

大學叢書

近代無機化學

摩爾根 著
柏士泰爾 譯
吳中樞

商務印書館出版

譯 者 序

本書譯文力求真實確切。在不過於生硬難讀之條件下，盡量依照原文按字直譯，惟因中西文結構之迥異，不得不捨直譯以求通暢之處，亦常有之耳。書中各專門化學名詞，悉參照化學命名原則翻譯。書末列一英漢名詞對照表，以供查閱。西文人名概不翻譯，地名及其他專名，因為數不多，俱於譯文後括弧內註原文，使利於閱讀。最後更有全書索引，以增檢索之便。

譯者初見原書係民國二十七年春，時在陝西武功國立西北農學院執教。於詳讀一過後即開始翻譯，以課務繁多，時譯時輟，歷兩年始竟初稿。二十九年冬供職於蘭州甘肅科學教育館，於公餘逐次整理並謄清，凡半年而竣事。三十一年夏入川主辦工廠，將此稿攜來，再按照專家審校意見，加以修訂，乃成斯書。回溯是書始事於強敵壓境之時，完成於寇氛廓清之日，時光如流，忽忽七年。此期間艱難險阻，驚風駭浪，不可勝言，撫今追昔，彌增感慨。益以稿成於動盪離亂之時，其中謬誤疏忽之處，在所難免，尙祈海內宏達進而教之，幸甚！

本書初譯時得親承國立西北農學院虞宏正教授之鼓勵與指導，整理謄清時又躬獲甘肅科學教育館館長袁翰青博士教正甚多，隆情盛誼，均此誌謝。

吳中樞序於重慶

一九四五年十二月。

原 序

本書係根據著者之一於一九三三年五月在化學院之三次演講材料，加以擴充與整理，使成近代無機化學概觀。自講演完竟迄本書付梓，時僅數載，然無機化學上有意義之發現，層出不窮，若干且具劃時代之重要性。此項發展，其對於近代哲學觀念之有深重影響，當可斷言。

近年來最特出之科學進步，允推氫之同位元素之發現及重水爲普通水一正常成分之認識兩事。至一九三三年，此新水種之存在已無疑問，惟雖經詳盡考查地球上各種水樣，殫精竭慮，仍無覺察耳。若求此驚人發現之適當比譬，請擬以一八九四年證明大氣成分中含有一新化學鈍氣（向日之測氣管法所未能辨識者）之往事可也。

輓近幾年間，吾人在化學元素之人工蛻變方面及自非放射物質產生具應放射之一新系易消元素（*Evanescant Elements*）方面，均有顯著之進步。

同時，以近代物理實驗室之所有力量研究化學原子之核心，使洞悉物質之終極結構成爲可能之事。是項深奧之研究，早將一極度渺小之新型宇宙攜入人類觀察力範圍以內，此小型宇宙含無窮微末之實體，其渺小程度尚不能與久經公認之原子或分子相提並論，至原子或分子等本身則又與吾人直覺逕行重視之最小物質集團相去極遠也。

著者特別致力於同座說及無機化合物之化學構造。含有機基及複

合體之物質，本書均收羅之，惟化學趣味之焦點，卻在碳外之元素上耳。同座接合一假說具遠到科學通則之各項屬性，匪惟能解釋並聯絡化學經驗巨體中各種變化莫測之事實，抑且引人體識奇巧立體化學化合之真諦。

同座化合物存在於天然界，而在技藝及工業製造上頗多應用；其在化學分析方面之重要性亦與日俱增，吾人所設想藉一二特殊同座化合物即能判識並定量衡計某一元素之信念，日趨確實矣。

金屬元素之化學每不若非金屬元素者之有系統研究，故本書特列金屬間化合物，金屬碳化物，金屬羰基化合物及亞硝醯化合物等章。其實際重要者，當推金屬之腐蝕一章；腐蝕情形不外於大氣情況下及沈浸於含空氣之水溶液中兩種，此二均立專節討論之。

最後一章討論各種有機金屬化合物及有機類金屬化合物等系之典型例樣，此足為化學一科中無機與有機兩大部門之聯絡。化合物之具複型及二重官能者均有相當之科學趣味，且常具工業重要，然其製備法及各項性質，無機化學教本鮮有記載者，而僅見於有機化學方面諸包羅宏博之著作中耳。故特闢一章將此分界線上諸物質作一簡明概論，諒意欲窺究歷史與實用雙方面諸化學事物之扼要者，定深表歡迎也。

