

元素周期表 在化學上的應用

周期表是幫助我們了解化學的重要工具，
有了周期表，可使我們容易掌控化學。

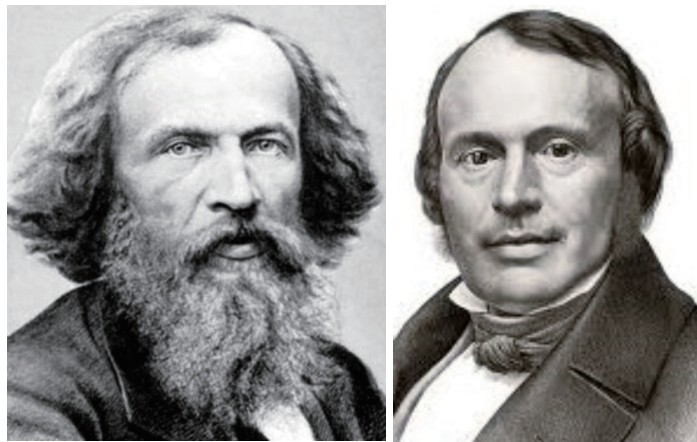
■ 蘇明德

「元素周期表」（簡稱「周期表」）是化學上最重要定律之一，是發掘自然真理及克服自然的重要工具。周期表不僅幫助過化學家發現新元素如 Ga（鎵）、Ge（鍮）等，也曾進而求得許多元素的正確原子量。周期表使元素有了一個合理的分類，成為近代原子理論的堅強基礎。

的確，不論是現在或未來，周期表一直是化學研究上的重要指導準則。歷史告訴我們，無數的化學問題曾藉著周期表的指示與引導而得到解決，這裡介紹幾個著名的例子。

新元素的發現

1869 年是化學界不平常的一年。就在這一年，天才的俄羅斯化學家門捷列夫（Dmitri Ivanovich Mendeleev, 1834-1907）發現了化學上重要的定律—周期表，這是「追捕」化學元素旅途上的一盞明燈。1870 年門捷列夫寫到「根據周期關係的指示……不僅可以指出還缺些什麼元素，還可以很有把握地確定這些尚未被發現元素的特性……」他深信他的第一張「周期表」中所留下的許多空位裡，必有新元素補充進去。當時這些位置之所以空著，並不是因為



發明元素周期表的門捷列夫（左），發現鎵元素的布阿勃德朗（右）。

周期表不僅曾幫助過化學家發現新元素如 Ga（鎵）、Ge（鍮）等，
也曾進而求得許多元素的正確原子量。

	I A																							0											
1	1 H 氫																							2 He 氦											
2	3 Li 鋰	4 Be 鈹																						5 B 硼	6 C 碳	7 N 氮	8 O 氧	9 F 氟	10 Ne 氖						
3	11 Na 鈉	12 Mg 鎂																							13 Al 鋁	14 Si 矽	15 P 磷	16 S 硫	17 Cl 氯	18 Ar 氬					
4	19 K 鉀	20 Ca 鈣	21 Sc 鈷	22 Ti 鈦	23 V 釩	24 Cr 鉻	25 Mn 錳	26 Fe 鐵	27 Co 鈷	28 Ni 鎳	29 Cu 銅	30 Zn 鋅	31 Ga 鎵	32 Ge 鍮	33 As 砷	34 Se 硒	35 Br 溴	36 Kr 氪																	
5	37 Rb 銣	38 Sr 銻	39 Y 鈳	40 Zr 鈷	41 Nb 鈮	42 Mo 鉬	43 Tc 錒	44 Ru 鈷	45 Rh 銑	46 Pd 鈀	47 Ag 銀	48 Cd 鎘	49 In 銦	50 Sn 錫	51 Sb 銻	52 Te 碲	53 I 碘	54 Xe 氙																	
6	55 Cs 銫	56 Ba 鋇	57-71 Lanthanoids 鐳系	72 Hf 鈳	73 Ta 鉭	74 W 鎢	75 Re 錮	76 Os 銱	77 Ir 銲	78 Pt 鉑	79 Au 金	80 Hg 汞	81 Tl 鉍	82 Pb 鉛	83 Bi 鉍	84 Po 鉷	85 At 砹	86 Rn 氡																	
7	87 Fr 釷	88 Ra 鐳	89-103 Actinoids 錒系	104 Rf 鈳	105 Db 鉭	106 Sg 錒	107 Bh 鉬	108 Hs 錒	109 Mt 錒	110 Ds 錒	111 Rg 錒	112 Cn 錒	113 Uut 錒	114 Uuq 錒	115 Uup 錒	116 Uuh 錒	117 Uus 錒	118 Uuo 錒																	
			鐳系元素	57 La 鐳*	58 Ce 鈰	59 Pr 釷	60 Nd 鈳	61 Pm 鉕	62 Sm 釷	63 Eu 鈰	64 Gd 釷	65 Tb 鈳	66 Dy 鈳	67 Ho 鈳	68 Er 鈳	69 Tm 鈳	70 Yb 鈳	71 Lu 鈳																	
			錒系元素	89 Ac 錒**	90 Th 釷	91 Pa 鈾	92 U 鈾	93 Np 釷	94 Pu 鈾	95 Am 錒	96 Cm 錒	97 Bk 錒	98 Cf 錒	99 Es 錒	100 Fm 錒	101 Md 錒	102 No 錒	103 Lr 錒																	

