之水解產生不溶性之氫氧化鋁沉澱及硫化氫氣：

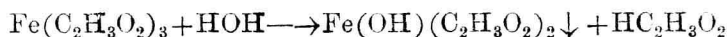


(乙)水解之一產物溶解度甚小，如三氯化鉍(或三氯化銻)之水解產生不溶性之氯氧化鉍(第二部水解)，故三氯化鉍可以完全水解



惟此作用為可逆性。如加多量之鹽酸，則此平衡間三氯化鉍之方向移動，即氯氧化鉍又可溶解成三氯化鉍，水解之程度大為減低矣。

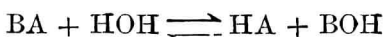
(二)增加溫度可以促進水解。水之游離常數在25°C時為 1×10^{-14} 至100°C則為 48×10^{-14} ，故溫度增高，一溶液中之氫離子及氫氧離子之濃度俱見增加，則水解之勢大於中和，如醋酸鐵之水溶液；加熱後成鹼性酸鐵之量多：



又水解之一產物為氣體時，因溫度增高，氣體逸出較速，水解程度亦大。

(三)增加稀釋度可以促進水解。在某種水解進行時，加入大量之水，可使酸與鹼之濃度皆減低，則中和之作用遂小，水解之程度可以較大。故在稀液中，鹽之水解程度恆較其濃度為大。

12-18 水解常數 今有一鹽，水解後得一酸一鹼如下：



$$\text{則} \quad \frac{[HA] \times [BOH]}{[BA]} = K_h \quad (\text{水解常數})$$

設 $v = 1M.BA$ 之溶液之容積(升)， $x = BA$ 水解之百分數(水解度)



$$\frac{1-x}{v} \qquad \qquad \frac{x}{v} \qquad \frac{x}{v}$$

$$\frac{\frac{x}{v} \times \frac{x}{v}}{\frac{1-x}{v}} = \frac{x^2}{(1-x)v} = K_h$$

若水解之程度甚小， $1-x$ 接近於 1，則 $x^2 = K_h v$ ， $x = \sqrt{K_h v}$

故當一鹽水解甚少時，其水解度與其稀釋度成平方根之正比〔上節(三)項〕。

問 題

1. 設有一毫升之硫酸，可以 20 毫升之 0.1N. 氫氧化鉀中和之，此硫酸之濃度若干，按(a)每升中當量數，(b)每升中克分子數，(c)每升中克數表示之。

2. 設有一 0.2 M. 之醋酸，用氫氧化鈉中和其半量後，其 pH 值 4.62；若僅四分之一之 0.2 M. 醋酸被中和，其 pH 值為幾？

3. 氰化鉀之水解度為 8.3×10^{-4} ，氫氰酸(HCN)之游離度為 1.32×10^{-9} 。試計氰化鉀溶於水中後之氫離子濃度及 0.1 M. 氰化鉀之水解

度。

4, 試計算 N/10 氫氧化銨, N/10 氫氧化鈉, N/10 鹽酸, N/10 磷酸之 pH 值。

參 考 文 獻

- Deming, H. G.: General Chemistry, Chapter VIII, 1935
Chapin, W. H.: Second Year College Chemistry, Chapter XVI, 3rd ed.
Hitchcock, D. I.: Physical Chemistry, Chapter V, 1934
Hildebrand, J. H.: Principles of Chemistry, Chapter V, 1935
Brinkley, S. R.: Principles of General Chemistry, 1935
李喬華 無機化學通論, 第十九章, 民二十五年

第十三章 膠態溶液

13—1 分散系 前數章所論之溶液，爲分散系 (dispersion systems) 之一種，即被溶質以分子或離子之狀，分散於溶劑中而成之物體系統，此種溶液，是爲真溶液 (true solution)。一分散系均含有兩部分，其一爲不連續者，稱分散相 (dispersed phase) 或內相 (internal phase)；其一爲連續者，稱分散媒 (dispersion medium) 或外相 (external phase)。設分散相之粒子甚大，不克久停於分散媒中，逐漸下沉者，稱懸濁體 (suspension)。介於真溶液與懸濁體之間者，其粒子雖較分子爲大，然不能於普通顯微鏡下窺見之，亦不能以普通過濾法使其兩相分開，能久留分散媒中而不下降者，稱爲膠態溶液 (colloidal solution)。1857 年 Faraday 氏首先製成金之膠態溶液 (gold sol)。至 1861 年 Thomas Graham 氏始定膠態質 (colloid) 之名，以見別於晶態質 (crystalloid)。

13—2 晶態質與膠態質之區別 晶態質，即具結晶狀態之物質。在溶液中擴散甚速，其溶液具滲透壓，可使其溶劑之蒸汽壓力減抑，冰點降低等。一切無機化合物及若干簡單之有機化合物如糖類，脲 (urea) 等屬之。

膠態質 即呈膠態之物質，無結晶狀。在溶液中擴散甚緩。對於滲透壓、溶劑之蒸汽壓力、冰點等影響甚小。複雜之有機化合物 (如澱粉，蛋白質、動物膠等) 屬之。

此二者大體上雖可如此區別，然在不同之情形下，平常所得之膠態

質，可使呈晶態，而晶態質可使呈膠態。如 von Weimarn 氏曾製備若干無機鹽類之膠態溶液；若干蛋白質，如卵蛋白質 (egg albumin)，已能得其結晶體。由此觀之，膠態質與晶態質並非不同之純質，而為不同之物態而已。其主要區別實由分散相粒子大小不同。

13—3 分散系之種類 分散系可由各種異態之分散相與分散媒以組成之，遂有下列數種膠態質：

表 13—1 膠態質之種類

	1	2	3	4	5	6	7	8
分散相	液體	固體	氣體	液體	固體	氣體	液體	固體
分散媒	氣體	氣體	液體	液體	液體	固體	固體	固體
實例	雲，霧	塵，烟	泡沫	乳酪	金膠液	浮石	革膠	瓷器，寶石

又因分散相之粒子有大小之差異，所成之膠態溶液遂亦不同，可與真溶液比較如下：

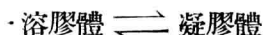
表 13—2 各種分散系粒子大小之比較

分散度增加之方向	溶液之種類	分散相粒子之性狀	粒子直徑之大小	粒子之可見程度	例
	一、真溶液 (晶態質分散系)	離子，分子或 分子集團	0.2—5 $\mu\mu$ ⁽¹⁾ 0.5—10 $\mu\mu$	用超度顯微鏡亦 不能見之	一切透明均 勻之溶液
	二、膠態溶液 (膠態質分散系) 甲、懸膠 乙、乳膠	膠態粒子： 不溶之固體粒子 溶性之固體或液 體粒子	2—20 $\mu\mu$ 5—100 $\mu\mu$	用超度顯微鏡可 以窺見之，外 表作均勻狀	金膠態溶液 動物膠溶液
	三、粗分散系 甲、懸濁體 乙、乳濁體	固體粒子 液體粒子	} 大於250 $\mu\mu$	用普通顯微鏡可 以窺見之，外 表呈沌濁狀， 有細粒浮沈	泥漿 牛乳
四、更粗分散系		10000 $\mu\mu$		肉眼能見	

(1) $1\mu = 1 \text{ microm} = 0.001\text{mm}$ $1\mu\mu = 1\text{m}\mu = 0.001\mu = 0.00001\text{mm}$.

13—4 膠態質之命名 膠態質之命名，我國未見審定，各種書籍，遇此類名詞，皆各自譯撰，或由他書引用，殊不統一。本書(章)所用，除沿引一部分外，另一部分則為編者所譯，務求符合原意亦屬暫時性質。

凡膠態之類似液體者，均稱溶膠體 (sols)，其類似固體者，均稱凝膠體 (gels)。其以水為分散媒者，稱水溶膠體 (hydrosols) 及水凝膠體 (hydrogels)，以醇為分散媒者，稱醇溶膠體 (alcosols) 及醇凝膠體 (alcogels)，若干溶膠體與凝膠體可以互相轉變，為可逆性，溶膠體之分散媒減少，則成凝膠體，此稱為凝膠化 (gelation)；反之凝膠體之分散媒加多，則成溶膠體，此稱為溶膠化 (solution)。



膠態質之為可逆性者，其兩相間之親和力大，稱乳膠質 (emulsoids)，或稱喜液性膠質 (lyophiles)⁽²⁾，其不為可逆者，兩相間無親和力，稱懸膠質 (suspensoids)，或稱憎液性膠質 (lyophobic)⁽³⁾。即前者之分散相與分散媒互相溶解，呈膨腫 (swelling) 之現象，其總容積因而縮減，表面張力低，黏度高(與其分散媒比較)，後者兩相互不相溶，總容積不減，表面張力，黏度等均與其分散媒者無大差異。

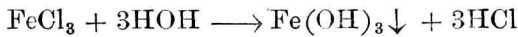
懸濁體 (suspensions) 為較粗固體粒子在液體所成分散體，較不穩定。乳濁體 (emulsions) 為較大液體點滴在另一液體中，互不相溶而成之分散體，賴有乳化劑 (emulsifying agent) 以保持其均勻之乳濁狀。

13—5 膠態溶液之製備法 膠態溶液之製備法，有兩種相反之方

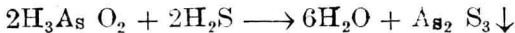
(2)，(3) 以水為分散媒者，稱 hydrophiles 及 hydrophobes

法，一為由分子或分子集團結合成膠態粒子，稱凝合法 (condensation method)，二為由粗粒子使分散為膠態粒子。稱分散法 (dispersion method)，前者為減低分散度之法，後者為增加分散度之法。

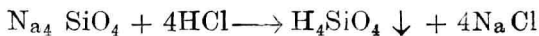
凝合法常於實驗室中用之，以製備膠態溶液。大凡金屬之較不活潑者，可由其離子之還原成膠態之金屬；如加甲醛(formaldehyde, HCHO)或單甯(tannin)於氯化金稀液中，則成有色之膠態金溶液，其色有紅，藍之別，為其粒子大小不同所致。又於有沉澱發生之複分解作用中，往往造成膠態溶液，如氯化鐵在沸水中起水解成膠態之氫氧化鐵。



其中鹽酸可用透析法(dialysis)(見本章 13—7 節)去除之，如此所得之氫氧化鐵，通稱「透析鐵」[(dialyzed iron)]。又如通硫化氫入亞砷酸鈉溶液中，可得黃色之三硫化砷膠態溶液：



又如傾矽酸鈉液(水玻璃 water glass)於鹽酸中，則成膠態之矽酸：



分散法分三種：(一)研磨法，係用粗粒之物質經研磨成膠態溶液，如陶土在水中研磨，所成溶液，經數匝月，亦不下降。所謂「膠質研磨」(colloid mill)為製備膠態液之利器，係利用兩圓形研片，以相反之方向及極速之速度轉動(每秒轉三十周)，一懸濁體通過此兩研片，即成膠態溶液。感光極敏之照相片上之膠液，亦有用器以製之者。

(二)液解法(peptization method)，即加一液體於某物質，使其分散成膠態者，如水於肥皂，石墨、動物膠等有液解之功，以硫化鎘之沉澱

停於水中，通入硫化氫，則成暗色之溶膠體。

(三)電弧法(arc method, Bredig)，係用某金屬為兩電弧，使於水面下稍稍隔離，通電後，此電極間造成電弧，電極之金屬因蒸發而又復凝於水中，其粒子微小，成為膠態(圖 13—1)。

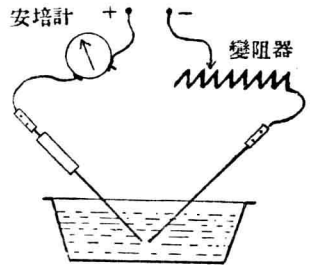


圖13—1 電弧法製膠態液

13--6 膠態溶液之性質與所負電荷有關者 (一)若干膠態溶液負有電荷，或陰或陽(Reuss, 1807; Linder 及 Pieton,

1892),原因尚未大明，或以為其粒子外面有某種離子吸着，故以離子之電荷，為其電荷。有以為二相物質磨擦時，其具高介質常數 (dielectric constant) 者(即具極性大者)，恆負陽電荷，其具低介質常數者(即具極性小或非極性者)，恆負陰電荷。或謂因成雙性化合物所致。

表 13—3 數種水溶膠體所負之電荷

負陽電荷者	負陰電荷者
若干金屬之氫氧化物，如 $Fe(OH)_3, Al(OH)_3 \dots$	若干金屬之硫化物，如 $As_2S_3, Sb_2S_3 \dots$
鹼性顏料： 甲基紫 (methyl violet)， 甲烯基藍 (methylene blue)， Magdala 紅， Bismarck 棕等	鹼性顏料： 苯胺藍 (aniline blue)， 藍靛 (indigo)， 洋紅 (eosine) 等
鈦酸 (titanic acid)	矽酸 (silicic acid)
赤血球素	澱粉
膠態之錒、鉛、鐵、銅等	膠態之鉑、金、銀、汞、碘、硫、硒等

(二)膠態粒子所以能長久停留於分散媒而不下沉(此稱為安穩性)者，即由於膠態粒子負相同之電荷，致生相斥而運動，與分散媒之分子相

撞，不致積聚或沉澱，此種現象，可用黑地映光(dark field illumination)法，在超度顯微鏡(ultramicroscope)下窺見有膠態粒子呈顯不停之閃動。最初發見之者，為 Robert Brown 氏 (1827)，故稱 Brown 氏運動 (Brownian movement)，如圖 13—2。

(三)膠態溶液因負有一種電荷，於通電後，能向與其所負電荷性相反之電極移動，負陽電荷之膠態溶液(如氫氧化鐵)向陰極移動，負陰電荷之膠態溶液(如硫化砷)則向陽極移動。此種現象，稱為電泳(cataphoresis; Reuss, 1807; Lindler 及 Picton, 1892)(圖 13—3)。細菌之主要成分為蛋白質，呈膠態之狀，亦負有電荷(1)，可以電滲法定其電滲之性質。外科行手術時，所穿之橡皮手套，係利用此法，使橡膠之粒子，在如手狀之電極上沉澱，然一膠態溶液所負之電荷之性質，常因所用分散媒不同而變，如在松節油(turpentine)中之膠態液，常與其在水中者不同。

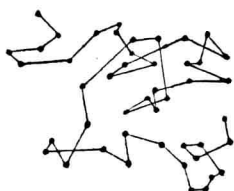


圖13—2 Brown 氏運動

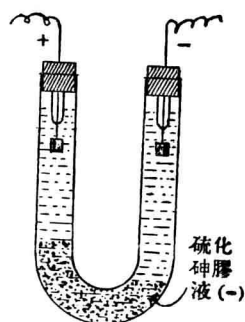


圖13—3 電泳現象

(四)於電滲現象中，若將分散相固定不使移動，則通電後可使分散媒向一極移動，因分散媒所負之電荷，常與膠質粒子之電荷性質相反，故其所移動之方向亦相反，此種現象，稱為電內滲(electro endosmosis, Reuss, Perrin)(圖 13—4)。

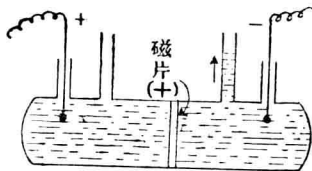


圖13—4 電內滲現象

(1) 蛋白質常為雙性化合物，即同時負有二種電荷，然在不同之媒中，其負電荷之性質不同。

(五)電解質對於膠態溶液之影響，可分兩則述之：

甲、對於懸膠質者 懸膠質之粒子，不溶於分散媒中，因負有一種電荷，故互相斥而不沉降；今若加入少許電解質，則懸膠質粒子所負之電荷，立與其性相反之電解質離子之電荷中和而析出，此懸膠質遂為破壞。例如膠態之氫氧化鐵負有陽電荷，加入氯化鈉溶液後，因與氯離子之電荷中和而沉澱；又硫化砷膠液負陰電荷，若亦用氯化鈉溶液，則係與鈉離子之電荷相中和而沉澱。

一電解質使膠態溶液析出之力量，視其所負與膠態粒子相反之電荷大小而定，若電解質所負電荷大，則需用以沉澱膠態粒子之量可以少。例如若干膠態氫氧化鐵液，須用若干毫升 1N. 之氯化鈉以完全沉澱之，今如改用 1N. 硫酸鈉，則需要之毫升數，可以減少，如用 1N. 之磷酸鈉，可更減少。由此可見一電解質沉澱懸膠質之力量，與其有效元素之原子價有關。

Hardy 通則，凡電解質之有效離子之原子價愈高者，其用以沉澱懸膠質之濃度可以愈低；故三價之離子較二價者為有效，二價者較一價者為有效。

當懸膠質之電荷，為電解質者所中和之後，懸膠質之安穩度遂達於極小之程度，此時之情況，稱為懸膠質之等電點 (iso electric point)，在此點之懸膠質溶解度最小。

相互沉澱 今如有兩種負有相反電荷之懸膠質，傾置一處，則彼此互相中和，同時析出；若兩者之電荷數相當，則彼此均可完全析出，此稱為相互沉澱 (mutual precipitation)。

乙、對於乳膠質者 乳膠質有負電荷者，其安穩度不恃電荷之相斥，而恃其分散相之喜液性質。故乳膠質對於加入少量之電解度所生之影響較對懸膠質者為小。今如以少量之乳膠質加於懸膠質中，再加以電解質，此懸膠質亦不為所破壞而沉澱，故乳膠質有保護懸膠質不使為電解質沉澱之功；其故未明，或以為乳膠質在懸膠質粒子外成一薄膜所致，使懸膠質之電荷，為所掩蓋。此作用稱為乳膠質之保護作用 (protective action of emulsoids)，乳膠質遂有保護膠態質 (protective colloids) 之名。

一紅色之金膠液(為一懸膠質)，於加入少許氯化鈉液後，即現藍色，此為膠態粒子電荷被中和，而粒子增大之表示，今如預加以少許動物膠液(為一乳膠質)，則雖加氯化鈉液，亦不變藍色，必至動物膠之量過小，失其保護之功效時，金膠液乃變藍色。吾人試驗凡 10 毫升之金膠液(含 0.0053—0.0058% 之金)中，所用動物膠如在 0.009—0.0009 毫克之間，即不足以保護此金膠液於加 0.1 克氯化鈉後不變藍色；動物膠必在 0.009 毫克以上始有保護之功。此 0.009—0.0009 之數，稱為動物膠之金數(gold number, Zsigmondy)。

血液之血清(serum)為一蛋白質之溶液，一如動物膠(亦為蛋白質)亦有保護膠態質之性狀；故醫學上曾用上法，以測其金數，以為診斷腦系梅毒之助，蓋健者與病者腦脊液之金數，相差甚遠也。照相底片用動物膠與硝酸銀及溴化鉀混和，成膠狀溴化銀液。製冰淇淋時，恆加少量之動物膠者，可使成品細緻，而無較粗之冰粒產生。

13—7 膠態溶液之現象與粒子大小有關者：

(一)顏色 膠態溶液之顏色，與其粒子之大小有關，此於乳膠質保護作用項已言及之。金膠液之粒子，由紅而綠而藍，紅者最細，藍者最粗，細者吸收相當藍色波長之光(即較短波長之光)，故現紅色；粗者吸收相當紅色波長之光(即較長波長之光)，故現藍色。銀膠液粒細者為黃色，粗者為綠色。若分散相為色物，則膠液之色，常為藍白色，如硫，澱粉等所成之膠液。

(二)Tyndall 氏現象 當一支強光照射於一膠態溶液時，一部分之光為其粒子反射而出，吾人遂可見此支光透過膠態溶液，甚為光亮，此為 J. Tyndall 氏所發見，故稱為 Tyndall 氏現象。白日陽光由牆隙射入灰塵飛揚之室中，亦有此現象，設室中毫無灰塵，則雖有強光射入亦無此象，真溶液中分子之大小較光波長尤短，故無此反射之現象。

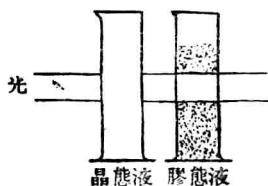


圖13-5 Tyndall 氏現象

超度顯微鏡之構造原理，即本此現象。最初製造此鏡者為 R. Zsigmondy 氏及 H. Siedentopf 氏。蓋利用迴折光線入顯微鏡之對物鏡中，將來自光源之直接光線不使入鏡，則由此微粒所反射之光線，可表示微粒之存在(1)。

(三)擴散 膠態質之粒子較分子為大，擴散甚緩，不能透過一般動植體內之薄膜。

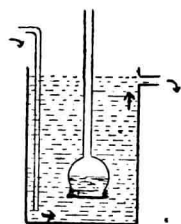
(四)超度過濾 因膠態粒子不能通過所云之薄膜，不能行過濾；若

(1) 關於超度顯微鏡之詳細構造，可參閱 R. Zsigmondy 著之 Colloids and the Ultramicroscope (Trans. by Alexander)

加以外壓力，則可使分散媒濾過，致與分散相分開，此稱為超度過濾法 (ultrafiltration)。

(五) 透析 若將膠態質與晶態質之混合液，共裝在一半透性薄膜袋中(參閱 10—13 節)置流動之淨水中沖之，則晶態質透出袋外，隨水流去，膠態質擴散甚緩，存於袋中，經相當之時間，兩者可完全分離，膠態質因以提淨，此種方法，稱為透析(dialysis)。

(六) 吸着 今設有一溶液，中含有甲，乙二種分子。甲之極性較乙為大，意即甲與甲自相吸引之力，較強於甲與乙間之吸引。於一單積之接觸面上，甲乙兩種分子之數遂不相等，因在接觸面之甲分子，為距面遠之甲分子所吸引甚強，故於接觸面上呈甲少乙多之象，即乙在面上之濃度較距面遠處者為多，此種情形，稱乙為接觸面所吸着，是謂



(正)吸着(adsorption)作用。活性炭(active carbon) 圖 13—6 透析裝置

(見 16—15 節)之用於防毒面具以吸着空氣中之毒氣；骨炭之用於糖液去色，以去除雜質，皆係利用此吸着作用。

增高溫度則減少吸着之量，尤以氣體之吸着為甚(見 9—13 節)。增加接觸面亦然，一克之炭所供之面積可自 46 至 268 平方米。在低表面張力之溶劑中，吸着之量則較少，如苦味酸在水液中之為炭所吸着，較其在醇液中為多。

13—8 乳濁體 乳濁體(emulsions)者，為微細液滴分散於另一液中之物體也。凡兩液之不相溶者，經猛力振搖，可成乳濁狀，靜置則復分，如油與水是也。然於加入一第三物(如肥皂)，則此乳濁狀，可保持不

分,此物稱為乳化劑(emulsifying agent)。乳化劑能將兩不相溶之接觸面之張力減低也。

乳濁體分兩種：甲為油(或油狀物)分散於水中者(oil-in-water type),常用油酸鈉(sodium oleate)或樹膠(gum arabic)為乳化劑;乙為水分散於油中者(water-in-oil type),可用 Damar 膠為乳化劑;此兩種乳濁體可用下法區別之:

	油分散於水式之乳濁體	水分散於油式之乳濁體
(一)導電度法	導電度高	導電度低
(二)染色法(用油溶性之 SudanIII) Robertson法)	作淺紅色	作深紅色
(三)顯微鏡檢視法(參閱示範實驗)		
1.內相法(internal phase method, Palmer)	升高焦點則明亮	降低焦點則明亮
2.滴釋法(drop dilution method, Brigg)	遇水呈發散狀	遇水不發散

乳濁體製備之應用頗廣,如調劑,製藥,烹飪,洗滌以及其他工業上之利用。

問 題

1. 試述懸膠質與乳膠質之性質之區別。
2. 試述乳濁體之製備法及在採礦上之廣用(參閱第十七章)。
3. 試舉數例表示凝膠體中所成之 Liesegang 氏環之反應(參閱 Holmes: Colloid Chemistry)。
4. 試解釋利用膠態質之沉澱,可以減少工廠烟突之發出巨量之烟,其方法如何?(參閱 Brinkley, S. R.: Principles of General Chemistry)
5. 解釋二式乳濁體之生成(乳濁體之轉向楔說, oriented Wedge

theory of emulsion, Hildebrand: Principle of Chemistry, Wu, H.: Principles of Physical Bio-chemistry)及其破壞法。

6. 試述吸收(absorption)與吸着(adsorption)之區別:

7. 試述影響吸着之各因子,並詳論之。

8. 試述電解質對於乳膠質之作用,何謂 Hofmeister 氏系?(參閱 Chapin, W. H.: Second Year of College Chemistry)

參 考 文 獻

Ostwald, W.: An Introduction to Theoretical & Applied Colloid chemistry 1922

Alexander, J.: Colloid Chemistry, 1926

Holmes, H. N.: Colloid Chemistry, 1934 Chap. I,II,IV,V,VIII.

Wu, H.: Principles of Physical Biochemistry, Chapter V. 1934

Chapin, W. H.: Second Year College Chemistry, Chapter XIX, 3rd ed.

Getman, F. H. and Daniels. F.: Outline of Theoretical Chemistry Chapter X, 1931

Hildebrand, J. H.: Principles of Chemistry, Chapter XIX, 1935

Hitchcock, D. I.: Physical Chemistry, Chapter VII, 1934

Brinkley, S. R.: Principles of General Chemistry, Chapter XV, 1935

Svedberg: Colloid Chemistry, Part II, 2nd ed.

第十四章 化學反應

14—1 化學反應之種類 化學反應者，乃同純質或異純質，自動發生或受環境影響而起變化，成爲性質迥異之新純質之謂也。宇宙間物類至多，變化甚繁，勢難盡述；惟其基本之化學反應之主要形式，則不外下列三種：

(一)分子反應 即同分子或異分子間，發生變化，構成新分子之化學反應。

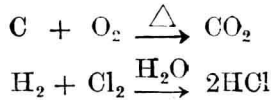
(二)離子反應 即各離子間，發生變化，構成複雜之離子或不游離之分子之化學反應。

(三)原子核反應 即一元素之原子核自行崩裂或經人工破裂之，放出電子、氦離子、中子等，而成他種元素之原子核之化學反應。

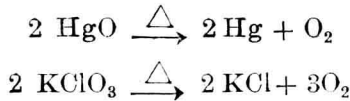
按分子間之反應，亦可謂原子間之反應。當一原子最外層殼層上電子起轉讓或共占之變化時，化學變化即行發生而成新分子。離子間之反應，爲一已得或一已失電子之原子回復原狀之變化(即由負有電荷之離子至中性之原子或分子之變化)。離子反應必於溶液中進行之。原子核反應，爲核中起放射而失去其一部分之電子或中子等，使成性質與原來不同之他種原子核。前二者(一)(二)起於原子核之外，發生較易，原子核本身不受影響，故能維持原子之本性，而能之變化尙不甚大；後者(三)起於原子核之內，此種崩裂，無論自起或被動，其能之變化極大，故發生較爲不易，(見第六章)。

14-2 分子反應 分子間之反應，按其性質，約可別為十種：

(一) 化合 凡二種以上之分子，連合成一種新分子之化學反應，稱為化合(combination)，如



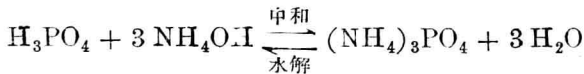
(二) 分解 凡一種分子，分裂為兩種以上分子之化學反應，稱為分解(decomposition)，如



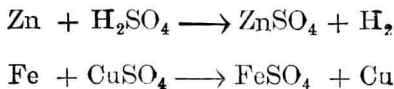
(三) 複分解 凡兩種分子互相作用，成為兩種新分子之化學反應，稱為複分解(double decomposition)，或稱互易(exchange)，如



中和與加水分解，俱為複分解之化學反應：

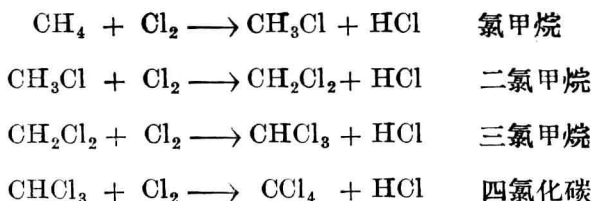


(四) 換置 凡一種元素，將一化合物中之一其他元素之位置，取而代之之化學反應，稱為換置(displacement)，如



(五) 替代 凡一種元素，將一化合物中之某一元素換出後，復與之化合之化學反應，稱為替代(substitution)，如甲烷中之氫，為氯所替

代，最後成四氯化碳。



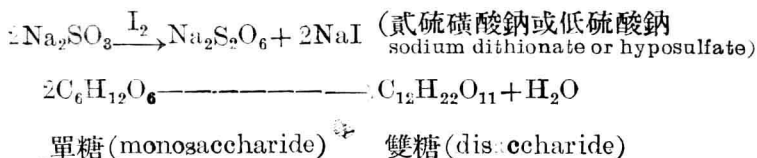
(六) 聚合 凡二個以上之同種分子自相化合，成爲較複雜之分子（其實驗式雖同，而分子式不同）之化學反應，稱爲聚合（polymerization），如



(七) 離散 凡一種複雜之分子。離散爲兩個以上較簡單之分子之化學反應，稱爲離散（dissociation），如

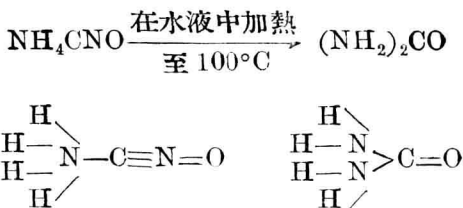


(八) 縮合 凡兩個或兩個以上之同種分子，連合成一個新分子，同時放出一個或兩個簡單之分子或根之化學反應，稱爲縮合（condensation）如



(九) 同質異相之變化 凡同種元素之數個分子起變化後，所成分子中原子有數目之變更，此種反應，稱爲同質異相之變化（allotropic change）；作用物與生成物，俱稱爲同質異相體（allotropes），如氧與臭氧之轉變（見 8—17 節）。 $3 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{O}_3$

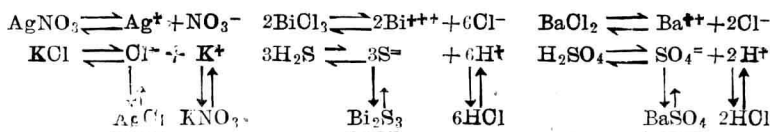
(十)同質異構之變化 凡一種分子起變化後，並無原子離去或加入，但其分子之構造，或原子之位置有改變，此種反應，稱為同質異構之變化(isomeric change or isomerization)；作用物與生成物俱稱同質異構體(isomers)，如由氰酸銨之製脲(urea)(Woehler氏，1828)



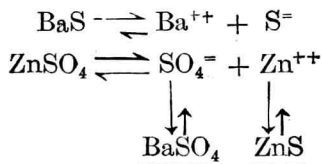
以上所列諸化學反應，僅為其重要者之式別，然所有化學變化，亦幾不出此範圍。若干反應似雖複雜而不屬於上十種變化，實則為數種反應所合成之複雜反應而已。凡一化學反應之發生與否；及最後結果如何，在乎環境條件如何為斷，在不同之環境下，反應結果亦異。

14-3 離子反應 上述之複分解，多起於溶液中，作用甚速，因有離子存乎其中。按離子反應有兩種主要式樣：(甲)離子反應由於各離子之結合者，(乙)離子反應由於電子之轉讓者。按生成物性質之不同，(甲)式反應又可別為下式數種：

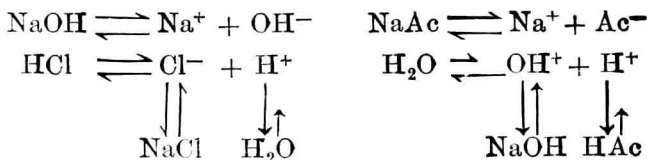
(一)生成物之一不溶解或微溶者。如氯化銀，硫化鉍，硫酸鉍等之沉澱：



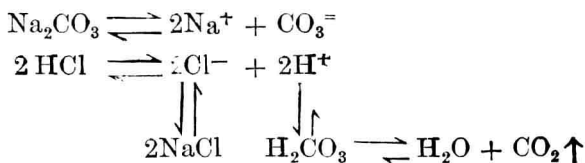
(二)生成物俱不溶解者，如



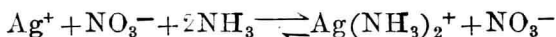
(三) 生成物之一僅能起微游離者，如



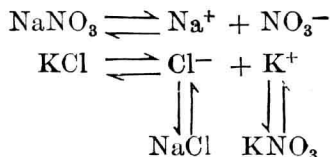
(四) 生成物之一為氣體者，如



(五) 生成物為一錯離子者(見 17-25 節)，如



(六) 生成物俱能溶解而游離者，其離子間之反應則不明顯，因其四種離子始終存在也：



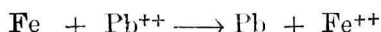
(乙) 離子反應中發生電子之轉讓者，即為氧化與還原之反應，亦稱離子之換置(displacement of ions)。

(一) 金屬及其離子之氧化還原作用 吾人如以金屬鈉與硫酸鋅溶

液作用，鈉即溶入成鈉離子，鋅離子則析出成鋅金屬：



鈉原為中性不負電荷之原子，失去一電子(被氧化)為鋅離子所取得(被還原)，造成以鈉金屬在溶液中換出鋅離子之現象；同理鋅金屬可以換置亞鐵離子，鐵金屬又可以換置鉛離子，依次類推，如下列數式所示：



按此程序，鋅金屬不但能將亞鐵離子還原，更能將鉛離子，高銅離子，低汞離子及銀離子等還原，反之銀離子不但能氧化汞金屬，更能氧化銅、鉛、鐵、鋅、鈉諸金屬，此中各金屬皆為還原劑，各離子皆為氧化劑，其還原與氧化之力量之強弱(即取得與失去電子之趨勢之大小)。排列之如下表：

表 14—1 氧化劑與還原劑之強弱

		氧化→	
	Na	——	Na ⁺
	Zn	——	Zn ⁺⁺
	Fe	——	Fe ⁺⁺
	Pb	——	Pb ⁺⁺
	Cu	——	Cu ⁺⁺
	Hg	——	Hg ⁺
	Ag	——	Ag ⁺
		←原還	

↑ 強

還

原

劑

↓ 弱

弱

氧

化

劑

↓ 強

故表中所列任何離子，皆能被在其左上方之金屬所還原，然 Hg^+ 與 Ag^+ 之氧化力量，甚為接近，是以下列之氧化與還原，甚見緩弱：



設吾人以鋅離子與鋅代替低汞離子與汞之位置，因 Zn^{++} 與 Ag^+ 之氧化力量相差懸殊，則所起氧化與還原之趨勢遂較強盛。按此作用情形之強弱，吾人可將各金屬依次排列，成為金屬之電動系序 (electromotive series of metals)：

表 14—2 金屬之電動系序

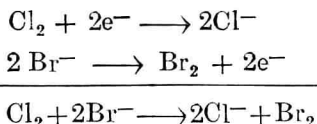
1. 鋰	6. 鈣	11. 鋅	16. 銀	21. 銻
2. 銻	7. 鈉	12. 鎘	17. 錫	22. 銅
3. 鉀	8. 鎂	13. 鐵	18. 鉛	23. 汞
4. 鋇	9. 鋁	14. 銻	19. 氫	24. 銀
5. 銦	10. 銦	15. 銻	20. 銻	25. 金

(二) 金屬與氫離子之氧化還原作用 若干金屬在一稀酸液中，恆將酸中氫離子換置而出，其理亦相同。故可將氫加於表 14—2 之中。凡在氫之上而距氫愈遠之金屬，其換置氫離子之速度愈大；至錫、鉛等之作用，即形緩弱矣。凡在氫之下之金屬，需要較氫離子尤強之氧化劑，始與起作用，如銅、汞、銀能為硝酸所氧化，並非將氫離子還原，而係將氮還原：

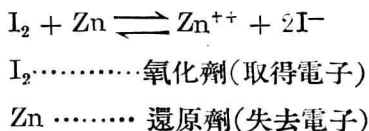
$$3\text{Cu} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{Cu}^{++} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$$

鉑、金則需更強之氧化劑，如王水(硝酸與鹽酸之混合物)，若僅用硝酸，則不起作用。此並非氯之氧化力量較硝酸為強，實因鉑、金在此混合酸中成氯鉑酸(chlor-platinic acid, H_2PtCl_6)與氯金酸(chlor-auric acid, HAuCl_4)所致。

(三)非金屬與陰離子之氧化還原作用 非金屬中亦有類似之換置作用,如氯可將溴離子換置而出,溴可將碘離子換置。氯在此情況下為氧化劑,溴離子為還原劑,氯氧化碘離子之力量當更強。



今將金屬與非金屬之各個換置情形參合一處,得其排列如表 14—3。由此可見碘能氧化鋅金屬:



過錳酸離子(permanganate ion, MnO_4^-)及重鉻酸離子(dichromate ion, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)於氫離子共在時皆為強氧化劑:

表 14—3 若干重要氧化劑及還原劑之強弱

		氧化→			
强 ↑ 還 原 劑 ↓ 弱	Zn	——	Zn ⁺⁺	弱 ↓ 氧 化 劑 ↓ 强	
	Fe	——	Fe ⁺⁺		
	Sn	——	Sn ⁺⁺		
	Pb	——	Pb ⁺⁺		
	H ₂ , Pb)	——	H ⁺		
	Sn ⁺⁺	——	Sn ⁺⁺⁺		
	SO ₃	——	SO ₄ ⁼ + H ⁺		
	H ₂ S	——	S		
	I ⁻	——	I ₂		
	Fe ⁺⁺	——	Fe ⁺⁺⁺		
	Ag	——	Ag ⁺		
	Br ⁻	——	Br ₂		
	I ₂	——	IO ₃ ⁻ + H ⁺		
	SO ₂	——	H ₂ SO ₄ (熱濃)		
	Cl ⁻	——	Cl ₂		
	NO	——	NO ₃ ⁺ + H ⁺ (濃)		
Cr ⁺⁺	——	Cr ₂ O ₇ ⁼ + H ⁺ (濃)			
Mn ⁺⁺	——	MnO ₄ ⁻ + H ⁺			
Pb ⁺⁺	——	PbO ₂ + H ⁺ (濃)			
		←原還			

14—4 氧化與還原之電動勢 上述之離子之換置，既為電子之轉讓所引起，則當一還原劑（如鋅）與一氧化劑（銅離子溶液）接觸時，即有電子之傳導，惟不為吾人所覺察耳（所能覺察者，僅為熱量之變更），今設將還原劑與氧化劑分開，即使氧化作用與還原作用分別發生，而以一金屬線為其連繫，則電子自此線通過，可用電流計（galvanometer）或伏特計（voltmeter）測出之。

圖14—1 裝置中，在左方者為鋅與鋅離子所成之半電池（half cell），鋅金屬於成鋅離子時，將二電子留於鋅電極上成為陰電極（對其相接觸之溶液而言），於是陰極上之電荷能與溶液中之陽離子（ Zn^{++} ）相吸，阻止鋅金屬繼續氧化，

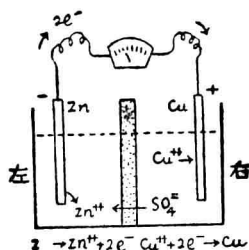
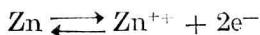
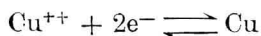


圖14—1 Daniell 氏電池

遂使鋅與其離子間成立一平衡（即鋅成離子之速度與鋅離子成鋅之速度相等）：



換言之，溶液中之鋅離子濃度，不再增加。在右方者為銅與銅離子所成之半電池，銅離子若向銅電極取得二電子，即能成銅金屬，而此銅電極因失去二電子，成為陽電極（對其相接觸之溶液而言），能與溶液中其他銅離子相斥，即與陰子相吸，此係阻止銅離子繼續還原，遂使銅與其離子間亦達平衡之狀：



以鋅與銅相比，鋅較活潑，其成離子之趨勢大，故遺於鋅極上之電子多，成為較強之陰電極；銅較不活潑，其離子成銅之趨勢大，故於電極上取得之電子多，成為較強之陽電極，吾人稱此兩種趨勢為每半電池之電位

差 (potential difference)。

今設以一電線將鋅極上之電子引至銅極上，則兩半電池中之平衡均為破壞，鋅遂繼續成離子，銅離子則繼續析出，此亦即兩半電池之電位差不相等，其代數和，稱為此整個電池 (Daniell 電池 1) 之電動勢 (electromotive force, 簡作 E. M. F.) 促使電子向此流去，繼續不斷，造成電流，可由伏特計讀出之，因左右兩半電池中之溶液不能相混，中隔以有細孔之壁，僅能使離子通過，故在此分界處無顯著之電位差。今左方之鋅離子既行增多，故右方之硫酸根離子被其相吸，必須穿壁向左移動；右方之銅離子為銅極上之電子所吸而析出，於是其溶液中實無需保留硫酸根離子之存在。直至鋅全用罄，或銅盡析出，此作用始告停止，其時其電動勢遂降為零。

一電池之電動勢，除與其所構成之金屬及其離子之本性有關外，又與溶液之濃度有關，如於 Daniell 電池中，若鋅離子之濃度大於銅離子之濃度，則鋅極成為陽電極，鋅金屬由溶液中析出；銅極成為陰電極，銅離子繼續增加，電動勢遂一反以上之方向。故通一電流入一電池中，可以調節此電流電壓，使電池之作用或正或反。電解作用之控制，即按此理。

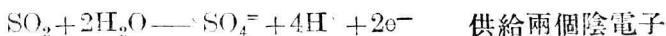
14—5 氧化與還原方程式之平衡法 欲平衡一方程式，必先知作用物起反應後得何生成物，於是按其氧化及還原之情況寫出此等化合物之分子式，辨別兩方原子價或陰電子之改變，務使相等，然後按兩方各元素之原子數或分子數平衡之。

(一) 一氧化與還原之作用中，可用陰電子方程式，分寫作兩半部，

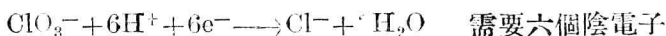
(1) Daniell 電池之電壓為 1.1 伏特

一示氧化(即失去電子)之情形;一示還原(即得電子)之情形。譬如二氧化硫與氯酸鹽之作用,可示之如下:

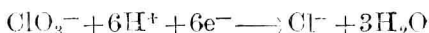
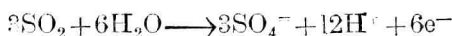
(1) 二氧化硫被氧化為硫酸根離子:



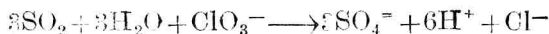
(2) 氯酸根離子被還原為氯離子:



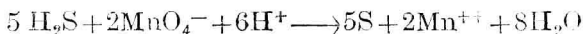
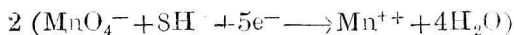
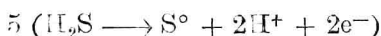
以(1)×3,再與(2)相加,消去雙方之陰電子及一部分之 H_2O 分子及 H^+ 。



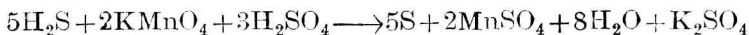
故平衡之方程式為:



又硫化氫在稀酸液中能還原過錳酸根,亦可平衡之如下:



如所用為過錳酸鉀及硫酸,則可填入上式內,硫酸鉀在作用時無直接關係,故在平衡可以不顯露。

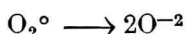
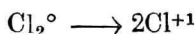
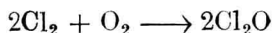


(二) 氧化與還原除用陰電子轉讓以表示之外,亦可用原子價之變化以表明之。凡一原子之原子價由陰性變為陽性,或由陽性低價至陽性高價 稱為被氧化,反之稱為被還原。如磷與氫同可用為還原劑,但化合

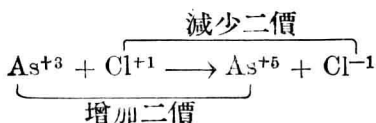
成三氯化磷時， $2P + 3H_2 \longrightarrow 3PH_3$

$P^0 \longrightarrow P^{-3}$ 磷被氫所還原； $H_2^0 \longrightarrow 2H^+$ 氫被磷所氧化。

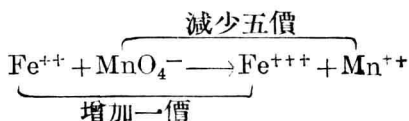
又如氯與氧同可用為氧化劑，當化合成二氯化氧時，氯被氧所氧化，氧被氯所還原：



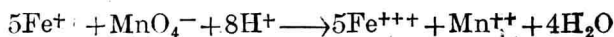
用原子價之變化以平衡方程式，似較為簡便。如以三氧化二砷 (As_2O_3)，砷酸 (H_3AsO_3) 或次砷酸離子 (AsO_2^-) (作還原劑) 與二氯化氧 (Cl_2O)，次氯酸 ($HClO$) 或次氯酸離子 (ClO^-) (作氧化劑) 相作用，則陽性三價之砷變為陽性五價之砷，陽性一價之氯變為陰性一價之氯，以砷言增加二價，以氯言減少二價：



故此方程式已為平衡者矣。又如亞鐵離子為過錳酸根離子所氧化：



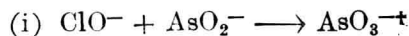
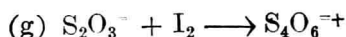
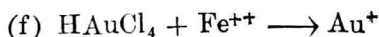
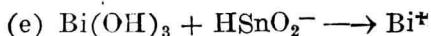
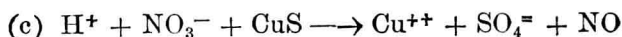
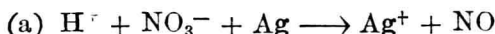
故其平衡方程式為：



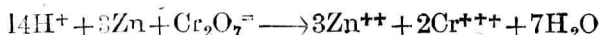
問 題

1. 試解釋鋅能保護鐵之腐蝕。
2. 試解釋銀可以鋅或鋁淨之使呈金屬光澤。

3. 完成下列方程式，並註明何者被氧化，何者被還原。



4. 利用下列反應作成一電池：



試以方程式表示其電極反應。何者為陰極，何者為陽極？

5. 試詳述 Daniels 氏電池之構造與原理。設此電池含有 2M. 之銅離子及 0.001M 之鋅離子，其 E. M. F 為若干？

參 考 文 獻

Drinkley, S. R.: Principles of General Chemistry, 1935

Hildebrand, J. H.: Principles of Chemistry, Chapter XV, 1935

Getman, F. H. and Daniels, F.: Outlines on Theoretical Chemistry.
Chapter XVII, 1931

Chaplin, W. H.: Second Year College Chemistry, Chapter XX 3rd ed.

李喬華：無機化學通論，民二十五年

Mellor, J. W.: Modern Inorganic Chemistry

第十五章 化學平衡

物與物相遇，皆有起作用之可能，其顯著者，固易辨識，其不顯著者，非無反應之發生，第其速度過緩，難以察覺耳。

15—1 反應之速度 化學反應遲速不同，有瞬息完成者，如爆炸，中和，照像中等作用；有經億萬年而仍未竣者，如煤之生成，化石之形成。此反應速度，實爲一化學反應之特徵；而一化學反應，對吾人之是否有用，則視其速度之遲速爲斷。然於應用上吾人常使緩者速，速者緩，如炸藥之用於爆炸。務欲其頃刻分解，其於儲藏或運輸時，則欲其安全穩定。金屬之腐蝕，必求其緩慢，以經久耐變爲佳。故須設法以變其原有之反應速度，及其作用之方向。蓋一反應中可能發生之作用甚多，尤以作用物之種類複雜時爲甚，吾人擇所需要之某一作用而促進之，是即控制其速度與方向之謂也。

反應速度之計算，恆以每單位容積之反應混合物，於每單位時間內，生成若干克分子之最後產物以表示之，其中間物則不計焉。

大凡無機化合物之反應，皆甚迅速，以其反應起於離子間爲多；有機化合物作用時，多爲分子間之反應，故較遲緩，每需高溫或他法以促進之，因其作用較難，製備時，產量恆低。

一般皆以爲反應之劇烈者，其速度必大，實不盡然也。如氫與氧之合成，爲一猛烈之反應，放出之熱量甚大，每成一分子之水，即放出56,560 卡之熱，設不用接觸劑以促進之，則其在室溫下進行極緩。反

之，二氧化氮之聚合爲四氧化氮。實爲一溫和之反應，每成一分子之四氧化氮，僅放出 14,600 卡之熱，然其作用之速，無從測量之。

15—2 影響反應速度之因子 (一)作用物之本性。物質之本性有活潑與不活潑之別，則其所起反應，自有遲速之不同。如鈉之於水，作用甚烈，不可控制；而鐵在水中，短期內幾無顯著之反應。

(二)溫度 熱能可增進分子之運動，使各分子多接觸之機會，致促進其反應。在均勻之反應中(如氣體或溶液中之反應)，大約每升高百度計十度時，可使反應增速二倍，若升百度，則可加速至一千零二十四倍。吾人咸知暑天物易敗腐，冬季宜藏食品，臨春則草木滋生，百物更始，轉秋則草枯葉落，諸蟲死滅，皆爲溫度變遷所致。又凡一反應之起止，其受溫度之影響，恆有一定之範圍與限度，過熱過寒，反有摧毀之力。

(三)壓力 壓力之變遷，可使溫度升降(見 7—6 及 7—13 節)。

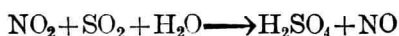
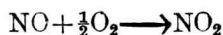
(四)微細度 作用物愈微細，其反應愈速，蓋其接觸面大也。凡均勻之物體中，其微細度，因分佈之均勻而增，故作用迅速。設兩純質，不能融合，其反應僅起於其接觸之面，此時若以機械之法(如拌攪)增其接觸機會，則反應之速度，亦能大爲促進。如粉狀物恆較塊狀物易於溶解或起變化。焙粉中之弱酸與碳酸鹽，必須磨成細末，則作用可以迅速。乾燥時，恆能久置不變，遇水溶解，即促進其接觸機會，則立生二氧化碳矣。

(五)濃度 兩物相作用，其一之量特多，亦可促進反應之速度。今使同數之甲乙二種分子相作用，如每秒鐘有一次相遇之機會，則於若干時間內可以作用完竣。若甲之數增至二倍，則彼等於每半秒鐘即可有一

次作用之機會，故反應之速度遂大二倍；若乙之數亦增至二倍，則反應之速度，自應較原來者增大四倍。

(六)接觸劑 若干化學反應速度之促進或延遲，須賴有少量某一純質以助之，而此純質本身又不變，稱為接觸劑(見 8—6, (乙), 二, 節)，意即為增進或減退一化學反應中作用物相接觸之藥劑也。通常稱能促進反應者，為正接觸劑，減退之者，為負接觸劑。氮與氧之合成，恆用鉑或鈀為接觸劑，其作用迅速，遠較用高溫者為易。由二氧化硫製造三氧化硫(接觸法製硫酸)，以及各種還原作用，皆用鉑為接觸劑。其所以有如此大之效力，因氣體能溶入固體金屬中，或吸著於其表面，致接觸之面增大也。氨之綜合常用鐵，過氧化氫及氯酸鉀之分解常用二氧化錳以助之。過氧化氫至不安定，惟其稀液置冷處者，較易保存，加以乙醯苯胺(acetanilide)亦可減其分解之速度，此即負接觸劑之一例也。

接觸作用中，固有可以增加接觸面解釋之者，其他一部分反應，則為先成較不安定之中間物，如鉛室法製硫酸，須用氧化氮為接觸劑，其步驟如下：

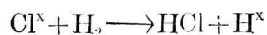
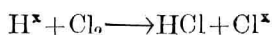
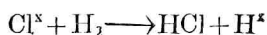
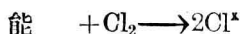


酶 澱粉與蔗糖之轉化為葡萄糖及果糖，兩者合稱為轉化糖(invert sugar)，恆藉微量之酸或轉化酶(invertase)以促成之。轉化糖不易結晶為蜂蜜之主要成分，所以便於蜂之食用。

生物體中有甚多之接觸劑，統稱為酶(enzymes)。種類甚多，某種酶僅合某種反應，不作他用。遇高熱則變其性而失其用。至今吾人於其

組成，所知不多，僅知一部分之酶為特殊之蛋白質而已。

(七)光線 氯與氫之直接結合為氯化氫，除於加溫之外，又可以短波之光線，促其迅速完成，為狀殊猛烈。大凡一氣體之分子，受某種影響後。能分離為原子，此種原子接受一定量之輻射能（其最小單位，稱為一光子 quantum），遂呈活潑性，今若令與不活潑之分子相碰，則前者之活潑性，即傳於後者。譬如以少許鈉之蒸汽，或某種波長之光線，撞擊氯分子，使變為活潑性甚大之氯原子；當此氯原子遇一氫分子時，即刻將其分離而與之化合成氯化氫分子，及一活潑之氫原子，此氫原子設遇一氯分子，又成一分子之氯化氫及一活潑之氯原子，如是繼續不已，可得無數之氯化氫分子，若此活潑性不消失，其授受之程序，極為迅速，一一相銜，有如鏈環，故曰鏈反應(chain reactions)，鏈反應中若有雜質並存，其活潑性迅即失去，作用遂告終止，蓋當其活潑性交與不相干之物質後，無法傳遞，鏈即中斷。

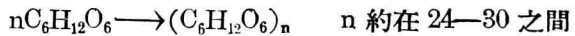


.....

