高中化学

目次

第三十二章 有機酸

有機酸… … … … … … 327
蟻酸… … … … … … 328
醋酸… … … … … … 329
低級脂肪酸… … … … 330
高級酸… … … … … 331
二元羧酸… … … … …331
羥基酸… … … … …333
安息酸… … … … … 336
水楊酸… … … … … 336
草酸子酸… … … … … 337
蘋酸… … … … … … 338

第三十三章 酯類 肥皂

酯… … … … … … …340
無機酸的酯… … … …340
果香油… … … … …341
蠟… … … … … … …342
油和脂肪… … … … …343
硬化油、牛酯… … … …344
橄欖油、亞麻仁油、豆油… …345
肥皂的製法… … … …346
肥皂的性質… … … … 347

第三十四章 醣

醣… … … … … … …348
葡萄糖… … … … … 350
果糖… … … … … … 350
蔗糖… … … … … … 351
麥芽糖和乳糖… … … 353
澱粉… … … … … … 354
糊精… … … … … … 356
亞剌伯膠… … … … …356
纖維素… … … … … 357
紙… … … … … … …358
硝酸纖維素… … … … 359
賽璐珞… … … … … 361
人造絲… … … … … 361
醋化纖維素… … … … 362

第三十五章 蛋白質 營養化學

蛋白質的成分… … … 363
蛋白質的種類… … … 364

鉀鹽肥料…… …… …… …… ……489
鉻色反應…… …… …… …… ……490
光譜分析…… …… …… …… ……490

第四十五章 銅族元素

銅族元素…… …… …… …… ……491
銅礦和冶銅…… …… …… …… 494
銅的性質和用途…… …… ……497
銅的氧化物…… …… …… …… 498
硫酸銅…… …… …… …… …… 499
銀礦和冶銀…… …… …… …… 499
銀的性質和用途…… …… ……501
硝酸銀…… …… …… …… …… 502
鹵化銀…… …… …… …… …… 503
銀影…… …… …… …… …… …… 504
銀氰化鉀…… …… …… …… ……505
金礦和冶金…… …… …… …… 505
金的性質和用途…… …… ……5 6
金的化合物…… …… …… …… 507

第四十六章 鹼土族元素

鹼土族元素…… …… …… …… 509
鈣…… …… …… …… …… …… ……510
碳酸鈣…… …… …… …… …… 511
硬水與軟水…… …… …… …… 512
硬水軟化法…… …… …… …… 513
氧化鈣…… …… …… …… …… 514
氫氧化鈣…… …… …… …… ……515
漿泥…… …… …… …… …… …… 516
粉白粉…… …… …… …… …… 517
硫酸鈣…… …… …… …… …… 519
鈣的其他化合物…… …… ……520
鍶…… …… …… …… …… …… ……521
鍶的化合物…… …… …… …… 521
鋇…… …… …… …… …… …… ……522
鋇的化合物…… …… …… …… 523

第四十七章 鎂族元素

鎂族元素…… …… …… …… ……525
鈹…… …… …… …… …… …… ……525
鎂…… …… …… …… …… …… ……526
氧化鎂…… …… …… …… …… 527
氫氧化鎂…… …… …… …… ……528
氯化鎂…… …… …… …… …… 528
碳酸鎂…… …… …… …… …… 529
硫酸鎂…… …… …… …… …… 529
鋅礦和冶鋅…… …… …… ……525
鋅的性質和用途…… …… ……530
氧化鋅、氫氧化鋅…… …… ……532
氯化鋅…… …… …… …… …… 533
硫酸鋅…… …… …… …… …… 533
硫化鋅…… …… …… …… …… 534
鋅鋇白…… …… …… …… …… 534
鎘…… …… …… …… …… …… ……535
汞…… …… …… …… …… …… ……535
亞汞化合物…… …… …… …… 536
汞化合物…… …… …… …… ……537

第四十八章 鋁及其化合物

土族元素… … … … …541
鋁礦與冶鋁… … … …541
鋁的性質和用途… … …545
礬土… … … … …546
氧化鋁… … … … … 547
含氧化鋁、氯化鋁… … …548
玉… … … … … … … 549
鋼鐵和鋼… … … … 550
稀土族元素… … … …551

第四十九章　錫及其化合物

錫礦與冶錫… … … … 553
錫的性質和用途… … …553
亞錫化合物… … … … 555
錫化合物… … … … …556
氧化與還原… … … … 557
氧化劑與還原劑… … …560

第五十章　鉛及其化合物

鉛礦和冶鉛… … … … 563
鉛的性質… … … … …564
鉛的氧化物… … … … 566
鉛筆和鉛白… … … … 567
碳族元素… … … … …569
鈦族元素… … … … …596
鈦… … … … … … … …570
鋯和釷… … … … … 570

第五十一章　鉻族元素

鉻族元素… … … … …573
鉻… … … … … … … …573
鉻酸鉀… … … … … 573
重鉻酸鹽… … … … …574
鉻的其他化合物… … …575
鉬… … … … … … … …577
鎢… … … … … … … …577
鈾… … … … … … … …578

第五十二章　錳及其化合物

錳… … … … … … … …579
二氧化錳… … … … …581
錳酸鉀和高錳酸鉀… … 580

第五十三章　鐵族元素

鐵族元素… … … … …583
鐵礦… … … … … … …583
生鐵… … … … … … 584
鍛鐵… … … … … … 587
鋼… … … … … … … …588
坩堝鋼… … … … … 590
柏塞麥鍊鋼法… … … 590
開爐法鍊鋼… … … … 591
電爐法鍊鋼… … … … 593
鋼的鍛鍊… … … … …594
特種鋼與鐵合金… … …596
鐵的鏽蝕… … … … …597
純鐵… … … … … … 598

鐵的氧化物和氫氧化物…599
亞鐵鹽…600
鐵鹽…601
黃血鹽和赤血鹽…602
藍印術…604
墨水…605
鈷及其化合物…605
鎳…606
鎳的化合物…607

第五十四章 鉑及其化合物

鉑…609
鉑的化合物…610
鉑族元素…611

第五十五章 放射性元素

放射性元素…613
鐳…613
從鐳發生的射線…616
鐳的能…618
氡…616
鐳的用途…620
放射性元素的蛻變系…621
同位素…624
原子核的蛻變…626
構成物質的單位…627
元素的改變…628
人工放射性…631
物質轉變爲能…633

第五十六章 化學和國防

化學和國防…635
火藥…636
毒劑的種類…639
毒劑的用法…646
毒劑的防禦…647
發煙劑和信號煙…651
縱火劑…655

第三十二章　有機酸

248. 有機酸

烴的氫原子，被酸式碳酰基 (Carboxyl, 簡稱羧基 $-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$) 所取代而生成的物質，總稱羧酸 (Carboxylic acid)，簡稱**有機酸** (Organic acids). 有機酸又可分以下三種：(1) 羧基與烷基結合生成的，名**脂肪酸** (Fatty acid)，其中有和低級烷結合的，如蟻酸和醋酸；有同高級烷結合的，如脂蠟酸和棕櫚酸等. (2) 羧基與烯基或炔基結合生成的，叫做**油酸** (Oleic acid) 或**亞油酸** (Propiolic acid). 其中以羧基和高級烯結合生成的酸類較普通. (3) 羧基取代苯屬烴的氫所生成的，叫**芳香酸** (Aromatic acid)，例如安息酸等.

從植物和花果中所提出的多種有機酸，大半含着兩個羧基，這叫做**二元羧酸** (Dicarboxylic acids)，例如草酸和琥珀酸. 此外含有一個羥基，一個羧基的酸，叫做**羥基酸** (Hydroxylic acids)，例如蘋果酸、檸檬酸、水楊酸等；至於乳酸也屬於羥基酸.

§249. 蟻酸

蟻酸 (Formic acid) H·COOH, 學名甲酸 (Methanoic acid), 含於蟻、蜂等昆蟲的分泌液及蕁麻等中.

[製法] 在實驗室中,常用草酸 $(COOH)_2$ 和甘油相混,熱到129°,以製蟻酸.反應簡如下式:

$$(COOH)_2 \longrightarrow H\cdot COOH + CO_2\uparrow$$

工業上的製法是用一氧化碳和氫氧化鈉在6—10氣壓下,加熱到200°,先製得蟻酸鈉:

$$CO + NaOH \longrightarrow H\cdot COONa,$$

再加弱酸或酸式鹽於蟻酸鈉中共熱,即得蟻酸:

$$H\cdot COONa + NaHSO_4 \longrightarrow H\cdot COOH + Na_2SO_4.$$

[性質] 蟻酸是無色具刺激性臭的液體,熔點8°,沸點101°,水溶液呈弱酸性,觸及皮膚,即腫起水泡,用氨水可緩和其作用;所以遇蜂、蜂螫後,可搽氨水止痛.蟻酸易起分解,加濃硫酸共熱,則起如下變化:

$$H\cdot COOH \longrightarrow H_2O + CO\uparrow$$

蟻酸易受氧化,這和他種脂肪酸不同.例如用高錳酸鉀可使蟻酸氧化:

$$H\cdot COOH + [O] \xrightarrow[KMnO_4]{} H_2O + CO_2$$

蟻酸本身既易氧化,分解時又能生成一氧化碳,

所以是一種還原劑.染織和鞣皮工業可用作還原劑

§25). 醋酸

醋酸(Acetic acid) $CH_3 \cdot COOH$, 學名乙酸(Ethanoic acid), 是一種重要的有機酸,食用醋中約含醋酸5%.

[製法] 乾餾木材時得到的木醋酸(§234), 如通過熱石灰水內,即生醋酸鈣的沉澱;過濾用水洗淨,加濃硫酸蒸餾之,則生成醋酸.惟尚含有水分,若加濃硫酸重行蒸餾,可得98%的醋酸.無水醋酸在17°時結成冰狀物,因名冰醋酸(Glacial acetic acid):

$$(CH_3COO)_2Ca + H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3COOH + CaSO_4$$

近世工業上或先用乙炔合成乙醛(§245),乙醛被空氣逐漸氧化,即變成乙酸.

[性質] 醋酸是無色具刺激臭的液體,熔點16.7°,沸點118°,有腐蝕性,易溶於水,水溶液呈弱酸性反應.醋酸的價值很廉,用途極廣,多種重要有機物,即以醋酸爲原料而製成.醋酸能溶解種種金屬的氧化物,生成醋酸鹽,其中的鉻鹽、鐵鹽、和鋁鹽等在染色工業上常用作媒染劑.

食用醋的製法,是把穀類或甘蔗等的澱粉,先經發酵作用生成酒精,再使醋酸菌繁殖其中,使酒精氧

化而生醋酸：

$$C_2H_5OH + O_2 \xrightarrow{\text{酵素}} CH_3\cdot COOH + H_2O$$
〔空氣〕

殺菌未淨的酒，經久酸敗，即由於醋酸菌的活動。醋中除含醋酸外，尚含蘋果酸、酒石酸和琥珀酸等。且混有種種的酯，故有芳香。同時又含些糊精和麥芽糖等，所以味頗適口。

§251. 低級脂肪酸

低級烷的脂肪酸除蟻酸和醋酸外，尚有多種，茲舉重要的幾種如下表：

學名	俗名	分子式	沸點	熔點	密度 (20°時)
甲酸 (Formic acid)	蟻酸	$HCOOH$	101°	8°	1.220
乙酸 (Acetic acid)	醋酸	CH_3COOH	118°	17°	1.049
丙酸 (Propionic acid)	蓍酸	CH_3CH_2COOH	141°	-24°	0.992
丁酸 (Butyric acid)	酪酸	$CH_3CH_2CH_2COOH$	163°	-9°	0.959
戊酸 (Valeric acid)	纈草酸	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	186°	-59°	0 942

脂肪酸的沸點隨碳原子數增加而增加，於水中的溶解度都隨碳原子數增加而減少，但皆易溶於醇、醚、苯、或氯仿中。其水溶液呈弱酸性反應，這由於羧基中的氫原子和無機酸中的氫原子有相似的性質。所以脂肪酸的離子平衡式，可書如下：

$$R\cdot COOH \longrightarrow RCOO^- + H^+$$

多數有機酸的酸性很弱，雖將溶液的濃度沖至極稀，其電離度仍不高。但有機酸比碳酸強些，可使碳酸鹽分解而放出二氧化

碳.例如:

$$2R\cdot COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2RCOONa + H_2O + CO_2$$

脂肪酸生成的鹽類,却是不易揮發的晶體,並且多數能溶於水.這種鹽類若和濃硫酸相遇,即能發生脂肪酸.脂肪酸的一般製法,大多用醇做原料,使醇氧化,生成醛類;醛類氧化,就能變成脂肪酸類.

§252. 高級酸

由高級的烴所生成的有機酸,普通有下列幾種:

名稱		分子式	存在	性質
脂肪酸	棕櫚酸 (Palmitic acid)	$C_{15}H_{31}COOH$	植物性脂肪中	白色蠟狀固體 熔點 63°
	脂蠟酸 (Stearic acid)	$C_{17}H_{35}COOH$	動物性脂肪中	白色蠟狀固體 熔點 69°
油酸	油酸 (Oleic acid)	$C_{17}H_{33}COOH$	不乾性油中	無色固體 熔點 14°
亞油酸	亞麻仁酸 (Linoleic acid)	$C_{17}H_{31}COOH$	乾性油中	在0°以為液體

此等有機酸,天然與甘油或一價高級醇結合而爲酯,存於脂肪、油、和蠟中,肥皂即此等酸的鈉鹽.將脂肪、油等通以約 300° 的水蒸汽,可使有機酸游離,同時製得甘油(§ 238).游離的有機酸用途頗少.

§253. 二元羧酸

二元羧酸中以草酸、琥珀酸最普通,其通式是

$(CH_2)_n(COOH)_2$，最低級的五種二元羧酸的物理性質，如下表所示：

名稱	分子式	熔點	溶解度（每百克水中在20°所溶克數）
乙二酸（草酸）Oxalic acid	$(COOH)_2$	189 無水物	8.7
丙二酸（故羅蓋酸）Malonic acid	$HOOC\cdot CH_2\cdot COOH$	136°	74.0
丁二酸（琥珀酸）Succinic acid	$HOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$	185°	6.0
戊二酸（正焦酒石酸）Glutaric acid	$HOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$	95°	64.0
己二酸（肥酸）Adipic acid	$HOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$	153°	2.0

二元羧酸都能生成兩種不同的鹽，即正鹽和酸式鹽，例如乙二酸有兩種鉀鹽，即 $HOOC\cdot COOK$ 和 $(COOK)_2$，

草酸 $(COOH)_2$，學名乙二酸 (Ethan-di-acid)．在好多種植物中，含有草酸的酸式鉀鹽或鈣鹽，尤以大黃，酢漿草等含量最著．小便中常含有微量草酸鈣．

[製法] 鋸屑和氫氧化鈉的溶液共煮，則纖維素受到氧化而成草酸鈉（Sodium oxalate），用過濾法除去未變化部分，再行蒸發，即得其白色晶體．最新製取草酸鈉的方法，是把蟻酸鈉熱到 200°–400°，發生分解，使氫游離而得：

$$2HCOO\cdot Na \longrightarrow (COONa)_2 + H_2$$

草酸受熱容易分解，不能用蒸餾法提取；草酸鈉溶於水，卻不溶於乙醚及氯仿等中，因此，又不能用乙醚等自水溶液中抽取純淨的草酸．製時要先加石灰乳到草酸鈉溶液中，生成草酸鈣沉澱．濾過，將沉澱洗淨，再加硫酸來分解，結果發生硫酸鈣和草酸，前者不溶於水，故可用過濾法除去．蒸發濾液，即有草酸晶體析出．

[性質] 草酸是美麗無色的晶體含有二分子結晶水，有毒，易溶於水，呈弱酸性．受熱分解，即得蟻酸、一氧化碳等．草酸和草酸鹽可用以除去衣服上的鐵鏽和墨水汚點，並供染色、漂白、擦銅油、和製革等工業上的應用．

琥珀酸 $\begin{matrix}CH_2\cdot COOH\\ |\\ CH_2\cdot COOH\end{matrix}$ 學名丁二酸 (Butan-di-acid)，由蒸餾琥珀 (Amber) 而得，在動物便溺中，有時也含微量．琥珀酸係無色晶體，熔點 185°，能溶於水、醇、和醚中．

§254. 羥基酸

存在於自然界的幾種最普通的羥基酸，茲列表如下：

名 稱	分 子 式	存 在
蘋果酸 (Malic acid)	$CH(OH)\cdot COOH$ $CH_2\cdot COOH$	未熟的果子，番茄，大黃的莖.
乳酸 (Lactic acid)	$CH_3\cdot CHOH\cdot COOH$	酸牛乳，甜菜，蛋白，血，及尿.
檸檬酸 (Citric acid)	$CH_2\cdot COOH$ $C(OH)\cdot COOH$ $CH_2\cdot COOH$	各種橘子和柚子中.
甘醇酸 (Glycollic acid)	$CH_2\cdot OH\cdot COOH$	蔗糖，甜菜汁，未熟的葡萄.
酒石酸 (Tartaric acid)	$CH\cdot OH\cdot COOH$ $CH\cdot OH\cdot COOH$	酒石.

乳酸 牛乳發酵酸敗時，其中所含的乳糖常變成乳酸：

$$\underset{\text{乳糖}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \longrightarrow 4CH_3\cdot CHOH\cdot COOH$$

工業用乳酸，大半是從酸牛乳中分出，或是用微生物使葡萄糖發酵製成，但純體頗不易得．純淨的乳酸是一種油狀液體，在染色工業上應用頗多．乳酸又是生化學上一種重要物質，常認做"肌肉活動的樞石"．在肌肉迅速活動時所必需的能力，似乎是由肝糖 (Glycogen) 分解，造成乳酸時所供給的．

蘋果酸 含於未熟的梅、桃、或蘋果等果實中，爲無色晶體，易潮解，溶於水後，微呈酸性．

檸檬酸　又名枸櫞酸，含於柑橘類的果汁中，是無色透明的大形晶體，易溶於水，是一種清涼飲料；常用於汽水中.

酒石酸　酒石酸的酸性鉀鹽等，廣存於植物果實中，尤以葡萄中最多.釀造葡萄酒時，酸式酒石酸鉀以不溶於水和醇中，即形成酒石 (Argol) 的沉澱.由酒石製取酒石酸時，可先使其變成鈣鹽的沉澱，而後再用適量的硫酸去分解.

酒石酸爲無色透明晶體，熱至168°，即熔爲液體；易溶於水，溶液呈快美清涼酸味，故爲製造清涼飲料的原料.酒石酸的鹽類，普通有下列幾種：

(1) 酒石精 (Cream of tartar)　又名酒石酸氫鉀 $\begin{matrix}CH\cdot OH\cdot COOH\\ |\\ CH\cdot OH\cdot COOK\end{matrix}$，是一種難溶於水的鉀鹽，在鉀鹽中是特殊的.

(2) 洛瑟爾鹽 (Rochelle salt) $\begin{matrix}CH\cdot OH\cdot COONa\\ |\\ CH\cdot OH\cdot COOK\end{matrix}\cdot 4H_2O$

爲透明晶體能溶於水，這是分析化學上應用的一種試藥，在醫學上用爲瀉劑.

(3) 吐酒石 (Tartar emetic) $\begin{matrix}CH\ OH\cdot COOK\\ |\\ CH\cdot OH\cdot COO(SbO)\end{matrix}\cdot \frac{1}{2}H_2O$

易溶於水，醫學上常用作嘔吐劑.

§255. 安息酸

安息酸學名苯甲酸(Benzoic acid) $C_6H_5\cdot COOH$,可認爲是羧基($-COOH$)取代苯中一氫原子的生成物.在種種樹脂中,有天然的安息酸存在,甲苯氧化時,可以製成:

$$C_6H_5CH_3+3(O)\longrightarrow C_6H_5\cdot COOH+H_2O$$

安息酸係無色板狀晶體,易昇華,有刺激性香氣的蒸氣.能溶於水,溶液呈弱酸性,常用做防腐劑、與奮劑、和染料製造的原料.

糖精(Saccharin) $C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$,是由安息酸和甲苯等製得的白色晶體,甘味極強,約當蔗糖的750倍.糖精不能消化,有營養上無甚效果,於衛生上無大害,但多食能減少胃液的分泌,醫療上有時用之.

§256. 水楊酸

水楊酸(Salicylic acid) $C_6H_4(OH)COOH$ 是由酚的苯環上的一氫原子被羧基($-COOH$)取代後所成的化合物.將石炭酸鈉 C_6H_5ONa 在高溫強壓下使與二氧化碳化合,先生成水楊酸鈉:

$$C_6H_5ONa+CO_2\longrightarrow C_6H_4(OH)COONa$$

再加鹽酸,乃得水楊酸的沉澱:

$$C_6H_4(OH)COONa+HCl\longrightarrow C_6H_4(OH)COOH+NaCl$$

水楊酸是無色針狀晶體，難溶於冷水，能溶於溫水及酒精中；水溶液呈弱酸性，加鐵鹽於水楊酸水溶液，呈濃紫色，這是水楊酸的檢驗法．水楊酸的殺菌力強，可用作防腐劑．

水楊酸鈉是水楊酸的鈉鹽，常作用防腐劑，解熱劑．外科上常用的薩羅爾(Salol)，學名水楊酸苯酯(Phenyl salicylate) $C_6H_4(OH)COOC_6H_5$，是用水楊酸鈉所製成．乙醯水楊酸(Acetylsalicylic acid)俗稱阿司匹靈(Aspirin) $C_6H_4(OCH_3CO)\cdot COOH$，是一種著名的解熱劑．

§257. 沒食子酸

沒食子酸(Gallic acid) $C_6H_2(OH)_3COOH$ 存在於茶、沒食子等植物中，是鞣質與稀硫酸共熱而起水解作用時生成：

$$\underset{\text{鞣質}}{[C_6H_2(OH)_3\cdot CO]\cdot O\cdot[C_6H_2(OH)_3\cdot CO]}+H_2O\longrightarrow 2C_6H_2(OH)_3\cdot COOH$$

沒食子酸爲無色針狀晶體，遇鐵鹽即生藍黑色沉澱．還原性強，在鹼溶液中常用作還原劑．亦常用製墨色墨水和焦性沒食子酸．

焦性沒食子酸(Pyrogallic acid)，亦名沒食子酚(Py-

rogallol) $C_6H_3(OH)_3$, 由沒食子酸加熱分解時生成:

$$C_6H_2(OH)_3COOH \longrightarrow C_6H_3(OH)_3 + CO_2$$

焦性沒食子酸是白色絹絲狀晶體, 吸氧性極強. 易溶於鹼, 是強還原劑, 能使銀或汞從其鹽類全部游離而出. 照相術上常用作顯像液.

§253. 鞣酸

鞣酸 (Tannic acid) $C_{14}H_{10}O_9$, 即鞣質, 又名單寧 (Tannin), 五倍子中約含 70%, 其他如沒食子、茶、桑、和茶等的葉中及樹皮中, 未成熟的果實中, 也常含有, 能使植物帶苦澀滋味. 以熱水浸五倍子可得鞣質.

鞣質為淡黃色無定形粉末, 易溶於水; 溶液呈澀味, 遇鐵鹽即生鞣酸鐵的暗藍色沉澱. 又能與種種染料和蛋白質化合, 生成不溶於水的化合物. 鞣質為製造黑色墨水的原料, 並供鞣革、媒染劑、和止血藥之用.

生皮中含有生膠質 (Collagen) 等膠分, 乾燥後則固化, 遇潮溼則腐敗, 所以應經過鞣皮的手續, 以變成永久柔軟且多孔性的皮革. 鞣皮時, 先將生皮浸在石灰乳中, 除去其毛, 然後放入含有醋酸、乳酸的發酵器中以除去石灰分, 最後用含有單寧的液體浸漬, 使膠分

凝固，則皮革即變柔軟.

習　題

1. 試述有機酸的定義、分類和主要的物例.
2. 試述烷屬酸和脂肪酸的關係.
3. 怎樣製造食用醋?
4. 由草酸 135 克，可取得一氧化碳和二氧化碳各幾克?又在標準狀況下，容積各有幾何?
5. 蘋果、葡萄的果實中，爲含有何種酸類所以具有酸味?試記述此等酸類的結構式和精製法.
6. 試述下列物質的製法、成分和用途:

琥珀　阿司匹靈　來沙爾　石炭酸　T. N. T.

苦味酸　糖精　甘油

7. 沒食子酸和鞣酸有何用途?鞣皮的主要作用怎樣?
8. 何以蟻酸呈還原性?草酸因何也呈還原性?

第三十三章　酯類　肥皂

§259. 酯

無機酸和有機酸中能電離的氫原子，被烴基取代時所生成的物質，總稱做酯(Esters)．通常如醇類和酸類作用，醇中所含的羥基與酸中可取代的氫結合爲水，同時有酯發生，這種反應叫做酯化反應(Esterification)．

§260. 無機酸的酯

無機酸中的氫原子，爲烴基取代時所生成的酯，最普遍的，有如下述：

乙醇與硝酸能急劇作用，生成硝酸乙酯(Ethyl nitrate)和水：

$$C_2H_5OH+H\cdot ONO_2\longrightarrow C_2H_5ONO_2+H_2O$$

硝酸乙酯是一種帶有快香的液體，較水重，沸點89°，與水共同加熱，即分解爲乙醇和硝酸．這種水解作用，是酯類物質的通性．

$$C_2H_5\cdot ONO_2+H_2O\longrightarrow C_2H_5OH+HNO_3$$

硫酸分子裏含有兩氫原子，所以能夠產生兩種硫酸酯，一種是酸式硫酸酯，通式爲 $RHSO_4$；一種是正硫酸酯，R_2SO_4 乃其通式。硫酸氫乙酯 (Ethyl hydrogen sulfate)* 是無色油狀液體，普通加熱硫酸和乙醇的混合液而製成。硫酸甲酯 (Dimethyl sulfate) $(CH_3)_2SO_4$，乃是在低壓下加熱硫酸氫甲酯 (Methyl hydrogen sulfate) 而成。硫酸氫甲酯可由甲醇與硫酸作用製得。硫酸甲酯是一種重液，沸於 188°，無臭而性極毒，歐戰時法人曾用爲毒劑。

前述的硝化甘油、氯甲烷和碘甲烷等，也可說是無機酸的酯。

§261. 果香油

有機酸也可和醇類作用，生成各種的酯類。有機酸酯可用通式 $RC\langle^{O}_{OR'}$ 代表。其中 R 和 R′ 所代表的兩個烴基有時相同，有時不同；例如乙酸甲酯 ($CH_3\cdot COO\cdot CH_3$) 和乙酸乙酯 ($CH_3\cdot COO\cdot C_2H_5$)，前者則同，後者則異。

低級脂肪酸和一元醇作用所成的酯，即是具有果香的液體，總稱果香油 (Fruit essence)。從丁酸 (酪酸)、戊酸 (纈草酸) 那裏奇臭的酸，一經變成酯後就能放出誘人的香氣。水果和花卉之所以香，就是因爲含有了此等酯類。近世常由人工製造果香油，用作化妝香料和調味品。

*原本 §242 中，稱作乙基硫酸 (Ethyl sulfuric acid)

名 稱	示 性 式	香 氣
醋酸乙酯(乙酸乙酯)	$CH_3\cdot COO\cdot C_2H_5$	蘋果,梨.
醋酸戊酯(乙酸戊酯)	$CH_3\cdot COO\cdot C_5H_{11}$	梨香蕉味.
酪酸乙酯(丁酸乙酯)	$C_3H_7\cdot COO\cdot C_2H_5$	鳳梨.
酪酸戊酯(丁酸戊酯)	$C_3H_7\cdot COO\cdot C_5H_{11}$	杏仁,桃味.
纈酸戊酯(戊酸戊酯)	$C_4H_9\cdot COO\cdot C_5H_{11}$	蘋果味.

酯化反應的進行是不能完全的,而爲酯類又易起水解作用,常有兩反應相之一起.在由脂肪酸和酒精作用以造乙酸乙酯的例中,若將一克分子醋酸(60克)和一克分子酒精(46克作原料,所得的成品總不能超過66%.反之若用乙酸乙酯和水各一克分子混合,雖經長時間的加熱,乙酸乙酯也至多祇有34%起水解.總之,形成如下的平衡狀態:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{34\%}{\rightleftharpoons} \overset{66\%}{CH_3COOC_2H_5 + HOH}$$

根據質量作用定律,要使酯化反應完全,一定要除去生成的酯或水;因此須加濃硫酸爲脫水劑,則乙酸和乙醇的反應方可完全.

若把酯和水加熱,酯所起水解作用的速度很慢.此時如混入無機酸或鹼少許做催化劑,那末水解的速度便快了.據實驗所知,若用酸爲催化劑,僅有1/3的酯起水解.假使用鹼,那末全部的酯可被水解.因爲鹼能把水解所生的酸,立刻由中和作用除去,使作用得進完全,這和質量作用定律是相符的.像此種用鹼作催化劑使酯起水解的化學變化,叫做皂化(Saponification).

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

§263. 蠟

蠟 Wax 是高級脂肪酸與高級一元醇的酯類,都是白色或黃

色牛油一樣的固體，約於50°熔融不溶於水，主要的有下列兩種：

(1) 鯨蠟 Spermaceti $C_{15}H_{31}\cdot COO\cdot C_{15}H_{33}$，白色，供藥用軟膏或蠟燭製造用，最初由抹香鯨取得，故得此名。

(2) 蜜蠟 (Bees wax) $C_{15}H_{31}\cdot COO\cdot C_{30}H_{61}$，為蜜蜂蜂巢所製得的黃色蠟，供軟膏製造用。

§263. 油和脂肪

天然存在的油(Oil)和脂肪(Fat)，都是各種高級脂肪酸、油酸等的甘油(丙三醇)酯的混合物。主要的有下列幾種：

(*a*) 棕櫚酯 (Palmitin)　$(C_{15}H_{31}\cdot COO)_3\cdot C_3H_5$ 熔點 66°

(*b*) 脂蠟酯 Stearin)　$(C_{17}H_{35}\cdot COO)_3\cdot C_3H_5$ 熔點 71°

(*c*) 油酯 (Olein)　$(C_{17}H_{33}\cdot COO)_3\cdot C_3H_5$ 熔點 6°

(*d*) 乾性油酯 (Linolein) $(C_{17}H_{31}\cdot COO)_3\cdot C_3H_5$ ——

常溫時，多含 (*a*) *b*) 兩種飽和酸酯的，因為熔點較高，多成固態，這叫做脂肪。假使多含 (*c*) (*d*) 兩種不飽酸酯的，因為熔點較低，多成液態，這叫做油。脂肪和油又可如下分類：

脂肪
- 動物性——主成分是脂蠟酯，例如牛脂、豚脂、羊脂。
- 植物性——主成分是棕櫚酯，例如木蠟。

油
- 乾性油——露置空氣中時，易受氧化而乾硬，主成分是乾性油酯，例如亞麻仁油、桐油、大豆油。
- 不乾性油——在空氣中難受氧化，永保油軟，主成分是油酯，例如桑子油、鯡魚油、魚油、花生油等。

脂肪和油，都可用作製肥皂的原料，而在食物中脂肪和油也是重要的一種.植物油中如豆油、菜子油、花生油和芝麻油，動物脂肪中如豚脂和牛脂等，皆爲烹飪所需，此外並可供燈油、藥用油、滅摩油(減低機械上摩擦用)等的應用.

脂肪和他種酯類一樣，易起水解.放脂油在高壓汽罐中，用石灰做催化劑，送入高壓的熱蒸汽，可使脂肪分解，生成脂肪酸類和甘油.此時下層爲甘油，上層爲脂肪酸，很易分離，工業上常用此法製得甘油.

§264. 硬化油、牛酪

植物油中，因爲含有多量不飽酸的甘油酯，所以常溫時成爲液態.假使在適當處理下，使不飽酸的甘油酯與氫化合，變成飽和酸的甘油酯，那末就成固體脂肪.用細碾粉散催化劑，懸浮在200°的油內，再將氫導入，則不飽酸的甘油酯便能吸收氫，形成熔點過高於前的飽和酸甘油酯，例如：

$$\underset{\text{油}}{(C_{17}H_{33}COO)_3 \cdot C_3H_5} + 3H_2 \longrightarrow \underset{\text{脂}\quad\text{蠟}\quad\text{酯}}{(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5}$$

此時趁混合物尚成液態，濾去鎳粉，冷却後，即凝成固體脂肪.這種反應叫做油的氫化 (Hydrogenation) 近年來，因爲食用脂肪的需要常將液態油如棉油、魚油等氫化，使硬凝而成固態動物脂肪的代用品.這種製品，工業上稱爲硬化油 Hardened oil).

牛酪(Butter)之中，含有微量的酪酸甘油酯(Tributyrin) 牛酪久置空氣中後，因酪酸酯漸起水解，生成酪酸(丁酸)，所以滋味漸變，具有酪酸味的牛酪，不能食用，但用碳酸氫鈉 ($NaHCO_3$) 洗過製造

使酪酸變成酪酸鈉，乃舊可喫，性滋味稍差．市上的人造牛酪(Margarine，乃用植物油混合動物脂肪造成，或用植物油和一部分氫化過的植物油酯成，不過在製造時另加入香料和顏色．

203. 桐油、亞麻仁油、豆油

桐油、亞麻仁油(Linseed oil)和他種乾性植物油類，都能從空氣中慢慢地吸氧，與之化合，變成堅硬透明的固體．若在器具面上塗上一薄層桐油或亞麻仁油，然後置空氣中，便能在短期內氧化而凝成油膜．

桐油由桐油樹的種子榨出，我國湖、贛、滇、桂各地很出產．運銷歐美市場很廣．在我國出口貿易上占一重要地位．桐油的成分大概是油酸和亞麻仁酸的甘油酯的混合物．用生桐油製成的油漆，塗後經十二小時即乾，惟乾後表面起有皺膜，很不美觀．若先將桐油熱到200°，加入微量的氧化鉛等助乾劑(Dryer)，冷後再加入松節油(Turpentine oil)或石油精(Benzine)，使之變成稀薄液體．用這種熱桐油製成的油漆，塗在器具外部，乾後膜堅而勻，經得寒暑，不易損傷．所以桐油確是一種優良的地板、船底、器具等的塗料，比了用亞麻仁油做成的塗漆，佳美得多．

亞麻仁油是從亞麻(*Linum usitatissimum L.*)的種子經壓榨取得．把少量的鉛鹽或錳鹽加入亞麻仁油中，能促其迅速乾燥．用亞麻仁油造成而具有速乾性的製品，以假漆(Varnish)最著名，在油畫術上很占重要．不過油畫上應用的油類，要推罌粟油和核桃油最佳，塗後不生裂紋．普通所用的酒漆(Spirit varnish)，是以蟲膠片(Shellac)溶在酒精中製成．亞麻仁油氧化後，再同松香或別種樹脂類相和，如需加以顏料，調成一種可塑性漿體，塗在麻織物上，即成漆布(Linoleum)．

豆油是從大豆榨出的油，向為我國重要食料，用以製造油漆，為晚近工業上的新發見．豆油的成分是甘油、油酸、亞麻仁酸及軟

脂酸所成的酯;比重平均爲0.92.豆油乾燥頗緩,若加入錳、鉛和亞麻仁油所合成的助乾劑,即可變速.

§286. 肥皂的製法

用動物脂或植物油和氫氧化鈉溶液共煮,及皂化作用達於完全時,再加食鹽少許,肥皂(Soap)就從混液裏析出.這種手續,工業上稱爲鹽析法(Salting out).因爲肥皂不溶於鹽水,而皂漿中的甘油能溶於食鹽溶液中;肥皂的比重較小,全浮在混液(即殘餘液的上層,可以隨時取出.殘留鹽液中的甘油,可用蒸餾法分出.

$$(R\cdot COO)_3\cdot C_3H_5+3NaOH\longrightarrow \underset{\text{肥皂}}{3R\cdot COONa}+C_3H_5(OH)_3$$

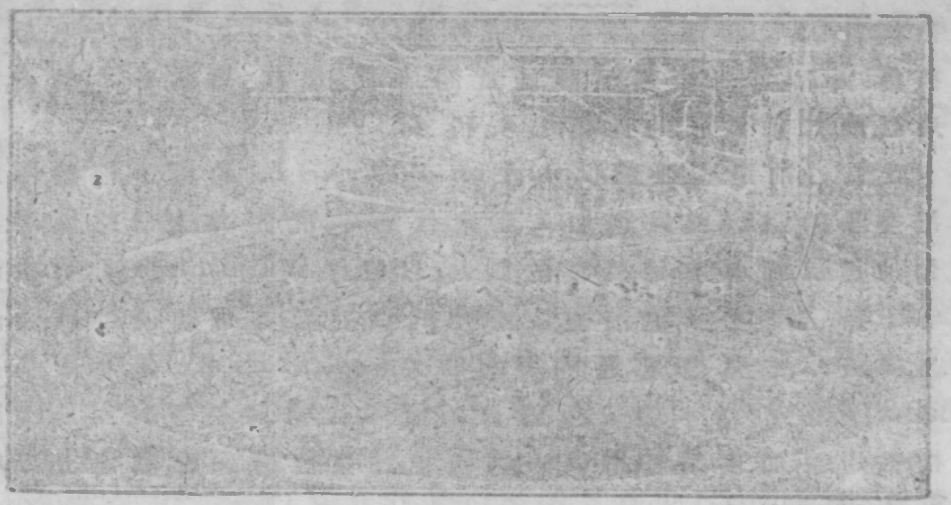


圖95. 肥皂廠中的煮皂鍋

市上出售的各種肥皂,大概都是脂酸鈉和其他物質

的混合物.製造軟肥皂時,則用氫氧化鉀,以代氫氧化鈉.藥用皂是將對肥皂實質無作用的藥劑,加入皂內,普通加入的有石炭酸、硫黃等,以供消毒時使用.

§267. 肥皂的性質

肥皂可說是由弱酸強鹼得來的鹽類,溶於水中時,即起如下的水解:

$$R\cdot COONa+H_2O\longrightarrow RCOOH+NaOH$$

此時的溶液呈弱鹼性,而游離的脂酸並不起沉澱.

脂肪酸的鈣鹽和鎂鹽不溶於水,故用含有鈣或鎂的酸式碳酸鹽、硫酸鹽等的硬水來洗濯時,可使肥皂形成脂肪酸的鈣鹽和鎂鹽的沉澱,使肥皂的效力大減.例如:

$$2R\cdot COONa+Ca(HCO_3)_2\longrightarrow(RCOO)_2Ca\downarrow+2NaHCO_3$$

肥皂液能將附着在皮膚上和衣品上的汚垢除去,這種作用大都不是化學作用.此可從肥皂所能除去的汚垢,性質有絕然相異的一點推想而知,例如肥皂能除去沙泥、石墨、礦物性油和油脂等.

像油脂一類物質,因爲經過洗滌時的磨刷,變成小粒點,吸附了一層皂液後,便不能重行併合,以及附着布品等之上.但如附着布品上的沙泥、石墨等粒點,

自經皂液冲洗,變更了纖維織物及汚漬的表面狀況後,便使其間的附着力減弱.於是汚粒乃得自纖維上移往肥皂泡沫之中.苛性鈉的稀溶液,以及碳酸鈉等具有洗滌的功用,也無非因爲此種改變纖維與汚漬的表面狀況的作用.

至於肥皂由水解作用產生鹼類,因而與汚漬中的有機酸等中和生酯,以去汚垢,這種化學作用,祇是偶一遇之罷了!

習 題

1. 何謂酯?試述酯的通性,並比較酯和無機鹽的異同.

2. 試述桐油的成分、性質、和用途;並參考統計報告查出過五年來我國桐油出口的概況.

3. 硬化油製造的原理和方法如何?

4. 肥皂怎樣製得?又肥皂何以具有除垢的功能?

第三十四章　醣

§263. 醣

糖、澱粉和纖維素都是醣類 (Carbohydrates) 中最普通的物質，這一類化合物由碳、氫、氧三元素而成，其所含氫與氧之比，適與水之組成相同，形式上好像是碳與水化合而成的，所以又譯作碳水化合物，通式可以寫作 $C_y(H_2O)_x$，如葡萄糖的組成是 $C_6H_{12}O_6$，蔗糖是 $C_{12}H_{22}O_{11}$，但醣類的實驗式恰好是碳與水的化合物，祇是巧的事，其分子結構中並不含有水 (H_2O) 的基，因而我國新定學名曰'醣'，用'酉'字旁表明其來歷，又因爲這類物質主要者是糖，故從'唐'，會意兼諧聲.

醣普通如下分類:

A. 單醣類 (Monosaccharides)，通式 $C_nH_{2n}O_n$，例如葡萄糖、果糖，味甘美，爲果實等之成分.本類的醣對於稀酸皆不起水解作用.

B. 貳醣類 (Disaccharides)，通式 $C_nH_{2n-2}O_{n-1}$，例如乳糖、麥芽糖和蔗糖，味亦甘美，爲日常所必需的食品.與

稀酸作用,則起水解,吸收一分子的H_2O,而變爲兩個單醣類的分子:

C. 多醣類(Polysaccharides),分子量不明,但可用通式$(C_6H_{10}O_5)_n$表示,例如澱粉、纖維素等.與稀酸作用而水解時,均能生成單醣類.

§263. 葡萄糖

葡萄糖(Grape sugar 或 Glucose)$C_6H_{12}O_6$,也叫做右旋糖(Dextrose),是單醣類中最普通的一種.葡萄及其他果實中都含有此糖.蜂蜜或人血中也含有.在生物界中,分布頗廣.

工業上的製法,是加稀硫酸到澱粉中,煮沸則起水解作用,而生葡萄糖:

$$(C_6H_{10}O_5)_n+nH_2O\longrightarrow nC_6H_{12}O_6$$

生成的液體,可加入碳酸鋇以除去硫酸;把溶液過濾,除盡硫酸鋇沉澱,再將濾液舉行眞空蒸餾,可得純粹的葡萄糖.葡萄糖是白色晶體,含1分子的結晶水;易溶於水,呈甘味,但不及蔗糖甜.受到釀母菌作用,則起發酵,生成酒精:

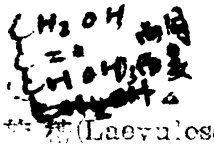
$$C_6H_{12}O_6\longrightarrow 2C_2H_5OH+2CO_2$$

葡萄糖的示性式是$CHO\cdot(CHOH)_4\cdot CH_2OH$,可見其中含有醛基($-CHO$).所以葡萄糖和醛類相似,具有

還原作用、銀鏡反應、以及斐林氏溶液反應(§244).

因爲葡萄糖呈甘味,製造糖果和飲料時可應用.在有機化學上,常用葡萄糖作還原劑.人類重病時,可施以葡萄糖的靜脈注射,以助營養;因爲在糖類中,祇有葡萄糖及其他的單醣類,才能被人體組織所吸收.

§270. 果糖



果糖(Fructose)又名左旋糖(Laevulose),是葡萄糖的異構物,*示性式是 $CH_2OH \cdot CO \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH$,與葡萄糖同存於果物和蜂蜜中.果糖是白色晶體,富於潮解性,易溶於水,水溶液的甜味比葡萄糖強.用作糖尿病患者的滋養劑.發酵則生成酒精.由示性式可知果糖的性質與醛類相似,不具還原作用.對於斐林氏溶液無作用.

§271. 蔗糖

蔗糖(Sucrose 或 Cane sugar) $C_{12}H_{22}O_{11}$,是二糖類中最普通的糖,亦名砂糖.





圖 96. 甘蔗和甜菜

二糖類和多醣類都有甜味,常用作食品.蔗糖被葡萄糖

*與葡萄糖和果糖一類的異構物,對於光學的作用相異,叫做旋光異構物(Optical isomer),化學上專有一門'立體化學'(Stereochemistry)去研究,惟理論過深,本書祇可從略.學者可參閱:譯勳餘等譯指導啟平有機化學 pp. 287-306 (商務).

更甜,且其晶體也比較容易製取,價格又較低,因而在幾百年前即成爲很重要的商品.甘蔗汁及甜菜汁中新含有蔗糖的成分,在12—18%之間.

製蔗糖時,先把甘蔗或甜菜榨汁,加少許石灰乳,使其中含有的酸中和.因爲如有酸存在,則蔗糖就容易起轉化作用(Inversion)而變成葡萄糖和果糖.中和後中所含的鈣鹽和膠體,再用過濾手續除去.在濾液中再通入二氧化碳,使剩餘的石灰變爲碳酸鈣而沉澱,然後再行過濾.用天然甘蔗汁所製造的糖,爲黃色晶體,略帶黏性.這種有機色素可用骨炭除去,把濾液用骨炭濾過,糖色即被吸去,再在低氣壓下蒸發,以除水分.低壓蒸發所用的鍋名曰眞空鍋(Vacuum pan).在

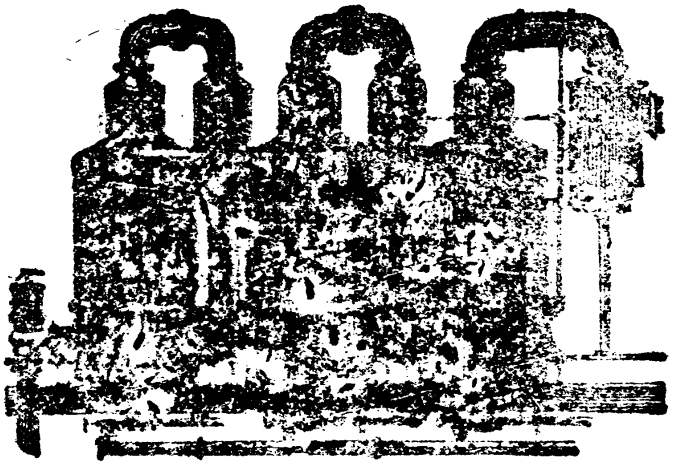


圖 97. 製糖用眞空鍋

的蒸鍋中,液體的沸點可減低到50°左右,使蔗糖不致受熱分解(圖97).蔗糖結晶完成後,再用分離器將棕色的糖蜜(Molasses)除去.這時所得的蔗糖晶體是很潔白的.

蔗糖易溶於水,甘味很強,是重要的調味料和糖果原料.熱到161°即熔融,更熱到210°即得暗褐色黏液,叫做焦糖(Caramel),更加強熱,即起分解而殘留純粹的碳.加濃硫酸而熱之,則起脫水作用而碳化.在蔗糖的水溶液中,加入稀硫酸,再使之受轉化酵素(Invertase)的催化作用,則起水解而轉化爲葡萄糖與果糖的混合物:

$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O\longrightarrow \underset{\text{果糖}}{C_6H_{12}O_6}+\underset{\text{葡萄糖}}{C_6H_{12}O_6}$$

對於酒精的溶解度,葡萄糖小於果糖.這樣便可將兩種糖類分析.蔗糖沒有還原性和發酵成酒精的性質.

§272. 麥芽糖和乳糖

麥芽糖(Maltose)和乳糖(Lactose)也屬於貳醣類,分子式是$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot H_2O$,晶體中都含有一分子的結晶水.

澱粉和麥芽相混,加熱則受麥芽中所含的澱粉

水解酵素(Diastase)的作用,能使澱粉水解而生麥芽糖和糊精:

$$3(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow nC_{12}H_{22}O_{11} + nC_6H_{10}O_5$$

澱粉　　麥芽糖　　糊精

麥芽糖是白色針狀晶體,易溶於水,甘味不及蔗糖,受稀酸和轉化酵素的作用,能起水解作用而成葡萄糖.受菌的作用,可得醇類(§231).

凡哺乳動物的乳汁中都含有乳糖.乳糖起水解作用後,則生成一分子的葡萄糖和一分子的橡皮糖(Galactose).橡皮糖是一種己醛.乳糖受乳酸酵母作用,就生成乳酸和醇.這就是牛乳久留變酸的原因.乳糖和麥芽糖都是還原性糖(Reducing sugar),且都能使斐林氏溶液還原.這點和蔗糖不同.

§273. 澱粉

一切植物所含的白色粒狀物,都是澱粉(Starch).許多食物的營養價值確是由於澱粉存在的緣故.例如米含有75%的澱粉,麥50%,馬鈴薯20%;澱粉經過動物的消化器官時,就逐漸起水解作用,先變爲麥芽糖,再變爲葡萄糖.葡萄糖在動物體內復變爲另一種多醣類,叫做肝糖(Glycogen).肌肉收縮時,氧就混進血液中,這時肝糖分解而成的乳酸,被混進來的氧慢慢

氧化,而生二氧化碳和水;這種氧化作用[illegible],會促進一部分的乳酸再合成肝糖.至於這種重要的二化學變化其情形還未能確定,下面的反應方程式,可略示一些情形:

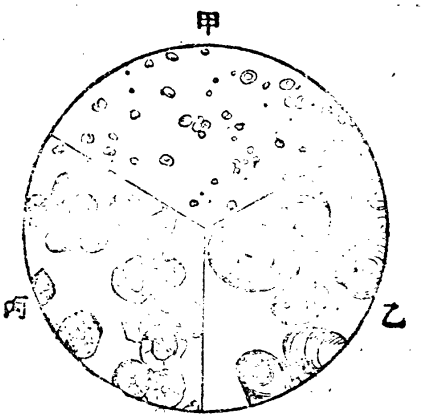


圖 98. 澱粉粒(300倍大)
(甲)米 (乙)馬鈴薯 (丙)玉蜀黍

肌肉收縮: 肝糖$(C_6H_{12}O_5)_x$——→乳酸＋能

肌肉恢復: 乳酸＋O_2——→CO_2＋H_2O＋肝糖

約計被氧化的乳酸占1/5,復變成肝糖的乳酸占4/5.

穀和馬鈴薯是製造澱粉普通原料,因爲這些東西的價格很低,含量很多,並且製造的手續也不外磨碎和沖洗.把含澱粉的物質磨碎,和水用布濾過,除去蛋白質、膠體、和纖維素等,澱粉就沈降下來.澱粉和碘相遇卽呈藍色,這是檢查澱粉的良法.糊精和碘所呈的顏色,由紅而紫,不若前者爲深.單醣類和貳醣類對於碘,絕無任何顏色的反應.

世界上用澱粉製成的葡萄糖,爲量甚大.在這種水解反應裏,須用[illegible]做催化劑;反應完成後,再用鹼把酸中和.蒸發稀糖的葡萄糖液,得濃厚的糖漿,可製[illegible]糖果和飲料.

在顯微鏡下,可見澱粉粒的形狀和大小,因來源而異.澱粉不溶於冷水中.若在水中煮沸,澱粉小粒的細胞膜就脹破而突出,形成一種黏性溶液;冷後則變成膠凝(Jelly).用水沖洗濾過,除去細胞膜,即得澱粉的膠體溶液,在室溫時爲液體.澱粉和稀鹽酸共煮,即全部水解而成葡萄糖.若將澱粉和麥芽汁同置一處,則受麥芽酵素的作用,能使澱粉水解而生麥芽糖.澱粉廣用於洗衣作,以及食品和漿糊的製造.至於葡萄糖和糊精的製造工業,也用澱粉作原料.

§274. 糊精

澱粉受到200°—250°的高溫即生糊精(Dextrine).糊精在冷水中溶解,即成一種具有黏性的漿汁,這是製造漿糊的主要原料.郵票背後的膠質,就是用的糊精.由其性質看來,糊精似乎是一種分子量比澱粉小的多醣類;水解後也能生成葡萄糖.經酵素的作用而水解澱粉,在其化學變化的過程中,先生成糊精,而後生成麥芽糖.

§275. 亞剌伯膠

亞剌伯膠(Gum Arabic)也屬多醣類,爲多種樹木的分泌物.其成分爲$(C_6H_{10}O_5)_n+H_2O$,外觀似黏膠,露於空氣中,能吸濕而變

定形的塊體,透明若玻璃,易溶於水,成爲膠體溶液.與稀硫酸共沸至冥,則水解成單醣類.亞剌伯膠常供調製藥劑以及作爲黏補之用.

§276. 纖維素

纖維素 (Cellulose) 是比較複雜的醣類,實驗式是 $(C_6H_{10}O_5)_n$,分子式不明.這是構成植物細胞膜的主成分,植物組織的主體.木材的纖維、棉、麻和濾紙等,可認爲近於純粹的纖維素.

用稀薄的鹼、酸、以及水、醇、和醚而順次洗滌棉花,可以精製得纖維素——爲白色纖維狀物質,不溶於水、醇、和醚中,也不受稀酸、稀鹼的侵蝕.但遇濃硫酸可以溶解.把濾紙浸在濃硫酸2容和水1容的混合液中,少停卽取出洗滌,乾時可得表面團結膠皮的硫酸紙,或稱羊皮紙 (Parchment paper),可供封包瓶口等用.

纖維素中加入稍濃的稀硫酸而加熱至沸,則溶解而生葡萄糖:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow nC_6H_{12}O_6$$

纖維素的用途很多,如製造棉布、紙張、和濾紙等.此外可製造硝酸纖維素、火棉、棉膠、賽璐珞、和人造絲等.

§277. 紙

紙首先由我國所發明，約在公元前 170 年，已知由竹或樹皮製紙的方法．精良的紙張，並有用麻或棉布製成，然大部皆爲木材中所得的纖維素所製成．

木材由比較不甚純粹的纖維素所組成，惟其中尚含有帶色的樹脂狀物．製紙時，可先將木材製成紙漿 (Pulp)，而將樹脂等雜質全部除去．當此項木質紙漿在輥軸間壓成薄頁而乾燥之後，即得一種多孔質的紙，如濾紙等，乃純粹的纖維素．如欲製適於書寫

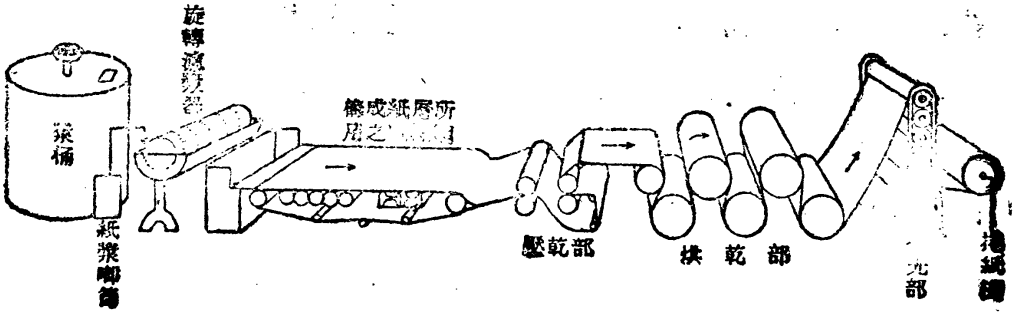


圖 99. 造紙機

和印刷用的紙張，則紙漿中應混入多種無機性固體，如黏土和白堊土等；此項物料可使紙堅實，名曰塡料 (Filler)．便於用墨水等書寫，而有耐水性的紙張中，更加入松脂等膠料的鹼溶液，以及明礬使此種膠料沉附紙張纖維各部內，此等性的紙張內，尚加澱粉的膠

白質(由牛乳中取得)等物質一層,再熨壓堅硬,使其[illegible]光滑,極合於銅印刷之用.

[illegible]的新聞紙是由[illegible](Mechanical pulp)[illegible]的此種紙張是木材經[illegible]而成的;[illegible]之紙,含有木材中原來雜質(lignin)分,故不久即變黃色而起脆性.製造較佳的紙,[illegible]用氫氧化鈉、漂白粉、亞硫酸鈉或亞硫酸氫鈣等處理,且經提淨,名曰化學紙漿(Chemical pulp).此項化學藥品,能令雜質和纖維素相分離,因而除去.

§278. 硝酸纖維素

纖維素與濃硝酸和濃硫酸的混合物作用,可生成硝酸纖維素(Nitrocellulose);這時所用濃硫酸爲脫水劑.纖維素因浸漬時間的長短、酸的濃淡、和溫度的高低而[illegible]其硝化程度;於是可得到種種硝酸纖維素,外觀均與棉相類,如:三硝酸纖維素$C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$,四硝酸纖維素$C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$,六硝酸纖維素$C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$等.

[illegible]膠(Collodion)[illegible]硝化棉[illegible]的三硝酸纖維素和[illegible]維素的混合物,合稱[illegible](Collodion cotton).[illegible]於醇和醚的混合液中,所[illegible]膠叫棉膠

是透明有黏性的液體.塗布物體表面,溶劑急速蒸發,乃生透明薄膜.所以外科醫術上常用以塗布傷口;此外並供照相乾片的製造,無煙火藥、賽璐珞,和人造絲的製造.

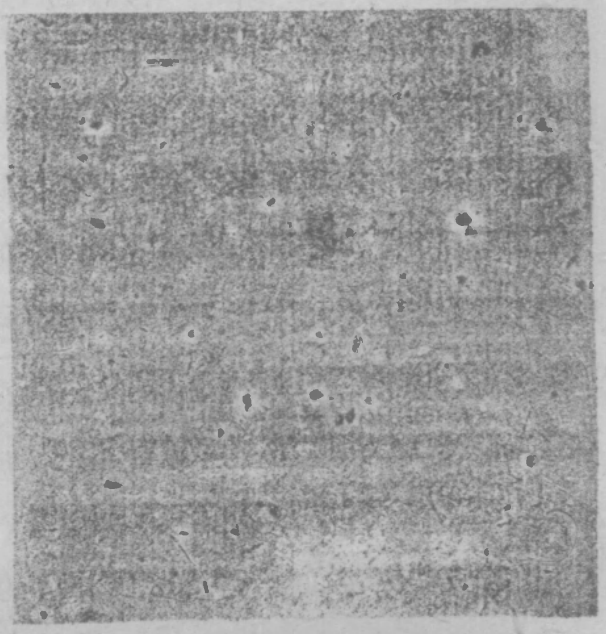


圖 100. 諾貝爾氏發現棉膠時圖

火棉(Gun cotton) 火棉是硝化程度高的六硝酸纖維素,外觀似白色棉纖維,不溶於醇醚的混合液,能溶於酮中.點火即劇烈燃燒.急熱或激擊時,即起猛烈爆發,但無黑煙和殘留的灰燼.

$$C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6 \longrightarrow 7CO_2 + 5CO + 4H_2 + 3N_2 + 3H_2O$$

無煙火藥(Smokeless powder) 無煙火藥是火棉和硝化甘油的混合物,用酮或凡士林練製後,供陸海軍用,和爆炸礦山之用.

現代廣用於漆裝汽車的噴漆(Lacquer),是顏料和硝棉(Pyroxylin)的醇、醚、或酮溶液等的混合物.硝棉是棉花的低級硝酸酯.把噴漆噴刷在金屬面上,溶

劑急速蒸發，可使金屬表面被有一層強韌不透水的外衣.

§279. 賽璐珞

把樟腦和膠棉相混而壓榨，共熱至約 130°，可得賽璐珞 (Celluloid)，又稱假象牙. 純粹的賽璐珞是無色透明的物質，富於彈性. 若和以各種顏料，可製成美麗的物品，溫度高到 120°，質地變成柔軟，適於種種細工，用酮和醇等有機溶劑，可使其膠化接合. 賽璐珞可供製造玩具，以及其他日用品. 電影片亦用此種物質製造，但遇火即燃，乃其缺點.

加醋酐 (Acetic anhydride) $(CH_3CO)_2O$ 於棉花，並加入冰醋酸和微量的濃硫酸，可有醋酸纖維素 (Cellulose acetate) $[C_{12}H_{14}O_4(OCOCH_3)_6]_n$ 生成. 醋酸纖維素溶於醇與酮中，或酮與醚的混合液中，熱至沸點，乃得膠狀物. 加樟腦於此膠體中，再加熱而壓榨，乃生不燃性賽璐珞 (Cellit). 這種不能燃的物質，最適宜做電影軟片.

§280. 人造絲

人造絲 (Artificial silk 或 Rayon) 發明後，天然蠶絲即遇到了一大勁敵. 加以工業的發達，製法的改良，使人

造絲日益成爲價廉美的衣服原料.

人造絲 [illegible] 的纖維素原料，加以適當處理，[illegible]，在高壓使由細孔中壓入適當的液中，[illegible] 的人造絲.

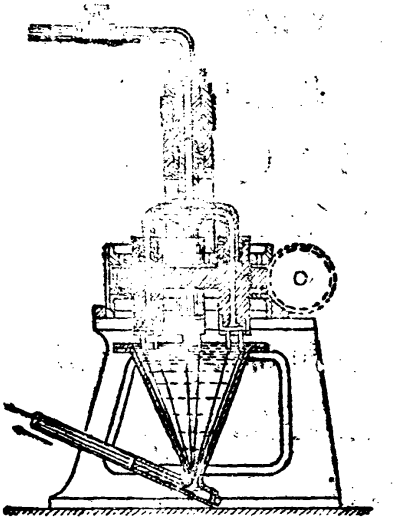


圖101. 人造絲製造裝置剖面圖 下部的三角形容器是裝液的，容器有六根細絲向上壓下，在容器中合成一根放出.

人造絲的製法有多種，最重要的一種如下：普通用木材纖維製成紙漿，切斷後浸在約 20% 的氫氧化鈉溶液中使其膨潤，約保持 20° 的溫度，數小時後，再加以擠壓，即得到纖維素 100 份和溶液 210 份的混合物，這就是白色塊狀的鹼纖維.

$$C_{12}H_{20}O_{10}+NaOH\longrightarrow C_{12}H_{19}O_9\cdot ONa+H_2O$$

將鹼纖維約放置八九十小時後，加入二硫化碳，乃得黃酸纖維素鈉 (Sodium cellulose xanthate). 此時白色的鹼纖維素，次第由黃色變成褐色，遂硬如飴塊狀.

$$C_{12}H_{19}O_9\cdot ONa+CS_2\longrightarrow S=C<\begin{matrix}O\,C_{12}H_{19}O_9\\ S\,Na\end{matrix}$$

此物溶解在稀薄的氫氧化鈉溶液時叫做膠液 (Viscose). 膠液放在密閉器中，保持 20° 的溫度約百小

時之後卽可應用.應用玻璃、鉑、或金與鉑的合金作成的毛細孔壓射器,將膠液壓射到凝固液中,卽凝成纖維.凝固液係用硫酸7-12%的水溶液與硫酸鹽(鈉、鎂、銨)25—45%的水溶液製成.

凝成的絲中,尙有游離的硫沈澱,應在62°—63°時用硫化鈉溶液處理,以除去之.再用漂白粉漂白,然後用稀鹽酸洗滌.最後用馬賽肥皂(Marseilles soap)水處理,乾燥時卽成人造絲.

人造絲光澤甚強,表面平滑,且易染色,對於熱和鹼類比較具耐力,這是長處.但是人造絲的耐久性和耐張性都不及天然絲,並且比重大,熱的傳導率小,所以天然絲仍能占有相當地位.

§281. 鹼化纖維素

苛性鈉或苛性鉀的濃溶液,對於纖維素有顯著的作用.例如以木棉纖維浸入鹼溶液中洗滌,乾燥後可得光澤精美,張力較強堅強,且易染色的纖維.此變化最初由英人麥塞氏(John Mercer)實驗發見,因名麥塞作用(Mercerization).經過此種處理的棉紗有絹絲的光澤,是以我國通稱絲光紗(Mercerized cotton).採用膠液法製人造絲,也先以木棉用鹼處理,得到鹼化纖維素.

習　題

1. 單醣類、貳醣類、多醣類的組成有何差別?
2. 怎樣檢驗葡萄糖的有無?

3. 試述用甘蔗製糖的各步手續.
4. 增濃蔗糖的溶液爲何須用減壓鍋?
5. 由麥粉或芋粉中製取澱粉,爲何用冷水而不用熱水?
6. 試解釋乳酸和肝糖是肌肉活動的福石.
7. 試述製紙的手續.
8. 試述硝酸纖維素,及各硝化程度不同的產品的應用.
9. 試概述賽璐珞的製法.
10. 試概述人造絲的製法.
11. 記述二種重要的氮雜類水解時的產物.

第三十五章　蛋白質　營養化學

§.282. 蛋白質的成分

蛋白質 (Proteins) 是構成動植物體的重要物質，組成非常複雜．因爲蛋白質不是晶體，難以氣化，同時又容易分解，不易精製；因而蛋白質的分子結構，至今不能明瞭．蛋白質的主要成分元素是碳、氫、氧、氮、和硫五種，有時尙含有磷．天然產出的蛋白質，均含無機物在內．此等成分元素，由極複雜的結合，構成種種蛋白質．例如血液中的血色素，想像其分子式爲 $C_{758}H_{1200}O_{195}N_{218}FeS_3$，又卵白的分子式有人計算爲 $C_{146}H_{226}N_{44}O_{50}S$，但亦有人又推算爲 $C_{239}H_{386}N_{59}O_{78}S_2$ 的．據精密的分析，多種蛋白質的結果，可見其百分組成變遷頗大，約如下表：

碳	50.0—55.0%
氫	6.9— 7.3%
氮	15.0—19.0%
氧	19.0—24.0%
硫	0.3— 2.4%

§283. 蛋白質的種類

蛋白質的形態,有成液態膠體的,如含在血液和卵白中的;也有成固態的,如毛、髮、骨、和蠶絲中所含的.蛋白質的種類很多,主要的如下:

(A) 單純蛋白質 (1) 卵鹼(Protamine)存在於成熟的魚卵和魚的精液中,含氮很多,呈鹼性,與無機酸能生成穩定鹽 (2) 組織鹼(Histon)含於赤血球、淋巴腺和魚的未熟精液中,性質似卵鹼而含氮量較少. (3) 卵白素(Albumine)是卵白的主成分,溶於蒸餾水中,熱則凝固. (4) 血 素(Globulin)是含於動植物組織的汁液中,不溶於蒸餾水,而溶於食鹽水,熱則凝固. (5) 麥蛋白質(Gliadin)和穀質(Glutelin)含於小麥 玉蜀黍中,能溶於醇中,若溶於酸或鹼中,能生成穀酸(Glutamic acid).

(B) 複合蛋白質 (1) 血色素(Haemoglobin)——是有色的蛋白質,含於赤血球內.色素成分裏,含有鐵質.(2) 核蛋白質(Nucleo-protein)——形成細胞核,是蛋白質和核酸(Nucleic acid)的化合物. (3) 乳蛋白體——存於乳汁等之中,含有磷. (4) 磷蛋白質(Phosphoprotein)——乃含磷的蛋白質.

(C) 類似蛋白質 構成動物的甲殼、骨、和外皮的主成分,不溶於水,對酵素具抵抗力,不易消化;如白明膠(Gelatin)和生膠質(Collagen)等是,無論何種,煮沸時即成膠.

§284. 蛋白質的分解

蛋白質與10%的硫酸或30%的鹽酸共同煮沸,則起水解作用,而成種種氨基酸(Amino acid).氨基酸多至幾十種,都是含有氨基($-NH_2$)和羧基(-COOH)的化

合物。德國著名化學家斐雪氏(Emil Fischer, 1852—1919)，由此認爲蛋白質乃是多種氨基酸的結合物，並曾用多種氨基酸縮合而成人造的蛋白質，結果很是成功，這些合成物的性質，同天然的蛋白質也很相似。

由食物中攝取蛋白質後，經過消化器中的胃液素(Pepsin)，胰蛋白酵素(Trypsin)和腸蛋白酵素(Erepsin)等酵素的作用，能將蛋白質分解，成消化蛋白質(Peptones)和高級氨基酸類等複雜產物，而後吸收之，以資營養。再在身體內氧化的結果，最後變成了二氧化碳和水，此外形成氨基酸和尿而排出。

§285. 蛋白質的定性反應

凡是蛋白質，皆具下列兩種反應：

(A) 膠凝反應　蛋白質遇下列情形，易起膠凝(Coagulation)，成爲不可溶且不透明的固體：(1) 如蛋白素和血球素等加熱之後，均能凝固，〔但蛋白質中也有例外，如乾酪素、白明膠、消化蛋白質和血色素等，即加熱亦不起凝固；〕(2) 加入生物鹼類等試藥；3) 加重金屬的鹽類，例如硫酸銅、鉛糖、和昇汞等；(4) 加中性鹽，例如食鹽、硫酸鈉、硫酸鈉、和硫酸鎂等；(5) 加醇和醚等中性溶劑；(6) 加入硝酸。

(B)呈色反應 (1)蛋黃蛋白反應 (Xanthoprotein reaction)——蛋白質中加入濃硝酸,則生白色沉澱,少熱即變黃色.更加氨水,使帶鹼性,則更濃厚着色.(2)米龍氏反應——蛋白質中加以米龍氏試藥 (Millon's reagent)即生白色沉澱,加熱則呈紅色.米龍氏試藥製法,溶汞於2倍容量的濃硝酸中,稍加温熱,用二倍容量的蒸餾水稀釋即得,其成分乃硝酸汞和硝酸亞汞等的混劑.(3)縮脲反應 (Biuret reaction)——加氫氧化鈉濃溶液於蛋白質中,充分振盪,再加入硫酸銅稀溶液(1%)數滴,即起紅色沉澱.

§285. 蛋白素、乾酪素

鳥卵中的蛋白,可認爲蛋白素的水溶液,乃蛋白質的代表物,上述一切反應在一切動物的血液、肌肉、和各部器官中,無不含有蛋白素.植物組織中也有存在.加熱至75°以上,即凝結成白色顆體.誤嚥昇汞水時,可即飲蛋白,因蛋白遇昇汞鹽,能起凝固,使蛋白質將汞離子包沒,而免除中毒.

乾酪素 (Casein)是存在哺乳動物乳中(1.5—2%)的蛋白質,市上出售者,爲淡黃色粉末.乾酪素遇熱不凝固,但加稀酸於乾酪素溶液之後,即起白色粉末沉澱.所以牛乳中加入少量的醋酸,即起凝塊.牛乳在酸敗之後,形成白塊,即因乳中的乳糖發酵後生成乳酸,使乾酪素凝固而起.乾酪 (Cheese)是乳汁在酸敗凝固所產成的沉澱,由於乾酪素發酵生成,是歐美人酷嗜的食品.