以限於篇幅，晚近諸化學研究之文獻及其出處與年月，均未能整個列出，僅於敘述某特著之事實時附發現者之人名及發現之年份而已。此項簡略索引使本書不致過於龐大，在願參閱原作諸君，固有線索可尋，而對於企求獲取同時代諸研究結晶摘要之一般讀者，則一省東翻西閱之勞矣。

目 次

	頁 數
譯 者 序	i—ii
原 序	iii—iv
第 一 章 緒 論	1—39
第 二 章 關鍵元素	40—46
第 三 章 氫之同位元素及重水	47—65
第 四 章 第壹週期屬	66—81
第 五 章 第貳週期屬	82—94
第 六 章 第叁週期屬	95—121
第 七 章 第肆週期屬	122—146
第 八 章 第伍週期屬	147—181
第 九 章 第陸週期屬	182—215
第 十 章 第柒週期屬	216—234
第 十 一 章 第捌週期屬	235—300
第 十 二 章 元素之變質——自然變質及人工變質——	301—337
第 十 三 章 天然間及技藝上與工業上之同座化合物	338—364
第 十 四 章 金屬之腐蝕	365—383
第 十 五 章 金屬間化合物	384—391
第 十 六 章 碳化物	392—406

第十七章	金屬羰基化合物.....	407—422
第十八章	亞硝醯化合物.....	423—432
第十九章	金屬及類金屬之有機衍生物.....	433—513
附 錄	英漢名詞對照表.....	514—540
索 引		541—558

近代無機化學

第一章 緒 論

本書係摘要性質。欲明瞭本書之宗旨，吾人先得設想無機化學之範圍乃包括各化學元素（碳除外）之研究與元素間錯綜化合之選擇者也。至若將化學知識上諸新近進展作一適宜之選錄，似又未應全般摒棄碳之衍生物，蓋此等有機物每能對無機複合物之本質及結構予以相當啓示故耳。

化 學 元 素

近代所用“化學元素”一名詞，或伊始於 Robert Boyle 爵士時代（1660 年左右），氏及其同事在當時即知空氣中之一成分參與燃燒，且更先四十年，Jean Rey 氏已察得空氣能增加金屬之重量而變成燒灰或氧化物。迨十八世紀，所謂近代化學之創立者 Black, Cavendish, Priestley 及 Scheele 諸氏予化學元素一名詞以更進步之定義；尤堪注意者爲其同時代之 Lavoisier 氏藉天平之系統使用，遂確立區別元素與化合物之一般準則。1789 年 Lavoisier 氏發表其“單質”表，熱與光亦在其列，後且加入鹼土金屬，蓋推測其能生成金屬氧化物之故。氏之表內不列鍋灰及蘇打，俟 1807 年 Humphry Davy 爵士提離鉀與鈉，方獲證明無訛。

Davy 氏更製得鈣，鋇，鋇等金屬，並於 1810 年說明氯元素之本性，氯係先前爲 Scheele 氏所發見者。

此單質表逐漸發榮滋長，至今日爲吾人所洞悉者，已不減九十單體矣。其中約一打之數，佔地球上全物質百分之九十三以上，其餘元素則比較稀有。約三十元素可於地球上得其自由狀態，大多數僅於化合狀態下見之。在大氣狀況下，元素爲液體者凡二，爲氣體者凡十一，餘均爲固體，其熔點距起自 28° 迄近 3000° 而止。約地球上元素之三分之二，自分光鏡法知其亦存在於日球之大氣中；約三十四元素可從隕石中檢得；惟迄今爲止尙未發現一新元素能從地球外界而來耳。且由諸星球之分光鏡檢驗，亦未見有任何新元素——爲地球上所尙未發現者——之徵兆。

