

大學用書

# 普通化學

(下)

薛德炯 薛鴻達譯

龍門聯合書局印行

大學用書

普通化學

(下)

LINUS PAULING 原著  
薛德炯 薛鴻達 合譯

龍門聯合書局印行

上海英名路三〇〇號  
電話三〇二〇  
龍門聯合書局  
上海河南中路二一〇號  
電話一七六七  
靜安  
上海  
電話

發行所

分售處

龍門聯合書局  
北京分店  
北京南城支店  
北京西城支店  
北京重慶分銷處  
漢口分銷處  
濟陽分銷處  
天津分銷處  
西安分銷處  
南京經售處  
南廣分銷處  
杭州分銷處  
長沙分銷處  
台北分銷處  
東安門  
琉璃廠  
西單福一街30號  
中江漢路3號  
太原福一街40號  
羅斯福街281號  
東太平路204號  
永平路102號  
府正街36號  
台北陽路12號

基本定價拾柒元正 外埠酌加郵運費  
一九五〇年九月初版  
一九五一年三月再版

# 目次

17. 硫	299
硫的氧化態, 299. 素質硫, 300. 斜方晶硫與單斜晶硫, 300. 液態硫, 301. 探硫法, 302. 硫化氫及硫化金屬, 302. 多硫化物類, 303. 二硫化硫與亞硫酸, 304. 三氧化硫, 306. 三氧化硫及其衍生物的結構, 307. 硫酸與硫酸鹽類, 309. 硫酸的製造, 309. 硫酸的化學性質及用途, 310. 硫酸鹽類, 312. 過氧硫酸類, 312. 硫代酸類, 313. 碲與碲的化合物, 315.	
18. 氮	318
氮的氧化態, 318. 氮及其化合物, 319. 氮的製備, 320. 銨鹽類, 321. 液態氮之為溶媒, 321. 銨汞齊, 321. 聯氮, 322. 脛基氮, 322. 氮的氧化物類, 322. 硝酸與硝酸鹽類, 324. 從氮製取硝酸法, 325. 氮的固定為氧化氮, 325. 硝酸鹽類及其性質, 326. 亞硝酸與亞硝酸鹽類, 326. 其他的氮化合物, 328. 次硝酸及次硝酸鹽類, 328. 氰化氮及氰化物類, 328. 氰酸根離子, 雷酸根離子, 疊氮根離子, 硫氰酸根離子, 328.	
19. 化學反應率	334
影響反應率的因素, 331. 不均態反應之率, 332. 均態反應, 333. 恆溫時的第一階反應率, 334. 第一階反應之例, 336. 高階的反應, 340. 自燃, 342. Arrhenius 方程式. 賦活能, 342. 媒觸, 343. 光化學, 344.	
20. 化學平衡	349
均態物系中的平衡, 349. 安定平衡及准安定平衡, 350. 表示平衡常數的普偏方程式, 352. 平衡常數用分壓表示者, 353. Le Chatelier 氏通則的應用, 356. 觸媒的效應, 357. 不均態物系中的平衡, 357. 水與稀溶液, 359. 溶解度積, 359. 水合物與氨合物, 360. 反應進達完成所處的狀況, 362. 溫度的變化對於平衡的效應, 363. 相律——一切成平衡的物	

