

萬有文庫

第二集七百種

王雲五主編

稀有元素化學

(下)

惲福森 惲魁宏編

商務印書館發行

萬有文庫

第二集七百種

總編者
王雲五

商務印書館發行

公用圖書
愛用

稀有元素化學

(下)

編者 譚福森 譚魁宏

空軍軍官學校圖書館

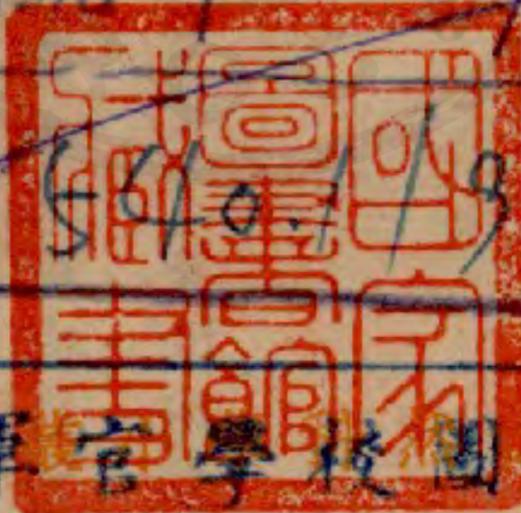
登記號 T00046

類號 540.9734

空軍軍官學校圖書館

登錄號 255

編號 08312/9734



新百武素分專

圖書



第八章

鉬 (Molybdenum), Mo

鎢 (Tungsten), W

鈾 (Uranium), U

此三者均與鉻爲同族之元素。

史略。鉬之西文名 *molybdenum* 由希臘字 *molybdos* 而來。此字爲希臘人稱鉛礦之名，後亦用以稱石墨，又用以稱輝鉬礦 (*molybdenite*)。因此等礦物形狀大抵均相同，且以前以爲輝鉬礦卽爲石墨也。至一七七八年，*Scheele* 將輝鉬礦詳加研究，方知其非爲石墨，於是乃發見鉬。

昔時以爲重石 (*scheelite*) (昔名 *tungsten*) 及鎢錳鐵礦 (*wolframite*) 均爲錫礦。至一七八一年，*Scheele* 研究重石，知其非爲錫礦，乃發見鎢。二年後，西班牙化學家 *Juan, José, and*

Fausto d'Elhujar 又察知錳鐵礦亦非錫礦，於是亦發見錳。錳鐵礦西名又稱 *wolfram*，故錳元素西名亦稱 *wolfram*。

昔時以爲鈾礦 (*pitchblende*) 爲鋅、鐵、或錳礦。至一七八九年，Klaproth 知其不然，於是發見鈾，並定名爲 *Uranium*。此字由 *uranus* (天王星) 而來；*Uranus* 爲 Herschel 在一七八一年發見之行星。

存在 (1) 鈾之普通礦物如下：

輝鈾礦 (*molybdenite*)， MoS_2

鈾鉛礦 (*wulfenite*)， PbMoO_4

鈾灰石 (*powellite*)， CaMoO_4

(2) 錳之普通礦物如下：

錳鐵礦 (*wolframite*)， $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$

重石 (*scheelite*)， CaWO_4

8437
V.2
錳酸錳礦 (hubnerite), $MnWO_4$

方錳鐵礦 (reinite), $FeWO_4$

鉛重石 (stolzite), $PbWO_4$

(3) 鈾之普通礦物如下:

鈾礦 (pitchblende), 大部分爲 U_3O_8

釷鈾鉀礦 (carnotite), $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 8H_2O$

鈾銅礦 (torbernite), $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 24H_2O$

提煉法。

(1) 由輝鉬礦提取鉬法(其一)

將輝鉬礦磨細, 在流通空氣中煅燒, 迨硫全成爲二氧化硫飛去, 而鉬全成爲熱時色黃而冷時色白之三氧化鉬爲止。然後加二當量(N)之氨水於此不純粹之三氧化鉬而沸騰之, 使其溶解, 而成爲鉬酸鉍之溶液; 並加硫化鉍少許, 使所有之銅沈澱。乃過濾, 將濾液蒸發, 使其濃厚, 可得鉬酸



鉍之結晶體。(如再加氨水數滴，然後再加酒精，則結晶體易析出。)

再取此結晶體加硝酸，蒸發至乾，則又成爲三氧化鉍。

(2) 由輝鉍礦提取鉍法(其二)

將輝鉍礦之粉末與硝酸同熱，則硫亦可除去。再將所得不純粹之三氧化鉍用水洗之，再使溶解於氨水中，成爲鉍酸鉍之溶液，然後再按上法處理之。

(3) 由鉍鉛礦提取鉍法(其一)

取鉍鉛礦以稀鹽酸處理之，以除去鐵，鋅等之氧化物，碳酸鹽，磷酸鹽等。再將其洗淨，加濃鹽酸沸騰之；取溶液蒸發，使其濃厚，放冷，使氯化鉛析出；其餘之鉛可再使其成爲硫酸鉛沈澱，以除去之；或將溶液蒸發至乾，再加稀氨水熱之，則鉍成爲鉍酸鉍之溶液，鉛乃成爲不溶解之鹼性氯化鉛；再將溶液過濾，蒸發可得鉍酸鉍之結晶體。

(4) 由鉍鉛礦提取鉍法(其二)

將鉍鉛礦與多硫化鉀同熔；加水於熔融物，則鉍因成爲一種硫鹽 (sulpho salt)，能溶解於水

中；鉛因成爲硫化鉛，不能溶解於水中。再過濾，加硫酸於濾液中，使有酸性，則鉬成爲硫化物析出。

(5) 由錳鐵礦提取錳法（其一）

將錳鐵礦研細，與碳酸鈉及少許硝酸鈉混合同熔，則錳成爲錳酸鈉：



然後加水沸騰之，則錳酸鈉成爲溶液，得與他物分離。再過濾，將濾液蒸發，使其濃厚，放冷，或加酒精，可得錳酸鈉之結晶體。如欲其純粹，可再溶於沸水中，使其再結晶析出。

又將錳鐵礦與氫氧化鈉同熔，亦可得錳酸鈉。熔後，再照上法處理之。

又用他種錳礦，如重石，按上法處理之，亦可得錳酸鈉。

(6) 由錳鐵礦提取錳法（其二）

將錳鐵礦研極細，與濃鹽酸長時間同熱，並不時攪拌。如鹽酸蒸去，須再加鹽酸。迨作用將完全，再加硝酸少許，使鐵氧化，成爲鐵鹽而溶解。此作用須使鐵與錳完全溶解於酸中，褐色粉末變成黃色爲止。此不溶解之物中，含有含水之三氧化錳，未變化之錳鐵礦，及二氧化矽。乃將其濾出，洗

淨，加稀氨水振搖之，則三氧化錫溶解，而成爲錫酸銨之溶液。再過濾，將濾液蒸發，放冷，即可得錫酸銨之結晶體。如再將此結晶體灼熱於空氣中，則得三氧化錫。

(7) 由錫錳鐵礦提取錫法（其三）

將研細之錫錳鐵礦與二倍重量之氯化鈣同熔，約一小時之久，則錫成爲錫酸鈣。然後將已冷之熔融物研碎，加沸水，則鈣鐵錳之氯化物溶解，錫酸鈣不溶解。再將此錫酸鈣濾出，以硝酸分解之，取所得之黃色沈澱灼熱之，即成三氧化錫。又天然之錫酸鈣（重石）亦可用此法分解之。

(8) 由鈾礦或釷鈾鉀礦提取鈾法（其一）

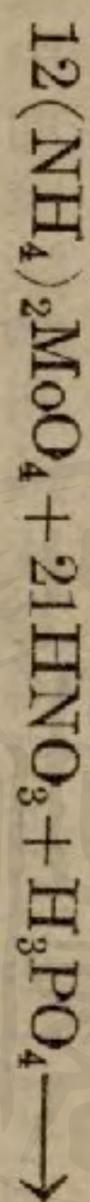
將礦與硫酸及硝酸之混合物同熱至乾，再用水提取可溶之物。取此溶液通以硫化氫，使第二屬各金屬沈澱。再取濾液加硝酸，使其氧化；再加過多氨水，則鈾成爲鈾酸銨之沈澱。再取此沈澱，加含有多量氨水之碳酸銨濃溶液熱之，則鈾溶解。如沈澱中含有釷，則釷仍不溶解。再取此溶液放冷，即有碳酸鈾氧基銨之黃色結晶體析出。如取此結晶體灼熱之，即成八氧化三鈾。

(9) 由鈾礦提取鈾法（其二）

將礦研細，先在流通空氣中灼熱之，以除去硫砷鉬等。然後與過多之碳酸鈉及少許硝酸鈉同熔，再加水及稀硫酸提取可溶之物，則鈾成爲碳酸鈾氧基鈉之溶液。將溶液過濾（濾出之沈澱可供提取鐳之用），再於此溶液中加過多之稀硫酸，沸騰之，即得二鈾酸鈉之黃色結晶沈澱 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

分離法。除上已述及者外，尙有如下：

(1) 使鉬與他金屬分離，最好令其先成爲鉬酸銨之溶液，再加多量濃硝酸及磷酸或磷酸鈉溶液，熱之，則鉬全成爲磷鉬酸銨 (ammonium phospho molybdate) 之黃色沈澱析出：



(2) 鉬與鎢常相混合。欲分離之，可於其混合之含水三氧化物沈澱中，加比重 1.378 之熱硫酸，則三氧化鉬能溶解，而三氧化鎢不溶解。

又於鉬酸鈉與鎢酸鈉之沸騰混合溶液中，加氯化亞錫溶液，則鎢成爲藍色之五氧化二鎢沈

澱，鉬仍留於溶液中。

又將鉬與鎢之混合三氧化物加熱至 250° — 270° ，通以乾燥之氯化氫，則鉬成爲 MoO_3 ，
 2HCl 卽 $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ 而揮發，鎢不成揮發之物質。

(3) 在定性分析系統中鈾屬於鋁屬。當用過氧化鈉及碳酸鈉使鐵屬與鋁屬分離後，可於鋁屬之醋酸溶液中加入磷酸鈉，則鈾成爲磷酸鈾氧基 UO_2HPO_4 之黃白色沈澱，得與他金屬分離。

(4) 鈾之氧化物能溶解於硝酸中。將此溶液蒸發，可得硝酸鈾氧基之結晶體 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。此結晶體能溶於醚中。應用此性質，可使鈾與其他硝酸鹽分離。

檢驗法。

(1) 鉬——磷酸氫鈉鉍珠或硼砂珠含有鉬化合物者，在還原焰中熱時爲深褐色，冷時爲草綠色；在氧化焰中熱時爲黃至褐色，放冷則漸轉黃綠色，終乃無色。

鉬化合物之反應，可供檢驗用者，詳後。

(2) 鎢——磷酸氫鈉鉍珠含鎢化合物者，在氧化焰中無色；在還原焰中藍色；如加有硫酸亞

鐵少許，則呈血赤色。

鎢化合物之反應，可供檢驗用者，詳後。

(3) 鈾——含鈾化合物之磷酸氫鈉鉍珠在氧化焰中，熱時爲黃色，冷則爲綠色。如重行加熱，則綠色能轉深。在還原焰中爲綠色。

鈾化合物有放射性。

鈾之電花光譜有明線甚多；其中有綠色線五，最爲明顯。

鈾化合物之反應，可供檢驗用者，詳後。

獨立金屬之提製法。

(1) 鉬——以鋁冶術將三氧化鉬與鋁粉混合加熱得之。

又將三氧化鉬或鉬之氯化物加高熱於氫氣流中，亦可得之。

又用二氧化鉬與十分之一重量之糖碳置碳坩堝中，加熱於電爐，亦可得之。惟所施電火，在與坩堝接觸部分尙未熔融時，卽須停止；否則所得之鉬含碳。

(2) 鎢——用三氧化鎢(乾燥)一百分,純碳(用石油燒成之碳)十四分,松香二分,混合,置坩堝中,蓋緊,加以 1400° 之熱,可得粉狀之鎢。後再用水淘洗,以除去未起變化之碳及三氧化鎢。

又將三氧化鎢加熱於氫氣流中至 1100° ,亦可得鎢。

又將三氧化鎢與鋅粉混合,加以紅熱;再用鹽酸洗去所成之氧化鋅,用氫氧化鈉洗去未變化之三氧化鎢,亦可得粉狀之鎢。

又將三氧化鎢與鈉混合,置鐵坩堝中加熱,上蓋熔融之食鹽一層。熱畢,用水洗之,再用稀鹽酸洗之,亦可得鎢。

又使熔融之三氧化鎢或鎢酸鹽或鎢酸鹽之溶液電解,亦可得鎢。

(3) 鈾——可用四氯化鈾與氯化鉀及鈉混合,置磁坩堝中,上蓋氯化鉀;此磁坩堝置於石墨坩堝中,而磁坩堝外圍以乾燥之碳粉,加以紅熱,則鈾可還原析出。然後待冷,以水浸之,可得灰色粉狀及塊狀之鈾。

又用八氧化三鈾五百克,與糖碳四十克混合,置於一端封閉之碳管中,熱於電爐,十二分鐘之

久，亦可得鈾；惟所得之鈾含有碳少許（如加熱時間太長久，則含碳更多。）如欲將碳除去，可將其置於內圍以八氧化三鈾之坩堝中，此坩堝再置入內圍以鈦之較大坩堝中（用鈦可阻止氮氣之侵入，）加熱數小時之久，則大部分之碳可以除去。

又用二氧化鈾或三氧化鈾施以鋁冶術，亦可得鈾。

又用氯化鈾與氯化鈉之複鹽（ $UO_2 \cdot 2NaCl$ ）加熱熔融於氫氣流下，以碳作電極，施以電解作用，亦得鈾。

金屬之物理性。

比	熔	比	原			
熱	點	重	子	量	鉬	鎢
0.0141	$2450^{\circ} \pm 30^{\circ}$	10.28	96	184	鈾	鈾
0.0375	$3540^{\circ} \pm 30^{\circ}$	19.1	184	238.14	鈾	鈾
0.02765	1850°	18.33	238.14			

(1) 鉬爲如錫色之金屬，甚硬。其純者有展性如鐵。在電爐中能揮發，其蒸氣能凝爲結晶體。

(2) 鑄鎢 (cast tungsten) 或粉末狀之鎢爲灰色硬脆之金屬，能結晶。純粹鍛鎢 (pure wrought tungsten) 則較軟而韌。鎢在電爐中能揮發。

現時電燈泡中之發光絲，多爲鎢製成，因其物理性相宜且省電也。製電燈泡之鎢，宜用有延性者 (ductile tungsten)。此種鎢之製法，可將粉狀之鎢先壓成小方塊形，然後加熱於氫氣流中，至近熔點，乃以機械將其鎚成條形，再使依次經過由大而小之各種孔模，至成爲細絲狀爲止。

(3) 純粹之鈾爲白色，有結晶性。鈾及其化合物均有放射性（詳第十二章內）
金屬之化學性。

(1) 鉬——於尋常溫度時，鉬在空氣中不易起變化。於紅熱時，表面能受氧化。在 600° 時，則氧化甚速，而生三氧化鉬之昇華物。

鉬於高溫度時，能與水蒸氣相作用，成爲氧化物，而發生氫氣。

粉狀之鉬於常溫時能與氟相作用，而生成能揮發之氟化物；與氯則於暗紅熱時起變化；與溴

則於紅熱時起變化；與碘則甚難起變化。

鉬能與硝酸相作用，生成三氧化鉬。又能溶於濃熱硫酸中，溶液先為藍色，後轉無色，而生成三氧化鉬。

鉬能緩緩與熔融之強鹼相化合，變為三氧化鉬。又能與熔融之氯酸鉀起劇烈之變化。又與熔融之硝酸鉀或硝酸鈉亦易起變化。

鉬能與銅，鋅，鎳，汞，鋁，或鉻等成為合金。鐵鉬 (ferro-molybdenum) 用以製鉬鋼 (molybdenum steel)。鉬鋼比鎢鋼更為堅硬不脆，且受熱性質不變，故宜用以製造鎗，礮，戰艦，機軸，汽鍋，汽車機件等。鉬鋼中含鉬約 10%。鉬鋼又有抵抗強酸之性；例如含鉻 60%，鐵 35%，鉬 2—3% 之合金，遇稀鹽酸，硝酸，及硫酸，甚至沸騰之王水，均能不發生變化。

