

O61  
0453

# 系統無機化學

蘇 勉 曾 編 譯

商務印書館

26/

0591



# 系 統 無 機 化 學

蘇 勉 曾 編 譯

商 務 印 書 館



系統無機化學——這本書適合作爲大學一年級無機化學課程的參考書。作者根據近代的物質結構的觀念(如原子構造、原子體積、離子化電位等)，按照長週期系統，分章地對每一族的元素加以討論和敘述，每章的內容大概是：本族元素的概述、元素原子的及物理的性質、化學性質、存在、製備、它們的各種化合物、化學反應及分析等。內容豐富，編排相當精鍊。

## 系 統 無 機 化 學

蘇 勉 曾 編 譯

★ 版 權 所 有 ★

商 務 印 書 館 出 版

上海河南中路二十一號

(上海市書刊出版業營業許可證出字第〇二五號)

新 華 書 店 總 經 售

商 務 印 書 館 北 京 廠 印 刷

\* (52288·1)

1954年3月初版 1955年7月3版

版面字數 313,000 印數 4,001—5,000

印張 12<sup>1</sup>/<sub>8</sub> 定價 (8) ￥1.83

## 編譯者序

本書是根據麥克米蘭書局出版的（1940年第二版，1947年第十二次印刷）拉提默爾和希爾德勃蘭德著“無機化學參考書”(Latimer and Hildebrand: Reference Book of Inorganic Chemistry)編譯的，原書共分二十二章，按照週期系統分組地論述化學元素及其化合物的化學，是高等學校無機化學課程的參考書。編譯者刪改了原書中的少數字句；爲了介紹近年來所發現的新元素的化學，並且增寫了“銅系元素”一章作爲第二十三章。讀者如發現本書的文字上或業務上的錯誤，請提出批評和指正，寄交北京大學化學系或寄出版者轉交。

一九五三年五月

## 目 錄

第一章	氫.....	1
第二章	惰性氣體——氮、氖、氬、氪、氙、氡.....	10
第三章	氧.....	15
第四章	第I組——碱金屬.....	29
第五章	第II組——碱土金屬.....	45
第六章	第III組——硼、鋁.....	63
第七章	第I組的副組——銅、銀、金.....	77
第八章	第II組的副組——鋅、鎘、汞.....	100
第九章	第III組的副組——鍊、銻、鉈.....	114
第十章	第IV組——鹵素：氟、氯、溴、碘.....	120
第十一章	第V組——氮、磷、砷、锑、銦.....	143
第十二章	硫、硒、碲.....	187
第十三章	碳.....	207
第十四章	矽.....	234
第十五章	第VI組的金屬——鈸、鋨、鉿、釷和鍺、錫、鉛.....	248
第十六章	第VII組的副組——鉍、銅、鉑.....	268
第十七章	第VIII組的副組——鉻、鉬、鎢、鉑.....	277
第十八章	第IX組的副組——錳、錳.....	293
第十九章	鐵、鈷、鎳.....	302
第二十章	鉑、鈷類金屬.....	331
第二十一章	钪、钇和稀土元素.....	346
第二十二章	放射性元素.....	354
第二十三章	銅系元素.....	373

附表：（一）1952年蘇聯原子量表 （二）現代元素週期表 （三）原子中電子的排佈

## 第一章 氢

1. 氢原子的構造——元素氫有三種 同位素，它們的質量數是 1、2 和 3。質量數為 1 的同位素最 豐富；普通水裏的氫，大約每七千份裏面祇含有一份質量數為 2 的同位素，實際上不含有質量數為 3 的同位素。後者在某些原子核反應中產生，但又進行放射性的分解作用。質量數為 2 的同位素叫做重氫（氘）。元素的同位素有特別命名的，這還是唯一的情形。氫和重氫之間質量的差別，比任何其他元素的二同位素之間的差別都要大，因此氫和重氫的物理性質及化學性質的差別也較大。

