



33

光化學及應用X射線化學

增訂化學工業大全

(33)

分 光 化 學

植村琢原著
張定釗原譯
呂克明補譯修訂

應 用 X 射 線 化 學

志村繁隆原著
張定釗原譯
呂克明補譯修訂

商務印書館出版

發行者 中國圖書發行公司
北京 鐵線胡同六十六號
印刷者 商務印書館印刷廠

1952年3月第1版

定價¥22,000

(滬)1-5,000

目次

緒論.....	1
1. 分光化學之意義.....	1
2. 參考書類.....	1
第一章 光及光譜.....	5
1. 光譜.....	5
2. 依據波長以行光之分類.....	7
3. 光譜之種類.....	8
第二章 發射光譜.....	10
1. 發射光譜.....	10
2. 火焰光譜.....	11
3. 弧光譜.....	13
4. 電花光譜.....	13
5. 光譜線之系.....	14
6. 線光譜及週期律.....	18
7. 氣體之光譜.....	19
8. 發光.....	20
9. 陰極線發光.....	22
10. 發光光譜之應用.....	24
第三章 吸收光譜.....	28
1. 光線之吸收.....	28
2. 吸收光譜之觀察.....	29
3. 物質吸收光線之定律.....	30
4. 無機物之吸收光線.....	32

5. 濾光器.....	37
6. 有機化合物之色彩及光線之吸收.....	39
7. 紅外部之吸收光譜.....	45
8. 絡鹽之生成及吸收光譜.....	47
9. 刺曼效應.....	49
10. 吸收光譜所受之各種影響.....	53
第四章 光譜分析.....	55
1. 定性分析.....	55
2. 光譜線之決定.....	55
3. 定量分析.....	57
第五章 儀器類概要.....	62
1. 照相乾片.....	62
2. 光源.....	62
3. 波長分光計.....	65
4. 石英分光攝譜儀.....	66
5. 分光光度計.....	68
6. 顯微光度計.....	74
7. 測微計.....	75

分 光 化 學

緒 論

1. 分光化學之意義 分光化學(spectrochemistry)之意義甚廣，其範圍亦難加以明確之限定。例如本冊次篇之「X射線化學」，若加以廣義之解釋，即可列入於分光化學中，而其他利用光線折射現象之研究等，亦無不可包含於分光化學之範圍內。但本篇則僅論普通之分光化學，其範圍約分二種：(1)受外來之能(energy)刺激而發生光能(light energy)時，其發光現象可加以化學的解釋者；(2)利用可見光線(visible light)、紫外線及紅外線等而研究之化學變化，是也。

2. 參考書類 分光化學所包含之範圍甚廣，而此篇之頁數有限，詳論實為不可能，故臚列主要之參考書於次，以便讀者選讀。但為便利起見，姑依出版國而分為五類，其年次太老或書雖良而已絕版者則省略之。

(A) 日本出版者

岩村新：分光化學分析(1930) (裳華房發行)。

柴田雄次：分光化學前編(1935) (裳華房發行)。

(B) 英國出版者

1. Baly: Spectroscopy, Vol. 1, 2, 3 (1927), (Longmans, Green & Co. 出版)。

2. Friend: Text-Book of Physical Chemistry, Vol. 1 (1932),

(Charles Griffin & Co. 出版).

3. Lewis: Spectroscopy in Science and Industry (1933), (Black & Son, Ltd. 出版).
 4. Radley & Grant: Fluorescence Analysis in Ultra-Violet Light (1933), (Chapman & Hall, Ltd. 出版).
 5. Rawlins & Taylor: Infra-Red Analysis of Molecular Structure (1929), (Cambridge University Press 出版).
 6. Twymann: Wavelength Tables for Spectrum Analysis (1923).
 7. Twymann: The Practice of Spectrum Analysis (1931).
 8. Twymann: The Practice of Absorption Spectrophotometry (1932).
 9. Recent Applications of Absorption Spectrophotometry (1932).
- (以上四册皆由 Adam Hilger, Ltd. 出版).
10. Walsh: Photometry (1926), (Constable & Co. 出版).
 11. Watson: Colour in Relation to Chemical Constitution (1918), (Longmans, Green & Co. 出版).

