

大學通用

無機化學

荷蘭曼著
梁國常譯

TEXT-BOOK
OF
INORGANIC CHEMISTRY

HOLLEMAN

COOPER

譯無機化學自叙

是書特別注重理論，雖名曰無機化學，而關於物理化學之重要原理，概括無餘。如熱化學，電化學，膠體化學，分光術，放射元素，元子構造，物質原始，皆立有專章，講解詳盡。且條理清析，繁簡得當。用作專門以上學校教本或參考書，極為適宜。余自民國十年始譯，十五年付梓。書中理蘊文繁，幾經修改。並承北京女子師範大學同學李淑慧，鄧雲鶴二女士鈔校，殊可感也。昔嚴幾道有言，譯事三難，信達雅，至哉斯語，惟媿余才疏，不足以盡之爾。十六年夏榮成梁國常叙。

譯 例 言

(一) 是書翻譯，重在達指，故不斤斤於字比句次，而惟求其義意明瞭。

(二) 原書不分編章，僅分 321 節以作標誌，譯者除照舊分節外，更擇其題目較大者，分爲七十章，取便檢查。

(三) 吾國化學名詞，極不統一，譯者折中各家，斟酌適當，而不專用一家所定之名詞。

(四) 凡元素命名有不統一者，則擇其名之通用最廣，義意最明，字畫最少，並聲音不易與別元素之名相混者而用之。如炭，汞，本有其字，不宜復造新字，故不用碳錄。如砒，礪，通用已久，雖有誤以化合物命名之嫌，然砒霜，礪砂，乃爲化合物之命名，今去霜及砂，亦自有區別，故不用砒錄。如硅，亦譯爲矽，矽與錫聲音相似，稱呼不便，故不用矽。

(五) 有幾種物體及元子簇，需造字命名，方爲簡便。如 Ammonia 氨，Cyanogen 氫，Ammonium 銨，Amido 脞，Imido 醞，Hydroxyl 羥。後三字爲譯者自撰。

(六) 人名、地名，及有機化合物命名，不習慣之礦石命名，均直用英文本字，取其簡明。

(七) 從前出版之化學書籍，關於物理化學名詞，多未曾有，故此一部份名詞，半由譯者自撰，乖謬之處，知所不免，統希閱者教正爲幸。

目 錄

	頁數
第一章 引言	1
第二章 物理現象與化學現象	2
第三章 化學手續	3
第四章 元素	5
第五章 氧	7
Henry 定律 8 氧化 10 綜合法及分析法 10	
第六章 氫	10
氫氣吹管 12 炸氣 12 還原 13	
第七章 物質不滅	13
第八章 水	14
水之物理性 17 天然水 17 水之成分 18	
第九章 化合物及混和物	21
化合物作成或分解所帶出之現象 23	
第十章 化合物之定比成分之解釋——元子論	23
定比成分之定律 24 元子 24 分子 24 倍數比例之定律 24	
元素之元子量 24 化學之符號及公式 25	
第十一章 化學量之計算法	26
第十二章 氯	27
接觸作用 28 氯化氫 31 酸、鹽基及鹽 33	
鹽酸之成分 34 Gay-Lussac 定律 36 Avogadro 假說 36	
分子量 38 測定分子量及元子量之法則 39 運動能力論 39	
氣體通式 40 分子與元子之真確及其絕對重量 41	
第十三章 臭氧	42
臭氧之分子式 45 同素異性體 45	
第十四章 過氧化氫	45
新生機 46	
第十五章 由冰點降低及沸點升高測定分子量	49
半透膜 49 滲壓 49 Morse 實驗 50 等滲壓溶液 52	
過氧化氫之分子式 55	
第十六章 溴	56
溴化氫 57	
第十七章 碘	58
碘化氫 59	
第十八章 分解	61

可逆的反應 61	平衡 61	反應速率 63
化學質量作用之定律 63	單分子及雙分子反應 64	
第十九章 氟		66
氟化氫 68	結合 (9)	成鹽素互成之化合物 70
成鹽素與氧之化合物 70	氧酸命名之通例 77	
成鹽素之結論 77		
第二十章 電離		78
離子平衡 82	酸與鹽基之強度 84	水分 85
第二十一章 硫		85
變狀 87	變點 89	穩固,次穩固,穩固極限 90
Gibbs 相例 91	硫化氫 95	溶度積 97
多硫化氫 100	硫與成鹽素之化合物 100	元子價 101
硫與氧之化合物 103	硫之氧酸 109	容量分析 121
第二十二章 硒及碲		123
硒 123	碲 124	氧族之結論 125
第二十三章 熱化學		126
Hess 定律 127	化學愛力 130	平衡移位 132
環境阻力 134		
第二十四章 氮		135
大氣 137	氮與氫之化合物 142	氮與成鹽素之化合物 147
脛化脛 148	氮與氧之化合物 149	
氮之氧酸 155	諸硝酸之產物 161	其他氮化合物 164
第二十五章 磷		165
磷與氫之化合物 169	磷與成鹽素之化合物 172	
磷與氧之化合物 174	磷酸 175	
第二十六章 砒		183
砒化氫 184	砒與成鹽素之化合物 187	砒與氧之化合物 187
砒之氧酸 189	砒與硫之化合物 190	
砒酸鹽 191		
第二十七章 銻		192
銻化氫 193	銻與成鹽素之化合物 194	銻與氧之化合物 194
銻與硫之化合物 196		
第二十八章 鉍		196
鉍族之結論 199		
第二十九章 炭		200
炭之變狀 200	炭之分子量,元子量及化學性 204	炭與氫之化合物 206
炭與氧之化合物 207	其餘諸炭化合	

物 212	火燄 213	
第三十章	硅	218
	硅與氫之化合物 220	硅與成鹽素之化合物 220
	硅石 222	硅酸 223
第三十一章	膠體	224
第三十二章	鍺	231
第三十三章	錫	232
	第一錫化合物 234	第二錫化合物 236
第三十四章	鉛	238
	鉛之氧化物 240	鉛與成鹽素之化合物 241
	其餘諸種鉛鹽 242	炭族之結論 243
第三十五章	氫氮諸元素	244
第三十六章	元子量之測定法	247
	Dulong 及 Petit 定律 248	Neumann 定律 250
	Mitscherlich 定律 251	當量之實驗測定法 252
第三十七章	元素之週期系	255
	週期系之構造 257	斷定元子量 261
	預言元素之性情 261	圖表 263
第三十八章	鋰	264
第三十九章	鈉	265
	鈉之氧化物及氫化物 267	鈉鹽 269
第四十章	鉀	276
	鉀之氧化化合物 276	鉀鹽 277
第四十一章	銻及鎧	281
	鹼金屬族之結論 282	
第四十二章	銻鹽	283
第四十三章	鹽溶液	287
第四十四章	量酸法及量鹼法	299
	指示劑 301	
第四十五章	銅	302
	第一銅化合物 304	第二銅化合物 306
第四十六章	銀	308
	銀之化合物 311	照像 312
第四十七章	金	315
	金與銀之試法 317	第一金化合物 318
	第二金化合物 318	銅族之結論 319

第四十八章	鍍及鎂	320
	鍍 320 鎂 322	
第四十九章	鈣, 銻, 鋇	324
	鈣 324 鈣之氧化物及氫化物 325 鈣鹽 326 玻璃 331	
	銻 333 鋇 334 鹼土族之結論 335	
第五十章	分光術	335
第五十一章	放射元素	340
	鐳 341 Polonium 342 Actinium 342 電子 342	
	自然分解 344 放射氣 344 放射物之化學影響 348	
	放射物及其週期系 348 鐳標準 350	
第五十二章	元素定義	350
第五十三章	元子構造	352
第五十四章	物質之原始	354
第五十五章	鋅	355
第五十六章	鎘	358
第五十七章	汞	358
	混汞 359 第一汞化合物 360 第二汞化合物 362	
	鎂族之結論 364	
第五十八章	電化學	365
第五十九章	硼	377
第六十章	鋁	381
	鋁之化合物 382 鋁, 銻, 鎳 385 鋁族之結論 387	
第六十一章	稀罕土	388
第六十二章	鈦, 鈳, 鈹	390
第六十三章	鈳, 鈳, 鈳	391
第六十四章	鈳, 鈳, 鈳	394
	鈳 394 第一鈳化合物 395 第二鈳化合物 395	
	鈳酸鹽 397 鈳 399 鈳 400 鈳 401 鈳族之結論 402	
第六十五章	錳	403
	錳酸及過錳酸 404	
第六十六章	鐵	406
	鐵炭系 407 第一鐵化合物 414 第二鐵化合物 415	
第六十七章	鈷及鎳	418
	鈷 418 鎳 420	
第六十八章	鉑族	422
	鉑 423 銻 424 銻 424 銻 424 銻 425 鉑 425	
第六十九章	金屬狀態及金屬間之化合物	426
第七十章	金屬氫化合物, Werner之元子價廣義	430

無 機 化 學

第一章 引 言

1. 化學爲自然科學之一種。自然科學，爲研究地球上及宇宙間各種物體與現象之一種學問也。然吾人研究諸體象，則只憑吾人感覺之觀察，因除此別無他法。故吾人在諸體象上所得之知識，非由其本身，乃由其在吾人感覺機官上所成之印象耳。如視一物，乃爲眼膜所受之感應，摩一物，乃爲手指神經所受之刺激，彼物果即吾人所感覺之情形，抑別有一種情形，此一問題也。然此問題，爲哲學家所研究之範圍，而科學家置之弗論，蓋即以吾人感覺機官所成之印象，作爲物體之本身矣。

2. 科學研究，意義若何。(一)將凡有物體描寫之，並較其異同，而區別之。由此，自然科學分爲動物學，植物學，礦物學，及天文學。

3. (二)將凡有物體受物理影響所生之改變，及物體互有之關係（如熱，電等）研究之。換言之，即現象研究。例如，天體相對而動，水冷結冰，木熱發火諸現象，自然科學家將其詳察之，審述之。即云，研究天體相關位置，若何改變，水在若何境遇結冰，木燃燒變何物體，並在若何境遇燃燒諸問題。由此，自然科學分爲物理學，化學，及生物學，生物學更包含生命之研究，又分爲生理學，病理學，醫藥學。

4. 祇作物體與現象之精確敘述，此不能滿足吾人研究科學之慾望，遂進而追求其理，解釋其故，而後來此種解理學說，便佔據科學之最重要部份。如見光綫經過「冰洲石」，分爲兩種不同光綫，或見銅在空氣中遇熱，變爲黑粉，如此奇異現象，皆足引人殫思，求其理解，由是關於體象之本性，愈知之深切矣。蓋現象之本身，永無

改時，而解釋現象之學說，常隨吾人知識之進步，屢有變遷。如銅在空氣中遇熱，變為黑粉，前人以為銅被熱，失去一物，而後人之學術進步，知其由空氣中得來一物，與之化合也。

研究科學之程序，約可言之於下。凡遇有一現象，即精心觀察之，研究之，並設一假說解釋之。由此假說，便能得一結果，並有時猶能用實驗證明之。凡假說能由實驗證明者，即近於真確。若更能解釋並聯貫許多現象者，即成一學說，然此學說，猶不能云為絕對真確。

十九世紀，為科學鼎盛時代，關於現象研究，發明學說甚夥，且皆近於真確。雖然，猶甚膚淺也。蓋科學上之問題，應有解釋，而科學家不能答者，比比皆然。如以上所舉之例，銅在空氣中被熱，已洞悉其化學作用，今若更進一層發問題，此作用為何這樣舉行，而不作別樣舉行，並其所得之粉末，為何變黑，此即不能回答，而有待研究者也。

5. 自然現象，永無改變，前已言之，茲更舉例於下，以申明之。今時行星運行，仍與天體發明時之情形同。任在何時，水結冰之增加容積同。任在何時何處，食鹽之結晶形同。木燃燒後，所得之物體同。同一棵植物之葉子之纖維組織同。簡言之曰，自然現象不變之公例。此例人皆信之不疑，並默認為研究自然科學之基礎。如有一人測得碳酸鈉結晶面相成之角度，即想任在何時何處，測定此鹽之結晶角，皆必與其所測者同。如有一次測得純酒精在常壓下之沸點為 78° ，即想任何得來之酒精，或任在何時何處作實驗，皆必與此次所定者同。由以上諸例觀之，其為自然科學之基礎，更可明瞭矣。

第二章 物理現象與化學現象

6. 由描寫現象，使自然科學分為物理學，化學，及生物學，前已

言之茲更將化學與物理學之界限，說明之於下。蓋化學論物質變化，物理學論其他諸變化。“物質”云者，祇言物質之種類，而不涉及其所具之形狀，如云鐵，大理石，砂子，玻璃諸物，只言其物質種類之不同，而不管其外表之形狀如何。

茲將物理變化與化學變化之界限，示例如下：

(一) 以一鉛絲，在一無色氣體火燄中燒紅，取出冷之，與原形無異，此為暫時起改變，謂之物理變化。以一鎂絲，置入火燄燃燒，放出亮光，變為白粉，與鎂質完全不同，此為物質起改變，謂之化學變化。

(二) 如以兩種白色結晶體，Naphthalene 及蔗糖，各置於一蒸溜器中（該蒸溜器帶一接收器）加熱，在 Naphthalene 之情形，先熔化，繼沸騰，最後凝結在接收器內，察其性質，完全與未被蒸溜者同。故 Naphthalene 被蒸溜，僅受一次物理變化。（熔液，蒸氣，凝固）在蔗糖之情形，先熔化，立時變黑，繼蒸出一種棕黃色，特別味之液體，剩下一種多孔焦炭質。故蔗糖被蒸溜，已起物質改變，謂之化學變化。

(三) 試想電流通過金屬線，及通過酸性水之兩種情形。金屬線當通過電流時，得一特性，及停止電流後，即復原性，此為物理作用。酸性水當通過電流時，放出氣體，考此氣與水蒸氣之性質，完全不同，是物質起變化，此為化學作用。

然物理現象與化學現象之區別，亦常有極難分別清楚者，此種情形，可於後章見之。

第三章 化學手續

7. 化學手續，後章將有述載，茲於此處，僅舉幾種簡單手續如下：

溶液。——例如將糖，食鹽，或硝石，置於水中，即消滅不見，但其

味被水取去，此爲物體溶解於水，此種液體，謂之溶液。凡物各有其自己一定之「溶度」。如當溫度不變時，將以上所舉之物，慢慢加入水中，最後至一界限，不復溶解，此時溶液，謂之飽和溶液。蓋固體之溶度，多隨溫度升高而增加。各種物體，各有其自己之溶度，大小互不相同，由任意溶解之最大溶度，直至不覺溶解之最小溶度，例如，蔗糖在水中溶解極多，而砂子實際上毫不溶解。液體之溶度，亦有可以任意混和者，如水與酒精是也。亦有只能一部份混和者，如水與過多 Ether 搖混之，澄定後，現出兩層液面，一層爲水溶 Ether，一層爲 Ether 溶水。液體之互溶度，亦多隨溫度升高而增加。惟氣體之溶度，當溫度升高，反而減小。

固體與液體之分法。——作此手續，皆用過濾法。用一漏斗，內襯一層濾紙，將混和物傾於其上，於是固體留在上面，而液體濾下。亦可用澄清法，惟不若過濾法乾淨，因其固體內所存留之液體較多。然此兩法，均不能完全分淨，更須用洗淨法，以補救之。洗淨法者，即將固體質點中所夾雜之一部份液體，用別種液體置換之。如混和物之液體，爲一種鹽溶液，即用清水洗之，極有效驗，多洗幾次，可以完全去淨。試看以下取譬，可以知之。設有 1c.c. 鹽溶液，留在固體質點中，加上 9c.c. 水，該溶液變爲原濃度之十分之一。過濾後，設仍有 1c.c. 溶液留在固體質點中，再加上 9c.c. 水，該溶液變爲原濃度之百分之一。依此手續作六次，固體質點中間所夾雜之鹽溶液，即變爲原濃度之百萬分之一，如此實際上可謂完全分開。

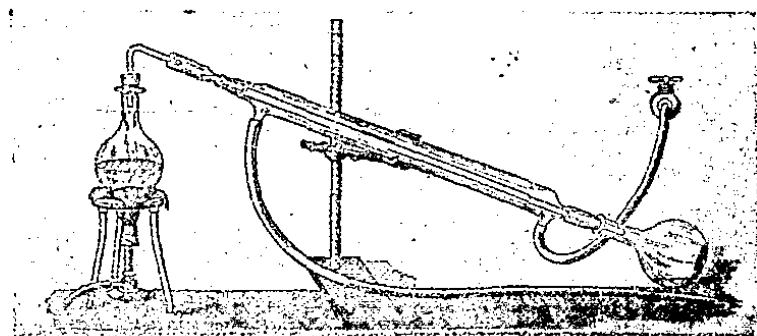
結晶法。——如有一種溶液，在高溫度時飽和，待其冷涼，其中「溶質」往往結晶出來，常可利用此法，純潔一種結晶物體。

蒸溜法。——此法專爲處治液體用。將液體置於一蒸溜器（或玻璃瓶）中，加熱，蒸發，使蒸氣經過一冷凝器，變爲液體，流至一接收

器內收集之。冷凝器爲一粗管，外裝一套管，向套管中通進冷水，以冷涼其中之粗管。

利用蒸溜法，可使揮發物與非揮發物分開，如使水與鹽分開，水蒸到接收器內，鹽仍留在蒸溜器中。亦可使沸點不同之液體分開，如使酒精與水分開，酒精易揮發，先蒸出，水難揮發，後蒸出，若用兩個接收器分別接收之，即可粗爲分開，若重複蒸溜幾次，實際上完全分開，此種蒸溜曰『分段蒸溜』。

圖 1. 一蒸溜



昇華法。— 固體 (如樟腦) 有在常壓下加熱，不熔化，而直接變氣，謂之昇華。若使該氣體遇一冷面，即凝成結晶。由是觀之，又得一分析物質之法，是謂昇華法。

第四章 元素

8. 設有一物受各種影響 (如熱, 電, 光等), 或與他物接觸, 往往分出兩種以上不相似之成分。例如, 將火藥加水攪混之, 稍加熱, 移時, 過濾, 蒸發其濾液, 剩下一種白色結晶, 考其性質爲硝石。而濾紙上剩下之物體, 無爆發性, 已非火藥, 如將其一部份乾燥之, 與一種溶劑 (二硫化炭) 搖混之, 移時, 過濾, 濾紙上剩下一種黑色炭末, 蒸發其

分段蒸溜 Fractional distillation

濃液，剩下一種黃色結晶，考其性質為硫磺。由此兩層手續觀之，知火藥能分出炭、硫、硝石三種物體。炭、硫兩物，再任何處治之，均不能使其分出不同之成分。而硝石則不然，強熱之，發出一種氣體，能使燒紅之木炭，立時發火，俟其發氣停止後，將剩下之物體，加上硫酸，發出紅煙，此性為原來硝石所未有者，故云硝石可以分解。

若用各種試劑，將各個物質處治之，最後找出幾種物質，備用現在所知道之方法，均不能將其分得更較簡單，今將此種物質，謂之元素。現在由實驗求出之元素，約有八十種。

晚近學術進步，更知道化學家之所謂元素者，未必即與其名稱相符，即云，未必為一元素。故元素云者，僅一相對名稱，關係吾人知識之進步，及使用之方法。化學史上常有已經視為元素之物質，而後來竟被分解。

元素總數，不能說定，一方面因為宇宙間存在之物質，未必盡在吾人所能探到之範圍內，一方面因為現在視為元素之物質，未必不能用現在所知道之方法分解之。

本書末頁附一表，盡列現在所知道之元素。由此表，看出元素可分兩類，一類為金屬元素，一類為非金屬元素。非金屬元素，如氧、炭、硫、氮、磷等是也，並有些極為重要。如氧幾能與凡有元素化合物體在空氣中燃燒，即此作用，並在空氣成分中佔一大部份。炭在各種有機體中都有，故為動植物之一重要成分。硫可燃燒，放出藍色火燄，及刺鼻臭味。氮為一種黃綠色氣體，有惡臭，與一般金屬，皆易化合。在吾人所能探及之一部份地球中，各元素存在之比例，極不平均。氧在空氣中，水中，及地球殼之固體部份中，極佔優份，約為地球被研究過之一部份之50%。硅、鋁、鐵、鈣、炭、鎂、鈉、鉀、氫、氧諸元素，總佔地殼之99%，其餘諸元素只佔1%，且在其餘元素中，還有些較

常見者，如鋰是也，但其產量極少，至若鈹、鎳等，其量更特別少，並其產地，特別僻絕。

用分光術 (§§263—265)，考察天體中亦有地球上所有諸元素，並還有些其他元素。

第五章 氧

9. 氧在常溫常壓下，為一種無色無臭氣體。考其最特別之性，能使燒紅之物體發火，並發出強光及強熱。如將一塊燒紅之木片，送進一『氣壓』之氧中，立時燃燒甚猛，此為試氧之一最普通法。

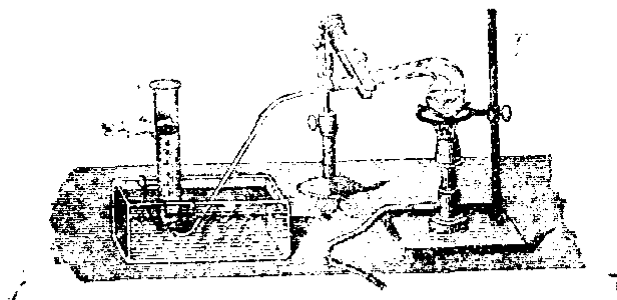
製氧之法如下：

(1) 有許多物體被熱，放出氧。

氧化第二汞置於蒸溜器中（圖2），加熱，即放出氧，由一導管通入一裝滿水之圓筒口底下。於是氧被收集在此筒內，蒸溜器中剩下一些汞珠。

氯酸鉀、硝酸鉀、過錳酸鉀，及許多其他化合物，皆能用此器具製出氧。由氯酸鉀製氧，為化學實驗室所最常用之方法。

圖2. 一用氯酸鉀製氧



(2) 有些物體與他物體合熱之，放出氧。例如，重鎂酸鉀或二氧化錳與硫酸加熱，又氧化鋅在氯氣流中加熱，皆可製出氧。

(3) 有些氧化合物，被電力分解，發出氧。例如，以電分解酸性水，為最常用之方法。

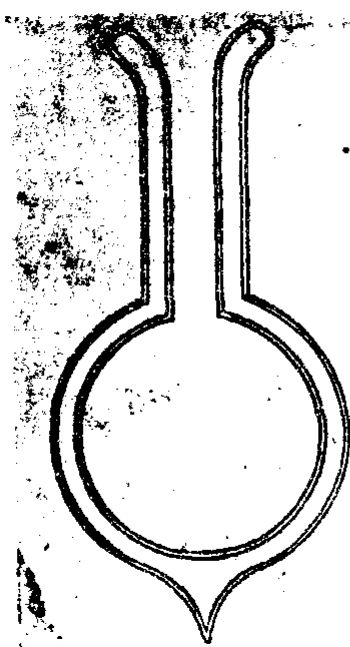
氣壓 Atmosphere pressure

(4) 現在新法製氧,將空氣變成液體,再利用分段蒸溜法取氧。

(3) 植物發氧,看 § 109。

氧之物理性,除以上已言者外,更詳述於下。比重為 1.10535 (空氣密度為一)。一【立特】氧,在 0° 及 760 mm. 下,重 1.4290g。氧氣可變成液體,惟欲製造多量,從前殊覺困難,而現在已想出新法,容易為之矣。Hampson 及 Linde 造出一種製液體氧之器具,欲知其詳,可參閱物

圖 3. 一真空瓶



理書。【臨界溫度】為 -118° ,【臨界壓力】為 50【氣壓】。比重為 1.124 (水密度為一),在 745.0 mm. 下,沸點為 -182.95° 。亮藍顏色。裝在一適當器具中,能在常壓下,保存許久。此器稱曰真空瓶,其構造,將一器具封在一不通空氣之外套中,其與外套之間,作成真空(圖3)氧氣稍溶於水(當 0° 時,100立特水,溶1.89立特氧),亦稍溶於酒精及鎔銀中,銀當凝固時,其中所溶之氧(約比銀之容積大十倍),突然逃出,使得銀面凸出,作蜂窩狀。

第七節說過,氣體在液體中之溶度,與溫度有關係,即溫度升高,溶度減小也。

茲更言氣體之溶度,與壓力有關係,即遵照一簡單定律。此律在學理上極為重要, Henry 述之曰:氣體之溶度與壓力成正比例。據此定律,壓力大二倍,氣體被溶解之重量,亦大二倍。但據 Boyle 定律,壓力大二倍,氣體容積小二倍,由此觀之,氣體被溶解之容積,與前相同。由是, Henry 定律,可換言之曰:氣體溶於一定量之液體中,其氣體容積,不受壓力影響。

此律對於小溶度之氣體,極為準確,而對於大溶度之氣體(如

立特 Litre 臨界溫度 Critical temperature 臨界壓力 Critical pressure

一容積液體(溶一百容積氣體),則相差甚遠。

由此定律,更得出氣體之已溶與未溶兩部份之「濃度」,其間有一定比。濃度云者,言一單位容積中,含有氣體若干克。

10. 氧之化學性,最顯著者,爲其猛烈助燃性,舉例如下:

木炭在空氣中著火,和平燃燒,並不發強光,而在氧中燃燒,發光極亮。硫在空氣中燃燒,僅有一小火燄,而在氧中燃燒,發藍光甚亮,如將一鎢條之一端燒紅,放入氧中,發燦爛之光。鋅在氧中燃燒,亦發閃光。以上所云諸情形,以及其他與此類似之情形,當其燒後,氧與被燒物,均消滅不見,而作成一種新物質,因其物質已起變化,故燃燒謂之化學作用。木炭燃燒,生出一種氣體,可使石灰水變乳濁,不助燃,名二氧化碳。硫燃燒,亦生出一種氣體,臭味刺鼻,名二氧化硫。磷燃燒,生出一種白色閃光粉,名五氧化磷。鐵被燒,得出一種黑炭末,名曰「錘燼」,即打鐵時飛出之火星也。

研究燃燒現象,得一問題如下:凡物燃燒後,所成之物之重量,皆比其原物之重量大。

物體燒後,重量增加,其例甚多,並易顯示之。如將一塊馬蹄形磁石,插入鐵屑中,復掛於一天秤盤底下,一邊加法碼,使其平衡。用一無光火燄,將磁石所附之鐵屑燒之,移時,冷涼,即見掛磁鐵之秤盤沈下。用此類似之法,亦可顯出銅被燒,重量加增。若物體燒後所成之物爲氣體,欲證明其重量加增,須設法將氣體收集之。例如:蠟燭燃燒,生二氧化碳及水蒸氣,引其經過生石灰,即與之化合,而得收集之。

細心研究,最後知道物體燃燒,重量加增,乃是因爲加進氧氣之原因。故燒後所成之物,爲該物與氧之化合物。例如,鋅燒後所成之物,名曰「鋅白」,其所含之氧份,可以設法證明之,置鋅白於一管

中，引氫氣加熱，遂出氧、氫之化合物，曰『氧化物』，其化學作用曰『氧化』。

氧化之廣義，參閱 §200。

物體在空氣中燃燒，只與氧化合，但空氣中之氮，亦同時被熱，故將燃燒所發之熱，傳去一部份，因此在空氣中燃燒，不及在氧中燃燒溫度高。溫度愈高，射光愈強，所以物體在氧中燃燒，比在空氣中燃燒射光強。

斷定一種化合物所含之元素，有兩種普通法子：(一)將化合物分開，以定該化合物之成分元素，曰分析法。(二)將不同元素化合之，以定該化合物之成分元素，曰綜合法。例如，前言之 Lavoisier 試驗 (§ 8)，將紅粉強熱之，放出氧與汞，反之，將純氧與純汞溫熱之，得出紅粉，前者為分析法，後者為綜合法。

第六章 氫

11. 氫為無色無臭氣體，在地球上獨立存在時極少。火山發出之氣體，及物體腐爛生出之氣體，均含少許氫。惟氫與別種元素所成之化合物甚夥，並其產處頗廣，產量甚多。

製氫之法，皆利用氫化合物之分解作用，隨陳於下：

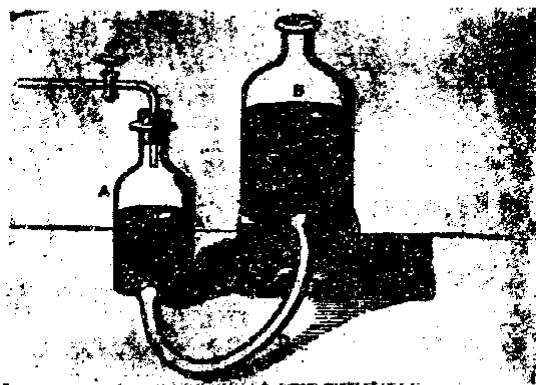
(1) 水中加少許可溶解之電解物，通入電流，即在負極上發氫。但常用之法，皆間接分解氫化合物，即云，將氫化合物與一別種物體起反應，而放出氫。以下幾種製法，皆此例也。

(2) 鋅與稀硫酸起反應，最為普通製法。

試驗室製氫，常用之器具如下圖。A 裝鋅粒（或鋅釘），B 盛稀鹽酸或硫酸。活塞 C 打開時，酸由 D 流下，遇鋅，即發出氫。活塞關閉時，仍舊接續發氫，可以將酸壓回。如用外力，將 A 與 B 兩相關之水平面改變之，則更易將酸壓回。

氧化物 Oxide 氧化 Oxidation

圖 4.——製造氫氣



(3) 鋅屑或鋁屑與「氫化鉀」或消石灰起作用。

(4) 鈉或鉀與水或酒精起作用。

(5) 鎂粉與水煮沸之，放出氫。若水中加少許氯化鎂，尤佳，此因鎂之金屬面上，作成一層氧化鎂，而氯化鎂溶液，能將其溶去故也。赤熱之鐵，亦能分解水，放出氫（比較 § 305）。

12. 物理性——在已知之物質中，氫為最輕，比重 0.06949（空氣 = 1），較空氣輕 14.4 倍。一立特氫在 0° 及 760 mm. 下，重 0.0899g。常利用其輕性，製造氣球。氫氣極難變為液體，蓋其臨界溫度在「絕對溫度」 (-273°) 以上 31° ，臨界壓力為 15 氣壓。液體氫無色，沸點 -252.5° 。常沸點時，比重（水作標準）0.07，常冰點時，比重 0.086，其比重較其他已知之液體小得多。Dewar 將液體氫，在 30—40 mm. 壓力下，快蒸發之，更能作成固體。固體氫為白粉狀，熔點約為 16° （絕對溫度）。液體氫之「蒸發熱」極大，為 108.7「克羅」。其蒸發熱既大，溫度又低，故盛液體氫之瓶，立時外面覆一層液體空氣，往下滴，並有一部份作成固體。

氫微溶解於水，在 0° 時，100 立特水溶解 2.15 立特氫氣，但溶解於酒精稍多。

13. 化性學——氫之化學性，不若氧活潑，惟當高溫度與氧化

氫化鉀 Potassium hydroxide 絕對溫度 Absolute temperature

蒸發熱 Heat of evaporation 克羅 Calorie

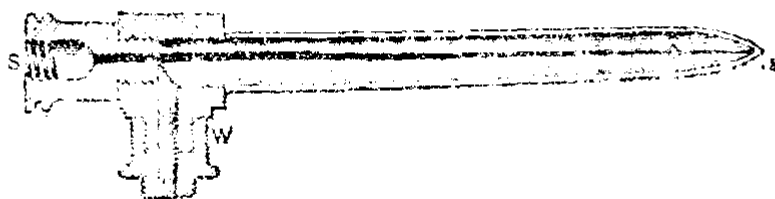
合甚猛，燒成火燄，作或水蒸氣此火燄幾云無色，並極熱，常可利用此法試驗氫。

引一氫氣流，經過極細之鉑粉（海綿鉑或黑粉鉑 § 318），氫即發火（§ 25）。

*現在商業上製氫，其量極多，大半為裝氣球，及由綜合法製氫之兩種用途。其製法，以電分解食鹽溶液，製造氫化鈉（§ 224），同時放出氫，即將其壓進鋼桶中，超過 100 氣壓，此種裝式，以便往外運輸。此外更有幾種適用製法：(1) 氫化鈣加水（§ 256）。(2) 氫化鈉濃溶液與「硅鐵」（鐵硅合金），或硅起作用。(3) 用感應電火，分解 acetylene C_2H_2 ($C_2H_2 = 2C + H_2$)。

*氫燄之溫度極高，常利用之，溶化最難溶化之物體，如溶化鉑，石英等物。此燄曰「氫氧火燄」，最為著名，其器具（氫氧吹管）如下圖。氫由 w 入，從 a 出，即在 a 處點火，氧由 s 吹進火燄中。如此構造，可使氫與氧直到火燄上，纔相混合，免致炸爆。

圖 5. 一氫氧吹管



氫與氧混和，最好作二容積氫與一容積氧之比例。此種比例之氫氧混和體，名曰「炸氣」。着火，立時變為水蒸氣。換言之，炸爆。作此試驗，用一粗口圓桶，容量不要太大，即無危險，能只聞響聲。考此響聲，因為水蒸氣作成之時，溫度極高，所佔之容積，比其原來者甚大，突然推移口外之空氣甚猛，而發響聲。若使其在一密閉器具中炸爆，即不聞響聲矣（如圖 13）。

硅鐵 Silicon

氫氧火燄 Oxyhydrogen flame

炸氣 Detonating-gas

炸氣被熱至炸爆時，溫度約為700。若在低溫度時，氮與氧亦起化合，惟不若當爆炸溫度時之快耳。溫度愈低，化合愈慢，如將冷炸氣放置幾年，亦無何改變。但是其中，應該有化合作用，不過溫度低，進行慢，覺察不出來。試看以下之簡單算法，即知之矣。Bodenstein研究炸氣，熱至509°，經過50分鐘之久，可有其全量之0.15份，變成水。化學上有一通例：溫度每低10°，化學作用約慢一倍。由此觀之，炸氣熱至499°，欲使其全量之0.15份變成水，須100分鐘之久，若當平常溫度，如9°，須 50×2^{50} 分鐘之久，約 1.06×10^{11} 年。凡有化學作用，皆可應用此理推之。如見木料或硫磺，在高溫度燃燒甚快，即可云其在常溫度，亦有此種氧化作用，不過進行極慢，覺察不出來。Moissan已證明出在氧氣流中，木炭當100°，硫磺當常溫度，皆起極慢之氧化作用。

氮不獨能與單體氧化合，並能奪出氧化合物中之氧，與之化合。此種作用謂之「還原」。欲知某化合物之成分，含氧與否，往往利用這個作用，作試驗。例如，氧化銅置於一管內，通過氫氣，加熱，移時即見黑色氧化銅，變為紅色銅，並有水珠集在管子之冷處。氧化物可作如此還原者甚多，如氧化鐵，氧化鉛等是也。

第七章 物質不滅

14. 茲據前節所言之氧化與還原兩種作用，藉以討論物質起變化時，其中質量之關係，並能解釋物質不滅之定律。例如，將若干量之銅粉，置於一管內，稱之，加熱，通入氧氣，另外置一器具，測量所用去之氧之容積，俟此氧化作用進行許久，冷涼，稱之，見其重量增加，並此增加重量，等於所用去之氧之重量。現在管中所裝者，變成氧化銅，再加熱，通入氫氣，另外亦置一器具，測量所用去之氫之容積，俟此還原作用，將所有之氧化銅，皆變為金屬銅，冷涼，稱之，見其

恢復原來重量。如用一種物體(生石灰、碳酸等物)，收集其還原時所作成之水，而計其重量，即知其等於氧化銅還原失去之重量，與所用去之氫之重量之和數。

在此例中，反應物體之化合量，在其反應以前與以後正相等。如以下等式：

$$\text{銅量} + \text{氧量} = \text{氧化銅量},$$

$$\text{氧化銅量} + \text{氫量} = \text{水量} + \text{銅量},$$

再者，最後之銅量，與原來之銅量正相等。因此知道物體任何改變，而其重量總不改變，並此現象在化學作用中，從來未見有例外者，此即所謂物質不滅之定律，即云，物質永無得失。Lavoisier (1743—1794)將此定律，引用到化學上。

*古時希臘哲學家，早已相信物質永無生滅，並其時之哲學思想，皆據此為基礎。後來 Lavoisier，復將物質不滅之定律，引用到實驗上。曾云「引力」，為凡有物質之不可分離之屬性（關於此問題，猶有許多疑問），是以物質之化合量，當其反應以前與以後，必定相等。

*物質不滅之定律，原是根據吾人理想，並非由實驗證明，故作實驗時，皆是依據定理，判斷實驗之精粗，而不依據實驗，證明定理之真偽。如以上所言之銅被氧化及還原兩種作用，實驗作過多次，而銅量加氧量，總不與所成之氧化銅量，絕對相等，總有一個極小差數。因為信此定理是真確無疑，即將其所差者，視為實驗器具不精細所生之錯謬，並相信器具愈改良，差數可愈減小。雖然如此說，但現在任何作得精確，總得不到絕對相等之結果。

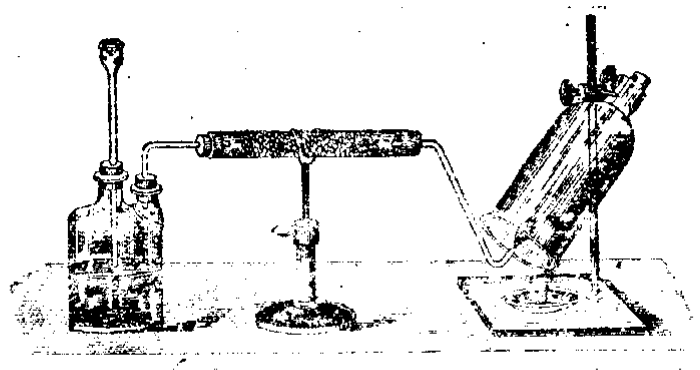
第八章 水

15. 古代有許多世紀，視水為元素。1781年，Cavendish 發明氫與空氣或氧混和，着火，炸爆，作成水。惜其所據之學說錯謬 (§105)，未

能說出其發明之要點。1783年, Lavoisier 復作此試驗, 並視為水之綜合法, 且其所據之學說, 已與今同。

由此綜合法造水, 所用之器具, 如下圖。

圖6——氫之燃燒



在一個雙頸瓶內, 置入硫酸與鎂, 發出氫, 通過一橫管, 管內裝氯化鈣, 或硫酸泡過之【浮石】(為乾燥氫氣), 將此乾氫氣點燃, 在其火簇上覆一甕鐘, 即見有水珠, 慢慢集在鐘邊上。

除此綜合法外, 更有其他製水之法:

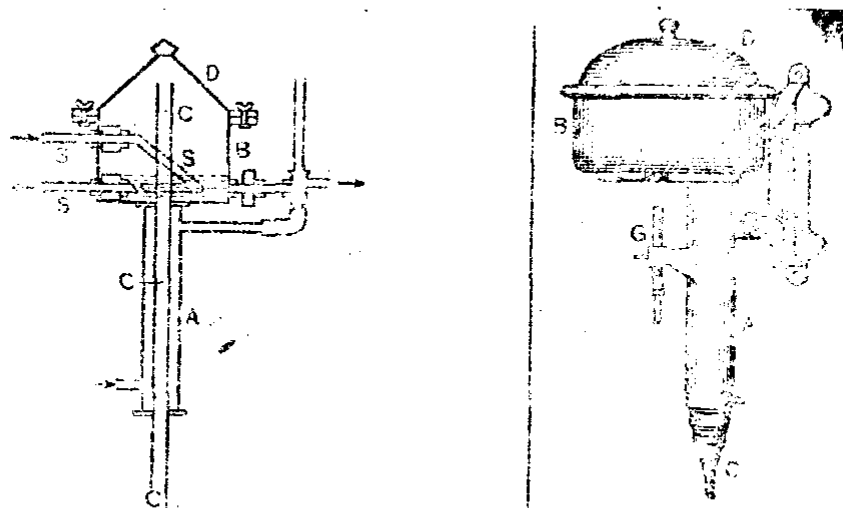
- (1) 化合物被熱, 如藍色結晶硫酸銅遇熱, 即放出水。
- (2) 氫與氧化合物起作用, 如氧化銅還原, 或氧與氫化合物起作用, 如酒精燃燒, 皆作成水。
- (3) 氫化合物與氧化合物起反應, 如引氫氣 (§III) 經過熱氧化銅, 作成水。

以上製水諸法, 不過僅為學理上之重要, 尋常用者, 還是依賴天然水。若欲製純水, 可用蒸溜法, 將天然水中所溶解之固體與氣體去淨。如以下兩圖, 即為兩個適用之蒸溜器。水置於蒸鍋 B (圖 7), 以蒸氣盤管 S S S 熱之, 或以氣體火簇 (如圖 8 G) 熱之。先發出水中所溶解之氣體, 繼發出熱水蒸氣, 經過圓頂 D, 進入凝管 C C C。尋常凝管, 以純錫製的, 並帶套管 A, 向套管通進冷水, 水蒸氣遇冷,

浮石 Pumice stone

凝結成水，從 C 管流出，水中所溶解之固體，留於 B 內。

圖 7.—利用蒸氣熱之蒸溜器 圖 8.—利用氣餽熱之蒸溜器



套管之近底處，有一管，通進冷水。水被熱，比重較輕，即上昇，從套管近頂處之一管流出。因此，水蒸氣在管中愈往下流，接觸套管中之冷水溫度愈低，此謂之『反流』原理，關於凝結氣體，功效甚大。

*只蒸溜一次，鮮能將水中所有之氣體與固體去淨，故總要在一鉤器中（錫器亦可用），多蒸溜幾次。若在蒸溜器中，放進少許藥品，如鹼性重鉻酸鉀，更能將水中之氫趕淨，並能將其中之有機物體，皆氧化成炭酸，蒸出之水，只取其中間一部份。

*判斷水之純潔程度，常由測其電阻力之大小定之。電流在純水中，通過極少。Kohlrausch 試驗吾人所能得到之純水之電導性，在 18° 時， $k=0.038 \times 10^{-6}$ reciprocal Ohms。茲將水與銅之電阻力作比較，以顯出水之電阻力之大小如何：1mm³ 純水之電阻力，在 0° 時，與等切面 25000000 哩長銅絲之電阻力相同。如此長之銅絲，可繞地球赤道一千週。由此觀之，水之電阻力之大，可想見矣。惟水中若有鹽跡，或與空氣接觸，即見其電導性增加甚大。

反流 Counter current

水之物理性

16. 水常常溫度，爲無臭無味液體。在薄層看，無顏色，在 26m 厚層看，爲純暗藍色（據 Spring 之研究）。百度寒暑表，是依據水之物理常性製成，冰點爲 0° ，在 760mm. 壓力下之沸點，爲 100° 。冰點亦與壓力有關係，壓力愈大，冰點愈低（每一氣壓，低下 0.0075° ），冰在高壓之下融化，卽此原因。水在某溫度時，有一最大密度（卽最小容積）。蓋別種物體之容積，多隨溫度升高而膨脹，惟水之容積，反隨溫度升高而縮小，及在 3.645° 以上，纔隨溫度升高而膨脹。水當變冰時，容積膨脹甚大，如常 0° ，一容積水，作成同溫度 1.09082 容積冰。

水之比熱，多半較大於別種物體之比熱。『熔化潛熱』爲 79 克羅，『蒸發潛熱』爲 536 克羅。水作溶劑之用途甚廣，有許多固體，可以或多或少溶解於水，亦有許多液體，可以與水任意攪合（看 §7）。

●水有許多物理特性，在天然界中關係極爲重要。惟討論此問題，則牽涉到物理學，氣象學，地質學。諸特性皆能以『聚結現象』解釋之（看 §53）。

天然水

17. 天然水不及化學水純潔，或有固體物質，浮於其間，或有固體或氣體物質，溶於其中。最純之天然水，爲雨水，雨水乃是經過一次天然蒸溜者，卽是地面上之水，受太陽熱蒸發成氣，遇冷空氣，凝落成雨。然其中仍含有塵埃（城市中之雨水，含塵埃尤多），及空氣中之各種氣體，與鉅鹽之踪跡等等。

泉水及井水，每 10000 份中，約含 1—20 份之固體物質，大半爲石灰鹽。水之含有許多石灰鹽者，謂之硬水 (§259)。天然水亦含有碳酸及空氣，使水味清爽，蒸溜水乃是淡而無味。

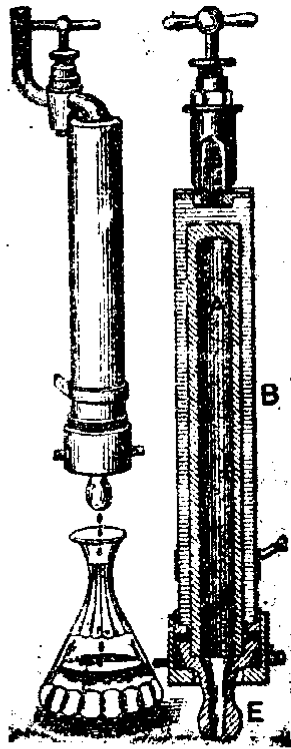
●天然水作飲料用甚多。當其從土中流出時，如靠近城市，常含

熔化潛熱 Latent heat of fusion 蒸發潛熱 Latent heat of vaporization

聚結現象 Phenomenon of association

腐敗之有機物體，對於衛生，頗有危險，故常用 Pasteur-Chamberland 之瓦製濾水器（圖 9），將其濾淨。

圖 9—巴氏之濾水器。



*此濾水器之重要部份，為一毛細孔瓦製桶（稱曰燭桶）A，水受自己之壓力，壓入其中。桶之底端廠開，連接一「嘴管」。

*如在大城市中，利用此法，濾清飲水，最為方便。將此器具，設在一中心地方，再由此處，引到各家應用。考自晚近講究衛生科學以來，傳染病確實減少矣。

水中往往溶解許多物體，使其具有一定之味氣，或醫病之功效，此種水謂之「礦泉」。礦泉種類甚多，依其所溶解之物質之種類及多少，而區別之。如云鹹水含食鹽，苦水含鎂鹽，硫磺水含硫化氫，碳酸水含碳酸，鐵性水含鐵等等。有許多礦泉

可以供人洗澡治病，因其有治病功能，有時將其成分，分析極精。

海水所含之鹽，約佔 3%，其中食鹽佔 2.7%。由海水中尋出之元素，約有三十餘種，但其產量，大半極少。

*以上說過深層清水是藍色，但是河、湖、海之顏色，常不一定，從純藍色直到棕色，中間各種混和顏色都有。此因水中常含腐敗物，或浮細土，而顯出棕黃色。於是水之純藍色，與此棕黃色混和，得出天然水所具之各種顏色。

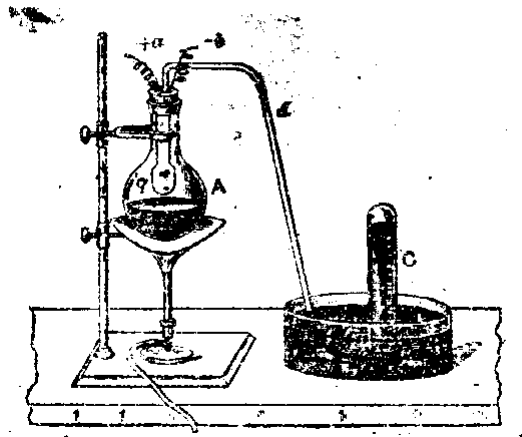
水 之 成 分。

18. 以上說過氫與氧能直接化合成水，反之，水亦能分解為氫與氧兩種元素。

嘴管 Nozzle 濾具 Mineral water

*玻璃瓶A(圖10),裝水,熱之,當其沸騰時,由a c b線,通進一個強電流。於是細鉚絲c被赤熱,此熱可使水蒸氣一部份分解為氫與氧,由導管d引出,收集在C桶內。細察此混和氣體,即是炸氣(§13),着火,可以證明之。

圖10.一用赤熱鉚絲分解水



有許多金屬,遇水,即與水中之氧化合,放出氫。例如,鉀,鈉當常溫度起此作用(§11)。而鐵,鋅及其他金屬,當高溫度起此作用。

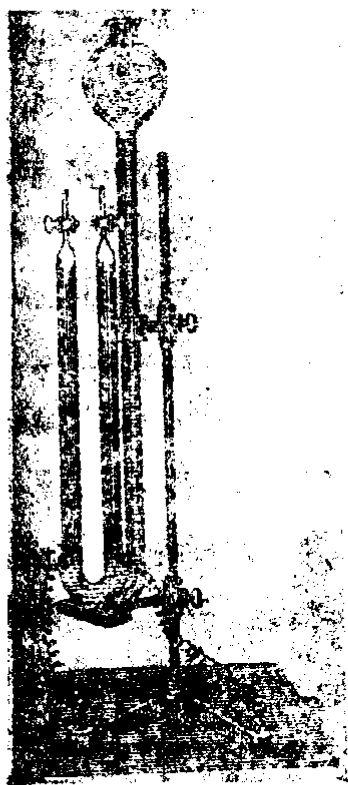
19.研究水之定量成分,即云,測定水之氫氧兩種成分之關係量,此可利用分析,綜合二法。

(甲)分析法——水中加少許硫酸,通進電流,水被分解。若將兩極上所發之氣體,分別收集之,看出陽極上每放一容積氧,陰極上即放二容積氫,如下圖儀器,作此實驗,殊為適用。

在 0° 及760mm.下,一立特氫,重0.0899克,一立特氧,重1.4296克。故二容積氫與一容積氧之重量比,為 $2 \times 0.0899 : 1.4296$,或 $1 : 7.943$ 。

(乙)綜合法——1820年,Berzelius發明出水之綜合法,即用氫氣還原氧化銅。1834年,Dumas及Stas亦曾用過此法。仔細將氧化銅乾燥之,稱出少許,放在氫氣流中,加熱,作成水。將水收集之,稱之,被還原之銅,亦稱之。由氧化銅之重量,減去純銅之重量,得出氧化銅

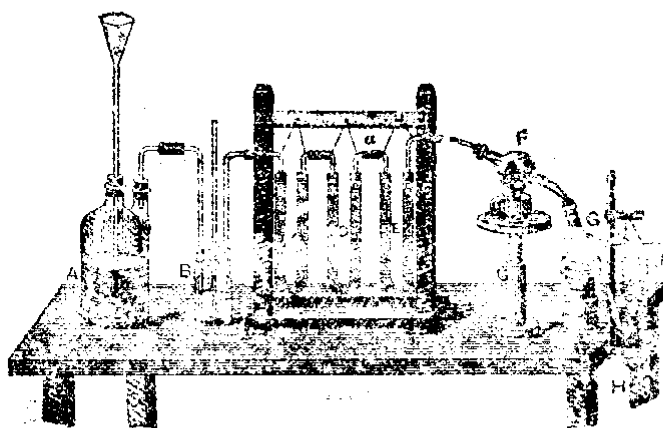
圖 11—用電分解水



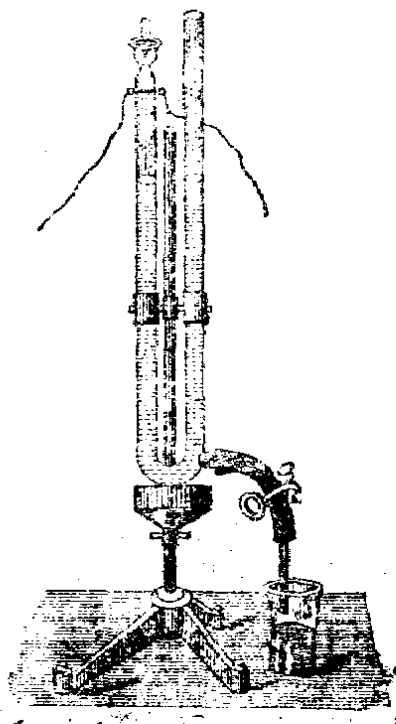
所放出之氧之重量。由水之重量減去氧之重量，得出水中所含之氫之重量。

作此實驗，所用之器具，如下圖。A 為製氫器，內盛錳及稀硫酸。B 為洗瓶，內盛過錳酸鹽溶液。氫由 A 發出，引過 B，去淨所有之不純潔物，再經過 u 形管 C, D, E, 各盛以氯化鈣、硫酸，及五氧化磷，去淨所有之水氣。氧化銅置於 F 器中，並連同 F 器精確秤之。作出之水蒸氣，凝結於 G 器中，並接一 u 形管 H, 以便吸收未全凝結之水蒸氣。作用完畢後，復將 F 器中所盛之物，連同 F 器精確秤之。G 及 H 亦各在試驗以前及以後，秤之，得出水之重量。Dumas 及 Stas 用此方法，求出 100 份（重量）水，含 H·136 份，及 88·864 份氧。換言之，此兩種成分之重量比，為 1:7·980。這個結果，在不能免避之實驗差錯範圍內，可云其相符（甲）法所得之結果。

圖 12——從 Dumas 及 Stas 以後，水之綜合法。



此外又有一綜合法，特別適用於講堂實驗。使氫與氧混和，測其化合時，容積比例若何。作此試驗，用Hofmann之儀器，(圖13)，最為適宜。



使氫與氧作成不同容積之比例，引進U形管之一股管內，此管之頂端，有一「扭塞」，可使此管關閉。其一廠口股管，亦用一塞子塞住。通進電流，氫氧混和氣，即受感應電火，炸爆。在其廠口股管內，關進一塊空氣，為作墊子，可以減輕水銀面上所受之猛烈衝擊，否則，恐將儀器毀壞。由此求出氫與氧之容積比例，只有2:1，乃能二氣完全用盡，並見玻璃裏面，覆有水珠。若氫與氧，非此比例，有一種較多，則炸爆後，所多之氣體，仍留在其中。

由以上之分析及綜合兩種試驗，得出水有一定之成分。論容積，氫:氧=2:1，論重量，氫:氧=1:7.943。

第九章 化合物及混和物

20. 吾人由水之實驗，洞悉物體與其成分元素，有許多重要不同之點。又知道物體之成分元素，有一定之重量關係。此不獨水是如此，他物亦然。如氧化銅，氧化汞，硫酸，氯酸鉀，氯化鈉，矽化鈉，以及其他已提過之諸物，任意將其一種，用分析法或綜合法，測其成分元素，知其皆為定比。此種物體，名曰化合物。

化合物之特性，既如上述，即云，其成分元素之性質，不與原物同，又其成分元素之重量，有一定比。除此，更尋出化合物皆有一定之物理性。例如，無論若何得來之水，在同壓下，冰點，沸點皆同。食鹽

結晶皆為同晶系。氯化鈉當某溫度作溶液，皆需要同量水。

若將幾種元素或幾種化合物混和成一塊，不生出若何化學作用時，此謂之元素或化合物之混和物。混和物之作成，自是無限制的，茲舉其特性如下。

混和物之成分，在許多重要方面，仍顯其原性。例如，火藥為硫，木炭，硝石之混和物。硝石溶解於水，硫溶解於二硫化炭，木炭在此兩種溶劑中，皆不溶解，而諸種性情，在火藥上，仍皆顯出。又如硫與鐵屑混和，用顯微鏡窺察之，黃者為硫，黑者為鐵，用一磁石，能將鐵屑吸取之，用二硫化炭，能將硫溶解之。但是，若以七份鐵與四份硫混和，赤熱之，即成一種化合物，曰硫化鐵。考其性情，與其成分元素之性情，完全不同，既無磁性，又不溶解於二硫化炭，並在顯微鏡底下，只看出一種「同質的」金燼似的物質。由此觀之，混和物之成分，仍舊保其原性，故用物理方法（如用顯微鏡與錘子，篩子，溶劑，洗滌諸方法），可以使其分開。

混和物之成分比例，可以任意改變。例如火藥，因其成分比例之不同，即有多種，又如一份硫與百份鐵，或一份鐵與百份硫混和，在此兩種情形，皆得出該兩元素之混和物，雖其性情不能全同，然總有相似之處。

再者，混和物未有一定之物理性。例如，水有一定之沸點，而benzene與turpentine之混和物，無一定之沸點。當其容易揮發之benzene蒸出後，沸點遂漸增高，又如硫有一定之熔點，並能準確測得，而錫與鉛之混和物，因其成分比例不同，熔點亦不一致，並有的還未有準確熔點，當時只現軟化，而非實在熔化。

此處已將化合物與混和物之區別，說得極其明瞭，但是還有化合物與混和物甚難區別之情形，後章有例甚多，然猶有一法，能

同質的 Homogeneous

鑒定之，即由各種不同之方法作出者，而測其成分，是否一定。

化合物作成或分解所帶出之現象。

此種現象之最常見者，為溫度有昇降，即云放熱或吸熱。此外更有溫度極高發光者，作用甚猛炸爆者，當起作用時生電者。凡此諸種現象，可一言以蔽之曰：當化學作用時，反應物體之「能力供給」起改變，得出這樣結果。

第十章 化合物之定比成分之解釋——元子論

21. 前言元素化合，作成化合物，其成分比例，永無改變，此為化合物之一種重要特性。十九世紀初葉，Proust 將其認為定律，謂之定比例之定律。同時 Dalton 又作出解說，此為元子論。自此理論化學，立有基礎矣。

設想凡有物質，皆能分得無限小，即如吾人所能意想到之最小質點，亦仍能再分出無限質點。雖然，最後應有一個極限纔是，即云，最後應分到一個不能再分之質點上，是謂元子。然此種思想，由來甚久。

* 在紀元前第五世紀，有一哲學學派，曰意利亞學派（因意大利國城 Elea 得名），Parmenides 為此學派之著明學者，曾教人以各種物體之存在，皆應想其無有變化，若云有變化，則令人不可思解矣。並根據想像，將其看成公理，公理云者，即未有證明之真理也。但由日常經驗，物體之存在，實在有變化，於是又假設吾人對於各種物體，所作之觀察，不過僅其外表耳。

在此世紀中，倡出三種學說（倡自 Empedocles, Anaxagoras, Leucippus, Democritus 諸學者），總將其存在不變之真理，與存在常變之事實，解釋妥當。所謂存在不變者，歸在不改不滅之最小質點上，所謂存在常變者，歸在此種極小質點彼此離合運動所生之關係上。Empedocles 及

能力供給 Energy supply

Anaxagoras 想像物質，可作無限分解而 Leucippus 及 Democritus 將世界看成是由不可分之質點(元子)造成，並想像此種質點，皆由同樣原始物質作成，惟其大小形狀，各不相同。

Dalton 會通古人意思，發明元子學說，用以解釋化合物之定比成分之原因。設想同元素之元子重量皆同，而不同元素之元子重量各異。兩種元素所成之化合物，即是將兩種元素之兩個，或兩個以上元子，結成一個質點，謂之分子。由此觀之，化合物之成分，顯然應該有一定比。例如，氧化銅，由一元子銅與一元子氧，化成一分子氧化銅，據元子假說，氧化銅之成分，即應有一定之比例矣。Dalton 研究氧不獨能與某量氧化氮化合，並能與兩倍該某量氧化氮化合，惟永不會與其倍數中間之量化合。又研究 marsh gas 與 olefiant gas，皆由炭與氫作成，而某量炭在 marsh gas 中之相當氫量，比在 olefiant gas 中之相當氫量，大一倍。此種情形，如據元子學說解釋之，極易明瞭，即云，olefiant gas 是一元子炭與 n 元子氫化合，而 marsh gas 是一元子炭與 $2n$ 元子氫化合。Dalton 研究之於前，Berzelius 申明之於後，現已承認為一定律，謂之倍數比例之定律。即云，若兩種元素化合，能成兩種以上之化合物，在諸化合物中，以一元素定作某量，則他一元素與其化合之量各異，而此各異之量，必為整數差。

元素之元子量

22. 元子之絕對重量，只能約略知之 (§35)，而其比較重量，已由各種方法測得矣 (§208—210)。比較重量者，謂取一元素之元子重量作標準，將其他元素之元子重量，與之作比較，普通所稱之元子量，即此比較重量也。

現在習慣上，皆以氧之元子量 (16.00) 為標準，其餘諸元素之元子量，皆由與氧比較得來，如本書末頁所附之元子量表，即由此

得來。蓋以氧之元子量爲16，有歷史上之習慣，溯自以氫之元子量爲1，並相信氫與氧之元子量之比，爲1:16，年代已甚久遠。查元素之元子量，多由其氧化合物之成分定出，故其所據爲標準者，實以氧爲十六，並非以氫爲一。若是 $H:O=1:16$ 極爲準確，則任意以氫爲一，或以氧爲16作標準，都是一樣。然近幾年來，實驗極見精確，求出氫與氧已非一與十六之比。(現在認爲最精確者，爲Morley及W.A. Noyes之測定，即1:15.83)。然爲便利起見，仍還保存氧爲十六作標準，此何故耶，因爲如將標準量變更，則凡有元子量皆須另算。由此觀之，每遇氫與氧之比量，用新法更正一次，則凡有元子量，即須另算一回，未免麻煩。

近年世界各國，公共成立一個校正元子量之公會，每年將元子量校正一次。凡已經該會審定者，稱曰『世界元子量』，在現在所測定之元子量中，或可稱爲最準確者。

*除元子量外，又有所謂『當量』者，亦常應用。當量云者，謂諸元素與一標準元素之單位重量化合所需要之重量也。例如，一份氫與35.5份氯化合，又與8份氧化合，以上諸量爲氫，氯，氧之當量，元子量有等於當量者，亦有爲當量之倍數者。

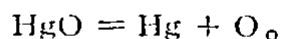
化學之符號及公式

23. Berzelius 用符號表示元子量(即元子之比較重量)，更用其表示化合物之分子式，及化學作用之等式，殊形便利，此種符號，非皆來自英文，有許多來自拉丁名字。例如，Sb爲stibium，Au爲aurum，Cu爲cuprum，Hg爲hydrargyrum，Pb爲plumbum，Sn爲stannum，Fe爲ferrum，Ag爲argentum，等等。

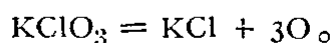
化學符號，不只代表元素，並代表該元素之元子量。譬如，銅之元子量爲63.57，氧之原子量爲16.00，Cu代表63.57份重之銅，O代表

16.00份重之氧。氧化銅之成分，由實驗測定，知其為一元子銅與一元子氧化合，即以 CuO 表示之。故在此符號式內，第一表示此物為銅與氧之化合物，第二表示此物為一元子銅（63.57份重）與一元子氧（16.00份重）相化合。更有許多化合物，含一種元素之幾個元子者，凡遇此種情形，即於符號之右角下，記一系數，表其元子數。例如，硫酸之分子，含二元子氫（H），一元子硫（S），四元子氧（O），硫酸之分子式，即為 H_2SO_4 。

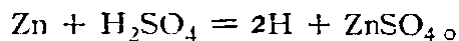
用符號式，表示化學作用，亦極簡便。如氧化汞分解為氧與汞：



氯酸鉀分解為氧與氯化鉀：



鋅遇硫酸，放出氫：



在諸化學等式中，兩邊元子一樣，並其數目相等，此乃根據物質不滅之公理也。

第十一章 化學量之計算法

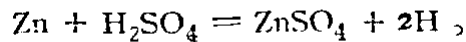
24. 若化合物之分子式知道（測定分子式之方法，詳於後章），並其所含元素之元子量亦知道，則其化學反應中之重量關係，即易計算之。示例如下：

1. 一尅氧化汞遇熱，應得出幾立特氧（在 0° 及 760 mm. 之下）？

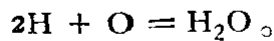
汞之元子量為 200，氧之元子量為 16，故氧化汞 HgO 之分子量，為 $200 + 16$ 。由是 216 份氧化汞遇熱，應得出 16 份氧，而一尅（1000 克）氧化汞遇熱，即應得出 $\frac{16 \times 1000}{216} = 74.07$ 克氧。當 0° 及 760 mm. 時，一立特氧，重 1.4296 克，於是 74.07 克氧，應佔 $\frac{74.07}{1.4296} = 51.8$ 立特。

2. 一尅鋅與相當量之硫酸起反應，以其所放之氫，可製若干水？

鋅與硫酸起反應之化學等式：



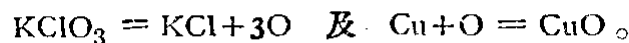
氫燃燒成水之化學等式：



由這兩個等式觀之，由一元子鋅所發之氫，可作一分子水。鋅之元子量為65，水之分子量為18，故65份鋅，相當18份水。由是，一尅鋅應得出 $\frac{18 \times 1000}{65} = 276.9$ 克水。

3. 氯酸鉀遇熱，即放出氧，今欲氧化500克銅為氧化銅，應用若干氯酸鉀？

此兩作用之化學等式：



由此觀之，一分子氯酸鉀，所生之氧，可氧化三元子銅，反言之，三元子銅，需要一分子氯酸鉀。氯酸鉀之分子量，為 $39.10 + 35.46 + 3 \times 16 = 122.56$ ，銅之元子量為63.57，故每63.57份銅，需要 $\frac{122.56}{3} = 40.85$ 份氯酸鉀。由是，500克銅，應需 $\frac{40.85 \times 500}{63.57} = 321.5$ 克氯酸鉀。

化學計算，多用「克分子」，即言物體之分子量，用克單位計算者。例如，一個克分子氧化銅，即為 $63.57 + 16.00 = 79.57$ 克氧化銅。

若分子量用厘計算者，謂之「厘分子」，用尅計算者，謂之「尅分子」等等。

第十二章 氯

25. 在自然界中，不見單體氯，因其常常溫度，即與各種物體化合。惟氯之化合物極多，食鹽即為鈉之氯化物，其他金屬之氯化物，亦常遇見。

氯之製法如下：

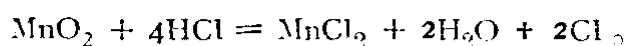
(1) 電力分解鹽酸（氯化氫之水溶液），氯在陽極上發出，氫在陰極

克分子 Gram molecule (簡稱 mole) 厘分子 Millimol- 尅分子 Kilomole

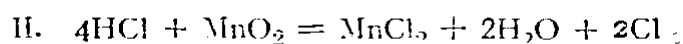
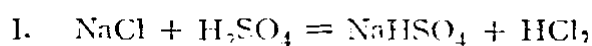
上發出。但現在商業製法，多是電分食鹽水 (§ 224)。

以下幾種製法，由氯化化合物作成鹽酸，再使鹽酸被氧化，作成水，放出氯，此為間接分解氯化化合物。

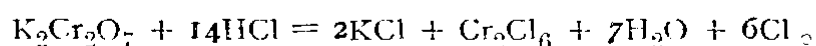
(2) 商業上及實驗室中，多用二氧化錳作氧化劑，氧化鹽酸：



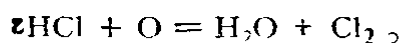
尋常鹽酸是由食鹽加硫酸作成，故製氯之便宜法，將食鹽、硫酸，及二氧化錳，同放在一個器具內，於是同時舉行兩層反應：



(3) 用氯化石灰，或重鉻酸鉀作氧化劑：



(4) 利用空氣中之氧，作氧化劑：



第四法為 Deacon 方法，應用於商業上，將 60% 空氣與 40% 氯化氫混和之，約當 430°，引其經過有毛細孔之磚，此磚曾用氯化銅溶液浸過，於是約有 70% 氯化氫變成氯，此處之氯化銅，為其接觸劑。

化學作用，常因感受一種物體之影響，而加快其速率，此種影響化學作用之物體，經過此次反應，並不改變其成分，此種物體，稱曰接觸劑，此種作用，謂之接觸作用。接觸劑常只用少許，即顯影響。例如，鉑作接觸劑，氯與氧在其跟前化合 (§ 13)，些許鉑綿，即能催助炸氣炸爆。又如 Deacon 方法製氯，些許氯化銅，即能使無限氯化氫與氧起反應。氯化氫與氧，在 430° 左右時，若無接觸劑，實際上不起反應。然據 § 13 所說之理，仍應起反應，不過極慢，覺察不出。所以接觸劑，只能催助化學反應之速率，而不能作出新化學反應。Ostwald 將此作用，比作機輪塗油之情形，蓋機輪塗油，只能催助其轉動速

率,而不能增加其轉動力量,且其所用之油,亦不消費,更與接觸劑之情形相似矣。

接觸作用,大半皆能證出接觸劑在反應中,亦有關係,不過當反應完時,恢復原狀,看不出來例如,炸氣與鉛接觸時,鉛與氫先作成一種化合物,而此種化合物,又與氧起反應,生出水及金屬鉛。Ostwald 研究接觸現象,極為普遍,無一種化學反應,不受接觸影響,亦無一種物體(元素,或化合物),不可作接觸劑用。

接觸劑可使反應速率加快,亦可使反應速率加慢,惟現在對於前一種,知道之情形較多。

26. 物理性——氫具綠黃色,因以此性得名,有惡味。比重(空氣為一)為 2.45,或比重(氧為 16) 35.46。當 0° 及 760mm., 一立特氫,重 3.208 克。當常壓及 -34° 時,變成液體,當 -101.5° 時,變成結晶固體。臨界溫度 146° , 臨界壓力 76.1 氣壓。液體氫及固體氫,皆具黃色。一容積氫氣,約溶解於半容積水中,此種水溶液,名曰氫氣水。故製氫氣,不能用水之排取法,但能用一種飽和鹽溶液,因為此種溶液,溶解氫氣極少。氫比空氣重,如將氫氣引至一器具之底端,即能逐出空氣,而氫留居其中,用此空氣置換法,最為方便。

27. 化學性——當常溫度,氫與許多元素化合,並與許多化合物起作用。如將純氫與等容積氧混和,在日光底下化合甚猛,能起炸爆。若氫不純潔,或日光弱薄,即化合極慢。氫能引進氫氣中,仍舊燃燒,作成氯化氫,反之,氫亦能在氫氣中燃燒。

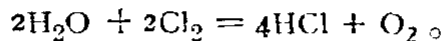
金屬與氫化合,發光者甚多,如銅葉,鋅末,鎔鎊等物是也。貴重金屬常不容易起化學作用者,亦受氫侵蝕,作成氯化物,如金溶解於氫氣水,作成氯化金。然堅鐵,青銅,純銅等物,不受乾氫侵蝕。故氫氣凝成液體時,皆裝在一個帶青銅嘴之鐵器中,以便運轉。尋常此

種鐵器之容量，約有 50 尅，其中之壓力約有 6—8 氣壓。

氯亦易與許多非金屬元素化合。例如，磷在氯氣中燃燒，發出青燄，作成氯化磷。

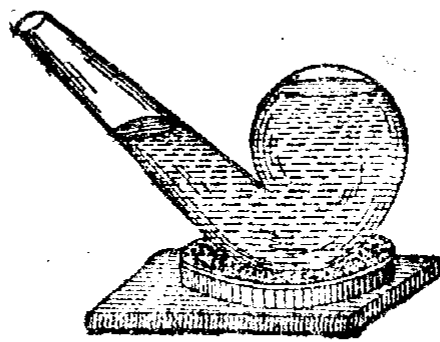
氯與氫之化合趨勢（後章稱曰化學愛力）甚強，能由氫化合物中取出氫，與之化合。如將一紙條，在松油精中浸過，置於一氣壓之氯氣中燃燒，發出濃黑煙之火燄，此因松油精成分中之氫，現在與氯化合，而分出炭。將蠟燭在氯氣中點燃，放出黑煙，作成氯化氫。將硫化氫引入氯氣水中，作成鹽酸分出硫。

氯亦能分解水放出氧：



該反應受日光影響，惟進行極慢。所用之實驗儀器如下圖。用一蒸溜器，裝滿稀氯氣水，倒置之，放在日光底下。過幾天後，即見蒸溜器頂上有氣泡，收集之，用一燒紅木片試之，即知其為氧。

圖 14.——水被氯慢慢分解。



氯及能發氯之物體，可以分解水，放出氧，因此，故有漂白及殺虫之功能。蓋漂白，是將有色物質（普通為有機物）氧化，變成無色物質。殺虫，是將微菌氧化，置之死地。然尋常空氣中之氧，無此功能，例如 litmus 置於濕氯氣中，即退顏色，而置於空氣中，則無影響。由此觀之，水與氯起作用所生之氧，具有特別能力，故以為氧在此種情形，

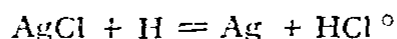
爲元子狀況，或曰「新生機」 (§38)。極乾燥之氣，無漂白能力。

*氣在水中飽和，當 0° 時，分出結晶，其成分爲 $\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ，名曰水化氣，溫度稍高，即完全分解爲氣與水。

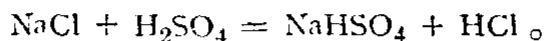
氯化氫 HCl 及鹽酸

28. 氯化氫之分子式 HCl (§ 31)，爲氣體，存在於自然界中。例如，火山之氣體，含有此氣，動物之胃液中，以鹽酸爲要素，惟其量甚少。

氯化氫之製法，前已說過 (§ 27)，以氯與氫在日光底下直接化合，惟紫外光線，常常溫度，即能分解氯化氫，此應注意。氯與氯化物起作用 (前已有例)，及氫與氯化物起作用，皆能作成氯化氫。例如，氯化銀 AgCl 或氯化鉛 PbCl_2 ，在氫氣流中加熱，作出金屬及氯化氫：

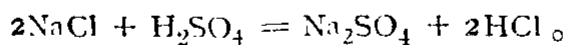


普通製法，則用氯化物與氫化合物起反應。常常溫度，氯化鈉加濃硫酸：



此法在商業上，及實驗室中，皆便應用。

*若溫度加高 (§ 226)，可使硫酸中之氯完全與食鹽中之氯化合，其反應如下：



29. 物理性——氯化氫爲一種無色氣體，臭味刺鼻。臨界溫度 $+52.3^\circ$ ，臨界壓力 86 氣壓。其液體之沸點爲 -83° ，固體之熔點爲 -112° 。氣體之比重 (空氣爲 -) 爲 1.2684。一立特之氣體，在 0° 及 760.mm. 下，並在緯度 45° 之地方，重 1.6398 克。

*Moissan 發明純氯化氫之製法，且自利用液體空氣作出低溫度後，此法更可應用於一般氣體。新作之氯化氫氣，常帶水氣，及其

他不純潔體。先將其乾燥之。再引過一個或兩個「洗瓶」，此瓶置於一浴槽內，其溫度在 -50° 以下，當此溫度時，水蒸氣之張力，實際為零。用此法乾燥後，強冷之，凝成固體。再慢慢升高溫度，使此固體溶化，並蒸發，即得出極純之氯化氫氣。

氯化氫氣在空氣中，發濃煙，因其與空氣中之水氣結合，而作出雲霧狀。極易溶解於水，在 0° 時，一容積水，吸收503容積氯化氫氣。其水溶液名曰鹽酸，或曰氫氯酸。商業之製量甚多 (§ 226)。尋常應用鹽酸，多用其水溶液。在 15° 時之飽和溶液，約含 42.9% HCl，其比重 1.212 ；在空氣中發濃煙。市上所售之純濃鹽酸（或云發煙鹽酸）約含 37% HCl，其比重 1.19 。

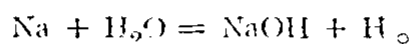
氯化氫溶解於水，並不遵照Henry定律 (§ 9)；即云：其在水中之溶度，非與壓力成比例。蓋此氣多是被水吸收，不關係壓力，即受壓力影響，亦甚輕微。此種現象，顯然示出此物遇水，不只溶解，並起變化，而究竟若何變化，俟後章詳述 (§§65, 66)。

*氯化氫之飽和溶液被熱，蒸發出氯化氫氣，最後得出一種成分不變之溶液，並有一定沸點 110° 。考其成分，為八分子水與一分子HCl之比，約為 20% HCl溶液。若氯化氫之稀溶液被熱，則蒸發出水氣，最後亦得到此種成分不變之溶液，沸點 110° 。

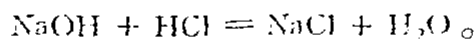
30. 氯化氫為一種穩固化合物，雖當高溫度，亦不分解，惟當常溫度，而知其受紫外光分解，此事殊可奇異。極乾時之化學性，與帶水氣時，大不相同。例如，氯化氫凝成液體，與溶解於水之溶液，性情迥異。前者不與金屬起作用，亦不使藍litmus變色，而後者反是。如將鋅、鐵及其他金屬，置於氯化氫之水溶液中，即受侵蝕，發出氫，並使藍litmus變紅。此種溶液，嘗之，有酸味。今已發明許多物體遇水，性情改變，與氯化氫過水之情形相似，并其水溶液之性情，亦幾與氯化

洗瓶 Wash-bottle

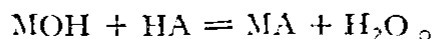
氫之水溶液相同。其性情改變之原因，容後章詳述 (§65)。凡屬於此類物體，公名曰“酸”，查其分子式，皆含一個或多個元子氫，可被金屬置換。此種置換所成之化合物，公名曰“鹽”。查鹽之作成，不獨能由金屬與酸直接起反應，並亦可由“鹽基”與酸起反應。凡化合物具有分子式 MOH 者，M 代表一種金屬，公名曰鹽基。鹽基皆有鹼味，使紅 litmus 變藍。例如：鈉置於水中，發出氫，作成一種鹽基，曰氫化鈉：



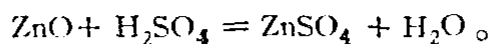
氫化鈉加鹽酸，作成氯化鈉與水：



今以普通式 HA 代表酸，MOH 代表鹽基，二者反應成鹽，其等式如下：

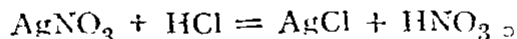


酸與金屬之氧化物起作用，亦作成鹽。例如，



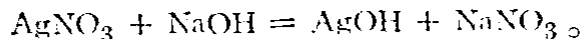
總言之，鹽基是由金屬元素作成，酸是由非金屬元素作成。

鹽遇他酸，有使自已之酸根解放者。例如：硝酸銀溶液加鹽酸，分解如下：



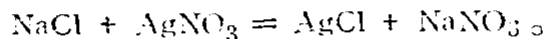
氯化銀不溶解，沉澱出來。在此反應中，鹽酸使鹽中之硝酸被解放。

鹽遇他鹽基，有使自已之鹽基解放者。例如：硝酸銀溶液加上氫化鈉溶液，分解如下：



氫化銀不溶解，沉澱出來。以上兩個反應，謂之「單分解」。

兩種鹽起反應，互換其金屬，謂之「雙分解」。例如，



單分解 Single decomposition 雙分解 Double decomposition

關於此兩種分解之定律,容後詳述。

鹽酸之成分, Gay-Lussac 及 Avogadro 之定律。

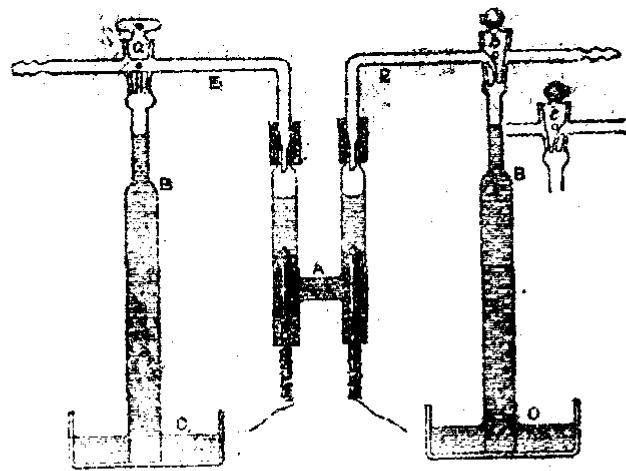
31. 鹽酸之成分,可由以下試驗測定之:

(a) 分析法。——將濃鹽酸(較濃於 23% 溶液),置於一儀器內(看
下圖),通電分解之,即發出等容積之氫與氧。

(b) 綜合法。——將等容積之氫與氧,引進一儀器內,使其化
合,即完全用盡,作成兩容積之氯化氫氣。如以一容積氧重十六作
標準,則一容積氫,應重 35.46。故知鹽酸之成分,為一份氧與 35.46 份
氫相化合。

*電分鹽酸,尋常用炭棒作電極,而電分別種物體,則多用鉑作
電極,此何故耶蓋因氧能侵蝕鉑,故不使用。如第十一圖之儀器,亦
不可用,因為此種儀器,當發氣體時,有一個液體柱慢慢升高,氣體
因受壓縮,於是氧在水中溶解,比氫快些,故不能得到兩種氣體之
等容積。Luther Meyer 儀器,最為適用,如下圖。在 A 中,電分鹽酸,在圓
桶 B B 中,收集氫與氧,此二圓桶皆裝滿氯化鈉飽和溶液,如此,收
集之氣體,皆在減輕壓力之下。

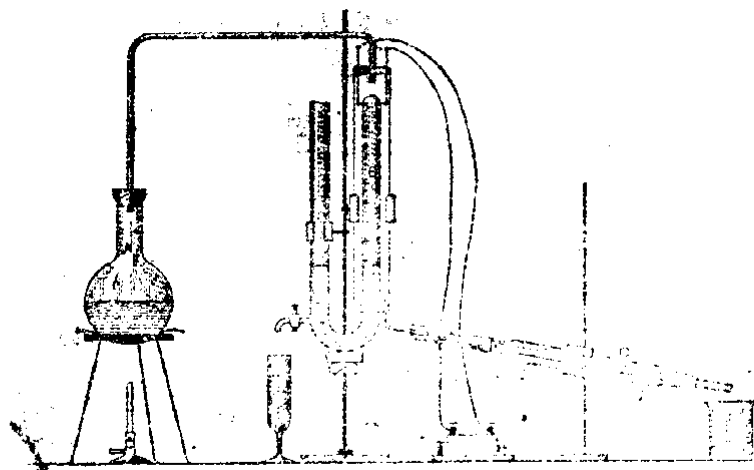
圖 15.——電分鹽酸。



*等容積之氮與氫，裝在一個厚玻璃管中，置於日光底下，住一天，可以完全化合。惟所用之氮氫二氣，須極純潔，比例須極準確，纔能作得成功。尋常製造此種混和氣體，皆在暗處，用電分法，並裝滿管子後，立時放在日光底下，讓其起作用。再者，將極乾之氯化氫氣，加上「納混汞」（鋪在汞中之溶液），於是鈉與氮化合，放出氫，即見氫之容積，為所用去氯化氫之容積之半，故應用此法，亦可證明。

由此觀之，氮與氮化合之容積，為一簡單比例（1:1），並與其所成之氯化氫之容積，亦為一簡單比例（1:1:2）。前章論水之成分時（§19），曾言及氧與氮化合之容積，為一簡單比例（1:2）。今若保持成水時之溫度，在 100° 以上，使其所成之水氣不致凝結，並測其容積，即知其與其成分之氧氮二氣，亦為一簡單比例（1:2:2），即云，一容積氧與二容積氮，作出二容積水氣。

圖 16.——測定水氣與其成分容積之關係。



*作此實驗，所用之儀器，如上圖引氧氮二氣（§10），入於一個 u 形管之閉口肢管，B 水銀上，B 管外有一玻璃套管，引進 *amyl alcohol* ($C_5H_{11}OH$) 蒸氣，由 A 中蒸出，在 C 中凝結，此氣之溫度，約為 130° 。當炸氣熱到此溫度時，通進電火，使其化合成水，即見所成之水氣之

錫混汞 Sodium amalgam

容積爲原來炸氣之容積之三分之二。

1808年, Gay-Lussac 發明氣體相化合, 容積成簡單比例, 可以成一公理。並述之如下: 氣體元素相化合, 容積皆成簡單比例, 并其所成之物體, 當氣體時, 容積亦與之成簡單比例。

將此公理及 Dalton 之元子論聯合之, 得出一個重要理論, 即云: 討論氣體元素, 在等容積時, 其中之元子比較數若何。例如, 鹽酸之分子式, 設爲 HCl , 即云, 鹽酸由一元子氫與一元子氯化合而成。然論其容積, 則由一容積氫與一容積氯化合而成。於是等容積之氫及氯, 所含之元子數, (分子之說暫略) 應該相等。若鹽酸之分子式, 設爲 H_nCl_m , 則等容積之氫及氯, 所含之元子數, 應爲 $n:m$ 之比。

上言二容積氫, 與一容積氯化合, 作成兩容積水蒸氣。若水之分子式, 設爲 H_{2n}O_p , 則等容積之氫及氯, 所含之元子數, 應爲 $n:p$ 之比。

由此觀之, 若知道等容積氣體所含之元子數之比, 及其化合所需之氣體容積之比, 即能斷定所成之化合物之分子式。

初時對於等容積氣體所含之元子數, 覺其極不一定。後來查知氣體對於溫度或壓力之改變, 情形相似, 又覺其等容積所含之元子數, 應該相等, 纔合道理。但是在事實上, 立時證出這個設想錯誤。何也, 例如, 造水, 由三容積氣體 (二容積氫與一容積氧), 作出二容積水蒸氣, 由是一容積水蒸氣之元子數, 決不能與一容積氫, 或一容積氧之元子數相等。

1811年, Avogadro 想像物質, 除元子外, 又有所謂“分子”者, 並立一「假說」: 當同溫同壓時, 等容積氣體所含之分子數, 皆相等。於是據此假說, 可將一切困難問題, 皆解決之。

Avogadro 又設想氧, 氮, 氯諸元素之分子, 含有兩個元子。因爲

假說 Hypothesis

一容積氫,與一容積氯化氫,作成二容積鹽酸。據 Avogadro 假說,二容積鹽酸之分子數,必等於一容積氫與一容積氯化氫之分子和數。若氫與氯化氫之分子,只含一個元子,即不能破成兩份(因據元子定義,元子為不能再分之質點)。於是,用一容積氫與一容積氯化氫,應該作成一容積鹽酸,纔合 Avogadro 假說。所以,欲使這個假說,講通這個事實,必得設想氫及氯化氫之分子,可以破開,換言之,氫及氯化氫之分子,應該含有偶數元子。Avogadro 以此偶數為二,或二之倍數,尚不一定,還待研究。故氫及氯化氫之分子式,亦可寫為 H_{2x} 及 Cl_{2y} 。

二容積氫與一容積氧化氫,作成二容積水蒸氣。據 Avogadro 假說,在此二容積水蒸氣中,每一容積所含之分子數,應與一容積氫所含之分子數相等。今欲使其符合此種情形,非設想氧之分子可以劈成兩份,並其每份能與一分子氫化合不可。於是,推定水之分子式為 $H_{2x}O_x$, 氧之分子式為 O_{2x} 。

32. 現在對於鹽酸,水,氫,氯化氫,氧諸分子式,所待研究者,只是測定 $x, y, z,$ 諸值。研究此問題,即與測定分子量與元子量之關係同也。

Avogadro 假說,現有兩種價值:(一)可以測定氣體分子之比較重。分子之比較重,即是尋常所稱之分子量。(二)可以斷定分子中所含之元子數,因以求出元子量。

現在對於這兩點,詳細敘述之。第一,因在同溫同壓下,等容積氣體所含之分子數相等,故等容積氣體之重量比(即比重之比),即為其分子之重量比。例如,以氧氣比重 16 作標準,求出水蒸氣及鹽酸氣之比重,約為 9 及 18.25。於是,氫,水,鹽酸之分子之重量比,為 16:9:18.25。以氧氣比重 16 作標準,求出之氣體比重,曰「蒸氣密度」。測定蒸氣密度,在化學上甚關重要,欲知其測法,可閱 §212。

33. 第二,分子比重,既能求得,於是再進一步,測定分子所含之

蒸氣密度 Vapor density

元子數,因此求出元子量。現在知道氫之假定分子式,其中之 x 值,最小等於一,此由研究鹽酸之綜合容積證明出來。如 x 等於一,則氫之分子式為 H_2 , 然仍須研究 x 是否大於一。

現在用求蒸氣密度之方法,測定各種氫化合物之分子比重。再分析諸化合物,測其每一分子比重中,含有若干氫。於是見其未有比氫之半分子比重還少者,試看以下列表,可以知之。

物	體	蒸 氣 密 度 0=16	在蒸氣密度之重量中所 含之氫量
H_2	1	1
HCl	18.25	0.5
HBr	40.5	0.5
H_2S	17	1
NH_3	8.5	1.5
CH_4	8	2
C_2H_4	14	2
H_2O	9	1

今以氫之半分子比重,為其【化合單位】,或稱曰“元子”。因此知道氫之元子量,為其分子量之半,並其分子式為 H_2 , 即云:等於一。

用列表方法(下列氧化合物表);亦求出氧與氯之分子式為 O_2 及 Cl_2 , 即云: y 及 z 皆等於一 (§208)。

物	體	蒸 氣 密 度 0=16	在蒸氣密度之重量中所 含之氧量
O_2	16	16
H_2O	9	8
SO_2	32	16
NO	15	8
CO	14	8
CO_2	22	16

氧之分子式,既為 O_2 , 今欲其符合元子量 16 (§22), 則分子量應改為 32。於是各種氣體元素及氣體化合物,皆據此作標準,求其分

子量。由分子量，更求出各種元素之元子量。

測定分子量及元子量之方法。

34. 氧之分子量既為 32 (2×16)，於是以氧為十六作標準，所求出之蒸氣密度，須以二乘之，方為該氣體之分子量。測定分子量之方法如下：測定各種化合物之蒸氣密度，再將此數以二乘之，即為分子量。

據前節所述者，測定元子量之方法如下：如擬測定某元素之元子量，即將其許多化合物分析之，測其各種化合物之每分子中所含該元素之重量，最後擇其重量之最小者，為該元素之元子量。

* Avogadro 假說，又可用物理意義證明之，故此假說今已成為化學及物理學之一重要定律。茲據物理意義，作一簡單敘述如下：物體之分子，無論在若何狀態時，(固態，液態，或氣態)，常是運動。其運動之強度(快慢)，隨溫度改變。諸物體在同溫度時，其分子運動之強度，必有一定的關係。氣態物體之此種關係，已由理論得到。即云，凡有氣體在同溫度時，分子之「平均運動能力」皆同。

* 氣體在器壁上所生之壓力，是由於分子衝擊來的。設有一容積氣體，含 n 分子，每一分子之質量為 m ，平均速率為 u 。該氣體所生之壓力，顯然必與 n 及 m 成比例。再與 u^2 亦成比例，因為速率增加，周圍器壁所受分子衝擊之次數必較多，而每次衝擊之力量亦較大。故氣體壓力(p)與乘積($nm u^2$)成比例，因此得出 $p = \frac{1}{3} n m u^2$ ，或 $n = \frac{3p}{m u^2}$ 。

* 在此公式中， $m u^2$ 為分子之運動能力之二倍(按力學理，運動能力為 $\frac{1}{2} m u^2$)。前段說過在同溫度時，氣體分子之運動能力皆同，故其運動能力之二倍 ($m u^2$)，亦必皆同。今若當壓力 p 相同時，則 $\frac{3p}{m u^2}$ 或 n 相等矣。換言之，氣體在同溫同壓時，單位容積所含之分子數相

平均運動能力 Mean kinetic energy

等,此即 Avogadro 之假說。

Boyle, Gay-Lussac, Avogadro 三氏之定律,可以合成一個公式,理論化學常常應用,大有注意之價值,茲述之於下:Boyle 及 Gay-Lussac 兩氏定律,合成一式 (參看下段) 如下:

$$pv = RT \quad \text{或} \quad R = \frac{pv}{T},$$

p 為氣體壓力, v 為容積, T 為絕對溫度, R 為常值,此值與所研究之氣體之性及量有關係。據 Avogadro 定律,諸氣體在同溫同壓時,每個分子所佔之容積皆同。如吾人依照分子量研究氣體 (即云,取其一分子量作研究), 並使其同溫同壓,則以上等式中 p , T , v 三值皆同,於是各種氣體之 R 值,皆相等矣。質言之,如吾人按照分子量研究氣體,則 $pv=RT$, 變為 Boyle, Gay-Lussac, Avogadro 三氏定律之「通式」矣。

*Boyle, 及 Gay-Lussac 兩定律,聯成一式之情形如下: Gay-Lussac 定律,寫成數學式

$$v_t = v_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right),$$

此式之意義,謂當常壓 p_0 不變時,溫度由 0° 昇至 t° , 則容積由 v_0 膨脹至 v_t 。若當其在容積 v_t 時,更使壓力由 p_0 變至 p , 則容積由 v_t 變至 v , 於是,據 Boyle 定律,得出

$$p : p_0 = v_t : v \quad \text{或} \quad pv = p_0 v_t$$

將前式之 v_t 值,代入此式中,得出

$$pv = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = p_0 v_0 \left(\frac{273+t}{273} \right),$$

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} \cdot T = RT,$$

$$R = \frac{p_0 v_0}{273}。$$

R 值可以計算之如下:設在 0° 及 760 mm 下,研究一個克分子氧。今已知道一立特氣,在此境遇下,重 1.4290 克。故一個克分子氧

通式 General expression

之容積，應為

$$v = \frac{32}{1.4290} = 22.393 \text{ 立特} = 22393 \text{ c.c.}$$

氧氣遵照 Boyle 及 Gay-Lussac 定律，不甚準切，若加校正，即為 22412 c.c.

760 mm. 汞之壓力，相當一平方糎 1033.3 克之重量，1 克 = 980.6 dynes，故 $p = 1033.3 \times 980.6 = 1013.25 \times 10^3$ dynes。0° 為絕對溫度 273°，更準確些，為 273.09°，故 $T = 273.09$ 。將以上諸值，代入 R 式中，得出

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{1013.25 \times 10^3 \times 22412}{273.09} = 83155 \times 10^3 \text{ ergs.}$$

乘積 pv ，亦表示【外工作】。如氣體在常壓 p 下膨脹，則增加容積 v ，或在常壓 p 下發生，則佔據容積 v ，在任何情形，皆作出一部份工作。茲證明之如下：設有一氣體，裝在一圓桶內，此桶之橫切面為 a 平方糎，一端有一活塞。在壓力 p 下，增加容積 v ，即使活塞移過 $\frac{v}{a}$ 糎。設活塞本身無重量，則此移動之重量，為 ap 。於是其工作為 $ap \times \frac{v}{a} = pv$ ，故謂代表外工作也。一克羅 (gram calorie) 等於 41890×10^3 ergs，代入前式

$$pv = 83155 \times 10^3 T,$$

得出

$$pv = \frac{83155}{41890} T,$$

約為

$$pv = 2T.$$

此式之意義，謂一個克分子物體，當絕對溫度 T ，變成氣體，所作之外工作，以熱單位表之也。此式亦常應用。

在 0° 及 760 mm. 下，一個克分子氣體，應佔容積 22.4 立特。故在常境下，1 c.c. 氣體，應含 $\frac{1}{22.4}$ 或 0.0446 【厘分子】。

分子與元子之真確及其絕對重量。

35. 據 Avogadro 定律，所有氣體之每個克分子中 (即 22.41 立特)，

外工作 External work 厘分子 Millimole

所含之分子個數，必定相等，為一常值，今設 N 表之。

近年已能從幾個獨立方法，測得常值 N （即一個克分子所含之分子絕對數），並由各種方法所得之結果，差不多相同，即 61×10^{22} 。

1875 年，Van Der Waals 研究『氣態與液態之連續』，因此求出 N 值，在 40×10^{22} 與 90×10^{22} 之間。此值比現在所求得之值（較為準確），位數相同。測定 N 值之方法，皆根據物理道理，此處未便詳言。茲僅將其方法之種類，述之於下：(1) Van Der Waals 定律。(2) Brownian 運動。(3) 溶質之擴散速率。(4) 空氣折光之作成天藍顏色。(5) 『離子』之電量 (§273)。(6) 鐳之經過時期 (§268)。(7) 『紅外光帶』之能力。

以上所說之各種研究，關係自然科學之各部份，皆非常重要。現在測定一個克分子所含之分子絕對數，既有許多獨立方法，並亦得出同樣結果，由此觀之，關於分子之確實存在，已毫無疑義矣。從前當 N 值尚未測得準確時，吾人雖然承認物質是由分子及元子作成，並其設想，亦甚有用，但是關於元子及分子之確實存在，不能不懷疑義。現在 N 值求出，證據確鑿，則物質知識之基礎，可云穩固矣。

第十三章 臭 氧

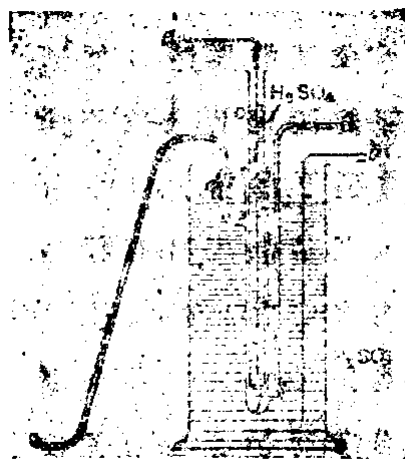
36. 1785 年，Van Marum 發現電火通過氧氣時，發出一種蒜味，可使汞之亮面，立時發暗。Schönbein 詳加研究，知其作成一種特別物體，名之曰臭氣。如將十分乾燥之氧氣，受『放電』影響，如感應電火，即作成此物，由此觀之，此物除含氧外，並無別種成分，故臭氣仍為氧之一種特別形狀。惟用此法製造，得量頗少，如『無響放電』，則得量較多。但臭氣受『紫外光』分解甚快，當無響放電時，應加注意，勿使紫外光作成。雖云此法得量甚多，然其最大量亦不過 5.6%。若氧被液體空氣冷涼，並在 100 mm Hg 壓力下，受無響放電之影響，可使

氣態與液態之連續 Continuity of gaseous and liquid states 紫外光 Ultraviolet light

離子 ion 紅外光帶 Infra-red spectrum 放電 Discharge 無響放電 Silent discharge

其全量變成臭氣。Harries 更用一個消長電流 7400 volts, 在常溫 (約 20°) 常壓下, 可使純氧作出 18—19% 臭氣。

圖 17. — 製造臭氣



此圖之儀器, 為 Berthelot 所發明, 用在常溫常壓時, 製造臭氣。一粗管 f , 附以入管 d (供給原料) 及出管 e (放出作品), 置於一器具內, 此器裝滿硫酸, 並插進感應電圈之負極 b 。又有一細管 c , 放在 f 管中, 亦裝滿硫酸, 並插進感應電圈之正極 a 。於是在兩個硫酸物體中間, 無聲放電, 經過一薄層氧氣, 製造臭氣, 能力甚大。

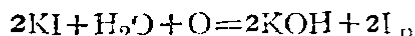
除用電火製造臭氣外, 還有許多反應, 可以作出臭氣。如濕磷, 慢慢被氧化, 即有臭氣作成。氫在一氣壓之氧中燃燒, 亦生出少許臭氣。電分稀硫酸, 所得之氧, 常含臭氣。過錳酸鉀與濃硫酸起反應, 放出過錳酸, 此酸分解, 發出臭氣 (§52)。

氧受強熱 (如火熱), 可有一部份變成臭氣, 溫度愈高, 變得愈多 (§103)。惟臭氣之分解速率, 在高溫度時, 特別大, 故已作成臭氣之氣體, 須立時冷涼, 否則分解矣。其立時冷涼之方法, 使火燄 (如, 氧化炭, acetylene, 或其他氣體之火燄) 直射在液體空氣面上 (-180°)。臭氣之作成, 與燃燒無關係, 不過利用火燄之熱, 使氧之溫度升高耳。證

明如下：將一種不燃燒而發熱之物體，如白熱鉑絲或Nernst赤熱體，插進液體空氣中，亦生臭氣。又如使一急流之乾空氣或氧氣，衝擊一個燒熱的Nernst赤熱體，亦有臭氣作成。若空氣中含水氣，則大半不成臭氣，而成過氧化氫 (§54)。

物理性——臭氣在常溫度時，為氣體，具特別臭味。500000 份空氣中，含一份臭氣，即能聞出其味。故用此法試驗臭氣，極為靈驗。其液體為靛藍色，在常壓下，沸點 -119° 。稍溶解於水。

化學性——臭氣在常溫度時，有猛烈氧化能力，如在水氣跟前，特別厲害，此為其最重要之特性。可使磷、硫、汞，被氧化為磷酸、硫酸、砒酸。氫氣被氧化為硝酸。銀、鉛被氧化為過氧化物，例如，空氣中含臭氣，銀之金屬面遇之，即變藍色，若溫度在 240° 以上，作用尤快。使碘化鉀之溶液，放出碘：



有機物體被其氧化甚厲害，故裝臭氣之儀器，不能用橡皮帶作連接。顏料溶液，如靛，litmus 等物，被其氧化退色。水中之微菌，及有氣味之物體，被其氧化消除，効驗甚大，故常用以澄清飲水。

*若臭氣極少，其味聞不出時，如欲試驗，即極困難。因有幾種氧化物，如在水中之氮或溴，氧化氮，過氧化氮等物，所顯之反應，皆與臭氣相似，並當極淡時之味氣，亦與臭氣微似。故欲作臭氣之試驗，須先試驗諸氧化物之有無。尋常試驗臭氣之法如下：將一條濾紙，浸入硝酸鉛或硝酸錫稀溶液中，再放進硫化氫（作成硫化鉛）或氫氣（作成羥化第一錫）中。如試驗臭氣，即將此種紙條，放進此氣中，臭氣可使硫化鉛變成硫酸鉛，由黑色變白；羥化第一錫變成羥化第二錫，由白色變棕。但是別種氧化劑亦起此種變色作用。如用 tetramethyl-p-p'-diamino-diphenyl-methane $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 之醋酸溶液，作試驗，

則臭氣現紫色,過氧化氫現草黃色,氯或溴現暗藍色,過氧化氫無色。

臭氣當常溫度,即不甚穩固,故不能裝在桶內保存之。遇熱,極易變成氧。但不被濃硫酸分解。

37.臭氣之分子式——Ladenburg 用以下方法,測出臭氣分子式。用一玻璃球,帶兩個活嘴,裝滿純氧氣,秤之,再裝滿含臭氣之氧氣,秤之。將兩次重量,皆變成標準溫度及壓力時之重量。於是知道第二次比第一次之重量,增加 a 克,此是因爲在第二次時,有些氧分子,被等數臭氣分子置換故也。

在此混和氣體中,臭氣可被 turpentine 吸收之,故其所佔之容積,可以測得。將其變成標準溫度及壓力時之容積,設爲 v c.c.,於是 v c.c. 臭氣之重量,等於同容積氧之重量,加上 a 克。當標準壓力及溫度時,1 c.c. 氧,重 1.43 克,故 v c.c. 臭氣,重 $(v \times 1.43 + a)$ 克。設 1 c.c. 臭氣之重量爲 g , 則

$$g = \frac{v \times 1.43 + a}{v}$$

Ladenburg 作一試驗,得出 $a = 16.3$ 克, $v = 26.0$ c.c., 由是 $g = 2.06$ 克。故 1 c.c. 臭氣比 1 c.c. 氧,約重 $\frac{2.06}{1.43} = 1.45$ 倍,近於一倍半。所以氧之分子式爲 O_2 , 則臭氣之分子式必爲 O_3 。

臭氣當顯氧化能力時,容積並不改變。此因臭氣分子,只有一個原子,有氧化能力,並非三個都有也。

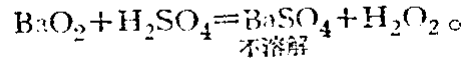
臭氣與氧,素同而性異,因名曰「同素異性體」,別種元素,亦常有此種情形。

*Harries 更在強臭氧化之氧中 (12—14%), 發現出 O_4 。

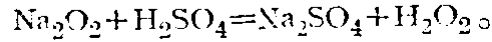
第十四章 過氧化氫 H_2O_2

38. 過氧化氫之普通製法,爲過氧化鋇加稀硫酸:

同素異性 Allotropism



過氧化鈉與硫酸混和，在真空中蒸溜，得出極濃之過氧化氫：



用電分法，製造 H_2O_2 ，閱 §91。

磷慢慢氧化，作出臭氣 (§36)，同時亦生出過氧化氫。氫氣燃燒，以冰冷其火燄，亦作成過氧化氫。查過氧化氫之作成，由新生機氫與氧分子接觸而得。新生機之意思，謂氫初當解放，元子尚未結成分子時，具有非常化學性。Traube 舉例如下：鋅屑與水及氧或空氣混和，搖動之，鋅與水化合，生出少許氫，氫又與氧化合，作出過氧化氫。【鈹氫】與水及空氣接觸，其情形與上同。氫與氧混和（使其一種氣體特多勿作成炸氣比例），當 -80° ，在其中無響放電，幾可全量作成過氧化氫。因此推知氫與氧之化學反應，應是先作成過氧化氫，再由此物分解成水。水蒸氣與氧，加強熱，作出過氧化氫，惟須立時冷涼，否則即又分解，此與作臭氣之情形同。實驗如下：一球管裝少許水，使一氫氣火燄，在其口上燃燒，用一極快之空氣流，將此火燄吹入球內，使水蒸氣與空氣之混和體，突然冷涼。移時，試驗球中之水，含有過氧化氫。查過氧化氫之作成，與燃燒無關係，此亦與作臭氣之情形同；例如，引一細水流，經過燒紅的 Nernst 赤熱體，水中即含過氧化氫。

物理性——純潔無水之過氧化氫，為無色液體，稍帶粘性。以 4° 時之水作標準，其當 0° 時之比重，為 1.4581（以此作標準所求得之密度，設 d_4^0 代表之）。溫度降低，變成固體， -2° 溶化。

化學性——極純之過氧化氫，頗為穩固，並能在真空中蒸溜。如不純潔，或稀溶液，則分解為水及氧。在稀溶液中分解，如其中有酸之跡迹，比有鹽基之跡迹為穩固。考其與粉狀物體接觸時，雖外

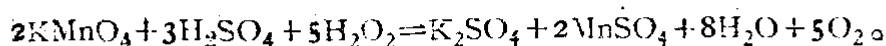
觀不見作用，而分解加快，殊足奇異。例如，粉狀金，銀，鉍（黑粉鉍），二氧化錳（此物特別適宜）等物，均可使其分解，放出氧氣泡。又如粗糙面，亦能助其分解。Brühl曾研究出過氧化氫之濃溶液，倒在磨過的玻璃面上，即放出氧。蓋過氧化氫當平時，亦有極慢之分解，故以上諸情形，可云「接觸加速」。熱亦能助分解，如濃過氧化氫遇熱，常分解極快而炸爆。

過氧化氫能變成水，放出一元子氧，顯出氧化作用，此為其最重要之化學性。硫化鉛 PbS 被其氧化為硫酸鉛。硫化氫 H₂S 被其氧化為水，分出硫。稀過氧化氫可使氫化鋇 Ba(OH)₂，氫化鈾 Si(OH)₂，氫化鈣 Ca(OH)₂ 諸溶液，沉澱出過氧化物 (MO₂·nH₂O)。二氧化鈦 TiO₂ 之稀硫酸溶液，未有顏色，加上過氧化氫，即變橘紅色，如加極少，現檸檬黃色，此因作成黃色三氧化鈦 TiO₃ 故也。利用此法，試驗過氧化氫極靈。再者碘化鉀之澱粉糊，含少許硫酸第一鐵 FeSO₄，加上過氧化氫，立時變成藍色，亦為一個試法。

此處所用之硫酸第一鐵，利用其將過氧化氫之具氧化能力之氧，帶給碘化鉀。最後放出兩個元子碘，並硫酸第一鐵亦同時被氧化。據 Manchot 研究，在此反應中，鐵成一種高級氧化物。

過氧化氫有一特別反應如下：鉻酸溶液 (H₂CrO₄) 加過氧化氫，作成一種高級氧化物 (§ 300)；溶解於水，現出藍色，加 ether 搖混之，可將其取出。惟此試法，不及前兩法靈驗。

過氧化氫不獨有氧化能力，並有還原能力。如將氧化銀，放進過氧化氫之溶液中，即發出氧氣，並作成水及銀。過錳酸鉀溶液與過氧化氫溶液混和之，加少許硫酸，使成酸性，即退色放氧：



棕色過氧化鉛 PbO₂，遇過氧化氫，還原為紅黃色氧化鉛，PbO。臭氧

接觸加速 Catalytic acceleration

遇過氧化氫，生水，放氧，如稀淡時，二者可以同時並存。

●利用過氧化氫之還原性，亦有一試法，並比以上諸試法，更覺靈驗。氧化第二鐵與【第二鐵氰化鉀】（赤血鹽）兩溶液混和之，現紅色，加進過氧化氫，得出藍色沉澱，若只有過氧化氫之跡迹，則成綠色溶液。如其中有酸，即不起反應。

過氧化氫兼有氧化及還原兩種能力，殊屬奇異，茲解釋之如下：過氧化氫之兩元子氧，有一個連結不固，故易放出，凡被過氧化氫還原之物體，亦有一個連結不固之氧元子，如氧化銀，過錳酸鉀，臭氧等物，皆能在低溫度，放出氧，故此兩個連結不固之氧元子，互相吸引，且其自己結成分子之力量，比其連結化合物之力量大，於是結成分子，而化合物被還原。

●過氧化氫之用途。——恢復舊彩畫之顏色。蓋舊彩畫發暗，大半因為白色硫酸鉛，變成黑色硫化鉛，過氧化氫易使硫化鉛變回硫酸鉛。潔白象牙，絲，羽毛，鬚，及海綿等物。又在分析化學中有重要用途。

●Merck將過氧化氫之稀溶液，在真空中蒸溜，製出純過氧化氫溶液（30%），可作醫藥用，惟用時，須稀淡之。過氧化氫在石蠟掛裏之瓶子內保存之，可不分解，而玻璃中之鹼，則對其有分解影響。其溶液之濃度，尋常以其所發之氧之容積表之。例如，3%溶液，能發出十容積氧，即以十容積表之。

39. 1818年，Thénard 測出過氧化氫之成分。將過氧化氫在真空中蒸濃，用一玻璃瓶裝出少許，秤之。將此玻璃瓶，送進一個刻度的壓力管中，覆於水銀上。破此玻璃瓶，在管外加熱，或輸入二氧化錳細粉，使過氧化氫分解。由此求出 17 份重過氧化氫，約作出 8 份重氧，餘者為水。於是 34 份過氧化氫，應該作出一元子氧（16 份重），及

第二鐵氰化鉀 Potassium ferricyanid.