氫原子（質量數為 1 的同位素）是由兩個微粒組成的：一個是質子，帶有正電，另一個是 電子，帶負電。質子的質量是電子質量的 1,850 倍，但是二者的電荷相等，符號相反。

原子具有很多能量狀態，各種狀態代表各種不同的電子和質子的構型。在這些不同狀態下，原子的能量的值可以用下列簡單關係式表示， $E = \frac{-13.54Z^2}{N^2}$  伏特/單位電荷，其中  $Z$  是質子所帶電荷（等於 1）， $N$  叫做量子數，是從 1 到  $\infty$  之間的任何整數。正常的氫原子是在第一量子狀態 ( $N=1$ )。圖 1 表示，將電子從第一量子狀態移至 2、3、4、5、…… $\infty$  等量子狀態時，所需要的エネルギー，以伏特作單位。當  $N=\infty$  時，能量是零。這就相當於電子和質子完全分離，每單位電荷所需要的總能量是 13.54 伏特。

當電子從一較高的能量層落到一較低的能量層時，能量之差就以

光的形式放出。光的頻率<sup>ν</sup>和能量之差 $\Delta E$ 之間的關係如下： $\Delta E = h\nu$ ， $h$ 是一常數（普蘭克常數）。同樣地，在低量子狀態的原子可以吸收具有一定頻率的光能，電子就跳到一較高能量的量子層。電子從外層落到第一層時所發生的光譜線，遠在紫外線的外面，但是電子從外層落到第二層時所發生的巴麥(Balmer)光譜是可見光譜。在氫的光譜中所顯示的最高頻率，就是由於電子從無限大的量子層落下時所發生的。

波爾(Bohr)曾企圖把這些量子層描繪成電子繞着質子旋轉時的一些可能的軌道。這些軌道是圓的或是橢圓的，是由原子系統內的動量所規定。動量必須是某種基本數量的倍數，這種倍數就叫做量子數。總量子數可以看作是兩個其他數的和，一個數代表角動量的單位，另一個代表徑向動量的單位，徑向動量也就是向半徑方向的動量。這些數就決定了軌道的大小和形狀。圖 2 表示總量子數  $N=1, 2, 3$  的各軌道， $N$  的數值的右下方的數字代表角動量。軌道  $1_1$  的半徑為  $0.529 \times 10^{-8}$  厘米。

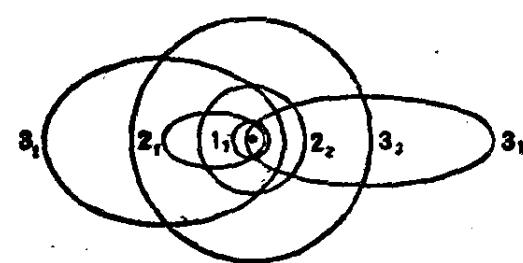


圖 2 波爾所描繪的氫原子的電子軌道。

因為從實驗事實知道有不連續的能量狀態存在，波爾的學說不得不加以修正，因此電子的軌道就不再具有以前那樣明確的意義了。這種改變是因為發現了某種波動具有微粒的性質而產生的。修正後的運動方程式，對電子運行狀況的描寫，不再用軌道，而是用或然性來解釋。以前所謂電子的軌道，現在稱之為特值函數(eigen functions)或道(orbitals)，在原子的某一地區找到電子的或然性，完全由特值函數決定。圖 3 是根據量子力學的概念所畫的氫

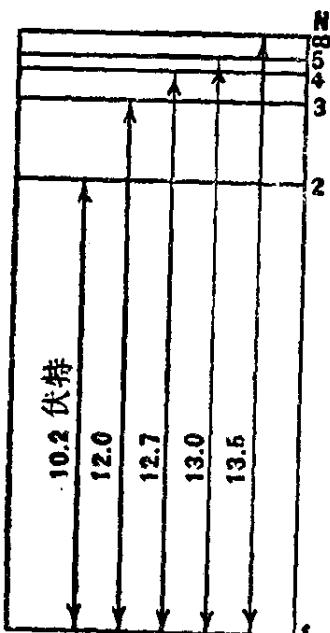


圖 1 氢原子中的能量層。

原子的簡圖，可以看作是電子在許多地區運行而得的平均電子密度。按照電子角動量的數值為 0、1、2、3、4……等單位，用符號  $s$ 、 $p$ 、 $d$ 、 $f$ 、 $g$ ……等來表示。

