

職業教科書委員會審查通過

無機化學

下 冊

曹漱塵編著



商務印書館發行

職業學校教科書

無機化學

下冊

曹澈塵編著



商務印書館發行

中華民國二十九年九月初版
中華民國三十五年九月再版

◆(58420.2B)

職業學校
教科書
無機化學二冊

下冊定價國幣陸元

印刷地點外另加運費

版 權 所 有
翻 印 必 究

編著者 曹 漱 塵

發行人 李 宣 龔

印刷所 商務印書館

發行所 各地商務印書館

(本書校對者王永榜)

第二十三章 碳及其化合物

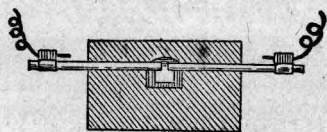
第一節 碳

(一)存在 碳 (Carbon) 又名炭 炭素, 炭精, 或成遊離體, 或成化合物, 存在於自然界, 為構成地球表面一切生物之基本元素。成遊離體者, 有金剛石 石墨, 及無定形碳三種, 在自然界中存在之量, 雖少於成化合物者, 然化合物中除一氧化碳, 二氧化碳, 及碳酸鹽類外, 其與輕氣, 養氣, 淡氣等造成化合物之總數, 遠過於他元素之化合物總數, 約為一十五萬與 2.5 萬之比。為研究學問之便利計, 常以碳化合物另立一部門, 名曰有機化學。而一氧化碳, 二氧化碳, 及碳酸鹽等簡單物質, 仍列入無機化學中研究。

(二)金剛石(Diamond) 俗呼金剛鑽, 或鑽石。南亞非利加洲為有名產地, 此外巴西, 印度, 波羅洲, 澳洲等處, 亦產此物, 我國山東, 臨沂縣南鄉李家莊之河流沙土間, 產金剛石, 其來源或在蒙陰山。又隕石中亦含少許。通常微現黃色, 間有紅, 綠, 藍等色者, 在寶石中以無色透明體積大者為最珍貴。天然產者屬等軸晶系結晶, 由人工琢磨, 可以增加光線之屈折面, 及反射面, ●黑色者不能供寶石用, 可用作鑽巖機之鑽頭, 或切割玻璃, 金剛石

質雖脆，然在一切物質中，硬度最大，比重 3.5，屈折率 2.42（對於鈉光），為熱與電之不良導體，無論何種溶媒皆不溶解，對於種種養化劑，及酸類，皆極安定，然加一縮二鉻酸鉀，及濃硫酸之混合物，且熱至二百度，則起養化作用，生二氧化碳，在養氣中熱至 800—900 度，則起燃燒作用，生二氧化碳，遮斷空氣熱至二千度，則膨脹成石墨狀態之黑色物質。

人造金剛石 此為莫珊 (Moisan, 法, 1893) 氏所發明，乃用第六十八圖所示之電爐，在 3000°—3500° 鎢鐵，再加熱沙糖製成糖炭，飽和於其中，然後使之急冷，於是炭在內部受強



第六十八圖

壓，有一部分變為金剛石，次用酸類溶去鐵，可以取出生成之金剛石。其最大之顆粒，長亦不過 $\frac{3}{4}$ 公釐，雖不能供實用，然性質則與天然產者完全一致。

(三) **石墨 (Graphite)** 又名筆鉛，或黑鉛，或黑脂石，或銀牙石。●天然產者常含灰分，又隕石中亦有此物，比重約 2.3，

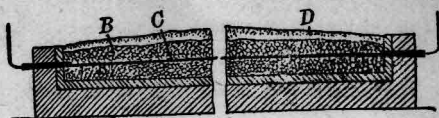
●所謂 **Cullinan** 者，乃 1905 年在南非洲所發見，迄今已知之重量，最大者約達 $1\frac{1}{4}$ 磅以上，價額可值 500,000 佛郎。通常在一溫斯以上者極少，金剛石在市場上之買賣，用卡拉特 (Carat) 為單位，俗呼白開，每一卡拉特等於 0.207 公分重。