18份(34—16=18)水。換言之,過氧化氫由一分子水與一元子氧($\text{H}_2\text{O} + \text{O}$)作成。亦云,一個元子氫結合一個元子氧,其簡單式(亦曰實驗式)為 HO 。然其分子式,果即此式,抑此式之倍數,須待分子量求出,纔能定規。因為凡合於分子式 $(\text{HO})_n$ 之化合物,皆為16份氧與1份氫之比,成分無異。

過氧化氫不甚穩固,測其蒸氣密度,殊不易為。若欲求其分子量,可根據稀溶液之性情,另用一法測定之。如此求得之過氧化氫之分子式,為 H_2O_2 ,所用之方法,詳述於下。

第十五章 由冰點降低,及沸點升高,測定溶解物體之分子量。

40. 有幾種薄膜,放在溶液中,溶劑(例如水)透過,而溶質不透過,凡具此種特性之薄膜,曰半透膜。此種作用,視為在薄膜之一邊,溶解(或云吸收)溶劑,而在彼一邊又解放之,故最後將溶質留在一邊。若以此性為篩之作用,似乎不對。例如,用一毛孔瓶(如電瓶),裝黃血鹽(即一鐵氰化鉀)及硫酸銅溶液,即在瓶之壁中,作成一層第一鐵氰化銅之半透膜。糖或鹽之稀溶液,傾入其中,將瓶置於水槽內。其中溶質擴散,不能穿過瓶壁,而水能穿透自如,證明如下:瓶口塞閉,塞上鑽一孔,插入一枝玻璃管,將其全體沉沒水中,即見管中之水,慢慢升高,直到比外邊之水平面高起一塊為止。

此液體柱所生之壓力,名曰溶液之「滲壓」。現在解釋此壓力,想像如下:設有一適當活塞,放入瓶中,在其上用力,不讓水滲入,此力即等於滲壓,且必與液體柱所生之壓力相等。因為在以上情形,管中之水,到一定高,即終止,不復上昇,此時液體柱之壓力,必與其滲壓相等,方能阻止水之滲入,故謂液體柱所生之壓力,等於溶液之滲壓。

Van't Hoff 發明稀溶液之滲壓,與氣體之壓力相似,亦遵照 Boyle 定律,及 Gay-Lussac 〔展開律〕。例如,當某溫度,設有 a 尅氣體,任一器具內,生出壓力 P ,則當同溫度,如有 na 尅氣體,(即氣體之濃度,或云密度,增加 n 倍),在此器具內,即生出壓力 nP 。當某溫度,設一溶液含 $a\%$ 溶質,生出滲壓 P ,則當同溫度,如含 $na\%$ 溶質,(即其濃度增加 n 倍),即生出滲壓 nP 。

定容積氣體,求其在絕對溫度 T_1 及 T_2 時之壓力比,為 $T_1 : T_2$ 。定濃度溶液,測其在絕對溫度 T_1 及 T_2 時之滲壓比,亦為 $T_1 : T_2$ 。

●41 在 Van't Hoff 宣布滲壓定律以前, Pfeffer 曾測定糖之稀溶液,而作出實驗證明,其所用之儀器,與以上所述者略同,晚近 Morse 將此實驗,更作得準確。

●代表氣體定律之數學式(§34)如下:

$$pv = RT,$$

p 為一種氣體之壓力, v 為容積, T 為絕對溫度, R 為常值。今以此式應用於溶液。則據以上定義, v 與溶液濃度 C ,成反比例,即可以 $\frac{1}{C}$ 代替 v 。設 P 為滲壓,以上等式改為

$$\frac{P}{C} = RT。$$

當溫度不變時,則為

$$\frac{P}{C} = \text{常值。}$$

當濃度不變時,則為

$$\frac{P}{T} = \text{常值。}$$

●Morse 測量各種濃度之糖溶液,證出第一式應用於稀溶液,列表示之為下:

C	P	$\frac{P}{C}$
0.1	2.48	24.8
0.2	4.91	24.5

展開律 Expansion law

0.3	7.33	24.4
0.4	9.78	24.4
0.5	12.29	24.6
0.6	14.86	24.8
0.7	17.39	24.6

★Morse 又測量糖之 0.3 標準溶液,證出第二式亦應用於稀溶液。P 下之數,為以氣壓表絕對溫度 T 時之滲壓。

P	T	$\frac{P}{T} \times 10^5$
7.085	273°	259
7.334	283	259
7.605	293	259
7.617	303	252

Van't Hoff 求出滲壓數值,與氣壓數值相同。即云,某量物體在氣體時,佔據某容積,所生之壓力,與其在同容積溶液中所生之滲壓相等。

★Morse 亦作出一個實驗證明。其求得糖之 0.1 標準溶液,在 30°, 生出 2.474 氣壓之壓力。一個克分子之任何氣體,在 0° 時,壓縮為一立特,生出 22.4.2 氣壓之壓力 (§34)。於是 0.1 克分子當 30° (303° 絕對溫度) 在一立特中,所生之壓力為

$$\frac{22.412}{10} \times \frac{303}{273} = 2.487 \text{ 氣壓。}$$

在實驗差錯範圍內,這兩個值尚是相符,故證出氣壓與滲壓相等。

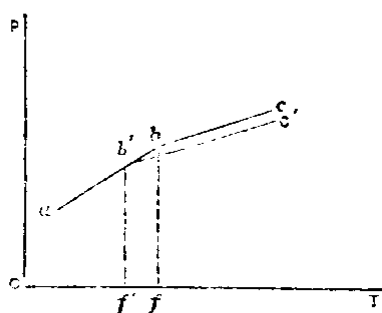
42. 據 Avogadro 定律,諸氣體當同溫度,同容積,並合同分子數時,所生之壓力相同。現在滲壓既證出等於氣壓,則諸溶液當同溫度,同容積,並合同分子數之溶質時,所生之滲壓,亦必相同。此乃 Avogadro 定律,應用於稀溶液也。換言之,溶液當同溫度,同滲壓,同容積時,所含溶質之分子數皆同。

Avogadro 定律,可以應用於溶液,殊為一件重要事實。從此測定分子量,不獨可以比較同溫度,同壓力,同容積之氣體重量,並可以比較同溫度,同滲壓,同容積之溶液之溶質重量。

據以上所言，物體在氣體時，測其溫度、壓力、重量及容積，即能定其分子量。在稀溶液時，測其溫度、滲壓、重量及溶液之容積，亦能定其分子量。查物體能溶於液體者甚多，凡能溶於某種液體，或其他液體者，皆可利用此法，以定其分子量。故物體之分子量，第一次由此法測得者甚多。

從前直接測定滲壓，極見困難；後來 Morse 研究有得，使其稍較容易。但是測定分子量，係根據 Avogadro 定律，只須容積、溫度及壓力（滲壓或氣壓），各個相等，可以不管諸量之絕對值若何（在某限度以內），所以為定分子量測滲壓，可用間接法，只測定各種溶液之滲壓，是否相等即足矣。現在知道冰點降低及沸點升高，皆與滲壓成比例，並測定極容易，應用甚方便。即可應用這個事實，作出測定滲壓之間接法。冰點降低及沸點升高之意若何，茲解釋如下：設有一種物體，溶於一種液體中，查該溶液面上最大之蒸氣張力，比同溫度純溶劑面上最大之蒸氣張力小。想是因為溶物質點吸攝溶劑分子，一方面阻其成蒸氣，一方面使其已成蒸氣之分子，容易變回液體，結果就是液體面上蒸氣張力減小。蒸氣張力減小，可使冰點降低及沸點升高。用以下兩圖，可以證明之。

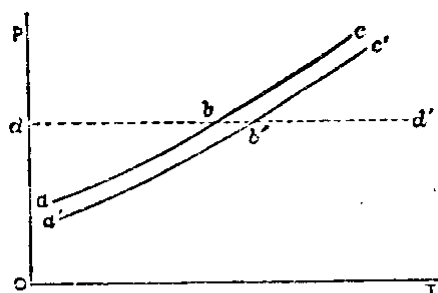
圖——18



第十八圖，abc 曲線，表示一種溶劑在鄰近冰點時之蒸氣張力。ab 部份，表示冰之蒸氣張力，bc 部份，表示液體之蒸氣張力。無

論由實驗或理論,皆得證出後一部份,比前一部份橫平些。冰點云者,謂液態與固態能永久並存時之溫度。故當冰點時,液體與固體之蒸氣張力,必定相等。此何故也。當溫度不變,若固體之蒸氣張力,比液體者大,固體即應慢慢皆變成液體。反之,若固體之蒸氣張力,比液體者小,液體即應慢慢皆變成固體。但是現在此物之固態與液態能永久並存,其二者之蒸氣張力相等可知也。由此觀之,物之冰點,應可視為代表固態之蒸氣張力之曲線,與代表液態之蒸氣張力之曲線相交點。如圖中 ab 與 bc 之交點 b 。若有一種物體,溶此液體中,其蒸氣張力曲線改為 $b'c'$ 。試思溶液之蒸氣張力,皆比其純液體者小,則 $b'c'$ 與 ab 之交點,必往左移,即是冰點降低。

圖—19



第十九圖, abc 曲線,表示一種純液體在鄰近沸點時之蒸氣張力。 $a'b'c'$ 曲線,表示此種液體作成溶液時之蒸氣張力。沸點云者,謂蒸氣張力等於一氣壓時之溫度。今以 Od 代表此時之蒸氣張力。由 d 劃一線 dd' , 平行橫座標,見其與曲線 $a'b'c'$ 之交點,比其與 abc 之交點,溫度低,即是沸點升高。

*43. 冰點降低及沸點升高,與滲壓之關係,想像如下,更可明瞭:

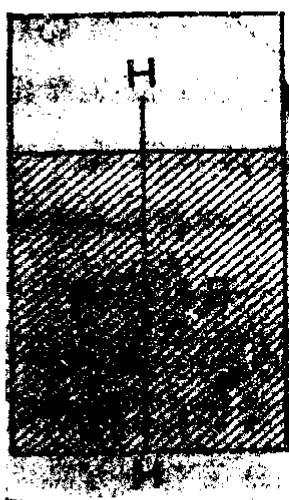
* (1) 同溶劑之諸溶液,隔以半透膜,惟滲壓相等時,方能平衡。

* 設想兩種溶液,裝在兩圓桶內,中有一導管,隔以半透膜,不時將桶內溶液,或添或減,使兩桶之液面同高。

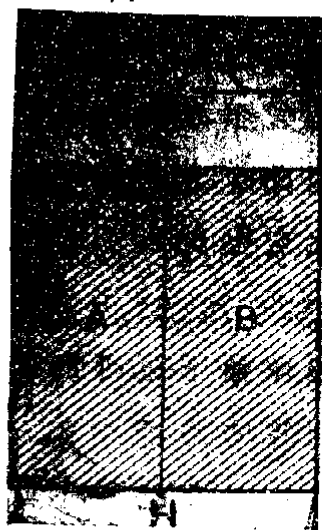
*如甲種溶液之溶質,在該液體之自由面上(半透膜之兩邊),作用滲壓,比乙種溶液之溶質所作用之滲壓大,則甲種溶液之溶質,必能吸取乙種溶液之溶劑,以增加其自己之容積,故諸溶液所溶解之物體之分子,在其液體之自由面上,每一單位面積,所作用之壓力相等時(換言之,溶液之滲壓相等時),方能平衡。

***(2) 同溶劑之等滲壓諸溶液,在同溫度時,蒸氣張力相同。**

圖——20



圖——21



*證明這個事實,可用反證法,即云,等滲壓之溶液,在同溫度時,如設其蒸氣張力不同,即具有矛盾情形如左圖,表示一密閉器具,以半透膜 HH 隔成兩部份,裝進等滲壓之溶液 A 及 B。在此器頂上,兩部份連通。設 A 之蒸氣張力大於 B,則蒸氣必由 A 發出,至 B 凝結,結果使 A 變濃些, B 變稀些。兩種溶液之濃度不同,滲壓即不能相等。據公理(1),此時情形不能平衡,溶劑必由 B,經過半透膜,至 A 於是作成一個輪迴不息之運動,此是事實上所不能有者,今欲免去此種情形,非蒸氣張力相等不可。

***(3) 同溶劑之等滲壓諸溶液,冰點相同。**

*圖 21 與上圖同,除裝等滲壓溶液 A 及 B 外,又加進一塊該溶劑之固體 C。設 A 之蒸氣張力與 C 等,則據冰點定義 (§42),此時溫度為 A 之冰點。現在 A 之滲壓與 B 等,則據公理(2), B 之蒸氣張力與 A 等,亦即與 C 等。於是此時溫度,又為 B 之冰點,所以 A 與 B 有同冰點。

***(4) 同溶劑之等滲壓諸溶液,沸點相同。**

*第四十二節說過,液體之蒸氣張力等於一氣壓時之溫度,謂之沸點,故同溶劑之兩種溶液,各當沸點時,蒸氣張力相等。據公理(2),等滲壓溶液,當蒸氣張力相同時(即當沸點時),溫度必同,故謂沸點相同。

*以上既證出等滲壓溶液,具有同冰點及同沸點,則同溶劑之等滲壓諸溶液,亦顯然具有同冰點降低及同沸點升高。

現在由冰點降低及沸點升高,可以測出溶液之滲壓是否相等。用此事實,測定分子量之法如下:先將一種溶劑(如水、醋酸、酒精等物)之冰點測定之,再將一種已知分子量之物體,秤出一個克分子之重量,溶解於該液體之某容積中,測其冰點降低之度數。既經此次測定,得一結果後,再不管有何物體,如依其分子量,溶解於該液體之定容積中,其冰點降低之度數,皆與此結果同。由此觀之,一個克分子重之物體,溶於該液體之定容積中,其冰點降低為一常值。

設求一化合物之分子量(M)。將此物秤出一克,溶於一百克溶劑中(1%溶液),測其冰點降低之度數為 Δ ,於是

$$\Delta M = \text{常值。}$$

沸點升高,同此公式。在此式內,只有M為未知數,故可以算出。

*以水作溶劑,作過許多試驗,測定1%溶液,得出冰點降低(Δ)與分子量(M)之乘積,為18.5,即

$$\Delta M = 18.5。$$

*今有過氧化氫之3.3%水溶液,測其冰點降低為 2.03° ,於是1%溶液之冰點降低,應為 $\frac{2.03}{3.3} = 0.615^\circ$,即 $\Delta = 0.615$,今 $0.615 M = 18.5$,故 $M = \frac{18.5}{0.615} = 30.1$ 。

*過氧化氫之分子式,如為HO,則分子量為17,如為 H_2O_2 ,則分子量為34,現在30.1近於34,故擬其分子式為 H_2O_2 。

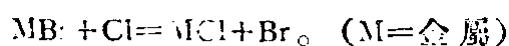
冰點降低及沸點升高之常值,及其所用之儀器,在有機化學中述之甚詳。

第十六章 溴

44. 溴之化合性甚強,在地球上不見有單體存在,其與金屬所成之化合物,在海水中。1824年, Balard 即從海水鹽中,發現此物。Stassfurt 鹽礦及 Michigan 鹽井,含溴化物甚多。

*在 Stassfurt 之鄰近地方,有許多鹽(氯化鈉)礦,在此礦層上面有一層物體,從前視為廢物,而現在發現其中有許多鉀鹽,溴化物,以及其他有價值之礦物。於是昔日之廢物,而今日乃成商業上及科學上重要化合物之來源。

●Stassfurt 之礦鹽,溶解於水,蒸濃之,即有一部份鹽結晶,又有一部份鹽容易溶解,仍留在溶液中。此時之溶液,謂之「母液」,其中含有溴化鎂 $MgBr_2$ 。由此母液,氯能置換出溴,其化學式如下:



其製造之法,作一塔,內裝滿圓石子。由塔頂倒進母液,於是母液向下流,遇石子,為使其暴露之面積放大。由塔底引進氯氣,於是氯氣上升,接觸母液。母液當流到塔底時,其中之溴,大部份已被氯解放。如此裝置,可使最濃之氯氣,先與含溴最少之母液接觸,此是利用「反流」公理 (§15),實際上可使溴完全解放。惟製出之溴,雜有少許氯,未能純潔,可再與細末溴化鉀一塊蒸溜,以去淨氯。

美國尋常製溴法,將母液與二氧化錳(或氯酸鉀),硫酸,一塊蒸溜,此與製氯之方法 (§25) 相當。電分溴化物溶液,亦作出溴。

如此製溴,其中猶含少許水,若與濃硫酸搖混之,蒸溜之,可得乾淨。

物理性——溴當常溫度為液體,在常溫度時,元素為液體者,

母液 Mother-liquor 反流 Counter-current

惟溴與汞耳。凝點 -7.3° ，沸點 59° 。尋常為黑棕色，在薄層時透明，在液體氫之溫度時 (20.5° 絕對溫度)，無色。Moissan 證明氫及氟之情形，亦與此同。在常溫度發棕色濃煙，臭味刺鼻，因以此性得名。 0° 時之比重為 3.1283 。一百份水溶解 3.5 份溴，加進溴化鉀，可使溶度稍增。蒸氣密度 ($O=16$) 為 79.95 。

溴之化學性，全與氯似，惟化合力量稍弱。例如，氯在常溫度日光底下，能與氫化合，而溴則不能。然與別種元素之愛力，亦有甚強者。例如，磷與溴之作用甚猛，細末砒或錫，灑在溴上，可以發火。鉀與鈉皆為鹼性金屬，性情極似，惟對於溴之作用，則大不相同，鉀之作用甚猛，而鈉在常溫度不起作用。

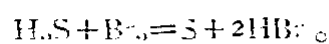
溴之分子由兩個元子作成。何以知之。因其蒸氣密度為 79.92 ，故分子量為 159.84 。又分析許多溴化合物，知其每個克分子所含之溴量，未有比 79.92 克少者，或為此數，或為此數之簡單倍數，因此知道溴之元子量為 79.92 (以氧 16 作標準)。現在溴之分子量 159.84 ，元子量 79.92 ，於是 $\frac{159.84}{79.92} = 2$ ，故謂其一個分子含兩個元子。

溴化氫或氫溴酸 HBr

45. 溴化氫之最適用之製法，引氫氣與溴蒸氣，經過一個熱管，管內裝一鉑絲網，可以直接化合。

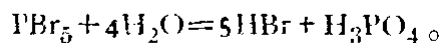
氫與溴化合物起作用。例如，當高溫度，溴化銀 AgBr 被氫還原，得出溴化氫。

溴與氫化合物 (多用有機物) 起作用。例如，常常溫度，溴與 naphthalene ($C_{10}H_8$) 起作用，製出溴化氫，惟不甚乾淨，常含少許有機物。又如，引硫化氫，在水底下經過溴，作出溴化氫：



溴化合物與氫化合物起作用，例如，五溴化磷與水起反應，作

出溴化氫：



在此反應中，作成磷酸及溴化氫，^{磷酸}酸性不揮發，易與溴化氫分開。

物理性。—溴化氫在常溫度時為氣體，冷之，成液體，在738.2 mm 壓力下，沸點 -64.9° 。更冷之，成固體，無色結晶，熔點 -88.5° 。臭之刺鼻，嘗之有酸味。遇潮空氣，作雲霧狀，此與氯化氫 (§29) 之情形相似。易溶解於水，當 10° 時，一容積水約溶解六百容積溴化氫，比氯化氫之溶度大。

化學性。—溴化氫顯出強酸性，各種金屬（如錳、鐵等）與之起作用，作成鹽，放出氫。溴鹽大半溶解於水，只有溴化銀不溶解，溴化鉛難溶解。溴化氫在極高溫度，分解為元素。

測定溴化氫之成分，所用之方法，與氯化氫同。其蒸氣密度為 40.46，故分子量為 80.92。因原子量為 79.92 (O=16)，故分子式為 HBr 。又用乾溴化氫氣，被鈉混汞分解之，測其所放之氫氣容積，為原容積之半，更能證明以上之分子式無疑誤矣。

第十七章 碘

46. 1812 年，Courtois 發明碘。1815 年，Gay-Lussac 檢定其性情。在天然界中，不見有單體存在，此與氯、溴之情形同，但其金屬化合物，則常常遇見。精製「智利硝石」，剩下之母液，內含碘化合物，為碘之重要來源。海草灰亦含碘化合物。製碘之法，引氯氣通過碘化合物之溶液，或用二氧化錳、硫酸、碘化合物混和蒸溜，此與製氯及溴之法同。市上所售之碘，多不純潔，其中雜有氯、溴迹。如精製之，使與少許碘化鉀溫熱之，碘升華，極純潔，再放在乾燥器之硫酸上，以去淨水氣。

智利硝石 Chili saltpeter

物理性。——碘為暗灰色，片狀結晶，金屬光澤， 17° 時之比重，為4.948，熔點 113.5° ，在760 mm.壓力下，沸點 184.35° 。沸騰時，放出美麗紫色之蒸氣，因以此性得名。稍溶解於水，發黃色，易溶解於碘化鉀溶液，發棕色，亦溶解於別種液體，如酒精，ether，二硫化炭，chloroform等物。酒精及 ether 溶液，發棕色，二硫化炭及 Chloroform 溶液，發紫色。又有其他溶劑（如 benzene）所作之溶液，發棕與紫之間之顏色。其顏色不同之原因，茲解釋之如下：棕色溶液，為碘與溶劑合成一種化合物，紫色溶液，為碘之單體存在，因其與碘蒸氣同色故也。

此種斷案，亦可由別種方法證明之。例如，將其紫色溶液，加上少許黃色溶液之溶劑，測其溶液之冰點，不見改變。此因碘與所加之溶劑，合成一體，故溶液中自由運動之分子之數目，未有改變也。

約在 600° 時，碘之蒸氣密度（空氣=1），為8.72，溫度升高，漸見減小，在 1500° 時，比 600° 時，約減小一半，此因其解分而使之然。物體具有此種情形者甚多，後章詳細論之（§49）。

47. 化學性。——碘之化學性，與氯、溴之性極似。惟化合愛力稍弱，然亦能與金屬（如汞）直接化合成鹽（碘化物）。碘遇澱粉溶液，顯出深藍色，用此法試驗極靈，些許即能試出。煮沸之，退去顏色，冷涼後，又可恢復，惟煮沸時間太久，則不能恢復。

*此種藍色物體，想是澱粉吸收碘，作成一種物體，而非化合物。蓋碘溶解於碘化鉀溶液，澱粉由其中取出之碘量，隨溶液濃度，而無一定，然化合物之成分，皆有一定比例，故謂其非化合物也。

測定碘之分子式所用之方法，與溴同。在 600° 時，分子式為 I_2 。在 1500° 以上，蒸氣密度約為前者一半，分子式即為 I 。

碘化氫或氫碘酸 HI。

48. 碘化氫之製法，引氫氣與碘蒸氣，同經過熱黑粉鉍，此粉作

接觸劑用。由此法製得者極純。

碘與氫化合物起作用，得出碘化氫。此法用於實驗室，並其氫化合物，用有機物頗佳，惟製出者不甚純潔，雜些有機物。又碘遇硫化氫溶液，作成碘化氫及硫 (§45)。

氫與碘化合物起作用，得出碘化氫。例如，碘化銀被氫還原。

碘化合物與氫化合物起作用，得出碘化氫。例如，碘化磷(PI_3 或 PI_5)被水分解。磷、碘、水三者，混和一塊，亦可製得，並此製法，頗為適用。

*據 Gattermann 研究其製法，最好將小塊黃磷(4克)加入碘(44克)中，作成化合物。再加少許水分解之，即成碘化氫氣。復引其經過紅磷，以去淨其所混雜之碘。

*如用硫酸分解「成鹽素鹽」之法，製造碘化氫，則不及製溴化氫適用，因為碘化氫容易被硫酸分解。

物理性。——碘化氫為無色氣體，比重($H=1$) 62.94 。在空氣中發濃煙，臭味刺鼻，具酸性反應。在 0° 及4氣壓下，凝成液體，無色，在 730.4 mm 壓力下，沸點 -34.14° 。其固體之熔點 -50.8° 。溶解於水，在 10° 時，一容積水溶解425容積碘化氫。溶液發濃煙，移時，被空氣氧化，放出碘，變為黑棕顏色，並此作用受光接觸，進行加快。

化學性。——碘化氫之水溶液，具酸性反應，遇金屬，即化合成鹽(碘化物)，放出氫。碘化銀及碘化汞不溶解於水，碘化鉛當常溫度溶解極少，其餘碘化物，皆溶解。碘化氫容易分解為元素，在高溫度時，更顯容易，故其具有強還原性，而氫化氫及溴化氫皆無此性，在有機化學以其作還原劑用甚廣。

碘化氫之分子式。——碘化氫之蒸氣密度為 62.94 ，故分子量為 125.88 。此數與分子式 HI 之分子量 127.92 (碘之元素量 126.92)相近，故其分子式定為 HI 。

成鹽素鹽 Halogen salt

第十八章 分解

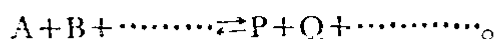
49. 碘化氫慢慢被熱到某溫度 (在 180° 以上); 則開始分解, 並見其氣體發紫, 即其分解證據。如接續加熱, 分解愈多, 最後可以完全分開。再慢慢冷涼, 氫與碘蒸氣又相結合, 所經之階級, 與前相同, 但方向相反。故當任何溫度, 不管是升是降, 如將該溫度守住, 測其分解程度, 二者情形相同。

物體具有此種現象者甚多。此種現象名曰「分解」。1857年, H. Sainte-Claire Deville 開始研究這個問題。

碘化氫之分解程度, 隨溫度而有一定; 既如上言, 茲更申明之如下: 氫與碘同受熱, 當某溫度時之成分, 與碘化氫被分解, 當此溫度時之成分同, 可以實驗證明之。例如, 將氫與碘之相當量, 封在一個器具內, 置於硫沸氣 (445°) 中, 最後作出 79.0% 碘化氫, 剩下 21.0% 未化合。復用此器, 裝滿碘化氫, 熱到同溫度時, 查有 21.5% 被分解。以上兩數相近, 故證出兩種情形之成分一樣。

該化學反應, 不論其始自 ($H_2 + I_2$) 之合成, 或始自 ($2HI$) 之分解, 所得之結果一樣, 此謂之「可逆反應」。最後之境遇, 謂之諸系平衡:

如有一系物體, $A + B + \dots$, 可以一部份變成他系物體, $P + Q + \dots$, 設符號 \rightleftharpoons 表其兩系平衡如下:



*用黑粉鉑作接觸劑, 製造碘化氫, 前已說過, 接觸劑只能催助化合速率, 而不能變更化合比例, 業已證明, 測出碘化氫在 350° , 無接觸劑時, 有 18.6% 分解, 有接觸劑時, 有 19% 分解, 兩數相差無幾, 還在實驗差錯範圍以內, 依理說, 亦應該如此。若是接觸劑可以變更化合比例, 則增減接觸劑, 即能影響合成與分解之平衡, 此是溫度

分解 Dissociation 可逆反應 Reversible reaction

不變,可以吸收能力,或放出能力。凡能放出能力之情形,皆能作工,於是溫度不變,可以得出工作,此違背熱力學之定理(此定理謂工作時,溫度必定降低)。

現在發一問題如下:平衡若何得來,化合物由某溫度開始分解,何故不能完全分開。茲據氣體動力學之理,可以完滿解釋之。蓋氣體分子,永是運動,既是運動,必相衝擊,並想各個分子之運動速率,不能一樣,惟在某溫度時,可以假設其平均速率一定。分子互相衝擊,其中之元子,必受影響,可以假設其有時失去平衡位置,而生變動,分子速率愈大,元子振動愈猛,當極猛時,元子有飛出其吸引範圍之外者,於是分子破裂。氣體在某溫度時,其分子之速率有超過某限度者,即顯破裂,其未超過者,不顯破裂,因此之故,所以只能一部份分解。反言之,亦可以用其解釋一部份化合之理。蓋由分子飛出之元子,當其入於其他元子之吸引範圍內,如其速率不能敵過此吸力,則不同元子,即相結合。

碘化氫之化合與分解,想像如下:當兩個分子HI相碰時,甲分子之H,入於乙分子之H之吸引範圍內,即成 H_2 。甲分子之I,入於乙分子之I之吸引範圍內,即成 I_2 。反之,當 H_2 及 I_2 相碰時,如各元子氣,入於各元子碘之吸引範圍內,即成兩個分子HI。

*Nernst 及其門人,發明許多測定氣體平衡之方法,在理論化學中載述甚詳,茲摘其要者,述之於下:

* (1) 毛細球管法。——使氣體通過一長圓形之球管,此管之兩端,各作一毛細管。利用電熱,使球內之溫度不變,氣體由一毛細管入於球內,即在其中分解,得一平衡,再從一毛細管放出,急冷之,防其逆向反應。現在分析所放出之氣體,即得出此氣當球內溫度時,所作之平衡成分。

* (2) 接觸劑加熱法——將一條鉑絲，放在一種氣體中（如水蒸氣），向鉑絲通電，使其熱至所需要之溫度，守住不變。水蒸氣即在絲之近旁，分解，得一平衡。使已被分解之氣體，傳到冷處，平衡即變不回來。移時，冷處之成分，皆變為鉑絲鄰近之情形。分析之，得出此氣當鉑絲之溫度時，所作之平衡成分。

* (3) 半透隔壁法。——鉑在赤熱時能透過氫氣，而不能透過其他氣體。設有一種氣體分解，放出氫氣，並當赤熱溫度，欲測其分解程度。即可引其入於一個小真空鉑器中，氫氣透過鉑壁，使器內之壓力加大，因能定出此氣在赤熱溫度時之分解程度。

* (4) 炸爆法。——當炸爆時間，其「最大壓力」，關係分解氣體之多少。最大壓力可以測得極準，並能算出炸爆溫度時之分解程度。

據以上所說之平衡境遇，可以設想如下：當兩系相變時，甲系變乙系，乙系變甲系，如在單位時間內，兩系變量相等時，謂之平衡。如不在平衡時，兩系之變量不能相等。

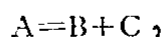
若以「反應速率」之想像，解釋平衡狀況，更可明瞭。何謂反應速率，即云：在單位時間內，甲系變乙系之克分子數也。設在一單位容積（如云一立特）內，有物體A，可以變成物體B。若A原有a克分子，在一分鐘時，有 $\frac{a}{n}$ 個變成B，其反應速率S即為 $\frac{a}{n}$ 。若A原有 $\frac{a}{2}$ 克分子，由實驗證出，在一分鐘時，有 $\frac{a}{2.1}$ 個變成B，其反應速率即為 $\frac{a}{2.1}$ 。由此觀之，反應速率與單位容積所含之克分子數成比例，換言之，與濃度成比例。這個公理用途甚廣，稱曰化學質量作用之定律。以數學式表之如下：

$$S=ka,$$

k為一常值，謂之「反應常值」或「速率常值」。

最大力壓 Maximum pressure	反應速率 Reaction velocity
反應常值 Reaction constant	速率常值 Velocity constant

50. 設有一種化合物，其每一分子能分成兩種物體如下：

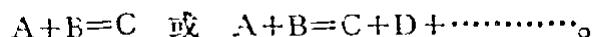


A, B, C 均只表示其物之一分子。設 A 原有 a 克分子，經過 t 時，有 x 克分子被分解。今求其任何時間之反應速率。試想反應開始後，第一分鐘之反應速率，與 a 成比例。經過 t 時，濃度減到 a-x 後，第一分鐘之反應速率，與 a-x 成比例。然濃度愈減，速率愈慢，在一分鐘間之速率，決非一定。故 $S=ka$ ，不能準確代表第一分鐘之反應速率， $S^2=k(a-x)$ 亦不能準確代表 t 時後第一分鐘之反應速率。但時間愈短，濃度改變愈輕，所求之速率，亦愈近準確。設 A 在一極短時間 Δt 內，有 Δx 被分解，其反應速率即為 $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ 。 Δt 愈小，則 $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ 愈近於準確；若 Δt 無限小，則 $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ 變為準確速率。在習慣上，無限小之量，常用符號 d 表之，故將 $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ 改為 $\frac{dx}{dt}$ 。當濃度 a-x，在 t 時速率之數學式如下：

$$S = \frac{dx}{dt} = k(a-x),$$

k 為速率常值。

以上情形，謂之單分子反應。若兩個分子（不拘同異）起反應，則謂之雙分子反應，如下式：



雙分子反應之速率公式，與單分子者不同。設 A 原有 a 克分子，B 有 b 克分子，同起反應；經過 t 時，A 與 B 各有 x 克分子被分解，剩下 a-x 及 b-x 未化合。此時速率與所剩之兩量之乘積成比例：

$$S_1 = \frac{dx}{dt} = k^2(a-x)(b-x),$$

k^2 為常值。茲將此式想像如下：設其跟前，只有一分子 A，於是其與一分子 B 起反應之機會，必與 B 之分子個數 (b-x) 成比例。現在跟前有 (a-x) 分子 A，則其機會必更為 a-x 倍。

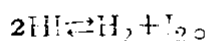
以上情形,皆假設溫度不變。須知溫度影響反應速率甚大,閱 §104, 可以知之矣。

51. 現在根據反應速率學說,解釋平衡境遇,殊為明顯。設甲系之反應速率為 S , 乙系之反應速率為 S' , 其平衡境遇為

$$S = S',$$

平衡境遇者,謂兩系之反應速率相等時之情形也。

今將此理,應用在碘化氫之分解上。碘化氫之分解式為



設一單位容積,原有 a 克分子 HI , 移時,有 x 克分子被分解,其反應速率為

$$S = k(a-x)^2,$$

此式為雙分子反應, $a=1$, 故為 $(a-x)^2$, k 為常值。

現在既有 x 克分子 HI 被分解,即有 $\frac{x}{2}$ 克分子 H_2 , 與 $\frac{x}{2}$ 克分子 I_2 相化合,其反應速率為

$$S' = k' \left(\frac{x}{2} \right)^2,$$

k' 為常值。現在平衡境遇為

$$k(a-x)^2 = k' \left(\frac{x}{2} \right)^2, \quad \text{或} \quad \left(\frac{x}{2-x} \right)^2 = \frac{4k'}{k} = K,$$

設 K 代 $\frac{4k'}{k}$, 謂之平衡常值。

前於 §31 說過,每一容積氣體之分子數,與壓力成比例,據此,可將此式之形狀,稍加改變。設碘化氫之氣壓為 p , 氫之氣壓為 p_1 , 碘蒸氣之氣壓為 p_2 , 此時平衡常值為

$$\frac{p_1 p_2}{p^2} = K。$$

由此公式,可以證出以下三個事實: (一) 若當碘化氫分解時,先攪進些氫氣或碘蒸氣,則使其分解量減小。因在以上等式中, p_1 或 p_2 增加,若 K 不變,則 p 必增加,即云,未被分解之碘化氫量,必加

多。(二)增加氟量,與增加同量碘,其平衡所受之影響同。(三)當碘化氟分解時,如溫度不變,而使其收縮或膨脹(即云, V , P_1 , 及 P_2 增加 n 倍),可不影響其分解程度,因

$$\frac{nP_1 \cdot nP_2}{(np)^2} = \frac{P_1 P_2}{p^2}。$$

以上三種推論,皆與實驗結果相符。

碘化氟分解,由兩分子(2HI),生出兩分子(H_2 及 I_2),故其氣體容積,不受改變,凡係此種情形,其分解程度,必與容積不生關係。

*碘化氟亦被光分解,惟受熱,起雙分子分解($2\text{HI}=\text{H}_2+\text{I}_2$),而受光,起單分子分解($\text{HI}=\text{H}+\text{I}$),此事殊可奇異,證明方法如下:蓋單分子分解,其速率公式,為 $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$, 雙分子分解,其速率公式為 $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$ 。用積分算法,由第一式求 k ,

$$k = \frac{1}{t} \log_e \frac{a}{a-x}, \dots\dots\dots(1)$$

\log_e 為自然對數。由第二式求 k ,

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \dots\dots\dots(2)$$

現在對於 t 之各值,測定 x , 算出 k , 並 k 必為常值。如在第一式顯出常值,則為單分子反應,在第二式顯出常值,則為雙分子反應。

第十九章 氟

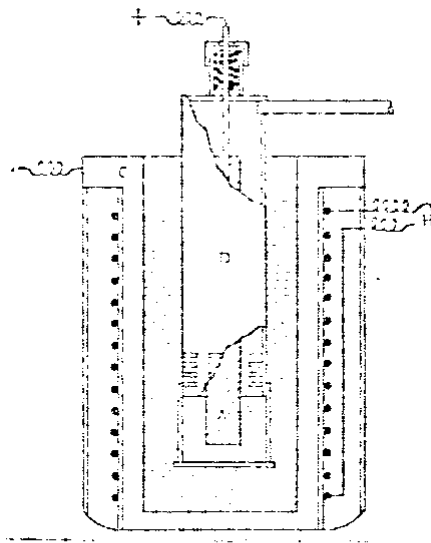
52. 1886 年, Moissan 從氟化合物中,製出氟,氟在天然界中,大半與鈣化合為「螢石」,又存在於稀罕礦石中。

氟在常溫度,即易與別種元素化合,故製成單體極難。Moissan 之製法,電分純潔無水氟氫酸,其中溶解以氟化鉀,使成導電液。Mathers 又發明一個較善之製法,電分熔化的氟化氫鉀, $\text{KF} \cdot \text{HF}$ 。在一石墨製的器具 C (如下圖)內製作,即以此器為陰極,並其中有一石墨陽極 A, 及一石墨或銅製的隔壁 D。用一電阻螺線圈 H, 使器具加熱,用螢石絕緣銅棒,此棒通至陽極,最重要者,須使槽內無

水。如是看守熔化十小時，可以得出氟。在試出氟氣以前，每平方 dm，須有 2—3 amperes 電流經過。

Moissan 研究十分純潔之氟，侵蝕玻璃極慢，故收集氟氣，可用玻璃器具。

圖 22. — Mathers 之電分解氟法。



物理性。——氟為氣體，臭味刺鼻，綠黃顏色，比氯之顏色稍淺，其液體為亮黃色，沸點 -187° ，可在玻璃器具冷凝，如以液體氮冷之，更可成固體，白色，熔點 -223° 。氣體比重 (O=16) 19，液體比重 (水=1) 1.14。

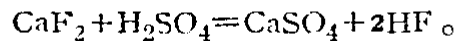
化學性。——在現在所知道之元素中，氟之化合性為最強，在常溫度黑暗處，即與氫炸爆化合。Moissan 曾用其製氟之器具，顯示此性，即當其放出氟氣時，反其電流，作成氟與氫之混和物，立見炸爆。雖固體氟與液體氟，溫度在 -252.5° ，還能立時化合，發出火燄。炭末置於氟氣中，立時發火，作成 CF_4 。硫、紅磷、石灰，以及其他諸物與氟化合，雖溫度在 -187° ，還甚猛烈。金屬與氟化合，大半皆甚猛烈。惟氟與氧，雖熱至 500° ，或冷至 -190° (液體氟及液體氧)，總不起化

合。鹼性金屬(鉀,鈉)及鹼土金屬(銻,銹類),在常溫度,置於氟氣中,發火,作成氟化物。鐵末置於氟氣中,亦稍現赤熱。銅遇氟氣,外表作成一層氟化銅 CuF_2 ,可以保護之,不致再受侵蝕,故製氟之器具,可用銅製。金,鉛等,不受氟侵蝕,而受氯侵蝕,查氯之化學愛力比氟弱,此事殊可奇異。氟遇氯化合物,易起反應。例如,氟在常溫度分解水,作成氫氟酸,及強臭氧化之氧(其中臭氧容積能到14%)。氟遇氯化鉀,換出氯,作成氟化鉀。

氟之蒸氣密度為19,故分子量為38,又在許多氟化合物中,求出每個克分子所含之氟量,未有比19克還少者,並有19之倍數,故氟之元子量為19。今已知氟之分子量38,元子量19,故其分子式為 F_2 。

氟化氫,或氫氟酸, HF.

53. 1771年, Scheele 將螢石與硫酸混和加熱,製成氟化氫:



製造氟化氫,普通皆用此法。將螢石粉與硫酸混和,在鉛器或鉛器中蒸溜(因其侵蝕玻璃,故不可用玻璃器)。將蒸出之氣體,以水吸收之,即作成氫氟酸之水溶液,貯於鉛或橡皮製的瓶子中。

此外還有許多別種製法:(一)使其成分元素,直接化合,謂之綜合法 (§52)。(二)氟與氟化合物起作用,如氟化銀被氟還原。(三)氟與氟化合物起作用 (§52)。(四)直接分解某化合物,如氟化氫鉀 $\text{KF} \cdot \text{HF}$ 被熱,分成兩種氟化物。此法可以製出無水氫氟酸。

物理性。——氟化氫為無色液體,沸點 19.5° , 冰點 -102.5° 。15°時之比重($\text{H}=1$)為 9.879。臭味刺鼻,有毒,不可多臭,易溶於水。

化學性。——氟化氫之分子式為 HF,其測定之方法,與 HCl 及 HBr 同。氟化氫之水溶液,即市上所稱之氫氟酸,具有酸之各種特性,金屬遇之,起作用,放出氫,惟貴重金屬及鉛遇之,不生響影。

氟化氫侵蝕玻璃,此性最爲有用,尋常彫刻玻璃,及去淨各種製品上之「矽石」,皆用此物。

※彫刻玻璃,有兩種方法:(一)用氟化氫之水液溶,刻出透明之花樣。(二)用氟化氫之氣體,刻出不透明之花樣。其手續如下:玻璃塗上一層蠟,用一尖針,在蠟上繪畫或寫字,將其置入稀氫氟酸中,或覆於發氟化氫氣之鉛皿上(皿內盛有 H_2SO_4 及 CaF_2 , 溫熱之,發出氟化氫氣),於是玻璃之無蠟處,即受侵蝕,再用酒精或松樹油,將蠟溶去,即顯出花樣。

※Moissan 證出極乾之氟化氫氣,亦能侵蝕玻璃。

金屬氟化物,大半溶解於水,惟氟化銅及氟化鉛難溶解,氟化鹼土金屬(Ca, Sr, Ba)不溶解。鹼性金屬氟化物,皆能與一分子氫氟酸結合,如上所言之 $KF \cdot HF$, 殊可奇異。

想此特性,或是氫氟酸在水中,其未電離之分子式爲 H_2F_2 。這樣作成雙分子,謂之「結合」,酸性物多具此性,而有機酸尤多。

證明液體之結合現象,已有各種方法,在有機化學載述甚詳,更有因結合而顯出特性者,水之物理特性,即其例也。

※水有許多反常性,皆可據其分子結合性,而解釋之:(一)水爲兩種極難凝結之氣體相合而成者。水之冰點及沸點,按常理論,應該甚低,例如,硫化氫 H_2S 之冰點 -83° , 沸點 -61° , 且硫在常溫度,還是固體,氧化氮 N_2O 之冰點 -102° , 沸點 -88° , 但水之冰點 0° , 沸點 100° , 較之前兩物,何其相差太遠,故此性確是反常,今若以水爲結合分子 $(H_2O)_n$ 解釋之,即無足怪矣。(二)常溫度降低時,水之蒸氣張力,比別種液體減得快,此因水之結合分子 $(H_2O)_n$ 數目增加故也。(三)溫度由 0° 增至 $+4^\circ$ 時,水之容積縮小,此可假設一複分子 $(H_2O)_n$ 之容積,比 n 個分子 H_2O 之容積大,於是溫度升高,複分子破裂,而

容積縮小。再者，因溫度而膨脹之容積，不及因破裂而縮小之容積大，故其結果必定容積縮小。冰之容積比同量水之容積大(9%)，亦此原因，蓋謂冰是由水分子結合而成者。

*水之其他特性，亦皆可據此學說，以解釋之。

*水之結合程度，尚只能測其大概，未能準確。

『成鹽素』互成之化合物。

54. 成鹽素者，謂氯、氟、溴、碘四種元素之總稱。因其能與金屬直接化合成鹽，故謂之成鹽素。此四者均能互相化合，惟所成之物，不甚穩固，查其較穩固者，皆由較不相似之成鹽素作成。

*碘與氟化合，作成 IF_5 ，猶能氣體存在。溴與氟亦能化合，作成 BrF_3 ，而氯與氟不能化合。

*在低溫度時，氯與溴不能作成化合物，而作成一種分不開之混和結晶 (§319)。氯與碘作成兩種化合物， ICl 及 ICl_3 ，氯量少，作成前一種，氯量多，作成後一種。 ICl 是紅棕色油狀，可以結晶， 24.7° 熔化， 101.3° 沸騰，有兩種『變狀』，遇水，分解為碘酸、碘、氯化氫。 ICl_3 是黃色長針狀，結晶，熱熔之，分解為 ICl 及 Cl_2 ，遇少水，只溶解，無變化，遇多水，有一部份分解為氯化氫及碘酸。

溴與碘只作一成種化合物 BrI ，並在液體及氣體時，皆分解甚厲害。

成鹽素與氧之化合物。

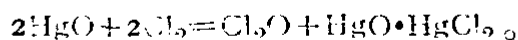
成鹽素除氟外，餘者皆能與氧化合，惟不甚穩固，多可被水變為酸。凡具此性之氧化物，稱曰『無水酸』。成鹽素所成之酸，只含一元子氫，可被金屬換置。凡具此性之酸，稱曰『一基酸』。

一氧化氯 Cl_2O 。

55. 當低溫度，引氯氣經過乾燥的氧化第二汞，作成一氧化氯：

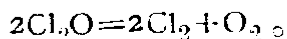
成鹽素 Halogen 變狀 Modification 無水酸 Acid anhydride

→ 基酸 Monobasic acid



一氧化氯在常溫度時，為棕黃色氣體。強冷之，凝成黑棕色液體，在 765 mm. 下，沸點 $+3.8^\circ$ 。稍受震動，即分解，炸爆甚猛，故為一種危險物，其液體尤甚。但可蒸溜，不起分解，惟其所接觸之物體，須極潔淨，無一點灰塵、硫、磷，及炭化合物，皆與之起作用，炸爆甚猛。

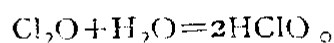
Balard 測定一氧化氯之成分，其法如下：以一管子，覆於水銀上，引 50 容積一氧化氯氣，入於其中，溫熱之，起分解，得出氯與氧之混和氣體，不足 75 容積。用羰化鉀吸去氯，剩下 25 容積。即云，50 容積氯及 25 容積氧，惟氯之 50 容積，稍有不足，蓋其所差者，或因已有少許氯與汞化合。由此觀之，一容積一氧化氯，生出一容積氯，及半容積氧。於是一氧化氯之分子式，應為 Cl_2O ：



一氧化氯之蒸氣密度為 3.03 (空氣 = 1) 或 43.63 (氧 = 16)，故分子量為 87.26 。此數與 Cl_2O 之分子量相當 ($2\text{Cl} = 71, \text{O} = 16, \text{總數} = 87$)。

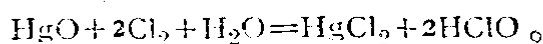
次亞氯酸 HClO 。

56. 一氧化氯引入水中，被吸收，水中即含有次亞氯酸：



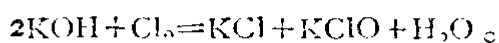
次亞氯酸不能獨立，僅得其水溶液，故定其成分，只能由其鹽中求之。

氧化汞細粉，加在氯氣水中，亦得出次亞氯酸溶液：



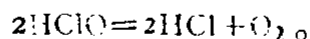
蒸溜之，可得純潔溶液。

在常溫度，引氯入於鹽基溶液 (如羰化鉀)，作成次亞氯酸鹽：

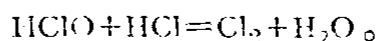


加上相當量之硝酸，可由此鹽蒸出次亞氯酸。

次亞氯酸之濃溶液，金黃色，不穩固；稀溶液可以蒸溜，而不分解。此酸容易分解為氯與鹽酸，故其氧化性甚強：



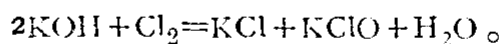
加上鹽酸，可使該兩種酸之氯，皆被解放：



次亞氯酸鹽遇極弱酸（如空氣中之碳酸，即將其酸放出，故其作用仍與酸似。此鹽大半作漂白劑用（§27）。次亞氯酸鉀溶液，即作此種用途。氯化石灰（漂白粉，§258）更為重要，此物由常常溫度引氯經過石灰而作成。次亞氯酸之漂白能力，比其所含之氯之漂白能力，大一倍：

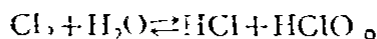


但是製造次亞氯酸時，每一分子，須用兩元子氯。由此觀之，其漂白能力仍與氯同：



*次亞氯酸溶液，與汞搖混之，得出氧氯化汞，為 $n\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ ，棕黃色沉澱，不溶解於鹽酸。如氯氣水與汞搖混之，得出氯化第二汞 HgCl_2 ，白色沉澱。藉此可以區別氯溶液與次亞氯酸溶液。

*稀氯氣水中有一平衡如下：



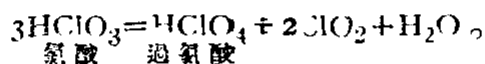
此因其對於 litmus 顯酸性，並能蒸出次亞氯酸，以與鹽酸分開。

*氯溶液既含次亞氯酸，而對於汞之作用，則與次亞氯酸溶液不同，此何故耶。蓋因其化學平衡，左邊佔優勝，大體仍為氯溶液也。

二氧化氯 ClO_2 。

57. 氯酸鉀遇濃硫酸，作出二氧化氯氣，考此作用，先成氯酸，後

再分解如下:

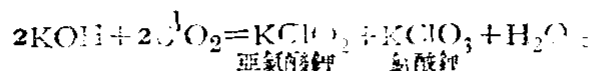


二氧化氯為暗黃色氣體，可以凝成液體，在 9.9° 沸騰，在 -79° 凝成黃色結晶。臭味特別，類似氯與燒糖之味氣。微熱之，振動之，或遇有機物，即炸爆甚猛。受光分解。

*二氧化氯之氧化能力，由以下實驗，可以看出：(一)糖與氯酸鉀研成細末，混和極勻，加上一滴濃硫酸，即全體燃燒，發出火燄。此因二氧化氯之氧化能力，可使糖在常溫度燃燒。(二)雙塊黃磷及幾片氯酸鉀結晶，放在水底下，傾入幾滴濃硫酸，當其流到此兩物之上面時，磷即在水中發火甚亮。

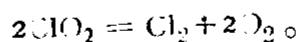
二氧化氯易溶解於水。該溶液之製法如下：用一半邊大結晶盤，內盛 220 c.c. 水，中浮一小磁杯，杯內盛 12 克氯酸鉀，加進稀硫酸 (4c.c. 濃硫酸，加上 11c.c. 水混和之)，用一玻璃片覆於結晶盤上。於是其所發出之二氧化氯，溶解於水，作成黃色溶液。

二氧化氯溶液，加上一種鹽基，得出亞氯酸鹽 (§58) 及氯酸鹽：



該反應在稀溶液中，進行極慢。

Gay-Lussac 測定二氧化氯之成分，所用之方法如下：一個毛細管連帶三個球泡，引二氧化氯經過其中。將球泡前面之一部份毛細管，溫熱之，此氣即在該窄處分解，不起炸爆。於是在球泡中，即有氯與氧之混和氣體，其比例與二氧化氯之成分同。用程化鉀吸去氯，剩下氧，引入一個量管中，測其容積。球泡之容量，業已知道，於是可算出氯與氧之容積比例。今求得 2 容積二氧化氯，放出 0.987 容積氯及 2.063 容積氧。二者比例近於 1:2，由此推定其分子式，應為 ClO_2 。

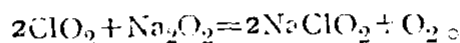


二容積 一容積 二容積

在 10.5° 時,測其蒸氣密度為 31.5,由 ClO_2 算其蒸氣密度為 $\frac{35.5 + 2 \times 16}{2} = 33.7$ 。二數相近,由此更可確定該分子式 ClO_2 無誤。

亞 氯 酸 HClO_2 。

*58.亞氯酸尚不能製出純潔者。二氧化氯溶液,加上過氧化鈉,作成亞氯酸鈉:



銀鹽 AgClO_2 及鉛鹽 $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ 皆為黃色結晶粉,難溶解於水,熱至 100° ,炸裂。亞氯酸失水,相當之氧化物為 Cl_2O_3 ,但未能製得。

氯 酸 HClO_3 。

59.製造氯酸,尋常皆由氯酸鉀或氯酸銀作起點。氯酸銀溶液,加稀硫酸,得出硫酸銀沉澱,及氯酸稀溶液。過濾後,將其濾液放在真空乾燥器之硫酸上,乾燥之,可以得到 40% 氯酸溶液。若再要濃,即分解,發出氧,作成過氯酸。氯酸之濃溶液,為強氧化劑,木紙等物,遇之,即發火。鹽酸被其氧化,放出氯、硫化氫、亞硫酸等,皆被其稀溶液氧化。氯酸有一特別反應如下:其稀溶液不能使靛藍溶液退色,但加少許亞硫酸,使氯酸還原為低級氧化物,則立時使其退色。

氯酸鹽皆溶解於水,惟氯酸鉀稍難溶解。

Stas 由分析氯酸銀,求出氯酸之成分,其法如下:將少許氯酸銀,秤得極準,加亞硫酸溶液,使其還原為氯化銀,過濾,秤之。如氯化銀之成分,已經知道,則氯酸銀之成分,即可求出。Stas 所得之結果:

銀.....	56.3948%
氯.....	18.5257%
氧.....	25.0795%
總數.....	100.0000%

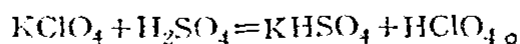
銀之元子量為 107.88, 氯 35.46, 氧 16.00, 於是此鹽所含之元子個數比例:

$$\frac{56.3948}{107.88} = 0.52, \quad \frac{18.5257}{35.46} = 0.52, \quad \frac{25.0795}{16.00} = 1.58,$$

三數之比, 近於 1:1:3, 故該鹽之分子式為 AgClO_3 , 而氯酸之分子式即為 HClO_3 。

過 氯 酸 HClO_4 .

60. 過氯酸鉀加上過多硫酸 (96-97.5%), 在真空蒸溜, 得過氯酸:



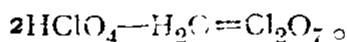
純過氯酸在 56 mm. Hg 壓力下, 沸點為 $39^\circ.22'$ 時之比重為 1.764。其為無色液體, 在 -112° 凝成固體。慢慢分解, 變為黑色。遇水, 作成各種水化物, 其最重要者為一水化物 $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 熔點 50° 。加多水, 作成濃油狀液體, 類似濃硫酸。此種溶液含 71.6% 過氯酸, 在 203° 蒸溜, 成分不受改變, 比重 1.82。其稀溶液甚穩固。

濃過氯酸為猛烈氧化劑。木紙等物遇之, 炸爆發火。皮膚觸之, 創痛。其稀溶液發氧, 還不及氯酸容易。例如, 使其與鹽酸溫熱之, 不放出氯氣, 亦不受亞硫酸還原。由此反應, 可以試出其與氯酸之區別。再者, 加上硫酸, 不生出二氧化氯, 此亦是與氯酸不同之處。

過氯酸鹽皆溶解於水, 惟過氯酸鉀及過氯酸鉀, 極難溶解於冷水。故作鉀之定性或定量分析, 可用過氯酸作試劑。

過氯酸之成分, 亦由分析一種鹽 (例如, 過氯酸鉀) 測得。將此鹽秤出少許, 加熱, 逐其所有之氧, 剩下氯化鉀。失去之重量, 即氧之重。再分析氯化鉀, 得鉀與氯之重量。由此求出此鹽之分子式為 KClO_4 , 而過氯酸之分子式即為 HClO_4 。

* 七氧化氯 Cl_2O_7 ; 為過氯酸之無水體:



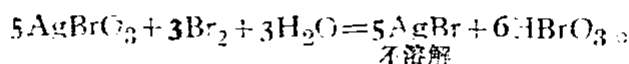
過氯酸慢慢加在五氧化磷上，溫度在 -10° 以下，即作成七氧化氯，放在「水鍋」上，蒸餾，得出無色液體，沸點 82° 。此物較其他氧化氯為穩固，當冷時，不侵蝕紙，亦不與硫或磷起作用。

溴與氧之化合物。

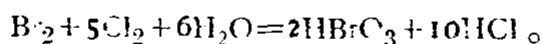
*61. 溴無單獨氧化物，惟有兩種氧酸，即次亞溴酸及溴酸是也。

*將溴水與氧化第二汞搖混之，得出次亞溴酸 HBrO ，該製法與次亞氯酸同，其稀溶液可以在真空蒸餾，性情全與次亞氯酸相似。

*溴酸鉍與硫酸，或溴酸銀與溴水起反應，得出溴酸 HBrO_3 ：



氯氣引過溴水，亦能製出此物：

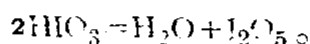


溴酸之性情，與氯酸相當，有許多還原劑（如硫化氫，亞磷酸），能將溴酸中之氧，盡量抽出，其鹽大半難溶解於水，遇熱，放出氧。

碘與氧之化合物。

62. 碘化鉀或碘化鈉之冷稀溶液，加進碘，得出一種無色液體，新製者與置久者性情不同，新製者能使靛藍溶液退色，又能被極弱酸放出碘，而置久者則失去此兩種性情。蓋其初成之物，為 KIO ，久則變為 KI 及 KIO_3 。如使溫度昇至沸點時，可以立時得此變化。

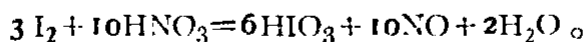
五氧化碘， I_2O_5 為碘酸之無水體，由此酸熱至 170° 製得：



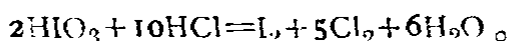
此物溶解於水，又成碘酸白色結晶，熱至 300° ，破成元素。

碘酸， HIO_3 由碘受硝酸（五氧化氮尤佳）氧化製得：

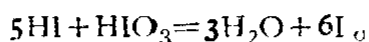
水鍋 Water bath.



此物爲結晶,易溶解於水,氧化性甚強,例如,使鹽酸放出氣:

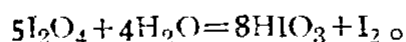


使氫碘酸沉澱出碘,並其自己之碘,亦被沉澱:

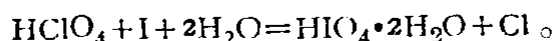


碘酸鹽大半不易溶解於水,但其鹼性金屬鹽,較易溶解。

碘酸與濃硫酸加熱,製成二氧化碘 I_2O_4 , 檸檬黃色,結晶粉狀。熱至 130° 以上,破成元素,遇熱水,起反應甚快,作成碘及碘酸:



過碘酸 $\text{HIO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, 由碘與過氯酸起作用製得:



無色結晶,熱至 140° , 完全分解爲五氧化碘,氧,及水 (§145)。

氧酸命名之通例。

63. 以上各種氧酸之命名法,卽爲氧酸命名之通例。蓋某元素之氧酸,其最重要者,卽稱曰某酸,如氯酸,硫酸,磷酸是也。比其重要酸含氧多者,稱曰過某酸,如過氯酸,過硫酸是也。比其重要酸含氧少者,稱曰亞某酸,如亞氯酸,亞硫酸,亞磷酸是也。比其亞酸含氧更少者,稱曰次亞某酸,如次亞氯酸,次亞硫酸,次亞磷酸是也。

某酸與金屬化合,所成之鹽,卽稱曰某酸鹽。

如一種元素有幾種氧化物,則依其所含氧之元子數,區別命名,頗覺合理,如一氧化氮,五氧化磷是也。

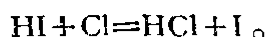
成鹽素之結論。

64. 據以上所述四種成鹽素之性情,及其化合物之性情,皆彼此類似。今詳考之,見其物理性與化學性,均依元子量遞變。例如,物理性之變遷如下:

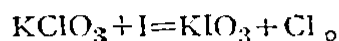
	F	Cl	Br	I
元 子 量	19.0	35.46	79.92	126.92
熔 點	-223°	-101.5°	-7°	+113.5°
沸 點	-187°	-34°	+59°	+183°
比重(液體或固體)	1.14 液體	1.33	3.18	4.95
顏 色	淺綠黃	綠 黃	棕	紫 黑

由此表,看出成鹽素之各種物理常值,皆隨元子量增加。碘之外觀,雖具金屬特性(如金屬光澤),與其餘之成鹽素不同,但亦具非金屬特性,與氟、氯、溴類似。

至其化學性,亦隨元子量遞變。例如,元子量愈大,氟化合物愈不穩固。氟與氫在暗處,並極低溫度時,即炸爆化合。碘與氫當高溫度,方能化合,並極易被熱分解。又如,元子量愈大,氧化合物愈穩固。所以由其氟化合物中,輕者可以置換重者,例如:



由其氧化合物中,重者可以置換輕者,例如,



氟在此族中,殊顯特別。其氟化合物,比其餘成鹽素之此種化合物,酸性甚弱。氟化銀溶解於水,而氟化鈣不溶解,但其餘成鹽素之此種鹽,適與其相反。

第二十章 電離

65.第三十節說過,氯化氫之水溶液,與其乾氣體,性情迥異。又說過有許多物體,溶解於水,性情改變之情形,與氯化氫相似。現在即研究其改變之原因。

如有一種酸,或鹽基,或鹽之水溶液,已知其濃度,而測其冰點降低,乃其結果,不與由分子量算得者相當 (§43)。其冰點降低及沸點升高,皆比算得者大。例如, 1% 氯化鈉溶液,由 $\Delta M = 19$ (§43) 及分

子量 (58.5), 計其冰點降低為 0.325° 。但實際上測其冰點降低為 0.617° , 比前數大 1.9 倍。滲壓與冰點降低成比例 (§42); 所以滲壓由測得者必定比算得者大。

有時氣體亦顯此種現象, 即云: 某量氣體當某溫度, 佔某容積, 所生之壓力, 比由算得者大。氣體具此種情形者甚多。解釋此問題, 則想像氣體分子有破裂情形, 因此自由運動之質點加多, 故使壓力加大, 名之曰分解現象 (§49)。

上言之氣體, 已證出其與溶解物在水溶液中之情形相似。所以滲壓反常, 亦可用分解道理解釋之。但若何分解, 殊難想像的確。例如, 食鹽溶解於水, 設想其受水分解, 作成鹽基及酸, 一分子食鹽, 作成一分子鹽基及一分子酸。再者, 食鹽由強酸及強鹽基作成, 應該穩固纔是, 如云完全受水分解, 應當在稀溶液中。今由實驗, 果然證出, 其 $\frac{1}{10}$ 標準溶液之滲壓, 約比算得之數大一倍。現在假說既與實驗相符, 則此假說即近於真確。但是又有幾方面講不通: (一) 永未能用擴散法, 將此溶液所含之酸及鹽基分開。(二) 單獨測定酸或鹽基之水溶液之滲壓, 亦比其算得之數大。由此觀之, 以此假說, 解此現象, 定非所宜。

然其分解之本性, 究竟如何。今於滲壓與【電導性】之關係求之, 庶可得其真確。Arrhenius 研究物體溶解於水, 可以傳電者, 只有酸, 鹽基, 鹽三種。滲壓反常, 亦只有此三種溶液。若此三種物體, 不溶解於水, 而溶解於別種液體, 且不能傳電者, 則測其滲壓, 即不反常。由此觀之, 滲壓與電導性之間, 必有一種關係。

欲洞悉此種關係, 須先明白電導性之理由。試舉一例: 極乾燥之氯化氫, 或極純之水, 皆不傳電。而氯化氫溶解於水, 作成溶液, 則傳電甚佳, 並此溶液不遵依 Henry 定律。由是知道氯化氫與水混和,

其中必有一種改變。再者，通過電流時，氫化氫分爲氫與氯，而水不改變。由是知道溶液中之改變，必是屬於氫化氫分子。

設想氫化氫溶解於水，每一分子分成兩種帶電之元子，而此元子，謂之「離子」 (§267)，並此作用，謂之電離，或云電解。其分解程度（完全分解，或一部份分解），關係溶液濃度。當通過電流時，帶陰電之氯元子（陰離子），引到陽極上，與陽電中和，放出氯。帶陽電之氫元子（陽離子），引到陰極上，與陰電中和，放出氫。如此作下去，能將其中之分子，完全分開。以此假說，解此現象，頗爲完滿。

Ostwald 已能證出具電導性之溶液中，有獨立離子存在，其法如下：一個管子 $abcd$ （如下圖），差不多裝滿標準濃度之硫酸溶液。此管之窄處 bc ，約有 40cm. 長。以一鋅棒，鍍一層汞，放入 a ，作陽極。以一鉑絲，放入 d ，鎔於 p ，作陰極。將此二極，連於一電池，當電流通入時，立時在 p 處，發出氫。在鋅棒周圍，作成硫酸鋅：

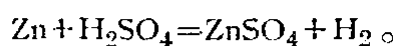
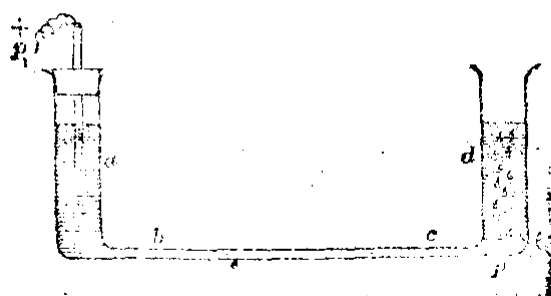


圖 23.——Ostwald 試驗離子之儀器。



若設想 p 處所發之氫，是由該反應放出者，則此氫須先經過 bc ，方能到 a 。而 bc 之長，有 40cm.，今氫散於其中，至少亦需一個極短時間。且由試驗測出，或由微積分算出，這個時間有幾點鐘之久。現在「回線」連起，而 p 處立時發氫，故此氫決非來自 a 處。今若設想 p 之鄰近，已有獨立氫離子，這樣被電中和，則可立時放氫。以此假說，

解此現象，殊覺自然。

Tolman 又有一個實驗。用一長管，裝碘化鎳金屬之溶液，輪回旋轉之，每分鐘約 3000—5000 周。於是此管之外端，對於內端說，變為負號。推原其故，必是該溶液含有正負兩種成分，並能彼此獨立移動，否則不能有此種現象。考碘離子重於鎳金屬，自然應聚在管之外端。

設想離子為獨立質點，並其自由運動之情形，與分子同。今在同容積中，自由運動之質點數目加多，故其滲壓應該加大。於是電離假說，亦能解釋滲壓反常之現象。若此假說可以解釋電導性與滲壓兩種現象，則某溶液之「電離量」，由電導性算出者，或由滲壓算出者，二者結果，應該相同。今由實驗證出果然。

●設每一分子，分成 n 離子，並有分子總數之 γ 份，已經電離。現在所有之質點（可以自由運動者）總數如下：

$$1 - \gamma + n\gamma = 1 + \gamma(n-1)$$

此時滲壓，必定比未電離時之滲壓，大 $[1 + \gamma(n-1)]$ 倍。命 P 為此時之滲壓， P_0 為未電離時之滲壓。於是

$$P = P_0 [1 + \gamma(n-1)]$$

$$\gamma = \frac{P - P_0}{(n-1)P_0} \dots\dots\dots (1)$$

●今再由電導性，求出 γ 值。溶液愈稀，「分子導性」愈大。分子導性之意思，謂由溶液濃度，計其若干立特內，含一個克分子溶質，以此若干立特數，乘此溶液之「比導性」，謂之分子導性。如溶液無限稀淡之，則分子導性近一極限。電導性之大小，關係電離之多少，故分子導性至極限時，應可設想所有分子皆作電離。設溶液當無限稀淡時，分子導性為 λ_x ； v 稀淡時（ v 立特含一個克分子溶質），分子導性為 λ_v 。於是

電離量 Amount of ionization 分子導性 Molecular conductivity

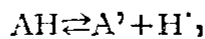
比導性 Specific conductivity

$$\gamma = \frac{\lambda_v}{\lambda_x} \dots \dots \dots (2)$$

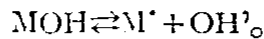
*由滲壓及電導性兩種法子,皆可求出 γ 值,既如上言,今看以下列表,兩種得數,甚相符合。 γ_o 所表之值,由冰點降低求得, γ_e 所表之值,由電導性求得。其溶液濃度,為每一立特含一克溶質。

	KCl	NH ₄ Cl	KI	NaNO ₃
γ_o	0.82	0.88	0.90	0.82
γ_e	0.85	0.84	0.92	0.82

66.離子平衡。——溶液電離,既如上述。試思未電離之分子,與已電離之離子,其間應有一個平衡關係,可以研究。例如,一基酸之平衡如下:



A' 為酸根,稱曰陰離子,或曰「陽極子」,H' 為氫離子,稱曰陽離子,或曰「陰極子」。又如鹽基之平衡如下:



第四十九節所說之平衡公式,此處亦可應用。設每單位容積,含 a 克分子 AH, 其中有 x 克分子,被分解,並每一分子,分成兩種離子。平衡式如下:

$$a - x = Kx^2$$

由此公式,得出兩種事實如下:(-)向一種溶液,加進同離子,可以減輕電離。此與第五十節所說之加進氫或碘,可以輕減碘化氫氣之分解同。此謂之同離子影響。如向一種鹽溶液,加進同鹽基之鹽,或同酸根之鹽,平衡式變為

$$a - x = Kx(x + \rho)$$

ρ 為所加離子之濃度。試思在此公式中,欲使 K 不變,只有 x 減小,所以加進同離子,可以減輕電離。

陽極子 Anion 陰極子 Cation.

(二) 電離程度,隨溶液濃度改變。設其濃度增加 n 倍,以上公式變為

$$n(a-x) = Kn^2x^2, \text{ 或 } (a-x) = Knx^2$$

今 K 不變,如 n 大於一,則 x 值須減小,即云,溶液愈濃,電離愈少。如 n 小於一,則 x 值須加大,即云,溶液愈稀,電離愈多。如 n 無限小,則 n 等於 x ,即云,溶液無限稀淡,則完全電離。

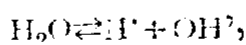
酸與鹽基,前於第三十節,已述一定義。今又得一定義如下:物體溶解於水,給出 H 離子者,謂之酸。給出 OH 離子者,謂之鹽基。

酸,鹽基,及鹽三種物體,在稀溶液時,所有之性情,皆與其電離之程度,有密切關係。

最早在十八世紀時,即知道一種酸,可以將別種酸,由其鹽裏解放出來。例如,鹽酸加在碳酸鈉上,作成氯化鈉,放出碳酸,鹽基亦是如此。例如,輕化鈉溶液,加入氯化鐵溶液,作成氯化鈉,沉澱出輕化鐵。Torbern Bergman (1735—1784) 以為此種酸或鹽基之力量,比被解放者厲害。

由實驗知道,同濃度之酸溶液,或同濃度之鹽基溶液,電離最大者,其性最強。例如,鹽酸之性,比氫氰酸強,考此兩酸,當一立特含一個克分子之濃度時,鹽酸電離約 80%; 氫氰酸電離僅 3%。

第三十節說過,酸能使藍 litmus 變紅,鹽基能使紅 litmus 變藍,故酸與鹽基,各具一通性。今已知道酸溶液皆含 H 離子,鹽基溶液皆含 OH 離子。故其通性之原因,當於此處求之矣。查酸,鹽基,及鹽三種水溶液,互起反應時,幾乎可云皆為離子作用。以後有許多例子,可以解明此說。試舉一例如下:一鹽基稀溶液,與一酸稀溶液混和,得一鹽溶液 (§30)。鹽在稀溶液時,多完全電離,而水之電離甚輕,如以下之平衡式:



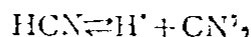
右邊離子極少。今鹽基與酸兩種溶液混和，溶液中即有 $\text{M}^+ + \text{OH}^-$ 及 $\text{A}^+ + \text{H}^+$ 。於是 M^+ 與 A^+ 能自由存在，而 H^+ 與 OH^- 結合成水。由此觀之，鹽之作成，僅為 H^+ 與 OH^- 結成不分解之水分子而已。

*水之電離程度，已由各種方法測定出來。惟在此處，未便詳述，可參考電化學書。由不同之方法，得出之結果，皆相符合。 H^+ 或 OH^- 之濃度，約為 1.0×10^{-7} ，即云，一千萬立特水，含 1 克 H^+ 及 17 克 OH^- 。

強酸（幾乎完全電離）能將弱酸（電離極輕），由其鹽中解放出來。追求其故，亦可藉電離學說解釋之。試舉一例：設有一立特溶液，含一個克分子氫化鈉，又有一立特溶液，含一個克分子鹽酸。將此兩種溶液混和之，溶液中即有 $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{F}^-$ 四種離子。查在平衡（ $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ ）中，所有之 H^+ 與 F^- ，僅 3%。然以上溶液所含該兩種離子甚多，必定超過此數，於是幾盡結成氫氟酸，而剩下之離子，只有 Na^+ 與 Cl^- ，換言之，作成氫氟酸及氫化鈉（在電離情形）。

由此觀之，從前以為強酸能將弱酸由其鹽中完全解放出來，這個觀念錯誤。惟被解放之酸或鹽基，能作氣體從溶液中逃出，或沉澱出，即似乎可以解放淨盡。俟在第七十三節，再詳細論之。

今再研究一種情形，設有一種鹽，其鹽基甚強，而酸根甚弱，例如氫化鉀，溶解於水，電離甚強。水之電離程度，雖然極弱，然總有輕微離解。故該溶液含有 $\text{H}^+ + \text{OH}^- + \text{K}^+ + \text{CN}^-$ 四種離子。惟 HCN 為弱酸，在以下平衡



右邊離子極少。現在該溶液中所有之 CN^- ，必超過該平衡所需要之量，於是水中之 H^+ 即與 CN^- 結成 HCN ，使溶液中之 OH^- 加多。因 KOH 為強鹽基，故 OH^- 不與 K^+ 結成 KOH 。水中原有之 H^+ 與 OH^- 為

數相等，故對於 litmus 之作用爲中和。今在氫化鉀溶液中， OH^- 加多，即應顯出鹼性反應。由此觀之，鹽具此種性情者，乃因其一部份被水分解，作成自由鹽基 (K^+OH^-) 及自由酸 (未分解之 HCN) 故也。此種現象，謂之「水分」，以後常常遇見。

1887 年，Arrhenius 初發明電離原理時，困難甚多，因有許多舊思想，皆得革命。例如，鹽酸、硝酸鈉等物，從前視爲最堅固之化合物，而現在想其溶解於水，乃被分解。又如，鉀遇水，發出氫，作成氫化鉀，碘溶解於水，作成棕色溶液，而碘化鉀溶液，既不發氫，又非棕色，但現在想其成分爲獨立之鉀與碘，似乎不合道理。

對於第一層疑難，應該注意，凡物溶解於水，電離愈強者，而化學性愈活潑。故分子中之元子成分，似是連結甚鬆。對於第二層疑難，應該留心，勿將元子與離子混成一物。如在碘化鉀溶液中，並非有鉀元子及碘元子，乃是鉀離子及碘離子。蓋元子所具之能力，與離子完全不同。離子所帶之電甚重，已由各種方法證明出來。考物體之賦性，與其所具之能力有關係。今元子之能力，既顯然與離子不同，故其性情，亦自然與離子各異。

* 溶液有電離作用，不獨水溶液，其他溶液關於此問題，亦有許多研究。茲將其重要結果，述之于下：

- (1) 別種溶液中之電離，比水溶液，無何重要區別。
- (2) 水溶液之各種定律，亦能應用於其他溶液。
- (3) 別種溶劑之電離能力，有與水同者，有比水大者。
- (4) 別種溶劑之電離能力，大半比水甚小。

第二十一章 硫。

67. 硫之發明，爲時甚古。在天然界中，有其單體存在，多在火山 (燄的或煙的) 近旁。Sicily 爲最著名之產地。Louisiana (美國地方)，Iceland，

Mexico, 及日本,皆出產甚富硫礦,常與岩石夾雜一塊,開採時,使硫熔化,以與岩石分開。

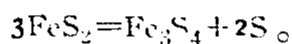
*在 Louisiana 之開採硫礦,皆用 Frasch 法。即在地內,插進管子,深入於礦層中,壓進熱水,使硫熔化,復壓進空氣,使熔化之硫,升到面上。

*由此法採得之硫,仍不純潔,可再用蒸溜法精製之(如下圖)。硫在 B 內熔化後,引入生鐵桶 A,此桶之溫度,在硫之沸點以上,硫在其中沸騰,蒸氣引入一個磚室內,室有一太平窗,為放空氣。如蒸溜甚慢,磚室之溫度,不超過硫之沸點,則硫蒸氣聚集或粉,稱曰硫磺華,此與水蒸氣突然冷在 0° 以下,變雪之情形相似。如蒸溜太快,則在室內地板上,作成一層液體硫,從 C 口流出,傾入錐形模型內,製成市上所售之硫磺棒。

圖 24.——蒸溜硫。



天然界中,除有硫之單體外,還有許多硫之化合物。其化合物有可以用其製硫者,例如,硫化鐵 FeS_2 遇熱,放出硫:



天然界中有許多硫化物礦石,例如,硫化鉛,硫化鋅,硫化錳,硫

化汞,硫化砒,硫化銅鐵諸礦石,又有許多硫酸化合物礦石,如石膏($\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$);爲其最重要者。在有機界中,亦尋出硫,如 albuminoids 之成分中含硫。

物理性。——硫有幾種變狀,在常溫度最穩固之形狀,爲黃色結晶。遇熱,在熔點稍上,成黃色流動液體,繼續加熱,顏色愈暗,性情愈粘。在 160° 時,粘性最大。溫度再高 (300° 以上), 又成流動液體,黑色仍舊。在 445° 沸騰,作成蒸氣,橘黃顏色,在 500° , 變爲紅色,溫度再高,色又變淺。復冷涼之,以上諸現象,皆依相反次序現出。在 -80° , 硫無顏色。

硫不溶解於水,難溶解於酒精及 ether, 易溶解於二硫化炭及一氯化硫 S_2Cl_2 , 在 12° 時, 100 CS_2 溶解 46 份 S。

硫之分子量,與溫度有關係。硫溶解於二硫化炭(沸點 46°), 測其沸點升高,或溶解於熔化的 naphthalene (熔點 80°), 測其冰點降低。由此知其沸點以下之分子式,爲 S_8 。硫之蒸氣密度($\text{O}=16$)不一,由在 467.9° 爲 114.89 至在 860° 爲 32.3。查其密度爲 32.3 時,再加熱,直至 1800° , 總無改變。故硫蒸氣之分子式,在溫度最低時,爲 S_8 , 在 860° 以上,爲 S_2 。

在 1800° 以上, S_2 開始破爲原子。據 Nernst 研究,在 2000° 及 0.5 氣壓時,約有 45% 分解。

68. 變狀。——據現在所知道者,至少有五種固體變狀,兩種以上液體變狀。固體變狀,分爲結晶形及無定形兩種。結晶又分爲斜方晶,及一斜晶兩種。結晶受熱,變爲無定形 (§70)。

*硫溶解於 CS_2 或 CHCl_3 , 讓其慢慢揮發,可以結出極美麗之斜方晶。硫在一大乾鍋內熔化,讓其慢慢冷涼,俟其面上,凝結一層硬殼時,將硬殼穿破,液體倒出,即見鍋邊上,有些黃色透明針狀,此爲

一斜晶：過幾點鐘，變為不透明，甚脆，輕捻成粉，作成斜方晶 (§71)。

*硫之一斜晶，又有兩種變狀，惟皆不穩固。尋常以 S_I 表斜方晶， S_{II} 表一斜晶， S_{III} (珍珠似的) 及 S_{IV} 表不穩固之兩種變狀。

無定形硫之製法：硫被熱至沸點稍下，作細流傾入冷水中，作成半固體膠皮狀，移時，變脆，溶解於二硫化炭，剩下之黃粉，即是無定形硫，不溶解於此種溶劑中。如此得到之無定形硫之量，關係溫度，溫度愈高，得量愈多，例如熱至 440° ，可得 30.3%。

在任何溫度，硫之流動液體 (S_λ)，與其無定形 (S_μ) 之間，有一平衡。硫熔化後，有粘性，即因其中有無定形硫之故。無定形硫之作成，二氧化硫為其阻遲接觸劑，氫氣為其催速接觸劑。此種混和硫，如冷涼甚快， S_μ 猶可保留，故凝為固體，作成無定形硫。如冷涼甚慢， S_μ 皆變為 S_λ ，故凝為固體，不含無定形硫。

由此觀之，硫之熔點，應該與其以前所受之經過有關係。受過熱之硫之熔點，應比其未受熱者低，因為受過熱者，其中即含無定形硫，此與加進別種物體，可使熔點降低之情形同。

*硫當熔化時，不能不成少許 S_μ ，故嚴格說，硫之熔點 (即固體硫與液體硫 S_λ 平衡時之溫度) 不能測定。惟用最低溫度之熔化硫，並加進阻遲接觸劑 (SO_2)，可使 S_μ 作成極少，如此求得之熔點，可與理想熔點，所差甚微。

*硫當熔化時，其中 S_μ 量，適合於 S_λ 與 S_μ 之平衡，此時溫度，謂之自然熔點。如加進催速接觸劑 (NH_3)，更易得此平衡。

*斜方晶硫之理想熔點為 119.25° ，自然熔點為 114.5° (3.6% S_μ)。一斜晶硫之理想熔點為 112.8° ，自然熔點為 110.2° (3.4% S_μ)。

S_μ 之分子式，約為 S_6 。

69. 化學性。——硫與許多元素，不獨金屬，亦有非金屬，可以

直接化合。在空氣或氧氣中，燃燒發藍微(SiO_2)或磷素及氫與之直接化合。鐵粉與之混和加熱，化合甚猛，並放熱甚大(Si_2O_7)。銅在硫蒸氣中發火。汞與之一塊在乳鉢內研磨，作成黑色硫化汞。其與金屬所成之化合物，謂之硫化物。

變 點。

70.第六十八節說過，硫有兩種結晶，斜方晶及一斜晶，並可互相轉變。今將此種奇異轉變現象，詳細論之。硫在常溫度為斜方晶，熱至 95.4° 以上，慢慢全變為一斜晶。反之，一斜晶冷至 95.4° 以下，慢慢全變為斜方晶。故當 95.4° 時，兩種結晶之穩固程度相等，任何比例，皆可永久同時並存。但在此溫度以上，只能一斜晶永久存在，在此溫度以下，只能斜方晶永久存在。物體具有此種現象者甚多，並不稀罕。由一系轉至別系，其轉變時之溫度，謂之變點。變點與熔點之情形相似，例如，冰在 0° 以上變水，水在 0° 以下變冰， 0° 即其變點。

解釋此兩種現象，理論一樣。例如，僅在冰之熔點以下，研究各種溫度相當之蒸氣張力值，用圖表示之。如第二十五圖，標“冰”之一段線，即其結果也。如延長此線，經過熔點，見其在該處折下，或一新方向。惟在水之情形，折得甚輕。然猶能實驗出來。在 benzene 及許多別種物體之情形，折得甚顯。若小心使水冷涼，可在 0° 以下，還是液體，謂之「過冷」。過冷水之蒸氣張力，比同溫度之冰的大，並其張力曲線，乃由水之曲線引長出來。根據前案 (§43,3)，水在 0° 以下，與冰接觸，必變為冰。惟在 0° 稍上，水之蒸氣張力，即比冰的小，冰必變水。由此觀之，在熔點或上或下，必有一系不能存在，只在熔點時，冰與水之蒸氣張力相等，乃能永久並存。

解釋硫之變點，亦與此同。在 95.4° 以下，斜方晶硫之蒸氣張力，比一斜晶硫的小。在 95.4° 以上，斜方晶硫之蒸氣張力，比一斜晶硫

的大,故在 95.4° 或上或下,必有一系不能存在。只在 95.4° 時,兩種結晶之蒸氣張力相等(圖 26),乃能永久並存。

圖 25.

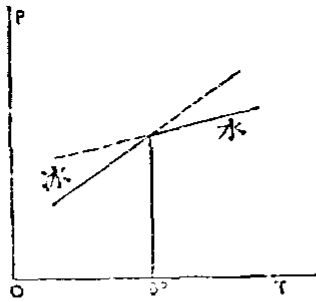
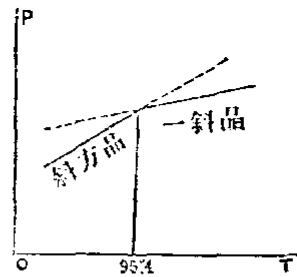


圖 26.



測定變點之各種方法,以「量管法」為最適用,凡物經過變點時,其容積多顯出特殊改變(此重),量管法即根據這個現象。此法所用之量管之容量甚小,似一大容量之寒暑表,可用其測量容積。如將斜方晶硫裝入其中,再裝滿無化學作用之液體(煤油或胡麻子油)放在一大水鍋中,使溫度慢慢升高,即見其容積隨着溫度甚穩慢的膨脹,及至 95.4° 稍上,容積膨脹,突然顯著。此時溫度雖保持不變,而容積亦依然增加。既經此現象以後,溫度再高,容積又甚穩慢的膨脹。當容積顯出特殊改變時,即硫之兩種結晶之變點。

『穩固』,『次穩固』,『穩固極限』。

以上三個名詞,將來在化學上常用,須先解釋清楚。考此名詞,來自力學,今在化學上應用,亦與在力學上之意思同。力學講物體在一平衡時,微受移動,即可使其變成一個新位置之平衡,此種極不穩固之平衡,謂之穩固極限。例如,一圓錐形,在其頂端上立住。但穩固極限,為一理想情形,不能實有其事。如所云圓錐形之頂端,乃為數學上之一點,立在一絕對硬面上,此乃事實上所不可能者。

凡屬平衡,皆是穩固,惟其穩固之程度不一。例如,一實體(非理想)圓錐形,於其頂端立住,穩度極小。一橫梁於其最大之面,放在地

量管法 Dilatometric method 穩固 Stable 次穩固 Metastable

穩固極限 Labile

上,穩度極大;橫梁豎起,穩度減小,圓錐形或橫梁,於其頂端立起,皆具一趨勢,要變成更穩固之平衡。此種情形,在力學上無特別名稱,而在熱力學及化學上謂之次穩固。例如,過冷水雖有時能存在,然總具一個要變冰(更穩固)之趨勢,故過冷水,謂之次穩固。

由以上之界說觀之,凡物謂之穩固極限存在者,或稱“穩固極限化合物”者(如 ClO_2),皆應改稱曰“次穩固”。嚴格說,穩固極限之情形,只有理論上之重要,而事實上所不能有者。其理論之重要,例如,在臨界溫度以下,液體變氣體之連續轉移,此種情形,雖不能實現,然能引出 Van der Waals 及其他學者之重要理想。研究此問題,可參看物理書。

Gibbs『相例』。

71. 相例為討論『異相系』之平衡。異相系者,謂有一系,能用物理方法,分出不相同之部份。例如,鹽之飽和溶液,內有固體鹽,即成一個異相系。因其中有固體,溶液,蒸氣三者,可用物理方法分開。其分開之每一部份,各為『同相』。同相者,謂全體成分一致也。如一種混和氣體,或一種溶液,皆為同相。幾種同相,限之以界面,合成一個異相系。此種同相, Gibbs 稱之曰『相』,如水與蒸氣為兩相,冰,水與蒸氣為三相。

異相系中之氣體,只有一相,從未有超過一相以上者。因為凡有氣體,皆可任何比例混和之。液體則有不相混和者,可有幾種相,但超過兩種以上之情形者,亦甚少。固體相數,則無限制。

Gibbs 又作『系份』之想象。如有一系,僅由一種元素作成,則此元素即為此系之系份。例如,溶化硫與蒸氣硫作成一系,或水與水蒸氣作成一系,皆只有一種系份。在此種情形,各相之成分相同。如有一系由多種成分作成,即看其作成各相所需要之化合物之數

相例 Phase rule 異相系 Heterogeneous system 同相 Homogeneous

相 Phase 系份 Component

之最小者，定為系份數。至化合物被選為系份者，有時可以任意定之，然其數目，不能隨便。例如 Glauber 鹽 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 之溶液，此系所有之相，為固體、溶液、蒸氣三種。今選定 Na_2SO_4 及 H_2O 為其系份，以定諸相之成分，最為方便。如以 Glauber 鹽自己為一系份，亦無不可，只是固體相若為無水鹽時，則水須視為負號，殊覺不便。硫酸及稀化鈉皆不能看作系份，因其在任何相中，皆非獨立存在，且除為鹽自己之成分外，並不與相發生若何關係。蓋系份有時能在相中變更比例（如在飽和及未飽和之溶液中），此為其一特性也。

鹽與水作成一種飽和溶液，放在一器具中，覆一活塞。溶液底下有固體鹽，上頭有溶液蒸氣。於是此系顯然由兩種系份及三種相作成。此時溫度不變，蒸氣張力一定，如活塞提高，容積加大，即有一部份水蒸發。更因飽和溶液，又有一部份鹽，由溶液中沉澱出來。現在蒸氣、溶液、及鹽三種之量，雖然改變，而各相之成分仍舊。故當溫度不變時，蒸氣張力及溶液濃度，均不改變。如使容積減小，其情形與此同。所以一系平衡，與各相之量，不生關係，只與其時之溫度有關係。如溫度選定後，全系被其限定。設使系份可以任意選定，則溫度及壓力亦必被其限定。故在諸值中，任意選定一種，全系即被限定，此謂之「一度自由」。此種平衡，具以下之特性：當溫度不變時，蒸氣壓力被其限定。若不限定，或大或小（雖然甚輕），則必有一相，慢慢完全消滅。如增加壓力，可使氣體相完全凝結，只剩下溶液及固體兩相。減小壓力，可使溶液完全蒸發，只剩下蒸氣及固體兩相。

當壓力不變時，溫度改易，其情形與上同。

設非飽和溶液，與蒸氣作成一系，其情形與上不同，當溫度不變，並活塞在一定位置時，蒸氣張力一定，可與前同。若活塞提高，或

推下,使蒸氣容積改變,則蒸氣張力即隨着改變,如容積加大,即有一部份水蒸發,溶液變濃,張力減小。故在某一溫度,可有無限多之壓力,與其平衡。結果即是,溫度不變,而壓力稍加改變,未必即失去一相。故此系可有兩個值,任意選定,此謂之二度自由。由此觀之,如相減一,而自由度則增一。

今以 S 表系份, P 表相, F 表自由度,論其三者之關係,謂之相例,其式如下:

$$F + P = S + 2。$$

質言之,自由度數與相數之和,比系份數多二。

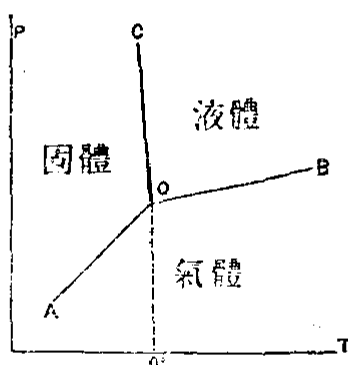
今將相例,用之於水。此系之系份爲一,依相例,自由度與相之和,應爲三。

第二十七圖之橫座標,表溫度,豎座標表壓力。現在先想 0° 以上之水。此系有二相 (液體及蒸氣), 即應有一度自由,或謂之一變。當各種溫度,皆有其一定之蒸氣張力。OB 線所對豎座標之各點,表示水在各種溫度相當之蒸氣張力。如在某溫度時之壓力,比其豎座標所指示者大,氣體相必完全失去,故 OB 線表示液體與氣體兩相分界時之各種溫度與壓力。在 COB 面積中之點,表示液體相。在 AOB 面積中之點,表示氣體相。只有 OB 線中之點,表示兩相同時並存。OB 線一端爲零度,一端爲臨界溫度,當其至臨界溫度時,氣體與液體變成一樣。現在再想 0° 以下之水。此時水變爲冰,此系亦有二相,仍應爲一變。OA 線所對豎座標之各點,表示冰在各種溫度相當之蒸氣張力。此線表示固體與氣體兩相分界時之各種溫度與壓力。並在該線上兩相同時並存,此與以上所說之理同。OA 線一端爲零度,一端爲絕對溫度,當其至絕對溫度時,氣體即消滅。

冰之熔點與壓力稍有關係，每增一氣壓，降低 0.0075° 。OC線為冰水兩相分界，並在線上兩相同時並存，且顯出壓力增得甚大，而溫度降得極小。這個情形亦為如溫度一定，而改變壓力，或壓力一定，而改變溫度，即有一相失去。OC線之終點，為液體與固體變為一樣時，即云，全系作成一種同相無定形之物質，但其地位，還未能定出。

據以上所述，O點為冰在蒸氣壓力時之熔點（約為 $+0.01^{\circ}$ ），並為三條分界線之交點。此點謂之『三重點』，可有三相同時並存。在此點上，相數有三，則自由度數為零，謂之無變。

圖 27.



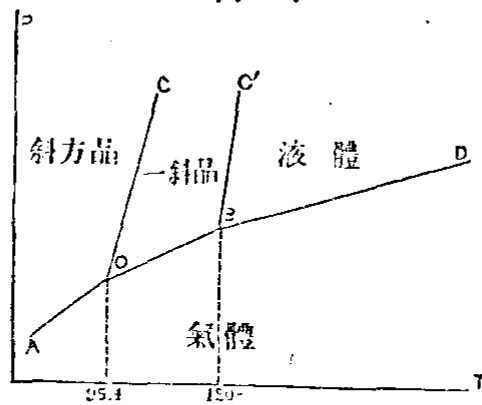
再將相圖用之於硫，硫有一種系份，而四種相，斜方晶，一斜晶，液體，氣體。第二十八圖，表示諸相間之關係。硫在 95.4° 以下，為斜方晶，有二相，斜方晶及蒸氣，OA線為其分界。硫在 95.4° 以上，斜方晶變為一斜晶，仍有二相，一斜晶及蒸氣，OB線為其分界。OB線所對壓座標之各點，表示一斜晶在 95.4° — 120° 相當之蒸氣張力。O點為兩種結晶之變點，二者可以同時並存。據 Reicher 研究，變點關係壓力，每增一氣壓，約昇 0.05° 。OC線為兩種結晶之分界，且顯出溫度昇得極小，而壓力增得甚大。O點為三重點，可有三相（斜方晶，一斜晶及氣體）同時並存。B點為一斜晶之熔點，亦為三重點，此與冰之熔

三重點 Triple point

點,完全相似。硫當壓力愈大,熔點愈高。BC' 線為液體與固體兩相之分界。OC 及 BC' 兩線,並不平行,據 Tamman 實驗,在 151° 及 1281 氣壓時,兩線相交。依相例,硫之相數與自由度數之和為三(因系份為一,加二,故為三),故此系雖是無變,而四相亦決不能同時並存。

在三重點上,其系為無變,因欲不變其平衡,而溫度及壓力,均不得改變。在 OA, OE, OC 諸線上之點,其系為一變。在任何面積上之點,只有一相,其系為二變。後章遇有機會,再討論多系份之系。

圖 23.



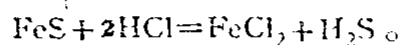
硫化氫 H₂S.

● 72. 在天然界中,硫化氫氣多存在於火山近旁,礦泉(特別硫泉),及腐爛之有機物中。

氫與硫可以直接化合,作成硫化氫。如二者合熱之(310°)甚久(約 168 小時),幾能完全化合。

氫與硫化合物,或硫與氫化合物,起作用,皆能作出硫化氫。例如,硫化銀 Ag₂S 在高溫度被氫還原,松樹油與硫一塊蒸沸諸作用。

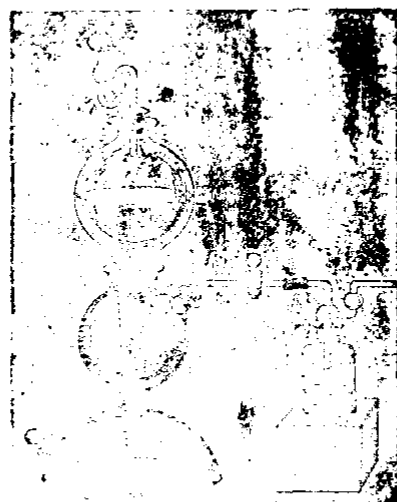
以上諸製法,皆非實驗室所常用者。蓋實驗室製造此氣,利用硫化合物與氫化合物起反應,尋常皆用硫化鐵及稀鹽酸:



*硫化氫在化學分析中,最常應用。Kipp 發明一個器具,可用在

常溫度，製造此氣，極見方便。此器之構造，如下圖：

圖 21.——Kipp 的發氣器。



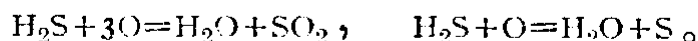
*此器有二球。下球與其底部，連一細頸，並有一活塞出口，可以通氣。上球帶一長管，緊插入下球內，伸入底部，惟勿使細頸塞住。硫化鐵置於中部。初作時，活塞打開，稀酸從上部傾入，及至底部裝滿時，即將活塞閉之，再裝滿上部一半。於是當活塞打開時，酸由上部流入中部，遇硫化鐵，起反應，生出硫化氫，從出口放出。當活塞關閉時，氣體仍舊發出，壓力增加，而酸液被壓，離開中部，又到上部，作用停止。故此器可以隨時製造氣體，供給應用，直至酸與硫化物用盡為止。底部又有一出口，以便放出已用過之酸。

*硫化鐵常含有尚未化合之鐵，由此作出之氣體，雜有氫氣。如用硫化錒 Sb_2S_3 與濃鹽酸加熱，則可製出極純之硫化氫。

物理性。——硫化氫為無色氣體，有惡味，稀薄時，似壞蛋臭味。約在 17 氣壓下，常溫溫度，能變成液體，沸點 -61.8° ，凝點 -85° 。在 0° 及 760 mm. 壓力下，一立特此氣，重 1.5392 克。溶解於水，當 0° 時，一容積 H_2O ，溶解 4.37 容積 H_2S ，謂之硫化氫水。

化學性。——硫化氫可以燃燒。當燃燒時，依其間所有空氣之

多少,作出二氧化硫與水,或硫與水:

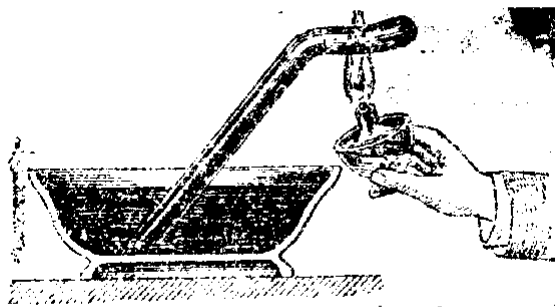


硫化氫水,可以慢慢受空氣氧化,分出硫,在光底下,進行更快,故光爲其催速接觸劑。欲使此物長久保存,可於製造時,將硫化氫通進開水中(空氣去盡),並貯於黑瓶內,裝滿塞緊。此氣有毒性,人若受其毒,可吸少許淡薄之氫氣,能解此毒。

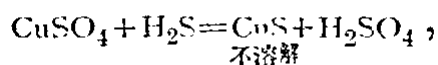
硫化氫有強烈還原性。溴水及碘溶液,被其退色,分出硫 (§45 及 §48)。各種氧化化合物,被其變爲低級化合物(含氧較少)。例如,鉻酸在酸溶液中,被其還原爲鉻鹽 (§300)。煙硝酸與其起作用甚猛,微有炸爆。二氧化鉛被其還原,(當硫化氫在其跟前燃燒時)。濃硫酸被其還原,故不能作其乾燥劑用。

硫化氫有弱酸性,當其經過鋅,銅,錫,鉛諸溶液,各作成相當之硫化物,放出氫。

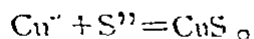
圖 30.——硫化氫之分解。



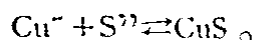
硫化氫之成分。——用一管,覆於一汞面上。將乾硫化氫氣與一塊錫,置於其中,加熱,作成硫化錫與氫,(在乾硫化氫中,置一條鉛絲,通電索點之,亦能使此氣分成元素)。冷後,查氫所佔之容積,與原來硫化氫之容積同。因此知道現在氫之分子數,與原來硫化氫之分子數同。氫之分子爲 H_2 , 故硫化氫之分子必含二元子氫。硫化氫之比重爲 1.1912 (空氣 = 1), 或 17.15 (氧 = 16), 故其克分子量爲 34.30 克。由



或只用離子表示之:



如溶液甚稀,或加強酸不多,可使硫化銅完全沉澱。否則,如其中氫離子之濃度甚大,即減輕 H_2S 之電離,甚至於作不出沉澱。解釋此種情形,可用質量作用之定律。蓋硫化銅在水中,微有溶解,有一平衡:



設該兩種離子之濃度為 a 與 b , 未分解之硫化銅之濃度為 c ; 茲得一個等式:

$$ab = kc,$$

當一定溫度, k 為常值 (§66)。又當飽和溶液, c 亦為常值, 故 ab 乘積, 在此情形, 有一個定值, 稱曰物之「溶度積」。如在一溶液中, ab 之值比定值小, 即不生沉澱, 比定值大, 即生沉澱。

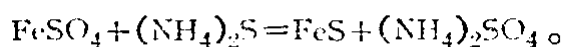
如溶液加酸, 氫離子之濃度增大, 若更硫化氫逃出不少, 皆是影響硫離子之濃度減小。於是 ab 值比硫化銅之溶度積小, 即不生沉澱。如溶液作稀, 氫離子之濃度減小, 若更通進硫化氫, 皆是影響硫離子之濃度增加。於是 ab 值比硫化銅之溶度積大, 即生出沉澱。

今再解釋硫化銅為何不溶解於稀酸溶液。如硫化銅置於水中, 依以上所說, 少許溶解, 作一平衡 ($\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$)。今加上少許強酸, 於是溶液中加有氫離子, 即與一部份硫離子結合, 作成不分解之硫化氫。因為保持以上之平衡, 必有少許硫化銅溶解。但是硫化銅之溶度積值極小, 瞬息之間, 又到此值, 即不復溶解矣。故謂硫化銅能在極稀之強酸溶液中, 實際上完全沉澱。

若硫化物之溶度積之值, 比較甚大, 例如硫化鐵, 即與硫化銅之情形不同。蓋鐵溶液 (如硫酸第一級), 通進硫化氫, 不生硫化鐵之沉

澱。此因硫化氫電離極弱，當其通入鐵溶液，直至飽和時，其中硫離子與鐵離子之乘積，還不到硫化鐵之溶度積之值，故不生沉澱。硫化鐵又溶解於稀強酸溶液。此因其中氫離子與硫離子，作成不分解之 H_2S ，使硫離子之濃度極小，於是硫離子與鐵離子之乘積，不到其溶度積之值，故硫化鐵皆溶解。

鐵溶液加上硫化鉍，得出沉澱，其理甚顯，反應如下：



因該溶液中，未有與硫化鐵起作用之氫離子，故硫化鐵可以沉澱。他若諸鹼土及鹼性金屬，不為硫化氫及硫化鉍二者沉澱，乃因其硫化物容易溶解故也。

多硫化氫。

*74. 硫溶解於硫化鈉 Na_2S 溶液，作成多硫化物，其分子式，關係加硫之多少，而不一定，由 Na_2S_2 至 Na_2S_3 。此種溶液加在冷稀鹽酸中，分出一種油，在低溫度蒸溜，作成兩種化合物， H_2S_2 及 H_2S_3 。二硫化氫 H_2S_2 常常溫度為黃色液體，稀清若水。遇鹼分解甚猛。在常壓下， 74° — 75° 沸騰，並有一部份分解。比重 1.376。發烟，傷害眼睛及粘液膜甚厲害。

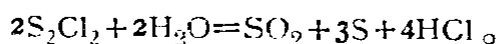
*三硫化氫 H_2S_3 常常溫度為亮黃色液體，其流動情形，強於橄欖油。15° 時之比重為 1.496。臭味類似氯化硫與樟腦。—52° 凝結。熱之，變黑，愈稠，約在 90°，開始活潑發出硫化氫。遇鹼分解甚猛。

*以上諸化合物與鹼之作用甚猛，故欲在玻璃器中製造或貯藏，須先將器之裏面之鹼迹，以酸洗淨。

硫與成鹽素之化合物。

75. 氯引過熔化硫，作成一氯化硫 S_2Cl_2 。該分子式由蒸氣密度及分析結果得來。此物為黃色液體，臭味刺鼻，使眼出淚，139° 沸

騰。溶解硫之能力甚大，在常溫度可溶至 66%，作成稠粘溶液，可用其製造硬化橡皮及軍用的“mustard gas”。遇水慢慢起分解：



此外硫與氯又有兩種化合物，即 SCl_2 及 SCl_4 。

二氯化硫 SCl_2 ，由一氯化硫與液體氯混和，慢慢作成。此種混和物初現黃色，過數日變紅色。由測定此種紅色物體之蒸氣密度，及測定該物影響醋酸或 benzene 之冰點降低，知其分子式為 SCl_2 。但 $S_2Cl_2 + Cl_2$ 之混和物，與 SCl_2 之化合物，所給出之分子量同，今何以知其為化合物，而非混和物耶。茲由以下諸點證出：(一)混和後，顏色改變，如以上所述者。(二)新作者所給出之蒸氣，與變紅後所給出之蒸氣，成分完全不同。(三)混和後，容積減小，當成分 $S_2Cl_2 + Cl_2$ 時，縮減最小。(四)在 4mm. 壓力之下蒸溜，約有 80—90% 液體，當溫度不變 (-24°)，蒸溜過來。在常壓下，約當 $59-60^\circ$ 沸騰，並被分解。

四氯化硫 SCl_4 ，由成分 $S + Cl_4$ 或 $S + Cl_6$ 之硫氯混和物，冷至 -75° ，凝成固體，旋轉分之，得出一種無定形之細白粉。約在 -33° 熔化，放氣甚多，惟其準確熔點，未能定出。由冰點曲線之形狀，示出此物之分子式，確為 SCl_4 (§237)。

硫與溴或碘，所成之化合物，皆與氯相似。

硫與氟所成之化合物，為氣體，分子式 SF_6 。無色無臭，不燃燒，在 -55° 凝成結晶固體。其成分中之氟雖多，然化學性甚弱，幾與氯相似 (§106)，此性頗奇。例如，不被熔化石分解，亦不被赤熱氧化銅分解。與氯加熱，不作成氯化氯。在其中熔化鈉，不失去鈉之金屬面，直熱至鈉之沸點時，方與之起作用。

元 子 價

76. 有些元素之元子，只能與其他元素之一個元子化合，例如：

成鹽素與氫，只能作成 HX ($X =$ 成鹽素) 式之化合物。凡具此性之元子，稱曰一價元子。

他如氧、硫等元素，每一元子，可與兩個一價元子化合(例如 H_2S , H_2O)，稱曰二價元子。

凡有元素之每一元子，能與一價元子化合之數，即為該元素之元子價。例如，一個氮元子可與三個氫元子化合，氮即為三價。依此求出炭為四價等等。

普通表示元子價，皆以“線”作符號，如 $O \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}$ 及 $N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}$ 每一條線代表一個單位元子價。

一種元素與幾種一價元子化合，常顯出元子價不同，故元子價與所化合之元子之性情有關係。例如，硫與兩個氫元子化合 H_2S ，又與四個氯元子(一價)化合 SCl_4 ，及六個氟元子化合 SF_6 。故硫元子為二價、四價、及六價。偏查在硫之化合物中，硫之元子未有超過六價者，故六價為其最高限。

成鹽素與氯化合，只顯出一價。但成鹽素互相化合，如 ICl_3 及 ICl_5 ，則顯出幾種元子價。氯之元子價，由化合物 Cl_2O_7 (§60) 看出七價為最高限。

由通例看出，元素之元子價，如最高者為偶數，低者亦為偶數，最高者為奇數，低者亦為奇數。成鹽素及硫皆合於此例，然亦有例外者。

*元子價亦與溫度有關係。如 SO_3 在高溫度，分成 SO_2 及氧，故硫在低溫度，對於氧為六價 $\left(S \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} O \\ O \\ O \end{array} \right)$ ，而在高溫度 (700° 以上)，對於氧為四價 $\left(S \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right)$ 。

*壓力可以影響分解，故元子價亦與壓力有關係。例如，銅有兩

種氧化物，即 CuO 及 Cu_2O ， CuO 之銅為二價， Cu_2O 之銅為一價。 CuO 在高溫度分為 Cu_2O 與 O 關於這個分解平衡，其壓力與溫度之關係，能以曲線表之（如 §259 為碳酸鈣所作之曲線），並此曲線為一價銅及二價銅所在區之分界。

以上所言分子構造之意思，來自有機化學即謂分子中元子結合之次序，有一定的，惟若何排列，尚難想象。

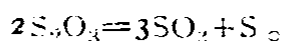
元子價之廣義，參看 §320。

離子價。——導電溶液之電性，為中和，故其中之正電量總數，必與負電量總數相等。例如鹽酸溶液中，諸 H^+ 離子所帶之正電，必與諸 Cl^- 離子所帶之負電相等，又因兩種離子之數相等，故每個 Cl^- 離子所帶之電量，必與每個 H^+ 離子所帶之電量相等，惟符號相反。他如硫酸溶液中，兩個 H^+ 離子所帶之正電，必與一個 SO_4^{2-} 離子所帶之負電相等。故 SO_4^{2-} 對於 H^+ 說，為二價。求定別種離子之價數之方法，皆與此類似。蓋離子之價數，與其電量之值相等，並以氫離子所帶之電量為電量單位。

硫與氧之化合物。

77. 硫與氧所成之化合物，現在知道有三種，即 S_2O_3 ， SO_2 及 SO_3 。 SO_2 與 SO_3 特別重要， S_2O_3 無何研究之價值。

硫與三氧化硫化合，作成三氧化二硫，藍色液體，可凝成孔雀石綠色之固體。溶解於煙硫酸，作成藍色溶液。遇熱，分成硫與二氧化硫：



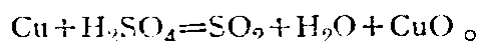
遇水，作成硫，亞硫酸，及「多磺酸」。

二氧化硫，無水亞硫酸， SO_2 。

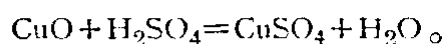
78. 火山發出之氣體，內含二氧化硫。硫在空氣或氧中燃燒，作

多磺酸 Polythionic acids

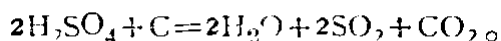
成此氣,臭味特別,同時亦作成少許三氧化硫。在實驗室中,製造此氣,多用銅分解硫酸:



於是該氧化銅更與第二分子硫酸起作用,作成硫酸銅:

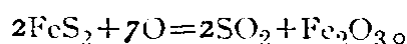


濃硫酸與木炭加熱,作成二氧化硫,製法亦便:



惟由此法製出之氣體,其容積之三分之一為二氧化碳,未能與二氧化硫直接分開。

氧與硫化化合物起作用,作成二氧化硫。例如,在空氣流中,烘烤硫鐵礦:

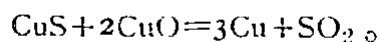


工業上製造硫酸,皆利用這個反應。

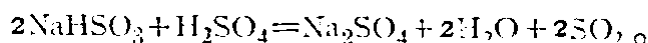
硫與氧化化合物起作用,作成二氧化硫。例如,硫與氧化銅或二氧化錳加熱:



氧化化合物(CuO)與硫化化合物(CuS)加熱,作成二氧化硫:



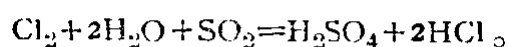
實驗室製造二氧化硫,亦常用酸性亞硫酸鈉之濃溶液,加硫酸:



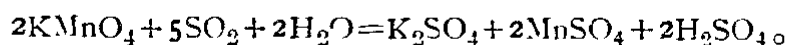
物理性。——二氧化硫在常溫常壓時,為氣體,臭味特別,易成液體, -8° 沸騰,當其液體蒸發時,有時能使溫度降低到 -50° 。在 -75.1° 凝固。液體二氧化硫,能溶解許多鹽,更有能給出特別顏色者。此氣溶解於水,在 0° , 一容積 H_2O , 溶解 79.79 容積 SO_2 , 在 20° , 溶

解 39.37 容積 SO_2 。如蒸沸該溶液,可以完全將 SO_2 趕出 (§83)。

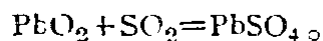
化學性。——二氧化硫為無水酸,其水溶液具酸性反應,大致與酸之情形相似 (§83)。容易氧化成三氧化硫。例如,二氧化硫與空氣或氧混和,經過熱海綿鉑,或石棉鉑,即被氧化。至其水溶液,尤易氧化,在常溫度時,即舉行此作用。他如氯,溴,及碘之水溶液,亦能使其氧化:



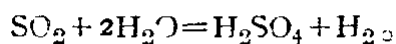
鉻酸被其還原為硫酸鉻。過錳酸鉀被其還原為硫酸錳及硫酸鉀,退去顏色:



過氧化鉛在此氣流中燒紅,還原為硫酸鉛,由棕色變白:



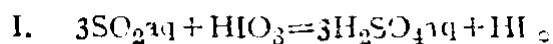
二氧化硫可以漂白植物之顏色,此亦還原作用。例如,紅玫瑰花在此氣中,退色。考其原因,或因此氣先與水起作用,放出氫,氫再使植物之顏色還原:



蓋已被漂白之物體,如放在空氣中氧化,顏色又可恢復者,其例甚多。凡不能用氯漂白之物體,如漂白絲,草,羊毛等物,在工業上皆用二氧化硫。此氣亦可作殺菌劑用。

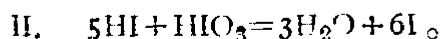
*二氧化硫還原碘酸,常藉此作用,試驗二氧化硫。即用一塊紙條,浸過碘酸鉀及澱粉溶液,遇二氧化硫,放出碘,變為藍色 (§47)。

若此溶液極稀,則此反應之現象甚奇:二氧化硫遇碘酸,不直顯藍色,過幾秒鐘(某濃度在某溫度時,時間一定),方突然現出。此中情形,視為「時間反應」,想象如下:

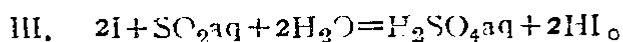


時間反應 Time reaction

由此作出之氮碘酸,又被其中之碘酸氧化:



由此放出之碘,在稀溶液中,又被二氧化硫還原:



由此觀之,二氧化硫須被反應(I)及(III)用盡,方能依反應(II)現出藍色。

以上諸反應,皆云二氧化硫有還原性,可作還原劑用。但是又有物體,能抽出二氧化硫之氧,故二氧化硫,又有氧化性,可作氧化劑用。例如,鎂條在二氧化硫氣中燃燒,作成氧化鎂及硫。二氧化硫遇硫化氫,作成水及硫:



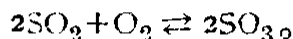
電火可以分解二氧化硫,作成硫及三氧化硫。

*電火作用極複雜,不但有熱之影響,並有電子及照像之反應。其氣體質點,被電火突然熱得甚高,立時又被環境冷涼,故作成之物體,無隙可作逆向反應。

測定二氧化硫之成分。硫在氧中燃燒,冷後,容積不顯改變。因知其用去之氧,與作成二氧化硫之分子個數相等,又知其每一分子二氧化硫,必含兩元子氧。比重為 2.2639 (空氣 = 1), 或 32.6 (O = 16), 故分子量為 65.2。由此數減去二元子氧之重 (16 × 2), 餘數 33.2, 即硫之重。考硫之元子量為 32, 故知其每一分子含一元子硫。於是二氧化硫之分子式為 SO_2 。

三 氧 化 硫, 無 水 硫 酸, SO_3 .

79. 硫燃燒,在其煙中,含少許三氧化硫 (§78)。從前說過氧與二氧化硫遇石綿鉛,作成三氧化硫,然三氧化硫當高溫度,又能破成二氧化硫與氧,故為逆反應:



在此平衡中,設 SO_2 之壓力為 p_1 , O_2 之壓力為 p_2 , SO_3 之壓力為 p_3 , 得其平衡關係 (§51) 如下:

$$p_1^2 p_2 = K p_3^2$$

K 為平衡常值。

氧與二氧化硫起作用,為三分子反應。然據 Bodenstein 測其反應速率,情形不與此合。試想其中必有一個原因,防礙該反應之正軌。據 Bodenstein 之意見,該反應在鉑面上,依其正軌進行。惟此二氣向其接觸劑前進時,須經過一層固體三氧化硫(已作成之三氧化硫凝結),方能來到鉑面。於是進行之路徑,受一層障礙,故所測定之速率,非其反應速率,乃其擴散速率也。

關於其他氣體反應之「異相接觸」, Bodenstein 亦察其具有此種現象。若作出之物體,比其起反應之物體,容易凝結或吸收,則尤為顯著。因為此種情形,大致都能在接觸劑面上,作成一層液體或固體,以減輕接觸効力。

二氧化硫與氧,在鉑跟前,約當 500° 時,化合量最大。即云,在此溫度時,平衡幾乎完全向右進行。如溫度更高,則三氧化硫開始分解,約到 1000° , 完全分開。

* SO_2 與 O_2 化合,亦受「紫外光」影響。此光可用「石英水銀之弧光燈」作得。將此反應氣體,裝在石英器內,置於此光中。因玻璃不透紫外光,故不用玻璃器具。

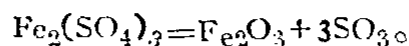
*在紫外光之影響下,亦成立一個平衡, $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 。惟光所影響之平衡,與熱所影響之平衡,有許多不同之點。 SO_3 在鉑跟前,不到 300° , 不覺分解,而在紫外光中,當室內溫度,即覺分解。如將氣體精細乾燥之,光之作用,可被遲緩,此與接觸劑之作用相似。然

異相接觸 Heterogeneous catalysts 紫外光 Ultra-violet rays

石英水銀之弧光燈 Quarts-mercury arc lamp

在鉛之接觸作用中，有一濕氣適宜量，而在紫外光之作用中，雖氣體極潮，亦有影響。光所影響之平衡，不與溫度顯生關係，但與光之強度有感應。蓋光之強度愈大，分解愈多；正如熱所影響之平衡，溫度愈高，分解愈多之情形同。據 Cochn 及 Becker 研究，用一水銀燈，消耗 9 amperes，在其平衡中， SO_3 分解，約有 35%。觀此結果，可以知其分解程度如何矣。

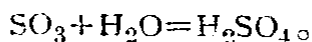
有幾種硫酸鹽，遇熱，亦能發出三氧化硫。如工業上常用硫酸鐵：



煙硫酸為三氧化硫溶解於硫酸之一種溶液，由此溶液，可以蒸出無水硫酸。

80. 物理性。——極乾之三氧化硫，熔點 17.7° ，沸點 46° ，如冰狀，然亦常作別種變狀，即石綿狀之長針，有絲光； 40° 溶化，熱之昇華。冰狀能自然變成石綿狀，故石綿狀較為穩固。如有水迹在跟前，轉變尤易。將其溶解於氧氯化磷，測其冰點降低，證出石綿狀為雙分子 $(\text{SO}_3)_2$ ，冰狀為單分子 SO_3 。故石綿狀稱為冰狀之「結合體」。冰狀易溶解於濃硫酸，而石綿狀難溶解，此性殊可注意。

化學性。——三氧化硫極易與水結成硫酸：

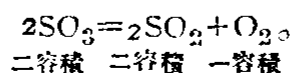


在濕空氣中，發煙極重。置於水中，化合放熱，唧唧有聲。遇金屬氧化物，作用甚猛，作成硫酸鹽。例如，遇燒熱之氧化鋇，作成硫酸鋇。引其蒸氣經過一個赤熱管，可分為二氧化硫與氧。

成分。——三氧化硫可以分解，由此定出三氧化硫之成分。考其分解所生之 SO_2 與 O_2 之容積比，為 2 : 1。三氧化硫氣之比重為 2.75 (空氣 = 1)，由此計其分子量為 79.1，此數與 SO_3 之量 $(32 + 3 \times 16)$

結合體 Polymer

相符，並亦與分解所成之容積比一致。蓋二容積 SO_3 分解，顯然應該生出二容積 SO_2 與一容積 O_2 ：



硫之氧酸

81. 硫與氧及氫，作成許多酸，列舉如下：

1. 抱硫亞硫酸..... $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$
2. 抱硫硫酸..... $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$
3. 亞硫酸..... H_2SO_3
4. 硫酸..... H_2SO_4
5. 過硫酸..... $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$
6. 【二磺酸】..... $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$
7. 三磺酸..... $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$
8. 四磺酸..... $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$
9. 五磺酸..... $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$

在此九種酸中，惟硫酸能獨立製出，其餘諸酸，或只能作成水溶液，或只能作成鹽。各種酸中之兩元子氫，皆能被金屬置換，謂之二基酸。如其兩元子氫，只置換一個，謂之酸性鹽。

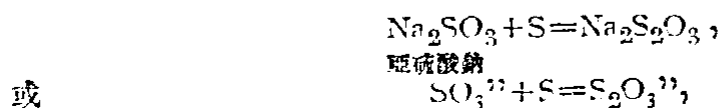
由各種方法之研究（如測定冰點降低），知道二基酸之水溶液，多半含 H' 及 HA' 兩種離子。若溶液極稀， HA' 又能破成 H' 及 A'' 。在中和鹽 M_2A 之溶液中，電離為 $2\text{M}'$ 及 A'' 。在酸性鹽 MHA 之溶液中，大半電離為 M' 及 HA' 。至若 HA' 之分解程度，不獨與溶液之濃度有關係，並與酸之強度亦有關係。如當同濃度時，強酸比弱酸分解者多。

抱硫亞硫酸， $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

82. 抱硫亞硫酸只能在稀溶液中存在，並極不穩固，不久即完全分解。但其鹽甚穩固，其製法如下：

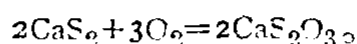
二磺酸 Dithionic acid

1. 亞硫酸鹽溶液與硫一塊蒸沸之:

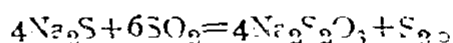


只有陽極子改變。

2. 硫化物在空氣中氧化:

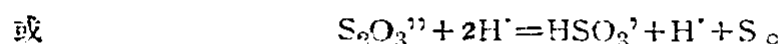
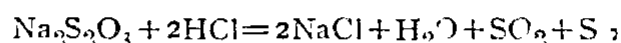


3. 硫化物溶液與二氧化硫起作用:



抱硫亞硫酸鈉，爲其最重要之鹽，舊名曰 hyposulphite，故常簡稱“hyro”。此物易溶於水，用其溶液，可溶解成鹽素之銀鹽，故照像應用 (§247)。受氧化劑（如過錳酸鈉，硝酸，氯等）之作用，作成硫酸鹽。因其能與氯化合，常用爲漂白粉之「消氯劑」。蓋被漂白過之物質，附著氯迹，甚有害處，並不易除去，今利用此物，可以除淨。

抱硫亞硫酸鈉之稀溶液，加上稀酸，作出以下分解：



該反應亦許是先有一部份離子結成 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，再由此物破成 H_2O ， S 及 SO_2 。

*考此分解，在稀溶液時，不立時現出硫，當依其溶液之濃度，待幾秒鐘或幾分鐘後，纔現出來。這個現象，從前以爲當其未現硫時，乃是未有作用，後來知其錯謬。蓋此稀溶液，加上相當量之稀酸，在其現硫之前，即已中和，而硫有時良久纔現出來。所以在其現硫之前，必已有一部份分解，不過硫之形狀極細，須待其結成較大之質點，纔得看見耳。

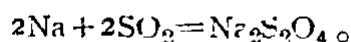
*抱硫硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

消氯劑 Antichlor

83. 在十八世紀,即知道鋅溶解於二氧化硫之水溶液,而不發氫之現象。Schützenberger 發明其中作成一種酸而此酸之鹽,已由鋅與酸性亞硫酸鈉溶液起作用,或電分此種溶液,氫(新生物)其為還原劑,製得。

抱硫硫酸及其鹽,皆具猛烈還原性。可由氯化第二汞,硝酸銀,及硫酸銅之溶液中,沉澱其金屬。使碘溶液漂白,作成碘化氫。使藍靛變成白靛。其溶液易被單體氧氣氧化,可利用此物,測定水中所溶解之氧,因此,故須將其貯於密閉器具中。

Bernthsen 製出抱硫硫酸鈉之固體,證其成分為 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, 因此斷定其酸之分子式為 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 。此鹽之提製法,將其作成濃溶液,加上適當量之固體食鹽,以沉澱之。Moissan 用乾二氧化硫與鈉起作用,直接綜合,作成此鹽,更可確定其酸之分子式矣:



亞 硫 酸, H_2SO_3 .

