

元素的故事(二)

元素的種類與週期律

蘇賢錫

國立臺灣師範大學物理系

2-1 前言

科學家已知一切物質均由元素所組成後 50 年的 1860 年，仍然無法知道元素的種類究竟有多少。同時，許多元素能夠如何分類整理，同樣不得而知。

元素的分類方法——週期律，1869 年首次以經驗式定律（亦即經驗律 empirical law）來提倡。後來科學家發現各種元素，認為經驗律的成立不容置疑。然而，其原因得以闡明。元素的分類大致上決定的是，到了 1910 年代的事。本章將敘述元素發現的歷史與週期律的確立。

2-2 元素的種類與整理

1. 元素發現的年代

元素這種想法首次確立時的 19 世紀初葉，科學家知道的元素是大約 20 種。（道耳吞的元素符號只有 20 種）其中包括太古時代就已知的單質金、銀、銅、硫、水銀、以及 18 世紀所發現的元素。此外，還有像鋁那樣，早在古代就已知其化合物明礬 $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ ，科學家相信其中必定含有獨特的元素，卻在 1827 年始得其單質者。

表 2-1 按照年代表示所發現的單質。

18 世紀後半期到 19 世紀末葉之間，單質總數的 $2/3$ 被發現了。這是仰賴於化學分析法等驗出技術的提升，同時多半基於新礦物的發現。到了 19 世紀，礦物結晶特性的測定技術（面角的測定，折射率的決定等）頗有進展，隨著鑛山的開發而新礦物受到確認，在研究其成分的過程中所發現的新元素，為數不少。此外，有人依據元素週期律來預言尚未發現的元素之存在時，科學家更是滿懷著希望去探

表 2-1 單質被發現的年代

年 代	元 素 數	元 素 名 稱
古 代	11	Au Ag Cu Hg C Sn Pb S Fe Bi Zn
17 世紀	3	As Sb P
18 世紀 (前半)	3	Co Ni Pt
18 世紀 (後半)	10	H N Mn O W Te Ti U Mo Cr
19 世紀 (前半)	31	Pd Os Ce Rh Ir Na K Mg Ca Sr Ba B Cl I Li Cd Se Si Ta Br Be Al Zr Y La Th V Er Tb Nb Ru
19 世紀 (後半)	25	Rb Cs Tl In Ga Yb Sc Sm Ho Tm Gd Ge Pr Nd F Dy Ar Kr He Ne Xe Eu Po Ra Ac
20 世紀	5	Rn Lu Pa Hf Re (其他尚有合成者 15 種)

討新元素。

另一方面，例如稀有氣體元素，完全意想不到的一羣元素，在意外的地方被發現了。元素發現的歷史，就人類智慧的歷史而言，饒有趣味，惟因限於篇幅，以下僅就代表性例子來敘述。

2. 元素的整理

到了 1850 年左右，元素的種類已達 58 種，這些單質及化合物的性質也相當清楚了。一般而言，屬於某種概念的構成份子達到相當數目時，便欲將其加以分類與整理，這是人類的本性。

植物、動物、礦物等的研究，起始於其特色的正確記述與分類及整理。元素也是完全一樣，其種類尚少時，分類並不受到重視，但隨著已知元素種類的增多，科學家就開始關心其分類與整理。

1789 年，法國化學家拉瓦錫（Antoine Laurent Lavoisier, 1743 ~ 1794），將當時已知的 30 種元素，根據單質（雖然 30 種中還有不能獲得單質者）及化合物的性質，分為非金屬元素，土類元素〔亦即僅以氧化物的形態而存在的，例

如鋁(當時的名稱是礬土)]，與金屬元素，一共三種。

正式的分類成為話題的是，到了「原子量」的概念已經確立，各元素的相對質量得以正確測定的時候。為了獲得正確的原子量，必須能夠明確區別原子與分子才行。嚴格說起來，正確的原子量成為討論的對象的是，1860年的卡路斯路赫會議以後的事。

3. 週期表的提倡

原子量的概念尚未定型之前，將原子量與元素性質的關係指出來的，確有其人(例如：英國的布拉烏特與德國的狄耶別萊納)。然而，根據正確原子量來嘗試元素性質的整理的是，應該首推法國化學家德香克脫亞與英國化學家牛蘭茲(John Alexander Reina Newlands, 1837 ~ 1898)。

1864年，牛蘭茲指出，按照原子量的順序來指派號碼給元素時，每隔8號出現性質相似的元素，而將其命名為「八行週期律(law of octaves)」。這構想也受到化學家的諷刺，例如：「不是依照原子量，而依照元素符號的英文字母順序來排列時，會出現怎樣的規律？」八行週期律的真正意義，大家不能理解。當時已知的元素只有60種左右，尚未發現的，為數不少，難怪這些規則性無法完全被接受。

4. 門德雷業夫與梅爾

元素的性質與原子量有密切關係，其變化可能有規律，這種想法相當普及時，門德雷業夫與梅爾提倡正確的週期性定律——週期律——與根據週期律來整理的元素表——週期表。這二人被公認為週期律的發現者與週期表的創始者，其理由之中最重要的是，他們(雖然是根據別的事實)確信週期律的存在。

(1) 門德雷業夫的週期表：

俄國化學家門德雷業夫(Mendeleev, 1834 ~ 1907) 1869年發表在俄國物理化學會刊上的週期表，如圖 2-1 所示。與今天的表比較起來，縱橫相反，原子量的數值也不正確。原子量不僅有基於實驗誤差的小差，而且有大的誤差。(例如：鈾U的116與鐳La的94，是在原子價的處理上有錯誤，前者是正確值的大約1/2，後者是大約2/3。)雖然如此，重要的是，他用「？」號來預言他認為尚未發現的元素之存在。