§287. 荳素、麩質

荳素(Legumin)性質類似乾酪素，豆類中多量含存，大豆中含有35%上下，荳素很富營養，所以用豆類所製成的豆腐、醬油、乳腐、和百頁等，確是價廉物美的食品．豆腐是由加鎂鹽於大豆汁中，使荳素凝固而成的．

麩質(Gluten)含存於穀類果實中，小麥粉中含10%上下，用棉

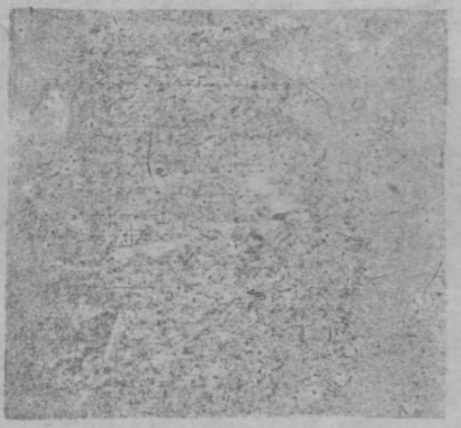


圖102. 麩質的製取



圖103. 麩質的彈性

布包裹小麥粉，在水中揉漂，洗去澱粉，則殼中所留存的淡黃色黏塊，即是麩質．用酸處理麩質，能生成麩酸．味精等調味料，即由麩酸的鈉鹽 $HOOC\cdot(CH_2)_2\cdot CHNH_2\cdot COONa$ 所配合而成．

§288. 白明膠

動物的皮膚、軟骨、和結締組織等，和水沸煮，蒸發其浸出液，即得暗褐色膠塊，可用作接合劑．將膠脫色精製，乃得白明膠，又名動物膠．白明膠是堅硬無色透明的角質物，不溶於醚、醇和冷水中，但易溶於熱水．水溶液冷時，則成水凝膠(Gelatinises)．白明膠可供食用和製造照相乾片．

§289. 血色素、葉綠素

血色素是構成紅血球色素的蛋白質，中含鐵質．在動脈血中的，與氧結合，呈鮮紅色，這是氧化血色素；在靜脈血中的，呈暗紅色，叫做脫氧血色素．血色素是呼吸作用中的主要物質．

葉綠素 (Chlorophyll) 是植物所含的綠色物質，含有碳、氫、氧、氮及鎂等，可用酒精(90%)由葉中浸出，是一種綠色無定形物．葉綠素的結構，現在尚未十分明瞭．血色素能與氧結合，達到呼吸作用的目的；葉綠素能自碳酸中使氧游離，形成光合作用的要素．這兩種物質是促成新陳代謝現象的基本．

§290. 脲

脲又名尿素 (Urea)，是蛋白質分解的產物，含在動物所排泄的尿中．成人每日約有30克的脲，混合在尿液中而排出．蛋白質在動物體內消化分解，生成氨，復經肝臟作用，變成碳酸銨，失水而成脲，混入尿中排泄，人尿中含2—3% 上下．

$$(NH_4)_2CO_3 - 2H_2O \longrightarrow (NH_2)_2CO$$

1828年德國弗勒氏首先合成了脲，這是在實驗室中合成有機化合物的嚆矢，因而成爲歷史上的偉績．弗氏先將氰化鉀和四氧化三鉛共熱，變成氰酸鉀 KCNO：

$$4KCN + Pb_3O_4 \longrightarrow 4KCNO + 3Pb$$

加硫酸銨於此溶液，乃得氰酸銨：

$$2KCNO+(NH_4)_2SO_4\longrightarrow 2NH_4CNO+K_2SO_4$$

將此物蒸發，即起結構上的變化，而生成脲：

$$N\equiv C-O-(NH_4)\longrightarrow O=C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

氰酸銨　　脲

脲爲無色針狀晶體，能溶於水和醇中，受酸類鹼類或微生物的作用，能起如下分解：

$$CO(NH_2)_2+H_2O\longrightarrow CO_2+NH_3$$

腐敗時，則得碳酸銨：

$$CO(NH_2)_2+2H_2O\longrightarrow (NH_4)_2CO_3$$

此物若更分解，能生二氧化碳和氨．廁所裏面常有强的臭氣，農家用尿做肥料時也放氨臭，這完全是由於上項的性質．

§291. 營養素

人們保持健康的生活，必須吃下的物質，叫做營養素 (Nutriment)．我們利用了食物中的各種營養素，去達到下述幾種目的：

(1) 彌補身體的成分在新陳代謝時的缺損．

(2) 保持身體中的細胞、組織和器官各機能的健全．

(3)供給人體以工作的能力和溫熱.

脂肪、醣類、蛋白質、礦物質、和水,是主要的營養素.現在分述如下:

(1)脂肪和醣類　這兩類物質在人體內經消化作用而氧化時,造成人的體力和熱的源泉,保持人類的體溫,和工作的能力.過剩的部分,蓄積體內,以備不時之需.醣類並能轉變成體內的脂肪.肉類和大豆等多含脂肪;米、麥和芋類多含醣類.

(2)蛋白質　蛋白質在人體內消化吸收後,生成體蛋白質,構成肌肉、組織、和器官,並補充成長時的消耗.蛋白質分解時,也可生成生活的能力.蛋白質因種類不同,而異其營養價值;動物性蛋白質的營養價值比較植物性蛋白質大些,但大豆等所含的蛋素不在此例.蛋白質在魚類、肉類、和豆類中,多含有之.

(3)礦物質　礦物質雖然在食物中的含量極微,但對人類生活也有很密切關係.鐵質,貯藏在肝臟和脾臟中,作爲形成新血色素的原料.鈣,形成碳酸鈣與磷酸鈣,構成骨骼和牙齒.磷,含於骨骼中,細胞核的核蛋白體中含有微量,乳汁中也含些.硫,含於某幾種蛋白質中.碘的有機化合物,在甲狀腺裏,含有多量.鈉和

鹽化合成的食鹽，是重要調味品，含於臟器和組織液中，有刺激心臟，維持搏動的功能。胃液中含少量的鹽酸，有助於消化。鉀，植物和人體的細胞中也含有的。

(4) 水　我們每日攝取多量，大人每日必要飲水2升。水在體內各臟器中，含量極多。有運輸各種營養素，排泄代謝產物(尿)和調節體溫(汗)等作用。此外，體內所起的維持生命的化學反應，也大都在物質溶解水中後面起，所以水對於人體，實屬重要。

§292. 維生素*

從來的人，以爲祇要食用上述各種的營養素，就可以得到完全的營養；到了最近，由醫學家對於腳氣病 (Beriberi) 和乾眼炎病等的研究，以及動物試驗的結果，方知祇有這幾類營養素是不夠的，更需要一種叫做維生素 (Vitamin) 的補助養素。維生素含存動植物體中，吾人需要維生素的量極微，但缺乏時可增加對於疾病的感受性，和引起種種維生素缺乏症(Avitaminosis)。維生素的組成尚未明瞭，已發見的共有六種，略如下表：

* 參閱 Dr. L. Harris: Vitamins in Theory and Practice (趙厚本名譯維命與人生，商務版)

維生素表

維生素		缺隔病	病象	作用	存在
水溶性者	B_1	腳氣 (由食白米而起)	脈弱	對乳酸作用	麥胚，全穀，豆類及堅果，酵母，卵黃，動物之心肝腎.
	B_2	癩皮病 (由專食玉蜀黍而起)	皮膚黑色	——	瘦肉，肝，酵母抽取物.
	C	壞血病 (海員所患之病)	出血	氧化作用	新鮮水果及青菜.
脂溶性者	D	軟骨症 (缺少日光所起之病)	骨之鈣化不足	增加血液中的 $P \times Ca$ 量	魚肝油.
	A	乾眼炎和其他局部傳染病	黏膜的角質化	防止乾燥病及角化病	肝油，動物脂肪，胡蘿蔔，青菜.
	E	不孕症		防止雌性妊娠後胎部收縮，雄性生殖細胞退化.	麥胚，玉蜀黍胚，芥菜，高苣.

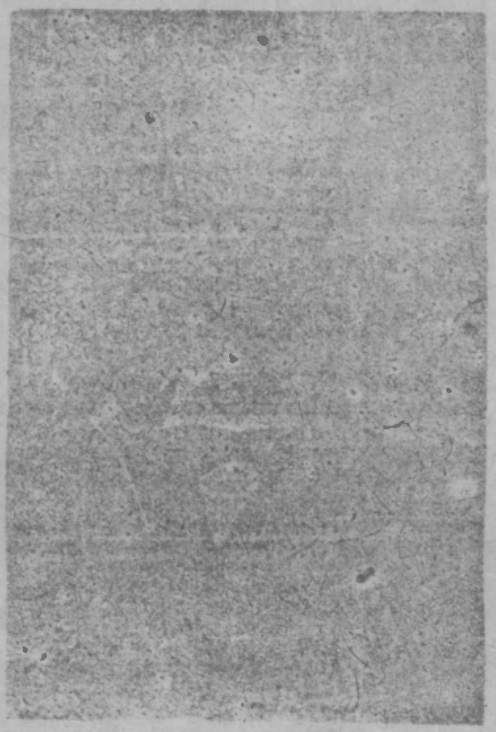


圖 164. 愛克滿

(Dr. Christiaan Eykman, 1858—1930)

愛氏爲荷蘭人，1897 年在爪哇吧城担任刑務所醫師時，由研究監獄內囚犯的脚氣病，而闡明爲因飲食中缺乏維生素所致．此後並確定米糠中具有治療和預防脚氣病的有效成分，爲各種維生素研究的先驅．1929 年愛氏和英國霍布金氏(F. G. Hopkins)共得諾貝爾氏化學獎金．

§293. 刺激素

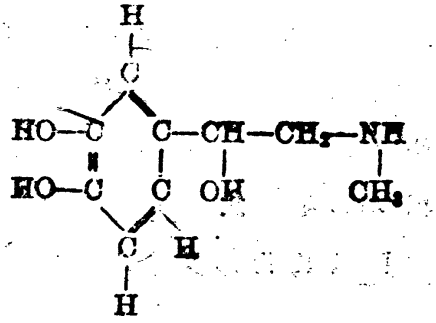
刺激素 (Hormones) 是動物體內種種無管腺 (Ductless gland) 內所分泌的物質，各營其特殊之生理作用. 例如甲狀腺、副腎、胰腺、腦垂腺及生殖腺等內分泌腺，各分泌其特殊的物質.

其中如副腎的內分泌物副腎素 (Adrenaline) 與甲狀腺的分泌物甲狀腺素 (Thyroxin) 的結構，已由生化學的研究而大白人世，且已發明人工合成法. 其他刺激素則尚未明白. 由胰腺分泌的胰島素 (Insulin)，近年由羊的胰腺精製取出，用治糖尿病. 是物現試知其爲蛋白質的一種，分子結構尚未明瞭.

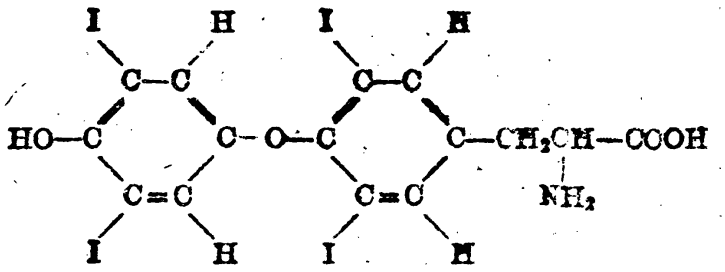
§294. 副腎素和甲狀腺素

動物酸類之中以副腎素 $C_9H_{13}O_3N$ 爲最著名，由牛羊動物腹腔的極小器官所謂腎上腺或副腎腺的分泌物中取得，又名左副腎素 (l-adrenaline).

副腎素爲淡褐色的結晶粉末，不溶於醚，稍溶於水，但易溶於苛性鹼內，1901 年由阿爾德利希氏 (Alderich) 製得晶體；注射此鹼液於血管，能使動脈收縮，血壓大增. 其結構式如下：



甲狀腺素爲甲狀腺分泌物中的有效成分. 由英國哈林頓 (Harington) 及耳格 (Barger) 二氏的研究，得明其結構，並已證法合成. 其結構如下：



由上式可知碘爲甲狀腺中的重要成分之一.身體中缺乏碘時,即生痛風症及白痴病,若治以甲狀腺製劑,即可痊愈.

§295. 酵素

蛋白質、脂肪、和醣類等複雜的化合物,在體內起消化、分解、合成以及他種作用時,都由於一種叫做酵素 (Enzyme) 的物質,做各種化學變化的催化劑.酵素是生活細胞原形質的產物,極微的分量就可以作用於多量的一定基質 (Substract),而引起一定的化學變化.酵素與能同牠作用的基質間,具有特殊關係,例如澱粉水解酵素(Diastase)祇能使澱粉分解成麥芽糖,須由麥芽酵素才能使麥芽糖分解成葡萄糖.酵素的化學性質,現在完全未明,不過從其表示的作用,可知道牠的存在.酵素在作用的時候,也需要一定的條件,如:

1. 反應　酵素有在酸性液中起作用的,也有在中性液中起作用的,因種類而異.

2. 溫度　動物性酵素在 35°—40° 作用最強,熱到

35°左右，便會死滅.

3. 性狀　許多酵素從細胞中製造出來時，性質不活潑，例如胃液中的胃液素，初從胃液泌出時，並不活動，藉了胃液中的鹽酸，方能行使任務.

酵素的種類很多，各有其特殊作用.

§296. 消化作用

食物在供給營養之前，必先被身體中的循環液所吸收；換句話說，就是能透過微血管和淋巴管的膜壁，循環到全身的組織中去. 可是食物的主成分，如醣類、脂肪、和蛋白質等，大都是膠體，不能透過膜壁，所以食物必要受到酵素的催化作用，水解成簡單的成分，方能變成可溶性物質而透過吸收. 這種變化，叫做消化(Digestion). 酵素存在於消化液中情形略如下表：

消化液	酵素	作用處	受分解的物質	分解的生
唾液	唾液素	口、胃	澱粉	麥芽糖
胃液	胃液素 解脂酵素	胃	蛋白質 脂肪(牛乳等)	消化蛋白質等 脂肪酸 甘油
胰液	胰澱粉酵素 胰蛋白酵素 胰脂肪酵素	小腸	澱粉 蛋白質 膽汁,脂肪	麥芽糖 消化蛋白質等 胺基酸 脂肪酸,甘油
腸液	澱粉水解酵素 轉化酵素 麥芽糖酵素 胰蛋白酵素	小腸	糊精,麥芽糖 乳糖 消化蛋白質等	葡萄糖,果糖等 胺基酸

食物中的蛋白質，經過了胃液素等酵素的作用，分解成二十多種的氨基酸類的基本成分，而被吸收，其後再在體內，由適當的氨基酸組合，合成必要的蛋白質．澱粉和糖類，經過澱粉水解酵素、唾液素(Ptyalin)、麥芽糖酵素(Maltase)、轉化酵素(Invertase)、和乳糖酵素(Lactase)等的作用，分解成單醣類(葡萄糖、果糖)，再被吸收，然後合成他種物質．脂肪經過解脂酵素(Lipase)等的作用，水解成脂肪和甘油而被吸收後，再合成體脂．此等構成了身體組織的各成分，在必要時，可應氧化作用的需要，產生人生活動的能力，此即血液中的氧化血色素的工作．最後生成的水和二氧化碳，同由肺臟呼出．至於食物中的氮，則形成脲，混在腎臟中的尿液裏排泄．食物中未被消化吸收的物質，與膽液和其他消化液混雜，成爲大便，排出體外．

§297. 食物的營養價值

大概地講，食物可說是人體的燃料，在體內氧化後生成熱量，以供給生活所必要的能．因此，比較食物的營養價值時，可以其氧化燃燒時所產的熱能量的卡數作標準，這叫做食物的燃燒值(Fuel value)．

食物的主要目的既爲發生熱量以保持體溫，故

食物對於人類的營養價值，亦可以其發熱量如何而定.

測定各種食物的燃燒值，可用如圖 105 的彈卡計 (Bomb calorimeter)；將一定量的試料，使其在壓縮氧中燃燒，由實驗結果，三種營養素各 1 克的燃燒值，大致如下：

蛋白質 4.1 仟卡，
醣　類 4.1 仟卡，
脂　肪 9.3 仟卡.

吾人要保持日常的健康，一定要求合理的營養.一人一日內所必需的卡數，各因人的年齡、職業、體質、環境、和性別而異；但就大概而論，成年人每日需要的食物應有：

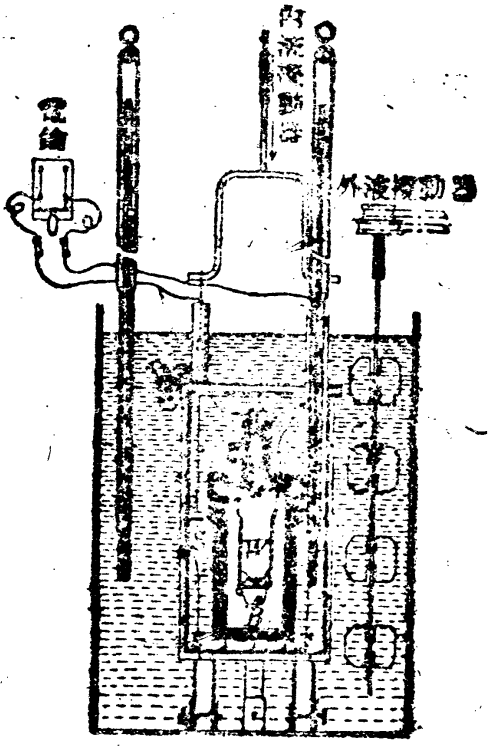


圖 105. 燃燒用的彈卡計

用天平稱食物的重量，放於鉑皿 B 中；在金屬製的圓筒 W 中，充以高壓的氧.通入電流，將鉑皿加熱，使食物燃燒，則所發生的熱，可使 W 器周圍的水的溫度上升.S,s 是攪動器，可將水的溫度拌勻.其上升的溫度，可由溫度計讀出.因水量已知，於是可算出食物燃燒後所生的卡值.外筒的水，在防止內部受外界溫度的影響.

食物*	單位	重量(克)	蛋白質(克)	脂肪(克)	醣類(克)	發熱量(仟卡)
大米飯	一小碗	140	3	0	25	116
大米粥	一小碗	200		0	23	116
糙米粥	一小碗	200	2	0	26	112
小米粥	一小碗	200	3	1	25	121
饅頭	一個	75	5	1	37	177
烙餅	一個	140	11	1	75	353
燒餅	一個	40	3	1	20	101
薄餅	一個	20	3	1	8	53
月餅	一個	70	3	5	37	205
包子(肉餡)	一個	35	3	1	5	81
包子(豆沙餡)	一個	35	3	1	17	89
餃子(肉餡)	一個	25	2	1	8	49
燒賣	一個	35	3	2	8	62
餛飩	十個	100	13	7	45	295
春捲(炸)	一個	30	2	4	5	64
炒麵(肉絲)	一小碟	150	13	15	68	459
湯麵(肉)	一大碗	500	12	9	59	320
葱油餅	一個	100	6	10	38	266
糖年糕	一塊	250	11	0	143	616
寧波年糕	一條	50	3	0	28	124
雞蛋糕	一塊	30	2	1	12	65
寓寓頭	一個	150	9	4	75	372
綠豆糕	一塊	20	2	3	7	63
藕粉(甜)	一小碗	200	0	0	33	132
油條	一條	10	1	2	3	34
煮鷄蛋	一個	50	6	5	0	69
炒鷄蛋	一個	50	6	8	0	96

*上列我國製食品的營養價值，係據北平協和醫學院教授吳蘊瑞氏的研究，詳見氏著營養論(商務版)。

蛋白質	96克	393.6仟卡
脂肪	30克	186.0仟卡
醣類	450克	1845.0仟卡
合計		2424.6仟卡

勞動工人,平均較此表要增加些.我國主要食物的成分及熱量卡數,略如前表所示.

§298. 羊毛

羊毛剪下之後,須經梳理,洗淨手續.使其纖維逐行排列,去其短纖維,打爲繩狀,以成小束.再三伸長小束而燃捻,漸次變成綢線,這叫做梳毛絨線(Worsted yarn),可供織羽紗、斜紋呢、嗶嘰等之用.又用大部分短纖維紡成的絨線,叫做紡絨線(Woolen yarn),供織造呢和法蘭絨之用.

羊毛在顯微鏡下觀察,可見其表面上附有多數鱗片(Scale),其斷面作不規則的圓形.纖維係由髓質部(Medullary cell)、皮質部(Cortical tissue)、及鱗片三部組成.羊毛上既覆鱗片,乃使纖維軟韌而呈互相纏繞性,於紡織上大有關係.

羊毛主由蛋白質中的角質(Keratin)所組成.中含碳、氫、氧、氮和硫.羊毛在各種纖維中熱的傳導度最

小，且纖維空隙間保有熱的不良導體的空氣很多，所以羊毛織物爲禦寒佳品。

羊毛熱至130°，即發生氨，至140°即發生含硫氣體。羊毛在水中長時煮沸，亦受水解作用。在較濃酸液中煮沸，則起分解而溶解其中。與硝酸作用，則生黃色的黃酸蛋白質(Xanthoprotein)。羊毛在鹼液中加熱，亦使羊毛分解而發生氨。

§269. 絲

蠶體內分泌出來的粘液由"吐絲口"吐出後，觸遇空氣，乃凝固成絲。由繭抽得的生絲，在顯微鏡下觀察，可知纖維係由二條相密合，外包蛋白質中的絲膠(Sericin)薄膜。以稀酸的溫液處理時，溶去絲膠，乃成熟絲。熟絲在顯微鏡中觀察，則係一條透明的纖維。其主成分爲蛋白質中的絲質(Fibroin)，其中含碳、氫、氧、氮。

絲纖維質強韌，光澤高雅。熱的傳導度亦小，惟次於羊毛，絲織物的纖維間所含空氣甚少，因而予人以輕涼之感。蠶絲即在常溫時，已能溶於濃酸液中，其硝酸溶液呈黃色，蠶絲與鹼共熱，亦能溶解。

§360. 植物纖維與動物纖維

衣服的材料主要是纖維，如棉、麻等是植物性纖

維，絲和毛等是動物性纖維.

植物性纖維主要是纖維素(碳、氫、和氧)；動物性纖維主要的是類似蛋白質物質(碳、氫、氧、氮、和硫等).

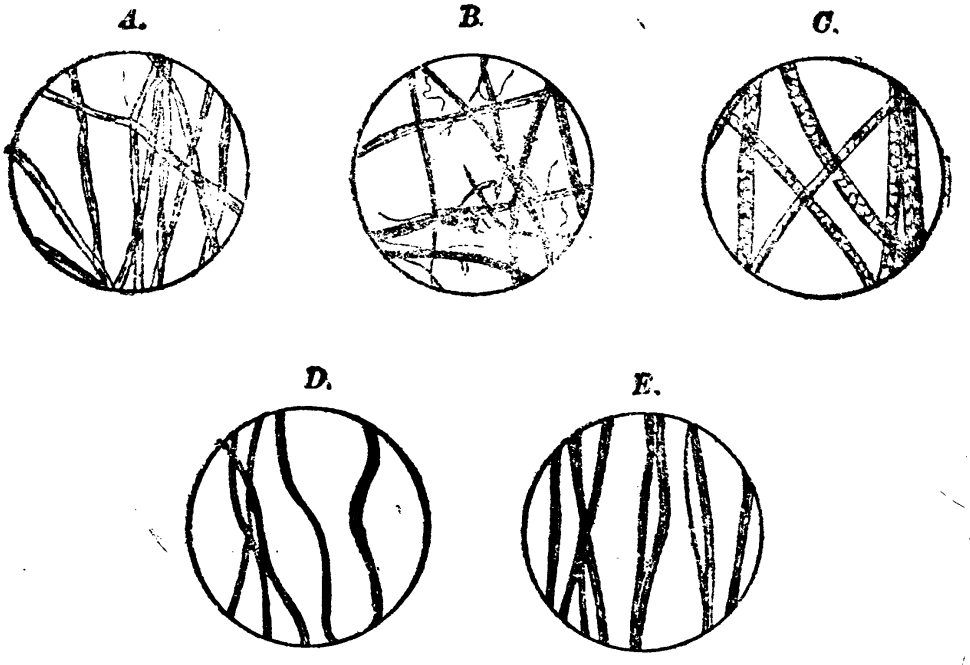


圖 105. 纖維的形狀(約 30 倍大)

A. 棉花纖維 *B*. 麻纖維 *C*. 羊毛 *D*. 絲 *E*. 絲光紗的纖維

此等纖維在顯微鏡下觀察，則如圖 106 所示，棉花 (*A*) 成平紐狀；麻 (*B*) 處處分細枝，但無紐狀；羊毛 (*C*) 的纖維，表面重疊着鱗片；絲 (*D*) 則成透明與滑澤的長條，絲光紗纖維則如 (*E*). 人造絲的化學性質，與植物性纖維相類.

	植物性纖維	動物性纖維
燒時	保持纖維狀，無臭氣發生.	縮短，羽毛發声，放臭氣.
加稀磷酸煮時	多不變色	黃色
加濃鹼液煮時	不溶	溶解{在溶液中加鉛鹽，絲不變色；羊毛中因含有硫，故生成黑色硫化鉛，而溶液變黑.

§301. 有機肥料

人工對於土壤所施的肥料主爲氮肥料、磷酸鹽肥料和鉀肥料.含氮或磷的有機物質,常供肥料之用.動物所排泄的尿糞,大豆、菜子、棉子的渣粕,魚滓等,爲吾人所常見的有機肥料.*

海鳥糞礦 (Guano) 是海鳥糞或海鳥屍體堆積於熱帶大陸海岸或島嶼上生成,其中含氮及磷酸量甚富,南美祕魯所產最爲優良,19世紀初期以來,用爲肥料,輸入歐洲者尤多.惟此礦之產出,已漸短少.此種海鳥糞多先以硫酸作用,成爲水溶性.骨粉用作肥料,由來已久,是重要的磷酸鹽肥料.

尿素的氮含量在理論上爲46.7%,爲氮含量最高

*關於各國農作物所施肥料的概況,可參考王建吾譯:中國農業 pp.229--231. (商務).

的肥料.尿素在極稀薄的溶液中,卽可直接爲植物所吸收,而在土壤中則易變成氨而後爲植物所吸收.尿素過濃時 (0.5%) 能於植物有害,施用時應加注意.最近常以尿素、硝酸鉀,與磷酸氫二銨混合,而用作果樹及園藝的肥料.

將綠色的植物部分犁轉,可以增加農地中的營養素,這叫做綠肥,我國農民常以苜蓿和冬豌豆爲主要的綠肥材料.

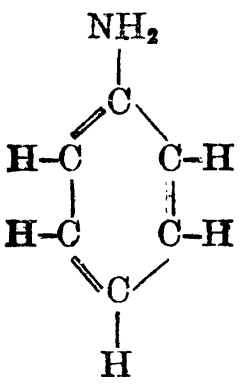
習 題

1. 試述蛋白質的組成和起分解時的產物.
2. 用何法可以檢出蛋白質?
3. 乾酪、豆腐、昧精、和卵白等食品,是什麼蛋白質或蛋白質的產物?
4. 從物質循環和能力轉換的觀點,討論血色素、葉綠素的重要性(參考高中生物學課本).
5. 比較棉、羊毛、和絲的織物的導熱性、耐酸性和耐鹼性以及成分.
6. 促成消化作用的是何種物質?試就化學觀點說明此種作用.
7. 醣類在體內經過怎樣的消化步驟?
8. 副腎素和甲狀腺素有何功用?
9. 試調查本地農人常用的肥料.

第三十六章　染色及染料

§302. 苯胺

苯胺(Aniline)是苯中的1氫原子爲氨基(NH_2)所取代時的生成物.可用鐵和鹽酸作用時初生的氫,使硝基苯還原而製得:



$$C_6H_5\cdot NO_2+6[H]\longrightarrow C_6H_5NH_2+2H_2O$$

苯胺是無色油狀液體,露於空氣中,漸變黃棕色.不溶於水,易溶於鹽酸或硝酸中;與酸化合,能生可溶性的鹽.例如:

$$C_6H_5NH_2+HCl\longrightarrow C_6H_5NH_2\cdot HCl$$

氫氯化苯胺能形成白色晶體析出,放置空氣中,加氧化劑,能變黑色——這就是苯胺黑(Aniline black),常用作黑色顏料.苯胺的水溶液中,加入漂白粉,即成紫色,這是最簡單的苯胺檢驗法.苯胺爲苯胺染料的原料,在染色化學上最重要;煤焦油工業之所以發達而爲德英兩國一大富源,即是爲此.

§303. 靛藍

靛藍 (Indigo) $C_{16}H_{10}O_2N_2$ 是自古以來應用的天然染料.在以前都是由浸藍草葉於水中,使其發酵而取得.自 1304 年拜耳氏(Adolf von Baeyer, 1845—1917)發明用萘等爲原料,而合成多量的人造藍以來,藍草栽培業,便日趨衰落了.

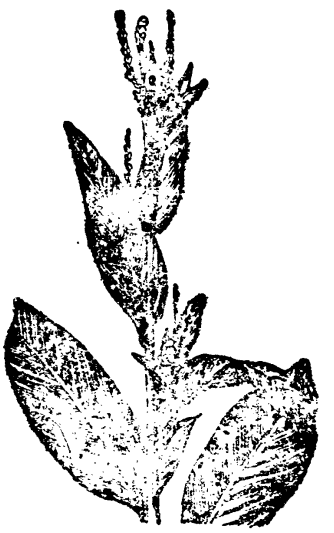


圖 107. 藍

靛藍是藍青色粉末,不溶於水和鹼中.與濃硫酸共熱,則溶於其中,成爲靛藍溶液.靛藍中加以鹼性還原劑,如鋅粉與氫氧化鈉的溶液,則變成可溶性的靛白(Indigo white,淡黃色).靛白放置空氣中,再經氧化,仍生藍青色的靛藍.染藍色時,可加靛藍於鋅粉和氫氧化鈉溶液中而煮沸,以得靛白溶液,再浸纖維於其中.取出纖維,晒於露天,使靛白氧化即成靛藍而染着.

§304. 茜素

茜素 (Alizarin) $C_{14}H_8O_4$,含於茜草 (Madder) 根中.加酸於茜草而煮沸,即起水解而製得茜素.自古即已用作紅

色染料.自1868年德人格累培(Græbe)和利柏曼(Liebermann)二氏用蒽合成茜素後,近代已專用蒽大規模的合成製造.茜素爲紅色晶體,不溶於水,溶於氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼溶液中,成爲紅紫色透明液體.茜素與鐵、鉻、或鋁等的氫氧化物化合,能成種種美麗不溶性的澱色質(Lakes).茜素不能直接使棉花等染色,應用含有的氫氧化物等之媒染劑,生成不溶性的澱色質,方能染着纖維.(氫氧化鋁——紅色;氫氧化鐵——紫黑色;氫氧化鉻——紫色;氫氧化鈣——青色;氫氧化錫——紫色.)用茜素爲染料所染成的顏色,頗耐日光和洗濯.



圖108. 茜 草

§305. 天然染料與人造染料

能固着於纖維或器具的外表,以增加物件美觀的,名顏料(Pigments)和染料(Dyes)兩類有色物質.以前所用的染料與顏料,都採自天然,爲量有限,自從近世

有機化學知識進步後，能用人工合成千百種更美麗適用的染料，於是染色工業便得了長足的發展．最可奇的，這許多美麗的人造染料，卻由帶惡臭的黑色煤焦油中製得．

人造染料，主用煤焦油爲原料，經過種種複雜反應，而得合成．1856年英國化學家柏金氏(William Perkin)偶然由苯胺的氧化，取得了莫青紫(Mauveine)，他見其意到這種紫色物質的重要性，加以試驗，證明是一種良好染料，可說是用人工第一次造成的染料．自此，經過許多化學家的努力，尤其是德國的化學家，漸次合成了許多人造染料；到了現今，煤焦油染料，已達三千種．這許多染料的色彩美過天然品，並且富於光澤，難於褪色．因此天然品已被人造染料所打倒了．

§306. 染色的理論

關於染料染着纖維的作用，有種種的學說，例如：

1. 機械說——染料吸着纖維上．

2. 化學說——纖維的成分與染料起化學結合．

3. 固溶體說——染料與纖維組成固溶體，好像一種金屬溶於他種金屬一般．

4. 膠體說——染色係基於纖維與染料的膠體的

性質.

纖維的性質因動物性或植物性而大有差別,各種染料的性質亦復懸殊,所以上列諸說各有所據,各有所適合的情形.不能採其一而抹去其餘.例如:羊毛與絲爲蛋白質的一種,其成分中含有呈酸性的羧基 $-COOH$ 與呈鹼性的胺基 $-NH_2$,故可與鹼性染料及酸性染料直接結合,合乎化學說所述.然如棉的纖維素,係呈不活潑的中性,一定要經媒染劑媒染後,方能與多種染料結合,媒染作用便一部分是化學的,一部分是機械的,或是造成固溶體的.

§307. 染料的分類

染料之多,不亞千數百種,大概可以如下分類:

(1) 鹼性染料　此項染料對於羊毛和絲能直接染色,對於棉麻則不能直接染色,須用鞣酸等媒染劑方能染出鮮麗色彩.染色時,染物應先浸以吐酒石,或氯化錫溶液,再行浸入染液中,方能使染料固着.此種染色,多曝日光時,易於褪色.

(2) 酸性染料　用染絹絲、羊毛.染液中須含少量硫酸,再放纖維於染液中沸煮吸附.對於植物性纖維無染着力.

(3) 匠染料(Vat dyes) 靛藍乃匠染料之一.藍本不溶於水,先用還原劑(醋酸等)使其還原而成可溶性物質,再爲纖維所吸收,於是再曝於日光中,使其氧化而顯色.此外,如英丹士林藍(Indanthrene blue),也屬此種染料.

(4) 硫化染料 硫化染料不溶於水,而溶於硫化鈉的溶液中.將纖維在這種溶液中煮沸,可以染色.其後露置空氣中,即形成不溶性的顏色.

(5) 氧化染料 氧化染料,本身並非染料,須爲纖維吸收後,經過氧化作用,才能合成染料而顯色.用苯胺黑染色,即屬此種.

(6) 直接染料 這種染料是自能固着於纖維上的染料,特別適宜於染棉和麻,而不適於毛和絲.刚果紅染料屬之.將纖維放入染料水溶液中煮沸,即能染色.有時在溶液中加入食鹽或芒硝等,效果更爲良良.

(7) 媒染染料(Mordant dye) 須有媒介物質始能固着於纖維上的染料.所用的媒介物質叫做媒染劑(Mordant).茜素染料屬於此種.染色時,先用鉻鹽、鐵鹽、鋁鹽、或錫鹽等爲媒染劑,使其起水解作用而有氫氧化物沈積於纖維上,然後浸到染料溶液中,經過媒染劑的作用,才能使染料固着於纖維之上.

- 天然色素
  - 有機色素——藍，茜，蘇根，靛金，紅花，洋紅（Carmine red，自胭脂蟲得來）
  - 礦物性色素——鉛白，鋅白，朱，翠青，赭黃，鉻黃，鎘黃（顏料）
- 人造染料
  - 鹼性染料（孔雀綠（Malachite green），品紅（Fuchsin），甲基紫（Methyl viole.），苯胺藍（Aniline blue）
  - 酸性染料
    - 硝基化合物——苦味酸，萘酚黃（Naphthol yellow）
    - 偶氮化合物（Azo-compounds）
      - 甲基橙（Methyl orange）
      - 剛果紅（Congo red）
      - 俾斯麥棕（Bismarck brown）
      - 日蒽酮（Helianthin）
      - 樹脂質黃（Resorcin yellow）
      - 不穩大紅（Rocellin）
    - 酞類（Pothaleins）
      - 酚酞（Phenolphthalein）
      - 螢光黃（Fluorescein）
      - 曙紅（Eosin）
      - 赤藻紅（Erythrosin）
  - 媒染染料——茜素
  - 其　　他——櫻草黃（Primuline），苯胺紫（莫甫紫），苯胺黑，靛藍

習　　題

1. 試述按染色方法的染料分類法，並各舉一例.
2. 比較直染法、媒染染法的異同，何謂混色黃?
3. 染料工業與煤焦油有何關係?與創造人類工業有何關係?
4. 試簡述染色的理論.

第三十七章　精油　樟腦

§308. 精油

植物的果皮、葉、花等部分，有的含有特種香氣的物質．如將此等部分，通水蒸汽蒸餾，冷凝所生的蒸氣，

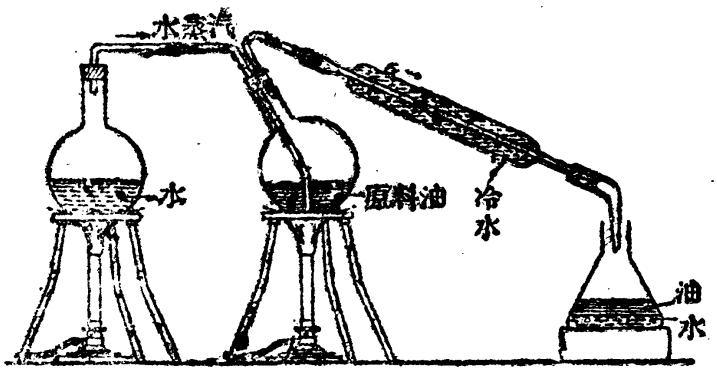


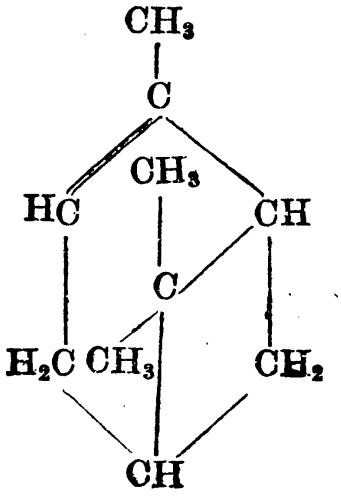
圖 109.　蒸餾精油裝置

可得難溶於水的油狀液，名曰精油 (Essential oil)，或芳香油．這種油類帶揮發性，與普通脂肪不同，是製造香水和香油的原料．

有時不必蒸餾，祇用壓搾法或用二硫化碳浸漬，亦可取得．常見的精油類物質，有松脂油、薄荷油、和檸檬油等．

§309. 松脂油

將松柏科植物幹內所生的樹汁或樹脂，施以蒸餾手續，可得無色而帶香氣的液體，名曰**松脂油**(Turpentine oil)，其主成分爲松精(Pinen) $C_{10}H_{16}$ 結構式如下：



松脂油不溶於水，能溶於醇和醚之中，又能溶解磷、硫、脂肪、樹脂、和樹膠等物，是假漆和人造樟腦的原料。在醫藥上，松脂油可作消炎藥和防腐劑，又可治呼吸器病。

松脂油曝於空氣中稍久，則一部分氧化變爲松脂，成黃色的黏液。

§310. 薄荷油

用薄荷的枝葉，加水蒸餾，冷却後除去其固形成分，即得**薄荷油**(Peppermint oil)。油色澄明，略帶黃色，有特異的眞透性香氣；其味初感灼熱，後覺清涼。在醫藥上常用爲矯臭藥、興奮劑、健胃劑等。油內的主要成分爲薄荷腦。

§311. 樟腦

將樟樹的根幹，割切成薄片，放置甑中，通水蒸汽入甑，則樟樹碎片內所含的揮發性油分，便隨水蒸汽餾出．冷凝之後，即有樟腦（Camphor）$C_{10}H_{16}O$ 和樟腦油浮在水面．再用昇華法精製．

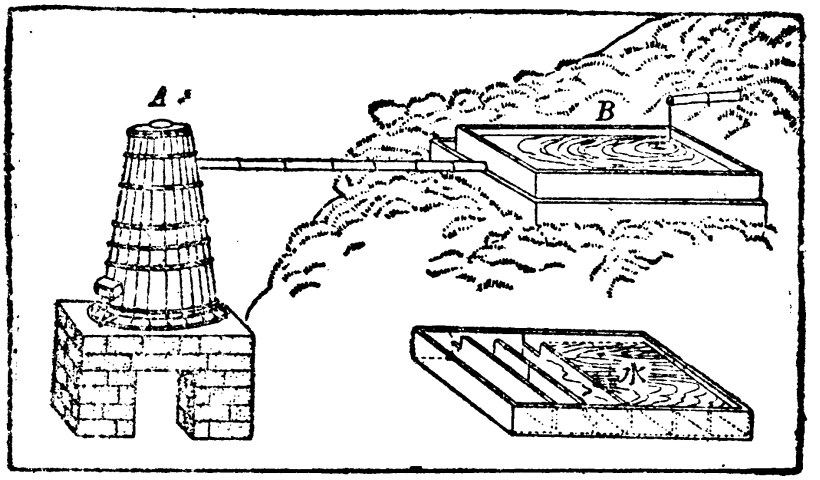
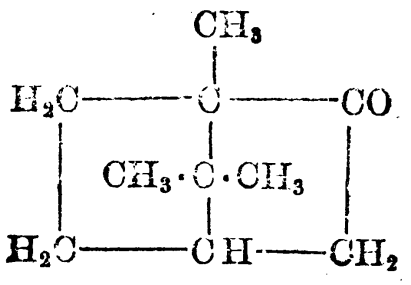


圖 110. 樟腦的製造

在甑 A 中放入樟樹的細片，其下的鍋中盛水；及水煮沸時，則樟樹的油分，隨蒸汽同時蒸餾而出，導至 B 槽．右方下部的小圖，示 B 槽的構造．

樟腦是無色柱狀晶體，熔點 175°，沸點 209°，有特殊香氣，即常溫亦易揮發．不溶於水，而能溶於醇和醚中．其酒精溶液，名曰樟腦酊（Tincture of camphor），醫藥上多用之．樟腦的殺菌性很強，常用來做防蟲劑和防腐劑．工業上可供爆發藥和賽璐珞的製造，用途很廣．

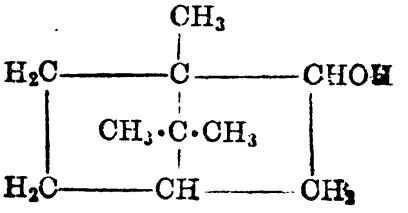


樟腦

樟腦含有酮基，還原後則變爲龍腦，用硝酸氧化，則變爲樟腦酸(Camphoric acid) $C_8H_{14}(COOH)_2$，爲無色無臭的針狀或鱗片狀晶體，常用作製藥的原料.

§312. 龍腦

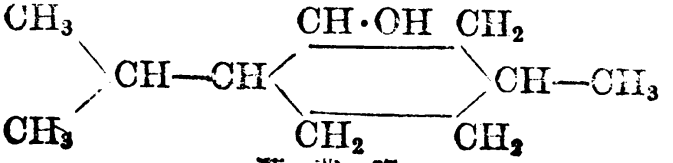
龍腦 (Borneol) $C_{10}H_{17}OH$ 存於婆羅洲和蘇門答臘所特產的龍腦樹 (*Dryobalanops camphora*) 中，爲無色晶體，味辛辣，能溶於醇或醚，而難溶於水，甚易昇華. 龍腦在藥劑上有安神和鎮痛功能，氧化後則成樟腦.



龍腦

§313. 薄荷腦

冷凝薄荷油則有薄荷腦 (Menthol) $C_{10}H_{19}OH$ 析出，爲無色晶體，常有薄荷香氣，不溶於水，而溶解於冰醋酸、醇、或醚中，乃薄荷油的主成分. 薄荷腦經氧化後則生薄荷酮 (Menthone) $C_{10}H_{18}O$，爲無色油狀流體，供染料和醫藥之用.



薄荷腦

§314. 漆油

漆爲我國特產，是從漆樹幹部滲出的灰白色乳狀液，其主成分爲漆油(Urushiol) $C_{21}H_{32}O_2$，漆油遇空氣中濕氣，即氧化而生暗棕色堅硬物質，混雜各種顏料，可以着色，用以髹漆木器，美觀耐用。我國福建以產漆器著名世界。

習 題

1. 試列舉精油類和樟腦類的醫藥用途。
2. 試比較漆和桐油的成分性質和用途。
3. 薄荷油、薄荷腦、和薄荷酮，怎樣製造？有何用途？

第三十八章　生物鹼類

§315. 生物鹼類

生物鹼 (Alkaloids) 是一類鹼性含氮的有機化合物，存在於動植物體內，尤以在植物界中爲多；故普通分生物鹼爲兩大類，即植物鹼類 (Vegetable alkaloids) 和動物鹼類 (Animal alkaloids). 又因生物鹼對於人畜的各器官系統，能促起顯著的生理作用，故又有生理鹼類的別名.

用稀酸可由動植物體內將生物鹼溶出，然後再加鹼以分離. 加苦味酸、氫氯鉑酸、磷鉬酸、鞣酸、或碘化汞鉀 (溶二碘化汞於碘化鉀的水溶液中) 於生物鹼的水溶液，則起沈澱——故以上各試藥，又有生物鹼試藥的名稱.

動物鹼類的種數較少，其中以副腎素 (§ 294) 爲最著名.

大多數植物鹼，均由碳、氫、氧、和氮所組成，分子量甚大，結構式極複雜，能結晶而多不揮發. (但有少

數,如菸鹼和毒人參鹼,僅由碳氫和氮而成,爲揮發性液體.)植物鹼的水溶液呈鹼性,與酸化合則成鹽,此種鹽類既能溶於水,且能結晶——故醫藥上大抵變植物鹼爲硫酸鹽或鹽酸鹽,使在體內易被組織所吸收.

多數植物鹼滋味極苦,有劇毒,服下微量,即足致命,但如使用適當,則可治療疾病,故用時務必謹愼.

§316. 毒人參鹼

毒人參鹼(Coniine)$C_8H_{17}N$由毒人參(*Conium maculatum*)中析出,尤以種子含量最多,可與氫氧化鈉共同蒸餾而得.此物爲無色的油液,沸點167°,臭味極強,具猛毒.

§317. 菸鹼

在菸草葉中,有菸鹼(Nicotine)$C_{10}H_{14}N_2$和蘋果酸等共同結合存在.菸鹼爲無色油狀液,沸點246°,有強刺激性臭氣,服二、三滴入胃,數分鐘內卽可致死.

§318. 顛茄鹼和古柯鹼

顛茄鹼(Atropine)$C_{17}H_{23}O_3N$,市上俗稱顛茄精或阿託品,由水醇溶液可結成柱狀晶體,有毒性,眼科醫術上常用以放大瞳孔.

古柯鹼又名科卡因(Cocaine)$C_{17}H_{21}O_4N$,存於熱帶

生長的古柯植物(*Erythroxylon coca*)的葉中,純鹼爲無色柱狀晶,熔點98°,不熔於水;其氫氯化物($C_{17}H_2O_4N\cdot HCl$)乃一種有價值的局部麻醉藥,小規模的外科手術採用之,可免除一切痛感,但用量若超過半克,即有性命危險.



圖111. 古 柯

§319. 金雞納霜和番木鼈鹼

由熱帶植物金雞納樹(又名規那樹)中,可提出金雞納霜(Quinine) $C_{20}H_{24}N_2O_2\cdot 3H_2O$, 本草綱目拾遺上稱做'金雞勒',爲解熱止瘧的特效藥,著名世界.*

同金雞納霜同時存在金雞納樹皮裏面的,尚有別種植物鹼約三十種,其中有弱性金雞納鹼(Cinchonine) $C_{19}H_{22}ON_2$,亦結成柱狀晶,其酯類常作解熱藥,但作用比金雞納霜爲弱.

番木鼈鹼(Strychnine) $C_{21}H_{22}N_2O_2$,存於番木鼈樹的果實中,爲美麗斜方形柱狀晶體,毒性極強.

*詳見拙編科學的南洋,第405—424頁,商務版.

番木鼈鹼的檢驗法如下：置微量番木鼈鹼粉末於瓷皿中，滴入微量的濃硫酸於其上，再在液面上撒以少量一縮二鉻酸鉀粉末，即得深紫色溶液，漸成爲紅色，最後變爲黃色.

§320. 罌粟鹼

剝開未熟的罌粟頭，則流出一種液汁，乾後可製鴉片(Opium).鴉片中含有多量植物鹼，其中以俗稱之嗎啡(Morphine)爲最重要，嗎啡即罌粟鹼 $C_{17}H_{17}NO(OH)_2\cdot H_2O$.

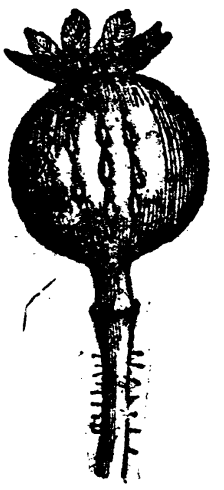


圖 112.
罌粟果上的乳液

罌粟鹼與 H_2O 一分子結成無色柱狀晶體，有劇毒，如用少量，可以催眠和鎮痛；其鹽酸鹽和硫酸鹽，爲重要的麻醉劑；又鴉片的醇液，每 100 c.c. 中溶鴉片爲 1 克的，即成鴉片酊.

罌粟鹼或一種罌粟鹼鹽的溶液，遇三氯化鐵即呈深藍色.又，加濃硫酸於極微量的罌粟鹼溶液，靜置十數小時，再加硝酸處理，即呈藍紫色，再變作血紅色，這種檢驗法極爲敏銳.

§321. 茶鹼

由茶葉中可得茶鹼(Theine) $C_8H_{10}N_4O_2$，此外咖啡

果中亦含有此物，故茶鹼又稱咖啡鹼 (Caffeine). 純茶鹼爲白色絲狀晶體，易溶於三氯甲烷，而微溶於醇或水中，有苦味. 上等乾茶葉中含茶鹼約3%，咖啡果中僅含0.5%上下. 茶鹼有興奮腦神經作用，故世人多愛飲茶；其鹽酸鹽在醫藥上可用作局部麻醉劑.

§322. 麻黃鹼

由國藥麻黃中可提出一種麻黃鹼 (Ephedrine) $C_{10}H_{15}NO$，爲無色的晶體，能溶於水、醇、和醚中. 市上所售的'愛番靈' (Epherin)，爲有名的治喘劑，即麻黃鹼的硫酸鹽.

習　題

1. 試任述三種植物鹼的 (1) 原植物，(2) 分子式，(3) 性質，(4) 毒性和 (5) 用途.

2. 外國流入我國的毒品有那幾種？其性質如何？(參閱量匿炎：毒品問題，及余小宋譯毒物學 p. 145-149，商務版.)

3. 煙、茶和酒，人多嗜好，試分述其中無益人體的成分的生理作用.

第三十九章　膠體

§323. 懸濁液和乳濁液

倘若把麵粉般的粉末物質，用水拌和，可以攪成很均勻的混合物．然而，一經靜置，混合物又能逐漸分離，可見固體慢慢澱於器底，像這一類的混合物，叫做懸濁液 (Suspension)．泥水就是懸濁液的一例．油和水，這是兩種不可溶和的液體，放在一起，猛烈地振盪，結果可有小油泡懸浮水中，很久方才析離．這種如懸濁液似的機械混合物，名曰乳濁液 (Emulsion)．西餐時在菜上所加的酸油，是用橄欖油和醋攪和做成的，乃是乳濁液的一種．靜置後，乳濁液無有不分成原來的液體的．

溶液和懸濁液以及乳濁液的分別，大概由於溶解物質和懸濁物質在液中分散的質點形狀不同．在溶液中，可認爲物質成分子狀態的質點散布於液體的全部．分子很微小，即使用最精細的顯微鏡還是看不見，而且分子飛速運動，所以溶液靜置後，也無物質

析出,除非狀況改變了,影響到溶解度.在懸濁液和乳濁液則不然,其分散的質點比分子不知要大幾千倍,以至可用顯微鏡窺見,所以一經靜置,仍要析澱.

§324. 膠體

介乎溶液和懸濁液之間,另有一類叫做膠體(Colloid)的物質.很多的膠體,在普通的顯微鏡檢視下,似乎很清晰,沒有懸浮的質點,可是有光線通過時,我們可以察見膠體並非完全均勻的.例如,將光線通過鹽水,不能看見任何明顯的通路,但是若讓光線通過一瓶清澄的膠狀澱粉溶液,却可以看見一道光亮的

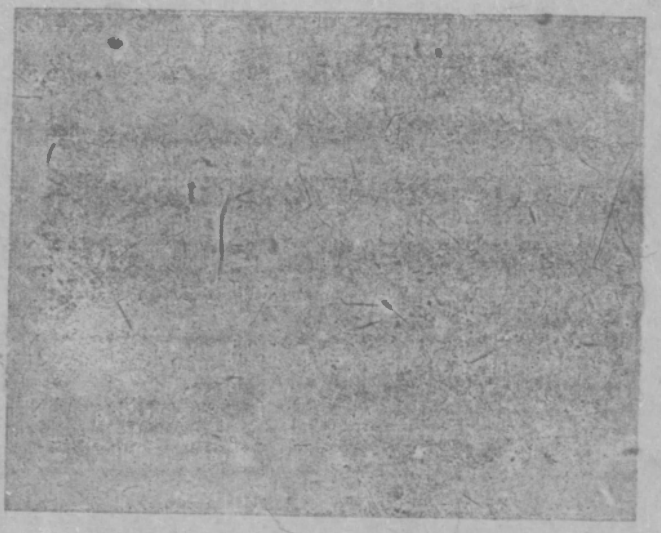


圖 113. 用光線檢驗液體

右瓶滿盛以水,左方是一瓶肥皂液.肥皂液中的膠體質點,能把光線反射(丁鐸耳氏效應—Tyndall effect).

通路(圖113).這就是因爲膠體質點的大小還足夠使光線反射.有灰塵的室中,得以看見光線的通過,原因大概與此相同.如用顯微鏡來檢視透在膠體液中的光線,可以看見無數正在舞蹈的光點.微細的膠體質點的本身雖然不能看見,但是觀察牠在液中行動時所反射的光點,却是可能的.我們可以由此估計已知濃度的液中的質點數,並可測量其質點的大小.用於做這種測量的儀器,叫做超顯微鏡(Ultramicroscope)(圖114).

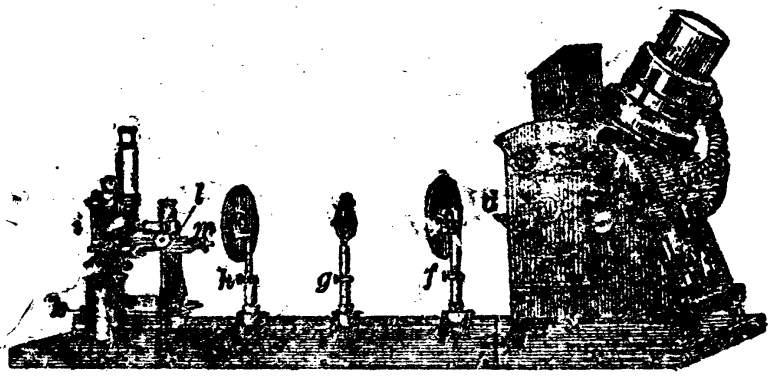
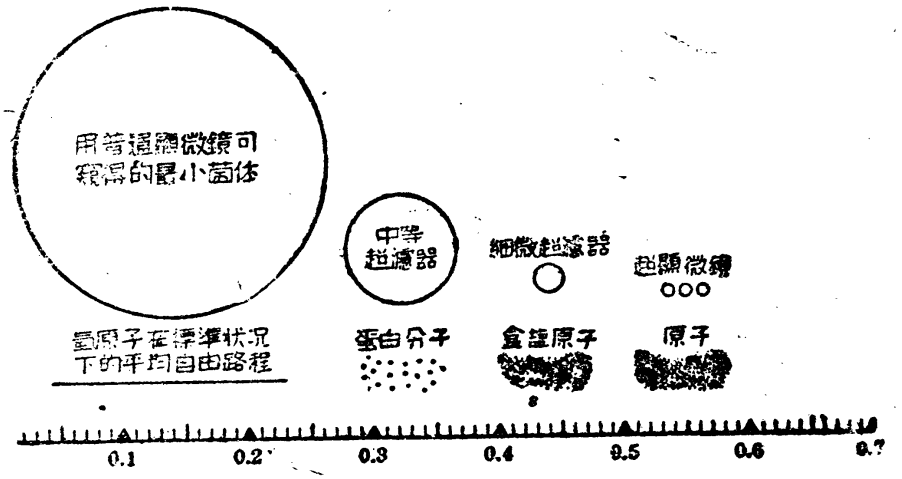


圖114. 超顯微鏡

d 光源(弧燈), *f*, *h* 透鏡, *g* 細隙, 狹而强的光自 *l* 射入, 明照顯微鏡下方的膠液.

用超顯微鏡或其他方法,測得各種膠體質點的大小後,我們可以把牠和別種液中的質點做一個比較(圖115).懸濁液中質點的大小,可直接靠了顯微鏡的助力測量,而單獨的分子的大小也可由推算得



$\mu=\frac{1}{1000}$ 毫米,特稱'微米',標尺用微米的分數.

圖 115. 微小物體的比較圖

之.*一經比較,即可看出膠體質點†比較單個分子大得許多,足夠反射光線,但比較懸濁液的質點還小得多,不致自液中沈澱而出.凡在這種狀況的物質,叫做**膠體狀態** (Colloidal state) 或**膠體分散** (Colloidal dispersion). 澱粉、動物膠、白明膠、和蛋白等物質溶在水中時,即成這種膠體液.這或者因爲牠們的分子複雜,其大小已

*據化學家推算,一個水分子的體積是 3×10^{-23}c.c., 一個氫分子的體積是 4.8×10^{-23}c.c., 一個 CO_2 分子的體積是 6×10^{-23}c.c.

†從數量上來大致分類:

直徑在 0.1μ 以上的粒子,構成懸濁液和乳濁液.

直徑在 0.1μ–1mμ($1\mu=1000$mμ) 間的粒子,構成膠體液.

直徑在 1mμ 之下的,即成眞溶液.

入於膠體質點範圍內了.其餘分子比較簡單的物質也常能形成膠體狀態,則其在膠體中的質點,可認爲是多數分子的凝聚體.凡可成爲膠體狀態的物質,通常稱爲膠體,不是的,稱做晶體 (Crystalloid).但是這些名稱並非絕對的,因爲有許多晶體(例如金);在特種狀況之下,也能成爲膠體狀態.

研究膠體性質的化學,叫做膠體化學 (Colloid chemistry),這種科學,在近代得了很大發展,因爲膠體對於人生很關重要.動植物都是由複雜的有機膠體物質所組成,研究動植物產品的化學,即所謂生命的化學,和膠體狀態的現象有最密切的關係.血液、樹液、食物、染料、橡膠、皮革、人造絲等等的研究,就是其中的例.膠體化學對於工業也很重要;像鞣革和製人造絲所用的方法,是要利用膠體化學知識的.

§325 膠體的種類

如在膠體液中,凡由一物的質點分散於他種物質中所成者,名曰**分散系** (Disperse system),所懸浮的質點,名曰**分散質** (Disperse phase),懸浮此種質點的媒劑,名曰**分散劑** (Disperse medium).兩者的關係,好像眞溶液中的溶質與溶劑一般.廣義而言,分散質、分散劑

可以爲固態、液態，也可以成爲氣態，因而兩兩組合時，可生下列八種分散系：*——

	分散媒	分散質	實例
1.	氣體	液體	雲、霧
2.	氣體	固體	煙、塵埃
3.	液體	氣體	泡沫
4.	液體	液體	乳汁、乳膠液
5.	液體	固體	墨汁、懸膠液
6.	固體	氣體	輕石、麵包
7.	固體	液體	凝凍的水凝膠
8.	固體	固體	多種合金

上列表中所舉各種分散系實例，當然在通常狀況下有的不完全合乎膠體的條件.如麵包、雲霧、泡沫等，因爲其中分散的質點往往直徑在0.1μ以上，用肉眼或顯微鏡可得察見.

在膠體化學中，通常所注意的是4，5兩種內的**乳膠液** (Emulsoid) 和**懸膠液** (Suspensoid).

所以膠體通常分做二大類：——(1) 懸膠液，乃固體質點懸浮液中所成的膠體.(2) 乳膠液，乃液體質點懸浮液中所成的膠體.前者的例，如金屬、金屬硫化物

*任何兩種氣體均可自由混合，而成氣體與氣體的眞溶液.

的膠體液,後者的例,如澱粉液,與蛋白質溶液.

§326. 布朗運動

大約一百年前,英國植物學家布朗氏(Robert Brown)發見細小的花粉,懸浮在水中時不絕地曲折運動.倘若我們把金紅石(Rutile, TiO_2)做成懸濁液放在顯微鏡下觀察,可見該物的質點作迅速雜亂的運動.在超顯微鏡下所見的膠體微質點的運動也是這樣,稱做布朗運動(Brownian movement).凡直徑小於 0.1μ 的質點,都有這種通性.這種無規則而持久的運動,是由於溶劑分子撞擊而來,溶劑的分子本身也在不絕運動.我們固然看不見溶劑的分子,但是可看見因被分子撞擊而運動的稍大的質點,所以從質點的布朗運動,就可設想到分子確在不停地飛躍着.



圖 116. 布朗運動

§327. 膠體的製法

製備膠體的重要方法,列述如下:——

(1) 分散法 (Dispersion method)

將大於0.1μ的質點,分散成膠體狀態的質點.

a. 用液體作細散劑 (Peptizing agent)　加入化學劑而使大的質點碎細成膠體狀態質點的作用,叫做細散作用 (Peptization). 水是常用作細散劑的,以造成澱粉、白明膠、阿剌伯樹膠等的膠體液,其作用即在使分散質的質點細散成膠體質點,熱水的細散作用大於冷水. 所謂膩之能溶解火棉 (§ 278), 實際上膩也處於細散劑的地位.

b. 利用離子以行細散作用　膠體質點的表面,往往具有吸附離子的能力,有的易於吸附陽離子,有的易於吸附陰離子.假定在液中的膠體質點均吸附有相同離子,帶有了相同的電荷,因為同電相斥的原因,乃使質點在液中攪旋,而失却集結成大質點的傾向,因而膠體液乃可穩定.

溴化銀本是不溶性固體,但液中若有過量的Ag^+離子,便能使溴化銀構成懸膠液而不起沉澱,即因溴化銀質點上吸附了Ag^+離子之故.若液中有過量的Br^-離子,則膠體質點改吸收Br^-離子,而荷陰電,也能不起沉澱.在陶瓷工業中,即利用黏土的膠體性.在製模時,欲使黏土易於注入模型,並易就範,必需多量之水,因之烘焙時,易起龜裂現象.欲求減少水量而能保持黏土的流動性,則當加少量的氫氧化鈉於其中.黏土質點吸附OH^-離子的結果,即使黏土質點細散化,而傾注入模型中時,得流動自如,一若含有多量之水然.

c. 電弧法　在水中要製成多種金屬的膠體,應通電流使浸在水中的兩金屬棒中間發生電弧.這時所通過的強電流,能使電弧下的金屬,分裂成膠體狀態的質點.

(2) 結集法 (Condensation method)

把質點小的分子結集成較大的膠體質點.

a. 還原法　金、銀、汞、鉑和鈀的鹽類在水溶液中極易還原成游離狀態的金屬分子,在特種狀況下,使金屬分子結集時的質點

比較微細,不致引起沉澱,便形成懸膠液.

例如含有碳酸鈉的氯化金熱溶液中,放入數滴黃磷的醚溶液,液體起初呈淡黃色,繼則棕黃,最後變成純紅色,而且非常清澄.這時磷已和氧化合,還原出來的金,却成膠體狀態.別種還原劑也可以代替磷,而得紫色或藍色的金膠體.至於顏色不同的原因,乃由於所還原出來的金的質點大小不同.更有一例,用硫化氫通入鎢鹽的酸性溶液中,則作用後可製成紅色的硫化鎢膠體.

b. 離子濃度低時的生成法 硫化氫與三氯化砷作用時,立生黃色硫化砷的沉澱:

$$2AsCl_3 + 3H_2S \longrightarrow 6HCl + As_2S_3 \downarrow \qquad (1)$$

若將三氧化二砷在水中沸煮,而加硫化氫時,則As_2S_3不沉澱,而成淡黃色懸膠液:

$$As_2O_3 + 3H_2S \longrightarrow 3H_2O + As_2S_3 \qquad (2)$$

(1)與(2)的分別,即在(1)的副產物中有酸,能起電離,(2)的副產物中是水,不起電離.若在(2)的懸膠液中加入少量的鹽酸或他種鹽類,便立起凝析現象.可見膠體中所懸浮的質點本荷負電,若加入荷正電的氫離子、鈉離子等,便中和其電荷而引起沉澱作用.所以要得到一種不溶性鹽在生成時的懸膠液,則液中便不可具有與膠體質點電荷相反的離子,即使具有,離子的濃度也要很低.

c. 水解作用 滴氯化鐵溶液於熱水中,則得呈暗紅色的液體,此因氯化鐵起水解作用,而生氫氧化鐵之故.

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3HCl$$

如用透析法* (Dialysis)除去鹽酸,則得氫氧化鐵的懸膠液.鋁鉻等的氫氧化物的懸膠液,也可按同法製造.

---

*透析 晶體(砂糖、酸、鹼、鹽等)的溶液,每可通過羊皮紙的半透性膜,但膠體物質如矽酸、澱粉、卵白、膠等的膠體液,每不能通過.利用此性質,可將晶體溶液與膠體液分離,這種方法,叫做透析.

§328. 膠體的凝析

膠體質點都負有電荷，有時全部負陽電荷，有時全部負陰電荷，這許多質點也和離子一樣，在電場中游移．倘使這時有與其電荷相反的離子被質點所吸附，則電性被中和，這種中性的膠體質點，常立即成沉澱．因此，很多的膠體，如多種金屬和硫化銻的，僅在特殊狀況之下穩定．電解質的加入，每能使膠體質點凝集而澱離，這種現象名曰**凝析**(Coagulation)．懸膠液的凝析物質，通常不能使之再溶解而成膠體．例如，加酸類於硫化銻膠體溶液中，可促成紅色硫化物的凝析．或注加相當量的酸類或鹽類到金的膠體中，也能促成金的凝析．

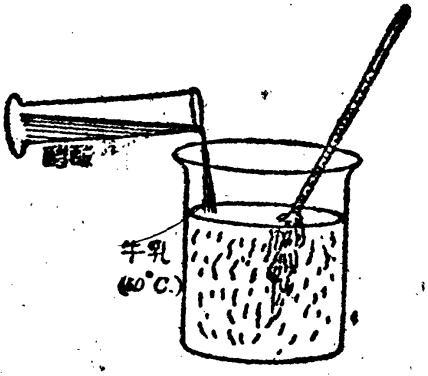


圖 117. 加醋酸到牛乳中，使酪素發生凝析．

加稀醋酸於溫牛乳中，可使膠體酪質凝析(圖 117)；但在此例中，凝析作用是可逆的，因爲凝析的酪質，可溶在稀鹼溶液中而再成膠體．由膠狀的橡樹汁中製取生橡皮，也是靠着加入醋酸，使凝析現象發生後得到．生橡皮雖和乳酪不同，不能溶在稀鹼中，但也能溶在

多種有機溶劑中,成爲'膠體溶液'.

§329. 保護膠體

加入少量膠體物質,每能防止他種比較不穩定的膠體的凝析作用.例如,有了阿剌伯膠存在時,可使金屬膠體容易製造;這時雖加入少量的鹽和酸,也不能使其發生凝析.亞基羅(Argyrol)是一種藥用的銀膠體.在製造時,要採用適當的保護膠體(Protective colloid).

保護膠體的使用法,有很多實用的例.油和醋的懸濁液,頃刻就能自行分開,但是,如果加入蛋黃中的膠體物質,則能成爲耐久的稠糊.這是可口的食物,其中的膠體質點,乃是油的微滴,而保護膠體就是蛋黃.保護膠體有時稱爲**乳膠劑**(Emulsifying agent).酪質就是牛乳中的乳膠劑,能使多量的奶油保存在液中.極細的石墨粉在水中或油中生成的膠體,叫做**水滑料**(Water dag)或**油滑料**(Oil dag).也是應用保護膠體所造成,在潤滑劑中有很廣的用途.

保護膠體的作用,大概由於其能附着在他種膠體上,成爲一層保護膜.一種膠體附着在他種膠體上,或一種電解質附着在膠體上,這類現象叫做**吸附**

(Adsorption). 極細的固體粉末或多孔的固體(例如木炭),每能藉這種吸附作用以吸收巨量氣體,防毒面具就應用此性質造成.此外,染料之能附着纖維,肥皂之能除滌汚穢,也與吸附作用有關.

§330. 凝凍

許多膠體,在冷却或蒸濃後,即變成凝凍(Jelly)狀的物質,叫做膠凝體(Gel). 最常見的例就是白明膠,其5%的溶液,冷到18°時就結成凝凍了. 膠凝體通常祇要加熱或加水,就可以變成稀薄液體,這有時稱做膠溶體(Sol). 關於膠凝體最可注意的性質,就是加入極微量的膠體物質到溶液中,往往足以使溶液變成堅硬的膠凝體. 因此,相當少量的乾物質,如白明膠,可在溶液中生成大量的膠凝體. 由水果直接製成的果漿,都是膠凝體,乃因水果中存在了膠體物質的膠體醣(Pectin)而生成. 固態酒精(Solid alcohol)是用飽和醋酸鈣溶液,在含有脂蠟酸的變性酒精中,發生作用而變成的膠凝體.

§331. 質點在氣體和固體中的分散

氣體和固體中,有如下的分散現象. 煙乃是極微

細的碳粒分散在氣體中所成的懸濁體.在有些煙中,質點不久就聚結成大塊而沉下,但也有很微小的質點分散在氣體中後,長久方才沉下.假使氣體中所懸浮的是液體的質點,卽生成霧.泡沫和霧恰好相反,因爲泡沫是由於微細氣泡分散在液體中形成的.

煙中的質點和其他的膠體質點相同,也負有電荷.美國化學家科提利爾氏(Cottrell)根據這項原理,使煙在帶電的金屬板和導線中間流動,創成一種沉澱質點的方法.在電場中,帶電的微粒,都移向和其電性相反的金屬板上,中和了電而凝集成灰塵墜下.科氏的方法,不僅能除掉許多工業上的煙害,並且還能收回自煙中飛散掉的有用物質.例如在熔礦廠或鑄造廠的煙灰中,常含有價值的金屬氧化物,在水泥廠的煙灰中,常含鉀的化合物,皆可用此法收回了利用.

固體、液體、或氣體的極微細質點,也每能分散在固體中.尋常這種固態膠體都具有極美麗的顏色.譬如玻璃中的膠體金,能使玻璃帶有紅寶石的美色.而且祇須加入少量的膠體物質,就能顏色很深.像紅玻璃中,祇要加入0.1%就夠了.

習　　題

1. 乳膠液、懸膠液、乳濁液、和懸濁液四種物質,如何區別?

2. 河水含多量的膠體物(黏土);試解釋這種特質在河口洗積成三角洲的作用.

3. 就本章所供給的膠體化學的知識,試解釋'打臊蛋'和'製涼粉'所含的原理.

4. '吸附'是什麼意思,試舉例說明.

5. 膠體化學對於日常生活有何關係?

6. 試解釋膠凝體和膠溶體.

第四十章　熱化學

§332. 化學變化與熱能

化學反應時，常伴起熱能的變化．研究化學變化與熱能的關係，乃是熱化學(Thermochemistry)的任務．這種科學是化學中的一部．

變化時有熱隨伴放散的化學反應，叫做放熱反應(Exothermic reaction)．一旦誘起這種反應之後，反應自能繼續進行，多數的化學變化屬於這類；燃燒和氧化即是最好的例．化學性質愈活潑的物質，在放熱反應中，愈可放出多量的能．例如硝化甘油，是含能最多的爆發藥，爆發時，一瞬間放出多量的能，造成偉大的破壞力量

反之，變化時伴起吸收熱能的化學反應，叫做吸熱反應(Endothermic reaction)．例如氯酸鉀一定要吸收得相當的熱能，才能分解成氧和氯化鉀．這種反應進行時，假使斷絕外界能的供給，反應即不能繼續．

由於熱反應生成的化合物，因爲比其成分物質

含能力得少,所以要供給熱或他種的能,才能促其分解.例如氫和氧化合生成水時,放出多量的熱,所以使水分解成原來的兩種元素時,非把水熱到高溫或通以電能不可.反之,由吸熱反應化合生成的物質,比較原來物質必含有更多的能,因而易於分解,分解時仍放出以前所吸收的能.