84. 二氧化硫之水溶液,有以下諸特性:酸性反應,傳電,遇鹽基作成鹽,遇金屬(如鐵)發出氫。於是認為其中作成一種化合物,即亞硫酸 H_2SO_3 是也。又查其常常溫度,不遵依 Henry 定律 (§9), 此更能證明其與溶劑結合。但在高溫度時,嚴遵此律,蒸沸之,可以趕盡二氧化硫,完全毀其結合。亞硫酸 H_2SO_3 尙未能獨立製得。其鹽之成分有二種, M_2SO_3 與 MHSO_3 (M 代表一個金屬元子)。酸性鹽幾盡溶解於水,而中和鹽只有鹼性鹽溶解。酸性亞硫酸鈉,多用於有機化學。亞硫酸鹽溶液,能慢慢吸收空氣中之氧,作成硫酸鹽。如其中有少許有機體(如 0.1% 酒精),及少許(如一個克分子之 10^{-5}) 氯化第一錫,即能阻止該氧化作用,此為阻遲接觸作用。反之,如其中有硫酸銅之蹤迹,可以幫助該氧化作用。

硫 酸, H_2SO_4 .

85. 硫酸為硫之最重要酸, 有幾種製法: 據 §79 所述者, 硫與氧直接化合, 作成三氧化硫, 此物遇水, 作成硫酸。硫酸鹽與磷酸蒸溜, 製出硫酸。氧與硫化化合物起作用, 如 SO_2 之水溶液受空氣氧化, 或硫與氧化化合物起作用, 如濃硝酸與硫蒸沸, 皆製出硫酸。

86. 現在工業上製硫酸, 有兩種方法: 鉛室法及接觸法。尋常所用之硫酸, 大半皆由此兩法製來。

鉛室法, ——此法所根據之化學反應如下: (1) 二氧化硫在水跟前, 被硝酸氧化, 作成硫酸。(2) 硝酸由前反應, 作成氮之低級化合物, 復被空氣氧化, 一部份作成硝酸, 一部份作成氮之高級氧化物。於是又舉行第一反應, 使二氧化硫變成硫酸。如此循環不已, 可想有限量之硝酸, 藉助空氣, 能使無限量之二氧化硫, 變成硫酸。但實際上則不然, 硝酸有一部份隨時失去。此因氧化氮有一小部份, 被二氧化硫還原, 作成一氧化氮 N_2O , 或氮, 而此物在此種情形之下, 不能與氧化合, 因此逃出。

製硫酸所起之化學變化, 後章詳細述之 (§128)。茲將其製造手續, 分三部份言之如下:

1. 製造二氧化硫。
2. 氧化二氧化硫。
3. 稠濃製得之酸。

(1) 製造二氧化硫, 所用之原料, 為硫磺或硫鐵礦 FeS_2 。用硫磺製出之酸, 較為純潔。用硫鐵礦製出之酸, 多含有砒。燒硫鐵礦之火爐, 式樣不一, 然都是二氧化硫由其中放出時, 已混有多量空氣, 引其經過一烟筒, 讓氣中所帶之灰塵, 沉落下來。

(2) 氧化亞硫酸, 在一建築中舉行。該建築可分三部份言之, 即

Glover 塔鉛室,及 Gay Lussac 塔, Glover 塔,以磚建築之,以鉛片作襯裏,爲不透酸。其中滿裝石子,上覆一層小塊「骸炭」。塔頂置一貯藏器,內貯「氮氧化硫酸」(由 Gay-Lussac 塔中製出),及鉛室所作出之稀硫酸(在此塔中蒸濃),從一橫轉管流下,經過塔中之石子。由爐子放出之氣體,內含二氧化硫及空氣,並其空氣量比氧化所需要之量爲多,由塔之底部引入,溫度約在 300° 。於是氣體由塔底上昇,氮氧化硫酸由塔頂下流,彼此混在一塊,引入鉛室。

鉛室之數,約有三四個,總容量有 4000—5000 立方呎,平行四邊形,切面近於平方,以鉛作室壁,因爲在普通金屬中,惟鉛受硫酸及其製造所用之物體之侵蝕較輕。諸鉛室及 Glover 塔, Gay-Lussac 塔,均以鉛管連通之。前兩個鉛室,俱有開口,爲通進水蒸氣用。在鉛室中,二氧化硫被氧化爲三氧化硫,遇水,作成硫酸。剩下之氣體,大半爲低級氧化氮,引入 Gay-Lussac 塔中。

Gay-Lussac 塔中,尋常滿裝骸炭。塔頂有一貯藏器,內盛 60° — 62° 硫酸 (Baumé, 看 §88) (此酸由 Glover 塔中製出)。此塔用以收集從鉛室所出之氣體,作成氮氧化硫酸,可復用之於 Glover 塔中。故利用此塔,可以減少硝酸之消耗。

(3) 由鉛室製出之硫酸,約 67% H_2SO_4 (53° Baumé), 此種濃度,製造肥料,尚可應用,若作別項用途,即嫌稀淡。尋常市上所售之硫酸,約 66° B. (B.=Baumé), 即 96—98% H_2SO_4 。將鉛室製出之硫酸,置於鉛釜中蒸發,及其已至 78% (60° B.), 再置於鉛器中蒸發,即製成濃硫酸。

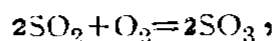
市上之粗硫酸,頗不純潔,常帶棕色,此因裝裹時,落進草,作成炭黑。其精製之法,先加水稀淡之,如其中有溶解之硫酸鉛,即沉澱出來。再加少許硫化鉍攪混之,沉澱出硫酸鉍,作出硫化氮,如其中有砒或鉛 (§206), 即被硫化氮沉澱,待其沉澱澄清後,分開之,側澱

之，最後蒸溜之。

接觸法。——前說過二氧化硫與氧，可以直接化合，作成三氧化硫，並受『鉑綿』接觸，効驗甚大。接觸法即根據該反應，並常用空氣代替純氧。

此種製法，可分四部份言之：(1) 二氧化硫與空氣之混和；(2) 混和氣體之純潔；(3) 三氧化硫之作成；(4) 三氧化硫與水之結合。

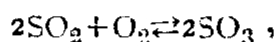
(1) 二氧化硫與空氣之混和，與鉛室法同，惟氧量須多，關於(3)，即知其原因。



在此式內，二容積 SO_2 ，需要一容積 O_2 。但作此混和氣體時，常為二容積 SO_2 與三容積 O_2 之比。

(2) 鉑綿作接觸劑，氣體（二氧化硫與空氣）須絕對純潔，否則即使接觸劑失去効力。然純潔氣體，亦一難事。德國 Mannheim 之化學工廠 “Badische Anilin-und Soda-fabrik,” 之 Knietsch 殫心研究，竟作成功。由爐子發出之氣體，須先去淨灰塵，否則，接觸劑蒙上一層外皮，即失効力。欲窺察氣體所帶之灰塵去淨與否，可引其經過一管，管之兩端，裝以玻璃，看其是否十分透明，即以斷定灰塵是否去淨。但有時已看得極乾淨，而氣體中之砒化合物，猶未完全去盡，仍於接觸効力，損失不小，蓋有最少之砒迹，即足以為害。考氣體中之有砒化合物，乃因硫鐵礦常含有砒 (§86, 1)。Knietsch 發明向此氣體吹進水蒸氣，利用此法，最後可以完全去淨砒化合物。

(3) 前在 §79 說過以下平衡：



可用以下等式表之，

$$P_1^2 P_2 = K P_3^2.$$

觸媒 Platinized asbestos

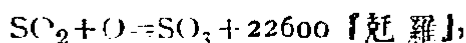
依據此式，如二氧化硫或氧，任有一種之量過多，皆可使三氧化硫，愈作完盡。因為 p_1 或 p_2 增加，則 p_3 亦必增加。故吾人目的，欲使二氧化硫完全變成三氧化硫，即應使氧氣量加多，方有利益。在 (1) 曾言氧氣量須多，即此故也。

這個平衡亦關係壓力，如壓力增加 n 倍，其式變為

$$(np_1)^2 np_2 = Kn^2 p_3^2, \text{ 或 } np_1^2 p_2 = Kp_3^2。$$

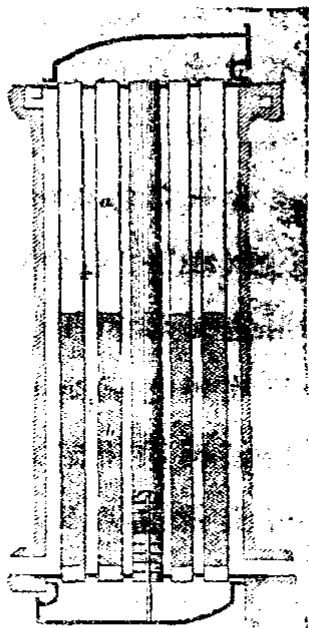
由此式看出壓力愈大 ($n > 1$)，三氧化硫愈作完盡 (§102, 5)。惟加大壓力，器具須極複雜，故製造硫酸，皆依前者之增加氧氣，而不作後者之增加壓力。

欲使二氧化硫與氧化合，能到最大完全程度，溫度須在 400° 左右。但此反應放熱，即



故其器具應設法冷涼，最好藉用一部份新氣體，作冷涼手續。

圖 31. — 接觸法之器具。



器具之構造，如左圖。ab 管，裝鉛綿 b，支在一小篩上（如圖之中管所表示者）。已經純潔之氣體，先經過管之外周，利用管中化學作用所放之熱，熱至適宜溫度，再引入管中，舉行化學作用，作成三氧化硫，並放熱。增減氣流之速率，即能管轄溫度，使其適宜。惟初開工時，須先熱至 400° 。

(4) 三氧化硫與水結合，雖其反應猛烈，但製造硫酸，猶有困難。蓋三氧化硫引入水中，或稀酸中，常有烟（三氧化硫）逸出。惟用 97—98% 硫酸，作吸收劑，並同時小心加水，永遠保持此濃度，則可以吸收完盡。

以上情形有兩個原因。(一)水迹使三氧化硫變為石綿狀 (§80), 此物只被硫酸慢慢吸收。(二)硫酸在濃度 97—98% 時, 為 $x\text{SO}_3 + y\text{H}_2\text{O}$, 其蒸氣張力最小。

接觸法製造濃硫酸, 特別適宜。

87. 物理性。——純潔硫酸在常溫度為油狀液體, 在低溫度凝固, 熔點 $+10.0^\circ$, 15° 時之比重為 1.8500。

化學性。——由蒸溜所得之濃硫酸, 猶含 1.5% 水, 欲製造絕對純硫酸, 可將蒸出之酸, 按理論量加進三氧化硫, 純硫酸遇熱, 30° 開始發烟 (三氧化硫), 317° (在 750 mm. Hg 壓之下) 沸騰, 蒸出之酸, 內含 1.5% 水, 其蒸氣被熱在沸點以上, 開始分成三氧化硫與水, 熱至 450° , 完全分解。因此時之蒸氣密度為 25.1, 適與 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 之理論密度 24.5 相符。

硫酸與水混和, 發熱甚大, 故作此混和, 須小心為之。即使硫酸作細流, 傾入水中, 勤攪混之。否則, 若以水倒入硫酸中, 則發強熱, 常致玻璃器具破裂。但酸與冰依一比例混和之, 可得強冷。

硫酸與水混和, 容積縮小, 即云, 稀酸容積, 小於水與酸容積之和。硫酸與水, 作成水化物 (§237)。

硫酸為二基酸, 酸性甚強, 惟弱於鹽酸。鹽酸當一立特含 0.1 克分子之濃度時, 電離 95%, 而硫酸當此濃度時, 電離 ($2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) 55%。硫酸與許多金屬起作用, 發出氫, 常利用此作用造氫。惟須用稀酸, 若太濃, 或溫熱, 則有一部份氫, 使硫酸還原, 如此放出之氣體, 惟有硫化氫。引氫入於熱硫酸, 作成二氧化硫。銅遇熱濃硫酸所起之反應 (§78), 即此作用。汞, 銀等金屬, 遇硫酸之情形, 皆與銅似。鉛及金不被硫酸侵蝕。

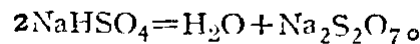
硫酸滴在紙布等物上, 即破成窟窿。此物之有破壞性者, 蓋因

硫酸與水結合之力甚強，不但能奪出別種物體所含之水，並能抽出有機化合物所含之氫與氧，以作成水，因使有機體變為炭焦。但硫酸又能向許多有機體供給氧，而自己還原。

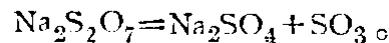
例如，欲試驗醋中之硫酸，加上少許糖，在一水鍋上蒸發。如其中有單體硫酸，則當蒸濃時，糖成炭焦。

硫酸鹽多半溶解於水，惟硫酸鋇、硫酸銻及硫酸鉛不溶解，硫酸鈣（石膏）稍溶解。常利用硫酸鋇 BaSO_4 之沉澱，試驗 SO_4^{2-} 。

硫酸鹽多半極穩固，例如，熱到極高溫度，而不分解。其酸性鹽遇熱，失去水，作成焦性硫酸鹽：



焦性硫酸鹽更加熱，則放出三氧化硫，作成中和鹽：



88. 用途。——硫酸之用途甚多，極有價值，差不多無機酸皆由其鹽與硫酸起作用製造出來。自從 Le Blanc 用硫酸製鹼以後，每年消耗之多，使人可驚。現在幾乎各種化學工業，皆應用硫酸。實驗室中常用硫酸作乾燥劑，在一密閉器具中，內盛濃硫酸，濕物置於其上，可使其極乾。為此用途，特別製一器具，稱曰「乾燥器」。

測定硫酸之濃度，尋常用一浮秤，計其比重，最為方便。再製好一表，如知道硫酸之比重及溫度，即可由此表，查出此酸含有 H_2SO_4 或 SO_3 之比例。Baumé 為十八世紀末葉之一化學家，造一浮秤，任意刻度，命純水所至之處為零度，10% 鹽溶液所至之處為 10 度，於是分成若干等份。100% H_2SO_4 所至之處為 66.6。工業上稱硫酸之強度，曰若干“度 Baumé”。

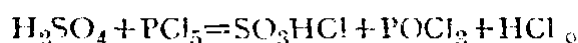
烟硫酸。——硫酸溶解三氧化硫，此種溶液曰烟硫酸其製法，即將三氧化硫溶解於濃硫酸。

乾燥器 Desiccator

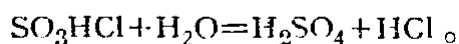
烟硫酸似稠油狀，在空氣中發烟甚濃，放出三氧化硫。比重爲 1.85—1.90

*硫酸之氯化物

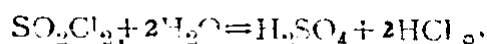
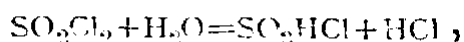
89. 一氯化硫酸。——五氯化磷與硫酸起作用，作成一種化合物 SO_3HCl ，曰一氯化硫酸：



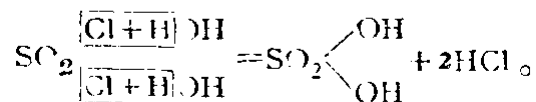
三氧化硫與鹽酸，亦能直接化合，作成此物，無色氣體，在空氣中發濃煙，18°時之比重 1.766，沸點 155°。遇水，反應甚猛，作成鹽酸及硫酸：



90. 二氯化硫酸。——二氧化硫與氯直接化合，作成此物。其最方便之製法，使二氧化硫在樟腦中飽和（二氧化硫溶解於樟腦），通過氯，作成二氯化硫酸，樟腦仍舊不改。此物爲無色液體，20°時之比重 1.6674，凝點 -51.1°，沸點 69.1°，臭味刺鼻，在空氣中發濃烟，遇少水，作成一氯化硫酸及鹽酸，遇多水，作成硫酸及鹽酸：



考其分解，可解釋之如下：



兩個元子氯之地位，換置兩個羥簇 OH，因此假定硫酸含有兩個羥簇。此種解釋方法，類似有機化學。

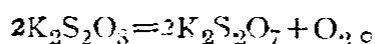
二氯化硫酸。——二氧化硫與氯直接化合，作成此物，無色無臭氣體，其凝固程度與 SF_6 (§75) 同，-52°變液體，-20°變固體。將其合水封於一管內，可熱至 150°，而不分解。被鹼吸收，惟極慢。鈉能

在其中熔化,而不被侵蝕。

*過 硫 酸 $H_2S_2O_8$

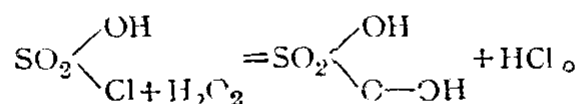
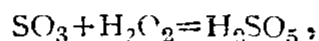
91.電分硫酸鉀或硫酸銨在硫酸(1.3比重)中之冷飽和溶液,即作成過硫酸鉀 $K_2S_2O_8$,或過硫酸銨 $(NH_4)_2S_2O_8$ 。在該溶液中,可假設有 K^+ 及 HSO_4^- 兩種離子,而 HSO_4^- 在陽極上中和,作成 $H_2S_2O_8$,復與 K^+ 作成難溶解之鉀鹽 $K_2S_2O_8$,分出白色結晶。但在陽極近旁,須 HSO_4^- 簇之濃度極高時,方能兩簇聯起。否則,舉行以下反應之機會較多,即云, HSO_4^- 簇與水合成 H_2SO_4 及 $2OH^-$,而 $2OH^-$ 又分成 H_2O 及 O 。欲使陽極上 HSO_4^- 簇之濃度增高,可用一個小電極。於是陽極上電流密度甚大,即云,在一個小面積上,有許多電。今在一小地方,有許多電中和許多 HSO_4^- ,換言之,在陽極近旁, HSO_4^- 簇之濃度甚大。

此鹽在 100° 時,分解如下:



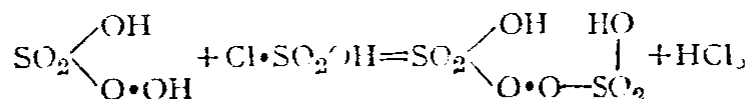
過硫酸鉀溶解於水,亦為其重要鹽。
焦白硫酸鉀

100% 過氧化氫與三氧化硫或一氯化硫酸起作用,作成 Caro 酸:



此物之結晶甚美,約在 45° 熔化,略帶分解。

Caro 酸又與一分子一氯化硫酸起作用,作成過硫酸:



由此法製出之過硫酸,純潔結晶,熔點 60° ,略帶分解。製作 Caro 酸在硫酸中之溶液,更有一簡單方法:即將 H_2O_2 與多量濃硫酸混和, Baeyer 根據這個製法,名此酸曰 Sulpho-mono-peracid。此酸與硫酸加

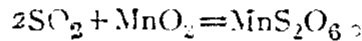
熱，亦容易分成過氧化氫與硫酸。如在真空中蒸溜，可以得出過氧化氫溶液（濃度約20%）。

過硫酸有極強之氧化性。能從碘化鉀中，分出碘，使二氧化硫，變為三氧化硫，第一鐵鹽變為第二鐵鹽，由銀、銅、錳、鉛、及鎳諸鹽溶液中，沉澱出高級氧化物，但不能漂白過錳酸鹽溶液，亦不能氧化鉻酸及鉍酸溶液，此與過氧化氫不同之點處。其他諸性，均極相似。

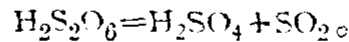
*『多磺酸』

92. 這個名稱，包含四種酸，可用一個通式表之 $H_2S_nO_6$ ， n 為 2, 3, 4, 5，並據此命名，以示區別。

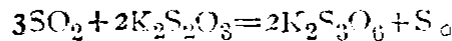
二磺酸， $H_2S_2O_6$ 。——將二氧化錳之細末，浮於水上，通進二氧化硫，得出二磺酸錳：



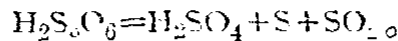
二磺酸鉍加硫酸，即分出二磺酸。該溶液可在硫酸上之真空中，稠濃至比重 1.347。若再稠濃，或溫熱，即起分解如下：



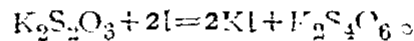
三磺酸， $H_2S_3O_6$ 。——抱硫亞硫酸鉀溶液，飽和以二氧化硫，得出三磺酸鉀：



但其單體酸不穩固，其稀溶液在常溫度，即分解為硫、二氧化硫，及硫酸：



四磺酸， $H_2S_4O_6$ 。——碘與抱硫亞硫酸鹽溶液起作用，得出四磺酸鹽：



四磺酸鉍加硫酸，分出四磺酸（只是在稀溶液中）。此酸在稀溶液

多磺酸 Polythionic acid

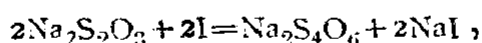
中極穩固，如稠濃之，即分解為硫，二氧化硫，及硫酸。

五磺酸， $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ ，——二氧化硫與硫化氫兩種溶液，混和之，其重要反應，為互氧化及互還原，分出硫 (§78)。但此反應極複雜，除五磺酸外，更有多磺酸作成。 H_2S 與 SO_2 之混和溶液，著名為 Wacker-reder 液體。五磺酸鹽已被製出極好之結晶。

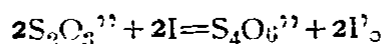
抱硫亞硫酸鈉在容量分析中之用途。

碘之定量法。

93. 碘溶液加上抱硫亞硫酸鈉，失去棕色，作成兩種無色化合物，碘化鈉及四磺酸鈉：



或只寫其反應有關係之離子：



由此觀之，消滅顏色，乃因碘分子由 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，取出兩塊陰電，變成離子故也。於是測定溶液中之碘量，有了方法。將已知濃度之抱硫亞硫酸鈉溶液，滴入某容積之碘溶液中，尋常作此手續，用「吸管」(圖 22) 取量液體，見其顏色漸呈淡薄，最後至一點，再多加一滴，可使顏色完全消滅，謂之轉點。這個轉點可以測得極準。當轉點時，其中之碘分子完全用盡。據以上化學式，一元子碘，消耗一分子 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，故溶液中之碘量，可由用去之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 量，計算之。

先求 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，與碘當量 (127 克) 之關係，即云，漂白一當量碘，用若干容積之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，既求出這個關係，則對於滴定之結果，即易計算。

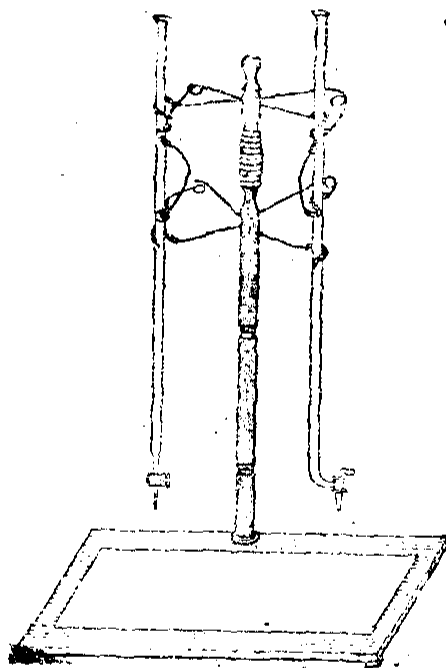
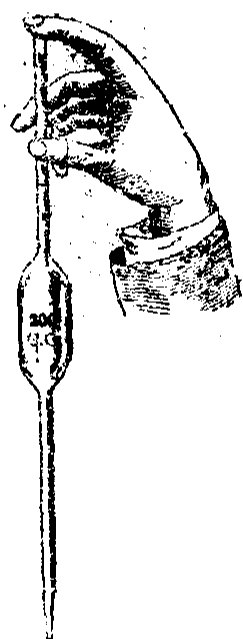
『標準溶液』——一立特溶液，含一個克當量 (§23) 溶質，謂之標準溶液，亦常製出標準溶液之 $\frac{1}{2}$ ， $\frac{1}{4}$ ， $\frac{1}{10}$ ，或二倍，三倍諸溶液，以供給應用。例如，鹽酸之標準溶液，每一立特含 36.5 克 HCl，硫酸之

標準溶液,每一立特含 49 克 H_2SO_4 ($\frac{1}{2}$ 克分子), 碘之標準溶液,每一立特含 12.7 克碘。製作此種溶液之手續,參考分析化學。

作化學分析,用「滴管」測量 $Na_2S_2O_3$ 溶液之容積,最為方便。滴管(圖 33)為一刻度($\frac{1}{10}$ c.c.)玻璃管,在其底端,有一玻璃活塞,或連一橡皮管及一夾子。如滴定碘溶液,即將 $Na_2S_2O_3$ 溶液,裝在滴管內,讓其慢慢流出,最後一滴一滴,小心加入,並勤攪混之,直至顏色退淨為止。

圖 32.——吸管。

圖 33.——滴管及其支架。



示例。——今有 50 c.c. 碘溶液,用去 27.30 c.c. $Na_2S_2O_3 \frac{1}{10}$ 標準溶液,顏色完全退淨。問一立特碘溶液,含碘若干克。

1000 c.c. $Na_2S_2O_3 \frac{1}{10}$ 標準溶液(看前段),可使 12.7 克($\frac{1}{10}$ 當量)碘退色。今用去 27.3 c.c., 即應使 $27.3 \times \frac{12.7}{1000}$ 克碘退色,此為該碘溶液 50 c.c. 所含之碘量。故一立特該溶液,含有 $20 \times 27.3 \times 12.7 \times 10^{-3} = 6.8842$ 克

滴管 Burette

碘。

凡物能使碘化鉀放出碘者，皆能利用此法，直接測定碘量，間接測定該物之量。例如，氯、溴皆能使碘化鉀溶液，放出相當量之碘，即可依據此法，測定其量。

第二十二章 硒、碲。

硒。

94. 1817年，Berzelius發明硒元素，並與前幾年所發明之碲元素，性質相似，故碲以地球得名，而硒以月亮命名。硒在天然界中，產地甚多，而產量極少，有天然產之單體，常夾在硫鐵礦中，及幾種稀罕礦石中。如以硫鐵礦製造硫酸，硒即存在於鉛室之「室泥」中，尋常製硒，皆利用此物。

製硒之手續，將室泥與硝酸加熱，硒被氧化，作成硒酸 H_2SeO_4 。以此溶液，加鹽酸，蒸沸之，作成亞硒酸，放出氯。再通進二氧化硫，亞硒酸被還原為硒，其狀為無定形，紅色薄片。

硒有許多方面似硫，例如，其存在情形，有幾種變狀。據 Saunders 研究，硒有一種紅色無定形，溶解於二硫化炭。由此溶液，分出一種紅色結晶形。170°—180° 熔化。將無定形硒，熱至 97°，在此點上，溫度突然現出昇高；或將熔化硒，突然冷至 210°，並在此溫度，保持移時，均能作成金屬狀硒。217° 熔化。金屬狀硒，有金屬光澤，不溶解於二硫化炭，並傳電。考其傳電性，與其閃光強度，極有關係，殊屬奇異。利用此性，作硒電瓶，頗有幾種有趣之應用。

硒之熔點 217°，沸點 680°。溫度昇高，蒸氣密度漸減，直至 1400°，纔不改變，此與硫之情形相似。在 1400° 時，密度為 8.5 (H=1)，相當分子量 163.0。由其化合物之蒸氣密度，求出元子量為 78.9。據以上分子量，相當之分子式，近於 Se_2 。用 diphenyl 作溶劑，由冰點降低之

方法：求出常溫度時之分子量，相當分子式 Se_5 。

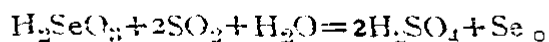
硒化氫, H_2Se 。——硒與氫在 400° ，直接化合，作成此物。鹽酸分解硒化鐵 FeSe ，亦製出此物，此與製硫化氫之法同。此物之沸點為 -42° ，凝點 -64° ，稍具酸性，比硫化氫之毒性更大。可使重金屬，由其溶液中，作硒化物沉澱出來。在高溫度，分解為元素。

硒化氫之水溶液，久置之，則分出硒，變為乳濁。

氯化硒。——硒之氯化物，已知者有兩種： Se_2Cl_2 及 SeCl_4 。 SeCl_4 比其相當之硫化物 SCl_4 (§75) 穩固，為固體，昇華不分解，直至 300° ，方開始破裂。

二氧化硒, SeO_2 。——硒之氧化物，只知道這一種。在空氣中燒硒，得此物。硒燃燒，發惡味。然二氧化硒無此惡味，因想其中或有別種氧化硒作成，而未能獨立製出者。二氧化硒為白色長針狀， 310° 昇華。

亞硒酸, H_2SeO_3 。——二氧化硒為無水酸，溶解於水，作成亞硒酸 H_2SeO_3 ，可以獨立製出，與亞硫酸不同。此酸為無色大塊三稜形結晶，熱之，分成水及無水酸。二氧化硫，或氯化第一錫，使其還原為硒，作紅色薄片沉澱出來：



硫化氫由亞硒酸溶液，沉澱出硫化物 SeS ，不溶解於硫化銻中。

硒酸, H_2SeO_4 。——亞硒酸溶液，加氯或溴，作成硒酸 H_2SeO_4 。其純體為結晶固體， 58° 溶化，而其 95% 溶液，為油狀液體，頗似硫酸。硒酸鉍極難溶解於水，此性亦復與硫酸相似。

硒酸與鹽酸蒸沸，即被還原為亞硒酸，放出氯。

*碲。

95. 碲之存在，頗為稀罕，有天然產之單體，有與鋇，或金，銀化合

者。其重要產地，爲 Transylvania, Altai mountains。無定形碲爲黑粉狀，但熔化後，變爲銀白色，有金屬光澤，導熱及傳電，熔點 452° ，沸點 1400° ，比重 6.2。當溫度升高，其蒸氣密度漸減，此與硒、硫之情形同，直至約 1400° ，纔不改變，此時之分子量，相當分子式 Te_2 。

碲化氫， H_2Te 。——鹽酸與碲化鋁 Al_2Te_3 起作用，製出此物，其在 0° 沸騰， -57° 熔化。但由此法製出者，含有多少氫。此物賦性極毒，容易分解，能由重金屬溶液中，使其作成碲化物，沉澱出來。

二氧化碲， TeO_2 。——碲在空氣中燃燒，作成此物。極難溶解於水。

亞碲酸， H_2TeO_3 。——碲溶解於硝酸，作成此物。其性難溶解於水，溫熱之，分解爲 TeO_2 及 H_2O 。

碲酸， H_2TeO_4 。——用硝酸或鉻酸，氧化二氧化碲，作成此物，再用濃硝酸，由其溶液中，幾次沉澱之，可得純潔。由其水溶液，結晶出 $H_2TeO_4 + 2H_2O$ ，此物在 100° ，失去結晶水。由此法製出之單體碲酸，爲白粉狀，難溶解於冷水。碲酸之酸性極弱。

硒與氰化鉀熔化，作成一種化合物， $KCNSe$ ，相當 $KCNs$ 。如以此法施諸碲，則製出 K_2Te ，但此物立時被空氣中之氧分解，得出碲。硒氰化鉀與鹽酸蒸沸，分出硒。現在已有方法，可以試驗硒與碲之混和物，並能使其分開。

氧族之結論。

96. 氧，硫，硒，碲四種元素，天然作成一族，猶氟，氯，溴，碘作成一族之情形同。該四種元素之化合物，可用一個通式代表，並其物理性及化學性，均隨元子量，依次遞變。例如，其氫化合物之通式爲 RH_2 ，其氧化合物及酸之通式爲 RO_2 及 H_2RO_3 ，又 RO_3 及 H_2RO_4 。臭氧亦可想其與二氧化硫相當，臭氧 $O \cdot O_2$ ，二氧化硫 $S \cdot O_2$ 。

以下列表,顯示其物理性之遞變情形。

	O.	S.	Se.	Te.
元 子 量	16.00	32.07	79.2	127.5
比 重	1.124 (在-181°)	1.95—2.07	4.2—4.8	6.2
熔 點	-218.4°	119.5°	217°	452°
沸 點	-182.9°	445°	689°	±1400°
顏 色	淺 藍	黃	紅	黑

由此觀之,元子量增加,物理性之常值,亦隨着增加,並其外觀,愈近似金屬,如碲之金屬狀,即十分顯著,

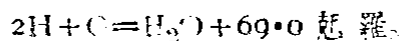
再者,其氫化合物之穩固程度,隨元子量依次遞增,而氧酸之酸性強度,依次遞減,並減得極快,如硫酸屬於強酸,而碲酸屬於極弱酸。

該四種元素,均有幾種變狀,亦堪注意。

第二十三章 熱化學

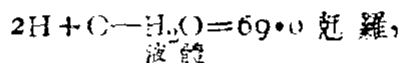
97.前言 (§20) 化學之化合或分解,生出熱量變動,即云,放熱或吸熱。今已在許多例子中,細心測過此種熱量變動。Berthelot 及 Thomsen 研究這個問題,特別有結果。論熱量變動的一部份化學,稱曰熱化學。

依反應物體之分子量,討論熱量變動,可以作化學上之比較,例如,由氫與氧作成水,放熱 69.0「尅羅」,這塊熱量,乃由 2 克氫與 16 克氧化合所生者:



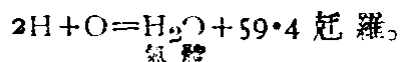
在此式中, H 與 O 皆照克元子計算。

反應物體及所得出之物體之物質狀態,對於熱量變動,亦有關係,因有液化及氣化之潛熱,如以上所言之熱量,

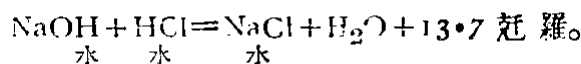


尅羅 Kilogram calorie

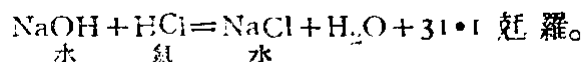
乃為作成水氣及凝成液體之總熱量。其中所含之一部份凝結熱，每一克水，為0.536 尅羅；今有18克水，應為9.6 尅羅。由此觀之，燃燒氫，作成100°之水蒸氣，應放熱59.4 尅羅：



反應物體之物質狀態，如云，固體，液體，氣體，及溶液等，亦影響其熱量變動。例如，氫化鈉稀溶液，與鹽酸稀溶液（式中標誌“水”字）混和之，其熱量變動：



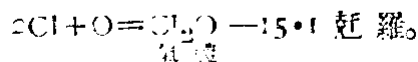
如引鹽酸氣入於氫化鈉稀溶液，其熱量變動：



此法除有前者之熱量（13.7 尅羅）外，更加上鹽酸氣在多量水中之溶液熱（17.4 尅羅）。

化學上之合成熱，必等於分解熱，只符號相反。否則，若作成一種化合物，又分解之，恢復元狀，而熱量生出增減，此違背能力不滅之定律。

由實驗證出，化合物之作成，大半放熱，但亦有吸熱者。前者謂之放熱反應，後者謂之吸熱反應。後者之舉例，如由綜合法，製造一氧化氯：



*98. 測定熱量變動，有各種方法，然皆限於化學作用甚快者，如太慢，則不便測量。測定液體或溶液中之熱量變動，如中和熱（酸與鹽基中和所發之熱），溶液熱，或稀淡熱等，尋常皆應用「量熱計」。

*測定物體之燃燒熱，尋常應用 Berthelot-Mahler 之「量熱炸器」。此法常用於有機化合物。

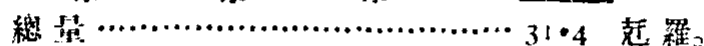
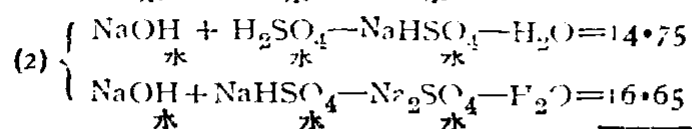
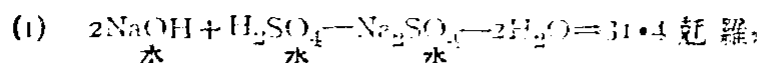
99. Hess 定律：——由化學甲系變為乙系，其熱量變動之總

量熱計 Calorimeter 量熱炸器 Calorimetric bomb

結果,不與其中間所經之路徑有關係。

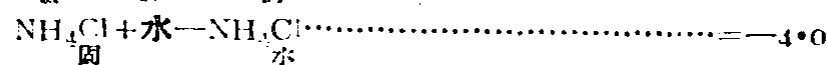
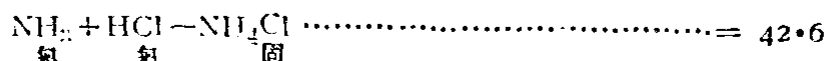
此律根據能力不滅之公理。蓋由甲系變為乙系,復由乙系變回甲系,如不遵依 Hess 定律,則其中之能力,必有增減,此違背能力不滅之公理。試舉例為下:

(a) 氫化鈉,硫酸,及水,三種物體,作成硫酸鈉稀溶液,其製法可有幾種,如以兩個克分子鹽基,加入硫酸,或以一個克分子鹽基,加入硫酸,然後再加入一個克分子鹽基。二者熱量變動如下:



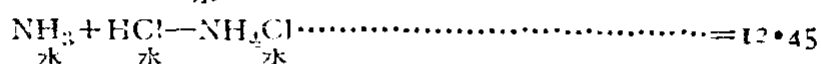
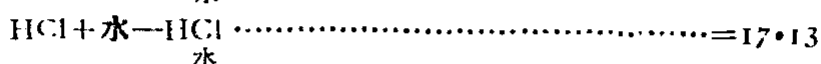
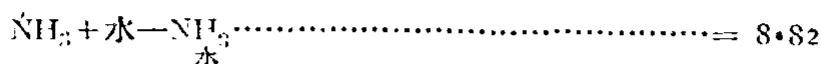
(b) 氫,氯化氫,及水,三種物體,作成氯化銦稀溶液,其製法亦有幾種,如以乾氫氣與乾氯化氫氣化合,將所得之氯化銦,溶解於水,或以兩種氣體,各溶解於水,再將該兩種溶液混和之。二者熱量變動如下:

第一例,



38.6 尅羅

第二例,



38.40 尅羅

該兩結果,尚在實驗差錯範圍以內,故可云相合。

反應中之熱量變動，常有許多不能直接研究或測量者，今藉 Hess 定律之幫助，可以測定矣。測量此種情形，常利用其階級進行，每進一級，演出反應之一部份，最後其所未知之熱量變動，可以算得。舉例如下。

設求硫化氫之合成熱。此物能由元素直接化合 (§72)，但此反應，不便作熱量研究。現在想出兩個方法，以研究之：(1) 氫燃燒，作成水，硫燃燒，作成二氧化硫。(2) (a) 先將氫與硫合成硫化氫，(b) 再將硫化氫燃燒，作成水與二氧化硫。以上二法，開始之情形同，最後之結果亦同，惟中間所經之路徑不同。據 Hess 定律，二者之熱量變動同。若 (1) 與 (2b) 已被測定，則 (1) 與 (2) 可作一個等式，而解出 (2a)：

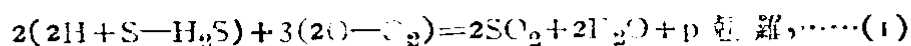
$$2\text{H 之燃燒熱} + \text{S 之燃燒熱} = \text{H}_2\text{S 之合成熱} + \text{H}_2\text{S 之燃燒熱}$$

$$(2\text{H} + \text{C} - \text{H}_2\text{O}) + (\text{S} + 2\text{C} - \text{SO}_2) = (2\text{H} + \text{S} - \text{H}_2\text{S}) + (\text{H}_2\text{S} + 3\text{C} - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}),$$

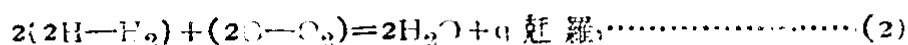
$$68.0 + 69.26 = x + 133.46,$$

$$\therefore x = (2\text{H} + \text{S} - \text{H}_2\text{S}) = 3.8.$$

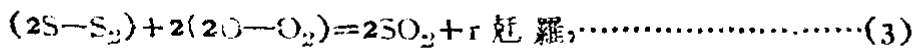
100. 常用合成熱之值時，須知該值，非只為元素元子結成分子之合成熱，並亦包含元素分子破成元子之分解熱。例如，氫與氧合成鹽酸，放出 22.0 仟羅。試思在此作用中，初是元素分子破成元子，而有熱量變動，繼是元素元子合成鹽酸分子，而有熱量變動，兩次熱量變動之差數，即為測定之結果。據 Hess 定律，間接求出之合成熱，亦包含元素分子之分解熱在內。例如，測定硫化氫之合成熱。依據前法，硫化氫之燃燒熱：



氫之燃燒熱：



硫之燃燒熱：



$(2O-O_2)$, $(2H-H_2)$, 及 $(2S-S_2)$, 表示元素分子之分解熱。

由是硫化氫之合成熱, 爲 $r+q-p$ 。從以上諸式, 求出 $r+q-p$ 之值, 爲

$$r+q-p=(2S-S_2)+2(2H-H_2)-2(2H+S-H_2S)。$$

由此觀之, 硫分子及氫分子之合成熱, 包含於所求得之硫化氫之合成熱中。

化學愛力。

101. [化學愛力] 這個名詞, 由來已有一世紀。最早想像物體之可以相化合者, 乃因其間互相契合, Empedocles 及 Glauber 名之曰互愛。現在已視爲一種愛力矣。

Thomsen 之愛力定義, 云爲一種力量, 牽掣化合物之各部份, 使其結成一體。但有極長時期, 吾人關於愛力之知識, 無何進步, 且只知其性, 而未求其量。例如, 物體 AB 與 C 起反應, 作成 AC 及 B。即言, A 對於 C 之愛力, 比較對於 B 大。此種反應, 被研究者甚多, 並互相比較之, 且依其愛力遞減之次序, 將諸元素排成一列。但愛力之絕對量, 或比較量, 則從未有研究者。後來 Berthelot 發明一個測量愛力之方法, 纔有極大進步。即將化合物之合成熱, 作爲愛力之測量。如見一磨電機, 生出電流, 用此電流, 可以分解水, 因此知道轉動磨電機, 及劈開水分子, 必定費去一份工作。反之, 氫與氧化合時, 必定生出熱 (或云能力)。故氫與氧之混和體, 可比作一個舉高之石頭, 含有地位能力, 石頭落下, 地位能力變成運動能力, 而氫與氧化合, 地位能力變成熱。Berthelot 以熱之結果, 測定化學反應之「驅力」, 於是引出「最大工作之公理」。即云, 凡有化學反應, 不用加外力, 而能自己進行者, 皆放出最大熱量。

化學愛力 Chemical affinity 驅力 Driving force

最大工作之公理 Principe du travail maximum

但此公理，對於吸熱化合物之反應，不能適用。且近來關於逆反應，發現者甚多，如在一平衡中， $A+B \rightleftharpoons AB$ ，若正反應(→)放熱，則逆反應(←)必吸熱。故使此公理，愈不足信。

雖此公理不能普遍應用，但有許多情形，甚覺適宜，故總想其中至少亦含一部份真理。

Van't Hoff 糾正以上公理。言化學反應所放之熱量，乃為一系能力之總變動，而 Berthelot 據此測量愛力，乃是錯誤。蓋愛力應該只以反應所得之『自由能力』測度之。從自由能力，可以洞悉反應所能作之最大工作。如欲測量一個作用進行之力量(驅力)，常用一個反力阻止之，而此反力之量，已屬知道，並剛能阻止該作用。若反力太小，則此系之內部驅力，即勝過此力，作出一份工作。如兩力相差極微，即作出最大工作。因此可用尋常量力之簡單力學觀念(如天秤)，測量愛力。故欲量測一力，可另用一已知之反力，並能任意改變，使成平衡；於是所測量之力，即與所知道之力相等。

尋常反應中之自由能力，與其總能力，常不相等，但往往所差不大，如固體間之反應，或溶液中之反應是也。由此可以解釋 Berthelot 公理，有一部份適用之故。

*據 Helmholtz 意見，謂一物蓄有兩種能力，自由能力及『固定能力』。自由能力可以變為工作，固定能力，如蓄於物質狀態改變中。冰當溶化，吸熱甚多，但此熱不能變為工作，僅以增加水分子之分子運動，故當同溫度，水之固定能力，比冰的大。又有其他與此類似之情形，亦可以改變固定能力。

*由理論證出，凡屬自動作用者，必定減少其自由能力。

*放熱反應所發之熱，是由此系反應之自由能力變成者同時固定能力或減少(即有一部份變為熱)，或增加，或無變改。但增加，須比

其自由能力減少者小,若比其減少者大,則總熱量變動,變成負號,即為吸熱反應。

由以上所述者觀之,愛力可由反應之最大工作,或自由能力測量之。其測量之法有兩種:(1)測定反應所生之電動力,(2)測定反應之平衡常值。

第一法,俟講到電化學時,即知道有許多情形,可使反應生出電流。如為逆反應,更能通進一個等能力,反方向之電流,阻止其反應。蓋電量(若干 Coulombs)與電動力(若干 Volts)之乘積,乃以表述電流能力。據 Faraday 定律,分解一當量化合物,所需用之電量皆等,即每一當量,需用 96540 Coulombs。由此觀之,電動力與愛力成比例,換言之,電動力可以測量愛力。如加進一電動力,剛足以阻止其反應,此時該電動力,即等於被阻止之反應之愛力。於是反應所生之自由能力,或最大工作,與其所生之電流能力相等。

第二法,可以應用於凡有化學平衡之情形。從熱力學,知道平衡常值 K , 與反應所生之最大工作 A , 關係如下:

$$A = RT \log_e K。$$

其中反應物體為單位濃度, R 為氣體常值 (§35), T 為絕對溫度。 K 亦與溫度有關係,謂之溫度函數。

蓋愛力,初時視為一個力量,後來視為一塊工作,今更從電動力可以測得,又視為一種地位能力。

欲知以上兩法,用於各種特別情形,計算愛力,可參考物理化學書,頗有興趣。

『平衡移位』。

102. 兩系平衡(例如, $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$) 之位置,考其與環境有關係。Le Chatelier 定律,即敘述這個關係,其律文如下:

平衡移位 The displacement of equilibrium

在任何物理的或化學的平衡系中，如有一「平衡因子」改變，則此系即起改變，但其結果，後者與前者反對。

這個定律，亦稱曰反應對於作用之敵抗之公理。據此定律，可以預言反應要走之方向，其法甚便，有例甚多。茲舉例示之如下：

(1) 冰水混成一系，向其加壓力，於是冰熔化，容積縮小，使所加之壓力失効。

(2) 一斜晶硫當靠近變點時（常壓時之平衡溫度），向其加壓力，即變成斜方晶硫。由一斜晶變成斜方晶，容積縮小，故其結果，亦減輕壓力，與前例同。

(3) 據 Boyle 定律，溶液稀淡，滲壓減少。如將傳電溶液稀淡之，則電離加大，增加滲壓，使其稀淡失効。

(4) 液體遇熱，蒸氣加多，氣化為吸熱作用，使所加之熱失効。

(5) 在 N_2O_4 之部份分解中，壓力愈大，分解愈小，壓力愈小，分解愈大。蓋分解減少，可使壓力減輕，分解加大，可使壓力加重。故其結果，亦與所施之作用相反。

103. Van't Hoff 之平衡移位公理。——這個公理亦包含在 Le chatelier 定律之內，但由熱力學中獨立求得。其公理如下：常兩系平衡時，在定壓之下，降低溫度，則平衡向其放熱系移位，升高溫度，則平衡向其吸熱系移位。茲舉例說明之於下：

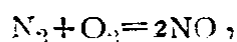
(1) 硫在常壓之下，熱至變點以上，由斜方晶變為一斜晶，這個轉變為吸熱。冷至變點以下，反是。如此情形，反應之狀況，與外界溫度之改變相反。

(2) 鹽溶解於水，如吸熱（硝石），則溫度愈高，溶解愈多，如放熱，則溫度愈高，溶解愈少（§236）。

上言溫度升高，平衡向吸熱系移位，故在高溫度時，應該多是

吸熱反應，在低溫度時，應該多是放熱反應。由數學公式看來，在絕對零度時，應該都是放熱反應。尋常室內溫度，與絕對零度所差不過 300° ，相去尚不甚遠，所以多是放熱反應，不過偶爾遇見吸熱反應（如 Cl_2O 之作成）。若在電火溫度（ $2000-2500^{\circ}$ ）之下，則多是吸熱反應。例如，臭氧及過氧化氫，為吸熱化合物，皆在極高溫度時作成（§§36 及 38）。氧化氮（§§120 及 127）及 acetylene（§181）為吸熱化合物，皆由綜合法在電火熱中作成。

●茲再從元子上著想，吸熱化合物之作成，頗為奇異。蓋元子之作成分子，乃是元子相吸引而成，故欲破解分子為元子，須作進一部份工作（或加進熱），逼元子離開。反之，化合元子為分子，應該都是放熱。至若有吸熱作用者，乃因化合物多半由元素分子作成，而非由其元子作成之故。如氮與氧作成氧化氮，為吸熱反應：



在此反應中，分解 N_2 分子及 O_2 分子所需之熱（或云能力），超過 N 元子及 O 元子作成 NO 所放之熱，故其總熱量變動為吸熱。

『環境阻力』

104. 只有可以放出自由能力之反應，乃能自己進行，否則不能自己有動作，此猶石頭之不能自己飛在空氣中是也。但是有些反應，已能放出自由能力，而猶不能自己起動作者何耶。蓋因其環境阻止其僅能反應之進行。此種阻力，謂之環境阻力。如降低溫度，即為一種顯著環境阻力，如 §12 所述氮氧混和體之情形，即其例也。又 Pictet 證出鈉與酒精，當常溫度，作用極猛，而在 -80° 穩淨其中，似不起反應。鹽酸（雖然甚濃）與大理石，在低溫度，不起反應，即起反應，亦是極慢。總言之，溫度愈低，反應速率愈慢。凡有情形，按照熱力學，應該起反應，但不舉行者，則皆歸在環境關係。

環境阻力 Passive resistances

溫度與反應速率之關係，可約言之如下：溫度作算術級數升高，速率作幾何級數加快。由實驗證出，在室內溫度左右，溫度每昇 10° ，速率約增二倍或三倍。

環境阻力在天然界中，關係非常重要。若不因為此種阻力，則在天然界中，凡有可燃燒者，可氧化者，將皆在常溫度時舉行，而地球上即不能有動植物之生命矣。

第二十四章 氮

105. 空氣之成分，約有80%氮，及20%氧。硝酸鹽（如硝石）及蛋白質，皆為氮化合物之最常見者。而蛋白質又為動植物之一重要成分。

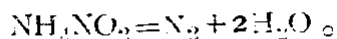
單體氮易從空氣中得到，即將空氣中之氧，設法去之，即剩下氮。其製法有幾種：在空氣中燃燒磷，氧被用去，作成五氧化磷，剩下氮，並含少許別種氣體（§110）。引空氣經過熱銅粉，作成氧化銅，剩下氮。

*引空氣經過銅粉，則某量銅，只能作出有限量之氮。今若使空氣先通過氫水，帶出氫氣，由是氫中之氮，還原氧化銅，則可用某量銅，接續不斷製氮。

銅上加氫及碳酸鉍溶液，則能在常溫度時，吸收空氣中之氧。濕磷在常溫度時，亦能與氧化合；設有一容積空氣，在其中放一塊磷，經過幾分鐘後，氧即被用去。Pyrogallol之鹼性溶液，亦能在常溫度時，吸收氧。以上諸反應，皆常應用於氣體分析。

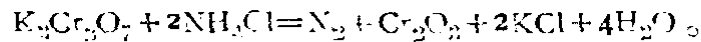
106. 製氮之法，又有兩種：（一）直接分解氮之化合物。如用以下化合物加熱，特別相宜。

亞硝酸鉍加熱：

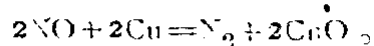


*尋常以等重份之 KNO_3 , NH_4Cl 及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 溶解於三份水中, 蒸沸之。 NH_4Cl 與 KNO_3 起反應, 作成 KCl 及 NH_4NO_3 。

銻酸銻 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 加熱 (如用氯化銻及重銻酸銻之混和物尤佳):



(二) 間接分解氮之化合物, 如氧化氮被熱銅還原:



物理性。—氮為一種無色無味氣體, 比重 (空氣為標準) 0.9532, 密度 (氮為標準) 13.93。在 0° 及 760 mm. 下, 一立特氮, 重 1.2521 克。極難凝結, 臨界溫度 -146° , 臨界壓力 35 氣壓, 其當液體時, 沸點 -194° , 凝點 -214° 。僅稍溶解於水, 比氧之溶度還小。

化學性。—氮之化學性, 極為冷淡。在常溫度時, 未有元素可與之化合, 在高溫度時, 即有與之化合者, 亦甚有限, 如 B, S, Tl, Ba, Sr, Cr, Mg, C, 及幾種稀罕元素, 皆能在赤熱時, 與之直接化合, 作成氮化物。欲製造直接化合之氮化物 (特別關於金屬), 最好裝置如下: 在 50% 氮及 10% 氧之混和液體中, 銀作陽極, 欲作氮化物之元素作陰極, 作一電弧, 即在電弧中間, 作成氮化物。池中溫度甚底, 以便防止氮化物之分解。

氮與氧受感應電火之影響, 可以直接化合, 並現出紅棕色, 因其作成 NO_2 。氮與氫亦能由此法化合。如氮與氫之混和體, 加上幾滴濃鹽酸, 引入一管內, 此管覆在汞面上, 通過感應電火, 即生雲霧狀之氯化銻 NH_4Cl , 此因氮與氫, 感受電火, 作成氫 NH_3 , 復遇鹽酸, 作成氯化銻。以上兩個反應, 及氮之不助燃性, 均為氮之特性, 可利用其作試驗。

氮之分子, 由兩個原子作成, 其證明之法, 與證明氧分子及其他氣體元素所用者同。

*據 Strom 研究，氮常稀薄時，受高張力之物蒸放電，可以使其化學性變活潑。這樣作出之活潑氮，易與鎂及汞化合，如與汞化合，即作成一種炸爆物。氮侵蝕 acetylene 及有機之成鹽素化合物，放出成鹽素，而氮與炭作成氰。氮之光帶，極為奇異。

【大 氣】。

107. 十八世紀以前，皆以空氣為一種元素。最後由 Priestley 及 Lavoisier 改革從前之燃燒學說，纔知道空氣不是一種單純物體。

*在 Lavoisier 之時代以前，解釋燃燒現象，完全與現在所持之理論相反。Stahl (1660—1734) 倡一學說，以為物體凡可燃燒者，或可氧化者，皆有一公共成分，名曰「火素」。據此學說，解釋物體燃燒，以為物體當燃燒時，火素逸出，如逸出甚猛，即現火之現象。並想愈易燃燒之物體，內含火素愈多，故以硫、磷、炭、氫諸元素，含火素極富。至於對於火素之本性，則意見紛歧，在各個時代中，皆有學者努力作實驗，想製出獨立火素，且有一時期，Cavendish 誤認氫為純粹火素。

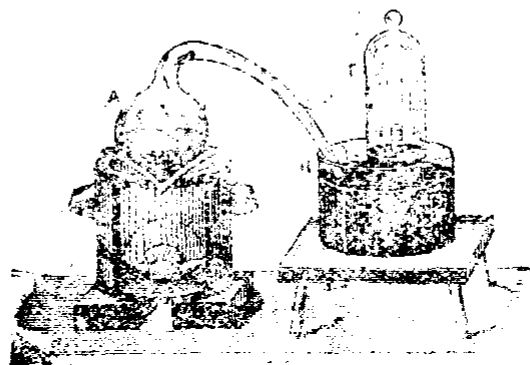
*當時大家所公認之意見，以為含火素較多之物體，能將其火素，傳給含火素較少或未有火素之物體。例如，金屬含某量火素，在空氣中加熱，即放出火素，變為不含火素之「金燼」（現在稱曰氧化物）。若使金燼與炭或氫加熱，則又從該物中吸來火素，變回金屬。硫、磷或其他可燃之物體，當其燃燒時，置於一密閉器具內，即時熄滅，此種情形，乃因火素在空氣中已經飽和，故不能再從該燃體中逸出。

*由此觀之，以上學說，使得大家迷惑，並使許多現象，皆解釋錯誤，以致影響化學，毫無進步。且燃燒既作如此設想，則空氣之為一種元素，更無疑矣。蓋從前以為物體燃燒，是向空氣中失去一物，而現在以為物體燃燒，是從空氣中得來一物，古今學說，完全相反。從前最大之錯處，是在未注意重量研究，在物體燃燒以後，重量加增，

十八世紀以前之學者，從來未有注意這個事實，故一經 Lavoisier 發明，便能立將其學說打破。

*1774 年八月一日，Priestley 發明出氧，云為缺火素之空氣。Lavoisier 云為燃燒及氧化之要質，由是懷疑空氣非為一種元素，應該除氧外，還有別種不助燃之物體。1774 年，Lavoisier 又作一實驗，以證明之，並此實驗最為著名。用一個雙灣長頸管之蒸溜器 (A) (圖 34)，在其中放進些汞，又用一覆鐘 (P)，裝滿空氣，覆在一個汞盆 (R) 內，使頸管放在覆鐘裏，蒸溜器極慢加熱幾天，使汞永遠差不多沸騰。最後 P 中之空氣失去一部份，剩下之氣體，性情與空氣迥異，即是氮，同時有一部份汞，變為紅粉，即氧化汞，如強熱之，復放出氧，用此方法，可以準確定出空氣之成分。

圖 34.——用汞取氧 (Lavoisier).

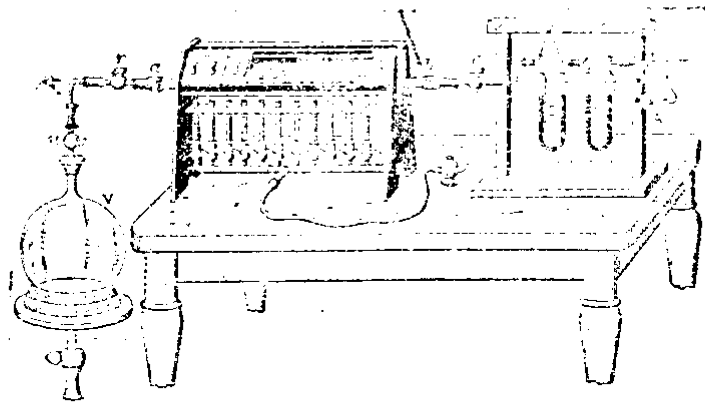


108. 大氣之成分。——空氣之成分，除氮、氧二氣外，又有氫及幾種稀罕氣體 (§110)，更有氨、水蒸氣 (無定量)，二氧化碳 (平均約 0.04%)，氫，臭氣，過氧化氫 (這三種之量極少)，間或亦有二氧化硫及其他氣體 (如在火山鄰近地方)。近地面之空氣，更有灰塵及微生物等物。

空氣之分析。——空氣作得極乾，並去淨二氧化碳等氣體，其中氮與氧之比例，已細心測過多次，茲述 Dumas 及 Boussingault 之測法於下：

在一橫管 ab (圖 35 內,裝些『銅屑』與一球瓶 v 連起,兩器均抽成真空。C, P, A 諸器,爲去淨空氣中之二氧化碳及水蒸氣,並使其與橫管之一端 b 連起。先將球瓶 (讀物) 及橫管 (註明圖) 各秤之,復將橫管放進火爐中加熱,並使 n 及 r 諸活塞半開,慢慢通進空氣。於是空氣經過橫管,氧被熱銅吸收,剩下氮,入於球瓶。此時球瓶及橫管,皆增加重量,秤之,即定出空氣中氧與氮之重量比。

圖 35.——空氣之分析。



氧與氮之重量比之測法,既如上述,而其容量比之測法如下:以一已知容量之空氣,與一已知容量是用之純氫(由電分法得來)混和之,通進電火,氫與氧化合成水,凝結在器壁上。氧與氮成水之容量比,爲二容積氫,與一容積氧,故氧佔失去容積之三分之一。藉此可以算出空氣中氧與氮之容量比。

109. 由許多究研,證出空氣之成分,差不多是一定的。在地球之各處,及氣球所能到之最高處,空氣成分如下:

容量,20.81% 氧及 79.19% 氮,

重量,23.01% 氧及 76.99% 氮。

查其比量之變動,罕有超出士 0.1% 範圍以外,且亦不隨年代而有改變。蓋今時分析空氣所得之結果,與 1841 年 Dumas 及 Boussingault

銅屑 Copper turning

所得者同。

以上所說空氣成分不變之結果，驟然思之，極為奇異。蓋空氣中之氧氣二氣，常有增減，安能增減之量正相抵耶。

試想空氣中之氧，經過循環如下：單體氧被各種氧化作用消耗甚多，在諸氧化作用中，尤以礦化有機質，為最重要。礦化云者，謂動植物之「遺骸」，受微菌幫助，被空氣氧化。於是遺骸中之炭，作成二氧化碳，至若氮、磷、硫，及其他元素，皆作成礦物，如硝酸鹽、硫酸鹽等是也。此外更有動植物之呼吸，及燃料之燃燒，皆為消耗氧之作用，使氧作成二氧化碳。但二氧化碳復受植物之「同化作用」，又能放出氧。然此次放出之氧，與前次用去之氧，果相抵否，則關係其比較量如何。至若其他氧化作用，更有未必都能放回。

*每年有機體循環二氧化碳之量，已由各種方法，估計出來。Dubois計算每年植物界由同化作用所用去之 CO_2 ，有118.5兆兆尅，約為大氣中 CO_2 總量之 $\frac{1}{20}$ ，每年動物界所給出之 CO_2 ，有2.5兆兆尅。由此觀之，動物界供出之量，僅為植物界需要之量之2%，兩數如此懸殊，使人驚異。他若燃燒供出之二氧化碳，Credner計算每年有1.3兆兆尅。於是其餘二氧化碳，皆由礦化作用生出矣。

空氣中氮之循環如下：動植物之組織，有含氮之有機化合物者，死後多半仍是化合物存在，如氫硝酸，或其他氮化合物。當腐爛時，可放出一部份氮；當燒其遺骸時，可放出全部份氮。此言氮之供給，再云氮之消耗，蓋有幾種植物，與微生虫共生，能從空氣中直接吸取氮，微生虫亦能單獨同化氮。當風雨天氣，氮與氧可相化合。現在空氣中之氮量，既知其有增減，然增減之量，果相抵否，則一問題也。

*前說過氧之增減量，可以相抵，此時氮之增減量，顯然亦應相

抵,且以如此廣厚之大氣,雖云不正相抵,而在世紀所表之時間內,亦應影響極小。

●看以下算法,更可相信以上所述者,非為虛妄。尋常大氣壓力為 760 mm. 汞,此為空氣與濕氣之總壓力,濕氣之平均壓力約為 10 mm., 空氣之壓力即為 750 mm.。此云全地球上之空氣重量,等於全地球面上滿佈 750 mm. 厚之一層汞之重量。此量可以算得如下:設有兩個同心球, R 為內球之半徑, r 為兩球距離之空間之厚。這塊空間之容積,為 $4\pi R^2 r$ 。地球之半徑 (R), 平均為 6370284 m., r 為 0.75 m., 汞之比重為 13.59。由是求出這塊空間之汞重(等於空氣重), 為 5.2×10^{15} 吨。在 0° 及 760 mm. 下, 一立方呎空氣, 重 1.293 吨, 今有 5.2×10^{15} 吨, 則其相當之容積, 即為 4×10^{15} 立方呎 (當 0° 及 760 mm.)。於是空氣中氧之容積, 為 $\frac{4}{5} \times 10^{15} = 8 \times 10^{14}$ 立方呎。由前段算得之結果看來, 氣在呼吸與燃燒諸作用中之消耗量, 比較此量, 小之極矣。且又有植物之同化作用, 放出多氧, 以補其缺。所以顯然應該用現在之分析法, 測不出空氣中之氣量變動。

110. 空氣為氮與氧之混和物, 非為化合物, 其理由如下: (1) 氮與氧之比例, 不與其元子量或元子量倍數之比例相當, 故非為一種化合物。(2) 若按照空氣比例, 混和氧氮二氣, 作成一種氣體, 考其性情, 與空氣無異。(3) 空氣溶解於一種液體中, 測其氧與氮之溶度比, 與由計算純氧及純氮所得者同。若空氣為氧與氮之化合物, 則決不能有此種情形。(4) 蒸沸液體空氣時, 初蒸出一部份, 大半為氮。

製造液體空氣, 現在已成一工業問題。Linde 及 Hampson 的兩種方法, 同根據一個公理, 即利用膨脹性, 使其冷涼。欲知詳細情形, 可參考物理學。

液體空氣, 性極流動, 藍色, 面上常浮著冰渣 (此由空中濕氣凍成);

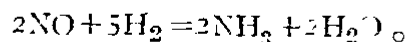
及固體二氧化碳屑，混濁不清，可用濾紙濾淨。沸點約為 -190° 。現在多用液體空氣，顯示低溫度之各種現象。例如，二氧化碳引入液體空氣之瓶中，即似雪片落下。液體空氣雖溫度極低，而倒在手上，並不覺冷，毫無危險（Leylerfrost 現象）。液體空氣約含 50% 氧，較多於氣體時所含者，如將一塊燒紅木片，置入其中，即燃燒甚猛，起劇烈反應。貯於真空瓶中，可以保存甚久。分段蒸溜，能使氧氮分開，得出實際上之純氧與純氮。按 Erdmann 研究，液體空氣冷下，純氮結晶出來。

氮與氫之化合物。

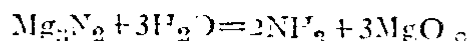
III. 氮與氫之化合物，未有幾年以前，尚只知道一種，即氨 NH_3 是也。而現在已發明出五種，氫之外，又有 N_2H_4 、 N_3H 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{N}_3\text{H}$ 及 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_3\text{H}$ ，但此五種物中，還以氨為最重要。

氫。

氫之製法甚多，今列舉於下：(1) 由元素直接綜合，其法詳述於下邊。(2) 化合物直接分解。例如，氫化鹽（如 $x\text{CaCl}_2 \cdot y\text{NH}_3$ 及 $x\text{AgCl} \cdot y\text{NH}_3$ ）被熱。又有許多有機化合物遇熱，其中之氫，作成氫放出。(3) 氫與氮化合物起作用。例如，硝酸與原生機氫（由銻或鐵屑與稀磷酸生成）觸遇。又氧化氮 NO 與氫混和，經過黑粉鉑。



氮與氫化合物起作用，尚不能用。(4) 氫化合物與氮化合物，起反應。例如，氮化鎂遇水：



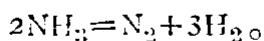
(5) 有機物質腐爛，發出氫。(6) 濕空氣受電火作用，作成硝酸銣，空氣中有氫迹，即 (5) 與 (6) 之原因。(7) 由 CaCN_2 (Calcium cyanamide) 之法製氫，參看有機化學。

工業製法。——特別應用於工業之製法，亦有幾種：

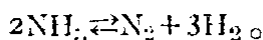
(1) 煤作乾蒸溜，製造骸炭及燃氣。這樣蒸出之氣體，內含有氫。如使其經過水，氫即被溶解。該氫液加石灰乳，熱之，可放出氫。引氫入於濃硫酸，得出結晶硫酸銻。將此結晶與石灰乳蒸溜，又得出氫。

(2) 煤當高溫度，加上空氣及水蒸氣，煤中之氮，即作成氫，並得出一種氣體，內含 10% CO 及 23% H₂，可作燃料用。

(3) 元素直接綜合，今亦用於工業上。最早即知道氫受感應電火，可以破成氫與氮，並其容積約為原容積之二倍，其中猶有少許氫，未被分解：



反之，氫與氮之混和體，受感應電火，亦作成少許氫，因此知其反應為一平衡式如下：



惟這樣作成氫，其量甚少。設氫之部份壓力為 p ，氮為 p_1 ，氫為 p_2 ，平衡常值為 K ，得一等式如下：

$$p^2 = \frac{p_1 p_2^3}{K}，$$

若總壓力增加 n 倍，即得 (§51)

$$n^2 p^2 = \frac{n p_1 \cdot n^3 p_2^3}{K}， \quad \text{或} \quad p^2 = \frac{1^2 p_1 p_2^3}{K}。$$

由此看出，壓力增加， p (平衡境中之氫) 亦加大。工業上製氫，欲得到這個平衡，須加接觸劑，以縮短其反應時間。Haber 以鎢作接觸劑，為最方便，並定出適宜溫度為 500°，適宜壓力為 100 氣壓，在此情形之平衡，可有 10.8% 氫。此外又有許多別種物體，亦可作接觸劑。當平衡時，如去其所成之氫，則剩下之氫與氮，又起化合，復成平衡。

實際上之製法，先作成一種氮氫混和體，其成分為 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ ，在

100 氣壓之下，引其經過一管，管內盛有接觸劑，熱至 500° 。這個儀器，又有一部份裝置，可使氮凝結，取出來，同時並須引進相當量之該混和氣體，以保持壓力不變。

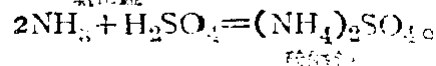
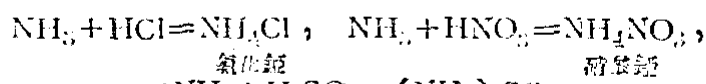
如氣體不十分純潔，則容易傷害接觸劑，此與硫酸接觸法之情形同。

(4) 據 Serpek 研究，在氮氣流中，氧化鋁與炭，被電熱至極高溫，作成氮化鋁 AlN ，此物被水分解，作出氫化鋁 $Al(OH)_3$ 及氮。

Calcium Cyanamide 法，現在美國工業上已有用者。又有氫化鈉法，將來亦極有希望。此法以碳酸鈉、炭，與鐵粉一塊燒紅，通過氮，作成氫化鈉，此物可以變成氮。

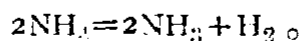
物理性。——氮在常溫度為氣體，有特殊觸之出淚。比重 8.5 ($O=16$)，或 0.589 (空氣=1)。在 0° 及 760 mm. 下，一立特氮，重 0.76193 克。容易變為液體， -33.7° 沸騰， -75° 凝固，作成白色半透明結晶。極易溶解於水，在 0° 及常壓下，一容積水溶解 11.8 容積 (或 0.875 份重量) 氮。氮溶液之濃度增加，而比重減小。液體氮蒸發，使溫度降低甚大，故製冰器具，多利用此理。

II2. 化學性。——氮與酸能直接化合成鹽，此為氮之特性：



銨鹽幾皆易溶解於水。諸鹽之元子簇 NH_4 ，極似一個金屬根，並由各方面觀察 NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$ 各與 KCl , KNO_3 , K_2SO_4 相當。故 NH_4 根，命名曰銨，但屢經實驗，想使其獨立，總未得成功。惟汞混鈉遇氯化銨濃溶液，汞膨脹，作成一種軟海綿質，當常溫度即分成氮及氫，故此物極似汞混銨。又如碘化銨當 -39° 溶解於液體氮中，汞混鈉與之起反應，得出一種硬金屬質，此物當溫度升高，而顯膨

脹,分出汞,氮(1容積)及氫(2容積):



*汞混銻之氮元子,如代以 alkyl 族,更覺穩固。tetramethyl ammonium 鹽,溶於液體氮中,電分之,現暗藍色,此與鹼金屬溶於液體氮之情形同 (§222)。

氮之水溶液,為強鹽基性,並濕氮氣即顯此性。在該溶液中,設有一種化合物,為 NH_4OH , 曰脛化銻,可以電離為 NH_3 及 OH^- , 此與其他鹽基(例如脛化鉀 KOH) 溶解於水之情形同。惟氮溶液之電導性,較弱於等濃度之脛化鈉溶液 (§234)。脛化銻尚不能獨立製出,如蒸發其溶液, NH_4OH 即破為 NH_3 及 H_2O , 故氮之水溶液,可由蒸沸,完全趕出氮。

氮在空氣中不燃燒,而在氧氣中燃燒。燒後,除作成水及氮外,又有亞硝酸銻 NH_4NO_2 及二氧化氮 NO_2 之遺迹。氮與氧混和着火,炸爆甚猛。土壤中微菌所傳之氧,可使氮起氧化作用,作成硝酸。氮遇氮,即發火,作成氮與鹽酸,鹽酸又與剩下之氮,作成氯化銻 NH_4Cl 。氮中之氮,可被金屬置換。例如,鎂在氮中燃燒,作成氮化鎂 Mg_3N_2 , 熱鉀或熱鈉遇氮,作成脛化鉀 NH_2K 或脛化鈉 NH_2Na 。以上所成之諸化合物,以及與此類似之諸化合物,皆可被水分解,作成氮及氧化金屬,或脛化金屬。

113. 氮之成分。——電分氮之水溶液(加少許氯化鈉,幫助傳電),得出一容積氮與三容積氫。因此知其分子,必為一元子氮,相當三元子氫,而實驗分子式即為 NH_3 。氮氣之比重為 8.5($\text{O}=16$), 分子量即為 17, 此數與 NH_3 之重量相符。

*「重脛」 N_2H_4 。

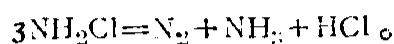
114. 重脛之製法如下, Raschig 發明以次亞氯酸鈉與氮起反

重脛 Hydrazine 或 Diamide

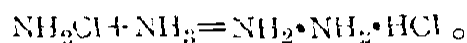
應,作出氯化脛:



氯化脛在真空中低溫度蒸溜,得出淺黃色之油珠,有氯化氮之味氣,當稀溶液慢慢分解,濃溶液更快,分出氮,氫,及鹽酸:



若在以上反應中,有極多氫,則得出之氯化脛,即又與氫起作用,作成鹽酸重脛:



加進少許別種物體,如蛋白質,可以抵消氯化脛之分解,因以增加鹽酸重脛之收成,常能得到理論收成量之80%。

鹽酸重脛之水溶液,如作分段蒸溜,可得出水化重脛 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。此物在常溫度為液體,在 118.5° 沸騰,溫度不變,在 -40° 以下結冰。

Lobry de Bruyn 以水化重脛加氧化鋇,可以去其水分子,復在減輕壓力之下蒸溜,即得出純潔單體重脛。此物在常溫度時,為液體,在 1.4° 凝固,在常壓下, 113.5° 沸騰, 15° 時之比重為 1.014。遇水,結成以上所云之水化物,放出熱。單體重脛及其水溶液,均有劇烈還原性。其單體在空氣中,慢慢被氧化,遇成鹽素,起猛烈反應。其水溶液在常溫度時,能使銅,汞,銀等金屬,由其鹽溶液中,沉澱出來。

重脛相似氫,可以直接與酸化合成鹽,並可與一基酸之一分子結合,如 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$, 或兩分子結合,如 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ 。其水溶液有強鹽基性,并其作成之鹽,皆易溶解於水,惟硫酸鹽 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 頗難溶解。

*[氫氮酸], N_2H_4

115. 氫氮酸為一種有趣之化合物,極似重脛。初由 Curtius 分解一種有機化合物,發明出來。現在之製法,以水化重脛加亞硝酸,得

氫氮酸 Hydrazoic acid

量頗多。如以水化重氮之酒精溶液，與 amyl nitrite 及 sodium alcoholate 一塊蒸沸，作成氫氮酸鈉，此法尤佳。

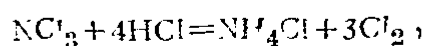
單體氫氮酸之製法，最好以氫氮酸鉛 $Pb(N_3)_2$ 與稀硫酸蒸溜，得出此酸之水溶液。復將該水溶液分段蒸溜，得出純酸。

純氫氮酸為液體，有惡味， 37° 沸騰，雖在水溶液中，亦極易炸爆。

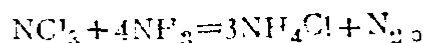
氫氮酸相似成鹽素之氮酸，極為奇異，如其鉛、汞（第一）、銀諸鹽，均難溶解於水，然溶解於強無機酸中。諸鹽均有劇烈炸性，故極危險，而其銻鹽之炸性為最小。其 1% 水溶液，僅 0.008 電離，故為一種弱酸，遇金屬（例如 Zn, Fe, Cd 及 Mg），放出氮。此酸之金屬鹽，有二特性，一，無水可以結晶；二，遇熱分出純金屬。現在有用氫氮酸鉛 $Pb(N_3)_2$ 作炸藥，代替 mercury fulminate (HgC_2OON_2)。

氮與成鹽素之化合物。

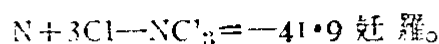
116. 三氯化氮 NCl_3 。——氮與氯化銻之濃溶液起反應，作成此物。如用一瓶，裝滿氮氣，倒置在氯化銻之溶液中，溫度在 $30^\circ-40^\circ$ ，即作成油珠，在瓶口底下，置一鉛碟收集之。惟此油珠，猶含有氮。若復加氮，可以得出純三氯化氮 NCl_3 ，黃油狀，有惡味，比重 1.65，炸性極猛，不用觸遇有機物（例如松脂），常能自然炸爆，故為一種最危險之物體。溶解於二硫化炭，benzene，及其他溶劑中，作成黃色溶液，此種溶液比較未有危險，在日光底下分解。其被濃鹽酸分解：



亦被氫水溶液分解：



三氯化氮為極劇烈之吸熱化合物：



*[氫氮酸氣]： N_2Cl 。——氫氮酸鈉 (NaN_3) 溶液，與次亞氯酸

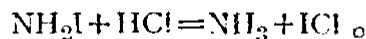
鈉溶液，依其分子之相當量混和之，井作成酸性，即變黃色，放出無色氣體，臭味與次亞氯酸相似，證其成分為 N_2Cl ，性極炸爆。引入稀化鈉中，作成氮氯酸鈉及次亞氯酸鈉：



117. 碘化氮。——碘溶解於碘化鉀溶液，與氫溶液混和之，常得出一種沉澱，成分為 N_2I_3 。如其境遇略變，即作成別種化合物 $N_2I_3H_3$ (即 $NH_3 + N_2I_3$)，此物遇水，分解為氫及三碘化氮。以上諸物，炸性甚大。

* 碘研成細末，溶解於氫水中，亦作成碘化氮。由此法製出者，更易炸爆，往往常潮濕，或用水洗，或與鹽酸起作用時，即爆發。然在氫溶液中甚穩固。

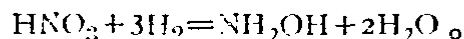
碘化氮遇稀鹽酸，分解如下：



碘化氮亦為吸熱化合物。

『脛化脛』, NH_2OH .

118. 許多氮氧化合物被還原為氫時，中間作成脛化脛。例如，錫與稀硝酸起作用，作成此物，此為新生機氫之還原作用：



脛化脛之製法，亦有用硝酸溶解於硫酸，電分之，使其還原。

* 單體脛化脛之製法，最好以其磷酸鹽加熱。脛化脛為結晶固體， 30° 熔化，在 60 mm. 壓力下， 70° 沸騰。在空氣中遇熱，炸爆，發出黃色火燄。

脛化脛易溶解於水，為強鹼性反應，直接與酸作成鹽，此與氫之情形相似，例如 $NH_2OH \cdot HCl$, $NH_2OH \cdot HNO_3$ 等等。所成之鹽，尚屬穩固，惟鹽酸鹽須在石灰上保存之，否則慢慢分解。考其原因如下：此

鹽已微有破綻，分解為鹽酸及羥化鉍，且單體鹽酸有接觸作用，助其分解。今放在石灰上，鹽酸被其吸去，故分解極慢，覺察不出。單體羥化鉍及其水溶液，皆不甚穩固（特別在鹼跟前），容易分解為氫、水、及氮。

羥化鉍有劇烈還原性。例如，鹼性銅溶液，常常溫度，被其還原為氧化第一銅，分出紅黃色沉澱，雖極稀溶液，亦可作得。氯化第二汞 HgCl_2 被其還原為氯化第一汞 Hg_2Cl_2 。硝酸銀被其還原為銀。

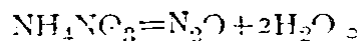
*羥化鉍由以下反應，更顯出氧化及還原兩種能力。硫酸第一鐵溶液，加許多羥化鈉，溫熱之，得出綠色沉澱，該物為羥化第一鐵，此時若加上羥化鉍（或共一種鹽），即時變為紅色，作成羥化第二鐵，而羥化鉍被還原為鉍。再將該溶液加酸，作成第二鐵鹽之酸性溶液，此時若加上羥化鉍鹽，突然退去紅色，作成第一鐵鹽，而羥化鉍被氧化。

氮與氧之化合物。

氮與氧所成之化合物，有五種：一氧化氮 N_2O ，氧化氮 NO ，三氧化氮（或稱無水亞硝酸） N_2O_3 ，四氧化氮 N_2O_4 （過氧化氮 NO_2 ），五氧化氮（或稱無水硝酸） N_2O_5 。

一氧化氮 N_2O 。

119. 一氧化氮不能由元素直接作成。普通製法，以硝酸銻熱至 250° ：



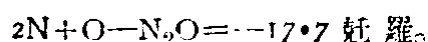
此法與從前所述亞硝酸銻被熱製氮 (§:05) 之法相似。若硝酸銻熱過 250° ，則其所成之一氧化氮氣體，有一部份分解。

物理性。——一氧化氮為無色氣體，微帶甜味。當液體時， -87° 沸騰， -102° 凝固。當沸騰時，溫度降低甚大，在減輕壓力之下，常能

低到 -140° 。比重爲 1.52 (空氣 = 1), 或 21.89 (C=16)。在 0° 及 760 mm. 下, 一立特氣體, 重 1.9675 克。溶解於水, 在 0° 時, 1 容積 H_2O 溶解 1.305 容積 N_2O , 故收集此氣, 須用熱水或濃鹽水之置換法。溶解於酒精, 更多於水。

化學性。——一氧化氮有助燃性, 磷, 炭, 及燒紅木片, 置於其中燃燒, 與在氧中之燃燒情形略同。此氣與氮混和, 着火, 其炸爆情形, 相似炸氣, 惟響聲未有那樣大。故只作膚淺觀察, 此氣與氧, 不易辨別, 然有一最易區別之法, 卽一氧化氮遇氧化氮 NO , 不發紅煙, 而氧遇氧化氮, 發出紅煙 (§120); 再者此氣燃燒後, 剩下氮氣, 硫當微燃時, 置於其中, 而被熄滅。

一氧化氮爲一種吸熱化合物:



Berthelot 作普徧研究, 於是知道凡吸熱化合物, 皆能炸爆分解。考其原因, 甚易解釋。蓋吸熱物當分解時, 皆發出熱, 據 §13 及 §104 所述者, 化學反應被熱催助甚厲害。設使一種吸熱物, 內有一點, 突起分解, 放出熱, 並此熱足使周圍分子之溫度升高, 而此被熱之分子, 亦突起分解, 以此類推, 全體突起分解, 卽云炸爆。故炸爆物只用猛烈衝擊一次, 卽可使許多分子突起分解, 並其所放之熱, 足使周圍分子升至分解溫度, 於是全體炸爆。

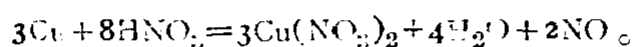
成分。——一氧化氮受延長感應電火之作用, 分解爲氮與氧之混和物, 容積比原容積增加一半。又鉀或鈉在一氧化氮中燃燒, 作成氧化鉀或氧化鈉及氮, 測其冷涼後之容積, 與原容積同。考由以上兩實驗, 所得之分子式相同, 卽爲 N_2O 。按理論由此式算得之氣密度爲

$$\frac{2 \times 14 + 16}{2} = 22 \text{ (H=1)},$$

而實在測得之氣密度爲21.89,兩數極相近似,據此,更能確定該分子式無誤。

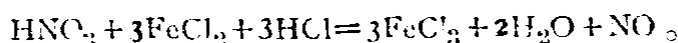
氧化氮, NO.

120.硝酸或亞硝酸被還原,作成氧化氮。尋常製法,以銅與硝酸起作用,或銅片覆以硝石飽和溶液,一滴一滴加上濃硫酸(§:27):

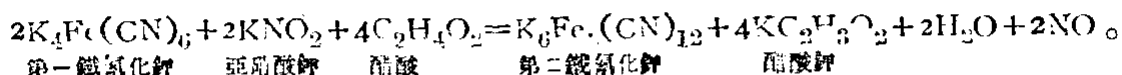


在此反應中,應該放出氮,但氮又與一部份酸起還原作用,故發出氧化氮。

最好製法,以氯化第一鐵 FeCl_2 之鹽酸溶液,加硝酸或硝酸鹽蒸沸之。於是硝酸被還原,作成氧化氮,而鹽酸第一鐵變爲鹽酸第二鐵, FeCl_3 :



*製造十分純潔之氧化氮,以第一鐵氰化鉀與亞硝酸鉀混和,加醋酸:

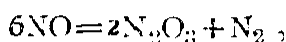


第一鐵氰化鉀 亞硝酸鉀 醋酸 第二鐵氰化鉀 醋酸鉀

物理性。——氧化氮爲無色氣體,比重1.039(空氣=1)。凝結爲藍色液體,在常壓下, -153.6° 沸騰, -167° 凝固,臨界溫度 -93.5° , 臨界壓力71.2氣壓。不甚溶解於水,然易溶解於硫酸第一鐵(FeSO_4)溶液,變爲深棕色。查第一鐵鹽溶液爲淺綠色,氧化氮無色,而現在變爲深棕色,想必是作成一種化合物,但此種化合物尙未能獨立製得。且測量硫酸第一鐵溶液所吸收之 NO ,乃爲 FeSO_4 與 NO 之等分子比例,此更可爲一種化合物作成之證據。

*鉻鹽及鎳鹽之水溶液,亦能吸收 NO ,作成一分子 NO 與一元子金屬之比例,而顏色不顯改變。但 CuCl_2 水溶液與之作成一種深藍色化合物。

化學性。—氧化氮遇氧，即時變為紅色，作成過氧化氮，此為其最顯著之特性。當赤熱時，分解為 NO_2 及 N_2 。當常溫度，在 250 氣壓下，看守幾天，起分解如下：



氮與之加熱，不顯炸爆，惟此混和物可燒成白色火燄，作成水及氮。燃磷置入其中，可以接續燃燒，而硫及木炭不能在其中燃燒，點燃之蠟燭，置入其中，亦熄滅。二硫化炭與之混和，燒成極亮藍色火燄，並其光線富有化學效力。

氧化氮為一種強吸熱化合物，用『炸汞』可使其炸爆 (§119)。據 §103 之理，此氣必在高溫度時作成。Nernst 證明該反應， $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ ，嚴遵質量作用之定律 (§49)。任從那一方面作起，設兩邊皆為二分子式反應，則測得之結果與算得者相符。參看 §127。

氧化氮之作成與分解，比臭氧慢得太多。故使空氣急熱，急冷，則生出臭氧，而慢熱，慢冷，則生出氧化氮。設當慢熱時，若有少許臭氧作成，而當慢冷時，亦能將其破開。實驗證明如下：使濕空氣衝過 Nernst 自熱絲 (§291)，如速率在每秒鐘 7 呎以下，則作出 NO ，如在以上，則生出臭氧。

成分。—鈉與已知容積之氧化氮加熱，作成氧化鈉及氮，查氮之容積，為原容積之半。氧化氮之比重為 15 ($\text{H}=1$)，故分子量為 30。據以上之分解，一分子氧化氮應含一元子氮。於是 30 減去 14 (氮之元子量)，剩下 16，正合氧之元子量。所以氧化氮之分子式為 NO 。

氮有三價或五價 (五價者：如鉍鹽， NH_2Cl)，氧有二價，故 NO 須假定其帶有一個自由元子價，即 $-\text{N}=\text{O}$ ，而 NO_2 亦須假定其帶有一個自由元子價，即 $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ 。但是似此帶有自由元子價之化合物，亦極不常見。

三氧化氮, (無水亞硝酸), N_2O_3 .

121. 硝酸(1.5比重)與三氧化砷起反應,發出一種氣體,仔細乾燥之,最後將其凝成液體,成分為 N_2O_3 。該液體當常溫度,為綠色,在 -2° 以下,深靛藍色。在液體空氣中,作一高張力之小電弧,亦得出此物之固體,亮藍色片狀, -111° 熔化。當電弧之鉑極變為赤熱時,而落下極冷之薄片,言之甚奇。今可依據Leydenfrost現象,解釋其故,且 N_2O_3 必是在蒸氣中作成。

三氧化氮之蒸氣密度為

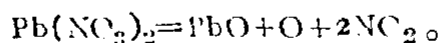
$$\frac{2 \times 14 + 3 \times 16}{2} = 38.$$

在十分乾燥時,求出之蒸氣密度,常有改變,在 38.1 及 62.2 之間,因想此物,在此境遇中,常有一部份「結合」。然三氧化氮稍遇水迹,即分解為 NO_2 與 NO 。例如,在一個帶毛細管之球管中,裝滿 N_2O_3 ,只在空氣中廠開幾秒鐘,再封閉之,測其蒸氣密度,即落至 28.2 。十分乾燥 N_2O_3 之沸點為 43° 。

物體在極乾時,測不出分解,但稍遇水迹,即起分解,此種情形,以後常常遇見。知道水有分解特性,為Brereton Baker所發明。

過氧化氮及四氧化氮, NO_2 及 N_2O_4 .

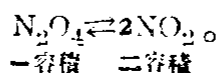
122. 過氧化氮之製法,以氧化氮加氧,或乾硝酸鉛加熱:



物理性。——過氧化氮為深棕色氣體,如引過一極冷之器具,即凝成亮黃色液體,冷至 -20° ,凝成無色結晶, -12° 熔化。如更加溫熱,則顏色發暗,至 26° ,開始沸騰,變回棕色氣體。在 25° 時,測其蒸氣密度,為 38.0 ,而計其蒸氣密度,由 N_2O_4 為 45.9 ,由 NO_2 為 22.9 ($H=1$)。由此觀之,測得之值,在計得兩值之間,故 26° 時之蒸氣,應假設其含一部份 N_2O_4 及一部份 NO_2 。簡單算出其中之 N_2O_4 約佔

結合 Polymerize

34.4%。溫度愈高，蒸氣密度愈小，直至 150°，減至 22.9，纔不再改變。此時 N_2O_4 之分子，顯然完全分解，



再者，溫度愈高，顏色愈深，應假設 NO_2 為深棕色，而 N_2O_4 無色，故其變為固體，即無顏色。察看顏色之強度，不獨可以估出分解程度，並能作定量測定。於是以上之假設，更有所根據矣。

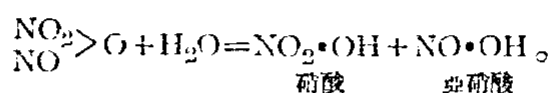
據 §51，此兩種氣體間之平衡，可以表述如下：

$$P - x = kx^2，$$

設 P 為過氧化氮及四氧化氮混和體之總壓力， x 為過氧化氮之壓力， k 為常值。依據此式，及 Le Chatelier 公理 (§102)，該分解當溫度不變時，應與壓力有關係，今證其事實果然。

在 150° 以上， NO_2 開始分解為 NO 及 O ，約至 620°，完全分開。

化學性。——四氧化氮遇水，或最好遇鹼，即作成亞硝酸及硝酸，故四氧化氮可視為該兩酸之無水體：



過氧化氮 NO_2 及四氧化氮 N_2O_4 ，皆有劇烈氧化能力，並有許多物體，可以在其蒸氣中燃燒，又能由碘化物溶液中，沉澱出碘。

過氧化氮之成分，可由其綜合等式， $2NO + O_2$ ，及其蒸氣密度求出。

*五氧化氮， N_2O_5 。

123. 五氧化氮之製法，以氮與硝酸銀起作用，或純硝酸與五氧化磷蒸溜，這個手續，最好在含臭氣之空氣流中舉行，因其初成之物體為 N_2O_4 ，經過一番氧化，方成 N_2O_5 ，今有臭氣在跟前，可以助此氧化作用。五氧化氮為無色結晶固體，在常壓下昇華，而不變

爲液體,故無一定熔點,在 45° — 50° 分解,放出棕色煙,如加熱稍快,則炸爆分解,且有時自然炸爆,故不能長久保存。

五氧化氮爲強吸熱化合物,其自然炸爆現象,可據 §119 之理解釋之。凡能自然炸爆之物體,應想其當常溫度時,即分解甚猛,並其所放之熱,足夠熱其周圍分子,使其分解。

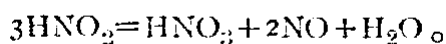
五氧化氮與水,合成硝酸,放熱甚多。五氧化氮有劇烈氧化性,例如,磷,鉀等元素,在溫熱五氧化氮中燃燒極亮。

求五氧化氮之成分,用銅粉與之加熱,發出氮,由測定氮量,求其相當分子式爲 N_2O_5 。

氮之氧酸。

124. 氮之氧酸,已知道四種:次亞硝酸 $H_2N_2O_2$, 次硝酸 $H_2N_2O_3$, 亞硝酸 HNO_2 , 硝酸 HNO_3 。亞硝酸只知其在稀水溶液中存在;次硝酸只知其鹽;次亞硝酸及硝酸,可以得出純潔獨立體。

以上諸氧化氮,有幾種可以視爲無水酸。如五氧化氮爲無水硝酸,四氧化氮爲無水硝酸及無水亞硝酸之混和體 (§122)。三氧化氮當低溫度與水混和,作出亞硝酸溶液,然該溶液在常溫度,即起分解,並溫度愈高,分解愈易,作成硝酸及氧化氮:



氧化氮相當之酸,爲次硝酸,然不能與水作成此酸,一氧化氮相當之酸,爲次亞硝酸,亦不能與水作成此酸。

*次亞硝酸, $H_2N_2O_2$ 。

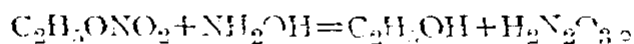
125. 三氧化氮置於輕化鎰之 methyl-alcoholic 溶液中,即作成次亞硝酸。但最好製法,在不斷的冷涼之下,以液體鈉混汞,使亞硝酸鈉之稀溶液還原,將該溶液中和之,加上硝酸銀,沉澱出難溶解之黃色次亞硝酸銀,再加上稀鹽酸,即放出次亞硝酸。此酸不能立時

使碘化鉀分出碘,須緩片刻,考其原因,或是先分解爲亞硝酸,然後再起該反應。

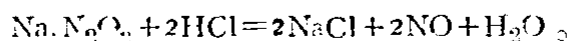
次亞硝酸爲弱酸,故其水溶液爲不良之電導體。此酸之中和鹽及酸性鹽,皆已製得。

*次硝酸, $H_2N_2O_3$ 。

次硝酸尙未能獨立製得,只知其鹽。其鈉鹽之製法,以 sodium alcoholate 與經化癩之酒精溶液及 ethyl nitrate 混和之:



加上 sodium alcoholate, 爲使次硝酸直接變爲鈉鹽。如向其鈉鹽,加上一種較強之酸,即分出次硝酸,但立時分解如下:

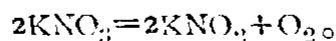


如使其鈉鹽在水溶液中被熱,給出硝酸鈉及一氧化氮。在乾時被出熱,直至熔化時,分解爲亞硝酸鹽及次亞硝酸鹽:



亞硝酸, HNO_2 。

126. 亞硝酸只知其在常溫度或低溫度時之稀水溶液中存在,但其鹽甚穩固。亞硝酸鹽之製法,尋常用硝酸鉀或硝酸鈉加熱,放出氧,變爲亞硝酸鹽。如當熱時,加進鉛作還原劑,則分解尤易:

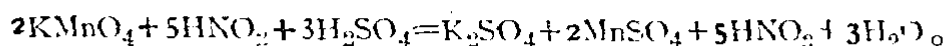


此酸之鹽,皆易溶解於水,惟亞硝酸銀 $AgNO_2$, 常常溫度,頗難溶解。例如硝酸銀溶液,與一種亞硝酸鹽溶液混和之,溶液若不太稀,即得出黃色結晶沉澱。

亞硝酸鹽加濃硫酸,即發紅煙,而硝酸鹽則否,故可據此作區別。在此反應中,想其初生之物,爲亞硝酸,而亞硝酸直接破成水及三氧化氮,而三氧化氮復立時分解爲 $NO_2 + O$, 而 NO 遇氧,作成

NO_2 。故其紅煙，只是過氧化氮 NO_2 。

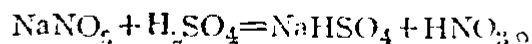
極稀之亞硝酸鹽溶液，加上相當量硫酸，得出極稀之亞硝酸溶液。該溶液有氧化性，亦有還原性。其氧化作用，例如，從碘化鉀溶液，分出碘，使稀亞硫酸溶液被氧化為硫酸，使硫酸第一鐵 FeSO_4 被氧化為硫酸第二鐵 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，使第一鐵氰化鉀被氧化為第二鐵氰化鉀。在以上諸情形，氮皆作成低級氧化物（大半為氧化氮，至其還原作用，例如，漂白過錳酸鉀， KMnO_4 之硫酸溶液。當此作用時，亞硝酸被氧化為硝酸：



這個反應，可以用其定量亞硝酸稀溶液之強度（參見分析石 §23）。

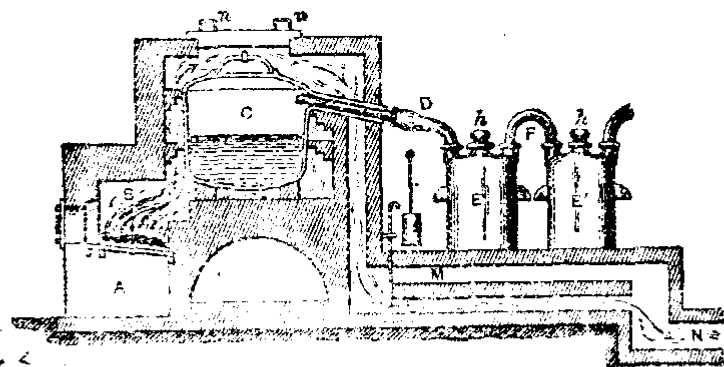
硝酸， HNO_3 。

127. 硝酸為氮酸之最要者，用途甚廣，在有機染料工業，需用最多。工業製法，以濃硫酸分解智利硝石：



其法之最簡單者，手續如下：

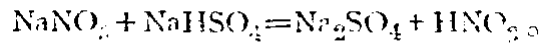
圖 36 — 製造硝酸。



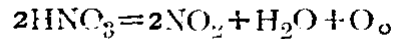
按以上等式之比例，將硝石與硫酸（鉛室酸）混和之，置於一鐵蒸溜器 C（圖 36）中。所加硫酸稍多，為使殘利物易從蒸溜器中取出。蒸溜器連在一排陶器瓶（ EE' ）上，瓶內盛少許水，以便收集蒸出

之酸。最後之一陶器瓶，連於一散炭塔，由塔頂向下噴水，溶解尚未凝結之酸蒸氣。由此法製出之硝酸，比重 1.35，含酸 60%。如用乾硝石及濃硫酸，則製出之硝酸，比重 1.52，含酸幾至 100%。

如用一分子硫酸與兩分子硝石，則當溫熱時，反應仍照以上等式進行，而當強熱時，則酸性硫酸鈉又與第二分子硝石起作用，又成一分子硝酸：



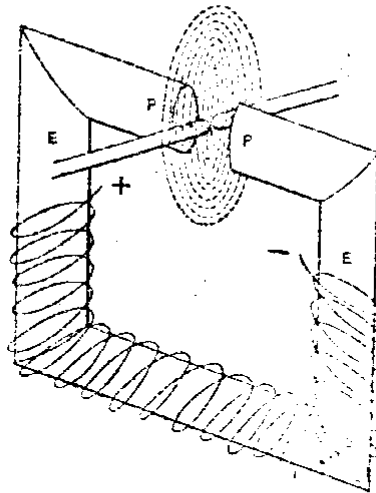
當製造硝酸時，同時有一大部份，起分解如下：



NO_2 溶解於硝酸，故蒸出之液體，現紅色，比重 1.52—1.54，在空氣中發濃煙，稱曰紅煙硝酸。

近年來用硝石與硫酸在真空中蒸溜，這樣製出之硝酸，與理論結果相近，並完全脫淨 NO_2 煙。

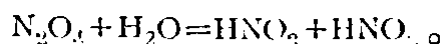
圖 37. — Birkeland 及 Eyde 之硝酸製造器。



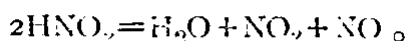
近年 Guye，及同時 Birkeland 與 Eyde，發明用空氣製造硝酸，其法最新，蓋在空氣中發電火，可以作成氧化氮，此事知道甚早，而所

以未能利用其製造硝酸者，乃因尋常電弧，容積太小，不夠多量空氣用的。現在用一強有力之電磁石 EE (圖 37)，在其兩極 PP 之間，作一電弧，已無此困難矣。此法用兩個中空銅棒，通進消長電流，即在兩棒之間，生一電弧，散成圓形火簇，棒之中空，通進水流，使其冷涼。工業上之器具，用 5000 volts 之電張力，火簇直徑能到 2 呎。將此火簇，裝在一屋內，逼進一極快之空氣流，觸遇火簇，作成 NO，有時其量超過 2 %。Schönherr (Badische Anilin-und Sodafabrik) 又想法，用一鐵管，通進空氣，在其中作一延長電弧。

初生之物，應為 NO (或 N_2O_3 ，看 §121)，復與氧化合，作成 NO_2 ，引進塔中，被水吸收。此塔與製硫酸之 Gay-Lussac 塔極似。初生之物，決非 NO_2 ，因此物在 60° 左右，即分解為 NO 及 O_2 。 NO_2 遇水，作成硝酸及亞硝酸：

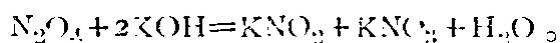


如溶液較濃，亞硝酸分出 NO_2 及 NO：



NO 復變為 NO_2 ，而 NO_2 又作成硝酸，故最後皆可變為硝酸。硝酸與石灰飽和，作成硝酸鈣，可作肥料以及其他項諸用途。該製品作成硝酸鈣，而不作成硝酸鈉者，因為硝酸鈉已有天然產之智利硝石故也。

N_2O_4 引入苛性鹼溶液，直接作成硝酸鹽及亞硝酸鹽：



用分段結晶法，可使該兩種鹽分開。

工業上又有一種重要製法，即依賴接觸劑之幫助，利用空氣，以氧化氮氣。

*將空氣中之氮，變為氮化合物，該問題在商業上及經濟上關

係甚大。雖然土壤中之微菌，可以吸取氮，但欲振興農業，須加用肥料（如硝酸鹽或銨鹽），否則，地球上人畜日多，而食料不能與之俱增，將恐有乏食之患。今時世界上硝酸鹽最重要之來源，首推智利之硝石礦，然此礦在十幾年前，已有將盡之朕兆，故人造氮化合物，誠為急需。現在幸已發明，可由空氣製造氨及硝石，故此問題，可云解決矣。

物理性。——將市上所售之純硝酸（比重1.5），與濃硫酸置於真空中蒸溜，可以蒸出純硝酸，即 HNO_3 之純體。此物無色， 0° 時之比重1.559， -40° 凝固，在常壓下， 86° 沸騰並帶一部份分解。

化學性。——硝酸為一種不甚穩固之化合物，當純潔時尤甚。在常溫度時，稍受日光分解，變為黃色，因其作成少許過氧化氮。溫度昇高，亦可分解，作成過氧化氮，水及氧，熱至 260° ，可以完全分解。

●濃硝酸在大氣壓下，重複蒸溜，沸點漸漸昇高，而酸性與之成比例減小，最後蒸至濃度68%，沸點 120.5° ，即停止不變。如以稀硝酸，重複蒸溜，最後亦得到此種濃度之溶液。在此兩種情形之下，最後蒸出之酸之沸點，皆比其原來沸點高。蓋硝酸沸騰，溫度昇高之最大限，為 120.5° 。氯化氮與水混和，亦有一個最高沸點（ 110° ）。

硝酸溶解於水，電離甚強，故為一種強酸。

硝酸遇金屬，作成硝酸鹽，但不發氮，因為新生機氮，又還原一部份硝酸，硝酸鹽皆易溶解於水。硝酸遇金屬，反應情形，不盡相同，如金、鈾，不受侵蝕，銀、汞、銅在常溫度，不覺溶解，溫熱之，乃見溶解，放出氧化氮，如硝酸十分純潔，遇以上諸金屬，乃均不起作用，但加進少許氮氧化合物，則即時舉行，因此視氮氧化合物為一種極厲害之接觸劑。想硝酸遇熱，當即作成氮氧化合物之踪跡。由此觀之，該反應受昇高溫度及氮氧化合物之兩種情形，接觸催速。鐵、鋅、鎂還

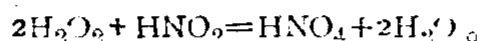
原硝酸，作成一氧化氮，甚至於作成氮，硝酸與鐵屑及稀硫酸起作用，當稀溶液時，可使硝酸完全還原為氮。

硝酸為一種強氧化劑，當高溫度尤甚。硫與之蒸沸成硫酸，磷與之蒸沸成磷酸。將一塊燒紅之木炭，置於濃硝酸中，接續燃燒極亮。以上諸情形，皆舉行其最高級之氧化作用。硝酸用於有機化學工業特多。

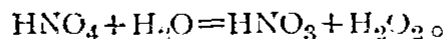
硝酸之成分，可由其無水酸之成分求出。如將某量無水硝酸，溶解於水，作成硝酸，以氧化鋇水中和之，蒸乾，稱其所成之硝酸鋇之量，並計其若干氧化鋇BaO與若干無水酸化合。今求出153.37份氧化鋇(=1BaO)與108.02份無水酸(= N_2O_5)化合，於是硝酸鋇之分子式為 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，而硝酸之分子式必為 HNO_3 。

*過硝酸, HNO_4 .