下列數種反應，皆為鏈反應之例：

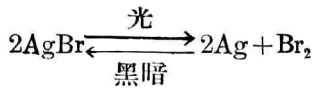
光合作用 植物體中所營之光合作用 (photosynthesis)，乃藉吸收某種波長之光線，使某種分子分解，再行綜合，其不為吸收之光線，則反

射而出。空氣中之二氧化碳，經葉之氣孔至葉內(氧與氮則經此逸出)，土中水份則經根之吸收而運至葉中，於是經陽光之照射，及葉綠素(Chlorophylls)之接觸作用，二氧化碳與水遂綜合成單糖(monosaccharides)，此再經縮合為澱粉等物：



光合作用中所經之步驟，殊為複雜，一般咸信其為鏈反應之一種。

照相術 Scheele 氏於 1777 年發見鹵化銀遇光即分解之現象，至 1839 年經 Talbot 氏之研究，始用之於照相術 (photography)。蓋鹵化銀，分解之程度(即還原為銀與鹵素之多寡)，隨光之強弱而定。如



若溴不逸去，則於黑暗中，復能與銀化合。今設以溴化銀液混入膠液中，再塗於玻璃片或膠片上，乾後即成照相硬片或軟片。置之於照相機中，物像經其前部鏡頭之短時間開啓曝露，而射入片上，一部分感光之溴化銀即分解，受光之強者，多分解，受光弱者，少分解，故片上之銀膜，遂有厚薄。將此片置還原液中，使已感光之溴化銀而未充分還原者，完成其還原，其未感光者，則不受影響；然後取置硫代硫酸鈉液中，以溶去溴化銀，掠乾即成底片，以之曬印於塗有鹵化銀之紙上，如上泡製，乃得正像。

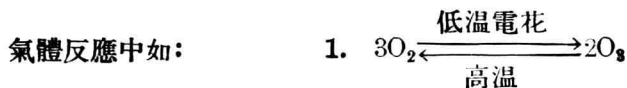
螢光與磷光 螢蟲尾部之發光，與若干海產小動物之放光，為一種發光素作用之結果。如指蛤 (Pholas dactylus) 中有指蛤素，受指蛤素

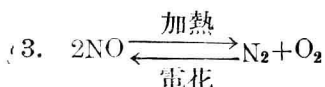
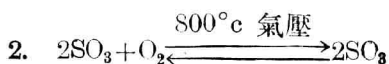
酶之作用，而起之溫和氧化，木質腐敗與黃磷在空氣中之發放磷光，均為氧化作用。一般認為某種純質之分子，在常溫下接受若干輻射能，使其外殼層電子，躍至內殼層，致呈活潑性，一旦電子又躍回至外殼層，即失此活潑性，遂有發光之現象。

火焰與爆炸 氧化作用若於高溫下，使分子變為活潑狀，則此鏈反應即成火焰；若一鏈反應於極短時間內完成，則成爆炸。炸藥中加安全劑（如四乙基鉛，tetraethyl lead）者，使其鏈反應破壞，必經猛擊或高熱始能爆炸。

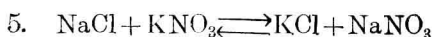
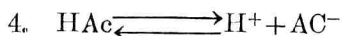
15-3 可逆反應與平衡 多數化學反應，皆為可逆性，即作用物與生成物間往來反復作用之謂也。吾人恆用“ \rightleftharpoons ”於其方程式中表示其反復作用之方向，在此兩箭頭之左者，稱作用物，在其右者，稱生成物，通常向右進行者，稱順向，向左進行者，稱逆向，此兩向反應，同時進行，惟背道而馳，一如拉鋸之狀，故曰可逆反應（reversible reactions）。當其初作用時，其趨順向之速度，必較趨逆向者為速，及至相當程度或時間後，速者漸緩，緩者漸速，終至相等。其時雙方作用如故，未嘗停止，此種狀態，謂曰平衡（equilibrium）。故平衡非屬靜態而為動態，設無其他變更，此種情形將永續不止也。在某種情形下，一平衡中之某一方向反應，可較為顯著時，可用較粗如“ \rightleftharpoons ”或較長如“ \rightleftharpoons ”之箭頭以區別之。

化學反應中能成平衡者甚多，茲舉數例，以示一斑：

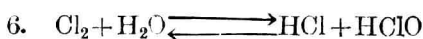




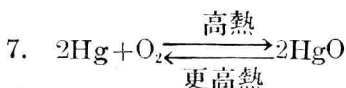
液體反應中，如



氣體與液體之反應，如



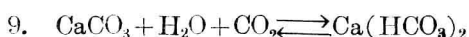
氣體與固體之反應，如



液體與固體之反應，如



氣體液體與固體之反應如

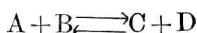


嚴格言之，一切化學反應，皆為可逆；即如氫氧二氣之化合為水，甚為容易，若欲其分解，必熱至 2000°C 。似此於室溫下，不能分解者，吾人固不能武斷其無可逆反應，第不能覺察之耳。

凡一平衡中作用物與生成物，俱為一種物態者，可成均勻之狀，稱為均勻體之平衡 (homogeneous equilibrium) 或化學性平衡 (Chemical equilibrium)，如上述 1—5 諸反應是也；其為二種或三種不同之物態者，成不均勻之狀，稱為不均勻體之平衡 (heterogeneous equilibrium)，或物理性平衡 (physical equilibrium)，如 6—9 諸反應是也。

15-4 質量作用定律 (Guldberg 及 Waage, 1863) 在可逆反應中，吾人設增加作用物之量，或移去生成物之量，其反應即按順向進行；反之設增加生成物之量，或減少作用物之量，其反應即按逆向進行。此

種關係，稱為質量作用定律 (Law of mass action) (1)。可例示之如下：
今有反應



A 與 B 兩種分子，於一定時間內作用之數，恆視彼等相遇之機會而定。設 A 之分子數增加至二倍，則 A 與 B 相遇之機會於某一時間內，可增至二倍。若 A 與 B 分子各增至二倍，則相遇之機會，可增至四倍。故 A 與 B 分子作用之機會與此種分子之數目之積成正比。C 與 D 之作用亦同此理。

15—5 平衡常數 按之質量作用定律，上方程式中順向之反應速度與作用物之量之乘積成正比，即於 $A + B \rightarrow C + D$ 中，順向速度與 $[A] \times [B]$ 成正比，亦即等於 $K_1 \times [A] \times [B]$ 。[] 為濃度符號， K_1 為此式之比例常數。同理，於 $C + D \rightarrow A + B$ 中，逆向速度等於 $K_2 \times [C] \times [D]$ ， K_2 為此式之比例常數。當達平衡時，順向速度等於逆向速度，即

$$K_1[A][B] \rightleftharpoons K_2[C][D]$$

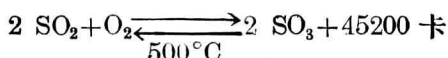
$$\text{或 } \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{K_1}{K_2} = K \text{ (此反應之平衡常數)}$$

意即謂凡一可逆反應中，生成物之濃度之積，與其作用物之濃度之積相比，恆得一不變之數，謂之平衡常數 (equilibrium constant)。若其中一種純質之濃度生變動，其他純質之濃度，亦隨之而變，平衡常數仍不變更。每一反應，各自有其平衡常數，而每一常數，又隨各種因子而變。

15—6 影響化學平衡之因子

(1) 按“質量作用”四字，於意義上殊欠切實，應作“濃度作用”為宜。濃度者每單位容積中所含質量(或某純質分子數)之謂。吾人增減作用物或生成物之量，即增減其濃度也。今仍稱質量作用者，沿用舊名也。

(一)溫度 按之分子運動說,增高溫度,可使反應速度增速,已見前述。在平衡中,兩方速度,已臻相等,升高溫度,究使何方之反應增速,須視何方之反應為吸熱而定。凡吸熱之反應,常能藉高熱,以促進其作用;若為放熱者,則反之。此類關係,稱為 Van't Hoff 氏定律。如二氧化硫與氧氣成三氧化硫之反應:



其順向者放熱,逆向者吸熱,前者宜於低溫時作用,後者可以高熱助成之。故調節溫度,可以控制平衡之動向;亦即溫度有變更時,平衡被其擾亂,使逐漸又達一新平衡為止。以上例言之,增高溫度,則促進三氧化硫之分解,在此時如達到一新平衡,二氧化硫及氧分子之濃度,必較原平衡時者為高。換言之,即一吸熱反應之平衡常數,係隨溫度之增加而減小,如

$$\text{在 } 425^\circ\text{C. 時} \quad [\text{SO}_3]^2 / [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] = 237 = K_{425^\circ\text{C.}}$$

$$\text{在 } 450^\circ\text{C 時} \quad [\text{SO}_3]^2 / [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] = 135 = K_{450^\circ\text{C.}}$$

(二)接觸劑 於上反應中,三氧化硫之生成,雖在低溫時為宜,然溫度過低,作用又嫌太緩,產量過少,可加接觸劑(鉑粉)以促進之。接觸劑並不足以擾亂平衡,僅使之早時到達而已。換言之,一接觸劑能促進順向反應之速度,亦必能使逆向者達相等之程度也。

(三)濃度 於已到達平衡之反應中,如 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, 加以少許之二氧化硫或氧之量,順向反應之速度,遂較逆向者為大,及至三氧化硫之量逐增,兩者之速度,漸達相等,又抵一新平衡矣。故於增添二氧化硫或氧,或減抑三氧化硫之際,此平衡即向右方(順向)移動,如是

生成物濃度積與作用物濃度積之比，小於平衡常數，今必保持其相等，則於增添氧之濃度時，二氧化硫必須減少，三氧化硫之濃度，必須增大。例如，於某一溫度下，到達平衡後，二氧化硫之濃度為每升中含三克分子量，氧之濃度為每升中含一克分子量，三氧化硫之濃度為每升中為二克分子量，以之代入下式，求出平衡常數為：

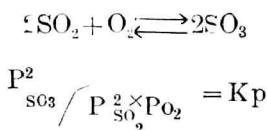
$$\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \times [\text{O}_2]} = K, \quad \text{即} \frac{2^2}{3^2 \times 1} = 0.444$$

今設增加氧之濃度至每升中含五克分子，三氧化硫之濃度仍為二克分子，則於達到新平衡時，二氧化硫之濃度，勢必降低矣：

$$\frac{2^2}{[\text{SO}_2]^2 \times 5} = 0.444 \quad \therefore [\text{SO}_2] = 1.337 \text{ 克分子/每升}$$

工業上製造三氧化硫，恆通入大量之氧，使所有之二氧化硫全被利用，即按此理。

溶液中之平衡，其作用物與生成物之量，恆用濃度以表示之，如克分子溶液，當量溶液等。若為氣體間之平衡，則常用其分壓力以表示之。前者所得平衡常數用 K_c 為記，後者用 K_p 為記。求 K_p 之法與求 K_c 者同。如



K_c 與 K_p 間之關係，可示之如下：於 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 反應中，A, B 為作用物，C, D 為生成物，四者俱為氣體 a, b, c, d, 為各物之克分子數，則

$$\frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = K_p \quad \because PV = nRT \text{ 或 } \frac{P}{RT} = \frac{n}{V}, \text{ 設 } n=1, \text{ 則 } \frac{P}{RT} = \frac{1}{V}$$

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left[\frac{P_C}{RT}\right]^c \left[\frac{P_D}{RT}\right]^d}{\left[\frac{P_A}{RT}\right]^a \left[\frac{P_B}{RT}\right]^b} = \left(\frac{1}{RT}\right)^{(c+d)-(a+b)} \cdot \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$= \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta n} K_p = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

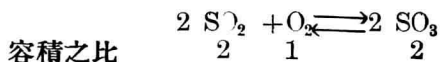
令 $(c+d) - (a+b) = \Delta n$ ，遂得上式，設 a, b, c, d 俱為一克分子，或等克分子，則 $\Delta n = 0$ ， $K_c = K_p$ 。於 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 之反應中， $\Delta n = 0$ ，故其 $K_c = K_p$ 。在 986°C . 時達到平衡，一氣壓之混合氣體中，氫佔總容積之 80.4%，其分壓力為 0.804 氣壓，二氧化碳佔總容積 0.7%，其分壓力為 0.007 氣壓，一氧化碳佔總容積之 9.45%，其分壓力為 0.0945 氣壓，水汽佔總容積之 9.45%，其分壓力為 0.0945 氣壓，以之代入下式：

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0.007 \times 0.804}{0.0945 \times 0.0945} = 0.63$$

若於同溫度同壓力之下，混合氣體之相對量，設有變動，其 K_2 仍不變，如氫佔 6.8%，二氧化碳佔 47.6%，一氧化碳佔 22.8%，水汽佔 22.8%，則

$$K_p = \frac{0.068 \times 0.476}{0.228 \times 0.228} = 0.63$$

(四) 壓力 壓力變動之影響平衡，僅限於氣體反應，其對於液體與固體之影響，甚為微小。若一反應中有液體與氣體，或固體與氣體同時存在時，則增減氣壓，亦可發生效應，蓋氣體之密度小，容積大而易於壓縮也。下列反應中



即於達到平衡時，其作用物之總容積爲三，生成物之總容積爲二。今若增加壓力，使容積縮小，造成三氧化硫趨勢遂大，順向之反應，得以促進；若減小壓力，結果適得其反。故壓力增加，可使一可逆反應向容積小者之一端移動。惟如下列之反應，其兩端容積相等，雖增減壓力，亦無變化：

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{蒸氣}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

若爲下式，增加壓力，可使氧化鈣及二氧化碳之量減少，即此平衡向左移動也：

$$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$$

15—7 Le Chatelier 氏原理 以上所述影響平衡之諸因子，除接觸劑外，其他溫度，壓力，濃度三則，對於平衡之變化，實可歸納於原則之下，即 Le Chatelier 氏原理是也。凡當一外力施於一平衡反應時，其平衡即向能解除此外力之反應方向移動，此時各純質間質量之比，遂發生變動。

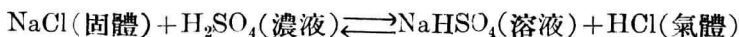
以增高溫度言之，每使吸熱反應之速度增快。溫度猶如外力，吸熱反應爲消除此外力之反應方向。增加一作用物之濃度。常有利於向用罄此物之反應之進行；增加壓力，常有利於使容積變小之反應之進行，其目的皆爲消除此外力之作用方向也。至終仍又達到一新平衡焉。若外力爲溫度，則新平衡之常數，與原來者不同，設外力爲其他因子之變更，則平衡常數，可持原狀。

置氫氧兩氣於室溫下，雖相接觸，亦不化合，若行加熱，或通電花，則立起爆炸，成水而放熱焉。然則增加溫度，亦能促進放熱之反應，顯與上述之定律相背，惟須知增加溫度固能促進氫氧之化合，至降低溫度，並不能使之分解，故此種反應不成真正之平衡，Le Chatelier 氏原理不

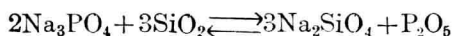
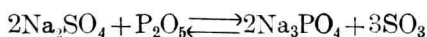
能適用之也。

15—8 平衡之完成 平衡之完成者，乃平衡不成立，而趨於極端之謂也。夫可逆反應，雖受各種因子之影響，使生變動；終仍達平衡之狀，已如前述，自然間現象大都如是。於應用上，若不欲有平衡狀態之成立，則破壞之法，仍為利用上述各因子，要能得當而已。至一純質之本性與吾人所用方法，亦殊有關。

(一)藉純質之揮發性者 一反應之生成物，若為氣體，或易於揮發之液體，可因其漸漸消散，使平衡趨於完成。若使其揮發增速(如用抽水機抽出之)則平衡之完成，將更迅速。如：



設於密閉器中行之，以氯化氫氣不能逸散，則不久即臻平衡之狀。若於開口之器中行之，或抽去氯化氫氣，則可使全部氯化鈉作用完罄。



均同此理，由此又可見凡一較易揮發之酸。可由其鹽與一較其難揮發之酸以製得之。

(二)藉純質之游離度者 於一反應中設其一生成物之游離度極小，則可逆反應遂難進行，亦使此作用趨向一端，而達完成。如酸與鹼起中和後，其一生成物為水是也。

(三)藉純質之溶解度者 一反應中之一生成物，設不溶解，成沉澱而析出，其逆向反應速度(即沉澱復行溶解之速度)極緩，亦能使平衡達

於完成。所謂不溶解者，非絕對之辭，事實上，仍有極小部分溶解而游離，純質之溶解情況，與其為何種離子所構成有關，無一定之法則。

15-9 各種平衡之應用——示例

甲，氣體反應之平衡

一) 氨之綜合 氨之用途甚廣，如肥料，染料，炸藥，噴漆，塗漆等。最初係由動物尿中提出之，又可於煉焦煤時得之，惟量均少，供不應求。今日由空氣中之氮，及水中之氫以製之，則可取之不竭，用之不盡矣。而價格之低廉，自屬意中事。此即氮之固定法(nitrogen fixation)是也。研究此法之最重要者，應推德人 Haber 氏及 Nerst 氏等 (1905—1908)。至 1913 年 Haber 氏始於德國之 Oppau 設廠以造之。

氨之綜合法之反應，頗為簡單。混合氫氧兩氣，通過電花，即得氨氣，如

$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + 24400 \text{ 卡}$$

惟以其為放熱反應，其順向速度於普通溫度下，進行甚緩，加熱則使之

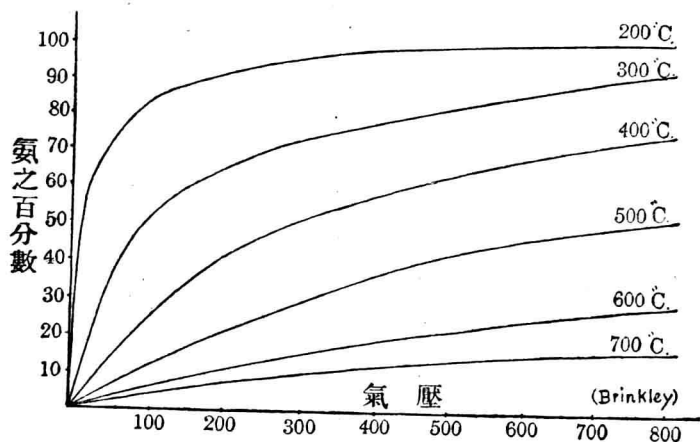


圖 15-1 氨之分解曲線

向吸熱之關(逆向)進行(合於 Van't Hoff 氏定律),於是氮之生成者少,分解者多矣。雖有最佳之接觸劑(鐵),亦無可爲力。今若增大壓力,則由 4 容積之作用物,變爲 2 容積之生成物,(正合 Le Chatelier 氏原理),氮之產量,乃可增加。在此反應中係以壓力爲移動平衡之主要條件。

今日 Haber 氏之法,即以純淨乾燥之氫(由水氣法製得之)與氮(由液態空氣法製得之)混合後,於 200 氣壓及 500°C,下,送入銅接觸器中具氧化鉀,或氧化鋁,或氧化鋅爲接觸劑,所得之氮及未作用之氣體均通入冷凝器,使氮凝爲液狀。氫氮兩氣仍接觸器再用之。若溫度低於 500°C,則作用太遲,不切實際矣。

二)氧化氮之綜合 氧氮二氣化合爲氧化氮時,吸收熱量,其方程式如下:

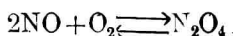


可見氧化氮之生成,以溫度愈高愈妙。增加總壓力,並不發生影響,蓋兩方之總容積相同也。

表 XV—1 氧化氮之產量與溫度之關係

溫度, °C.	1540°	1920°	2930°	3930°
氧化氮之量(平衡時),以%計	0.37	0.97	5.0	10

若溫度漸降,則氧化氮逐漸分解,故欲於常溫下得此氣體,必須於其離開電花時,即行驟冷之法,並溶之水中,通常此時氧化氮能與空中之氧,迅速化合爲四氧化二氮:



此二種氧化氮俱能溶解成硝酸與亞硝酸。

以上所述即所謂電花法 (arc process) 是也。1902—1904 年有二美人 Bradley 及 Lovejoy 兩氏於 Niagara 瀑布試驗此法，未獲成功。1905 年爲兩挪威人 Birkeland 及 Eyde 兩氏在 Notodden 試成。法以空氣吹過盤狀之強電磁(陰陽極，直徑長數尺)所生之電花，其溫度約在千度左右，產量僅 1%，費電力甚巨，除挪威外，他國未有採用之者，今日此法已成陳跡，咸棄而不用矣。

以上兩例，除變易反應之溫度或壓力外，並利用其揮發性，迅速移去生成物，使平衡不復成立，所可見者僅順向之反應而已。

乙，溶液中之平衡 前已言及，平衡可分爲均勻性者與非均勻性者，大凡前者所起反應，俱爲化學性，後者除化學變化外，亦有爲物理性者。Le Chatelier 氏原理於兩者皆能適用，茲分別述之。

(一)溶液中之平衡爲均勻者 溶質溶於溶劑之中，得一均勻之溶液。此溶質遂有游離之趨向，其成較多之離子者，稱強電解質，少者稱弱電解質。強電解質之幾完全游離者，不成平衡之狀，平衡定律不能適用之。譬如有 0.01M. 之鹽酸，其溶液中之 $[H^+] = [Cl^-] = 0.01M$ ，因全部游離，則 $[HCl] = 0$ ，即溶液中已無鹽酸分子存在，則其平衡常數爲無限大，是不合理：

$$K = \frac{[H^+] \times [Cl^-]}{[HCl]} = \frac{0.01 \times 0.01}{0} = \infty$$

惟弱電解質之游離不全，一方面分子游離爲離子，一方面離子又結合爲分子，呈可逆之狀，於是遂有平衡之造成。

弱電解質之重要，非徒爲理論之事，以其能合於化學平衡之原理，爲分析化學中手續上之根據，而於自然間生物體系中之機構，生命之持

續(血液,細胞質腺體分泌等之變化)關係甚大也。

一)弱電解質之游離 弱電解質之游離,可以醋酸爲例,其平衡式如下:



其平衡常數(即游離常數),可由下式計算之:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

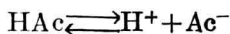
今如有 1.0M.HAc,游離度爲0.4%, $K = \frac{0.004 \times 1 \times 0.004 \times 1}{1 - 0.004 \times 1} = 1.606 \times 10^{-5}$ 18°C.

0.1M.HAc,游離度爲1.36%, $K = \frac{0.0136 \times 0.1 \times 0.0136 \times 0.1}{0.1 - 0.0136 \times 0.1} = 1.85 \times 10^{-5}$ 25°C.

0.01M.HAc,游離度爲4.3%, $K = \frac{0.043 \times 0.01 \times 0.043 \times 0.01}{0.01 - 0.043 \times 0.01} = 1.85 \times 10^{-5}$ 25°C.

(1)稀釋之效應 按上式觀之,其稀釋度愈大者。氫離子濃度愈小,蓋容積增大,每單位容積中之氫離子數遂少。按 Le Chatelier 氏原理言之,稀釋爲外力,使氫離子之濃度暫時減少,此反應爲抵抗此外力起見,惟有使醋酸分子多行游離,以增加離子之數,於是此平衡遂向順向移動矣。

(2)公共離子之效應 設於 0.1M. 醋酸中,加以 0.1M. 之醋酸鈉液,則其結果與稀釋者相反,因醋酸鈉爲強電解質,游離度甚大,加入醋酸液中,使其中增加甚多之醋酸根離子,因與氫離子相遇而合成醋酸分子之機會增多,致使溶液中氫離子濃度減低,故此時平衡向逆向移動。



設原來之濃度爲 0.1M.

其離子之濃度爲 x x

加 0.1M 醋酸鈉液後 0.1-x x+0.1

$$\frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x(x+0.1)}{0.1-x} = 1.85 \times 10^{-5}$$

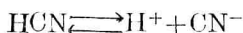
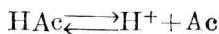
$$\text{或} \quad x^2 + 0.1x + 1.85 \times 10^{-5}x = 1.85 \times 10^{-6}x$$

$$\text{因 } x \text{ 之值甚小, 前式可簡作} \quad 0.1x = 1.85 \times 10^{-6} \times 0.1$$

$$\text{故} \quad x = 1.85 \times 10^{-5} \text{M} = [\text{H}^+]$$

若在純 0.1M. 醋酸中, 其 $[\text{H}^+] = 1.36 \times 10^{-3} \text{M}$, 此證氫離子與醋酸根離子復合為醋酸分子矣。

(3) 在同一溶液中一切純質必成平衡 今有兩種弱酸, 同在一溶液中, 彼等之離子間, 互成立一平衡, 即互相影響之意。如以醋酸與氰酸相混



兩酸各有氫離子游離而出, 然既相混, 溶液僅能有一種濃度之氫離子。醋酸之游離度較大, 其 $[\text{H}^+]$ 亦較多。此種數量, 則可抑減氰酸之游離。

$$K_{\text{HAc}} = 1.85 \times 10^{-5} \quad 0.1\text{M}, \text{ 游離度爲 } 1.36\%$$

$$K_{\text{HCN}} = 2.1 \times 10^{-9} \quad 0.1\text{M}, \text{ 游離度爲 } 0.014\%$$

是以氰酸於此情形下, 其游離度較其單獨存在時更為低小。惟氰酸亦能游離少許, 是以醋酸之游離, 亦不能不消受其影響, 較其單獨存在時略小。故凡一強酸可以抑減較弱之酸之游離, 同時因亦抑減其自身之游離。按之 Le Chatelier 氏原理, 無論對任一酸而言, 過量之氫離子為外力, 其消除此外力之法, 厥唯減少此離子之數。故平衡必趨於成分子之方向進行焉。弱鹼如氫氧化銨液之平衡, 為較強之鹼液所影響, 亦同此理。

二) 水解 水兼有酸之氫離子及鹼之氫氧離子，其游離度極小，($K_w = 10^{-14}$. 25°C .)，其氫離子濃度等於氫氧離子濃度，各為 10^{-7} 。設於水中加入少許之 0.001N 鹽酸液，使其氫離子濃度增高一萬倍 (10^{-3})，則氫氧離子濃度遂減小一萬倍 (10^{-11})，蓋 $10^{-3} \times 10^{-11} = 10^{-14} = K_w$ 其理與前節同。若加入者為鹼，則可使氫離子濃度減小。設加入者既非酸亦非鹼，而為一鹽，此鹽於水中游離，能與水之氫離子或氫氧離子連合，成不游離之分子，則所遺留之氫氧離子或氫離子之作用，立見明顯。如以醋酸鈉加於水中，醋酸根遂能與水之氫離子結合成不甚游離之醋酸，致使水中氫氧離子有過多之狀。此醋酸鈉之水溶液所以呈鹼性也。謂之水解 (參閱 12—15 節)。此現象亦適於 Le Chatelier 氏原理。

(二) 溶液中之平衡為不均勻者 不均勻體之平衡為含有兩種以上不同物態間之平衡，即不同物態之純質接觸面，所起之平衡也。

一) 水與蒸氣間之平衡 水於一密閉器中，其蒸發之速度，當視水面之大小為斷，蒸發愈多，水面上之蒸氣壓力亦愈大，凝結之速度遂亦增加，直至兩速度相等，成平衡之狀。

水蒸發之速度 = $K_1 \times A$ (暴露之水面積)

水凝結之速度 = $K_2 \times P$ (每單位面積所受之蒸氣壓力) $\times A$

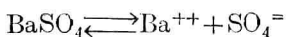
平衡時 $K_1 \times A = K_2 \times P \times A$

$$P = \frac{K_1 A}{K_2 A} = \frac{K_1}{K_2} = K$$

意即在某溫度下，水蒸汽之壓力，恆為常數，水之面積大小，可以不計 (參閱 7—13 節)，惟於改變溫度時，蒸氣壓力必須改變，以維持其平衡也。

二)水與冰在 0°C . 時 一方面水結為冰,另一方面冰溶為水,其間平衡之理亦同上述。

三)飽和溶液之平衡 在一飽和溶液中,溶液與過剩(未能溶解)之固體成平衡,此時溶解與結晶,以相同速度同時進行。若溫度有變,則平衡之點,遂亦移動,增加溫度,常使溶解之速度增大,減低溫度,常使結晶之速度增加。例如硫酸鋇為極微溶性之鹽,於某溫度下,其飽和溶液中,僅含微量之鋇離子與硫酸根離子,成立平衡如下式:



此時其溶解之速度與析出之速度相等(游離之速度又與成分子之速度相等)。溶解之速度與固體硫酸鋇與水相接觸之面成正比,析出之速度與鋇離子與硫酸根離子在固體硫酸鋇面上相合之機會成正比,即

$$\text{溶解之速度} = K_1 \times A \quad \text{析出之速度} = K_2 [\text{Ba}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{=}] \times A$$

$$\text{平衡時} \quad K_1 A = K_2 [\text{Ba}^{++}] [\text{SO}_4^{=}] A$$

$$\text{故} \quad [\text{Ba}^{++}] [\text{SO}_4^{=}] = \frac{K_1}{K_2} = K_{\text{BaSO}_4} \text{ (硫酸鋇之溶解度積)}$$

$[\text{Ba}^{++}] \times [\text{SO}_4^{=}]$ 為硫酸鋇飽和溶液中其離子濃度之積,於某一溫度下,為一常(為平衡常數之一種),所謂溶解度積常數(solubility product constant)是也。亦即離子濃度積常數。增加其一離子之濃度,其另一離子之濃度必減少。設於飽和液中:

$$[\text{Ba}^{++}] \times [\text{SO}_4^{=}] = 2 \times 10^{-6} \times 2 \times 10^{-5} = 4 \times 10^{-10}$$

增加硫酸根離子之濃度至 2×10^{-4} , 則鋇離子之濃度必減小至 2×10^{-6} 。其減少之部分,與加入之硫酸根成硫酸鋇析出,使此平衡向左移動:



他如氯化銀，氯化鉛，碳酸鋇，碳酸鋇之溶解度積常數，皆按此得之：

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 10^{-10} \quad 20^\circ\text{C}.$$

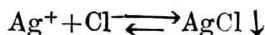
$$[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{Cl}^-]^2 = 4.5 \times 10^{-6} \quad 20^\circ\text{C}.$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] = 6 \times 10^{-10} \quad 20^\circ\text{C}.$$

$$[\text{Sr}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] = 4.6 \times 10^{-9} \quad 20^\circ\text{C}.$$

凡一微溶性之電解質之溶解度積，可由其溶解度計得之，反之其溶解度亦可由其溶解度積計算出之。如氯化銀飽和溶液之溶解度積為 10^{-10} 。則每一離子之濃度 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-5}$ ，即氯化銀在 20°C 。時每升之克分子濃度，等於每升中含有 $0.00001 \times 143.337 = 0.001433$ 克之氯化銀。

四) 沉澱之析出 凡一純質在溶液中，超過其飽和之量時，即行析出，稱為沉澱。若按平衡之理言之，即一純質在溶液中其離子濃度之積，超過其飽和溶液中之溶解度積時，即有沉澱之析出。今取硝酸銀液與鹽酸或其鹽類相混，氯化銀立即沉澱：



因此時兩離子濃度之積，已超過其溶解度積，成為不安定狀態：

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] > K_{\text{S.P.}}(\text{AgCl})$$

於是一部分氯化銀勢必析出，使溶液仍達平衡之狀，即

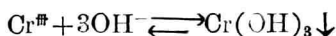
$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = K_{\text{S.P.}}(\text{AgCl}) = 10^{-10} \quad 20^\circ\text{C}.$$

今設加入 10^{-4} 克分子鹽酸於此平衡狀之氯化銀中，則氯化銀繼續析出，因此時

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 10^{-5} \times 10^{-4} > 10^{-10}$$

故鹽酸之濃度愈大，氯化銀析出之量愈多，溶液中存留銀離子濃度，可減至極少，此即利用一離子濃度之增加，以移動平衡，使達完成也。

五)金屬分析示例 利用溶解度積與共同離子效應，以分析金屬，可按下列說明之。鉻與鎂之離子，在溶液中皆能以鹼液沉澱出之。因其所成之氫氧化物俱難溶解也。



設此兩離子，同存於一溶液中，則於加氫氧化鈉時，必同時析出，今若用氫氧化銨，即可將彼等分開，法以於加氫氧化銨之前，先加氯化銨少許，則鉻離子先行析出，鎂離子則仍留液中。因氯化銨為強電解質，氫氧化銨為弱電解質，以受公共離子（銨離子）之影響，氫氧化銨之游離度大減，此時氫氧離子之濃度，僅足以沉澱鉻離子，鎂離子仍留液中，蓋兩者之溶解度積相差頗多也。

$$[\text{Cr}^{\#}] \times [\text{OH}^-]^3 = 4 \times 10^{-32}$$

$$[\text{Mg}^{\#}] \times [\text{OH}^-]^2 = 4 \times 10^{-11}$$

用過濾法分開氫氧化鉻，再加強鹼使鎂離子沉澱。

六)沉澱之溶解 凡欲使一溶液不達飽和之狀，即設法使其離子濃度之積，小於其溶解度積，然後液中之固體，遂可溶解，其法有三：

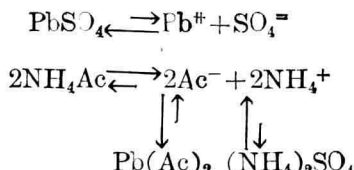
(1) 加添溶劑，使其克分子濃度低減，不能達於其飽和之量。如硫酸銨於 18°C . 時，每升僅 10^{-5} 克分子，則十萬升始能溶其一克分子之量，事實上難以作到，故此法僅限於純質之較易溶解者。

(2) 利用高溫，使其溶解度積變大，如二氧化鉛在 20°C . 之溶解度

積小於 100°C . 時之數, 故行加熱, 即可溶解之。

(3) 利用某反應, 使微溶性之純質, 變為溶解性, 可將其中之一離子設法完全移去, 而易以另一種離子。如下列數例, 皆使平衡達於完成。

i, 以微溶之硫酸鉛與濃醋酸銨液行加熱, 則得溶解之醋酸鉛:

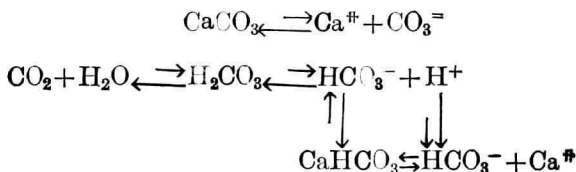


蓋鉛離子逐漸與醋酸根離子相合, 成溶解而微游離之醋酸鉛, 致硫酸鉛逐漸溶去, 因此時

$$[\text{Pb}^{\#}] \times [\text{SO}_4^{\ominus}] < K_{\text{S.P.}}(\text{PbSO}_4)$$

醋酸根濃度愈大, 硫酸鉛溶解量愈多。

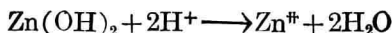
又如碳酸鈣能為二氧化碳所溶, 成微游離之碳酸氫鈣:



因此時

$$[\text{Ca}^{\#}] \times [\text{HCO}_3^{-}] < K_{\text{S.P.}}(\text{CaHCO}_3)$$

又如氫氧化鋅能溶於酸中, 成不游離之水



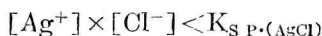
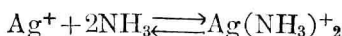
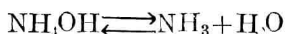
ii, 硫化鐵為酸所溶, 硫與氫成氣體逸去:



$$[\text{Fe}^{\#}] \times [\text{S}^{\ominus}] < K_{\text{S.P.}}(\text{FeS})$$

iii, 氯化銀與氫氧化銨相遇即溶解, 以其能成溶性之銻離子, 使氯

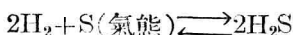
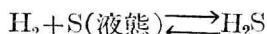
化銀之平衡向右移動。



加鹽酸則足以破壞此錯離子，銀又析出成氯化銀，與稀釋之結果相同。

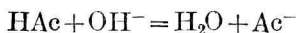
習 題

1. 由下二法製造硫化氫，試言壓力對於每一方法所生之影響：



2. 設一溶液之容積，大於其溶質與溶劑容積之總和，則施壓力於其飽和溶液時，其溶解度有何變動？

3. 已知醋酸於較高溫時，游離度較大，則下列反應中，何者發熱較多。



4. 由其溶解度積，計算下列諸化合物之每升中能溶解之量：硫酸銀，硫化鋅，鉻酸鉛，硫酸鋇。

5. 試按溶解度積解釋：

甲. 硫化低鐵不能於鹽酸溶液中，為硫化氫所析出之理。

乙. 硫化鎘能於稀酸液中，而不能於其濃酸液中為硫化氫所析出。

丙。硫化砷能於濃酸液中，爲硫化氫所析出。

丁。氯化鈉溶液，能於通入氯化氫氣至其飽和溶液中析出之。

戊。加硫化銨於含有硫酸低鐵及硫酸銅之溶液中，可使硫化低鐵與硫化高銅一同析出。

6. 五氯化磷可分離爲三氯化磷，設溫度不變，當用何法可減低其分離之百分率？

參 考 文 獻

Brinkley, S. R.: Principles of General Chemistry, 1935.

Chapin, W. H. : Second Year College Chemistry.

Getman F. H. and Daniels F. : Outline of Theoretical Chemistry.

Hildebrand, J. H. : Principles of Chemistry, Chap. XII, XIII

第十六章 非金屬元素

16—1 非金屬與金屬之區別 一切元素可以分爲兩大類，即金屬與非金屬是也(此分類爲 J. J. Berzelius 氏所首創)。其性質之不同，可大略示之如下表 16—1。惟嚴格言之，非金屬與金屬之間實難有極清晰之劃分，其所以如是區別者，徒爲便利之故。而其相當之處，學者留意考察，隨時可見。前人 P. P. von Wiemarn 氏曾臚舉若干事實，以示其區分之不盡善，如砷碲碲，若按其光澤、比重、傳熱、導電諸點言之，則應入金屬類中。氫爲良傳熱體，按其離子之反應與金屬者相較，肖似之處甚多，是以此種區別之法，無非使元素之普通性質大致相同者歸爲一組，與不甚相似者有所區別而已。

表 16—1 金屬與非金屬性質之區別

金 屬	非 金 屬
1. 除汞爲液體外，一切金屬在常溫下俱爲固體。	1. 非金屬在常溫下，有爲氣體者，有爲液體者，有爲固體者。
2. 有反光性，即所謂金屬光澤。	2. 除硼、碘、矽、碳(石墨狀者)有光澤外餘均無之。
3. 除銜、鈉、鉀外，比重皆甚高。	3. 比重皆甚低。
4. 爲熱與電之良導體，其電阻常隨溫度升高而增。	4. 除碳爲電之良導體外，餘均爲不良導體。
5. 除銻與鋁外多少具有展性與延性。	5. 無顯著之展性與延性。
6. 除銻與鉍外皆能互相熔化成合金。	6. 能互相熔化成液體溶液。
7. 於蒸氣狀態時，其分子常爲一原子所組成。	7. 於蒸氣狀態時，其分子常爲多原子所組成。
8. 其氧化物與水作用成鹼。	8. 其氧化物與水作用成酸。
9. 其氯化物不起水解。	9. 其氯化物能起水解。
10. 其氫化物無揮發性。	10. 其氫化物有揮發性。
11. 於化合作用時，常失其一部分電子成陽離子。	11. 於化合作用時，常取得一部分電子成陰離子。

16—2 非金屬在自然間之狀態 非金屬之以元素狀態存於自然間者，僅占少數，如硫、碳、氮、氧，少量之銻等。其他皆為化合之狀態，如成氯化物、硫化物、氧化物（如矽、碳、砷、銻等之氧化物）。及含氧酸之鹽類（如硼酸鹽、矽酸鹽、碳酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽及磷酸鹽等）。

16—3 非金屬之製備(概要)

(一)非金屬之為元素狀態者，可以機械或物理法使其與其他雜質分離。

(二)成二元鹽之非金屬，可用氧化法得之，有利用氧化劑者，有利用電解法者。

(三)成氯化物或含氧酸鹽之非金屬，可用還原法得之，通常用碳為還原劑。

16—4 非金屬之族別 元素之呈非金屬性者，在週期表中，有第零族子稀有氣體，（第一第二兩族無非金屬元素），第三族僅硼一元素，第四族之碳與矽，第五族亦稱氮族元素，有氮、磷、砷、銻、鉍（銻、鉍二元素已顯金屬之性，以其與砷有相似之處，故並列論之），第六族亦稱氧族元素，有氧、硫、硒、碲諸元素（按硒、碲亦作鈾銻，蓋已呈顯金屬之性），第七族亦稱鹵族元素，有氟、氯、溴、碘。自第三族至第七族，非金屬之性漸次加強，而每族為首之元素，其非金屬性亦較其下者為強。

第〇族 氦、氖、氬、氪、氙、氡（見第八章）

第三族 硼、

第四族 碳、矽、

第五族 氮、磷、砷、銻、鉍（氮已見第八章）。

第六族 氧、硫、硒、碲（氧已見第八章）。

第七族 氟、氯、溴、碘。

第三族 硼 Boron

16—5 物理性質（表 16—2）（ $M^{\#}$ 爲硼離子之記號以後仿此）

符號	B	沸點	2550°C
物態	固體	密度	2.4
原子量	10.82	晶體中 $M^{\#}$ 之直徑, 厘米 $\times 10^{-8}$	0.20
原子序	5	游離(氣體)電位勢, 伏特	
同位體	10.11	第一個電子	8.26
各殼層上之電子數:		第二個電子	25.00
第一殼層	2	第三個電子	37.75
第二殼層	3	電阻, 歐姆, 厘米 20°C	1.8×10^6
熔點	2300°C		

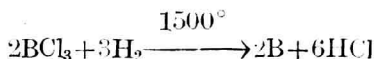
16—6 所在 硼在地殼中占一小部份, 約 0.001%。火山附近及內海乾涸後, 常發見有硼酸及硼酸鹽之沉積。德國 Stassfurt 區所產者, 主要爲硼酸鎂。在美國西部乾燥區所產者大部爲硼酸鈣礦 (Colemanite, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 及硼砂 (borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); California 之 Kern Country 近發現有大量 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (kernite)。硼在岩石中分佈甚廣, 常與矽酸鹽及鉛酸鹽成複雜之礦物。

16—7 製備 硼之製備, 不能用電解法, 通常用還原法以得之。氧化硼或氯化硼以鈉、鉀、鎂或鋁還原, 可得無定形之硼, 爲暗褐色粉末之狀。

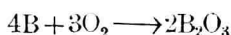


用鎂還原者, 常混有硼化鎂 (Mg_3B_2) 在其中, 於用多量之氧化硼時可減少硼化鎂之生成。所得無定形硼再置電爐中於氫氣下加熱, 則成晶狀

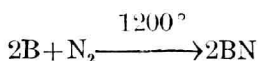
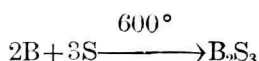
硼，為黃褐色，如開始即用鋁還原之，即可立得晶狀之硼。Weintraub 氏以氯化硼置氫氣中加熱，得純粹之硼



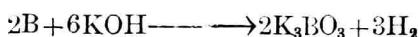
16-8 化學反應 一. 硼在 100°C 下空氣中氧化甚緩，於高溫中燃燒則呈綠色焰：



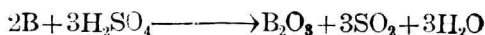
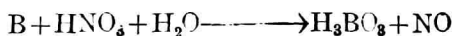
二. 硼在鹵素中燃燒，得鹵化物，與硫、氮等加熱亦能化合：



三. 硼溶於熔化之鹼中成硼酸鹽。



四. 硼能為強氧化劑所氧化：

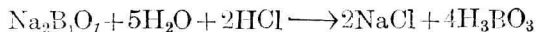


五. 硼與多數金屬化合成各種硼化物。

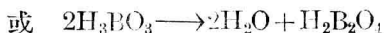
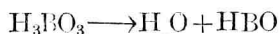


硼之化合物

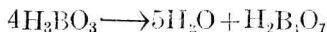
16-9 硼酸及硼酸鹽 加濃酸於硼酸鹽 (borates)，(正) 硼酸 (orthoboric acid)：即行析出。



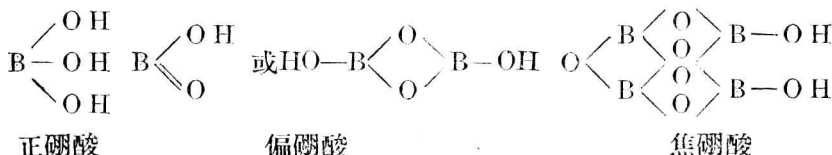
硼酸為白色有光輝之片狀晶體（屬三斜晶體），其溶解度在 0°C 時為 2.6，在 100°C 時為 28.7；在醇中溶解度較大。硼酸熱至 100°C 失去水分而成偏硼酸 (meta-boric acid, HBO_2 或 $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_4$)：



再加熱至 140°C ，則成焦硼酸或四硼酸 (pyro boric or tetra-boric acid, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$)



此三種硼酸之分子構造式可示之如下：



正硼酸為一種弱酸（單鹼合酸），其游離情形如：

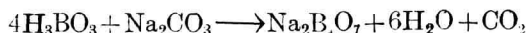


游離常數為 5.8×10^{-10} 。用於醫藥為溫和之殺菌劑。

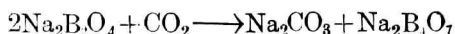
正硼酸鹽不安定，僅硼酸鎂 ($\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$) 較常見。偏硼酸鹽甚安定，如 KBO_2 。其銀鹽 (AgBO_2)，鋇鹽 [$\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$]，鉛鹽 [$\text{Pb}(\text{BO}_2)_2$] 之溶解度甚小。

硼酸與氫氧化鈉或碳酸鹽作用，得焦硼酸鈉，即硼砂；於 60°C 以結晶，含有十分子水 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，在 60°C 以上結晶，含五分子之

結晶水；含十水分子者每升水中僅能溶解 1.3g. 含五水分子者，則溶解較多。



工業上製硼砂，常用硼酸鈣鑛加碳酸鈉以析出碳酸鈣，使硼酸於澄清液中晶析出。然後吹入二氧化碳使溶解之偏硼酸鈉變為硼酸再晶析而出。



硼砂與氫氧化鈉之混和液行電解，則得過硼酸鈉 (sodium perborate), $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 為 1989 年 Tanatar 氏所發見。

硼砂熔化成玻璃之狀，能溶金屬氧化物於其中，使燃燒之，則火焰呈各種特殊之顏色，此稱為硼砂珠試驗 (borax beads tests)，常用於分析化學以鑑定某一金屬之存在與否。下表為各種金屬在此試驗時呈顯之顏色。

表 16-3 硼砂珠試驗

金屬氧化物	氧化焰 (1)	還原焰 (1)
銅	綠(熱)，藍(冷)	無色或紅
鈷	藍	藍
鉻	綠	綠
鐵	黃(冷)，棕(熱)	濁綠或橄欖色
鎳	紫(熱)，黃褐(冷)	不透明之灰色
錳	藍	不透明之灰色

(1) 見 Black and Conant: Practical chemistry.

硼砂於玻璃、搪瓷、肥皂、紙張等製造工業中應用頗多。

過氧化物與硼酸鹽作用可得過氧硼酸鹽 (peroxyborates)。其中最
重要者為鈉鹽 $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。常用為漂白劑及牙粉中之殺菌劑。

16-10 硼化物 硼與多種元素成硼化物 (borides) 如 $\text{AlB}_2, \text{CaB}_6, \text{CB}_4, \text{SiB}_6, \text{ThB}_4, \text{Cr}_3\text{B}_2, \text{WB}_2, \text{FeB}, \text{Fe}_2\text{B}, \text{NiB}, \text{CoB}$ 。

16-11 硼之鹵化物 硼之鹵化物皆為氣體，或揮發性之液體。

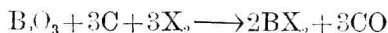
表 16-4 硼之鹵化物

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
比 重	1.35 (17°C)	2.69	3.3 (50°C)
沸 點	-101.9°C	13°C	90.5°C	210°C
熔 點	-128°C	-107°C	-44°C	43°C

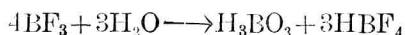
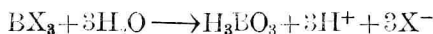
其製備法除由元素直接化合外，常由氧化硼與氟化氫作用以製氟化硼：



由氧化硼與碳之混合物，在鹵素氣流中加熱，則得鹵化硼：



氟化硼在工業上是製造有機酸之接觸劑（醇與二氧化碳在高温作用）；
其他三種鹵化硼與水相遇，完全起水解，而氟化硼與水則成硼酸及氫氟
硼酸 (fluoboric acid, HBF_4):



氟化硼與氨化合成複雜之化合物， BNH_3F_3 。此等化合物之電子分子式
如下。



16—12 硼之檢定法 硼酸與甲醇化合成揮發性之硼酸甲基 $(\text{CH}_3)_3\text{BO}_3$ 。此物燃燒時呈綠色焰。法以試品置試管中，加硫酸與甲醇，微溫之，將逸出之蒸汽燒着，即可見綠色焰。

第四族 碳 Carbon, 矽 Silican

16—13 物理性質 表 16—5

	碳	矽		碳	矽
符 號	C	Si	沸點	4830°C	2287°C
原 子 量	12.010	28.06	各量子級上之電子數:		
原 子 序	6	14	第一級	2	2
同 位 體	12, 13	28, 29, 30	第二級	4	8
密 度	鑽石 3.51 石墨 2.25	晶狀 2.4	第三級		4
熔 點	3500°C 石墨	1427°C	電阻, 歐姆, 厘米	鑽石 5×10^{14} 石墨 14×10^{-3}	85×10^{-3}

碳

16—14 所在 碳在自然中之為晶狀者，僅鑽石及石墨兩種；煤則為無定形體，中含有多種少量之碳、氫、氮之複雜化合物。鑽石產於東印度，南非洲，澳洲，巴西等地。石墨產於西伯利亞，錫蘭，印度，美國，加拿大等處，量頗豐富。我國產石墨之處已發見者，有河北，山東，河南，湖南等省。煤產於古代植物繁茂之區，因地殼變動而埋入地中，經熱力與

壓力之作用漸漸將植物碳化而成。世界產煤之處甚多。我國煤藏豐富，各省俱有，其重要者爲山西，大同，長治與晉城間；陝西，四川之自流井，巴縣南充間，貴州畢節大定區，威寧附近，廣西之邕寧，山東之博山等。碳構成一切動植物體中之主要成分。礦物中主要之含碳者，爲碳酸鹽類，如大理石（雲南大理出產者，甚著名），石灰石等。其爲氣體存於空氣中者有二氧化碳，在地下者有沼氣，或稱甲烷（marsh gas or methane CH_4 ）；液狀者有石油（petroleum）。

16—15 同質異相體 鑽石，石墨，煤，炭（木炭，骨炭），煙油等，同爲碳元素，而其物理性質與外形不同，稱爲同質異相體（allotropes）。

鑽石之晶狀爲正方形。每一碳原子爲其他四個碳原子所圍繞，比四碳原子，位於一四面體之四角端。鑽石爲最堅硬之物，可用以切割玻璃。

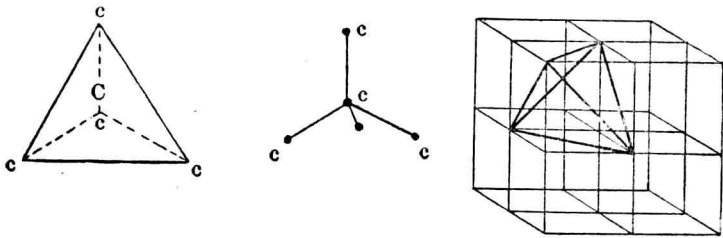


圖 16—1 鑽石晶體之構造

鑽孔，磨光等，其熔點較任何元素爲高。其一切電子，均位於原子間之鏈上，故爲不導體。其折射指數最高(2.42)，有光射於其上，即由其內部之面全部反射而出，遂

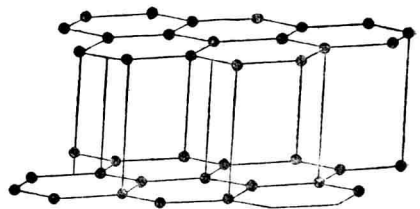


圖 16—2 石墨晶體之構造

成光彩之狀。其比重爲 3.5。性不活潑，須在 800°C 氧氣中，始能燃燒。鑽石大小不一，最大者爲有名之 Cullinan 鑽石，重 3032. 克勒 (carat = 0.2 克)。Moissan 氏以碳粒投於熔化之鐵中(約 3000°C)，使其驟冷，以酸溶去鐵後，可得細粒之鑽石，稱爲人造鑽石。

石墨之結構爲碳原子所成之六邊環(圖16-2)。質軟，易裂爲片狀。以碳置電爐中加熱至 3500°C 有碳之蒸汽發生，凝結後成石墨。比重爲 2.25。較不活潑，僅於極高溫度下可以燃着，爲良好之導電體(其導電度約爲銅之千分之一)，常用爲電極。與油相混。成爲滑潤劑。又可用以製鉛筆心及防銹劑。

無定形碳之形式有多種，如煤，焦煤，木炭，骨炭，純碳，油煙等。木炭之構造，用 X- 射線檢驗，頗類石墨，惟多空隙，故有吸收氣體之功能，其吸收力最大者稱活性碳(active charcoal)，用於防毒面具以吸收毒氣，工業上用以去色。油煙恆爲墨汁之色料，如印刷用色料，及汽車輪胎等。至煤，焦煤，木炭通常用爲燃料。

煤 凡植物於空氣隔絕處分解者(如在池沼之底部)，成爲土煤(peat)，若失去若干揮發性物，則成木煤或稱褐煤(lignite)，設此時受有甚大之壓力，放出更多之揮發性物，則先成瀝青煤(bituminous coal)，後成無烟煤(anthracite coal)。煤經破壞蒸餾(destructive distillation)，即密閉於器中，於乏氧情形下加熱，放出氨，煤焦油(俗稱柏油)，其殘留者爲焦煤(coke)。土煤爲植物第一級之生成物，其性質與成分與木材相似；木煤含水與揮發物，易燃燒，然熱力小，生褐色焰；瀝青煤之組織較木煤爲密，熱力亦較大；無烟煤含揮發物甚少，性硬而脆，色深黑有光，

燃燒時發烟甚少，熱力甚大。焦煤爲煤蒸去多量揮發物後所殘留之元素碳（雜有若干礦物質），碳之成分約爲 91%，其熱力較煤爲大，且不含硫等雜質，常用以冶金，尤以鋼鐵之冶煉，必用焦煤。

木炭與骨炭 木炭爲木材經破壞蒸餾而得之產物。當此蒸餾進行之時。若干揮發物如水，木醇，醋酸，乙酮（acetone）等放出，所餘者即爲木炭。因木質之不同，所得炭之質料，遂稍有不同，製活性炭時，常須在一定之溫度下行之。木炭燃燒完畢後，所留灰分大部分爲碳酸鉀。以動物骨骼行破壞蒸餾，然後用鹽酸洗去其中磷酸鈣，即得骨炭。多用爲脫色劑。

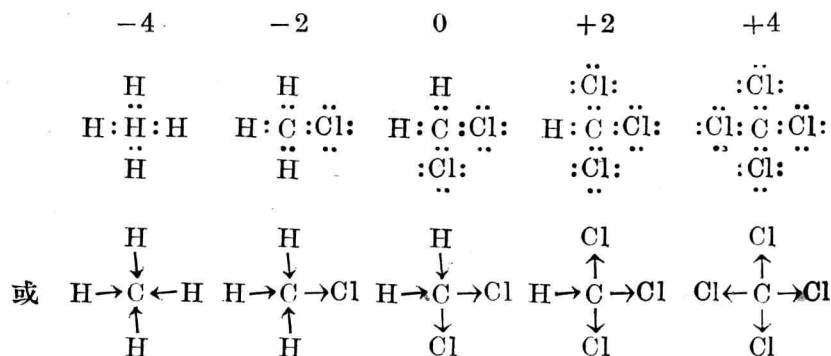
油烟及純炭 油烟爲燃燒含多量碳之物質所得之黑烟（須在氧氣不甚充足時行之），使附着一物體上，然後收集之。純炭爲用一純粹之有機化合物（如蔗糖）燃燒，使氫與氧化合成水逸去，所餘者即爲純碳。爲極細之黑色粉末，醫藥上用爲治療腹瀉之內服藥，亦即利用其吸收力，以吸收腸胃中所儲不良物質。

碳之化合物

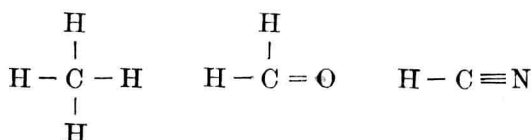
16—16 碳之化合物之構造 碳原子之最外殼層上有四電子，其失去此四電子，與自外界取得四電子之傾向皆不顯著；其起化學反應時，俱以電子共佔之方式出之，故其化合物在水溶液中既不成碳之陽離子，亦不成陰離子。與活潑之非金屬（氧或鹵族元素）相遇，碳供給電子而與之共佔，碳之原子價遂爲陽性；若與金屬或氫化合，則所共佔之電子係由金屬或氫供給，則碳之原子價爲陰性。故自碳之供給或被供給電子之情形觀之，凡供給一電子者，宛如多一陽電荷，吾人稱其氧化狀態

(oxidation state) 爲 +1, 凡被供給一電子者, 宛如多一陰電荷, 其氧化狀態爲 -1, 設供給與被供給在一碳原子上各爲二個電子, 則其氧化狀態爲 0。下列電子分子式示甲烷至四氯化碳, 電子共佔情形 (即氧化狀態) 之不同。

氧化狀態:

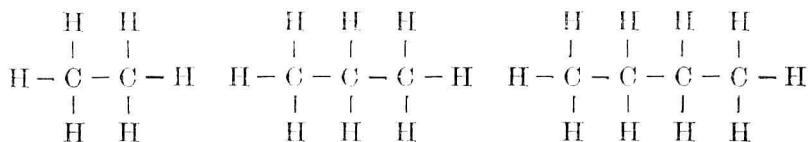


然於若干碳之化合物中, 吾人頗難辨別何者供給電子, 何者爲被供給電子 (參閱 5—4 節)。碳之四電子與其所化合元素之電子成四對共佔電子 (即四個鏈), 此四鏈排列成對稱之四面體 (即碳居中, 其四鏈向四面體之尖端延出) (見圖 16—1)。如碳原子所結合之一原子爲二價, 則成雙鏈與三價原子結合, 成三鏈。



碳化合物中之鏈皆爲非極性, 不能起游離, 此種非極性鏈, 可以延伸成甚長之碳鏈, 如碳與氫之化合物 (hydrocarbons, 稱烴類) 中之碳

鏈,可達 94 個之多,



乙烷(ethane)

丙烷(propane)

丁烷(butane)

碳與氫化合物中之具雙鏈及三鏈者,爲不飽和之狀,如



若以四面體表示,碳之單鏈者以其角相接;其爲雙鏈者,以其邊相接;其爲三鏈者,以其面相接。

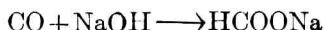
碳之化合物爲數甚多,且複雜,初時發見若干碳之化合物,皆從動植物體中得來,故有有機化合物之稱。今日之有機化學範圍甚廣,實即碳化合物之化學也。

16—17 一氧化碳與二氧化碳 一氧化碳之物理性質與氮氣甚相似,其分子量與價電子之總數均相同 (表16—6)

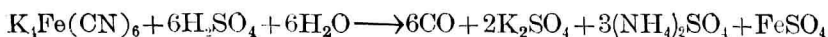
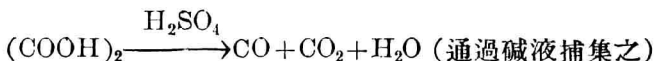
	CO	N ₂		CO	N ₂
分子量	28	28	液態時之密度	0.793	0.796
價電子總數	10	10	臨界溫度	-149°C	-146°C
熔點	-200°C	-210°C	臨界壓力,大氣壓	36	36
沸點	-190°C	-196°C	臨界容積毫升	5.05	5.17

兩者分子中電子之排列，可能有相同之處，然按前述之電子排列方法，吾人甚難有適當之構造式以表示一氧化碳之結構。

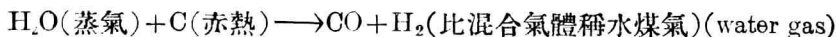
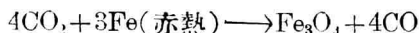
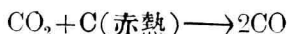
一氧化碳微溶於水（在 8°C 時 100 毫升之水能溶 3 毫升 CO ），易溶於固體之鹼中，成蟻酸鹽（formates）：



實驗室中製備一氧化碳，常用蟻酸（formic acid, HCOOH ），草酸（oxalic acid, $\text{COOH}\cdot\text{COOH}$ ）或低鐵氰化鉀加硫酸共熱得之：

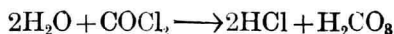


工業上製一氧化碳，常用二氧化碳之還原作用，或以碳元素還原一氧化物或碳酸鹽以得之：

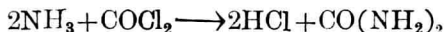


一氧化碳與若干金屬成碳醯（carbonyls）之化合物，如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ， $\text{K}(\text{CO})_6$ ， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ， $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ， $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ， $\text{W}(\text{CO})_6$ ， $\text{Ru}(\text{CO})_5$ ， $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 。與氯直接化合成二氯化碳醯（carbonyl chloride, COCl_2 ）亦稱光氣（phosgene），其作用須藉陽光或活性碳為接觸劑，為放熱之作用，遇高

溫即分解。性劇毒。因吸入動物肺中後，遇水分解成鹽酸。

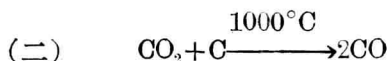
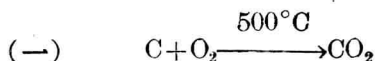


光氣與氨作用成脲 (urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$):

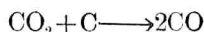
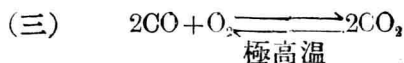


一氧化碳性甚毒，空氣中如含有五百分之一，人在其中一小時，即可失去知覺，如含百分之一，則數分鐘內即能喪命。蓋一氧化碳吸入後立與血液中之赤血球素起化合，使赤血球素失去其正常之功用。

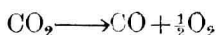
通常煤爐中，空氣起始與過量之煤作用時，約在 500°C ，所成全為二氧化碳(在爐底部)(二)；當此二氧化碳上升與上層之熱煤作用，則幾全成為一氧化碳，其時溫度約在 1000°C ，(在爐中層)(二)：



溫度愈升高，二氧化碳之量愈少。設空氣之量多，則碳與一氧化碳皆為氧所氧化而成二氧化碳(在煤面)(三)，燃燒時發藍色焰，惟溫度極高時，二氧化碳又起分解成一氧化碳與氧氣。



溫度 $^\circ\text{C}$	500	600	800	1000	1200
$\text{CO}_2\%$	95	77	7	0.6	0.06

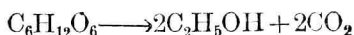
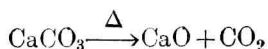
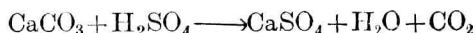


溫 度 °C	1122	1550	2000	2600
CO ₂ 分解之%	0.01	0.4	2	50

由上可見一氧化碳能自一化合物中奪得氧，故為強還原劑，常用於冶金術，如：



二氧化碳於十七世紀為 Van Helmont 氏首先發見。在空氣，泉水礦物，動植物體中俱有之，在自然間發生此氣體之作用甚多，如物質之燃燒，腐敗，醱酵等。普通製備法可以石灰石加酸或燒灼以得之，醱酵工業發達之處，產量甚多。



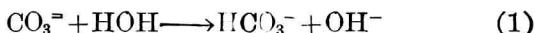
二氧化碳不助燃，無毒，但在空氣中過多時可生窒息之危險，其主要用途為飲料之充碳酸，製造液態或固態二氧化碳為食品冷藏之用，防止喜氣性細菌 (aërobic bacteri) 繁殖，及製造滅火器中所用碳酸鹽之用。

二氧化碳能溶於水，溫度升高則自水中逸出，壓力加大，其溶解度亦增大。溶於鹼液中，即成碳酸鹽。

16—18 碳酸及碳酸鹽 以二氧化碳通入水中，其一部分溶解成爲碳酸，爲一弱酸，極易分解爲二氧化碳與水：



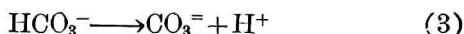
因其酸性甚弱，碳酸根又起水解，故(正)碳酸鹽 (normal carbonate) 之溶液常呈鹼性：



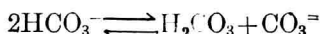
酸性碳酸根離子，或碳酸氫離子 (b carbonate ion HCO_3^-) 既能更起水解：



又能游離：



而其水解恆較游離者為速，故酸性碳酸鹽溶液常呈弱鹼性。此兩反應有互消之趨勢，即 H^+ 與 OH^- 能中和，(2)與(3)相加結果為：

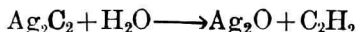
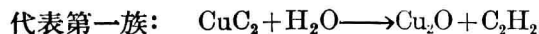
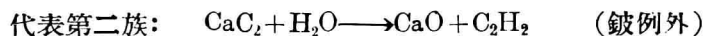


故當通二氧化碳至碳酸鹽溶液時，即得酸性碳酸鹽；酸性碳酸鹽加熱，則放出二氧化碳而成碳酸鹽。鍋底白屑，洞穴鐘乳石之生成，皆屬此種反應。

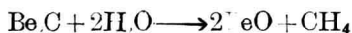
除鹼金屬之碳酸鹽外，其他金屬之碳酸鹽皆為微溶性。除鹼金屬酸性碳酸鹽溶解度較小外，其他金屬之酸性碳酸鹽皆易於溶解。

碳酸鹽之檢定 由加酸液後放二氧化碳之汽泡，或加鋇離子或鈣離子發生白色沉澱，可以證明其存在。

16—19 碳化物 碳與甚多之金屬在高溫能直接結合成碳化物。碳化物可分為兩類：第一類遇水起水解，放出氣態之烴，如碳化鈣，碳化銅，碳化銀遇水均放出乙炔：



碳化鈹，碳化鋁，碳化矽，碳化鈦，碳化鋯等遇水則放出甲烷：

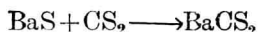


第二類性之碳化物極堅硬，熔點甚高，如 B_6C ， W_2C ， VC ， Mo_2C ， Cr_3C_2 等。又稀土金屬之碳化物 (MC_2)，及其他碳化物如 ThC_2 ， UC_2 ， MnC_2 等。遇水則發出複雜固態及液態烴之混合物。

16—20 二硫化碳及硫代碳酸 硫與碳在高溫時作用，可得二硫化碳 (carbon disulfide, CS_2):



二硫化碳為無色，揮發性之液體，有不快之臭氣 (不純粹者)，能燃燒，有毒，為橡皮及硫之溶劑，於製四氯化碳及人造絲時用之。二硫化碳與鹼性硫化物作用。得硫代碳酸鹽 (thiocarbonates):



16—21 碳與氫之化合物 碳與氫能成種類甚多之烴。其碳原子一一相連成直鏈 (Straight chain) 者，稱脂肪族化合物 (aliphatic compounds)，因其鏈之飽和情形不同，可分三系。

烷族烴系

烯族烴系

炔族烴系

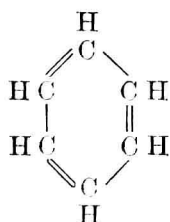


例 甲烷, CH_4

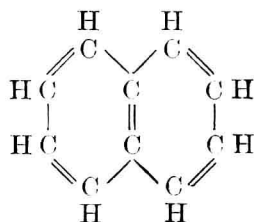
乙烯, C_2H_4

乙炔, C_2H_2

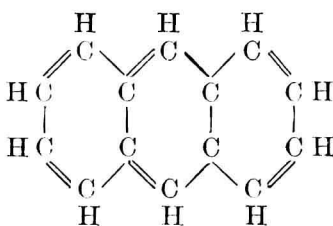
其碳原子相連成環鏈 (cyclic chain)者，稱芬芳族化合物 (aromatic compounds)，單環者如苯 (benzene)，雙環者如萘 (naphthalene)，三環者如蔥 (anthracene)，均稱環烴 (cyclic hydrocarbons)。