(C)美國出版者

1. Ellis & Wells: The Chemical Action of Ultra-Violet Rays (1925), (The Chemical Catalog Co. 出版).
2. International Critical Tables, Vol. 5 (1929), (McGraw-Hill Book Co. 出版).
3. Nichols & Homes: Fluorescence of the Uranyl Salts (1919), (The Carnegie Institution of Washington 出版).

4. Taylor: A Treatise on Physical Chemistry, Vol. 2 (1931), (D. Van Nostrand Co. 出版).

(D)德國出版者

1. Gerlach u. Schweitzer: Die chemische Emissionsspektralanalyse (1930), (Leopold Voss 出版).
2. Handbuch d. Physik, Vol. 19—Herstellung und Messung des Lichts (1928).
3. Handbuch d. Physik, Vol. 21—Licht und Materie (1929), (以上二冊皆由 Julius Springer 出版).
4. Henrich: Theorien d. organischen Chemie (1924), (Fried. Vieweg & Sohn Akt. ges. 出版).
5. Kayser: Tabelle d. Hauptlinien d. Linienspektra aller Elemente (1926), (Julius Springer 出版).
6. Lifschitz: Spektroskopie und Kolorimetrie (1927), (Johann Ambrosius Barth 出版).
7. Löwe: Optische Messungen (1925), (Theodor Steinkopff 出版).
8. Lundegårdh: Die quantitative Spektralanalyse d. Elemente (1929), (Gustav Fischer 出版).
9. Plotonikow: Photochemische Versuchstechnik (1928).
10. Weigert: Optische Methoden d. Chemie (1927). (以上二冊皆爲 Akademische Verlagsgesellschaft 出版).

(E)法國出版者

1. Boisbaudran et Gramont: Analyse spectrale appliquée aux recherches de chimie minérale (1923).

2. Chatelet: Spectres d'absorption visibles et ultraviolets des solutions (1933).

(以上二冊皆由 Hermann 出版).

3. Henri: Etudes de photochimie (1919), (Gauthier-Villars 出版).

4. Henri: Matière et Energie (1933).

5. Swings: Spectres moléculaires (1933).

6. Swings: La fluorescence des molécules diatomiques (1934).

7. Swings: La fluorescence des molécules diatomiques—Phénomènes complexes (1934).

(以上四冊皆爲 Hermann 出版).

此外,如翻閱普通物理學或理論化學之實驗書籍,則可見分光化學之實驗法,均有相當記載。至於分光化學之根本理論,如參閱上記參考書以外之物理或理論化學書籍中之光學部分,亦不難理解。又關於光學儀器,如參閱英國之亞登姆希爾格(Adam Hilger)公司或德國之察司(Zeiss)公司等之儀器目錄,則多所裨益,此點亦希讀者注意。

第一章 光及光譜

1. 光譜 自牛頓(Isaac Newton) 於 1666 年之實驗以來，世人方知普通之日光雖為白色光，但如以某種方法分解之，則可得紅、橙、黃、綠、藍、靛、紫等之色彩系統，即今日所謂光譜 (spectrum) 是也。牛頓使細縫射入之太陽光線通過劈 (wedge) 形玻璃片，而發現連續光譜，乃人所共知之著名事實。其後此劈形玻璃片改稱為稜鏡 (prism)；而此最初發見之光譜，比較不純粹，故於 1802 年前後，又為烏刺斯頓(Wollaston) 所改良，至是光譜之純粹度逐漸增加，其結果乃至得知牛頓所發見者非完全連續之光譜，其中實有多數之細暗線存在。1814 年前後，德國 閔恆 (München) 之光學家夫牢因和斐(Fraunhofer)，以精細之研究，測知此等暗線在光譜中之位置，且自紅至紫，加以羅馬字母 $A, B, C, \dots$ 等記號而表示之。此等太陽光譜中之暗線即以其發見者之名冠之，稱為夫牢因和斐譜線(Fraunhofer's lines)。茲舉其主要者如次：

