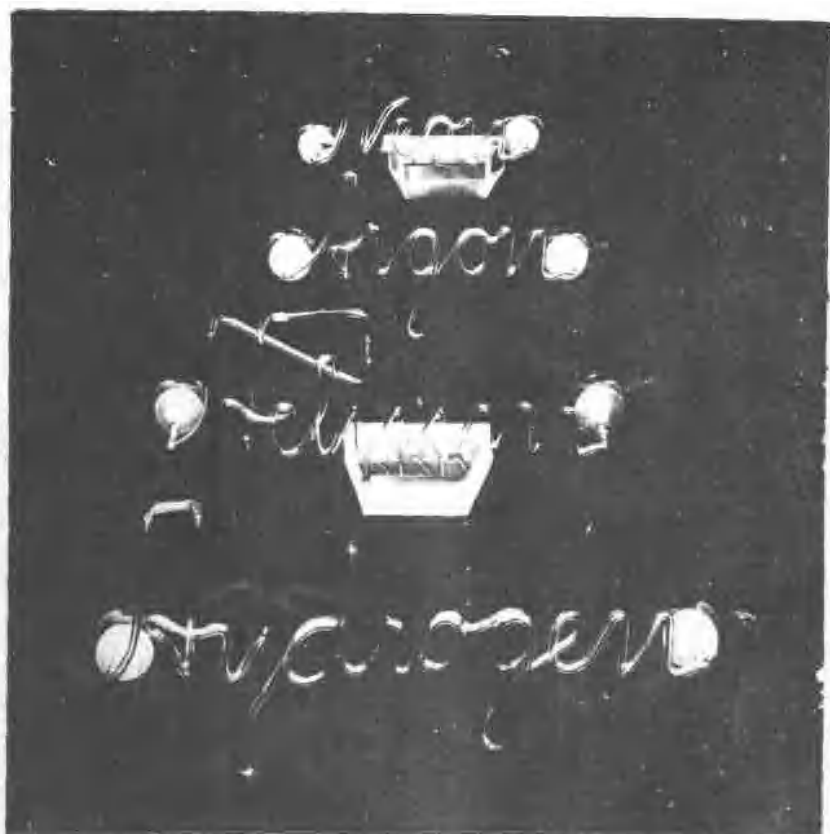


第三十八冊

# 純 氣 化 學

譯者：蔡維綱  
程育甫



封裡：這些霓虹燈出現在一九〇四年，密蘇里州，聖路易城的路易士安娜商品展覽會場，它們是由一個在國家標準局(National Bureau of Standard)工作的吹玻璃工人，史派林(E.O. Sperling)所製造出來的。我們相信這是第一次以鈾氣用作廣告的目的。其中所用的純氣是由藍姆西(William Ramsay)爵士所供給的樣品，而由一名在國家標準局的科學家諾丁(P.G. Nutting)裝入玻璃管中的。直到一九三〇年，氖氣燈的商業用途才有進一步的展開，也從那時起，這些燈才開始遍布全世界。但是，至少到一九六二年，這些鈾氣仍是最令人覺得有趣，最令人迷惑，和最少為人知的元素。

# 目 錄

一、鈍氣	1
1. 發現	3
2. 存在和製造	4
3. 用途	6
二、早期的歷史	5
1. 製造化合物的嘗試	8
2. 鈍氣爲何不活潑	9
三、第一種氫化合物的製造	15
四、氫的化合物	19
1. 含氮的氫化合物	19
2. 含氧的化合物	23
3. 較複雜的化合物	25
五、其他鈍氣化合物	28
1. 氫	28
2. 氮	28
3. 氦、氖和氫	29
六、分子的形態	29
1. 固態	29
2. 氣態	31
3. 預測的形態和化學鍵	32
七、幾種可能的用途	38

# 鈍氣化學

原著：CEDRIC L. CHERNICK

譯述：蔡維綱

程育甫

## 一、鈍氣

假若你認為化學是一門沈悶的科學，而又不希望改變這種想法時，就請別讀這本小冊子，它可能會破壞你這種根深蒂固的想法；同時，若你由於看了這本小冊子，而發現自己的想法錯誤，這是不足為奇了。當你看完這本小冊子中關於鈍氣的知識，你會揚棄你以往的想法。

