

128653

比較無機化學

COMPARATIVE INORGANIC CHEMISTRY

T. H. Savory 著

袁 秀 順 譯

上 海

中國科學圖書儀器公司

印 行

4421 (

128653
349
4421
34979
62/4421

比較無機化學

Theodore H. Savory 著

袁秀順 譯

中國科學圖書儀器公司

印 行

比較無機化學

COMPARATIVE INORGANIC
CHEMISTRY

中華民國卅七年二月初版

原著者 Theodore H. Savory

譯者 袁 秀 順

發行人 楊 孝 述

發行所 中國科學圖書儀器公司
上海中正中路五三七號

印刷所 中國科學圖書儀器公司
上海中正中路五三七號

分公司 中國科學圖書儀器公司
南京 廣州 北平 重慶 漢口

吳 序

吾國舊籍中指示吾人研究學問方法之最明簡顯著者，若中庸所舉，博學審問慎思明辨諸篇，今泰西之科學方法，即曰觀察，分析，歸納，演譯，措辭雖殊，涵義無歧。蓋取衆多事實比較而研究之，可以推得結論，一以貫之，所以闡明真理，雖殊途而同歸焉。臨滄海而知水，登泰山而小魯，由比較而明辨是非。故廣見多聞，經驗閱歷，與讀萬卷書，行萬里路之足以啓發深思者，爲能有所比較耳。坐井觀天，閉門造車，均不免見譏於通人矣。余年來教授有機化學，亦多採用比較方法。良此科構式繁複，反應衆多。舉此繁複衆多之事實，俾學者一一記憶，實爲事之所難。若出以比較方法，引喻適當，則條幹分明，理論貫徹，連絡起伏，前呼後應，無不得心應手，有手揮目送之妙。教者既可推陳出新增講授之興，學者亦得舉一反三，減記憶之苦矣。

民國三十四年春冠溜贛西南，余隨校避地於寧都縣之長勝郵部署甫竟，弦誦不輟。袁秀順女士以其行旅週月間所選譯之薩伏雷氏比較無機化學請益。余嘉其向學之志，不因播遷顛沛而稍有撓抑，既爲之詳加校閱矣。復以本書作者所持之見解，與余若有默契，其所論著亦復貫達通暢，足以啓發學者之思路，合乎教育之原理。今聞將付梓公諸國人，余因喜而爲書數言，以誌吾感云。

吳詩銘序於中正大學三六，二，十五。

謝 啓

本書承吾師潘慎明吳詩銘兩先生二番校閱，並爲作序，又蒙楊藝傳書遐壽能安陳蘭楨諸仁兄勉勵協助，實深銘感，謹此誌謝。

譯者 三十六年五月

原 序

本書旨在對於無機化學之事實，出之以比較的方式。譬諸動物學家，其工作並無類似達爾頓氏 (Dalton) 原子學說等任何偉大假說以資先導與啓發，故不得不藉比較以覆核種種觀察，並能明白理解形態學之事實。“比較解剖學”久已爲動物學一分支之名稱，其他各分支賴此而逐漸發達，然其方法固未用於實驗科學也。惟余深信此法不妨便宜使用，故即引用於化學，逕取“比較化學”(Comparative Chemistry)一名詞以名本書。

質難者或將謂此中別無新穎；自週期律公表以來，金屬之化學固已常屬比較者矣。余當首爲置答者，除少數事例外，此法僅偶見於“鹵素族”或他族之一章中且極不完全；其餘各元素，書中雖亦成章成節加以論列，學期進度中雖亦分週加以研習，但其間之聯絡，比較概念則至淺薄。其次，余深信週期表本身過於受人重視，此或將目爲異端斜說。余非謂週期表之用作啓發工具無大價值，不過以爲週期表並非萬能，不應作如是觀耳。