周期表

它們在自然界中不存在，而只是因為尚未發現罷了。

不僅如此，門捷列夫還根據自己發現的周期表，以罕有的準確性做了許多大膽的預言，而鎵（Ga）就是其中的一員。Ga 元素的發現和門捷列夫的光輝的名字連在一起，Ga 是周期表的第一個見證者。門捷列夫當時把 Ga 叫做「似鋁」元素，在周期表上留給它的位置是 31 號。

然而，在當時國際化學界中，門捷列夫所發表的「元素周期表」並沒有引起應有的重視。當時，世界第一流化學家對這絲毫不感興趣的人有之，完全輕視的人有之，根本不知道周期表這回事的人也不在少數。Ga 的發現者列克·德·布阿勃德朗（Paul Émile (François) Lecoq de Boisbaudran, 1838-1912) 就是屬於最後一種人。和以往許多元素的發現一樣，這位科學家也是在摸索過程中偶然發現 Ga 的。

布阿勃德朗找到門捷列夫所預言的「似鋁」元素，是在門捷列夫預言以後的第四

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ВѢСЪ АТОМНОМЪ ВѢСЪ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

	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	Pt=106,4	Os=199.
	Cu=63,4	Ag=108	Hg=200.
H=1	Be=9,4	Mg=24	Zn=65,2
	Cd=112		
	B=11	Al=27,4	?=68
	U=116		
	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	
	?Yt=60	Di=95	
	?In=75,4	Th=118?	

Д. Менделѣевъ

門捷列夫當年發表的舊周期表

年。這個元素的發現確非易事，在這之前，布阿勃德朗從事光譜研究已經 15 年，累積了相當豐富的經驗，也熟悉許多元素的光譜。他認為有些元素所發出的光譜線會根

據一定的排列重複出現，他想用「鋁屬元素」開刀，試試他的觀點是否正確，同時尋找新的元素。

但那時大部分礦石已很少有找到新元素的希望了，他知道要尋覓一種未知的新元素，而且它的量又十分微小，確實是一件難事。他並沒有被困難所擊倒，仍然終日不倦地繼續研究，下定決心，不獲全勝絕不放棄。

1875年，當布阿勃德朗分析來自山上的閃鐵礦（ZnS）時，突然發現一種從未見過的新光譜。這位在光譜分析術上身經百戰的老練專家立即預感到碰到了日夜思念的新元素，經過多次檢驗，證實他發現的是一種道道地地的新元素。為了紀念他的祖國（即法國），就把新元素命名為「Ga」，這是根據法國的古名「佳里爾」（Gallia）而來的。

後來，法國兩個專門生產鋅礦的協會贈送他很多含Ga的礦物，希望他能早日完成分離Ga的工作。布阿勃德朗如獲至寶，他提煉了幾百公斤的粗鋅礦，終於在那年的11月第一次製得了1公克多的金屬Ga。後來，他在法國的一個大工廠裡又提煉了4,000公斤的閃鋅礦，好不容易才製得75公克的金屬Ga。

布阿勃德朗並沒有停止工作，他又找到了Ga重要的物理、化學性質，其中包括比重，測量結果是4.7，然後在巴黎科學院的「報告集」上發表了一篇簡單的報導。他萬萬沒有料到，就在他的文章發表後不久，竟發生一件使他很不愉快而又非常驚奇的事。原來，他收到一封國外寫來的信，事情也就是從這兒開始。