以過氧化氫，使亞硝酸起氧化作用，製出過硝酸之極稀水溶液：



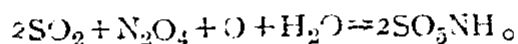
但以過氧化氫，使硝酸起氧化作用，則製不出過硝酸。過硝酸之水溶液，雖當稀冷時，亦起分解，作成硝酸及過氧化氫，約在一小時之內，可以完全分開：



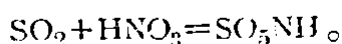
過硝酸能使溴化鉀溶液分出溴，而過氧化氫，亞硝酸及硝酸，皆無此作用，故視為此酸之特性。

諸硝酸之產物，

128.前論硫酸之製法 (§36)，曾言及“鉛室結晶”， HSO_5N 。此物是當鉛室中之水蒸氣不足時，而作成，其反應如下：

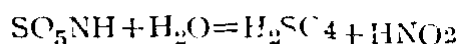


尋常製法,即將二氧化硫,仔細乾燥之,引入冷涼煙硝酸中:

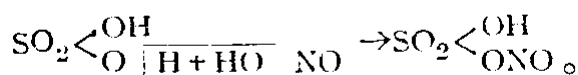


得出結晶,將其擺在一個有毛孔之陶器上,去其所附着之液體。

鉛室結晶無色,狀甚粗糙,7°熔化。遇水,立時分解為硫酸與亞硝酸:

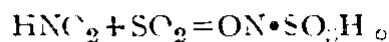


因此,鉛室結晶視為硫酸與亞硝酸之混和無水體。據§90,硫酸之構造式為 $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$,再查亞硝酸之性,具有一個羰基 (§12),其構造式應為 $\text{HO} \cdot \text{NO}$,於是鉛室結晶之構造式為

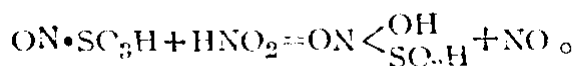


NO著名為氮氧簇,故鉛室結晶應稱曰氮氧化硫酸。

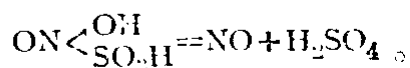
氮氧化硫酸, $\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{ONO}$,在硫酸之鉛室法中,關係極為重要。此物遇水,照以上等式,分解為硫酸與亞硝酸。亞硝酸與二氧化硫起反應,作成 nitroso-sulphonic acid:



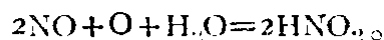
然此物極不穩固,立時與第二分子亞硝酸結合,作成氧化氮與 nitrosi-sulphonic acid:



然此物在鉛室境遇,亦極不穩固,立時分解為氧化氮與硫酸:



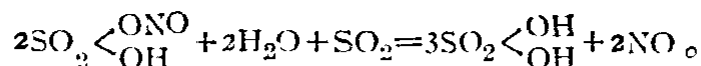
最後氧化氮在鉛室中被氧化,又作成亞硝酸:



以上四式,乃是 Raschig 解釋鉛室法之全部反應。此君曾將 nitroso sulphonic acid 及 nitrosi-sulphonic acid 製得,參看 §130。

氮氧化硫酸,溶解於濃硫酸,而不改變。且該溶液極穩固,可以

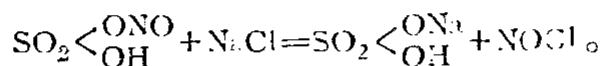
蒸溜而不分解。在硫酸廠之 Gay-Lussac 塔中製成者，稱曰 nitrated acid 或 nitrous vitriol。如向其加水，直至比重為 1.55—1.50 (51°—48°B)，方起改變，放出氧化氮，溫熱之尤甚。水及二氧化硫與其相遇，反應如下：



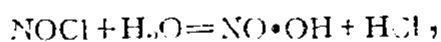
在 Glover 塔中，即舉行此反應。

*測定 nitrated acid 所含之氮量，為工業上一個重要問題，其法如下：加汞，與之攪混，使其中凡有氮化合物，皆作成氧化氮，放出，並測量之。此外又有一法，加多水，使其分解，作成亞硝酸，再以過錳酸鹽滴定之 (§126)。

129. [氯化氮氧] NOCl。——此物在常溫度為紅黃色氣體，冷之，凝成紅色液體，—5.6° 沸騰，—60° 凝固，臨界溫度 167°。其最好之製法，以氧化氮與氯直接化合，即以氧化氮飽和溶解於液體氯中，凝固之，於是放出過多之 NO，而剩下純氯化氮氧，鉛室結晶與極乾之氯化鈉仔細加熱，亦可製出粗氯化氮氧。



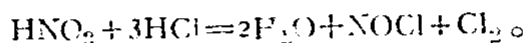
氯化氮氧遇水，分成亞硝酸及鹽酸：



故視此物為亞硝酸之氯化物 (§130)。

氯化氮氧遇熱，在 700° 以上，方起分解，作成 ON 及 Cl₂。鉛不當 500°，不受其侵蝕，而銀粉當此溫度，可以使其完全分為 NO 與 Cl₂，且氯與銀作成氯化銀，故可利用此法，分析氯化氮氧。

鹽酸與硝酸混和，作成一種液體，其中除含該兩酸外，更有氯及氯化氮氧：



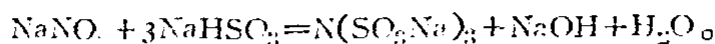
氯化氮氧 Nitrosyl chloride

此種液體 (含單體氮) 能溶解貴重金屬, 金在諸金屬中, 雖號稱曰“王”, 然亦能被其溶解, 故該液體名曰“王水”。此物發明甚早, 在煉金時代, Geber 以氯化銻溶解於硝酸中, 而製得此物。

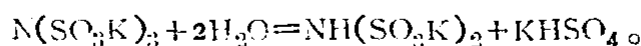
*其他氮化合物。

130. 在有機化學中, 討論酸之羥族, 云其可以置換氮元子, 或羥族 NH_2 , 前者所成之物曰氯化酸, 後者曰羥化酸。氯化無機酸, 前在硫酸章中說過 (§90), 現在氯化氮氣, 亦為一種氯化酸。

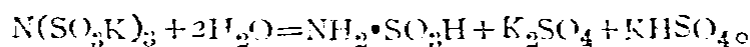
亞硝酸鈉與酸性亞硫酸鈉之濃溶液混和強熱之, 反應如下:



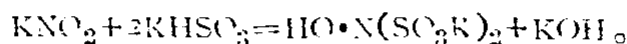
由此法製出之化合物, 自從 Raschig 以後, 斷定其構造式為 $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, 視為氫之產體, 以三個 (SO_3H) 族, 置換氫之三個氫元子, 故名曰 sodium nitrilo-sulphonate。此物極易溶解於水。若將以上所云混和液體, 傾入氯化鉀之冷飽和溶液中, 即沉澱出難溶解之 $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3$ 。此物與水蒸沸片刻, 或最好以稀硫酸滋潤一天, 即成 potassium imidosulphonate:



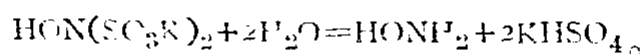
若蒸沸之時間太久, 則生出 amidosulphonic acid:



羥化羥之產體, 亦有可以製得者。如將酸性亞硫酸鉀與亞硝酸鉀溶液混和, 即作成 potassium hydroxylamine disulphonate, $\text{HO} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:



此物與水蒸沸, 放出羥化羥:



如以過錳酸鹽溶液, 氧化 sodium hydroxylamine disulphonate, 則變

爲深紫色液體，作成 nitrosi-sulphonic acid 之鈉鹽 (§128)。如加上氯化鉀之冷飽和溶液，即分出相當之鉀鹽，橘紅色結晶，亦溶解於水，現出紫色。

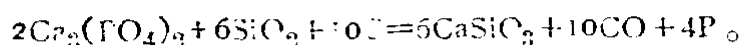
鉛室結晶溶解於濃硫酸，加汞搖混之，即將氮氧化硫酸還原爲 nitrosi-sulphonic acid $\text{ON} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ ，變爲天藍色。若復加水或氧化劑（如硝酸），可以毀其藍色。此酸之銅鹽，較爲穩固，如將以上溶液，加碎片銅，搖混之，即成此鹽。

氮化硝酸 $\text{NH}_2 \cdot \text{NO}_2$ ，只能從一種有機化合物（nitroethane $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ）製出，此外尚無其他製法。此物無色結晶， 72° 熔化，帶着分解溶解於水，爲劇烈酸性反應。極不穩固，如與氧化銅、玻璃粉等物混和之，即起分解。常常溫度遇鹼，或甚至於遇醋酸鈉，即時破裂，其遇醋酸鈉，作成一氧化氮與水。

第二十五章 磷

131. 磷極易與氧化合，故天然產者無其單體。然磷酸鹽之產處甚廣，並產量甚多，在諸鹽中又以磷酸鈣 $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 爲最多。其他常見之鹽如下：磷灰石 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCl}_2$ （或 CaF_2 ），銀星石 $4\text{MPC}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ ，鹽鐵礦 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ，花崗石及火山石亦常含少許磷酸鹽。當受風雨侵蝕時，磷酸鹽入於土壤中，考肥土平均約含 0.1% 磷酸鹽（按 P_2O_5 計算）。動物骨亦含多量磷酸鈣。

磷發明甚早，當 1674 年，煉金術士 Brand 在 Hamburg，蒸發尿，將所剩下之物體，置於土製蒸溜器中，和沙加熱，製出磷。Scheele 發明用骨頭製磷，其製法，以骨粉或磷酸鈣和沙及炭，在一電爐中（ $1300^\circ - 1450^\circ$ ）加熱，反應如下：



由此法製出之磷，雜有炭末，並含些不純潔之物體，故爲黑色。

在一氣壓 CO_2 中，與水蒸氣蒸餾，凝成棒狀，即可作商業上之純磷出售。化學上之純磷製法，初以其在真空中分段蒸餾，繼以其在真空中分段結晶。

132. 物理性。——磷當常溫度為結晶固體，淺黃色， 10° 時之比重為 1.83。具有結晶紋，冷時甚脆，在 15° 以上，變成軟蠟狀，當 44.1° 熔成黃色液體，折光甚強，當 280.5° ，沸成無色蒸氣，置於日光下，變為黃色，並其面上覆一層不透明之淺紅色。不溶解於水，稍溶解於酒精及 ether，易溶解於二硫化炭，由此溶液中，結出等軸晶系之結晶。

在 515° 與 1040° 之間，磷之蒸氣密度為 4.58—4.50 (空氣 = 1)，由此算出分子量為 123.84。更由許多磷化合物，求出每個克分子所含之磷量，最少者是 31 克，因以該量為磷之元子量。於是知道磷之一分子，含有四元子， $\frac{123.84}{31} = 4$ 。在 1500° 與 1700° 之間，蒸氣密度雖然驟減，但不正至 P_2 所當之值。用冰點降低法 (§13)，亦求出磷在常溫度，一分子含有四元子。

133. 變狀。——磷之常狀為黃色，稱曰黃磷，熱至 250° — 300° (須無空氣)，變為紅棕粉狀，稱曰紅磷。與為該作用之接觸劑，加進少許，可使轉變甚速，並猶能在 200° 以下舉行。欲製多量紅磷，將黃磷置於一密閉鐵桶內，加熱 (250° — 300°) 幾分鐘，冷後，加上二硫化炭及輕化鈉，以溶去其未改變之黃磷。

紅磷與黃磷，性情不同，紅磷無毒，而黃磷毒甚大；紅磷無臭味，而黃磷使空氣作成臭氣 (§36)，臭味特別。紅磷被空氣氧化極慢，不溶解於二硫化炭，並在空氣中熱至 250° ，纔見發火。總言之，紅磷之化學性，不及黃磷活潑。

黃磷在常溫度，雖能作無窮時間之保存，但應視為不穩固之形狀，或云次穩固之形狀，此與炸氣情形相似，因該兩情形，當溫度

升高(溫度愈高,炸爆愈快),皆要放熱,變成更穩固之形狀。但黃磷常常溫度,轉變速度極小,故猶爲穩固,惟在此轉變中,熱量變動甚大,有32 妊羅將紅磷蒸溜,急速冷其蒸氣,又可變回黃磷。凡物能存在幾種形狀者,當其作成時,皆先現其最不穩固之形狀。今當溫度降低,黃磷應先作成,及其既成黃磷後,而溫度已降得甚低,轉變速率極小,故得變回黃磷,且似甚穩固。

*紅磷不是單一體,如加水攪混之,卽在器底留下些紫色金屬光澤之質點,比重2.34。許多年前,Hittoff曾製出此種金屬狀之磷,其製法,以磷與鉛置於一管內,封閉之加熱,於是磷溶解於熔鉛中,冷後結晶,作成金屬狀,紅磷之比重,隨受熱之溫度及時間,而有改變,爲2.1—2.28。此或因其中有一種白磷,在金屬狀磷中,作成一種固體溶液。金屬狀磷及白磷二者,在紅磷中之比例,隨溫度改變,每一種溫度,有一平衡,約當590°時,白磷之比例爲最小。

*於是白磷及金屬狀磷皆爲磷之變狀矣。

*Smits及Bokhorst曾細心測定白磷與紫磷(卽金屬狀磷)之蒸氣壓力。白磷之蒸氣壓力,約能測至355°,此時爲3.88氣壓。如溫度再高,白磷卽易變成紫磷,及至589.5°,熔成無色液體,此時爲43.1氣壓。紫磷熔體能過冷在熔點以下,並其蒸氣壓力,曾能測至504°,此時爲23.2氣壓。依其壓力與溫度之關係,作一曲線,顯出紫磷與白磷之曲線,爲連續情狀。惟在355°與504°之間,有一部份空白,此因其作成固體紫磷之故。由此斷定熔化之紫磷,必與熔化之白磷同。

134.化學性。——磷之化合愛力甚大,除氮與炭外,凡有元素,皆能與之直接化合,並其化合情形,有甚猛烈者,例如,磷與硫或溴之反應是也。磷與金屬所成之化合物(磷化物),已知道有幾種(§ 99)。氧與磷極易化合,爲其最著之特性。黃磷在空氣中,熱至40°,卽發火,

故用一熱玻璃棒，可以點燃，作成五氧化磷 P_2O_5 ，放出亮光及強熱，磷為一種劇烈還原劑。硫酸與之加熱，被還原為二氧化硫。濃硝酸與之起炸爆猛烈氧化作用，稀硝酸使其氧化成磷酸，並放出低級氧化氮之煙。磷能從許多鹽溶液中，沉澱出金屬，並作成少許磷化物。例如，磷由硝酸銀溶液，作出銀及磷化銀 Ag_3P ，由硫酸銅溶液，溫熱之，作出磷化銅 Cu_3P_2 。

135. 磷在空氣中，常常溫度，慢慢氧化，放出藍光，在暗處極顯。

*磷之放光，與環境有關係，其情形極為奇異。磷光（即氧化作用）可被幾種物體之踪迹所阻止，如氫炭化合物及氫是也。關係溫度，如在 10° 以下，發光極弱。又關係氧之壓力，如磷在常溫度一氣壓純氧中，不發光，而減至某壓時，則開始發光。考其 15° 時之發光壓力為 666 mm.， $19 \cdot 2^\circ$ 時為 760 mm.。由此觀之，該氧化作用，在稀氧中（即云：氧與其他氣體，如氮混和），比在濃氧中厲害。1798 年，Van Marum 研究該現象，將一塊磷，放在綿絮上（不其傳熱體），置於一密閉器具內，抽出其中之氧，抽出愈多，放光愈亮，當其極稀時，可以發火。

*此外更有其他情形 (§137)，可以證出磷在稀氧中被氧化，極為猛烈。

*發光磷，能使『驗電器』放電，因此推知磷光，可以電離其周圍之空氣。

磷之試法。——黃磷之毒甚大，往往有中其毒而死者，故其試法，特別重要。設有一人，中過磷毒，即取其腹內物體，裝在一蒸溜瓶中，加水稀淡之，連上一個直角彎曲管，接在一凝結器上，加熱。於是水帶着少許磷蒸氣，蒸溜過來。若此實驗在暗室中作，即在蒸氣凝結處，見有光圈，此為磷蒸氣遇着空氣之證明其所蒸出之物體，含有磷酸（Mitscherlich 試驗）。

*磷之用途。——磷之最大用途，爲製造火柴。今時所用之火柴，可分兩種：平安火柴及通用火柴。瑞士之平安火柴，大半蘸以氫酸鉀與硫化銻之混和物，只限在一個特別面上（覆以紅磷）擦之發火。通用火柴，最好者爲雙蘸平安球，只擦其頂端，即可發火。

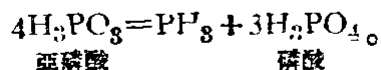
*製造各種火柴，應用之磷狀不一。通用火柴，應用黃磷。惟黃磷有毒，對於工人之衛生，極有危險，現在歐洲各國，多禁止應用，常用無毒之紅磷及硫化磷 P_4S_3 代替之。

磷與氫之化合物

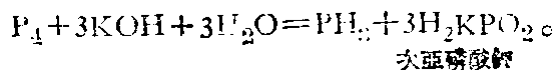
磷與氫之化合物，現在知道三種：(1) 氣體磷化氫 PH_3 ；(2) 液體磷化氫 P_2H_4 ；(3) 固體磷化氫 $(P_2H)_6$ 。

氣體磷化氫 PH_3 。

136. 製法：(一) 元素直接化合，即銻與稀硫酸（新生機氫），加上磷，惟這樣製出者，雜有許多氫。(二) 磷化合物直接分解，如亞磷酸或次亞磷酸加熱：



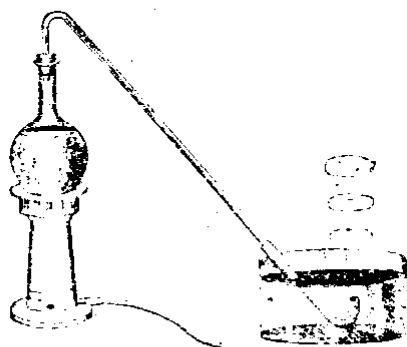
(三) 磷與氫化合物（鉍化鉍）起作用，此爲尋常所用之方法：



*在此反應中，不僅作成 PH_3 ，並還作成氫， P_2H_2 ，以及其他諸物。故其實在情形，應比該等式所表示者複雜（參看 §141）。

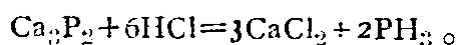
* P_2H_4 在空氣中，可以自然燃燒。這樣製出之氣體，含有 P_2H_2 ，故其每一氣泡入於空氣中，即分解發火，作成五氧化磷之煙圈（圖38）。製造此氣之器具，須盡量裝滿液體，免其在器內發火。導管（柱口尤佳）須在溫水中廠開，免被磷質點塞住。如引此氣經過鹽酸或酒精，即可去淨 P_2H_4 ，不再自然燃燒。

圖 38.——製造磷化氫。



*據 Senderens 研究,製造 PH_3 , 最好用紅磷在水蒸氣中,熱至 $240^\circ\text{--}250^\circ$, 想該反應開始時,當是先成亞磷酸或異性磷酸。

氫與磷化合物,尚不能製出磷化氫。(四)氫化合物與磷化合物起反應,如磷化鈣被水或稀鹽酸分解:



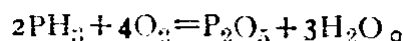
鋅,鐵,錫,鎂之諸磷化物,皆能被稀酸分解,作成磷化氫。

*製造十分純潔之磷化氫,最好之法,先使其凝結,復在極低溫度時,分段蒸發,其手續,參看 §29。

物理性。——磷化氫 PH_3 常常溫度,為氣體,在 -35° 變為液體,在 -133.5° 變為固體;有壞魚臭味,溶解於水甚少,而溶解於酒精較多,比重 17 (O=16)。在 0° 及 760.mm. 下,一立特氣體,重 1.5293 克。

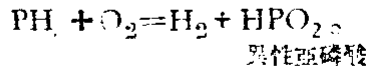
137. 化學性。——磷化氫之性情極毒,極易燃燒,作成磷酸,但在常壓氣中,不覺有變化,惟壓力減輕,最後可以爆發,此與磷在氣中發光,有一定之壓力限度之情形相似 (§135)。

磷化氫燃燒,反應如下:



以上反應,為六分子式 (§50), 但 Van der Stadt 曾用一法,類似 §51 所述之情形,證明該反應之第一步,為二分子式,並其相當之近似化

學式如下：



異性亞磷酸

如使以上兩種氣體，在稀薄情形，彼此慢慢擴散，即可得此反應。

*由經驗得出化學反應之機械能力，極為簡單，常是一分子式，或二分子式。故凡有反應，若關係多分子者，即或是其中含有幾層中間反應也。

磷化氫能與成鹽素之氫酸，直接作成化合物， PH_3X ($\text{X}=\text{成鹽素}$)，此性與氫相似，今將 PH_3 根，命名為「鏷」，猶 NH_3 根命名為「銻」也，碘化鏷 PH_3I ，為一種著名之化合物，其製法，即將乾磷化氫與碘化氫混和，作成此物，為無色結晶，被水分解為 PH_3 及 HI ，前者為氣體逸出，後者溶解於水。

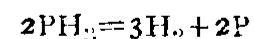
碘化鏷已極不穩固，而溴化鏷更不穩固，當 30° ，即完全分解為 PH_3 及 HBr 。氯化鏷在常溫常壓下，即起分解，故只能在 14° 以下，或 20 氣壓以上存在。由以上諸情形觀之，鏷根 PH_3 之不能獨立存在，無足怪矣。除成鹽素之氫酸外，其餘諸酸皆不能與之化合，由此看出磷化氫之鹽基性，比氫弱得多。

*鏷化鏷 PH_3OH 之鹽基性極弱，故 PH_3 被水分解為 PH_3OH 及 HI ，而 PH_3OH 又分解為 PH_3 及 H_2O 。

磷化氫有還原性，能從硝酸銀或硫酸銅之溶液中，分出金屬，並夾雜些磷化物。利用此性，可以使其由別種氣體中分出磷化氫與氫混和，炸爆甚猛，作成鹽酸及三氯化磷。

求磷化氫之成分，引某容積該氣體，經過一熱管，管內裝銅屑。於是銅與磷化合，管之重量增加，求出磷之比例量。再將所分出之氫，收集而測量之，得出磷化氫之成分，為 91.2% 磷及 8.8% 氫。其比重 ($\text{O}=\text{16}$) 為 17，故分子量為 34。據以上所得之結果，34 份中，應有 31

份磷,及 3 份氫,因此知其成分為 PH_3 。磷化氫受感應電火或電弧之分解,考其結果,與此相符,即一容積 PH_3 , 生出 $1\frac{1}{2}$ 容積 H_2 , 並在管邊上及鉑絲上(或炭上), 聚積少許非結晶磷:



二容積 三容積 固體

*液體磷化氫, P_2H_4 。

138. 製造 PH_3 時, 有時得出 P_2H_4 。如磷化鈣被水分解, 此物尤易作成 PH_3 被他物(例如 NO_2) 起氧化作用, 亦製出 P_2H_4 。若 PH_3 內含有 P_2H_4 , 則可自然燃燒, 引其經過一冷管, 可使 P_2H_4 凝成無色液體, 與 PH_3 分開。 P_2H_4 之液體, 在 $57^\circ\text{--}58^\circ$ (在 735mm. 之下) 沸騰, 比重 1.01。容易變為 PH_3 及 P_{12}H_6 , 故不能保存。鹽酸及日光, 皆能助其分解, 故須在暗處冷凝。實驗分子式為 PH_2 , 考 P 之元子價為三, 故理論分子式, 應為 $\text{PH}_2\text{—PH}_2$, 此與重氫 $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ 相似。

*固體磷化氫, P_{12}H_6 。

139. P_2H_4 分解, 作成 P_{12}H_6 。例如, Ca_3P_2 被水分解, 放出 PH_3 及 P_2H_4 , 復引其經過粒狀氯化鈣, 特別容易作成 P_{12}H_6 。此物為亮黃粉, 不溶解於水。實驗分子式為 P_2H_3 , 用冰點降低法(黃磷作溶劑), 求出分子量相當之分子式為 P_{12}H_6 。在空氣中熱至 160° , 發火, 若單獨熱至約 200° , 則分解為 PH_3 及一種新固體磷化氫, 實驗分子式為 P_9H_2 。如 P_{12}H_6 加液體氫, 亦得出 P_9H_2 。

磷與成鹽素之化合物。

磷與四種成鹽素, 皆能化合, 其分子式為 PN_3 及 PX_3 。其中最重要者, 為氯化物。

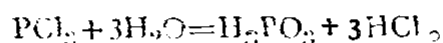
三氯化磷, PCl_3 。

140. 元素直接化合, 作成此物。將磷置於一蒸溜器中, 通過一極快極乾之氯氣流, 於是磷燒成淺黃火燄, 作出三氯化磷及五氯

化磷之混和體, 蒸溜至一接受器中, 冷凝收集之。再將蒸出之物, 加少許磷, 可使 PCl_5 皆變為 PCl_3 , 復蒸溜一次, 即得純潔。此外更有一容易製法, 將磷置於燒瓶中, 加少許三氯化磷, 通進氯。

物理性。——三氯化磷為無色液體, 臭味刺鼻, 76° 沸騰, 曾能降至 -115° , 而猶為液體, 0° 時之比重為 1.6129 。

化學性。——三氯化磷容易被水分解, 作成鹽酸及亞磷酸:

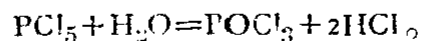


因其分解, 故在濕空氣中發煙, PCl_3 被通進氯, 即變為 PCl_5 。

五氯化磷, PCl_5 。

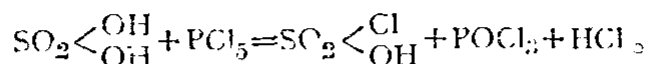
141. 三氯化磷被通進氯, 立時現出淡黃色之細粉結晶, 最後完全變為固體, 即五氯化磷。此物在濕空氣中, 發煙甚濃, 蓋因其遇水, 立時分解為鹽酸及磷酸故也。在常壓之下, 加熱, 昇華而不熔化。在其變成蒸氣時, 當不甚高之溫度, 即分解為三氯化磷及氯, 當 300° , 測其蒸氣密度, 正為五氯化磷之蒸氣密度之半, 由此知其完全分開。看其蒸氣, 當低溫度時, 無何顏色, 而當高溫度時, 則漸現黃色, 此是分解為三氯化磷及氯之表示, 並能用擴散方法, 使其分開。如在一氣壓之三氯化磷中蒸發, 則幾云不起分解 (§51)。

五氯化磷遇少水, 作出氧氯化磷:



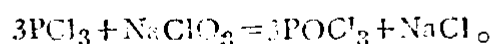
遇多水, 作出磷酸及鹽酸。

五氯化磷在有機化學, 用途甚多, 可以利用其中之氯原子, 置換羥根。無機化學亦有此種反應如下 (§89):



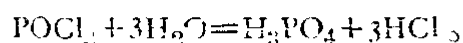
氧氯化磷, POCl_3 。

142. 三氯化磷被氯酸鈉氧化, 製出此物:



該反應極為猛烈，尋常手續，將氯酸鈉置於一瓶內，覆以氧氯化磷，將三氯化磷置於一「滴斗」內，慢慢加下。

氧氯化磷為無色液體，極流動，沸點 107.2° ，當固體時，熔點 1.25° ， 0° 時之比重 1.7118 ，不與水混和，但慢慢被水分解為磷酸及鹽酸：



*磷與其他成鹽素之化合物。

143. 諸化合物均與前節所說之氯化物相似。其製法，以元素直接化合。惟因其反應極猛，常以磷與成鹽素先各溶解於二硫化炭中，然後慢慢加在一塊，蒸去溶劑，但氟化磷之製法特別。諸化合物皆被水分解，與相當之氯化磷同，祇氟化磷分解極慢。

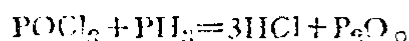
測定諸化合物之成分，將該物加水，分解之，得出磷酸或亞磷酸及成鹽素之酸，今測定諸酸之量，即可求出該物所含之磷與成鹽素之量。再測定該物之蒸氣密度，更可求出分子量。惟 PX_3 式之化合物，當氣體時，大半分解，應加注意。

磷與氧之化合物。

144. 此種化合物現在知道四種：一氧化磷 P_2O ，三氧化磷 P_4O_6 ，四氧化磷 P_2O_4 ，五氧化磷 P_2O_5 。在諸物中，以五氧化磷為最重要。

*一氧化磷， P_2O 。

POCl_3 在無響放電之下，被氫還原，又 FOCl_3 與 PH_3 起作用，均能作成一氧化磷：



此物極穩固。

*三氧化磷， P_4O_6 。

磷置於一管內，當一乾空氣之慢氣流中燃燒，作出之物體，大

滴斗 Dropping-funnel

半為 P_2O_5 , 雜有 P_4O_6 。用一塊玻璃絨收集之, 於是 P_2O_5 留下, 而 P_4O_6 猶為蒸氣, 可以穿過, 凝結在一冷管內。由此法製出者, 為白蠟狀, 但亦能製成結晶, 其結晶狀之熔點為 32.5° , 沸點 173.1° (在一氣壓之氣中)。由實驗測出之蒸氣密度為 109.7, 而由 P_4O_6 算出之蒸氣密度為 110。熱至 44° , 分解為紅磷及四氧化磷。在光中變為黃色, 解釋該現象, 想是五氧化磷有時為黃色, 慢慢溶解於冷水, 作成亞磷酸。遇熱水, 反應甚猛, 生出紅磷, 磷酸, 及自燃之磷化氫。在空氣中熱至 $50^\circ-100^\circ$, 發火, 作成五氧化磷。

*四氧化磷, P_2O_4 。

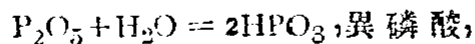
三氧化磷分解, 作成四氧化磷, 前已說過, 此物為閃光無色結晶, 遇水, 分解為亞磷酸及磷酸, 此與四氧化氮遇水, 分解為亞硝酸及硝酸相似。

五氧化磷, P_2O_5 。

磷在氧中, 或在多乾空氣中燃燒, 作成五氧化磷, 白雪狀, 極易吸水, 作成磷酸, 故為一種極厲害之乾燥劑。Morley 測其乾燥空氣之程度, 可到 40000 立特空氣, 只含 $1mg.$ 以下之水蒸氣, 其存在之狀有兩種, 如以上之製法, 兩種同時作成。一種為結晶, 250° 昇華, 一種為非結晶, 赤熱時揮發為氣體, 並其蒸氣可凝成結晶, 熱至 250° 以上, 結晶又可變為非結晶。木炭與之加熱, 還原為磷, 由赤熱時之蒸氣密度, 求出相當之分子式, 為 $(P_2O_5)_2$ 。

磷 酸。

145. 以上所述之氧化磷, 只有兩種, 可以作成相當酸, 即 P_2O_3 與 P_2O_5 。並此兩種, 又各能與不同量之水, 作成幾種酸, 茲列舉由 P_2O_5 作成之酸:



能用之於許多情形。例如，從前所述之過碘酸，只有一種 (§62)，而過碘酸鹽，則知道幾種，如 MIO_4 ， M_3IO_5 ， M_5IO_6 等是也。今假設碘以其最高元子價與氧化合，作成一理想酸 $I(OH)_7$ ，於是以上諸酸根，皆能由此物得出。如 $I(OH)_7 - H_2O$ 作成 M_5IO_6 ； $I(OH)_7 - 2H_2O$ 作成 M_3IO_5 ； $I(OH)_7 - 3H_2O$ 作成 MIO_4 。

正磷酸， H_3PO_4 。(簡稱磷酸)

146. 磷酸之製法，以元素直接化合，即將磷燃燒，作成五氧化磷，溶解於水，作成磷酸，此外更有磷被硝酸氧化（該作用已在 § 34 說過），以及磷化氫或低級磷酸被氧化諸作用。

普通製法，以磷被硝酸氧化，或由磷酸鹽放出磷酸。尋常多用磷酸鈣與相當量稀硫酸攪混之，作成硫酸鈣及磷酸。磷酸溶解於水，而硫酸鈣稍微溶解，故可過濾分開。蒸發其溶液，即剩下磷酸。

磷酸當常溫度為結晶固體， 38.6° 熔化，無臭味，極溶解於水，作成強酸性之溶液。

磷酸之酸性甚強，但較鹽酸之電離，則為甚弱，例如，10 立特水，含一個克分子磷酸，考其所有之氫離子，約為同濃度鹽酸之四分之一。其電離所成之離子，大半為 H^+ 及 $H_2PO_4^-$ 。遇金屬，發出氫，並其三個氫元子，均能被金屬置換，故稱曰三基酸。磷酸鹽有三種，即第一鹽，第二鹽及第三鹽。三種鹼鹽，皆溶解於水，鹼土鹽，只第一鹽溶解，而第二鹽及第三鹽皆不溶解。其他磷酸鹽不溶解於水，而溶解於礦酸。

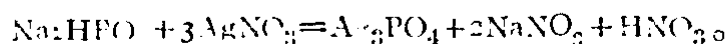
磷酸鹽不溶解於水，而溶解於礦酸，乃是因為磷酸之酸性，比礦酸（鹽酸）弱。設有一種礦酸（例如鹽酸），加在一種磷酸鹽上（不溶解於水者），即在溶液中分出磷酸，且鹽酸能使磷酸電離減輕，故鹽酸加得愈多，而 H^+ 與 $H_2PO_4^-$ 減得愈少。當鹽酸加足時，溶

液中之 H_2PO_4^- 濃度,與金屬離子濃度相乘,還不到其溶度積之值,故磷酸鹽皆溶解 (§73)。

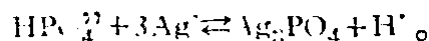
據以上之理,凡不溶解於水之鹽,必能溶解於其較強之酸(即云比該鹽之酸根強者),但溶度積太小時,則不在此例,如前言之幾種硫化物是也 (§73)。

磷酸熱至 213° , 放出水,大半作成焦磷酸,並亦有少許異磷酸。焦磷酸再加熱,即變為異磷酸。

磷酸鹽溶液,加硝酸銀,沉澱出黃色磷酸銀 Ag_3PO_4 , 溶解於硝酸及羥比鉍中。若用第一或第二磷酸鹽溶液,則分出硝酸,不能完全沉澱。



或



但於其中加許多醋酸鈉,則實際上可以完全沉澱,其理由如下:蓋醋酸電離極輕,今加上醋酸鈉,則溶液中之 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 即與 H^+ 結成醋酸,並加得愈多,結合亦愈多,最後可使以上平衡中之 H^+ 皆與 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 結合完盡,現在逆向(\leftarrow)反應被去掉,故正向(\rightarrow)反應即可完盡,換言之,磷酸皆作成磷酸銀沉澱出來。

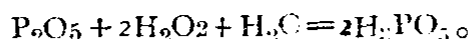
前已說過磷酸之三種鹼鹽,皆溶解於水,但其溶液,性情不同,第一鹽(KH_2PO_4)之溶液為酸性,第二鹽為弱鹼性,第三鹽為強鹼性,其不同之原因,茲詳釋之於下。

第一鹽(KH_2PO_4)之酸性反應,乃因其陰離子, H_2PO_4^- (相似 HSO_3^-), 又分為 H^+ 及 HPO_4^{2-} , 今有 H^+ 在跟前,故顯酸性反應。第二鹽(K_2HPO_4)之弱鹼性反應,乃因水化原因 (§66), 考第二鹽之稀溶液,電離甚強 (2K^+ 及 HPO_4^{2-}), 蓋 H_2PO_4^- 電離 (H^+ 及 H_2PO_4^-), 雖然頗強,而 H_2PO_4^- 電離

則甚弱，即云，在此平衡 ($H^+ + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2PO_4^-$) 中，右邊佔優勝。水之電離，雖云極弱，然終有少許 H^+ 及 OH^- 。由此觀之，現在溶液中已有許多 HPO_4^{2-} ，應與水之 H^+ 結成 $H_2PO_4^-$ ，於是剩下 OH^- ，未有 H^+ 與之配偶，故顯鹼性反應。第三鹽 (K_3PO_4) 之強鹼性反應，亦可作如是解釋。第三鹽溶液有 PO_4^{3-} ，該離子與 H^+ 結合更強，愈可使 OH^- 加多，故更顯鹼性反應。

磷酸之試法：(一) 磷酸之氫溶液，加上一種鎂鹽，得出白色結晶，磷酸鎂鈣， $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$ 。(二) 磷酸之硝酸溶液，加上鉬酸鈣，得出黃色沉澱，加熱沉澱更快，該沉澱之成分，約為 $14MoO_3 + (NH_4)_2PO_4 + 4H_2O$ ，名曰磷鉬酸鈣。磷酸鹽大半只溶解於酸，而用此法，可由酸性溶液中沉澱出來，故極為方便。

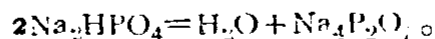
● 在水溶液中， P_2O_5 與 H_2O_2 起作用，作成 phospho-mono-peracid:



此酸與 Caro 酸 (§91) 相似，具有一種特性，當常溫度，能使錳鹽變成過錳酸。

焦磷酸， $H_4P_2O_7$ 。

147. 此酸之製法，前已說過一種，但最好用第二磷酸鈉 (即尋常之磷酸鈉)，加熱，在此情形，二分子鹽放出一分子水：



熱過以後，將其溶解於水，加醋酸鉛，沉澱出焦磷酸鉛，復通進硫化氫，使其分解，作成焦磷酸溶液。該溶液作低溫度之真空蒸發，可得純焦磷酸。此酸無色，狀如玻璃質。當常溫度，溶解於水，可以保持良久不變，然該溶液加溫熱幾小時，即變為正磷酸 (§145)，若先加少許礦酸，則尤佳。

焦磷酸有四個氫元子，皆能被金屬置換，故可希望有四種鹽，

但實際上只知道兩種，即 $M_4P_2O_7$ 及 $M_2H_2P_2O_7$ 。其鹼鹽無論為中和或酸性，皆溶解於水，但別種鹽基之中和鹽不溶解，而酸性鹽大半溶解。

焦磷酸遇硝酸銀，生出白色沉澱 $Ag_4P_2O_7$ ，此與正磷酸示區別。再者，不凝結蛋白質，加氯化鋇，不生沉澱，此與異磷酸示區別。

異磷酸, HPO_3 .

148. 將正磷酸或焦磷酸熱至不再生水為止，或將磷酸銻， $(NH_4)_2HPO_4$ 加熱，皆可作成異磷酸。五氧化磷溶解於冷水，開始作成之物體，大半為異磷酸。

異磷酸常常溫度，為固體，狀如玻璃，故稱曰冰磷酸。當其熔化時，易拉成絲。遇強熱，蒸發而不分出水及五氧化磷。若在水溶液中蒸沸之，則變為正磷酸。異磷酸賦性吸潮，並此性常可利用之。

異磷酸為一基酸，分子式為 HPO_3 。只其鹼鹽溶解於水，並其溶液可以凝結蛋白質，加氯化鋇或氯化鈣，生出白色沉澱，此與正磷酸及焦磷酸示區別。

赤熱時之蒸氣分子，大半為 $H_2P_2O_6$ ，惟似有一部份分解，並可云失去少許水。

*有幾種鹽，是由異磷酸之結合體得來，例如，二異磷酸鉀， $K_2P_2O_6$ ，三異磷酸鹽 ($H_3P_3O_9$)，六異磷酸鹽 ($H_6P_6O_{18}$) 等是也。以上諸酸亦有其『變性體』。

*次磷酸, $H_2P_2O_6$.

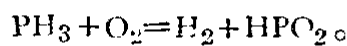
149. 此酸之製法：(一) 磷慢慢被氧化。(二) 硝酸銅水溶液，加少許硝酸，磷在其中被氧化。(三) 磷化銅之陽極氧化作用。在此三法中，以第三為最佳，即用一種磷化物 (14%) 作陽極，銅片作陰極，硫酸溶液 (1—2%) 作電液，通進 3—6 volts 之電力電分以後，加程化鈉，半

中和之，於是酸性次磷酸鈉 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ 不易溶解，結晶出來，再溶解於稀醋酸，可得出純潔結晶。該結晶溶解於水，加氯化鉍，沉澱出次磷酸鉍，復以稀硫酸分解之，製出次磷酸水溶液。當 30° ，能蒸成稠汁，而不分解，置於真空，可得結晶。當高溫度，並在磷酸跟前，則作成亞磷酸及磷酸。

由測定 methyl ester 之分子量，證出次磷酸之分子式為 H_2PO_3 ，而非 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 。惟在水溶液中，結合甚強。此酸之最特性，為其作成難溶解之 guanidine 鹽， $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

* 異亞磷酸， HPO_2 。

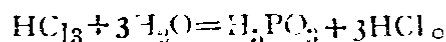
150. Van der Stadt 發明磷化氫在低壓力之下，慢慢被氧化 (§ 37)，作出異亞磷酸：



結在器具邊上，作羽毛狀之結晶。其熔點比結晶亞磷酸高得多，如使其與水蒸氣起作用，即變成亞磷酸結晶。

亞磷酸， H_3PO_3 。

151. 前曾說過，磷在濕空氣中慢慢被氧化，作成亞磷酸 (§ 149) 今以水分解三氯化磷，則製造更易：



在 180° 蒸發，逐出鹽酸，冷後，亞磷酸結晶。

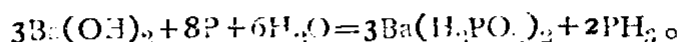
亞磷酸之熔點為 70.1° ，性極吸潮，遇熱，分解為磷酸及磷化氫。蒸沸其溶液，通進氫，亦作出磷化氫。亞磷酸之還原性甚強，能將自己氧化為磷酸。受空氣氧化極慢。由氯化金、氯化第二汞、硝酸銀諸溶液中，沉澱出金屬。將其溶液與二氧化硫溶液，當常溫度混和之，二氧化硫即被還原，分出硫，此為一個特別反應。

亞磷酸雖含三個氫元子，但為二基酸作用。蓋多基酸之電離，

常有只能分出一個H⁺，而餘者則極難電離。據 Ostwald 研究，亞磷酸之電離，當其至 2H⁺ 與 HPC₃²⁻ 時，即極難再分為 (HPC₃²⁻ ⇌ H⁺ + PO₃²⁻)，故其性情，似二基酸。亞磷酸鹽不受空氣氧化，但受氧化劑之作用，例如：能從貴重金屬之鹽中分出金屬，亞磷酸亦有此作用。亞磷酸鹽遇熱，分解為氮，焦磷酸鹽及磷化物。亞磷酸雙鹽，與氧化銀水或石灰水，生出沉澱。

*次亞磷酸, H₃PO₂.

152. 磷與羥化鈉及石灰水或氧化銀水，加熱，作成次亞磷酸鹽 (§136):



加進硫酸，分出次亞磷酸，在 80°—90° 蒸濃，強冷之，即結晶出來。熔點 26.5°。熱至 130°—140°，分解為亞磷酸及磷化氫；溫度再高，亞磷酸又分解為磷酸及磷化氫，其化學式如下：



次亞磷酸為一種劇烈還原劑，其酸或其鹽均能由金、銀、汞諸鹽溶液中，分出金屬。二氧化硫當常溫度，被其還原，分出硫。在以上諸反應中，次亞磷酸變為磷酸。次亞磷酸為一基酸。硫酸銅溶液與之溫熱，作成氫化銅 Cu₂H₂，紅色沉澱，此與亞磷酸示區別。

*磷與硫之化合物。

153. 此種化合物，知道三種，P₄S₃，P₄S₇ 及 P₄S₁₀，皆由元素加熱裂得。惟用黃磷，反應太猛，尋常皆用紅磷。

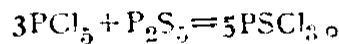
三硫化磷 H₄S₃。——此物可以代替黃磷，製造火柴 (§135)，熔點 172.5°，沸點 408°，容易溶解於 CS₂。

七硫化磷 P₄S₇。——熔點 310°，沸點 523°。

十硫化磷 P₄S₁₀。——此物即所謂五硫化磷，在有機化學，頗有

用處。黃色結晶，熔點 290° ，沸點 515° ，稍溶解於 CS_2 。據 600° 時之分子量，相當分子式為 P_2S_5 。加水溫熱之，得磷及硫化氫一分子 P_2S_5 與三分子 K_2S ，合成硫磷酸鉀 K_3PS_3 ，此物與磷酸鹽相似，惟其中之氧，今代替以硫耳。

又有幾種硫磷化合物，內含成鹽素，例如，硫氯化磷， $PSCl_3$ 。五氯化磷與硫化氫起反應，作成此物，該反應與五氯化磷和水起作用，製成 $POCl_3$ 相似。如用五氯化磷與五硫化磷起作用，則尤佳：



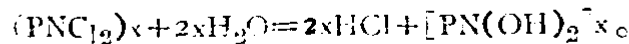
硫氯化磷為無色液體，沸點 125° ，被水分解為磷酸、鹽酸及硫化氫。

*含磷氮之化合物

154. 此類化合物，亦甚不少，如脛磷酸 $OP_{NH_2}^{(OH)_2}$ 及二脛磷酸

$OP_{(NH_2)_2}^{OH}$ ，因其皆具酸性，故名曰酸。

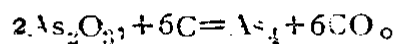
五氯化磷與氯化銨蒸溜，得出許多化合物，其實驗分子式 $(PNC l_2)$ 皆同，而分子量不同，名曰 Phospho-nitrilo-chlorides。遇熱 ($200^{\circ}-350^{\circ}$)，變為重分子量之膠質，有彈性，不溶解於各種溶劑中，為其一種特性。被水分解如下：



第二十六章 砒

155. 砒之天然產者，有單體，亦有化合物，如 As_2S_3 ， As_2S_5 ， $FeAsS_4$ ， $CoAsS_4$ ， As_2O_3 ，皆為其慣見物。

鍊砒之方法甚簡單，如由砒鐵礦 $FeAsS$ 鍊砒，只將礦石加熱，砒即昇華。由砒霜 As_2O_3 鍊砒，加炭，使其還原：



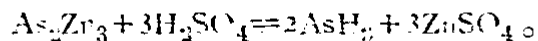
物理性及變狀。—砒之常狀為鋼灰色結晶， 14° 時之比重 5.727，傳電。在常壓下加熱，昇華而不熔化，在高壓下熱至 500° ，則熔化。砒化氫 AsH_3 被熱，得出灰色或黑色砒。砒之化合物被炭還原，得出暗棕色砒。若此變狀，皆屬於常狀，僅其質點之大小，稍有不同耳。砒蒸氣在暗室中，被液體空氣，凝成黃色固體，此為其一種變狀。黃砒感光極快，雖在液體空氣之溫度 (-180°) (在暗處尙屬穩固)，感受 Welsbach 燈光，而猶變為黑砒。黃砒溶解於二硫化炭，該溶液受光與熱之影響，比其純體穩固，這個現象，殊屬重要。該溶液之濃度，可得到 1.5%，如冷涼之，黃磷結晶出來，純潔透明， 18° 時之比重 2.03。黃砒與黑砒之關係，猶黃磷與紫磷之關係，惟黃砒極不穩固，在此方面不甚相似。當高溫度時 (36°)，各種變狀皆變為尋常之結晶狀。

蒸氣密度。—檸檬黃之砒蒸氣，常 860° 左右，密度為 10.2 (空氣=1)，由此求出分子量為 29×8 ，當 1600° — 1700° ，密度為 5.4，約比前者減少一半。砒之元子量為 75，故 860° 時之分子，含四個元子， 1600° — 1700° 時之分子，含兩個元子。

化學性。—砒當常溫度，在乾空氣中，不受影響，而在濕空氣中，面上覆一層氧比砒。熱至 180° ，燒出藍色火燄，作成氧化砒 As_2O_3 ，放出蒜味。當高溫度，可與許多元素直接化合，惟與氮化合，不用熱之幫助，即能發出火花。

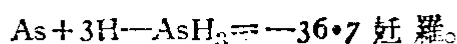
砒化氫， AsH_3 。

156. 由任何砒化合物與新生機氫 (鋅加硫酸) 接觸，幾皆能製出此物，但不能由元素直接作得。如此製出者，雜有許多氫，故不甚佳。最好之製法，以砒化鋅或砒化鈉加稀硫酸：



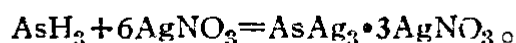
物理性。—砒化氫爲氣體，冷至 -40° ，變爲液體，而曾經冷至 -110° ，猶不變爲固體。比重 38.9(H=1)。賦性極毒，製造時，須加小心，幸其有惡味，尙易覺察。

化學性。—砒化氫被熱，分解爲元素，如引其經過一熱玻璃管，砒即在管邊上聚積，作成金屬狀之鏡面。感應電火亦能使其分解，并由此法證出其所分出之氫容積，正爲原容積之1.5倍，符合分子式 AsH_3 。此物爲吸熱化合物：



【炸酸汞】可以使其炸爆 (§119)。

砒化氫燃燒，發出蒼色火燄，當空氣足時，作成水及氧化砒 As_2O_3 ，當空氣不足，或火燄冷涼時，則分出砒。鉀或鈉置於其中加熱，則作成砒化鉀 AsK_3 或砒化鈉 $AsNa_3$ 。極濃之硝酸銀溶液，引進此氣，即分出黃色沉澱 $AsAg_3 \cdot 3AgNO_3$ ：



此物遇水，分解爲亞砒酸，硝酸，及銀。

*以上反應，稱曰 Gutzeit 之試法。尋常手續如下：將欲試驗之物體，裝在一試管內，加些銻及稀硫酸，復在一塊濾紙上，加一滴 50% $AgNO_3$ 溶液，將其濕處，覆於試管之口，并於試管口內，先塞進一塊棉花，防備溶液發泡，濺到紙上。若其中有砒，濾紙之濕處，即變黃色，遇水變黑。

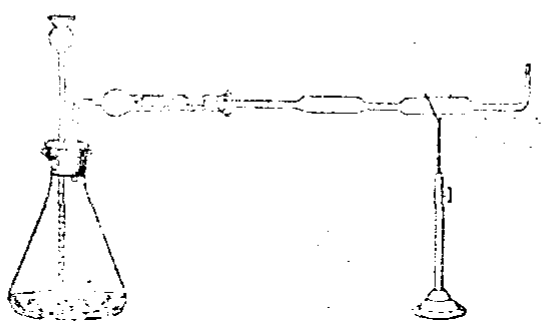
砒化氫之成分。—砒化氫引過熱氧化銅，作成水及砒化銅。由此反應，定其成分比例，爲一份(重量)氫與 24.97 份砒之比。由其比重，求出分子量爲 77.0。砒之元子量爲 75。於是砒化氫之分子式必爲 AsH_3 。

砒之試驗法。

炸酸汞 Fulminating mercury

157. 砒化合物大半極毒，然而猶有幾種，極有用途，在市上常有出售者，例如，砒霜 As_2O_3 ，雄黃， As_2S_3 ，Schweinfurt 綠（亞砒酸銅）。故因用此種物體，不幸中其毒者，往往有之。蓋砒化合物有具美麗之綠色者，從前以其作顏料用，染簾帳等物，現在雖用者已少，然猶未盡廢。若房中懸掛此種顏料所染之物體，則空氣中常含砒質，對於衛生，極有害處。再者，此種物體，有時長出一種微菌，此物更能出生極揮發極有毒之砒化合物。故試驗砒（如試驗顏料，或受毒者之腹中物），為化學家所常作之手續。茲有一極靈之試法，微有少許，即能試出，其手續如下。將欲試驗之物體，置於一磁皿內，放在水鍋上，加鹽酸溶解之，并時時加進少許氯酸鉀，以氧化之。於是其中之有機體，皆被破壞，并砒化合物被氧化為砒酸。加溫熱，逐出氯，過濾，當 80° 左右，通進硫化氫，沉澱出硫化砒。該沉澱溶解於硝酸（若疑其中有錒，須於此時去淨），蒸乾之，去其過多酸，將剩下之物體，溶解於水。該溶液即可作 Marsh 試驗，其簡單儀器如下圖。

圖 39.—Marsh 儀器。



用一瓶，裝進鋅及硫酸，作出氫，將欲試驗之物體，由漏斗傾入瓶內，如其中有砒，即作成砒化氫，發出氫與砒化氫之混和氣體。引該氣體經過一個盛氯化鈣之管子，乾燥之，再引過一個硬玻璃管，此管有幾處甚細，並有一端甚尖，向上灣曲。氣體即在此尖端上點

燃,又用一火箴,在此管之細處鄰近加熱砒化氫被分解,在其細處作成一金屬鏡面。考查鏡面之大小及厚薄,可以估計砒量之多少。此外還有一法,即不用火箴加熱,只利用砒化氫引至尖端之火箴中被分解,用一冷磁碟,置入火箴中,在其上作一砒鏡面。該鏡面溶解於次亞氯酸鈉溶液(作成砒酸鈉),由此溶解性,並可顯示砒與錫之區別。

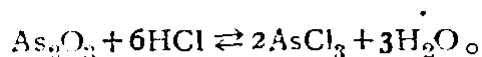
砒在天然界,雖產量極少,然散布甚廣,試驗室所用之藥品及儀器,常有砒之踪跡。故欲作試驗時,應先作一空白試驗,以驗砒之有無,其一切手續,皆與上同,惟不加欲試驗之物體耳。如證出所用之物品,皆不含砒,然後再作正式試驗。

考驗各種毛織物之顏色,是否由 Schweinfurt 綠(亞砒酸鈉)所染者,用 Gutzeit 試法最佳。再者,利用微菌生長砒化合物,亦有一種試法,即將麵包浸入欲試驗之液體中,滋生微菌,如其中稍有砒迹,即放出氣體砒化物,發出蒜味。

砒與成鹽素之化合物。

158. 砒與成鹽素有兩種式樣之化合物,即 AsX_5 與 AsX_3 。

三氯化砒, $AsCl_3$ 。——元素直接化合,或鹽酸與氧化砒起作用,作成此物。後者似鹽酸與氧化金屬,製出氯化金屬之情形。此物為無色油狀液體,比重 2.205(d_4^0),凝點 -18° ,沸點 130.2° ,賦性極毒。置於空氣中,放出白煙。遇少水,作成氧氯化砒 $As(OH)_2Cl$; 遇多水,作成鹽酸及三氧化砒。在後一反應,如溫度升高,則有一部份又作成三氯化砒,隨水蒸氣蒸發,似有一平衡如下:



砒與氧之化合物。

此種化合物知道兩種,即三氧化砒 As_2O_3 , 五氧化砒 As_2O_5 。

三氧化砒, As_2O_3 。

159. 三氧化砒, 俗稱砒霜, 有天然產者。砒在空氣中或氧中燃燒, 或砒被稀硝酸氧化, 皆製成此物。商業上之製法, 烘烤砒礦石, 蒸出三氧化砒, 引入磚室, 凝成白粉狀。再由鐵桶內昇華, 復精製一次。

物理性。— 三氧化砒為固體, 無臭味, 在常壓下, 遇熱昇華, 在高壓下, 可以熔化。800°時之蒸氣密度為198(O=16), 相當分子式 As_4O_6 。在此溫度以上, 開始分解, 1800°時之蒸氣密度, 相當分子式 As_2O_3 。又用沸點昇高法, 測定205°(沸騰 nitrobenzene 之溫度)時之分子式, 亦為 As_4O_6 。

變狀。— 三氧化砒有幾種變狀, 如玻璃狀, 及結晶狀, 結晶又分為正晶及一斜晶。

三氧化砒昇華, 或被熱至昇華點, 作成玻璃狀此為非結晶, 比重3.738。當常溫度, 放置許久, 變為白砒狀, 此為正結晶。若將玻璃狀, 溶解於水或鹽酸, 讓其結晶, 則尤佳。當其結晶時, 現出閃光, 頗覺奇異, 考其原因, 由於結晶破裂所致, 並在別種結晶情形中, 亦常有此種現象。由非結晶變為正結晶, 乃為放熱(5.330 瓩羅)。一斜晶是在200°以上結晶得來。如用一玻璃管, 半裝滿三氧化砒, 封閉之, 熱至400°以上, 冷後, 看其下部受熱處為玻璃狀, 中部為一斜晶, 上部為正晶。

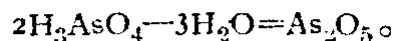
三氧化砒之非結晶, 當常溫度(100°更快), 即慢慢變為正晶, 並放熱, 所以在諸變狀中, 當常溫度時, 以正晶為最穩固。但玻璃狀亦能在常溫度時存在, 因其此時之轉變速率極慢故也。據以上研究, 正晶慢慢被熱, 先變為一斜晶, 再變為非結晶, 但其變點, 猶未能定出。

化學性。— 三氧化砒易被還原為砒, 如與炭或新生機氫加熱, 即分出砒, 亦易被氧化為五氧化砒, 可作還原劑用, 如使氣, 溴,

碘諸溶液,及過錳酸鉀,強硝酸等物還原。稍溶解於水,該溶液微帶酸性;而又有鹽基味。易溶解於酸,故對於酸說,乃為一種鹽基性之氧化物,如前說過三氧化砷溶解於鹽酸,作成三氯化砷是也(\$158)。砷霜有大毒,新沉澱之鏗化第二鐵,可作其解毒劑。

五氧化砷, $(As_2O_5)_x$.

160. 砷在空氣中燃燒,只作成三氧化砷,而不能再作高級氧化,此與磷燃燒之情形不同。五氧化砷之製法,只能用砷酸在空氣中加熱:



五氧化砷為白色固體,如玻璃狀,慢慢溶解於水,作成砷酸。與炭加熱,易被還原為砷。遇熱,分解為氧及三氧化砷。其分子量猶未能求出,只知其實驗分子式為 As_2O_5 。

砷之氧酸。

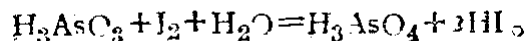
砷之氧酸,知道兩種,亞砷酸, H_3AsO_3 (只知其水溶液,及鹽) 及砷酸 H_3AsO_4 。

亞砷酸, H_3AsO_3 .

161. 亞砷酸只知其為 As_2O_3 之水溶液,然其分子式究竟是 H_3AsO_3 , 或 $HAsO_2$, 抑別種樣子,猶未能定。蓋將其蒸乾,則分出無水體,而得不出酸。其作成之鹽有三種,即其有三個氫元子,可被金屬置換,故稱曰三基酸。又有幾種鹽,乃從異性亞砷酸 $HAsO_2$ 作出。

亞砷酸之鹼鹽,皆溶解於水,而其他鹽基之諸鹽,不溶解於水,而溶解於酸。其中和鹽之溶液,加硝酸銀,生出黃色沉澱,為亞砷酸銀 Ag_3AsO_3 。

亞砷酸溶液,易被碘溶液氧化,作成砷酸:



故用亞砒酸溶液,可以滴定碘 (§93)。

砒 酸, H_3AsO_4 .

162. 亞砒酸溶液,與硝酸加熱,起氧化作用,再將該溶液蒸濃,即分出 $2H_3AsO_4 + H_2O$ (15° 以下)。此物熱至 100° ,失去結晶水,作成正砒酸 H_3AsO_4 ,針狀結晶,正砒酸熱至 180° ,分出水,作成焦砒酸 $H_4As_2H_7$;亮光堅硬結晶,焦砒酸更被熱,又分出水,作成異砒酸 $HAsO_3$;白色結晶。此種情形,完全與磷酸相似,只有異磷酸被熱,不能變成無水體,此與砒酸之情形不同 (§160)。焦砒酸及異砒酸皆只能在固體時穩固,遇水,即變為正酸,其轉變之速率,較相當之磷酸為快。

正砒酸易溶解於水。作成之鹽有三種,第三鹽溶解於水者,只有鹼鹽。砒酸之反應,與磷酸極似 (§146)。砒酸加銨化銻,氯化銻及硫酸銻,沉澱出白色結晶砒酸銻鎂 $Mg(NH_4)AsO_4 + 6H_2O$ 。加鉬酸銻,沉澱出極細黃色結晶,其成分及外貌,皆與磷酸之情形相當。加硝酸銀,生出砒酸銀 Ag_3AsO_4 ,棕紅色沉澱,而磷酸銀 Ag_3PO_4 則為黃色,此亦其不同之點。

砒與硫之化合物

163. 此種化合物知道三種:二硫化砒 (雞冠石) As_2S_2 ,三硫化砒 (雄黃) As_2S_3 ,五硫化砒 As_2S_5 。

*二硫化砒, As_2S_2 .

此物有天然產者,如雞冠石 (§155),為寶石紅之結晶,美麗悅目,比重 3.5,作顏料用。人工亦能製造,如將硫與砒混和,加熱熔化即得。由此法製出者,其成分不一。

三硫化砒, As_2S_3 .

硫化氫引入亞砒酸之酸性溶液中,沉澱出三硫化砒,為非結晶之黃粉狀砒之此種性情,似一個重金屬。如硫化氫引入亞砒酸

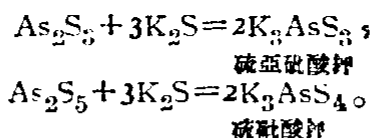
之純溶液中,則不生沉澱,只現黃色 (§195)。此物亦有天然產者,如雄黃 (§155),薄片結晶,金黃顏色,並有光澤。人工製者,若加以熔化,亦可與天然產者相似,惟比重稍輕 (為 3.7 非 5.3)。市上所售之雄黃,多由砒霜和硫加熱熔化製來,其中猶含砒霜,還甚有毒。三硫化砷不溶解於水及酸。

五 硫 化 砷, As_2S_5 。

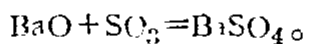
硫化氫引入砒酸之酸性溶液中,溫熱之,並通過許久,沉澱出非結晶黃粉狀之五硫化砷。三硫化砷與相當量硫,加熱熔化,亦製出此物。不在空氣中加熱,可以昇華,而不分解。不溶解於水及酸。

硫 砷 酸 鹽。

164. 三硫化砷及五硫化砷,皆易溶解於硫化鹼中,作成硫亞砒酸鹽及硫砒酸鹽:

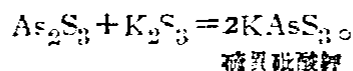


該化合作用,似鹽基氧化物與酸之無水體,合成氧酸鹽之情形,例如



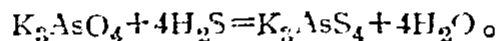
故三硫化砷視為硫亞砒酸之無水體,五硫化砷視為硫砒酸之無水體。

三硫化砷溶解於多硫化鹼中,亦製出硫砒酸鹽:



該反應為 As_2S_3 被多硫化鹼氧化為 As_2S_5 , 猶 As_2S_3 被氧化為 As_2O_5 之情形也。

砒酸鹽與硫化氫起作用,亦作出硫砒酸鹽:

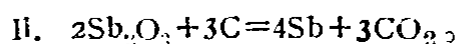
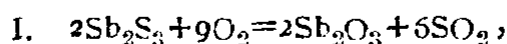


硫砒酸及硫亞砒酸之鹼鹽，皆易溶解於水，並能結晶出來，而其他金屬鹽，皆不溶解。現在只能製其鹽，而不能得其酸，因其單體酸，極不穩固。若用別種酸，由其鹽中將其酸解放出來，則立時分解為硫化氫及三硫化砒或五硫化砒。

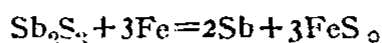
第二十七章 錫

165. 天然所產之錫，如在輝錫礦 Sb_2S_3 及幾種稀罕礦石中，發明輝錫礦甚早，當鍊金時代，即已知道。在十五世紀末葉，Basilus Valentinus 作出一冊鍊錫錄，命名曰“錫之戰勝車”。

現在由輝錫礦鍊錫，有兩種方法：(一) 烘烤礦石，使錫作成三氧化物，加炭還原：



(2) 礦石與鐵加熱溶化：



這樣製出者，猶不純潔，仍含有砒、鉛、硫等物，若與少許硝石加熱溶化，則使其中之雜物，皆被氧化，而可以提鍊潔淨。

物理性。——錫具銀白色，有金屬光澤，薄片結晶（斜方六面形），因有結晶紋，故甚脆，易捻成粉，比重 6.71—6.86，熔點 629.2° ，沸點 1440° 。Mensching 及 V. Meyer 測出 1437° （在沸點稍下）時之蒸氣密度，並求出其分子所含之元子數，不夠四個，此與磷、砒之情形不同。

*錫有黑黃兩種變狀，類似砒之情形。將空氣引入液體錫化氫中，冷至 -90° ，可得黃錫。黃錫還不及黃砒穩固。

化學性。——錫當常溫度，不受空氣影響，加熱燃燒，發出淺藍火簇，作成三氧化錫。成鹽素與之直接化合，生出火花 (§37)。錫溶解於鹽酸，發出氫，但極慢，由此反應斷定其為金屬性。易溶解於王水。

用途。——製造各種合金，並以製印字版所用之合金，為最重要。此種合金之成分，約為50%鉛，25%錫及25%錫。『英國銀』之成分，約為90%錫及10%錫。

錫化氫, SbH_3 。

166. 新生機氫與可溶解之錫化合物起作用，作成此物。又有一種較善之製法，即將一種錫合金（一份錫與兩份鐵）溶解於稀鹽酸，發出氣體，大部份是氫，亦含有10—4% SbH_3 。引其經過一個U管，此管全部放在液體空氣中，錫化氫即被冷結成白色固體。再將此管從液體空氣中提出，錫化氫即蒸成更穩固之氣體。此時若有氧跡在跟前，則分出一部份錫。

錫化氫氣，如通過電火，即爆發，分出錫，放出氫。考其所生之氫容積，為原容積之1/3倍，符合分子式 SbH_3 。如將其裝載器具，熱至 150° 以上，亦能分解。

錫化氫有惡味，與磷化氫或砒化氫之臭味，完全不同。

錫合金加鹽酸，發出混和氣體，將此種氣體，在 Marsh 儀器中被熱 (§157)，可以作成一個金屬鏡面，如點燃之，可以在一個冷磁器上生一污點。此種情形皆與砒似。至其不同之點，只顏色較暗，並不溶解於次亞氯酸鹽溶液，且在氫氣流中加熱，揮發較難。錫化氫可由一銀鹽溶液內，沉澱出一種黑粉，為銀與錫化銀 Ag_3Sb 之混和物。

*Stock 曾仔細研究錫化氫之分解，得出結果如下：當室內溫度，并在乾淨玻璃器中，其分解速率，開始極慢，及其分出之錫愈多，則速率愈快。再者，錫化氫被熱，生出之鏡面，又錫在真空昇華，被液體空氣之溫度冷凝，生出之鏡面，又金屬錫昇華，生出之鏡面，考諸鏡面，不獨大小不同，並形狀亦異。

*銻面吸引一層銻化銻,考該層之分解速率,與其質量成比例。據此假說,可以算計其分解結果,並與實驗相符。蓋物體吸引氣體,其量之多寡,乃關係表面張力,因此關係吸引面之形狀於是以上各種銻鏡面之影響,可以解釋矣。

*器壁能影響反應速率,此事已有許多成例。

銻與成鹽素之化合物。

167. 銻與氯之化合物,知道兩種, $SbCl_3$, $SbCl_5$ 。

三氯化銻, $SbCl_3$ —— 硫化銻或氧化銻加濃鹽酸,製出此物,無色薄片結晶,性情柔軟,從前稱曰“銻鹵”,熔點 73.5° ,沸點 223.5° ,蒸氣密度 7.8 (空氣 = 1), 分子式 $SbCl_3$ 。

三氯化銻溶解於含鹽酸之水中,若溶解於純水,則分解為氧氯化銻,極難溶解。此物之成分,與當時水量之多寡,及溫度之高低有關係。已經證出者有兩種, $SbOCl$ 及 $Sb_4O_5Cl_2 (= 2SbOCl \cdot Sb_2O_3)$, 該兩物皆為結晶,如屢與水蒸沸之,可盡失其氯,作成三氧化銻 Sb_2O_3 。

醫藥上所用之 Algaroth 粉,即由三氯化銻被水分解製得,其分子式近似 $Sb_4O_5Cl_2$ 。

五氯化銻, $SbCl_5$ —— 銻在氯氣流中加熱,或將三氯化銻燒熔,加氯,皆能製出此物。黃色液體,發煙,有惡味,在 4° 時結晶,比重 $d_4^{20} = 2.356$, 沸點 140° 遇熱,分解為三氯化銻及氯,其與水連結為 $SbCl_5 \cdot H_2O$ 及 $SbCl_5 \cdot 4H_2O$ 。熱水將其分解為鹽酸及焦銻酸。

銻與氧之化合物。

168. 此種化合物,知道三種,三氧化銻 Sb_2O_3 , 四氧化銻 Sb_2O_4 , 五氧化銻 Sb_2O_5 。

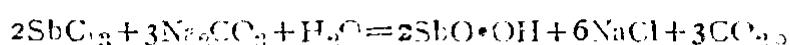
三氧化銻在天然產者,為方銻礦,銻在空氣中燃燒,或被稀硝酸氧化,皆可製成此物。具有兩種變狀,正結晶及菱結晶(即斜方晶)。

銻鹵 Antimony butter

三氧化錫爲淺黃色結晶粉,幾不溶解於水。在 1560° 揮發爲氣,此時之蒸氣密度,相當分子式 Sb_2O_3 。不溶解於硫酸及硝酸,而易溶解於鹽酸,酒石酸,及鹼中。在空氣中加熱,作成四氧化錫。

三氧化錫相當之羥化物,爲 $Sb(OH)_3$ 。稀硫酸分解「吐酒石」,作得此物。但此物容易放出一分子水,作成 $SbO \cdot OH$,名曰異性亞錫酸。

三氧化錫溶液,加碳酸鈉溶液,更易得出異性亞錫酸:



此物爲白色沉澱,加水蒸沸,作成五氧化錫,溶解於鹼,作成該酸之鹽,如異性亞錫酸鉀, $NaSbO_2 + 3H_2O$ 。此鹽難溶解於水,並在其溶液濃時分解。

羥化錫又有鹽基性,遇酸,作成鹽。此鹽有兩種,一種由 $Sb(OH)_3$ 產出,一種由 $SbO \cdot OH$ 產出。前者如結晶之硫酸錫 $Sb_2(SO_4)_3$,硝酸錫 $Sb(NO_3)_3$,及雙鹽 $KSb(SO_4)_2$,後者如硫酸錫氧 $(SbO)_2SO_4$,吐酒石(即酒石酸錫錫氧), $(SbO) \cdot C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ 。今以 $SbO \cdot OH$,比擬 KOH ,視 SbO 猶一價金屬之情形,命名錫氧根,吐酒石爲其一種著名鹽,應用於醫藥。

錫酸, H_3SbO_4 。——錫與濃硝酸溫熱,或五氧化錫被水分解,均得製成此物。白粉狀,幾不溶解於水及硝酸。惟常潮濕時,可使試紙變紅。錫粉與硝石加熱,生出炸爆反應,作成異錫酸鉀 $KSbO_3$ 。此物加水蒸沸,則溶解,作成正錫酸一鉀 KH_2SbO_4 ,加碳酸鉀熔化,則作成焦錫酸鉀 $K_2Sb_2O_7$ 。焦錫酸鉀溶解於水,給出 $2KOH$ 及 $K_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ 。由此觀之,錫酸屬於最高級氧化者,有三種,此種情形,與磷酸同,並其分子式,皆與相當之磷化合物相似。

五氧化錫, Sb_2O_5 。——錫酸熱至 300° ,製成此物。非結晶黃粉狀,但其分子量,猶未求出。溶解於鹽酸,強熱之,放出一部份氣,變成

吐酒石 Tartar emetic

四氧化銻 Sb_2O_4 , 白粉狀, 加熱變黃, 冷後變回原色, 並可看作異性銻酸氧銻 $\text{SbO} \cdot \text{SbO}_3$ 。

銻與硫之化合物。

169. 三硫化銻, Sb_2S_3 , — 此物有天然產者 (§165), 亦有人工製者。如引硫化氫入於三氯化銻之鹽酸溶液中, 即沉澱出 Sb_2S_3 , 非結晶紅粉狀, 555° 熔化, 冷後結晶, 可與天然產者 (砒銻礦) 無異。

五硫化銻, Sb_2S_5 , — 引硫化氫入於銻酸之酸性溶液中, 或用稀硫酸分解硫銻酸鈉, 均能製成此物, 非結晶橘紅粉狀。強熱之, 分解為硫及三硫化銻。不溶解於稀酸, 但與濃鹽酸蒸沸, 則可溶解, 作成三氯化銻, 硫化氫及硫。易溶解於鹼或硫化鹼之水溶液中, 作成硫銻酸鹽 M_3SbS_5 , 其最著名者, 為硫銻酸鈉 $\text{Na}_3\text{SbS}_5 + 9\text{H}_2\text{O}$ (Schlippe 鹽)。若用三硫化銻與硫及氫化鈉溶液, 一塊蒸沸, 亦能製出此鹽。此鹽為無色大塊四面形結晶, 易溶解於水 (15° 時, 一份重之鹽, 溶解於 2.9 份水), 並起鹼性反應, 被酸分解, 沉澱出五硫化銻, 雖弱如碳酸, 亦能使其分解, 故此鹽結晶放在空氣許久, 面上即覆一層紅黃色之五硫化銻。單體硫銻酸, 尙未能製出。

第二十八章 鉍

170. 由鉍之物理性看, 其屬於金屬無疑, 由其化學性看, 亦多半屬於金屬, 例如, 氧化鉍之鹽基性甚強。

鉍大半由天然產得, 在 Bolivia 及 Peru 出產最富。又有天然產之硫化鉍, Bi_2S_3 (輝鉍礦) 及碲化鉍 (四角礦)。由碲化鉍製鉍, 將其烘烤之, 變為氧化鉍 Bi_2O_3 , 再被炭還原, 製成鉍。天然所產之鉍, 其量不多, 但甚純潔, 若欲更精製之, 可將其熔化, 流過一熱鐵板之稍斜面上, 使其中不純之物, 皆被氧化。

物理性。— 鉍之外觀, 與銻極似, 結晶甚脆, 有金屬光澤, 惟

顏色微紅，與銻不同。比重 9.823，熔點 286.3° ，沸點 1420° 。可以在氮氣流中蒸溜。

化學性。——鉍當常溫度，不受空氣影響，遇熱，作成三氧化鉍，成鹽素與之直接化合。當常溫度，不溶解於鹽酸或硫酸，然易溶解於硝酸，作成硝酸鉍，若與硫酸加熱，放出二氧化硫，作成硫酸鉍。

鉍之用途，可以製造易溶化之合金，並此種合金，常用以製造木版印版之鑄型。其合金之最常用者，為 Newton 合金（6 鉍：5 銻：5 錫：5 鉛）；Rose 合金（2 鉍：1 銻：1 錫：熔點 19.75° ）；Wood 合金（4 鉍：5 銻：1 錫：熔點 60.5° ）。

鉍化氫。——鉍鎂合金，加上 4N 濃度之鹽酸，得出鉍化氫之踪跡，若引過一熱管，即作成金屬鏡面，與 AsH_3 及 SbH_3 同，因此證出此物為鉍化氫。此外更有一法，可以證明此物，參看 §296。

鉍與成鹽素之化合物。

171. 此種化合物，只知其為 BiX_3 式。氯化鉍 $BiCl_3$ 由元素直接化合，或鉍溶解於王水而作成。此物為白色結晶，熔點在 22° 與 20° 之間，沸點 435° ，蒸氣密度 11.35（空氣 = 1），分子式 $BiCl_3$ 。溶解於少水，作成濃汁，但遇多水，則分解為氧氯化鉍 $BOCl$ 及鹽酸，而 $BOCl$ 為白粉狀，不溶解於水，而溶解於酸。

鉍與氧之化合物。

172. 此種化合物，知道四種： BiO ， Bi_2O_3 ， BiO_2 ， Bi_2O_5 。

氧化鉍， BiO 。——氯化鉍溶液，加氯化第一鈣之鹼性溶液，沉澱出深棕色之 BiO ，在空氣中遇熱，煙如火絨狀。此物究竟是純一體，抑是 Bi_2O_3 與細粉鉍之混和體，還是一疑問題。

三氧化鉍， Bi_2O_3 。——此物為鉍之最慣見之氧化物，並有確切之鹽基性。硝酸鉍或碳酸鉍被熱，或一種鉍鹽溶液，加上一種鹽

基，分出氫化鉍，復使該沉澱被熱，皆可製出三氧化鉍。再者用一種鉍鹽溶液，蒸沸之，加氫化鉀，亦分出三氧化鉍，亮光小針狀。此物有兩種變狀，與相當之氧化砒及氧化錒同。

●過氧化鉍， BiO_2 。——對於此種化合物，研究甚少。此物為紅黃粉狀。

*五氧化鉍， Bi_2O_5 。——此物為棕紅粉狀，極不穩固，加熱，放出氧，加硫酸，溫熱之，亦放出氧，加鹽酸，不成五氯化鉍 BiCl_5 ，乃成三氯化鉍 BiCl_3 ，並放出氧。

鉍之氫化物及其鹽。

173. 氫化鉍， $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 。——鉍鹽溶液，加鹼，沉澱出氫化鉍，非結晶白粉狀。不溶解於氫化鉀或氫化銻溶液，惟當 100° ，在苛性鹼之濃液液中，稍有溶解，因此想像氫化鉍亦微帶酸性。熱至 100° ，失去一分子水，變為 $\text{BiO}\cdot\text{OH}$ 。此兩種氫化物，皆完全為鹽基性。由 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 作出者，謂之中和性鹽，由 $\text{BiO}\cdot\text{OH}$ 作出者，謂之鹽基性鹽。

中和性硝酸鉍， $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 。——鉍溶解於硝酸，製成此物，含五個分子結晶水，大塊透明，三斜晶系之稜形，賦性吸潮。加多水，變為鹽基性硝酸鹽，而此鹽已知道幾種，如加 20 份開水，得出一種鹽，其分子式近於 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_6\cdot(\text{N}\cdot\text{O}_2)_5\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ ，或 $2\text{BiONC}_3 + \text{B}(\text{NC}_3)_3 + 3\text{B}(\text{OH})_3$ ，因其製法有異，成分亦不盡同，稱曰『遜硝酸鉍』，用於醫藥上。

硫酸鉍， $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 。——鉍與濃硫酸加熱，作成此物，白色非結晶，遇水，分解為鹽基性硫酸鹽 $\text{Bi}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 。

鉍與硫之化合物

174. 三硫化鉍， Bi_2S_3 。——此物有天然產者 (S:io)，亦有人工製者。如鉍與硫加熱，或硫化氫引入一種鉍鹽溶液中，皆製成此物。由後一法製出者，為非結晶，黑粉狀，易溶解於溫熱稀硝酸中，不溶解

遜硝酸鉍 Bismuth sulphate

於鹼及硫化鹼中,故不能作成硫酸鹽置於硫化鹼溶液中,熱至 200° ,可成結晶,與天然產者相似。

氮族結論。

175. 氮,磷,砷,銻,鉍諸元素,天然作成一族,猶前言之成鹽素族及氧族是也。其同族之關係,可由化合物之分子式中顯出。其與氮化合之分子式為 R_3P_5 (除銻),其與成鹽素化合之分子式,為 RX_3 及 RX_5 (後者除銻),其與氧化合之分子式,為 R_2O_3 及 R_2O_5 。換言之,該族元素之元子價,為三價,或五價。考其物理性,皆隨分子量,依次遞變,此又與以前所言各族之情形同。茲表列於下:

	N.	P.	As.	Sb.	Bi.
元子量	14.01	31.04	74.96	120.2	208.0
比重 (水=1)	0.885 (液體)	1.83—2.34	5.727	6.71—6.86	9.823
熔點	-214°	$+44.0^{\circ}$	ca. 500°	620.2°	286.3°
沸點	-194°	$+200^{\circ}$	1440°	1420°
顏色	無色	紅或白	灰	白	淺紅

考其化學性,亦隨元子量依次遞變。總言之,元子量增加,由非金屬性變至金屬性。氮之氧化物,或不重要,或祇具酸性,磷亦如此。砷之三氧化物,加鹽酸,作成三氯化砷,而此物易被水分解,作成鹽酸及三氯化砷,由此觀之,砷有極弱之鹼基性,五氧化砷則全為酸性。銻之三氧化物,加酸,作成鹽或雙鹽,而三氯化銻,被水分解,作成氧氯化銻,須加多水,方能完全變為三氧化銻,由此觀之,銻之鹼基性,較砷為強,五氧化銻則全為酸性。鉍在實際上,不顯酸性,三氧化鉍 Bi_2O_3 ,幾完全為鹼基性,五氧化鉍 Bi_2O_5 ,似一種過氧化物,極易放出氧(加鹽酸,生出氧),變為三氧化鉍 Bi_2O_3 ,而三氯化鉍 $BiCl_3$ 被水分解,亦只能作成氧氯化鉍 $BiOCl$,不能再受分解。

考其氮化合物之性情,亦為顯著遞變。例如,氮化氮(氮)在高温

度,方能分解,磷化氫及砒化氫之分解溫度,較其甚低,錒化氫與氧接觸,常常溫度,即不穩固,錒化氫之分解溫度,尙未定出。再者,以上諸物在水溶液中作成 XH_4 離子之能力,氮化氫甚強,而磷化氫甚弱,砒化氫錒化氫及錒化氫則全無。

觀察其硫化化合物之顏色,亦依次遞變, P_2S_5 亮黃, As_2S_5 深黃, Sb_2S_5 紅色, B_2S_5 黑色,前三種皆可視為酸之無水體 (§164),而硫化錒獨不能,由此更顯出錒之鹼基性甚強。

第二十九章 炭

176. 炭在天然界中有單體,亦有化合物。炭之化合物中,以碳酸鹽為最多,而碳酸鹽中,又以碳酸鈣(石灰石)為最多,常有極大之山,全由碳酸鈣作成。再者,動植物之成分,以炭為要素,並在其中,找出許多炭化合物。現在人造炭化合物更多,其數之夥,可以超過其他諸化合物之總數。炭化合物既是甚多,而賦性又極特別,所以習慣上,將其特立一門,以便研究,稱曰有機化學。今當總論元素時,炭化合物亦有幾種,應該提在無機化學中研究。

炭之變狀。

炭之變狀,現在知道三種,金剛石,石墨,非結晶炭。

(a) 金剛石。——1773年, Lavoisier 發明金剛石,可以燒成二氧化碳,因此知其為炭質。1804年, Davy 證明金剛石燃燒後,除作成二氧化碳外,別無其他物質,因此知其為純炭。再者,以矽化鎊吸收金剛石所放之二氧化碳,作成碳酸鈉,與尋常之碳酸鈉無異。現在果能人工由非結晶炭造出金剛石。

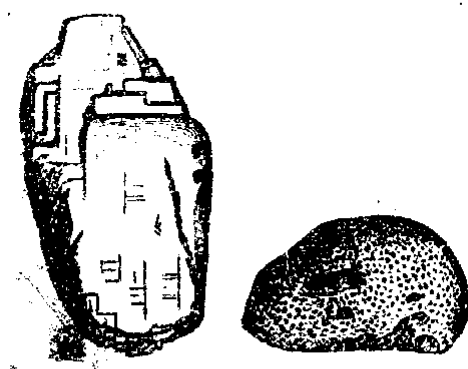
金剛石結晶,對於等軸晶系,尋常無色,有時亦黃色或黑色,黑色者稱曰黑金剛石。比重 $3.50-3.55$, 傳電與導熱之性不良,折光率極高,對於此種波長 ($\lambda = 0.80 \times 10^{-7} \text{mm.}$) 之光線, $n=2.437$ 。硬度

黑金剛石 Carbonado

極大，可以搔刮凡有物體。不在空氣中，加強熱，則慢慢變為石墨。雖然極強之氧化劑（例如硝酸與氯酸鉀之混和物）亦不與之起作用。

183年，Moissan 作出人造金剛石，惟體積極小，最大之半徑，亦不過 0.5mm 。其製造之方法，即當極高溫度，將炭溶解於熔鐵中，急速冷涼，手續如下：鐵與純炭（糖炭）在一高溫度之電爐中溶化之，復有一塊銅，鑽一洞，外面以涼水冷之。炭當 3000° 左右，飽和溶解於熔鐵中，傾入洞內，突然冷涼，用一鐵塞，覆其凹處。俟其完全冷涼後，加酸，溶去鐵，剩下炭，即在炭中看出有些小塊金剛石。考其硬度及結晶，與天然產者無異。下圖所表示者，為人造金剛石之放大形。

圖 40.——人造金剛石



由 Moissan 法，製造金剛石，曾有許多解說。近年 Parsons 根據許多實驗，斷定金剛石是由鐵中所藏之氣體（特別是一氧化碳）分解作成。因為，若使此種炭與鐵在真空中溶化，未有氣體作成時，即得不出金剛石。再者，鐵中之氣體，差不多相當所成金剛石之量，該量與鐵中所含總炭量之比，僅為一種小分數。

*在 Moissan 法，所用電爐之構造，極為簡單。用兩塊生石灰，緊合一塊，底下一塊鑿一槽，將兩個炭極，置於其中，上頭一塊作稍凹形，為使熱光線，皆可反射在坩堝上。圖 41 為電爐之橫切面，圖 42 為用時之形狀。溫度在 2000° 與 3000° 之間。惟生石灰當 3000° ，則溶化似水，

故保持在此溫度時，只可頃刻，但被溶化之石灰冷至 250° ，幾分鐘後，即復結晶。

圖 41.——Moissan 電爐之橫切面。

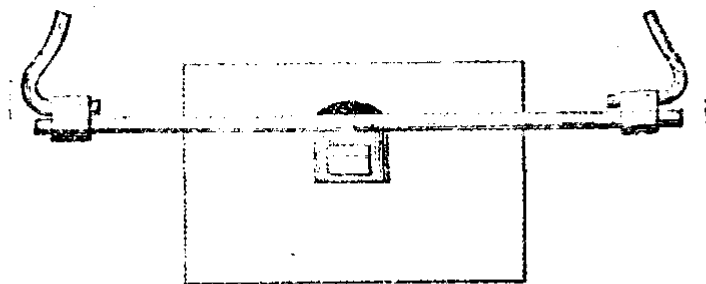
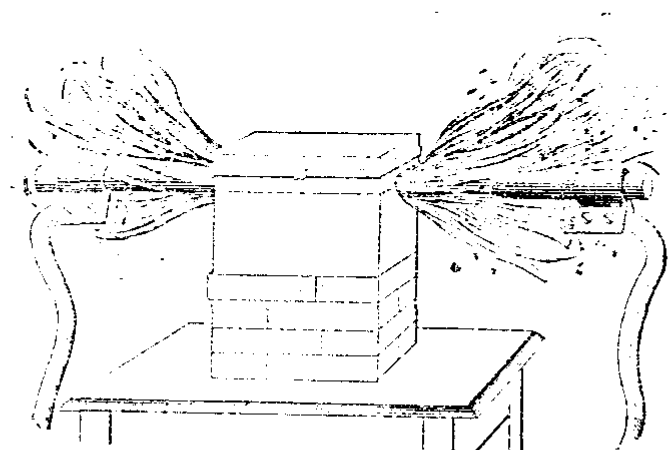


圖 42 —— Moissan 電爐用時之形狀。



(b) 石 墨 —— 石墨亦為一種結晶炭，極軟，不透明，傳電導熱之性甚良。以上諸性，均與金剛石相反。比重 $2.09—2.23$ 。前說過炭在熔鐵中結晶，或金剛石不在空氣中被強熱，皆能作出人造石墨。石墨亦有多種。石墨若加上極乾氯酸鉀與極濃硝酸之混和物，即作成一種物體，黃色結晶，考其成分，除含炭外，並有氮與氧，稱曰石墨酸。此物遇熱，炸裂，生出極細之非結晶炭末，膨脹甚大，殊為特別。石墨用途，可以製造鉛筆，珊瑚，電極，塗光粉等物。

(c)非結晶炭，一最純潔之非結晶炭，從焦糖製出，即以糖加熱，作成焦炭，加酸蒸沸之，去其礦質，最後在氯氣流中燒紅，去盡所有之氣。此外亦能從『煙炭』製出。非結晶炭不透明，黑色，不熔化，比重1.5—2.5。Moissan用其電爐，通進200 amperes 80 volts (由300馬力之機器得來)之電流，得其最高溫度，僅能使非結晶炭昇華，作成石墨。

非結晶炭亦有幾種，或為不同之變狀，或為變狀之混和體。『氣炭』及『骸炭』均由乾蒸溜煤得來，可以傳電與導熱。木炭為木料在有限空氣中燒成，毛孔極多，可以凝結多量氣體，例如，吸收氫，有其自己容積之90倍 (§11)。若加熱，或減輕壓力，又能逐出所吸收之氣體。骨炭為動物骨不在空氣中加熱製成，燒成黑質後，復加鹽酸，去其所含之磷酸鹽及炭酸鹽。此物可以吸收液體中之顏色及某種鹽 (例如鉛鹽)。由乾蒸溜糖，所得之炭，具有光澤，極為特別。以上所說諸炭，皆非純體，各含少許別種物體在內。炭在高溫度放置愈久，其傳電與導熱性愈佳，此為一通例。

據Debye研究，非結晶炭，在 Röntgen 光線之『播光』 (§2:0) 上看，亦是結晶，並與石墨同形。故此種炭，可以視為極細之石墨，惟其細小情形，有非機械能力所能作得到者。由此觀之，炭實在只有兩種變狀。

*177. 各種炭有各種用途。煙炭可以製墨及作顏料。氣炭傳電甚佳，應用於電工業。木炭製造火藥。骨炭可以濾清水中之顏色，濁氣或毒鹽 (鉛鹽)，又漂白粗糖。

炭之最大用途，作燃料用。如用以暖屋子，動汽機等等。

炭作燃料用，考其重要種類如下：木炭，骸炭，無燄煤 (硬煤)，瀝青煤 (軟煤)，褐煤，泥煤。

煙炭 Soot 氣炭 gas carbon 骸炭 Coke 播光 Diffraction

木炭由木料乾蒸溜,或不完全之燃燒製成。

骸炭爲煤氣工場中蒸溜煤,剩下之殘物,其火力甚強,且無烟,並能從廉價之軟煤製出,故想其將來必爲一種重要燃料。

煤之來源,都是植物理在地內,不見空氣,慢慢腐爛作成。故各種煤,所受之地質作用均同,惟泥煤作成年代最晚,硬煤最早。植物變煤時,放出二氧化碳與沼氣 CH_4 ,所以剩下之殘物,比原來物體含炭多而含氫氣少,表示如下:

		炭	氫	氧
木	質	50.0%	6.0%	44.0%
泥	煤	69.0	5.9	34.1
褐	煤	67.0	5.8	27.2
軟	煤	85.8	5.8	8.3
硬	煤	94.0	3.4	2.6

再者,成煤之植物,亦有不同,如泥煤由池沼植物(如青苔等)作成,礦煤由古生植物(如鱗木等)作成。

炭之分子量,元子量及化學性。

178. 炭分子所含之元子數,似是甚多,但未能定出。石墨及金剛石,想是元子聚結極密,所以愈不易被化學劑侵蝕。因此,設想石墨分子所含之元子數,較多於非結晶炭,而金剛石又較多於石墨。

炭之蒸氣密度,自然不能測定,而炭在鐵中之熔點降低,亦難應用,但只知道炭影響鐵之熔點降低甚大(§304)。

炭分子中所含之元子數,似是甚多,可用以下方法證出。以過錳酸鉀氧化非結晶炭,作出 mellitic acid,此物之分子,含 12 元子炭。備查有機物體,被氧化,所生物體之分子中所含炭元子數,皆比其原物所含之數少,或相等。因此,推出炭分子所含之元子數,至少十二個。再者,沼氣 CH_4 經過一赤熱管,作成 ethylene C_2H_4 及其他物體。用同法,由 C_2H_4 作成 acetylene C_2H_2 ,由 C_2H_2 作成 benzene C_6H_6 ,由 C_6H_6

作成 naphthalene $C_{10}H_8$ 及 pyrene $C_{16}H_{10}$ 等物。最後諸物,任將其一種,不在空氣中加熱,則分出炭。由此觀之,當溫度升高,分子中之炭元子數,皆是漸次加多。所以最後所得炭分子,所含之元子數,應比 $C_{10}H_8$ 或 $C_{16}H_{10}$ 所含之炭元子數更多纔是。

炭與許多元素,可以直接化合,惟當常溫度時,則只有氟可以化合。Moissan 作此實驗,將烟炭置於氟中,即發灼熱,如氟甚多,則作成四氟化炭 CF_4 。

將兩塊炭,置於一氣壓氫中,在其中間通過電火,炭即與氫直接化合,作成 acetylene 及少許沼氣。炭與氫作成之化合物雖多,惟祇此兩種,可以直接綜合作成。用此相似方法,炭與氯亦能直接化合為 perchloroethane C_2Cl_6 及 hexachlorobenzene C_6Cl_6 。

當高溫度,炭與氧化合,如炭多,則成一氧化碳 CO ,如氧多,則成二氧化碳 CO_2 。在赤熱煤上,引過硫蒸氣,作成二硫化炭 CS_2 。

氮族諸元素, N, P, As, Sb 及 Bi, 皆不能與炭直接化合。硅與炭,當電爐溫度,作成 CSi ,此物賦性極硬,可以磨擦玻璃及寶石等物。

Moissan 又發明許多金屬,當極高溫度,可以與炭化合,此種炭化物,從前即知道幾種,例如炭化鐵是也。

*以上所言之金屬炭化物,遇水作用,各有不同,情形如下:炭化鐵不受影響,炭化鈣放出 acetylene C_2H_2 , 炭化鋁放出 methane CH_4 , 其他炭化物放出 methane 及 acetylene 之混和體。炭化鈾放出 methane, 並有液體及固體之炭化氫。

179. Dumas 及 Stas 已將炭之元子量測定極準。據各種實驗之平均數,相差甚微,茲顯示於下。

以下所舉諸物燃燒,作成二氧化碳,測其每一種炭與氧之重量比例:

天然石墨.....2.9994 : 8.0000

人造石墨.....2.9995 : 8.0000

金剛石.....3.0002 : 8.0000

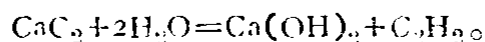
由以上情形,看出在二氧化碳之成分中,炭與氧之比,近於3:8。再由其比重,求出分子量為44,因此知其實在比例,為炭:氧=12:32,故其分子式為 C_xO_2 。備查凡所知道之炭化合物之分子量,其中之炭份,未有比12還少,於是斷定以上分子式之 x 為1,即 CO_2 。故以氧之元子量為16,則炭之元子量為12.00。

炭與氫之化合物。

180. 炭與氫作成之化合物(炭化氫)極多,此處僅載述兩種,餘者參看有機化學可也。

Methane, CH_4 。——此物分子只含一元子炭。在天然界,火山之氣體中,及鄰近石油井之地內,常有此氣,故為天然氣之一重要成分。亦常從池沼內發出,如將池沼底下之腐爛植物攪混之,可以發出甚多,因此亦名曰沼氣。又常在煤礦中發現(§17),若與空氣混和,觸火即炸爆,因此亦名曰爆氣。其製法及性情,參看有機化學。

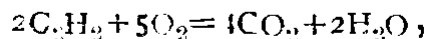
*181. Acetylene, C_2H_2 。——此物為無色氣體,有惡味,當 18° ,可溶解於等容積之水中,在 18° 及83氣壓下,可變為液體。其分子中之氫,能被金屬置換。炭化鈣與水起作用,即放出此氣:



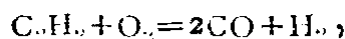
炭化鈣之製法,以散炭與生石灰,置於電爐內,加熱,於是炭與石灰起作用,作成鈣,鈣又與炭化合,作成炭化鈣。用炭化鈣製造 acetylene, 價值極廉,如將 acetylene 壓在一器具內,從一小孔慢慢放出,點燃,發出極亮之火燄,利用此法,作小規模之燈火,極為方便。此氣與空氣混和,觸火,炸爆甚猛,其與金屬所成之化合物,亦皆為炸物。

acetylene 爲吸熱化合物,炸酸未能使其炸爆。

前在 §137 說過,化學反應,大半甚簡單,而有時化學式所表示者極複雜,乃非其真情,現在 acetylene 之燃燒,卽其例也。



此式表示七個分子,同起反應。然據 Bone 及 Cain 研究,該反應不只一步,其第一步應是兩個分子起反應:



CO 與 H₂ 又燃燒,作成 CO₂ 及 H₂O。

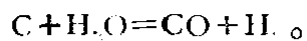
據氣體動力之理,反應物體相遇時,分子愈多,反應愈弱,分子愈少,反應愈強,由此推想,多分子式反應,亦應罕見。

炭與氧之化合物。

此類化合物,現在知道三種,一氧化碳 CO,二氧化碳 CO₂,還氧化炭 C₂O₂。最後一種,參看有機化學。

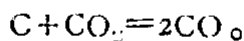
一氧化碳, CO。

182. 一氧化碳之製法有幾種: (一) 炭或某種炭化合物在有限空氣中或氧中燃燒 (二) 炭與氧化合物起作用。例如,氧化鋅 ZnO 與炭加熱,水蒸氣引過赤熱煤,皆能作出一氧化碳。但用後一法製出者,爲一氧化碳與氫之混和物:

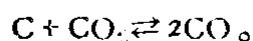


此種混和氣體,名曰水氣,作燃料及燈光用者甚廣。但其火燄不亮,若欲作燈用,須再加進含炭質較多之炭化氫氣,若在自熱氣燈中,卽不用攙進炭質 (§211)。此氣成分有 50% 一氧化碳,故其性甚毒。

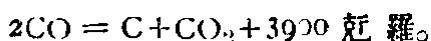
(三) 二氧化碳被赤熱炭還原:



此為可逆反應，作一平衡如下：



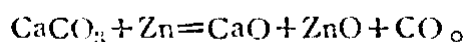
此反應之熱量變動如下：



據 Le Chatelier 公例 (§51)，一氧化碳之量，當溫度升高，應加多，當溫度降低，應減少。今由實驗測出果然。一氧化碳之量，當溫度升高，增加甚快，及至 1000°，僅有極少量之二氧化碳。反之，當溫度降低，減少亦快，及至 445°，實際上皆變為二氧化碳與炭。細察這個變化 ($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$)，在低溫度，亦進行，不過速率極慢，覺察不出，故一氧化碳當常溫度，(甚至於在 30°)，實際上似是十分穩固。若加上一種接觸劑，如細鎳粉，則在 256° 時之分解速率，即可測出。

由此測量，證出一氧化碳之分解，為一分子式反應。於是設想以上所云分解，是由兩步作成，I. $\text{CO} = \text{C} + \text{O}$ ，II. $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$ ，並其第二步之速率，設是無限定的，故只有第一步之速率，可以實在測出，而為一分子式反應。

(四) 碳酸鹽被還原。如以碳酸鈣 CaCO_3 或碳酸鎂 MgCO_3 與鋅屑加熱，即作成純潔一氧化碳：



物理性。—— 一氧化碳為氣體，無色無臭，比重 0.967 (空氣 = 1)，稍溶解於水，極難凝成液體，臨界溫度 -139.5° ，臨界壓力 35.5 氣壓，沸點 -190° ，冰點 -211° 。

183. 化學性。—— 一氧化碳燃燒，發出特別藍色火燄，作成二氧化碳。與氯直接化合為 CCl_2 ，與硫直接化合 (在高溫度) 為 COS ，此兩種化合物，皆為氣體。又能直接與鎳及鐵，作成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 及 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (§§214 及 311)。

一氧化炭有劇烈還原能力，當高溫度尤甚。例如，金屬氧化物（如 Fe_2O_3 ， CuO 等）與之加熱，還原為金屬。有許多化合物，常常溫度，即被其還原。例如，此氣引過氯化第一鈾水溶液，沉澱出鈾。引過氫銀溶液（氯化銀飽和溶解於輕化鈉中），沉澱出銀，現黑色。以上兩反應，皆可作一氧化炭之試驗法。

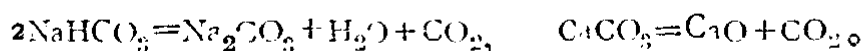
一氧化炭可被氯化第一鈾之氫溶液吸收，作成 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，可以結晶出來，但極易分解。

成分。——一氧化炭與氧混和炸爆之，測出二容積 CO 與一容積 O_2 作成二容積 CO_2 。據此結果，及其蒸氣密度，而斷定其分子式為 CO 。

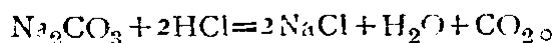
二氧化碳，無水炭酸， CO_2 。

184. 此物在天然界中，有單體，亦有化合物。空氣 (§166)，礦泉及火山之噴氣中，均含此氣。有些地方，由地內發出此氣。礦石及岩石中，常有許多極小孔穴，內含液體 CO_2 。其化合物之最多者，為炭酸鈣及炭酸鎂 (§176)。

二氧化碳之製法：(一) 炭在多量氧中燃燒。(二) 有些炭酸鹽被熱，直接分解：



(三) 炭酸鹽被酸分解：



(四) 當高溫度，凡有炭化合物在氧中燃燒。(五) 當高溫度，氧化合物與炭起作用。例如，炭末與多量氧化銅加熱。(六) 炭化合物與氧化合物起反應。尋常即應用此法，測定有機物中之炭成分。例如，以若干有機物與若干氧化銅，加熱，出生二氧化碳，再用若干輕化鉀吸收之。

物理性。——二氧化碳在常溫常壓下，為氣體，臭之，嘗之，稍

覺辛辣。比重 1.529 (空氣=1)。因其較空氣為重，所以由地內發出二氧化碳之處 (如在 Dog's Grotto at Naples)，氣體常留在地面附近，往往使狗至於窒息，而人之呼吸，尚甚安逸。容易凝結，在 35 氣壓下，當 0° ，即可變為液體，臨界溫度 31.35° ，臨界壓力 72.9 氣壓。現在製造液體二氧化碳 (亦稱曰液體炭酸) 之量甚多，用鋼瓶 (如炸彈) 裝好，在市上出售。該液體狀甚流動，可與一部份水泥和，沸點 -57° ，冰點 -79° 。若將其從鋼瓶倒在粗麻袋中，即有一部份化氣，吸熱極多，剩下者結成白片固體。固體二氧化碳之昇華熱甚大 (每克 142.4 克羅)，將其放在一廠口器內，與酒精或「揮發油」混和，可作「寒劑」用，若其中之固體二氧化碳不斷時，溫度可以保持在 -80° 不變。據相例，此系之系份為二，相為三，則自由度應為一。故當其壓力限定一氣壓時，溫度不得改變。液體二氧化碳，如封在一管內，冷涼，即結成冰，熔點 -65° 。

當 15° ，氣體二氧化碳溶解於水，考其被溶解之氣容積，與其所溶解之水容積相等，精言之，為 1:1.0020，當 0° ，為 1:1.7967。其在酒精中，溶解較多。

化學性。——二氧化碳為一種穩固氣體，只遇強熱 (§182)，或接續不斷之電火，可以將其分解為氧及一氧化碳。惟此分解，永遠自己不能完盡，因其分到某量時，則又炸爆結合矣。蓋在炸爆以前，其中之 CO_2 量，足夠稀淡 O_2 與 CO ，以阻止其結合，及其至炸爆前一瞬間，其中之 CO_2 量，已至其阻止能力之極限，稱曰炸爆限。

二氧化碳不能再受氧化，故不燃燒，尋常謂之不助燃。但在高溫度時，有些物體，可以使其還原。例如，二氧化碳與氫混和，引過一赤熱管，作成一氧化碳及水。又二氧化碳引過赤熱炭，或與磷加熱，亦被還原為一氧化碳。在二氧化碳中，放進一塊正燃燒之鎂條，或與鈉、鉀等金屬加熱，即作成氧化金屬，分出炭。

二氧化碳溶解於水，稍帶酸性，想其與水作成一種化合物，稱曰碳酸 H_2CO_3 ，該酸之鹽已知道甚多。惟碳酸尚不能使其獨立，因其溶液被蒸沸，或凍冰，則放出二氧化碳氣，碳酸鹽加酸，分出碳酸，而立時又分解為 H_2O 及 CO_2 ，故不能獨立製得。碳酸之酸性極弱，幾乎任何酸，皆能將其鹽分解。例如，一種碳酸鹽溶液，如上鹽酸，即發出二氧化碳氣。此因溶液中，加進 H^+ ，於是 H^+ 與 CO_3^{2-} 結成 H_2CO_3 ，而 H_2CO_3 又大半破成 H_2O 及 CO_2 。考二氧化碳在溶液中，當一定壓力時，其量一定，如有多者，即逃出。所以最後在此溶液中，碳酸分子與其離子之濃度，不能超過一個定限，並此定限極小，故所有之碳酸鹽，可以完全分解 (§73)。

中和碳酸鹼之水溶液，受一部份水化，具鹼性反應 (§66)，其理由如下：碳酸之酸性，雖然甚弱，但其鹽（例如 K_2CO_3 ）電離甚強，故為一種強電液。其溶液中既含許多 CO_3^{2-} ，即應有一部份與水中之 H^+ ，結成 H_2CO_3 ，並其分子與離子之間，成立一平衡。今為補償失去之 H^+ ，故必復有其他水分子起電離，於是多出 OH^- ，使溶液顯出鹼性反應。

除鹼性金屬外，其他金屬碳酸鹽，皆不溶解於水，惟酸性碳酸鹽則多半溶解，例如，碳酸鈣不溶解於水，而溶解於含碳酸之水中。酸性碳酸鹽之溶液，被蒸沸，放出二氧化碳，沉澱出中和碳酸鹽。酸性碳酸鹽之固體，如加溫熱，亦放出二氧化碳甚快。

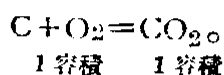
*在有機化學中，有許多證據，證出氧在有機酸中，可以增加其強度，但碳酸 H_2CO_3 比蟻酸 H_2CO_2 多一分子氧，而酸性反比其弱，何也？茲解釋之如下：试想二氧化碳在水中，大半只作溶解，至其真正結成 H_2CO_3 者，不過一小部份。故想其酸性極弱者，蓋由於太稀，並非其酸性真若是之弱也。他若碳酸鹽，可以完全被強酸分解，亦此原因。

*此外又有一個奇異現象，亦能這樣想像解釋之，即石灰水加

上稍多二氧化碳溶液，不立時顯出中和（如石灰水中有少許 Phenolphthalein，其紅色不立時退去）。詳察離子反應，向無時間耽誤，今此遲緩原因，決非離子反應（ $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$ ）之關係，必是二氧化碳變成炭酸甚慢故也。

●從以上現象，更能算出炭酸之真確強度。例如，以極少之石灰水，倒在極多之二氧化碳溶液中，立刻中和，依此多作幾次，而每次之石灰水，漸漸加多，最後可以求出一個極限，過此極限，中和即顯遲緩。想其中和，是由於溶液中之炭酸分子（及其離子）所致，故極限時之濃度，即二氧化碳溶液中所含炭酸之最大量，由實驗證出此量不足 1%。再測量二氧化碳溶液之電導性，更可求出炭酸之離子濃度。於是據此二者，可以算出二氧化碳溶液中之炭酸電離程度。由此，知其真確強度約為蟻酸兩倍。

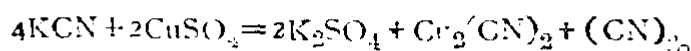
二氧化碳之成分。——測定之法，看 §179，其最重要之事實，在多氧中燃燒，容積不顯改變：



●極濃之炭酸鉀溶液，當 $30^\circ - 40^\circ$ ，通進一強電流，分解之，即在其陽極上，作出過炭酸鉀 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 。此物之水溶液，加上碘化鉀溶液，立時分出碘。若過氧化氫之稀溶液，加上碘化鉀溶液，則作用極慢，藉此可以區別該兩種物體。

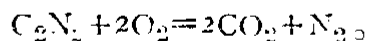
其餘諸炭化合物。

185. 氰 $(\text{CN})_2$ 。——氰化第二汞 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 加熱，或硫酸銅溶液加在氰化鉀溶液中，即作出氰後一反應，或為兩步，先作成氰化第二鉀，後再破成氰化第一銅及氰：

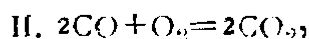
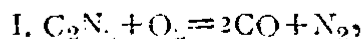


氰之臭味刺鼻，在液體時，沸點 -20.7° ，受高溫度，而不改變溶

解於水，但移時，則沉澱出非結晶之棕色薄片，可以燃燒，發出紫色火燄，其化學作用如下：



這個反應，該是兩步：



故謂其為二分子式反應，非三分子式反應也。

*這個情形由Dixon測定炸爆速率證出。其法如下：氫與氧混和，作成一種炸氣，復將此種炸氣，引到一長管中，用一電火，在其一端炸起，即生出一個火燄，走過管子，考其速度一定，並能測定之。Berthelot稱此火燄曰『炸浪』。

*Dixon將一容積氫與一容積氧混和，着火，炸爆後，得出一氧化碳及氮，並求出炸浪速率，每秒鐘 2728 呎。又用一容積氫與二容積氧混和，更用一容積氫一容積氧與一容積無關係之氣體混和，在此兩種情形，炸浪速率，幾云相同，即每秒鐘 2321 呎，及 2598 呎。由此觀之，在此作用中，多加一容積氧，炸浪所受之影響，與添上一容積無關係之氣體（非一種雜質）同。因此，斷定其中雖有許多氧，而炸浪自己還是只作成一氧化碳及氮，至其最後所成之二氧化碳，乃是一氧化碳之第二步作用。

氰化氫，HCN（氫氰酸）。——此酸作成許多複鹽，放在無機化學中，亦甚重要。其餘金屬複鹽，溶解於水，結晶甚佳（§308），其餘土金屬複鹽及氰化第二汞，亦溶解於水，其他諸鹽，則皆不溶解。

火 燄。

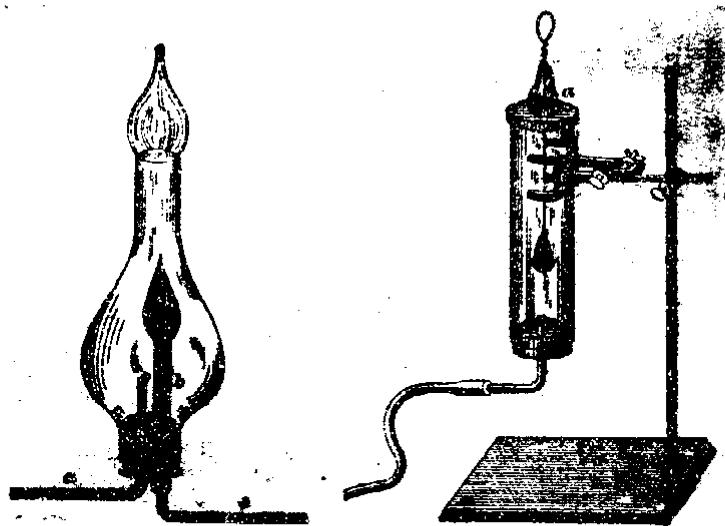
186. 火燄由氣體燃燒生出，若是不揮發之固體（如鐵炭等物），則不能燒成火燄。至若煤，蠟燭等物，皆因其當高溫度時，分出可以燃

炸瀾 Explosion wave.

燒之氣體，故能燒出火燄。在空氣中可以燃燒之氣體，曰可燃氣，空氣中之氧，曰助燃體。然此種名稱，亦僅是相對的，如使氧在可燃氣中發出，亦可燒成火燄，稱曰反燄。

●下圖即反燄儀器。用一燈罩，底端有一塞，塞上穿兩洞，一粗一細，細孔穿 a 管，引進可燃氣，粗孔穿 b 管，通進空氣。初作時，燈罩擎開，使可燃氣由 a 管接續不斷發出，點燃，作成一小火燄。繼將燈罩放上，初見其中空氣尚充足，火燄仍舊穩靜的燃燒，慢慢可燃氣增加，移時，a 管之火燄，忽然熄滅，而在 b 管上，現出一個青色大火燄。此是因爲可燃氣在燈罩中，已經裝滿，現在空氣在其中燃燒，故此火燄謂之空氣在可燃氣中之反燄。同時多餘之可燃氣，逃出燈罩，又可於其頂上，在外面空氣中點燃，故用此種儀器，同時顯出反正兩種火燄。b 管之火燄，實爲空氣燃燒，茲可證明之，用一 c 管，插在 b 管中，引進一個可燃氣之火燄，即見此火燄能在其中接續燃燒。

圖 43.——反燄。 圖 44.——氯酸鉀火燄。



*將可以發氧氣之物體，置於可燃氣中，亦能燃燒。實驗如下：在一玻璃筒（圖 45）中，引進可燃氣，筒口覆一金屬片作蓋子，中有一孔，

即在此處點燃。用一『燃匙』，盛少許氯酸鉀，置於火燄中，俟其熱至自由發氧時，將其伸入筒內，於是氧即燃燒，火燄極亮，並因鉀鹽揮發，火燄發出藍紫顏色。

*從前說過 (§27)，氧能在氯中燃燒，作出鹽酸；反之，氯亦能在氧中燃燒。且作此試驗，亦可用以上圓筒，惟筒口向下，內裝氯氣，點燃，成一氯氣火燄，再用一管引氧，接觸該火燄，伸入筒內，即見氧在其中燃燒。

187. 火燄有明亮者，有不明亮者。凡火燄有固體質點浮於其中者，皆發亮光。尋常氣體火燄，是由燃燒所放出之炭質點，亦熱發光。若將一冷器，置於尋常火燄中，即見有炭質點，聚積其上，稱曰燈烟。Welsbach 之白熱氣燈，是由其不燃燒之外套，亦熱放光 (§291)。

有些氣體，當燃燒時，只生出氣體。此種情形，則發光不亮，或直然無光，例如，氫，一氧化碳等氣體是也。但氫在 20 氣壓氧中燃燒，則火燄極亮。別種白熱氣體，如某種金屬之蒸氣，雖在常壓之下，亦能使得火燄甚亮，並施予一定之顏色。明亮火燄在分光器中，顯出『連續光帶』，而帶色火燄顯出『線光帶』 (§263)。

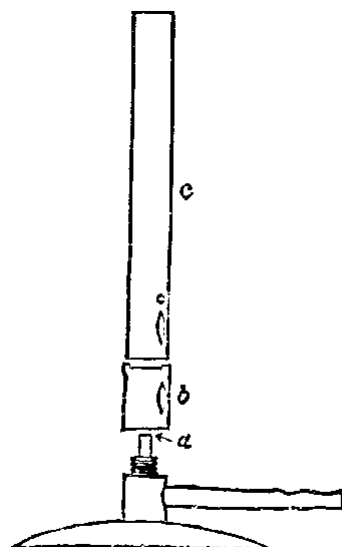
設有一氣體火燄，內含炭質點，發光甚亮，今若在其燃燒以前，與空氣混和，可使火燄無光，Bunsen 燈即利用此理作得 (圖 45)。現在實驗室中，幾乎皆用此燈。若將此燈之形狀，加以改變，更可作爐子用。

*Bunsen 燈之構造，如下圖。可燃氣由其底座之一橫管引進，由 a 孔發出，與空氣混和，入於 c 管。空氣由 c 管之一旁孔通入，並在此處，有一領管 b，可以管轄空氣進入之多寡。在 c 管頂上點燃，即作成一無色火燄。

*Bunsen 燈之火燄，失去光輝之原因，初時想是炭質點被空氣

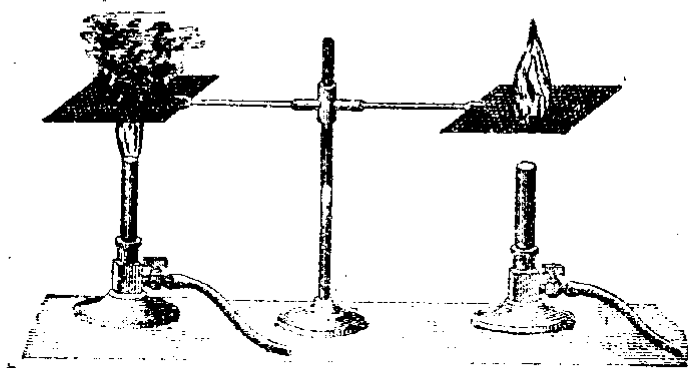
完全燒盡；現在證出非但此也，並還被氮氣稀淡之。例如，將可燃氣與三倍或二倍氮混和，亦燒成無色火燄。

圖 45.—Bunsen 燈。



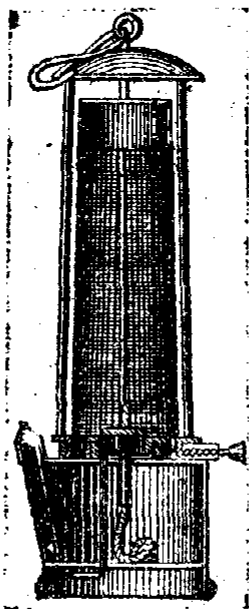
可燃氣與空氣混和，如放進一塊鐵絲網，冷涼火燄之溫度，可使火燄不透過網子（圖 46）。例如，可燃氣從 Bunsen 燈口發出，離燈口不遠，橫置一塊鐵絲網，在網上點燃，而火燃不傳到燈口上。

圖 46.—鐵絲網放在火燄中之情形。



⊛ Davy 根據該實驗之原理，發明現在採礦所用之安全燈（圖 47）。用一油燈，外罩以鐵絲網，如在礦中，遇可燃氣，即在燈罩中燃燒，而不傳到網子外面。

圖 47.——採礦所用之安全燈.

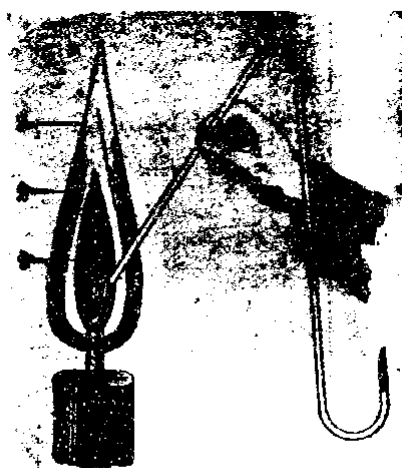


188. 火燄之實在溫度,與理想溫度比較,相差甚遠。例如,氫在氧中燃燒,每 18 克該混和氣體,生熱 57.2 仟羅,水蒸氣之比熱為 0.48,由此算出 57.2 仟羅之熱,應使 18 克水蒸氣之溫度,升至 6600° ($\frac{57.2}{0.015 \times 0.48} = 6600$)。但氫燄之實在溫度,不過 2500° 。由此觀之,事實與理想不符。今考其不符之原因,想是氫與氧在火燄之任何點上,皆只作一部份化合。若此種混和氣體,能極完盡的並極迅速的化合則火燄中任何點之溫度,皆應到 6600° 。然此完盡化合,實際上不能因水蒸氣在 1300° 以上,則又起分解。再者,燃燒並非在一特別點上舉行,必定慢慢傳徧火燄全體,故火燄中任何點之溫度,皆不能超過一個定限,而此定限溫度,可由燃燒所成之物體之分解程度測得之。

189. 明亮火燄之分部。——考蠟燭火燄,是由其燭脂遇熱發出可燃氣,燒成火燄。並考其火燄中部 (見圖 48), 未有燃燒,此可用一大蠟燭之火燄,照圖 48 顯示之。即用一細管,插在火燄中間,能將

可燃氣引至外端點燃。又在 Bunsen 燈之火中心，放進一個火柴頭，而不燃燒，或在其中橫置一條細鉛絲，而在火燄邊上燒紅。

圖 48.