●我國一般有呼金屬鉛為黑鉛，藉以與俗呼白鉛之鋅相區別，但不可與此相混。

國產石墨，有結晶形，及非結晶形二種，前者產於豫之商城，桐柏，信陽，確山，綏遠之歸綏，察哈爾之興和，後者產於冀之周口店，蘇之丹徒朝鳳山，皖之休寧，黔縣，鄂之通山，湘之耒陽，慈利，武陵，瀘溪，沅陵，芷江，粵之番禺，始興，英德。結晶石墨礦，以豫之商城爲最，馬鞍山每年可產 260 噸，含碳量平均 75.24%，又二道河年產約 220 噸，質較馬鞍山尤佳。非結晶石墨礦，以湘之耒陽爲最，其東北馬水鄉，據勘測者統計，其儲藏量可得二十萬噸上下云。最近陝西鄂縣亦發見石墨，據國際貿易局化驗之結果，含碳達 94%，略遜於美國產者，從來我國需要之石墨，概由美，日兩國供給，美產含碳 96%，每噸價約四百元，日產者含碳 70%，每噸價僅 130—160 元，用此製乾電，僅能發光四十小時，隨即由淡而消滅。

有金屬光彩，能傳電與熱，結晶者成板狀，軟而滑，在氧氣中燃燒至七百度，發生碳酐，用一縮二鉻酸鉀，及硫酸處理，亦生碳酐，又加氯酸鉀，及硝酸之混合物，在百度亦可養化石墨，變成黃色塊，此物名之曰石墨酸 (Graphitic acid)，然組成未明。金剛石遇此種養化劑無作用，木炭則變爲可溶性褐色物質，是與石墨不同之一點。用石墨塗於鐵器或木器，可以防鏽，又能減摩，塗石膏

模型上，能使之變為電導體，施以電鍍，或電鑄。石墨與黏土等混和，由壓榨作用，可製鉛筆或坩堝等(Crucible)，此外對於電極，電爐等，用途尤廣，



第 六 十 九 圖

愛第遜氏 (Acheson) 曾於一千九百零七年，發明人造石墨之法。即搗碎焦煤，或木炭，混和煤膏 (Coal-tar)，搗成一定形狀，用電爐遮斷空氣加熱，如第六十九圖所示，可以製出人造石墨，在常溫金剛石比石墨安定，然實際上石墨亦未必能變金剛石，高溫時石墨又極安定，故金剛石可變為石墨，此三種異性同素之燃燒熱，據柏第羅氏 (Berthelot) 所測定者如次：

金剛石	12 公分	94.31 CAL.
石墨	12 公分	94.81 CAL.
木炭	12 公分	97.65 CAL.

鉛筆為教育用品之一，現在中國製此之工廠，除香港有大華鉛筆廠外，普通所用者，多屬舶來品，製造工程，略如下表所示，其黏土與石墨配合之比，隨製品之種類而異，茲示日本普通配合法之一例於下：

三百度，熱至 3600 度，不液化即變成蒸氣，加熱沙糖製出之碳，用酸洗淨，且通入綠氣加熱，除去其中之輕氣，可得純碳。●

煤煙 (Lamp black) 又名良。取松香，松香油，石油，脂肪油，乙炔，樟腦，蔡，(Naphthalene) 等含碳之化合物，使起不完全之燃燒，即可生成。為油漆，印刷用油墨，及中國墨類之主要成分。

氣炭 (Gas-carbon) 乾溜石炭時，其揮發性碳化合物，觸已熱之燒筒壁，於此處分解所生成。狀似石墨，比重 1.9-2，為電之良導體，多用以製電極等。

焦炭 (Cokes) 又名骸炭，或焦煤。取石炭乾溜，除去揮發性成分，所餘者即焦炭。有專用鍊焦爐製造者，有為製煤氣之副產物者，可單獨作燃料用，在鍊鐵及他種冶金工程上，需要極多。