中央一排的中間部分，鋅Zn下方有兩個「？」號。後來發現這些是分別相當於鎩 $_{31}\text{Ga}$ (原子量69.72)與鍮 $_{32}\text{Ge}$ (原子量72.59)。若不考慮這二元素

				Ti 50	Zr 90	? 180
				V 51	Nb 94	Ta 182
				Cr 52	Mo 96	W 186
				Mn 55	Rh 104.4	Pt 197.4
				Fe 56	Ru 104.4	Ir 198
			Ni =	Co 59	Pd 106.6	Os 199
H 1				Cu 63.4	Ag 108	Hg 200
	Be 9.4	Mg 24		Zn 65.2	Cd 112	
	B 11	Al 27.4	? 68	U 116		Au 197
	C 12	Si 28	? 70	Sn 118		
	N 14	P 31	As 75	Sb 122		Bi 210
	O 16	S 32	Se 79.4	Te 128?		
	F 19	Cl 35.5	Br 80	I 127		
Li 7	Na 23	K 39	Rb 85.4	Cs 133		Tl 204
		Ca 40	Sr 87.6	Ba 137		Pb 207
		? 45	Ce 92			
		? Er 56	La 94			
		? Y 60	Di† 95			
		? In 75.6	Th 118?			

圖 2-1

的存在來做成密集表，則鋁 Al 的隔壁是砷 As，而矽 Si 的隔壁是硒 Se，橫向的類似性不會成立。門德雷業夫確信磷 P—砷 As—銻 Sb—鉍 Bi 的類似性，以及硫 S—硒 Se—碲 Te 的類似性，同時對夾雜「？」號的鋁 Al—鈾 U 以及矽 Si—錫 Sn 的類似性也有自信，在「？」號的位置預言兩種未知元素的存在。（Al—U 的類似性是不恰當的想法，但其原因在於當時 U 的性質不大清楚，而且鈾的原子量過小。）

就元素的性質而言，門德雷業夫把重點放在化合物的組成與性質的類似性。例如：就磷 P，砷 As，銻 Sb 的類似性而言，他舉出其氧化物有 X_2O_3 與 X_2O_5 兩種，都是不揮發性固體，而氯化物也有 $XC l_3$ 與 $XC l_5$ 兩種，都是具有相當的揮發性。此外，關於「 $? = 70$ 」的未知元素 Es，他預言其氧化物 EsO_2 將是不揮發性固體，但其氯化物 $EsCl_4$ 將是沸點大約 $80^\circ C$ 的液體。

(2) 門德雷業夫的改良表：

他與下述的梅爾討論之後，再根據改訂過的原子量測定值，1871 年提出其改良的週期表。他把元素分成 8 族，各族又分成兩種副族，分別寫在靠近分界線的左右位置來區別副族。這種形式與今天所用的短週期型一樣。（見圖 2-2）

族	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
氫化物				RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH	
1	H							
2	Li	Be	B	C	N	O	F	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4	K	Ca	?	Ti	V	Cr	Mn	Fe Ni Co
5	(Cu)	Zn	?	?	As	Se	Br	
6	Rb	Sr	?	Zr	Nb	Mo		Rh Ru Pd
7	(Ag)	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
8	Cs	Ba	La	Ce	Di [†]			
9								
10					Ta	W		Pt Os
11					Bi			
12		Hg	Tl	Pb		U		
			Th					
氧化物	R ₂ O	R ₂ O ₂ RO	R ₂ O ₃	R ₂ O ₄ RO ₂	R ₂ O ₅	R ₂ O ₆ RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄

圖 2-2

表的上下方分別舉出氫化物與氧化物的組成，這一點充分反映出他重視化合物類似性的想法。此外，在第 8 週期與第 11 週期之間設有第 9 第 10 兩個週期，遺留許多空欄，這也是其特色之一。這是因為雖然擁有這附近的原子量之元素——稀土元素——諸多報導，但其純度頗多疑問，各元素的位置不能確定的緣故。

(3) 梅爾的週期表：

德國物理學家及化學家梅爾 (Julius Lothar Meyer, 1830 ~ 1895) 看到門德雷業夫的第一篇論文而受到莫大刺激，將自己對元素性質週期性的籠統想法發表成為論文。他根據自己的論文來修正門德雷業夫週期表的一部分，而這想法直接活用在門德雷業夫的第二週期表。梅爾的研究，其特色在於單質性質的定量處理。

圖 2-3 是梅爾的原子體積圖之一例。縱軸是各元素單質 1 莫耳在固體狀態所佔的體積 (以 cm³ 為單位)，而橫軸刻上原子量。在常溫時是氣體的單質 H₂，O₂，N₂ 等，當時不能固化，故不在這圖上。還有，單質不純而數值不正確的部分，用虛線來連接。雖然有這種不完整的地方，這圖卻顯示相當重要的週期性。

曲線的極大值出現在鹼金屬元素，在門德雷業夫表是出現在左端。第 2 族的鹼土元素在於右側的下坡面，而鹵元素在於各巔值左側的上坡面。此外，佔在曲線各部同樣位置的元素，其化合物顯示類似的性質，可以判定為同族元素。

