

第十三講

錄目冊七第學化

第十三講

頁數

第十二講習題解答·····	1— 3
第十二講試題解答·····	3— 5
第八十八章 碳酸鹽(附教材問答、習題及複習題)·····	6—19
第八十九章 質量作用定律(附教材問答、習題及複習題)·····	20—30
第九十章 滲透作用(附教材問答、習題及複習題)·····	31—37
第九十一章 膠體化學(附教材問答、習題及複習題)·····	38—46
第十三講內容提要·····	46—48
試題·····	49—50

第十四講

第十三講習題解答·····	51—57
第十三講試題解答·····	57—60
第九十二章 有機化學導論(附教材問答、習題及複習題)·····	61—66
第九十三章 飽和烴類(附教材問答、習題及複習題)·····	67—75
第九十四章 不飽烴 石油(附教材問答、習題及複習題)·····	76—82
第九十五章 從煤獲得之燃料(附教材問答、習題及複習題)·····	83—86
第九十六章 熱化學(附教材問答、習題及複習題)·····	87—95
第九十七章 橡膠合成法(附教材問答、習題及複習題)·····	96—102
第十四講內容提要·····	102—105
試題·····	105—105

第十二講習題解答

第八十六章

1. 在雙口瓶中，鋅與鹽酸作用而產生氫： $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ 。此新生態氫可與一切砷化合物反應生成砷化氫，其反應過程非單一的方程式所可表示。砷化氫受熱時，即分解為其組成之兩元素： $2\text{AsH}_3 = 2\text{As} + 3\text{H}_2$ 。以火引燃之，則燃燒成水與三氧化二砷，後者並構成白色煙霧： $2\text{AsH}_3 + 3\text{O}_2 = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。若在其火焰中放一冷瓷片，則因砷化氫燃燒不能完全，而有部分依上式分解生成黑色砷鏡，蘸以次氯酸鈉溶液，即轉為白色三氧化二砷： $2\text{As} + 3\text{NaClO} = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{NaCl}$ 。

2. 砷與銻係週期表上第5屬b族中上下相連的兩元素；化學性質極為相似。兩者且均係半金屬，在化合物中皆以三價及五價元素出現，易於構成氯化物、硫化物與氧化物。兩元素的可溶化合物在酸性溶液中均能與硫化氫反應，各自生成有色的硫化物沉澱。其與氫之化合物皆易受熱分解成元素；此一性質可用以驗知該二種元素之存在。

3. a) 一鹽基酸：氫氟酸 HF ，鹽酸 HCl ，氫溴酸 HBr ，氫碘酸 HI ，次氯酸 HClO ，亞氯酸 HClO_2 ，氯酸 HClO_3 ，亞硝酸 HNO_2 ，硝酸 HNO_3 ，氫氰酸 HCN 。

b) 二鹽基酸：氫硫酸 H_2S ，亞硫酸 H_2SO_3 ，硫酸 H_2SO_4 ，碳酸 H_2CO_3 。

c) 三鹽基酸：磷酸 H_3PO_4 ，砷酸 H_3AsO_4 ，銻酸 H_3SbO_4 。

第八十七章

1. 金剛石係按下列反應式燃燒： $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ 。0.1 克拉 = 0.0205 克；12 克碳燃燒時生成 44 克亦即 22.41 公升之二氧化碳；故 0.0205 克

碳燃燒時生成之二氧化碳 = $\frac{22.41 \times 0.0205}{12} = 0.038$ 公升或 38 立方厘米。

$$2. \quad 48 \text{ 公升氫重 } \frac{48 \times 2}{22.41} = \frac{96}{22.41} \text{ 克；}$$

$$24 \text{ 公升甲烷重 } \frac{24 \times 16}{22.41} = \frac{384}{22.41} \text{ 克；}$$

$$14 \text{ 公升一氧化碳重 } \frac{14 \times 28}{22.41} = \frac{392}{22.41} \text{ 克；}$$

$$1 \text{ 公升乙炔重 } \frac{1 \times 26}{22.41} = \frac{26}{22.41} \text{ 克；}$$

$$1 \text{ 公升苯蒸氣重 } \frac{1 \times 78}{22.41} = \frac{78}{22.41} \text{ 克；}$$

$$2 \text{ 公升二氧化碳重 } \frac{2 \times 44}{22.41} = \frac{88}{22.41} \text{ 克；}$$

$$10 \text{ 公升氮重 } \frac{10 \times 28}{22.41} = \frac{280}{22.41} \text{ 克；}$$

$$100 \text{ 公升煤氣共重 } \frac{96 + 384 + 392 + 26 + 78 + 88 + 280}{22.41}$$

$$= \frac{1,344}{22.41} = 60.0 \text{ 克；因之 1 公升煤氣重 0.6 克。}$$

3. 28 克或 22.41 公升一氧化碳，它的熱值是 68 大卡；1 立方米發生爐煤氣含 300 公升一氧化碳，其熱值為 $\frac{300 \times 68}{22.41} = 910$ 大卡；減去