木炭 (Wood-charcoal) 取木材炭化後，僅有 10-20% 殘餘成木炭，除用作燃料生熱外，凡鍊鋼，造火藥，防臭，濾飲料水等，莫不需此。一般用土窯，或磚窯製造，若用密閉鐵燒筒乾溜，又可收集木精，醋酸等物，此即所謂木材乾溜法，木炭有吸着氣體於其表面之性質，又能吸收色質，塵埃，微生物等，一體積之木炭（用椰子樹燒成者），在標準狀況下，能吸着各氣體之體積如下：

●最軟之金剛石，酷似最硬之石墨，無定形碳中有與石墨極難區別者。

NH_3	CO_2	CO	O_2	N_2	H_2
171	68	21	18	15	4

凡易液化之氣體，及溫度愈低者，吸着愈易。用液體空氣冷卻之木炭，能造成高度之真空。●

軍事上用以防毒氣之活性炭 (Active charcoal)，係性質極活潑，吸收各氣體之力強而且速之木炭，多取硬質植物，如紅柏，椰子殼，杏仁核，棉子殼，花生殼，玉米桿等，及堅硬木材等，為原料，製造工程分二段，第一段在低溫密閉器中炭化，製成多孔之基本炭，第二段在高溫用相當方法，除淨基本炭上附着之碳氫化合物，并增加炭之細孔度，及接觸面，是即可以裝填防毒面具之活性炭。

骨炭 (Animal charcoal) 或稱獸炭，係取動物骨，或血液，放燒筒中炭化，再加鹽酸除去磷酸鹽，吸收色質之力最強，精製沙糖，即以此作漂白劑。又化驗室中常用以精製有機物。

石炭 (Coal) 或稱煤，或稱煤炭。係太古時代植物，由陵谷之變遷等，埋入地層內，緩緩炭化者，隨年代之長短，含碳量亦異，故種類頗多。

●經此製作後，用以吸收空氣，可分出木炭能吸收之氮及氧。

	C	H	O	N	灰分	水分
木材	45	6	48	1	1.5	18-20
泥炭	60	6	32	2	5-20	20-30
褐炭	70-75	4.5-5.5	16-24	1-2	3-30	15
瀝青炭	83.5	5.3	9.5	1.7	10-12	8
無煙炭	94	3	3	0.5	2-10	2
木炭	84-90	1.25	3-1.5	—	2	0-6
焦炭	95	0.5	3	1	4-15	0-2

煤爲我國蘊藏最富之礦物，全世界煤之儲藏量，除美國以外，首推我國。據德人利希陀芬(Von Richthofen)調查山西全省煤之儲藏量，約有一萬萬餘噸，以現在之消費率計算，足供全世界 1300 年用，其言雖未免誇大，然亦可以推想我國煤量之豐富矣。我國產煤量，據推算之結果，民國十二年約有 22681000 噸，全國新式煤礦，以中英合辦之開灤煤礦，產量最多，約佔全國總產量之 22%，日人強佔之撫順次之，約佔全國總產量之 15%，至民國十二年以後，後者之產量已超過前者，國內現在著名之煤礦如下。

(一)灤川煤礦 在河北天津與山海關間，平寧路線之中段，礦地以唐山，及林西二處爲最，質爲煙煤，適於煉焦

炭，儲藏量約四億萬噸，光緒三年李文忠公因創辦海軍所開採，初爲官督商辦，迄庚子政變，聯軍入北京，開平礦局督辦張翼，恐礦有損失，請英人保護，繼受德瑞琳之騙，加入英比資本一百萬鎊，後雖屢次抗議，謀退還英股，終無效，每日出煤 1100 餘噸，除銷本國外，遠銷日本，斐律濱，香港等處。

(二)撫順煤礦在遼寧撫順縣，工程規模當推國內第一，質爲煙煤，民國十二年產量約 4,782,200 噸，光緒二十二年由王姓開採，俄道勝銀行有股金六萬，三十年日俄戰爭後，日人謬稱此礦爲俄人所獨有，強佔以去，屢次抗議無效，三十二年清廷承認歸日後，由南滿鐵道公司經營，自日人強佔後，獲利已在一萬萬元以上，其儲藏量可採三百年久云。