- 系分類法, 363.
21. 酸類與鹼類 . . . . . 376
- 酸類與鹼類的本性, 370. 經離子, 371. 酸與鹼的當量, 372. 酸, 鹼, 鹽的命名法, 373. 氫離子濃度, 375. 指示劑, 376. 弱酸與弱鹼, 378. 弱酸的電離, 378. 多質子酸的承續電離, 380. 弱鹼的電離, 381. 弱酸與弱鹼的滴定, 鹽類的水解, 383. 鹼金屬與鹼土金屬以外的金屬鹽類的水解, 385. 多質子酸, 387. 廣義的水解, 389. 緩衝溶液, 390. 含氧酸類的強度, 392. 含氧酸類的命名法, 392. 表示含氧酸類的強度的法則, 395. 其他酸類, 396. 酸的及鹼的更廣的概念, 399. 酸強度與縮合, 400.
22. 磷, 砷, 銻, 鉍 . . . . . 406
- 磷的氫化態, 406. 素質磷, 407. 磷的用途, 408. 三氯化磷, 408. 磷的氫化物類, 409. 磷酸, 409. 縮水磷酸, 411. 亞磷酸, 412. 次磷酸, 413. 磷的鹵化物及硫化物, 414. 砷, 銻, 鉍, 415. 砷及其礦石, 416. 三氯化砷, 416. 砷的氫化物及酸類, 417. 銻, 417. 鉍, 418.
23. 溶解度積與沈澱 . . . . . 421
- 一質的溶解度所受其他溶質的效應, 421. 溶解度積原理, 421. 溶解度計算的例題, 423. 碳酸鹽類在酸中的溶液. 硬水, 424. 碳酸鹽類的溶解度的數量處理, 425. 硫化物類的沈澱, 426.
24. 錯離子 . . . . . 433
- 錯離子的本性, 433. 錯氨合離子類, 433. 錯氰根離子類, 436. 錯鹵根離子及其他錯離子, 438. 錯羧根離子, 438. 其他的錯鹵根離子, 439. 硫代硫酸根, 亞硝酸根, 等的錯離子, 439. 錯鎳離子與錯鈷離子, 440. 錯輕離子, 440. 兩可性的氫氫化物, 442. 錯硫根離子, 443. 錯離子形成的數量處理, 445. 錯離子的結構化學, 447.
25. 銅, 銀, 金 . . . . . 452
- 銅, 銀, 金的氫化態, 452. 銅, 銀, 金的性質, 453. 銅, 銀, 金的合金, 454. 銅的冶鍊, 455. 銅化合物, 456. 亞銅化合物, 457. 銀的冶鍊, 458. 銀的化合物, 459. 照相術, 460. 金, 461. 色與混合前氫化態, 462.

26. 鋅,鎘,汞 . . . . . 464  
 鋅,鎘,汞的性質及用途,464. 鋅,鎘,汞的冶煉,465. 鋅化合物及鎘化合物,467. 汞化合物,468. 亞汞化合物,470.
27. 鐵,鈷,鎳,及鉑族金屬 . . . . . 472  
 鐵,鈷,鎳的氧化態,472. 鐵,473. 鐵的礦石,473. 鐵的冶煉,474. 鑄鐵,474. 熟鐵,477. 鋼,477. 敞平爐過程,478. Bessemer 過程,480. 鋼的性質,480. 合金鋼,482. 鐵的化合物,482. 亞鐵化合物,482. 鐵化合物,483. 鐵的錯氧根離子,484. 鈷,484. 鎳,485. 鉑族金屬,486.
28. 錫,鉛,及其他金屬 . . . . . 490  
 錫,490. 錫的冶煉,490. 錫的物理性質及化學性質,490. 錫的化合物,491. 鉛,492. 鉛的冶煉,492. 鉛的物理性質及化學性質,493. 銻,銻,銻,銻,494. 銻,銻,銻,及稀土元素,496. 銻,銻,銻,497.
29. 有機化學 . . . . . 498  
 有機化學的範圍,498. 最簡單的有機化合物,——烴類,499. 含有雙鍵的烴類,502. 含有數個雙鍵的烴類,502. 炔屬烴,503. 環型烴,505. 橡膠,503. 苯及其他芳烴,508. 醇類與醚類,511. 醛類與酮類,512. 有機酸類及其酯類,513. 胺類及其他有機化合物,515. 醃類,糖類,多醃類,517. 氨基酸類與蛋白質類,518. 旋光性,519. 纖維與受範物,520.
30. 矽的化學 . . . . . 524  
 矽及其較簡單的化合物,524. 素質矽與矽合金,524. 矽化物,525. 矽的氯化物類,525. 硼化矽,525. 二矽化矽,526. 矽矽玻璃,527. 矽酸鈉及其他矽酸鹽類,527. 矽酸鹽礦物,527. 架構礦物類,528. 層片礦物類,530. 纖維礦物類,532. 玻璃,532. 水泥,533. 矽酮類,534.
31. 熱化學 . . . . . 538  
 反應熱的意義,538. 熱與功,538. 伴隨化學反應而生的熱與功,540. 形成熱及其應用,541. 燃燒熱,542. 食品的熱值,544. 離子反應熱,544. 熱容量,溶解熱,氣化熱,及過渡熱,546. 溶解熱,546. 氣化熱,547. 過渡熱,547. 形成熱與原子的相對陰電性,549.