熱量損失 10% = 91 大卡，則 1 立方米發生爐煤氣之淨熱值為 819 大卡。

1 立方米水煤氣含 450 公升一氧化碳與 500 公升氫；前者的熱值為 $\frac{68 \times 450}{22.41}$ 大卡，後者的熱值為 $\frac{68.9 \times 500}{22.41}$ 大卡；合計總熱值為二者相

$$\text{加 } \frac{68 \times 450}{22.41} + \frac{68.9 \times 500}{22.41} = \frac{68 \times 450 + 68.9 \times 500}{22.41} = 2,903 \text{ 大卡；減去}$$

熱量損失 10% = 290 大卡；故 1 立方米水煤氣之淨熱值為 2,613 大卡。

1 立方米動力煤氣含 300 公升一氧化碳與 150 公升氫，總熱值為二者之

和即 $\frac{68 \times 300}{22.41} + \frac{68.9 \times 150}{22.41} = 1,371$ 大卡。減去10%損失後，1立方米

動力煤氣之淨熱值為 1,234 大卡。

附註：工業上通常計算時係採用下列數字：1 立方米發生爐煤氣之熱值為 800 大卡，1 立方米水煤氣之熱值為 2,600 大卡，1 立方米動力煤氣之熱值為 1,300 大卡。

4. 將燃着的鎂帶，投入充滿二氧化碳的量筒中，鎂帶繼續燃燒，碳被析出： $2\text{Mg} + \text{CO}_2 = 2\text{MgO} + \text{C}$ 。燃燒後，加入鹽酸振盪之，氧化鎂即被溶解而成氯化鎂；過濾後，濾紙上僅留下由二氧化碳析出之純碳。

5. 此項製取法可以下式說明： $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ 。已知大理石的分子量為 100，則待求之體積 x 可由下列比例式算得： $100 : 22.41 = 35 : x$ ，即 $x = \frac{22.41 \times 35}{100} = 7.84$ 公升二氧化碳

。與 100 克大理石反應，需用鹽酸兩克分子，亦即 73 克，如係用 25% 的鹽酸，則需 $\frac{73 \times 100}{25} = 292$ 克，故待求之重量 y 可由下列比例式算得： $100 : 292 = 35 : y$ ； $y = \frac{292 \times 35}{100} = 102$ 克。

第十二講 試題解答

1. 游離的砷存在於自然砷中，此外在含鈷的礦石如輝砷鈷礦與砷鈷礦中，以及砷黃鐵礦與雌黃中，均有化合的砷存在。

2. 三氧化二砷 As_2O_3 可供殺死齒神經，及保藏獸皮之用；砷酸鈣為一種殺蟲劑；亞砷酸銅為一種美麗的綠色顏料。醫療用的藥劑中如六〇六 (Salvarsan) 及間-胺基苯砷酸鈉 (Atoxyl) 皆係複雜的砷化合物；五硫化二砷為製革工業上所用之脫毛劑。