這封信是從俄羅斯寄來的，筆跡是陌生的，信件的署名是「聖彼得堡大學教授

狄米德里·門捷列夫」。布阿勃德朗閱讀了來信之後，他簡直不能相信自己的眼睛。來信的作者首先恭賀他找到了新元素Ga，然後很肯定地告訴他，他所找到的Ga的性質不完全是對的，特別是該金屬的比重不應當是4.7，而是介於5.9到6.0之間。

自尊心使得布阿勃德朗感到憤慨，一個從未看見過純金屬Ga的人，對別人的辛苦勞動的檢測結果竟敢如此挑剔。

但當布阿勃德朗平靜下來之後，對待科學的正確態度畢竟占了上風。他對自己的工作進行了三番五次的檢查，結果使他大為驚訝——門捷列夫是對的！原來，他是用Na（鈉）還原製取Ga的。由於一時疏忽，Ga中的Na物質沒有去除乾淨，因此得到的Ga的質量就輕了（Na的比重才0.97）。經過小心純化過的Ga，測得比重是5.94——正如門捷列夫預言的一樣。

這件事很快地引起了全世界化學家的注意，人們懷著驚奇的心情談論著門捷列夫和他的「周期表」，自然而然也談論到這命運不尋常的元素——Ga。這是科學史上第一次事先預言，且預言成功的一個未知元素的發現。

新元素的發現

同樣地，在1869年，這位在俄國聖彼得堡大學的年輕教授門捷列夫又預言說——必定還有3個化學性質分別和Al（鋁）、B（硼）、Si（矽）相像但尚未被發現的新元素存在，他把它們分別稱為「似鋁」、「似硼」和「似矽」。此後，他在1871年的一篇科學論文中，進一步對它們的原子量、比重等性質做了驚人的預測。據他推算，新元素「似矽」的原子量應該是72左右，比重大約是5.5。

奇怪！一個元素還沒有被發現，門捷列夫居然好像見過似地肯定它一定存在，而且還把它的原子量和比重活靈活現地做了一番預測。他是根據什麼預測的呢？原來門捷列夫是根據他在 1869 年所發表的「周期表」做預測的。那時，他正在編寫普通化學課講義，他認為在當時已發現的元素有 62 個之多，但它們的性質各不相同，所形成的化合物又多，十分複雜繁瑣，要把這些資料敘述得清晰而有系統，必須找出它們內在的聯繫關係。

經過反覆地研究後，他發現如果讓元素按照原子量的遞增排列，把「脾氣」相像的元素編排成一組，然後列成一個表，那麼這個表會清楚地標示出，元素的性質隨著原子量遞增而作周期性變化的規律。具體地說，這個規律在「周期表」中的表現，是排列在同一行上的各種元素都有相同的化學性質。

為了不破壞這個規律，門捷列夫又在「周期表」中留下了若干空格。他認為，這些空格暗示著尚有未發現的元素存在，而這些新元素的性質，可以根據空格在「周期表」中的位置來推測。由於在 Si 的旁邊有一個空格，因此他認為與這個空格對應的新元素應該有與 Si 類似的化學性質，而原子量與比重也可由此推算而出。

究竟這個預言準不準？當時許多人都

不大相信。

到了 1885 年，德國化學家列克·阿·芬克勒 (Clemens Alexander Winkler, 1838-1904) 在一次分析一種含銀礦石時，得到了奇怪的化驗結果。這種礦石化驗所得的成分計有銀、硫、氧化鐵、氧化鋅、汞，可是這些成分總和是 93.04%，而不是 100%。即使反覆化驗，結果總約有 7% 的差距。芬克勒斷定這 7%



發現鍺元素的芬克勒

的成分中，一定有一種新元素，因為他採用當時對於已知元素的分析方法，並不能把它檢驗出來，以致他一直找不到這剩下的 7% 到底是什麼。

經過長期艱苦的工作後，他終於從這種礦石中提取出這個新元素，並給它起了個名字叫「Ge」。Ge 的原文是「日耳曼」(German) 的意思，以紀念他的祖國德國。

當時，芬克勒所提取得到的 Ge 數量很少，因此對 Ge 的化學性質只做了十分粗淺的觀察。他的報告說，Ge 的外貌與 As (砷) 十分相像，有灰色的光澤，在紅熱熔融時，和 Sb (銻) 一樣難以氣化等等。他還認為，Ge 的性質與 Sb 相像，在「周期表」中應該位於 Sb 與 Bi 之間。另一位德國化學家卻提出了不同的意見，他認為 Ge 的性質還是和 Si (矽) 相似。