本書乃欲爲已在高中畢業或已投入大學者作進修之助。蓋化學之教學在第一年之“進修學程”中較爲繁難。因復習高中化學預備大學入學考試者，在七月中所認爲了然的要綱，並達“合格”程度者，一至九月，往往對於氮之氧化物類即不能確知，化學計算除最簡單者外即感困難，原子學說亦祇餘模糊影象矣。關於離子，滲透，礪，氫，彼等似屬未之聞知。大學第一學期，必須多費於改革此輩學生之心理，從企圖“畢業”或“考入大學”轉入“專門研究”之狀態；並使彼輩確知化學爲一種嚴肅之智力鍛鍊，而非專務種種簡單製備與

享用也。

通常之結果爲無充分時間，對於理論化學與金屬及其鹽類之經濟化學二者，作適當的研習。余以爲前者似更較重要，蓋因理論化學在近代科學（包括生物學）中有其重要地位，且因其爲知能之細密訓練也。至於金屬之化學極易惡化爲許多孤離事實之目錄，致舍強記外即無他途。

因之余編本書所用方法之目的有二：第一，在節省通覽所選擇之代表元素所費之時間；其次，則在賦予所研究之事實以意義。例如，一學生習知氧化鋅能溶於酸類或鹼類，設不與硫化鋅能溶於酸類而不溶於硫化銨一事實發生聯想，則彼即失於認識氧與硫間，及氧化物與硫化物間之重要關係矣。

然則所需研究之事實爲何？化學事象之無數記述不能單依考查物體的見解，而辨明其所據之高遠地位。一切數據均可隨時於書中查得，是以青年化學家宜教以如何利用參考圖書，較之徒使強記，而轉成化學字典者更爲有益。教師之職責不在灌輸事實，而在循循善誘以啓發其思考力或理解力，科學家相信多數學生能因使其善用科學方法而達此目的。種種事實之具有教育價值，僅因與之俱來之若干心得，爲鞏固及指示據以尋求進步之論證所必需。果利爵士(Lord Rayleigh)曾真切透視事物而慨言“切勿使爾之學說基於事實，否則事實之不存，學說將焉附？”

高中男女學生自不能希望其能自創學說，然彼等當能因所受訓練而了悟事實如何可被利用而爲究理之步驟，以應提摩斯西尼斯(Demosthenes)之期望，“諸君乎，我願諸君加以思想”。

T. H. Savory

目次

第一章	元素之分類	1
第二章	鹼金屬	8
第三章	鹼土金屬	19
第四章	鎂及其同屬元素	31
第五章	鋇及其同屬元素	40
第六章	銅與汞	47
第七章	非金屬一硼, 碳, 矽	57
第八章	鋁及其關聯之元素	67
第九章	鉛及其同屬元素	76
第十章	氮屬	87
第十一章	氧及其與硫之關係	102
第十二章	鹵素	106
第十三章	鐵, 鈷, 鎳	114
第十四章	錳及鉻	123
第十五章	大氣中之稀有氣體	132
第十六章	金屬鹽類	137
附錄	(一) 冶金過程中之化學反應	145
	(二) 習題	149
	英漢名詞索引	153

比較無機化學

第一章

元素之分類

分類之傾向乃人類思想之一種特質，其源流久矣。所啓示者亦至宏大，以其有助於吾人從事研究，與整理觀察所得之衆多事實也。研究生物者不能將每種動物加以個別學習；亦猶學校不可能爲每一學生單獨開班。所以生物學者必須將所有各種生物，歸成屬科，以便作系統之究習；而學校教師必須將所有學生編爲班級，以便教授也。

分類之法有助於學習與研究固矣。然過於偏重分類則往往使吾人忽略一重要事實，即吾人所有之分類方法永無完善者也。吾人於將每部門事物分類之時，雖努力於尋求其顛撲不破之定義，及其明白顯著之界限。然此種定義與界限，就自然界紛紜事物言之，均無如是之劃然區分。譬如硫與鈉雖顯然不同，而金屬與非金屬之間即難得清晰之界限；蜘蛛與菠菜亦顯然各異，而原始生物則兼有動物與植物之性態；一點鐘與一英里，顯然爲二事，但在兩極地方，“時間”與“空間”則混淆難分也。