3. 用馬許氏檢砷法，以純鋅及鹽酸所發生之氫，使與砷化合物作用生成砷化氫。後者通過狹窄的熱玻璃管，即現出光亮的砷鏡。

4. 可溶的銻化合物在酸性溶液內，通入硫化氫即生成橙紅色的

硫化銻沉澱。

5. 將無定形碳溶入 $2,500^{\circ}\text{C}$ 的熔鐵中，使在高壓下冷卻；碳即析成小粒的鑽石。

6. 石墨用于電版術中，可以增進鑄字模的導電性，亦可用作潤滑劑。人造石墨可製電弧燈中的碳棒，如與粘土相混，可以製坩堝及鉛筆心。

7. 以水汽通過熾熱的煤層上，可以製造活性炭。

8. 中歐的產煤區在：魯爾及薩爾區、上西里西亞、薩克森、下西里西亞、與亞亨等地區。

9. a) 一氧化碳之性質為：無色、無臭、無味、有毒、與空氣等重、不溶于水；有強烈之還原性能。

b) 二氧化碳之性質為：無色、不可燃、較空氣重、可溶于水、其溶解度隨壓力加大而增高；可使火焰熄滅。

10. 煤氣廠的主要設備為：煉焦爐、水封器、空氣冷卻器、水冷卻器、鼓風機、煤浴分離器、標準洗滌器、乾式淨化器及儲氣槽。

11. 除去煤氣中的硫化氫，須將煤氣通過裝有氫氧化鐵（沼鐵礦）之乾式淨化器；煤氣中之硫化氫即被吸收而成為硫化鐵 Fe_2S_3 。

12. a) 煤氣的熱力來自其所含之可燃氣體：氫、一氧化碳與甲烷；

b) 發光力來自其所含之高碳烴類；

c) 毒害危險性因其含有一氧化碳所致。

13. 若將煤蒸餾所得的煤浴，再加分餾即可產生苯。同樣方法處理褐煤，尤其是黏褐煤，則可產生汽油。煤於低溫蒸餾時，亦可得汽油，或將原油分餾亦然。此外，亦可用貝金斯的高壓氫化法（亦稱煤之液化法）以製汽油。

14. 煤的液化法，係將煤轉變成液體的碳氫化合物，以供燃料及潤滑劑之用。

15. 製取二氧化碳有下列諸法：a) 燃燒焦炭： $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ 。

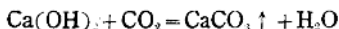
b) 煅燒灰石： $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$

c) 集取地下噴出之二氧化碳。

d)實驗室中係由鹽酸注於大理石上而製成：



16. 將待驗證之氣體通入石灰水中，能析出碳酸鈣沉澱者，即係二氧化碳：



17. 乙炔為一種化學性極活潑的有機化合物，可用土產原料製取——煤、灰石與水。乙炔可用來製造多種工業代用品。德國在大戰期間，曾大量使用乙炔製成的代用品，得以解決工業原料缺乏的困難。在若干情形中乙炔合成的新代用品，其功效且遠較原用品為優。德國在第一次世界大戰後之大化學工業發展計劃中，力求工業用品能自給自足，以土產品為原料而不需仰賴國外原料之輸入，乙炔化學工業之發展即其一例。合成橡膠**蒲那**（Buna）乃經不斷努力而完成；**人造樹脂**取代了許多金屬的用途，並將天然樹脂驅出了油漆工業的市場，電器工業的絕緣材料，亦改用人工製造的各種**塑膠**。

第八十八章

碳酸鹽

A. 課程

(356) 一般性質 類質同像的碳酸鹽 碳酸係二元酸，故可構成兩系鹽類。在正碳酸鹽中，僅鹼金屬之鹽，可溶于水，構成 CO_3^{--} 離子。在酸式鹽中（亦稱重碳酸鹽），除鹼金屬鹽外，尚有鈣、鎂、鐵等之酸式碳酸鹽，亦可溶于水，構成 HCO_3^- 離子。鹽酸與一切碳酸鹽作用，均因發生二氧化碳而湧起泡沫，因之遂成為碳酸鹽的快速鑑別劑：其法僅需以鹽酸一滴，滴在試品上即可。

自然界中存在者多為兩價金屬的碳酸鹽，尤以碳酸鈣最為豐富，因其重要性特大，將在下節中詳加討論。碳酸鈣的結晶屬於不同的二晶系，一為六方晶系如方解石（Kalkspat），一為斜方晶系如文石（Aragonit）。其他碳酸鹽的結晶亦均為二者之一的類質同像體。碳酸鹽礦石屬於六方晶系的類質同像體者，計有：方解石 CaCO_3 ，菱錳礦（Manganspat） MnCO_3 ，菱鐵礦（Eisenspat） FeCO_3 ，菱鋅礦（Zinkspat）或異極礦（Galmei） ZnCO_3 ，菱鎂礦（Magnesit） MgCO_3 ，及複鹽白雲石（Delomit） CaCO_3 、 MgCO_3 。這些礦石中從菱鐵礦及菱鋅礦提煉其所含金屬的方法，已在第六講第 189 節與以後各節及第 209 節中加以討論。東阿爾卑斯山的南部大半為白雲石所構成。在湯瑪斯法中（第六講第 200 節）白雲石常與生石灰一併使用。

屬於斜方晶系的類質同像體，計有：文石 CaCO_3 、碳酸鋇礦（Witherit） BaCO_3 、碳酸銣礦（Strontianit） SrCO_3 與白鉛礦（Weissbleierz） PbCO_3 。這兩系礦石是最恰當的實例，用以說明米齊里氏所創的類質同像論（參閱第十講第 298 節）。