2. 上面所說的量子關係，對於其他元素來說，是複雜的，因為事實上，(1) 正電中心不再是簡單的一個正電荷，而是一個複雜的構造，其淨正電荷等於原子序數；(2) 電子的個數不等於一，其個數和原子序數相同。根據這些電子在各種量子狀態分佈的情形，可以把元素組成若干所謂“化學的族”。在具有相同的總量子數  $N$  的任何原子中，電子的個數最多等於  $2N^2$ 。例如， $N=1$ ，電子個數最多是 2； $N=2$ ，電子個數最多是 8。所以當第二個元素——氮的第一量子層已充滿時，第三個元素——鋰的三個電子就不能全停留在第一量子層，其中的一個電子被安排在第二量子層。隨後的幾個具有較高的原子序數的元素，它們的第二量子層中的電子個數在增加，一直到充滿了八個電子，就是氖。每一個碱金屬元素指出一個新的量子組的開始，每一個惰性氣體表示一個量子組的完成。

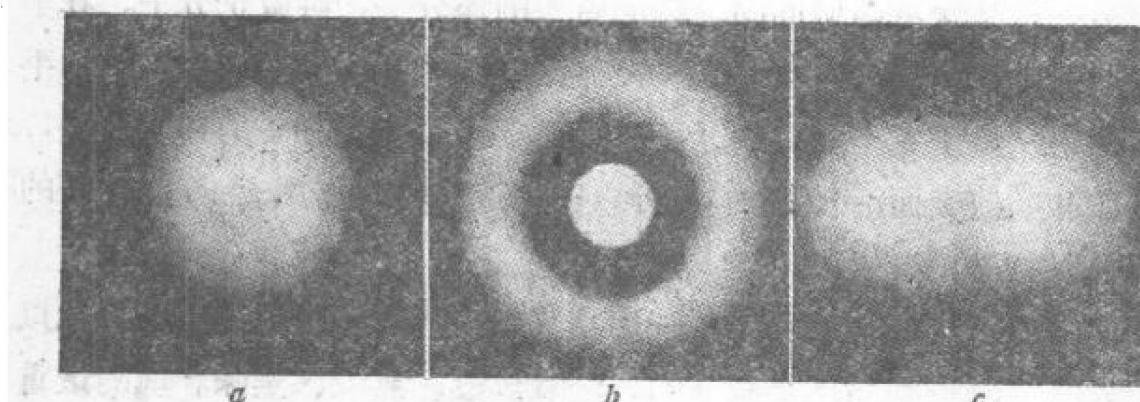


圖 3 氢原子的不同狀態：a. 具有一個  $1s$  電子的氫原子；b. 具有一個  $2s$  電子的氫原子；c. 具有一個  $2p$  電子的氫原子，在磁場中。

每一道（第 1 節）最多包含兩個電子，在總量子數  $N$  和徑向量子數  $l$  等於任何一個數值時，電子的總數是  $2(2l+1)$ 。因之，對於第一層來說，有兩個  $s$  電子；第二層有兩個  $s$  電子和六個  $p$  電子；第三層，兩個  $s$  電子，六個  $p$  電子，十個  $d$  電子等等。電子的磁性指出它