A : 空氣	7594.06 Å	b_4 : 鎂	5167.50 Å
B : 空氣	6867.46 Å	F : 氫	4861.50 Å
C : 氫	6563.05 Å	G : 鐵	4307.90 Å
D_1 : 鈉	5896.15 Å	g : 鈣	3968.62 Å
D_2 : 鈉	5890.18 Å	h : 氫	4101.87 Å
E : 鐵	5269.5 Å	H : 鈣	3998.62 Å
b_1 : 鎂	5183.79 Å	K : 鈣	3933.81 Å

(註: Å 為 Ångström 之略字，譯作埃，物理學上長度單位之一，為 1 米之百億分之一，即 10^{-8} cm.，原為人名，見後。)

然關於此太陽光譜中暗線存在之理由，夫牢因和斐氏竟無所闡明。其後學者漸觀察含有白熾蒸氣或氣體之輝線光譜，得知鈉及鉍 (Tl) 等蒸氣之光譜線甚為簡單，而鈾 (U) 及鐵等之光譜線甚複雜，有數千之多，且其大多數在紫外部，又由觀察而知夫牢因和斐氏線譜中之一線與鈉蒸氣所發之黃色線一致。至 1859 年德國海得伯爾格 (Heidelberg) 大學物理學教授克希荷夫 (Kirchhoff) 發表學說，謂太陽光譜中之暗線，其原因在太陽周圍之霧圍氣中所存在之各種元素，其後此方面之理論乃有長足之進步。羅斯科 (Roscoe) 及本生等學者亦繼克希荷夫之後，研究發射光譜 (emission spectra)，得次述結論——即各種元素在完全氣態時，均發生特有之光譜，且一種元素之蒸氣，須在能表示特殊線之時，方成光譜分析 (spectrum analysis) 之材料。經多數學者之努力研究，1900 年，巴黎萬國會議始承認德格刺孟 (de Gramont) 氏之提議，而議決元素所有之電光光譜，須與其他元素所有者均不相同，方可判斷其為新元素。

一方面自牛頓以來之研究，僅限於太陽光譜即所謂可見光線 (visible rays)，但其後 1800 年，英國天文學者赫瑟爾 (Sir W. Herschel) 發現熱射線即紅外線 (infra-red) 部，且察知此部分無化學活性。其次 1801 年，歷特 (Ritter) 氏發現紫外線 (ultra violet rays) 之化學作用極強。故在可見光線之外，尚有紅外線及紫外線存在一事，已屬明瞭；紫外線大部分可為普通玻璃所吸收，石英則能使其通過之分量甚大。

上述乃光譜研究歷史之大略，此外吾人亦不能否認分光化學發展之有今日，尚須歸功於瑞典物理學者埃斯特稜 (Ångström) 氏 1868 年所公布之波長表，英國物理學者楊格 (Young)，荷蘭物理學者惠更斯 (Huygens) 等關於光本質之研究，斯托克斯 (Stokes)、休曼 (Schumann)、羅蘭 (Rowland)、來曼 (Lyman)、可布連茨 (Coblentz) 等之觀察技術，

及照相術之長足進步。

此外，因光線之吸收而發生之吸收光譜(absorption spectra)，亦由色素溶液之研究，對於有機化學之溶質結構之決定等大有貢獻。在此方面英國化學家哈特來(Hartley)及貝黎(Baly)之名將永爲人所不忘。