諸天體其化學組成之並無新奇，乃一具極端重要性之事實，蓋對於物質宇宙之終極結構，彼正提示一圖案劃一性故也。

化學元素之分類

曾有多人擬爲化學元素分門別類。Döbereiner 氏之“三質律”(Law of Triads), J. A. R. Newlands 氏之“八音律”(Law of Octaves), 暨 de Chancourtois 氏之地球式螺旋 (Telluric Screw), 皆爲此方面之初步。1869 年 Mendeléef 氏之更廣大而清晰之分類，係以週期表之形式發表 (1871 年)，其原理直保留迄今而未易。Mendeléef 氏之設計，大部根據元素之化學性質，而同時 Lothar Meyer 氏於 1869 年亦發表同樣計劃，但其主要根據在元素之物理性質。此二家在元素之物理性及化學性對其原子量作週期變動方面，可視爲各自獨立地發見一異常普遍之通則。

Mendeléef 氏之週期分類計劃，有下列諸優點：

(1) 指示化學原子價之起落，並可改正或證實存疑之原子價如在鉍，銻，與銻諸例中者。

(2) 於某種情形時，使元素位置於其正當組屬中，則可因而糾正有疑慮之化學當量。於是置金於鐵，鈦，鉑之後。

(3) 預示被遺漏之元素；此種預期之實現在鈾，鐳與鐳諸例中，尤稱靈驗。

原始之 Mendeléef 氏分類法亦有若干缺點。關於稀土金屬之可能數目無一定指示，即其一端。外有下列二事之反常：(1) 鈷之原子量為 58.97，係位於鐵之後而在鎳之前，但鎳之原子量為 58.69；(2) 碲（原子量 127.5）如使位於其應在屬中，則在碘之前，但碘之原子量為 126.93。

第三種不合即氫（原子量 39.88）顯應置於鉀之前，但鉀之原子量為 39.10。

以化學知識之進步，此種疑惑與失調，均已獲充分之說明矣。

原子之構造

於極稀薄之氣體中放電，William Crookes 爵士於 1879 年發見所謂“物之第四態”（放射物質），其特點即能發放陰極射線。此等放射物之發見者云：於研究此物之第四態時，似有一種小至不可分之微粒在吾人最後之掌握中，並受吾人之統制，此種微粒即在充分根據之下被認為組成宇宙之物質基礎。

是項信念於 1897 年為 Joseph Thomson 爵士之實驗所證實。同時德國 Lenard 氏亦有實驗證實之。氏等之研究即現代物之電組成觀念之基始。1894 年 G. Johnston Stonery 氏嘗予該單電荷以 “Electrine” 之

名，後改稱“電子”(Electron)，此單電荷即於電解時每個氫游子所帶者。Thomson 氏之工作，指明陰極射線微粒荷有與上同一之負電荷，並將電子一名稱贈與此種微粒，其質量計僅氫原子質量之 1845 分之 1，即在普通原子量標($O = 16$)為 0.00054。

電子與質子 繼認明陰極射線微粒為負電單位(已名為電子)之後，即開始作正電單位之研究。於適宜放電管中，氫自正極發放陽射線，並含有已失去電子之氫原子。此種由氫所得之陽射線具一特殊性質，即決不帶有較一為多之陽電荷，而從其他原素所生之陽射線，每含有帶兩個或三個陽電荷之原子。因而氫原子核便被視為正電之實際單位，帶有與電子相同等之電荷，惟其符號為正耳。此單位名之曰質子(Proton)，其質量約為 1.008 ($O^{16} = 16$)。

化學原子即為正電單位(質子)與同數之負電單位(電子)所組成。此單位任何一個所帶之電荷成為 $\pm 4.77 \times 10^{-10}$ 靜電單位。於 1906 - 16 年間，Millikan 氏完成其名重一時之油滴試驗，證明油滴所帶之電荷常為此原子電荷之確恰整倍數。

原子序數

於 1913 年，H. G. J. Moseley 氏利用一亞鐵氰化鉀晶體作繞射光柵，測量當各種元素用作受陰極射線撞擊之靶時所發生之 X-射線之波長。元素之 X-射線光譜(用攝影術攝出)較其普通光譜簡單多多，每一列中含有二至四條線紋。Moseley 氏證明輻射光線之波長係因作靶元素之不同而異，如以最強光線(即波長最短之光線)之頻率之平方根與每元素之稱為原子序數者之值作圖，則圖樣為一直線。

$$\nu(\text{頻率}) = a(N - b)^2$$

N 爲原子序數而 a 與 b 皆爲常數。

此項關係對全體已經試驗之元素——自第十三元素鋁至第七十九元素金——皆可成立，惟在三種情況之下即前已言及之原子量與週期排列之天然屬別不能一致之六元素，是爲例外。於該三種情況中 Moseley 氏由研究 X-射線光譜之結果；認爲若將氫，鈷及碲三元素置於正當位置，必使氫位於鉀之前，鈷位於鎳之前及碲位於碘之前也。