(357) 碳酸鈣構成的各種礦石，在自然界中分佈甚廣，且有整個山脈係由灰石構成者。經過仔細研究，灰石以及其他形狀之碳酸鈣，

均為許多小晶體所組成。較大的晶體即為**方解石**，如前述係屬**六方晶系**（菱面體）。此外較少發現的為**斜方晶系**的**文石**晶體，故**碳酸鈣**係**同質二像體**（Dimorph）。純淨透明的方解石，按其主要產地名為**冰洲石**，能使光線發生極佳的重曲折，故為光學上所採用。

大理石為質地堅硬的細粒狀灰石；意大利北部**加拉拉**（Carrara）的大理石礦，因其質地純淨及礦層深厚而著名於世。德國**厲森**山脈及**費許坦**山脈中亦有出產。**白堊**為土狀而可落色的灰石，為極微細之變形蟲殼所組成，常存在於陡峭的巖石海岸，例如德國東海岸之**魯根島**（Rügen），美國之**杜佛**（Dover），法國之**加萊**（Calais）。白堊與純鹼及砂相混，可用以製造普通玻璃。在**魯根島**上亦將磨細的白堊與水調合成漿，此種**白堊漿**為現代牙膏工廠所採用，並加氯酸鉀等以作消毒劑。學校中所用的**粉筆**，則非白堊，而係石膏（硫酸鈣）所製成。設在粉筆上滴以數滴鹽酸，並無泡沫湧起，即可獲得證明。

在灰石山脈的岩洞中，常有由碳酸鈣形成的**鐘乳石**。本書第十二講第352節的實驗中，曾顯示碳酸鈣溶解於含碳酸的水內，而構成可溶的碳酸氫鈣。因為地下滲出的水中，經常含有由植物腐化生成的二氧化碳，與灰石相遇，即發生與上述實驗相同的化學反應。此項含有碳酸氫鈣的水，在巖洞中滲出時，則因二氧化碳逸出及水分蒸發，而進行與上述相反的反應，如下式：



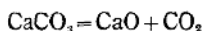
析出的碳酸鈣堆積在巖洞頂上成為**石乳**（Stalaktiten），日積月累，狀如冰柱倒懸。設此項水點滴至洞內地上，則因碳酸鈣的析出而形成底座較寬向上生長之錐狀物，名為**石筍**（Stalagmiten）。設石乳與石筍上下相連則成**鐘乳石柱**（Tropfsteinsäule）。著名的有德國中部哈爾次山的**海爾曼洞**與**裏曼洞**，以及德國西部**威斯發倫邦**的**得興洞**。最美麗的鐘乳石羽為**喀斯特山脈**（Karstgebirge）的**阿得爾山巖洞**（Adelsberger Grotte）。

多數含石灰質的水，經由河流而入海洋，為各種海洋動物如**珊瑚**（Korallen）、**貝殼**（Muscheln）、**與蝸牛**（Schnecken）等所吸收，用以構成其外殼。經歷年繁殖，常形成數以公里計的珊瑚礁及貝殼州

。許多地下水和泉水——尤其在石灰質豐富的地區——常含有溶解的碳酸鈣，而被稱為**硬水**，反之不含鈣質的水則為**軟水**。硬水作飲料，有益於人體健康，因其所含鈣質可供生長骨骼之用。硬水於長時間靜置後，則在容器內有一圈碳酸鈣析出。若將二氧化碳通入石灰水中，直到最初生成的碳酸鈣沉澱，變為碳酸鈣而重復溶解時，即成硬水。茲將此項溶液分為三份，各置燒杯中。其一經長時間靜置後，則有一圈碳酸鈣析出；其二置石棉鐵絲網上加熱，片刻後，即可察見有碳酸鈣析出。同理用硬水為鍋爐的原料水，即有**鍋垢**生成；因其為不良導體，且能裂生隙縫，遂致引起鍋爐爆炸，故硬水不可充作鍋爐原料水之用。工廠中使水軟化的方法，係將硬水濾經一層**人造沸石**亦稱**軟水劑**（Permutit）。後者係由粘土、純鹼與長石三者混合熔化而成，依其化學性言，即為矽酸鋁鈉。其中之鈉能與鈣相置換，故有使水軟化之功效（Permutare 源出拉丁語，即“交換”之意）。

