遵照修正課程標準編著

建國教科書

高級中學

化學

上冊

編著者 黃鼎

校訂者 [illegible]



正中書局印行

原子量表

(1945年)

元素	符號	原子序	原子量	元素	符號	原子序	原子量
鋁 Aluminum	Al	13	26.97	鉬 Molybdenum	Mo	42	[illegible]
銻 Antimony	Sb	51	121.76	釹 Neodymium	Nd	60	[illegible]
氬 Argon	A	18	39.944	氖 Neon	Ne	10	[illegible]
砷 Arsenic	As	33	74.91	鎳 Nickel	Ni	28	[illegible]
鋇 Barium	Ba	56	137.36	氮 Nitrogen	N	7	[illegible]
鈹 Beryllium	Be	4	9.02	鋨 Osmium	Os	76	[illegible]
鉍 Bismuth	Bi	83	209.00	氧 Oxygen	O	8	[illegible]
硼 Boron	B	5	10.82	鈀 Palladium	Pd	46	[illegible]
溴 Bromine	Br	35	79.916	磷 Phosphorus	P	15	[illegible]
鎘 Cadmium	Cd	48	112.41	鉑 Platinum	Pt	78	[illegible]
鈣 Calcium	Ca	20	40.08	鉀 Potassium	K	19	[illegible]
碳 Carbon	C	6	12.010	鐠 Praseodymium	Pr	59	140.92
鈰 Cerium	Ce	58	140.13	鏷 Protactinium	Pa	91	[illegible]
銫 Cesium	Cs	55	132.91	鐳 Radium	Ra	88	[illegible]
氯 Chlorine	Cl	17	35.457	氡 Radon (Niton)	Rn	86	[illegible]
鉻 Chromium	Cr	24	52.01	錸 Rhenium	Re	75	[illegible]
鈷 Cobalt	Co	27	58.94	銠 Rhodium	Rh	45	[illegible]
鈮 Columbium	Cb	41	92.91	銣 Rubidium	Rb	37	[illegible]
銅 Copper	Cu	29	63.57	釕 Ruthenium	Ru	44	[illegible]
鏑 Dysprosium	Dy	66	162.46	釤 Samarium	Sm	62	[illegible]
鉺 Erbium	Er	68	167.2	鈧 Scandium	Sc	21	[illegible]
銪 Europium	Eu	63	152.0	硒 Selenium	Se	34	[illegible]
氟 Fluorine	F	9	19.00	矽 Silicon	Si	14	[illegible]
釓 Gadolinium	Gd	64	15 .9	銀 Silver	Ag	47	[illegible]
鎵 Gallium	Ga	31	69.72	鈉 Sodium	Na	11	[illegible]
鍺 Germanium	Ge	32	72.60	鍶 Strontium	Sr	38	[illegible]
金 Gold	Au	79	197.2	硫 Sulfur	S	16	[illegible]
鉿 Hafnium	Hf	72	178.6	鉭 Tantalum	Ta	73	[illegible]
氦 Helium	He	2	4.003	碲 Tellurium	Te	52	[illegible]
鈥 Holmium	Ho	67	164.94	鋱 Terbium	Tb	65	[illegible]
氫 Hydrogen	H	1	1.0080	鉈 Thallium	Tl	81	[illegible]
銦 Indium	In	49	114.76	釷 Thorium	Th	90	[illegible]
碘 Iodine	I	53	126.92	銩 Thulium	Tm	69	[illegible]
銥 Iridium	Ir	77	193.1	錫 Tin	Sn	50	[illegible]
鐵 Iron	Fe	26	55.85	鈦 Titanium	T	22	[illegible]
氪 Krypton	Kr	36	83.7	鎢 Tungsten	W	74	183.92
鑭 Lanthanum	La	57	138.92	鈾 Uranium	U	92	238.14
鉛 Lead	Pb	82	207.21	釩 Vanadium	V	23	50.95
鋰 Lithium	Li	3	6.940	氙 Xenon	Xe	54	[illegible]
鑥 Lutecium	Lu	71	174.99	鐿 Ytterbium	Yb	70	173.04
鎂 Magnesium	Mg	12	24.32	釔 Yttrium	Y	39	88.92
錳 Manganese	Mn	25	54.93	鋅 Zinc	Zn	30	65.38
汞 Mercury	Hg	80	200.61	鋯 Zirconium	Zr	40	91.22

編輯大意

一、本書係遵照 教育部二十五年六月所頒高級中學化學課程標準編成，全書約二十萬言，足供講習一學年之用.

二、本書內容項目，除將化學之基本事實與原理，循序說明外；並將化學對於工業、農業、醫藥、衛生、國防、和日常生活有重要關係的事項，擇要介紹，務期理論和實用並重，以適合高中學生的需要.

三、初中畢業學生，學力尚恐不足，所以編者對化學現象，都由淺易處入手，說明務求簡明，至一切定義和定理，亦循序演進，詳加敍述，藉以確立化學基礎的知識.

四、化學是一種理論實驗平行並重的科學，在初步定量分析操作上，能藉計算方法以明化學原理之所自，編者對於這點曾便爲解釋，俾學生可以養成應用實驗事項和有法則的思考方法，以推求結論的習慣.

五、最近化學進步,以放射性物質、原子結構理論、膠體化學、營養化學、生理化學、病理化學及毒氣化學最爲顯著,本書亦酌量採入,將已證實的新學說,詳細說明,以引起學者的興趣.

六、化學史蹟和化學與人生的關係,均於本書適當處所略加敍述,俾學者對於已往化學家努力的經過,與化學研究的目的和收穫,可得一簡明概念.

七、本書所採化學名詞,皆依據教育部所公布之化學命名原則,權度按萬國通制,溫度全係攝氏分度計法;至化學藥物及礦物名詞,則採自教育部所公布之藥學名詞和礦物學名詞二書,以求統一.

八、採用本書的教師,如有意見,希不吝見示,以便修正.

本書之成,多得同學薛鴻達兄之助力;又承前輩薛德炯先生對本書之編寫,指示至多,並於付印時代爲校正.謹誌數言,以表謝意.

編者黃素封識於上海

二十七年八月十八日

目　次

緒論

物質… … … … … … … 1
物質的變化… … … … … 1
物質的特性… … … … … 2
物質與能… … … … … … 2
能量不滅律… … … … … 3
化學與物理學… … … … …4
研究化學的目的… … … … 4
化學的分類… … … … … 5

第一章　元素和化合物

混合物… … … … … … …7
化合物… … … … … … …7
元素… … … … … … … 8
元素的物理性質… … … … 8
元素的存在和分佈… … … 9
元素的名稱… … … … … 9
物質的製… … … … … 11

第二章　化學變化

物理變化與化學變化… 13
化學變化的種類… … … …13
化學能… … … … … … 15
影響於化學變化時的狀況 15
物質的化學行爲… … … …16
化合力 … … … … … …16

第三章　空氣

燃燒素學說… … … … … 17
空氣的成分… … … … … 18
空氣的性質… … … … … 22

第四章　氧和臭氧

氧的存在… … … … … …24
氧的製取… … … … … …24
氧的性質… … … … … …26
氧化與燃燒… … … … … 27
氧的用途… … … … … …28
臭氧… … … … … … … 29
臭氧的製取… … … … … 29
臭氧的性質… … … … … 29

第五章　氮

氮的存在… … … … … …32
氮的製取… … … … … …32
氮的性質… … … … … …34
氮的用途… … … … … …34

第六章 氮族元素

氮族元素… … … … … 36
氮… … … … … … … 37
氫和氮… … … … … … 39
氮、氫、氨… … … … … 39

第七章 水

天然水… … … … … … 40
飲料水… … … … … … 41
蒸餾水… … … … … … 41
水的性質… … … … … … 42
水的組成… … … … … … 43

第八章 氫

氫的存在… … … … … 46
氫的製取… … … … … 47
氫的性質… … … … … 48
氫的用途… … … … … 49
重氫和重水… … … … … 50

第九章 過氧化氫

組成… … … … … … … 53
過氧化氫的製取… … … … 53
過氧化氫的性質和用途… 54

第十章 基本學說和定律

質量不滅律… … … … … 56
定比定律… … … … … … 57
化合量… … … … … … 59
倍比定律… … … … … … 60
互比定律… … … … … … 62
氣體反應定律… … … … 62
原子說、分子說… … … … 63
分子量與原子量的意義… 65
氣體的分子量… … … … 66
克分子量… … … … … … 67
求原子量的方法… … … 67

第十一章 氣體的性質

氣體體積與壓力的關係… 74
氣體體積與溫度的關係… 75
氣體體積與壓力溫度的關係… … … … … … … 77
分壓定律… … … … … … 78
揮發性物質的分子量測定法… … … … … … 80
擴散定律… … … … … … 81
物質中的分子狀況… … … 82

第十二章 化學式

原子的符號… … … … … 85
實驗式… … … … … … 87
分子式… … … … … … 88
分子式的意義… … … … 88
實驗式與分子式… … … … 90
原子價… … … … … … 91
化合當量… … … … … … 92
結構式… … … … … … 93
化學方程式… … … … … 94

化學方程式的作法… … 96
已述各化學變化的方程式
… … … … … … … 97
化學方程式的應用… … 99

第十三章　溶液

溶劑、溶質、和溶液… … 102
溶解度… … … … … … 102
結晶水… … … … … … 106
乾燥劑… … … … … … 107
濃度… … … … … … … 108
溶液的蒸氣壓… … … 108
溶液的滲透壓… … … 110
溶液的沸點和冰點… … 111
非揮發物質的分子量的測
定 … … … … … … … 113
電離… … … … … … … 114
電離說… … … … … … 116
離子的性質… … … … 118
電解的說明… … … … 119

第十四章　鹵素

氯的存在… … … … … 122
氯的製取… … … … … 122
氯的性質及用途… … … 124
氯化氫… … … … … … 127
次氯酸… … … … … … 128
溴… … … … … … … 129
溴化氫… … … … … … 130
碘… … … … … … … 131
碘化氫… … … … … … 132
氟… … … … … … … 133
氟化氫… … … … … … 134
鹵素… … … … … … … 134

第十五章　鹽酸

氯化氫與鹽酸… … … 137
鹽酸的工業製法… … … 137
鹽酸的性質… … … … 138
鹽酸的用途… … … … 139
酸類… … … … … … … 139

第十六章　硫

硫的存在… … … … … 142
硫的精製… … … … … 142
硫的性質和用途… … … 143
硫的同素異形物… … … 145
二氧化硫… … … … … 146
三氧化硫… … … … … 148
硫化氫… … … … … … 149
二硫化碳… … … … … 151

第十七章　硫酸、亞硫酸

硫酸的製法… … … … 153
硫酸的性質和用途… … 157
亞硫酸… … … … … … 159
氧族元素… … … … … 160

第十八章　氨

氨的存在和製取… … … 162
氨的性質與用途… … … 163

氫氧化銨… … … … … 164
銨鹽… … … … … … … 165
基或根… … … … … … 167
鹽基… … … … … … … 168
酸和鹼的强弱… … … … 169
鹽… … … … … … … 169
鹽的種類… … … … … 170
中和的說明… … … … … 171
酸和鹼的定量… … … … 171

第十九章 化學平衡

反應速度… … … … … 175
可逆反應… … … … … 176
化學平衡… … … … … 177
質量作用定律… … … … 178
平衡的移動… … … … … 180
電離平衡、電離度… … … 183
溶解度積… … … … … 184
氫離子濃度… … … … … 187
溶液中反應的完成… … … 188
水解作用… … … … … 190

第二十章 氮的氧化物

一氧化氮… … … … … 193
二氧化氮… … … … … 194
一氧化二氮… … … … … 195
三氧化二氮和五氧化二氮
… … … … … … … … 196

第二十一章 硝酸、亞硝酸

氮的含氧酸… … … … … 198
硝酸的製法… … … … … 198
硝酸的性質和用途… … … 199
亞硝酸… … … … … … 201

第二十二章 氰、空中氮的固定

氰的製取和性質… … … 203
氰化氫… … … … … … 203
空中氮的固定… … … … 204
電弧法… … … … … … 204
氰胺法… … … … … … 206
合成氨法… … … … … 206
氮肥料… … … … … … 208

第二十三章 磷、砷、銻、鉍、及其化合物

磷的存在… … … … … 210
磷的製法… … … … … 210
磷的性質… … … … … 211
火柴… … … … … … … 213
磷化氫… … … … … … 214
氯化磷… … … … … … 215
五氧化二磷… … … … … 216
磷酸… … … … … … … 216
磷酸鹽肥料… … … … … 218
砷… … … … … … … 218
砷化氫… … … … … … 219
三氧化二砷… … … … … 220

砷酸… … … … … … 222
銻… … … … … … 222
銻化氫… … … … … 224
三氧化二銻和銻酸… … 224
鉍… … … … … … 225
硝酸鉍… … … … … 225
氮族元素… … … … 226

第二十四章　催化作用

催化劑… … … … … 227
催化作用… … … … 228
工業化學上的應用… … 229

第二十五章　金屬與合金

金屬的物理性質… … 232
金屬的化學性質… … 234
合金的製法和性質… … 236
重要合金的成分和用途…239

第二十六章　硼

硼… … … … … … 242
硼酸… … … … … … 242
硼砂… … … … … … 243

第二十七章　矽

矽的存在和性質… … 246
二氧化矽… … … … 247
水玻璃… … … … … 248
碳化矽… … … … … 249
矽酸… … … … … … 249

第二十八章　窯業

玻璃… … … … … … 251
陶瓷器… … … … … 253
琺瑯… … … … … … 255
水泥… … … … … … 255
磚瓦… … … … … … 258

第二十九章　碳

碳的存在… … … … 259
碳的同素異形物… … 259
碳的通性… … … … 263
煤的乾餾、煤氣… … … 264
水煤氣和發生爐煤氣… 266
二氧化碳… … … … 267
一氧化碳… … … … 270
口氫化碳… … … … 271
焰的生成和構造… … 272
焰的光輝與溫度… … 274

第三十章　碳氫化合物、石油

有機化合物… … … … 276
碳氫化合物… … … … 277
甲烷… … … … … … 278
乙烷… … … … … … 279
烷屬烴… … … … … 279
鹵化烷基物… … … … 283
三氯甲烷… … … … 284
三碘甲烷… … … … 285

乙烯… … … … … … … 285
烯屬烴… … … … … … 287
乙炔… … … … … … … 288
炔屬烴… … … … … … 289
同分異構物… … … … … 290
橡膠… … … … … … … 292
石油… … … … … … … 294
煤焦油的分餾… … … … 297
苯… … … … … … … … …298
苯的結構… … … … … …299
甲苯、二甲苯… … … … …303
萘和蒽… … … … … … 303

第三十一章 醇、醚、醛、酮

乙醇的製造… … … … … 306
乙醇的性質和用途… … … 307
精酒飲料… … … … … 310
木材的乾餾… … … … … 312
甲醇… … … … … … … 312
醇類… … … … … … … 314
雜醇油… … … … … … 315
甘油… … … … … … … 315
硝化甘油… … … … … 316
酚、甲酚… … … … … … 317
苦味酸… … … … … … 318
乙醚… … … … … … … 319
醚類… … … … … … … 320
醛類… … … … … … … 321
甲醛… … … … … … … 323
乙醛… … … … … … … 324
酮類、丙酮… … … … … 324

緒　論

§1. 物質

自然界的一切，大至整個宇宙，小至一粒塵埃，其間生物體和無生物體的構成，形色雖然萬殊，但都有一個共通的性質，即：

"佔有空間的位置，且多少具有質量，經過吾人感官的知覺，得認識其存在."

因為僅藉物體在空間的佔有性，尚不足使吾人明白區分，必從構成物體的實質，即物質(Substance)，所具的特性加以辨識，方纔可以一一類別．物質的形態、比重、色、臭、味、熔點、沸點、導電性、溶解度、……等等，大率均不相類，即偶有共同的一點，亦終有不一致的所在；據此，即可由直接或間接的觀察或試驗，得能眞確識別各種物質，以至於各種物體．

§2. 物質的變化

物質雖然具有各種特異的性質，但非"始終如一"

地存在於自然界中,生物體的新陳代謝,以及生長、衰、亡;無生物體中岩石的崩解;金屬的鏽蝕;建築物的傾圮等等——凡此皆表現着瞬息不停地變化.譬如液態的水,能氣化而爲水汽,亦能凝成固態的冰塊.又如置鐵塊於陰溼之處,久之則表面起一層紅樓色粉末;且因此而影響及於其體積的脹縮,組織的疎密,磁性感受的久暫.凡此種種自然現象(Natural phenomena),都是以物質爲研究對象的自然科學家所必須注意的.

§3. 物質的特性

考察各種物質時,一方既須就其表面的形態、顏色、比重、硬度、光澤等等,加以鑑別,一方更應分析其組織上或組成上的異同,與經過變化前後的差別,然後始可得一概念.

物質的形態、顏色、比重、硬度、光澤等等,通稱爲物理性質(Physical property),簡稱物性.鐵在空氣中會生鏽,牛乳露置空氣中會酸敗,則屬於化學性質(Chemical property),簡稱化性.無論物理性質或化學性質,均爲研究化學者所不可忽略.

§4. 物質與能

物質與能(Energy)有最密切的關係,'能'存在於物

質的自身中,可表現而爲功 (Work). 俄斯特發爾特氏 (Wilhelm Ostwald 1853–1932) 謂"能卽爲功,凡功所生或生功者皆爲能"*. 換言之,能就是作功的力量. 物質因靜止和運動的不同,於是儲蓄或表現於功的情形遂有改變,物質的性質,由其所具的能而決定;而能的變化,往往可伴起或誘起物質的變化,因此研究物質時,須要注意能的變化.

§5. 能量不滅律**

能有多種形式,主要的如下:

1. 輻射能 (Radiant energy)——光能 (包括可見光線及不可見的紫外線、赤外線等).

2. 化學能 (Chemical energy)——物質起化學變化時所吸收或所放散的能. 煤燃燒時,其中的化學能卽放散而爲熱和光.

3. 位能 (Potential energy)　　4. 動能 (Kinetic energy)

5. 電能 (Electrical energy)　　6. 熱能 (Heat energy)

各種形式的能是可互相轉變的,例如燃煤時化學能卽變成熱能,加熱於汽鍋中的水,可使蒸汽機動作,熱能便變成機械能. 如再以運轉發電機,機械能便變成電能. 電流經過電燈時,電能又變成光能. 光作用於照相片,其上的溴化銀卽生變化,光能又變成化學能了. 所以有如下的能量轉變律 (Law of transformation of energy):

"任何一種能,皆可直接或間接變爲另一種的能."

---

*見湯元吉等譯化學原理 (W. Ostwald: *Prinzipien der Chemie*) p. 8, 商務版.

**學習本節時,可參考前年所習初中物理學.

一切形式的能易於完全轉變成熱能,故測計能量時,可根據其所發生的熱能.在任何形式的能的轉變中,未變化前的能所能變成的熱量,與變化後的能所能變成的熱量完全相等.根據許多次精確的測計和試驗,發見了如下的定律:

"在一種物體系中,所儲的能量,永不創生或消滅."

這叫做能量不滅律 (Law of conservation of energy). 凡在一物體系中,若非自系外加入能量,或自系內逸出能量,則能量決無改變.

綜合言之,可說:"能的形式可以轉變,但能量則不能生滅."

§6. 化學與物理學

化學 (Chemistry) 與**物理學** (Physics) 研究的對象,同爲物質和能的關係.大體而言,化學所討論的是物質的化學性質的變化,以及物質的化性與能的關係,至於物理學所討論的大都是各種形式的能,(如聲、光、熱、電及機械能,)以及物質的物性與能的關係.化學和物理學之間,並無嚴格的畛別,常有多數問題和現象,必須由二者共同解決方可.

§7. 研究化學的目的

化學爲研究物質的化性的變化的科學,根據精密實驗和觀察的結果,加以推理,以闡明各種物質的組成、製法、性質、和用途.並研究物質各種化學變化間

的相互關係,和共遵的定律

化學上種種發明,大多皆切合於人生的需要,凡一切工藝品、醫藥、肥料、食物等研究皆屬化學範圍,因而建立輓近突飛猛進的工業、農業和[illegible]等事業.化學一方面可改善人類的生活,一方面又可征服自然界中物質結構的神祕性,滿足人類的求知慾.至於研究火藥和毒氣等的國防化學,更爲近代化學的巨大貢獻.

§8 化學的分類

物質的化學變化,至爲複雜,因此研究範疇,亦隨之而變,茲就其大體分述如下:

(1) **理論化學**——亦稱物理化學,專研究化學變化的原理,冀由此而發現一切變化的律則.

(2) **無機化學**——研究各元素及碳化合物以外各物質的性質和變化.

(3) **有機化學**——亦稱碳化合物的化學,專研究一切碳化合物的性質和變化.

(4) **分析化學**——由檢驗物質的成分和組成,以辨識其異同.其中以檢驗各物質中有何種成分爲手段的稱曰定性分析,以測定各成分的比量爲目標的

稱曰定量分析.

(5) **應用化學**——利用化學方法,加工改變天然資源爲人工物品的,悉屬於應用化學,故其範圍甚廣.其中主要的部門,計有**工業化學**、**農藝化學**、**醫化學**和**藥化學**等.

(6) **生物化學**——專門研究生物及人體中的一切化學變化.

這本高中化學是摘取以上各門化學的基本智識而編成的,專供高中學生開始研究化學之用.其目標在使學生得知化學的根本智識,對於化學獲得明確的觀念;養成學生敏銳的觀察力和精確的思考力;並闡明化學與國防、工業、農業、醫藥、衛生、和家庭等的關係,以及利用自然資源的方法.

習 題

1. 物質與物體有何分別?又物質和物體孰多?
2. 試舉五點說明物理性質和化學性質.
3. 有人主張稱化學曰"質學",這名詞合理麼?試述你的見解.
4. 試就平日觀察世事所得,列舉數例以示化學智識對於國防、工業、農業、醫藥、衛生、和家庭生活有密切的關係.

第二章 元素和化合物

§9. 混合物

取硫粉與任意量的鐵屑，研和而成一種棕黑色的粉末．置此種粉末少許於紙上，下用磁鐵吸引，鐵屑感受磁性漸與硫粉分離．另取此混合物加入二硫化碳，硫即溶解，再經過濾，鐵屑便得分開．

將兩種或兩種以上的物質，以任意比率混合，再經機械作用的研和，表面看來似乎已成爲一種新物質，若以物理的方法處理之，仍可分開，並不因此而消失或改變原來物質的特性．這樣的新物質，叫做混合物 (Mixture)．

§10. 化合物

取硫粉與鐵屑，按 16：27.92 的定比配合，置試管中加熱．在極高溫度時，即放強烈的光焰；靜置之後，試細察新物質的密度、光澤、和硬度等，皆與原來的硫和鐵迥不相同．雖仍用上節所舉的方法處理，亦不能分離；這種新物質，叫做硫化鐵．

由兩種或兩種以上的物質,按定量比配合,且經化學作用所成的新物質,若非再經過化學方法的處理,則不能分開.同時,在此作用前後的物性和化性,皆完全改變;這種新物質,叫做**化合物** (Compound).

§11. 元素

一種物質,不論用物理的或化學的方法,終不能分解而成其他兩種以上的不同性質的物質;反之,亦不能由異種物質化合製成.而且,在其任何部分上,均呈現一種均態(Homogeneous state).這種物質叫做**元素** (Element).化合物雖亦具有均態現象,但爲比較複雜的結合體,與單純的物質,並不全同.

§12. 元素的物理性質

已爲吾人所發見的元素,在標準狀況下 (0°C 及 760 m.m. 汞柱),有 11 種爲氣態,液態的僅汞和溴 2 種,其餘均成固態而存在.至於固態元素的熔點,最低的銫約 28.5°C;有數種極高,除電爐的高熱外,不能使之熔解.元素以不與他物化合的狀態而單獨存在的,特名**單體** (Simple substance). 例如,空氣中有氮和氧的單體存在.

§13. 元素的存在和分布

在自然界中,以單體而產生的元素,稱爲游離態或自由態 (Free state), 如氧、氮、金、銅等等.以化合物而產出的,稱曰化合態 (Combined state). 現在所知道的元素共有92種;這92種元素存在世界上的量,各不相同,其中大部分爲量甚少;存在較多的不過20種.

據克拉克氏(Frank Wigglesworth Clark 1847–). 測度大氣、地殼(深達16仟米)和海洋中主要元素的存量,得如下的百分率的比較表:

氧	49.20%	氯	0.19%
矽	25.67%	磷	0.11%
鋁	7.50%	錳	0.09%
鐵	4.71%	碳	0.08%
鈣	3.39%	硫	0.06%
鈉	2.63%	鋇	0.04%
鉀	2.40%	氮	0.03%
鎂	1.93%	氟	0.03%
氫	0.87%	鍶	0.02%
鈦	0.58%	其他各種元素	0.47%
合	計		100.00%

由上表可知氧約占$\frac{1}{2}$; 而組成地殼主要成分的元素矽,約占$\frac{1}{4}$; 碳元素雖然形成無數的化合物,且和人生有極深切的關係,但存量却甚少.

元素可分爲金屬元素和非金屬元素兩大類. (1)

金屬元素 (Metallic element) 如金、銀、銅、鐵、和錫等等,大多成爲固體,有光澤和延展性,爲熱和電的良導體,共計約 60 餘種; (2) **非金屬元素** (Non-metallic element) 如氧、氮、硫、磷、氯、和碳等等,不具金屬的特性,約20餘種.

§14. 元素的名稱

元素名稱除少數金屬如金、銀、銅、鐵、錫、鉛等等,我國固有命名之外,其他皆由轉譯而來.原文命名方法,除採用拉丁名(如金 Au=aurum; 銀 Ag=argentum)之外,多依物理性質[1]和化學性質[2]而定;亦有從國名[3]和地名[4]而起,更有根據神話[5]或發見時的情況[6]者.美國韋刻思女士著有化學元素發見史[7]一書,敍述甚詳.我國譯名凡

(1) 如 Chlorine (氯)由希臘文 *chloros* 而來,其意爲綠; 又 Iodine (碘)由希臘文 *ion* (紫羅蘭)和 *eidos* (形色)二字而成.均示物性字.

(2) 如 Argon (氬)由希臘文 *a* (不) *ergon* (工作)二字而成,以示其性不活潑,而不和其他元素起化合作用.

(3) 如 Polonium (釙)一名詞,乃發見者居禮夫人紀念其祖國波蘭 (Poland) 者.

(4) 如 Alabamine (砹) 乃發見者美國阿利松氏 (Alison) 紀念其住在地阿拉巴馬州 (Alabama) 而定.

(5) 如 Titanium (鈦) 乃由 Titans 一字而來,原爲希臘神話中的太坦神族名稱.

(6) 如 Helium (氦)乃初用分光鏡研究色球 (Chromosphere) 時,所發見太陽中所存的一種元素,以爲非地上所有,因之此名——希臘文稱"太陽"爲 *helios*.

(7) Mary E. Weeks 著 *The Discovery of the Elements*; 商務國有文庫第二集有摘譯本,名化學元素發見史.

"元素之名各以一字表之;在尋常狀況下爲氣態者從气;爲液態者從水;金屬元素之爲固態者從金;非金屬元素之爲固態者從石"(見教育部頒化學命名原則,§7).本書卷首所附的元素表,可以參閱.

§15. 物質的精製*

觀察和實驗一種物質時,常因混有其他雜質而得不良結果.同一物質,固然常呈同一特性,但若混雜其他物質而不純粹時,卽足影響其性狀.爲避免此種弊端,須利用精製(Purification)手續,以除去其中所混合的不純粹部分.

精製物質所常用的處理法,茲依物態的不同,分述如下:

(a) 固體　凡晶體物質可先於較高的溫度時,製成其飽和溶液,然後冷却,使純粹晶體由溶液中析出,名曰再結晶法(Recrystallization);如係昇華性的固體,可先加熱使之昇華(Sublimation),然後冷却,使復凝爲固體.

(b) 液體　如液體中雜有固體,可用過濾法(Filtration)移去;若溶有固體,可用蒸餾法(Distillation)移去.若爲兩種以上液體混合物,則可利用沸點的差異,舉

*本節亦可移在溶液一章之後講授.

行分餾法 (Fractional distillation) 以分離各種液體.

(c) 氣體 混合的氣體,可用適當的吸收裝置,以除去某種混雜氣體.例如混合氣體中倘雜有二氧化碳氣體,使通過石灰水,便可除去.

設上列方法不能收精製的效果,則應利用化學藥品等,對雜質發生作用,以除去.

世界上的物質,絕對純粹的極少;所謂精製,不過使混合的雜質減少,物質更接近於純粹,以冀實驗研究的結果,得減少發生錯誤的可能性而已.

習 題

1. 古代的哲學家認爲"土、空氣、火、和水"爲宇宙的四元素,其致誤原因何在?

2. 爲何要察知各物質的特具性質?如何可以知道物質已發生化學變化?爲何要精製純物質?

3. 元素和化合物的分別何在?

4. 試將在尋常狀況下游離存在的元素,分爲氣態、液態、和固態三項列表記出.

5. 試列述精製物質的手續.

第二章 化學變化

§16. 物理變化與化學變化

由 §§9, 10 所舉的混合物和化合物的兩個實驗中,可見硫和鐵雖經混和,但鐵原有的磁性,和硫對二硫化碳的溶解性,仍不消失.若鐵硫的混合物,一經加熱便與原來元素的性質,迥然不同.因此,由於所起變化的不同,遂稱前者爲物理變化,後者爲化學變化.

"凡物質在各種變化的經過中,僅改變其物理性質的,稱爲**物理變化**(Physical change);反之,若完全改變其特具的性質,而成另一種新物質的,則爲**化學變化** (Chemical change)."

簡言之,一爲物質的形態上變化,且變化的原因,一旦解除,或可恢復原狀;一爲物質的本質上的變化.冰、水、和汽,僅形態改變,而組成上始終未變;鐵塊的生銹,牛乳的酸敗,組成改變,外形也有改變.

§17. 化學變化的種類

物質所以誘起化學變化,其原因自非簡單,例如

變化時溫度和壓力等等,均有極大的影響;然就變化程序的本身而論,大概可以歸納爲下列四種:

(A) **化合作用** (Combination)

由兩種或兩種以上不同的物質,互相結合而產生一新物質,此種變化,謂之化合作用.可以簡式表之如下:

$$A+B\longrightarrow C.$$

箭頭(⟶)的方向,卽指示化學變化時進行的方向,例如

氫+氧⟶水 (§ 27)

(B) **分解作用** (Decomposition)

由一種物質或一種化合物,分解爲兩種或兩種以上的新物質,此種變化,謂之分解作用:

$$A\longrightarrow B+C+D\cdots\cdots$$

例如 水⟶氫+氧 (§ 45)

(C) **取代作用** (Displacement)

當一種元素與另一種化合物相遇時,將此化合物中某一元素的位置取而代之,成爲一種新化合物,而排出所取代的某一元素;此種變化,謂之取代作用:

$$[AB]+[C]\longrightarrow[AC]+[B]$$

如　　硫酸＋鋅⟶硫酸鋅＋氫　　(§ 51)

(D) **雙分解作用** (Double decomposition)

兩種化合物相遇，同時起分解作用，且互相交換其中某一元素，或原子團，使再化合成爲兩種新的化合物；此種變化謂之雙分解作用：

〔AB〕＋〔CD〕⟶〔AC〕＋〔BD〕

如　　硫酸＋過氧化鋇⟶硫酸鋇＋過氧化氫　(§ 54)

§ 18. 化學能

化學變化的進行或是制止，不僅物質的組成上有所改變，且有一種能的轉變表現．轉變時，不論爲吸收的抑發放的，皆表現於化學變化發生之際．這種能特稱曰**化學能** (Chemical energy)——通常所見，大多爲熱能和光能兩種．例如：

(1) 以鋅粒置稀硫酸中，則有氣體發生，同時溫度增高．

(2) 燃燒鎂帶，放強烈白光，僅餘微量的白灰．

化學能亦可稱爲物質的**內能** (Internal energy)，如使物質所內儲的化學能表現於外，可利用之以作功；即形成**自由能** (Free energy) 或**有效能** (Available energy)．

§ 19. 影響於化學變化時的狀況

狀況對於化學作用具有極大的關係,僅就吸收熱而論,可促進化合作用的速度(如硫化鐵的合成),亦可促進分解作用的速度(如蔗糖強熱後剩餘碳素).此外光能、電能、或機械壓力,以及衝擊力之類,同有助長分解和化合的作用.

§20. 物質的化學行爲

物質間彼此作用的方法,各有不同.如在空氣中加熱,有的經燃燒而化合;有的發白熾強光而化合;有的在高熱時始顯活潑,又有在常温時即行合成,更有始終不起變化的.綜合上述種種特點,可說全屬於物質的化學行爲(Chemical behavior).

§21. 化合力

不同的物質相遇之後,有的發生化學變化,有的完全不起任何反應;其發生化學變化的,速度亦有遲速之不同.除去另加的外力(狀況上的影響)而外,此種物質間所發生變化的可能,必別有一種互相吸引的力量存在.這種力叫做化合力(Chemical affinity),化合力也可以看作引起化學作用的原動力.

習 題

1. 物理變化和化學變化,各舉例說明.
2. 將火柴於匣邊磨擦,即生熱和光,試述這是什麼變化.
3. 電流通過電燈中的燈絲時,也生熱和光,試問這是什麼變化?
4. 試舉兩實例,以證明"化學能"的轉變.

第三章　空氣

§22. 燃燒素學說

在化學變化中，最顯著的現象爲燃燒．木材和煤，在空氣中燃後，祇剩少量的灰燼．古代的人不明燃燒的眞理，以爲木材等之可燃，完全因爲含有燃燒素(Phlogiston)而起．燃燒素逸出時，就呈現燃燒的現象，同時物質也將減少．這就是古代認爲唯一眞理的燃燒素學說(Phlogiston theory)*．

十八世紀時，法人拉發西挨氏(Antoine L. Lavoisier, 1743--1794)計量鉛、錫等在燃燒前後的重量，測得燃燒後生成物的重量，反較前增加，遂覺燃燒素逸出的學說不合理，並開始懷疑物質的燃燒，是與一部分空氣化合的作用．

1774年英人普利斯特利氏(Joseph Priestley, 1733--1804)加熱氧化物，取得一種氣體，發現其助燃力較空氣爲強，拉氏聞訊，就進行一種實驗，於是證明燃燒

---

*關於燃燒素學說的詳情，可參考拙譯燃燒素學說史(商務)．

的眞理.

1777 年,拉氏置放定量的水銀在曲頸甑(圖 1)內,甑的一端通入倒置水銀槽上的玻鐘罩中,然後將甑加熱.十二日後,水銀上層轉成紅色而重量增加.同時封閉在玻鐘罩內的水銀面也已升高,並測得罩內和甑內的空氣總體積已減少 $\frac{1}{5}$.此後再將甑強熱,却無更進的變化.足見與水銀化合的物質,是空氣的一部分.拉氏取出紅色的粉末,置入容器中加熱,就分解而復成水銀,那時還伴生一種無色氣體.這氣體的性質正如普氏所發見的能助燃燒,而其體積則與甑和鐘罩內空氣所減少的量相等.同時,甑和鐘罩內所殘餘的 4/5 氣體,完全喪失助燃的能力.

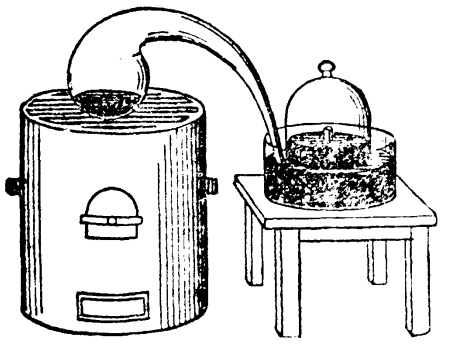


圖 1. 拉氏實驗燃燒所用儀器

拉氏由此實驗,認爲空氣至少係由二種氣體合成.一部助燃,拉氏名之曰氧(Oxygen).其不助燃的氣體稱爲氮(Nitrogen).所謂燃燒,卽物質與氧化合的現象.燃燒素學說全係錯誤,當然沒有存在的價值.

§23. 空氣的成分

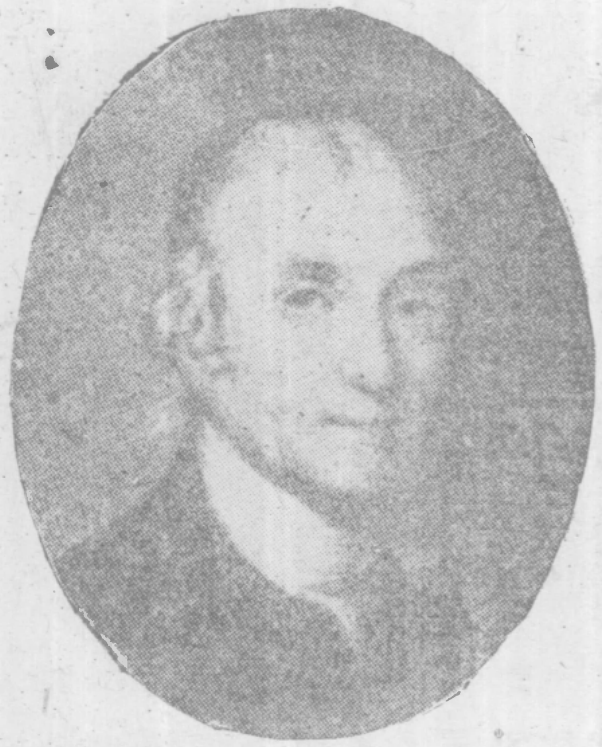


圖 2. 拉發西挨

(Antoine Laurent Lavoisier, 1743—1794)

氏爲法國化學大師,在舍雷(Scheele)和普利斯特利兩氏發見氧之後,即利用氧的性質以解釋燃燒和吸呼作用,並由此證實燃燒素學說的錯誤,而造成化學上一大革命.1794年五月八日法國革命法庭以拉氏爲貴族,並藉口革命軍人不需要哲學家爲辭,判處拉氏死刑,因死於斷頭臺下,爲人間一大慘事!



圖 3. 普利斯特利

(Joseph Priestley, 1733—1804)

英國教會的化學家,以宗教與政治的關係,不容於當日守舊派的英國社會,遂移居美國,普氏曾與其他化學家發見氧,又爲利用水槽收集氣體的首創人,對氣體化學,貢獻殊大.

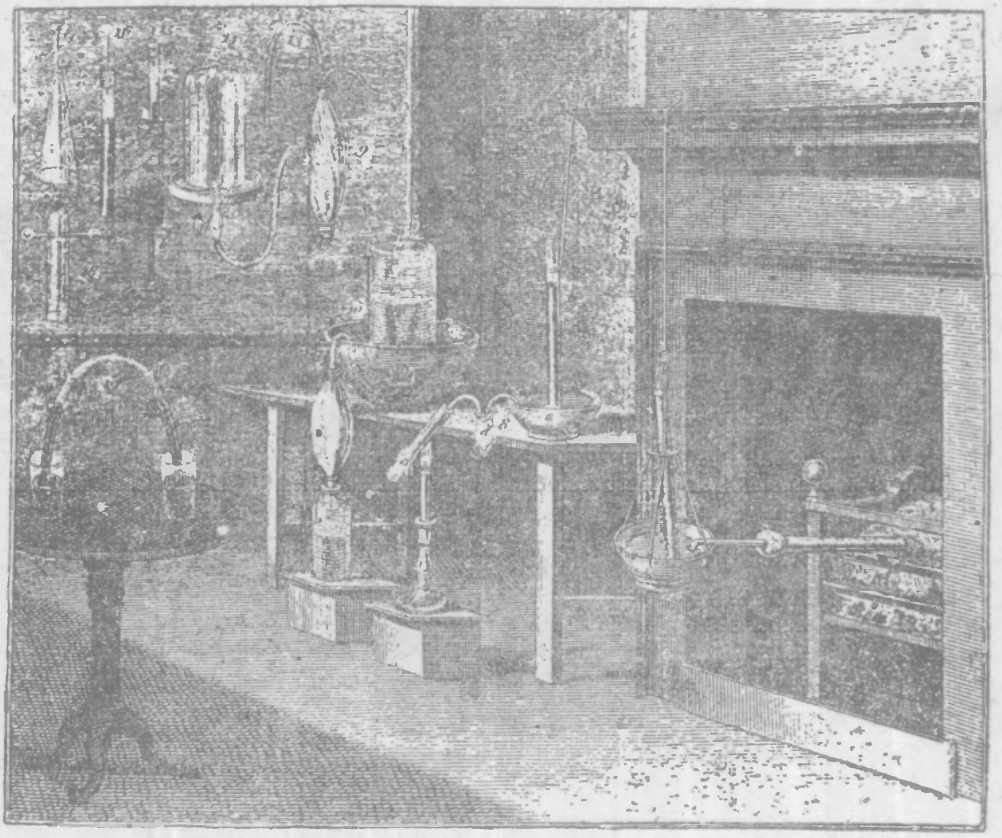


圖4. 普利斯特利實驗大氣組成的裝置

(採自 Priestley's "Experiments and Observations on Different Kinds of Air")

空氣包圍在地球表面,厚約數十仟米,高距地表百仟米處已近乎眞空.從上節拉發西挨的實驗,可知空氣的重要成分是氧和氮,通常因時因地而變化.但大略言之,氧和氮的體積比約爲 1:4; 因之空氣係混合物可舉下列三事爲證:

(a)氧和氮在空氣中,仍不消失其本性.空氣因含有氧,故能助燃,同時因含有不助燃的氮,故較純氧的

作用爲緩和.

(b) 根據實測的結果,空氣的組成,各地各時不同.並且一種化合物溶於水中時,其組成仍不變更,而空氣溶於水中時,其成分卽爲氧34%,氮64%,其變更頗大〔參照下表〕.

(c) 由水變爲水汽,組成不變.假若將液態空氣加熱,既無一定的沸點,又無一致的組成,因爲氮先逸出,而後氧才氣化.

因此,故知空氣決非化合物.

至於曠野的空氣成分,因爲氣體擴散的結果,大約保持如下表的平衡比例:

	氧	氮	氫 等
100.0 (體積)	21.0%	78.1%	0.9%
100.0 (重量)	23.2%	75.5%	1.3%

空氣除含有氮、氧之外,又含有少量的水汽及二氧化碳,以及極微量的氦、氖、氪、氙等稀有氣體.至於高空的空氣,則含氫頗多.空氣的下層,往往因接近市街,混有塵埃、微生物;工業地帶空氣常爲煤煙所汚濁,有礙衞生.

§24. 空氣的性質



空氣無色、無臭、無味，每升重1.293克(在1氣壓0°時)，約當同體積水重的$^1/_{773}$．在低溫時加以強壓，可將空氣壓成淡藍色的液體，稱爲液態空氣(Liquid air)．液態空氣裝於二重壁的眞空瓶(Vacuum flask)* 中，以防蒸發．

習　　題

1. 根據§23所附的表，說明同體積的氧與氮何者較重？

2. 木材經燃燒後，所得灰燼的質量會較木材的質量減少，何故？

3. 燃燒素學說爲何被現代化學理論所推翻？

*市上所賣的熱水瓶，卽屬此類；由英化學家杜瓦氏(Sir James Dewar, 1842—1923)所發明，故又稱杜瓦瓶(Dewar's flask)．

第四章　氧和臭氧

氧

氧 O；原子量 16；原子價 II；每升重 1.429 克，
融點 −218.4°，沸點 −183.0°；臨界溫度 −119°；
臨界壓力 50 氣壓.

§25. 氧的存在

氧是地球上存量最多的元素，游離的氧占大氣體積的 21%，重量的 23%，成化合狀態的氧，約占土壤岩石的 50%，水的 89%，人體的 70%，其他生物體中，含量亦在 50% 以上. 一切生物營呼吸作用，無非攝取大氣中的氧.

§26. 氧的製取

(a) 在實驗室中製取時，通常用易游離氧的氧化物爲原料.

氧化汞加熱，卽有氧發生 (§ 22)，此乃富有歷史趣味的製法. 但氧化汞價值頗昂，不很適用.

其次爲強熱氯酸鉀 (白色固體) 約至 400° 時，卽熔

融而有氧游離,結果餘下氯化鉀:

$$\text{氯酸鉀}\ (\text{氯、氧、鉀}) \xrightarrow{\text{加熱}} \text{氯化鉀}\ (\text{鉀、氯}) + \text{氧}$$

實驗時若僅用氯酸鉀爲原料,常感溫度已高而生氧猶慢.若預在氯酸鉀中混入二氧化錳(黑色粉末)再行加熱,則在較低的溫度(約 200°C)時,而氧即源源發生.至二氧化錳的功用,乃在促進氯酸鉀的分解,增加化學變化的速度(§ 181).

試驗儀器的裝置,如圖 5 所示.因氧不甚溶於水,所以可在水上捕集.

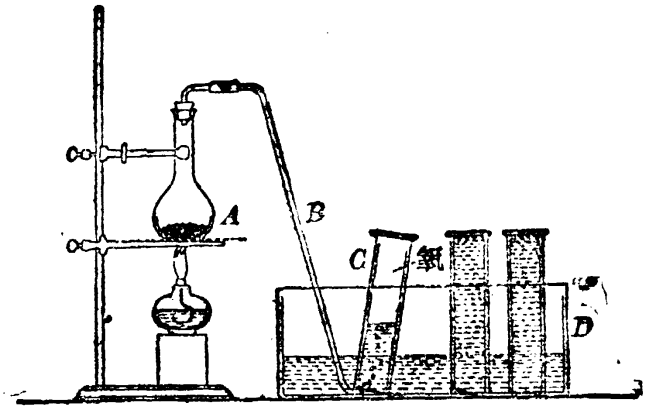


圖 5. 製氧時的儀器裝置

取氧最便利的方法,是由水與過氧化鈉作用,但需價最昂,至於過氧化鈉,則由鈉在空氣中燃燒時生成.

過氧化鈉 + 水 ⟶ 氫氧化鈉 + 氧

(b) 工業上製氧時,以液態空氣爲原料.液態氮的沸點(−195.7°)比液態氧的沸點(−182.9°)低,因而液態空氣蒸發時,氮必先揮發而將氧餘下,由此所取得巨量的氧,經強壓裝入鋼筒(Steel cylinder),運到市場出賣(圖6).在工業上又有用電解水的方法,以製取大量氧的.

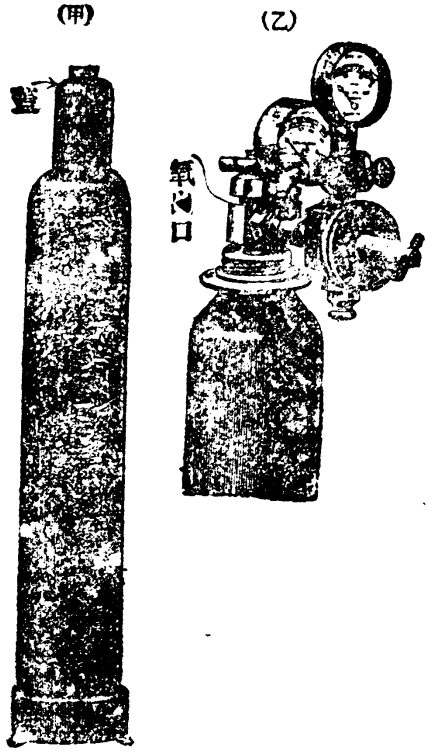


圖6. 貯氧的鋼筒
甲爲全形,乙爲取出氧時的情形,筒口裝有壓力計.

§27. 氧的性質

[物性] 氧是無色、無臭、無味的氣體.對空氣的比重爲1.1,每升重1.429克.冷至−119°,再加50氣壓的壓力,就成淡藍色液體,冷至−218.4°方才凝固.氧難溶於水,在標準狀況下每100體積水祇溶4體積的氧.

[化性] 氧能助燃,所以蠟燭、硫黃、磷或已燒灼的木炭等物,在氧中燃燒時,遠較空氣中劇烈,並能

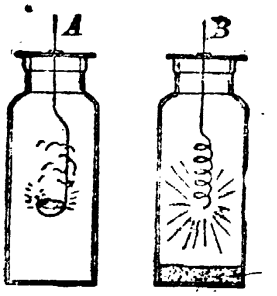


圖7.
鐵和硫在氧中的燃燒
A. 硫黃 B. 鐵

放出極強烈的光輝.鐵絲一端,附結硫黃小塊,點火後放入氧中,則鐵絲亦可燃燒,而放射燦爛火花,如圖7所示.

氧極易與其他物質化合,而在高温度時更形活潑.燃點氫時,空氣中之氧即與氫化合,而成水.

§28. 氧化與燃燒

氧與他種物質化合,叫做氧化(Oxidation),其生成物稱曰氧化物(Oxide). 氧對他種元素的化合力很活潑,幾乎一切元素(除氦族元素和鉑、銥等外),都能與氧化合,而生成氧化物.

氧化的現象有兩種: (1) 物質與氧急劇化合,伴起強熱與光的,謂之燃燒(Combustion); (2) 物質緩慢氧化,無顯著的光熱現象,例如鐵的生鏽,即鐵的表面與空氣中的氧,漸漸化合的結果.

燃燒無非是一種氧化,各種物質的燃燒也有難易之別.各物質至少須熱到相當温度以上,才能發火燃燒.那個温度,叫做物質的燃點(Kindling point). 例如黃磷約爲60°,紅磷約爲260°,硫黃約爲360°,木炭約爲350°. 受熱的温度愈高,並且供給充分助燃的氣體,如空氣和氧,物質的燃燒亦愈盛.所以燃燒若須繼續,必

須滿足下列兩個條件:

(1) 不絕地供給燃燒物質.

(2) 物質溫度須保持於燃點以上.

在實際上,物質緩慢氧化時,亦能發生微量的熱. 鐵生鏽時所發出的熱,都逐漸移去,似不生熱. 可是成堆的油布敗絮,或煤屑柴草,亦能與空氣中的氧緩慢化合. 此類物體,都屬熱的不良導體,若該處空氣流通不良,以致當時所發生微細的熱量,不易逸散,漸漸積聚,溫度乃隨而增高;最後若能達到燃點以上,便自行發火燃燒,此種現象,謂之自燃(Spontaneous combustion). 煤炭、油漆、肥料等堆積之處,應注意空氣的流通,俾免發生自然的危險.

一切生物所行的呼吸作用,也是一種氧化現象. 吸入肺內的空氣中的氧,透過微血管的膜壁而入血液,與血液中的血色素(Hemoglobin)緩緩化合,而成動脈中的鮮紅色的氧化血色素.*

§23. 氧的用途

氧和他物質化合之際,常產生多量的熱,氧與氫或乙炔相混和的氣體,點火後可得極高的溫度. 氧和

* 詳見初中生理衛生學教本的循環系統.

氫所成的氫氧焰(Oxy-hydrogen flame),溫度高達2500°;氧和乙炔所成的氧乙炔焰(Oxy-acetylene flame),溫度高達3300°,都可利用以截斷鋼板,銲接金屬,或使石英、白金熔融.

氧爲吾人呼吸所需,故壓縮的氧,可助下述諸人的呼吸:

1. 發生毒氣的礦穴內的礦工.
2. 潛水艇或潛水業的人員.
3. 高空飛行家(圖8).
4. 疲勞過度的運動家.
5. 呼吸困難的病人.

此外又能用以處理塵棄的污物,使無害於衛生.



圖8. 高空飛行家吸氧面罩.

臭 氧

臭氧O_3;分子量48;比重1.658 (空氣=1)

§30. 臭氧

雷雨時或起種種氧化作用時,空氣中往往發生一種有臭味的氣體,名曰臭氧(Ozone),其成分完全與氧相同.臭氧由梵·瑪倫氏(Van Marum)於1785年發現,至1840年方由射恩拜恩氏(Schönbein)研究其性質並命名.

§31. 臭氧的製取

(a) 在乾燥的空氣或氧中,通以7000餘伏特的高壓電流,施行無聲放電,卽有一部分(約3%)的氧變成臭氧.先將氧通過純硫酸,令之乾燥,由左方送入一複壁玻璃管中,管的內外壁俱貼有錫箔,分別聯接於感

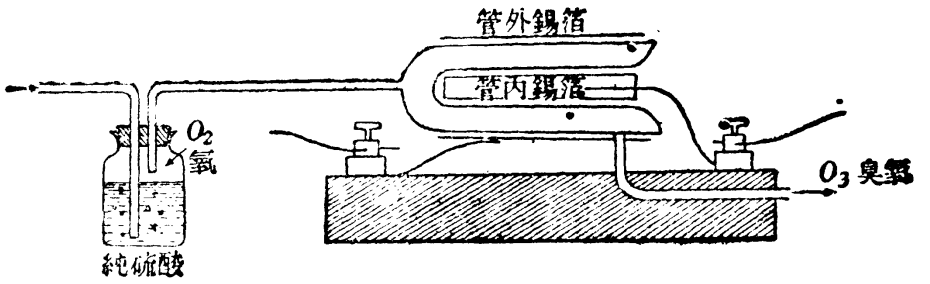


圖9. 臭氧的製取

應圈的兩極(圖9)上.那末通電流時,可起無聲放電,卽有含臭氧的氧自右下方流出.

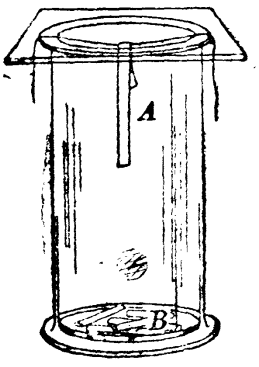


圖10. 臭氧的生成
A. 碘化鉀澱粉紙
B. 黃磷

(b) 在密閉的玻璃筒中,盛以少量的水,置黃磷數塊,使適有一半露出.則黃磷經緩慢氧化,也有少許的臭氧生成(圖10).

§32. 臭氧的性質

臭氧是無色氣體,具有特臭,其比重爲氧的1.5倍,微溶於水.液態的臭氧沸點 −112°,呈

深藍色.

臭氧與元素氧的成分完全相同,性質却相異,因此特稱爲元素的同素異形物(Allotropic substance). 凡物質具有能使別種物質氧化的能力的,稱曰氧化劑(Oxidizing agent). 臭氧的性質較氧更活潑,爲一種強有力的氧化劑,易使別種物質氧化. 具有漂白作用和殺菌力. 汞、銅、和銀等金屬,露在空氣中不易生鏽,但遇到臭氧即受氧化而表面失去光輝. 臭氧的性質不安定,易分解而游離氧,至300°時完全分解,濕氣存在時,分解更速,並放大量的熱. 每一克臭氧變成氧時約能放675卡的熱.

浸有碘化鉀的澱粉紙(Starch paper),遇到臭氧,立即變爲藍色(圖10),可用以檢驗臭氧的存在與否.*

習　題

1. 空氣每升重1.293克,氧對空氣的比重是1.1,試求氧每升的重量.
2. 試比較氧及臭氧的異同.
3. 試述能維持物質燃燒的條件.
4. 煤燃燒後,何以所餘灰燼,有多少的不同? 何種煤發熱量多?
5. 吹燈火則熄,吹爐火則燃,是何原因?

* 臭氧能使碘化鉀氧化,使碘游離,碘遇澱粉,乃呈藍色.

第五章　氮

氮 N；原子量 14.008；原子價 III, V；每升重 1.2506 克；熔點 −210.5°，沸點 −195.8°；臨界溫度 −140°；臨界壓力 35 氣壓.

§33. 氮的存在

游離狀態的氮，空氣中含量很富，約占大氣體積的 78%. 氮的化合物，在礦物界中，則有硝酸鹽和銨鹽等. 在生物界中，則有含氮的有機化合物，如蛋白質等.

§34. 氮的製取

在實驗室內，加熱亞硝酸銨，或其他化合物如鉻酸銨之類，則分解而游離純粹的氮.

$$\underset{(氮、氧、氢)}{\text{亞硝酸銨}} \xrightarrow{\text{加熱}} \text{氮} + \underset{(氧、氢)}{\text{水}}$$

空氣爲氮的大儲藏室，取之不竭，所以在實驗室內，亦可依下列方法自空氣中取氮：

(1) 依照圖 11 裝置，置黃磷一片於浮在水面的皿中，點之以火，即蓋以玻璃筒；磷燃燒時與密閉玻筒內的

空氣中的氧化合,生成能溶於水的五氧化二磷的白煙.等到白煙消失,水面的升高停止,這時筒內的氣體,已全失助燃力,卽爲氮.(2)將空氣通過強熱的銅上,如圖12所示,可使氧與銅化合,氮則盡行餘下.(3)導空氣過焦性沒食子酸(Pyrogallic acid)的氫氧化鈉溶液,也可除氧得氮.用這些方法取得的氮,多不純粹,其中

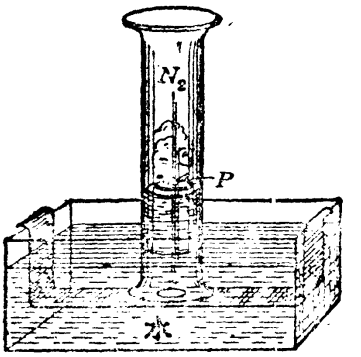


圖 11. 在空氣中燃磷除氧以取氮的實驗

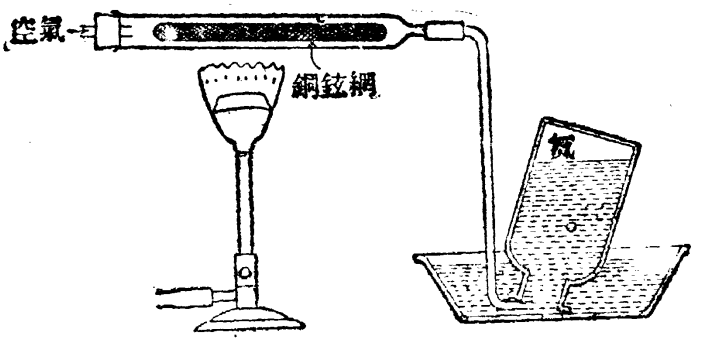


圖 12. 由空氣中取氮的另一種實驗裝置

雜含微量的氬和二氧化碳等等.

用上述諸法取氮,原料旣昂貴,產量又不巨,故工業上,常以液態空氣爲原料,利用沸點的差異,使液態氧與氮分離.〔§ 26 (b)〕

§35. 氮的性質

[物性] 氮爲無色、無味無臭的氣體.對於空氣的比重約爲 0.97. 低溫時加高壓能使氮液化.液態氮無色,沸點 −195.8°; 若再冷却,能成無色固體,熔點 −210.5° 氮難溶於水,溶解度小於氧.

[化性] 氮不助燃,也非可燃.置動物於純粹的氮中,即將窒死.氮雖無毒,但不合呼吸作用的需要.常溫時,氮對於其他物質的化合力極不活潑,很難化合.高溫時,或經高壓放電,或經催化作用,氮方具相當的活動性,而可與氧、氫、磷、鈉、鎂、鈣、硼、矽、鋁、和汞等元素化合,生成氮化物 (Nitride).

§36. 氮的用途

氮是不易和別種物質起化合作用的氣體,故可以緩和空氣中的氧的劇烈性質.利用氮的不活潑性,可供充滿電燈泡之用.近年以來,固定空氣中氮的方法已發明.空氣中無盡藏的氮,大可開發利用,以供製造肥料、染料、炸藥等重要工業品.氮對於動植物的生長頗關重要,所以肥料中的氮質甚多.大多數植物不能直接自空氣中攝取氮以供營養.惟有豆科植物,在

其根上,時生根瘤,如圖13所示,其中有無數的根瘤菌,能直接攝取空氣中的氮,經同化作用造成含氮的蛋類,這是植物必需的養料.

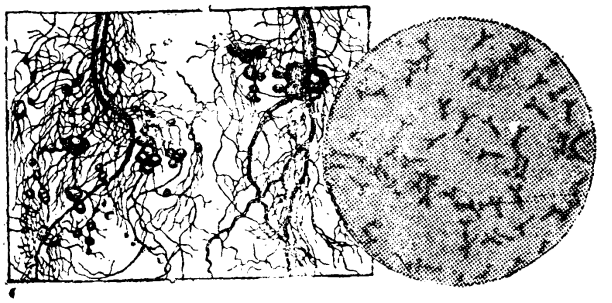


圖13. 蠶豆的根瘤和根瘤菌.

習　　題

1. 試比較氮與氧在性質上的異同.
2. 假如空氣全由氧所組成,試言其利弊.
3. 氮的主要用途若何?

第六章　氦族元素

§37. 氦族元素

存在於空氣中的元素，除氮和氧之外，尚有氦(Helium)、氖(Neon)、氬(Argon)、氪(Krypton)、氙(Xenon)和氡(Radon)等諸元素，但因爲量極微，所以特稱爲稀有氣體(Rare gases).