Moseley 氏言此等結果所示於吾人者有下數語：“在原子中當具一種基本性質，如吾人自一原子依次而遞進則此性質亦循序而遞增。此量必爲中心正原子核上之電荷。”

於 1932 年發見中子之前，均認爲質子及一部分電子集中於原子核上，其餘之電子則在核外且游行不息（比較第 17 頁）。如一元素之原子量爲 W 原子序數爲 N 時，其原子核上必有 W 質子及 $(W - N)$ 電子，且此核爲 N 游電子所圍繞。

因此原子序數可代表 (1) 元素之序數，(2) 原子核上之正電荷，(3) 圍繞原子核之游電子數目。Moseley 氏原理如應用於週期分類中，則將獲得更一致而切確之下列諸端：

- (1) 對氫，鈷，碲等正確位置之所在，給一基本理由。
- (2) 對自鐳至鐳等稀土金屬予一確實數目（即 15）。
- (3) 指示位於氫（原子序數爲 1）與鈾（原子序數爲 92）間缺落元素之總數。並知其原子序數爲 43, 61, 72, 75, 85 與 87。

缺落元素中之四已被發見：於 1923 年有鉛 (72)，於 1925 年有鐳

(43)與鎂(75)及於1926年有釷(61)。最近 Papish 與 Wainer 二氏已獲得類-鎂(87)之徵兆，但此未定之元素，尙未有法定名稱。關於類-鎂(85)之認識，刻亦甚囂塵上。

最後所欲言者即 Moseley 氏之研究已經啓示化學元素週期分類之自然定律。

週期律將從此宣示爲：元素之物理與化學性質爲其原子序數之週期函數。

放 射 元 素

1896年 H. Becquerel 氏發見螢光性鈾鹽硫酸鉀及其他鈾化合物皆發射一種活性放射氣，此種放射氣能使攝影軟片感光，並同 X- 射線然能使空氣游子化。此種放射氣爲鈾所獨有，而與鈾在其化合物中之特殊化合情形並無關係。故此乃原子的性質而非分子的性質。

1898年 Schmidt 與 Mme. Curie 二氏試知釷之化合物亦具放射能力。Mme. Curie 氏更試驗鈾之礦石，發見在某幾種情形時於鈾提去之後，反留有強度更大之放射性。氏從奧國約希姆斯他爾 (Joachimstal) 地方取來一噸瀝青鈾礦渣，其中之鈾早已提去，經過系統處理之後，獲得兩個新放射性元素；一即以鋰離析出之“釷”(以居禮夫人之故鄉名名之)，另一爲與鋇同沉澱之“鐳”。藉鐳之含水氯化物 $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之部分結晶，可使鐳與鋇作最後之分離。後 Giesel 氏採用鐳之溴化物，蓋經八次結晶之後，溴化鐳與鋇鹽之分離已甚完善。1900年 Debierne 與 Giesel 二氏又獲另一新放射性元素“鐳”。

仔細研究放射元素，得識三型放射質： α -射線， β -射線與 γ -射線。

前二種成質點狀，爲磁場與電場所偏轉，第三種則不被偏轉。

Rutherford 爵士研究 α -質點之本性，知其所帶之電荷適爲質子或氫游子者之二倍，而其質量約爲氫原子之四倍。現已知 α -此質點即失落二電子之氦原子，故帶有二單位正電荷。1903 年 Ramsay 與 Soddy 二氏證明鐳射氣中有氦之產生，1909 年 Rutherford 與 Royds 二氏用分光鏡法證明 α -質點與荷正電之氦原子爲同一物。