普通的化學方程式,祇表示參與變化的各物質間的質量比例,不能表示伴變化而起的能量變化.研究熱化學時,最要注意熱能發生怎樣的變化,因而常採用如下的方程式表示之,特稱爲**熱化學方程式**(Thermochemical equation). 例如:

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2+94{,}300 \text{ cal.}$$

$$N+O \longrightarrow NO-21{,}600 \text{ cal.}$$

在第一例式中,表示一克分子量氣態的氧(32克)與一克分子固態的碳(12克)相化合,能生成一克分子二氧化碳(44克),其時放熱94,300卡.也可說碳粒12克和氧32克中所含的能的全量,較之二氧化碳44克所含有的多94,300卡.在第二例式中,表示氣態的N與O各一原子量化合時,要吸收熱能,其量爲21,600卡.

同一物質,當其物理狀態有差異時,所含的能量也有差異,因之在熱化學方程式中,最好把參與變化

的物質的狀態註明*,例如:

$$2H+O\longrightarrow(H_2O)+67{,}600\ cal.$$

$$2H+O\longrightarrow H_2O+57{,}945\ cal.$$

$$NaOH\ aq.+HCl\ aq.\longrightarrow NaCl\ aq.+13{,}700\ cal.$$

$$NaOH\ aq.+HCl\longrightarrow NaCl\ aq.+31{,}100\ cal.$$

§333. 反應熱的種類

與各種化學反應伴起的熱量變化,因化學反應的性質而有種種名稱,例如:

(1) **生成熱** (Heat of formation) 即各化合物1克分子,由其成分元素生成時,所放散或吸收的熱量.

(2) **分解熱** (Heat of decomposition) 即各化合物1克分子分解爲其成分元素時,所吸收或放散的熱量.

(3) **溶解熱** (Heat of dissolution) 即各化合物1克分子溶解於多量溶劑中,造成極稀薄的溶液,以至雖再釋稀而溫度不增高時,所放散或吸收的熱量.物質溶解時,由生成溶液濃度上的差異,溶解熱也因而不同.普通所謂溶解熱,乃是指濃度的變化至不影響於熱量的極稀薄溶液而言.在特別情形中常先指示生

* 例如氣態物質即用化學式;液態,用化學式圍以括弧( );固態,化學式圍以〔 〕;水溶液,則在化學式下加註aq. (=aqueous).

成溶液的濃度,再表示溶解熱.

對於物質1克分子的某種濃度的溶液,更加入溶劑來稀釋的時候,其所放散或吸收的熱量,叫做稀釋熱(Heat of dilution). 這種熱量對於溶液起初和生成時的濃度有關,而有種種的值.

電解質溶於水中而起電離作用時,也常伴起熱能的變化. 凡一克當量的物質電離時所產生的熱量,叫做電離熱(Heat of ionization). 因而在電解質的溶解熱和稀釋熱中,尙含有電離熱.

一種含有結晶水的鹽類的無水物,在溶於水中時,則發生溶解熱. 但此熱量常較同種鹽類的晶體溶解時的溶解熱爲大,這兩種值的差,特名水合熱(Heat of hydration). 水合熱乃是無水物溶於水中時,要先和水結合而成晶體,所多吸收或放散的熱量.

(4) **中和熱** (Heat of neutralization)　酸和鹽基各1克當量,使之中和,則放散熱量,此種熱量名中和熱. 但熱量多少,是同酸、鹽基二者的強弱和濃度有關. 強酸和強鹽基的稀薄溶液中和時,中和熱大約一定——卽在13,700卡左右. 這種現象,可由電離學說解釋. 強酸和強鹽基以及中和所得的鹽在稀溶液中,都是近於全部電離的,所以中和熱的發生,可用下式代表:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + 13{,}700\ \text{cal.}$$

至於弱酸和弱鹽基中和時所生成的中和熱，還包含着因中和而促進弱酸和弱鹽基電離時所生的熱，其值不能一定，但大概似近於13,700卡.

(5) 燃燒熱(Heat of combustion). 燃燒熱乃各一單位質量的物質(常以1克分子量爲單位質量)，同氧化合而完全燃燒時所放散的熱量. 由燃燒熱的測定，可以比較各種同素異形物所含的能量. 例如碳的三種同素異形物(1克原子)的燃燒熱，據測計結果，得表示如下:

$$C(\text{金剛石}) + O_2 \longrightarrow CO_2 + 94{,}300\ \text{cal.}$$

$$C(\text{石墨}) + O_2 \longrightarrow CO_2 + 94{,}800\ \text{cal.}$$

$$C(\text{無定形碳}) + O_2 \longrightarrow CO_2 + 97{,}650\ \text{cal.}$$

由上式可見無定形碳含能最多，設使無定形碳變化成金剛石，則須放散3,350卡的熱能，即

$$97{,}650\ \text{cal.} - 94{,}300\ \text{cal.} = 3{,}350\ \text{cal.}$$

測定燃燒熱，可以比較各種燃料、營養物的價值，實際上用途很廣.

§314. 黑斯定律

化學反應產生時所伴起的熱量上的變化，同反應前的反應

物質以及反應後所生成物質的種類與狀態有關，而同變化中所經過的手續無關——名曰赫斯定律(Hess' law)，換句話說，假是由一系的物質變成他系的物質，不問經過何種途徑而使變化完成，其在反應時所伴起的熱量變化的代數和是一定.這是熱化學中基本的定律，舉例如下：

(1)　$NH_3 + HCl \longrightarrow [NH_4Cl] + 42,600$ cal.

$[NH_4Cl] + aq \longrightarrow NH_4Cl$ aq. $- 4,200$ cal.

(2)　$NH_3 + aq \longrightarrow NH_3$ aq. $+ 8,820$ cal.

$HCl + aq. \longrightarrow HCl$ aq. $+ 17,130$ cal.

NH_3 aq. $+ HCl$ aq $\longrightarrow NH_4Cl$ aq. $+ 12,450$ cal.

在上式(1)中，熱量的代數和是 $42,600 - 4,200 = 38,400$，卡，在(2)中代數和是 $8,820 + 17,130 + 12,450 = 38,400$ 卡，所得的值是一致的.

§335. 原子熱與分子熱

一元素的比熱與原子量的乘積，叫做原子熱(Atomic heat)，多數固態元素的原子熱，略有相同的定值，平均爲6.4，是名**廣隆·伯第定律**(Dulong-Petit's Law)，爲二氏於1819年提出，古來常應用以助原子量的測定.即

原子熱(6.4)÷比熱＝原子量

比熱與分子量的乘積，叫做**分子熱**(Molecular heat)，固體化合物的分子熱，等於構成其分子的各原子的原子熱之總和.即原子熱不因在化合物中而變化，是名**那曼·科普定律**(Neumann-Kopp's Law)，於1865年提出.

習 題

1. 何謂化學能?試舉例說明化學能與熱能的關係.

2. 由下面的實驗結果,應用黑斯定律,求出H_2S的生成熱:

$$2H+O\longrightarrow H_2O+68.0\text{ 仟卡}$$

$$[S]+2O\longrightarrow SO_2+69.36\text{ 仟卡}$$

$$H_2S+3O\longrightarrow H_2O+SO_2+133.46\text{ 仟卡}$$

3. NaOH aq. 與 HCl aq. 的中和熱量是 13,680 卡,但此鹽基對於醋酸、醋酸的中和熱各爲 13,400 卡, 13,800 卡,設醋酸、醋酸最初完全沒有電離化,則二酸的電離熱各有幾何?

4. $MgSO_4$, $MgSO_4\cdot H_2O$, $MgSO_4\cdot 7H_2O$ 的溶解熱各爲 20,280 卡, 13,300 卡, −3,800 卡,試述下列三式的水合熱:

(a) $$MgSO_4\longrightarrow MgSO_4\cdot H_2O$$

(b) $$MgSO_4\longrightarrow MgSO_4\cdot 7H_2O$$

(c) $$MgSO_4\cdot H_2O\longrightarrow MgSO_4\cdot 7H_2O.$$

第四十一章　週期律

§336. 元素的族類

現今已知的元素達92種，其性質自然是各式各樣；但這許多元素的性質間，也不無關係可尋。就其性質上最顯著的差異，可分做金屬元素和非金屬元素兩大類。金屬元素具有光澤，富延性和展性，是熱和電的良導體；而非金屬元素則反是。並且非金屬元素的原子在溶液中大都能生陰離子，因此又可稱爲陰性元素(Electro-negative elements)。非金屬元素的氧化物，溶於水中，則大都生成酸類，所以又可稱爲成酸元素(Acid-forming elements)。反之，金屬元素的原子則易化爲陽離子，其氧化物溶於水後，大都生成鹼性的氫氧化物，所以又可稱爲陽性元素(Electro-positive elements)，或成鹼元素(Base-forming elements)。照此種分類，固然大致可把元素區別，但也不無例外。氫就是個特例；所謂兩性化合物，也是例外。

更就金屬元素和非金屬元素比較，將其化學性

質相類似的元素歸諸一族，則元素的種類雖多，也可找出系統．像在非金屬元素中，可找出氫、氮、氯、氧和氟五元素性質相類似，自成一族；氟、氯、溴和碘自成一族；氧、硫、硒和碲自成一族；氮、磷、砷、銻和鉍又成一族．按諸金屬元素中，也有相仿的情形，例如鋰、鈉、鉀、銣，和銫五元素，性質類似，可歸諸一屬，叫做鹼族．此種將元素分爲族類，可把各元素的化學事項，作系統的歸納，以便記憶與應用．因爲同族各元素的性質，常有共同之點．

§387. 舊週期律

相關的元素，既然可以列爲族類，則元素的化學性質自然也會有基本的定律存在，俄國學者門德雷業夫氏 (Dmitri Mendeljeff, 1834—1907) 乃是明白指出元素可以依照系統排列的第一人．

倘若將所有元素，按照原子量(氫除外)排列，則第八個和第十六個元素爲氟和氯，這兩種物質很相似．試研究這最前面的十六種元素，類似這樣的關係還可看見，例如依着下面的方法列寫可見類似的元素在一縱列，如鋰和鈉是．

He(4) Li(7) Gl(9) B(11) C(12) N(14) O(16) F(19)

Ne(20) Na(23) Mg(24) Al(27) Si(28) P(31) S(32) Cl(35.5)

依照原子量順序排列元素，每隔一定距離，必有相似元素重現，由這種事實，我們可以說元素的性質與其原子量有一種週期性關係.

前面所說的就是舊週期律，對於元素的分類，頗稱完善.在這種系統中，各族類中的元素，譬如鹼金屬，都能得着各個的自然位置.不過也有兩個明顯的例外.倘若確照着原子量來排列，則鉀(39.1)應在氬後，再後爲氪(39.9).但依上列的排法，鉀就得放在氖與氬的下面，氪却要放在鋰和鈉的下面.氖和氬，以及鉀和鈉，化性的相似，是毫無疑義的；但是要使排列合理，就不能顧及原子量了，須得將鉀放在氪的下面.此外還有別的兩對元素，鈷和鎳，碲和碘，也有這種困難.從前有個時期以爲這些不合規則的元素，原子量的測計或有錯誤，可是經過反復試驗，終無錯處可尋.

門氏創製的週期律，雖有例外，但確是極偉大的科學通則，不僅能將一切既知的化學現象歸納成有系統的圖表，而且門氏得大膽說出許多化學上的預言，這些預言後來都逐步由實驗所證實.門氏創製週期表時，曾留下多處空白，俾得將已知性質類似的元素，歸納於同族中.他相信這些空白代表未發見的元素；而且根據這些空白的位置，還能正確預測此項未

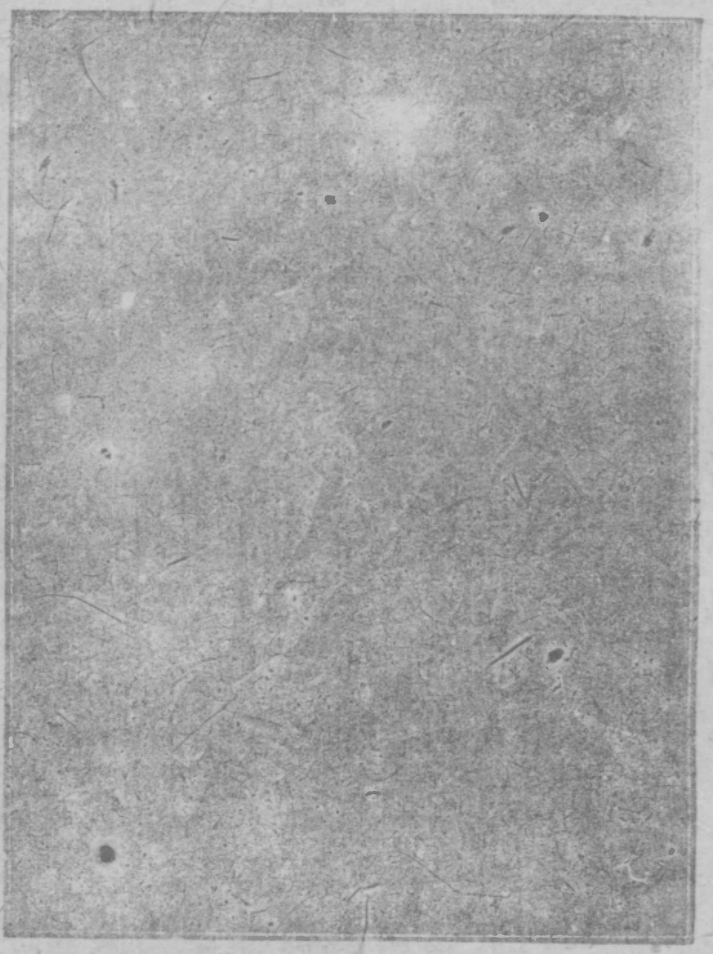


圖 118. 門德留業夫

(Dmitri Mendelèjeff, 1834—1907)

門氏俄國人,生於西伯利亞的托保斯基(Tobolsk),曾任聖彼得堡大學化學教授,一生所發表的化學論文在二百篇以上,其中以週期表最負盛名.當日德國化學家邁爾·路沙氏 (Lothar Meyer) 亦獨立發表關於週期律的論文,祇因邁爾氏的意見,大致可包括在門氏論文內,所以世人均推門氏爲週期律的功臣.

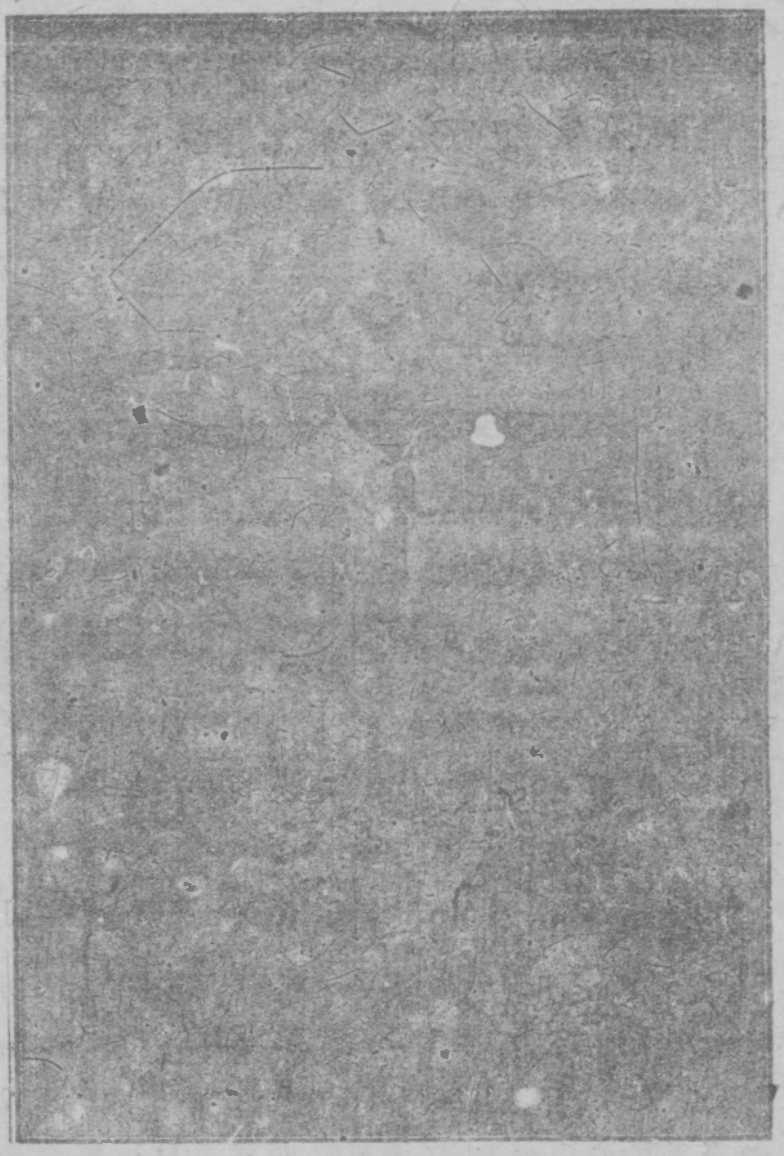


圖 119. 摩斯利

(Henry Gwyn J. Moseley, 1887—1915)

摩氏爲英國物理家,他對化學上的大貢獻,已詳於本書§338的課文,茲不復贅.摩氏於1915年在歐洲大戰中從軍出征,竟於土耳其中流彈而死,其時年僅二十七歲.

知元素的存在,以及其物理性質和化學性質.他這種預言有三例得了證實,茲舉一例如下表.他預言中的元素,新鋁 (*eka*-aluminum) 的性質,和後來發見的鎵 (Gallium) 非常相似,這眞是很可令人驚奇和佩服的科學預言.

鎵的性質	門氏的預言	發見後測定的值
原子量	約 68	69.0
熔點	低	30.1°
比重	約 5.9	5.93
對空氣的作用	無作用	紅熾時徐起氧化
對水的作用	紅熾時可有作用	高溫度時有作用

§.333. 新週期律

1912 年,英國青年科學家摩斯利氏(H. G. J. Moseley, 1887—1915) 創立了新週期律,這能適合一切元素,毫無例外.摩氏正在研究波長很短、貫穿力比尋常光線強的 X 射線,他發見了分散 X 射線爲光譜的方法.這種光譜當然看不見的,但可用照相機攝取而供研究.這方法所用的儀器名叫 X 射線分光鏡 (X Ray spectroscope). 摩氏曾用此器,研究各種元素在 X 射線管中經電子撞擊後所射出的 X 射線的性質,正好像本生氏藉分光鏡研究可見的"鈉焰"一樣.在 X 射

線管*中，摩氏用各種金屬作"對陰極"(Anti-cathode)，研

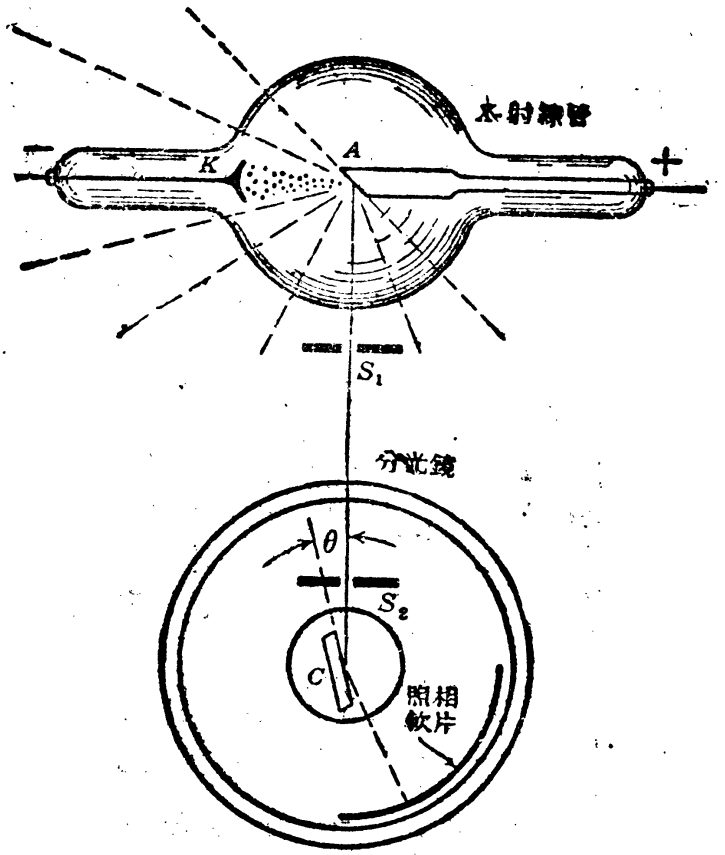


圖 120　X射線分光鏡的解剖圖

*含空氣或其他氣體的玻璃管，如用抽氣機抽成僅餘極微量的氣體的眞空管，再與高壓電流相接，則具特異現象；電通過管中時，呈藍色光．經精密研究可知由管的陰極 K (圖120)，有電子流 (§341, §347) 用高速度向外飛出．如置金屬一片在管內電子流的路徑中，以作對陰極 (圖中的A)，則電子急劇撞擊金屬板，而產生波長極短的射線，這就是X射線．X射線的透過力強於通常的光線，能通過玻璃射入周圍空間中．X射線不是普通的光或物質，爲目力所不見，僅係一種電磁波 (Electro-magnetive waves)．X射線對於照相乾片有效應．

究所射出的X射線的光譜,發見各元素在其光譜中,有一定波長的明顯細線;正和光譜圖中所表示的,由各種元素蒸氣生成的可見光線的光譜相仿(§384).不過X射線光譜中的細線數,比較可見光譜中的細線

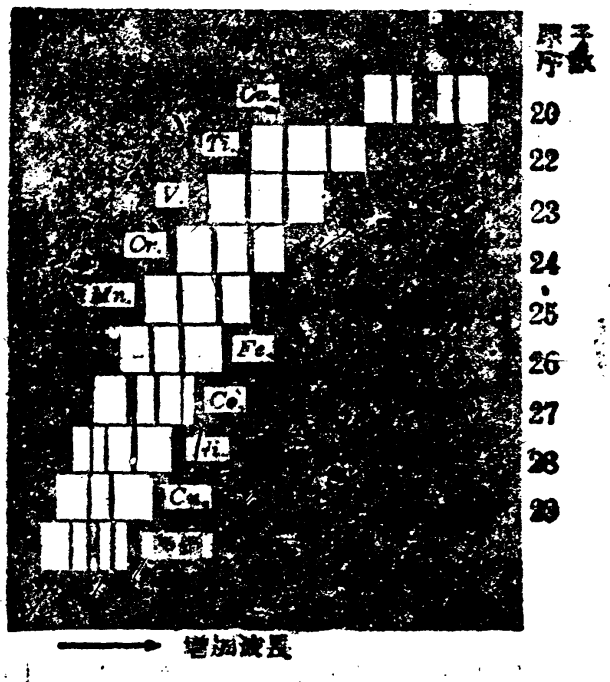


圖 121. X射線譜和原子序數

少些.摩氏由此乃得一重要發見.氏曾依原子量的順序,逐一試驗各種元素的X射線光譜,結果在得到的光譜裏所現出的每相鄰二元素的光譜線的波長,按着原子量的增加,成爲有規則地減短(圖121).

這樣,根據了X射線光譜的結果,可將元素排列.排列的順序,和依原子量排列的舊順序完全相同,祇

是那從前不規則的元素，在新排列中不再顛倒了，都可排在適當地位．在這種新排列法中，各元素現出的順序號數（以氫爲1），叫做原子序數（Atomic number）．由此，並可以把舊週期律修正如下：元素的化學性質，與其原子序數有週期性關係．這樣的週期律，比較正確．

近年以來，應用X射線光譜發見了多種新元素，如鉿、鐿、鎦、和鈥等，最初是由牠們的X射線光譜的特殊細線——特性線（Characteristic lines）檢出的．測得的波長恰好和預言的相等．

§339. 週期的分類

第434頁所附的元素週期表，和門氏最初創製的相似，不過根據摩氏定律作成的．在表中，原子序數列在元素的左旁，原子量列於元素的下面．

從週期表中，可見元素分成九類，第一類名叫零類，最後的名叫第八類．第三橫列以氫開始，尾末是鐵、鈷、和鎳；這三元素同屬於第八類．第四橫列在零類中無元素，與以前各列都不相同．這列的末尾是溴．第三與第四列合稱爲長週期（Long period），第一和第二列皆各稱短週期（Short period）．又第五和第六兩列以及第七和第八兩列，都各合稱長週期．如此可見長週期

表示原子序數及原子價的週期表

列	類 0	類 I	類 II	類 III	類 IV	類 V	類 VI	類 VII	類 VIII
0		1 H (1) 1.008							
I	2 He (0) 4.002	3 Li (1) 6.940	4 Be (2) 9.02	5 B (3) 10.32	6 C (4) 12.000	7 N (5) 14.008	8 O (6) 16.000	9 F (7) 19.00	
II	10 Ne (0) 2018	11 Na (1) 22.997	12 Mg (2) 24.32	13 Al (3) 26.97	14 Si (4) 28.06	15 P (5) 31.02	16 S (6) 32.06	17 Cl (7) 35.457	
III	18 A (0) 39.944	19 K (1) 39.096	20 Ca (2) 40.08	21 *Sc* 45.10	22 *Ti* 47.90	23 *V* 50.95	24 *Cr* 52.01	25 *Mn* 54.93	26 *Fe* 55.84 27 *Co* 58.94 28 *Ni* 58.69
		29 *Cu* 63.57	30 *Zn* 65.38	31 *Ga* 69.72	32 *Ge* 72.60	33 As (5) 74.91	34 Se (6) 78.96	35 Br (7) 79.916	
IV	36 Kr (0) 83.7	37 Rb (1) 85.44	38 Sr (2) 87.63	39 *Y* 88.92	40 *Zr* 91.22	41 *Cb* 92.91	42 *Mo* 96.0	43 *Ma* ?	44 *Ru* 101.7 45 *Rh* 102.91 46 *Pd* 106.7
		47 *Ag* 107.880	48 *Cd* 112.41	49 *In* 114.76	50 *Sn* 118.70	51 Sb (5) 121.77	52 Te (6) 127.61	53 I (7) 126.92	
V	54 Xe (0) 131.3	55 Cs (1) 132.91	56 Ba (2) 137.36	57-71 稀土族	72 *Hf* 178.6	73 *Ta* 181.4	74 *W* 184.0	75 *Re* 186.31	76 *Os* 191.5 77 *Ir* 193.1 78 *Pt* 195.23
		79 *Au* 197.2	80 *Hg* 200.61	81 Tl* 204.39	82 Pb* 207.22	83 Bi* 209.00	84 Po* 210.0(?)	85	
VI	86 Rn (0) 222.	87	88 Ra* (2) 225.97	89 Ac* 227(?)	90 Th* 232.12	91 Pa* 230(?)	92 U* 238.14		

的正中都有三個元素,同列於第八類中,這似乎取代了零類中的空位.在表中長週期的中部,用粗線圍着,元素以斜體字印出.這些元素自成爲大組中的小組,而其間互相的關係,比較其外的元素更爲密切,譬如,在第一類中,鹼金屬成爲一族,金、銀、和銅等又自成爲一族.

§340. 元素在週期表中的位置

週期表中指出的最重要的事實,是同類的元素,其原子價相同.零類中的元素,不能與任何元素結合,其原子價可認爲是零.

倘若沿了任一週期,由左向右觀察,可見各類的元素的原子價按序遞增(以氧化物爲根據).這種規則,彌足珍奇.我們再想到此種元素的分類,是根據元素在原子序數中所佔的位次而排列的,更可令人驚異.學者最好能將各種普通元素在表中的位置記熟.

非金屬在表中的位置　在最前兩個短週期中,第六和第七兩類,都是活潑的非金屬,易於生成陰離子,而第一和第二兩類都是很活潑的金屬.至於在各長週期中部的第八類中三種元素,都是較不活潑的金屬;但在此週期開始的金屬都是活潑的,居週期末

位的却是活潑的非金屬(如溴等).居於表的中部的非金屬元素,如碳、矽、和氮等,比較性質不活潑.第七類非金屬元素的原子價主爲一價,第六類主爲二價,第五類主爲三價,第四類主爲四價,這也可看出原子價在表中的遞變.

金屬在表中的位置 最活潑的鹼金屬,都同隸第一類,原子價是 1,能生成強陽離子和強鹼.屬於長週期中的金屬小組的元素,如金、銀和銅等,也隸於第一類,與鹼金屬有相同的原子價,化合物也相似,但牠們比較不活潑,且其氫氧化物都是弱鹼.在第二類的是鹼土金屬,如鎂、鈣、鍶、和鋇等,是比較活潑的金屬,原子價是2,也能生成鹼類.第二類中的鋅、鎘、和汞的性質,好像銅和銀一樣,比了鈣等要弱些,也是二價元素.在第三類中,有土族元素和稀土族元素.原子價都是 3.鋁和硼不列於長週期中,性質較強.至於在長週期中的稀土族元素,性質非常不活潑.原子序數中57—71 的元素,性質絕似,所以在表中祇占了同一格的位置.再向右邊,居於表的中部的各金屬元素,大都是重金屬,活潑力弱而且祇能形成弱鹼.最有興趣的事,那些原子價可以變動,而且生成有色離子的元素,都位居各長週期的中部;例如鐵、銅、錳、和鉻等.

總之,在週期表中,最活潑的金屬在第一類.最活潑的非金屬,是在第七類.至於一些很不活潑的金屬,都在長週期的中部.在這兩類之間,包含着原子價逐漸遞變,和生成逐漸遞變的電性相反的離子的元素.

習　　題

1. 舊週期律與新週期律有何區別?
2. 試舉例說明元素的排列,在麥氏表中比門氏表中爲自然.
3. 試述週期表對於化學家的用途.

第四十二章　原子的結構

§341. 電子說

化學家對於原子是構成物質的終極成分，不能再加分割的理論，直到1897年還是承認的．首先推翻這個信念的，是英國湯姆孫氏(J. J. Thomson)．湯氏認爲原子之中，還含有更微小的叫做電子(Electron)的質點．電子說的大意，是電子爲荷陰電的質點，一切原子都含有這種電子．所有電子，不問其來源若何，都彼此相同．後來美國物理學家密爾根氏* (Robert A. Millikan)接着做了更進一步的工作，把電子的質量和荷電，應用嚴密的論理，很精確地測算一番，而求得電子的質量僅當氫原子的$\frac{1}{1835}$，其所荷的電量，正與一價離子所荷的相等．

§342. 原子核

後來到1913年，英國的物理學家拉忒福德氏(Lord Rutherford)又指出原子中還有一個能與陰性電子中

*參閱密爾根著，經閱譯電子(大學叢書，商務版)．

和的陽性核存在.陽性核的發見,是把飛動極速而荷電的氫原子,撞擊氮、鈉、鋁和其他元素的原子使其裂開的結果.在每一例中,他都得到荷陽電的氫原子.因此他歸納了說:在各種原子的核中,必定有一個或多個荷陽電的氫原子存在,這叫做質子(Proton).

由這個觀點出發,各大科學家如丹麥物理學家波爾氏 (Niels Bohr) 等,更進而作精深的研究,結果建立完美的原子結構理論,其大意如下:一切原子可以認爲是由荷陰電的電子與荷陽電的質子所構成.因爲一切原子的電性是呈中和狀態,所以各原子的核中的荷陽電的質子個數,等於核外的荷陰電的電子個數.並且知道此個數即等於該原子的原子序數.92種不同的元素的原子,其所含的質子和電子的個數與排列法,都各各不同;任何元素的原子,所以與他種元素的原子不同,乃由於其質子和電子的個數和排列法不同.至原子全部的質量,實際上可認爲集中在原子核上.最簡單的原子是氫的原子,假定其中僅含有一個質子做核,一個電子繞着核迅速地轉動(圖122).這種原子結構圖,正類似太陽系.核好像太陽,繞行的電子,有如行星,核與電子間,也距有相當

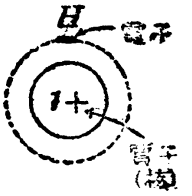


圖 122.
氫原子的結構

大的間隔.至於其他各元素的原子,核中的質子與核外的電子都比氫多.原子序數是92的元素,核外有92個電子,核所荷的陽電,其量適足與92個電子中和.

§343. 電子的排列

原子中的電子怎樣排列,以至電子怎樣繞核運動,有各種不同的學說.其中較妥善的學說,是假定原子核外的電子成層殼狀(Shell)的排列.大概情形如下:

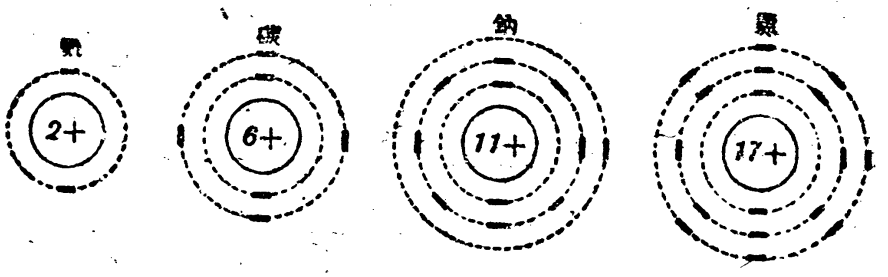


圖 123. 氦、碳、鈉、和氯的電子排列

(1) 核外的電子數,等於原子序數,其所排列的層數,在已知元素中最多爲7層.各層的原子各循圓或橢圓的軌道,而作繞核的運動.

(2) 各層中所能包容的最高電子數,依序爲2, 8, 18, 32, 50, 72 及 98 個,但在已知的元素中,最後3層的電子數均未能完滿.

(3) 原子的最外一層的電子,特名價電子(Valence

各元素的核外電子的排列法

原子	原子序數	層1	層2	層 3	層 4	層 5	層 6	層7
H	1	1						
He	2	2						
Li	3	2	1					
Be	4	2	2					
B	5	2	3					
C	6	2	4					
N	7	2	5					
O	8	2	6					
F	9	2	7					
Ne	10	2	8					
Na	11	2	8	1				
Mg	12	2	8	2				
Al	13	2	8	3				
Si	14	2	8	4				
P	15	2	8	5				
S	16	2	8	6				
Cl	17	2	8	7				
A	18	2	8	8				
K	19	2	8	8	1			
Ca	20	2	8	8	2			
Sc	21	2	8	8	3			
Ti	22	2	8	10,9,8	2,3,4			
V	23	2	8	11,10,9,8	2,3,4,5			
Cr	24	2	8	12,11,8	2,3,6			
Mn	25	2	8	13,12,11,9,8	2,3,4,6,7			
Fe	26	2	8	14,13	2,3			
Co	27	2	8	15,14	2,3			
Ni	28	2	8	16,15	2,3			
Cu	29	2	8	18,17	1,2			
Zn	30	2	8	18	2			
Ga	31	2	8	18	3			
Ge	32	2	8	18	4			
As	33	2	8	18	5			
Se	34	2	8	18	6			
Br	35	2	8	18	7			
Kr	36	2	8	18	8			
Rb	37	2	8	18	8	1		
Sr	38	2	8	18	8	2		
Y	39	2	8	18	8	3		
Zr	40	2	8	18	9	4		
Cb	41	2	8	18	8	5		
Mo	42	2	8	18	12,11,10,8	2,3,4,6		
Ma	43	2	8	18	?	?		
Ru	44	2	8	18	14,13,12,8	2,3,4,8		
Rh	45	2	8	18	15,14,13	2,3,4		
Pd	46	2	8	18	16,14	2,4		

各元素的核外電子的排列法

原子	原子序數	層1	層2	層 3	層 4	層 5	層 6	層7
Ag	47	2	8	18	18	1		
Cd	48	2	8	18	18	2		
In	49	2	8	18	18	3		
Sn	50	2	8	18	18	4		
Sb	51	2	8	18	18	5		
Te	52	2	8	18	18	6		
I	53	2	8	18	18	7		
Xe	54	2	8	18	18	8		
Cs	55	2	8	18	18	8	1	
Ba	56	2	8	18	18	8	2	
La	57	2	8	18	18	8	3	
Ce	58	2	8	18	19	8	3	
Pr	59	2	8	18	20	8	3	
Nd	60	2	8	18	21	8	3	
Il	61	2	8	18	22	8	3	
Sm	62	2	8	18	23	8	3	
Eu	63	2	8	18	24	8	3	
Gd	64	2	8	18	25	8	3	
Tb	65	2	8	18	26	8	3	
Dy	66	2	8	18	27	8	3	
Ho	67	2	8	18	28	8	3	
Er	68	2	8	18	29	8	3	
Tu	69	2	8	18	30	8	3	
Yb	70	2	8	18	31	8	3	
Lu	71	2	8	18	32	8	3	
Hf	72	2	8	18	32	8	4	
Ta	73	2	8	18	32	8	5	
W	74	2	8	18	32	10,8	4,6	
Re	75	2	8	18	32	?	?	
Os	76	2	8	18	32	14,13,12,10,8	2,3 4,6,8	
Ir	77	2	8	18	32	14,13	3,4	
Pt	78	2	8	18	32	16,14	2,4	
Au	79	2	8	18	32	18	1	
Hg	80	2	8	18	32	19,18	1,2	
Tl	81	2	8	18	32	18	3	
Pb	82	2	8	18	32	20,18	2 4	
Bi	83	2	8	18	32	18	5	
Po	84	2	8	18	32	18	6	
Ab	85	2	8	18	32	18	7	
Rn	86	2	8	18	32	18	8	
Vi	87	2	8	18	32	18	9	1
Ra	88	2	8	18	32	18	8	2
Ac	89	2	8	18	32	18	8	3
Th	90	2	8	18	32	18	8	4
Pa	91	2	8	18	32	18	8	5
U	92	2	8	18	32	18	10,8	4,6

electrons), 其最多個數爲8(除了氫和氦以外), 價電子個數, 與元素的正原子價相同(§346). 最外層的電子增至8個時, 就構成穩定的八隅體(Octet). 如果因爲電子的排列法不同, 以致最外層的價電子數可有多種時, 則該元素有顯著的變原子價(§77). 各種元素的原子中的電子在核外的各層排列法, 參見附表.

電子在空間是作立體的排列, 難有圖來表示, 普通都以核爲中心, 以同心圓代表各層次, 各圓上的短粗線代表電子. 例如氫、碳、鈉、和氯的電子的排列法, 如第123圖所示.

§344. 核的結構

關於原子結構的問題, 仍有許多還在物理學家和化學家的研究中, 但有幾種假設, 可認爲已經成立. 舉例如下: (1) 原子所含的質子, 都在核中; (2) 原子的重量, 主爲核的重量; (3) 原子是中性, 故核內的質子和核外的電子數目相等; (4) 在研究原子的正確重量時, 應知除了可與核外電子中和電性的質子外, 核中尙有額外的質子. 此在電子論中, 又增加一種中子(Neutron)的設想.

中子假定是質子和電子的密合體. 每個中子包

含質子和電子各一個,其體積比通常的氫原子還小百萬倍,而其質量與氫核(質子)相同.總之,任何原子的核,其中祇含有質子和中子.例如鈉原子的核心中,假定含質子11個,中子12個,而鈉的原子量是23(圖124).

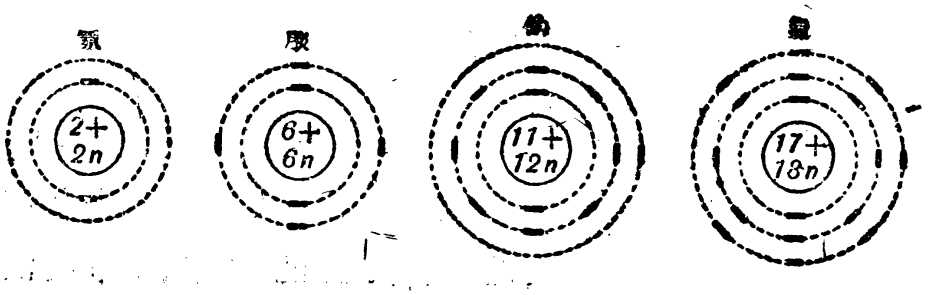


圖124. 氫、碳、鈉、和氯四原子的核心

即原子量約等於原子核中的質子及中子的個數的和.鈉原子中的核外電子有11個,其電荷正好與核中的11個荷陽電的質子相抵消.

§345. 電子說與電離說

氯化鈉溶在水中,能離解成氯離子(Cl^-)和鈉離子(Na^+),此等離子帶有電荷;根據電子說,便可解釋離子的成因.在原子中,有許多繞核轉動的核外電子,此等電子可由此原子移轉到他原子.氯化鈉溶在水中時,鈉原子中的一個電子便能移轉到氯原子上去.鈉原子消失了一個陰性電子,所以鈉原子便帶一個陽

電荷而成鈉離子:

$$Na - \epsilon \longrightarrow Na^+ \qquad (\epsilon 代表電子)$$

同時,氯原子得到了來自鈉的一個陰性電子,便荷有陰電,而成氯離子:

$$Cl + \epsilon \longrightarrow Cl^-$$

§346. 電子說與原子價

爲什麼氫和鈉等原子會消失電子,生成陽離子,而氯和溴等原子却向他種原子取得電子而成陰離子呢?這個問題也可由原子結構來解釋.

鈉原子的結構,略如圖128所示,其核中有11陽電單位(質子),核外有11個電子,排成2,8,1三層.此時應特別注意鈉原子的最外層,祇有一個電子.這個最外層的電子失去時,鈉原子就變成荷有一單位陽電了,而成鈉離子Na^+,所以可知其原子價爲+1.再舉氯元素爲例,其原子如圖123所示,核荷有17個陽電單位,所以核外應有17個電子.其電子排列的方法是2,8,7三層,那末外層祇要加上一個電子便能完成八隅體,所以氯原子有向他處吸取一個電子的趨勢.在氯原子借得一個電子時,原子就荷了一單位的陰電,成爲氯離子Cl^-,所以氯的原子價爲-1.

同樣,鈣原子的核外電子的最外層有2個電子,這兩個電子易於失去,而成鈣離子Ca^{++},所以鈣的原子價是+2.硫原子最外層的電子有6個,所以需要2個電子,成爲硫離子S^{--},所以硫的原子價是−2.原子中最外層的電子,可以決定元素的原子價.所以叫做價電子.一元素的原子價,就是使其最外層完成八隅體時,該原子應獲得或應消失的電子數.

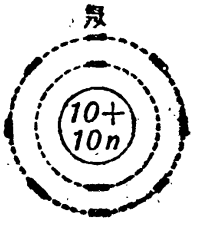


圖125.
氖原子的結構

如氖等稀有氣體元素,其最外層已經完全(圖125),成爲穩定的八隅體,所以氖既不能取得電子也不能失去電子,因此氖不能生成離子,其原子價是零.稀有氣體之完全惰性,也可據此解釋.

決定原子價的價電子的數目,在週期表中,標註在符號右旁的括弧內.其用符號的表示法,如圖126所示.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
$\dot{H}$	He	Li	$\dot{B}e$	$\dot{B}\cdot$	$\dot{C}:$	$\dot{N}:$	$\dot{O}:$	$\dot{F}:$
X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	
$:\dot{N}e:$	Na	Mg	$Al\cdot$	$Si:$	$\dot{P}:$	$\dot{S}:$	$\dot{C}l:$	

圖126. 原子層殼上最外層電子的簡單表示法.符號表示原子的其餘部分.

§347. 金屬與非金屬

我們常把銀、銅、鉛、和金等元素，歸諸金屬，均是熱和電的良導體；硫等元素則爲非金屬，乃是不良導體，或絕緣體．物理學上認爲電流是由電子在流動狀態所產生，我們可以想像金屬中有結合不牢的電子存在，使其運動時，即構成電流．從各種金屬元素的結構圖，也可見其外層電子，比較爲少(1, 2或3)．例如鉀和鈉的外層，只有一個電子(圖127)，這個電子，與原子中的其餘電子，結合疏鬆，很易失掉，以致祇要用

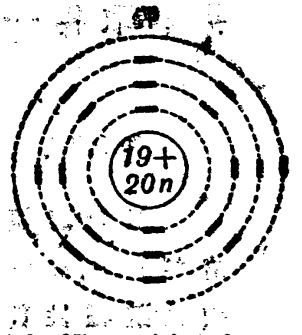


圖127. 鉀原子的結構

光線射過，就可以擋離，這就是光電池的原理．在導電的銅絲中，很易想像到銅原子最外層的電子易於脫離，對於導電有何等重要的關係．無線電機上所用真空管中的鎢絲，受到電流的熱後，使其原子中外層的電子鬆離，然後方被帶陽電的金屬板吸引，而構成整流、擴音等作用．

至於非金屬中，外層的電子和原子的其餘部分結合得非常之緊，所以是電的不良導體．非金屬原子的外層，常近於完全的，缺少的祇僅一二個電子(圖128)，所以祇有奪取需要的電子而變成陰離子的傾向，不

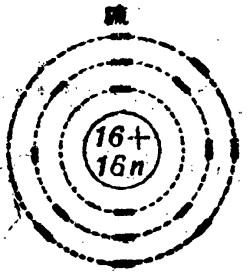


圖128. 硫原子的結構

能分離電子以造成電流.

金屬原子的外層電子較少,除放棄其最外層的少數電子而給與其他原子外,不能成爲完全的八隅體,但在非金屬中,其外層的電子較多,祇要從金屬中取得一二電子,就可以完全八隅體了.所以金屬能'借出'電子,非金屬能'借入'電子;於是金屬便能生成陽離子,非金屬便能生成陰離子.大抵元素僅能失去或取得一二個電子的,其化學性比較活潑.

§348. 極性化合物和非極性化合物

多數鹽類在熔融或溶解後,都能導電.這種化合物最普通的溶劑爲水,有些鹽類能溶於他種溶劑之中,所成溶液,也能導電.鹽類的這種性質,也可以用電子論來解釋.因爲鹽類可以說爲由荷電相反的陰陽離子相吸引而結合構成;當其熔融或溶解時,乃離解成離子,故能傳導電流——這類化合物,稱爲極性化合物(Polar compounds).屬於這類的,多爲簡單的鹽類.蔗糖、甘油、脂肪和酒等物質,不論本身或溶液,都不能導電,叫做非極性化合物(Nonpolar compounds).氫分子(H_2)、氧分子(O_2)、二氧化碳(CO_2)、和硫黃(S_8)等多種簡單而重要的物質,也是非極性化合物.

也有許多物質,難於即刻斷定其是否爲極性物質.譬如氯化氫的水溶液(鹽酸)雖然是良導體,可是純液態氯化氫却不導電.除水以外,雖尚有許多溶劑可以溶解氯化氫,但所成溶液,除水溶液之外,都不導電.又如純淨的濃硫酸不是導電質,其水溶液却是良

離體;可知此等物質,在水溶液中,一定變成了離子.純淨時,則成非極性化合物的狀態.

按照最近關於極性化合物的結構的觀念,晶體是由有規則的陰陽離子排列構成(§ 94),其陰陽離子的電荷恰好中和.金屬原子失去電子,即成陽離子.非金屬原子,或非金屬的基(如 SO_4)獲得電子,即成陰離子.原子或基變成離子時所得失的電子數,即離子價 (Valence of ion).

例如鈉和氯化合而成氯化鈉時,鈉原子失去一個電子,氯原子得到一個電子,所以一個鈉原子和一個氯原子相結合.金屬鈣和氯化合時,每一鈣原子析離兩個電子,成爲帶兩正電荷的離子,接受這兩電子,定須兩個氯原子;所以結果生成了氯化鈣($CaCl_2$).金屬鋅溶於硫酸中時,鋅因失去2電子而成鋅離子,這兩個電子,就中和溶液中的兩個氫離子上面中和其陽電,變成氫原子,結果形成氫氣逸出.若把溶液蒸發,那末每個帶有兩陽電荷的鋅離子,吸引了每個帶有兩陰電荷的硫酸根離子,結合成固體的硫酸鋅($ZnSO_4$).這樣證明鋅能給出兩個離子價後,對於書寫硫酸鋅分子式極便利殊多.由兩種元素化合的結果,一元素常能將其價子給出,給與另一元素,使各能成穩定的八隅體.極性化合物大抵是這種現象.

當氯和鈉接觸時,鈉原子將其外層的單個[illegible]外層,這種7個電子的氯原子,於是氯因多得一個電子[illegible]帶陰電的氯離子(圖 129).鈉失去價[illegible]43 附表),便相當[illegible]價電子也與實際[illegible]有變原子價的 Ti, V,[illegible]容的電子數有變化而

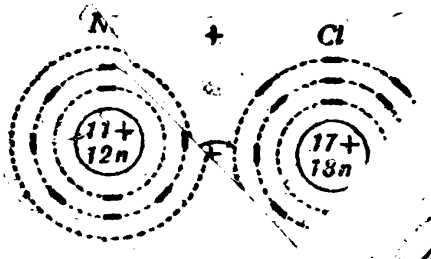


圖 129

成爲帶陽電的鈉離子.我們認爲維繫這兩種元素在一處的,是於其間異電荷的吸引力;這種由於外層電子的傳受,以造成種種現象的化合物的作用,實是極性化合物的特性.

§349. 共價結合

至於非極性化合物,其原子結合成分子,却不照前述價電傳受的方式結合.如以氧分子(O_2)做例,氧子似乎不在原子間讓受電子,既是共同有一對電子——這種作用,稱爲共價結合(Covalent linkage).氧的外層,只有6個電子,還要2個電子,才能成爲穩定狀態.從圖示,可以明瞭氧分子的大概.兩個原子,外層各自常接近,於是可以互相共有兩對電子,使兩個原子成種定的八隅體.

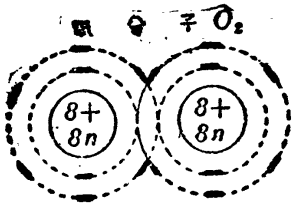
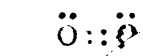


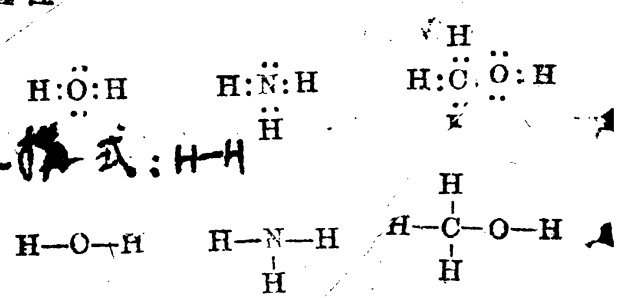
圖 130.
氧分子內的電子排列

這種情形,可以如下的電子式(Electronic formulas)表示:



前例爲
類的這種
電相反的陽
解成離子,放能
compounds).屬於
等物質,不論本身或
lar compounds).屬分
等多種簡單而重要的
也有許多物質,雖於
鹽的水溶液(鹽酸)雖然是良
水以外,雖尚有許多溶劑,可以
之外,都不導電.又如純淨的濃硫酸

下再舉幾種非極性化合物的共價結合的例:



每個鍵可示一對爲原子共同
料做共價化合物(Covalent com

§350. 元素的週期性的解釋

化學元素性質的週期性，可以利用近代原子結構的原理來加以解釋．由一元素到原子序數較高的次一元素，就有核中的陽電荷增一，和'價電子'增一的變遷．例如，從氫變到鋰，就依序從第二層沒有電子的元素，遞增到外層有七個電子的元素．其次變遷到氖，外層仍有八個電子，成爲一個'穩定羣'，於是重得一稀有氣體．在由氖變到氯的次序中，其第三層的價電子也有同樣的情形．凡元素外層的價電子數目相同的，都可列在同一類中，其原子價也相同．並且凡可失去較少數的價電子者，皆爲金屬．反之，非金屬元素有較多數的價電子，應由他元素取得電子，以完滿其八隅體．

如碳等元素，其原子外層有4個電子，那末此種元素可由失去或獲得4個電子以完滿其外層，這種元素稱爲兩性元素 (Amphoteric elements)．

核外的電子排列達第4層的(看§343附表)，便相當週期表中的第一長週期(K－Kr)．其價電子也與實際的原子價相符．至如最初出現的有變原子價的Ti, V, Cr, Mn等元素，即因其第3層所容的電子數有變化而

使然.例如,鉻因第3層可容13,11,8電子,故其價電子爲2,3,6;這與實際情形相符.至Cu以下的各元素,第3層所容的電子數已高達18個,並且保留在18個的限度以內.

至於第二長週期(Rb－Xe)便與核外的電子排列進第5層的相當.最初也出現一部分有變原子價的元素,以後的元素便很合乎規律了.在本週期中,第4層所容電子數,高至18,但其理論上的極限值爲32,所缺仍未完全.

第三長週期(Cs－Rn)與核外電子排至第6層的相當.最初出現稀土元素,而後一列有變原子價的元素,再是很有規律的元素.稀土族元素的原子價都是3,性質也相類似.這大致因其第5,6層電子數相同,但第4層所容的電子數有變化而然.因此使第4層所容電子數漸增至理論值32.具有變原子價的一列元素中,其第5層的電子數漸積至18,至於第5層理論上所能容的電子數共有50,但何以至18而止,此時尚無適當解釋.

最後幾個放射性元素(Ra－U),其核外電子列至第7層.這幾個元素或者是一個更長的週期的開始,在本週期中,或者可使第5層的電子數增至理論值50.

但關於此長週期,人類所知,實太淺微.

應用新近原子結構的理論,雖可對週期表中元素所呈具的週期性,和呈具的化學性質等,有比較滿意的解釋,但一切化學現象,要想都用原子結構理論來解釋,困難仍多;這還是有待研究的.所以現在的解釋,我們應以假說看待,並非科學的結論.

習 題

1. 試解釋電子、質子、和中子.
2. 何物決定原子的質量?
3. 原子結構中的何物決定原子價?
4. 電子與離子價有何關係?
5. 原子結構論怎樣解釋極性化合物的生成?
6. 何謂非極性化合物?何謂共價結合?
7. 試以'電子式'書寫下列化合物的分子中的共價結合的情形:——

$$CCl_4, \quad CH_4, \quad C_2H_5OH, \quad C_6H_6$$

8. 稀土元素的核外電子的排列情形如何?與其性質有何關係?
9. 現今已知元素共92種,但科學家已有預言世上有第93種以後的元素存在,其究爲無稽乎?抑有所據?

第四十三章　電化學

§351. 電化學

電能可以促起化學變化，電解便是明例(§§45, 98)，由化學變化，也可以發生電能，電池便是常見的例．研究電能與物質的化性或化學變化的關係，便是電化學 (Electro-chemistry) 的任務．

物質與電有不可分離的關係．由原子結構的理論上，可見物質的每一基本成分中，皆有荷陽電的質子，荷陰電的電子，祇因其間陰陽電荷適相中和，外觀上物質似不荷電．物質如果失去電子，或是獲得電子，便有荷電的表現，這時物質所呈的電性，與其化性的關係，便是電化學中所要研究的．講到電流，實際上卽是電子流．所以電化學中所要研究的電流的化學效應，事實上卽研究電子流的性質．如電池等之中，由化學能轉換到電能，也是因爲化學變化時反應物質的原子中的電子有所遷移而起．

§352. 金屬的電動勢順序

金屬是鹽類的一種成分，鹽類溶於水中時，即解離而有金屬的陽離子生成．金屬的單體遇水時，也有溶於其中而金屬原子分離其所含的電子，以生成陽離子的傾向，這叫做金屬的離子化傾向(Ionization tendency)．金屬的離子化傾向因種類而顯有差異，輕金屬的傾向較強，重金屬則較弱．氫雖是非金屬元素，但也能生成陽離子．今按照各種金屬離子化傾向的大小，排成順序，如右表所示，這種順序特名金屬的**電動勢順序**(Electromotive series of metals)，參閱§359.

(大)	鉀	K
	鈉	Na
	鈣	Ca
	鎂	Mg
	鋁	Al
	錳	Mn
	鋅	Zn
	鉻	Cr
	鐵	Fe
	鎘	Cd
	鎳	Ni
	錫	Sn
	鉛	Pb
	氫	(H)
	銅	Cu
	汞	Hg
	銀	Ag
	鉑	Pt
(小)	金	Au

離子化傾向大的金屬，浸到傾向小的金屬鹽的溶液中時，即可接觸到離子化傾向小的金屬離子；傾向大的金屬原子，即能把電子給與傾向小的金屬離子，中和其電性，使該金屬游離，自身却形成了離子．例如

硫酸銅溶液中放入鐵片時,因爲鐵的離子化傾向大過銅,所以鐵原子即把電子給與銅離子,使銅離子失却陽電荷而形成金屬銅原子,在鐵片表面析出,即:

$$Fe \longrightarrow Fe^{++} + 2\epsilon$$

$$Cu^{++} + 2\epsilon \longrightarrow Cu$$

$$Fe + Cu^{++} \longrightarrow Fe^{++} + Cu$$

這時從溶液的顏色上觀察,可見青色漸漸變淡,足證溶液中的硫酸銅減少,硫酸亞鐵却得生成.

$$CuSO_4 + Fe \longrightarrow Cu + FeSO_4$$

再舉一個顯明的例:因爲鋅的離子化傾向比鉛大,當鋅棒吊在鉛鹽的溶液中時,鋅原子自身即離子化,把脫離的電子給溶液中的鉛離子,中和了鉛離子的陽電荷,使其形成金屬鉛.結果,游離的鉛附着在鋅棒上,形成樹枝狀的鉛樹(Lead tree).

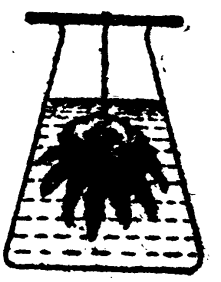


圖 131. 鉛樹

$$Pb^{++} + Zn \longrightarrow Pb + Zn^{++}$$

因而在電動勢順序中,居於上位的金屬能取代居於下位的金屬鹽中的金屬位置,使那金屬游離.氫普通常看作非金屬,但氫能生成陽離子,而金屬能取代酸中的氫.在電動勢順序中,居氫之上的金屬,能取代酸溶液中的氫,使氫游離,例如,鋅與酸作用,能發生

氫：

$$2H^+ + Zn \longrightarrow H_2\uparrow + Zn^{++}$$

但是居氫之下的金屬，如銅等，即沒有取代酸中的氫的能力．金屬電動勢順序，所以又可叫做金屬的取代順序 (Replacement series of metals).

§353. 金屬的反應力

金屬的離子化傾向大小與反應力的強弱，互相一致．例如在電動勢順序中，居於上位的鉀、鈉和鈣三種金屬，反應力最強，在空氣中直接氧化，常温時能使水分解，使氫游離；與酸類急劇作用，而游離氫，生成強鹼，其中鉀又強於鈉，鈉又強於鈣．其次的鎂、鋁、鋅和鐵等，在空氣中氧化漸緩慢，非沸水不能分解，鐵且須熱到紅熾，方能使水蒸汽分解．此等金屬與酸作用較緩，也能游離氫．再次的錫和鉛等，反應力就愈形弱小了．銅、汞、銀等位在氫下的，不能由酸中取代其氫．濃硫酸、硝酸等雖能溶銅，但這是氧化作用的結果，生成的是水，不是氫．至於金和鉑，不要說不能與酸作用(王水爲例外)，簡直在空氣中不能氧化，且不能使水分解了．

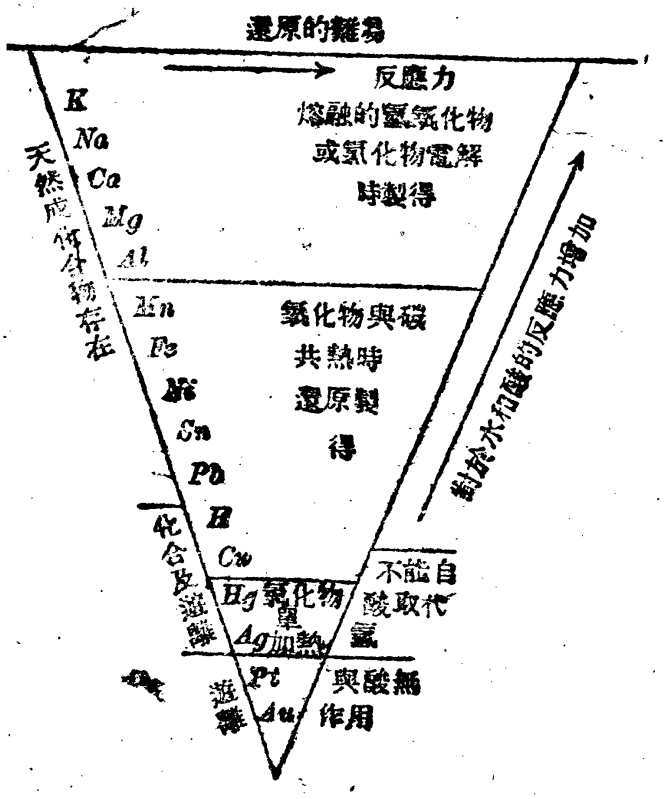


圖 132. 金屬的反應力

§354. 金屬製錬的難易

反應力強的金屬，如鉀和鈉等，沒有天然游離存在的單體，並且從其化合物鍊出游離狀態的金屬來，也非常困難，因而人類得到這許多金屬的單體也比較遲．像金屬鉀、鈉和鈣，直到十九世紀初期，方始從其熔融的氧化物電解製得．

在取代順序中，稍居下位的金屬，如鋅和鐵等即

可用碳還原其氧化物，製鍊得游離金屬，至於像鐵、錫、鉛、和銅等金屬，古代人民即已知道運用，其中尤以銅發見得更早。

在取代順序中，更居下位的金屬如汞和銀等，反應力已很弱，天然已有成游離狀態存在的，單把其氧化物加熱，即可使金屬游離。史前時代的人民已知道怎樣鍊製汞和銀了。至於居於取代順序表底的鉑和金，幾乎天然盡成遊離狀態而存在，祇要用機械方法把牠們和雜質分離，製鍊一下就行。

§355. 電解時電極處的生成物

電流通過溶液中時，乃使液中各離子紛向陰極或陽極移動(§96)。但移達電極的離子，不一定放電而將離子上的電荷中和。某種離子或較他種離子易於放電，有些離子或仍存留液內，漸在其移向極的附近積聚。因此，電解時電極處的生成物，因物而異，大致可有下述的各規律。

(1) 電解重金屬鹽的溶液時，通常析出金屬狀態的重金屬，而沉澱陰極之上，例如：

$$Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu$$

銅鹽溶液　(得自陰極)　金屬銅

若液中存有數種金屬鹽類，則通入電流後，可將金屬逐一析出。其先後的次序，按電動勢順序，自下而上。例如鎘、銅、銀的合金溶入酸中而通電流時，則銀先析出，銅次之，鎘又次之。

(2) 電解酸時，通常陰極上發生氫：

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\uparrow$$

(酸)　(得自陰極)　氫

(3) 電解輕金屬(鈉、鉀等)的氫氧化物或其鹽類的溶液時,則陰極上的生成物,通常爲氫.氫來自水中,因氫在取代順序中的地位,低於輕金屬,故所得者爲氫.

(4) 電解鹽類的水溶液時,如所用的是不易氧化和不受侵蝕作用的陽極(石墨、金、或鉑等),則陽極上通常發生氧.電解硫酸鹽溶液,便是明例(§ 45). 但液中若有 I^-(或高濃度的 Br^- 及 Cl^-)存在,則陽極上游離鹵素.若 Cl^- 的濃度較稀,則不易中和其上所賈電時,此時電極所發生非氯而爲氧,是以電解食鹽取氯,溶液宜濃(§ 367).

(5) 若以易於氧化的金屬(在取代順序中銀以上的),作爲陽極,則通電時,此陽極必漸溶於溶液中而成金屬離子.例如,以鋅爲陽極,則通電時,生成鋅離子:

$$Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2e$$
(溶液中)

§356. 法拉第定律

電流通過電解質時,各電極的生成物,略如前節所述.但要計算發生某定量的化學變化,需通過多少強的電流多少長久,便要根據英國電學大家法拉第氏(Machael Faraday, 1791–1867)所發見的定律.

電解時,通過的電量以庫侖(Coulomb)計算,這可將表示電流強度的安培(Ampere)數與通電時間的秒數相乘而求得,例如以一安培電流通過一小時,便有3,600庫侖的電量經過電路.

據法拉第氏的研究,發見電解時,在電極上析出的物質(元素或基)的質量,正比於通入的電量.在電解質中,每通過96,500庫侖的電,可在電極上析出一克當量的物質.這便是法拉第定律(Faraday's Law).

氯一克當量是35.46克,銅是63.57÷2=31.78克,所以96,500庫侖的電通過氯化銅$CuCl_2$的溶液,可在陰極析出31.78克的銅,陽極析出35.46克的氯.同樣,以96,500庫侖的電通過稀硫酸中,則陰極生氫1.008克,陽極產氧8克.

銀的克當量是107.88克,所以使用1庫侖的電,可由電解析出銀107.88÷96500=0.001118克.

用1庫侖的電量,於電解時所析出物質的質量,叫做物質的電化當量(Electrochemicalequivalent),銀的電化當量是0.001118.一物質的電化當量愈高,則通電時析出的質量也愈多.所以法拉第定律也可改如下述:

電極上所析出的物質的質量,正比於通過的電量與其電化當量.

【例】在標準狀況下,欲由電解生成氯22.4升,若以10安培的電流通過溶液,需時若干?

【解】標準狀況下,氯22.4升合氯一克分子,或2克當量,故需2×96,500=19,3000庫侖的電.若用10安培的電流,則需時19,300秒.

§357. 電鍍術

$\frac{70}{35}\times 96.500 = 10\times\times$

工業上常利用電解作用而行電鍍(Electro-plating),以使一種金屬澱積於他種金屬的表面.其法乃以所要鍍上的金屬的鹽類溶液做電解液,以此金屬的板做陽電極.待鍍的物件則用做陰電極.今以鍍銀爲例,述其方法如下:

要在他種金屬表面鍍銀,可先將此等物品表面先用稀薄的硫酸或硝酸洗淨,當作陰極,再把純銀片

當作陽極,同懸於銀氰化鉀的溶液(水 1 升中,約用銀氰化鉀 30 克)中.兩極通電之後,則溶液中的鉀離子(K^+)移向陰極,放電而立即與溶液中未起電離的銀氰化鉀作用,使銀游離析出,附着於陰極的器具面上:

$$K+KAg(CN)_2 \longrightarrow Ag+2KCN$$

同時,溶液中的銀複離子$Ag(CN)_2^-$移向陽極,放電而與純銀片作用,使一部分銀溶解生成氰化銀:

$$Ag(CN)_2^- + Ag^+ \longrightarrow 2AgCN$$

此氰化銀復與陰極生成的氰化鉀作用,復生銀氰化鉀故電流不絕通過,即不絕有銀粒自陰極析出,鍍附金屬器具表面.同時陽極的純銀不絕溶解,以補償溶液中失去的銀.經適當時間後,器具表面即鍍有緻密的銀層.

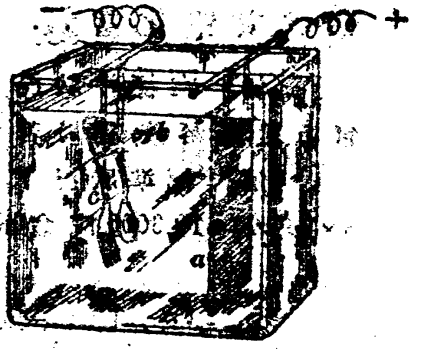


圖 133. 鍍銀槽
a 爲銀陽極,b 乃待鍍之器,懸於陰極.

仿上述的方法,可以鍍金,鍍鎳,鍍銅及鍍鉻等.

印刷術中的電鑄術 (Electrotyping),也利用電解作用.先將排成的活字版刻印在蠟板上,製成模型,再以石墨粉塗敷其上,俾成導電的表面,而後置入含有

少量動物膠的硫酸銅的溶液中，用作陰極，用一塊厚銅板作爲陽極．通電後，銅卽澱積於石墨表面，待其有一紙之厚時，卽行剝下，便得字劃清楚的銅板，再以熔解的鉛質，灌於銅版的後背，以增加其強度．這樣製成的電鍍銅版，經久耐用．

§358. 電冶術

冶金術中，也常利用電解作用以精鍊金屬，這叫做電冶術(Galvanoplasty)．先以欲提鍊的金屬的鹽類製爲溶液，濾淨之，再用電解法使其中的金屬澱積而出．銅常利用電解法精鍊(§386)．此外，鉛、銀、金等，工業上也常採用電冶術以行精鍊．

用電解法提鍊出來的純鐵中，可與普通的鐵不同，不含碳質，具有特別的磁性．

至如鈉、鉀、鈣、鎂、鋁等的金屬鹽類的晶體，其熔融的液體，可以導電，因之鍊製此等金屬的單體，須採用電解其熔融鹽類的方法．此等金屬單體與水易生反應，所以不能由電解其鹽類的溶液鍊製．

§359. 電池

鋅溶於酸中時，有陽電荷從氫離子移到鋅原子上：

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{++} + H_2$$

假使把純鋅一片，純銅一片，同浸於盛有稀硫酸的玻杯內，卽成一最簡單的電池(Cell)．但純鋅對於稀酸的作用極緩，故於此時，鋅和酸幾無作用，至於銅則絕無作用．倘若把銅導線聯結這鋅

片和銅片，當見銅上附有多數氫的氣泡作用進行多時之後，鋅片顯見蝕損，同時溶液內含有鋅離子．銅則不變，惟自其表面游離多量的氫．此時用一感電鏡的安培計 (Ammeter) 串聯在二金屬片間的導線上，可知有電流從導線經過，自銅片(陽極)到鋅片(陰極)．但是電學上所說的電流方向，剛好和電子的流向相反．所以在此時的銅導線上，有電子流從鋅片流向銅片．這事實可解釋如下：

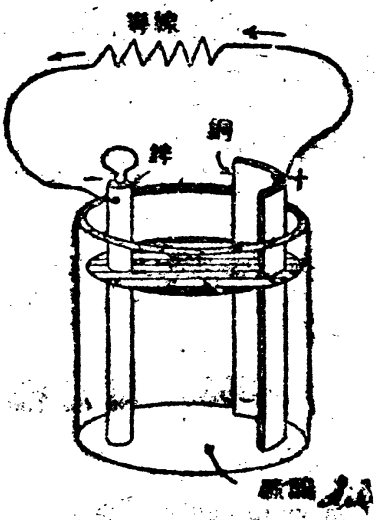


圖 134. 簡單電池

鋅原子若在酸中，生成鋅離子時，失去兩電子：

$$Zn - 2\epsilon \longrightarrow Zn^{++}$$

此等電子乃由鋅片經過銅導線，流向銅片去，離於那裏被溶液中的氫離子所吸引，使其變成氫原子，分子：

$$2H^+ + 2\epsilon \longrightarrow 2H \longrightarrow H_2\uparrow$$

這樣構成了一個完全的電路，自鋅原子游離出來的電子，經過這電路到溶液的他方與氫離子相遇．在銅導線聯接時期中，鋅不絕溶到稀酸中，生成鋅離子，同時卻有電子流不絕經導線流向銅片，在那裏與溶液中的氫離子相中和，使氫游離．這樣造成了不絕經過導線的電流．此種電池的設備，也是一種能的轉變，令化學能變爲電能．

在順序中的任何二種不同的金屬，放在適宜的電解質中而聯以導線時，即構成一電池．在順序內較高的金屬形成陰極，較低的金屬形成陽極．順序內的二種金屬，其地位相距愈遠，那末用這兩種金屬構成電池時，所經過導線的電流在兩極間的電

*電池的種類很多，學者可參考高中物理學．

動勢(Electromotive force)或電壓(Voltage)也愈大,所以取代順序可稱作電動勢順序.