火燄中心不亮，稱曰暗部(1)。暗部以外，有一層甚亮，稱曰明部(2)。考明部含炭化氫氣，因空氣不足，不能完全燃燒，於是分出炭質點，自熱發光。明部以外，有一層藍色火燄，稱曰外部(3)，射光甚弱，此處之炭質點，直接與空氣燃燒。

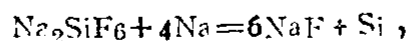
●火燄中自熱發光之炭質點，其量極少，茲算得如下：考燃燒可以發光之諸氣體，其炭質點，大半從 benzene 及 ethylene 兩種分出。benzene 約佔可燃氣容積 1%，ethylene 約佔 4%。設使 benzene 完全分解，ethylene 一半分解，則算出燃燒一立特可燃氣，約分出炭質點 54 mg. 設有一火燄，每點鐘消耗 150 立特可燃氣，則其明部容積約為 2 c.c. (溫度變至 0° 時)，於是其中所有炭質點之量，為 $\frac{2 \times 54}{1000} = 0.1 \text{ mg.}$

第三十章 硅

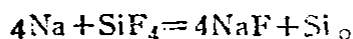
190. 硅在天然界中極多，惟不見單體存在，大半與氧化合，作成「硅石」，為地殼之一重要成分 (§ 8)。砂子及各種石英，都是天然硅石之變狀。又有各種硅酸鹽甚多。

硅石 Silica

普通製硅之法：以氟硅酸鈉 Na_2SiF_6 與鈉加熱，



或鈉在一氣壓之四氟化硅中加熱，



以上兩作用所生之氟化鈉，可用水去淨，

Kühne 製法：400 克鋁屑，500 克硫，360 克砂子，一塊混和，點燃，燒成一個大火箭，發白熱，被熔化，冷後，大部份作成硫化鋁及單體硅。以稀鹽酸消溶之，可溶去硫化鋁，剩下硅。此法比較以上兩法容易作。

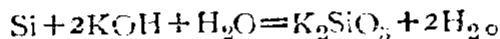
Acheson 製法：石英，砂子與捻碎之骸炭混和，置於電爐中，熱至 3000° 熔化，其電極低落在該混和物中。於是硅聚積於其底上。

變狀。——硅由頭兩法製出者，為非結晶棕粉狀，如使其在一層熔化的氟化鈉底下熔化之，冷後，可得結晶。從 Kühne 及 Acheson 兩法製出者，為結晶狀，因其當製造時，溫度甚高，硅已熔化，故作成結晶。等軸晶系，黑色，有光澤，熔點 2588° 。

硅在電爐中，亦能昇華。自從發明用電爐法製硅後，硅價大廉，每磅僅值幾分錢，並其工業用途亦推廣。硅之用途，作模型及鍊鋼用。

化學性。——硅在空氣中熱至極高溫度，發火，燒成硅石。常常溫度，與氟化合，並發赤熱，稍加溫熱，與氯化合。當高溫度，與氮及幾種金屬化合。這些硅化物大半是 Moissan 由其電爐中製來。

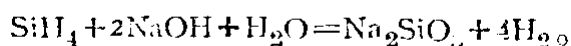
硅遇硫酸、硝酸及鹽酸，均不生影響，惟遇氫氟酸則溶解，放出氫。當高溫度，硅與氯化氫氣起反應，作成四氫化硅及 silico-chloroform。硅溶解於氫化鉀或氫化鈉之熱溶液中，作成硅酸鹽，放出氫：



硅與氫之化合物。

191. 此類化合物,可用一通式代表,即 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 。Stock 用硅化鎂 (此物由一份重二氧化硅與二份重鎂混和,加熱製得) 製出此物。將硅化鎂置於不太稀之鹽酸中,溫度約在 50° , 發出氫與硅化氫之混和氣體。用液體空氣,冷凝硅化氫,並在真空中,作低溫度之分段蒸溜。

由此法製出之硅化氫,考其成分,大部份為一硅化氫 SiH_4 , 此物知道甚早,命名曰硅化氫。常常溫度為氣體,其液體之沸點為 -112° , 凝點為 -185° 。當室內溫度,極穩固。暴露於空氣中,響爆發火,作成棕色薄片。遇水,慢慢分解。遇鹼溶液,作用頗快,生出氫及硅酸鹽:



*Stock 由此種混和物中,得出二硅化氫 Si_2H_6 (沸點 -19°), 三硅化氫 Si_3H_8 (沸點 $+53^\circ$), 四硅化氫 Si_4H_{10} (沸點 $80-90^\circ$), 以及少量更高級之硅化氫。其性情均與一硅化氫約略相似,只其穩固程度遞減,例如,四硅化氫常常溫度,即分解頗快。

硅與成鹽素之化合物。

192. 四氯化硅, SiCl_4 。—硅在氯氣流中,熱至 $300^\circ-310^\circ$, 作成此物,無色液體, 0° 時之比重 1.5241 , 沸點 59.6° , 熔點 -89° 。遇多水,立時分解,作成鹽酸及水化硅石。遇少水,作成一種結晶固體, $\text{SiCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

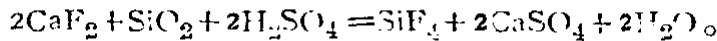
*Silico-chloroform, SiCl_3H 。—硅在鹽酸氣流中加熱,製出此物 (§190), 惟其中雜有多量四氯化硅,如作分段蒸溜,可以將其分出。此物為無色液體,臭味甚重,在空氣中發煙,沸點 31° , 凝點 -134° , 在 15° 時之比重 1.3438 , 被水分解。

Martin 製出多量氯化硅,其法如下:引 143 氫氣,經過 50 氫硅化鐵 (50%), 溫度約在 300° , 得出 54 氫氯化硅,其中以 SiCl_4 為最多。如作分段蒸溜,則得出 3 氫 Si_2Cl_6 , 200 克 Si_3Cl_8 及 20 克高級氯化硅。諸物皆

易被水分解，不與其相當之炭化合物同（氯化炭在水中甚穩固）。 Si_2Cl_6 之熔點為 -1° ，沸點為 145° ，並在氫氣中燃燒，作成 SiCl_4 ，故在粗製物體中，以 SiCl_4 為最多，亦此原因。

●乾氯化氫與一硅化氫，當 100° 起作用，並，以 AlCl_3 為接觸劑，即作成 SiH_3Cl 與 SiH_2Cl_2 ，前者之沸點 -30.5° ，後者之沸點 8.5° 。

四氟化硅， SiF_4 ——砂子與氟化鈣混和，加濃硫酸溫熱之，作成此物，反應如下：

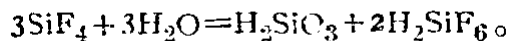


此物為無色氣體，臭味刺鼻，且窒息。其液體沸騰在 -65° 及181 cm. 壓力，凝固在 -97° 。若十分乾燥，則不侵蝕玻璃。

氯化氫與硅酸鹽起作用，亦作成氟化硅。在此作用中，先是硅石分出，再起以上反應，雕刻玻璃，即藉此作用（§53）。

●以含水之氫氟酸，加在硅酸鹽上，多加幾次，最後可使硅酸根，皆作氟化硅逃出，而其鹽基作成氟化物留下。將此種氟化物加硫酸溫熱之，變成硫酸鹽，復將此鹽變成一種便於分析之鹽，利用此法，分析硅酸鹽中之鹽基，極為方便。

『氫氟硅酸』， H_2SiF_6 ——氟化硅被水分解，反應如下：



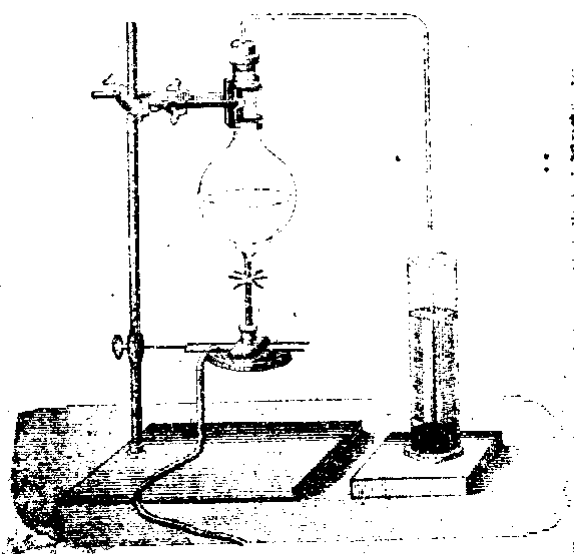
在此反應中，生出氫氟硅酸，此物只能存在於水溶液，若將此溶液蒸濃，即逐出氟化硅，剩下氟化氫。然當濃度13.3%時，其蒸氣成分，則為2HF與1 SiF_4 之比，而當更稀時，則蒸氣中之HF愈多。故氫氟硅酸之濃溶液，受一部份蒸發，剩下之液體，內含獨立氫氟酸，可以溶解硅石。而氫氟硅酸之稀溶液，受一部份蒸發，剩下之液體，內含較多氟化硅，被水分解，沉澱出硅酸。

●以水分解氟化硅，尋常作法如下圖。在一燒瓶中，作出氟化硅，

氫氟硅酸 Hydrofluosilicic acid

由一個雙曲導管,引至一圓桶中。該桶內盛少許汞,復於汞上加一層水,導管在汞中敞開,於是氣泡由汞內昇入水中,即在水中生出雲霧狀之硅酸。若導管直接放在水中,將必因其分解,而管口被塞住。

圖 49.——氫氟硅酸之製法。



氫氟硅酸溶液,具酸性反應,溶解金屬,發出氫,考其各方面,皆與酸相似,並有一種固體水化物 $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 熔點 19° , 由氟化硅引至濃氫氟酸中製得。氫氟硅酸之鹽,大半溶解於水,只鉀鹽難溶解,銀鹽不溶解。

氫氟硅酸之用途,可使石膏所作之模型堅硬,此或由於其作成氟化鈣之原因。又在分析化學中作試劑用。

硅與氧之化合物。

193. 硅之氧化物,只知道一種,即二氧化硅, SiO_2 , 或稱曰硅石。

硅 石。

在地球之硬殼中,硅石之量極多,並其變狀,亦甚不少。其結晶體,如水晶,石英,瑪瑙,貓眼石,以及各種寶石等等。在諸變狀中,以砂子之產量為最多。蛋白石是一種非結晶硅石,含水量不等。

硅石亦能由人工製造，以硅酸加熱，作成非結晶白粉。

物理性。——結晶硅石極堅硬，不溶解於水，比重 2.6 ，熔點 1600° 。置於氫氧火燄中，軟化，作成玻璃變狀。強熱之，可以拉成細絲，堅強而扭轉有度，故常應用於物理儀器，如懸掛磁石等物。放在電爐中，沸騰甚猛，蒸氣凝成羊毛狀之薄片。石英已被熔化者，其膨脹率極小（約為鉅之膨脹率 $\frac{1}{17}$ ），所以石英製的器具，當燒熱時，可以立時放在冷水中，而不破裂。硅石只當高溫度，受氧化金屬侵蝕。已熔化過之石英（玻璃狀），可以製造化學儀器。石英器具能透過紫外光，而玻璃器具不能，此其特性。

化學性。——硅石（特別是結晶體）除與氫氟酸起作用外（§193），罕與其他諸酸起作用。溶解於熔鹼中，作成硅酸鹼。硅石與鎂加熱，被其還原（§190）。

硅 酸

194. 硅酸鉀或硅酸鈉（水玻璃）之濃溶液，加鹽酸，分出膨脹膠體物質，為水化硅酸，相當一普通式 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。用水洗過，放在空氣中亮乾，作成非結晶白粉，成分近似 H_2SiO_3 。新沉澱之硅酸，稍溶解於水，但頗溶解於稀鹽酸。

四氯化硅遇水，作成硅酸，此與五氯化磷遇水，作成磷酸（§145）之情形同。此物之分子式，應為 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ，並為其他硅酸之基礎物。其他諸硅酸，可用一普通式 $m\text{Si}(\text{OH})_4 - n\text{H}_2\text{O}$ 代表。

諸「複硅酸」，尚未能獨立製得，但其鹽及雙鹽，知道甚多，並在天然界中，作成礦石。

硅酸鹼鹽，溶解於水，但其他諸鹽，皆不溶解，鹼雙鹽亦多不溶解。

硅與其他元素之化合物。

複硅酸 Polysilicic acids

*195. 硫化硅, SiS_2 。——木炭與硅石混和, 常赤熱時, 引過二硫化炭氣, 製成此物, 絲光長針狀, 遇水, 分解為 SiO_2aq 及 H_2S 。

*氮化硅, Si_3N_4 。——硅在一氣壓之氮中加熱, 作出此物, 白色, 非結晶 (硅化金屬, 參看 §190)。

硅化炭 CSi ——石英與炭在電爐中加熱, 石英先被還原, 分出硅, 再與炭化合, 作成硅化炭結晶甚美, 硬度極大, 幾乎趕上金剛石, 但極脆, 易捻成粉, 可作磨寶石之砂子用, 不易受侵蝕, 例如, 放在鼓風燈中而不燃燒。

第三十一章 膠體

196. 前在 §194 說過, 水玻璃溶液, 加鹽酸, 沉澱出膠體硅酸, 若水玻璃加許多鹽酸, 則硅酸不沉澱, 而仍留在溶液中。Graham 計劃出一個隔膜分析法, 可使溶液中之硅酸與其同時作成之氯化鈉分開。其所根據之原理, 由於結晶物體 (晶體) 在水溶液中擴散, 容易透過幾種薄膜, 而非結晶物體 (膠體) 不能透過, 或透過極慢。凡物之稱曰膠體者, 如膠, 橡皮, 蛋白質等物是也。總言之, 凡在動植物界中所遇見之非結晶體, 大半屬於膠體。

*隔膜分析所用之儀器, 曰隔膜器。尋常用羊皮紙製成一管子, 先置於清水中, 浸過幾點鐘, 洗濯柔軟之, 灣成 U 形。然後將欲分析之液體, 傾入其中, 掛在一適當器具內 (管之兩端掛在器具頂上), 器內盛滿清水, 時時換新, 最好之法, 引一水流, 慢慢經過其中。於是管內之晶體, 透過羊皮紙, 而膠體留下。若用 collodion 作薄膜, 比羊皮紙更易透過。

Thoms 之隔膜器, 為兩圓盤, 用一張羊皮紙隔開, 將欲分析之液體, 倒在一盤內, 水倒在一盤內, 全體轉動之。於是兩種液體交流經過薄膜, 分析甚快。

液膠體名之曰「漿」，如在水中者，曰「水漿」，在酒精中者，曰「酒精漿」。固膠體（膠質）名之曰「糊」，如在水中者曰「水糊」，在酒精中者曰「酒精糊」。

近來研究膠體，知其種類甚多（即云：擴散力弱之物體）。並發明膠體狀態，非為幾種物體之特性，乃為一般物體之通性，如物體之有固、液、氣，三態是也。雖然晶體，如受過適當處治，亦可變為膠體。

茲有一問題，製造膠體之法若何。總言之，凡能使物質分得極細之法，皆能應用其製造膠體，並其質點，須極難溶解於其周圍之媒介物中。茲述幾種製法於下：

(1) 物體溶解於一種液體中，不作真正溶液，而現膨脹，如膠在水中；氯化鈉在 benzene 中，即作成膠體。蓋氯化鈉稍微溶解於 benzene 中，但溶解於水中，故不能在水中作膠體。

金屬鹽之極稀液溶，當常溫度，加上一種還原劑，常能得出膠體金屬。例如，氯化金之極稀溶液，加上 phenylhydrazine hydrochloride 或 acetyl en；可以製出膠體金。

(2) 用以上隔膜分析法，亦可製膠體。如氧化鐵，氧化鋁，及其他許多物體之水漿，皆由此法製得，茲舉例於下：氯化鐵 $FeCl_3$ 之水液溶，加上少許氫，尚不至於使其生出沉澱。將該液體，放在隔膜器中，氯化氫及鹽酸（由 $FeCl_3$ 在水溶液中，受一部份水化作成）透過薄膜，而 $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ 留下，作成膠體溶液。

(3) 在許多沉澱情形，如其溶液中，未有離子，常作成膠體而不作成沉澱。例如，硫化氫引過三氧化砷溶液，作出黃色溶液，為 As_2S_3 之水漿，若該溶液，先加上少許鹽酸（電離甚強），則作得黃色沉澱 As_2S_5 。又如，氫化第二汞水溶液（電離甚弱），通入硫化氫（電離亦極弱），作出硫化第二汞之水漿；若先加上少許強礦酸，則得出尋常沉澱。

漿 Sol 水漿 Hydro-sol 酒精漿 Al'cosol 糊 Gel 水糊 Hydrogel

酒精糊 Al'cogel

(4) 兩種極濃之反應劑相加,生出一種不溶解之物質,作成膠體。例如, Von Weimarn 用『硫氰酸鉍』與硫酸鎂之兩種飽和溶液混和,得出膠體硫酸鉍。

(5) 金屬在水底下分散,作成膠體。例如,設有一 110-volt 之回線,在其兩極上,接以鉑,金,或其他金屬之絲或棒,並使其在水底下彼此移近。當其距離甚短時,作成一小電弧。於是從陰極上有些黑霧狀之金屬,進入液體中,過濾,大塊金屬留在濾紙上,濾液黑色甚清,為金屬之水漿。

*用此方法,亦能使鹼金屬在純 ether 中製成膠體溶液。此種膠體,顏色美麗,如鈉為紫色,鉀為藍色,並有接觸能力,可作接觸劑用,而以膠體鉑為尤甚。如有一種液體,內含少許 ($2.8 \times 10^{-6} \%$) 膠體鉑,即能幫助 H_2O_2 分解。

金屬置於一種液體中,受紫外光影響,有時亦能變成膠體。例如,一塊銀片置於水中或酒精中,放在紫外光底下,極易顯此作用。

(6) 有許多物體,須用護膠方法,方能作成膠體。例如,硝酸銀與溴化鉀之兩種溶液,各加少許膠質 (約 1%), 將其混和之,得出溴化銀之膠體溶液。又如,氫化鈉之稀溶液,加入蛋白質中,得出 sodium lysalbinat 或 protalbinat,此物可作『護膠體』用,如向其溶液 (3%), 先加進氯化鈉,再加上 hydrazine (亞肼類), 即作成深色膠體鉑,其中之無機鹽,可用隔膜分析法去淨。又如 collargol 為一種膠體銀,有醫藥用途,是由一種護膠體,使其穩固。這些膠體,可以蒸乾,作成黑色脆性稍帶亮光之物質,加水,又成膠體。由此觀之,其穩固程度,非常之大。

膠體分為可逆的與不可逆的兩種。可逆的膠體,即尋常所稱之膠質,如膠物,海藻,蛋白質,澱粉等是也。此種物體與水混和,膨脹,

溫熱之，作成溶液，冷涼後，凝成粘軟物質，其溶劑水，留置其中。

可逆的膠體所含之水，當低溫度蒸發，能蒸去一部份，先變成水糊。惟此種水糊，仍舊含水不少，考其蒸氣張力，與清水略同，放在空氣中，還能失去一部份水，若在乾燥器中，更快。但乾至某限度以外，則蒸氣張力開始減小。若在此限度以內，水糊加水，又能變回水漿，與原性無異。由此觀之，漿與糊之作成，為可逆的，故曰可逆的膠體。

關於可逆的膠體之水漿，更有一種特性，茲述之於下：晶體在其中（雖極稠濃）容易擴散，幾與在清水中之情形同，而膠體在其中不能擴散。如將一塊粘軟海菜，放在深藍色銅鹽氫溶液中，移時，見此海菜全體染污，若放在「普魯士藍」之膠體溶液中，不見染污。

可逆的膠體之水漿，常能加進許多結晶鹽，而不被凝結。不可逆的膠體之水漿，如加進結晶鹽，則初現雲霧狀，繼成沉澱，不能再變回膠體。

不可逆的膠體之水漿，前已說過有許多製法，如膠體金屬，硫化物及水化氧化物等是也。不可逆的膠體較可逆的膠體，多更為流動之液體。

不可逆的膠體之水漿，如加進一種「電解物」，可以使其沉澱。考其所需要之量，與電解物之元子價，極有關係，元子價愈高，需要量愈少。例如，硫化砒之水漿，被每立特「 Γ 」之 NaCl, 2.0 之 $MgCl_2$, 0.39 之 $AlCl_3$ 凝結。該低限濃度，對於不同之膠體，及不同之電解物，相差甚大。常有兩種電解物，對於一種膠體，作用相反，一種使其凝結，一種使其穩固。

不可逆的膠體，有能互相沉澱者，亦有不能者。例如，氧化第二鐵與硫化第一砒兩種水漿混和，即生沉澱，而金與硫化第一砒兩

種水漿混和，不成沉澱。證明此種現象，與諸物對於電流之情形，極有關係。如將一種水漿，裝在一管內，在其上端，置兩電極，通過電流(1.0 volts)，即見其分出膠體，向陽極或陰極移動，並在一電極上，現出一層水，顯然與水漿分得極清楚。回憶從前說過，在電液中，離子之間，電性相反，當通過電流時，兩種離子各向電極移動。今在此情形，膠體與溶劑之間，電性相反，當通進電流，膠體與溶劑各向電極移動。凡兩種膠體，能互相沉澱者，必是其在同溶劑中，電性相反。

膠體能被電解物沉澱，或膠體能互相沉澱，其理由可得解釋之如下：如有一種膠體溶液，加進一種電液，膠體質點即吸收電液中之正負兩種離子，但對於兩種離子吸收之多寡不同。設有一種帶陰電之膠體，即吸收過多之陽離子，因此，膠體之電量，可以幾乎或完全被中和，於是膠體凝結。若再加進一種電液，關於膠體質點之吸收，可以恢復其正電，又能使其已被凝結之物質，變回膠體。膠體之互相沉澱，亦其電量中和之故也。

膠體亦可視為一種物體，在別種物體中，分得極細之狀態，因其與浮物(例如粘土與水)之情形相似。例如，前言膠體之電流對移，及電液沉澱等性，今考浮物亦然。再者，浮物及膠體，皆能利用離心力，將其質點從液體中分出。又皆顯出 Tyndall 現象，即云，光線在其中顯出一條路徑。設有一條光線，穿過空氣，若其中未有灰塵，則在其側面，看不出光之路徑，此謂之視覺真空，若其中已有灰塵，則光線被其分散，顯出路徑。考液體及結晶鹽溶液，皆能製成視覺真空。惟膠體溶液，通過光線，總能看出路徑，故非視覺真空，必定內有浮點。惟此浮點極小，雖用最精之顯微鏡，亦看不出來。

Siedentopf 及 Zsigmondy 製成一種儀器，可以觀察膠體溶液中

之質點，此種儀器，名曰『特別顯微鏡』。當作此實驗時，使光線橫過水漿，俾其側面極亮，免得光線迷惑觀者之眼睛。試想水漿中之質點，能向各方面折光，當其極亮時，光在每個獨立質點上所生之影響，皆能來到顯微鏡之視限以內，於是看出各個質點，但其形狀看不清楚。利用此法，可以看出最小之金屬質點，其半徑為 $5 \times 10^{-6} \text{ m.}$ 。

再者，常有一種液體，作極小之球形，分散於別種液體中，謂之『混液』，例如：牛奶即奶油之混液也。現在有許多可逆的膠體，應作混液想象，凡係混液情形，皆不能被電解物凝結，例如：膠水是也。

膠體既如上云，可作極細的浮物看待，現有幾個名詞，應該知道：設有一種物體，在別種物體中，分得極細，前者謂之『分散相』，後者謂之『分散媒介』，膠體亦常稱曰『分散體』，或『混液體』。固體，液體，或氣體，皆可作分散媒介。例如：紅色玻璃寶石，內含膠體金，顯出亮紅色，用特別顯微鏡，可以看出質點，此為固體作分散媒介之情形也。他如碧玉及紫晶，亦屬於此種情形。蛋白石亦可云為硅酸之固體糊，又如煙，雲，霧，及火山之埃塵等現象，此為氣體作分散媒介之情形也。

從前想象膠體與真正溶液，完全為兩種物體，其間應有一極清楚之界限。Graham 所持之理由如下：膠體與真正溶液比較，膠體實際上無『擴散作用』，不減小氣壓，不昇高沸點，不降低冰點，總言之，不顯滲壓現象。但據近年研究，該兩種物體，並無若何重要區別。蓋由粗浮物（異相系），變到膠體溶液，復由膠體溶液，變到普通溶液（同相系），其間不過質點之大小，顯出區別，乃為連續變成，非有一定界限。在浮物液體中，質點小至半徑 $0.1 \text{ micron } (0.1 \mu)$ 時，即沉積不出來，用顯微鏡亦看不出來，作成膠體狀態。膠體質點之限度，在 $0.1 - 0.001 \mu$ 之間。若小過此限度，用特別顯微鏡，亦看不出來，並顯

特別顯微鏡 Ultramicroscope
分散媒介 Dispersion medium
擴散作用 Diffusion

混液 Emulsion
分散體 Dispersoid

分散相 Di-persé phase
混液體 Emul'soid

出真正溶液之特性;如有擴散速率;及使溶劑之冰點降低等是也。此種改變,亦有時在顏色上;可以看出,例如,膠體金或膠體鉞,分得愈細,愈近於金鹽或鉞鹽之顏色。考分子之半徑,數位在 0.0001μ 。

設有兩種反應劑相加,生出一種不溶解之物體, Von Weimarn 證出該兩種反應劑之濃度,如任意改變之,可使此種不溶解之物體,由美好結晶,變到完全非結晶。設有兩種適當之反應溶液,當同標準濃度及同容積時,相加,生出沉澱,則此物之特性(如分散程度;滲透狀態等),可用一數量表之, Von Weimarn 稱之曰「分散系數」 δ 。設 S_p 為所謂“不溶解”之沉澱之溶度。 N_p 為沉澱之當量之倍系數,即云,每一立特溶液,當保持其濃度 S_p , 應該得出之沉澱量。 η 為沉澱之粘度。於是得出以下等式:

$$\delta = \frac{N_p}{S_p} \eta。$$

例如,硫氰酸銀及硫酸錳兩種溶液相加,若其濃度為 $\frac{10}{1000} N$, 一年以後,得出幾粒硫酸銀結晶,若在 $\frac{6}{100} N$ 與 $\frac{2}{4} N$ 之間,顯出許多小星及細針狀,若為 $5N$, 得出一種凝軟質。

現在 Einstein, Perrin, Svedberg 諸學者,研究膠體,已知其與真正溶液一樣,亦服從滲壓定律。考其研究,由分子動力方面著想,知道溶分子與浮質點之間,毫無區別。設有一種浮物液體,與一種真正溶液,若當同容積所含之質點數目相等時,二者所生之滲壓,必定相等。然膠體究竟何故不顯滲壓,蓋因膠體比同濃度之真正溶液,所有之自由運動質點太少,換言之,膠體質點之體積,比分子太大故也。故其影響冰點降低諸特性甚輕,用現在實驗方法,測度不出來。

膠體服從滲壓定律,須用間接方法,證明出來。此種方法,關係以下四種現象:(1)質點之直運動及圓運動。(2)擴散作用。(3)濃度受

地心吸力之影響所生之改變。(4) 濃度之局部暫時的改變。對於以上諸現象，已應用滲壓定律，得出許多數學式，而諸數學式之證明，即滲壓定律適用之證明也。如此研究膠體，則關於元子及分子之存在，又得到一個新證據，可使 §35 所說者，愈見確鑿。

膠體之研究，牽涉許多自然科學，及各種工業，故在科學上之關係，極見重要。動植物之機官，大半由膠體作成，故膠體在生物學及醫學上，甚關重要。關於礦物學之重要，前已說過。關於氣象學之重要，即解釋雲霧性情及其作成。關於照相之應用，參看 §247。他若製磁，染色，製橡皮，釀酒，造胰諸工業，對於膠體，皆有相當之重要關係。

*第三十二章 鎇

197. 鎇之產量，極為稀罕。Winkler 在 Freiberg, Saxony 尋得一種銀礦 $\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$ ，由其中發明出該元素，灰白色，八面體，金屬光澤， 20° 時之比重 5.460，熔點 958° 。當常溫度，不與空氣起作用，當赤熱，燒成白煙，作成氧化鎇 GeO_2 。其化合物有兩級，低級產自氧化物 GeO ，高級產自氧化物 GeO_2 。其低級化合物，皆易被氧化為高級。鎇與氫所成之化合物，現在知道兩種， GeH_4 及 GeHCl_3 。

氯化鎇， GeCl_4 —— 由元素直接化合作成，被水分解為 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 。

二氧化鎇， GeO_2 —— 將相當之矽化鎇被熱，或將鎇或硫化鎇被烘烤，或將鎇加硝酸，均能製出二氧化鎇，白粉狀， 18° 時之比重 4.703，遇熱，不受影響。

二硫化鎇， GeS_2 —— 二氧化鎇，溶解於濃鹽酸，作成溶液，通過硫化氫，得出白色沉澱硫化鎇 GeS_2 。此物在濕空氣中，放出硫化氫。溶解於鹼，或硫化鹼，作成『硫鹽』。

關於該元素，可再參看 §218。

硫鹽 Sulpho-salt

第三十三章 錫

198. 錫在地球上散布不廣，但有幾處產量極多。Cornwall 及 Sumatra 以東之叢島 (Banca, Billiton, Simep 諸島，直聯到 Bolivia)，均為產錫之最重要地方。錫礦存在於沖積地層中，稱曰錫石 (SnO_2)，方形結晶，常含少許鐵，故發棕色或黑色。鍊錫之法，將錫石烘烤之，除去其中所含之硫或砒，復與炭加熱，使其還原。這樣製出之粗錫，還不純潔，含有錫與鐵及砒之合金，而此合金之熔點，比純錫高，使其在低溫度溶化之，純錫先溶化，可以分開。此後再溶化一次，並用一木棒攪混之，使其中尚未還原盡之氧化錫，均被還原。Banca 所產之錫，幾為化學上之純潔。

物理性。—錫為銀白金屬，熔點 231.82° ，沸點 2270° ，在 13° 時之比重 7.293 。如其面上，濕以鹽酸，則刻出霜雪縷紋，顯出結晶構造。又將其折斷之，則發出響聲，此亦或因其結晶面相擦之故。展性及延性甚大，常常溫度，可以錘成薄片 (錫葉)，當 100° ，可以拉成細絲。當一極低溫度，錫與淺紅鹽 ($2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SnCl}_2$) 之酒精溶液 (§201) 接觸，變成另一種變狀，即云灰錫，比重 5.8 。在 10° 以上，灰錫變回白錫。在 10° 以下之常溫度時，白錫須與灰錫接觸，方能慢慢變為灰錫，散落成粉 (許是灰錫增加容積之故)，謂之錫病。若其不與灰錫接觸，可云不起變化，或至少亦可云在世紀時間內不起變化。現在兩種錫之變點，顯然是 20° 。由此，使得吾人有一奇怪議論，即云，錫除在夏天時，其餘皆在次穩固之境遇。

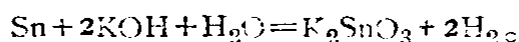
常常溫度，白錫雖與灰錫接觸，而轉變還是極慢，何也。此因物之轉變，當靠近變點時，都是速率極慢。再者，物體在變點以下，由轉變速率看來，溫度愈低，轉變愈快，而由反應速率看來，溫度愈低，反應愈慢，於是後者之慢，抵消前者之快，故其必有一最大速率之溫

度，即 -48° 。過此溫度，則又變慢。

尋常錫為正方結晶，考其變狀，除灰錫外，又有一種斜方結晶。正方與斜方之變點，可用『膨脹測量法』測定之，即 202.8° 。

測定此變點，有一特別方法如下：將固體錫裝在一圓桶內，桶底有一孔，在錫上加壓力，當一定壓力時，測定每單位時間所壓出之錫量。尋常是溫度愈高，壓出之量愈多，但在 200° 左右，忽然減少甚多，因此證出在此時候，有一變狀。再者，當 200° 時，極脆，易揉成粉。

化學性。——錫常常溫度，不與空氣起作用，惟遇強熱，則燒成強烈白光，作成氧化錫 SnO_2 。錫溶解於鹽酸，作成氯化第一錫，放出氫。受硝酸侵蝕 (§201)，溶解於苛性鈉鹼或鉀鹼之沸騰溶液中，作成錫酸鹽，放出氫：



受弱酸（醋酸）及鹼之影響甚輕。

199. 用途。——錫不易受侵蝕，故常用其作易受侵蝕之金屬之護皮，如廚房所用之器皿，多包之以錫。又鐵板上覆一錫皮，可以防銹 (§279)，謂之錫板，其製法，將鐵板先用鹽酸或硫酸洗淨，再在熔錫中蒸之即得。

錫有許多合金，極有用處。錫與鉛之合金（比例 3:1 或 1:1 或 1:2），稱曰『白鑄』，比較鉛與錫之硬度大，而熔點低。銅與錫之合金，稱曰青銅，比例隨其用途而配定。現在所用之青銅，內含少許鉛及銻，青銅之性，堅硬而柔軟，宜於工作，並可熔成流動液體，又宜於鑄工。鎔銅之成分為 90% 銅及 10% 錫，鐘銅為 20—25% 錫及 80—75% 銅。銅與磷化錫一塊熔化，製成磷銅 (§202)，成分非常勻混，內含 0.25—2.5% 磷及 5—15% 錫，性情甚堅硬，用之於機器之幾部份上，特別有價值。磷銅中之磷，若代之以硅，即為硅銅，性亦甚堅，並傳電，可作電話線。錫

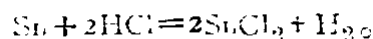
混汞用以塗鏡子之背面。

錫之化合物。

錫有兩級化合物，第一級相當氧化物 SnO ，第二級相當氧化物 SnO_2 。

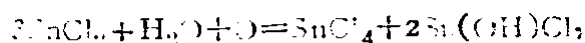
第一錫化合物。

200. 氯化第一錫， SnCl_2 。——錫溶解於鹽酸，作成此物：



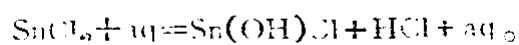
此鹽含兩分子結晶水，熱至 100° ，放出水，極易溶解於水（當溫度 1° 時此鹽溶解於 0.97 份水中）。無水氯化第一錫，白色透明，熔點 250° ，沸點 605° ，由蒸氣密度，測其分子式，在沸點稍上，相當 Sn_2Cl_4 ，在 600° 以上，相當 SnCl_2 。

此鹽之水溶液，有強還原性，從空氣中取氧，若其溶液之酸性不太強，則有一部份作成鹽基性氯化錫（白粉）：

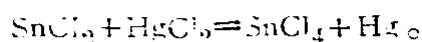


若其酸性甚強，則亦作成四氯化錫 SnCl_4 。

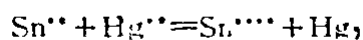
*此鹽之中和溶液，如加上許多水，亦被水分解，而得出鹽基性氯化錫：



氯化第一錫遇過錳酸鉀，重鉻酸鉀，氯化第二銅，氯化第二汞等物，皆顯其還原能力。由此觀之，如從離子方面着想，氧化作用，即是增加離子之正電位，還原作用，即是減少離子之正電位。例如，氯化第一錫與氯化第二汞之反應如下：

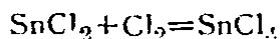


氯化第一錫被氧化為氯化第二錫，同時氯化第二汞被還原為金屬汞。若按照離子寫化學式，即為

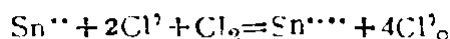


錫之二價離子取得汞離子之電量，變為四價。

氯化第一錫與氯之反應如下：

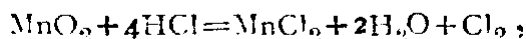


亦為

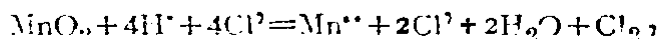


一個錫離子多添兩塊正電量，則必使兩個氯原子變為離子，因為在氯上得來兩塊負電量，同時即在錫上得來兩塊正電量，但 Sn^{++++} 即與 Cl^0 結為 SnCl_4 ，因為此物電離甚弱 (§201)。

又如製氯之法，用鹽酸與二氧化錳起作用：



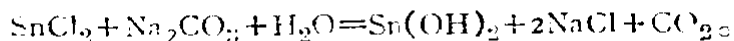
或



四個氯離子之電量，一半施給錳，一半使兩個氯離子中和。

氯化第一錫作成各種雙鹽，如 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ ， $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ 。

羥化第一錫， $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 。——氯化第一錫溶液，加鈉鹼，得出羥化第一錫沉澱：



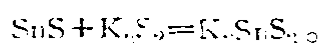
此物不溶解於鹼，但溶解於酸，如蒸沸其鹼溶液，分出錫，作成錫酸鹼，如 K_2SnO_3 。此物亦溶解於酸，故羥化第一錫既顯酸性，又顯鹽基性；換言之，既能分出羥離子 ($\text{Sn}^{++} + 2\text{OH}^-$)，又能分出氯離子 ($\text{SnCl}_2^+ + 2\text{H}^+$)。凡具此性之化合物，稱曰『兩性物』。

氧化第一錫。——羥化第一錫在二氧化碳氣流中加熱，得出此物，棕色粉狀，在空氣中發火，燒成氧化第二錫 SnO_2 。

*第一錫鹽，除氯化第一錫外，又有別種鹽，如硫酸第一錫。此鹽由羥化第一錫或金屬錫溶解於稀硫酸製得，容易作成鹽基性鹽。

兩性物 Amphoteric compound

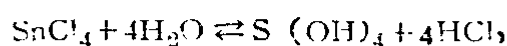
硫化第一錫, SnS 。——硫化氫通過第一錫鹽溶液, 得出非結晶棕色沉澱 SnS , 不溶解於硫化鉀 K_2S , 但溶解於多硫化銻或多硫化鉀 K_2S_x ($x=2-5$), 作成硫錫酸鹽:



錫與硫熔化, 亦製出硫化第一錫, 這樣製出者為灰藍色結晶。

第二錫化合物。

201 氯化第二錫, SnCl_4 。——此物在 1695 年製得, 發明甚早。氯與錫或與氯化第一錫起作用, 作成此物, 其為液體, 在空氣中發濃煙, 凝點 -33° , 沸點 113.9° , 15° 時之比重 2.234 , 遇少水, 或從空氣中吸潮, 作成一種半固體結晶 $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 稱曰『錫酐』。新作出之氯化第二錫溶液, 其電導性甚弱, 放置之, 則慢慢變強, 如溫度加高, 變強更快, 幾天以後, 即到一最大限, 且溶液愈稀, 最大限愈高。此種性情, 可以解釋之如下: 設想氯化第二錫電離甚弱, 並受水分解:



因其分出鹽酸, 所以影響電導性變強, 溶液內含程化錫, 作膠體形狀。

氯化第二錫與氯化鹼, 作成結晶雙鹽, 如 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ 及 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$; 後者著名曰淡紅鹽, 可作媒染劑用, 又與非金屬之氯化物, 作成結晶物體, 如 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{SCl}_4$ 等。又與鹽酸連結作成片狀結晶, $\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 熔點 9° 。

* 氟化錫, SnF_4 。——單體氯化錫, 尚未能製得, 只知其一種化合物, 即 K_2SnF_6 , 此物與氟硅酸鉀相當, 並為『同晶』。

氧化第二錫, SnO_2 。——錫在空氣中加熱, 製成此物, 非結晶白粉狀, 不溶解於酸或鹼, 但與鹼熔化, 則可以溶解, 因其已作成錫酸鹽故也。

錫酸及異性錫酸。—相當 SnO_2 之諸氫化物，皆是鹽基性極弱，而酸性甚顯。其正氫化物 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ，尙未能製得，只知一種氫化物，實驗式為 $\text{H}_2\text{SnO}_3 (= \text{Sn}(\text{OH})_4 - \text{H}_2\text{O})$ ，相當碳酸 H_2CO_3 ，並有兩種變狀。考其化學性與物理性，皆不相同，稱之曰錫酸及異性錫酸。

錫酸。—氯化第二錫溶液加氫，或錫酸鉀溶液加鹽酸，得出錫酸沉澱。可以溶解於濃鹽酸、濃硝酸及鹼中。錫酸慢慢變為異性錫酸。

異性錫酸—尋常之製法，以錫加濃硝酸，起猛烈反應，得出此物，結實白粉狀。雖然不溶解於氫化鈉，但與其作成異性錫酸鈉，此物溶解於水（雖然甚難），而不溶解於氫化鈉溶液。異性錫酸與鹽酸煮沸，作成一種氯化物，不溶解於濃鹽酸，而溶解於水。考此溶液不含普通氯化錫，乃含異性氯化錫，但其成分（ SnCl_4 ）相同。異性氯化錫與普通氯化錫之區別，前者遇氯化第一錫溶液，即現黃色，後者須經過一塊時間，俟其變成異性氯化錫，纔現黃色。

由此觀之，錫酸及氯化錫，皆能慢慢自己變為相當之異性物。反之，異性錫酸被煮沸，或與苛性鹼溶化，又能變回原狀。

●錫酸與異性錫酸之區別，在十九世紀初葉，Berzelius 即指明出來。二者皆為膠體。異性錫酸鹽之成分，極複雜，類似複硅酸鹽之情形（§ 95）。故異性錫酸視為普通錫酸之結合體，即云：普通錫酸之分子式為 H_2SnO_3 ，而異性錫酸為 $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x$ 。

錫酸鈉 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 在諸錫酸鹽中，為最著名，俗稱「製備鹽」，可作媒染劑用。其製法，將錫石與氫化鈉一塊溶化之。六面結晶，在冷水溶解，較在溫水為多。

202. 硫化第二錫， SnS_2 —硫化氫通過第二錫化合物之酸性溶液，得出非結晶之黃粉沉澱。又錫混汞、硫、氯化銻三者合熱之，

製備鹽 Preparing salt

亦作成此物。由後法製出者，為透明金黃片，稱曰假金，可作貼金用。硫化第二錫為硫錫酸 H_2SnS_3 之無水體，但是現在對於此種酸，只知其鹽。

硫錫酸鈉， $Na_2SnS_3 + 2H_2O$ 。——八面結晶，無色。若向其溶液，加上一種酸，即沉澱出硫化第二錫。

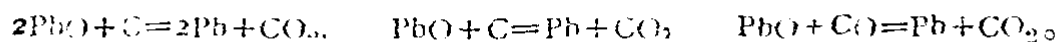
*磷化錫。——製造磷銅，應用此物，前已說過。錫與磷有幾種化合物，其中最著名者為 Sr_3P_2 ，結晶甚粗，熔點 170° 。

第三十四章 鉛

203. 鉛礦有許多種，如方鉛礦 (PbS)，白鉛礦 ($PbCO_3$)，紅鉛礦 ($PbCrO_4$)，黃鉛礦 ($PbMoO_4$) 等等。在諸礦石中，以方鉛礦為最重要，立方結晶，石墨顏色，尋常所用之鉛，大半由該礦石鍊出。其提鍊之法，先將礦石烘烤之，使其一部份變為氧化物，一部份變為硫酸鹽：



硫酸鉛復與矽石結合，作成矽酸鉛。將矽酸鉛與氧化鉛同放在一個鼓風爐中，被骸炭及一氧化碳還原：

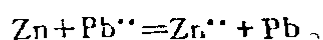


物理性。——鉛為一種柔軟金屬，有延性，淺藍色，有光澤，放在空氣中，光澤失去甚快，蒙上一層氧化鉛之薄皮。比重 11.254 ，熔點 327° ，沸點 1525° 。

化學性。——鉛之面上，如已蒙上一層氧化鉛，即可作為護皮，不復受空氣侵蝕。然極細鉛末，如將酒石酸鉛或檸檬酸鉛不在空氣中加熱，製出來的，能在空氣中，當常溫度發火。考其他金屬，如製成這樣細，亦能在空氣中自然發火，此種物體曰自燃物。鉛當熔化時，見其面上蒙一層紅色氧化鉛，如時時刮去之，可使全體皆氧化完盡。一塊結實鉛，不受鹽酸或硫酸侵蝕，但細末鉛遇之，即起反應，作成相當

鹽。鉛易溶解於硝酸，作成硝酸鹽，又易被醋酸及各種植物酸侵蝕。鉛鹽皆具毒性，往往有一種情形，雖鉛鹽之量極少，無足注意，但接續不斷的發作慢毒，最後亦能生出一個極厲害之結果，故廚房所用之錫器，其中不能含鉛。

鋅及鐵皆能由鉛鹽溶液中，置換出鉛。如鋅置於其中，即在鋅上蒙一層樹枝狀之結晶物質，謂之鉛樹，反應如下：



鋅變為離子，進入溶液，而鉛離子被中和，分出結晶。Nernst將此現象，解釋之如下：想像各種金屬，當其遇水或遇一種溶液時，具有一個力量，要向其中送進正離子。此力謂之電液張力，使得金屬接續不斷向溶液中送進離子，直至溶液所得之正電，及同時金屬所生之負電，互相吸引，抵過張力為止。各種金屬之電液張力不等，鋅之張力比鉛大，故鋅放在鉛溶液中，即向其中送進鋅離子。於是鋅上所生之陰電，應比一塊相當鉛所生之陰電大，故可使鉛離子中和沉澱出來，直至所有之鉛離子，均被鋅置換為止。

已蒸沸過之蒸溜水，如其中之空氣完全去淨，遇鉛，不起作用，否則，遇鉛，生出羥化鉛，稍溶解於水。羥化鉛被碳酸變為鹽基性碳酸鉛，不溶解於水。

*在衛生方面，鉛性極為重要。蓋飲水大半由鉛（或含鉛之原料）管引來，水內溶鉛量之多寡，及其溶鉛時間之長短，與水中所含之鹽量，大有關係。含鹽愈少，溶鉛愈多。雨水幾不含固體物質，但含氧、二氧化碳，及氫述，故溶鉛最多。例如，房簷之接水槽，多用鉛製的，其所接之雨水，不可作飲料。井水常含酸性碳酸鈣及石膏，如引過鉛管，即在其上作成一層不溶解之硫酸鉛及鹽基性碳酸鉛（並有碳酸鈣），移時，鉛管蒙上一層護皮，不復受水侵蝕。

鉛及其合金，有許多用途 (§199)。

鉛之氧化物。

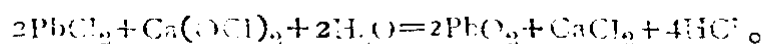
204. 鉛之氧化物，現在知道五種： Pb_2O ， PbO ， Pb_2O_3 ， Pb_3O_4 ， PbO_2 。

氧化鉛， PbO 。——鉛之氧化物，祇有此種，是鹽基性。鉛與氧直接化合，作成此物 (§203)。將其溶化，復凝結之，作成紅黃色物質，俗稱『密陀僧』。鉛，經化鉛，或硝酸鉛仔細熱之，亦得出此物，但為非結晶棕色粉，稱曰『金密陀』。稍溶解於水，作成經化鉛。溶解於經化鉀，冷之，結出三稜結晶。

經化鉛， $Pb(OH)_2$ 。——鉛溶液加鹼，沉澱出經化鉛。此物為兩性物，溶解於苛性鹼，但不溶解於氫熱至 145° ，放出水，變成氧化物。稍溶解於水，顯出鹼性反應，吸收空氣中之二氧化碳。

丹鉛， Pb_3O_4 。——氧化鉛或白鉛粉（碳酸鉛）在空氣中加熱許久（ $300^\circ-400^\circ$ ），作成此物，顏色鮮艷，可作顏料。溫熱之，初變亮紅，強熱之，繼變紫色，最後現黑色，冷後恢復原色。遇稀硝酸，作成硝酸鉛及過氧化鉛。因此，丹鉛之成分，設想為 $2PbO \cdot PbO_2$ 。

過氧化鉛， PbO_2 。——除剛纔說過一種製法外，又有幾種容易製法，如鹼性鉛溶液，通進氯，或鉛鹽加次亞氯酸鹽，再加石灰乳，中和所生之鹽酸：



過氧化鉛為非結晶細粉，深棕色，容易放出氧（此為過氧化物之通性）。加熱，分出氧化鉛，放出氧。加硫酸，溫熱之，作成硫酸鉛，放出氧。加鹽酸，溫熱之，作成氯化鉛，放出氯。

過氧化鉛類似 CO_2 及 SnO_2 ，具無水酸之特性，溶解於經化鉀之熱濃溶液中，冷之，結晶，成分為 $K_2PbO_3 \cdot 3H_2O$ ，相似錫酸鉀之成分。鉛酸鹽容易受水分解，作成經化鉀及過氧化鉛。若過氧化鉛視

爲一種無水酸，則丹鉛即應視爲正鉛酸($\text{Pb}(\text{OH})_2$)之鉛鹽，即 Pb_2PbO_4 。

*密陀僧與碳酸鈣混和在空氣流中熱至 700° ，放出二氧化碳，吸收氧，作成鉛酸鈣 CaPbO_3 。如鉛酸鈣當此溫度，加二氧化碳，又可變回碳酸鈣，氧化鉛，並放出氧，此爲商業上之一種製氧法，由Kassner發明出來。氧壓入鐵瓶中，在市上出售 (§262)。

三氧化鉛， Pb_2O_3 。——氧化鉛溶解於氫化鉀之溶液，加次亞氯酸鈉，得出此物。遇稀硝酸，作成硝酸鉛及 PbO_2 (H_2PbO_3 之無水體)。因此，將三氧化鉛視爲鉛酸之鉛鹽，即鉛酸鉛 PbPbO_3 。

鉛與成鹽素之化合物。

205. 鉛與成鹽素所成化合物之分子式，爲 PbX_2 。難溶解於冷水，氯化鉛幾不溶解，而其餘三種，隨其元子量之增加，而溶度遞減。

氯化鉛， PbCl_2 。——鉛鹽溶液，加稀鹽酸，得出白色沉澱氯化鉛。一份氯化鉛，當 12.5° ，溶解於135份水中；當 100° ，溶解於不足30份水中。由此熱溶液中，分出細白如絲之針狀或片狀結晶。向其水溶液，加稀鹽酸，可以使其沉澱，此是因爲加進氯離子，超過氯化鉛之溶度積故也。但氯化鉛容易溶解於濃鹽酸，想是氯化鉛與氯化氫，結成一種化合物，類似 $\text{PbCl}_2 \cdot \text{HCl} + 10\text{H}_2\text{O}$ (此物已製得)。碘化鉛 PbI_2 爲一種有特性之化合物，由鉛溶液加上碘化鉀沉澱出來。碘化鉛稍溶解於冷水，但頗溶解於熱水。從一種稀醋酸溶液中結晶出來，金黃薄片，極爲美觀。

*四氯化鉛， PbCl_4 。——二氯化鉛溶解於濃鹽酸，冷之以冰，飽和之以氯，即作成此物。向該液體，加進氯化銻，沉澱出一種檸檬黃結晶，成分爲 $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PbCl}_4$ ，相似淺紅鹽之成分 (§201)。

*由以上溶液，亦能與別種鹼金屬作成雙鹽(如 Rb_2PbCl_6)。如將

其一種雙鹽，加冷濃硫酸，即慢慢分出黃色重油（比重3.18）。此物為四氯化鉛，在低溫度，穩固，在一時結晶，在室內溫度，即分解為二氯化鉛及氯，若溫熱之更快。

其餘諸種鉛鹽。

206. 硝酸鉛， $Pb(NO_3)_2$ 。——鉛溶解於稀硝酸，製成此鹽，無色等軸結晶，溶解於水（1份溶解於8份水），被熱分解（§22）。此外又知道幾種鹽基性硝酸鉛。

硫酸鉛， $PbSO_4$ 。——向一種鉛溶液，加上稀硫酸，或加上一種溶解的硫酸鹽，即沉澱出此鹽，實際上不溶解於水。在天然界中，為一種礦石，與硫酸鉛同晶，溶解於濃硫酸，故用鉛盤蒸發粗硫酸（§186, 3），常致酸中含有硫酸鉛，若加水稀淡之，可以使其沉澱，溶解於濃鹼。置於木炭上煅燒，被還原為硫化鉛。

二硫酸鉛。——在硫酸中（比重1.7—1.8），鉛作電極，通進電流，即在陽極周圍，分出 $Pb(SO_4)_2$ 。但現在製出者，還不能與硫酸鉛分得十分乾淨。白粒狀，氧化性甚強，容易被水分解為硫酸及過氧化鉛。二硫酸鉛為過硫酸鉛 PbS_2O_8 之異性體。

碳酸鉛， $PbCO_3$ 。——硝酸鉛溶液，加碳酸鉍，沉澱出碳酸鉛。鹽基性碳酸鉛，稱曰鉛粉，作顏料用。鉛粉之遮蓋能力極大，塗上極薄一層，即顯甚白，別種白色顏料，（例如錳粉，硫酸鉍，常因其無毒，用以代替鉛粉）皆不及也。鉛粉只怕遇着硫化氫，立時變為黑色。再者，鉛粉有毒，如塗在牆上，飛散下來，吸入肺中，有礙衛生。

*製造鉛粉，自從荷蘭法子發明後，製量甚多。此法之裝置，簡言之於下：用許多瓶子，各裝一捲鉛片，加進少許醋酸，覆一鉛蓋，不要太緊，埋在馬糞堆裏，馬糞腐爛生熱，使一部份醋酸蒸發，將鉛變成鹽基性醋酸鉛。馬糞堆裏又發出二氧化碳，可使醋酸鉛變為鉛粉。

約過五六星期後，鉛片差不多皆變為鉛粉，趁濕捻碎，洗濯之，去淨醋酸鹽，曬乾之，即可出售。

*製造鉛粉，又有一法：將鉛片擺在一溫室中，使其同時受稀醋酸烟及二氧化碳氣之作用。

硫化鉛， PbS 。——鉛溶液通進硫化氫，沉澱出硫化鉛，黑色，非結晶。如有一種液體，其中只含少許鉛迹，今若通進硫化氫，亦要變為棕色，故利用此法試驗鉛，非常靈驗。硫化鉛易被濃硝酸氧化，作成硫酸鉛。

炭 族 之 結 論。

207. 如將炭，硅，錳，錫，鉛五種元素之物理性及化學性，互相比較之，即見其天然作成一族。茲將其重要物理常值，列表於下。顯然諸值皆隨元子量遞變，此與以前所說之天然族之情形同。

	C	Si	Ge	Sn	Pb
元 子 量	12.00	28.3	72.5	119.0	207.01
比 重	{ 2.25 3.6 }	2.49	5.460	7.39	11.254
熔 點	1420°	circa 958°	231.82°	327°
沸 點	3000° 以上	極 高	circa 1500°	1525°

再由其化學性觀之，元子價皆同，即二價或四價，其化合物之分子式，為 MX_2 及 MX_4 。鉛之沸點及熔點，雖然在此表中不合，但其元子價，亦與通性相符。總查此五種元素之化學性，由非金屬漸變至金屬，今從以下諸事實，可以看出。

- (1) 此五種元素，祇有炭及錳能與氫作成化合物（此性不關重要）。
- (2) 考其 MO 式之氧化物，炭的不關重要，硅的不知道，其餘元子量愈大，鹼基性愈強，如釋化鉛即為強鹼性。
- (3) 考其 MO_2 式之氧化物，炭、硅、錳均有顯著酸性，而鉛則甚弱。

如鉛酸 (H_2PbO_3) 鹽, 立時被水分解。

(4) 考其成鹽素之化合物, 炭的 (CX_4) 遇冷水, 不起作用, 或因其不溶解之故, 其餘皆被水分解。

*在此族中, 惟鉛之物理性及化學性, 間有不合規則者, 凡重元子量之元素, 常有此種情形, 如氮族之鉍, 亦有例外性情。

第三十五章 氮, 氦 諸 元 素

208. 空氣雖發明甚早, 並受無限次數之分析, 然遲至 1894 年, Rayleigh 及 Ramsay 總研究有得, 知其成分, 除含氮氧二氣外, 猶有別種元素, 內有一種曰氦, 約佔空氣容積之 0.9%, 或重量之 1.2%。自此元素發明後, Ramsay 及 Travers 又找出四種極少之氣體, 曰氦, 氖, 氬, 氪, 合前一種, 總稱曰「貴重氣體」, 此與金屬中有稱曰貴重金屬 (§245) 者同。任何反應劑, 皆不與之起作用, 故無一種化合物是知道。

*氦

Norman Lockyer 作光帶分析 (§265), 發明太陽及許多恆星之大氣中, 有一種氣體甚多, 但在地球上未有, 因命名曰太陽元素 (helium)。895 年, Ramsay 及 Travers 竟在地球上將此元素尋得。考其初從 cleveite (一種稀罕礦石加熱) 作出少許, 繼在別種礦石及礦泉中, 發現其與氦常產在一塊, 最後又在空氣中發現。Kansas 及 Texas 的天然氣井內含有頗多 (不足 2%)。

氦常常溫度, 為無色氣體, 並為一種最難凝結之氣體。1909 年, Kamerlingh Onnes 竟能將其凝成液體, 沸點約在 -269° 左右 (4° 絕對溫度), 如讓其在 0.15 mm. 壓力下蒸發, 溫度還能低到 1.15° 絕對溫度, 此為現在所能得到之最低溫度也。臨界壓力 2.26 氣壓, 臨界溫度 5.3° 絕對溫度, 在 4.29° 絕對溫度時之液體, 比重為 0.122。在水中之

溶度,比氮小。其與鎂之關係,參看 §267。

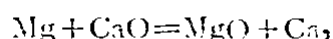
氫

氫與氮皆為空氣中之難凝結之氣體,當空氣凝成液體時,即溶解於其中,及其蒸發時,先逸出。Dewar 又用新燒之木炭,當 -185° , 放在氣體空氣中,即能將空氣中之別種氣體吸收,只剩下氫與氮,由光帶分析,證明出來。氫在 Plücker 管中,放出一種美麗橘色亮光。

氮

209. 氮在空氣中之量,並不算甚少,然發明甚晚何也。蓋氮與氫,非常相似,從前誤認為氫,故未注意。後來察出從空氣中分出之氮,總比從亞硝酸銻或其他化合物中製出之氮,比重稍重。由空氣所得之氮,每立特 (0° 及 760 mm 壓) 重 1.2572 克,由化合物所得之氮,重 1.2521 克。於是想到從空氣中分出之氮,其中必定還含比氮稍重之氣體。

氮有一個簡單製法,以 1 克鎂, 0.25 克鈉,與 5 克新燒的石灰混和之,置於空氣中,加熱。當高溫度,作成單體鈣:



此物之形狀極細,吸收氧及氮甚厲害,即剩下氮。

又有一商業製法,炭化鈣 (最好摻進 10% 氮化鈣) 當 800° , 接觸空氣,即吸收氧及氮,剩下氮:



氮在空氣中發明以後,更又在幾種礦泉中及幾種稀罕礦石中尋得。

氮為一種無色無臭氣體,蒸氣密度 19.957 。以沸氣冷之,並壓縮之 (約 50.6 氣壓), 可以凝成無色液體,沸點 -186.9° , 凝點 -189.6° 。溶

解於水,比氮稍多(在 0° 及760mm,5l容積水,溶解0.05780容積氦)。

氦之沸點及凝點,皆有一定,並當其凝成液體時,只要有氣體,其蒸氣壓力亦有一定再者,如有某容積氦,已有四分之三溶解於水,考其剩下者,與已溶解者,所顯之光帶同。以上諸特性,皆足證明其不是混和物。氦對於各種反應劑,皆極穩固,故亦非化合物所以斷定氦確是一個元素。

氦之用途,裝鎊燈用。

*氦 及 氫

210.當液體空氣,慢慢揮發一大部份時,氦與氫隨着揮發,而氮與氧留在液體中。氦與氫之沸點,亦不相同,如當液體空氣之溫度時,氦之蒸氣張力已甚大,而氫之張力,還覺察不出,故此二者又能分開。

以上諸元素,在大氣中之量極少。論容積,約有0.00181%氦,0.00054%氫, 0.49×10^{-5} %氦, 0.59×10^{-6} %氫。論重量,約有0.028%氦,0.005%氫。

以上諸氣體有三個重要通性:(一)在Plücker管中,各顯出特別光帶線(§263);藉此可以鑒定出來,並能知其純潔程度若何。(二)無一種元素,與之化合,因假設其元子價為零。(三)由其氣體分子熱(因其無化合物,故不能用普通方法;§§33及34),知其分子祇含一個元子。

設有一熱量,加到一個克分子之氣體上,使溫度升高一度,這塊熱量謂之氣體分子熱。氣體當壓力不變時加熱,或容積不變時加熱,在此兩種情形所需之熱量不同,前者較大。氣體在定壓之下遇熱,必定膨脹作工,顯然應該多費一部份熱。在§34說過一個克分子氣體,可以應用 $pV = zT$ 。此式所表示者,即云,一種氣體,在定壓力 p 之下,增加容積 v ,作出外工 zT (克羅)。設溫度升高一度,即為 $pV = z(T+1)$,

因此知道每個克分子氣體，升高一度所作之外工，相當 2 克羅。故定壓力之分子熱，比較定容積之分子熱，多 2 克羅。

由氣體動力之理，推出凡有氣體之分子，如由一元子作成者，其定壓力之分子熱為 5 克羅，而定容積之分子熱必為 3 克羅，此兩熱量之比例量，即為 $5:3=1.66$ 。如其分子由多元子作成者，其分子熱必大於此量，因所用去之熱，不但運動分子，且運動分子中之元子。於是以上所言之比例，即變為 $5+m:3+m$ ，設 m 為其加多之熱量，則其比例量必小於 1.66。故測定這個比例量（從氣體傳聲之速率，或用一物理公式求得），可以定出氣體之分子，是由一元子作成，抑由多元子作成。此族諸氣體之該比例量，皆為 1.66，故云其分子含一個元子

貴重氣體族之結論

	氦	氖	氬	氪	氙
比重($\rho=16$).....	1.08	10.1	19.04	41.45	65.1
元子量.....	3.00	20.2	39.88	82.9	130.2
沸點：在 760 mm. 之下	-4° 絕溫	86.9° 絕溫	121.9° 絕溫	163.9° 絕溫
熔點：絕對溫度.....	1.5°	23°	83.4°	104°	133°

第三十六章 元子量之測定法

211. 元子量之測定法，前已說過一種 (§34)。即云，欲測定某元素之元子量，即將該元素所成之氣體化合物，皆搜索來，測其蒸氣密度，並求其實驗成分。由此算出諸化合物之一個克分子中所含該元素，各有若干克，擇其數之最小者，定為該元素之元子量。此法雖然通用，但其結果尚非絕對確鑿。設再尋得一種化合物，其一個克分子所含該元素之量，為前所定者之簡分數，則前所定者，即非其真正元子量，乃其元子量之倍數矣。故用此法求某元素之元子量，須測定之化合物愈多，結果纔愈近於真確。

此外猶有別種方法，雖皆不及以上所云之法通用，但其特性，

較爲絕對，亦極有應用之價值，并可作普通方法之校對諸法所根據之定律如下：

(1) Dulong 及 Petit 定律。——此律謂固體元素之元子量與其比熱之乘積，約爲 6.4，茲列表於下，以顯示之。

元 素	比 熱	元 子 量	乘 積	摘 要
氫 H.....	6	1.008	6	液體
鋰 Li.....	0.941	6.94	6.6	
鈹 Be.....	0.408	9.1	3.7	在 257°，比熱 = 0.58，乘積 = 5.2
硼 B.....	0.254	11.0	2.8	非結晶；在 400°，比熱 = 0.58，乘積 = 6.4
炭 C {	非結晶.....	12.00 {	2.1	在 900° 以上，比熱 = 0.459，乘積 = 5.5
	金剛石.....		1.7	
鈉 Na.....	0.293	23.00	6.7	
鎂 Mg.....	0.250	24.32	6.1	
鋁 Al.....	0.214	27.1	5.8	
硅 Si.....	0.165	28.3	4.6	結晶；在 500° 以上，比熱 = 0.504，乘積 = 5.8
磷 P.....	0.189	31.04	5.9	黃的-紅的比熱 = 0.1698，乘積 = 5.24
硫 S.....	0.178	32.07	5.7	斜方晶
鉀 K.....	0.166	39.10	6.5	
鈣 Ca.....	0.170	40.09	6.8	
鎘 Se.....	0.153	44.1	6.7	
鉻 Cr.....	0.121	52.0	6.3	
錳 Mn.....	0.122	54.93	6.7	
鐵 Fe.....	0.114	55.85	6.4	
鈷 Co.....	0.107	58.97	6.3	
鎳 Ni.....	0.108	58.68	6.4	
銅 Cu.....	0.095	63.57	6.0	
鋅 Zn.....	0.094	65.37	6.1	
銦 Ga.....	0.079	69.9	5.5	
鎘 Ge.....	0.077	72.5	5.6	
砒 As.....	0.082	74.96	6.9	結晶
碲 Se.....	0.080	79.2	6.3	結晶
溴 Br.....	0.084	79.92	6.7	固體
鋅 Zr.....	0.066	90.6	6.0	
鉬 Mo.....	0.072	96.0	6.9	
鈷 Ru.....	0.051	101.7	6.3	
銩 Rh.....	0.058	102.9	6.0	
鈀 Pd.....	0.059	106.7	6.0	
銀 Ag.....	0.057	107.88	6.1	
鎘 Cd.....	0.054	112.40	6.0	

銦In	0.057	114.8	6.5	
錫Sn	0.054	119.0	6.5	
銻Sb	0.051	120.2	6.1	
碲Te	0.017	127.5	6.0	
碘I	0.054	126.9 ²	6.8	
釷La	0.045	139.0	6.2	
鈾Ce	0.045	140.25	6.3	
鎢W	0.033	184.0	6.1	
鏷Os	0.031	190.0	5.9	
銱Ir	0.032	193.1	6.1	
鉑Pt	0.032	195.2	6.2	
金Au	0.032	197.2	6.3	
汞Hg	0.032	200.0	6.4	固體
錫P	0.033	204.0	6.7	
鉛Pb	0.031	207.10	6.4	
鉍Bi	0.030	208.0	6.2	
釷Th	0.027	232.4	6.2	
鈾U	0.027	238.5	6.5	

詳查表內，乘積值之最大限為6.9，最小限為5.0，然多半皆近於6.4。今將此值，稱曰元子熱。此律即可換言之曰，固體元素之元子熱，似是一個常值，6.4。

●在此表之摘要欄內，看出元子熱隨溫度改變。如常常溫度，在常值以下者，而當高溫度，則可以變到常值。Nernst 又研究出溫度愈低，離開常值愈遠。例如，鉛之元子熱，當液體空氣之溫度時，還是常值；而置於沸氫中，則減少一半。

●Nernst 及 Lindemann 由理論證出，凡元素常常溫度時，為低元子量及高熔點者，皆應不合 Dulong 及 Petit 定律。例如，炭、矽、硅諸元素之元子量既低，而熔點又高，故常常溫度時之元子熱，皆不合於此律。又如，錳之元子量雖低，而熔點亦低，故猶能遵依此律。鉛與汞之元子量既高，而熔點又低，故溫度雖降至液體空氣時，還能遵依此律。欲知這個理論之詳情，可參看理論化學。

●Boltzmann 證出固體元素所吸收之熱，內有一半，用作內工。從前 (§207) 說過，凡氣體元素之分子，由一元子作成者，其定容積之元子熱，約為 3 克羅。在此情形，實際上不用為抵制分子間之粘力

而做工作(所謂內工)。故其吸收之熱,幾盡用於增加氣體分子之運動能力。因此, Boltzmann 主張固體元素之元子熱,必爲此種氣體之二倍,約爲六。

若何應用 Dulong 及 Petit 定律,以測定元子量,此事極易明白。以上說過,比熱 \times 元子量 $=6.4$,即爲 $\frac{6.4}{\text{比熱}} = \text{元子量}$ 。

由此法求出之元子量,僅其大概,不能極準,因爲 6.4 非一準確值。但利用此法,足能看出元子量應爲當量之幾倍 (§22),而此當量值,已能由分析法求得極準。

212. (2) Neumann 定律。——此律與 Dulong 及 Petit 定律,極有關係, Regnault 及 Kopp 已作詳細之研究。此律謂各種元素在固體化合物中,比其單體時之元子熱,相差甚微,並其值不變。於是分子熱等於其中元子熱之和數。若固體化合物之分子熱,被其分子所含之元子數除,即應得元子熱 6.4 。茲舉例如下:由溴之化合物,測其元子熱, RBr 6.9 , RBr_2 6.5 ; 碘之化合物 RI 6.7 , RI_2 6.5 ; 氯之化合物 RCI 6.4 , RCI_2 6.2 ; 雙氯化物 $6.1-5.2$ 。由此觀之,氯之固體比熱,雖未曾測過,而現在亦可應用 Neumann 定律矣。利用此法,又能求出氧之固體元子熱,約爲 4.0 ; 氫之固體元子熱,約爲 2.3 。考其測法如下:先測定各種氧化合物或氫化合物之分子熱,減去其中別種元素之已知元子熱,剩下者即爲氧或氫之元子熱。該元子熱被其元子量除,即得出其在固體化合物中之比熱。

●應用 Neumann 定律,測定元子量,其法顯示之於下。

例如,由硫酸鈣測定鈣之元子量。硫酸鈣之比熱爲 0.2 (Regnault 測得之結果)。

由分析法,求出無水硫酸鈣之成分,爲 29.4% 鈣, 23.5% 硫及 47.1% 氧。查硫酸鹽之成分,皆由 SO_4 簇與金屬基結成。於是按照以

上成分比例，得出 SO_4 族應與 40 份 (重量) 鈣結合。現在所待證明者，即 40 份果為鈣之元子量，抑其倍數也。

現在不管 40 為鈣之一元子量或一元子以上之量，而硫酸鈣之分子量，總是 $40 + 32 + 4 \times 16 = 136$ ，並其分子熱為 $136 \times 0.2 = 27.2$ 。硫在化合物中之元子熱，約為 5.4，氧之元子熱，約為 4.0，於是 SO_4 族在固體化合物中之分子熱，約為 $5.4 + 4 \times 4.0 = 21.4$ 。由 27.2 減去 21.4，剩下 5.8，此為鈣之元子熱，並極近於元子熱之常值。假設 40 為鈣之元子量之倍數，而求出之元子熱，則離開常值更遠。因此，漸定鈣之元子量，必為 40，而硫酸鈣之分子式，即為 CaSO_4 。

所以應用 Neumann 定律，測定元子量，只能藉以漸定元子量應為當量之幾倍耳。

213. (3) Mitscherlich 定律。——此律謂凡化合物之成分相似時，其結晶形皆同，換言之，化學成分相似之化合物，皆為同品。例如， KCl ， KI ， KBr 皆為立方結晶， H_2KPO_4 ， H_2KAsO_4 ， $\text{H}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ 皆屬於正方結晶系， KClO_4 ， KMnO_4 皆為斜方結晶。

此律不能兩面應用，即云成分相似之化合物，皆是同品，而同品化合物，未必皆是成分相似。但由經驗上知道，同品化合物，大半是成分相似，故能利用之，計算元子量。例如，求錳之元子量，現已知道過錳酸鉀與過氯酸鉀為同品，又知道過氯酸鉀之分子式，為 KClO_4 ，更由分析法，求出過錳酸鉀之分子成分，為 39 份 (重量) 鉀 (一元子)，64 份氧 (四元子)，及 55 份錳 (x 元子)，故其分子式為 KMn_xO_4 。因其與 KClO_4 同品，於是斷定其分子式必為 KMnO_4 (即云 $x=1$)，而錳之元子量即為 55。

又如，硫酸鎂與硫酸鋅同品，硫酸鎂之分子式為 $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ，而硫酸鋅之分子式，據分析結果及同品情形，漸定其為 $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ 。

於是銻之元子量,可以求得。

●同品定律,在1819年,即發明出來。當時對於 Avogadro 定律,不甚注意,並關於測定比熱,亦有許多情形,不易辦到,曾將此律視為測定元子量之重要方法。後來因為證明物體同品,極不易容,並求定元子量之法,亦別有進步,於是又將此律,視為不關重要。且又發現幾種物體,其成分完全不同,而亦為同品,故更覺此法不甚可靠。

●試驗同品之最靈法,為利用過飽和溶液。向過飽和溶液,加進極少原有之溶質作結核,即結晶出來。設使加進與此溶質同品之物體作結核,亦結晶出來。

●在結晶學中,論結晶形,是許多相似質點作出有規則之排列。Van't Hoff 視其為分子學說(物質構造)之一特殊證據。Von Laue 及 Bragg 又發明 Roentgen 光線,在結晶上,顯出「播光」現象,與普通光線在「格子玻璃」上所顯之情形同。此因 Roentgen 光線之浪長,比較普通光線之浪長極短,故在結晶中,其元子之排列,及元子間之距離,可作一格子玻璃看待。今由 Mitscherlich 定律,又證出分子之內部成分相似,則其外部形狀亦相似。

當量之實驗測定法。

214. 以上諸法,皆只能用以斷定元子量為當量之幾倍,如欲求其準確元子量,還須精細測定當量。且在化學反應所有之數量中,均以元子量為基礎,故測定當量,乃為根本上之重要。在前一世紀,即已研究此問題,而直至今日,尚祇是一部份成功。

第一次之元子量表,是1805年 Dalton 宣布出來。初次所宣布之元子量,極不精確。後來 Berzelius (1779—1848) 細心分析,得出許多元子量,已適用多年,並與現在最準之數比較,亦所差無幾。Stas (1813—1891) 苦心研究多年,測出許多最準之元子量,例如,以下十種元素

播光 Diffraction 格子玻璃 Grating glass

之元子量, (Ag, Cl, Br, I, K, Na, Li, S, Pb及N), 其準確程度, 可到小數第二位。

近十年內, Morley, Richards, Guye 諸學者, 對於研究元子量之問題, 愈加努力, 現在準確程度, 已有許多可到小數第三位。

測定元子量有兩法: (一) 純粹化學法, (二) 物理化學法, 近年關於該問題之研究, 可云極精, 茲簡言之於下。

純粹化學法, 已云陳舊, 如從前 Stas, Marignac 諸氏, 所測定之元子量, 皆利用此法, 近年 T. W. Richards 又將其大加改良, 此法有四個要點, 應加注意: (a) 需要一種適當物體, 而此種物體, 須能製得極純。 (b) 該化合物所含之元素, 除欲研究者外, 其餘之元子量, 皆須知之甚準。 (c) 該化合物所含元素之元子價, 須定得極確, 若有兩級氧化作用之混和體, 則決不可用。 (d) 該化合物須可作極準之分析, 或極準之綜合。

以上諸條件, 雖甚簡單, 並甚正當, 但欲作得完善, 極不容易, 如使物體製得極純, 即非易事, 物體所含之不純物, 若能減到全體之 10^{-4} 份, 尋常即視為純物, 從前以為用複結晶法, 可以製出純物, 但現在知其面上或內部, 仍可保留一部份不純物, 凡從水溶液中沉澱出來, 或結晶出來, 總未能脫離水, 然此水非作化學之結合, 如電分硝酸銀溶液, 得出結晶銀, 似是甚純, 然仔細研究之, 其中不但含水, 並含硝酸銀, 又氯化鈉溶液, 加硝酸銀, 沉澱出氯化銀, 雖將此沉澱, 洗得極透, 然終究去不淨以下諸物之遺迹 (NaCl , AgNO_3 或 NaNO_3)。又氯酸鉀之溶度, 雖比氯化鉀小, 而氯酸鉀經過幾次結晶, 總脫離不淨氯化鉀 (尚含有 0.027%)。凡關於定量分析所生之差錯, 最棘手者, 為物之吸潮性, 因水不易由化學法試驗之, 且其外觀亦不見有何改變。

分析物體之手續，大半使其成分分開，作成別種可稱量之化合物。例如，測定硝酸銀所含之銀，須使銀作成氯化銀，稱其重量，復由其銀成分之重量，算出銀之量。如此作法，須將一種物體轉變別種物體，非常完盡，結果纔能準確。近年研究這個問題，覺其非常困難。因為凡有實際上所謂不溶解之物體，皆有少許溶解。例如，氯化銀及硫酸銀久已認為最不溶解之物體，而近年關於研究元子量，已正式注意其溶度矣。再者，實驗所用之玻璃器具，總有少許溶解，故不免有硅酸雜入其中，欲作精確分析，須改用石英器或鉑器。

215. 物理化學法，為晚近物理學家，研究『理想氣體』所得之結果，當壓力不變而容積增加，或容積不變而壓力增加時，每改變溫度一度，均有一係數 $\frac{1}{273.08}$ 。再者，理想氣體是嚴遵 Boyle 定律，一個克分子理想氣體，在 0° 及 760 mm. 之下，佔據 22.412 立特。考『實在氣體』凝縮與膨脹，皆比理想氣體厲害（祇有氫及氦凝縮較輕）。所以在 0° 及 760 mm. 之下，22.412 立特之實在氣體，必含一個克分子稍多，今假設為 $1+\lambda$ ，則其分子量即為

$$M = \frac{22.412G}{1+\lambda},$$

G 為一立特氣體在常境下之重量。由此觀之，元子量之準確，即靠在測定 G 與 λ 之精確程度如何。近年關於 G 之測定法，大見進步，由各種方法所得之結果，將其比較之，相差甚微（在 ± 0.0001 之內）。從前之測定法，用一大球，稱量氣體，其容積之大，有時到 21 立特。晚近所用之法，將此氣球容積，已減至一立特與半立特之間，或比此還小。蓋用小球作實驗，可使差錯較小，故其結果，愈近於準確。

球之內部面上，常凝結一層空氣，欲其去淨，須盡量抽空幾次，再裝滿欲測定之氣體。當排除空氣之時，須小心為之。

欲測量之氣體，須製得極純。最好之法，先將其變為液體，復在

低溫度,分段蒸溜。

λ 之測定法,已有四種,參考物理實驗書可也。再有一層,應該注意,現在 G 之測法,不過對於難凝結之氣體,如 H_2 , N_2 , O_2 , 及 Cl_2 已測得準確,而餘者猶未能準確。

由實驗方面看,物理化學法,應比純粹化學法精確,蓋物理化學法,將氣體製純後,只再作物理之測量而已。然純粹化學法,猶含有化學轉變,由此種轉變所生之差錯,今用物理化學法,皆可免去。

*現在元子量,已測得極準,茲舉一例,以顯明之。氯之元子量,在 1905 年及 1913 年之間,有五種顯然不同之新測法,并有八位學者作研究。由獨立測定所得之結果,共有九十九個,其間相差之限度,在 35.459 與 35.464 之間。由此顯出每 7100 份,差一份,如由平均值說,每 14000 份,差一份。

第三十七章 元素之週期系

216. 從前說過,元素皆能依其元子價,分成幾族。同族元素之化合物之分子式,皆相類似,並同族元素之物理性及化學性,皆依元子量之次序遞變。現在有一問題:凡有元素果能皆依此分族否。答曰可。

*1817 年, Doebereiner 曾注意相似元素之元子量之關係,遂於 1829 年,宣布『三同』公理。即云,每三個元素,合成一族,同族元素,皆相類似,並其元子量之間,有一常差,例如, Cl , Br , I , 及 Ca , Sr , Ba 是也。後來 Newlands 又發明依元子量增加之次序,排列元素,可以看出每隔七個元素,則來一個與其第一個相似。即云,第一,第八及第十五諸元素,皆相類似,遂於 1865 年,宣布『八期』定律。1869 年, Mendelèeff 及 Lothar Meyer 差不多同時發明出週期系。

依元子量增加之次序,排列元素如下:

三同 Triads 八期 Octaves

He 4	Li 7	Be 9.1	B 11	C 12	N 14	O 16	H 1 F 19
Ne 20.2	Na 23	Mg 24	Al 27.1	Si 28.4	P 31.0	S 32	Cl 35.4

同列元素之性情，慢慢遞變，惟氣後之一元素之元子量增加甚少，而性情改變極陡。同行元素之性情，皆相類似，如炭與硅同行，氮與磷同行，其相似之情形，前已說過。同列元素之性情，遞變極有規則。例如，其與氧化合之元子價，由一價(Li, Na) 二價(Be, Mg), 三價(B, Al), 四價(C, Si), 五價(N, P), 六價(S), 以至七價(Cl, 如 Cl_2O_7)，其與氫或成鹽素化合之元子價，由一價(Li) 高至四價(C)，復由四價落至一價(F)。又其物理性，如比重及元子容積，亦為有規則之遞變。

	Na	Mg	Al	Si	P (紅)	S	Cl (液體)
比重.....	0.97	1.75	2.67	2.49	2.14	2.05	1.33
元子容積.....	21	14	10	11	14	16	27

*元子量被單位容積之重量(以 4° 之水為一)除，謂之元子容積。即云，一個克元子佔據之容積，為若干立方厘米也。

查其比重，由鈉遞加至鋁，復由鋁遞減至氯。元子容積反是，由鈉遞減至鋁，復由鋁遞加至氯。至其化合物之比重及元子容積，亦顯出有規則之遞變。茲舉其氧化物之情形，示例於下。

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
比重.....	2.8	3.7	4.0	2.6	2.7	1.9	?
元子容積.....	22	22	25	45	55	82	?

若再任從一種一價金屬開始，依元子量之增加，排成一列，考其性情之遞變，亦與以上所說者同，

	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
元子量.....	107.8	112.4	115.0	119.0	120.2	127.6	127.0
比重.....	10.5	8.6	7.4	7.2	6.7	6.2	4.9

此列之元子價亦由一價銀,遞升至七價碘,由金屬性,漸變至非金屬性,並其比重漸漸遞減。茲將此一系列,置於前兩列之下:

He 4	Li 7	Be 9.1	B 11	C 12	N 14	O 16	H 1 F 19
Ne 20.2	Na 23.1	Mg 24.4	Al 27.1	Si 28.4	P 31.0	S 32.1	Cl 35.5
	Ag 107.9	Cd 112.4	In 115	Sn 119	Sb 120.2	Te 127.6	I 127

更又看出同行元素,皆屬於一族。後四行元素,前已說過,其餘各行,俟後章詳述。綜合以上諸情形,最後得一結果,即云,元素之物理性及化學性,為其元子量之函數。又在鎂與鈉之兩列中,凡遇元子量之差,約為16時,性情皆屬相當,因此更引出元素性情,為元子量之週期函數之想象。

*尋常函數之意思,謂二量或多量之間,彼此生關係。即云,有一量改變,他一量亦隨着改變,如在 $y=a \pm x$, $y=ax$, $y=x^n$ 等式中, y 為 x 之函數。週期函數,謂一量遞增,他一量現出有規則之重複,如在 $y=\sin x$ 式中, x 值每增加 2π 一次, y 值即重複一回。

217. 今欲使以上所說之結果,實在成功,須先研究各週期之長短,即云,將所有元素,依元子量之增加次序,排成一表,詳審其每兩個相似元素之間,應有幾個元素介乎其中。

以上已將元素排列至氦,見其每一週期,含八個元素。查氦之後,即是鉀(39),應置於鈉下,於是再排成一列,茲將該列並其前一列,共舉出如下:

Ne 20.2	Na 23.1	Mg 24.4	Al 27.1	Si 28.4	P 31.0	S 32.1	Cl 35.5
Ar 40	K 39.2	Ca 40.1	Sc 44.1	Ti 48.1	V 51.2	Cr 52.1	Mn 55.0

詳查該兩列元素之元子價及化合物之分子式,皆甚相當(Al_2O_3 及 Sc_2O_3 , TiO_2 及 SiO_2 , K_2CrO_4 及 K_2SO_4 , $KMnO_4$ 及 $KClO_4$)。惟其他方面之相似情形,則不甚顯著。

錳之後，即是 Fe 55.9, Co 59.0, Ni 58.7, 但此三個元素，若置於 K, Ca, Sc 之下，皆不適宜，如隔過之，則又來一相當列（七個元素）如下：

Cu 63.6 Zn 65.4 Ga 70 Ge 72.5 As 75.0 Se 79.2 Br 80.0

由此知其前兩列，每列含八個元素，謂之短週期，後幾列，每列含十八個元素，謂之長週期。而長週期中，又可分為兩列，七個一列，八個一列，三個另置於一處。

長週期在短週期之下，其排列如下：

短 週 期

Ne 20.2 Na 23.1 Mg 24.4 Al 27.1 Si 28.4 P 31.0 S 32.1 Cl 35.5

長 週 期

Ar 40 K 39.1 Ca 40.1 Sc 44.1 Ti 48.1 V 51.2 Cr 52.1 Mn 55.0 Fe 55.9 Co 59.0 Ni 58.7

Cu 63.6 Zn 65.4 Ga 70 Ge 72.5 As 75.0 Se 79.2 Br 80.0

漢後諸元素，皆須作長週期排列，惟中間有幾處空位。如此排成一表，即尋常所稱之 Mendeléeff 表（閱次頁）。

* 諸化學家對於氫之位置，意見不一，Mendeléeff 以氫之化學性，應屬於金屬，將其置於第一族銦之上。Orme Masson 主張將其置於第七族，其所根據之理由如下：

(1) 氫分子由兩元子作成，此與成鹽素之分子情形相符，然鹼金屬分子，只含一元子。(2) 氫之沸點極低，此亦與成鹽素之性情相似，然鹼金屬之元子量愈小，沸點愈高。(3) 橫列相鄰元素之元子量差，平均為 3；直行相鄰元素之元子量差，平均為 16。氫置於第七族第一位，與橫列相鄰之氫，差數為 3，與直行相鄰之氫，差數亦近於 16。若置於第一族，F—H=18, Li—H=6，則與以上所說者，完全不符。(4) 氫常液體或固體時，皆無金屬特性。(5) 主張氫置於第一族者，其所持之理由，最重要者，是氫對於酸之關係，可視為氫鹽。但在有機

週 期 表

族	C	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
化合物之分子式:									
與氫或鹼金屬化合物		MX	MX ₂	MX ₃	MX ₄	MX ₃	MX ₂	MX	
與氫化合物(最高級)		N ₂ O	MO	M ₂ O ₃	MO ₂	M ₂ C ₅	MC ₃	M ₂ O ₇	MO ₃
第一週期, 列 I	He 4.00	Li 6.94	Be 9.1	B 11.0	C 12.005	N 14.01	O 16.00	H 1.008 F 19.0	
第二週期	Ne 20.2	Na 23.0	Mg 24.32	Al 27.1	Si 28.3	P 31.04	S 32.06	Cl 35.46	
第三週期	Ar 39.88	K 39.10 Cu 63.57	Ca 40.07 Zn 65.37	Sc 44.1 Ca 69.9	Ti 48.1 Ge 72.5	V 51.0 As 74.96	Cr 52.0 Se 79.2	Mn 54.93 Br 79.92	Fe 55.84 Co 58.91 Ni 58.68
第四週期	Kr 83.82	Rb 85.45 Ag 107.88	Sr 87.62 Cd 112.40	Y 88.7 In 114.8	Zr 90.6 Sn 118.7	Nb 93.5 Sb 120.2	Mo 96.0 Te 127.5		Ru 101.7 Rh 102.9 Pd 106.7
第五週期	Ni 86.93	Cs 132.81	Ba 137.37	La 138.9	σ Ce 140.25 Er 167.7				
第六週期				Σ Yb 172.0					
第七週期		Au 197.2	Hg 200.0	Σ Th 204.0	Σ Pb 207.50	Σ Bi 208.0	Σ Po 209.0		Os 190.9 Ir 193.1 Pt 195.2
第八週期	Σ N 1222		Σ Ra 226.0	Σ Ac (227)	Σ Th 232.0	Σ U 238.0	Σ Pu 244.0		

化合物中，有時以氫代氫，而不改其要性。由此觀之，此一層之相似，又可以抵銷彼一層之相似矣。

以上說過，有些元素，須另置於一處，方能將相當元素，排列適宜，於是此種元素自己又作成一族，謂之第八族。現在此族內，有九個元素，考其性情，果然皆甚相似，並實在可以自成一族。其情形如下：

(1) 第八族元素，皆是灰色，極難熔化。如 Os 之熔點 2500° ，為金屬中之最難熔化者。Ir 之熔點 2225° ，生鐵之熔點 1500° 。Fe 之熔點比 Co 高，Co 之熔點又比 Ni 高。Ru, Rh, Pd 及 Os, Ir, Pt 之熔點，皆依此遞降。

(2) 第八族元素之元子容積，比其相鄰者小。例如 Ru, Rh, 及 Pd 之元子容積，約為 9，在其前者 Mo 之元子容積為 11.2 ，在其後者 Ag 之元子容積為 10.3 ，Cd 之元子容積為 13.0 。

(3) 第八族元素顯然有一種能力，當赤熱時，讓氫透過，或當常溫度時，使氫凝結於其上。Fe 與 Pt 特別顯著前性，而 Pd 顯著後性。

(4) 祇有第八族元素，可以作成 RO_4 式之化合物，換言之，祇有第八族元素之元子是八價。例如， OsO_4 及 RuO_4 ， $Ni(CO)_4$ 及 $Fe(CO)_4$ ，皆已知道。蓋其與一氧化碳作成化合物，乃為其通性。例如， $PtCl_2 \cdot 3CO$ ，鉑在此物中，亦為八價。

(5) 第八族元素，能與氫化鉀作成雙鹽，極為穩固，並大半結晶甚好。Fe, Ru 及 Os 之雙鹽式，為 $K_4R(CN)_6$ 。Co, Rh 及 Ir 之雙鹽式，為 $K_3R(CN)_6$ 。Ni, Pd 及 Pt 之雙鹽式，為 $K_2R(CN)_4$ 。

(6) 第八族元素所成之鹽，皆帶顏色，如鈷鹽為紅色或藍色，鎳鹽綠色，其餘者各種棕色。

(7) 第八族元素，除如以上所說凝結氫外，還能多少凝結別種

氣體鉛具此性，特別厲害，如鉛、鋅皆貪吸一氧化炭。

其餘七族元素，茲更精密研究之。試想長期元素之各族化學性，並不十分相似。如互相比較之，即看出長期之雙列與雙列相似，單列與單列相似，事實如下：

(1) 祇有單列元素，可以與氫或 alkyl 簇，作成化合物。

(2) 雙列元素之氧化物，特別顯著鹼基性；而單列特別顯著酸性。

綜觀此表，由左至右，性情遞變，始為強鹼基性，漸變為酸性，最後為強酸性。例如，成鹽素與氮化合，即成強酸。由上至下，性情亦為遞變，元子量愈高，金屬性愈顯。

218. Mendelèeff 又研究元素之全部特性，如物理性及化學性，皆可由其週期表之位置定之，並與其四鄰元素，極有關係。此四個相鄰元素，稱曰比擬元子。反之，設有一元素之性情，知之甚確，則其週期表之位置，即可定出，舉例如下：

鈹 (Be) 之性情，一方面似鋁，一方面似鎂，因此，氧化鈹之分子式，不為 BeO ，即為 Be_2O_3 。由分析，知其成分為 9.1 份 Be 與 15 份 O 。若其分子式為 BeO ，則鈹之元子量為 9.1；若為 Be_2O_3 ，則為 $\frac{15}{2} \times 9.1 = 13.7$ 。設鈹之元子量為 13.7，則鈹在週期表之位置，應在氮與炭之間，氮與炭之氧化物，皆祇具酸性，而氧化鈹乃具鹼基性，在此位置，性情不合，故其元子量不能為 13.7。設鈹之元子量為 9.1，則其位置，應在強鹼性鋰之右，弱酸性硼之左，鎂之上，在此位置，性情相當。茲舉其適宜之情形如下：鈹之性情對於鋰，猶硼之性情對於鈹，可作一比例關係， $\text{Be}:\text{Li}::\text{B}:\text{Be}$ 。例如，氧化鋰之鹼基性，比氧化鈹解，而氧化鈹之鹼基性，又比氧化硼強。氧化鈹比氯化鋰容易揮發，而氯化硼又比氯化鈹容易揮發。

此外又可作一比例關係, $\text{Be}:\text{Mg}::\text{Li}:\text{Na}::\text{B}:\text{Al}$ 。例如, 氧化鈹之鹽基性比氧化鎂弱, 氧化鋇比氧化鈉弱, 氧化硼比氧化鋁弱, 氯化鈹溶解於水, 而氯化鎂不溶解, 氯化硼溶解於水, 而氯化鋁不溶解。

又有一比例關係, $\text{Be}:\text{Al}::\text{Li}:\text{Mg}::\text{B}:\text{Si}$ 。例如, 鈹與鋁之氧化物極似, 皆為膠體, 溶解於鹼。該兩種金屬, 受硝酸作用甚輕, 並皆溶解於鹼, 放出氫。由其氧化物製造氯化物之法相同, 即使其與木炭在氯氣流中加熱。鋇與鎂之碳酸鹽及磷酸鹽, 各顯相似, 極難溶解, 如以此性與鋇族之他元素比較, 極可明瞭, 硼與硅皆能作成極抗火性(難溶化)之鹽及氧化物, 並其氯化物被水分解之情形相似。

後來由測定氯化鈹之蒸氣密度, 求出分子式為 BeCl_2 , 又從一種鈹之有機物 (acetylaceton) 之蒸氣密度, 求出鈹之原子量為 9.1, 於是鈹在週期表之位置, 更能直接證明矣。

219. 當 Mendeléeff 製週期表之時, 元素鉬 (Ga) 及鎢 (Ge) 尚未發明, 彼曾根據比擬元子之性情, 作一預言。後十三年, Winkler 果然發明出來 (Mendeléeff 原稱曰 ekasilicon, Winkler 稱曰 germanium), 考其實在性情, 與前所預言者相符。茲列表比擬之如下:

Mendeléeff 預言 ekasilicon 之性情	Winkler 實在求出 germanium 之性情
1. 原子量應為四個比擬元子 Si, Sn, Zn, Se 之原子量之平均數, 即為 $\frac{1}{4}(28.4 + 118.5 + 65.4 + 79.1) = 72.85$ 。	1. 原子量 = 72.5
2. 比重 (如以上推定鎢之比重之情形同) 應為 5.5。	2. 比重 (在 20°) = 5.469
3. 原子容積應在硅 (13) 與錫 (16) 之間, 即在 13 稍上。	3. 原子容積 = 13.3,
4. 因其屬於單列, 必能作成 alkyl 化合物, 由其比擬物推出 $\text{E}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 之沸點為 160°, 比重為 0.96。	4. 製成 alkyl 化合物, $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 之沸點為 160°, 比重稍小於一。
5. E_2O_3 之酸性必強於 SnO_2 。	5. GeO_2 完全未有鹽基性。蓋此行之鹽基性, 至 SnO_2 即告終止。

6. EsO_2 之比重為 4.7。	6. GeO_2 之比重(18°) = 4.703。
7. 氧化鋅及氧化砷均易還原, EsO_2 亦應如此。	7. GeO_2 與炭或氫加熱, 即被還原為金屬。
8. EsS_2 與 SnS_2 相似, 亦應溶解於 NH_4SH 。	8. GeS_2 溶解於 NH_4SH 。
9. SiCl_4 之沸點為 57°, SnCl_4 之沸點為 115°, 由此推出 EsCl_4 為液體, 沸點在 100° 以下, 比重 1.9。	9. GeCl_4 為液體, 沸點 86°, 比重 = 1.887。
10. K_2SnF_6 比 K_2SiF_6 容易溶解於水, 由此推出 K_2EsF_6 之溶度, 應比 K_2SiF_6 大。	10. K_2SiF_6 幾不溶解, K_2GeF_6 溶解於 34 份沸水中。

220. 圖表, —— 依元子量之增加次序, 排列元素, 在其物理性上, 亦顯出週變情形。Lothar Meyer 發明一圖表(附在卷末), 以元子量為橫座標, 元子容積為豎座標, 得出一條曲線, 示其週變情形極顯。

在此曲線上, 看出元子容積, 作出有規則之升降。當其開始時, 元子容積在一最大限, 漸漸下降, 及當週期一半時(長週期在第八族時), 至一最小限, 過此則又上昇。在下降部份上, 為柔軟元素, 在上昇部份上, 為剛脆元素。在上昇部份及最高處, 為氣體及易融化之元素, 在下降部份及最低處, 為難融化及極難融化之元素。在下降部份上, 為帶正電之元素, 在上昇部份上, 為帶負電之元素。若用其他物理性(如硬度, 熔點, 沸點, 電導性, 及壓縮性^⑤)與元子量作圖表, 得出之曲線, 亦皆與此線相當(如其高處及低處)。由此觀之, 元素之有週期性者, 昭然若揭矣。

221. 週期系在無機化學範圍內, 為一最重要之發明, 惜其尚祇粗具規模, 且其所表示之元素關係, 亦僅其大概。然想將來, 定可愈臻完善, 決不至於失其效用。現在對於此表, 已有許多計劃, 惟在此處, 未便詳載。

現在所用之週期表, 尚有幾處疑難地方: (1) 有幾種元素所佔

之位置，與其性情不甚相符。例如，金及銅，由其低級化合物觀之，確實有些性情，與鋰及鈉相似，但其餘諸性，則皆迥然不同。(2)有些稀罕土金屬元素 (§290)，在表中未有如此多之位置，可以安插。此種元素約有十七種，多平均能作成 M_2O_3 式之氧化物，亦有作成 MO_2 式之鹽基性氧化物 (如錒)，故均須置於第三行與第四行之間，然在此處，未有如此多之空位置。考其化學性許多彼此相似，元子量亦相差無幾，故姑且在一位置上，安插幾種 (在表中，以希臘字母 σ 表之)。

(3)有些元素不能嚴遵元子量之次序排列。例如，碲之物理性及化學性，確實屬於硫族，並在此處，亦有一位置可以安插。但此位置之元子量，應為 125，或最低限度亦須比碘之元子量 (126.92) 稍小。然碲之元子量，屢經測定，總是 127.5。鈷與鎳亦有若是之困難情形。再者，鐵，鈷，鎳，銅四種元素，若依元子量之次序，應為 Fe 55.85, Ni 58.68, Co 58.97, Cu 63.57。但鈷性近於鐵，鎳性近於銅，依性情之次序，應為 Fe, Co, Ni, Cu。鈾之元子量比鉀大，但依性情，則應置於鉀之前。

近來發現錒族元素，安插在週期系中甚好，并又發明射光元素，亦能在週期系中，尋一位置。據此種種，更可相信週期系之用途無窮矣。參看 §267。

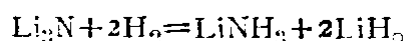
第三十八章 鋰

222. 在天然界中，找不出鋰之單體，但其化合物散布甚廣，而產量極少，大半存在於以下諸礦石中，Lepidolite (矽酸鋰) triphylite (磷酸鋰) 及 amblygonite。又在礦泉中，及幾種植物 (如烟草) 之灰中，亦發現此物。蓋植物之含此物者，當是從土壤中得來，故土壤中亦有此物。現在藉用分光試驗，已發現含鋰之礦石極多。

茲有一簡單方法，可以從 Lepidolite 製出鋰。即使該礦石遇熱，溶化，傾入冷水中，於是變成極脆，其中之矽酸鹽，在此情形，以可被

鹽酸分解。以此細粉，與鹽酸蒸沸之，濾去矽石，加上碳酸鈉，澱沉出Ca, Al, Mg 諸金屬，而鋰及其他諸鹼金屬，仍留在溶液中。以此溶液蒸乾，用酒精提取之，氯化鋰被酒精溶取出來，而氯化鈉及氯化鉀，皆不溶解，留置下來。

又有一種製鋰之法，以氯化鋰熔成液體，或在 pyridine 中作成濃溶液，通電分解之，鋰為固體物之最輕者（除固態氫），比重僅為 0.534，故能在煤油上浮着，銀白顏色，惟置於濕空氣中，即速發暗，熔點 186°。當高溫度，可在空氣中燃燒，發出強烈白光，作成氧化物。惟當常溫度，不若鈉與鉀之容易氧化，置於水中，使水分解，發出氫，並生出熱，可以熔化該金屬。當常溫度，即與氮化合，作成氮化物 Li_3N 。氮化鋰當 220°—250°，吸收氮，作成『氮化鋰』與氯化鋰之混和體：



氧化鋰， Li_2O 及羥化鋰， LiOH 。——硝酸鋰被強熱，作成氧化鋰，氧化鋰慢慢溶解於水，作成羥化鋰。羥化鋰為白色結晶，類似羥化鈉，溶解於水，有強鹼性反應。

氯化鋰， LiCl 。——此物為無水正八面形結晶，惟在 0° 以下，取得兩分子結晶水。極易溶解於水，並在濕空氣中潮解。

碳酸鋰， Li_2CO_3 。——此物不易溶解於水（在 13°，100 份水溶解 0.769 份此鹽），與其他碳酸鹼不同，故氯化鋰之濃溶液，加碳酸鈣，可使鋰沉澱出來。

磷酸鋰， Li_3PO_4 。——此物亦難溶解於水（25° 份水溶解一份此鹽），但其他磷酸鹼，則易溶解，故可利用此性，試驗鋰。

鋰之分光帶，有兩條紅光，並有一條，甚顯特別，極易認識。

第三十九章 鈉

223. 在天然界中，鈉之產量甚多，散布甚廣，無限量之矽酸鹽，

氮化鋰 Lithium amide:

皆具鈉之成分。岩石中之鈉，當其破碎時，入於土壤，由此傳至植物中，最後傳到動物身上。硝酸鈉著名曰智利硝石，氯化鈉曰岩鹽，碳酸鈉曰鈉鹼，氟化鈉曰『綠洲冰石』。海水含有許多鹽質，其中以氯化鈉為最重要。又如 Palestine 之死海，及北美洲之鹽湖，均含食鹽特多，幾為飽和溶液。

1807年，Davy 通電分解糝化鈉之熔質，第一次得出鈉。又 Gay Lussac 及 Thénard 以糝化鈉與鐵粉共熱至白熱時，亦製出鈉。現在因電力便宜，工業上皆應用前法。

●電分法：將糝化鈉熱至熔點稍上，在陰極上分出鈉，用一鐵網，隔開陽極。在陽極上分出糝族，並即分解為水與氧。氧發出，而水溶解於熔質中，來至陰極，又使鈉有一半變回糝化鈉，放出氫。故用此法製鈉，最好結果，亦不過 50%。如當電分時，溫度太高，鈉即溶解於熔質中，而在陽極被氧化。

鈉為銀白顏色，熔點 95.6° ，沸點 900° 。其在沸點溫度時，為無色蒸氣。在常溫度時，甚軟，能用刀割，或能從一小孔壓成細絲。 13.5° 時之比重為 0.9735。

●鈉與其他鹼金屬 (Li, K, Rb, Cs)，皆能溶解於液體氫中。當其置於液體氫時，亮面發暗，變為靛藍顏色，不久又變紅色。於是作成溶液，則為青銅顏色，如稀淡之，作成深藍顏色。

鈉溶解於錫，測其冰點降低，證出鈉之分子，只含一個元子。考金屬之此性，多是這樣。

一塊新切之鈉置於濕空氣中，亮面即速發暗，而置於乾空氣中（用五氧化磷乾過），光澤可以保存幾天。鈉在空氣中，可以熱至熔點，或溫度更高，而不發火。祇有強熱，方能使其燃燒，發出明亮黃光，如在一氣壓之氣中更好。鈉能分解水，放出氫，作成糝化鈉。若使該作

綠洲冰石 Ice-stone of Greenland

用固定在一個地方舉行(如在水上浮一塊濾紙,鈉置於其上)或鈉放在冰上,則其所生之熱,可使氫燃燒。

鈉在實驗室及工藝上,用途甚多,因其還原性甚猛,往往用以還原各種氧化物,製出其中之元素,如鎂及鋁,從前即由此法製得。鈉在有機化學之用途,亦殊不少。

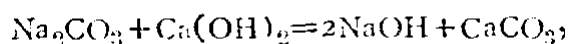
鈉之氧化物及羥化物。

224 鈉在乾氧中燃燒,得出兩種混和氧化物,即 Na_2O 及 Na_2O_2 。

氧化鈉, Na_2O ——鈉在減輕壓力之氧中,慢慢一部份被氧化,又在真空中蒸去多餘之鈉,即得出純潔氧化鈉 Na_2O 。氧化鈉稍溶解於鈉中,鈉被蒸去後,剩下之氧化鈉,為結晶形狀,氧化鈉為白色固體,溶解於水,作成羥化鈉 NaOH ,發出多熱。

過氧化鈉, Na_2O_2 ——鈉在氧氣流中加熱,直至不復吸氧為止,遂與八個分子水,作成一種水化物, $\text{Na}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ 。此物遇稀酸,作成過氧化氫,為一種猛烈氧化劑,較為工業用品。

羥化鈉, NaOH ——亦曰苛性鈉鹼。氧化鈉在氫氣流中還原,製出此物及金屬鈉。尋常之製法,以碳酸鈉與消石灰混和蒸沸之:



或 $2\text{Na} + \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- = 2(\text{Na} + \text{OH}) + \text{CaCO}_3。$

碳酸鈣之溶度積 (§73) 極小,其離子 (Ca^{2+} 及 CO_3^{2-}) 必相結合,沉澱出來。消石灰加得稍多,為使碳酸鈉可以完全分解。蓋在此溶液中,雖加多此物,亦不至於使此溶液含有可覺察量之羥化鈣,此因其中已有極多之 OH^- 離子,僅用極少之 Ca^{2+} 離子,即能到羥化鈣之溶度積值,由是使得羥化鈣之濃度,不能甚大。

現在羥化鈉之工業製法,為電分鹼鹽水,由此法製得者,幾能得到化學上之純潔。電分法有三種,隔膜式,混汞式及鐘式隔膜式,

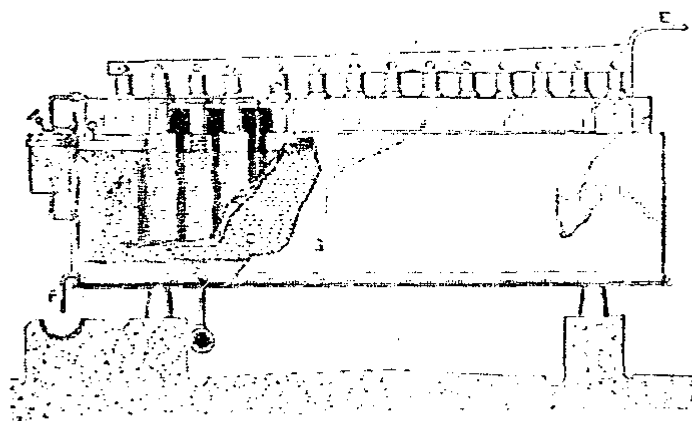
將陽極區域與陰極區域，用一隔膜分開。例如，Griesheim法，以鐵作陰極，以已在 200° — 300° 熔化過之 Fe_2O_3 ，鑄成板狀，作陽極。如此製成之陽極，可以不受氯蝕。所裝之電槽，只含氯化鈉溶液，初時傳送電流，大半僅為鈉與氯兩種離子之作用。後來陰極上分出鈉，與水起作用，作成羥化鈉，放出氯。於是羥化鈉又在溶液中電離($\text{Na} + \text{OH}^{\ominus}$)，亦可以傳送電流。 Na 被中和，分出鈉，又與水起作用，作成羥化鈉，發出氯。 OH^{\ominus} 被中和，作成水，發出氯。故其總結果，可云分解氯化鈉，帶着分解水。因此氯化鈉不能作到完全分解，實際上羥化鈉之濃度，如至8%以上，即得停止工作。將陰極之苛性液體，換置新鹽水，並將此種苛性液體，置於真空盤中蒸沸之，濃度到50%。即分出尚未分解之氯化鈉，又可送進電槽中應用。

現在美國所用之隔膜式電池，如下圖，為其最成功之一種。鹽水，只在薄膜隔開之陽極一邊。A為石墨所作之陽極。C為多孔鐵板所作之陰極。陽極置於中心，各邊皆有一塊石棉所作之薄膜B，扶在陰極上。D為一個自動機，供給鹽水。該鹽水須飽和而純潔，並只限在陽極區域。在陽極上，分出氯，由E放出。在陰極上，分出鈉，作成羥化鈉溶液，在其外邊滴下，由F流入一槽內。電池全體，圍繞以銅製的或堅土製的牆G。將羥化鈉接續不斷取出，能使電分作到實際上之完盡，並得出近於理論之結果。如隔膜有時壅塞，則可壓進水蒸氣，以洗滌之。所用之電流，需要甚強。

混汞式電池，如Castner法，應用最廣。在此電池中，分為三個區域。外邊兩區域，含鹽水，並炭所作之陽極。中間一區域，含苛性液。全部電池之底上，覆一層汞。汞在鹽水區域內，具陰極作用，並將所分出之鈉，作成鈉混汞。鈉混汞傳至中間區域，即被水分解，作成羥化鈉。苛性液流出，純水送入，並使其出入速率合宜。將此苛性液蒸發

之，即得出純潔羥化鈉，如將分解鈉混汞所放出之電能力保藏之，更可增加此法之効力。

圖 50.——製羥化鈉之電池。



鐘式電池，在鹽水中懸一鐘，鐘內附着炭，作陽極。鐘頂有一出氣管，為放氣氣用。陰極為一塊圓桶式之鐵板，圍著此鐘。

評論以上諸法之利弊，可以參閱工業雜誌，或最近出版之工業化學。

以上所云蒸發苛性液，得出羥化鈉，尋常將其製成棒狀出售，此物為輻射結晶，性極吸潮，溶解於水，放熱甚多，鹼性極強，在工藝上之用途甚多，如製造胰子等等。

鈉 鹽

225. 許多鈉鹽，在工業上甚為重要，製造之量極多。製造鈉鹽，常以食鹽為起點。

氯化鈉(食鹽), NaCl 。——在地球上，此物之量極多，如由採礦掘出之岩鹽(在如Stassfurt, Reichenhall及Göhlen)，由海水或鹽井水曬出之鹹鹽。製鹽有三種方法。在天氣熱的地方(如在地中海沿岸、紐約省中部)，作許多平底池，面積甚大(稱曰鹽灘)，鹽水引入其中，水被日光蒸去一部份，鹽結晶出來。鹽水常含石膏，當其被曬時，先分出石膏，若於此

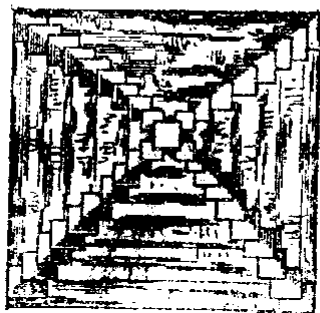
時，復將鹽水另引一池中，則可以製出純鹽。在天氣冷的地方（如在白海沿岸），鹽水引入平底池中，凍成一層冰，其中不含鹽，於是剩下之鹽溶液更濃。

在天氣溫和的地方，將薪柴束成許多捆，堆成一個草堆形，在其頂上置一槽，槽底徧穿許多小孔，鹽水被抽壓至槽中，即順着槽之全長，滴進草堆裏。如此鹽水面積散布甚大，並蒸發甚快，從草堆底下，流出極濃之鹽水，復蒸沸之，即得出鹽。蒸沸鹽水，謂之煮鹽。

食鹽在熱水中之溶度，幾與在冷水中同。故蒸發飽和鹽水，當沸熱時，與冷涼後，比較其結晶量，幾云相同。第一次結出之鹽，自然不能純潔，還含少許鎂鹽，使食鹽吸潮。若欲其純潔，則將其再溶解於水，作第二次結晶。近年製純鹽之法，將食鹽溶化之，使其中之不純潔物，有一部份揮發，有一部份當凝固後，亦易去掉。

向食鹽之飽和溶液，引進鹽酸氣，或加上濃鹽酸，即沉澱出化學純潔之氯化鈉。此因食鹽在鹽酸中溶解，不及在水中溶解者多 (§205)。

圖51.——食鹽之塔形結晶。



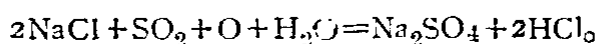
氯化鈉為立方結晶，如使其溶液慢慢蒸發，可成一個四邊塔形（圖51），這個現象頗為著名。比重 2.16 ，熔點 776° 。100份水當 0° 時，溶解36份此鹽，當 100° 時，溶解39份，飽和溶液約含26%。食鹽結晶常含少許母液，故遇熱時，發出響聲。飽和溶液冷至 -10° 以下，得

出結晶 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ，該結晶在 0° 時，失去水。化學純潔之氯化鈉，不吸潮，不溶解於純酒精。

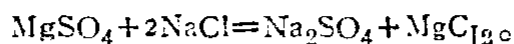
溴化鈉， NaBr 及 碘化鈉， NaI 。——此兩鹽在水中溶解，較多於氯化鈉。從熱溶液中，結出無水立方晶，在 30° 以下，結出一斜晶，含二分子水。溴化鈉難溶解於酒精，而碘化鈉易溶解。

抱硫硫酸鈉， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。——此物亦名曰 sodium hyposulphite，故常簡稱曰“hypo”，應用於照相 (§247)，滴定碘 (§93)，及消氣 (§82) 諸用途。當 45° 溶化於其結晶水中，極易作成過飽和溶液。

硫酸鈉， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。——Glauber 發明此鹽，故常稱曰 Glauber 鹽。製法有幾種，(1) 濃硫酸與食鹽加熱，(2) 空氣、二氧化硫及水蒸氣三者混和之，通過熱氯化鈉 (Hargreave 法)：



(3) 硫酸鎂與氯化鈉當低溫度 (冬天溫度)，舉行雙分解：



第三法在 Stassfurt 適用，因在此處，硫酸鎂出產甚多。

Glauber 鹽當常溫度，含十分子結晶水，在 33° 以上，作成水與無水鹽之混和體，在 33° 以下，又作成含水鹽 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。於是 33° 為 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ 之變點。再者，Glauber 鹽在水中溶解，溫度愈高，其量愈多，並增加甚快，惟至 33° ，突然變得慢慢減少，由此亦可證出 33° 為一變點。

此鹽亦易作成過飽和溶液。當 33° 時之飽和溶液，如小心為之，可以冷至室內溫度，而不分出固體。

此鹽之結晶，如置於空氣中，即放出水蒸氣，變成不透明，如『白堊』形狀。這個現象因其結晶水之蒸氣張力，比空氣中之水蒸氣張力大，謂之風乾。又有一種情形，與此相反，一種鹽能從空氣中

取來水氣，這個現象因其他和溶液之蒸氣張力，比空氣中之水蒸氣之平均張力小，謂之潮解。

設有一塊十分完全之結晶，置於空氣中，查其並不風乾。但若有一點風乾之破紋，則能傳徧全體，該現象可據相例解釋之。Glauber 鹽具有兩種物體，即 Na_2SO_4 及 H_2O ，若是一塊十分光亮之結晶，則只有兩相，即 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 及 H_2O （空氣中之水氣）。於是根據相例， $F + P = S + 2$ (§71)，此系應有兩度自由，即云，水蒸氣之壓力及溫度，皆得任意選定（在某溫度以下），今若有無水鹽在其中，則此系已有三相，變為一度自由，即云，某溫度有某壓力與之相當，反之，某壓力有某溫度與之相當。今有兩種固體相在其中，則含水鹽之蒸氣張力，必是限定，故全體風乾。

Glauber 鹽在醫藥上，及工業上，皆有用途。在工業上，多半用其作鹼。

硝酸鈉， NaNO_3 。——智利出產甚多，故稱曰智利硝石。結晶為斜方六面形，熔點 $3 \cdot 8^\circ$ ，略帶吸潮性。考其用途，大半用其作肥料及製造硝酸、硝酸鉀等物。

亞硝酸鈉， NaNO_2 。——硝酸鈉與一種還原劑（如鉛或鐵）合熱之，製出此鹽。極易溶解於水。製造 aniline 染料，應用此物甚多。

磷酸鈉 §146)。——磷酸三鈉， $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶解於水，被水分解，大半為氫化鈉及磷酸二鈉，故其水溶液顯出強鹼性反應，並能由空氣中吸取碳酸。尋常所稱之磷酸鈉，乃是磷酸二鈉 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。由其水溶液，當常溫度，分出大塊結晶，但不久風乾。100 份水，當 20° ，溶解 9·3 份此鹽，當 30° ，溶解 24·1 份。該溶液為弱鹼性，如引進碳酸氣，即作成一種具兩性反應 (§224) 之液體，可使藍試紙變紅，亦可使紅試紙變藍。磷酸一鈉 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之溶液，具酸性反應。此

鹽遇熱，變成異性磷酸鈉。

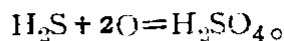
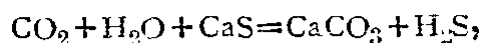
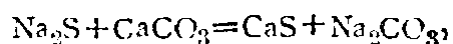
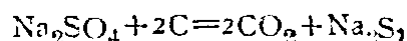
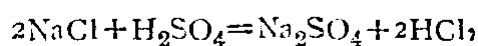
226. 碳酸鈉, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。——此鹽亦名曰鈉鹼。在鈉鹽中，除氯化鈉外，此鹽算是最重要，並其製造規模甚大。埃及，美洲 (Wyoming)，Caspian Sea 上，以及其他各處，皆有天然產者。許多海草灰中含有此物。

製鹼之重要方法，有兩種如下：

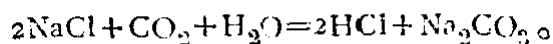
(一) Le Blanc 之製鹼法。

此法可分成三部份論之。第一部份：食鹽與濃硫酸（鉛室酸）一塊溫熱之，作成鹽酸及硫酸鈉（稱曰鹽餅）。第二部份：硫酸鈉與煤，石灰石，一塊加熱，作成一種物體，名曰『黑灰』。第三部份：將所得之黑灰，加水消溶之，碳酸鈉溶解於水中，濾去其他諸物，再從該溶液結晶出來。

黑灰被水消溶，過濾後，剩下之物體，從前以其無用而棄之。考其中所含諸物體，以硫化鈣為最有價值，將其加水及二氧化碳，可變成硫化氫，硫化氫被氧化成硫，並更成硫酸。茲將此法之全部化學反應，表示如下：



總括以上諸式，得一簡式如下：

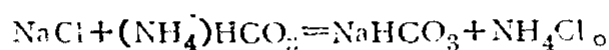


*在此法中，所有之副產品，皆有用處，故其利益甚大，在工業上久佔勢力，但現在已被別種方法，漸漸抵制下去，將恐幾年後，完全

被廢棄矣。

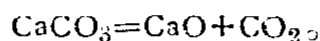
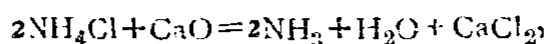
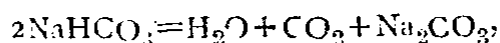
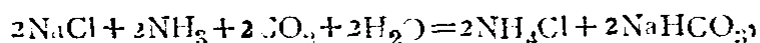
(二) Solvay 之製鹼法。

此法初用於工業時，甚覺困難，但現在已臻完善。今時世界上每年出鹼之總量，約有百分之九十五，是由此法製來。此法之化學作用甚簡單，將氫與二氧化碳交互壓進於食鹽之冷濃溶液中，舉行反應如下：

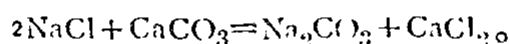


酸性碳酸鈉（重碳酸鈉）不易溶解於氯化銨之冷濃溶液中，於是分出。使其遇熱，即分成碳酸鈉及二氧化碳。二氧化碳又可引回應用。氯化銨溶液與石灰一塊蒸溜，又可恢復出氫。

此法之全部化學反應，表示如下：



總括以上諸式，得一簡式如下：



*在此法中，同時得出相當量之氯化鈣，此物之用途甚少（多半作消熱劑用，§ 258），而使食鹽之成分氣，費於無用。但現在已試用氧化鎂，代替石灰，由此得出之氯化鎂，可以製造鹽酸或氯。惟此法尚未能用之於工業上。

此外又有一製法，由電工所製之釋化鈉，用其作成碳酸鈉。

碳酸鈉當常溫度，結出大塊透明一斜結晶，含十分子結晶水，不久風乾，變成灰白。

*碳酸鈉之結晶，又有含七分子水者 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，及含一分子

水者。含七分子水者，又有兩種，一為斜方結晶，甚穩固，一為斜方六面結晶，次穩固。十水結晶，熱至 32° ，即變為穩固的七水結晶。惟七水結晶，所能存在之溫度範圍甚小，及至 35.4° ，即變為一水結晶。十水結晶，當 33° ，亦能直接變為一水結晶。十水結晶之溶度，由 Na_2CO_3 與 H_2O 之危點上 (§237)，隨溫度升高而增加，七水結晶之溶度，亦隨溫度升高而增加，而一水結晶之溶度，乃隨溫度升高而減小。於是，由其穩固變狀說，碳酸鈉之最大溶度，是在 35.4° 時，該溶液含無水鹽 34%。

無水碳酸鈉在 852° 熔化。當 0° ，100 份水溶解 6.97 份無水鹽，當 38° ，溶解 51.67 份。其在水中，受水分解，故其溶液有強鹼性反應 (§184)。前在 §146 說過，凡由弱鹽基與強酸所成之鹽，或由弱酸與強鹽基所成之鹽，皆受水分解。若鹽基與酸均弱，則其所成之鹽，受水分解尤易。惟此種溶液，應具酸性，抑具鹼性，但看其酸根與鹽基之強弱比較何如耳。

碳酸鈉在工業上極為重要，如製造胰子及玻璃，需量特多。又如家庭中所用之洗衣鹼，即此物也。

酸性碳酸鈉(重碳酸鈉)， NaHCO_3 。——由 Solvay 法，第一步即製出此物，其當室內溫度，溶解於 10—11 份水中，而具鹼性反應。此鹽遇溫熱，分解為二氧化碳、水及碳酸鈉。如其水溶液遇溫熱，亦作如此分解。其濃溶液當常溫度，通進空氣，亦放出二氧化碳。此物作麵包及滅火用者甚多。

硅酸鈉(鈉水玻璃)。——此物之製法不一，內有一法，以砂子、Glauber 鹽、木炭，混和熔化之。硅酸鈉為一種玻璃質，可溶解於沸水，其濃溶液，稠如膠狀。

* 二分子 NaHCO_3 與一分子 SiO_2 (細砂) 混和熔化之，直至砂子剛

溶解為止。冷涼後，得出異性硅酸鈉，光亮長針狀。在水中之溶度，約與碳酸鈉同，並其溶解結果，使溫度稍高。

鈉之硫化物，相當鉀的，並其製法亦同，參看 §231。

硼酸鈉，參看 §283 之硼砂。

第四十章 鉀

227. 鉀之化合物，在天然界中，散布甚廣，惟其量不及鈉多，大半存在於硅酸鹽中，如長石、雲母石等含鉀特多。此種岩石，當破碎時，進於土壤，由此更入於植物體中，並為植物之要素。海水亦含鉀鹽。鉀之最大來源，是在 Stassfurt，此地所產之鹽，大半為鉀鎂雙鹽，如 carnallite $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ ，kainite $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ 等鹽。由 alunite 亦取出鉀鹽 (§285)。長石含鉀特多，由此中取鉀，頗引人注意。

Davy 以電分解羥化鉀之熔質，第一次製出鉀。現在製鉀，有一工業製法，以碳酸鉀與細末炭（如用酸性酒石酸鉀之焦炭，甚佳）混和之，灼熱。蓋提煉鉀與提煉鈉同。惟製鉀往往在某種情形之下，作出 potassium carbonyl $C_6(OK)_6$ ，在空氣中，賦炸爆性。

鉀為銀白顏色，有金屬光澤，常常溫度，柔軟如蠟，13°時之比重為 0.875，熔點 62.5°，沸點 757.5°，當沸騰時，作成綠色蒸氣。若將其亮面（如鏡），置於空氣中，立時發暗。在空氣中遇熱燃燒，發出明亮紫光。分解水甚猛，並其所放之熱，可以點燃其所生之氫，且使這塊鉀在水面上亂跑。

鉀之氧化合物。

228 氧化鉀， K_2O ，——依 §224 所說之法，鉀被氧化，製出此物，白色固體，遇水，作成羥化鉀，放出多熱。

過氧化鉀， KO_2 ，——鉀在空氣中燃燒，生出過氧化鉀及一氧化鉀。過氧化鉀為深黃色，遇水，作成羥化鉀，過氧化氫及氧。

羥化鉀, KOH. — 鉀放在水中, 即作成此物。尋常製法, 與製造羥化鈉同, 即將碳酸鉀溶液, 加石灰乳 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。再者, 硝酸鉀與銅粉加熱, 作成氧化銅及氧化鉀, 加水, 氧化鉀變為羥化鉀, 氧化銅可以濾去。羥化鉀常作成棒狀, 在市上出售。

市上所售之羥化鉀, 大半由尋常製法之第一法製來, 其中常含少許硫酸鹽, 氯化鹽等物, 此外更因空氣中二氧化碳之作用, 亦含有碳酸鹽。其有一提淨法, 將其溶解於強酒精中, 羥化鉀溶解, 而其他諸鹽皆不溶解, 過濾後, 將該酒精溶液, 置於銀盤中蒸發, 即得出羥化鉀。不純潔之羥化鈉, 亦可照此法提淨。

羥化鉀為最強鹽基之一種。其固體在空氣中, 吸收水及二氧化碳甚厲害, 最後可以作成碳酸鉀之濃溶液。若羥化鈉在此情形之下, 則變為碳酸鈉之白色固體。故作化學分析時, 用羥化鉀作二氧化碳之吸收劑, 比用羥化鈉方便, 因為羥化鈉常能阻塞儀器。

羥化鉀用之於製造軟腭子特多。

鉀 鹽。

229. 氯化鉀, KCl. — Stassfurt 出產此鹽, 其礦石名曰 sylvite。氯化鉀為立方結晶, 熔點 730° , 當高溫度, 容易蒸發。當 0° 時, 100 份水溶解 25.5 份此鹽, 當 100° , 溶解 57 份。向其飽和溶液, 加鹽酸, 可以沉澱出氯化鉀, 此種情形與氯化鈉同。此鹽能與許多別種鹽, 結成雙鹽。

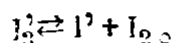
溴化鉀, KBr. — 此鹽之製法, 將溴與羥化鉀溶液混和, 作成溴化鉀及溴酸鉀, 復與炭末加熱, 使溴酸鉀還原。此鹽為立方結晶, 容易溶解於水, 有醫藥用處。

碘化鉀, KI. — 此鹽之製法, 與溴化鉀同。此外又有一製法, 碘與鐵屑, 在水底下混和之, 作成一種 Fe_3I_8 溶液, 加上碳酸鉀溶液, 即沉澱出 Fe_3O_4 , 放出二氧化碳, 作成碘化鉀, 留在溶液中, 過濾, 蒸發, 得

出此鹽。立方結晶，極易溶解於水，當 6° ，1份水溶解1.278份鹽，亦有醫藥用處。將其置於光中，或空氣中，結晶漸漸變為黃色，分出碘。

前在§16說過，碘溶解於水極少，而溶解於碘化鉀之水溶液，則甚多，此因其作成 I_3^- 離子故也。其所根據之理由有二：(一)碘溶解於碘化鉀溶液，不影響其冰點降低，因此知其分子數未改，換言之，碘與碘化鉀結成一體。(二)碘溶解於水中，加上二硫化炭，搖混之，幾可取出碘之全量，而碘溶解於碘化鉀之稀水溶液中，加上二硫化炭，搖混之，取出碘量之比例甚小。蓋碘在水與二硫化炭之間，分散比例為1:410。如以410除碘在二硫化炭中之濃度，即得出單體碘在碘化鉀溶液中之濃度。由碘在該溶液中之總濃度，減去此濃度，即得出碘與碘化鉀之結合量。由此知道， I_2 與 I^- (或云 I^-)結合，故云：在此溶液中，有 I_3^- 離子作成。

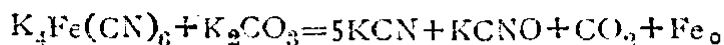
但碘在碘化鉀溶液中，亦有許多情形，與其全為單體時之情形同，例如，可用抱硫硫酸鈉滴定之。茲解釋其理由如下：假設在此液體中，有一平衡：



若去掉單體碘，即破壞其平衡，於是必有一部份新 I_3^- 更被分開，以保持其平衡，依此作下去，可以完全去淨。

氟化鉀，KF。——此物能與氫氟酸結成雙體 $KF \cdot HF$ ，並其力量甚猛，此性為鉀與其他成鹽素所成之化合物所未有者。

氰化鉀，KCN。——此物之大規模製法，以第一鐵氰化鉀與碳酸鉀一塊溶化之：



氰酸鉀KCNO被鐵還原，亦作成氰化鉀。此鹽極易溶解於水，作成強鹼性溶液。其成雙鹽之趨勢甚大，常利用此性，作電工冶金。鍊金

之法，即應用此物 (§248)。

氯酸鉀， $KClO_3$ 。——氯氣引過氫化鉀之熱溶液 (§56)，得出此鹽。電分氯化鈉之熱溶液，加氯化鉀，亦製出此鹽。此外更有一種製法甚佳，將氯化石灰溶液加熱，作成氯酸鈣，加上相當量氯化鉀溶液，作成氯化鈣及氯酸鉀，而只有氯酸鉀在冷水中溶解甚少（在 10° 時，5%），俟其冷涼，即結晶出來。

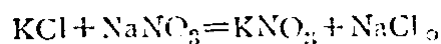
氯酸鉀結晶甚好，遇熱，放出氧 (§9)，並同時有一部份變成過氯酸鉀 $KClO_4$ 。氯酸鉀應用於製造火柴，烟火等物，又用於醫藥，可治喉痛。

*過氯酸鉀極難溶解於水（在 25° 時，2%）。智利硝石有時含有此鹽，致使其作肥料不宜。

硫酸鉀， K_2SO_4 。——硫酸與氯化鉀起作用，得出此鹽。斜方三稜形結晶，美麗而有光澤。不易溶解於涼水，當室內溫度，十份水溶解一份鹽。其重要用途，在 Le Blanc 法中，用以製造碳酸鉀。酸性硫酸鉀 $KHSO_4$ 極溶解於水，並在 200° 溶化，失去水，變成焦性硫酸鉀 $K_2S_2O_7$ ，此物遇熱，更分解為硫酸鉀及三氧化硫。

硝酸鉀， KNO_3 。——此鹽在天然界中，散布甚廣，惟產量不多，因為含氮之有機物體腐爛時，遇鉀化合物，即作成此鹽。從前人造硝石法，常根據這個作用。

智利硝石與氯化鉀（此鹽在 Stassfurt 出產甚多）起雙分解，亦製出硝酸鉀：



將以上兩種鹽之熱飽和溶液混和之，當沸水溫度，氯化鈉之溶度，比硝酸鉀小得多，故當沸熱時，氯化鈉先結晶出來。當冷水溫度，硝酸鉀之溶度，又比氯化鈉小得多，故當冷涼後，硝酸鉀先結晶出來。

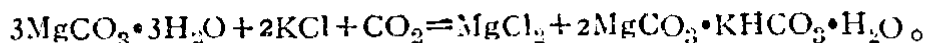
硝酸鉀爲無水三稜形結晶，隨着溫度情形，或爲斜方六面形，或爲斜方形。其熔點鄰近，斜方六面形穩固，在常溫度，斜方形穩固，惟其變點，尙未定出。100份水，當 0° ，溶解13.3份鹽，當 100° ，溶解247份鹽。熔點爲 346.5° ，溫度再高，即分解爲亞硝酸鉀與氧。硝酸鉀嘗之有涼味。

230. 硝石作火藥用者甚多。火藥爲硫、木炭、硝石三者之混和物，其混和比例，各國不同，大半約爲75% KNO_3 ，10% S 及15% 木炭。

231. 磷酸鉀。——磷酸鉀有三種，皆極溶解於水。

碳酸鉀(鉀鹼)， K_2CO_3 。——從前祇由木灰中提取，即將木灰浸在水中，過濾，蒸其濾液。現在多用 Le Blanc 法，由氯化鉀製出。糖蘿蔔含鉀鹽頗多，故製糖廠所出之糖蜜，含有碳酸鉀。

●在 Neustassfurt 鹽礦地方，用氯化鉀製造碳酸鉀，有一專利法，將碳酸鎂 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 浮在氯化鉀溶液中，通進二氧化碳，起反應如下：



碳酸鎂鉀分出後，再加熱(不過 80°)，即分解爲碳酸鎂及碳酸鉀。碳酸鎂又與三分子水結晶，復可應用，蓋祇有此種形狀，適宜以上反應。

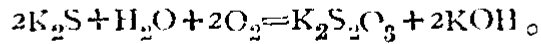
碳酸鉀爲白粉狀，在空氣中吸潮，極易溶解於水(當 20° ，1份水溶解1.12份鹽)，其溶液具強鹼性反應。熔點約在 890° 。用以製造軟胰子及硬玻璃等物。

硅酸鉀。——亦稱曰鉀水玻璃。砂子與碳酸鉀一同溶化，作成此鹽，並其成分不同，種類甚多。溶解於水，作成稠粘質，乾之，變成玻璃狀，最後不透明。鉀水玻璃之用途，與鈉水玻璃同。

鉀之硫化物。

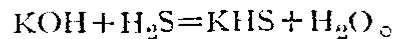
一硫化鉀， K_2S 。——硫酸鉀被木炭還原，作成此物。極易溶解

於水,其結晶含五分子水,由空氣吸氧,作成抱硫硫酸鉀及羥化鉀:

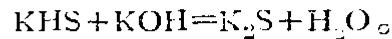


酸與之起作用,放出硫化氫,

氫硫化鉀, KHS. —— 羥化鉀溶液,飽和以硫化氫,作成此物:



氫硫化鉀極溶解於水,其溶液具鹼性反應。在真空蒸發,分出結晶,成分為 $2KHS + H_2O$ 。與羥化鉀,作成一硫化鉀:



多硫化鉀——一硫化鉀溶液,加硫,煮沸,得出以下諸物, K_2S_3 , K_2S_4 , K_2S_5 。碳酸鉀與硫一同熔化,亦得出以上諸物之混和體,并更含有硫酸鉀及抱硫硫酸鉀,稱曰“硫肝”,因其棕色如肝也。多硫化鉀被酸分解,放出硫化氫,分出硫:



第四十一章 鉀 及 鎧

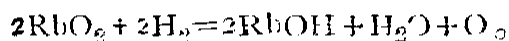
232. 此兩種元素,散布甚廣,惟產量極少。『紅雲母石』常含少許鉀, Elba 島有一種稀罕礦石,曰 pollus, 為鉀及鎧之硫酸鹽,其中約含 30% 氧化鎧。鉀及鎧常與鉀鹽產在一處,如 Stassfurt 所產之鹽,常含此物 (carnallite 含鉀)。又產在礦泉中。1869 年, Bunsen 及 Kirchhoff 藉光帶分析 (§264), 發明出該兩種元素,并以其光帶中之最顯著之線以命名 (rubidus = 暗紅, caesius = 天藍), 且可利用光帶試驗,以斷定該兩種元素與其他元素之分開程度如何。

鉀及鎧常與多量鉀鹽,產在一處,若欲其分開,須將其變成氯化物,蒸乾其溶液,用強酒精提取之。如此能將氯化鉀及氯化鎧溶解,而氯化鉀及氯化鈉留下。再加上氯化鉍,即沉澱出 K_2PtCl_6 , Rb_2PtCl_6

紅雲母石 Lepidolite

及 Cs_2PtCl_6 諸雙鹽在水中之溶度,各不相同(在 10°C 時,100份水溶解0.9份鉀鹽,0.154份鉀鹽,0.05份鉀鹽),故用沸水分段提取之,即易將其分開。再者,精製鉀鹽,使其作成“鉀鐵礬”特別和宜,并更易與鉀鹽分開,蓋鉀鐵礬易溶解於熱水,而稍溶解於冷水,并結晶甚好,而鉀鐵礬則不然,雖在冷水中,亦極易溶解。

欲製造銣及銣之單體,最好以其氧化物與鈣屑,置於真空中加熱,即分出金屬,可以蒸溜出來。銣有銀白光澤,熔點 39.00° , 15° 時之比重 1.522。在空氣中或氧中易被氧化,作成過氧化物 RbO_2 , 深棕色結晶,置於氫氣流中,加熱,作成氫化物及單體氧:



依氧化鈉 Na_2O 之製法,亦可製出氧化銣,淺黃透明結晶,遇熱變為金黃色,冷涼,失去顏色。

銣化銣為一種強鹽基,其所成之鹽與相當之鉀鹽相似,然有幾種比鉀鹽之溶度小,例如銣礬,過氫酸銣 (§60) 是也。

銣為一種銀白金屬,比重 1.85,熔點 28.45 ,沸點 670° 。放在空氣中,不久發火。氧化銣 Cs_2O 之製法,與其他氧化鹼同,為結晶,當室內溫度,為橘色,當 250° , 變為黑色銣鹽與鉀鹽彼此極似,惟有些銣鹽之溶度較小,故可利用之,製作純潔銣化合物,屬於此性之化合物,特別為其鉀雙鹽(前已說過),銣礬,酸性酒石酸鹽等物。

溴化銣及碘化銣,皆能聯合兩個元子溴或碘,作成黃色或棕色結晶物。溴化銣及碘化銣具有此性,更較厲害,例如 CsI_3 。故此兩種金屬,亦可視為三價。

鹼金屬族之結論.