約六十年來，有六種氣體：氦（He）、氖（Ne）、氬（Ar）、氪（Kr）、氙（Xe）和氡（Rn），一直被認為是所有已知元素中的單身漢。而其他的元素，不論在常態是氣體、液體或是固體，都或多或少地能與他種元素化合。可是，鈍氣却不大相同，在化學性質來說，他們避開了其他的元素，同時不與其他元素化合，當然，他們同類間更不會起作用。

他們這種特別的性質，使他們在週期表而贏得了獨特的位置，而且他們還得了「不活潑氣體」或「高貴的氣體」的美名。此外，雖然氬和氙並非真正稀少，可是我們仍然把他們統稱作「稀有氣體」。(註)

這些元素不能組成化學化合物的性質，這種在化學上最為人接受的觀念，一直到一九六二年才被推翻。科學（Science）雜誌的主編阿貝森（Philip Abelson）稱這種發現的科學家是「一群懷疑主義者」。不到兩個月內，他們發現氙的不活潑性質消失了。它也可能在一種化合物中出現，以後氬和氪也成了可化合的元素。直到現在，雖然氦、氖、氬仍然保持其不活潑的特性，可是穩植人心的舊觀念却受到

---

（註：氬是地球上穩定元素中最稀少者。）

了無法復原的傷害。

表 一  
鈍氣在海平面上空氣中的百分比

元素	符號	含量 (體積、百萬分之)
氦	He	5
氖	Ne	18
氬	Ar	9430
氪	Kr	1
氙	Xe	0.1
氡	Rn	$6 \times 10^{-14}$

在第一次宣佈氙化合物發現後，科學家們在觀念上受到相當的刺激。不到一年，在芝加哥附近的阿岡國家科學研究所 (Argonne National Laboratory)，便舉行了一次稀有氣體化合物的研究大會，大約有一百位科學家討論了他們在這方面的研究，而且大約有六十位科學家還作了正式的報告。這次集會後，立刻出版了一本四百頁的書，標題是「鈍氣化合物」，這是多麼令人驚奇的成就，我們必須注意到一年以前甚至一種鈍氣化合物都還不知道呢？由這件事我們可以發



藍姆西爵士 (W. Ramsay)

現，鈍氣化合物的發現是多麼令科學家興奮的事了。

在這本小冊子中，我們將討論到底這些氣體如何失去他們王老五生涯，為什麼今天我們把他們稱爲氦族元素 (Helium group elements) 或惰性氣體 (鈍氣) (Noble gases) 而不再稱作不活潑氣體 (Inert gases)。

## 1. 發現

第一次指出空氣中存在著一部分不活潑的成分是在一七八五年時，卡文狄西 (Henry Cavendish) 所作的空氣實驗，不能把氮完全變成亞硝酸，他的結論是：「假若我們的大氣中有任何不同於其他部分的氣體，……它將不超過一百二十分之一。」這個偉大的結論當時竟被人忽略和忘記了，直到一八九〇年代初期，研究氮的密度時，才再度有人討論這個問題。雷萊 (Lord Rayleigh) 發現由移開大氣中其他已知組成而所得的氮，即「大氣中的氮」，要比由化學方法自氮化合物中所得的氮，即「化學的氮」，密度上稍大一些。爲了解釋這種密度上的差異，許多假說被提出來。其中就有提到「化學的氮」和「大氣中的氮」其密度所以不同是由於二者之中含有其他氣體的假說。在一八九四年，雷萊 (Lord Rayleigh) 和藍姆西 (William Ramsay) 證明了「大氣中的氮」所以較重是由於和一種更重而未爲人知的氣體混合的緣故。這種氣體由於其化學性質不活潑而得了一個名字氬 (Argon) (希臘文表示不活潑，不勤勉之意。)