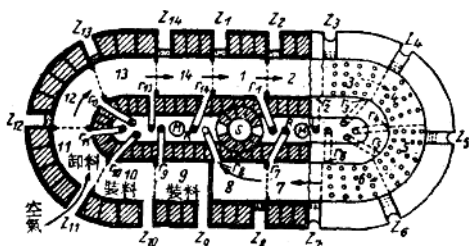
硬水不宜用於洗滌，因其與肥皂不能形成軟性的肥皂水。試在上述第三份溶液內，放入鏡片大小的一塊肥皂；搖動片刻，鈣皂即浮結於液體表面，經一較長時間後，始能發生效用。設以蒸餾水代替硬水重作此實驗，僅需極短時間即起泡沫。所以洗衣工廠如使用硬水，將於肥皂的消耗遭受其大損失；補救之法，可加純鹼先行使水軟化。

（358）**灰石的用途** 一部分灰石，可充建築房屋之基石，但大部分則經煅燒，用以製取生石灰與二氧化碳：



煅燒石灰可用**荷夫曼氏環形窯**，其平面見第146圖。

此類環形窯常由14—20個煅燒室所組成，每室具有一窗口（ Z_1 — Z_{14} ）以便裝料及卸料之用；每室有一地下煙道，與總煙道R接連，由此再接至煙窗S。在總煙道之上，則有所謂“人孔”。燃料由窯頂開口處加入，其上有鐵製鐘形凡爾（Glockenventile）可以啓閉。已經煅燒完畢之各室（第11—14室及第1室），可將空氣通入使高溫的生石灰冷卻，同時空氣自身則被預熱。假定第二室正在**華火燃燒**，經預熱之空氣通入第二室，使燃燒後之高溫廢氣，流經第3—8室，以預熱其中尚未煅燒之灰石。在第8室與第9室之間有一紙製之隔牆，足使已冷



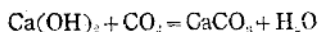
第一四六圖 燒製生石灰的荷夫曼氏環形窖

在許多單個煅燒室（1—14）組成之環形窖中，煅燒（第2—8室）、裝料、卸料及用空氣使已燒成之石灰冷卻（11—12室），可以同時進行。窖口 $Z_1—Z_{14}$ 在開工時均砌磚封閉。每室的煙道 $r_1—r_{14}$ 均通至總煙道 R，然後通入煙囪 S_0 。清理煙道時工人可由人孔 M 進入。

却之燃燒廢氣，在此被阻而進入煙道 r_9 。（操作進行中經常僅有一個煙道開啓）。設第 12 室中之成品已充分冷卻，及第二室中之煅燒工作已達完成階段，則關閉第 8 室之煙道而開啓第 9 室之煙道；其時介於第 8, 9 兩室間之紙牆遂自動燒去，整個作業，即裝料、煅燒、卸料各步驟均順序向前移進一室。第 146 圖所示，即為第 9 及第 10 兩室均已裝料就緒，第 11 室正在卸料中，及第 2 室正在燃燒。各室窖口除第 9 至 11 室外，均經封砌。此類煅燒窖的佈置，極盡利用餘熱節省燃料之能事：即利用煅燒後生石灰中所含的熱能以預熱燃燒所需的空氣，及利用燃燒後之高熱廢氣以預熱尚待煅燒的原料灰石。但因環形窖必須連續操作，方屬經濟，故以設在生石灰有廣大市場之區域為宜，例如柏林附近之呂德爾司道夫（Rüdersdorf）。

生石灰易與二氧化碳再化合而成碳酸鈣，前述煅燒灰石之反應亦為可逆反應。又因生石灰極易與水結合，故不可久置於空氣中。設以蒸發皿盛生石灰少許，加水後，以紅色石蕊試紙試之，其色變藍，因知已構成氫氧化鈣，俗稱消石灰： $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ ；同時並發出很多熱量。在某種場合中，可將消石灰與砂按相近 1 與 3 之比例混合，加水調成石灰泥漿，即砌築磚牆時習用之粘合劑。石灰泥漿之變

硬，乃因消石灰與空氣中二氧化碳進行緩慢的反應，析出水分而構成灰石所致：



此一反應與前述用石灰水檢驗二氧化碳之反應，完全相同。建築時欲加速石灰泥漿的乾燥與變硬，可用熾熱的炭盆烘烤。石灰泥漿中的砂並不參與化學反應，其功用僅在防止隙縫之產生及便利二氧化碳與消石灰接觸而已。