β -質點已被證明係高速電子流，其速度幾與光之速度相等。 γ -射線則與光學射線或 X-射線相似，但具極短之波長與極大之貫穿本領。

Rutherford 與 Soddy 二氏對放射元素作更進一步研究，因而發明蛻變學說 (Disintegration Theory)，藉此可說明元素之放射性諸現象。其意即假設放射元素之原子，經蛻變而放出其構造之一部分爲 α -質點與 β -質點，其餘留部分便爲另一元素之原子。此種原子蛻變，不爲溫度及其他已知物理的或化學的作用所影響，其速率普通以半變期 (Half-life period) 表示，半變期者即謂放射元素之活力減爲原有者之半所需之時間。間或使用之另一表示法爲平均變期 (Period of average-life) 即全體原子之實際變期 (Actual-life period) 之和除以原子數目之謂。鐳之平均變期大概 3300 年，意即每年間鐳之經過變化者，達 2300 分之一也。

放射性同位元素

1913 年 A. S. Russell, Fajans 與 Soddy 諸氏各獨立發表關於放射 α -質點與 β -質點對剩餘原子本性之影響。Soddy 氏提出放射性變位定律 (Law of Radio-active Displacement)，謂一放射元素當放射出一

荷二電荷之氦原子即 α -質點時，便變為一新元素，此新元素於週期表中位於原元素左鄰第二屬中；而如放射出一 β -質點即一電子時，該放射元素亦變為一新元素，此新元素在週期表中位於原元素右鄰第一屬。此原理之運用有如下例。

四價之釷位於週期表第四屬，其原子量為 232，當放出一 α -質點後，變成二價之新釷 -I (第二屬，原子量 228)，此新釷失落一個電子，變(無重量變化)為三價之新釷 -II (第三屬，原子量 228)，更失落一個電子，又變(無重量變化)為四價之射釷(第四屬，原子量 228)。因放射 α -質點所生原子價變化，現已完全恢復。射釷與原來之釷在化學方面甚難區別。此等可具相同或互異原子量之元素組稱同位元素 (Isotopes)，因具同一之原子序數，且在元素之週期排列中據有同一之地位者也。

以上釷之蛻變生成物系統又可例解另一項關係。新釷 -I，新釷 -II，及射釷在化學方面完全不同，但同具原子量 228。此組元素名為同量元素 (Isobars)。

第一表為根據 Rutherford 氏*表列之鈾，釷及錒屬三蛻變系統表。鈾屬系統與釷屬系統輒被視為放射元素之獨立來源，而錒屬系統則被認由鈾經鈾-Y 至鐳衍生而出。於每一系統中幾次蛻變之後，即至原子價為零之氣體元素，甚似氦-氫屬諸稀有氣體。

該三種放射氣體名為鐳射氣，釷射氣及錒射氣。鐳射氣現稱曰氡 (Radon) (昔名為 Niton)，其可得之量雖異常微小，但已詳加研究矣。Rutherford 氏於大氣壓力下求其沸點為 -67°C ，而 Whytlaw Gray 及

第一表——放射性元素表

元 素	原子量	原子序數	半 變 期	射 線	α -質點在空氣中之射程 (厘米) (15°及760mm.)	元 素	原子量	原子序數	半 變 期	射 線	α -質點在空氣中之射程 (厘米) (15°及760mm.)
鈾-鐳系						鈾	238.1	90	2.2×10^{10} 年	α	2.90
鈾 I	238.18	92	4.5×10^{10} 年	α	2.70	新鈾 I	238	88	6.7 年	β, γ	
鈾 X ₁	234	90	33.8 日	β, γ		新鈾 II	238	89	6.2 小時	α	4.02
鈾 X ₂	234	91	1.15 分	β, γ		射鈾 X	224	88	1.90 年	α	4.35
鈾 Z	234	91	6.7 小時	β		鈾五 (鈾射氣)	220	86	3.64 日	α	5.06
鈾 II	234	92	2.2×10^5 年	α	3.28	鈾 A	216	84	54 秒	α	5.88
鈾 Y (3%)	230	90	24.6 小時	β		鈾 B	212	82	0.14 秒	β, γ	
鈾 Y (97%)	230	90	9×10^4 年	α	3.19	鈾 C'	212	83	10.6 小時	α	4.79
釷	226	88	1580 年	α	3.39	鈾 D (鈾結產物鈾鉛)	208	81	60 分	β, γ	8.62
釷 (鈾射氣)	222	86	3.82 日	α	4.12						
釷 A	218	84	3.05 分	α	4.72						
釷 B	214	82	26.8 分	β, γ		錒 (自鈾 Y 來)	230	91	約 10 ⁴ 年	α	3.67
釷 C	214	83	19.7 分	α, β, γ	6.97	錒	226	89	20 年	β	4.68
釷 D	210	82	16 年	β, γ		錒 X	226	90	19 日	α	4.37
釷 E	210	83	5.0 日	β, γ		錒 Y (鈾射氣)	222	88	11.2 日	α	5.79
釷 F (鈾)	210	84	136.5 日	α	3.92	錒 A	214	86	3.9 秒	α	6.58
釷 G (鈾結產物鈾鉛)	206	82				錒 B	210	82	0.002 秒	β, γ	
						錒 C'	210	83	36 分	α	5.51
						錒 D (鈾結產物鈾鉛)	206	81	4.76 分	β, γ	
							206	82			