有一種量子化的自旋運動。當一道中含有兩個電子，結果它的磁轉矩是零，這就是說，兩個電子的自旋運動的方向相反。

**3. 氢的存在**——地殼（地球表面下十英里以內）中祇含有百分之一重量的氫。但是如果把地殼中各成分都用原子的個數來計算，地殼中所含氫原子的個數，佔原子總數的百分之十六，那麼它的豐富度就僅次於氧。地球上的氫大部份是和氧結合成水。也有和硫、碳、氮及氯等化合而存在的。氫和其他鹵素及磷的化合物，雖然存在，但是比較少。氫是一切酸和動植物體素的一個構分。祇有極少量單體狀態的氫存在於大氣中，約佔大氣體積的百分之  $1 \times 10^{-3}$ 。有時，在火山氣或其他天然氣中，也發現有比較大量的氫氣。由太陽的光譜顯示出，氫燃燒時所發生的巨大火焰，常發射數千哩的距離。

**4. 分子的氫**——原子氫結合起來，生成氫的分子  $H_2$ 。用 H 代表質子，用一點代表電子，我們可以把氫分子的電子構造式寫成 H:H；其中兩個電子形成一個鍵，把兩個質子聯起來。由於質子的轉動，氫的分子有兩種：一種是含有兩個反向轉動的質子的氫分子，叫做副分子，另一種是含有兩個同向轉動的質子的氫分子，叫做正分子。在室溫下，氫氣中有  $\frac{1}{2}$  的副分子和  $\frac{1}{2}$  的正分子處於平衡狀態。在沸點下的平衡狀態中，幾乎完全是純副分子。高溫下正副兩種分子的轉變很慢，但是碳和其他表面活化物質，可以促進這種轉變作用。純副分子的氫，沸點是  $20.25^{\circ}\text{K}$ 。

氫的分子量最小，因此在一切物質中，氫的密度也最小，除氮以外，氫的熔點和沸點也是最低的。氫氣無色、無嗅、無味。氫的最重要的物理常數都收集在表 I 中。

杜瓦 (Dewar) 在 1898 年第一次把氫液化。在常溫下，氫氣自高壓向低壓膨脹時，放出熱量，但是如果在液體空氣中冷卻至  $-185^{\circ}\text{C}$  時，再行膨脹，就吸收熱量。氣體液化的方法就是利用這個事實。關於液化方法的進一步討論，可以參看第三章第 6 節。鎳、鈀、鉑組的金屬

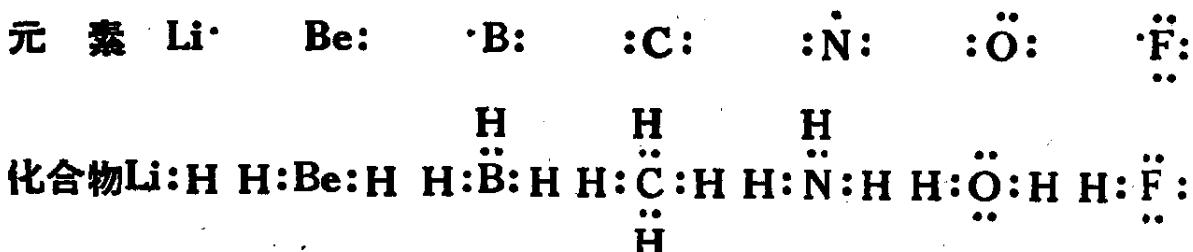
## 表工 氢的物理常數

熔點, °C.....	-259.2	密度, 克/升, 0°和 860 毫米.....	0.08985
°A.....	13.9	液體的密度, 克/毫升.....	0.071
熔融熱, 卡/克分子 .....	28	在水中的溶度, 體積/100體積水,	
沸點, °C.....	-253.7	25°C.....	1.8
°A.....	20.4	分解熱, H <sub>2</sub> =2H, 卡/克分子 .....	150,730
蒸發熱, 卡/克分子.....	218	H <sub>2</sub> 的分解百分數, 總壓力為	
臨界溫度, °C.....	-241	1 大氣壓下	
°A.....	52	在 2,500°A.....	1.5
臨界壓力, 大氣壓.....	20	在 3,500°A.....	29.7