32. 氧化-還原平衡	553
化學反應的驅動力, 553. 標準氧化-還原位勢表, 554. 氧化-還原偶的平衡常數, 555. 兩個相關偶的組合為第三偶, 560. 標準氧化-還原位勢的用法釋例, 562.	
33. 放射化學	567
天然的放射化學, 568. $\alpha$ -射線, $\beta$ -射線, $\gamma$ -射線, 568. 放射蛻變的鈾系, 569. 釷系, 570. 地球的年齡, 571. 基本的質點, 572. 人工放射現象, 575. 高速質點的新源, 576. 核反應的種類, 577. 繼鈾元素的製造, 578. 放射性元素的作用示跡者, 580. 放射性的單位, [居禮], 581. 同位素的性質, 582. 梁失分率, 582. 核的裂變, 584.	
附 錄	591
索 引	594

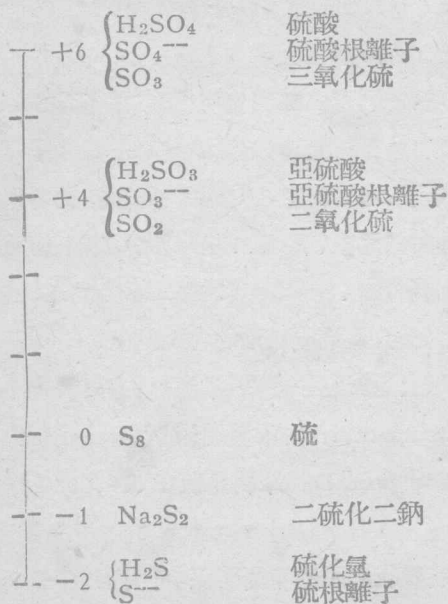
# 第十七章

## 硫

VI 屬的諸元素，硫、硒、碲，已在第 6-2 節扼要地論及，比了其同屬元素（氧）的陰電性均更小，而其化學性質亦與氧顯有不同。

### 17-1. 硫的氧化態。

硫的主要氧化態，為  $-2, 0, +4, +6$ 。此等價態，得由多種重要純質，包括下面圖解中所列舉者，來代表，硒與碲的重要化合物亦有類似之式：

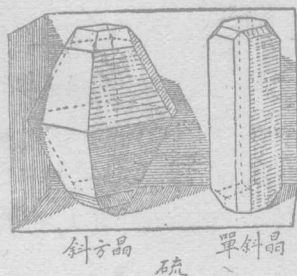




## 17-2 素質硫。

**17-2-1 斜方晶硫與單斜晶硫。** 尋常的硫是黃色固態之質，形成具正交軸的斜方對稱的晶體，稱做**斜方晶硫**(orthorhombic sulfur 或 rhombic sulfur)。它不溶於水，但能溶於二硫化碳( $CS_2$ )，四氯化碳，及類似的非極性溶媒中，由所成的溶液可取得成長良好的硫晶(圖17-1)。

斜方晶硫在  $112.8^\circ C$  時熔解，以形成藁黃色液體。此液體結晶時，則成單斜晶品，稱做  $\beta$ -硫，或**單斜晶硫**(monoclinic sulfur)，(圖17-1)。在斜方晶硫及單斜晶硫中的硫分子，及在藁黃色液體中的硫分子，都是  $S_8$  分子，具有蜿蜒圓的組態者(圖9-3)。此種大分子