其他的五種氣體也很快被發現了，在一九〇〇年前後，它們已全被分出和證實了。藍姆西 (W. Ramsay) 和他的助手吹佛斯 (Morris Travers) 在繼續研究氬的時候，使用了新發展液化氣體的方法。地球上大氣層中，含有的主要氣體是氮 78%，氧 21%，氬 1%，它們的沸點有很大差異，(氮  $-195.8^{\circ}\text{C}$ ，氧  $-182.96^{\circ}\text{C}$ ，氬  $-185.7^{\circ}\text{C}$ )，因此它們可以用分餾氣體的方法很方便的提取出來。

當藍姆西 (W. Ramsay) 等在改進他們的分餾技術後，他們發現分餾液態空氣可以得到更多的溫度等級，其中有三個等級中含有從未發現的元素，那就是氖 Neon (希臘文 Neos 新)，氪 Krypto (

希臘文，Kryptos，隱藏的）和氙 Xenon（希臘文 Xenon 陌生人）。

在發現氦 Helium（希臘文 Helios 太陽）的存在，藍姆西爵士也作了主持及指導的工作。這個新元素遠在一八六八年時研究太陽光譜時便被注意了。但是，一直到一八九五年，藍姆西在加熱一種含鈾的礦物（註：Clerite，也被稱作瀝青鈾礦，是產生原子能的原料—鈾的主要來源。）才得到氦，而且也證明了它的存在。氦在這種礦物中是以物理方法而非由化學方法加以固定的。

最後發現的惰性氣體是氡。在一九〇〇年時，一個德國科學家當恩（Friedrich Dorn）發現鐳會放出一種叫鐳射氣（Radium emanation）的氣體，這種氣體後來被叫做 Niton。但是一直到一九二三年開始，被叫成氡（Radon），所有氡的同位素都帶有放射性。

## 2. 存在和製造

空氣是氮、氫、氬、和氦的主要來源，這些氣體目前在商業上的製造方法是分餾液化空氣製造氧，氮後的副產品，每天有數以千噸的空氣被液化，所製造出來的四種鈍氣供給目前的需要。

氦是宇宙中第二豐富的元素；據估計，大約宇宙中有百分之七十六質量的氫，氦有百分之二十三，其他所有元素的總和是百分之一。氦十分輕，它一直由大氣層向外太空逸去，而地殼中同時不斷地放出一些氦，由於二者之間的數量幾乎相等，故現在大氣中氦的濃度沒有改變；同時，由於氦以等量逸去，正足以解釋大氣層中氦稀少的原因。氦可以用分餾空氣的方法製造，但由地殼中取出積聚的氦是更為簡便的方法。

地殼中的氦是由放射蛻變而形成的，因為所有放射性物質當放出  $\alpha$  粒子，就代表氦的產生，我們知道  $\alpha$  粒子是帶了正電荷的一個氦原子核。地球中大部分的氦是由於鈾及釷蛻變所放出來的。

目前，氦是由天然氣井中來提取，那些氣體中含有百分之二的氦。大多數這種生產氦的氣井是在德克薩斯州，阿馬利羅（Amarillo）周圍二百五十英里的區域中。當然，美國的其他地方也有少量生產。從一九五〇年開始，在南非聯邦，蘇聯、加拿大等地陸續發現含氦的

天然氣。在世界其他地方的天然氣及礦泉中所含的氮，少得在經濟上沒有提取的價值。

從天然氣中提取氮時，首先要加以液化，使得氮及氫仍保留在氣態，進一步加壓液化，使得大部分的氮凝聚下來，而留下純度約高達百分之九十八的氮，再作進一步的純化處理，可以使它通過液態氮冷凍的木炭，木炭可以吸收絕大部分的雜質。