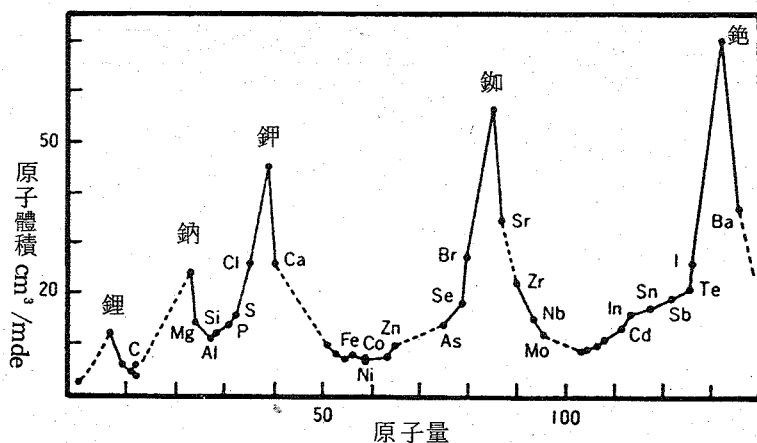


圖 2-3

5. 週期表的完成

門德雷業夫與梅爾二人透過論文來討論，週期律的存在就立即在化學界受到承認嗎？事實不是如此。需要更多人的努力來發現新事實與新構想。其階段可以分成下列三段。

(1) 元素的預言與發現：

門德雷業夫在週期表上到處遺留空欄來預測該處有未發現的元素，並且預言其單質與化合物的性質，結果其性質與所發現的元素性質極其一致，這一點是最有力的證據，促使化學界承認週期律的存在。19 世紀末葉以前，下列被預言的 4 種元素業已發現，於是週期律的存在幾乎可以確定了。

$_{49}\text{In}$ ，銦	原子量 114.8	1863 年發現 (原子量與單質密度在 1860 年代末期始確定)
$_{31}\text{Ga}$ ，鎵	原子量 69.7	1875 年發現
$_{21}\text{Sc}$ ，釷	原子量 45.0	1879 年發現
$_{32}\text{Ge}$ ，鍺	原子量 72.6	1886 年發現

(2) 0 族元素：

週期律的存在受到承認，週期表的有用性已被理解，雖然如此，為什麼有這種規則性，其理由完全不得而知。例如：圖 2-2 中，各族元素的氫化物與氧化物，其組成由 1 到 7 族作連續性變化。然而，像 7 族鹵元素那樣氣態而氧化力強的單質羣後面，緊跟著鹼金屬元素這種柔軟而低融點的金屬單質羣，這實在太不可思議了。

這個問題在 1894 ~ 1898 年氫以下的 5 種稀有氣體元素一齊被發現時，可以得到戲劇性解決，其具體情形，將在 2-3 3 項詳述。無論如何，0 族元素的發現，使週期表朝向完成階段邁進一大步。

(3) 稀土元素：

1794 年，在瑞典南部小村伊得比 (Ytterby) 發現新礦物，而化學家從其中幾種礦物陸續發現新元素，後來的 100 年間左右，化學家不斷地受到這羣元素的困擾。因為大家認為由單一元素而成的氧化物（例如圖 2-2 中的 $+ \text{Di}_2\text{O}_3$ ），將其溶於酸中來分離時，發現原來是含有兩種「新元素」的混合物，並且這種報告接連不斷地出現。

這種問題終告結束的是，進入 20 世紀以後的事。首先，英國物理學家莫色勒 (Henry Gwyn Jeffreys Moseley, 1887 ~ 1915) 給原子序下了正確的定義，指出第 56 號元素鋇與第 73 號元素鉭之間僅能存在 15 種元素（見 2-3 4.(2) 項）。其次，丹麥物理學家波耳 (Niels Henrik David Bohr, 1885 ~ 1962) 根據其理論（見 5-4）來預測；第 72 號元素應該屬於 4A 族的元素，同時指出由第 57 號元素鐳開始的類似元素，其總數應為 15 種。像今天這樣，將類似於鐳的元素——鐳系（稀土）元素——記載在週期表外，這種形式已經定型，週期律不啻具有理論依據，而且其形式也端正了。

2-3 元素的發現

元素的發現有各種有趣的小故事，可以窺看研究人員辛苦努力的一斑。本節僅介紹 4 種代表性元素的發現史。

1 氧

氣體的存在與性質開始引起人類的注意，是 17 世紀初葉的事。研究氣體的性質而發現壓力與體積的關係的波以耳，連他也對氣體的性質也一無所知。當時元素的概念尚未確立，原子與分子的實際存在未被探討，這委實是很難怪。「空氣（今天的所謂氣體）不是只有一種」，1754 年把這一點明確指出來的是英國化學家及物理學家布拉克 (Joseph Black, 1728 ~ 1799)。

當時，「空氣」一詞用以表示地球大氣，也指氣體。例如：鐵釘加上硫酸所發生的氣體（ H_2 ）叫做「可燃空氣」，而木炭燃燒後所得的氣體（二氧化碳 CO_2 ）則叫做「固定空氣」。此外，在密閉容器中燃燒蠟燭後留下來的氣體（氮 N_2 ）叫

做「有毒氣體」。

這種時代，在歐洲偏僻的瑞典一小鎮的藥局，化學家謝勒（Karl Wilhelm Scheele, 1742 ~ 1786）辛勤地做實驗。1772 年，他在塞住瓶口的空瓶中燃燒硫磺，把瓶子倒立在水中拔掉塞子時，發現水進入瓶中占 1/4 左右的體積。遺留下來的空氣與起初的空氣性質不同，在其中不會發生燃燒。這是上述的「有毒氣體」。

此外，他又知道氧化汞與氧化錳經過加熱後可得其他「空氣」，而在這種「火的空氣」（其實是氧）中，燃燒現象比大氣中更加激烈。

他透過各種實驗來顯示，大氣變成「有毒氣體」時所失去的是「火的空氣」，而「火的空氣」加上大約 3 倍量的「有毒空氣」，則其性質與大氣完全一樣。他的研究顯然是表示氧的發現。

然而，其研究報告尚未印好之前（在 1777 年發表），英國約克郡（Yorkshire）新興工業都市里芝（Leeds）的牧師普利斯特利也在瓶中裝入氧化汞，用陽光經過透鏡來照射，予以加熱，得到「好的空氣」（1774 年）。這空氣非常適合於臘燭與炭火的燃燒，以及動物的呼吸，老鼠在這空氣中遠較在大氣中為長壽。他依照當時的「燃素說」〔註一〕，將這好的空氣命名為「不含燃素的空氣」，1775 年發表其研究結果。