2. 依據波長以行光之分類 關於光之本質，最初牛頓創微粒說(emission theory)，謂發光體乃以同一速度，在同一介質(medium)中，向各方直進之無數光微粒。此等光微粒連續發射而前進，達於人目始能刺激毛膜，而發生光之感覺。但其後惠更斯創波動說(wave 或 undulatory theory)，假設一有完全彈力而無重量之流體，稱爲有慣性之以太(ether)。又假定此以太充滿於宇宙及所有之物質，發光體即此以太流體之陷於混亂狀態者；此混亂乃爲對於空間及時間有週期性之光波(light wave)，此波能以每秒約 3×10^{10} 厘米(cm.) 之速度進行於真空中，達於人目始能訴之視覺。電之傳導亦信爲由以太之力而發生。是時，光及電之科學研究雖各單獨進行，但關於其傳導，則皆應用以太之觀念，至 1873 年英國之碩學馬克士威(Maxwell)始證明以太僅有一種，而創言光爲傳播其中之電磁波(electro-magnetic wave)，其後德國學者赫芝(Hertz)加以實驗的根據，於是光波之本質大明。故波長(wave length) λ ，速度 v 及週期(period) T 之間有 $\lambda = vT$ 之關係，如以 n 爲週期之逆數即頻率(frequency)或振動數(number of oscillation)，則得 $\lambda = v/n$ ；波長及速度依光所通過之介質而異，週期或頻率則與介質無關。

依據波長而作光之分類則如次。波長普通以埃斯特稜單位(Ångström unit)表示之， $1\text{Å} = 10^{-8}$ 厘米。

(i) 1000 Å 以下 屬於此者有宇宙線(cosmic rays)，約 $\lambda = 0.0002 \sim 0.0006\text{Å}$ ； γ 射線(γ -rays) 約 $0.0006 \sim 1.4\text{Å}$ ； X 射線(X -rays) 約 $0.06 \sim 1019\text{Å}$ 。

(ii)紫外部(ultra-violet region) 此為 $136 \sim 4000 \text{ \AA}$ 間之總稱，其波長亦有長至與可見部相重者。

(iii)可見部(solar 或 visible region) 其範圍為紫外部之 $4000 \text{ \AA}$ 附近至紅外部之 $8000 \text{ \AA}$ 附近。普通所謂白色光 (white light)，如自波長之短者言之，即紫、靛、藍、綠、黃、橙、紅各色光所聚合而成，此部能感人目，故有可見部之稱。

(iv)紅外部(infra-red 或 ultra-red region) 與可見部之長波長相重者亦包含在內，其波長大致自 $0.0076 \text{ 毫米}(7600 \text{ \AA})$ 至 0.05 厘米 ，亦稱為熱射線部(heat-ray region)，其範圍達於赫芝波之一部。

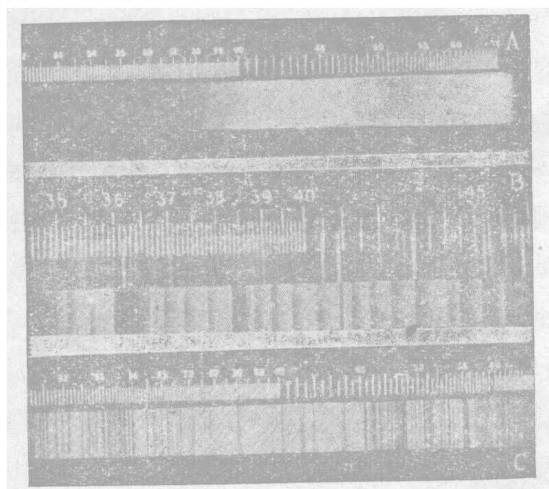
(v)赫芝波(Hertzian waves) 此為自 0.01 厘米 至 $50,000 \text{ 米}$ 之總稱，但其冠以赫芝之名之部分實為 $1 \sim 0.01 \text{ 米}$ 。其中亦能包含 $1 \sim 50,000 \text{ 米}$ 之無線電波 (radio-wave)。此無線電波又由短、中、長之三部而成。

上述依據波長之光波名稱，其意義並不嚴密，其兩端並無明確之界限，且可見部各色光之範圍，亦依各人之視覺敏感度而異，故此種分類僅示其大要而已。

3. 光譜之種類 光譜之分類法亦因見解之不同而有各種，但普通大別之為發射光譜(emission spectra)及吸收光譜(absorption spectra)。發射光譜乃由熱能及電能使構成物質之分子、原子或電子振動而發生，且由燐光、螢光等發光現象亦能發生。吸收光譜，乃光源所發出之光通過介質時，一部分被吸收而發生者。故發射光譜由其發射光線之種類而異其結果；吸收光譜，則依其介質之狀態而所得之結果不同。