(2) 鎢——在常溫時，鎢與空氣及水均無作用。在紅熱時，粉狀之鎢能燃於氧氣中，而成為三氧化鎢。在紅熱時，鎢亦能與水蒸氣化合，成為氧化物，而發生氫氣。

鎢於常溫時，能與氟化合，生成能揮發之氟化物。鎢於 250°—300°，能與乾燥純粹氯氣化合，

成爲六氯化鎢；如氯氣中含有水蒸氣或空氣，則鎢成爲氧氯化物。鎢於紅熱時，亦能與溴及碘化合。鎢與熔融之硫及磷作用甚緩；但與硫及磷之蒸氣化合甚速，而成爲硫化物及磷化物。鎢與碳，或硼同熱於電爐中，能生成有金屬光澤極堅硬之結晶化合物。

鎢在常溫時，與鹽酸無作用；但在沸熱濃鹽酸中，表面上能漸生黑色之氧化物。鎢與稀硫酸無作用，與熱濃硫酸能漸漸起變化，成氧化物。鎢與硝酸及氫氟酸，均難起變化；但與此二酸之混合物甚易起作用，而成爲氟化物。粉狀之鎢與王水亦易起作用，生成氧化物。

鎢能溶於熔融之強鹼中，成爲鎢酸鹽，而發生氫氣；又能溶於熔融之鹼金屬碳酸鹽中；又與熔融之硝酸鹽，亞硝酸鹽，氯酸鹽，過氧化物，及酸性硫酸鉀，均能起變化。

鎢能與銅，銀，金，汞，鋁，銻，鉬，鈷等成合金。鐵鎢 (ferro-tungsten) 用以製鎢鋼 (tungsten steel)。製造鎢鋼，乃鎢之最大用途。鎢鋼性韌而硬，故可用以造戰艦，鎗砲，子彈等；又受熱而性不變，故又可用以製車床上之高速工具 (high-speed tools)。製高速工具之鋼，含有鎢 8.5%，鉻 4%，及碳 1.25%。鈷鉻鎢合金 (stellite) 含鈷 75%，鉻 20%，及鎢 5%，性極硬，不生鏽，故可用以造利器。

鎢因有適宜之物理性，又不易起化學變化，故可供作電學器具如電花線圈 (spark coil)，發報電鑰 (sending key) 等之接觸點 (contact point)，比鉑為佳，因鎢之熱傳導性比鉑為大，溫度不致升高也。

鎢之細粉可作以氮與氫製造氨之接觸劑；又可作分解酒精為乙烯 (ethylene) 及水之接觸劑。

(3) 鈾——其粉狀者在空氣中易受氧化；在氧氣中加熱至 170° ，能起燃燒。

粉狀之鈾在常溫時，能分解水；在 100° 時則更速。

粉狀之鈾於常溫時能燃於氟中，而成能揮發之綠色氟化物；加熱於氯氣中至 180° ，能燃燒，而成為四氯化物；在溴蒸氣中於 210° 起燃燒，成為四溴化物；在碘蒸氣中於 260° 起作用，生成四碘化物；在硫蒸氣中於 500° 起燃燒，成為黑色之二硫化物；鈾與氮在 1000° 時易化合，成為氮化物；鈾與碳同熱，易起作用，成為碳化物。

鈾易溶於酸中；溶於稀鹽酸中，成為四氯化鈾，而生氫氣；溶於濃鹽酸中，則成為三氯化鈾；溶於

稀硫酸中，成爲硫酸亞鉬，而生氫氣；溶於硝酸中，成爲硝酸鉬氧基，而發生氧化氮。

鉬能與鐵，錳，鈷，汞，銅，鋁，鉬，鎢等成合金。

鉬之重要化合物。

(1) 鉬之氧化物及氫氧化物——氧化物共有四種，即 MoO ， Mo_2O_3 ， MoO_2 及 MoO_3 是也。前三種爲鹼性氧化物，末一種爲酸性氧化物。此外如 Mo_2O_5 及 Mo_3O_8 乃 MoO_2 與 MoO_3 化合而成者。

(a) 一氧化鉬，或稱氧化亞鉬 (*molybdenum monoxide, or molybdous oxide*)， MoO ——爲紫色粉狀。用鋅與鹽酸長時間作用於熔融或昇華之三氧化鉬，可以得之。

(b) 三氧化二鉬，或稱氧化鉬 (*molybdenum sesquioxide, or molybdic oxide*)， Mo_2O_3 ——

令鉬鹽或鉬酸鹽之鹽酸溶液爲還原劑，如鉀汞齊或鋅所作用，至成黑色，再以氨水處理之，即得含水之三氧化二鉬黑色沈澱。可將此沈澱濾出，以氨水洗之，再以冷水洗之；置真空內硫酸上，使其乾燥；再加熱於無空氣處。又將三氧化鉬加熱於乾燥氫氣中，亦可得三氧化二鉬。

氫氧化鉬， $\text{Mo}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，亦爲黑色，可電解鉬酸鉍之中和性溶液或稀硫酸溶液以製得之；又將二氯化鉬溶液與氫氧化鉀溶液同沸，亦可得之，並發生氫氣。

三氧化二鉬在空氣中能漸漸氧化；不溶解於強鹼及氨水中；其無水者不溶解於酸中，含水者能稍溶於酸中。

(c) 二氧化鉬 (molybdenum dioxide), MoO_2 ——可微熱三氧化二鉬於空氣中得之；又先將三氧化鉬置氫氣流中，加以 470° 之熱，然後再熱於乾燥氯化氫之氣流中，則未變之三氧化鉬可變成結晶之 $\text{MoO}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cl}_2$ 而揮發散出，於是可得純粹之二氧化鉬；又將鉬酸鉍與三氧化鉬同熔，再依次以氫氧化鈉，鹽酸，及水洗之，再以 100° 之熱烘乾之，亦可得純粹之二氧化鉬。爲褐色或紫褐色之結晶粉。

又用鉬酸鉍八克，碳酸鉀十四克，與三氧化二硼七克同熔，再用水浸之，可得深藍色而有紫光之二氧化鉬結晶體。

二氧化鉬加熱至 600° 。於氫氣中，能還原成鉬；於紅熱時，與水蒸氣能化合，成爲三氧化鉬；與

氯化合，能成爲 MoO_2Cl_2 ；遇沸熱硫酸，稍能溶解；在熔融之酸性硫酸鉀中，能漸漸溶解；與硝酸化合，能成爲三氧化鉬；遇硫氰化物，能生紅色；與硫酸鐵亦能化合，而成爲三氧化鉬；結晶之二氧化鉬在硫酸銅溶液中與鋅接觸，表面上能生成銅膜。

有膠鉬 (colloidal palladium) 存在時，尋常商製鉬酸鉍之溶液爲氫所還原，可得 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ 或 $\text{MoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之綠黑色沈澱；如加熱使其乾燥，則放出水分，成爲 MoO_2 。

(d) 五氧化二鉬 (molybdenum hemipentoxide), Mo_2O_5 —— 將鉬酸與二氧化鉬之鹽酸溶液混合，取所生沈澱以氯化鉍之酒精溶液洗淨之，再置於硫酸上使其乾燥，即得褐色之 $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MoO}(\text{OH})_3$ 。又用一克分子量氧氯化鉬鉍 $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$ 之水溶液，加三克分子量之氨，亦可製得此物。此物稍溶於水中，而成爲膠體溶液；不溶於強鹼中；稍溶於氨水中及鹼金屬碳酸鹽之溶液中。

如將上述含水之五氧化二鉬在真空中加熱，或熱於二氧化碳之氣流中，即成紫黑色無水之五氧化二鉬。又將鉬酸鉍與碘化鉀及鹽酸混合加熱，亦可得之。又將 $\text{Mo}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ 加熱，亦可得之。

無水之五氧化二鉬難溶於酸中；如製造時溫度愈高，則愈難溶解。

(e) 八氧化三鉬 (*molybdenum tritetroxide*), Mo_3O_8 —— 令鉬酸溶液為還原劑所用，可得藍色之八氧化三鉬，此物亦稱鉬藍 (*molybdenum blue*)。於鉬酸鉍溶液中加入硝酸，使稍有酸性，再加氯化亞錫，取所生沈澱急速洗淨，以 100° 之熱烘乾之，即得鉬藍。鉬藍溶解於水中，能成為膠體溶液。如將此膠體溶液施以滲透分析 (*dialysis*)，加氯化鉍使水乳膠體 (*Hydrogel*) 沈澱，再將所餘溶液蒸發，可得結晶性之鉬藍。

八氧化三鉬易為硝酸所氧化；易被鹼質所分解，故有酸性；易溶於多數之有機溶劑中，故於其水溶液中加不能與水混合之有機溶劑而振搖之，則其水溶液之藍色消失，而鉬入於有機溶劑中。

(f) 三氧化鉬 (*molybdenum trioxide*), MoO_3 —— 此為鉬之氧化物中最重要者。有天然產者，其製法見前提煉法 (1) 及 (2)。又金屬鉬或他種氧化鉬強熱於空氣中，結果均成三氧化鉬。(參觀前金屬之化學性 (1) 鉬)。

三氧化鉬為白色粉狀，熱時為黃色。受熱至 795° 能熔融，而成為深黃色；冷後，則凝為黃白色。

纖維狀結晶之塊。受極高溫度能昇華，而變成無色薄片狀斜方形結晶體。

三氧化鉬能稍溶於水中。此溶液略有酸性，能使藍色石蕊紙轉紅色。

三氧化鉬加熱於氫氣流中至 300° 。以上，能還原而成為二氧化鉬；至 500° 。以上，乃成金屬鉬。

三氧化鉬與氯化氫之變化，見前分離法(2)。三氧化鉬與沸熱之鹽酸化合，能成爲藍色溶液，並發生氧氣。三氧化鉬與硫酸化合，能成 MoO_2SO_4 。

三氧化鉬與鉀或鈉同熱，能還原而成金屬鉬；與鋅同熱於空氣中，成五氧化二鉬；與鋁同熱於空氣中，成八氧化三鉬。

三氧化鉬能溶解於鹼質中，而成爲鉬酸鹽。

(88) 鉬酸 (molybdic acid), H_2MoO_4 —— 將三分鉬酸鉍溶解於二十分水中，再加同量硝酸 (比重 1.16)，而靜置之，可得 $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之黃色結晶體。此結晶體析出甚緩；如另取其結晶體少許投入，則析出甚易。

如將此種黃色結晶體加以 60° 之熱，或將其溶液以 40° — 50° 之熱蒸發之，可得 H_2MoO_4 或 $MoO_3 \cdot H_2O$ 之白色針狀結晶體。

(h) 膠體鉬酸 (colloidal molybdic acid) —— 如將鉬酸鉍之鹽酸溶液施以滲透分析，則留有黃色之鉬酸溶液；取此溶液蒸發之，則得一種易潮解樹膠狀之物；令此物於硫酸上乾燥後，其實驗式 (empirical formula) 爲 $H_2Mo_2O_7$ 。

(i) 高鉬酸 (permolybdic acid), $HMoO_4$ —— 於鉬酸鹽之酸溶液中加過氧化氫，即生黃色之高鉬酸；又將上述 $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ 結晶體與過氧化氫溶液同熱，亦成。如令此溶液於尋常溫度在真空中蒸發，可得其黃色結晶之粉末。此物遇還原劑，如氯化亞錫及硫酸亞鐵等，則先變爲三氧化鉬，再變成八氧化三鉬。受熱能放出水分及氧氣。

(j) 過鉬酸 (permonomolybdic acid, or ozomolybdic acid), H_2MoO_5 —— 將三氧化鉬置於 25% 過氧化氫溶液中，加熱於水鍋上，再過濾，將濾液於低壓力下蒸至濃厚，可得橙紅色無定形固體之 $H_2MoO_5 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ 。此物能令高錳酸鹽，氧化銀，及次氯酸鹽等還原。遇鹵化氫，能令

鹵素析出。

(2) 鉬酸鹽 (*molybdates*) 及高鉬酸鹽 (*permolybdates*) —— 鉬酸鹽甚為複雜，其種類甚多，可視為三氧化鉬與鹼性氧化物依各種不同比例化合而成。今示其例如下：

正鉬酸鹽，亦簡稱鉬酸鹽 (*normal molybdate*), $R_2O \cdot MoO_3$

二鉬酸鹽 (*dimolybdate*), $R_2O \cdot 2MoO_3$

仲鉬酸鹽 (*paramolybdate*), $5R_2O \cdot 12MoO_3$

三鉬酸鹽 (*trimolybdate*), $R_2O \cdot 3MoO_3$

四鉬酸鹽 (*tetramolybdate*), $R_2O \cdot 4MoO_3$

十鉬酸鹽 (*decamolybdate*), $R_2O \cdot 10MoO_3$

鹼金屬及銨之鉬酸鹽能溶於水中，其他多不溶於水中。

(a) 鈉之鉬酸鹽 —— 正鉬酸鈉，或簡稱鉬酸鈉 Na_2MoO_4 之製法，用三氧化鉬及碳酸鈉依分子量之比混合熔融之，可得其無水者。如將其溶解於水中而蒸發之，可得含 $2H_2O$ 之斜方六面

結晶體。如於 60° 以下蒸發，則得含 $10\text{H}_2\text{O}$ 之柱狀結晶體。此結晶體在空氣中能風化，而成上述含 $2\text{H}_2\text{O}$ 之結晶體。

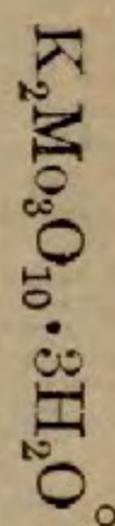
二鉬酸鈉 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ，按照上理製之，惟所用三氧化鉬之量加多一倍。為結晶塊狀，在熱水中能漸漸溶解。

仲鉬酸鈉 $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ 之製法，用適量之三氧化鉬與碳酸鈉或氫氧化鈉之溶液混合，令其自行蒸發得之。受熱則結晶水逐漸放出。

四鉬酸鈉 $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，乃用正鉬酸鈉加適量之鹽酸製得之。能成為有光小晶體，易溶於熱水中。

(b) 鉀之鉬酸鹽——正鉬酸鉀 K_2MoO_4 之製法，與正鉬酸鈉相同。能成四面結晶體，易溶於水中。

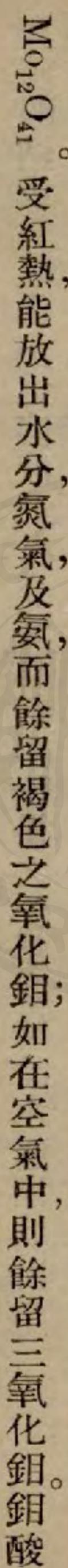
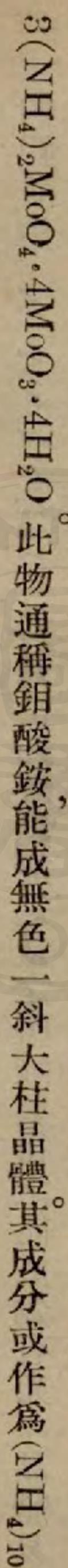
如將三氧化鉬溶於碳酸鉀溶液中，再緩緩滴加鹽酸，加至溶液渾濁為止；然後靜置之，可得仲鉬酸鉀 $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 之一斜柱晶體。此物遇水能分解，而成為絲狀結晶之三鉬酸鉀



(c) 鉬之鉬酸鹽——正鉬酸鉬 $(NH_4)_2MoO_4$ 之製法，可用三氧化鉬與過多之濃氨水同熱得之；將此溶液放冷，或加酒精，則正鉬酸鉬成爲四面柱晶體析出。遇水能分解。

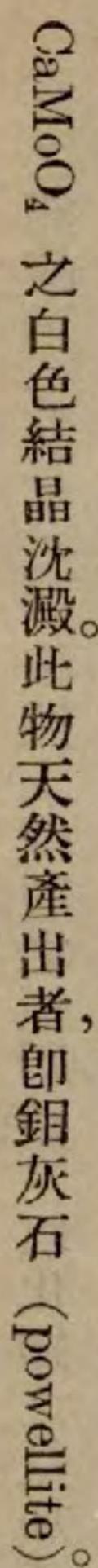
如將上正鉬酸鉬結晶之母液蒸發之，可得二鉬酸鉬 $(NH_4)_2Mo_2O_7$ 之白色結晶粉末。