換言之，這二人各自用不同的方法來發現完全相同的氣體——氧。就研究成果的發表而言，普利斯特利在先，但研究本身是謝勒在先。在研究方面的資訊不完整的時代，這是不得已的事。研究人員爭取領先地位，今天也往往發生這種問題。刊載研究人員的新研究報告之學術性刊物，普遍有一種習慣，將收稿日期與研究報告一併刊在印好的刊物上。

如此，氧被承認為新氣體。拉瓦錫證實「燃燒就是與氧的化合了」而在近代化學留下一大足跡的是 1777 ~ 1783 年。

2 銻

門德雷業夫所預言的元素，在意想不到的地方發現了。

德國（現在的東德）約阿欣（Joachim）谷，自古就有著名的銀山，主要產物是輝銀礦（主成分是硫化銀（ I ），即 Ag_2S ）。1890 年，結晶形狀不同的新礦物被發現了。由於其密度也與其他銀礦石不同，所以這新礦物得名「阿吉洛鐳」。當時的礦山有設備相當齊全的化學分析室，又因這是新礦物，於是很多人嘗試化學

分析來探究其成分，而其結果如表 2-2 所示。

表 2-2 阿吉洛鐳的組成(%)

元 素	A (%)	B (%)
銀	73 ~ 75	74.72
銻	—	6.93
硫	17 ~ 18	17.13
鐵	少 量	0.66
水 銀	< 0.2	0.31
鋅	少 量	0.22
合 計	93 ~ 94	99.97

表中 A 是不知銻的存在而分析的數據，B 是發現銻後的正確分析數值。由於銀與硫這主成分的含量百分率之和不等於 100，顯然是漏掉某些東西。德國化學家文克勒 (Clemens Alexander Winkler, 1838 ~ 1904) 嘗試一切分離方法，企圖在當時的 60 種左右元素中找出新成分，卻是完全失敗了。後來他假設未知元素的存在，假定這未知元素在分析操作的某一階段揮發掉，於是在氫氣流中加熱礦物，將昇華的部分蒐集起來，再加以各種操作，終於發現新元素銻。

文克勒取出銻的單質化合物，明白其性質之後，他發現其性質非常吻合門德雷業夫所預言的準矽 (eka-Silicon 簡稱 ES)。表 2-3 表示門德雷業夫預言的準矽之單質及化合物的性質，與文克勒實際測出的數據之比較。兩者一致得令人驚奇，成為有力數據，可以證明元素週期律的正確性。

表 2-3 準矽與銻的單質及化合物之性質

性 質	準 矽	銻
原子量	72	72.60
單質密度 (g/cm ³)	5.5	5.35
氧化物的組織	EsO ₂	GeO ₄
氧化物的密度 (g/cm ³)	4.7	4.70
氯化物的組成	EsCl ₄	GeCl ₄
氯化物的沸點	< 100°C	83°C

3. 氫與稀有氣體

大氣的成分是氧與氮，而其比大約 1:4，這是 18 世紀後半葉英國物理學家及化學家卡分地西（Henry Cavendish, 1731 ~ 1810）實際測定以來，衆所熟知的事。經過 100 年左右之後的 1892 年，英國物理學家雷來（Lord Rayleigh 即 John William Strut, 1842 ~ 1919）針對氣體的密度作精密的實驗，發現不同製法所得的氮，顯示稍微不同的密度（見表 2-4）。

表 2-4 製造方法不同所致的氮密度差
（同一容器中所含的氮之質量克數）

A. 由大氣除去氧所得的氮（g）	
以銅的加熱來除去氧	2.3103
以鐵的加熱來除去氧	2.3100
以二價鐵離子來除去氧	2.3102
B. 以化學方法製造的氮（g）	
由一氧化氮 NO	2.3001
由一氧化二氮 N ₂ O	2.2990
由亞硝酸氨 NH ₄ NO ₂	2.2987
由尿素（NH ₂ ） ₂ CO	2.2985

由大氣除去氧所得的氮，其密度不因氧的除去方法之不同而異。由氮化合物製造的氮，其密度也不因原料的不同而異。然而，以前者的方法所得的氣體，其密度比後者大 0.5 % 左右。這差數極小，卻較實驗誤差為大。雷來發表這項結果，請求化學家來解釋這個問題。

英國化學家冉齊（William Ramsay, 1852 ~ 1916）承認這個問題的重要性，遂與雷來共同進行極其困難而且精密的實驗，發現由大氣除去氧所得的氮中含有比氮（N₂）更重的新氣體。這氣體的性質與已知的任何氣體都不一樣，由比熱的測定可知只由一個原子所成〔註二〕。因為不可能有單原子的化合物，所以冉齊斷定這氣體是新元素，於是命名為氫。

這元素與其他任何元素都不能形成化合物。（氫這名稱來自希臘字「懶漢」）不能形成化合物的元素，應該放在門德雷業夫週期表的何處？一時難於整理，但是 1898 年以前，氦（He）、氖（Ne）、氬（Kr）、氙（Xe）等四種氣體陸續在

大氣中被發現了〔註三〕。這些都不會形成化合物。換言之，稀有氣體 5 元素一定是組成週期表上的一族，由其原子量看來，要在鹵素與鹼金屬元素之間。

如此，氫與其同族元素使週期表更加容易理解。不容易造成陰離子的鹵族元素的後面是不容易成為離子的 0 族元素，其次又來了容易成為陽離子的鹼金屬元素，這樣實在太自然了。