§360. 鉛蓄電池

鉛蓄電池中,陽極是塗有深褐色二氧化鉛的鉛板,陰極是塗有灰色海綿狀鉛的鉛板,浸在20%的硫酸中,當兩極用金屬導線聯結時,則有電流經過導線,名曰放電(Discharge).放電時,陰極上的海綿狀的鉛的原子逸出電子給與鉛板,使鉛板變成負的,而自身在溶液中,則形成Pb^{++}離子.在液中行之未久,即遇離子SO_4^{--},於是結合成不溶性的硫酸鉛,附存鉛板上.當Pb^{++}形成時,逸出到鉛板上的電子,經過金屬導線而流向正極的PbO_2板上去,於是形成電子流,由金屬導線經過.電子在板上與溶液中的H^+結合成(H),使PbO_2還原成PbO,這PbO又易與硫酸作用而生成硫酸鉛($PbSO_4$),其反應如下:

放電: 陰極　$Pb+SO_4^{--}\longrightarrow PbSO_4+2e$

陽極　$PbO_2+2H^++2e\longrightarrow PbO+H_2O$

$PbO+H_2SO_4\longrightarrow PbSO_4+H_2O$

如放電過久,則$PbSO_4$形成較多,電流便漸微弱;要使電池經久不壞,即不可放用過久,使極板上的硫酸鉛堆積過厚.應用至相當時間之後,應即連在直流電路上灌電(Charge).灌電時,溶液中的硫酸即起電解,H^+離子即在鉛板上放電,生成氫原子,使$PbSO_4$還原成原來海綿狀的鉛,並生成硫酸.在他極(褐色的PbO_2,此時因上附有$PbSO_4$)SO_4^{--}放電而成硫酸根,與$PbSO_4$結合則生成$Pb(SO_4)_2$,當時即易起水解作用,復成二氧化鉛和硫酸.

灌電: 陰極　$PbSO_4+2H^++2e\longrightarrow Pb+H_2SO_4$

陽極　$PbSO_4+SO_4^{--}\longrightarrow Pb(SO_4)_2+2e$

$Pb(SO_4)_2+2H_2O\longrightarrow PbO_2+2H_2SO_4$

灌電後,即可回復原狀,再供應用.灌電的作用,恰和放電相反.蓄電池所蓄的不是電能.灌電時是把電能變成化學能,而使通

在電池之內.放電時,再使化學能變成電能,以供應用.

要知道蓄電池的狀況,可用比重計檢驗.硫酸的比重大於水,放電時因消耗硫酸,所以電池內溶液的比重降低;灌電時因生成硫酸,故比重變高,——大概放電時比重降至1.10,卽不宜再用,宜立卽灌電.至於灌電後,比重可高至1.30上下.

鉛蓄電池的用途很廣,是汽車的電燈和發動設備上不可缺少的物件.大發電廠,也用蓄電池,以輔助電流輸送和調整.此外,無線電、電報、電話、信號裝置、和實驗室,也都需用.

§361. 金屬的腐蝕

在製取氫時,假使所用的鋅粒非常純粹,作用定很遲緩.如果加入少許硫酸銅時,作用就很急速,氫的生成便很快.這因爲微量的銅附着鋅粒上,構成局部的小電池,所以鋅片耗損速而氫發生快.含有雜質的鋅和鐵在酸中溶解很快,純粹的則極緩,也就爲此.金屬器具與水氣或濕地接觸,常起緩慢的腐蝕(Corrosion),這也是電化學的作用,因爲水氣或濕地中常含碳酸等酸類,以及導電性的鹽類.兩種不同的金屬,在有水分存在處互相接觸,卽構成一個電池,其中離子化傾向大的金屬常起腐蝕.船艦的鋼板與青銅鉚釘的接合處,鋼板常起腐蝕,因爲鐵的離子化傾向比銅大的緣故.

金屬的腐蝕,除前述的電化學的結果外,還有因爲受到空氣中的氧和水分的腐蝕作用,變成氧化物等的.鋅和鋁表面生成的氧化物,緻密而白,不易察知,且能防護其內部更受氧化.鐵與濕空氣中的銅,起鏽化時,卽生褐色鐵鏽和綠色的鹼性碳酸銅,非常明顯.鉛、銅的鏽化較緩,錫很難受濕氣的作用,置在空氣中,能常保光澤.所以鐵最易起腐蝕作用.(§ 478)

習 題

1. 硫酸銅溶液中放入鋅粒時,溶液的顏色,有何變化?試述

現象發生的理由.

2. 金屬的反應能力用什麼方法可以很易記憶.試舉例申說.

3. 有人說,把電動勢順序倒過來讀,差不多可說是人類鍊得應用的金屬單體的歷史次序.這句話合理否?

4. 電解下列物質時,各電極生成什麼?

$CuSO_4$ (陰極用鉑), KNO_3, $ZnSO_4$, KCl (熔融液體)

5. 以石墨作電極,電解硫酸銅溶液,試以電子方程式寫出各極的變化?設溶液共1500 c. c., 用通30安倍的電流3小時後,溶液中所含硫酸的濃度爲何?

6. 何謂電化當量?試求鉛、汞、鋅、鋁的電化當量.

7. 設以硫酸鎳與硫酸銨的混合溶液爲電解液,而行鍍鎳.試述其裝置法,及電化學反應.

8. 電池能產生電流的原因何在?

9. 何以由鉛蓄電池中的硫酸的濃度,可以計測蓄電池的狀況?

10. 試以電化學的觀點,說明金屬的鏽蝕作用.

第四十四章　鹼族元素

§362. 鹼族元素

鋰(Lithium)、鈉(Sodium)、鉀(Potassium)、銣(Rubidium)、和銫(Caesium)五元素，其化學性質類似，合稱鹼族元素，列於週期表中的第一類.

元素	符號	原子序	原子量	原子價	比重	熔點	氫氧化物的強弱	焰色
鋰	Li	3	6.940	I	0.534	180°	強	紅
鈉	Na	11	22.997	I	0.971	97.5°	↓	黃
鉀	K	19	39.096	I	0.862	62.5°		紫
銣	Rb	37	85.44	I	1.532	38.5°		深紅
銫	Cs	55	132.91	I	1.903	26.4°	弱	淡青

鹼族元素的類似點，分舉如下：(1)在空氣中都易氧化而生鏽；(2)比重小，熔點低；(3)與非金屬元素化合，生成一價的化合物；(4)化合物除少數例外，都能溶於水，生成陽離子；(5)與水起劇烈作用，發生氫，其溶液呈強鹼性；(6)各呈特有的焰色反應.

§363. 鋰

在固體元素中，鋰最輕，存在於鱗雲母(Lepidolite)等中.鋰為鹼

白色軟金屬,反應力極强,貯藏於汽油中製鋰時,可提電解熔融氯化物的方法.鋰化合物中,供醫藥上用的很多.性質與鈉化合物等相類.

§364. 鈉

鈉是一種極活潑的金屬元素,無天然游離的單體,但鈉的化合物,却廣佈於自然界中;例如氯化鈉(食鹽),海水中約含2.5%,岩鹽中多量存在.又如智利硝石、鋼砂、鈉長石和冰晶石等,都是鈉的化合物.生物體中,也含有鈉鹽.氯化鈉、硫酸鈉等鈉鹽發見較早,但金屬鈉直到1807年方爲得維氏所取得.

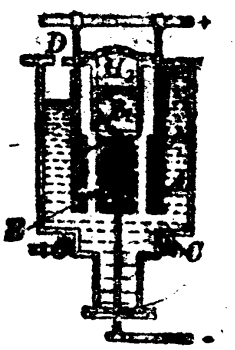


圖135. 由電解法製鈉

工業上即據得維氏的方法由電解熔融的氫氧化鈉,以製得金屬鈉.如圖135所示,置氫氧化鈉於A內,在C處加熱使其熔融.用鐵做陰極,鎳做陽極,通以電流,則起如下的反應:

$$4NaOH \longrightarrow \underset{\text{陰極}}{2Na} + 2Na \cdots\cdots + \underset{\text{陽極}}{4OH}$$
$$\downarrow \qquad\qquad \parallel$$
$$+ \longleftarrow 2H_2O + O_2\uparrow$$
$$\parallel$$
$$4NaOH + H_2\uparrow$$

此時熔融的鈉,較熔融的NaOH爲輕,因而聚在陰

極後乃浮於 B 中，同時陰極有氫發生，而在陽極則有水和氧生成．氧可由開口 D 逸出．爲防陰極生成的鈉，不致連續與陽極生成的水作用，而影響產量起見，通常用鐵筒 E 包圍陰極，以作隔膜．B 中的金屬鈉，可用鎳製的匙掬取．此種裝置係卡斯涅氏(Castner)的方法．

鈉爲銀白色柔軟金屬，用小刀容易切開．比重 0.971，輕於水，熔點 97.5°，爲熱和電的導體．鈉性活潑，露置空氣中，則漸氧化而失光澤．強熱之後則舉黃色焰而燃，生成過氧化鈉．遇水則急激作用，使水分解而游離氫，所以鈉宜儲藏於石油中．鈉易與鹵素化合，並能由他種鹵化物中奪取其鹵素，例如：

$$AlCl_3 + 3Na \longrightarrow 3NaCl + Al$$

鈉呈強還原性，在有機化合物的合成上，常用作還原劑．鈉易溶於汞中，造成鈉汞的合金，叫做鈉汞膏(Sodium amalgam)，這也是一種重要的還原劑．

§365. 氯化鈉

氯化鈉(Sodium chloride)爲產量最豐的鈉鹽，俗名食鹽，乃人生必需的調味品，又是製造鹽酸、碳酸鈉的原料，在化學工業上占極重要的地位．海水中的食鹽含量(約含 2.5%)頗多．海濱居民，常導海水灌入鹽田，

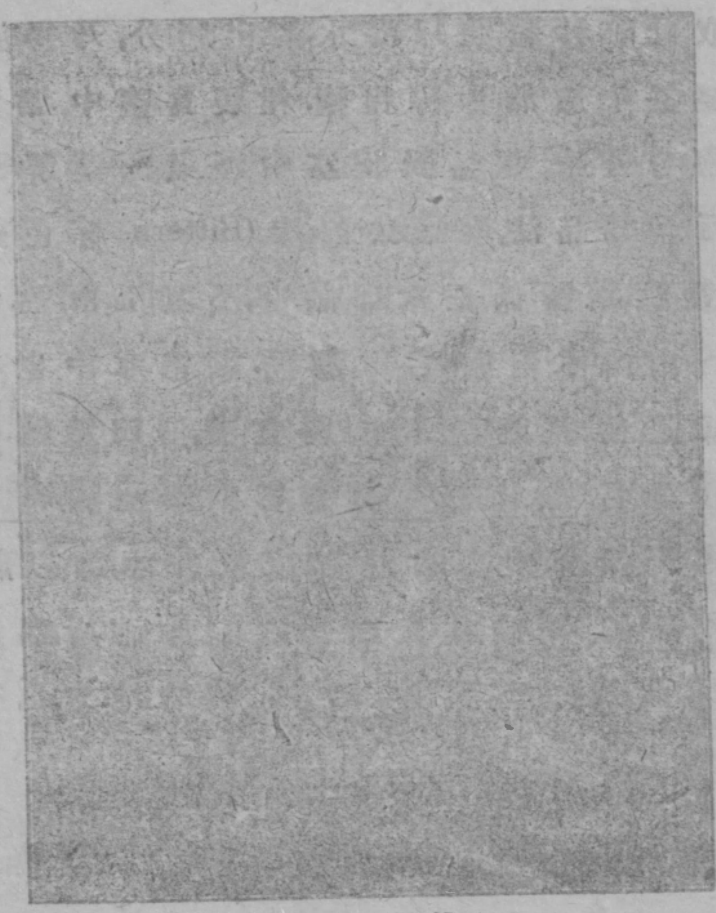


圖 136. 得維

(Sir Humphry Davy, 1778—1829)

英國的化學家及物理學家,是電化學創始者之一人.曾發明礦工用安全燈.首先製得金屬鉀、鈉、鈣、鋇、鎂、和鍶.並首先製得硼的單體,適與該·呂薩克(Gay Lussac)及泰那爾(Thénard)二氏在法工作之結果,不謀而合.

由陽光或風力,促水分蒸發,鹽分即留於鹽田中的沙粒上.集取此等沙粒,注以海水,溶出鹽分,乃得濃鹽液,再置於鐵盆中煎熬,即得粗鹽.粗製食鹽中,常混雜鎂化合物,帶有苦味,並易吸收空中溼氣而潮解.須更經煎煮而行再結晶法,以除去苦汁 (Bittern, 棕色鎂鹽液體),才得精鹽.精鹽係正六面晶體,不具潮解性.我國沿海諸省,均由海水取鹽,名曰海鹽.湖沼水中,也有含鹽分的,名曰鹽湖;煮煎湖水,所得食鹽,稱曰池鹽.山西解池以此鹽著名,陝、甘和青海等省也產池鹽.四川、雲南等省,有鑿天然含鹽水的鹽井,汲取井水,加以煎煮,可得井鹽.歐洲德、奧等國,食鹽形成極厚地層,名曰岩鹽 (Rock salt),產量頗巨.我國西藏近湖的地方,也有岩鹽出產.

§368. 過氧化鈉

過氧化鈉 (Sodium peroxide) Na_2O_2,在乾燥空氣中加熱金屬鈉至300°—400°時製成,係淡黃色粉末,與水反應,即生氧 (§26),故過氧化鈉可供製造氧發生劑之用,並可用作氧化劑.在低溫時,與水或酸反應,有過氧化氫生成 (§52),工業上常由此製造過氧化氫,用以漂白絲和毛等易爲漂白粉所毀損的物質.過氧化鈉的

用途殊廣,工業上之所以大規模的製鍊金屬鈉,大致都供製造此物之用.

§367. 氫氧化鈉

氫氧化鈉(Sodium hydroxide) NaOH,俗稱苛性鈉(Caustic soda),由金屬鈉與水作用生成.氫氧化鈉的工業製法,常用下列二種:

(1) 加氫氧化鈣於碳酸鈉溶液中,熱後即有碳酸鈣沉澱;濾去沉澱,而將濾液蒸發,即得氫氧化鈉:

$$Na_2CO_3+Ca(OH)_2\longrightarrow 2NaOH+CaCO_3$$

(2) 由電解濃食鹽水製取,反應如下:

$$2NaCl\longrightarrow 2Na+Cl_2$$

$$2Na+2H_2O\longrightarrow 2NaOH+H_2$$

食鹽水電解時,陽極發生氯,陰極析出的鈉,立即與水作用而生成氫氧化鈉.但此時若陰陽兩極所生的液體相混,則氯將與氫氧化鈉作用,生成氯酸鈉等:

$$6NaOH+3Cl_2\longrightarrow NaClO_3+5NaCl+3H_2O$$

故用電解法製取氫氧化鈉,當設法採用隔膜使兩極的液體不相混合.設置隔膜的方法很多,茲舉卡斯涅氏的水銀法爲例:如圖137所示,分電解槽爲三室,放水

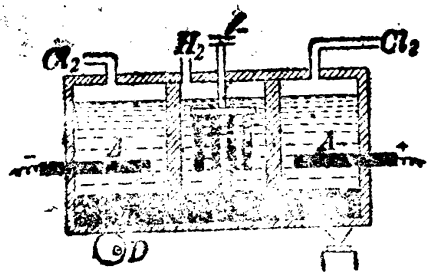


圖 137. 氫氧化鈉的製造

銀於槽底,用碳做陽極,鐵做陰極;放食鹽水於兩側室 A 中,B 中則盛以水.通電之後,兩側室中槽底的水銀形成陰極,由食鹽水游離的金屬鈉,即溶於水銀而成合金.此時以 D 爲偏心軸,旋轉時使槽的一端上下搖動.可使溶在水銀中的鈉漸漸移向中央部,與水作用,生成氫氧化鈉,然後集於 B 室中.電解食鹽水時,氯爲重要副產物,可用氫氧化鈣吸收,以製漂白粉.

氫氧化鈉是乳白色晶體.熔點 318°;溶於等量水中,蒸發後所得並非晶體,放入模型中,則製成棒狀.氫氧化鈉是一種強鹼,水溶液呈強鹼性,濃者能侵蝕皮膚,在高溫度時,且能侵蝕玻璃和陶器.氫氧化鈉易於吸取空氣中的水分和二氧化碳,而生成碳酸鹽:

$$2NaOH+CO_2\longrightarrow Na_2CO_3+H_2O$$

$$NaOH+CO_2\longrightarrow NaHCO_3$$

氫氧化鈉與酸中和,則生成各種鈉鹽,例如

$$H_2SO_4+2NaOH\longrightarrow Na_2SO_4+H_2O$$

與銨鹽作用,則使氨游離;與金屬作用,則常生成不溶

鐵的氧化物或氫氧化物,形成沉澱:

$$NH_4Cl+NaOH\longrightarrow NaCl+H_2O+NH_3\uparrow$$

$$2AgNO_3+2NaOH\longrightarrow Ag_2O\downarrow+2NaNO_3+H_2O$$

$$FeSO_4+2NaOH\longrightarrow Fe(OH)_2\downarrow+Na_2SO_4$$

氫氧化鈉與脂油共煮,即製得肥皂和甘油.

實驗室中需用鹼性溶液時,常採取氫氧化鈉溶液;又製造氫氧化物時亦用之.氫氧化鈉又常用以吸收二氧化碳與二氧化硫.工業上,氫氧化鈉爲製造肥皂、紙漿、人造絲、碳酸鈉和亞硫酸鈉等的原料,地位很是重要.

§368. 碳酸鈉的製法

碳酸鈉 (Sodium carbonate) Na_2CO_3 天然已有產出,其晶體通常稱爲蘇打(Soda)或鹼,我國西北一帶有天然鹼出產.碳酸鈉在工業上爲基本原料,其製法有下列三種:

(1) **路布蘭法** 昔日用鹼,除天然產品外,多由浸漬海草灰而取得.1775 年法國科學院因爲鹼的需要日增,而且'求過於供',乃懸賞十萬法郎,徵求製鹼新法.化學家路布蘭氏 (Nicolas Le Blanc, 1742—1806) 曾以所發明的製鹼法應徵,其程序如下:

食鹽與硫酸作用,則生成硫酸鈉.混焦炭與灰石於硫酸鈉中,加熱後可得硫化鈣和碳酸鈉的混合物:

$$Na_2SO_4 + 2C \longrightarrow Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 \longrightarrow CaS + Na_2CO_3$$

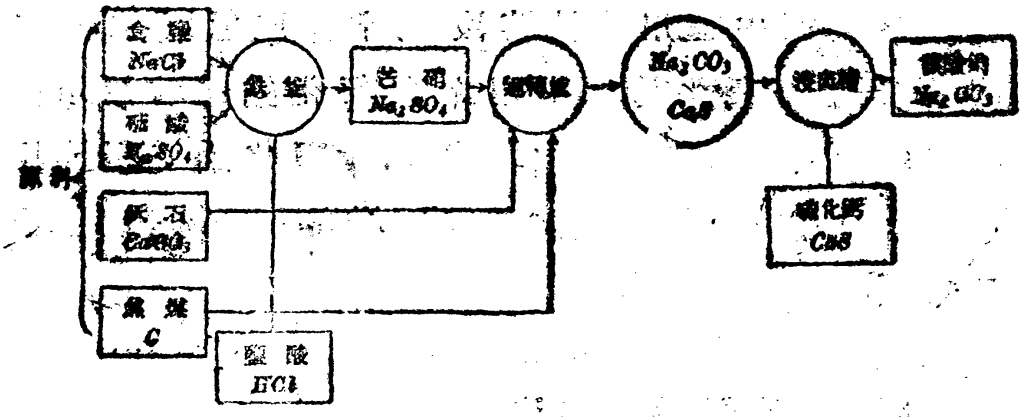


圖 138. 路布蘭法圖解

因 CaS 難溶於水,故可用水浸出 Na_2CO_3 的粗製品.然後應用再結晶法精製,可得碳酸鈉的無色晶體.用路氏法製鹼,手續比較簡單,但製品不純,並且原料採用價高的硫酸,不能稱爲經濟,自從比利時工程師索爾未氏 (Ernest Solvay, 1808—1922) 發明另一新法之後,現今各國的大廠,大都採用索氏法了.

(2) 索爾未法 1861 年索氏由苦心研究和改良的結果,成立了製鹼的氨鹼法 (Ammonia soda process),

本法以食鹽,氨和二氧化碳爲原料,反應程序(圖139)如下:通氨於食鹽的飽和溶液中,再通二氧化碳,即生成比較難溶的碳酸氫鈉的沉澱.

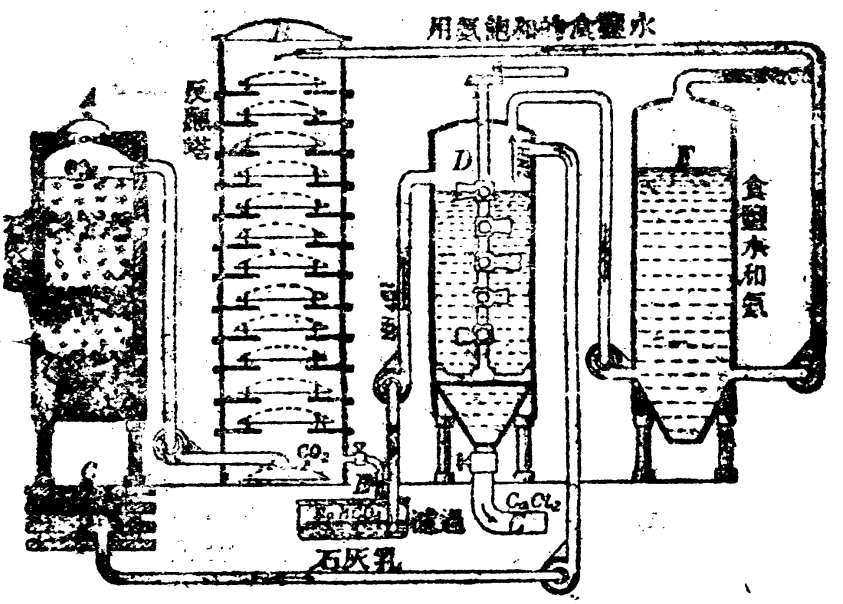


圖139. 氨鹼法製造程序

左端石灰窯 A(一層一層的是灰石和焦炭)生成的 CO_2,由反應塔 B 的底噴上.爲氨所飽和的食鹽水則由 B 塔頂降下,與 CO_2 作用而生碳酸氫鈉的沉澱,和 NH_4Cl 的溶液;在 E 處濾過分別濾下的 NH_4Cl 溶液由導筒送至 D 中,同時將由石灰窯下部製得的石灰乳 $Ca(OH)_2$ 送入 D 中,由於攪拌的作用,生成了氨.再把氨通入 F 塔中與飽和食鹽水,而供反應塔 B 的應用.同時,在 D 中生成的 $CaCl_2$ 則由 G 處取出.再將在 E 處濾出的 $NaHCO_3$ 沉澱加熱,即得碳酸鈉.

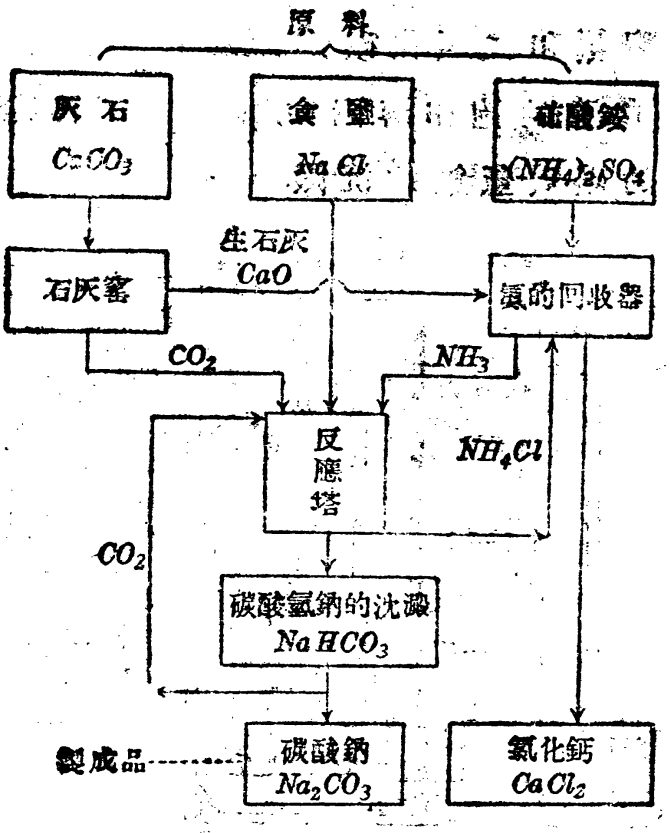


圖 140. 氨鹼法圖解

$$H_2O+NH_3+CO_2\longrightarrow NH_4HCO_3 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

$$NH_4HCO_3+NaCl\longrightarrow NaHCO_3+NH_4Cl \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

將碳酸氫鈉加熱,即起分解而成碳酸鈉:

$$2NaHCO_3\longrightarrow Na_2CO_3+H_2O+CO_2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

此時由反應(2)中得來的氯化銨,加氫氧化鈣而處理,仍可生成氨:

$$2NH_4Cl+Ca(OH)_2\longrightarrow 2NH_3\uparrow+CaCl_2+2H_2O$$

再則由反應(3)得來的CO_2，仍可與收回得的氨同供反應(1)之用.

本法中的二氧化碳，係加熱灰石而得，熱灰石時所得的氧化鈣，溶於水中即成氫氧化鈣，可供與硫酸銨作用產生氨及自氯化銨中收回氨之用.由索氏法得到的副產物，仍易收回而復供應用，所用原料如食鹽，灰石，又是價廉的物品，可使製鹼時非常經濟，所以此法一出，即取索氏法的地位而代之.

(3)電解法　近時工業上亦常由電解法製鹼.通二氧化碳於電解食鹽得來的氫氧化鈉溶液中，即可生成.

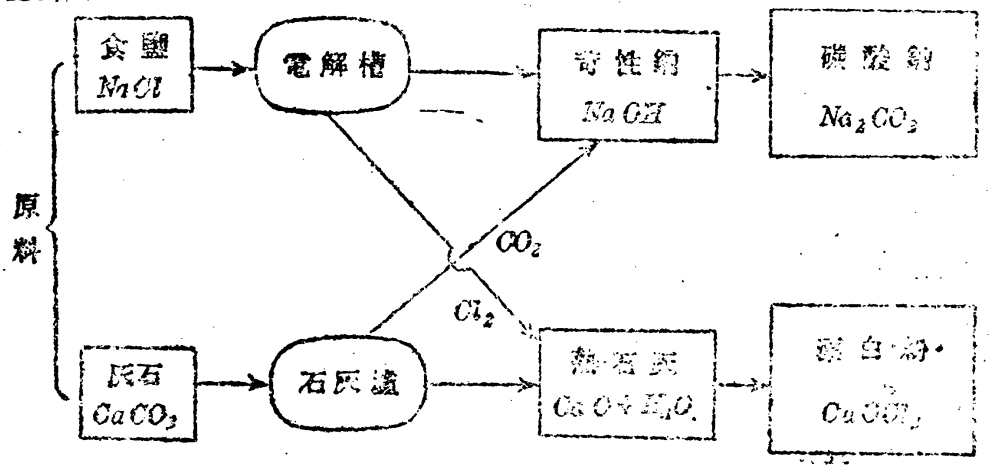


圖141. 電解法的圖解

§269 碳酸鈉的性質和用途

由水溶液析得的碳酸鈉晶體，通常含有結晶水

($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$)，爲無色大形晶體．晶體露置空氣中，則漸行風化失水而成白色粉末．晶體加熱時，先溶於結晶水中，次第失水，終成無水的鹽(Na_2CO_3)，俗稱蘇打灰(Soda ash)，工業上常使用之．碳酸鈉能溶於水，因水解作用呈弱鹼性反應，故碳酸鈉可供洗濯之用，特名洗濯蘇打(Washing soda)，其作用不若苛性鹼類強烈．

碳酸鈉與酸作用，即生二氧化碳，例如：

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow$$

碳酸鈉的水溶液，易於吸收二氧化碳而起碳酸氫鈉的沉澱，加熱後仍分解成原來物質：

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows 2NaHCO_3$$

在工業上，碳酸鈉的用途極廣，是製造玻璃、肥皂、苛性鈉和其他鈉鹽的原料；自從索爾未氏發明廉價的製法之後，碳酸鈉變成了基本的工業原料，各國都設立大廠從事製造．我國天津永利製鹼廠規模尙大，亦係採用索氏法．

§270. 碳酸氫鈉

碳酸氫鈉(Sodium bicarbonate) $NaHCO_3$，一名酸式碳酸鈉，通二氧化碳於碳酸鈉的濃溶液而成．工業上用索氏法製鹼時，最初生成的即爲碳酸氫鈉．

碳酸氫鈉爲白色結晶粉末,加熱則放出二氧化碳而生碳酸鈉.稍難溶於水,溶液呈極弱的鹼性,碳酸氫鈉的水溶液有爽味,故可製清涼飲料.患胃酸過多病者,可服用以制酸健胃.碳酸氫鈉與酸類作用則有二氧化碳發生,例如:

$$2NaHCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

滅火器中,常採碳酸氫鈉和濃硫酸作原料.碳酸氫鈉是焙用粉(發麵鹼)的主要成分,特名焙用鹼(Baking soda),焙用粉中,尙含他種帶弱酸性的固體物,如吐酒石和磷酸氫鈣等.在碳酸氫鈉與其酸性物被水溼潤而遇熱時,卽起反應而放出多量的二氧化碳,使麵團漲鬆.在焙用粉中常加入少量澱粉,以防其敗壞.

§371. 硫酸鈉

硫酸鈉(Sodium sulphate) Na_2SO_4 由加濃硫酸於食鹽強熱而製得,是工業上製造鹽酸時的副產物.

$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

硫酸鈉係白色粉末,易溶於水,使其再結晶則得無色晶體 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$,俗名芒硝,歐人稱曰'格勞柏氏鹽'(Glauber's salt)*.露置此晶體於空氣中,則漸行風

* 格勞柏(Johann R. Glauber, 1603—1668)爲十七世紀的著名醫業化學家,以製出硫酸鈉而享盛名.

化.硫酸鈉供製造玻璃和碳酸鈉之用.芒硝在醫藥上用作利尿劑;又染色術上亦有應用.

§372. 亞硫酸鈉

亞硫酸鈉(Sodium sulphide) Na_2SO_3, 由通二氧化硫於氫氧化鈉的水溶液中生成:

$$2NaOH+SO_2\longrightarrow Na_2SO_3+H_2O$$

亞硫酸鈉的晶體含1分子的結晶水($Na_2SO_3\cdot H_2O$), 與酸作用,則生二氧化硫:

$$Na_2SO_3+2HCl\longrightarrow 2NaCl+H_2O+SO_2$$

亞硫酸鈉能吸收氧而生成硫酸鈉:

$$2Na_2SO_3+O_2\longrightarrow 2Na_2SO_4$$

故一種還原劑,有時用作色素的漂白劑.攝影術中製造顯像液時應用之.

§373. 硫代硫酸鈉

硫代硫酸鈉(Sodium thiosulphate) $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$, 由加熱硫於亞硫酸鈉溶液而製得:

$$Na_2SO_3+S\longrightarrow Na_2S_2O_3$$

硫代硫酸鈉爲無色晶體,俗名大蘇打(Hypo),易溶於水,富潮解性.與酸作用,則發生二氧化硫而游離

硫;例如:

$$Na_2S_2O_3+2HCl\longrightarrow 2NaCl+H_2O+SO_2+S$$

硫代硫酸鈉富於吸收鹵素的性質,反應如下:

$$Na_2S_2O_3+4Cl_2+5H_2O\longrightarrow Na_2SO_4+8HCl+H_2SO_4$$

故用氯水或漂白粉溶液與硫代硫酸鈉的溶液中,以除去氯氣的臭味.與氯化銀作用,則生可溶性的化合物;攝影術上常利用此特性調製定像劑:

$$AgBr+Na_2S_2O_3\longrightarrow NaAgS_2O_3+NaBr$$

§ 374. 硝酸鈉

硝酸鈉 (Sodium nitrate) $NaNO_3$, 在南美洲智利、祕魯一帶,天然形成於礦脈中,蘊藏極富,故名智利硝石 (Chile saltpetre). 硝酸鈉爲無色晶體,熔點 316°, 易於潮解,不適於製造火藥.但用氯化鉀處理以後,可得硝酸鉀,以供製造火藥之用.硝酸鈉用途亦廣,係製造硝酸的原料,又可供作肥料.

§ 375. 鉀

鉀* 的化學性較鈉更活潑,無天然出產的單體,

*碳酸鉀、酒石酸鉀、硝酸鉀等鉀鹽舊見極早,金屬鉀由得維氏於 1807 年電解而得

其化合物約占地殼2.5%，多數合於火成岩中，如長石($KAlSi_3O_8$)、石榴子石($KAlSi_2O_6$)、白雲母($KH_3Al_3Si_3O_{12}$)等礦物中．此等礦物風化之後，又將鉀鹽撒在土壤中．但用此等礦物，難於使鉀游離．德國斯塔斯孚特(Stassfurt)所產岩鹽的礦床中，產有氯化鈉(KCl)和砂金鹵石(Carnallite) $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ 等甚多．海水中亦含微量．陸生植物和海藻的灰中，也含有碳酸鉀．

精製金屬鉀時，與鈉相仿，亦採電解法：

$$2KOH \xrightarrow{\text{電解}} 2K + H_2 + O_2$$

熔融液　　陰極　陽極

鉀爲銀白色具光澤的輕柔金屬，比重0.862，熔點62.5°，其化學性質酷似金屬鈉而較活潑．投鉀入水，即起急劇反應，在水面旋轉發火，游離氫；這時鉀和氫一同燃燒，生紫色焰，所以鉀宜保藏於石油中．強熱鉀於空氣中，則得暗黃色的固體氧化鉀(K_2O)，常溫時可與氯急激化合生成氯化鉀．鉀鹽通常較鈉鹽少含結晶水，而易溶於水，性質亦相類似，但鉀鹽價值較鈉鹽昂貴．

§376. 氫氧化鉀

氫氧化鉀(Potassium hydroxide) KOH，俗名苛性

鉀(Caustic potash),製法與氫氧化鈉相仿,茲述如下:(1)將氫氧化鈣加於碳酸鉀的熱溶液中而製成,(2)電解氯化鉀溶液而製成.

氫氧化鉀爲白色固體,富潮解性,易溶於水——在溶解時發熱,溶液呈強鹼性.氫氧化鉀的性質與氫氧化鈉類似,吸收空氣中的二氧化碳,即成碳酸鉀;與各種酸中和,則生各種鉀鹽;與別種金屬鹽溶液作用,則形成別種金屬的氫氧化物或氧化物沈澱.在製造肥皂或染色術上,皆須應用氫氧化鉀.實驗室中常用作強鹼試劑,因其價值較昂,故用途不如氫氧化鈉之廣.

§377. 碳酸鉀

碳酸鉀 (Potassium carbonate) K_2CO_3, 含於陸生植物的灰中,用水浸漬木灰,再將浸得的溶液蒸發,可得碳酸鉀,俗稱鉀灰 (Potash). 或採用路布蘭氏法,由氯化鉀製成.

碳酸鉀係白色粉末,露於空氣中具潮解性,溶於水中,因水解而呈鹼性反應,與酸作用,即發生碳酸氣;通碳酸氣於其水溶液中,即可得碳酸氫鉀 (Potassium bicarbonate) $KHCO_3$; 故碳酸鉀的性質類似碳酸鈉,碳酸氫鉀的性質也與碳酸氫鈉類似,前者較易溶於水中,

碳酸鉀是製造鉀化物的原料;有時又用以製軟肥皂和鉀玻璃;其在工業上的用途,不若碳酸鈉之廣.

§373. 鹵化鉀

氯化鉀(Potassium chloride)KCl,有天然產品在實驗室中,可由鹽酸與苛性鉀中和而製得,是一種無色晶體,易溶於水,爲製造碳酸鉀、硝石、和氫氧化鉀等鉀化合物的原料.

溴化鉀(Potassium bromide)KBr,和碘化鉀(Potassium iodide)KI,可由加溴或碘於苛性鉀溶液中,再加熱而製成:

$$6KOH+3Br_2\longrightarrow 5KBr+KBrO_3+3H_2O$$

$$6KOH+3I_2\longrightarrow 5KI+KIO_3+3H_2O$$

蒸發後,即得其晶體.此時生成的溴酸鉀或碘酸鉀,可與木炭粉共熱,使受還原作用而製得溴化鉀等.溴化鉀和碘化鉀都是立方形晶體,易溶於水,均係貴重的藥劑,溴化鉀常用爲催眠鎮靜劑,療治腦病藥等;碘化鉀有促進體內新陳代謝的作用,有時也用以治梅毒.碘化鉀的水溶液,乃是單體碘的溶劑.

§379. 氯酸鉀

用氯於苛性鉀的熱濃溶液中,即有氯酸鉀(Po-

tassium chlorate) $KClO_3$, 和氯化鉀生成:

$$6KOH+3Cl_2 \longrightarrow KClO_3+5KCl+3H_2O$$

因氯酸鉀難溶於冷水中,故冷却以上溶液,即可析出氯酸鉀的無色板狀晶體.

工業上它用氯化鉀的熱溶液,在除去所含雜的鉀,及與水作用後所生苛性鉀,再與電極所發的氯直接作用,而得氯酸鉀.

將氯酸鉀熱至360°以上,則分解生氧,用二氧化錳做催化劑,則分解較速.氯酸鉀係強氧化劑,與硫黃和木炭等可燃物相混,易起爆裂,因而常用以製火柴、火藥和爆竹.混砂糖於氯酸鉀中,滴加濃硫酸,也能立起爆發而燃燒.

§330. 硝酸鉀

硝酸鉀(Potassium nitrate) KNO_3, 通稱硝石(Saltpetre),天然雖有產出,惟爲量不多.混和氯化鉀於硝酸鈉的飽和熱溶液,即有硝酸鉀生成:

$$NaNO_3+KCl \longrightarrow NaCl+KNO_3$$

因在熱溶液中,食鹽的溶解度小於硝酸鉀(圖35),於是食鹽即可澱下.藉過濾法除去食鹽,則濾液中大部爲硝酸鉀.在冷水中(0°左右),硝石的溶解度小於食鹽,

故冷却溶液,則有硝酸鉀的晶體析出.硝酸鉀爲無色柱狀晶體,能溶於水;受熱即分解爲亞硝酸鉀和氧,故呈強氧化作用:

$$2KNO_3 \longrightarrow 2KNO_2 + O_2$$

黑色火藥(Black gun powder)即以硝酸鉀、木炭和硫黃爲原料而配成,乃我國所首先發明,昔日爲軍用要品(§ 506).

§381. 氰化鉀

氰化鉀(Potassium cyanide) KCN 可由強熱碳和碳酸鉀於氮中而製得:

$$K_2CO_3 + 4C + N_2 \longrightarrow 2KCN + 3CO$$

或單獨將黃血鹽強熱,促其分解而製得:

$$K_4Fe(CN)_6 \longrightarrow 4KCN + FeC_2 + N_2$$

氰化鉀係白色蠟狀固體,有劇毒,易溶於水,在空氣中易於潮解,藉氧的助力,氰化鉀能溶解金、銀等物,例如:

$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4KAu(CN)_2 + 4KOH$$

故在冶金術上,自金礦等使金溶出,常採用之.此時所得的金氰化鉀和銀氰化鉀,是電鍍術上常用的溶液.氰化鉀與酸作用,即製得氰酸,可用作房屋和菓園的

燻蒸消毒劑.

氰化鈉(Sodium cyanide) NaCN 的性質和用途,均與氰化鉀類似.

§382. 鉀鹽肥料

植物生長時,銨鹽和磷鹽是重要的肥料,不過在一般土壤中,鉀鹽的含量很少;因此如欲收穫優良作物,應再施以含有鉀鹽的肥料.

鉀鹽中的硝酸鉀、碳酸鉀、和硫酸鉀等,均易溶於水中,甚合肥料之用.至鉀對農作物的功用,有下列五端:

(1) 使二氧化碳與水分化合而成醣類.

(2) 葉內的澱粉,必須移置果實或種子中,鉀化合物能從旁幫助.

(3) 使莖硬而堅實,否則脆弱,易於折斷.

(4) 果實的肉部,非此即不能豐富.

(5) 令植物抵禦病菌.

不過鉀鹽如施用過多,亦能延長成熟期,因爲葉、莖生得太多,花果反而不能及時發育了.

植物焚燒後,其體質中的鉀鹽,即變成碳酸鉀,存於灰分中,因而農家常放灰入土壤中,以得所必需的

鉀鹽.用水浸漬木灰,即可提得碳酸鉀,這是製取碳酸鉀的舊法.

§383. 焰色反應

各種金屬的鹽類,放入無色火燄中,其蒸氣常使燄色顯著顏色,這顏色與金屬的種類有關.各種金屬所具有的特殊燄色,在化學上叫做焰色反應(Flame reaction).利用此項性質,可以檢驗各種金屬.鈉和鉀的化合物,大都易溶於水,難用沉澱法檢驗,而由燄色反應檢驗爲最宜.

檢驗法是用清淨的鉑絲尖端,蘸附金屬鹽的溶液,放入酒精燈或本生燈的無色燄中,使燄呈顯著顏色.如用鈉鹽,則燄呈黃色,假若改用鉀鹽,則呈紫色.各種金屬所呈現的燄色反應,如下表所示:

金屬	鉀	鈉	鋰	銫	鍶	鈣	銀	銅
燄色	紫	黃	紅	淺紅	淡青	黃紅	淡紅	黃綠	綠

§384. 光譜分析

射一道日光(或自電弧燈所發的光)通過一狹小的縫隙,射入於暗室內,在光的經路上放一稜鏡(圖142),則光線即被折射,又如

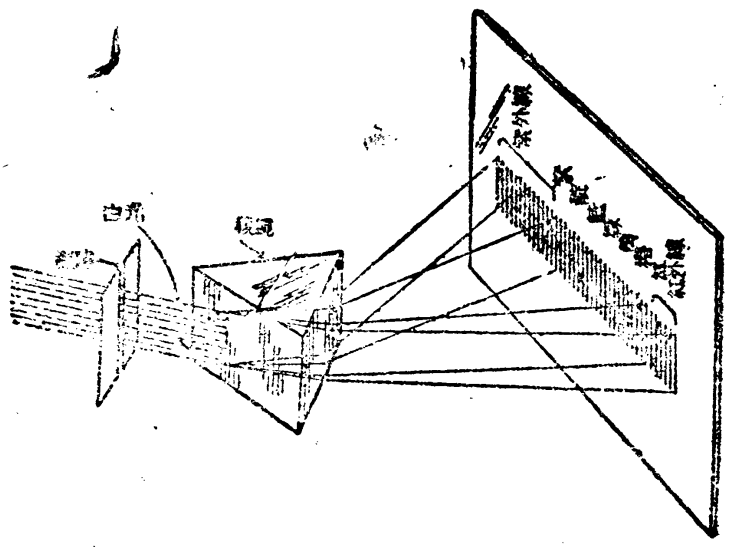


圖142. 用稜鏡分散日光

以白屏放在折射的光路中,則見各種顏色的光帶;此種光帶稱爲光譜(Spectrum),其上有最明顯的紅、橙、黃、綠、藍、靛、紫等七色.若以凸透鏡校正其焦點,則屏上的像尤爲顯明.

用一種敏銳的吸熱器,可以證明太陽放出的光波有較長於普人可見的光波的,是卽紅外線(Infra-red rays).又由太陽光譜的照像,普人亦可發見一種極短的光波,不足以影響人類視力的,這是紫外線(Ultra-violet rays).

將白色的光分成其各種原色,這種操作稱爲色散(Dispersion).分光鏡卽根據這種原理而做成的.

分光鏡檢驗 用分光鏡(圖143)檢驗鈉和鉀,其法更較準確.此儀是一塊三稜玻璃鏡,使火焰的光,分析成各種光線;設有鈉存在,則光譜中顯示明晰的黃色光線.倘若同時火焰中除鈉外尚有別種物質存在,而呈別種顏色,但此黃色線,依然明顯.若用其他物質,依此法觀察,則各元素各呈特殊顏色與位置的線(參看光譜圖),並且不同元素的線,並無適相疊合的.故同一物質中有數種元素

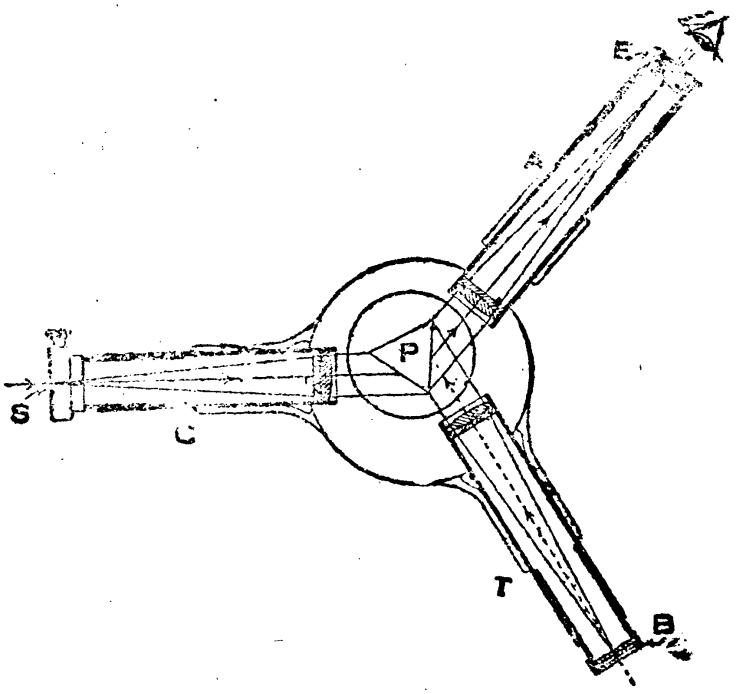


圖 143. 本生分光鏡的構造

A. 望遠鏡, B. 標度, C. 平行光管, E. 目鏡, P. 稜鏡, S. 縫隙, T. 標度管

存在時,也可以檢出. 利用此種分析方法, 本生 (R. Wilhelm Bunsen, 1811—1899) 及刻赫荷夫 (Gustav Robert Kirchhoff, 1824—1887) 二氏即從發見鹼族中的銫及銣二新元素.

如仔細研究太陽光譜,當見其間有許多縱直的暗黑線(見光譜圖),稱爲夫朗和斐譜線 (Fraunhofer's lines),這由於太陽大氣的外層存有許多氣態元素;是項元素各能吸收光的某一部分.在實驗室內,設令日光經過鈉焰而射入分光鏡中,當在光譜中發見一條暗黑線,適當鄰當鈉光譜的D線的地位.

習 題

1. 試略述碳酸鈉各種工業製法的 (*a*) 程序, (*b*) 原料, 和 (*c*)

副產物.

2. 試述苛性鈉和苛性鉀的製法、性質、和用途.

3. 試比較路布蘭法與索爾未法之優劣.

4. 由硝酸鈉製硝酸鉀,應採何種方法?其反應時與溫度有何關係?

5. 試述氰化鉀的製法和用途.

6. 試述下列物質的成分和用途:

(a) 蘇打, (b) 大蘇打, (c) 焙用鹼, (d) 洗濯蘇打, (e) 蘇打灰.

7. 重要的肥料有那幾種?

8. 試解釋焰色反應,並述其檢驗法.

9. 光譜分析有何重要應用?

10. 投20克的鈉於水中,可生苛性鈉幾克?又,中和此苛性鈉,需0.2 N 鹽酸幾何?

11. 碳酸氫鈉100克灼熱時,可得碳酸氣幾克?此時所發生的二氧化碳,在16°, 752 mm. 時的容積如何?

12. 假定電解熔融的NaOH以製鈉時,在陰極處放電的鈉與氫的原子數相同,則通入50安培的電流10小時後,可產生鈉若干?

第四十五章　銅族元素

§385. 銅族元素

銅 (Copper)、銀 (Silver) 和金(Gold)三元素,化學性質相類似,合稱曰銅族元素.

元素	符號	原子序	原子量	原子價	熔點	沸點	比重
銅	Cu	29	63.57	I, II	1083°	2300°	8.92
銀	Ag	47	107.88	I	960°	1955°	10.5
金	Au	79	197.2	I, III	1063°	2800°	19.3

銅族元素雖與鹼族元素同隸於週期表中的第一類而性質不同;茲列舉其異點如下:

(1) 天然有游離存在的單體.

(2) 比重大而熔點高.

(3) 不易生鏽或腐蝕.

(4) 原子價除1價外,銅多以2價,金多以3價作用.

(5) 氫氧化物難溶於水,缺乏鹼性,且不穩定.

§386. 銅礦和冶銅

銅有成自然銅 (Native copper) 而游離產出的,先

史時代已爲人類採用,但大都與氧或硫化合而產出.黃銅礦(Copper pyrite) $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$,赤銅礦(Cuprite) Cu_2O 和輝銅礦(Chalcocite) Cu_2S 是主要的銅礦.我國雲南所產的銅礦,其主要成分爲孔雀石(Malachite) $Cu_2(OH)_2CO_3$ 和斑銅礦(Bornite) $FeS \cdot 2Cu_2S \cdot CuS$ 等.世界上以美國的產銅量爲最多,我國不多.

浮沫選礦法(Froth flotation process) 冶金術中最近漸多採用浮沫法揀選礦石.液體每有能濕潤某物質,不能濕潤他物質的性質,例如水能潤濕玻璃,不能潤濕石蠟.將少量松油或礦油,與礦石研粉在水中的懸濁液相混和,然後以空氣鼓入其中,可使之形成泡沫上升表面.泡沫爲外包油膜的氣泡,因礦石中的硫化銅,或碳酸銅等銅礦,比了其中的脈石(Gangue),與礦石成分天然結合的無用雜質,如雲母石、砂、黏土或灰石等,容易爲油類所潤濕,因而脈石沉澱底部,銅礦質粒則被帶入氣泡四週的油膜中,浮升水面.應用此法得當,可選出礦石中的銅達90%.於是熔煉銅礦時便可省力省時了!低級銅礦即採用此法先行提選.

銅質的熔鍊 從氧化銅、碳酸銅的礦石提鍊銅,比較簡單,把礦砂、焦炭、與木炭等在鼓風爐中共同熔融,使銅礦還原即得.試以赤銅礦爲例:

$$2Cu_2O+C\longrightarrow 4Cu+CO_2$$

自含有硫、鐵的銅礦提鍊銅，則手續繁複，大概情形如下．先將礦砂粉碎，置於爐中烘焙，則銅鐵的一部分氧化成爲氧化銅、氧化鐵，硫則形成二氧化硫他逸．再將此時所得礦砂，在熔礦爐中，並放入砂和焦炭，送入壓縮空氣強熱時，則氧化銅與礦砂中的硫化鐵作用，生成硫化銅、氧化鐵．此氧化鐵易溶於熔熱的砂中，生成矽酸鹽，形成比重輕小的礦滓(Slag)，浮游於熔礦面上，可以除去．同時硫化銅受強熱而氧化，一部分能成氧化銅．但氧化銅與殘餘的硫化銅在爐中的高熱下又能起作用，逸出二氧化硫而游離銅：

$$2CuO+Cu_2S\longrightarrow 4Cu+SO_2$$

氧化銅或受焦炭的作用，還原成銅．但用此法製得的銅，質不純粹，含有硫、鐵、鉛、砷、銻、鎳、金、銀等雜質，即所謂粗銅．

電解精製法　粗銅中所含雜質，大有害於銅的導電能力，近世工業上常用電解法精鍊粗銅．在硫酸銅溶液中，以薄純銅片做陰極，粗銅的厚板做陽極，通電流後，即起電解．由硫酸銅溶液中離解生成的銅離子(Cu^{++})移向陰極，結附於陰極上，同時促進了陽極上的銅的不絕溶解．於是陰極漸厚，陽極漸薄．此時陰極

所得的銅,很是純粹(約99.95%),特名電解銅.不純的雜質漸次由陽極沉降,即成陽極渣泥(Anode slime).渣泥中往往含有金銀,由此中回收而得的金銀價值,常足以補償將銅精鍊的費用.

§387. 銅的性質和用途

銅是赤色有光澤的金屬,比重8.92,熔點1083°,富於延性、展性,可製銅板、銅絲.銅是熱和電的良導體,僅次於銀,在電工業上用途最廣.此外,銅並可供製造種種貨幣、合金、機械、和器具之用.

銅在乾燥空氣中雖少變化,但在溼空氣中,可漸與二氧化碳、水分作用,生成有毒的銅綠(Verdigriss),成分是鹼性碳酸銅$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$,強熱銅於空氣中,則得黑色的氧化銅.

無論硝酸濃淡冷熱,銅均易溶於其中,成爲硝酸銅,而發生氮的氧化物:

$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO)_3 + 2NO + 4H_2O$$

銅能溶於熱濃硫酸中,生成硫酸銅、二氧化硫.銅不溶於稀硫酸、稀鹽酸、和醋酸中,可是若有空氣存在,得了氧的助力時,也漸能溶解(§353).

$$Cu + H_2SO_4 + [O] \xrightarrow{\text{空氣}} CuSO_4 + H_2O$$

硫酸銅、硝酸銅的稀薄水溶液，都帶藍色，此即銅離子(Cu^{++})的顏色.通硫化氫於此水溶液中.即生成硫化銅的黑色沉澱.加多量氨水於其中，溶液即作深藍色，這是$Cu(NH_3)_4^{++}$的顏色.應用此等方法可檢出銅離子.銅綠和銅離子有毒，因此銅製食器內面，一定要塗上一層錫.銅的原子價有二，能生成兩組化合物，(1) 亞銅化合物，其中銅是一價，(2) 銅化合物，其中銅是二價.普通大概是銅化合物.

銅的主要合金列舉如次：(1) 黃銅爲銅、鋅合金，強度不及純銅，但熔點低，易於型鑄，不易生鏽. (2) 青銅爲錫、銅合金，耐蝕性強於黃銅，供鑄造貨幣、鐘、銅鏡及砲銅之用. (3) 鎳銅爲銅合金中耐蝕性最強的，富於延展性，加工亦易.德銀爲鎳、銅、鋅的合金，供製電阻線、機械、食器等用. (4) 錳青銅爲錳、銅合金，電阻大而強度高，含錳3—4%的用製輪機翼，15—25%的常用作電阻線. (5) 矽銅青 (Everdur)，耐酸性特強，但加工較難. (6) 鋁青銅爲鋁、銅合金，在銅合金中硬度最高，壓延較困難，耐蝕性亦強，供鑄造板、線、桿之用.

§388. 銅的氧化物

銅、硝酸銅、碳酸銅、和氫氧化銅等在空氣中強熱

時,即得氧化銅(Cupric oxide),爲一種黑色粉末.強熱氧化銅,則有氧游離,生成氧化亞銅,所以氧化銅在高溫度下是氧化劑,分析有機化合物時採用之.

氧化亞銅(Cuprous oxide) Cu_2O,是紅色物質,天然形成赤銅礦產出.加腓林氏溶液於葡萄糖中時,即生成氧化亞銅的紅色沉澱(§ 244).

§ 389. 硫酸銅

硫酸銅(Cupric sulphate) $CuSO_4$,通常含有5分子結晶水,一名膽礬(Blue vitriol),係藍色大形晶體.

加銅於濃硫酸中,或由氧化銅與稀硫酸作用,可有硫酸銅生成.硫酸銅是最普通的銅鹽,易溶於水.其藍色晶體加熱至220°左右時,則失去結晶水而成白色粉末;注水於粉末上,則再吸水而變藍色.

硫酸銅的用途頗廣,用於鍍銅術和電池中.染色術上亦有應用.膽礬與石灰乳的混合物,叫做波多液劑(Bordeaux mixture),果園農場中常用作殺蟲劑.

§ 390. 銀礦和冶銀

銀的主要礦石是輝銀礦(Argentite) Ag_2S,也有成爲自然銀而天然游離產出的.方鉛礦(硫化鉛)中,也常混有少量的硫化銀.世界上以墨西哥產銀最多,我國

產銀甚少,廣西略有之.

由銀礦煉銀的主要方法,列述如下:

(1) **混汞法** (Amalgamation process) 將輝銀礦碎作細粉,加入食鹽,灼熱之後則有氯化銀生成,加以水和鐵屑,放入旋轉的桶中使其混和,並加入汞,則氯化銀中的銀爲鐵所取代而遊離,溶於汞中,生成銀汞齊.將銀汞齊放入麻袋絞濾,分去過剩之汞,再將含銀的汞齊加熱,則汞蒸發,銀得殘留.

(2) **氰化法** (Cyanidation) 碎輝銀礦作細粉,加入氰化鉀或氰化鈉的溶液,則可使銀溶解而成銀氰化鉀或銀氰化鈉:

$$Ag_2S+4KCN\longrightarrow 2KAg(CN)_2+K_2S$$

將銀氰化鉀等電解,或投鋅於銀氰化鉀中,使鋅取代其中的銀,即可使銀遊離取得:

$$2KAg(CN)_2+Zn\longrightarrow K_2Zn(CN)_4+2Ag.$$

(3) **巴丁生法** (Pattinson's process) 由鉛礦煉得的生鉛中,常含有少量的銀 (0.05—0.5%),今將此生鉛灼熱熔融,然後徐徐冷却,則幾爲純粹的鉛,隨即析出;如是行之數次,乃得含銀分 (1.5—2.5%) 較多的鉛.將此種銀鉛的合金,放在骨灰製的爐床上,強熱於反射爐中,使合金熔融;再鼓入高壓空氣,令鉛氧化而新生的氧化

鉛又爲骨灰所吸收,於是卽得熔融狀的銀.這又叫做灰吹法 (Cupellation).

(4) 巴克斯法 (Parkes process) 將鋅加入含銀的鉛中,再加熱共熔,則鋅卽與銀生成合金,而使純鉛遊離.此時鋅與銀的合金浮游於熔融的鉛液表面,可用杓掬取.此項合金中,並含微量的金和鉛,因爲鋅的沸點 (930°) 低於銀的沸點 (1955°),所以在蒸餾甑中強熱鋅與銀的合金,能使鋅揮發而逸出;餘滓內主要的是銀,並微含鉛和金.然後再利用灰吹法除鉛質.所得的銀,放入濃硝酸中,則金因不溶於酸而析出,同時得到硝酸銀.放銅片於硝酸銀溶液中,可使銅取代銀的地位,使純銀游離.

§381. 銀的性質和用途

銀比重爲 10.5,帶白色光輝,質頗軟,富延展性.1 克的銀,可延展至長爲 1800 米的銀絲.在金屬中,銀是電和熱的最優良的導體,惜價值昂貴,用途不能如銅之廣.純銀太柔軟,不適鑄幣之用,普通常加銅於其中以求耐用;此外又常用以製造飾品.

在空氣中,卽使加熱銀亦,亦難使銀氧化.銀易與硫或硫化物作用,生成黑色的硫化銀 Ag_2S,銀器的漸

易轉黑，就是爲此．銀與銅相仿，能溶解於氧化性的酸類中，所以銀能溶於硝酸或熱濃硫酸中，生成硝酸銀，或硫酸銀．銀對於化學藥品的抵抗性很強，對於鹼非常穩定，製純粹的苛性鹼時，常採用銀器．

銀器上生有黑色硫化銀時，頗不雅觀，最簡單的淨除方法，可把銀器放在盛有焙用鹼的溶液的鋁器中沸煮．此時與銀和溶液相接觸的金屬鋁，即形成電池中的陰極，銀器好像陽極．在陰極處，鋁起溶解而使陽極發生氫，於是初生態氫能使硫化銀還原成金屬銀，這樣便除去銀器上的黑跡．

$$Ag_2S+2(H)\longrightarrow 2Ag+H_2S$$

鹼溶液除做電解質外，並可淨除銀器表面的油跡．

銀常是一價元素，銀離子(Ag^+)無色，加硫化氫於銀鹽溶液中，則生黑色硫化銀沉澱．

§362. 硝酸銀

硝酸銀(Silver nitrate) $AgNO_3$，是最重要的銀鹽，溶銀於硝酸中而蒸發溶液時，可製得之：

$$3Ag+4HNO_3\longrightarrow 3AgNO_3+NO+2H_2O$$

硝酸銀爲無色板狀晶體，熔點217°，易溶於水，此溶液觸遇有機物時，則受還原而使銀遊離，易生暗褐

沉澱.硝酸銀與鹵化物起反應,則生鹵化銀的沉澱.硝酸銀具有腐蝕性,醫藥上常用其稀溶液作消炎劑,硝酸銀又是製造他種銀鹽的原料.

363. 鹵化銀

硝酸銀溶液滴入可溶性的氯化物中,即生氯化銀(Silver chloride) AgCl 的白色沉澱,例如:

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$

若所用者為溴化物,即生溴化銀(Silver bromide) AgBr 的淡黃沉澱;假使是碘化物,則生成碘化銀(Silver iodide) AgI 的黃色沉澱.此等鹵化銀,皆難溶於水和稀酸中,利用這種性質,可以檢出銀離子或鹵素離子.

鹵化銀皆易感光而起分解,使銀還原析出.例如氯化銀露置日光下,即漸轉黑色.

鹵化銀的性狀比較

種類		氯化銀	溴化銀	碘化銀
色		白	淡黃	黃
溶解性	水	不溶	不溶	不溶
	氨	可溶	微溶	不溶
	硫代硫酸鈉	可溶	可溶	可溶
感光性		強	最強	弱

§394. 攝影

攝影係鹵化銀的感光性的利用.在玻璃乾片或軟片上,塗以含有溴化銀的微細晶體(常混有少許碘化銀)的明膠薄膜.攝影時,暫時將乾片露於光線中,使乾片上的鹵化銀,因射入光線的強弱,而發生強弱的化學變化.然後在暗室內取出乾片,浸於顯像液(Developing solution)中,顯像液含有的是還原劑.如硫酸亞鐵、焦性沒食子酸或苯二酚等.顯像液對於乾片上感光部分,使銀還原成爲黑色細屑附着乾片上,所以受光最多的部分,乾片上變作極黑,受光較少處,黑色亦淡;這樣所攝得的物像,明暗適與實際情形相反.從顯像液中取出的底片,再浸入定像液(Fixing solution)中,這是硫代硫酸鈉的溶液,可把未變化的銀鹽溶去,僅留已變成的黑色部分於乾片上;以後再受日光,亦不復變化.

印像時,可把底片密覆在塗有感光性銀鹽的紙上,露到光中曬照,使感光紙感光,再經顯像和定像的處理,即得照片.底片上的暗處,正片上却成明處;底片上的明處,正片上生成暗處;所以正片的明暗,與實際情形剛好一致,這就是印成的照片.

§385. 銀氰化鉀

加氰化鉀於硝酸銀溶液中，能生白色氰化銀(Silver cyanide) AgCN 的沉澱：

$$AgNO_3 + KCN \longrightarrow AgCN + KNO_3$$

再加入多量的氰化鉀溶液，則沉澱溶解而得無色透明的液體，這時氰化銀與氰化鉀化合，而生成可溶性的化合物銀氰化鉀(Potassium argenticyanide)：

$$AgCN + KCN \longrightarrow KAg(CN)_2$$

銀氰化鉀常供鍍銀時應用.

§396. 金礦和冶金

金天然幾盡成游離的單體存在，雜合於石英岩層或由含金的岩石崩壞而生的砂礫中.黃鐵礦、黃銅礦、和鉛礦中，有時也含有微量.此外，金又與汞生成合金，或與碲化合而存在.人類很早已知金的存在.在世界上，非洲、美國和澳洲產金較多，我國黑龍江等處也有出產.

自金礦煉金的方法，普通有下列幾種：

(1) 淘汰法　放含金的土砂於注水下的淘盆中，往復旋動沖洗，因比重的差異，可使金沉下而砂流去，於是將金分集.這是古代人民常用的方法.

(2) 混汞法　此乃舊法,使含金的粉碎礦砂,從塗汞的銅板表面流下,則金與汞合成金汞膏而殘留板上.把集取的金汞膏加熱,使汞蒸發,即可得金.

(3) 氰化法　混汞法的殘滓,或是含金不多的貧礦,可用此法提鍊.將金礦研末混浸在氰化鉀的 0.25—1% 水溶液內,露置空中,則得空氣的助力,可漸使礦中混雜的金,溶於氰化鉀中,生成亞金氰化鉀:

$$4Au+8KCN+2H_2O+O_2\longrightarrow 4KOH+4KAu(CN)_2$$

濾出亞金氰化鉀溶液,而混鋅末於其中,可使鋅取代金,而得粉末狀金的沉澱:

$$2KAu(CN)_2+Zn\longrightarrow K_2Zn(CN)_4+2Au$$

§307. 金的性質和用途

金是黃色柔軟而帶光輝的金屬,比重 19.3,熔點 1063°;在金屬中,最富延性和展性.可展成厚 0.0001 毫米的金箔;1 克的金,可以延成長達 3000 米以上的金絲.金善導電和熱,但次於銀和銅.純金太柔軟,不便使用,故常和銅製成合金以鑄造貨幣,製造飾品和金器.純粹的金,我國市上叫做'足赤',依合金中所含純金的百分率,有九成金、七成金等名稱.歐美人將純金作爲 24 開(Karat,簡書作 K)金,含有純金 $\frac{1}{24}$ 的合金,叫 1 開金,

用作飾品的金是18開金.

純金極不活潑,露置空氣中不易生鏽,加熱也不易氧化,因而金器的光輝不易消失,更以產量稀少,彌覺珍貴.金不溶於硝酸、鹽酸或硫酸等強酸中,但能溶於氯水,王水,或有氧存在的氰化鉀溶液中.

§493. 金的化合物

金的化合物有兩類: (1) 亞金化合物,其中金是一價; (2) 金化合物,其中金是三價.金的化合物均不穩定,由加熱或還原,均易使金遊離.金能溶於王水中,生成黃色長針狀晶體,這就是氫氯金酸(Hydrochloroauric acid)$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$:

$$Au + HNO_3 + 4HCl \longrightarrow HAuCl_4 + NO + 2H_2O$$

此種晶體易於吸收濕氣,故富有潮解性.氫氯金酸熱至100°,則失鹽酸而成氯化金(Aurie chloride)$AuCl_3$,爲紅褐色晶體,富潮解性,易溶於水.氫氯金酸可製成鈉、鉀、和銨等鹽類的溶液,亦呈Au^{+++}的離子,故用於鍍金術和攝影術上.氫氯金酸易受還原作用,使金遊離,如加草酸或過氧化氫等還原劑於其溶液中,可使金沉澱而出;加二氯化錫於氫氯金酸溶液中,可得紫色以至紅褐色的膠體金,叫做紫金(Purple of cassius);製紅

色玻璃時,須加紫金.

加熱氯化金,可離解而得氯化亞金 (Aurous chloride),乃一種不溶於水的白色物質.金在有氧存在時,能漸溶於氰化鉀中,生成亞金氰化鉀 (Potassium aurocyanide) $KAu(CN)_2$, 係能溶於水的物質,其溶液常供鍍金之用.

習 題

1. 試述銅的冶鍊法.
2. 試述由黃銅鑄製銅時,所起的各種化學變化的大概.
3. 試就硫酸銅回答下列事項:
   (a) 結晶和水溶液的顏色, (b) 結晶加熱時的變化, (c) 加水於由 (b) 得到的物質的變化, (d) 通硫化氫於溶液中, (e) 置淨鐵片於水溶液中, (f) 用途.
4. 由金屬銅 10 克可製膽礬幾克? 又,膽礬晶體中所含的結晶水重幾克?
5. 攝影術上要應用膠和大蘇打,何故?
6. 今有銅、銀和金的合金,要從此中分離出金,應採何法?
7. 光能促成化學變化,試舉所知的例.
8. 食鹽水 20 克中,充分注以硝酸銀時,產成白色沉澱 0.5 克,試求此種食鹽水 100 克中所含食鹽的重量.
9. 使膽礬 18 克完全溶於水中,再用白金電極,通電使其硫酸銅完全電解;問電解等溶液中如何變化? 兩極各析出何物,析出物各重幾何?

第四十六章　鹼土族元素

§399. 鹼土族元素

鈣 (Calcium)、鍶 (Strontium)、和鋇 (Barium) 三元素，化學性質相類似，合稱**鹼土族元素**．這三種元素都是二價元素，是比較柔軟、缺乏延展性的活潑輕金屬，在週期表上同位於第二類．在空氣中能徐徐氧化，高溫時則燃燒呈特異燄色．其氯化物皆善溶於水，氫氧化物的水溶液呈鹼性．其碳酸鹽和草酸鹽，皆不溶於水．今特列表比較其性質如下：

元素	符號	原子序	原子量	原子價	熔點	沸點	比重	常温時的狀態
鈣	Ca	20	40.08	II	810°	1170°	1.55	白色固體
鍶	Sr	38	87.63	II	800°	1150°	2.55	淡黃色固體
鋇	Ba	56	137.36	II	850°	1140°	3.75	黃色固體

元素	碳酸鹽的溶解度	氫氧化物的溶解度	氫氧化物的鹼性	化學性	燄色反應
鈣	0.2%(18°C)	0.123%(20°C)	弱		黃紅
鍶	0.0114 ㊉	0.69%	↓	↓	深紅
鋇	0.000222	3.36%	強	活潑	黃綠

鐳 (Radium) 亦屬鹼土族，容於放射性元素一章中

講述.

§400. 鈣

鈣是構成地殼的重要元素之一，約佔其總量3.5%；碳酸鈣是石灰岩、霰石、方解石、石筍、鐘乳石、蛋殼、貝殼和珊瑚骨的主要成分；此外，磷酸鈣存在於獸骨和磷灰石中；硫酸鈣(石膏)、矽酸鈣、和氟石(CaF_2)也是重要的礦產．動植物體中，含少量的鈣．

金屬鈣*由電解熔融的無水鈣化物製得，普通用氯化鈣($CaCl_2$)做原料，加入少量的氟化鈣(CaF_2)，同放在石墨坩堝中，坩堝就用作陽極，另外在鹽中插入一鐵棒，作陰極．通電之後，金屬鈣即在鐵棒四周析出，黏附其上．將鐵棒提起，可曳出金屬鈣．

鈣是灰白色金屬，質堅硬，比重1.55，熔點810°，不富延性和展性．鈣不穩定，露於空氣中，易受氧化．燃燒時，即舉黃紅色燄，生成氧化鈣(CaO)，並有氮化鈣(Ca_3N_2)生成．鈣易與鹵素化合，生成氟化鈣(CaF_2)或氯化鈣($CaCl_2$)等．與碳化合，即成碳化鈣(CaC_2)．高溫度下，鈣能吸收氫而生氫化鈣(CaH_2)．鈣又易與酸類急劇作用，而生成鈣鹽，以遷離氫，例如：

* 金屬鈣在1808年由得維氏(H. Davy)取得．

$$Ca+H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4+H_2\uparrow$$

投鈣於水中,亦能使氫遊離,但作用無鉀和鈉之烈.金屬鈣用途頗少.鈣是二價元素,其離子(Ca^{++})無色,鈣鹽的燄色反應呈黃紅色.