將三氧化鉬溶解於氨水中，而蒸發之，即得最普通之仲鉬酸鉬 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 或

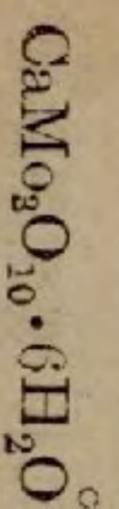


鉬可用以檢查磷酸鹽及砷酸鹽（參觀前分離法(1)）

(d) 鈣之鉬酸鹽——加過多之氨水於普通鉬酸鉬溶液中，再加氯化鈣溶液，即得正鉬酸鈣



如將碳酸鈣與過多之三氧化鉬置水中沸騰之，取其溶液靜置，令其自行蒸發，可得三鉬酸鈣



(e) 鉛之鉬酸鹽——鉬鉛礦 (wulfenite) 即天然之正鉬酸鉛 $PbMoO_4$ 爲橙紅色透明四角板狀及八面形結晶體。其人工之製法，可用鉬酸鈉一分，氯化鉛六分，與氯化鈉四分，同熔於有蓋之坩堝中，即得爲明黃色角錐狀或板狀結晶體。如將鉬酸鹽溶液與鉛鹽溶液相加，則得此物之白色沈澱。

(f) 高鉬酸鹽 (permolybdates)——將熔過之二鉬酸鉀研爲細粉，加過氧化氫之 20% 溶液，則生成橙紅色溶液；再將此溶液靜置數日，即析出高鉬酸鉀 K_2MoO_4 之黃色結晶體。此物易溶於熱水中；如沸騰之，則分解而析出二鉬酸鉀。

將二鉬酸鈉溶解於過氧化氫溶液中，蒸發於真空內，可得高鉬酸鈉， $Na_2MoO_4 \cdot 3H_2O$ 之黃色柱狀結晶體。此物受熱至近 200° ，起始放出氧氣。

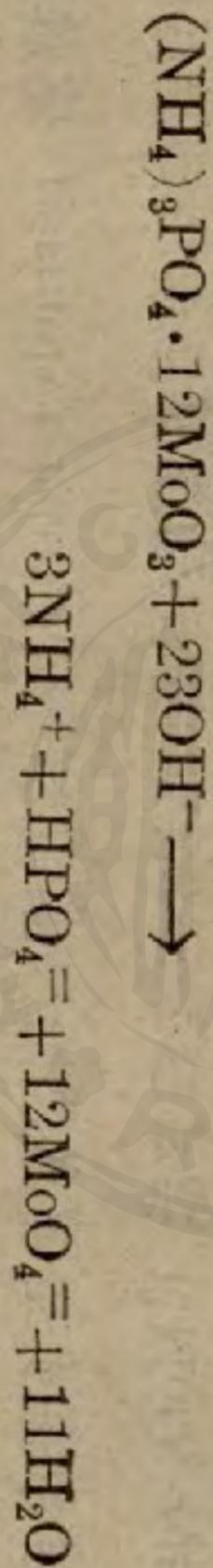
令仲鉬酸銨爲過氧化氫作用，再將生成物於真空中乾燥之，可得高鉬酸銨 NH_4MoO_4 之一斜柱狀結晶體。此物易溶於酒精中。如受熱，則膨脹分解。

(3) 磷鉬酸 (phosphomolybdic acid) 及其鹽類——三氧化鉬能與他種酸性氧化物，如

磷砷硫鉬等之氧化物化合，成爲各種複鉬酸，其最要者爲磷鉬酸。

(a) 磷鉬酸， $P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot 63H_2O$ —— 爲黃色結晶體。製法，用磷鉬酸鉍爲王水處理數次，每次用王水少許即可，將數次所得溶液合併蒸發之，即可得磷鉬酸之結晶體。又可成含有 $22H_2O$ 及 $12H_2O$ 等之結晶體。

(b) 磷鉬酸鉍， $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ —— 製法，見前分離法(1)。爲黃色結晶沈澱，不溶於水中及稀酸中；能溶於過多之磷酸中；又易溶於強鹼及氨水中：



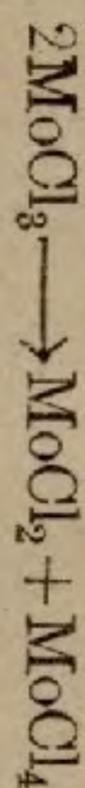
又將磷鉬酸加於含有強酸之鉍鹽溶液中，亦可得磷鉬酸鉍之沈澱。

(c) 其他磷鉬酸鹽 —— 金屬鹽，如鉀，鈉，鉍鹽之強酸溶液遇磷鉬酸，亦能生磷鉬酸鹽之沈澱。有多量之強酸存在時，磷鉬酸不能使重金屬沈澱。

(4) 鉬之氯化物

(a) 二氯化鉬，或稱氯化亞鉬 (molybdenum dichloride, or molybdous chloride),

MoOCl_2 或 Mo_2Cl_6 (分子式)——製法，用三氯化鉬強熱於乾燥二氧化碳之氣流中，即成：



所成之四氯化鉬成氣體飛出，餘留黃色粉狀之二氯化鉬。又令氯氣與大量之二氧化碳混合，通過加熱之鉬上（不可有空氣，）亦可得二氯化鉬。又最佳之法，即令氯化羧基 COOCl_2 之蒸氣通於熱至 $600^\circ - 620^\circ$ 之鉬粉上，即得；然後再以濃鹽酸提取之，使與未變化之鉬粉分離。

二氯化鉬受熱於空氣中，能變成三氧化鉬而昇華；受熱於氫氣中，能還原而成為金屬鉬。

二氯化鉬不能溶於水中；能溶於酒精中及醚中；又能溶於氫鹵酸中，熱硫酸中，及鹼質中。其鹽酸之溶液靜置，能生出淡黃色片狀結晶不溶於水之 $\text{Mo}_2\text{Cl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ；但將鹽酸溶液蒸發之，則析出淡黃色長柱形結晶之 $\text{Mo}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，能溶於水中，酒精中，及醚中。此結晶體在空氣中，能放出氯化氫，而轉為綠色；如將其置於氯化氫之氣中，則仍成黃色。

如於二氯化鉬之鹼溶液中，加以醋酸，即析出 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。如於二氯化鉬之酒

精溶液中，加硝酸銀之酒精溶液，將所生之氯化銀濾去，再於濾液中加醚，即析出 $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4](\text{NO}_3)_2$ 。如將二氯化鉬與氫溴酸同熱，冷後可得 $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之紅黃色板狀結晶體。由此等事實，可證明二氯化鉬中含有 $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4]$ 根。

(b) 三氯化鉬，或稱氯化鉬 (*molybdenum trichloride, or molybdic chloride*), MoCl_3 —— 製法，用純粹之五氯化鉬蒸氣與二氧化碳或氫氣混合，通過 250° 之管中，可得褐紅色結晶粉狀之三氯化鉬。此物在潮濕空氣中，能吸收水蒸氣，發生氯化氫，並生褐色之溶液。如加熱於空氣中，能生先白後紅之絲狀昇華物，而餘留不純粹之二氯化鉬。

純粹之三氯化鉬不能溶於冷水中；如沸騰於水中，能漸成褐色溶液，並能分解。如將三氯化鉬溶解於 $3\text{N} \cdot \text{HCl}$ 中，以水銀作陰極，而施以電解，使其還原，可得三氯化鉬之紅色溶液；又用鉀汞齊使其還原，亦可。

三氯化鉬能與強鹼化合，而成氫氧化鉬 $\text{Mo}(\text{OH})_3$ 。濃硫酸能溶解三氯化鉬，而成藍色溶液；此溶液受熱，即轉綠色。三氯化鉬又易溶於熱硝酸中。

鹽。
三氯化鉬能成 $(\text{NH}_4)_2\text{MoCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{MoCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{MoCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, K_3MoCl_6 等複

(c) 四氯化鉬 (*molybdenum tetrachloride*), MoCl_4 —— 製法見 (a), 成黃色之蒸氣飛出; 令其凝結, 即成爲褐色結晶之粉。又製法, 將二氧化鉬與四氯化碳溶解氯氣之溶液同熱於 250° , 亦可得之。

四氯化鉬與空氣之作用, 似三氯化鉬。加熱於空氣中, 能發生氯氣及氯化氫, 並生黃白色之昇華物; 因空氣中有水蒸氣, 故此昇華物中含有 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ 及 MoO_2Cl_2 。

四氯化鉬遇水能發聲, 大部分成爲褐色溶液。遇酒精及醚, 作用亦同。四氯化鉬能漸漸溶於鹽酸中; 但沸騰之濃鹽酸溶解甚少。四氯化鉬溶於濃硫酸中, 能發生氯化氫, 而成藍綠色溶液。溶於濃硝酸中, 成爲黃色溶液。

四氯化鉬與氯化鉍能成 $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{MoCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之綠色結晶體。

(d) 五氯化鉬 (*molybdenum pentachloride*), MoCl_5 —— 製法, 將鉬或輝鉬礦加熱於

乾燥純粹之氯氣流中，良久，可得五氯化鉬之黑色有光結晶體。其熔點為 194° ，沸點為 268° 。能成爲深紅色之蒸氣。加熱於氫氣流中，能還原而成爲二氧化鉬。在濕空氣中能發煙，轉爲藍綠色，再潮解而漸變成褐色之液；如將此褐色溶液加水稀釋之，能變爲無色溶液。如將五氯化鉬溶解於水中，能生大量之熱，而令水沸騰，並生四氯化鉬，三氧化鉬，及鹽酸。

五氯化鉬能溶於純粹之酒精中及醚中，而成綠色溶液，如有水則轉褐色；又能溶於三氯甲烷中，二硫化碳中，及硝基苯 (nitro-benzene) 中，而成褐色溶液，如有水少許則轉綠色。

在常溫時，氯化氫能使五氯化鉬變爲綠色；鹽酸能溶解五氯化鉬，而生大量之熱；如鹽酸濃而少，則溶液爲綠色；如鹽酸多，則溶液爲紅或紅褐色。硝酸能溶解五氯化鉬，成爲無色溶液。濃硫酸溶解五氯化鉬，先成藍綠色，再漸轉褐色，而終成黃色。

五氯化鉬與強鹼化合，能成 $\text{MoO}(\text{OH})_3$ 。如鹼過多，則成 $\text{Mo}_2(\text{OH})_4$ 及 K_2MoO_4 。

(5) 鉬之硫化物

(a) 三硫化二鉬，或稱硫化鉬 (molybdenum sesquisulphide, or molybdic sulphide),

Mo_2S_3 —— 製法，將二硫化鉬熱於電爐中，可以得之；同時生成之鉬，可用冷稀王水除去之。三硫化鉬能成爲鋼灰色針形晶。在電爐中如受高熱，能分解而成鉬。如熱於硫之蒸氣中，則又成二硫化鉬。

(p) 二硫化鉬 (*molybdenum disulphide*), MoS_2 —— 天然產者即輝鉬礦 (*molybdenite*)。人工製法，即用三氧化鉬與硫同熔，或熱於硫化氫之氣流中，或將鉬酸鉍五十克與硫一百克及碳粉少許混合加熱，均可得之。爲黑色粉狀，頗似石墨。強熱於氫氣中，能還原而成金屬鉬。加熱於空氣中，即成爲三氧化鉬，而發生二氧化硫。加熱於氯氣中，能變爲五氯化鉬。

二硫化鉬與硫酸同沸，能成藍色溶液，而發生二氧化硫。與王水同熱，能成爲鉬酸及硫酸。遇硝酸，亦易受氧化。

(c) 五硫化二鉬 (*Molybdenum pentasulphide*), Mo_2S_5 —— 製法，用含有百分之二十以上硫酸之鉬酸鉍溶液，加鋅使其還原；俟成爲深紅色，乃加水稀釋之，過濾，於濾液中通入硫化氫至飽和，即得 $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之褐黑色沈澱。可再將其濾出，先以熱水洗之，再以酒精洗之，再振搖

於二硫化碳中數次，再以醚洗之；然後以 68° — 75° 之熱使其乾燥。如熱至 135° — 140° ，能放出一分子水；如溫度再高，即分解。如在二氧化碳之氣流中小心加熱，能成黑色無水之 Mo_2S_5 。

含水之五硫化二鉬能溶於硫化鹼金屬之熱溶液中，成爲紅色溶液；冷後，有橙色之沈澱析出。

(d) 三硫化鉬 (molybdenum trisulphide), MoS_3 —— 製法，將硫化氫通於鉬酸鹽濃溶液中，再加稀鹽酸熱之，即得。又將鉬酸鹽與硫化銨同沸，再加稀硫酸，亦得。爲紅褐色膠狀沈澱，乾後即成爲黑褐色之粉。加熱於無空氣處，能分解而成爲二硫化鉬及硫黃。高熱於氫氣中，能還原而成爲金屬鉬。

三硫化鉬能溶於氫氧化鉀之濃溶液中。與鹼金屬之硫化物化合，能成爲能溶解之硫鉬酸鹽，例如 K_2MoS_4 。

(e) 四硫化鉬 (molybdenum tetrasulphide), MoS_4 —— 製法，用二鉬酸鉀溶液，通硫化氫至飽和，而蒸發之，先得血紅色柱狀結晶之五硫鉬酸鉀 $KHMoS_5$ ；再以稀鹽酸處理五硫鉬酸鉀，得紅褐色粉狀之五硫鉬酸 H_2MoS_5 ；再將五硫鉬酸洗淨，加熱至 140° 。於封閉之器中，即得褐黑

色粉狀之四硫化鉬。此物極易潮解。遇硫化鹼金屬之溶液，能溶解而成爲五硫鉬酸鹽。
鉬酸鹽之反應。

鉬之化合物，以鉬酸鹽爲普通。

(1) 鹼金屬鉬酸鹽之濃溶液遇稀酸，卽生鉬酸之白色沈澱。此沈澱能溶於過多之酸中。

(2) 鉬化合物些許，與濃硫酸一滴蒸發至近乾，現深藍色。如有氧化錫或五氧化二錒存在，則當先加磷酸蒸發至乾，然後再與濃硫酸同熱。

(3) 鉬酸鹽之酸性溶液遇硫化氫，先轉藍色，再緩緩生出三硫化鉬之褐色沈澱。此沈澱能溶於鹼金屬及銨之硫化物溶液中，成褐色溶液。如於此溶液中再加酸，則三硫化鉬又復析出。三硫化鉬與濃硝酸化合，能成爲白色之三氧化鉬。

(4) 於含有鹽酸或硫酸之鉬酸鹽溶液中加鋅，使其還原，則溶液先轉藍色，再轉綠色，而終成褐色。如用他種還原劑，如氯化亞錫，硝酸亞汞等，其變化亦同。

如於鉬酸鹽之中和性溶液中加入硝酸亞汞，則有鉬酸亞汞之黃白色沈澱析出。此沈澱能溶於

硝酸中。

於鉬酸鹽之中和性或微酸性溶液中加入亞硫酸，使其還原，則溶液轉藍色。如溶液之酸性太強，則不能還原。

於鉬酸鹽之酸性溶液中加入硫酸亞鐵及硫酸，使其還原，則溶液轉藍色後，不再變色。

(5) 於鉬化合物之酸性溶液中，加硫氰化鉀 $KCNs$ ，再加鋅或氯化亞錫，即生血紅色，因有硫氰化鉬生成也。如有磷酸存在，亦能發生此變化，此乃鉬與鐵不同之處。如加醚振搖之，則硫氰化鉬為醚所吸收。如有酒石酸存在，能阻止此種紅色之生成。

(6) 於鉬酸鹽溶液中加入濃硝酸，再加磷酸或磷酸鈉溶液數滴，熱之，即生黃色之結晶沈澱
(參觀前分離法(1))

用砷酸或砷酸鹽溶液，以代磷酸或磷酸鹽，其結果亦相同。

(7) 於鉬酸鹽溶液中，加含有鹽酸少許之亞鐵氰化鉀溶液，即生紅褐色沈澱。

(8) 將鉬酸鹽之溶液於水鍋上蒸乾，加濃氨水少許，再加過氧化氫，即生紅色。如再將其蒸乾，

再加硫酸或硝酸，即生黃色之高鉬酸。

(9) 先取氫氧化鉀之純粹酒精溶液，加過多之二硫化碳，振搖之，至二硫化碳不能再溶解為止；取此溶液，滴加 30% 醋酸，加至略有黃色渾濁為止。然後將此試藥滴加於鉬化合物之溶液中，即生深紅色。此紅色之物質易被醚或三氯甲烷所吸收。