(以及相似的分子  $Se_8$  及  $Te_8$ ) 的形成，是 VI 圖 17-1. 斜方晶硫及單斜晶硫  
屬諸元素的雙跨價的表現，它們形成二個獨跨價鍵，並不形成一個雙鍵。將硫蒸氣(低溫時為  $S_8$ )加熱至高溫時，則形成雙原子的分子， $S_2$ ，但此等分子比了含有獨鍵的大分子，均欠安定。此事並不獨特，卻可作概論上所謂：安定的雙鍵及叁鍵易由輕元素(碳，氮，氧)來形成之例，較重的元素則罕見此事。具有電子的結構如： $S \equiv C \equiv S$  的二硫化碳， $CS_2$ ，以及其他含有一個碳-硫雙鍵的化合物，是這項通則的主要例外。

單斜晶硫在  $95.5^\circ C$  以上是安定品，這個溫度，是其與斜方晶品之間的平衡溫度(equilibrium temperature)，或過渡溫度(transition temperature)，或過渡點(transition point)。單斜晶硫在  $119.25^\circ C$  熔解。這是硫的真正熔點。

硫的這二種結晶品與液態硫之間的平衡關係，可由圖 17-2 看明白，圖中明示硫的三相的蒸氣壓曲線，比照溫度而點繪者。曲線 A 表示斜方晶硫的蒸氣壓，曲線 B 表示單斜晶硫者，C 表示液態硫者。在任一所論溫

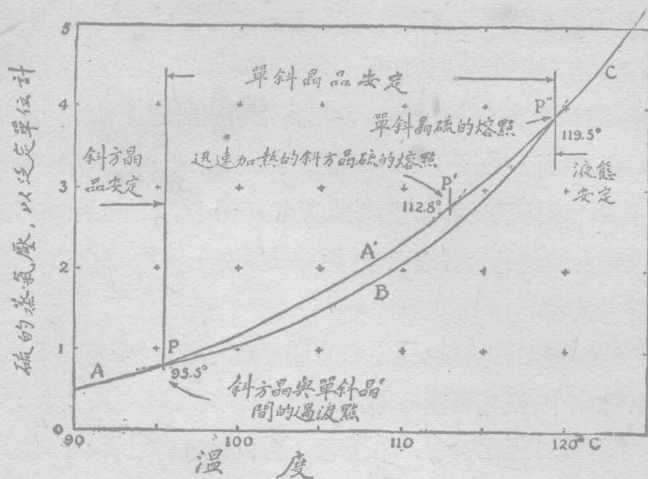


圖 17-2. 硫的蒸氣壓曲線

度下，蒸氣壓最小之相是安定相，若有蒸氣壓較大的另一相存在，則它會蒸發，而其蒸氣會凝成蒸氣壓較小的一相。所以在  $95.5^{\circ}\text{C}$  以下，斜方晶硫是安定相，自  $95.5^{\circ}\text{C}$  至  $119.25^{\circ}\text{C}$ ，單斜晶硫是安定相；在  $119.25^{\circ}\text{C}$  以上（直至沸點），液態硫是安定相。斜方晶硫若很緩慢地加熱，它便在過渡溫度  $95.5^{\circ}$  時變成單斜晶硫，於是再在  $119.25^{\circ}$  熔解。

有時，兩種結晶相之間的過渡發生很迅速。可是，斜方晶硫與單斜晶硫之間者，則相當緩慢，需歷許多分鐘或幾小時，因此若將斜方晶硫迅速地加熱，則容易過熱。如果做到這一點，則此晶體的蒸氣壓增大，如曲線 A' 所示，且在點 P'，即此曲線經過液態硫的蒸氣壓曲線的所在，此晶體即熔解。在 P' 的溫度， $112.8^{\circ}\text{C}$ ，是迅速加熱的斜方晶硫的熔點。它並不對應於真正的平衡；若讓此液態硫放置於  $112.8^{\circ}$  與  $119.25^{\circ}$  間的溫度經過一個短時期，它就結成在那溫度為安定相之晶，即單斜晶硫。