§401. 碳酸鈣

碳酸鈣(Calcium carbonate) $CaCO_3$,天然形成種種岩石,方解石(Calcite)的主要成分即爲碳酸鈣,大都爲無色晶體.最純潔的方解石是冰洲石(Iceland spar),係一種透明晶體,雙折射極爲顯著,常供光學儀器中的泥科稜鏡(Nichol's prism)的製造.大理石(Marble)也是幾近純粹的方解石,係細細的晶體膠合而成,有美麗紋理,我國雲南大理縣一帶出產甚多,是良好的建築材料,並可供雕刻之用.灰石(Limestone)是產量最多的碳酸鈣岩石,結晶構造不顯明,含有種種不純物,而帶灰褐色.灰石除用作建築石材外,大宗用作製造生石灰的原料,此外並供冶金時鼓風爐中的熔劑,製碳酸鈉,或玻璃等時,亦用灰石.方解石的產量甚多,產地很廣,大概係古代動物遺體,如介殼和珊瑚等所堆積而成.

實驗室中製取純粹的碳酸鈣,可混合碳酸鹽溶

液與鈣鹽溶液而製得,例如:

$$Na_2CO_3+CaCl_2\longrightarrow CaCO_3\downarrow+2NaCl$$

此時所得的碳酸鈣爲白色沉澱,俗名沉澱白堊(Precipitated chalk),常用製摩擦粉或牙粉等;若與亞麻仁油相混,可製油灰(Putty).

碳酸鈣難溶於水,但能溶於含二氧化碳的水中,生成可溶性的碳酸氫鈣(Calcium bicarbonate):

$$CaCO_3+CO_2+H_2O\longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

將碳酸鈣加熱,即起分解,而生成氧化鈣和二氧化碳,注酸於碳酸鈣時,也有二氧化碳生成,例如:

$$CaCO_3+2HCl\longrightarrow CaCl_2+CO_2\uparrow+H_2O$$

因而實驗中,常用灰石作製取二氧化碳的原料.

碳酸鈣的用途很廣,除前述者外,更可供製造各種鈣鹽和碳酸鹽的原料.灰石是製造水泥的原料.

§402. 硬水與軟水

除雨水以外,一切天然水中,多少含有可溶性的鹽類.凡含有可溶性鈣鹽和鎂鹽等的水,叫做硬水(Hard water);反之,不含此種可溶性成分的叫做軟水(Soft water).硬水之中,若溶有碳酸氫鈣和碳酸氫鎂等鹽類,加熱時,即有二氧化碳發生,而澱下不溶性的碳酸鹽,於是可將所溶鹽類除去,因而叫做暫時硬水(Temporary hard water).假使硬水中,係溶含硫酸鈣或硫酸鎂等鹽類的,採用沸煮法,不能將鹽類析除的,叫做永久硬水(Permanent hard water).

含有碳酸氣的雨水，具有能溶解灰石(碳酸鈣)的力量，使其生成碳酸氫鈣，因而在灰石附近的水，大都是暫時硬水．當此種溶有酸式碳酸鹽的地下水，自高處滴下時(例如從石灰洞頂上滴下)，則漸次失去一部分二氧化碳，而析出碳酸鈣；點滴相承，積年累月，遂結成長條，下垂如冰柱，這就是鐘乳石(Stalactite)．石灰洞頂的水，滴到洞底，因蒸發作用析出碳酸鈣，漸次結積凝成筍狀的，就是石筍(Stalamite)．

硬水既不適於家庭洗濯，又不適於工業上應用．用硬水洗濯時，須耗費多量肥皂，方能在水中生成皂液，呈具去污作用，實際上很不經濟(§ 267)．又，用硬水漂白或染色，也不能得頁好成績．蒸汽機的汽鍋中假使應用硬水時，則易生湯垢(Scale)，而爲熱的不頁導體，致使汽鍋效能減少，甚至造成爆裂的危險．

§403. 硬水軟化法

水的硬性可用種種方法消除，以供應用，這叫做水的軟化(Softening)．暫時硬水在煮沸之後，即可澱出不溶性的碳酸鹽，使硬性消除，例如：

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

或加石灰乳或碳酸鈉於暫時硬水中，也可收軟化的效果，例如：

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow MgCO_3\downarrow + 2NaHCO_3$$

永久硬水雖不能因加石灰乳而軟化，但加入碳酸鈉時，也能軟化，例如：

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow MgCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

工業上即常合用石灰乳與鹼灰(碳酸鈉)，以使水軟化．永久硬水或暫時硬水之中也可用氫氧化銨使之軟化，其反應如下：

$$Ca(HCO_3)_2 + 2NH_4OH \longrightarrow CaCO_3\downarrow + (NH_4)_2CO_3 + 2H_2O$$

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

加硼砂($Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$)於水中,可由促起的水解作用,而生成氫氧化鈉,亦可使硬水軟化,例如:

$$Mg(HCO_3)_2+2NaOH\longrightarrow MgCO_3\downarrow+Na_2CO_3+2H_2O$$

在此等情形中,所生成的鈉鹽和鹼鹽,對於飲用和洗濯均無妨礙,故此等方法,家庭中可以採用.此外尚有採用交替法(Permutite process),將硬水濾過交替砂(Permutite),大規模使水軟化.交替砂用砂與碳酸鈉加入陶土灼熱而製成,是白色砂粒狀物質,其分子組織大略爲$Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot2SiO_2\cdot6H_2O$;爲便於稱舉,特把牠叫做鈉交替砂(用$Na_2Pe$表示).硬水通過交替砂時,鈣或鎂即取代砂中的鈉的地位,存留濾器中,水中溶含的鈣或鎂鹽,即得除去,例如:

$$Ca^{++}+Na_2Pe\longrightarrow CaPe+2Na^+$$

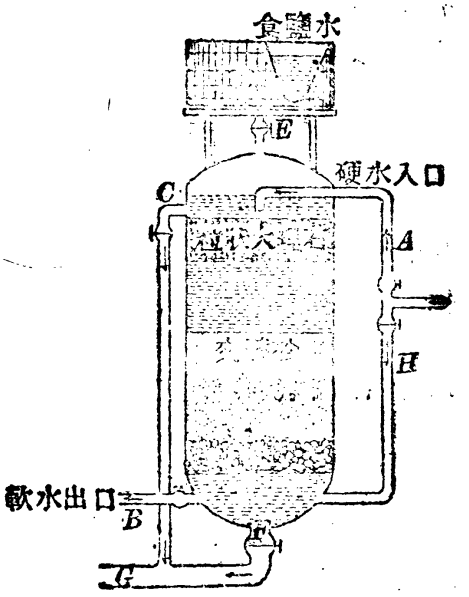


圖 144. 用交替法軟化水的裝置

用這種方法軟化的裝置,如圖144所示,惟連續使用至12小時以上,則軟化力即將衰減.此時可用飽和食鹽水,連續12小時,使鈉重復取代交替砂中的鈣或鎂地位,而使氯化鈣等流出,其變化如下:

$$2Na^++CaPe\longrightarrow Ca^{++}+Na_2Pe$$

於是交替砂復具使硬水軟化的能力,因而可知這時所消耗者祇有食鹽,至於原有的交替砂等物可經數年之久,惟其再理之次,以所含硬質不大者爲宜.

§404. 氧化鈣

氧化鈣(Calcium oxide) CaO,**即生石灰**(Quick lime),由燃燒灰石(碳酸鈣)而得:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2\uparrow$$

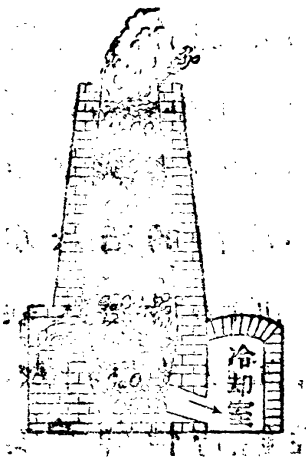


圖145. 石灰窯

在窯中,裝入煤與粗碎的灰石,點火燃燒,使灰石熱到適當溫度,則起離解作用.惟此種作用爲可逆的,必須使窯頂砌有通風裝置,繼續將二氧化碳排除方可;否則生石灰產量不多.

生石灰爲白色無定形固體,比重3.3,熔點2570°,耐火性極強,爲熱的不良導體,受氧焰的強熱,能放白熾光輝,特名石灰光(Lime light),其裝置如圖146所示.生石灰在電弧爐的高熱下,方能熔融.

生石灰與水作用極激烈,發高熱,成爲白色氫氧化鈣的粉末.將生石灰露置空氣中,能漸漸吸收水分和碳酸氣,而生成碳酸鈣及氫氧化鈣.

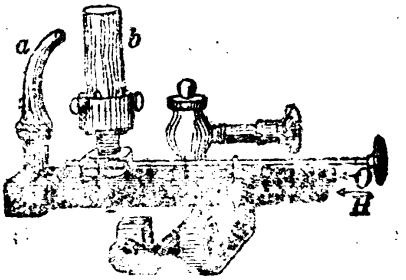


圖146. 石灰光

§405. 氫氧化鈣

氫氧化鈣(Calcium hydroxide) $Ca(OH)_2$,又稱消石灰(Slaked lime),注水於生石灰中,即發熱崩散而成:

$$CaO + H_2O \xrightarrow{H_2O} Ca(OH)_2$$

消石灰爲白色粉末，比重 2.08，加水攪拌，即得乳狀液名石灰乳 (Milk of lime)．加水更多而靜置時，取其上部澄清的溶液，名曰石灰水 (Lime water)．石灰水中溶含少量消石灰 $\left(約\frac{1}{750}\right)$，呈鹼性反應．澄清的石灰水中，通入二氧化碳，即生碳酸鈣的白色沉澱，若通入碳酸氣更多，便生成可溶性的碳酸氫鈣，沉澱又復消失．

消石灰用途很廣，是製造氨、苛性鈉、苛性鉀和漂白粉的原料．消石灰又是最價廉的鹼類．土壤中常加灰石和消石灰，以中和其酸性．工業上常採用消石灰以中和無需的酸類，防毒面具中也用消石灰以吸收酸性毒氣．石灰乳和硫黃混合煮沸後，即得石灰硫黃混劑 (Lime sulphur mixture)，果園中常用作重要殺蟲劑．在建築上消石灰又可供粉刷牆壁以及製紙筋泥 (Plaster) 和墁泥 (Mortar) 之用．

§40b. 墁泥

墁泥又名灰砂，是新鮮的消石灰與砂泥所調練成的混合物，建築房屋時常用來砌合甎石．墁泥露在空氣中以後，漸能變成堅靭，令磚石牢合．最初消石灰與水調成糊狀，砂粒就混雜其中，這樣形成了一種膠凝體，墁泥中的水分漸漸蒸發時，氫氧化鈣質點就逐漸凝固而硬化成稠密堅硬的物質，砂粒則可增加堅結力量．一方面空氣中的二氧化碳，漸漸透入濕墁泥中，以與氫氧化鈣作用，

生成交相錯綜的碳酸鈣晶體:

$$Ca(OH)_2+CO_2\longrightarrow CaCO_3+H_2O$$

這種作用進行得非常之慢,久而久之,形成堅固的外層.用良好的墁泥來建築的房屋,年代愈久,愈形堅固;這可從幾百年前樹立的建築物爲證.紙筋泥也是從新鮮的消石灰與砂泥製成,並且還加入碎爛的粗紙和毛髮,以增加灰砂緊凝的力量.近來常和入一部分水泥於墁泥等之中,堅固性更大.

§497. 漂白粉

漂白粉 (Bleaching powder) $CaCl\cdot OCl$, 由消石灰吸收氯而製成:

$$Ca\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}+Cl_2\longrightarrow Ca\begin{matrix}Cl\\OCl\end{matrix}+H_2O$$

漂白粉係白色粉末,常溫時受空氣中碳酸氣與水分的作用,常有氯放出,因而具有氯的臭氣.漂白粉與酸作用,即起如下的反應:

$$CaOCl_2+H_2SO_4\rightleftarrows CaSO_4+HOCl+HCl$$

$$CaSO_4+HOCl+HCl\rightleftarrows CaSO_4+H_2O+Cl_2$$

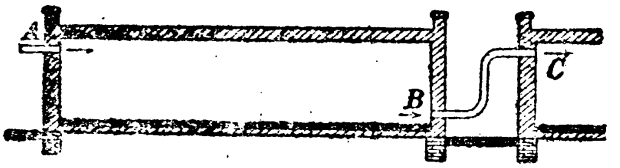


圖 147. 漂白粉的製造

室中底部平鋪消石灰,由 A 送入氯,則爲消石灰所吸收,所餘氯由 B 管通入 C 口,而入另一室中,如是繼續通過,以至完全吸收後爲止.

此時生成的次氯酸和氯水，都是容易游離初生態氧的物質，因而具有使物質中的色素，由氧化而褪色的功能.

$$HOCl \longrightarrow HCl + [O]$$

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow 2HCl + [O]$$

要使布疋漂白，可先浸在漂白粉溶液中，再浸在稀硫酸溶液中，然後用清水洗滌(圖148). 家庭中使用漂白粉時，不需他種酸類，以漂白粉溶水中即可，因爲布疋浸過漂白液後，露置時，即漸與空氣中的二氧化碳作用(碳酸的作用)，產生初生氧，以使布疋漂白.

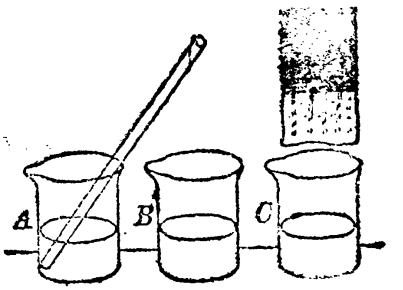


圖148. 漂白的實驗
A 漂白粉溶液；B 稀硫酸；C 中，其上爲一片下部已經漂白過的布塊.

在棉布、麻布、和造紙等工業上，漂白很佔重要. 例如棉布漂白的操作，如圖149所示. A是一卷棉布，陸續

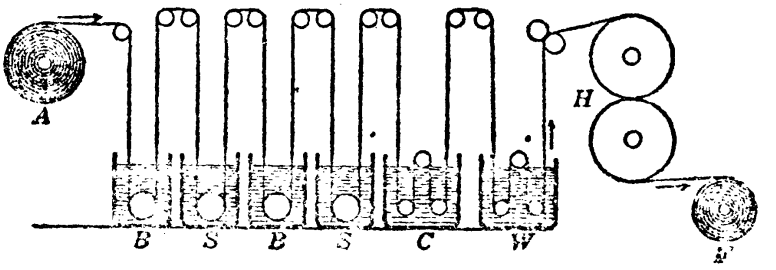


圖149. 工業的漂白裝置的略圖

交互通過漂白粉溶液B和稀薄硫酸溶液S中,然後通過亞硫酸鈉溶液C中,以洗除布匹上遺留的氯化物等,最後通過清水W中,以滌去亞硫酸鈉等,再經過熱機H上烘乾碾軋,而在F處捲起,即成成匹的布疋.用漂白粉漂過的物質,須充分的洗滌,否則日後將受侵蝕作用.漂白粉又有殺菌能力,疾疫流行時,可在飲用水中加入微量.

§403. 硫酸鈣

硫酸鈣(Calcium sulphate)天然形成石膏(Gypsum) $CaSO_4\cdot 2H_2O$,產量甚多.實驗室中可由加硫酸鹽於二氯化鈣水溶液中製得:

$$CaCl_2+Na_2SO_4\longrightarrow CaSO_4+2NaCl$$

石膏爲白色晶體,微溶於水,熱到120°則失去$\frac{3}{4}$的結晶水,而成煅石膏(Plaster of Paris) $(CaSO_4)_2\cdot H_2O$,這是一種白色粉末.用水與煅石膏混和,則仍復結合而生石膏晶體:

$$(CaSO_4)_2\cdot H_2O+3H_2O\rightleftharpoons 2[CaSO_4\cdot 2H_2O]$$

此時燒石膏即能硬化,而體積微脹.利用此項特性,可製石膏塑像.將水與適量的煅石膏揑和調成糊漿,傾在模型中,半小時後即能乾燥硬化而得塑

物*.硬化時的體積微脹作用,能使塑物與原來模型酷似.要使塑物表面光滑,可細加琢磨,再塗上一層石蠟的醚溶液.醚蒸發時,能留蠟在塑物面上.外科醫術上,常用石膏製造硬繃帶,有時石膏並供製造粉筆之用.

§109. 鈣的其他化合物

氯化鈣 (Calcium chloride) $CaCl_2$, 可由碳酸鈣與鹽酸作用而製得:

$$CaCO_3+2HCl\longrightarrow CaCl_2+CO_2+H_2O$$

用索爾未法製鹼時,氯化鈣是一種副產物.天產食鹽中也含有氯化鈣雜質,其晶體 ($CaCl_2\cdot 6H_2O$) 無色,易溶於水,與他種鈣鹽不同.將晶鹽灼熱,則失結晶水而得白色多孔質的無水氯化鈣.因其吸濕力甚強,故富於潮解性,供空氣、氫、和碳酸氣等乾燥之用.惟氨或醇不能用氯化鈣作乾燥劑,因爲相遇之後,能生成下列的化合物:

$$CaCl_2\cdot 8NH_3,\ CaCl_2\cdot 4CH_3OH,\ CaCl_2\cdot 4C_2H_5OH$$

結晶性氯化鈣與冰混和,能生 $-55°$ 的低溫,故常用作冷劑.

---

* 從燒石膏製得煅石膏時,勿過分高熱,大約 130° 即可,否則將來加水時難以固化.

氟化鈣(Calcium fluoride) CaF_2, 天然成氟石產出, 常用作製氟化物的原料. **二碳化鈣** (Calcium carbide) CaC_2 是電爐中的產物, 供製造乙炔之用. **磷酸鈣** (Calcium phosphate) $Ca_3(PO_4)_2$ 是製肥料的原料. **草酸鈣** (Calcium oxalate) $Ca(OOC)_2$ 由加草酸於氯化鈣溶液而製得, 爲白色粉狀晶體, 在鈣鹽中最難溶於水, 計 1 升水中僅能溶解 0.0056 克.

§410. 鍶

鍶在天然界中多成爲碳酸鹽($SrCO_3$)和天青石 (Celestite) $SrSO_4$ 而產出. 至金屬鍶可由電解熔融的氯化鍶 ($SrCl_2$) 而製得. 鍶爲淡黃色柔軟金屬, 比重 2.55, 熔點 800°, 常温時也可使水分解, 以遊離氫, 生成氫氧化鍶. 在空氣中能直接氧化, 點火則舉深紅色焰, 而生成氧化鍶. 鍶是二價元素, 其離子 (Sr^{++}) 無色; 鍶鹽的焰色反應爲深紅色. 鍶化合物產量稀罕, 用途亦少.

§411. 鍶的化合物

氧化鍶 (Strontium oxide) SrO, 可由碳酸鍶加熱製得, 爲白色無定形固體, 加入濕水則發熱而溶解, 生成氫氧化鍶 (Strontium hydroxide) $Sr(OH)_2$, 易溶於水, 鹼性較消石灰爲强.

氯化鍶 (Strontium chloride) $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, 可由碳酸鍶與鹽酸作用而製得, 易溶於水及醇中, 富潮解性.

硝酸鍶 (Strontium nitrate) $Sr(NO_3)_2$, 爲無色晶體, 與木炭、硫黃、和氯酸鉀等混合點火時, 舉深紅色焰, 常用作製造煙火的原料.

硫酸鍶 (Strontium sulphate) $SrSO_4$, 天然成天青石產出, 較硫酸鈣難溶於水.

碳酸鍶 $SrCO_3$,天然形成碳酸鍶礦 (Strontianite) 產出,乃難溶於水的白色粉末;灼熱時則起分解,而生成氧化鍶和二氧化碳.

§412. 鋇

鋇天然成碳酸鋇礦 (Witherite) $BaCO_3$ 和重晶石 (Barite) $BaSO_4$ 產出.金屬鋇可由電解熔融的二氯化鋇而製得.

鋇是銀白色帶光澤的金屬,比重 3.78, 熔點 850°, 燃於空氣中則舉綠色焰.鋇的化學性質與鈣和鍶相似,惟更形活潑.

鋇離子 (Ba^{++}) 無色有毒,與碳酸離子 (CO_3^{--}) 即生白色沉澱.遇硫酸離子 (SO_4^{--}) 則立生白色硫酸鋇沉澱 ($BaSO_4$),因此可溶性鋇鹽常用以檢驗硫酸.鋇鹽的燄色反應是綠色.

§413. 鋇的化合物

氧化鋇 (Barium oxide) BaO 由碳酸鋇受碳還原時製得,或加熱硝酸鋇而製得:

$$BaCO_3 + C \longrightarrow BaO + 2CO$$

$$2Ba(NO_3)_2 \longrightarrow 2BaO + 4NO_2 + O_2$$

氧化鋇爲白色粉末,一名鋇氧 (Baryta), 溶於水則產多量的熱而生氫氧化鋇 $Ba(OH)_2$ —— 此物又稱鋇氧

水 (Baryta water).

過氧化鋇 (Barium peroxide) BaO_2, 由強熱氧化鋇於空氣中 (500°) 吸收氧而生成,係白色粉末,常用以製取過氧化氫.

硫酸鋇 (Barium sulphate) $BaSO_4$, 天然成重晶石產出,加鋇鹽於硫酸鹽中即可生成,爲無色晶體,極難溶於水,粉碎時成白色物質,可用作白色顏料,在製油漆、橡膠、和洋紙時應用.

硝酸鋇 (Barium nitrate) $BaNO_3$, 爲無色晶體,難溶於水,與木炭、硫黃、和氯酸鉀混合點火,則生成美麗綠燄,常用爲製煙火的原料.

氯化鋇 (Barium chloride) $BaCl_2$, 可由碳酸鋇與鹽酸作用而製得,爲無色晶體,能溶於水,其水溶液常用供硫酸鹽的檢驗.

習　題

1. 試比較鹼金元素和鹼土族元素的性質.

2. 生石灰如何製得?有何用途?灰石有何用途?

3. 不純的灰石 15 克煅燒時,得到生石灰 7.78 克,碳酸氣 3.192 升 (標準狀況下),試求此灰石中所含的碳酸鈣百分率.

4. 硬水有何弊害?用何法可使其軟化?

5. 試述漂白粉的化學性質.並比較漂白粉和二氧化硫的漂白作用的異同.

6. 試比較燒石膏與塗泥的硬化情形並述其用途.

7. 通空氣11升於蒸餾水中,生成0.022克的碳酸鈣沉澱,試求空氣中所含二氧化碳的體積百分率.

8. 設硬水每百萬分中含有碳酸鈣55份.問使此種硬水一千萬升軟化,須要消石灰幾何?但設他種硬度不必計入.

9. 設硬水每百萬分中含有硫酸鎂53份,今欲使此種硬水十萬升軟化,須鹼灰幾何?他種硬度不必計入.

第四十七章　鎂族元素

§414. 鎂族元素

鈹(Beryllium)、鎂(Magnesium)、鋅(Zinc)、鎘(Cadmium)和汞(Mercury)五元素，化學性質類似，同位於週期表中的第二類，合稱鎂族元素．其中鎂稍似鈣，而鋅鎘則較相類似．汞則除二價外，尚有一價化合物．

元素	符號	原子序數	原子量	原子價	熔點	沸點	比重
鈹	Be	4	9.02	II	1300°	1530	1.85
鎂	Mg	12	24.32	II	651°	1110°	1.75
鋅	Zn	30	65.38	II	419°	918°	7.14
鎘	Cd	48	112.41	II	321°	767°	8.6
汞	Hg	80	200.61	I, II	-38.8°	356.9°	13.6

§415. 鈹

鈹天然成綠寶石 (Beryl) $Al_2O_3 \cdot 3BeO \cdot 6SiO_2$ 產出，1798年佛魁令氏(Vauquelin)最初發見鈹的氧化物．金屬鈹可由電解氟化鈉和氟化鈹的複鹽 $NaBeF_3$，或氟化鋇和氟化鈹的複鹽 $BaBeF_3$ 而製得，係白色金屬，富延展性，性質與鎂相似，鈹和鈹鹽用途殊少．其合金有

鈹青銅,即鈹(3%)銅合,彈性甚強,能耐連續反復的應力,可製彈簧.銅(97.7%)鈹(2%)鎳(0.3%)的合金,常用製電機及航空機件,以其導電性強,耐蝕而強韌,雖熱而不失其硬度與強度.

§416. 鎂

鎂雖無天然遊離產出,但鎂鹽卻在地殼分佈極廣,如菱鎂礦 (Magnesite) $MgCO_3$、白雲石 (Dolomite) $MgCO_3 \cdot CaCO_3$、光鹵石 (Carnallite) $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$、滑石 (Talc) $H_2Mg_3(SiO_3)_4$、石棉 (Asbestos) $CaSiO_3 \cdot 3MgSiO_3$ 等.天然水中常含鎂化合物,海水中含量頗多.

工業上提鍊金屬鎂的方法,常將脫去結晶水的光鹵石置於鐵製坩堝中加熱熔融,用碳棒爲陽極,即以坩堝爲陰極,通電使之電解,金屬鎂析出時集於坩堝底部和四邊,乃得取出,如圖 150 所示.電解時須通入氮等氣體以防鎂的氧化.

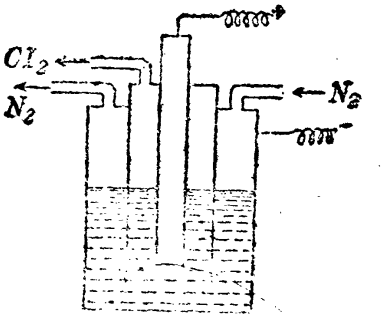


圖 150. 鎂的製取

鎂是銀白色的輕金屬,比重 1.75,富於延展性;商品的鎂,常製成粉末或帶狀.鎂露於濕空氣中,漸失金屬光澤,變成鹼式碳酸鎂

($Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3$)，此時鎂的外表則起有白色皮膜.燃鎂於空氣中，舉耀眼的光輝，生成氧化鎂及少量氮化鎂.鎂富於還原性，能徐徐取代沸水中的氫，使水分解：

$$Mg + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

燃燒中的鎂，且能奪取 CO_2 中的氧，而生碳粒的黑煙：

$$2Mg + CO_2 \longrightarrow 2MgO + C$$

鎂雖不能使冷水分解，受鹼液侵蝕，但易取代冷稀酸中的氫而發生氫，例如：

$$Mg + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2$$

鎂常供夜間攝影時照明之用(常用鎂粉和氯酸鉀的混合物).煙火和信號燈有時亦採用之.此外，鎂並供製造輕合金(鎂鋁齊)之用.

§417. 氧化鎂

燃燒鎂、碳酸鎂、或氫氧化鎂等，可得**氧化鎂** (Magnesium oxide)：

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2$$

氧化鎂係白色物質，一名鎂氧(Magnesia)，熔點極高(2800°)；製造防火甎和高熱爐時，有所應用.氧化鎂難溶於水，但久浸水中，能漸漸與水化合，生成氫氧化鎂.

§418. 氫氧化鎂

氫氧化鎂 (Magnesium hydroxide) $Mg(OH)_2$ 爲白色難溶性物質,其稀水溶液呈弱鹼性反應,加鹼於鎂鹽溶液中,卽生成氫氧化鎂的沉澱:

$$MgSO_4+2NaOH\longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow+Na_2SO_4$$

醫學上常用氫氧化鎂爲緩下劑.

§419. 氯化鎂

氯化鎂 (Magnesium chloride) $MgCl_2$ 天然存於海水中;若用鎂或氧化鎂與鹽酸發生作用,亦能生成:

$$MgO+2HCl\longrightarrow MgCl_2+H_2O$$

氯化鎂爲白色晶體 ($MgCl_2\cdot 6H_2O$),富於吸濕性,易溶於水,其水溶液帶苦味.粗製食鹽,常含氯化鎂,易於吸收空氣中的水分而起潮解.將氯化鎂的晶體加熱,能起如下的分解:

$$MgCl_2\cdot 6H_2O\longrightarrow MgO+2HCl+5H_2O$$

在700°C時,氣體中約含HCl 90%,利用此法,可製鹽酸.氯化鎂與熱水作用,易起分解,生成鹽酸,足以侵蝕金屬,所以船上的蒸汽鍋,不能用海水.存在海水中的鎂質,因此也易起腐蝕現象.

§420. 碳酸鎂

碳酸鎂 (Magnesium carbonate) $MgCO_3$ 天然產出的頗多,常用以製取氧化鎂等.碳酸鎂不溶於純水,但能溶於含有碳酸氣的水中,生成可溶性的碳酸氫鎂 (Magnesium bicarbonate) $Mg(HCO_3)_2$:

$$MgCO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Mg(HCO_3)_2$$

碳酸氫鎂受熱,仍易起分解,生成碳酸鎂.碳酸鎂乃橡膠工業中所常採用的填料.

§421. 硫酸鎂

硫酸鎂 (Magnesium sulphate) $MgSO_4$, 常溶於天然水中,並雜於多種鹽礦中,俗稱瀉利鹽 (Epsom salts), 爲白色針狀晶體 ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), 易溶於水而呈苦味,醫藥上常用作瀉下劑.硫酸鎂可由碳酸鎂與硫酸作用製得:

$$MgCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow MgSO_4 + H_2O + CO_2$$

加熱硫酸鎂晶體至 150°, 則失去 $6H_2O$; 至 200° 則全成無水物.

§422. 鋅礦和冶鋅

鋅,我國舊稱倭鉛.*菱鋅礦 (Smithsonite) $ZnCO_3$、紅鋅礦 (Zincite) ZnO 和閃鋅礦(Zinc blende) ZnS, 是主要的鋅礦. 浙江諸暨、四川會理,皆產鋅礦. 提鍊金屬鋅時,可先將礦石粉碎,而用浮沫選礦法提選.然後將選出的鋅礦加熱,使之盡變爲氧化鋅:

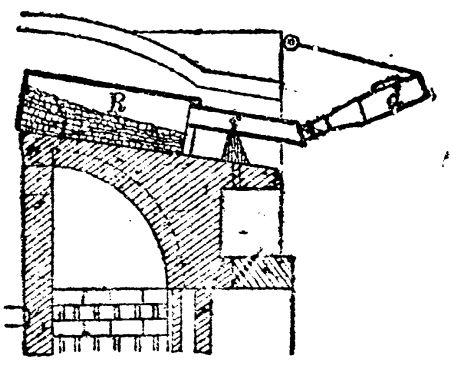


圖 151.
用碳還原氧化鋅以取鋅的裝置
K. 鼓風爐, R. 蒸餾甑, r. 冷凝器, d. 集取筒.

$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

$$ZnCO_3 \longrightarrow ZnO + CO_2\uparrow$$

氧化鋅與細煤屑相混和,置入耐火的蒸餾甑 R 中(圖 151)加熱,使受碳的還原作用而得鋅.鋅的沸點很低(約 920°),所以把甑加熱至適宜溫度(約 1400°)後,可使鋅氣化而出,以與雜質分離.其次令氣態鋅通入較冷(約 500°)的瓦器 r 內,使其凝成液體,再取出熔融的金屬,放入模型中,令其凝固.受器他端連有鋼製的冷却圓筒 d,可使逸入的蒸氣,凝成鋅粉 (Zinc dust).

§423. 鋅的性質和用途

鋅是青白色光澤的金屬,比重 7.1. 熔點 419°, 沸點

*見商務國學基本叢書簡編收本宋應星著天工開物第 232 頁.

918°,在金屬中比較易熔.冷卻其蒸氣,即得鋅粉.常溫時,鋅質脆,熱至100°—150°,則具有延性和展性,可展軋成薄板.更熱到205°以上,質地復脆.

常溫時,鋅對於水無作用.空氣中有溼氣存在時,能漸漸侵蝕鋅面,生成一層鹼式碳酸鋅,質地緻密,可保護鋅的內部,不再受侵蝕;因此鋅常用來塗布鐵面,以免生鏽.鍍鋅鐵(Galvanised iron)俗稱白鐵,即將鐵浸入熔融的鋅中或用電鍍法製成.強熱鋅於空氣或氧中,則舉藍色焰,生成氧化鋅的白色粉末.鋅易溶於稀酸中,使氫游離:

$$Zn+2HCl\longrightarrow ZnCl_2+H_2\uparrow$$

$$Zn+H_2SO_4\longrightarrow ZnSO_4+H_2\uparrow$$

但鋅與濃硫酸或硝酸作用時,無氫游離,此乃由於氧化作用的關係,所生的氫已變爲水.這時所游離的氣體,爲二氧化硫或氧化氮.純鋅與酸作用殊緩,但有微量他種雜質如碳、鉛、和銅等存在,可使作用增速.

鋅與鹼作用,則生鋅酸鹽(Zincates)與氫,例如:

$$Zn+2KOH\longrightarrow K_2ZnO_2+H_2\uparrow$$

加鹽酸於鋅酸鹽中,則可得氯化鋅:

$$K_2ZnO_2+2HCl\longrightarrow Zn(OH)_2+2KCl$$

$$Zn(OH)_2+2HCl\longrightarrow ZnCl_2+2H_2O$$

多種鋅鹽與木炭共熱，則生氧化鋅．此物熱時黃色，冷時白色．若用一滴硝酸鈷溶液潤溼之，再加以熱，可得明亮綠色的物質，係氧化鋅與氧化鈷的化合物($CoZnO_2$)，這是檢驗鋅鹽的便利方法．

鋅可用來製造幾種重要合金，如黃銅(銅·鋅)、德銀(銅·鎳·鋅)、和青銅(銅·錫·鋅)等．純粹的鋅常製電池中的陰極．實驗室中常用鋅粒(熔融的鋅，滴入冷水中時凝成)做製取氫的原料．

§424. 氧化鋅、氫氧化鋅

強熱鋅粒，或於空氣中加熱碳酸鋅或氫氧化鋅，則有氧化鋅(Zinc oxide) ZnO 生成．氧化鋅爲白色粉末，特名鋅白 (Zinc white)．氧化鋅供製白色軟膠或橡膠中的填料用．鋅白係重要白色顏料之一，常用於油漆和塗料中，其遮蓋力雖無鉛白之大，但遇硫化氫則不致轉成黑色，因爲氯化鋅遇硫化氫後生成的硫化鋅，根本是白色物質．氧化鋅溶於酸中，則生鋅鹽，例如：

$$ZnO+2HCl\longrightarrow ZnCl_2+H_2O$$

加氫氧化鉀於鋅鹽溶液中，則生氫氧化鋅的白色膠狀沉澱．若加入過量的氫氧化鉀，則氫氧化鋅溶解而生鋅酸鉀：

$$ZnCl_2+2KOH\longrightarrow 2KCl+Zn(OH)_2\downarrow$$

$$Zn(OH)_2+2KOH\longrightarrow K_2ZnO_2+2H_2O$$

由第二方程式所表示的性質,可知在強鹼中,氫氧化鋅好像非金屬化合物一樣.所以氫氧化鋅具有兩性化合物的作用.

§425. 氯化鋅

氯化鋅 (Zinc chloride) $ZnCl_2$ 由鹽酸與鋅作用而得.係白色固體,富於潮解性,易吸收氣體中的水分,有時用作乾燥劑.氯化鋅溶液具有溶解多種金屬氧化物的特性,故可用來除去將銲接的金屬表面的垢鏽.氯化鋅的溶液,可用作纖維素的溶劑.電桿和枕木等,若浸以這種溶液,可阻腐蝕.

§426. 硫酸鋅

鋅或氧化鋅溶於硫酸中,即生成硫酸鋅 (Zinc sulphate) $ZnSO_4$. 又將閃鋅礦在空氣中徐徐加熱,亦能氧化而成硫酸鋅.其晶體($ZnSO_4\cdot 7H_2O$)俗稱皓礬(White vitriol),無色,有毒,可用作防腐劑和殺菌劑.其水溶液有收斂性,可用作眼藥 (0.125%). 又染色工業上常用作媒染劑.

§427. 硫化鋅

天然出產的閃鋅礦爲硫化鋅(Zinc sulphide). 又,由鋅粉與硫直接化合,亦可製得.通硫化氫於鋅鹽溶液中,可得硫化鋅的白色沉澱:

$$ZnCl_2+H_2S\rightleftarrows ZnS\downarrow+2HCl$$

這種作用常不能達於完全,因爲最初$[Zn^{++}]\times[S^{--}]$雖可大過ZnS的溶解度積(§143),但因當時的副產物HCl電離度很高,$[H^+]$很大,根據溶解度積定律,知其能抑制H_2S的離解,俾令$[S^{--}]$低落,以致$[Zn^{++}]\times[S^{--}]$小於ZnS的溶解度積,而ZnS復起溶解.此時若加入鹼性物質,使因OH^-的作用,移除H^+,則硫化鋅方起明晰的沉澱,應用此法可以檢認鋅鹽.一切可溶性的鋅鹽,都有毒性,不可不愼.

§428. 鋅鋇白

鋅鋇白(Lithophone)是一種優良顏料,爲硫酸鋇和硫化鋅的混合物,可由硫酸鋅與硫化鋇作用而製得:

$$BaS+ZnSO_4\longrightarrow ZnS+BaSO_4$$

鋅鋇白遮蓋力既大,又無毒性,遇硫化氫又不變黑,所以用製牆壁等的油漆料,非常適宜.

§429. 鎘

鎘常伴鋅礦產出,較鋅易還原而易揮發,故由鋅礦製鋅時,常先鋅而餾出.鎘在1817年由斯特羅邁厄氏(Stromeyer)發見.鎘與鋅極類似,有白色金屬光澤,質軟,比重8.6,熔點321°,與他種金屬和混,可製易熔合金(武德金).逆硫化氫於鎘鹽中,可得橙色硫化鎘沉澱,易溶於鹽酸和氨水中;在繪畫上可用作顏料.

§430. 汞

汞,偶有天然遊離產出的.古代鍊金術士早已應用;其主要的汞礦爲辰砂(Cinnabar) HgS,我國貴州廣西等省出產頗富.

汞易揮發而不易氧化,所以很易製鍊.置辰砂於爐內燃燒,即生汞蒸氣和二氧化硫:

$$HgS+O_2\longrightarrow Hg\uparrow+SO_2\uparrow$$

冷凝汞蒸氣,使其液化,再行精製,盛於鐵瓶中出售.

汞在常溫時,爲銀白色光澤的液體,俗稱水銀(Quick silver),比重13.6,在液體中爲最高;熔點-38.85°,沸點357.25°,爲電的良導體.汞能溶解多種金屬,生成汞齊(Amalgam),惟鐵和鉑等金屬爲例外.水銀多時,汞齊成液體;水銀少時,汞齊成固體;加熱於汞齊固體,

則水銀蒸發,遺留金屬,所以金銀可用混汞法提鍊.市上出售的水銀,常溶含銅、鉛等雜質,淨除之法,可將水銀滴過硝酸中,在取代順序居汞上的金屬,即可除去.

汞易與鹵素或硫化合.常温時,雖不與氧化合,但在高温下也能生成氧化汞.純粹的稀硫酸和鹽酸不能侵蝕汞,但汞易溶於硝酸中,生成硝酸汞;汞也能與熱濃硫酸作用,發生二氧化硫.

汞的比重大,所以可用汞製造氣壓計等,又因汞的膨脹均勻,所以可用汞製造温度計.此外,汞並供製造種種醫藥上所用的汞鹽.

汞能生成二類化合物: (1) 亞汞化合物,其中汞是一價; (2) 汞化合物,其中汞是二價.一切可溶的汞鹽,都具劇毒性.

§431. 亞汞化合物

氯化亞汞 (Mercurous chloride) Hg_2Cl_2, 俗名甘汞 (Calomel),爲白色難溶於水的固體 (0.00021%, 18° 時);由氯化汞與汞相混,加熱昇華製得:

$$HgCl_2 + Hg \longrightarrow Hg_2Cl_2$$

氯化亞汞溶於酒精中,受日光作用,即起可逆分解,遊

酸水銀:

$$Hg_2Cl_2 \rightleftarrows HgCl_2 + Hg$$

氯化亞汞因爲難溶於水,毒性甚微.醫藥上常用甘汞配製利尿劑等.但氯化亞汞宜藏於暗處,以免遇光線生成劇毒的氯化汞.

硝酸亞汞(Mercurous nitrate) $Hg_2(NO_3)_2$, 由溶汞於稀硝酸中生成.溶於水中,則一部分起水解,形成白色的 $HgNO_3 \cdot HgOH$ 沉澱.

可溶性的亞汞鹽遇鹽酸時,即生成氯化汞白色沉澱.若在此種沉澱中加氨,即變成黑色:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \longrightarrow \underset{(白色)}{NH_2 \cdot HgCl} + \underset{(黑色)}{Hg} + NH_4Cl$$

利用此性質,可檢查亞汞鹽.

§432. 汞化合物

氧化汞(Mercuric oxide) HgO, 俗名三仙丹,在空氣中熱汞至357°上下,即生成紅粉末狀氧化汞:

$$2Hg + O_2 \longrightarrow 2HgO$$

加苛性鹼於汞鹽溶液中則得黃色氧化汞:

$$HgCl_2 + 2NaOH \longrightarrow 2NaCl + HgO + H_2O$$

黃色氧化汞熱到 400° 以上,即變紅色.氧化汞熱到 500° 以上,即起分解而成汞和氧,故可用以取氧.此

爲最初取氧的方法,頗富歷史趣味.

$$2HgO \rightleftarrows 2Hg + O_2$$

氯化汞 (Mercuric chloride) $HgCl_2$, 俗名昇汞(Corrosive sublimate), 混和食鹽與硫酸汞加熱,使氯化汞昇華而製得:

$$2NaCl + HgSO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + HgCl_2$$

昇汞爲無色針狀晶體, 比重 5.4, 熔點 277°, 沸點 307°, 稍溶於冰中, 易溶於熱水和醇中. 水中如有鹽酸或食鹽存在, 則更易溶解. 其水溶液呈劇毒,醫藥上常用極稀薄的昇汞溶液 (約 0.1%) 以作強有力的消毒、殺菌、和防腐劑.中汞毒時,須以生蛋白爲解毒劑(§286).

碘化汞 (Mercuric iodide) HgI_2, 由加碘化鉀於氯化汞的溶液中製得:

$$HgCl_2 + 2KI \longrightarrow HgI + 2KCl$$

碘化汞最初由試管中取得的係黃色沉澱, 少時即成紅色沉澱; 在起色的變化時, 溫度爲 126°; 在 126° 以下, 碘化汞以紅色晶體爲安定; 在 126° 以上, 碘化汞以黃色晶體爲安定:

$$HgI_2(紅) \underset{126°以下}{\overset{126°以上}{\rightleftarrows}} HgI_2(黃)$$

像此種同一物質的晶體, 因溫度上下, 而可互變

其形態的,叫做互變態 (Enantiotropy); 起變化的溫度叫做臨界點 (Transition point). 像菱形硫和針形硫,以 95.6° 爲臨界點;小於此,菱形硫安定,大於此,針形硫安定,也是互變態的一例.但像黃磷和紅磷,黃磷可變爲紅磷,紅磷不能因溫度低降卽變爲黃磷,這種不因溫度上下而互變其形態的現象,叫做單變態(Monotropy).

碘化鉀溶液能溶解碘化汞,而得透明的淡黃色液,這時已生成複鹽 K_2HgI_4, 叫做內斯勒試劑 (Nessler's reagent), 乃檢出氨的敏捷試藥.

硫化汞 (Mercuric sulphide) HgS, 天然成紅色辰砂產出.通硫化氫於氯化汞溶液中,則得黑色硫化汞.杜絕空氣,使黑色硫化汞昇華,可製得紅色晶體.硫化汞對於硝酸或鹽酸無作用,但能溶於王水中.紅色硫化汞常用製紅色顏料,俗名銀硃 (Vermilion).

汞鹽中加碘化鉀時,則生紅色沉澱;又與硫化氫作用時,能生黑色硫化汞沉澱,此沉澱能溶於王水中.應用此二法,可檢出汞鹽.

習　題

1. 試比較鈉、鈣、和鎂的性質,並述鎂的用途.
2. 金屬鋅如何製鋅?
3. 汞的兩種氯化物,性質上有何差異?

4. 自含 HgS 87% 的辰砂1仟克，可製得汞幾克？由這許多汞與充分的濃硫酸作用，可製得硫酸汞幾克？再，由此硫酸汞可製得昇汞幾克？

5. 試述下列物質的製法和用途：

漂粉精　鋅白　鋅鋇白　鉛氧　鎖氧　內斯勒試劑

白鉛　大蘇打　芒硝　膽礬　皓礬　銀硃

6. 使鋅148克完全溶解，須0.5 N的硫酸幾升？又將此溶液蒸發，可得硫酸鋅晶體幾克？

第四十八章　鋁及其化合物

§433. 土族元素

硼、鋁 (Aluminium)、鎵 (Gallium)、銦 (Indium)、和鉈 (Thallium) 五元素，都是三價，在週期表上歸諸第三類，叫做土族元素.

硼具非金屬性，前已講述.鎵、銦、和鉈三元素，都是由光譜分析研究的結果而發見的，性質與鋁類似.

元素	符號	原子序數	原子量	原子價	熔點	比重
硼	B	5	10.82	III	約 2200° 以上	2.45
鋁	Al	13	26.97	III	657°	2.708
鎵	Ga	31	69.72	II, III	30°	5.91
銦	In	49	114.76	III	155°	7.28
鉈	Tl	81	204.39	I, III	303°	11.85

§434. 鋁礦與冶鋁

鋁是金屬元素中在世界上存量最多的一種，但天然僅成化合物產出，無遊離的單體.鋁化合物廣布於土壤岩石中，地殼中含鋁的量約7.5%，僅次於矽.剛

石粉 (Emery)、剛石 (Corundum)、藍寶石 (Sapphire) 和紅寶石 (Ruby), 是純粹或不純的氧化鋁晶體, 都是貴重的岩石. 黏土和岩石的主要組成, 無非是矽酸鋁、鐵鋁氧石 (Bauxite, 主成分是鋁的含水氧化物) 和冰晶石 (Cryolite, $AlF_3 \cdot 3NaF$), 後兩種是製鍊金屬鋁的重要礦物. 金屬鋁的化學性很活潑, 所以不能從電爐中用碳使鋁的氧化物還原製得; 直到1827年, 方由弗勒氏用鈉還原無水氯化鋁製得, 但此種製法耗費太昂. 因而值價和金、鉑彷彿. 用工業法製得廉價的金屬鋁, 久已成爲學者的困難問題, 在1886年美國十九歲的青年化學家豪爾氏 (Charles Martin Hall, 1863–1914)* 首先發明電解氧化鋁的方法, 製得純粹的金屬鋁, 於是美國和瑞士等水力豐富且工業發達的地方, 便設立大規模的工廠, 應用電解法鍊鋁. 從前昂貴的金屬鋁, 便一變而成廉價的普通家用品了. 我國人民常叫"鋁"做"鋼精", 這個名詞實在錯誤.

從電解法鍊鋁, 先要從鐵鋁氧石中精製得純粹的氧化鋁 (Al_2O_3), 電解槽係一鐵槽 (圖153), 內面塗有石墨, 卽用作陰極. 至於陽極, 係一組碳棒. 此時先放冰晶

* 豪爾發明電解製鋁法的經過, 參閱拙譯 Mary Weeke 著化學元素發現史第十三章 (商務萬有文庫二集).

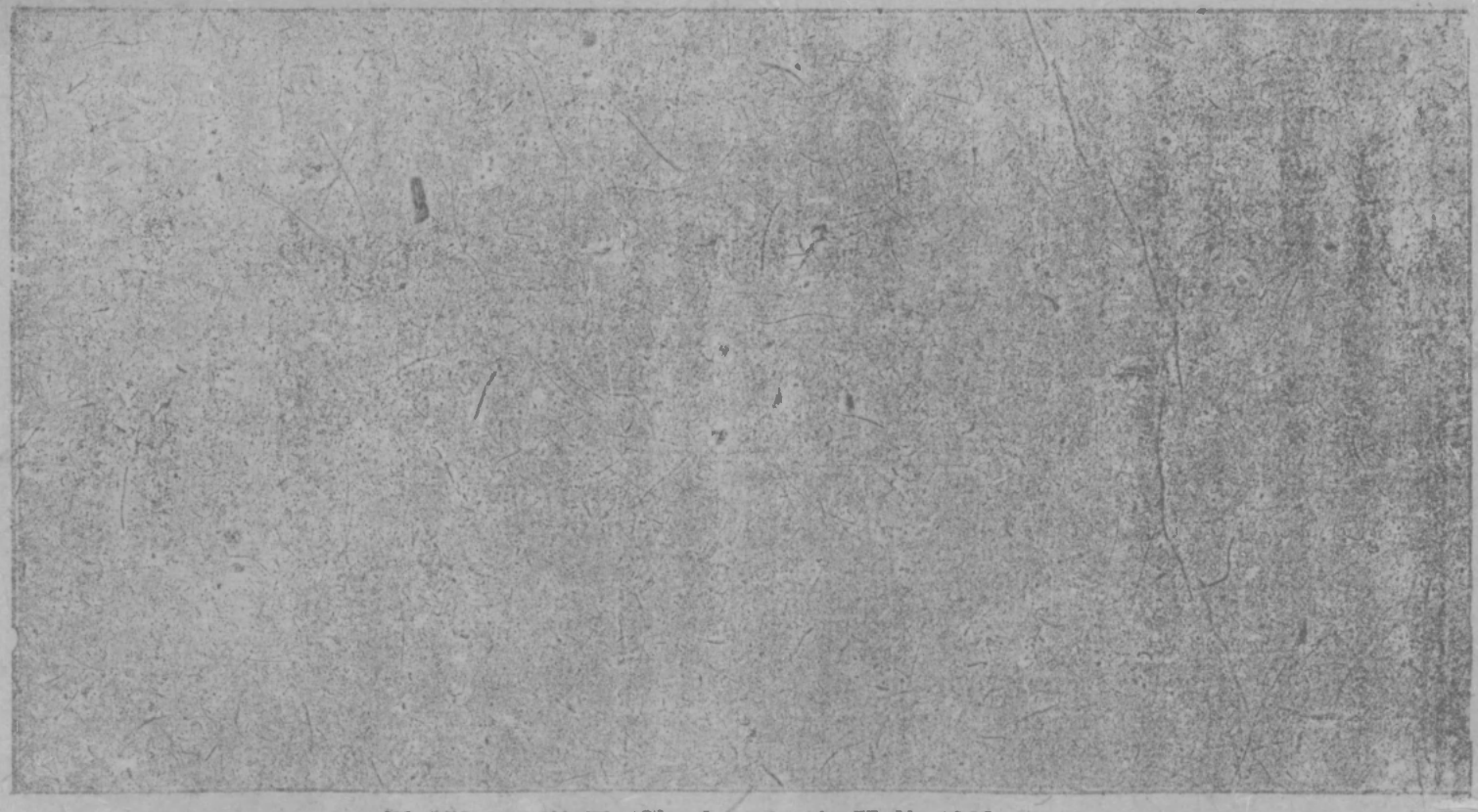


圖 152. 豪爾 (Charles Martin Hall, 1863—1914)

豪爾爲美國的化學家、發明家、冶金師和慈善家. 豪氏在俄柏林大學 (Oberlin College) 讀書時, 受著名化學教授求挨特氏 (Dr. F. F. Jewett) 的指導, 在家中屋後一間破木棚中用自製的電池發明了製鋁新法. 在他以前鋁每磅須價 160 元, 在今日每磅不到一元了. 左圖爲俄柏林大學所立的豪爾銅像.

石於槽中,通過極強的電流,電熱能使冰晶石熔融成

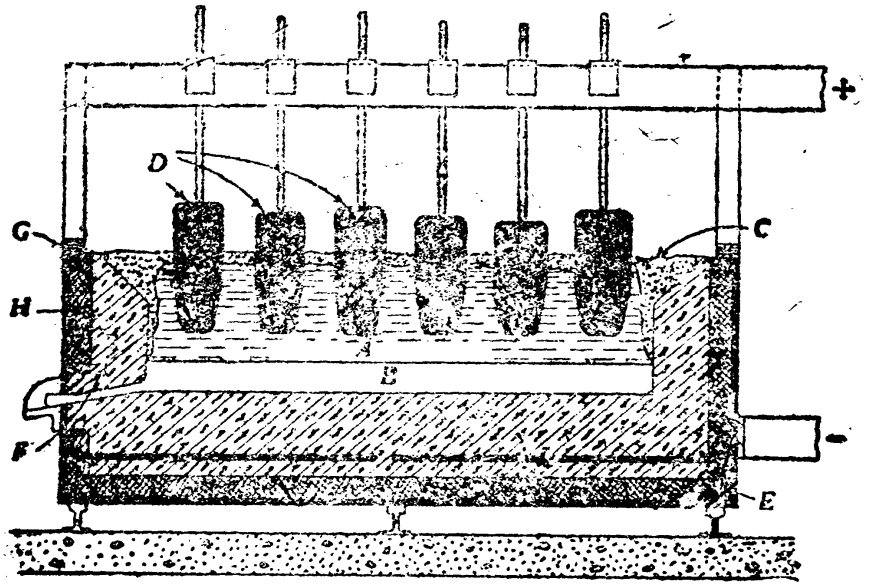


圖 153. 用電解法製鋁的裝置

A. 熔融的電解質 *B*. 熔融的鋁 *C*. 電解質和鋁氧(氧化鋁)的凝殼
D. 碳陽極 *E*. 收集板 *F*. 碳層 *G*. 電絕緣器 *H*. 熱絕緣體

液體,然後加入純粹的氧化鋁,即可使其溶於熔融的冰晶石中;這種溶液就形成電解液.通電時,有鋁自氧化鋁離出,移向陰極,而集留槽底.隨時使鋁流出,送入模型內.同時,有氧自陽極生成,使碳極燒毀,變成一氧化碳等,所以用做陽極的碳棒要時常更換.電解所生的電熱,可保持冰晶石的熔融.至於冰晶石當通電時,並不分解,祇是具溶劑一般的功用.作用時,乾燥純淨的氧化鋁應時時加入槽中,以補充已離解的氧化鋁.

§435. 鋁的性質和用途

鋁是銀白色光澤的輕金屬，比重 2.7，約當鐵的 $^1/_3$，熔點 659°，在 100°—150° 間最富延展性，可展成箔；但鋁箔折斷後難以鍛接．熱至 530° 時，質甚脆，可碎成粉末．鋁富於導電和導熱的能力，僅次於銀、銅、和金．

鋁居取代順序的上位，所以露於空氣中，易起氧化，生成一層緻密的白膜，足以防護其內層不再受氧化．鋁粉或鋁帶在空氣中強熱時，則發強輝而燃燒，遊離多量的熱，生成氧化鋁．鋁極易與鹽酸作用，生成氯化鋁．硝酸幾不能侵蝕純鋁．稀硫酸與純鋁作用極緩，而有氫遊離．鋁極易溶於鹼中，生成相當的鋁酸鹽 (Aluminate)，而遊離氫：

$$2Al+6NaOH\longrightarrow 2Na_3AlO_3+3H_2$$

用純鋁做烹飪用具，非常合宜，因爲鋁是熱的良導體，除含鹼性的物質外，並不爲普通食物所侵蝕，在空氣中又不易腐蝕．此外並有許多小物件和飾品等，常用鋁做成，鋁粉也常用在油漆塗料中，塗於他種金屬的表面，以防侵蝕；有時攝影術上可用作照明粉．

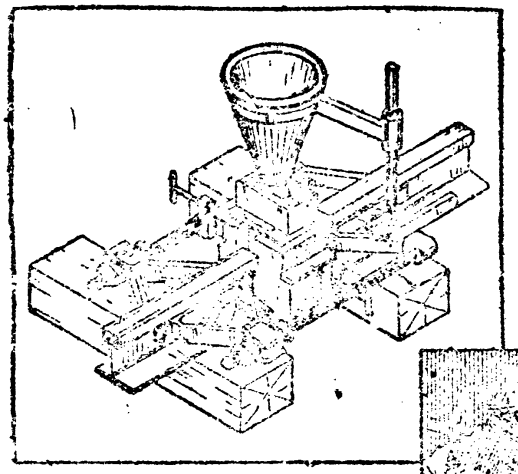
在電的導體或導線上，常用鋁來代銅，因爲鋁線幾有與銅線相仿的導電能力，而重量不及銅線之半．鋁價還不能如銅價之廉，但飛機、汽車上的零件，常用

鋁製.鋁有多種有用的合金,如鋁青銅、鎂鋁齊、和堅鋁等;此等合金,質地既輕,較諸純鋁,又易製作,且較堅韌.製造航空機時,多採用之.

§436. 熔接劑

鋁是極強的還原劑,故鋁粉能與多種金屬的氧化物作用,生成氧化鋁,而游離金屬.發生此反應時,放出劇熱,作用猛烈,1898年哥德什密特氏(Goldschimdt)乃利用此項性質,發明熔接劑(Thermit),熔接劑是鋁粉和氧化鐵的混合物,用燃着的鎂帶引火,即起反應而達近於3000°的溫度:

$$2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2Fe\downarrow$$



(a)

圖 155.

熔接鐵軌的模型和實際接法

(a) 模型

(b) 熔接時情形

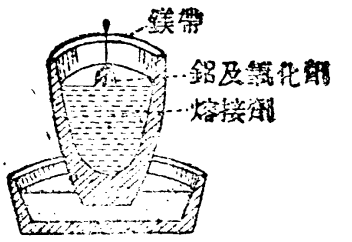
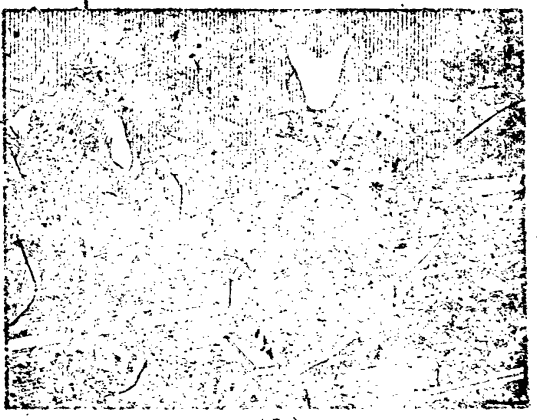


圖 154. 熔接劑



(b)

在砂製坩堝內置放熔接劑,其頂面放一小堆的燃燒劑,此係過氧化鈉和鋁粉的混合物.用一片鎂帶,插入燃燒劑中(圖154),於是在砂盤內放坩堝,燃點鎂帶,即發巨量的熱,氧化鐵受還原而成鐵,並受反應熱熔融成液態鐵.沉於坩堝底;頂面即存熔渣.利用此反應可接合鐵軌和鐵軸等物.在一圓錐形活底的坩堝內(圖155),使反應發生,先使高熱的熔鐵集於堝底,然後流注此熔鐵於已燃至紅熱的待接處的鐵上.熔融的鐵乃與紅熱的鐵相結合,而成堅固接頭.此項反應由鋁和鉻的氧化物錬取游離金屬時,亦常採用;將鋁粉與此等氧化物共熱時,即有游離金屬產生.

§487. 氧化鋁

氧化鋁(Aluminium oxide)Al_2O_3,又稱鋁氧(Alumina),天然形成剛石和剛石粉等產出.剛石質較純,硬度次於金剛石;剛石粉中雜有鐵質,作褐色,硬度也高,這兩物常用作研磨料.礬砂(Alundum)是一種人造研磨料,從水鋁氧(Gibbsite)製得的氧化鋁,放在電爐中加熱,適至其熔融,取出凝成.礬砂熔點極高,常用製坩堝等.

紅寶石和藍寶石都是天然的氧化鋁晶體,其中含有微量雜質,所以帶有美麗色澤.含有三氧化二鉻的,呈帶紅色;含有微量四氧化三鐵和二氧化鈦(TiO_2)的,呈帶藍色.現時常用人工方法製造人造寶石(Artificial gem),即將氧化鋁與微量別種金屬的氧化物共熔製成,可得種種顏色,其性狀幾與天然寶石類似.

§438. 氫氧化鋁、氯化鋁

加鹼於鋁鹽溶液中，即生成白色膠體沉澱，這就是氫氧化鋁(Aluminium hydroxide)：

$$6NH_4OH + Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

氫氧化鋁加熱，即起分解而生成氧化物和水：

$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

氫氧化鋁也是一種兩性化合物，兼具酸和鹼的作用．氫氧化鋁與強酸作用，則生鋁鹽，例如：

$$Al(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow AlCl_3 + 3H_2O$$

此種鋁鹽的溶液，因水解作用呈酸性反應．氫氧化鋁與強鹼作用，則生鋁酸鹽，例如：

$$Al(OH)_3 + 3NaOH \longrightarrow Na_3AlO_3 + 3H_2O$$

鋁酸爲弱酸，是以鋁酸鈉在水溶液中，也具水解作用，顯呈鹼性反應．氫氧化鋁在染色術上常用作媒染劑，有時可用以淨水．

氯化鋁 (Aluminium chloride)$AlCl_3$ 在近代石油工業上佔一重要位置．在用熱裂法製汽油時，常以氯化鋁爲催化劑．在高溫下和有碳存在時，用氯處理鐵鋁氧石，可有氯化鋁生成．較近工業上，常用此法製取．合成有機染料、藥劑和香料時，氯化鋁爲重要反應物質．

§439. 明礬

以濃硫酸處理黏土或鐵鋁氧石煮沸時，可得硫酸鋁 (Aluminium sulphate) $Al_2(SO_4)_3$. 硫酸鋁是無色板狀晶體，具澀甘味. 其在水溶液中，起水解作用，呈弱酸性：

$$Al_2(SO_4)_3+6H_2O\rightleftharpoons 2Al(OH)_3+3H_2SO_4$$

此時有氫氧化鋁形成，能將浮游物吸着沉澱，是以常用於媒染劑. 此外，常用以淨水和製明礬 (Alum). 造紙術中，常用明礬，使其吸着膠水等於紙纖維上.

加硫酸鉀於硫酸鋁溶液中，再加熱蒸發，則有兩鹽複合面形成的晶體析出，這就是鉀明礬(Potash alum)，$K_2SO_4\cdot Al_2(SO_4)_3\cdot 24H_2O$——鉀明礬是天然生成的礦物，爲大形的正八面體結晶；如製成鉀明礬的飽和溶液，用線繫一小塊的鉀明礬晶體(有時叫做母礬)，懸掛液中(圖 156)，那末可見液中的小晶塊漸結漸多，以至形成完整晶體. 鈉明礬 (Sodium alum) $Na_2SO_4\cdot Al_2(SO_4)_3\cdot 24H_2O$、銨明礬 (Ammonium alum) $(NH_4)_2SO_4\cdot Al_2(SO_4)_3\cdot 24H_2O$、鉻明礬 (Chrome alum)，$K_2SO_4\cdot Cr_2(SO_4)_3\cdot 24H_2O$ 等，都可用製造鉀明礬同



圖 156. 明礬的結晶

樣的方法製成,結晶形亦相同.此處應注意鉻明礬雖名爲礬,但未含鋁.

鉀明礬等加熱時,則失去結晶水,成爲白色粉末,即得燒明礬;溶於水中呈澀味,具收斂性.明礬的水溶液呈酸性反應,此由於其成分中的硫酸鋁起水解作用而然.這時有氫氧化鋁的膠體沉澱形成,所以加明礬於水中,生成膠體氫氧化鋁,能吸着水中懸浮的微細物,一同向下沉澱,水中污物,得以除去,因此明礬和硫酸鋁具有淨水的功能.在給水工程中,通常加適當比例的明礬和石灰於溷水,使生成的氫氧化鋁,提淨水中雜質.

$$3Ca(OH)_2 + Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow 3CaSO_4 + 2Al(OH)_3$$

用再結晶法精製明礬,可使其中減少鐵鹽等雜質,是以在染色術和醫藥上,常用明礬代硫酸鋁.

§443. 複鹽和錯鹽

鉀明礬是硫酸鉀和硫酸鋁的複鹽,依一定的比率而化合,所以不是混合物.明礬溶於水中時,復分解而生硫酸鉀與硫酸鋁,形成 Al^{+++}、K^+、和 SO_4^{--} 等離子.凡是二種鹽類的合鹽,在其溶液中,復形成其分鹽類的離子的,叫做複鹽 (Double salt).各種明礬都是複鹽.

但是黃血鹽 $K_4Fe(CN)_6$,銀氰化鉀 $KAg(CN)_2$ 等合鹽類,在水溶液中不生鐵或銀離子,而生 K^+、$Fe(CN)_6^{--}$ 或 K^+、$Ag(CN)_2^-$ 等離子,如

此等合鹽，在水溶液中，所形成的離子與成分鹽類的離子不相同的，叫做錯鹽(Complex salt). $Fe(CN)_6^{---}$ 和 $Ag(CN)_2^-$ 等離子，特名錯離子(Complex ion).

§443. 稀土族元素

自原子序數57至71的十五個元素，再加釷和釔兩元素，合稱稀土族元素(Rare earth elements). 此等金屬元素，性質極相類似，其化合物往往天然多種混合產出，極難分離. 稀土族元素都是銀白色金屬，易與氧和鹵素化合. 原子價與鋁同，都是三價；但鈰是例外，具三價和四價. 稀土族元素，普通分爲如下兩大羣：

鈰羣 (Cerium group)

57. 鑭 (Lanthanum)　58. 鈰 (Cerium)
59. 鐠 (Praseodymium)　60. 釹 (Neodymium)
61. 鉕 (Illinium)　62. 釤 (Samarium)

釔羣 (Yttrium group)

21. 鈧 (Scandium)　39. 釔 (Yttrium)
63. 銪 (Europium)　64. 釓 (Gadolinium)
65. 鋱 (Terbium)　66. 鏑 (Dysprosium)
67. 鈥 (Holmium)　68. 鉺 (Erbium)
69. 銩 (Thulium)　70. 鐿 (Ytterbium)
71. 鑥 (Lutecium)

稀土元素起初祇供學術上研究的材料，自 1885 年韋爾巴赫氏(Albin Welsbach, 1833-1901)發見用氧化

鈰(ThO_2)和氧化鈰(CeO_2)製成的煤氣燈罩,光亮耐用後,引起了工業界的注意;現在稀土元素的用途也逐漸推廣了.

習 題

1. 鋁在世界上既爲存量最多的金屬,何以價格的昂貴遠遜電工事業與鍊鋁事業何以關係密切?

2. 鍛接鐵軌以用熔接劑爲佳,試略述其故.

3. 試述鋁與國防和建設的關係.

4. 明礬何以具有淨水的功能?

5. $SnCl_2 \cdot 2KCl$是一種複鹽,試以方程式表示其溶液中所經起的諸種化學平衡.

6. 試述人造寶石的成分和製法.

7. 試述氫氧化鋁的性質和用途.

第四十九章　錫及其化合物

錫 Sn，原子序數 50，原子量 118.70，原子價 II，IV，
熔點 231.9°，沸點 2270°，比重 7.3

§442. 錫礦與冶錫

錫 (Tin) Sn 的主要礦石是錫石 (Cassiterite) SnO_2，我國雲南和湖南產量很富．錫礦中含雜質很多，冶鍊時先將礦石軋碎，用水漂洗，除去質輕的泥、沙、和花崗巖等；再將礦石烘燒，除去硫和砷，再後用磁力除去磁性氧化鐵．這時所得的物質，大部爲氧化錫，可放在反鎍爐中，與焦炭共熱，使氧化錫受碳的還原作用，而使錫游離：

$$SnO_2 + C \longrightarrow Sn + CO_2\uparrow$$

將爐底之熔錫取出，鑄成錫塊，再加精製．在一傾斜的爐中徐徐加熱，使其熔融，通入充分空氣，以除去容易氧化的元素雜質（如鋅和鉛）等．熔融的純錫，在除去雜質之後，可鑄成錫棒．

§443. 錫的性質和用途

普通的錫是帶有銀白色光澤的金屬,質地稍硬,有結晶性的組織,富於延性和展性,而尤以在 100° 時最顯著,可以鎚成箔,延成細線.錫有三種同素異形物,前述的是最普通的白錫 (White tin), 這在 18°—170° 間方能穩定.在 18° 以下,則漸漸變成質脆的灰錫 (Gray tin), 溫度愈低,轉變愈速.因此,嚴寒的冬天,露出的錫管的表面,常附着灰色錫粉.假定把白錫長熱在 170° 以上,可以生成第三種的同素異形物,叫做菱形錫(Rhombic tin),這是非常質脆的金屬,在研鉢中可以研成粉末.

臨界點……	18°	170°	
	灰錫 ⟷	白錫 ⟷	菱形錫
	(無定形)	(富展性)	
比重……	5.8	6.55	7.25

常温時,錫在濕空氣中不起變化,強熱之後,能生氧化錫.錫在電動勢順序中,僅稍高於氫,所以對水無作用,與稀酸的作用也非常緩弱.溶於濃鹽酸,能生成氯化亞錫;溶於濃硫酸,能生成硫酸錫:

$$Sn + 2HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Sn + H_2SO_4 \longrightarrow SnSO_4 + H_2\uparrow$$

與熱濃硫酸作用,則有二氧化硫發生:

$$Sn + 2H_2SO_4 \longrightarrow SnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

對硝酸的作用,則因濃淡而不同.

濃硝酸：$Sn+2HNO_3\longrightarrow \underset{\text{偏錫酸}}{H_2SnO_3}+NO+NO_2$

稀硝酸：$4Sn+10HNO_3\longrightarrow 4Sn(NO_3)_2+NH_4NO_3+3H_2O$

錫與熱強鹼液作用，能生錫酸鹽，對弱鹼無作用，例如：

$$Sn+2NaOH+H_2O\longrightarrow \underset{\text{錫酸鈉}}{Na_2SnO_3}+2H_2\uparrow$$

錫的用途很多，錫箔可供包裝煙草和糖果用．因爲錫對於空氣侵蝕的抵抗力很大，所以常鍍在別種金屬表面，以防鏽蝕．浸鐵板於熔融的錫內，可塗得薄錫層，成爲馬口鐵(Tin plate)．銅器表面也常鍍錫．錫可製造多種有用合金，如銲藥即錫50分和鉛50分的混合物．青銅乃錫銅齊．食器及其他器具也常用錫鑄成(通常其中混有鉛質)．

錫化合物有兩組：(1)亞錫化合物，其中錫是二價；(2)錫化合物，其中錫是四價．

§144. 亞錫化合物

加苛性鹼或碳酸鈉等於亞錫鹽內，即得氫氧化亞錫(Stannous hydroxide)的白色沉澱：

$$SnCl_2+Na_2CO_3+H_2O\longrightarrow Sn(OH)_2\downarrow+2NaCl+CO$$

這也是兩性化合物，溶於酸中，生成亞錫鹽；溶於鹼中，

則生錫酸鹽(Stannite),如錫酸鈉 Na_2SnO_2 是.

氯化亞錫 (Stannous chloride) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$,可將錫溶於鹽酸中生成,係白色針狀晶體,能溶於水;此時一部起水解作用,而成鹼式氯化亞錫 Sn(OH)Cl,生出白色沉澱:

$$SnCl_2 + H_2O \longrightarrow Sn(OH)Cl + HCl$$

若加入少量鹽酸,可防止水解作用.氯化亞錫爲強還原劑,能使高錳酸鉀、重鉻酸鉀和二氯化銅等還原脫色,在氯化亞錫的溶液中,加入苛性鈉,能生氫氧化亞錫的膠質沉澱,所以可用作媒染劑.