4. 鉛

(1) 稀土元素的發現

1794 年，科學家在瑞典南部小村伊得比 (Ytterby) 發現黑色新礦物。名為矽鉍鈧礦 (gadolinite) 的這種礦物，經過分析之後，得知含有未知元素的化合物。自此以後的 100 年間，科學家在矽鉍鈧礦及類似礦物中發現 17 種元素。這些元素的原子量，大部分是 138 ~ 175，另外還包括原子量 54.9 的釷 ($_{21}\text{Sc}$) 與 88.9 的釔 ($_{39}\text{Y}$)。在週期表上，大家同意這兩個元素的位置在 3 族，但原子量較大的其他元素，其位置的所在頗有爭論。到了 20 世紀，雖然含有 0 族的週期表已告完成，但是這種狀態依舊持續。

法國化學家尤邦 (George Urbain, 1872 ~ 1938) 與十數位同事，花費 20 年的時間，從事大家視作純氧化物的氧化鏡 ($_{70}\text{Yb}_2\text{O}_3$) 硝酸溶液的再結晶，而 1907 年終於順利分離新元素鐳 ($_{71}\text{Lu}$)。尤邦認為，更進一步的分離，可能找出新元素。

(2) 原子序的確立

對這個問題提供答案的是，有關原子結構的理論研究。英國的年輕物理學家莫色勒發現元素有獨特的 X 射線譜，證明其波長與元素的原子序之間有簡單的關係 (見 5-3 A(3) 項)。當時，科學家以為原子序是按照各元素原子量的次序而指派的號碼，其意義與按照身高次序指派的號碼沒有兩樣。這種為了整理而指派的號碼，竟然與各元素固有的 X 射線波長有關，這完全是出乎意料的事。

另一方面，大約這時候開始，科學家認為各元素的原子由帶正電荷的粒子 (原子核) 與帶負電荷的電子所組成。不久之後，科學家一致承認，莫色勒的所謂原子序就是相當於原子核內的帶正電荷粒子 (質子) 之數目。

依照原子序的定義，原子量 137.3 的 2 A 族元素鋇 (Ba) 應為 56 號，180.9 的 5 A 族元素鉭 (Ta) 應為 73 號，而其間應有 16 種元素。1910 年，原子序 57 到 72 之間的未知元素只有 61 號 (後來得知 61 號元素不在自然界，而

1947 年利用原子核反應以人工方法製造出來)與 72 號, 因此, 新元素的尋求可以集中在這兩個目標。

(3) 72 號屬於何族?

問題是 72 號元素在週期表上的位置。一種可能性是, 像 71 號元素鐳 (Lu) 一樣, 屬於起自 3 A 族的鐳 (La) 之一羣類似元素 (叫做鐳系元素) 之一。另外一種可能性是, 位於 4 A 族的 40 號元素鈳 (Zr) 下方。這答案也是由理論方面的研究來提供的。丹麥的波耳根據光譜的研究, 描繪出原子內的電子狀態 (見 5-5 A 項), 指出 57 號鐳後面的類似元素系列一共 14 元素即告結束, 而 72 號元素是 4 A 族元素。換言之, 類似於 40 號鈳的元素。

與波耳一起在同一研究所從事研究工作的匈牙利化學家海威西 (Georg von Hevesy, 1885 ~ 1966) 依照這種預測, 以為 72 號元素可能伴隨鈳而產生, 於是將得自鈳礦物的鈳化合物予以仔細分析, 發現一種元素, 其 X 射線譜相當於原子序 72 號的元素。然後, 他將很多氧化鈳變為硝酸鹽, 利用分步結晶法 (fractional crystallization), 順利獲得純粹的氧化鈳。這是 1924 年的事。截至當時, 一般視作純粹鈳化合物的, 其實或多或少含有鈳。由於這兩種元素的性質酷似, 化學家未能看出有其他元素的存在。

大約在同一時期, 瑞典的諾達克等人在鉬 (Mo) 的礦物中發現銻 (Re), 根據 X 射線譜, 確認是屬於 75 號的元素 (見 5-3 A (3) 項)。化學在 17 世紀開始邁入近代化大道以來, 尋找元素這件事一直是化學家的大目標, 但是銻的發現終於使人類在自然界的元素發現史閉幕了。

2-4 人造元素

1 元素會變化

道耳吞的原子說以來, 大家認為原子是「不能再分割的東西」, 同時, 也是「不變的東西」。這就表示從古代傳下來的鍊金術是毫無意義的。另一方面, 原子不是單純的粒子, 而有其內部結構, 這是 19 世紀末葉就被闡明了, 但就在這時候, 科學家又發現一種現象, 顯示原子本身有時也會變化成為別的原子。

(1) 輻射能的發現

1896 年, 法國物理學家貝克列 (Henri Antoine Becquerel, 1852 ~ 1908) 發現, 鈾的礦石放出一種放射線。這就是原子自己放出放射線的現象——輻射

能——的發現。後來，波裔法國物理學家及化學家居里（Marie Curie, 1867～1934）的研究指出，隨着放射線的釋放，某種元素的原子會變化成為其他元素的原子。例如，2 B 族的鐳（ $_{88}\text{Ra}$ ）原子以一定速率變化成為 0 族元素氡（ $_{86}\text{Rn}$ ）的原子，而氡原子更進一步變化成為 6 B 族的釷（ $_{84}\text{Po}$ ）原子。這種事實把道耳吞以來的想法——「原子是不變的基本粒子」，徹底改變了。

(2) 放射線的種類

1899 年，英國物理學家拉塞福（Ernest Rutherford, 1871～1937）研究放射線在磁場中改變方向的情形，查明放射線有三種，即帶有正電荷而質量較大的粒子束—— α 射線，帶有負電荷而質量較小的粒子束—— β 射線，以及不帶電荷的電磁波—— γ 射線（見圖 2-4）。

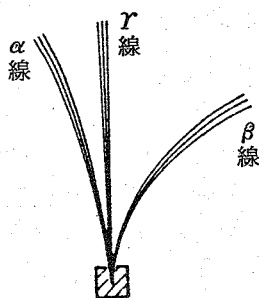


圖 2-4

此外，由各放射線貫穿鋁箔時被吸收的程度，他求出粒子的質量與運動速度。結果顯示， α 射線是氦的二價陽離子 ${}^4_2\text{He}^{2+}$ 的快速流， β 射線是電子的快速流，而 γ 射線是波長極短的電磁波。