233. 此種元素之物理性,隨着元子量遞變,由以下列表,可以看出:

	Li	Na	K	Rb	Cs
元子量	6.94	23.00	39.10	85.45	132.91
比重	0.59	0.97	0.875	1.52	1.93
熔點	186°	97.5°	62.5°	39.3°	28.48°
沸點	<1400°	74°	720°	69°	679°
元子容積	11.8	23.7	45.3	56.7	71.9

比重及元子容積皆隨元子量增加，而熔點及沸點反是。

由化學方面看，其最重要之性，為諸元素都是一價，即云：其化合物皆可用一通式表之，如羥化物之通式為 ROH ，或鹽素化合物之通式為 RX 。鹼鹽皆溶解於水，惟其溶度不等，雖碳酸鹽及磷酸鹽亦皆溶解。其碳酸鹽溶液，具鹼性反應，鹼金屬在空氣中極易氧化。

再從其不相似之方面看，鈉、鉀、銶彼此極似，但與鎂、鋅比較，則有許多方面不同。鎂有幾處與銶相似，而與同族元素，則反不相似。現在發現每族第一元素，總顯特別，變為各族之通例。例如：第四族第一元素炭，關於其元子互相結合之能力，顯然與其他同族元素不同。又如第七族第一元素氯，其與銀之化合物，可以溶解，亦與其他同族元素不同，以後此種例子甚多。

鈉與鉀、銶、鎂之不同處，在其鹽之溶度各異。鈉鹽幾乎皆易溶解於水。雖鉍雙鹽 $N_2O_5 \cdot PtCl_6$ ，酸性酒石酸鹽，亦皆溶解。碳酸鈉結晶，在空氣中風乾，而碳酸鉀結晶，在空氣中潮解。鈉之亮帶，與其他鹼金屬，完全不相似。

第四十二章 銶 鹽

234. 從前論氫時 (§111)，曾說過氫與酸能直接結合成鹽，此鹽與鉀鹽相似，並設想其中有一銶族 NH_4 。茲於此處，敘述幾種銶鹽，更可看出其與鹼族之關係矣。

氨之水溶液，有電導性，並具鹼性反應，故其溶液必含有 NH_4^+ 與 OH^- 離子及未分解之脛化銻分子 NH_4OH 。查鹼 (KOH , NaOH 等) 溶液傳電極佳，而氨溶液傳電甚弱，其 0.1 標準溶液只含 5% 脛離子，而同濃度之脛化鉀溶液，則含 91%。

考氨之水溶液中，有以下諸物：(1) 單體氨 NH_3 ；(2) 水化氨 $\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$ ；(3) 脛化銻 NH_4OH ；(4) 離子 NH_4^+ 及 OH^- 。其中之水化氨，乃由氨與水之熔點曲線顯示出來，因為在此曲線上，當成分為 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 時，顯出一個最高點 (§237)。即前一種水化物 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，亦未必照正式脛化物 (如 NH_4OH) 結合，有人以為該水化物，乃是鬆鬆結合，並不若是 NH_4OH 之聯結。考其意見，根據以下兩種情形，(1) 氨與「脛」之情形相似，如第一脛，第二脛，第三脛之水溶液之電導性，其弱如氨。(2) 「有機第四銻鹽基」之分子式，雖似脛化銻，而其水溶液之電導性，則如脛化鈉之強。試想脛化銻 NH_4OH 溶液之濃度，如與第四銻鹽基之濃度相同時，則其電導性應該一樣。但實際上脛化銻之電導性甚弱，此必因其在溶液中，多半分解為氨與水，而第四銻鹽基，則不作如是分解。此種情形，與前所說之碳酸情形同 (§184)。

脛化銻遇酸，作成銻鹽，如氯化銻，硝酸銻，為中和性，碳酸銻，氫化銻，為鹼性，此皆與相當之鹼鹽相符。故脛化銻應為一種強鹽基 (電離甚強)，但因其在水中，大部份分解為氨與水，所以影響其鹼性甚弱也。

氯化銻， NH_4Cl ——氣體工廠所出之氨液 (§112)，常利用之，製造此鹽，即將氨液加熱，氨被逐出，收入鹽酸中，蒸乾之，使其固體昇華，得出一種密質纖維狀之鹽，即氯化銻是也。此鹽溶解於 2.7 份冷水，或一份沸水中，結出八面體或立方體之叢羽狀結晶。鹹味甚尖。應用於電池及電鍍中。

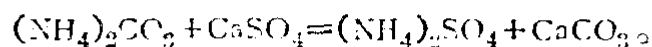
氯化銨容易揮發，並由蒸氣密度，證出其分解為氨與鹽酸，當 350° 時，其蒸氣密度，只有其計算量之半。

*茲有一法，可以顯出此種分解情形。用一管，封其一端，放進少許氯化銨，離其不遠，放一塊藍色試紙，更送進一塊石綿絨塞子，再放進一塊紅色試紙。將氯化銨加熱，氨之擴散速率，大於鹽酸，故氨先經過塞子，使紅試紙變藍。於是塞子此邊，剩下鹽酸較多，使藍試紙變紅。

Brereton Baker 發明出十分乾燥之氯化銨（在一乾燥器中，將氯化銨置於經過兩次昇華之五氧化磷上，其久）遇熱，其蒸氣密度並不改常。反之，十分乾燥之氨氣及鹽酸氣相遇，亦不結成氯化銨（§38）。所以關於氯化銨之合成與分解，水迹在其中，顯出極厲害之接觸作用。現在知道凡有可逆反應，如其正方向受一接觸劑之催助，則其反方向亦必受同樣影響，但其中之平衡，必有所改變（§49），總不至於生出矛盾情形。這個事實可云為通例，以上所說者，為其一例也。

*水迹在化學反應中，可以影響速率，今已有例甚多。例如：(1) 磷在濕空氣中，稍在室內溫度以上，即發火，而在乾氧中（用五氧化磷，仔細乾燥之），可以熱至 150° ，而不發火。(2) 一氧化炭在濕氧中燃燒，比在乾氧中容易。(3) 極乾之炸藥，在一管中可熱至赤熱時，而不炸爆。(4) 硫化氫與二氧化硫在水跟前，方起反應。

硫酸銨， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ——此鹽為大塊斜方三稜形結晶，容易溶解於水，蒸沸其水溶液，可以送出一部份氨，作成酸性硫酸銨。硫酸銨之製法，前在§111說過一種，此外又可用碳酸銨與硫酸鈣起作用：



此種製法，可以不用單體硫酸。

*此鹽在過氧化氫溶液(30%)中,蒸發,結晶出來,其成分爲 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 。如將此物在減輕壓力之下加熱,可以蒸出濃度甚高之過氧化氫溶液。

硝酸銨, NH_4NO_3 。——此鹽在空氣中吸潮遇熱,分解爲水與一氧化氮 (§110)。其結晶變狀有三種,並其變點,均已測得 (§70),考其用途,用以製造“平安炸藥”。

磷酸銨。——將磷酸與銨兩種濃溶液混和之,得出結晶狀之磷酸三銨 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$,此物不能作得甚乾,如乾燥之,即失去銨,作成第二鹽 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 。第二鹽溶液,如被蒸沸,則又放出銨,作成第一鹽 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 。

磷酸銨鹽之最著名者,爲磷酸鈉銨 $\text{NaNH}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (micro-cosmic salt),大塊透明結晶,遇熱,溶化,失去水及銨,作成玻璃狀之焦性磷酸鈉 NaPO_3 。

碳酸銨。——從前由乾蒸溜含銨之有機物(如毛髮,指甲,皮革等物),製出此鹽,故亦名曰「鹿角鹽」,此名至今沿用。現在之製法,以碳酸鈣與氯化銨或硫酸銨混和之,乾蒸溜,得出一種各一分子相對之混和物,即 NH_4HCO_3 與 $\text{NH}_2\text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4$ (此物由其中和鹽,減去一分子水所成者,名曰 ammonium carbonate); 此混和物之總成分,可寫爲 $(\text{NH}_4)_3(\text{CCO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,亦名曰 ammonia sesquicarbonate。向其濃溶液通進銨,即得出粉狀結晶之中和鹽 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,此鹽之銨味甚大,慢慢變爲無臭味白粉狀之酸性鹽 NH_4HCO_3 ,在水中溶解甚少。ammonia sesquicarbonate 亦能在空氣中放出二氧化碳及銨,直接作成酸性鹽。

硫化銨。——作化學分析,應用此物甚多 (§73),銨水飽和以硫化氫,得出銨硫化銨 NH_4SH 溶液,初時無色,繼而變黃,其變黃原因,乃是由空氣氧化一部份硫化氫,分出硫,而此硫遂與銨硫化銨結

成多硫化銣故也。硫溶解於氫硫化銣溶液，亦得出多硫化銣。

*當 -18° ，2 容積 NH_3 氣，與 1 容積 H_2S 氣，混和之，得出一種白色結晶物體。當常溫度，分解為 NH_4SH 及 NH_3 。硫化氫引入氫之酒精溶液中，亦分出 NH_4SH 結晶。此物當 45° ，即完全分解為等容積之 NH_3 及 H_2S 。

第四十三章 鹽溶液

235. 各種固體溶解於各種液體中，其溶解比例，由零以至於無限大，其間各種比例均有。設有一種固體溶解於一種液體極少，其溶度不易覺察，尋常即謂之不溶解，但若研究之法極精，並用液體極多，則其溶度，必能覺察，可無疑矣。現在對於所謂不溶解之物體，而能顯出溶度者，已有例甚多 (§214)。茲祇觀察鹽在水中之溶度，即能看出溶度之無限等級矣。例如，砂子，硫酸鋇 (§262)，碘化銀等物，在水中為不溶解，而硫酸在水中，可以任量溶解。

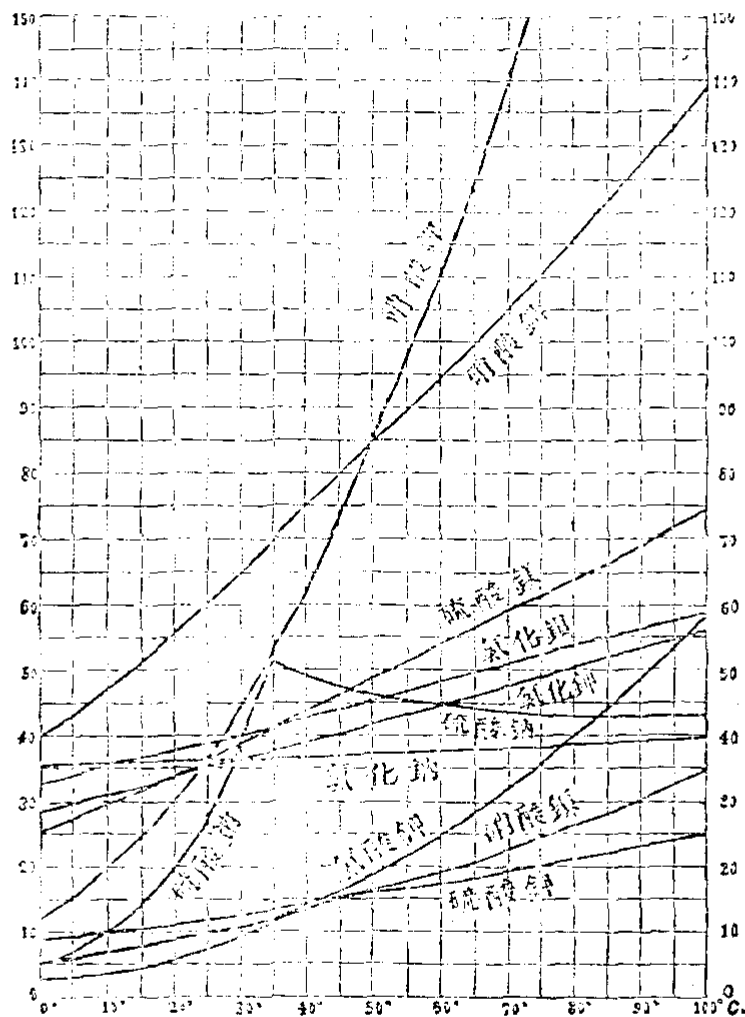
*關於鹽之溶度，茲根據實驗，得出以下諸例，頗有記憶之價值。
(1) 鉀、鈉、銣三者之鹽，皆溶解於水。(2) 正硝酸鹽，氯酸鹽，及醋酸鹽，皆溶解。(3) 正氯化物 (除 AgCl ， Hg_2Cl_2 及 PbCl_2) 皆溶解。(4) 正硫酸鹽 (除 Ba ， Sr ， Ca ， Pb 諸硫酸鹽) 皆溶解。(5) 羥化物 (除鹼及鹼土之羥化物) 皆不溶解。(6) 正碳酸鹽，磷酸鹽及硫化物 (除鹼之該化合物) 皆不溶解。(7) 鹽基性鹽皆不溶解。(8) 酸性鹽皆溶解，若其酸之本身溶解。

溶度 (即云飽和溶液中之鹽量) 為溫度與壓力之一函數。溶大半隨着溫度升高而增加。如以溫度為橫座標，以鹽在百份水中之溶解量為豎座標，劃出一條溶度曲線 (圖 23)。約言之，可云溶度隨著溫度改變。

硝酸鉀之溶度，隨溫度升高，增加極快。氯化鈉之溶度，實際上不受溫度影響。羥化鈣及硫酸鈣之溶度 (在某溫度之界限以內)，當溫

度升高,反而減小。此種現象,從前說過其與【溶液熱】(即云:作成溶液時之熱量變動)有關係,並遵照 Van't Hoff 公理 (§103)。例如,硝酸鉀當溫度升高,溶度增加甚快(圖 52);考其溶解於水,吸熱甚多。

圖 52.——溶度曲線。



*236.“溶液熱”之名詞,包含許多意思,茲區別之如下:(1)鹽溶解於極多水中所生之熱量變動;(2)鹽溶解於幾乎飽和溶液中所生之熱量變動;(3)鹽溶解於水,直到飽和時所生之總熱量變動。此三種熱量,照例不同,並其代數符號,竟有相反者。例如, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 當 11° , 198 個克分子水,溶解 1 個克分子鹽,放熱 +3.71 仟羅;而同

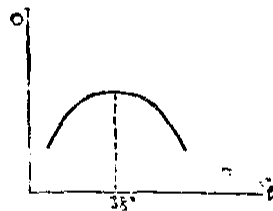
熱 溶 熱 Heat of solution

量水,溶解 19.56 個克分子鹽,則吸熱 -3.129 廷羅。

*溶液熱應用 Van't Hoff 公理,乃是鹽在飽和溶液中所生之熱量變動。此處鹽與飽和溶液,作成一系,如溫度改變,則平衡移動,即云,鹽溶解進去,或結晶出來。如結晶出來,則其所生之熱量變動,正與其溶解於飽和溶液時所生之熱量變動相同,而符號相反。初次討論此問題,未思索及此,曾誤認公理有了例外,後來細加研究,乃將其矛盾情形,證明出來。

鹽之溶度,有時當溫度升高,始而漸加,繼而漸減,故在溶度曲線上,有一最高點(圖 53)。根據 Van't Hoff 公理,其溶液熱在上升部份為負號,在下降部份為正號,在最高處為零。例如,石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 即此情形,其最高點約在 38° ,此點之溶液熱,實在證出為 0.00 ,在 14° 為 -0.36 ,在 35° 以上,為 $+0.24$ 。

圖 53.



壓力對於溶度之影響,大半甚小,但嚴遵 Le Chatelier 公理。例如,氯化鉍當溶解時,現出膨脹,故壓力增加,溶度減小(壓力增加 160 氣壓,溶度減小 1%)。硫酸銅當溶解時,現出收縮,故壓力增加,溶度亦增加(壓力增加 60 氣壓,溶度增加 3.2%)。

237. 溶劑及溶質。——從前想象溶劑與溶質兩名詞,應該界限極清楚。但現在知道該兩物之間,並無若何重要區別。如水溶液之水,與其視為一種物體之溶劑,則不若云為一種複物之成分。

初次想象此兩種名稱,可以交換應用,是由鹽溶液之冷涼現

象看出來。例如，設想氯化鉀之近於飽和溶液，當某溫度時，有兩物（KCl 及 H_2O ）及兩相 (§71)，則此系應有兩度自由。設使溶液冷涼，氯化鉀結晶，現在已有三相，此系即變為一度自由。從前說過，任意改變一相之量，對於一系之平衡，不生影響。所以若加進多鹽，對於飽和溶液之濃度及蒸氣，不生影響。若加進多水，或增加蒸氣容積，只使三相仍舊存在，則亦可以不生影響。

冷涼愈甚，氯化鉀沉積愈多，最後可至一點，再往下冷，即全部液體皆凝成鹽與冰之混和物，此點謂之「危點」，在危點上有四相，即鹽、冰、溶液及蒸氣，此時無一度自由。

*從前以為鹽與水在此點上，作成一種化學上之化合物 (cryohydrate)，但現在知其仍為混和物。如在一種有色之鹽中（例如 K_2CrO_4 ），能用顯微鏡看出其為混和物，并研究其在不同壓力之下凝固，可有不同之成分。

今更設想氯化鉀之稀溶液，冷至某溫度，可以結冰，此時對於冰說，可云冰之飽和溶液，此與以上所云鹽之飽和溶液者同。今若加進冰，並不影響其平衡 (§71)，此與以上所云加鹽不影響平衡者同。若加進氯化鉀，冰即有一部份入於溶液，換言之，冰有一部份溶化（此因溶液之濃度增加，如溫度不變，冰必溶化，以恢復其原濃度），此與以上所云加水於飽和溶液，如其中有固體鹽，即有一部份入於溶液者同。溫度升高，冰溶化者多，溫度降低，冰結成者多，此與以上所云溫度升高，氯化鉀多溶解，溫度降低，氯化鉀多分出者同。溫度愈低，結冰愈多，直至危點以後，再往下冷，即全體凝成冰與鹽之混和物。由此觀之，冰與鹽之情形，完全相似矣。

如此想象，危點可云為兩條曲線之一交點。此兩條曲線，即鹽在溶液中之一條溶度曲線，及冰在溶液中之一條溶度曲線是也。

危點 Eutectic point

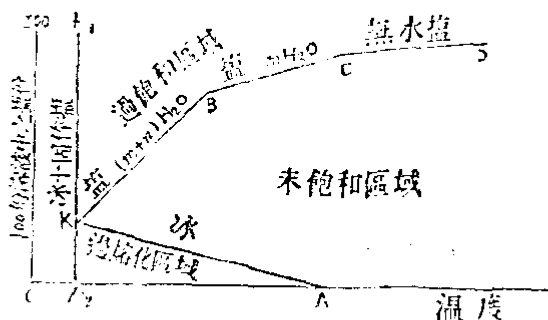
現在關於此問題(言溶質與溶劑之間,無何分別),又可據某種水化鹽之溶液情形,論證如下:例如,氯化鈣 CaCl_2 在水中之飽和溶液,當 30.2° ,成分正為 $\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,故此溫度,可云為該水化物之溶化境遇。今若加進 H_2O 或 CaCl_2 ,皆能使其凝點降低,冷之,分出 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。設使加進 H_2O ,該水化物即與一種液體成平衡,該液體所含之水量,比水化物所含者多,即尋常所謂水溶液是也。設使加進 CaCl_2 ,該水化物亦與一種液體成平衡,該液體所含之氯化鈣量,比水化物所含者多,此即應該視為氯化鈣溶液矣。

變點。——研究各種鹽之溶度曲線,如圖 52,知其大概都是極有規則的,祇有一條曲線(硫酸鈉),突然改變方向,頗引人注意。蓋含結晶水之鹽,常有此種情形,茲以硫酸鈉為例,解釋之如下:前已說過 (§225) 硫酸鈉在 33° 由 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 變為 Na_2SO_4 及 $10\text{H}_2\text{O}$,所以在 33° 以下,其固體相為水化鹽,在 33° 以上,其固體相為無水鹽。由此改變,故溶度曲線當變點時,必定現出突然曲折。蓋在 33° 以下,曲線所表示者,為 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之溶度,而在 33° 以上,為 Na_2SO_4 之溶度,故其折點(33°),可視為此兩條曲線之交點。無水硫酸鈉之溶度,當溫度昇高,反而減小,此為一種特別情形,故在 33° 以上,溶度曲線落下。

由以上情形看出,凡物之溶度曲線有變點者,則當變點時,其兩種變狀之溶度相等。前在 §70 說過,當變點時,兩種變狀之蒸氣壓力相等,今此情形,亦可應用該法證明出來。並可應用該圖,想象當同溫度時,次穩固變狀之溶度,永比穩固變狀之溶度大。反言之,則又得到一個測定變點之法矣。

Ostwald 曾言任何物體之溶度,與其未溶解時之情狀有關係。即云,固體溶度,不獨關係其化學成分,並亦關係其存在之情狀。例如,一種物體有不同之結晶,或一種鹽有不同之水化成分,其每種

圖 54.



變狀，皆各有其特別溶度。

若有一種水化鹽，其水化成分不等，考其溶度曲線，可由諸變點互相聯接起來。設其含 $m+n$ 分子結晶水，當溫度昇至某度時，變為含 m 分子水，此時有一變點，再昇至某度時，變為無水鹽，又有一變點。總之，每遇一變點，其固體相改變一次，溶度曲線曲折一回。故此曲線作成圖 54 之情形 (KBCD)。

今將此曲線，更詳細討論之如下：當 0° 開始時 (圖 54 A)，設有純水及純冰，並有少許鹽，漸漸溶解。此時須降低溫度，方能保存冰相 (因溶液之冰點，比純水低)，於是沿着曲線 AK，走至 K 點，鹽纔不復溶解，因為此時水都變為冰。故在此處，為冰與固體鹽之混和物，換言之曰危點。

至 K 點後，若再欲使鹽多溶解，即須昇高溫度，於是冰相消滅，而其固體相，只有含 $m+n$ 分子水之鹽。此時溫度慢慢升高，加鹽，使溶液保守飽和，沿着曲線 KB，走至 B 點。在此點上，含 $m+n$ 分子水之鹽，變為含 m 分子水之鹽，於是溶度曲線，顯一曲折，且不論曲線 KB 及 BC 為若何形狀，前一種之溶度曲線，總比後一種直些。此種情形，完全與從前所說冰與水之轉變，或斜方晶硫與一斜晶硫之轉變 (§70) 者同。復沿着曲線 BC，走至 C 點，此在點上，含 m 分子水之鹽，變為無水鹽，於是溶度曲線，又顯一曲折。自此以後，此線不復曲折，至

其終點D,則關係環境,有各種不同之情形。例如,硝酸銀以其無水鹽之熔點為終點(溶液之濃度=100%)。又如,硫酸銅當某溫度,在其他和溶液中,失去結晶水,自此溫度升高,而溶度減少,最後幾以完全不溶解為終點。

若從K點,劃一直線 k_1k_2 ,平行豎座標,於是此線並與曲線AKBCD,可以將此圖劃為以下諸區域。在溶度曲線右邊,為未飽和溶液之區域。AK k_2 為「過熔化溶液」之區域。 k_1 KBCD為過飽和溶液之區域。在 k_1k_2 左邊,常常壓之下,只有冰與固體鹽能存在。

水化物之測驗。——利用溶度曲線(如圖54所表示者),可以測驗鹽與水之間,所有化合物之存在。從危點以上,曲線每有一曲折,即表出一種水化鹽,故每段曲線,表示之固體相,各不相同。而諸固體相之成分,常不能自然顯示出來。蓋祇有熔化而不改其成分,或能與其同成分之液體相成平衡者,則能測定之。但鹽在水溶液中,有此種情形者甚少,如以上所說 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之情形,最為罕見。故利用溶度曲線,或熔點曲線,發明化合物,殊有價值。今舉例於下:設有A與B兩種物體,彼此不相結合,現在向A加B,熔點降低,得出曲線AE(圖55)。沿此曲線,熔質冷凝,祇分出A,及至危點E,亦分出B。再加B,熔點升高,得出曲線EB,直至純B之熔點為止。沿此曲線,熔質冷凝,只分出B。

設使A與B能作成一種化合物AB,其分子比例為1:1(圖56)。今向A加B,於是作成AB,並溶解於過多之A中,影響A之熔點降低,及B加到某量,熔點低至危點 E_1 ,在此點上,由熔質分出A與AB兩種物體。再多加B,熔點升高,此與成分間未有結合之情形同,此時由熔質只分出AB。加B愈多,AB量愈增,及至M點,A完全變為AB,即為AB之熔點。此點為一最高限,因為無論加A或B,皆使純物AB

之熔點降低,復向前進,即是向AB加B,熔點降低,沿着曲線 ME_2 ,熔質祇分出AB,及至危點 E_2 ,亦分出B,自此熔點又升高,沿着曲線 E_2B ,直至純B之熔點為止。

圖 55.

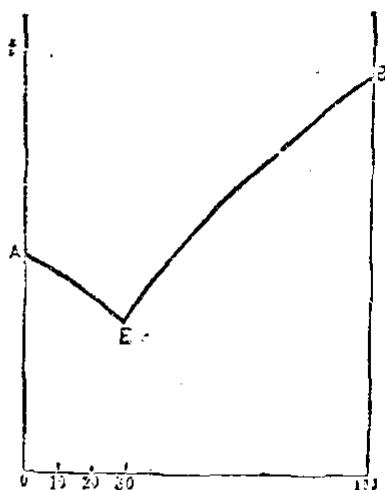
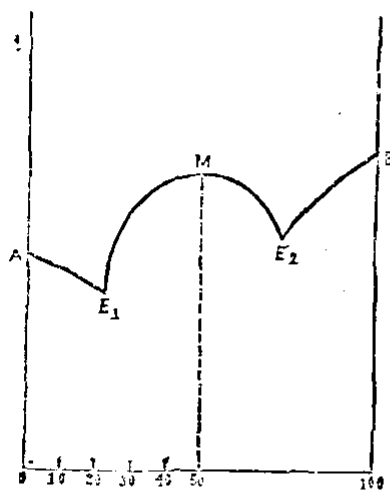


圖 56.



如A與B之間,不祇作成一種化合物,則每一種,皆使曲線生出一個最高點,即云,每一個最高點,相當一種化合物。試閱以下諸例,即能明瞭。

(1) 在 SO_3+H_2O 系中,由熔點曲線,示出此系有多種水化物(圖57),今以橫座標,表示 SO_3 之百分重量,A為純水之熔點,向純水加 SO_3 ,熔點降低,直至危點B,在此點上,冰與 $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ 同結晶出來。C, E, H, K, M諸最高點,各相當 $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot H_2O$, H_2SO_4 , $H_2S_2O_7$ 諸水化物。諸水化物各在D, G, J, L諸危點上,彼此分開。惟在每一危點上,有兩種水化物,同結晶出來,例如,在J上, $H_2SO_4 \cdot H_2O$ 與 H_2SO_4 同結晶出來。危點F為次穩固,此處有 $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ 與 $H_2SO_4 \cdot H_2O$ 同結晶出來。

(2) 在 $S+Cl$ 系中,想象其關係,知其在非水液體,亦幾與前同。由熔點曲線之形狀,示出化合物 SCl_2 之存在,前在§75已言之矣。

蓋此曲線有一最高點 C_2 (圖 58); 相當硫之元子百分之 20, 或云相當分子式 SCl_4 。最高點 C_1 相當化合物 S_2Cl_2 。 E_1, E_2, E_3 諸點, 各為 $S+S_2Cl_2, S_2Cl_2+SCl_4, SCl_4+Cl_2$ 之危點。

氮與硫所成諸化合物之關係 (圖 58 之 C_1 及 C_2); 與從前所云氮化鈣與水所成諸水化物者同。

圖 57.

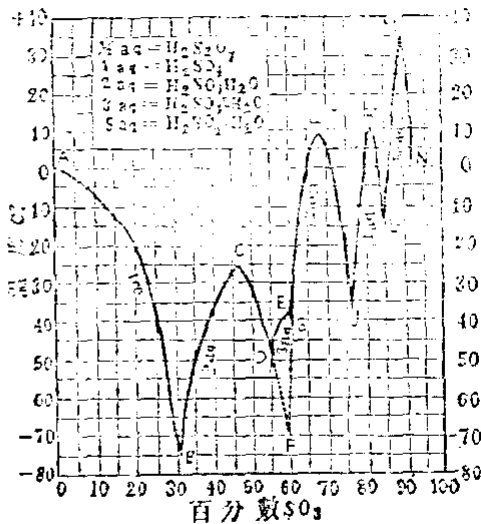
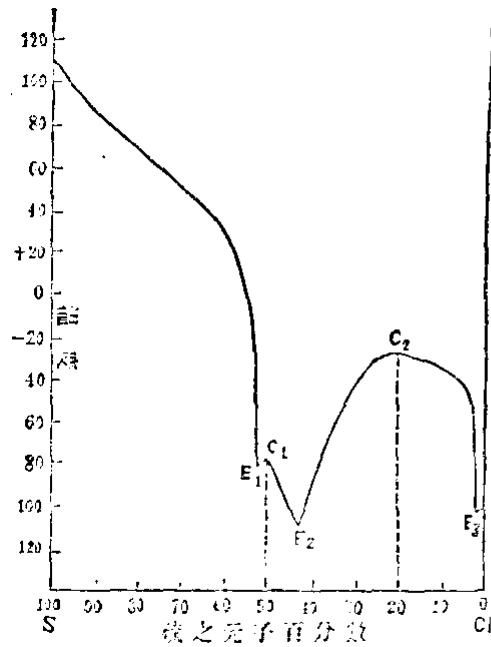


圖 58.



過飽和溶液。——若在 33° 稍下, 作硫酸鈉之飽和溶液, 小心看守之, 使其不與任何固體鹽接觸, 會能冷至室內溫度, 而不結晶。若於此時加進極小一塊硫酸鈉結晶 ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), 卽足以使其突然結晶出來。

鹽能作成過飽和溶液者, 不獨硫酸鈉如是, 並有其他多鹽, 如抱硫硫酸鈉, 及有許多硝酸鹽, 皆其例也。此種溶液, 稱曰過飽和溶液。如其溶液中, 無固體鹽之跡, 則是十分穩固, 雖以玻璃棒磨擦之, 或振動之; (尋常促成結晶之法), 亦不分出結晶。然此種情形, 謂之次

穩固,因其猶有一個不穩固之境遇(過飽和)。

硫酸鈉之過飽和溶液,冷在室內溫度以下,結出另一種水化物結晶,即 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。但其境遇,仍是次穩固,因其遇有 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之蹤迹,即沉積出 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 變為穩固境遇。

過飽和溶液加進極少鹽迹(結晶核),即能滅其次穩固之境遇。Ostwald 研究結晶核所需之量,小數位可小至 10^{-10} 克。由此知道,從前誤認次穩固境遇,可以自然消滅者,乃是因其需量極少,前人未曾覺察出來。蓋這樣小塊之結晶,空氣中即常浮着(特別是在實驗室中),瓶子邊上亦常附着,所以尋常方法,祇用將盛過飽和溶液之瓶子廠開,或以玻璃棒擦其邊壁,即可促成結晶,變為穩固境遇。

238. 酸,鹽基及鹽三者,在水溶液中,皆分為離子,其理由已在 §65 及 §65 說過。至其分離之強弱,則關係溶質之本性,及溶液之溫度與濃度。此種例子,已在各節中說過不少。例如,鹽酸與硝酸之 $\frac{1}{10}$ 標準溶液,幾為完全分離,而碳酸與硅酸,則分離極少。鉀,鈉及鹼土金屬之羥化物,在此種濃度時,亦幾為完全分離。蓋鹽之電離,普通都是甚強,如有弱者,亦歸在特別原因。酸及鹽基之電離,則強弱不等。

〔鹼金屬之成鹽素化合物之電離值,幾皆相同。鹼金屬之硝酸鹽與氯酸鹽之電離值,實際上亦皆相同,並與鹼金屬之成鹽素化合物之電離值,相差甚微。鎂,鈣,鋇之成鹽素化合物之電離值,幾皆相同,但與鹼金屬之成鹽素化合物之電離值,大不相同。據 Ostwald 公例,鹽之電離值(%),隨離子價改變,並其關係可用一公式表之:

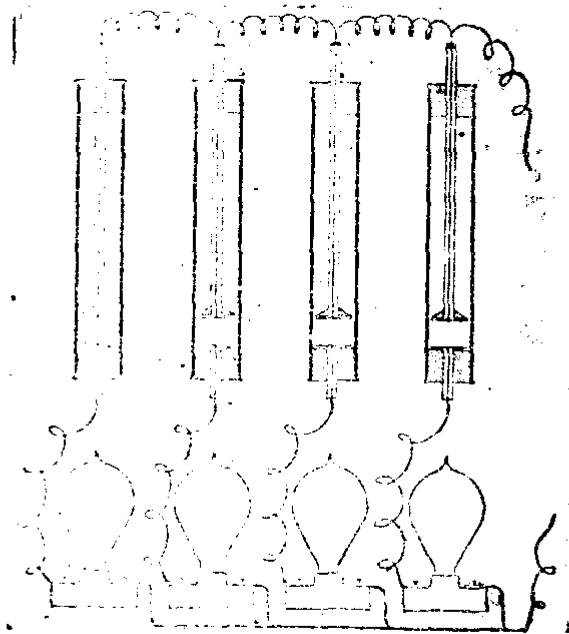
$$\frac{1-\alpha}{v_1 v_2} = k,$$

$1-\alpha$ 為未電離之百分值, v_1 及 v_2 為離子價, k 為常值。A. A. Noyes 及 Falk 在 0.05 克分子濃度之溶液中,求得結果如下]:

離子價之乘積	電離之百分值	未電離之百分值	$k = \frac{1-\alpha}{v_1 v_2}$
1×1	87.0	13.0	13.0
2×1	73.1	26.9	13.5
3×1	61.0	39.0	13.0
4×1	48.8	51.2	12.8
2×2	40.7	59.3	14.8

各種溶液各含相當量之電解物，其電導性不同，而其電離程度亦依此各異。Whitney (圖 59) 曾發明出一個儀器，今將此情形顯示之如下：

圖 59.



四個玻璃桶 (3 cm. 半徑)，每個裝置兩塊平行鉑圓片 (用銅片亦可，惟不甚佳) 作電極，上頭一個，可以移動，下頭一個，接一白熱燈，用導線將此儀器聯成一體，通進一個交換電流 (110 volt)。先於每桶內，倒進 120 cc. 蒸溜水，再各於一桶內，裝滿 5 cc. $\frac{1}{2}$ 標準濃度之鹽酸，一桶硫酸，一桶一氯醋酸，一桶醋酸，每桶內之電極距離，使成一樣，於

是看出鹽酸底下之電燈最亮，即云該溶液之電阻力最小。其餘諸燈，依以上諸酸之次序，光度遞弱。再將諸桶內之電極距離移動之，使諸燈之光度作成一樣，於是看出鹽酸中之電極距離最遠，而在醋酸中，幾乎靠在一塊。

如以釋化鉀中和以上諸酸，復作此試驗，則顯出諸鹽之電導性，幾乎相同，即云電離一樣。差不多電極在同高時，電燈作同樣亮。

239. 在一種電離甚強之鹽溶液中，應可希望求出陽離子與陰離子之性情。試想溶液之性情，應該是由兩種離子之性情綜合起來的。今考其物理性及化學性，果然如此。如關於化學性，凡合同樣金屬離子之鹽溶液，皆有同樣反應。例如，向鉛鹽溶液，通進硫化氫，皆沉澱出黑色硫化鉛，或加進硫酸，皆沉澱出白色硫酸鉛。凡合同樣酸根之鹽溶液，亦有同樣反應。例如，向硫酸鹽溶液，加進氯化鉍，皆沉澱出白色硫酸鉍。試想諸鹽在固體時之性情，極不相同，而在溶液中現出同樣反應，殊屬奇異。今假設溶液有電離作用，該問題即不難解釋矣。

再者，金屬化合物，若有不作電離者，則與其尋常鹽之性情，完全不同，例如，氫化第二汞 (§281)，及 acetylacetone 之金屬化合物（看有機化學）是也。

至關於物理性，亦顯出『綜合性』，但有時須從間接方面看出（帶色鹽則能直接看出），例如，糖溶液之比重，可用一公式表示之甚準：

$$S = 1 + K \cdot n$$

n 為每一立特中之克分子數， K 為一常值。如有一種電離甚強之鹽溶液，其比重被陰離子增加以 $1 + \alpha n$ ，陽離子增加以 $1 + \beta n$ ， α 及 β 為常值。設該溶液具綜合性，則其比重應為

綜合性 Additive nature

$$S=1+n(\alpha+\beta)。$$

α 及 β 之值,尚未能求得。設有諸鹽之陰離子皆同,而陽離子各異,則其比重如下:

$$S_1=1+n(\alpha+\beta_1), S_2=1+n(\alpha+\beta_2), S_3=1+n(\alpha+\beta_3) \text{ 等等。}$$

又有諸鹽之陰離子皆同,而陽離子各異,惟各與以上諸鹽之陽離子同,則其比重如下:

$$S_1^2=1+n(\alpha_1+\beta_1), S_2^2=1+n(\alpha_1+\beta_2), S_3^2=1+n(\alpha_1+\beta_3) \text{ 等等。}$$

由此,得出二者之差,爲 $S_1-S_1^2, S_2-S_2^2, S_3-S_3^2=n(\alpha-\alpha_1)$ 。設其皆具綜合性,則諸差值皆必相等。所以證明諸差值相等者,即所以證明其有綜合性也。

茲舉一實例如下:考 $KCl, NaCl, NH_4Cl$ 的溶液比重,與 $KBr, NaBr, NH_4Br$ 的溶液比重之差,實爲

$$KCl-KBr=NaCl-NaBr=NH_4Cl-NH_4Br。$$

再者,不獨比重顯出綜合性,他若壓縮性,毛管性及折光率,亦皆如此。

根據電離設想,亦可預言:若將各含一個克分子之強酸與強鹽基之稀溶液混和之,其所生之熱量變動,應該相同。今由實驗證出,果然如此(13.8克羅),蓋酸與鹽基混和,僅是其中之離子作成水(§65),自然應該得出同熱量變動。至若兩種鹽溶液混和,其離子當混和前與混和後,皆是獨立存在,亦自然應該未有熱量變動。

第四十四章 量酸法 量鹼法 指試劑

240. 液體中之酸量或鹽基量,能用容積分析法,簡單測定之(§93)。故容積分析法,有一部份曰量酸法,有一部份曰量鹼法。設欲測定某容積液體中之鹽酸量,即將該液體任意量出某容積(50 cc., 10 cc. 或可更少;但看其濃度如何)置於一器內,再用一種已知濃度之氫

化鈉溶液，裝在一滴管內，慢慢滴在此液體中，剛使中和為止。於是從所費去之氫化鈉容積(cc.)，可以算出鹽酸之濃度。

*例如：測定一立特溶液中硝酸量，設有 10 cc. 該溶液，正被 7.3 cc. 鹼標準溶液中和。蓋此 7.3 cc. 鹼溶液，應與同容積之硝酸標準溶液相當。所以 10 cc. 該溶液，等於 7.3 cc. 硝酸標準溶液，即云，含有 7.3 個氫分子之硝酸，或云 61×7.3 毫。故此一立特溶液，應含百倍此量，即 45.99 克。

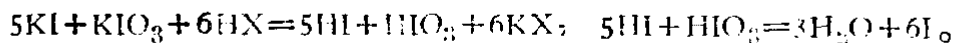
凡欲測定一種酸或一種鹼之濃度，須先有一種已知濃度之鹼溶液或酸溶液，並有一種極靈驗之指試劑，可以準確示出中和點。

(1) 已知濃度之酸溶液或鹼溶液之製法。—製法甚多，但常用草酸 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ，琥珀酸 $C_4H_6O_4$ ，或酒石酸 $C_2H_6O_6$ 為基礎物，因為這些酸之結晶甚佳，並易作得十分純潔，故其溶解於水之量，能在分析天秤上稱得甚準。即將以上諸酸之任一種，稱出一個「克當量」(半個克分子)，溶解於水，稀淡之，為一立特，即作成該酸之標準溶液。於是利用此酸溶液，又能製出鹼之標準溶液。即將氫化鈉，或氫化鉀(氫化銨亦可)，稱出一個克當量稍多(或 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{10}$ 個克當量均可)，溶解於水，復用以上所作之酸標準溶液，滴正其濃度即得。

*碳酸鈉亦可作滴定之基礎物，其手續如下：先將此物加熱，逐出潮氣；稱出某量，溶解於水，蒸沸之；覆一玻璃片，片之中間有一眼，能將一個滴管嘴，置於其中。設有一種酸溶液，欲滴定其濃度，即使其從一個滴管內，滴至此滾沸溶液中，剛至中和為止。酸遇碳酸鈉，放出二氧化碳；覆一玻璃蓋，所以防其液體濺出。

*碘化鉀與碘酸鉀之混和溶液，亦能用以滴定酸之標準溶液。碘化鉀與碘酸鉀遇酸，即分出氫碘酸及碘酸，而此二物又立時起反應如下：

克當量 Gram-equivalent



由此觀之，每一當量酸，放出一元子碘，而碘量可以用抱硫硫酸鈉滴定之。用此法作得之結果甚準。

(2) 中和點之測法。——酸被鹽基中和，或鹽基被酸中和，到其中和點時，并不顯出若何現象，故須加入一種指示劑，以指示之。即云，如中和液加多時，則顯出顏色之改變如 litmus (鹼溶液顯藍色，酸溶液顯紅色)；phenolphthalein (鹼溶液顯紅色，酸溶液無色)；methyl orange (鹼溶液顯黃色，酸溶液顯紅色) 及其他等等，皆可作指示劑。設有一種鹼溶液或酸溶液，慢慢加於一種酸溶液或鹼溶液中，如其中已有指示劑，則剛過中和點，即顯變色。

241. 指示劑之理論。——指示劑用電離理論解釋之，可以講得透徹。指示劑大半為一種弱酸，遇鹽基，即作成一種電離甚強之鹽。若向一種酸溶液，加進兩滴指示劑，其電離作用，本已甚弱，今又遇着多酸，實際上可以減至零。現在用一種鹽基滴定之，於是酸之 H 離子，即被鹽基之 OH 離子去掉，若此酸性甚強，可以直至最後時，而液體中所剩之 H 離子，猶足以阻止指示劑之電離。所以不多加一滴鹼時，不能有指示劑之陰離子存在。蓋指示劑未電離之分子，與其已電離之陰離子之顏色不同，故顯出顏色改變。如此情形，顏色改變之界限，能極清楚。反之，若其滴定之酸甚弱，當其滴定將終時，而液體中所剩之 H 離子，已不足以阻止指示劑之電離。於是未到滴定終點時，即有指示劑之陰離子存在。如此情形，顏色改變之界限，不能極清楚。回想以上說過滴定碳酸鈉溶液，必得蒸沸，逐出碳酸 (§240)，即此原因。

由此觀之，如滴定一種弱酸，須選用一種電離甚弱之指示劑，如 phenolphthalein。蓋被滴定之酸雖弱，而此物比其更弱，如此變色

界限,可以極準再者,滴定弱酸,須用強鹼基,如用弱鹼基,則指示劑所成之鹽,太易被水分解。例如,用氫滴定醋酸,以 phenolphthalein 作指示劑,氫不到加得甚多時,指示劑不能變紅,因為指示劑所成之鹽 (ammonium phenolphthalein): 當極稀時,幾乎完全被水分解 (§65)。

如滴定一種弱鹼基,須選用一種電離較強之指示劑,如 methyl orange。此種指示劑所成之鹽,雖當鹼基濃度變弱時 (靠近滴定終點),被水分解,亦甚有限,故其陰離子之顏色,仍甚顯著。再者,滴定弱鹼基,須用強酸,這樣中和點到了後,再多加一滴酸,即可減少指示劑所成之鹽之電離,而顯其未電離之分子之顏色。

phenolphthalein 為最弱之指示劑, methyl orange 為最強之指示劑,考其他指示劑,皆在此二者之間,於是諸劑之適當應用,可以斷定出來。

根據以上理論,可得幾條實例如下:

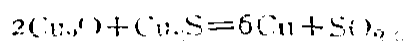
1. 對於強酸及強鹼基,任何指示劑,皆可應用。
2. 對於弱鹼基,須用強指示劑 (methyl orange)。
3. 對於弱酸,須用弱指示劑 (phenolphthalein 或 litmus)。
4. 弱鹼基須用強酸滴定,弱酸須用強鹼基滴定。

第四十五章 銅

242. 產銅最富之區域,如北美洲,西班牙,瑞典,烏拉山,蒙古及智利等處。其中尤以美洲為最重要,供給全世界所需之量,約為 75%。重要銅礦,為紅銅礦 (Cu_2O), 孔雀石及藍銅礦 (兩種皆為鹽基性碳酸銅), 輝銅礦 (Cu_2S), 黃銅礦 (CuFeS_2)。

若從不含硫之礦石中鍊銅,其法極為簡單,將其與煤泥和熔化之,即被還原為金屬。若從含硫之礦石中鍊銅,則手續極為複雜,並經過幾次改良,將礦石打碎,煅燒之,使其一部份硫化銅,變為氧

化銅後使其與砂子及『硅熔劑』(亦加進些煤為還原硫酸銅)混和熔化之,於是其中所含之鐵,變為硅酸鹽,而銅不變。加熔劑之目的,為降低鑽石之熔點,並使不純潔物(在此情形為鐵),收集在『渣滓』內。渣滓為熔化的硅酸鹽等物,浮在面上,可以去掉。該熔化手續,連作幾次,直至所有之鐵,皆被去淨為止。這樣製得一種硫化銅與氧化銅之不純潔的混和物,名曰matte。再經幾次烘烤之,熔化之,可以得出粗銅:



最後加煤熔化之,還原其所剩下之氧化銅。

*以上所得之銅,常含少許別種金屬,而此種不純潔物,減輕其電導性甚厲害,故銅作電工用,尤需精純。現在精製純銅,皆用電分法,可以製出化學上之純銅。設有一種不純銅之溶液,被電分,在適當情形之下,可以沉澱出堅實純銅,而其不純潔物,仍留在溶液中,或沉積成粉狀,並由此粉 (slime) 可以得出金與銀頗多。

*尋常電分法之裝置,用換懸掛許多粗銅厚板(陽極)及純銅薄片(陰極)於硫酸銅溶液中,其中加少許硫酸,使成酸性。銅板連於一電機之陽極,銅片連於陰極。於是純銅沉積在銅片上,而相當量之粗銅,入於溶液中。

物理性.——銅為亮紅色,頗硬,但有極大之展性及曲性,可以拉成細絲,並錘成薄片(類似金葉),薄片透光,顯出綠色,比重8.95,熔點1083°,沸點2310°。

化學性.——銅當常溫度,在乾空氣中,永遠不變,但在濕空氣中,覆上極薄一層灰綠色之鹽基性碳酸銅,可以保護之,不至再受侵蝕。在空氣中加熱,變為氧化銅CuO。硝酸極易與之起作用(§120),而稀鹽酸不與之起作用。硫酸當常溫度與之無影響,而當高溫度

起反應，放出二氧化硫 (§78)。氫與氧溶解銅，作成藍色液體 (氧化銅氫)。向銅鹽溶液，加鐵、鎂，或其他金屬，可以置換出銅。

用途及合金。——銅及其合金在工藝上之用途甚大。其著名之黃銅，為一份鋅及二份銅之合金，比純銅之硬度大。德國銀之成分，約為 50% Cu, 25% Ni 及 25% Zn, 其電導性受溫度之影響極小，故作『電阻線圈』用，極有價值。關於青銅，參看 §199 及 §290。

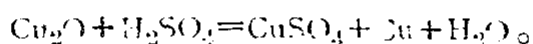
銅作『電鑄』用者甚多，即先用石膏造一模型，外塗一層石墨，使其可以傳電，置於硫酸銅之溶液中。並於該溶液內，復放進一塊純銅板。模型連於一電池之陰極，銅板連於陽極。將兩電極之電位差，適宜管轄之，銅即結實沉積在石膏模型上，作成與原形無異之銅器。

銅之化合物。

243. 銅作成兩級鹽，第一級由氧化第一銅 Cu_2O 生出，第二級由氧化第二銅 CuO 生出。

第一銅之化合物。

氧化第一銅， Cu_2O 。——由第二銅鹽，用各種方法，可以得出氧化第一銅。例如，用葡萄糖，亞砷酸，hydroxylamine，或其他物體，還原第二銅鹽之鹼性溶液，即作成此物。紅黃色結晶粉，常常溫度，不受空氣影響。氧化第二銅被熱，分解為氧化第一銅及氧， $2\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ 。在 1025° ，氧化第二銅之分解張力，可到 150 mm., 查空氣中氧之部份壓力，為 $\frac{760}{5} = 152$ mm., 故謂氧化第二銅，當此溫度在空氣中，完全變為氧化第一銅。氧化第一銅溶解於氫，因其吸氧，即速變為氧化第二銅，現出藍色。氧化第一銅遇硫酸，作成硫酸銅與銅：



這個作用許是先作成硫酸第一銅，而此第一銅離子，立時變為第

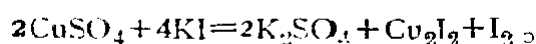
二銅離子及銅：



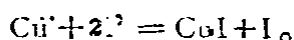
第一銅鹽，現在知道者有硫酸鹽及成鹽素化合物。 Cu_2Cl_2 ， Cu_2Br_2 及 Cu_2I_2 皆不溶解 (§235)，蓋成鹽素之元子量愈大，溶度愈小。

氯化第一銅， Cu_2Cl_2 。——由其蒸氣密度，顯出分子式為雙的。氯化第二銅與銅蒸沸之，或硫酸銅與氯化鈉之混和溶液，飽和以二氧化硫，傾入水中，即分出氯化第一銅白色結晶，當潮濕時，極易吸氧，變為綠色，作成鹽基性氯化銅 $\text{CuCl}\cdot\text{OH}$ ，故欲其保存之，須置於水底下。當 430° 溶化，約當 1000° 蒸沸，溶解於濃鹽酸及氫中。這些溶液，始為無色，繼而變藍，因其吸收氧，作成第二銅化合物。亦能吸收一氧化碳，作成一種不穩固之化合物 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\cdot\text{CO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，無色薄片結晶，此性可以利用之，作氣體分析。

碘化第一銅， Cu_2I_2 。——硫酸銅溶液，加碘化鉀，作成此鹽，並分出一半碘：

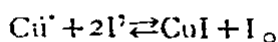


在此反應中，應是先作成碘化第二銅，後再破成碘化第一銅及碘。或云，碘化第二銅之離子起反應如下：



碘化第一銅不溶解，故不作電離。

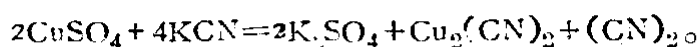
*據 Ostwald 研究，這是一個可逆反應，碘化第一銅雖然云為不溶解，但其反應仍不完盡，猶有些第二銅離子，留在溶液中。蓋此反應之反方向，是由碘化第一銅溶解於酒精碘溶液之事實，顯示出來，故此反應寫為



欲使這個沉澱，愈得完盡，須加進一種物體，去掉反應中所產之物

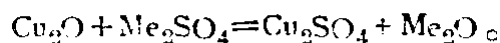
之一種。如加進 SO_2 去掉 I, 極有效驗, 因為碘不獨被其去掉, 並變為離子, 以增加平衡左方之一成分之濃度。

氰化第一銅, $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ 。——此物之製法, 類似碘化第一銅之製法, 即云, 硫酸銅與氰化鉀兩種溶液混和之, 氣有一半作氣體跑出:

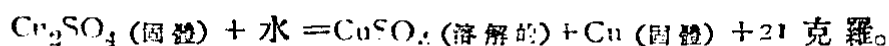


氰化第一銅極易溶解於過多之氰化鉀中, 作成一種鹽 $2\text{KCN} \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2$, 其中含有複陰離子 $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ 。在此種情形, 實際上使所有銅皆作成複離子, 因為該溶液不顯銅之尋常反應。蓋尋常銅溶液, 雖然極稀, 遇硫化氫, 亦給出硫化銅沉澱 (§73), 但在此種溶液, 不生沉澱。

硫酸第一銅, Cu_2SO_4 。——當 160° , 並不在水跟前, methyl 或 ethyl sulphate 與氧化第一銅起作用, 即作成硫酸第一銅:



此鹽被水分解甚快, 放出熱:



藉此可以解釋出 (§10:) 為何當初製造此鹽, 屢試為之, 而總歸失敗, 並有一極長時期, 認為此鹽為不能製造之故也。

第二銅之化合物.

244. **氧化第二銅, CuO** 。——銅在氧中, 熱至高溫度, 製出此物, 結實黑粉狀。硝酸銅被赤熱, 羥化銅或碳酸銅被煨燒, 亦製出此物。其當極細時, 面上吸藏多量水蒸氣, 當高溫度時, 能將其氧給予還原劑, 故在有機分析中, 極有用處。

羥化第二銅, $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。——一種銅鹽溶液, 加羥化鉀或羥化鈉, 即分出膨脹毛羽狀之藍色沉澱 (水綱 §195)。如將該液體蒸沸

之，變為黑色，放出水，作成氧化第二銅。

氯化第二銅， $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。——氧化第二銅或碳酸第二銅溶解於鹽酸，得出此鹽，藍色斜方針狀結晶，但是常因母液粘在面上，現出綠色。易溶解於水及酒精。其無水鹽為黃色，濃溶液為綠色，稀溶液為藍色。藍色為此鹽之顏色，並為銅離子在水溶液中之顏色，因所有銅鹽之稀溶液，不管其酸根若何，皆是藍色。至其濃溶液之綠色，似是因為作成複離子，如 $(\text{CuCl})^+$ 是也。

溴化第二銅與氯化第二銅相似，而碘化第二銅，極不穩固，立時分解為碘與碘化第一銅 (§243)。

硫酸第二銅， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。——此物亦名曰藍礬，為最慣見之銅鹽。其製法，將銅溶解於硫酸。再者，為一種副出產品，大半從鍊金鍊銀得出來的。此鹽為大塊藍色三斜結晶，在 100° ，失去四分子水，熱至 200° ，失去第五分子水。無水硫酸銅為白粉狀，吸水甚厲害，又變藍色。當 20° ，100份水溶解42.31份結晶硫酸銅。此鹽作電鍍及其他用途甚多 (§242)。

從前以為銅鹽極毒，自從發現一個成年人，每天吃0.1克硫酸銅，並無危險，於是認為從前之意見錯謬。銅鹽雖當極稀時，亦能殺微菌，藻菜等物，而此種有機物，甚至於在銅桶中，亦不能生長。蓋每一立方呎水，加進幾克硫酸銅，可以使水完全無生長有機物之能力。

硝酸銅， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 。——此鹽能與三個或六個分子水結晶，為深藍色。

碳酸銅。——其正鹽尚未製得，祇其鹽基性鹽，已製造出來。

亞砷酸銅， CuHAsO_3 。——此鹽為一種顏料，曰 Scheele 綠。他若 Schweinfurth 綠，或云巴黎綠，乃是亞砷酸銅及醋酸銅之雙鹽。此兩種

顏料,皆是極毒,對於染毛織物及糊牆紙,常禁制不用 (§152)。

硫化銅, CuS 。—硫化氫引過銅溶液,得出黑色沉澱硫化銅。常潮濕時,在空氣中,慢慢被氧化為硫酸銅。在氫氣流中加熱,製出硫化第一銅 Cu_2S 及硫化氫。

銅鹽與氫之化合物。—氫溶液與銅鹽混和,如氫不太多,即作成雙化銅之沉澱。該沉澱溶解於過多之氫中,作成深藍溶液。該溶液被蒸發,或加酒精結晶出一種氫之化合物,茲舉一標本式, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 若熱至 150° , 即變為 $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ 。在諸物之水溶液中,皆假設其含有銅與氫之複離子,因其不顯銅之尋常反應故也。例如,加鉀化鉀,不生沉澱。但其他銅之反應,猶有現出者,如加硫化氫,則生沉澱,由此證出該液體中猶有自由銅離子,不過其量極少耳。

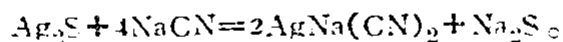
第四十六章 銀

245. 天然產之銀,其塊甚大,有到 100 吨重量者。重要銀礦為 argentite Ag_2S , stromeyerite $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$, pyrargyrite $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, 及 stephanite $\text{Ag}_5\text{S}_4\text{Sb}$ 。又在 cerargyrite AgCl 中,亦尋出少量銀。海水含有銀化合物之跡迹。許多鉛礦,如方鉛礦,含有少許銀,並有可以提煉者。

世界產銀最富之區域,為墨西哥(供給全世界用銀量之三分之一以上),美國(Colorado 及其鄰省),坎拿大(Ontario)及澳洲。

現在每年全世界所出之銀之總量,約有 55000000 troy ounces (約合 1710000 吨)。

現在從礦石中提煉銀,大半用氰化作用之方法:即將礦石捻碎,置於稀氰化鈉溶液(0.1—0.4%)良久,硫化銀被溶解,作成雙氰化物,其等式如下:



惟該溶液溶解銀，到了某量時，則作成一平衡，因為 N_2S 又與銀起反應，變回硫化銀。如欲免去此病，可向溶液中吹進空氣，使硫化鈉被氧化。他若金屬銀、氯化銀，亦皆可用氰化鉀溶液取出來 (§248)。今由此種雙氰化物之溶液中，用鋅沉澱之，或通電分解之，即得出銀。

鉛礦石常含有銀。當鍊鉛時，銀皆入於鉛中，可照以下方法，使銀恢復出來。將含銀之鉛，溶化之，慢慢冷涼，直至開始凝結為止。考純鉛之熔點為 327° ，加銀，降低其熔點，如其成分含 2.5% 銀，即降至危點 (304°)。現在被溶之鉛所含之銀，如在 2.5% 以下，當冷涼時，純鉛結晶出來，此與稀鹽溶液冷涼，純冰結晶之情形同。將結晶鉛去掉，並將此情形看守之 (此法謂之 Pattinsonizing)，直至作到其中約含 0.1% 銀為止。此後再用「灰吹法」，去淨所剩之鉛。即將其置於毛孔物質 (骨灰或粘土與石灰石) 所作之灰皿中，放在反射爐內，溶化之。蓋鉛被氧化，作成易溶化之氧化物 PbO 。時時向其爐內吹風，並裝置一個烟筒，於是氧化鉛有一部份被逐出，有一部份被毛孔物質吸收。最後銀面上之氧化鉛，可變為極薄一層，銀在其底下反光，現出美麗如虹之顏色。若其薄膜有破裂處，即顯出銀之亮面，最後作成金屬銀。

此外又有一個 Parkes 法，其所根據之原理，乃利用兩種稍具攪混性之溶劑間之分配性也。鎔鋅與鎔鉛，如其溫度不過 400° ，彼此僅少許溶解，如超過 950° ，即自由攪混矣。銀在鎔鋅中溶解，比在鎔鉛中大幾百倍。故將含銀之鉛與鋅一同溶化，鋅能將銀從鉛中提取出來。其法如下：將含銀之鉛，熱至鋅之熔點以上，約加 2% 鋅，攪混之。於是實際上鋅能將所有之銀從鉛中取出，並浮在熔質面上。冷之，在浮上一層，分出鋅與 Ag_2Zn_3 之混和結晶，並可撇取之。將其鎔

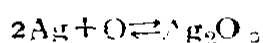
成板片，作成電分法之陽極，由此純銀聚積在陰極上，而銀粉（內有 70—80 Ag 餘者為鉛）沉積在底上。復用灰吹法，可以鍊淨。利用此法，可使鉛中之銀量，減至每 1000 斤鉛僅含 5 克銀。

現在用電分法鍊銀，美洲已通用甚廣，其大部份從『銅礦泥』（§242）中製出。

市上之純銀，常含少許銅及其他金屬。Stas 製造化學上純銀之手續如下：將已鍊好之銀，溶解於硝酸中，用鹽酸沉澱出氯化銀，再加稀釋化鉀及奶糖一同蒸沸之，被其還原，最後藉用氫氧氣，在一石灰所作之器具中，蒸溜之。

物理性。——銀為正八面形結晶，白色有光澤。銀之傳電及導熱兩性，在金屬中為最佳。展性及延性甚大，比重 10.5，熔點 960°，沸點 1955°，當其揮發時，作成藍色蒸氣（Stas）。熔銀吸收氧，然當凝固時，即逸出來（§9）。關於膠體銀，參看 §196。

化學性。——銀為貴重金屬之一種，蓋化學上所謂貴重金屬者，即金屬在常溫度，或高溫度，並在常壓下，不直接與氧化合者也。但壓力加大，當高溫度時，銀能直接與氧化合：



銀遇硝酸，常溫度，即起作用。遇硫酸，祇限於高溫度。遇鹽酸，影響極小。惟遇硫化氫，反應甚敏，雖空氣中所有硫化氫之踪跡，亦能使銀之亮面發暗棕色（ Ag_2S ）。

用途及合金。——實際上應用純銀甚少，如製造器皿及貨幣，皆用銀與銅之合金。銀板及裝飾品所用之合金，常含 75% 以上之銀。美國及歐洲各國之銀幣，為 90% 銀及 10% 銅。英國之先令含 02.5% 銀。銀內摻銅，其性更硬。

銀用作銅或其他金屬之包皮甚多。現在鍍銀，多用電分法

(§242),即將被鍍之物作陰極,銀板作陽極,電槽內之液體,爲氰化銀溶解於過多之氰化鉀。

銀之化合物.

246 現在已知道之氧化銀,爲『少氧化銀』 Ag_2O (極不穩固),氧化銀 Ag_2O (由此物能作成銀鹽),過氧化銀 AgO (由銀與臭氧作成),

氧化銀, Ag_2O .——一種銀鹽溶液,加上氫化鈉,或氧化銀水(去淨炭酸),作成深棕色非結晶之沉澱。少許溶解於水(當 25° ,每一立特水:溶解 2.16×10^{-4} 個克分子)。該溶液具鹼性,其中必有氫離子,故想象其含氫化銀。考其飽和水溶液,約有 70% 分子被電離,故氫化銀之鹽基性,未有驗金屬強,但比氫厲害。濕氧化銀 ($AgOH$) 從空氣中吸收二氧化碳。銀鹽溶液之反應,爲中和性,而其他貴重金屬所成之鹽,大半具酸性反應,因其在水中,微受分解。氧化銀被熱至 250° , 分解爲元素。在 100° , 被氫還原。容易溶解於氫水,作成複離子 $Ag(NH_3)_2$ 。

氯化銀, $AgCl$.——一種銀鹽溶液,加上鹽酸,或溶解的氯化物(如氯化鈉),即得出氯化銀,爲特別凝乳狀之沉澱,幾乎不溶解於水,當 13.8° , 1 份鹽溶解於 715800 份水中。

*將一種銀鹽溶液,小心加入氯化鈉(或其他氯化物)溶液中,可以求出一點,在此點時,無論向其加銀鹽溶液,或氯化物溶液,皆能使其生出雲霧狀 ($AgCl$)。此時液體,必是氯化銀之飽和溶液,不含別種銀鹽及氯化物。該氯化銀溶液,極稀,可以假設其所溶解之部份,完全電離。現在若加進銀離子或氯離子,即使氯化銀之電離減輕,作成 $AgCl$ 分子,但此時溶液已經飽和,故不能存留,必沉澱出來。氯化銀在濃氯化鹼溶液中溶解,比在水中者多,此是作成複鹽之原因。

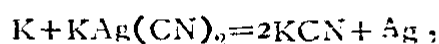
氯化銀易溶解於氫,及氰化鉀,抱硫硫酸鈉諸溶液中,作成複

離子。

如使氯化銀之氫溶液，當室內溫度，在暗中蒸發，即分出氯化銀之八面形結晶。

溴化銀， AgBr ，——此物為淺黃色。其在水中之溶度比氯化銀小。難溶解於氫，但易溶解於抱硫硫酸鈉。碘化銀為黃色，其溶度，當常溫度，比溴化銀更小。不溶解於氫。這些成鹽素之化合物，當高溫，溶化之，冷涼，作成一種物體，類似角質，可用刀割之（*horn-silver*，看§245）。氯化銀 AgF 之溶度，比前三種皆大得太多。

氰化銀鉀， $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ，——銀溶液加氰化鉀，得出此物，易溶解於水，作電鍍用者甚多。當電流通入其中，鉀初積於陰極上，而 $\text{Ag}(\text{CN})_2$ 走至陽極（銀的）上。惟陰極上之鉀，能使氰化銀鉀之銀，沉積於陰極上：



而陽極上之 $\text{Ag}(\text{CN})_2$ ，由其極上取一元子銀，作成氰化銀，又與氰化鉀結合，作成雙鹽。若此情形，用鉛作陽極，則 $\text{Ag}(\text{CN})_2$ 放出氰氣，作成氰化銀，覆於陽極上，不久電流被阻止。

所有之銀鹽，遇光，皆受感應，即云，被光分解是也。氯化銀，溴化銀及碘化銀感光特別厲害。而其被感之光，又以光帶中之紫光線與紫外光線，特別靈敏。其結果，成鹽素逃出，鹽之顏色先變紫，繼變黑。如此製出之黑色，又能被氯水或溴水變白。此種鹽之感光靈度，大部份關係其被沉澱之情形。

247. 照像。——氯化銀與溴化銀之感光性，為照像作用之基礎。其法摘要言之如下：一塊玻璃片，覆上一層「感光膜」，即云，塗上一層氯化銀或溴化銀之薄膜。從前都是照像者自己製造，將成鹽素鹽（例如 CdI_2 ）之 *collodion*，塗在一塊玻璃片上，溶劑蒸發出去，鹽

感光膜 *Sensitive film*

留置下來，復將該片蘸入硝酸銀溶液，即在片上作成成鹽素化銀，此種像版名曰溼片，但現在差不多皆用乾片。

乾片在商業上製造甚多。其製法，將含溴化銀之 gelatine (亦或有用 collodion)，塗在一塊玻璃片上，作一層薄膜。

照像器爲一「暗室」，像版置於其中，向一「光像」暴露之，謂之隱像。光像可使銀鹽起化學作用，蓋銀鹽被光影響，作成副銀鹽，放出成鹽素，成鹽素即與 gelatine 或 collodion 結合，使副銀鹽不致再變回銀鹽。但現在像版上，猶不見像，須設法顯露之，謂之顯像。將該像版置於一種液體中，該液體含一種還原性之物體，作顯像劑，其模範顯像劑，爲草酸第一鐵在過多之草酸鉀溶液，但現在亦常用別種有機化合物(如 amidophenols 等物)。於是在該像版上，凡已感過光之銀鹽，即依其受光之強弱，被顯像劑分出極薄一層多寡不等之金屬銀，而未感過光之銀鹽，則不受影響。作過顯像手續後，復須「固定」之，謂之定像。將其置於抱硫硫酸鈉溶液中(亦曰 hypo)，去其銀鹽。若未作定像手續，而像版遇光，即使所剩之銀鹽分解，故未作定像時，像版萬不可見光。

定像以後，像版上留一影子，凡物之光明處，影子黑暗，而黑暗處，影子光明，故謂之反像。復由反像，可以製出正像。將該像版置於一塊塗有感光膜之紙片上，全體直接置於日光下，即使像版上有銀的地方，皆依其層之厚薄，或稍透光，或不透光，如此可以在紙片上作一正像。最後正像，亦須固定之，作此手續，用一小盂，內盛抱硫硫酸鈉溶液，並加入少許氯化金，可使像片之顏色好看。

●照像有幾層手續，並皆有理論根據，茲因其有趣，更詳述之於下。

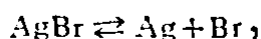
(1) 製造像版。——硝酸銀與溴化鉍之兩種溶液，各加足

暗室 Camera obscura

光像 Light-image

gelatine, 使其常室內溫度, 作成膠狀, 混和之。當其混和時, 不立時見其分出溴化銀, 與其相當水溶液之混和情形不同。考 gelatine 在其中的作用, 為溴化銀之護膠體, 蓋溴化銀自己不能作成膠體溶液 (§196)。測其電導性, 可以證出溴化銀之作成。蓋此情形, 若云溴化銀並未作成, 則必含有離子 Ag^+ 及 Br^- , 而其電導性, 必比硝酸鉍相當之電導性甚大。(該硝酸鉍是由混和得來, $AgNO_3 + NH_4Br = AgBr + NH_4NO_3$;) 但是現在測其電導性, 極近於等濃度之硝酸鉍之 gelatine 溶液之電導性, 故知溴化銀實在作成。新作之溴化銀膠體, 對於感光, 不甚靈敏。若欲其靈敏增加, 可使此混和體, 置於一溫暖地方許久, 讓其成熟, 失去透明, 變為淺黃色, 遂得靈敏增加。推原其故, 想是透明之溴化銀膠體, 吸光能力不大, 不足以盡其完全作用。而成熟之溴化銀膠體, 已將溴化銀之小質點, 凝結較大, 使物質不透明, 吸光能力加大, 可以盡其完全作用。將此種成熟之溴化銀膠體, 塗在像版上。

(2) 隱像。——當像版暴露於光時, 凡受光之處, 作成一種副銀鹽, 即為溴化銀與極小質點銀 (用顯微鏡, 還看不出來) 之混和物。尋常溴化銀 (不在 gelatine 中) 感光, 分出單體溴, 如在一密閉器具內, 置於暗處, 又可變回溴化銀。再者, 溴化銀之分解, 並非完盡, 作一平衡如下:



光線愈強, 平衡愈向右邊移動。光在此種分解中, 與熱在別種分解之情形同。但膠體像版暴露於光中, 其所放出之單體溴, 則盡被 gelatine 吸收, 而所生之隱像, 可以保留幾月不變。

(3) 顯像。——這個手續, 有人解釋之如下: 顯像劑之還原作用, 立時能使副溴化銀分出銀。雖然溴化銀亦被還原, 但是不從其

中分出銀。蓋溴化銀與顯像劑之情形，可與一種過飽和溶液作比較。過飽和溶液須遇鹽之結晶核，方能沉積出固體鹽 (§237)；此猶溴化銀須有銀之結核，方能被顯像劑分出銀。副溴化銀之中，已有銀結核，故顯像劑只能在此物中分出銀。所以凡有副溴化銀之處，皆被還原，而未有副溴化銀之處，乃無影響。即云，凡受過光之處，皆被還原，分出銀是也。據結核理論，顯像手續，可與以下實驗比較之：用一塊礬，在一玻璃片上寫字，復將該片置於此礬之過飽和溶液中，於是在字劃上沉積出固體礬，字跡顯然。

硫酸銀， Ag_2SO_4 。——銀溶解於濃熱硫酸中，製出此鹽，溶解於冷水甚少。

硝酸銀， AgNO_3 。——銀溶解於硝酸，製出此鹽。美好斜方結晶，與硝酸鉀同品。極溶解於水（在 20° 時，100 份水溶解 215 份 AgNO_3 ）。熔點 208° 。常用之於醫藥上，為一種腐蝕劑及製造去不掉之墨水。

亞硝酸銀， AgNO_2 。——亞硝酸鹼之水溶液，與硝酸銀混和之，作成淺黃色沉澱。此鹽溶解於沸水，冷之，得出美好針狀結晶。

第四十七章 金

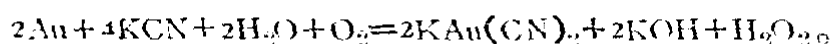
248. 天然產金，存在於石英地層中，及破壞之石英岩所成之沖積層中。海水亦發現金之踪跡。產金之地方如下：Hungary, Transylvania, Ural, 至 Australia, Transvaal, 美國及坎拿大之西部，出產尤多。

在最好之金礦中，每立方呎之礦石或岩石中，亦不過含少許金，故由這樣多之岩石中提金，須用適當之淘金法。

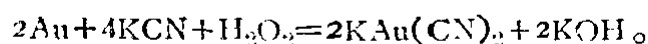
*在 Transvaal 之作法如下：金產在石英地層中為脈礦脈。此種礦脈，其寬，超過一呎者甚少，其長，常有東西延長幾英里，其深，不知道。開採時，用炸藥將礦石崩開，先置於一重鐵器中，使其大塊，捻成

鷄子大之塊，復送入搗器中，搗細之。此種細礦石，置於一大槽中，用多水沖流之，水即帶著細金礦泥，經過一稍斜之銅混汞板，金被汞留下。移時，將板上之物刮下，汞被蒸去，金留置下來。

●已被提取過之礦泥(礦尾)，復用 Siemens 之氰化法，提取一次。即將該礦尾，置於氰化鉀溶液(濃度由 0.1% 至 0.01%)，經過許久(由一天至三星期)，於是受空氣之氧影響，金溶解於其中，作成雙氰化物 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ ：



在此反應，作成過氧化氫，愈可使金多溶解於溶液中：



將此溶液電分之，銅作陽極，鉛作陰極，在陽錫上作成普魯士藍 (§308)，用以製作氰化鉀在陰極上分出金 (§246)，復用灰吹法，使金與其所含之鉛分開。

[由礦石提金，美國多用氯化法與氰化法兩種，而不用混汞法，因該兩法特別適用於劣礦石及含硫之礦石，如 Colorado 之碲礦 (sylvanite) 是也。氯化法：將礦石捻碎，烘烤之，在一轉桶內，遇氯起作用，這個氯是由化學法或電工法製來的，復用硫化氫，將金沉澱出來，烘烤之。氰化法，與以上所說由礦尾提金之氰化法極似，惟不作電分，而常用鋅作沉澱劑。]

249. 物理性。——純金為紅黃色，極軟(似鉛)，展性與延性極大，最薄之金葉透光，現出綠色。13°時之比重，為 19.265。導熱與傳電之性極佳。當 1063°，溶化為帶綠色的液體。

化學性。——金為一種模範貴重金屬，不受酸侵蝕，只溶解於氯水，王水，及氰化鉀溶液，其化合物皆極不穩固，溫熱之，即分出金。

用途。——世界所產之金，約有一半，用之於工業上。惟用時，純

金猶嫌太軟，須攙進銅或銀，作成合金。金在合金中之比例，尋常用 carat (俗日開) 表之，純金為 24 carats。金之裝飾品，尋常為 14—18 carats，即云，24 份合金，含 14—18 份金。美國之金錢，含 1 份銅 9 份金。英國之金錢，含 1 份銅 11 份金。

金之電鍍法，與鍍銀同。

金與銀之試法。

最舊之法，用『試金石』。此石為深黑色，不受王水影響，面上微覺粗糙。將金之標本 (欲試驗之金)，在其面上磨擦之，留下一些金質點，作成一條亮痕。再有一串成分不等之金針，並其成分已經知道，亦在試金石上磨擦之。以此所留之亮痕，與以上所得之亮痕比較之，即可定出標本金之成分。該亮痕復用少許酸濕之，該酸為 1 份 HCl, 80 HNO₃ 及 100 H₂O 之混和物。如合金含 75% 以上之金，則在常溫度不受此物侵蝕。惟此種試法，極不精細，常僅用其確定已被估計過之成分。

銀亦能由比較痕迹顏色，試驗之。觀察熟巧者，常能估計銀之成分到 2.0—1.5% 以內。

試驗金之成分，用灰吹法，更為可靠。將一部份標本，置於一小坩堝中 (坩堝用骨灰作的，邊壁甚厚，具有毛孔)，並以此坩堝，置於一小『試金爐』中，加鉛一同熔化之。當爐子之高溫度時，鉛及其所含之銅，皆被氧化。該氧化物熔化，被骨灰吸收。當其吸收淨盡時，剩下一滴金屬，陡然現出亮面，輝煌奪目。此物為金或含銀之合金，冷凝，鑄為，置於硝酸中，蒸沸之，溶去銀，剩下純金。

測定銀器之銀成分，今時多用滴定法。

250. 金有兩級化合物，如其氧化物 Au₂O (氧化第一金) 及 Au₂O₃ (氧化第二金) 是也。

試金石 Lydian stone

試金爐 Muffle furnace

第一金化合物。

氧化第一金, Au_2O 。——氯化第一金, 加稀化鉀稀溶液, 得出此物, 深紫色粉狀, 在 250° 破成元素。

氯化第一金, $AuCl$ 。——氯化第二金熱至 185° , 製成此物, 白色固體, 不溶解於水, 被熱分解為元素, 加水溫熱之, 作成 $2Au$ 及 $AuCl_3$ 。

碘化第一金。——氯化第二金溶液, 加碘化鉀, 製出此物 (此與碘化第一銅之製法相似)。

氰化金之雙鹽, $KCN \cdot AuCN$ 。——氯化第二金溶解於氰化鉀中, 製出此物, 作鍍金用。

氧化第一金之氧酸鹽, 僅知道其幾種雙鹽。

第二金化合物。

氯化第二金, $AuCl_3$ 。——金溶解於王水, 或氯與金起作用, 製出此鹽, 暗紅色結晶, 極易吸潮, 其溶液被蒸發, 即有一部份分解為氯與氯化第一金。加鹽酸一同蒸發, 得出黃色長針狀, 成分為 $AuCl_3 \cdot HCl$, 可以視為氯金酸。此酸之鹽, 已知道許多, 例如, $KCl \cdot AuCl_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$, 及 $NH_4Cl \cdot AuCl_3 + H_2O$, 又有許多有機鹽基之氯金酸鹽。以上諸雙鹽之金, 皆可用尋常試金法試驗之, 因此想象氯金酸, 並未作成複雜離子 $AuCl_4^-$, 即或作成, 亦極不穩固。氯化第二金亦溶解於酒精及 ether。

氧化第二金, Au_2O_3 。——用氧化鎂由氯化第二金得出沉澱。復用濃硝酸去掉氧化鎂, 剩下氧化第二金, 棕粉狀, 當 250° , 破為元素。

如將以上所得沉澱, 加稀硝酸, 則得出紅黃粉, 成分為 $AuO_3 \cdot H_2O$ 。於是不顯鹽基性, 而顯酸性, 且知此物 $(Au(OH)_3 - H_2O) = AuO \cdot OH$ 所生之鹽。例如, 金酸鉀之分子式為 $KAuO_2 + 3H_2O$, 黃針狀結晶。別種鹽

亦知道許多，如以上用氧化鎂所得之沉澱，即視為金酸鎂 $Mg(AuO_2)_2$ 。

硫化第二金， Au_2S_3 。——引硫化氫入於金溶液，得出此物沉澱，深棕色，溶解於硫化銻中。

金溶液加進各種還原劑，即分出金，如硫酸第一鐵 (§218)，草酸，或 acetylene 水，作該還原劑甚好。過氧化氫亦易從金之鹼性溶液中，沉澱出金。

*251. 從前術士皆想從劣等金屬中製金，但努力甚久（許多世紀），而毫無報酬，且現在已視為一種元素，則其成功，益覺無望。惟吾人所云之元素，乃是相對的名稱 (§8)，即云，關係吾人制勝天然力之程度如何。由是觀之，金之不能分解，或不能由他元素綜合，未必即為絕對事實。

現在吾人對於各種金屬之性情，視為一定而不可改變。但從前術士之知識浮泛，將金屬性情視為可以改變。蓋在金屬中，除金外，無一種為天然產之純體，皆由其氧化物或硫化物提煉得來，其中常含些不純潔物，故製得之金屬，性情無定，如各種鉛，各種銅，其性均有不同是也。且當鍊金時代，元素思想，猶未成立（看 §272）。因此種種情形，致使術士迷信金可以由別物變成。考在鍊金環境中，大家認汞為金屬之基本物，故欲其變金，須使其熔點變高，顏色變黃。且有許多術士，相信此事若羣力為之，總得成功。

銅族之結論。

252. 由難溶化之金屬 Ni, Pd, Pt (第八族) 至易溶化之金屬 Zn, Cd, Hg (第二族) 之間，此族 Cu, Ag, Au 為其過渡，故其熔點在此兩族熔點之間。下例一表，即將該族元素及其關係元素（鏷及鎳）之物理常值舉示之：

	Li	Na	Cu	Ag	Au
元子量	6.91	23.00	63.57	107.88	197.2
比重	0.534	0.97	8.94	10.5	19.265
熔點	186	97.5	1083	950.5	1063
沸點	740	2310	1955
顏色	白	白	紅	白	紅

該族元素之相似化學性，多在第一級化合物中顯出。第一級氧化物之分子式為 R_2O ，成鹽素化合物為 RX 。Cu, Ag 及 Au 之第一級成鹽素化合物，皆為白色，不溶解於水，與氯化鈉同品。

關於其溶度，亦有相似處。碳酸鋰及氫化鋰比碳酸鈉及氫化鈉之溶度小。碳酸銅及氫化銅不溶解，而碳酸銀及氫化銀稍溶解。硫酸鈉(第三列)易與 $10 H_2O$ 結晶，硫酸銅(第五列)易與 $5 H_2O$ 結晶，硫酸銀(第七列)無水。

其氧化化合物之穩固程度，顯出遞減。當高溫度， Li_2O 與 Na_2O 未有影響，而 CuO 變為 Cu_2O 。至若銀與金之氧化物，雖在較低溫度，亦破裂為元素。

但諸元素之相似情形，總未有別族厲害，此無庸諱言。且其具有不同之元子價，更屬特別可怪，並在其高級氧化，性情相似之處甚少。此誠為週期系之缺點之一。

第四十八章 鍍及鎂

鍍

253. 鍍為一種稀罕元素，其礦石曰 beryl $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + 3(BeO \cdot SiO_2)$ 。該礦石之具綠色者，為一種寶石，稱曰綠玉，其中含有鉻化合物之蹤迹。Chrysoberyl 之成分為 $BeO \cdot Al_2O_3$ 。

所有之鍍化合物，幾乎皆從 beryl 作出。欲分解該礦石，使其與碳酸鈉溶化之，冷涼後，加上硫酸，沉澱出硅石。其中之鋁，大半作成「明礬」結晶出來，因為明礬在冷水中溶解甚少，而硫酸鍍留在母

液中。將此母液與熱碳酸銻溶液混和之，沉澱出鋁及鐵，銻仍留在溶液中。再向該溶液加鹽酸，使其成酸性，加程化銻，沉澱出程化銻。

其雙氟鹽 $\text{BeF}_2 \cdot 2\text{KF}$ 與鈉加熱，或用一份 NaF 與二份 BeF_2 一同熔化，電分之，即得出金屬銻。銻為一種有展性之固體， 20° 時之比重為 1.812。雖當 100° ，亦不分解水。當常溫度，在空氣中，不見改變。容易溶解於鹽酸及硫酸，放出氫，但被稀硝酸之侵蝕，則不如此容易。亦易溶解於程化鉀或程化鈉，放出氫，作成一種鹽，其分子式為 $\text{Be}(\text{OR})_2$ 。於是程化銻對於強鹽基，則為一種弱酸，此與鋁之性情相當。銻與鋁之相似，前在 §218 已說過，且不惟元素相似，並其化合物亦相似。例如，炭化銻遇水，生出純 methane，炭化鋁亦有此種性情 (§178)。

銻之氧化物，只知道一種， BeO (§218)，白粉狀，燒過後，難溶解於酸（似 Al_2O_3 ），由銻鹽溶液，沉澱出白色膠狀之程化銻 $\text{Be}(\text{OH})_2$ ，此物遇熱，得出氧化銻 BeO 。新沉澱之程化銻易溶解於鹼，碳酸銻及稀酸中。若與水（或稀氫溶液，稀鹼溶液）加熱，或以火燒之，或放置許久，皆可使其變老，而失去以上之溶解性。最老之程化銻，只慢慢溶解於溫熱濃鹽酸中。如將其與十倍標準濃度之程化鹼溶液加熱，可以使其還童。程化銻與程化鋁有兩點不同：（一）程化銻溶解於碳酸銻（看以上），（二）程化銻在程化鈉或程化鉀溶液中，蒸沸許久，得出沉澱。

硫酸銻 BeSO_4 與四分子水或七分子水結晶，其與七分子水結晶者，與 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 同品，其雙鹽 $\text{BeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 不甚溶解於冷水（似明礬）。

氯化銻 BeCl_2 由氧化銻在氯氣流中與木炭一同加熱製得。其蒸氣密度相當之分子式，為 BeCl_2 ，其結晶含 $4\text{H}_2\text{O}$ 。

碳酸銻不溶解於水，而溶解於碳酸銻之水溶液，極易失去二氧化碳。

鈹鹽具甜味，故該元素亦名曰 glucinum (或 glycinium)，並此名通用於法國及美國。

鎂

254. 在天然界中，鎂之碳酸鹽，硅酸鹽，及氯化物，出產甚多。鎂礦石之碳酸鹽，有 magnesite $MgCO_3$ ，dolomite $MgCa(CO_3)_2$ ，硅酸鹽有 talc 及 soapstone $H_2Mg_3Si_4O_{12}$ ，serpentine (石棉) $H_4Mg_3Si_2O_9$ ，meerschaum $H_4Mg_2Si_3O_{10}$ 。又有許多別種硅酸鹽，如 hornblend (石棉)，augite 及 tourmaline，亦含少許鎂。其他鎂礦石有 carnallite $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ ，kieserite $MgSO_4 \cdot H_2O$ ，kainite $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ 。其硅酸鹽受風雨侵蝕，鎂進於土壤中，被植物吸去（鎂在植物中價值甚大），最後來到動物身體上。

鎂有大規模之製法，因其燃燒，放出強光，應用於照像及烟火術甚多。現在多用電分法製鎂，即將氯化鎂或 carnallite 在一銅坩堝中溶化之，以坩堝作陰極，氣體炭作陽極。再者，將其雙氯化物 $MgCl_2 \cdot NaCl$ 與鈉加熱，亦是一種製法。鎂具銀白色，有亮光，比重 1.74，有展性及延性。市上所售之鎂，常作絲狀，條狀及粉狀，惟作條狀者，常含有鋅，熔點 651° ，沸點 1120° 。在空氣中算是不改變，因其不久著一薄層氧化物作護皮。當高溫度，燃燒，作成氧化鎂 MgO 。約在 600° ，開始作成 MgO ，在 670° ，亦作成黃綠色物體 Mg_3N_2 。所以鎂在空氣中熱至 670° 以上，得出氧化物與氮化物之混和體，並氮化物較多。沸水慢慢侵蝕其氮化物，放出氫。鎂易溶解於酸，而不受鹼影響。鎂為一種強還原劑，例如，還原硅石，又鎂被點燃，能在水蒸氣中燃燒。

氧化鎂， MgO 。——鎂之氧化物，只知道這一種。鎂燃燒，或程化鎂，碳酸鎂加熱，得出此物，白色，粉狀，用於醫藥，名之曰 magnesia usta，亦可作耐火爐之襯裏。熔點約 2800° 。遇水，作成氫化鎂 $Mg(OH)_2$ 。

氫化鎂， $Mg(OH)_2$ 。——鎂鹽溶液加鹼，沉澱出此物。稍溶解於

水,使紅 litmus 變藍,但在過多之鹼中,電離被減輕,實際上變為不溶解。此物為一種弱鹽基,但能從空氣中,吸收二氧化碳,易溶解於鉍鹽水溶液,想此作用,應是作成鎂與鉍之複化合物。

鎂 鹽

255. 氯化鎂, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。——此鹽性極吸潮,食鹽之潮解性,即因為含有此鹽。氯化鎂之水溶液,被蒸發,作成鹽基性氯化鎂 $\text{MgCl}(\text{OH})$ 及鹽酸。海水之不能用於汽鍋中,即因為含有鎂鹽,可以放出鹽酸,侵蝕鐵。氯化鎂之雙鹽,已知道許多。

雙氯化物 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 被熱,可以得到無水氯化鎂,作成薄片結晶物質,在 708° 熔化,當赤熱蒸溜,可不分解。

●氯化鎂被氧或水蒸氣分解,仔細研究之,知其為逆向反應:



在第一反應中,溫度昇高,平衡向右移動,惟在 500° 以下,速率依然甚小。在第二反應中,當 700° 時,其氣體平衡混和物之成分,為 9% HCl + 10% H_2O 。

硫酸鎂, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。——此鹽亦名瀉鹽,用於醫藥,極溶解於水,在 150° , 失去六個分子水,在 200° 以上,第七分子水亦失去。蓋此情形,與其他硫酸鹽同,如 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 及 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等是也。硫酸鎂並與後兩種鹽為同品。諸硫酸鹽又能與硫酸鉀或硫酸鉍作成雙鹽,並諸雙鹽具同樣分子式 ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 及同樣結晶。

磷酸鉍鎂, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。——此鹽用以沉澱鎂及磷酸。稍溶解於水,但不溶解於鉍,此亦是減輕電離之原因。相當之砒酸鹽 $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 與此鹽完全相似。

碳酸鎂。——碳酸鈉從鎂鹽溶液,沉澱出鹽基性碳酸鹽 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

$3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。其所放出之二氧化碳，又使一部份鎂，作成酸性碳酸鹽，留在溶液中。該沉澱著名為 *magnesia alba*。將此沉澱浮於水中，通進二氧化碳，並放置之，即結晶出中和碳酸鹽 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，惟此物易被水分開，又作成鹽基性碳酸鹽。

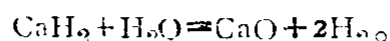
硅酸鎂。—此物為一種耐火質，作火磚最好。

第四十九章 鈣 銻 鋇

鈣

256. 地殼之重要成分有十種 (§8)，鈣為其中之一。天然所產之鈣礦，以碳酸鹽為特別多，如石灰石，方解石，霞石，大理石及白堊，皆為碳酸鈣。『泥灰石』為土層含有某量碳酸鈣。硅岩大部份由硅酸鈣及鈣雙鹽作成。磷酸鈣 (*phosphorite, apatite*) 之礦牀，亦有甚大者，特別是在 Spain 及 Florida。石膏及『雪花石膏』為硫酸鈣。在動物界中，亦能尋出許多鈣。蓋椎脊動物之骸骨，大部份由磷酸鈣及碳酸鈣作成。軟體動物之殼，及蛋殼，均由碳酸鈣作成。在植物界中，石灰為其必要無機成分之一。

電分氯化鈣與氟化鈣之熔質，可以分出金屬鈣。此種混和物，比其單獨一種鹽，容易熔化 (§237)，並在此較低溫度，可使金屬更易分出，且阻止其燃燒。鈣為銀白色金屬， 810° 熔化，性甚柔軟，可以切割，並有展性，惟不若鉀與鈉之大，有結晶斷面，比重 1.52。鈣受氧，氮，溴，碘之影響，比較甚輕，只在較高溫度時，與之起反應。鈣在空氣流中，與氧及氮二者均能化合 (§302)。鈣與氫作成化合物 CaH_2 ，其商業製法，當 400° — 500° ，引氫經過鈣，氫化鈣與水起反應甚猛：



1 克氫化鈣，約發出 1 立方呎氫，故利用此物製氫，為氣球航空用，極為適宜。

泥灰石 *Marl* 雪花石膏 *Alabaster*

鈣之氧化物及羥化物。

257. 氧化鈣, CaO 。——此物亦名生石灰, 商業製法, 煅燒石灰石, 或軟體動物殼, 將石灰石與煤混和之, 煤着火, 發出熱, 使石灰石分解, 作成氧化鈣及二氧化碳。尋常石灰窯之建築, 總使燒好之石灰, 可以從底下取出, 而燃料及石灰石之混和物, 可以從上頭裝入, 如此裝置, 能使此法接續不斷。

尋常之氧化鈣, 為非結晶之白粉, 在 2570° 熔化, 並作立方形結晶出來。用氫氣火能強熱之, 發出強烈白光 (§13) 從空氣中吸收水及二氧化碳, 故初出窯之石灰, 為堅硬大塊, 而置於空氣中, 則漸漸碎成細粉。

羥化鈣, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。——此物亦名消石灰, 由生石灰加水作得。這個作成, 發熱甚多。石灰稍溶解於水 (18° 時, 1 份石灰, 溶解於 780 份水中, 作成石灰水), 且溶解於冷水, 較溫水為多。但此溶度, 已足使羥化鈣不能將其沉澱出來, 此因羥化鈣之羥離子之濃度太小, 與石灰水之鈣離子之濃度相乘, 猶不到羥化鈣之溶度積之值。羥化鈣遇赤熱, 又變回氧化鈣。

『粘灰』。——羥化鈣應用於建築工程, 即將生石灰與水及砂子, 混和一塊, 作成稠糊狀, 名曰粘灰, 傾入石縫中, 過久, 此物即變得堅硬如石。這個情形是因為羥化鈣受空氣中二氧化碳之作用, 變為碳酸鈣, 加砂子, 為使物質中有孔穴, 其堅硬可以向裏伸張, 故牆愈老, 粘灰愈堅。考此作用中, 硅酸鈣之作成, 關係還小。

若石灰含多少之氧化鎂, 則難溶和, 不適用於建築, 稱曰“瘦石灰”; 若純石灰, 則易溶和, 稱曰“肥石灰”。

『洋灰』除含石灰 (50—60%) 外, 並含氧化硅 (24%) 及氧化鋁 (8%)。其製法, 將石灰石, 粘土及砂子, 混和一塊, 煅燒之。有的地方

(如在 Rhine 河流發源地附近)；即出產洋灰石(如 maffione)；直接煅燒之，即可作成洋灰。洋灰與水混和後，在一短時期，即變堅硬。考其原因，想是此物遇水，鋁酸鈣被溶解，復由該溶液，慢慢沉積出一種含水之鋁酸鹽，其溶度甚小，並使得洋灰凝結，同時亦作成不溶解之硅酸鋁及硅酸鈣。

過氧化鈣， $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。——石灰水加過氧化氫溶液，沉積出此物，遇熱，放出氧。

鈣 鹽

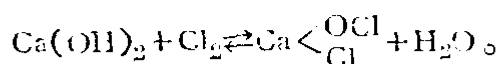
258. 氯化鈣， CaCl_2 。——程化鈣或碳酸鈣溶解於鹽酸，製出此鹽。由 Solvay 之製鹼法，得來此鹽甚多。此鹽之結晶，含水量不等。 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作成大塊結晶。此鹽性極吸潮，故常用以乾燥氣體，或吸收有機液體(ether, 二硫化炭等物)中所溶解之水。熔點 719° 。惟與氨結成 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ ，故不能用以乾燥此氣。

*結晶氯化鈣與冰混和，溫度降低甚大，常能低至 -48.5° ；此種混和物，稱曰「寒劑」，常用以作出低溫度之境。除氯化鈣及冰外，猶有許多別種混和物，可作寒劑。其最常用者，為食鹽與冰之混和物，溫度可低至 -21° 。冰亦非作寒劑之絕對必需品，例如，固體硝酸鈣，加於等量水中，溫度亦低至 -15.5° 。

*欲知此種混和物，為何變成這樣冷，試想 §237 所述者，可以洞悉矣。設冰置於 0° 之飽和鹽溶液中，(在該溶液中有固體鹽在底下，為使液體可以接觸飽和) 此時不為 0° 之平衡情形，因為鹽溶液之冰點比 0° 低，故冰不能在此情形存在。如欲使冰為平衡中之固體相，則度溫即須降低。試想在此情形，只有冰溶化，能使其熱變為潛熱，溫度可以降低。如其中之冰量甚足，即接續不斷溶化，取去自由熱，直至危點為止。因其祇有在此點上，或在此點以下，鹽與冰可以彼此永久

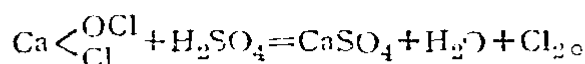
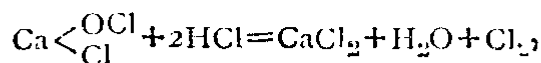
存在。故危點溫度，為該混和體所能到之最低溫度。前在 §237，已證明出溶液之兩種成分間，並無若何重要區別。現在寒劑可以不含冰，亦此情形。例如，硝酸銻加於水中，該溶液有一冰點，比 0° 甚低。考此鹽溶解，吸熱甚多，故使溫度降低，以成平衡。如溫度降低甚大，此鹽之溶度必定甚大。在此情形，亦以危點為其所能到之最低溫度。

氯化石灰，——當常溫度，消石灰與氯飽和，曰氯化石灰。其中許是作一平衡如下：



故氯化石灰之成分，大部份視為 $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ ，即次亞氯酸與鹽酸之混和鹽。如此設想，比以氯化石灰為次亞氯酸鈣與氯化鈣之混和物，愈覺近理 (§56)。蓋氯化鈣極易溶解於酒精，但用酒精，不能由此物取出氯化鈣。再者，此物之氣，幾能盡被二氧化碳氣流，驅逐出去。這個作用，依據以上平衡等式之關係，容易說明出來。蓋二氧化碳使釋化鈣變為碳酸鈣，並其氣流帶着氯離開，於是該平衡不斷的被擾動，平衡之右邊，必不斷的作成 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2$ ，直至右邊完全用盡為止。

氯化石灰為一種鬆散白粉，帶着氯味（受空氣中二氧化碳分解之原因）。大半作漂白及防腐用。加鹽酸，或其他酸，即發出氯：



氯化石灰之溶液與一種銻鹽混和，溫熱之，發出氯。這個反應之第一步，視為 CoO 被氧化為 Co_2O_3 ，於是 Co_2O_3 與氯化石灰，生出氯，又作成 CoO 。故 CoO 為一種接觸劑作用。

結晶之次亞氯酸鈣，現在之製法，以石灰乳加氯，在真空中蒸發，次亞氯酸鈣結晶出來，而氯化鈣留在溶液中。如其結晶失水，即

成一種穩固粉，含 80—90% 可用之氮，而氯化石灰僅含 35%。

氟化鈣， CaF_2 。——天然產者為螢石，立方形，常發螢光。不溶解於水。遇赤熱，即熔化，常用作冶金熔劑。氟化鈣溶液，加氟化鈉 NaF ，可由人工製出氟化鈣。

硫化鈣， CaS 。——石膏與木炭加熱，製成此物。加水，作成氫硫化鈣 $\text{Ca}(\text{SH})_2$ 。蒸沸其水溶液，失去硫化氫。如硫化鈣（硫化鎂與硫化銻亦同）已曝於日光中，復置於暗處，現出放光性，但是似乎其中含有別種元素之踪跡時（如 V 或 Bi），纔顯此種現象。石灰水與硫之蒸沸混和物，為一種殺虫劑，用處甚大，稱曰『石灰硫溶液』。

硫酸鈣， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。——天然產者曰石膏 (§256)，微溶解於水 (§36)。在天然界中，亦尋出無水硫酸鈣，不含結晶水者，極難溶解於水。石膏被煨燒後，變為無水狀，不復與水聯結，變回原狀，或至少亦可云進行極慢。故煨過之石膏，云為煨死。若去水時之溫度較低，則得出之無水石膏，比較容易溶解於水，並吸水極快（謂之可溶解的無水體）。此外還有一種變狀，謂之“半水化體” $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，為『煨石膏』之主要成分。加水攪混之，吸水甚快（此與可溶解的無水體同），作成二水化物 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，變為堅硬物質。應用石膏，製造模型，即根據此也。

此種堅硬情形，乃關係半水化體之較大溶度（1%），蓋其對於石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之溶度，約為 0.2%），為過飽和溶液，於是石膏沉積出來。此外又有一個重要原因，石膏沉澱，有纖維特性，他若羶化鈣，則無此性，故消石灰甚為鬆散。

*以上所說之變狀存在，Van't Hoff 已解釋其境遇，並測定其變點。惟此研究，特別困難，因其『環境阻力』遮蔽其真正位置也。Van't Hoff 斷定半水化體，為一種次穩固變狀。第一原因，其失水溫度，比

石灰硫溶液 Lime-sulphur solution 煨石膏 Plaster of Paris

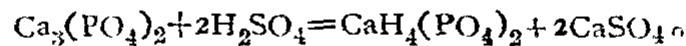
環境阻力 Passive resistance

二水化體失去所有之水之溫度低,但尋常水化體失水,皆隨高溫度,依次進行。第二原因,半水化體之溶度,比二水化體的大。此種情形,有似次穩固 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 與穩固 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 及 Na_2SO_4 之關係。其所不同者,鈉鹽之七水化體,與十水化體結晶接觸,即由次穩固變為穩固變狀,而鈣鹽之半水化體,與二水化體接觸,可以永久不變。

硝酸鈣, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。——含氮之有機物體,在石灰跟前腐爛,其結果得出此鹽,結晶含四分子水。無水鹽在空氣中吸潮,並易溶解於酒精。遇碳酸鉀或氯化鉀,變為硝酸鉀 (§229)。

磷酸鈣。——第三鹽 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 不溶解於水;第二鹽 $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ 亦然。惟第一鹽 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ 容易溶解,作人造肥料用者甚多,名曰“過磷酸鹽”。

●過磷酸鹽之製法,以搥碎之【磷塊石】(或骨粉),在一生鐵器中,依以下等式比例,與鉛室酸調和之:



●初作之時,該物質為半固體,然不久變為固體,因其所成之硫酸鈣,取得鉛室酸中所含之水,作成結晶。

●過磷酸鹽與土壤混和,即進於溶液中,惟任何土壤,皆含石灰,又變成不溶解之第二,第三磷酸鹽。似此溶解,無何所得,但由此磷酸鹽在土壤中,可以散布甚廣,比土壤只與第三磷酸鹽混和之情形,植物根與其接近者多矣。

259. 碳酸鈣, CaCO_3 。——此鹽有兩種結晶,一為斜方六面形,如方解石,一為斜方形,如叢石。鈣鹽溶液,加碳酸鈉,沉澱出碳酸鈣,初為非結晶極膨脹易溶解之形狀,須臾,變為細粉結晶。在水中溶解極少,惟水中含碳酸,則溶解較多,因其作成酸性碳酸鈣故也。如將

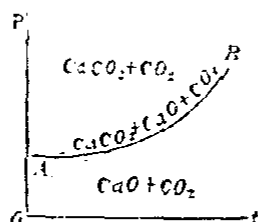
該溶液蒸沸之，酸性碳酸鈣被分解，放出二氧化碳，沉澱出結晶中和碳酸鈣。

水之硬度。——各種河水或泉水，幾乎皆含石灰，多少不等。石灰在其中，為硫酸鈣，或酸性碳酸鈣。此種水遇胰子，作成鹼泡，因胰子之脂肪酸，與石灰作成白色不溶解之鹽，故水中含許多石灰者，不宜作洗滌用。此種水名曰硬水。如水中不含石灰，或近於不含石灰，則名曰軟水。水之硬度，乃以 100000 份 (重量) 水中之 CaO 之重量表之。未蒸沸之水之硬度，曰總硬度。水當滾沸時，酸性碳酸鈣被分解，沉澱出碳酸鈣，放出二氧化碳。過濾後，加蒸溜水，使其與原容積等，此時水之硬度，曰永硬度。永硬度者，因其中之石膏故也。由總硬度減去永硬度，其差值曰暫硬度。暫硬度者，因其中之酸性碳酸鈣故也。在金屬之沸器中，碳酸鈣沉積出來，堅附着於器壁上，俗稱水鹼。

碳酸鈣遇熱，分解為石灰與二氧化碳。這個情形為一變的平衡 (§71)，因其物體為 CaO 與 CO_2 ，相為 CaO ， CaCO_3 與 CO_2 ，今由相例，即可知其為一變的。由實驗亦可確證之，即云，由實驗顯出其在某溫度時，氣體相之濃度 (分解張力) 一定，不關係各相之量。所以欲使碳酸鈣完全分解為石灰與二氧化碳，須去掉其氣體相 (如燒石灰，§257)，或看守其張力在分解張力以下。反之，如二氧化碳之張力，超過分解張力，碳酸鈣即不能分解。並在此情形之下，能使碳酸鈣溶化，現已測出其在 110 氣壓下之熔點，為 1289° ，凝固結晶，作成大理石。

設 AB 在一座標 Pt 中，表示碳酸鈣之分解曲線，如下圖。蓋只有沿着此線，三個相可以彼此平衡，否則，在任何其他情形之下，即消滅一相，進於 $\text{CaO} + \text{CO}_2$ 或 $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$ 之區域。

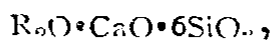
圖 60.