鎢之重要化合物。

(1) 鎢之氧化物——其最要者如下：

(a) 二氧化鎢 (tungsten dioxide), WO_2 ——製法，將三氧化鎢加暗紅熱，而通以氫氣，可以得之；如溫度太高，則生金屬鎢；溫度太低，則生藍色之氧化物（見下）。又用三氧化鎢或鹼金屬之鎢酸鹽，加稀鹽酸及鋅，使其還原完全，亦可得之。又令四氯化鎢為水所作用，則二氧化鎢漸漸沈澱析出。

二氧化鎢為紅褐色結晶粉狀。其初製成之乾燥者在空氣中能自行燃燒。如令其在氫氣中放冷至二十四小時，則遇空氣不發生變化。若加熱於空氣中，則易起燃燒，而成為三氧化鎢。用濕法所

製成之潮濕者，在空氣中能受氧化，而轉藍色。

二氧化錳遇氧化劑，即成爲三氧化錳。其用濕法製成者，能稍溶於鹽酸或硫酸中，成爲紅色溶液；如加熱，則溶液變爲紫色，更能分解而生藍色之氧化物。二氧化錳能溶於氫氧化鉀溶液中，成爲錳酸鉀，並放出氫氣：



二氧化錳爲強有力之還原劑；如加熱於二氧化碳中，則二氧化碳還原，成爲一氧化碳；硝酸銀之氨水溶液遇之，即還原成銀；氯化銅及氯化汞溶液遇之，即還原成爲氯化亞銅及氯化亞汞。

(b) 三氧化錳 (tungsten trioxide), WO_3 —— 製法見前提煉法(6)及(7)。有天然產出者，名錳黃土 (tungstic ochre, or wolframine)。

三氧化錳爲黃色粉狀；受熱能變深橙色，冷則復爲黃色。曝於日光中，能轉帶綠色。不溶於水中。其結晶體之製法，可用錳酸鈉與碳酸鈉之混合物灼熱於氯化氫之氣流中，則得綠色柱晶體之三氧化錳。又用錳酸與硼砂混合，加熱於磁管中，亦可得之。

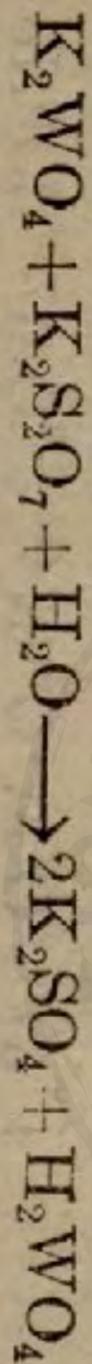
三氧化錫加強熱於氫氣中，能逐步還原，先變為藍色氧化物，再變為褐色氧化物，終乃成爲金屬錫。三氧化錫與碳，鈉，鋅等之變化，已見前獨立金屬之提製法(2)。

三氧化錫加熱於氯氣中，即成爲黃色之二氧二氯化錫 WO_2Cl_2 。於 $50^\circ - 60^\circ$ 。能溶於濃氫氟酸中，而成爲氧氟化錫。在鹽酸，硫酸，硝酸，及王水中，均不生變化。熱於硫化氫中，能成爲硫化物。與酸性硫酸鉀同熔，能成爲錫酸鉀。與強鹼或鹼金屬碳酸鹽同熔，亦成錫酸鹽。在鹼質或鹼金屬碳酸鹽之濃溶液中，能溶解而成爲錫酸鹽。

三氧化錫與焦硫酸鉀 (potassium pyrosulphate) 同熔，亦成錫酸鉀：



如有過剩之焦硫酸鉀，則又起變化如下：

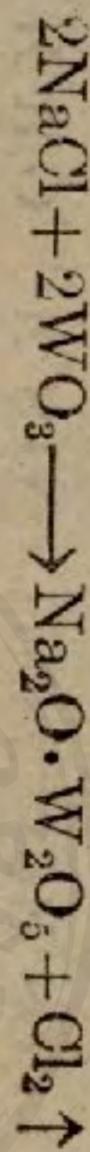


故加水，錫不能成爲溶液。如無過剩之焦硫酸鉀，則錫酸鉀能溶於水中。

三氧化錫與他種金屬之氯化物同熱於無空氣處，多能成錫酸鹽及 WO_2Cl_2 。例如：



如有空氣，則無 WO_2Cl_2 ，而生氯氣。三氧化鎢與鹼金屬氯化物同熔，其變化之例如下：



三氧化鎢可作玻璃與磁器之黃色料。

(c) 藍色氧化鎢——此種氧化鎢為二氧化鎢與三氧化鎢相合而成，多無一定成分。可用乾燥氫氣通於熱至 250° 之三氧化鎢而成；又將鎢酸銨加熱於氫氣流中，亦成；又通一氧化碳於紅熱之三氧化鎢，亦成；又於鎢酸鹽之沸騰溶液中加入氯化亞錫，亦可得之（參觀前分離法(2)）。

此種氧化物可作藍色顏料，俗稱鎢藍 (tungsten-blue)，或稱礦藍 (mineral-blue)。與三氧化鎢混合，又可作無毒性之綠色顏料。

(2) 鎢之氫氧化物

(a) 鎢酸，或稱正鎢酸 (tungstic acid, or normal tungstic acid) H_2WO_4 ——製

法，於鎢酸鈉溶液中加入酸，能漸漸生出白色沈澱，是即 $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。此物稍溶於水中；其溶液能

令石蕊紙轉紅色；其味苦。如於鎢酸鈉溶液中加過多之熱酸，即得無水 H_2WO_4 之黃色沈澱。又將 $H_2WO_4 \cdot H_2O$ 置硫酸上乾燥之，亦可得無水 H_2WO_4 。

(b) 偏鎢酸 (metatungstic acid) $H_2W_4O_{13}$ —— 製法，用氫氯鉍酸處理偏鎢酸鉍溶液，濾去所成之氯鉍化鉍，將濾液蒸發之，可得 $H_2W_4O_{13} \cdot nH_2O$ 之無色結晶體；此物能風化，易溶於水中及酒精中。又用適量之稀硫酸處理偏鎢酸鉍，取濾液蒸發，亦可得偏鎢酸。

(c) 膠體鎢酸 (colloidal tungstic acid) —— 先於鎢酸鈉之 5% 溶液中，加以足量之鹽酸，使與鈉完全化合；再將此溶液施以滲透分析，則餘留之液即為膠體鎢酸之溶液。其味苦而澀。如置在真空中蒸發之，則成為透明樹膠狀。若加以紅熱，則變為三氧化鎢。

(3) 鎢酸鹽 (tungstates) 及高鎢酸鹽 (pertungstates) —— 鎢酸鹽甚為複雜，其種類甚多，可視為三氧化鎢與鹼性氧化物依各種不同比例化合而成。鹼金屬及鉍之鎢酸鹽能溶於水中。各種偏鎢酸鹽多能溶於水中；於其溶液中加酸，不能發生沈澱；如久沸，能析出鎢酸。鹼金屬之偏鎢酸鹽之製法，可用正鎢酸鹽之溶液與鎢酸同沸；迨濾液加鹽酸不再發生沈澱，則正鎢酸鹽完全變為

偏鎢酸鹽。其他金屬之偏鎢酸鹽，多可用偏鎢酸鉍與該金屬之硫酸鹽或碳酸鹽製成之。

(a) 鈉之鎢酸鹽——正鎢酸鈉 Na_2WO_4 ，簡稱鎢酸鈉。其製法，將三氧化鎢緩緩加於適量熔融之碳酸鈉或氫氧化鈉中，使其化合，即成。再將其溶於熱水中，取溶液放冷，可得 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之無色斜方柱形結晶體。又製法見前提煉法(5)。如將此結晶體長久置在濃硫酸上或真空內，或加熱至 100° 以上，能變為白色之無水 Na_2WO_4 。

正鎢酸鈉一分能溶於冷水四分或沸水二分中。其溶液有苦味，並有鹼性。

仲鎢酸鈉 (sodium paratungstate) $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ，在商業上即稱鎢酸鈉。製法，用無水碳酸鈉與鎢鐵礦同熔，再加水沸騰之；取沸騰之溶液加鹽酸，至近於中和；然後於常溫下令其蒸發，則仲鎢酸鈉成無色三斜系大結晶體析出。在較高溫度下析出者，其結晶水為 25 或 21 分子。又製法，用正鎢酸鈉之溶液，施以電解作用，再令其蒸發，亦可得之。

仲鎢酸鈉有時可用作媒染劑；又塗於織物上，可以防火。

偏鎢酸鈉 (sodium metatungstate), $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之製法，已詳上。將其溶液在水鍋

上蒸發，使其濃厚，再置在濃硫酸上，則偏錳酸鈉成無色八面形結晶體析出。此結晶體在乾燥空氣中能風化；極易溶解於水中，一分冷水能溶解此結晶體 10.69 分。受紅熱，能放出結晶水分。

(b) 鉀之錳酸鹽——正錳酸鉀 K_2WO_4 之製法，與正錳酸鈉相同。如將其溶液加熱蒸發之，即得無水正錳酸鉀之結晶體。如令其溶液於 10° 以下在硫酸上蒸發，則得 $K_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 之一斜系柱狀晶或板狀晶。

仲錳酸鉀 $K_{10}W_{12}O_{41}$ 之製法，即用正錳酸鉀之溶液通以二氧化碳，或將三氧化錳飽溶於正錳酸鉀之沸騰溶液中，可得 $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ 之有光片狀結晶體。其溶液有酸性。

偏錳酸鉀 $K_2W_2O_{13}$ 之製法已詳上。如令其溶液於低溫度蒸發，可得 $K_2W_4O_{13} \cdot 8H_2O$ 之八面形結晶體。又令製仲錳酸鉀結晶體之母液蒸發，亦可得此種結晶體。此結晶體在空氣中易風化。

如於其溶液中加酒精，即發生沈澱；加熱，則此沈澱又溶解；然後放冷，可得 $K_2W_4O_{13} \cdot 5H_2O$ 之一斜系柱形晶。此結晶體在空氣中不風化。

(c) 鉍之鎢酸鹽——仲鎢酸鉍 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ，乃最普通之鎢酸鉍，簡稱鎢酸鉍。其製法，見前提煉法(6)。如將其溶液加熱蒸發，至有結晶體析出，則此結晶體僅含五分子結晶水。

偏鎢酸鉍 $(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，可用含水之三氧化鎢與仲鎢酸鉍之溶液沸騰，再將溶液蒸發，放冷，製得之。為四角柱形結晶體，在空氣中易風化。極易溶於水中。

(d) 鈣之鎢酸鹽——正鎢酸鈣 CaWO_4 ，天然產者，即重石 (scheelite)，為黃白色四角椎形結晶體。其人工製法，將正鎢酸鹽溶液與氯化鈣溶液相混合，即得正鎢酸鈣之白色沈澱。如將此沈澱與石灰混合，而加熱於氯化氫之氣流中，可變為如重石之結晶體。

偏鎢酸鈣 $\text{CaW}_4\text{O}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，可將碳酸鈣飽溶於偏鎢酸之熱溶液中，蒸發得之。為四角八面形結晶體。

(e) 鉍之鎢酸鹽——其重要者為偏鎢酸鉍 $\text{BaW}_4\text{O}_{13} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，製法，用沸騰之偏鎢酸鈉濃溶液與氯化鉍濃溶液相混合，加鹽酸數滴，放冷，即有偏鎢酸鉍之結晶體析出。

(f) 鉛之鎢酸鹽——鉛重石 (stolzite) 即天然之正鎢酸鉛 PbWO_4 ，為四角椎形結晶體。

如將正錳酸鹽溶液與鉛鹽溶液相混合，即得正錳酸鉛之白色沈澱。

(g) 鐵之錳酸鹽——正錳酸亞鐵 $FeWO_4$ 之天然產者，有錳錳鐵礦 (Wolframite)，及方錳鐵礦 (Feinite)。錳錳鐵礦為一斜系柱狀結晶體，深灰色至褐黑色，有金屬光澤。方錳鐵礦為四角椎形結晶體，褐黑色。

如將錳酸鈉溶液與硫酸亞鐵溶液相混合，可得 $FeWO_4 \cdot 3H_2O$ 之淡褐色粉狀沈澱。

(h) 高錳酸鹽——如將仲錳酸鈉溶液與過氧化氫同沸數分鐘之久，則得一種黃色溶液；再令此溶液於真空內蒸發，可得高錳酸鈉 $NaWO_4 \cdot H_2O$ 之白色結晶體。

(4) 錳彩料 (tungsten bronzes) ——使鹼金屬或鹼土金屬之錳酸鹽一部分還原，因還原之部分多少不同，又因所含之鹼金屬或鹼土金屬與錳量之比不同，於是能生成各種顏色不同之結晶物質。此類物質多可視作錳酸鹽與二氧化錳之化合物；其性質甚堅固，不溶於水中，遇酸及鹼均不起變化，有金屬光澤，可供作裝飾塗料之用，故稱錳彩料。其顏色有金黃，紅黃，紅，紫紅，紫，藍，至深藍；大抵錳比量愈少，其色愈近於前者；錳比量愈多，愈近於後者。茲舉數種錳彩料如下：

(a) 鈉鎢彩料——將二鎢酸鈉（二鎢酸鈉與二鉬酸鈉之製法相同）加微熱於氫氣流中，使起還原作用，可得金黃色之 $\text{Na}_6\text{W}_6\text{O}_{18}$ ；然後再依次用水，鹽酸，與氫氧化鈉洗淨之。

將仲鎢酸鈉加熱使熔，施以電解作用，可得藍色之 $\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{15}$ 。

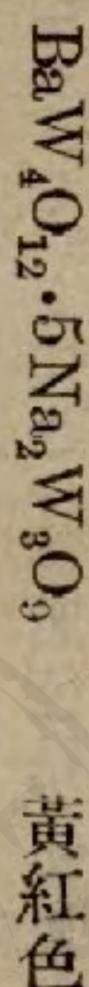
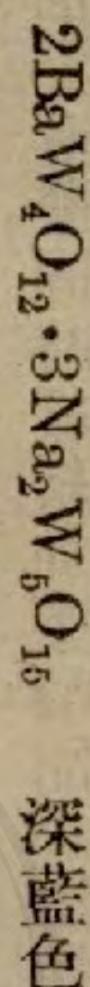
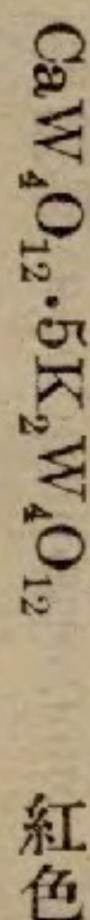
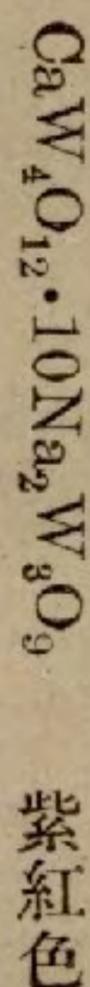
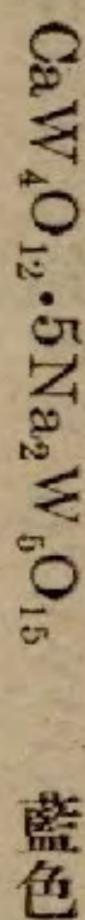
將碳酸鈉 12.9 克，二氧化鎢 68.9 克，與錫箔 20 克混合，加以強熱，可得紫紅色之 $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ 。依鎢酸鈉二分子量與三氧化鎢一分子量之比，將二者混合；取此混合物 60—80 克，再與錫

箔 30 克混合同熔，約二小時之久，可得紅黃色之 $\text{Na}_4\text{W}_6\text{O}_{15}$ 。

(b) 鉀鎢彩料——加三氧化鎢於熔融之碳酸鉀，至飽溶為止；再將所得之物微熱於氫氣流中，即可得紅紫色之 $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ 。

(c) 混合鎢彩料——將鎢酸鈉與鎢酸鉀依分子量之比混合，加紅熱於氫氣流中，可得紫紅色之 $2\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{15} \cdot 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ 或深紅色之 $2\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ 。