凡此所述，均足以警惕吾人，勿以爲化學元素分類乃一易於解

決之問題，吾人現有之週期表法，雖為依據各元素之天然特性之分類，且經過數十年之應用，然若詳加研究，則其混淆欠明之處，亦在在皆然也。

週期律(The Periodic Law)，或錫以較佳之詞，稱為“元素之週期分類”(The Periodic Classification of Elements)，為德人邁以耳氏(Lothar Meyer)與俄人門德雷耶夫氏(Ivan Mendeleef)之成績。其發見所得之結論：“所有元素可依照原子量遞增之次序排成一表，因之，凡類似之元素，得佔有其相當之位置”。

下列之表中，明示各元素之橫行與縱列之編排；橫行者為“週期”(Period)，縱列者為“屬”(Group)。第二，第三兩週期每行有八個元素。其餘者稱為長週期，理論上每一長週期有十八個元素。屬是縱列，包含化學性質相似之元素，如鹼金屬之鋰，鈉，鉀，銣與銫；鹵素之氟，氯，溴與碘；然為表明其間之相似性起見，必須將每屬內較低之部分成左右兩族。

週期表雖如此簡單，然一望而知有幾項公認困難之處，如：一

(一)氦在表中無一固定之位置。可置於第一屬或第七屬；氦在此兩屬中各有其適宜之處，亦有衝突之點。

(二)為使元素歸入其適當之屬類，有三處必須顛倒原子量之次序，是為碲與碲(Tellurium)，氬(Argon)與鉀，及鈷與鎳三對元素。

(三)表中尚有幾處含糊及不合自然之排列。如銅與金少有相似之性，而與鹼金屬則缺少關聯。汞與鋅亦不相似，錳並非是鹵素，但却將其列入一屬。

週 期 表

週 期	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
1	H 1.008												H 1.008		
2	He 4.00	Li 6.94	Be 9.0		B 10.8		C 12.0		N 14.01		O 16.00		F 19.0		
3	Ne 20.18	Na 23.00	Mg 24.32		Al 26.97		Si 28.06		P 30.98		S 32.06		Cl 35.46		
4	A 39.94	K 39.10	Ca 40.08		Sc 45.1	Ti 47.9	V 50.95		Cr 52.0		Mn 54.93		F 55.85	Co 58.94	Ni 58.69
		Cu 63.57	Zn 65.38	Ga 69.72		Ge 72.6		As 74.91		Se 78.96		Br 79.22			
5	Kr 83.9	Rb 85.48	Sr 87.63		Y 88.92	Zr 91.22	Cb 92.91		Mo 95.95		Ma 101.7		Ru 101.7	Rh 102.91	Pd 106.7
		Ag 107.88		Cd 112.41	In 114.76		Sn 118.7		Sb 121.76		Te 127.61		I 126.92		
6	Xe 130.2	Cs 132.91	Ba 137.36		稀土族	Hf 178.6	Ta 180.88		W 183.92		Re 186.31		Os 190.2	Ir 193.1	Pt 195.23
		Au 197.2		Hg 200.61	Tl 204.39		Pb 207.21		Bi 209.0		Po				
7	Em 222		Ra 226.05		Ac 227	Th 232.12		Pa 238.07		U					

上表說明元素如何排列入七個週期之八族中。第一週期僅有氫一元素。第二及第三週期各有八個元素。第四、第五及第六週期各有十八個元素。此三週期又分成二族(表中之A, B組), 以表現各該元素間化學性之關係。

(四)幾個密切相似之元素,反被分離,如表中並未顯示銀與鉍

依據最近研究原子結構之結果，(一)(二)兩種之困難，已經除

上列兩表可以表示元素之通性如下。“所有元素之物理性與化

雖然如此，但此表之第三，第四兩缺點仍未解決，故他種改良

元 素 之 分 類

其最明顯之建議爲依週期表之暗示，以原子價爲根據，作元素分類之企圖。然其困難之處卽爲元素之原子價少有不改變者。以特性最明顯的鹵素族元素爲例，各元素之原子價數變化已不相同：氟祇有一價，溴有一價與七價，而氯則有一價，五價與七價。故根據原子價作分類似無價值可言，但亦有其某種優點；如汞與銅爲一價的與二價的元素，仍可列爲同族。