玻 璃。

260. 硅酸鈣。——各種玻璃之成分，幾乎皆含此鹽，故此鹽甚為重要。

玻璃為硅酸鈉與硅酸鈣或硅酸鉛之一種混和物。硅酸鈉溶解於水，非結晶，易溶化，而硅酸鈣不溶解，極難溶化，常為結晶。將此兩種鹽一同溶化之，得出一種透明物質，不溶解，非結晶，頗難溶化，即為玻璃。下列之分子式，表其成分，極為近似：



R = 鹼金屬。玻璃具此分子式者，稱曰模範玻璃。玻璃之製法，即以潔淨砂子、石灰及碳酸鈉混和之，而在耐火坩堝中溶化。

玻璃之性情，第一關係原料之品質，第二關係所用之比例。若改變此兩條件，可以製出各種玻璃，對於其溶度、硬度、光澤、折光率等性，影響甚大。通用之玻璃有各種，茲將其最重要幾種，述之於下。

鈉鹼玻璃（窗戶玻璃）。——此物為鈉與鈣之硅酸鹽，易溶化，多供家常應用。

鉀鹼玻璃（硬玻璃）。——此物為鉀與鈣之硅酸鹽，極難溶化，多供化學上應用（作燒管等物）。

鉛玻璃（軟玻璃）。——此物為鉀與鉛之硅酸鹽，性情較軟，更易溶化，折光甚大，如磨琢之，現出美麗光澤，多作光學儀器及幻術器具應用。

除以上所說諸物外,玻璃廠還用許多別種物體,施給玻璃諸種特性。如加進硼酸,或將一部份鉛,代之以錫,可使鉛玻璃之折光率更大。將一部份硅酸,代之以硼酸,可使玻璃對於突變溫度之敵抗性更大(Jena玻璃),加進氧化鋁 Al_2O_3 ,可防止玻璃化學儀器變脆。又有幾種氧化金屬,作成帶顏色之硅酸鹽,製玻璃時,攪進少許,即成顏色玻璃(鉻為紫色;鎘或銅為綠色;錳為黃綠色閃光,等等),加進骨灰 $Ca_3(PO_4)_2$,或氧化錫,作成奶白不透明之玻璃。以下列表,由分析求出各種玻璃之百分成分。

	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	PbO	及 Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
模範玻璃	75.5	12.9	11.6
窗戶玻璃	74.9	16.7	7.6	0.8
瓶子玻璃	66.0	2.8	2.8	22.9	5.5
硬玻璃	79.1	6.7	6.4	7.6	0.2
軟玻璃	56.1	12.1	0.6	31.2
平板玻璃	73.0	11.5	15.5

尋常水在玻璃上,影響極小,然總不免稍有侵蝕。舊窗戶玻璃,常現出特別虹色,即因其面上受天氣侵蝕。如作極精細之分析時,須知從儀器上,可有多少玻璃溶解。曾經作過極精細之研究,得出結果如下:新玻璃溶解之量較多,惟此量漸減,經過幾星期後,即至一最低限。蓋初時,面上之鹼,特別溶解,於是所得之溶液,又有硅酸之溶劑作用。如新製之玻璃器具,先用水蒸氣噴射一刻鐘,或裝滿水,放置幾星期,並時時更換新水,則此器具,幾乎可云完全不再受水影響。此因其面上,已作成一層富於硅石及石灰之薄膜,保護內部,不復受水作用。

*水與玻璃中之鹼起溶解作用,易顯示之。即將玻璃細末,在水中攪混之,該液體可使 phenolphthalein, 立刻變紅。

玻璃為一種模範非結晶物體。非結晶物體之定義,云為具有

極大內部磨擦力之液體。今以玻璃熔質之冷涼情形，即可作此定義之示例。蓋玻璃熔質，在高溫度時，為一種稀淡液體，溫度冷下，變為稠濃。並在完全液體與完全固體之間，有一些連續半液體狀態，故對於玻璃之可應用溶液定律（例如擴散律），不能尋出一個溫度界限。因此想象非結晶之固體，視為液體，似甚合理，且與結晶物體，正是相反。蓋結晶物體，確為固體，考其具有各種性情，迥與液體不同。

固體溶液。—Van't Hoff 將一種『固體同質之混和物』名曰固體溶液。混和結晶 (§210)，即其例也。如銀與金之混和熔質凝固，成分並不分開，而凝成一種『同質結晶』，考其成分，與當熔質時同。此種固體混和物，顯出一些液體溶液性（例如混和關係），故謂之固體溶液。至若玻璃，乃為固體溶液之非結晶式，依前節意思，非結晶固體溶液，則多視為假固體溶液，即云，實為受冷之液體溶液也。

銻

261. 銻為一種散布甚廣之元素。Clarke 發現出含鈣之岩石中，皆含少許銻與銀。銻之重要礦石，為 strontianite SrCO_3 及 celestite SrSO_4 。銻之化合物，與鈣的極似。

在真空中，氧化銻（3分子）與細粒鋁（2分子）加熱，製出銻。溫度慢慢昇至 1000° ，冷涼，結晶出銀白色銻。比重 2.6。其性情完全與鈣相當。

氧化銻 SrO 由煨燒羥化銻或碳酸銻製得。碳酸銻完全分解，所需之溫度，比碳酸鈣所需者高。羥化銻 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解於水，比羥化鈣多。氯化銻 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 吸潮，相似氯化鈣。氯化銻溶解於酒精，而氯化銀不溶解，藉此可以使其分開。硫酸銻溶解於水，比硫酸鈣少，當 16.1° ，1份 SrSO_4 溶解於 10070份 H_2O ；（當 15.2° ，1份 CaSO_4 溶解於 543

固體同質之混和物 Solid homogeneous mixture

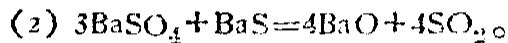
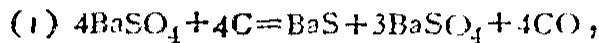
同質結晶 Homogeneous crystals

份 H_2O)，又在酒精與水之混和體中溶解極少。硝酸銻 $Sr(NO_3)_2$ 不溶解於酒精，而硝酸鈣溶解，藉此可以使其分開。

銻鹽能使火燄生出鮮紅顏色，故應用於烟火術。

鋇

262. 天然產之鋇化合物，如 barite $BaSO_4$ 及 witherite $BaCO_3$ ，產量甚多。欲製造別種鋇鹽，祇將後一種礦石，溶解於適當之酸中即得。若用 barite，須先與木炭煅燒之，使其還原，可在電爐中製作：



電分解氧化鋇熔質，或氧化鋇與鎂加熱，即製出鋇。鋇當常溫度，即分解水甚猛，比重 3.75。

氧化鋇， BaO 。——硝酸鋇或銻化鋇，當高溫度，煅燒之，得出氧化鋇，極易與水作成銻化鋇 $Ba(OH)_2$ ，頗溶解於水，謂之氧化鋇水。由熱溶液冷涼，結出美麗薄片結晶，含八個分子水。

過氧化鋇， BaO_2 。——氧化鋇在氧氣流中，或空氣流中，熱至 500° 以上，作成此物。將其置於稀硫酸中，沉澱出硫酸鋇，作成過氧化氫，留在溶液中。若復加氧化鋇水，即結晶出 $BaO_2 \cdot 8H_2O$ 。

氯化鋇 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 不吸潮，不與氯化銻及氯化鈣相似。硝酸鋇為無水結晶。

硫酸鋇 $BaSO_4$ 在水中及酸中之溶度極小，此為其特性，當 18.4° ，1 份此鹽，溶解於 429700 份水中。可作填塞物及顏料用。當 1100° ，易溶解於硫酸鈉之熔質中，冷涼，鋇鹽作大塊結晶，完全與其礦石 (barite) 相似。

碳酸鋇祇當極高溫度，放出二氧化碳，如欲使其完全分解，須在 1450° ，延長熱之。

銀之化合物有毒,不與鈣及鎂之化合物相似。

鹼土族之結論。

茲將此族元素之物理性,列表如下:

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
元子量.....	9.1	24.32	40.09	87.62	137.37
比之重.....	1.842	1.74	1.58	2.63	3.75
元子容積.....	5.6	13.8	25.2	34.9	36.5
熔點.....	1286°	650.9°	810°
硬度.....	6—7	2.0

查其關於比重,祇有 Ca, Sr, Ba 三者,依次遞增。

在其化學性方面看,諸元素均為二價作用,故其化合物具有同樣分子式。再者,元子量增加,硫酸鹽之溶度遞減。

第一族有三個元素, K, Rb, Cs 顯出特別相似。此族亦有三個元素, Ca, Sr, Ba 特別相似,而 Be 及 Mg 不與其相似之處甚多。祇有幾點似鋁,猶鏷有幾點似鎂也。

第五十章 分光術

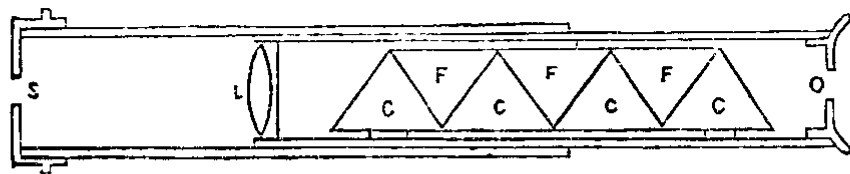
263.如使一個尋常氣體火燄之光,或 Welsbach 白熱光,被一個三稜鏡劈開,即顯出一條連續不斷之重疊顏色,由紅色,黃色,綠色,藍色,直至紫色。此種現象,名曰光帶。因其顏色重疊,連續不斷,亦曰『連續光帶』。前已說過氣體火燄之明亮,由於其中有白熱固體炭質點之原因。現在得一公例,白熱固體顯出一個連續光帶。

但白熱蒸氣與白熱固體之情形不同。例如,在 Bunsen 燈之火燄中,置少許鈉鹽,鈣鹽,或其他金屬鹽,此物即揮發為氣體。如將該火燄所放之光劈開,見其光帶中祇顯幾條甚窄之線,並有一定位置,而其餘各處均發暗,此種情形曰『線光帶』。考每種元素,各有其自己之特別光帶線。如有幾種元素混和一塊,仔細觀察其白熱蒸

氣之光帶，可以尋出該各種元素之特別光帶線，皆含於其中。揮發物體，只需少許，即可足用，因此，Bunsen 及 Kirchhoff 所引用之光帶分析，極為重要矣。

關於研究光帶，依其觀察之目的，造出各種儀器。若為化學分析，現在常用 Vogel 儀器，或 John Browning 儀器。此器為一個小的直視分光器，給出光帶極亮，並分光甚強。在其 S 端上（圖 61）有一長鏡，轉動其邊，可以使其或寬或窄。又有一對透視鏡 L，及一排三稜鏡，其中有四個由硬玻璃作的 C，三個由軟玻璃作的 F。透視鏡將光線折在三稜鏡上。在其右端，有一置眼處 O，由此看見光帶。有時附着一個比擬三稜鏡，以便將所欲分析之光帶，與一種已經知道之光帶，比較之。欲知其詳，參閱物理書。

圖 61.

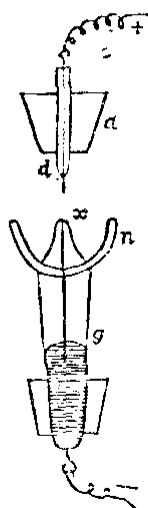


欲研究金屬之光帶，須將金屬熱至高溫度，變成蒸氣，其作法有幾種。內有一法，以一鉑絲，將金屬鹽送進一個無色火燄中，如其為成鹽素鹽，即被分解，如為氧酸鹽，即變為氧化物，復被火燄之熱氣體，還原為金屬狀態。查有幾種元素，應用此法，甚屬適宜。例如，鹼族元素及鹼土族元素，當有原料甚多時，即適用此法。其他情形，若應用此種火燄光帶，則不及電火光帶為佳。蓋電火光帶，雖物體極少，亦能測得極準。再者，電火光帶較亮，作試驗時，更覺方便。且諸元素不能在氣體火燄得出光帶者，多半在電火溫度之下，可以顯示出來。

電火光帶之法，極為簡單，茲述之於下。一個小玻璃杯（n，圖 62），

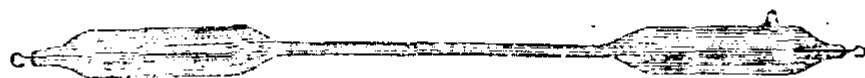
約有 15 mm. 粗，在杯底鎔上一塊鉛絲，通到一個盛水銀之管子 (g) 之底端，並連在一個感應圈之陰極上。鉛絲之上端，裝在一個圓錐形之毛細管中 (x)，約伸進 0.5 mm。在其對方，有一鉛絲，連在陽極上，並鎔在一個玻璃管中，外面僅留極短一端 (d)，並將該玻璃管，夾在一個軟木塞中 (a)。如將鹽溶液，傾入杯中，距離陰極，約有一半，該液體即被毛細管引至 x 之頂端，於是每一火花，揮發少許。應用此法，原料不受損失，並此火花甚為均勻，則其光帶即可觀察矣。

圖 62.



凡物當尋常溫度，即為氣體，如欲研究其光帶，可用 Plücker-Hittorf (Geissler) 諸管子 (圖 63)。將氣體作成極稀淡之情形，封於其中。在諸管之中，使其一管連於感應圈之電極，於是全管皆明，而窄處尤亮。即將此一部份，豎置於分光器之直縫前面。

圖 63.



物體受光，有的吸收某種顏色，而透過所餘顏色者。如將此種

物體之溶液，置於分光器前面，通過一光（顯連續光帶者），即在光帶中，看出有些黑條或黑線，謂之吸收光帶。有許多物體，具有極特別之吸收光帶。

264. 用分光器之法，試驗物體，極為靈驗。前云電火揮發物體，極少之量，即可足用，則其靈驗，可知矣。例如，鈉有 0.3×10^{-6} mg.，即能試出。有些元素之存在，只與多量別種元素存在一處，不易用尋常方法試之，今用分光法，竟能發現出來。Bunsen 及 Kirchhoff 利用此法，在 Dürkheim 礦泉中，尋出銫 Cs 及銣 Rb。若使該兩元素由礦泉中作成氯化物得出來，則須蒸發 44000 觔水，僅給出 16.5 克之混和氯化物。其他稀罕元素，由分光分析求出者，有 Th, In, Ga, Yt, Sc 諸元素。

元素之光帶形狀，各有不同，並其所用之量標，乃為任意選定。有幾種金屬，如 Na, Th, In，若由以上所述之分光器，視其火能光帶，則只顯出一條清楚線。若視其電火光帶，並所用之分光器，劈光甚強，則能看出許多線。又觀其照像光帶，在紅外光及紫外光之部份中，尋出許多線，而此線為目力所未見者。所以現在研究分光，皆作精細照像。

週期系之族愈進，其中元素具有光帶線之數愈多。如鋁，鈉，鉀之光帶，各有 20, 35 及 41 線；鎂有 163 線；鐵有 5000 以上之線。

在某元素所有之光帶線中，規定幾條，以其位置（顏色）及強度，為該元素之特性。如鈉之黃線，鎂之綠線，鉀之藍線是也。尋常鑑定以上諸元素，即直接從分光器上，視察其重要線可耳。

265. 表述光帶線之位置，最好以波長 λ , 10^{-7} mm. 為單位，考此單位，是由物理學家 Angström 引用之，故常稱曰 Angström 單位 (A.U.)。鈉之 D_1 線之波長，為 5896.16 A.U. 光帶所能見之一部份，其波長約在 7500—4000 A.U. 之範圍內。

賴有 Rowland, Michelson, Kayser 以及 Runge, Ritz 諸學者之研究, 精確測定許多光帶線之波長, 由此着手研究以下之問題, 即云: 光帶之線, 如此複雜, 其中是否有一定之次序。

Balmer 爲第一人證明出氫之光帶有次序。在此公式, $\lambda = A \frac{m^2}{m^2 - 4}$, A 爲常值 (3646.13), 如 m 代以由 3 起之連續整數, 即表述元素之光帶線之波長 λ , 極爲近似。

Rydberg 及 Kayser 與 Runge 諸學者, 更研究其他元素之光帶, 知其亦有規則, 並比氫之光帶複雜。惟研究該問題之底蘊, 應屬於物理學, 茲僅將其結果之有趣者, 述之於下。

Rydberg 特別注意鹼之光帶, 並將波長之倒數, 引入公式中。蓋波長之倒數, 亦云振動次數, n , 爲每一 cm. 所有之波長數。在鹼之光帶中, 尋出三排線, 其振動次數, 可用以下公式表示之。

$$n = n_0 - \frac{N_0}{(m + \mu)^2},$$

N_0 爲常值, 對於此種金屬及其各排線之值皆同, n_0 及 μ 亦爲常值, 對於每一種金屬及每一排線之值各異, m 爲連續整數, 與 Balmer 公式中之 m 同。Balmer 公式, 云爲 Rydberg 公式之特別情形, 蓋 Balmer 公式, 可以變爲

$$\frac{1}{\lambda} = n = n_0 - \frac{N_0^2}{m^2} \quad (n_0^2 = A \text{ 及 } N_0^2 = 4A),$$

而 Rydberg 公式, 如 $\mu = 0$, 亦可變爲此式。Rydberg 尋出各排線之常值, 更有一定之關係。

鹼之光帶線, 顯出其由【兩線】或【三線】所成之特性, 並各排線之波長差, 有一定的。

*據 Zeeman 及其學生之研究, 證出常值 N_0 亦能用以計算別種元素之各排線, 如錫, 鉛, 錫等, 並其所用之公式, 極似 Rydberg 公式。

*如以整數 1, 2, 3 等數爲橫座標, 由紅至紫, 氫之光帶線之波長,

兩線 Doublets 三線 Triplets

爲豎座標，得出一條曲線，形似拋線。考別種元素之這樣曲線，亦與此線相似，並能使其與氫貼合。利用此法，許多元素之線排，可以作同樣表示之。欲斷定其是否屬於同排之線，可在磁場中，觀察諸線是否劈得相同 (§275)。

以上所言諸定律，一方面管轄同物體光帶線之分布，一方面管轄物體與物體光帶線分布之變遷，由此對於元子之賦性，及其運動之狀態，可以窺見一斑矣。

用分光器，可以測出天體中具有何種元素。由天體所來之光，引其經過一個三稜鏡，得出線光帶，並考其諸線，皆相當地球上諸元素之光帶線之位置。在天體中，以日光之成分，研究最詳。太陽光帶含許多黑線，著名爲 Fraunhofer 線。該現象歸在太陽大氣中之「選吸作用」。

將 Fraunhofer 線與地球上諸物體之光帶比較之，尋出太陽大氣中，大部份含 Fe, Na, Mg, Ca, Cr, Ni, Ba, Cu, Zn 及 H (氫量甚多)。且鐵光帶之 450 線，皆在太陽光帶之黑線中尋出相當者。然太陽光帶猶有無數線，爲地球上之光帶所未發現者。

●假設研究甚精，諸線相當之元素，皆應能在地球上發現出來。試想吾人所知者，僅爲地球之最小一部份，故據此可以相信這個假定，當非虛妄。氦之發明 (§208)，更爲一個證據。氦之重要線，命名 D_{31} ，因其與鈉之雙 D 線 (D_1D_2) 甚近故也。

第五十一章 放射元素

266. Becquerel 發現鈾，放出一種特別光線，作直線傳播，并在照相片上起作用，但是不返光，不折光，不偏光。如有氣體被其經過，該氣體即變爲傳電體。現在研究鈾礦石 (uraninite 或 pitchblende)，關於放射性，發現一件奇異事實，即是該礦石所含之鈾成分，不過 50%，而其

放射性則比鎊強4.5倍。由是想象其中必含一種或多種比鎊之放射性強之物體。Curie夫婦發明其中有極少量之某元素，而此元素為前人所未發現者，并其性情，甚屬奇異。

鎊礦石去鎊後，復欲研究其中所含之放射元素，其法只有每經一層手續，測其放射性一次。測其放射性，即測其光線所存之一層空氣之電導性可也。於是經過許多化學手續後，該放射物變為甚濃。此法可與從前所說之Bunsen及Kirchhoff藉分光術，由Dürkheimer礦泉中，製出Rb及Cs之法比較之。但測量放射性，比較觀察分光性，靈驗幾千倍。蓋放射元素存在之量極少，若非因其性情極靈，將必至於不能發明。例如，用2000釐鎊礦石之殘剩體（由Joachimsthal），僅祇作出約0.2克之氯化鎊。

在諸放射元素中，以鐳為最著名，亦祇有這一種，已經獨立製出，并其化合物，亦能製得甚純。[美國用carnotite製鐳。該礦石為一種含水之鉍酸鉀鎊，產於Colorado及Utah。鐳及鎊與許多鉍，均被硝酸溶解出來。鐳被氯化鉍及硫酸，作成硫酸鐳鉍，沉澱出來，其餘金屬仍留在溶液中。該硫酸鹽被木炭還原為硫化物（§262），復使其變為氯化物，再作碳酸鹽沉澱出來，溶解於氫溴酸，作成溴化鉍鐳。]鐳之化學性似鉍，欲使二者分開，可用其溴化物，分段結晶，溴化鐳比溴化鉍難溶解（該兩元素之各種鹽，皆是如此）。再用分光術，可以斷定其脫淨溴化鉍與否。鐳之電火光帶，有三條極亮線，在藍與紫之中，故其Bunsen火燄為洋紅色。

如此精製之鐳，其元子量為226.4，若再作分段結晶，可不復增加。據其元子量，鐳宜置於週期系之第二族中。鐳鹽皆放光，并能激發許多物體（如barium platinoeyanide, $\text{BaPt}(\text{CN})_6$, uranyl sulphate及寶石等物），放出強烈螢光。遇金剛石亦然，故真金剛石與其仿造品，可用此法區別。

之純溴化錒之放射性，約有錒礦石之一百萬倍。

1910年，Curie夫人及Debierne製出鐳。其製法，電分一種溶液，用汞作陰極，得出鐳混汞，復在氫氣流中蒸去汞。鐳為一種白色金屬， 70° 熔化，並在此溫度，即覺其揮發。被空氣侵蝕，分解水甚厲害。其放射性實際上是由鐳化合物計算得來。

除鈾、釷外，其最重要之放射元素為 polonium, actinium, ionium 及 radio-thorium。polonium 之沉澱，有幾個反應與錒同，如其被硫化氫沉澱，及錒之鹽基性鹽被水沉澱者是也。若用氯化第一錒，使其沉澱，則與汞及錒之情形同。將一銀棒或錒棒，置於 polonium 溶液中，polonium 即積於其上。polonium 之放射性，比鐳約大一千倍。Marckwald 用 15 噸 pitchblende，祇能得出 3 mg. polonium。鹽還不純潔，故比鐳尤為稀罕。actinium 常與稀罕土金屬（特別與釷）產在一處，可以利用硝酸錒雙鹽之分段結晶分出來，惟此分法，不能令人滿意。關於 ionium 及 radio-thorium，閱以下幾節。

267. 由鐳之製造所放射之光線，有三種區別之為 α , β 及 γ 三種光線。 α 光線佔總放射成分 90%。此三種光線，皆共具以上所云之性。惟其不同者，只關於穿透能力及在磁場中之情形。 α 光線在強磁場中，稍見偏折，穿透能力不大，一張 0.1 mm. 厚之鋁片，幾能完全阻止，幾個 cm. 厚之一層空氣，即能完全吸收。 β 光線在磁場中偏折甚強，穿透能力較大，有幾種 β 光線，皆能穿過 1 cm. 厚之鋁片。 γ 光線偏折甚輕，穿透能力極大，幾個 cm. 厚之鉛板，還不能阻止其經過，但是僅佔總放射之一小部份。

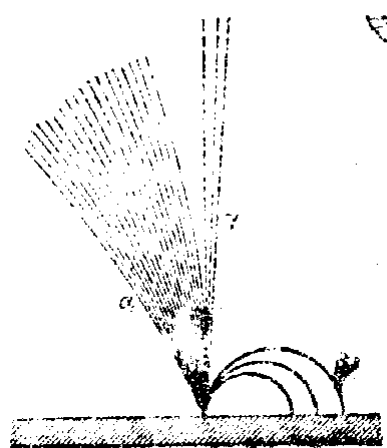
由放射物所發之光線，與在極稀薄之氣體中放電所生之光線相似，此事殊屬奇異。 β 光線視為與速率極大之陰極光線同，由負電質點作成，該質點即電子，傳布速率極大，幾等於光之速率。

(300000 km. 每秒鐘)。使其在一已知強度之電場或磁場中受偏折,由此計其質量,約爲氦元子之 $\frac{1}{2000}$,電子之速率,亦能由此算出。於是 β 光線所具之強穿透能力,今據其極大之速率,可以解釋之。

α 光線亦似稀薄氣體中放電所得之一種放射(即 canal rays of Goldstein)。考其情形爲正電放射物,并速率甚大(約爲光速率之 $\frac{1}{10}$),質量約等於一個元子氦,或云,比較 β 光線及陰極光線之放射物之質量大得多矣。質量較大,速率較小,故其穿透能力較弱。Rutherford 證明出其由氦元子作成,每個帶兩塊正電,或云,失去兩個電子。

由各種方法,證出一克錒每一秒鐘放射 3.4×10^{10} α 質點(或云氦元子)。吾人已知道任何氣體之一個克分子,內含 6.5×10^{22} 分子,或云,每 1cc. 含 2.8×10^{19} 分子。由這些已知數,可以算出在某時間內所放之氦容積,今計得一年之間,放出 158 cu. mm. 這個計算結果,並已用實驗確證之矣。

圖 64. — α , β , γ 三種光線受磁場之影響。



γ 光線相似 X 光(或云, Roentgen 光)。在陰極光線之路徑中,置一塊金屬板,即從該板上發出 X 光。此種光線並非一流帶電質點,不過爲 ether 之波動形狀。蓋電子向一固體物衝射速率極大時,即生出

這樣波動。惟 γ 光線比 α 光線(由向來所能利用之電力得來者)之強度小得多,而穿透能力大得多。

由以上諸性,可以得出各種光線之試法,如利用其不同之穿透能力是也。光線在磁場中劈開,如圖64, γ 光線不受偏折, α 光線偏折一邊,而 β 光線偏折又一邊,且甚厲害。

268. 據前節所述者,吾人知道放射元素之元子,顯然自己破裂,並由此破裂,發熱甚多,1克錒,每一點鐘,約放熱118克羅,故錒鹽之溫度,恆比其周圍者高。雖以液體氦冷之(-253°),亦不能阻止其放熱。該熱量比較關於化學反應之別種熱量,顯著得多。考一克錒分解,約放熱 10^4 克羅,而由元素作成1克水,則僅放熱 4×10^3 克羅,前者所給之熱,比較後者多25000倍。

●設想放射元素所發之熱,是由運動能力變來的。惟此運動能力, α 質點特關重要,當其衝擊周圍分子時,運動能力變為熱。

放射物之自然分解,更帶出別種現象。蓋任何物體與一種錒鹽接近時,即得到一種暫時(或云感應)之放射性,即云,此物放出與錒同樣之光線。觀察此種感應放射性,最好將錒鹽置於一密閉空間內,即使周圍牆壁,以及其中之一切物體,皆變為放射性。此種感應,並非由錒之光線生出,因為如將一種錒鹽封在一管內,則其向外射光,並不激起若何放射性。Rutherford發明出該現象是由放射物永遠有一種物體流出,曰「放射氣」,使之然也。

凡物已感受過放射性,考其所放之光線,與錒所放者同。此種光線,視為錒之放射氣之變體。

放射氣之情形,由許多方面看,實為一種氣體,可由此器擴散至別器內,被壓縮,遵依Boyle定律,可被液體空氣冷凝,如昇高溫度,則又揮發。利用物理作用及化學作用,均不能使其改變。在 -180° 與

500°之間，對於溫度改變，不生關係。不被濃酸或濃鹼吸收。引過熱氧化銅，亦不起改變。其性情大似氮族氣體。Ramsay製得之量較多，名曰niton。其液體如水之清，比重約5，在大氣壓之下，沸點-65°。蓋放射氣是由鐳失去一個 α 質點（一 α 質點元子）所作成者，故niton之元子量，必為 $226-4=222$ ，實驗測得為223。niton在玻璃器中，發出強烈螢光。

放射氣應想是鐳元子完全破成以上所云放射之一中間階級也。同時亦作成別種物體，尙未盡研究。其中最著名之一種為氮。Ramsay及Soldy發明出氮由鐳之放射氣自然分解作成。由50 mg. 溴化鐳，作出最多量之放射氣，藉一氧氣流之幫助，使其引進一個U形管中，被液體空氣冷涼，再將U形管抽成真空。又有一真空管，銘在U形管上，當液體空氣去掉後，則在真空管中不顯氮之遺迹，但由光帶顯出一種未知元素（假定為放射氣）。將此儀器放置四天後，則顯出氮之光帶。據此現象，即能解釋含鐳之礦石，永遠有氮存在之原因。1克鐳每天生出0.499 cu. mm. 氮氣。

管轄放射物成壞之定律，與單分子反應之定律同。前在§50說過，此種反應速率S，以等式表示如下：

$$S = \frac{dC}{dt} = KC,$$

C為濃度，K為常值。用高等數學，可以化為

$$C = C_0 e^{-Kt},$$

C_0 為開始濃度， e 為自然對數之基數。此式之對數式為

$$\ln \frac{C}{C_0} = -Kt.$$

以上等式，亦可用以表示放射物之分解速率。惟在此情形，C為放射之強度，可用「電計」測定之。

如放射物祇變為一種新物體，則此現象，容易以圖表示之。即

以橫座標記時間，豎座標記放射性之對數，則表此現象者，為一直線。如一物體 A，變為別種放射物 B，而此物又變為一種新放射物，依此轉變，則其位置變得較為複雜。若仍用以上座標，則得出之圖形，非一直線，乃為一頗複雜之曲線。此種曲線，已能解釋之，並算出其中放射物之確實數目，及其常值 K。但斷定其中所生之物之數目及種類，不獨祇有此法。蓋研究放射之種類，亦常能辨別其中所有之物體，有祇發 α 光線者，有祇發 β 光線者，有三種光線全發者，有三種光線全不發者。

諸放射物，有些已被化學法或物理法實在分開。有為氣體者，有在固體物上凝積者，其為氣體者，可以冷凝之。

各種放射物之特性，最好用以上等式之指數 K 表示之，該常值不與溫度及壓力生關係之限度甚大，而普通反應則否。但最常用者，亦非 K，乃為 K 之關係量，即半壞時期，如在等式中

$$1 - \frac{C}{C_0} = \frac{1}{K} t,$$

今以

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2},$$

這個情形為放射強度正減至一半。茲將 t 解出，

$$t = \frac{1}{K} \ln 2 = \frac{0.693}{K},$$

此為強度減至一半所需之時間，表特性之常值，常用 t 而不用 K。

269. 由以上之觀察及測量，作出鐳之次第轉變，並列成一表（看次頁）。

由此表看出 polonium 與鐳之關係，并由 polonium 變鉛，似是可能。

鐳之一方面，又與錒生關係。考鐳之半壞時期，約為 1744 年，而固體地殼之年紀，則有幾百萬年，若鐳不是可以又從一方面作成，則地球中之鐳，早應滅迹。現在斷定錒為鐳之母，並其轉變甚慢。茲

有一重要證據，即各種鈾鐵礦石及錳礦石，所含鈾與錳之比例值，幾乎相同。作此試驗者，為 Boltwood 及 Strutt。其測定礦石中之鈾，即用普通分析法，測定錳，將礦石溶解，收集其所發出之放射氣，並用一電計測其放射性。鈾之分解，比錳慢得多，故有一定關係，可以顯出錳是鈾變的。最後 Soddy 細心精製【硝酸鈾氧】溶液，放置三年，果然證出其中有錳。

變 物	物理性及化學性	半壞時間	光 線	在空氣中放射之有效限度
鈾 I	似普通鈾	5×10^9 年	α	—
↓				
鈾 X ₁	似鈾	24.6 天	β, γ	—
↓				
鈾 X ₂	Brevium	1.15 分	β, γ	—
↓				
鈾 II	似鈾	10^6 年	α	—
↓				
Ionium	似鈾	10^5 年	α	2.87 cm.
↓				
錳	原子量 = 233.0, 具有特別分光帶。	1750 年	α	3.5 cm.
↓				
Niton	無化合性，可被凝結之氣體。	3.85 天	α	4.23 cm.
↓				
錳 A	似 polonium	3 分	α	4.83 cm.
↓				
錳 B	似錳	26.7 分	軟 β 光線	—
↓				
錳 C	似錳	19.5 分	β	$\alpha = 1.05$ cm.
↓				
錳 D	似錳	16 年	β	—
↓				
錳 E	似錳	5 天	β	—
↓				
錳 F	polonium	136 天	α	3.86 cm.
↓				
錳 G	似錳	—	—	—

錳不是從鈾直接生出，中間還經過許多別種物體，如 ionium，即其中之一種；其化學性甚近於鈾，發出 α 及 β 光線，其 α 光線之特性，穿透能力甚弱，在空氣中之有效限度，還不到 3 cm.。在各種礦

石中, ionium 與鐳之百分關係, 實際上一定。ionium 之最重要性, 爲其可以變鐳。

對於釷及 actinium, 亦各能作出一系遞次分解之物體。

放射元素, 現在已知者, 有三十六種, 可以分成三族, 錒族, 釷族及 actinium 族。考其半衰常值, 由 0.002 秒至千百萬年, 久暫各有不同。

270. 放射物之化學影響。——由放射物之影響, 作出各種化學反應。蓋此種反應甚多, 現在已知者, 如使氧變爲臭氧, 黃磷變爲紅磷, 碘酸被分解, 水被分解等是也。錒鹽之水溶液, 常給出少許炸氣, 1 克錒, 每天約給出 0.6 cu. mm. 炸氣。

放射物之光線, 能使物體 (如玻璃, 磁, 鹼鹽等) 顯出強烈顏色, 而此種顏色, 大半由於 α 光線的緣故。皮膚亦受此種光線之侵蝕。

放射物及其週期系。——三十六種放射元素之元子量, 皆在 207 與 238 兩值之間, 然週期系之相當位置, 僅有錒與鐳之間幾個地位。但現在用特別方法, 已能將其全置於週期系中。蓋放射元素之一元子, 如失去一個 α 質點, 變爲別種元素, 則其元子量必減少 4。如發出 β 光線 (電子), 得出之改變, 則其元子量實際上仍舊。由 α 改變, 依其新元素之性情, 應置於週期系之左兩行, 由 β 改變, 應置於右一行。例如, 錒屬於第二族, 放出 α 光線, 作成 niton, 元子價爲零, 即屬於氫族。

依此公例, 定出放射元素在週期系中之適當位置後, 於是尋出有時一個位置, 應放置幾個元素。例如鉛 (錒 G), 錒 B, 錒 D, 釷 B, 釷 D₂, 皆須放在鉛之位置上。查諸元素之化學性, 皆近於鉛, 並用任何方法, 皆不能使其與鉛分開, 雖用其鹽之分段沉澱, 或分段結晶, 亦不能分開。由這樣分法, 不管作過幾次, 如測其放射性, 定出諸元素與

鉛之關係比例，仍舊不改。故從化學方面看，諸元素與鉛同，惟其元子量微差。例如，鈾之元子量為238，失去八個 α 質點後，變到鎘G，與鉛同，其元子量為 $238 - 8 \times 4 = 206$ ，但平常鉛之元子量，為 207.20 。釷之元子量為232，失去六個 α 質點，作成釷D，亦與鉛同，其元子量為 $232 - 6 \times 4 = 208$ 。今測定鈾礦中鉛之元子量為 206.05 ，釷礦中鉛之元子量為 207.90 ，於是以上所言者，更有確鑿證據矣。

據以上想象，漸定凡與放射元素有關係之元素（如Pb, Bi, 及Te），皆應想其為元素混和體，該混和元素之化學性均同，而元子量各異。此種測量，均極細心，並所用之法皆同。且以上所云之數目，乃為各種研究所得之結果之平均數，並其結果，彼此所差者，亦不過小數第二位。故對於其準確，可無疑義。

由諸種研究，顯然證出有些元素之化學性相同，而元子量各異。復由其紫外光帶證出亦相同。反之，如有一種放射元素，由別種元素之 β 放射作得，則考其元子量實際相同，而化學性各異。週期系之同一位置所有之元素，曰pleiad或isotopes，在週期表中，以希臘字目(Σ)表示之。

現在有一問題，即云：非放射元素，是否亦應想其由化學性相同而元子量不同之諸元素混和作成。蓋此問題，尚未有實驗可以證明之。如銀、鈣、鋁，及其他元素，雖在相離極遠之地方所產礦石中提出，而測其元子量，亦未嘗少有差異。

271 放射物之存在。——放射物之存在，不只限於鈾礦及釷礦中，蓋任何岩石，如能使其靠近驗電器，皆能試出其中有放射物。如一帶電之驗電器，靠近岩石時，即在空氣中，漸漸失去電，想此現象，大半由於空氣中現出離子之緣故。海水亦含放射物之踪跡。由深處流來之泉水，亦有許多富於鎘之放射氣，如Gastein (Austria)

及 Yellow-stone Park 之水,特別使人注意。

鐳標準。——Curie 夫人及 Hönigschmid 各自製出最純之鐳,可爲世人製鐳之標準。蓋世人所製之鐳,皆與其作比較,以定其商業上之價值。Curie 夫人所製之鐳,已被承認爲世界標準,現在保藏於巴黎之 “Institut des poids et des mesures”, 爲各國製鐳標準之模範。在一克鐳 (0.6 cu. mm.) 之放射平衡中,放射氣 (niton) 之量,稱曰一 curie。

別種元素之放射性。——Actinium emanation 之放射毀壞,比鈾之放射毀壞,快 5×10^{16} 倍。現在有一問題,別種物體之毀壞速率,還有比鈾太慢者否。蓋凡有元素,均可想其毀壞,不過毀壞速率,大半極慢,觀察不出來。由此設想,則放射元素與其餘元素即無重要區別。然此假定,無法證明,只有兩層理由,可以使人相信:第一,據此可以解釋爲何在天然界中,有這樣多之成雙成族之元素,產在一處,例如 Nb 與 Ta, Se 與 Te, 鉑金屬及稀罕土等等。且鉑金屬及稀罕土皆是元素族,各該族中元素性情之相近,甚似放射元素分解所生之物體之情形。第二,已經試出鈾及釷微有放射性。

依吾人現在所知者,放射元素之轉變,不能返回,吾人無法生之,亦無法止之。若將此種轉變,證爲物質之通性,則凡有物質,皆爲慢慢毀壞矣。

第五十二章 元素定義

272. 本書開始時 (§8), 即說過凡物不能由物理法或化學法分成別物者,謂之元素,此爲習慣上之元素定義。雖然此語似甚簡單,但經過許多年,纔得會解其意思。

* Aristotle 以空氣,水,火,土四種,爲基本物體,所有別種物體,皆由此四種作成,並此學說存在許多世紀。且以此四者,視爲物質性情

之標誌，即冷，暖，乾，濕是也。空氣視爲濕與暖，火視爲乾與暖，水視爲冷與濕，土視爲冷與乾。後來鍊金術士，又想汞，硫，鹽爲三種實在元素，再向此三者加進水與土，然此三種元素，是否從 Aristotle 元素作來，則未斷定。

*Boyle 在其書中 “The Sceptical Chymist” (1661)，關於當時之元素意見，大有批評，證明 Aristotle 所云之元素，及鍊金術士所云之元素，皆非實在元素，但又未能定出若何爲元素。且其元素定義，與現在之定義甚似，只未找出一個確實標準，藉此可以測定某物爲元素，或某物爲非元素。例如，據 Boyle 意見，不能斷定鉛及氧化鉛所含之元素，因其昧於量之關係，故對於許多鉛化合物乾蒸溜，得出金屬鉛，又同樣鉛化合物在空氣中加熱，得出氧化鉛，即不能說出實在元素爲金屬鉛，抑氧化鉛也。雖在其實驗中，顯然證出貴重金屬不能分解，但猶視爲化合物。

*自 Boyle 後一百年 (1739)，Lavoisier 在其著名之 “Traité élémentaire de chimie” 書中，給出近世之元素定義，並有鑒定元素之特別方法。於是第一次斷定實在元素爲鉛而非氧化鉛，因爲氧化鉛，祇能由鉛增加重量得來。

自 Lavoisier 後一世紀半，發明放射物體，於是關於元素之意見，又有改變，並發生兩個重要問題，(1) 常作分解之物體 (如錳)，是否爲元素，(2) isotopes 是否爲簡單元素。

據 Lavoisier 之元素意見，放射物質爲元素，因爲此種物體，不能由普通分解化合物之法分解之，並其破裂現象，非人力所能生之，亦非人力所能止之，完全爲物之特性，猶銀之顏色，氧之比重，皆爲物之不可改變之特性也。

關於 isotopes，有人以其屬於週期系之同一位置，即應視爲同

一元素。然又有人以其現在雖然未能分開，但用放射分析法，已證明爲混和物，混和物不得稱爲元素。後之意見，較爲有理，故現在元素定義，應改易之如下：一種物體，不能再分出更簡單之成分，或不能顯出爲混和物者，謂之化學元素。

第五十三章 元子構造

273. 因研究放射元素，引出元子構造之想象，並據此可以解釋許多現象，茲約略述之於下。

據 Rutherford 及 Bohr 之意見，元子構造爲一正電結核，周圍繞以負電子。這個結核作成元子物質之大部份，並其電量，等於諸電子之總負電。結核半徑之位數爲 10^{-12} cm.，最外一圈電子，半徑之位數約爲 10^{-8} cm.，故結核僅佔元子容積萬份之一。

正電結核之大小，各種元素不同。Van der Broek 以其結核電，等於該元素在週期系中之號數。如氫之號數爲一，其結核爲一塊正電量，氦之號數爲二，其結核爲兩塊正電量，相當一個純 α 質點，鋰之號數爲三，依此類推，鈾之號數爲 92 等等。

元子由結核與電子作成，然結核與電子，各有顯然不同之特性。元子之性情，一部份歸於結核，一部份歸於電子圈，物質及放射性，均屬於結核，其他諸性（包括化學性），均屬於電子圈。茲解釋週期化學性，斷定週期系之每後一列，增加一圈電子，并以最外一圈之電子數，定其元子價。

據以上假想，可以解釋關於元素失去 α 或 β 質點後，改變其週期位置 (§270) 之公例。蓋失去一個 α 質點後，新元子之結核，比舊元子之結核少兩塊正電量，故元素向左移兩位置。失去一個 β 質點，此爲元子內部逃出一個電子，蓋結核分出一塊負電量，其關於總電量所受之影響，即與結核取得一塊正電量同，故新元素在週

期系中,向右移一位置。

據以上假想,又可以解釋 isotopes 之存在。凡元素屬於一個 pleiad, 必具同樣結核電量,當其受 α 及 β 改變後,均又回到週期系之同一位置上。例如鈾 I 受一個 α 改變後,元子量減四,得鈾 X_1 , 向左移兩位置,與釷同位。復受兩個 β 改變後,初成鈾 X_2 , 次成鈾 II, 向右移兩位置,即將其放在鈾之 pleiad 中。關於 β 改變,元子量不覺改變,故仍比原來之鈾 I 少四。但是鈾 II 之結核電量,則與鈾 I 同一價值。此種改變不影響電子圈,故該兩種元素之元子量雖異,而化學性則同。

isotopes 之結核電量雖同,而放射性不同,因此推知放射性,必與結核之構造有關係。

據以上假想,更可以解釋週期系之不適當處。例如,依化學性,鈷應在鎳前(據元子量反是),茲據此假想,即可說出其正常理由矣。測定元素之級數,或曰「元子號數」,除用週期系之位置外,還能用 X 光帶法,即元素被陰極光線衝擊,所給出之光帶也。

*274. 當 X 光線穿過一塊結晶時,顯出干涉現象 (§213)。此即確證出諸光線為波動狀況,故能準確測定各種情形之下,所發之 X 光線之浪長。據此測知此種光線之穿透能力愈大,浪長愈小。

各種元素當其受 X 光線或陰極光線之影響時,發出具有穿透能力之光線,而此種穿透能力,為元素之特性。通常穿透能力隨元子量增加。中等元子量之元素,有兩種光線,由其穿透能力容易試驗出來。穿透能力較大之光線,以 K 表之,穿透能力較小之光線,以 L 表之,小元子量之元素,只發 K 光線,大元子量之元素,只發 L 光線。

Moseley 利用結晶干涉現象之法,顯出各種 K 放射或 L 放射,均可破成一個線光帶,對於凡有元素,皆甚相似。K 光線之光帶,常

合四條線，L光線之光帶，合十二條線。Moseley發明各種元素之相當線之波長 λ ，與元子號數，成一簡單函數。即元子號數與波長倒數之方根成比例。換言之，元子號數與『振動次數』之方根成比例。如以橫座標表元子號數，豎座標表相當線之 $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ 值，差不多得出一條直線。元子號數43, 61, 75, 85及87之五種元素，在週期系中為空位置，如假設其尚未發明，則此法可以視為應用於凡有元素矣。

第五十四章 物質之原始

275. 以上所述諸新發明，可使物質原始之舊問題，漸近解決。古代希臘學者，即以爲凡有物體，皆是從一種簡單原始物質生出，至若吾人在物質界中，所見之各種變狀，僅爲其最小質點之排列及形狀之不同。在十八世紀及十九世紀中葉以前，雖有各種實驗研究，然對此理想，毫無補助。雖然發明許多元素，而在理論上，仍舊存一疑念，即云，現在所發明之元素，非爲絕對元素，不過比較上想其爲元素耳。現在所謂之元素，亦或能分爲不相似之成分，後章已有例證明。

自從1870年，發明週期系，於是關於這個問題，特加注意。蓋元素性情與元子量間之週期關係，殊可奇異，由此示出物體應有一種基本物，現在所謂元素者，皆爲此種基本物之『結合體』，但用吾人所能作之方法，不能使其分開。

元素之元子可以分開，今用分光術，亦能作一證明。考諸元素各能顯出一個線光帶，追其理由，想是元子運動，給出一定波長之光振動，而使吾人由光帶線中看出，然元素光帶有甚複雜者，更須設想元子有極複雜之運動。由此推想，元子內含許多小質點，由諸小質點之振動，而生出各種光帶線。

Lorentz 由磁性現象之理論，引出電子存在之假想。Zeeman 更發明出光帶線能被一個磁場劈成兩種或多種之成分，蓋元子中須有帶電之質點，纔能作這樣破裂，於是以上假想，更有實驗證據矣。

由 Rutherford 及 Bohr 之理論 (§273)，設想元子構造，不只含 β 質點 (電子)，並含 α 質點 (氦元子)。關於放射物，可云已經證明，而關於別種元素之元子，亦是這樣作成，或更含氦，亦有許多論證。以下元素之元子量差，均為四：Li(7)，B(11)，F(19)，Na(23)，Al(27) 及 F(31) (惟 B 與 F 之間為 2×4)，此謂元子號數進二，正與放射元素同。以下元素之元子量差，亦為四：C(12)，Ne(20.2)，Mg(24.3)，Si(28.3) 及 S(32.1) (惟 C 與 Ne 之間為 2×4)。又有元素之元子量，為四之倍數，並加上比四小之一整數。想此種元素之元子，許是含氦外，並含有氫。Rutherford 研究氫 (14)，即近於此種情形。

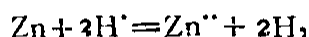
依現在之知識，引導吾人斷定元素之元子，是由氫、氦及電子作成者，或簡單云，是由正電量及電子 (負電量) 作成者，此因氫元子帶兩個單位電量，氦元子帶一個，故以其與電量相同。今已證出感應現象，及其他電之影響，皆似是電有質量，顯出其與有重量之物質之慣性情形同。

第五十五章 銻

276. 重要銻礦石，為 calamine ($H_2Zn_2SiO_5$)，smithsonite ($ZnCO_3$)，sphaalerite 或曰 blende (ZnS)，及各種氧化物。重要產地，為 Silesia, England, Belgium, Poland, 及美國幾處 (Missouri 之西南部最為著名)。鍊銻手續，以其礦石烘烤之，作成氧化銻，如礦石為硫化物，並可將其發出之氣體 (SO_2)，變成硫酸。從前舊法，以氧化銻與煤一同加熱，作成一氧化碳及銻。銻被蒸溜，收集在接受器中，同時作出一種灰色細粉，曰銻粉。此種銻粉，為氧化銻與銻之混和物，在實驗室中，常用其作強烈還

原劑。

鋅之顏色為藍白，比重6.9—7.2，常常溫度時極脆，在100°—150°時，變軟，可以錘成板片，同時比重高至7.2，更變堅固。在200°時，又變脆，易捻成粉。419.4°熔化，920°沸騰。其蒸氣比重為33.8(H=1)，故分子量為6.6，由Dulong及Petit定律，求出元子量為65.4，故其分子在氣體狀態時，只含一個元子。與鋅有關係之金屬，如鎘及汞，亦皆如此。鋅在空氣中，外面作成一層結實護皮(氧化鋅)，可護其永久不變。鋅粉分解水。在空氣中，熱至沸騰，燒成氧化鋅，生出強烈亮光。鋅極易被鹽酸或硫酸溶解，放出氫，但是一塊絕對純潔鋅，置於此兩種酸中，則不發氫，殊屬奇異。如將這塊鋅在此溶液中與一塊鉑絲接觸，則立時發氫，惟不從鋅面上發出，而從鉑絲面上發出，鋅進入溶液中。茲以離子寫出該反應如下：



並可用§203之鉛樹理論解釋之。在此情形，亦是鋅驅使陽離子入於溶液之力量甚大，故其自己變為陰電，而氫離子被其中和。其所不同處，只是氫不在鋅上放電，而在鉑上放電，但此不同處，亦非真正不同，蓋在鉛樹情形，其新作之鉛，積在鉛之極外部份上。如將此實驗改良之，更可顯其完全相似。

如一鋅混汞板及一鉑板，被一金屬絲聯起，置於稀硫酸中(圖65)，氫從鉑板發出。再用一鋅混汞板及一鉛板，同樣聯起，置於稀硝酸鉛溶液中(圖66)，鉛結晶不積在鋅上，而結在鉛上。蓋此兩種情形，鋅之陰電，皆沿着導線來至別板上，故氫離子或鉛離子，即在其上中和。

鋅在商業上，常稱曰亞鉛，用途甚多。例如，鋅板作房頂用者甚多，鐵上常覆一層鋅皮，以防生鏽，稱曰鋅鍍鐵(俗稱亞鉛鐵)。鋅亦可作

許多合金之成分,例如黃銅 (§213)。

圖 65

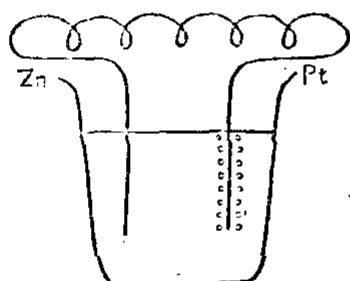
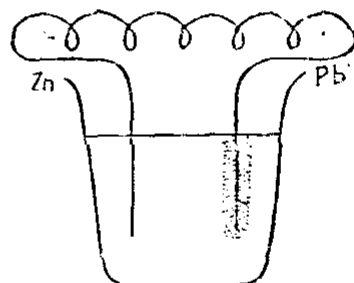


圖 66



277. 氧化鋅, ZnO . — 尋常煨燒鹽基性碳酸鋅, 製出氧化鋅。此物遇熱, 變黃, 遇冷, 又變回白色。作顏料用, 稱曰“鋅白”, 或曰“中國白”。

氫化鋅, $Zn(OH)_2$. — 鋅鹽溶液加鹼, 沉澱出此物, 白色膠狀物質, 溶解於鹼及氫。惟作此兩種溶液之原因不同, 在鹼中, 氫化鋅似弱酸性, 作成 ZnO_2^{2-} 陰離子及 $2H^+$ 陽離子, 依常法 (§66), 此物與鹼作成一種鹽, $Zn(OK)_2$ 。在氫中, 則作成一種鋅氫複離子, 可以溶解。

氯化鋅, $ZnCl_2$. — 鋅在氯氣流中遇熱, 或鋅溶解於鹽酸, 蒸其溶液, 得出此物。用後一法, 亦作成氧氯化鋅。氯化鋅在 262° 熔化, 及 730° 蒸發。性極吸潮, 常用其從有機化合物中抽水。將氧化鋅加於氯化鋅之濃溶液中, 得出一種軟質, 不久變硬, 作成鹽基性氯化鋅 $Zn\left(\frac{OH}{Cl}\right)_2$ 。氫與氯化鋅結合, 作成各種化合物。

硫酸鋅, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. — 結晶甚佳, 與其相似化合物 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 同品。商業製法, 仔細烘烤「硫鋅礦」。此鹽極溶解於水。

硫化鋅, ZnS . — 鋅鹽溶液, 引進硫化氫, 沉澱出硫化鋅。如更加進醋酸鈉, 則由鋅鹽所解放之酸, 即被中和, 沉澱可以完盡, 否則只能沉澱一部份。

硫鋅礦 Zinc blende

第五十六章 鏷

278. 鏷常在鋅礦中發現,比鋅容易揮發,故提鍊此種礦石時,鏷先蒸溜。欲製純鏷,再將其重複蒸溜之,或將其變成硫化物,此物不溶解於稀酸,故易與硫化鋅分開。

鏷為一種頗柔軟金屬,白色,比重8.6,熔點 320.9° ,沸點 770° 。不受空氣影響,惟遇熱燃燒,作成氧化鏷之棕色雲霧狀。難溶解於稀鹽酸及稀硫酸,但易溶解於稀硝酸。鏷分子在氣體時,只含一個原子。

氧化鏷, CdO 。——此物製法,除以上所述者外,又可用碳酸鏷或羥化鏷加熱。此物為非結晶之棕粉。羥化鏷 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 不溶解於羥化鉀或羥化鈉中,但溶解於氫中,因其作成複離子的緣故。氯化鏷 CdCl_2 與兩分子水結晶,但能乾燥之,而不分解,此不似氯化鋅之情形。硫化鏷 CdS 之特性,為其亮黃顏色,可作顏料用,不溶解於酸。硫酸鏷 CdSO_4 由其水溶液中,普通結晶為 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 然亦有一種鹽為 $\text{CdSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 該成分與硫酸鎂,硫酸鋅,硫酸鐵等鹽相似。

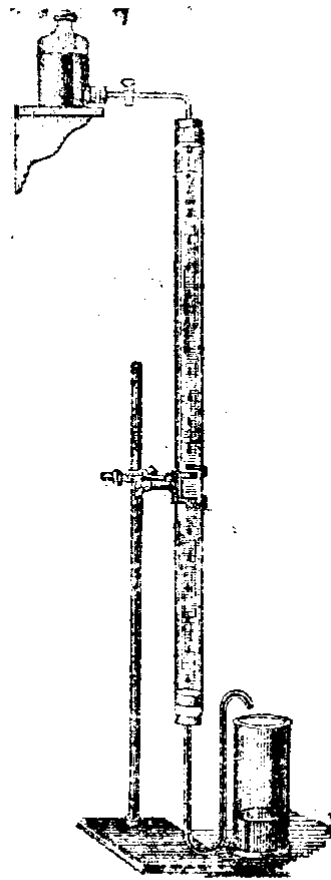
第五十七章 汞 (水銀)

279. 金屬在常溫常壓之下為液體者,祇有汞。天然界所產之汞礦,為硃砂 HgS , 並亦有其單體。重要產地,為 Almaden (Spain), Idria (Illyria), Mexico, Peru, California, 中國及日本。由硃砂鍊汞,將硃砂置於爐中,烘烤之,作成二氧化硫及汞。汞蒸氣引進一個大屋中,或一特別形狀之土製蒸溜器中,或管中,凝結之。最後將其裝在一個75磅大之鐵瓶中,送在市上出售。

*市上所售之汞,常不純潔,內有別種金屬(如鉛,銅等),溶於其中。如其中有不純潔物,即能使汞粘在玻璃器上,故藉此容易試驗之。汞之適用精製法,將水銀作成小珠,滴在一個盛硝酸(比重1.1)之長

管內(圖67),於是其中所含之金屬,全被溶解,而汞則不受損失,因諸金屬皆可由汞鹽溶液,使汞沉澱出來。汞被水洗過後,再乾燥之。如欲其絕對純潔,須在真空中,復蒸溜一次。若開始不經硝酸溶解之手續,即祇作真空蒸溜,則不能極純,因為鉛可以與之同蒸溜。

圖 67. — 汞之精製法。



物理性。—汞之凝點為 -38.37° ,沸點為 360° ,當常溫度,即微有揮發,在減輕壓力之下尤甚,如將一塊金葉,掛在水銀瓶中,顯然變白。 0° 時之比重為 13.595 。蒸氣密度為 99.36 ($H=1$),故分子量為 198.72 ,考元子量亦為此數,此由許多有揮發性之汞化合物之分子量中求出。

【混汞】。—許多金屬可以溶解於汞中,或與汞作成化合物,

混汞 Amalgam

此種金屬溶液或化合物，稱曰混汞。混汞之作法，除將此兩種金屬直接接觸外，有時亦能用汞與金屬鹽溶液起作用，例如，銀混汞即能由此法作成。又有金屬，如錫，溶解於汞，吸熱，如鉀及鈉，放熱，並作用甚猛。若用汞量多，則混汞為液體，若用汞量少，則混汞為固體。鈉混汞所含之鈉，如在百分之三以上，非常堅硬。

化學性。——當常溫度，汞不受空氣影響，當高溫度，作成氧化物 HgO ，惟當更高溫度，則又分為元素。當常溫度，不被稀鹽酸及稀硫酸侵蝕，只有稀硝酸內含過氧化氮者 (§127)，則與之起作用。汞遇成鹽素及硫，立時化合。

汞有兩級鹽，第一鹽及第二鹽。第一鹽由氧化第一汞 Hg_2O 作得，第二鹽由氧化第二汞 HgO 作得。

第一汞化合物。

280. 氧化第一汞, Hg_2O .——第一汞鹽溶液加氫化鈉沉澱出此物，深棕色，當 100° 時，或在光中，即起分解，作成氧化第二汞 HgO 及汞。

氯化第一汞, Hg_2Cl_2 .——此物亦稱「輕粉」。其濕製法，由第一汞化合物溶液，加上一種氯化物，作出沉澱。其乾製法，昇華氯化第二汞與汞之混和物，白粉狀，不溶解於水，遇光，其色變暗，分出金屬汞。遇氫變黑，作成氯化第二汞銻 NH_2HgCl 與細末汞之一種混和物：



輕粉常作醫藥用。

氯化第一汞之蒸氣密度，為 117.6 ($H=1$)，相當分子式 $HgCl$ 。惟當蒸發時，分解為 $HgCl_2$ 及 Hg ，冷涼後，則又結合，然能用擴散法，預先將其分開，因其分解之故，測得之蒸氣密度，為由 Hg_2Cl_2 算得之

輕粉 Calomel

量之半。故常常溫度，氯化第一汞之分子式，應為 Hg_2Cl_2 。

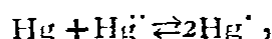
●Baker 注意水迹影響 (§234)，據其研究，十分乾燥之氯化第一汞，蒸發時，不分解，並給出蒸氣密度，相當分子式 Hg_2Cl_2 。

●利用凝點降低法，以氯化第二汞之鎔質 (288°) 作溶劑，測定氯化第一汞之分子量，亦得出分子式 Hg_2Cl_2 。

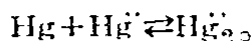
溴化及碘化第一汞。——兩鹽溶解於水之量較少於氯化第一汞。蓋此種鹽之溶度，依成鹽素之元子量增加而減小，如銀之情形同。

硝酸第一汞， $HgNO_3$ 。——冷稀硝酸與多汞起作用，作成此物，受水化，沉積出黃色鹽基性鹽， $Hg_2 < \begin{smallmatrix} OH \\ NO_3 \end{smallmatrix}$ ，故欲其溶解，而不分解，只能在稀硝酸中作溶液。第一汞離子，顯然為極弱鹽基性。硝酸第一汞溶液，慢慢被空氣氧化為第二汞鹽，但加少許汞，又可變回低級鹽。

●硝酸第一汞之實驗分子式，亦是雙的，此由以下方法，證明出來：如將硝酸第二汞溶液，與汞搖混之，即速作成硝酸第一汞，然猶有硝酸第二汞留下，於是第一汞離子與第二汞離子之間，成一平衡，寫成公式如下：如第一汞離子為 Hg^+ ，則



如第一汞離子為 Hg_2^+ ，則



設第二汞與第一汞離子之濃度，為 C_2 與 C_1 ， K 為反應常值，則此平衡述之如下：

$$C_2 = KC_1^2 \text{ 或 } C_2 = KC_1,$$

即

$$K = \frac{C_2}{C_1^2} \text{ 或 } K = \frac{C_2}{C_1},$$

此云金屬汞之濃度，為一常值。

●由各種濃度，試驗此式，證出 $\frac{C_2}{C_1}$ 為常值，而 $\frac{C_2}{C_1}$ 則否，於是第一汞離子，應以 Hg_2^+ 表之矣。

第二汞化合物。

281. 氧化第二汞， HgO 。——汞或硝酸汞被熱，製出者為紅色結晶。用程化鉀或程化鈉由汞溶液沉澱者，為黃色非結晶。該兩種形狀之殊異，似是因其粒之粗細不同。此物遇熱變黑，遇冷變紅。

氯化第二汞， $HgCl_2$ 。——亦曰昇汞，由其賦性昇華以得名。其大規模之製法，以食鹽與硫酸第二汞混和之，加熱，於是氯化第二汞昇華出來。常室內溫度，1份 $HgCl_2$ 溶解於15份水中，更易溶解於酒精。考其水溶液，具酸性反應，因此知其受水分解。如將氯化鈉或氯化鉀加於其溶液中，即變中和，因其作成雙鹽 $HgCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$ 之故，此物溶解於水，比昇汞還多。

碘化第二汞， HgI_2 。——第二汞鹽溶液，加碘化鉀，沉澱出此物，初為黃色，不久變紅。如將紅色形狀加熱，在 126° ，變為黃色，及其冷涼，又變紅色。此處顯然有一變點。

*在雙鹽 $Cu_2I_2 \cdot 2HgI_2$ 中，亦看出有顏色之改變（紅變棕），並其變點溫度頗低，冷涼復現紅色。物體經過變點，轉變甚快者，此物為例甚佳，尋常所遇之轉變，均甚慢也。

碘化第二汞在碘化鉀溶液中，容易溶解。Nessler 溶液，為一種試驗氫之極有價值之試劑，即將以上所言之碘化汞鉀溶液，與程化鉀混和之即得。但須注意有許多有機的氮化合物，遇 Nessler 溶液，顯出顏色，與氫極似。

氰化第二汞， $Hg(CN)_2$ 。——普魯士藍與氧化第二汞蒸沸之，得出此物，結晶甚佳，無色，大塊。

成鹽素化第二汞，比較其他第二汞鹽，在水溶液中，電離甚輕，

因此顯出一些奇特反應。例如，第二汞溶液，與一種氯化物混和，放熱甚多，因其作成未分解之 HgCl_2 分子，但尋常將諸鹽溶液攪混之，則遵依『熱中和』定律 (§238, 2)。再者，氯化第二汞與氯化鉀，溴化鉀，或碘化鉀溶液攪混之，變為強鹼性，因其解放出氫化鉀。以上情形，一部份因為成鹽素化汞電離甚輕，一部份因為成鹽素化汞與過多成鹽素化鉀，結成極穩固之『成鹽素化鉀汞』，且成鹽素之元子量愈大，此種複化合物愈穩固。反之，成鹽素化汞只被鹼分解，且甚難，亦此原因。欲使氯化第二汞所有之汞，皆被沉澱，須加上過多氫化鉀。至若碘化第二汞及氰化第二汞，如祇加氫化鉀，還不能使其分解。氰化第二汞電離甚輕，致使其傳電性極難測定，故不給出任何尋常汞之反應（只能作成硫化物，因其極不溶解）。凡化合物不作電離者，即不活潑，氰化物即其例也。

據輕微電離之理，亦可解釋以上所述氰化第二汞之作成。當第二汞離子與氰離子相遇時，雖在極稀溶液中，亦必合成 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 分子。於是因此聯結，即必使氯化第二汞及普魯士藍更向溶液中送進多離子，依此進行，直至完全作成氰化第二汞，及氧化第二鐵 Fe_2O_3 為止。

成鹽素化第二汞（特別為 HgCl_2 ）皆為猛烈殺菌劑，雖溶液極稀，如 1:1000 或 1:5000，亦有此作用，並是電離愈強，殺菌効力愈大。故其氯化物比氰化物之殺菌能力甚大。如加進氯化金屬，減輕氯化第二汞之電離，並同時亦減小其殺菌能力。

氯化第二汞作 sublimite tablets 用，常與過多食鹽混和之，其理由，為使此鹽容易溶解，並其溶液比純溶液保存得久（特別當用井水時）。再者，此種溶液為中和性，如單獨 HgCl_2 之水溶液，則為酸性。

硝酸第二汞， $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 。——此鹽極易作成鹽基性鹽，其硝

酸溶液,加水稀淡之,沉澱出化合物 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$,加水蒸沸之,變為純氧化第二汞,由此顯出二價汞離子,亦是極弱鹽基性。

硫酸第二汞,——不溶解於水,但被水變為一種鹽基性鹽,加多水,作成黃色化合物 $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ 。加硫酸鹼,作成雙鹽,例如, $\text{HgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 與相當之鎂 (§255),鐵諸雙鹽為同品。

硫化第二汞, HgS 。——由汞溶液中沉澱出者為黑色。不在空氣中加熱昇華作出者,為暗紅色結晶,類似天然產之硃砂,並可作顏料(朱色)用。

將其黑色非結晶,置於硫化鹼溶液中,亦能變為紅色形狀。黑色體比紅色體容易溶解。移時,在黑質中看出紅點,漸漸增加,直至完全變紅為止。

鎂 族 結 論.

282.此族亦看出元子量漸加,物理性遞變,以下列表,示其幾種常值:

	Be	Mg	Zn	Cd	Hg
元子量.....	9.1	24.32	65.37	112.40	200.6
比重.....	1.64	1.74	6.9—7.2	8.6	13.59
熔點.....	>900°	650.9°	419.4°	320.9°	38.37°
沸點.....		1120°	920°	778°	366°
分子中的元子數.....			1	1	1

由化學性方面看,諸元素皆為二價,惟汞有時亦為一價。其硫酸鹽與硫酸鹼聯結作成同樣雙鹽, $\text{RSO}_4 \cdot \text{R}'_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R}' = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4$),祇有該雙鹽之結晶水為 $3\text{H}_2\text{O}$ 。此族之氧化物,皆溶解於氫中,作成複離子,否則生出不溶解之金屬氫化合物,如汞是也。

其中和鹽皆有要作鹽基性鹽之趨勢,汞是特別顯著,而鎂極弱,殊可奇異。

Zn, Cd, Hg 三種金屬之成鹽素化合物, 電離甚輕, 並其元子量愈大, 電離愈輕, 如汞之電離, 即極輕也。

第五十八章 電化學

283. 在十九世紀之初葉, Davy 用電流方法, 分出鹼金屬 (§§223 及 227), 於是知道電現象與化學現象之間, 應有密切關係。Berzelius 覺得如假設元子帶電, 具有引力或拒力, 據此解釋愛力, 殊屬完滿。Galvanic 電瓶, 為化學能力變為電能力, 最早慣用之一法。然直至 1889 年, 纔有理論解釋化學現象與電現象之間之關係。據 Nernst 之解釋, 不獨允稱完善, 且對於許多化學現象, 可有透澈之覺悟, 考其解釋之關鍵, 即想像導電溶液之張力是也。前所述過之現象, 已有可以引作例子者 (§§203 及 276)。

如將一種金屬, 與其一種鹽之水溶液接觸, 其間即生出電位差。Nernst 解釋之如下: 將此種現象, 比擬一種液體面上之接續不斷之蒸發, 直至其蒸氣壓力與液體之蒸氣張力相等為止之情形。鹽在水中, 接續不斷溶解 (蒸發與溶解之進行相似), 亦直至溶液滲壓與鹽之溶液張力平衡為止。據 Nernst 學說, 每種金屬, 只關係其化學性, 各具有某種趨勢, 可使元子進在溶液中作成離子。此種力量, 名曰電離溶液張力。當金屬置於電液中, 此力即顯作用, 溶液中之金屬離子愈多, 其力量愈小。陽離子送進溶液中之量, 由實驗顯出極少; 有許多者, 用尋常化學法, 測定不出來。想其原因, 不是其溶液張力極低 (溶液張力常是極大), 乃因其頃刻作一平衡, 因為離子濃度, 雖然甚低, 而帶電極高, 且帶陰電之金屬, 不久吸收溶液中之陽離子, 並此吸收力量, 使電子積聚於金屬上, 正與送進溶液中者等如 P 為一種金屬之溶液張力, p 為溶液中陽離子之滲壓, 茲有三種可能情形如下:

(1) $P > p$, 此時金屬情形, 如一種鹽接觸其未飽和溶液也。金

屬向溶液中送進陽離子，使溶液變為帶陽電，而金屬自己變為帶陰電，頃刻成一平衡。如將溶液所得之自由正電，及金屬所得之自由負電，用一導線引去，金屬即向溶液中接續不斷送進陽離子，直至 p 等於 P 為止。

(2) $P = p$ ，這個情形未有電位差。

(3) $P < p$ ，此時金屬情形，如一種鹽接觸其過飽和溶液也。現在陽離子集聚在金屬上，使金屬變為帶陽電，而電液自己變為帶陰電。然陰電液又可將金屬之陽離子，拉進溶液中，故必不久成一平衡。

以下 Nernst 等式，述電位差 E 與 P 量及 p 量之關係：

$$E = \frac{RT}{n} \log_e \frac{P}{p}, \dots\dots\dots(1)$$

R 為氣體常值， T 為絕對溫度， n 為金屬離子價， \log_e 為自然對數。

在此式中，如 R 值代以 §34 所計得之結果，則得出 E 值，而非 volts 單位，因為測定電量，非為彼處所用之單位。在此情形， R 值應代以 0.860×10^{-4} ，如用 Briggs 對數，更應含有數率 2.3025 ，於是 E 之 volts 值，如下式：

$$E = \frac{0.860 \times 10^{-4} \times 2.3025 T \log \frac{P}{p}}{n},$$

或近於 $E = 10^{-4} \frac{2.3T}{n} \log \frac{P}{p}$ 。

由此式看出 p 作幾何之減小，而 E 作算術之增加。例如，若離子濃度減至十分之一， E 僅增加 $\frac{2.3T}{n} \times 10^{-4}$ volts。由此觀之，電液濃度之改變，雖然甚大，而電位差受其影響極輕。

兩種金屬與其鹽溶液放在一塊時，即得出一個 Daniell 式之電瓶（銅與硫酸銅，鋅與硫酸鋅，以一毛孔隔壁分開）；此種電瓶之電動力，由 E 之兩值之差，可以求得，

$$E = \frac{RT}{n} \left(\log_e \frac{P_1}{P_1} - \log_e \frac{P_2}{P_2} \right), \dots\dots\dots (2)$$

此時兩種金屬皆為 n 價。

在此種電瓶中，『回線』聯起，不但金屬與溶液之間有電位差，而兩種液體之間，及兩種金屬之間，亦皆有電位差，但由實驗證出，後兩種電位差，較前一種極小，故可忽略之。

如將溶液張力 P_1 及 P_2 姑置無論，則 E 值只關係金屬離子之滲壓值 p_1 及 p_2 。如 p_2 能作得極小，於是 $\log_e \frac{p_1}{p_1} < \log_e \frac{p_2}{p_2}$ ， E 為負號，即云，電流改其方向，此可顯示之如下：

在 Daniell 電瓶中，鋅離子之滲壓 (p_1) 與銅離子之滲壓 (p_2) 相差不多，但鋅溶液張力 (P_1) 比銅溶液張力 (P_2) 大得甚多 (看下文)，故電流沿着導線，由銅流至於鋅。現在向硫酸銅溶液加進氰化鉀，可以使銅離子之濃度，減小幾十倍，因其作成電離極弱之複離子 $(\text{Cu}_2\text{C}_4\text{N}_4)_2^{2+}$ 的緣故 (§243)。蓋加進此物，實是倒轉電流之方向。他若銅被羥化鉀沉澱，或被硫化鉍沉澱，皆不足以使銅離子之濃度，減至如此情形。

等式 (2)，亦能寫為

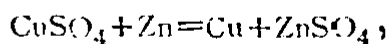
$$E = \frac{RT}{n} \left(\log_e \frac{P_1}{P_2} - \log_e \frac{P_1}{P_2} \right),$$

如 $P_2 = P_1$ ，最後一項為零，Daniell 電瓶之電動力，顯然是由金屬之溶液張力之比例量，約略測出。電瓶可以視為一種機器，被金屬之電液張力逼動之。

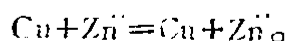
想象溶液張力，以及其他有關係之意思，於是電瓶之化學程序，以及其中電流所生之方法，可以明瞭矣。

電瓶分為可反回的與不可反回的兩種。Daniell 電瓶，屬於前一種。其電流之發生，因為鋅之溶液張力比銅的大。一方面，鋅板向其硫酸鹽溶液，送進陽電離子，而自己變為陰極；一方面，銅板上沉

澱出銅離子，而得陽電，變為陽極。若鋅作溶液，及銅成沉澱，同時舉行：

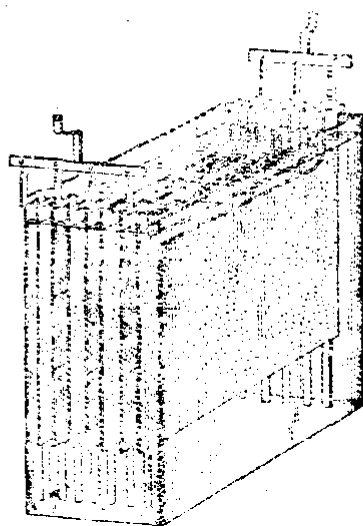


或寫為離子式：



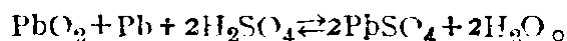
如引一電流，作反對方向，通於 Daniell 電瓶中，一方面，銅極得來陽電，使銅離子進於溶液中，一方面，鋅極得來陰電，使鋅離子積於其上。由此觀之，此種電瓶，如引進一個反向電流，即能恢復其原狀，故名曰可反回的。

圖 68.——蓄電池。

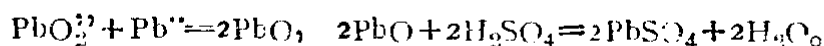


在可反回的電池中，最重要的，為蓄電池（圖 68）。一個玻璃瓶，內懸許多鉛板，放在稀硫酸中。諸鉛板交換塗以過氧化鉛（陽極）及硫酸鉛（陰極）。陽板均聯起，陰板亦均聯起（將許多此種電瓶之每一電瓶之陽極與相鄰電瓶之陰極聯起，如此作成一到大電池）。如向其中通進一個電流，從過氧化鉛板進去，經過硫酸，來至硫酸鉛板上，於是在陽極板上，過氧化鉛沉積出來，在陰極板上，硫酸鉛變為海綿狀鉛。此法為向蓄電池裝電。現在如將兩極聯起，即起反向進行，一板上之過

氧化鉛被還原，而一板上之海綿狀鉛變為硫酸鉛。當此放電時，過氧化鉛板又為陽極，鉛板為陰極。其放電時之化學作用如下：



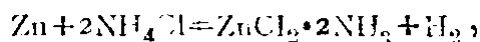
在裝過電之電池中，發生電流，有各種解釋，茲舉一種解法如下：陽極之過氧化鉛，有某溶液張力，向溶液送進負電離子 PbO_2^{2-} ，而自己變為帶正電。陰極之鉛，向溶液送進正電離子 Pb^{2+} ，而自己變為帶負電。此兩種離子 PbO_2^{2-} 與 Pb^{2+} 中和，作成 PbO 分子，又與硫酸，作成硫酸鉛：



不可反回之電瓶，如 Bunsen 電瓶，及 Leclanché 電瓶，當其引進反向電流時，不能恢復其原狀，並其電動力 E ，不能用以上公式計算之，惟其電流之發生，則可以應用壓力公理解釋之。

Bunsen 電瓶之裝置，以一銻混汞板，放在硫酸中，又一炭圓桶，放在硝酸中或鉻酸中，此種裝置，甚為著名。蓋從電化學方面看，銻與硫酸所發之氫，就是稀酸中之氫離子之電，傳給銻原子，而放出中和分子氫。但在 Bunsen 電瓶中，氫離子之正電，大半得一機會，傳給炭圓桶，並對於硝酸或鉻酸，顯出還原作用。銻板則向溶液送進正電離子，並與氫離子所受之損失相當，而銻板自己變為帶負電。

Leclanché 電瓶之裝置，以一銻棒，放在氯化銻濃溶液中，又有一毛孔陶器桶，亦放在此溶液中，並裝進些過氧化錳及一炭條，為傳去電流。銻進在溶液中：

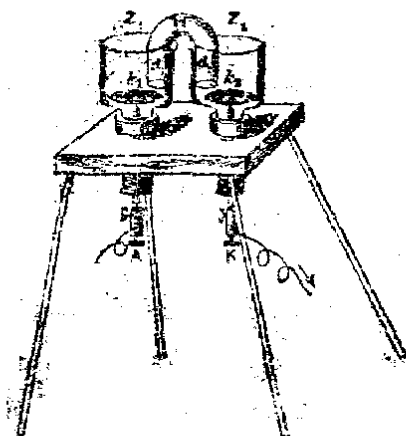


氫離子在炭上放電，還原過氧化錳。在此情形，炭為正極，銻為負極。

284. 離子間之反應，當一適當境遇，普通均能生出電流，此與在電瓶中由化學能力變為電能力者同。茲舉例示之如下：

Lüpke 計劃一種電瓶，作此實驗，極為完善(圖 69)。兩個玻璃器 Z_1 及 Z_2 ，在其底上裝以鉑極 k_1 及 k_2 ，並用一粗曲管 H ，將此兩器聯貫之。以導線 A 及 K ，連於一個「電流計」上。將氯化第一錫之酸性溶液 (11.2:100) 置於 Z_1 ，氯化鈉之酸性標準溶液置於 Z_2 ，曲管內亦裝滿後一種溶液，由此顯出氯化第一錫被氧化為氯化第二錫，能得出電能力。向電極 k_2 ，由一吸管，滴進幾滴氯水或氯化第二金溶液，或氯化第二汞溶液，即在電流計上，顯出回線中由 K 至 A ，生出電流。此因二價離子 Sn^{2+} ，變為四價離子 Sn^{4+} 時，需要多兩塊正電，必得加進兩個氯離子。今由氯化第二金或氯化第二汞之氯離子，供給該需要之量 (若加進自由氯，則劈成離子，其結果亦給 k_2 一塊正電)。蓋其金屬離子 (Hg^{2+} 或 Au^{3+}) 積於 k_2 上，並給其一塊陽電，由回線 K 引至 k_1 ，升高 Sn^{2+} 離子之電位。

圖 69.—Lüpke 電瓶。



用此器具，亦能顯示硫酸中和所得之電能力。將 $\frac{1}{2}$ 標準硫酸置於 Z_2 ，硫酸鉀之 $\frac{1}{2}$ 標準溶液置於 Z_1 及曲管中。復有一大塊鋁片 (約 4 cm^2)，曾用電解法，飽和以氫，置於電極 k_1 之鉑盤上。用一條羥化鉀，在鋁片上接觸須臾，即在電極 k_2 之鉑盤上發出氫泡，並由電流

計之針，顯出從 k_2 流出一個頗有力量之電流。蓋鉑片之氫，向溶液中送進陽離子，立時與羥化鉀之 OH 離子，中和為水。因為生出此種陽離子，在 k_1 上即得到一塊陰電，經過回線，流至於 k_2 ，而在 k_2 上，有硫酸之氫離子圍繞之，即與流來之陰電中和，而放出自由氫。

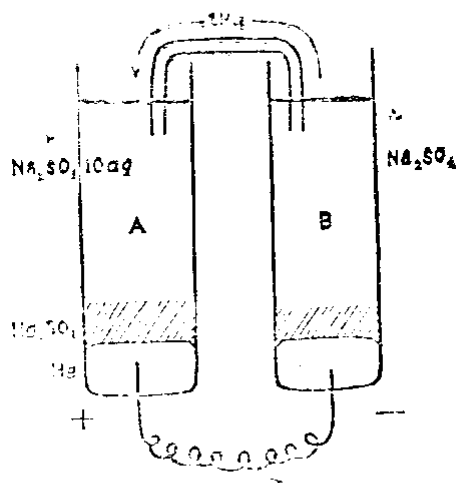
氯(或氧)與氫結合，其化學能力，亦能變為電。作此實驗，用兩個管子，封其頂端，廠其底端，各在其近底處，裝置鉑電極，一管裝滿氫，一管裝滿氯(或氧)，倒置於稀硫酸中。用導線連其電極，即有強電流經過回線。蓋氣體在鉑電極上被吸收，驅其離子進在周圍液體中，使氫極為陰，氯(或氧)極為陽。至氫離子及氯離子均溶解於稀硫酸。此種儀器名曰 Grove 氣體電池，在其未有完滿解釋以前，久已著名。

各種電瓶中之反應物體，皆彼此隔開，例如，氯化第一錫被氯化第二汞氧化，不使其同置於一器中。蓋此反應舉行，祇緣其一種離子將其電之全體或一部份，由回線傳至別一電極上，將此處之元子，變為離子，或升高此處離子之電位，或使相反電位之離子作成中和元子。

吾人已知化學反應在適當境遇之下，可以生出電流，反言之，電流可以作化學反應之表徵。Cohen 用此事實，測定含水鹽以及其他諸系之變點。茲舉一例，設有一種鹽，在某溫度，失去結晶水，例如，Glauber 鹽 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，此鹽有一變點，約在 33° ，自此溫度以上，無水鹽變能永久存在。但此無水鹽與其飽和溶液接觸，雖冷至 33° 以下幾度，還能存在，惟其境遇極不穩固，反之，含水鹽亦然。考諸溶液所接觸之固體相不同（一種與 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 接觸，一種與 Na_2SO_4 接觸），故其濃度各異，惟在變點時，則濃度相等，因在此時，每種溶液均與該兩種固體相接觸，而溶度變同故也。Cohen 利用溶液之不同濃度，生出電流，即使兩種固體相，各作一飽和溶液，裝成一個電瓶，其手續如

下：在圓桶 A 與 B (圖 70) 之各底上，加少許水銀，並在每桶上，銜一鉛絲，用導線聯起。在水銀面上，加一些不溶解之硫酸第一汞，更在此物之上，A 中為 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 與水之漿糊，B 中為 Na_2SO_4 與水之漿糊。在變點以下，B 中之溶液不穩固，並比 A 中之穩固溶液濃些。其結果，必是鈉離子擴散，由濃溶液，經過曲管，至於稀溶液。同時 B 中有相當量之 SO_4 離子，與一部份汞，結成硫酸第一汞，至其所帶之陰電，則給予所餘之汞。於是生一電流，從稀溶液，經過回線，至於濃溶液。如在回線中，置一電流計，則可測其方向及強度。

圖 70.



現在設使全部儀器，慢慢加熱，溫度愈近變點，A 與 B 中之濃度愈彼此相近，當至變點時，兩種濃度變為一樣。所以電流之強度，漸漸減小，及到變點時，即變為零。如溫度仍舊繼續加高，於是 A 中溶液變為不穩固，並比 B 中穩固溶液濃些，其結果電流方向相反。依此方法，測定變點，可以極準。

285. 前在 §2.3 說過，由化學反應所得之電動力，大部份關係金屬之溶液張力，故關於溶液張力之研究，極為重要。茲用前式之幫助，得有結果如下：

$$E = 10^{-4} \cdot \frac{2F}{n} \log \frac{P}{p},$$

E 爲一種金屬與其一種鹽溶液間之電位差,可以測得之。在此式中,除 P 外,餘者皆爲已知數,故 P 可以算出,舉例如下:

鎂與硫酸鎂之標準溶液(每一立特含半個克分子)間之電位差測爲 1.28 volts,於是此式變爲

$$1.28 = 10^{-4} \cdot T \log \frac{P}{p}$$

在鎂之情形, $n=2$, p 爲鎂離子之滲壓。假設此鹽完全劈爲離子, p 卽爲 22.4 氣壓,此因滲壓等於氣壓,而一個克分子氣體,在 0° 及 760 mm. 時,佔據容積 22.4 立特 (§34),故其容積若爲一立特時,壓力卽爲 22.4 氣壓。所以在 0° 時,以上公式爲

$$1.28 = 10^{-4} \times 273 (\log P - \log 22.4),$$

或 $\log P = 48.15,$

近於 $P = 10^{48}。$

以下簡表,示出幾種金屬之溶液張力:

金 屬	元 子 價	溶 液 張 力 (氣 壓)
鎂.....	2	10^{48}
鋅.....	2	10^{19}
鉻.....	3	10^{15}
鐵.....	2	10^6
鎳.....	2	10^7
錳.....	2	10^0
鉛.....	2	10^{-4}
氫.....	1	10^{-4}
銅.....	2	10^{-21}
汞.....	1	10^{-18}
銀.....	1	10^{-18}

由以上諸數,顯出不同物體之溶液張力,相差甚大,如鎂,鋅之張力,爲幾百萬個氣壓,而銅,汞(第一),銀之張力,僅爲一個氣壓之極小分數。考以上所言諸數之差錯頗大,因金屬與其鹽溶液間之電位

差,極難測定,但無論其差錯任何大,而各 P 值之位數,總可靠得住。

金屬之溶液張力值,關係電極之電位比較值。現在習慣上皆以氫極(鉛在二倍標準濃度之硫酸中,飽和以一氣壓之氫,作成氫極)為比較標準,任意定其電位為零。電極更有正負號之分別,如鋅在硫酸鋅中,電位視為負號,因鋅之溶液張力甚大,給予溶液一塊正電,而自已變為帶負電。銅在硫酸銅中,電位視為正號,因銅之溶液張力甚小,其溶液中金屬離子之滲壓,足使銅極作成帶正電,而溶液變為帶負電。

在此種關係中,尋常將 Nernst 公式,變為別種形狀。試想以上所云之公式

$$E = 10^{-4} \frac{2T}{n} \log \frac{P}{p},$$

離子之滲壓(P)與其濃度(c)成比例,即云 $\frac{P}{c} = K$,復使其符號相符,寫為

$$E = -10^{-4} \frac{2T}{n} \log \frac{P}{Kc},$$

或展為

$$E = -10^{-4} \frac{2T}{n} \log \frac{P}{K} + 10^{-4} \frac{2T}{n} \log c.$$

當溫度不變時,右邊第一項不變,今以 ϵ 表之,變為

$$E = \epsilon + 10^{-4} \frac{2T}{n} \log c.$$

從以上公式,看出 ϵ 之意思,為一種金屬在單位濃度(每立特一個克離子)溶液中之電位,故稱曰『標準電位』。茲舉幾種金屬之標準電位,列表於下。

Mg.....	-1.55	Tl.....	-0.32	H.....	0.000
Zn.....	-0.76	Co.....	-0.29	Cu.....	+0.34
Fe.....	-0.43	Ni.....	-0.22	Hg.....	+0.80
Cd.....	-0.40	Pb.....	-0.12	Ag.....	+0.80

標準電位 Normal potential

金屬在電液中之電化學階級，如上表所列者，極有實用價值。凡有不同金屬混在一塊，如合金等物，暴露在空氣作用中，即有機會，作成回線極短之電瓶。通例都是最大溶液張力之金屬，進在溶液中，餘者不起作用。如一塊鋅鍍鐵，可不生銹，若設其鍍皮有破壞處，而鐵之生銹，亦與未鍍過鋅之鐵同。但錫鍍鐵則不然，當其生銹，則較未鍍過錫之鐵加快。想此現象，乃係作成電瓶之原因。設此想象果真，則空氣中之濕氣，附着金屬上，對於錫與鐵，成一種電液作用，而鐵變為可溶解之電極（負極），如此情形，鐵鹽必定作成，失去碳酸，即變鐵銹。據以下實驗，更可確證之。鐵棒與錫棒聯以導線，並聯一電流計，將此兩種金屬置於水中，引進空氣與碳酸，並加進氧化鈉之踪跡（氧化鈉常浮在空氣中，被雨洗下），於是電流計之針，偏在一邊。約過一小時，即見鐵之面上，覆着一層黃銹。鐵片鍍錫，防止生銹，甚為著名 (§199)，只惜其錫皮破壞時，而鐵露於空氣中，生銹更快耳。但鋅鍍鐵，則在其鍍皮破壞處，不顯鐵銹跡。

286. 溶液中之離子，須具一種力量（謂之離子張力），大於溶液張力，方能從溶液中分出來，此與中和分子從溶液內結晶，須其滲壓超過飽和溶液之滲壓之情形同。現在藉用電力作用，可以去掉離子，此即為電分之實在原理。故從一種溶液，分出一個離子，需要一定之電動力，必定相當於 $10^{-4} \frac{2T}{n} \log \frac{P}{p}$ ，或 $\epsilon + 10^{-4} \frac{2T}{n} \log c$ （看前），若溶液張力愈大或離子滲壓愈小時，則此力需要更大。蓋電分是在陰陽兩極上同時舉行，故電分所需之總力，乃為分開陽離子及分開陰離子所需之力之和數，如

$$E = E_1 + E_2 = -2 \times 10^{-4} T \left(\frac{1}{n_1} \log \frac{P_1}{P_1} + \frac{1}{n_2} \log \frac{P_2}{P_2} \right),$$

或

$$E = \epsilon_2 - \epsilon_1 + 2 \times 10^{-4} T \left(\frac{1}{n_2} \log c_2 - \frac{1}{n_1} \log c_1 \right)。$$

惟此情形常是一種溶液有各種陽離子及各種陰離子同時並存，如 E 已能分出其中之一種陽離子及一種陰離子時，電分即能舉行。

利用電動力，分出金屬，即是根據以上所云之原理。關於電分方法之要件，從前誤認為電流強度，現在乃知其為電極間之電位差。蓋其最成功之例子，為從鋅中分銅。如有一種溶液，含鋅與銅兩種離子，若用一個低電動力之電流，則只能由其中分出銅，如電動力加高，亦分出鋅。

有許多情形，水之離子比較電液中溶質之離子，容易分開。例如，電分氯化鉀，在陽極上 OH 離子分出（但 OH 分解為水及氧），然在陰極上非為鉀離子中和，乃為氫離子中和（雖然濃度極小），此因氫之溶液張力比鉀的甚小故也。

287. 各種離子張力 E（亦曰分解張力）與電極之電位 (§285)，無何差別。以氫之離子張力為零，各在標準溶液中之價值，示之如下：

E_1 (陽離子)	E_2 (陰離子)
Zn -0.76	Cl ⁻ +1.35
Pb -0.12	OH ⁻ +1.23
Cu +0.34	Br ⁻ +1.08
Ag +0.80	I ⁻ +0.54

* 氣體之分解張力，關係所用電極之金屬。此表所列之數，為彼諸氣體在任何金屬上中和之最低數。

諸量極有實用價值。第一能使吾人立刻知道離子在任何聯結時之分解張力。例如，電分溴化鋅，知其需要 $1.08 - (-0.76) = 1.83$ volts，又如，當離子濃度為標準時，電分鹽酸，知其需要 $1.35 - 0 = 1.35$ volts 等等。據此，又能看出銀從銅中容易電分出來，因其分解張力幾乎相差 0.5 volts。他若碘從溴中，溴從氯中，可以電分，亦皆根據

此理。

金屬在以上所云電化學階級中之次序，即謂金屬在其溶液中，可依次序，沉澱出來。當其被溶解之金屬，已有踪跡沉積在一種金屬上，此時該兩種金屬即與液體成一電瓶，電分周圍之溶液。但此公式

$$E = -10^{-4} \frac{2T}{n} \log \frac{P}{p}$$

示出E值，不祇關係溶液張力，並亦關係陽離子之滲壓。所以改變鹽溶液之濃度，應可使金屬之次序不同，例如，想有一種情形，可使鉛不被鎘沉澱出來。

陰離子之電化學階級，亦顯出重要關係，如碘必定從其化合物溶液中被溴分出，而溴必定從其化合物溶液中被氯分出，蓋因其分解張力顯然不同也。

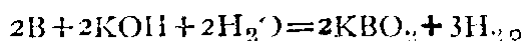
利用電分法之工業製造，可參閱與其有關係之物體 (§§ 223, 226, 242, 245, 248, 以及其他各節)。

第五十九章 硼

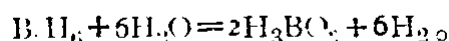
288. 硼在天然界中，產於以下諸礦石，sassolite H_3BO_3 ，boracite $Mg_7Cl_2B_{10}O_{30}$ ，colemanite $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ 及 borax (硼砂) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 。氧化硼 B_2O_3 或硼砂，被鎂粉還原，即可得出單體硼，氯化硼與氫之混和物，置於兩硼極 (或用水冷之兩銅極) 間之電火中，或接觸於一個電熱之石墨管中，即可製出純硼。硼之溶點，在 2300° 以上，但其蒸氣張力極大，在 1600° 即易昇華，比重 1.731，硬度極大，只有金剛石比其稍硬。藉其硬度及其非結晶之特性，在機械上常有用途，其電阻力當溫度升高，減得極快。

硼溶解於鎢鎢中，冷涼，結晶出化合物 MB_{12} 。硼在氟中或氯中發火，直接化合，在空氣中，著火，燃燒為氧化硼 B_2O_3 。當極高溫度，氮

與硼化合為氮化硼BN,此物之熔點極高,比鎢之熔點還高。硼能還原許多化合物,如CuO及PbO均被其還原,並在赤熱時,分解水。硝酸及硫酸與之加熱,變為硼酸。受沸騰之苛性鹼侵蝕(這個情形似鋁):



***氫化硼**。——氧化硼被過多鎂粉還原,作成硼化鎂 Mg_3B_2 。硼化鎂在一氣壓之氫中受鹽酸分解,作成少許氫化硼 B_4H_{10} 。氫化硼在 13° 沸騰,約在 -107° 凝固,有惡味,當極稀淡時,微似肉桂味。易受空氣或氧氣氧化,如將氫化硼之液體,置於此種氣體中,則立時發火。 B_4H_{10} 熱至 100° , 作成 B_2H_6 , 此物遇水起反應如下:

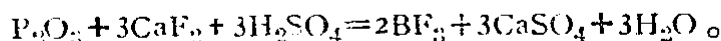


***碳化硼**。—— B_2O_3 合炭熱之,作成此物。

硼與成鹽素之化合物。

氯化硼, BCl_3 。——用直接綜合法,可以製得此物,如引氯通過碳化硼,其法尤佳。氯化硼在 13° 沸騰,在 -107° 凝固,由其蒸氣密度,證出分子式為 BCl_3 。水能使其分解為鹽酸與硼酸,藉此更能測定其成分。

氟化硼, BF_3 。——氟化鈣與硫酸之混和物加氧化硼溫熱之,作成氟化硼,此與氟化硅之製法相似 (§193):



此物為氣體,一容積水,溶解700—800容積此氣。此種濃度之溶液,在空氣中發煙稀淡之,移時,分出硼酸,而氫氟硼酸 $HF \cdot BF_3$ 留在溶液中,此酸不能獨立,但知其各種鹽,此與氫氟硅酸之情形極似。

硼與氧之化合物。

氧化硼, B_2O_3 。——煅燒硼酸,得出一種玻璃質之氧化硼,此物為硼酸之無水體,性極吸潤,又能變為硼酸,遇氫氟酸,作成氟化

硼。氧化硼只在高溫度時揮發。

289. 硼酸, H_3BO_3 。——在 Tuscany 之火山地方, 從地內噴出之水蒸氣, 含有少許硼酸。如將此氣引入水中, 硼酸即留下。俟其已到某濃度時, 讓其澄定, 復引至一個極長之淺鉛盤內, 約熱至 $50^\circ-60^\circ$ 。當其蒸至濃度甚大時 (在此溫度, 硼酸亦與水蒸氣揮發, 惟極少), 硼酸即結晶出來。如欲純潔之, 可再使其變為硼砂, 復結晶一次, 被鹽酸分解, 即分出硼酸。

用一種強礦酸, 分解天然所產之硼酸鹽, 亦製出大宗硼酸。

* 硼酸與水蒸氣之揮發, 久已視為奇異現象。蓋硼酸在高溫度時, 容易變為無水體 B_2O_3 , 而此物極難揮發。所以現在關於硼酸在溶液中之特別化合物, 及從溶液中逸出之特別化合物, 就有了問題。

* 首由測定硼酸溶液之沸點升高, 或蒸氣張力降低, 漸定其有特別化合物。蓋由此種測定, 示出其存在於稀溶液時之分子, 為 H_3BO_3 。而當濃溶液時, 蒸氣張力降低, 不與此分子式相當, 顯出溶質之分子數減少, 即云, 此物已有變為 $4H_3BO_3 = H_2B_4O_7 + 5H_2O$ 者。

* 如 H_3BO_3 分子隨水揮發, 則據 Henry 定律, 硼酸在溶液中之濃度, 與其在蒸氣中之濃度, 必定守住一定不變之比例值, 不與其中之硼酸量有關係。今考其在稀溶液時, 誠為此種情形, 而在濃溶液時則否, 此與其蒸氣張力降低之事實相符, 因為硼酸在蒸氣中之濃度, 亦守住與溶液中之濃度成比例。由是知其與水蒸氣同逸出之化合物為硼酸 H_3BO_3 也。

* 硼酸極易與 methylalcohol 蒸溜, 此因其作成 methyl borate, 此物在 66° 沸騰。分析化學利用此性, 使硼酸從硅酸及其他化合物中分開。

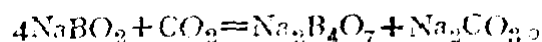
* 硼酸當常溫度, 即與 glycerine 及其他多價 alcohols 作成電離甚

強之複酸。蓋硼酸之水溶液，加上 glycerine，可照強酸法滴定之。

硼酸結晶為光輝片狀，有油滑感覺，極難溶解於冷水（常常溫度約30°），該溶液有輕微之殺菌作用，故常有用途。硼酸在100°，失去一分子水，變為異硼酸 HBO_2 ，在140°，作成四硼酸 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 (=4\text{B}(\text{OH})_3 - 5\text{H}_2\text{O})$ ，此酸之鈉鹽即為硼砂。

硼酸用於製造玻璃，參看 §260。

正硼酸 $(\text{B}(\text{OH})_3)$ 鹽無一種知道，但異硼酸鹽已作得幾種，惟皆不穩固，被二氧化碳，即變為四硼酸鹽：



硼酸鹽之最著名者，為硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，現在市上所售之硼砂，大半從 California 所產之 colemanite $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及 Chile 所產一種與此相似之硼酸鹽製來。其製法，將此礦石加碳酸鈉，蒸沸之。硼砂遇熱，膨脹甚大，此因其當半熔化時，放出結晶水。若接續加熱，即作成一種玻璃質，謂之“硼砂玻璃”，可以溶解氧化金屬，並有些作成雙硼酸鹽，具有特別顏色，故常用於定性分析。金屬用鐸時，亦常利用此性，即在欲鐸之金屬面上，先放少許硼砂，再與鐸劑熱之。因為金屬用鐸時，須其面上光亮，方能鐸合得佳，今加硼砂，即為去銹。硼砂可以溶解氧化金屬，此性極易明白，將 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 寫為 $2\text{Na}_2\text{BO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ ，其中 B_2O_3 可與氧化金屬結合成鹽。

硼酸為一種弱酸，故其鹽覺得受水分解，並溶液愈稀，分解愈甚。在多年以前，Rose 已計劃出一種簡單實驗，可以顯示此性。向一硼砂濃溶液，加少許 litmus，再加進醋酸，直至 litmus 剛現紅色為止。將該液體稀淡之，見其變為藍色，此因硼砂被水分解為鹼與硼酸，而硼酸影響 litmus 極輕故也。

硼砂與硝酸銀之兩種濃溶液混和之，沉澱出白色硼酸銀，但

其兩種稀溶液混和之，則沉澱出灰棕色氧化鋁。蓋硼酸鋁在稀溶液中，幾乎完全被水分解。

向硼酸與過氧化鈉之混和物，加水，即作成過硼酸鈉，並分出 $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之結晶。其當固體時，極穩固，但從其溫溶液中放出氧，該溶液內亦含過氧化氫。

第六十章 鋁

290. 在天然界中未有單體鋁，但其化合物之產量甚多，並產地亦甚廣。如 corundum 及天然所產之寶石（以硬度著名），皆為氧化鋁 Al_2O_3 ，且含別種氧化物之踪跡，帶有顏色。bauxite 為一種鋁與鐵之羥化物。粘土及陶土之成分，大部份為矽酸鋁。又有許多礦石，如長石、雲母石等，亦皆以矽酸鋁為其基礎成分。Greenland 出產一種特別鋁礦石，曰冰石， $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ 。

鋁之製法，用鈉還原氯化鋁，但現在皆用電流分解氧化鋁。

最著名之商業製法為 Hall 法（在歐洲是 Heroult 獨立發明出來），用冰石或相當之混和物，作成一個鎊鍋，氧化鋁溶解於其中。將其置於一缸內，用炭作缸之襯裏，即以襯裏作陰極，復有一些炭棒，插在鍋中，作陽極。時時向裏加進新氧化鋁，並按期從底下取出金屬鋁。其中溫度，比冰石之熔點稍高。用一個電流（幾千 amperes，不足 8 volt.），守住此鍋熔化為液體，並作電分。

製法愈進步，產量愈增加，在 1856 年，一磅鋁之價，在九十元美金以上，而現在已減至三角，且其產量還漸增加。

鋁為銀白金屬，比重甚輕（2.583），性極堅硬，然展性及延性甚大，約在 600° 變軟， 658° 熔化， 1806° 沸騰。

在空氣中，永久不變，因其面上作成一層甚堅薄之氧化鋁護皮。將其細屑，置於一氣壓氧中加熱，則燃燒發光。常常溫度，不被稀

硝酸侵蝕，祇被稀硫酸稍侵蝕，易溶解於鹽酸及羥化鉀中，發出氫，其溶解於羥化鉀，作成鋁酸鹽。

●鋁與各種已知之金屬，作成合金。例如，「鋁銅」為銅與4—10%鋁之合金，宜用於鑄工，金黃色，有光澤，堅硬而有彈性，故用其製造物理儀器（天秤桿）及鐘表發條甚宜。新發明之鋁合金，在市上不斷的發現，如鋁與鎂之合金（magnalium）及鋁與錫（9.5%）之合金，即其例也。

鋁能還原許多氧化物，並劇烈放熱（§293）。該還原作用，在其混和物中舉行，若只有一處開端，即能自己進行。故用發氧物（如 $KClO_3$ ）及一塊鎂條作引線，點燃之，即使該作用舉行，並可利用其所發之熱，鍛接鐵軌諸用途。此種鍛接方法，即將鐵軌裝在一個模型內，上置一坩堝，內裝氧化鐵與鋁粉之混和物，當其點燃後，讓鎂鐵由坩堝底下流入模型內，可使鐵軌兩端極熱，作成實際上無縫之聯接。

將鋁屑置於氯化第二汞之 $\frac{1}{2}\%$ 溶液中，即易製得鋁混汞。此種混汞，在常溫度時，分解水甚猛，放出氫，作成羥化鋁。羥化鋁之溶液，非鹽基性，亦非酸性，而為中和性之還原劑。該猛烈反應原因，想是尋常鋁被氧化，則面上覆一層氧化鋁薄皮，護其不再受氧化作用，今其中有汞，可以阻止護皮之作成，故起劇烈作用。

鋁之化合物。

291. 鋁之氧化物，只知道一種 Al_2O_3 ，由鋁鹽或羥化鋁被熱作成。此物為非結晶白粉狀，易溶解於酸，惟受強熱後，則不復溶解，須再與羥化鉀或酸性硫酸鉀同熔化而破解之。其結晶體有天然產者（§84）， 2050° 溶化。溶化過的氧化鋁，多作「電阻爐」之襯裏用。

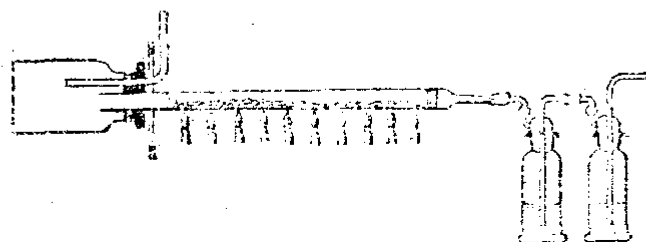
羥化鋁， $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ 。——鋁鹽溶液加氫，沉澱出此物，膠糊狀（§95）。鋁酸鹽被分解，亦得出此物，白粉狀。含水量較少之水化物

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 曰 bauxite, 產於法國及美國。羥化鋁具弱酸及弱鹽基兩種特性, 其與諸酸所成之鹽, 在水溶液中, 受一部份水化作用, 而具酸性反應 (§239)。羥化鋁溶解於鹼, 作成鋁酸鹽, 如 KAlO_2 , NaAlO_2 , Na_3AlO_3 ; 若向其水溶液加酒精, 即沉澱出該鹽之非結晶形狀。此種鹽被空氣中之碳酸分解。

羥化鋁不溶解於水, 但溶解於氯化鋁之溶液中。如使該溶液受隔膜分析, 可以完全分開鹽酸 (因受水分解故有鹽酸), 而得出羥化鋁之膠體溶液。羥化鋁不與弱酸成鹽。

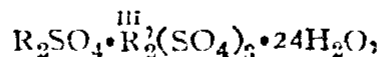
氯化鋁, AlCl_3 . — 最便宜之製法, 鋁屑置於一磁管或玻璃管內, 引乾鹽酸氣經過其中, 用一廠口瓶, 收集其昇華物 (圖 71)。此管熱至反應開始之溫度後, 按理論可無庸再加熱, 但事實上仍還加熱, 為使氯化鋁昇華, 收集在接收器內故也。

圖 71. — 氯化鋁之製法。



氯化鋁性極吸潮。其水溶液, 容易受水分解, 分出氧化鋁, 故只有加上過多鹽酸, 乃能保存。蒸發此種溶液, 並不得出氯化鋁, 因其分解為羥化鋁及鹽酸, 而鹽酸接續不斷逐出, 是以完全分解。氯化鋁之蒸氣密度, 在 400° 以下, 相當分子式 Al_2Cl_6 ; 在 760° 以上, 相當 AlCl_3 。其與氯化鉀及氯化鈉, 作成化合物, 如 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{KCl}$, 該物溶液可以蒸發, 而不分解。亦能作成化合物, 如 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ 等。在有機化學中, 關於非綜合法, 無水氯化鋁極有用處。

硫酸鋁, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. — 粘土加濃硫酸, 得出硫酸鋁, 此物溶解於水, 分出結晶。硫酸鋁與鹼鹽, 結成雙鹽, 普通之分子式為



此物著名曰礬, R 為 K, Na, NH_4 , Cs, Rb, Tl, 亦或一種有機鹽基, R' 為 Al, Fe (第二) 或 Cr。礬皆為結晶, 八面形及立方形, 常能結成大塊, 容易作成混和結晶, 尋常之礬 (礬) 作媒染劑用, 但是現在漸被硫酸鋁及鋁酸鈉代替矣。在羅馬鄰近地方, 產一種礬石, 曰 alunite, 其成分為 $\text{K}(\text{AlO}_2\text{H}_2)_3(\text{SO}_4)_2$, 由其中可以作出礬。從 cryolite 亦能作出礬。

如有兩種鹽互相結合, 則以下兩個結果, 必居其一。即云, 新作之鹽在稀水溶液中, 給出之離子, 與原來兩種鹽所給出之離子, 或相同, 或不相同。後者例如, 黃血鹽在水溶液中, 不顯第一鐵離子, 亦不顯氰離子, 故應視為 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 此鹽曰複鹽。前者例如, 礬之稀溶液, 顯其兩種成分鹽所有之反應特性, 並其電導性為該兩鹽當同濃度之平均數, 此鹽曰雙鹽。又有許多鹽之賦性, 在此二者之間, 即云, 不但作成複鹽離子, 並亦有或多或少原鹽離子, 銅氫化合物之情形是也 (§244)。

292. 硅酸鋁, 陶土. — 此物由天然出產, 因為天然界中有許多鹼鋁雙硅酸鹽, 受天氣侵蝕, 硅酸鹼溶去, 剩下不溶解的硅酸鋁。粘土即為硅酸鋁, 尋常含有氧化鐵, 而現棕色, 為磁業之最重要原料, 粗磚及細磁皆由其作成, 惟作細磁, 須用好土。燒磚之手續, 將粘土 (內含鐵質及石灰) 作成模型, 煨燒之, 直至堅硬為止。凡煨燒粘土 (常摻些石英), 作成物件, 或是素燒, 或是掛上磁釉 (易熔化的硅酸鹽), 統稱瓷業。食鹽放在瓷中, 即成磁釉, 蓋熱水蒸氣使食鹽分解為鹽酸及氫化鈉, 氫化鈉與粘土結成硅酸鋁鈉。在煨燒之前, 加進長石及石英, 作成可熔化的硅酸鹽, 能使磁器之毛孔完全充滿。蓋此種摻加愈

少，磁愈難燒，而受溫度改變之影響亦愈輕。

粘土為不易毀壞的物質之出產最廣者。不但可以敵抗高溫及溫度突變，並亦可敵抗化學作用。

*在土壤中，找出些特別硅酸鋁，名曰 zeolites，其主要成分為硅酸鋁雙鹽及鋁酸鹽硅酸鹽之混和物。鋁酸鹽硅酸鹽，含有鹼元素及鹼土元素，大半與氫化鋁化合。如將一種鹼鋁硅酸鹽，與氯化鈣之稀溶液接觸，鹼極易被鈣代替。反之，鈣鋁硅酸鹽，加上鈉鹽或鉀鹽之稀溶液，鈣亦易被相當量之鉀或鈉代替。土壤之吸收能力，即根據乎此，故測定土壤之價值，以此為要件。土壤含 zeolites，與鉀鹽或鈉鹽接觸，zeolites 即與鉀或鈉結合，而放出相當量之鈣，可以被兩洗去，由是土中代以有價值之鉀鹽或鈉鹽。

*陶土與石英及碳酸鈉一同溶化之，作成人造 zeolites，著名曰 permutites。此物有一用途，可使硬水變軟。如使硬水經過一層 permutite，則水中之石灰被去掉，代替以相當量之鈉。用過之 permutite，用稀鹽水瀦過，又可恢復原狀。

ultramarine 為一種極美麗之藍顏料。人工製法，將陶土，碳酸鈉，硫磺，及木炭，混和一塊，不在空氣中加熱。天然產者為 lapis lazuli。

*ultramarine 常被視為硅酸鈉鋁與多硫化鈉之一種化合物，因其遇酸，放出硫化氫，失去顏色，但不受鹼之影響。至其顏色，想是其中膠體硫的緣故，蓋硫在 SO_2 ， P_2O_5 及熔化的 KCN 中所成之固體溶液，皆著藍色。

*鋤，鋼，錫。

293. 鋤之存在，初由 Mendeléeff 預言出來，其情形與鉻同 (§219)。1875 年，Lecoq de Boisbaudran 用光帶分析法，在一種 zinc blende 發現出來。在其光帶中，有兩條紫線。此物為一種極稀罕元素，白色金屬。

30° 熔化, 比重 5.9。只其表面上受空氣氧化, 不受水侵蝕, 微受硝酸影響, 但易溶解於鹽酸, 氫, 及銹化鉀, 此與鋁之情形相似。其與鋁作成合金, 如鋁之成分比例甚小時, 在常溫度即為液體, 此因鋁之熔點降低的緣故。容易分解水, 幾與鈉同。

在化合物方面看, 鋁亦極似鋁。銹化鋁溶解於鹼中。氯化鋁 GaCl_3 在空氣中發煙, 似 AlCl_3 , 其水溶液被蒸發, 給出鹽酸。硫酸鋁與硫酸銻作成一種礬 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。硫化氫只由其醋酸溶液中, 沉澱出鋁, 在此情形, 鋁又似鋅 (§269)。

銻在敘述週期系時, 已說過 (§216), 故於此處, 只簡略言之。銻由其光帶之一條藍線發明出來, 在幾種 *blendes* 礦石中尋得。亦為一種極稀罕元素, 白色金屬, 熔點 176°, 比重 7.42。在空氣中不變, 如加高溫度, 則燃成藍色火燄, 作成氧化銻 In_2O_3 。氯化銻 InCl_3 具吸潮性, 其水溶液被蒸發, 而不分解。硫酸銻與硫酸銻, 作成一種礬。銹化銻溶解於鹼。

錫在此三種元素中, 為最普通, 但其產量有限。有時在 “*Abraum salts*” *carnallite* 及 *sylvite* 中尋出, 亦常在各種天然產之硫化物中尋出。如將 *zinc blendes* 在硫酸製造廠中烘烤之, 錫即隨着烟逸出, 沉積在烟筒灰內及鉛室泥中。復將此種沉積, 加稀硫酸蒸沸之, 加鹽酸 (錫礦酸尤佳) 沉澱之, 分出不甚溶解之氯化錫 (或碘化錫)。錫亦是用分光器 (*Crookes*) 發現出來, 其光帶為一條亮綠線。

電分錫鹽水溶液, 容易得出質。錫為一種軟金屬, 極似鈉, 帶淺藍色, 又似鉛, 比重 11.8, 熔點 302°, 沸點 1700°。在濕空氣中, 面上氧化極快, 但在常溫度, 不分解水。遇熱, 燃燒, 發出美麗綠色火燄。硫酸及硝酸易將其溶解, 惟鹽酸與之起作用極慢, 此因氯化錫之溶度極小。

錫有兩級化合物, 第一錫化合物由 Ti_2O 生出, 第二錫化合物由

Tl_2O_3 生也。前者極似鹼及銀之化合物，如其氧化物及碳酸鹽之溶度，並其溶液具鹼性反應。更有許多錫鹽與鉀鹽同品，且與氯化鉀作成雙鹽，如 Tl_2PbCl_6 ，此亦似鉀鹽。又有一種鹽，如 $Tl_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ，及其他雙硫酸鹽，如 $Tl_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ，皆與相當之鉀雙鹽相似。再者錫與銀及鉛之相似處，如錫之成鹽素化合物之溶度甚小（碘化物為最不溶解，氯化物為最溶解），並其溶度之次序亦同。

錫在第二級化合物中，為三價，與共同族元素相似，並其化合物與同族元素之化合物亦相似，第二錫化合物，容易作成複鹽，並溶解於水，受水分解甚強。

錫化合物有毒。

鉛 族 結 論。

294. 以上所論之五種元素，B, Al, Ga, In, Tl，天然作成一族，而後三種之物理性，更顯相似。又查其與第一族之銅，銀，金，有些相似，又與第二族之鋅，鎳，汞，亦有些相似。茲關於其幾種物理性，作一簡單比較，列表如下：

	B	Al	Ga	In	Tl
元子量.....	11.0	27.1	69.9	114.8	204.0
比重.....	1.731	2.583	5.9	7.4	11.8
熔點.....	2300°	658.7°	30°	176°	302°
沸點.....	1800°	170°