將鎢酸鈉或鉀與適量之鹼土金屬碳酸鹽混合熔融，施以電解作用，可得各色之混合鎢彩料。例如下：



(5) 磷鎢酸 (phosphotungstic acid) 及其鹽類——磷鎢酸與磷鉬酸相似。三氧化鎢如三氧化鉬然，亦能與他種酸性氧化物化合，成爲各種複鎢酸。其最要者即磷鎢酸。

(a) 磷鎢酸， $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ——製法，用適量之正磷酸與偏鎢酸混合蒸發之可得。又用鎢酸鈉四分與普通磷酸鈉一分溶解於水中，加硫酸，使有酸性，再蒸發使其濃厚；然後加醚，攪和之，則所成之磷鎢酸溶解於醚中。再將此醚溶液蒸發至乾，加熱水溶解之，放冷，則磷鎢酸結晶析出。

磷鎢酸爲白色稍黃之結晶體，能溶於水中，其溶液有酸性。此溶液能與鉀鹽或銨鹽溶液化合，

生出難溶解之磷鎢酸鉀或銨 $3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot nH_2O$ ；故磷鎢酸可用作檢驗鉀鹽及銨鹽之試藥。磷鎢酸又能作使多數之生物鹼 (alkaloid) 及蛋白質等沈澱之試藥。C. Scheibler 謂如溶液中含有 $\frac{1}{200,000}$ 之番木鱉鹼 (strychnine) 遇磷鎢酸，即能生出沈澱；故磷鎢酸又可作生物鹼之解毒藥。

(b) 磷鎢酸鈉——有二種如下：

$Na_2HPW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ 為黃色結晶體，易溶於水中及酒精中。製法，依鎢酸鈉十二分子量與普通磷酸鈉一分子量之比，將二者混合溶解於水中，再加過多之鹽酸或硝酸，而蒸發之，即得。

$Na_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ 為無色結晶體，易溶於水中。製法，用適量之鎢酸鈉與普通磷酸鈉溶解於水中，加熱蒸發，同時緩緩加鹽酸，隨加隨攪，俟有結晶體析出為止，即得。

(6) 矽鎢酸 (silicotungstic acid) 及其鹽類——三氧化鎢亦能與二氧化矽化合，而成矽鎢酸。

最普通之矽鎢酸為 $H_8SiW_{12}O_{42} \cdot 29H_2O$ 或 $4H_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 29H_2O$ 。其鹼金屬鹽之

製法，即用膠狀矽酸 (gelatinous silicic acid) 與鹼金屬之仲錳酸鹽同沸於水中而得之。如再用硝酸亞汞使其變為矽錳酸亞汞之沈澱，將此沈澱洗淨，再以鹽酸分解之，即可得矽錳酸之溶液。將此溶液於 40° 以下蒸發之，則矽錳酸能成大四角椎形結晶體析出。如在 40° 以上或有鹽酸時析出，則成爲 $H_8SiW_{12}O_{42} \cdot 22H_2O$ 之斜方六面結晶體。

矽錳酸易溶於水中，酒精中，及醚中。亦可作生物鹼 (alkaloid) 之試藥。

(7) 錳之氯化物

(a) 二氯化錳，或稱氯化亞錳 (tungsten dichloride, or tungstous chloride), WCl_2 或 W_3Cl_6 (分子式) —— 製法，將六氯化錳加熱於氫氣中，使其還原，即成；或將六氯化錳與鋁粉及石英粉混合，加熱於氮氣中，亦成；又最善之法，將四氯化錳加以 400° 之熱於二氧化碳之氣流中，亦成。

二氯化錳不能揮發；爲灰色粉狀；在空氣不穩固；能稍溶於水中，成褐色溶液，並生成褐色之氧化物及鹽酸，蓋在水中能起水解作用也。

如將二氯化鎢溶解於鹽酸中，再取此溶液蒸發使其濃厚，復通氯化氫至飽和，能析出 $W_3Cl_9 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ 之黃色細針形結晶體。此物受熱，能放出氯化氫而成 $W_3Cl_9 \cdot H_2O$ 。

(b) 三氯化鎢 (tungsten trichloride), WCl_3 ——此物雖不能獨立製成，其複鹽 $M_3W_2Cl_9$ 則頗易製得之。例如將偏鎢酸鉀溶液緩緩加於沸騰之濃鹽酸中；取此溶液加錫，熱至 $40^\circ - 60^\circ$ ，使其發生還原作用，至溶液成爲深綠色爲止；乃速用玻璃棉 (glass wool) 過濾，取濾液外圍冷劑，而通以氯化氫至飽和，卽有 $K_3W_2Cl_9$ 之黃褐色粉末析出。惟此物析出甚緩，氯化氫須通至 6—7 小時之久，通畢後須靜置 24 小時。

(c) 四氯化鎢 (tungsten tetrachloride), WCl_4 ——製法，用五氯化鎢與六氯化鎢之混合物在硫酸鍋上加低熱於乾燥之氫氣或二氧化碳之氣流中，可以得之。加熱時取蒸出之五氯化鎢，重行倒於四氯化鎢中，如此二三次，則同時生成之金屬鎢及他種低價之氯化鎢亦可變爲四氯化鎢。

四氯化鎢爲灰褐色疎鬆之結晶粉；易於潮解；遇水有一部分能分解，成爲褐色之氧化物及鹽

酸。受熱不能揮發；但高熱能分解而成爲五氯化鎢及二氯化鎢，五氯化鎢能揮發。四氯化鎢在氫氣流中加熱於熔融之鋅鍋上，能還原而成爲金屬鎢；此鎢有一部分能成爲黑色粉狀，在空氣中能自起燃燒。

(d) 五氯化鎢 (tungsten pentachloride), WCl_5 —— 製法，將六氯化鎢加熱於氫氣流中，使其還原，所施溫度僅比六氯化鎢之沸點稍高，即有五氯化鎢之綠色蒸氣生成；此蒸氣能凝成黑色長針形有光結晶體。如凝結時速，則成爲深綠色之結晶粉末。如欲其純粹，可再於氫氣中蒸餾二或三次。

五氯化鎢之熔點爲 248° ，沸點爲 275.6° 。極易潮解；遇空氣則面上即生深金黃色之膜，而結晶體變爲液體；遇水能發熱發聲，成爲綠色溶液，並有一部分分解而成爲藍色之氧化物及鹽酸。在氧氣中，能成爲氧四氯化鎢 ($WOCl_4$) 之褐色蒸氣。與硝酸同沸，能成爲三氯化鎢。遇醇類，能發熱發聲，而成爲黃色溶液。

(e) 六氯化鎢 (tungsten hexachloride), WCl_6 —— 製法，可用鎢熱於乾燥之純粹氯氣

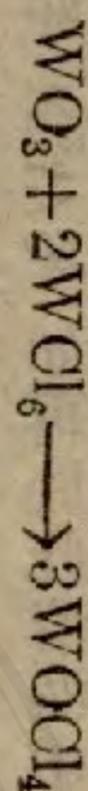
中得之（見前金屬之化學性（2）），以鉑黑（*platinum black*）為接觸劑。若氯氣中含有氧氣及水蒸氣，則同時有紅色之氧氯化鎢生成，此物與六氯化鎢頗難分離；故可將所用之鎢先灼熱於乾燥之氫氣流中，以除盡空氣及水蒸氣，再通以乾燥二氧化碳之氣流，然後再通純粹氯氣，所施溫度改為 350° ，即可得純粹六氯化鎢之深紫色結晶昇華物。如為量甚多，則成紅黑色液體；欲提淨之，可再通以過多之氯氣於此液體，緩緩蒸餾之。所得之深紫色結晶體冷時能自行碎裂而成為粉狀。

六氯化鎢之熔點為 275° ，在 759.5 毫米壓力下之沸點為 346.7° ；其蒸氣受熱至 350° 以上，易於分解而生出氯氣，溫度愈高則分解之部分愈多。六氯化鎢之純粹者在潮濕空氣中無變化；如含有少許氧氯化鎢，則易於吸收水蒸氣，發生氯化氫，而變為褐色。純粹之六氯化鎢遇冷水不起作用，與水同沸則分解而生成鎢酸；如含有氧氯化鎢，則遇冷水即急速分解而成為綠色氧化物。六氯化鎢加熱於空氣中，能成為氧四氯化鎢 $WOCl_4$ 。

六氯化鎢與強鹼液同熱，能起劇烈變化，液轉藍色，再成無色，而生出褐色沈澱。

六氯化鎢能溶於二硫化碳中，成爲紅褐色溶液；並能由此溶液中成爲六面板狀結晶體析出。六氯化鎢又能溶於酒精中，醚中，苯中，及三氯甲烷中。

六氯化鎢之蒸氣通於加熱之三氧化鎢上，能化合成爲氧四氯化鎢之紅色針狀結晶體：



(8) 鎢之硫化物

(a) 二硫化鎢 (tungsten disulphide), WS_2 —— 製法，用鎢與硫同熔，可以得之；又用三氧化鎢與六倍重量之硫化汞混合，置坩堝中，再將此坩堝置入較大之坩堝中，中間以碳圍之，加熱，亦得；又用三氧化鎢與碳酸鉀及硫黃混合極勻，加以紅熱，至全熔後，待冷，研細，再加水熱之，亦得；又將六氯化鎢加熱至 325° 。於不含空氣之硫化氫之氣流中，再將溫度升高至 550° ，然後即在硫化氫氣流中冷卻，亦可得二硫化鎢。

二硫化鎢爲黑色柔軟之針狀結晶體；以手觸之，則手上即染有黑色，如石墨然。灼熱於空氣中，能生成三氧化鎢。高熱於氫氣中，能漸漸還原成金屬鎢。加熱於氯氣中至 400° ，能成六氯化鎢。與

王水化合，能生成三氧化鎢及硫酸。置入熔融之強鹼中，能溶解。

(b) 三硫化鎢 (tungsten trisulphide), WS_3 —— 製法，將三氧化鎢溶解於硫化銨中，再加酸，則三硫化鎢成爲褐黑色沈澱析出。又將硫化氫通於鹼金屬鎢酸鹽之溶液中，至飽和爲止；再加酸，亦可得三硫化鎢之沈澱。此沈澱在空氣中易生變化；欲使其純粹乾燥，當於二氧化碳中用硫化氫溶液將其洗淨，再於二氧化碳中以 100° 之熱將其烘乾。

三硫化鎢能稍溶於熱水中而成黃色之膠體溶液；若加酸或氯化銨於此溶液，則三硫化鎢又復沈澱。

三硫化鎢能溶於鹼金屬碳酸鹽之濃溶液中，發生二氧化碳；又能溶於硫化物溶液中，而生成硫鎢酸鹽，例如 K_2WS_4 ；如再於此溶液中加以過多之酸，則三硫化鎢又沈澱析出。

鎢酸鹽之反應。

鎢之化合物，以鎢酸鹽爲普通。

(1) 於鎢酸鹽冷溶液中，加無機酸如鹽酸，硫酸，或硝酸，即生白色無定形之 $H_2WO_4 \cdot H_2O$

沈澱。若將溶液沸騰，則得黃色無水之 H_2WO_4 沈澱，不能溶解於過多稀酸中，能溶於濃鹽酸中。

若於鹼金屬錳酸鹽溶液中加入磷酸，亦可得白色沈澱，此沈澱能溶於過多之磷酸中。

如將錳酸置於鹼金屬錳酸鹽溶液中沸騰，則錳酸能漸漸溶解，而成爲偏錳酸鹽之溶液。於偏錳酸鹽溶液中加無機酸，不能發生沈澱；若加以過多之酸而沸騰之，則所成能溶解之偏錳酸能漸漸變爲不能溶解之錳酸而沈澱。

(2) 於鹼金屬錳酸鹽之溶液中，加硫化銨，不發生沈澱；若再加酸，則生出三硫化錳之褐色沈澱。

(3) 於鹼金屬錳酸鹽之溶液中，加鋅及鹽酸，則先生錳酸沈澱，而後被還原成爲藍色之氧化物。

於藍酸鹽溶液中加入氯化亞錫，則先轉黃色；如再加鹽酸而熱之，則還原成爲藍色之氧化物，此變化甚爲靈敏。

(4) 於錳酸鹽溶液中加入硫酸亞鐵溶液，即生黃褐色沈澱。再加酸，此沈澱不變爲藍色，故與鉬

不同。

(5) 於錳酸鹽之中和性溶液中，加醋酸鉛溶液，即生錳酸鉛之白色沈澱，此變化極靈敏。

(6) 於錳酸鹽溶液中，加亞鐵氰化鉀溶液，及酸少許，即生褐紅色之沈澱，而溶液亦成爲褐紅色。

鈾之重要化合物

(1) 鈾之氧化物及氫氧化物——其重要者如下：

(a) 二氧化鈾，或稱氧化亞鈾 (uranium dioxide, or uranous oxide), UO_2 ——製法，用氯化鈉 35 分，鈾酸鈉 20 分，與木炭粉 1 分混合，加紅熱使同熔於鑄鐵器中，再用水浸之，再取不溶之物加鹽酸處理之，可得。又將八氧化三鈾加紅熱於氫氣流中，亦可得之；製得後，須留在氫氣中冷卻，方能取出，否則遇空氣能自起燃燒。

上法製成之二氧化鈾爲紅褐色粉狀。加熱於空氣中，能發火燃燒，而成爲八氧化三鈾。能漸溶於強酸中，而成爲綠色之亞鈾鹽，故二氧化鈾爲鹼性氧化物。例如：



如將此種紅褐色粉狀之二氧化鈾與硼砂同熔，再加鹽酸將硼砂除去，則二氧化鈾能變為黑色之八面形結晶體。又將結晶之氫氧化鈾氧基 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ，加熱於氫氣中，使其還原，亦可得二氧化鈾之黑色微細結晶體。

如用鹼質加於亞鈾鹽溶液，可得含水二氧化鈾之紅褐色膠狀沈澱；如沸騰之，則此沈澱轉成黑色塊狀；將此沈澱置真空中使其乾燥後，其成分為 $\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。如用熱鹼質溶液加於結晶之硫酸亞鈾，即得黑色之 $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ；此物即氫氧化亞鈾 $\text{U}(\text{OH})_4$ 也。此等含水之二氧化鈾均易溶於稀酸中，成為亞鈾鹽。在空氣中易受氧化。

又電解氯化鈾氧基之溶液，可得膠體二氧化鈾 (colloidal uranium dioxide)。

(b) 三氧化鈾，或稱氧化鈾 (uranium trioxide, or uranic oxide), UO_3 —— 製法，用硝酸鈾氧基加熱至 250° ，至不再有酸之烟霧發生為止，可得褐黃色粉狀之三氧化鈾。若令硝酸鈾氧基急速受熱分解，則得紅色之三氧化鈾；此種紅色者之成分為 $(\text{UO}_3)_2$ ，乃黃色者之同分異量

體 (polymeride) 也。又將碳酸鈾氧基鉍長時間在空氣中加以 300° 以下之熱，或將鈾酸鉍長時間加以 250° 之熱於油鍋上，均可得三氧化鈾。

如將硝酸鈾氧基微熱於沙盤上，至不再有硝酸發生為止，再加水沸騰之，可得黃色之 $UO_3 \cdot H_2O$ ；

H_2O ；此物即氫氧化鈾氧基 (uranyl hydroxide, $UO_2(OH)_2$)，亦稱鈾酸 (uranic acid, H_2UO_4)。

又將硝酸鈾氧基之純粹酒精溶液緩緩蒸發之，可得黃色之 $UO_3 \cdot 2H_2O$ 即 $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$

此物受熱至 100°—160°，則成爲 $UO_3 \cdot H_2O$ ；至 300° 則成無水之三氧化鈾。

含水之三氧化鈾易溶於鹼中，成爲鈾酸鹽；又易溶於酸中，成爲鈾氧基鹽 (uranyl salt)，故

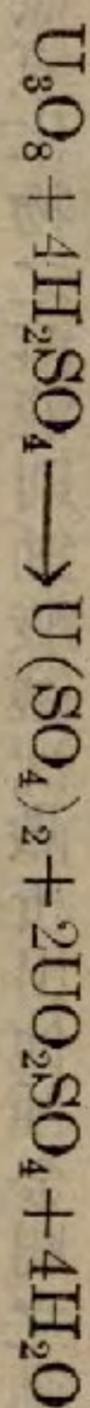
三氧化鈾可視爲氧化鈾氧基 (uranyl oxide), UO_2O ，例如下：