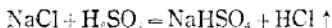
浸在水中的建築物，不宜用石灰泥漿，而需用一種特製的耐水石灰泥漿，係由水泥、細砂與水混和調合而成。水泥為粘土與灰石混合發燒後的產品，其化學反應的過程尚未十分明瞭。重要的波特蘭水泥，其製法係先將灰石(75%)與粘土(25%)混和，乾燥後磨成細粉，以水調成厚漿，直接送入稍有傾斜的長型轉窯中煅燒，燒成的堅硬熟料再經磨成細粉，即為水泥。

(359) 純鹼 碳酸鈉 Na_2CO_3 為自然界存在的易溶碳酸鹽，俗稱純鹼或蘇打，古埃及人即已知之。彼時係由古埃及首都孟斐斯(Memphis)附近的鹹湖中製取。至今猶有大宗的純鹼，係用類似方法從加利福尼亞的歐文湖(Owens Lake)中製得。昔時沿西班牙東南亞利桑德(Alicante)省的海岸，先將海藻燒成灰，再以水萃取而得鹼液；在法國的諾曼第，亦用此法。最先人類僅知用作洗滌劑及製成藥膏，後來才獲知一種技能，用以與動物脂肪同煮而製成肥皂。依據近代的考據，是德國人的祖先日耳曼人最先使用此法以製肥皂。

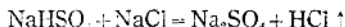
一直到十八世紀末，大部分的純鹼仍係由海藻灰中製取。但以純鹼的耗用量與日俱增，例如用以洗滌大量的棉花，遂促使人造純鹼方法的興起。法國大革命時期，英國封鎖海岸線，禁止海藻灰輸往法國，於是巴黎科學院竭力獎勵發明，希望能以食鹽為原料製成純鹼。此問題終由路布藍(Leblanc)氏予以解決。旋因英國取消禁運，法國竟將其本國人所發明的製法，棄置不顧；嗣後為英國所採用，最先於1824年建立製造純鹼的工業，隨而奠定其化學工業的基礎(路布藍氏則於1806年初，自殺於巴黎的貧民收容所中)。十九世紀的後半期，因比利時人索爾未(Solvay)氏發明了成本較廉的製造方法，遂使路

布藍法相形見绌。近代則又有**電解製純碱**的方法。上述三種製法對化學工業的發展，頗為重要，以下各節將逐一予以介紹。

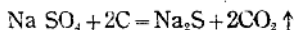
(360) **路布藍法** 先將食鹽與硫酸作用製成硫酸鈉，副產品為鹽酸。此項反應，已於第9講第278與279節中述及，可分為兩步驟：先在較低溫度時按下列反應式進行：



氯化氫氣體在大的陶器瓶中，被水吸收而成濃鹽酸。生成之酸式硫酸鈉再與食鹽相混，加熱至600—700°C，其反應如下式：



次將生成之正硫酸鈉以焦炭還原為硫化鈉：

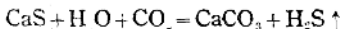


最後再與灰石作用，而得純碱：

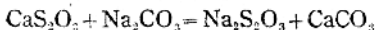


此兩步驟係同在一臥式內襯耐火磚之迴轉爐中進行，先將硫酸鈉、磨碎之灰石及焦炭屑置入爐中，然後通入可燃氣體在爐內引燃。迨冷卻後將其熔化物——稱為**粗鹼**——以水萃取之，所得溶液於濃縮後，即析出**結晶碳酸鈉**，分子式為 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ；或加強熱使其脫水，而成**無水碳酸鈉**。欲證實結晶碳酸鈉中含有水分，可在乾試管中置結晶碳酸鈉少許，加熱時，試管之冷卻部分即有水滴凝聚。

初時，廢棄之硫化鈣一無用途，任其堆積如山。不料由於空氣中的二氧化碳及水汽與之作用，而產生惡臭的**硫化氫氣體**，以致工廠附近為此種毒氣所沾污，尤以雨季時為甚：



除遭受此種困擾外，工廠又因**硫**的消耗而損失不貲。後來即依據上式反應，在廠內另置設備，用以發生硫化氫氣體；再經不完全或完全燃燒而分別製取**硫黃**或**二氧化硫**，以供製造**硫酸**之用，如此足使**路布藍法**中所需之硫得以循環使用。一部分硫化鈣則經氧化而成**硫代硫酸鈣** CaS_2O_3 ，再與純碱作用製成**硫代硫酸鈉**，為照相術所用之**定影劑**：