苯, C_6H_6

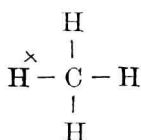


萘, C_{10}H_8

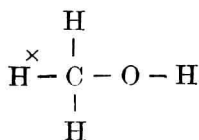


蔥, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$

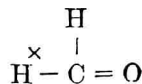
烴類之氧化產物，如以甲烷為例，有下列諸式類：



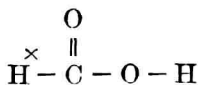
甲烷
Methane



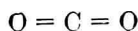
甲醇
Methyl alcohol



甲醛
Formaldehyde



甲酸
Formic acid



二氧化碳
Carbon dioxide

上式中之 H^x ，如易為其他碳鏈根，如 CH_3^- ， $C_2H_5^-$ ， $C_3H_7^-$ ，則得各化合物之其他同系物(homologues)。

16—22 碳與氮之化合物 由兩炭電極在氮氣中通過電花，可得無色之氣體，即氰(cyanogen, C_2N_2)，亦可由氰化汞加熱以製之：



性極毒。於高溫時，與鉀化合成氰化鉀(potassium cyanide, KCN)，氰化鉀與酸作用，則得氰化氫(hydrogen cyanide)，甚易溶於水，稱氫氰酸(prussic acid)：

$$KCN + H_2SO_4 \longrightarrow HCN + KHSO_4$$

為一弱酸，有揮發性，杏仁，桃仁中有之(與糖分子相結合)。遇濃酸則成鉍離子：

$$HCN + H_2O + H^+ \longrightarrow CO + NH_4^+$$

遇氯溶液則成氯化氰(cyanogen chloride)：

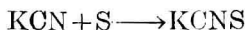


氰化鉀與鹼性氧化劑作用成氰酸鹽(cyanates)



若用酸性氧化劑，通常成二氧化碳及氮。

氰化鉀與硫混合熔熱，則得硫代氰酸鉀：

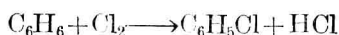
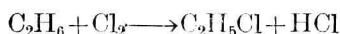


硫代氰酸鉀與鐵離子相遇成紅色之硫代氰酸鐵，遇亞鐵離子則否，故可用為測定鐵之氧化作用時之指示劑。

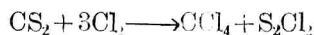
氰化鉀，氰化鈉在工業上用於金礦之提煉，蓋能與若干金屬成錯離子：(一)式為 $M(CN)_n^{-(4+n)} \cdots \cdots Cu^+, Cd^{\#}, Ni^{\#}, Hg^{\#}, Pd^{\#}, Pt^{\#}$ ，n 為離子之價數。

(二)式爲 $M(\text{CN})_6^{-6+n} \cdots \cdots \text{Cr}^{\#}, \text{Cr}^{\#}, \text{Co}^{\#}, \text{Co}^{\#}, \text{Fe}^{\#}, \text{Fe}^{\#}, \text{Mn}^{\#},$
 $\text{Mn}^{\#}, \text{Rh}^{\#}, \text{Ru}^{\#}, \text{O}_3^{\#}, \text{Ir}^{\#}, \text{V}^{\#}, \text{V}^{\#}, \text{W}^{\#}。$

16—21 碳與氯之化合物 烴類化合物與氯作用，可將其中之氫易出而代之，成甚多之氯代烴類。之衍生物，如



二硫化碳與氯經紅熱鐵管成四氯化碳及二氯化二硫：



四氯化碳爲無色液體，不能燃燒 故用於滅火器。

氯仿爲漂白粉與乙醇作用而得之液體，爲麻醉劑。碘仿 (CHI_3)，爲鹼性乙醇溶液與碘作用而得之固體，用爲殺菌劑。

矽

矽在礦物界之重要，幾與碳之在動植物界者相當。矽雖與碳同族，而與硼之性質實更相似。

16—24 所在 矽在自然間全爲化合狀態。二氧化矽及其他矽化合物佔地殼百分之八十七，其分佈之廣僅次於氧。其主要礦石，有正長石 (feldspars)，雲母 (mica) 等。

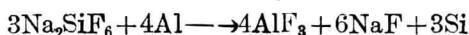
16—25 性質與製備 矽有晶狀及無定形兩種，宛如碳之有鑽石及石墨。晶狀之矽爲半金屬性，呈灰色光澤，具導電性，堅硬可割玻璃。無定形矽爲暗褐色之粉末，無導電性。兩者以 X-射線分析法探究，則具相同之原子排列，此示無定形矽可能爲極細微之晶體。矽不溶於酸，溶於硝

酸與氫氟酸之混合液；在氯氣中加熱，起燃燒；在電爐中加熱，則氣化。

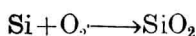
鹵化矽在高溫時用鹼金屬以還原，或以二氧化矽與鎂起還原均可得無定形矽。



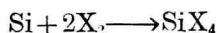
前者用水溶去氯化鈉，後者用稀酸處理氧化鎂，即可得矽。如二氧化矽或氟矽化鈉 (sodium silico-fluoride, Na_2SiF_6) 以過量之鋁還原之，所得之矽即溶於多餘之鋁中，冷後矽即析出成晶狀，用稀酸處理之，矽即分離。



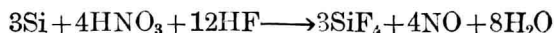
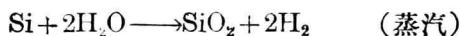
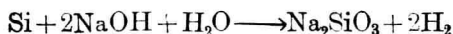
16—26 化學反應



(作用遲緩且成氧化物之薄層，阻止作用進行)



(與氟於室溫時起燃燒，與氯在 $300\text{—}350^\circ\text{C}$ 與溴在 500°C ，與碘在紅熱時。)



silicides) Si_nM_m 分四式：(一) M_3Si ，如 Cu, Li 所成者；(二) M_2Si ，如 Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Pd 所成者；(三) MSi ，如 Pt 所成及 Mn, Fe,

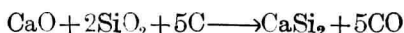
Co, Ni, Pd 之第二式；(四) MSi_2 ，如 Ca, Sr, V, U 所成及 Co 之第三式；(五) MSi_3 ，為 Co 之第四式。

矽之化合物

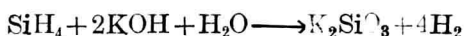
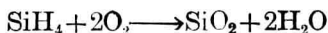
16—27 矽化鐵 上述矽化物中，矽化鐵(ferrosilicoan) 為其重要者之一，由電爐中還原含矽之鐵以得之，為製造耐酸鋼及高導磁係數之鋼 (steel of high magnetic permeability) 之重要成分。

16—28 矽化碳或金剛砂 以碳與矽在電爐加熱 (約 3500°C) 成極堅硬之矽化碳 (carbon silicide, SiC) 或稱金剛砂 (carborundum)，其原子排列頗類鑽石。主要用途為磨光及磨挫各種物質 (尤其金屬)。

16—29 矽化鈣 以石灰，矽，炭置電爐中加熱得矽化鈣，為強還原劑。

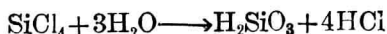


16—30 矽與氫之化合物 矽與氫成類乎烴族之化合物，如 Si_nH_{2n+2} ，惟為數不多，今日所知僅為首七八化合物而已。性質頗似烴族但不安定，在空氣中於室溫下即起自燃。遇鹼即分解為矽酸鹽及氫氣：



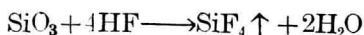
除 SiH_4 外，其不飽和狀者之存在與否，尚難確定。

16—31 矽與鹵素之化合物 矽與鹵素能直接化合成四鹵化矽。除四氟化矽外，餘均易起水解。

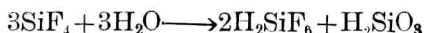


因四氟化矽較為安定，且為氣體之故，在下列反應發生時，不起可逆反

應，此恆為玻璃上刻畫花紋之用

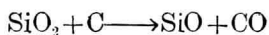


四氟化矽為發烟性之氣體，有刺激性，不起燃燒亦不助燒。然於通入水中時，則微起水解。



所生之氫氟矽酸 (fluosilicic acid)，有殺菌之功，常用於製紙工業。

16—32 一氧化矽與二氧化矽 一氧化矽可由碳與石英在 2000°C 時製得之



須行驟冷，始能得其固體，否則自起分解。

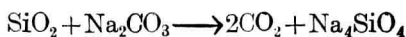


二氧化矽或稱石英 (silica) 在地殼中約佔百分之十二，如與其他鹼性氧化物化合之二氧化矽合併計，則可達百分之六十。二氧化矽成三種晶態：一為水晶 (quartz)，一為三斜石英 (tridymite)，一為變形石英 (cristobalite)，每種俱有變形體。水晶屬於四軸晶系，末端成六角稜錐體。各地所產者大小不一，有重至一噸以上，如 California 洲所產，密度為 2.65，較普通玻璃為堅硬。在紅內線至紫外線各波長之範圍內，皆呈極透明之狀，是以可用於光學儀器及紫外線燈中。其不純者常呈顏色，如含二氧化錳者呈藍色，種藍寶石；含碳者稱墨晶，含空氣泡者稱乳白晶。三斜石英屬三斜晶系，為六角稜狀，常存於火山石中；變形石英為八角形晶體，粒小，此二者在常溫時不甚安定，可變為水晶之晶狀，惟速度甚緩。

液狀石英性極黏，放冷後成石英玻璃 (quartz glass) 密度為 2.2，

膨脹係數 (coefficient of expansion) 甚小，為 0.0654，故以白熱之石英玻璃投入水中亦不裂碎。在 1500°C 以下不軟化，因有此二特點，石英玻璃為製造測量高溫之儀器之良好材料。

石英溶於鹼中成矽酸鹽。除氫氟酸外，其他酸類皆不能使之溶解。在高溫時為一強酸酐，如與碳酸鈉在高溫熔化，成矽酸鈉 (sodium silicate, Na_4SiO_4)。



此矽酸鈉能溶於水，成透明濃厚之液，稱為水玻璃 (water glass)。

石英除用為裝飾品外，為製造科學及工業用之器具儀器，如石英坩堝，瓶，碟等之材料，又為建築材料如磚瓦，水泥，玻璃中主要成分。

16—33 矽酸及矽酸鹽 取上述溶解性之矽酸鹽，加入強酸即得膠狀之矽酸，為水凝膠體 (hydrogel)，熱之水分蒸發，漸成二氧化矽。矽酸有吸收力，今日工業上常用以吸收苯，二氧化硫，硝酸，二氧化氮等蒸汽之用。

矽為四價元素，應與四氫氧根結合成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ，或作 H_4SiO_4 ，稱為正矽酸 (ortho-silicic acid)。正矽酸失去一分子之水，成偏矽酸 (meta-silicic acid, H_2SiO_3)。

矽酸之命名法 (表16-7)

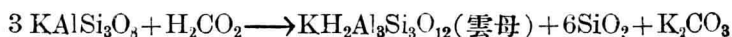
	Mono- $\text{mH}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	Di- $\text{mH}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	Tri- $\text{mH}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	Tetra- $\text{mH}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$
Ortho.....	H_4SiO_4	$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{H}_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$	$\text{H}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$
Meta.....	H_2SiO_2	$(\text{H}_2\text{SiO}_3)_2$	$(\text{H}_2\text{SiO}_2)_3$	$(\text{H}_2\text{SiO}_3)_4$
Meso.....	—	$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$	$\text{H}_5\text{Si}_4\text{O}_{11}$
Para.....	—	—	$\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$	$\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$
Tertero.....	—	—	—	$\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_9$

矽酸鈉在工業上之製法，係以砂，碳酸鈉與木炭混合熔熱，然後置高壓鍋內加水提出之。此產物含二氧化矽與氧化鈉，其比為二比四，成濃厚液狀物。

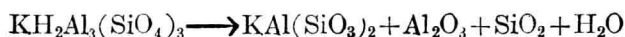
水玻璃可用於製造防火材料，造紙，卵防腐劑等。

16—34 矽酸鹽礦 岩石可分為三類：(一)火成岩(igneous rocks)，(二)水成岩(sedimentary rocks)，(三)變質岩(metamorphic rocks)。火成岩之最多者，為花崗石(granite)，為正長石(feldspar)，雲母及石英之混合物，地殼內熔化之岩石噴出地面，冷後凝固，稱為火成岩。火成岩經氣候變化，及在水下沖積者稱水成岩，如砂石(sand stone) 火成岩及水成岩經熱壓力，或溶劑之作用而改變者，稱變質岩，如蛇紋石(serpentine)。

正長石， KAlSi_3O_8 ，為地殼上最多之礦。在瓷器工業上用之特多。正長石經二氧化碳及水之作用，可變為雲母及陶土。



雲母為具彈性而透明之薄片，常用為電之絕緣體。雲母加熱則分解為白榴石(leucite, $\text{KAl}(\text{SiO}_3)_2$)。



石棉(asbestos)含有矽酸鎂，為纖維之組織，有銀色光彩，難以熔化。常用為防火，阻熱，可織成片狀或各種物品，如鋼鐵工業工人之手套等。

陶土(kao'in or clay)主要成分為含水之矽酸鋁($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，

滑石則爲含水矽酸鎂。陶土用以製瓷器，滑石爲製滑石粉，及肥皂，紙張，橡皮等之填充物。

16—35 陶器及瓷器 陶土，石英，長石三者以不同之比例混合，及在不同溫度下烘烤，可得不同之陶器 (pottery)。普通陶器及磚所用之陶土含有砂及正長石，其含鐵者，燒後即成紅色、陶土加熱，失去水分子而成，

$$\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 \longrightarrow \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
 熱至 1200°C 正長石熔化，將陶土及石英熔合。各種陶器之成分變化不多，其性質之不同，則在烘烤時之溫度不同而異。含磷酸鈣多者成爲軟瓷。陶器塗釉 (glaze) 遂成瓷器 (porcelain)；於烘烤將終時。塗以氯化鈉，或鉛硼矽酸之鈣鉛鹽 (lead calcium aluminoborosilicates) 或正長石即成。釉中可加各種色料，如金屬氧化物之有色者，均可作瓷上繪畫之用。

16—36 玻璃 玻璃爲砂與鹼性氧化物熔化而成之透明物，鹼性氧化物可以氧化鉛，氧化鋅，氧化砷，氧化銻，氧化鋁等代替其一部分或全部。砂亦可以氧化硼或氧化磷代替之。玻璃無一定之熔點，熔化後在某溫度之限度內，成柔軟性，可以捲，壓，吹成各種形狀。

鈉玻璃 (soda glass) 之製成及成分大約如下式，如造窗玻璃，玻璃管，瓶之用：

$$2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_2 + 6\text{SiO}_2 \longrightarrow \text{Na}_4\text{CaSi}_6\text{O}_{15} + 3\text{CO}_2$$

鉀玻璃 (potash glass) 或稱硬玻璃，其熔點較高。

鉀鉛玻璃 (potash-lead glass) 或稱火石玻璃 (flint glass)，密度及折光指數均高，用以切割玻璃。

化學儀器用之玻璃，著名者有“Pyrex”玻璃，含 SiO_2 80%， B_2O_3

12%，餘為 Na_2O 及 Al_2O_3 。其次為“Jena”玻璃，為鋅鋇之硼矽酸鹽。比二種玻璃膨脹係數均小，與化學藥品不起作用。

玻璃著色，常雜少量之金屬氧化物以成之：鉻或銅，綠色；鈷，藍色；錳，紫色，膠狀金，深紅色；錫，乳白色。

16—37 水泥 水泥 (cement) 為石灰石，陶土之混合物，熱至 1450°C 左右而得，然後加以少許（約 2—3%）石膏，研勻之。其主要成分約為 Ca_2SiO_4 ， Ca_3SiO_6 及 $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ 。加水後凝結（為此三化合物成含水物之故）成堅硬之狀。通常建築上係以水泥與石塊、砂、加水混合成三和土 (concrete) 而用之。

第五族 氮族元素

氮 Nitrogen，磷 phosphorus，砷 Arsenic，銻 Antimony，鉍 Bismuth

16—38 氮族元素包含氮，磷，砷，銻，鉍。俱有五個價電子（即氧化狀態為 +5）。氮為最小之原子，取得三個電子之傾向最大，但其他諸元素之此種傾向，則依原子增大而漸減；氮與磷為顯著之非金屬，以下三元素之金屬性漸增，每一元素皆能成酸性氧化物，而其酸性則依原子量之增加而減少。

16-39 物理性質 (表16-8)

	N	P	As	Sb	Bi
原子量	14.008	31.02	74.91	121.76	209.00
同位素	14.15	31	75	121.123	209(210)(214)
原子序	7	15	33	51	83
各量子級上之電子數:					
第一級	2	2	2	2	2
第二級	5	8	8	8	8
第三級		5	18	18	18
第四級			5	18	32
第五級				5	18
第六級					5
分子式(氣態及蒸汽狀態)	N ₂	P ₄	As ₄ -As ₈	Sb ₂ -Sb ₈	Bi ₂ -Bi ₈
色態	無色氣體	淡黃 紅 黑 黃 紅	黃(固體三種) 灰	黃 銀灰	灰白固體
熔點 °C	-210.0	44.1 59 (43氣壓)	814(36氣壓)	630.5	271
沸點 °C	-195.8	280	610(昇華)	1440	1420
密度	液 0.808 克/毫升 氣 1.2506 克/升 (標準狀況)	黃 1.82 紅 2.34	黃 3.9 灰 5.7	黃 5.3 銀灰 6.58	9.8
電阻 歐姆一厘米		黃 10 ¹ , 10°C	35 × 10 ⁻⁶ , 0°C	39 × 10 ⁻⁶ , 20°C	115 × 10 ⁻⁶ , 20°C

16—40 所在 (一)氮,已見第八章

(二)磷在自然間無元素狀態者,存礦石中主要者有磷酸鈣礦(sombrerite, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), 磷灰石(apatite, $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 及 $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$), 經風雨侵蝕,此等岩石漸漸浸潤至土壤,泉水,海水中。磷酸鈣礦在美國 Florida, Tennessee, Montana 等洲及北非洲出產甚多。磷灰石在加拿大出產甚豐,我國江蘇之東海錦屏山亦有此礦,但產量不多。動物之骨齒中主要成分為磷酸鈣。植物動物之若干組織為磷蛋白質。

(三)砷,銻,鉍在自然界中有元素狀態者之存在。重要之礦石為硫化物如雞冠石(realgar, As_2S_3), 雄黃(orpiment, As_2S_3), 砷鐵礦(arsenical pyrite, FeAsS), 灰銻礦(stilbomite, Sb_2S_3), 輝鉍礦(bismuthinite, Bi_2S_3), 其為氧化物者有砷石(arsenolite, As_2O_3), 白銻礦(white antimony, Sb_2O_3), 赭銻礦(antimony ochre, Sb_2O_4), 赭鉍礦(bismuth orche, Bi_2O_4)。我國產砷礦如湖南慈利之雄黃, 彬縣, 寧武, 常寧之砷石; 雲南鳳儀蒙化, 川, 黔等亦產少量之雄黃。湖南之銻礦世界聞名。

16—41 同質異相體 磷, 砷, 銻三元素皆有同質異相體。以磷之蒸汽行驟冷, 得白色蠟狀磷, 熔點甚低, 揮發性甚大, 在黑暗中可見其發生磷光, (phosphoresce), 能溶於二硫化碳(在 10°C 時每 100 克二硫化碳與磷所成之溶液中有磷 90 克), 在空氣中能自燃, 通常必須置水面下以保存之。白磷性劇毒, 0.1 克即足致命, 長期吸入成慢性中毒, 其中一症狀為牙床壞疽 (necrosis of the jaw)。白磷在日光中逐漸轉黃, 最後成爲紅色。紅色之磷性質與白色者大異, 揮發性低, 不溶於二硫化碳, 在常壓下加熱即昇華, 其活潑度亦減, 較不毒, 在 240°C 下不起燃燒, 磷之

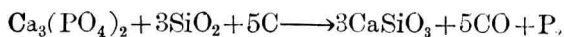
分子式。在蒸汽狀態時為 P_4 ，如熱至 1500°C 以上則為 P_2 ，在 4000 氣壓及 200°C 下則成黑色之磷。

砷有黃色及灰色半金屬狀兩種，通砷之蒸汽入冷二硫化碳中，則得黃色砷；揮發性大，劇毒，在室溫中發磷光，其分子式為 As_4 ，灰色者具金屬光澤，甚脆，為熱之良導體，不傳電。遇熱昇華，在高壓下則熔化。

銻亦有黃色及銀灰色兩種，黃色者迅速轉變為銀灰色，蓋後者較前者安定；黃色銻須於低溫下始能保持。可以氧與液狀三氯化銻在 -90°C 作用以製得之。灰色者有金屬光澤，極脆，較不揮發。又有一種爆炸性之銻，輕觸之即極速轉變為灰色銻，用三氯化銻之濃液電解可得。

鉍無同質異相體，僅有灰白色金屬狀之晶體一種，質堅而脆，不傳熱，熔點低而沸點高。

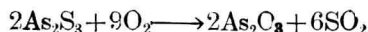
16—42 製備 氮之製備，已見 8—29 節。磷之製備，通常以磷酸鈣與石英及碳在電弧爐中加熱，得磷之蒸氣與一氧化碳之混合氣體，使通入冷水中，磷即凝結水中：



砷，銻，鉍等之製備，可以其氧化物還原以得之，如：



若為硫化物，可先使成氧化物，然後用碳還原之：



有時可以鐵直接還原之，如：



鉍之為元素狀態存於自然界者，可利用其低熔點與其他礦物分離。銅，

鉛，金，銀等礦之提煉，常有鋨爲其副產品。

16—43 用途 磷之主要用途爲製造三硫化磷 (P_4S_3)，以供製火柴之用。昔日火柴，係用木桿之一端，蘸以磷，二氧化鉛，玻璃粉及膠等物之混合漿，乾後，藉磨擦使磷與二氧化鉛起迅速之氧化而發火。磷性極毒，對於製造工人有害，今日多改用三硫化磷以代之。至於安全火柴則不用磷或其化合物，其桿端所蘸者爲若干氧化劑之混合物，如氯酸鉀，鉻酸鉀，二氧化鉛等，與還原劑如硫化銻；在火柴盒之側面塗有紅磷及膠之混合物，兩者磨擦後，紅磷即局部燃着，所生之熱傳至桿端，促使火柴發火，在他處磨擦則不燃。磷之其他用途爲造烟幕，毒害鼠類。

砷之用途限於製造合金。加砷於鉛中 (1:1000)，可使鉛成堅硬而增加其表面長力，適於製造槍彈。銅砷所成合金，常用爲焊接其他金屬，此種合金在高溫時，不失其強度。

銻可爲若干貴重金屬之代替品，其與鉛，錫所成合金，有鑄字金屬 (type metal)，白色金屬 (white metal)，硬性金屬 (hard metal)，減磨金屬 (antifriction metal) 等。

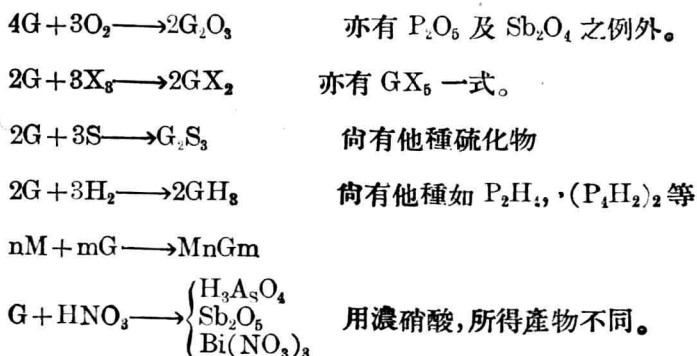
鋨之合金在冷卻時膨脹，若干鋨之合金在沸水中即能熔化如 Lipowitz 氏金屬，Woods 氏金屬，Rose 氏金屬。此類合金可用爲自動滅火器之塞子及防火簾之線鏈。

16—44 反應 氮之化學反應見 8—30 節。磷有黃磷紅磷兩種，已如前述，其反應亦不相同；黃磷在空氣中起磷光 (淡綠色) 而成氧化物，紅磷則否，黃磷與氯能起自燃而化合，紅磷則必須加熱始起作用。黃磷在熱鹼液中溶解成三氫化磷，紅磷則否。下列表 16—9 示磷，砷，銻，鋨

之化學反應。

表 16—9 磷, 砷, 銻, 鉍之化學反應

(用 G 表上列任一元素)



氮族元素之化合物

I. 與氫之化合物

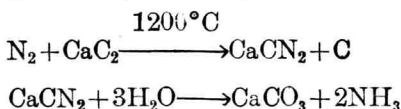
16—45 性質與反應 (表16-10)

表 16—10 氮族元素之氫化合物

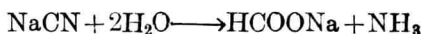
*空氣不足時

氫化合物	氨 (ammonia)	磷化三氫 (phosphine)	砷化三氫 (Arsine)	銻化三氫 (stibine)	鉍化三氫 (bismuthine)
分子式	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃	BiH ₃
物態與毒性	氣體 刺激 無毒	氣體 有臭 有臭 劇毒	氣體 有臭 劇毒	氣體 有臭 劇毒	氣體 有臭 劇毒
熔點	-75°C	-132.5°C	-119°C	-88°C	?
沸點	-33.5°C	-86.2°C	-55°C	-18°C	?
生成熱 X1000卡	10.2	1.9	-36.7	-34?	?
遇熱	揮發	分解	分解	爆炸	在室溫分解
溶解度(水溶液) 以容積計	1300(NH ₃):1(H ₂ O) 0°C 700:120 C	11(PH ₃):100(H ₂ O) 15°C	—	—	—
在水中或遇氫酸類而成之鹵化物	成銨離子, NH ₄ ⁺ (ammonium ion) 較安定, 不起水解	成磷離子, P ⁺ phosphonium ion 不安定, 遇水分解為 PH ₃ +HX	—	—	—
在空氣中燃燒	4NH ₃ +3O ₂ → 2N ₂ +6H ₂ O Pt 4NH ₃ +5O ₂ → 4NO+6H ₂ O	PH ₃ +2O ₂ →H ₃ PO ₄	2AsH ₃ +3O ₂ → As ₂ O ₃ +3H ₂ O 藍色焰 * 4AsH ₃ +3O ₂ → As ₄ +6H ₂ O	4SbH ₃ +6O ₂ → Sb ₄ O ₆ +6H ₂ O 藍色焰 4SbH ₃ +3O ₂ → Sb ₄ +6H ₂ O	—
與氯作用	NH ₃ Cl ₂ → NH ₂ Cl+HCl 亦成 NCl ₃ (不安定)	PH ₃ +4Cl ₂ → 3HCl+PCl ₅	AsH ₃ +3Cl ₂ → AsCl ₃ +3HCl	SbH ₃ +3Cl ₂ → 3HCl+SbCl ₅ 安定	—
與銨離子(Ag ⁺)作用	Ag(NH ₂) ₂ ⁺	—	AsH ₃ +6Ag ⁺ +3H ₂ O→ 6Ag+H ₃ AsO ₃ +6H ⁺	SbH ₃ +3Ag ⁺ → 3H ⁺ +Ag ₃ ⁺ b	—
與銅離子(Cu ⁺⁺)作用	Cu(NH ₃) ₄ ⁺⁺	磷化銨, 組成未定	As ₂ Cu ₃	—	—

16—46 製備 (一) 氨之製備，昔日用含氮有機物如毛髮，蹄角，豆餅等，使與空氣隔絕行破壞蒸餾以得之。今日由煉焦煤中得氨，通常使與硫酸中和成硫酸銨再與石灰加熱蒸餾得之。綜合法製氨，已見 15—9 節。此外尚有由氰氨基化鈣 (calcium cyanamide, CaCN_2) 以製之者。

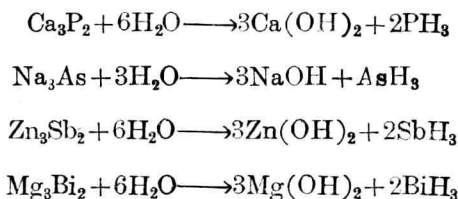


其他方法如由氮化鋁之水解(見 8—30 節)及氰化鈉之水解。

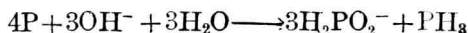


皆不合大量製造之用。

(二) 氨可用氮化鎂 氮化鋁水解得之；磷化三氫，砷化三氫，銻化三氫及鉍化三氫亦可以類似之法製備之。如：

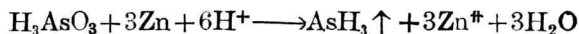


(三) 磷化三氫亦可以沸騰之白磷與一鹼液接觸以製之：



在此法製得之 PH_3 中，尚有少量之 P_2H_4 及 P_4H_2 存在。

(四) 砷化三氫可由砷化物在酸液中用鋅或鎂使起還原以得之，如



但其中不免雜有氫氣。至銻化三氫，鉍化三氫亦可以同法製之。

16—47 銨鹽 氨之水溶液與酸作用，遂得銨鹽。銨鹽溶解後造成

銨離子，與鉀離子及低銨離子 (thallous ion, Tl^+) 所成之鹽之溶解度及晶狀甚相似。一切銨鹽在 $300^\circ C$ 左右即揮發 (硝酸銨，二鉻酸銨在此情形下起分解而將氮氧化)。此昇華之蒸汽有一部份起離解，如：



氯化銨可由氮通入鹽酸液以製之。用於鑄印工業，製鍍鋅鐵皮 (galvanized iron) 及乾電池之用。俗稱氯化銨為硝砂 (sal ammoniac)。

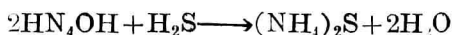
硝酸銨因溫度之不同。可得五種不同晶體，加熱則分解為一氧化二氮與水，能起爆炸。常與其他炸藥混合而用之。

碳酸銨之溶液，易起水解如下：



硫酸銨廣用為肥田料。今日大量出產，皆由煉焦煤之副產物中得之。永利公司之硫酸銨，則用綜合法製氮，通入硫酸中以得之。

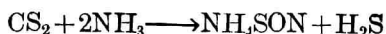
硫化銨可以硫化氫通入氫氧化銨製得之：



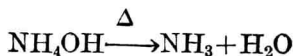
硫化銨起水解成二硫化銨，為使若干金屬離子沉澱之試劑：



硫代氰酸銨之製備：



16—48 銨離子之分析法 銨離子之檢定，可以與過氯酸根，亞硝酸銨根 (cobaltinitrite)，鉑酸氯根 (chloroplatinate) 或酸性酒石酸根，(acid tartrate) 等所起沉澱而識之，惟鉀離子亦起同樣反應，故不如使成鹼性液後蒸出其氮，以鼻嗅別之為確實：



測定其量之法，常用者為加強鹼蒸餾，使氨被標準酸液吸收，然後再用標準鹼液滴定之，此為 Kjeldahl 氏法。尚有一法為利用 Nessler 氏試劑，以其所成顏色之深度而定其量（見17—56節）。

II. 氧化物與酸

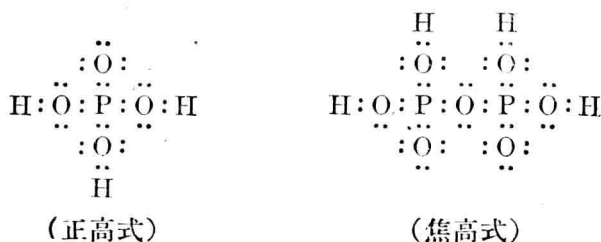
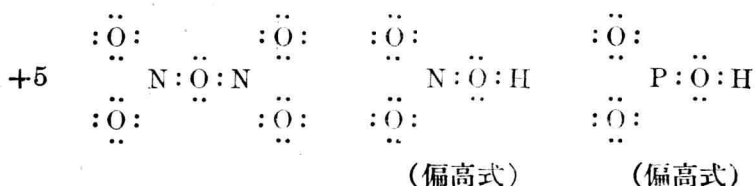
16—49 種類與構造 氮，磷，砷，銻，鉍皆成多種之氧化物與酸。

氮之氧化物有六種，磷，砷，銻各有三種，鉍則有四種。至成酸而言，氮成三種酸，磷則有八種，砷有五種，銻有四種，鉍僅有二種（見表 16—11）。每種氧化物或酸之分子中之電子排列，吾人雖可表示出之，但其電子之真正位置是否如是，則不宜作十分之肯定。惟此等分子中之原子位置，多數用 X-射線晶體分析法研究以知之。

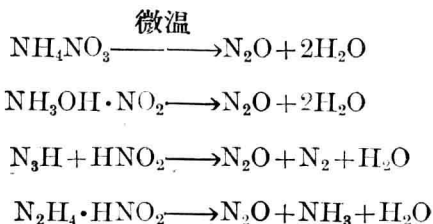
氮之氧化物是強酸性，磷之氧化物為弱酸性，砷之氧化物酸性更弱，至銻，鉍之氧化物，鹼性漸露。

表 16—11 氮、磷、砷、銻、鉍之氧化物與酸

氧化狀態		N	P	As	Sb	Bi
	氧化物					
+1	一氧化物	N_2O				BiO
+2		NO				
+3	三氧化物	N_2O_3	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
+4	四氧化物	N_2O_4 或 $(\text{NO}_2)_2$	P_2O_4	$\text{As}_2\text{O}_4(?)$	Sb_2O_4	Bi_2O_4
+5	五氧化物	N_2O_5	P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_5



16—50 氮之氧化物 氧化低氮 (nitrous oxide, N₂O) 可由下述數法以製之:

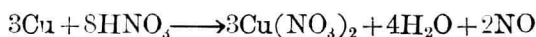


氧化低氮為無色之氣體，在 20°C 及 50 氣壓可以液化之。微溶於水 (每一容積 20°C 之水能溶 1.3 容積該體氣)。生成時吸收熱 (每一克分子吸收 19.7 × 1000 卡); 不安定，然在常溫時分解甚緩。遇強氧化劑則成氧化高氮 (nitric oxide, NO)。氧化低氮常用為麻醉劑，吸入少量，可使人自動發笑，故俗稱為笑氣 (laughing gas)。

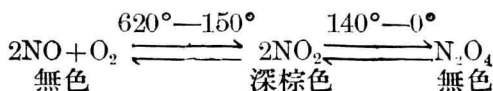
氧化高氮可以稀硝酸 (比重 1.2) 加於硫酸低鐵及稀硫酸之混合沸液以製之:

$$3\text{Fe}^{\#} + 4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- \longrightarrow 3\text{Fe}^{\#} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$$

亦可由稀硝酸與金屬起還原作用以製之。



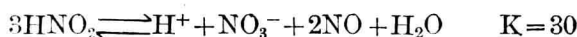
氧化高氮爲無色之氣體，略溶於水(以容積之比：100:7.3=水:氧化高氮)。較不易液化。生成時爲吸熱，故在高溫時甚安定。在常溫時能與空氣化合成二氧化氮(nitrogen dioxide, NO_2)，二氧化氮又能聚合成四氧化二氮(nitrogen tetroxide, N_2O_4)，在各溫度下，其互相轉變之情形如下：



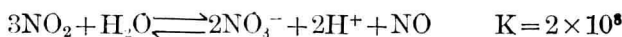
此三種氧化物在硝酸與亞硝酸之水液中，成三種不同之平衡狀態：

(一)如少量之二氧化氮與冷水作用，成硝酸及亞硝酸之藍色混合液，其平衡如下： $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{HNO}_2$ $K = 10^6$

(二)在冷稀酸液中亞硝酸不安定



(三)在熱濃硝酸中，亞硝酸之量甚少，其主要平衡爲：



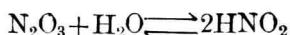
僅一部分硝酸能被還原成氧化高氮。

由(一)(二)觀之，稀硝酸液起作用(設與氧化亞砷作用)所產之物以氧化高氮爲多；若在濃硝酸中，則以二氧化低氮爲多，如表 16—12：

表 16 - 12 以各濃度之硝酸與氧化低砷作用所得產物情形

硝酸之密度	1.20	1.25	1.35	1.45
產 物	幾全爲 NO	大部爲 NO_2 及 少量之 NO	等量 NO 及 NO_2 之混合物	NO 與 NO_2 爲一 與十之比

16—51 亞硝酸與亞硝酸鹽 (1) 亞硝酸之酸酐爲三氧化二氮 (nitrogen sesqui oxide, N_2O_3):

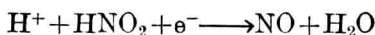


亞硝酸不安定, 立起可逆反應而發出 N_2O_3 , 此氧化物本身即不安定, 在常溫時即起分解:



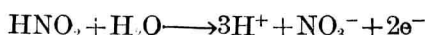
通常製備法用亞硝酸鹽加硫酸, 即得亞硝酸, 爲一弱酸, 其游離常數爲 4.5×10^{-4} 。

(2) 在較強酸液中, 亞硝酸爲良好之氧化劑:

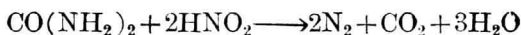
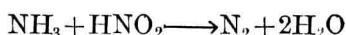


可以氧化碘化物成碘元素。

(3) 亞硝酸與強氧化劑(如過錳酸根)在一處時, 爲還原劑:



(4) 亞硝酸與氨或有機化合物之第一胺 (primary amines) 或脲 (urea) 作用, 放出氮氣:



(5) 亞硝酸與若干陽離子 (Co^{II} , Fe^{II} , Cr^{III} , Cu^{II}) 成錯離子, 其中以 $Co(NO_2)_6^{3-}$ 爲最重要。低鐵離子在醋酸液中能爲亞硝酸鹽所氧化, 發生棕紅色之 $Fe(NO)^{II}$ 離子; 硝酸鹽則不能, 故可用以爲鑑別。

(6) 亞硝酸鹽俱有毒性:

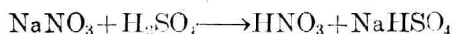
16—52 硝酸與硝酸鹽 I. 物理性質: 純粹之硝酸爲無色液體, 密

度爲 1.54，冰點爲 -17° ，沸點爲 86° （常壓下）；在氣壓減至 20 毫米時，其沸點爲 35° ，濃硝酸液常爲黃色，蓋有二氧化氮雜於酸中，因硝酸能漸漸自起分解：



此分解速度因溫度增高及感光而增速。濃硝酸能吸收水分。在潮溼空氣中發白烟。

II. 硝酸之製造方法有三：（一）舊法用智利硝石（Chile salt peter）加硫酸，於鐵甑加熱，用減壓蒸餾（減少分解）以分出之，使逸出蒸汽冷凝即得：

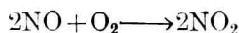


（二）氮與氧經電花結合成氧化高氮，然後溶入水中（見 15—9（二）節）。

（三）以氮與氧之混合氣體，預熱至 300°C ，經鉑絲網（保持 900° — 1200°C 間）生成氧化高氮：



次經吸收塔中之接觸作用，使成二氧化氮，然後用水溶解成硝酸：



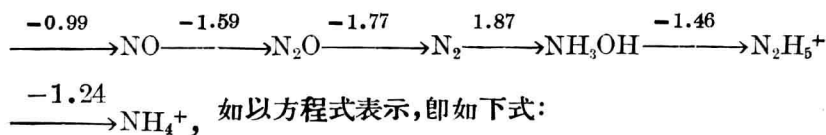
III. 化學性質（一）硝酸爲一強酸，在水溶液中游離成 H^+ 及 NO_3^- 兩種離子。與鹼中和成硝酸鹽。

（二）硝酸含氧成分多，且易分解，爲良好之氧化劑，其氧化力量低小。硝酸鹽在鹼性液中，



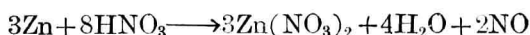
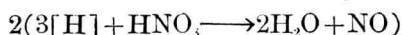
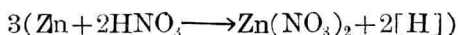
（三）硝酸與金屬之作用，視金屬之種類，酸之濃度與作用時之情況而定。硝酸之還原經下列各步驟：





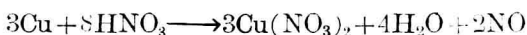
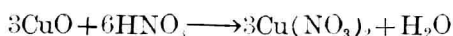
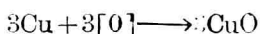
在酸性溶液中。	氧化還原電位勢 (伏特 25°)
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	-0.81
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_2$	-0.94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	-0.96
$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- \longrightarrow 5\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$	-1.11
$\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- \longrightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{N}_2$	-1.24
$\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3\text{OH}^+$	-0.73
$2\text{NO}_3^- + 17\text{H}^+ + 14e^- \longrightarrow 6\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0.84
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- \longrightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$	-0.87

凡一金屬之電動序位於氫元素之上者(見, 14—3 (2)), 如與稀硝酸作用, 酸中之氫即被金屬換置而出, 此氫未及逸出, 即為硝酸所氧, 化放出氧化高氮: 如



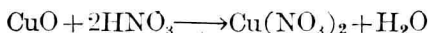
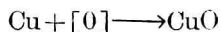
位於元素電動序中氫元素之下之金屬, 在稀硝酸中, 不能直接置換酸中之氫, 係先被硝酸氧化, 然後再與硝酸作用成硝酸鹽: 如



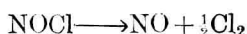
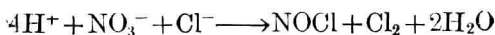


此二者所循之道雖不同，而結果則同：（參閱本章“氮之氧化物”節）

若所用為濃硝酸，則所生出為二氧化氮（參閱 16—50 節）



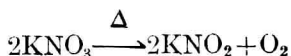
貴金屬如金，鉑等，在硝酸中不起作用，若為硝酸與鹽酸之混合物，所謂王水（aqua regia），則可溶解之，蓋硝酸與氯離子作用成不安定之氯化亞硝醯（nitrosyl chloride, NOCl）及氯氣：



此非固有氯離子同在時，硝酸之氧化力增大，而為此種金屬之還原力增大也。



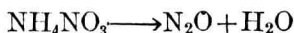
一切金屬之硝酸鹽皆溶於水，其中最重要者為鈉，鉀，銨，鈣鹽，鉀鹽為製無烟火藥之主要成分。遇熱即分解為亞硝酸鉀及氧：



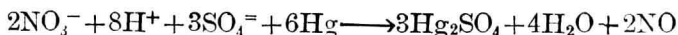
重金屬之硝酸鹽遇熱則分解為二氧化氮，氧化物，及氧，如硝酸銅：



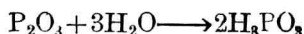
硝酸鈉遇熱分解為氧化低氮及水



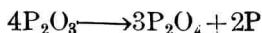
16—53 分析法 硝酸根之檢定，常用硫酸低鐵還原硝酸根（在強酸中）成棕色錯離子， $\text{Fe}(\text{NO})_3^{\#}$ ，以驗之。測定法有二，一為硝酸根在鹼液中還原成氨（用鋁為還原劑），蒸溜出滴定之（見 16—48 節）。二為將硝酸還原至氧化高氮，用測氮計（nitrometer）測氮氣之容積，其反應如下：



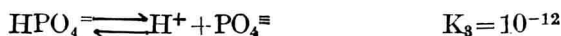
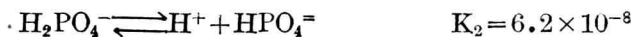
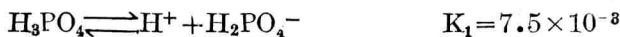
16—54 磷之氧化物與酸 磷於少量之空氣中燃燒，成三氧化二磷，（其熔點為 22.5° ，沸點為 173° ），遇冷水成亞磷酸，遇熱水則分解為高磷酸及三氯化磷。



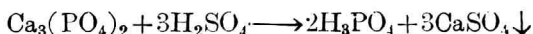
如置密封管中加熱，則分解為四氧化二磷與磷：



磷在充分之氧中燃燒，成五氧化二磷，遇水成高磷酸，為一含 waters， $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。以其為三元酸，成三系鹽類，其游離常數如下：

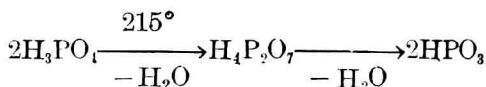


工業上製造高磷酸，多由粉狀之磷酸鈣礦與硫酸加熱以得之：

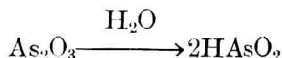


亦可以磷酸鈣與碳，砂混和加熱，吸入空氣以氧化其由還原所得之磷，然後加水吸收之。磷酸鈣之最大用途為作肥料。

正高式磷酸加熱至 215° ，失去水分成焦高式磷酸，此反作用則甚緩，以正高式或焦高式之磷酸灼熱，則成偏高式磷酸，亦稱冰高磷酸 (glacial phosphoric acid)：



16—55 砷之氧化物與酸 三氧化砷，通稱白砷，常由砷礦製得之，在冷水中溶解甚緩，在熱水中則溶解較多，成微游離之偏低砷酸：



此氧化物之大量用途為殺蟲劑，如巴黎綠 (Paris green, $\text{Cu}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot (\text{AsO}_3)_2$)。三氧化砷在濃鹽酸中成三氯化砷，此氯化物遇稀酸液能完全被水解。

偏低砷酸可氧化為高砷酸。惟需用一強氧化劑，在中性液中，可用碘為氧化劑、若在酸性液中，則高砷酸反被碘所氧化。

三氧化砷之致命劑量 (fatal dose) 為 0.06—0.2 克，然以此量分數次服之，則可發生容忍度而無中毒症狀。若干有機砷化合物，對於低等動物毒性甚高，對於人類較小，故醫藥中用為治療，如六〇六 (neosalvarsan) 之治療梅毒。

16—56 銻與鉍之氧化物 銻之氧化物頗類似砷之氧化物，具有雙性，能溶於鹼。鉍之氧化物不溶於鹼而溶於酸中。鉍之鹽酸在水中起

水解成鹼性化合物如鹼性硝酸銻 (bismuth subnitrate, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$), 鹼性硫酸銻 ($\text{BiO})_2\text{SO}_4$ 及氧氯化銻 (bismuth oxychloride, BiOCl) 等。

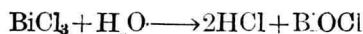
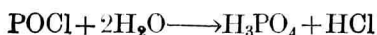
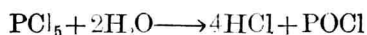
銻之酒石酸鉀在醫學中稱酒石催吐劑 (tartar emetic), 即酒石酸銻醜 (antimonyl, SbO) 之鉀鹽, 有機銻化合物如 neostibosan 用以治療黑熱病 (Kala-azar),

III. 鹵化物 其種類如下表:

表 16-13 磷、砷、銻、銻之鹵化物

P	As	Sb	Bi
PCl_2 PI_2	AsI_2		BiCl
PX_3	AsX_3	SbX_3	BiCl BiBr_2
		SbCl_4 (在 Rb_2SbCl_6 中)	BiX_3
PX_5 (碘除外)	AsF_5	SbX_5 (碘除外)	BiCl_4
			BiF_5

此四類化合物中, 其原子量愈大者愈肖似鹽類, 如三氯化磷不能導電, 而熔化之三氯化銻則可導電, 又如以水解作用言, 凡元素之氧化物鹼性愈高者, 其水解傾向愈小。故五氯化磷之水解傾向最大, 三氯化銻之水解僅止於成 BiOCl 時, 不再繼續進行矣。

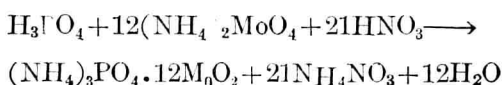


16-57 硫化物 其種類性質如下表

表 16-14 磷, 砷, 銻, 鉍等硫化物之性質

	P	As	Sb	Bi
可由兩元素直接結合		AsS		BiS
用 H_2S 與其低酸鹽類作用而成。	P_2S_3 (安定)	As_2S_3 (黃) a. 不溶於濃鹽酸 溶解成硫代低砷酸鹽 (thioarsenite): $As_2S_3 + 3S = 2AsS_3$ 溶解成硫代砷酸鹽 (thioarsenate): $As_2S_3 + 2S_2 + S = 2As_2S_4$	Sb_2S_3 (橘紅) a. 溶於濃鹽酸 b. 不溶於稀鹽酸 溶解成硫代低銻酸鹽 (thioantimonite): $Sb_2S_3 =$ 溶解成硫代銻酸鹽 (thioantimonate): $Sb_2S_4 =$	Bi_2S_3 (黑) a. 不溶於稀酸 b. 溶於熱稀硫酸 不溶解 不溶解
1. 與酸之作用 2. 與過量硫離子作用 3. 與多硫化物作用	P_2S_3 例外			
用 H_2S 與酸性之高酸鹽類作用	P_2S_5 例外 安定 PS_5	As_2S_5 $As_2S_5 + 3S = 2As_2S_4$	Sb_2S_4 $2Sb_2S_4 + 6H^+ \rightarrow$ $Sb_2S_4 + S + H_2S$	

16—58 分析法 磷之化合物之檢定與測定，通常利用其成磷酸鹽之反應(用硝酸爲氧化劑)。如無重金屬存在，可在氨液以溶解之，然後加氯化鎂以沉澱之，得磷酸銨鎂 ($MgNH_4PO_4$)，定量法中，則必將此磷酸銨鎂燒灼成 $Mg_2P_2O_7$ ，然後秤之。磷酸根又可於稀硝酸液中，使成磷鉬酸銨之沉澱，然後再按 (1) 或 (2) 法測定之：



(1) 將磷鉬酸銨溶於氫氧化銨中，加氯化鎂沉澱之。

(2) 用標準鹼液滴定之。



此外尚有比色之法，茲從略：

砷，銻，鉍之檢定，通常以硫化氫使於稀酸中成硫化物沉澱以鑑別之，由調節酸之濃度，可將三者分開，小量之砷與銻，可用鋅與硫酸還原之，使成三氫化砷及三氫化銻，然後將此混合氣體通入硝酸銀液，如有銻存在，則成銻化銀沉澱而出，濾過後，將濾液與硫化氫飽和以試硫化砷沉澱之有無。銻化銀可於溶入濃酒石酸液後，再以硫化氫試之，又三氫化砷與潤以硫酸銅之紙片作用，可由所成砷化銅在紙上顏色深淺，定其量之多寡，此法能測出 0.001 毫克之砷。

第六族 氧族元素(或硫族元素)

氧 Oxygen; 硫 Sulfur; 硒, Selenium; 碲 Tellurium。

16—59 氧族元素 (或硫族元素) 包括氧, 硫, 硒, 碲四元素。每種原子之最外層殼上皆有六個價電子, 由他種原子(陽性者)取得二電子,

即完成其穩定狀態，故氧族元素之氧化狀態為 -2 。氧元素已於第八章中詳細論及，茲不贅述。硒碲與硫之性質最近，惟不及硫之活潑，硫呈顯十足之非金屬性質，而硒，碲則多少顯示有金屬之性質。此族元素均有同質異性體。又稀有之放射性金屬，鉈 (Polonium, Po)，與此等元素同族，其性質與碲有若干相似之處，餘見第六章。

16—60 物理性質 表 16 15

	O	S	Se	Te
物態及顏色(常見者)	無色氣體	黃色固體	褐色固體	銀色固體
原子量	16	32.06	78.96	127.61
同位素	16	32, 33, 34, 36,	74, 76, 77, 78, 80, 82,	120, 122, 124, 124, 125, 126, 128, 130,
原子序	8	16	34	52
分子量	32			
各殼層上之電子數:				
第一殼層	2	2	2	2
第二殼層	6	8	8	8
第三殼層		6	18	18
第四殼層			6	18
第五殼層				6
密度	氣 0.0014290 克 / 毫升 (0°C, 1 氣壓) 液 1.13 克 / 毫升 (-183°C)	α 2.07 β 1.96	灰 4.80 紅 4.50	6.40
熔點 °C	-218.6°	114.5	217	450
沸點 °C	-182.9° (1 氣壓)	446.6	688	1390

16—61 所在 硫之存於地殼中約爲 0.1%，有單純及化合兩種形態。單純形態者，多發現於火山區域：如 Sicily, Iceland, 墨西哥之 Louisiana 美國之 Texas, 日本等。我國貴州、西康、黑龍江諸省亦有之，惟產量不豐。化合狀態者，以硫化鐵爲主，復經氧化則生鈣或鎂之硫酸鹽。大多數之金屬皆有成硫化物之趨勢。

硒與碲之產量較硫爲少，在火成岩中前者約佔 $10^{-8}\%$ ，後者約佔 $10^{-9}\%$ 。單純狀之硒常存於硫層中：或若干重金屬（如銅，銀，鉛）之硒化物 (selenides) 較多，成亞硒酸鹽 (selenites)（與銅，鉛，鉍等）者則較少。碲大多成銅，鉛，銀，金，鐵，鉍之碲化物 (tellurides)。單純之碲與亞碲酸鹽 (tellurites) 則不多見。

16—62 硫之開採與提煉 Sicily 之硫，混於岩石中，可於爐中熔化，使流於爐之底部，然後於鐵曲頸甌 (iron retort) 中蒸餾，使其蒸氣凝結於石磚室之壁上，(圖16—3) 得黃色之硫粉，稱爲硫花 (flowers of sulfur)。若磚室之溫度高，則熔化爲液狀，可使入模。冷後傾出之，此類硫塊 (brim stone) 或硫條 (roll sulfur)。美國 Texas 之硫，存於地下石灰岩中，其下爲硫酸鈣層，再下爲鹽層。此石灰岩層距

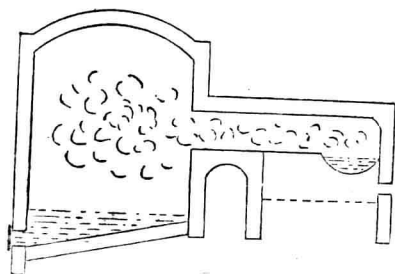


圖 16—3 硫之蒸餾爐

地面約 900 呎。1904 年發明用數個相套之鐵管壓入地中，先以高壓之熱水壓入使硫熔化，然後壓入熱空氣，使硫由管流出。每日每井約產 500 噸 99.5% 之硫 (圖16—4)。

10—63 形態與特性 (甲)

硫有數種形態，各種之物理性質不相同。

(一) 固態硫： 1. 斜方晶硫 (S_α) (rhombic sulfur) 為黃色固體，硫花及硫條俱為此狀。其分子為八個原子所成。比重為 2.06，熔點為 112.8°C 。不溶於水，溶於二硫化碳中。在 96°C 之下甚為安定，在 96°C 以上， 112.8°C 以下，漸變為單斜方晶硫 (monoclinic sulfur) (圖 16—5)

2. 單斜方晶硫 (S_β) 可由熔化之硫徐徐放冷以得之。為長而透明之針狀晶體，比重為 1.96，熔點為 119°C 。溫度逐漸下降時，可變為斜方晶硫。 96°C 稱為此二式硫之轉變點 (transition point)。

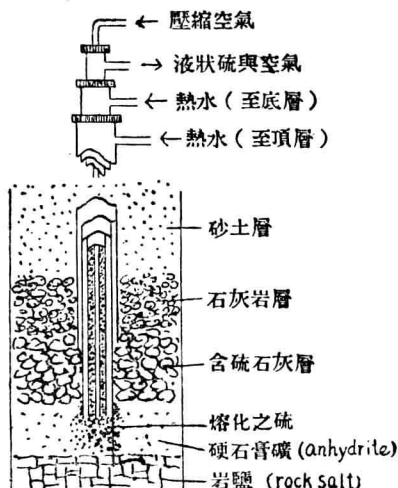
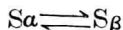
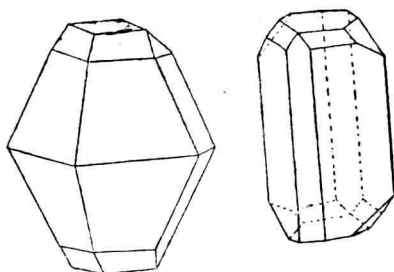


圖 16—4 硫井



斜方晶硫 單斜方晶硫

圖 16—5 硫之晶狀

此外固態硫中，尚有兩種單斜方晶體，一為三斜晶體，二為斜方面晶體，皆不安定。又有無定形硫兩種，其一為膠狀者，能溶於二硫化碳中 (S_8)，其一為極細之沉澱，不溶於二硫化碳者 (S_7)。以硫化氫於 0°C 通入二氧化碳之飽和液中，或以硫之醇液傾入水¹⁾，或以亞硫酸鈉之飽和液與

二倍容積之濃鹽酸相混合，冷至 10° ，皆可得膠狀硫 (S_0)。以硫和石灰水煮沸，澄清後。取紅色之清液加鹽酸，可得淡黃色之 S_7 ：

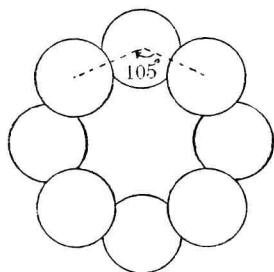
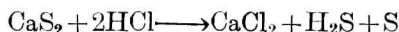


圖 16-6 斜方晶硫之分子， S_8

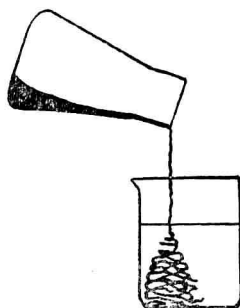


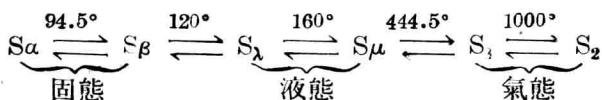
圖 16-7 彈性硫

(二)液態硫：液態硫有二種：1. 硫熔化後，先成稀薄草黃色之液，有流動性，稱為熔硫 (molten sulfur) (S_λ)。其分子含八個原子，每三個硫之原子構成 105° 之角度 (圖 16—6)，溫度增高至 260°C 時，此淺黃色熔硫成為暗色，粘度甚大，雖以容器倒置，亦不流出，稱為粘硫 (viscous sulfur) (S_μ)，溫度再增，此濃黏之液，復成稀薄之狀，至 444.5° 時遂沸騰。

熔硫 (S_λ) 迅速放冷，可得斜方晶硫 (S_α) 或單斜方晶硫 (S_β)，溶於二硫化碳中。黏流 (S_μ) 用同法處理，則得無定形硫之有彈性者，稱彈性硫 (elastic sulfur) (圖 16—7)，不溶於二硫化碳；經一二日之放置，其一部分可變為斜方晶硫，又能溶於二硫化碳中。

此數種硫之同質異相體，並非為純粹之體：據 Alexander Smith 氏之見，熔硫中必有少量之黏硫，黏液中亦必有熔硫，斜方晶硫中及單斜

方晶硫中均雜有熔硫，故各個之熔點沸點均較真正者為低。下為此數種硫受溫度影響變化之情形：



(乙) 硒之蒸氣分子為 Se_8 至 Se_2 之混合物。其液態之分子構造則不詳。固態之硒有三種晶狀，其中二種似單斜方晶體，作紅色，溶於二硫化碳中，第三種為正六邊斜方晶體 (hexagonal rhombohedral structure)，呈金屬之灰色，較前二者安定，二種單斜方晶體者於 100° 之下甚安定，至 $200^{\circ}C$ 以下時熔化其正確熔點因轉變過速。不易測出成灰色之硒。其六邊斜方面晶者，於 $220^{\circ}C$ 時熔化，不溶於二硫化碳中，此外尚有黑色透明之無定形體(由速冷液狀硒以得之)；及若干膠狀之硒。

碲之蒸氣分子，大部分為 Te_2 。固體者為銀白色，半金屬性之斜方面晶體。亦有無定形體及若干膠狀者，無定形體者於常溫下變為晶狀極其緩慢，若在稍低於其熔點之溫度，則轉變甚速。

16—64 用途 硫之最大用途為製造硫酸，含硫之化學藥品，菓樹之殺蟲劑，紙漿，硫化橡皮(如輪胎，鞋底)為 Charles Goodyear 氏於 1839 年所發明，漂白劑，氧化劑及顏料等：

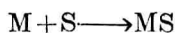
硒之灰色者，導電度甚低，惟於光之強度增加時，其導電度亦增，故適於製造測量光之強度之儀器，及製測星體輻射之光度計(photometer)，及自動開燈滅燈之裝置(如海上燈塔)。大量之硒可自硫酸廠燒硫器及電解銅器陽極殘渣物中提煉得之，製紅色玻璃，硬橡皮，銅之合金，不銹鋼中均用之。硒之反應與硫相似，惟其氧化劑與還原劑之力量均不及硫

之強。

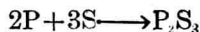
碲之導電度較任何金屬為低，亦可自鍊銅時提煉出之。無大用處，加 0.05% 碲於鉛中(成合金)，可減低鉛之腐蝕性。