(c) 八氧化三鈾 (uranium triaoxide, or uranosic oxide), U_3O_8 或 $UO_2 \cdot 2UO_3$

——其天然者即鈾礦 (pitchblende)，多爲黑色。人工提淨法或製法，見前提煉法 (8) 又將二氧化鈾或三氧化鈾熱於空氣中，亦可得之。純粹者爲深綠色粉末。

八氧化三鈾加紅熱於氫氣中，即成二氧化鈾。八氧化三鈾能溶於強酸中，成爲亞鈾鹽與鈾氧基鹽之混合物。例如：



如溶於王水中，則鈾完全成爲氯化鈾氧基：



八氧化三鈾可用以製黃綠色之玻璃及磁器。

於亞鈾鹽與鈾氧基鹽之混合溶液中加氨水，可得含水之八氧化三鈾之沈澱，爲深綠色至紫褐色。又將草酸鈾氧基之溶液或醋酸鈾氧基之酒精溶液露於日光中，亦可得紫色之含水八氧化三鈾。

(d) 五氧化二鈾 (uranium pentoxide), U_2O_5 或 $UO_2 \cdot UO_3$ —— 製法，將他種氧化鈾或硝酸鈾氧基或鈾酸鉍強熱於空氣中，再急速冷卻，可以得之。又電解硝酸鈾氧基之溶液，亦可得之。爲黑色粉狀；溶於酸中，亦成爲亞鈾鹽與鈾氧基鹽之混合溶液。

(e) 過氧化鈾 (uranium peroxide), UO_4 —— 製法, 將過氧化氫之極稀溶液加於硝酸鈾氧基或醋酸鈾氧基之微酸性溶液中, 可得淡黃色過氧化鈾之沈澱; 以酒精及醚依次洗淨之, 再以 100° 之熱或置乾燥器中令其乾燥後, 其成分為 $UO_4 \cdot 2H_2O$, 為易潮解之粉末。此物受熱, 能分解, 先成三氧化鈾, 再成八氧化三鈾。此物稍溶於水中; 能溶於濃鹽酸中, 而發生氯氣; 遇強鹼溶液, 能生鈾酸鹽沈澱及過鈾酸鹽溶液。

如將上得過氧化鈾之沈澱置空氣中, 令其乾燥, 則成為 $UO_4 \cdot 4H_2O$ 。

(2) 鈾酸鹽 (uranates) 及過鈾酸鹽 (peruranates) —— 鈾酸鹽種類甚多, 有正鈾酸鹽 (例如 Na_2UO_4), 二鈾酸鹽 (例如 $Na_2U_2O_7$), 三鈾酸鹽 (例如 $Na_2U_3O_{10}$), 四鈾酸鹽 (例如 $Na_2U_4O_{13}$) 等。其中以二鈾酸鹽為最普通, 簡稱鈾酸鹽; 鹼金屬之鈾酸鹽製法, 可用鈾氧基鹽溶液加鹼金屬氫氧化物之溶液, 則鈾酸鹽沈澱析出。他種金屬之鈾酸鹽, 多可用該金屬硝酸鹽與硝酸鈾氧基之混合溶液加氨水得之。鈾酸鹽多為黃色, 不溶於水中, 能溶於酸中, 受高熱能分解。

(a) 鈾酸鉀, $K_2U_2O_7$ —— 製法如上述:



又用三氧化鈾與過多之碳酸鉀同熔，俟冷後，加水熱之，亦可得鈾酸鉀。爲橙黃色之粉末，熱時爲深紅色，冷時爲黃色。

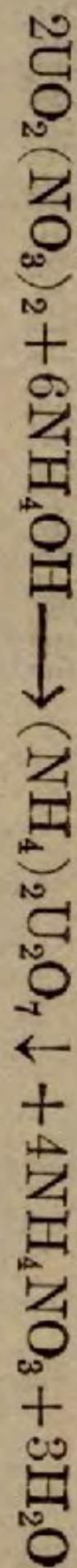
沈澱之鈾酸鉀，如於常溫時令其在空氣中乾燥後，其成分爲 $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。如以 100° 之熱令其乾燥，則成爲 $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

(b) 鈾酸鈉， $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ —— 製法如上述。又製法，見前提煉法(9)。又用鈾礦 100 分與石灰 14 分混合，加強熱，將所得之鈾酸鈣以稀硫酸處理之，再於所得之硫酸鈾氧基溶液中加碳酸鈉，則鈾與其他金屬一同沈澱，將其再溶解於過多之碳酸鈉溶液中，再濾取此溶液加稀硫酸沸騰之，即得 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之沈澱。

鈾酸鈉爲黃色結晶體，俗稱鈾黃 (uranium yellow)。加熱則結晶水散去，而成無水鈾酸鈉。鈾酸鈉用於製造綠黃色之玻璃及磁器。

(c) 鈾酸銨， $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ —— 製法，於鈾氧基鹽溶液中加過多之氨水，則得鈾酸銨之黃

色沈澱：



可將其洗淨，以 100° 之熱烘乾之。又將碳酸鈾氧基鈉之溶液與硫酸銨同沸，或將鈾酸鈉與氯化銨之濃溶液同沸，亦可得鈾酸銨。又用鈾礦或釷鈾鉀礦製鈾酸銨之法，已見前提煉法(8)。

鈾酸銨為深黃色粉狀，俗亦稱鈾黃(uranium yellow)。加熱至 100° 以上，即分解而成為八氧化三鈾，並放出水分，氮，及氮氣。

(d) 過鈾酸鹽——有三種，其例如下。第(一)種為過氧化鈾與金屬氧化物結合而成；第(二)及(三)種似為過氧化鈾與金屬之過氧化物結合而成。

(一) 將含水之過氧化鈾(見前)加於含有酒精之過氧化氫中，再緩緩加氫氧化鈉，調和之，可得紅色結晶之 $\text{Na}_2\text{UO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。此物能漸漸分解，而放出氧氣；能為水分解，成為不溶解之鈾酸鹽；與鹽酸化合，能發生氯氣。

(二) 加過氧化氫於含水過氧化鈾溶於氫氧化鈉之溶液中，再加酒精，可得金黃色針形結晶

$N(Na_2O_2)_2UO_4 \cdot 8H_2O$ 沈澱。

(三) 上作用內如氫氧化鈉之量甚少，則析出紅色結晶之 $Na_2O_2(UO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 。

(3) 鈾之氯化物

(a) 三氯化鈾 (uranium trichloride), UCl_3 —— 製法，將四氯化鈾置在純粹之氫氣流中，加以將近揮發之溫度，迨不再有氯化氫發生，則得三氯化鈾。又令鈾氧基鹽為鋅及鹽酸長時間作用，使其還原，亦可得之。

三氯化鈾為深紅色針形結晶體；易潮解；易溶於水中，成紫色溶液。此溶液易於分解，放出氫氣，成為四氯化鈾之綠色溶液，並析出紅色之氧化鈾。

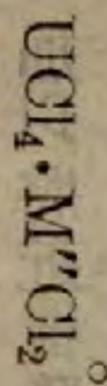
(b) 四氯化鈾，或稱氯化亞鈾 (uranium tetrachloride, or uranous chloride), UCl_4 —— 製法，可用金屬鈾與氯氣製成之（見前金屬之化學性 (3)）。又灼熱二氧化鈾於氯化氫之氣流中，亦成。又將鈾之氧化物與木炭混合，加熱於氯氣流中，亦成。又將八氧化三鈾加紅熱於四氯化碳之氣流中，亦成。

將三氧化鈾溶解於鹽酸中，再混以酒精，曝於日光中，使其還原，可得四氯化鈾之溶液。

四氯化鈾為深綠色八面形結晶體。遇紅熱，能成為紅色之蒸氣。在空氣中能發烟，並能潮解。易溶於水中，發聲發熱，而成為綠色之溶液；此溶液能起水解作用，加熱則更易；加熱蒸發，即放出氯化氫，餘留二氧化鈾或鈾之氧氯化物。

四氯化鈾之溶液有還原力，例如能令金及銀由其鹽類溶液中析出，又能令氯化鐵變為氯化亞鐵，又能令高錳酸鉀溶液減色。亞鈾鹽均為強有力之還原劑也。

將四氯化鈾之蒸氣通於加熱之氯化鹼金屬或鹼土金屬，能相化合，成為 $UCl_4 \cdot 2M'Cl$ 或



(c) 五氯化鈾 (uranium pentachloride), UCl_5 —— 製法，可用乾燥之氯氣通於加熱之四氯化鈾上而成。若氯氣流甚緩，則所得之五氯化鈾為色暗長針形結晶體，在反射光線方面為綠色，而在透過光線方面為紅色。若氯氣流甚速，則所得之五氯化鈾為淡褐色粉末。

五氯化鈾在空氣中極易潮解，生出黃綠色之溶液。若投入水中，則溶解時能發聲，並發生氯化

氫及氯氣。如水量少，則溶液為黑色，因生成氫氧化亞鈾也。五氯化鈾受熱揮發時，有一部分能分解，成為四氯化鈾及氯氣。

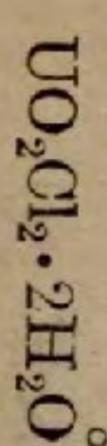
(d) 氯化鈾氧基 (uranyl chloride), UO_2Cl_2 —— 製法，見前(1)(b)三氯化鈾條內，又見(1)(c)八氧化三鈾條內，此乃製氯化鈾氧基溶液之法。

又將乾燥氯氣通於紅熱之二氧化鈾上，可得乾燥無水之氯化鈾氧基，先成橙黃色之蒸氣，然後凝結成為黃色結晶體。

無水之氯化鈾氧基加熱於空氣中，能放出氯氣，而成為八氧化三鈾。加熱於氫氣中，能還原成為二氧化鈾。

氯化鈾氧基能溶於水中，酒精中，及醚中。中如將其水溶液蒸發，可得 $UO_2Cl_2 \cdot H_2O$ 之結晶體。

氯化鈾氧基能與鹼金屬及銨之氯化物合成複鹽，例如 $2NH_4Cl \cdot UO_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ 及 $2KCl \cdot$



(4) 鈾之硫化物及硫酸鹽——其重要者如下：

(a) 二硫化鈾，或稱硫化化亞鈾 (uranium disulphide, or uranous sulphide), US_2 —— 製法，將粉狀之金屬鈾加熱至 500° 。於硫之蒸氣中，則發火燃燒，而成灰黑色粉狀之二硫化鈾。又於亞鈾鹽溶液中加硫化銨，加熱，即得含水二硫化鈾之黑色沈澱。

二硫化鈾在潮濕空氣中，能漸漸放出硫化氫，而成爲硫化鈾氧基。加熱於空氣中，則發生二氧化硫，而成爲八氧化三鈾。於紅熱時，能與水蒸氣起劇烈之變化，而成爲二氧化鈾，硫化氫，及硫黃與濃鹽酸同熱，易溶解而成四氯化鈾。

(b) 硫化鈾氧基 (uranyl sulphide), UO_2S —— 製法，用八氧化三鈾三分，硫黃五分，與乾燥之硫氰化鉀十二分混合同熔，可以得其黑色四角針形結晶體。又將硫化銨加於硝酸鈾氧基溶液中，即得其褐色之沈澱。此沈澱如以水洗之，能分解而成氧化物；在空氣中易受氧化。

硫化鈾氧基加熱於空氣中，至 $180^\circ - 240^\circ$ ，能成爲八氧化三鈾。與水能成爲褐色溶液；此溶液在空氣中，其褐色能消滅，而生成氫氧化鈾氧基之沈澱。硫化鈾氧基與濃鹽酸化合，於無空氣時，

能生綠色之四氯化鈾溶液，並析出硫黃。又能溶於稀酸中，而析出硫黃，並發生硫化氫。

(c) 鈾紅 (uranium red) —— 取硝酸鈾氧基溶液 100 立方厘米（其濃度為每升溶液中含有硝酸鈾氧基 50 克）與氫氧化鉀溶液 140 立方厘米（其濃度為每升溶液中含有氫氧化鉀 11 克）混合均勻，通入急速硫化氫之氣流，即有橙黃色之沈澱發生，其成分為 $5\text{UO}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ 。 H_2S_2 將此沈澱取出，置入氫氧化鉀或碳酸鉀溶液中，攪拌於水鍋之上，約半小時之久，即成爲血紅色之鈾紅，其成分爲 $5\text{UO}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{HS}_2\text{K} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。可依次用水，酒精，二硫化碳，及醚將其洗淨之。此種鈾紅能爲酸分解，析出硫黃，並發生硫化氫。

(d) 硫酸亞鈾 (uranous sulphate), $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ —— 此物之無水者，不易製得之；其含水者之水分子之數，無有一定。如加硫代硫酸鈉於硫酸鈾氧基之溶液，再取所生之沈澱溶解於稀硫酸，再於此溶液中加酒精，再將生出之沈澱溶解於極少量之稀硫酸，成爲飽和溶液；然後將此溶液置硫酸上，使其結晶，可得綠色一斜系柱晶之 $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。又用硫酸鈾氧基或濃硫酸溶解八氧化三鈾之溶液與酒精混合，攪和二至三小時之久，再將生成之物溶解於稀硫酸中，再加酒精，使

硫酸亞鈾沈澱，再取此沈澱加熱至 200° ，待冷後，溶解於水中，置硫酸上令其結晶，可得綠色一斜系柱晶之 $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 。

硫酸亞鈾之水溶液易吸收空氣中之氧，而轉黃色；亦能漸漸水解而生鹼性鹽。

硫酸亞鈾能成重鹽，如 $U(SO_4)_2 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$ 及 $U(SO_4)_2 \cdot 4(NH_4)_2SO_4 \cdot 3H_2O$ 等是。又能成酸性鹽，如 $U(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 是。

(e) 硫酸鈾氧基 (uranyl sulphate), UO_2SO_4 —— 製法，加硫酸於硝酸鈾氧基之溶液中而蒸發之，迨乾燥並將過剩之酸逐出，乃將餘留之物溶解於水中，再蒸發至成爲濃厚糖漿狀爲止；然後靜置，可得 $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ 之黃色柱晶體。此物能溶於水中。如受熱至 100° 以上，即放出 $2H_2O$ 而成 $UO_2SO_4 \cdot H_2O$ 至 300° 則成爲褐色無水之 UO_2SO_4 。若再強熱於空氣中，能分解而成爲 U_3O_8 。

硫酸鈾氧基如溶解於不十分濃厚之熱硫酸中，以 200° 之熱緩緩蒸發之，可得 $UO_2SO_4 \cdot H_2SO_4$ 之黃綠色有螢光易潮解之結晶體。

硫酸鈾氧基能成重鹽，如 $UO_2SO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$ 及 $UO_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ 等是。

(5) 鈾之硝酸鹽——硝酸鈾氧基 (uranyl nitrate), $UO_2(NO_3)_2$ 亦簡稱硝酸鈾 (uranium nitrate) 製法將鈾之氧化物溶解於稀硝酸中，即得其溶液。將此溶液蒸發，即得 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 之淡黃色有螢光斜方系柱形晶（參觀前分離法(4)）。此結晶體能潮解，易溶於水中；在乾溫空氣中能風化，而變為黃色粉末；在真空中能變為 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ；長時間受 100° 之熱，又能變為 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ；高熱，則將水分及硝酸放盡，而成氧化物。

硝酸鈾氧基之結晶體受研磨時，有時能發光，亦有時能爆發；在製造時如曾用醚使其結晶純粹，則往往有此性質。

硝酸鈾氧基之溶液可用於體積分析，以定磷酸之量。如用硝酸鈾氧基之標準溶液，加於含有過多之銨鹽及加有醋酸之磷酸鹽溶液中，即生磷酸鈾氧基銨 $UO_2(NH_4)PO_4$ 之綠黃色沈澱（不溶於醋酸中）；迨磷酸鹽已完全沈澱，而硝酸鈾氧基加至過多，則遇亞鐵氰化鉀溶液，即生褐色。

硝酸鈾氧基能與鹼金屬及銨之硝酸鹽合成重鹽，如 $\text{NH}_4(\text{UO})(\text{NO}_3)_3$ 及 $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_3$ 等是也。