(3) 輻射能與原子的變化

輻射能被發現後不久，1902 年拉塞福與英國化學家索第（Frederick Soddy, 1877～1956）主張，輻射能與原子本身的變化現象有關。這時，科學家連原子內部結構與原子核的存在都還不知道。1903 年，冉齊與索第發現，氡（ $_{86}\text{Rn}$ ）放出 α 射線時，可以驗出氦（He），因而證明原子的變化。

原子放出 α 射線， β 射線及 γ 射線而變成其他原子的現象，分別叫做 α 衰變、 β 衰變及 γ 衰變。〔註四〕索第就各種放射性物質來研究原子衰變的結果所產生的原子，而得到表 2-5 所示的定律。〔1913 年，波裔美國物理化學家法洋司（Kasimir Fajans, 1887～1975）也單獨發表這定律，故稱為法洋司·索第定律。〕

輻射能的發現，確實改變了道耳吞以來的化學基礎概念——「元素是不變的。」然而，這也可以說，只不過是在元素的概念加上時間的觀念而已。鐳 ($_{88}\text{Ra}$) 衰變後喪失鐳的性質——例如 2 B 族共同的那種容易造成二價陽離子化合物 RaCl_2 ， RaSO_4 等的性質。可是，在此之前，以鐳的姿態來存在時，它維持 2 B 族的共同性質。鐳衰變改變成氡 ($_{86}\text{Rn}$)，但是氡是 0 族元素，以單原子分子而存在，不容易形成化合物這種性質，繼續維持下去。換言之，放射性元素的原子具有有限的壽命，只有這一點是與其他諸元素不同，在有生的期間，依然是擁有固有性質的基本粒子。

表 2-5 法洋司·索第定律

衰變種類 ⁽¹⁾	原子序的變化	質量數的變化 ⁽²⁾
α 衰變	- 2	- 4
β 衰變	+ 1	0
γ 衰變	0	0

註：(1)發生在自然界的輻射能，只有這三種，但用人工的方法製造的原子核，有顯示其他衰變方式的。

(2)關於質量數，請見 5-3 C 項。

2 原子的人工蛻變

(1)以 α 射線的原子蛻變

既然放出 α 射線的原子會變成其他原子，則用 α 射線來照射其他原子，是否可以把該原子變成別的原子？這種想法非常自然。

1919年拉塞福發現，用 α 射線來照射氮 (N_2) 時，可以生成氫離子 (H^+)——質子。這變化可以寫成如下：



(這時氧原子也同時生成，但他在實驗中沒有驗出)這是用人工的方法來改變原子的首次實驗。

1920年以後，科學家不斷做實驗來「改變原子」。結果他們發現，要改變原子，必須用能量極高的粒子來照射。來自鐳的 α 射線，其能量每一個大約 10^{-12} J (焦耳)。使氮原子變成 He^{2+} 離子所需的能量是 1.3×10^{-17} J，把一個氫分

子 H_2 分解成爲兩個氫原子所需的能量是 $7.2 \times 10^{-19} J$ ，而伴隨化學反應而交換的能量，每一個分子大概這麼多。換言之，要改變原子本身所需要的能量，與一般化學反應相較，高達10萬倍之多。

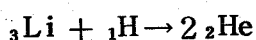
(2)以人工加速粒子的原子蛻變

不必依靠 α 射線這種天然放射線，只要用人工的方法來製造能量比得上 α 射線的高能粒子，用它來轟擊原子，應該也能改變原子才對。

氦離子 He^{2+} ，氫離子 H^+ 等帶電粒子，將其送入具有大電位差的電場，則粒子受到靜電力的吸引而快速運動，因而成爲高動能粒子。例如，在一千萬伏特($10^7 V$)的電場加速氫離子 H^+ ，每一個離子的能量可達 $1.6 \times 10^{-12} J$ 。(質量 $m kg$ 的粒子以 $V m/s$ 的速度運動時，其動能是 $(1/2)mV^2 J$ 。施加高壓來提高運動速度，其能量也隨之增高。)

用這種粒子來轟擊原子，就能改變原子。1920年以後，科學家研究開發了各種粒子加速器。

1931年，英國物理學家柯克勞夫(John Douglas Cockcroft, 1897~1967)與瓦耳吞(Ernest Thomas Sinton Walton, 1903~)發現，用加速到 $10^6 V$ 的氫離子 H^+ 來轟擊鋰時，產生了兩個氦原子。這是純粹用人工的方法來改變原子的首次實驗。



後來科學家明白，這種原子的蛻變是起因於原子核的變化，因而稱爲原子核反應。要表示原子核反應時，須在左邊寫出受照原子的符號與照射粒子，而在右邊寫出照射後所生成的原子。若有別的粒子跳出來，則須加寫在右邊。

就普通的化學反應而言，原子核本身沒有變化，只有周圍電子的狀態改變而已，因此，雖然使用同一名詞「反應」，其內容卻是截然不同。

(3)人造元素

1925年，75號元素鐿(Re)被發現時，也被預言卻未發現的元素是，43, 61, 85, 87號這4種。(關於原子序，請見5-3 A項)。後來科學家明白，這4種元素不存在於自然界。

1937年義裔美國物理學家謝格列(Emilio Gino Segre, 1905~)與伯利耳(C. Perrier)利用迴旋加速器所加速的粒子來照射鉬，首次得到43號元