§445. 錫化合物

氧化錫 (Stannic oxide) SnO_2,天然形成錫石產出.強熱錫於空氣中,至熔點以上,可以生成.由濃硝酸對錫作用,將生成偏錫酸 (Metastannic acid) H_2SnO_3 灼熱,也可生成.氧化錫爲白色粉末,不溶於水,製造白而亮的琺瑯時,氧化錫是重要原料.

氯化錫 (Stannic chloride) $SnCl_4$,爲無色液體,可由通氯於錫或氯化亞錫的溶液中而成.若露於濕空氣中,其一部分起水解作用生成氯化氫,因而發煙:

$$SnCl_4 + 4H_2O \longrightarrow Sn(OH)_4 + 4HCl$$

氯化錫易溶於水，蒸發時可得含8，5，或3分子結晶水的鹽，氯化錫能生成多種複鹽，其與氯化銨化合，則生成粉紅鹽 (Pink salt) $SnCl_4 \cdot 2NH_4Cl$，在染色術上常用作媒染劑．氯化錫與棉等纖維滲雜後，具不燃性，常用製防火布．

§446. 氧化與還原

氧與元素直接結合，是最單的氧化作用，例如：

$$2Cu + O_2 \longrightarrow 2CuO \cdots\cdots (1)$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 \cdots\cdots (2)$$

從一種化合物中用氧把別種元素取代而出，也是氧化作用，例如：

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2 \cdots\cdots (3)$$

結合狀態的氧，從一物質而轉移到他物質，也是氧化，例如：

$$2K\overset{+7}{M}nO_4 + 16H\overset{-1}{C}l \longrightarrow 8H_2O + 2KCl + 2\overset{+2}{M}nCl_2 + 5\overset{0}{C}l_2 \cdots (4)$$

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O \cdots\cdots (5)$$

在最後三個反應中，都是鹽酸受到'氧化作用'，其氧化的生成物是氯．事實上雖未加氧於氯化氫，但是都已從其中移去了氫，同時並未代入別種陽性元素，這是同加氧完全相當的，所以可認為鹽酸已受氧化

須注意各種氧化作用都有還原作用相伴而生.在反應(3)中,氯化氫既氧化成氯,同時游離的氧卻還原成水.在反應(4),(5)中,$KMnO_4$和MnO_2,都已還原成$MnCl_2$了.這三個反應中,HCl是一種還原劑.

從一種化合物移去水,這樣反應既不是氧化,也不是還原,因爲這時的氧和氫都移去了,例如:

$$NH_4OH \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

於是可見,所謂氧化作用,常是加入氧或移去氫;反之,還原作用,常是加入氫或移去氧.

但是氧祇是許多非金屬元素或陰性元素中的一種,因此我們不限制氧化作用的意義僅與含氧的化學作用有關.例如,使金屬與硫共熱,生成硫化物,也可說是氧化,因爲硫和氧同是陰性元素.

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$

同樣,使氯化亞錫與氯結合,變成氯化錫,也是氧化作用;因爲加氯,好比加氧,都是加入陰性元素的.

$$SnCl_2 + Cl_2 \longrightarrow SnCl_4$$

又如,自一化合物中移出氯,轉入另一化合物中,也是氧化反應;因爲這和前面的反應(4)與(5)相類:

$$SnCl_2 + HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg$$

在這反應中,氯化亞錫起氧化而成氯化錫,昇汞還

原成汞.這時氯化亞錫便可認爲還原劑.於是氧化和還原的意義,可如下述推廣:自一種化合物移去陽性元素,或加上陰性元素於一物質上,這種反應,叫做氧化.至還原作用恰好相反.

我們先設一個假定,物質在其游離的單體中,原子價是0,在化合物中,陽性元素的原子價爲正,陰性元素的爲負.例如Fe或S在單體時,原子價爲0,但在硫化鐵FeS中,Fe的原子價便是+2,S是-2——所以當Fe和S結合而生FeS時,Fe受到氧化,其原子價由0升到+2,S受到還原,其原子價由0降到-2.再看以下的反應:

$$SnCl_2+Cl_2\longrightarrow SnCl_4$$

氯化亞錫中的錫是受氧化,變成氯化錫,其中錫的原子價由+2升到+4,同時氯卻受到還原,由0降到-1.因此,氧化和還原,均對原子價有關,氧化作用係一元素的原子價比以前未反應時的正原子價增加,或負原子價減少,即其原子價成增加狀態.反之,還原作用係一元素的原子價比以前的正原子價減少,或負原子價增加,即其原子價成減少狀態.

上述的氯化亞錫的氧化反應,可用離子方程式表示如下:

$$Sn^{++}+2Cl \longrightarrow Sn^{++++}+2Cl^{-}$$

於是可見在反應中,增加陽電荷的物質,受到氧化;增加陰電荷的物質受到還原.也可如下說,減少陽電荷的物質,受到還原;減少陰電荷的物質,受到氧化.讀者試自舉一例爲證.

最後,增加一個原子的陰電荷,乃是加些電子到原子的結果,增加一個原子的陽電荷,是由此原子移去些電子.由此可見,氧化作用是移去電子,還原作用是增加電子.就上所述,可以歸納如下:

氧化作用——正原子價增加,或負原子價減少——**消失電子.**

還原作用——正原子價減少,或負原子價增加——**獲得電子.**

在雙分解反應中,並無氧化與還原,因爲元素的原子價上不生變化.此外,在化合、分解、和取代的反應中,都含有氧化和還原的作用.

§447. 氧化劑與還原劑

氧化與還原既伴同而產生所以一個原子或基失去電子時(受到氧化),另外一個原子或基必定獲得電子(受到還原).一種氧化劑,是能使另一種物質起氧化的物質,也就是能自另一種物質的原子中奪取些電子.換句話說,在反應時,氧化劑中某一元素

可獲得些電子而受到還原.簡言之,一種氧化劑,必定含有種元素,其原子價正的能減少或負的能增加的.一種還原劑,是能使他物質還原的物質,即能給與些電子與他物質的原子.所以,一種還原劑定含有種元素,其原子價負的能減少或正的能增加的.

重要的氧化劑如下:

(1) 氧和臭氧——在反應中,自身還原成水或生成氧化物;

(2) 鹵素——自身還原成鹵化氫,或生成鹵化物;

(3) 硝酸——自身還原成氮的氧化物等;

(4) 濃硫酸——自身還原成二氧化硫等;

(5) 重鉻酸鹽或高錳酸鹽(在酸性溶液中)——自身還原成鉻鹽或二鹽;

(6) 高錳酸鹽、次氯酸鹽(在鹼性溶液中)——自身還原成二氧化錳或氫化物;

(7) 鐵鹽、汞鹽、和銅鹽——自身還原成亞鐵鹽、亞汞鹽和亞銅鹽.

重要的還原劑如下:

(1) 氫——在反應中,自身氧化成水或氫化物;

(2) 一氧化碳(高溫時)——自身氧化成二氧化碳;

(3) 硫化氫——自身氧化成硫等;

(4) 亞硫酸和亞硫酸鹽——自身氧化成硫酸或硫酸鹽;

(5) 氫碘酸——自身氧化成水和遊離的碘;

(6) 亞鐵鹽、亞銅鹽、亞汞鹽、和亞錫鹽——自身氧化成鐵鹽、銅鹽、汞鹽和錫鹽;

(7) 金屬——在電動勢順序中,愈近表頂的金屬,還原力愈強.

(8) 醛類——攝影術上常用爲還原劑,以供顯像之用,此時醛類氧化成有機酸.

習題

1. 鎘對於各種酸的作用如何?

2. 下列各反應中,有無氧化與還原作用發生?若有時,試指出何物係氧化劑?何物係還原劑?並應用原子價,指示何物受到氧化?何物受到還原?

a. $ZnS+2HCl\longrightarrow ZnCl_2+H_2$

b. $2HNO_3+6FeSO_4+3H_2SO_4\longrightarrow 4H_2O+3Fe_2(SO_4)_3+2NO$

c. $5HNO_3+3I\longrightarrow 5NO+3HIO_3+H_2O$

d. $3Cu+8HNO_3\longrightarrow 3Cu(NO_3)_2+2NO+4H_2O$

e. $C_2H_5Br+KOH\longrightarrow KBr+C_2H_5OH$

f. $2FeCl_3+H_2S\longrightarrow 2FeCl_2+2HCl+S$

3. 在電解中,陰極常生成還原作用,陽極常生成氧化作用,何故?

4. 在電池中,陰極處的金屬常行氧化,陽極處的金屬則行還原,試以電子方程式說明.

第五十章　鉛及其化合物

鉛 Pb, 原子序數 82, 原子量 207.22, 原子價 II, IV, 熔點 327.4°, 沸點 1620°, 比重 11.35.

§448. 鉛礦和冶鉛

鉛 (Lead) 和錫都是古代已知的元素. 方鉛礦 (Galena) PbS 是最主要的鉛礦, 此外並有白鉛礦 (Cerussite) $PbCO_3$、硫酸鉛礦 (Anglesite) $PbSO_4$ 和鉻酸鉛礦 (Crocoite) $PbCrO_4$ 等. 我國山東膠縣, 河南盧氏, 浙江諸暨, 山西大同等處產鉛.

鍊鉛方法很多, 舊法常在反射爐中施行, 先使方鉛礦的一部加熱氧化成一氧化鉛和硫酸鉛, 再與未變化的方鉛礦在灼熱下作用, 使鉛熔融而出:

$$2PbS+3O_2\longrightarrow 2PbO+2SO_2\uparrow \quad PbS+2O_2\longrightarrow PbSO_4$$

$$2PbO+PbS\longrightarrow 3Pb+SO_2\uparrow \quad PbSO_4+PbS\longrightarrow 2Pb+2SO_2\uparrow$$

新法則在鼓風爐中施行, 近來已多採用. 先使一部分的方鉛礦氧化成一氧化鉛, 再與原礦、焦炭、和灰石等混和, 送入鼓風爐中, 鼓入強空氣流, 使達灼熱. 正

燃的碳和生成的一氧化碳都是良好的還原劑,可使氧化鉛還原而得鉛:

$$2PbO+C\longrightarrow 2Pb+CO_2\uparrow \quad PbO+CO\longrightarrow Pb+CO_2\uparrow$$

鐵常是鉛礦中的雜質,在爐中受熱而氧化,又受熱的一氧化碳作用,還原成鐵.但鐵能自硫化鉛中還出硫而生成鉛,所以這種雜質很有用:

$$Fe_2O_3+3CO\longrightarrow 2Fe+3CO_2 \quad PbS+Fe\longrightarrow Pb+FeS$$

灰石可除去礦石中的二氧化矽雜質,生成矽酸鈣,形成熔滓.如此煉得的鉛中,含有硫、砷、銻、和銅等雜質,須加以精製.可保持鉛在熔融狀態而攪動,此等雜質較鉛易於氧化,成爲廢滓而浮於鉛面.應用巴克斯法或電解法可更將鉛礦精製,提出金、銀等雜質.如鉛中有砷、鎳、和銅等雜質,則質地非常之硬,可供特用.

§449. 鉛的性質

鉛是青白色質軟的重金屬,富於延性和展性,而缺乏韌性.鉛露於空氣中,表面極易晦暗,乃是因爲生了鉛的氧化物和鹼式碳酸鉛 $Pb(OH)_2\cdot 2PbCO_3$ 的緣故.此暗層質地緻密,能保護鉛的內部不再受氧化.鉛的化學性不甚活潑,冷鹽酸對鉛侵蝕極微,因爲此時生成的氯化鉛,形成了鉛的保護層,祇有熱鹽酸

方能侵蝕:

$$Pb+2HCl\longrightarrow PbCl_2+H_2$$

硫酸鉛具有不溶性,也具有保護作用,所以濃度在75%以上的硫酸方能溶解硫酸鉛,而將鉛侵蝕.

鉛易溶於硝酸中,而有氮的氧化物發生.醋酸在空氣中,能漸漸將鉛侵蝕,而生成醋酸鉛:

$$3Pb+8HNO_3\longrightarrow 3Pb(NO_3)_2+2NO+4H_2O$$

$$Pb+2CH_3COOH\longrightarrow Pb(CH_3COO)_2+H_2$$

鉛鹽溶液具劇毒,因此從鉛管導來的水常能引起中毒,尤以軟水爲甚,因爲其中往往能生成微溶性的氫氧化鉛 $Pb(OH)_2$;至於硬水,則危險性較少,因爲能在鉛面生成不溶性的碳酸鉛或硫酸鉛.故光亮未晦暗的鉛管以不用爲宜.侵入人體的鉛或鉛鹽,每次爲量縱使極微,但因其能逐漸積聚,經歷數年而終不消失,日久終顯中毒症象,故須留意.

除鐵以外,鉛是最價廉的.鉛對於溼空氣和酸類侵蝕的抵抗性既強,可供製造水管、煤氣管和化學用品等之用.稀硫酸不易侵蝕鉛,因此製硫酸時,採用鉛室.此外鉛又可供製造蓄電池、彈丸、和鉛白之用.又可供製造多種合金,如白壁德金、易熔金、活字金、和銲藥等.

§450. 鉛的氧化物

鉛能生成五種氧化物:

1. 一氧化二鉛 (Lead suboxide) Pb_2O, 灰色;
2. 一氧化鉛 (Lead monoxide) PbO, 黃紅色;
3. 三氧化二鉛 (Lead trioxide) Pb_2O_3, 橙黃色;
4. 二氧化鉛 (Lead dioxide) PbO_2, 棕色;
5. 四氧化三鉛 (Red lead) Pb_3O_4, 紅色.

一氧化鉛又名密陀僧 (Litharge), 在空氣中熱鉛粉即成,或加熱碳酸鉛 ($PbCO_3$) 促其分解而生成. 一氧化鉛本爲黃色粉末,因在空氣中熱鉛,多少雜有三氧化四鉛的紅色粉末,所以作黃紅色. 在585°以上,一切鉛的氧化物,都變成一氧化鉛. 製造鉛玻璃、琺瑯、橡膠、磁器、蓄電池的極板、和鉛丹時,一氧化鉛是一種原料.

三氧化四鉛又名鉛丹 (Minium), 可在空氣中加熱密陀僧約至500°而製得. 但加熱不可超過545°, 否則所生成的鉛丹,將再行分解:

$$6PbO + O_2 \overset{545°}{\rightleftarrows} 2Pb_3O_4$$

鉛丹爲紅色粉末,可作顏料;亦可和入油漆中,油漆鐵器多所採用;鉛丹有時並可用作氧化劑.

二氧化鉛可由稀硝酸與鉛丹作用以製得:

$$Pb_3O_4+4HNO_3\longrightarrow PbO_2+2Pb(NO_3)_2+2H_2O$$

或加漂白粉於氫氧化鉛的鹼溶液以製得,例如:

$$Na_2PbO_2+CaOCl_2+H_2O\longrightarrow 2NaOH+CaCl_2+PbO_2\downarrow$$

二氧化鉛爲棕色粉末,加熱即發生氧:

$$PbO_2\longrightarrow PbO+[O]$$

故爲一種氧化劑.二氧化鉛又用於製造蓄電池.

§451. 鉛糖和鉛白

一氧化鉛溶於醋酸中,能生成醋酸鉛 (Lead acetate) $Pb(CH_3CO_2)_2\cdot 3H_2O$:

$$PbO+2CH_3CO_2H\longrightarrow Pb(CH_3CO_2)_2+H_2O$$

醋酸鉛係無色晶體,能溶於水,溶液有甘味,但有毒,別名鉛糖 (Sugar of lead). 鉛糖是製造鉛白和別種鉛鹽的原料,在醫藥上可用作收斂劑;此外,又供染料上應用和鉻黃製造用.

鉛白 (White lead) 即鹼式碳酸鉛 (Basic lead carbonate) $Pb(OH)_2\cdot 2PbCO_3$, 自古以來用作重要白色顏料. 鉛白的製法很多,在實驗室中,可加碳酸鈉於鉛糖溶液以製取:

$$3Pb(CH_3CO_2)_2+2NaCO_3+2H_2O$$
$$\longrightarrow Pb(OH)_2\cdot 2PbCO_3+2CH_3CO_2Na+4CH_3CO_2H$$

工業上製鉛白多採舊有的荷蘭法.如圖157所示,將有格眼的鉛板放入瓦罐中,罐底盛有稀醋酸,然後將瓦罐埋入潮溼的樹皮塊或馬糞內,藉樹皮塊或馬糞腐敗時所產生的熱量,醋酸即發生蒸氣,逐漸漸侵蝕鉛板,而產生鉛糖.然後再與腐敗時所產生的二氧化碳和水蒸汽作用,而生鹼式碳酸鉛.所以埋後三四月,鉛柵多被腐蝕而成鉛白,取下鉛白研細,和入油漆中,即可出售.較新的方法,是將氧化鉛和鉛糖水共同煮沸,以得鹼式醋酸鉛.再通入二氧化碳以得鹼式碳酸鉛.

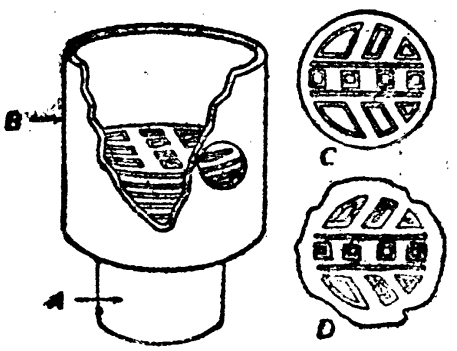


圖 157. 荷蘭法的製造白瓦罐

A. 醋酸
B. 瓦罐
C. 變化前
D. 變化後

用鉛白作顏料,被覆力極強,是為優點.但鉛白有毒,並且遇硫化氫能變成黑色硫化鉛,這是其大缺點.茲將鉛白與硫化氫的反應列下:

$$Pb(OH)_2\cdot 2PbCO_3+3H_2S\longrightarrow 3PbS+4H_2O+2CO_2$$

鋅白和鋅鋇白的被覆力雖不如鉛白，但無上述缺點，故常用來代替鉛白．劣質化裝用的白粉，其中常含價廉的鉛白，搽用日久，有害皮膚．

§452. 碳族元素

碳、矽、錫、鉛、和鍺 (Germanium) 五種元素，都生成四價的化合物，碳、錫、鉛、和鍺，並有兩價的，化學性質也多相類，合稱碳族元素，同位於週期表上的第四類．本族元素的性質隨原子量的增加漸起變化，由非金屬至於金屬，錫居其中，能生兩性化合物，情形正和氮族元素相似．鍺是稀有元素，化合物也不占重要．

元素	符號	原子序數	原子量	原子價	熔點	比重
碳	C	6	12.00	IV	3500°以上	3.25—3.52
矽	Si	14	28.06	IV	1420°	2.35—2.42
鍺	Ge	32	72.60	IV	958.4°	5.46
錫	Sn	50	118.70	II, IV	231.89°	7.3
鉛	Pb	82	207.22	II, III, IV	327.4°	11.35

§453. 鈦族元素

鈦 (Titanium) Ti、鋯 (Zirconium) Zr、鉿 (Hafnium) Hf、和釷 (Thorium) Th 四元素，化學性質類似，主要地生成四價化合物，合稱鈦族元素，鈦族與碳族元素同隸

於週期表中的第四類.鈦族元素的性質,和稀土族元素相類.

元素	符號	原子序數	原子量	原子價	熔點	比重
鈦	Ti	22	47.90	II,IV	1800°	4.5
鋯	Zr	40	91.22	IV	1700°	6.4
鉿	Hf	72	178.6	IV	2207°(?)	13.3
釷	Th	90	232.12	IV	1845°	11.2

§454. 鈦

多種礦石和土壤中,鈦有少量存在,但在地殼組成中鈦所占的量却很大.主要的鈦礦是金紅石 (Rutile) TiO_2 和鈦鐵礦 (Ilmenite) $FeTiO_3$ 等.鈦是深灰色的賤金屬,能溶於酸而不溶於水,在高溫下能與氧、氯、碳和氮化合,生成種種鈦化合物.在冶金術上,鈦的合金的用途很廣.鈦鐵常在鍊鋼上常用作消除劑,因為鈦易與氧和氮化合.二氧化鈦 (Titanium oxide) 是種白色粉末;把氫氧化鈉處理鈦鹽所得的沉澱,灼熱之後,即生成此物.製造琺瑯常用二氧化鈦代二氧化錫.硫酸鋇與二氧化鈦的混合物,是重要的白色顏料.四氯化鈦 (Titanium tetra-chloride) $TiCl_4$,為無色液體,將二氧化鈦和碳在氯的氣流中,熱至紅熾,即可製成此物.加水即起分解而生白煙:

$$TiCl_4 + 4H_2O \longrightarrow 4HCl + Ti(OH)_4$$

是以四氯化鈦在戰爭時,可供施放煙幕之用.氯化亞鈦 (Titanous chloride) $TiCl_3$ 是紫色晶體,可由氫還原四氯化鈦製得,為強還原劑,在染色和漂去時,常用以漂白,在製革術上,常用鈦鹽以染黃色和棕色;染羊毛時,也用鈦鹽作媒染劑.

§455. 鋯和鈦

鋯的主要礦物,是風信子石 (Zircon) $ZrSiO_4$ 或巴西石 (Brazilite) ZrO_2. 鋯係淡灰色的硬金屬,溶於熱酸,不溶於冷酸,和水中.在鐵鋼術上,鋯的合金,用途很廣,二氧化鋯 (Zirconium oxide) ZrO_2 是白色無定形粉末,熔點高 (2500°), 可製白熾燈罩和坩堝等.

釷是稀有的金屬,主要的釷礦是單生礦 (Monazite), 其中含有磷酸釷,常與稀土族金屬相伴而生.釷是放射性元素之一,一切釷鹽都具放射能.二氧化釷 (Thorium oxide) ThO_2, 係白色粉末,強熱時放明亮白光,可製煤氣燈罩.

習題

1. 鉛丹、鉛糖、和鉛白怎樣製造? 有何用途?
2. 試記白色顏料中,鋅白、鉛白、和鋅鋇白的長處和缺點.
3. 95 克純密陀僧中含鉛幾克? 98 克純粉紅鹽中含錫幾克?
4. 鉻族元素的主要化合物的重要用途怎樣?

第五十一章　鉻族元素

§456. 鉻族元素

鉻 (Chromium)、鉬 (Molybdenum)、鎢 (Tungsten)、和鈾 (Uranium) 四元素,性質相類,同隸週期表的第六類,合稱鉻族元素.

元素	符號	原子序數	原子量	原子價	熔點	沸點	比重
鉻	Cr	24	52.01	II, III, IV	1615°	2200°	6.92
鉬	Mo	42	96.00	IV, VI	2620°	3700°	9.01
鎢	W	74	184.0	IV, VI	3370°	5900°	18.6
鈾	U	92	238.14	IV, VI	1850°	.....	18.7

§457. 鉻

鉻在天然間無游離單體,主要鉻礦爲鉻鐵礦 (Chromite) $FeO \cdot Cr_2O_3$; 通常採哥德什密特法,用鋁粉還原鉻的氧化物以鍊鉻,金屬鉻帶銀白色光澤,質硬而脆,雖露空氣中,亦不易生鏽;但在氧氣焰中燃燒能發光. 鉻化合物中有2價、3價和6價幾種.

1. 亞鉻鹽(溶液淡綠色),由 CrO 衍生而成,鉻的原子價是2.

2. 鉻鹽(溶液冷時紫色,熱時綠色),由 Cr_2O_3 衍生而成,鉻的原子價是3.

3. 鉻酸鹽(溶液黃色),由 CrO_3 衍生而成,鉻的原子價是6.

4. 重鉻酸鹽(溶液橘紅色),由 Cr_2O_3 衍生而成,鉻的原子價是6.

鉻與鐵製成的合金叫鉻鋼,不易生鏽.又鉻與鐵、鎳的合金叫鉻鎳齊 (Nichrome),具耐酸性,且長在高溫 (約1000°) 下亦不易氧化.供電熱器製造之用.鉻鈷的合金呈銀白色,不易生鏽,且甚堅硬,可製小刀及外科醫具.鍍鉻的金屬板,是汽車上的裝用品,非但雪亮,並且不易晦暗剝落.

最近鍍鉻的方法如下:先將待鍍的物件鍍銅,再鍍鎳.把這樣製備的金屬面懸在鉻酸 (Chromic acid) 溶液中,作爲陰極.鐵板或鉛板作陽極.但在溶液中,須含有硫酸根離子;等到通電後,鉻層即能緊鍍於物件表面.

§458. 鉻酸鉀

製取鉻酸鉀 (Potassium chromate) K_2CrO_4 時,須用鉻鐵礦做原料.將鉻鐵礦的細粉,與碳酸鉀和灰石混合而灼熱,即有鉻酸鉀生成:

$$4Fe(CrO_2)_2+8K_2CO_3+7O_2\longrightarrow 2Fe_2O_3+8K_2CrO_4+8CO_2$$

同時復生成鉻酸鈣 (反應式與前相似),但所加灰石

的主要用途,在使反應物疏鬆,易與氧接觸,此時再加硫酸鉀的熱溶液,可復與鉻酸鈣作用,再生鉻酸鉀,以及不溶性的硫酸鈣:

$$CaCrO_4 + K_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4\downarrow + K_2CrO_4$$

但此時全部鉻酸鉀盡溶於溶液中,將反應物過濾,除去硫酸鈣,則所得的濾液,即爲鉻酸鉀溶液.

鉻酸鉀是淡黃色菱形晶體,極易溶於水,水溶液因鉻酸根離子 CrO_4^{--} 而呈黃色.加醋酸鉛溶液於鉻酸鉀溶液中,即得鉻酸鉛的黃色沉澱,是種重要的黃色顏料,特名鉻黃 (Chrome yellow) $PbCrO_4$. 鉻酸鉀常用作製造別種鉻化合物的原料.

§459. 重鉻酸鹽

加硫酸於鉻酸鉀,可得重鉻酸鉀 (Potassium dichromate):

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow K_2Cr_2O_7 + H_2O + K_2SO_4$$

重鉻酸鉀是最普通的重鉻酸鹽,係橘紅色晶體,其水溶液因重鉻酸根離子 $Cr_2O_7^{--}$ 而呈橘紅色.加濃硫酸於重鉻酸鹽溶液中,即得紅色針狀的鉻酐 (Chromic anhydride) CrO_3:

$$Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O + 2CrO_3$$

鉻酐是強氧化劑，遇鹽酸能使氯游離，滴酒精於其上則發火，因其本身可生如下的變化：

$$2CrO_3 \longrightarrow Cr_2O_3 + 3(O) \cdots\cdots\cdots\cdots \text{(加熱)}$$

鉀和鈉的重鉻酸鹽，受熱即熔融，更加強熱，能分解而生鉻酸鹽、氧化鉻、和游離氧：

$$4K_2Cr_2O_7 \longrightarrow 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

所以重鉻酸鹽是氧化劑.

重鉻酸鹽和硫酸等酸類的混合劑，很富於氧化力，這可由下式看出：

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3(O)$$

在氧化作用進行時，鉻受還原至三價的鉻鹽，溶液變成綠色.

實驗室中常用重鉻酸鉀和濃硫酸的混合液洗濯器上的污物，名曰洗滌溶液(Washing solution)；有時並用作氧化劑.染色工業、造紙工業、和鞣皮工業上，常用到重鉻酸鹽.電池中用重鉻酸鹽，以防止極化作用.

§469. 鉻的其他化合物

氯化亞鉻 (Chromous chloride) $CrCl_2$，爲無色物質，可由鋅與鹽酸還原氯化鉻製得.氯化亞鉻能溶於水，溶液呈淡綠色，還原力頗強.

$$2CrCl_3 + Zn \longrightarrow 2CrCl_2 + ZnCl_2$$

氯化鉻 (Chromic chloride) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, 為淡紫色結晶粉末,加鹽酸於重鉻酸鉀溶液,蒸發後可得其沉澱:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \longrightarrow 2KCl + 2CrCl_3\downarrow + 7H_2O + 3Cl_2$$

氯化鉻難溶於水,但有氯化亞鉻存在時,溶解較易;溶液冷時呈紫色,熱時呈綠色,鍍鉻時常用其溶液.

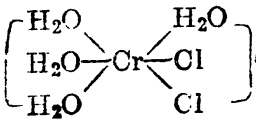
氯化鉻的二種水溶液的區別如下:

(A) 綠色溶液 電導度小 加入 $AgNO_3$ 時,$\frac{1}{3}$的氯形成 AgCl 沉澱.

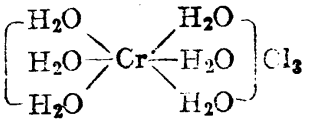
(B) 紫色溶液 電導度大 加入 $AgNO_3$ 時,全部氯形成 AgCl 沉澱.

此事實據惠爾納氏 (Werner) 解釋,乃由於同分異構之作用.

綠色溶液



紫色溶液



括號中的原子與鉻原子直接結合,形成錯離子,括號外的 Cl 方能形成氯離子,於是兩種溶液對於 $AgNO_3$ 的作用乃有上述異點.

氫氧化鉻 (Chromic hydroxide) 是綠色膠狀沉澱,可由加氫氧化銨溶液於鉻鹽溶液中製得,染色術上常用作媒染劑;鞣皮工業所採用的鉻鞣法 (Chrome—tanning process) 中,即用氫氧化鉻為鞣料.

氧化鉻 (Chromic oxide) Cr_2O_3 為綠色難熔融的粉末,由加熱氫氧化鉻而製得,或加熱乾燥的重鉻酸銨

而製得:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$

氧化鉻不受酸類的影響,可用以製綠漆;又加於玻璃中,可使之呈綠色.

硫酸鉻 (Chromic sulphate) $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 爲紫紅色晶體,由硫酸處理氫氧化鉻而製得.混合硫酸鉻與硫酸鉀,可製得一種複鹽,是卽鉻礬 (Chrome alum), 爲正八面體晶體.這兩種鉻鹽的溶液,都呈紫色;煮沸後則變綠色.鉻礬也用作媒染劑和製皮的鞣料.

§461. 鉬

鉬的主要礦石爲彩鉬鉛礦 (Wulfenite) $PbMoO_4$ 輝鉬礦 (Molybdenite) MoS_2 等.將輝鉬礦灼熱,可得鉬酐 (Molybdic anhydride) MoO_3; 用鋁粉使鉬酐還原,卽可得金屬鉬.金屬鉬呈灰色,性質似鉻.特種鋼中有加鉬入鋼而製成的合金,是卽供建築或機器用的鉬鋼 (Molybdenum steel). 用氫氧化銨處理鉬酐,可得鉬酸銨 (Ammonium molybdate) $(NH_4)_2MoO_4$, 此物可供檢驗磷酸之用.

§462. 鎢

鎢的主要礦石爲重石 (Scheelite) $CaWO_4$, 和鎢錳鐵礦 (Wolframite) $(Fe,Mn)WO_4$ 等.我國湖南,廣東和廣西一帶出產很多,冠於全球.將鎢錳鐵礦熔融,加入碳酸鈉,用水提取,得鎢酸鈉 (Sodium tungstate) $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$,

可用作媒染劑和製防火布的原料.加硫酸於鎢酸鈉,即得鎢酸(Tungstic acid)$H_2WO_4 \cdot H_2O$的沉澱,灼熱鎢酸,乃得鎢酐(Tungstic anhydride)WO_3.用鋁粉還原鎢酐,即得金屬鎢.鎢爲灰色硬金屬,耐蝕性強,熔點高於一切金屬,而較碳更難蒸發,現時電燈泡中常用鎢絲,不特光明,抑且耐用.無線電機用眞空管,X射線管球中的對陰極,電爐中的電線等,也常用鎢做的.鎢和鋼的合金,叫做鎢鋼(Tungsten steel),質強且硬,專供製造優良工廠器具之用.鎢實是很可珍貴的.

§468. 鈾

鈾的主要礦石爲瀝青鈾礦(Pitch blende),其中含有氧化鈾U_3O_8和微量的其他多種元素.此外還有釩酸鉀鈾礦(Carnotite),是鈾酸鉀和釩酸鉀的複鹽($K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$).鈾及一切鈾鹽都具有放射性,其詳容在本書第五十五章中討論.

習 題

1. 鉻的合金有何價值?
2. 試述鍍鉻的方法.
3. 鉻酸鹽與重鉻酸鹽如何區別?
4. 鎢有何特性?有何特殊用途?

第五十二章　錳及其化合物

錳 Mn, 原子序數 25, 原子量 54,93, 原子價 II, IV, VI, VII, 熔點 1260°, 沸點 1900°, 比重 7.4.

§464. 錳

錳(Manganese)位於週期表中第七類,與新近由X射線光譜發見的鎿(Masurium) Ma、和錸 (Rhenium) Re 兩元素性質類似,合稱錳族元素.最主要的錳礦是軟錳礦 (Pyrolusite) MnO_2; 我國湖南湘潭廣東欽廉等處產之.純粹的錳可用哥德什密特法使鋁粉還原軟錳礦而煉得.錳爲紅褐色的金屬,質脆而硬.錳露於空氣中不易晦暗;但酸類中即弱如醋酸的,也能侵蝕錳而生成亞錳鹽.錳鋼 (Manganese steel) 中含錳 11—14%, 是一種非常堅而強的特種鋼.

錳的性質和鉻相類,能生成多種原子價的化合物:

1. 亞錳鹽(粉紅色) 由 MnO 衍生而成……錳的原子價是 2,
2. 錳鹽(綠色) 由 Mn_2O_3 衍生而成……錳的原子價是 3,

3. 錳酸鹽(綠色) 由 MnO_3 衍生而成……錳的原子價是6

4. 高錳酸鹽(紫色) 由 Mn_2O_7 衍生而成……錳的原子價是7

此等鹽類的例,有硫酸亞錳 $MnSO_4$、硫酸錳 $Mn_2(SO_4)_3$、錳酸鉀 K_2MnO_4 和高錳酸鉀 $KMnO_4$ 等等.在鉻的化合物中,以3價(鹽類)和6價(鉻酸鹽,重鉻酸鹽)最重要,錳的化合物中,以2價和7價爲重要.此外,錳並能生成四價的化合物,如二氧化錳是.

§465. 二氧化錳

二氧化錳(Manganese dioxide)是最主要的錳化合物,天然形成軟錳礦產出,係黑褐色固體.加強熱則分解而生氧:

$$3MnO_2 \longrightarrow Mn_3O_4 + O_2\uparrow$$

故可用作氧化劑.

用氯酸鉀製氧時,即用二氧化錳作催化劑,此外並供氯、溴、和火柴製造之用.陶磁器和玻璃上常用二氧化錳以着紫色.電池中用二氧化錳以消極化作用.

§466. 錳酸鉀和高錳酸鉀

加硝石或苛性鉀於二氧化錳中,加熱熔融可得綠色錳酸鉀(Potassium manganate):

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \longrightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

其水溶液呈綠色,這是錳酸根離子的顏色.通氯或加硝酸於此溶液中,即呈紫紅色,此時已有高錳酸鉀(Potassium permanganate) $KMnO_4$ 生成:

$$2K_2MnO_4+Cl_2\longrightarrow 2KMnO_4+2KCl$$

$$3K_2MnO_4+4HNO_3\longrightarrow 2KMnO_4+4KNO_3+MnO_2+2H_2O$$

工業上常混合二氧化錳、苛性鉀、和氯酸鉀而加熱,以製高錳酸鉀:

$$4MnO_2+4KOH+3O_2\longrightarrow 2H_2O+4KMnO_4$$

高錳酸鉀也是重要的錳鹽,爲紫黑色金屬光澤的晶體,水溶液作美麗的紫色,這是高錳酸離子的顏色.溶液濃度即使達 $\frac{1}{500,000}$,仍可辨認.強熱高錳酸鉀即起分解而生錳酸鉀和氧:

$$2KMnO_4\longrightarrow K_2MnO_4+O_2+MnO_2$$

所以高錳酸鉀是氧化劑.在酸性溶液中,高錳酸鉀呈具如下的反應;生成錳的二價化合物:

$$2KMnO_4+3H_2SO_4\longrightarrow 2MnSO_4+K_2SO_4+3H_2O+5(O)$$

在鹼性或中性溶液中,則呈具如下的氧化作用,生成錳的四價化合物:

又 $2KMnO_4+3H_2O\longrightarrow 2KOH+2MnO_2\cdot H_2O+3(O)$

$$2KMnO_4+2KOH\longrightarrow 2K_2MnO_4+H_2O+(O)$$

$$2K_2MnO_4+4H_2O\longrightarrow 4KOH+2MnO_2\cdot H_2O+2(O)$$

因爲高錳酸鉀具強氧化力,醫藥上常採作消毒劑;分析化學上常用作氧化劑.高錳酸鉀的酸性溶液加入硫酸亞鐵和二氧化硫等還原劑,能受還原而退去紫色:

$$2KMnO_4+10FeSO_4+8H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4+2MnSO_4+5Fe_2(SO_4)_3+8H_2O$$

$$2KMnO_4+5SO_2+2H_2O \longrightarrow K_2SO_4+2MnSO_4+2H_2SO_4$$

習 題

1. 加硫酸於鉻酸鉀和錳酸鉀溶液,各起何種變化?怎樣立即可以知道有變化發生?這時的生成物有何用途?

2. 高錳酸鉀、重鉻酸鉀、二氧化鉛、硝酸、過氧化鋇、臭氧、和氯酸鉀等,爲何可以用作氧化劑?

3. 使50克高錳酸鉀在酸性溶液中褪色,需要二氧化硫的體積,在750 mm. 及12°時,有幾[illegible]

4. 在各種原子價的錳原子中,其核外電子應如何排列?

第五十三章　鐵族元素

§467. 鐵族元素

鐵 (Iron)、鈷 (Cobalt) 和鎳 (Nickel) 三元素，化性都很相似，合稱**鐵族元素**，同隸於週期表中第八類．其原子量極相接近，皆具感磁性，富於延展性，比重、熔點也很相近．這三種元素都能生成二價和三價的化合物．

元素	符號	原子序數	原子量	原子價	熔點	沸點	比重
鐵	Fe	26	55.84	II, III	1535°	3000°	7.85
鈷	Co	27	58.94	II, III	1480°	3000°	8.74
鎳	Ni	28	58.69	II, III	1455°	3900°	8.80

§463. 鐵礦

鐵是世界上最有用的金屬，價值既廉，用途又廣，鋼鐵工業的發達與否，實足以左右一個國家的強弱．鐵在自然界中，多形成氧化物和碳酸鹽而存在．地殼中的存量，僅次於鋁．主要的鐵礦是赤鐵礦 (Hematite)

Fe_2O_3、磁鐵礦(Magnetite)Fe_3O_4、褐鐵礦(Limonite)$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$和菱鐵礦(Siderite)$FeCO_3$等.我國產鐵地方不多,以湖北大冶,遼寧鞍山較著.天然礦石中,存在遊離的鐵.在動物血液的血色素中,鐵質爲主要的成分,所以人類須食用含有有機鐵鹽的食物.

由鐵礦鍊鐵的方法大概如下:假使原礦不是氧化物,須先把礦石在空氣中灼熱燃燒,變成鐵的氧化物.在高溫下,用焦炭可使鐵的氧化物還原,生成二氧化碳和金屬鐵.從金屬的礦石提鐵的方法,叫做熔鍊(Smelting).鐵礦是從來沒有純粹是氧化物的,常多少含有別種礦質,如石英和灰石等,熔鍊時應注意採用何種方法可易於除去此等雜質.

§469. 生鐵

鍊鐵的第一步,是把採自礦中的鐵的氧化物(鐵砂),送到鼓風爐(Blast furnace或名熔礦爐)中.這爐用鐵板構成,高約18到28米,內部用耐火磚(圖158)作墊層.在近爐底處,有許多風管(Tuyères),從這裏把熱空氣流鼓入爐中.鼓入的空氣須經乾燥,先將空氣冷至低溫,使水分結成冰而除去.再將已乾燥的空氣,在送入爐中之前,經熱風爐中加熱.爐內所用的原料,是礦

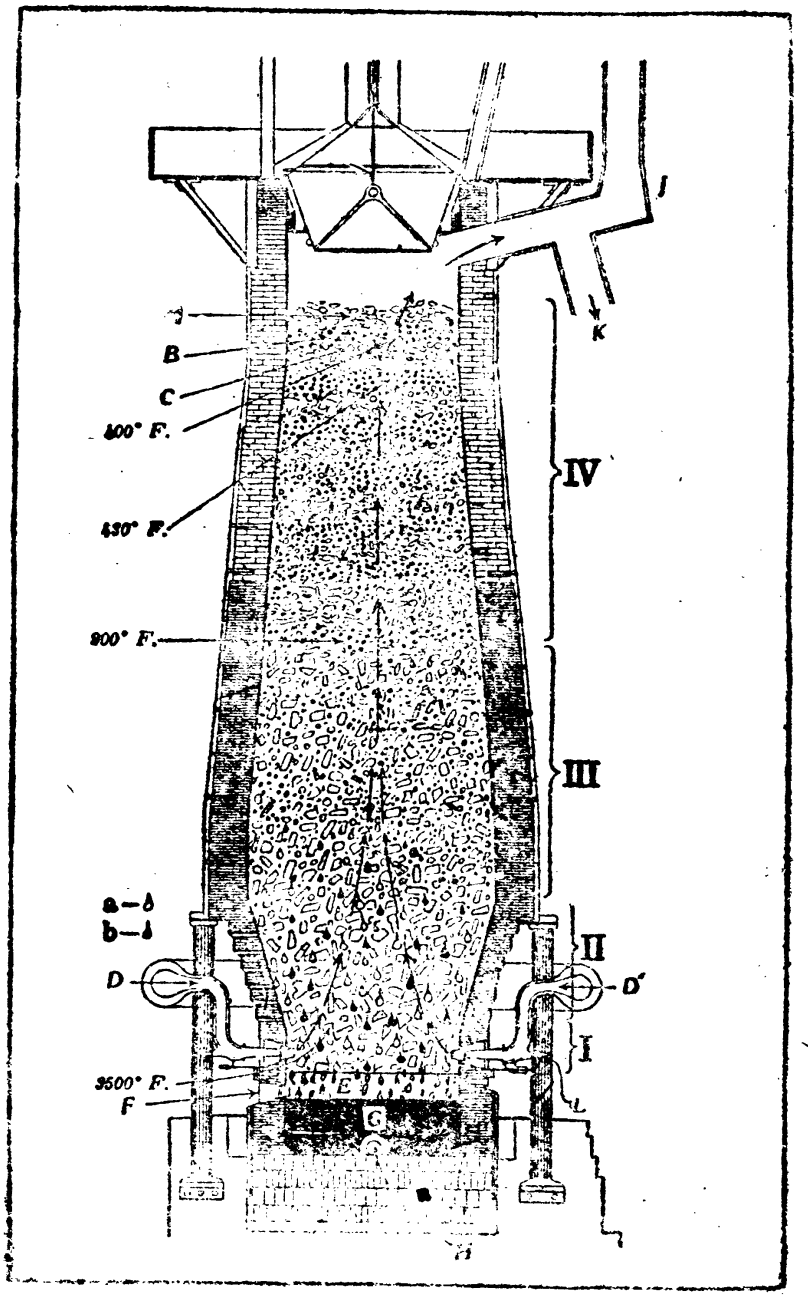


圖 158.　鼓風爐的垂直剖面圖

I. 燃燒過程; II. 熔化過程; III 吸熱過程; IV [illegible]過程.
A. 焦炭;　*B*. 鐵礦石;　*C*. 灰石;　*D*, *D'* 熱空氣鼓入管;
E. 熔滓;　*F*. 熔滓出口;　*G*. 熔鐵;　*H*. 熔鐵出口;　*J*. 氣閘;
K. 下導管;　*L*. 窺視孔.　*a*. 礦滓;　*b*. 鐵.

砂、焦炭和一種叫做熔劑(Flux)的物質的混合物.用熔劑的目的,在除去礦中的岩石和雜質.所用的熔劑,視礦中雜質而定:如礦中含矽石多,則用灰石做熔劑;含灰石多,則用矽石做熔劑.結果所得的物質大部分是矽酸鈣,俗稱礦滓(Slag),礦滓的熔點低於其他雜質和熔劑.

冶鍊時所需的熱力,由鼓風爐下半部的焦炭燃燒得來.焦炭燃燒時最初生成的是二氧化碳,但二氧化碳因爲觸遇了紅熾的焦炭,遂立卽還原成一氧化碳升起,遇到爐的前半部的鐵的氧化物,便呈具還原作用:

$$Fe_2O_3+3CO\rightleftarrows 2Fe+3CO_2\uparrow$$

這種反應是可逆的,所以作用時應得有過量的一氧化碳,以促反應完全.因爲這樣,爐頂逸出的氣體,還會含有20—35%的一氧化碳,這是可以燃燒的,棄之可惜,所以通進熱風爐中,以預熱送入的空氣.爐中的鐵的氧化物,再受到紅熾的焦炭作用,可完全被還原:

$$Fe_2O_3+3C\longrightarrow 2Fe+3CO\uparrow$$

自礦砂還原出來的鐵以及生成的礦滓,降到爐的下半部時,卽開始熔融流下.礦滓和熔融的鐵形成兩層,鐵的質量較重,便集在爐底.礦滓浮在熔鐵層的

面上，可防護鐵的氧化.

自鼓風爐內所產的熔鐵，使牠流入沙型裏，就凝成生鐵(Pig iron).生鐵或稱鑄鐵(Cast iron).這是不純粹的金屬鐵，其中約含 5—6% 的雜質，如矽、錳、硫、磷及碳之類，碳的存量較高，約佔 3—5.5%；其他雜質存量較少.純鐵的熔點爲 1510°，因爲雜質的存在，鑄鐵的熔點低至 1100° 左右，所以生鐵比較容易再熔，而得隨意鑄成各種需要的形狀.生鐵凝固時微脹，嵌入模中，徧及各隅，成爲極完美的鑄物.祇因牠的質脆，抗張強度頗低，故不能銲接.但對於製火爐、發熱器、裝璜鐵物、爐板和其他機械上的重器件等，生鐵極爲適宜.

§470. 鍛鐵

將生鐵和鐵礦共熱，其大部分的雜質可以除去.此種程序應在反餘爐 (Reverberatory furnace) 中施行(圖 159).燃燒火焰，爲低爐頂所反射，臨着生鐵，就把牠熔融了.這時鐵工匠可用長桿將熔鐵和鐵礦攪拌，使牠同氧化鐵緊密混和，於是氧化鐵即將生鐵中的碳和硫都氧化爲揮發性的氧化物.磷和矽也被氧化，生成的氧化物，遂與存在爐中的石灰或其他鹼性氧化物，結合而成熔滓.雜質從生鐵中提出後，鐵的熔點便

會升高，並且漸漸稠厚．最後乃於鐵桿末端結成球狀取出．餘渣中的雜質，就凝聚成條狀，這種產物，就叫做熟鐵(Wrought Iron)．

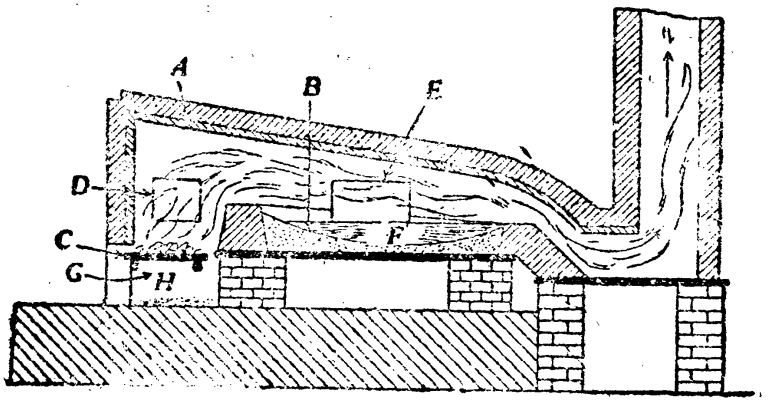


圖159. 反焰爐的構造

A. 高熔度甎；　*B*. Fe_3O_4的爐灶；
C. 爐底柵；　*D*. 火門；
E. 爐灶門；　*F*. 鐵；
G. 空氣；　*H*. 灰．

鍛鐵是幾近純粹的鐵，不過常有少量熔滓，留在其中，致成纖維狀結構．鍛鐵質地極堅，可用以製造能耐劇烈和驟然引發的物件，如鐵錨和鐵鏈等．牠的質地不脆，且容易銲接．

§471. 鋼

鐵中的碳量，大有影響於鐵的性質；這大概都成碳化鐵(Cementite)Fe_3C的形式而存在．鍛鐵所含的碳約0.2%，鑄鐵所含的在3—5.5%之間，在鑄鐵和鍛鐵兩

者中間,有所謂鋼(Steel)者,所含的碳,約在0.6%至1.5%不等.現今所製的柔鋼(Mild steel),就牠的碳量來說(不及0.2%),實際和鍛鐵無多大區別.不過鋼比鍛鐵結構均勻,所含熔滓也少,而無纖維狀組織.鋼也具有較大的抗張強度.鍛鐵必須鎚打成需要的形狀,而鋼就可以先熔注模中,然後趁熱施行機械處置,以鑄成物件.鋼和鑄鐵比較,鋼具有展性,可鍛造及捲繞.鋼質也不脆,可以銲接.凡鋼中含碳超過0.5%以上的,可以硬化及鍛鍊,使牠的性質極硬而脆,至於鍛鐵、鑄鐵和軟鋼,就不能硬化了.

近來多用顯微鏡研究各種金屬的結構.取鐵或鋼一塊,將表面磨光,用適度弱酸侵蝕,然後放顯微鏡下觀察,可檢知各種鋼鐵各具特殊結晶狀況.圖160即鍛鐵和柔鋼在顯微鏡下的照片.由此種金相學(Metal-



圖160. 柔鋼(1)和鍛鐵(2)在顯微鏡下的形狀

lography)的研究,可發見鋼鐵的物性和其晶體結構有密切關係.鋼的製鍊法主要有四種,分述如以下各節.

§472. 坩堝鋼

將鐵和少量氧化鐵或木炭相混合,而在黏土坩堝內熔合,可製成少量品質優良的鋼.製這種鋼的鐵,通常是用鋼的屑片、鍛鐵,間或用極純粹的鐵.倘使鐵中的碳量,超過鋼的需要,可再加入少量的氧化鐵,使一部分的碳氧化爲一氧化碳而逸出.反之,如鐵的碳量過少,可在起初加入少量的木炭.凡製坩堝鋼,可加入任何所需的物質到熔物裏面,以求製得所需的東西.所以這種製法,實在就是把需要的各組成分,互相混合而熔化罷了.惟製時必須用比較純粹的鐵才可以.

§473. 柏塞麥鍊鋼法

欲將普通的鑄鐵變而爲鋼,必須除去其中大部分雜質,這可用柏塞麥法(Bessemer process)製鍊.

柏氏法採用轉化爐(Converter),爐以鋼製成,以矽甎作墊層.爐下砌假底,以通空氣.爐內能容鐵約15噸;鍊鋼時將熔融的生鐵輸入爐內,同時鼓入空氣.碳、矽和錳均起氧化;而氧化的熱足使熔物保持流體狀態.雜質既被氧化,有經驗的工匠,由火焰的顏色,可察得所含碳素是否完全燃盡,那時即可停止輸入空氣,而加入需要的碳量(普通是用高碳量的鐵合金).然後將轉化爐傾側,而使爐中鋼流體流入杓中,隨即傾入模內.

其表面所浮的熔滓,則留在杓內.凡供製造鋼條、鋼絲、鋼桿和鐵軌用的,常鑄成六邊形的鋼塊.此等鋼塊,趁紅熾時,可鎚打或壓成鋼條和其他所需的形狀.

這種提鍊法不能將生鐵裏所含的硫和磷完全除去.硫和磷這種物質,雖鋼中含有微量,也是很有害的.鋼中含磷,即在常溫時也具有脆性;鋼中含硫,在紅熾時鑄作,亦具有同樣的弊病.通常採柏塞麥法鍊鋼時,如生鐵中含有多量的磷,即用白雲石 (Dolomite), $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ 爲轉化爐墊層,因白雲石呈鹼性,所以叫做鹼性柏塞麥法.因此用矽氧作墊層的,叫做酸性柏塞麥法.在鹼性情形,磷氧化成氧化物,而與鹼性墊層化合,生成磷酸鈣,乃得除去.

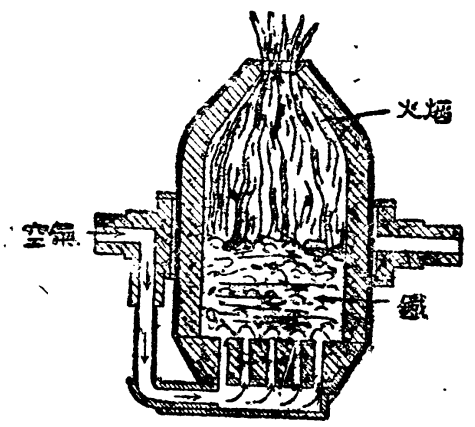


圖 161. 柏塞麥轉化爐的剖面

§474. 開爐法鍊鋼

若是鍊鋼的生鐵含磷過多,不適用於酸性柏塞麥法的,現今都採用開爐法 (Open hearth process) 提鍊.用這方法所鍊的鋼,較用柏塞麥法所產的質地均勻,

且因反應較慢(8至12小時),也更容易管理.

用開爐法時,將生鐵和氧化鐵以及少許熔劑,均放在爐中,以'發生爐煤氣'的火焰加熱,如圖162所示.

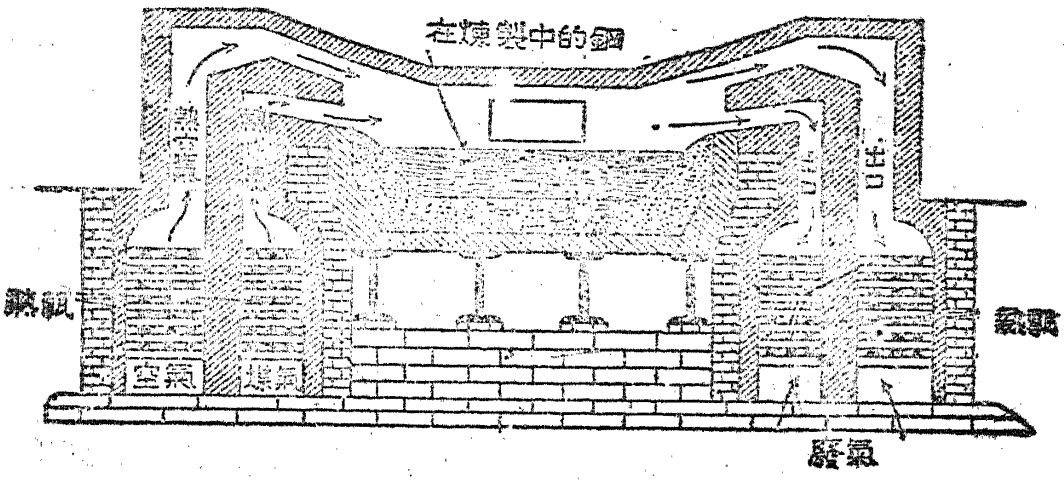


圖162. 開爐的構造

因爲要獲得熔鋼所需的高熱,所以另有蓄熱設備.由此設備,凡燃料煤氣和空氣,經過氣室時,得預先加熱.

爐的墊層有用砂石或白雲石.用砂石的稱爲酸性開爐法,用白雲石的則稱曰鹼性開爐法.爐中用的原料爲生鐵(常混以鋼屑片)、氧化鐵和石灰.生鐵所含的碳,被氧化鐵所還原,反應如下:

$$Fe_2O_3+3C\longrightarrow 2Fe+3CO$$

氧化鐵隨時加入後,爐中熔質卽放出一氧化碳而'沸騰'.鐵中的磷和硫,氧化後卽與石灰化合而入熔渣中.這種熔渣浮在熔鋼表面,使鋼不爲熱焰作用,而

可避免氧化作用.已熔的鋼可用大杓取出而傾入模型中(圖 163). 如將鋼塊趁熱壓製,可鑄成鐵軌、鋼桁、和鋼板等.

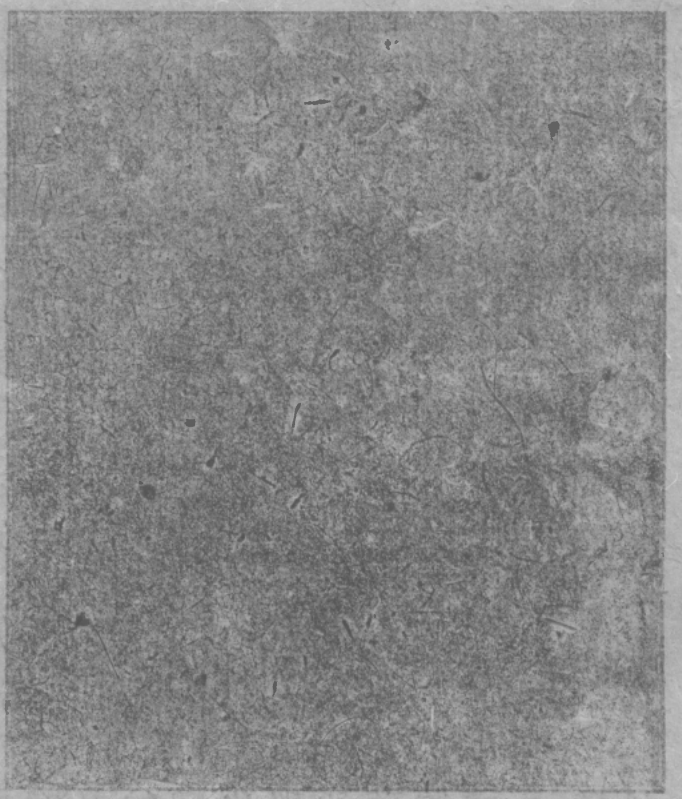


圖 163. 將鋼汁傾注入模

§475. 電爐法鍊鋼

用電爐鍊鋼,現在已漸發達,因為此法具有相當優點,有一種叫做黑路(Héroult)式的電爐,藉碳極和熔鐵間的電弧生熱(圖 164). 電爐中所起的化學變化和

開爐法極相似.這種爐常用鹼性物料做墊層,所以很容易把磷除去.至於硫僅僅能在還原之情形下變成熔滓.在電爐中既沒有如開爐法的強氧化焰,所以硫也很容易除去.電爐法既能使在鹼性爐中得到極高溫度而且不致於有氧化作用,所以用來精鍊劣質生鐵和鋼屑片以製鋼,最爲適宜.

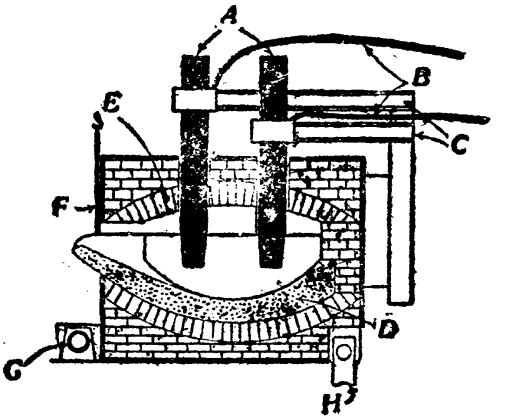


圖 164. 電爐的構造

A. 碳製電極; *B*. 韌質電纜;
C. 絕緣柄; *D*. 高熔度的墊層;
E. 高熔度磚; *F*. 滑動爐門;
G. 傾瀉電熔爐的樞軸;
H. 傾瀉電熔爐的水力活栓.

§476. 鋼的鍛鍊

鋼中的碳,是成質硬的碳化鐵的晶體而存在的.當熔融的鋼冷却時,自770°至700°間,定經過許多很複雜的變化.這一段溫度的階程,叫做臨界程(Critical range).這些變化包括着鐵的數種同素異形物的變化,以及碳化鐵的析出.

假使鋼慢慢冷却而經過臨界程時,最後鐵就成爲一種α變體(Alpha-modification),碳化鐵遂成一種晶

體狀態析出.這樣所成的鋼,質地相當柔軟.又,如將含碳超過0.50%的鋼,自臨界溫度以上即急劇冷却(投入水或油中),而遏制臨界程的變化,結果鐵和碳化鐵依然存在,遂成爲極堅硬而脆的鋼.這種處理法稱曰使鋼硬化(Hardening).至由冷却而得的硬度大概隨鋼所含的碳量而變.但這種鋼,因爲過脆,故不適用;通常多經軟化手續,使之變爲合用的鋼.軟化的方法,係將硬化鋼再熱到某一定溫度,以使一部分碳化鐵晶體析出,而後再速冷之,這叫做淬軟(Tempering).淬軟時,鋼加熱溫度愈高,以前在臨界程內被遏制的變化便在此時愈能完全重現,而鋼則愈形軟化.其溫度可由鋼在加熱時所呈的色相而定.這種顏色乃是由氧化鐵薄層而成的.茲將淬軟各種器什時所呈的顏色及溫度,列表如下:

溫　　度	氧化物膜層的顏色	各　種　器　什
225°——235°C	麥　黃　色	輕旋轉工具
236°——250°C	黃　棕　色	雌雄螺旋切型
251°——275°C	紫　色	鉗鑽
276°——300°C	藍　色	鋸和木工用具

在上表中黃色是極硬且脆的鋼,藍色則爲轉柔軟又較堅韌的鋼.

若將熟鐵或軟鋼和木炭粉共同加熱,則鋼鐵漸

漸爲碳滲入,表面部分,很是堅硬.這種方法舊稱滲碳法(Cementation),所成的鋼叫泡鋼(Blister steel).現在用同樣方法使柔鋼的體上生成一層高碳量的硬鋼,這就稱爲硬面法(Case hardening).經過適當硬化和淬敎之後的鋼,其外表堅硬而內部結實,機械的各部分,也可以採用這種方法,製成其所需的硬性表面.如汽車的齒輪,以及製造鋼甲,都是用這種方法的.

§477. 特種鋼與鐵合金

特種的鋼常有重要的特殊用途.此等鋼多由開鑪法或坩堝法製成.含鎢約7—20%的鋼,質地異常堅韌耐用.可用以製碎石機、保險箱和制輪機等等.鉻鋼和鎳鋼是含少量鉻或鎳的鋼,具有極大的抗張強度,最宜製造汽車機件之用.又因其具有極大的彈性,故適於製造具彈性的機件,如彈簧、框架、輪軸等.不鏽鋼(Stainless steel)中約含鉻12—14%,不易生鏽,可製造各種器物,如刀斧等利器以及流線形機車等.含鎳36%的鋼,叫做因鋼(Invar),這可認爲是一種鐵的合金,因鋼幾乎毫無膨脹係數,故很適於製造優良的科學儀器或鐘擺.含鎳46%的鐵鎳合金,叫做充白金(Platinite),其膨脹係數和鉑相同.含矽4%的鋼,最適宜電

磁鐵及變壓器的製造.含矽15%的鋼,耐酸性特著,適於製造化學工業上的器具.

凡含有多量鎢、鉬以及多量鉻的鋼,稱曰高速鋼(High speed steel).這些鋼可以硬化,且在硬化後雖熱至低紅,也不致失去硬性.因此,這種鋼可用以製造車床(Lathe)或其他相似的高速度機械.這等機械雖熱至呈暗紅色,仍能保持鋒芒.又若加微量的釩(Vanadium)於特種鋼中,常能增進韌的效用.鉻釩鋼和鉻鎳鎢鋼都是汽車工業上常要應用的.

鋼合金的性質,固然與其化學組成有關,而與製鍊時受熱的處置,也有密切關係.

§478. 鐵的鏽蝕

應用金屬時,應特別注意其耐久的問題.例如橋梁、船艦、火車、汽車、飛機、水道、電線、金屬器具、和食器等所用的金屬,都應具有抵抗鏽蝕的能力,方能保持生活的安全和不受經濟的損失.鐵是最易鏽蝕的金屬,但鐵的用途却又最大,所以防止鐵的鏽蝕,成爲工業上的大問題.通常防止鐵的鏽蝕,有下述三法,此外含少量鎳和鉻的鋼,也能抵抗鏽蝕.

(1) 在鐵上塗油漆、琺瑯可抵禦侵蝕,這由於油

漆等牢黏不脫,能隔絕空氣中的碳酸和水分.

(2) 在鐵上塗鋅等金屬,如白鐵(Galvanized iron),因爲鋅在取代順序中,位置比鐵高,腐蝕作用發生時,鋅受侵蝕自行溶解,氫則在鐵面上游離,因而鐵受鋅層的保護.祇須有所塗的鋅層存在,鐵便不受腐蝕.

(3) 在鐵的表面塗錫,即成馬口鐵,也能防止鏽蝕.因爲錫是耐蝕的,所以能保護鐵,祇須錫層完善,防護即很妥密.可是錫層若稍磨滅,則馬口鐵的腐蝕很快,因爲在取代順序中,錫低於鐵,此時若與微酸性的水分等接觸,鐵便起溶解,錫則不生變化,僅有氫在其上游離.

§479. 純鐵

純鐵的用途反不如鋼鐵多,祇是供化學家研究之需.化學上製取純鐵法,是將氧化鐵熱至約500°,通以氫而使還原;或電解鐵鹽而精製.

純鐵作銀白色,熔點1535°,比重7.85,比鍛鐵還富於延展性,最易受磁性的感應.鐵有α,γ,和δ三種同素異形物,因溫度而呈下列轉變現象:

$$\alpha\text{鐵} \underset{900°}{\rightleftarrows} \gamma\text{鐵} \underset{1411°}{\rightleftarrows} \delta\text{鐵} \underset{1535°}{\rightleftarrows} \text{液態鐵}$$

純鐵露在乾燥的空氣中,無何變化;如在含有二

氧化碳的濕空氣中，即生鐵鏽，其中主要成分是氫氧化亞鐵．紅熾的鐵上，通以水蒸汽，能使水分解，而發生氫，即得到磁性氧化鐵(Fe_3O_4)．鐵易溶於酸中，生成鐵鹽和氫．

乾淨的純鐵，用硝酸、鉻酸鉀、或重鉻酸鉀處理，浸入18小時，然後取出，則其表面敷有緻密的四氧化三鐵薄層．這層氧化鐵，可以保護內部的鐵不再受侵蝕．若將此種鐵浸入稀酸中，亦無氫可發生．這叫做鈍態鐵(Passivi-ying iron)，工業上常採用之．

鐵有二價和三價的化合物；常溫時，三價化合物(鐵鹽)較二價化合物(亞鐵鹽)安定。

540. 鐵的氧化物和氫氧化物

氧化亞鐵(Ferrous oxide) FeO，是黑色的物質，天然與二氧化矽結合，存在岩石中．

氧化鐵(Ferric oxide) Fe_2O_3，天然成赤鐵礦和褐鐵礦產出，工業上由加熱硫酸亞鐵或氫氧化鐵而製成：

$$2FeSO_4 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$

$$2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

氧化鐵係紅色粉末，可作金屬面和玻璃的研磨劑，又可作紅色顏料，在300°時，用氫還原氧化鐵，可得氧化

亞鐵.

四氧化三鐵 (Magnetic iron oxide) Fe_3O_4, 天然形成磁鐵礦產出. 如將鐵在氧中強熱, 或在紅熾的鐵上通以水汽, 即生成四氧化三鐵, 爲青黑色的物質. 這便是鈍態鐵表面所敷的, 能防鐵的鏽蝕.

加鹼於亞鐵鹽溶液, 可得氫氧化亞鐵 (Ferrous hydroxide) $Fe(OH)_2$, 本爲白色沉澱, 但因其還原性頗強, 及經氧化作用, 即轉成深綠色, 最後成棕色, 這乃是氫氧化鐵 (Ferric hydroxide) $Fe(OH)_3$, 加鹼於鐵鹽中, 也可有紅棕色的氫氧化鐵生成. 氫氧化鐵易在氫化鐵中造成膠體. 強熱氫氧化鐵, 則失水分而得氧化鐵:

$$2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

§481. 亞鐵鹽

鹽酸與鐵作用, 可得淡綠色的氯化亞鐵 (Ferrous chloride) 的水合物, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$; 此鹽頗不安定, 在溶液中易受氧化而生氯化鐵.

硫化亞鐵 (Ferrous sulphide) FeS 是黑色金屬光澤的物質, 可由直接加熱硫和鐵而製得. 硫化亞鐵難溶於水, 易與稀酸作用.

硫酸亞鐵 (Ferrous sulphate) $FeSO_4$, 鐵與稀硫酸作

用而生成.工業上的製取法是由黃鐵礦稍加燃燒,再放置在溼空氣中,乃起如下的變化:

$$2FeS_2+7O_2+2H_2O\longrightarrow 2FeSO_4+2H_2SO_4$$

硫酸亞鐵易溶於水,成幾近無色的溶液.由其溶液精製而得的綠色晶體,俗稱綠礬(Green vitriol)$FeSO_4\cdot 7H_2O$,係其水合物.強熱硫酸亞鐵,即分解而生氧化鐵.硫酸亞鐵亦易受氧化,故可用作還原劑,例如在酸性溶液中能使高錳酸鉀還原褪色.

硫酸亞鐵的用途很廣,是製造墨水的原料,染色術上亦有應用.此外,有時用作消毒劑和防臭劑.

§482. 鐵鹽

通氯到氯化亞鐵的溶液中,可使其更由氧化作用而生成氯化鐵(Ferric chloride) $FeCl_3$.蒸發溶液,使其濃縮,即可得潮解性的黃色氯化鐵晶體($FeCl_3\cdot 6H_2O$),乃一種水合物.氯化鐵易溶於水,成黃棕色溶液.亞鐵離子(Fe^{++})是淡綠色,而鐵離子(Fe^{+++})本幾無色,但鐵鹽易起水解作用,生成棕色的氫氧化鐵,所以鐵鹽溶液多呈棕色.加高溫度,促進水解,溶液的顏色益顯;降低溫度,則反是.或增加硝酸,以減緩水解作用,溶液幾可成無色,這也是質量作用定律應用的一例.

$$Fe(NO_3)_2+3H_2O\rightleftarrows Fe(OH)_3+HNO_3$$

凡是鐵鹽,遇還原劑時,都能還原成亞鐵鹽.所以氯化鐵與鐵共煮,或與氯化亞錫作用,都能生成氯化亞鐵:

$$2Fe^{+++}+Fe\longrightarrow 3Fe^{++}$$

$$2Fe^{+++}+Sn^{++}\longrightarrow 2Fe^{++}+Sn^{++++}$$

氯化鐵的溶液,在染色術上用作氧化劑.又在醫藥上有時用作止血藥.

硫酸鐵 (Ferric sulfate) $Fe_2(SO_4)_3$, 由硫酸亞鐵經氧化作用而製成,蒸發後得灰白色粉末,可供顏料和淨水之用.

黃鐵礦 (Pyrite) FeS_2 是鐵的硫化物中最安定的,天然產出.不受稀酸侵蝕,但能和濃鹽酸慢慢作用,生成二氯化鐵和硫.燃燒時發生二氧化硫.黃鐵礦爲製硫酸的原料,不用來鍊鐵.受氫還原時,能成硫化亞鐵.

§483. 黃血鹽和赤血鹽

鐵的簡單的氰化物,不易製得純態,通常形成複雜的氰化物黃血鹽、赤血鹽,而天然存在.