16—65 化學反應 硫與各種元素化合，其原子價之性質及數目均不同。

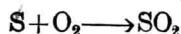
一、除金，鉑外，硫與各金屬能直接化合，硫之電原子價為負二(氧化狀態為-2)。



二、硫與較不活潑之非金屬化合時，則為共佔二個電子之形式，硫為負二共原子價：



三、硫與較活潑之非金屬化合時，如二氧化硫及三氧化硫，其共原子價為正四及正六：

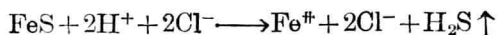


16—66 氫化合物 硫，硒，碲均與氫成 H_2S , H_2Se , H_2Te ，俱為有不快臭味且有毒之氣體。其安定度依其原子量之增加而減，而其還原力量則依次增大。硫化氫在含硫之泉水及火山噴氣中甚多，有機物腐敗，起氧化亦生此氣，如敗卵之臭氣是也。硫化氫生成時放出熱量，而硒化氫及碲化氫生成時則吸收熱。

表 16-6 硫族之氫化物

	H_2S	H_2Se	H_2Te
溶點, °C	-85.4	-64	-48
沸點, °C	-60.3	-41.3	-2.2
生成熱, $H_2 + X = H_2X \uparrow$ (X 代表此三元素); 大卡	+ 5.3	-18.5	-34
還原電位勢, H_2X (氣體) = $X + 2H^+ + 2e^-$ 伏特	- 0.14	+ 0.35	-0.69

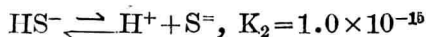
硫化氫之製備，常用硫化低鐵加酸以製之。酸以鹽酸為宜，不宜用具氧化力之酸，如硫酸，硝酸等：



實驗室常用 Kipp 氏氣體發生器，為其製備之裝置。硫化氫，碲化氫，亦可以同法製之。

以氫通入熱至沸點之硫，硒，碲中，即起化合成此三者之氫化物：

16—67 硫化氫之化學反應 (一) 酸性反應。硫化氫為一雙鹼合酸，游離度甚小。其 0.1M. 之溶液（即硫化氫之飽和液，一容積之水僅能溶解三容積之該氣體），僅有 0.07%。游離為一氫離子及一氫硫離子： $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ ， $K_1 = 1.15 \times 10^{-7}$ 氫硫離子之游離度更小，故溶液中僅有甚低之硫離子濃度：



硫化氫氣通入一鹼液中，先成酸式鹽之離子（即氫硫離子），然後成正鹽之離子（硫離子）：



(二) 沉澱反應：硫化氫液中硫離子濃度甚低，如與若干金屬離子相遇，成不溶性之硫化物時，則硫化氫能繼續游離：

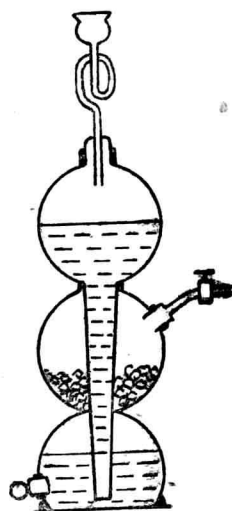
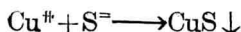
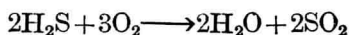


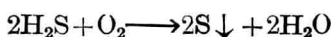
圖 16—8 Kipp 氏氣體發生器



金屬之硫化物之溶解度有極小者，有較大者，前者可於酸度較高(0.3N.H⁺)之硫化氫液中沉澱出之，後者可於鹼性之硫化氫液中沉澱出之(詳見定性分析化學)。(三)還原反應。硫化氫氣在空氣中燃燒而被氧化：



若空氣不足，則成：



與潤溫之二氧化硫作用：

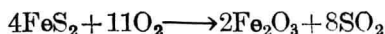
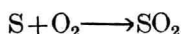


硫離子與氧，氯，溴，碘，硝酸，過錳酸離子，重鉻酸離子等相遇，硫離子恆被氧化成元素硫，強氧化劑每使之成硫酸離子。(四)氧化反應。銀器之變黑，每為與硫化氫作用所致：

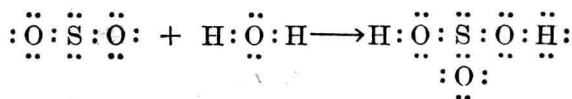


在此反應中硫化氫為一氧化劑。硫化銀之安定度甚大。

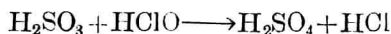
16—68 氧化物，酸與鹽 甲、二氧化硫之氣體可由硫或硫化物之氧化，或硫酸之還原以得之：



於 20°C 及一氣壓時，一容積之水中能溶解五十容積之二氧化硫成為亞硫酸液：



亞硫酸爲一雙鹼合弱酸，($K_1=0.012$ $K_2=1 \times 10^{-7}$)。爲一還原劑，故能被氧，硝酸或次氯酸等所氧化，則成硫酸。



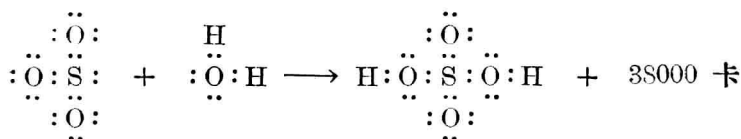
二氧化硫與亞硫酸在工業上之用途甚大。1. 能漂白羊毛，絲綢，草帽，由於亞硫酸與有色物成無色之化合物所致，其作用較氯爲溫和。2. 亞硫酸有殺死低等生物之力，常用爲殺菌劑及食物之防腐劑。3. 亞硫酸與木質作用，使其纖維分散而漂白，造成紙漿。4. 二氧化硫於 20°C 及三氣壓時，即可壓縮爲液體，適於冰箱或冷藏器中之用。

二氧化硒爲一固體，加熱則昇華。有奇臭。溶於水中成弱酸 H_2SeO_3 其氧化力較亞硫酸爲強，可以氧化亞硫酸使爲硫酸：



二氧化碲較二氧化硒易於製備。與水結合不甚迅速，但能溶於鹼液成亞碲酸離子，加酸後，亞碲酸成白色固體析出。其氧化力量不如亞硫酸之大。

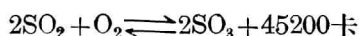
乙、三氧化硫爲一無色液體，在 15°C 凝爲固體， 46°C 時沸騰、固體三氧化硫（透明玻璃狀）迅即成不透明針狀晶之聚合體（或稱同質異重體 (polymer)， S_2O_6 。三氧化硫與水結合之力甚強，成硫酸：



三氧化硫溶於濃硫酸中成濃厚之重硫酸 (bisulfuric acid) 或稱焦硫酸 (pyro-sulfuric acid, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$)，通稱發烟硫酸 (fuming sulfuric acid)。

16—69 硫酸之製造 工業上製造硫酸有 (一) 接觸法 (contact process) 與 (二) 鉛室法 (lead chamber process) 二法。

(一) 接觸法 (David 氏 1817 年所發明; 1831 年始見應用於工業上 (P. Phillips 氏); 1901 年始臻完備 (R. Kniesch 氏) 以二氧化硫與氧化合成三氧化流, 在 500°C 以下, 作用甚緩。因此反應為放熱而可逆:



但增加溫度, 則促進三氧化硫分解 (參閱第十五章 Van't Hoff 氏定律)

表 16—17 $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$ 在各溫度下之平衡常數

t°C	300	527	680	790	900
K	8×10^3	28	3.6	1	0.38

通常使溫度維持於 $380—450^{\circ}\text{C}$ 間, 用一接觸劑 (如氧化高鐵, 五氧化鈮或鉑粉等) 送入大量空氣, 則 97—99% 之二氧化硫變為三氧化硫, 於是通入硫酸中使吸收之 (較通水中為佳, 免生霧狀之硫酸), 調節噴入之水量, 可造成任何濃度之硫酸, 通常出品約為 97—99%。此法可注意者有

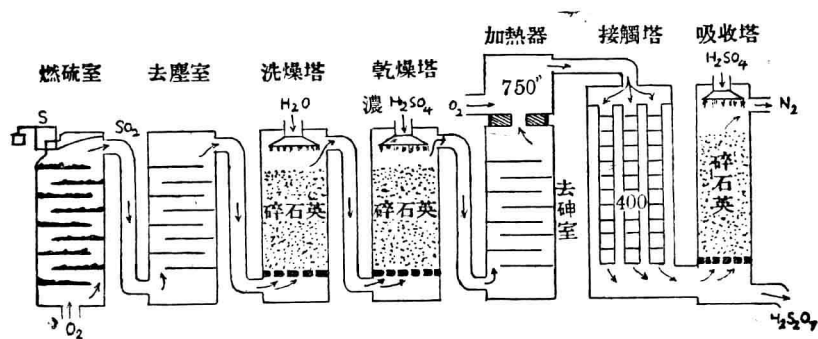
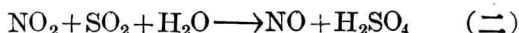
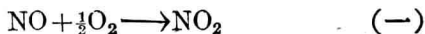


圖 17—9 接觸法製硫酸之剖面圖

二點，一為接觸劑必須純淨，不可含有微量之雜質，如塵土，三氧化砷，固狀硫，二氧化硒，汞及磷之化合物等，否則接觸劑即“中毒”而減效；二為溫度之控制，因反應本身放熱，故必需調節勿使太高。下圖 16—9，為接觸法製造硫酸裝置剖面圖：

(二) 鉛室法 (1746) 鉛室法製硫酸較為價廉，故甚發達。此法於二氧化硫氧化時通入水蒸汽，並以氧化氮 (NO) 為接觸劑，水蒸汽能增進此氧化之速度，氧化氮之接觸作用如下：



此反應起於鉛室中。所凝冷之硫酸液由室底部放出。由室中逸出之氣體，其中 NO_2 可使通入濃硫酸中成亞硝醯硫酸 (nitrosyl sulfuric acid) 及硝酸，此為一可逆反應，遇水又成 NO_2 及 H_2SO_4

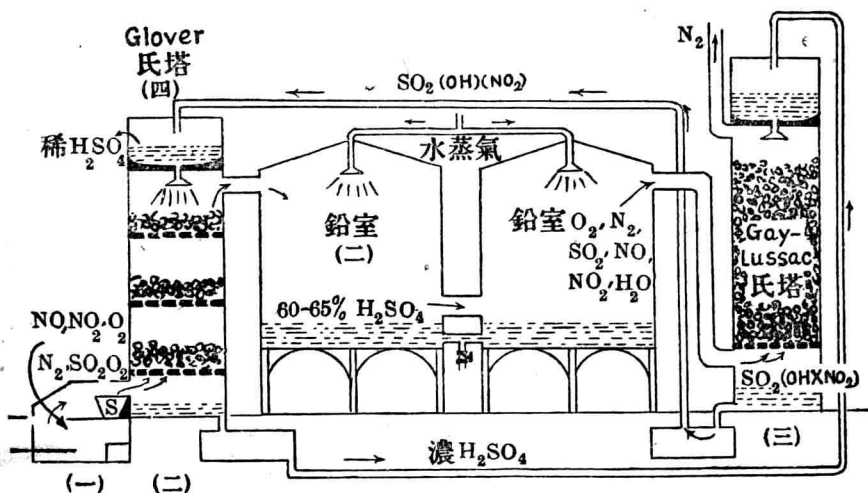
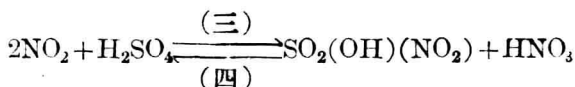


圖 16—10 鉛室法之剖面圖



如是將 NO_2 引與二氧化硫作用如(二)式，故能保留 NO_2 而節費用。鉛室法所得硫酸，通常為 60—70%。置鉛盤中蒸發，可濃縮至 77%，若更濃縮，則可壞鉛盤上之硫酸鉛保護層（溶解），故宜置鐵器中或石英器中蒸發之。圖 16—10 為鉛室法之剖面圖：

此法所製硫酸價廉而較稀，且含有少量雜質。接觸法則得較濃而純之硫酸，價亦較昂。惟如能用鈳為接觸劑，則可免去氣體提純之手續，即可與鉛室法者競爭矣。

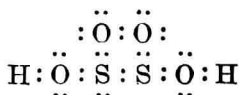
16—70 硫酸之性質 濃硫酸 100% 者之比重為 1.85。其 98.3% 者沸點恆為 338°C 。為一雙鹼合酸，強氧化劑及去水劑。

硫酸用途最大者為製肥料，冶金，煉石油，化學藥品；其次為焦煤製品，漆料，人造絲，爆藥，紡織品等。

焦硫酸為最強之氧化劑及去水劑。

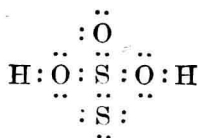
硫酸鹽有正鹽及酸性鹽兩種，酸性鹽去水則成焦硫酸鹽。硫酸鋇，鉛，銅等在工業上較為重要。

16—71 他種硫酸



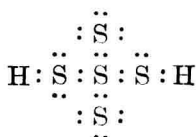
次亞硫酸

(hypo sulfurous acid)

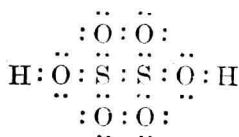


硫代硫酸

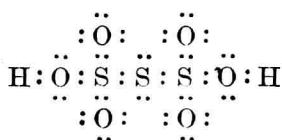
(thiosulfuric acid)



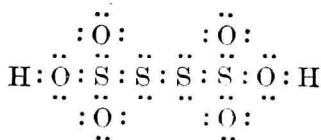
多硫化氫
(hydrogen polysulfide)



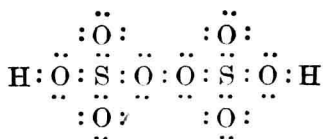
貳硫磺酸
(dithionic acid)



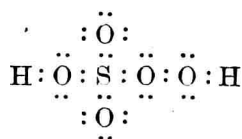
三硫磺酸
(trithionic acid)



四硫磺酸
(tetrathionic acid)



過氧重硫酸
(peroxydisulfuric acid)

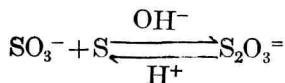


過氧一硫酸
(peroxymonosulfuric acid)

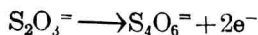
次亞硫酸為良好之還原劑，其鈉鹽用作還原藍錠 (indigo)。

硫代硫酸：以亞硫酸與硫於鹼液作用，得硫代硫酸 (不安定)，遇酸

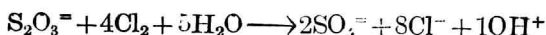
分解：



硫代硫酸鈉能為碘，高鐵離子等所氧化成四硫磺酸鈉：



若遇氯，溴等更強之氧化劑，則得硫酸鈉：



硫代硫酸離子與 Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Hg^+ , $\text{Pb}^{\#}$ 等成錯離子，故於攝影術中用爲固定劑，以溶出未起變化之溴化銀。硫代硫酸鈉含五水分子， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，英名俗稱“hypo”係由舊名“hyposulfite”而來。

16—72 分析法 硫——單純之硫，可以燃燒成惡臭之二氧化硫以識別之，或溶於熱鹼液中，置一滴於銀片上，成黑色之硫化銀者，亦足證明其存在，硫化物則用酸使生硫化氫氣，或用醋酸鉛紙潤濕後以試之。硫酸根可用鋇離子以沉澱之。定量法中恆用硫酸鋇沉澱而稱其重；若爲其他狀態之硫，則先氧化之使成硫酸離子。

硒——單純之硒，溶於硫酸中成綠色溶液， SeSO_3 。硒酸離子可以硫化氫析出爲硒，然後溶之於多硫化銨液中。亞硒酸與強還原劑遇（氫氧基胺之氯化物，(hydroxylamine hydrochloride, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)）則還原成紅色之硒（沉澱），加熱則變黑色。此種還原法，亦用於定量。

碲——碲與硒相似，可以硫化氫還原之。此二元素可以溴化氫使分開（硒成溴化硒，用蒸餾法蒸出之），或與碘作用，硒酸還原成紅色硒元素，碲則成黑色沉澱， TeI_4 溶於過量之碘中成紅色之 TeI_6^- 離子液，定量法中常使碲還原成元素或氧化物，然後秤量之。

第七族 鹵族元素

氟 Fluorine；氯，Chlorine；溴，Bromine；碘，Iodine

16—73 氟，氯，溴，碘四元素稱鹵族元素 (halogens)，或造鹽元素，因此四者與鹼金屬化合皆能成類似氯化鈉之鹽。鹵族元素之化學性質相同，以其最外層殼上具有七個陰電子，由外取得一陰電子之傾向大，故俱爲強氧化劑。氟之氧化力量爲化學藥品中之最強者。除氟外，其

他三元素皆能成下列化合物，具正氧化狀態者。如下表 16—18：

	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
氧化狀態	+1	+3	+5	+7

此由氯與氧共佔陰電子之對數多少(完全由氯供給)之情形而定。

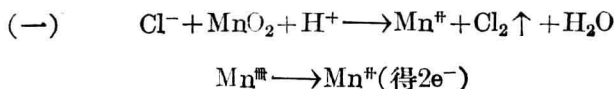
16—74 物理性質 表 16—19

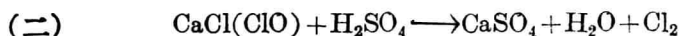
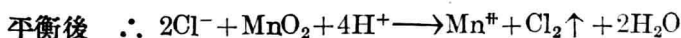
	F	Cl	Br	I
物態(20°C)及其蒸汽之顏色	氣體，淡黃	氣體，淡黃	液體，紅棕	固體，紫
原子量	19.0	35.46	79.92	126.92
同位素	19	35.37	79.81	127.
原子序	9	17	35	53
原子容積素(固態)，毫升	17.15	23.52	27.13	34.23
分子量	38	79.92	159.84	253.84
各殼層上之電子數：				
第一殼層	2	2	2	2
第二殼層	7	8	8	8
第三殼層		7	18	18
第四殼層			7	18
第五殼層				7
熔點，°C	-223	-102.1	-7.3	113
沸點，°C	-188.3	-34.7	58.0	183
臨界點，°C	—	146.0	302.0	512.0
蒸發熱，每克分子卡數	1.640	4.420	7.418	10.388
熔化熱，每克分子卡數	—	1.615	2.580	3.650
在水中之溶解度，每升能溶之克分子數	分解	0.190(1氣壓)	液體, 0.210	固體, 0.00133
分配比數(即在 0°C 時)在 $\frac{\text{CCl}_4}{\text{H}_2\text{O}}$ 中溶解度	—	20.0	27.0	85.5

16—75 所在 按地殼之成分，氟佔 0.1%，氯佔 0.2%，溴佔 0.001%，碘佔 0.001%。海水中含有 2% 之氯離子及 0.006% 之溴離子。地面上有多處之鹽湖及鹽床；我國青海，寧夏，山西解池出池鹽；滇，蜀二省出井鹽。氟之礦物主要者有氟化鈣，稱螢石 (fluorspar, CaF_2)，及冰晶石 (Cryolite, Na_3AlF_6)，其中並含有少量之溴化物，碘化物，氯化鉀，氯化鎂等。商業上所得之溴之來源，以德國 Stassfurt 之砂金石 (carnallite, $\text{NgBr}_2 \cdot \text{KBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 及美 Michigan 之 Saginaw 山谷之各池鹽為大宗，現代由海水製溴，供應漸見普遍。海藻燒灰常為碘化鈉之來源；智利有大量之碘酸鈉礦。人體中含氯甚多，在血液中氯佔 0.25%，胃液中含有 0.2—0.4% 之鹽酸。碘在人體各組織俱有之，而在甲狀腺 (thyroid glands) 中特多。

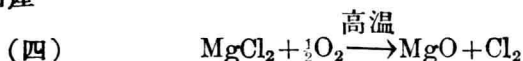
16—76 製備 氟至為活潑。不能以氧化法製之，雖用最強之氧化劑，亦不能使氟化物起氧化；且不能於水溶液中作用。Moissan 氏 (1886) 首由氟化鉀於液狀氟化氫中，置鉑器內電解以得之。今日用此法製氟改於銅器中行之。銅器表面成氟化銅膜層，有保護此銅器不再起腐蝕之功。

氯，溴，碘三元素皆可用氧化法製得之：取一含鹵素(氟除外)之氫酸，加以氧化劑。如二氧化錳 (Scheele 氏, 1774) 或高錳酸鉀，或濃硫酸與二氧化錳之混合物，共熱之，放出之氯氣，可用排氣法捕集之，如為溴或碘，因均能揮發，可用蒸餾及昇華法分別收集之。例如：





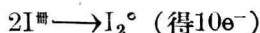
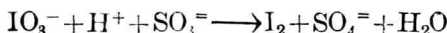
(三) 工業上製造氯氣，係用電解氯化鈉，同時並有氫氣及氫氧化鈉之出產



溴亦可按上述諸法製之。通常則用氯氣通入溴化物之溶液中，以換置出之；今日多自海水中提取之：



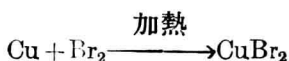
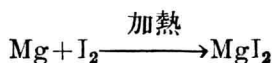
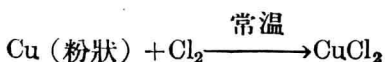
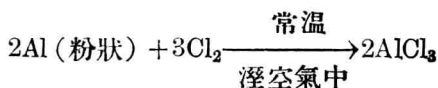
電解法不適於碘之製備，因析出之碘能溶於碘化物中，不易分出。或用氯氣置換法或亞硫酸鈉與碘酸鈉起還原以得之。智利有碘酸鈉及過碘酸鈉礦之出產，均用下法製造碘，然後以昇華法精製之：



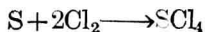
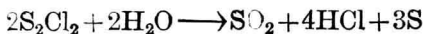
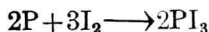
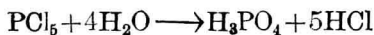
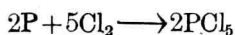
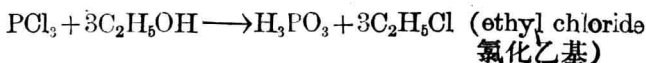
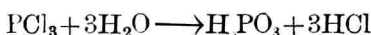
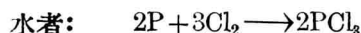
16—77 化學反應 鹵族元素之活潑性，係按其原子量增加而減。每元素之最外殼層皆具有七個電子，欲移去其任一電子，必須用一甚高之電位勢，故鹵族元素成陰離子之趨勢甚大，能與金屬、氫、非金屬等起反應。

一、與金屬之反應 鹵族元素與金屬直接結合，成鹵化物，為鹽類

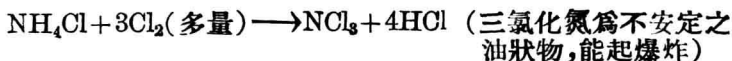
中之一種。其溶液游離為金屬離子及鹵離子：

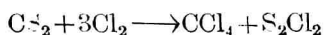
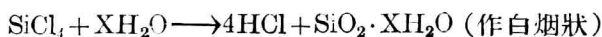
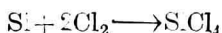


二、與非金屬之反應 鹵族元素與非金屬亦能起猛烈之反應，所成者亦稱鹵化物，但不屬於鹽類，其溶液不游離，有能起水解者，有不溶於水者：

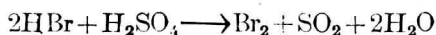


碳，氧，氮不能與鹵素直接化合：

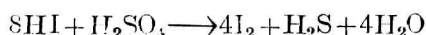




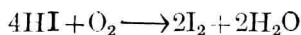
三、與氫之反應 氫氣在氟或氯中，能燃燒而化合為氟化氫或氯化氫。溴與氫之化合，須於加熱，或以鉑為接觸劑下，始見迅速。碘與氫之作用甚緩，雖加熱亦不能使達完成。按此觀之，氟化氫之安穩度最大，用氧化劑亦不能分解之，氯化氫之安穩度較次，不能以熱濃硫酸而可以二氧化錳氧化之，溴化氫則能為濃硫酸所氧化：



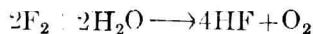
碘化氫更不安定：



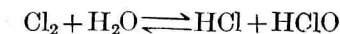
又碘化氫能在空氣中燃燒：



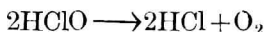
四、與水之反應 氟與水起猛烈之作用，成氫氟酸與氧氣及少量之臭氧、其主要反應如下：



氯氣溶於冷水中，成鹽酸及次氯酸，為一可逆反應：



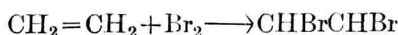
次氯酸為強氧化劑，遇可氧化之物，即自還原為鹽酸，在日光之下，極易分解為鹽酸與氧氣。



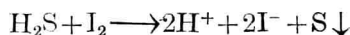
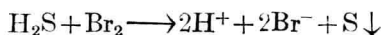
一般飲用水及游泳池皆利用此反應以殺菌。至溴與碘與水之反應，甚為

和緩。

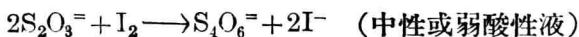
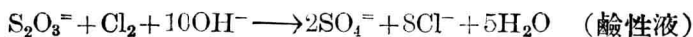
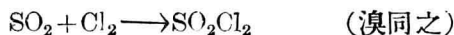
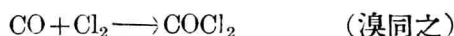
五、與碳氫化合物之反應 氯能替代碳氫化合物中之氫（已見 16—16 節），溴碘之作用不若氯之劇烈，若碳氫化合物中有雙鏈或三鏈（見 16—16 節）。存在時，鹵族元素之加入，成加成化合物（addition compounds），如



六、與其他非金屬之換置作用 凡一非金屬，若較鹵族元素為不活潑，則可被後者所換置，如



七、與一氧化碳或二氧化硫等之反應



16—78 用途 氯之用途最大者為漂白各種纖維，如紙，棉，麻等，但不可用以漂白絲，毛，因能損其品質也。氯有殺菌之力，已見上節，通常每百萬分水中含 0.3—2.0 分之氯氣，即能殺滅其中病菌，後然噴此水於空氣中，或經木炭過濾以去氯之氣味。

第一次世界大戰，德軍曾用之於 Ypres 之役（1915 年春）以為攻

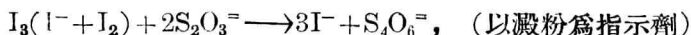
擊之武器。

溴在有機化學工業上，用途頗廣，如製顏料，照相底片，二溴乙烯（爲四乙基鉛，tetra ethyl lead 之中間物）藥物等（溴化鉀常用爲安神劑）。

碘有殺菌之力，治療上常用於表皮之消毒藥，如碘酊（iodine tincture 碘之醇液），碘仿（iodoform CHI_3 ）等。碘又爲製苯胺類顏料（aniline dyes）之要素。

16—79 分析法 鹵族元素之一般檢驗法，可由其氣味辨別出之，實驗室中檢定法，常用其離子與銀離子之沉澱反應以辨認之。氯化銀，溴化銀爲白色沉澱，見光則分解析出銀元素呈灰黑色。碘化銀呈微黃色。碘遇澱粉呈藍色，此試驗極爲靈敏，惟碘量極小，亦可辨出之。又溶於二硫化碳，氯仿或四氯化碳等液中，溴呈紅色，碘呈紫色。

測定法： 鹵族元素及其化合物之測定，有二法，（一）如鹵族元素化合物含有氧元素，可由還原劑。如二氯化錫，或氯化鈦以還原之。過剩之還原劑，用過錳酸鉀滴定。（二）用過量之碘化物以還原之，由此析出之碘元素，可於弱酸中用硫代硫酸鹽滴定之：



此硫代硫酸鹽之氧化作用，在化學分析中爲重要之反應。一般氧化劑之測定，皆可用此法。強還原劑可直接以碘液氧化之（直接用碘液滴定之）。以此法靈敏準確而簡單。

鹵素之化合物

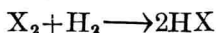
16—80 鹵化物 鹵化物按其性質，可分爲兩類，一爲非金屬之鹵

化物，不屬於鹽類；一為金屬之鹵化物，屬於鹽類。非金屬之鹵化物中有(一)鹵素之鹵化物 (halogen halides)。及與金屬鹵化物性質相似之(二)氫鹵化物 (hydrogen halides)。

(一)鹵素之鹵化物 鹵族元素之活潑度不同，其具陰電性較弱者(即具陽電性較強者)，自能與具陰電性較強者相化合，如碘之鹵化物有 IF_7 IF_5 ICl ICl_3 IBr ；溴之鹵化物有 BrF_5 BrF 等，其中陰電性較弱之鹵素，可由電解，或與二氧化硫作用以辨別之，例如 ICl 電解時，碘在陰極析出，氯在陽極析出；由水解亦可辨別之如下：

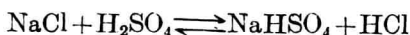


(二)氫鹵化物 此類鹵化合物，可由各該元素直接結合以製之：



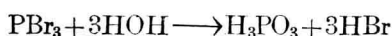
其化合之劇烈程度，以鹵素原子量增加而遞減，如氟與氫雖在 $-253C$ ，亦能立即化合(此時氟為固態，氫為液態)。氯與氫在黑暗中化合甚緩，見光則立起爆炸(參閱 15—2 節)。溴與碘在常溫下作用甚緩，必須以光或鉑於高溫下促進之。氫鹵化物之水溶液，為強酸性，均屬氫酸類(見 12—4 節)。

氫氟酸(hydrofluoric acid)及氫氯酸(通稱鹽酸。hydrochloric acid)之製法，常用其鹵化物與不揮發之強酸作用以得之、如

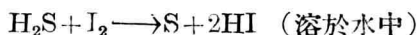


又如用固體食鹽加濃硫酸亦得鹽酸；但氫溴酸與氫碘酸不能用同

法製之，因硫酸能氧化溴化物及碘化物，宜用磷酸，或由磷，硫，砷等之溴化物碘化物起水解以得之：



氫碘酸之製備，最簡單者為通硫化氫氣於碘之懸浮水液中以得之：



氫氟酸為各氫鹵酸中之最安定者，不能如鹽酸之易被氧化為水與氟。在 40°C 以下，由分子量之測定，知其分子式為 H_2F_2 。氫氟酸之游離度不大，僅次於(正)磷酸，大於醋酸。有侵蝕砂及玻璃之作用。

氫氯酸為無色之氣體，於水中之溶解度甚大，在常溫及大氣壓下，氯化氫之飽和液約含 43% HCl (約 12M.)，溫度增高。此飽和溶液中之氯化氫氣體逸出甚速，至成一含有 20.2% (以重量計) 之氯化氫之鹽酸時，氯化氫之逸出量與水份之蒸發量有一定之比例，於是成為一固定沸點之液體 (110°C , 1 氣壓)。如氣壓增至 250 厘米時，其含量為 18%，減至 5 厘米時，則含量為 23.2%。鹽酸與二氧化錳相遇則被氧化。

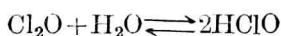
氫溴酸與氫碘酸之性質與鹽酸相似，惟不及其安定。茲比較之如下表：

表 16-20 鹵鹵酸性質之比較

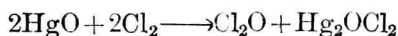
元素	活潑性 漸減序	鹵 酸	生成熱量, 大卡	安定度 漸減序	還原程度	在 1000°C 時分解之量	沸點 °C	熔點 °C
氟	↓	氫氟酸	64.0 (放出)	↓	不能被氧化		20	-83
氯		氫氯酸	22.0 (放出)		能為 MnO ₂ 所氧化, 但不為熱濃硫酸所氧化。	1.34 × 10 ⁻¹³	-85	-114
溴		氫溴酸	13.5 (放出)		能為 MnO ₂ 或熱濃硫酸所氧化	0.144	-67	-87
碘		氫碘酸	-0.8 (吸收)		能為 MnO ₂ 或熱濃硫酸或空氣所氧化	29.0	-36	-51

16-81 鹵之氧化物與含氧酸 除氟成較安定之氧化物 (F₂O) 外, 餘所成氧化物均不安定, 溴則甚至無氧化物之生成。此等氧化物皆不能由直接結合而成, 遇水皆成酸。

(1) 一氧化氯 (chlorine monoxide, Cl₂O) 為次亞氯酸之酸酐, 惟其反應為可逆性:

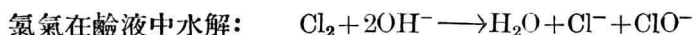


可以氯氣與粉狀氧化汞於 0°C 時作用製之, 所得之一氧化氯氣體或凝結之液體呈深黃棕色, 爆炸力強。

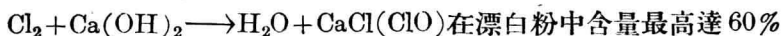


氯氣起水解, 或用食鹽電解 (使氯在陽極發生, 氫氧根在陰極發生), 皆能得次亞氯酸。工業上以氯氣通於熟石灰 (slaked lime) 中, 得次亞氯酸之鈣鹽, 稱為漂白粉 (bleaching powder), 加酸其中, 則析出氯氣, 行外科手術時所用之所謂 Dakin 氏溶液, 即含有 ClO⁻ 離子之溶

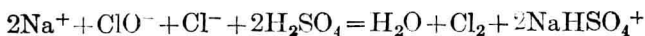
液，其析出氯氣之量，可以適當之酸量以調節之。



漂白粉之製備：



漂白粉加酸：



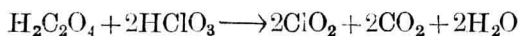
如以鈷鹽為接觸劑，次亞氯酸則分解放出氧氣而不放出氯氣：



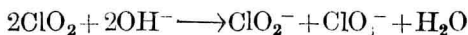
如加熱而不用接觸劑，則得氯酸離子及氯離子，反應如下：



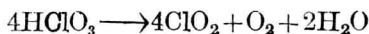
(2) 二氧化氯 (chlorine dioxide ClO_2) 係由草酸 (oxalic acid, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 與氯酸作用以得之：



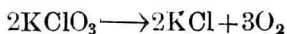
與鹼液相遇，得亞氯酸及氯酸離子，其反應如下：



(3) 氯酸與氯酸鉀 氯酸甚易製備，以氯氣通入熱鹼液，或電解氯化物，以得次亞氯酸，如前述，然後分解之。此酸不安定，在濃酸中，固體之氯酸鹽分解甚速，成爆炸之狀：



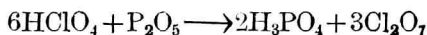
氯酸鉀為強氧化劑，加熱則分解如下，尤以有二氧化錳為接觸劑，作用更速：



若徐徐加熱，使氧不析出，則成過氯酸鉀



(4)過氯酸鉀較氯酸鉀為安定，其稀溶液不能作為氧化劑。與強還原劑作用則起爆炸。與五氧化二磷作用，由真空蒸餾可得七氧化二氯，為極危險之油狀液體，即過氯酸之酸酐，熱至 82° ，沸騰而不分解，受震則炸：



習 題

1. 試述硼，碳，矽三元素性質之異同。
2. 何謂氧化焰，何謂還原焰？(參閱附錄)
3. 試言碳鏈之構造。
4. 空氣中之二氧化碳，須用何法以去除之，並如何可測定之？
5. 試述由 (a) HNO_3 成 NO ，(b) H_3PO_4 成 HPO_3 (c) NaHSO_4 成 Na_2SO_4 ，(d) SO_2 成 NaHSO_3 ，(e) H_2S 成 S ，(f) P 成 H_3PO_4 ，(g) SO_2 成 H_2SO_4 等之反應，何者為氧化？何者為還原？試以電子方程式表示之。
6. 試比較碳，矽，磷，硫之同質異相體之性質：
7. 試解釋銅能溶於冷硝酸而不溶於鹽酸之理（按鹽酸較硝酸為活潑）。
8. 今有氮氣之來源，欲以之製造氰化物，氨，硝酸，亞硝酸鹽，亞硝酸銨，其法如何？並述製造各物之先後次序：
9. 今有下列各組溶液，應如何檢出之，辨別之？
 - (a) 硝酸鹽溶液，及亞硝酸鹽溶液。
 - (b) 硫酸鹽溶液，及亞硫酸鹽溶液。

(c) 硝酸鹽溶液, 及氯酸鹽溶液。

(d) 硫化鈉溶液, 及氫氧化鈉溶液:

(e) 溴化物溶液, 及碘化物溶液。

(f) 氯化物溶液, 及氰化物溶液:

10. 試解釋氯化銨不能以硫酸銨加鹽酸以製備之, 可用何物製得之?

11. 今欲證明氨中含氮, 有何方法? (直接或間接)

12. 溴與氨作用成何物? 試以方程式表示之。此反應是為還原? 抑氧化?

13. 試解釋溴化氫不能由溴化鉀加濃硫酸以製備之理。

14. 試列表由各族非金屬元素性質及所成之化合物, 表示其氧化狀態之不同。

參 考 文 獻

李喬萊: 無機化學通論, 第十四, 二十, 二十二, 二十三, 二十四, 二十五, 二十六, 二十九等章, 民二十五年

Latimer, W. M. and Hildebrand, J. H.: Reference Book of Inorganic Chemistry. Chap. III, VI, X, XI, XII, XIII, XIV. 1941

Deming, H.G.: General Chemistry, Chap. XV, XVII, XVIII, XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXX. 1935

Brinkley, S.R.: Principles of General Chemistry, Chap. XVI, XVII, XVIII. 1935

Caven, R.M. and G.D. Lander: Systematic Inorganic Chemistry, Chap. II, III, IV, VIII, IX, X, XI. 1936

Mellor, J.W.: Modern Inorganic Chemistry, Chap. XIII, XIV, XV, XXII. 1934

Holmes H.N.: General Chemistry, Chap. XIII, XXI, XXII, XXIX, XXXI, XXXII. 1936

第十七章 金屬原素

17—1 金屬之物理性質 (1) 全部元素中之呈金屬性者佔大多數，金屬之性質與非金屬者燦然有別（見 16—1 節）。大多數金屬之特徵，甚為顯著，亦有兼具金屬與非金屬之性質者，亦有於某反應中呈金屬性，於他反應中呈非金屬性者。一般言之，金屬之主要物理性質有下列諸點：

(一) 清潔之金屬面，常呈光輝之色澤，露置空氣中遂失去（鈉，鉀等尤速）。

(二) 易成晶狀。

(三) 有展性及延性。（惟程度不同，如金，錫可鎚成薄紙狀，鎊則一擊即成粉狀，銅之延性甚大，但不及鎢之大）。

(四) 密度較非金屬為大，（惟鈉，鉀甚小，能浮水上）。

(五) 熔點與沸點皆較非金屬為高（惟汞於常溫為液狀）。

(六) 導電與傳熱皆較非金屬為優。

17—2 金屬之化學反應 (2) 金屬之活潑者其價電子必少，所起化學反應頗為迅速，常失去其價電子而成陽離子，如第一，第二兩族金屬（鹼金屬及鹼土金屬）是也。其價電子之數漸多，則呈顯金屬之性漸少，而非金屬之特徵則漸露，通常金屬之原子大者，其活潑性較小，然若干金屬之原子甚大，其原子核能自起崩解而呈放射現象，此等金屬之活

(1) 參閱第四章。 (2) 參閱第五，六章。

潑性極大，與金屬之普通活潑性有別(見第六章)。

17—3 金屬之所在 金屬蘊藏地中分散各處，其在某一區域之量特豐者，稱為礦(ore)，可資採取。較不活潑之金屬，常能以其元素之狀存於地中，如金、銀、鉑、銅、銻、銻等，其活潑者則為化合物狀態，可分為氧化物礦(oxide ores)，如鐵、鋁、錫、銅、錳、鋅等；硫化物礦(sulfide ores)，如銅、鉛、鋅、汞、銻等；碳酸鹽礦(carbonate ores)，如鈣、鋇、鋇、鎂、銅、鋅、鉛、鐵等；硫酸鹽礦(sulfate ores)，如鈣、鋇、鋇、鉛、鎂、鈉、鉀等；氯化物礦(chloride ores)，如鈉、鉀、鎂等；矽酸鹽礦(silicate ores)遍地皆是，以其提煉較難，重要性遂小。

17—4 金屬之冶煉 冶金術(metallurgy)為自礦中提取金屬而純煉之之方法。

一、天然元素礦(native ores)之冶煉，先須使金屬與礦岩(gangue)以機械之法分開，然後置高熱爐中熔之。設礦岩之熔點甚高，恆加某熔劑(flux)使與礦岩作用，成低熔點之礦滓(slag)。含石英之礦，多用石灰石為熔劑；鹼性礦岩，常用石英為熔劑。其作用為：



熔化之礦滓上浮，金屬則下沉遂可分開之。有時金屬在礦中成粉末狀，或為量不多，不能用機械法先行分開者，則須用化學方法以提取之，如金礦恆用氰化物溶液使成溶解之氰化物錯離子，然後再以廉賤而活潑之金屬換置出之。

二、氧化物礦，恆用還原法以提煉之。常用之還原劑為碳，使奪去礦中之氧。亦需加一熔劑，以分開礦滓與金屬。若金屬能與碳起作用成碳

化物者，則不宜用此法，須用金屬鋁為還原劑，即以氧化物礦與鋁粉混合而熱之，此法恆用於錳、鉻、鎢、鎳、鈷等之冶煉：

三、硫化物礦，須先於空氣中強熱之，其中硫氧化成二氧化硫，金屬部分成氧化物，然後按氧化物礦提煉之。

四、碳酸鹽礦之提煉，與硫化物礦同，亦先須經強熱，則碳酸鹽分解為二氧化碳與氧化物，然後按氧化物礦提煉之。

五、硫酸鹽礦可先使還原為硫化物，然後按硫化物礦提煉之。

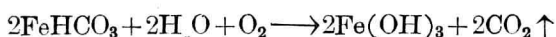
用高熱爐所得之金屬難望其十分純粹，常有少量之礦滓或碳熔雜其中，故有時必以他法精煉之。其中重要者為電解法。金屬之活潑者，與其氧化物不易為碳所還原者，或與碳能成碳化物者，須用電解法以提煉之。若金屬能與水起作用，則在陰極上析出者，不為金屬，而為氫氣。故不能用其水溶液，而需用其熔化之化合物以電解之，如鈉係由熔化之氫氧化鈉電解得之，又如氧化鋁，可溶於熔化之冰晶石中，然後電解之。

17—5 金屬之腐蝕 由金屬之冶煉，使金屬由其化合物中提出，以為製造物品之用；此等物品製成未久，金屬又將循其原道變為化合物，即腐蝕作用開始矣。除金、鉑等不活潑之金屬外，其他金屬於空氣中，或於通入空氣之水中，未有不腐蝕者。英人 Robert Hadfield 氏估計全世界每年之鐵因腐蝕之損失，為數約值七萬萬英磅之巨（此為1935年之估計）。

腐蝕作用約分兩種，一為大氣腐蝕，二為浸沒腐蝕；此二者之區別，並不在前者為氣體與金屬起作用，後者為液體與金屬起作用；蓋後者仍與大氣有關，其主要區別，則在控制腐蝕之因子；如在後者為液體中之

氫離子濃度，金屬之過電位勢 (over-potential) (參閱附錄)，腐蝕產物之形狀，氧氣擴散入液中之速率等等所控制，在前者則視所成薄膜性質如何。

大氣腐蝕 金屬在大氣中腐蝕，為其表面與氧氣接觸所致，空氣中之溼度對之關係甚大，相對溼度如在 50—70 之間，金屬之腐蝕甚緩，若超越此數，則其腐蝕速度驟然大增 (Vernon, 1927; Hudson, 1929)。光亮之鐵，置空氣中，其面上迅即生氧化鐵薄膜，遂可阻止膜下之鐵繼續被氧化。銅在含硫化氫之空氣中，即褪去其光澤，而此生成之薄膜，反增其腐蝕。鎳在含二氧化硫之空氣中，因二氧化硫之逐漸成三氧化硫，使鎳之表面成霧狀之膜。在極純之空氣中，鐵之生銹頗為遲緩，若空氣中含有少量之二氧化碳，可使鐵之腐蝕無限制進行，因所成之氫碳酸低鐵溶解後，經水解生成氫氧化高鐵及二氧化碳，於是作用繼續如前：



鐵中如加有 13—14% 之鉻，則其腐蝕性大減，此即所謂“不銹鋼” (stainless steel) (Brearley, 1913)。鎂在大氣中成碳酸鎂，其腐蝕之速度，因相對溼度增大而迅速，不能成保護性之薄膜。

浸沒腐蝕 在液面下金屬之腐蝕，則受腐蝕產物之溶解度，及氫之過電位勢等因子所影響。鋅在氯化鉀液中能排出氫氣，吸入氧氣；在極稀之氯化鉀液中，僅有 6.5% 之腐蝕；在 2N. 之該液中，可增至 17.5%。在 N/5000 硫酸鉀中，鋅之腐蝕為 2% 在 1N. 之該液中，則增至 8%。若溶液更濃，其腐蝕反低，蓋其中氧之溶解量甚少也。鎂在鹽水中之腐蝕，受少量雜質之影響而增進，在稀酸中則否。鋼鐵在氯化鈉液中之腐

蝕與鋅之情形相似，隨氯離子之濃度增大而加速，過濃則腐蝕反遲緩；然在海水中，其情形甚為複雜，因尚有其他因子之影響也。金屬之過電位勢高者，其腐蝕較速。

合 金

17—6 各種金屬雖咸具有延性，展性，導電性，傳熱性，防蝕性等性質；惟因程度不同，於不同之應用上，遂有選用之必要，因未見處處皆適合也。如銅宜作電線，以其為良導電體，延性大，防蝕性強，價值亦低；鐵雖更廉，其延性不如銅，純度亦不及之。然鐵之強度大，可為鍋爐之材料，經高熱後，不易變質；而銅經高熱後，逐漸放冷，則變脆弱。金屬之用途甚廣，惟一種金屬往往難具各種優點。今設以數種金屬熔合而用之，則每可達到此目的，且各金屬之缺點反隱而不顯。此種金屬之混合物，稱為合金，亦曰齊 (alloys)。法以二種或二種以上之金屬，有時雜入非金屬，置一處熔化混和而得之。合金之組成，漫無限制，今按其構造，分別如下：

合金之式別：

(一)為均勻狀者

一、兩種熔化相混之金屬，於凝固時不相分開，成為均勻結構之混合晶體，此稱為固態溶液。

二、數種金屬，熔化一處，放冷後，成均勻狀之無定形體，此稱為過冷液體。

三、兩種金屬熔化後，互相化合，成二元化合物，其組成一定，形狀均勻，稱為金屬間化合物 (intermetallic compounds)。

(二)爲非均勻狀者 有工業上價值之合金，常屬此式。當兩種溶化之金屬混合溶液，逐漸放冷時，其中之一金屬(甲)在此溶液中呈飽和狀，先另一金屬(乙)而晶析，於是液中之金屬(乙)之濃度，遂形增加；若干時後，所餘液狀物，凝成塊狀，則先行晶析之金屬(甲)遂混雜此塊狀金屬中。若其中含有固態溶液，過冷液體與金屬間化合物等，則其組成更形複雜矣。非均勻狀之合金，外貌仍爲均勻之狀，蓋其顆粒極細肉眼不能辨出也。可用顯微照相術(photomicrography)察出其構造，法以磨光之合金面，用適當之藥劑，使其一種金屬起較速之腐蝕，洗去後置顯微鏡下察之，亦可以照相術照出之。又可用熱分析法(thermal analysis)以研究之。

17-7 熱分析法 (1) 非均勻狀之合金，爲含二種成分(components)之體系，如鋅與鎳之合金，鋅鎳兩金屬在凝固時不相混合，亦不成金屬間化合物。在不同溫度下，其固態與液態兩相之組成間之平衡，可用溶化圖解(fusion diagram)表示而研究之。取鋅與鎳兩金屬，以不同之比例溶化，任其逐漸放冷，冷却之速率則用熱電偶(thermocouple)測量之。所得冷却曲線(cooling curves)如下：

按鋅之熔點爲 425°C ，鎳之熔點爲 325°C ，在兩者之比例如曲線(a)時，鋅之量較多，當溫度沿 ZA 漸降，此體系保持單相到達 A 時，鋅

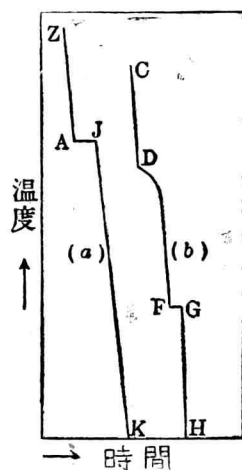


圖 17-1 冷却曲線

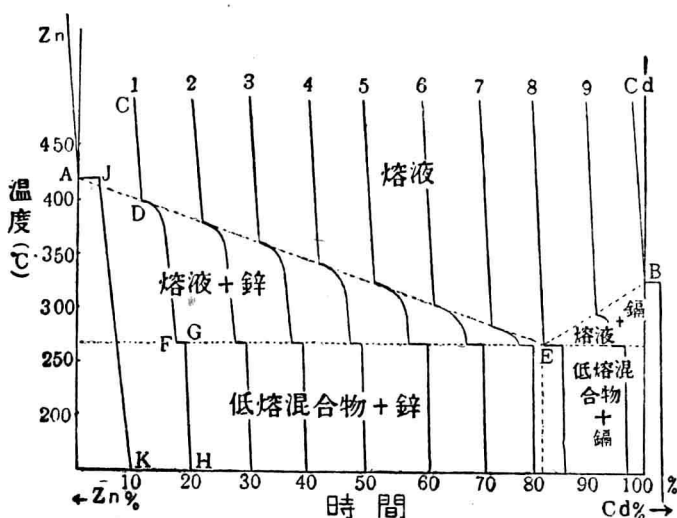


圖 17-2 鋅鎳合金之熔化圖解

開始品析(即發生第二相),在曲線上表示為驟然斷析之點,此時兩相之組成相同,則溫度可維持不變,A點延伸如水平狀,至J時;所有液相完全不見,於是溫度遂沿JK下降。若於第二相發生時,兩相之組成不相同,則溫度繼續下降,遂如DF之狀,為一曲線,至F時另一相又出現,由F至G,表示組成不變,溫度亦持常數,此後溫度漸降沿GH而下。

將上云各種比例鋅鎳之斷析點,相連成一線,如AE,即鋅沿此線繼續析出,其混合物之組成亦沿此線改變;同時鎳亦由相反之方相析出(沿BE),至E相交,在此點(E)兩金屬按不變之比例同時析出,其組成與熔化之混合物(稱熔液)相同,溫度至此亦維持不變,至全部凝固為止,E稱為最低熔點(eutectic point),在此點之混合物,稱為低熔混合物(eutectic mixture),蓋在熔液中鋅之濃度增高時,鎳之熔點即降低,至達 210°C (最低熔點)為止。

若合金所含二種成分之成爲二元化合物者，則其熔化圖解當較爲複雜，此爲兩組曲線組合而成，其一爲一種成分與所成二元化合物之曲線，其二爲另一種成分與二元化合物之曲線。每一成分之熔點，因有化合物溶於其中而降低，而此化合物之熔點亦因有此二種成分存在而降低，於是構成二種低熔混合物，其組合由所述兩種曲線以表示之。譬如以鎂與錫相熔，可成 Mg_2Sn 之化合物，按鎂之熔點爲 $633^\circ C$ ，錫爲 $232^\circ C$ ， Mg_2Sn 爲 783.4° 。如圖 17—3 所示。沿 AB 線，鎂逐漸晶析，沿 ED 錫逐漸晶析，沿 DCB， Mg_2Sn 晶析，B 點爲鎂與 Mg_2Sn 所成低熔混合物之最低熔點：其中含 11.6 原子百分數之錫，在 $56.8^\circ C$ 凝固，而不變其組成；D 爲錫與 Mg_2Sn 所成低熔混合物之最低熔點，其中含 11.13 原子百分數之錫，於 $210^\circ C$ 凝固而不變其組成。

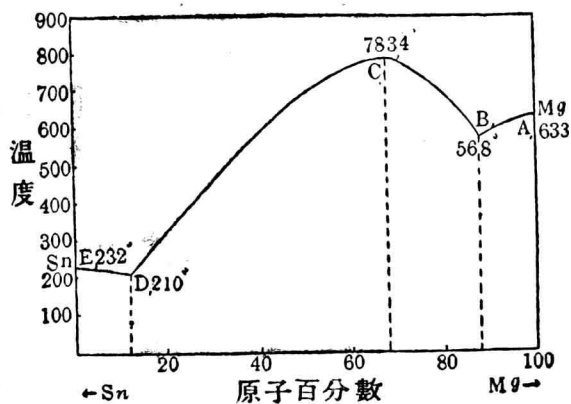


圖 17—3 鎂錫合金之熔化圖解

物之最低熔點，其中含 11.13 原子百分數之錫，於 $210^\circ C$ 凝固而不變其組成。

工業上所用之合金，其結構常較上述者爲複雜，不但含有固態溶液，過冷液體，金屬間化合物等，且爲二種以上金屬所組合之體系，其熔化圖解，不若上述之簡單。至合金之性質，如強度，導電，傳熱防蝕諸性，

*(1) F.H. Getman 及 F Daniels: 理論化學大綱, 第五版 (1931) 319 頁。

均與原來金屬所具者大不相同。

17—8 金屬之族別

第一族 鋰、鈉、鉀、銣、銫、(鹼金屬)

第一副族 銅、銀、金 (貴重金屬)

第二族 鈹、鎂、鈣、鋇、鋇、鐳 (鹼土金屬)

第二副族 鋅、鎳、汞

第三族 鋁、銦、釷、及其他稀土金屬

第三副族 鎳、銻、鉍

第四族 鈦、鈳、鈷、鈷

第四副族 錳、錫、鉛

第五副族 鈮、鈳、鈳、鎳

第六副族 鉻、鈷、鎢、鈷

第七副族 錳、銦(?)、銦

第八族 (過渡金屬)

第一過渡系 鐵、鈷、鎳

第二過渡系 鈳、銻、鈳 } 銻屬金屬

第三過渡系 鐵、銦、銦 }

第一族 鹼金屬

鋰, Lithium; 鈉, Sodium; 鉀, Potassium; 銣, Rubidium;
銫, Cesium

17—9 鋰、鈉、鉀、銣、銫之稱爲鹼金屬 (alkali metals) 者,因其氫氧化物皆爲可溶性鹼。僅有一個價電子,且易於失去 (見下節游離電位

勢), 故其氧化狀態為 +1。

17—10 物理性質 (表 17—1)

元素及符號	鋰, Li	鈉, Na	鉀, K	銣, Rb	鉯 Cs	
拉丁名	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Cesium	
原子量	6.94	22.997	39.096	85.48	132.91	
同位體 (×不安定之原子核)	6.7	23	39, (40)*, 41	85, (87)*	133	
原子序	3	11	19	37	55	
原子核 {	中子	3, 4	12	20, 21, 22	48, 50	78
		質子	3, 3	11	19, 19, 19	37, 37
各殼層上之電子數:						
第一殼層	2	2	2	2	2	
第二殼層	1	8	8	8	8	
第三殼層		1	8	18	18	
第四殼層			1	8	18	
第五殼層				1	18	
第六殼層					1	
晶體中離子直徑, $\text{cm} \times 10^{-8}$	0.60	0.95	1.33	1.48	1.69	
熔點, $^{\circ}\text{C}$	179	97.5	63.5	39.0	28.4	
沸點, $^{\circ}\text{C}$	1372	892	774	679	690	
密度, 20°C ,	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90	
游離電位勢(氣體), 伏特, M (氣) \rightarrow M^{+} (氣) + e^{-} (氣)	5.36	5.12	4.32	4.16	3.87	
由固體金屬移去電子所需之 電位勢, 伏特	2.35	2.12	—	—	—	
金屬與其離子間之電位勢, 伏特, M(固) \rightarrow M^{+} (液) + e^{-}	3.02	2.71	2.92	2.99	3.02	
氣態離子之加水熱(heat of hydra ion), 大卡	123	97	77	70	63	

17—11 所在 火成岩中含有鹼金屬之化合物，其平均成分如次：鈉佔 2.85%，鉀佔 2.60%，鋰佔 $4 \times 10^{-6}\%$ ，銻佔 $10^{-6}\%$ ，銻佔 $10^{-7}\%$ 。在日光譜中能見其中含有鋰與鈉。海水中含氯化鈉約 2.8% 氯化鉀 0.08% 一般植物體中含鉀之量較鈉為多（俱為化合狀態）。高等動物體中之體液，含有鈉、鉀；在橫紋肌中鉀較鈉高（5:1），在平滑肌中則相近（1.5:1）；在血球中鉀較鈉高，在血漿中鈉較鉀高。

17—12 製備 Sir Humphry Davy 氏於 1793 年以電解氫氧化物法製備金屬鈉與金屬鉀，經改進後遂有今日常用之 Castner 氏法，即用熔化之氫氧化物電解，氫與鹼金屬皆在陰極上析出。此鹼金屬成熔化之狀浮於熔化之氫氧化物面上，以蓋有一層氫氣，故不起氧化。

鹼金屬又可用其氫氧化物或硫酸鹽與鐵、鈣、碳或其他還原劑起還原以製之。實驗室中製銻與銻，用鈣為還原劑最是方便。

17—13 用途 鹼金屬中鈉之用途較多；如製造過氧化鈉、氰化鈉、四乙基鉛、及製備若干有機化合物時常用之為還原劑。少量之銻用於製造光電池（photoelectric cells）。鈉與汞混合成一合金，稱鈉汞齊（sodium amalgam），於汞齊化時起猛烈之爆炸。此種汞齊常用為還原劑以代替固態鈉。鹼金屬與鋁所成合金密度甚小。鋰鉛合金用為電線外皮。

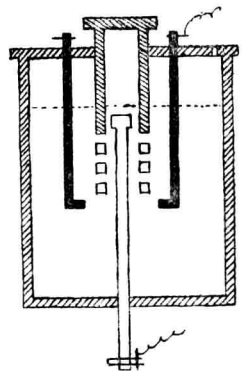


圖 17—4 Castner 氏法

17—14 化學反應

表 17—2 鹼金屬之重要反應

$4M + O_2 = 2M_2O$	Li	$2M + 2H_2O = 2M^+ + 2OH^- + H_2$	
$2M + O_2 = M_2O_2$	Li 之作用甚微, Na, Rb, Cs 較猛烈	$2M + 2C_2H_5OH = 2C_2H_5OM + H_2$	
$M + O_2 = MO_2$	K, Rb, Cs	$2M + 2NH_3 (\text{氣}) = 2NH_2M + H_2$	
$6M + N_2 = 2M_3N$	Li	$3M + AlCl_3 = 3MCl + Al$	高溫
$2M + X_2 = 2MX_2$		$6M + B_2O_3 = 3M_2O + 2B$	高溫
$2M + S = M_2S$	與 Te 同	$2M + H_2 = 2MH$	
$3M + P = M_3P$	與 As, Sb 同	$5M + MnO_3 = 3M_2O + \frac{1}{2}N$	

鹼金屬易於失去價電子，故甚為活潑(例如與水作用)其原子量愈大者，此類趨勢愈大(即起氧化之趨勢愈大)，故鉀、銣、銻與水相遇，作用猛烈，立即起火(由表 17—1 上之游離電位勢可以見之)；反之，凡原子量愈大者，其還原愈是困難(鋰之情形為例外，見表 17—1 金屬在水液中之電位勢)。按鋰為第一族金屬中之最輕者，然其游離電位勢反較其下同族之諸金屬為大(即較為不活潑)，故鋰之性質有與第二族金屬相類似之趨勢。吾人研究元素之性質，可知鋰與鎂相似，鈹與鋁相似，硼與矽相似，皆屬同理。

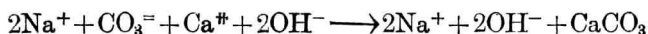
鹼金屬之化合物

17—15 氫化物 加熱之鹼金屬與氫氣直接作用，成鹼金屬之氫化物。具鹽類之外貌。電解時在陽極上得氫氣(用熔狀之氫化物)，可證明氫在此化合物中負有陰電荷。

17—16 氧化物 鹼金屬之氧化物有數種(表 17—2)，與氧直接結成一氧化物者，僅有鋰一元素；成過氧化物者，有鋰、鈉、銣、銻等，

但鋰之作用微弱，鈷、鉍則甚猛烈：成二氧化物者有鉀，鈷、鉍等。

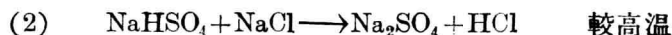
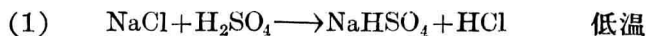
17—17 氫氧化物 (一)舊法製造氫氧化物，係用可溶性碳酸鹽與石灰水作用以得之：

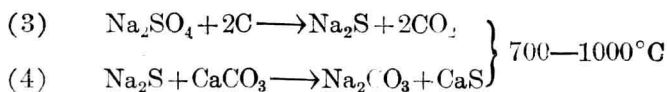


(二)今日新法，則用食鹽溶液行電解，於是溶液中氯化鈉逐漸變為氫氧化鈉，並於陰極上得氫氣，陽極上得氯氣兩種副產物。以此法製得之氫氧化物不能純潔。其中常雜有氯化鈉，必更加以精製。所用電解之裝置有 Nelson 氏池，係以碳為陽極，有孔之鋼網為陰極。又有 Castner-Kellner 兩氏發明之法，此法係以濃鹽水電解，以汞為陰極，使析出之鹼金屬與之成汞齊，遇水立即分解為氫氧化物。因電解池可以擺動，使電解與汞齊之分解作用分別發生，故製造氫氧化物可以連續進行，而所得產物亦甚純潔。