**17-2-2 液態硫。** 硫方經熔解時，為易流動的藁黃色液體。此液體的黏滯度頗低，因其組成所自的  $\text{S}_8$  分子幾成球狀（圖 9-3），容易互相滾過之



故。熔態硫熱至較高的溫度時，其色即逐漸深暗，並更加黏滯，終至（在  $230^{\circ}$ ）稠厚到無法從其容器傾出。大多種純質均隨了溫度的遞增而減低其黏滯度，因為遞增的熱理激動，會使其分子彼此更易互繞而運動之故。液態硫的異常行徑，是產生另外一種分子的結果，——成爲長鏈而含有幾十個原子者。這樣很長的分子，彼此互相糾結，致使液態硫變爲很黏滯。其暗紅色是由於其鏈的各端而來，這都是祇有一個價鍵的硫原子，而非正常有二個價鍵者。

藁黃色的液體， $S_8$ ，稱做 $\lambda$ -硫，成自極長鏈的暗紅色液體，稱做 $\mu$ -硫，此液體若注入水中，使其迅速冷卻，即形成橡膠般的過冷液體（supercooled liquid），不溶於二硫化碳者。在室溫下靜置數日，其長鏈即再配成  $S_8$  分子，於是橡膠狀質塊變成斜方晶硫的晶體集團。

硫在  $444.6^{\circ}$  沸騰，形成  $S_8$  蒸氣，遇到冷的表面即徑行凝成斜方晶硫。

**17-2-3 探硫法。** 游離的硫大量存於意國的 Sicily 島，美國的 Louisiana 州及 Texas 州。Sicily 的礦層，是約有 20% 游離硫混雜的巖石（黏土，石膏，灰石）所成。取此巖石加熱，燃去一部分的硫，而將熔態硫抽出，再經昇華而精製。從 Louisiana 及 Texas 礦中，用巧妙的方法（Frasch 過程）採出的硫占世界產量的 80% 以上，此二處的硫均與灰石混合，存於砂，黏土，與巖石的地層下，距離地面約一千[呎]。鑽孔以達礦層，插入四層的同心套管（圖 17-3）。將過熱的水（ $155^{\circ}$ ）從外層的兩套管中唧下，使硫熔解，而流集於管端四周的池中。從最內一管壓下空氣，使空氣，硫，與水成泡沫，從第三套管中上升。讓此種混合物流入極大的木槽中，硫即在其中硬結，其純度高達 99.5%。

### 17-3 硫化氫及硫化金屬。

硫化氫（hydrogen sulfide）， $H_2S$ ，與水類似，其電子結構爲  $\begin{array}{c} H \\ | \\ :S:H \\ \cdot\cdot \end{array}$ 。因其形成氫鍵合的傾向比水要小得多，故遠比水易揮發（熔點  $-85.6^{\circ}C$ ，沸

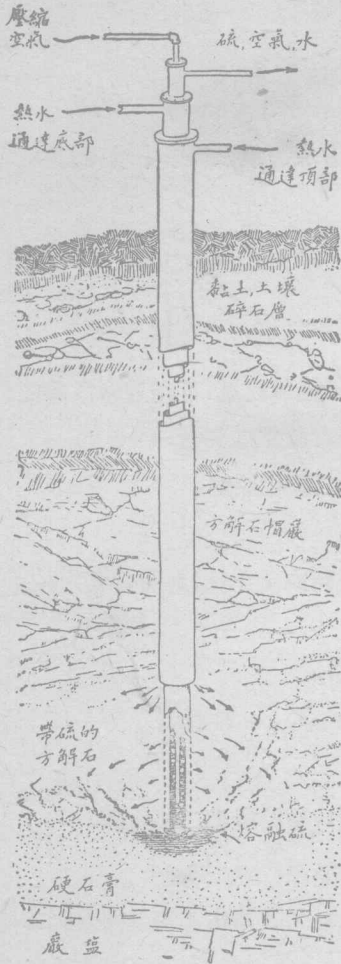
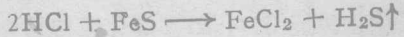


圖 17-3. 採硫所用的 Fr sch 過程。  
(位於硫方解石層下方的礦物，硬石膏，是無水硫酸鈣， $\text{CaSO}_4$ .)