亞鐵氰化鉀 (Potassium ferrocyanide) $K_4Fe(CN)_6\cdot 3H_2O$, 俗名**黃血鹽** (Yellow prussiate of potash), 可由加氰化鉀於亞鐵鹽中製得:

$$FeSO_4 + 2KCN \longrightarrow Fe(CN)_2 + K_2SO_4$$

$$Fe(CN)_2 + 4KCN \longrightarrow K_4Fe(CN)_6$$

含氮的有機物,如爪、角、皮、和血等,加鐵屑和碳酸鉀而熱後,可用水浸出黃血鹽晶體.黃血鹽易溶於水,成爲黃色溶液,在其中電離而成 K^+ 和 $Fe(CN)_6^{----}$ 兩種離子.此溶液對亞鐵離子(Fe^{++})無作用,但一遇鐵鹽,即起作用,生成深藍色普魯士藍(Prussian blue)的膠體沉澱,例如:

$$4FeCl_3 + 3K_4Fe(CN)_6 \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KCl$$

普魯士藍是很重要的顏料.

鐵氰化鉀 (Potassium ferricyanide) $K_3Fe(CN)_6$, 俗名赤血鹽 (Red prussiate of potash). 可通氯於黃血鹽溶液中,使其氧化而生成:

$$2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 \longrightarrow 2K_3Fe(CN)_6 + 2KCl$$

或加氰化鉀於鐵鹽溶液中,使其生成,例如:

$$FeCl_3 + 3KCN \longrightarrow Fe(CN)_3 + 3KCl$$

$$Fe(CN)_3 + 3KCN \longrightarrow K_3Fe(CN)_6$$

如將黃血鹽和赤血鹽的分子式寫成下列形式,則易於區別: $4KCN \cdot Fe(CN)_2$ 和 $3KCN \cdot Fe(CN)_3$, 可知鐵在赤血鹽中是三價,在溶液中也生成三價的 $Fe(CN)_6^{---}$ 離子,但鐵在黃血鹽中是二價,在溶液中生成四價的

$Fe(CN)_6^{---}$離子.

赤血鹽是紅色晶體,溶於水中,液呈紅色.其溶液對鐵鹽無作用.但一遇亞鐵鹽,即得深藍色滕氏藍(Turnbeil's blue)沉澱,這也是一種顏料:

$$3FeCl_2+2K_3Fe(CN)_6\longrightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow+6KCl$$

利用黃血鹽可以檢出鐵離子(Fe^{+++}),利用赤血鹽可以檢出亞鐵離子(Fe^{++}),在這兩個檢驗中,都成藍色沉澱.但鐵鹽和鐵氰化物相遇,或亞鐵鹽和亞鐵氰化物相遇,都不能發生深藍色沉澱.檢出鐵鹽或亞鐵鹽,更有一良法,即加硫氰化鉀(Potassium thiocyanide),此時生成的硫氰化鐵或硫氰化亞鐵雖然都易溶解,但前者作血紅色,後者無色,立即可以識別.如:

$$FeCl_3+3KCNS\longrightarrow \underset{(血紅色)}{Fe(CNS)_3}+3KCl$$

$$FeCl_2+2KCNS\rightleftharpoons \underset{(無色)}{Fe(CNS)_2}+2KCl$$

§484. 藍印紙

有幾種鐵鹽,露置光線中,即能還原成亞鐵鹽.例如草酸鐵(Ferric oxalate) $Fe_2(C_2O_4)_3$,祇能儲藏於暗處,遇光亮即生草酸亞鐵:

$$Fe_2(C_2O_4)_3\longrightarrow 2FeC_2O_4+2CO_2\uparrow$$

若用紙張浸以草酸鐵溶液,俟其乾燥,置以圖樣(畫在透明紙上)或植物標本,曬在日光下,日光即能使鐵鹽還原成亞鐵鹽,祇有被圖線或標本所遮的地方,不起變化.若把這張紙再浸到赤血鹽

溶液中,草酸鐵能與溶液作用,生成可洗去的褐色物,但是已受日光作用而還原成的亞鐵鹽,和赤血鹽作用後,却遺留而成不能洗去的藍色沉澱,結果在藍色紙上,空出白色的圖樣.這就是藍曬術(blue print)的大概,工程製圖常常應用.市上所售的藍印紙,係用檸檬酸鐵銨(Ammonium-ferric citrate)代替草酸鐵,並已塗就赤血鹽,所以即可應用.

§485. 墨水

寫作用墨水,通常將硫酸亞鐵加入於五倍子果實的抽出物中而製成.這種抽出物的有效成分是鞣酸,加入亞鐵鹽後,生成的是幾乎無色的鞣酸亞鐵(Ferrous tannate).鞣酸亞鐵含在墨水中,書寫於紙上最與空氣接觸,漸能氧化而成不溶性黑色的鞣酸鐵久而變色.鞣酸亞鐵是無色的,爲了便於書寫,所以墨水中先得加入顏料.

衣服上的墨水污跡,如果沾染後即行洗濯,則因此時仍爲可溶性鐵鹽,故易漂去.假使歷時稍久,已氧化成鐵鹽,即不能用水漂去.須先浸在草酸銨液中約 12 小時,使鐵鹽還原成可溶性亞鐵鹽,方能洗去.鐵鏽的污跡,也得用草酸銨溶液洗除.

§486. 鈷及其化合物

世間沒有游離單體的鈷,通常多成硫化物、氧化物、或矽酸鹽等礦物出產,可用還原法自礦石中提鍊.鈷是灰白色的金屬,富於延展性,感磁性較弱,但比鎳略強.露於空氣中難起變化,強熱時能氧化成四氧化三鈷.鈷能徐溶於鹽酸和硫酸中,而易溶於硝酸中,溶入硝酸即成硝酸鈷.

$$3Co+8HNO_3\longrightarrow 3Co(NO_3)_2+2NO+4H_2O$$

硝酸鈷爲紅色晶體,可做顏料.鈷的單體用途很少.

氧化亞鈷 (Cobaltous oxide) CoO, 爲綠色或黑色粉末,可用作青色玻璃以及陶磁器的着色料.

氯化亞鈷 (Cobaltous chloride) $CoCl_2\cdot 6H_2O$, 係富潮解性的紅色晶體,溶液成紅色.熱其晶體,則失水而作青色.用氯化亞鈷的稀溶液(淡桃色)書寫文字圖畫於白紙上,乾後不易辨認.但在火上烘乾時,即顯青色;若暫時放置,再吸空氣中的水分,則復隱沒,因此可以製爲隱顯墨水 (Sympathetic ink).

§487. 鎳

鎳通常成輝砷鎳礦 (Nickel glance) NiAsS 或暗鎳蛇紋石 (Garnierite) $(NiMg)SiO_4$ 等產出.製鍊時,可灼熱礦石以成氧化物,再熱到 400°, 通以水煤氣使受還原而製得.

鎳爲灰白色的金屬,富延展性,又稍有感磁性.常溫時,即久置空氣中,也不易失其光澤,因此常用來鍍在黃銅的表面.鎳徐溶於鹽酸和硫酸中,易溶於硝酸中.溶於硝酸後,則生成硝酸鎳:

$$3Ni+8HNO_3\longrightarrow 3Ni(NO_3)_2+2NO+4H_2O$$

鎳粉具有吸附氫的性質,所以用做物質氫化作用的催化劑.鎳與他種金屬可製成多種有用合金,如用做電熱線的鎳鉻齊,以及鎳鋼等.

§488. 鎳的化合物

將鎳的氧化物或碳酸鹽溶解於硫酸中,即生成硫酸鎳 (Nickel sulphate):

$$NiO+H_2SO_4\longrightarrow NiSO_4+H_2O$$

硫酸鎳爲綠色可溶性的晶體,常用於顏料、油墨中.由硫酸鎳與硫酸銨以製成的複鹽,叫做硫酸鎳銨 (Nickel ammonium sulphate) $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$, 常用作鍍鎳時的母液.

氫氧化亞鎳 (Nickelous hydroxide) $4Ni(OH)_2\cdot H_2O$, 當加氫氧化鈉於硫酸鎳的水溶液中時生成,係淡綠色沉澱.

$$NiSO_4+2NaOH\longrightarrow Ni(OH)_2+Na_2SO_4$$

氫氧化亞鎳中,加氯水等氧化劑時,能生成褐色沉澱,這是氫氧化鎳 (Nickelic hydroxide).

安迪生蓄電池 (Edison storage battery), 又名鎳蓄電池,係用氫氧化鉀做電解液,用純鐵做陽極,二氧化

鎳 NiO_2 做陰極.其作用和鉛蓄電池相仿.牠的效能雖較鉛蓄電池稍小,但是質輕(祇約合鉛蓄電池之半)耐久,所以在航空機等頗爲適用.

習 題

1. 用鼓風爐鍊生鐵,須供給什麼原料?爐內的還原劑是什麼?製成的生鐵有用的性質是什麼?不良的呢?鋼有沒有這些不良性質?
2. 自生鐵製鋼,須除去那幾種雜質?用何法去處理?
3. 碳對於鋼的性質有何影響?
4. 試列表以比較鑄鐵、鍛鐵、和鋼的組成、性質、和用途.
5. 試列舉幾種特種鋼,並略述其用途.
6. 試述鐵生鏽的理由和防鏽的方法.
7. 以木炭還原,鍊製鐵 1000 仟克,須礦石、木炭各幾何?
8. 電爐法、坩堝法製鋼,有何優點?
9. 用何法可以區別鐵屑和亜鐵屑?
10. 綠礬的製法、性質、用途怎樣?
11. 墨水的成分怎樣?墨水污跡怎樣洗去?這是應用什麼道理?
12. 氯化鈷有何特性?
13. 鎳有何用途?
14. 試以方程式表示鎳蓄電池在充電和放電時所起的變化.

第五十四章　鉑及其化合物

鉑 Pt, 原子序數 78, 原子量 195.23, 原子價 II,IV, 熔點 1765°, 沸點 4050°, 比重 21.45.

§489. 鉑

鉑 (Platinum), 俗稱白金, 自然界中有游離的單體產出, 以微量雜於岩石中. 鉑的化合物沒有天然的產品. 鉑與金相同, 可用淘汰法析出純體. 鉑礦中常雜有銥 (Iridium) Ir 和鈀 (Palladium) Pa, 分取時先將礦石溶入王水, 使鉑變成氫氯鉑酸 (H_2PtCl_6), 再加氯化銨溶液於其中, 則成氯鉑化銨而沉澱:

$$H_2PtCl_6 + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2PtCl_6 + 2HCl$$

氯鉑化銨灼熱分解, 乃得粉末狀的純鉑.

鉑爲銀白色光澤的貴金屬, 熔點頗高, 富於展性及延性, 可製鉑板及鉑絲. 熱至紅熾, 則軟如鐵, 故可加工. 與他種金屬能成合金, 鉑與銥的合金以硬度高著名; 惟鉑不能生成汞齊.

鉑的化學性質頗穩定, 離子化的傾向非常小. 與

硫共熱不起變化.硝酸、鹽酸、硫酸等不能單獨把牠溶解,祇有王水和強鹼方能把牠侵蝕.

鉑可供製造坩堝、蒸發皿、鉑板、鉑絲等理化實驗儀器,其膨脹係數和玻璃相差很微,所以可熔入玻管以製電解器、X射線管中的電極等.晚近且用以製裝飾品.

氯化亞鉑 (Platinous chloride) $PtCl_2$ 溶液中將石棉浸入而加熱,則液起分解,而有鉑的細粉附着於石棉,這叫做鉑石棉 (Platinised asbestos). 用於接觸法製硫酸中.

熔融的氯鉑化鈉 Na_2PtCl_6 中,加入還原劑,可得黑色的鉑粉,這叫做鉑黑 (Platinum black). 乾燥的鉑黑在100°時能吸附其容積100倍的氧和110倍的氫.

灼熱黃褐色的氯鉑化銨 $(NH_4)_2PtCl_6$,則起分解而成鉑絨 (Platinum sponge). 鉑絨的催化作用頗強,常用於煤氣、醇蒸汽等自動點火的裝置.

§493. 鉑的化合物

溶鉑於王水,蒸發其溶液,逐去過量的硝酸後可得氫氯鉑酸 (Hydrochloroplatinic acid) H_2PtCl_6:

$$2HNO_3+8HCl+Pt\longrightarrow H_2PtCl_6+2NOCl+4H_2O$$

氫氯鉑酸爲褐色晶體，富於潮解性，在其水溶液中生成如下的電離，而有複離子生成：

$$H_2PtCl_6 \longrightarrow 2H^+ + PtCl_6^{--}$$

氫氯鉑酸常用來製造鉑鹽，以及供電鍍鉑等之用.

鉑氰化鋇(Barium platinocyanide)$BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$，可由加熱氫氰鉑酸取得氰化亞鉑，再與碳酸鋇混合加熱，通入氫氰酸而生成. 鉑氰化鋇爲黃色晶體，不溶於水，受X射線、陰極線或鐳等的放射線的作用，即發螢光，供研究此等射線之用.

§491. 鉑族元素

鉑、釕(Ruthenium)Ru、銠(Rhodium)Rh、鈀、鋨(Osmium)Os和銥六元素，性質相似，同隸週期表中第八類，合稱鉑族元素. 此等金屬的單體，常混於砂礫中產出.

鈀具有如鋼一般的光澤，富於吸收氫的特性，鈀粉能吸收其容積800倍的氫. 吸收後的氫，還原力特強，所以常用鈀粉作催化劑，使物質爲氫所還原.

銥也具有鋼一般的光澤，難熔融，在硬金屬中，最富耐蝕性. 鋨是帶青色的金屬，比重在金屬中最大(22.4)，熔點極高(1555°). 銥鋨的合金，銥鉑的合金，均硬而難受腐蝕，價昂的自來水筆尖，常用此製成. 萬國標

度通制中的米尺和仟克的原器,是用銥和鉑的合金鑄成的.

習 題

1. 在化學上,鉑是稱足珍貴的物質,爲何?
2. 試述鉑黑、鉑絨的製法和用途.
3. 鈀、銥、餓有何用途?

第五十五章　放射性元素

§492. 放射性元素

有些化學元素，能夠放出特別的射線，具有同 X 射線相似的效應．這種射線也能够透過黑紙，感應照相乾片，令驗電器放電，而且又能使某類礦石(如硫化鋅等)發生螢光．這種效應，在1896年，由法國科學家柏克勒爾氏(Antoine-Henri Becquerel, 1852–1908)研究鈾元素的鹽類晶體時所發見，名曰放射性(Radioactivity)．後來居禮(Pierre Curie)夫婦根據柏氏的發見，繼續研究，果能分析出兩三種比鈾的放射性還強的元素．最先得到的一種，居禮夫人名之爲 Polonium，我國譯作釙，用以紀念她的祖國波蘭(Poland)．第二種名鐳(Radium)．鐳取得的量較多，且爲上述三種放射性元素中最重要者．

§493. 鐳

在瀝青鈾礦 (Pitch blende —種不純淨的氧化鈾)

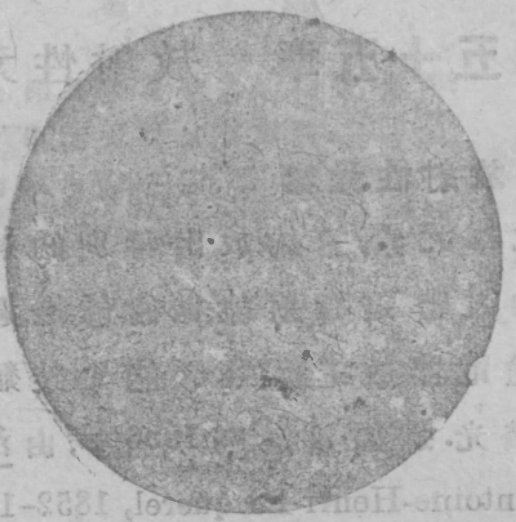


圖 165. 居禮教授

(Pierre Curie, 1859—1906)

居禮教授名彼挨,著名物理學家,曾任巴黎大學教授,因與其夫人共同發現針與鐳,獲得 1903 年諾貝爾物理獎金. 1906 年在巴黎爲汽車所撞,不幸慘死!〔居禮夫人著有居禮傳,記教授生平及抱負甚詳,我國有黃人傑氏譯本,商務出版.〕



圖 166. 居禮夫人

(Madame Curie, 1876—1934)

居禮夫人名馬麗(Marie Sklodowska),波蘭華沙人,學於巴黎大學,與居禮氏共同研究放射性元素,發明鐳與針.居禮氏逝世後,夫人擔任巴黎大學之物理主任教授,繼續研究,1910年製得金屬鐳,因得1911年諾貝爾化學獎金.北平研究院鄭大章先生嘗謂"綜觀夫人一生,以困苦之窮學生,遊學巴黎,後不僅造成偉大科學貢獻,且復因其所發現之鐳,以解除人類疾苦,其造福於人羣,誠宏偉哉.更因其爲一女性,故尤爲驚人,殆可謂前無古人歟!"

中,含有極微量的鐳.每三噸礦石,祇能析得鐳一克.由此一端,亦可想見分析時所用的化學方法的繁複和費力.

鐳的化學性質,同鋇相似.在週期表中的位置,也剛好在鋇的下面.鐳的單體和鐳鹽,現今已製得多種;若單就其純粹化學性質加以研究,可見鐳與鹼土族中其他元素並無多大區別.

鐳和所有的鐳鹽,都極富放射性.這種性質和鐳鹽的本性毫無關係,例如溴化鐳放出的射線,正和鐳的單體相同.我們平日所說的"鐳",實際上却用"溴化鐳鹽"因爲溴化鐳較宜保藏和使用.這樣,可見放射性是鐳原子的一種特性,和其化學作用無關.

§494. 從鐳發生的射線

由實驗和理論的研究,已知鐳和鐳鹽可以輻射出三種射線.這三種射線各能顯出穿透力和對於電場的效應,並且各不相同.圖167的實驗,表示電場對於鐳射線的效應.

三種射線的性質,分述如下:

(a) α射線(Alpha-rays) 由實驗上已知α射線由荷陽電的氦原子(He^{++}),即氦核所組成,有時又叫做α

質點(α-particle),收集足量的α質點可驗得其光譜與氦的光譜完全一樣.α射線穿透物質的能力很小,速度約當光速*的5%—9.5%;在電場或磁場中,其進路曲向陰極,這可由其對於照相乾片的效應察知.α射線逸出時,即與周遭空氣中的分子相撞,因而行約8厘米時,速度已漸減至零.但空氣分子爲α射線衝撞時,即發熱脫出電子,而離子化.此等荷電之空氣質點,即能形成核心,而爲水汽所凝附.是以爲水汽所飽和的一瓶空氣中,置以鐳粒,則驟冷時,可見水汽凝成的霧跡,是爲離子化的空氣存在之處,也是α射線的飛跡.α射線與硫化鋅晶體撞擊,則生可見的螢光.α射線能使水分解,變氧爲臭氧,以及促成氫、氯的化合.

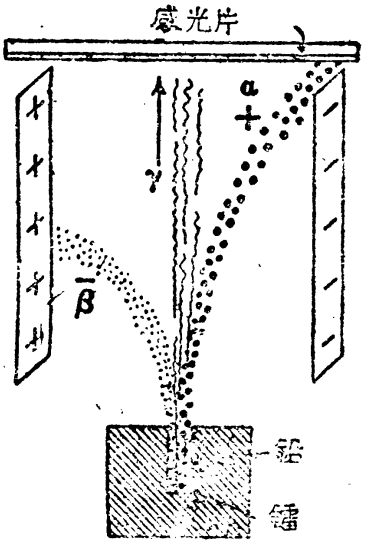


圖 167.
用靜電場分離三種射線圖

(b) β射線 (Beta-rays) β射線由荷陰電的β質點(β-particles)所組成,乃是電子流,速度很大,約當光速的35%—95%,穿透力比α射線強100倍.在電場或磁

* 光速爲 3×10^{10} cm/sec.

場中，其進路適和α射線相反；因爲電子的質量很微（約爲α質點的$\frac{1}{7400}$），所以β射線更易爲電場曲移而移向陽極．β射線對於照相乾片的反應，在三種射線中最明顯．β射線的初速雖大，但衝經1厘米的水層，或1毫米的鉛層，或4毫米的鋁層時，即全受吸收，此時所撞擊的物質的原子中，一部分成爲離子．

(c) γ射線(Gamma-rays)——當β射線衝擊其週圍的物質時，可以輻射出γ射線．γ射線和X射線相同．也是電磁波的一種．波長比X射線爲短，約比普通光波小千倍．γ射線祇是一種電磁波，非荷電的質點，所以不受電場或磁場的影響，使進路發生曲折，速度大如光速．穿透力最強，約爲β射線的百倍，能够透過幾寸厚的鉛板．

§495. 鐳的能

鐳和鐳鹽的放射能的本性和量，完全不受溫度及其他已知狀況的影響．化學家至今還不能設法支配鐳的放射能．鐳在液態空氣中，和在極高溫度下，放射能的強度完全相同．並且放射能的強度，與存在的放射性元素的量成正比，而與其化學結合的狀態無關．

鐳鹽另外還有種可注意的性質，就是能繼續生熱，此乃由 α 射綫，β 射線與其週遭物質相撞擊而發生．通常鐳的溫度，比其周圍的大氣約高3度至5度．據實驗結果，鐳鹽一克，每小時能放熱134卡．表面看來，這種繼續不斷的放出定量的熱，是無窮盡的，其實不然，實際上一定量的鐳却能逐漸消滅；大約在1690年的期間之末，要消失一半．因此鐳並不像人們所想像的，是永無窮盡的能的泉源．

§496. 氡

除由 α 質點形成的氦之外，從鐳中尙可得着另外一種氣體，起初稱爲鐳射氣 (Radium emanation)，現在改稱爲氡 (Radon, Rn)．氡不斷由鐳化合物中放出，並可從鐳鹽中取得其純粹的氣體．現已確定氡是一種元素，在週期表中居稀有氣體族的末位．氡的化學性質，力很惰鈍，爲單原子氣體，分子量爲222，恰比鐳的原子量少4單位．自所有的鐳化合物中，都能繼續不斷產生氡和氦．像這樣一種原子由放射性而變成他種原子的現象，叫做原子的蛻變 (Disintegration)．氡和氦是由鐳原子蛻變而成，所以一種元素的原子，確實可以由蛻變的方式，生成其他兩種元素的原子．並

且氡的原子量很值得吟味，恰好等於鐳與氦兩元素的原子量的差：

$$Ra - He = Rn$$
$$226 \quad 4 \quad 222$$

化學家對於鐳原子的蛻變，現今既無方法去改變，也無方法去支配，僅能觀察而已.

§497. 鐳的用途

鐳所放出的射線，都很活潑，尤其是β射線和γ射線.這種射線，正同X射線一樣，可以攝影.鐳射線對於生物有很大的效應，從前以為可用來治療各種疾病，但結果不能如最初的期望那樣圓滿，祇有用來治療某種癌瘤(Cancer)和與癌相似的病症，現在已得到成功.鐳價極昂，每克約值國幣30萬元以上.由鐳繼續不斷產生的鐳射氣，可用來代鐳作治療之用.每天從鐳鹽所發以的鐳射氣，可收集在微小的玻璃管中，然後將此管插進附近癌瘤的肉中，使起治療功用.管中的鐳射氣經過種種連續變化，結果變成鐳G，而產生α，β和γ三種射線，治療的力量就靠這三種射線對於患病的組織處所生的作用.

有些不純潔的放射性元素,可以製造發光漆料,如夜光鐘面的塗物之類.製造時,要混加硫化鋅,當物受到鐳射線衝擊時,就發生發光.

§498. 放射性元素的蛻變系

由鐳鹽放出的 β 射線,並不是鐳蛻變成鐳射氣(氡)所分解的一部分,實在是後來各變化的結果.鐳射氣並能變爲另外一種固體元素,叫做鐳A,同時產生另一 α 質點.鐳A又經蛻變而續生鐳B、鐳C、鐳D、鐳E、和鐳F等.當鐳F分裂時,又產生元素鐳G,原子量爲206,其間每經一變化,同時卽生一 α 質點或一電子.鐳原子在蛻變後期各步變化中所放出的電子,就是鐳鹽放射出來的 β 射線.

最末生成的鐳G,不具放射性,因爲不再有變化,而且不放出荷電的質點.鐳G所表現的化學性質和尋常的鉛相同,惟原子量較低(鉛的原子量是207.22),密度較小而已.像這兩種元素,化學性質完全相同,祇是原子量和基於原子量的性質不同,叫做同位素(Isotopes).所以鐳G是尋常的鉛的同位素.

考察混雜在含鐳的放射性礦石中的鉛,可以發見其原子量和密度與普通的鉛不同.這種鉛(鐳G)大

概由礦石中的鐳蛻變而成.兩種鉛的化學性質和X射線光譜都完全相同,祇是原子量不同.

放射性元素——鈾、鐳、釷、錒(Actinium)——因蛻變作用而其量逐漸減少,於是放射能也逐漸減少,一定量的元素的放射能減到最初的一半的時間,名曰半衰期 (Half period). 釷和錒各是一系放射性元素的起點.鈾又是另一系的起點,鐳或許是由鈾慢慢蛻變而成的,而非蛻變系的起點.

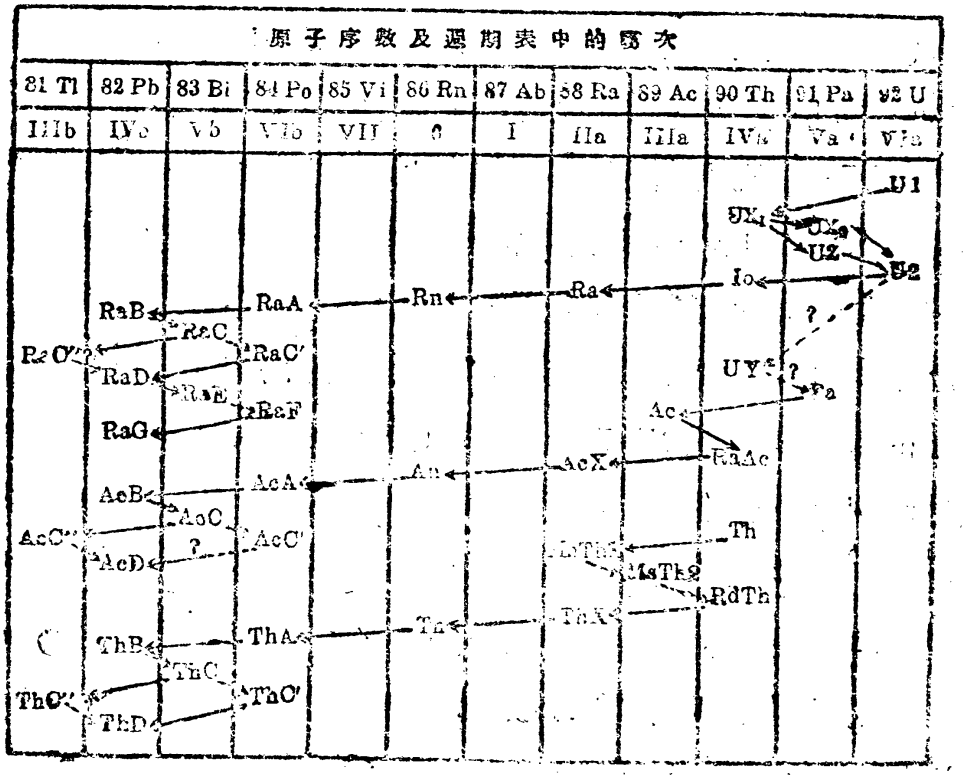


圖 163.

放射性元素蛻變系表*

(1) 鈾·鐳 系

射線種類	α	β	β(γ)	α	α	α′(β,γ)	α	α	β(γ)
	U_1	UX_1	UX_2	U_{II}	Io	Ra	Rn	RaA	RaB
					釷 (Ionium)		氡		
原子量	238	234	234	234	230	226	222	218	214
半衰期	4.67×10^9年	246日	1.15分	1.3×10^5年	8.9×10^4年	1690年	3.83日	3.0分	26.8分

射線種類	β(γ)	α	(β,γ)	β	α(γ)	
	RaC	RaC′	RaD	RaE	RaF	RaG
					釙 (Po)	鉛 (Pb)
	214	214	210	210	210	206
	19.5分	10^{-6}秒	16.5年	5.0日	140日	

(2) 錒 系

射線種類	α ?	β ?	α	—	α(β)	α	α	α	(β,γ)	α	(β,γ)	
	U	UY	PrAc	Ac	RdAc	AcX	An	AcA	AcB	AcC	AcC″	AcD
			(Protoactinium)		(Radio-actinium)		(Actinon)					
原子量	(本系的原子量尚未測定)											
半衰期	1.04日	2×10^4年	20年	19.5日	11.4日	3.9秒	2.0×10^{-3}秒	36.1分	2.15分	4.71分		

(3) 釷 系

射線種類	α	—	βγ	α(β)	α	α	α	β,γ	β	α	
	Th	$MsTh_1$	$MsTh_2$	RdTh	ThX	Tn	ThA	ThB	ThC	ThC′	ThD
		(Meso thorium)		(Radio thorium)		(Thoron)					
原子量	232	228	228	228	224	220	216	212	212	212	208
半衰期	1.3×10^{10}年	6.7年	6.2時	2.02年	3.64日	54秒	0.14秒	10.6時	60分	10^{-11}秒	

*各系蛻變的產物發現的歷史,可參閱拙譯化學元素發現史第20章. (商務)

鉑·鎳系(此系和第一、各組說過後,在週期表中的位置,如圖168所示)這些元素的位置是根據它們的X射線光譜和其化學性質所決定的在表中第IVb組內的,都是鉑的同位素;第Vb組內的,都是鈾的同位素.

§499. 同位素

同位素的例,不限於放射性元素.阿斯吞氏(F. W. Aston, 1877—)由陽極線的分析*,發見多數元素是兩種或多種同位素的混合物.同位素的原子量都成整數.例如通常的氯是兩種同位素的混合物,其原子量各爲35與37;又如鎂由三種同位素(原子量各爲24,25與26)混合而成.所以一元素可含有原子量不同的同位素,但通常在游離和化合的狀況下,此等同位素按一定的比率混和,所以元素有一定的原子量.這原子量可認爲是其所含的各同位素的原子的平均重量,所以元素的原子量,却不一定是整數.在今日已發見的同位素,已達二百餘種.至如氫、氟、鈉、鋁、磷、砷、錳、和碘等數種元素,則尚無同位素發見.

原子量相同,而化性迥異的元素,叫做同重素(Isobares).這可認爲其原子核中的中子與質子的個數總和相等,但核外的電子數與排列法則迥異.

*關於陽極線分析參閱薛德炯譯理論化學精義(商務).

原子序		同位素的質量
	H	1,3
2	He	4
3	Li	7,6
4	Be	9
5	B	11,10
6	C	12,13
7	N	14, 15
8	O	16,18,17
9	F	19
10	Ne	20,22,21
11	Na	23
12	Mg	24,25,26(23?)
13	Al	27
14	Si	28,29,30
15	P	31
16	S	32,33,34
17	Cl	35,37
18	A	40,36
19	K	39,40,41
20	Ca	40,44
21	Sc	45
22	Ti	46,47,48,49,50
23	V	51
24	Cr	52,53,50,54
25	Mn	55
26	Fe	56,54,57,58
27	Co	59,57
28	Ni	60,59,62,61,64
29	Cu	63,65
30	Zn	64,66,68,67,70
31	Ga	69,71
32	Ge	74,72,70 73,76
33	As	75
34	Se	80,78,76,82,77,74
35	Br	79,81
36	Kr	84,86,82,83,80,78
37	Rb	85,87
38	Sr	88,86,87,84
39	Y	89
40	Zr	90,94,92,91,96
41	Cb	93
42	Mo	98,96,92,94,100,97
43		
44		102,104,100,99,96,98
45		103
46		106,108,110,104,102
47	Ag	107,109

原子序		同位素的質量
48	Cd	114,112,110,111,113,116
49	In	115,113
50	Sn	120,118,116,119,117,124,122, 112,114,115
51	Sb	121,123
52	Te	130,128,126,125,124,123,122
53	I	127
54	Xe	129,132,131,134,136,130,128, 126,124
55	Cs	133
56	Ba	138,137,136,135,134,130,132
57	La	139
58	Ce	140,142
59	Pr	141
60	Nd	142,144,146,143,145
61	Il	(?)
62	Sa	152,154,147,149,148
63	Eu	151,153
64	Gd	156,155,158,157,160
65	Tb	159
66	Dy	164,163,162,161
67	Ho	165
68	Er	166,168,167,170
73	Ta	181
74	W	184,186,182,183
75	Re	187,185
76	Os	192,190,189,188,186,187
77	Ir	193,191
78	Pt	195,194,196,198,192
79	Au	197
80	Hg	202,200,199,201,198,204,196, 203
81	Tl	205 203
82	Pb	208,206,207,204,209,210,203, 205
83	Bi	211,210,209,212,215,214,213 216,207,205,206,208,218,216
84	Po	(?)
86	Rn	(?)
88	Ra	226,228,230,232
89	Ac	(?)
90	Th	232,230,234,235,233,236,229, 231
91	Pa	(?)
92	U	238,239,240,234,237,235,233, 296

§500. 原子核的蛻變

關於放射性蛻變，可用原子結構的觀念來給以適當解釋。原子是由一個陽性核和圍繞核週的電子層所組成。所以放射性元素的蛻變，即是核的蛻變。每當一種放射性元素蛻變時，不是有電子（β質點）從核中射出，就是有帶兩個陽電荷的氦原子（α質點）從核中射出；或者兩種物質，同時放射。核失去了一個電子，就失去一單位的陰電，所以原子價應增加 1；因此新產生的元素在週期表中應屬於其右方的次一類。反之，失去一個帶有兩陽電荷的氦原子，就使原子價減 2，新產生的元素，在週期表中，必列入左方的第二行內。假使同時放出兩個電子和一個 α 質點，那末新生的元素的核電荷和原子價仍舊不變，而成母體的同位素。這叫做遷位律 (Displacement theory)，1913 年，由英國索提氏 (Soddy)，德國法揚斯氏 (Fajans) 提出。其變化表示在圖 168 中。這些事實，可由實驗證明，因爲元素在蛻變時的生成物及各種顯著射線，已可用物理方法去測量和研究了。有些放射性元素，半衰期很短，祇有數分鐘，而且通常實驗時所用物質的量，不僅小得不能察覺，而且難於衡量。但是近代科學家採用細密

的物理方法,已能對於原子核的蛻變作精確的測量,得到足以信任的結果了.

放射性元素的核分裂時,核外的一切電子都不參與變化.此等電子,只在新生的元素內重新排列,以適應核上的陽電荷.任何元素的化學性質,是由其電子(尤其最外層的價電子)排列方法而定.不論是否因放射性變化而生成,其化學性質則彼此一致.鉛和鐳G因爲其核外電子排列相同,所以化性酷似,祇是原子量或密度不同而已.

§501. 構成物質的單位

由放射性的研究,已經確知某種原子可以分裂而生成新的元素以及氦核和電子,參加這種變化的乃是原子核.核的本身結構十分複雜,由質子和中子所構成,在放射性變化中,我們應當假定當一個α質點射出時,就有一個質子(荷電的氫原子)脫去.

倘若一切元素都是由質子、中子、和電子所組成的,那末實際上原子量應當是整數,因爲氫的原子量差不多等於1,而電子的質量太微細,可略而不計.可是許多元素的原子量,由精確測定的結果,都相去整數太遠.關於此點,阿斯吞氏等曾加以解釋,認爲這是

由於元素是質和質子數的混合物的緣故，至於不和同位素的原子量則極近於整數，因此可以認得每個同位素必定是由整數的質子、中子、和電子所構成。

根據這種理論，可將今日對於物質結構的新觀念概括一述。試以氯元素爲例：氯有兩種同位素原子量各爲35和37。氯的原子序數是17，所以核外電子有17個排列成2·8·7三層，兩種同位素的核，都帶17個陽電荷，這因爲核中有17個質子。原子量是35的同位素，其核可認爲由17個質子和18個中子所組成，至於原子量是37的，其核由17個質子和20個中子所構成。因爲中子數目的不同，所以核的質量和原子量也就相異。因爲質子數相同，可以原子序數相同。同時，因其核外電子排列法相同，所以化性完全相同。

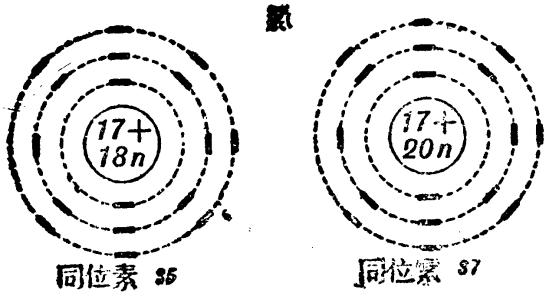


圖 169. 氯 的 同 位 素

§5.3. 元素的改變

從放射性元素的蛻變可以知道各種元素並不是一定不變的，常由其原子核中射出α或β質點，變成他種具有不同性質的新元素。或者改變核的陽電荷時，方才產生新元素。假使單是變更核

[illegible]

元素衛陽電或其電荷的符號.元素的改變(Transmutation of elements)即是對要改變的核的結構,使有許多正陽子的原子,不易成功.大部的已知元素都具有穩定的核,在化學反應內,祇是核外的電子有所轉移,元素在反應中都沒有改變,而且實際上難於使其改變.

假定要改變元素,便得自其核中加減一些東西.例如,加入多量成爲 γ 射線的'能'到原子核中,可以使核不穩定而分解.此種反應可列式*如下:

$$_1H^2 + \gamma \longrightarrow {}_0n^1 + {}_1H^1$$

$$_4Be^9 + \gamma \longrightarrow {}_0n^1 + {}_4Be^8$$

在這些反應中,反應物的質量和與核電荷的和,各等於生成物的質量和與核電荷的和.質量2,原子序1的重氫經過γ射線的衝擊後,變成了質量1,電荷0的中子及質量1電荷1的氫.原子序4,質量9的鈹,衝擊後變成中子及質量8的鈹.凡是原子核經γ射線衝擊後,沒有新元素產生(中子除外),所生成的僅是原來元素的同位素.

要有新元素形成,祇有採用適當的拋射體(Projectiles)去衝擊原子核.用電子做衝擊用的質點,不能使元素改變.採用不荷電的中子,以及荷陽電的α質點,質子和氘離子(Deuterons)做拋射體,方才能使元素改變.

原子改變的不易成功,有兩個原因:(1)拋射體得具有極鉅大的動能和適當方才能有效果.假使把荷陽電的質點去穿[illegible]和衝擊也荷着陽電的原子核,便更需要充分的能量,以克服兩者間的斥力.荷陽電愈多的核或拋射體,愈難穿[illegible]面發生效果之故.所以質量較重的元素或不荷電的中子能夠自由通過原子核的體

*式中原子符號之左下角的數字,表示原子序數或核電陽電荷數,右上角的數字表示核的質量.

積太小了,祇約占全原子的10^{-12}.即使製備到具有充分速率的撞射體,原子核與撞射體相衝擊的可能性仍是很少,因而元素的改變不易成功.採用與核同樣大小而具有通過100個原子力量的撞射體,與原子核相衝擊的機會亦祇約一百萬分之一.換句話說,一百萬個質點,祇自穿過一百個原子時,祇能使一個原子蛻變.

第一次的人工蛻變(Artificial disintegration),在1919年由拉式福德氏實驗成功.拉氏用α質點衝擊氮原子核,得到一種不穩定的核,此核又隨即蛻變,結果如下式:

$$_7N^{14}+{}_2He^4\longrightarrow[_9F^{18}]\longrightarrow{}_1H^1+{}_8O^{17}$$

不穩定的中間產物是氟的同位素,最後的生成物是氫和不常見的氧的同位素O^{17}(注意式中的14+4=1+17, 7+2=1+8).可是發生變化的物質,質量太微,其結果僅能用物理方法中的光譜分析等測知.

到1930年爲止,祇有來自放射性元素的α質點具有充分的能,可以用來衝擊原子核,但是α質點不能穿透質量較重的原子核.後來發明自氫離子得到質子射線(Proton rays)的方法,其能力比較强得多.在特製的放電管(Discharge tube)中,使氫氣電離化,再由强電場(Electric field)使得到的質子速率激增.美國勞崙斯氏(Lawrence)創製的放電管,能夠支持十萬伏特以上的高電壓.在這樣高壓的電場下,便能使質子疾驅,以通過和衝擊原子核了.例如:

$$_9F^{19}+{}_1H^1\longrightarrow[_{10}Ne^{20}]\longrightarrow{}_2He^4+{}_8O^{16}$$

在同樣情況下,若採用重氫以行電離,便得到高速度的氘離子流,其力量比了質子流强得多,例如:

$$_5B^{10}+{}_1H^2\longrightarrow[_6C^{12}]\longrightarrow{}_1H^1+{}_5B^{11}$$

或

$$_5B^{10}+{}_1H^1\longrightarrow[_6C^{12}]\longrightarrow3{}_2He^4$$

由人工蛻變的實驗中,發現了中子,但因中子沒有荷電,直到1932年方才證驗中子的存在.普通製備中子的方法有下列兩種:

(1)用α質點衝擊鈹核:

$$_4Be^9+{}_2He^4\longrightarrow{}_0n^1+{}_6C^{12}$$

大約每百萬個α質點，能夠產生中子30個.

(2) 用氘離子衝擊鋰核，也有中子生成：

$$_3Li^7 + {}_1H^2 \longrightarrow {}_0n^1 + 2{}_2He^4$$

中子是最强的拋射體，能自物質的原子中自由通過，所失的能量極微. 例如：

$$_4Be^{10} + {}_0n^1 \longrightarrow [{}_5B^{11}] \longrightarrow {}_2He^4 + {}_3Li^7$$

近年以來，努力於這方面研究的科學者很多，關於元素改變的例證也已實現不少，其方式大致如下：

原子核+衝擊質點⟶新原子核+一個或多個質量的質點.

衝擊質點*	產生的質量的質點
α 質點 ($_2He^4$)	質子，中子
氘離子 ($_1H^2$)	質子，中子，α 質點
質子 ($_1H^1$)	α 質點 (γ 射線)
中子 ($_0n^1$)	質子，α 質點 (γ 射線)
(γ 射線)	中子

我們已經知道要想從一元素改變成另一元素，乃是中古時代鍊金術士的迷夢. 然而據最近的實驗，這個改變物質的迷夢，也有實現的可能——雖然現時的成績，尚是渺微！近幾年來關於原子結構和元素改變的方法，漸已知道得多了，所以在將來，我們可以預料人類一定能用人工合成需要的任何元素，用科學方法改造世界.

§563. 人工放射性

在1934年，育利奧†夫婦 (F. Joliot, Irene Curie-Joliot) 發見了人

*表中列入的γ射線非爲質點.

†育利奧夫人即居禮夫人之女，因發見人工放射性與其夫共得諾貝爾獎金.

工放射性 (Artificial radioactivity) 的現象. 他們用 α 質點衝擊下列各物，得到不穩定的原子核，自核放射出正子(Positron 正子之質量 0，電荷 +1 的質點，記作 $_1e^0$. 自從鐳等的源由除去，核仍繼續不絕放射出正子，好似天然的放射性物質一般. 這樣具有放射性的生物，應用化學方法探究，乃知各為氮與磷. 其作用如下：

$$_5B^{10} + {}_2He^4 \longrightarrow {}_0n^1 + {}^*{}_7N^{13}$$

$$_{13}Al^{27} + {}_2He^4 \longrightarrow {}_0n^1 + {}^*{}_{15}P^{30}$$

加上星號 * 的，即為具有放射性的同位素，自其核中不絕射出正子，作用如下：

$${}^*{}_7N^{13} \longrightarrow {}_6C^{13} + {}_1e^0$$

$${}^*{}_{15}P^{30} \longrightarrow {}_{14}Si^{30} + {}_1e^0$$

在各種作用內，原子的質量未起變化，但因核的陽電荷減 1，故生成原子序數少 1 的元素.

自從用中子，氘離子等作衝擊質點後，已製成了多種放射性的元素，例如 $_6C^{11}$, $_9F^{17}$, $_{11}Na^{22}$, $_{13}Al^{25}$, $_{14}Si^{27}$, $_{17}Cl^{34}$ 及 $_{21}Sc^{44}$ 等，均具有放射性的不穩定的核，自其中放射出正子.

原子核質量較重的，不放射正子，比較容易放射出電子 $_{-1}e^0$，此等質重而不穩定的核，用中子作衝擊質點較易製得，例如 $_7N^{16}$, $_{10}Ne^{23}$, $_{11}Na^{24}$, $_{12}Mg^{27}$, $_{14}Si^{31}$, 及 $_{15}P^{32}$ 等. 質量較重的放射性鈉，可由氘離子衝擊普通的鈉，或用中子衝擊鋁而製得，作用如下：

$$_{11}Na^{23} + {}_1H^2 \longrightarrow {}_1H^1 + {}^*{}_{11}Na^{24}$$

$$_{13}Al^{27} + {}_0n^1 \longrightarrow {}_2He^4 + {}^*{}_{11}Na^{24}$$

放射性鈉具有 15.5 小時的半衰期，放射出電子，並生成鎂的同位素，作用如下：

$${}^*{}_{11}Na^{24} \longrightarrow {}_{12}Mg^{24} + {}_{-1}e^0$$

此種質量增加變更，而所得的為原子序數增 1 的元素，凡是放射出電子的放射性元素，都有此種情形.

論到人工放射性質點，乃是原子核有過剩的陽電荷，或核的質量，那末凡是穩定的原子核 $_1H^1$ 除外，e/m

的比荷小於 $\frac{1}{2}$. 凡是核的 e/m 大於 $\frac{1}{2}$ 的時候，核便會不穩定而放射出正子. 反之，核的 e/m 雖使遠於比荷 $\frac{1}{2}$ 的小，都亦也會不穩定而放射出電子 ${}_{-1}e^{0}$.

人工放射性對天然放射性的主要異點，乃在人工放射性的核尚未有放射出 α 質點的，天然放射性的核尚未有放射出正子的.

各種人工放射性元素的半衰期長短也大有不同. 例如 ${}_{5}B^{12}$ 是 0.02 秒，${}_{15}P^{32}$ 是 15 日，而 ${}_{4}Be^{10}$ 是 10 年. 原子序數成奇數的元素比了成偶數的較多不穩定的同位素，所以製得的放射性同位素中也以原子序數成奇數的爲多.

§50. 物質轉變爲能

本書開端曾謂"物質與能有最密切的關係"(§4)，至此我們將略述"物質"與"能"的驚人關連. 據近代科學家的研究與實驗認爲物質可以轉變爲能，*假定氫原子的質量適足爲 4，而由 4 個氫原子所組成，則在組成原子氦時定須消失物質，因爲 $4\times1.008=4.032$ 之故. 所以自 4.032 克的氫轉變爲適足 4 克的氦時，所消失的物質，變而爲能，據科學家推測，要逸出 700,000,000 仟卡的熱能，假使此 4.032 克的氫燃燒成水，却祇發生 13,660 卡的熱. 一克的鐳在 20,000 年間所放散的熱能，約爲燃燒煤 500 仟卡所放散的熱能的一千倍. 但是這種能量與氫原子組成氦原子時所消失的物質變成的能量相比，便如小巫之見大巫了! 因此有人幻想利

* 參閱 Gamow 生譯原子及宇宙 p. 191—203 (商務).

用一滴水中的原子轉變成的能，即能使200馬力的機械動作，近代英國物理學家艾丁頓氏 (Arthur Stanley Eddington) 就作如此想，但是大多數科學家却以為這永久是一個夢想！我們對於物質的究竟，所知可說還是淺微，將來的事，也正不可逆料呢．

太陽及星球上的輻射能亦由物質轉變而成．太陽向外放射的輻射能，據推算，能使其質量每秒少去4,000,000噸，其他星球的將能放射，因而消失物質的速率，有萬倍於太陽的．太陽的質量極大，雖以這樣大的速率日漸減少，即欲消失其全質量的十萬分之一，亦需一萬五千萬年哩．

習 題

1. 放射性與普通化學作用有何區別？
2. 試列表比較鐳的三種射線的性質．
3. 何謂同位素？何以多數元素的原子量相去雖數很遠？
4. 我們常認為元素是不能用人工再加分析成為更簡單的物質的東西，這個定義將來能否成立？在答案中，陳申述理由，以作證明．
5. 氯有兩種同位素，原子量是40和36．試用圖表示其原子的結構，並由價電子的學說解釋氯的化學性質．
6. 何謂蛻變？元素蛻變後，其蛻變的生成物在週期表中的位置怎樣？
7. 何謂人工蛻變？完成人工蛻變所用的拋射體有那幾種？試比較其作用．

第五十六章　化學和國防

§505. 化學和國防

今日要求國家與民族地位的自由平等，對於國防方面非積極建設不可，況我國積弱如斯，強鄰環伺，更須加倍努力。

化學知識與國防間，有很密切的關係。先就戰爭時的武器來說，放槍射砲的原動力是火藥，轟炸砲彈要用炸藥，這兩種東西的製造，就得應用化學知識。更如毒氣和毒劑，用於作戰，其威力遠駕乎槍砲以上，足以戕害較多人的生命；又如煙幕煙霧之類，大可助長戰爭的進展，凡此化學戰劑的發明，都是化學家苦力的結晶。再如製造槍砲、彈丸，須講求冶金鍊鐵，構築陣地要塞，須研究混凝土等，又如戰時食品的保藏和運輸問題，軍用物品的製造與供應問題，汽車飛機等的燃料問題等等，也都要靠了化學知識來解決。即就消極的防衛方面講，防空、防毒、救護等等，也非化學不爲功。所以單就'國防'一方面看，已足夠證明化學常識，對

計我們可如何地利用.*

(196) 火藥

火藥的種類，由其本身之性質分，可別爲以下三大類:

(1) 抛射炸藥 (Propelling explosives) 如木炭火藥 (Charcoal powder) 和硝酸纖維火藥.

(2) 轟炸藥 (Detonating explosives) 如火棉、硝化甘油、爆藥 (Dynamites)、炸膠 (Blasting gelatin)、氯酸鹽類、T. N. T. (三硝基甲苯)、和苦味酸衍生物 (Picric acid derivatives) 等.

(3) 超爆藥 (Exploders) 如雷汞 (Fulminate of mercury) 和三氮化鉛等.

火藥亦可根據其化學組成而分爲以下四大類:

(1) 爆炸混合劑 (Explosive mixture) 如木炭火藥,和氯酸鹽炸藥等.

(2) 硝酸酯 (Nitro-esters) 如火棉、硝化甘油、爆藥等.

(3) 芳香族硝基炸藥 (Aromatic nitro explosives) 如 T. N. T. 和三硝基酚 (Trinitro-phenol) 等

* 參閱拙編實驗化學 上海新誌公司出版

(4) 雷帽(Detonators)亦稱起爆藥,如雷汞之類.

火藥之中,以木炭火藥歷史最久,我國向稱'黑藥',現在世界上的史家皆認爲是由我國所發明,於十三世紀時由馬可·孛羅(Marco Polo)介紹至歐.

木炭火藥中各原料最普通的配合比例爲硝石75%,木炭末15%和硫黃粉10%;因爲所成的配合物呈黑色,故又稱爲'黑色火藥'.

木炭火藥中的原料,本無奇特物質,只因受熱或受打擊後,可以發生多量氣體,而成爲爆發的原因,其化學變化如下:

$$2KNO_3+S+3C\longrightarrow 3CO_2+K_2S+N_2$$

此時所發生的氣體容積,在標準狀況下,比原來火藥漲大300倍.這樣容積的急遽變化,就使得火藥完成炸裂的工作.實際上在爆炸時,又有高熱伴生,此熱當能使氣體容積再行增大,所以膨大的倍數不止300.不過,木炭火藥在爆發時有硫化鉀的黑煙飛散空中,爲敵人顯著的目標,成爲一大缺點.

1832年布拉康諾氏(Braconnot)用澱粉和木纖維與濃硝酸相作用,製得劇烈燃燒的粉末,稱爲木質火藥(Xyloidin).由是引起種種試驗而製成今日各種爆藥.1837年柏盧斯氏(Pelouze)又將纖維素(白脫棉,紙

等)浸入硝酸即行取出,製得一種極易燃燒且一擊即炸的物質.再後射恩拜恩氏 (Schönbein) 於1846年試得將純淨纖維素,用濃硝酸和濃硫酸的混合物處理之,其作用較容易且較完全.至此才獲得優良的火棉.同時索布利路氏 (Sobrero) 曾於 1846 年發見甘油可用作從事硝化的物質,而製得富爆炸性的火甘油(Pyroglycerine). 至 1863 年諾貝爾氏又發現用少量的木炭火藥,能引起火甘油的爆炸,並定名爲'硝化甘油'.但硝化甘油爲液體,運輸時易起爆炸,不便殊甚.諾氏繼又發見將矽藻土 (Kieselguhr) 浸入硝化甘油中,即成爲柔軟而富吸收性的物質,名曰爆藥. 1878年諾氏又用二硝酸纖維素和硝化甘油相化合而發明炸膠,其爆炸力甚兇猛.

1882年利德氏(Reid)將硝酸纖維素製成顆粒狀,再浸入醇和醚中,則表面起膠化,而成 'E. C. 火藥' (E. C. Powder)*. 法人維挨伊氏 (Vieille) 於1886年將火

*按 E. C. 二簡字原由 Explosive Company 而來,至此種火藥的成分,據孟羅教授(Prof. C. E. Munroe)的分析,其結果如下:

不溶性硝化纖維	53.57	可溶性硝化纖維	1.86
纖維	3.12	硝酸鋇	34.26
硝酸鈉	3.67	硝酸鉀	1.48
色素(Aurin)	0.55	揮發物	1.17

棉溶解於醚醇混液中(乙醚2份+乙醇1份),因而發明'B火藥'(Powder B),此乃槍砲上最初所用的無煙火藥(Smokeless powder). 大約同時,諾貝爾氏由增加炸膠中的火棉成分,而減低牠的燃燒度,曾發明一種新無煙火藥,定名'巴利斯塔特炸藥'(Ballistite). 1889年阿培爾(Abel)和杜瓦(Dewar)二氏將硝化纖維和硝化甘油同溶解於酮中,又製成繩狀炸藥(Cordite). 從此無煙火藥爲各國軍事家所重視,競爭製造和改良,遂使戰爭愈演愈烈了.*

§507. 毒劑的種類

毒劑在歐戰時,已爲德、英、法諸國所大宗採用,認爲很富軍事上的威力. 戰後各國又從事祕密研究毒劑,加以近代化學知識的進步,方興未艾,將來毒劑種數和功效的加增,自然毫無疑義.

就毒劑的性能分類**可分成窒息毒劑、催淚毒劑、噴嚏毒劑、毒血與毒神經毒劑、和糜爛毒劑五種,現在略爲說明如下:

(1) 窒息毒劑具有強烈的毒性,足以促起呼吸困難,低濃度已足致人於死,其中以光氣最爲有力,雙

*詳見 Walke: *Lectures on Explosives.*

**參閱劉壽庠譯毒氣化學(正中版).

光氣等次之.

A. 氯是德軍在歐戰時最先使用的毒氣,現已屏棄不用.但其衍生物依然是有用的毒劑.

B. 光氣 (Phosgene) $COCl_2$ 常温時爲氣體,沸點 8.2°, 具猛烈毒性,急激作用於呼吸器而侵及肺臟,能致肺部血液凝固,因而血壓增高.其對於人類的致死量爲每升 20 毫克.如長時間呼吸於每升含有 5—20 毫克的空氣中,亦足以致命.工業上常使乾燥的氯和一氧化碳經過活性炭的催化作用,直接結合製成.氯和光氣在常温時俱屬氣體,所以造成雲霧狀施放最爲適當.

C. 雙光氣 (Diphosgene) $ClCOOCCl_3$ 爲無色液體,沸點 128°, 毒性與光氣彷彿,但持久性較光氣略大.雙光氣的製造,用光氣做原料.滴液態光氣於冰冷甲醇中,可有氯甲酸甲酯生成:

$$CH_3OH + COCl_2 \longrightarrow ClCOOCH_3 + HCl$$

此酯可使其在強電燈光(4000 燭光)下與氯化合而成雙光氣:

$$ClCOOCH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow ClCOOCCl_3 + 3HCl.$$

(2) 催淚毒劑 具強烈迅速的催淚作用,對於皮膚亦能發生輕微刺激作用,但傷症易於治療.遠乎人

道.作戰時應用,能減敵方活動能力,尤適宜於警政.

A. 溴二甲苯〔Xylyl bromide〕$C_6H_4(CH_3)(CH_2Br)$ 爲淡黃色液體.

B. 溴丙酮 (Bromacetone) $CH_2BrCOCH_3$ 爲水狀無色液體,遇空氣及光常變暗色,久則膠化.

C. 苯氯乙酮 (Chloroacetophenone), $C_6H_5COCH_2Cl$ 爲白色固體,易溶於乙醇中,沸點 245°, 熔點 56°—58°. 促使目盲之力很強,因其能成液固二態,所以常混入彈丸內使用.

D. 氰溴甲苯 (Bromobenzyl cyanide) $C_6H_5CHBrCN$ 爲易分解的液體.

E. 氯化苦劑 (Chloropicrin, CCl_3NO_2) 由苦味酸作用於漂白粉製成,係無色液體,既能催淚,又能窒息,受毒重的,可以致死,是最猛烈的催淚毒劑,常與雙光氣等填實砲彈而使用.

(3) 噴嚏毒劑 以促起噴嚏爲目的,間有數種,對於皮膚亦具刺激作用.

A. 二氯化乙胂 (Ethyldichlorarsine) $C_2H_5AsCl_2$ 爲水狀無色液體,經久則變色.

B. 二溴化乙胂 (Ethyldibromarsine) $C_2H_5AsBr_2$ 爲水狀液體,久則色暗.

二者均可裝入彈丸使用,侵入鼻、喉、肺部,可以刺激而促起嘔吐.

(4) **毒血與毒神經毒劑** 具劇毒,犯者即中毒,其中'氫氰酸'一種自昔已知,足以侵及神經中樞.一升空氣中含 500 毫克,即容積上六千分之一的微量,便足以致死.'一氧化碳'也用作毒劑.

A. 氫氰酸是極易揮發的液體,沸點 26.5°.

B. 氰乙酸 (Cyano-acetic acid) $CNCH_2COOH$ 係一種極易分解,揮發性極大的液體.

兩者都可裝入彈丸,後一種單獨使用時甚少,普通都與芥子氣及二氯化乙肿相混,填入彈子、彈丸中使用.

(5) **糜爛毒劑** 具有極強的損腐作用,同時具有傷害人體組織的功效.

A. **芥子氣**(Mustard gas),或名二氯二乙硫 (Dichlorodrethylsulphide) $C_2H_5Cl\cdot S\cdot C_2H_5Cl$, 爲無色液體,沸點 216°, 具有芥子氣味,故名.1917年 7 月德軍攻伊普爾 (Ypres) 時,首用芥子氣以攻擊聯軍,聯軍因之死亡極慘,故芥子氣又有'伊普爾毒劑' (Yperite) 之名.因其毒性猛烈,蒸發徐緩,持續甚久,收效甚大,後被世人譽爲'毒氣之王'.

芥子氣的製法有三種,大致如下:

(1) 二氯化硫法 將二氯化硫溶於四氯化碳中,由器的上部流下,同時由器的下部送入乙烯,使之上昇,及兩者相遇,則由次式反應而生成芥子氣:

$$2CH_2:CH_2+SCl_2\longrightarrow(CH_2CH_2Cl)_2S$$

(2) 一氯化硫法 在純粹一氯化硫中加入芥子氣少許,保持30°～70°間的溫度,再通以乙烯,則生芥子氣:

$$2CH_2:CH_2+S_2Cl_2\longrightarrow(CH_2CH_2Cl)_2S+S$$

以上兩法所製成的出品,性質不純,易起分解.

(3) 氯乙醇法 此法乃歐戰期中德國所採用.法先通氯和乙烯於水中,生成氯乙醇 $ClCH_2\cdot CH_2OH$, 反應如下:

$$CH_2:CH_2+Cl_2+H_2O\longrightarrow ClCH_2\cdot CH_2OH+HCl$$

氯乙醇經蒸餾後得18～20%的溶液,然後加二硫化鈉熱至90°～100°,則起如下的反應而得芥子氣:

$$2ClCH_2\cdot CH_2OH+Na_2S\longrightarrow(CH_2\cdot CH_2OH)_2S+2NaCl$$

$$(CH_2CH_2OH)_2S+2HCl\longrightarrow(CH_2CH_2Cl)_2S+2H_2O$$

B. 路易毒劑(Lewisite)或名三氯化乙烯胂(Chlorovinylarsine $ClCH:CHAsCl_2$),爲無色液體,遇空氣不久即變暗色.此物在大戰末期由美國路易(Lewis)大尉

種類	窒息性			噴嚏性	
名稱	氯	光氣	雙光氣	二氯化乙胂	二溴化乙胂
化學式	Cl_2	$COCl_2$	$ClCOOCl_3$	$C_2H_5AsCl_2$	$C_2H_5AsBr_2$
常溫時狀態	氣	氣	液	液	液
比重 氣態	2.47	3.5	6.83	6.04	——
比重 液態	1.43	1.4	1.65	1.68	——
*毒性徵數	7500	300	500	1500	1500?
持久性	小	甚小	小	小	小
戰用法	作假雲用	作假雲及彈丸用	彈丸用	彈丸用	彈丸用
生理作用及現象	侵犯呼吸器，其他器官亦即受損．空氣一升中含有 100 毫克時，在一小時內即可致人於死．	有急激侵入呼吸器官而侵及肺臟的特性．肺臟中毒，血液即致凝固，同時血壓加增，終至窒息．其對於人類的致死量爲每升 20 毫克．如長時間呼吸於含有 5—20 毫克的空中，亦足以致命．	大致同左	A.濃度約達千萬分之一時，則刺激鼻喉腺部如焚，足以促起噴嚏．濃度再大，可致嘔吐，其毒性較大於光氣． B 0.5 克足以斃犬．	A.大致同左 B.0.5—1.0 克足以斃犬
中和劑 防毒劑	1.硫代硫酸鈉 2.乾性油	1.烏洛托品 (Urotropine) 2.木炭及鹼石灰 3.高錳酸鉀	木炭		

* 毒性徵數係指氣散於空氣一升中毒氣之重量 (以毫克爲單位)，與動物對

催淚性			窒息與毒神經		糜爛性	
硝基三氯甲烷	溴甲苯	苯氯乙酮	氫氰酸	氰乙酸	二氯二乙硫	三氯化乙烯胂
CCl_3NO_2	$C_6H_5CH_2Br$ CNBr	$C_6H_5COCH_2Cl$	HCN	$CN.H_2COOH$	$(C_2H_5Cl)_2S$	$CHCl:CHAsCl_2$
液	淡黃固體	固	液	液	液	液
6.67	——	——	0.95	2.94	5.5	——
1.69	1.54	1.33	0.697	1.08	1.26	——
1000	——	——	1000–5000	2000	300	300
稍大	稍大	大	甚小	——	甚大	——
彈丸用	彈丸用	彈丸用	彈丸用	彈丸用	彈丸用	——
A. 兼具催淚與嘔吐兩種作用，千萬分之一的濃度即可催淚。 B. 0.5 克足以斃犬。	毒性略與氯同。達空氣一升中含0.0003毫克的濃度時，即可催淚。爲催淚毒瓦斯中的最有效者。	催淚作用極大，致目於盲的力量亦大。	侵犯神經中樞，空氣每升中混有百毫克時即有效。如空氣一升中混五百毫克，即可毒立死。	毒性甚大，揮發性亦強，以其分解性甚大，故絕少單獨使用，恆與芥子氣混合使用之。	具糜爛性，且足侵入呼吸器而促老肺的發腫，被吸附者後一分鐘內用漂白粉溶液可無害，不起潛伏特性。	糜爛性外兼具刺激性。催用三號，即足以殺人。
1.木炭 2.鹼之酒精或甘油濃溶液。 3.亞硫酸鈉，葡萄糖，甘油，水及輕石粉之混合物。	木炭	發煙硫酸(60%)	1.氫氧化鈉水及甘油的溶液。 2.乙酸鉛，水及甘油之溶液。 3.[illegible]鈉及甘油之溶液。		1.可爲漂白粉中和。 2.被木炭吸收。	苛性鹼溶液(1—2%)

於此量致死的時間（以分爲單位）的相乘積而言。此乘數之愈小，則毒性愈強。

以三氯化砷和乙炔的反應合成.

此類毒劑以侵害皮膚及內臟爲目的,其毒性頗能持久,如無強風,則散布於森林中時,雖經一星期之後仍舊有效,允稱現代毒劑中的最猛烈者.如果用150—200噸的芥子氣襲擊三百萬人的城市,可使全城的市民死滅,其毒性的厲害可見一斑.

主要毒劑的性狀有如附表所載.

§508. 毒劑的用法

施放毒劑方法種種不一,大體說來,可以分爲下面兩種:

(1) 圓筒放射 把在常温時爲氣體的毒劑壓入圓筒,加蓋密塞,視天氣適當的時候,把塞子開放,毒氣便藉風力成雲霧狀吹向敵方.歐戰時德軍最先用氯,便是採用此法.不過採用這種方法,必須毒劑爲氣體,而且毒氣的比重應較空氣略大.如果在天氣惡劣的狀況下施行此法,一旦風向逆轉,毒氣便有反向自身襲來的危險.通常以氣温不十分低,風速每秒2.3米左右的氣候最爲適當.這一種攻擊的方法,通稱毒氣放射攻擊.

(2) 毒劑彈和擲射砲 採用上述的方法施放毒

氣，不免因天氣難測而發生困難.如果毒氣不是氣體，上法又不能行.經專家研究結果，發明了更有效的方法.先將毒劑裝入彈丸，便可以藉火藥的力量把毒劑攻擊遠方，這種，當然天氣的變化是沒有關係的.縱使在常温時不是氣體的毒劑，彈丸也能夠毫不困難的利用.

發射毒劑彈的砲是需要特別製造的，這叫做擲射砲.擲射砲有輕重兩種，在戰爭的時候，大都藉電力的發火發射毒彈，射程約自1仟米以至3仟米遠近.

毒氣的施放，除了利用砲彈風力而外，又得利用飛機撒布.空襲的時候，不僅可投下猛烈的炸彈和燃燒彈，同時更可撒下劇烈的毒劑.芥子氣、光氣之類，都可以靠着飛機的幫助施威.

此外又有把毒劑裝入手榴彈內拋擲的，這當然較之飛機、擲射砲所帶的分量甚小，可是警察驅散暴徒集合的羣衆時，一顆催淚彈也儘夠了.

§509. 毒劑的防禦

團體防禦和個人防禦 劇烈的毒劑並不是沒有解藥的.前附表上最後一行的中和劑，便是對於各該毒劑的適當解藥，我們不妨稱之爲'防禦劑'.從上表

看來,光氣可被木炭和鹼石灰所吸收,氯可被硫代硫酸鈉所吸收,芥子氣可和漂白粉接觸而起分解.由此推論,毒氣既要被適當的物質吸收,便可以減殺兇燄的一部或全部.所以,在受到毒劑襲擊的戰區和戰壕內,如果撒布適當的藥劑,那末,毒劑的效用當然大減.這種大規模的防禦方法,可以稱做團體防禦.

可惜這種大規模的防禦,在另一方面看來,即就個人而論,其效力依然有限.因爲參戰的軍隊,事實上決不能常駐一方,每一軍人的集散又不能一定;所以團體防禦不免要受地理的限制.就個人的安全着想,無論如何,每一個人都有採用防禦器具的必要.這種各自單獨防禦的方法,對於團體防禦而言,可稱個人防禦.

防毒面具及防毒衣 爲防止毒氣侵入呼吸器官,應備用防毒面具(Gas mask).面具裏所用的主要藥劑爲活性炭,除砷化氫和氯以外,大多數的毒氣,都可被其吸收.但是砷化氫和氯是可以用蘇打石灰來除去的.活性炭以燃燒椰殼所得的最富有吸收力.

用了裝活性炭的面具,至少可以防止90%的毒氣;不過固態毒劑的粉末粒子,依然還有通過活性炭的可能,所以還要添加濾紙或棉花.這是置備防毒面

具不可不注意的.

面具的功用,除吸收空氣內所含的一般毒劑以外,還要保護顏面受糜爛性毒劑的傷害,所以整個面具須覆蓋全部的顏面.面具的主要部分,是一個裝有吸收劑的吸濾罐,因爲該罐的裝置部位不同,所以普通面具分爲以下兩種型式:一種是把吸濾罐連在罩面一起的,叫做'直結式';另一種用連通管聯接吸濾罐和罩面,叫做'隔離式'.這兩種型式的面具各有利弊:前者的吸濾罐裝在罩面一起,如圖170所示,過大了足以妨礙視界,故其容量和重量比後者減小;但就攜帶

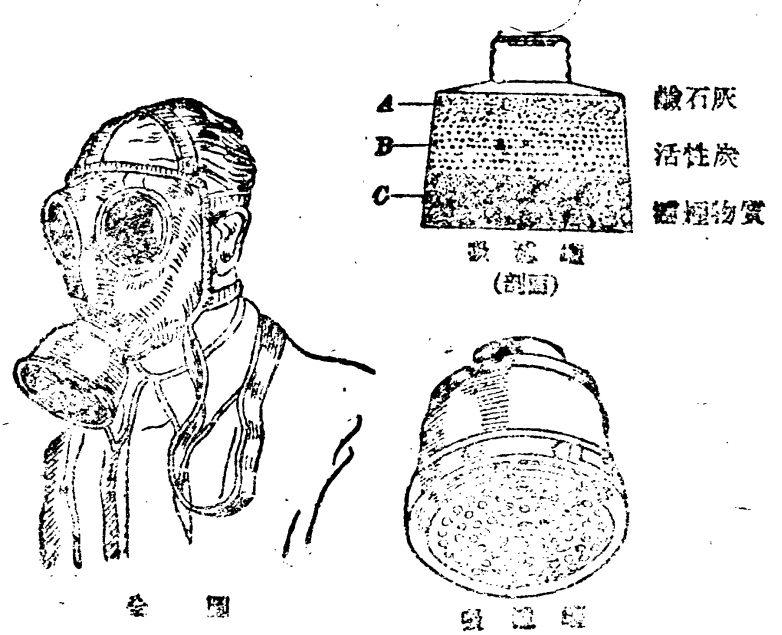


圖 170. 直結式防毒面具

的便利而論,前者當然比較輕便,可是吸收能力不如後者.