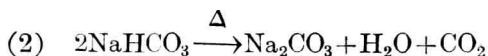
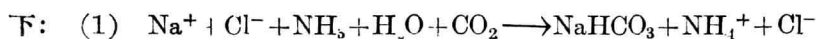
氫氧化鈉不純者，常含有氯化物、碳酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、醋酸鹽等。氫氧化鈉之用途甚廣，如製肥皂，化學藥品，石油工業，人造絲業、紡織業、紙業、油脂業等。美國 1938 年一年中銷耗量為三十五萬餘噸。

17—18 碳酸鹽及碳酸氫鹽 碳酸鹽中以碳酸鈉為最重要，美國若干區域有碳酸鈉之鹽湖，儲量約數百萬噸，如 California 之 Mono 湖及 Owen 氏湖，工業上製碳酸鈉有二著名之方法，一稱 Le Blanc 氏法 (1791) 其反應步驟如下：





所得碳酸鈉與硫化鈣之混合物，稱爲“黑灰”(black ash)，用水提出碳酸鹽，然後晶析出之。二爲 Solvay 氏法，較前法爲佳而普通，其反應如下：



因碳酸氫鈉之溶解度在 15°C 時甚低，可自氯化銨分出，以碳酸氫鈉加熱即得碳酸鈉。此法之長處，在能收回所用之氨而再用之，故成本低。

無水之碳酸鈉俗稱蘇打灰 (soda-ash)；含十水分子者，稱洗濯用蘇打 (washing soda) 以其爲弱酸鹽，能起水解，1N. 碳酸鈉水液含約 0.01N. 之氫氧根游子。碳酸鈉之用途甚廣，如製造玻璃、肥皂、化學藥品，紙、紡織、石油、洗濯化合物，自來水之清潔，莫不用之，美國1938年之耗量約一百七十餘萬噸。

碳酸氫鈉亦由Solvay氏法產生之，除鋰外，鹼金屬之碳酸氫鹽之溶解度皆較其碳酸鹽者爲低。碳酸氫鈉加熱可分解爲碳酸鈉，惟鉀、銣、銻等之碳酸氫鹽，必於較高之溫度，始能分解。通二氧化碳至碳酸鹽之水溶液中，則得碳酸氫鹽，故此二式鹽可互相轉變：



碳酸氫鈉常用於製焙粉 (baking powder)，故俗稱焙用蘇打 (baking soda)，因遇酸或加熱皆能使之分解，放出二氧化碳，使糕餅膨脹成多孔體。亦用於滅火器，因二氧化碳不助燃。

碳酸鉀常由草灰或炭灰中浸出之。硝酸鉀於醫藥上，瓷器業上用之

(以增光滑性)。

17—19 鹵化物 鹵金屬之氟化物，通常以氫氟酸與碳酸鹽作用製備之，如氫氟酸之量過多，則能成 MHF_2 或 MH_3F_4 。氟化鋰之溶解度最小。

氯化鈉之來源有海水、鹽池、鹽井，但俱含有雜質，精製之法。須以氯化氫氣通入氯化鈉溶液中沉澱出之。其溶解度在各溫度下變化甚少。氯化鈉之用途甚廣，除食用外又用於冷藏、煉銀、煉銅、煉鋼、煉鉛、製革、防腐、瓷器、肥皂、製造鹽酸、氫氧化鈉及氯氣等工業。

氯化鉀之市場向為德國所獨占，因在 Prussia 之 Stassfurt 有極大鹽層。1930 年後美國之 New Mexico 及 California 州之 Searles 湖均發現有極厚之鹽層，每年約產五十萬噸之鉀鹽。鉀鹽之最大用途為作肥料。

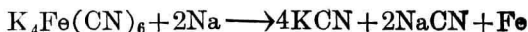
氯化鋰之溶解度最大。氯化銣與氯化銇主要之來源為氯化鉀礦，於提取氯化鉀後之殘液中析出之。

溴化物與碘化物之來源亦為海水與鹽床。氯化鈉，氯化鉀在醫藥上為鎮靜劑 (sedatives)。

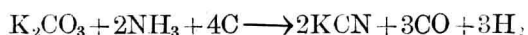
17—20 氰化物 氰化鈉氰化鉀之製備法有三：(一) 氨基化鈉，(sodium amide) 之還原，為大規模之製造氰化鈉之方法：



(二) 低鐵氰化鉀之還原：



(三) 碳酸鉀與氨及碳在高溫時作用：



鹼金屬之氰化物易溶於水，起水解呈鹼性溶液。氰化鈉之主要用途為煉金，因其與金成錯離子而溶解，遂與砂土岩石分離。氰化物性劇毒。

17—21 硫酸鹽 鹼金屬之硫酸鹽，尤以鈉、鉀之硫酸鹽，在自然間分佈甚廣，各種礬石 (alums) 皆為硫酸鹽。由食鹽製造鹽酸可得大量之硫酸鈉副產品。硫酸鈉在醫藥上用為瀉鹽 (cathartics)，工業上用為製造廉價玻璃，及木質紙漿。硫酸鉀亦用為肥料。

17—22 硝酸鹽 智利硝石 (Chile salt petre) 含 95—98% 之硝酸鈉，為製硝酸之原料，及製硝酸鹽肥料之用。硝酸鉀較硝酸鈉之吸水稍為遲緩，宜用於製造火藥 (gun powder)，硝酸鉀之製備可用複分解法如下：



因硝酸鈉，氯化鉀，硝酸鉀之溶解度隨溫度升高而增加，而氯化鈉則否，故硝酸鉀與氯化鈉易於分離。

17—23 分析法 鋰之性質頗類鹼土金屬，與其他鹼金屬不相似，鋰之氟化物，碳酸鹽、磷酸鹽皆不甚溶解，而其碳酸氫鹽則較溶解。鋰與鈉之鉍氯酸鹽，酸性酒石酸鹽，礬石等俱為可溶性；而鉀、銣、銻等之相當鹽類則否。鉀與低硝酸鈷鈉 (sodium cobaltinitrite) 在稀酸中成黃色之低硝酸鈷鈉鉀之複鹽 $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ 沉澱，但銣、銻、銻等亦成相當之沉澱。此外苦味酸鉀 (potassium picrate, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OK}$)，過氯酸鉀 (KClO_4)，氟矽酸鉀，鈉 (Na_2SiF_6 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{F}_8$)，銻酸鈉 ($\text{NaSb}(\text{OH})_6$) 等之溶解度皆甚小，均可用為測定之方法。

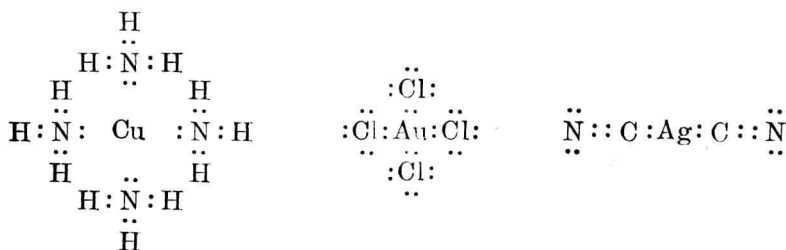
17—24 光譜分析法 鹼金屬又可用光譜分析法(或焰色法)以鑑

定之。鋰作紅色焰，鉀為紫色焰，銣為深紅色，銻為藍色焰。銣、銻之發現，始於某礦鹽所得光譜中之數新線，一為紅色，一為藍色，遂決定其中含有二新元素(Bunsen與G. Kirchhoff, 1860—1861)。鈉之焰色試驗其靈敏度，可達 10^{-10} 克之鈉，至鉀之焰色試驗靈敏度，則僅及鈉者五千分之一。

第一副族 貴重金屬

銅, Copper; 銀, Silver; 金, Gold

17—25 第一副族含銅, 銀, 金三元素, 其性質與主族者, 有顯然之區別。習慣上以金、銀價昂, 故有貴重金屬 (noble metals) 之稱。其特徵為不易被氧化, 高熔點, 高游離電位勢與不同之氧化狀態 (+1, +2, +3 三種)。高氧化狀態之銅 (+2) 及金 (+3) 恒較其 +1 狀態者為安定。因此三元素之最外第二殼上之電子 (數目為 18) 有向最外殼層躍出一二電子之可能, 遂有 +2, +3 之氧化狀態; 至鹼金屬之最外第二殼層上之電子數為 8, 極為穩定, 無躍出至最外殼層之可能, 故其氧化狀態恆為 +1。銅、銀、金能成錯離子, 特和合原子價以結合之 (見 5—4 節), 亦同此理, 例如:



高銅氨離子

氯金酸離子

氰化銀離子

(cupric ammonia ion)⁺ (chloraurate ion)⁻ (silver cyanide ion)⁻

在高銅氨離子中，銅離與四氨分子之結合，係以銅最外第二殼層上之電子吸引力，此錯離子爲正二價。氯金酸離子爲負二價，除一個氯原子恃最外殼層之電子吸引力以相結合外，其他則恃最外第二殼層上之電子吸引力。

17—26 物理性質 (表 17—3)

元素及符號	銅, Cu	銀, Ag	金, Au
拉丁名	Cuprum	Argentum	Aurum
原子量	63.57	107.880	197.2
同位體	63 65	107.109	197
原子序	29	47	79
各殼層上之電子數, 第一殼層	2	2	2
第二殼層	8	8	8
第三殼層	18	18	18
第四殼層	1	18	32
第五殼層		1	18
第六殼層			1
離子直徑(在固態時) $\times 10^{-8}$ cm.	0.96	1.26	1.37
顏色	紅	銀白	黃
密度	8.92	10.5	19.3
熔點, °C	1083	960.5	1036
沸點, °C	2310	1950	2690
抗張強度 (tensile strength), 磅/平方吋	60000	42000	20000
電阻係數 (specific resistance) 20°C, 歐姆厘米	1.72×10^6	1.59×10^6	2.44×10^6
游離電位勢(氣態)伏特	7.68	7.54	9.18
金屬與離子間之電位勢, 伏特	-0.522	-0.799	-1.68(計算)

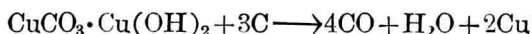
17—27 所在 (一)銅 自然間之銅礦有元素狀態及化合狀態兩種，元素狀態之銅，其名產地有 Lake Superior 區(較多)，其他西伯利亞，Ural，澳洲、智利、我國雲、貴、川、遼寧諸省皆有少量之出產。化合狀態之銅，有硫化物礦及氧化物礦。硫化物礦中之重要者有黃銅礦(chalcopyrite, CuFeS_2)，斑銅礦(bornite, Cu_3FeS_3)，輝銅礦(chalcocite, Cu_2S)，及藍靛銅礦(indigo copper, CuS)。氧化物礦中有赤銅礦(cuprite, Cu_2O)，方黑銅礦(melaconite, CuO)，孔雀石(malachite, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)，藍銅礦(azurite, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$)，此外尚有矽酸銅礦及氯化銅礦。

(二)銀 自然間之元素狀銀頗多，惟常與銅，金成合金，化合狀者有輝銀礦(argentite, Ag_2S)，濃紅銀礦(pyrrargyrite, Ag_3SbS_3)，淡紅銀礦(prousite, Ag_3AsS_3)，角銀礦(horn silver, AgCl)等。

(三)金 金大都為元素狀，生於石英紋中，為水冲刷，遂摻雜於砂石中，常含有銀，鉑等金屬。其化合狀態者，存於多數之礦石中，惟含量甚微，不利於提煉，海水中含金約百萬分之0.01—0.3，中國以黑龍江，西康產金較多。

17—28 冶煉法 (一)元素狀銅礦之冶煉法，係先將岩石粉碎，用機械法分開之，然後將銅粉熔化，加少許熔劑以去除礦岩。

氧化銅礦之冶煉，頗為簡單，以礦石與焦煤同置爐中加熱，銅即還原而出，加少許熔劑以去礦岩：



若礦中含硫，則冶煉之法遂較複雜，因硫較不易被還原，且常含有多量

之鐵不易去除。其步驟如下：(1)礦與岩之分離（僅於含量欠佳之礦用之）。現今常用者，為浮析法（“flotation” method），將礦和油與水共研磨，俟硫化物礦為油所潤溼，泥土為水所潤溼後，加入大量之水，打成泡沫，硫化物油層遂浮於水面，聚集一處，泥土則沉入水底，此法可由礦岩中（約 2% 者）可提出 95% 之銅。(2)粗礦之煨燒。此步驟之主要目的係將礦中揮發性氧化物（如砷，銻等）去除，同時使一部分硫化物成為氧化物及二氧化硫。

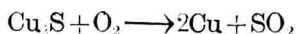
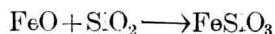
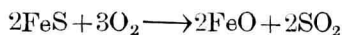
$$2\text{CuFS}_2 + 6\text{O}_2 \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$$

(3)銅皮（copper matte）之熔化。將上步驟之礦及未經煨燒之礦與沙（或碳酸鈣）加煤共熱，遂得熔狀之銅皮，其反應如下：



此時鐵成為矽酸鐵，硫成為二氧化硫。銅皮之主要成分為 Cu_2S 及 FeS 。

(4)銅皮之還原。以銅皮吹入空氣加沙熱之，其反應如下：

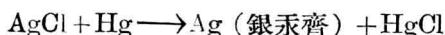
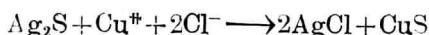


如此所得之銅，因放冷時二氧化碳逐漸發散，使銅面現泡狀，故稱為泡面銅（“blistered” copper）。(5)泡面銅之精製，分兩步驟，泡面銅含有 98—99% 之銅，置反射爐熔化，以去除其他金屬之氧化物，鑄成銅塊，然後用電解法精製之，可達 99.9% 之純度。

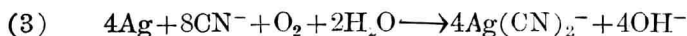
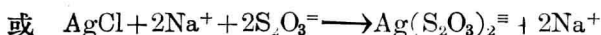
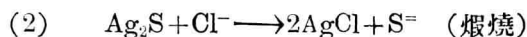
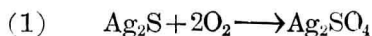
(二)銅礦中常含有少量之金、銀、鉑等金屬。當銅行電解時，銀、

金、鉑等金屬常聚陽極部分。鉛礦中含銀，尤以於硫化鉛礦用熔鉛法 (smelting processes) 煉得之鉛中含銀較多，分開之法有吹灰法 (cupellation) Pattinsen 氏法 (1) 及 Parke 氏法。今日常用者為 Parke 氏法。其要點係加鋅於熔狀之鉛以提出銀，在鉛之熔點之溫度下，銀在鋅中之溶解度較在鉛中大三千倍，故用少量之鋅，約 0.8—1.5%，即可將大部分之銀提出。銀與鋅之合金，首先凝固。浮在熔化之鉛面上。分離後，用蒸餾法使銀與鋅分開。

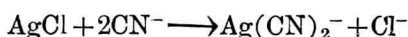
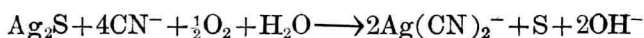
若由銀礦提銀，可用混汞法 (amalgamation) 或浸濾法 (leaching processes)。前者先以氯化銅與硫化銀作用，使成氯化銀，然後加汞分解之，所得之銀汞齊可用蒸餾法以分離之：



浸濾法有多種，一種以硫化物煨燒成硫酸鹽，用水浸濾出之 (Zievogel 氏法)；一種以硫化物煨燒成氯化物，用鹽水或硫代硫酸鹽液浸濾出之 (Percy 及 Patera 氏法)；一種用氰化物溶解之，須在空氣中進行，使成錯離子，然後用鋅或鋁析出之，今日一般咸採用此法：



(1) 參閱李喬華著：無機化學通論，第三十二章，716 頁，27 年商務版。



(三)金之冶煉自 1890 年 MacArthur 與 Forest 發明用氰化法後，各地莫不採用之。金於氰化物同在時，成一良好之還原劑，由下反應之電位勢可以見之：
 $\text{Au} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- + 0.6 \text{ 伏特}$
 故金礦先經淘滌以去泥沙，然後加稀氰化物液，露空氣中使金氧化，惟此作用緩慢，須經數日之久始能完成為錯離子溶液，加鋅或行電解後，可析出金。

17—29 用途 (一)銅之導電度高及延性大，宜作電線。但須極純，否則，稍具雜質(尤以含砷)，電阻即大增。又以銅易於傳熱，又較不活潑，宜作水鍋，煮食鍋器，水管等之用。印刷上用以為鑲板製圖之材(稱電解鑄術 electrotyping) (1) 其重要之合金如下表：

表 17-4 銅之合金

名 稱	成 分 (%)
黃銅 (brass)	銅 60-90, 鋅 40-10
紫銅 (bronze)	銅 80, 鋅 5, 錫 15。(較銅為硬, 宜於鑄造)
鋁紫銅 (aluminum bronze)	銅 90, 鋁 10 (外觀似金, 用為塗料)
鋁矽紫銅 (aluminum silicon bronze)	銅 91, 鋁 7, 矽 2 (防腐蝕, 抗張強度為純銅之二倍)
磷紫銅 (phosphor bronze)	銅 80, 錫 9, 錫 10, 磷 1 (作滾珠用)
錳紫銅 (manganese bronze)	銅 70-95, 錳 30-5
矽紫銅 (silicon bronze)	銅 95, 矽 5
砲銅 (gun-metal)	銅 90, 錫 10

鐘銅 (bell-metal)	銅 78, 錫 22
鎳銅 (constantan)	銅 60, 鎳 40. (發高電熱力, 與銅合用為熱偶以測溫度)
錳鎳銅 (manganin)	銅 82, 錳 15, 鎳 3
德國銀 (German silver)	銅 52-60, 銻 25, 鎳 22-15, (外貌似銀為不良傳熱體)

(二) 銀之用途主要為製飾物、食具、照相底片及錢幣。

(三) 金之用途有鑄幣(常雜以銅使較為堅硬), 製飾物。金之純度常用“carats”表示之(即 24 份金屬中金占幾份), 俗稱 24 開金, 即為純金。

17-30 化學反應及離子間之平衡

表 17-5 銅、銀、金及其離子之化學反應之比較

銅	銀	金
$2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$ 在約 300° 時最迅速		
$4\text{Cu} + \text{O} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$ 1000°	$2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ 在 200° 及 O_2 壓力下	
$\text{Cu} + \text{F}_2 \rightarrow \text{CuF}_2$, 與 Cl_2, Br_2 同, 惟與 I_2 成 CuI	$2\text{Ag} + \text{X}_2 \rightarrow 2\text{AgX}$ X_2 代表任何鹵族元素	$2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AuCl}_3$ 與 Br_2 同, 與 I_2 成 AuI 150°
$2\text{Cu} + \text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{Cu}_2\text{S}$ 與 Se, Te 及 P 同	$2\text{Ag} + \text{S} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$ 與 Se 及 Te 同	$\text{Au} + 2\text{Te} \rightarrow \text{AuTe}_2$
$\text{Cu} + 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{++} + \text{H}_2\text{O}$ 與任何不太弱之酸皆起作用	$2\text{Ag} + 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Au} + 5\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{HAuCl}_4 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 用熱濃酸	$2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 +$ $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 用熱濃酸	$\text{Au} + 6\text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow$ $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + 3\text{SeO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu} + 4\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$		
$2\text{Cu} + 6\text{HCN} \rightarrow$ $2\text{H}_2\text{Cu}(\text{CN})_3 + \text{H}_2$	$2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{CN}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Au} + 4\text{CN}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $2\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{OH}^-$	$2\text{Au} + 4\text{CN}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $2\text{Au}(\text{CN})_2^- + 2\text{OH}^-$
$2\text{Cu} + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 在空氣中腐蝕		
		$2\text{Au} + 2\text{Na}_2\text{S}_3 \rightarrow$ $2\text{NaAuS}_2 + \text{Na}_2\text{S}_3$
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- - 0.34$	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^- - 0.799$	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^+ + \text{e}^- - 1.68$
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{e}^- - 0.52$	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^{++} + \text{e}^- - 1.98$	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{++} + 2\text{e}^- - 1.28$
$\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + \text{e}^- - 0.17$		
$\text{Cu}^{++} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{e}^- - 1.8$		

銅有三種氧化狀態, 已如前述 (17-25節)。由金屬銅氧化成二價

之高銅，較氧化爲一價之低銅爲易（由上表之電位勢可以見之），此亦示低銅離子有分解爲高銅離子及金屬銅之趨勢；如硝酸低銅（ CuNO_3 ）之分解爲硝酸高銅（ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ）及銅；而高銅離子還原時則成金屬銅而不成低銅離子：

$$2\text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{\#}$$

然在下列情形下，高銅離子則還原爲低銅離子，如（一）氯化高銅及溴化高銅之還原（行電解或金屬還原法）可得低銅之鹽；又加碘化物於高銅離子溶液。可使成低銅離子：

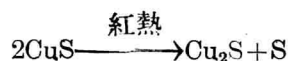
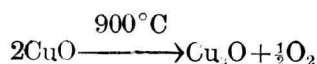
$$\text{Cu}^{\#} + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{CuI} + \frac{1}{2}\text{I}_2$$

（二）高銅離子與氰化物成低銅氰化物之錯離子；



此錯離子甚爲安定；使金屬銅在氰化氫中亦能溶解（見上表）。

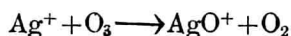
（三）高銅化合物行加熱則分解成低銅化合物，如



$2\text{CuX}_2 \longrightarrow 2\text{CuX} + \text{X}_2$ （氟化高銅在 500°C 左右，氯化物及溴化物之分解溫度則較低，碘化物在室溫時亦不安定）。

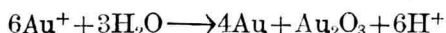
（四）高銅化合物在鹼性溶液（用硫酸銅與酒石酸鉀鈉之鹼性液）中，成氧化低銅（此爲檢驗還原糖類（reducing sugars）之方法，稱爲 Fehling 氏試驗）。

銀之離子常爲一價，當銀離子與臭氧作用時，可得 AgO^+ 及 $\text{Ag}^{\#}$ 兩種離子，其生成約爲：





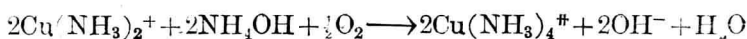
低價金 (aurous) 離子不安定, 起分解如下式:



氯化高金 (auric chloride) 及溴化高金加熱則分解為低金鹵化物, 但多數高金化合物分解為金, 若干二價之金雖亦存在, 但除硫化金 (AuS) 外, 皆不安定, 起分解如下式: $3\text{Au}^{\#} \longrightarrow \text{Au} + 2\text{Au}^{\#}$

銅、銀、金之化合物

17—31 低銅化合物 低銅離子無色。天然間產生之低銅氧化物, 作紅色 (用於製紅色玻璃), 不溶於水及鹼液中, 與強酸作用則成高銅鹽及銅金屬。低銅離子遇氨液, 氰化鈉或鉀, 鹽酸等則成錯離子, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ 及 CuCl_2^- 等。 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 在氨液中能與氫氣化合, 故可用以移去氣體中之氧氣:



低銅鹵化物在過多之鹵化物液中成錯離子, 如 CuCl_2^- , CuBr_2^- 等; 又與一氧化碳能成不安定之 $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。低銅硫化物溶於熱硝酸中, 銅與硫皆被氧化。

17—32 高銅化合物 高銅離子之稀水液呈藍色, 大約為成錯離子, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{\#}$ 之故。其重要之化合物有黑色之氧化物 (CuO), 綠色之氫氧化物 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), 綠色之鹼性碳酸鹽 ($\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot \text{OH}_2$), 黑色之硫化物 (CuS) 及紅棕色之高鐵氰化物 ($\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$), 此等化合物之溶解度皆甚小。其重要之錯離子有高銅氨離子 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{\#}$ (藍色), 氯化高銅

離子 CuCl_4^{2-} (綠色)。 CuBr_4^{2-} (棕色) 及酒石酸銅錯離子 ($\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2^{2-}$) (Fehling 氏溶液)。

硫酸銅為銅鹽中之最重要者，含有五分子水，通稱藍礬 (blue vitriol) 此五分子之水，可逐漸為氨分子所替代。加鹼性液至硫酸銅液中，可得鹼性之硫酸銅，如 $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。硫酸銅之應用有洋布印花，電鍍。游泳池之消毒 (因銅對於低等生物毒性甚大，尤以藻類為甚)。

普通銅器生銹，稱銅綠 (*malachite*, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)。為空氣中氧氣，碳酸與銅作用所致。鹼性之醋酸銅， $\text{Cu}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4(\text{OH})_2$ ，常用為綠色之色料。醋酸銅與低砷酸銅之混合物，稱為“巴黎綠” (Paris green) $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{AsO}_3)_2$ 為一農業上之殺蟲劑。

17—33 銀之氧化物 Ag_2O ，作棕色；在較低溫度 (約 184°) 即起分解，若有金屬銀為接觸劑，則分解可加速。氧化銀呈顯著之鹼性。

鹵化銀中除氟化銀甚易溶解外，其餘之溶解度均微弱，惟在過量之鹵化物中，溶解則較大，以其能成為錯離子，如 AgCl_2^- 。鹵化銀見光即起分解，尤以在紫外射線下更速，此大約因光之作用，使銀離子自鹵素迅速取回其失去之電子。已經光線作用之鹵化物較未見光者易於為還原劑所還原。照相術之光化學反應即基於此原理 (見 15—2 照相術節)。至洗印相片之作紅色者，係以印得相片，置氯金酸鈉 (NaAuCl_4) 液中，以金換置相片上之銀而成；作灰色者，係用氯鉑酸鉀 (K_2PtCl_4) 液。

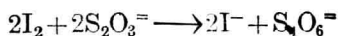
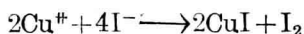
17—34 低金氧化物 Au_2O 甚不安定，在多量之鹼液中金之金屬及金酸離子， AuO_2^- 。加鹼液於高金溶液，遂有氫氧化金之沉澱， $\text{Au}(\text{OH})_3$ 或作 Au_2O_3 為一雙性化合物，惟酸性較顯。金之氧化物與氨

成爆炸金 (fulminating gold), 其分子式為 $\text{AuN} \cdot \text{NH}_3$ 。

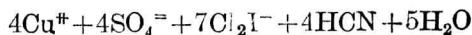
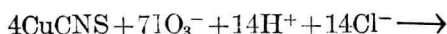
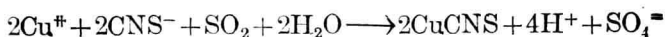
鹵素中氟與金之作用甚微, 氯在 150° 左右與金作用成三氯化金, AuCl_3 , 溫度更高則成一氯化金, AuCl 。兩者皆能溶於鹽酸中, 前者成 HAuCl_4 , 後者成 HAuCl_2 。三氯化金又可用五水處理金以得之, 溴化金等之情形與氯化金等相似, 碘能與金逐漸化合成 AuI , 至碘化高金則不安定。

17—35 分析法 (一)銅之檢定法, 銅與氨成錯離子, 作深藍色, 極易辨認; 在酸液中遇硫化氫成硫化銅之沉澱。鎳與氨雖亦生深藍色之錯離子, 惟在酸液中與硫化氫成硫化鎳, 但不沉澱, 是其區別處。在微酸性之銅液中, 放入一小鐵片, 銅即析出附着鐵面上, 此試驗既靈且便。

(二)銅之測定法 銅之測定常用者為電解法, 使銅離子於酸性液中在已知重量之陰極鉑上析出, 然後稱量之。此外可用銅離子與碘離子之反應, 析出之碘則用標準硫代硫酸鹽液滴定之:



或用下列反應:

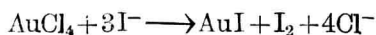


(三)銀之檢定法 銀離子之檢定, 可先使成氯化物白色沉澱, 加氨復溶以辨認之, 鉛與汞雖亦成白色之氯化物, 但氯化鉛能溶於熱水中, 而不溶於氨中, 至氯化汞遇氨則現黑色(因有汞金屬析出)。

(四)銀之測定法 銀離子之測定，可用重量分析法，即使成氯化銀後濾出秤之。亦可用容量分析法，係以硫代氰酸鹽以滴定之，用高鐵離子為指示劑。因硫代氰酸高鐵為深紅色，惟不及硫代氰酸銀之安定，故必於後者完全沉澱後，始現紅色。

(五)金之檢定法 加稀氯化低錫及過量之鹽酸於高金離子溶液中，遂有玫瑰色之膠態金液生成。

(六)金之測定法 可利用下列反應：



析出之碘可用硫代硫酸鹽液滴定之，如(二)。至金礦中金量之測定，則先用鉛溶出礦中之金及銀，以高熱氧化鉛，使為骨灰所吸收；然後以硝酸溶解銀，餘留之金，則均熱而秤之。

第二族 鹼土金屬

鈹，Beryllium；鎂，Magnesium；鈣，Calcium；鋇，Strontium；鋇，Barium；鐳，Radium。

17—36 按原子之構造，第二族元素皆有二個價電子，可分為兩組，其主組包涵鈹、鎂、鈣、鋇、鋇、鐳(1)六元素，其氫氧化物亦呈鹼性，但較鹼金屬者為弱，另一方面又似土(此為以前對鉛氧化物之通稱)，稱鹼土金屬(alkaline earth metals)；其副組(或稱第二副族)包涵鋅、鎳、汞三元素。主組元素最外第二殼層之電子與稀有氣體之最外層無異，俱為八個電子；副組者為十八個電子。此正與第一族正副兩組元素之情形相同。

(1)見第六章

17-37 物理性質 (表 17-6)

元素及符號	鈹, Be	鎂, Mg	鈣, Ca	銣, Sr	鋇, Ba	鐳, Ra
原子量	9.02	24.32	40.8	87.63	137.36	226.05
同位體	9. (8)	24, 25, 26	40, 44, 42, 43, 46, 48,	88, 86, 84, 87, 90	138, 136, 134, 137, 135, 132,	224, 226
原子序	4	12	20	38	56	88
各殼層上之電子數, 第一殼層	2	2	2	2	2	2
第二殼層	2	8	8	8	8	8
第三殼層	2	2	8	18	18	18
第四殼層			2	8	18	32
第五殼層				2	8	18
第六殼層					2	8
第七殼層						2
離子直徑 $\times 10^{-6}$ 厘米	0.31	0.65	0.99	1.13	1.35	(960)
熔點, °C	1300	650	851	757	850	(1.40)
沸點, °C	(1500)	1107	1487	1384	1640	6.0
密度	1.73	1.75	1.55	2.6	3.75	
游離電位勢(氣態)伏特						
M (氣) $\rightarrow M^+$ (氣) $+ 2e^-$	9.28	7.61	6.09	5.67	5.19	5
M (氣) $\rightarrow M^{++}$ (氣) $+ 2e^-$	18.1	1+ .96	11.82	10.98	9.95	
金屬與離子間 (1M. 溶液) 之電位勢, 伏特						
$M \rightarrow M^{++} + 2e^-$	+1.70	+2.34	+2.87	+2.89	+2.90	
氣態離子之加水熱, 大卡(約數)		460	395	355	305	

17—38 所在 鹼土金屬在自然間無元素之狀者。在火成岩中之百分數如下：鈣，3.63；鎂，2.09；鋇，0.05；鋇， 1.9×10^{-4} ；鉍， 1×10^{-5} ；鐳， 10^{-12} 。鉍無大量之礦，僅少量雜於礦石中，其最重要者為綠柱石 (beryl, $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)，其作暗綠色(含鉻)者，通稱翡翠 (emerald)，其作藍綠色者，稱藍綠玉 (aqua marina)。

鎂礦甚為普遍，有菱苦土礦(magnesite, MgCO_3)，滑石(talc, $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_2)_4$)，石綿 (asbestos, $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$)，白雲石 (dolomite, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$)，砂金石 (carnallite, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，苦鹽 (epsom salt, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，橄欖石 (olivine, Mg_2SiO_4)，頑火石(enstatite, MgSiO_3) 等。

鈣礦有石灰石(limestone, CaCO_3)，石膏 (gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，螢石 (fluorspar, CaF_2)，磷灰石 (apatite, $\text{Ca}_5(\text{FO}_4)_3\text{X}$; X = Cl 或 F) 等。

鋇礦有鋇堊石 (strontianite, SrCO_3)，天青石 (celestite, SrSO_4)。

鋇礦有重晶石 (barite 或 heavy spar, BaSO_4)，鋇霽石 (witherite BaCO_3)。

諸在各種礦石俱含之，惟量極少。在鈾鑷鐳之含量較多(見6-1節)。

17—39 冶煉法 鹼土金屬通常用電解法以製備之，其原料為熔化之鹵化物，而不用其氫氧化物，因其熔點甚高。僅鉍與鎂可用其氯化物用鈉或鉀以還原得之。鎂又可於電爐中以氧化鎂與煤混和熱至 2300°C 鎂金屬遂蒸餾而出。

17—40 用途 鉍性脆，在工業上本身無用途；惟其合金頗重要，

鈹 (2.25%) 與銅之合金為製彈簧之材料，鈹、鈷、銅之合金具高導電度及高硬度，鈹 (1.8%) 與鎳之合金具極高之抗張強度 (每平方吋 261,000 磅)。

鎂金屬在工業上頗佔重要地位。用於信號光 (signal flares) 及照相閃光燈 (photographic flash lights)，無線電真空管之去氣劑，因鎂與氮及氧化合 (見 8—30 節)，及製造若干合金 (見表 17—7)。因鎂之密度低而抗張强度高，故其合金廣用飛機及輕便工具及用具之製造，在其表面塗有鉻酸或低硒酸之溶液，則可防銹。

鈣用為去氧劑及製合金，特種鋼等。

錳金屬在空氣迅即變黑成氮化物，其用途見 6—2 節。

表 17—7 鎂之合金

鎂, 91.8; 鋁, 2.0; 錳, 0.2; 錳, 2.0; 銅, 4	宜於鑄型
鎂, 89.1; 鋁, 4.0; 錳, 0.4; 矽, 0.5; 錫, 6.0	宜於鍛煉
鎂, 92; 鋁, 7.0; 錳, 0.75; 錳, 0.2	宜於壓板
鎂, 88.2; 錳, 4.5; 錳, 0.8; 矽, 0.5; 錳, 6.0	宜於壓板
鎂, 9; 鋁, 91	宜於鑄型

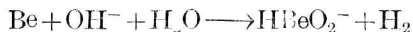
17—41 化學反應

表 17—8 鹼土金屬之化學反應

$2M + O_2 \rightarrow 2MO$	Ba 又能成 BaO_2
$M + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H_2$	Fe 與 Mg 之作用甚緩
$M + H_2 \rightarrow MH_2$	Ca, Sr, Ba 在高溫下發生此反應
$M + 2H^+ \rightarrow M^{++} + H_2$	
$4M + 10H^+ + NO_3^- \rightarrow 4M^{++} + NH_4^+ + 3H_2O$	若用稀酸，則有氫氣放出

$M + X_2 \longrightarrow MX_2$	X 代表任一鹵素
$3M + N_2 \longrightarrow M_3N_2$	高溫下
$3M + 2NI_3 \longrightarrow M_3N_2 + 3HI$	加熱
$M + S \longrightarrow MS$	與 Se 與 Te 之作用同
$M + 2C \longrightarrow MC_2$	Ca, Sr 在高溫下
$3M + 2P \longrightarrow M_3P_2$	加熱
$2M + CO_2 \longrightarrow 2MO + C$	在 CO_2 中燃燒

第二族元素之鹼土金屬組有二個價電子，常失去而成離子。由表 17—6 可見其游離電位勢較第一族鹼金屬為大（見表 17—1）；考其失去電子之步驟。可分兩步，失去第二電子時其電位勢為失去第一電子之一倍。鹼土金屬與水之作用不及第一族鹼金屬者為迅速，鈹與鎂尤為緩慢，在常溫下幾不起作用。鈹在鹼金屬之氫氧化物液中之作用與鋁相似：



鹼土金屬亦為強還原劑，能為若干非金屬所氧化，其重要反應見上表 17—8。

鹼土金屬之化合物

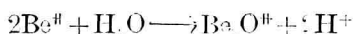
17—42 氧化物 鹼土金屬之一氧化物，恆甚安定而難溶化，氧化鈹極堅硬（一如金剛砂），其他氧化物則鬆軟，氧化鈹與水不起作用，氧化鎂則極緩，其他則甚速，發出大量之熱。除氧化鈹，其他氧化物咸由其碳酸鹽加熱以得之。氧化鎂於反射爐中砌裏壁之用，及油漆，吸水劑等。氧化鈣又稱生石灰（quicklime）之用量甚大，主要者為建築材料，土壤處置，化學工業等。此外氧化鈣常用為去水劑以製備無水酒精，乾燥氨，

氧化鈣與氫氧化鈉之混合物，稱“蘇打石灰”，常用為去水及去二氧化碳。氧化鋇在水中成 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 能與蔗糖化合成不溶化合物，遇二氧化碳分解為碳酸鋇與蔗糖，故氫氧化鋇常用作糖之精製劑。鋇又能成過氧化鋇，加空氣中加熱則分解（見 8—6 節）。

表 17—9 鹼土金屬之氧化物

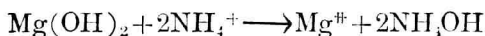
	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
俗名	(beryllia)	苦土 (magnesia)	生石灰 (quick lime)	(strontia)	重土 (baryta)
熔點, °C	2,450	2,642	2,705	2700	2000
生成熱, 大卡/克分子	135.9	143.9	151.9	141.9	133.4
加水 ^註 $\text{MO} + \text{H}_2\text{O}$ $= \text{M}(\text{OH})_2 + \Delta H$		5.4	15.1	17.7	22.3
溶解度 $[\text{M}(\text{OH})_2]$, 克分子/升, 20°C 分 解溫度, °C	5×10^{-9}	$3 + 10^{-4}$	0.022	0.065	0.22
$\text{M}(\text{OH})_2 = \text{MO}$ + H_2O (1 氣壓)			547	778	998

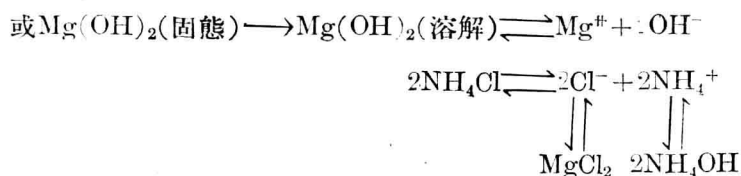
17—43 氫氧化物 氫氧化鋇具雙性 (amphoteric), 溶於酸中 (不溶於水) 成鋇離子 Be^{2+} , 起水解後成 Be_2O^{2+} :



氫氧化鋇在鹼液中成 BeO^- 或 Be_2O^{2-} (鋇酸根, beryllate), 鋇酸加碳酸鈣即成碳酸鋇之沉澱, 過量之碳酸鈣, 反使之溶解。

氫氧化鎂可由氯化鎂加鹼水解以得之, 不溶於水, 但溶於過量之鈣鹽溶液中:



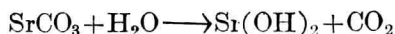


氫氧化鈣，又稱消石灰 (slaked lime)，生成時放出大量之熱，為可逆反應：

$$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[547^\circ]{} \text{Ca}(\text{OH})_2 + 1519 \text{ 卡}$$

溶解甚低，因溫度增加而減。通入二氧化碳，遂有碳酸鈣之沉澱。氫氧化鈣之用途甚廣，如製灰砂土 (mortar)，漂白粉、氨、鹼金屬氫氧化物、煉糖、皮革去毛等等。三合土為含石灰一份，砂三四份及和水成濃厚之漿。於水分蒸發後，將砂與石灰黏合，然後吸收空氣中二氧化碳成碳酸鈣，最後成矽酸鈣，惟速度甚緩。

氫氧化鋇之製備，無須由碳酸鋇加熱行分解以得之，以碳酸鋇於水蒸氣中加熱即可：



氫氧化鋇亦能以上法製之。其溶解度較氫氧化鈣，氫氧化鋇為大，三者皆呈鹼性。氫氧化鋇之水液，通稱重土水 (baryta-water)，可作檢定二氧化碳之用。

17—44 碳酸鹽 鈹無正碳酸鹽，僅成為鹼性之碳酸鹽。鎂之碳酸鹽有正鹽及鹼性鹽， $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 兩種；鹼性鹽之鎂在醫藥上稱“鎂白” (“magnesia alba”)。碳酸鎂用於製牙粉、牙膏。碳酸鈣在天然間有方解石 (calcite)，為六面斜方晶，及霏石 (aragonite) 為菱形晶。方解石之透明純潔者，稱冰洲石 (Iceland spar)；較不透明含有土質及

其他矽酸鹽者，稱大理石 (marble)，及石灰石；他如鐘乳石 (stalactite)，石筍 (stalagmite)，蚌殼，蚌珠，皆為碳酸鈣。碳酸鈣遇強酸，則分解放出二氧化碳，遇弱酸如碳酸則成溶解性之碳酸氫鈣：



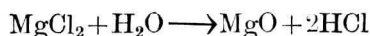
此為岩石，土壤中之碳酸鈣在空氣中漸漸為水溶解之理，亦為造成硬水之原因，碳酸氫鈣失去二氧化碳又成碳酸鈣；此為洞穴、鐘乳石及石筍之成因。

碳酸鋇與碳酸鋇之作用與碳酸鈣同，惟不及其普遍。

17—45 鹵化物 鋁之鹵化物，不似其他金屬之鹵化物，在熔化時為不良導電體。極易起水解，成鹼性鹽。

除氟化鋁外，鹼土金屬之氟化物俱不溶於水。

氯化鎂常存於鹽層，在室溫下結晶，含六分子水，加熱則分解：



食鹽如含有少許之氯化鎂，常呈潮濕之狀，可加碳酸氫鈉，使成鹼性碳酸鎂以分離出之。

氯化鈣在 30° 以下結晶，成含六水分子之含物；加熱可以去水，使終成乾燥之氯化鈣，可用為去水劑，或乾燥劑。氯化鈣與氨成 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ ，與醇成 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，故不宜用以乾燥此等純質，亦不宜用以乾燥硫化氫，因可使起複分解，放出氯化氫氣。

氯化鋇之主要用途，為分析化學上硫酸根之沉澱劑。

鹼土金屬之鹵化物之溶解度，依鹵素之原子量增大而增，依鹼土金屬之原子量增大而減。

17—46 硫酸鹽 硫酸鈹甚易溶解，不易結晶。硫酸鎂溶解度亦大，其晶體含有結晶水，在工業上用途不大，醫藥上用為瀉藥，及刺激胆液之分泌。

硫酸鈣產於天然者，含二水分子稱石膏，加熱失去一部分之水，稱為半含水物 (hemihydrate, $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，俗稱燒石膏 (plaster of Paris)。

$$2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$$

當與水混和時，此平衡向逆向進行，成堅硬之石膏晶體。若於燒石膏時，溫度超過 125° ，則成無水物，因其吸水甚緩，即失去其硬化性。此外硫酸鈣之最大用途，為構造房屋之內部。

硫酸鋇與硫酸鋇之溶解度極小，在水與稀酸中俱不溶解，能溶於濃硫酸中：

$$\text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Ba}^{++} + 2\text{HSO}_4^-$$

與碳酸鈉作用，其一部分可變為碳酸鹽：



硫酸鋇為一重要色料。在醫學上用為檢查消化器官照 X-射線相片時服用，因其不透 X-射線，及不溶性免於中毒。

17—47 碳化物 碳化鈣為工業上之重要化合物，大量製造係以石灰與炭在電爐中加熱至 3000°C ：

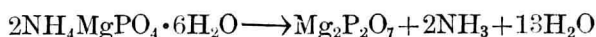
$$3\text{C} + \text{CaO} \longrightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}_2$$

17—48 分析法 鈹離子有甜味；故以往作“鎂” (glucinum：即由希臘文“甜”而來。鎂離子有苦味，鈣離子則無味，鋇離子有劇毒。鈹之氫氧化物為不溶性，可與餘者分開，能溶於過量之碳酸氫鹽液中，此與氫氧化鋁相異處。除鈹外其他鹼土金屬之碳酸鹽皆不溶於水，而於加硫化鈹時並不析出，此與其他金屬離子(鹼金屬者例外)分別處，亦可由之分

開。至其各別檢出，則利用鎂離子成 $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$ ，鈣離子成草酸鈣，鋇離子成硫酸鋇，鋇離子成硫酸鋇，鉻酸鋇等。

測定法 鈣離子之測定，恆用草酸銨，使成草酸鈣沉澱，濾出烘乾秤之，或燒灼成碳酸鈣後秤之。

鋇離子之測定，恆使成硫酸鹽，烘乾秤之，鋇之草酸鹽及硫酸鹽皆不溶，均可利用為測定之法。鎂與磷酸鈉及氫氧化銨成磷酸銨鎂， $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ 之沉澱，燒灼後成焦磷酸鎂， $Mg_2P_2O_7$ ，然後秤之，



鈣、鋇、鋇微量檢別法，有用玫瑰紅酸鈉 (sodium rhodizone, $CO \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C(OH)CONa$) 之斑點試驗 (spot test)。以一滴 0.4% 之此試劑加於濾紙上，加一滴試液其上，再加一滴乙醇，如有鋇，鋇均現紅色；加 0.3N 鹽酸一滴，鋇之紅色不褪，鋇則溶解。

焰色試驗 鹼土金屬較不易發揮，故其焰色試驗難令人滿意，鈣化合物之焰呈紅磚色，鋇者為洋紅色，鋇者為黃綠色，鐳者為深紅色，按其波長，可列表如下：

表 17—10 鹼土金屬在光譜上之位置 ($\mu\mu$)

鈣	鋇	鋇	鎂
423,616	422,461	455,493	516.8—518.4

第二副族 鋅, 鎘, 汞

鋅, Zinc; 鎘, Cadmium; 汞, Mercury

17—49 鋅、鎘、汞三元素與第二族主組鹼土金屬元素性質之差異，正似第一族中銅、銀、金三元素與其主組鹼金屬元素之不同。鋅、鎘、

汞之氫氧化物之鹼性較鹼土金屬者為弱，而其離子成錯離子之傾向則較大，此因鋅、鎘、汞原子之游離電位勢較高，而其所成離子之體積較小。此等元素亦成正二價之陽離子，但鎘與汞又成正一價之陽離子。

本副族之中，鋅與鎘較更相近似，與汞則有差異之處。如鋅與鎘皆易為氫離子所氧化，其氧化物皆難被還原；至汞有貴重金屬之性質，其氧化物行加熱即起分解。氧化鋅呈雙性，能溶於酸或鹼中，氧化鎘與氧化汞僅能溶於酸中。鋅與鎘成安定之氫氧化物；汞則否。汞之鹽類易起水解。鋅、鎘、汞之鹵化物游離度皆甚小，為本副族之特質。

17—50 物理性質 表 17—11 鋅、鎘、汞之物理性質

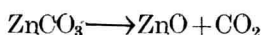
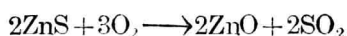
元 素 及 符 號	鋅 Zn	鎘 Cd	汞 Hg
拉丁名	Zincum	Cadmium	Hydrargyrum
原子量	65.38	112.41	200.61
同位體	64, 66, 67, 68, 70	106, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 116,	196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 204,
原子序	30	48	80
各殼層上之電子數			
第一殼層	2	2	2
第二殼層	8	8	8
第三殼層	18	18	18
第四殼層	2	18	32
第五殼層		2	18
第六殼層			2
晶體中 M^{++} 之直徑, $\times 10^{-8}$ 厘	0.74	0.97	1.10
米游離(氣體)電位勢, 伏特			
第一個電子	9.36	8.96	10.38
第二個電子	17.89	16.84	18.65
電阻, 歐姆一厘米 $\times 10^6$	6	7.5(20°C)	21.3(-50°C)
電極電位勢, 伏特			
$M = M^{++} + 2e^{-}$	+0.762	+0.402	-0.854
熔點, °C	419.4	320.9	-38.87
沸點, °C	907	767	356.9
密度	7.14	8.6	14.19(-40°C)
溶解度, 克/升	$Zn(OH)_2, 2.6 \times 10^{-6}$	$Cd(OH)_2, 2.6 \times 10^{-4}$	$HgO, 5 \times 10^{-2}$

17—51 所在 (一) 鋅與鎘 鋅在火成岩中之含量，平均約為 $4 \times 10^{-6}\%$ 。鋅礦之主要者，有硫化鋅之方鋅礦 (sphalerite, ZnS) 或閃鋅礦 (zinc blende, ZnS)；碳酸鋅之菱鋅礦 (smithsonite, ZnCO_3)；矽酸鋅之矽鋅礦 (willemite, Zn_2SiO_4)，及異極礦 (calamine, $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SiO}_3$)；氧化鋅之紅鋅礦 (zincate, ZnO)，鋅鐵礦 (frank-linite, ZnFe_2O_4)；白鋅礦 (gahnite, $\text{Zn}(\text{AlO}_2)_2$)。我國產鋅以湖南最多，雲南、四川次之。

大都鋅礦中俱含鎘，其平均比例為 200 (鋅)：1 (鎘)。黃色硫化鎘稱硫鎘礦 (greenockite) 為純粹鎘礦，但甚稀少。

(二) 汞 汞在自然間有為元素狀態者，我國黔東與湘西交界處產之。其主要之礦為硫化汞，稱辰砂 (cinnabar)，我國亦產之，

17—52 冶煉法 (一) 鋅與鎘 鋅之主要礦為硫化物及碳酸鹽，法以礦石先行磨碎，洗去不需要之岩石粉末，然後燒灼使成氧化鋅：



加炭於所得之氧化鋅，熱之，至 $1200^\circ - 1300^\circ\text{C}$ ，則還原成鋅：



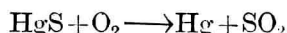
用炭必須足量，以免其成二氧化碳，鋅又能被二氧化鋅所氧化也。通常所得之鋅為液狀；若隨一氧化碳揮發者，則凝冷後成粉末狀，稱為鋅塵 (zinc dust)，其中不免含有少量之氧化鋅。液狀之鋅流入模中成條，稱為鋅條 (“spelter”)，其中常含有鉛及鐵，鎘等雜質。若將此鋅條，置真空或氫氣中蒸餾，則可得相當純粹之鋅。

電解法製鋅，係採硫化物礦先燒灼成硫酸鋅，用稀硫酸以浸出之，

加入鋅塵於此酸性硫酸鹽溶液中以析出鉛。鎘及貴重金屬，可免於鋅液電解時隨同析出。由電解所得之鋅，甚為純潔，價亦較昂。

鎘較鋅為易於還原及揮發，故可在燒灼鋅時，蒸餾法出之；亦有於加鋅塵析出之重金屬中分出之。

(二)汞較鋅、鎘為不活潑，在空氣中亦不起氧化，故可以下法煉之：



所得之汞用稀硝酸，或硝酸低汞液洗滌之，或行蒸餾法以蒸出汞金屬，同時鋅，鎘則被氧化，如是可得甚純之汞。

17—53 用途 鋅有銀白色之光澤，露置空氣中迅即褪去。在常溫時性堅而脆，在 $100^\circ - 150^\circ$ 間則柔軟可以延伸，可以展壓，溫度更高，則變脆弱，可以研磨成粉。此種變化，大約係溫度改變，而使其成為不同之同質異相體之故。鋅用於製黃銅及其他合金，乾電池、鋅塗料、鍍鋅鐵 (galvanized iron)，及鋅塵(製顏料時用為還原劑)。

鎘為青白色，不及鋅之堅硬，其延性與展性較鋅為大，在高溫時甚脆弱，其導電度則不如鋅。鎘之主要用途為製汽車之滾珠，及金屬表面防銹。

汞為銀白色之液體。其膨脹均勻，對於玻璃無吸着性，故宜用以製溫度計。其蒸氣之光譜位於紫外射線部分，可用為人工紫外光之來源；其蒸氣弧 (vac or arc) 用為整流器 (rectifier)。除鐵與鉛外，一般金屬與汞相接觸，皆成為合金。

17—54 化學反應 (一)鋅塵在潮溼空氣中能起自燃，若在一容

器中壓緊者，必熱至 500°C 。純粹之鋅不溶於稀酸中，因最初發出氫氣，附於鋅之表面，使作用停止；必須用較大之電壓以克服之，是即謂鋅表面發出之氫之過電位勢 (over voltage) 甚大，若鋅與其他金屬（如鎳或鉑）接觸，則氫之氣泡在此等金屬之表面，立即發生，鋅遂溶解，是即在鎳或鉑之表面發出之氫之過電位勢較低；故鋅中含有雜質時，其結果亦如此。鋅又能溶於鹼液中成鋅酸鹽 (zincate)，鋅之氧化還原電位勢高而為正數，能為多數氧化劑所溶解，換言之，鋅為一較佳之還原劑，其重要反應見表 17—12。

鎘之反應與鋅者頗類似，惟其氧化還原電位勢較鋅者為低，故不能為一般氧化劑所作用，且不能溶於鹼液中。鎘在溶液中則能為鋅所替代而析出。

表 17—12 鋅之反應

$2\text{Zn} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{ZnO}$	加熱
$\text{Zn} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{++} + \text{H}_2$	純鋅作用甚緩
$\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	高熱蒸汽
$\text{Zn} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HZnO}_2^- + \text{H}_2$	與濃鹼
$\text{Zn} + \text{S} \longrightarrow \text{ZnS}$	與 Se, Te, P, As 等作用同此
$\text{Zn} + \text{X}_2 \longrightarrow \text{ZnX}_2$	X = F, Cl, Br, I
$\text{Zn} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{CO}$	紅熱
$4\text{Zn} + 2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6$	鋅面在空氣中所成保護膜
$\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{++} + 2\text{e}^-$	0.762 伏特

(二) 鋅離子 (Zn^{++}) 與鎘離子 (Cd^{++}) 俱為無色而有毒，鎘尤甚。鋅離子易於水解，鎘離子之水解則較微弱。

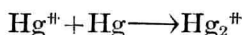
鋅離子所成微溶性之化合物及錯離子	鎘離子所成之沉澱及錯離子
$Zn(OH)_2$; $ZnCO_3 \cdot nZn(OH)_2$	$Cd(OH)_2$; $CdCO_3 \cdot nCd(OH)_2$
$ZnNH_4PO_4 \cdot Zn_3(PO_4)_2$; ZnP_2O_7	— — —
ZnC_2O_4	—
$Zn(CN)_2$; $Zn_2Fe(CN)_6$	$Cd(CN)_2$; $Cd_2Fe(CN)_6$
$Zn(IO_4)_2$	—
ZnS	CdS
$Zn(NH_3)_4^{++}$	$Cd(NH_3)_4^{++}$
$Zn(CN)_4^{=}$	$Cd(CN)_4^{=}$
$HZnO_2^-$	—
—	$CdI_4^{=}$

(三) 汞之反應 (表 17-13)

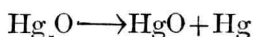
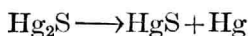
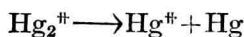
$2Hg + O_2 \rightarrow 2HgO$	徐徐加熱至 350° 左右
$Hg + X_2 \rightarrow HgX_2$	X = F, Cl, Br, I
$Hg + S \rightarrow HgS$	兩者昇華時得之
$3Hg + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Hg^{++} + 2NO + 4H_2O$	酸過量時
$6Hg + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Hg_2^{++} + 2NO + 4H_2O$	汞過量時
$Hg + SO_4^{=} + 4H^+ \rightarrow Hg^{++} + SO_2 + 2H_2O$	熱濃酸中

汞在空氣中甚為安定，不起氧化，亦不受一般氣體之作用，與鹽酸，冷濃硫酸不生作用，能與之作用者為熱硫酸，稀硝酸(成硝酸低汞)及濃硝酸(成硝酸汞)。

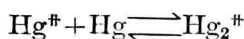
汞離子間之平衡 低汞離子較高汞離子為安定，故高汞離子能為汞金屬所還原成低汞離子：



若高汞化合物之溶解度較低汞化合物者相差甚遠，則低汞者有成高汞者之趨勢：如



故低汞離子與高汞離子間有一平衡存焉：



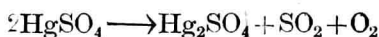
又鹼性之高汞鹽 (ammonia mercuric salts) 之不溶性，使所有低汞化合物能為氨所分解，如



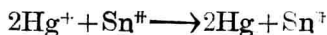
氧化高汞行加熱分解為汞金屬與氧，此點與氧化高銅加熱分解為氧化低銅及氧不相同：



惟硫酸高汞加熱之分解則否：



汞離子之還原分二步驟，高汞離子先還原至低汞離子，然後低汞離子還原成汞金屬：



此可由其電位勢大小見之：



再低汞離子所成鹽類之溶解度，頗似銀鹽。惟低汞離子有一特點，即其一價之離子並不單獨存在，無論在溶液中，在晶體中，在氣態時，皆連結成雙離子， Hg_2^{2+} 。第一副族元素之高原子價，可認為電子由內層躍出成價電子所致，而在低汞離子中，僅失去其中一個價電子，故此雙離子之結合，可能為 $[\text{Hg}:\text{Hg}]^{2+}$ 狀。

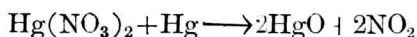
鋅、鎘、汞之化合物

17—55 氧化物及氫氧化物 氧化鋅 (ZnO) 之製備，大都用氧化鋅礦以碳還原，然後再將鋅氧化以得之。廣用為白色顏料，有鋅白 (zinc white) 之稱，熱時為黃色，冷時又回復成白色，不受硫化氫之影響。此較鉛白為優。氧化鋅又為輪胎中之填充物，每年消耗量頗巨，此外又為藥用油膏之一成分。氫氧化鋅 ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) 由加鹼液於鋅離子溶液以製之，溶解度小，為雙性化合物，溶於過量之酸，鹼及氨液中，成 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 錯離子。

氧化鎘 (CdO) 之製備與氧化鋅同，呈褐色，不溶於水，能溶於酸成鎘鹽。氫氧化鎘之溶解度與鹼性均較氫氧化鋅為強，不與鹼作用，但能溶於氨液中成 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 錯離子。

氧化低汞 (Hg_2O) 由鹼液與低汞鹽液製得之。不安定，為黑色無定形粉末，加溫至 100°C 時，分解甚速，成為氧化高汞及汞。

氧化高汞 (HgO) 為紅色粉末，由汞在空氣中強熱得之，或以硝酸高汞與汞加熱以製之：

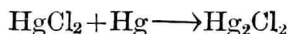


或於高汞鹽中加鹼液以沉澱出之，在冷液中析出者為黃色，在熱液中

析出者爲紅色，黃色者稍爲活潑。氫氧化汞不安定，氧化高汞之含水物 ($\text{HgO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 則能保存。

17—56 鹵化物 鋅與鎘之氟化物溶解度小，其他鹵化物則甚溶解。其晶體含有結晶水。鋅鹽起水解呈顯著之酸性，鋅鹽加鹼則生鹼性鹵化物之沉澱，鹵化物之濃溶液起微游離，因有錯離子生成之故，如 CdI_4^{2-} 。

氯化低汞亦稱甘汞 (calomel, Hg_2Cl_2)，通常由氯化高汞與汞混合昇華製備之：



或用硝酸低汞加鹵化物以製之。氯化低汞遇熱即昇華，遇氣，氨氣及光線皆使其分解。醫藥亦用之爲刺激肝及其他分泌器官之分泌。

氯化高汞，亦稱昇汞 (corrosive sublimate, HgCl_2)，可以硫酸高汞與食鹽混合加熱製之。此鹽爲微溶性，溶於過量之氯離子液中，因其能成 HgCl_4^{2-} 之錯離子。微起水解，遇稀鹼液則成鹼性氯化物，如 $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$ 。昇汞爲一殺菌劑，性劇毒，與蛋白相遇成不溶之化合物，故蛋白可爲解救中昇汞毒之用。其毒性一部分係由於破壞之腎細胞存於體內不能排出，兩星期後遂致喪命。

低汞之氟化物，溴化物及碘化物之溶解度頗似銀鹽。高汞之氟化物較氯化高汞溶解度爲大，溴化高汞爲微溶性，而碘化高汞之溶解度更小。碘化高汞與碘化鉀所成複雜化合物 ($\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KI}$) 稱 Nessler 氏試劑爲測微量氨成 ($\text{Hg}_2(\text{NH})(\text{OH})\text{I}$) 之用。