(三)嶧縣煤礦 在山東嶧縣滕縣之間，現歸中興煤礦公司主辦，光緒六年李文忠公開始創辦，光緒三十二年曾向德人借款入股一次，幸未成功，民國十二年產煤 727,960 噸，爲國內佔第三位產煤最多之礦，辦理完備，外人稱許爲中國所僅見者。

(四)本溪湖煤礦 在遼寧本溪縣，民國十二年產煤 379,110 噸，清乾隆時代即已開採，嗣因汲水通氣諸問題停

止，光緒三十一年日人大倉喜八郎繼續開掘，後經我政府屢次抗議，始於三十三年改爲中日合辦。

(五)六河溝煤礦 在豫之安陽縣，據德工程師勘測之結果，估計儲藏量有一萬萬噸，每年產煤約一百萬噸，質爲煙煤，適於煉焦，及鼓風爐用，光緒二十九年開採，宣統三年曾向華比銀行借款，遂被比人以十年銷售，十年管理之交換條件，攬其大權，迄民國八年金法郎低價時，始償還比款，現完全歸國人自辦。

(六)萍鄉煤礦 在贛之萍鄉縣安源，質可煉焦，光緒十八年起開採，二十八年張文襄公會借德款四百萬馬克（當時折合約三百萬元），收買山地，大事擴充，歸漢冶萍煤鐵礦廠有限公司主辦，現歸江西省有，埋藏量約 200,000,000 噸。

(七)井陘煤礦 在河北井陘縣，光緒廿四年開採，廿八年起正式採掘，組織中德合辦之井陘礦務公司，當時主權，全在德人之手，迄歐戰發生後，沒收德人產業，始全歸國人所有，至民國十一年，復訂中德合辦之約。

除上述各主要煤礦外，幾遍佈全國，如豫之福公司，晉之保晉公司等，皆有大規模之組織與產量，最近湘之湘潭譚家山煤礦，已被實業部圈禁，收歸國有，爲將來煉焦供煉

鋼廠用，至於各處煤質之成分，略如下示：

固定碳%	揮發物%	灰分%	硫黃%	水分%	比重	
開灤	1. 71.55	22.27	5.54	0.98	0.64	1.285
	2. 67.78	21.03	10.52	0.96	0.68	1.328
	3. 64.62	19.82	15.23	0.95	0.61	1.320
撫順	40-52	38-49	1-13	0.5-2	—	—
本溪湖	69.3	19.9	10.1	0.8	—	—
蟬縣	49-65	31-36	9-17	0.5-0.7	—	—
六河溝	67.6	19.8	11.4	0.6	—	—
安源	54.12	23.49	1.39	21.00	—	—
井陘	63-72	18-28.9	5-16	0.5-2.4	—	—

(五)碳之化學性質 碳可與輕氣等陽性元素化合，又可與陰性元素之氟，氯等生化合物，其單體之性質，在金剛石為透明，為熱與電之不良導體(非金屬的)，石墨有金屬光澤，且能傳電傳熱。(金屬的)，碳在常溫與氧難化合，在高溫易化合，並能自他化合物中抽出氧變為化合物，故可用作燃料，或還原劑。此外對於氫，氮，硫，矽，鈣等，在高溫亦能化合，生乙炔，氰氣，二硫化碳，碳化矽，碳化鈣等，碳常以四價起作用，又因其有互相結合之能力，故能生含碳之複雜化合物，碳不能氟化，故不能測定氣體比重，又無適當之溶媒可以溶解，故不能知其分子量，但每分子係由多數原子組成，則不難推想也。