關於 Ga, In, Tl 之光帶，亦有可注意處，元子量愈大，其光帶線愈近於紅端 (§265)。

至其化學性，本族元素皆為三價。其氧化物之鹽基性，隨着元子量增加，輕化硼（硼酸）完全為酸性，至其他元素之輕化物（雖然 $Tl(OH)_3$ ），亦皆溶解於鹼中。其低級氧化物之鹽基性，大半比高級者強。由是輕化第一錫為一種強鹽基，即不足奇怪矣。

第六十一章 稀罕土

295. 在週期表中間,有十七種元素,統稱曰稀罕土。其中有些極相似,極難分,因此關於其元素本性,猶有未能確定者。稀罕土可分為兩族:(一)鈾族,含銀(La)鈾(Ce),鐳(Pr),鈹(Nd)及鐳(Sa);(二)錳族,含錳(Eu),錳(Tb),鈳(Dy),鈳(Ho),鈳(Yt),鈳(Gd),鈳(Er),鈳(Tu),鈳(Yb);鈳(Sc)及鈳(Lu)。總言之,該兩族元素,原子量愈大,愈見稀罕。

自從 Auer von Welsbach 之白熱氣燈,應用鈾與鈳之氧化物以後,於是稀罕土之礦石,均熱心求之。此種元素之稀罕,誠有出乎吾人意想之外。其最富之來源,為在 monazite 砂中,出產頗多之地方,為美國,Canada 及 Brazil。monazite 之成分,大半為鈾,銀,鐳(Di),鈳,及鈳之一種磷酸鹽,及多少不等之硅酸鈳與磷酸鈳。

在瑞典及 Greenland 尋出 cerite, gadolinite, euxenite, orthite, xenotime 諸礦石,亦含此種元素。惟產自任何礦石,皆是多種合在一處,永未見其有分離者。

諸稀罕土金屬,大半只作成一種氧化物,其分子式為 M_2O_3 , 惟鈳,鐳,錳,有高級氧化物,但只有 CeO_2 能作成鹽, M_2O_3 為強鹽基,因其與強酸所成之鹽,不受水分解。

從礦石中取出稀罕土之方法,先將礦石捻成細粉,再與濃硫酸熱至微赤熱時,稀罕土變為硫酸鹽,而硅酸變為不溶解之境遇。用冰水將硫酸鹽取出,因其在冰水比溫水容易溶解。(因在高度時,作成一種難溶解之水化物)。向此種冷溶液,加「草酸」,沉澱出草酸鹽,此鹽雖在稀酸中,亦幾云不溶解,由是其與 Ca, Fe 等元素分開。草酸鹽遇熱,變為氧化物。

若再欲諸氧化物分開,則為一困難工作。茲述幾種應用方法於下:(一)鈳,銀,鐳,鈳之硫酸鹽,不溶解於飽和硫酸鈉溶液(因其作成

草酸 Oxalic acid

(雙鹽),藉此可使其與鈹,鎳,並分開。(二)本族內諸金屬之硝酸鹽,遇熱時之穩固程度,顯有差別,故硝酸鹽遇熱,各個次第分解,每當一次加熱後,即將其餘尚未分解者,用水取去。(三)向其溶液加氫,分段沉澱之。復用鉻酸鉀分段沉澱之(不溶解之中和鉻酸鹽分出)。

對於鈹土, Urbain 利用其易溶解之硝酸鹽,依次重複分段結晶,幾能分得極為完善。加進硝酸鈹,甚有價值。蓋雙硝酸鹽 $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 與 $\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sa}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ 諸元素之硝酸鈹雙鹽同晶。故 Urbain 向該諸元素之硝酸鈹雙鹽之混和物,加進極多硝酸鈹雙鹽,作分段結晶。於是 $\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sa}$ 先結晶出來, Bi 次之, $\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ 又次之。如其中間一段只含鈹,則 Sa 與 Eu 可作定量的分開。

利用分光術,測驗諸金屬,其法最良。鈹族金屬之光帶,已都知道,惟鈹族金屬,尚不甚清楚。鈹族金屬有許多的,由其水溶液之「吸收光帶」,顯出特性,例如,銻,鈦,銻是也。他若鈹,鈹,鎳之氧化物及鹽,皆無顏色,不顯吸收光帶,但由其電火光帶,顯出特性。鈹土之光帶,顯出許多線。再觀察其紫外光帶,更得有重要報告。

除以上所言之諸種光帶外,更有一種磷光光帶,亦為重要方法,藉用此法測定稀罕土之純潔程度,特別適宜。稀罕土置於一真空管內,放在陰極光線作用中,即變為發光,此種現象著名為陰極磷光。考此磷光光帶,具有特別線。證出十分純土,不顯磷光,如微有少許別種土摻入其中,即發磷光。當 1—0.1% 之摻混時,大半生出最大影響。所以不發磷光之土,可云為純潔。反之,又能利用磷光光帶之特性,認識一些土。

稀罕土金屬皆具「反磁性的」,惟其「感應性」,大有差別,由 1×10^{-6} 至 300×10^{-6} , Urbain 即藉此差別,鑑定這些元素。

吸收光帶 Absorption bands 反磁性 Paramagnetic

感應性 Magnetic susceptibility

鈾。——鈾大半產在 cerite 中 (約有 60%)。鈾鹽無色;純潔者不給出吸收光帶。鈾之形狀似鐵,但柔軟如鉛;熔點 610° , 比重 7.024。在空氣中慢慢被氧化,面上覆一層黑皮。在高溫度時,發火;70%鈾與 30%鐵,作成一種合金,搔刮之,發火花;有時用其代替火柴。鈾有兩級鹽,第一鹽由 Ce_2O_3 產出,無顏色;第二鹽由 CeO_2 產出,黃色或棕色。因此鈾為四價 (如其氟化物 $CeF_4 \cdot H_2O$ 亦表示四價);故列於週期系第四族。如向第一鈾鹽之鹼性溶液,通進氣,即得出黃色沉澱 CeO_2 。

銀。——銀鹽水溶液,加上羥化鈉,直至該液體不給出吸收光帶為止,則可使銀與鏷及鈷分開。其沉澱內含 Pr 及 Nd, 亦含少許 La, 但溶液內只含 La。銀只是三價。其氧化物 La_2O_3 及鹽,若是純潔,即無顏色。

鏷與鈷可利用其硫酸鉀雙鹽,在硫酸鉀之濃溶液中不同溶度,使其分開。鏷鹽為綠色,給出綠溶液。鈷鹽為紫水晶色,給出淺紅溶液。該兩種元素之吸收光帶,大不相同。

錯。——錯產於 wolframite 礦石中,為三價元素,似銀。在發明以前, Mendeléeff 已預先說出,命名曰『若礪』。因其為三價,故將其置於鋁族中。其羥化物 $Sc(OH)_3$ 為膠狀,但不溶解於過多鹼中。用其碳酸鈉雙鹽, $Sc_2(CO_3)_3 \cdot 4Na_2CO_3 \cdot 6H_2O$, 可以製出純錯。

鏡。——從前以鏡為一種元素,近來 Auer von Welsbach 已將其分解為兩種元素,命名曰 lutecium (原子量 174.0) 及 neo-ytterbium。

鐵。——鐵鹽為黃色,並有一個特別吸收光帶。

第六十二章 鈦 錯 鉿

296. 這些稀罕元素與炭、硅之關係,猶 K, Rb, Cs 與 Li, Na 之關係,及 Ca, Sr, Ba 與 Be, Mg 之關係同也。鈦、錯猶有酸性氧化物,而鉿則只有鹽基性氧化物。

●鈦。——鈦與硅極似，常產在一處，但是甚少。其精製之法，最好在一「鋼彈」中，當低赤熱時，用鈉使 $TiCl_4$ 還原。比重 4.50，熔點 1795° 。鈦當冷時甚堅硬，但在熱時，可以工作。鈦為一種良電導體。置於氮氣流中加熱，即全燒成氮化物 TiN 。二氧化鈦 TiO_2 之礦石有三種變狀：rutile, anatase 及 brookite。氯化鈦 $TiCl_4$ 之製法，引氯經過炭化鈦，而炭化鈦在電爐中製得。氯化鈦為液體，遇空氣中之水，即分解為 HCl 及 $Ti(OH)_4$ ，故在空氣中發煙。鈦之氯化物，亦有別樣成分，如 $TiCl_3$ 及 $TiCl_2$ 。鈦酸 $Ti(OH)_4$ 之製法，將一種鈦酸鹽之鹽酸溶液，加氫，分出非結晶之白粉。考此作用，由於氫之弱鹽基性，及鈦酸之弱酸性，作成鈦酸鹽，完全被水分解 (§259)。鈦酸容易作成「多酸」，此與硅酸及錫酸同 (§194)。鈦酸溶解於鹼中，作成鈦酸鹽；再者， TiO_2 與鹼一同溶化，亦得出鈦酸鹽。然鈦酸，又溶解於濃硫酸，作成一種化合物 $(TiO)SO_3$ ，溶解於水。鈦有高級及低級兩種氧化物。檸檬黃色氧化物 TiO_3 之製法，將鈦酸之硫酸溶液，加過氧化氫 (§38)。

●錯。——天然產之錯礦石為 zircon $ZrSiO_4$ 及 baddeleyite ZrO_2 ，South Brazil 有後一種礦石之極大礦層。其氧化物不被鋁還原。製純錯之法，將 K_2ZrF_6 與鈉加熱。比重 6.3。以其小塊，在空氣中遇熱，即燃燒甚亮。Moissan 將 zircon 與糖炭置於一電爐 (1000 amperes 及 40 volts) 內，熱至十分鐘，作成炭化錯 CZr 。如 CZr 在暗赤熱時加氯，即變為氯化錯。氯化錯遇水之情形，與 $TiCl_4$ 及 $SnCl_4$ 同。向其酸性溶液，加氫，沉澱出羥化錯 $Zr(OH)_4$ ，不溶解於鹼，惟與鹼一同溶化，則作成鹽，如 Na_2ZrO_3 及 Na_4ZrO_5 ，此鹽受水分解。羥化錯加硫酸，作成硫酸錯 $Zr(SO_4)_2$ ，可由水中復結晶出來，由此處看，羥化錯又顯鹽基性。zirconia ZrO_2 受強熱，發光極亮，為一種極耐火之物質，其敵抗溫度之高，可至 1800° 。

●鉍。——現在大半從 monazite 砂中得來，亦在 Arendal 之 thorite

中尋出。將 ThCl_4 溶解於氯化鹼之銻質中，電分之，或氯化鐳與鈉加熱，皆能製出鐳。熔點約為 1700° ，比重約為 12。氫化鐳 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 不溶解於鹼。硫酸鐳與 $9\text{H}_2\text{O}$ 結晶，並溶解於冷水極少。

氧化鐳及氧化鈣，為 A. von Welsbach 的白熱氣燈之重要成分。以人造絲，製一外罩，編織甚細，飽和以硝酸鐳與硝酸鈣溶液，使該兩鹽之比例，燒灰後之成分為 99.1% 氧化鐳，及 0.9% 氧化鈣。今用 Bunsen 燈，將此灰罩燒成白熱，即發出亮光。這個情形顯然是因為灰罩大部份只給出波長較短之光線，至紅光線及波長較長之光線，則發出甚少，故其能力為發射弱光線所受之損失甚輕。若氧化鐳或氧化鈣，祇用其一種，作成外罩，或其比例不照以上所說者，則發光極弱。推其原因，為氧化鈣之關係，蓋此物過多時，不能被火燄熱至十足白熱，此猶尋常火燄之光，當發煙時（炭質點太多）不及不發煙時明亮。如外罩之成分，多半為氧化鈣，而僅有 1—2% 氧化鐳，則發光亦極弱，由此證出發光原因，非屬於氧化鐳。所以吾人必須假設罩中氧化鈣之小質點，散布於不良熱導體之氧化鐳上，由是質量甚小，而能溫度極高，發光甚亮。蓋熱體之光，約依其溫度五次方放大。

鐳屬於放射元素，如氫化鐳溶解於一種酸中，復加氫沉澱之，其放射強度，約只有原強度之 45%。如將其溫液蒸發之，煨燒之，遂去鐳鹽，剩下少許渣滓，其量甚少，不足秤衡，此物為 ThX ，具有鐳所餘之放射性。鐳之放射性又慢慢增加， ThX 之放射性漸漸減少，最後至於不見。 ThX 之半衰時間為 3.64 天，鐳亦發出一種「放射氣」，但在一種鹽溶液中，並從 ThX 分開（用氫重複沉澱之），則鐳完全失去發放射氣之能力，而 ThX 具有發放射氣之能力甚強，故吾人斷定放射氣是由 ThX 變來的。

據破壞曲線之形狀, 釷 X 與釷之間, 猶有 mesothorium 與 radiothorium 兩種中間物體。至其放射氣, 則繼續給出釷 A, 釷 B 及釷 C。

從 monazite 砂中, 製造氧化釷, 剩下之殘物, Hahn 由其中分出 mesothorium。將其製成溴化物得出來。此物給出穿透光線, 與相當之鐳鹽同, 且其價值比鐳甚賤, 故能用其代鐳, 並其化學性亦顯相似。mesothorium 為一種混和物, 內含 mesothorium I 與 mesothorium II, 前者不發光線, 半衰常值為 5.5 年, 而後者發出 β 及 γ 光線, 半衰常值為 6.2 小時。

*第六十三章 釷 錒 釷

297. 這幾種稀有元素之性情, 及其化合物之分子式, 均與氮及磷相似。元子量愈大, 金屬性愈顯著, 此與他元素族之情形同。這三種元素, 皆由其氧化物作成棒狀, 在真空中, 引過電流而製出來。

釷。——釷產在幾種鐵礦中, 又有 vanadinite (釷酸鉛), roscoelite (綠色釷雲母) 及 patronite (磷化物內含 19% 釷) 諸礦石, 而 patronite 尤為其重要來源, 出產於 Peruvian Andes。granite 及其他礦石, 亦含有釷之蹤迹。

化學上之純釷, 尚未製出。現在製得之最精者, 約含 97% 釷, 餘者為炭。製釷之法, 以炭還原其氧化物。比重 5.69, 熔點 1720° 。化學性極活潑, 可以從許多鹽溶液中, 沉澱出金屬。現在用其製鋼, 蓋加少許釷, 即能使鋼愈見強韌堅硬, 並更敵抗振動。釷化合物之式樣甚多, 此為其特性, 例如, 氯化物有四種: VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 及 VCl_5 。亦知其有一種氧氯化物 $VOCl_3$, 此物被水分解, 似 $POCl_3$ 。最高氧化物 V_2O_5 為棕色, 大半以其為製釷化合物之起點。此物為無水酸, 其所成之鹽, 亦可由其酸 H_3VO_4 (正酸) 及 HVO_3 (異酸) 製得, 今在此處看, 更似 P_2O_5 。

其鹽之重要者, 為異釷酸鈣 NH_4VO_3 , 不溶解於氯化鈣溶液, 從礦石中取釷, 即利用此性, 使其分開。將礦石與羥化鈉, 硝石一同熔

化之，作成鉬酸鈉，加水溶取之。將其溶液飽和以氯化鉍，不久即分出 NH_4VO_3 ，如細砂狀，加熱，變為 V_2O_5 。此亦可作鉬酸之特性試驗。

鈮及鉭。——這兩種元素，均能作成可揮發之氯化物， NbCl_5 及 TaCl_5 ，被水分解，似 PCl_5 。又其雙氟化物， $2\text{KF}\cdot\text{NbOF}_3$ 及 $2\text{KF}\cdot\text{TaF}_5$ ，尤為其特性。後者難溶於水，前者易溶於水，利用此性，可使二者分開。氧化物 Nb_2O_5 及 Ta_2O_5 遇鹽基，作成鈮酸 H_3NbO_4 及鉭酸 H_3TaO_4 之鹽。製鈮，自用 Goldschmidt 法以後，均以鋁屑與五氧化鈮一同加熱。但製得者猶含多量鋁，可在真空中昇高溫度，使鋁揮發。由此法製得之純鈮，比重 12.7，熔點約 1950° ，不受酸侵蝕，只在氧中燃燒，但甚困難。

鉭之製法，在氫氣流中，以炭還原其氧化物，熔點 2850° ，比重 16.5。當常溫度，不受酸侵蝕，亦不受王水侵蝕。因其具有彈性若鋼，且不受墨水侵蝕，故常用其作筆。

第六十四章 鉻 鉬 錳 鈾

鉻

298. 鉻之重要礦石，為 chromite $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ (§294)，其次為 crocoite PbCrO_4 。大半產自 New Caledonia 及 Rhodesia。chromite 全用於製造鉻化合物，將其捻成細粉，加鹼及石灰熔化之，作成鉻酸鹽，加水溶取之。

鉻發明甚早，然直至 1894 年，Moissan 用木炭在電爐中還原氧化鉻 Cr_2O_3 ，纔製出多量純鉻。Goldschmidt 用鋁屑還原氧化鉻，此法尤佳 (§284)。若作時細心，使其跟前有過多之氧化鉻，則製出之鉻，可以脫淨鋁。

如此製出之鉻，有金屬光澤，並甚光滑。熔點 1650° ，比重 6.8。置於電爐內，可以完全作成液體。在 2200° 沸騰，不能割玻璃（但其炭化物

Cr_2Cr_3 能對石英及黃玉，在常溫度時，有貴重金屬之性情，即云，至少不受空氣影響。可用其製造特別鋼，當 chromite 置於電爐內，被炭還原，立時生出一種鐵合金，內含 60% 鉻。

鉻作成三級化合物，各由氧化第一鉻 CrO ，氧化第二鉻 Cr_2O_3 ，及無水鉻酸 CrO_3 產生出來。

第一鉻化合物。

第一鉻化合物皆甚吸氧，作成第二鉻化合物，故欲保存之，須避開空氣。氯化第一鉻 CrCl_2 溶液之製法，用鋅與硫酸還原氯化第二鉻 Cr_2Cl_6 。此種溶液有美麗藍色，不久變綠，因其氧化故也。如將氯化第一鉻溶液，倒在醋酸鈉飽和溶液中，即沉澱出醋酸第一鉻，紅色結晶粉，在空氣中較其他鉻鹽穩固，故能用其製造其他鉻鹽。羥化鉻 $\text{Cr}(\text{OH})_2$ 為黃色。

第二鉻化合物。

299. 氧化第二鉻， Cr_2O_3 。—無水鉻酸 CrO_3 或鉻酸鉍 (§:05) 加熱，作成此物。引氯化氧鉻 CrO_2Cl_2 經過一赤熱管，可得出此物之結晶。其非結晶體為綠色，結晶體為黑色。煅燒以後，則不溶解於酸。加硅酸鹽溶化之，使硅酸鹽變為綠色，故可作玻璃及磁器之顏料。

Guignet 綠為一種美麗顏料，由一份重鉻酸鉀及三份硼酸一同溶化，而作成此物。將其硼酸鉀用水溶去，即剩下有色物體 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

鉻鹽溶液，加氫，沉澱出膠體羥化第二鉻 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，淺藍顏色，溶解於羥化鉀或羥化鈉中，作成綠色溶液。蒸沸該溶液，又沉澱出與此不同顏色之低級水化物。假設低級水化物之飽和溶液所含之鉻離子，較少於其高級所含者，則其沉澱原因，即易明白。據此，該溶液從低級水化物方面看，即為過飽和，故必定沉澱出來。羥化第二鉻之溶解於鹼中，顯出微有酸性作用，並與別種金屬，亦能作成

鹽，此種鹽大半由 $\text{CrO} \cdot \text{OH}$ 產出，chromite $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 即其例也。

鉻化鉻僅為一種弱鹽基，不與弱酸（如炭酸、亞硫酸等）作成鹽（§65）。

氯化第二鉻， CrCl_3 。——氧化第二鉻與炭混和，在氫氣流中加熱，製出此物，昇華，作成亮紫色結晶片。如此製出之氯化第二鉻，溶解於冷水極慢，但其中若有氯化第一鉻之踪跡，則易溶解。Ostwald 認為這是溶液速率之接觸催速。其溶液為綠色，蒸發之，分出綠色吸潮性之結晶，成分為 $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。此種結晶亦能從其在鹽酸中之膠體溶液得出來，在 $1200^\circ - 1300^\circ$ ，其蒸氣密度相當分子式 CrCl_3 。

硫酸第二鉻， $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 。——此鹽有一特性，溶解於冷水，作成紫色溶液，溫熱之，變綠。其他鉻鹽（如硝酸鉻、鉻酸鉻等）亦有此性。冷後，綠色又變回紫色（硫酸鉻溶液較慢，其他鉻鹽則甚快）。將此種紫色溶液，當室內溫度，慢慢蒸發之，鹽即結晶出來，例如，硫酸鉻與十五分子水結晶。若為綠色溶液，則只生出非結晶之粘質。

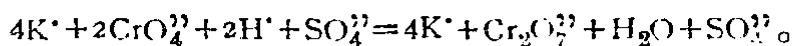
研究此種現象，尋常應用硫酸鉻溶液，因其綠色變狀，可以保存甚久。[今由實驗已證出以下諸情形：(1) 綠色硫酸鉻所含之 SO_4 根，聯結甚固，關於 SO_4 離子或 Cr 離子之反應，不立時舉行。(2) 在其水溶液中，有兩種同分異性化合物作一平衡：



關係溫度、濃度及時間，(3) 由其硫酸之解放，顯然有水化作用。以上詳情，更可參考別書中之標題曰：鉻硫酸之奇異情狀。]

硫酸鉻之紫色溶液，按理論量，加進氯化銀，可以得出氯化第二鉻之紫色溶液。其分子中之三個氯元子，皆能被硝酸銀在常溫度沉澱出來。若將此溶液煮沸許久，復冷涼之，則在同境遇之下，硝酸銀只能直接沉澱其兩個氯元子，餘一個必定已與鉻作成複雜

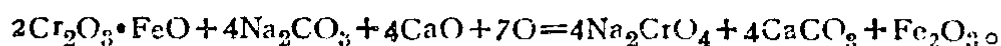
一分子硫酸加在二分子鉻酸鹽中，鉻酸鹽溶液之黃色，即變為重鉻酸鹽之紅色。考其原因，蓋是一個 CrO_4 離子將其電量及其一元子氧，傳給獨立酸之氫離子，作成水，而其自己與第二個 CrO_4 離子作成紅色 Cr_2O_7 離子。



鉻酸之酸性鹽，不見存在，此因氫離子在 CrO_4 離子上起還原作用。考鉻酸 H_2CrO_4 之不能獨立，亦此原因。

鉻酸鹽之不溶解於水者（如鉍、鉛、銀諸鹽），則皆易溶解於強酸，故云鉻酸為一種弱酸（§146）。

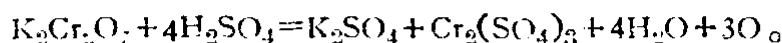
鉻酸鹼。——此鹽之製法，常用鉻化合物與碳酸鹼及一種氧化劑一同溶化之。惟氧化劑非為必需物，如將溶質在空氣中攪混之，與氧接觸，則已足矣。商業上用 chromite 製造鉻酸鹽，即將該礦石與鈉鹼及石灰，在一「倒箆爐」內，煨燒至 1000° 以上：



製得之鉻酸鈉，以水浸溶之，向其溶液加硫酸，蒸發之，分出重鉻酸鈉 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 結晶，更用氯化鉀使其雙分解，變為重鉻酸鉀，此為一種著名鹽。

以上所言之溶化手續，如用氫化鉀（ KOH ）代替碳酸鈉（ Na_2CO_3 ），則尤佳。考其原因，想是因為溶化的氫化鉀，能從空氣中吸收氧，作成過氧化物，於是比碳酸鈉運用氧，更覺活潑。在此情形之下，其氧化作用，當 500° ，即進行極容易，極完盡。

重鉻酸鉀在硫酸溶液中，常用其作氧化劑，因其還原為硫酸鉻而放出氧：

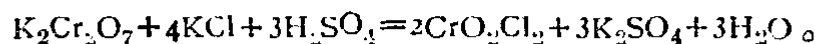


由此種硫酸鉻溶液，復可製出鉻酸，現在已有重要之商業製

法：茲述德國 Höchst 之工場中所用之電分法於下：在一器具內，有一個隔膜（有毛孔之隔壁），溶液置於其中，在鉛極之間電分之陽極上作成鉻酸，陰極上發出氫。此外更有隔膜兩邊之硫酸濃度，現出改變，陽極方面較濃，陰極方面較稀。在陽極上之液體，即可用其作氧化目的，不用再有若何製造。作過氧化後，鉻酸又被還原為 Cr_2O^3 ，復將此種被還原之液體，引至陰極方面，而原來在此處之液體，引至陽極方面。再通入電流。由是此種液體可以接續不斷作氧化劑用。

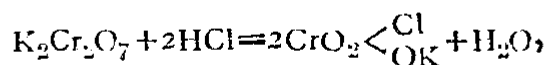
鉻酸鹽為黃色（惟鉻酸銀為紅色），重鉻酸鹽為紅色，鉻酸鉛不溶解於水，可作顏料用（名曰鉻黃）。

●重鉻酸鉀與氯化鉀及硫酸加熱，蒸溜出暗紅色液體，成分為 CrO_2Cl_2 ，在 760 mm. 壓力下，沸點為 116.7° ，此物應視為鉻酸之氯化物，稱曰氯化鉻氧，或氧氯化鉻：



此物被水分解為 CrO_3 及 HCl ，熔點 -95° ，比重 $d_4^0 = 1.958$ 。

●鉻酸之半氯化物 CrO_2Cl ，只知其鹽，例如，重鉻酸鉀與濃鹽酸加熱，得其鉀鹽：



紅色，三稜結晶。

●鉻酸溶液，加進過多的過氧化氫，現出美麗藍色，與 ether 搖混之，被其吸收，此因作成過鉻酸的緣故。過鉻酸之銨鹽 $\text{NH}_4\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ，已能製得，黑紫粉狀，相似粉狀過錳酸鉀，在濃水溶液中，不久分解，作成重鉻酸鹽，放出氧。

鉬

301. 鉬之產量不多，亦可云為稀罕元素，大半出自 Queensland

所產之 molybdenite MoS_2 及 wulfenite PbMoO_4 兩礦石中。只有前一種，可以用其製造鉬及其化合物將其烘烤之，變為三氧化鉬 MoO_3 。

將鉬之氧化物或氯化物，置於氫氣流中，加赤熱，即製出鉬。該元素為鋼灰色粉狀，在 2550° 熔化之，作成銀色物質。比重 9.01 。在空氣中加熱，變為三氧化物。不受鹽酸或稀硫酸侵蝕，但易溶解於硝酸或濃硫酸。近年發明鉬能改變鋼之性情，而有一種冶金用途。

鉬之化合物有許多變化，因以此性著名。茲將其較重要者，述之於下。

鉬之氧化物有 Mo_2O_3 (弱鹼基性)， MoO_2 (不關重要) 及 MoO_3 。其三氧化物 MoO_3 相似 CrO_3 ，為無水酸，白粉狀，遇熱變黃，溶解於水極少，遇鹼作成鉬酸鹽。其作成多鉬酸鹽之趨勢，較無水鉻酸更強，例如七鉬酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (由其酸 $7\text{H}_2\text{MoO}_4 - 4\text{H}_2\text{O}$ 生出)，常只稱曰鉬酸銨，為一種模範多酸鹽。鉬酸鹽溶液，加強酸，沉澱出鉬酸，白色閃光片狀結晶，溶解於過多酸中。鉬酸銨加過多硝酸，製出一種溶液，可以試驗磷酸，其與磷酸溫熱之，得出黃色沉澱，成分為 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 14\text{MoO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (§§: 46 及 162)。

鉬之氯化物，已知者有 MoCl_3 ， MoCl_4 及 MoCl_5 。鉬在其氧氯化物中 MoOCl_4 ， MoO_2Cl_2 ，視為六價。

●據 Muthmann 研究，未有 MoCl_2 (亦無 MoO)，但有 Mo_3Cl_6 。

鉬酸為一種最普通之鉬化合物，有一個特別試驗如下：鉬酸與鉍及硫酸混和之，初現藍色(氧化鉬之鉬酸鹽)，不久變綠，變棕。其棕色，乃是作成 Mo_2O_3 之一種鹽。

●鎢

302 鎢之重要礦石，為 scheelite CaWO_4 ，wolframite 或 wolfram (Fe ， Mn) WO_4 ，hübnerite MnWO_4 ，其重要產地，為坎拿大及美國。純鎢酸置

於電爐內，在 1000° 時，被氫或炭還原，製出純鈹。這樣得出之鈹，為暗灰色，非結晶，粉狀，比重 20，熔點在已知元素中為最高，即 3400° ，有展性，並硬度甚大，能劃玻璃，若與炭化合，則尤硬。在空氣中不變，不溶解於尋常之鹽基及酸中，亦不溶解於氫氟酸，惟易溶解於氫氟酸與硝酸之混和物中，及硝酸鹽與過氧化物之熔質中。慢慢溶解於羥化鉀之熔質中，放出氫。鈹應用於鐵工業，因有極少之鈹，即能增加鋼之硬度極大（稱曰鈹鋼）。極細之鈹絲可以用其代替白熱電燈中之鎢絲。

鈹化合物之式樣亦甚多，稱為特性，此與鉻及鉬相似。已知之氯化物有 WCl_2 、 WCl_4 、 WCl_5 及 WCl_6 。其低級氯化物，皆從六氯化物在氫氣流中，或二氧化碳氣流中，加熱製得。六氯化鈹由直接綜合作成，黑紫結晶，水能使其變為無水酸 WO_3 。

無水鈹酸， WO_3 。——鈹酸鹽之熱溶液加鹽酸，沉澱出無水鈹酸，不溶解於水及酸，而溶解於鹼。鈹酸鹽之冷溶液，加上一種酸，沉澱出鈹酸 $W(OH)_4 [=W(OH)_6 - H_2O]$ 。鈹酸作成多酸，相似鉻酸及鉬酸。更能與磷酸或砒酸結成磷鈹酸鹽，或砒鈹酸鹽，此亦與鉬酸相似。鈹酸鹽有一特別試法如下：鈹酸鹽溶液，加氯化第一錫，生出黃色沉澱 (WO_3)，加鹽酸，溫熱之，得出美麗藍色溶液 (W_2O_7)。

鈷

303. 重要鈷礦石，為 uraninite (§271)，大半產自 Joachimstal (Bohemia)，其中常含有鐵。鈷之製法，將氯化鈷與鈉加熱，或電分解氯化鈷，或氧化鈷在電爐內被炭還原。鈷為銀白顏色，比重 18.7。在電爐內，比鐵容易揮發。以其細末在氧氣流中，熱至 170° ，即燃燒。此種形狀當室內溫度，亦慢慢分解水。引氣經過鈷，當 1000° 時，二者化合為黃色氯化鈷。又有一種有趣化合物，為炭化鈷 C_3U_2 （氧化鈷與木炭置於電爐內，作成 C_3U_2 ），此物遇水，不祇生出 methane，並生出液體及固體炭化氫。

鉻有兩級化合物，第一級為四價(UX_4)，第二級為六價(UX_6)。前者容易變成後者。氧化第一鉻 UC_2 完全為鹽基性，由其別種氧化物在氫氣流中煅燒製得。從前曾誤認此物為鉻。

氧化第二鉻 UO_2 為黃粉狀，由硝酸鉻加熱製得。其相當之羥化物 $U(OH)_6$ ，尚不知道，但該化合物 $(U(OH)_6 - 2H_2O = UC_2(OH)_2)$ 與酸所成之鹽，業已製出。此處 UC_2 族，相似一個二價根，稱曰鉻羧根，其鹽即云鉻氧鹽，例如，硝酸鉻氧 $UO_2(NO_3)_2$ 與 $6H_2O$ 結晶，為美麗綠黃色之三稜形。三氧化鉻亦微有無水酸之特性，將羥化鉀及羥化鈉，加至鉻羧鹽溶液中，沉澱出黃色鉻酸鹽 ($K_2U_2O_7$ 及 $Na_2U_2O_7$)，溶解於酸。uraninite 可視為氧化第一鉻之鉻酸鹽 $U_3O_8 = 2UC_3 \cdot UO_2$ 。如將該兩種氧化物在空氣中加熱，即變為 U_3O_8 。鉻鹽能使玻璃發出美麗綠黃彩色，故為一種磁業顏料。

試驗鉻氧鹽，向其溶液，如加碳酸鉻，得出沉澱，溶解於過多試劑中，如加第一鐵氰化鉀，得出紅棕色沉澱。關於鉻之放射性，看 §267。

鉻 族 結 論。

304. 鉻，鉬，錳，鉍，皆與硫生關係，在週期系中，天然作成一族。其高級氧化物之非金屬性，特別相似，例如酸之分子式，皆為 H_2RO_4 。再者，硫酸亦能作成多酸，但不及前四種元素之顯著。其鹽有為同品者。考其元子量愈大，酸性愈輕，此與他族之情形同。本族諸元素，又有一特性，分子式之式樣極多，在硫之情形，已甚顯著，而尤以酸為特多。諸元素之物理性，尚未完全測定。茲將已測得者，表列於下。

	Cr	Mo	W	U
元子重.....	52.0	96.0	184.0	238.5
比重.....	6.8	9.01	18.73	18.7
熔點.....	1650°	2550°	3400°
沸點.....	2200°
KO_3 的熔點.....	198°	295°	1475°

第六十五章 錳

305. 錳在天然界中, 散布甚廣, 其最重要之礦石, 爲 pyrolusite MnO_2 , hausmannite Mn_3O_4 , 及 rhodochrosite MnCO_3 。

錳爲不甚重要之金屬。製錳, 最好用 Goldschmidt 法, 即用鋁粉使 pyrolusite 還原。錳之比重爲 7.4, 熔點 1230° , 沸點 1900° 。在濕空氣中表面上易受氧化, 使其亮光發出暈色, 其粉末可以分解沸水, 溶解於酸, 作成第一錳鹽。

錳之化合物, 有幾級, 第一錳化合物 MnX_2 , 第二錳化合物 MnX_3 , 此外又有錳酸 H_2MnO_4 產自無水酸 Mn_2O_7 , 過錳酸 HMnO_4 產自 Mn_2O_7 。其慣見之鹽, 大半產自氧化第一錳 Mn_2O_3 。將碳酸錳不在空氣中加熱, 即製出氧化第一錳, 非結晶絲粉狀, 在空氣中易氧化爲高級氧化物 Mn_3O_4 。錳溶液加鹼, 沉澱出羥化第一錳 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 初爲白色, 但在空氣中不久變棕色, 作成羥化第二錳 $\text{Mn}_2(\text{OH})_6$ 。

第一錳鹽溶液, 爲淺紅色 (Mn^{2+} 離子之顏色), 氯化錳 MnCl_2 與四個分子水結晶。將其雙鹽 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ 加熱, 可得無水鹽, 此因放出鹽酸, 能防止該氯化物受水分解。硫酸錳 MnSO_4 在 6° 以下, 與 $7\text{H}_2\text{O}$ 結晶; 在此溫度以上, 與 $5\text{H}_2\text{O}$ 結晶。錳之雙鹽 (如 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$) 相似於鎂及鐵之雙鹽, 且與後者爲同品。

硫化第一錳, MnS 。——此物爲白色, 略帶淺紅, 藉此可與別種硫化物示出區別。

氯化鈉加至錳鹽溶液中, 即不能被試沉澱出羥化錳, 此與鎂之情形相似 (§254), 惟此溶液易被空氣氧化, 沉積出棕色羥化第二錳。

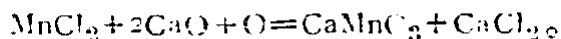
第二錳離子 Mn^{3+} , 只爲極弱鹽基性。其鹽在水溶液中, 幾完全被水分解。硫酸錳與硫酸鎂及硫酸鈉作成礬, 亦極不穩固。

氧化第二錳, Mn_2O_3 . — 任何別種氧化錳, 在氧氣流中加熱, 即作成此物。稀硫酸與之起反應, 作成硫酸第一錳及二氧化錳, 因此想像 Mn_2O_3 應為 $MnOMnO_2$ 。其相當之羥化物, 溶解於冷鹽酸, 作成深棕色溶液。該溶液所含之物為 Mn_2Cl_6 抑 $MnCl_2$ 或 $MnCl_4$, 尚未斷定, 溫熱之, 放在氣, 於是知其含氯化第一錳。

氧化第一第二錳, Mn_3O_4 或 $MnO \cdot Mn_2O_3$. — 錳之別種氧化物, 在空氣中被強燒, 作成此物, 棕紅粉狀, 鹽酸與之加熱, 放出氣。

二氧化錳 (過氧化錳) MnO_2 . — 此物為錳之最著名之礦石, 名曰 pyrolusite, 用其製氣, 故有商業上之重要。溶解於冷鹽酸, 為深暗色液體, 其中許是含四氯化錳, 不放出氣, 如溫熱之, 即分解為氣與氯化第一錳 (§5)

這樣製法, pyrolusite 用的太費, 現已計劃各種方法, 使氯化第一錳, 又得變回過氧化錳。Weldon 法, 在實用上, 甚為重要。即將其氯化物溶液, 加上過多石灰乳, 溫熱之, 逼進空氣, 沉澱出羥化第一錳, 受氧化, 變為亞錳酸鈣 $CaMnO_3 (CaO \cdot MnO_2)$, 作黑色粘泥質, 沉積下來:



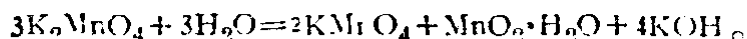
去其上面氯化鈣溶液, 即可用 $CaMnO_3$ 製氣, 因此物對於鹽酸之作用, 猶石灰與二氧化錳之混和物也。

二氧化錳之價值, 由其與鹽酸生氣之量定之。欲定此值, 即將該礦石捻碎, 加鹽酸溫熱之, 引其所發之氣, 經過碘化鉀溶液, 分出相當量之碘, 而此碘量, 可用抱硫硫酸鹽滴定之 (§93)。

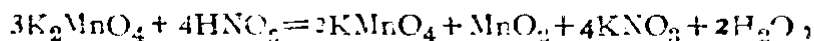
錳酸及過錳酸。

306. 錳化合物與羥化鉀在空氣中熔化之, 或更加進一種氧化劑 (鉀酸鉀或氯酸鉀), 則尤佳, 得出一種綠色物質, 溶解於冷水, 作成深綠色溶液。將此溶液在真空中蒸發, 分出錳酸鉀 K_2MnO_4 , 深綠色

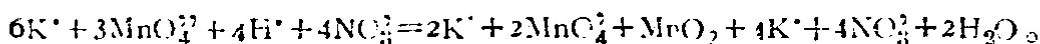
斜方三稜形結晶，有金屬光澤，與鉻酸鉀同品。溶解於堿化鉀或堿化鈉溶液，而不改變，但被水分解，分出二氧化錳，作成過錳酸鉀 KMnO_4 ，使溶液變為深紫顏色：



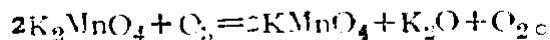
在錳酸鹽溶液及過錳酸鹽溶液中，所有之陰離子，皆為 MnO_4^{2-} ，惟前者為二價，而後者為一價，故此兩種離子之性情不同。其一價者 MnO_4^{2-} 為深紅色，似過氯酸離子，而二價者 MnO_4^{3-} 為深綠色，似硫酸離子 (SO_4^{2-})。二價者只在鹼性液體中穩固，被水（被酸更容易）即變為一價者：



或按離子寫：



總觀以上反應，顯然是四個離子氮與兩個元子氧，作成水，而兩個元子氧，是由二價離子 MnO_4^{2-} 變為 MnO_2 得來的。今欲中和四個離子氮之四塊陽電，需要四塊陰電，而此四塊陰電，有兩塊是由 MnO_4^{2-} 變為 MnO_2 得來的，有兩塊是由兩個二價離子 (MnO_4^{2-}) 變為一價離子得來的。欲使錳酸鉀變為過錳酸鉀，其商業上之製法，引臭氧經過其濃溶液：

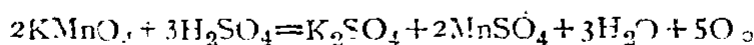


過錳酸鹽從溶液中結晶出來，而得出之母液，又能立時與新加的 pyrolusite 製出更多之錳酸鹽。

過錳酸鉀， KMnO_4 。——此鹽為斜方晶系之三稜形結晶，美麗閃光，黑綠色，易溶解於水，作成深紫液體。過氯酸鉀與之同品。所有之過錳酸鹽溶液，顯出同樣吸收光帶，蓋不管其鹽基若何，皆在黃色與綠色中有五個黑條。由此觀之，其所現之顏色，確為 MnO_4^{3-}

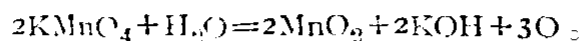
離子之色矣。

過錳酸鹽之溶液，為一種猛烈氧化劑，其在酸溶液中，兩個分子 KMnO_4 生出五個元子氧：



考此反應，可視為無水過錳酸 $\text{Mn}_2\text{O}_7 (= 2\text{HMnO}_4 - \text{H}_2\text{O})$ 變為兩個分子鹽基性之氧化錳 MnO 與五個元子氧，如 $\text{Mn}_2\text{O}_7 = 2\text{MnO} + 5\text{O}$ 。

在中和或鹼性溶液中，兩個分子 KMnO_4 只給出三個元子氧，並沉積出二氧化錳 ($\text{Mn}_2\text{O}_7 = 2\text{MnO}_2 + 3\text{O}$)：



過錳酸鉀在酸性溶液中，起氧化作用，深色之過錳酸鉀，即代替以極淺色之硫酸第一鐵，故有許多物體，可以用此溶液滴定之，而不用加進指示劑。硫酸第一鐵被其氧化為硫酸第二鐵，草酸被其氧化為二氧化碳及水，亞硝酸在其極稀溶液中變為硝酸 (§126)，過氧化氫被其作成水與氧氣。以上諸反應，當常溫度，即進行甚快，並極完盡，故作滴定分析，極為適宜。

過錳酸只知其在水溶液中存在。但能得出無水體 Mn_2O_7 ，即將乾過錳酸鹽，小心加上濃硫酸，製出此物，棕綠油狀液體，性易揮發，其蒸氣容易炸爆，作成氧與二氧化錳。

錳在週期系中，佔一獨立位置，已知之元素，無一種與其有關係，祇有過錳酸相似過錳酸 HClO_4 ，並此兩酸之鹽同品，且皆為猛烈氧化劑。

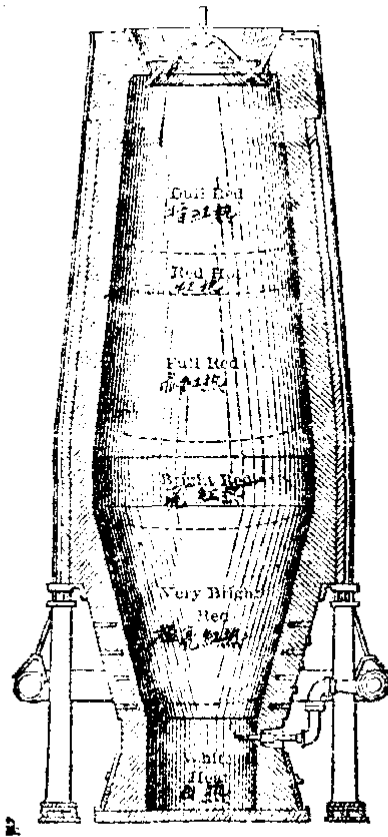
第六十六章 鐵

307. 鐵為最有用之金屬，故其商業上之製法甚多，(每年約出 70000000 metric ton)。天然產之單體甚少，例如，隕星石中含鐵。鐵之氧化物，硫化物，及硅酸鹽，在天然界中，散布甚廣，並產量甚多。關於鐵工

業之最重要之礦石，爲 magnetite Fe_3O_4 , hematite Fe_2O_3 , siderite $FeCO_3$ 。他若 pyrites (FeS_2 等等) 在硫酸製造場中烘烤後，亦可以製鐵。

冶鐵之理論，極爲簡單，其所根據之理，卽是炭當高溫度，使氧化鐵還原。該作用在鼓風爐中舉行。

圖 72. 一鼓風爐。

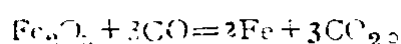


鐵礦石被烘烤後，去其揮發物 (H_2O , CO_2 , S, As 等)，卽見鬆散，易搗碎之。依礦石之品次，與一種熔劑 (如 SiO_2) 混和之。如礦石內含許多矽石或鋁石，卽用石灰石或 dolomite 作熔劑。如富於石灰或鎂石，卽加石英或鋁礦石混和之，使其溶化，作成【鐵滓】(Al, Mg, Ca 之硅酸鹽)。

鼓風爐當開始工作時，須先溫熱至適當溫度，或已在工作中，卽將一層骸炭，一層礦石與熔劑之混和物，從高頭層疊裝入 (有時

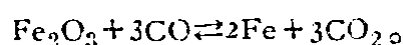
鐵滓 Slag

用木炭或硬煤作燃料),新式鼓風爐(圖72),用火磚築成,外包以鐵,比從前所用者,輕便的多,其大小無定,重要部份爲一個兩頭尖之長筒,在其頂上,裝一器具(覆蓋及錐形),由此放出熱氣(CO等等)及裝進原料。該作用需要空氣,使熱空氣由爐底之管子,引入其中。該炭燃燒,生出一氧化碳,此物可使礦石還原:



被還原之鐵,沉落下來,且在高溫度時,鐵與炭接觸,結果即有少許炭被鐵溶解,影響鐵之熔點甚低。及其至某程度時,即將溶化之鐵,從底下取出,鐵滓浮在面上,可以保護鐵,不致受空氣氧化。

由爐內放出之氣體,猶含多量一氧化碳。考其原因,乃因氧化第二鐵,被一氧化碳還原,而鐵又被二氧化碳氧化,二者之間有一平衡:



CO與CO₂之比例量,必定不關係壓力,因其作用中,氣體容積不生改變(§51),惟稍關係溫度,因其反應中,生熱少許。利用廢氣,有幾種方法,如在蒸氣機之汽鍋底下燃燒,或在渦繞熱器中應用。近來利用熱廢氣,直接在汽機中作運動能力,功效頗大。

308.鐵中稍含別種物體(特別是炭),影響其性情甚著。普通依其含炭之多寡,將鐵分爲生鐵,鍊鐵兩種。但在工業界中,並不拘守此種分類。

生鐵含2.3—5.1%炭,極易溶化,惟在溶化之前,並不預先柔軟,故其性情甚脆,未有展性。此鐵是由鼓風爐中直接作出,故更含有少許硅,磷,硫等等。如鐵內含錳,使其結晶粗糙,著名爲「鏡鐵」。此鐵大半用其造鋼。

鍊鐵含炭在2.3%以下,較難溶化,有延性及展性,並其所含之

鍊鐵 Spiegel-eisen

雜質愈少，延展性愈大。如鐵中之炭，在 2.3—0.5% 其性甚堅，即為鋼。如炭在 0.5% 以下，又不堅硬，謂之熟鐵。在鍊鐵與熟鐵之間，顯然有許多種類，均稱鋼鐵。於是製出許多種類之鋼鐵，以適合各種用途。

*鐵炭關係，既有商業上之重要，故其研究甚詳，但作實驗極難（一部份因其需要溫度極高）。因為有此種困難，所以關於其平衡，尚不能得出一個滿意之表示。Bakhuys Roozeboom, Charpy, Robert-Austen 諸學者，已將鐵炭關係，研究成功，並用圖表示之，雖云不甚精確，但已能示出大概。欲洞悉此種圖形，須先知道現在認為鐵炭關係中所存在之幾種普通事實。將以下幾種物體之間，須區別得極清楚。(1) ferrite 為化學上之純鐵。(2) martensite (錳) 為炭在鐵中之一種固體溶液，由顯微鏡研究出其中之炭，可以改變（高可改變至 2%），而猶為同質。(3) cementite (商業上之白生鐵) 為一種炭鐵化合物，其分子式為 Fe_3C 。(4) perlite 亦為一種含炭之鐵 (0.85%)，在「放大甚強之顯微鏡」底下為雜質，並視為 ferrite 與 cementite 之「臨危混和物」。

*「雙系」之凝固曲線 (§237)，在鐵炭關係中，不循常軌，因有以下三種情形，而使其地位錯亂。第一，從其鎔質中，非分出純鐵，乃得出 martensite 之固體溶液。第二，當其完全凝固後，在冷涼物質中，仍有改變。第三，使其慢冷，則有別種物體分出，而快冷則無。

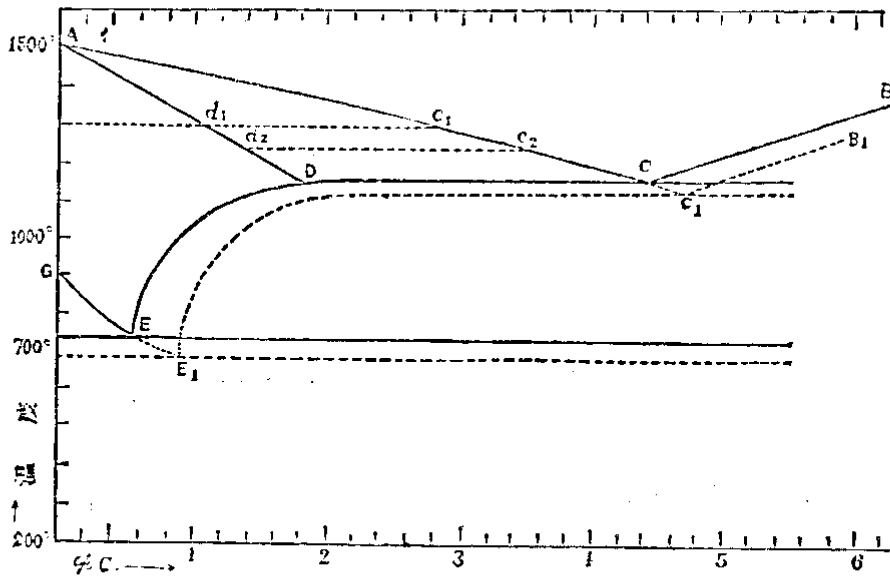
*茲先試想慢冷之情形。此時固體相與液體相所成之平衡，可以假定穩固。設有一種鎔鐵，其中所含之炭，在 4.3% 以下。使此液體冷至某溫度 (c_1 點圖 75)，鐵開始凝結，但非純鐵，乃為炭在鐵中之一種固體溶液，其成分，在圖中以 d_1 表之。設鎔鐵所含之炭量，與此不同，則其固體在 c_2 分出，其成分又以 d_2 表之。故在 SC 曲線上，每一凝點，皆能求出一點，表其開始時所分出之固體之成分，如 d_1, d_2 等等。AD 曲線即為諸點之幾何軌迹。故經過三角形 ADC，畫一條水平線，

放大甚強之顯微鏡 High-power microscope 顯色視目的 Eutectic mixture

雙系 Binary system

c 點表示液體溶液之成分,在相當溫度(豎座標所指示者)凝結, d 點表示在此溫度時所分出之固體溶液之成分。C 為危點。沿着 CB 曲線,分出 graphite。故在 C 點,為 graphite 與 martensite 之混和物,其成分以 D 表之。C 之地位為 1130° 及 4.3% 炭。在此溫度時所成之 martensite, 含 2% 炭。

圖 73. — 鐵炭系



*在 DC 以下,皆為固體,但前已說過,在固體物質中,仍有改變,如 martensite 被熱,分出 graphite。曲線 DE, 表示固體溶液,當溫度降低時,其成分之改變,換言之,表示各種溫度時, graphite 與混和結晶(固體溶液)間之平衡。在 E 點鄰近,溫度已約至 700° , martensite 約只含 0.85% 炭。在 E 點,則 ferrite 開始作成。

*最後曲線 EG, 表示固體溶液之成分,由其中分出 ferrite。故 martensite 所含之炭,如少過 0.85% 時,即沿着 EG, 分出 ferrite。此與鹽之稀溶液,當降低溫度,分出冰之情形同。

*如冷涼甚陡,則作成別相,其界限在圖中以虛線表之,極易明白。蓋原在危點 C 上, graphite 與 martensite 分出而今在危點 C_1 上(極

靠近C), cementite Fe_3C 與 martensite 分出。曲線 C_1E_1 表示 cementite 與混和結晶 (martensite) 間之平衡。在 E_1 點, ferrite 與 cementite 同時作成。故在此溫度, martensite 變為 ferrite 與 cementite 之臨危混和物, 其結構情形, 極為細密, 此為臨危物之特性, 名曰 perlite。這個全系, 以虛線表示之, 雖為次穩固, 但在常溫度之存在時期無限, 因其恢復穩固形狀之反應速率減小。

*由以上顯然看出, 如慢冷, 則 martensite 完全不見, 如快冷 (如使鋼堅硬), 則使 martensite 當常溫度時存在, 雖為次穩固, 但轉變速率極小。如將硬鋼復熱之, 則有一部份變為 ferrite 與 cementite, 結合一塊, 性甚柔軟。

如鐵內攙進少許別種元素, 其影響鐵之性情, 可與炭一樣。硅影響鐵性, 略與炭同, 惟較稍輕。少許硫, 即使鐵在熱時甚脆, 不能鍛鍊, 所以硫鐵礦石不使用其冶鐵。磷使鐵在常溫度時, 即甚脆。

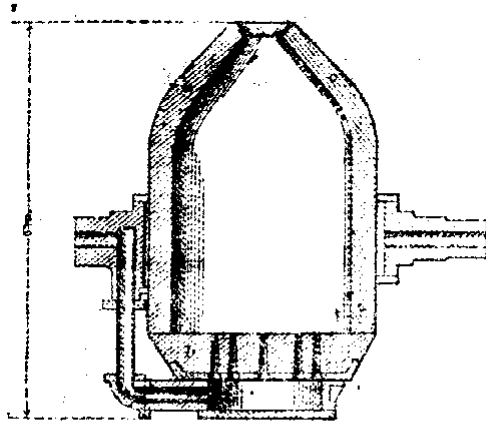
309. 用生鐵 (從鼓風爐中之直接產物), 製出別種鐵, 惟必須去淨硅, 硫, 磷, 以及多量炭。其商業上之製法, 以 Bessemer 法, 為最重要。將生鐵熔化之, 流進一個梨形器具內 (圖 74), 在其底上有些眼, 由此吹進空氣。於是硅, 錳, 及少許鐵, 均起氧化作用, 而不用燃料, 溫度即昇得甚高, 足以使炭燃燒。如此接續不斷去炭, 經過鋼之階級, 直至作成熔化的熟鐵, 再加進含炭的鐵, 使其成鋼, 這樣鋼中所含之炭量, 可隨意為之, 較為容易管理。

*在歐洲工廠中, 有將此器具作成鹽基性之襯裏, 內含過多之石灰及鎂石。於是礦石中之磷, 即與此鹽基作成磷酸鹽, 進在「鐵滓」中, 稱曰 Thomas 鐵滓, 大半作肥料用。

其餘諸法, 能與 Bessemer 法敵抗者, 只有 Siemens 法。將生鐵與熟鐵 (更攙進些鐵礦石) 依適當比例混和之, 在一特別爐中, 並用氣體作

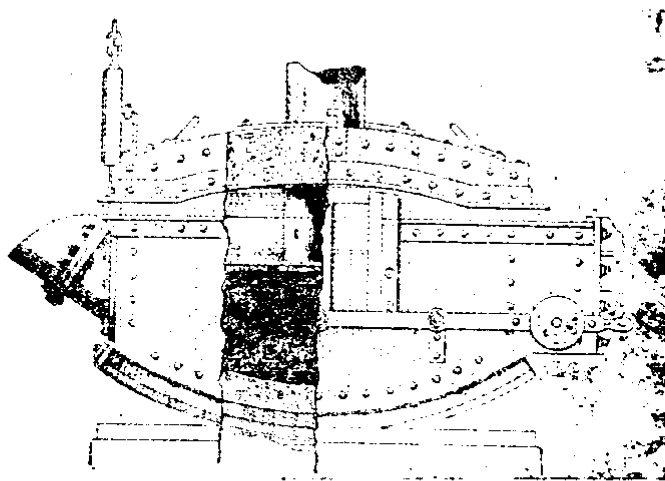
燃料,使其熔成一塊,作成良鋼礮基性之襯裏,亦適用於此法。

圖 74. —— 梨形器



古時之「坩鍋法」製鋼殊為重要,惟製造規模太小,似作實驗情形。近年利用電爐,極見成功,並比坩鍋法省工太多。下圖為 Héroult 爐之頂端視景及堅切面。M 為熔化之金屬, S 為鐵滓, E 為一個炭極, B 為磚裏, L 為一層矽酸質。金屬之電阻力比鐵滓及空氣的小,故其熱大半在面上生出,而鐵滓與金屬之間,進行化學作用。

圖 25. —— Héroult 爐



鋼為一種極複雜之合金,內含 0.10—0.50% 炭與錳, 0.02—0.25%

坩鍋法 Crucible process

硅,及 0.01—0.10% 硫與磷,此外或更有銅,砒,銻,氮,氫及氫化物等。並此合金所含之鐵與炭,可有各種結合,前已講過。以上所述者,為普通鋼。近年市上之特別鋼,交易亦甚大。特別鋼具有新性質(特別關於其硬度及脆性),用於新用途,其最著者,用作器皿,軍用材料,及建築材料等。特別鋼由以下諸條件作出:(1)改變鐵炭關係之理化特性(2)去掉有害之密閉氣體。(3)別種元素與鐵或炭,或鐵炭兩種,作化學上之結合。(4)加進別種諸元素,與鐵作成同品。諸溶液鋼由極高溫度,突然冷涼,即變為極硬極脆。如復加熱某時間,慢慢冷涼,則能依其溫度之情形,作出所需要之硬度及彈性(在某限度以內)。

在特別鋼中,以鎳鋼,鉻鎳鋼,鉻鈾鋼三種,較為重要。鋼含 1—2% 炭,即到其最高硬度,如加進錳(12—40%)或鉻(高到1%),則可使其更硬。加進錳,可使其更強韌,作鐵甲用,特別適宜。加進鎳,鉍及硅,亦各有其相常用途。惟在任何情形,須小心加熱,使鋼作成所需要之性情。

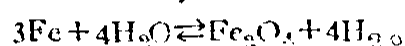
*由生鐵作成熟鐵,普通用一種鍛鍊方法。將生鐵放在反射爐中融化之,爐內以鐵礦石(氧化物)作襯裏,炭及硅被氧化(由此去掉),一部份被空氣作用,而大部份被鐵礦石作用。當一氧化碳放出時,作用甚猛,名曰「鐵沸」。如已作得甚多,讓其變為糊狀,取出,錘之,捲之。於是鐵滓壓出,作成棒狀。

純鐵製法,用電分法,及用氧化鐵或氯化鐵在氫氣流中還原。如在低溫度時舉行還原,則得出之鐵粉,為自燃體 (§203)。鐵為銀白色,有光澤,比重 7.8,熔點 1530°,沸點 2450°。其在金屬中為最有磁感性者,純鐵及熟鐵皆只能暫時受磁化,而鋼能永久受磁化。鐵在乾空氣或水(不含空氣)中,可以永久不變。在濕空氣中,容易生銹 (§285),作成極化第二鐵,而銹在面上,並不作成一層緊膜,故接續不斷生銹。

●水中置少許鹼，或起鹼性反應之鹽，鐵與之接觸，生銹甚慢，例如，鐵在鈉鹼溶液中，存其光澤，鐵遇水生銹，可以解釋之如下：設想有氧溶解於水，與氫離子合成羥離子，今欲對待該陰電位，須鐵向溶液中送進陽離子，但不久即到羥化第二鐵的「溶度積」，於是沉積出來，換言之，鐵生銹。

●如水中加進一種鹽基，或一種鹼性鹽，即云，加進羥離子，減輕水之電離，於是使氧幾乎得不到氫離子，即不能與之作成羥離子。所以鐵不向溶液中送進更多離子 (§§283 及 285)，遂使鐵生銹極慢。

鐵易溶解於鹽酸及硫酸，放出氫。當赤熱時，分解水，惟其所成之氧化物，亦被氫還原，故其結果，得一平衡：



鐵易溶解於硝酸（不太濃），放出氧化氮 NO 。如先置鐵於濃硝酸，復洗濯之，即不復受硝酸作用，名曰鐵之「離伏性」，此性或因其面上有一薄層氧化物的緣故。

鐵作成兩級鹽，第一鐵及第二鐵。

第一 鐵 化 合 物

310. 第一鐵只具鹽基性。

氧化第一鐵， FeO 。——氧化第二鐵被一氧化炭還原，得出此物，黑粉狀，溫熱之，容易氧化。第一鐵鹽溶液，加上一種鹼，沉澱出羥化第一鐵，淺綠色膠狀，在空氣中，極易氧化為羥化第二鐵。

氯化第一鐵， FeCl_2 。——鐵溶解於鹽酸，作成此物。由該溶液中，結晶出綠色一斜晶系之三稜形，含四個分子水。如鐵在乾鹽酸氣內加熱，得出無水鹽，白色昇華。氯化第一鐵與氯化鉀或氯化銨，作成佳美結晶之雙鹽，例如， $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

硫酸第一鐵， $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ （綠礬）。——此鹽為第一鐵鹽之

溶度積 Solubility product 離伏性 Passivity

最慣見者。其商業上之製法，大半將鋼絲工廠所用剩之金屬，溶解於硫酸，得出此物。但亦有從烘烤 pyrite，作成硫化第一鐵 FeS ，此物暴露於空氣中，漸漸氧化為硫酸第一鐵，可以溶解出來。此鹽為一斜晶系三稜形，亮綠色大塊結晶，微具風乾性，同時面上覆一層棕色鹽基性硫酸第二鐵。其雙鹽，如 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohr 鹽) 較不易氧化，因此 Mohr 鹽常用以確定過錳酸鹽之標準溶液 (§306)。硫酸第一鐵有許多用途，例如，製墨水，染色，消毒（吸收砒及硫化氫，故可用其去惡味）及殺惡草等。

碳酸第一鐵。——水內含有碳酸，此鹽稍溶解於其中，故天然水常含此鹽 (§7)。第一鐵鹽溶液加鈉鹼，沉澱出鹽基性碳酸第一鐵，在空氣中易氧化為羥化第二鐵。水內含鐵，在空氣中置久，亦沉澱出羥化第二鐵。碳酸第一鐵祇知其為一種礦石 (siderite §307)。

第二鐵化合物。

311. 第二鐵離子只有極輕之鹽基性，故與弱酸（例如碳酸）所成之第二鐵鹽，未有可以存在者。大半第二鐵鹽（唯為強酸根）在水溶液中，皆有一部份受水分解，因此，故其皆具紅棕色，即為羥化第二鐵之膠體溶液之顏色。如加進過多硫酸或硝酸，即失去顏色，因其不復受水分解。由此顯出第二鐵離子，在水溶液中，本身僅微著顏色。第二鐵鹽被還原劑容易變為第一鐵鹽。

氧化第二鐵， Fe_2O_3 。——各種鐵化合物，在空氣中遇熱，皆作成此物。煅燒綠礬，為其製法 (§79)。此物為暗紅粉，可作顏料及磨玻璃諸用途。

羥化第二鐵。——第二鐵鹽溶液，加進一種鹼，分出紅棕色之膠體， $\text{Fe}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O}$ ，新沉澱出之膠體，溶解於氯化第二鐵，或醋酸第二鐵溶液。如將該溶液隔膜分析之，最後可得到羥化第二鐵之

純膠體溶液。由此溶液，加進少許鹼或酸，其膠體又可沉澱出來。

氧化第一第二鐵, Fe_3O_4 。——此物亦稱曰磁性氧化鐵。天然產者，為 magnetite。鐵在水蒸氣中加熱，即作成此物 (§309)。

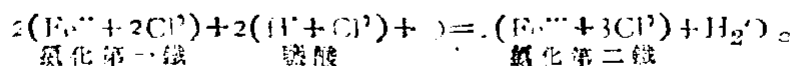
氯化第二鐵。——引氣入於氯化第一鐵溶液，得出此鹽。當不同溫度結晶出來，其所含之結晶水不同。遇熱，鹽酸與結晶水逃出。鐵在乾氯氣流中加熱，製出無水氯化第二鐵。

在 320° 與 440° 之間，由其蒸氣密度算出分子式，近於 Fe_2Cl_6 ；在 750° 與 1050° 之間，減少一半，示出分裂氣，或分解為 2FeCl_3 。

氯化第二鐵之水溶液，為紅棕色，而溶解於 ether，並無電離作用，亦現此色，故其紅棕色大部份歸於未電離之分子 (FeCl_2) 之顏色。但亦有一部份顏色，來自氯化第二鐵，因為此鹽受水分解，作成此物。其稀水溶液遇熱，受水分解愈厲害，如極稀淡之氯化第二鐵溶液，幾為無色，蒸沸之，變為紅棕色，冷涼之，又漸漸恢復原色。

硫酸第二鐵。——氯化第二鐵溶解於硫酸，製成此鹽，並可製礬，例如，鉀鐵礬 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ 。

在水溶液中，第一鐵鹽變為第二鐵鹽，即謂鐵離子由二價變為三價。在此轉變中需要之氧，為使酸（必須加進的）之氫離子氧化，作成水，而其所帶之電量，傳給鐵離子：



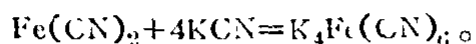
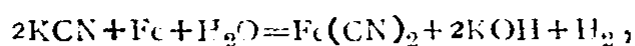
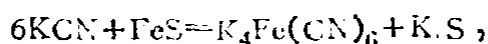
反之，第二鐵鹽還原為第一鐵鹽，亦可設想其每個第二鐵離子，皆將其第三塊電量，傳給別個原子，使成離子，或中和別個離子，使成原子。

●現在所知道之鐵鹽，亦有從一種假設氧化物 FeO_2 產出者。鐵屑與硝石加熱，或氧化第二鐵之膠體，浮於鹼性液體中，通進氣，均能製成此鹽。由此種溶液，分出鐵酸鉀 K_2FeO_4 ，暗紅色三稜形結晶，

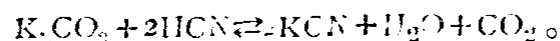
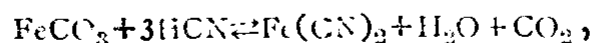
與鉻酸鉀及硫酸鉀同品。此種結晶易溶解於水，但其暗紅色溶液，不久分解，作成羥化第二鐵及氧氣。獨立鐵酸尚未能製得。

312. 鐵與氫化合，作成非常穩固之複離子，即第一鐵氫離子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 及第二鐵氫離子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。其最著名之鹽，為第一鐵氫化鉀 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，及第二鐵氫化鉀 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，亦名曰黃血鹽及赤血鹽。此種複離子之電離甚輕，不顯鐵之尋常反應。

黃血鹽之商業製法有兩種：第一種，將動物之殘廢體（例如血）燒焦，作成富於氮之成分之黑色物質。將此物質與鉀鹼及鐵屑煅燒之，冷涼後，加熱水，過濾，使其濾液靜置之，即分出黃血鹽結晶。黃血鹽被熱分解，故在煅燒質中，並未作成，及其加水後，纔成此鹽。考其煅燒質中許是含有氫化鉀，及鐵、硫化鐵等（動物之殘廢體內，常有硫化化合物），並起反應如下：



第二種，在『燃氣』工廠內應用，未精製之燃氣，內含少許氫及氫氰酸，故可利用之，製造此鹽。當此氣脫淨『黑油』及氫時，引其經過一個洗器，其中盛有碳酸鉀溶液，浮著碳酸第一鐵（硫酸第一鐵加碳酸鉀）。此處之反應，所可知道者，僅有如下：



雖此反應為可逆的，但氫氰酸可用此法，完全定出，因為氫化第一鐵與氫化鉀起反應，作成第一鐵氫化鉀而此物受二氧化碳之影響極輕。

第一鐵氫化鉀， $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。——此鹽為大塊硫黃色

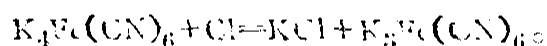
燃氣 Illuminating-gas 黑油 Tar

精品，其三個分子結晶水，溫熱之，即被逐出，剩下白粉狀。此鹽無毒。加稀硫酸，溫熱之，作成氫氰酸，加濃硫酸，發出一氧化碳。

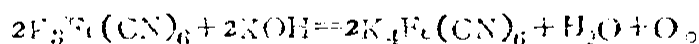
第一鐵氰酸， $H_4Fe(CN)_6$ 。——第一鐵氰化鉀之濃溶液，加濃鹽酸，分出第一鐵氰酸之白色結晶沉澱。惟此沉澱，在空氣中，不久變藍，因其作成洋藍（第一鐵氰化第二鐵），并有一部份分解。此酸之各種鹽，皆具特別顏色，並不溶解，故第一鐵氰化鉀應用於化學分析。其最有趣者，用其區別第一鐵及第二鐵化合物。第一鐵氰酸之第一鐵鹽，為白色，置於空氣中，即速變為第二鐵鹽（洋藍，一種有價值之顏料）。他若其銅鹽 (§4) 為棕紅色，鉍鹽為白色等等。

氮氧第一鐵氰化鉀， $Na_2Fe(CN)_5(NO) \cdot 2H_2O$ 。——第一鐵氰化鉀與硝酸起作用，作成此物，為寶石紅之三稜形結晶，可作硫化鹼之靈驗試驗，因其使該物溶液現紫色。

第二鐵氰化鉀， $K_3Fe(CN)_6$ 。——亦曰赤血鹽，將黃血鹽溶液加氯或溴，作成此鹽：



此鹽為暗紅色結晶，易溶解於水，惟其水溶液不穩固。其在鹼性溶液，常作氧化劑用，而自己變為第一鐵氰化鉀：



鐵與一氧化碳，作成極奇怪之化合物， $Fe(CO)_4$ 及 $Fe(CO)_5$ 。當 80° ，或當常溫度而氣壓加大時，引一氧化碳經過鐵粉，即作成此物。例如，燃氣壓在鐵器中，經時許久，該鐵器必受燃氣中之一氧化碳侵蝕，若使該器中所貯之氣體，從一熱玻璃管放出，即見該管內作出一個鐵鏡面。

第六十七章 鈷 鎳

鈷

313.鈷有兩種最著名之礦石, smaltite CoAs_2 及 cobaltite CoAsS 。煅燒其礦石, 得出氧化第一第二鈷 Co_2O_3 , 復以炭(或氫)還原, 得出金屬鈷。鈷為銀白色, 可以磨得甚亮, 比重 8.8, 熔點 1470° 。賦性甚脆, 但在適當加熱之下, 可以工作, 錘接之, 延展之有磯性, 但比鐵極小, 不受空氣影響, 溶解於鹽酸及硫酸甚慢, 但與硝酸容易作成硝酸鹽。

*10—15% 鎢與 90—85% 鈷, 為一種合金, 市上名之曰 stellite, 其性極硬, 被強礦酸侵蝕甚輕, 用其作工業上之化學器具, 及外科醫學所用之器械。

除以上所云一種氧化物 (Co_2O_3) 外, 又有兩種, 氧化第一鈷 CoO 及氧化第二鈷 Co_2O_3 , 鈷鹽皆為第一鈷, 相當二價離子 Co^{++} 。

第一鈷化合物。

氯化第一鈷 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 為紅色一斜晶系之結晶, 加熱, 失去水, 變藍色。硫酸鈷 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 為暗紅色一斜晶系三棱形, 與 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 同晶。硫酸鹼與之成雙鹽, 如 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。硝酸鈷 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 為紅色三棱形, 賦性吸潮。所有鈷鹽之水溶液, 皆為紅色, 因此設想其為鈷離子之顏色。氯化第一鈷被溫熱(僅至 55°), 現出藍色, 其他第一鈷鹽之水溶液, 加發烟鹽酸並酒精, 亦現此色。此性應歸於作成鈷之複離子。硅酸鈷為深藍色, 可用其作顏色玻璃, 並研成細末, 可作繪畫之顏料。Thénard 藍為一種顏料, 從鈷鹽與鋁石一塊煅燒製得。

第二鈷化合物。

氧化第二鈷, Co_2O_3 。—煅燒硝酸鈷, 得出此物, 黑粉狀, 在赤熱時, 變為氧化第一第二鈷 Co_2O_3 , 在白熱時, 作成氧化第一鈷, 氧化第二鈷具過氧化物之特性, 遇硫酸, 變為第一鈷鹽, 放出氧, 遇鹽酸, 放出氧, 惟在冷稀鹽酸中溶解, 而不覺其放氧。

銻相似鐵，亦能作成複離子，其與氫作成之離子極穩固。銻鹽亦有與黃血鹽及赤血鹽之成分相當者。第二銻氰化鉀 $K_2Co(CN)_6$ 爲無色斜方三稜形結晶。在亞硝酸鉀第二銻中 ($6KNO_2 \cdot Co_2(NO_2)_6 + nH_2O$) 或 $K_2Co(NO_2)_6 + nH_2O$) 有一種奇怪複離子。銻鹽溶液加亞硝酸鉀及醋酸，卽成此物，作黃色結晶沉澱出來，溶解極少（當常溫時，一份此物，溶解於 1120 份水中）。

銻與氫亦作成許多複離子 (§320)。

鎳

314. 鎳之產量較銻甚多，其重要礦石，爲 niccolite $NiAs$ ，gersdorffite $NiAsS$ 。此外更有一種特別重要礦石，爲 garnierite $H_2(Ni, Mg)SiO_4 + aq(?)$ ，該礦石爲 Garnier 在 New Caledonia 發現出來，並在此處產量甚多。Canada 亦富有鎳礦。由此礦石鍊鎳，用鼓風爐法，與鍊鐵相似。garnierite 之發現，可云開鎳工業之新紀元。精製鎳，用電分法。

鎳之白色似銀，極堅韌，光澤甚強，比重 $8.8-9.1$ ，熔點 1452° ，弱磁性。稍溶解於鹽酸、硫酸，而易溶解於硝酸，在空氣中不改變。

鎳之用途，作金屬物之鍍皮，及幾種合金之成分。『德國銀』之成分，約爲 50% 銅，25% 鎳及 25% 銻。德國及美國之鎳幣成分，爲 75% 銅及 25% 鎳。鎳與銻之合金，作電阻線甚宜。Monel 金屬，爲一種新出的合金，成分約爲 3Ni 及 1Cu，熔點甚高，極能敵抗毀壞與侵蝕。利用鎳，改變鐵之性情，前已說過 (§309)。

鎳有兩種氧化物， NiO 及 Ni_2O_3 ，極似銻之氧化物。祇有氧化第一鎳 NiO ，可以作鹽。

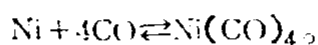
氯化鎳， $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ，——此鹽爲綠色一斜晶系三稜形。遇熱，失去水，變爲黃色。

德國銀 German silver

硫酸鎳, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。——此鹽為綠色斜方晶系三稜形, 與其相當之第一鐵鹽同品, 並亦作成相似之雙鹽。

氧化第二鎳, Ni_2O_3 。——此物亦似一種過氧化物, 加鹽酸溫熱之, 作成氯氣及氯化鎳:

炭氧化鎳, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。——常常溫度, 引一氧化炭, 經過鎳粉, 作成此物, 得一平衡如下:



當溫度升高, 該平衡向左邊變移, 因為炭氧化鎳分解, 吸熱頗多 (§103), 雖在 60° 時, 而其分解之快, 亦有似炸性物。由上式看出, 增加壓力 (§122), 必定增加炭氧化鎳之量。由確證此事之實驗, 而同時顯出該化合物之作成及分解, 受他物跡迹之感應極靈。

炭氧化鎳為一種無色強折光之液體, 43° 沸騰, -23° 凝固 (結晶), 在空氣中遇熱, 燃燒成多烟之火燄。從劣礦石提鎳, 可利用該化合物作幫助。

鎳亦與氰作成複離子。氰化鎳溶解於過多之氰化鉀中, 作成化合物 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_6$, 惟不穩固, 被鹽酸分解, 沉積出氰化鎳 $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 。

* 鈷及鎳之硫化物 CoS 及 NiS , 顯出一種特性。其酸性溶液不被硫化氫沉澱, 但既被沉澱 (用硫化銻), 則似乎不復溶解於稀酸。此與 §146 (亦看 §78) 所云之公例相反, 因引硫化氫入於弱酸性溶液中, 作成硫化物, 或沉澱, 或不沉澱, 其能沉澱者, 必其溶度積極小, 如硫化銅是也, 其不能沉澱者, 必其容度積較大, 應該溶解於稀酸中, 如硫化第一鐵是也。今細思之, 此處亦並非例外, 因諸硫化物之溶解速率, 在反應之常境時 (即云: 稀酸及室溫), 只是極慢。蓋溶解速率, 常隨酸之濃度, 反應之溫度, 及沉澱粒之細密, 而增加。硫化鎳在其作成時, 立時溶解於硫化鹼中, 但既經沉積為固體後, 則不溶解, 或近似不

溶解。例如，設有一個鎳溶液，加上酒石酸，再加進過多氫化鈉，不沉澱出氫化第一鎳，如引硫化氫入於該溶液，即得出深暗色液體，由其中沉積出硫化鎳極慢。鎳在極稀溶液中，與此情形同，而在濃溶液中，硫化鎳不久變為不溶解之變狀，分出來。

第六十八章 鉑 族

315. 這個題目所包括之金屬，為銠 (Ru)，銩 (Rh)，鈀 (Pd)，鏷 (Os)，銩 (Ir)，及鉑 (Pt) 諸元素。其在天然產者，只為單體，並皆結合一塊 (混和或化合)，為粒狀，產在沖積地層中。其重要產地為 Ural 及 Caucasus，他若 Colombia, Brazil 及 Borneo 亦出產少許。Ural 所出產之量，約佔總產量之 95%。在此族金屬中，其最重要者為鉑。鉑礦石常夾雜些鐵，金諸金屬。

此族可分成兩類，(1) 輕金屬，銠，銩，鈀；(2) 重金屬，鏷，銩，鉑。該兩類之原子量及比重，甚相懸殊：

	輕			重		
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
原子量.....	101.7	103.0	105.5	191	193.0	194.8
比重.....	12.06	12.1	11.9	22.4	22.42	21.45

如將鉑族金屬，各個完全分開，則極困難。第一層，因其性情互似。第二層，因其在一塊時，性情頗受改變，由此顯出其彼此作成化合物。例如，鉑易溶解於王水，而純銩則不溶解，如將鉑銩之合金置於王水內，即有少許銩，帶進溶液中。再者，鐵在跟前 (所有之鉑礦石皆含鐵)，亦感不便，例如，純鉑溶液，不被碳酸鈉或碳酸鉍沉澱，如其中有鐵，則有少許鉑，隨着氫化鐵分出。雖然這樣困難，但現在已能買得頗純之銠，鈀，銩及銩。

*精製純鉑，及本族其他諸金屬，在各個工廠內，皆各有其自己

之秘密方法。惟其大概手續如下：先將礦石加王水，溶解其大部份貴重金屬，剩下之物體除砂子外，含有鈦鎳合金。故該礦石內，非只一種合金，乃有兩種，即云：粗鎳及鈦鎳合金。該兩種物體各含有鉷族所有諸元素，惟其量各有不同。考粗鎳除含鎳外，多為鉍、鉍、鈦，而鈦鎳合金多含鈦及鎳，皆以此命名。

*鎳與鈦比較容易分開，即將其作成易揮發之氧化合物，能用蒸溜法分開鎳及鈦與氯化鉍作成極難溶解之化合物，煅燒之，依次還原為金屬。但粗鎳溶液，加氯化鉍，得出之沉澱，含有鉍及鉍頗多，欲製純體，手續頗繁。再者，應用此法，不能將鎳及鈦完全沉澱出來。氯化鉍之濾液，含有鉍、鉍及少許鈦、鎳，若再欲工作，更須複雜手續。

*鉷

316. 鉷在鉷族金屬中，為最稀罕者，鋼灰色，甚硬，極脆，並極難溶化(2400°)雖將其作成細粉，亦只極少溶解於王水，作成 Ru_2Cl_{10} ，但與鎳作成合金，則易溶解。化合物 $RuCl_3$ ，只知其雙體鉷粉在空氣中，氧化為 RuO 及 Ru_2O_3 。鉷亦作成特性鹽，由此顯一部份酸性。

鉷酸鉀， K_2RuCl_4 。—— 鉷與氯化鉀、硝石，一同溶化，得出此鹽，結晶含一個分子水，黑色三稜形，綠色光澤。此鹽遇水，作成深橘色溶液。受稀酸影響，變為過鉷酸鉀 $KRuO_5$ ，而同時沉澱出一種黑色氧化物 Ru_2O_3 (或 $RuO_2 \cdot H_2O$)，想此情形，頗似錳酸鉀過鉷酸鉀結晶出來，為黑色八面體，有金屬光澤，溶解於水，作成深綠色溶液。引氯經過鉷酸鉀濃溶液，揮發出四氧化鉷 RuO_4 ，為一種奇異化合物。將其冷涼，可以凝固，作成金黃結晶，25.5° 溶化。未有酸與其相當，可以用其製造純鉷。

*鎳

鎳與銱極為相似，熔點甚高(2700°)，極硬，極脆。其已知之氯化物，有 OsCl_2 及 OsCl_4 ，氧化物有 OsO_3 、 Os_2O_7 及 OsO_2 。由鎳之最高氧化物看，其更與銱相似。鎳與銱化鉀，硝石一同熔化，作成鎳酸鉀 K_2OsO_4 ，由其水溶液內，結晶出來，深紫色八面體，含兩個分子水。鎳之特性化合物，為四氧化物 OsO_4 ，即將鎳粉在空氣中煅燒，或氯與鎳在水中起作用，即成 OsO_4 。此物之水溶液，為中和反應，但常稱曰鎳酸，乃是錯誤。此物常用於顯微鏡術，因其遇有機體(如還原劑)，即被還原為黑色鎳。尚未有由 OsO_4 作出之鹽。該化合物可用其製造純鎳。鎳蒸氣有毒。

*銑

銑(熔點1970°)在熔化狀態時，外觀似鋁，延展性似銀。純銑由 $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$ 製出(§317)。該元素不受酸與王水影響。將其在空氣中加熱，作成氧化第一銑 RhO 。銑能吸收多量氫。氧化第二銑 Rh_2O_3 可以作成鹽及酸。其氯化物，只知道一種 Rh_2Cl_6 ，由直接綜合法製得，紅棕色，與氯化鹼作成可溶解之雙鹽。

*銱

銱約在2369°熔化，將銱鎳合金在氧氣流中加熱，鎳作成四氧化物揮發出去，即製出銱。該元素極硬，極脆。銱與之作成合金，用其製造鉑鍋，鉑盤，及濃硫酸之蒸溜器(§86)。巴黎之標準米尺，即用鉑銱合金(90%銱及10%銱)製成。鉑內摻進銱，可使其愈不受化學劑之影響。惟在高溫度時，銱可揮發，常感不便。純銱不受王水侵蝕。

銱作成兩種氯化物， Ir_2Cl_6 及 IrCl_4 ，二者皆與氯化鹼作成雙鹽，例如， $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ，前者易溶解於水，而後者難溶解。四氯化銱為黑色，遇水，作成深紅色溶液，故氯化鉑溶液含銱時，顏色比其純溶液更深。

鈳

317. 鈳爲銀白金屬， 1549° 熔化，較鉑容易熔化。將其作成細粉，即可溶解於沸濃鹽酸、硫酸，及硝酸。在空氣中煅燒，先被氧化，失去光澤，但溫度更高，則恢復其光澤。該金屬賦性之最奇特者，爲其能吸收多量氫（謂之吸藏）。新燒過之鈳片，常室內溫度，吸收氫，有自己容積之 370 倍，如鈳片作分水器之陰極時，可使其有自己容積之 960 倍。其吸藏氫，並不改變金屬外觀，如在真空中加熱，能盡逐出其所吸藏之氫。

鈳內藏氫，爲一種強還原劑，氫及碘被其還原（§20）爲氯化氫及碘化氫，第二鐵鹽被其還原爲第一鐵鹽。

鈳作成兩級化合物， PdX_2 及 PdX_4 。第一級之特別化合物，爲碘化第一鈳 PdI_2 ，將第一鈳鹽溶液，加碘化鉀，即沉澱出此物，黑色，不溶解。有時利用該反應，從別種成鹽素內分出碘，因其鈳化合物皆易溶解。鈳溶解於王水，作成氯化第二鈳 $PdCl_4$ 。此鹽與 KCl 或 NH_4Cl ，作成一種難溶解之雙氯化物， K_2PdCl_6 或 $(NH_4)_2PdCl_6$ 。如將其溶液蒸發之， $PdCl_4$ 分解爲 $PdCl_2$ 及 Cl_2 。

鉑

318. 鉑爲鉑礦石之重要成分。約在 1760° 熔化，其延展性極大，可以作成細絲及薄片。其常赤熱時，變軟，故易工作。鉑之用途甚多，如作化學實驗所用之器皿，蒸溜硫酸所用之器具，電學上所用之儀器，以及裝飾寶石，電爐，白熱燈，鑲牙術諸用途。最後一用途，約消耗總產量之三分之一。鉑粉有吸氧性（一部份與其化合），若有許多氧化作用，與鉑置在一處，即進行非常容易，均歸在其吸氧原因。其在氣燈中之應用，亦賴此性。用還原劑由其溶液中沉澱出鉑，常作極細黑粉狀（似天鵝絨），稱曰黑粉鉑。煅燒其雙氯化物 $(NH_4)_2PtCl_6$ 剩下之

鉑，爲一種毛孔物質，稱曰海綿鉑。鉑在赤熱時作隔壁，可以讓氫透過，而擋住別種氣體。考其原因，乃是作成一種化合物，或云氫在鉑內溶解。鉑當高溫度，被許多物體侵蝕，例如，羥化鹼，氰化鹼，硫化鹼等；故此諸物，均不可在鉑器中溶化。鉛及其他重金屬，亦不可在鉑器中溶化；因其與鉑作成低熔點之合金。

鉑之化合物有兩級，其通式爲 PtX_2 及 PtX_4 ，其最著者爲氯鉑酸 H_2PtCl_6 。鉑溶解於王水，製成此物，該溶液被蒸發，剩下氯鉑酸，爲大塊紅棕色極吸潮之三稜形。此酸之水溶液，含有陰離子 $PtCl_6^{2-}$ ，因其在電分中， $PtCl_6^{2-}$ 來至陽極，且用硝酸銀，由該溶液得出之沉澱，非爲氯化銀（如其中有獨立氯離子，則必作成此物），乃爲 Ag_2PtCl_6 。此酸有兩種特別鹽，氯化鉑鉀及氯化鉑鉍，極難溶解於水，不溶解於酒精，如將其水溶液蒸發之，即剩下此鹽，爲小塊，金黃色，結晶甚好之八面體。如遇鉀鈉在一塊時，常利用該鉀鹽，鑑定鉀，氯化鉑鈉極溶解於水，雖在酒精中亦溶解。

其餘鉑之化合物，皆不甚要緊。如將氯鉑酸溶液，加羥化鈉，再加醋酸，即沉澱出羥化鉑，亦曰鉑酸 $Pt(OH)_4$ 。此物溶解於強酸中，亦溶解於鹼中，故爲鹽基性，亦爲酸性。鉑與鹼同溶化之，可成鉑酸鹽。氯鉑酸熱至 200° ，作出氯化第一鉑 $PtCl_2$ ，若氯鉑酸溶液極濃，亦得出少許 $PtCl_2$ 。氯化鉑爲綠色粉狀，不溶解於水，與氯化鹼作成可溶解之雙鹽，如 $PtCl_2 \cdot 2NaCl$ 。鉑與許多金屬，又能作成雙氰化物，如 $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ 及 $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$ 等等。後一種雙鹽能使 Röntgen 光線，顯示出來，因此甚爲著名。諸雙鹽均以其美麗顏色及強「異色性」而著名。

第六十九章 金屬狀態及金屬間之化合物

319. 非金屬元素之物理性，彼此極相懸殊，而金屬元素則有

異色性 Dichroism

許多公共性。除汞外，凡有金屬元素，常常溫度，皆為固體，並具特別金屬光澤（此性由於其反光能力及不透明性），且為電與熱之良導體。晚近物理學家已顯出金屬之許多特性，可用以下假說解釋之。設想金屬中含有自由移動之電子，而電子連於元子者甚少，不良導體則不然，後一種比前一種多。據此假說，可以解釋金屬中傳電及導熱間之比例，以及其他諸特性。

由許多金屬所有之特性，並 Cohen 用膨脹法 (§70) 所發明者，知道金屬確為兩種或多種同素異性體之混和物，其間為一個次穩固之平衡，隨溫度改移。故作金屬實驗，所用之原料，或已為化學純潔，而由不同實驗所得之物理常值（如比重、導性等），總未能一致，今亦可據此解釋其故矣。

許多金屬之分子，只含一個元子。

金屬與非金屬在化學上之區別，大部份根據前者之氧化物為鹽基性，後者之氧化物為酸性。再者，非金屬化合物之賦性，與金屬化合物之賦性，更是顯然不同。

非金屬化合物之賦性，與其成分元素之賦性，十分不同，試想水、磷酸、及氯化硅諸化合物，即知之矣。金屬與非金屬化合物亦是如此，例如，鹽及金屬氧化物是也。但金屬化合物反是，仍舊保留其金屬狀態時之特性。

欲精密研究金屬化合物之賦性，須先知其若何製得，並若何證其存在。製造金屬化合物，只知道一種方法，即云，將其熔化一塊。但是此種化合物，只在例外情形時，方能實在獨立，且其物理性與其成分元素性，所差極微。故欲證其存在，須用間接方法（大半用物理化學法）。茲在此處討論，只限於【雙系】（即云，以兩種金屬作成化合物）之舉例。

熔點曲線為諸法之最要者。前在 §237 已說過由此種曲線之最高點，證出化合物之存在，並其成分，由其相當之橫座標值指示出來（圖 56）；若未有此種最高點（圖 55），即未有化合物作成，如合金，不過為金屬之簡單混和物耳。

除化合物及混和物外，更研究出第三種物體，即混和結晶，或云固體溶液 (§260) 此物之存在，亦能由熔點曲線之形狀試驗出來。若金屬之混和結晶，在任何比例，均可作成，則曲線未有危點。其各種熔化混和物，當冷涼時，給出一定成分之結晶，並其成分隨着熔質之成分改變。熔點曲線為連續不斷的，如圖 76 之 ACB。如混和結晶只在某限度以內作成，則得出一條曲線，如圖 77。該線有一危點，其所分出之固體混和物，並非純 A 與純 B 之混和物，乃為 A 之結晶含些 B（相當成分 e' ）與 B 之結晶含些 A（相當成分 e ）之混和物。沿着熔點曲線 AE 及 BE，結晶出來，則亦非為純 A 或純 B，乃為 Ae' 及 Be 兩條曲線所表示之成分之混和結晶。例如，一種液體混和物在 I 點上凝固，給出 I' 成分之混和結晶。由此觀之，該三種情形（簡單混和物，混和結晶，化合物）可以由熔點曲線定出他是那一種。至若混和結晶及化合物兩種並存之舉例，則情形複雜，本書從略。

圖 76.

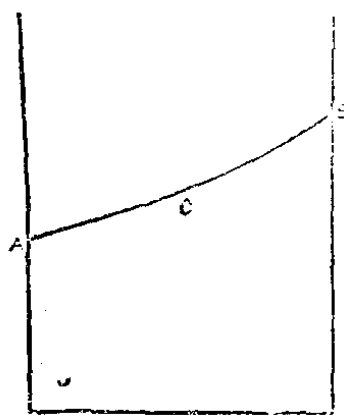
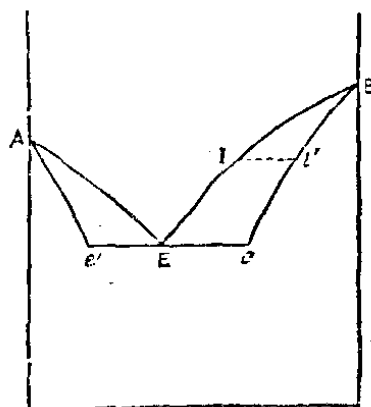


圖 77.



由此法所得之結果，猶能用別種方法確證之，茲述兩種如下：第一種為顯微鏡之視察法將合金磨光，加上稀酸，碘蒸氣，或其他反應劑，刻蝕之用顯微鏡，由反光，窺其結晶之作成，往往看出該結晶與其純成分之結晶不同，此必是因為其中已有化合物或混和結晶故也。第二種為電導性之測量法，據 Le Chatelier 研究，兩種金屬作成合金，如只是簡單混和物或化合物，則其電導性慢慢改變，並與其成分為比例。若是作成混和結晶，則當一種金屬加進第二種金屬時，其電導性減小甚厲害，並其第一次加者之影響，比隨後加者大。

Tammann 研究金屬之雙系熔點曲線，為數甚夥，其所得之結果如下：

(1) 同族 (狹義) 元素，不互相化合，如 Cu, Ag, Au 不相化合，及 Zn, Cd, Hg 亦不互相化合。

(2) 某一元素，或與某一天然族所有諸元素，均起化合，或不與其一種元素起化合。如 Cu, Ag, Au, 均與 Zn, Co, Al, Sn 作成化合物，而不與 Ti, Bi, Fe, Ni 作成化合物。但以上兩例，亦有例外。

(3) 金屬間之化合物，其分子式罕有與週期系所指示之元子價相當。例如， $Zn_{12}Na$, Cd_2Na , $HgNa_3$, Hg_2Na_3 (He 與 Na 之間還有許多其他化合物)， $NaCd_5$, $FeZr_7$, $NiZn_7$, $NiCo_4$, $AuSb_2$ 皆非尋常元子價。

(4) 同族 (狹義) 金屬，與別一種金屬作成化合物，其成分非盡相似。由以下諸分子式，可以看出： $AlCu_3$, $AlAg_3$, $AlAu_2$, Cu_4Sn , Ag_4Sn , AuS , $Zn_{12}Na$, Cd_2Na , Hg_3Na 。

由此觀之，金屬之化學個性，在金屬化合物中，比其作成鹽時，明瞭得多。因其前一種化合物之分子式樣甚多，並同族金屬彼此顯出極厲害之區別。

第七十章 金屬氫化合物, Werner之元子價廣義。

320. 有幾種金屬 (特別是週期系第八族) 能與氫及酸根, 作成複化合物。此種化合物知道甚早, 有些是 Berzelius 製造出來的。十九世紀之學者 (特別是 Jørgensen) 對於此物, 極加研究。近年 Werner 及其學生, 研究該問題, 更使其範圍擴大, 由是此種化合物 $MX_p(Am)_q$, 現在知道者, 超過 1700 種, M 為金屬元子, X 為酸根, Am 為氫, 或一種有機鹽基 (亦或水)。Werner 研究其間之關係, 已得有結果, 即云, 關於無機化合物 (特別是複鹽) 之構造, 得出重要之通論。故在此處, 應將該問題, 略加注意。

關於製造金屬氫化合物之方法, 可以敘述之通性甚少。惟製造這樣多之複化合物, 需要最不相同之綜合法, 已頗堪注意矣。

今先研究化合物 $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$, 藉以洞悉此種化合物之賦性。將氯化鈷, 氯化銻, 及亞硝酸鈉三者之冷溶液混和之, 通進空氣流, 即得出此物, 為難溶解之結晶粉。復可將其溶解於熱水 (水內含少許醋酸), 使其作第二次結晶, 而不放出亞硝酸。並在冷時, 不受稀硝酸侵蝕。其水溶液幾無電導性。由此觀之, 此物顯然不具亞硝酸鹽之常性, 因想其分子中 NO_2 簇之連結情形, 必與亞硝酸鹽不同。此種化合物既不為電液, 且加濃酸, 亦不劈出氫, 故其中之氫, 亦非作銻鹽連結。當其遇劇烈反應時, 可以改易酸根, 而不放出氫, 由此推知氫與酸根決不連結。今欲斷定 NH_3 究竟作若何連結, 應在氫分子可以繼續被他分子代替之情形上注意。據此情形, 每個氫分子顯然應與別個分子, 獨立連結, 作成複分子。今為解釋圓滿起見, 只有以氫分子, 直接連結於金屬元子上。Werner 又以其酸根亦應連結於金屬元子上, 以解釋例外情形。於是化合物 $MX_p(NH_3)_q$ 中之元子簇, 皆應以其直接連結於金屬上, 且該學說關於此種化合物

之分類，極爲重要。且是欲此學說成立，須推廣現在元子價之意義。例如，鈷在其鹽及氧化物中，最大元子價爲三，今假設三個 NH_3 簇及三個 NO_2 簇，均直接與之連結，則鈷之元子價即變爲六。現在金屬元子既現出新愛力，即不宜將其歸在尋常元子價中，應該特別命名，尋常元子價，曰正元子價，現在新元子價，曰副元子價。

此種通式 $\text{MX}_3(\text{NH}_3)_3$ 之化合物，連結銨，還能更多，如 $\text{MX}_3(\text{NH}_3)_4$ ， $\text{MX}_3(\text{NH}_3)_5$ 及 $\text{MX}_3(\text{NH}_3)_6$ 。這樣加進銨，對於酸根性，生出一個奇異改變，若其每加進一個分子銨時，即多出一個酸根電離。如在 25°，將以上所言諸複鹽之 $\frac{1}{512}$ 或 $\frac{1}{500}$ 標準溶液之分子電導性，與以下所列諸鹽之分子電導性比較之：

	$\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{X}_3$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}_3$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_3$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$
α	402	245	117	7
	Na_3PO_4	MgCl_2	NaCl	—
α	370	249	125	

由是觀之，第一複鹽爲四離子電液，第二爲三離子電液，第三爲二離子電液，第四非電液。

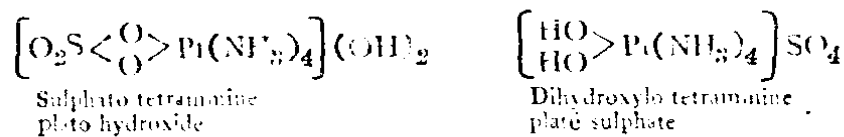
這些化合物之化學性，完全遵照這個學說。在 $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ 中，只有一個銨元子，可以直接被硝酸銀沉澱，在 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ 中兩個被沉澱，在 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 中三個被沉澱。欲解釋這個情形，則假設其加進銨分子，使酸根移開，而銨自己與金屬元子直接連結。銨分子作如是連結時，Werner 稱之 Hammine，並將以上所言之四種化合物，作成以下分子式及命名：

$[\text{M}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]^-$	Tri-acido triammine compounds
$[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^+$	Di-acido tetrammine salts
$[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$	Acido pentammine salts
$[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Hexammine salts

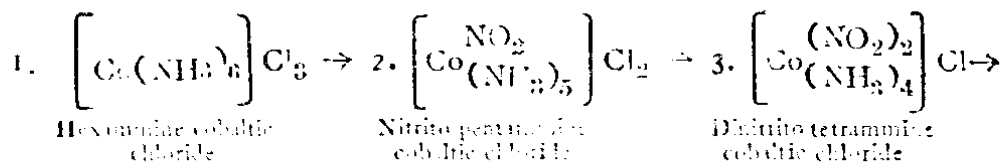
括弧內之元子或元子簇,視為直接連結於金屬元子上,而括弧外之元子或元子簇,可以電離,據 Werner 意見,其不連結於一定之某元子上。

吾人由比較各種金屬氨化合物之成分,尋出此種複體之作成,不是無限制的,蓋氨分子加至某數時,即來到一個終點。這個終點特別清楚,且此限數,在許多元素,都是相同,普通為六,殊屬奇異。這個限數,似是元子之特性,並甚關重要, Werner 名之曰『同格數』,並云為各個簇能與一種元素之元子直接連結之最高數。元素之同格數,大半為六,但有幾種元素為四,如硼,炭,氮是也。

321. 由金屬氨化合物,推知其構造情形,因使吾人能有簡單方法,解釋此種化合物之『變性現象』,如化合物 $Pi(NH_3)_4 \cdot SO_4(OH)_2$ 有兩種變性體,第一種為強鹽基性,由空氣中吸收二氧化碳,類似苛性鹼,並由金屬鹽中沉澱其氧化物,但在水溶液中,不顯硫酸離子反應,如加銀鹽,不沉澱出硫酸銀,第二種為完全中和鹽,與尋常硫酸鹽同,加銀鹽,立時沉澱出硫酸銀。由以上反應,可以斷定出第一種化合物,只給出 OH 離子,第二種只給出 SO_4 離子。這個變性原因,可用以下同格分子式解釋之:

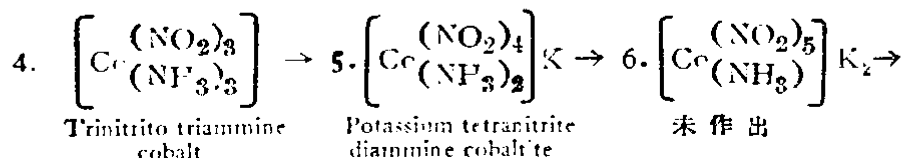


金屬氨化合物之研究,對於明瞭許多複鹽之構造,大有幫助,因其氨簇能被別個分子次第代替之,作成別種複鹽,例如亞硝酸鉀鈷 (§310) 與六氨氯化鈷之關係,示之如下:



同格數 Coordination number

變性現象 Isomerism phenomenon



在諸化合物中,均無可以電離之 NO_2 根。金屬氫化合物與複鹽間之構造關係,由這些中間物體可以顯示出來。分子式作這樣寫,為顯出不合分析試驗之簇,及可被該簇置換之氫分子,皆與中心金屬元子直接連結。

用一陰電簇或元素,次第置換出氫分子,結果可使陽離子之元子價,漸漸減小,如以上舉例,第一為三價,第四為零價,即是分子變為非傳導體。如再代替之,如 5, 6, 7, 則括弧內之複體變為陰離子,並其陰電量由一增至三。如在某濃度時,將其分子電導性為豎座標,作一圖,即得出一條曲線,如 78 圖。其他物體之轉變,有與金屬氫化合物變為複鹽之形情相似者,現在已找出許多例子,如

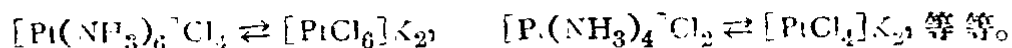
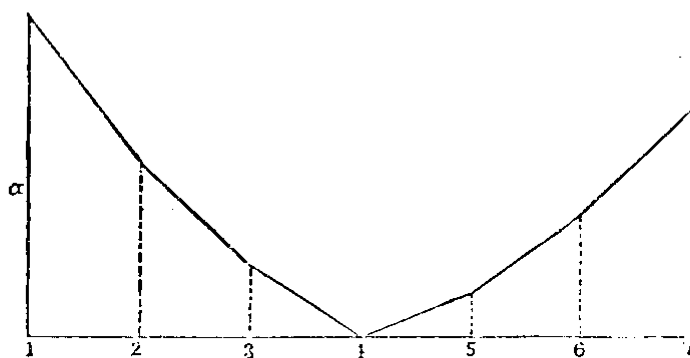
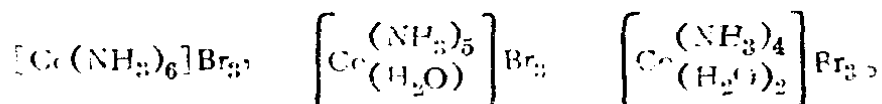


圖 78.



此外更找出金屬氫與水化物之間所有之關係。考許多金屬鹽與氫作成六氫化鹽,而其水化體,亦多是含六個分子水。如鈷、鎳、鎳諸鹽,皆是如此。Jørgensen 研究六氫化鹽,當其一個或兩個氫分

子被水代替時，則得出之化合物，與六氫化鹽之情形相當。例如，其水溶液之分子電導性，受水之換置影響甚小，例如：



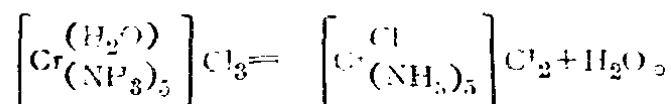
"

402

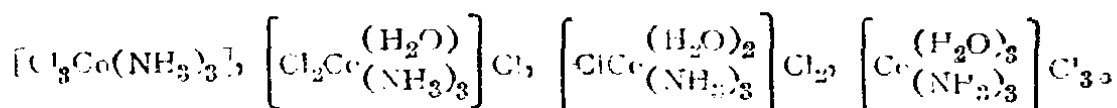
399

389

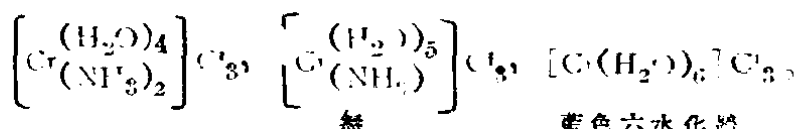
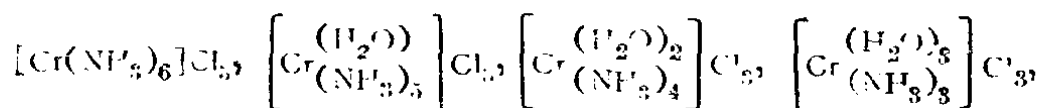
再者，每失去一個分子水，即有一個酸根失去電離性，此與六氫化鹽失去氫分子之情形同：



加進水，則影響相反。例如，三氯三氫鉻，可以與 1, 2, 3 分子水，作成水化物。考其三水化體，有三個氯元子，皆具電離性，二水化體有兩個，一水化體有一個，而無水體則無一個。今以下列之構造式表示之：



在鉻之情形，由金屬氫變為水化體，其中間物體幾得完全製出：



無

藍色六水化體

諸化合物皆含三個氯元子，並其連結，可以電離，加硝酸銀，立時能將其氯完全沉澱為氯化銀（雖然新作的溶液）。在諸化合物中，水之功能，與在鉻氫水鹽中水之功能，完全相當，即云，每解放一個分子水，即有一個元子氯，失去電離能力。

六水氯化鉻 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 有兩種，一種為藍色，一種為綠色。藍色者含三個可以電離之氯元子，據其普通情狀，其分子式應為 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 。此物失去兩個分子水，即變為 $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ ，只含一個可以電離之氯元子。

如將 $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ 由水中結晶出來，即加進兩個水分子，變為綠色水化物 $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，故為藍色水化物之變性體。綠色水化物只含一個氯元子，可以直接被硝酸銀沉澱。綠色者若改移其水分子之位置，能變為藍色者。此種情形是由水之連結不同，而得出變性，故 Werner 稱之曰「水化物之變性」。

在金屬氫化合物中所遇見之各種變性，最好按照「旋光變性」之情形解釋之。這樣通式 $\text{PtX}_4(\text{NH}_3)_2$ 之化合物有兩種，自 1870 年後，即已知道，稱之曰鉑二氫化合物。晚近研究此種變性，知其只限於此種分子式 MX_4A_2 之化合物。所以此種情形，可以設想其為一個八面體，圍其中心元子，而六個元子簇，均排列於其頂端上。以上所云之式，只能有兩個變性體，如 79 及 80 兩圖所表示者。他若化合物 MX_5A ，應該不能有變性體，實際上果然就未能製造出來。

圖 79.

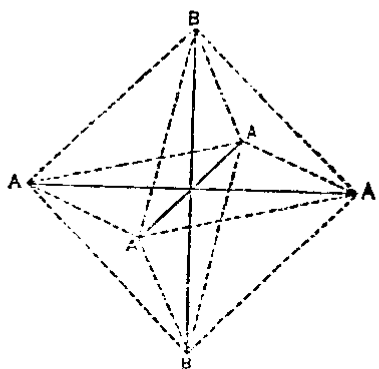
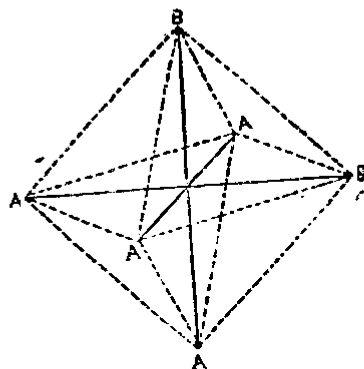


圖 80.



Werner 更發明出多結核之金屬氫，即云：分子中有幾個金屬元子互相連結，不被電離，亦不被水分解，但此問題在本書範圍內，

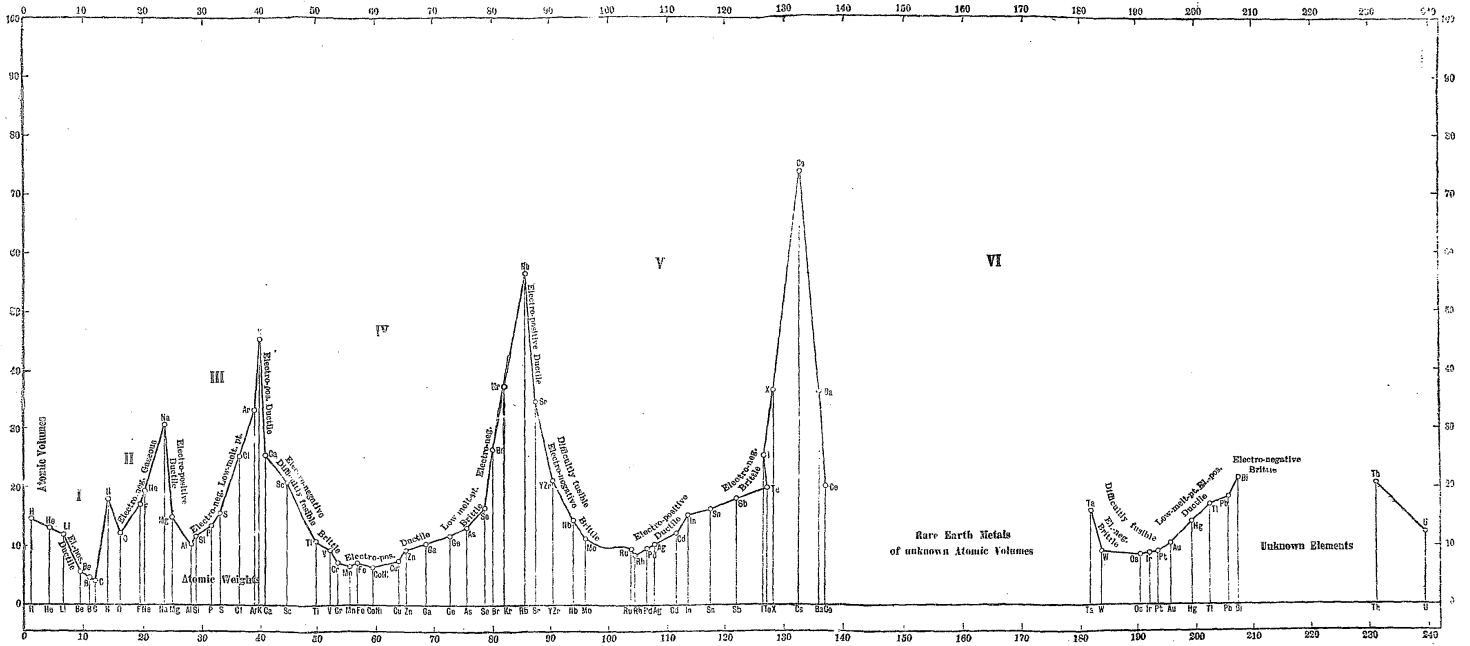
水化物之變性 Hydrate isomerism

旋光變性 Stereo isomerism

未便太詳。

世界元子量 (1920年)

元素	英 文 名	符號	元子量	元素	英 文 名	符號	元子量
鋁	Aluminum	Al	26.96	氖	Neon	Ne	20.2
銻	Antimony	Sb	120.2	鎳	Nickel	Ni	58.68
氬	Argon	A	39.9	鈮	Niobium (Columbium)	Nb	93.1
砒	Arsenic	As	74.96	釷	Niton (Radium emanation)	Nt	222.4
鋇	Barium	Ba	137.37	氮	Nitrogen	N	14.008
鈹	Beryllium (Glucium)	Be	9.1	銱	Osmium	Os	190.9
錫	Bismuth	Bi	209.02	氧	Oxygen	O	16.00
硼	Boron	B	10.9	鈷	Palladium	Pd	106.7
溴	Bromine	Br	79.92	磷	Phosphorus	P	31.04
鎘	Cadmium	Cd	112.40	鉑	Platinum	Pt	195.2
鐯	Caesium	Cs	132.81	鉀	Potassium	K	39.10
鈣	Calcium	Ca	40.07	鐳	Praseodymium	Pr	140.9
炭	Carbon	C	12.005	鐳	Radium	Ra	226.0
鐳	Cerium	Ce	140.25	銩	Rhodium	Rh	102.9
氯	Chlorine	Cl	35.46	銣	Rubidium	Rb	85.45
鉻	Chromium	Cr	52.0	銲	Ruthenium	Ru	101.7
鈷	Cobalt	Co	58.97	釷	Samarium	Sa	150.4
銅	Copper	Cu	63.57	釷	Scandium	Sc	45.1
鐳	Dysprosium	Dy	162.5	硒	Selenium	Se	79.2
銲	Erbium	Er	167.7	矽	Silicon	Si	28.1
鐳	Europium	Eu	152.0	銀	Silver	Ag	107.88
氟	Fluorine	F	19.0	鈉	Sodium	Na	23.00
釷	Gadolinium	Gd	157.3	銻	Strontium	Sr	87.63
銻	Gallium	Ga	70.1	硫	Sulphur	S	32.06
銻	Germanium	Ge	72.5	鉭	Tantalum	Ta	181.5
金	Gold	Au	197.2	鉭	Tellurium	Te	127.5
氦	Helium	He	4.00	鐳	Terbium	Tb	159.2
釷	Holmium	Ho	163.5	錫	Thallium	Tl	201.0
氫	Hydrogen	H	1.008	釷	Thorium	Th	232.15
銲	Indium	In	114.8	釷	Thulium	Tu	168.5
碘	Iodine	I	126.92	銻	Tin	Sn	118.7
銲	Iridium	Ir	193.1	鈦	Titanium	Ti	48.1
鐵	Iron	Fe	55.84	鎢	Tungsten	W	184.0
氪	Krypton	Kr	82.02	鈾	Uranium	U	238.2
釷	Lanthanum	La	138.9	釷	Vanadium	V	51.0
鉛	Lead	Pb	207.20	氙	Xenon	Xe	130.2
鋰	Lithium	Li	6.94	鐳	Ytterbium (Neoytterbium)	Yb	173.5
銻	Lutecium	Lu	175.0	銩	Yttrium	Yt	89.33
鎂	Magnesium	Mg	24.32	鋅	Zinc	Zn	65.37
錳	Manganese	Mn	54.93	銻	Zirconium	Zr	90.6
汞	Mercury	Hg	200.6				
鉬	Molybdenum	Mo	95.0				
鈳	Neodymium	Nd	144.3				



元素之原子容積與原子重量之週期改變圖

教育部審定 高級中學校及教科書

化學實驗

嘉善趙廷炳著

是書係趙廷炳先生就其九年來在北京大學教授化學實驗之經驗，復參酌我國學校化學實驗室之設備情形，將舊編講義，幾經修改，而重行編輯者。其取材之宏博，結構之精審，文字之暢達，在近時出版科學書中，實為空前未有之作。既可為化學實驗之教本，亦可充普通化學之參考書。故自出版後，京內外各學校，紛紛採用，不及一年，初版早罄，現已再版，內容更加擴充，較諸初版，尤多改良之點。全書一冊，裝訂分布面紙面兩種，每冊實價布面二元，紙面一元五角。但直接向北大出版部訂購者，特價九折。外埠函購，酌加郵費。

總發行所 國立北京大學出版部（北京後門內漢花園四號）

代售處

（北京）景山書社 北京圖書公司 漢英圖書館（天津）中法書局（武昌）時中合作書社（上海）亞東圖書局 中華書局
（南京）中華書局（杭州）世界書局（濟南）省立第一師範學校書報介紹社（奉天）中華書局（廈門）廈門大學毛簡君

中華民國十六年六月初版

大學適用 無機化學全壹冊

定價大洋叁圓 外埠函購酌加郵費

TEXT-BOOK
OF
INORGANIC CHEMISTRY

~~~~~  
HOLLEMAN

~~~~~  
COOPER

著者 荷蘭 曼

譯者 梁國常

印刷者 北京志成印書館

代理發行所 國立北京大學出版部

北京後門內漢花園

分售處

北京 北新書局 景山書社 青雲閣
上海 勸業場 東安市場各書莊
太原 亞東圖書館
長沙 晉華書社
廣州 文化書社
漢口 共和書局
南京 長江書局 泰東圖書局
南京書店

版權所有不准翻印