包藏或溶解氫氣的能力很顯著。在一定的條件下，在 20°C 和 1 大氣壓時，一體積的鈀能吸收 900 體積的氫（參看鈀，第二十章第 27 節）。因為氣體擴散的性質和密度的平方根成反比，所以氫的擴散速度相當高。氫和氧的密度之比是 1/16，所以氫的擴散速度比氧快四倍。

5. 氢的化學反應——氫和許多輕元素能直接化合，和負電性較強的元素化合時，放出大量的能量；例如，從管中噴出的氫氣，能在氧氣或氯氣中迅速地燃燒，氫氣和氧氣或氯氣的混合物，有劇烈的爆炸性。

從鋰到氟之間的各元素和氫生成的化合物的電子式如下：

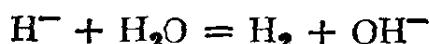


在 CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O 中的四對電子，都形成一個對稱的四面體。所以，H<sub>2</sub>O 的分子並不是像電子式那樣的直線形，而是一個四面體，兩個氫原子位於四面體中的兩個角。

元素的負電性愈強，愈能完全地拉去氫的電子，因此氫就帶 +1 電

荷。另一方面，正電性比較強的元素，把電子給予氫，氫就帶-1電荷，因為，第2節曾經提到，氫原子的第一量子狀態可以容納兩個電子。從這方面看，氫和鹵素元素相像，鹵素元素的原子比惰性氣體少一個電子。

氫化物中的氫是-1狀態。-1氫離子在水溶液中不安定，起下列反應：



關於氫化物的電位，可參看化學手冊。氫的各種反應將在討論有關的各種元素時討論。下節僅討論氫和氫離子間的一般反應。

**6. 氢離子的性質**——氫離子存在於一切的強酸溶液中，它的性質也就是一切酸的共同性質，例如有酸味，對於有機指示劑有特殊的顏色變化（如石蕊自藍色變成紅色），對鹼的中和作用，以及對貴金屬的溶解作用等。對於氫離子的性質作一完整的敘述，必須把它的一切化合物的電離度、揮發度和溶度等數值包括在內，因為這些數值決定氫離子和陰離子結合的情況。例如，我們說純水中氫離子和氫氧離子的濃度各是  $10^{-7}$  克分子/升，就等於說  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  這個反應進行到  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  的濃度等於  $10^{-7}$  時為止。同樣地，當我們說在  $100^\circ\text{C}$  時，氯化氫從它的水溶液中逸出的揮發度很高，也就是等於說  $\text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{HCl}$ （氣體）這個反應在  $100^\circ\text{C}$  時發生的傾向很大。

**7. 氢離子和氫氧離子的許多最重要的反應**，可以用下面的氧化還原電對概括起來， $\frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{H}^+ + e^-$ 。（在某些構造式中，用一點來代表電子，像在第5節那樣，但是在書寫普通反應方程式時，我們用  $e^-$  代表電子。）例如鋅和酸作用放出氫氣，因為  $\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 2e^-$  這個反應放出的電子“壓力”（電壓）較高。總的反應  $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{++} + \text{H}_2$ ，是電子從鋅移到氫離子所產生的結果。另一方面， $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e^-$  反應的電壓比氫的要小；由於電子從氫移到銀離子，氫把銀離子還原： $2\text{Ag}^+ + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + 2\text{H}^+$ 。關於氫在許多氧化還原電對中的地位，可以參

看氧化還原電位表。應該提到的是事實上氫離子對於金屬的氧化作用常常是很緩慢的，並且反應速度和產生氫氣的金屬面的性質有關。因此，當酸作用於鋅時，如果是純鋅，反應進行很慢，如果鋅裏含有雜質，就進行得很快。當然，作為一個氧化劑的氫離子的氧化能力，也和它的濃度有關。從克當量濃度的鹼性溶液中放出氫氣，所需要的還原劑的還原能力，要比從酸中放出氫氣所需要的還原劑的能力強，因為， $\frac{1}{2}H_2 + OH^- = H_2O + e^-$  的電位是 0.83 伏特，比氫和酸的電對的氧化還原電位大一些。