發射光譜及吸收光譜均可由其形狀，而各分三類。第1圖A為連續光譜(continuous spectra)，乃自紅外部至紫外部，不受帶(band)或線(line)等之妨礙，而大致連續之光譜也。第1圖B為帶光譜(band

spectra), 即光譜全區域中光度之不均勻者。第 1 圖 C 爲線光譜 (line spectra), 因其呈細線狀, 故有此名。



第 1 圖 光譜之種類

發射光譜又可依其促進之方法而分數種, 即火焰光譜 (flame spectra)、弧光譜 (arc spectra)、電火花光譜 (spark spectra)、X 射線譜是也。

第二章 發射光譜

1. 發射光譜 無論何種元素，在氣體狀態下受充分之激發(excitation)時，均能發射其元素特有之帶光譜或線光譜。是時如觀察儀器之分散率(dispersive power)低，則其光譜爲線(lines)所構成，但如分散率增高，且於適當之條件下再觀察之，則最初所認爲線者實含有複雜之組織，而可分爲各成分(component)。氫之紅線 H_{α} 線實爲一雙線(doublet)，即其一例。主線旁亦有微細之從屬線(satellites)者，汞之綠線爲其一例。

如充分增高儀器之分散率，則最後可達其光譜線不能再分之處，其後線僅能擴大而已。此事實表示光譜線有一定之幅(width)。支配此光譜線之幅者，爲都卜勒效應(Döpler effect)，及碰撞效應(collision effects)。

若原子靜止而其間之距離遠至不能互相碰撞，則光譜線應爲明細均勻之線。若使壓力減少，則由碰撞而生之影響亦減，此時線之幅主要爲都卜勒效應所支配，即在相離狀態之原子，其光譜稍向紅方移動；反之，在易於接近之狀態之原子，其光譜稍向紫方移動。如觀察正向遠方離去及正由遠方來之星光譜，亦可見有完全相同之現象發生。設光源對於觀察者以速度 v 接近，而波長(λ)之變化爲 $d\lambda$ ，則 $d\lambda/\lambda = v/u$ (u 爲光之速度)。如接近時，其波長之減少爲 $d\lambda$ ，則離去時其波長之增加亦應相同。英國之雷勒爵士(Lord Rayleigh) 由光譜線之幅而計算原子之運動，謂 0°C . 時汞蒸氣中之汞原子，每秒約運動 200 米，此與由其他方面所得之結果大體一致。

其次，振動乃由原子間之碰撞而發生者，其碰撞數與壓力共增，同

時光譜線之幅亦擴大，且有時線(line)竟擴大而成帶(band)，於異常之高壓下，則帶互相結合而發生連續光譜，是時光譜幅之增大完全由於壓力而非由於溫度者甚明。如通電流於稀薄之氫中，則發生其特有之線光譜，又如增加其壓力，則線次第擴大而卒成連續光譜，且氣體之阻力亦顯著增高，而電流不能通過。反之，如漸次減少稀薄氫氣之壓力，則電通過之阻力次第減少，卒達於最小值而再增加。光譜則於是時保持線之狀態而不變，電阻則增大而電流復停。電流停止瞬間之氣體阻力在此二種狀態適為相同，但其溫度在最初連續光譜發生之狀態較在後之狀態低，故線幅之擴大，應由於壓力之影響，而非由於溫度之上昇。

然溫度之影響亦不可忽視。如使氣體之溫度上昇，則發生新線，而低溫度時所能觀察之線漸次消失。例如，用本生燈所不能檢出之鋰(Li)藍線，如用溫度更高之電弧光，則能檢視之。又溫度上昇，有時線之構造變為複雜。例如鈉(Na)之D線，用本生燈時，僅見其二線，但如用本生燈以上之高溫度，則其他之三雙線亦能現出。此外，某種元素於其線光譜外，有時亦發生帶光譜。蓋溫度之高如不充分，則化合物或元素之多原子分子(polyatomic molecule)發射帶光譜，但如溫度上昇，則此等分子完全分解為原子，而發生原子特有之線故也。