點 $-60.7^{\circ}\text{C}$ .)。它會溶於冷水中(在 $20^{\circ}$ 時 1 [立]的水溶解此氣 2.6 [立])，形成弱酸性溶液。此溶液慢慢地為大氣中的氧所氧化，而生成乳狀的硫的沈澱。

硫化氫有類似腐卵的強臭。性很毒，所以在分析化學實驗室中應用此氣時，須小心不將其吸入。

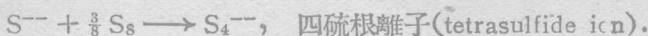
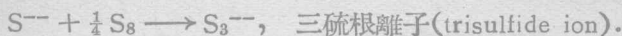
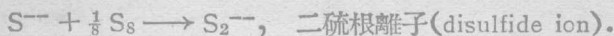
硫化氫易由氫氯酸作用於硫化亞鐵而製得：



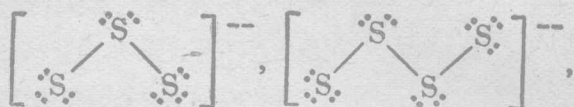
此項製法，在 Kipp 式發生器(Kipp generator)中進行最稱方便，因此儀器得容許隨用而隨製也。市場上有在壓力下裝於鋼瓶或鋼匣內出售者。

鹼金屬與鹼土金屬的硫化物(sulfide)都是無色而易溶於水者。其他金屬的硫化物，大都不溶於水或僅微溶於水，故其在各種不同的狀況下的沈澱，通常在檢定金屬離子所作定性分析的設計上，占有重要的地位。有多種硫化金屬，見於自然界，重要的硫化物礦石，計有  $\text{FeS}$ ， $\text{Cu}_2\text{S}$ ， $\text{CuS}$ ， $\text{ZnS}$ ， $\text{Ag}_2\text{S}$ ， $\text{HgS}$ ， $\text{PbS}$  等。

17-3-1 多硫化物類。硫溶化於硫化金屬溶液中，或硫化鹼土金屬的溶液中，形成多硫化物 (polysulfides) 的混合物。



二硫根離子，有 $[\ddot{S}-\ddot{S}]^{--}$ 的結構，類似於過氧根離子中者，而多硫根離子則有如

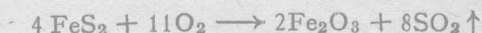
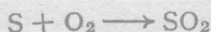


等類似的結構。二硫化二氫， $H_2S_2$ ，類似於過氧化氫，可用酸審慎處理二硫化物而製得；可是，多硫化氫均易分解而成硫化氫與硫。

普通礦物中的黃鐵礦(pyrite)， $FeS_2$ ，是二硫化亞鐵。

#### 17-4 二氧化硫與亞硫酸。

二氧化硫(sulfur dioxide)， $SO_2$ ，是燃燒硫或硫化物(如黃鐵礦之類)時所形成的氣體：



它無色，而有特異的窒息性臭。

在實驗室內，加強酸於固態亞硫酸氫鈉中，易於製得二氧化硫：



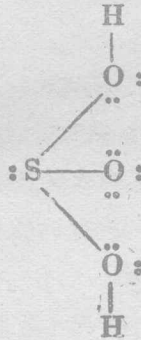
此氣得因將其泡通於濃硫酸而純製，及弄乾，又因其比了空氣稠密到二倍以上，故可用置換空氣法集取。