俄國化學家門捷列夫起先懷疑 Ge 的化學性質與 Cd (鎘) 相似，不久以後他也認為 Ge 可能就是「類矽」元素。科學家們的這些異議，促使芬克勒進一步查究 Ge 的性質。1886 年，芬克勒測定了 Ge 的原子量和比重，得到原子量是 73.32，比重是 5.35，果然和門捷列夫 15 年前用「周期表」預測的幾乎完全相符。Ge 正是過去朝思暮想的「類矽」元素，用周期表再度預言新元素「Ge」的誕生成功！

止震劑的發現

因發明 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 及 CCl_2F_2 而獲得 1937 年度「珀金獎章」(Perkin Medal) 的密得雷 (Thomas Midgley, 1889-1944)，據他本人自述，他對上述二化合物的發現與創造，就是源自於周期表的極大幫助。

開過車的人就知道，汽油在引擎內燃燒時會產生震動現象，阻止了幫浦 (推進器) 壓縮率的提高，因而降低了引擎的效率，於是許多研究者都在找尋止震的物質。在當時的知識只知道，少量的碘溶在汽油內可以增加止震性；油溶性的碘化物有類似的性質；苯胺及若干「乙烷基」 C_2H_5 基代替的氮化合物對汽車止震的功效是 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} < (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ；溴、四氯化碳、硝酸、鹽酸、亞硝酸鹽等化學物加入時，反而增加了汽車的震盪性。

密得雷與他的合作者做了許多次的摸索試驗後，最後認為有必要借助「周期表」來推測可能有效的止震物質。他想既然碘及碘的化合物有止震的性質，很可能周期表 VI A 族內的 Se、Te 元素所形成的化合物也有類似的性質。又因為含 N (屬於周期表的 VA 族) 的許多化合物大都有增加震盪性的趨勢，但是「乙烷基」(C_2H_5 基) 及「苯基」(C_6H_5 基) 的 N 化合物卻有相當的止



發明 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 及 CCl_2F_2 的密得雷

震特性，因而想到「乙烷基」及「苯基」很可能也是有效的原子團。

密得雷便製備 $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 及 $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 化合物，再去試驗它們的止震效果，果如所料，頗有效率。

密得雷又想到碘的化合物有頗佳的止震性，溴則沒有，是不是周期表同一行下部的元素要比上半部的元素有比較好的止震特性呢？就以周期表的 VIA 族為例，是不是含 Te 的化合物比 Se 更有效率呢？於是密得雷又製備 $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 及 $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 二種化合物，實驗結果顯示含 Te 化合物的止震性確實比含 Se 化合物大四、五倍以上。密得雷又製造及試驗含周期表 V A 族的 P、As、Sb、Bi 等元素的類似化合物，但它們的止震性雖較 VIIB 族元素好，卻遠不及含 VIB 族元素的化合物。

密得雷聯想到 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 的止震效率比 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ 及 $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ 高，就很快預測到周期表 IVA 族內的元素 Sn 及 Pb 的化合物可能有最大的止震效率。首先製成的是 $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ，後來滿懷信心地製造出 Pb



汽油內含有止震劑時提高了引擎的效率，使汽油可以更有效、經濟地利用。（圖片來源：種子發）

(C_2H_5)₄，它的止震性比苯胺 ($C_6H_5NH_2$) 大了 120 倍，這個重要的化合物就如此發現與確定了。當汽油內含有 $Pb(C_2H_5)_4$ 時提高了引擎的效率，使汽油可以更有效、經濟地利用。

氯氟化碳的發明

當時，密得雷感覺欲使製冰機能夠普遍應用於各種場所，必須有一種既不燃燒又無毒的冷卻劑。在那時候，沒有一種已知的冷卻劑可以符合這二種條件，科學家一直希望解決這個問題。但還必須具備一個條件，即這冷卻劑有相當高的穩定性。已知氣相、液相二者是容易相互變換，也就是說，冷卻劑的沸點必須介於攝氏 0 度與 40 度之間。