Ramsay 二氏求為 -71°C 。後二氏並於 1911 年求得氫之密度為 111.5，再自其在週期排列中之位置而決定原子量為 223。從蛻變系統推演出之此原子量值應為 222。

氫(鐳射氣)之放射力較同重量之鐳者高十萬倍，是故不僅於放射性研究方面亦且在治療術上有偉大貢獻也。

該三系統中之蛻變終點，似俱為鉛。由鈾與錒蛻變出者，原子量應為 206 而由釷變出者應為 208。

第二表列舉主要放射性同位元素，係照週期次序排列者。內有三例與非放射性元素銻，鉛及鉍成同位元素。以後便知銻共有兩個非放射性同位元素而鉛共有八個。

第二表——天然存在之放射性同位元素

週期 第 I 屬	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		IIIB 原子序數 81	IVB 原子序數 82	VB 原子序數 83	VIB 原子序數 84	VIIB 原子序數 85	零 屬 原子序數 86
		銻* (204) 釷 C' (208) 錒 C'' (206)	鉛* (207) 銻鉛* (206) 釷鉛* (208) { 鐳 D (210) { 錒 B (210) 釷 B (212) 鐳 B (214)	銻* (208) { 鐳 E (210) { 錒 C (210) 釷 C (212) 鐳 C (214)	銻 (210) 錒 A (214) 釷 A (216) 鐳 A (218)		氫 (218) 氫 (220) 氫 (222)
IA 原子序數 87	IIA 原子序數 88	IIIA 原子序數 89	IVA 原子序數 90				
	錒 X (222) 釷 X (224) 鐳 (226) 新釷 I (228)	錒 (226) 新釷 II (228)	射釷 (228) 鐳 (230) { 釷 Y (230) 釷 (232) 釷 X (234)				

有 * 之元素為非放射性元素

展視此表，便見有數對同位元素具同一原子量，此種同量同位元素屬於另一蛻變系統。鐳-C，釷-C，及錒-C 三處之支系各發生 C' 與 C''，此將於以後詳細討論之。目下所應注意者即共約四十個放射元素，其中長壽命者有鐳，釷與鐳，其餘俱曇花一現之元素（如錒 C），暫時繼往開來，使歸終於非放射性鉛耳。

非放射性同位元素

Goldstein 氏於 1886 年研究在稀薄氣體中放電之情形，證實有放射氣之存在，係在陰極射線之相對方向行動，並經過陰極本身之孔穿。Wien 氏證明此等射線能被一磁場所偏轉；Joseph Thomson 氏經仔細研究之後，名之曰陽射線(Positive Rays)。Thomson 氏之研究指出—在低壓下之氣體於一強電場中可以游子化，其最簡單之情形爲一電子從一中性原子中分離而出，於是其生成部分——電子與陽射線——各帶有同量異號之電荷，向相對方向進行。此陽射線實際含有氣體原子之全部質量，於強電場及低壓下到達高速率。當其經過穿孔之陰極後，映於矽鋅礦(矽酸鋅)幕上或照相片上，均可察見其存在。此種射線再利用質譜儀將其分類。

陽射線分類之基本原理可參考 Thomson 氏拋物線法分析 (Parabolic Method of Analysis)* 以說明之。

於圖 1 之儀器中，陽射線被電場偏轉於書頁平面上，而被磁場偏轉者則與此面垂直。

* Isotopes: F. W. Aston (London: Edward Arnold).