使二氧化硫溶化於水，即得亞硫酸(sulfurous acid)， $H_2SO_3$ ，的溶液。亞硫酸及其鹽類，亞硫酸鹽類(sulfites)，都是活潑的還原劑。它們為氧，鹵素，過氧化氫等氧化劑所氧化時，均會形成硫酸( $H_2SO_4$ )及硫酸鹽。

二氧化硫的電子結構為：



它是一種諧通的結構，其中各個硫-氧鍵是獨鍵與雙鍵間的混種。在亞硫酸中，一個氧原子為二個羥基所取代：

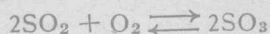


在此等分子中，其硫原子各有一對未經共有的電子偶；這是諸原子所具氧化值比了極大值小 2 者的特徵。

二氧化硫大量用於製造硫酸，亞硫酸，以及亞硫酸鹽類。它會殺滅真菌 (fungi) 及細菌 (bacteria)，而用作乾製的梅，杏，及其他果實的防腐劑。藉二氧化硫與氫氧化鈣的反應而製成的亞硫酸氫鈣， $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ，其溶液應用於由木材製造紙漿 (pulp)，此溶液會溶解木質素 (lignin) [一種會使纖維素纖維 (cellulose fiber) 膠結於一起的物質]，而將纖維解放，再製成紙張。

### 17-5 三氧化硫。

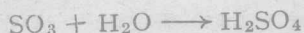
**三氧化硫 (sulfur trioxide),  $\text{SO}_3$** ，硫在空氣中燃燒時，會生成極小量。通常則於有觸媒存在時，使二氧化硫為空氣所氧化而製得。其反應



是放熱的；每產生 2 [摩爾] 的三氧化硫，約釋出 45 [仟卡] 的熱。據 Le Chatelier 氏原理，可知使溫度升高時，則反應物與生成物之間的平衡必須移向左方（即吸熱的方向）。此平衡的本性，乃在低溫下使反應進行幾達平衡時，可以得到適宜的產量。可是，其反應率在低溫時是那樣小，致使各質的逕行結合不適於用作商業目的的過程；在高溫時，即其反應率適當的所在，則又因平衡的不利，產量太低。

這個問題，自從發見了觸媒 (catalysts, 鉑, 五氧化二鈳)，即得解決，觸媒會催促反應而不影響其平衡。所媒觸 (catalyzed) 的反應並不在氣態混合物中進行，而在氣體分子碰撞觸媒時即在其表面發生。實際上，將硫或黃鐵礦燃燒所取得的二氧化硫，與空氣混和 使在  $400^\circ$  至  $450^\circ\text{C}$  的溫度下，通過觸媒。在此等狀況下，約有 99% 的二氧化硫轉變為三氧化硫。這是主要應用於硫酸的製造者。

三氧化硫是腐蝕性的氣體，它會與水激烈地化合，以形成硫酸：



它又易溶於硫酸中，以形成發煙硫酸 (oleum 或 fuming sulfuric acid)，其中主含一縮二硫酸 (disulfuric acid) ①  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ，(又稱為焦硫酸 pyrosulfuric acid)：



三氧化硫在  $44.5^\circ$  凝為無色液體，在  $16.8^\circ$  則凝為透明晶體。此質是同質異像的 (polymorphous)，此等晶體是不安定品 ( $\alpha$ -品)。其安定品成自絲狀石棉般晶體，將  $\alpha$ -晶體或其液態，靜置若干時 (尤以有微量溼分存

①【譯註】縮水含氧酸的命名，以稱為‘若干縮若干某酸’為最合理而有系統，故 disulfuric acid 應稱為‘一縮二硫酸’： $(2\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7)$ ，比了單稱為‘二硫酸’為合理。若稱‘五縮二原硫酸’ $(2\text{H}_6\text{SO}_6 - 5\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7)$ 則更合理。

在時),即會生成。此質的品種還有一種或多種,因其自一品轉變成他品均很慢 故難加以論究。在  $50^{\circ}$  以上的溫度,石棉狀晶體均會慢慢地氣化為  $\text{SO}_3$  蒸氣。