自1774年，拉發西挨倡空氣爲氧、氮的混合氣體之說後，至1890年，英物理學家累利氏(Lord Rayleigh, 1842–1919)精確測定各種普通氣體的密度時，曾發見由空氣中取得的氮，其密度較由分解亞硝酸銨所得的氮爲大. 1894年累利與拉姆則(Sir William Ramsay, 1852–1916)二氏共同實驗，先由空氣中除去氧、水汽、二氧化碳等而取得氮；再加熱亞硝酸銨以取得氮. 其兩次所得氮的密度如下：

由空氣中取得的氮——1.25718克/升

由氮化物取得的氮——1.25107克/升

當時累利認爲這是由於空氣中雜有氮的同素

異形物的關係. 拉姆則卻懷疑空氣除氧、氮外,尚有較重的未知氣體存在. 因爲氮可與熱鎂化合,拉姆則即將除去空氣中氧等以後所得的氮通過熱鎂,結果發見尚有不與鎂化合的氣體留下,其密度較氮大 1.33 倍. 這新得的氣體,性質完全不活潑,在任何狀況下,均不能與鎂或氫等元素化合,與氮大不相同,無疑的爲一種新元素,拉氏就叫牠做氬. 後來,拉氏等繼續研究,又在空氣中發見了氦、氖、氪、氙等稀有氣體元素. 這許多氣體對他種元素幾皆缺乏化合力. 牠們自成一族,特名氦族元素 (Helium family elements), 或惰性元素 (Inactive elements). 至於其物理性質及空氣中的存在量,示如下表:

元素名	空氣中的含量		熔點	沸點	每升重量(克)
	體積%	重量%			
氦	0.932	1.285	−272.2°	−268.9°	0.1785
氖	0.0015	0 001	−248.67°	−245.9°	0.9002
氬	0.0005	0.00007	−189.2°	−185.7°	1.7824
氪	0.000005	0.000014	−169°	−151.8°	3.708
氙	0.0000006	0.0000025	−140°	−109.1°	5.852

§38. 氦

光譜分析 (Spectral analysis) 發明後,增加了研究者探討新元素的方法. 1895 年,拉姆則氏加熱富鈾複



圖 14. 拉姆則爵士

(Sir William Ramsay, 1852—1916)

蘇格蘭理化大家,以實驗技術精確著名,與累利(Rayleigh)共同發見氬(Argon);這種元素在空氣中約含百分之一,以其化學性不活潑,致被前人忽視.此外拉姆則又發見氦、氖、和氙等稀有氣體.1904年得諾貝爾氏化學獎金。

鈾礦(Cleveite, 鈾的礦石),得到一種氣體,由光譜分析方法,證明是種新元素,定名曰氦.其後於空氣-天然氣中發現氦的存在,尤以後者含量極多.氦雖不如氫爲輕,起重力僅當氫的92%,但不如氫容易着火,用來充實飛艇,可免火災、爆發的危險,具有軍事上的價值.

§39. 氪和氖

空氣中,除去氧、氮外,剩下的氣體大部是氬.近時常用氬代氮充滿電燈泡,以保護鎢絲.

氖係1898年由拉姆則和特拉弗斯(Morris William Travers, 1872— ?)兩氏從液態空氣中發見.封微量的氖入眞空管中,通以高壓交流電(8000–10000伏特,15–25毫安培)時,能發放一種美麗奪目的紅光,是卽近年來做廣告或軍用信號的氖燈(Neon lamp),又稱霓紅燈.

§40. 氮、氙、氡

氪、氙兩元素也是拉姆則和特拉弗斯兩氏在1898年後於液態空氣中發見,存量極稀,且無特殊用途,故不多贅.

氡係多爾恩(Friedrich Ernst Dorn, 1848— ?)1900年由鐳蛻變時所發見,又名鐳射氣(Radium emanation);其對醫療上的效應,和鐳相同.

習題

1. 試述氬的製法、性質、及用途.
2. 稀有氣體有幾種?何人所發見?爲何又叫惰性元素?
3. 試記氦、氬、氖、氪在國防上以及工業上的用途.

第七章　水

水 H_2O；熔點 0°C；沸點 100°C；比重 (4°C 時) 1；組成，氫 88.82%，氧 11.18%.

§41. 天然水

自然界內液態的水 (Water) 所成的海洋江湖，占地球表面 $\frac{3}{4}$ 左右．大氣中所含水的蒸汽也很多．生物體中，含水 50–90%，人體中約含 70%.

水最富於溶解他物的能力．泉水、井水、河水、和海水等天然水 (Natural water) 大都含有礦物質和其他腐蝕的有機物．雨水在天然水中，比較純粹，但由天空下降時，也溶有一些氧、氮、二氧化碳，並帶着一些塵埃和微生物．含二氧化碳的雨水，就是岩石的侵蝕作用的助長者．天然水中，常含有腐敗的動植物等有機物，以河水特甚，礦泉是溶有多量礦物質的泉水，礦泉在流出前，因曾與地內炎熱岩石相接觸，乃成溫熱的泉水，特稱溫泉．海水在天然水中含雜質最多，其量平均達 3.6%，食鹽約占 3%，此外尚有氯化鎂、硫酸鎂、和

氯化鈣等等.

§42. 飲料水

天然水中既包含有機質和微生物等雜質，因而用天然水做飲料時，爲衞生計必須採用過濾和沸煮兩法.

本炭和砂石等，具有吸收有機質與礦物質的性質，可採作家庭濾水器之用，見圖15. 至於大規模的自來水，則先加明礬等沉澱劑，使水中固形物沉澱，或通少量氯以滅菌，然後通過廣大的過濾池，使水中的雜質細菌等濾去，以供都市中應用. 最簡單者，乃將水煮沸，以殺滅水中所含微生物，及使礦物質沉澱. 大概良好的飲料水，應該不含有害的有機質和微生物，無色，透明，無臭，溶有微量的礦物質、二氧化碳、和空氣.*

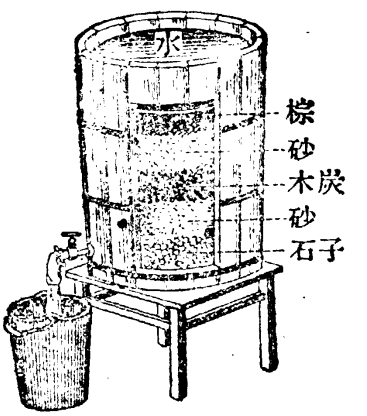


圖15. 家庭用濾水器
(表示內部構造的截面)

§43. 蒸餾水

精製完全純粹的水時，將水加熱而得蒸汽，然後

* 參閱顧康樂淨水工程學 p.52-55 (商務)

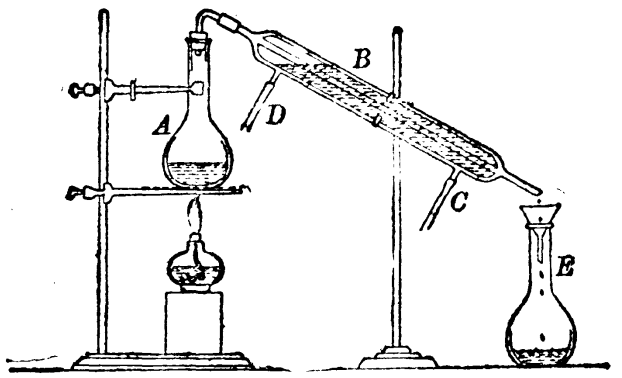


圖 16. 實驗室的蒸餾裝置

A 盛水燒瓶 *B*. 冷凝器 *C*. 注入冷水(可連於自來水龍頭) *D*. 流出口 *E*. 水汽凝成的水滴

導於冷凝器中，使蒸汽復凝爲水，見圖 16. 凡水中不揮發性的雜質，則因不能變爲氣體，完全殘留於容器中. 這種方法叫做蒸餾 (Distillation). 所得的水，名蒸餾水 (Distilled water). 雨水可說是天然的蒸餾水，祇是下降時常易溶帶雜質，如煤烟、有機物、氨、及細菌等等，故不甚純潔. 蒸餾水是配藥劑時或科學實驗時的必需品，但過於無味，不適飲用.

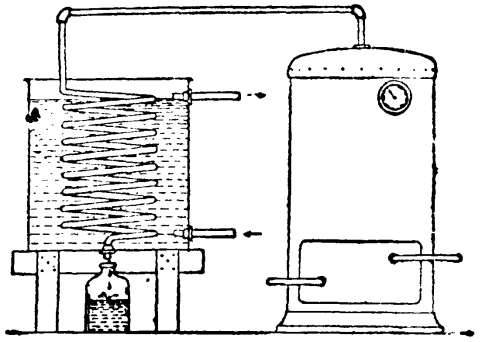


圖 17. 大規模蒸餾水的裝置

圖中右方爲煮水器，左方爲冷凝旋管，中間連以水汽導管，下有蒸餾容受瓶. ←表示注入的冷水，→是流出的.

§44. 水的性質

[物性] 純水爲無色無味的液體，深則呈現蔚藍顏色. 在尋常氣壓下，冰點爲 0°C，沸點爲 100°C，密度以 4°C 時最大；多數物質都能

受水的溶解，故水爲最良的溶劑．其比重在4°C時爲1.

[化性]水爲極安定的氫氧化合物，加亡熱至1000°時，始稍起分解，但至2000°時，亦祇有1.8%離解．尋常多用電流作用或化性活潑的金屬，以使水起分解．又因水中的氫氧結合過於堅強，所以水雖含有88.81%的氧，可是不能成爲氧化劑．

§45. 水的組成

關於化合物組成的測定，在實驗上不外應用分析法(Analysis)與合成法*(Synthesis)兩種．所謂分析，是將化合物直接或間接地分解其中所結合的元素．這種對元素的檢驗，乃是定性的分析；若再就每種元素重量上加以測算，便屬定量的分析．至於合成法是按照分析法所得結果，把組成元素按測得的成分來混合，使其反應化合，而驗其是否生成原來物質．以上兩法的程序雖相反，但可相互爲用．

水的組成，根據以上兩種檢驗結果，列述如次：

*使一物質的組成元素，發生化學變化，而化合成此物質的方法，叫做合成．近世製造有機化合物採用合成法的很多．化學的分科中有合成化學(Synthetic Chemistry)一門，專研究合成各種化合物的反應方法和理論．

(甲) 分析法

水中加入少量硫酸(§96),通過電流時,在兩極的鉑片面上,即有氣泡發生.將兩極的氣泡,分別捕集,如圖18,可見陰極所發生的氣體體積2倍於陽極所發生的.然後用燭火試測兩種氣體,即可知陰極發生的係一種可燃氣體——氫(§48),陽極發生的係助燃氣體——氧.

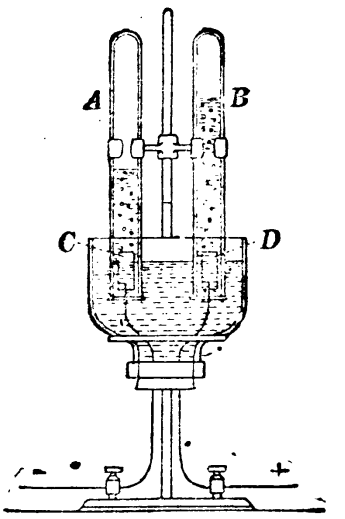


圖18. 水的電解
A. 氫收集管 B. 氧收集管
C. 陰極 D. 陽極

由上面的試驗,可將水分解而生成兩種氣體——氫和氧,體積的比適爲2:1.通電流而使物質分解,這種方法稱曰電解 (Electrolysis).

(乙) 合成法

從分析法的電解中,已知水分解時,自陰極所生出之氫的體積,是二倍於陽極所生出之氧的體積.因之在量氣管中,放入2體積的氫,1體積的氧,然後通以電花,如圖19所示,則氫和氧恰可完全化合成水汽,

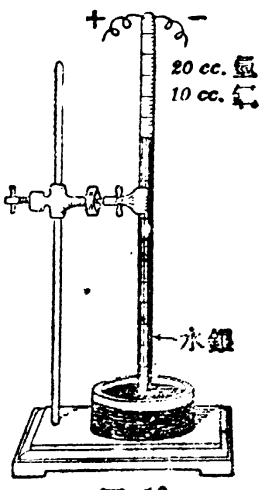


圖19.
合成水的簡單實驗

毫無餘剩.由此合成法的實驗,可見水確是氫和氧的化合物.水的體積組成,是 2 體積的氫與 1 體積的氧化合,生成 2 體積的水汽.

由上述結果,進而計算水的重量組成,非常容易.根據質量不滅律,可知氫 2 升 (0.179 克) 與氧 1 升 (1.429 克) 相化合時(在溫度 0°,壓力 760 毫米之下),所生成的水有 0.179 克 + 1.429 克 = 1.608 克.因而水的重量百分組成是:

$$\text{氫}\cdots\cdots\frac{0.18}{1.61}\times 100 = 11.18,$$

$$\text{氧}\cdots\cdots\frac{1.43}{1.61}\times 100 = 88.82,$$

故 氫 : 氧 = 1 : 7.94.

習 題

1. 良好的飲料水,應具什麼條件?如何精製純水?

2. 試述測定水之組成的分析法和合成法.

3. 電解水時取得氫氧氣體共 5 升 (溫度 0°C., 壓力 760 毫米下),問其中氫氧各重若干克?

4. 雨水和河水中常含何種雜質?試考究其與衛生的關係.

第八章　氫

氫 II；原子量 1.008；原子價 I；每升重 0.0899 克；熔點 −275.1°，沸點 −252.8°；臨界溫度 −241°；臨界壓力 20 氣壓.

§46. 氫的存在

氫在自然界中分佈雖廣，但成游離狀態者不多. 近地面的大氣中，氫的含量極微，大多浮在高空 100 仟米以上. 此外火山噴氣、自然氣或水煤氣等中，含有一部分. 成化合狀態的，則水、酸類、鹼類，和一切有機化合物，如石油、醣類、油脂等，氫均爲重要的成分.

製得純氫並研究其性質由卡文提什氏始 (1776 年)，因其可燃，乃命名爲可燃空氣. 至 1783 年，拉瓦西挨氏始命名爲 Hydrogen (造水之意).

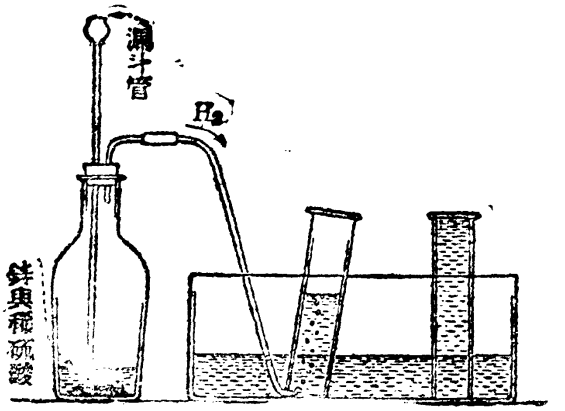


圖 20.　氫的製取

在左方廣口瓶中，先放入鋅粒，並注入清水，以淹沒鋅粒爲度；然後由漏斗注入稀硫酸，即有氫徐徐發生，無須加熱.

§47. 氫的製取

製取氫的方法，大都是分解其化合物．常用的不外水、酸類或鹼類等．今將最常用的幾種，略述於下：

(a) 實驗室中最適用的方法，是由稀硫酸與鋅粒作用以製取．如圖20的裝置，稀硫酸中含有氫，當與鋅作用後，即可使氫游離而出，同時生成硫酸鋅．

鋅 + 硫酸 ⟶ 硫酸鋅 + 氫
(氫、氧、硫) (鋅、硫、氧)

假使不用鋅，而用鋁、錫、或鐵等亦可．

(b) 水中含氫極多，如用活潑的金屬——如鉀、鈉、或鈣——投諸水中，立即有氫游離：

鈉 + 水 ⟶ 氫氧化鈉 + 氫

鐵或鋁等金屬加熱後，通以水汽，亦能使水分解而發生氫．工業上常用熱鐵爲取氫的原料．

在實驗室中，可倒立充滿水的玻筒於水槽中，然後將金屬鈉置

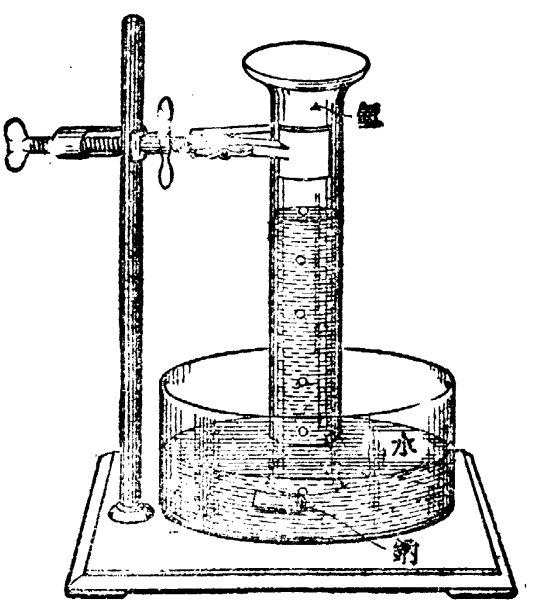


圖 21.

試管口下,則有氫發生,可捕集於玻筒中,如圖21〔但實驗時務須特別小心勿令鈉塊躍出〕.

(c) 鋅或鋁等金屬與苛性鹼類——氫氧化鉀或氫氧化鈉——發生作用時,可使苛性鹼中的氫游離而出:

鋅 + 氫氧化鈉 ⟶ 鋅酸鈉 + 氫
(氫、氧、鈉) (鈉、鋅、氧)

(d) 焦炭等碳質,在高溫時能對水作用,使水分解而生氫.

(e) 工業上取氫,時常用電解水的方法(§45).電解食鹽溶液時,氫爲一種副產物(§98).在杜絕空氣處,強熱乙炔,使其分解,則生碳與氫,是工業上的新方法,

§48. 氫的性質

氫爲無色、無味、無臭的氣體,難溶於水,在0°C時100體積的水祇溶2體積的氫,故可於水上捕集.氫係物質中最輕者,每升重0.0899克.氧較氫重16倍,空氣較氫重14.4倍.吹入肥皂泡中,立即上升空中:氫每升在空氣中的起重力有1.293克 − 0.0899克 = 1.2031克;因此密封氫於大的氣囊中,能引飛艇或氣球上升.氫在臨界溫度 −241°C, 和20氣壓之下,能成液態.液態氫(Liquid hydrogen)無色,比重0.07,沸點 −253°C,如變爲

固態，則成熔點 −253°C 的晶體.

氫無助燃性，但其本身可燃. 取氫一瓶，伸燭火到瓶中，就立即熄滅，但是瓶口却揚燄而燃，如圖 22 所示. 燃燒時，生成水汽. 氫和氧以 2：1 之體積比混合後，點火立即激烈爆發，因此這種混合氣體又稱曰爆鳴氣 (Detonating gas)，利用這種鳴聲可作氫的重要鑑別法. 如用鉑黑粉作催化劑，則爆鳴氣在常溫時即起爆發. 高溫度時，氫能奪取氧化物中的氧，化合爲水. 例如強熱氧化鐵，然後以氫通過，則氫奪取氧化鐵中的氧，化合生水而將鐵游離. 這種由氧化物奪取全部或一部的氧的反應，叫做還原 (Reduction). 凡具有使別種物質還原的性質的物質，如氫之類，叫做還原劑 (Reducing agent). 氧化和還原常相伴而生，一物質還原時，常有另一物質氧化；如前例中，氧化鐵固然還原失氧而成鐵，但是氫却受氧化與氧化合而成水. 常溫時，氫並不甚活潑，但高溫時能與多數的非金屬或一部分的金屬化合.

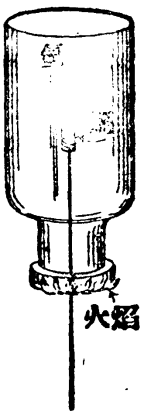


圖 22.

§49. 氫的用途

使氫和氧同由吹管噴出，如圖 23 所示，然後點火，

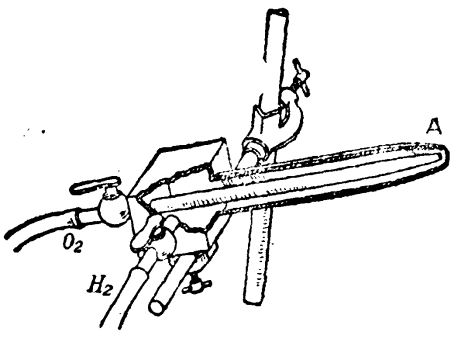


圖 23. 氫氧吹管

就能生溫度極高的氫氧焰，約自 1800° 至 2500°，在此焰中，銀可沸騰，鉑可熔融，故在工業上用途頗多．將氫與氮化合就成氨，是工業上的要品．氫又能使種種油脂吸收後而硬化，可供食用或製肥皂．

§50. 重氫和重水

1932 年，美國可倫比亞大學烏累氏 (Harold C. Urey) 等發見氫的同位元素[1]兩種，因其原子量較普通的氫爲重，故名重氫 (Heavy hydrogen).

第一種同位元素，在普通氫中約佔 5000 分之一，原子量爲氫的二倍，現名曰氘[2] (Deuterium)，符號爲 D 或 H^2.

第二種比 H^2 的存在量更少，尚未析得單體，其原子量爲氫的三倍，現定名曰氚[3] (Tritium)，符號爲 H^3.

重氫若與氧化合，則成重水 (Heavy water). 普通水中約含重水 4500 分之一，重水中如含氘一原子，則成一氘重水 (HDO)，含二原子則成二氘重水 (D_2O). 重水密度比普通水大 1/10；至其凝固點和沸點列表如下：

(1) 同位元素乃化學性質完全相同，惟原子量相異的元素，其詳可參閱本書 §493.

(2) 氘讀如刀.

(3) 氚讀如川.

	凝固點(冰點)	沸　點
普通水	0°C	100°C
重　水	3.8°C	101.4°C

重水對生物的影響，據最近實驗結果，將菸草種于浸重水中，不能發芽；又將蝌蚪和蠋蟲等置重水中，不久即死.

習　題

1. 混合氫5升與氧4升於測氣管中，通以電花，問生成的水汽有幾升？又器中尙存留氫或氧幾升？

2. 試列述以金屬爲原料，製取氫的方法.

3. 氧化與還原有何關係？

4. 由鋅與硫酸作用以取氫，用充容積100升的氣球，問需鋅幾何？又此氣球引升物體的重量限度爲何？但已知在溫度0°C.，壓力760毫米下，由鋅65克與硫酸作用可取得氫22.4升.

5. 何謂重水？



圖 24. 卡文提什

(Sir Henry Cavendish, 1731—1810)

英國理化大家,最初指出氫與其他氣體不同的學者,並曾獨立發見氮;水的化學成分也是由他研究出來的.卡氏性格怪僻樸素,不苟言笑,終生致力學問,貢獻很大.偉俄氏 (Biot) 說"一切學者中他是最富的,一切財主中他又是有學問的."



第九章 過氧化氫

§51. 組成

1818 年法國化學家泰那爾氏 (Louis Jacques Thenard, 1779-1857) 研究酸類與氧化物時，發見過氧化氫 (Hydrogen peroxide)；氧與氫的化合物，除水之外，此又一種．牠們的組成雖同，但化合量的比率却不相同，水中氫氧的重量比爲 1：7.94；過氧化氫爲 1：15.88，兩者相較，氧的重卽成1與2之比．故水可稱氧化氫，而此則於名稱前加一過字 (Per)，以示區別．

§52. 過氧化氫的製取

過氧化氫極易分解成水及氧，故其純粹的液體，頗難製取，溶在水內的稀溶液，則較易製得，至於製法略舉如下：

(a) 過氧化鋇與稀硫酸 (60%) 作用生成硫酸鋇的沉澱，同時也生過氧化氫，如：

硫酸＋過氧化鋇⟶硫酸鋇＋過氧化氫

加入碳酸鋇,除去過量的硫酸,濾去沉澱,將濾液用眞空蒸餾法精製,即得過氧化氫的溶液,工業上常用此法.

(b) 水中通過臭氧即生微量的過氧化氫.

(c) 過氧化鈉與稀鹽酸作用,也能生成過氧化氫.

§53. 過氧化氫的性質和用途

[物性] 純粹的過氧化氫爲無色透明無臭的黏稠性液體,具刺激味.比重1.46,冷至 −1.7° 則凝固而成晶體.

[化性] 過氧化氫性不安定,容易分解爲水與氧,故爲強氧化劑.在醫學上可利用以消毒,殺菌,和防腐;在工業上爲漂白絲織品、毛織物、和象牙的漂白劑.過氧化氫所游離的氧,有時更能奪取他物中的氧而自相結合,所以過氧化氫的作用有時和還原劑一樣.例如二氧化鉛遇過氧化氫,即還原成一氧化鉛;氧化銀遇過氧化氫即還原成銀.市上藥鋪所賣的過氧化氫,大抵是3%的水溶液.過氧化氫受光後即易分解,所以應貯於棕色瓶中.又其中如加少許酸類,或尿素,或乙醯苯胺(Acetanilide),可收阻滯過氧化氫分解之效.

過氧化氫與紫紅色的高錳酸鉀在稀硫酸中的溶液相遇，則溶液變爲無色，利用此性質，可以鑑識過氧化氫.* 但臭氧不能使此種溶液褪色.

習　題

1. 過氧化氫的漂白作用，屬於何種變化？

2. 在標準狀況下，3% 的過氧化氫溶液 1 升中，能游離氧若干克？

3. 題 2 中所得的氧，在標準狀況下，體積應爲若干？

4. 試比較過氧化氫與臭氧的性質.

---

*此種反應，可用如下的方程式表示：

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

(紫紅色)　　(無色)

第十章　基本學說和定律

§54. 質量不滅律

燃點蠟燭或燃燒煤炭，漸成灰燼，似物質經燃燒之後，即將消滅．但事實上，燃燒乃氧化作用，燭和炭在燃燒時，與空氣中氧化合，生成水汽和二氧化碳而逸散於空中．倘能將逸散的氣體，悉數捕集而加以權量，則非但不見物質總量短少，且比較以前反形增加，足證物質決不因化學的變化而有所毀滅．

氫氧化鈉富於吸收水汽和二氧化碳的性質，令充塞於玻璃圓筒的上部，掛於天平的一方鉤上，下立一支小蠟燭．此時先使天平平衡，然後燃點蠟燭（圖 25），少停片刻，即見天平向左端傾斜；足證燭火一方，質量增加．其實，物質經變化以後，固然不能減少，亦不致增加；此所

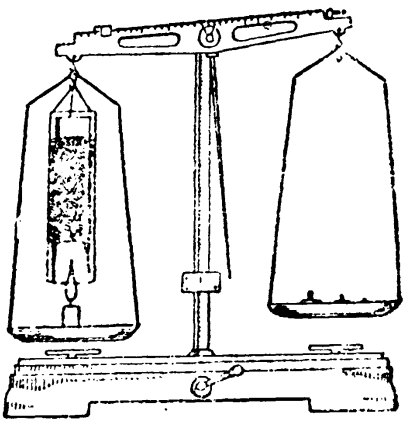


圖 25　蠟燭燃燒後的定量測定

以加重者，因除燭的本身外，尚有空氣中的氧加入反應的緣故.

在燒瓶中(圖 26)放入稀硫酸，另外取一短試管，盛氯化鋇溶液，立於燒瓶中.密封加栓後，先權衡全體質量，然後搖動，使二液混合，則起白色硫酸鋇沉澱，表示已發生化學變化，但天平毫不傾斜.

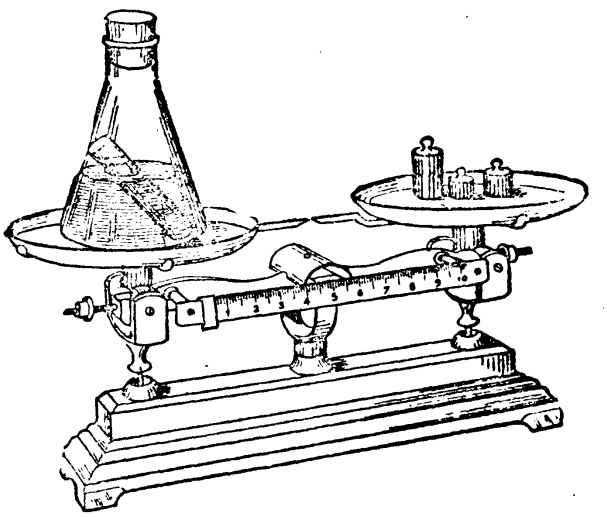


圖 26. 密閉器中的化學變化

由種種類此的精確實驗，可以得到如下的重要定律：

在任何化學反應中，諸物質的質量的總和，始終一定不變.此律係拉發西挨氏於 1785 年由實驗結果而證實，名曰**質量不滅律**(Law of conservation of mass).

§55. 定比定律

無論自何處取來的水，祇要經過精製手續，而變純粹，其組成是一定的，這可用定量分析法來測定.例如水是氫和氧按 1：7.94 的重量比化合而成(§ 45).據

科學家分析許多純粹的化合物的結果，證實了如下的定律：

任何化合物的成分元素間，其質量恆成一定不變之比，是卽定比定律 (Law of constant proportion). 此定律乃 1799 年由普勞斯特 (Joseph Proust, 1753–1826) 所提出.

假定分析水時，發見有他種元素存在而組成比有所變更時，則一定有雜質在內. 此種雜質，可以設法除去，譬如其中含有食鹽，外表雖與純水無異，但其沸點則必不同，在壓力 760 毫米下，不於 100°C. 時沸騰，並且對於他物質的化學作用，也與純水兩樣. 所以這時的水便非純粹. 如果把食鹽完全除去，再行分析，可見其組成比與純水無異，而爲一定.

氫和氧化合成水時，不問存在的兩氣體的質量間成爲何種配合，但實際化合的氫和氧，恆成氫 1 克與氧 7.94 克之比，除此，決不能使之再有所化合了. 且遵依質量不滅律，恆生水 8.94 克. 又如氧和硫化合生二氧化硫時，無論作用物質的質量有幾多，恆以氧 32 克與硫 32 克之比化合，且與生成的二氧化硫成爲 64 克之比. 其他任何情形，全然如是. 所以化合物成分元素的重量比，是依着化合物的種類而定的.

§56. 化合量

由定比定律可知化合物的成分元素，是按定比而化合的；至於化合的量的比易由分析純粹化合物而求出．因爲大多數的元素易與氧直接化合，所以不妨由實驗的結果，將各元素與定量的氧化合的量，一加比較．

下表所載是諸種元素與8克的氧化合的重量：

物質	由分析結果所得的重量百分組成				各元素與8克的氧化合的克數
氧化鎂	鎂	60.32	氧	39.68	$12.16\left(=\frac{60.32}{39.68}\times 8\right)$
氧化銅	銅	79.9	氧	20.1	31.80
水	氫	11.19	氧	88.81	1.003
三氧化二鋁	鋁	52.94	氧	47.06	9.00
二氧化碳	碳	27.27	氧	72.73	3.00
氧化鈣	鈣	71.43	氧	28.57	20.03

從上表，可以求得一列化合的量的比如下：

氧＝ 8.00　　氫＝1.008

鎂＝12.16　　鋁＝9.0

銅＝31.8　　碳＝3.0

鈣＝20.03

就元素化合的量而論，氫 1.008 克與 8 克的氧相當．因此一元素假使能與氫以及氧化合，則此元素與

1.008克的氫化合的量,適足與8克的氧化合,不多也不少.從實驗結果,也證實了此點.硫16克適足與1.008克的氫化合成硫化氫,而硫16克也適足與氧8克化合,成爲二氧化硫.

元素氟雖不易與氧化合,但易與鈉化合,銀能與硫化合,硫能與氫化合,氫能與氧化合.因爲每19克的氟與107.88克的銀化合,這許多的銀適足與16克的硫化合,16克的硫適足與1.008克的氫或8克的氧化合,所以可知19克的氟與8克的氧相當.此中關係,有如下表:

氧	氫	硫	銀	氟
8克	1.008克	16克	107.88克	19克

因此,可有如下的定義:

適足與8克的氧化合的任何元素的質量(克數),稱曰此元素的化合量(Combining weight).

§57. 倍比定律

兩種元素有時也能以不同的質量比化合成數種不同的化合物,所以一種元素可有兩種以上的化合量.

碳有兩種氧化物,且先取來做例:

	氧	碳
二氧化碳	8克	3克(=1×3克)
一氧化碳	8克	6克(=2×3克)

氫也有兩種氧化物,也可做例:

	氫	氧
水	1.008克	8克(=1×8克)
過氧化氫	1.008克	16克(=2×8克)

氮有五種性質絕異的氧化物,列舉如下:

	氮	氧
一氧化二氮	14克	8克(=1×8克)
一氧化氮	14克	16克(=2×8克)
三氧化二氮	14克	24克(=3×8克)
四氧化二氮	14克	32克(=4×8克)
五氧化二氮	14克	40克(=5×8克)

從上面三例,可以推想到諸元素化合時的質量比,爲其化合量的比,或其化合量的簡單整數倍的比,因此有如下的定律:

甲乙二種元素能化合成二種以上的化合物時,其與一定質量的甲元素相化合的乙元素,每個質量間,互成簡單的整數比.

這條定律名曰倍比定律 (Law of multiple proportion). 1808年由英國道爾頓氏 (John Dalton, 1766–1844) 所提出.

§58. 互比定律

硫 32 克與氧 8 克化合,也適足與 1.008 克的氫化合,可是氫和氧自相化合時,其質量卽按 1.008 克與 8 克之比.因此可以推想到如下的定律:

乙和丙兩元素各與定質量甲元素化合時,乙丙兩元素的質量之比,與乙丙自相化合時乙和丙的質量之比或相等,或成簡單的整數比,是曰**互比定律**(Law of reciprocal proportion),係 1791 年利赫忒氏(Jeremias B. Richter, 1763–1807)所提出.

以上四種定律,均可適用於研究一切化合物的化學變化發生時質量的關係,由此,又可導出氣體間的反應定律.

§59. 氣體反應定律

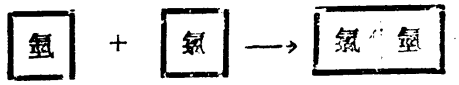
由前述的水的合成(§45),可知經過反應的氫和氧二元素與所生成的水汽的體積間,成爲簡單的整數比:



2 體積　　1 體積　　2 體積

又如氫和氯化合成氯化氫時,其反應物和生成

物的體積間,有如下的關係:



在化學變化中,反應物質與生成物質係氣體時,若在同一狀況下測之,其體積間互爲簡單的整數比.這條定律名曰氣體反應定律(Law of gas reaction),最初由該·呂薩克氏(Louis J. Gay-Lussac, 1776–1850)在 1808 年所提出.

§60. 原子說,分子說

由實驗上諸種定律的產生,進而求理論上的解釋,於是就有學說(Theories). 所謂學說,不外就物質結構的理論與化學作用的機械原理,加以闡明而已.最重要的是 1808 年道爾頓氏所提出的原子說(Atomic theory). 內容大略是:

(1) 各元素皆由同性質的微小質點(Particle)所組成.稱曰原子(Atom). 原子不能再分.

(2) 元素乃是同種原子的結合體,化合物是異種原子的結合體.

(3) 數種元素化合時,各以定質量、定個數的原子參與反應,那末化合物的質量組成,恆能一定,於是定

比定律得以說明.

(4) 與甲元素定數個原子化合的乙元素的原子應成爲整數個,若甲和乙間可生數種化合物時,其與定量甲元素化合的乙元素的諸質量間,也應成整數比,則倍比定律也可用原子說解釋了.

其後該·呂薩克氏發見了氣體反應定律,他應用原子說來解釋,得到下列的結論:

在同狀況(壓力,溫度)下,同體積的氣體中含有同數個原子.

根據這結論,假定氣體每升中含有原子n個,那麼水汽原子$2n$個,應由氧原子n個和氫原子$2n$個化合而成.於是水汽1原子便應由氫1原子和氧$\frac{1}{2}$原子化合而得了,這顯然與原子不可分性發生了矛盾.

1811年,亞佛加德羅氏(Amedeo Avogadro, 1776–1856)修正道爾頓氏原子說,提出**分子說**(Molecular theory).他認爲用物理方法分割物質所得的最小質點,叫做分子(Molecule),同元素的分子的形性、質量相同,且具此物質的特性.異元素的分子則相異.分子經化學方法,尙可分成數個微細質點,叫做原子.原子是物質組成的終極質點,不能再分.

所以元素的分子,由同種原子組成.化合物的分

子，係由異種原子組成，並且在同一狀況下，同體積的氣體中，含有同數個分子.*

根據這條學說，重來解釋氣體反應定律時，可無矛盾發生.因若假定氫、氧1分子，最少係各由2原子組成，水1分子係由氫2原子和氧1原子組成，那麼 $2n$ 個水汽分子，是 $2n$ 個氫原子和 n 個氧原子化合的結果，就成爲必然的事了.

§61. 分子量與原子量的意義

分子和原子既同是極細的質點，自不易直接測其重量，所以先選取一種元素的分子或原子，作爲標準，然後依此再求其相對重量的比；故分子或原子對於標準分子或原子的比較重量稱曰分子量或原子量.

以前所選的標準，是取最輕的氫原子量爲1，但因種種不便，且爲準確起見，國際原子量委員會遂於1905年改用氧的分子量32和原子量16以作標準.於是可下一定義，是：

各種氣體對於以氧爲32之比較重量，稱曰該氣

*按學者推測每22.4升氣體，在溫度0°與壓力760毫米下所含的分子，爲數約 6.06×10^{21} 個.

體的分子量 (Molecular weight). 選定氧的原子量爲16時,各種原子對此之比較重量,稱曰該原子的原子量 (Atomic weight).

§62. 氣體的分子量

根據亞佛加德羅氏"同一狀況下,同體積的氣體中,含有同數個分子"的學說,可求氣體的分子量.今假定同溫和同壓時,等體積 V 的某兩種氣體中的分子數各爲 n 個,分子量各爲 W_1, W_2, 則此兩種氣體的重量是 nW_1, nW_2. 但因 $\frac{nW_1}{nW_2}=\frac{W_1}{W_2}$, 所以同體積 V 的兩種氣體的重量比,也就是其分子量的比.於是

$$\text{氣體的分子量}=\frac{\text{氣體的重量}}{\text{與此氣體同狀況下同體積的氧的重量}}\times 32$$

【例】 在標準狀況(溫度0°, 壓力 760 mm.)下,氫每升重1.429克,氮每升重1.25克,二氧化碳每升重1.9767克,試求氮和二氧化碳的分子量.

【解】 氮對於氧的比重是 1.25 克÷1.429 克=0.875,

∴ 氮的分子量是 0.875×32=28.

二氧化碳對於氧的比重是 1.977 克÷1.429 克=1.375,

∴ 二氧化碳的分子量是 1.375×32=44.

氣體的分子量可按本節所述理論測定,至於固體和液體物質的分子量,也另有各種方法,我們在以後也要講到幾種(§§ 69, 92).

University Library 國立中山大學圖書館

§63. 克分子量

分子量爲比較重量，本是不名數，但實際上常附加單位"克"於分子量後，以便使用。凡物質以克數表示其分子量時稱曰一克分子 (Gram molecule)，或簡稱曰摩爾 (Mol). 氧的分子量，以32克表示，即爲氧的一克分子量. 今知標準狀況下氧一升的重爲1.429克，故1摩爾的氧的體積是：

$$32 \div 1.429 = 22.4 \text{升}$$

同理可求得任何氣體在標準狀況下佔有22.4升的體積，其重量均爲其一克分子的重量. 略言之，即氣體的克分子量，是用此氣體在標準狀況時的22.4升的重量克數表示之. 此22.4升的體積，又稱爲克分子體積 (Gram molecular volume)，簡書作G. M. V.

§64. 求原子量的方法

今假設同體積中的分子數爲 n 個，則氫和氧反應成水汽時，當如下圖：



由一個分子氧反應爲兩個分子的水汽，則每一

分子氧中,最少應含有兩個原子,方可以滿足反應時的條件.所以氧的原子量是:32÷2=16.

定氧的原子量爲16時,他種元素對氧的比重,謂之該元素的原子量.

實際上,是在含有此元素的多種化合物的一分子量中,取此元素的最小量作原子量.例如下表:

化合物	分子量	組成	一分子量中所含氧的量
水	18	氧 8：碳 1	$18\times\frac{8}{8+1}=16$
一氧化碳	28	氧 4：碳 3	$28\times\frac{4}{4+3}=16$
二氧化碳	44	氧 8：碳 3	$44\times\frac{8}{8+3}=32$
二氧化硫	64	氧 1：硫 1	$64\times\frac{1}{1+1}=32$
三氧化硫	80	氧 3：硫 2	$80\times\frac{3}{3+2}=48$

就上表觀之,此等化合物的分子量中,氧的含量的最大公約數是16,所以氧原子量爲16.

在含某一元素的諸化合物的分子量中,以此元素各量的最大公約數,爲此元素的原子量.

化合物的分子既是整數個的異種原子的結合體,所以化合物的成分在化合時的質量比,便是構成



圖 27. 道爾頓

(John Dalton, 1766-1844)

英國化學家,研究家及學校校長,他的工作對近代化學基本理論貢獻極大.道氏發見倍比定律,並根據這個定律和定比定律而倡'原子說',用符號來表示化合物中的原子結構也是由他最初創用的。



圖 23. 該·呂薩克

(Joseph Louis Gay-Lussac, 1778-1850)

該·呂薩克乃法國化學大家，曾任多藝學校(École Polytechnique)、巴黎大學、植物園(Jardin des Plantes)的化學教授及專家.英國得維爵士(Davy)曾批評他說"該·呂薩克是一位敏捷，活潑奇才而深奧的學者.他的腦筋靈動，又熟練，我們應當推他為當代法國化學家的領袖."



圖 29. 亞佛加德羅

(Lorenzo Romano Amedeo Carle Avogadro, 1776-1856)

亞氏爲意大利科學家,曾任丟林大學物理學教授,精通英、法、拉丁和希臘文字,尤能'爲科學而研究科學'.他一生最大的貢獻就是本書第60節所介紹的'分子說'.這個學說他最初在1811年提出,可惜當時毫無人過問,直到五十年後,他的墳旁的樹木都長得又高又大了,才開始得學術界的注意.

此化合物的分子的諸種原子間的質量比.這樣,我們可以推想到化合量(§56)與原子量間是不無關係的.例如:水分子是由二個氫原子和一個氧原子構成的.氧的原子量是16,氫的是1.008,所以化合成水的氫氧兩成分的質量比是 2×1.008 : 16, 或 2.016 : 16. 因此足與 8 克的氧化合的氫是 1.008 克,所以氫的化合量是 1.008. 如是,從原子量可以推算出化合量.

從化合物的分析,可以求出各元素的化合量,更從元素的原子比較重量,可以得出各元素的原子量.我們試舉幾種元素的化合量和原子量比較一下:

元 素	化 合 量	原 子 量
氧	8	16 (=2×8)
氫	1.008	1.008(=1×1.008)
氯	35.46	35.46 (=1×35.46)
銅	31.8	63.6 (=2×31.8)
碳	3.0	12 (=4×3)
鈉	23.	23 (=1×23)
鋁	9.0	27 (=3×9)

由上表,可知:元素的原子量常等於其化合量或其化合量的整數倍.因爲由精確的分析工作,可測定精確的元素的化合量,所以常可供測定精確的原子量之助.

習題

1. 植樹庭中,年復高大,問此現象對於'質量不滅律'是否違反?

2. 在標準狀況下,氫2.5升的質量爲7.917克,試求氫的分子量.

3. 定原子量時,爲什麼以氧作標準?爲什麼不定氧的原子量是1?

4. 標準狀況下,一氧化碳對氧的比重爲0.875,試求一氧化碳的分子量?

5. 據分析純粹的氧化鋅的結果,其重量百分組成如下氧19.66,鋅80.34,試求鋅的化合量.

6. 分析二氯化錫的結果,其重量百分組成爲氯34.05,錫65.95;試求錫的化合量.

第十一章　氣體的性質

§65. 氣體體積與壓力的關係

溫度不變時,氣體的體積,隨所受壓力而變. 1662年波義耳氏(Robert Boyle, 1627–1691)在一定溫度下,測量氣體體積與壓力的關係,發見如下的定律:

在一定溫度下,一定質量的氣體體積與壓力成反比.

是爲波義耳定律(Boyle's law). 今設某定質量的氣體的體積爲 V, 其所呈壓力爲 P, 那末在溫度不變之下,若壓力增加2倍或3倍時,其體積卽成爲$\frac{1}{2}$或$\frac{1}{3}$,故設變化後的壓力爲 P', 體積爲 V', 則

$$P : P' = V' : V,$$

$$\therefore \quad PV = P'V'.$$

因而溫度一定不變時,定質量的氣體體積與其壓力的相乘積,常爲一定,卽

$$PV = \text{常數}.$$

§66. 氣體體積與溫度的關係

壓力保持不變時,如氣體受熱,則體積膨脹. 1802年查理氏(Sir Blagder Charles, 1748-1820)由實驗結果,發見如下的定律:

在一定壓力下,一定質量的氣體,當溫度升高1°C時,其體積將增加其在0°C時的體積的$^1/_{273}$,如降低1°C,則減少在0°C時的$^1/_{273}$. 這叫做**查理定律** (Charles' law).

設在一定壓力下,一定質量的氣體,在0°C時體積爲V_0,熱至t°C時,體積爲V_t,則

$$V_t = V_0 + V_0 \times \frac{t}{273} = V_0\left(1+\frac{t}{273}\right).$$

據此,則在零下273°時,氣體體積將爲

$$V_{-273} = V_0\left(1-\frac{273}{273}\right) = 0.$$

即一切氣體達 −273°C 時,體積成爲零. 姑不論此與事實上有何違反,(事實上一切氣體至 −273°C 時,均已液化或凝固,則此定律已不適用,) 但吾人認−273°C爲低溫度的起點,則於理論上殊多便利. 此 −273°C 名曰絕對零度(Absolute zero). 以此爲起點計算的溫度,名曰絕對溫度(Absolute temperature). 因此,設對應於溫度t°C的絕對溫度爲T,則

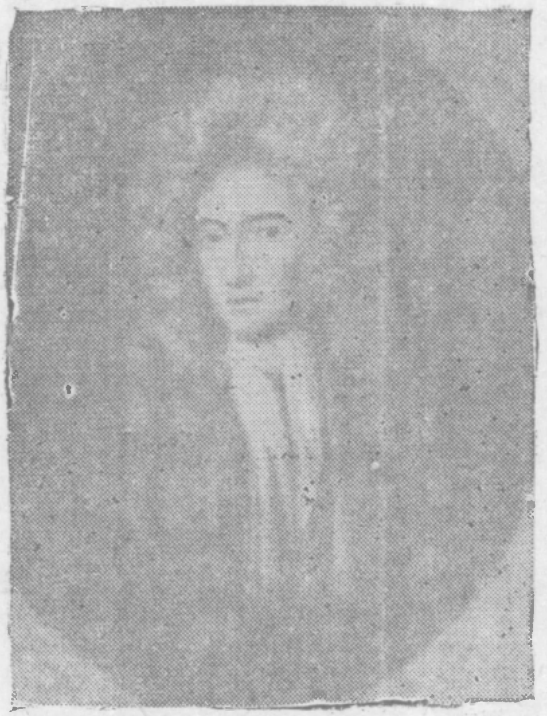


圖 30. 波 義 耳

(Robert Boyle, 1626-1691)

波氏乃英國化學家,爲皇家學會(Royal Society)創辦人之一,並任該會會長十餘年,一生研究學問的結果,多在皇家學會哲學彙報 (*Philosophical Transaction of R S*) 上發表 波氏身材瘦長,面黃而憔悴 只因飲食有節,運動有恆,所以能活到65歲而在學術上有不朽的貢獻.他處人處世,都寬大溫慈;有人說他一生從未對任何人現出'失和'的容貌,因此凡和他接觸的人沒有不十分敬重他的.

$$T=273+t.$$

於是應用絕對溫度於查理定律中,則

$$V_t=V_0\left(1+\frac{t}{273}\right)=V_0\frac{273+t}{273}=V_0\frac{T_t}{T_0}.$$

但T_0表示對應於0°C的絕對溫度,T_t表示對應於t°C的絕對溫度.上式尙可換書作

$$\frac{V_t}{V_0}=\frac{T_t}{T_0},$$

即

$$V_t\propto T_t.$$

即壓力保持一定時,一定質量的氣體的體積,與絕對溫度成正比.

§67. 氣體體積與壓力溫度的關係

氣體的體積,既與壓力成反比,與絕對溫度成正比,所以當壓力和溫度同變化時,其間的關係,仍可用以上二律解釋的.

設壓力P,溫度T(卽$273+t$)時,氣體的體積爲V,而壓力變至P',溫度變至T'(卽$273+t'$)時,體積爲V',則由複比例法則,可以推知

$$\left.\begin{matrix}P':P\\T:T'\end{matrix}\right\}=V:V',$$

$$\therefore\quad P'T:PT'=V:V',$$

即 $$\frac{PV}{T}=\frac{P'V'}{T'}.$$

此爲計算氣體體積與溫度壓力之關係的問題時,最基本的公式.壓力爲一氣壓(760 mm),溫度爲 0°C 時,特名標準狀況(Standard condition).

例題 1. 溫度 15°C, 壓力 752 mm. 下,氧的體積占 2000 cc., 問在 10°C. 770 mm. 下,其體積爲何?

【解】 應用公式 $\frac{PV}{T}=\frac{P'V'}{T'}$, 在本題中,

$P=752$ mm., $T=273°+15°$, $V=2000$ cc., $P'=770$ mm., $T'=273°+10°$, $V'=?$,

是以 $$\frac{752\times 2000}{273+15}=\frac{770\times V'}{273+10},$$

$$\therefore\ V'=2000\text{ cc.}\times\frac{752}{770}\times\frac{273+10}{273+15}=1919\text{ cc.}\ (\text{答}).$$

例題 2. 標準狀況下,某氣體的體積爲 1000 cc., 今在 30°C 時,欲使該氣體的體積成爲 1520 cc., 問應施壓力幾何?

【解】 應用公式 $\frac{PV}{T}=\frac{P'V'}{T'}$, 在本題中,

$P=760$ mm., $T=273°$, $V=1000$ cc, $P'=?$, $T'=273°+30°$, $V'=1520$ cc, 即

$$\frac{760\times 1000}{273}=\frac{P'\times 1520}{273+30},$$

$$\therefore\ P'=760\times\frac{1000}{1520}\times\frac{273+30}{273}=554.95\text{ mm.}$$

§63. 分壓定律

數種氣體混合後,如果不起化學變化,則各成分

氣體不因他種氣體的存在而改變其固有性質；氮和氧在其混合物(空氣)中不失其原有性質，便是明例．氣體對其容器所施的壓力，性質也不是例外．道爾頓氏發見如下的**分壓定律** (Law of partial pressures)：

諸種氣體混合後的全壓力，等於各種成分氣體單獨存在時的壓力的總和，惟溫度保持一定．

【例】 今有二氧化碳 24 克與二氧化硫 73 克的混合氣體，在 18°C 時占有 32.45 升的容積，試求各氣體的分壓．

【解】 先求 1 氣壓下，二氧化碳 24 克，及二氧化硫 73 克所占的容積．

二氧化碳的分子量是 44，即其 44 克在標準狀況時占 22.4 升，是以 1 氣壓 18° 時，24 克的二氧化碳占有

$$22.4\times\frac{24}{44}\times\frac{273+18}{273}=13.02 \text{ 升}.$$

二氧化硫的分子量是 44，故做前例計算，1 氣壓 18°下 73 克占有

$$22.4\times\frac{73}{64}\times\frac{273+18}{273}=27.23 \text{ 升}.$$

此兩氣體混合後，占有 32.45 升，根據波義耳定律，當時之全壓為

$$\frac{(13.02+27.23)\times 1}{32.45}=1.24 \text{ 氣壓}.$$

故分壓如下：

二氧化碳：
$$1.24\times\frac{13.02}{13.02+27.23}=0.401 \text{ 氣壓}.$$

二氧化硫：
$$1.24\times\frac{27.23}{13.02+27.23}=0.839 \text{ 氣壓}.$$

從水的自由表面，不絕有蒸汽逸出 (§ 89)，所以在水面集取或在水上測計的氣體中即包含一部分的

水蒸汽.根據分壓定律,此時所測得的氣體的壓力內,一部分是水汽所施的.因此要測定乾燥氣體所具有的壓力,應自測得的全壓力中,減去蒸汽的壓力.蒸汽壓力隨溫度而變化,其值列於§89的附表中.

【例】 18°C. 和740 mm. 時在水上測得空氣的體積爲400 c. c., 試求標準狀況時的體積.

【解】 壓力740 mm 中,有一部分是水蒸汽的壓力.自§89的表中,查得18°C 時水汽壓力是15.5 mm, 因而計算應如下式:

$$V'(\text{標準狀況}) = 400 \times \frac{740 - 15.5}{760} \times \frac{273}{273 + 18} = 357.57 \text{ c. c.}$$

§69. 揮發性物質的分子量測定法

一切可以氣化的物質,都可用下法測定,此係1878年維克托邁爾氏 (Victor Meyer, 1848-1897) 的方法,大概如下:

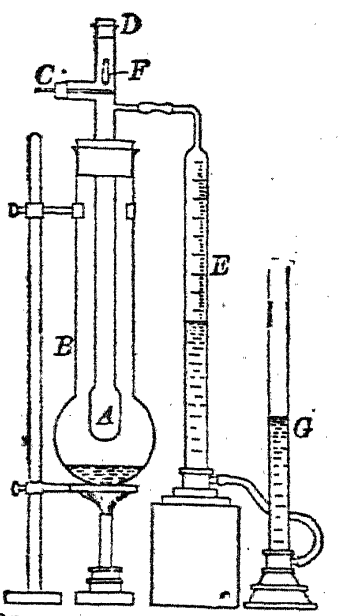


圖 31. 測定分子量的儀器裝置

如圖31, B 器內置入沸點較所測物質的沸點高20°至30°的液體,將其煮沸,令其蒸汽溫熱 A 管. A 管封於 D 而通 E 管, E 管乃氣體捕集器.今在 C 上,置一定質量的所測物質於小瓶 F 中.當 A 管內的空氣受熱膨脹,而 E 管內水面降至一定地位時,試精確錄其記數(此時須先調節 G, E 水面,使相平). 其次,將 C 上的 F 落於 A 內,則 F 內的物質即全部氣化,而壓 E 管的水面下落(調節水面 G, E, 使其相平),復精確錄其記數.前後兩次記數的差,即所測

物質氣化時所驅出空氣的量,亦卽所測物質氣化時的體積.

今設當時大氣壓力係 b 毫米,氣體捕集器附近的溫度係 $t°$,所測揮發性物質的重量係 W 克,排出的空氣係 V cc.,溫度 $t°$ 時的水汽壓力係 n 毫米. 先將 V cc. 改算至標準狀況時的體積,則得

$$V_0=V\times\frac{273}{273+t}\times\frac{b-n}{760}\text{cc.}$$

在標準狀況時,各氣體的 1 克分子,占有體積 22400 cc. (§ 63),今旣知在標準狀況時所測物質 V_0 cc. 重 W 克,則所測物質的克分子應爲

$$22400\times\frac{W}{V_0}\text{克}=\frac{22400\,W}{V}\times\frac{273+t}{273}\times\frac{760}{b-n}\text{克},$$

於是所測物質的分子量,卽可得知.

§70 擴散定律

數種氣體放置一處,假使不起化學作用,會逐漸混和得很均勻. 這種現象,便叫擴散 (Diffusion). 溴的蒸氣質量重於空氣,但放一小滴的溴在高玻筒的底上,當見紅櫻色的溴氣逐漸上升筒頂,瀰漫全筒. 格拉模氏(Thomas Graham, 1805–1869)測計各種氣體自小隙孔擴散穿過的速率,發見了擴散定律(Law of diffusion):

氣體擴散的速率,與其密度的平方根成反比.

氧約比氫重 16 倍,是以氫擴散的速率 4 倍於氧. 設 R_1 表示氧的擴散速率, R_2 表示氫的擴散速率, D_1 爲氧的密度, D_2 爲氫的密度,則

$$\frac{R_1}{R_2}=\frac{\sqrt{D_2}}{\sqrt{D_1}}=\frac{\sqrt{1}}{\sqrt{16}}=\frac{1}{4}$$

§71. 物質中的分子狀況

關於氣體中的分子狀況,有如下的學說:

氣體中的分子,循直線作急劇運動,以可能的速度向各方擴散.氣體中的空間較大,分子的直徑僅爲相隣分子間的平均距離的極小部分,因而一分子須經過相當的距離後,始遇他分子而相碰撞,又因具有完全彈性,故能反躍,且不絲毫消失動能,祇是改變運動的方向.分子之數既衆多,持續撞碰容器的器壁,卽生成壓力.冷熱氣體的異點,卽在分子運動速度的不同,同時在相同狀況之下,質輕的氣體的分子運動,比了質重氣體的分子運動速度大,卽分子運動的速度與分子量的平方根成反比.

根據這學說,卽可解釋氣體的現象.氣體的呈具壓力,卽因其分子不絕撞擊容器的器壁.溫度增高時,分子運動增速,於是不增加氣體體積,就得增加氣體壓力(查理定律).因爲氣體的分子間有大部空隙存在,故氣體富於可壓縮性,而增加壓力,卽將其分子間的空隙縮小,於是減小氣體體積(波義耳定律).因爲分子運動,所以有擴散的現象,又從擴散定律,也可知分子運動的速度與其分子量的平方根成反比.氣體中多空間,分子相撞,又不絲毫減少其動能,所以在混合

氣體中的各成分氣體,決不因有他種氣體的存在而減少其壓力(分壓定律).

壓力極高時,波義耳定律也有與實際不符之處,即氣體壓縮的體積恆少於依據定律應縮的體積.這因爲增加壓力,僅能縮小分子間彼此的距離,並非縮小分子自身的體積.分子所占的部分雖微小,但壓力極高時,分子間的空隙已小,則分子本身便成爲可估計的部分了.溫度極低時,查理定律也與實際不符.氣體分子運動雖自由,但其間仍存有極微的內聚力(Cohesive force),祇因分子相隔距離太大,引力不很顯著.溫度極低時,分子間距離短小,其內聚力因而增大,於是氣體縮小的體積,多於查理定律指示的應縮體積.一切氣體,實際上的現象,都不盡遵依波義耳查理定律(在常溫和常壓時,大致遵依).祇有想像中的理想氣體(Ideal gas),才是完全遵依這兩定律的.但是爲實用上的便利起見,假定一切氣體都是想理氣體.

減低溫度,可使氣體液化.增加壓力,也可促進氣體的液化.但是各種氣體,須冷至一定的溫度下,增加壓力,才能收液化的效果.例如氧,若不冷到 −119° 下,無論加如何巨大的壓力,始終不能使氧液化.這 −119°,叫做氧的臨界溫度(Critical temperature).在臨界溫度,所加的最小的壓力,足使氣體液化的,則稱臨界壓力(Critical pressure).對於氧而言,臨界壓力是50氣壓(§ 27).

液體分子間的內聚力,可阻止彼此間的自由飛動,這叫做黏滯性(Viscosity),若干液體因溫度降低,致液體的分子間的黏滯性漸漸增加,結果就成爲無定形固體(Amorphous solid).所謂無定形固體,祇是過冷而黏滯性極大的液體,既無一定的幾何學形態,也無一定的凝固點或

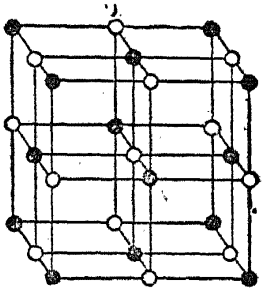


圖 32. 食鹽晶體的理想結構圖
設白色圓粒爲鈉原子,黑色的是氯原子.

熔點,這和晶形固體 (Crystalline solid) 不同.至於晶體中分子或原子排列,很有規則地保持着一定的空間模式 (Space pattern); 有一定的熔點;且一定量的晶體物質熔解時,必吸收一定量的熱能.各種晶體都具特定的幾何形態,且各具有光學上熱學上的特性.

習 題

1. 溫度 20°C, 壓力 745 mm. 下的氫 465 cc., 問在標準狀況下, 占有體積幾何?

2. 某物質 1 克,在 1 氣壓下, 熱至 78°C 而使完全氣化時,其蒸氣體積爲 626 cc., 試求其分子量.

3. 今有 10°C, 750 mm. 下的氣體 1000 cc., 問在 744 mm. 的氣壓下, 須熱該氣體至何溫度, 其體積方爲 1120 cc.?

4. 試求 750 mm., 17°C 下, 空氣每升的重量. 但設標準狀況下,空氣每升重 1.293 克.

5. 25°, 780 mm 下,在水面上測得空氣 380 cc., 試計算在標準狀況時的體積.

6. 標準狀況時, 二氧化碳每升重 1.9768 克, 氮每升重 1.2507 克.試比較其擴散速率.

7. 試根據物質中分子狀況的學說,以說明氣體、液體、無定形固體、晶體的異點.