雖然在水溶液中的氫離子的化學式被寫作  $H^+$ ，可是因為氫離子對水分子的吸引力很强，它的化學式可以寫成  $H(H_2O)_n^+$ 。氫離子的水化能是 250,000 卡，比任何其他帶有單一電荷的離子的水化能都大。

**8. 製備** —— 雖然正電性的金屬，如鈉、鉀和鈣，作用於水放出氫，但是因為這些金屬價格太貴，不能用來製氫。有時，用水蒸氣通過燒紅的細鐵粉的方法來製造氫： $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$ 。在實驗室中用稀硫酸或稀鹽酸作用於鋅或鋁的方法製造。因為鋅或鋁等金屬中含有雜質，這樣製得的氫就常含有少量的可揮發的氫的化合物。將氫氣從高錳酸鉀溶液裏通過，可以除去這些氫的化合物。從硫酸裏通過後，可以除去氫氣中的水蒸氣。

工業上氫的主要來源有四：碳還原水的作用；煤的破壞蒸餾；甲烷  $CH_4$  的熱裂分解和水溶液的電解。碳還原水的作用，包括水煤氣的生成反應： $H_2O + C = CO + H_2$ ，和進一步的反應： $H_2O + CO = H_2 + CO_2$ （參看第十三章第 6 節）。煉焦爐所發生的氫是煤的破壞蒸餾的副產品，其中含有大量的甲烷，可以用液化法除去。電解氫現在通常是由電解濃氫氧化鈉製得。用鐵或鎳作電極，氫氣在陰極放出，氧氣在陽極放出。電解得到的氫中，除含有少量的自陽極擴散來的氧氣之外，是十分純淨的。這少量氧氣可以用下法除去：把氣體通過觸媒，例如

250°C 的鎳粉，促使氧和氫的化合。在由電解食鹽水製造氫氧化鈉時，也生成大量副產品氫。

**9. 工業用途**——氬氣焰用來截斷和焊接金屬。它的溫度約為 2,500°C。氬氣吹管的構造特殊，可以避免氣體混合後在未到達出口時爆炸。最近發展起來的原子氬焰 (atomic hydrogen torch) 有許多優點。把氬氣通過一極熱的電弧，就生成原子的氫。原子氫遇到要焊接的金屬表面時，藉金屬表面的觸媒作用，就結合成氫分子，由於氫分子的生成而放出大量的熱，金屬被熱至 4,000—5,000 °C 的高溫。

氮和氫合成製氨中，消耗大量的氫。由氫和一氧化碳合成甲醇  $\text{CH}_3\text{OH}$  及其他液體燃料等，現在在工業上變得很重要。氫的另一個重要用途，是用在許多油類的加氫作用上，例如棉子油經過加氫作用，變成固體脂肪。

氫氣也用來填充氣球。氣球的效能是根據等體積的氫氣和空氣的重量之差。在 0°C 和 1 大氣壓下，這個重量差是 1.2 克/升。

**10. 分析**——常用的氫的分析法，是把氫和過量的氧混合，通過一個用電流燒紅的金屬絲。由於水的生成而縮小的體積，來計算氫的百分數。氫還可以用下面的方法分析：把氫通過熱的氧化銅  $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ ，把生成的水蒸氣吸收在已經稱好重量的氯化鈣管裏。

**11. 重氫**——因為重氫的質量差不多是普通氫的一倍，所以它的原子核可以認為是由一個質子和一個中子所組成的。原子核的淨電荷是正 1，因之重氫原子也祇有一個“道”電子。它的電子能量層差不多和普通質量為 1 的氫原子相同，這兩種同位素在物理及化學性質上主要的差別，是由於兩種原子在它們的分子中振動的能量不同。例如因為振動狀態能量的不同， $\text{D}_2$  的分解能是 1.8 千卡，比  $\text{H}_2$  的分解能大一些。在  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{D}_2\text{O}$  中，氫和氧及重氫和氧間的化學鍵的能量也不相同。 $\text{D}_2\text{O}$  的蒸發熱是 260 卡/克分子，比  $\text{H}_2\text{O}$  的大一些。