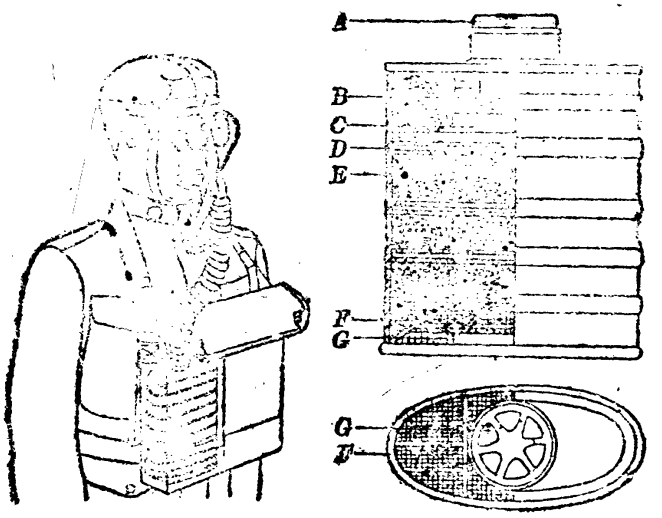


圖 171. 隔離式防毒面具

左爲全圖,右爲吸濾罐的剖面,其各部名稱如下:A=通呼氣管的接口;B=銅絲網;C=橡制彈簧;D=脫脂棉花墊層;E=吸收劑和中和劑;F=托底銅絲網;G=進氣口

隔離式防毒面具的構造,約分四部:(1)罩面,(2)連結管,(3)吸濾罐,(4)揹帶囊(參閱圖 171). 罩面係用薄膠皮製造,上嵌眼玻璃,裝以連結管,用頭帶結縛頭部.在結縛時,膠皮必須緊貼着顏面,眼玻璃可用薄玻片,夾入透明賽璐珞片之中.

吸收的氣先經吸濾罐,再經連結管而進入肺部.呼氣路徑不同,經呼氣瓣而吐入大氣.在吸氣時,呼氣瓣關閉;呼氣時則相反.爲求禦防功效的可靠,呼氣瓣

要裝置得嚴密.連結管須由富於撓性,雖經壓迫亦能通氣的橡皮管製成.吸濾罐多數用金屬製造,爲橫斷面作橢圓形的小罐,吸收劑以前述的活性炭最爲普通.吸濾罐中墊有濾紙和棉花,以除盡微粒固態毒劑.

爲防止糜爛毒劑(如芥子氣之類)對於皮膚的侵蝕起見,有人創製一種橡皮製的衣服,穿着起來,整個身體都可以有了保護.雖然橡皮衣服放置在毒氣裏面的時間過長,毒劑也能透過多少.但這種橡皮衣服,在目下還不失爲最有效的防毒工具.

§510. 發煙劑和信號煙

歐戰以來,作戰時,用煙霧隱蔽自身,以及掩護進擊,是戰略上常要採用的方法.古來已有用烽火狼煙作爲信號,大戰以來,各種信號的利用煙霧,更是司空見慣.

煙霧是細微的固態或液態質點在大氣中密集散亂的現象.煙的顏色無論其黃、黑或白,質點愈細便愈足遮蔽光線.煙的質點愈細,停滯在一處的時間愈長,亦卽其有效時間愈大.如果在煙中攙雜毒物時,這種較長時間的停滯當然更有必要;所以煙的質點的大小,是施放時最應特別注意的.

煙幕 (Smoke screen) 煙幕的一般效用，在遮斷敵軍的視界．就陸軍方面的應用而論，可使敵方砲隊的射擊失去目標，或藏匿自己一方的重要區域，像防禦工程以及軍事行動等．在敵機空襲的時候，並可隱藏重要市街或其他目標．在海軍一方面，則可使敵艦的槍砲難以對自艦瞄準發射．並且作戰時，施用煙幕包圍敵艦，常易收到作戰的效果．

名稱	性質			遮蔽力	毒性	發煙法
	粗形	色	比重			
黃磷	固態	黃	1.83	3000—6000	猛毒	爆發
赤磷	固態	赤	2.11	較黃者略小	無	爆發
四氯化錫	液態	無色透明	2.278	1800	具強腐蝕性	放射爆發
四氯化矽	同上	同上	——	700—900	同上	同上
四氯化鈦	同上	同上	1.76	1100—1600	同上	同上
貝蓋爾混合劑*	泥狀	灰黑	約4.2	900—1400	無	燃燒

供煙幕的煙須首有三種必要性質：(1) 浮懸空中的時間需久，即所謂重煙；(2) 遮蔽力要強大，即雖煙幕極薄，亦得隱物；(3) 須具適當顏色，如用黑、白二色，則前者較爲適宜．

*貝蓋爾混合劑 (Berger mixture) 的成分爲鋅粉25，四氯化碳50，氧化鋅20，矽藻土25．

發煙劑種類甚多,發煙的方法,則不外(1)利用爆發作用使粒點細碎,(2)藉燃燒發生煙霧再用噴霧器噴發.本節的附表,是幾種主要的發煙劑的性質.

信號煙 信號煙可供海陸空三方面用作信號;裝入特製彈內,可以放出各種着色的煙,用作色別信號;亦有用以識別空中彈道的.信號煙放出的煙,須有一定的彩色,且須濃厚明瞭,以能發相當重煙者爲上品,重要的有色的發煙劑的百分組成列舉如下:

(1) 黑色煙:

a. 硝酸鉀 25, 木炭粉 50, 黑火藥 15, 澱青 3, 硫黃 5, 硼砂 2.

b. 六氯乙烷 60.5, 萘 20, 鎂粉 19.5.

c. 萘 20, 鋅粉 30, 氯化鉀 10, 矽藻土 5, 四氯化碳 35.

(2) 黃色煙:硝酸鉀 20, 雄黃 20, 黑火藥 15, 硫黃 40, 四氯化碳 5.

(3) 白色煙:鋅粉 25, 氧化鋅 20, 四氯化碳 50, 矽藻土 5.

(4) 藍色煙:靛藍 26, 歐拉明黃 (Auramine yellow) 15, 氯酸鉀 34, 乳糖 26.

(5) 紅色煙:

a. 毛巾紅 (Paraniraniline red) 65, 氯酸鉀 15, 乳糖 20.

b. 氯酸鉀 20, 洛丹明紅 (Rhodamine red) 54, 木炭 20, 鎂粉 6.

§511. 縱火劑

所謂縱火劑,乃泛指有延燒性的物質而言;但軍用的良好縱火劑,必須具備以下幾種要件:

(1) 不使用時,運儲極爲安全,使用時須立即燒着而且蔓延迅速.

(2) 燃點不受風雨影響,狂風暴雨之下亦可發火.

(3) 燃燒時熱力強烈,足以熔毀尋常不易燃燒的物品.

(4) 能持久燃燒,即遇水分仍能繼續燃燒.

(5) 重量很輕,便於運輸.

(6) 燃燒時且能產生窒息或刺激的毒氣.

(7) 製造原料價值應廉,並且是本國本地出產.

黃磷在空氣中能起自燃作用,在軍事上最初用爲縱火質.不過磷燃燒溫度較低,而化合所成的五氧化二磷又能阻止燃燒,因此僅用作較易燃着物質(如草叢、飛艇、氣囊)的縱火劑,而不適於燃燒木料等.硫黃、硝石、松香和油類,乃是盡人皆知的縱火材料,實際上亦有很多的用處.

最優良的縱火劑爲熔接劑,即鋁和氧化鐵的混合物,燃燒時可立刻放出約三千度的高熱,且由燃燒所產生的氧化鐵質極熱,仍可引火;惜其燃燒面積不廣,以致所發生的熱量大半廢棄.通常將容易燃燒的物質如石油、二硫化碳和木料蒸餾後的生成物等混

置一處,以延長燃燒時間,蔓延火區.

金屬鈉遇水能生大熱,並且能從水裏分解出氫而發生燃燒作用.所以金屬鈉加潮濕劑及火油等,亦可用作縱火材料.鎂也是極有價值的縱火材料.因其比重輕,在平時很安全,而在燃燒時卻能生出強大的光熱.

此外可以作爲縱火材料的物品,多至不勝枚舉,現在將通常應用的縱火藥劑的配合百分率列表如下:

(1) 飛機用燃燒彈的縱火劑:——
氧化鐵53,鋁粉25,氯酸鉀25.

(2) 燃點縱火劑:——
(a) 硝石50,硫黃15,硫化銻10,木炭粉25.
(b) 氯酸鉀22,重鉻酸鉀12,木炭粉20,硫化銻24,氧化鉛22.

(3) 摩擦縱火劑:——
二氧化鉛50,硫化銻25,紅磷15,玻璃粉10.

(4) 發熱劑:——
a. 鋁粉20,氧化鐵64,氯酸鉀10,糊精6.
b. 鋁粉15,二氧化鉛85.

習題

(1) 試述氯的生理作用.
(2) 試述芥子氣的製法與性質.

(3) 爲何活性炭必須用椰果殼、胡桃殼、或核桃殼製成，而不採用松杉柳楊等木材爲原料?

(4) 試述各種煙幕的製法.(參閱韓組康氏著煙幕及施放法，商務版).

(5) 重要的縱火劑有那幾種?

(6) 化學工業中與製造軍用毒劑最有關係的有那幾種?試列舉之.

索　引

一　畫

一元醇 Monohydric alcohols, 314.
一氧化氮 Nitric oxide, 193.
一氧化碳 Carbon monoxide, 230, 270.
一氧化鉛 Lead monoxide, 566.
一氧化二氮 Nitrous oxide, 195.
一氧化二鉛 Lead suboxide, 566.
乙烷 Ethane, 279.
乙烯 Ethylene, 285.
乙炔 Acetylene, 288.
乙基 Ethyl, 283.
乙醇 Ethyl alcohol, 306.
乙醚 Ethyl ether, 319.
乙醛 Ethanal, 324.
乙酸 Ethanoic acid, 329.
乙二酸 Oxalic acid, 332.
乙炔銅 Copper acetylide, 289.
乙炔銀 Silver acetylide, 289.
乙醇鈉 Sodium ethyl alcoholate, 309.
乙基硫酸 Ethyl sulfuric acid, 319.
乙醯苯胺 Acetanilide, 54.
乙醯水楊酸 Acetylsalicylic acid, 337.

二　畫

二甲苯 Xylene, 303.
二元醇 Glycols, 314.
二苯胺 Diphenylamine, 227.
二元羧酸 Dicarboxylic acids, 327.
二氧化氮 Nitrogen dioxide, 194.
二氧化硫 Sulphur dioxide, 146.
二氧化矽 Silicon dioxide, 247.
二氧化碳 Carbon dioxide, 267.
二氧化鉛 Lead dioxide, 566.
二氧化鋯 Zirconium dioxide, 571.
二氧化釷 Thorium dioxide, 571.
二氧化錳 Manganese dioxide, 580.
二氧化鈦 Titanium dioxide, 570.
二硫化碳 Carbon disulphide, 151.
二氯乙烯 Ethylene dichloride, 287.
二碳化鈣 Calcium carbide, 521.
二烯屬烴 Di-olefines, 293.
二氯化碳醯 Carbonyl chloride, 284.
二氯化乙胂 Ethyl dichlorarsine, 641.
二氯二乙硫 Dichlorodiethyl-sulphide, 642.
二溴化乙胂 Ethyl dibromarsine, 41.
人造冰 Artificial ice, 164.

人造絲 Artificial silk or rayon, 361.
人造牛酪 Margarine, 345.
人造橡皮 Artificial rubber, 294.
人造寶石 Artificial gem, 547.
人造金剛石 Artificial diamond, 260.
人工蛻變 Artificial desintegration, 630.
人工放射性 Artificial radioactivity, 631.
丁烷 Butane, 280, 291, 300.
丁酸 Butyric acid, 330.
丁二酸 Succinic acid, 332.
丁鐸爾氏效應 Tyndall's effect, 405.
八隅體 Octet, 443.

三 畫

三仙丹 Mercuric oxide, 537.
三氧化硫 Sulphur trioxide, 148.
三元醇類 Glycerols, trihydric alcohols, 314.
三氯甲烷 Trichloromethane, 284.
三氯乙醛 Trichloroethanal, 324.
三氯化磷 Phosphorus trichloride, 215.
三碘甲烷 Triiodomethane, 285.
三硝基酚 Trinitrophenol, 318, 636.
三氧化二氮 Nitrogen trioxide, 196.
三氧化二砷 Arsenic trioxide, 220.
三氧化二銻 Antimony trioxide, 224.
三氧化二鉍 Bismuth trioxide, 225.
三氧化二鉛 Lead trioxide, 566.
三硝基甲苯 Trinitro Toluene, T. N. T., 303.
三硝酸丙烯 Propenyl trinitrate, 317.
三氯化乙烯胂 Chlorovinylarsine, 643.
凡特荷甫原理 Van't Hoff's principle, 131.
凡士林 Vaseline, 296.
土器 Earthern ware, 255.
土族元素 Earth elements, 541.
大理石 Marble, 511.
大蘇打 Hypo, 482.
工業化學 Industrial chemistry, 6.
已二炔 Dipropargyl, 299.

四 畫

化學 Chemistry, 4.
化性 Chemical property, 2.
化合力 Chemical affinity, 16.
化合物 Compound, 8.
化合態 Combined state, 9.
化合量 Combining weight, 60.
化學能 Chemical energy, 3, 15.
化合作用 Combination, 14.
化合當量 Chemical equivalent, 92.
化學性質 Chemical property, 2.
化學變化 Chemical change, 13.
化學行爲 Chemical behavior, 16.
化學平衡 Chemical equilibrium, 178.
化學發光 Chemiluminescence, 212.
化學紙漿 Chemical pulp, 359.
化學戰劑, 635.
化學反應式 Chemical equation, 94.

化學方程式 Chemical equation, 94.
水 Water, 40, 373.
水銀 Quicksilver, 535.
水晶 Quartz crystal, 247.
水泥 Cement, 255.
水合物 Hydrates, 106.
水合熱 Heat of hydration, 421.
水溶液 Aqueous solution, 102.
水玻璃 Water glass, 248.
水煤氣 Water gas, 166.
水楊酸 Salicylic acid, 336.
水凝膠 Gelatinises, 369.
水滑料 Water dag, 414.
水鋁氧 Gibbsite 547.
水解作用 Hydrolysis, 190, 412.
水楊酸苯酯 Phenyl salicylate, 337.
分子 Molecule, 64.
分子說 Molecular theory, 64.
分子量 Molecular weight, 66.
分子式 Molecular formula, 88.
分子熱 Molecular heat, 423.
分散系 Disperse system, 408.
分散質 Disperse phase, 408.
分散劑 Disperse medium, 408.
分散法 Dispersion method, 411.
分光鏡 Spectroscope, 491.
分析法 Analysis, 43.
分解熱 Heat of decomposition, 420.
分餾法 Fractional distillation, 12.
分解作用 Decomposition, 14.
分壓定律 Law of partial pressures, 78.
木炭 Wood charcoal, 261.
木精 Spirit of wood, 312.
木酮 Acetone, 325.
木油精 Cresols, 318.
木焦油 Wood tar, 312.
木煤氣 Wood gas, 312.
木醋酸 Pyroligneous acid, 312.
木餾油 Creosote, 312.
木炭火藥 Charcoal powder, 636.
巴拉 Antoine Jérôme Balard, 129
巴斯特 Louise Pasteur, 306.
巴西石 Brazilite, 571.
巴丁生法 Pattinson's process, 500.
巴克斯法 Parke's process, 501.
巴利斯堵特炸藥 Ballistite, 639.
不鏽鋼 Stainless steel, 596.
不能互溶 Immisicible, 105.
不列顛金 Britannia metal, 239.
不碇大紅 Rocellin, 393.
不飽化合物 Unsaturated compound, 286.
火柴 Match, 213.
火藥 Explosives, 635.
火磚 Fire brick, 258.
火棉 Guncotton, 360, 636.
火甘油 Pyro-glycerine, 638.
五氯化磷 Phosphorus pentachloride, 215.
五氧化二氮 Nitrogen pentoxide, 196.
五氧化二磷 Phosphorus pentoxide, 216.
五氧化二砷 Arsenic pentoxide, 221.

中子 Neutron, 443, 629.
中和 Neutralization, 170.
中和熱 Heat of neutralization, 421.
中心式 Central formula, 301.
內能 Internal energy, 15.
內聚力 Cohesive force, 83.
內斯勒試劑 Nessler's reagent, 164, 539.
元素 Elements, 8.
元素的改變 Transmutation of elements, 629.
孔雀石 Malachite, 495.
孔雀石綠 Malachite green, 393.
反射爐 Reverberatory furnace, 587.
反應速度 Reaction velocity, 175.
方解石 Calcite, 511.
方鉛礦 Galena, 563.
互變態 Enantiotropy, 539.
互比定律 Law of reciprocal proportion, 62.
天然水 Natural water, 40.
天青石 Celestite, 521.
瓦 Tile, 258.
比重(金屬) Specific gravity, 232.
牛酪 Butter, 344.
王水 Aqua regia, 200.
六〇六 Salvarsan, 221.
夫牢因和斐諧線 Fraunhofer's lines, 492.

五 畫

石英 Quartz, 247.
石棉 Asbestos, 250, 525.
石油 Petroleum, 294.
石墨 Graphite, 260.
石膏 Gypsum, 519.
石蠟 Paraffin, 296.
石筍 Stalamite, 513.
石灰光 Lime light, 515.
石灰乳 Milk of lime, 516.
石灰水 Lime water, 516.
石油醚 Petroleum ether, 296.
石油精 Benzine, 345.
石炭酸 Carbolic acid, 317.
石英玻璃 Quartz glass, 248.
石灰硫黃混劑 Lime sulphur mixture, 516.
白錫 White tin, 554.
白金 White gold, 240.
白鐵 Galvanised iron, 531, 598.
白鑞 Pewter, 239.
白雲石 Dolomite, 526, 591.
白壁金 Babbitt metal, 239.
白鉛礦 Cerussite, 563.
白明膠 Gelatin, 366, 369
白蘭地 Brandy, 311.
甲醇 Methyl alcohol, 230, 318.
甲烷 Methane, 278.
甲基 Methyl, 283.
甲苯 Toluene, 303.
甲酚 Methyl phenol, 318.
甲酸 Methanoic acid, 328.
甲醛 Methanal, 333.
甲乙醚 Methyl-ethyl ether, 321.

甲基橙 Methyl orange, 172.
甲基紫 Methyl violet, 393.
甲狀腺素 Thyroxin, 376.
甲基丁二烯 Methyl butadiene, 293.
正子 Positron, 632.
正鹽 Normal salt, 170.
正反應 Normal reaction, 176.
正長石 Orthoclase, 250.
正磷酸 Orthophosphoric acid, 216.
正催化劑 Positive catalyser, 227.
正矽酸鹽 Orthosilicates, 250.
四氯化碳 Carbon tetrachloride, 271.
四氯化鈦 Titanium tetrachloride, 570.
四氯甲烷 Tetrachloromethane, 271.
四氧化二氮 Nitrogen tetroxide, 194.
四氧化三鉛 Red lead, 566.
四氧化三鐵 Magnetic iron oxide, 600.
生鐵 Pig iron, 587.
生石灰 Quick lime, 511.
生成熱 Heat of formation, 420.
生膠質 Collagen, 338.
生物化學 Biochemistry, 6.
生物鹼類 Alkaloids, 393.
丙烷 Propane, 280, 291, 300.
丙酮 Propanone, 325.
丙酸 Propionic acid, 330.
丙二酸 Malonic acid, 332.
丙三醇 Trihydroxypropane, 315.
布累 Bray, 231.
布朗 Robert Brown, 410.
布朗德 Hennig Brand, 210.
布朗運動 Brownian movement, 410.
布拉康諾 Braconnot, 637.
戊烷 Pentane, 280.
戊酸 Valeric acid, 330.
戊二酸 Glutaric acid, 332.
卡羅 Caro, 206.
卡斯澤 Castner, 479, 473.
卡文提什 Cavendish, 46, 52.
甘汞 Calomel, 536.
甘油 Glycerine, 315.
甘醇酸 Glycollic acid, 334.
本生 R. Wilhelm Bunsen, 492.
本生燈 Bunsen burner, 272.
半透膜 Semi-permeable membrane, 110.
半衰期 Half period, 622.
左旋糖 Laevulose, 351.
左副腎素 *l*-adrenaline, 376.
加成物 Additional product, 286.
加成反應 Addition reaction, 286.
古柯鹼 Cocaine, 400.
古德宜 Charles Goodyear, 293.
平衡常數 Equilibrium constant, 180.
平衡的移動 Displacement of equilibrium, 180.
功 Work, 3.
玉髓 Chalcedony, 247.
失水 Dehydration, 107.
弗勒 Friedrich Wöhler, 276.
示性式 Rational formula, 290.
匣染料 Vat dyes, 392.
右旋糖 Dextrose, 350

皮質部 Cortical tissue, 382.
永久硬水 Permanent hard water, 512.
可逆反應 Reversible reaction, 176.
立體化學 Sterochemistry, 351.

六 畫

光譜 Spectrum, 491.
光能 Light energy, 3, 15.
光氣 Phosgene, 271, 284, 640.
光鹵石 Carnallite, 525.
光譜分析 Spectral analysis, 37, 490.
光化學反應 Photochemical reaction, 176.
同位素 Isotopes, 50, 621.
同重素 Isobares, 624.
同系物 Homologue, 277.
同系列 Homologue series, 277.
同素異形物 Allotropic substances, 31.
同分異構物 Isomers, 290.
安全燈 Safety lamp, 273.
安息油 Benzol, 298.
安息酸 Benzoic acid, 336.
安眠冰 Chloral, 324.
安全火柴 Safety match, 213.
安迪生蓄電池 Edison storage battery, 607.
自燃 Spontaneous combustion, 28.
自由能 Free energy, 15.
自然銅 Native copper, 494.
自然現象 Natural phenomena, 2.
自動催化劑 Auto-catalyst, 228.
有效能 Available energy, 15.
有機酸 Organic acids, 327.
有機化學 Organic chemistry, 5, 276.
有機化合物 Organic compounds, 276.
合金 Alloys, 236-241.
合成法 Synthesis, 43.
合成化學 Synthetic chemistry, 43.
合成氨法 Synthesis of ammonia, 206, 209.
冰洲石 Iceland spar, 511.
冰晶石 Cryolite, 542.
冰磷酸 Glacial phosphoric acid, 217.
冰醋酸 Glacial acetic acid, 329.
灰石 Limestone, 511.
灰錫 Gray tin, 554.
灰吹法 Cupellation, 501.
成油氣 Olefiant gas, 285.
成鹼元素 Base forming elements, 425.
成酸元素 Acid forming elements, 425.
氘 Deuterium, 50.
氘離子 Deutron, 629.
氖 Neon, 36, 39.
氖燈 Neon lamp, 39.
羊毛 Wool, 382.
羊皮紙 Parchment paper, 357.
伊普爾 Ypres, 642.
伊普爾毒劑 Yperite, 642.
交替法 Permutite Process, 514.
交替砂 Permutite, 514.

血色素 Haemoglobin, 28, 366.
血球素 Globulin, 366.
防毒衣, 651.
防毒面具 Gas mask, 649.
多爾恩 Friedrich Ernst Dorn, 39.
多聚甲醛 Paraformaldehyde, 323.
次氯酸 Hypochlorous acid, 128.
次硝酸鉍 Bismuth subnitrate, 225.
吐酒石 Tartar emetic, 225, 335.
吐魯香膠 Tolu balsam, 303.
共價結合 Covalent linkage, 450.
共價化合物 Covalent compounds, 450.
因鋼 Invar, 239, 596.
伊勒 Müller von Reichenstein, 160.
艾丁頓 Stanley Eddington, 634.
充白金 Platinate, 240, 596.
吸熱反應 Endothermic reaction, 418.
再結晶法 Recrystallization, 11.
地蟲膠片 Shellac, 345.
米龍氏試藥 Millon's reagent, 369.

七 畫

阿托品 Atropine, 400.
阿培爾 Abel, 639.
阿斯香 F. W. Aston, 624.
阿利孫 Fred Allison, 135.
阿司匹靈 Aspirin, 337.
阿爾德利希 Alderich, 376.
阿累尼烏斯 Svante August Arrhenius, 116.
阿姆斯特朗 Armstrong, 301.
克分子 Gram molecular, 67.
克當量 Gram equivalent, 93.
克拉克 Frank Wigglesworth Clark, 9.
克勞斯 Claus, 301.
克分子體積 Gram molecular volume, 67.
克分子沸點上昇 Molal boiling point ascending, 112.
克分子凝固點下降 Molal freezing point lowering, 112.
赤銅礦 Cuprite, 495.
赤鐵礦 Hematite, 533.
赤血鹽 Red prussiate of potash, 603
利德 Reid, 638
利柏曼 Liebermann, 389.
利赫式 Jeremias B. Richter, 62.
杜瓦 James Dewar, 23.
杜瓦瓶 Dewar's flask, 23.
杜爾屯 Johann Thölden, 223.
汞 Mercury, 525, 535.
汞齊 Amalgam 241, 535.
拋射體 Projectile, 629.
拋射炸藥 Propelling explosives, 631
亨利 William Henry, 105.
亨利定律 Henry's law, 105.
貝葉 Bayer, 301.
貝蓋爾混合劑 Berger mixture, 652.
佛蘭克 Frank, 206.
佛魯令 Vanquelin, 525.
沒食子酸 Gallic acid, 337.
沒食子酚 Pyrogallol, 338.

氚 Tritium, 50.
氙 Xenon, 36, 39.
卵鹼 Protamine, 366.
吸附 Adsorption, 414.
均態 Homogeneous state, 8.
肝糖 Glycogen, 334, 354.
角質 Keratin, 382.
汽油 Gasoline, 296.
位能 Potential energy, 3.
皂化 Saponification, 342.
尿素 Urea, 370.
辰砂 Cinnabar, 535.
坑氣 Fire damp, 278.
豆油 345.
初生態 Nascent state, 128.
助乾劑 Dryer, 345.
阻化劑 Retarder, 228.
完全互溶 Completely misicible, 105.
門德雷耶夫 Dimitri Mendelejeff, 426.
低級脂肪酸, 330.
那曼·科普定律 Neumann-Kopp's law, 423.
吡啶 Pyridine, 310.

八 畫

亞硫酸 Sulphurous acid, 147, 159.
亞硝酸 Nitrous acid, 201.
亞硝酐 Nitrous anhydride, 196.
亞磷酸 Phosphorus acid, 215.
亞砷酸 Arsenous acid, 221.
亞砷酐 Arsenous anhydride, 220.
亞銻酸 Antimonous acid, 324.
亞油酸 Pyroliic acid, 327.
亞基羅 Argyrol, 414.
亞硝酸鹽 Nitrite, 202.
亞麻仁油 Linseed oil, 345.
亞麻仁酸 Linoleic acid, 331.
亞剌伯膠 Gum Arabic, 356.
亞硫酸鈉 Sodium sulphide, 482.
亞佛加德羅 Amedeo Avogadro, 71.
亞硝基硫酸 Nitrosyl sulfuric acid, 155.
亞金氰化鉀 Potassium aurrocyanide, 508.
亞鐵氰化鉀 Potassium ferrocyanide, 602.
金 Gold, 494, 505.
金屬 Metal 232, 447.
金相學 Metallography, 237, 589.
金剛砂 Carborundum, 249.
金紅石 Rutile, 410, 570.
金屬元素 Metallic elements, 10, 425.
金綠寶石 Beryl, 250.
金雞納霜 Quinine, 401.
乳酸 Lactic acid, 334.
乳糖 Lactose, 353.
乳濁液 Emulsion, 404.
乳膠液 Emulsoid, 409.
乳膠劑 Emulsifying agent, 414.
乳蛋白鹽, 366.
乳糖酵素 Lactase, 379.
矽 Silicon, 246
矽酐 Silicic anhydride, 247.

矽酸 Silicic acid, 250.
矽凍 Silicon gel, 318.
矽藻土 Diatom earth, kieselguhr, 247.
矽酸鈉 Sodium silicate, 248.
矽酸工業 Ceramics, 251.
物質 Substance, 1.
物性 Physical property, 2.
物理學 Physics, 4.
物理變化 Physical chemistry, 13,
物理性質 Physical property, 2.
物質的精製 Purification of substances, 14.
拉姆 Lamb, 231.
拉姆則 William Ramsay, 36, 38.
拉烏爾 Francois M. Raoults, 109.
拉發西挨 Antoine L. Lavoisier, 17, 19.
拉式福德 Ernest Rutherford, 438.
非金屬 Nonmetals, 232, 447.
非電解質 Non electrolyte, 116.
非金屬元素 Non-metallic elements, 10, 425.
非極性液體 Non-polar liquid, 117.
非極性化合物 Non polar compounds, 448.
油 Oil, 343.
油酸 Oleic acid, 327, 331.
油脂 Olein, 343,
油頁岩 Oil shale, 295.
油漬料 Oil dag, 414.
定像液 Fixing solution, 504.
定量分析 Quantitative analysis, 6.
定性分析 Qualitative analysis, 5.
定比定律 Law of constant proportion, 58.
波爾 Niels Bohr, 439.
波義耳 Robert Boyle, 74.
波多混劑 Bordeaux mixture, 499.
波義耳定律 Boyle's law, 74, 76.
取代物 Substitution product, 279.
取代作用 Displacement, 14.
取代順序 Displacement series, 457.
空氣 Air, 18.
空間模式 Space pattern, 84.
空中氮的固定 Nitrogen fixation, 204.
法場 Fajans, 626.
法拉第 Machael Faraday, 460.
法拉第定律 Faraday's Law, 460.
肥料 Fertilizers, 208.
肥酸 Adipic acid, 332.
肥皂 Soap, 346.
放電 Discharge, 465.
放射性 Radioactivity, 613.
放熱反應 Exothermic reaction, 418.
芳香酸 Aromatic acids, 327.
芳香族化合物 Aromatic compounds, 301.
芳香族硝基炸藥 Aromatic nitroexplosives, 637.
昇華 Sublimation, 11, 131.
昇汞 Corrosive sublimate, 538.
松精 Pinen, 395.

松脂油 Turpentine oil, 345, 395.
叁鍵 Triple bond, 288.
叁矽酸鹽 Trisilicates, 250.
泥渣 Chamber mud, 160.
泥科爾稜晶 Nichol's prism, 511.
居里 Pierre Curie, 613.
居里夫人 Madam Curie, 613.
果糖 Fruit sugar, 351.
果香油 Fruit essences, 341.
刻庫雷 Friedrich August Kekulé, 292, 302.
刻赫荷夫 Gustav Robert Kirchhoff, 492.
兩性元素 Amphoteric elements, 451.
兩性化合物 Amphoteric compounds, 221.
固體 Solid, 11.
固態酒精 Solid alcohol, 415
含氮石灰 Nitrolime, 206, 208.
含硫橡膠 Vulcanized caoutchouc, 293.
沸點 Boiling point, 109.
舍雷 K. W. Scheele, 122, 126.
延性 Ductility, 233.
青銅 Bronze, 240, 498,
沼氣 Marsh gas, 278.
拍琴 William Perkin, 390.
味精, 369.
岩鹽 Rock salt, 472.
明礬 Alum, 549.
泡鋼 Blister steel, 596.
伍德金 Wood's metal, 240.
易熔金 Wood's metal, 240.
炔烴 Alkynes, 278, 289.
來沙爾 Lysol, 318.
長週期 Long period, 433.
坩堝鋼 Crusible steel, 590.
芥子氣 Mustard gas, 642.
負催化劑 Negative catalyser, 227.
洗濯蘇打 Washing soda, 480.
育利奧夫婦 F. Joliot, Irene Curie-Joliot, 631.

九 畫

苯 Benzene, 298.
苯基 Phenyl, 301.
苯胺 Aniline, 387.
苯胺黑 Aniline black, 387.
苯胺藍 Aniline blue, 393.
苯屬烴, 278.
苯甲酸 Benzoic acid, 336.
苯磺酸 Benzen sulphonic acid, 399.
苯氯乙酮 Chloroacetophenone, 641.
重水 Heavy water, 50.
重氫 Heavy hydrogen, 50.
重石 Scheelite, 577.
重油 Heavy oil, 296, 298.
重晶石 Barite, 522.
重矽酸鹽 Disilicates, 250.
重鉻酸鉀 Potassium dichromate, 574.
氟 Fluorine, 133.
氟石, 133.
氟化物 Fluorides, 133,

氟化氫 Hydrogen fluoride, 134.
氟化鈣 Calcium fluoride, 521.
柏盧斯 Pelouze, 637.
柏克勒爾 Antoine-Henri Becquerel, 613.
柏克蘭得 Birkeland, 204.
柏塞麥法 Bessember process, 590.
柏齊利阿斯 Jöns Jakob Berzelius, 86, 246.
紅磷 Red phosphorus, 211.
紅外線 Infra-red rays, 491.
紅鋅礦 Zincite, 530.
紅寶石 Ruby, 542.
馬太 Matthews, 293.
馬口鐵 Tin plate, 555, 598.
馬可孛羅 Marco Polo, 637.
馬賽肥皂 Marseilles soap, 363.
馬什氏試驗法 Marsh's Test, 220.
食鹽 Common salt, 182, 470.
食用醋 Vinegar 329.
食鹽的電解, 123.
風管 Tuyères, 584.
風化 Efflorescence, 107.
風信子石 Zircon, 571.
保林 Pauling, 206.
保險絲 Fused wire, 238.
保護膠體 Protective colloid, 414.
苦汁 Bittern, 472.
苦味酸 Picric acid, 318.
苦味酸衍生物 Picric acid derivatives, 636.
苛性鈉 Caustic soda, 473.
苛性鉀 Caustic potash, 485.
釔 Yttrium, 551.
釔羣 Yttrium group, 551.
哈柏 Fritz Haber, 206, 229.
哈林登 Harington, 376.
查理 Biagder Charles, 75.
查理定律 Charle's law, 75.
科卡因 Cocaine, 400.
科提利爾 Cottrell, 416.
毒砂 Arsenopyrite, 218.
毒人參鹼 Coniine, 400.
拜耳 Adolf von Baeyer, 388.
拜卷 Barger, 376.
活字金 Type metal, 240.
活性碳 Activated charcoal, 362.
氡 Radon, 36, 39, 619.
砒霜, 221.
展性 Malleability, 233.
玻璃 Glass, 251.
染料 Dyes, 389.
品紅 Fuchsine, 393.
洋紅 Carmine red, 393.
炸膠 Blasting Gelatine, 636.
指示劑 Indicator, 172.
柘榴石 Garnet, 250.
衍生物 Derivative, 282.
迷蒙精 Chloroform, 284.
香檳酒 Champagne, 310.
威士忌 Whiskey, 310.
胃液素 Pepsin, 367.
刺激素 Hormones, 376.
咖啡鹼 Caffeine, 403.

閃鋅礦 Zinc blende, 530.
挪威硝石 Norway Saltpeter, 205.
胡羅蔔酸 Molonic acid, 332.
洛意爾鹽 Rochelle salt, 335.
砂金鹵石 Carnallite, 484.
洗滌溶液 Washing solution, 575.
英丹士林藍 Indanthrene blue, 392.
倭斯特發爾特 Wilhelm Ostwald, 207.
度隆·伯第定律 Dulong-Petit's Law, 423.
相同離子的效應 Effect of common ions, 187.

十 畫

氧 Oxygen, 18, 24.
氧化 Oxidation, 27, 49, 557.
氧化物 Oxides, 27.
氧化劑 Oxidizing agent, 31, 560.
氧化焰 Oxidizing flame, 274.
氧化銅 Cupric oxide, 499.
氧化鈣 Calcium oxide, 514.
氧化鍶 Strontium oxide, 521.
氧化鋇 Barium oxide, 522.
氧化鎂 Magnesium oxide, 527.
氧化鋅 Zinc oxide, 532.
氧化汞 Mercuric oxide, 537.
氧化鉛 Lead oxide, 547.
氧化錫 Stannic oxide, 556.
氧化鐵 Ferric oxide, 599.
氧化鉻 Chromic oxide, 576.
氧化亞銅 Cuprous oxide, 499.
氧化亞鐵 Ferrous oxide, 599.
氧化亞鈷 Cobaltous oxide, 606.
氧乙炔焰 Oxy-acetylene flame, 28, 238.
氧族元素 Oxygen family elements, 160.
酒精 Spirit of wine, 306.
酒花 Hop, 311.
酒石 Argol, 335.
酒漆 Spirit vanish, 345.
酒石酸 Tartaric acid, 335.
酒石精 Cream of tartar, 335.
酒精酵素 Zymase, 307.
酒石酸氫鉀 Potassium hydrogen tartarate, 335.
原子 Atom, 63.
原油 Crude oil, 295.
原子說 Atomic theory, 63.
原子量 Atomic weight, 66.
原子價 Valence, 91, 445.
原子熱 Atomic heat, 423.
原藻紅 Erythrosin, 393.
原子序數 Atomic number, 433.
格拉模 Thomas Graham, 81.
格累培 Graebe, 389.
格勞伯 Johann R. Glauber, 481.
格利那爾 Victor Grignard, 283.
格拉弗塔 Glover tower, 155.
格勞伯鹽 Glauber's salt, 481.
格利那爾試藥 Grignard reagent, 283.
砷 Arsenic, 218.
砷鏡 Arsenic mirror, 220.
砷酸 Arsenic acid, 222.

砷化氫 Hydrogen arsenide, Arsine, 219.
砷黃鐵礦 Arsenopyrite, 318
脂肪 Fat, 343, 372.
脂肪酸 Fatty acid, 327.
脂蠟酸 Stearic acid, 331.
脂蠟醯 Stearin, 343.
脂肪族化合物 Aliphatic compounds, 282.
草酸 Oxalic acid, 332.
草酸鈉 Sodium oxalate, 332.
草酸鈣 Calcium oxalate, 521.
草酸鐵 Ferric oxalate, 604.
高爐, 310.
高速鋼 High speed steel, 240, 597.
高嶺土 Kaolin, 250, 253.
高錳酸鉀 Potassium permanganate, 581.
氨 Ammonia, 162.
氨水 Aqua ammoniae. 163.
氨基酸 Amino acid, 366.
氨鹼法 Ammonia soda process, 476.
索提 Soddy, 626.
索爾未 Ernest Solvay, 476.
索布利路 Sobrero, 638.
浮茲 Charles A. Wartz, 281.
浮茲反應 Wartz reaction, 281.
浮沫選礦法 Froth flotation process, 495, 530.
剛石 Corundum, 542.
剛石粉 Emery, 542.
剛果紅 Congo red, 393.
消化 Digestion, 378.
消石灰 Slaked lime, 515.
消化蛋白質 Peptones, 367.
紙 Paper, 358.
紙漿 Pulp, 358.
紙筋泥 Plaster, 517.
能 Energy, 2.
能量轉變律 Law of transformation of energy, 3.
能量不滅律 Law of conservation of energy, 4.
陰極 Cathode, 120.
陰離子 Anion, 116.
陰性元素 Electro-negative elements, 425.
哥爾 Gore, 224.
哥爾本 I. W. Colburn, 263.
哥德什密特 Goldschmidt, 546.
氦 Helium, 36.
氦族元素 Helium family elements, 36.
氣體 Gas, 12.
氣體反應定律 Law of gas reaction, 63.
核酸 Nucleic acid, 366.
核蛋白體 Nucleo-protein, 366.
茜素 Alizarin, 383.
茜草 Madder, 388.
特性線 Characteristic lines, 433.
特種鋼 Special steel, 596.
眞空瓶 Vacuum flask, 23.
眞空鍋 Vacuum pan, 352.

射恩拜恩 Schönbein, 29, 638.
射爾柏爾 Schönberr, 305.
胰島素 Insulin, 376.
胰蛋白酵素 Trypsin, 367.
根 Radical, 167.
釙 Polonium, 613.
釕 Ruthenium, 611.
骨炭 Boneblack, 262.
臭氧 Ozone, 29.
笑氣 Laughing gas, 196.
瓷器 China, 255.
陶器 Pottery, 255.
脆性 Brittleness, 233.
桐油, 345.
茶鹼 Theine, 402.
透析 Dialysis, 412.
脈石 Gangue, 495.
素坯 Biscuit, 254.
粉紅鹽 Pink salt, 557.
泰那爾 Louis Jacques Thenard, 53.
淘汰法, 505.
哲人石 Philosopher's stone, 144.
針形硫 Prismatic sulphur, 146.
紡羣線 Woolen yarn, 382.
海鳥糞磐 Guano, 385.
倍比定律 Law of multiple proportion, 61.
部分互溶 Partially misicible, 105.
韋爾巴赫 Albin Welsbach, 551.
鹽性金雞納鹼 Cinchonine, 401.

十一畫

氫 Hydrogen, 45.
氫化 Hydrogenation, 344.
氫氧焰 Oxy-hydrogen flame, 29.
氫溴酸 Hydrobromic acid, 130.
氫碘酸 Hydroiodic acid, 132.
氫氟酸 Hydrofluoric acid, 134.
氫氯酸 Hydrochloric acid, 137.
氫氰酸 Hydrocyanic acid, 204, 642
氫氧化銨 Ammonium hydroxide, 165.
氫氧化鈉 Sodium hydroxide, 473.
氫氧化鉀 Potassium hydroxide, 484.
氫氧化鈣 Calcium hydroxide, 515.
氫氧化鎂 Magnesium hydroxide, 528.
氫氧化鋁 Aluminium hydroxide, 548.
氫氧化鉻 Chromic hydroxide, 576.
氫氧化鐵 Ferric hydroxide, 600.
氫氧化鎳 Nickelic hydroxide, 607.
氫氯金酸 Hydrochloroauric acid, 507.
氫氯鉑酸 Hydrochloroplatinic acid, 610.
氫氧化亞錫 Stannous hydroxide, 555.
氫氧化亞鐵 Ferrous hydroxide, 600.
氫氧化亞鎳 Nickelous hydroxide, 607.
氫離子濃度 Hydrogen ion concentration, 187.
乾冰 Dry ice, 269.

乾餾 Dry distillation, 201, 264, 302.
乾燥劑 Drying agent, 107.
乾性油脂 Linolein, 348.
乾酪素 Casein, 328.
液體 Liquid, 11.
液態窒素 Liquid nitrogen, 26.
液態氧 Liquid oxygen, 26.
液態氫 Liquid hydrogen, 46.
液態空氣 Liquid air, 23.
混合物 Mixture, 7.
混成醚 Mixed ether, 324.
混汞法 Amalgamation process, 500, 506.
混凝土 Concrete, 356.
陽極 Anode, 120.
陽離子 Cation, 116.
陽性元素 Electro-positive elements, 435.
陽極泥渣 Anode slime, 497.
麥酒 Beer, 311.
麥塞 John Mercer, 388.
麥塞作用 Mercerization, 388.
麥精澱粉 Maltase, 379.
偏磷酸 Metaphosphoric acid, 227.
偏砷酸 Metarsenic acid, 232.
偏矽酸鹽 Metasilicates, 556.
軟水 Soft water, 532.
軟化 Softening, 533.
軟錳鑛 Pyrolusite, 579.
動能 Kinetic energy, 3.
動物膠 Gelatin, 369.
動物鹼類 Animal alkaloids, 399.
鹵素 Halogen, 134.
鹵化磷 Phosphorus halide, 215.
鹵化烷基 Alkyl halide, 293.
週期律 Periodic law, 425.
週期表 Periodic table, 434.
密立根 Robert A. Millikan, 432.
密陀僧 Litharge, 563.
旋轉窯 Rotary kiln, 255.
旋光異構物 Optical isomer, 351.
莫桑 Henri Moisson, 133, 200.
麻黃鹼 Ephedrine, 403.
解膠劑 Peptizing agent, 411.
解膠作用 Peptization, 411.
酚 Phenol, 318.
酚酞 Phenolphthalein, 172.
理論化學 Theoretical chemistry, 5.
理想氣體 Ideal gas, 83.
釩 Vanadium, 597.
釩酸鉛鉀礦 Carnotite, 573.
蛋白質 Proteins, 365, 372.
蛋白素 Albumine, 366, 368.
揮發油 Spirit varnish, 343.
賽璐珞 Celluloid, 361.
基 Radical, 167.
基質 Substract, 377.
萘 Naphthalene, 303.
萘 Naphtha, 303.
開氏 Kraut, 306.
開爐法 Open hearth process, 501.
烴 Hydrocarbons, 277.
烷基 Alkyl, 288.
烯基 Alkyl, 285.

烷屬烴 Alkanes, 273.
氪 Krypton, 35, 37, 39.
硒 Selenium, 160.
脲 Urea, 370.
釷 Thorium, 570, 633.
瑞利 Rayleigh, 36.
符號 Symbol, 85.
德維 Humphry Davy, 122, 242, 469.
蛋素 Leucin, 379.
萍敦 Pemperton, 595.
范瑪倫 Van Marum, 29.
貝塞麥法 Bessemer's process, 124.
接觸法 Contact process, 153.
蛇紋石 Serpentine, 559.
鹼類 Alkalies, 273, 287.
愛德納 Edward Buchner, 307.
紹 Zinc, 530
組織學 Histology, 363.
副腎素 Adrenaline, 376.
靛青素 Indigotine, 390.
啟普製氣器 Kipp's Apparatus, 149.
脫水作用 Dehydration, 153.
異構作用 Isomerism, 290.
精毛紡紗 Worsted yarn, 382.
俾士麥棕 Bismarck brown, 393.
鎢鉛礦 Wulfenite, 577.

十二畫

硫 Sulphur, 142.
硫華 Flower of sulphur, 142.
硫黃 Roll sulphur, 143.
硫酐 Sulphuric anhydride, 149.
硫酸 Sulphuric acid, 153, 229.
硫化鐵 Ferric sulphide, 603.
硫化亞鐵 Ferrous sulphide, 600.
硫化氫 Hydrogen sulphide, 149.
硫化鋅 Zinc sulphide, 534.
硫化汞 Mercuric sulphide, 539.
硫酸銨 Ammonium sulphate, 166, 203.
硫酸鈉 Sodium sulphate, 481.
硫酸銅 Cupric sulphate, 193.
硫酸鈣 Calcium sulphate, 519.
硫酸鍶 Strontium sulphate, 521.
硫酸鋇 Barium sulphate, 523.
硫酸鎂 Magnesium sulphate, 529.
硫酸鋅 Zinc sulphate, 533.
硫酸鋁 Aluminium sulphate, 549.
硫酸鉻 Chromic sulphate, 577.
硫酸鎳 Nickel sulphate, 607.
硫酸鐵 Ferric sulphate, 602.
硫酸鉛礦 Anglesite, 563.
硫酸亞鐵 Ferrous sulphate, 600.
硫酸鎳銨 Nickel ammonium sulphate, 607.
硫酸甲酯 Dimethyl sulfate, 341.
硫氰化鉀 Potassium thiocyanide, 314.
硫代硫酸鈉 Sodium thiosulphate, 152.
硫酸氫乙酯 Ethyl hydrogen sulfate, 311, 287.
硫酸氫甲酯 Methyl hydrogen sulfate, 341.

氯 Chlorine, 122, 640.
氯水 Chlorine water, 124.
氯酸 Chloric acid, 129.
氯仿 Chloroform, 284.
氯醛 Chloral, 324.
氯化物 Chlorides, 125.
氯化氫 Hydrogen chloride, 137, 157.
氯化銨 Ammonium chloride, 165.
氯化鈉 Sodium chloride, 470.
氯化鉀 Potassium chloride, 486.
氯化銀 Silver chloride, 503.
氯化金 Auric chloride, 507.
氯化鈣 Calcium chloride, 520.
氯化鍶 Strontium chloride, 521.
氯化鋇 Barium chloride, 523.
氯化鎂 Magnesium chloride, 528.
氯化鋅 Zinc chloride, 533.
氯化汞 Mercuric chloride, 538.
氯化鋁 Aluminium chloride, 548.
氯化鉻 Chromic chloride, 576.
氯化鐵 Ferric chloride, 601.
氯化錫 Stannic chloride, 556.
氯酸鉀 Potassium chlorate, 487.
氯化亞金 Aurous chloride, 508.
氯化亞鈦 Titanous chloride, 570.
氯化亞鈷 Cobaltous chloride, 606.
氯化亞汞 Mercurous chloride, 536.
氯化亞錫 Stannous chloride, 556.
氯化亞鉻 Chromous chloride, 575.
氯化亞鐵 Ferrous chloride, 600.
氯化亞鉑 Platinous chloride, 610.
氯化苦精 Chloropicrin, 641.
氯化亞硝醯 Nitrosyl chloride, 200.
硝酸 Nitric acid, 198.
硝酐 Nitric anhydride, 196.
硝棉 Pyroxylin, 360.
硝石 Salt petre, 487.
硝酸鹽 Nitrate, 199.
硝酸銨 Ammonium nitrate, 166, 208.
硝酸鈣 Calcium nitrate, 208.
硝酸鉍 Bismuth nitrate, 225.
硝酸酯 Nitro-esters, 636.
硝酸鈉 Sodium nitrate, 208, 488.
硝酸鉀 Potassium nitrate, 487.
硝酸銀 Silver nitrate, 502.
硝酸鍶 Strontium nitrate, 521.
硝酸鋇 Barium nitrate, 523.
硝基苯 Nitro-benzene, 299.
硝化甘油 Nitro-glycerine, 316, 636.
硝酸乙酯 Ethyl nitrate, 340.
硝酸亞汞 Mercurous nitrate, 537.
硝酸纖維素 Nitro-cellulose, 359.
氰 Cyanogen, 203.
氰乙酸 Cyano-acetic acid, 642.
氰化氫 Hydrogen cyanide, 203.
氰化鉀 Potassium cyanide, 488.
氰化鈉 Sodium cyanide, 489.
氰化銀 Silver cyanide, 505.
氰化法 Cyanidation, 500, 506.
氰胺法 Cyanamid process, 206.
氰溴甲苯 Bromobenzyl cyanide, 641.
氰氨基化鈣 Calcium cyanamide, 206.
黃磷 White phosphorus, 211.
黃砷 Yellow arsenic, 219.

黃銅 Brass, 240, 498.
黃銅鑛 Copper pyrite, 495.
黃鐵鑛 Pyrite, 602.
黃血鹽 Yellow prussiate of potash, 60..
黃酸蛋白質 Xanthoprotein, 383.
黃酸纖維素鈉 Sodium cellulose xanthate, 362.
焦炭 Coke, 263.
焦糖 Caramel, 353.
焦硫酸 Pyrosulfuric acid, 154.
焦燐酸 Pyrophosphoric acid, 217.
焦砒酸 Pyroarsenic acid, 232.
焦油腦 Naphthalene, 304.
焦油精油 Creosote oil, 298.
焦性沒食子酸 Pyrogallic acid, 337.
無水物 Anhydrous substance, 107.
無管腺 Ductless gland, 376.
無機化學 Inorganic chemistry, 5.
無煙火藥 Smokeless powder, 360, 639.
無定形碳 Amorphous carbon, 261.
無定形固體 Amorphous solid, 83.
無機化合物 Inorganic compounds, 276.
過濾法 Filtration, 11.
過氯酸 Perchloric acid, 129.
過氧化氫 Hydrogen peroxide, 53.
過氧化鈉 Sodium peroxide, 472.
過氧化鋇 Barium peroxide, 523.
過飽和溶液 Supersaturated solution, 104.
過燐酸石灰 Superphosphate of lime, 218.
硬水 Hard water, 512.
硬質 Ebonite 293.
硬化 Hardening, 595.
硬面法 Case hardening, 596.
硬化油 Hardened oil, 344.
菱形硫 Rhombic sulphur, 145.
菱形錫 Rhombic tin, 554.
菱鎂鑛 Magnesite, 526.
菱鋅礦 Smithsonite, 530.
菱鐵鑛 Siderite, 534.
鈉 Sodium, 468, 469.
鈉長石 Albite, 250.
鈉玻璃 Soda glass, 252.
鈉明礬 Sodium alum, 549.
鈉汞齊 Sodium amalgam, 470.
單體 Simple substance, 8.
單寧 Tannin, 338.
單醣類 Monosaccharides, 349.
單變態 Monotropy, 539.
單斜礦 Monizite, 571.
發酵法 Fermentation, 306.
發煙硫酸 Fuming sulfuric acid, 149, 154.
發煙硝酸 Fuming nitric acid, 199.
發生爐煤氣 Producer gas, 267.
氮 Nitrogen, 18.
氮化物 Nitrides, 34.
氮肥料 Nitrogen fertilizers, 268.
氮族元素 Nitrogen family elements, 226.

絲 Silk, 383.
絲膠 Selicin, 383.
絲質 Fibroin, 383.
絲光紗 Mercerized cotton, 363.
普魯士藍 Prussian blue, 603.
普菲斐 Wilhelm Pfeffer, 111.
普魯斯特 Joseph Proust, 58.
普利斯特利 Joseph Priestley, 17, 20.
黑色火藥 Black gun powder, 488.
黑斯定律 Hess' law, 423.
黑路式電爐 Héroult electric furnace, 593.
結集法 Condensation method, 411.
結構式 Structual formula, Constitutional formula, 93.
結晶水 Water of crystallization, 06.
萘 Naphthalene, 304.
萘壓經, 278.
萘酚黃 Naphthol yellow, 393.
紫金 Purple of cassius, 507.
紫外線 Ultra-violet rays, 491.
紫水晶 Amethyst, 247.
稀釋熱 Heat of dilution, 421.
稀有氣體 Rare gases, 36.
稀土族元素 Rare earth elements, 551.
鈀 Palladium, 609.
鈀墨 Palldium black, 317.
鈦 Titanium, 569.
鈦鐵礦 Ilmenite, 570.
晶體 Crystalloid, 408.
晶形固體 Crystalline solid, 84.
湯垢 Scale, 513.
湯姆孫 J. J. Thomson, 433.
媒染劑 Mordant, 392.
媒染染料 Mordant dye, 392.
催化劑 Catalytic agent, Catalyser, 227.
催化作用 Catalytic action, Catalysis, 227.
棕櫚酸 Palmitive acid, 331.
棕櫚酯 Palmitin, 343.
斯塔斯孚特 Stassfurt, 484.
斯特羅邁厄 Stromeyer 535
惰性元素 Inactive elements, 37.
鈣 Calcium, 509, 510.
氬 Argon, 35, 39.
溫泉 Hot spring, 40.
硇砂 Sal ammoniac, 165.
雄黃 Realgar, 218.
堅鋁 Duralumin, 240.
雲母 Mica, 250.
釉藥 Glaze, 254.
琺瑯 Enamel, 255.
啤酒 Beer, 311.
琥珀 Bakelite, 323.
棉膠 Collodion, 359.
斐雪 Emil Fischer, 367.
嗎啡 Morphine, 402.
菸鹼 Nicotine, 400.
新鋁 Eka-aluminium, 430.
皓礬 White vitriol, 533.
游離態 Free state, 9.
道爾頓 John Dalton, 61, 63, 69, 79.

85.
普魯藍, 255.
琥珀酸 Succinic acid, 333.
貳醣類 Disaccharides, 349.
葉綠素 Chlorophyll, 370.
短週期 Short period, 433.
焙用鹼 Baking soda, 481.
斑銅礦 Bornite, 495.
慈爾納 Werner, 576.
植物鹼類 Vegetable alkaloids, 399.
番木鼈鹼 Strychnine, 401.
超顯微鏡 Ultramicroscope, 406.
智利硝石 Chile saltpetre, 483.
斐林氏溶液 Fehling's solution, 322, 499.
富鈾複鈾礦 Cleveite, 39.

十三畫

電能 Electrical energy, 3.
電石, 288.
電解 Electrolysis, 44, 119, 123.
電離 Electrolytic dissociation, Ionization, 116.
電池 Cell, 463.
電壓 Voltage, 465.
電子 Electron, 438.
電鍍 Electroplating, 461.
電離說 Theory of electrolytic dissociation, 116, 444.
電離度 Degree of ionization, 184.
電解質 Electrolyte, 116.
電離熱 Heat of ionization, 421.
電弧法 Arc process, 204.
電沉積 Electro-deposition, 237.
電石氣, 288.
電磁波 Electro-magnetive waves, 431.
電子式 Electronic formulas, 450.
電子說 Electronic theory, 433.
電鑄術 Electrotyping, 462.
電冶術 Galvanoplasty, 463.
電動勢 Electromotive force, 465.
電解銅, 497.
電化學 Electro-chemistry, 454.
電化當量 Electro-chemical equivalent, 461.
電離平衡 Ionic equilibrium, 183.
電動勢順序 Electromotive series, 455
電離平衡常數 Constant of ionic equilibrium, 183.
電解質的溶解規律 Rule for solution of electrolytes, 187.
鉛 Lead, 563.
鉛樹 Lead tree, 456.
鉛丹 Minium, 566.
鉛白 White lead, 567.
鉛糖 Sugar of lead, 567.
鉛室法 Lead chamber process, 155.
鉛玻璃 Lead glass, 252.
鉛蓄電池 Lead storage battery, 465.
鉛室結晶 Lead chamber crystal, 156.
碘 Iodine, 130.
碘酊 Tincture of iodine, 132.
碘仿 Iodoform, 285.

碘乙烷 Ethyl iodide, 283.
碘甲烷 Methyl iodide, 283.
碘化物 Iodide, 132.
碘化氫 Hydrogen iodide, 132.
碘化鉀 Potassium iodide, 486.
碘化銀 Silver iodide, 503.
碘化汞 Mercuric iodide, 538.
溴 Bromine, 129.
溴水 Bromine water, 129.
溴化氫 Hydrogen bromide, 130.
溴丙酮 Bromoacetone, 641.
溴二甲苯 Xylyl bromide, 641.
溴化乙鎂 Ethyl magnesium bromide, 233
溴化鉀 Potassim bromide, 486.
溴化銀 Silver bromide, 503.
溶液 Solution, 102.
溶劑 Solvent, 102.
溶質 Solute, 102.
溶液 Solution, 102.
溶解 Dissolve, 102.
溶解熱 Heat of dissolution, 420.
溶解度 Solubility, 102.
溶解度曲線 Solubility curve, 103.
鉑 Platinium, 609.
鉑黑 Platinium black, 610.
鉑絨 Platinium sponge, 610.
鉑石綿 Platinised asbestoes, 610.
鉑氰化鋇 Barium platinocyanide, 611.
煙 Smoke, 415.
煙幕 Smoke screen, 652.
煙水晶 Smoky quartz, 247.
煙炱 Lamp black, 262.
雷汞 Fulminate of mercury, 636.
雷管藥 Detonators, 637.
雷登堡 Ladenburg, 561.
雷沙特雷定則 Le Chatelier's rule, 182.
鉬 Molybdenum, 572, 577.
鉬酐 Molybdic anhydride, 577.
鉬鋼 Molybdenum steel, 577.
鉬酸銨 Ammonium molybdate, 577.
鉀 Potassium, 252.
鉀玻璃 Potash glass, 252.
鉀明礬 Potash alum, 549.
鉀質肥料, 480.
硼 Boron, 242.
硼酸 Boric acid, 243.
硼砂 Borax, 243.
硼砂珠反應 Borax bead test, 244.
煤 Coal, 262.
煤氣 Coal gas, 264.
煤焦油 Coal tar, 264, 297.
愛得 Eyde, 204.
愛克滿 Christiaan Eijkman, 375.
愛菲靈 Epherin, 406.
羥基 Hydroxyle radical, 308.
羥基酸 Hydroxylic acid, 327.
羧基 Carboxyl, 327.
羧酸 Carboxylic acids, 327.
鈷 Cobalt, 583, 605.
鈷鉻鐵 Stellite, 240.
鈰 Cerium, 551.

鈰羣 Cerium group, 551.
酯 Esters, 340.
酯化反應 Esterification, 340.
蓋呂薩克 Louis J. Gay-Lussac, 63, 70.
蓋呂薩克塔 Gay-Lussac tower, 155.
葡萄酒 Port, 311.
葡萄糖 Grape sugar, Glucose, 350.
當量 Equivalent, 93.
當量液 Normal solution, 108.
極性液體 Polar liquid, 117.
極性化合物 Polar compounds, 448.
酪酸 Butyric acid, 330.
酪酸甘油酯 Tributyrin, 344.
路布蘭法 Le Blanc process, 476.
路布蘭 Nicolas Le Blanc, 475.
路易斯石 Lewisite, 643.
鉈 Alabamine, 135.
鉍 Bismuth, 225.
鈹 Beryllium, 525.
鈾 Uranium, 572, 633.
鉈 Thallium, 441.
韌性 Tenacity, 283.
瑪瑙 Agate, 247.
滑石 Soap stone, Talc, 250.
酮類 Ketones, 324.
蜂蠟 Bee wax, 343.
填料 Filler, 358.
崩變 Disintegration, 619.
飲料水 Drinking water, 41.
腳氣病 Beriberi, 373.
煆石膏 Plaster of Paris, 519.
鼓風爐 Blast furnace, 584.
解脂酵素 Lipase, 379.
農藝化學 Argricultural chemistry, 3.
腸蛋白酵素 Erepsin, 357.
暗鎳蛇紋石 Garnierite, 606.

十四畫

碳 Carbon, 259, 263.
碳化 Carbonization, 261.
碳酸 Carbonic acid, 265.
碳酸銨 Ammonium carbonate, 166.
碳酸鈉 Sodium carbonate, 475.
碳酸鉀 Potassium carbonate, 480.
碳酸鈣 Calcium carbonate, 511.
碳酸鍶 Strontium carbonate, 522.
碳酸鎂 Magnesium carbonate, 529.
碳化硼 Boron carbide, 243.
碳化矽 Silicon carbide, 249.
碳化鐵 Cementite, 588.
碳醯基 Carboxyl, 324, 327.
碳酸氫銨 Ammonium bicarbonate, 166.
碳酸氫鈉 Sodium bicarbonate, 480.
碳酸氫鉀 Potassium bicarbonate, 485.
碳酸氫鈣 Calcium bicarbonate, 512.
碳酸氫鎂 Magnesium bicarbonate, 529.
碳酸鍶礦 Strontianite, 522.
碳酸鋇礦 Witherite, 522.
碳氫化物 Hydrocarbons, 277.
碳水化合物, 349.

碳化物的化學 Chemistry of carbon compounds, 277.
鉻 Chromium, 573.
鉻鋼 Chrome steel, 573.
鉻酸 Chromic acid, 575.
鉻黃 Chrome yellow, 574.
鉻酐 Chromic anhydride, 574.
鉻明礬 Chrome alum, 549, 577.
鉻鐵礦 Chromite, 572.
鉻鎳齊 Nichrome, 573.
鉻酸鉀 Potassium chromate, 575.
鉻酸鉛礦 Crocoite, 563.
綠油 Anthracene oil, 298.
綠礬 Green vitriol, 601.
綠肥, 336.
綠寶石 Beryl, 525.
綠油精 Anthracene, 304.
蒸氣 Vapor, 109.
蒸氣壓 Vapor pressure, 109.
蒸餾水 Distilled water, 42.
蒸餾法 Distillation, 11, 42.
蒙鋼 Monel metal, 240.
蒙昂 Mond, 267.
蒙得氣 Mond gas, 267.
麻醉 Anaesthatic, 284.
酸類 Acids, 139.
酸度 Acidity, 168.
酸式鹽 Acid salt, 170.
酸性反應 Acid reaction, 138.
銀 Silver, 494, 499.
銀硃 Vermilion, 539.
銀鏡反應 Silver mirror reaction, 322.
銀氰化鉀 Potassium argentiocyanide, 505.
精製 Purification, 11.
精汁 Extract, 307.
精油 Essential oil, 304.
滲碳法 Cementation, 596.
滲透作用 Osmosis, 110.
滲透壓力 Osmotic pressure, 110.
熔煉 Smelting, 584.
熔劑 Flux, 586.
熔鐵劑 Thermit, 546.
維埃伊 Vieille, 638.
維生素 Vitamin, 373.
維生素缺乏症 Avitaminosis, 373.
蔥油 Anthracene oil, 298.
蔥醌 Anthraquinone, 304.
蔥醌鹼, 378.
飽和溶液 Saturated solution, 108.
飽和蒸氣壓 Saturated vapor pressure, 109.
飽和化合物 Saturated compounds, 282.
漂白粉 Bleaching powder, 518.
漂白作用 Bleaching action, 129.
滴定 Titration, 173.
滴定管 Burette, 173.
銨鹽 Ammonium salt, 163, 165.
銨明礬 Ammonium alum, 549.
漆布 Linoleum, 345.
漆油 Urushiol, 398.
銅 Copper, 494.

過錳酸鉀 Potassium manganate, 530.
錳青銅 Manganese bronze, 241, 498.
澱粉 Starch, 354.
澱色質 Lakes, 389.
澱粉水解酵素 Diastase, 377.
鋼 Steel, 538.
鋼精, 542.
鋼筋混凝土 Steel reinforced concrete, 257.
橡膠 Caoutchouc, 292.
橡皮 Rubber, 293.
橡膠糖 Galactose, 354.
機械紙漿 Mechanical pulp, 359.
機械潤滑油 Lubricating oil, 296.
醚 Ether, 319.
醚類 Ethers, 330.
糖精 Saccharin, 336.
糖蜜 Molasses, 353.
靛白 Indigo white, 388.
靛藍 Indigo, 388.
凝析 Coagulation, 413.
凝膠 Jelly, 415.
錯鹽 Complex salt, 551.
錯離子 Complex ion, 551.
錫 Tin, 553.
錫石 Cassiterite, 553.
鍵 Bond, 94.
磚 Brick, 258.
鍊 Illenium, 579.
鍺 Germanium, 569.
學說 Theory, 63.
邁爾 Victor Meyer, 80.
煤油 Kerosene, 296.
濃度 Concentration, 103.
輻射能 Radiant energy, 3.
黏滯性 Viscosity, 83.
諾貝爾 A. B. Nobel, 317, 638.
燧石玻璃 Flint glass, 252.
膠狀炸藥 Cordite, 639.
樹脂黃 Resorcin yellow, 393.
隱顯墨水 Sympathetic ink, 606.
霍布開來石 Hopealite, 231.

十七畫

鞣酸 Tannic acid, 338.
鞣質 Tannin, 338.
鞣酸亞鐵 Ferrous tannate, 605.
薄荷油 Peppermint, 395.
薄荷腦 Menthol, 397.
薄荷酮 Menthone, 397.
擴散 Diffusion, 81.
擴散定律 Law of diffusion, 81.
醛基 Aldehyde radical, 325.
醛類 Aldehydes, 325.
鎂 Magnesium, 525, 536.
鎂氧 Magnesia, 527.
鍶 Strontium, 509, 521.
鍶 Masurium, 579.
黏土 Clay, 258.
醣類 Carbohydrates, 349, 372.
曙紅 Eosin, 393.
酞類 Phthaleins, 393.
龍腦 Borneod, 397.
膽礬 Blue vitriol, 499.

鍛鐵 Wrought iron, 588.
癌腫 Cancer, 620.
薩羅爾 Salol, 337.
賽璐珞 Celluloid, 361.
營養素 Nutriment, 371.
鍍鋅鐵 Galvanized iron, 531.
縱火劑, 653.
應用化學 Applied chemistry, 6.
縮脲反應 Biuret reaction, 368.
環狀化合物 Ring compounds, 301.
黃蛋白反應 Xanthoproteic reaction, 368.

十八畫

離子 Ion, 115.
離解 Dissociation, 177.
離子化 Ionization, 116.
離子價 Valence of ion, 149.
離子方程式 Ionic equation, 171.
離子化傾向 Ionization tendency, 455.
磷 Phosphorus, 210.
磷光 Phosphorescence, 212.
磷酐 Phosphoric anhydride, 216.
磷化氫 Hydrogen phosphide, Phosphine, 214.
磷酸鈣 Calcium phosphate, 218, 521.
磷蛋白質 Phosphoprotein, 366.
磷鈰鑭砂 Monazite sand, 135.
鎢 Tungsten, 577.
鎢酸 Tungstic acid, 578.
鎢酐 Tungstic anhydride, 578.
鎢鋼 Tungsten steel, 578.
鎢酸鈉, Sodium tungstate, 577.
鎢錳鐵礦 Wolframite, 577.
臨界點 Transition point, 146, 539.
臨界程 Critical range, 594.
臨界溫度 Critical temperature, 83.
臨界壓力 Critical pressure, 83.
鎳 Nickel, 533, 606.
鎳鉻齊 Nichrome, Chromel, 241.
鎳銅齊, 498.
鎳蓄電池 Nickel storage battery, 607.
雙鍵 Double bond, 285.
雙光氣 Diphosgene, 649.
雙分解作用 Double decomposition, 15.
焰 Flame, 262.
焰色反應 Flame reaction, 420.
檸檬酸 Citric acid, 334.
檸檬酸鐵銨 Ammonium ferric citrate, 605.
轉化爐 Converter, 590.
轉化作用 Inversion, 352.
轉化酵素 Invertase, 353.
鎵 Gallium, 420, 541.
鎘 Cadmium, 525, 535.
鹽灰 Potash, 485.
顏料 Pigments, 589.
醫化學 Medical chemistry, 6.
瀉利鹽 Epsom salt, 529.
雜醇油 Fusel oil, 315.
癒創木酚 Guaiacol, 312.

鏈化合物 Chain compounds, 282.

十九畫

煙藥 Dynamite, 317, 636.
爆鳴氣 Detonating gas, 49.
爆性銻 Explosive antimony, 224.
爆炸混合劑 Explosive mixture, 636.
礦脂 Vaseline, 296.
礦滓 Slag, 586.
藍寶石 Sapphire, 542.
藍印術 Blue print, 604.
瀝青 Pitch, 296, 298.
瀝青鈾礦 Pitch blende, 577, 613.
蟻醛 Formaldehyde, 323.
蟻酸 Formic acid, 328.
顛茄鹼 Atropine, 400.
顛茄精 Atropine, 400.
藥化學 Pharmaceutical chemistry, 6.
獸炭 Animal charcoal, 262.
鯨蠟 Spermaceti, 343.

二十畫

鐘銅 Bell metal, 241.
鐘乳石 Stalactite, 513.
懸濁液 Suspension, 404.
懸膠液 Suspensoid, 409.
蘇打 Soda, 475.
蘇打灰 Soda ash, 480.
蠟 Wax, 342.
蘋果酸 Malic acid, 334.
罌粟鹼 Morphine, 402.
礬砂 Alumdum, 547.

二十一畫

鐵 Iron, 583.
鐵鋁氧石 Bauxite, 542.
鐵氰化鉀 Potassium ferricyanide, 603
鐳 Radium, 609, 616.
鐳射氣 Radium emanation, 39, 619.
櫻草黃 Primaline, 393.
攝影 Photograph, 504.
爆炸藥 Detonating explosives, 636.
纈草酸 Valeric acid, 329.
灌電 Charge, 465.

二十二畫

鑄鐵 Cast iron, 587.
髓質部 Medullary cell, 382.

二十三畫

變原子價 Variable valence, 91.
變性酒精 Denatured alcohol, 310.
顯像液 Developing solution, 504.
纖維素 Cellulose, 357.

二十四畫

鹼 Alkali, 163.
鹼式鹽 Basic salt, 171.
鹼性反應 Alkaline reaction, 165.
鹼族元素 Alkali metals, 468.
鹼土族元素 Alkaline earth metals, 509.

鹼式碳酸鉛 Basic lead carbonate, 567.
鱗片 Scale, 382.
鱗雲母 Lepidolite, 463.
釀母菌 Yeast, 306.

二十五畫

鹽 Salt, 169.
鹽基 Base, 168.
鹽酸 Hydrochloric acid, 137.
鹽湖 Salt lake, 472.
鹽基度 Basicity, 140.
鹽析法 Salting out, 346.

外來字

α 質點 Alpha particles, 617, 631.
α 變體(鋼) Alpha modification, 594.
α 射線 Alpha ray, 616.
β 質點 Beta particles, 617.
β 射線 Beta ray, 617.
γ 射線 Gamma ray, 618.
E. C. 火藥 E. C. powder, 638.
pH 值 pH value, 187
T. N. T. Trinitro toulene, 303, 638.
X 射線 X ray, 430.
X 射線光譜 X ray spectrum, 432.

封　底