第十二章　化學式

§72. 原子的符號

學者爲便利起見，常以元素拉丁文原名的起首字母作爲原子的符號(Symbol)，英語名稱與拉丁文相似者頗多．若有數種元素的拉丁名首字相同，則更附記另一字母，以示區別，例如下表：

元素	符號	拉丁名	英名
氧	O	Oxygenium	Oxygen
氫	H	Hydrogenium	Hydrogen
氮	N	Nitrogenium	Nitrogen
鈉	Na	Natrium	Sodium
碳	C	Carbonium	Carbon
氯	Cl	Chlorum	Chlorine

道爾頓氏曾創用各種符號，以表示原子(圖33)，

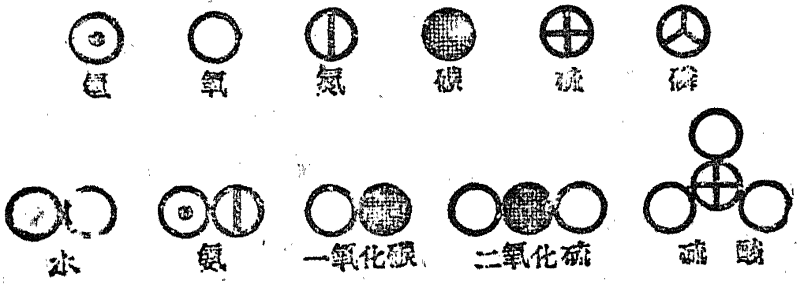


圖33. 道爾頓氏所用的原子及分子符號



圖 34. 柏齊利阿斯

(Jöns Jakob Berzelius, 1779-1848)

柏氏爲瑞典人,曾發見硒、鈰二元素,又分離出鈾、釷、和鋯三元素.又應用道爾頓氏的原子說於有機物的研究,並測定當時已知各元素的原子量.在柏氏以前,原子的符號是用◎代石灰、⊕代硫、⊞代鐵,⏀代磷的,柏氏首創用各元素第一字的符號法,沿用至今.柏氏終生任斯托克荷爾摩醫學院化學教授,爲當代化學名師,出自他門下的化學名家很多,最著名的要推弗勒 Wöhler)、摩散得爾 Mosander)、和羅斯兄弟 Rose brother) 諸人。

惟應用頗不方便.現代通用的化學原子符號,係瑞典化學家柏齊利阿斯(Jakob Berzelius)所製定.

是等符號,並代表各元素的1原子量.例如H,除表示氫元素之外,並表示1氫原子,與氫的原子量(=1.008).

今日已知的元素的名稱、符號、原子量及原子序數(略依原子量順序排列的號碼,或迴繞原子核周圍的電子數§3.2),均示於書首所附國際原子量表中.

§73. 實驗式

如果元素的原子符號,可以表示元素的原子量,則原子的符號的適當結合,也可以表示物質的組成.故遇碳化氫可以CH表之,也可以C_2H_2, C_3H_3等表之.例如已知苯的重量百分組成爲碳92.25%和氫7.75%;先求各元素的原子數比,而知爲:

$$\text{碳}:\text{氫}=\frac{92.25}{12}:\frac{7.75}{1.008}=7.68:7.68,$$

因各分子中,所含各元素的原子數均係整數,所以須求其最簡單的整數比,即

$$\text{碳}:\text{氫}=1:1,$$

$$\therefore \text{苯的實驗式爲CH.}$$

由是得實驗式的定義是:用元素的原子符號,表明物

質組成與重量比的最簡單的化學式,稱爲實驗式(Empirical formula). 實驗式的求法,簡略言之:"須先求得該物質的重量百分組成,然後以各元素的原子量除其所占百分率,再求所得商的簡單整數比.並列而書寫諸原子的符號,將其相當的比值書於右下角."

§74. 分子式

氫的分子量2.016,原子量1.008,所以氫一分子由二原子組成,表示一氫分子,可在氫原子的符號H的右下角附記2字作H_2;又如:

水(18.016)=氫(2.016)+氧(16),

亦卽

(水分子量)×1=(氫1原子量)×2+(氧1原子量)×1,

若用原子符號表之:

∴ 水=H×2+O×1,

改記其數在符號的右下角,

∴ 水1分子量=H_2O.

由此,得一分子式的定義是:用元素的原子符號,表明物質的組成,及其一分子量的化學式,稱爲分子式(Molecular formula).

§75. 分子式的意義

分子式可表示下列幾種事實:

(1) 表示物質係化合物抑係元素. 如分子式中,僅有一種原子符號,則此物質非化合物,而係一元素.否則係化合物. 如 N_2 表示氮元素的分子, SO_2 則表示一種化合物——二氧化硫.

(2) 分子式並表示物質的分子量. 例如二氧化碳的分子式是 CO_2, 其中 $C=12, O_2=16\times2$, 故二氧化碳的分子量是 $12+16\times2=44$, 此即可由 CO_2 表示.

(3) 如物質爲化合物時,由其分子式即可知其組成元素爲何,並可求其組成元素的重量比(百分組成).

例如由二氧化碳的分子式 CO_2, 即可知二氧化碳係氧和碳二元素所組成. 並可如下法求得二氧化碳的百分組成:

$$\text{碳}\quad \frac{12}{12+16\times2}\times100=27.27,$$

$$\text{氧}\quad \frac{16\times2}{12+16\times2}\times100=72.73.$$

二氧化碳的組成,是碳 27.27%, 氧 72.73 %.

(4) 若物質係氣體時,分子式並表示其質量與體積的關係. 標準狀況下,氣體每克分子占容積 22.4 升, 故由氣體物質的分子式,即可知其 22.4 升重若干克. 例如若已知二氧化碳的分子式是 CO_2, 即可推知其

22.4升，重12+16×2=44克，因而二氧化碳每升重$\frac{44}{22.4}$克=1.96克.

分子式的作法 若已知一物質的分子量，及其重量百分組成(由化學分析法測知)，則該物質的分子式即易求得.

例如若已知氯酸鉀的分子量是122.5，而其百分組成係

鉀 31.92%； 氧 39.15%； 氯 28.93%.

則氯酸鉀一分子量中，含鉀的量有

$$122.5\times\frac{31.92}{100}=39.1,\cdots\cdots\cdots K(=39.1)$$

含氯的量有 $122.5\times\frac{28.93}{100}=35.4,\cdots\cdots\cdots Cl(=35.4)$

含氧的量有 $122.5\times\frac{39.15}{100}=48.\ \cdots\cdots\cdots O_3(=16\times3=48)$

從而可知氯酸鉀的分子式是$KClO_3$.

§76. 實驗式與分子式

實驗式是表示最簡單的組成，分子式是表示物質的一分子量；故二者的區別，即在式中各成分元素的原子量總和，是否等於該式所代表的物質的分子量.若適等於一分子量，則爲分子式；否則，乃係實驗式.而分子式必係實驗式的整數倍.其間的關係，可以下式表之：

$$分子式=(實驗式)_n$$

根據物質重量百分組成算出的化學式,皆係實驗式;若知其分子量,則除以實驗式所示各元素的原子量總和時,即知分子式爲實驗式的幾倍.例如設已知苯的分子量是78.048,則由 $78.048 \div (12+1.008)=6$,便可決定苯的分子式爲CH的6倍,即C_6H_6了.

§77. 原子價

定氫的原子價爲1,表示某元素的一原子可與氫若干原子化合的數值,稱曰該元素的原子價(Valence).例如氧一原子與氫二原子結合成水,故氧爲二價.又如氯一原子與氫一原子結合成氯化氫,故氯爲一價.至有不能與氫直接化合的元素,則由間接測定,如氯與鈉以一原子相結合,所以鈉也爲一價.

鋁3原子和氧2原子可化合而成三氧化二鋁(Al_2O_3),氧係二價,因此鋁爲 $(2\times3)\div2=3$ 價.總之,二元素化合時,一元素的原子價總和,定等於他元素的原子價的總和.例如三氧化二鋁中,氧的原子價總和爲 $2\times3=6$,鋁的原子價總和亦爲 $3\times2=6$.

此外,又有一種變原子價(Variable valence).即在化合時,因所受狀況的不同,而成爲數種原子價不同的化合物.例如硫化氫(H_2S)、二氧化硫(SO_2)、與三氧化

硫(SO_3)中,硫是二價,四價,六價;氧化銅(CuO)與氧化亞銅(Cu_2O)中,銅是二價和一價;氯化亞錫($SnCl_2$)與氯化錫($SnCl_4$)中,錫是二價與四價;以及氧化鐵(FeO)與三氧化二鐵(Fe_2O_3)中,鐵是二價和三價.所以硫、銅、錫、鐵……皆具有變價.

茲將常見的各元素依其價數的不同,而列表如下:

一 價	二 價	三 價	四 價	五 價	六 價	七 價
氫 H	氧 O	鋁 Al	碳 C	氮 N	硫 S	錳 Mn
氯 Cl	硫 S	鉍 Bi	矽 Si	磷 P	鉻 Cr	
鈉 Na	鋅 Zn	銻 Sb	錫 Sn	砷 As	錳 Mn	
鉀 K	鎂 Mg	鐵 Fe	硫 S	銻 Sb		
溴 Br	鈣 Ca	磷 P	錳 Mn			
碘 I	鋇 Ba	氮 N				
氟 F	汞 Hg	砷 As				
銀 Ag	銅 Cu	硼 B				
亞汞 Hg	亞鐵 Fe	鉻 Cr				
	亞錫 Sn					

§78. 化合當量

几與氫一原子量1.008化合或取代的某元素的量,謂之此元素的化合當量(Chemical equivalent).設元素不能直接與氫化合,則取其與'能同氫化合的元素'1當量化合的量,爲其當量.這就是每一原子價所佔

元素原子量的量.

$$\therefore \text{化合當量}=\frac{\text{原子量}}{\text{原子價}}$$

例如 2 原子氫與 1 原子氧化合成水,故一原子量氫與 $\frac{1}{2}$ 原子量的氧相當,又因氧原子價爲 2, 原子量爲 16,所以氧的化合當量 $=\frac{16}{2}=8$.

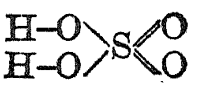
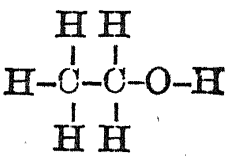
假若用克單位表示化合當量,則稱爲克當量 (Gram equivalent),於是氧的克當量 8 克,與氫的 1.008 克化合,就更易明瞭了.

元素具有二種以上的原子價的,則其當量也有二種以上.例如氮的原子量是 14,其原子價有五價和三價,所以其當量是 4.67 或 2.8. 與氧 8 克化合的元素的質量,叫做化合量 (§ 56),此時我們可以推想到元素的化合量便是其當量.

§79. 結構式

分子由原子所組成,簡示分子內原子結合情形的化學式,謂之結構式 (Constitutional formula 或 Structural formula). 表示結構式時,係在各元素符號間聯以相當於其原子價的短線,以表示在分子內各成分元素的原子配列及相互結合的模式,同時還可以

表示該物質的化學性質.我們可認爲結構式是表示物質的化學性質的一種記號,並非事實上原子在分子內的眞正配列情形.在有機化學上,結構式的應用頗廣.例如:

水	H_2O	H–O–H
硫酸	H_2SO_4	
酒精	C_2H_6O	

結構式中聯結各成分元素的短線,特稱曰鍵(Bond).

§80. 化學方程式

應用分子式和數學符號,以表示化學變化的方程式,謂之化學方程式,或化學反應式(Chemical equation).例如氫與氧化合生水,可用如下的方程式表示:

$$2H_2+O_2\longrightarrow 2H_2O$$

氫 氧 水

在方程式的左邊,書寫反應物質的分子式,如有兩種以上,就用'+'號相連.在右邊則書寫生成物的分子式.其間連以'⟶'號,這是可附帶表示反應進行的方向.

化學方程式,表示以下幾種事實:

(1) 表示反應前後的物質的種類和化學反應的事實.如由上式中,即可知氫和氧化合而成水.

(2) 表示參與化學反應的物質的重量關係.如由上式可知氫 2 分子與氧1分子化合而成水2分子.若檢知各物質的分子量,即可知參與化學反應的物質的重量關係.

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

$$2\times(1.008\times2) \qquad 16\times2 \qquad 2\times(1.008\times2+16)$$

4.032 克　　32 克　　36.032 克

故知氫 4.032 克與氧 32 克化合,生成水 36.032 克.

(3) 在化學反應前後,物質的質量總和不變,且在方程式的兩邊,各元素的原子數皆相等.例如由(2)可知反應物質的質量共 4.032 克 +32 克 =36.032 克,生成的水,質量也是 36.032 克.又左邊氫的原子數是4,氧是2,在右邊也是如此.

(4) 表示反應前後諸氣體物質的體積關係.在同狀況下,各氣體一克分子占有同一體積,因而從方程式中,可以推知反應前後各種氣體的體積關係.例如由上式中,可知氫 2 體積與氧 1 體積化合,生成水汽 2 體積,(在標準狀況下)則爲:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

22.4×2 升　　22.4 升　　22.4×2 升

但如稀硫酸與鋅的反應中，反應前後不都含有氣體，其非氣體的物質間的體積關係，並不遵從氣體反應定律，故普通在此種計算上不必計入．但生成的氫的體積（在標準狀況下），仍可由方程式中表示，如：

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

重量	65.38 克	98.016 克	161.38 克	2.016 克
體積				22.4 升

§81. 化學方程式的作法

欲作一種化學反應的方程式，須先知一切參與反應的物質的分子式或實驗式．然後根據質量不滅律和兩邊各元素的原子數應相等一事項，以決定分子式前的係數．

例如已知鋅與硫酸作用時，生成硫酸鋅和氫，先列成下式：

鋅＋硫酸⟶硫酸鋅＋氫

因爲各物質的分子式是 Zn（鋅），H_2SO_4（硫酸），$ZnSO_4$（硫酸鋅），H_2（氫），所以可書爲

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

此方程式中各分子式前的係數雖是簡單的 1，但由觀察即知已適合 §80(3) 項所述事實，故可成立．

在比較複雜的情形下,可照下例以平衡方程式:

假定由實驗結果,已知氫與赤熱的磁性氧化鐵作用之後,能生成鐵和水汽.則第一步可將各個分子式寫成下式:

$$H_2+Fe_3O_4\longrightarrow Fe+H_2O$$

這個化學方程式一望而知其不平衡,因爲⟶號兩邊的H,O,和Fe的原子個數,皆不相等.茲先假定左邊是有1個Fe_3O_4分子,則右邊應有3個鐵分子,於是得到下式:

$$H_2+Fe_3O_4\longrightarrow 3Fe+H_2O$$

但Fe_3O_4中含有4個O原子,而右邊却只有1個H_2O分子.因爲每1個H_2O分子中包含1個O,所以右邊應當有4個H_2O分子,於是遂得:

$$H_2+Fe_3O_4\longrightarrow 3Fe+4H_2O$$

右邊既有4個分子的H_2O,那麼左邊必須要有8個氫原子(即4個氫分子),遂得下式:

$$4H_2+Fe_3O_4\longrightarrow 3Fe+4H_2O$$

這時,方程式兩邊各元素的原子個數,都已相當,這便成爲平衡的方程式了.

§82. 已述各化學變化的方程式

前此已經學習的多種重要的化學變化,今特列記其化學方程式如下,以資復習和參考.

【氧的製取】 a. 氧化汞加熱(§26):

$$2HgO\longrightarrow 2Hg+O_2\uparrow$$

b. 氯酸鉀加熱(§26):

$$2KClO_3\longrightarrow 2KCl+3O_2\uparrow$$

a. 過氧化鈉與水作用(§26):

$$2Na_2O_2+2H_2O\longrightarrow 4NaOH+O_2\uparrow$$

【氧的性質】 硫、磷、碳、鐵絲的燃燒(§ 27):

$$S+O_2\longrightarrow SO_2$$

$$P_4+5O_2\longrightarrow 2P_2O_5$$

$$C+O_2\longrightarrow CO_2$$

$$3Fe+2O_2\longrightarrow Fe_3O_4$$

【臭氧的生成】 $2O_3\rightleftharpoons 3O_2$ (§ 31)

【氮的製取】 亞硝酸銨加熱(§ 34):

$$NH_4NO_2\longrightarrow N_2+2H_2O$$

【水的分解】 a. 電解(§ 45):

$$2H_2O\longrightarrow 2H_2\text{(陰極)}+O_2\text{(陽極)}$$

b. 用鈉分解水(§ 47):

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

【氫的製取】 a. 稀硫酸與鋅作用(§ 47):

$$Zn+H_2SO_4\longrightarrow ZnSO_4+H_2\uparrow$$

b. 熱鐵與水汽作用(§ 47):

$$4H_2O+3Fe\longrightarrow 4H_2+Fe_3O_4$$

c. 鋅與氫氧化鈉作用(§ 47):

$$2NaOH+Zn\longrightarrow Na_2ZnO_2+H_2$$

d. 熱焦炭對水作用(§ 47):

$$H_2O+C\longrightarrow H_2+CO$$

【氫的性質】 a. 氫與氧化合(§ 45):

$$2H_2+O_2\longrightarrow 2H_2O$$

b. 氫使熱氧化鐵還原(§ 48):

$$Fe_2O_3+3H_2\longrightarrow 2Fe+3H_2O$$

【過氧化氫的製法】

a. 過氧化鋇與稀硫酸作用(§ 52):

$$BaO_2+H_2SO_4\longrightarrow BaSO_4\downarrow+H_2O_2$$

b. 過氧化鈉與稀鹽酸作用(§ 52):

$$Na_2O_2+2HCl\longrightarrow 2NaCl+H_2O_2$$

【過氧化氫的性質】

a. 氧化性(§ 53):

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + [O]$$

b. 還原性(§ 53):

$$PbO_2 + [O] \longrightarrow PbO + O_2$$

$$Ag_2O + [O] \longrightarrow 2Ag + O_2$$

【註】 ⇌表示可逆反應(§ 138), ↑表示逸出的氣體, [O]表示初生態氧(§ 101), ↓表示沉澱.

§83. 化學方程式的應用

化學方程式既表示參與化學反應的諸物質間的質量關係, 或體積關係(氣體), 故有下述種種應用:

(1) 計算欲得某定量的產物時所必需的原料的量.

(2) 計算由某定量的原料所可生成的物質的量.

關於化學方程式的計算問題雖多, 但結果不外乎計算諸物質的質量或體積. 今各舉一例如下:

例題 1. 欲使銅 1 仟克完全氧化, 以成氧化銅 CuO, 問需要氯酸鉀幾克, 始足供所需的氧?

【解】 由銅的氧化的方程式:

$$2Cu + O_2 \longrightarrow 2CuO$$

$$2\times 63.6 \quad 16\times 2$$

可知使銅 127.2 克氧化, 需氧 32 克. 復由氯酸鉀製氧的方程式:

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$

$$2\times(39+35.5+16\times 3) \qquad 3\times 16\times 2$$

可知由氯酸鉀245克,得製成氧96克.惟使銅1仟克完全氧化,由下比例式:

$$1000 : 127.2 = x : 32,$$

即
$$x = \frac{1000 \times 32}{127.2} = 251.6,$$

可知需氧251.6克.但欲得251.6克的氧,所需氯酸鉀的量,由下比例式:

$$96 : 251.6 = 245 : x,$$

即
$$x = \frac{251.6 \times 245}{96} = 642,$$

可知應爲642克(答).

例題2. 溫度9°,壓力756 mm. 時,投鋅32.69克於稀硫酸中,試求當時發生的氫的體積.

【解】 由方程式

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

65.38克　　22.4升

可知標準狀況下由鋅65.38克,能發生氫22.4升,故置標準狀況下,由鋅32.69克與稀硫酸的作用,能發生氫的體積爲x升時,則

$$65.38 : 32.69 = 22.4 : x,$$

$$\therefore\ x = \frac{32.69 \times 22.4}{65.38} = 11.2 \text{ (升)}.$$

將此體積換算至9°, 750 mm. 時者,應爲

$$\frac{760 \times 11.2}{750}\left(1 + \frac{9}{273}\right)\text{升} = 11.73 \text{ 升 (答)}.$$

習　題

1. 試問下列各分子式合理否:

$NaCl_2$; Al_3O_2; P_4O_3; CCl_3; HS.

2. 試由氯化氫的分子式HCl,計算其分子量,百分組成,由

標準狀況下1升的重量,和對空氣的比重.

3. 試求分子式爲 $KClO_3$, $ZnSO_4$, 和 Na_2ZnO_2 的各物質的百分組成.

4. 試將§82列示的化學方程式,逐一說明其所表示的化學變化,係化合、分解、取代、雙分解中的何種.

5. 將含碳84%的木炭100克完全燃燒,問需空氣(17°C, 760 mm. 下)幾升?

6. 由鋅100克可取氫幾克?

7. 有一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO_2)的混合氣體重1克,其體積在壓力754毫米,溫度18°C時爲0.722升.試求一氧化碳和二氧化碳各重幾克.

8. 分析一氧化汞(HgO),其組成如下:——汞92.6%,氧7.4%,試據此以求水銀的當量,並將計算的結果與直接由汞的原子量計算出來的當量相比較.

9. 一種有機物,其百分組成爲碳40.00, 氫6.72, 氧53.28, 試求其實驗式.設其分子量爲90.05, 問其分子式爲何?

10. 有由碳、氫、氧組成的化合物0.6240克,完全燃燒時生成二氧化碳0.9152克,和水0.3744克,設其分子量爲60,試求其分子式,並舉其名稱.

11. 今有原子量均大於10的 A, B 兩種元素,相化合成 X, Y 二種氣態化合物. X 一分子中有 A, B 各一原子. Y 一分子中含有 A 一原子.設7克的 X 在溫度42°,壓力75 cm. 時占有容積6547.7 c. c., 又在標準狀況時, Y 一升的重量與22升 H_2 的重量相等.問 A, B 爲如何的元素, X, Y 爲如何的化合物?

12. 電解水所得氧與氫的混合氣體40克,在17°C時置入60升的集氣瓶內,問其中氧及氫的分壓各有幾何?但標準狀況下,氣體1克分子的容積爲22.4升.

第十三章 溶液

§84. 溶劑、溶質、和溶液

凡具有均體的混合體，而在一定範圍內可以任意變更其混合成分的，稱爲溶體(Solution)．具有溶解其他物質的性質的，稱爲溶劑(Solvent)．受溶解的物質稱爲溶質(Solute)．溶體成液態的，稱爲溶液(Solution)．此種作用的進行，稱爲溶解(Dissolve)．

溶液的種類不一，以水爲溶劑的溶液，稱曰水溶液(Aqueous solution)；以醇爲溶劑的，稱曰醇溶液(Alcoholic solution)．至於溶解的能力，各不相同，水、醇、二硫化碳、和苯……等等，各有其特殊的溶解力，化學上常利用這種特性，以行混合物的分離．在溶劑之中，水是最常用的一種，醇次之．

§85. 溶解度

在某一溫度下，一定量的溶劑中，繼續加入溶質，則次第溶解，而濃度漸增．及溶質達一定量，即不復再

溶,而殘留於液內.是以在一定溫度下,溶質的溶量有一定限度,已達此限界的溶液,名曰飽和溶液(Saturated solution). 在飽和溶液中,每溶劑100分所能溶解的溶質分數,則稱曰某溶質在該溫度時的溶解度(Solubility). 例如在0°C的水100克中能溶硝酸鉀13.3克,即達飽和;則0°C時硝酸鉀的溶解度即爲13.3%.

(a) 普通鹽類的溶解度

普通鹽類的溶解度,常隨溫度升高而增加,其溶解度曲線 (Solubility curve) 如圖35.愈至右方,愈向上升.至於各物質溶解度的增加,遲速也有不同.例如硝酸鉀的溶解度,0°C時與100°C時相差極遠,而食鹽的溶解度幾無顯著變動.又物質中也有因溫度上升而溶解度反減低的,氫氧化鈣即是一例.

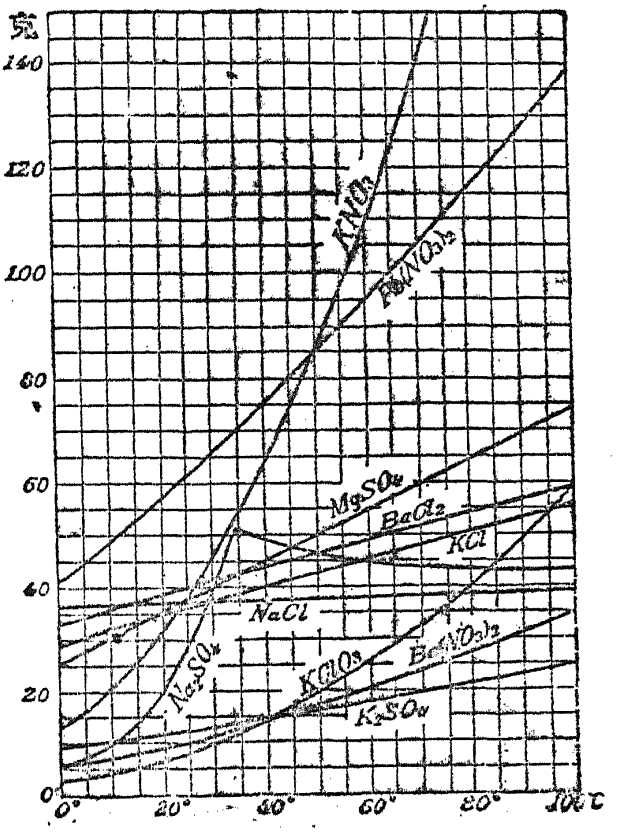


圖 35. 鹽類溶解度曲線

各種常見物質的溶解度，如下表所載：

固體在水中的溶解度

此表所示係無水的固體物質溶於100克水中，在所記各溫度時，製成飽和溶液所需的克數。

物　質	分 子 式	0°C	10°C	20°C	100°C
氯化銨	NH_4Cl	29.4	33.3	37.2	77.3
氯化鋇	$BaCl_2$	31.6	33.3	35.7	58.8
氫氧化鈣	$Ca(OH)_2$	0.185	0.176	0.165	0.077
硫酸銅	$CuSO_4$	14.3	17.4	20.7	75.0
氯化鉀	KCl	27.6	31.0	34.0	56.7
硝酸鉀	KNO_3	13.3	20.9	32.0	246.0
氯化鈉	NaCl	35.7	35.8	36.0	39.0
糖	$C_{12}H_{22}O_{11}$	179.0	190.0	204.0	487.0
氯化鈣	$CaCl_2$	98.0	117.0	144.0	——
硝酸銀	$AgNO_3$	115.0	165.0	215.0	910.0
硫代硫酸鈉	$Na_2S_2O_3$	52.5	61.3	70.0	256.0
硼酸	H_3BO_3	2.7	3.8	5.0	39.5

高溫時，大多數鹽類溶解度既有增加，若於此時達飽和狀態，然後冷却，則相當於低溫度時溶解度以上的溶質，即成晶體析出（參看§15再結晶法）。但有數種鹽類，如硫代硫酸鈉、硫酸鈉、明礬和醋酸鉛等並不析出晶體，因之此時所含溶量，已超過飽和的限度，此種溶液，名曰過飽和溶液（Supersaturated solution）。惟其性不安定，若加所溶的鹽類晶體一小粒投入，立即發生

結晶的現象.

固體在液體中溶解的速度,也因情形而異.研固體成粒粉,置液體中攪拌,使溶質與溶劑的接觸面增加,可收速溶之效.把溶液的溫度升高,也是良好辦法.

(b) 液體的溶解度

有多對的液體可按任何比例混和,而起互相溶解的現象.水與酒精,水與硫酸,水與甘油便是其例.這叫做**完全互溶** (Completely misicible). **但是油和水是完全不能互溶** (Inmisicible) 的,如果放在一起用力振盪,好像溶解,但靜置片刻,油仍然浮在水面.如果把醚和水放在一起振盪,而後靜置,則見醚層升在水層之上.把醚層和水層分取了各行分析時,可見醚層中溶有一些水,水層中溶有一些醚.這種現象,叫做**部分互溶** (Partially misicible).

(c) 氣體的溶解度

1. 對溫度成反比——溫度增高,溶解量減少,達沸點時,所有已溶的氣體,幾全行逃逸.

2. 對壓力成正比——亨利*定律 (Henry's law): 溫度保持一定,氣體的溶解度通常與其壓力成正比;壓

* 亨利 (William Henry, 1774—1846) 英國醫者和藥劑師.亨利定律於 1803 年發見.

力的增減，對溶解氣體體積的數量成正比．惟有善溶於水的氣體如氨化氫等，則不遵依此律．啤酒和汽水中，經強壓而溶入多量的二氧化碳；當拔去瓶塞時，壓力減小，溶解度乃銳減，所以逸出二氧化碳的氣泡．

各種氣體在水中之溶解度

（15°C 及 760 毫米時）

氣體名稱		一升水所能吸收的體積
極易溶	氨	802.0 升
	氯化氫	458.0 升
	二氧化硫	47.3 升
尚能溶	硫化氫	3.05 升
	氯	2.63 升
	二氧化碳	1.02 升
微能溶	氧	0.034 升
	氫	0.019 升
	氮	0.018 升

§86. 結晶水

晶體自溶液中析出時，常含有水分；此水分有一定的質量，不屬於混合的情形，因爲混合是不遵守定比定律的．這叫做結晶水（Water of crystallization）．例如藍色的硫酸銅 1 克分子晶體中，須結合 5 克分子的結晶水．如此的硫酸銅與水的結合物，特名水合物（Hydrates）．

當藍色硫酸銅晶體加熱時，則成白色的粉狀，不復含有結晶水，特稱曰無水物（Anhydrous substance）．此種作用稱爲失水(Dehydration)．

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \longrightarrow CuSO_4 + 5H_2O$$
（晶體）　　（粉狀固體）（蒸氣）

試露置明淨的硫酸鈉晶體 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 於空氣中，不久即見其崩碎成白粉，並且重量減輕．晶體中所含的水分也有蒸氣壓(§ 89)，假使比了空氣中水分的蒸氣壓大，那末晶體的水分便易向外蒸發而他逸，晶體便起失水的現象．常溫時，水合物失水的現象，叫做風化(Efflorescence)．洗濯鹼 $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 也易風化．

反之，如易溶於水的固體，露置空氣中，易起吸水的現象，以至於溶解，這種現象叫做潮解(Deliquescence)，氯化鎂、氯化鈣等都易潮解．

§ 87. 乾燥劑

在化學操作上，常要設法把氣體中的水分除去，俾使氣體乾燥，這便要用到乾燥劑(Drying agent)，而使氣體自其中通過．普通常用的有效乾燥劑，分述如下：

(a) 利用易於吸收水分而起潮解作用的固體粉粒，將潮濕氣體通過其中：——如無水氯化鈣 $CaCl_2$，氫氧化鈉 NaOH 等．

(b) 利用水汽之易吸附於微細管的作用，例如矽凍(Silica gel)．

(c) 利用化學作用：

(1) 生成水合物——如硫酸 H_2SO_4(§ 121)，硫酸銅 $CuSO_4$，硫酸鈣 $CaSO_4$．

(2) 生成酸類或氫氧化物——如五氧化二磷 P_2O_5，氧化鈣 CaO，氧化鋇 BaO．

§88. 濃度

溶液的單位體積中,所含溶質的量,可用濃度(Concentration)表示.其表示法有多種,例如:

(1) **百分率** 表示溶液100分中所含溶質的分數.例如在食鹽溶液100克中,含有食鹽5克,則濃度係5%.

(2) 1升溶液中,含有溶質1克分子的,叫做1克分子溶液(Molar solution),常用作濃度單位.例如食鹽水1升中,若溶有食鹽1克分子(=58.45克),則濃度爲1克分子溶液.假如食鹽水2升中,溶有食鹽58.45克,則其濃度爲$\frac{1}{2}$克分子溶液.1升中溶含1克分子的濃度,有時稱做1摩爾.

(3) 1升溶液中,含有1克當量的溶質的,叫做1當量液(Normal solution),這是表示酸和鹼的濃度常採用的方法.例如硫酸1克當量是$98\div2=49$克,那末1升硫酸中,含有硫酸分子49克的,叫做1當量液,簡寫作1N,含硫酸1克分子的,叫做2當量液,假使含有硫酸1/4或1/5克當量的,就叫做1/4或1/5當量液.可簡寫作N/4或N/5.

§89. 溶液的蒸氣壓

液體自由表面的分子,因爲接受到外界的熱能

而增加分子的動能，常逸入空中，成爲蒸氣(Vapor)．其所具的壓力名叫蒸氣壓(Vapor pressure)．在一定溫度下，液體所具的蒸氣壓有一定限度，這限度就是隨各溫度而定的飽和蒸氣壓(Saturated vapor pressure)．溫度升高，飽和蒸氣壓的值也隨着升高．升到某定溫度而液體的飽和蒸氣壓等於外界大氣壓力(以760毫米作標準)時，則該溫度名曰液體的沸點(Boiling point)．於是液體呈顯沸騰現象．

若溶劑中溶有不揮發性的溶質時，溶液的蒸氣壓，常較純粹溶劑的蒸氣壓爲小；在一定溫度下，蒸氣壓的減小，與其所含溶質的量成正比．法人拉烏爾氏(François M. Raoults, 1832–1901)由實驗證明，得一定律曰：

一定溫度下，在定量的同溶劑中，雖含有不同的溶質，其克分子量若相等，則其蒸氣壓的下降度常等．

水的飽和蒸氣壓(水銀柱的毫米數)

溫　度	壓　力	溫　度	壓　力	溫　度	壓　力
0°C	4.6 mm	11°C	9.8 mm.	22°C	19.8 mm.
1°	4.9	12°	10.5	23°	21.0
2°	5.3	13°	11.2	24°	22.3
3°	5.7	14°	12.0	25°	23.7
4°	6.1	15°	12.8	26°	25.1
5°	6.5	16°	13.6	27°	26.7
6°	7.0	17°	14.5	28°	28.3
7°	7.5	18°	15.5	29°	30.9
8°	8.0	19°	16.5	30°	31.7
9°	8.6	20°	17.5	50°	92.3
10°	9.2	21°	18.6	100°	760.0

§90. 溶液的滲透壓力

植物的細胞膜,動物的膀胱,和羊皮紙(§278)等薄膜,水得自由擴散透過,而多種可溶物質則不能,故叫做半透膜 (Semi-permeable membrane).

如圖36所示,在一羊皮紙管C內充以糖的濃溶液,用橡皮塞B封閉好,塞中插一長玻管A.羊皮紙管固立於一燒杯純水內.數小時後,可見長玻管內的水平面升至相當的高度而停止.

羊皮紙能防止糖的透過,而讓水逐漸透過.純水自管外透入管內溶液中的速率大,自管中向外透出的速率小,因此管內的水平面高於管外.溶劑由較稀的溶液,滲過半透膜而向較濃溶液的移動,叫做滲透作用 (Osmosis).

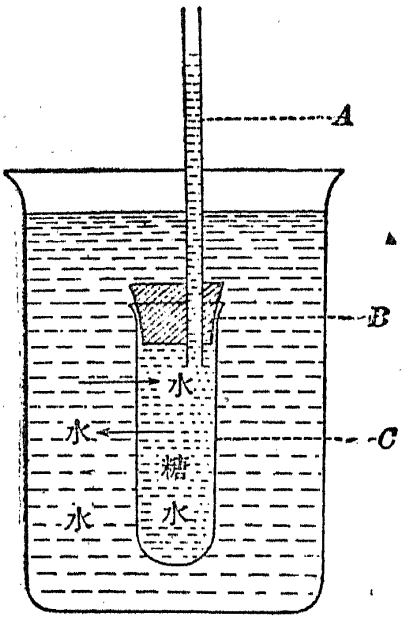


圖36. 用羊皮紙管實驗滲透壓

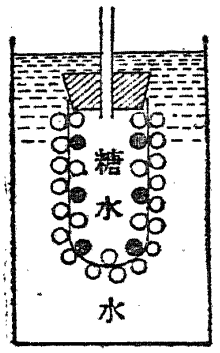


圖37.
滲透壓的一種可能原因的設想圖
○ 水分子
● 糖分子

長玻管內的水柱上升時,則水柱的壓力也漸增大,到了一個限度時,水柱的壓力,適足以阻止溶劑透過半透膜的滲透作用.滲透作用既停止,水柱便不上升了.這時的壓力,叫做滲透壓力 (Osmotic pressure).

滲透作用,可用分子說解釋,水分子是向各方飛速運動的,而糖分子能妨礙其運動的方向,所以在每平方厘米的膜面上,平均每秒受純水方面的分子的衝擊次數,比了溶液方面的衝擊次數多得多(圖37).換句話說,膜受純水方面的壓力大,溶液方面的壓力小,因而水透過薄膜,滲

入較濃的溶液中了.

由上所述，可知

溫度一定時，滲透壓力與溶液中溶質的濃度成正比. 所以10%的糖溶液的滲透壓力2倍於5%的糖溶液. 假使一方是較稀的溶液，一方是較濃的溶液，則滲透壓力與濃度的差成正比.

據德國植物學家普胖斐氏 (Wilhelm Pfeffer, 1845—1920) 測驗的結果，可知:

(1) 滲透壓力與絕對溫度成正比.——這與關於氣體的查理定律相似.

(2) 溫度一定，溶液的滲透壓力與體積成反比. ——這與關於氣體中的波義耳定律相似.

於此，引用亞佛加德羅氏的假說於溶液，也可說明:

同體積的諸種溶液，在同溫同滲透壓力下，當含有同數的溶質分子. 反之，若溶質分子相等，其滲透壓力必等.

植物保持糖分的作用，與滲透作用有密切關係. 因爲水是生物生活所必需的，假定植物體細胞中的糖分漸濃，而水分消失，豈非要死亡嗎? 好在其細胞膜是半透膜，細胞內部液濃，外界的水分液稀，由於滲透作用，水分便易透入細胞了.

§91. 溶液的沸點及冰點

在一定壓力下，各種液體的沸點，都有定值. 但液體中溶入不揮發性溶質後，沸點常須升高. 至升高原因，是由於不揮發性溶質的分子，混和溶劑中後，分子間吸力，足以阻止一部分溶劑的分子蒸發，因而溶液的沸點常較純粹溶劑爲高.

在一定壓力下，各種液體的凝固點，也具定值. 但

液體中溶有不揮發性溶質以後,因溶質分子與溶劑分子間有吸引力,足以阻止一部分溶劑分子的聚合與凝固,於是溶液的凝固點常較純粹溶劑爲低.

關於溶液的沸點較純粹溶劑上升,凝固點較其下降,根據實驗結果,測知非電解質及不揮發性物質的溶液,常依遵如下法則:

(1) 稀薄溶液的凝固點下降,沸點上升,與其濃度成正比.

(2) 同一溶劑中,溶有一定克分子量的溶質,不問溶質的種類,溶液的凝固點下降,沸點上升,常呈定值.

今於溶劑 1000 克中,溶入分子量爲 M 的物質 n 克,設溶液的凝固點下降或沸點上升係 $\Delta t°$,那末在該溶劑1000克中,溶入溶質1克分子後,若其凝固點下降或沸點上升 $K°$ 時,可用下式表示:

$$n : M = \Delta t : K \qquad \text{〔法則(1)〕}$$

$$\therefore \quad K = \frac{M\Delta t}{n}, \quad \text{即} \quad \Delta t = K \times \frac{n}{M}.$$

根據法則(2),比值 K 與溶質無關,而對各種溶劑成一定值.即一定溶劑1000克中,溶解溶質 1 克分子時,則溶劑的克分子凝固點下降 (Molal freezing point lowering) 或克分子沸點上升(Molal boiling point ascend-

ing) 常各呈定值 K. 此律甚爲重要因由此可以測定非揮發性溶質的分子量(參照§68). 下表係關於各種溶劑的 K 值:

溶　劑	凝固點	克分子凝固點下降	沸　點	克分子沸點上升
水	0°	1.85°	100°	0.52°
酒　精	−130°	——	78.3°	1.15°
醚	− 80°	——	34.9°	2.11°
二硫化碳	−110°	——	46°	2.37°
醋　酸	17°	3.86°	118°	2.53°
苯	5.5°	5.09°	80.3°	2.67°
三氯甲烷	−63.20°	——	61°	3.66°

§92. 非揮發物質的分子量的測定

利用凝固點下降、沸點上升、與溶質克分子量的關係, 可以測定溶質的分子量.

(1) 由凝固點下降測分子量

今設有克分子凝固點下降爲 $\Delta t°$ 的溶劑 A 克, 其中溶解溶質 G 克時的凝固點下降爲 T_1, 若設此溶質的分子量爲 M, 則因此時溶劑 1000 克中, 溶有溶質 $\frac{G}{A}\times 1000$ 克, 故

$$M:\frac{G}{A}\times 1000=\Delta t:T_1,$$

$$\therefore\quad M=\frac{1000\,G\,\Delta t}{AT_1}.$$

於上式中, K 因溶劑而一定, G, A, 和 T_1 均可由實驗測定, 由此即得決定溶質的分子量 M.

【例題】 水25克中溶入蔗糖1.25克時，則其冰點下降可如圖38的裝置而測得（A爲置溶液的管，B爲防過冷的外管，C爲冷劑，D乃溶質放入口，S_1和S_2爲攪拌器，T爲溫度計，其精確度至$\frac{1}{100}$度）．結果爲0.27°，試求蔗糖的分子量．

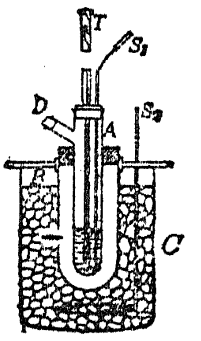


圖 38.
由冰點下降測分子量的儀器裝置

【解】 $M=\frac{1000G\cdot\Delta t}{AT_f}=\frac{1000\times1.25\times1.85}{25\times0.27}=342.2$(答)

由此實驗結果，可知蔗糖的分子量約爲342.2

(2) 由沸點上升測分子量

今於克分子沸點上升爲Δt的溶劑A克中，溶入溶質G克時，設其沸點上升爲T_a，而設該物質的分子量爲M，則

$$M=\frac{1000G\cdot\Delta t}{AT_a}.$$

測定沸點上升的裝置如圖39（A，放溶液的管；B，置放較溶液沸點稍高的液體的容器；C_1，C_2，冷却器；C_1，禦防因蒸發而變化濃度；C_2，禦防熱液體的蒸發逸散；D，溶質放入口；T，溫度計）．

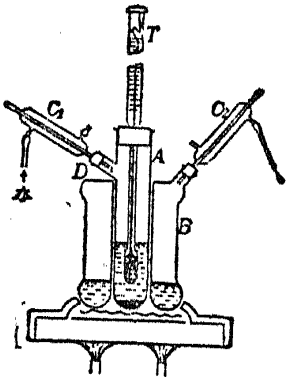


圖 39.
由沸點上升測分子量的儀器裝置

§93. 電離

在1升水中，溶入1克分子量的食鹽(NaCl=58.5克)測得凝固點下降約爲2×1.85°C，沸點上升約爲2×0.52°C，約2倍於蔗糖的得值．1升水中溶解1克分子的酒精或糖後，溶液均於−1.86°凝固，100.52°沸騰，酒精分子雖比糖分子輕，但是效應均同，足見凝固點下降等祇與溶解質點的個數有關．2倍濃度，卽2倍溶解的質點個數，故其效應也2倍．現在

食鹽溶液的濃度，與酒精、糖的濃度相同，則同體積中其分子數也相同的，但是對於凝固點下降等的效應，却異常地增加一倍，可以推想到溶質質點的個數，增加了一倍．要造成這樣的情形，惟一的可能性是溶液內 1 克分子量的食鹽，應成

$$NaCl \longrightarrow Na + Cl$$

1 克分子量　1 克原子量　1 克原子量

的分解作用．若將溶液蒸乾，Na 及 Cl 又結合成 NaCl 的晶體，即

$$NaCl \rightleftharpoons Na + Cl$$

此式中所示的 Na 及 Cl，迥非金屬鈉和氯元素，而另成一種荷電的獨立成分．因為假若將食鹽溶液通以電流，則溶液是導電性的，電流可以通過；反之，電流則通不過糖和酒精的溶液；由此可見食鹽溶液中溶質分子所分離出來的質點是荷電的．同時，由電流通過後的結果，可知溶液中的質點，在溶劑中各依一定的方向移動，Na 質點移向陰極，Cl 質點移向陽極（§ 98），所以 Na 質點負陽電荷，Cl 質點負陰電荷，此種荷電的質點，稱曰離子 (ion)，在元素符號的右上角加"+"號或"−"號，以表示之．所以

$$NaCl \rightleftharpoons Na^{+} + Cl^{-}$$

荷陽電的離子，叫做陽離子(Cation)，荷陰電的離子，叫做陰離子(Anion).

凡在溶液中，能導電，同時又能起離解的物質，如酸、鹽、鹼之類，統稱爲電解質(Electrolyte)；反之，爲非電解質(Non-electrolyte)，如蔗糖等有機化合物是.

凡電解質溶解於水，能解離爲負有陽陰電荷的離子的現象，叫做電離(Electrolytic dissociation)，而電解質的分子化爲離子的作用，叫做**離子化**(Ionization).

§91. 電離說

上節的解說係1887年瑞典化學家阿累尼烏斯氏(Svante August Arrhenius, 1859–1930)所創立，叫做電離說(Theory of electrolytic dissociation)，用以說明電解質溶液的離子化現象，茲綜舉其要點如下：

1. 電解質在溶液內成離子——電解質的分子，在溶液內析爲荷電的原子(或原子團§130)，卽所謂離子. 此種離子，與分子完全不同(§95).

2. 電解質在溶液內的離子化成爲平衡——電解質的分子，不盡成離子，而已成爲離子的，與離子相遇，仍可再返回分子，這兩種相反的作用成爲平衡(§142).

3. 對於平衡的影響——(a)電解質在溶液內導電

的能力不同,故成離子的百分數,也各不同. (b) 溶劑的性質,對產生離子的數量,具有直接影響,通常以水最大,醚、苯絕無. (c) 溶液的濃度愈小,離子復返於分子的機會愈少,同時,離子的百分數增高.

4. 陰陽二電量互等——電解質的溶液是呈電的中性,可知陰陽兩種電荷,在離子化時必呈等值,例如 $AlCl_3$ 電解時,可生成三個 Cl 離子,和一個 Al 離子.Cl 爲一價元素,假定其負一陰電荷,則 Al 離子一定要負三個陽電荷,與其原子價(三價)相當,方得陰陽二電量互等,即

$$AlCl_3 \rightleftharpoons Al^{+++} + 3Cl^-$$

同樣,如 H_2SO_4 的離子化,成立如下的情形,SO_4 原子團荷二陰電荷:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{--}$$

5. 化合物的離子化——化合物離子化的條件有三:

(1) 化合物須爲電解質.

(2) 溶劑的性質:

a. 極性液體 (Polar liquid) ——如水等,在其中電解質可以離子化的.

b. 非極性液體 (Non-polar liquid) ——如醚、苯等,在以其爲溶劑的溶液中,無離子的生成.

(3) 熔融狀態的晶體:

熔融狀態的食鹽(NaCl)或他種鹽類,導電力很强,可見其在此狀態中也是很高程度的離子化.在工業上,製取金屬狀態的鉀、鈉、鋁、鎂,即利用其鹽類在熔融時的導電性與離子化. 在 NaCl 的晶體中,每個 Na 原子的六面都連繫有一個 Cl 原子(第 32 圖),並非每個鈉原子與每個氯原子相結合,而成各個單獨的 NaCl 分子.此時原子間的連繫,由於原子上所荷有的電荷.所以固態晶體在常溫時實已離子化,祇因其結構緻密,以及沒有多大空間,可讓離子自由運動,以致離子化現象不能表顯.在熔融時,晶體既成液體,空間較大,離子間的連繫力較小,所以便有離子化的現象了.

§95. 離子的性質

由金屬元素、氫、銨根生成的,大都是陽離子,可在原子符號的右上角附記等於原子價數的"+"號來表示. 例如 H^+, K^+, NH_4^+, Na^+, Ca^{++}, Zn^{++}, Al^{+++} 等. 由非金屬元素、酸根生成的,大都是陰離子,可在原子符號的右上角附記等於原子價數的"−"號來表示. 例如 Cl^-, NO_3^-, OH^-, S^{--}, SO_4^{--}, 和 PO_4^{---}等.

離子的性質與同物質的分子、原子、和根完全不同.在酸性溶液中,都含有氫離子,因而酸類所公具的使石蕊質轉爲紅色的性質,無疑是共同所含的氫離子的性質,可是氫的原子或分子却無此性質.又如,凡是銅鹽的溶液,都呈青色,可見青色的來由,是銅鹽溶液公具的銅離子的顏色,但銅本身是紫紅色的.離子

僅能存在於溶液中，並且與荷電相反的他種離子共存，不能游離析出，這也和分子等不同．電解質的溶液所具的性質，與其中存在的離子的性質有關．溶液所呈的顏色，大都是離子的顏色．下面是重要有色離子的表．(參閱"水溶液之色"彩圖)．

銅	Cu^{++}	青	錳	Mn^{++}	淡紅
鎳	Ni^{++}	綠			
亞鐵	Fe^{++}	淡青	高錳酸根	MnO_4^-	紫紅
鐵	Fe^{+++}	褐	鉻酸根	CrO_4^{--}	黃
金	Au^{+++}	黃	重鉻酸根	$Cr_2O_7^{--}$	橙
鈷	Co^{++}	桃色	黃血鹽根	$Fe(CN)_6^{----}$	黃
鉻	Cr^{+++}	綠	赤血鹽根	$Fe(CN)_6^{---}$	綠黃

§96. 電解的說明

應用電離說，可以解釋電解現象(§45)．所謂電解，即起電離的溶液中，通電時所發生的現象．其成因則由於荷電的離子向兩極遷移而生．

在水的電解液中，一定要加一些硫酸，因爲硫酸可以電離．此時的溶液中，有荷陽電的氫

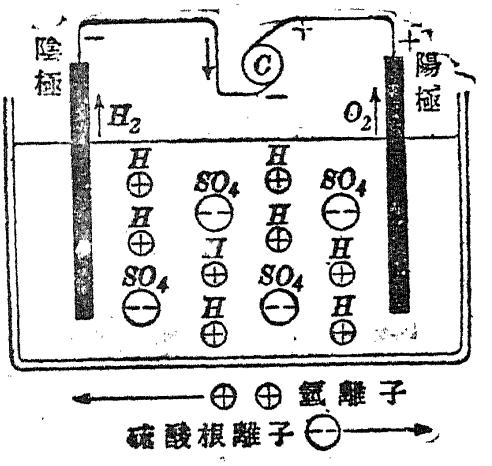


圖 40. 水的電解說明圖

離子(H^+),荷陰電的硫酸根離子(SO_4^{--}).假使把浸在溶液中的兩片電極(圖40)各與電池C上的陰極(Cathode)陽極(Anode)相聯,那末因爲電具有同性相斥,異性相引的性質,使荷陰電的硫酸根離子移向陽極,而荷陽電的氫離子移向陰極.氫離子移達陰極時,所荷的陽電便與陰極上的陰電中和,於是喪失其離子的本性,而成爲氫原子.氫原子自相結合,而成氫分子,所以電解水時,陰極發生的是氫氣.同樣,硫酸根離子移達陽極時,中和掉陰電,成爲硫酸根分子,但立即與水作用,使氧發生,本身則化爲硫酸:——

$$2SO_4^{--}+2H_2O\longrightarrow 2H_2SO_4+O_2\uparrow$$

所以陽極發生氧氣.此時硫酸仍復生成,乃使水的電解作用循環不絕.有一點應注意的,溶液中電離的現象,並非通電的結果,在未通電前物質溶解時,已經發生.通電的效應,祇是決定離子向那極移動而已!

習 題

1. 試述飽和溶液,過飽和溶液的異同.

2. 試述一克分子量沸點上升的意義,並舉一例,以示應用克分子沸點上升測定分子量的方法.

3. 醚100克中,溶入樟腦1.76克時,沸點上升0.240°C,試求樟腦的分子量.

4. 何謂滲透壓力?試列舉液體的滲透壓力與氣體的壓力的類似性質.

5. 有一有機物質,經化學分析的結果,已知其百分組成爲C=20.00%, O=26.67%, H=6.67%, N=46.66%,又測定此物質6克溶於水100cc.中時的溶液的冰點,結果爲 −1.85°.試求此物質的分子式.

6. 黃磷1.4475克溶於二硫化碳54.65克內,其沸點上升0.486°C,試求在此溶液內的磷的分子量.

Sichuan University Library 四川大学图书馆

7. 食鹽與硝石的溶解度如下:

	0°	10°	30°	70°	100°
NaCl	35.7	35.8	36.3	37.8	39.8
KNO_3	13.3	20.9	45.8	138.0	246.0

今於二燒杯中置10°C之冷水100c.c.,一方投入100克食鹽,一方投入492克硝石,而後熱至100°C.問此時兩杯中的溶液稠度與最初相較,變化若何?

8. 試列舉表示溶液濃度的三種方法,及其單位.1升中含純硫酸196克的稀硫酸(比重1.123),試以三種方法計算其濃度.

9. 由1N的鹽酸溶液50c.c.,製其$\frac{1}{10}$N的溶液,可得幾c.c.?

10. 試述氫原子、氫分子、氫離子的性質.

11. 設有食鹽溶液和白糖溶液於此,試敘明區別的方法,至少四種.

第十四章　鹵素

氯及其化合物

氯 Cl, 原子量 35.457, 原子價 I, III, V, VII, 熔點 −102°, 沸點 −33.7° 比重 3.214 克 (0°C), 液態氯比重 1.56 (−33.6°).

§97. 氯的存在

1774 年瑞典舍雷氏 (K. W. Scheele, 1742–1786) 加熱鹽酸與二氧化錳, 發現一種黃綠色氣體. 其後復經得維氏 (Sir Humphry Davy, 1778–1829) 的研究, 證明這是一種元素, 命名曰氯 (Chlorine).

氯對他種元素的化合力頗強, 故在天然間多成化合物而產出, 最主要的爲食鹽 NaCl, 而以海水爲最大的來源, 其中約含食鹽 3%. 此外, 又有池鹽、井鹽、和岩鹽等產出. 至氯化鈣、氯化鎂、和氯化鉀等, 亦有相當的產量.

§98. 氯的製取

(a) 實驗室中製法　加濃鹽酸於二氧化錳中 (饑

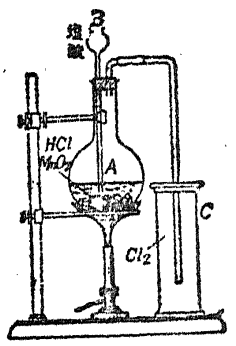


圖 41.　氯的製取

器的裝置見圖 41),加熱,即有黃綠色的氯發生.反應時先成四氯化錳:

$$4HCl+MnO_2\longrightarrow MnCl_4+2H_2O$$

此四氯化錳復立即分解,生成二氯化錳和氯:

$$MnCl_4\longrightarrow MnCl_2+Cl_2\uparrow$$

食鹽中,加入濃硫酸和二氧化錳,然後強熱,亦可取得氯,如下式:

$$2NaCl+3H_2SO_4+MnO_2\longrightarrow 2NaHSO_4+MnSO_4+2H_2O+Cl_2\uparrow$$

若以稀鹽酸加入漂白粉 ($CaOCl_2$) 中,不需加熱,立即有氯放出:

$$CaOCl_2+2HCl\longrightarrow CaCl_2+H_2O+Cl_2\uparrow$$

(b) **食鹽溶液的電解**　通電流於食鹽的水溶液(圖 42),在陽極發生一種具惡臭的黃綠色氣體——氯,在陰極放出氫.陰極本應有金屬鈉析出,但鈉性活潑,當析出時立即同水作用,生成氫氧化鈉,使氫游離而出(參閱 § 96):

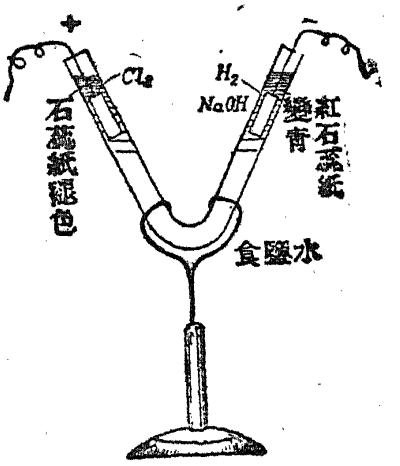


圖 42.　氯化鈉的電解

$$2NaCl\longrightarrow 2Na(\text{陰極})+Cl_2\uparrow(\text{陽極})$$

$$2Na+2H_2O\longrightarrow 2NaOH+H_2\uparrow(陰極)$$

(c) 工業上的製法:

(1) 電解食鹽溶液——方法詳見第四十四章製取氫氧化鈉一節中.

(2) 第根法 (Deacon's process)——1868 年第根氏發明本法,應用催化劑(§ 181),使鹽酸 (HCl) 爲空氣中的氧所氧化,以製氯:

$$4HCl+O_2\rightleftharpoons 2H_2O+2Cl_2\uparrow$$

在一塔中,裝入浸過氯化亞銅溶液的浮石(Pumice),以作催化劑.保持溫度在 350°—450°,把約爲空氣 4 容和氯化氫 1 容的混合氣體通入塔中,則約有 70% 的氯化氫經氧化而成氯.這時可將反應後的氣體通過水同濃硫酸,以除去其中的水分和氯化氫等.

§99. 氯的性質及用途

[物性] 氯係黃綠色氣體,具刺激性惡臭,有毒,吸入微量即對呼吸器大有損害,歐戰時,最初用氯爲軍用毒氣,氯每升重 3.2 克,較空氣約重 2.5 倍.氯極易液化,常溫時加 5 氣壓的壓力,即成橙黃色的油狀液體.在一氣壓下,冷至 −34° 即液化,若冷至 −102° 遂凝成淡黃色固體.氯能溶於水,成爲微黃色的氯水(Chlorine water).

[化性] 氯是一種極活潑的元素,能直接同多種元素化合.磷片、銅箔、銻粉投入充氯的瓶中,即發光放熱而化合,生成五氯化磷(PCl_5)、氯化銅($CuCl_2$)、氯化銻($SbCl_3$)等氯化物(Chloride).鈉片放於氯中,能漸與氯化合而成氯化鈉(食鹽).等體積的氯和氫混合之後,曬於日光下,或行點火,則激烈化合而成氯化氫:

$$H_2+Cl_2\longrightarrow 2HCl$$

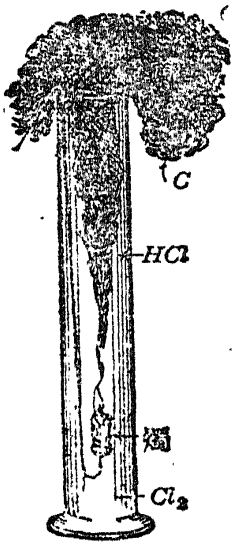


圖 43.
在氯中燃燭的現象

氯與氫的化合力既極強,故氯能奪取化合物中的氫與已化合.如燃燭於氯中,就發生炭粒的黑烟.此即由於氯奪取氫,而使燭的另一成分碳游離.氯也能和水反應產生氯化氫和次氯酸(HClO),後者極不穩定,易分解爲氯化氫及氧,故氯水是一種氧化劑,可利用以漂白棉布、紙粕,並可用做自來水的殺菌劑.

氯與氫氧化鈣化合,即成漂白粉($CaOCl_2$),這是氯的極大用途:

$$Ca(OH)_2+Cl_2\longrightarrow CaOCl_2+H_2O$$

凡氯化物的溶液中,加入硝酸銀溶液時,常生白色氯化銀沉澱:



圖 44. 舍雷

(Carl Wilhelm Scheele, 1742-1785)

瑞典化學家兼藥劑師，曾獨立發見氫、氧、和氯，又發見砷酸，並指出硝酸和亞硝酸的區別，此外舍氏更證明植物中有酒石酸、蘋果酸、檸檬酸、和沒食子酸；在動物界中發見乳酸和尿酸等等. 舍雷少窮，家無恆產，由藥房的學徒出身，而成功一生大業，洵足令後人欽仰.

$$KCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + KNO_3$$

此白色沉澱遇日光則變黑色，且能溶於氫氧化銨溶液中．此項反應常用以檢驗氯化物的存在．

§100. 氯化氫

濃硫酸於食鹽中，然後加熱，即發生氯化氫(Hydrogen chloride) HCl 的氣體：

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$$

氯化氫比重爲 1.26，較空氣重，可用下方取代法*捕集(圖 45)．

氯化氫係無色而有刺激性的氣體，不助燃，亦非可燃．0° 時，加 28 氣壓的壓力能液化成無色液體，沸點 −83.7°；若更冷却，則成結晶的固體，熔點 −112.5°．氯化氫極易溶於水中，零度時每容的水能溶這種氣體 525 容．溫度升高，溶

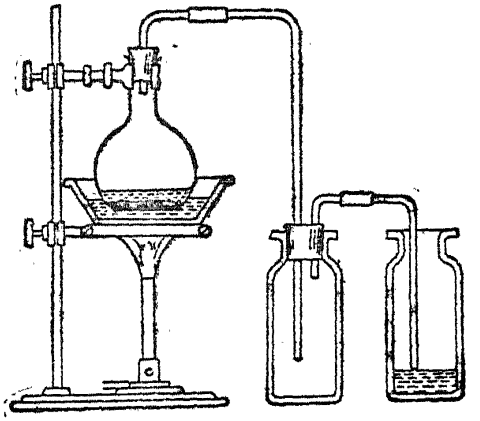


圖 45. 製取氯化氫的裝置

在燒瓶中放食鹽和濃硫酸，用火徐徐加熱，即有氯化氫的氣體發生．在第一收集瓶中爲氣體；在第二瓶中因其中有水，故成爲溶液，即鹽酸．

*下方取代法：——將瓶口向上，因氯化氫質重於空氣，即行下沉，而取代瓶中空氣之原有位置，使空氣外逸．一切質較空氣重得多的氣體，均可做此法捕集．

解度漸減.乾燥時極不活潑,能吸收空氣中的水汽,形成白霧.