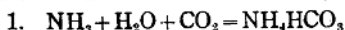


終於獲得輝煌的結果，而將廢棄之副產物轉變為頗有價值之產品。

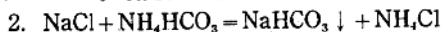
儘管如此，但當索爾未法問世後，路布藍法的工廠終難與之抗衡（見下節）。現時雖尚有少數廠家，仍用路布藍法操作，但其重點不在製鹼，而係賴副產品之利益，以資維持。諸如將未能出售之鹽酸轉製成氯及漂白粉；硫酸鈉供玻璃工業之用；粗鹼與石灰乳同煮，製成氫氧化鈉，雖非純品，仍可在肥皂工業上用作皂石，及在造紙、紡織工業方面，獲得用途。

緣自路布藍法問世以來，曾使硫酸工業突飛猛晉，隨而其他諸工業，如顏料、人造肥料、無煙火藥等等，亦均賴以發達，則其功固不可湮沒。

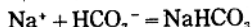
(361) 索爾未法（亦稱氨鹼法）為求明瞭此法起見，可先作下列實驗：取25%的氨水25立方厘米，加水35立方厘米稀釋後，再加純氯化鈉使之飽和（約需20克）。繼將鹽酸與大理石製出之二氧化碳通入該溶液中，歷一較長時間，即有酸式碳酸鈉（亦稱重碳酸鈉）沉澱自溶液中析出；最後將此沉澱略為加熱而得無水碳酸鈉。其間發生之化學反應有如下述：二氧化碳通入氨水中，最先生成酸式碳酸銨：



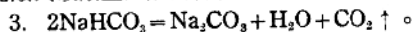
酸式碳酸銨在溶液中分離為 NH_4^+ 及 HCO_3^- 兩種離子，其時溶液中有四種離子共同存在，即 Na^+ 、 Cl^- 、 NH_4^+ 及 HCO_3^- 。由此四種離子可得四種鹽： NaCl ； NH_4Cl ； NaHCO_3 ； NH_4HCO_3 。但我們素知此種情形中，最難溶解的鹽類，永遠是最先析出；在此例中，不論溫度為何，均以 NaHCO_3 最先自溶液中析出。其反應方程式為：



或僅列示參與反應的諸離子，則上式可簡化為：



最後將此酸式碳酸鹽加熱而得純鹼：

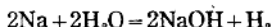


反應生成的副產物氯化銨，可與石灰乳同煮，藉以收回其所含之氨（見第11講第306節），再將氨通入飽和食鹽水內，供作原料之用。所需之石灰乳，係由灰石煅燒所得之生石灰，加水消發而製成；石灰乳產生之二氧化碳，則可與酸式碳酸鈉加熱時逸出的二氧化碳匯合，

一併通入飽和食鹽水中，故索爾未法確已儘量利用其所有的副產物。除經常補充少量的氮而外，僅需用最簡單的原料如食鹽、灰石及焦炭。唯一不能利用的是石灰乳與氯化銨作用後生成的氯化鈣，祇好任其溶液流入河中。

索爾未法在工程上遠較路布藍法為簡易，後者係在高溫（到900°C）下進行，所需燃料甚多；每生產100公斤純鹼，耗用焦炭約350公斤，而索爾未法僅需用焦炭100—110公斤。因此氨鹼法迅即壓倒舊法，實乃無足驚奇之事。

(362) 電解法 此最新方法之原理，曾於第9講第282節中述及：飽和食鹽溶液電解時，陰極上生成氫氧化鈉。我們已知食鹽先離解為離子： $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ 。當接通電流後，帶陽電荷之鈉離子奔向陰極，而卸除其電荷。由是生成的金屬鈉，立即與水反應，構成氫及氫氧化鈉：



故其間已發生了一個第二次反應。在陽極上，則析出第一次反應產生之氯。最後將二氧化碳通入所得之氫氧化鈉液中，即可製成純鹼：



電解法似甚簡單，但在工業上實施時，却有相當困難，需待克服。即如陽極上產生之氯立時可與氫氧化鈉作用而生成次氯酸鈉（見第10講第386節）。故必須設法使兩極上所析出之產品，不相接觸。電解法生成大量的氯為副產物，似不易獲得所需之市場，以致電解法製鹼在生產上受有限制，今日大多數的純鹼，因此仍用氨鹼法製造。

純鹼的用途甚廣。在家庭生活上，直接用作洗滌劑，或與肥皂碎屑及漂白劑混合製成肥皂粉。與細砂及灰石混合可用以製造玻璃。德國依蓋顏料公司（I. G. Farbenindustrie）曾用以製造人工鈉硝石（見第11講第317節）。此外，純鹼尚可用以軟化硬水。