(6) 鈾之磷酸鹽

(a) 正磷酸亞鈾，或簡稱磷酸亞鈾 (*uranous orthophosphate*), $\text{U}_3(\text{PO}_4)_4$ —— 製法，用中和性磷酸鈉加於四氯化鈾之溶液中，即得此物之沈澱；將其洗淨，烘乾，在二氧化碳與氯化氫混合氣流中加以紅熱，即成爲深綠色結晶之粉末。此物易與酸相作用。

(b) 偏磷酸亞鈾 (*uranous metaphosphate*), $\text{U}(\text{PO}_3)_4$ —— 製法，將三氧化鈾或偏磷酸鈾氧基與四倍重量之偏磷酸同熔，或將硫酸鈾氧基於 316° 溶解於偏磷酸中，均可得之；爲綠色板晶體，不溶於水及酸中；與強鹼同熔，並吸收空氣中之氧，則成爲鹼金屬之磷酸鹽及鈾酸鹽。

(c) 焦磷酸亞鈾 (*uranous pyrophosphate*), $\text{U}_2\text{P}_2\text{O}_7$ —— 製法，用焦磷酸鈉加於四氯化鈾之溶液中，可以得之；含有 $3\text{H}_2\text{O}$ 。如加熱於二氧化碳之氣流中，則其結晶水能完全放出。又將無定形偏磷酸鈾氧基置氫氣流中，加以紅熱，使其還原，可得無定形粉狀之焦磷酸亞鈾；如再將其加

熱於二氧化碳與氯化氫之混合氣流中，則變為結晶體。

(d) 正磷酸鈾氧基，或簡稱磷酸鈾氧基 (uranyl orthophosphates) —— 其中和性鹽 $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$ ，不易製得。

磷酸氫鈾氧基，亦稱磷酸鈾氧基 UO_2HPO_4 ，見前分離法(3)。又將磷酸二氫鈉加於硝酸鈾氧基之酸性溶液中，可得 $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之淡黃色結晶粉末。又將磷酸二氫鈉五克與硝酸鈾氧基十八克混合於水中，取所生之沈澱洗淨，加水五百克與足量之鹽酸，使其將近完全溶解，再沸騰之，過濾，將濾液靜置數日，可得 $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之黃色四角結晶體。

磷酸二氫鈾氧基 $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 之製法，用三氧化鈾與磷酸少許同沸，將所生之黃色沈澱除去，取其母液蒸發於硫酸上，即有 $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之淡黃色結晶體緩緩析出。此物受熱於水中，能分解。此物能溶於磷酸中。

磷酸鈾氧基銨 (uranyl ammonium phosphate), $\text{NH}_4(\text{UO}_2)\text{PO}_4$ 見前(5)鈾之硝酸鹽節內；若用醋酸鈾氧基以代硝酸鈾氧基，亦可得此沈澱。又用磷酸二氫銨一克分子量與硝酸一

克分子量之冷溶液，緩緩加於硝酸鈾氧基一克分子量之溶液中，可得 $\text{NH}_4(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之結晶沈澱。此物不溶於水中及醋酸中，能溶於各種無機酸中，草酸中，及碳酸鉀或鈉之溶液中。

磷酸鈾氧基鉀 (uranyl potassium phosphate), $\text{K}(\text{UO}_2)\text{PO}_4$ 之製法，用三氧化鈾與焦磷酸鉀之混合物加熱熔融，即得；為淡黃色斜方形結晶之粉末。又以製 $\text{NH}_4(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之法亦可製得 $\text{K}(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

磷酸鈾氧基銅 (uranyl copper phosphate), $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，天然產者即鈾銅礦 (torbernite)，為綠色正方片狀結晶體。其人工製法，可用碳酸銅溶解於磷酸中，再加硝酸鈾氧基，然後令其於 $50^\circ - 60^\circ$ 靜置，即有磷酸鈾氧基銅之淡綠色板狀結晶體漸漸析出。

(e) 偏磷酸鈾氧基 (uranyl metaphosphate), $\text{UO}_2(\text{PO}_3)_2$ —— 製法，將磷酸二氫鈾氧基與硝酸同沸，再取生成之物加紅熱，即得。

(f) 焦磷酸鈾氧基 (uranyl pyrophosphate), $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ —— 製法，將磷酸氫鈾氧基加紅

熱，可以得之。又將過多之中和性焦磷酸鈉溶液加於硝酸鈾氧基溶液中，即得 $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之黃色沈澱；取所生沈澱熱至 100° ，即放出水分。

(7) 鈾之碳酸鹽——碳酸鈾氧基 (uranyl carbonate)， UO_2CO_3 尙未能製得，其重鹽則甚多。例如下：

(a) 碳酸鈾氧基銨 ($\text{uranyl ammonium carbonate}$)， $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

——製法，見前提煉法(8)。又製法，將碳酸銨與氨水之混合物緩緩加於硝酸鈾氧基溶液中，加至初生之沈澱又復溶解為止，然後令其結晶，亦成。為黃色一斜系小柱晶體。在空氣中能放出碳酸銨。受熱易於分解，結果變為氧化物(參觀前(1)(b)三氧化鈾條。)在水中能稍溶解。在碳酸銨溶液中能溶解。

(b) 碳酸鈾氧基鈉 ($\text{uranyl sodium carbonate}$)， $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3$ ——製法，見前提煉法(9)。又製法，用鈾酸鈉溶解於酸性碳酸鈉溶液中，以低熱蒸發之，可得其黃色結晶體。此物受高熱，能分解而轉為紅色。此物在水中能漸漸溶解。

(c) 碳酸鈾氧基鉀 (uranyl potassium carbonate), $UO_2CO_3 \cdot 2K_2CO_3$ —— 製法，與上鈉鹽相同，即用鈾酸鉀與酸性碳酸鉀製之。又用沈澱之氫氧化鈾氧基以代鈾酸鉀，亦可。為黃色絲狀結晶體。此物受熱分解，轉橙黃色。此物稍溶於水中，於 15° 時 100 分水能溶解 7.4 分。

亞鈾鹽之反應。

亞鈾鹽多為綠色，極不堅固，易於氧化而成為鈾氧基鹽；露於空氣中亦然，例如下：



故亞鈾鹽可作還原劑。

(1) 亞鈾鹽溶液中加鹼質之變化，參觀前鈾之重要化合物 (1) (a) 二氧化鈾條。

(2) 亞鈾鹽溶液中加鹼金屬或銨之碳酸鹽溶液，即發生淡綠色沈澱，能溶於過多之沈澱劑

中。

(3) 亞鈾鹽溶液與硫化銨之變化，見前鈾之重要化合物 (4) (a) 二硫化鈾條。

(4) 亞鈾鹽溶液遇亞鐵氰化鉀溶液，即生黃綠色之沈澱。

(5) 亞鈾鹽溶液遇草酸鹽溶液，即生草酸亞鈾之沈澱，能溶於草酸銨溶液中。

鈾氧基鹽之反應。

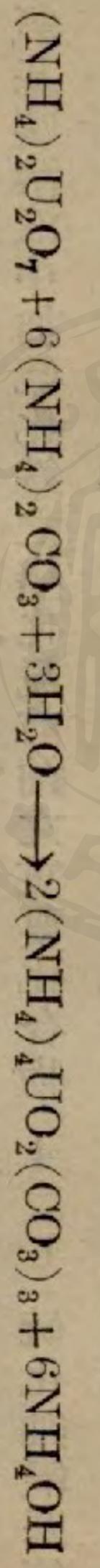
鈾氧基鹽多為黃色，或黃綠色。

(1) 鈾氧基鹽溶液與鹼質之變化，參觀前鈾之重要化合物(2)(a)鈾酸鉀條，及(2)(c)

鈾酸銨條。

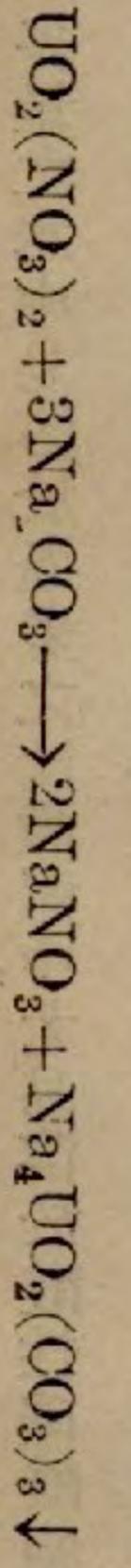
此種鈾酸鹽之沈澱能溶於鹼金屬之碳酸鹽溶液中；尤易溶於碳酸銨溶液中，而成為碳酸鈾

氧基銨：



(2) 鈾氧基鹽濃溶液中加鹼金屬或銨之碳酸鹽溶液，即生橙黃色之碳酸鈾氧基鹼金屬或

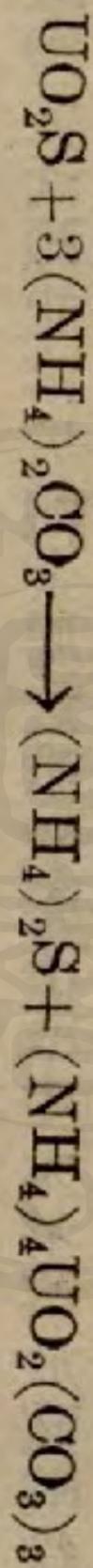
銨之沈澱。例如：



此沈澱能溶於多量之水中，易溶於過多之沈澱劑中，尤易溶於酸性碳酸鹽溶液中。

(3) 於鈾氧基鹽之冷溶液中加碳酸鉍，則鈾可完全入於碳酸鈾氧基鉍， $\text{Ba}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$ 之沈澱中。

(4) 於鈾氧基鹽溶液中加入硫化銨之變化，見前鈾之重要化合物 (4) (b) 硫化鈾氧基條內。硫化鈾氧基之沈澱能溶於稀酸中；亦能溶於碳酸銨溶液中，成爲碳酸鈾氧基銨：



如將加過硫化銨之鈾氧基鹽溶液沸騰之，則硫化鈾氧基能分解，而成硫黃及黑色之二氧化鈾。

(5) 鈾氧基鹽溶液中加入磷酸氫二鈉溶液，即生黃白色之磷酸鈾氧基沈澱：



此沈澱能溶於無機酸中，不溶於醋酸中。（再參閱前鈾之重要化合物 (5) 鈾之硝酸鹽條，及 (6) (d) 條內磷酸鈾氧基銨。）

(6) 鈾氧基鹽溶液遇亞鐵氰化鉀溶液，即生亞鐵氰化鈾氧基 $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 之褐色沈澱。如溶液極稀，則僅生褐色，而無沈澱。如再加氫氧化鉀，則此沈澱能轉為黃色，以生成鈾酸鉀也：



(7) 鈾氧基鹽溶液遇還原劑，如鋅與稀硫酸，即變為綠色之亞鈾鹽。（再參觀鈾之重要化合物(3)(a)。）

(8) 鈾氧基鹽溶液與過氧化氫之變化，見前鈾之重要化合物(1)(e) 過氧化鈾條。硫酸鹽及氯化物之溶液能阻止此種過氧化鈾沈澱之生成。此沈澱又能溶於碳酸銨溶液中。其溶於硫酸中之溶液如加醚少許而振搖之，則醚即生藍色。

(9) 鈾氧基鹽溶液能使薑黃紙 (turmeric paper) 轉褐色，以硝酸鈾氧基為最易。若溶液

中含有多量之酸，則難得此反應。

第九章

硒 (Selenium), Se

碲 (Tellurium), Te

此二者與氧及硫爲同族之元素。

史略 硒爲 Berzelius 於一八一七年在瑞典 Gripsholm 之硫酸廠之鉛室內餘留物中所發見；西名 selenium，其意爲月，與 tellurium 意爲地球對待。

碲有天然之元素物，昔時礦學家已早知之。至一七八二年，Muller von Reichenstein 詳加研究，決定其爲一種元素。至一七九八年，Klaproth 再證明之，並定名曰 tellurium（意爲地球）。至一八三二年，經 Berzelius 研究之後，知其與硫及硒爲同族之元素。

存在 (1) 硒雖產地甚多，乃無多量。有時與硫伴生，日本所產硫黃有時帶紅色，即因含有硒之故。黃鐵礦 (pyrites) 及黃銅礦 (chalcopyrite) 中有時亦含有硒化物。當用電解法製純銅時，

硒常分離而入於陽極泥 (anode slime) 中。如將此陽極泥在空氣中煅燒，則硒成爲二氧化硒之氣飛出，遇冷即凝結爲白色針狀固體。又硫酸廠之鉛室餘留物（鉛室泥）中，有時亦含有二氧化硒，即因黃鐵礦中含硒之故。

此外有多種礦物含硒。例如下：

硒鉛礦 (clausthalite), PbSe

硒水銀 (tiemannite), HgSe

硒鉛水銀礦 (lehrbachite), $(\text{Pb,Hg})\text{Se}$

硒銅銀礦 (eucairite), $(\text{Ag,Cu})_2\text{Se}$

硒銅礦 (berzelianite), $(\text{Cu,Ag,Tl})_2\text{Se}$

硒銀礦 (naumannite), $(\text{Ag}_2,\text{Pb})\text{Se}$

輝水銀礦 (onofrite), $\text{Hg}(\text{Se,S})$

硒有時亦存於煤中，及隕鐵中。

(2) 碲較硒為稀少。有天然之結晶元素物。又往往與金，銀，鉛，鉍等化合產出。例如下：

碲土石 (tellurite), TeO_2

碲金礦 (calaverite), $(\text{Au, Ag})\text{Te}_2$

針碲金礦 (sylvanite), $(\text{Au, Ag})\text{Te}_2$

碲水銀礦 (coloradoite), HgTe

葉碲礦 (nagayagite), $(\text{Pb, Au})_{16}\text{Sb}_3(\text{S, Te})_{24}$

碲銀礦 (silver telluride), Ag_2Te

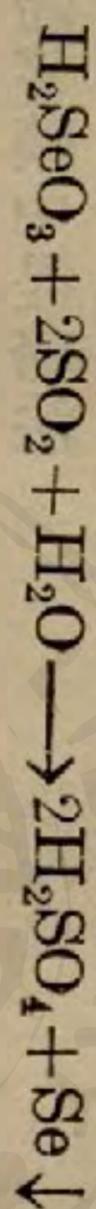
碲鉍礦 (tetradyomite), Bi_2Te_3

碲又有時存於方鉛礦 (galena) 及銅礦中；又有時存於黃鐵礦中，故鉛室泥中亦偶然有之。提煉法。

(1) 由鉛室泥中提碲法（其一）

由鉛室泥中提碲，乃最要之提碲法。可將鉛室泥加硫酸與水同體積之混合物，使成爲薄糊狀，

再沸騰之；乘沸騰時加硝酸或氯酸鉀，至紅色消滅為止，則硒成爲硒酸 H_2SeO_4 之溶液。然後加水稀釋之，過濾，再加四分之一體積之濃鹽酸，加熱蒸發之，至餘剩四分之一體積為止，則硒酸變爲亞硒酸 H_2SeO_3 ，並放出氯氣： $H_2SeO_4 + 2HCl \longrightarrow H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$ 迨冷後，將固體物質除去，取溶液通以二氧化硫，至飽和爲止，則硒元素成紅色粉狀析出：



如此析出之硒，或許含有鉛及他種金屬。如欲提淨之，可再將其蒸餾，或與硝酸鉀及碳酸鈉混合熔融，則硒成爲硒酸鈉；然後再依上法，用鹽酸及二氧化硫可使其仍成爲硒元素析出。

(2) 由鉛室泥中提硒法（其二）

將鉛室泥置於氰化鉀之濃溶液中，熱於水鍋上，至全成灰色爲止，此時硒成爲硒氰化鉀 $KCNSe$ 之溶液；乃過濾，於濾液中加鹽酸，則紅色之硒析出：



所得之硒常含鉛及銅，可依上法除去之；或將其與硝酸同蒸發至乾，則硒成爲亞硒酸；再加水

溶解之，通二氧化硫，使其還原，則硒又析出，得與鉛及銅分離。

(3) 由陽極泥中提硒法

已見前存在節(1)。如欲使二氧化硫純粹，當使其多昇華數次。他將此二氧化硫再溶解於鹽酸中，通以二氧化硫，則得純粹之硒元素。

(4) 由硒之礦石中提硒法

可將礦石與碳酸鈉同熔，則硒成爲可溶性之硒酸鈉。然後可再依前法取濾液以鹽酸及二氧化硫等處理之。

(5) 由碲鉍礦中提碲法

將礦與同重量之純碳酸鈉混合，再將此混合物與油研磨，使其成爲稀糊狀，然後強熱於蓋閉之坩堝中；熱畢，加水浸之，過濾，將濾液（液中含有碲化鈉及硫化鈉。因碲鉍礦中亦含硫，故有硫化鈉。）露置於空氣中，則碲元素漸漸成爲灰色粉狀析出。將其取出，洗淨，烘乾，可再蒸餾於氫氣流中，使其純粹。