§101. 次氯酸

由次氯酸鉀與硝酸的作用,並經蒸餾處理,可得次氯酸(Hypochlorous acid) HClO 的溶液:

$$KClO + HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{次氯酸}}{HClO} + KNO_3$$

次氯酸極易分解而游離初生態氧,故爲強烈的氧化劑:

$$HClO \longrightarrow HCl + [O]$$

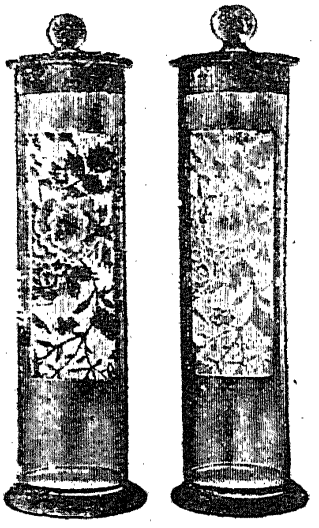


圖 46. 氯的漂白作用
左瓶爲乾燥的氯,其漂白力弱;
右瓶爲潮溼的氯,其漂白力强.

當化合物分解的一瞬間,或離子失去電性的一瞬間,元素即時回其原子狀態;所具化合力比分子狀態特強.此種原子狀態的元素謂之初生態(Nascent state)元素.

氯溶於水中時,能與一部分的水生成如下的反應:

$$H_2O + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + HClO$$

所以色質如與氯水相遇,則易受

次氯酸的氧化作用而褪色；這在工業上稱爲漂白作用 (Bleaching action).

含氧的氯酸有好幾種，除次氯酸外，尚有氯酸 (Chloric acid) $HClO_3$ 和過氯酸 (Perchloric acid) $HClO_4$ 等.

溴及其化合物

溴 Br，原子量 79.916，原子價 I, III, V, VII,
比重 2.928(59°)，溶點 −7.3°，沸點 58.78°

§102. 溴

自然界中無游離存在的溴 (Bromine)，但金屬的溴化物，在海水和礦泉中都存有少量.溴爲 1826 年，由巴拉氏 (Antoine Jérôme Balard) 所發現.

[製法] 通氯於溴化鎂等溴化物的溶液中，即有溴生成：　$2MgBr_2+Cl_2\longrightarrow 2MgCl_2+Br_2$

或用製氯時的方法，混和硫酸與二氧化錳於溴化鉀中，而加以強熱，亦可得溴：

$$2KBr+MnO_2+2H_2SO_4\longrightarrow K_2SO_4+MnSO_4+2H_2O+Br_2$$

[物性] 常溫時，溴係棕紅色液體，比重 3.19，具刺激性臭，有毒性，如觸及皮膚或黏膜，即受腐蝕，歐戰時也用做軍用毒劑.溴於 58.8° 沸騰，冷至 −7.3°，則凝爲紅棕色固體.溴微溶於水，溶液呈黃棕色，稱曰溴水 (Bro-

mine water). 此外,亦易溶於醚或三氯甲烷中.

[化性] 溴的化學性質與氯類似,能與氫化合生成溴化氫,與金屬化合生成溴化物,但不如氯活潑.凡溴化物中,通以氯時,則溴爲氯所取代而游離,所以多利用作溴的製取.

溴化物的溶液中,滴入硝酸銀溶液,卽生成淡黃色溴化銀的沉澱,是爲溴化物的重要檢驗法.

§103. 溴化氫

溴蒸氣與氫混合後,以鉑石棉爲催化劑,能化合爲溴化氫(Hydrogen bromide) HBr:

$$H_2+Br_2\longrightarrow 2HBr$$

由溴化鉀與濃硫酸的作用可製溴化氫:(宜加少量二氯化錫爲催化劑,因所生的溴化氫不安定,易受硫酸氧化而生溴的緣故.)

$$2KBr+H_2SO_4\longrightarrow K_2SO_4+2HBr$$

通常在紅磷和水的混合物中,滴入溴液,以製取溴化氫:

$$2P+6H_2O+3Br_2\longrightarrow 2H_3PO_3+6HBr$$

溴化氫爲具刺激性臭的無色氣體,極易溶於水中,而成氫溴酸(Hydrobromic acid),呈酸性反應(§ 111). 氫溴酸性質與鹽酸相似,惟較弱耳.

碘及其化合物

碘 I, 原子量 126.92, 原子價 I, III, V, VII,
熔點 113.5°, 沸點 183°, 比重 4.93 (20°)

§104. 碘

碘 (Iodine) 無天然游離存在的單體.海藻中含有微量的碘化鈉.智利硝石中,含有微量的碘酸鈉,動物的甲狀腺內,也含些碘化物.碘於 1811 年由庫爾特瓦 (Bernard Courtois) 所發現.

[製法] 用水浸海藻灰所得的溶液中,含有碘化鈉.若通以氯或溴而加熱時,即有碘蒸氣游離,可用冷凝器使其凝固而收集:

$$2NaI + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl + I_2\uparrow$$

在實驗室中,加入二氧化錳及硫酸於碘化物中,而行蒸餾,凝聚游離出來的蒸氣,即可得碘:

$$2NaI + MnO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + 2NaHSO_4 + 2H_2O + I_2$$

天然的智利硝石,經再結晶法精製後,所餘下的液體中,含有碘酸鈉,若以稀硫酸及亞硫酸氫鈉處理,即得使碘游離:

$$NaIO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HIO_3 \quad (游離碘酸)$$

$$2HIO_3 + 5NaHSO_3 \longrightarrow 5NaHSO_4 + H_2O + I_2$$

[物性] 碘爲紫黑色、有光澤的板狀晶體,見圖 47. 急熱時即昇華* 成爲深紫色的有毒氣體.若遇冷

*昇華 (Sublimation) 固體受熱即行氣化,似乎不必經過液態的現象,叫做昇華.昇華所成的氣體受冷,立即凝成固體,也不必經過液態的階段.

仍行凝結(圖 48). 微溶於水,易溶於碘化鉀溶液中,也易溶於酒精、醚、三氯甲烷、二硫化碳中,成爲紫色溶液. 碘的酒精溶液,特名碘酊 (Tincture of iodine),供醫藥用. 澱粉溶液遇碘時即呈藍色,此爲澱粉最好的檢驗法.

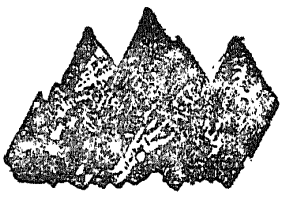


圖 47. 碘的晶體



圖 48. 碘的加熱昇華 在一隻放在砂盤上的蒸發皿裏,置碘少許,上覓以漏斗,如圖所示,及加熱之後,碘即昇華而凝結於漏斗的內壁. 碘的蒸氣有毒,試驗時必須小心!

[化性] 碘的化學性質,與溴相似,惟較溴弱. 與氫化合,成爲碘化氫,與金屬化合,成爲種種碘化物 (Iodide). 凡碘化物中,通以氯或溴時,碘常爲氯或溴所取代:

$$2KI + Cl_2 \longrightarrow 2KCl + I_2$$

$$2KI + Br_2 \longrightarrow 2KBr + I_2$$

§105. 碘化氫

碘化氫 (Hydrogen iodide) 的製法,與溴化氫同. 徐徐滴水於磷、碘的混合物中,即可製得:

$$2P + 6H_2O + 3I_2 \longrightarrow 2H_3PO_3 + 6HI$$

碘化氫極易氧化,不能由硫酸與碘化物的作用製得. 牠是一種無色而帶刺激性的氣體,冷到 −36° 時液化,遇溼氣即發煙;極易溶於水中,溶液呈酸性反應,名曰氫碘酸 (Hydriodic acid). 加熱於

碘化氫,極易分解而成碘和氫;徐徐冷却,又復化合:

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

碘化氫露置空中時,易與氧作用而游離碘:

$$4HI + O_2 \longrightarrow 2H_2O + I_2$$

氫碘酸性質較弱,但與金屬作用,亦生成碘化物,並使氫游離.

氟及其化合物

氟 F, 原子量 19.00, 原子價 I, 熔點 −223°, 沸點 −187°, 每升重 1.69 克 (15°), 液態氟的比重 1.11(−187°)

§106. 氟

氟 (Fluorine) 在元素中,最富與他元素化合的化合力,故無天然游離的單體產出.氟化物 (Fluoride) 的礦產,計有氟石 (CaF_2)、冰晶石 (Na_3AlF_6) 等.人體的骨、毛、髮、齒中含有極微量的氟.

氟頗難製取.1886 年法化學家麻桑氏 (Henri Moissan, 1352–1907) 始由電解無水的氟化氫製得.氟係淡黃色刺激性氣體,而是最活潑的元素.除氮和稀有氣體外,氟能與一切元素化合.低溫暗處,氟與氫已能猛烈化合,成爲氟化氫.並能奪取水中的氫,生成氟化氫和臭氧:

$$3H_2O + 3F_2 \longrightarrow 3H_2F_2 + O_3$$

氟與金屬、碳、硫化合時,作用極爲劇烈,若通氟於氯化物中,氯立即游離,例如:

$$2KCl + F_2 \longrightarrow 2KF + Cl_2\uparrow$$

§107. 氟化氫

氟與氫雖直接化合,但氟的單體不多,通常係將氟石粉與濃硫酸在鉛皿內混合加熱,以製取氟化氫(Hydrogen fluoride) H_2F_2:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2F_2\uparrow$$

氟化氫係無色而具刺激性臭的有毒氣體.易溶於水中,即成**氫氟酸**(Hydrofluoric acid),呈強酸性反應.

金屬與氫氟酸作用,即成氟化物而游離氫.氟化氫能侵蝕玻璃和陶器,而生成四氟化矽:

$$SiO_2 + 2H_2F_2 \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

利用氫氟酸,可在玻璃和瓷器上刻繪字畫,如圖49所示.

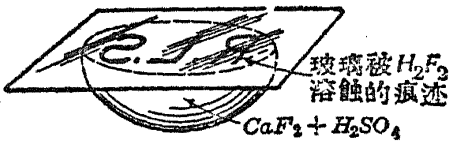


圖 49. 用氫氟酸在玻璃上刻字
氫氟酸與玻璃作用,但不與蠟(Wax)作用.如先在玻璃面上塗一層蠟,然後用尖刀在蠟上鐫刻所欲做的花紋,及與氫氟酸相遇,則玻璃上立顯溶蝕痕跡.

§108. 鹵素*

氟、氯、溴、碘四元素,有類似的化學性質,生成類似的化合物,例如都能生成類

*按古義,'天生曰鹵,人造曰鹽'.

似食鹽的鹽類,自成一族,總稱鹵素 (Halogen).

鹵素的物理性質和化學性質,依其原子量的大小順序,而漸次差異.此種關係,實富趣味.

鹵素的性質比較表

	氟	氯	溴	碘
原子量	19	35.46	79.92	126.92
常温時的狀態	氣體	氣體	液體	固體
色 (氣體)	淡黃綠色	黃綠色	紅棕色	深紫色
熔點	−233°	−102°	−7.3°	+113.5°
沸點	−187°	− 34°	+59°	+183°
比重	1.14(液體)	1.47(液體)	3.19(液體)	4.94(固體)
與氫化合	冷時，暗處爆發化合.	日光下，爆發化合.	加熱後，始化合.	用鉑石棉,加強熱,始化合.
氫化合物	H_2F_2 強酸←	HCl	HBr	HI →弱酸
金屬化合物	KF	KCl	KBr	KI
	因原子量增加而減少化合力,在前的元素,能取代逐出在後元素的化合物中的元素.			
銀鹽	AgF 能溶	AgCl 白色沉澱	AgBr 淡黃色沉澱	AgI 黃色沉澱

1931 年 5 月,經阿利孫博士 (Dr. Fred Allison) 等的研究,由一種名叫"磷鈰鑭礦砂" (Monazite sand) 的放射性礦物中,發現了新的鹵素,其名曰砹 (Alabamine) Ab. 此項元素的性狀、原子量,尚未能確定,更有待於探究.

習 題

1. 氯水何以具有漂白作用?乾燥的氯能漂白色布否?

2. 20°, 770 m/m 下,欲由鹽酸與二氧化錳的作用製取氯 10 呎,問須二氧化錳幾克?

3. 試述用食鹽作原料,製取氯和氯化氫的方法.

4. 試述下列物質的檢驗法:

氯化物 溴化物 碘化物 氫氟酸 漂粉 氧 臭氧

5. 試推想碘的性質.

6. 純食鹽1200克中,注加充分的硫酸,問可生成氯化氫幾升(標準狀況下)?

7. 試比較氯和氧的性質.

8. 自含有碘化鈉的食鹽水中,用何法可使碘游離?

9. 假定食鹽、二氧化錳、及生石灰每萬克的價格各爲一角三分、八角、及六分半,今欲製取漂白粉十萬克,試估計所需要的上述原料的價格.



第十五章　鹽

§109. 氯化氫與鹽酸

氯化氫的水溶液，通稱鹽酸，學名爲氫氯酸(Hydrochloric acid). 18°C 時，其飽和水溶液中，約含 42%，比重 1.21；普通所指的濃鹽酸，乃含量在 30% 以上(比重大於 1.15) 的溶液.

§110. 鹽酸的工業製法

工業上多由食鹽和硫酸反應以製造氯化氫，製時用食鹽爲原料，故價值極廉.

$$NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{低温}} NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

先放出一部分氯化氫，經強熱後，硫酸氫鈉遂又與其餘的食鹽作用.

$$NaHSO_4 + NaCl \xrightarrow{\text{強熱}} Na_2SO_4 + HCl\uparrow$$

全部進行的反應，可表之如次：

$$\text{食鹽} + \text{濃硫酸} \xrightarrow{\text{強熱}} \text{氯化氫} \xrightarrow[\text{洗以流水由塔底流出}]{\text{通過石塔的焦炭層}} \text{鹽酸}$$

工業上常採電解食鹽的方法,製取氫氧化鈉.這時的氯是主要的產物.把取得的氯通入氫氣中,可見其急起化合,而生氯化氫氣.再用水來吸收氯化氫氣,便得鹽酸.這樣製成的,質地較純.

§111. 鹽酸的性質

[物性] 鹽酸係無色液體,具刺激性臭.濃鹽酸在溼空氣中能發烟;若含雜質,則烟係黃棕色.將濃鹽酸溶液加熱,則氯化氫蒸發較水爲速,至濃度爲 20.24% 時止.然後,此種濃度的溶液熱至 108.584°,HCl 與水一同蒸餾而出,濃度不起變化.假使把稀溶液加熱,則水的蒸發速於氯化氫,也達到 20.24% 的濃度爲止.

[化性] 鹽酸有酸味,能使藍色石蕊試紙變成紅色.此種性質,名曰酸性反應(Acid reaction).茲將重要化性,分列於次:

(1) 與鉀、鈉、鈣、鎂、鋁、錳、鋅、鐵、鎳、錫、等金屬相作用,則金屬取代鹽酸中的氫,使氫游離.例如:

$$Mg+2HCl\longrightarrow MgCl_2+H_2\uparrow$$

$$2Al+6HCl\longrightarrow 2AlCl_3+3H_2\uparrow$$

但與銅、汞、金或鉑等金屬,則作用絕少.

(2) 能與金屬氧化物或氫氧化物作用,生成水和

氯化物;例:

$$ZnO+2HCl\longrightarrow ZnCl_2+H_2O$$

$$NaOH+HCl\longrightarrow NaCl+H_2O$$

(3) 與金屬過氧化物作用,則放氯;例:

$$BaO_2+4HCl\longrightarrow BaCl_2+2H_2O+Cl_2$$

(4) 與碳酸鹽作用,得二氧化碳;例:

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

(5) 與氨直接化合,發生氯化銨的白烟,這是鹽酸重要的檢驗法:

$$HCl+NH_3\longrightarrow NH_4Cl$$

(6) 加硝酸銀,則發生氯化銀的白色沉澱(§99).

§112. 鹽酸的用途

工業方面鹽酸的應用極廣.如用於製造氯、染料、氯化銨等.鹽酸可與金屬氧化物作用,故其稀溶液可用以清除金屬表面的鏽漬.人胃中含有鹽酸約$\frac{1}{3}$%,故醫藥上多用作助消化的藥劑.

§113. 酸類

鹽酸(HCl)、硫酸(H_2SO_4)、和硝酸(HNO_3)等化合物,其水溶液具酸味,呈酸性反應,並且含有可被金屬取

代的氫，稱曰酸類；其每種皆稱曰酸(Acid)．酸分子之中，含有可取代的氫原子的個數，叫做該酸的鹽基度(Basicity)．因爲酸類所含氫原子的個數有1, 2, 3的不同，所以有一鹽基度酸，二鹽基度酸，三鹽基度酸的分別．普通的酸類如下：

一鹽基度酸	二鹽基度酸	三鹽基度酸
鹽酸 HCl	硫酸 H_2SO_4	磷酸 H_3PO_4
硝酸 HNO_3	碳酸 H_2CO_3	砷酸 H_3AsO_4
醋酸 HCO_2CH_3	草酸 $H_2(CO_2)_2$	硼酸 H_3BO_3

由酸的作用能力比較上，又分強酸和弱酸．大概在同一濃度的酸溶液中，電離度大的強，小的弱．硝酸、鹽酸、和硫酸是三大強酸，至於醋酸、碳酸和硫化氫的水溶液等，都是弱酸．

通常製取酸的方法有兩種：

(1) 非金屬元素的氧化物，與水作用時生成．如

$$SO_3+H_2O\longrightarrow H_2SO_4$$

$$2NO_2+H_2O\longrightarrow HNO_3+HNO_2$$

(2) 由一種酸的鹽類同另一種較難揮發的強酸作用而生成 (§123)．例如：

$$NaCl+H_2SO_4\longrightarrow NaHSO_4+HCl$$

凡是酸類在其水溶液中,都有氫離子H^+,因此酸類公具的性質,實際上卽H^+的性質.

習　　題

1. 硫酸500克與過量的NaCl起完全反應,試求所生氯化氫的克數.

2. 鹽酸的工業的製法如何?

3. 錫製箱筒可否裝運鹽酸?通常鹽酸儲於何器中?

4. 今有氫氧化鈉500克,使之與氯化氫溶液完全作用而變氯化鈉,問可得若干克?

第十六章　硫

硫 S, 原子量 32.06, 原子價 II, IV, VI, 熔點 (菱形) 112.8°, (針形) 119°, 沸點 446°, 比重 (菱形) 2.07, (針形) 1.957.

§114. 硫的存在

在火山地帶,游離的硫(Sulphur)與土砂混合,天然產出.金屬的硫化物,在礦物界中的蘊量很大,如黃鐵礦 FeS_2、黃銅礦 $FeCuS_2$、輝銀礦 Ag_2S、辰砂 HgS、輝銅礦 Cu_2S_2、方鉛礦 PbS、閃鋅礦 ZnS 等等,均含有硫.此外硫尙形成種種硫酸鹽,爲自然界中的大宗出產,如重晶石 $BaSO_4$、石膏 $CaSO_4$、明礬 $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 等等.生物體中的蛋白質,也含有少量的硫.

§115. 硫的精製

天然產出的硫黃中,混有土砂等雜質,可採用圖 46 的裝置,加以精製.在鐵鍋 A 內,先使天然硫熔融而流至鐵甑 B,加強熱使之沸騰,再將硫的蒸氣導入廣大磚室 C 中,溫度驟降,則凝成黃色細粉,這就是硫華

(Flower of sulphur). 等到磚室四壁漸漸受熱後，硫華又融成液態，由室底的開口 E 流出，注入木製模型中，可製成棒狀，稱曰硫磺 (Roll sulphur).

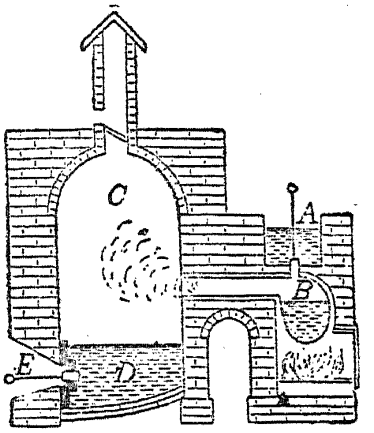


圖 51. 硫的精製

A. 置天然採取的硫黃，此中雜有土砂等物； B. 蒸餾硫的鐵甑； C. 硫蒸氣冷凝室，最初室壁附有硫華； D. 液化的硫； E. 液態硫的流出口，備製硫棒.

§116. 硫的性質和用途

[物性] 常温時，硫爲淡黃色質脆的固體. −50° 時，幾爲無色，熱至 100° 時，其色漸濃，約在 115° 時熔融，成爲易流動的黃色液體. 温度繼續升高，則顏色漸暗，黏性漸增. 至 160° 時，幾爲黑色. 在 180°—190° 時，黏度達於極度，不能自容器傾出. 熱至 230° 以上，色雖呈暗棕，但又再易流動，至 445° 時，便起沸騰，發生橙黃色的蒸氣. 假使冷却時，則逆行前述的變化. 硫蒸氣在 500° 時呈深紅色，温度再升高，色又漸淡，至 650° 時成淡紅色.

硫不溶於水，但易溶於二硫化碳中.

[化性] 溶固態的硫於二硫化碳中，而測其沸點上升，以計算分子量，得 256，可知其分子式爲 S_8，在 860° 時，硫蒸氣的克分子量是 64 克，所以當時的分子式是

S_2. 在 860° 下的温度中,測有 S_6 的存在,但這或許是 S_8 與 S_2 的混合物. S_2 的值,持續至 1560°, 在 1900°—2000° 時, S_2 內約有 45 % 更離解成單原子的硫分子 S_1.

硫的化學性質和氧相似,與多種金屬的化合力很強.燃硫於空氣中,舉淡藍色焰,生成刺激性臭的二氧化硫氣體:

$$S+O_2\longrightarrow SO_2$$

硫能與金屬直接化合,生成硫化物. 硫蒸氣中,放入熱銅絲即激烈燃燒而化合,生成硫化銅 (CuS). 鐵粉、硫華混合加熱,能生硫化鐵 (FeS). 汞或銀與硫接觸,就生成硫化汞 (Hg_2S) 和硫化銀 (Ag_2S).

高溫時,硫同氫、碳、或鹵素直接化合,生成 H_2S, CS_2, S_2Cl_2, 和 SF_6 等化合物.硫不易溶於稀酸中,但溶於鹼溶液中,生成硫化物等.

$$3S+6KOH\longrightarrow 2K_2S+K_2SO_3+3H_2O$$

$$6S+6KOH\longrightarrow 2K_2S_2+K_2S_2O_3+3H_2O$$

游離的硫黃,既是天然的產品,所以硫和碳爲有史以前人類已知的非金屬元素,且初民已知硫可燻蒸消毒,而具有醫療上的效能. 在歐洲中古時代,一般煉金術士以爲硫黃是造成'哲人石' (Philosopher's stone)的材料(圖 51). 欲利用硫使鉛變成金,結果雖發覺這是玄想,可是却奠定了化學發達的初基.



圖 51. 硫黃和水銀的化合
中古歐洲煉金術士對於硫黃與水銀結合，以造成'哲人石'的幻想圖．左方爲硫黃，右方爲水銀．

硫的用途極廣，是製藥劑、漂白劑、橡膠製品、火柴、火藥等的原料，最重要的乃在用以製硫酸，具有工業上極大價值．

§117. 硫的同素異形物

硫有多種同素異形物，其重要的有下列三種（圖 52），茲分述如下：

(*a*) 菱形硫 (Rhombic sulphur S_α) 天然產出的硫黃晶體即呈此形。將硫溶於二硫化碳中後，聽其自由蒸發，即生成此種屬斜方晶系的正八面晶體，

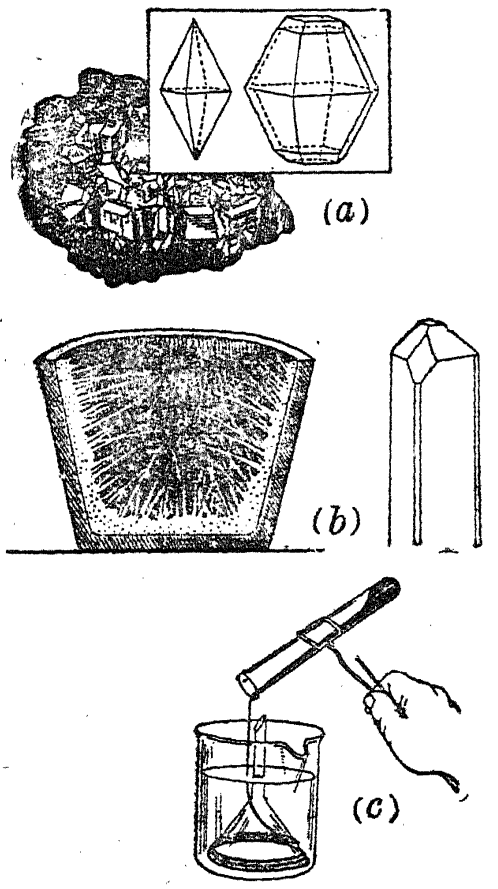


圖 52. 硫的同素異形物
(*a*) 菱形硫，(*b*) 針形硫，(*c*) 彈性硫．

是熱與電的不良導體.

(*b*) **針形硫** (Prismatic sulphur, S_β) 熔融的硫,置坩堝中使其冷却.等到表面凝固,結成薄膜時,傾出未凝的硫,於是可見堝壁上附有屬於單斜晶系的針狀晶體.常温時,性不穩定,容易變成菱形硫.

菱形硫在95.6°以下安定,針形硫在95.6°以上安定.菱形硫徐徐熱至95.6°時,則暫止於此温度,到完全變爲針形硫後,温度方始上升.反之,針形硫冷至此温度下,亦全行變爲菱形硫.此種轉移晶體形態的溫度,叫做臨界點 (Transition point).

$$S_\alpha \overset{95.6°}{\rightleftharpoons} S_\beta$$

(*c*) **彈性硫** (Plastic sulphur) 強熱硫黃至300°以上,使之熔融,然後急劇傾注冷水中,即成柔軟如橡膠的黑色彈性硫,比重爲1.95,無一定的形狀.

§118. 二氧化硫

[製法] 硫黃在空氣中燃燒時,就生成二氧化硫 (Sulphur dioxide) SO_2:

$$S+O_2 \longrightarrow SO_2$$

實驗室中,如將濃硫酸和銅屑共同加熱,即可製取二氧化硫,用下方取代法捕集,反應如下:

$$Cu+2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4+SO_2\uparrow+2H_2O$$

在工業上,通常由燃燒黃鐵礦以製取二氧

$$4FeS_2+11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3+8SO_2$$

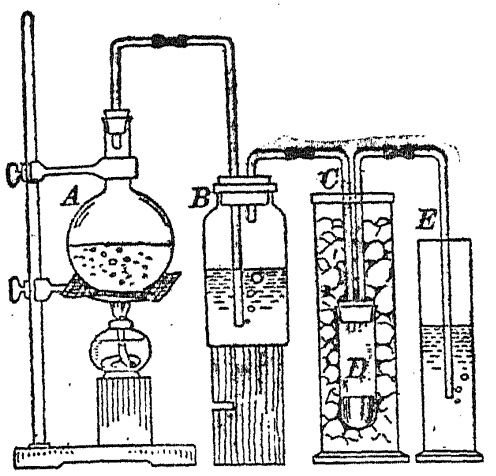


圖 53. 二氧化硫的液化

二氧化硫由燒瓶 A 發生,通過濃硫酸 B 中,加以乾燥.其次通入小試管 D 中,使被冰鹽冷劑所冷却而液化.未曾液化而逸出的氣體,爲 E 中的水所吸收.

[物性] 二氧化硫係無色、具刺激性特臭的氣體,較空氣重,比重 2.5.極易液化,常温時加壓力,或在常壓下應用冷劑,都易使之變成無色液體(圖 53).沸點爲 $-10°$,冷到 $-73°$,即成無色固體.

[化性] 二氧化硫極易溶於水中.常温時每容的水可溶此氣 40 容,與水結合而生亞硫酸 (Sulphurous acid) H_2SO_3,呈酸性反應.

$$H_2O+SO_2 \rightleftharpoons H_2SO_3$$

亞硫酸溶液加熱,仍有二氧化硫逸出.二氧化硫,可受氧化而成三氧化硫,亞硫酸又易受氧化而成硫酸:

$$SO_2+[O]\longrightarrow SO_3$$

$$H_2SO_3+[O]\longrightarrow H_2SO_4$$

由此可知二氧化硫和亞硫酸都是還原劑.二氧化硫的水溶液,或亞硫酸中,假使有易受還原作用的物質存在,則

$$H_2SO_3+H_2O\longrightarrow H_2SO_4+2(H)$$

在變化時有初生氫發生,這種氫使物質還原的力量很強.如與有色物質接觸,即能使褪作無色,絲、毛、製帽用的麥稈辮等物質,不能用氯漂白的,都可用二氧化硫做漂白劑,見圖54.二氧化硫也賦有強殺菌力,在酒庫或果庫中,常常使用.

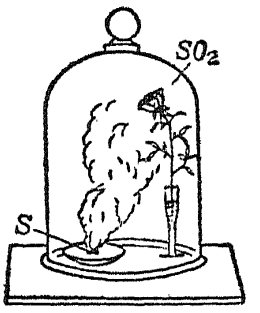


圖54. 二氧化硫的褪色實驗. 燃硫於鐘罩內,成二氧化硫氣,能使紅花綠葉的植物褪色,但花與葉須先用水溼潤.

二氧化硫與硫化氫相混而作用時,即有硫游離,而特臭消失,如下式所示:

$$2H_2S+SO_2\longrightarrow 2H_2O+3S\downarrow$$

§119. 三氧化硫

加熱發烟硫酸時,即能發生三氧化硫(Sulphur trioxide) SO_3.

二氧化硫與氧混合時,用鉑石棉做催化劑(僅熱至約400°),能使二氧化硫氧化成三氧化硫:

$$2SO_2+O_2\longrightarrow 2SO_3$$

三氧化硫在常溫時爲無色液體,倘使過冷,即成透明的針狀晶體,熔點16.8°.沸點46°.如將此種三氧化

硫露在含有水汽的空氣中,則形成有光澤的石棉狀晶體,熱至50°時,即昇華成蒸氣.三氧化硫溶於水中,發音和熱,化合成硫酸,如下式所示:

$$SO_3+H_2O\longrightarrow H_2SO_4$$

三氧化硫爲硫酐 (Sulphuric anhydride). 酐爲氧化物,與水結合即成酸類.三氧化硫露在空氣中,因吸收水分,所以發煙,假使溶在濃硫酸中,就生成發煙硫酸 (Fuming sulphuric acid),係一種劇烈發煙的油狀液體.

§ 120. 硫化氫

硫化氫 (Hydrogen sulphide) 含於火山的噴氣和硫黃泉中.蛋白質在腐敗時,所含硫質變成這種成分,因具特異臭味.

[製法] 實驗室中,應用啓普氏裝置 (Kipp's Apparatus,* 圖 55) 製取.硫

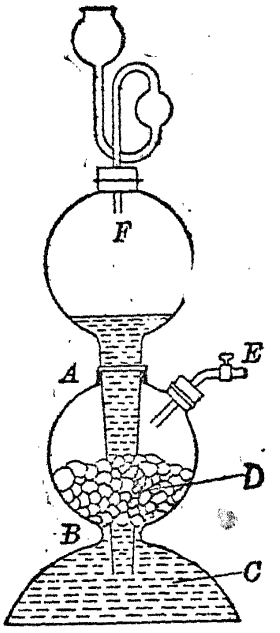


圖 55. 啟普氏裝置

* 啟普裝置 漏斗 F 在 A 處裝緊,B 處則疏鬆.硫酸由漏斗中注入時,由器底堆積上升而與儀器中部的硫化鐵 D 相接觸,於是硫化氫氣發生.若所需的氣體已足,將塞 E 旋緊,則器中 H_2S 氣的壓力漸巨,可將 C 部的硫酸壓下,回流漏斗中,於是酸不與硫化鐵相接觸,作用自可停止.

酸或鹽酸作用於硫化鐵時,即有硫化氫氣體發生:

$$FeS+H_2SO_4\longrightarrow FeSO_4+H_2S\uparrow$$

$$FeS+2HCl\longrightarrow FeCl_2+H_2S\uparrow$$

又通氫於沸騰的硫中,也可生成:

$$H_2+S\longrightarrow H_2S$$

[物性] 硫化氫爲無色具腐臭的氣體,每升重1.52克,較空氣稍重;常溫時加17氣壓的壓力,能液化成無色的液體,沸點-60.2°,若更冷却,則成無色晶體.硫化氫有毒,吸入後易感頭痛,放入鼠雀等小動物,不久即死.此氣能溶於水,在0°時每容水可溶4.37容,而成硫化氫水,呈弱酸性反應.

[化性] 硫化氫不助燃,但係可燃,焰色淡藍,生成水和二氧化硫氣體:

$$2H_2S+3O_2\longrightarrow 2H_2O+2SO_2$$

假使空氣供給不足,則燃燒時有硫游離:

$$2H_2S+O_2\longrightarrow 2H_2O+2S$$

硫化氫既易與氧化合,故爲一種還原劑.也能與鹵素作用而析出硫:

$$Cl_2+H_2S\longrightarrow 2HCl+S$$

通硫化氫於金屬鹽類的水溶液中,即生成金屬的硫化物,除鹼金屬和鹼土金屬外,金屬的硫化物大

都不溶於水,而形成沉澱.各種金屬的硫化物各呈特有顏色,並且對於酸性溶液或鹼性溶液的溶解度也各有差異,* 因此,應用硫化氫可以檢驗金屬——在化學分析上有很大的用途.例如:

鉛鹽 $Pb(NO_3)_2+H_2S\longrightarrow 2HNO_3+PbS\downarrow$
黑色沉澱,不溶於稀酸中.

銻鹽 $2SbCl_3+3H_2S\longrightarrow 6HCl+Sb_2S_3\uparrow$
橙紅色沉澱,不溶於稀酸中.

鋅鹽 $ZnSO_4+H_2S\longrightarrow H_2SO_4+ZnS\downarrow$
白色,溶於稀酸,不溶於氨水中.

用鉛鹽溶液溼潤的紙,即使遇到微量的硫化氫,亦能變成黑色硫化鉛(PbS)的沉澱,這種反應常作檢驗硫化氫之用.

§121. 二硫化碳

在紅熱的木炭上,通以硫的蒸氣後,將生成的氣體冷却,即得具惡臭而無色的二硫化碳(Carbon disul-

---

*不溶於稀酸中的硫化物:

Ag_2S (黑) CuS (黑) HgS (黑) PbS (黑)

As_2S_3 (黃) Sb_2S_3 (橙紅) Bi_2S_3 (暗褐) CdS (黃)

不溶於中性或鹼性液中的硫化物:

FeS (黑) MnS (肉紅色) ZnS (白)

溶於酸性、中性、鹼性液中的硫化物:

CaS, SrS, BaS, Na_2S, K_2S, $(NH_4)_2S$

phide) CS_2 液體:

$$C+2S\longrightarrow CS_2$$

工業上常杜絕空氣,在電爐中,將硫、碳共熱而製之.

二硫化碳極易揮發,其蒸氣有毒,使其在密閉穀倉內揮發,可以殺菌驅鼠,但極易燃燒,應用時宜注意不與火接近.二硫化碳常用作硫、磷、橡膠、脂肪、油類等物質的溶劑.

習 題

1. 試述硫的性狀對於溫度的關係.

2. 火山噴出的氣體中,有硫化氫及二氧化硫,何以火山地帶產出游離的硫黃?

3. 在實驗室中欲證明一種黃色粉末爲硫,應採何法?

4. 硫的同素異形物所共具的性質如何?

5. 試用方程式表示硫化銀的製法.

6. 硫 100 克與銅粉混合加熱,生成的硫化銅 (Cus) 共 298.27 克.假定祇知硫的原子量是 32.06,銅的原子量約爲 60—70,試計算銅的精確原子量.

7. 由鹽酸作用於 15 克的 FeS,所生成的 H_2S 在 20°, 750 mm. 下體積有幾何?

第十七章　硫酸 亞硫酸

§122. 硫酸的製法

硫酸是最重要的工業原料，工業上製取硫酸的方法有二種，茲分述如次.

(1) **接觸法**　應用接觸法 (Contact process) 製取硫酸的裝置如圖 56.

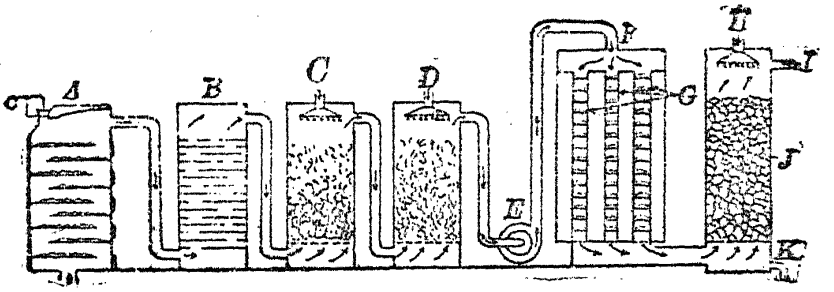


圖 56.　用接觸法製硫酸的工廠裝置

A. 二氧化硫氣體發生爐(空氣自下方流入), *B*. 除塵室(因氣體混有塵埃在內), *C*. 洗滌塔(除去氣體所含不純物), *D*. 氣體乾燥塔, *E*. 喇筒, *F*. 接觸室, *G*. 鉑粉皿, *H*. 吸收塔, *I*. 未吸收氣體的逸出口, *J*. 碎石片, *K*. 發烟硫酸的出口.

在氣體發生爐 *A* 中，放入黃鐵礦 FeS_2 和硫黃，點火燃燒，使之發生二氧化硫的氣體.將此種氣體導入

B室,除去塵埃,再經C室,用水蒸氣撒佈,洗去砷化合物等雜質.其次更經D室,滴下硫酸,以除水分,使氣體充分乾燥,然後將空氣(15容)和二氧化硫(2容)的混合氣體,經喇筒E送入接觸塔F中.塔內置有鉑石棉的皿G,送入的混合氣體,經過鉑粉的催化作用,就起如下的反應,而生成三氧化硫:

$$2SO_2+O_2\longrightarrow 2SO_3$$

再將三氧化硫氣體導入H塔中,被由塔頂滴下的濃硫酸(98%)所吸收,而成發烟硫酸,使之從K管流出.至接觸塔的溫度,須保持在400°左右,以使作用順利.

三氧化硫不易爲水所吸收,故宜以濃度98%的硫酸吸收之.若酸的濃度低於98%,則出自酸中的水蒸氣即首與SO_3氣泡相遇而成H_2SO_4小滴,成爲酸霧,於是吸收乃大形困難.濃硫酸吸收三氧化硫後,即成發煙硫酸(或焦硫酸Pyrosulfuric acid $H_2S_2O_7$),若加水其中,即可將其化爲硫酸.

以前所用之催化劑爲鉑石棉,但其價頗昂,且原料應純粹,二氧化硫中不能含有砷等雜質.因爲鉑遇此等雜質,便易中毒(Poison),而失却效用.近來有改用三氧化鐵和氧化銅的混合物作催化劑的.最近發現若加氧化釩於催化劑中,效果特佳,且不中毒.

今再以式示其進行的程序:

$$S+O_2\xrightarrow{\text{燃燒}}SO_2+[O]\xrightarrow{\text{用鉑爲催化劑}}SO_3$$

$$SO_3+H_2SO_4\text{(濃)}\xrightarrow{\text{吸收}}H_2S_2O_7\xrightarrow{H_2O}2H_2SO_4$$

(2) 鉛室法　應用鉛室法 (Lead chamber process) 製取硫酸的裝置如圖57,在*A*處燃燒黃鐵礦使二氧化硫

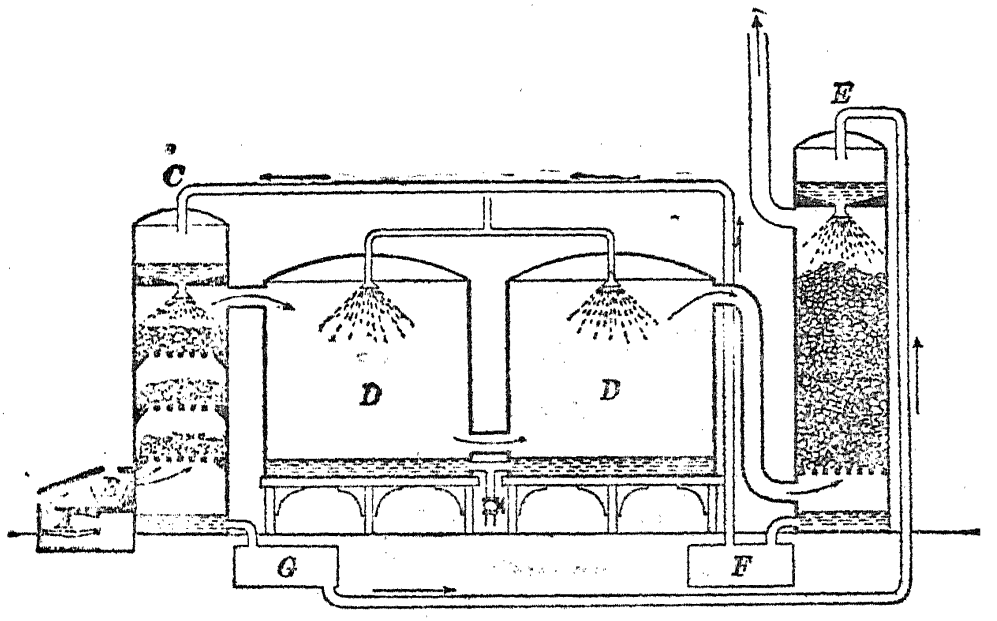


圖57. 用鉛室法製硫酸的工廠裝置

A.燃燒黃鐵礦的爐, *B*.熱硝石處, *C*.格拉弗塔. *D*.鉛室, *E*.該·呂薩克塔, *G*.由*C*塔中得來的濃硫酸,通流到*E*塔, *F*.由*E*塔中集得的亞硝基硫酸(未吸收的氮化合物由*E*塔上方逸出).

發生,在 *B* 處加熱智利硝石和濃硫酸以發生硝酸蒸氣,然後導此等二氧化硫、空氣、水汽、硝酸蒸氣等混合氣體,經過格拉弗塔 (Glover tower) *C* 中.塔內堆塡骨炭等物,並由該·呂薩克塔 (Gay Lussac tower) 送來的亞硝基硫酸 (Nitrosyl sulphuric acid), 自塔的上方滴下,此時和一小部分的二氧化硫發生如下的反應:

$$2H(NO)SO_4+SO_2+2H_2O\longrightarrow 3H_2SO_4+2NO$$
亞硝基硫酸

生成的一部分硫酸,積於 G 中.這時所生氮的氧化物,和未經作用的二氧化硫、空氣等,同送入鉛室 D 中.

鉛室裏所生的反應異常複雜,大略地講,硝酸蒸氣在鉛室裏分解成氮的氧化物 N_2O_3, NO_2, NO 等,於是二氧化硫、氮的氧化物、和空氣的混合氣體,與由鉛室上方噴下的水相作用,遂成爲硫酸:

$$SO_2+H_2O+N_2O_3\longrightarrow H_2SO_4+2NO$$

此時的氧化氮復能直接與空氣中的氧作用:

$$2NO+[O]\longrightarrow N_2O_3$$

若鉛室內水分不充足,則先生成亞硝基硫酸,形成鉛室晶體 (Lead chamber crystal):

$$2SO_2+N_2O_3+O_2+H_2O\longrightarrow 2H(NO)SO_4$$

如遇多量水分,仍能生成硫酸,集於 D 室的底部.同時仍舊復生氮的氧化物:

$$2H(NO)SO_4+H_2O\longrightarrow 2H_2SO_4+N_2O_3$$

總之,鉛室內的反應,不外乎氮的氧化物使二氧化硫氧化成三氧化硫,再與水作用而成硫酸的變化.但是氮的氧化物不因爲經過反應而喪失,所以其效用,頗似催化劑.

當一部分的氧化氮逸出而至該·呂薩克塔 F 中

時,就被塔頂所滴下的濃硫酸(來自格拉弗塔,即由G處通來)所吸收,生成亞硝基硫酸溶液,再送到格拉弗塔,以供應用:

$$2H_2SO_4+N_2O_3\longrightarrow H_2O+H(NO)SO_4$$

鉛室法的主要反應,係在鉛室中完成.大部分的二氧化硫係在鉛室裏氧化成硫酸.至於格拉弗塔和該·呂薩克塔等,無非保留氮的氧化物,循環利用,以使鉛室中的反應能順利進行.

以上兩種製法,各有利弊,例如接觸法中,可以製造濃度大質地純的硫酸;缺點是鉑價昂,且易中毒.至於鉛室法原料價值雖低,但不易得純濃的製品,所得的不過60%—65%的而已.

§123. 硫酸的性質和用途

〔物性〕　無水的純硫酸爲無色油狀的黏液,在10.5°時結晶.在18°時比重爲1.8384.硫酸沸點頗高(338°),具不揮發性;98.33%的濃硫酸,可在鉑器中熱至230°時蒸餾而得.

濃硫酸極富吸溼性,可用做乾燥劑.濃硫酸與水可按任何比例混合,但當時發生多量的熱.注水硫酸中,常因急劇所生的熱,化水成汽,而硫酸有濺散的危

險.所以應將硫酸緩緩注入水中,所生的熱可爲水所吸收,至於發生巨熱的原因,據最近研究結果,一部分是由於硫酸與水化合成各種水合物(§87),發生化學反應之故.重要的水合物如下:

$$H_2SO_4 \cdot H_2O,$$

$$H_2SO_4 \cdot 2H_2O,$$

$$H_2SO_4 \cdot 4H_2O.$$

[化性] 硫酸既特富吸水性,吾人皮膚若觸有濃硫酸一滴,即受灼傷,因皮膚上的水分爲其所吸收且發熱之故.有機化合物中,如紙、棉、糖等,在其組成元素中,氫與氧係成水的組成比的,遇到硫酸,即爲其按水的組成比吸去氫和氧,而遊離黑炭.這叫做脫水作用(Dehydration).

$$\underset{\text{砂糖}}{C_{12}H_{22}O_{11}} - 11H_2O \longrightarrow 12C$$

常温時,鋅、鉛、鐵、或鎂等金屬,已能與稀硫酸作用,使氫游離:

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

但是鉛、銅、銀、或汞等金屬,則對稀硫酸無作用.高温時,濃硫酸都能對鉛、銅、汞或銀等重金屬發生作用,惟所生者非氫,而是水和二氧化硫.因爲在此作用中,濃硫酸是一種氧化劑,先使銅等金屬氧化,再與氧化銅等

作用而生硫酸鹽.例如:

$$Cu+H_2SO_4\longrightarrow CuO+SO_2+H_2O$$

$$CuO+H_2SO_4\longrightarrow CuSO_4+H_2O$$

對金和鉑無論硫酸的濃稀,始終不生作用.

硫酸或硫酸鹽的水溶液中,加入氯化鋇溶液,就生成硫酸鋇的白色沉澱:

$$Ba^{++}+SO_4^{=}\longrightarrow BaSO_4$$

是爲一種良好的檢驗法.

$$H_2SO_4+BaCl_2\longrightarrow BaSO_4+2HCl$$

硫酸與氯化物或硝酸鹽等作用時,能生成鹽酸與硝酸等.因爲硫酸具不揮發性,所以加熱蒸發,即可得硝酸、鹽酸的蒸氣.利用硫酸的不揮發性,可製造鹽酸、硝酸、碳酸鈉、磷酸肥料等.例如:

$$H_2SO_4+2NaNO_3\longrightarrow Na_2SO_4+2HNO_3\uparrow$$

利用硫酸的脫水性,可以精製石油、油脂、苯等有機物,及製造爆炸藥、染料等.此外並可製造種種硫酸鹽、蓄電池、塗料、肥料等.總之,硫酸在化學工業上是最必需的原料品.

§124. 亞硫酸

二氧化硫通入水中,一部分和水化合,成亞硫酸,

一部分溶在水中，成溶液狀態．其中亞硫酸與水及已溶解的SO_2成平衡，同時又與H^+及HSO_3^-成平衡：

$$SO_2+H_2O\rightleftharpoons H_2SO_3\rightleftharpoons H^++HSO_3^-$$

若將溫度加高，即有SO_2的氣體放出．

亞硫酸的溶液，具有弱酸性，因其中含有H^+和HSO_3^-，而HSO_3^-可以再解離爲H^+和$SO_3^{=}$的離子，還原作用與其酸酐SO_2相似．漂白及防腐、消毒力亦相當強．至於用途方面，則大多用作製造亞硫酸鹽、漂白劑和防腐劑等，尤爲造紙工業中製造紙漿(pulp)的要品．

亞硫酸鹽有正鹽和酸式鹽(§134)兩種，除鉀鹽和鈉鹽而外，正鹽都不能溶於水，雖溶也祇是極微量；而酸式鹽完全能溶，並且多和硫酸鹽同時伴生．

§125. 氧族元素

硫同氧的化學性質相似，在元素的分類上，屬於一族——**氧族元素** (Oxygen family elements).

氧族元素中，除氧、硫外，還有兩種稀有元素：硒 Se(Selenium) 和碲 Te(Tellurium). 硒是 1817 年由柏齊利阿斯氏從鉛室下部沉積的泥渣 (Chamber mud) 中所發見．硒還種元素有金屬狀態硒 (Metallic selenium)、紅色結晶硒、玻璃狀變態硒、黑灰色無定形硒等等同素異形物．碲爲牟勒 (Müller von Reichenstein) 於 1782 年所發見．碲除游離狀態天然產出外，並與銅、銀、鋁、或鉍等金屬化合產出．普通爲具白色金屬光澤的晶體，但也有黑褐色結晶性粉末、無定形褐色粉

未兩種同素異形物.硒和碲的化學性質與硫類似,生成相當的化合物.如與氫化合,生成 H_2S, H_2Se, H_2Te. 酸類中,硫有 H_2SO_3, H_2SO_4, 硒碲也有 H_2SeO_3, H_2SeO_4, H_2TeO_3, 和 H_2TeO_4 等等.

習　題

1. 試比較氨水、亞硫酸的漂白作用的異同.

2. 試述用接觸法製取硫酸的大概裝置.

3. 銅屑 80 克中,充分滴注濃硫酸,然後加熱,問生成何種氣體?又生成的氣體,在 20°, 1 氣壓下,占有體積幾何?

4. 硫酸何以是化學工業中最重要的原料?

5. 在鉛室法製硫酸中,氮的氧化物有什麼作用?探什麼程序把氮的氧化物保留,循環利用?

6. 使硫酸與下列物質作用,目的在製取何種物質?當時宜應用濃硫酸,抑稀硫酸?反應時要否加熱?

鋅　銅　硫化鐵　食鹽　硝石

7. 今有含 10% 雜質的硫黃礦 100 仟克,以其三分之二製造 60% 的硫酸(重量百分組成),餘下的製造二硫化碳.問製得的硫酸、二硫化碳各有幾克?設此時硫酸的比重為 1.5, 二硫化碳的比重為 1.29, 問其體積各有幾何?

第十八章　氨

氨 NH_3；沸點 −33.5°C；臨界溫度 30°C；臨界壓力 115 氣壓；每升 0.771 克 (0°, 760 mm)。

§126. 氨的存在和製取

腐敗的含氮有機體、動物排洩物等，都含有氨 (Ammonia) NH_3 在內。煤燃燒時，亦能發生。氨爲氫與氮最普通的化合物

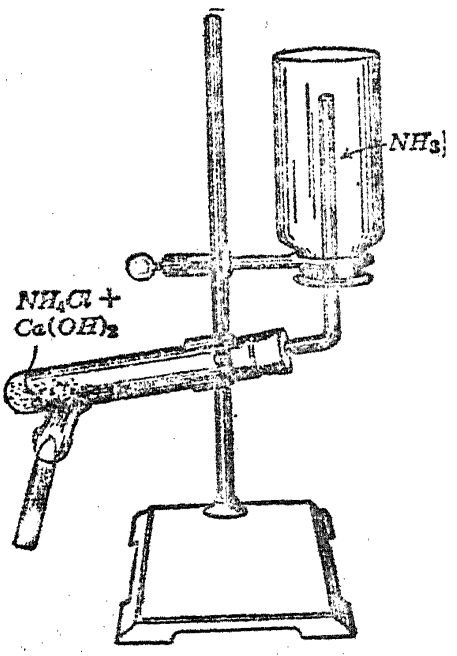


圖 58. 實驗室中製氨的儀器裝置，試管中爲氯化銨和氫氧化鈣的混合物。

混合氫氧化鈣及氯化銨，然後加熱，即生成氨，如圖 58 所示。其反應式如下：

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

加熱濃氨水(氫氧化銨)亦可製得：

$$NH_4OH \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

或由氰氨基化鈣與水汽作

用以製取：

$$CaCN_2+3H_2O\longrightarrow CaCO_3+2NH_3$$

近來空中氮固定工業發達，故漸多採用氰胺法(§159)和直接合成氨法(§160)以製氨.

§127. 氨的性質與用途

[物性] 氨爲無色、有特臭的刺激性氣體.加壓時極易液化，(0°時祇需用4.2氣壓)液態氨至 −78°C 則成無色固體.0°時，1容水約可溶氨1300容，是稱氨水(Aqua ammoniae).加熱又漸復逸去.減小溶解度至100°時卽完全不溶.氨對空氣的比重爲0.59.

[化性] 氨的性質不安定；二容的氨，熱至700°C以上，或通電，則立卽分解而成3容氫及1容氮.氨與濃硫酸化合，則生白烟.能在氧中燃燒，舉黃綠色的焰，生成水和氮，示如下式：

$$4NH_3+3O_2\longrightarrow 2N_2+6H_2O$$

如用鉑做催化劑，還可使氨的氧化更烈，生成二氧化氮：

$$4NH_3+5O_2\longrightarrow 4NO+6H_2O$$

$$2NO+O_2\longrightarrow 2NO_2$$

氨與酸作用，能成銨鹽(Ammonium salt)，氨遇氯化氫時，立卽結合爲氯化銨，發生白烟：

$$2NH_3+H_2SO_4\longrightarrow(NH_4)_2SO_4\ (硫酸銨)$$

$$NH_3+HNO_3\longrightarrow NH_4NO_3\quad (硝酸銨)$$

$$NH_3+HCl\longrightarrow NH_4Cl\quad (氯化銨)$$

氨遇內斯勒試劑 (Nessler's reagent) 時，立即生成紅棕色沉澱．這是氨最銳敏的檢驗法．內斯勒試劑由加碘化鉀於二氯化汞的氫氧化鈉溶液中製得，係一種透明的複鹽 K_2HgI_4 的鹼溶液．

[用途] 氨多用作製人造冰和含氮肥料的原料，氨水則用作醫藥品或試劑之類．空中氮固定工業中，氨是製造硝酸的原料．用索爾未法製碳酸鈉也用到氨．

氨在常溫時受高壓作用，易於液化，當壓力除去，液態氨即行氣化，* 而吸收大量的熱，利用此點可製人造冰(圖 59)．

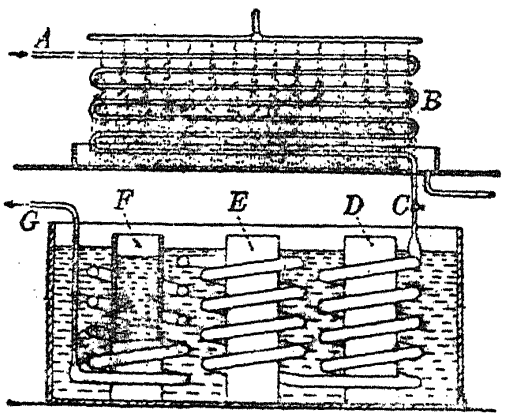


圖 59. 製冰的原理

用唧筒使强壓下的氨通過 AB 曲管時，注以冷流水，即成液態氨．此液態氨經過活門 C 後．回復常壓，在迴旋螺狀管內氣化，此時奪取水槽中鹽水的熱，使鹽水的溫度降至 0° 以下，因此，D, E, F 諸容器中的純水冷却結冰．氨由 G 逸出，再經唧筒送入 A 處．

§128. 氫氧化銨

* 在各種液體中，除水以外，氨的氣化熱是是高的，爲 327.1 卡．

常温時,氨極易溶於水中,成氨水,即氫氧化銨(Ammonium hydroxide):

$$NH_3+H_2O\longrightarrow NH_4OH$$

氫氧化銨呈澀味,能使紅色石蕊試紙變爲藍色,這叫做鹼性反應(Alkaline reaction),係鹼類物質(§131)所公具的反應.氫氧化銨與酸類相遇,即作用而成水及銨鹽:

$$NH_4OH+HCl\longrightarrow NH_4Cl+H_2O$$

氫氧化銨加熱,即起分解而游離氨,故通常稱爲揮發鹼.多因此種性質,由銨鹽製氨.此外並有軟化硬水的效用(§403).

§129. 銨鹽*

(1) **氯化銨** (Ammonium chloride) NH_4Cl 氨與氯化氫兩種氣體混合之後,即生成氯化銨的白烟.氨水與鹽酸作用時,也能生成.天然出產的氯化銨,名曰**硇砂**(Sal ammoniac),乃白色晶體,易溶於水,受熱即分解而生氨和氯化氫:

$$NH_4Cl\longrightarrow NH_3+HCl$$

氯化銨常爲製氨的原料,並供製造勒克蘭社電池(Leclanché cell)及乾電池之用.銲接金屬時,常用氯

*銨根的性質類似鹼金屬,所以銨鹽的性質類似鹼金屬鹽.

化銨做除鏽劑.

(2) 硫酸銨 (Ammonium sulphate) $(NH_4)_2SO_4$ 硫酸吸收氨後,即能生成硫酸銨.此物係無色晶體,易溶於水,硫酸銨多量用作肥料,爲氮肥的一種,且係製造氮化物的原料.

(3) 硝酸銨 (Ammonium nitrate) NH_4NO_3 碳酸銨中滴加硝酸時,起如下的變化:

$$(NH_4)_2CO_3+2HNO_3\longrightarrow 2NH_4NO_3+H_2O+CO_2$$

或由硝酸與氨水作用而製取.硝酸銨也是無色晶體,易溶於水,加熱時即起分解.徐熱時生成一氧化二氮:

$$NH_4NO_3\longrightarrow N_2O+2H_2O$$

強熱時能激烈爆發:

$$2NH_4NO_3\longrightarrow N_2+2NO+4H_2O$$

硝酸銨常用作炸藥的原料,其與硫酸鈉和硝酸的混合物,乃一種冷劑.

(4) 碳酸氫銨 (Ammonium bicarbonate) $(NH_4)HCO_2$ 氨水中通入二氧化碳,以使飽和,蒸發時即得碳酸氫銨的白色晶體:

$$NH_4OH+CO_2\longrightarrow NH_4HCO_3$$

性較安定,但受熱便易起分解.碳酸氫銨溶液中再加氨水時,便生成碳酸銨 (Ammonium carbonate):

$$(NH_4)HCO_3+NH_4OH\longrightarrow(NH_4)_2CO_2+H_2O$$

碳酸銨爲白色晶體,性不安定,其溶液露於空氣中,即易分解而發生氨和碳酸氫銨:

$$(NH_4)_2CO_3\longrightarrow NH_4HCO_3+NH_3$$

碳酸氫銨受熱,易發生二氧化碳,故可用[illegible]焙粉.



§130. 基或根

幾個原子集成一團,參與化學變化時,作用好像一個元素,由一種化合物移到別種化合物中,而不分離;這種原子團,叫做基 (Radical). 凡荷電的基,我國特稱爲根.例如氫氧化銨中,原子團 NH_4 係由氮 1 原子,氫 4 原子集合而成,由此一化合物移變至其他化合物——如在 $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl 中,作用似 1 個原子,決不分離,此種根即名銨根 (Ammonium radical). 又如硝酸的 NO_3,硫酸的 SO_4,氫氧化銨的 OH,皆具根的性質.根在化合物中的地位可當做一原子,故亦具有與原子同樣的價和當量.