表II 重氫和重水的物理性質

原子量 D.....	2.00147	密度 $D_2O, 25^\circ C$ .....	1.1066
沸點 $D_2, ^\circ A$ .....	23.5	熔點 $D_2O, ^\circ C$ .....	3.83
凍點 $D_2, ^\circ A$ .....	18.7	沸點 $D_2O, ^\circ C$ .....	101.49
$D_2=2D^+$ (在純 $D_2O$ 中) + $2e^-$		密度最大時的溫度, $^\circ C$ .....	11.6
$E^\circ$ (伏特) .....	0.0046	$D_2O=OD^-+D^+, K_{25^\circ}$ .....	$0.3 \times 10^{-14}$

最初製備重氫的方法，是用鎳極電解氫氧化鈉的水溶液，因為氫比重氫容易放出，所以在陰極發生的氣體中，重氫的含量很少。在經過長時間的連續電解以後，在殘餘的水溶液中， $D_2O$  的含量可以達到 99%。純的重氫就可以用和製備氫相類似的反應，從純的重水  $D_2O$  中得到。利用效率高的分餾柱來作水的分餾，也可以增加水中  $DHO$  和  $D_2O$  的濃度。

用重氫原子代替有機化合物的分子裏的氫原子，是研究有機化學和生物化學的反應歷程的一個新方法。

## 第二章 惰性氣體—氮、氖、氬、氪、氙、氡

1. 早在 1784 年的時候，卡汝廸希 (Cavendish) 就指出空氣中含有一種少量的十分不活潑的未知氣體，不過在這個問題上一直沒有作進一步的工作。直到 1893 年 瑞萊 (Rayleigh) 發現從純的氮化合物製得的 1 升氮氣重 1.2506 克，而一升大氣中的氮却重 1.2572 克。這個差別就引導瑞萊和萊穆睢 (Ramsey) 對大氣中的氮作一番仔細的研究，並且發現了氬。萊穆睢不久以後證明了從鈾礦放出的一種氣體，就是那種未知氣體——氮。在 1868 年，洛克葉爾 (Lockyer) 為了解釋太陽光譜中的特殊的黃線，曾假定過它的存在。後來由於用分離方法研究從空氣中得到的粗氮，又發現了氖、氬和氙。這幾種氣體在空氣中的百分含量如下：

He	Ne	A	Kr	Xe
0.0004	0.0013	0.94	0.00005	0.000006

在某些地方的天然氣中，含有少量的氮，其中某些含氮量較高的井裏，據分析結果，含有 1—2% 的氮。

由於對於放射性元素的研究（參看第二十二章），發現了  $\alpha$ -射線或  $\alpha$ -微粒就是帶正電的氮原子核。那些不安定的元素分解時的產品之一就是氮。根據計算，一克的鐳每年產生 0.11 毫升的氮，一克的氧化鈾  $\text{U}_3\text{O}_8$ ，每年產生  $9.1 \times 10^{-8}$  毫升的氮。每一克的放射性的磷鈮鑭礦含有 1 毫升的氮。鐳或它的同位素失去一個  $\alpha$ -微粒後，就生成惰性氣體元素中最重的一個元素，叫做氡，又叫 niton。氡非常不安定，每個氡原子的平均壽命祇有幾天（第二十二章）。