17-5-1 三氧化硫及其衍生物的結構。 三氧化硫分子,在其氣相,液態,及  $\alpha$ -晶體中者,有如下的電子結構:

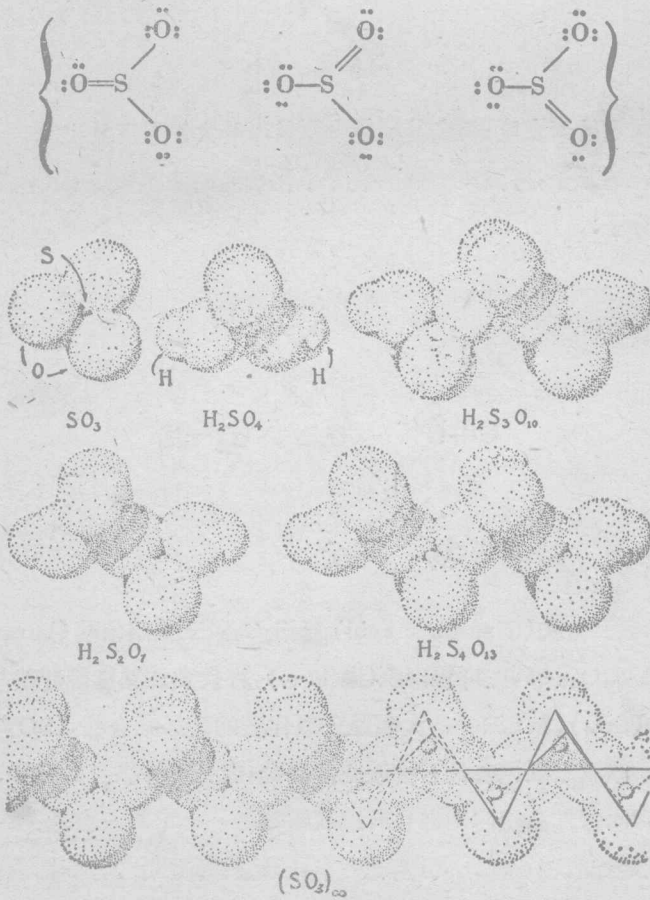
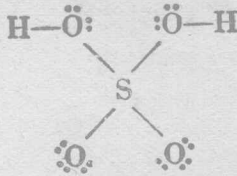


圖 17-4. 三氧化硫及硫的含氧酸數種

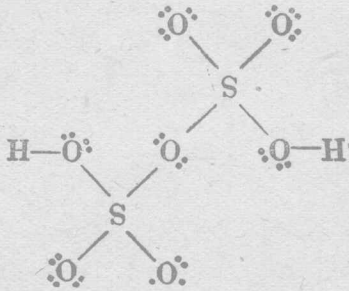


此分子是平面的，各鍵是諧通混種，如上述三式所示。

三氧化硫的種種性質，大部分可以解釋為由硫-氧雙鍵的不安定性而然。譬如：它與水相作用時，其雙鍵可為二個獨鍵所取代，有如硫酸中者。



此產物所增的安定度，得由其反應中所放出的大熱量反映出來。第二個三氧化硫的分子，可因與一個硫酸分子化合而消除其雙鍵，以形成一縮二硫酸的分子：



同理，二縮三硫酸 (trisulfuric acid),  $H_2S_3O_{10}$ ；三縮四硫酸 (tetrasulfuric acid),  $H_2S_4O_{13}$  等，亦可以形成（圖 17-4），終致成為長度幾近無窮的鏈  $HO_3SO(SO_3)_xSO_3H$ ——大體是三氧化硫的高級聚合品， $(SO_3)_x$ ，其  $x$  是大值。組成三氧化硫的石棉狀結晶品的，就是此等很長的分子。於是，我們可以明瞭其晶體何以都是石棉狀纖維性——它們成自極長的鏈狀分子，並列地配置在一起。但因鏈的本身雖強，而鏈間之力卻都較弱，故易分成纖維。