素。由於這是人工製造出來的元素，命名為 Technetium（技術之意）。後來，61, 85, 87 號各元素也被製造出來，週期表上已經沒有空位了。

3. 超鈾元素

鈾是 1781 年在所謂瀝青鈾礦（pitch blende）的礦物中發現的。起初，科學家以為其原子量是 116，但 1871 年以後求得正確原子量 238，成為原子量最大的元素。其原子序是 92。原子序大於 92 的元素不存在嗎？1940 年以後，科學家不斷利用各種加速粒子來嘗試 93 號以上元素的製造。

(1) 超鈾元素的合成

科學家早已明白，原子內的原子核中含有質子（請見 5-2 B 項），並且推測同時含有另外一種粒子，其質量幾乎相同於質子，卻是沒有帶電。這種粒子就是中子（ n ），1932 年在實驗中被發現。從此以後，科學家廣泛利用中子來進行各種原子核反應的研究。

1940 年以後，科學家不斷用帶電粒子與中子來照射最重的原子——鈾，造出許多原子序 93 以上的原子序。現在大家確認的元素，多達 103 號。這些元素的原子都有放射性，自然而然地發生 α 衰變、 β 衰變等，變成其他元素的原子。換言之，這些原子的壽命是有限的。即使一旦在宇宙的某處生成，也在較短時間內壞掉。雖然如此，在地球上用人工的方法製造了不少這種放射性元素。例如，94 號元素鈾（Pu），可用 Kg 單位來購買。

(2) 核分裂

製造超鈾元素的嘗試，產生了預想不到的副產物。1938 年，德國化學家哈恩（Otlo Hahn, 1879~1968）與司徒拉思曼（F. Strassmann）用慢速中子來照射鈾，企圖製造超鈾元素，結果他們發現，超鈾元素沒有生成，而原子序遠較鈾為小的鋇（ $_{56}\text{Ba}$ ）等好幾種原子生成了。伴隨輻射能或原子核反應而發生的原子序變化，截至當時所知，不是 1 就是 2（見 2-4 A (3) 表 2-5）。重原子的原子核裂開成為幾乎兩半，這種原子核反應叫做核分裂。

科學家明白，不僅是鈾、釷（ $_{90}\text{Th}$ ）與鈾（ $_{94}\text{Pu}$ ）也會發生核分裂。不但如此，超鈾元素中有不受中子等的照射也會自然而然地發生核分裂（叫做自發核分裂），而變化成為原子序很小的原子。這種傾向，原子序超過 100 時比較顯著。原子序 100 以上的原子，其壽命極短，其性質也不大清楚。今後新元素大概不會接連不斷地被製造出來吧。

核分裂發生時，龐大的能量以熱與光的形態而釋放出來。這就是所謂的核能。鈾 ($_{92}\text{U}$) 發生核分裂時，除原子序較小的原子外，又產生快速中子。讓這中子減速下來轟擊鈾，就可以使核分裂接連不斷地發生。這時產生出來的龐大能量，一點點一點點地連續不斷地取出來。這就是原子爐。如果使核分裂突然同時發生，就變成原子彈。因為核能可以提供大量的能量，所以希望研究人員好好利用它來造福人類。

4. 人工放射性同位素

原子核反應的生成物，不僅是自然界不存在的原子核，有時也會生成存在於自然界的同種（換言之，原子序相同）的原子核而質量不同者。例如，鈉是原子量 23 的 11 號元素，但這原子受到中子的照射就可以生成原子的質量稍大的原子核。這原子的性質與通常的鈉原子完全相同。唯一不同的是，會發生 β 衰變而變成鎂。其半衰期是 15 小時，78,000 個中，每秒有 1 個要衰變。這速率不因溫度而變，且鈉單質成為任何化合物都不變。

如此，具有放射性，擁有不同於天然原子量的原子，叫做放射性同位素（radio isotope，簡稱 RI）〔註五〕。命名為同位素的理由是，因為在週期表上與通常的原子佔同一個位置的緣故（見 5-3 B(1)項）。這鈉原子的電子狀態（見表 5-4）與通常的鈉原子完全相同，只是原子核多含 1 個中子而已。通常的鈉原子核由 11 個質子與 12 個中子而成，但這放射性同位素的原子核由 11 個質子與 13 個中子而成。因為質子的數目一樣，所以原子序兩者都是 11。

質子數相同（即原子序相同）而中子數不同，具有這種原子核的原子，叫做同位素。一旦能夠測出各個原子的質量之後（見 5-3 B(1)項），科學家便可證實，即使與輻射能沒有關係的元素，其原子也是質量不同的同位素之集合。這些元素叫做穩定同位素（Stable isotopes）。各種元素之中，氟（ $_{9}\text{F}$ ）、鈉（ $_{11}\text{Na}$ ）、鋁（ $_{13}\text{Al}$ ）、錳（ $_{25}\text{Mn}$ ）、金（ $_{79}\text{Au}$ ）等，其穩定同位素都是只有一種。

這樣看來，元素可以定義為：「具有同數質子的原子核，含有這種原子核的原子，其總稱就是元素。」

2-5 元素的名字

元素的名字有古代以來沿用的，也有發現者想出來的，有各種起源。有人說，學習化學時，感到困擾的是這些元素的名字。今天大家都知道，元素的種類完全由原子序來

決定，既然如此，把元素的名字廢止，改用原子序怎樣？

用原子序來稱呼，或許是很有系統，但是元素的名字深入日常生活的今天，這種辦法似乎不切實際。這好像是用身分證號碼來代替人名一樣。如果號碼可以表示出生年月日與住址，說不定這是有系統的辦法，可是大概沒有人會採用吧。就元素的名字來說，「那所學校的屋頂，用的材料是29號」或「我的項鍊是47號做的」，這種說法大概不會普遍化吧。至於化合物的名字，那就更加棘手了。「今天發生煙霧，8號化6號大量增加了」，這種表達方式未免太不方便了。