於是，密得雷先在化學文獻上找尋沸點在這中間的化合物，但因當時的舊紀錄無法令人相信 (CF_4 的沸點應是攝氏 - 128

度，而當時紀錄是 - 15 度)。如此一來，密得雷只得依賴周期表來做指導。

首先密得雷發現只有含有周期表右上角元素的化合物才有足夠的揮發性。另外，含 B、Si、P、As、Sb、Bi、Se、I 等元素的化合物不但具有揮發性，又不穩定且帶有毒性，因此不值得考慮。惰性氣體（像 He、Ne、Ar、Kr、Xe）的沸點又太低，留下值得研究的只有周期表裡的幾種元素。有趣的是，一切已知的冷卻劑都是這幾種元素互相化合的產物。

再考慮周期表右邊元素的化合物特性，知道可燃性自右向左減少，毒性自下向上減少，二種減少的趨勢集中在含 F 的化合物上。推測起來，含 F 的化合物應該可能滿足冷卻劑所需要的條件。再考慮 C 與鹵素 (F、Cl、Br、I) 各元素化合物的生成熱，發現其穩定性自 I (碘) 向上而增大，含 F 化合物的穩定性必然沒有問題。

留下要解決的問題只有二個：當時大家都以為 F 化合物很毒（事實上，氣體 HF 的毒性比 HCl 低），究竟該怎麼辦呢？要待製成產品再加以試驗後才能確定；要製造沸點在攝氏 0 度與 40 度之間的 F 化合物是哪一種呢？他繪畫了 Cl_4 、 CBr_4 、 CCl_4 等物的沸點圖，預測 CF_4 的沸點在攝氏 -136 度左右，絕非如文獻上所記載的攝氏 15 度。要使這種新化合物的沸點比 CF_4 高，也要比 CCl_4 （攝氏 76.8）低，便得製造一種化合物含有原子量較輕的 F 元素，又必須含有原子量較大的 Cl 元素。

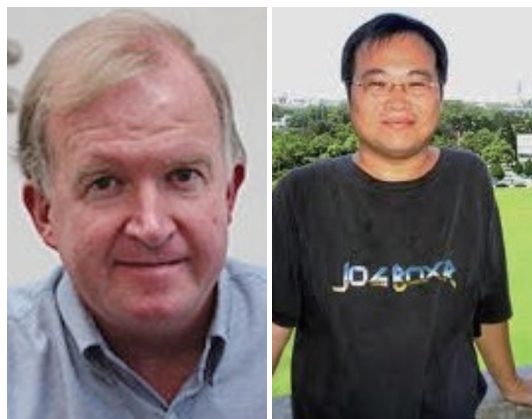
憑著這個原則，密得雷便發明了「氯氟化碳」（ CCl_2F_2 ）。密得雷把這化合物與豬同時放在一個鐘罩內，那動物毫無中毒現象，由此證明這種化合物並無毒性。 CCl_2F_2 的價值很快就被確定，而成為普遍應用的冷卻劑。

五重鍵分子的發現

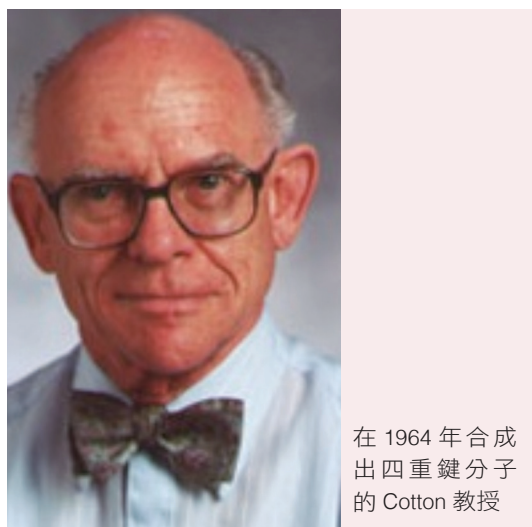
若要問 21 世紀初的國際化學界有哪些重大成就？其中一項可以肯定是「帶五重鍵的化學分子合成成功」，而這個成就正是美國化學家 Power 教授和我國化學家蔡易州教授分別於 2005 年（合成 Cr - Cr 五重鍵，Cr 中文名字：鉻）及 2008 年（Cr - Cr 五重鍵）、2009 年（Mo - Mo 五重鍵，Mo 中文名字：鉬）完成的。