一價根			二價根			三價根		
		當量			當量			當量
氫氧根	OH	17	硫酸根	SO_4	48	磷酸根	PO_4	31.7
硝酸根	NO_3	62	亞硫酸根	SO_3	40	甘油根	C_3H_5	13.7
銨根	NH_4	18	碳酸根	CO_3	30			

§131. 鹽基

如氫氧化銨 NH_4OH、氫氧化鈉 NaOH、和氫氧化鈣 $Ca(OH)_2$ 等化合物，含有可被酸根取代的氫氧基 (OH)，特稱做鹽基 (Base). 鹽基 1 分子之中，含有的氫氧基的個數，叫做該鹽基的酸度 (Acidity)；按酸度而分別鹽基，計有一酸度鹽基，二酸度鹽基，三酸度鹽基等種類.例如：

一酸度鹽基	二酸度鹽基	三酸度鹽基
氫氧化鉀 KOH	氫氧化鈣 $Ca(OH)_2$	氫氧化鋁 $Al(OH)_3$
氫氧化鈉 NaOH	氫氧化鋇 $Ba(OH)_2$	氫氧化鐵 $Fe(OH)_3$
氫氧化銨 NH_4OH	氫氧化亞鐵 $Fe(OH)_2$	氫氧化鉍 $Bi(OH)_3$

氫氧化鈉、氫氧化鉀、和氫氧化鈣等鹽之，能溶於水而呈鹼性反應，特名曰鹼 (Alkali). 氫氧化鈉和氫氧化鉀屬強鹼，氫氧化鈣爲弱鹼. 通常製取鹽基的方法有下列三種：

(1) 金屬元素的氧化物與水作用：

$$CaO+H_2O\longrightarrow Ca(OH)_2$$

(2) 一種鹽基的鹽類與他種強鹽基作用：

$$NH_4Cl+NaOH\longrightarrow NH_4OH+NaCl$$

$$Al_2(SO_4)_3+6NaOH\longrightarrow 2\,Al(OH)_3+3Na_2SO_4$$

(3) 活潑的金屬元素與水作用，亦能生成鹽基類：

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

§132. 酸和鹼的强弱

酸性溶液所公具的性質,是氫離子的性質(§113). 鹽基或鹼,所公具的性質,乃是氫氧根離子的性質.於是可知酸和鹼的强弱,是由溶液中所生的氫離子或氫氧根離子的多少而定.在同體積和同濃度的許多種酸或鹼的溶液中,假使生成的氫離子或氫氧根離子是多的,換句話說,分子在溶液中離子化的程度是高的(參看§141電離度),那末即是强酸或强鹼,否則乃是弱酸或弱鹼. 鹽酸、硝酸、氫氧化鈉、和氫氧化鉀在溶液中,幾全部電離,生成多量的氫離子或氫氧根離子,所以是强酸或强鹼. 鹽類在溶液中,大多是近乎全部電離的,不象酸類、鹼類的電離度有很大的差異.

强酸	中酸	弱酸	强鹼	弱鹼
鹽酸 HCl	硫酸 H_2SO_4	亞硫酸 H_2SO_3	氫氧化鉀 KOH	氫氧化銨 NH_4OH
氫溴酸 HBr	磷酸 H_3PO_4	碳酸 H_2CO_3	氫氧化鈉 $NaOH$	氫氧化鋁 $Al(OH)_3$
氫碘酸 HI	草酸 $H_2C_2O_4$	硼酸 H_3BO_3	氫氧化鈣 $Ca(OH)_2$	
硝酸 HNO_3		醋酸 HCO_2CH_3		

§133. 鹽

酸中一部或全部的氫原子,被金屬原子取代而生成的化合物,叫做鹽(Salt). 換句話說,鹽就是金屬元素與酸根的化合物,又鹽基中的氫氧根一部或全部被酸根取代時,也能生成鹽.

鹽類在常温時,多成晶體,水溶液大都呈中性,即對於石蕊試紙不起反應.通常製鹽的方法有下列五種:

(1) 酸與金屬作用:

$$2HCl+Zn\longrightarrow ZnCl_2+H_2$$

(2) 鹽基與酸作用時,即得鹽類:

$$HCl+NaOH\longrightarrow NaCl+H_2O$$

此種反應,特稱中和(Neutralization).

(3) 金屬的氧化物與酸作用:

$$ZnO+H_2SO_4\longrightarrow ZnSO_4+H_2O$$

(4) 鹽基與非金屬的氧化物作用:

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

(5) 鹽與酸,鹽與鹼,鹽與鹽作用時,常能生成他種鹽類:

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

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

$$Na_2SO_4+BaCl_2\longrightarrow BaSO_4+2NaCl$$

§134. 鹽的種類*

(1) 酸中氫原子,全部被金屬原子所取代而得的鹽類,叫做正鹽(Normal salt),例如 NaCl, Na_2SO_3, $CaCO_3$ 和 $CaSO_4$ 等.

(2) 酸中的氫原子祇有一部分被金屬所取代,而生成的鹽類仍含可取代的氫原子的,叫做酸式鹽(Acid salt),例如 $NaHSO_4$ 和 $Ca(HCO_3)_2$ 等.酸式鹽祇有多鹽基度酸能夠生成.

---

*此外尚有複鹽和錯鹽等,乃因其水溶液祇能電離為兩鹽的離子,與二種離子結合的錯離子;詳於§440.

(3) 多酸度鹼基中所含的氫氧根的一部被酸根所取代而得的鹽類中，尚含可取代的氫氧根的，叫做鹼式鹽 (Basic salt)，例如 $Bi(OH)_2NO_3$ 和 $Pb(OH)NO_3$ 等.

鹽類或具中性反應，(即非酸性反應，又非鹼性反應，) 或具酸性反應，或具鹼性反應，視鹽的性質而定.在§146中，將要詳細討論.

135. 中和的說明

鹽酸和氫氧化鈉中和時，所起的反應如下：

$$HCl+NaOH\longrightarrow NaCl+H_2O$$

在稀薄溶液中，HCl, NaOH, 和 NaCl 幾乎完全電離成離子.但是水幾不電離，仍是 H_2O 的狀態；因此，以上的反應式可改寫作離子方程式 (Ionic equation) 來表示：

$$H^+Cl^-+Na^+(OH)^-\longrightarrow Na^+Cl^-+H_2O$$

在這方程式中，可見反應前後，Na^+, Cl^- 都無變化，假使省略，即成如下簡單的反應式：

$$H^++(OH)^-\longrightarrow H_2O$$

於是可見中和的現象，若應用離子說來解釋，即鹼溶液中的氫離子和酸溶液中的氫氧根離子的結合，生成不電離的水分子而已.

§136. 酸與鹼的定量

檢驗溶液係酸性或鹼性的最簡方法，是應用指

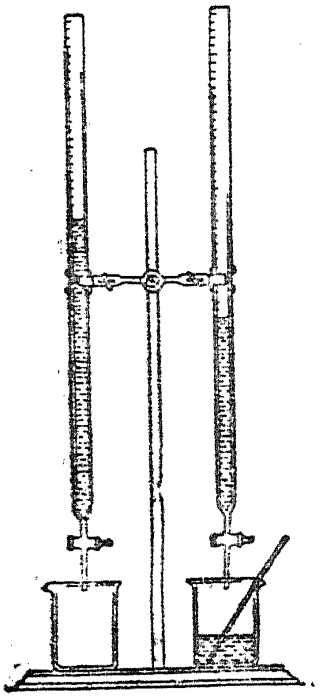


圖 60. 中和的方法
通常用刻度的滴定管，其中置有溶液，一滴滴落下．及達中和，立即停止；所用溶液的量，可由滴定管上的刻度讀出．圖中二管中，一置入酸，另一置鹼．

示劑(Indicator)而由溶液對其所生顏色上的變化察知．普通應用的指示劑有酚酞(Phenolphthalein)、甲基橙(Methyl orange)、石蕊(Litmus)等.*

指示劑	石蕊	甲基橙	酚酞
在酸性溶液中的顏色	紅	紅	無色
在鹼性溶液中的顏色	藍	黃	紅

等當量的酸和鹼，始適可完全中和而成正鹽類，例如 49 克的硫酸同 56 克的氫氧化鉀，適可完全中和．因知中和所用的酸、鹼溶液，其體積和濃度，成立如下關係：假設所用酸的濃度是 N 當量，鹼是 N' 當量，所用酸的體積是 Vcc.，鹼是 V'cc.，則

*指示劑的選擇　在中和的操作上，常視酸與鹼的強弱而選擇適宜的指示劑．關於選擇的理由，陳義較深，此處祇可簡略，欲者可參考 Deming: *General Chemistry*, 4th. Edition, pp. 528–531.

(1) 強酸與中強鹼中和：　用甲基橙．
(2) 中強酸與強鹼中和：　用酚酞．
(3) 弱酸與弱鹼中和：　無適當的指示劑．
(4) 強酸與強鹼中和：　任何指示劑可用．石蕊液已可．

$$NV=N'V'.$$

根據此式,可以推算中和時所應用的鹼或酸的體積或濃度.例如,欲檢知一種鹼溶液的濃度,可置一定體積的該溶液於燒杯中(圖60),並加入指示劑數滴.然後在滴定管(Burette)中放入一定濃度的酸溶液,並把燒杯正置管下.開放滴管下端的活栓,使標準液徐徐滴入被檢液中,等到指示劑開始變色時,立閉活塞,再觀察所用酸溶液的體積.這種方法叫做滴定(Titration).假定所用的未知濃度的苛性鈉溶液是100 cc.,而使其經滴定而中和的濃度是1當量溶液的鹽酸共用25 cc.,則由公式$NV=N'V'$,即可求知苛性鈉液的濃度爲

$$1\times\frac{25}{100}=\frac{1}{4}\text{N}$$

習　題

1. '基'是什麼?
2. 人工造冰方法,除利用氨之外,還有何物可以利用?
3. 氨和銨的區別何在?
4. 在50°C, 1.5氣壓下,由氯化銨與氫氧化鈣的作用,製取氨四升,問須氯化銨若干克?
5. 純硫酸一噸與氨作用,可製硫酸銨若干?
6. 試述酸和鹽基的定義,並解釋中和.
7. 與10%的鹽酸50克中和,需苛性鈉幾克?
8. 使鹽酸溶液12克中和時需1當量液的苛性鈉46.8cc.,問該鹽酸溶液中含氯化氫百分之幾?

9. 1N的硫酸100 cc. 中,投入小粒的鋅,使其完全溶解,而後取$\frac{1}{2}$N. 的氫氧化鈉將硫酸中和,用鹼共30 cc., 問溶解的鋅的重量有幾何?

10. 欲中和濃度不明的硫酸25 cc., 而誤滴入0.5 糜爾溶液的鹽酸50 cc., 其後,為兩酸的混合液中和,則需要1 糜爾溶液的氫氧化鈉125 cc., 問硫酸的濃度為幾摩爾?幾當量?

第十九章　化學平衡

§137. 反應速度

各種化學變化的遲速,大有不同.酸和鹼的中和,一瞬卽了,但有許多反應,歷時很久,方達完全,或者竟永不能完全.在單位質量的反應物質中,單位時間內所變化的質量——如每秒變化幾多克分子,常用以表示反應速度(Reaction velocity).反應速度的遲速,通常和下述諸事項有關:

(1) 反應物質的本性　各種物質所賦有對於其他物質的化合力強弱不同,因而反應速度當然和反應物質的性質有關.

(2) 反應物質分佈的狀況　反應物質的化學變化,大都先在彼此間的接觸面上發生.假使兩種物質分割極細,混和極勻,那末因接觸面廣大,反應速度自然增高.所以物質溶於溶劑中因擴散作用,分子分佈勻細,故發生的反應亦增快.

(3) 溫度　化學變化的速度大多數都是因溫度

升高而增加,就大體而言,溫度每升高10°,則反應速度可增加二倍或三倍.

(4) 溶劑 溶液內所發生的化學反應,因溶劑的種類不同,反應速度也有差異,例如以丙酮、甲醇、或乙醇(酒精)作溶劑時,則反應速度將較用苯或醚作溶劑時爲大.

(5) 催化劑 催化劑的存在,對於反應速度,大有影響,見第二十四章.

(6) 濃度 在溶液內發生的化學變化,反應速度往往與反應物質的濃度成正比(§140).

(7) 光 有許多化學變化,反應速度能因光的存在而加速,這叫做光化學反應(Photochemical reaction),氯和氫的化合卽是一例(§93).

§138. 可逆反應

將紅熱的鐵片上通以水汽時,得如下的正反應(Direct reaction):

$$3Fe+4H_2O\longrightarrow Fe_3O_4+4H_2$$

但以氫通入紅熱的四氧化三鐵時,又能發生與上述反應相逆的變化,而游離純鐵.類此可以逆行的化學反應,稱爲可逆反應(Reversible reaction);可用下式表示:

$$3Fe+4H_2O \underset{\text{低溫}}{\overset{\text{高溫}}{\rightleftharpoons}} Fe_3O_4+4H_2$$

可逆反應的實例極多，設細加考察，可以發見在適當的情況下"幾乎一切反應都是可逆的"，更舉三例如下：

$$NaNO_3+KCl \rightleftharpoons KNO_3+NaCl \text{ (係在溶液內)}$$

$$2HI \rightleftharpoons H_2+I_2 \text{ (§ 105)}$$

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3+HCl \text{ (§ 129)}$$

第二第三兩例，屬於可逆反應的分解，特名離解 (Dissociation). 又凡是以熱爲離解原因的，特名曰熱離解 (Dissociation of heat).

§ 139. 化學平衡

上述例中，鐵與水汽作用後，所生的氧化鐵和氫間，仍有逆向反應，而復成原物質的傾向. 假使一方不絕通入水汽，令生成的氫與一部分的水汽同由他方移出，以使逆向反應不能發生，則其反應祇得向一方進行. 假使這反應是在密閉器內發生的，則由正反應所生的氫，漸次有與氧化鐵成逆向反應的傾向. 同時，因正反應進行的結果，水汽的濃度減少，氫的濃度增加，於是正反應的速度漸次減小，逆向反應的速度，由

等漸次增大.最後,正逆兩種反應的速度可達到相等點,而使反應物與生成物之質量並無增減.所以:當正逆反應的速度相等時,謂之化學平衡(Chemical equilibrium).

但是所謂平衡,並非化學變化靜止的狀態.在平衡時,雙方仍不絕作用,例如密閉器中的水汽與水,液化和氣化的兩種相反的作用速度相等,遂使全部反應物質間在外觀上不呈顯若何變化.

在一定溫度下,到達化學平衡後,反應物質和生成物質的質量間,也保持一定的比.例如氯化氫的氧化是一種可逆反應:

$$4HCl+O_2 \rightleftharpoons 2H_2O+2Cl_2$$

假使保持溫度一定在345°,祇要保持下去,無論多久,氯化氫和氧始終占有體積的20%.氯和水汽始終占有體積的80%.

§140. 質量作用定律

在如下的可逆反應

$$A+B \rightleftharpoons C+D$$

中,假令無溫度和催化劑等狀況的影響及於反應速度,則化學反應速度直接與各物質的濃度有關係.化

學反應的發生,當由於分子間的衝突而生;因而〔A〕的每一分子對〔B〕的分子衝突的機會,與〔B〕的分子數即濃度C_B(在溶液中宜以克分子溶液作單位)成正比.同理,〔B〕的每一分子與〔A〕的分子衝突的機會,與〔A〕的濃度C_A成正比.因而兩者全體分子衝突的機會,與兩者濃度的相乘積C_AC_B成正比.反應速度無疑與分子衝突機會的多少成正比的,所以反應速度與參與反應物質的分子濃度成正比,這叫做質量作用定律(Law of mass action).於是〔A〕與〔B〕作用的反應速度,當等於kC_AC_B*.仿此,〔C〕與〔D〕作用的反應速度,當等於$k'C_CC_D$.

在平衡狀態時,正逆兩作用的反應速度V, V'相等,則此時

$$V\propto C_AC_B,\qquad \therefore\ V=kC_AC_B.$$

同理
$$V'\propto C_CC_D,\qquad \therefore\ V'=k'C_CC_D.$$

故
$$kC_AC_B=k'C_CC_D.$$

---

*此值僅適用於反應物質都是以一分子與一分子的作用時.假使如下面的作用,2A+B⟶C+D,我們可寫作A+A+B⟶C+D,因而2A與B的反應速度,和$C_A\times C_A\times C_B$成比例,即反應速度與$C_A^2C_B$成比例.就一般來講,在$nA+mB\longrightarrow\cdots\cdots$的反應中,反應速度比例於$C_A^nC_B^m$.

$$\frac{C_A C_B}{C_C C_D} = \frac{k}{k'} = K(\text{常數})$$

這 K 的值，在一定的溫度下，特定的反應物質間，恆成常數，名曰平衡常數(Equilibrium constant)，與最初作用時的物質的濃度無關。

§141. 平衡的移動

在可逆反應中，因能達到平衡的狀態，所以作用始終不能完成。但是外界狀況(溫度、壓力、濃度)的改變對於可逆反應中的兩種相反的反應，定有利與不利的區別。這時便續起反應作用，至重新構成一種新平衡狀態爲止。此時參加反應的物質的質量間，也重新成一比例。所以外界狀況的改變，對於平衡能發生影響，而使已達平衡的可逆反應發生移動，祇向正或逆反應的一方進行，使作用達到比較完全的程度。

(1) 濃度　在如下的可逆反應中，

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

如增減一方的反應物質的濃度，可使平衡移動，而向他一方進行，使變化比較可達完全。例如增加 A 和 B 的濃度時，則 A 與 B 的反應速度增進(質量作用定律)，於是可使反應向

$$A + B \longrightarrow C + D$$

的一方進行.假使減小A和B的濃度(例如除去一部份的物質A),則A與B的反應速度將減低,可使反應向

$$A+B\longleftarrow C+D$$

的一方進行.再如下例:

$$3Fe+4H_2O\rightleftharpoons Fe_3O_4+4I_2$$

式中,不絕增加水汽或除去氫,可使作用向

$$3Fe+4H_2O\longrightarrow Fe_3O_4+4H_2$$

一方進行,其變化亦可漸臻完全.

(2) 溫度　發生化學變化時,有收熱和放熱兩種.(§334).假使一組可逆反應成立平衡後而從事升降溫度,也可使平衡發生移動.升高溫度,可使反應向收熱的一方進行,減低溫度可使反應向放熱的一方進行.此係荷蘭化學家凡特荷甫氏(Van't Hoff)所發見,特稱凡特荷甫原理(Van't Hoff's principle).例如:

$$2SO_2+O_2\rightleftharpoons 2SO_3$$

中,升高溫度,可使作用向

$$2SO_2+O_2\longleftarrow 2SO_3$$

一方進行,因SO_3的分解作用是收熱的.仿此,減低溫度,可使作用向

$$2SO_2+O_2\longrightarrow 2SO_3$$

一方進行,因爲二氧化硫的受氧化作用是放熱的.

(3) 壓力　關於氣體的可逆反應中,壓力也可使平衡發生移動.增加壓力,可使作用向體積減小的一方進行,減少壓力,可使作用向體積增加的一方進行.例如:

$$2SO_2+O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

中,增加壓力,可使作用向

$$2SO_2+O_2 \longrightarrow 2SO_3$$

一方進行,因爲這是由 3 容物質變成 2 容物質的.反之,減少壓力,可使作用向

$$2SO_2+O_2 \longleftarrow 2SO_3$$

一方進行.

總之,外界狀況不論是壓力、溫度、或濃度的變更,可使平衡發生移動,而作用祇向反抗其影響的一方進行,以冀復成新平衡,此律由雷沙特雷氏(Le Chatelier)發見,特稱雷沙特雷定則(Le Chatelier's rule).例如,升高溫度,作用就向收熱的一方進行,而吸收熱量,以抵抗加入的熱的影響.減低壓力,作用卽向體積增加的一方進行,因爲這樣可使物質的分子數增加,而增強生成氣體的壓力,以與所加壓力相抗.

§142. 電離平衡、電離度

電解質在水溶液內，電離成陰離子和陽離子兩種，如下式所示：

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^- \quad (\S\ 93)$$

但離子相遇，也有接合的趨向：

$$Na^+ + Cl^- \longrightarrow NaCl.$$

所以電離也是一種可逆反應．分子和離子間也可達平衡狀態；是曰電離平衡 (Ionic equilibrium)，可用下式表示：

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

今設以 V 代表溶液之體積 ($H_2O + NaCl$)，a 表 V 中 NaCl 最初的克分子數，i 表示達到電離平衡時所離解的克分子數，並設〔X〕表示物質 X 的濃度，則

$$[NaCl] = \frac{a-i}{V}, \quad [Na^+] = [Cl^-] = \frac{i}{V}$$

根據 §140 的公式：

$$K = \frac{[Na^+][Cl^-]}{[NaCl]} = \frac{\frac{i}{V} \cdot \frac{i}{V}}{\frac{a-i}{V}} = \frac{i^2}{V(a-i)}$$

這 K 叫做電離平衡常數 (Constant of ionic equilibrium)．常數 K 與溫度及反應物質的種類有關，但與反應物質的濃度無關．

由上述公式，可知在一定溫度下，V值增大(稀釋度增大)時，i值必隨之而增大，俾克保持 K 的常數，所以溶液愈稀，分子的電離數也愈增大。

當成立電離平衡以後，表示已電離的電解質之量的比率，稱爲電離度 (Degree of ionization)。

$$\text{電離度} = \frac{\text{已電離的電解質的量}}{\text{溶液中電解質的全量}}$$

18°時，0.1N水溶液中各種物質的電離度

酸			
鹽酸 (H^+, Cl^-)	0.92	硝酸 (H^+, NO_3^-)	0.92
硫酸 ($2H^+$, SO_4^{--})	0.61	草酸 (H^+, $HC_2O_4^-$)	0.50
磷酸 (H^+, $H_2PO_4^-$)	0.27	氫氟酸 (H^+, F^-)	0.085
醋酸 (H^+, $CH_3CO_2^-$)	0.013	碳酸 (H^+, HCO_3^-)	0.0017
氫硫酸 (H^+, HS^-)	0.0007	硼酸 (H^+, $H_2BO_3^-$)	0.0001
鹼			
氫氧化鈉 (Na^+, OH^-)	0.91	氫氧化鉀 (K^+, OH^-)	0.91
氫氧化鋇 (Ba^{++}, $2OH^-$)	0.77	氫氧化銨 (NH_4^+, OH^-)	0.013
鹽			
氯化鉀 (K^+, Cl^-)	0.86	氟化鉀 (K^+, F^-)	0.85
氯化鈉 (Na^+, Cl^-)	0.84	硝酸鈉 (Na^+, NO_3^-)	0.83
硝酸銀 (Ag^+, NO_3^-)	0.81	醋酸鈉 (Na^+, $CH_2CO_3^-$)	0.79
硝酸鉀 (K^+, NO_3^-)	0.83	碳酸氫鈉 (Na^+, HCO_3^-)	0.78
氯化鋇 (Ba^{++}, $2Cl^-$)	0.76	硫酸銀 ($2Ag^+$, SO_4^{--})	0.79
硫酸鋅 (Zn^{++}, SO_4^{--})	0.40	硫酸銅 (Cu^{++}, SO_4^{--})	0.40
氯化汞 (Hg^{++}, $2Cl^-$)	0.01		

若比率爲1,卽完全電離;此外尙有幾點,須加說明:

(1) 溶液稀釋度$\left(=\frac{1}{\text{濃度}}\right)$增加,電離度亦增加*.

(2) 電離度以強酸、強鹼和鹽類爲最大,水最小(§ 132).

(3) 溫度對電離的影響,遠不及溶液的濃度爲顯著.

§ 143. 溶解度積

在氯化銀(微溶於水)的溶液中,成立如下的平衡狀態:

$$\underset{\text{(未溶固體)}}{AgCl} \rightleftharpoons \underset{\text{(溶液中的分子)}}{AgCl} \rightleftharpoons \underset{\text{〔溶液中的離子〕}}{Ag^+ + Cl^-}$$

根據§ 140 的公式,可知

$$\frac{〔Ag^+〕\times〔Cl^-〕}{〔AgCl\ 溶液〕}=K;$$

但溶液達到飽和狀態時,〔AgCl 溶液〕的濃度便成一定,可以常數 k 表示:

$$\frac{〔Ag^+〕\times〔Cl^-〕}{k}=K,$$

$$\therefore\ 〔Ag^+〕\times〔Cl^-〕=K\times k=K',$$

所以在一定溫度下,微溶性的電解質在飽和溶液中的離子的克分子濃度的積爲一定值.此值名曰溶解度積(Solubility product).

【例】 在25°C時,每升水中可溶解氯化銀(AgCl)0.0017克,試求其溶解度積.

【解】 以AgCl之分子量(143.3)除0.0017,可知其時克分子濃度爲1.18×10^{-5}.鹽類在如此稀薄的溶液內,可假定爲全部電離,故Ag^+,

* 例如,HCl在N溶液中,電離度是78%,0.5 N 溶液中是85%,0.1 N溶液中是92%,0.001 N溶液中是97%.

Cl^-的克分子濃度均爲1.18×10^{-5}，是以

$$\text{溶解度積}=1.18\times10^{-5}\times1.18\times10^{-5}$$
$$=1.39\times10^{-10}.\quad\text{(答)}$$

溶解度積定律在分析化學上的用途頗廣，因爲藉此定律，可以解釋許多發生沉澱與溶解沉澱的現象．茲舉一淺例如下：

硝酸鋇〔$Ba(NO_3)_2$〕的溶解度不大，在1升水中可溶8.7克(20°C)，此時克分子濃度爲3.3×10^{-2}．在硝酸鋇溶液中，成立如下的平衡狀態：

$$[Ba^{++}][NO_3^-]^2=K\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

微溶性電解質在飽和溶液中的溶解度積常數

氯化物：	亞銅	1.0×10^{-6}	硫酸鹽：	鋇	1.1×10^{-10}
	亞汞	3.5×10^{-18}		鈣	6.1×10^{-5}
	銀	1.4×10^{-10}		鉛	1.0×10^{-8}
	鉛	3.4×10^{-5}	硫化物：	鎘	7.1×10^{-23}
溴化物：	亞銅	4.1×10^{-8}		鈷	3.0×10^{-26}
	銀	7.7×10^{-13}		銅	2.0×10^{-47}
碘化物：	亞銅	5.0×10^{-12}		亞鐵	3.7×10^{-19}
	鉛	1.3×10^{-8}		鉛	5.0×10^{-29}
	銀	9.0×10^{-17}		汞	4.0×10^{-54}
碳酸鹽：	鋇	8.1×10^{-7}		鎳	1.4×10^{-24}
	鈣	9.3×10^{-8}		銀	1.6×10^{-29}
	鉛	3.3×10^{-14}		鋅	1.2×10^{-23}
	鎂	2.6×10^{-5}	鉻酸鹽：	鋇	1.6×10^{-10}
氫氧化物：	鋁	3.7×10^{-15}		鉛	1.8×10^{-14}
	鐵	1.1×10^{-36}		銀	2.0×10^{-17}
	亞鐵	1.6×10^{-14}	草酸鹽：	鈣	2.6×10^{-9}
	鎂	1.46×10^{-11}		鎂	8.6×10^{-5}

若加可溶性的硝酸鈉於其溶液中，則 (NO_3^-) 的離子乃大大增加．$[NO_3^-]$ 雖增加，但根據溶解度定律，式 (1) 仍應保持常數，於是 $[Ba^{++}]$ 便不得不減少．但是減少 Ba^{++} 既有形成 $Ba(NO_3)_2$ 的沉澱一事．因此加過量的 NO_3^- 離子於硝酸鋇溶液中，則硝酸鋇的溶解度便得減少．

從上述的例，我們可以推想到如下的二條定律：

(1) 在電解質的溶液中，若加入與其中一種離子相同的離子，可使該電解質的溶解度減小而起沉澱．這叫做相同離子效應 (Common ion effect)．

(2) 因爲 $[NO_3^-]$ 的增加，乃使 $[Ba^{++}]\cdot[NO_3^-]^2$ 的積大於溶解度積常數，所以起生沉澱，因此在溶液中，若設一種電解質的離子的濃度的積，高於在飽和溶液中該物質的溶解度積時，便發生該物質的沉澱．反過來說，若小於溶解度積，則該電解質便繼續溶解，俾得達到其溶解度積的常數值．這叫做電解質的溶解規律 (Rule for solution)．

§144. 氫離子濃度

酸或鹼的性質，是氫離子 (H^+) 或氫氧根離子 (OH^-) 的性質，而其强弱可以溶液中存在的氫離子 (H^+) 或氫氧根離子 (OH^-) 的多少來斷定．純水是不呈酸性或鹼性的，但每 10,000,000 升純水中也有一克分子的水起電離，成立如下的平衡狀態：

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

惟 H^+ 與 OH^- 個數相等，所以純水呈顯中性．根據 §143，可以知道

$$[H^+]\times[OH^-]=\text{常數}.$$

因爲純水中的 $[H^+]$ 與 $[OH^-]$ 都是 $1/10,000,000$ 或 10^{-7}，所以常數爲 10^{-14} (22°C 時)．化學家通常以 pH 值來表示氫離子濃度．所謂溶液的 pH 值，便是該溶液含有 1.008 克的氫離子所需要的升數的常用對數．因爲純水 10^7 升方得含有 H^+ 1.008 克，所以純水的 pH 值是 7．

在酸液中，因爲 H^+ 存在較多，不需要 10^7 升的溶液便已含有 1.008 克的 H^+，故酸溶液的 pH 值小於 7.

例如 0.1 N 的鹽酸溶液，假定其完全電離，則需要 10 升的溶液，便有 1.008 克的 $[H^+]$，所以 0.1 N 的鹽酸，其 pH 值爲 1.（溶液中由水電離所生的 H^+ 與 HCl 中的 H^+ 相較，其濃度過小，可以不計.）

根據 § 143，在無論怎樣的水溶液中，其 $[H^+]$ 與 $[OH^-]$ 的濃度的積仍應爲常數 10^{-14}，不然相同離子的效應也會發生，使 H^+ 與 OH^- 結合成 H_2O，至 $[H^+]\cdot[OH^-]=10^{-14}$ 爲止．因而在 0.1N 的 HCl 液中，仍有 OH^- 存在，其濃度爲 $10^{-14}/10^{-1}=10^{-13}$ N.

同理，鹼類溶液的 pH 值應大於 7. 例如 0.1 N 的 NaOH 中，假定其全部電離，則 $[OH^-]$ 爲 10^{-1} N，故 $[H^+]$ 爲 10^{-13} N，所以其 pH 值爲 13.

§ 145. 溶液中反應的完成

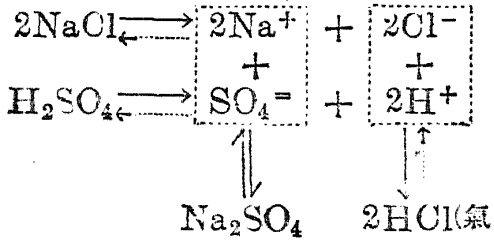
溶液中的反應進行，通常大都是可逆的雙分解，今舉例以明之：

$$\begin{array}{ccccc} KCl & \rightleftharpoons & K^+ & + & Cl^- \\ & & + & & + \\ NaNO_3 & \rightleftharpoons & NO_3^- & + & Na^+ \\ & & \Downarrow & & \Downarrow \\ & & KNO_3 & & NaCl \end{array}$$

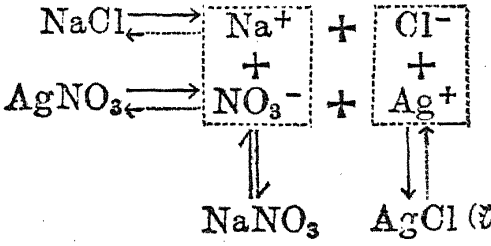
如本例的反應，則不易完成．不過類於這種所建立的平衡狀況，若依下列幾種情形而破壞之，也足使反應完成，茲分別說明如次：

(1) 有揮發性物質發生時　例如硫酸和氯化鈉

作用而加熱時，可使生成的氯化氫成氣體揮發而出，因此減少溶液中的氫離子和氯離子．根據質量作用定律所示，可得破壞溶液中的平衡，而使反應向下式中的實線箭頭一方進行，結果其作用遂得完全．式中的虛線箭頭，表示實際上不進行的作用方向．

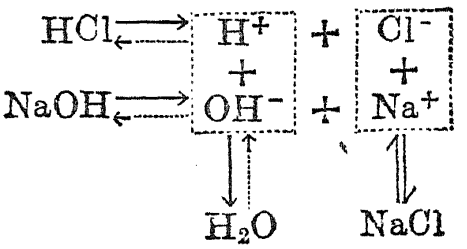


(2) **有沉澱生成時**　例如氯化鈉和硝酸銀在溶液中作用時，因爲生成的氯化銀不溶於水，由沉澱析出，使溶液中的銀離子和氯離子減少，於是促進氯化鈉和硝酸銀的不絕分解，破壞平衡，作用乃得完成：



(3) **有電離度小的物質生成時**　有多數物質雖能溶解，但是難以電離，如水即是一例．假使兩種電解質在溶液中反應，能生成水等電離度小的物質，也能破壞平衡，完成作用．酸和鹼的中和，得以迅速完成，無

非因此.例如:



§146. 水解作用

由強酸和強鹼中和所得的鹽類溶液,如食鹽水,能呈中性反應.但強酸和弱鹼,或弱酸和強鹼中和所得的鹽,如硫酸銅,碳酸鈉等,其溶液並不呈中性反應,仍能使石蕊試劑變色.此等現象,即因弱酸(或弱鹼)的電離度,屬於極小時所起的水解作用 (Hydrolysis). 換言之,鹽與水反應而分解爲酸與鹼的作用,若分解後的酸與鹼互有強弱時,則溶液即呈強的反應,今分述於下:

(1) **由强鹼和弱酸得來的鹽的溶液** 由強鹼和弱酸中和得來的鹽,如碳酸鈉之類,當其溶於水中時,則成立如下式的平衡狀況,但所離解出來的 Na^+, $CO_3^=$, H^+ 和 OH^- 四種離子,又立即成立式中所示的平衡.因 NaOH 爲強鹼,電離度大,於是反應循(a)進行;因爲 H_2CO_3 是弱酸,電離度小,於是反應循(b)進行:

$$\begin{array}{ccccc} Na_2CO_3 & \rightleftharpoons & 2Na^+ & + & CO_3^{--} \\ & & + & & + \\ 2H_2O & \rightleftharpoons & 2OH^- & + & 2H^+ \\ & & \downarrow\uparrow\ (a) & & (b)\ \downarrow\uparrow \\ & & 2NaOH & & H_2CO_3 \end{array}$$

結果溶液中的 OH^- 離子漸漸增加，H^+ 離子却漸爲 H_2CO_3 取去而減少，最後因爲 OH^- 在溶液中存在得比較多，其 pH 值漸大於 7，故對於紅色石蕊試劑發生作用，——此卽碳酸鈉溶液呈鹼性反應的原因．這種因水的離解作用而發生的現象，就叫水解作用．

(2) **由弱鹼和强酸得來的鹽的溶液**　由弱鹼與强酸中和得來的鹽，如硫酸銅之類，當溶於水中時，因爲水的離解作用，遂生成氫氧化銅和硫酸．因爲氫氧化銅是弱鹼，電離度很小，硫酸是强酸，電離度很大，結果溶液中存在的 H^+ 就來得多，OH^- 來得少，pH 值漸小於 7，於是硫酸銅溶液遂呈酸性反應：

$$\begin{array}{ccccc} CuSO_4 & \rightleftharpoons & Cu^{++} & + & SO_4^{--} \\ & & + & & + \\ 2H_2O & \rightleftharpoons & 2OH^- & + & 2H^+ \\ & & \downarrow\uparrow & & \uparrow\downarrow \\ & & Cu(OH)_2 & & H_2SO_4 \end{array}$$

至於由强酸和强鹼得來的鹽，在水溶液中也未嘗不起水解作用，祇因生成的結果，在溶液中不致

H^+ 多於 OH^-，或 OH^- 多於 H^+，所以溶液遂呈中性反應．弱酸和弱鹼所成的鹽，在水中的溶液是否呈酸性或鹼性反應，要看酸或鹼的比較強弱而定．

習 題

1. 試述化學平衡、質量作用定律、平衡常數的意義．

2. 試應用離子方程式、質量作用定律，解釋何以食鹽溶液呈中性，三氯化鐵溶液呈酸性，醋酸鈉溶液呈鹼性．

3. 試述濃度對於反應速度與化學平衡的影響．

4. 何謂溶液的 pH 值？酸與鹼的強弱如何可用 pH 值表示？

5. 25°C 時，每升水中可溶解 0.009 克的 $Mg(OH)_2$，試計算其溶解度積．(注意，在溶液中，每分子 $Mg(OH)_2$ 離解爲 2 個 $(OH)^-$ 與 1 個 Mg^{++}．)

6. 試計算 §143 的示例中的 $Ba(NO_3)_2$ 的溶解度積．若加入 $NaNO_3$ 後，溶液中的 $[NO_3^-]$ 的克分子濃度成爲 9.9×10^{-2}，$Ba(NO_3)_2$ 沉澱作用停止時，$[Ba^{++}]$ 的濃度爲幾何？

7. 今有 0.1 N 的醋酸溶液，設其電離度爲 1.36%，試求其 pH 值．

8. 下列鹽類的水溶液，呈什麼反應？

$BaSO_4$，$CaCO_3$，$NaNO_3$，$ZnSO_4$，$FeCl_2$．

第二十章　氮的氧化物

§147. 一氧化氮

[製法] 空中起放電現象時,氧、氮常能化合生成微量的一氧化氮 (Nitric oxide) NO. 實驗室中,常用銅或汞等金屬,受稀硝酸(比重1.2)的還原作用製取之:

$$3Cu+8HNO_3\longrightarrow 3Cu(NO_3)_2+4H_2O+2NO$$

工業上則混合氧、氮二氣,通以電花,使氧氮直接化合,或用鉑粉做催化劑,使氨氧化以製之:

$$2N_2+O_2\longrightarrow 2NO$$

$$4NH_3+5O_2\longrightarrow 4NO+6H_2O$$

[物性] 一氧化氮係無色氣體,比重1.039 (空氣=1),在低溫時高壓下能液化成無色液體,沸點−150°,難溶於水.

[化性] 一氧化氮易與氧化合而成紅棕色的二氧化氮.

$$2NO+O_2\longrightarrow 2NO_2$$

燃着的木片或硫黃,置入一氧化氮氣體中,不能

繼續燃燒,但放入黃磷,則燃燒強盛.易溶於亞鐵鹽溶液中,而呈暗棕色溶液.可用以檢驗亞鐵根.例如溶於綠礬溶液中,則生成一種不安定的化合物 $FeSO_4 \cdot NO$,加熱時仍分解而發生一氧化氮.

§1'8. 二氧化氮

[製法] 一氧化氮易與氧化合而生成二氧化氮(Nitrogen dioxide).在實驗室中,通常由強熱硝酸鹽(鹼金屬的鹽類除外)以製取之,例如:

$$2Pb(NO_3)_2 \longrightarrow 2PbO + O_2 + 4NO_2$$

但此時二氧化氮與氧相混產生,須用冷劑使二氧化氮液化,以與氧分離.濃硝酸作用於銅,亦生二氧化氮:

$$4HNO_3 + Cu \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2\uparrow$$

[物性] 二氧化氮係紅棕色氣體,溫度愈高,顏色愈濃.易於液化,而成淡黃色液體,更冷却時,即得無色固體.

[化性] 低溫時與水作用,即生成硝酸及亞硝酸:

$$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2$$

在比較的高溫時則生成硝酸而游離一氧化氮:

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO$$

二氧化氮在低溫時,常結合爲四氧化二氮(Nitro-

gen tetroxide):

$$2NO_2 \longrightarrow N_2O_4$$

高溫時(150°以上),仍分解爲二氧化氮.高溫加熱,更能分解而使氧游離(至620°完全分解):

$$\underset{\substack{\text{(無色)}\\ -20°\text{以下}}}{N_2O_4} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{(融點}-10.5°)\\ \text{(沸點}+26°)}}{2NO_2} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{(暗棕色)}\\ 140°}}{2NO} + \underset{\substack{\text{(無色)}\\ 600°\text{以上}}}{O_2}$$

所以二氧化氮是一種氧化劑,乃製造硝酸的原料.

§149. 一氧化二氮

[製法] 加熱硝酸銨時,能生一氧化二氮(Nitrous oxide):

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{\text{熱}} N_2O + 2H_2O$$

[物性] 一氧化二氮係無色,有快香的氣體,難溶於温水中,稍溶於冷水.易於分解而使氧游離,故係氧化劑.具助燃性.

[化性] 磷、硫、或火柴的殘燼置入一氧化二氮中時,能繼續燃燒:

$$5N_2O + 2P \longrightarrow P_2O_5 + 5N_2$$

與氫混合後點火亦生爆鳴,因其能於加熱時放出氧而與氫化合之故:

$$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$$

但一氧化二氮與一氧化氮混合時,不生紅棕色的二氧化氮,此項性質與氧大異.

吸入一氧化二氮的氣體,能刺激神經而使人發笑,甚至手舞足蹈,因而特名笑氣(Laughing gas).牙科醫生常用牠做麻醉劑.但笑氣有毒,多量吸收,能使人完全失去知覺,難以恢復.

§150. 三氧化二氮和五氧化二氮

三氧化二氮(Nitrogen trioxide) N_2O_3 在低溫時(3.5° 以下)係深藍色液體,通常由亞砷酸與濃硝酸的作用以製取:

$$As_2O_3 + 2HNO_3 \longrightarrow As_2O_5 + H_2O + N_2O_3$$

一氧化氮和二氧化氮的混合物,冷至 −21° 時也可生成:

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$$

溶於水中,即生亞硝酸,所以又名亞硝酐(Nitrous anhydride):

$$N_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2HNO_2$$

五氧化二氮(Nitrogen pentoxide) N_2O_5 係無色固體,通常由純硝酸與五氧化二磷作用,經蒸餾而製得:

$$2HNO_3 + P_2O_5 \longrightarrow 2HPO_3 + N_2O_5$$

溶於水中,即生硝酸,故又名硝酐(Nitric anhydride):

$$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3$$

氮的氧化物

N_2O	一氧化二氮	無色氣體	加熱 NH_4NO_3
NO	一氧化氮	無色氣體	稀硝酸作用於 Cu
N_2O_3	三氧化二氮	−21° 爲藍色液體	$NO+NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$ (冷却)
NO_2	二氧化氮	紅櫻色氣體	濃硝酸作用於 Cu
N_2O_4	四氧化二氮	無色氣體	$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ (冷却)
N_2O_5	五氧化二氮	白色固體	以 P_2O_5 使 HNO_3 脫水

習 題

1. 試述銅溶於硝酸和硫酸中所發生的作用.

2. 試就NO的式計算氧化氮的密度(在標準狀況時每升克數).

3. 用銅與稀硝酸製取一氧化氮20升(標準狀況下),需銅若干克?

4. 今有一氧化氮 1.27 升,使之與空氣接觸完全變化成二氧化氮,問約需空氣若干升? (標準狀況下)

第二十一章　硝酸　亞硝酸

§151. 氮的含氧酸

氮的含氧酸(酸中除氫外,並有氧的,例如硫酸H_2SO_4)有多種,其中最重要的有硝酸和亞硝酸二種.氮,氫,氧三元素,甚難直接化合,故工業上一向用智利硝石等硝酸鹽,作爲製硝酸的原料.近世空中氮的固定工業發達以來,方採直接的合成法.

§152. 硝酸的製法

注濃硫酸於智利硝石(硝酸鈉)而後加熱,並經蒸餾,即得硝酸(Nitric acid) HNO_3; 實驗室中的製法,如圖61所示,其反應式如下:

$$NaNO_3+H_2SO_4\longrightarrow NaHSO_4+HNO_3$$

工業上除由智利硝石製取外,從前係用電弧法使空氣中氧、氮直接化合而成氮的氧化物,然後吸收水分以製得.

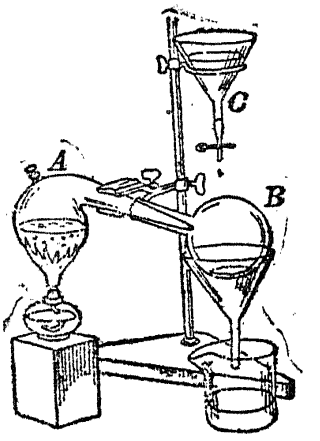


圖61. 硝酸的製法
A. 曲頸甑, *B*. 冷却用漏斗(用時以手承之), *C*. 冷水(用時流下).

$$N_2+O_2 \xrightarrow{\text{電花}} 2NO$$

$$2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

$$3NO_2+H_2O \xrightarrow{\text{吸收水分}} 2HNO_3+NO$$

後因此法所費成本過高，已不常用，現多改用鉑做催化劑，加熱氨和空氣，使氨氧化，生成氮的氧化物，而後製取硝酸：[參閱§160]

$$4NH_3+5O_2 \longrightarrow 4NO+6H_2O$$

§153. 硝酸的性質和用途

[物性] 純硝酸係無色液體，比重1.56 (0°時)，沸點86°C (當時有一部分解)，冷却時可得雪白晶體．普通硝酸中，多少溶有氮的氧化物，因帶黃色．若其中溶有多量的二氧化氮，則在溼空氣中劇烈發烟，且作用較硝酸激烈，特名發煙硝酸 (Fuming nitric acid)．硝酸可與任何量的水混合，其溶液呈強酸性反應，富於侵蝕性，皮膚觸遇，立受損傷，衣服亦易破損．

[化性] 硝酸加熱或曝於日光中，易起分解而有初生氧發生，所以硝酸是一種強氧化劑．

$$4HNO_3 \longrightarrow 2H_2O+4NO_2+2[O]$$

鐵、鋅、鎂等金屬與硝酸作用，能生成硝酸鹽 (Nitrate)，取代而出的氫並不游離，初生時立即受硝酸的氧

化作用而成水.此時除生成硝酸鹽外,並有硝酸受還原後的生成物.稀硝酸在低溫時主要生成 NO_2, NO, N_2O 等,在濃度大,溫度高時,且可還原成 NH_3. 例如:

$$4Zn+9HNO_3\longrightarrow 4Zn(NO_3)_2+3H_2O+NH_3$$

銅、銀、汞等金屬與中強硝酸作用時,亦可生成硝酸鹽,但無氫游離而生水,硝酸則還原成一氧化氮:

$$3Cu+8HNO_3\longrightarrow 3Cu(NO_3)_2+4H_2O+2NO$$

金、鉑等金屬,則與硝酸無作用.一容濃硝酸,三容濃鹽酸的混合物,叫做王水(Aqua regia),作用較硝酸激烈,能侵蝕他種酸類所無力侵蝕的金屬——金、鉑,這因爲王水能發生初生氯,具有極強的化合力的緣故.

$$HNO_3+3HCl\longrightarrow 2[Cl]+2H_2O+\underset{\text{氯化亞硝醯 (Nitrosyl chloride)}}{NOCl}$$

金的溶解: $Au+3[Cl]\longrightarrow AuCl_3$

鉑的溶解: $Pt+4[Cl]\longrightarrow PtCl_4$

硝酸的氧化力較硫酸更大,因在常溫時亦能分解多量的初生氧.若熱至200°C,氧化力更加強大.

稀硝酸: $2HNO_3\longrightarrow H_2O+2NO+3[O]$

濃硝酸: $2HNO_3\longrightarrow H_2O+2NO_2+[O]$

所以濃度大時,生 NO_2,濃度小時則生NO,與空氣接觸

再受氧化變成紅棕色的NO_2,是爲硝酸的簡易檢驗法.

欲檢查微量的NO_3根,先在所驗的溶液中加入少許硫酸亞鐵($FeSO_4$)溶液,再漸漸注入濃硫酸,使在混合液之下,自成一層.如果在較重的濃硫酸液面上發現暗棕色環,就表示有NO_3根存在.此棕色化合物的成分尚未定知,大約爲$Fe(NO)^{++}$離子.

硝酸在工業上也占重要地位,是製造硝酸鹽、藥品、染料、和肥料的原料.在國防工業上,硝酸又是製造軍用爆炸藥的重要原料.

§154. 亞硝酸

亞硝酸(Nitrous acid) HNO_2的酸性弱而不安定,僅存在於低温時的稀水溶液中.實驗室中如果需用,可臨時製備.加硫酸於亞硝酸鹽的稀溶液中,即可製得:

$$2KNO_2+H_2SO_4\longrightarrow K_2SO_4+2HNO_2.$$

加熱亞硝酸時,即起如下的分解而有氧游離,所以爲一種氧化劑:

$$2HNO_2\longrightarrow H_2O+2NO+[O]$$

因爲亞硝酸比硝酸少一個氧原子,故兼具有氧化力與還原力,視其所遇的作用而異.例如:作用於硫酸與高錳酸鉀的溶液中,高錳酸鉀還原成無色的硫酸亞

錳,亞硝酸遇到較強的氧化劑時,便具有還原劑的作用:

$$2KMnO_4+4H_2SO_4+5HNO_2$$
$$\longrightarrow 2KHSO_4+2MnSO_4+5HNO_3+3H_2O$$

亞硝酸與金屬的化合物——亞硝酸鹽(Nitrite)却很安定,普通由鉛、碳等物質使硝酸鹽還原而製得.例如:

$$KNO_3+Pb\longrightarrow KNO_2+PbO$$

習 題

1. 試概述硫酸和硝酸在工業上的用途.
2. 由智利硝石500仟克,可製得80%的硝酸幾仟克?
3. 製造比重1.25的硝酸(100 cc. 中約含 HNO_3 50 克)1仟克,需純度90%的智利硝石幾克?
4. 試列記硝酸對於下列金屬的作用:

金 銀 銅 鐵 錫 鉛

5. 有不純的硝石,以其60克製得硝酸,全部溶解於水,乃得1升的水溶液.今取其中的20 cc.施行滴定試驗,則須1N.的NaOH溶液13.2 cc.試求此硝石中所含的硝酸鈉的百分率.



第二十二章　氰　空中氮的固定

§155. 氰的製取和性質

氰(Cyanogen) C_2N_2 爲氮通過電弧間，與碳化合的一種氣體，實驗室中的製法，多加熱於氰化汞以生成：

$$Hg(CN)_2 \longrightarrow Hg + C_2N_2\uparrow$$

或加熱於硫酸銅與氰化鉀的混合溶液而製得：

$$2CuSO_4 + 4KCN \longrightarrow 2K_2SO_4 + Cu_2(CN)_2 + C_2N_2\uparrow$$

氰係無色而具桃仁臭的氣體，具劇毒，可燃，舉紫色焰，生成二氧化碳與氮：

$$C_2N_2 + 2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + N_2$$

氰的性質與氯相仿，能與鹼金屬直接化合成氰化物，氰化銀也是白色，不溶於水、稀酸和氨水的化合物.

氰的重要化合物，有氰化鉀、氰化鈉等等，都具劇毒，可用作殺蟲劑，此外尚有鐵氰化鉀、亞鐵氰化鉀等，爲分析上重要的試劑.

§156. 氰化氫

以氰化物與稀硫酸作用，再經蒸餾，便製得氰化

氫(Hydrogen cyanide),其結構式爲 H－C≡N.

$$KCN+H_2SO_4\longrightarrow KHSO_4+HCN$$

氰化氫的水溶液,是一種具有極毒的揮發性液體,名氫氰酸(Hydrocyanic acid),呈弱酸性反應.

§157. 空中氮的固定

從前面幾章所記述的氮的化合物的用途看來,氮化合物與人生的關係是何等的密切呢!染料、肥料、炸藥、醫藥、人造冰……,都要用到氮的化合物.可是氮的化性不活潑,不易與他種元素直接化合.空氣中雖有無盡藏的氮,但是以前製造化合物,却不得不依賴天產硝酸鹽類.智利秘魯的硝石礦藏固然很豐富,德國也有一些硝石礦,此外,製取煤氣時,亦有氨的副產,但是所供難應所求,並且也有消竭的一天.所以近來各國的化學家能夠克服困難,設法自空氣中取氮,以製硝酸和氨,實是工業上的極大進步.任何國家無論平時或戰時,都少不了氮化合物,何況我國少有硝石的礦產,空中氮的固定工業更是不可少哦!

§158. 電弧法

使氮直接氧化,生成氮的氧化物,再溶於水中,製得硝酸,這種方法係1905年挪威的柏克蘭得(Birkeland)和愛得(Eyde)所發明.在高温度下,氧與氮可直接化合而成一氧化氮:

$$N_2+O_2\longrightarrow 2NO$$

但在較低温度時仍要分解成氧和氮.在3200°C,約可得4.43% 的一氧化氮.裝置略如圖62,當電爐 B 通以強

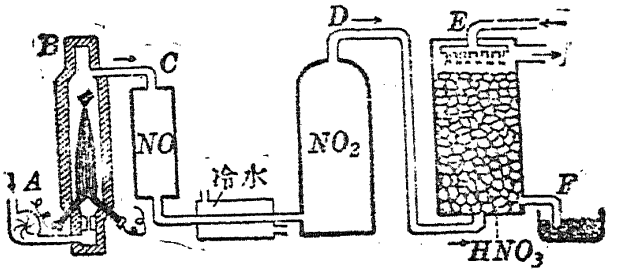


圖 62. 製造硝酸的一種裝置

電流時(約 600 安培, 5500 伏特), 就在電極間生成半圓形的電弧. B 中並裝有強電磁鐵, 使電弧的焰擴大. 此時由喇筒 A 處通送空氣過電弧(熱度約高 3000°), 於是氮氧就直接化合, 生成一氧化氮. 導此氣體入冷却室 C 中, 使急速冷却到約 1000°, 那末其中約含一氧化氮 2%, 再導入氧化室 D 中, 急冷至 620° 以下, 俾與空氣中的氧化合, 生成褐色的二氧化氮. 在吸收塔 E 的頂上噴下如霧的水點, 使吸收二氧化氮, 就得到約 50% 的硝酸, 導此硝酸至 F 中, 使與碳酸鈣作用, 就得能溶於水的硝酸鈣, 如下式所示:

$$2HNO_3+CaCO_3\longrightarrow Ca(NO_3)_2+H_2O+CO_2$$

硝酸鈣在挪威出量甚多, 所以又名挪威硝石, 可以用作肥料, 或製造硝酸和硝酸鹽.

採用此方法時, 需要極大電力, 所以祇適用於有豐富的電力的地方, 像挪威等國, 有豐富的水力可以發電, 這種工業很發達. 除柏愛二氏法外, 尚有射恩柏爾

氏(Schönberr)法和保林氏(Pauling)法等,都無非應用電力使氧氮直接化合,祇是電極的裝置法不同罷了.

§159. 氰胺法(Cyanamid process)

1899年德國的佛朗克(Frank)和卡羅(Caro)兩氏發明了這種方法:在電爐內加熱焦炭與生石灰,便得二碳化鈣:

$$CaO+3C\longrightarrow CaC_2+CO$$

強熱二碳化鈣約到1100°,然後通入由液態空氣分得的氮,那末氮就被二碳化鈣所吸收,生成氰氨基化鈣(Calcium cyanamide):

$$CaC_2+N_2\longrightarrow CaCN_2+C$$

這時生成的混合物,約含氰氨基化鈣60%,是灰色塊狀物質,叫做含氮石灰(Nitrolime),是一種氮肥料.含氮石灰在11氣壓,180°C下,通以水蒸汽時,可生成氨:

$$CaCN_2+3H_2O\longrightarrow CaCO_3+2NH_3$$

通常使硫酸吸收所生的氨,製成硫酸銨$(NH_4)_2SO_4$或使得到的氨再經氧化作用,以製硝酸.

§160. 合成氨法

1907年德國哈柏(Fritz Haber, 1868—1934)發明使

氮和氫直接化合,以製氨的方法,工業上現時採用本法的最多.混合氮和氫後,溫度低難起化合作用,溫度過高(大於700°),氨又將起分解.是以祇有不甚高的溫度始可,但產量不富;據哈柏氏研究,用 200 氣壓的壓力,在 500°C 時,並用鐵或鈾爲催化劑,成績最佳.哈柏氏由液態空氣分得氮,由水煤氣分得氫,而後將氨合成.工廠中的儀器,均用不含碳的鉻鋼製成,以免氫與鋼中的碳作用,而破壞鋼質.現時所用催化劑,係鐵及鋁鉀的氧化物(§182).本法中約可有40%的氫氮合成了氨.其後,法國克勞第(George Claude)改良本法,增加壓力至1000氣壓.

把得到的含氨約8%的空氣,熱到 300°C,通過鉑墨時,就有一氧化氮發生:

$$4NH_3+5O_2\longrightarrow 4NO+6H_2O$$

一氧化氮受空中的氧的氧化作用,再溶於水中,就得到硝酸:

$$4NO+3O_2+2H_2O\longrightarrow 4HNO_3$$

這使氨經氧化作用,製得硝酸的方法,係德國俄斯特發爾特氏(Wilhelm Ostwald, 1853—1932)所發明.

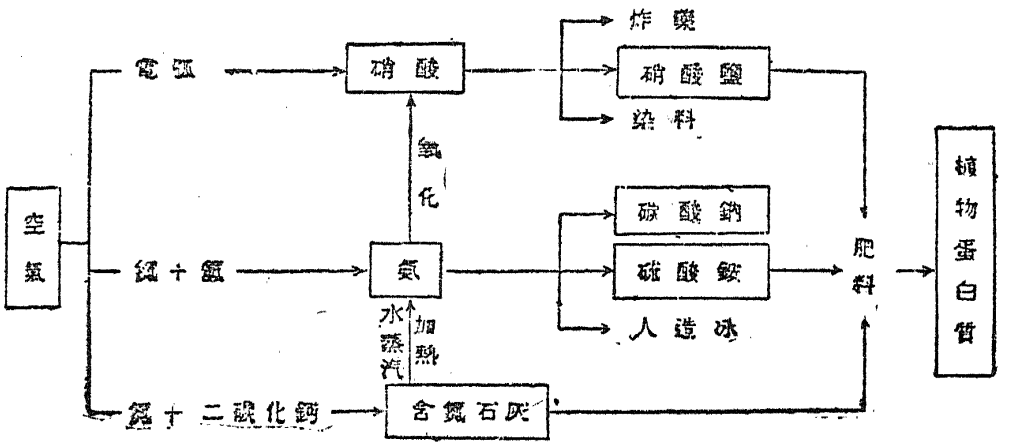


圖 63. 空中氮的固定

§161. 氮肥料

植物生長,最需要的是下列十種元素:

氮、磷、鉀、碳、氫、氧、硫、鈣、鐵、鎂

此外還需要微量的錳、鋅和硼.這許多元素除了天然供給之外,欲求作物生長良好,不得不人工加入一些肥料(Fertilizers)到土壤中.人工所施肥料,通常是氮化合物、磷鹽和鉀鹽.

至於氮化合物,土壤中天然存在銨鹽和硝酸鹽,此外,有數種細菌,能直接利用空氣中的氮,以合成氮化合物.至於人工肥料中的重要氮肥料有:

(1) 硝酸鈉:——善溶於水,易爲植物吸收.

(2) 硫酸銨:——不易爲植物吸收,但經土壤中的細菌的氧化作用變爲硝酸鹽,始可爲植物所消化.

(3) 硝酸鈣:——易溶,可爲植物直接吸收.

(4) 含氮石灰(§159):——在土壤中與水作用,經複雜變化,成爲碳酸鈣及氨,今示簡式如下:

$$CaN\cdot CN+3H_2O\longrightarrow CaCO_3+2NH_3$$

於是可爲植物所吸收.但此物有毒,用時宜注意.

此外天然含氮的有機物,可以用作肥料的,有菜子餅、獸血粉、骨粉、角粉、皮革粉等.

據實驗結果,氮對於植物主要的功用爲:

(1) 增加植物生長的速度.

(2) 使植物的莖葉呈深綠色.

習　題

1. 試比較"氰"與"氨"的性質.

2. 自空中氮的固定法可製成的主要肥料爲何?試簡述各製法,並用方程式表示其重要反應.

第二十三章　磷、砷、銻、鉍及其化合物

磷

磷 P，原子量 31.04，原子價 III，V，熔點 44.1°，
沸點 280°，比重〔黃磷〕1.82，〔紅磷〕2.20.

§162. 磷的存在

磷 (Phosphorus) P_4 容易同其他物質化合，故少天然游離存在. 1669 年，德國煉金術士布朗德氏 (Hennig Brand) 最初由人尿製得. 磷灰石〔$Ca_3(PO_4)_2$〕是地殼中主要的磷礦. 尙有動物骨骼、神經、腦髓、尿糞裏以及植物的果實裏所含的各種磷酸鹽. 所以磷化合物在自然界中分佈相當的廣.