要背誦元素的名字與其性質，確實有點麻煩，但元素的名字中，表示該元素性質的，為數不少。名字的來源，大致上可以分為表示性質的，及表示發現經過的，如第6章所示。

自古即知的元素，有的在中途與其他元素混淆的，也有名稱的由來不明的。原則上，新元素的命名，其權利在於發現者。某些元素的命名，也有各種故事。另外，別的研究人員主張他單獨發現而不同國家採用不同名稱，這種情形也有。現在，就104號以上的元素而言，有多數團體各自主張這是他們用人工的方法製造出來的，結果還不能決定名稱。至於103號以內的元素，習慣上均由各國聯合組織起來的國際純粹及應用化學聯合會（IUPAC）來公告其名稱與原子量。（未完待續）

【註一】 燃素說

1703年，德國化學家許大爾（G. E. Stahl）為了說明燃燒現象，假設燃素（phlogiston，希臘字φλογξ是火焰的意思）為物質元素之一。他認為東西的燃燒是其中所含的燃素逃逸的現象。例如，磷燃燒時，磷中的燃素逃逸，留下來的的是不含燃素的磷（今天的化學式是五氧化二磷 P_2O_5 ）。另外，在空氣中加熱鋅時，即使不產生火焰來燃燒，剩下來的也是不含燃素鋅（其實是氧化鋅 ZnO ）。木炭「極其富有燃素」，所以木炭與「不含燃素的鋅」一起加熱時，燃素由木炭移到鋅去。如此，鋅可以恢復燃素，生成金屬鋅，但若在空氣中加熱，則再度把燃素釋放在空氣中。

這種想法是錯誤的，這是18世紀末葉由拉瓦錫證明了，但在這段期間，18世紀的化學家幾乎都支持這種想法。謝勒與普里斯特利也是想用這種錯誤的觀念來說明自己的實驗結果。

【註二】 氣體的比熱

一定量的某物質，使其溫度上升 1 K 所需的熱量，叫做比熱。氣體被加熱時會膨脹，但要測定比熱時，保持一定體積來測出的數值（叫做定容比熱 C_v ，因加熱而壓力增加）與保持一定壓力來測出的數值（叫做定壓比熱 C_p ，體積增大）並不一致，定壓比熱永遠較大。

此外， $(C_p - C_v) / C_p$ 值則與氣體分子總動能及氣體分子上下前後左右運動的動能（叫做平移動能）之比成正比。氣體由單原子所成時， $(C_p - C_v) / C_p$ 應為 5/3。冉齊實際測定氫而得到 1.644，根據這事實即可下定結論：氫是單原子分子。

【註三】 氮的存在

1868 年曾有日全蝕，來自世界各國的觀測隊在印度從事各種觀測。其中包括法國隊的活動在內。進入月亮影子的太陽，其周圍有所謂日冕的火焰狀亮層，而這火焰部分的光譜上，在 576.8 nm 處出現明線。當時已知的地球上各元素的光譜線，沒有一條可以與這明線互相對應，於是科學家認為這是「地球上不存在的新元素」，而命名為氮（He，希臘字 helios 是太陽之意）。換言之，當時的科學家認為，不同於地球上的元素，可以存在於其他天體上。

1895 年，美國地質研究所的希列布朗發現，含有鈾的礦物克列布石，經過加熱後能發生少量氣體。他以為這是氮。冉齊重新做這實驗，並且研究所得氣體的光譜。結果他發現，這光譜與氮或氫不同，卻與先前在太陽的日冕中找到的氮光譜完全一致。換言之，地球上也有氮。後來冉齊又證實，大氣中也有氮。鈾會放出 α 射線（氦離子 He^{2+} ），而多年以來積存的氮一直被封閉在礦物中，後來經過加熱而被釋放出來了。

【註四】 半衰期

任何原子核的衰變程度是一定的。衰變次數較多的，叫做輻射能較強。輻射能的強度，用每秒鐘所衰變的原子核數來表示。

每秒鐘所衰變的原子核數，與當時所存在的該原子核數 N 成正比。

$$-dN/dt = \lambda N$$

（ λ 是該原子核的固有常數，叫做衰變常數）。

積分後可得 $\ln(N/N_0) = -\lambda t$ ($\ln$ 是以 e 為底的自然對數)。 N_0 是時間 t 為 0 時的該原子核數。因為 λ 是一定，所以 N_0 要變成一半所需的時間 $t_{1/2}$ ，可由 λ 來決定，從上式可得 $t_{1/2} = 0.69315/\lambda$ 。 $t_{1/2}$ 叫做半衰期，由於其觀念比較具體，經常用來替代 λ 。

【註五】 自然界的放射性同位素

自然界中，元素的同位素中只有 1 種是有輻射能的——換言之，只有 1 種放射性同位素的元素——一共有 10 種，如鉀(K)，鉀($^{86}_{37}\text{Rb}$ ，半衰期 4.8×10^{10} 年)，鐳($^{138}_{57}\text{La}$ ， 1.12×10^{11} 年)，釷($^{144}_{60}\text{Nd}$ ， 2.4×10^{15} 年)，釷($^{147}_{62}\text{Sm}$ ， 1.05×10^{11} 年)等。這些半衰期都是 10^9 年以上。一般認為地球的年齡是 4.6×10^9 年，因此，半衰期遠較這年齡為短的放射性同位素，即使地球生成當初存在着，也早已統統衰變掉了。

在自然界的放射性同位素中，半衰期短的，也為數不少。這些同位素是半衰期長的放射性同位素衰變的結果而誕生的。例如，天然存在的釷($^{232}_{90}\text{Th}$)，其半衰期是 1.41×10^{10} 年，做 α 衰變而變成鐳的同位素 $^{228}_{88}\text{Ra}$ 。這同位素的半衰期是 6.7 年，做 β 衰變，但不斷由母親 $^{232}_{90}\text{Th}$ 生出來，所以含有釷的礦物中，經常有 $^{228}_{88}\text{Ra}$ 的存在。