第二個建議爲根據電位作分類，此亦由週期表推演而得。表中各族之排列是由帶正電極強之鹼金屬到帶負電最強之鹵素族。若將所有元素單獨處理，可排列成一直線，由帶正電荷之銫到帶負電荷之氟。今將其列表於下：一

十
銫
銣
鉀
鈉
銖
鋰
銀
鋇
鈣
鎂
鋁
鉻
錳
鋅
鎳
鐵
鈷
鎳
錫
鉛

氫
銻
銻
砷
銅
汞
銀
金
矽
硼
氮
磷
硫
磷
硫
碘
溴
氯
氧
氟

此種排列方法頗感不便，但最有價值。因在許多方面金屬元素之位置與其品性，常與事實相一致。例如，鎂帶溶於硫酸鋅溶液中，鎂即取代鋅鹽中之鋅而使金屬鋅析出；鋅能取代鐵鹽中之鐵，鐵能取代銅，銅能使汞沉澱。換言之，金屬能取代低於其電位次序之金屬而使其沉澱，並得為電位次序較其高者所取代，乃屬一般之事實。

細察上表更可以發見各元素之其他性質亦有同樣之次序。譬如，使金屬暴露於空氣中則起氧化作用，由瞬息反應之鉀經過遲緩生鏽之鐵直至與空氣不起反應之金銀。所生成之氧化物之穩定度亦可作相同之比較。

上表與元素之電性間之關係，可由金屬之取代作用而發見之。例如考慮以他種金屬替代伏打電池中鋅之結果，則知鎂與鋁能增加電池之電動勢；鎢，鐵，或鎳則減少其電動勢，因此若以上表中相距愈遠之兩金屬，作成一簡單電池之二極板時，所產生之電動勢亦愈大。以化學作用而言，此兩金屬相互間之親和力亦愈大。

此表亦如週期表有其不完善之處。例如，汞可被金所取代，錫有時可以沉澱鉛，鉛有時亦能沉澱錫。但此表之價值並不以此缺點而減少，關於此點後文將另有述及。

第三種可能之元素分類法，為根據元素最普遍之化學性質，以改良原有之週期表。試比較空氣，水，酸與鹼對於各元素之作用，其相當鹽類之溶解度與類質同像性 (isomorphism)，以及其在自然界中存在之形態等，均可用以補充從門德雷耶夫氏通則中所能得到之知識。此並非輕視週期表之價值；反之，適足以證明其卓越

先導者之偉大成就也。

第二章

鹼金屬

在通常週期表之九屬元素中，其中有四屬元素之性質 具有特別顯著的定常遞差，因之而使週期表在教學上之應用，至為廣泛普通，此即氮族之五種元素，五種鹼金屬元素，四種鹵素，及三種鹼土金屬元素是也。

鹼金屬為鋰，鈉，鉀，銣，鉍五元素。

鋰(Lithium) 分佈甚廣，但其量不多；其主要礦石為鱗雲母(Lepidolite or lithium mica), $\text{NaKLi}(\text{SiO}_3)_3$ ，鋰輝石(Spodumene), $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ ，磷鋁石(Amblygonite), $\text{Li}(\text{AlF})\text{PO}_4$ ，及葉長石(Petalite), $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2$ 。鋰見於海水，河流與泉水中。並存在於牛乳，血液及多種植物中；尤其在甘蔗與煙草中，易由其灰燼檢驗而知。1817年由亞夫佛生氏(Arfvedson) 在葉長石中發見，1855年本生(Bunsen) 及馬特海生(Matthiessen) 兩氏以熔融之氯化鋰之電解首先將鋰孤離。

鈉(Sodium) 分佈極廣，蘊藏量豐富。其氯化物存在於海水中者為海鹽，存於陸上者為岩鹽。智利硝石(Chili saltpere), NaNO_3 ，埃及與南瓦達(Navada) 及加利福尼亞(California) 兩州鹼性湖水中之碳酸鈉石(Trona) Na_2CO_3 ，及斯塔佛特(Stassfurt)之硫酸鈉(Glauberite) Na_2SO_4 等，均為天然大宗產出鈉化合物。蘇打(Soda) 與碳酸鉀(Potash) 早為人類所知，惟兩者之區