§163. 磷的製法

把磷礦、砂、焦炭的混合物，放在電爐 (圖 64) 中的 A 處，然後經螺旋運輸器 B 漸漸送到爐內

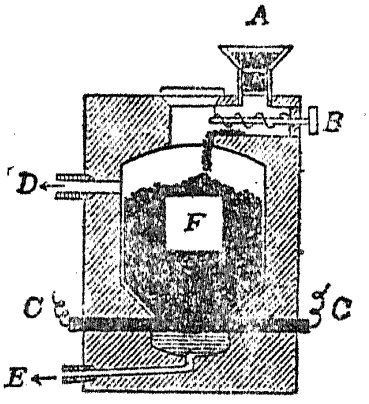


圖 64. 磷的製錬

F, 當電極 C 通有電流時, 卽發生強熱, 這樣可使磷礦受到碳的還原作用, 而起下列的變化:

$$2Ca_3(PO_4)_2+6SiO_2+10C\longrightarrow 6CaSiO_3+10CO+P_4$$

這時生成的磷蒸氣由 D 口導出(勿與空氣相觸), 含有碳等雜質. 可先置於二氧化碳*中, 施行水汽蒸餾, 把他精製; 然後再導到模型中, 在冷水裏凝固, 範成棒狀. 這樣得到的磷, 是帶着黃白色的蠟狀物, 叫做黃磷或白磷 (White phosphorus), 至於爐中的礦滓, 可由門 E 取出.

黃磷在密閉的磁器中, 隔斷空氣, 保持 250° 的溫度, 加熱數日, 再徐徐冷却, 可製得紫紅色粉末. 若加微量的碘爲催化劑, 則在 180° 時變化已可加速. 這是黃磷的同素異形物, 名曰紅磷 (Red phosphorus).

§164. 磷的性質

黃磷和紅磷的性質, 差異極大. 黃磷通常是黃白色, 半透明的晶體, 比重 1.83, 在常溫下 (15°) 是一種質脆的蠟狀物; 倘熱到 44.4°, 卽熔融成黃色液體, 到 280°, 就沸騰而生無色惡臭氣體. 不溶於水, 但易溶於二硫化碳、苛性鈉或苛性鉀的溶液中. 黃磷有劇毒, 0.1 克卽

* 置於二氧化碳中, 所以防磷蒸氣與空氣中的氧作用, 而生 P_2O_5.

足致人死命;又由磷所致火傷,頗難治愈.黃磷的燃點極低(約60°),常溫時在空氣中易起自燃現象,所以應當貯藏水中.與氧極易化合,生成五氧化二磷P_2O_5,因而黃磷是強還原劑.置黃磷於暗處,緩緩氧化,即發藍色微光,稱曰磷光(Phosphorescence).*

紅磷的性質,較黃磷的安定,爲紫紅色無定形粉末.比重2.15,熔點600°,不溶於水或二硫化碳等中,紅

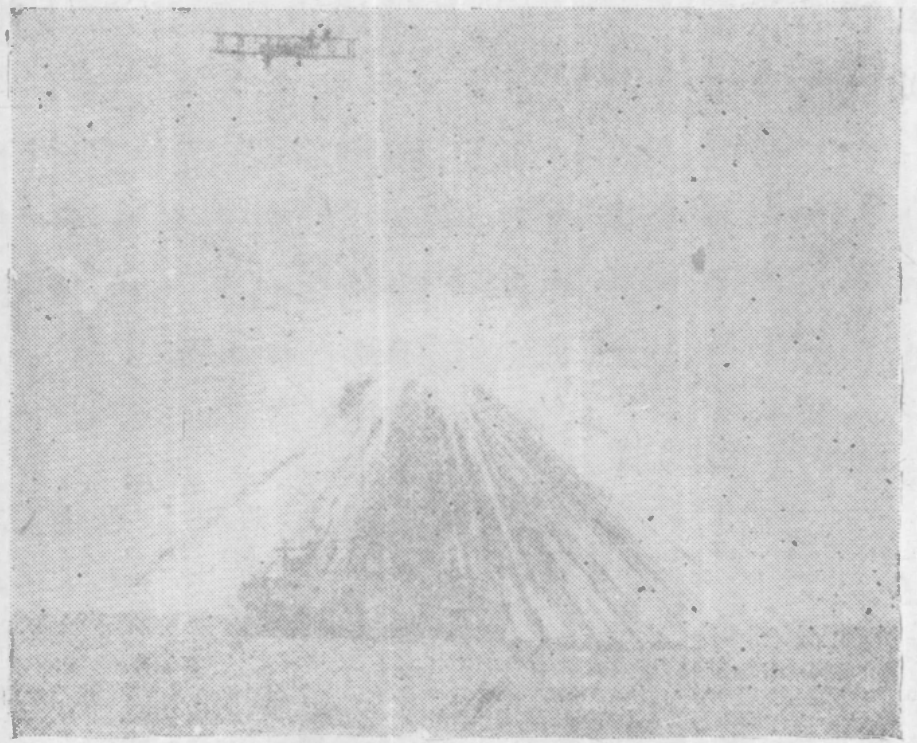


圖 65. 由飛機拋下'含磷燃燒彈'以轟炸軍艦

*像磷氧化時的發光,係因化學變化而游離的能,以光能的形式顯示的,叫做化學發光(Chemiluminescence).

磷無毒，露置空氣中也無變化，但遇到初生氧以後，即在常温時亦能起氧化作用，生成五氧化二磷．其燃點相當高，在260°，把牠放在密閉器中熱到290°，急冷其蒸氣能變成黃磷．

磷易發火，故其主要用途爲製造火柴．此外，軍事上用的燃燒彈，縱火材料中，常採用黃磷．

§165. 火柴

火柴已成日常生活的要品，攜帶方便，發火簡單，較之古代鑽木取火，眞不可同日而語．火柴有兩類：

(1) **摩擦火柴** 主要的部分有二，即(a)**軸木**和(b)**火柴頭**．軸木的製造，是把白楊樹木剖成細枝，先浸在硫酸鋁等鹽溶液中，再浸在石蠟溶液中而成．火柴頭的製法，把軸木的一端蘸浸二氧化錳(或氯酸鉀和硝石等氧化劑)、黃磷、膠、和色素的混合液，乾後即成．膠可使磷等附着軸木，並防黃磷的容易氧化．當火柴頭在任意的糙面上摩擦時，其摩擦熱使黃磷發火，二氧化錳等氧化劑能助磷的燃燒，而塗蠟的軸木能延移燃燒的火，以便應用．但黃磷蒸氣甚毒，故近世已用無毒的三硫化四磷P_4S_3，以代黃磷．

(2) **安全火柴** 安全火柴的主要部分有三：(a)軸

木，其製法與上述黃磷火柴相同；(b)火柴頭，係氯酸鉀(或二氧化錳等氧化劑)、硫黃(或三硫化二銻等燃燒劑)、膠(固着劑)等的混合物；(c)摩擦面，附裝火柴匣上，係紅磷(發火的物質)、三硫化二銻(燃燒劑)、玻璃粉(或細砂，供摩擦用)、膠等的混合物．當軸頭與摩擦面摩擦時，所生的摩擦熱使一部分紅磷蒸發而着火，於是使火柴頭上的燃燒劑(硫)得到氧化劑的助力而燃燒，漸延及於塗蠟的軸木上．此種火柴，既無毒質，且在其他糙面上摩擦時，不能生火，所以得到安全火柴(Safety match)的特稱．

§166. 磷化氫

磷化鈣與水接觸時，能生成磷化氫(Hydrogen phosphide，或 Phosphine)PH_3：

$$Ca_3P_2+6H_2O\longrightarrow 2PH_3+3Ca(OH)_2$$

苛性鹼的濃溶液中，加入黃磷，徐徐加熱(圖 66)，也有磷化氫發生：

$$4P+3KOH+3H_2O\longrightarrow PH_3+3KH_2PO_2$$

這時製得的氣態磷化氫(PH_3)，恆與在空氣中易起自燃的液態磷化氫(P_2H_4)伴生，故發生器中須預

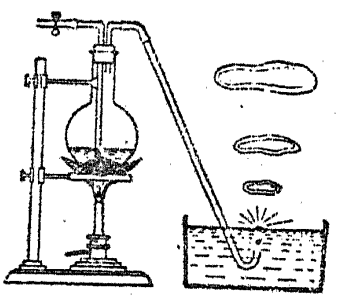


圖 66. 磷化氫的發生

將空氣排除,而充以煤氣或二氧化碳.

磷化氫係無色而有毒的氣體,且具有腐魚的惡臭,難溶於水,可用排水法(如氫的製取)捕集.冷至 −86°,凝爲無色液體;冷至 −133° 則凝爲固體.磷化氫易氧化,生成五氧化二磷,但在空氣中則不能自燃.

$$2PH_3+4O_2\longrightarrow P_2O_5+3H_2O$$

如圖 66 所示,發生的磷化氫,因雜有易起自燃的液態磷化氫,逸出水面時能燃燒而形成五氧化二磷的白烟輪圈.

§167. 氯化磷

磷易與鹵素化合,生成種種鹵化磷 (Phosphorus halide). 至於磷的氯化物,重要的有下述兩種:

(1) 三氯化磷 磷能與乾燥的氯化合,若氯量不多,則成三氯化磷 (Phosphorus trichloride)PCl_3:

$$P_4+6Cl_2\longrightarrow 4PCl_3$$

三氯化磷係無色液體,沸點 76°,易溶於水,生成亞磷酸 (Phosphorus acid) 和氯化氫. 故三氯化磷露置空氣中時,劇烈發烟.

$$PCl_3+3H_2O\longrightarrow H_3PO_3+3HCl$$

(2) 五氯化磷 更通乾氯於三氯化磷即得五氯化磷 (Phosphorus pentachloride) PCl_5, 係微黃色固體,加熱則昇華,熱至 140° 以上則起離解作用:

$$PCl_5\rightleftharpoons PCl_3+Cl_2$$

五氯化磷的吸溼性極大,吸水生成磷酸,可用作乾燥劑.

$$PCl_5+4H_2O\longrightarrow H_3PO_4+5HCl$$

§168. 五氧化二磷

燃燒磷於氧或空氣中，即生五氧化二磷 (Phosphorus pentoxide) P_2O_5*，又名磷酐 (Phosphoric anhydride).

$$P_4+5O_2\longrightarrow 2P_2O_5$$

五氧化二磷通常爲白色粉末狀固體，吸水性極強，可用作氣體的乾燥劑，有時並對化合狀態的水呈脫水作用. 加水於五氧化二磷，即熱烈化合而生成下列的三種磷酸：

$$P_2O_5+H_2O\longrightarrow 2HPO_3 \text{ (偏磷酸)}$$

$$P_2O_5+2H_2O\longrightarrow H_4P_2O_7 \text{ (焦磷酸)}$$

$$P_2O_5+3H_2O\longrightarrow 2H_3PO_4 \text{ (正磷酸)}$$

§169. 磷酸

磷酸的種類極多，其中以正磷酸 (Orthophosphoric acid) H_3PO_4 最普通而安定.

正磷酸通常由稀硫酸對磷酸鈣作用，蒸發其水溶液而製得：

$$Ca_3(PO_4)_2+3H_2SO_4\longrightarrow 3CaSO_4+2H_3PO_4$$

---

*據測得的五氧化二磷蒸氣的分子量，其分子式應爲 P_4O_{10}.

溶磷於濃硝酸中,加熱蒸發其溶液,亦可製取:

$$3P_4+20HNO_3{}^*+8H_2O\longrightarrow 20NO+12H_3PO_4$$

正磷酸純粹者係無色晶體,易溶於水,呈弱酸性反應.正磷酸係三鹽基度酸,因而金屬的磷酸鹽當有三種,如

鈉鹽 (a) NaH_2PO_4 (b) Na_2HPO_4 (c) Na_3PO_4,

鈣鹽 (a) $Ca(H_2PO_4)_2$ (b) $CaHPO_4$ (c) $Ca_3(PO_4)_2$.

鈉、鉀等鹼金屬的磷酸鹽,皆能溶於水.鈣等鹼土金屬的磷酸鹽,如(a)能溶於水,但(b)和(c)則不溶於水,而能溶於酸中.其餘金屬的磷酸鹽皆不溶於水,而能溶於酸.加鉬酸銨 $(NH_4)_2MoO_4$ 的濃硝酸溶液於磷酸或磷酸鹽中,然後加熱,即生黃色沉澱的磷鉬酸銨 $(NH_4)_3PO_4\cdot 12MoO_3\cdot 4H_2O$;或加醋酸鈉、硝酸銀於磷酸鹽溶液中,能生黃色磷酸銀(Ag_3PO_4)沉澱,這乃是磷酸根良好的檢驗法.

蒸發正磷酸的水溶液,即得糊狀液體.熱至215°,即變爲焦磷酸(Pyrophosphoric acid)$H_4P_2O_7$.加硝酸銀於焦磷酸,則生成白色焦磷酸銀 $Ag_4P_2O_7$ 的沉澱,與正磷酸不同.更强熱焦磷酸,可得偏磷酸(Metaphosphoric acid) HPO_3,乃是冰狀固體,又名冰磷酸(Glacial phosphoric acid),能使蛋白質的溶液凝固,藉此可與他種磷酸區別.

試　　藥	正磷酸	焦磷酸	偏磷酸
$AgNO_3$	黃色沉澱	白色沉澱	白色沉澱
蛋白質溶液	不　　凝	不　　凝	凝　　固

*硝酸不可過濃,比重不可超過1.2,否則反應過激,效用全失.如用稀硝酸亦可,但宜加少量的碘以爲催化劑.

§170. 磷酸鹽肥料

磷酸鹽中最重要的是磷酸鈣(Calcium phosphate)$Ca_3(PO_4)_2$,構成磷礦(磷灰石)和動物骨骼的主要成分.植物生長時,需要磷酸鹽做養分,但是土壤中所含的磷酸鹽往往很少,因而磷酸鹽類也是種重要肥料.磷酸鈣不溶於水,假使用作肥料,不易被植物的根所吸收,通常加硫酸於磷灰石或骨灰等中,以生成可溶性的酸式磷酸鈣$Ca(H_2PO_4)_2$和硫酸鈣($CaSO_4$)的混合物,方能用作肥料.這種肥料,叫做過磷酸石灰(Superphosphate of lime),有如下式所示:

$$Ca_3(PO_4)_2+2H_2SO_4\longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2+2CaSO_4$$

富有磷與氮質的骨粉,及腐敗的魚類,也可用做磷肥.磷對於植物的生長,據農學家之實驗,有下列功用:

1. 種苗的根鬚,受其刺激作用,可以速長.
2. 提早果類及種子的成熟時期.
3. 增加種子的收成.
4. 磷爲植物細胞原形質的重要成分.

砷

砷 As, 原子量74.91, 原子價III,V,
昇華性, 沸點615°, 比重5.73

§171. 砷

砷(Arsenic),天然產出的游離單體很少,大都含於雄黃(Realgar)As_2S_2,雌黃(Orpiment)As_2S_3,毒砂(Arsenopyrite. 砷黃鐵礦)FeAsS等等礦物之中.

「製法」 在隔絕空氣處,強熱砷黃鐵礦,則有砷游

離而昇華：

$$4FeAsS \longrightarrow As_4 + 4FeS$$

[物性] 砷是一種灰白色，有金屬光澤，質脆的晶體，爲電的良導體．比重是5.7，受熱則昇華，而成黃色蒸氣．砷亦有同素異形物．砷的蒸氣在暗處受液態空氣的驟冷作用，即凝成黃色固體，名叫黃砷 (Yellow arsenic)．黃砷能溶於二硫化碳中，性不安定，加熱或在日光下易變成金屬光澤的砷．

[化性] 強熱砷於空氣中，舉藍色焰，生成三氧化二砷 (As_2O_3)．砷又能與氯直接化合，生成氯化砷 $AsCl_3$，爲一種油液狀的無色液體．砷極毒，砷化物也都有毒．鉛中混有微量的砷 (0.5%) 時，硬度可增加，在製造砲彈時要應用．

§172. 砷化氫

砷化物受到初生氫的還原作用，能生成砷化氫 (Hydrogen arsenide 或 Arsine)，例如：

$$As_2O_3 + 12[H] \longrightarrow 2AsH_3 + 3H_2O$$

砷化氫係無色氣體，具大蒜臭，有劇毒，吸入數立方厘米，即可致死．加熱時，即有砷游離；點火則呈淡藍色焰，生成三氧化二砷的白烟：

$$4AsH_3 \longrightarrow As_4 + 6H_2$$

$$2AsH_3 + 3O_2 \longrightarrow As_2O_3 + 3H_2O$$

砷化氫焰接觸冷瓷面時，則有一部分砷游離，附着瓷器表面，形成砷鏡 (Arsenic mirror)．砷鏡易以漂白粉溶液溶去．應用此等性質，可檢出微量的砷或砷化物的存在．此法首由馬什氏 (Marsh) 發見，世稱**馬什氏試驗法** (Marsh's test)．

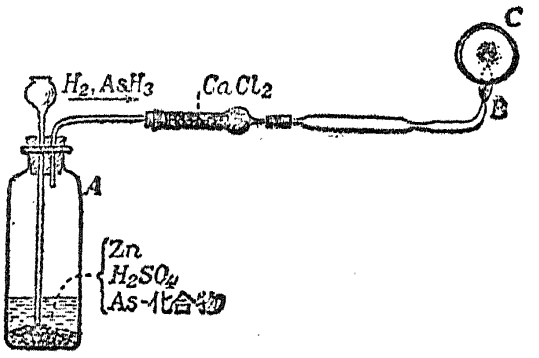


圖 67. 馬什氏試驗法裝置

如圖 67 的裝置，瓶 A 置入鋅和稀硫酸，使氫發生．然後把檢驗的物質由漏斗中倒入，假使其中含有砷或砷化物，那末受到瓶中初生氫的作用，即能發生砷化氫的氣體．將發生出來的氣體，通過充有氯化鈣的一管，經過乾燥作用，然後在 B 處把逸出的氣體點火，這時速取冷的白瓷面 C 和火焰接觸，檢驗有無砷鏡現出，再用漂白粉的新鮮溶液檢驗是否可把砷鏡溶去．假使現有砷鏡，並溶於漂白粉液中，即可斷定檢驗物質中一定含砷．

§173. 三氧化二砷

燃砷於空氣中，或燃砷黃鐵礦等砷礦亦可，即得**三氧化二砷** (Arsenic trioxide) As_2O_3，又名**亞砷酐** (Arsenious anhydride) 的蒸氣．

$$As_4 + 3O_2 \longrightarrow 2As_2O_3$$

Szechuan University

$$2FeAsS+5O_2\longrightarrow Fe_2O_3+As_2O_3+2SO_2$$

導氣體於冷却室使其凝固，然後再用昇華法精製之．三氧化二砷係白色結晶狀固體，俗稱砒霜．比重3.7，在200°時昇華，此物有猛毒，吃下0.06克，卽足致命．以三氯化鐵、氨水新製得的三氫氧化鐵解之，使能溶性的砷化物，變爲不溶性的亞砷酸鐵($FeAsO_3$)．三氧化二砷微溶於水，成**亞砷酸**(Arsenious acid)：

$$As_2O_3+3H_2O\longrightarrow 2H_3AsO_3$$

三氧化二砷若溶於強酸中，性質也同普通金屬的氧化物，而生成砷鹽：

$$As_2O_3+6HCl\longrightarrow 2AsCl_3+3H_2O$$

但溶於鹼中，性質則和普通非金屬的氧化物一樣，能成亞砷酸鹽：

$$As_2O_3+6NaOH\longrightarrow 2Na_3AsO_3+3H_2O$$

像三氧化二砷等，兼具非金屬及金屬化合物的性質的，叫做**兩性化合物**(Amphoteric compound)．

三氧化二砷受熱昇華之後，觸着高錳酸鉀等氧化劑，卽受氧化作用而生成**五氧化二砷** (Arsenic pentoxide)，成爲白色玻璃狀粉末．

$$As_2O_3+2[O]\longrightarrow As_2O_5$$

三氧化二砷在製造'六〇六'(Salvarsan)時用之，在

漂染工業上,有時也用作媒染劑;此外並用作殺鼠劑,以及木材、動植物的防腐劑.

§174. 砷酸

三氧化二砷微溶於水,生成亞砷酸,呈弱酸性反應.亞砷酸僅能存在於溶液中;砷的氧化物大概由其溶液結晶析出;但亞砷酸鹽,性質頗安定.滴加硝酸銀於亞砷酸溶液中,即能生成黃色的亞砷酸銀 Ag_3AsO_3 沉澱.

滴硝酸於亞砷酸中,再加熱蒸發,可得砷酸(Arsenic acid)H_3AsO_4,其反應如次:

$$3H_3AsO_3+2HNO_3\longrightarrow 3H_3AsO_4+H_2O+2NO$$

低溫時,砷酸能生成 $2H_3AsO_4\cdot H_2O$ 的晶體,甚溶於水,酸性亦較亞砷酸强,加硝酸銀於砷酸中,能生成紅棕色的砷酸銀 Ag_3AsO_4 沉澱.

砷酸與正磷酸相似,熱至180°C則生焦砷酸(Pyroarsenic acid) $H_4As_2O_5$;更加至200°C以上的强熱,能生成偏砷酸(Metaarsenic acid),其分子式爲 $HAsO_3$.

銻

銻 Sb, 原子量 121.77, 原子價 III,V,
融點 630°, 沸點 1635°, 比重 6.68 (25°)

§175. 銻

銻(Antimony)很少由天然游離產出,多與硫結合,形成輝銻礦(Stibnite) Sb_2S_3.我國銻的產量冠於世界*,

* 參考田三立編銻與銻業(商務).

礦床散佈湘、粵、川、桂、滇、黔各省，尤以湖南新化縣錫礦山蘊藏最多．銻於1450年由杜爾屯氏(Johann Thölden)所發現．

[製法] 拌鐵屑於輝銻礦中，加熱熔融，即可使礦石還原：

$$Sb_2S_3+3Fe\longrightarrow 2Sb+3FeS$$

或先在空氣中灼熱礦石，製成三氧化二銻，然後再加木炭以還原氧化物，將銻取出：

$$2Sb_2S_3+9O_2\longrightarrow 2Sb_2O_3+6SO_2$$

$$2Sb_2O_3+3C\longrightarrow 4Sb+3CO_2$$

[物性] 銻通常是銀白色金屬光澤的晶體，質脆，比重6.62，熔點630°，沸點1635°．此外銻尚有兩種不安定的同素異形物，即黑銻和黃銻．(a)使銻的蒸氣，驟受冷凝，能生成黑銻，比重5.3，易變爲金屬狀銻．(b)將銻化氫冷到－90°，混以含有臭氧的氧時，可得黃銻．黃銻能溶於二硫化碳中，性質最不穩定，遇光即成黑銻．

如用鉑作陰極，銻作陽極，而電解三氯化銻的鹽酸溶液，則有黃銻與三氯化銻的固溶體(Solid solution)附着於鉑極．這種銻爲無定形，比重爲5.78，較普通金屬銻小，其中所含三氯化銻，最多時達11%；及受打擊、磨碎、或加熱至200°以上時，即能發光熱而爆發，故有

爆性銻(Explosive antimony)的名稱.爆性銻係哥爾氏(Gore)所發見.

[化性] 在空氣中加熱銻粉,則舉藍白色焰而燃,與氧化合,生成三氧化二銻.銻能與鹵素直接化合,與氯作用時,且伴起火花.銻對於稀酸無作用,但能爲濃硝酸、濃硫酸所氧化,生成銻鹽.溶於濃鹽酸中時,發生氫而成銻鹽.用途可製合金,如活字金、軸承等.

§176. 銻化氫

三氯化銻受到初生氫的作用,能生成銻化氫(Hydrogen antimonide 或 Stibine):

$$SbCl_3+6(H)\longrightarrow SbH_3+3HCl$$

製取時可仿照製砷化氫的方法,應用氫發生器.

銻化氫係微臭無色氣體,具劇毒,熱至200°以上,能離解爲銻與氫.點火時,舉綠白色焰,生成三氧化二銻,如下式所示:

$$2SbH_3+3O_2\longrightarrow Sb_2O_3+3H_2O$$

應用馬什氏法(§172)檢驗銻化物,可有銻鏡(Autimony mirror)附着冷瓷面,但銻鏡不能用漂白粉溶液洗去,與砷鏡不同,利用這種現象,可以檢出微量的銻的存在.

§177. 三氧化二銻和銻酸

燃銻於空氣中,卽生黃白色、甚易昇華的三氧化二銻(Antimony trioxide) Sb_2O_3 固體,其性質和三氧化二砷相類似,微溶於水,能生成亞銻酸(Antimonious acid) H_3SbO_3,惟酸性極弱.三氧化二銻亦係兩性化合物,對於酸和鹼的作用,與氧化砷彷彿.

銻的酸類也有多種,同砷的酸類相似.銻酸鹽的種類極多,其中有吐酒石 (Tartar emetic) $2[K(SbO)C_4H_4O_6]\cdot H_2O$, 在醫藥上爲貴重嘔吐劑 (§ 255).

鉍

鉍 Bi, 原子量 209, 原子價 III, V,
融點 271°, 沸點 1450°, 比重 9.78 (20°)

§ 178. 鉍

鉍 (Bismuth) 於 1753 年由琪奧夫勞氏 (Claude Geoffroy) 所發現,有游離產出的單體,但其主要的礦石是輝鉍礦 (Bi_2S_3), 製鍊之法,與鍊銻相似.

[物性] 鉍是稍帶紅色而有光澤的金屬,外形似銻,質脆.

[化性] 在空氣中燃燒,則生三氧化二鉍 (Bismuth trioxide) Bi_2O_3, 常温時頗安定.鹽酸或硫酸對鉍的作用很小.但硝酸能使鉍溶解而生成硝酸鉍.鉍的金屬性較銻顯著,不能生成酸類.鉍化物中也沒有兩性化合物.鉍的氫氧化物,呈鹼性.

§ 179. 硝酸鉍

溶鉍於硝酸中,即得硝酸鉍 (Bismuth nitrate) $Bi(NO_3)_3$. 溶於多量水中,則起水解作用生成白色鹼式硝酸鉍 $Bi(OH)_2NO_3$ 的沉澱,通常叫做次硝酸鉍 (Bismuth subnitrate), 醫藥上用作創傷的撒布藥、胃病的止痛藥等,並供製造化妝品時用. 茲列硝酸鉍水解的

方程式如下:

$$Bi(NO_3)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Bi(OH)_2NO_3 + 2HNO_3$$

§180. 氮族元素

氮、磷、砷、銻、和鉍五元素,化學性質相類似,化合物的組成亦多相同(大部都成爲三價、五價的化合物),同屬於氮族元素(Nitrogen family elements).

本族元素的性質也隨原子量的次序(氮14,磷31,砷75,銻120,鉍209)而逐漸變化.氮和磷純粹是非金屬元素,其氧化物易溶於水生成酸類,而硝酸較磷酸強.砷與銻兩元素兼具金屬與非金屬元素的性質,其氧化物難溶於水,而兼呈弱酸和弱鹼的性質,係兩性化合物.鉍則純係金屬元素,祇能形成鹽基.氮族元素中,原子量愈小的元素的氫化物(鉍無氫化物),愈是安定,愈大的,受熱時愈易離解.

習 題

1. 試列成一表,比較黃磷和紅磷性質的異同.
2. 試記述製造安全火柴時應用的原料,並說明生火的原因.
3. 過磷酸石灰是什麼?如何製造?有什麼功用?
4. 試說明實驗室中應用馬什氏法檢驗銻化物時的方法.
5. 試用化學方程式表示三氧化二銻所呈現的兩性化合物的作用.
6. 試比較磷酸和砷酸的異同.

第二十四章　催化作用

§181. 催化劑

實驗室中製取氧時，以氯酸鉀單獨加熱，作用極緩；如加入二氧化錳，則氧發生的速率立即增加，但二氧化錳的組成，在這個反應中，始終不曾改變(§26)．所以二氧化錳的作用，僅在促進氯酸鉀的分解而已．

在化學反應的進行中，加入一種特殊物質，即可改變化學反應的速率，而其自身並未變化，則此物質即稱做**催化劑**(Catalytic agent 或 Catalyser)，如上述的二氧化錳是．此種作用謂之**催化作用** (Catalytic action 或 Catalysis)．

催化劑對於化學變化的影響，凡能促進反應的速率的，稱爲**正催化劑** (Positive catalyser)．製硫酸中所用的鉑粉，即具此類性質．但又有能減低或抑制反應的進行的，如酸類和尿素等能減退過氧化氫的分解速度，二苯胺(Diphenylamine)及凡士林可以減弱硝化纖維火藥的分解作用，這稱爲**負催化劑** (Negative cata-

lyser), 或阻化劑 (Retarder). 大部分的催化作用,均屬於前一種.又如氮和氫等在常温時,難起化合的現象,若利用適宜的催化劑,即得助其起作用(§160).所以催化作用在化學工業的發展上,實具有莫大價值.

有時兩種或兩種以上的物質發生反應,其所生成的新物質中,有一種表現着催化劑的功用,便在這時改變了反應的速率.這種物質特名曰自動催化劑 (Auto-catalyst). 例如銅溶解於稀硝酸中,初極緩慢,漸次反應加速,這就因爲反應生成物中的氮的氧化物具有催化劑的作用.

§182. 催化作用

就一般而論,催化劑所生的加速影響,是同加高温度的作用相似.所以在低温時,若反應物質受了催化劑的助力,是與保持在高温時有相同的效果.但催化劑的本身,並不是'能'的供給者,讀者必須瞭解.例如在收熱的反應中,倘不加入外能,縱有催化劑存在,亦無法催動其變化的進行.在可逆反應中,催化劑的存在,對於平衡狀態,並不發生影響,即不能使平衡移動.催化劑祇能使反應達到平衡,時間上比較短促而已.

有多數絕少化合力的元素,若在高熱時經特殊

金屬的粉末的催化作用,即可令其化合,鉑、銅、鐵和鎳等均具此類功用,尤以鉑粉爲最敏.所謂鉑石棉,即將石棉浸入氫氯鉑酸溶液中,取出加熱,

$$H_2PtCl_6 \longrightarrow 2HCl + 2Cl_2 + Pt\downarrow$$

鉑粉即附集在石棉上,其所以有催化作用的發生,大概因能吸附氣體,使變成初生態的原子,而間接促進反應的速度.

§183. 工業化學上的應用

在工業化學上應用催化劑的地方特多,茲略舉數例以示一斑.

(a) 硫酸的製造

製硫酸的接觸法中,鉑粉可令空氣中的氧成初生態的現象,再與 SO_2 化合.

$$S + O_2 \xrightarrow{\text{燃燒}} SO_2 + [O] \xrightarrow{\text{鉑粉}} SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

上式中 $SO_2 + [O] \longrightarrow SO_3$ 的反應極慢,在工業上不用鉑粉則不能製出大量的硫酸.此外,又在鉛室法中,則用氮的氧化物促起二氧化硫的氧化作用(§ 122). 氮的氧化物在本法中,是站在催化劑的地位.

(b) 哈柏氏氨的合成法

氮與氫混合,加 200 氣壓,通電花熱至 550°C 後,則化合而成氨;體積時所成者僅達 12%;倘加以適當的催化劑及助化劑(Promo-

ter)*, 即在50氣壓之下,已能發生多量的產品.

在此法中所用催化劑,哈柏氏等發見熟鐵和鈾最爲活潑,另外鐵、錳和鎳等金屬亦甚適當.但工業上爲求成本低廉,通常多採用鐵而加數種助化劑,茲示其結果如次:

加於鐵的助化劑	氨的%	
	在30氣壓下	在100氣壓下
1.01% Al_2O_3	5.02	9.00
0.35% K_2O+0.84% Al_2O_3	5.82	13.60
0.61% ZrO_2	4.88	7.72
0.96% K_2O+2.76% ZrO_2	5.43	12.73
0.51% SiO_2	4.67	7.49

在以鐵作催化劑的合成程序中,倘雜有0.01%的硫在內,即催化作用將完全破壞無餘(即硫有毒催化作用).

(c) 甲醇的合成

以前製造甲醇(Methyl alcohol),市名木精,多由乾餾木材所得的木醋酸中取來.最近多用一氧化碳與氫作用,而採氧化鋅、一氧化鉻作催化劑所合成.製時如加200氣壓和300°-400°間的溫度,則反應遂即發生,且催化劑可以永久表現活性,工業上採用此種方法所合成的甲醇,其量極大.

(d) 除去空氣中一氧化碳法

燃燒未達完全的固體或液體燃料,每有微量的一氧化碳發生,而尤以飛機庫和汽車間爲甚;此種氣體必須除去,否則極易釀

*助化劑,不直接對於反應物質作用,但有其存在時,可促進催化劑的催化作用,所以也可叫做"催化劑的催化劑".

威爾愚.近來拉姆(Lamb)和布累(Bray)等氏,發見用 MnO_2 50%、CuO 30%、Co_2O_3 15% 和 Ag_2O 5% 四種物質混合作催化劑,在普通溫度時將空氣通過,卽可將其中的一氧化碳完全氧化爲二氧化碳,這種有催化作用的混合物,發見者名之曰霍布開來特(Hopcalite).

習　題

1. 試詳述催化作用和負催化作用.
2. 催化劑對於反應速度和化學平衡,有何影響?

第二十五章　金屬與合金

金　屬　特　性	非　金　屬　特　性
1. 生成鹽基性的氫氧化合物(鋁等例外).	1. 生成酸性的氫氧化合物.
2. 生成簡單的陽離子.	2. 不生成簡單的陽離子 (氫例外).
3. 磨面後反射光輝.	3. 通常不示金屬光澤.
4. 熱與電的良導體.	4. 熱與電的不良導體.
5. 具有展性和延性.	5. 通常不具展性和延性.

§184. 金屬的物理性質

金屬元素的物理性質,大概如下:

(1) 光澤　任何金屬的新研面,皆有反射光線的能力,具有美麗光澤.

(2) 色　金屬大抵呈銀白色,或近於白色;例如鋅作青白色,鐵呈灰白色.但金與銅的色澤特異.

(3) 比重　常温時,金屬都成固體(汞除外).除鈉等二三種金屬外都比水重.其中比重大於4的,叫做重金屬;在4以下的,叫做輕金屬.

金屬比重表

重金屬	符號	比重	重金屬	符號	比重	輕金屬	符號	比重
鐵	Os	22.48	銅	Cu	8.93	鋁	Al	2.65
銥	Ir	22.42	鎳	Ni	8.90	鎂	Mg	1.74
鉑	Pt	21.50	鎘	Cd	8.60	鈣	Ca	1.45
金	Au	19.32	鈷	Co	8.60	鈉	Na	0.97
汞	Hg	13.56	鐵	Fe	7.29	鉀	K	0.86
鈀	Pd	11.50	錫	Sn	7.10			
鉛	Pb	11.37	錳	Mn	7.00			
銀	Ag	10.50	鉻	Cr	6.80			
鉍	Bi	9.80	鋅	Zn	6.52			

(4) **展性** (Malleability) 金屬遇鎚擊或軋壓,可展成薄片的,叫做有展性.沒有展性的,遇壓即碎,叫做有脆性(Brittleness).金屬展性的大小,以其可展成片的厚薄排列,如下所示:

金 銀 鋁 銅 錫 鉑 鉛 鋅 鐵 鎳

但展性常隨溫度和雜質而轉移,如富展性的銅,熱近熔點即變脆.鉛中雜銻,展性大減.鋅的展性,祇現於120°－150°時,過與不及,都脆而不可展.

(5) **延性** (Ductility) 金屬可延長成絲而不斷的,叫做有延性,其順序如下:

金 銀 鉑 鋁 鐵 鎳 銅 鋅 錫 鉛

(6) **韌性** (Tenacity) 金屬分子有反抗其爲張應

力(Tensile stress)所分開的力量,這叫做韌性.此種特性,非常重要,與機械製造和建築等有關.韌性大小的順序如下:

鐵(鋼最強,其次鍛鐵,再次鑄鐵)

鎳 鉑 銅 銀 金 鋁 鋅 錫 鉛

(7) 熱和電的傳導度 金屬都是熱和電的良導體,但傳導度與金屬種類有關.金屬的熱傳導度順序如下:

銀 銅 金 鋁 鋅 錫 鐵 鉛 鉑

電的傳導度順序如下:

銀 銅 金 鋁 鋅 鉑 錫 鐵 鉛

(8) 熔點 金屬達到熔點的溫度,也因種類而大異.例如汞在常温時係液體,低到−39°時方爲固體.鋅、鉛等在炭火中卽可熔,鉑等却非在氧乙炔焰的高熱中,不能熔融.各種普通金屬的熔點如下:

鎢 3300°	金 1063°	鉛 326°
鉑 1780°	銀 990°	錫 232°
鐵 1600°	鎂 750°	鈉 97.6°
鎳 1452°	鋁 657°	鉀 63°
銅 1083°	鋅 419°	汞 −39°

§185. 金屬的化學性質

金屬元素的化學性質,如下面所述:

(1) 金屬元素普通都能與氧化合成氧化物.在空氣和氧中漸失光澤,或加熱時直接能生氧化物的,有:汞、鉛、銅、鎳、鐵、錫、鋅、鋁、鎂、鈣、鈉、鉀等.但如金、銀、鉑、銥和鐵等貴金屬則不如此.

(2) 非金屬元素的氧化物,溶於水中,生成酸類,但金屬元素的氧化物,與水作用時,生成鹼類.例如氧化鈣溶於水中,則生氫氧化鈣.但是也有許多金屬的高級氧化物與水作用生成酸類的,例如氧化鉻 CrO_3 與三氧化硫 SO_3 相仿(週期表中,鉻與硫地位頗相近)與水作用,可有鉻酸(H_2CrO_4)生成.

(3) 在溶液中,單獨的金屬離子是陽離子,但金屬的複根,如鉻酸根(CrO_4)銀氰根(AgCN)等常成陰離子.

(4) 金屬與鹵素化合,常生穩定物質,但難與氫化合.又金屬亦難互相化合.

(5) 金屬的氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽加熱時常得金屬的氧化物,但鹼金屬除外,例如:

$$Mg(OH)_2 \longrightarrow MgO + H_2O$$

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2$$

$$2Mg(NO_3)_2 \longrightarrow 2MgO + 2NO + 4O_2$$

(6) 金屬的氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、或金屬本身

與酸作用時,常得到該酸的鹽.

§183 合金的製法和性質

人類初開化時,祇知應用簡單操作冶鍊而得的少數金屬,如金、銀、銅、鐵、和鉛等,以供需要.其後人文日進,種種事物都有所發明和改良,漸次需要具備各種複雜特性的金屬,例如蒸汽機發明後,就需要高溫下不易變化的金屬;航空機發明後,就需要輕而韌的金屬.此等需要,決非幾種金屬單體所能滿足.因此工業上常設法熔合兩種以上的金屬,以製適合特殊目的所需要的金屬.凡一種金屬與其他元素(金屬或非金屬)所成之複合物而不失金屬性質者,叫做合金或齊(Alloys).科學進步,合金的種類,也逐漸增多和改良,應用也日益增廣,現在合金工業已占很重要的位置了.合金的製法有三種:

(1) 熔融 這是最常用的方法,先將一種金屬熔融,然後加入他種金屬.例如製黃銅先熔銅,再加入鋅.

(2) 加壓 將金屬粉末用強壓力(5000氣壓以上)逼壓,可構成合金.如製'武德易熔金',可將鉍、鉛、錫和鎘的粉末用強壓製成.

(3) 電沉結(Electro-deposition) 將金屬用電解法使

其沉結,可成合金,如金、銅、和銀三金屬,由適宜的配合,可沉結爲玫瑰色金等.

合金的構造上,有如下三種形式:

(1) 一種金屬與他種金屬的熔合物——係不均態的混合體,如錫與鉛的合金是.

(2) 一種金屬與他種金屬或非金屬的固溶體——係均態的混合物,這是液態金屬的混合溶液在突冷時生成,好像玻璃一樣,可認爲是過冷的固溶體.例如硬鋼(Hard steel)就是含1%碳的鐵溶體.又如鎂鎘齊和銅鎳齊,也屬固溶體.

(3) 兩種以上的金屬形成化合物——構成均態的合金.製此種合金時,兩種金屬定須按一定的比率配合,生成穩定的化合物.例如銅和鎂在570°及897°熔合時,可得兩種化合物CuMg和Cu_2Mg的合金.

合金的磨滑面用適宜的化學藥劑處理侵蝕後,放在顯微鏡下觀察,可見合金的組織很複雜,係多種結晶粒的攙和物,各種合金的情形各有不同.合金的強度和物理性質與結晶粒的排列法,關係極大.近來多藉顯微鏡研究合金構造,推究合金的強度等,這種科學名爲金相學(Metallography).

合金的通性大概如下:

(1) 合金的延性、展性，比其成分金屬小，但硬度常增加．金、銀、或銅等純金屬，既軟而易於磨滅，加鋅於銅中，以製黃銅；攙鋼於金銀中，以鑄貨幣，即利用其硬度的增加．加銻於鉛，可得極硬的鉛彈．加碳、鎢、鉻、錳、鎳於鐵，則硬度大增，製鋼時常用之．鉑銥合金，硬度極高，難受侵蝕，遇熱也不易膨脹，可製精密的度量衡器；上等自來水筆尖，就是用這種合金做成．

(2) 合金的熔點通常低於其成分金屬．利用此種性質，可製易熔合金．例如武德易熔金係鉛、錫、鉍和鎘的合金，熔點僅在 60° 左右，此項合金，常用以製造電器中所用的保險絲 (Fuse wire)．當電流增至危險程度，即能自行熔融而割斷電路，有時並用以塞自動滅火器(圖 68)或支架防火器，以預防火災．銲藥 (Solder) 的熔點也低，可利用以銲接金屬．

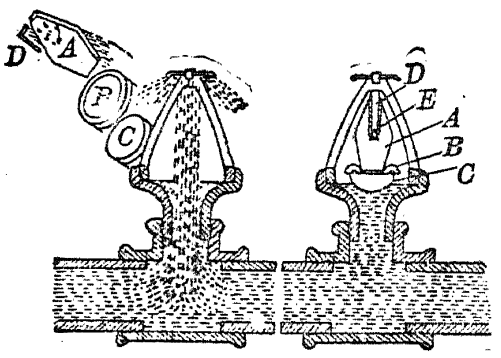


圖 68. 自動滅火器

右方爲平常狀態．左方爲溫度過高時，易熔合金 D 熔融，水力乃可將 A, B, C 等支柱外衝，因而分裂飛散，水道中的水便向外方噴出．

(3) 少數合金固化時容體常增大．利用此性質，印刷術上可用活字金鑄字．

(4) 合金對於熱和電的傳導度常較成分金屬減小.所以電線應該用純銅製造.又因合金中的鎳鉻齊、德銀的電阻極大,可用製電阻絲,或繞於耐火的絕緣體上以製電熱器.

(5) 合金的光澤常不變.並難於氧化.例如黃銅、鎂鋁齊、德銀等常保其光澤.合金難氧化的性質,工程上用途很多,如含鎳、鉻的鋼等.又利用合金的光澤可將廉價的金屬仿造貴金屬,製造飾物,如德銀、充白金等.

此外,如利用合金的不易壓縮性,可作機器的軸承;例如白壁金.利用合金的輕而強韌性,可製飛機和汽車的機件;例如堅鋁、鎂鋁齊等等.

§187. 重要合金的成分和用途

合金用途之廣而優,遠過其成分金屬,茲將主要的合金,列表如下:

名稱	成分(%)	用途
不列顛金 (Britannia metal)	Sn 90—95, Sb 5—10 Cu 1—3	廉價的桌上用具.
因鋼 (Invar)	Fe 64, Ni 36	膨脹係數小，用於製造精準儀器及鐘內零件.
白鑞 (Pewter)	Sn 85—90 Sb 15—10	杯碟(現時用途已少).
白壁金 (Babbitt metal)	Sn 70—90 Sb 7—24 Cu 2—22	軸承.

充白金 (Platinate)	Fe 54, Ni 36, C 0.15	膨脹係數與鉑同。在白熾燈中，可代鉑之用。
青銅 (Bronze)	Cu 88, Sn 8, Zn2, Pb 2	韌强的活瓣和裝置，砲身。
易熔金又名武德金 (Wood's metal)	Bi 38, Pb 31, Sn 15, Cd 16	自動滅火機，易熔栓。
白金 (White gold)	Au 82, Ni 18 或 Au 90, Pb 10	飾物。
活字金 (Type metal)	Pb 60—85 Sb 8—20 Sn 5—35	鑄印刷用活字。
高速鋼 (High speed steel)	含鉻或鉻鋼的鋼	製造車牀，機件。
蒙鋼 (Monel metal)	Ni 72, Cu 26.5, Fe 1.5	幾不鏽蝕，用製飛機的推進機，機葉等。
黃銅 (Brass)	Cu 73—66, Zn 27—34	造銅片，銅管，鎗彈藥管等。
堅鋁 (Duralumin)	Al 95.5 Cu 3.0 Mn 1.0 Mg 0.5	最堅而質輕的鋁合金，航空機件，汽車機件。
鈷鉻齊 (Stellite)	Co 40—30, W 0—0.25 Cr 20—30, C 0.75—2.5	不易受侵蝕，用於高速器具及製銳利的外科器具。
鋁青銅 (Aluminium bronze)	Cu 90, Al 10	推進機翼，舵等。
鋁黃銅 (Aluminium brass)	Cu 68—76 Zn 27—31 Al 1—3	硬而不易腐蝕，裝飾器具。
鎂鋁齊 (Magnalium)	Al 90—94 Mg 10—6	科學儀器，天平臂架。
鋅藥 (Solder)	Pb 67, Sn 33	鋅藥。
鋼(低碳)	C 0.05—0.25 其餘爲鐵	鍋鑪壁，建築工程，橋梁等。
鋼(中碳)	C 0.4—0.8	利刃，鐵軌，木工用具，鋸，剃刀，球軸承等。
鋼(高碳)	C 1.2—1.5	

德銀 (German silver)	Ni 18—25 Zn 20—30 Cu (其餘)	電熱器具，廉價飾物.
錳青銅 (Manganese bronze)	Cu 56, Zn 41, Sn 0.5 Fe 1.0, Mn 0.5 Al 1.0	推進機翼，不易受侵蝕的合金.
鎳鉻齊 (Nichrome 或 Chromel)	Ni 60, Cr 40	電熱器中的電阻絲.
鐘銅 (Bell metal)	Cu 80—75, Sn 20—25	鐘，鈴，鑼.

除上述重要合金外，汞能與多種金屬結成合金，稱爲汞齊 (Amalgam). 鋼鐵中常加入錳、鉻、鎢、鉬、釩等金屬製成合金，使鋼的彈性限度及韌性等增強，其詳容於鋼鐵專章中論之.

習 題

1. 試述金屬的物理通性?
2. 合金的通性與其成分金屬比較，有何不同之點?
3. 合金的構造上，主要有那幾種形式?
4. 下列合金各因其特性而致用，試分述其特性與用途:

   因鋼　白壁金　活字金　武德金　堅鋁

   鎳鉻齊　鐘銅　高速鋼

第二十六章　硼

硼 B, 原子量 10.82, 原子價 III, 熔點 2000°－2500°.
沸點 2500°, 昇華, 比重 (晶體) 2.54, (無定形) 2.45.

§188. 硼

[存在] 硼 (Boron) B, 絕少天然游離產出的單體, 普通皆形成硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 或硼酸 (H_3BO_3) 等化合物產出. 硼的單體是得維氏在 1808 年所發見.

[製法] 在有蓋的坩堝中, 以三氧化二硼與鋁或鎂共熱, 卽可由還原作用, 將硼析得:

$$B_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2B + Al_2O_3$$

[性質] 硼是無色或褐色單斜晶體或成黑色無定形粉末, 熔點極高, 熱到 2500° 以上, 方起昇華現象. 硼性質類似矽, 不溶於水, 但能溶於濃硝酸, 或濃硫酸中, 生成硼酸. 鹼溶液亦能使硼溶解, 而有氫發生:

$$2B + 2KOH + 2H_2O \longrightarrow 2KBO_2 + 3H_2\uparrow$$

硼的單體, 現在尙無何用途.

§189. 硼酸

滴鹽酸或硫酸於硼砂的濃溶液中加熱,及冷却之後,就有硼酸(Boric acid) H_3BO_3 晶體析出:

$$Na_2B_4O_7+2HCl+5H_2O\longrightarrow 2NaCl+4H_3BO_3$$

硼酸係白色珍珠光澤的鱗狀晶體,微溶於冷水,稍易溶於熱水中(50° 爲 10%, 100° 爲 29%),水溶液無酸味,呈弱酸性.具防腐、消毒的力量而無刺激性和毒性;故醫藥上常用製洗滌劑和膏藥等.加酒精和濃硫酸於硼酸溶液中而點火,則舉綠色焰而燃,這是硼酸的檢驗法.

在電爐的高温下,用純粹的焦碳使硼酸還原,游離出來的硼立即與碳化合成爲碳化硼(Boron carbide B_4C).碳化硼質甚堅硬,硬度僅次於金剛石,用途頗廣.

§190. 硼砂

硼砂(Borax) $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$ 是普通的一種硼酸鹽,加碳酸鈉溶液於硼酸溶液中而煮沸,也可生成:

$$4H_3BO_3+Na_2CO_3\longrightarrow Na_2B_4O_7+6H_2O+CO_2$$

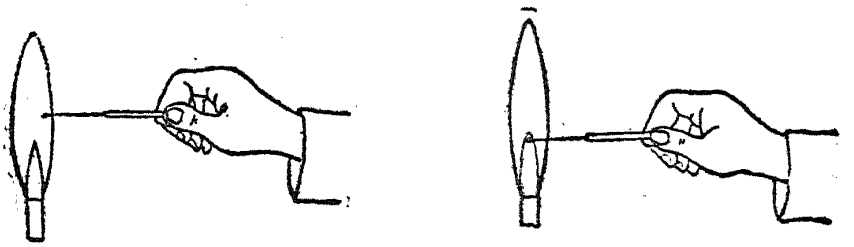


圖 69. 在氧化焰(左)和還原焰(右)上燒硼砂珠以檢色

硼砂是無色透明的晶體,因爲是由弱酸和強鹼生成的鹽,所以水溶液呈弱鹼性反應,有時可用作洗滌劑.

硼砂晶體加熱時,即失去結晶水而膨大,更強熱

時,則熔融而成無色透明的玻璃狀.硼砂與金屬硫化物或氧化物共同熔融時,則生成的硼砂珠,因金屬的種類而呈特殊顏色,又因加熱時的情形不同(如氧化焰或還原焰 § 209),顏色也隨之而各異.利用此種特性,可以檢出種種金屬,這叫做硼砂珠反應(Borax bead test).*

硼砂珠的顏色

金屬名	在氧化焰中加熱	在還原焰中加熱
鉻	綠	綠
鈷	藍	藍
鐵	棕(熱時) 黃(冷時)	淡綠
錳	紫紅	無色
鎳	紫(熱時) 棕(冷時)	灰色不透明
銅	綠(熱時) 藍(冷時)	紅色不透明

*試驗時,取潔淨的鉑絲,將其一端彎成小圈,蘸硼砂晶體碎粉少許,置入酒精燈火焰中加熱,使熔成明淨小珠,再蘸所欲檢驗的化合物,置焰中加熱,觀察珠的顏色.鉑與硼砂或金屬鹽類均無作用,故採用之.

硼砂珠的成分很複雜,大致爲硼砂鹽類,例如,硼砂溶解氧化銅,在還原焰中的反應爲

$$Na_2B_4O_7 + CuO \longrightarrow 2NaBO_2 + Cu(BO_2)_2$$

硼酸銅冷時呈紅色.

硼砂能溶解各種金屬的氧化物，故用於製造琺瑯、釉藥、玻璃以及銲劑等物品，又具有温和的防腐性，醫藥上多用之.

習　題

1. 什麼叫硼砂珠反應?
2. 實驗硼砂珠反應，在操作上應有什麼注意?
3. 欲得純粹硼酸115克，問需硼砂和濃度55%的硝酸各若干?

〔其反應式爲:

$$Na_2B_4O_7+2HNO_3+5H_2O\longrightarrow 4H_3BO_3+2NaNO_3$$〕

第二十七章　矽

矽 Si, 原子量 28.06, 原子價 IV,
熔點 1420°, 沸點 2600°, 比重 2.42.

§191. 矽的存在和性質

矽 (Silicon) Si 沒有天然游離存在的單體, 但多量的含矽化合物均成氧化物或矽酸鹽, 散布於礦物中, 約占地殼的$\frac{1}{4}$, 因而矽在地球上的存量, 僅次於氧.

矽與氧的化合力頗強, 所以矽的化合物雖多, 直至 1823 年始由柏齊利阿斯氏製得矽的單體. 用鎂來還原二氧化矽(石英), 即可製得純粹的矽, 製時將石英和鎂的混合物加以強熱, 則生成氧化鎂和矽. 矽不溶於酸, 用酸來處理, 以溶除氧化鎂, 就能使矽游離.

$$SiO_2 + 2Mg \longrightarrow Si + 2MgO$$

在電爐中, 若將含矽的砂土或石英受碳的還原作用, 也得使矽游離爲單體, 如下式所示:

$$SiO_2 + 2C \longrightarrow Si + 2CO$$

矽有二種同素異形物, 一種是棕色無定形粉末,

另一種是灰色金屬光澤的晶體.矽的化性頗安定,除能溶於氫氟酸之外,不和其他酸類發生作用.但常溫時,矽與苛性鹼濃溶液作用,即溶解而生氫和矽酸鹽:

$$Si+2NaOH+H_2O\longrightarrow Na_2SiO_3+2H_2$$

矽在空氣中強熱時,則燃燒而生二氧化矽.矽的單體,用途很少.

§192. 二氧化矽

矽的主成分是石英(Quartz),亦即**二氧化矽**(Silicon dioxide) SiO_2, 又名**矽酐** (Silicic anhydride), 天然存量極多.最純粹的矽酐係晶體,即**水晶** (Quartz crystal), 無色透明.稍含雜質的有顏色,如紫水晶(Amethyst)、烟水晶(Smoky quartz)等.無定形的矽酐有瑪瑙 (Agate)、玉髓(Chalcedony)、燧石(Flint)等.矽藻土(Diatom earth)中,含有矽酐80%以上.

二氧化矽,硬度頗大,比重2.65,熔點極高(在1400°以上).除氫氟酸外,不受其他各酸的侵蝕,與鹼溶液共熱,能生成矽酸鹽,例如:

$$SiO_2+Na_2CO_3\longrightarrow Na_2SiO_3+CO_2$$

$$SiO_2+2KOH\longrightarrow K_2SiO_3+H_2O$$

結晶性的二氧化矽,很難熔融,在電爐中熱到1650°

的高溫,方能熔融.當冷却時,則凝成玻璃狀的無定形固體.無色透明,叫做石英玻璃(Quartz glass).石英玻璃的比重是2.2,膨脹係數極小(0.0000005),能耐溫度的劇變.其耐酸性亦強.熔點又較普通玻璃高,因具此等特性,故可供實驗用儀器的製造.石英玻璃做的透鏡,遇到電弧的高熱,仍不易破損,今日電影機上的透鏡,多用此造成.

二氧化矽的用途很廣,水晶可做裝飾品、光學儀器、研磨材料.白砂是製造玻璃和瓷器的原料.此外以二氧化矽做原料,可製水玻璃、石英玻璃、碳化矽等.

§193. 水玻璃

石英和碳酸鈉等在高熱下熔融,即生成鈉等的矽酸鹽,如下式所示:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

矽酸鈉 (Sodium silicate) Na_2SiO_3 或 Na_2SiO_4 中,加少量的水煮沸,成爲黏稠液體,是稱**水玻璃**(Water glass).

如將石英與苛性鈉液共熱,也可製得水玻璃:

$$SiO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

水玻璃爲黏稠透明的液體,易溶於水,其水溶液呈鹼性反應,劣質肥皂中往往混有這種成分.將水玻

璃塗布器具表面,乾燥後結成玻璃狀的表膜,能耐水火,防腐蝕.此外用作黏合紙盒和瓷器等的膠質,並用以保存雞蛋.

§194. 碳化矽

在電爐中,強熱砂、焦炭、木屑、食鹽的混合物,可製得碳化矽 (Silicon carbide) CSi, 亦稱金剛砂 (Carborundum):

$$SiO_2 + 3C \longrightarrow CSi + 2CO\uparrow$$

反應中所加的食鹽,可助砂的熔融,木屑可使混合物發生空隙,以便熱力透過,如圖 70 所示.

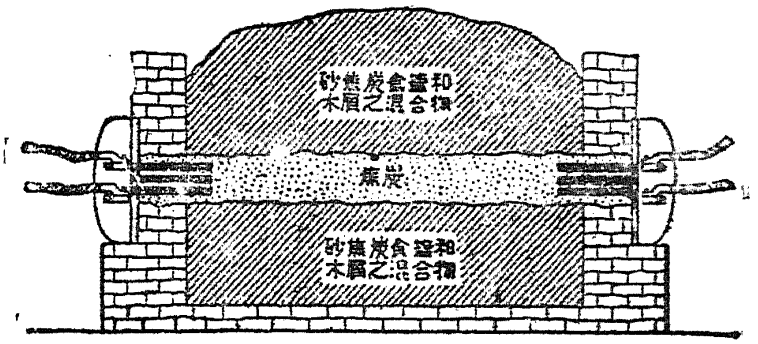


圖 70. 用電爐製金剛砂的截面圖

碳化矽爲紫黑色晶體,硬度極高,幾與金剛石等,所以又稱金剛砂,通常用以製造工業上研磨的砥石,或與正長石等混合燒固,以製耐火性材料.

§195. 矽酸

加濃鹽酸於水玻璃中,即得白色膠狀沉澱,名曰矽酸(Silicic acid). 矽酸是二氧化矽和水的結合物,組成不一,種類有多種,可以用普遍式 $(H_2O)_m(SiO_2)_n$ 來表示組成,爲簡便計,設 m, n, 爲 1, 2, 則方程式如下:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2SiO_3\downarrow$$

$$Na_4SiO_4 + 4HCl \longrightarrow 4NaCl + H_4SiO_4\downarrow$$

矽酸加熱仍漸次脫水,生成二氧化矽.矽酸中除偏矽酸 H_2SiO_3 和正矽酸 H_4SiO_4 之外,其餘複雜的幾種雖不能分離析得,但都能與金屬結合形成各種矽酸鹽.在礦物界中,分佈極廣,構成地殼的岩石和土壤的大部分.茲將其主要的數種列舉如下:

正矽酸鹽 Orthosilicates (自 H_4SiO_4 衍生)	雲母 (Mica), $KH_2Al_3(SiO_4)_3$ 高嶺土 (Kaolin), $H_2Al_2(SiO_4)_2 \cdot H_2O$ 柘榴石 (Garnet), $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$
偏矽酸鹽 Metasilicates (自 H_2SiO_3 衍生)	石棉 (Asbestos), $CaMg_3(SiO_3)_4$ 滑石 (Soapstone 或 talc), $Mg_3H_2(SiO_3)_4$ 金綠寶石 (Beryl), $Be_3Al_2(SiO_3)_6$
重矽酸鹽 Disilicates (自 $H_6Si_2O_7$ 衍生)	蛇紋石 (Serpentine), $Mg_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$
參矽酸鹽 Trisilicates (自 $H_4Si_3O_8$ 衍生)	正長石 (Orthoclase), $KAlSi_3O_8$ 鈉長石 (Albite), $NaAlSi_3O_8$

習 題

1. 加鹽酸於水玻璃中,可略起如何的反應,試用方程式表示.
2. 天然水晶和鎂共熱,則發生如何的變化?
3. 自純粹的砂 150 克,可製得水玻璃幾克?若此砂與碳酸鈉共熔,問可得二氧化碳幾升(標準狀況下)?