常見的化學分子大多含有「單重鍵」（簡稱「單鍵」）。一個著名含有「雙重鍵」（簡稱「雙鍵」）的分子，就是乙烯（ $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ ）。另一個有名且含有「三重鍵」（簡稱「三鍵」）的分子，就是乙炔（ $\text{HC} \equiv \text{CH}$ ）。

早期的化學家一直認為含「多重鍵」的化學分子只存在於含周期表的第二列元



合成出五重鍵化學分子的 Power 教授（左）和蔡易州教授（右）。



在 1964 年合成出四重鍵分子的 Cotton 教授

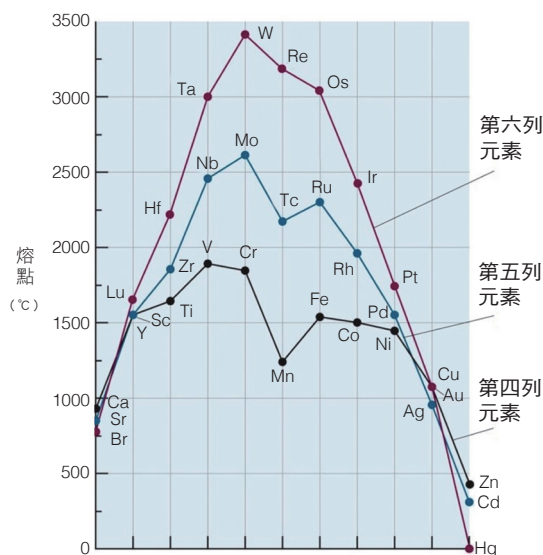
素（即 B、C、N、O、F）的分子裡，含其他元素的分子則不可能有「多重鍵」的出現。到了 1964 年，美國的 Cotton (F.A. Cotton, 1930-2007) 教授成功合成出含有 Re - Re「四重鍵」（簡稱「四鍵」）的 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ （Re 中文名字：銻）分子而轟動全世界。因為這帶給全世界一個新希望，一定還有其他含有「多重鍵」的分子存在，

甚至很可能含到「四鍵」以上，像是含有「五重鍵」（簡稱「五鍵」）的分子。

過了約40年後，這個合成出含「五鍵」分子的願望終於實現了。簡單而言，這也是拜周期表之賜而得以成功合成出含「五鍵」的化學分子。

基本上，物質從硬梆梆的固態轉變為流動性的液態需要加熱，其轉變點的溫度就叫做「熔點」。因此，熔點代表著固體內同類原子和原子間的吸引力大小。也就是說，若原子和原子間的吸引力較大（因此容易形成固體），則其原子和原子間的化學鍵會較強，因此這一原子和原子間的化學鍵較不易斷裂，也使得其化學鍵的鍵長較短。我們已經知道，化學鍵的鍵長是單鍵 > 雙鍵 > 三鍵 > 四鍵 > 五鍵 > ……化學鍵的「鍵強度」（bond strength，又稱「鍵能」）則是單鍵 < 雙鍵 < 三鍵 < 四鍵 < 五鍵 < ……也就是說，化學鍵的鍵長越短，則其化學鍵的鍵能越強。根據這個觀念，再來檢視周期表的第四列過渡金屬元素（Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn）、第五列過渡金屬元素（Y、Zr、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd）及第六列過渡金屬元素（Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg）的熔點大小及高低趨勢可以清楚看到，就同列過渡金屬元素而言，第四列元素中熔點最高的是Cr，第五列元素中熔點最高的是Mo，而第六列元素中熔點最高的是W（中文名字：鎢）。

這使得蔡易州教授直覺認為Cr和Cr元素及Mo和Mo元素間的化學鍵必然很強，強到可使二個原子結合在一起而形成含「五鍵」的化學分子。果不其然，美國



第四列、第五列及第六列過渡金屬元素的熔點圖。

的Power教授和我國的蔡易州教授分別合成出世上首例的含「五鍵」化學分子，因而轟動國際化學界。如今，他們不約而同地正朝向合成W-W「五鍵」分子而努力不懈。

由上面的幾個實例可以清楚了解到，歷史上許多化學問題的解決是直接或間接地經由周期表的幫助與指示才能順利完成。因此，在發掘自然真理或克服自然過程中，只要能有效地掌握與利用這個有力的工具一周期表，最後的成功必然指日可待。

蘇明德
嘉義大學應用化學系