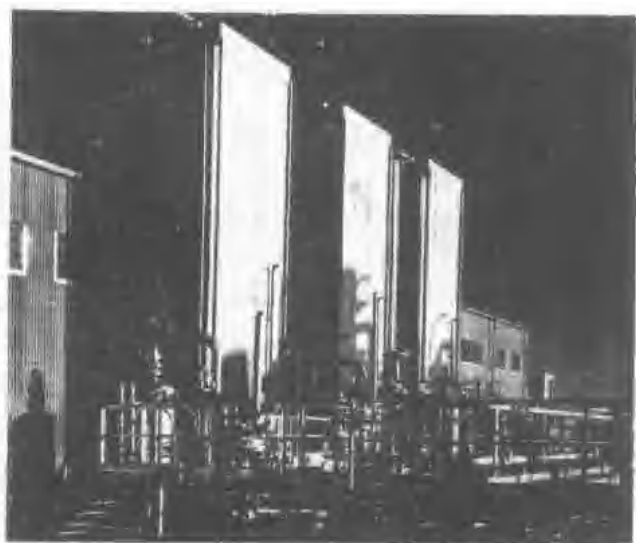


圖1 上圖是隸屬於美國礦物局，而座落在奧克拉荷馬州，凱雅斯 (Keyes) 的氮氣之工廠。圖正中央是「冷箱」(Cold boxes)。

鈍氣中最後一個是氡 (Radon)，是由鐳放射蛻變形成的。通常，一克鐳每天大約可以產生 0.0001 毫升的氡 ( $10^{-7}$  升)。我們必須注意到在今天，一克鐳是可能得到的鐳中佔很大的部分了。氡的半化期很短 (它由鐳所得到最普通的同位素  $^{222}\text{Rn}$  的半化期只有 3.8 天。) 那就是說，大概一半的氡在四天內會消失，而鐳有很長的半化期 (約 1620 年)，因此與鐳接觸的氡會達到一個定值的濃度，也就是說，氡的產生量和消失量將彼此相等。當我們移開鐳以後，由於連續的消失，氡的濃度會很快的減少，在一個半化期 (3.8 天) 以後，只



有一半的氦留下來。兩個半化期以後，留下的將是 $\frac{1}{2}$ 的 $\frac{1}{2}$ ，也就是 $\frac{1}{4}$ 。一個月後留下來的將會少於百分之一。在  $n$  個半化期以後，留下來的量將會是  $(\frac{1}{2})^n$ 。所以我們所能得到氦的多少，取決於鐳的原先持有量。

許多鈍氣的同位素可以由人工製造。由粒子加速器轟擊其他的原子，或由其他人造放射性元素的蛻變，或由核分裂。核分裂是在核反應器中製造氦和氫的。（分裂就是一個重原子分開形成兩個較輕而質量大約相等的原子，加上幾個中子，同時放出巨大的能量。）

### 3. 用途

由於鈍氣的不活潑性質，供應了許多用途的需要。氦及氫，由於豐富的緣故，所以較為便宜，我們把它們用在銲接或鍛鍊金屬時，形成一個不活潑氣體層。鈍氣在電和其他方面的性質，使它們變成充填在許多電子管或雷射中最為理想的氣體。在作這種用途時，它們可以單獨或複合在一起使用。可能我們最熟悉的應用是常見的氖廣告燈。氖單獨存在時，發出紅色的光，其他氣體發出亮度較差的光，氦是粉紅色，氫是藍色，氬是淡藍，氙是藍綠。

氦，由於輕的緣故，在氣球和飛船中作為浮升之用。雖然它比氫重，但是這種重量上的缺陷可以由不燃性完全彌補過來。最近，氦在核反應器中，被用來作冷却的媒介。此外，它也用於潛水呼吸系統中作為稀釋氧之用。氦在血液中的溶解度遠小於氮，因此氮氧的混合氣體對於在壓力下工作的人來說，比空氣要好得多，因為它可以防止一種由氣泡存在於組織及體液中而引起的嚴重疾病，卷曲病或稱潛水病。液態氦是當溫度趨近於絕對零度（ $-273^{\circ}\text{C}$ ）時，唯一能保持液態的物質。因此在低溫（cryogenics）越來越有用。氦可用來作癌症治療時 $\gamma$ 射線的來源。但是，由於核反應器所製造的 $\gamma$ 輻射源更為方便，所以醫學上已很少使用氦了。