第二十八章　窯業

製造陶瓷器、磚瓦、水泥、和玻璃等，均以矽酸鹽類爲原料．此種工業，稱爲窯業(Ceramics)，又名矽酸工業．

§196. 玻璃

普通玻璃(Glass)的組成，大概可用$Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$表示，乃鈣和鈉的複矽酸鹽，或此等金屬的矽酸鹽和矽石(如石英之類)的均勻混合物．通常用碳酸鈉、灰石和純砂的細粉，按適當比率混合，放置窯中，用焦炭或氣體燃料，強熱到1400°－1600°，使原料熔融成液體，這時碳酸鹽與砂作用，逸出了二氧化碳，結合成矽酸鹽，冷時就成玻璃．其變化可用下式表示：

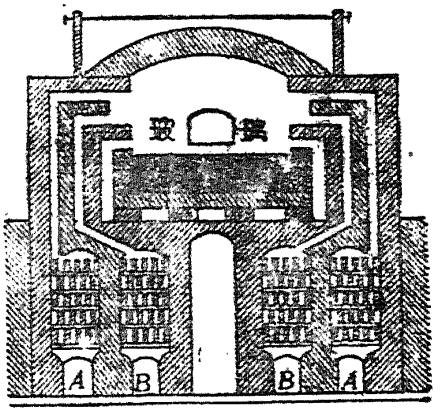


圖71.　玻璃窯(槽形爐)截面圖

在一淺槽中熔化玻璃，槽身以火泥製成，槽上用耐火矽磚砌頂．燃燒氣體燃料，由玻璃表面掠過以加熱．窯中用發生爐煤氣爲燃料，助燃的空氣與發生爐煤氣在未入玻璃熔化爐之前，均先加熱，使在爐中燃燒時，發生高熱．圖中 A 是送入發生爐煤氣處，B 是送入空氣處．

$$Na_2CO_3+CaCO_3+6SiO_2\longrightarrow Na_2O\cdot CaO\cdot 6SiO_2+2CO_2\uparrow$$

玻璃在高溫時是熔融的液體，冷就成飴狀．這時放入模型中，或用人工吹鑄，可製成種種器具，再徐徐俟其冷却(急冷時易改變製成的形狀或破裂)，到全冷後，即成透明的固體，難受水和酸的侵蝕．由玻璃所含成分的不同，可以大別爲三種：

種類	成分	性質	用途	原料
鈉玻璃 (Soda glass) 普通玻璃	矽酸鈉，矽酸鈣，二氧化矽．	易熔融，雜有鐵時稍帶藍綠色，對於藥劑抵抗力較鉀玻璃弱．	價值最廉，製造窗瓶杯等普通的器具用．	碳酸鈉，砂(二氧化矽)，灰石（碳酸鈣)．
鉀玻璃 (Potash glass) 硬玻璃	矽酸鉀，矽酸鈣，二氧化矽．	難熔融，無色，難爲藥劑侵蝕．	製造化學用器具，裝飾品等．	碳酸鉀，灰石，砂．
鉛玻璃 (Lead glass) 燧石玻璃 (Flint glass)	矽酸鉀，矽酸鉛，二氧化矽．	極重而軟，易熔融，光線的折射率大．	製造光學器具，裝飾品，假寶石等．	碳酸鉀，氧化鉛，砂．

由純粹的原料製得的玻璃，幾近無色．普通窗玻璃等中，因原料不純，稍含鐵質，所以帶有藍色．製造有色玻璃，係在混合物的原料中，加入少量的各種金屬的氧化物，使呈現特殊的顏色．例如加鈷的呈藍色，加氧化亞銅的呈紅色，加氧化鉻的呈綠色，等．

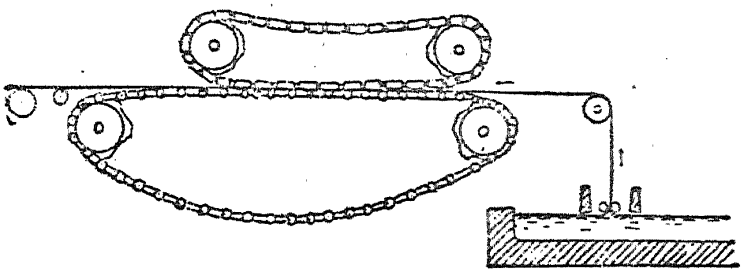


圖 72. 哥爾本箇玻璃製造機略圖

此項機械首由哥爾本氏(I. W. Colburn)發明. 先將熔融的板玻璃垂直上引約一米,再按水平方向引出.垂直上引時因表面張力而玻璃板的寬度變狹.所以在板玻璃的兩面配置滾筒,加以防止.在水平引出時,玻璃可漸漸冷却,以免驟冷而有害質地.

§187. 陶瓷器

陶瓷器爲我國特產,四千年前,我國卽已發明.

造陶瓷器的原料爲矽酸鋁,卽高嶺土.高嶺土爲白色粉末,與水揉合時,成黏性土塊,可隨意塑捏成形,乾燥時,收縮平均,不改原塑形狀.強熱後,卽硬化成堅質,浸水時亦不再軟化.



圖 73. 我國古代的瓷器窯
(採自明宋應星著天工開物)

製造時先把高嶺土、正長石、石英等研磨成細粉，按照適當比率混和，再加水攪拌春勻，搗成泥狀，然後塑捏成製品的坯形，放置起來，以俟陰乾．把乾燥的土坯放入窯內約熱到500°C，卽成多孔的素坯(Biscuit)．此時要在素坯的面上，塗布一層釉藥(Glaze)．釉藥大都是正長石、石英的粉末和碳酸鉀液(灰汁)的混合熔液，已上釉的素坯，再放到窯裏強熱，這時塗在素坯表面的正長石和碳酸鉀，就變成了透明如玻璃狀的矽酸鹽，使表面滑澤，同時也把素坯上的細孔塡塞，製成精緻美觀的陶瓷器．若在素坯上，先用各種金屬氧化物的碳酸鈉溶液描繪花彩，然後再上釉入窯，則陶瓷器上可着有不會脫落的顏色，茲將繪料與所生的色彩列下：

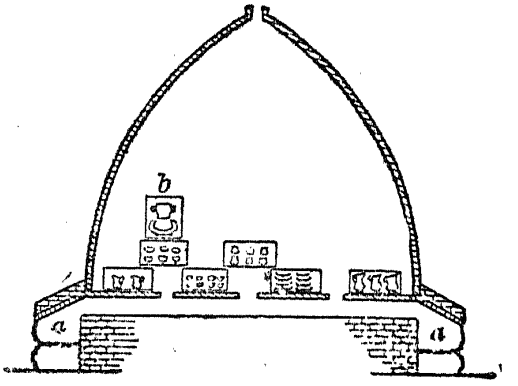


圖 74. 瓷器窯的截面圖
a. 火牀，b. 瓷瓶(乾燥後上釉的瓷坯，裝入其中，以免爲烟灰所沾．)

1. 氧化鈷 CoO_3……藍色
2. 氧化鉻 Cr_2O_3……綠色
3. 三氧化二鐵 Fe_2O_3…棕色
4. 氧化亞銅 Cu_2O……紅色
5. 二氧化錳 MnO_2……紫色
6. 氧化銻 Sb_2O_3 …… 黃色
7. 氧化錫 SnO_2……白色
8. 螢石 CaF_2 …… 白色
9. 氧化鎳 Ni_2O_3……黑色

陶瓷器的種類很多,大概講來,可分三種:

(a) 瓷器 (China)　採用最純粹的白色高嶺土做原料,在窯內熱到極高的溫度(約1600°)製成.瓷器質地緻密,色白,半透明,毫無吸水性,敲擊時聲音清脆.我國江西景德鎮和湖南醴陵產量豐富,聞名世界.

(b) 陶器 (Pottery)　製時採用稍不純的高嶺土做原料,在窯內加熱時溫度較低(約1000°).陶器質較粗疏,不透明,微具吸水性,敲時發濁音.我國河北的磁縣和江蘇的宜興都以產陶器著名.

(c) 土器 (Earthern ware)　用很不純的高嶺土做原料,約熱到700°時製成.質地極粗,多不上釉,如缽缸等物.製造這類土器的高嶺土中,大部含有三氧化二鐵,所以帶有棕色.

§198. 琺瑯

把氧化錫、氧化鉛、硼砂、玻璃屑、和石英等的混合物,熔融混勻,塗布金屬器具表面,即成爲琺瑯 (Enamel).所以琺瑯是矽酸鹽、硼酸鹽的熔合物,通常是白色不透明的物質,能防鐵器等生鏽且可增加器具的美觀光澤.琺瑯中攙用的顏料也是各種金屬的氧化物,與所述陶瓷器的著色略同.我國的景泰藍也是琺瑯的一種.

§199. 水泥

製造水泥 (Cement) 時,普通先將灰石 (4–5份) 和黏土 (1份) 兩種原料的細粉混和.由窯左端的開口放入 (圖75).窯成長圓筒形,稍帶傾斜,徐徐旋轉,大約每分鐘一周,叫做旋轉窯 (Rotary kiln).

燃料係採用細煤粉,由窯的他端用喇筒吹入,窯內溫度極高,約在1500°,當原料由窯中徐徐下降時,受

到勻均的高熱，逸出一部分的水和二氧化碳．到快要出窯時，原料正開始熔融．出窯後，結成濃綠色的熾塊，然後再送到冷却筒中，使熾塊冷却．將已冷的熾塊，磨成細粉，混以少量燒石膏粉（作用在減緩成品的凝結速度），裝入袋或桶中，這就是製成的純淨水泥．

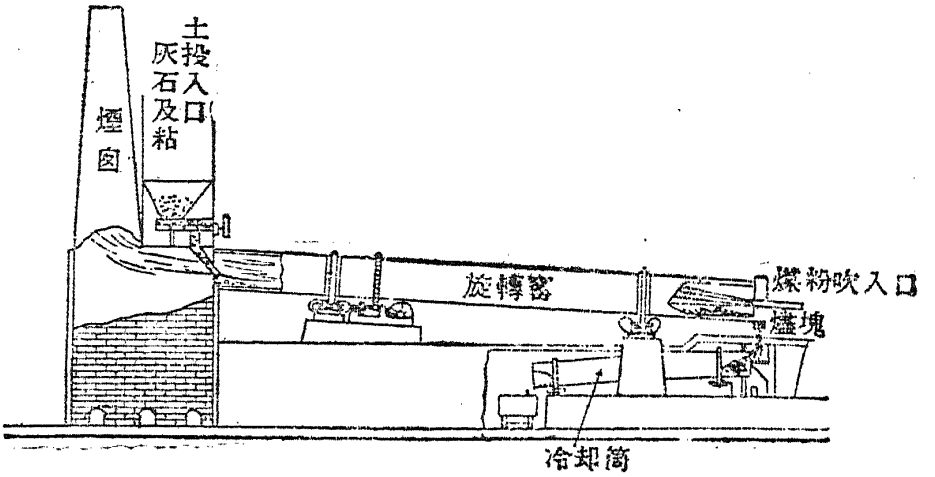


圖 75. 水泥的製造

水泥的組成大概是鈣和鋁的矽酸鹽，並含有少量的鐵和鎂．水泥粉中混和水後，放置十小時，即能完全凝結，歷一月後便堅硬如石，在水中能保持硬度，耐水侵蝕，所以用來建築橋梁或敷設溝渠，最爲適宜．

將水泥再同砂和礫石相混，調水拌勻，數日間可凝固成極堅牢的硬石，名曰混凝土 (Concrete)．混凝土較水泥價廉而堅固，但祇具較佳的抗壓力，而抗張力

頗劣，假使其中加襯抗張力甚佳的鋼條，便成很優良的建築材料．這叫做鋼筋混凝土 (Steel reinforced concrete)，專供建築房屋、基礎、隄壩、和橋梁等用．

水泥鍛燒時，和浸水硬化時所起的化學變化，非常複雜，各化學家所下的解釋，亦各不同．水泥的主要成分，爲矽酸三鈣 $3CaO\cdot SiO_2$，矽酸二鈣 $2CaO\cdot SiO_2$，和鋁酸三鈣 (Rankin) $3CaO\cdot Al_2O_3$ 等．當水泥加水後，即凝結成含水的晶體，逐漸堅固硬化．其中鋁酸三鈣先成 $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot nH_2O$ 的含水物，代表初期硬化；嗣後矽酸鈣即起分解，略如下式所示：

$$3CaO\cdot SiO_2+nH_2O\longrightarrow CaO\cdot SiO_2\cdot 2\tfrac{1}{2}H_2O+2(CaO\cdot H_2O)$$

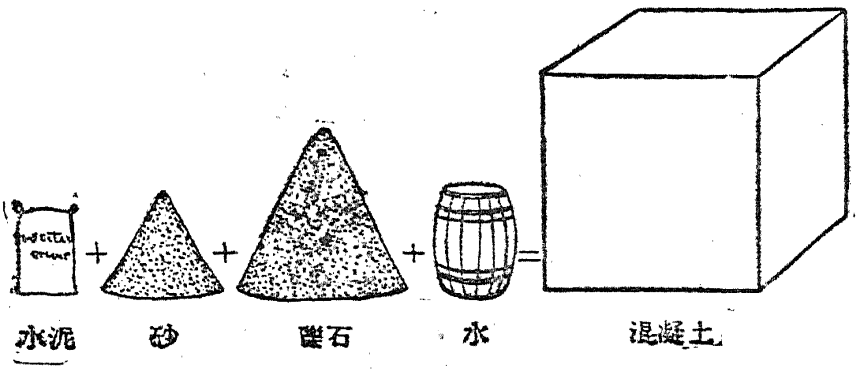


圖 76.　混凝土的配合比例

在顯微鏡下 $CaO\cdot SiO_2\cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ 爲針形晶體，$CaO\cdot H_2O$ 爲六角片形晶體．純粹水泥在空氣中，雖能硬化，仍不免有裂罅的缺點，經久易因風化作用而碎散．若用水泥與少許的砂混合，加水硬化後，質地堅固，可免除上述弊病，混凝土即利用此理造成．*

*參考蘇元復，張克忠合編：無機化學工業第十二章（國立編譯館，商務出售．

§200 磚瓦

黏土(Clay)是不純粹的矽酸鋁,混雜砂等物質.通常製磚和瓦時,係將黏土調和以水,放入模型中,製成坯形,晒乾後再裝入窯中強熱,用較多煙炭的松材做燃料,使磚瓦帶有黑色.含有鐵質的黏土,揑成磚坯,放到窯中強熱後,因爲含有氧化鐵,帶有紅色,這就是紅磚.耐火磚(Fire brick)係用多含二氧化矽的黏土做原料,經過強熱後製成,是建築和造窯的良好材料.

習 題

1. 試舉玻璃的種類、特性、及其製造原料.
2. 耐高熱和抗酸類侵蝕的玻璃,其成分與普通玻璃有什麼不同?
3. 玻璃與瓷器在成分上有何不同?
4. 試將瓷器繪料的顏色與燒後所生色彩列成一對照表.

第二十九章　碳

碳 C, 原子量 12.00, 原子價 II, III, IV, 在 3500° 以上昇華, 比重 (無定形) 1.88, (石墨) 2.25 (金剛石) 3.51.

§201. 碳的存在

天然產出的單體碳 (Carbon) C, 計有金剛石、石墨、和無定形碳等等. 碳的化合物中有二氧化碳散布四處, 有碳酸鹽廣佈於礦物界. 至若構成生物體的主要成分, 而與人生衣、食、住、行最有密切關係的有機化合物, 也都是碳的化合物.

§202. 碳的同素異形物

碳的同素異形物共有三種:

(1) **金剛石** (Diamond)　純粹的金剛石爲無色透明的正八面晶體 (圖 77), 比重 3.5, 是熱和電的不良導體. 硬度是物質中最高的, 所以可用來切玻璃, 削鋼鐵. 最

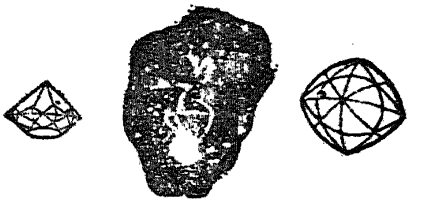
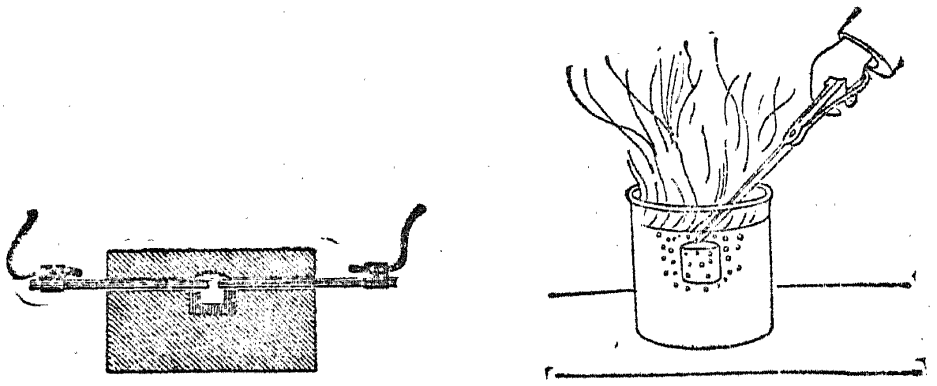


圖 77.　金剛石的晶體

易發生全反射的現象,磨成適當形狀後,即光芒四射.

金剛石在天然礦石間產出的量很少,1893 年法國的麻桑氏方始用人工使碳受强壓而製成結晶性的金剛石.麻氏把燃燒蔗糖得來的純碳,和以鐵粉,於電爐中,通極强電流,熱到 3000°－3600° 的高溫,使溶解於熔融的鐵中 (圖 78 *A*),然後立刻把這溶液投到冷水中,那末外部驟冷而收縮,對於中心發生了絕大壓力,迫使一部分的碳變成金剛石(見圖 78 *B*).酸類對於金剛石是絕少作用的,因而用酸來溶去鐵質,即得人造金剛石的晶體.這樣製得的金剛石都很微小,直徑很少能超過 0.5 毫米的.



(*A*) (*B*)

圖 78. 人造金剛石

A 爲電爐,由堪耐强熱的生石灰砌成,中央凹處留置加强熱的物件.其上有碳條二根,通過强電流時,生有弧光,發出極高的熱.*B* 示碳的熱鐵溶液,置冷水中,急激冷凝的情形.

(2) 石墨 (Graphite) 石墨是灰黑色的礦物晶體,成六角鱗片狀,天然產量較多,質軟,觸摸時具滑感,比重 2.25,是熱和電的良導體.石墨在空氣中頗難燃燒,

在氧中能燃燒生成二氧化碳.石墨可用作滑劑及防鏽劑,又可製造鉛筆和電爐中的電極.將骨炭在電爐中加熱,可製'人造石墨',如圖所示.

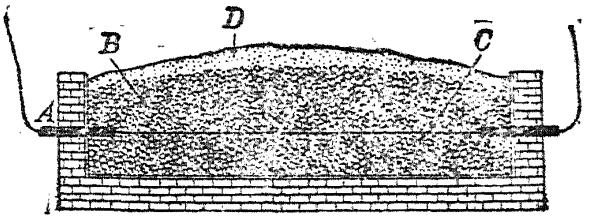


圖 79. 人造石墨

A 爲用石墨製成的電極,其中連有炭心 *C*. *B* 爲焦炭. *D* 爲被覆的砂層,以防散熱及上層焦炭的氧化.

(3) **無定形碳** (Amorphous carbon) 無定形碳大都成黑色固體,無結晶形,比重與硬度均不大,易於燃燒,並是電的不良導體.在密閉器內,強熱木材、煤炭、骸骨等有機化合物時,可使其分解,以除去各種氣體和揮發性液體,其所含的碳成分因不易揮發,乃得存留,而呈無定形,這種現象叫做**碳化** (Carbonization). 無定形碳,因爲形成時的材料原因不同,而有種種類別:

(*a*) **木炭** 置木材於窯中加熱,限制空氣的供給,可使木材所含的氫和氧等成分,以及碳成分的一部,形成種種揮發性物質而逸出,結果窯中木材悉經碳化作用而成木炭 (Wood charcoal). 這種使固體物質在眞空或不充分的空氣供給下,受強熱而分解,以餾去揮發性物質的操作,叫做**乾餾** (Dry distillation).

木炭多孔質鬆,能吸附多量的氣體分子,及溶於水中的物質,尤以氨等易於液化的氣體爲甚*.於眞空下乾餾果核和椰殼等所得之木炭,其吸收能力最強,特名活性炭(Activated charcoal).戰時常用活性炭製造防毒面罩,以吸除有毒氣體,卽平時在化學工業上,亦常用活性炭吸除氣體、汚臭、色素,或用作催化劑.

(b) 獸炭 在杜絕空氣處,加熱於動物的骨、皮等,使其炭化,卽得獸炭(Animal charcoal)或骨炭(Boneblack).骨炭雜含磷酸鈣等物,多孔,富吸收有色質的能力,故常用以精製蔗糖.

(c) 烟煤 乙炔、煤氣、石油、脂蠟等物質,當燃燒不完全時,所生的純黑色的細碳末,叫做烟煤或油烟(Lamp black).和以白明膠製墨,此外並供印刷油墨、黑色顏料等的製造.

(d) 煤 太古時代的植物,因地層的變動,長埋地下,卽漸起分解而碳化,則生成煤(Coal).煤因其碳化程度而有多種分別.碳化程度愈高,所含碳質愈多,熱值也愈高.

*這因爲此類氣體分子附着於炭面時,特易緊靠吸引,形成液膜之故.

種類	無煙煤	黑煤	褐煤	泥煤
碳的含量	92—94%	±80%	±70%	±50%
每千克的煤發熱量(仟卡數)	8500	7000—8000	2500	500

在工業上講,煤和鐵乃是兩種最重要原料.將煤在密閉器中強熱而乾餾,可取得煤氣、氨液、和煤焦油等,都是極有用的物質.最後餘留的渣滓,叫做焦炭(Coke).焦炭是具金屬光澤、多孔性的無定形碳,約含碳質80—90%,焦炭的燃點雖高(700°),但燃燒時火力比煤強,且少煤煙惡臭,工業上常用作燃料,冶金時亦需用之.

§203. 碳的通性

碳在外觀上雖有以上種種同素異形物,但仍有很多共通性質.常溫時碳極安定,化學性不活潑,難受水、酸類、或鹼類及其他藥品的侵蝕.

高溫時,碳的化學性甚活潑,結果能與他元素直接化合.此時碳易受氧化,發生多量的熱,生成二氧化碳.所以高溫度下的碳是種強還原劑.例如金屬的氧化物,能爲碳所還原:

$$Fe_2O_3+3C\longrightarrow 2Fe+3CO$$

$$Cu_2O+C\longrightarrow 2Cu+CO$$

又熾熱的碳也能使水汽還原:

$$H_2O+C\longrightarrow H_2+CO$$

在電弧的高温中,可使碳直接與硫、氫、或氮等元素化合,而生二硫化碳(CS_2)、乙炔(C_2H_2)、或氰(C_2N_2).碳是四價元素,能同他元素按種種不同的重量比而化合,例如碳和氫的化合物極多,這也是碳元素特具的化學性質.

§204. 煤的乾餾、煤氣

放煤在杜絕空氣的密閉器內強熱而乾餾時,可生種種複雜分解.乾餾時所發生的各種氣體的混合物就是煤氣(Goal gas),此外乾餾時的副產物有氨、煤焦油(Coal tar)、和焦炭.

煤的乾餾如圖80所示,放煤於窯 a, a, a(直立式)中,由 A 送入空氣,由 B 送入氣體燃料而燃火,使煤强熱(溫度約爲1300°),則煤起分解,其所生成的煤氣等通入 b 室水中.在此處稍冷,即凝出一部黑色油狀的煤焦油液 C.其次更行經冷却室 D,此時冷凝煤焦油之殘部及氨液即由 E 分出.然後再通入充有焦炭、且上部有冷水淋澆的洗滌塔 F 中,以除去能溶性氣體如 H_2S 和 NH_3 等.這時煤氣由 c 管下降,通入 G 箱,箱中藏有氧化鐵,能除去煤氣中的硫化物,最後,已經精製的煤氣送入儲氣塔 H 中,再由煤氣管導給用戶.

乾餾後窯中存留者卽爲焦炭,近時工業上多採用直立式窯,因如此不特便利加煤而使工作繼續進行,且容易取出焦炭.

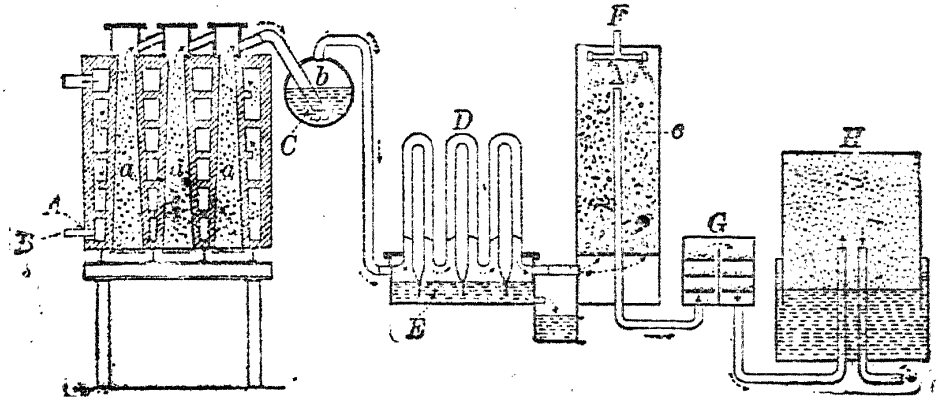


圖 80. 煤氣的製造設備(機械截面)

由煤的乾餾所取得的有用物質甚多.煤氣是一種重要的燃料,煤焦油可製造種種豔麗染料、有效劑劑的原料.氨液也是乾餾煤時重要的副產物.至於焦炭,是製鐵業的必要燃料,在工業上尤佔重要地位.

關於煤氣的成分,略如下表所示:

煤氣
- 氫 H_2……48%
- 一氧化碳 CO…… 8%
- 甲烷 CH_4……32%

(燃燒時發生多量的熱.)

- 乙烯 C_2H_4
- 乙炔 C_2H_2

(……少量——燃燒時使焰具有光輝.)

- 二氧化碳 CO_2……2%
- 氮 N_2…… 5%
- 苯 C_6H_6……少量

§205. 水煤氣和發生爐煤氣

加熱焦炭或無煙煤至1000°以上,通以水汽,能有氫和一氧化碳的混和物發生,即水煤氣(Water gas):

$$C+H_2O\longrightarrow H_2\uparrow+CO\uparrow$$

此種反應是收熱的,若溫度不增,則反應漸微.這時宜關閉水汽的導管(圖81),而以強壓將空氣送入,使煤重復赤熱,並生有一氧化碳.然後再閉空氣導管,並開放水汽導管,而繼續以前的作用.如此交互通入水汽、空氣,則可使反應連綿不絕,而發生水煤氣.

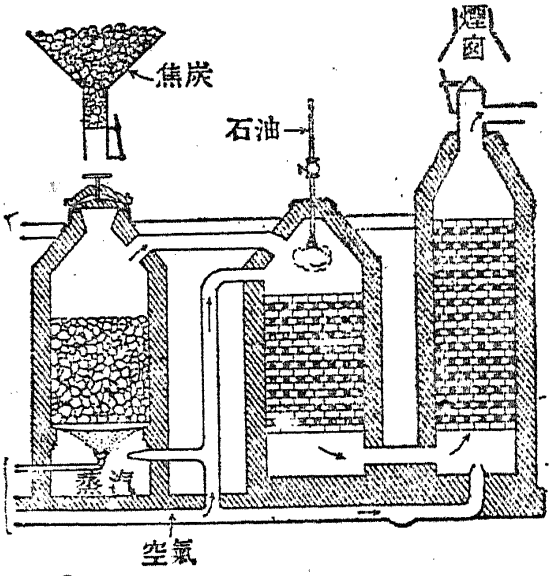


圖81. 製造水煤氣的設備截面圖

水煤氣的兩種主要成分:氫和一氧化碳,都屬可燃,窯業等常用作氣體燃料,但此兩種成分都舉無光的焰,不適燈用.欲達到燈用目的,可在發生氣體的爐中,送入噴霧狀的石油(圖81),而與生成的水煤氣混和,那末燃點的時候因爲有碳末分解出來,火焰就發生光輝了.水煤氣中含有多量一氧化碳,有毒,應注意.

發生爐煤氣(Producer gas)的生成與水煤氣相似,不同之點,祇是同時送入熱空氣與水汽於發生爐中(圖82).發生爐煤氣的成分,大體含氫15%,一氧化碳30%,二氧化碳5%和氮50%.製造時價較低廉,而燃時熱量尚多,故玻璃窯或陶器窯常採用之,有時又可供冶金爐或發動機作爲燃料.

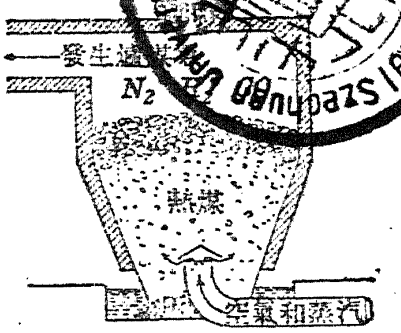


圖82. 發生爐煤氣的製造

如在上法所用的發生爐中,採用劣等的煤,而送入多量的水汽,爐中溫度約降至500°,此時反應生成物的主要成分爲氫:

$$C+2H_2O\longrightarrow CO_2+2H_2$$

同時並混合二氧化碳、氮、和氨等氣體.此種氣體,係英人蒙得氏(Mond)所首先採用,故又稱蒙得煤氣,是一種廉價的氣體燃料.

§206. 二氧化碳

薪炭燃燒,有機物分解、腐敗、發酵,以及生物呼吸時,都能生成二氧化碳(Carbon dioxide)的氣體,逸入空氣中.同時植物的綠葉,又不絕吸收空中的二氧化碳

(圖83),經過了同化作用,構成體質.因此空氣中所含的二氧化碳,大約保持0.03%.動物把植物當作食物,經過消化作用,結果仍生成二氧化碳,呼向空中.所以二氧化碳在自然界成功有如圖84的循環.二氧化碳能溶於水中,成爲碳酸,並生成種種碳酸鹽,廣布於礦物界中.此等碳酸鹽分解時,均易生成二氧化碳,因而二氧化碳往往有天然由地中噴出或泉中湧出的.

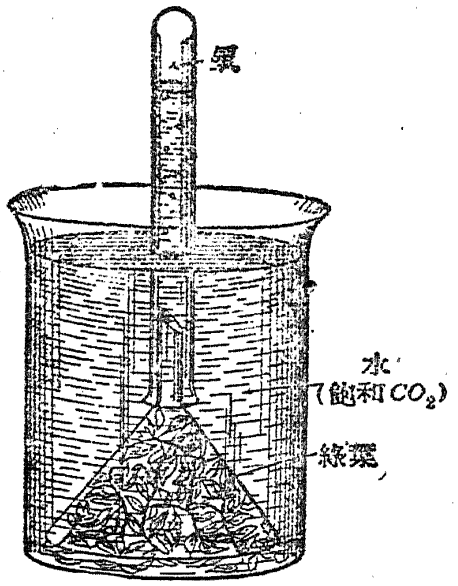


圖 83. 植物嚥收二氧化碳,放出氧氣.

[製法] 實驗室中製取二氧化碳時,常加稀鹽酸於碳酸鈣(大理石、灰石)中,而用下方取代法捕集所發生的氣體:

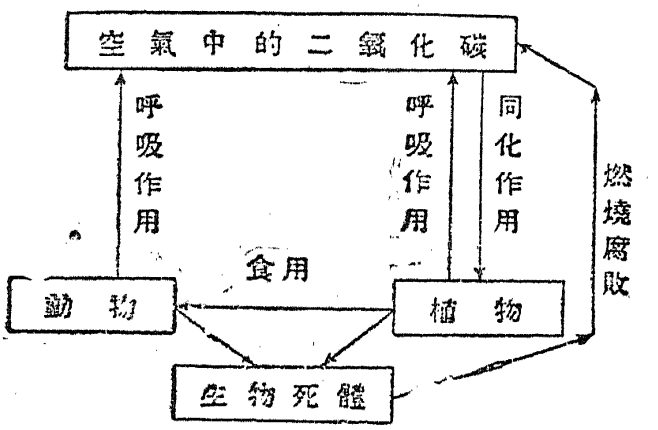


圖 84. 二氧化碳在自然界的循環

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

凡碳酸鹽與稀酸作用時,都能發生二氧化碳,例如:

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

工業上常由強熱灰石,以製取二氧化碳:

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

由焦炭的充分燃燒,亦可製得二氧化碳,所得氣體常經壓縮液化,貯於鋼罐中,以備應用.

[物性] 二氧化碳係無色無臭的氣體,比空氣重1.5倍.在常溫下加強壓(0° 時加34.4氣壓,15° 時加52氣壓)即易液化.在1氣壓下,冷至 −79°,也能液化.倘急劇氣化,奪取熱量極多,亦可使一部分的液態二氧化碳,凝成白色固體.近年來工業上常將此項冰雪狀的二氧化碳,經強壓造成大理石狀的乾冰 (Dry ice),以供冷藏庫中應用,或和酮、醚等混合,作爲冷劑.

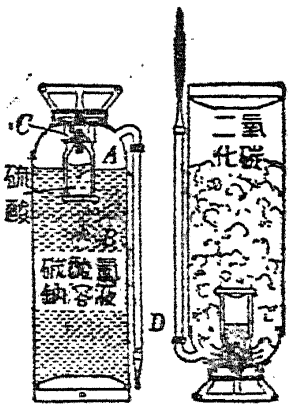


圖85. 葉沫滅火器

A 中放入硫酸,*B* 中放入碳酸氫鈉溶液.使用時,將筒倒轉,那末 *A* 中的硫酸衝開活塞 *C* 而流入 *B* 中,與碳酸氫鈉作用,發生二氧化碳,由 *D* 中噴出,四散空氣中,以阻止物體燃燒.

[化性] 二氧化碳無助燃性及可燃性.常溫時,二氧化碳能溶於同體積的水中,一部分與水結合,生成碳酸 (Carbonic acid):

$$H_2O+CO_2\longrightarrow H_2CO_3$$

碳酸呈弱酸性反應,不很安定,

受熱卽起分解,復生二氧化碳.在強壓下,可增進碳酸在水中的溶解度,清涼飲料如汽水、啤酒等中,卽因加壓力而溶含多量的二氧化碳.

二氧化碳遇清淨的石灰水時,卽生成碳酸鈣的乳濁沉澱,這是二氧化碳的檢驗法:

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

若再繼續通入二氧化碳時,則生成可溶性的碳酸氫鈣,因而沉澱消失:

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

二氧化碳易與氫氧化鉀、氫氧化鈉化合,

$$2KOH+CO_2\longrightarrow K_2CO_3+H_2O$$

所以將氣體通過氫氧化鈉等的溶液時,可除去其中混雜的二氧化碳.

§207. 一氧化碳

[製法] 碳在氧的供給不充分處燃燒時,常能生成些一氧化碳(Carbon monoxide).實驗室中,常加濃硫酸於甲酸中,而後加熱,使甲酸受脫水作用以製之:

$$HCOOH\longrightarrow CO\uparrow+H_2O$$

或滴濃硫酸於乙二酸中而加熱,也能生成一氧化碳.但須將所生的氣體通過氫氧化鈉溶液,以除去反應

時生成的二氧化碳：

$$(COOH)_2 \longrightarrow CO + CO_2 + H_2O$$

[物性] 一氧化碳爲無色、無味、無臭的氣體.比重0.97(對於空氣).在強壓低温下,可得到無色的液態一氧化碳,沸點 −190°,更冷却時,則成雪白固體,熔點 −200°.一氧化碳難溶於水,溶解度不易超過3%.具劇毒,吸入後與血液中的血色素結合,使其消失機能.空氣10萬容中含有一氧化碳1容,呼吸後卽可現中毒徵象.

[化性] 一氧化碳不助燃,但可燃.在空氣中燃燒時,舉藍色焰,生成二氧化碳.

一氧化碳易直接與氧化合,並能自化合物中奪氧.高温度時作用尤強,所以冶金術上常用作還原劑,例如：

$$CuO + CO \longrightarrow Cu + CO_2$$

$$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$$

在日光下或以獸炭作催化劑,一氧化碳能與氯結合而生成光氣(Phosgene) $COCl_2$,係軍事上常用的窒息性毒氣.

$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$$

§208. 四氯化碳

四氯化碳(Carbon tetrachloride) CCl_4 又名四氯甲烷(Tetra-

chloromethane),工業上巨量製造時,用氯與二硫化碳(硫黃和煤在電爐中加熱生成)作用而製成,但須以五氯化銻爲催化劑.在反應之後,遂生成四氯化碳和二氯化二硫兩物.然後再用分餾法分離,即得四氯化碳:

$$CS_2+3Cl_2\longrightarrow CCl_4+S_2Cl_2$$

四氯化碳係無色易揮發的液體,能溶解多種有機物,是一種良好的溶劑,因爲四氯化碳不溶於水,比水又重,所以可從水溶液中提取種種有機物.四氯化碳無燃燒性,又易揮發,其蒸氣可用以滅火.

§209. 焰的生成和構造

氣體燃燒時,常能生焰(Flame).一氧化碳、煤氣等氣體燃燒時,均有焰生成.固體如煤和蠟燭,液體如石油、酒精等燃燒時,因在高溫下均已先行氣化,也有焰生成.所以焰的生成,須依下列兩個條件:

(1) 有可燃性的氣體存在.固體與液體的生焰,必須先熱至氣化.

(2) 氣體的溫度,必保持在燃點以上.

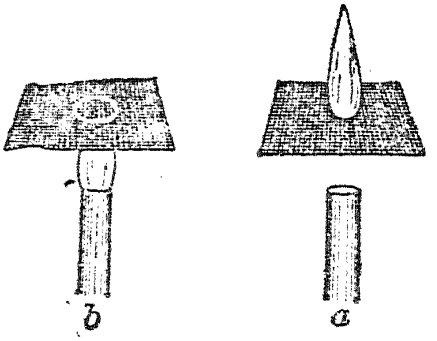


圖 86. 銅鉉網下的火焰

今在本生燈(Bunsen burner)口,罩一銅鉉網,在焰的下部點火時,所生火焰的熱,至銅鉉網上即四散他傳,網上的氣體不致熱到燃點以上,因而火焰不致越網而燃

燒.同樣,在網的上部點火時,所生火焰的熱到網上也已散傳,網下的煤氣也不致着火.應用此項性質,在含有沼氣等爆發性氣體的礦坑內所用的燈,宜有金屬網罩住,俾使坑內可燃氣體,不致受燈焰的熱,引起爆發,這就是安全燈(Safety lamp) (圖87). 燃燒的強弱與否,當然和空氣的供給充分與否有關.例如本生燈中(圖88),由 A 將煤氣通入,在直立管處噴出,同時與由 B 送進的空氣相混而上升,管口即可點火.

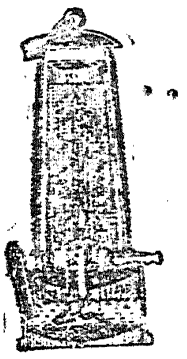


圖87.
安全燈的構造

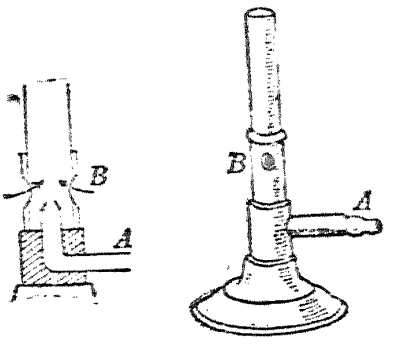


圖88 本生燈
右圖爲外觀,左爲縱截面圖;
A爲煤氣管, B爲空氣入口.

試觀察本生燈、蠟燭等的火焰(圖89),可見火焰通常由下列三部構成:

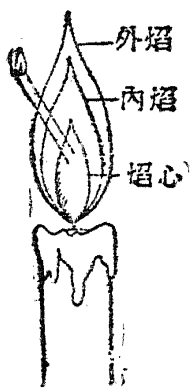


圖89. 焰的部分

(*a*) **焰心** 這是焰中心的黑暗部分,大都由可燃性的氣體組成,因尚未接觸空氣,還沒經過燃燒.若用玻管導出此部分的氣體,仍可點火燃燒.此部溫度較低,由燃燒熱而氣化的蒸氣組成.

(*b*) **內焰** 這是圍繞焰心、光輝最強的部分,焰心

的可燃氣體至此已與氧接觸,但因空氣供給尚不充分,不能引起充分燃燒.於是可燃氣體(大多是碳氫化合物)的一部分,就起了分解,游離碳的微粒,浮游焰中,碳粒因灼熱而放光輝.在高溫下的碳,具有強還原力,特名還原焰(Reducing flame).

(c) 外焰 這是焰的最外部,此處可燃氣體直接觸遇了多量空氣,能夠完全充分燃燒,所以溫度最高,但因充分燃燒的結果,幾乎不再含游離的碳粒等,所以光輝反形微弱.此部份因爲多量含有強熱的空氣中的氧,因而呈具氧化作用,特名氧化焰(Oxidizing flame).

§210. 焰的光輝與溫度

焰的有無光輝最重要的關係,繫於焰中有無灼熱的固體質點存在.試以本生燈爲例,當 B 門(圖 88) 關閉時,空氣供給不足,燃燒不能充分,焰中因而有游離的固形碳粒存在,受灼熱而使火焰放光輝.但當 B 門開足,充分供給空氣時,煤氣、碳粒都經完全燃燒,游離的碳粒不復存在,此時火焰溫度雖高,光輝却較前微弱.

同時,光的發生,又與燃燒氣體的密度,及焰的溫度有關.焰中加入易揮發的碳化物,固然可以增强光焰,但增高溫度,亦可得同樣效果.例如煤氣燃燒時本無光明,若加一煤氣燈罩,則立增光明.即因燈罩中所含的氧化鈰和氧化鋯等物質,受到煤氣焰的高溫,灼熱之後所發生的.人類點燈取得的光,大都是固形的碳粒或金屬的氧化物,受到高溫而灼熱時所發出的.蠟燭和煤氣燈已可做

個好例.就像電燈和弧燈之類,雖然利用電流,但是光輝仍是由灼熱的碳粒等發出的.

焰的溫度,各部分不同,並且與氧的供給能否充分,燃燒能否完全有關.在充分燃燒下的本生燈焰各部的溫度如圖90所示.下面表中所表示的溫度,係幾種焰在氧供給適度、完全燃燒進行順速時,所得的最高溫度:

本生燈(煤氣) 1600°　　氫氧吹管 2500°

空氣吹管(煤氣) 2000°　　氧乙炔吹管 3300°

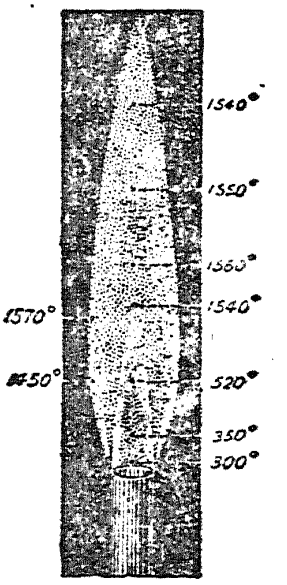


圖90. 本生燈焰各部分的溫度

習　題

1. 無定形碳可分幾類?活性炭有何功用?

2. 試列表比較一氧化碳,二氧化碳性質的異同.

3. 用何法可證大氣中有二氧化碳存在?這存在的二氧化碳與人生有何關係?

4. 試述一氧化碳與光氣的製法,和對人體的影響.

5. 試就燭焰說明火焰的構造和發光的理由.

6. 在15°, 750 mm. 下,將含碳75%的煤2仟克完全燃燒時,可生二氧化碳幾升?

7. 煤氣的成分大概怎樣?製造煤氣用何方法?當時有何重要副產物?煤氣何以是種優良的燃料?

第三十章　碳氫化合物　石油

§211. 有機化合物

碳能與氫和氧等依不同重量比而化合，成爲種種不同的物質．這類以碳爲主體的化合物數達20餘萬種，並且多與生物體發生密切關係．生物體本由此等碳化物構成，所以特將此等碳化物隸屬有機化合物 (Organic compounds)．化學中專以有機化合物做研究對象的支派，特稱有機化學 (Organic chemistry)．已往的學者認爲有機化合物是由神祕的生活力所造成，較之炭、石或礦產等無機化合物 (Inorganic compounds)，似有靈妙難測之處．直到1828年德國化學家弗勒氏 (Friedrick Wöhler, 1800—1882) 用氰酸鉀和硫酸銨共熱，製成尿素以後，這個觀念才開始動搖；因爲弗氏所用的原料，同是無機物，而所得的尿素乃是有機物．於是方知有機物不一定要靠生物體的奇妙的生活力才得造成．嗣後，人造的有機物接踵發明，更證實了所謂無機物和有機物之間，在本質上絲毫也沒有

區別.

但是因爲此等碳化物種類甚多,並且與生命有縝密關係,爲研究上便利起見,不妨專歸一類特名有機化合物的,以示區別.有機化合物的種類雖多,可是組成的元素却很少.主成分不外碳、氫、氧三種,此外有時含些氮、硫、磷、金屬等,但皆含有碳元素在內.在今日,一般化學家認爲有機化學所研究的物質多爲碳化物,故有廢棄有機化學名稱,而採用**碳化物的化學** (Chemistry of carbon compounds) 的建議.

凡是有機物有下述的幾種通性:

(a) 在空氣中燃燒時,生多量二氧化碳和水汽.

(b) 強熱之後,則易起分解,若隔絕空氣加熱,即有碳游離.

(c) 含氮的有機物與苛性鉀共熱,則有氨發生.

(d) 有機物在溶液中的電離度都很小,以至於無.

§212. 碳氫化合物

碳和氫化合可成多種化合物,總稱爲碳氫化合物(Hydrocarbons),簡稱曰烴.依其性質的異同,得分類而別系.像甲烷 CH_4、乙烷 C_2H_6、和丙烷 C_3H_8 等化合物,化學性質相類似,並且因分子量的增加,性質逐漸變化.牠們的分子式又可用通式 C_nH_{2n+2} 來表示,各相差 CH_2,故叫做同系物 (Homologue).同系物自成一族列,叫做同系列 (Homologue series).碳氫化合物之主要的同系列,可分做下列六屬:

通 式	總 稱	最簡單的化合物
C_nH_{2n+2}	烷屬烴	甲烷 CH_4
C_nH_{2n}	烯屬烴	乙烯 C_2H_4
C_nH_{2n-2}	炔屬烴	乙炔 C_2H_2
C_nH_{2n-6}	苯屬烴	苯 C_6H_6
C_nH_{2n-12}	萘屬烴	萘 $C_{10}H_8$
C_nH_{2n-18}	蒽屬烴	蒽 $C_{14}H_{10}$

§213. 甲烷

沼澤汚泥中的植物質,受細菌作用,常起分解而生沼氣 (Marsh gas), 學名甲烷 (Methane), 其分子式爲 CH_4, 有燃燒性.石油產地及煤層裂口,亦常有甲烷發生,存於自然氣中,又有坑氣 (Fire damp) 之名.沼氣又是煤氣的主成分.實驗室中,可混合醋酸鈉、氫氧化鈉(可用蘇打石灰)加熱以製取,照圖5裝置在水上捕集.

$$CH_3COONa+NaOH\longrightarrow Na_2CO_3+CH_4$$

或由碳化鋁與水沸煮以製取:

$$C_3Al_4+12H_2O\longrightarrow 3CH_4+4Al(OH)_3$$

甲烷係無色、無味、無臭的氣體, 比空氣輕, 熔點 $-184°$, 沸點 $-60°$, 難溶於水. 甲烷可燃,於空氣中點火,則舉淡藍色火焰,而生成二氧化碳:

$$CH_4+2O_2\longrightarrow 2H_2O+CO_2$$

甲烷與空氣或氧的混合氣體(甲烷1體積,氧2體積),叫做甲烷爆鳴氣,點火時能劇烈爆發.礦坑之內,每因空氣中浮有甲烷,至觸火爆發,造成慘劇.

氯能取代甲烷中的氫,生成種種甲烷之氯的取代物(Substitution product). 如 CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ 等.溴和碘兩鹵素,亦能生成相類似的甲烷取代物.

§214. 乙烷

乙烷(Ethane)C_2H_6 在自然氣中也有存在,可由碘甲烷與鈉作用製取之:

$$2CH_3I + 2Na \longrightarrow C_2H_6 + 2NaI$$

乙烷是無色易液化的氣體,點火則舉無光的火焰而燃:

$$2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$$

其餘化學的性質,與甲烷相類似.

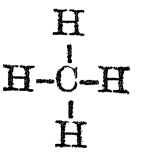
§215. 烷屬烴

烷屬烴(Alkanes)有多種,化學性質彼此類似,但隨分子量的增加而起變化.烷屬烴的通式是 C_nH_{2n+2},至於命名的方法,就以 n 的值做根據.當 n 自1至10,其命名法,則加天干名於烷上,如 $CH_4 = C_1H_4$,故稱甲烷,又 C_8H_{18} 叫做辛烷.n 值在10以上的,即直接用數字表示,如 $C_{15}H_{32}$ 叫做十五烷.下面有個烷屬烴的略表:

n	分子式	名稱	沸點	熔點
1	CH_4	甲烷 (Methane)	−164°	−18?°
2	C_2H_6	乙烷 (Ethane)	− 93°	−172
3	C_3H_8	丙烷 (Propane)	− 43°	——
4	C_4H_{10}	丁烷 (Butane)	+ 1°	——
5	C_5H_{12}	戊烷 (Pentane)	+ 38°	——
6	C_6H_{14}	已烷 (Hexane)	71°	——
7	C_7H_{16}	庚烷 (Heptane)	98°	——
8	C_8H_{18}	辛烷 (Octane)	126°	——
9	C_9H_{20}	壬烷 (Nonane)	150°	− 51°
10	$C_{10}H_{22}$	癸烷 (Decane)	173°	− 32°
11	$C_{11}H_{24}$	十一烷 (Undecane)	195°	− 26°
2	$C_{12}H_{26}$	十二烷 (Dodecane)	214°	− 12°
13	$C_{13}H_{28}$	十三烷 (Tridecane)	234°	−6.2°
...	... ...	... ...	.....	... ...
20	$C_{20}H_{42}$	二十烷 (Eicosane)	205°	37°
21	$C_{21}H_{44}$	二十一烷 (Heneicosane)	215°	40°
22	$C_{22}H_{46}$	二十二烷 (Docosane)	224°	44°
35	$C_{35}H_{72}$	三十五烷 (Pentatriacontane)	233°	75°
60	$C_{60}H_{122}$	六十烷 (Hexacontane)	——	102°

烷屬烴都不溶於水,易溶於酒精或乙醚等之中.其沸點、熔點是隨分子量增加而逐漸增加的.由上表中可以看出.在常溫之下,烷屬烴中,碳原子數自1—4的,都是氣體,5—16是液體,17以上是固體.現在所製得的最高級烷是六十四烷 (Tetra-hexacontane) $C_{64}H_{130}$,熔點爲102°,係一種固體.

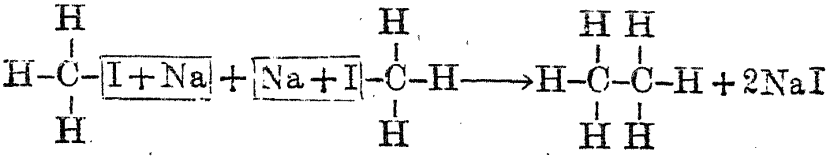
表示有機化合物時,最好採用結構式(§79),在研習上可得很多便利.由氫和碳的原子價而推求甲烷的結構式可以斷定是:



又當甲烷被鹵素取代時，所得的化合物的結構式即為：



等等．因此則前述的乙烷製法可用下式表示：

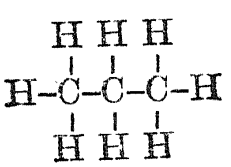


凡是烷屬烴都能生成鹵素的取代物，而高級的烷可由金屬鈉與適當低級烷的鹵素取代物作用製得．譬如，丙烷可由鹵甲烷，鹵乙烷和鈉相作用來製取，其反應式如下：

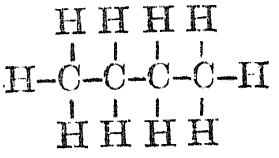
$$CH_3I + 2Na + C_2H_5I \longrightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 2NaI$$

仿此，戊烷可由鹵乙烷，鹵丙烷與鈉作用製得．這種反應由法國浮茲氏 (Charles A. Wurtz, 1817—1884) 所發見，特名浮茲反應 (Wurtz reaction).

由浮茲反應可以推知高級烷類的結構式中，碳原子的鍵應是相聯成鏈狀的，如



丙烷



丁烷

此外如烯屬烴、炔屬烴、以及醇、醚、醛或酮等有機化合物的結構，也是如此．這些統叫做鏈狀化合物(Chain compounds)．同時又因脂肪和其衍生物(Derivative)* 也屬本類，故又名脂肪族化合物(Aliphatic compound)．

由烷屬烴的結構式，可見碳的結合價已飽滿無餘(即碳原子都以單鍵結合)．這一類的化合物，叫做飽和化合物(Saturated compounds)，所以烷屬是飽和的烴．

烷屬烴大都不活潑，對於金屬鈉、三氯化磷、硫酸、或硝酸，全無作用．在空氣或氧中，點火即燃，生成二氧化碳和水．烷蒸汽和氧按適當的比混合，而燃之以火，能發爆鳴．烷屬各化合物，對於鹵族元素，在常温之下無反應，但在日光下或受熱之後，則烷中的氫可被氯或溴所取代，而生成種種鹵素的取代物．高級烷類被熱到300°以上，能分解成低級的烷或他種碳化氫，例如：

---

*一物質的分子中的一或數原子爲他種原子或基所取代而生成的物質，叫做原物質的衍生物．

$$C_8H_{18}\xrightarrow{500^\circ}CH_4+2C_2H_4+C_3H_6$$

自 C_nH_{2n+2} 減去一個 H 原子，所餘下的原子團 C_nH_{2n+1}——參加化學反應時自成一團，具有'基'的性質，這叫做烷基或烴基(Alkyl)，由甲烷或乙烷等得來的，名叫甲基(Methyl)CH_3-或乙基(Ethyl)C_2H_5-.

§216. 鹵化烷基物

加氫碘酸於乙醇(酒精) C_2H_5OH 中，加熱蒸餾時，即可製得碘乙烷(Ethyl iodide) C_2H_5I，或加碘和磷的混合物於乙醇中，藉蒸餾而製成．如下式所示：

$$C_2H_5\cdot OH+HI\longrightarrow C_2H_5\cdot I+H_2O$$

或

$$3C_2H_5\cdot OH+P+3I\longrightarrow 3C_2H_5I+P(OH)_3$$

如用甲醇 $CH_3\cdot OH$ 代乙醇，則可製得碘甲烷(Methyl iodide)$CH_3\cdot I$．如用他種醇類則可製成他種烷屬烴的烴的取代物．仿此，用氯化物、溴化物代碘化物，則可製成氯甲烷、氯乙烷、溴甲烷、和溴乙烷等等．凡此種種物質，可以認爲是烷屬烴的鹵素取代物，總稱鹵化烷基物(Alkyl halides)．鹵化烷基物可以和多種化合物發生作用而製成別種有機物，所以極受工業化學家的重視．

加鎂於溴乙烷的醚溶液，則溶解而生溴化乙鎂(Ethyl magnesium bromide) $C_2H_5\cdot Mg\cdot Br$，這種物質又稱格利那爾試藥* (Grignard's reagent)：

$$C_2H_5Br+Mg\longrightarrow Br\cdot MgC_2H_5$$

格氏試藥有多種，凡是鹵化烷基物，都能生成相當的格氏試藥；如

$$RX+Mg\longrightarrow R\cdot Mg\cdot X$$

---

* 此試藥由法化學家格利那爾氏(Victor Grignard, 1871—)發見，格氏曾得1912年諾貝爾獎金．

式中RX代表任何鹵化烷基物.此種試藥性質活潑,在常溫時能與水猛烈作用生成種種烷屬烴,製烷屬烴時常採用此法.例如:

$$CH_3MgBr + H_2O \longrightarrow CH_4 + MgBr\cdot OH$$
$$C_2H_5MgI + H_2O \longrightarrow C_2H_6 + MgI\cdot OH$$

§217. 三氯甲烷

三氯甲烷(Trichloromethane) $CHCl_3$ 又名氯仿(Chloroform)或迷蒙精,按其結構,可以說是甲烷分子中三個氫原子,被氯原子取代而成的衍生物.普通由酒精或漂白粉的混合物,加水蒸餾而製得,其變化式如下:

$$\underbrace{2C_2H_5OH + 8Cl_2 + Ca(OH)_2}_{\text{乙醇 由漂白粉得來}} \longrightarrow 2CHCl_3 + \underbrace{Ca(CHO_2)_2}_{\text{甲酸鈣}} + 10HCl$$

三氯甲烷是無色而特香的揮發性液體,比重1.5,沸點61°;吸入其蒸氣之後,立刻可失知覺,故醫藥上常用作蒙藥(Anæsthetic).三氯甲烷也是一種重要的溶劑,能溶解硫黃、橡膠、脂肪、磷和碘等物.三氯甲烷放置有光處或與空氣接觸,漸能分解而生二氯化碳醯(Carbonyl chloride) $COCl_2$ 和鹽酸.二氯化碳醯又名光氣,具有毒性,所以醫藥用三氯甲烷須放於棕色瓶中,貯諸暗處.

普通有機化合物在溶液中都不電離,所以滴加

硝酸銀於純粹的三氯甲烷中，決無沉澱發生，應用此法，可以檢驗三氯甲烷是否純淨.

§213. 三碘甲烷

三碘甲烷(Triiodomethane)CHI_3，俗稱碘仿(Iodoform)或黃碘，通常加碘於酒精的苛性鉀溶液中，再加熱而製成：

$$C_2H_5OH + 6NaOH + 4I_2 \longrightarrow CHI_3 + 5NaI + HCO_2Na + 5H_2O$$

三碘甲烷係黃色鱗片狀晶體，具特臭，不溶於水，易溶於酒精中.具有消毒殺菌的功能，醫藥上常採用之.

§219. 乙烯

乙烯 (Ethylene) C_2H_4 是分子量最小的烯屬烴.導乙醇(酒精)的蒸氣進入盛有赤熱的三氧化二鋁的管中，則乙醇脫水而成乙烯：

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$$

若使乙醇與濃硫酸共熱至 180°，也可收脫水的效應，得到乙烯.鹵化乙烷與氫氧化鈉或氫氧化鉀作用時，也能生成乙烯：

$$C_2H_5I + KOH \longrightarrow C_2H_4 + KI + H_2O$$

乙烯是無色而具特臭的氣體，又因其氯化物成油狀液體，故又名**成油氣**(Olefiant gas). 乙烯的熔點為

−169°, 沸點爲 −103°, 難溶於水. 在空氣中, 乙烯有燃燒性, 點火後卽起光輝火焰, 自然氣中含有少量乙烯. 按1：3之比而混合乙烯和氧, 燃點時能起爆鳴.

$$C_2H_4+3O_2\longrightarrow 2CO_2+2H_2O$$

乙烯的結構式是

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

中間二碳原子各以雙鍵 (Double bond) 互相結合, 和烷屬烴等不同, 具未曾飽和的性質. 所以當乙烯遇到鹵素、氫鹵酸、或硫酸等時, 卽易發生作用, 而生成碳原子以單鍵結合的飽和化合物. 例如

$$\begin{matrix}H & H\\ | & |\\ C=C\\ | & |\\ H & H\end{matrix}+HBr\longrightarrow \begin{matrix}H & H\\ | & |\\ H-C-C-Br\\ | & |\\ H & H\end{matrix}$$

溴乙烷

如乙烯等物質, 在其結構上, 是碳原子以雙鍵 (或雙鍵以上) 結合的化合物, 叫做不飽化合物 (Unsaturated compounds). 像乙烯直接與氫溴酸作用, 化合成飽和化合物的反應, 叫做加成反應 (Addition reaction). 由加成反應得到的新生物, 稱爲加成物 (Additional products). 乙烯能與氯或溴直接發生加成反應 (碘不能), 而生成鹵化烯屬烴. 例如：

Library · Szechuan University · Nanking

$$CH_2:CH_2+Br_2\longrightarrow CH_2Br\cdot CH_2Br$$

二溴乙烷

熱的濃硫酸能吸收乙烯，生成的加成物是硫酸氫乙酯 (Ethyl hydrogen sulphate)：

$$CH_2:CH_2+H_2SO_4\longrightarrow CH_3\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$$

用赤熾的鎳粉做催化劑，能使乙烯蒸氣與氫發生加成反應，生成飽和的烷屬烴：

$$CH_2:CH_2+H_2\longrightarrow CH_3\cdot CH_3$$

乙烯是製造芥子氣的原料，又可作高熱的燃料．在醫藥上乙烯有時可代乙醚用做麻醉劑．乙烯與氯直接化合時所生成的二氯乙烯(Ethylene dichloride)，是一種殺蟲劑．

§220. 烯屬烴

烯屬烴 (Alkenes) 的通式是 C_nH_{2n}，在其結構式中，碳原子都以雙鍵結合，所以皆是不飽化合物．

n	分子式	名稱	沸點	熔點
1	CH_2	甲烯 (Metylene)	祇是想像的，	事實上不存在
2	C_2H_4	乙烯 (Ethylene)	—169.4°	—103.8°
3	C_3H_6	丙烯 (Propylene)	—185.2°	— 47°
4	C_4H_8	丁烯 (Butylene)	—130°	— 18°
5	C_5H_{10}	戊烯 (Amylene)	—139°	36.4°
...	.....	.....	.....	.....

烯屬烴的製法和化學性質都與乙烯類似，同是不溶於水，能

與鹵素、氫鹵酸、或硫酸等物質發生加成反應,形成種種加成物.用熱線粉做催化劑,也都能與氫結合,生成烷屬烴.

§221. 乙炔

乙炔(Acetylene)C_2H_2是最簡單的炔屬烴.將水注入盛二碳化鈣的器內,即時有乙炔發生.二碳化鈣的製法,是將混合的焦炭和石灰,放在電爐中加熱的.俗稱電石,因此乙炔又叫電石氣.二碳化鈣和水作用的反應如下:

$$CaC_2+2H_2O\longrightarrow C_2H_2+Ca(OH)_2$$

[物性] 乙炔係具大蒜臭的無色氣體,難溶於水,易溶於酮中.常温時,加40氣壓,乙炔即液化成無色液體,沸點 $-8°$,冷至 $-86°$,能固化.