17—57 硫化物 硫化低汞於硫化氫通入低汞鹽溶液中，即沉澱而出，惟立即分解爲汞與硫化高汞，硫化高汞之晶狀爲紅色，天然者稱

辰砂 (cinnabar), 然由硫化汞沉澱者常為黑色之無定形狀。硫化高汞為金屬硫化物中之最不溶解者, 不溶於鹽酸或硝酸中, 但能溶於王水, 及溴水, 因所成鹵化物錯離子甚為安定。

17—58 硝酸鹽及硫酸鹽 過量之汞與硝酸作用得硝酸低汞, 與熱濃硫酸作用得硫酸低汞。硝酸低汞甚易溶解, 硫酸低汞溶解度甚小。設如在過量之酸液中, 兩者皆起水解, 成微溶性之鹼性鹽, $\text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ 及 $\text{HgOHg}_2\text{SO}_4$ 。若汞與過量之硝酸作用, 則得硝酸高汞, 與過量之濃熱硫酸作用, 則得硫酸高汞; 兩者俱為溶性, 且甚易水解, 成鹼性鹽類之沉澱, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HgO}$ 及 $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$, 設在過量之酸液中則否。

17—59 雷酸汞 汞之硝酸液於加入乙醇後, 遂有雷酸汞 (mercuric fulminate $\text{Hg}(\text{OCN})_2$) 析出。乾燥時一經震動, 即起猛烈之爆炸。

17—60 分析法 低汞離子與氯離子成白色沉澱, 遇氨即黑。硫化高汞在硝酸及多硫化銨 (ammonium polysulfide, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$) 中俱不溶解。氯化低錫加於高汞離子溶液中成氯化低汞之沉澱, 過量之氯化低錫則使之成汞。

汞之測定, 可以其硫化物沉澱濾出, 烘乾秤之, 或用電解使汞析出於陰極上秤之。低汞鹽可以使成氯化物析出秤之。高汞鹽可以碘化物溶液滴定計得之。

第三族 鋁及稀土金屬

17—61 第三族元素亦分主副兩組 主組稱第三族, 包含硼 (已見 16—5 節) 鋁、銦 (scandium), 鈮 (yttrium), 鏷 (lanthanum), 至鐳 (lutecium) 十五個元素 (稱稀土金屬) 及錒 (actinium) (見 6—5 節);

副組亦稱第三副族,包括鎩 (gallium), 銻 (indium) 及鉈 (thallium) 三元素。

鋁 Aluminum

17—62 物理性質 (表 17—14)

	Al		Al
原子量	26.97	密度	2.70
同位體	無	游離電位勢, 伏特	
原子序	13	第一電子	5.96
各殼層上之電子數, 第一殼層	2	第二電子	18.74
第二殼層	8	第三電子	28.31
第三殼層	3	電極電位勢, $M = M^{+++} + 3e^-$	
離子直徑(在晶體中) $\text{cm.} \times 10^{-8}$	0.50	伏特, 20°C (計算)	1.67
熔點, °C	658	電阻, 20°C, 歐姆一厘米	2.62×10^{-6}
沸點, °C	1800		

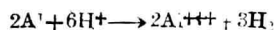
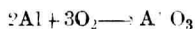
17—63 所在 鋁在自然間產量甚豐,僅次於氧,矽兩元素,在火成岩中佔 8.13% 其普遍者為鋁矽酸鹽類,如正長石 (feldspar, KAlSi_3O_8)。雲母石 (micas, $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$), 陶土 (kaolin, $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$)。冰晶石 (cryolite, Na_3AlF_6), 鐵礬土 (bauxite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 為其重要煉鋁之礦。他如紅寶石 (ruby), 青寶石 (sapphire), 剛玉 (corundum) 等皆為鋁之氧化物,我國產鋁較豐者,有浙江青田區之礬石礦,及貴州修文附近礬土,然均未經詳細調查及大規模之開採。

17—64 冶煉法 鋁之製備始於 1850 年之氯化鋁以金屬鈉或鉀之還原法,惟限於費用較大,產量低少,價值甚昂 (1883 年美國全年產

鋁爲 83 磅，每磅值美金五元) 至 1836 年 C. M. Hall 氏及 Héroult 氏在異地同時發明以冰晶石熔解而電解以製鋁金屬之法後，鋁之產量大增，價值亦低(1911 年全年產五千萬磅，每磅僅售二角)。電解法中係以鐵罐塗以炭層，以爲陰極，懸掛數排石墨棍爲陽極，最初時石墨棍與碳層相接觸，罐中半裝有冰晶石，適入電流後，發生熱量使冰晶石熔化，然後提高石墨陽電極，電解即開始，所得液狀鋁金屬留於罐底，可逐漸放出，溫度保持在 1000°C 左右。所得鋁之純度在 99.0—99.5% 間。至欲得極純之鋁，則頗困難，僅能於電解之初，將其氧化物礫盡量提製潔淨而已。

17-65 用途 鋁金屬輕而堅強，不易腐蝕，除爲家用器具外，又爲製造飛機及若干輕便機械之重要材料。因其易於展壓、可錘成箔狀，以代錫箔；及爲銀色油漆。鋁不受氯氣之侵蝕作用，可以代銅線，煉鋼時用爲還原劑(少量約 0.16%)，去鋼中之氧，以致不生罅孔。鋁粉與氧化鐵之混合物，燃燒時發生多量之熱，溫度能達 $3000-3500^{\circ}\text{C}$ ，則氧化鐵即還原爲鐵，常用於接焊鐵軌及大件之鑄物，如推進軸等，此混合物通稱爲熔接劑(“thermite”)，爲德人 Goldschmidt 氏首先發明。鋁之合金種類頗多，純粹之鋁在機械中工作頗有困難，而其合金則易於操縱，有利之特性反增加，譬如強性鋁(“duralumin”)含有 4% 之銅，0.8% 之鎂 0.6% 之錳及鋁之合金，其抗張強度每平方吋爲六萬磅，而純鋁僅爲三萬磅。

17-65 化學反應 表 17-15 鋁之化學反應



$2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{AlO}_3^- + 3\text{H}_2$	
$\text{Al}(\text{鋁汞齊}) + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$	
$\text{Al}'(\text{鋁汞齊}) + 4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{Al}^{+++} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	在稀硝酸中則成鋁離子，
$2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$	熔接劑
$2\text{Al} + 3\text{X}_2 \longrightarrow 2\text{AlX}_3$	
$2\text{Al} + 6\text{S} \longrightarrow 2\text{Al}_2\text{S}_3$	高溫
$2\text{Al} + \text{N}_2 \longrightarrow 2\text{AlN}$	在高溫時作用遲緩
$6\text{Al} + 3\text{CO} \longrightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	高溫

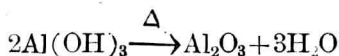
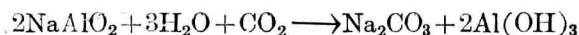
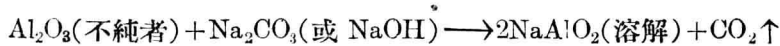
鋁在乾燥空氣中不生變化，在潮溼空氣中則表面生氧化鋁薄膜，可以阻止此作用繼續進行。鋁與非金屬、氧、鹵素、硫等皆能化合，尤以粉狀之鋁與液態氧混合，點之以火即起猛烈燃燒。鋁遇冷鹽酸作用甚緩，在熱酸中則甚速；在硫酸中溶解亦緩，與硝酸無論濃稀，作用皆甚遲緩，若有少量高汞鹽共在則否；有機酸對之亦無作用。濃氯化鈉溶液則能溶解之。濃鹼液亦可溶解之使成鋁酸鹽 (aluminate)。

鋁之化合物

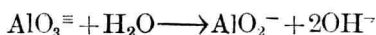
17-67 氧化物與氫氧化物 鋁之氧化物在自然間產生者，種類不一，前已言及。其含有微量之鉻者，作紅色，為紅寶石；含有鐵及鈦者，作藍色，為藍寶石。人造寶石即以沉澱而得氫氧化鋁加各種少量他種金屬於電爐熔熱製之。氫氧化鋁經灼熱成氧化鋁，設非強熱，則又能漸漸吸水而成氫氧化物。氧化鋁皆含有結晶水，有三分子及一分子者兩類。氫氧化鋁為雙性化合物：



欲製純粹之氧化鋁，係使之先成鋁酸鹽，然後成氫氧化鋁，燒灼後得氧化鋁：



17—63 鋁酸鹽 鋁酸鹽中僅鈉鹽及鉀鹽為溶性，但起水解成偏鋁酸鹽 (meta-aluminates AlO_2^-)：



其他鋁酸鹽俱為不溶性，其與二價金屬離子所成者， $\text{M}(\text{AlO}_2)_2$ ，有尖晶石 (spinel, $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$)；金綠玉 (chrysoberyl, $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$)；白鋅礦 (gahnite, $\text{Zn}(\text{AlO}_2)_2$)。

17—69 鹵化物 乾燥之鹵化鋁，可由鋁與鹵素直接作用得之；若由溶液結晶者，皆含有多分子之結晶水，如 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，設行加熱，則起水解成氧化鋁與鹵酸。乾燥之氯化鋁於有機化學反應中常用為接觸劑。在常壓下能起昇華，故必儲於封口瓶中。氯化鋁與氨成類乎含水物之含氨物 (ammoniate $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$)。

17—70 硫酸鹽 硫酸鋁含有十八分子之結晶水， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ；極易溶解，水解時溶液成酸性。其製備法，採用鐵礬土與硫酸反應： $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{SiO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

硫酸鋁與鹼金屬之硫酸鹽（鋰除外），硫酸鉍，硫酸銀、及硫酸低鈾等結合成複鹽，如 $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 式，稱為礬 (alums)。若以廣義論之，則其中之鋁可為 Eo^{III} ， Cr^{III} ， Mn^{III} ， Ti^{III} ；代替之，亦稱為礬。鹼金屬

之原子量愈大者，其成礬之趨勢愈大。如鉍所成礬之種類較其他鹼金屬為多，亦較為不溶解。鉍礬與鉀礬在熱水中溶解度甚大，故易於用結晶法提純之。

硫酸鋁之主要用途，視其水解情形若何而有別，(一)恃其所生之氫離子者，如在焙粉中之礬，能因水解發出氫離子，促使碳酸鹽之分解；礬之用於滅火器中，其理亦同。(二)恃其所生氫氧化鋁之特性者，氫氧化鋁呈膠態狀，能吸收若干顏料，使不能直接附着於纖維上之顏料，因棉織品纖維上先浸透有氫氧化鋁而染色，且不易減褪，按此用途，氫氧化鋁有媒染劑，(mordant)之稱。礬又有淨水之功，亦因氫氧化鋁能吸着雜質、泥土、色素，細菌等而漸下沉。此外礬又用於製造防火纖維物品，礬加熱時，放出結晶水及少量三氧化硫，而成燒礬 (burnt alum)，在醫藥上用為收斂劑 ('astringent')。

17-71 分析法 鋁離子遇鹼成白色膠態沉澱，加一滴硝酸鈷液而燒灼至紅熱，若得藍色殘渣(鋁酸鈷)，則確證有鋁之存在。此試驗之靈敏度為 0.2 毫克之鋁，惟有鈉或鉀共存在時，鋁之沉澱每有被包在內之可能。

測定法常使鋁成氫氧化物濾出燒灼而秤所成氧化鋁之量。

第三副族 鎩、銻、鉈

鎩, Gallium; 銻, Indium; 鉈, Thallium

17-72 第三副族之三元素在自然間極為稀少，發現時間為 1860—1875 年；在工業上稍有用途。成正三價之離子（鉈又能成正一價之離子），成和合化合物，或錯離子之傾向，不如第二副族元素之大。其第

一個電子之移去，甚為容易，故在 Bunson 氏焰中，呈顯特殊之顏色；鉈為綠色焰，按“鉈”(Crookes, 1861) 來於拉丁文“thallus”為發芽嫩枝之意，銻(Reich 及 Richter, 1863) 呈藍色，為藍靛(indigo)一字變易而成，鎩為發現者(L. de Boisbaudran, 1875) 紀念法國，由拉丁文“Gallia”一字變易而成。

正三價化合物之性質與鋁者相似，惟其氫氧化物之酸性，則按其原子量增大而低減，是為其相異處。

17—73 物理性質 (表 17—16)

元 素 及 符 號	鎩 Ga	銻 In	鉈 Tl	
原子量	69.72	114.76	204.39	
同位體	69, 71	113, 115	203, 205	
原子序	31	49	81	
各殼層上之電子數，第一殼層	2	2	2	
第二殼層	8	8	8	
第三殼層	18	18	18	
第四殼層	3	18	32	
第五殼層		3	18	
第六殼層			3	
離子直徑(晶體中)，厘米 $\times 10^{-8}$	0.62	0.81	0.95(高鉈)， 1.15(低鉈)	
顏色性能	灰色，強而脆	銀白色，柔軟	藍白色，柔軟可切	
熔點， $^{\circ}\text{C}$	29.75	155	303.5	
沸點， $^{\circ}\text{C}$	1700	>1450	1650	
密度	5.91	7.3	11.85	
游離電位勢(氣態原子)，伏特，				
第一電子	5.97	5.76	6.07	
第二電子	20.43	18.79	20.32	
第三電子	30.6	27.9	29.7	
電極電位勢， $\text{M}=\text{M}^{+++}+3\text{e}^{-}$ ，伏特	+0.52	+0.34	-0.72	
主要光譜線位置，波長，厘米 $\times 10^{-8}$	4172.2 4033.2	4511.55 4101.95	3256.22 3039.46	3519.37 3775.89
			5350.70	

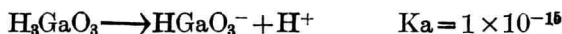
17-74 所在 鎩、銻、鉈分佈甚廣，惟量極稀少，在火成岩中含量之百分數，鎩為 10^{-11} 、銻為 10^{-11} 、鉈為 10^{-10} 。鎩為鋅、鐵、鉛、鉻中之普通成分，惟為量鮮有超越 0.01% 者。銻常存於鋅、鎢、錫中。主要者為鋅，有時可達 0.1%，若按產鋅與煤之工業中計算，每年可產數千噸之鎩與銻。鉈與鹼金屬、鐵、鋅、鉛、碲等元素常相處，通常由製硫酸工業之燃燒硫化鐵礦之噴出塵烟中提取之。

17-75 化學反應 鎩在空氣中氧化甚緩，熱至紅熱，僅有表面一層氧化物；銻在常溫下 (25°C) 不起氧化，但燃之有藍焰則成氧化銻， In_2O_3 ；鉈於 25°C 之空氣逐漸氧化，高溫時尤速，成 Tl_2O 及 Tl_2O_3 兩種氧化物。在酸液中鎩與銻成三價陽離子而鉈成一價陽離子，稱低鉈離子 (thallous ion Tl^+)。與非金屬起直接結合，能為中強之氧化劑所氧化。

表 17-17 鎩、銻、鉈之反應

$4\text{M} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{M}_2\text{O}_3$	鎩作用甚緩，鉈又能成 Tl_2O
$2\text{M} + \text{H}^+ \longrightarrow 2\text{M}^{++} + 3\text{H}_2$	鎩、銻之作用，鉈則成 Tl^+
$2\text{M} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{MO}_2^- + 3\text{H}_2$	鎩之作用，成偏鎩酸離子
$2\text{M} + 3\text{X}_2 \longrightarrow 2\text{MX}_3$	X = 鹵素，鉈又能成 TlX
$2\text{M} + 3\text{S} \longrightarrow \text{M}_2\text{S}_3$	與硒、碲、磷、砷之作用同此

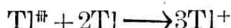
鎩離子 (gallic ion Ga^{III}) 呈無色；若與結合之陰離子亦為無色，則其鹽類為白色。氧化鎩 (gallic oxide, Ga_2O_3) 肖似氧化鋁，其氫氧化鎩 ($\text{Ga}(\text{OH})_3$) 在鹼液中沉澱，如鹼液過量，遂成鎩酸離子 (gallates)，其酸鹼游離度如下： $\text{Ga}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Ga}^{\text{III}} + 3\text{OH}^-$ $\text{Kb} = 5 \times 10^{-37}$



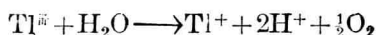
於碳酸離子同在時，鎔離子亦完全水解，成氫氧化物之沉澱，此點與鋁相同。成多種之礬。其低鐵氰化物爲不溶性。其白色之硫化物， Ga_2S_3 僅於鹼性或微酸性之液中析出。

銦離子(indic ion, In^{III})亦爲無色，遇鹼或氨成氫氧化銦， $In(OH)_3$ 之沉澱，以氫氧化銦加熱，得 In_2O_3 ；再強熱，得 In_3O_4 ；若在氫氣中強熱至 300° ，則得 In_2O_2 。氫氧化銦在強鹼液溶解甚少，爲成銦酸離子(indate ion, InO_2^-) 之故。其碳酸鹽起微弱之水解，此點與鎔相異。硫化銦， In_2S_3 爲黃色，在極稀酸中即能析出。

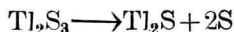
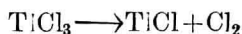
鉈成兩種離子，低鉈離子(thalious ion, Tl^+) 及高鉈離子(thallic ion, Tl^{III})。高鉈離子爲強氧化劑，能被還原爲低鉈離子：



故高鉈離子能將熱水分解：



而其本身於加熱時亦起分解，如



低鉈離子以其溶解度論，頗類低鉛離子(plumbous ion, Pb^{II}) 及低錫離子(stannous ion Sn^{II})；以其物理性，及氫氧化物之鹼性而論，則頗肖鉀離子。氧化低鉈， Tl_2O ，迅即吸水成氫氧化低鉈， $TlOH$ ，爲一溶性之強鹼，其鹵化物爲微溶性。硫化低鉈 Tl_2S ，在中性及鹼性液中析出。碳酸鹽甚易溶解。

高鉈離子肖似鋁離子，其氫氧化物不顯酸性，而溶解度極低。其硫

酸鹽與硝酸鹽皆易起水解。通氯氣於氯化低鈾之浮懸液中，遂成氯化高鈾，蒸發時成含水物， $TlCl_3 \cdot 3H_2O$ ；與氨成含氨物， $TlCl_3 \cdot 3NH_3$ 而析出。高鈾硫化物， Tl_2S_3 ，甚不安定，迅即分解成硫化低鈾與硫。

17—76 分析法 鎳離子可於定性分析之鐵、鋁、鋅組共同析出後，變為氯化物，用醚與氯化氫液提取與其他元素分離（鐵仍共同存在），然後使鐵還原，再用醚液提取如前，即與鐵分離矣。鎳與銻之分離可利用氫氧化鎳在過量鹼液中之溶解度較氫氧化銻為大。測定鎳之法，亦即利用與氨所得沉澱，灼熱秤其成 Ga_2O_3 之量。

銻離子在酸液中，可用氨液析出之，如含有鐵，可使溶於醋酸液，通硫化氫成硫化銻析出。其系統分析法與鎳同。銻之氫氧化物不溶於熱氫氧化鈉液（此點與鋅、鈦肖似），其氟化物加氨液及硫化銻則成硫化銻析出（此點與鋅、鈦不相似）。

氯化低鈾溶於熱水中，不溶於氨，頗似氯化鉛；碘化低鈾溶解更低，可用為測定法。亦可於酸液中，以過錳酸鉀液滴定之，使低鈾氧化為高鈾。

第三族 稀土金屬

17—77 在鋇以後之十五個元素（自原子序 57 起至 71），在自然間產量甚少，稱稀土金屬，其性質互相肖似，於週期表（見表 4—3）中僅能佔一格之地位，蓋因此十五元素原子之第五及第六兩殼層上之電子數完全相同，僅其第四殼層上之電子數目不同（見表 5—2）* 故此

* 按 Bohr 氏學說，自第二殼層起又分為若干量子級 (quantum levels) 第四殼層分 4s, 4p, 4d, 4f 四量子級。

十五元素之化學性質皆相同，成正三價之陽離子。第三族有釷、釷兩元素，亦甚稀少，可與此十五個稀有元素並論之。

稀土金屬之發現，約始於 1800 年有兩種氧化物之出現，一曰釷土 (yttria)，一曰鈾土 (ceria)，由此兩土之研究，遂發現此等稀土金屬，惟其中之釷 (illinium) 至今尚未能析出。鈾土中大約含有自原子序 57 至 62 元素之氧化物，稱之為鈾副組 (cerium subgroup)，釷土中則為自原子序 63 至 71 元素之氧化物，稱之為釷副組 (yttrium subgroup)。實際上稀土金屬之性質極相似，甚難分組，惟因其原子有大小，在性質上遂有逐漸之改變，如原子容積之逐減，與其氧化物鹼性之漸弱。

稀土金屬之化合物，除鐳 (La) 及鐳 (Lu) 外，皆具有高度磁性 (以磁距，(magnetic moment) 表示之)，鐳與鐳之殼層上之電子數皆已完全，其他皆不完全，故磁性必與電子之排列有關。

再稀土金屬之化合物咸有顏色，鐳離子 (La^{III}) 及鐳離子 (Lu^{III}) 則為無色，此種性質亦與電子在殼層上排列完全與否有關。

表 17-18 釷、釷、及稀土金屬之性質

原子序	元素名(英名)	符號	原子量	密度	熔點°C	鹽類之顏色	磁矩 Weiss 氏單位 (M^{++})
21	釷 (scandium)	Sc	45.10	(2.5)	1200	無色	—
39	釷 (yttrium)	Y	88.92	5.57	1490	無色	—
57	鐳 (lanthanum)	La	138.92	6.16	826	無色	0
58	鈾 (cerium)	Ce	140.13	6.80	675	(高價)橘， (低價)無色	11.4
59	鐳 (praseodymium)	Pr	140.92	6.8	982	綠色	17.8
60	釷 (neodymium)	Nd	144.27	7.0	840	紅色	18.0
61	釷 (illinium)	Il	—	—	—	—	—

62	鈔 (samarium)	Sm	150.43	7.7	>1300	淡紅色	8.0
63	銻 (europium)	Eu	152.0	5.24		玫瑰色	17.9
64	釷 (gadolinium)	Gd	156.9	7.95		無色	40.0
65	銩 (terbium)	Tb	159.2	8.33		無色	47.1
66	鐳 (dysprosium)	Dy	162.46	8.56		黃色	52.2
67	釹 (holmium)	Ho	163.5	—		黃色	52.0
68	鐿 (erbium)	Er	167.2	9.16		紅色	47.0
69	鐿 (thulium)	Tm	169.4	9.34		綠色	35.6
70	鐿 (ytterbium)	Yb	173.04	7.01		無色	21.9
71	鐿 (lutecium)	Lu	175.0	9.74		無色	0

17—78 所在 所有各種稀土金屬在火成岩中之量，僅為 $1.5 \times 10^{-4}\%$ 。其中多寡不同，下列為其逐漸減少之次序：Ce, Nd, La, Y, Sm, Gd, Pr, Er, Yb, Lu, Dy, Ho, Tm, Tb, Eu, Il。鈳之產量，約為火成岩中 $10^{-7}\%$ ，鈳似較多。鈳副組元素之主要礦石，有磷酸鈳礦 (monazite, RPO_4 , R 代表任何稀土金屬) 含有 4—12% 之磷酸鈳，產於巴西 (Brazil) 及印度之 Travancore。鈳礦 (gadolinite) 為矽酸鈳，即今稱鈳土，其成分約為 $Be_2FeY_2Si_2O_{10}$ ，為 1794 年 Gadolin 氏於 Ytterby 之礦中所發現。

17—79 製備 稀土金屬之製備，頗為困難。最佳之法，為用其氧化物熔於氟化物中，然後電解還原之。以鈉或鉀還原之者，常得鈉或鉀之合金。鈳組金屬之合金。稱為 Misch 氏金屬，俗稱之為“鈳”，其中含有 70% 之鈳，及若干鐵，經磨擦而生火花，用為點紙烟之打火具及照明彈等。

17—80 化學反應 稀土金屬之化學反應，一般言之頗似鋁，惟其氫氧化物為強鹼性，鹽類不起水解，亦不成羣。

表 17—19 稀土金屬之化學反應

$4M+3O_2$	$2M_2O_3$	在冷水中甚緩
$2M+6H_2O$	$2M(OH)_3+3H_2$	
$2M+3X_2$	$2MX_3$	與氧化物同時生成即在空氣中燃燒時 高溫
$2M+N_2$	$2MN$	
$M+2C$	MC_2	低溫
$2M+3S$	M_2S_3	
$2M+3H_2$	$2MH_2$	

17—81 化合物 稀土金屬之化合物除成正三價離子外，又有正四價及正二價之離子。

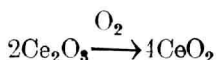
釷成氫氧化物較任一釷組元素所成之氫氧化物為弱，惟肖似鈾組元素之成微溶性之硫酸鉀重鹽。其成氟化物錯離子， SeF_4^- 與鋁相肖。

氫氧化釷為一強鹼，釷組之氫氧化物鹼性較弱，不溶於過量之氫氧化物中，其硫化物，硫酸鹽，鹵化物(氟化物除外)皆為溶性。

表 17—20 稀土金屬化合物之溶解情況

	鈾組 (元素 57 至 62)	釷組 (釷及元素 63 至 71)
氫氧化物	似能溶於水中	微溶於水中
碳酸鹽	不溶於水及碳酸鈾液中	不溶於水，溶於碳酸鈾液中
草酸鹽	不溶於水及草酸鈾液中	不溶於水，溶於草酸鈾液中
氟化物	不溶	不溶
硫酸鉀重鹽， $K_3R(SO_4)_3$	不溶於硫酸鉀液中	溶於硫酸鉀液中
硝酸鹽	溶於水，微溶於硝酸中	溶於水，微溶於硝酸中
鹼性硝酸鹽	似能溶解	微溶
硝酸重鹽， $Mg_3R(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$	易於結晶	不易結晶
磷酸鹽， RPO_4	不溶	不溶
矽酸鹽	微溶	中等溶性

鈾又能成正四價之化合物，其性質與鈾相似。氧化低鈾 (cerous oxide) 經燒灼遂成二氧化鈾 (cerium dioxide):



鈾離子 (Ce^{IV}) 爲強氧化劑。鐳、釷、錒亦能成二氧化物，爲更強之氧化劑，惟欲製備純淨者，殊不易。

鈾、釷、釷能成正二價之離子 (Eu^{II} , Yb^{II} , Sm^{II})，其鹽類之溶解度頗肖似鎂 (Ba^{II}) 之情形。

17—81 分析法 鈾、鈾及其他鈾組元素之分析法之較令人滿意者，有 Noyes 氏及 Bray 氏之系統分析法，見二氏著：“稀有元素之定性分析法”。*

鈾組元素之分析，無較佳之系統，僅能行連續沉澱及晶析法以分開之*。

第四族 鈦、鋯、鈷、鈾

鈦, (Titanium); 鋯, (Zirconium); 鈷, (Hafnium); 鈾, (Thorium)

17—82 第四族元素除碳與矽爲非金屬已見前章外 其餘皆呈顯著之金屬性，主組中有鈦、鋯、鈷、鈾、副組 (即第四副族) 有鍺 (germanium), 錫 (tin), 鉛 (lead)。主組中元素因最外第二殼層十個電子中有兩個電子易被移去，故具 +4 氧化狀態之特徵，副組中元素所成之化合物具 +4 及 +2 氧化狀態。主組元素之氧化物之鹼性較副組者爲強；而此鹼性又依原子大小而增，副組元素之硫化物較主組者爲安定；又不與

* W. M. Latimer 氏及 J. H. Hildebrand 氏著。Reference Book of Inorganic Chemistry, 1941 版, 第 436 頁, 表 45。

氮成錯離子(此與第三副組之性質相同)。

17-83 物理性質 (表 17-21)

元 素 及 符 號	鈦, Ti	鈳, Zr	鈹, Hf	鈷, Th
原子量	47.90	91.22	178.6	232.12
同位體	46, 47, 48, 49, 50,	90, 91, 92, 94, 96,	176, 177, 178, 179, 180,	(228), (230), (232), (234),
原子序	22	40	72	90
各殼層上之電子數, 第一殼層	2	2	2	2
第二殼層	8	8	8	8
第三殼層	10	18	18	18
第四殼層	2	10	32	32
第五殼層	3	2	10	18
第六殼層			2	10
第七殼層				2
離子, M^{+4} . 在晶體中之直徑, 厘米 $\times 10^{-8}$	0.68	0.80	—	1.1
熔點, °C	1800	1700	1700	1845
沸點, °C	>3000	>2900	>3200	>3000
密度	4.5	6.4	11.4	11.2
電阻, 歐姆—厘米	3×10^{-6}	170×10^{-6}	—	18×10^{-6}

17-84 所在 鈦在地殼中佔 0.43% ; 鈳, 0.026% ; 鈹, 3×10^{-5} % ; 鈷, 2×10^{-5} %。但無元素狀態, 其化合物分佈甚廣, 因性質皆與矽相似, 每每忽視焉。多數矽、黏土、花崗石俱含有鈦, 主要之鈦礦有金紅石 (rutile, TiO_2), 鈦鐵礦 (ilmenite, $FeTiO_3$), 和楔礦 (sphene, $CaTiSiO_6$) 等。鈳之主要礦為風信子礦 (zircon, $ZrSiO_4$), 氧化鈳礦 (稱 baddeleyite, ZrO_2), 鈹常混雜於鈳礦中, 約佔 1—2%。鈷礦之主要者有黑鈷礦

(thorite, ThSiO_4 或 $\text{Th}_2\text{O}_2 \cdot \text{SiO}_2$), 橙黃石(orangeite, $\text{ThO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 鈾礦常含有鈾之氧化物, UO_2 及 U_2O_3 , 工業上之鈾來源為磷酸鈾礦(見 17—78 節)。

17—85 製備 鈾、鈳、鈾成碳化物, 氮化物, 矽化物之趨勢(在高溫)甚大, 難以提純。鈾為 W. Gregor 氏於 1791 年所發見, 三年後 M. H. Klaproth 氏由紅金石中提出之, 命名為鈾。鈾為銀白色金屬, 其氧化物與碳置電爐中共熱, 可還原得鈾。若以氯化物或與鉀所成氟化物與鈉加熱還原之, 能得較純之鈾。

鈳為 1788 年 Klaproth 氏由風倍子礦所析出之灰色金屬, 有時作無定形之黑色粉末狀。其製備與製鈾同, 又可由鋁合金蒸餾分出之。

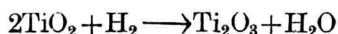
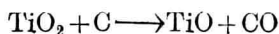
鈾之發現為 1828 年, 其製備法與鈾同, 又可以鈣還原其氧化物以得之, 或電解熔化之 K_2ThF_6 。鈾之純粹者柔軟易於展伸。

17—86 用途 鈾與鋁相同為良導電體。純粹之鈾、鈳、鈾實際上無用途, 鐵與鈾之化合物廣用於煉鋼業, 因鈾可以去氮, 使鋼更為堅硬, 鐵與鈳之化合物有清除氧與硫之功, 以改進鋼中之顆粒。鈾之硝酸鹽, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 為作 Welsbach 氏式煤氣燈紗罩之用。其製法係將苧麻織成紗罩浸於硝酸鈾及硝酸鈳(並有少許之硝酸鈹及硝酸鎂混合液中, 取出乾燥, 燒去有機物, 硝酸鈾變為二氧化鈾(約 99%), 硝酸鈳變為二氧化鈳(約 1%), 再浸入膠棉液(collodion), 取出乾燥之。以上裝在燈上, 先點火燃去膠棉。然後放出煤氣燒之, 即可發生極亮之光。二氧化鈾又用為製造實驗室用之坩鍋(crucible), 能受熱至 2300°C , 而不破裂。

17-87 化學反應及化合物 表 17-22 鈦、鋳、鉛、鈦之化學反應

$M + O_2 \longrightarrow MO$	加熱時燃燒
$M + 2X_2 \longrightarrow MX_4$	與鹵素共熱
$M + 2H_2O \longrightarrow MO_2 + 2H_2$	與水蒸汽
$M + 4HF \longrightarrow MF_4 + 2H_2$	鈦之作用較緩
$M + 4HCl \longrightarrow MCl_4 + 2H_2$	用濃熱之酸,鈦則成 $TiCl_3$
$M + H_2 \longrightarrow MH_2$	TiH_2 之成否未確定,鈦成 ThH_4
$M + 2S \longrightarrow MS_2$	在高溫時,與磷、碳、硼、矽,亦起同作用
$3M + 2N_2 \longrightarrow M_3N_4$	又成 MN
$M + 2H_2O \longrightarrow MO_2 + 4H^+ + 4e^-$	電位勢(伏特):鈦,0.95;鋳,1.43;鉛,1.57;鈦,1.80。

鈦、鋳、鉛、鈦在常溫下不起反應,雖能為氧氣所氧化,但甚遲緩。鈦成三種氧化狀態, +2, +3 及 +4。其氧化物有 TiO Ti_2O_3 , TiO_2 ; 氯化物有 $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$ 。



二氧化鈦呈鹼性; 與之相當之氫氧化低鈦 (titanous hydroxide,

$Ti(OH)_3$) 為一強還原劑, 放出氫氣後成二氧化鈦:



在鹼液能還原硝酸鹽成氨:



三氯化鈦在高溫下分解成二氯化鈦及四氯化鈦:



二氧化鈦呈微酸性, 與其他金屬氧化物熔物, 得鈦酸鹽 (titanates), 如

CaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_3\text{O}_3$, ZnTiO_3 等。

鈳之化合物常為 +4 氧化狀態，如二氧化鈳，與鈦同，能成鈳酸鹽 (zirconates)，如 Na_2ZrO_3 , CaZrO_3 , PbZrO_3 等。鈳與鈳之氧化物，廣用為瓷器塗料之成份。矽酸鈳之產於自然者，顏色甚多。

鈳之性質與鈳極相似，常混於鈳之化合物。至 1923 年始被發見，其氫氧化物之鹼性較鈳者為強。

鈳之二氧化物不呈酸性，此與鈳、鈳、鈳之不同處，故其含水物， $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或氫氧化鈳， $\text{Th}(\text{OH})_4$ 能溶於酸中。其四鹵化鈳大都為含水物，不成正碳酸鹽，但成鹼性之碳酸鹽如 $\text{ThO} \cdot \text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，溶於過量碳酸銨中，成複雜之碳酸鹽， $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。鈳之化合物有放射性。

17—88 分析法 鈳、鈳，鈳由其礦中之提出，可先加鹼熱熔，然後用酸加熱溶出之；或用酸性硫酸鉀熱溶，然後用水提出之。

鈳之硫酸液遇過氧化氫則發黃色或橘色（鈳之過氧酸離子， $\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2^-$ ）。高鈳 (titanic) 溶液用鋅在熱酸還原之，則成紫色之低鈳 (titanous, +3) 溶液，故鈳可以過錳酸鉀法以滴定之。

鈳與鈳由鐵、鋁、鈳、鈳、鈳等金屬之分離，可於強酸液中使成微溶性之鈳醴及鈳醴磷酸 (zirconyl phosphate, $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, hafnyl phosphate, $\text{HfO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) 而析出。強鹼及草酸銨亦可沉澱此二元素。鈳與鈳之互相分離甚為困難，其所成之枸橼酸鹽之溶解度相差甚大，鈳鹽較為溶解。此外亦可用其磷酸鹽、氟化物等之部分結晶法以分離之。

鈳可由其礦石與鹽酸或硫酸加熱溶出之，用鹼與氨液皆可使其沉

澱。與稀土金屬之分離，則利用其所成碘酸鹽之微弱溶解度。

第四副族 銻、錫、鉛

銻, Germanium; 錫, Tin; 鉛, Lead;

17—89 物理性質 表 17—23

元 素 及 符 號	銻, Ge	錫, Sn	鉛, Pb
拉丁名	Germanium	Stannum	Plumbum
原子量	72.60	118.70	207.22
同位體	70, 72, 73, 74, 76,	112, 114, 115, 116, 117 118, 119, 120, 122, 124	204, 206, 207, 208,
原子序	32	50	82
各殼層之電子數, 第一殼層	2	2	2
第二殼層	8	8	8
第三殼層	18	18	18
第四殼層	4	18	32
第五殼層		4	20, 18
第六殼層			2, 4
晶體中離子 (M^{+4}) 之直徑, 厘米 $\times 10^{-8}$ (設 $l^- = 1.81$)	0.53	0.71	0.84
熔點, °C	958	231.8	327.5
沸點, °C	2700	2260	1620
密度, 克/毫升	5.36	白色 (β) 7.31 灰色 (α) 5.75	11.34
游離電位勢, 伏特, 第一個電子	8.09	7.30	7.38
第二個電子	15.86	14.5 (計算)	14.96
電阻, 歐姆—厘米, 20°C	89×10^{-3}	11.4×10^{-6}	21.9×10^{-6}

10—90 所在 銻、錫、鉛在火成岩中佔量甚微，銻約 $10^{-11}\%$ ，錫為 $10^{-6}\%$ ，鉛為 $2 \times 10^{-6}\%$ 。然常成較豐富之礦藏。銻常於硫化銀、鉛、錫、銻、鋅等礦中發見之；如 Ag_4GeS_6 及 Pb_2GeS_4 等。Winkler 氏於 1886

年分析一新銀礦 (argyrodite) 發見鍺元素。

錫之發見始於何時，甚難確定，惟知古代已有是樣金屬之應用，主要之礦為錫石 (tinstone, 或稱 cassiterite)，為氧化錫 (SnO_2)，其中常雜有硫化砷、硫化銅、錳酸鐵、錳酸錳等雜質。錫石多產於英之 Cornwall，(於紀元前一千年已開始採取)，今日主要之礦藏在馬來 (Malay) 聯邦，Bolivia 及荷屬東印等。我國產錫首推雲南之個舊，次為廣西之富川，賀縣、鐘山；其他有湖南之江華，臨武、常寧、桂陽，廣西之河池、南丹、廣東之電白，揭陽等處。

鉛之主要礦有方鉛礦 (galena, PbS)，通常與銀、銅、砷、銻、錫之硫化物相混。其次為白鉛礦 (cerussite, PbCO_3)，及硫酸鉛礦 (anglesite, PbSO_4)，此外尚有他種鉛礦。鉛礦多產於英、美、德、墨西哥、西班牙、南美、及中國之湖南等處。

17—91 用途 鍺為灰白色金屬，性硬而脆，在空氣中不易褪去光澤，為不良導電體，錫為蒼白色金屬，柔軟可切，有展延性，可捶成錫箔，為包裹物品之用。錫石易腐蝕，常用為銅、鐵鍋之裏壁，及日常應用之器皿。錫之合金甚多 (見表 17—24)。每年產量約為十七萬噸。

鉛為青白色之軟金屬，在空氣中失去光澤，若空氣潮溼，即漸由氧化物變為鹼性碳酸鹽。性柔軟可壓成圓管或薄片；惟缺抗張強度，易於折斷。其最大用途為製造蓄電池 (storage batteries)，鉛白顏料，電線包皮、水管、水池板、蒸發鍋、槍砲彈及其他酸工業 (如硫酸) 之器械。世界全年產鉛約一百五十萬噸，美國出產量約佔其四分之一，鉛中若含有微量之銻、砷、銅、鋅或鹼土金屬，其性質即變堅硬：

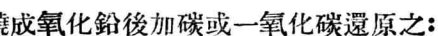
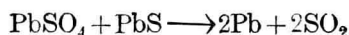
表 17—24 錫與鉛之合金

Britannia金屬	Sn 90, Sb 10	硬金屬	Pb 90, Sb 10
Babbitt金屬	Sn 90, Sb 7, Cu 3	Frary氏金屬	Pb 90, Ca 10
減磨金屬	Sn 75, Sb 12.5, Cu 17.5	活板字金屬	Pb 82, Sb 15, Sn 3
錫金屬(solder)	Sn 50, Pb 50	白色金屬	Pb 75, Sb 14, Sn 10, Cu 1
白鐵(pewter)	Sn 80, Pb 20	Rose氏金屬 (沸點, 93.8°C)	Pb 27.1, Bi 50, Sn 22.9
鉛錫金屬	Sn 86 Zn 9, Al 5	蓄電池片	Pb 94, Sb 6
Newton氏金屬 (沸點 94.5°C)	Sn 18.75, Pb 31.75, Bi 50	Wood氏金屬 (沸點, 60.5°)	Pb 25, Sn 12.5, Bi 50, Cd 12.5

17—92 冶煉 銻之二氧化物加碳熱至紅熱, 或以其氧化物, 硫化物與氰化鉀加熱, 皆能還原成銻之金屬。

錫石 (SnO_2) 與碳混合在反射爐中加熱, 即能還原成錫, 此液狀之錫即可傾入模中冷卻。最困難則在熔煉前礦石之提純。通常先將礦石磨碎, 去除砂土, 置反射爐中燒煨, 使砷、硫揮發逸出。如礦石中含鎢, 須加碳酸鈉熔熱之, 然後加水浸出鎢酸鹽, 如有鐵與銅存在, 遂成氧化物及硫酸鹽, 亦可洗出之, 此粗製錫石經還原(其溫度約在錫之熔點之上)即得錫金屬, 熔化之錫用一木條不絕攪拌。可將不純物氧化成爲渣滓浮於表面, 將之撇去, 即得純粹之錫。

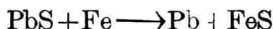
鉛之冶煉有數法。(一) 硫化鉛礦經焙燒成氧化鉛或硫酸鉛後, 多加硫化鉛以還原之:



(二) 硫化鉛焙燒成氧化鉛後加碳或一氧化碳還原之:

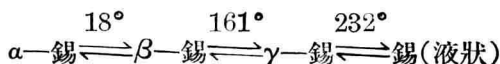


(三) 硫化鉛與鐵屑加熱之還原法:



由上法所煉得之鉛、稱為硬鉛，因其中含有錫、銅、銀、銻等雜質。精煉之法，可將硬鉛置淺反射爐中加熱，使一部雜質氧化，浮於表面，此稱鉛之軟化法 (softening of lead)，金與銀、銻不能用此法去之；須用電解法 (Betts 氏法)：陰極為一純鉛片，陽極為粗製鉛板，電解液為氟矽化鉛 (PbSiF_6)；經通電後，鉛附於陰極上。鐵溶解電解液中，銅、砷、銻、銀、金等成不溶之泥澤，析於陽極附近。

17-93 金屬之晶狀 根據 X-射線之晶狀分析，鍺之原子排列，為變相之鑽石式構造。錫有三種形式，能互相轉變，轉變之溫度一定：



(灰色錫) (白色錫)

等軸晶系 正方晶系 斜方晶系

密度	5.75	7.31	
比熱	0.0510	—	0.0525

通常之錫為白色錫，在常溫時轉變甚緩，冷至 -50° ，則在數日之內即轉變為灰色錫，容積遂增大，性脆，逐漸成粉狀，A.L. Erdmann 氏 (1851) 年最初發現一風琴之錫管於冬日變為灰色粉末，然後蔓延至全體因稱為“錫病” (“tin disease”)。

通常之鉛大都為同位體 208 及 206 之混合物。由鈾礦所得鉛大都為 206 者，其密度為 11.27，而通常之鉛之密度為 11.34。熔化之鉛漸漸放冷則結成八面形之晶體 (屬正方晶系)。

17-94 化學反應 鍺、錫、鉛三金屬在鹼液中為強還原劑，在酸

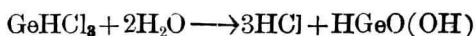
液中則更強。純錫與純鉛在酸中不發生氫氣。鉛有耐濃硫酸之作用，但在弱酸中，如醋酸，則易為氧所氧化。

表 17—25 鍺、錫、鉛之化學反應

$M + O_2 \rightarrow MO_2$	鉛成 PbO 及 Pb_3O_4 兩種氧化物
$M + 2H^+ \rightarrow M^{++} + H_2$	鍺無此作用，錫與鉛之作用均甚緩
$M + 2S \rightarrow MS_2$	鉛僅成 PbS
$M + 2X_2 \rightarrow MX_4$	但不成 PbI_4
$M + 2OH^- \rightarrow MO_2^{=} + H_2$	錫與鉛之作用甚緩，鍺成 $GeO_3^{=}$
$M \rightarrow M^{++} + 2e^-$	鍺，0.25 (計算)，
$3Ge + 4HNO_3 \rightarrow 3GeO_2 + 4NO + 2H_2O$ (Sn) (SnO ₂)	錫 0.14; 鉛 0.13 (伏特)
$3Pb + 8HNO_3 \rightarrow 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$	成微溶之偏高錫酸
$Pb + 2CH_3COOH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Pb(CH_3CO_2)_2 + H_2O$	亦與他種有機酸作用
$Pb + 2H_2O + O_2 \rightarrow Pb(OH)_2 + H_2O_2$	在稍高溫度下甚為緩慢

鍺、錫、鉛之化合物

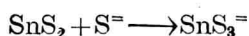
17—95 鍺之硫化物礦經煨燒，即成二氧化鍺， GeO_2 ；此氧化物不溶於硝酸或硫酸中，但能溶於熱濃氫氟酸或鹽酸中而成四鹵化物；此鹵化物在水中起水解成含水之二氧化物之沉澱，若為氟化物起水解，則除二氧化鍺外；又有氟鍺酸 (fluogermanic acid, H_2GeF_6) 之生成。二氧化鍺溶於鹼中，成鍺酸鹽 (germanates)，如 Na_2GeO_3 。二硫化鍺溶於鹼中，成硫代鍺酸鹽 (thiogermanates)。鍺金屬在氯化氫中加熱，則成鍺氯仿 (germanium chloroform, $GeHCl_3$)，此化合物在水中分解成低鍺酸 (germanous acid, $HGeO(OH)$)：



(OH)₂), 加熱, 遂得氧化低錫 (stannous oxide SnO), 亦呈中性, 溶於強鹼液中, (不溶於氨液或碳酸鹽液中), 成低錫酸鹽 (stannites) 為強還原劑。

17—98 氯化低錫 可以氯化高錫與錫起還原 或以錫溶入鹽酸中以得之。其溶液易為空氣所氧化, 能成鹼性鹽, Sn(OH)Cl 加過量之酸, 及少許錫金屬足以阻之。

17—99 硫化低錫 (SnS 棕色) 與 硫化高錫 (SnS₂ 黃色) 俱能於酸液中加硫化氫析出之。兩者皆溶於濃鹽酸中, 黃色者溶解度較小。二硫化錫溶於過量之硫化物中成硫代高錫酸離子:



硫代高錫酸不安定:



17—100 鉛之氧化狀態 主要者為 +2 及 +4。鉛在酸液中為還原劑。在鹼液為更強之還原劑。二氧化鉛在酸液中為強氧化劑, 在鹼液中較弱。

鉛成五種氧化物:(一)氧化二鉛 (lead suboxide, Pb₂O), 由草酸鉛加熱, 或將鉛熱至沸點即可得之:



若在空氣中久熱, 或加高溫度, 則分解為一氧化鉛 (lead monoxide, PbO), (二)一氧化鉛為橘黃色之粉末, 其晶體俗稱密陀僧 (litharge), 又可由碳酸鉛或硝酸鉛加熱製之。一氧化鉛溶於酸中成低鉛離子 (Plumbous, Pb^{II}), 溶於鹼中成酸性鉛酸離子 (plumbite, HPbO₂⁻); 兩者

中和後，俱成氫氧化鉛 ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) 析出。一氧化鉛於製油漆、假漆、玻璃、陶瓷業中用之。

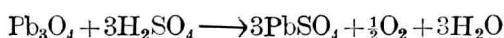
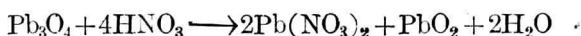
(三)三氧化二鉛 (lead trioxide, Pb_2O_3) 爲橘黃色粉末，可以氫氧化鉛在鹼液中加氧化劑製得之：



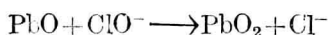
三氧化二鉛經加熱即分解爲一氧化鉛及二氧化鉛；與鹽酸作用放出氯氣：



(四)四氧化三鉛 (lead tetroxide, Pb_3O_4)，亦稱鉛丹 (red lead, or minium) 可以一氧化鉛或碳酸鉛加熱至 $470^\circ - 480^\circ$ 以製之，溫度更高，遂起分解。四氧化三鉛爲紅色粉末，與酸作用則起分解：



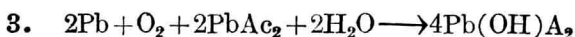
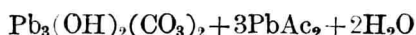
其用途爲製造玻璃、火柴、塗料等及保護鐵之腐蝕。(五)二氧化鉛 (lead dioxide, PbO_2)，可由一氧化鉛在稀鹼液中氧化得之：



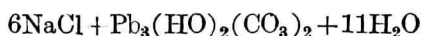
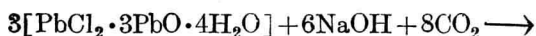
二氧化鉛爲褐色粉末，微溶於水，溶於濃鹼液成偏鉛酸鹽 (meta-plumbates, PlO_3^-)，於稀硝酸液中溶解甚緩，在濃鹽酸中成液狀四氯化鉛，與醋酸作用成醋酸鉛 (lead acetate)，或稱鉛糖 (sugar of lead)。

17-101 其他鉛鹽 將二氧化鉛溶於極冷之濃鹽酸中，即生黃色之液體，加溫，二氯化鉛析出，四氯化鉛仍留液中。四氯化鉛熱至 105°C ，即分解而爆炸。硝酸鉛極易溶解，液中若不呈酸性，則漸成鹼性硝酸鹽

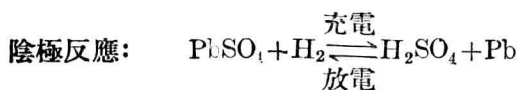
而析出。硫酸鉛爲白色粉末，微溶性，用爲塗料。鉻酸鉛爲微溶性，但能溶於酸中，爲重要之黃色塗料，俗稱鉻黃 (chrom \rightarrow yellow) 者是也。紅色之鉻酸鉛晶狀與黃者不同，加入鉬酸鉛 (lead molybdate) 後，稱“鉬橘” (molybdenum orange)，亦爲一種塗料。碳酸鉛生成時常爲鹼性碳酸鉛， $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ ，通稱鉛白 (white lead)，爲重要之塗料，鉛白之製造法有三：(一) 荷蘭法，爲利用潮溼空氣與二氧化碳對鉛之循環作用：

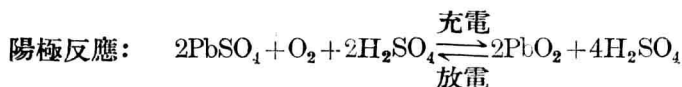


(二) Clichy 氏或 Thénard 氏法，係將密陀僧與醋酸鉛共煮，再通入二氧化碳以得之。(三) Milner 氏法：

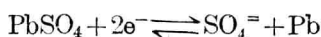


17—102 鉛蓄電池 (lead storage battery) 之構造，先將兩塊有紋鉛板敷以一氧化鉛，浸於20%之硫酸中，成爲硫酸鉛。以此兩鉛板爲電極置硫酸中，遂成電池。當通入電流時，稱爲充電 (charge)，陰極上因硫酸電解放出氫氣使硫酸鉛還原爲鉛，在陽極上放出氧氣，使硫酸鉛變爲過硫酸鉛，立即分解成二氧化鉛與硫酸：





今將兩極用一電線相連，即有電流通過（約 2 伏特）繼續 12 小時之久，此即所謂放電（discharge），放電時陰極上金屬鉛為硫酸所溶解成硫酸鉛，陽極上二氧化鉛亦漸消失，成為硫酸鉛，故充電時與放電時之反應恰相反。以電子方程式表示，則為：



因放電時兩鉛板上有硫酸鉛之生成，硫酸經消耗而漸減少其濃度，此蓄電池之反應遂不能完全為可逆性，至相當時間後，充電所需要之電壓漸行增高，為鉛板上固體硫酸鹽用罄及鉛離子減少之故。

17—103 分析法 銻、錫、鉛之反應，前已言及。定性分析上恆利用其硫化物之微溶性以析出之。常用高汞離子還原為低汞離子，再還原為汞之反應，以證明低錫離子之存在。鉛成微溶之硫酸鉛及黃色鉻酸鉛，皆可用以證鉛之存在。

銻之測定法，可使成二硫化物以析出，然後燒灼成二氧化銻秤之。

錫之測定法，以用碘液滴定最為便利：



亦可用其沉澱， PbSO_4 PbCrO_4 PbMoO_4 以秤之者。

鉛之測定常用電解法，使在陽極成二氧化鉛析出，附於鉑電極，乾而秤之。

第五副族 釩、鈷、鉭、鎳

釩, Vanadium; 鈷, Columbium; 鉭, Tantalum 鎳, Protactinium

17—104 第五副族 之元素之價電子爲五, 均易於失去, 故所成化合物之氧化狀態爲 +5。此等元素爲半貴重金屬性(即較不活潑), 其熔點甚高。

鎳(Pa)與鉭性質相似, 常存於鈾礦中, 鈾與鎳之比, 約爲 $1:7 \times 10^{-8}$ 。及至今日, 已提出之氧化鎳尙不及一克, 故難供試驗之用, 其性質尙未確知。其五氧化物較鉭之氧化物之鹼性爲強; 能成過氧酸, 此點與鈾之性質頗相類。本章中不擬詳論之。

17—105 物理性質 表 17—26

元 素 及 符 號	釩, V	鈷, Cb	鉭, Ta
原子量	50.95	92.91	180.88
同位體	51	93	181
原子序	23	41	73
各殼層上之電子數, 第一殼層	2	2	2
第二殼層	8	8	8
第三殼層	11, 10, 9, 8	18	18
第四殼層	2, 3, 4, 5	12, 11, 10, 8	32
第五殼層	——	2, 3, 4, 6	8
第六殼層	——	——	5
在晶體中離子 M^{+5} 之直徑, 厘米 $\times 10^{-8}$	0.59	0.70	
熔點, °C	1710	1950	2850
沸點, °C	3000(?)	3300	4100(?)
密度	5.9	8.4	16.6
電阻, 歐姆一厘米, 25°C			15×10^{-6}
游離電位勢(氣體), 伏特	6.71		
抗張強度, 磅 / 平方吋			130.000

17—106 所在 釩在火成岩中約佔 $1.7 \times 10^{-4}\%$, 鈷與鉭共佔

$3 \times 10^{-5}\%$ ，鈳礦主要者有褐鈳鉛礦 (vanadinite, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)\text{Cl}$)，鈳酸鉍礦 (pucherite, BiVO_4)，鈳酸銅或鈳礦 (volborthite, $[\text{Cu}, \text{Ca}]_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，鈳鋅礦 (dechenite, $[\text{Pb}, \text{Zn}(\text{VO}_3)_2]$) 等。鈳 (亦稱“niobium”) 與鉭常共存一礦中，如鈳酸鐵礦 (columbite, FeCb_2O_6) 與鉭酸鐵礦 (tantalite, FeTa_2O_6)，此外尚有存於稀土金屬之礦中者。

17—107 冶煉法 鈳礦經濃鹽酸消解後，蒸去鹽酸，加過量之氯化銨以析出鈳酸銨。經燒灼，遂成氧化物。欲製純粹之鈳金屬則較困難。五氧化鈳與碳在電爐加熱，常成碳化鈳；若用鋁金屬為還原劑，則得鈳與其二氧化物之混合物。二氧化物與氫之還原作用較為圓滿，惟限於小量之製備。工業上之粗製鈳，則用其混合氧化物與碳在電爐中還原以得之。

鈳與鉭可由其複雜之鹼氟化物與鈉還原以製之。在真空中加熱，鈳與鉭之氧化物能分解為金屬。

17—108 性質與用途 鈳、鈳、鉭等皆為灰色或銀白色，在空氣中不褪色。甚堅硬，但可錘、壓、延伸成線。鈳於煉鋼工業中廣用以增加鋼之抗張強度。鈳之與鐵混合者，用於製鉻鋼使較易焊結。鉭用為製電燈泡絲，今已為鎢所代替。此等金屬在常溫下不起化學變化，故常用以製造管、鍋等器，或代替鉑等貴昂金屬之用。鉭在高溫能吸收氣體而轉為堅硬脆弱，故必於真空或低溫中操作。碳化鉭極堅硬，用為製造強切工具之材料。

17—109 化學反應 鈳、鈳、鉭僅於加熱時與氧作用，鈳溶於硝酸中及強氧化劑中，而鈳與鉭則僅為硝酸與氫氟酸之混合物所侵蝕。

表 17-27 鈮、鈳、鉍之化學反應

$4M + 5O_2 \rightarrow 2M_2O_5$	加熱，鈮又成 VO_2
$2M + 5X_2 \rightarrow 2MX_5$	加熱，鈮僅成 VCl_4 及 VBr_3 鈳、鉍與氟、氯、溴作用
$6M + 5N_2 \rightarrow 2M_3N_5$	加熱，鈮成 VN
$M + C \rightarrow MC$	高溫
$M + 2S \rightarrow MS_2$	加強熱，鈮又成 V_2S_5
$M + 5NaOH \rightarrow Na_2MO_3 + \frac{5}{2}H_2 + 2Na_2O$	熔熱，鈳與鉍成 $Na_3M_6O_{19}$
$3M + 15HF + 5HNO_3 \rightarrow 3H_2MOF_5 + 5NO + 7H_2O$	又成其他錯鉍酸
$2V + Si \rightarrow V_2Si$	高溫
$2Cb + H_2 \rightarrow 2CbH$	

鈮有四種氧化狀態，+2，+3，+4，+5；前二者之化合物呈鹼性，後二者之化合物具雙性，然在水溶液中，能存在之離子，僅有鈮醯 (vanadyl, VO^{2+}) 及過鈮醯 (pervanadyl, $V(OH)_4^{+}$) 兩種。過鈮醯離子為中強氧化劑 (在濃酸中)，若在稀薄酸液或中性液中其氧化力量遂減弱。因還原劑之強度不同，鈮之還原產物不同，如用 Fe^{2+} 則得 VO^{2+} ，用 Sn^{2+} 得 V^{5+} (高鈮離子，vanadic ion)，用 Zn 得 V^{3+} (低鈮離子，vanadous ion)。

鈳化合物之低氧化狀態者，不及與鈮相當之化合物為穩定。+5 狀態之鈳化合物可於酸性液中析得之 (為複雜之鹵化物)，此化合物之冷溶液用鋅還原則得藍色之 +3 狀態化合物；若溶液加熱，遂成 CbO_2 及 Cb_2O_3 之沉澱。+3 狀態之化合物，迅即為氧所氧化。

鉍化合物之低氧化狀態者，在水溶液中甚不安定。

17-110 分析法 鈮、鈳、鉍之氧化物在稀酸中溶解甚微，但溶於

氫氟酸中。故分析法中即利用此種溶解度使與銻、錫、鎢、鉬、碲、鈦、鉍等之氧化物分開；當此種氧化物溶入氫氟酸中後，以硫化銨處理之，鈾與銻、錫、鎢、鉬、鈦等成含硫鹽類存於濾液中，鉍、鈷、鉍、鈦、則仍為氧化物存於殘渣中。

鈾在上濾液中，因成 $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ ，呈紫紅色。鉍、鈷等之氧化物與水楊酸鈉 (sodium salicylate) 共熱，鈦與鈾即溶解，所得殘渣與碳酸鉀熔熱成 $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{O}_{13}$ 及 $\text{K}_3\text{Cb}_3\text{O}_{13}$ ，可以冷水溶出之，然後使鉍成微溶之氧氟鉍酸鉀 (potassium oxyfluotantalate) 與鈷分開。鈷用鋅還原後得藍色之三氯化鈷可以識別之。

測定法常用重量分析法，使成五氧化物然後秤量之。

第六副族 鉻、鉬、鎢、鈾

鉻, Chromium; 鉬, Molybdenum; 鎢, Tungsten; 鈾, Uranium

17—111 第六副族元素 成 +2, +3, +4, +5, +6 諸氧化狀態之化合物。各元素之 +6 氧化狀態之化合物，性質皆相似；其數種低氧化狀態者則互不相似。如二價之鉻類，似鎂或低鎂之化合物；三價之鉻及鉬類似鋁之化合物。+6 氧化狀態之化合物，如 CrO_3 , MoO_3 , WO_3 , UO_3 有成多酸類之趨勢（此與硫成酸酐 SO_3 相似），此種趨勢以鉬為最高，故鉬所成之酸含有多個之三氧化物分子。此種氧化物之酸性依其離子直徑增大而減。