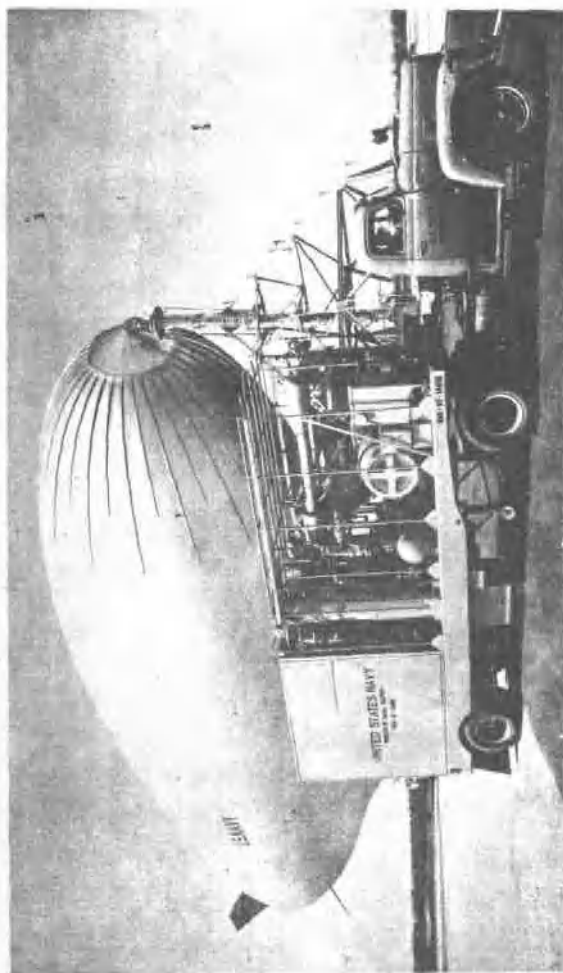


圖 2 一座可以由卡車移動的液化氫氣裝置，它正在為美國海軍的氣球充氣。

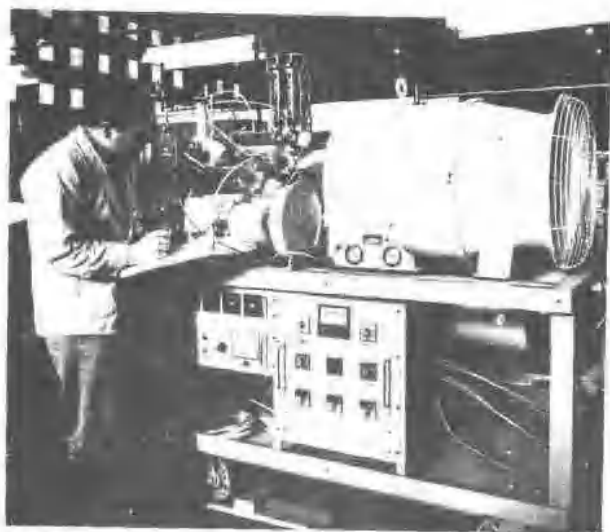


圖3 一位技工正在檢查一套準備裝運的液體氮冷凍機。這組裝置是用於冷卻雷射 (Masers) 及用於太空通訊中的超導磁鐵。

## 二、早期的歷史

### 1. 製造化合物的嘗試

正像其他元素的發現的過程一樣，人類由於要檢查銻氣的化學性質，而發現了銻氣。同時，它們不與其他元素化合的特性也就變得十分突出了。當然，許多人曾嘗試使這類氣體與金屬或非金屬化合。無數的合成技術都用過了，但是沒有一種方法被證明是成功的。雖然，有許多人報告得到了具有化學關係含有銻氣分子的化合物。可惜得很，絕大部分是不足取信的，甚至有一些竟被證明是錯的。

這些實驗科學家中，最接近成功的是兩位美國化學家唐·約斯特 (Don Yost) 及凱伊 (A. Kaye)。在一九三三年時，一位美國科學家鮑林 (Linus Pauling) 預測說氮和氫可望與氟化合。為了試驗這個預測的正確性，約斯特和凱伊在氟與氮或與氫的混合氣體中放電，他們得到了什麼也不能證明的結果。在美國化學學會誌中，他們報告說：「我們沒有證據顯示我們得到了這類化合物。但是，這也並不