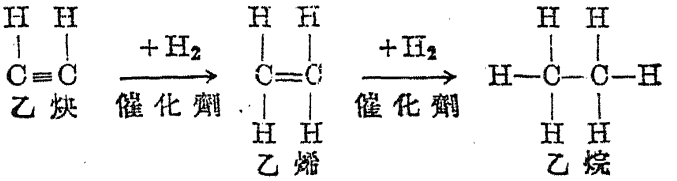
[化性] 乙炔可燃,點火則生光輝多煙的火焰.

$$2C_2H_2+5O_2\longrightarrow 4CO_2+2H_2O$$

如使乙炔由一小孔中噴出,則燃時有光而少煙,可供腳踏車和人力車上的燈用.混合乙炔與氧,點火則起爆發.温度能高達 3300°C,故工業上利用爲鋼鐵的切斷及熔銲.是名氧乙炔焰.

乙炔的結構式是 H–C≡C–H,其中碳原子以叁鍵(Triple bond)結合,所以也是不飽化合物.乙炔更易與他物化合而生加成物.如

以鉑棉做催化劑，可使乙炔與氫發生加成反應而成乙烯或乙烷，詳見下式：



將乙炔經過激烈振動的硫酸汞的稀硫酸溶液中，則乙炔能和水發生加成反應，得到一種有價值的有機化合物——乙醛：

$$CH\equiv CH + H_2O \longrightarrow CH_3C(=O)H$$

這反應中，稀硫酸和硫酸汞同具有催化劑的性質.

通乙炔於一氯化銅的氫氧化銨溶液中，略加震盪，則生紅棕色的二碳化二銅 C_2Cu_2 的沉澱. 二碳化二銅，又名乙炔銅 (Copper acetylide). 如通於硝酸銀的溶液中，則生白色二碳化二銀 C_2Ag_2 的沉澱，此物又名乙炔銀 (Silver acetylide). 此種反應甚敏，可用以檢出乙炔，詳見下式：

$$CH\equiv CH + Cu_2Cl_2 + 2NH_4OH \longrightarrow CuC\equiv CCu\downarrow + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

$$CH\equiv CH + 2AgNO_3 + 2NH_4OH \longrightarrow AgC\equiv CAg\downarrow + 2NH_4NO_3 + 2H_2O$$

乙炔的金屬鹽並不穩定，受硝酸作用，立即仍變成乙炔.如

$$AgC\equiv CAg + HNO_3 \longrightarrow CH\equiv CH + 2AgNO_3$$

§222. 炔屬烴

炔屬烴 (Alkynes) 的通式是 C_nH_{2n-2}，其結構式中的碳原子以叁鍵結合，所以也都是不飽烴.

n	分子式	名稱	熔點	沸點
1	C_2H_2	乙炔 (Acetylene)	— 81.8°	—33.6°
2	C_3H_4	丙炔 (Propine)	—104.7°	—27.5°
3	C_4H_6	丁炔 (Butine)	—130°	18.5°
...	.....	.....	.....	.....

炔屬烴的性質也和乙炔類似,易起加成反應;並且在加入一氯化銅的氫氧化銨溶液之後,也能生成各種炔屬烴的金屬化合物.

飽和烴比較不活潑,不飽烴比較活潑,而易起加成反應.所以將高錳酸鉀溶液注入已知的烴裏,假使溶液褪去原有的紫色,同時並有棕色沉澱(二氧化錳)析出,卽可決定這是不飽烴;否則,就是飽和烴.或用溴水施行檢驗,設使溴水的紅色消失,卽可證明牠是不飽烴.至於烯屬烴和炔屬烴,有時可利用一氯化銅的氫氧化銨溶液來鑑別,因爲烯屬烴是不能生成金屬化合物的.

§223. 同分異構物

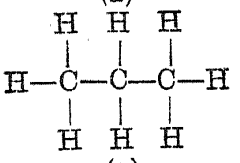
以分子式 C_4H_{10} 表示的化合物,現在已發現了兩種.這兩種烴,分子式雖相同,但其性質則大異.一種烴是正丁烷(Normal butane),一種烴是異丁烷(Iso-butane),在常溫時二者皆爲氣體,但在大氣壓力下,正丁烷冷至約1°卽行液化,而異丁烷冷至 −17°,尙難液化.像這樣具有共同分子式而成性質完全不同的化合物,彼此互稱同分異構物(Isomer),這種現象則稱異構作用(Isomerism). 同一分子式的同分異構物,往往不祇二種,有時多至數十種.

我們如同以分子式 C_4H_{10} 表示正丁烷,和異丁烷,一定混亂莫辨.根據各學者說明異構作用形成的理由,認這是由於相同的原子,在分子中結合不同的結果.因爲一種化合物的示性式 (Rational formula) 或

結構式，不僅能表明分子所含原子的種類和數目，且可簡示各原子在分子中彼此結合的狀態，所以應當採用結構式和示性式來表示同分異構物。

丙烷的結構式是：

(a)



(a)

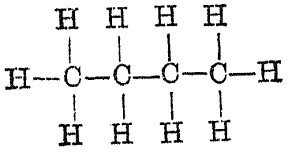
示性式

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

可見其中的八個氫原子在分子中的結合狀態不是完全相同，例如與近旁註(a)的氫原子所結合之碳原子，自身更與二碳原子相結合，但其餘六氫原子所結合的碳原子，均僅與其他一碳原子結合。$-CH_3$基取代丙烷中的氫原子，方始生成丁烷，因爲氫原子在丙烷分子中的結合狀態有兩種，因而從理論上，也可推想到有兩種分子結構不同的丁烷，其結構式如下：

(1) CH_3取代不註(a)的H原子所成的正丁烷：

結構式

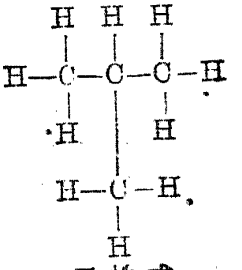


示性式

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

(2) CH_3取代註(a)的H原子所成的異丁烷：

結構式



示性式

$CH \cdot (CH_3)_3$

分子中的碳原子愈增加，則可能的異構物數亦愈增加，例如戊烷C_5H_{12}的異構物共三種：

戊烷　　$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

異戊烷 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$

四甲基甲烷 $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$

這可從兩種丁烷的結構式中的氫原子在分子中有三種結合狀態推想到(學者自己試習). 更如 C_7H_{16} 有 7 種異構物, C_8H_{18} 有 18 種, $C_{13}H_{28}$ 在理論上不下 802 種之多.

因爲有機化合物中同分異構物特多,所以有機化合物成分元素雖少,而種類却可多至數十萬. 例如有機物中同爲 $C_6H_{14}O$ 一式的同分異構物有 26 種,每種的製法和性質均經試驗證明,各不相同,爲求區別上的便利,當然不能籠統地用 $C_6H_{14}O$ 一個分子式做代表. 以前在未發明結構式前,有機化學的內容極爲紊亂. 直到刻庫雷氏(Friedrich August Kekulé, 1829–1896)發明結構式之後,有機化學才開始有長足進步.

§224. 橡膠

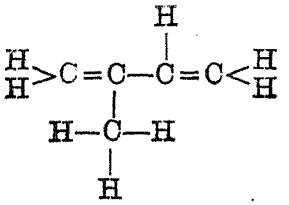
橡膠(Caoutchouc)是天然產品,含於橡樹汁中,橡樹原產南美洲亞馬孫和巴西一帶,係熱帶野生喬木. 將橡樹皮外部割破,就有白色的乳狀汁液沿傷痕流下,用盆承受,加入醋酸等物,即凝固成彈性塊狀的橡膠.

橡膠不溶於水、鹼、和酸中,具有種種有用性質,應用頗廣,如用橡膠可擦去鉛筆等所書寫的字跡,所以橡膠得到擦物(Rubber)*

*關於橡膠得到擦物的名稱,以及橡膠用途發見的故事,可參閱沙玉彥譯創造的化學第八章(新亞書店).

的名稱.嚆昔人民或用橡膠塗於紙上,以製防雨布,但夏日易軟化而粘着他物,冬日則硬化而易折裂,成績不佳.直到1839年,美國的古德異氏(Charles Goodyear)發明把硫黃和生橡膠融合後,不特可增加硬性、彈性,並且可使橡膠增具耐久性,難受氣候影響,才除去前述的劣點.今日常加硫黃以及氧化鋅、碳酸鎂、或煙炭等於橡膠(約佔橡膠百分之三)中,同置輾磨機內加熱融合,而製成含硫橡膠(Vulcanized caoutchouc),俗名橡皮(Rubber).市上所見的橡皮鞋袋和橡皮胎輪等等,都是用含硫橡膠製造的.在高溫時加入多量硫黃於橡膠中,可製成黑色有光澤物質,名曰硬膠(Ebonite),用製電器上的絕緣體、自來水筆桿、和鈕扣等物.

在實驗室中,可以求得橡膠的實驗式是C_5H_8,所以橡膠也是一種碳化氫.但橡膠的分子量還沒方法決定,我們祇好用$(C_5H_8)_n$來代表橡膠的分子式.在破壞蒸餾橡皮時,能得一種沸點較低的烴,叫做甲基丁二烯(Methyl butadiene)C_5H_8.牠的結構式是:



這是屬於二烯屬烴(Di-olefines)*的一種化合物.至於這種變化,可用下式表示:

$$(C_5H_8)_n \longrightarrow nC_5H_8$$

橡膠　甲基丁二烯

由橡膠可以離解成二烯屬烴,使其作用反行,我們也能藉人工使二烯屬烴成爲橡膠.1910年,英國馬太博士(Dr. Matthews)曾用金屬鈉放到盛有甲基丁二烯的燒瓶中,以除去水分,不料經過兩月

* 二烯屬烴的通式也是C_nH_{2n-2},和炔屬烴相同,但是因爲結構上不同,性質和炔屬烴大異.二烯烴的分子有二個雙鍵相結合,不像炔是以叁鍵結合的.

之後,瓶中竟發生很多酷似橡皮的物質,這可說是第一次的人造橡皮.祇因這樣所用的原料太昂貴,不適合工業所需.

後來,因爲當時天然橡膠產量不多,供不應求,而價值又貴.英、德等國都努力研究合成橡皮的方法,競爭甚烈,曾得相當成功.這大都是用二烯屬烴的化合物做原料製成的;而二烯屬烴又可設法由馬鈴薯或五穀製造.

假使天產橡皮仍是稀罕價昂,則人造橡皮必能在工業上獲得重要地位,但不久實業家把從巴西等地的橡樹種子,移到錫蘭和馬來半島等殖民地闢園種植,得了極大成就.到1923年後,巨量的園產橡皮充滿了市場,遂使橡皮價格大落,從此不但巴西的天然野橡皮沒有出路,合成人造橡皮因爲成本比較昂貴,無形中各國都放棄製造的企圖了!

§225. 石油

石油(Petroleum)俗名煤油,係皇古時代埋在地中的脂肪物質分解時生成的淡黃色以至黑褐色的液體*,常與地層中的砂礫相混,有時也能自然噴出.採取時,常由地面鑿井以達油層,用適當的方法汲取.假使油層中含有高壓煤氣,則藉其壓力可使油層向上噴出,這叫做噴油井(Gusher).世界上最主要的石油產地,有美國、墨西哥和蘇俄等地.我國四川等地亦產石油.除由油井中可汲取石油外,並可由乾餾褐色的油

*關於石油生成的原因,學說甚多,迄今尚無定論,欲得其詳,讀者可參閱最新化學工業大全第七册(商務譯本).

頁岩(Oil shale)製取.將此時汲得的油層,稍加精製,除去混着的砂土水分等物,所得的綠褐色油狀液體,叫做原油(Crude oil).原油成分隨產地而異,但大致可說是各種碳化氫的混合物,而含有微量他種雜質.將原

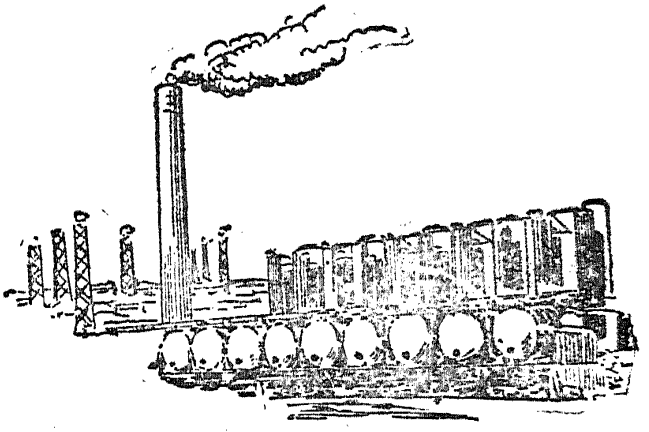


圖91.　石油井

油蒸餾時,利用沸點和比重的差異,可把原油分成多種石油,依次用硫酸及鹼類洗滌精製後,可各供適當用途.大略情形如下表所示.

近十年來,汽車和飛機等事業大形發展,汽油的需要激增.工業上求多量產出,遂利用高級烴在高溫下能分解爲低級烴的性質,使重油或燈油等分子量較大的碳化氫蒸發.並在 12 氣壓下,把蒸汽熱到 400°—550°,將燈油等的分子破裂而成分子量較小和沸點較低的汽油.這種方法,在石油工業上叫做熱裂法(Craking process).

	種類	蒸餾溫度	成分	用途
揮發油	石油醚 Petroleum ether	40°—70°	C_5H_{12}—C_6H_{14}	樹脂，油脂，橡膠的溶劑．洗滌用．
	汽油 Gasoline	70°—90°	C_6H_{14}—C_7H_{16}	輕發動機燃料．洗滌用．
	輕油 Naphtha	90°—120°	C_7H_{16}—C_8H_{18}	溶劑，燃料．
	粗汽油 Benzine	120°—150°	C_8H_{18}—C_9H_{20}	溶劑，燃料．
燈油 Kerosene		150°—300°	C_9H_{20}—$C_{17}H_{36}$	燈用，燃料．
重油 Heavy oil		300° 以上	$C_{17}H_{36}$ 以上	艦船等重發動機燃料，製造機械油，石蠟，礦脂．
瀝青 Pitch		殘餘物		鋪路，煉炭．

原油在高溫(300°)蒸餾後，有時可產生黏稠的機械滑潤油(Lubricating oil)．這種油塗在輪軸上，可以減少摩擦．蒸餾器中有時尚含一種固體物質，這是製造蠟燭等用的石蠟(Paraffin) $C_{21}H_{44}$—$C_{32}H_{66}$．同時還常有白色脂蠟狀固體礦脂(Vaseline) $C_{19}H_{40}$—$C_{21}H_{44}$ 產出．礦脂市上通稱"凡士林"，可供膏藥的製造，及金屬的防銹劑．最後，留在蒸餾器中的殘渣，乃是一種稠厚色黑的瀝青，這是建築道路等的優良材料，並可用製塗料和電的絕緣材料．

§226. 煤焦油的分餾

煤焦油(Coal tar)是把煤乾餾時所得的黑色黏稠液體.不多年前,尙認做很可厭惡的副產物.自從發明把煤焦油分餾可以得到種種有用的藥料和鮮豔染料之後,不久便進展而成了煤焦油工業.今日工業先進諸國,都對煤焦油十分注意,而且十分發達.我國煤的蘊藏頗豐,惜這項工業尙不多見.

煤焦油分餾的裝置,略如圖92所示.*A*爲鐵製的蒸餾釜,大都足以容煤焦油20噸;爲防濺青的焦乾,所

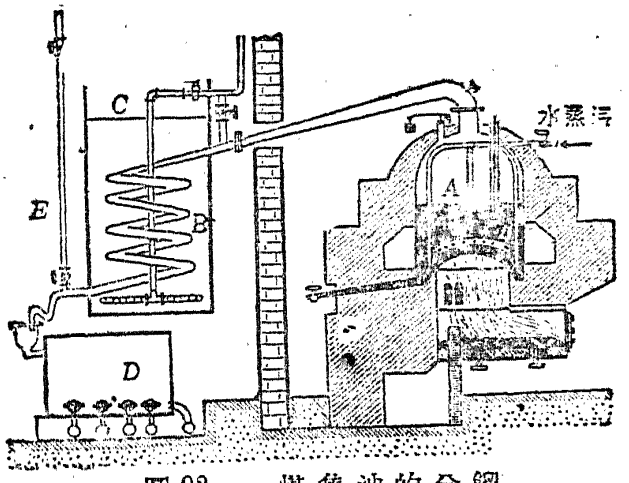


圖92.　煤焦油的分餾

以通入水汽.*B*是冷却用旋管,*C*是冷却用水槽;*D*是鐵製的容器,不時可取出餾出物.*E*是導出不冷凝物質的管子.由煤焦油分餾得來的物質,其名稱和用途,略如下表所示:

名稱	輕油	中油	重油	綠油	瀝青
餾出溫度	170°以下	170°—230°	230°—270°	270°—350°	殘留物
分量(%)	3—5 %	8—10 %	8—10 %	15 %	62—66%
主成分	苯 甲苯 二甲苯	萘 石炭酸	石炭酸 萘 蒽	蒽 菲	碳
用途	用製橡膠溶劑，苯胺染料，香料，爆發藥，燃料，印刷顏料.	消毒劑 殺蟲劑	木材防腐	茜素染料	煉炭 蓋屋頂 鋪路 製假漆

〔註〕 輕油又名粗製石腦油(Naphtha)，中油又名石炭酸油，重油又名焦油精油(Creosote oil)，綠油又名蒽油(Anthracene oil).

§227. 苯.

苯(Benzene)，C_6H_6，俗名安息油(Benzol)，是一種碳氫化合物(§212).將煤焦油分餾時所得的輕油，再分餾精製，卽可得苯.或將乙炔加熱，可以聚合*成苯：

$$3C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6$$

[化性] 苯是一種很重要的有機化合物，爲無色易流動的液體，具有一種香氣.引火時，易於着火而燃，舉有光輝的火焰，並盛生煙炱.若能完全燃燒，則生二氧化碳和水.

*凡物質數分子自相結合，成爲別種物質的一個分子的反應，名曰聚合作用(Polymerization).



$$2C_6H_6+15O_2\longrightarrow 12CO_2+6H_2O$$

苯不溶於水中,但與醇、醚、或石油等可按任何比混合.苯常用做脂肪、樹脂、碘、和磷的溶劑.

[化性] 苯是極穩定的化合物,極難分解成較簡單的物質,並且難受氧化作用而分解.但苯却能與氯、溴、碘慢慢作用,而生成種種取代物.例如:

$$C_6H_6+Cl_2\longrightarrow HCl+\underset{\text{氯苯}}{C_6H_5Cl}$$

苯能與濃硫酸化合,生成苯磺酸(Benzen sulphonic acid):

$$C_6H_6+H_2SO_4\longrightarrow C_6H_5SO_3H+H_2O$$

苯也能與濃硝酸作用,生成硝基苯(Nitrobenzene) $C_6H_5NO_2$,這時要應用濃硫酸做脫水劑.

$$C_6H_6+HNO_3\longrightarrow C_6H_5NO_2+H_2O$$

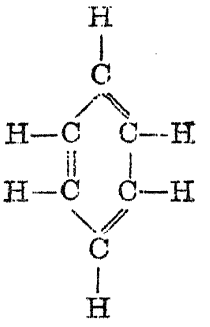
硝基苯是一種有香氣的淡黃色油狀液體,不溶於水,常用做香料和苯胺染料的製造原料.

§228　苯的結構

苯的分子式是 C_6H_6,其中6個碳原子成極强固的結合.把苯與碳原子數相同的脂肪族烴 C_6H_{14} 來比較,苯的氫原子數少得多,但是却非常安定,並不像炔與烯那樣容易生成加成物.所以苯和不飽烴完全不同.不飽烴中的已二炔(Dipropargyl)($CH:C\cdot CH_2:CH_2\cdot C:CH$)的分子式與苯同,而化學性質則完全不同.如已二炔易生加成物,易受氧化,與溴劇烈化合;苯則不生加成物,難受

氧化,與溴化合緩慢.因此,從分子結構上講,苯與前面所說的鏈狀化合物一定有很大的異點.

更就事實上來研究苯的取代物,用一個基去取代苯的一個氫原子,所生成的取代物祇有一種,沒有異構物;若取代苯的兩個氫原子,則所生成的取代物,祇有三種異構物.假定苯的結構是開鏈狀的,那麼由一個基所生的取代物決不止一種*.根據這許多事實來講,苯中的碳原子必成强固的結合,同時氫原子的地位是彼此互等的,所以苯的結構式,祇有對稱的環形最適當.



1865 年,化學家刻庫雷氏首先推斷苯中六個碳原子形成一個對稱的閉鏈或環,苯的每一個碳原子祇與一個氫原子直接結合,並創作苯的結構式如上.

苯中的碳原子的結合方法,學者也有種種討論

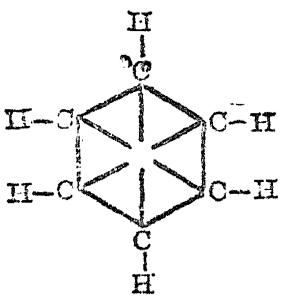
---

*例如丙烷 C_3H_8 及丁烷 C_4H_{10} 是鏈狀化合物,用一個 OH 基去取代其氫原子,則生成的丙醇 C_3H_7OH 便有兩種異構物,生成的丁醇 C_4H_9OH 有四種異構物.其示性式如下:

【丙醇】	丙醇〔1〕	$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot(OH)$	沸點 97°
	丙醇〔2〕	$(CH_3)_2\cdot C\cdot(OH)$	沸點 83°
【丁醇】	正丁醇	$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$	沸點 117°
	異丁醇	$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot OH$	沸點 108°
	丁醇-〔2〕	$CH_3\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$	沸點 99°
	2-甲基丙醇〔2〕	$(CH_3)_3\cdot C\cdot OH$	沸點 83°—83°

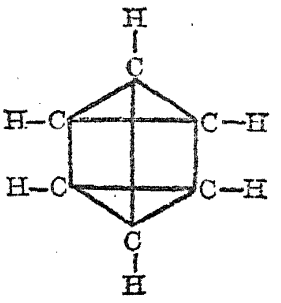
和意見.根據碳是四價元素一點,除了上述刻庫需式之外,還有三種苯的結構的主張,可用結構式表示如下:

(1)



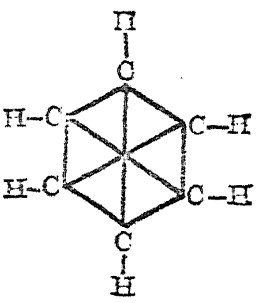
阿姆斯特朗·貝葉二氏式
Armstrong & Bayer
中心式

(2)

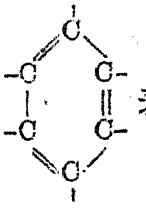


雷登堡式
Ladenburg
棱柱式

(3)



克勞斯式
Claus
對角線式

這許多種結構式,互有優劣,在有機化學研究上各佔相當地位.苯的結構式可用  表示,或簡作 ⬡,這種原子團特名苯核.又—C_6H_5 有時特名苯基(Phenyl).有機化合物的分子有環狀結構的,特名爲環狀化合物(Ring compounds).又因這類化合物或其衍生物大都具有芳香,所以又稱芳香族化合物(Aromatic compounds).

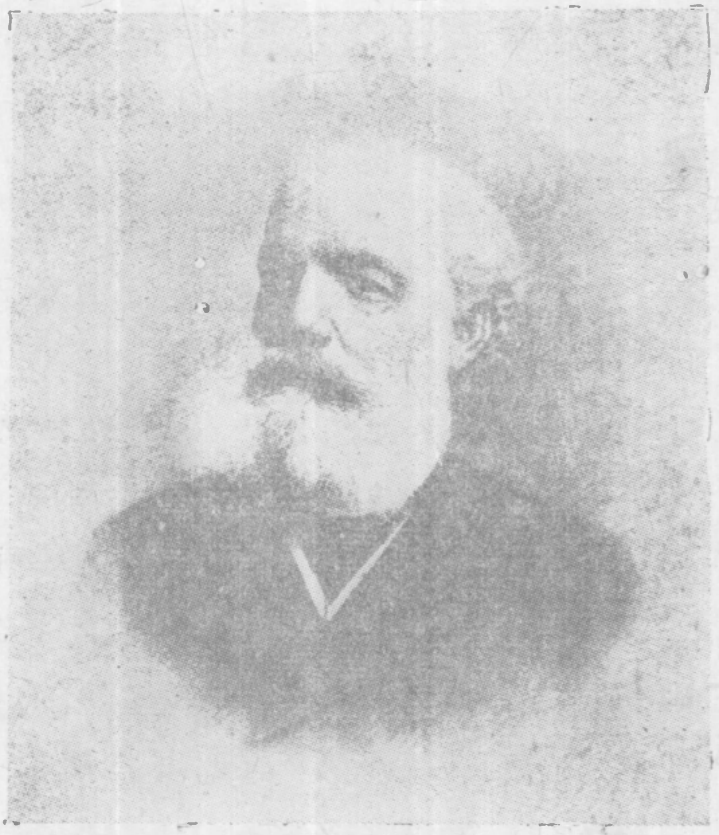


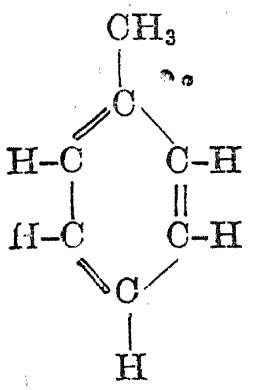
圖 93. 刻庫雷

(Friedrich August Kekulé, 1829—1892)

刻氏爲德國近代大化學家，享壽六十七歲．他在大學時代受利比喜(Liebig)的影響而專志學習化學，曾任根脫(Ghent)大學化學教授十年，波昂(Boun)大學化學教授二十七年．他一生最大的貢獻是發現碳的四價學說、苯的結構和有機結構的理論．

§229. 甲苯、二甲苯

甲苯 (Toluene) $C_6H_5 \cdot CH_3$ 可認爲是甲基和苯基的化合物，結構式如下，將煤焦油分餾中的輕油再加分餾精製，即可製得．又如將吐魯香膠 (Tolu balsam) 及他種香膠乾餾，亦可製取．



甲苯是無色易流動的液體，易揮發，有香氣，能溶解種種物質，可用作溶劑．

濃硝酸和濃硫酸(脫水劑)的混合物，與甲苯作用，可生成三硝基甲苯 (Trinitrotoluene) $C_6H_2(CH_3) \cdot (NO_2)_3$，係黃色結晶粉末，有猛烈的爆炸性，這是歐戰中著名的 T. N. T. 炸藥．爆炸時變化如下：

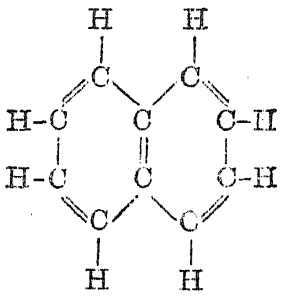
$$2C_6H_5(CH_3) \cdot (NO_2)_3 \longrightarrow 12CO\uparrow + 2C + 3N_2\uparrow + 5H_2\uparrow$$

二甲苯(Xylene)，$C_6H_4(CH_3)_2$，是苯中的兩個氫原子爲甲基所取代時的生成物，也存在於煤焦油中，在分餾輕油時得之．二甲苯共有三種異構物，其化學性質和物理性質，也與苯或甲苯相類似．

§230. 萘與蒽

萘和蒽也是碳化氫，牠們的結構，可認爲是兩個或兩個以上的苯核相駢而成．

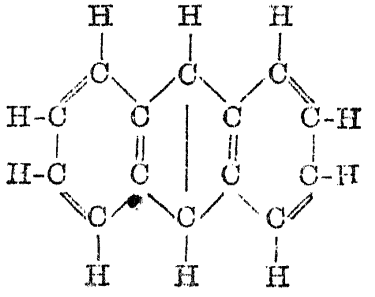
萘 (Naphthalene) 又名駢苯 $C_{10}H_8$, 俗名焦油腦, 也存在煤焦油中. 將中油冷却壓榨, 以分除液狀的石炭酸, 再將餘物昇華精製卽可得萘.



萘是白色、易昇華、帶光澤、有特臭的板狀晶體, 難溶於水, 易溶於醇或醚中. 萘的蒸氣, 殺菌力强, 常用作防臭劑和防蟲劑. 點火則舉多炭之焰而燃燒. 萘是合成靛藍、偶氮染料的原料.

蒽 (Anthracene) $C_{14}H_{10}$, 俗稱綠油腦, 自煤焦油分餾最後所得的綠油中分離, 再經昇華的精製手續而得.

蒽爲無色板狀晶體, 難溶於水, 氧化後乃生成蒽醌 (Anthraquinone) $C_{14}H_8O_2$, 蒽和蒽醌是製造茜素染料等的重要原料.



習 題

1. 今有一種純粹的氣體在此, 不知其爲純乙烷, 純乙烯, 還是純乙炔; 試述一種定性的方法, 可以由此檢出究竟是何種氣體.

2. 試說出烷屬烴、烯屬烴、炔屬烴的通式和結構式的異點.

3. 從煤焦油分餾所得的產物或其衍生物裏，選出五種於人生很重要的物質，並附以簡短的說明.

4. 試記已烷、丙烯、苯、萘、蒽、和甲苯的結構式.

5. 什麼叫同分異構物？爲什麼有機化學中多採用結構式或示性式表示化合物？

6. H原子在丁烷類分子中的結合狀態如何有三種？有無第四種？試據此書寫戊烷類各種異構物的結構式.

7. 橡膠是種什麼物質？何以人造橡皮發明後，不能占有工業的地位？

8. 試述蒸餾石油時所分出的物質的名稱、成分、和用途.

9. 何謂加成反應？試舉例說明.烷屬烴能否與他物發生加成反應？試舉事實說明.

10. 在溫度17°，壓力770mm.之下，使甲烷8克完全燃燒，需空氣幾升？

11. 加水於不純的二碳化鈣0.2克上，在15°，750 mm.時可發生乙炔57 cc.試求碳化鈣的純度爲幾%.

12. 有機化合物和無機化合物有何異點？

第三十一章　醇、醚、醛、酮

§231. 乙醇的釀造

釀酒是人類最早的化學工業之一，考諸史書，我國上古祭祀用酒，大約公元前2200多年，當禹王時代，已有人製造旨酒*。外國如埃及、猶太知道製酒方法，也遠在三千年前。降至今日，世界各國民族，對於酒類總有相當嗜好。在各種酒中，主要的成分就是乙醇(Ethyl alcohol)C_2H_5OH，俗稱酒精(Spirit of wine)。

自古以來，都用發酵法(Fermentation)製造酒精。如將葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)的稀溶液露置空中，久則經過酒精酵素的作用，逐漸放出二氧化碳而變爲酒精。

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{酒精酵素}]{\text{發酵}} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

至於發酵的原因，據法國大科學家巴斯特氏(Louis Pasteur, 1822—1895)多年勤苦的研究，發見完全由於糖液中所含的釀母菌(Yeast)或別種有機生物繁

*見丁緒賢著化學史通考第一章(商務出版)

殖的結果.後來彪赫納氏(Edward Buchner, 1860—1917)作更進一步的研究,他把這種釀母菌研成細末,用極細的濾紙加壓過濾,將濾得的精汁(Extract)放入糖液中,仍可變成酒精.這時釀母菌已經研磨壓搾,所有生物細胞已經破壞,但牠的精汁仍有發酵能力,可見在

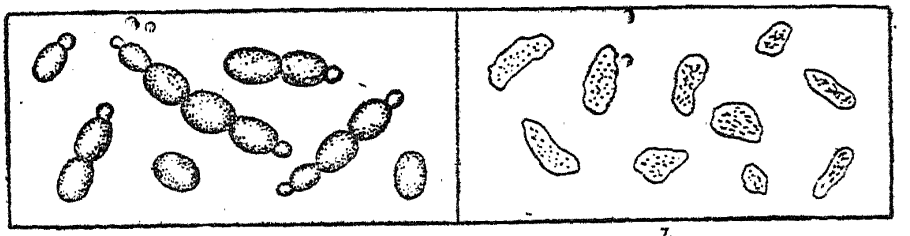


圖 94.　酒精酵素

a. 整細胞　　b. 破細胞

其細胞的生長過程中,就組成一種可做催化劑的渺小質點在內.這種催化劑,現名酒精酵素(Zymase),乃酵素(Enzymes)的一種.葡萄糖的發酵,可說是由於釀母菌生長的時候,所組成的一種酵素的作用.這酵素具有催化劑一種的性質,促成了糖液分解成酒精和二氧化碳的變化.

工業上常用玉蜀黍、馬鈴薯或穀類中的澱粉做原料.藉麥芽的作用先成麥芽糖,然後再使其發酵,變成酒精.

§232. 乙醇的性質和用途

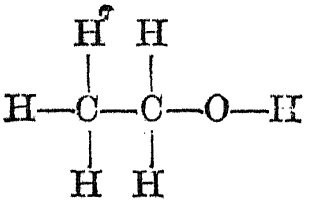
[物性]　純粹的乙醇,是無色芳香液體,沸點78°,

比重 0.79, 可與水或醚以任意之比混合. 乙醇是次於水的良好溶劑, 易溶樹脂, 香料和油類等有機化合物. 酒精味濃, 飲之易於酩酊大醉, 各種飲用酒類中多少總含有的. 點火時, 舉微火焰而燃, 生成水和二氧化碳, 溫度頗高, 實驗室中常用作燃料. 將來石油缺乏而酒精得由廉價製成時, 酒精必成爲發動機的重要燃料.

[化性] 乙醇與三氯化磷作用時, 有亞磷酸生成:

$$3C_2H_6O+PCl_3\longrightarrow 3C_2H_5Cl+P(OH)_3$$

亞磷酸 $P(OH)_3$ 中的 OH 基是由乙醇取得, 因而可知乙醇中含有氫氧基. 乙醇的分子式是 C_2H_6O, 因其含有 OH 基, 所以可書作 C_2H_5OH, 這便是乙醇的示性式, 可以表示乙醇含有 OH 基的性質. 從乙醇的示性式可以看到乙醇是由烴基中的乙基 C_2H_5 與氫氧基(簡稱羥基)結合而生成的. 所以由乙烷的結構式上, 可以推想到乙醇的結構式如下:



乙醇雖具氫氧基, 但其水溶液不呈鹼性反應, 這是由於乙醇在溶液中不電離的緣故.

乙醇與鈉作用, 能使氫游離, 而生成乙醇鈉(Sodium

NATIONAL SZECHUAN UNIVERSITY LIBRARY 國立四川大學圖書館

ethyl alcoholate)：

$$2C_2H_5\cdot OH+2Na\longrightarrow 2C_2H_5\cdot ONa+H_2$$

此時生成的乙醇鈉，可以說是醇的鹽類，是醇鹽(Alcoholate)的一種.

乙醇具有類似鹼的性質，例如可與鹽酸作用，生成氯乙烷(C_2H_5Cl)與水，情形正如鹼類與鹽酸的中和：

$$C_2H_5OH+HCl\longrightarrow C_2H_5Cl+H_2O$$

總之，乙醇能與種種有機酸或無機酸作用，生成各種的酯類物質.

乙醇被氧化劑所氧化時，則可生成醋酸，如下式所示：

$$C_2H_5OH+[O]\longrightarrow CH_3\cdot COOH+H_2$$

[用途]　乙醇的用途很廣，茲略舉數點如次：(1)乙醇的冰點很低(在$-130°$下)，可以製造測低溫度的溫度計；(2)乙醇是有機物的良好溶劑，所以假漆、顏料等工業，常需用酒精；此外化粧品、調味素、和藥劑的配製也離不開乙醇；(3)乙醇是一種防腐料，製動物標本時用之；(4)乙醇可作燃料；(5)在工業上乙醇是製造氯仿、碘仿、和醋酸等的原料；(6)製造酒精飲料.

乙醇所製的飲料及化粧品，是人類的大奢侈物，故各國對於飲用乙醇的製造或輸入，多徵重稅.工業

上所用酒精,通常加入甲醇約10%和少量苯、醚、吡啶(Pyridine)等毒物,變爲不適飲用,可免奢侈特稅.這種加過雜質的酒精,叫做變性酒精(Denatured alcohol).

乙醇中絕對不含水分和他種不純物的,叫做絕對乙醇(Absolute ethyl alcohol)或名純酒精.市販酒精,含水分較多,如仔細地蒸餾所得酒精,仍不能完全脫水,至少尙含水5%左右.此時欲製取絕對乙醇,宜加生石灰(氧化鈣),或金屬鈣於乙醇中,而舉行蒸餾,使與醇中的水生成氫氧化鈣,而生石灰等不與醇作用,故可得絕對乙醇.

§233. 酒精飲料

民族無論野蠻,文明,對酒總有相當嗜好.飲用酒中皆多少含有乙醇.我國的高粱燒、紹興酒、和玫瑰露;外國的葡萄酒(Port)、香檳酒(Champagne)、白蘭地(Brandy)、威士忌(Whiskey)、和啤酒(Beer)等,都很著名.

紹興酒以搗白的糯米做釀酒原料,先將米浸清水中二星期,然後蒸熟,冷至40°-50°,加入清水中(重量約當糯米之半),再將酒麴和酒酵同時混合勻和,覆以草蓋,圍以草蓆,密閉在釀造室內.此後釀母乃營醱酵作用,發生二氧化碳而成酒.惟須再行壓榨法,使酒液與酒糟分離.然後再行澄清法,使殘留的固形物完全分離.澄清的新酒,味頗辛烈,香亦不佳;如以後再貯存數月,以至數年,則芳香可愛,味亦醇美.酒麴以小麥粉爲原料,和以清水,作成

Sun Yat-sen University Library 中山圖書館

塊狀，細以稻稈，是爲麴包．包中置麴塊，置諸鋪滿稻藁的密閉溫室中，以使麴菌繁殖．三星期後，麴中遍生黃白色黴菌，這叫做酒麴．酒酵的製法，係將酒藥（原料是辣蓼草、米粉）、蒸米、酒麴、清水混合，使起發酵作用而生成；此時酒藥中的微生物，已繁殖其中，係釀造紹酒的酒母．

高粱燒的製法，是將高粱蒸熟後，加入大麥、小豆、米糠等製成的白麴，使其發酵，然後用蒸餾法提得，在我國北方產量很多，爲我國名產．

啤酒一名麥酒，將浸過水的大麥，置暖室內發芽，把麥芽破碎，得到麥芽汁．煮沸此汁，加入酒花（Hop，由葎草屬植物的雌花製得），使蛋白質沉澱，並給與一種香氣苦味．後加釀母，在適當溫度下，使麥芽中的糖分發酵，則有黃色液體上浮，把此液加熱殺菌，乃得啤酒．

葡萄酒以法、意兩國產量最豐，取熟葡萄的榨汁，加入釀母，使其發酵製成，普通有紅白兩種．

酒的種類很多，製造也各異，不勝贅述．至於各種酒中所含酒精的百分數略如下表：

1.	紹興酒	12.5—15 %
2	高粱酒	43.5—51.5%
3.	啤酒	4.3— 5.7%
4.	紅葡萄酒	4.5—15.6%
5.	白葡萄酒	7.6—12.6%
6.	香檳酒	8.5—10.5%
7.	白蘭地	16.1—32.6%
8.	威士忌	27.2—57.8%

飲酒後，酒精對於生理作用的現象，如舌部發生厚苔，口中無味，失去胃口，作惡心、嘔吐、便秘、頭痛，不能睡眠，能力減少，常感口渴．如常期飲多量的酒，則組織漸漸毀壞，而變態，如肝變硬症，慢性的胃炎症，慢性神經炎，各種脊髓、大腦、和動脈管等硬化，所以飲酒

者最於中國.

§234. 木材的乾餾

放木材在鐵甑內,抽出甑內空氣,然後加熱,則有揮發性的成分蒸餾而出,最後,殘留甑內的是木炭.把餾出的揮發性氣體冷卻後,一部凝成液體,一部則不凝結.不凝結的部分叫做木煤氣(Wood gas)——其成分爲碳氫化合物、氫和一氧化碳等,可作燃料.所得的凝結液體,是木焦油 (Wood tar) 和木醋酸 (Pyroligneous acid) 的混合物.

將混合液靜置後,則漸分爲油狀部和液狀部兩層.油狀部爲木焦油,因其密度較大,故沉於底,可用分液漏斗除去.蒸餾木焦油時,可分出輕油、重油(成分與§225所述的略同)、木餾油(Creosote)和癒創木酚(Guaiacol),後兩者可供藥用.此時所得的液狀部,其中尚含少許木焦油,若再蒸餾一次,可得木醋酸,其中含有甲醇約1%,此外尚有醋酸約5-8%,丙酮約0.01%,其餘是水分等.從木醋酸可以製出醋酸、木精、丙酮、蟻醛等有機物質.

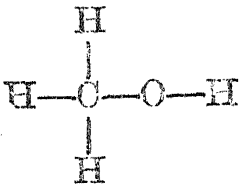
§235. 甲醇

甲醇 (Methyl alcohol) 又名木精 (Spirit of wood), 通

常由木材乾餾時的產物木醋酸中製得.加消石灰於木醋酸之後,可使木醋酸中所含的醋酸變爲不揮發性的醋酸鈣(Calcium acetate),蒸餾時卽能除去所有醋酸.此時再加二氯化鈣於溶液中,使其與液中的甲醇結合爲$CaCl_2 \cdot 4CH_3OH$的晶體,而與液中的丙酮分離.然後加水於此晶體中,再行蒸餾,則晶體復起分解,因而甲醇蒸氣與水蒸汽同時逸出.利用甲醇的沸點(65°)和水的沸點(100°)的差異,舉行精密的分餾操作,卽可製得純粹的甲醇.近年來,工業上也常由氫與一氧化碳的作用合成甲醇(§183).

[物性]　甲醇爲無色而具特臭的揮發性液體也可與水按任意之比相溶和,是脂肪和碘等的溶劑.甲醇可燃,舉藍色火焰.甲醇有毒,飲用後有害視神經,以至失明;多量取用,可以致死.變性酒精中多混入甲醇.甲醇常用作造假漆、染料、或蟻醛的原料.粗製成的甲醇,也常用作燃料.

[化性]　甲醇的化學性質,類似乙醇,從甲醇對於金屬鈉、三氯化磷的作用,可看出甲醇中也含有氫氧基.因爲甲醇的分子式是CH_4O,所以甲醇的示性式是$CH_3 \cdot OH$;而其結構式是:



甲醇也可說是烴基中的甲基與羥基的結合物.

§236. 醇類

除了前述的甲醇和乙醇外,在有機化合物中,還有許多化性和甲醇等相似的物質.這一類化合物自成一個同系列叫做醇類 (Alcohols). 甲醇可認爲是甲基與羥基的結合物,乙醇是乙基與羥基的化合物,因而可推想到醇類是由羥基取代烷類化合物中的氫原子得來的物質.醇的種類極多,在分子式內含有一個 OH 基的,叫做一元醇,含有二個、三個 OH 基的,叫做二元醇、三元醇.一元醇較爲普通,其通式是 $C_nH_{2n+1}OH$,下面是一元醇的比較表:

n	名稱	分子式	沸點	在 25° 時的密度	溶解度
1	甲醇 (Methyl alcohol)	CH_3OH	65°	0.792	∞
2	乙醇 (Ethyl alcohol)	CH_3CH_2OH	78°	0.785	∞
3	丙醇 (Propyl alcohol)	$CH_3CH_2CH_2OH$	98°	0.799	∞
4	丁醇 (Butyl alcohol)	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	118°	0.805	8.3
5	戊醇 (Amyl alcohol)	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	138°	0.816	2.6

醇類都是無色中性物質,在溶液中不電離. n 愈

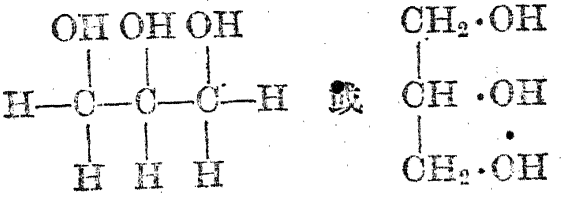
小.溶解於水愈易;n愈大,則愈難.又沸點、比重則隨分子量增加而增加.醇類的化學性質都與甲醇、乙醇相似.

§237. 雜醇油

從穀類或玉蜀黍的發酵製酒精時,同時有少量戊醇等存在,蒸餾酒精時,因戊醇等的沸點較高,乃存餘如黏稠性的油狀液體,這叫做雜醇油(Fusel oil).雜醇油可說是沸點較高的幾種醇類的混合物,主成分爲戊醇,並含有少量的丙醇和丁醇,具有特臭,有毒.劣等的酒中,微含雜醇油,飲後常能引起頭痛,暈.

§238. 甘油

甘油(Glycerine)學名丙三醇(Trihydroxypropane)$C_3H_5(OH)_3$是一種三元醇.可認爲是三個羥基取代丙烷中的三氫原子時所生成的物質.甘油的結構式如下:



[製法] 甘油與脂肪酸結合時常生成脂肪及油.此等物質若通以約300°的水蒸汽,可使脂油起水解作用,生成不溶於水的脂肪酸而與生成的甘油分離,將水溶液蒸餾即可製得甘油.如以棕櫚脂爲例,則反應如下:

$$C_2H_5(C_{15}H_{31}CO_2)_3+3H_2O\rightarrow 3C_{15}H_{31}CO_2H+C_3H_5(OH)_3$$

棕櫚脂　　棕櫚酸

又加苛性鹼類於脂肪中製肥皂時，甘油是一重要的副產品。

[性質] 甘油是一種無色透明的黏稠液體，比重1.27，有甘味，可與水和酒精按任意之比混合，醫學上常用甘油作灌腸劑，又因甘油吸濕性頗強，故常用作潤膚品，塗布皮膚表面，以防龜裂。甘油又爲化妝品製造的原料，其最主要的用途，即在製造硝化甘油，這是一種猛烈的爆藥。

§239. 硝化甘油

取濃硫酸(利用其脫水作用)和發煙硝酸混合，待冷卻後，把純粹無水的甘油徐徐滴入。其混合比爲混合液八分，甘油一分，保持溫度約20°，不絕拌動。待甘油滴完後，靜置片刻，再慢慢地傾入水中，則有硝化甘油(Nitro-glycerine)$C_3H_5(NO_3)_3$沉在器底，用分液漏斗分開，再用冷水冲洗數次，然後靜置待乾，即得：

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{array} + \begin{array}{l} H\cdot ONO_2 \\ \\ H\cdot ONO_2 \\ \\ H\cdot ONO_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\cdot ONO_2 \\ | \\ CH\cdot ONO_2 \\ | \\ CH_2\cdot ONO_2 \end{array} + 3H_2O$$

甘油　　硝酸　　硝化甘油

硝化甘油學名三硝酸丙酯(Propenyl trinitrate),是丙三醇的硝酸酯,係無色(淡黃色)油狀液體,比重1.6,稍有甘味,極毒,難溶於水.以布浸蘸點火,則徐徐燃燒,發生高熱.若受急撞或震擊,則立即分解,生成多量氣體,而猛烈爆炸,故製造或運搬硝化甘油易生危險,且不便貯藏:

$$4C_3H_5(NO_3)_3 \longrightarrow 12CO_2\uparrow + 6N_2\uparrow + 10H_2O\uparrow + O_2\uparrow$$

一八六七年瑞典諾貝爾氏(A.B.Nobel, 1833–1896),發見將不活潑物質如矽藻土等,吸收硝化甘油,即成比較安全,便於輸藏,且具強大爆發性的爆藥(Dynamite).近來製造爆藥,多用木材漿或鋸屑吸收硝化甘油,並加入硝酸銨等固體,裝入筒中,封以石蠟,以便輸運和使用.

§240. 酚、甲酚

酚(Phenol) C_6H_5OH, 俗稱石炭酸(Carbolic acid),可認爲是一個羥基取代苯核的1氫原子的產物.煤焦油分餾時得到的中油,經冷卻壓榨,除去萘類之後,再溶到氫氧化鈉中;加入硫酸,即有酚的晶體分離.

工業上用鈀墨(Palladium black)或氯化鋁爲催化劑,使苯直接氧化而得酚:

$$2C_6H_6 + O_2 \xrightarrow{AlCl_3} 2C_6H_5OH$$

氯化苯與水蒸汽混和，用矽凍 (Silica gel) 作催化劑時，亦可得酚：

$$C_6H_5Cl+H_2O\xrightarrow[\text{矽凍}]{350^\circ}C_6H_5OH+HCl$$

酚是無色針狀晶體，有特臭，微溶於水，呈弱酸性，易溶於醇、醚、醋酸、或二硫化碳之中．惟有毒，能腐爛皮膚．殺菌力強，稀溶液可用作消毒劑和防腐劑．酚又是製造水楊酸、苦味酸，和染料的原料．

甲酚 (Methyl phenol) $C_6H_4(OH)(CH_3)$ 通稱木油精 (Cresols)，可認爲是酚的苯核上的 1 氫原子，更爲甲基所取代的生成物，也是煤焦油分餾的製品．其肥皂溶液名來沙爾 (Lysol)，爲醫藥上常用的消毒劑．

§241. 苦味酸

苦味酸 (Picric acid) $C_6H_2(NO_2)_3OH$ 學名三硝基酚 (Trinitrophenol)，當羊毛、絲、革、與濃硝酸共熱時，經複雜反應，可得生成．或由石炭酸與濃硝酸、濃硫酸 (脫水劑) 的混合液作用而得：

$$C_6H_5\cdot OH+3HNO_3\longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH+3H_2O$$

苦味酸是黃色晶體，難溶於冷水而溶於溫水，溶液黃色，呈酸性反應．能將絲、羊毛等動物性纖維染作

黃色，故用作染料．苦味酸及其鉀鹽或銨鹽加熱或打擊時，即起猛烈爆發，常用作炸藥的成分．

$$2C_6H_2(NO_2)_3OH \longrightarrow CO_2 + 11CO + 2H_2 + 3N_2 + H_2O$$

§242. 乙醚

乙醚(Ethyl ether) $C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_5$ 或簡稱爲醚(Ether)，取濃硫酸和乙醇的混合物加熱，即得．反應如下：

(1) $$C_2H_5\cdot OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5\cdot O\cdot SO_3H + H_2O$$

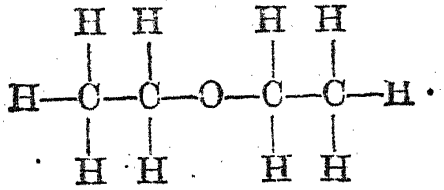
(2) $$C_2H_5OSO_3H + C_2H_5\cdot OH \longrightarrow C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_5 + H_2SO_4$$

反應時須保持溫度在130°－140°，若不及130°，則變化(2)甚緩，且使醇化氣而出．若在150°以上，則乙基硫酸(Ethyl sulfuric acid) $C_2H_5OSO_3H$ 未及變化，先自分解了．

乙醇鈉與碘乙烷共熱時，即有乙醚與碘化鈉同時生成：

$$C_2H_5ONa + C_2H_5I \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + NaI.$$

由上反應可推知乙醚是由烴基—C_2H_5取代乙醇鈉中的鈉原子而成．因此其結構式得表示如下：



醚係無色液體，比重0.73，沸點35°，極易揮發．醚較

水輕,不溶於水,是一種良好溶劑,能溶解多種有機物如脂肪、樹脂和石蠟等,又可用醚從水溶液中提取溶質.例如取黃色溴水,混醚振盪,上面醚層即呈紅色,下面水層則變作無色,由此可證水中的溴已被醚所提去.水和醚這兩層液體,可用分液漏斗彼此分開.又因醚的沸點很低,溶在醚中的物質藉蒸發的方法又極易和醚分開.醚極易着火,其蒸氣同空氣所成的混合氣體,具有爆發性,所以試驗時須格外留心燈火.醚極易氣化,氣化時即吸收多量的熱.如將醚液滴到皮膚上,頓時感覺寒冷.醚具有快香,多吸入醚的蒸氣,則一時失去知覺,因此外科手術上常用做麻醉劑.

§243. 醚類

有機化合物中有一組同系列,可叫做醚類(Ethers),乙醚就是這類化合物中最普通的一種.至於醚類物質的定義可說是烴基的氧化物在結構上具有R·O·R的型式的物質,式中的R代表烴基.換句話說,醚是兩個相同或相異的烴基,如CH_3—,C_2H_5—,及C_3H_7—等,與一個氧原子的結合物.醚類中的甲醚、丙醚等的製法和其結構式,不難由醚的定義推知,至其化學性質,是

和乙醚相似的.

名　稱	分　子　式	沸點	在24°時的密度	溶解度
甲醚 (Methyl ether)	$CH_3 \cdot O \cdot CH_3$	−25°	——	水1容中溶37容
乙醚 (Ethyl ether)	$CH_3CH_2 \cdot O \cdot CH_2CH_3$	+35°	0.714	百克水中溶7.0克
丙醚 (Propyl ether)	$CH_3CH_2CH_2 \cdot O \cdot CH_2CH_2CH_3$	+89°	0.735	百克水中溶0.4克

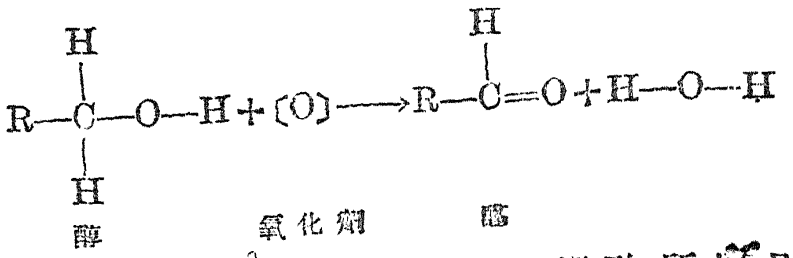
倘使雙方的烴基不同,造成 $R \cdot O \cdot R'$ 的化合物,則叫做混成醚 (Mixed ether), 例如: 甲·乙醚 (Methyl ethyl ether) $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_3$. 醚類物質很不活潑,不受金屬鈉、三氯化磷和酸類的侵蝕.

§244. 醛類

碳氫化合物的氫原子被醛基 (Aldehyde radical) $-C\langle^{O}_{H}$ 所取代時生成的化合物屬於醛類 (Aldehydes). 醛類的通式爲 $R \cdot CHO$, 下表即最普通的醛類:

名　稱	分　子　式	沸　點	溶解度(在百克水中的克數)
甲醛 (Formaldehyde)	$HCHO$	−21°	∞
乙醛 (Acetaldehyde)	CH_3CHO	+20.8°	∞
丙醛 (Propionaldehyde)	CH_3CH_2CHO	+49°	20.0
.....	.....	.....	.....

醛類物質可說是由醇類物質氧化不完全時*所成.



醛類物質易受氧化而生成有機酸,所以具有強還原性.設將醛與硝酸銀的氨溶液共熱,金屬銀即被還原析出,緊貼於發生器內壁,結成美麗的銀鏡,這叫做銀鏡反應(Silver mirror reaction).

$$AgNO_3+NH_4OH\longrightarrow AgOH+NH_4NO_3$$

$$R\cdot CHO+2AgOH\longrightarrow 2Ag\downarrow+H_2O+R\cdot COOH$$

同理,氫氧化銅的鹼溶液與醛同溫,即生氧化亞銅的紅色沉澱:

$$R\cdot CHO+2Cu(OH)_2+NaOH\longrightarrow R\cdot COONa+Cu_2O\downarrow+3H_2O$$

應用這兩種反應,可以檢出醛類物質.

氫氧化銅的鹼溶液,即加酒石酸鈉於氫氧化銅的溶液而製成,其中的主要部分是氫氧化銅,通名斐林氏溶液(Fehling's solution).

---

*醇類物質氧化完全時,生成有機酸,例如乙醇氧化成乙酸(醋酸),§ 230.

§245. 甲醛

甲醛 (Methanal) 的結構式爲 $\begin{matrix}H\\|\\H-C=O\end{matrix}$，通稱蟻醛 (Formaldehyde)，其製法係將空氣和甲醚、木精的混合物，熱到300°，使其蒸氣通過盛有銅絃網的管中，藉銅的助力使甲醇氧化，則生成甲醛：

$$2CH_3OH+O_2\longrightarrow 2H\cdot CHO+2H_2O$$

甲醛係無色有刺激性臭的氣體，能溶於水，市上所售的蟻醛溶液稱曰"福爾馬林" (Formalin)，乃是含有甲醛40%的水溶液。蟻醛溶液具有強殺菌力，常用供病室、蠶室的消毒，保護動物標本，也常用12%蟻醛溶液作防腐劑。

將甲醛的水溶液徐徐蒸發，則大部分的甲醛的分子聚合而成多聚甲醛 (Paraformaldehyde) 的白色晶體。其分子量，難以確定，通常用 $(HCHO)_n$ 式表示。這種甲醛分子的聚合體，一受熱力，立即分解，放出甲醛蒸氣，有極強殺菌力，故多用以消毒。

酪珀 (Bakelite) 是用甲醛和酚在有氨 (催化劑) 存在時相作用的生成物，形似琥珀，市上俗稱電木，可以製造自來水筆桿、煙斗、留聲機唱片、和電學儀器的絕緣體等。

§246. 乙醛

乙醛(Ethanal)的結構式爲 $H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-C=O$, 通稱醋醛(Acetaldehyde), 簡稱曰醛. 製法與甲醛類似, 通乙醇蒸汽於熱銅片上, 使乙醇氧化而成. 工業上或用重鉻酸鉀與硫酸混合爲氧化劑使乙醇氧化而成. 醋酸鈣與蟻酸鈣相混加熱, 也有乙醛生成:

$$(CH_3COO)_2Ca+(HCOO)_2Ca \longrightarrow 2CH_3\cdot CHO+2CaCO_3$$

近世工業上常導乙炔經過激烈振動的硫酸汞的稀硫酸溶液中, 以合成乙醛:

$$CH\equiv CH+H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{68^\circ-80^\circ} CH_3\cdot C\overset{H}{\underset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}$$

而由乙醛復可設法合成他種有機化合物.

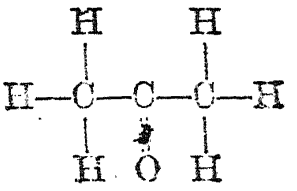
乙醛係無色具刺激臭的揮發性液體, 比重 0.8, 沸點 20.8°, 帶毒性. 露置空氣中, 則漸漸氧化, 生成醋酸 (CH_3COOH)——乙醛具强還原性, 可用作還原劑.

乙醛與氯水中的次氯酸作用, 或通氯水於無水乙醇 (Anhydrous alcohol), 可以生成氯醛 (Chloral). 氯醛學名三氯乙醛 (Trichloroethanal) CCl_3CHO, 係無色油狀液體, 沸點 97°, 混以水, 發熱而生氯醛的水合物晶體 ($CCl_3CHO\cdot H_2O$), 俗稱安眠冰, 醫藥上常用作催眠劑.

§247. 酮類、丙酮

碳醯基 (Carbonyl) $>C=O$ 簡稱羰基, 其碳原子所餘的兩鍵分別與兩個烴基結合, 即生成酮類(Ketones). 所以酮類物質的通式是 $R\cdot CO\cdot R$.

酮類中最普通的物質是丙酮(Propanone)$CH_3\cdot CO\cdot CH_3$,通稱木酮(Acetone),結構式爲



其製法甚簡,將乾餾木材所得的醋酸鈣(§235)再經乾餾手續而得:

$$CH_3\cdot COO \quad CH_3\cdot CO\ CH_3 + CaCO_3$$
$$\quad\quad\quad Ca \longrightarrow$$
$$CH_3\cdot COO$$

丙酮係無色揮發性液體,比重0.8,沸點56.5,具有香氣,易溶於水、醇或醚中,並可作樹脂樟腦等有機物的良好溶劑.酮類物質難以氧化,不生銀鏡反應,且對斐林氏溶液無作用.

丙酮與漂白粉作用可生氯仿,在鹼溶液內與鹼作用,則生碘仿,故常用丙酮作製造三氯甲烷和三碘甲烷的原料.此外又常用丙酮供人造香料的製造;又作火藥和人造絲的溶劑.

習　題

1. 醇類是怎樣一類的有機物?試根據醇類的定義寫出丙醇和丁醇的結構式.

2. 試舉出木材乾餾時的主要生成物.

3. 酒精具有何種生理作用?

4. 要從澱粉製成乙醚,應經過怎樣的步驟和變化?

5. 甘油的結構式怎樣?甘油的製法怎樣?又硝化甘油怎樣製造,有何用法?

6. 試述醛類物質的通性和檢驗法.

7. 試舉具有分子式C_3H_6O的兩種化合物,並比較其結構式和化性.

8. 乙醚1克完全燃燒時生成物爲何?試計算生成物的重量.

9. 硝化甘油20克爆發時,在100°,1氣壓下,所發生的氣體爲其體積的幾倍?但已知硝化甘油的比重是1.6.

10. 試寫出醛、甲醛、苦味酸的結構式.

部審定

中華民國三十六年七月京初版
中華民國三十六年四月滬四四版

標準教科書 高中化學

上冊 定價國幣[illegible]元[illegible]角
（外埠酌加運費匯費）

編著者 黃素封
校訂者 白德炯
發行人 吳秉常
印刷所 正中書局
發行所 正中書局

（842）

本(本)(遺)