第六副族之諸元素之熔點甚高，其中以鎢為最。性極堅硬，與鐵成重要之合金。

鈾有放射性。已見第六章。

17—112 物理性質 表 17—28

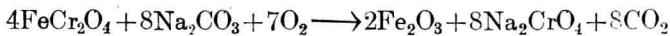
元 素 及 符 號	鉻, Cr	鉬, Mb	鎢, W	鈾, U
原子量	52.01	95.95	183.92	238.07
同位體	50, 52, 53, 54	92, 94, 95, 96, 97, 98	182, 183, 184, 186,	234, 235, 238
原子序	24	42	74	92
各殼層上之電子數, 第一殼層	2	2	2	2
第二殼層	8	8	8	8
第三殼層	13	13	18	18
第四殼層	1	13	32	32
第五殼層	—	1	12	18
第六殼層	—	—	2	12
第七殼層	—	—	—	2
離子, M^{+6} (在晶體中)之直徑, $cm \times 10^{-8}$	0.52	0.62		
密度	7.1	10.2	19.3	18.7
熔點, °C	1550	2620	3370	1850
沸點, °C	2475	4800	5939	
游離電位勢, 伏特	6.74	7.35		
電阻, 歐姆—厘米	2.6×10^{-6}	4.8×10^{-6}	5.5×10^{-6}	6.0×10^{-6}
抗張強度, 磅/平方吋			590.000	

17—112 所在 鉻、鉬、鎢、鈾之產於自然間，無元素之狀態者，鉻在此中為最普遍；在火成岩中鉻佔 0.037%，鉬佔 $10^{-6}\%$ ，鎢佔 $5 \times 10^{-5}\%$ ，鈾佔 $8 \times 10^{-5}\%$ 。主要之鉻礦為鉻鐵礦 (chromite, or chrome iron ore, $Fe(Cr_2O_4)$)，赤鉛礦 (crocoite, $PbCrO_4$)。鉬有碲鉬礦 (molybdenite, MoS_2) 及鉬酸鉛 ($PbMoO_4$)，及鉬酸鐵 ($Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 7.5H_2O$) 等。鎢礦之重要者為鎢鐵礦 (wolframite, $FeWO_4$)。中國主要

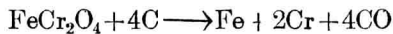
產鎢地爲贛、湘、粵。鈾常與稀土金屬共在一處，如釷酸鈾醴礦 (carnotite, $K(UO_2)VO_4 \cdot \frac{3}{2}H_2O$) 及磷酸鈾醴礦 (autunite $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$)，主要者爲奧之 Bohemia 之瀝青鈾礦 (pitchblende or uraninite, 約含 80% 之 U_3O_8)。

17—113 冶煉法 (一) 鎢爲 I. N. Vanquelin 氏於 1797 年於赤鉛礦中析得之。

鎢酸鈉之製備，可以鎢礦與碳酸鈉在空氣中熱熔得之：



將鎢酸鈉用水溶出，煉成氧化鎢，以鋁還原之或以碳於電爐中還原之。若製鎢鋼 (chrome steel)，則用鎢礦與碳直接還原可也：



(二) 硫鉬礦煅燒後成三氧化物，用氨液浸出之，蒸發成鉬酸鉍晶體，燒灼後又成三氧化物。加碳於電爐中還原，或用氫氣以還原之，遂得金屬鉬。

(三) 鎢爲 Schcelite 氏所發現，其製法通常先使與碳酸鈉熱熔成鎢酸鈉，溶於水中加鹽酸煮之，以析出鎢酸，再與碳強熱，得粉狀之鎢；將鎢粉緊壓成條，通電熱之即得，如欲抽成細絲，必須在較低之溫度下爲之，加熱則使脆弱。

(四) 鈾之提取，亦可用碳酸鈉熱熔法。以水洗滌鈾礦後，加硫酸以溶出之，遂成硫酸鈾醴 (uranyl sulfate, UO_2SO_4)。鈾金屬係由其氧化物與碳在電爐中還原之，或由熔化之氟化鈾鉀電解得之。

17—114 用途 鎢與鉬有相似之光澤，抗蝕力高。其合金有：

鉻鋼 鉻, 0.5—1%; 矽, 0.75%; 錳, 0.5—1.25%,
 性極堅硬, 宜製軍器,
 不銹鋼 鉻, 14% 宜製刀劍, 開關活塞,
 鎳鋼(nichrome) 鎳, 60%; 鉻, 15%; 鐵, 25% 宜製電阻線。
 高速鋼(stellite) (1) 鈷, 60%; 鉻, 15%; 鎢, 20%; 鉬, 5%
 (2) 鈷, 30%; 鉻, 4%; 鎢, 14%; 鐵, 52%
 宜製高速切條, 鋸條等。

鉬作銀白色。性堅硬, 加於鋼中使鋼性更為堅強。鉬之主要用途為製燈絲, 及電路之接頭, X-射線管中燈絲。以前鉬在工業無其用途, 惟今日原子能之應用, 漸見發達, 鉬為供給原子能之主要來源, 則其重要, 將與日漸增矣。

17—115 化學反應 第六副族各金屬與普通試劑發生之反應, 懸殊過甚, 難以歸納而併論之。其主要反應可由下表見之。元素之愈輕者, 其“惰態”(passivity)之程度愈高。譬如鉻在稀鹽酸或硫酸中成低鉻離子, 放出氫氣; 如與硝酸接觸, 再置稀鹽酸或硫酸中則不能溶解, 此稱為鉻之惰態。此等金屬與強氧化劑之作用常甚遲緩。

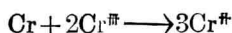
表 17—29 鉻、鉬、鎢, 鈾之反應產物

作用劑	Cr	Mo	W	U
O ₂	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	WO ₃	UO ₃ , U ₃ O ₈
F ₂	CrF ₃	MoF ₅	WF ₆	UF ₄ , UF ₆
Cl ₂	CrCl ₃	MoCl ₅	WCl ₆	UCl ₄ , UCl ₅
Br ₂	CrBr ₃	MoBr ₄	WBr ₆	UBr ₅

I ₂	CrI ₂	在 500° 無作用	WI ₂	UI ₄
H ⁺	Cr ^{II} , Cr ^{III} (遲緩)	無作用	無作用	U ⁺⁺
OH ⁻	CrO ₂ ⁻ (遲緩)	無作用	WO ₄ ⁼	UO ₂
HNO ₃	Cr ⁺⁺⁺	MoO ₃	WO ₃	UO ₂ ⁺⁺
C	Cr ₂ C ₃	Mo ₂ C, MoC	W ₂ C WC	U ₂ C ₃
N ₂	CrN	在 1000° 無作用	在 2000° 無作用 在 2500°, WN ₂	U ₂ N ₄
S	CrS	MoS ₂ , Mo ₂ S ₃	WS ₂	US ₂
B	CrB, Cr ₃ B	Mo ₃ B ₄	WB ₂	UB ₂

鉻之化合物

17—116 鉻成三種氧化狀態之化合物 +2 (低鉻, chromous), +3 (高鉻, chromic) 及 +6 (鉻酸根, chromate)。+2 者為鹼性, +3 者為雙性, +6 者為酸性。鉻酸根在酸液中為強氧化劑。



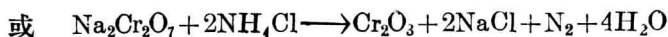
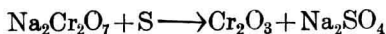
低鉻離子為有力之還原劑, 遇弱氧化劑即起氧化。

17—117 低鉻化合物 低鉻化合物頗似低鐵化合物。氫氧化低鉻 (Cr(OH)₂) 為微溶性, 棕黃色物, 在空氣中迅即被氧化, 加熱遂放出氫氣:



低鉻離子呈藍色, 其氯化物, 硫酸鹽為溶解性; 硫化物, 碳酸鹽則為微溶性。

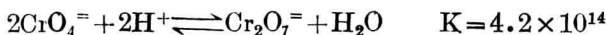
17—118 高鉻化合物 氧化鉻, Cr₂O₃ 為綠色而安定之氧化物, 常作色料之用, 所謂鉻綠 (chrome green) 是也。其製法如下:



氧化物之含水物， $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，呈雙性，頗似氫氧化鋁，用氫氧化鉍可以沉澱之，遇過量之氫氧化鈉則成低鉻酸鹽（chromites）。此鹽廣用為反射爐之裏壁。

硫酸高鉻， $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ，可由氧化鉻溶於硫酸中，加乙醇以沉出之。其溶液為紫色，大約為有 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 存在之故，加熱則變綠色，放置，綠色溶液漸轉為藍色。

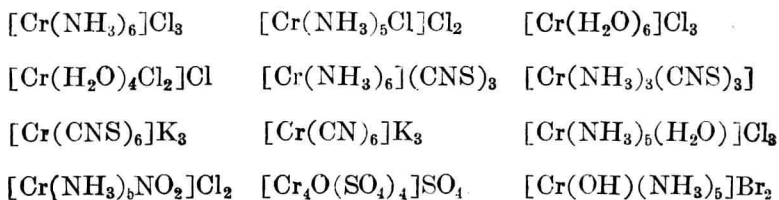
鉻酸， H_2CrO_4 之溶液，由加濃硫酸於重鉻酸鹽液以製之。在實驗室中常用以清潔玻璃儀器。鉻酸鹽（chromate），在鹼液中不生變化，重鉻酸鹽（dichromate）則於酸液中不生變化，此兩種離子間之平衡如次：



重鉻酸鹽為強氧化劑，用於製革，照相等：

鉻黃（chrome yellow, PbCrO_4 ），鉻紅（chrome red, $\text{Pb}_2\text{O}(\text{CrO}_4)$ ），鉻酸鋅，黃色， ZnCrO_4 ），俱為重要之色料。

17—119 鉻成甚多之和合化合物，如



17—120 鉻成鉻醯化合物 如氯化鉻醯（chromyl chloride, CrO_2Cl_2 ），氟化鉻醯（ CrO_2F_2 ）。其製備法係以鹼金屬之鹵化物與硫酸及重鉻酸鹽蒸餾得之。氯化鉻醯為血紅色液。

鉍之化合物

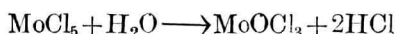
17-121 鉬成五種氧化狀態之化合物 +2, +3, +4, +5, +6。

其 +2 及 +4 兩類化合物在水溶液中，為不安定之錯離子。

二鹵化鉬不溶於水，但溶於鹼液中，加酸則成複雜之鹼 (Mo_3X) (OH)₂ 而析出。

鉬酸 (molybdic acid) 經強還原劑還原成化合物，其溶液作橄欖綠色。氫氧化鉬 ($\text{Mo}(\text{OH})_3$) 為黑色，不溶於水及鹼液中。

+4 狀態之鉬離子不安定，易氧化成 MoO^{IV} 離子及還原成 Mo^{IV} 離子。五氯化鉬起水解成鉬酰 (molybdenyl) 化合物：



鉬酸以溫和還原劑處理，得深藍色之沉澱，曰鉬藍 (molybdenum blue)，此約為鉬酰鉬酸鹽 (molybdenyl molybdate, $(\text{MoO})_3(\text{MoO}_4)_2$ 或 $(\text{MoO}_2)_2\text{MoO}_4$)。在濃酸中比還原作用產生 MoO_2^+ 離子。+5 鉬化合物與硫代氰酸鹽成深紅色之溶液， $\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{CNS})_3$ 。

+6 狀態之鉬化合物，有白色固態之三氧化鉬，溶於冷水中 ($\text{H}_2\text{O}:\text{MoO}_3 = 500:1$) 呈微弱酸性。此氧化物可以鉬之雙硫化物在空氣中煨燒，或鉬酸鉍燒灼以得之。或以鉬酸鹽於硝酸中分解，放冷成黃色之鉬酸 (molybdic acid, $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 析出。

鉬酸鹽有正鹽，如 Na_2MoO_4 ，及多鉬酸鹽二種。正鹽不安定，溶於水中成爲多鉬酸鹽。市品之鉬酸鉍約爲 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{21} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其正確組成未定。鉬酸鉍液與磷酸鹽之硝酸液作用，成黃色之磷鉬酸鉍 (ammonium phospho molybdate, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$) 沉澱，能溶於氨或鹼液，及磷酸中，如有氯化物及有機酸存在，則其溶解度增加。此反

應於分析化學上甚為重要，可以由磷酸鐵液中析出磷酸離子，及測定鉍離子。

鎢之化合物

17—122 鎢之化合物有五種氧化狀態 +2, +3, +4, +5, +6。重要者僅 +6 狀態者一種。在鹼液中鎢酸鹽(tungstate, +6)極為安定，惟鎢酸 (tungstic acid) 在鹽酸液中能為氯化低錫所還原成藍色化合物， $(\text{WO}_2)_2(\text{WO}_4)$ ；如遇較強之還原劑，如錫，則還原成綠色之 WO^{III} ；如作用更進行，則成 +4 鎢之錯離子(約為 $\text{W}(\text{OH})\text{Cl}_4^-$ 紅棕色)及 +3 鎢之錯離子(約為 $\text{W}_2\text{Cl}_9^=$ ，紅藍色)。

17—123 鎢之鹵化物 鎢成二氯化物 WCl_2 ，二溴化物 WBr_2 及二碘化物 WI_2 ；起水解成 $\text{HW}_3\text{Cl}_7 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 之複雜化合物。四氯化鎢， WCl_4 四碘化鎢， WI_4 ，易起水解。五氯化鎢易溶於水成淡綠色之溶液，其中含有 WO^{III} 或 WO_2^+ 離子，如有氯離子存在，則成複雜之 $\text{WOC}_5^=$ 離子。

二氯化低錫能還原鎢酸成藍色沉澱，稱鎢藍 (tungsten blue) 其組成約為 $(\text{WO}_2)_2\text{WO}_4$ 。

黃色之三氧化鎢，在冷酸中成 $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 析出，在熱溶液中則為黃色之無水酸，不溶於水及任何酸中，但能溶於氫氟酸中。三氧化鎢又成若干多鎢酸鹽，其分子式為 $(\text{Na}_2\text{O})_n(\text{WO}_3)_m$ ， n 與 m 皆為較大之數字。市品鎢酸鈉並非為正鹽， $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，而常為多鎢酸鹽， $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ 。於染色業中用之為媒染劑。

三氧化鎢亦成若干磷鎢酸 (phosphotungstic acids)；又成矽鎢酸 (silico-tungstic acids 約為 $(\text{NH}_4)_9\text{SiW}_{20}\text{O}_{36} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)。

鈾之化合物

17—124 鈾亦有數種不同之氧化狀態 僅 +4 及 +6 兩種在溶液中較為安定。其二氧化物為鹼性；三氧化物為雙性，遇鹼成鈾酸鹽 (urates)，遇酸成鈾醴 (uranyl) 化合物，有鈾醴離子 UO_2^{+} 。

17—125 鈾醴離子 $UO_2 \cdot 2H_2O$ 為鹼加於鈾溶液所得之沉澱，溶於強酸中，成綠色之低鈾離子溶液。 U_3O_8 係由鈾礦中以硫酸硝酸混合物浸取而得，為黃色溶液，中含有鈾醴離子， UO_2^{+} ；

鈾醴離子與磷酸、砷酸、碳酸等鹽成微溶性化合物，如

$UO_2 \cdot HPO_4 \cdot 4H_2O$ $UO_2 \cdot NH_4PO_3$ ； $(UO_2)_3(AsO_4)_2$ ； $UO_2 \cdot K_4(CO_3)_3$ ； $UO_2 \cdot SO_3 \cdot 4H_2O$ ； $K_3UO_2F_6$ 。鈾醴鹽類呈顯著之螢光。

17—126 分析法 在系統分析中，鉻與鈾與鋁組有關，不為硫化氫(在 $0.3NH^+$ 中)所析出，而為氫氧化銨與硫化銨所析出成 $Cr(OH)_3$ 及 UO_2S (uranyl sulfide)。此沉澱溶解於硝酸中，以過氧化氫處理之，遂成 Na_2CrO_4 及 $UO_4 \cdot 2Na_2O_2$ 存於液中。於是鉻成鉻酸鈉之沉澱，鈾成 $NH_2UO_2PO_2$ 之沉澱以識別之。 UO_2^{+} 與低鐵氰化鉀成深紅色之沉澱， $K_2UO_2Fe(CN)_6$ 。

鉬與錳相似，可以硫化氫於 $0.3NH^+$ 沉出之，此硫化鉬溶於硫化銨中成含硫鹽類 (thio-salts)。

如無磷酸鹽存在， UO_3 與 MoO_3 在硝酸及過氯酸中加熱，仍不溶解，但能溶於氟化氫中。此二氧化物之含水物， H_2MoO_4 溶於鹽酸，而 H_2WO_4 則否。

鎢與二氯化低錫在稀鹽酸中發生鎢藍。鉬與二氯化低錫於 12N 鹽

酸中發生鉬藍，若為稀酸則為橘紅色 (Mo^{+5})，此離子又與 KCNS 成深紅色之 $\text{MoO}(\text{CNS})_3$ 。

重量分析法，係秤量所析出之 Cr_2O_3 , BaCrO_4 , MoO_3 , $\text{PbMnO}_4\text{WO}_8$ 及 U_3O_8 而計算之。

容量分析法，恆用氧化還原法，如重鉻酸鹽與低鐵之滴定，碘滴定法等。

第七副族 錳, 銩(?) 銱

錳, Manganese; 銩(?) Technetium; 銱, Rhenium

17—127 錳在自然之量頗豐，而銩(?)銱則極稀少。1774年 Scheerite 氏證明軟錳礦(pyrolu ite)與磁鐵礦(magnetite)之不同；T. Bergmann 氏證明軟錳礦中含有一新元素，至 1807 年始由 J. F. John 氏將此金屬析出，即為錳，銩與銱為德人 Ida 氏及 Noddacks 氏於 1925 年所發見，銩(?)原稱鐳，此名出自“Masuria”一字(古羅馬呼 *Prusia* 之一湖名)今擬改稱銩(?)由於 technetium, Tc, 未盡善也。銱由於 Rhine 之拉丁名“Rhenas”。關於銩(?)之性質，所知尚不多，因至今猶未自其化合物中分出，僅知其於週期表中位於錳與銱之間，故必具有此二種金屬之特性。

17—128 物理性質 表 17—30

元 素 及 符 號	錳, Mn	銩, Tc	銱, Re
原子量	54.93	98—99	186.31
同位體	55	—	185, 187
原子序	25	43	75

各殼層上之電子數，第一殼層	2	2	2
第二殼層	8	8	8
第三殼層	13	18	8
第四殼層	2	14	32
第五殼層	—	1	13
第六殼層	—	—	2
密度	7.2	—	21.4
熔點，°C	1220	—	3440
沸點，°C	2150	—	—
游離電位勢（氣體原子），伏特	7.4	—	—
電阻，歐姆一厘米	5×10^{-6}	—	2×10^{-5}

17—129 所在 錳在自然間儲量頗豐，佔一切元素之第九位。在火成岩中約佔 0.10%。主要之礦有軟錳礦 (MnO_2)，褐錳礦 (braunite, Mn_2O_3)，水錳礦 (manganite, $Mn_2O_3 \cdot H_2O$)，輝錳礦 (hausmannite, Mn_3O_4)，菱錳礦 (rhodochrosite $MnCO_3$) 等。錳礦常與鐵礦共在一處。

銻為一極稀元素，僅佔地殼一萬億(兆)分之一。挪威鈿礦，尤稱含銻最富亦僅含十萬分之一。

17—130 冶煉法與用途 錳之用碳還原以得之者，甚難純潔，因其與碳成 Mn_3C 之固狀溶液，通常錳之氧化物用鋁以還原之，其主要用途為製鏡鐵 (spiegel iron, 含 15—25% 之錳)。鐵錳齊 (ferro manganise, 含 70—80% 之錳) 加錳於鋼中，可增加鋼之堅度，常用作保險箱板及碎礦機齒輪等。錳銅 (manganese bronze, 含 30% 之錳)，為甚堅硬之銅。錳金 (manganin 含 Cu 84, Mn 12, Ni 4) 常用為製電學儀器。如標準電

阻線 (standard resistance wire), 因此合金之電阻不受溫度之影響。

銻可於其過銻酸鹽 (perhenate, ReO_4^-) 之水液電解析出之。露於空氣中並不變色, 質軟可延壓, 對鹽酸之抗力大。至今尚未見於應用。

17-131 化學反應 表 17-31 錳之化學反應

$3\text{Mn} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$	在空氣中加熱
$\text{Mn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2$	
$\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	在冷水中甚緩
$\text{Mn} + \text{X}_2 \rightarrow \text{MnX}_2$	X = 鹵素, F_2 與之成 MnF_3
$\text{Mn} + \text{S} \rightarrow \text{MnS}$	加熱
$3\text{Mn} + \text{C} \rightarrow \text{Mn}_3\text{C}$	高溫與砂成 MnSi 及 Mn_2Si
$10\text{Mn} + 3\text{N}_2 \rightarrow 2\text{Mn}_5\text{N}_3$	燒至 1200° , 與磷成 Mn_5P_2 及 MnP
$2\text{Mn} + 4\text{KOH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	

錳之化合物有五種氧化狀態: +2, +3, +4, +6, +7。前兩種為鹼性, +4 者為雙性, 後兩者為酸性。按此錳金屬為陽電性, 故與氧化劑甚易作用(見上表)。錳及其離子之重要關係, 可示之如下:

(一) 高錳離子 (manganic ion Mn^{III}) 不安定, 於低濃度下亦起分解:

$$2\text{Mn}^{III} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{II} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$$

(二) 錳酸根 (manganate, MnO_4^{2-}), 酸化後分解成二氧化物及過錳酸根:

$$3\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$$

(三) 過錳酸鹽在酸液中氧化低錳離子至二氧化錳; 在鹼液中則氧化二氧化錳至錳酸鹽。

(四) 二氧化錳在濃酸中, 過錳酸鹽在濃酸或鹼中, 皆漸漸由水放出氧氣。

(五)在鹼液(約一當量液)中,氧氣不能氧化二氧化錳至錳酸根,若以二氧化錳與氫氧化鉀熔熱,則起此反應。

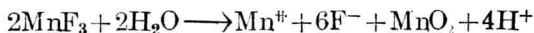
(六)過量之還原劑足以使過錳酸鹽於酸液中成錳酸鹽;若在鹼液或中性液中,則成二氧化錳,設還原劑不多,亦可得若干錳酸鹽。

銻之陽電性不及錳之強,若遇有弱氧化劑,不能立被氧化;遇強氧化劑遂成過銻酸鹽。銻與各元素起直接結合者有 Re_2O_7 , ReF_6 , ReCl_4 , ReBr_3 , ReS_2 等。此外銻並成下列數種氧化物 Re_2O_3 , ReO_2 , ReO_3 , 由其氯化物可見其氧化狀態有 +3, +4, +5, +6, +7 五種。當過銻酸鹽在酸液中被鋅還原後,需要八個當量之氧化劑以氧化此溶液,此示有銻之陰離子 (rhenide ion, Re^-) 之存在。

錳、銻之化合物

17—132 +2 狀態之錳, 稱為低錳離子作淡紅色, 其溶解度頗似鎂離子與低鐵離子。以鹼或氨液加於低錳離子溶液, 即成氫氧化低錳, ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) 能溶於銨鹽液中; 若暴露空氣中氫氧化低錳迅即氧化成黑色之氫氧化高錳 ($\text{Mn}(\text{OH})_3$), 可能其結構如次: MnO , MnO_2 , $n\text{H}_2\text{O}$ 。氫氧化低錳在空氣中加熱氧化為 Mn_3O_4 若不在空氣中加熱, 則成 MnO 。其他 +2 狀態之錳化合物有 MnCO_3 , 能溶於銨鹽液中; MnS (淡紅色) 在空氣中則自行氧化為 MnSO_4 。

+3 狀態之錳化合物, 除上述 $\text{Mn}(\text{OH})_3$ 外, 尚有鹵化合物, 均不安定如



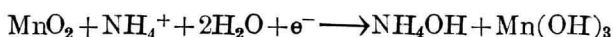
+4 狀態之錳化合物中, 最重要者為二氧化錳 (MnO_2)。其性質頗似二氧化鉛, 酸鹼對之亦不易作用。在冷濃鹽酸中二氧化錳徐徐溶解成

四氯化錳，加熱即放出氯氣而成二氯化錳。二氧化錳用於油漆工業，為促進油之氧化；用於玻璃工業為中和矽酸低鐵雜質所顯之綠色；最大用途為製乾電池 (dry cells)。

乾電池為 Leclanche 氏電池之俗名；以鋅皮為陽極，碳柱為陰極，中隔以二氧化錳及氯化銨液(含有少量之氯化鋅)。其陽極反應為：

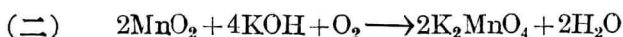
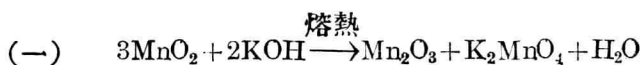


其陰極反應為：



乾電池之電壓為 1.48 伏特。

+6 狀態之錳化合物有高錳酸鹽 (manganate, MnO_4^-)。(一)以二氧化錳與氫氧化鉀共熔熱，則成高錳酸鉀，其水液呈綠色；(二)若於氧氣下，或有氯酸鉀存在時，則所有之錳均氧化成(高)錳酸鉀：



(高)錳酸鹽遇酸即分解，此(高)錳酸之所以難以製備得之：



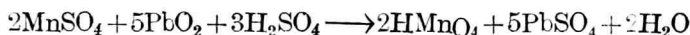
+7 狀態之錳化合物最重要者，為過錳酸鹽(permanganate, MnO_4^-)，於上述製(高)錳酸鉀反應中，減低氫氧化鉀之量，則顏色由綠變紫，即示有過錳酸鉀之生成：



以(高)錳酸鹽與強氧化劑在鹼液中作用，亦得過錳酸鹽：



過錳酸 (permanganic acid, HMnO_4) 可以稀硫酸與過錳酸鉀作用製之，或以硫酸低錳與二氧化鉛起氧化：

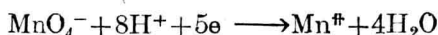


過錳酸之溶液遇熱與光均起分解。過錳酸鉀以冷濃硫酸處理，溶液為綠色。因有 $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ 之生成，徐徐加入冷水，可得暗棕色之液體由溶液中析出，是即七氧化二錳 (Mn_2O_7)，具高度爆炸性，即不安定，易成二氧化錳。又過錳酸鉀常較過錳酸鈉易於提淨，因鈉鹽溶解度大，難與雜質分離。

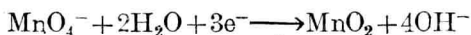
17-133 七氧化二錒 Re_2O_7 ，為無色固體，易溶於水成過錒酸 (perrhenic acid, HReO_4)，此為弱氧化劑，共有鹽酸共在時則較強，以其成錯離子， ReCl_6^- 能氧化碘化物，以過錒酸鹽在鹽酸中還原，可得 ReCl_4 及 ReCl_6^- 。 ReO_2 呈雙性，但對酸鹼之作用均甚微弱。

17-134 分析法 過錳酸鉀為容量，分析法中應用最廣之氧化劑，以其能與多數純質作用。直接與之起氧化者（由低至高氧化狀態），有 $\text{R}^\#, \text{Mn}^\#, \text{Cu}^\#, \text{Sn}^\#, \text{As}^\#, \text{Sb}^\#, \text{Ti}^\#, \text{Mo}^\#, \text{W}^\#, \text{U}^\#, \text{V}^\#$ 等離子； HNO_3 , H_2SO_4 , H_2S , H_2O_2 , HCNS 等無機酸；草酸、蟻酸等有機酸。間接與之起氧化者，如先成 Ca , Sr , Ba , Cu , Ib , Zn , Hg (低汞), Ce , La 等之草酸鹽 (沉澱)，然後分離草酸而氧化之；測定磷酸鹽，先得 $(\text{NH}_3)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ 之沉澱，然後還原 MoO_3 至 $\text{Mo}^\#$ ，復用過錳酸鉀氧化之；用亞硝酸鈷沉澱鉀離子後，氧化亞硝酸根，可測知鉀之量；用於碘測定法 (iodimetry) 等。

在酸液中過錳酸鹽被還原為低錳離子，有五個電子的變化，其當量液相當其克分子液之五分之一：



在鹼液或中性液中，過錳酸鹽還原至二氧化錳。有三電子之變化，其當量液相當其克分子液之三分之一：



此反應可用以測定低錳鹽之量：



定量分析法中測錳，先使成磷酸錳銨， NH_4MnPO_4 然後燒灼成焦磷酸鹽秤之，亦可用強氧化劑如溴水使成二氧化錳，燒灼後成 Mn_3O_4 秤之：

定性分析法中係用硫酸銨析出之。又低錳加二氧化鉛於濃硝酸中煮之，有紫色發生，即足為證：

錳於酸液中以硫化氫沉澱之。亦可使成 AgReO_4 或 TlReO_4 之沉澱秤量之。

第八族 過渡元素

第一過渡系：鐵，Iron；鈷，Cobalt；鎳，Nickel；

第二過渡系：鈦，Ruthenium；銻，Rhodium；鈀，Palladium

第三過渡系：銻，Osmium；銥，Iridium；鉑，Platinum

17—135 第八族元素在週期表中占長週期主族與副族元素之間，稱為過渡元素 (transitional elements)。過渡元素共三系，第一過渡系，位於錳與銅之間，包含鐵、鈷、鎳三元素；第二過渡系，位於鐳與銀之間，包含鈦、銻、鈀三元素；第三過渡系，位於銻與金之間，包含銻、銥、鉑三元

素。吾人於第一過渡系可見鐵與錳之性質，頗相近似，鎳與銅之性質相近似，（見下表 17—32）此等金屬之外貌，熔點及其他物理性質皆有類似之處，惟漸有改變而已。

又由氧化狀態一點觀之，鐵與鈷、鎳皆易被氧化成 +2 狀態，至於再失去一電子成爲 +3 狀態離子之趨向，則依原子序增加而漸困難，故高鐵離子，高鈷離子 (cobaltic ion) 爲強氧化劑，高鎳離子 (nickelic ion) 則不存在。強有力之氧化劑於鹼液中使鐵成 +6 狀態之化合物之趨勢，與鉻、錳者相似；而在鎳方面，僅能失去一二電子，此頗跡近銅與鋅之性質（參閱下表。）

鐵、鈷、鎳之另一互相類似之特徵，爲皆能成錯離子，或和合化合物，此種性質已於 17—25 節論之，係與元素之離子其最外第二殼層上具十八個電子有關。按鐵、鈷、鎳成此種離子之傾向甚大，故有成和合化合物之特徵。

表 17—32 第一過渡元素與第三週期若干元素之比較

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
熔點	1800	1710	1550	1220	1530	1490	1452	1084	419
密度	4.5	5.9	7.1	7.2	7.9	8.9	8.9	8.9	7.1
氧化狀態	(2), 3, 4	3, 4, 5	2, 3, 6	2, 4, 6, 7	2, 3, (6)	2, 3	2, 4	1, 2	2
氧化物	—	—	—	—	—	—	Ni ₂ O?	Cu ₂ O	—
	TiO	VO	CrO	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
	Ti ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₂	Mn ₂ O ₂	Fe ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃	Cu ₂ O ₃	—
	—	—	—	Mn ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	Ni ₃ O ₄	—	—
	TiO ₂	VO ₂	CrO ₂	MnO ₂	FeO ₂	CoO ₂	NiO ₂	—	—
	—	V ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	CrO ₃	MnO ₃	FeO ₃	—	—	—	—
	—	—	—	Mn ₂ O ₄	—	—	—	—	—
游離電位勢	6.81	6.71	6.74	7.41	7.83	7.81	7.61	7.68	9.36

第二過渡系與第三過渡系元素之關係，亦同上述，此六個元素之相似之處更多，故在天然產之合金中，甚難分開。

每一過渡系中三元素之相似，較其直行相似為多，如鐵與鈷之相似，較與鈦之相似為多。第二及第三過渡系元素均不及第一過渡系者之活潑，具貴重金屬之性質；其成和化合物之趨勢亦較第一過渡系者為大。然三系元素之“直行”關係，並非絲毫不存在也，表 17-33，示此九元素之氧化狀態之關係。

表 17-33 三系過渡元素之氧化狀態

Fe 2, 3, (4), 6	Co 2, 3, 4	Ni (1), 2, (3), 4,
Ru 2, 3, 4, 6, 7, 8	Rh (1), (2), 3, 4, (6)	Pd (1), 2, —, 4, (6),
Os (2), 3, 4, 6, (7), 8	Ir (1), (2), 3, 4, 6	Pt (1), 2, (3), 4, (6)

() 甚不安定

於上述關係中，吾人可以指出鐵、鈦、錳之化合物頗與鉻、鉬、鎢者相似；而鎳、鈮、鉑與銅、銀、金相似。再如鈦與鐵皆能生成揮發性之四氧化物；鎳、鈮、鉑三金屬皆具吸收氫氣之功能，及與氨成複雜離子傾向之增加等。

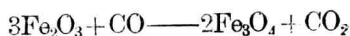
17-136 物理性質 見表 17-34

鐵

17—137 所在 鐵之量在地殼(最外十哩之厚)中,佔第四位。火成岩平均含鐵 5.01%,在低層玄武岩中較高,地心中大部分為鐵。“隕石”(meteorites)所含鐵,常在 90% 以上。此外元素狀之鐵在自然間極為罕見,因鐵在溼空氣中極易氧化。火成岩中含鐵為矽酸低鐵與矽酸鎂之同形晶體, $[Mg, Fe]SiO_4$, 矽酸鋁鐵 $K[Al, Fe]Si_3O_8$, 及硫化物, $FeS(S)_x$, FeS_2 。火成岩經風化成鐵之氧化物及碳酸鹽之積層,其主要者有赤鐵礦(hematite Fe_2O_3), 褐赤鐵礦($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$), 包涵褐鐵礦(limonite $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$), 磁鐵礦(magnetite, Fe_3O_4), 菱鐵礦(siderite, $FeCO_3$), 除此以外鐵礦之種類尚多。

我國產鐵豐富之地,以湖北之大冶遼寧之鞍山,本溪湖為最著名。動物血液中之赤血素,含有鐵 0.335%。

17—138 冶煉法 鐵之冶煉,因方法不同,產物亦異。(一)鑄鐵(cast iron)。鐵冶煉之原理甚為簡單,即氧化鐵與燒焦煤所生之一氧化碳起還原以得鐵之金屬,在較低之溫度時,氧化高鐵成為磁性氧化物:



在高溫時,此磁性氧化物成氧化低鐵而成金屬鐵。

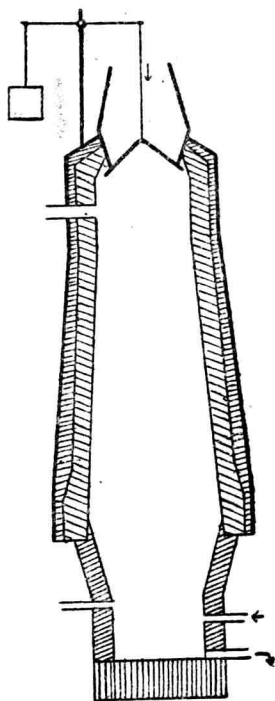


圖 17—5 鼓風爐



鑄鐵係用鼓風爐 (blast furnace 見圖 17—5) 冶煉之。所加石灰爲使礦中矽酸鹽易成熔化之矽酸鈣，與其他雜質成爲礦滓流出，礦滓之成分約爲碳 2—4.5%；矽，0.7—3%；硫，0.1—0.3%；磷，0—0.3%；錳，0.2—1%。熱空氣(預熱至 425° 至 600°) 之吹入所以使焦煤先氧化爲一氧化碳，熔化之鐵由爐底流入模中，稱爲鑄鐵。所用之礦須含甚少之硫與磷。鑄鐵之熔點約爲 1150°；如行速冷，碳仍溶於鐵中，稱白鑄鐵，性脆弱，不經打擊；若漸放冷，碳則由鐵析出，成灰鑄鐵，性軟而堅。

(二) 鍛鐵 (wrought iron)。以鑄鐵置反射爐 (reverberatory furnace) (圖 17—6) 加熱，以氧化鑄鐵中之雜質，則所得之鐵，熔點升高，更爲純潔。性軟可延壓，是爲鍛鐵。

(三) 鋼 (steel)。由鑄鐵中移去一部分之雜質，或加碳或其他種金屬於鍛鐵中，則可得性質不同之鐵，稱之曰鋼。鋼之冶煉法有四。一爲 H. Bessemer 氏法，即以空氣吹入熔狀之鑄鐵，以氧化鐵所含雜質，此

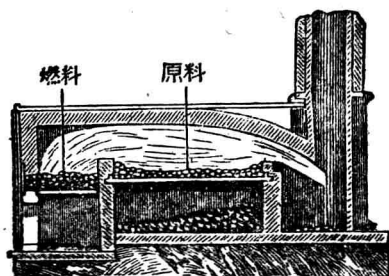


圖 17—6 反射爐

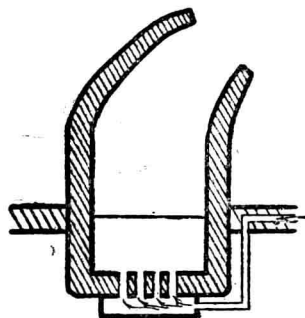


圖 17—7 Bessemer 氏法煉鋼

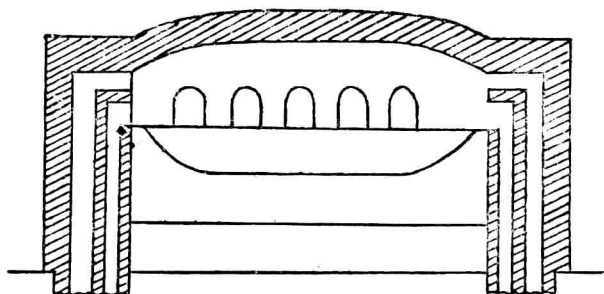


圖 17—8 Martin 氏開爐法煉鋼

於迴轉爐（圖 17—7）中之，然後傾出。二為 E. Martin 氏之開爐法（open-hearth process）；以氣體燃料與熱空氣混合燃燒，使爐中鑄鐵中之雜質氧化（圖 17—8），三為坩堝電熱法。以鍛鐵與純碳置小坩堝中，通電熱之，其理與開爐法相同。此法又適宜於煉鋼之合金，四為表層加硬法。以鐵板或製品裝於碳中，加熱至相當時間，使鋼吸收於鐵之表層，遂成為鋼

17—139 鐵之種類，性質及用途 於不同之冶煉法中，可得不同之鐵，已如上述。鑄鐵、鍛鐵與鋼之成分，大部為鐵，所不同者為少量之雜質而已，茲將三者之成分，大略列舉如下：

表 17—35 鑄鐵、鍛鐵、鋼之成分

	碳	矽	磷	硫	錳	鐵
鑄 鐵	3.81	1.68	0.70	0.62	0.41	92.80
鋼	0.65	0.07	0.03	0.02	0.41	98.83
鍛 鐵	0.10	0.05	0.15	0.05	0.07	99.58

故鐵中含碳愈多，硬性愈強，同時延性則愈弱。

純粹之鐵因晶體構造不同分爲四種：一爲 α -鐵爲體中心正方形 (body centered cubic type)，軟而堅，作灰白色，富磁性。於 766°C 時即失磁性，成爲 β -鐵，其晶狀同 α -鐵，惟有電子上之改變而已。此外有 γ -鐵，爲面中心正方形 (face-centered cubic type)，稍具磁性。又有 δ -鐵，其性質則不詳。純粹之鐵在工業上之用途不大。

鋼之種類甚多，因其中所含成分而異。如熔化鐵含碳之量不及 4.2%，放冷後碳化鐵析出，與 γ -鐵，成爲一固體溶液，稱爲硬鋼 (austenite)，在更高溫度， Fe_3C 之固體與鐵分離者；稱爲脆鋼 (cementite)。

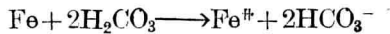
將含有 0.5 至 1.5% 碳之鋼熱至高溫 (750°C 以上) 投入冷水或冷油中，使行驟冷，即成極硬而極脆之鋼，此稱爲淬煉法 (quenching)，若重熱之高溫，漸漸放冷，則仍爲軟而堅，此稱爲過火法 (annealing)。當調節鋼之重熱之溫度，即能製得任何硬度之鋼，其用途遂不同；如裁紙刀，刻木刀—— 220° ，刀口—— 240° ，刨刀—— 260° ，斧、彈簧—— 275° ，針，螺旋錐—— 290° ，鋸刀—— 300° 。

鋼中若入微量之他種元素，其性質即大變更。常用者有錳、矽、鎳、鉻、鎢、鉬、鈮、鈦等。下爲一部分鋼合金之成分及用途：

碳 3.3；矽 2.2；錳 0.75；鉻 0.35；鎳 0.70；餘爲鐵	汽車滑輪
碳 3.2；矽 2.0；錳 0.6；銅 1.0；鉬 0.5；餘爲鐵	輪掣鼓
鎳 3.5；鉻 3.5；餘爲鐵	甲鐵板，炮彈
錳 4.0；餘爲鐵	保險箱
鉻 6.0；鎢 8—24；餘爲鐵	高速度機車
鈦 0.1；餘爲鐵	軌道

17—140 化學反應 鐵於常溫下為良好之還原劑，在高溫下其還原力甚強，與一切非金屬元素皆立起化合，鐵於氧中加熱成 Fe_3O_4 ，溫度更高則成 Fe_2O_3 。鐵溶於稀酸中，放出氫氣成低鐵鹽。遇強氧化劑則成高鐵化合物，若遇極強之氧化劑，如濃硝酸或重鉻酸鹽，則呈惰態，(即此時不為氫離子所溶解，亦不能還原高銅溶液)，其成因蓋由於表面成一氧化物薄膜。去除此惰態有三法。一為磨刮其表面，二為置還原劑中，三為置此鐵於強磁場下。

鐵之生銹包括兩步驟：(一)鐵為碳酸所氧化成低鐵離子：



(二)低鐵離子與氧作用成氧化高鐵：

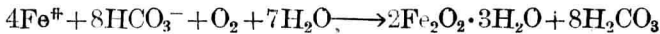


表 17—33 鐵之化學反應

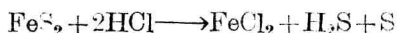
$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	在 500°C 作用甚速，溫度更高成 Fe_2O_3
$\text{Fe} + \text{S} \longrightarrow \text{FeS}$	加熱
$2\text{Fe} + 3\text{X}_2 \longrightarrow 2\text{FeX}_3$	X = 鹵素(碘除外)，與 I_2 成 FeI_2
$2\text{Fe} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$	反應電位勢為 +0.44 伏特
$3\text{Fe} + \text{C} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{C}$	在 1200° 以上
$\text{Fe} + \text{Si} \longrightarrow \text{FeSi}$	亦成 Fe_2Si
$3\text{Fe} + \text{P} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{P}$	
$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{蒸汽}) \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$	
$\text{Fe} + 5\text{CO} \longrightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5$	見 17—
$\text{Fe} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{FeO} + \text{CO}$	
$4\text{Fe} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{N} + 3\text{H}_2$	與 N_2 不直接起作用

鐵之化合物

17-14 鐵成二類重要之化合物 一為 +2 (低鐵), 一為 +3 (高鐵)。此外尚有鐵酸離子 (ferrate, $\text{FeO}_4^{=}$), 為 +6 鐵之化合物。高鐵離子與低鐵離子之互相轉變, 恆為全量。在鹼液中低鐵離子迅即氧化為高鐵離子, 在酸液中則較遲緩。鐵酸離子為強氧化劑, 甚不安定, 難以製備之。

17-142 低鐵化合物 低鐵化合物之溶解度與低錳者相似。氫氧化低鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 在鹼液中析出, 加入銨鹽可以增加其溶解度。純粹之氫氧化低鐵為白色, 在空氣中則成綠色。最後變為紅棕色, 蓋已氧化為氫氧化高鐵, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

硫化低鐵為鐵與硫直接結合成之, 在溶液中析出者; 呈黑色。硫化低鐵與硫化合生成二硫化鐵 FeS_2 , 產於自然間, 稱黃鐵礦 (iron pyrite), 又名愚人金 (fool's gold), 不溶於稀酸, 但溶於濃鹽酸中:

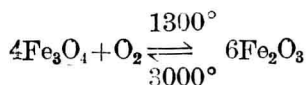


在硝酸中硫即氧化為硫酸鹽。硫酸低鐵, FeSO_4 之製備, 即以二硫化鐵於潮溼空氣中氧化得之:



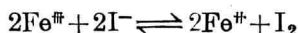
其含七分子水者, 通稱綠礬 (green vitriol 或 copperas, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。通常墨水中含有沒食子鞣酸 (gallo tannic acid) 之低鐵鹽, 暴露空氣中, 變為黑色之高鐵鹽, 不易褪色。一分子之硫酸低鐵與一分子之硫酸銨結合, 成硫酸銨低鐵, 含六分子之水, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 在空氣中安定, 不起氧化, 常用為定量分析之標準液。

17—143 高鐵化合物 氧化高鐵, Fe_2O_3 及其合水物 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 爲鐵礦中之主要者。在 3000° 時失去氧成磁鐵礦 (magnetite, Fe_3O_4 卽 $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$), 在 1300° 左右, 又漸漸變爲氧化高鐵:



由高鐵鹽液加鹼而得之紅棕色氫氧化高鐵, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 呈膠狀, 負有陽電荷, 有微弱之鹼性。

鹵化高鐵, 除碘化物外, 皆可以金屬鐵與鹵素直接製備之, 碘離子能爲高鐵離子所氧化, 惟此反應非將碘移去。不克完成:



硫酸高鐵, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 與硝酸高鐵, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 皆爲溶性, 水解時成鹼性鹽。磷酸高鐵, FePO_4 爲磷岩中主要成分。高鐵離子與低鐵離子相似, 亦與草酸鹽成錯離子, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 。纖維上去墨水跡及鐵銹, 卽利用此反應,

17—144 氰化鐵之錯離子 低鐵與高鐵離子於過量之氰化物中成氰化低鐵離子 (ferrocyanide, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) 及氰化高鐵離子 (ferricyanide, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$)。此兩錯離子甚安定, 既不呈鐵離子之反應, 又無氰化物之反量。氰化低鐵鹽通常爲煤之蒸餾工業之副產品。煤中之氮成氰化氫放出, 爲氧化鐵所吸收, 以石灰處理之, 使成氰化低鐵鈣, 然後加氫氧加鉀成爲鉀鹽, 作黃色, 通稱黃血鹽 (yellow prussiate of potash), 熱之 100° , 起分解。與濃硫酸遇起水解:



與金屬鈉共熱，鐵被還原成爲金屬。

氰化高鐵鹽由氰化低鐵鹽液與氯作用以製之。其鉀鹽作紅色，俗稱赤血鹽 (red prussiate of potash)，在日光中漸漸分解。

氰化低鐵鉀與高鐵離子遇，先成溶解之藍色化合物， $KFe_2(CN)_6$ ，稱爲溶性普魯士藍 (Prussian blue)，然後成爲極微溶之普魯士藍沉澱 ($Fe_7C_{19}N_{18} \cdot 10H_2O$)，氰化低鐵鉀與低鐵離子成白色之低鐵之氰化低鐵鉀 (potassium ferrous-ferrocyanide $K_2Fe[Fe(CN)_6]$)。

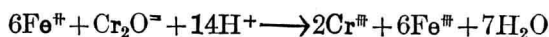
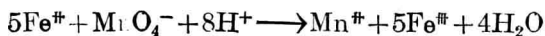
氰化高鐵鹽與高鐵離子成深紅色溶液，約爲高鐵氰化高鐵鹽。若與低鐵離子相值，則成 Turnbull 氏藍之沉澱 ($Fe[Fe_2(CN)_6]_2$)。

藍色曬圖紙係以紙之一面。在無光處塗以氰化高鐵鉍與枸橼酸高鐵 (ferric citrate) 溶液，當暴露於日光中，鐵爲枸橼酸鹽所還原而成普魯士藍，然後以水洗去未曾作用之混合物，遂現藍地白線之圖畫。低硝酸五氰化高鐵鈉 (sodium ferr-nitroso pentacyanide, $Na_2FeNO(CN)_5 \cdot 2H_2O$)，與硫化物在鹼液中成深藍色，故可用檢驗硫化物之存在與否。

17—145 分析法 利用成普魯士藍反應，可以檢定高鐵或低鐵之存在。又高鐵成深紅色之硫代氰酸鐵 (ferrisulfocyanide, $Fe(SCN)_3$)，亦可爲檢定高鐵離子之用。

在系統定性分析法中，鐵鹽係用硫化鉍及氫氧化物沉澱出之。

定量分析中，可用使成氧化高鐵，燒灼而秤之，又可用滴定法，先使還原成低鐵離子(如用鋅汞齊，或氯化低錫)，然後用過錳酸鉀或重鉻酸鉀氧化之：



其不用還原劑者，則用氯化低鈦直接滴定之，用硫代氰酸鹽為指示劑：



鈷與鎳

17—146 所在 鎳在隕石中之量，僅次於鐵，大約在地心中亦含之。在火成岩中鎳佔 0.020%，鈷則佔 $1 \times 10^{-5}\%$ 。

鈷之礦有金信石 (smaltite CoAs_2)，輝鈷礦 (Cobaltite, CoAsS) 及硫化鈷礦 (linnaeite, Co_3S_4) 等。鎳礦有鎳鎂礦 (garnierite, $[\text{NiMg}] \text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)，針鎳礦 (millerite, NiS) 等。

17—147 冶煉法 鈷之砷化物礦常混有鐵、銀、銅、鎳等金屬，熔熱後加石英以去鐵，加硝酸鹽及碳酸鹽以去砷，加食鹽使鈷、鎳、銅、銀皆成氯化物，用水浸出之，氯化銀不溶解，氯化銅可以還原法沉澱之，然後以下列方法之一分開鈷與鎳。

(一)為 Mond 氏法，係以鈷與鎳之氯化物，煨燒成氧化物，用水煤氣於 300° 還原之，鎳成碳酰 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，藉其揮發性與鈷分開，碳酰化鎳行加熱即分解為鎳。

(二)利用鈷能成低硝酸鈷鉀 (potassium cobaltinitrite, $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$) 或氯化一氯五氨鈷 (chloropentammine cobaltichloride, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ClCl}_2$)，以與鎳分開 (見 17—15₃ 節)。

鈷之氧化物又可以碳還原之成金屬鈷。

以不純之鎳為陽極於硫酸鎳溶液行電解，則純鎳即析出積於鉛陰極上，貴重金屬遂存留電解質中。

17—148 用途 鈷與鎳亦有磁性 (為面中心正方形晶) 與非磁性

者(與 γ -鐵晶形同)。作銀灰色,具延性與展性。鈷本身之用途不大,主要為製合金(如製高速鋼,見 17—113 節)。外科手術上器具,亦用此種合金為之,以其能於火焰中消毒,而不致使鋒端變性。以鈷所製鈷鋼,以為永久性磁鐵之用。譬如以鋁、鎳、鈷所製之一合金。稱“alnico”者,當磁化後,可以舉相當其本身六十倍重之物。鈷鈷接觸劑,用於由煤煉製汽油(Fischer-Tropsch 氏法)。

鎳之大量消耗,在電鍍鎳之工業,凡鍍鎳物件,性堅不褪色。粉狀之鎳,用為油脂加氫工業及使一氧化碳與蒸汽作用成為二氧化碳與氫反應中之接觸劑。鎳之合金種類甚多,茲舉其重要者如下(參閱 17—28 節,表 17—4):

表 17—37 鎳之合金

名稱	百分數,組成	
低鎳鋼	鎳 0.5—2.0, 碳 0.15, 鐵 96, 銅 0.5—1.5	汽車,火車
Invar	鎳 35, 錳 0.5, 鐵 64	低膨脹係數
Platenite	鎳 46, 碳 0.15, 鐵 54	玻璃與金屬接合用
Monel	鎳 60, 銅 36, 鐵 3.5, 鋁 0.5	不良傳熱,可鑄,不腐蝕
鎳幣	鎳 25, 銅 75	錢幣
鎳銅齊	鎳 40, 銅 60	熱偶
錳鎳銅齊	鎳 4, 錳 12, 銅 84	電阻線
德國銀	鎳 20, 銅 55, 鋅 25	首飾
鎳鉻	鎳 60, 鉻 15, 鐵 25	電阻,坩鍋
Illium	鎳 62, 銅 7, 鉻 22, 鉍 8, 鐵 1	防酸

17—149 化學反應 鈷與鎳之性質更相跡近,然大致上鐵、鈷、鎳

三金屬仍有其相似處，例如遇甚強之氧化劑，皆可變成惰態。

表 17-38 鈷與鎳之化學反應

$3\text{Co} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$	在 25° 甚緩 在紅熱時緩慢 過濃酸，呈惰態 X = 鹵素，鈷又成 CoF_3 400-600。 僅於金屬溶化之溫度下安定 100 以下，鈷僅能加壓力下得之 鈷又成 CoSi , CoSi_2 及 CoSi_3 鎳成 NiSi 及 Ni_3Si_2
$2\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NiO}$	
$\text{M} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{M}^{++} + \text{H}_2$	
$\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO} + \text{H}_2$	
$3\text{M} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{M}^{++} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	
$\text{M} + \text{X}_2 \rightarrow \text{MX}_2$	
$4\text{M} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{M}_4\text{N}_2 + 3\text{H}_2$	
$3\text{M} + \text{C} \rightarrow \text{M}_3\text{C}$	
$\text{M} + 4\text{CO} \rightarrow \text{M}(\text{CO})_4$	
$2\text{M} + \text{Si} \rightarrow \text{M}_2\text{Si}$	
$\text{M} + \text{S} \rightarrow \text{MS}$	

鈷與鎳之化合物

17-150 鈷與鐵同，成低鈷離子 (cobaltous Co^{2+}) 及高鈷離子 (cobaltic Co^{3+})，高鈷離子為強氧化劑，故其化合物不甚安定。

鎳僅有 +2 之化合物，+3 之鹽類尚未被發現或製備得之，但有 +1 之氧化物及 +1 之氰化物錯離子， $\text{Ni}(\text{CN})_3^-$ 。

17-151 +2 化合物 低鈷化合物，如 CoO 於空氣中加熱成 Co_3O_4 (可目為氧化低鈷與氧化高鈷之混合物 $\text{CoO}_2 \cdot 2\text{CoO}$)。玫瑰色之氫氧化低鈷，在鹼液中沉出，置空氣中變為黑暗色之氫氧化高鈷。加氨於氫氧低鈷液，即成 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 離子，氫氧化低鈷能溶於鹵酸中成含水之鹵化物，其氯化物液為淡紅色，書於紙上，乾後不見痕跡，若置火上烤之，則現藍色字紋，此為無水物之顏色。通常鈷離子 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 為淡紅

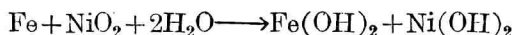
色；其錯離子 CoCl_4^{2-} 則為藍色，鈷之硫酸鹽及硝酸鹽俱為溶性且含水。硫化鈷僅能於鹼液中析出，氰化低鈷， $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，微溶於水，但於過量之氰化物中成溶性之錯離子， $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ ，但迅即氧化為高鈷之錯離子。氧化低鈷與他種氧化物混置共熔熱成為重要之色料。花紺青 (smalt) 為深藍色，與石英共熔成藍色玻璃，又稱鈷玻璃 (cobalt glass)。鈷藍 (cobalt blue) 又稱 Thénard 氏藍為鈷與鋁酸鹽共熔所得之色。鈷綠 (cobalt green) 為鋅酸鈷。龜綠 (turquoise green) 為低鉻酸鈷。

低鎳化合物常現綠色或藍色，其氫氧化物， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，為淡綠色沉澱，於鹼液中析出，亦溶於氨液中成 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ，呈深藍色。其鹵化物均溶於水，溴化低鎳則於濃氨液中成 $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 而析出，利用此點，可與鈷分離。又鎳之氰化物 $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 微溶於水，惟溶於過量之氰化物中成錯離子， $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ，此點雖與低鐵及低鈷兩離子之性相似，但不能氧化為高鎳錯離子，為其不同處，硫化鎳 NiS ，與硫化鈷同不能在酸液中沉澱，加氨液即析出。

17—152 高鈷離子(+3)為有力之氧化劑 其單純之鹽類頗難以製備氟化鈷， CoF_3 ，由鈷在氟中加熱製之。硫酸鈷 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ，可以硫酸低鈷電解，再行部分結晶以得之，但此氟化物與硫酸鹽在水中均立起水解成氫氧化鈷， $\text{Co}(\text{OH})_3$ (大致為 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，二氧化鈷可於鹼液中遇強氧化劑以製之。

鎳無 +3 化合物，中等強氧化劑在鹼液中可將氧化低鎳， NiO ，變為含水之氧化鎳，為 NiO 與 NiO_2 之固狀溶液。因經長期之氧化，能完全成為 NiO_2 。二氧化鎳在酸液中為極強之氧化劑，能放出氧氣，曾用為構

成所謂 Edison 氏蓄電池，其電池反應在放電時如下：

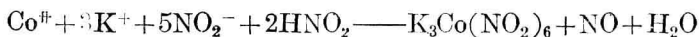


此電池中以鐵及二氧化鎳為二電極，電解質為氫氧化鈉，所生電壓約為 1.35 伏特 (20°C)。

17—153 鈷之錯離子 高鈷離子能成甚多之錯離子，其和合數 (coordination number) 為六 (見 5—4 節)。此種錯離子，且較相當之低鈷離子為安定。

氯化一氯五氨鈷， $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ClCl}_2$ ，係以氯化低鈷之氨液以空氣或遇氧化氫氧化得之，加濃鹽酸，此暗紅紫色沉澱即析出，而錯離子中之氨並不為酸所中和，此示此化合物甚為安定；僅其中三分之二之氯能為硝酸銀所沉出。如長期與氧化銀接觸，遂成為氫氧化物， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{OH})_3$ ；溶入酸中成氯化一水五氨鈷 (aquapentammine cobaltichloride, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$)。氯化一氯五氨鈷在氨氣壓力加熱，成氯化六氨鈷 (hexammine cobaltichloride, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$)，為橘紅色晶體。

低硝酸鈷鉀， $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ，係以低鈷鹽與低硝酸鉀及醋酸作用得之：



其鈉鹽溶解度較鉀鹽為大，常用為檢鉀之試劑。下表示鈷之若干和化合物。

表 17—39 鈷之和化合物

+3 陽離子	+2 陽離子	+1 陽離子	不游離化合物
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{X}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{X}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_4]$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{X}$	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cl}]\text{X}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{X}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{X}$	

-1 陰離子	-2 陰離子	-3 陰離子
$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	$\text{K}_2[\text{Co}(\text{NA}_3)(\text{NO})_5]$	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$

17—154 分析法 在定性系統分析中，鈷與鎳俱以硫化銨沉澱之，其分開之法，恆利用其硫化物不溶於稀鹽酸，及成非雙性之氫氧化物；亦可用二甲基乙醛肟(dimethylglyoxime, $\text{HON}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{NOH}$) 使鎳沉澱為 $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$ ，此法又可為鎳之重量測定法，鈷之測定，常用低硝酸鈷鉀之沉澱法。

鈳、銻、鈹；鐵、鈹、鉑

17—155 鈳、銻、鈹、鐵、鈹、鉑之性質甚相近，於鉑礦中可析出此數種金屬；故有鉑屬元素之稱。鈳於 1845 年為 A. Claus 氏所發見，銻與鈹於 1803—1804 年為 W. H. Wollaston 氏所發見，鈹於 1802—1803 年

爲 S. Tennant 氏所發見。

17—156 所在 重要之鉑礦，皆爲小顆粒狀，存於砂礫沖積層中，主要產地有俄國、巴西、澳洲、婆羅洲(Borneo)，Colombia 及 Transvaal 等地，粗鉑礦之成分，大約爲：鉑 60—80，鐵 5—10，鈮 1—2，銻 0.5—2，鈳 0.5—2，錳 1—10，鈷 1—10。自然產之鐵鈷齊 (osmiridium)，含鐵及鈷較多：鐵 27.2，鈷 52.5，鉑 10.1，銻 1.5，鈳 5.9。在火成岩中鉑佔 $10^{-9}\%$ ，鈷 $10^{-10}\%$ ，鐵 $10^{-10}\%$ ，銻 $10^{-11}\%$ ，鈳 $10^{-11}\%$ 。

17—157 冶煉法 鉑等由砂礫中以沖洗法提出，與煉金之法同。由粗金屬分出其含成分，先用王水溶解，然後分析法分開之，見17—166節。

17—158 性質與用途 鈳與鐵成作灰色，其他皆爲銀色。銻色最白。鐵密度最大，性脆而硬；銻與鈷較軟，鈮與鉑有展性。由其化合物在低溫分解，常得海綿狀或粉末狀之金屬。海綿狀之鉑與鈮，常爲氣體反應之接觸劑(如用於硫酸、氨、硝酸之製造，已見前述)。此外首飾，補牙等皆用之。鉑之熔點高，不起腐蝕，化學實驗用之爲坩堝，以爲灰份測定之用，惟遇王水、氯液、氯化高鐵，及熔化之鹼均可侵蝕之。至碳酸鹽於鉑坩堝中燒灼，不起損壞。鈮與金之合金可代替鉑以爲製坩堝之用，鉑與鈷之合金常用爲電花接觸點之金屬。

17—159 化學反應 此六金屬遇強氧化劑，皆呈惰態。其化學性質，除見 17—135 節外，茲列表示之如下。

表 17-40 鉑屬元素之化學反應

	鈳	鈳	鈳	鈳	鈳	鈳	鈳
$M(\text{海綿狀}) + O_2 \xrightarrow{\Delta}$	$RuO_2(700^\circ - 1200^\circ)$	$Rh_2O_2(1150^\circ \text{下})$	$PdO(700^\circ)$	$OsO_4(200^\circ)$	$IrO_3(1050^\circ)$	$PtO(450^\circ)$	
$M(\text{海綿狀}) + Cl_2 \xrightarrow{\Delta}$	K_2RuCl_6 (有KCl存在時)	$RhCl_3$	$PdCl_2$	$OsCl_4(700^\circ)$	K_2IrCl_6 (有KCl存在時)	$PtCl_2(360^\circ)$	
$M + HNO_3(\text{熱}) \longrightarrow$	不溶	不溶	徐徐成 $Pd(NO_3)_2$	不溶	不溶	不溶	
$M + \text{王水} \longrightarrow$	H_2RuCl_6	甚緩, H_3RhCl_6	H_2PdCl_6	OsO_4	甚緩, H_2IrCl_6	H_2PtCl_6	
$M + KOH + KNO_3 \xrightarrow{\text{熔熱}}$	K_2RuO_4	RhO_2	PdO	K_2OsO_4	Ir_2O_3	$K_2PtO_3 \cdot nHO_2$	
$M + KHSO_4 \xrightarrow{\text{熔熱}}$	不溶	$KRh(SO_4)_2$	$PdSO_4$	不溶	$Ir_2(SO_4)_3$	鹼性硫酸鹽, 甚緩, 250°	

鉑屬金屬之化合物

17—160 鈳之化合物 鈳具 +2, +3, +4, +6, +7, +8 六種氧化狀態,其高氧化狀態之化合物在酸液中為有力之氧化劑,被還原至 +3 狀態。鈳金屬在鹼液中被氧化成為低鈳酸根 (ruthenite, RuO_3^-), 高鈳酸根 (ruthenate, RuO_4^-), 過鈳酸根 (perruthenate, RuO_4^-), 及四氧化物, RuO_4 等,此係依每級電位勢增加,而其氧化狀態遂增進。

17—161 銱之化合物 銱頗似鈳,具有 +2, +3, +4, +6, +8 五種氧化狀態,四氧化銱之蒸汽有氯臭而劇毒,雖溶於水,但無酸性,常稱為銱酸 (osmic acid) 卽此物,為強氧化劑,有固定生物組織之功。

17—162 銲之化合物 銲之化合物有 +1, +2, +3, +4, +6 五種氧化狀態,其中以 +3 及 +4 為最重要。+2 之銲離子, (Rh^{II}) 尚安定,惟遇氯,卽起氧化成 $\text{RhCl}_6^=$, Rh^{III} 頗似 Co^{III} , 能成和合化合物。 RhO_2 與 CoO_2 性質相似。

17—163 銳之化合物 銳之化合物亦有 +1, +2, +3, +4, +6 五種氧化狀態,其中 +3 及 +4 兩種較重要。在鹼液中為強氧化劑。

17—164 銴之化合物 銴之主要氧化狀態為 +2 及 +4。在高溫時 +2 化合物分解為金屬。銴金屬能吸收六百至九百倍之氫氣 (25°)。成和合化合物,銴之和合數為四。

17—165 鉑之化合物 鉑成 +1, +2, +3, +4, +6 之化合物,其中 +2 及 +4 兩者為最重要,鉑成和合化合物之趨勢甚大,其和合數亦為四。

17—166 分析法 (Gilchrist 及 Wichers 氏之分析法): 銱於硝

酸中成四氧化鐵，經蒸餾逸出，吸收二氧化硫及鹽酸之液中。鈳於鐵蒸出後，加硫酸及溴酸鈉，蒸餾出之，可用相同之吸收劑。銻、鈦、鈹於上液中加入碳酸氫鈉使成含水之氧化物沉澱，鉑則於濾液中加鹽酸，通入硫化氫沉出之。銻、鈦、鈹復溶於鹽酸後，鈹用二甲基乙二醛脞沉澱，其濾液加硫酸蒸發，加氯化低鈦以析出銻金屬，鈦用 $C_6H_5N \cdot NC \cdot ONH_4$ 去除；最後使鈦成含水氧化物沉出。

參 考 文 獻

- Latimer, W. M. and Hildebrand, J. H.: Reference Book of Inorganic chemistry, 1941.
- Holmes, H. N.: General Chemistry, Chap XI, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, 1936.
- Deming, H. G.: General Chemistry, Chap XL, XLI, XLIII, XLV, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII.