別最初並未認辨清楚，迨至1736年蒙索氏(Duhamel du Monceau)始辨明兩者不同之處，並以礦物驗及植物驗名之以區別焉。1807年得維氏(Davy)從熔融之氫氧化鈉之電解取得金屬鈉。

鉀(Potassium)分佈亦甚廣。最豐富之礦石爲鉀石鹽(Sylvine), KCl , 光鹵石(Carnallite), $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 與鉀鹽鎂礬(Kainite), $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。以上各礦物均產於斯塔佛特, 在德國之薩沙南(Saxony)省, 其大量蘊藏之鉀鹽, 在1839年初被發見, 此鹽礦大概是湖沼或內海乾涸後之所遺留。歷年以來斯塔佛特礦床成爲全世界最主要之鉀, 鎂, 溴, 碘之來源。此外, 硝石(Nitre或Saltpetre) KNO_3 亦以結晶硬殼露於多處之地面上, 尤以智利與印度孟加爾省(Bengal)爲著。矽酸鉀如正長石(Orthoclase felspar), $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_6$, 及雲母(Mica), $\text{KH}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3$ 等, 亦爲多種火成岩中之成分。

鉀爲植物生長必需元素之一。肥沃土壤中至少須含鉀0.01%。鉀因連續收穫而有所消耗, 所以鉀之化合物實爲主要之肥料。在植物中鉀常成爲有機酸鹽而存在。例如, 在酸模(Sorrel)與大黃(Rhubarb)中含有之草酸氫鉀(Potassium hydrogen oxalate) $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 大黃葉之毒性即由於此。葡萄汁中含有酒石酸氫鉀(Potassium hydrogen tartrate, 或酒石, Cream of tartar or argol), $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 。甜蘿蔔中含鉀甚豐, 積聚於糖汁成爲Vinsasse。草木灰中含有碳酸鉀(Potassium carbonate), 將灰用水萃取, 然後蒸發煨燒即得。加拿大特賴斯維尼亞(Transylvania)與俄國均有大量出產。動物食用植物, 其血液和乳汁中

亦含鉀化合物，並由汗液分泌排洩之。此種現象在羊類中特別顯著。羊毛經洗滌後，其洗液中含有汗酸鉀 (Ptaossium Sydorate 或 Suint)，經燒灼後可得碳酸鉀，其量約為羊毛之 5%。

1807 年 10 月 6 日即得維氏孤離鈉之前數日，採用析離鈉同樣方法先取得金屬鉀。

銣與銣於 1806 年由本生氏及克希荷 (Kirchoff) 氏應用分光鏡從杜克 (Dukein) 水中發見，銣與銣存在於礦泉及海水中，為量甚微。斯塔佛特礦床中亦含有少量。銣鹽分佈極廣，於土壤中為植物所吸收，銣鹽極為稀少，且有毒於植物，不為其所吸收。

此類元素之通性，包括物理性與化學性，有漸次之差別，其物理性既可以數字表示之，尤易列表以便比較。*

	銣	鈉	鉀	銣	銣
原子量	6.94	23.0	39.1	85.45	132.81
比重	0.59	0.97	0.86	1.53	1.90
原子容	11.7	23.5	44.4	55.8	71.0
熔點	185.1°C	97.6°	62.4°C	38.5°C	25.0°C
沸點	140.0°C	87.7°C	758°C	696°C	670°C
比熱	.94	.28	.17	.08	.05
膨脹係數	——	.00027	.00028	.00034	.00035
熔解熱	——	27.21	14.67	6.14	3.77

由上表極易明瞭本族元素與其他金屬在物理性質方面之異點，即在此類元素均有極顯著之金屬性，帶有最強之正電性。其質皆輕。又均為輕金屬，內中三者且輕於水，事實上銣為已知固體中之最輕者。其熔點均低，有四元素之熔點在攝氏百度以下；且均非

* 以數字為性質比較之方法，對於成為遞差系統元素族之比較極有幫助，但讀者毋須企圖牢記此等數字。