表示氟化氫不可能存在。」

另一方面，在鈍氣發現不久以後，人們發現了氟、氫和氫可以形成一種水合物（hydrates）。在水合物中，這些氣體與水分子結合在一起。起初，科學家以為這些水合物是真正的化合物。但是，到後來證明它們不過是一種螯狀結構化合物。在這種螯狀結構化合物中，鈍氣被拘於一個由水構成的結晶框欄中，通常螯狀結構的宿主是水，但一些有機化合物如酚（Phenol）醌（quinol）等也常被用到了。一種化合物構成這種螯狀結構框欄的必要條件是它們的結晶構造中，其間的空隙不能太大，也不能太小。這個洞穴既要大得足以使鈍氣分子存留於其中，又要小得足以拘束鈍氣分子，不讓它們離開。截至目前為止，還沒有化合物的分子足以拘束氫，氮這兩種小原子，所以尚無已知的氫或氮的螯狀結構化合物。附帶的，由於這種現象，我們將氫構成螯狀化合物而將氮分開。

我們所說的螯狀結構化合物，不是真正化學上的化合物。因為這種化合物中不會含有化學鍵。作用於鈍氣原子和其宿主分子間唯一的力是微弱的靜電吸引力，若將這種宿主分子溶於合適的溶劑中，或加熱使沸騰，均足以破壞結晶的框欄。

## 2. 鈍氣為何不活潑

在討論鈍氣為何不活潑之前，我們最好先看看元素之間的關係和元素怎樣與其他元素化合。在一八五二年時，英人，法藍克蘭（Edward Frankland）爵士假設每一種元素都有一定的結合力。現在我們稱這種結合力叫原子價。由於大多數的元素可以和氧或氫化合，所以一種元素的原子價便取決於一個元素原子與氧或氫化合時氧或氫在其中的數目。又由於兩個氫原子與一個氧原子化合成水（ $H_2O$ ）。所以我們令氫的原子價為一而氧的原子價為二。作了這些假設以後，我們知道元素的原子價就是一個元素原子與氫化合時之氫原子數。（或兩倍的氧原子數。）在氨中（ $NH_3$ ），可知氮的原子價為三；在二氧化碳（ $CO_2$ ）中，碳原子價是四。原子價永遠是整數，有些元素不止一種原子價，而最大的原子價是八。

在一八六〇年代的晚期，俄國化學家門得列夫（Dmitri Mendeleev）觀察發現一種很有趣的事實，當把元素依原子量大小排列時，他發現氫後面的第一種元素鋰（Li），原子價是一；而重一點的是鈹（Be），原子價是二，其次是硼（B）原子價是三等等。他繼續觀察，又發現一個原子價的系列 1, 2, 3, 4, 3, 2, 1，累次出現。同時當他依原子量增加垂直排列時，他發現水平列中的元素有令人感到驚異程度的相似點。

這種週期性質，或者叫作再現律，以前也被其他的化學家提過，但是門得列夫作了更大的改進。同時，當依原子量排列時，如果某一元素有著原子價或性質上的不符時，他留下空位，同時預言這些空位將由一些那時尚未發現的元素來填充。他對於預測的工作做到十分精確的程度，預言了那些未被發現元素的性質。



門得列夫像  
(D. Mendeleev)

圖四是一張早期門得列夫所製的元素週期表，這張表是依當時已知的六十三種元素而列出的。以後我們提到元素週期表時，週期表的元素依次作水平方向排列，而相似性質的元素就可在垂直行中出現。

在門氏排列這個週期表時，鈍氣尚未被發現，所以他沒有留下放鈍氣的空位。因為至少一族元素中有一個已被發現時，科學家們才會警覺而留下空位。所以當初氫被發現時，它在週期表上的位置便引起了爭論，由它的原子量它應置於鉀元素附近。而後當氫缺乏化學反應

的活性被發現時，門氏建議有個零價的原子價。而讓它們位於氯及鉀之間的位置；同時他又預測一族不活潑氣體的存在。

**ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.**

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СВОИСТВѢ.