煤能自然發火之原因有八；

- 一、關於煤之種類，含揮發成分多者。
 - 二、關於煤之純度，愈純者愈易養化發火。
 - 三、煤中之黃鐵礦，此物在空氣中，因變化生氣體膨脹，煤堆中遂生裂痕，此新表面曝露空氣中，能促進煤本身之養化，故全屬於機械的養化作用，但普通煤中含此極少。
 - 四、煤本身之養化，是為自然發火之一大原因，煤亦如木炭，能由表面吸着力，自空氣中吸收養氣，作用於煤中所含之輕氣，碳素等，因是溫度升高，愈足以促進養之作用，在煤堆中起此變化時，熱亦漸次積蓄，達至 135 度，發生碳酐，及水蒸氣，終可達至煤之引火點，約 350 度即發火。
 - 五、煤塊之麤細，粉狀煤接觸之空氣面積大，能自然發火之現象，常多於成塊狀者。
 - 六、煤堆之溫度，堆煤處之溫度高者易發火。
 - 七、煤中含有氣體，煤中含可溶性氣體，能促進自然發火現象。
 - 八、煤中之水分，水能促進發火，在冬季結冰時，使煤生新表面，露於空氣中。
- 其防止自然發火之法，普通不外下之三種；

一、煤堆高不可超過 12—15 呎。

二、煤堆每三百平方公尺內，插入簾織空圓筒一個，時常測驗各高度之溫度，無論在何部位，皆不可昇至 35°C 以上。

三、煤堆之溫度，上昇時，應速散開，使之冷卻。

凡煤儲存過久者，亦能減低品質，即

- a. 減少發熱量。
- b. 減少可生之氣體量。
- c. 損傷沾結性。
- d. 堆積需要大面積，每噸約佔 43 平方呎。

(六)電爐 利用電能引起化學變化，有種種方法：

- a. 通直流電於溶液中起電解作用。
- b. 利用電流所生之熱。
- c. 由無聲放電引起變化，如臭氧之生成等。

凡由電流生高溫度之裝置，名曰電爐 (Electric furnace)，略可分為三種：

一、電弧爐 利用兩極間造成之弧光加熱，繆珊 (Moissan) 爐，及製氧化氮所用者，皆屬此種。

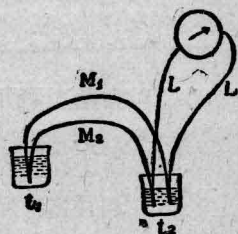
二、抵抗爐 由爐內或爐壁插入物質之抵抗熱，或內容物自身之抵抗熱；加熱物質，如造石墨爐等。

三、電解爐 用電流分解鎔融之電解質，如製鋁等。

(七) 高溫度測驗法 普通測驗溫度之寒暑表，乃利用水銀，或酒精，在真空中遇熱漲縮之理所構成，但不能測驗在此二物固有沸點以上之溫度，(Hg 之B.P. = 360° , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 之B.P. = 79°) 故須另由他法測驗，其主要者如下：

(一) 淡氣水銀寒暑表 即水銀寒暑表之空處，封入淡氣，可測驗至 550° 度。

(二) 熱電流高溫表 二種相異之金屬 M_1, M_2 ，其相接點之溫度為 t_1 ， M_1, M_2 他端之溫度，皆為 t_2 時，則生一定之電動力，因是測定電動力，可知兩溫度之差 ($t_1 - t_2$)，如第七十圖所示，用白金及白金銻線連接，可測至 1600° 度之溫度。

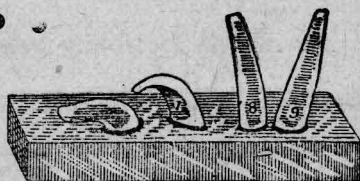


第七十圖

(三) 齊克氏三角錐 (Seger cone)

即根據鎔融點測高溫度，鑒業上測高溫及耐火材料，皆用此物。

乃用黏土 (Clay)，及石英，砂粒 (Sand)，再混和他物，製成六吋高，底邊 1.5 吋之三角錐煅燒而成，所謂他物者，測低溫之三角錐，用氧化鈉



第七十一圖