2. 物理性質——比較重要的物理性質已概述於表 I。這些氣體

表 I 原子和物理性質

	He	Ne	A	Kr	Xe	Rn
原子序數	2	10	18	36	54	86
原子量	4.00	20.2	39.91	82.9	130.2	223
安定的同位素	3,4	20,21,22	36,40	84, 86, 82, 129, 133, 131 83, 80, 78 134, 136, 138 150, 136, 124	(228)	(220)
各量子層中的電子						
第一層	2		2	2	2	2
第二層		8	8	8	8	8
第三層			8	18	18	18
第四層				8	18	53
第五層					8	18
第六層						8
熔點, °C	-268.9(140大氣壓)	-248.5	-189.3	-156.6	-111.5	-71
°A	4.2	24.6	83.8	116.5	161.6	203
沸點, °C	-368.9	-245.9	-185.8	-153.9	-108.0	-61.8
°A	4.23	27.2	87.5	120.2	165.1	211.3
在沸點時, 汽化熱, 卡/克分子	25	405	1,600	2,240	5,100	5,600
臨界溫度, °C	-268	-220	-117	-63	15	
液體的密度	0.126	1.20	1.40	2.6	5.06	4.4
氣體原子離子化所需電位						
第一電子	24.46	21.45	15.68	13.93	12.08	10.70
第二電子	54.14	40.9	27.76	約 26	約 31	—

都是單原子的，它們的沸點都很低，這說明了它們的原子不太互相吸引。實際上，氮是如此的遲鈍，以致在所有的物質中它的沸點最低，如使氮在減壓下(低於 0.01 毫米)沸騰，可以得到絕對溫度  $0.7^{\circ}$  的溫度。

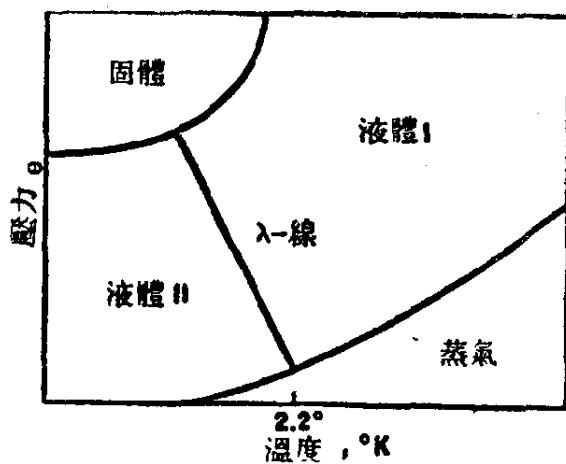


圖 1 低温時氮的相圖。

使液體的氮凝固時，需要相當的壓力(在  $4.2^{\circ}$  時需要 140 大氣壓)，氮分子間的吸引力很小，以至於在最低溫度時，凝固熱實際上等於零。像氫一樣，當氮氣在普通溫度膨脹時，放出熱，所以必須把氮氣冷卻到固體氮的溫度( $\text{約 } 11^{\circ}\text{A}$ )時，再行自由膨脹，溫度才會降低。

當液體氮冷卻到  $2.2^{\circ}\text{A}$  時，性質上有顯著的變化，例如，粘度減小，導熱率增加。這種物質像固體，而具有氣體的性質。這好像是物質的另一形態，可以看作是一種變性氣體。

惰性氣體相當地溶於水，它們的溶度隨原子量的增大而顯著地增加。氮和氖不被在液體空氣中凍過的碳所吸收，但原子量較重的幾種氣體却容易被吸收。

從氣體原子中除去電子所需要的電位相當高(表 I)，但是當氣體被高速度的電子撞擊時，也發生離子化現象。氣體在這種情形下是發光的，這是離子化的原子和電子重新結合時所發出的光，由這樣產生的各元素的特殊的光譜，可以用來證實這些元素。

**3. 電子構造和化學性質**——本組各原子的電子構造很重要，因為不僅可以用它來解釋本組各元素的不活潑性，而且還可以說明許多化合物的生成。除氮的第一量子層僅含有兩個電子以外，每個惰性氣體原子的最外層都充滿了八個電子(表 I)。這種外層充滿八個電子的情形都是很安定的，因此不僅是這些惰性氣體的離子化電位都是很