	Tl = 50	Zr = 80	Z = 180.
	V = 51	Nb = 94	Ta = 194.
	Cr = 52	Mo = 95	W = 186.
	Mn = 55	Rh = 104.4	Pt = 197.1
	Fe = 56	Ru = 104.3	Ir = 198.
	Ni = Co = 58	Pd = 106.8	O. = 192.
	Co = 58.4	Ag = 108	Hg = 200.
N = 14			
Br = 80	Sr = 84	Zn = 65.5	Cd = 112
B = 11	Al = 27.5	Y = 68	U = 116
C = 12	Si = 28	Y = 70	Sr = 118
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
O = 16	S = 32	Se = 78.5	Tl = 128.7
F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	I = 127
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85.5
			Cs = 133
			Tl = 204.
			Pb = 207.
			Bi = 208.
			Te = 127
			Sn = 118
			Cu = 63.5
			Fe = 56
			Li = 7
			Ca = 40
			Mg = 24
			Be = 9
			B = 11
			C = 12
			N = 14
			O = 16
			F = 19
			Cl = 35.5
			Br = 80
			I = 127
			At = 210?
			Fr = 210?
			Ac = 210?
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106
			Ag = 108
			Cd = 112
			Hg = 200
			Tl = 204
			Pb = 207
			Bi = 208
			Po = 209
			At = 210
			Ra = 226
			Ac = 210
			Th = 150
			Pa = 150
			U = 116
			Nb = 94
			Mo = 95
			Tc = 98
			Ru = 101
			Rh = 104
			Pd = 106

表 二  
一些元素外圍電子的結構

元素	原子序	電子結構
氫	1	$1s^1$
氦	2	$1s^2$
鉀	3	$1s^2, 2s^1$
鈹	4	$1s^2, 2s^2$
硼	5	$1s^2, 2s^2, 2p^1$
氖	10	$1s^2, 2s^2, 2p^6$
鈉	11	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$
氬	18	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$
鉀	19	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$
鈣	20	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2$
鈦	21	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^1, 4s^2$
鈦	22	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$

和物理上的意義，更重要的是道爾頓的理論不僅可以解釋曾觀察到的實驗結果，而且可以用於預測新實驗的結果。

直到十九世紀末，電子的發現說明了原子本身的可分割性，而且導致了一種“原子是有軌道性”的假設。原子可以看作由具有絕大部分質量的原子核以及循繞著原子核如行星繞日般的電子群所組成。每個電子都帶有一單位的負電荷，而在原子核中有許多細小的質子存在（和電子的數目相同。）每個質子都帶有一單位的正電；就整個原子來說中性不帶電的。

原子序：在一個元素的原子中，質子的數目我們叫作原子序（Atomic Number）；在原子核中，除了質子外，還有不帶電的中子群。中子和質子的質量差不多相等；以比較上言之，電子所具有的質量，小的幾乎可以忽略不計。若有一種元素其原子量為A，原子序為Z，則這個元素的原子核中有Z個質子和A-Z個中子；同時，這個

核在元素狀態時，將由  $Z$  個電子環繞，舉例來說，一個鋰原子的原子量為 7 而原子序為 3，所以鋰的原子核中有 3 個質子和 4 個中子，原子核外繞著 3 個電子。

最輕的元素是氫，其原子序  $Z = 1$ 。每一個漸重的元素隨著大一個的原子序，也就是說它們的質子或電子數，要比前一個元素多一個。依這個次序，第二輕的元素為氦， $Z = 2$ ，一直排下去。較重的元素如鈾  $Z = 92$ ，我們可以想像那種擁擠的情形。許許多多的電子，繞著原子核飛行。幸運地，電子都被限制在一定的殼層 (Shell) 中運行。每個殼層中電子的數目，以及電子增加時的秩序，都可由量子力學來解釋。第一個殼層可容有 2 個電子，第二個殼層可容 8 個，然後是 18 個，32 個……等。可是，不管如何，在最外層的殼層中電子數目不能超過 8 個。