光之波長 λ 依其所通過介質之折射率(index of refraction) μ 而變。普通以真空中之折射率為單位，故真空中之波長為理論上之標準；但標準狀態下之乾燥空氣，其 $\mu=1.003$ ，而實用上之波長，乃在空氣中所計算者，其波長如用光干涉法，則能以可驚之精確度測定之。

2. 火焰光譜(flame spectra) 以單質或化合物之有揮發性者置本生燈火焰中，亦可發生光譜，即火焰光譜是也。

發生火焰光譜最普通之方法，即使鉑線之一端屈成圓圈，上置曾以鹽酸潤濕之被檢物，插入本生燈火焰之外部或麥克(Mecker)燈之內

部，待富有光輝之火焰發生後，以分光鏡觀察之。自 1859 年本生氏首創火焰光譜研究以來，關於其實驗方法及儀器等，已有多數文獻可考。

火焰光譜法對於鹼金屬、鹼土金屬、鎵(Ga)、銦(In)及鉍(Tl)之檢查甚為有用，且可應用於可見部之光線，但利用此法觀察時，須使實驗進行迅速。又本生燈及麥克燈以外，氫氧焰之溫度更高，故如用氫氧焰則前記元素外，尚能應用於銅、銀、金、鉻(Cr)、錳(Mn)、鈷(Co)、鎳(Ni)、錫、鉛等。茲記火焰光譜法用本生燈時，其敏感度之主要者如下：

鋰(Li) : 1/60,000 毫克	鈣(Ca) : 1/50,000 毫克
鈉(Na) : 1/14,000,000 毫克	銣(Sr) : 1/30,000 毫克
鉀(K) : 1/3,000 或 1/1,500 毫克	鋇(Ba) : 1/2,000 毫克

此外關於溶液之火焰光譜，亦有龍德隔特 (Lundegårdh) 氏之研究，係置含有少量鉀(K)、鎂(Mg)及銅等之溶液於純乙炔火焰中，而行實驗者(參閱前記之參考書)。

利用本生燈之火焰光譜線中，其色及其光度最強而能以直視分光鏡(direct vision spectroscope)簡單觀察者，試列舉其波長於下：

元素(氯化物)	焰 色	重 要 線 之 波 長(Å)
鹼金屬	鋰(Li)	紅 6708 ; 6103 ; 4602
	鈉(Na)	黃 5893
	鉀(K)	淡 紅 7699 ; 7665 ; 4047 ; 4044
	銣(Rb)	深 紅 7948 ; 7801 ; 6299 ; 4215 ; 4202
	鉯(Cs)	藍 6974 ; 6723 ; 6587 ; 6213 ; 4593 ; 4555
鹼土金屬	鈣(Ca)	橙 { 6494 ; 6462 ; 6439 ; 6162 ; 6122 ; 5858 ; 5595 ; 4303 ; 4227 ; 3969 ; 3934
	銣(Sr)	深 紅 { 6551 ; 6409 ; 6387 ; 5257 ; 4963 ; 4608 ; 4306 ; 4216 ; 4078
	鋇(Ba)	黃 綠 6142 ; 5536 ; 4934 ; 4554 ; 4131
其他金屬	銅(Cu)	藍 綠 5507 ; 5386 ; 4892 ; 4454 ; 4368
	鉍(Tl)	綠 5350
	銦(In)	淡藍紫 4511 ; 4102
	金(Au)	綠 { 5613 ; 5753 ; 5601 ; 5459 ; 5349 ; 5312 ; 5245 ; 5211 ; 5169 ; 5081
屬	鉛(Pb)	藍 { 6660 ; 5609 ; 5545 ; 5373 ; 5005 ; 4187 ; 4245 ; 4058