(363) 酸式碳酸鈉（碳酸氫鈉） 商業上亦稱布立希斯鹽（Bullrichs Salz），為索爾未法之中間產品，前已述及。可用作藥物以中和胃酸（鹽酸），生成食鹽與二氧化碳。與麩粉及酒石酸混合則成發粉，可使生麩酸酵膨脹。起泡粉為碳酸氫鈉、檸檬酸、酒石酸及糖之混

合物，溶于水中時，因酸與碳酸鹽作用，生成二氧化碳而發生泡沫。此項起泡粉配製甚易，取 2 克碳酸氫鈉，3 克檸檬酸及 3 克糖，磨細混勻即成。**手提滅火器**內含有碳酸氫鈉溶液，及一盛滿鹽酸之玻璃球。在地上撞擊時玻璃球即破碎，而在器內發生二氧化碳，遂迫使器內水液，成細流噴出。

(364) **碳酸鉀或灰碱** (Pottasche) 古時已知將植物燃燒所成的灰，在鐵桶內用水浸取而製得。試取少許木灰投入盛有沸水之燒瓶中，振盪過濾後，將濾液置於蒸發皿中，蒸發濃縮，即得褐色殘渣，其主要成分為**灰碱**。如欲驗證其為鉀鹽，可用白金絲蘸此殘渣少許，置本生燈焰上，可使火焰呈現微弱之紫色光。若在殘渣上加數滴鹽酸，則可觀察到起泡現象。

自前一世紀末開始，用**光鹼石** (Karnallit) 依路布藍法以製**灰碱**。至索爾未法則因溶解度的關係而不能適用。大部分的碳酸鉀，在今日仍多用於**肥皂工業**，和用以製取**難熔的鉀玻璃**。

(365) **水解作用** 將碳酸鈉或碳酸鉀溶于水中，分別以石蕊試紙試之，均能使**紅色試紙變為藍色**。設換以硝酸鈉及硝酸鉀溶液，重作上項實驗，則並無顏色轉變。依照第11講第310節的論據，兩種碳酸鹽溶解時，必定有 OH^- 離子生成，但此項離子，僅可能來自水中。故此一現象，可藉助於電離說解釋如下：

碳酸鈉溶于水中時，分離成鈉離子與碳酸根離子（見下列第1式）；水自身則分離（雖僅有極小部分是如此）成氫離子與氫氧根離子（見第2式）。又第12講第337節中曾述及 H^+ 離子與 CO_3^{--} 離子兩者不能共存，而於相遇時成不電離的碳酸分子 H_2CO_3 （見第3式）：

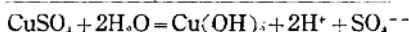
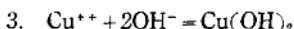
1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{--}$
2. $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-$
3. $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{--} = \text{H}_2\text{CO}_3$

將此三式合併，即得下列方程式：



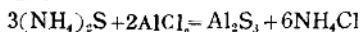
最後，在溶液中僅有 Na 與 OH^- 兩種離子，後者可使紅色石蕊試紙變為藍色。

與上述現象恰恰相反的是硫酸銅溶液，能使藍色石蕊試紙變為紅色。



由最後之綜合方程式察知，在此情形中因有氫離子游離存在而呈酸性反應。此種由鹽類溶于水中而產生之現象，名曰水解作用。一般而論：凡由強酸與弱鹼構成的可溶性鹽類，其水溶液必呈酸性反應；反之由弱酸與強鹼構成者，必呈鹼性反應。

凡由強酸與強鹼構成之鹽，則根本無水解作用（例如硝酸鈣）。由弱酸與弱鹼構成者，在某種情況下，可能全部分解。例如硫化銨與氯化鋁溶液反應時：



原可望生成的硫化鋁，因水解作用的結果，而所能獲得的是氫氧化鋁：



所有含鹼金屬的鹼類均為強鹼，他如含鐵、銅、鋁等金屬的鹼類則為弱鹼。至於強酸當推硫酸、鹽酸與硝酸，弱酸則有氫硫酸、碳酸及更弱的氫氰酸。

B. 教材問答

師：如何簡便地驗知碳酸鹽礦石？

生：將一滴鹽酸滴於其上，如因發生二氧化碳而湧起泡沫，即知為碳酸鹽。

師：何種碳酸鹽礦石為工業上之重要原料？

生：灰石、菱鐵礦及菱錳礦。

師：灰石之用途何在？

生：可用以建造房屋；又為製造玻璃及瓷器之重要原料；在鼓風爐中用作熔劑，以除去鐵礦中之石英砂；在製鹼工業中——不論係用