副殼層 (subshell)：殼層本身又可分為許多副殼層，它們稱作  $s, p, d, f$ 。而依秩序向外移動。和殼層一樣，副殼層的電子數目也有一定的限制，每個副層可容電子的最大值在  $s$  是 2，在  $p$  是 6，在  $d$  是 10；在  $f$  是 14。各各不同的殼層我們分別命名由 1 到 7；1 表示最內層，而 7 表示最外層。更進一步的限制是第一殼層中僅有  $s$  一個副層；第二殼層中有  $s, p$ ，兩個副層；第三個有  $s, p, d$ ，三個副層；第四個以後的殼層就都有  $s, p, d, f$ ，四個副層了；這些限制和前面一節中所提到的是相同而不衝突的。我們可以發覺，第一殼層中有 2 個電子可以寫成  $1s^2$ ；第二殼層有 8 個，可寫成  $2s^2, 2p^6$ ；第三殼層有 18 個可寫成  $3s^2 3p^6 3d^9$ 。等等。

電子並不需要依次的充滿殼層及副層，最輕的 18 種元素，其電子是規律地加到殼層上，電子依秩序充滿  $1s, 2s, 3s, 3p$ ，這些副層上。但是，第 19 種元素，新電子並不如我們所預料的充到  $3d$  副層上，相反的，它到了  $4s$  副層的位置上。(這類不規律的問題，可以由考慮能量來解決，依能量的觀點來說，第 19 個電子放在  $4s$  副層中較為有利。) 由這種變化的發生來看，只有在我們瞭解副層的能量關係後，才能寫下元素原子的電子構造。現在我們考慮當電子進入  $3d$  軌道時的情形，我們在前面曾經提過  $3d$  是在  $4s$  之內的，結果當第



三殼層有十幾個電子時，我們並沒有違反那條「最外層至最多只容 8 個電子」的規定。這就是每次發生在 *d* 和 *f* 副層時的情形，它們常常在下一個 *s* 副層已充滿或容有一個電子以後，才慢慢地填上。

現在，我們該考慮原子價的電子理論以及它的一些結論，在一九二〇年左右，許多化學家們發覺元素的化學反應是由於最外殼層的電子所引起的。化合物（分子）是由共用或轉移電子而組成的。在這種結合中，元素的原子中所得或放出的電子就是它的原子價。當然，對參加鍵電子的數目必得有些限制，有一種說法認為元素都希望最外殼層中得到 8 個電子。一種元素的電子構造在外殼層出現 8 個電子時，最為穩定。這種構造；我們稱作完整殼排列（Closed shell）。原子都有調整其電子構造的慾望，所謂調整，就是得到或失去或和其他原子共用電子，以達到其有完整殼的構造。

電子的完整殼排列正好和鈍氣的電子排列相同，故在所有的元素中，僅有鈍氣的六種原子具有最大的穩定性。我們常利用這種性質作為元素電子結構時的簡寫。從表二中，我們可看出鈉的電子構造是  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$  鈉原子較之具完整排列的氖原子（ $1s^2 2s^2 2p^6$ ）要多出一個電子，所以我們以（Ne） $3s^1$  作為鈉原子電子結構的簡寫。相似地，鉀也可以寫成（Ar） $4s^1$ ，銦為（Ar） $3d^1 4s^2$  來表示等等。這種完整殼層的排列稱作核心（core）。

兩個原子若在穩定的核心外，具有相同數目的電子，則它們改變電子構造的趨勢非常相似。也就是說，他們有同樣的原子價，因此具有同樣的化學性質。這是由於觀察週期表，發現同族的元素具有相同外層電子結構而所得到的結論。表三是一個現代的週期表，表現出原子的結構。此外，要注意的一點是不同族的元素，有時具有相同的最外層，例如鈣和鋅的最外層都是  $4s^2$ ，但鈣是（Ar） $4s^2$ ，而鋅是（Ar） $3d^{10} 4s^2$ 。由於完整 *d* 副層的存在，使得鋅有一些特殊性質。凡是 *d*、*f* 副層有電子正在填充中的元素，我們稱作過渡元素（Transition elements）。非過渡元素當然就是那些 *s*、*p* 副層中電子進行填充的元素了。

我們在前面說過，鈍氣有完整的外殼表示說它們既無可予又無可