附 錄

水 之 密 度

溫度 °C	密度 (克/毫升)	溫 度	密 度	溫 度	密 度
0	0.999867	16	0.998969	31	0.995366
1	0026	17	8801	32	5052
2	9968	18	8621	33	0.994728
3	9992	19	8430	34	4397
4	1.000000	20	8229	35	4058
5	0.999992	21	8017	36	0.993711
6	9968	22	0.997795	37	3356
7	9929	23	7563	38	0.992993
8	9876	24	7321	39	2622
9	9808	25	7069	40	2244
10	9727	26	0.996808	50	0.98804
11	9632	27	6533	60	0.98321
12	9524	28	6253	70	0.97778
13	9404	29	0.995969	80	0.97180
14	9271	30	5672	90	0.96531
15	9126			100	0.95835
				150	0.9173
				200	0.8628

汞 之 密 度

溫度 °C	密度 (克/毫升)	溫 度	密 度	溫 度	密 度
-20	13.6450	15	13.5584	45	13.4849
-10	6292	16	5560	50	4727
-5	6078	17	5535	55	4605
0	5955	18	5511	60	4484
1	5930	19	5486	65	4362
2	5905	20	5461	70	4241
3	5880	21	5437	75	4120
4	5856	22	5412	80	3999
5	5831	23	5388	85	3878
6	5806	24	5363	90	3757
7	5782	25	5339	95	3637
8	5757	26	5314	100	3516
9	5732	27	5290	110	328
10	5708	28	5265	150	252
11	5683	29	5241	200	113
12	5658	30	5216	300	12.8760
13	5634	35	5094	400	6380
14	5609	40	4971	500	3959

水之蒸氣壓力
壓力之單位 汞柱高度(毫米)

溫度 °C	毫 米	溫 度	毫 米	溫 度	毫 米
0	4.5687	39	51.997	78	327.05
1	4.9091	40	54.865	79	340.73
2	5.2719	41	57.870	80	354.87
3	5.5682	42	61.017	81	369.51
4	6.6093	43	64.310	82	384.64
5	6.5067	44	67.757	83	400.29
6	6.9718	45	71.362	84	416.47
7	6.4660	46	75.131	85	433.19
8	7.9909	47	79.071	86	450.47
9	8.5484	48	83.188	87	468.32
10	9.1398	49	87.488	88	486.76
11	9.7671	50	91.978	89	505.81
12	10.432	51	96.664	90	525.47
13	11.137	52	101.55	91	545.77
14	11.884	53	106.65	92	566.71
15	12.674	54	111.97	93	588.33
16	13.510	55	117.52	94	610.64
17	14.395	56	123.29	95	633.66
18	15.330	57	129.31	96	657.40
19	16.319	58	135.58	97	681.88
20	17.363	59	142.10	98	707.13
21	18.466	60	148.88	99	733.16
22	19.630	61	155.95	100	760.00
23	20.858	62	163.29	101	787.59
24	22.152	63	170.92	102	816.01
25	23.517	64	178.86	103	845.28
26	24.946	65	187.10	104	875.41
27	26.471	66	195.67	110	1075.37
28	28.065	67	204.56	120	1491.28
29	24.744	68	213.79	130	2030.28
30	31.510	69	223.37	140	2717.63
31	33.366	70	233.31	150	3581.2
32	35.318	71	243.62	160	4651.6
33	37.369	72	254.30	170	5961.7
34	39.523	73	265.38	180	7546.4
35	41.784	74	276.87	190	9442.7
36	44.158	75	288.76	200	11689.0
37	46.648	76	301.09	209	14042.5
38	49.259	77	313.85		

溶解度積常數

氫氧化物	Ks.p.		
Al(OH) ₃	1.9 X 10 ⁻³³	Sn(OH) ₂	5 X 10 ⁻²⁸
Sb ₂ O ₃ (SbO ⁺ , OH ⁻)	1 X 10 ⁻¹⁷	Sn(OH) ₄	1 X 10 ⁻⁵⁶
AsOOH (AsO ⁺ , OH ⁻)	5 X 10 ⁻¹⁵	TiO(OH) ₂ (TiO ⁺⁺ , 2 OH ⁻)	1 X 10 ⁻³⁰
Ba(OH) ₂ • 8H ₂ O	5 X 10 ⁻³	Ti ₂ O ₃ (Ti ⁺⁺⁺ , 3 OH ⁻)	1 X 10 ⁻¹⁰
Be ₂ O(OH) ₂ (2 Be ⁺⁺ , 4 OH ⁻)	1 X 10 ⁻⁴⁰	UO ₂ (OH) ₂ (UO ⁺⁺ , 2 OH ⁻)	2 X 10 ⁻¹⁵
BiOOH (BiO ⁺ , OH ⁻)	1 X 10 ⁻¹²	Zn(OH) ₂	4.5 X 10 ⁻¹⁷
Cd(OH) ₂	1.2 X 10 ⁻¹⁴	碳酸鹽	
Ca(OH) ₂	7.9 X 10 ⁻⁶	BaCO ₃	4.9 X 10 ⁻⁹
Cr(OH) ₃	6.7 X 10 ⁻³¹	CdCO ₃	2.5 X 10 ⁻¹⁴
Co(OH) ₃	2 X 10 ⁻¹⁵	CaCO ₃	4.8 X 10 ⁻⁹
Cu ₂ O (Cu ⁺ , OH ⁻)	1.2 X 10 ⁻¹⁵	CoCO ₃	1 X 10 ⁻¹²
Cu(OH) ₂	5.6 X 10 ⁻²⁰	CuCO ₃	1.4 X 10 ⁻¹⁰
Ga(OH) ₃	5 X 10 ⁻³⁷	FeCO ₃	2.1 X 10 ⁻¹¹
Au ₂ O ₃ (Au ⁺⁺⁺ , 3 OH ⁻)	8.5 X 10 ⁻⁴⁵	PbCO ₃	1.5 X 10 ⁻¹³
HfO(OH) ₂ (HfO ⁺⁺ , 2 OH ⁻)	1 X 10 ⁻²⁵	MgCO ₃ • 3H ₂ O	1 X 10 ⁻⁵
Fe(OH) ₂	1.6 X 10 ⁻¹⁵	MnCO ₃	8.8 X 10 ⁻¹¹
Fe(OH) ₃	4 X 10 ⁻³⁸	Hg ₂ CO ₃	9 X 10 ⁻¹⁷
La(OH) ₃	1 X 10 ⁻²⁰	NiCO ₃	1.4 X 10 ⁻⁷
Pb(OH) ₂	2.8 X 10 ⁻¹⁶	Ag ₂ CO ₃	8.2 X 10 ⁻¹²
Mg(OH) ₂	5.5 X 10 ⁻¹²	SrCO ₃	9.4 X 10 ⁻¹⁰
Mn(OH) ₂	7.1 X 10 ⁻¹⁵	ZnCO ₃	6 X 10 ⁻¹¹
Hg ₂ O (Hg ₂ ⁺⁺ , 2OH ⁻)	1.6 X 10 ⁻²³	鉻酸鹽	
HgO (Hg ₂ ⁺⁺ , 2OH ⁻)	1.7 X 10 ⁻²⁶	BaCrO ₄	2 X 10 ⁻¹⁰
Ni(OH) ₂	1.6 X 10 ⁻¹⁴	PbCrO ₄	1.8 X 10 ⁻¹⁴
Pd(OH) ₂	1 X 10 ⁻²⁴	Ag ₂ CrO ₄	1.1 X 10 ⁻¹²
Pt(OH) ₂	1 X 10 ⁻³⁵	SrCrO ₄	3.6 X 10 ⁻⁵
Ag ₂ O (Ag ⁺ , OH ⁻)	2 X 10 ⁻⁸	硫化物	
Sr(OH) ₂ • 8H ₂ O	3.2 X 10 ⁻⁴	CdS	1.4 X 10 ⁻²⁸
Tl(OH)	7.2 X 10 ⁻¹	Bi ₂ S ₃	1.6 X 10 ⁻⁷²
Tl(OH) ₃	1 X 10 ⁻⁴¹	CoS	7 X 10 ⁻²³
Th(OH) ₄	1 X 10 ⁻⁵⁰	Cu ₂ S	2.5 X 10 ⁻⁵⁰

CuS	4	$\times 10^{-38}$	SrF ₂	3	$\times 10^{-9}$
FeS	1	$\times 10^{-19}$	氯化物		
PbS	1	$\times 10^{-29}$	CuCl	1.8	$\times 10^{-7}$
MnS	5.6	$\times 10^{-16}$	PbCl ₂	1.7	$\times 10^{-5}$
Hg ₂ S	1	$\times 10^{-45}$	Hg ₂ Cl ₂	1.1	$\times 10^{-18}$
HgS	3	$\times 10^{-33}$	AgCl	1.7	$\times 10^{-10}$
NiS	3	$\times 10^{-21}$	TlCl	1.9	$\times 10^{-4}$
PtS	1	$\times 10^{-68}$	BiOCl (BiO ⁻ , Cl ⁻)	7	$\times 10^{-9}$
Ag ₂ S	1	$\times 10^{-51}$	溴化物		
Tl ₂ S	1.2	$\times 10^{-24}$	CuBr	3.5	$\times 10^{-9}$
SnS	8	$\times 10^{-29}$	PbBr ₂	6.3	$\times 10^{-6}$
ZnS	4.5	$\times 10^{-24}$	Hg ₂ Br ₂	5.2	$\times 10^{-29}$
硫酸鹽			AgBr	3.3	$\times 10^{-13}$
BaSO ₄	9.9	$\times 10^{-11}$	TlBr	3.6	$\times 10^{-6}$
CaSO ₄ · 2H ₂ O	2.4	$\times 10^{-5}$	碘化物		
PbSO ₄	1.8	$\times 10^{-8}$	CuI	1.1	$\times 10^{-12}$
Hg ₂ SO ₄	6.2	$\times 10^{-7}$	PbI ₂	8.7	$\times 10^{-9}$
Ag ₂ SO ₄	1.2	$\times 10^{-5}$	Hg ₂ I ₂	4.5	$\times 10^{-29}$
SrSO ₄	2.8	$\times 10^{-7}$	AgI	8.5	$\times 10^{-17}$
草酸鹽			TlI	5.8	$\times 10^{-8}$
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	2.3	$\times 10^{-9}$	碘酸鹽		
Ce(C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O	2.5	$\times 10^{-29}$	Ba(IO ₃) ₂ · 2H ₂ O	1.2	$\times 10^{-9}$
BaC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	1.1	$\times 10^{-7}$	Ca(IO ₃) ₂ · 6H ₂ O	1.9	$\times 10^{-6}$
MgC ₂ O ₄	8.6	$\times 10^{-5}$	Cu(IO ₃) ₂	1.3	$\times 10^{-7}$
Hg ₂ C ₂ O ₄	1	$\times 10^{-13}$	Pb(IO ₃) ₂	3.2	$\times 10^{-11}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	1.1	$\times 10^{-11}$	Hg ₂ (IO ₃) ₂	1.3	$\times 10^{-18}$
SrC ₂ O ₄ · H ₂ O	5.6	$\times 10^{-8}$	AgIO ₃	5.3	$\times 10^{-8}$
氟化物			TlIO ₃	4.5	$\times 10^{-6}$
BaF ₂	1.7	$\times 10^{-6}$			
CaF ₂	3.4	$\times 10^{-11}$			
MgF ₂	6.4	$\times 10^{-9}$			
PbF ₂	3.7	$\times 10^{-8}$			

酸之游離常數

(僅一個 H⁺ 游離時)

H ₃ AlO ₃	(溶)	4	X 10 ⁻¹³	H ₄ IO ₆ ⁻		1	X 10 ⁻⁶
HSiO ₂		1	X 10 ⁻¹¹	HIO		1	X 10 ⁻¹¹
HAsO ₂		6	X 10 ⁻¹⁰	H ₂ PbO ₂	(溶)	2.1	X 10 ⁻¹⁶
H ₃ AsO ₄		4.8	X 10 ⁻³	HNO ₂		4.5	X 10 ⁻⁴
H ₂ AsO ₄ ⁻		1	X 10 ⁻⁷	HNO ₃		1	X 10 ⁻⁴
HAsO ₄ ⁻		1	X 10 ⁻¹¹	H ₂ N ₂ O ₂		9	X 10 ⁻⁸
H ₃ BO ₃		5.8	X 10 ⁻¹⁰	HN ₂ O ₂ ⁻		1	X 10 ⁻¹¹
H ₂ B ₄ O ₇		1	X 10 ⁻¹	H ₂ OsO ₅		8	X 10 ⁻¹³
HB ₄ O ₇ ⁻		1	X 10 ⁻⁹	H ₂ O		1.008	X 10 ⁻¹⁴
HB ₃ O		2	X 10 ⁹	OH ⁻		小於	10 ⁻⁶
H ₂ CO ₃		4.3	X 10 ⁻⁷	H ₂ O ₂		2.4	X 10 ⁻¹²
HCO ₃ ⁻		4.7	X 10 ⁻¹¹	H ₃ PO ₄		7.5	X 10 ⁻³
HCO ₂ H		1.8	X 10 ⁻²	H ₂ PO ₄ ⁻		6.2	X 10 ⁻⁸
H ₂ C ₂ O ₄		5.9	X 10 ⁻²	HPO ₄ ⁻		1	X 10 ⁻¹²
HC ₂ O ₄ ⁻		6.4	X 10 ⁻⁵	H ₃ PO ₃		1.6	X 10 ⁻²
HCN		4	X 10 ⁻¹⁰	H ₂ PO ₃ ⁻		7	X 10 ⁻⁷
HOCN		1.2	X 10 ⁻⁴	H ₃ IO ₂		1	X 10 ⁻²
HSCN		1	X 10 ⁻⁴	H ₂ Se		1.7	X 10 ⁻⁴
HClO		5.6	X 10 ⁸	HSe ⁻		1	X 10 ⁻¹¹
HClO ₂		1	X 10 ⁻²	HSeO ₄ ⁻		1	X 10 ⁻²
H ₃ CrO ₃	(溶)	9	X 10 ⁻¹⁷	H ₃ SiO ₃		1	X 10 ⁻¹⁰
HCrH ₄ ⁻		3.2	X 10 ⁻⁷	H ₂ S		1.1	X 10 ⁻⁷
HF		7.2	X 10 ⁻⁴	HS ⁻		1	X 10 ⁻¹⁵
H ₃ GaO ₃	(溶)	1	X 10 ⁻¹⁶	H ₂ SO ₃		1.2	X 10 ⁻²
H ₂ GeO ₃ ⁻		2.6	X 10 ⁻⁹	HSO ₃ ⁻		1	X 10 ⁻⁷
H ₅ IO ₃		2.3	X 10 ⁻²	HSO ₄ ⁻		1.2	X 10 ⁻²
HTe ⁻		1	X 10 ⁻⁵	H ₂ SnO ₂		6	X 10 ⁻¹⁸
H ₂ Te		2.3	X 10 ⁻³	H ₂ ZrO ₃		1	X 10 ⁻¹⁸
H ₂ TeO ₃		2	X 10 ⁻³				

度 量 衡

長度：

1 米 (meter, m.) = 100 釐米 (centimeter, cm.) = 1000 毫米 (millimeter, mm) = 39.37 吋 (inch, in.) = 100/2.54 吋。

1 公里 (Kilometer) = 1000 米 = 0.6214 哩 (mile) = 2 華里

1 碼 (yard, yd 美制) = 91.44018 釐米

1 碼 (英制) = 91.44018 釐米

容積：

1 升 (liter, l.) = 1000.027 立方釐米 (cm³. or c. c.) = 61.027 立方吋或 1.057 夸脫 (美制, quart)

1 立方呎 (cubic foot, 美制) = 28317.0 立方釐米

1 加崙 (gallon, gal. 美制) = 3785.4 立方釐米

1 加崙 (英制) = 4546.1 立方釐米

重量：

1 毫克 (milligram, mg.) = 0.0154 喱 (grain, gr.)

1 克 (gram, gm.) = 1000 毫克 = 15.432 喱

1 鈎, 或公斤 (kilogram, kg.) = 1000 克 = 2.2046 磅 = 2 市斤

溫 度

(C = 百度計, F = 華氏計, A = 絕對溫度)

$$100^{\circ}\text{C.} = \left(100 \times \frac{9}{5}\right) + 32 = 212^{\circ}\text{F.}$$

$$0^{\circ}\text{C.} = 0 + 32 = 32^{\circ}\text{F.}$$

$$212^{\circ}\text{F.} = (212 - 32) \times \frac{5}{9} = 100 \text{ C.}$$

$$67.5^{\circ}\text{F.} = (67.5 - 32) \times \frac{5}{9} = 37.5^{\circ}\text{C.}$$

$$100^{\circ}\text{C.} = (100 + 273) = 373^{\circ}\text{A.}$$

$$0^{\circ}\text{C} = 0 + 273 = 273^{\circ}\text{A.}$$

$$-273^{\circ}\text{C} = -273 + 273 = 0^{\circ}\text{A.}$$

圖 序

圖 序	數 頁	圖 序	頁 數
II—1. 汞與氧之化合	15	VII—2. 氣體分子數與壓力之關係	98
—2. 白磷在密閉瓶中之氧化	16	—3. (a). 氣體容積與壓力之關係	93
—3. 氯化高汞與碘化鉀之作用	16	—3. (b). 同 上 (用線表示)	94
—4. 靜能與動能	18	—4. (a). 氣體容積與溫度之關係	94
—5. 卡計	21	—4. (b). 同 上 (用線表示)	94
III—1. Dumas 氏分子量測定法	29	—5. 氣體之壓力與溫度之關係	94
—2. Victor Meyer 氏分子量測 定法	29	—6. 三種溫度計之比較	95
IV—1. 元素之熔點	51	—7. 水上捕集氣體使內外壓力相 等之位置	97
—2. 元素之原子容積	52	—8. 表面張力	99
V—1. 原子之立體正方形模型	60	—9. 等軸晶系	99
—2. 電子之圓形及橢圓形軌道	60	—10. 正方晶系	99
—3. 電子之轉讓	64	—11. 六角晶系	99
—4. 電子之共占	64	—12. 斜方晶系	100
—5. 電子分子式	65	—13. 單斜晶系	100
—6. 根之電子分子式	65	—14. 三斜晶系	100
—7. 三氯化磷與磷酸之電子分子 式	66	—15. 氯化鈉晶體	100
—8. 硫之原子價	66	—16. 蒸發	101
—9. 各種輻射能之頻率及波長	69	—17. Faraday 氏之液化法	103
—10. 輻射能之傳播	70	—18. 空氣液化器	104
—11. 陰極射線	71	—19. 水之蒸氣壓力與溫度之關 係	106
—12. Crookes 管	71	VIII—1. 氮之循環	112
—13. X-射線管	72	—2. 碳之循環	113
—14. X-射線譜	73	—3. Claude 氏空氣液化機	117
VI—1. 驗電器	75	—4. 氯酸鉀製氧	118
—2. α -射線之霧徑	77	—5. 氫氧吹管	122
—3. 閃爍鏡	77	—6. 臭氧之製備	124
—4. 在磁場影響下鐳之三種射線	78	IX—1. 測氣管法	136
—5. 放射元素之裂解情況	80	—2. 水之電解	137
—6. 放射元素在週期表中之位置	81	—3. 自來水廠剖面圖	138
VII—1. 氣體之擴散	91	—4. 水之蒸餾裝置	139

圖 序	頁 數	圖 序	頁 數
IX-5. 水之容積與溫度之關係	141	XV-1. 氮之分解曲線	247
X-1. 飽和溶液	157	XVI-1. 鑽石晶體之構造	257
-2. 溶解度曲線	160	-2. 石墨晶體之構造	267
-3. 蒸氣壓力與沸點冰點之關係	169	-3. 硫之蒸餾爐	309
-4. 滲透壓力	172	-4. 硫井	310
-5. 膜內外分子之分布	172	-5. 硫之晶狀	310
XI-1. 氫與氯之化合	180	-6. 斜方晶硫之分子, S_8	311
2. 氯化氫之游離	181	-7. 彈性硫	311
-3. 硫酸根, 硝酸根, 碳酸根之構造	181	-8. Kipps 氏氣體發生器	314
-4. 鹽酸之電解	182	-9. 接觸法製硫酸之剖面	317
-5. 導電性之試驗	182	-10. 鉛室法之剖面圖	318
-6. 電解定律	183	XVII-1. 冷卻曲線	340
-7. 硫酸與鋅作用放出氫之容積與酸之濃度之關係	185	-2. 鋅鎳合金之熔化圖解	341
XII-1. 滴定法裝置	197	-3. 鎂錫合金之熔化圖解	342
XIII-1. 電弧法製膠態液	213	-4. Castner 氏法	345
-2. Brawn 氏運動	214	-5. 鼓風爐	430
-3. 電泳現象	214	-6. 反射爐	431
-4. 電內滲現象	214	-7. Bessemer 氏法煉鋼	431
-5. Tyndall 氏現象	217	-8. Martin 氏開爐法煉鋼	432
-6. 透析裝置	218		
XIV-1. Daniell 氏電池	229		

表 序

表 序	頁 數	表 序	頁 數
I—1. 化學紀年略分表	5	IX—4. 過氧化氫之物理性質	148
II—1. 元素在海上海洋大氣中之分布	13	—5. 重氫與原氫之物理性質之比較	152
—2. 地球之成分	13	—6. 重水與普通水物理性質之比較	152
III—1. 數種較普通元素之原子量	26	X—1. 溶液之種類	157
—2. 各種氣體之克分子容積	28	—2. 於 18°C 時 100 克水中溶解物質之量	158
—3. 元素符號之由來	36	—3. 一般化合物溶解於水中之狀況	159
—4. 原子價表	40	—4. 各種氣體溶解量之比較	162
—5. 根之原子價	41	—5. 溶液濃度	165
IV—1. Newland 氏之元素排列	46	—6. 不同量各純質溶於 100 克水中使水之冰點降低度	168
—2. Mendeleev 氏週期表之一部	47	XI—1. 1 克分子之純質溶於 100 克水中所得之冰點降低數	178
—3. 原子週期表	49	—2. 0.1N 溶液在 18°C 時之游離度	186
—4. 各族元素之原子價	50	—3. 游離度與稀釋度之關係	186
V—1. 自氫至氮諸元素之原子構造	59	XII—1. 數種弱酸弱鹼與水游離度之比較	205
—2. 各元數原子各殼層行星電子之分布	61	XIII—1. 膠態質之種類	210
VI—1. 元素之天然同位體	86後	—2. 各種分散系粒子大小之比較	210
—2. 放射性同位體	82	—3. 數種水溶膠體所負之電荷	213
VII—1. 空氣中各氣體之分壓力	96	XIV—1. 氧化劑與還原劑之強弱	226
—2. 數種普通純質之熔解熱	105	—2. 金屬之電動系序	227
VIII—1. 海平面上大氣之平均成分	110	—3. 若干重要氧化劑及還原劑之強弱	228
—2. 在各溫度下最使人舒適之相當濕度	114	XV—1. 氧化氮之產量與溫度之關係	248
—3. 氧之物理性質	115	XVI—1. 金屬與非金屬性質之區別	259
—4. 酸性氧化物所成酸之命名	128	—2. 硼之物理性質	261
—5. 稀有氣體之物理性質	132		
IX—1. 在各溫度下各種水分子分布之百分數	142		
—2. 氫之物理性質	145		
—3. 1 容積金屬粉吸收氫氣之容積	147		

表 序	頁 數	表 序	頁 數
XVI-3. 硼砂珠試驗	264	XVII-10. 鹼土金屬在光譜上之位置	371
-4. 硼之鹵化物	265	-11. 鋅, 鎳, 汞之物理性質	372
-5. 碳之物理性質	266	-12. 鋅之化學反應	375
-6. 一氧化碳與氮性質之比較	271	-13. 汞之化學反應	376
-7. 矽酸之命名法	283	-14. 鋁之物理性質	381
-8. 氮族元素之物理性質	287	-15. 鋁之化學反應	383
-9. 磷, 砷, 銻, 鉍之化學反應	291	-16. 鎳, 錳, 鉍之物理性質	386
-10. 氮族元素與氫之化合物之性質與反應	292	-17. 鎳, 錳, 鉍之化學反應	387
-11. 氮, 磷, 砷, 銻, 鉍之氧化物與酸	295	-18. 銻, 鉍及稀土金屬之性質	390
-12. 以各種濃度之硝酸與氧化低砷作用所得產物情形	298	-19. 稀土金屬之化學反應	392
-13. 磷, 砷, 銻, 鉍之鹵化物	305	-20. 稀土金屬化合物之溶解情況	392
-14. 磷, 砷, 銻, 鉍之硫化物之性質	306	-21. 鈦, 鈳, 鈹, 鈷之物理性質	394
-15. 硫族元素之物理性質	308	-22. 鈦, 鈳, 鈹, 鈷之化學反應	396
-16. 硫族之氫化物	313	-23. 鎳, 錫, 鉛之物理性質	398
-17. $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$ 在各溫度下之平衡常數	317	-24. 錫與鉛之合金	400
-18. 各種氯酸之氧化狀態	322	-25. 鎳, 錫, 鉛之化學反應	402
-19. 鹵族元素之物理性質	322	-26. 鈾, 鈿, 釷之物理性質	408
-20. 氫鹵酸性質之比較	331	-27. 鈾, 鈿, 釷之化學反應	410
XVII-1. 鹼金屬之物理性質	344	-28. 鎳, 鉍, 鎢, 鈾之物理性質	412
-2. 鹼金屬之重要反應	346	-29. 鎳, 鉍, 鎢, 鈾之反應產物	414
-3. 銅, 銀, 金之物理性質	352	-30. 鈳, 鈹, 釷之物理性質	420
-4. 銅之合金	356	-31. 鈳之化學反應	422
-5. 銅, 銀, 金及其離子之化學反應之比較	359	-32. 第一過渡元素與第三週期若干元素之比較	427
-6. 鹼土金屬之物理性質	363	-33. 三系過渡元素之氧化狀態	428
-7. 鎂之合金	365	-34. 三系過渡元素之物理性質	429
-8. 鹼土金屬之化學反應	365	-35. 鑄鐵, 鍛鐵與鋼之成分	432
-9. 鹼土金屬之氧化物	367	-36. 鐵之化學反應	434
		-37. 鎳之合金	439
		-38. 鈳與鎳之化學反應	440
		-39. 鈳之中和化合物	443
		-40. 鉍屬元素之化學反應	445

索引一

(依、一、二、三、四、五、六、七、八、九、十、十一、十二、十三、十四、十五、十六、十七、十八、十九、二十、二十一、二十二、二十三、二十四、二十五、二十六、二十七、二十八、二十九、三十、三十一、三十二、三十三、三十四、三十五、三十六、三十七、三十八、三十九、四十、四十一、四十二、四十三、四十四、四十五、四十六、四十七、四十八、四十九、五十、五十一、五十二、五十三、五十四、五十五、五十六、五十七、五十八、五十九、六十、六十一、六十二、六十三、六十四、六十五、六十六、六十七、六十八、六十九、七十、七十一、七十二、七十三、七十四、七十五、七十六、七十七、七十八、七十九、八十、八十一、八十二、八十三、八十四、八十五、八十六、八十七、八十八、八十九、九十、九十一、九十二、九十三、九十四、九十五、九十六、九十七、九十八、九十九、一百)

	二	畫	章	節	頁		章	節	頁
人工放射性	6	7	82			水之電解	9	1	136
八度律	4	2	46			水之蒸發熱	7	14	103
						水泥	16	37	286
						水成巖	16	37	286
						水解	12	15	201
						水解常數	12	15	202
三氫	9	20	151			水凝膠體	13	4	211
三素族	4	1	45			水溶膠體	13	4	211
大氣	8	1	110			比熱	3	10	30
大卡	2	12	21			比熱	9	6	141
						比色法	12	12	198
						內相	13	1	209
						化合	14	2	222
方程式	3	17	42			化合物	2	3	12
方程式,游離	11	3	179			化合物,脂肪族	16	21	276
不銹鋼	17	5	338			化合物,芬芳族	16	21	277
元素	2	3	12			化合物,極性	5	4	64
元素,金屬	2	3	12			化合物,非極性	5	4	65
元素,非金屬	2	3	12			火成巖	16	34	284
元素,稀有	2	3	12			化學	1	2	1
元素,放射性	6	1	75			化學性質	2	2	10
元素,過渡	17	135	426			化學變化	2	4	14
巴黎綠	17	32	360			化學原子核	6	7	82
巴黎石膏	17	46	370			分子	3	1	23
中子	6	8	83			分子說	3	2	24
中和	8	23	129			分子式	3	13	35
中和	12	10	195			分子量	3	5	26
中和熱	12	10	196			分子量,相對	3	5	26
中和點	12	11	197			分子量,絕對	3	5	27
水之合成法	9	1	133			分子引力	3	2	24
水之分析法	9	1	133						

	章	節	頁
克分子	10	9	164
克分子容積	3	7	28
克分子量	3	5	26
克原子量	3	13	36
赤血鹽	17	144	43
局部混合之液體	10	5	159
吹管, 氧氫	8	9	122
吹管, 氧乙炔	8	9	122
吹灰法	17	28	355
吸着	9	13	147
	13	7	218
氖光燈	8	31	133
含水物	9	8	143
八 畫			
放射性	6	1	75
放射性之強度	6	1	76
放射性, 人工	6	7	82
冶金術	17	3	336
沸騰	7	13	102
沸點	7	13	102
定律	1	5	7
定律, 定比	2	4	15
定律, 定組成	2	3	13
定律, 互比	2	12	20
定律, 電解	11	7	183
定律, 擴散	7	3	91
定律, 倍比	2	7	17
定律, 化合容積	3	14	37
定律, 移位	6	6	81
定律, 分壓	7	9	96
定律, 質量作用	15	4	240
定律, 能量不減	2	10	19
定律, 質量不減	2	5	15
定律, 分隔	10	6	160
定律, 週期	4	3	49

	章	節	頁
定律, Avogadro 氏	3	8	28
定律, Boyles 氏	7	6	94
定律, Dulong-Petit 等氏	3	10	30
定律, Gay-Lussac, Char-			
les 等氏	7	6	94
定律, Henry 氏	10	7	161
定律, Moseley	5	7	73
定律, Van t Hoff 氏	15	6	242
表面張力	7	11	99
固體溶液	10	8	163
固態	7	1	91
昇華	7	17	106
金數	13	6	216
金溶膠體	13	4	211
金屬之電動系序	14	3	227
金屬之腐蝕	17	5	337
金屬, 稀有	2	3	11
金屬, 貴重	17	25	351
金屬, 檢	17	9	343
金屬, 鑄土	17	36	362
和合原子價	5	4	66
物質	2	1	9
物理性質	2	2	10
物理變化	2	4	14
乳化劑	13	8	218
乳劑體	13	8	218
乳膠質	13	4	211
低熔混合物	17	7	341
九 畫			
活潑度	11	12	188
活潑度係數	11	12	189
法, Le Blanc 氏	17	18	347
法, Solvay 氏	17	18	348
法, Percy 及 Patena			
等氏	17	28	355

	章	節	頁		章	節	頁
法, Zievogal 氏	17	28	355	原理, Le Chatelier 氏	15	7	245
洗滌蘇打	17	18	348	原氫	9	20	151
玻璃	16	36	285	破壞蒸餾	16	15	268
英國熱單位	2	12	21	眞酸量	12	12	198
重土水	17	43	368	眞鹼量	12	12	198
重水	9	20	151	眞溶液	13	1	209
重氫	9	20	151	時代, 點金	1	3	3
重氫子	6	8	84	時代, 製藥	1	3	3
重量	2	1	9	時代, 燃素	1	3	4
科學	1	2	1	時代, 水槽	1	3	4
風化	9	8	144	時代, 原子	1	3	4
				時代, 系統	1	3	4
				時代, 原子核	1	3	4
				氧化	5	4	67
					8	7	119
				氧化劑	5	4	67
				氧化物, 酸性	8	21	127
				氧化物, 鹼性	8	20	125
				氧氣吹管	8	9	122
				氧化狀態	16	16	269
				氣壓計	7	5	92
				氣體運動說	7	4	92
				氣體常數	7	8	96
				氣體完備	7	10	97
				氣體, 理想	7	10	97
				氣體, 眞正	7	10	98
				氣體, 稀有	2	3	12
				氣體	7	1	91
				通則, 四組合	5	3	59
				通則, Hardy 氏	13	6	215
				射線, 陰極	5	6	71
				射線, 陽極	5	6	71
				射線, α -	6	3	77
				射線, β -	6	3	77
				射線, γ -	6	3	78
				射線, x	5	6	70

十 畫

浸濾法	17	23	355
浮析法	17	28	354
消石灰	17	43	368
原子	3	1	23
原子序	5	7	72
原子說	3	1	23
原子容積	4	4	52
原子引力	3	2	24
原子核	5	3	59
原子量	3	4	25
原子量, 相對	3	4	25
原子量, 絕對	3	4	25
原子價	3	15	39
原子價, 游離	5	4	64
原子價, 電	5	4	64
原子價, 極性	5	4	64
原子價, 非極性	5	4	65
原子價, 半極性	5	4	66
原子價, 共	5	4	66
原子價, 和合	5	4	66
原子價, 陽性	3	15	40
原子價, 陰性	3	15	40
原子彈	6	10	86

	章	節	頁
射線譜, x	5	7	72
十一 畫			
混合物	2	3	11
混合物, 低熔	17	7	341
混乘法	17	28	355
液態	7	1	91
液化	7	15	103
液解法	13	5	212
瓷器	16	34	285
毫當量	10	9	167
理論, Abegg 氏	4	4	50
乾電池	17	132	424
核分裂	6	9	85
亞硝酸硫酸	16	69	318
常數, 溶解度	10	7	162
常數, 溶解度積	15	9	253
常數, 游離	11	10	187
常數, 水解	12	18	207
常數, Avogadro 氏	3	8	28
異質同形晶體	7	12	101
週期	4	3	47
週期律	4	3	46
陽離子	11	3	179
假說	1	5	7
能	2	8	17
能, 動	2	8	17
能, 靜	2	8	18
能, 熱	2	8	18
能, 輻射	2	8	18
能, 電	2	8	19
能, 磁力	2	8	19
陶土	16	34	284
陶器	16	35	285
透析	13	7	218

十二 畫

	章	節	頁
溫度	2	11	19
溫度計	2	11	20
溫度計, 攝氏	2	1	10
溫度計, 百度計	2	1	10
溫度計, 華氏	2	11	20
溫度, 臨界	7	15	104
溫度, 臨界溶液	10	5	160
游離	11	3	179
游離說	11	3	179
游離度	11	9	185
游離常數	11	10	187
測氣管	9	1	136
焙粉	17	18	348
着火點	8	12	123
黃血鹽	17	144	436
硬水, 暫時性	9	5	139
硬水, 永久性	9	5	139
殼層	5	2	52
超度過濾法	13	7	217
超鈾元素	6	12	87
換置	14	2	222
接觸法(製硫酸)	16	69	317
接觸劑	8	6	118
接觸劑, 負	9	18	149
接觸反應	8	6	118
替代	14	2	222
過渡元素	4	3	48
過渡元素	17	135	426
過冷液體	7	12	100
晶系, 三斜	7	12	99
晶系, 六角	7	12	99
晶系, 正方	7	12	99
晶系, 斜方	7	12	99
晶系, 單斜	7	12	99
晶系, 等軸	7	12	99
最低熔點	17	7	341

	章	節	頁		章	節	頁
智者石	1	2	3	溶液, 極性	11	13	189
無水物	9	8	143	溶液, 非極性	11	13	189
無定形體	7	12	100	溶質	10	1	156
運動說分子	7	4	92	溶膠體	13	4	211
運動說, 氣體	7	4	92	溶膠體, 水	13	4	211
運動說, Brown 氏	13	6	214	溶膠體, 醇	13	4	211
等電點	11	6	182	溶膠化	13	4	211
鈉離子	11	13	189	新生氫	9	13	147
純質	2	2	10	硫, 斜方晶	16	63	310
結晶水	9	8	143	硫, 單斜方晶	16	63	310
絕對零度	7	7	95	硫, 熔	16	63	311
晶體構造	7	12	99	硫黏	16	63	311
晶體分析	5	6	72	硫之轉變點	16	63	310
晶態質	13	2	209	電能	2	8	19
陰離子	11	3	179	電子	5	1	58
				電子之轉讓	5	4	63
十三 畫				電子之共占	5	4	64
溶液	10	1	156	電子分子式	5	4	65
溶液, 克分子(容量)	10	9	164	電子, 行星	5	2	58
溶液, 克分子(重量)	10	9	165	電泳	13	6	214
溶液, 當量	10	9	163	電內滲	13	6	214
溶液, 等克分子	10	9	164	電弧法(製膠體)	13	5	213
溶液, 等當量	10	9	164	電弧法(製硝酸)	15	9	248
溶液, 高滲透壓	10	13	174	電導度	11	8	184
溶液, 同滲透壓	10	13	174	電解	11	6	182
溶液, 低滲透壓	10	13	174	電解質	11	1	178
溶液, 固體	10	8	163	電解質, 非	11	1	178
溶液, 過飽和	10	4	158	電解質, 強	11	8	185
溶液, 飽和	10	3	157	電解質, 弱	11	8	185
溶液, 膠態	13	4	211	電解質, 半	11	8	185
溶解度	10	4	157	電動勢	14	4	229
溶解度曲線	10	4	158	當量	2	6	16
溶解度常數	10	7	161	照相術	15	2	38
溶解度積常數	15	9	253	鍍玻璃	17	151	441
溶劑	10	1	156	結緣	17	151	441
				結藍	17	151	441

	章	節	頁
鉛之蓄電池	17	102	406
鉛室法	16	69	318
鉛之合金	17	91	400
終點	12	11	197

十四 畫

滴定法	12	11	197
滲透	10	13	172
滲透壓力	10	13	172
演繹法	1	5	7
熔化	7	16	105
熔化熱	7	16	105
熔化圖解	17	7	341
熔接劑	17	65	382
熔點	7	16	105
熔鉛法	17	28	355
焰試驗	17	48	371
腐敗	8	10	122
構造式	3	16	41
酶	15	2	236
複分解	14	2	222
複鹽	12	14	200
蒸發	7	13	101
蒸發熱	7	14	103
蒸餾水	9	4	139
蒸餾破壞	16	15	268
煙	17	144	400
銅之合金	17	29	356
聚合	14	2	223

十五 畫

潮解	9	8	144
濕度,相對	8	2	114
實驗式	3	14	37
醇溶膠體	13	4	211
醇凝膠體	13	4	211

	章	節	頁
酸,二元	12	4	192
酸,三鹵合	12	4	192
酸,多鹵合	12	4	192
酸,單鹵合	12	4	192
酸,四鹵合	12	4	192
酸,雙鹵合	12	4	192
酸,氧	12	4	191
酸,氫	12	4	191
酸酐	8	21	127
酸之測定法	12	11	196
酸性鹽	12	14	200
質子	5	4	63
質量	2	1	9
價電子	5	3	52
膠態質	13	4	211
膠態溶液	13	4	211
膠態質之保護作用	13	6	216
膠態質,保護	13	6	216
膠質研磨	13	5	212
膠質,喜液性	13	4	211
膠質,憎液性	13	4	211
綠礬	17	142	435

十六 畫

凝固點	7	16	106
凝結	7	13	101
凝結熱	7	14	103
凝合法	18	5	212
凝膠化	13	4	211
凝膠體	13	4	211
凝膠體水	13	4	211
凝膠體醇	13	4	211
燃素	1	3	4
燃燒	8	10	122
還原	5	4	67
還原劑	5	4	67

	章	節	頁		章	節	頁
學說	1	5	7	離子之換置	14	3	225
錯鹽	12	14	201	爆炸	8	11	122
錫與鉛之合金	17	91	400	爆炸藥	17	22	350
龜綠	17	151	441	爆炸金	17	34	361
				鐵之種類	17	3	336
十七 畫				礦之冶煉	17	4	336
環烴	16	21	277				
環鏈	16	21	277	二十 畫			
壓力, 大氣	7	5	92	懸濁體	13	1	209
壓力, 分	7	9	96	懸膠體	13	4	211
壓力, 臨界	7	15	104	藍, Thénard 氏	17	151	441
壓力, 蒸氣	7	13	101	藍, Turnbull 氏	17	144	437
壓力, 滲透	10	13	172	藍, Prussian	17	144	437
點金術	1	3	3	藍礬	17	32	360
鎂之合金	17	40	365	蘇打	17	18	348
鋅銻之鐵	17	53	374	蘇打灰	17	18	348
鍛鐵	17	138	431	蘇打, 焙用	17	18	348
總鹼量	12	12	197	蘇打, 洗滌	17	18	348
總鹼量	12	12	197	礬	17	21	350
縮合	14	2	223		17	70	384
				二十二 畫			
十八 畫				鑄鐵	17	138	430
歸納法	1	5	7	變化, 化學	2	4	14
黏度	7	11	99	變化, 物理	2	4	14
雙性氫氧化物	17	43	167	發電器	6	1	75
鏈, 環	16	21	276				
鏈, 直	16	21	276	二十四 畫			
鏈, 雙	16	16	271	鹼性氧化物	8	20	125
鏈, 三	16	16	271	鹼性鹽	12	14	200
鏈反應	6	10	86	鹼, 三酸合	12	8	194
鎳之合金	17	114	414	鹼, 單酸合	12	8	194
				鹼, 雙酸合	12	8	194
十九 畫				鹼之測定法	12	11	196
離子間吸力說	11	12	188	鹼上金屬	17	36	362
離子, 陽	11	3	179				
離子, 陰	11	3	179				

	章	節	頁		章	節	頁
鹼金屬	17	9	343	鹽, 酸性	12	13	200
鹽, 正	12	14	199	鹽, 鹼性	12	13	200
鹽, 錯	12	14	200	pH 值	12	13	198
鹽, 複	12	14	200				

索 引 二

A							
	章	節	頁		章	節	頁
Absolute zero	7	7	95	Allotropes	8	17	124
Acid anhydride	8	21	127		14	2	223
Acid, binary	12	4	192	Alloys	16	15	267
Acid, dibasic	12	4	192	Alloys of copper	17	6	339
Acid, hydro	12	4	192	Alloys of magnesium	17	29	356
Acid, monobasic	12	4	192	Alloys of nickel	17	40	365
Acid, oxy	12	4	192	Alloys of tin and lead	17	114	414
Acid, polybasic	12	4	192	Alloys of tin and lead	17	91	400
Acid, sulfuric, fuming	16	68	316	Alums	17	21	350
Acid, sulfuric, nitrosyl	16	69	318		17	70	384
Acid, tertiary	12	4	192	Amalgamation	17	28	355
Acid, tribasic	12	4	192	Amalgam, sodium	17	13	345
Acidimetry	12	11	196	Amorphous form	7	12	100
Acidity, total	12	12	198	Analysis, crystal	5	6	72
Acidity, true	12	12	198	Anhydrate	9	8	143
Activity	11	12	188	Anion	11	3	179
Activity coefficient	11	12	189	Anti-cathode	5	6	72
Adsorption	9	13	147	Atmosphere	8	1	110
	13	7	218	Atom	3	1	32
Age, alchemical	1	3	3	Atomic bomb	6	10	86
Age, atomic	1	3	4				
Age, iatro chemical	1	3	3	B			
Age, nuclear	1	3	4	Barometer	7	5	93
Age, phlogiston	1	3	4	Bases, diacidic	12	8	194
Age, pneumatic	1	3	4	Bases mono-acidic	12	8	194
Age systematic	1	3	4	Bases tri acidic	12	8	194
Alchemy	1	3	3	Blow pipe, oxy-			
Alkalimetry	12	11	196	hydrogen	8	9	122
Alkalinity, total	12	12	198	Blue, cobalt	17	151	441
Alkalinity, true	12	12	198	Blue, Prussian	17	144	437
				Blue, Thenard	17	151	441
				Blue, Turnbull	17	144	437

	章	節	頁		章	節	頁
Boiling	7	13	102	Compound, polar	5	4	64
British thermal unit	2	12	21	Condensation	14	2	223
Brownian movement	13	6	214	Conductivity, electric	11	8	184
C				Constant, ionization	11	10	187
Caisson disease	8	31	133	Constant, gas	7	8	96
Calorie	2	12	20	Constant, of hydrolysis	12	18	207
Calorie, kilo	2	12	21	Constant, solubility product	15	9	253
Calorimeter	2	12	21	Corrosion of metals	17	5	337
Catalyzer	8	6	118	Co-valence	5	4	65
Catalytic reaction	8	6	118	Co-valence, coordinate	5	4	66
Catalyzer, negative	9	18	149	Crystalloid	13	1	209
Cataphoresis	13	6	214	Crystal, dimorphous	7	12	101
Cation	11	3	179	Crystal, isomorphous	7	12	101
Cement	16	37	286	Cupellation	17	28	355
Chain, cyclic	16	21	277	Curve, cooling	17	7	340
Chain, straight	16	21	276	D			
Change, allotropic	14	2	223	Decay	8	10	122
Change, chemical	2	4	14	Decomposition	2	3	13
Change, isomeric	14	2	224	Decomposition, double	14	2	222
Change, physical	2	4	14	Degree of ionization	11	9	185
Chemistry	1	2	1	Deliquescence	9	8	144
Chemistry, unclear	6	7	82	Deuterium	9	20	151
Cobalt green	17	151	441	Dialysis	13	7	218
Clay	16	34	284	Dispersed phase	13	1	209
Colloid	13	1	209	Dispersion medium	13	1	209
Colloid mill	13	5	212	Displacement	14	2	222
Colloid, protective	13	6	216	Displacement of ion	14	3	225
Colorimetry	12	12	198	Dissociation	14	2	223
Combination	14	2	222	Distillation, destruc- tive	16	15	268
Combustion	8	10	122	Dry cell	17	132	424
Combustion, spontaneous	8	12	123	E			
Compound	2	3	12				
Compound, aliphatic	16	21	276				
Compound, aromatic	16	21	277				
Compound, non-polar	5	4	63				

	章	節	頁		章	節	頁
Effect, common ion	11	11	187	Element, transitional	4	3	48
Efflorescence	9	8	144	Equilibrium	15	3	239
Electro endosmosis	13	6	214	Equilibrium, chemical	15	3	240
Electrolysis	11	1	178	Equilibrium constant	15	5	241
Electrolysis of water	9	1	137	Equilibrium, heteroge- neous	15	3	240
Electrolyte	10	10	169	Equilibrium, homoge- neous	15	3	240
Electrolyte, semi	11	8	185	Equilibrium, ionic	11	5	180
Electrolyte, strong	11	8	185	Equilibrium, physical	15	3	240
Electrolyte, weak	11	8	185	Equivalent	2	6	16
Electron	5	1	58	Equivalent, milli	10	9	167
Electron, planetary	5	2	58	Eudiometer	9	1	136
Electron, sharing of	5	4	64	Evaporation	7	13	101
Electron, transfer of	5	4	63	Exchange	14	2	222
Electron, valence	5	3	61	Explosion	8	11	122
Electroscope	6	1	74				
Element	2	3	12	F			
Element, metallic	2	3	12	Force, atomic attract- ion	3	2	24
Element, non-metallic	2	3	12	Force, electromotive	14	4	230
Element, rare	2	3	12	Force, molecular attr- action	3	2	24
Element, radioactive	6	1	75	Formula, empirical	3	14	39
Element, transuranium	6	12	87	Formula, molecular	3	13	37
Emulsifying agent	13	4	211	Formula, electronic	5	4	65
Emulsion	13	8	218	Formula, structural	3	16	42
Emulsion, oil-in-water	13	8	219	Fusion	7	16	105
Emulsion, water-in-oil	13	8	219	Fusion diagram	17	7	340
Emulsoid	13	4	211				
Energy	2	8	17	G			
Energy, electrical	2	8	19	Gas, ideal	7	10	97
Energy, kinetic	2	8	17	Gas, perfect	7	10	97
Energy, magnetic	2	8	19	Gas, rare	2	3	12
Energy, potential	2	8	18	Gas, real	7	10	98
Energy, radiant	2	8	18				
Energy, thermal	2	8	18				
Enzyme	15	2	236				
Eq-uation	3	17	42				
Eq-uation, ionic	11	3	180				

	章	節	頁
Gel	13	4	211
Gel, hydro	13	4	211
Gel, alco-	13	4	211
Gelation	13	4	211
Glass	16	36	285
Glass, cobalt	17	151	441
Gold, fulminating	17	34	361
Gram	2	1	10
Gram atom	10	9	167
Gram ion	10	9	167
Green, turquoise	17	151	441

H

Heat, of condensation	7	14	103
Heat, of evaporation of water	7	14	103
Heat, of fusion	7	16	105
Heat, of neutralization	12	10	196
Heat, specific	9	6	141
Hemolysis	10	13	175
Humidity, relative	8	2	114
Hydrate	9	8	143
Hydrocarbons	16	16	270
Hydrocarbons, cyclic	16	21	227
Hydrogen, nascent	9	13	147
Hydrogen, heavy	9	20	151
Hydrolysis	12	15	201
Hydronium ion	11	13	189
Hydroxide, ampho- teric	17	43	367
Hyp.thesis	1	5	7

I

Immiscibility of

	章	節	頁
liquids	10	5	159
Ionization	11	3	179
Iron, cast	17	138	438
Iron, galvanized	17	53	374
Iron, wrought	17	138	431
Isobars	7	5	92
Isomers	14	2	224
Isomerization	14	2	224
Isotopes	6	11	86

K

Kinetic theory of gases	7	4	92
Kinetic theory of molecules	7	4	92

L

Law	1	5	7
Law, Avogadro's	3	8	28
Law, Boyles	7	6	14
Law of combining volume	3	14	37
Law of conservation of energy	2	10	19
Law of conservation of mass	2	5	16
Law of definite com- position	2	3	13
Law, of definite pro- portion	2	4	15
Law of diffusion	7	3	91
Law, displacement	6	6	81
Law of Dulong-Petit	3	10	30
Law of electrolysis	11	7	183
Law, Gay-Lussac, Charles	7	6	94

	章	節	頁		章	節	頁
Oxidizing agent	5	4	67	Pressure, partial	7	9	96
				Pressure, vapor	7	13	101
P				Principle, Le Chatelier's			
Paris green	17	34	360		15	7	245
Period of half life	6	4	79	Process, arc	15	9	249
Phase, dispersed	13	1	209	Process, contact	16	69	317
Phase, external	13	1	209	Process, leaching	17	28	355
Phase, internal	13	1	209	Process, lead chamber	16	69	317
Philosopher's stone	1	3	3	Process, Le Blanc	17	18	347
Phlogiston	1	3	4	Process, Percy and			
Photography	15	2	238	Patera	17	28	355
Photosynthesis	15	2	237	Process, smelting	17	28	355
pH value	12	13	198	Process, Solvay	17	18	348
Plaster of Paris	17	46	370	Process, Zievelgel	17	28	355
Point, boiling	7	13	102	Property, chemical	2	2	10
Point, end	12	11	197	Property, physical	2	2	10
Point, freezing	7	16	106	Protective action of			
Point, eutectic	17	7	341	emulsoids	13	6	216
Point, isoelectric	13	6	215	Protium	9	20	151
Point, kindling	8	12	123	Proton	5	1	58
Point, melting	7	16	105	Prussiate of potash,			
Point of neutral-				red	17	144	437
ization	12	11	197	Prussiate of potash,			
Point, solidifying	7	16	106	yellow	17	144	436
Point, transition, of				Pure substance	2	2	10
sulfur	16	63	310	Q			
Polymerization	14	2	223	Quicklime	17	42	366
Porcelain	16	35	285	R			
Pottery	16	35	285	Radioactivity	6	1	75
Powder, baking	17	18	348	Radioactivity, artificial	6	7	82
Powder, gun	17	22	350	Radioactivity, intensity			
Precipitation mutual,				of	6	4	79
of emulsoids	13	6	215	Ray, alpha	6	3	77
Pressure, critical	7	15	104	Ray, anode	5	6	71
Pressure, osmotic	10	13	172				

	章	節	頁		章	節	頁
Ray, beta	6	3	77	Sol, gold	13	1	209
Ray, cathode	5	6	71	Sol, hydro	13	4	21
Ray, gamma	6	3	78	Solution	10	1	156
Ray, X	5	6	71	Solute	10	1	156
Reaction, catalytic	8	6	118	Solubility	10	4	157
Reaction, chain	6	10	86	Solubility constant	10	7	162
Reaction, chemical	2	4	15	Solubility curve	10	4	158
Reaction, electrode	11	6	182	Solution	10	1	156
Reaction, endothermic	2	4	15	Solution, colloidal	13	4	211
Reaction, exothermic	2	4	15	Solution equal-equiv- alent	10	9	164
Reaction, nuclear	6	7	82	Solution, equal-molar	10	9	164
Reaction, photo	2	4	15	Solution, equal-normal	10	9	164
Reaction, reversible	8	6	116	Solution, gram-molecular	10	9	163
Reducing agent	5	4	67	Solution hypertonic	10	13	174
Reduction	5	4	67	Solution, hypotonic	10	13	174
Rule, Hardy's	13	6	215	Solution, isotonic	10	13	174
Rule, of quadratic groups	5	3	60	Solution, molar	10	9	163
S				Solution, normal	10	9	163
Salt, acidic	12	14	200	Solution, saturated	10	3	157
Salt, basic	12	14	200	Solution, solid	10	8	163
Salt, complex	12	14	200	Solution, supersaturated	10	4	158
Salt, compound	12	14	200	Solution, true	13	1	209
Salt, normal	12	14	199	Solvent	10	1	156
Science,	1	1	1	Solvent, non-polar	11	13	189
Series, electromotive, of metals	14	3	227	Solvent polar	11	13	189
Shell	5	2	59	Spectra, X-ray	5	7	72
Soda-ash	17	18	348	State, gaseous	7	1	91
Soda, baking	17	18	348	State, liquid	7	1	91
Soda, washing	17	18	348	State, solid	7	1	91
Sol	13	4	211	Steel	17		
Sol, alco-	13	4	211	Steel, stainless	17	5	338
				Structure, crystalline	7	12	99
				Sublimation	7	17	107

	章	節	頁		章	節	頁
Substitution	14	2	222	Thermometer, Fahrenheit	2	11	20
Sulfur, rhombic	16	63	310	Triads	4	1	45
Sulfur, molten	16	63	311	Tritium	9	20	151
Sulfur, monoclinic	16	63	310				
Sulfur, viscose	16	63	311	U			
Suspension	13	1	309	Ultrafiltration	13	7	218
	13	4	211	Ultramicroscope	13		
Suspensoid	13	4	211				
System, dispersion	13	1	209	V			
System, hexagonal	7	12	99	Valence	3	15	38
System, monoclinic	7	12	99	Valence, electro-	5	4	64
System, regular	7	12	99	Valence, ionic	5	4	64
System, rhombic	7	12	99	Valence, negative	3	15	40
System, tetragonal	7	12	99	Valence, polar	5	4	64
System, triclinic	7	12	99	Valence, positive	3	15	40
				Valence, semi-polar	5	4	66
T				Viscosity	7	11	99
Temperature	2	11	20	Vitriol, blue	17	32	360
Temperature, critical	7	15	104	Vitriol, green	17	142	435
Temperature, critical solution	10	5	160	Volume, atomic	4	4	52
Tension, surface	7	11	99	Volume, molar	3	8	28
Test, spot	17	48	371				
Theorem Abegg's	4	4	50	W			
Theory	1	5	7	Water, baryta	17	43	368
Theory, atomic	3	1	1	Water of crystallization			
Theory, interionic attrac- tion	11	12	188		9	8	143
Theory of ionization	11	3	178	Water, distilled	9	4	139
Theory, molecular	3	2	24	Water, hard	9	5	139
Thermite	17	65	382	Water, heavy	9	20	151
Thermometer	2	11	20	Water permanent hard			
Thermometer, Celsius	2	1	10		9	5	140
Thermometer, centigrade	2	1	10	Water, temporary hard			
					9	5	139
				Weight	2	1	9

	章	節	頁		章	節	頁
Weight, atomic	3	4	25	Weight, gram-molecular			
Weight, atomic, absolute	3	4	25		3	6	27
Weight, atomic relative	3	4	25	Weight, absolute	3	4	25
Weight, equivalent	2	6	16	Weight, molecular, relative	3	5	26
Weight, gram-atomic	3	13	26				