(6) 由針碲金礦或葉碲礦中提碲法

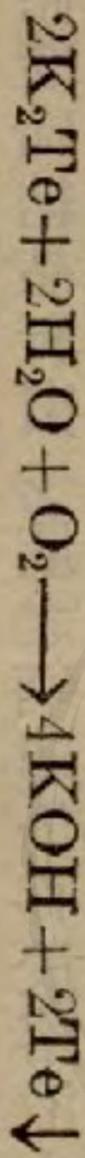
先將礦以鹽酸處理之，以除去銻砷等物。將餘留物與王水同沸，過濾，取濾液蒸發，以逐去過多之硝酸。然後加硫酸亞鐵，使金沈澱。乃再過濾，於濾液中通以二氧化硫，則碲沈澱。

或將礦與濃硫酸同沸，再加水稀釋之，加鹽酸，則金與銀沈澱；過濾，取濾液通以二氧化硫，則碲與硒沈澱。如再依此法將其處理一次，可得 97—98% 之碲。

使粗製之碲純粹，亦可將其與氰化鉀同熔，先得碲化鉀：



再將碲化鉀溶解於無空氣之水中；然後於其澄清之紅色溶液內通以空氣，則碲成黑色粉狀析出：



藉此可使碲與硒鉛等分離。

分離法 除上已述及者外，分離硒與碲之法尙有如下：

(1) 二氧化硒甚易溶解於水中，二氧化碲則較難溶解，故藉此可將硒與碲分開。

(2) 二氧化硒易於昇華，二氧化碲則難昇華；經過昇華後所餘之物可再溶解於稀硝酸中，使所成之鹼性硝酸碲結晶析出，少量之硒則仍存於溶液中。

(3) 硒與碲之混合物中，可加含有溴之氫溴酸作為溶劑，則硒成為四溴化硒，得與碲分離。

(4) 將硒及碲之混合物溶解於濃鹽酸中，通以二氧化硫，僅有硒析出，碲仍留於溶液中。若將溶液加水稀釋之，再通入多量之二氧化硫，則碲亦析出。

(5) 最佳之法，可用於定量分析者，即於硒及碲之酒石酸或檸檬酸之混合溶液中加羥胺 (hydroxylamine)，而沸騰之，則硒完全沈澱，碲仍完全存於溶液中；若再加鹽酸及氫氯化胍 (hydrazine hydrochloride) 於此溶液中而沸騰之，同時須有二氧化硫存在，則碲亦可完全沈澱。

檢驗法。

(1) 硒——凡硒之化合物與碳酸鈉混合，置在木炭上，以吹管熱之，即發生似腐爛辣蘿蔔

(radishes)之臭；木炭上生有硒化鈉 Na_2Se 。如於此硒化鈉上加酸，即發生有特臭之硒化氫 H_2Se ，其臭初似硫化氫，繼則比硫化氫更爲難聞。又如將此硒化鈉置在銀上，以水潤溼之，則銀上即生黑色之硒化銀。

如將硒之化合物附著於石棉絲之端，而加熱於本生燈還原焰之上部，即還原成硒元素。如於此火焰上放一盛水之小試管，則試管下面當附有紅色之硒一層。再用一大試管，盛無水之硫酸數滴（欲得無水之硫酸，可將濃純硫酸注於白金坩堝內，加熱至近於其沸點；然後連坩堝置於乾燥器中，令其冷卻；）再將小試管中之水倒去，將小試管置入此大試管之中，於大試管下加熱，則小試管下面所附之硒能溶解於硫酸中，成一綠色溶液 SeSO_3 。如於此綠色溶液中加水，則紅色之硒又析出：



將硒元素一小塊燃燒於無光之氣體火焰上，所生之發射光譜 (emission spectrum) 有明帶甚多，爲綠色與藍色，距離均相等。

硒之電花光譜有明線甚多，其最著者為綠線七及紅線三。

硒化合物溶液之反應可供檢驗用者，詳後。

(2) 碲——碲之化合物與碳酸鈉混合，熱於木炭上，亦能成為碲化鈉 Na_2Te 。碲化鈉遇酸，亦能成為有特臭之碲化氫 H_2Te 。碲化鈉與水混合，亦能令銀面上生出黑色之碲化銀。

按照前試硒之法，將碲化物加熱於還原焰之上部，則盛水之試管下面當有黑色之碲附著。如令碲溶解於無水之硫酸中，則成為紅色溶液 TeSO_3 ；加水，則黑色之碲又析出：



碲之蒸氣所生之吸收光譜 (absorption spectrum) 含有由黃至紫之細線甚多。

碲化合物溶液之反應可供檢驗用者，詳後。

元素之提製法。

(1) 硒——除上提煉法(1)及(2)所述者外，尚有如下：

於亞硒酸之冷溶液中，通以二氧化硫，或加鐵，鋅，氯化亞錫，或亞磷酸等還原劑，即有紅色無定

形硒 (amorphous selenium) 析出。如於亞硒酸之熱溶液中通以二氧化硫，則得金屬硒 (metallic selenium) 之黑色結晶粉末。

如令硒化鈉或硒化鉀之濃溶液露於空氣中，亦可得金屬硒之微細結晶沈澱。

如將亞硒酸之溶液電解，或令亞硒酸之稀溶液爲水化胼 (hydrazine hydrate) 還原，或令
硒硫酸鈉 Na_2SeSO_5 爲稀硫酸作用，均可得膠硒 (colloidal selenium)。

(2) 碲——除上提煉法(5)及(6)所述者外，尚有如下：

令碲酸或亞碲酸之溶液爲二氧化硫，水化胼，鹵基羰胺等還原劑作用，可得無定形碲之灰黑色沈澱。

將碲酸之硝酸溶液電解，可得膠碲 (colloidal tellurium)。

元素之物理性。

(1) 硒——硒有數種同素異形體 (allotropic forms)，如前元素之提製法節內所述之無定形硒，金屬硒，及膠硒等是，此外尚有結晶硒 (crystalline selenium)，及玻璃狀硒 (vitreous

selenium)。其變化如下：

無定形硒在二硫化碳中遇光線，易變為紅色之結晶硒。如在酒精，苯，三氯甲烷等溶劑中，亦能發生此變化。

將硒溶於二硫化碳之溶液注入多量之醚中，可得膠硒。

將膠硒熱至 217° 。以上，再令其急速冷卻，可得玻璃狀硒，為褐黑色無定形透明如玻璃之脆塊。

使熔融之硒忽冷至 210° ，並令其長久處於此溫度，則成為黑色結晶塊狀之金屬硒，而其溫度能自行升至 217° 。（此即金屬硒之熔點。）

又將無定形硒或玻璃狀硒緩緩加熱，則先變柔軟；迨溫度近於 100° ，則急速轉為金屬硒，而溫度能自行升高至 217° 。

又令無定形硒於常溫時遇苯胺 (aniline) 或喹啉 (quinoline) 等溶劑，亦能變為金屬硒。無定形硒之比重為 4.26 ，能溶於二硫化碳之中。

玻璃狀硒之比重爲 4.28，能溶於二硫化碳中。

紅色結晶硒之比重爲 4.47，熔點爲 170°—180°，能溶於二硫化碳中。

膠硒能溶於二硫化碳中，亦能溶於水中；如令其水溶液自行蒸發，則硒成爲紅色透明之薄膜留下。

金屬硒之比重爲 4.8，熔點爲 217°，能昇華成爲黑色六角形結晶體，不溶於二硫化碳中。金屬硒稍有導電性，其導電之力因所遇之光線愈強而愈大。一九一四年，Joel Stebbins 曾利用硒之此種性質，以測驗各星光之強弱。具有此種性質之硒又可用以製作自動火警器，及感光電話器 (photophone) 等。

硒之原子量爲 79.2，沸點爲 680°，能成深紅色之蒸氣。

硒熔融於玻璃中，能令玻璃成紅色，故可用以作紅色玻璃。

(2) 碲——碲原子量爲 127.5，比重爲 6.015—6.27，熔點爲 452°。熔融後，能成爲銀白色，有金屬光澤。能結斜方六面形晶。質甚脆，其沸點爲 1390°。

元素之化學性。

(1) 硒——硒能燃於空氣中，生藍色火焰，而成爲二氧化硒 SeO_2 之白色結晶粉末，並發出似腐爛辣蘿蔔之臭。

硒加熱於氫氣中，能成硒化氫 H_2Se 之氣。

硒於常溫時能與氟化合，成爲四氟化硒 SeF_4 之無色液體。通氯氣於硒上，先成褐色油狀之二氯化二硒 Se_2Cl_2 ；如繼續通氯氣，則成爲黃色固體之四氯化硒 $SeCl_4$ 。硒與溴及碘之變化，與氯相同。硒與氯化合時，如有水存在，則生成硒酸及鹽酸：



硒溶解於熱硝酸中，即成爲亞硒酸 H_2SeO_3 ，硒與發烟硫酸或三氧化硫化合，能成爲硫三氧化硒 $SeSO_3$ 。

硒與鐵，錳等金屬同熱，即合成硒化物。

(2) 碲——碲燃於空氣中，生藍色火焰，而成爲白色粉狀之二氧化碲 TeO_2 。

碲加熱於氫氣中，能成碲化氫 H_2Te 之氣。

碲加熱於過量之氯氣流中，能成爲四氯化碲 $TeCl_4$ ；如氯氣少，則亦有二氯化碲 $TeCl_2$ 生成，碲與溴化合，即成四溴化碲 $TeBr_4$ 。碲與碘同熔，即成四碘化碲 TeI_4 。

碲與硝酸同熱，能漸成亞碲酸 H_2TeO_3 。碲與發烟硫酸或三氧化硫化合，即成紅色之硫三氧化碲 $TeSO_3$ 。

碲與鐵、錳等金屬同熱，即成碲化物。

碲之重要化合物。

(1) 碲化氫， H_2Te —— 製法，將碲置在氫氣流中，加以 $250^\circ - 575^\circ$ 之熱，易於得之。又用碲化物如鹼金屬或鐵之碲化物加稀鹽酸，更易製得。

碲化氫爲無色能燃之氣體，其臭於初嗅時似硫化氫，繼則令人難堪；此氣極少之量即足以侵害口鼻目等之黏膜，使其發炎，痊愈甚緩。

此氣在光線中能漸漸分解，而成碲及氫氣。其臨界溫度 (critical temperature) 爲 $+137^\circ$ 。

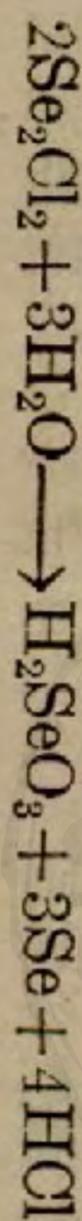
其液體之沸點爲 -42° 。在水中之溶解度與硫化氫相彷彿，於 13.2° 時 1 體積水能溶解此氣體 3.31 體積。此溶液能使藍色石蕊試紙轉紅色；露置空氣中，易吸收氧氣而析出紅色之硒，能染皮膚作紅色。多數之重金屬鹽類之溶液遇之，即析出金屬之硒化物沈澱，如遇硫化氫然。硫黃能與之化合，成硫化氫，而使硒析出。

(2) 硒之氯化物及氧氣分子

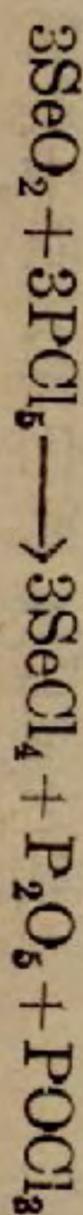
(a) 二氯化二硒， Se_2Cl_2 —— 製法，將氯氣通於硒上，則硒熔融，而成爲褐色油狀之二氯化

二硒。又於硒溶於發烟硫酸之溶液內，通以氯化氫，更易得之。

二氯化二硒受熱能分解，成爲四氯化硒，並析出硒。遇水能漸漸分解，如下：

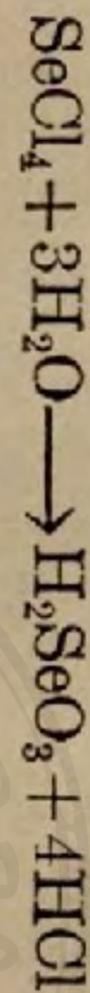


(b) 四氯化硒， $SeCl_4$ —— 製法，見前元素之化學性 (1) 條內。又將二氯化硒與五氯化磷同熱，亦得：



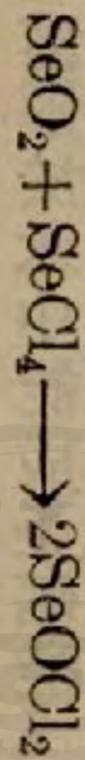
又令硒或二氧化硒與氯化亞硫酸 (thionyl chloride, SOCl_2) 相作用，亦可得之。

四氯化硒為淡黃色固體。受熱能昇華，而成為微細結晶體。如由氧氯化磷溶液中析出，能成為有光之立方形晶。溶解於水中，即成為亞硒酸及鹽酸：

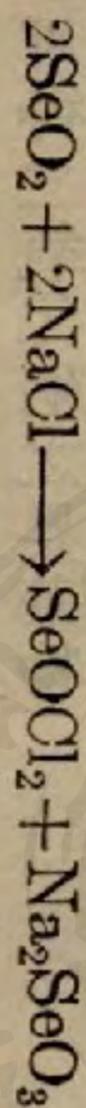


如將其蒸氣加熱，能分解成硒及氯氣。

(c) 氧氯化硒, SeOCl_2 —— 製法，由四氯化硒作用於二氧化硒而成：



又將硒及二氧化硒蒸餾於氯氣中，亦成。又將二氧化硒與氯化鈉同熱，亦成：



為褐黃色液體。在空氣中能發烟，冷至 10° 以下，能凝為結晶體。沸點為 179.5° 。遇水能分解。

氧氯化硒溶解他物之力甚大。但能溶解鈎及鉬之氧化物，而不能溶解鎢及鉭之氧化物，故利用此種性質，可將此等金屬分開。

(3) 硒之氧化物及酸

(a) 二氧化硒, SeO_2 —— 製法, 將硒加強熱於乾燥之氧氣中, 則硒生藍色火焰燃燒, 可得二氧化硒之白色四面長針形結晶體之昇華物。又將硒溶解於硝酸中, 與水蒸發至乾數次, 最後加熱於氧氣流中, 亦可得二氧化硒之昇華物。

二氧化硒與熔融之硫相作用, 能生成硒及二氧化硫。

二氧化硒溶解於水中, 能成亞硒酸。

(b) 亞硒酸 (selenious acid), H_2SeO_3 —— 製法, 見前提煉法(1)。又將硒與硝酸或濃硫酸或王水同熱, 或將二氧化硒五分溶解於水一分中, 待冷後, 則亞硒酸成爲無色長柱形結晶體析出。

亞硒酸受熱即分解, 成爲二氧化硒及水蒸氣。如於亞硒酸之鹽酸溶液中通以二氧化硫, 則亞硒酸還原, 而析出紅色之硒粉(參觀前提煉法(1)); 此變化在光線中及受熱時進行甚速。又有機物亦能使亞硒酸發生此種還原作用; 無色之純粹亞硒酸溶液在空氣中能漸還原而變紅色, 是

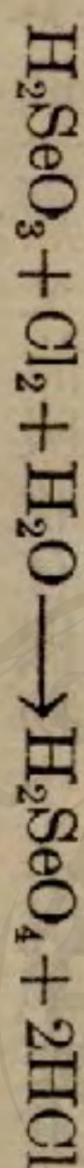
因空氣中有塵埃之故，此變化與亞硫酸不同，蓋亞硫酸在空氣中能吸收氧氣而變成硫酸也。亞硫酸之鹽酸溶液如遇硫酸亞鐵，氫碘酸，及鋅等，亦能還原而使硒析出。

亞硒酸之溶液遇氧化劑如氯氣及高錳酸鉀等，即變為硒酸。

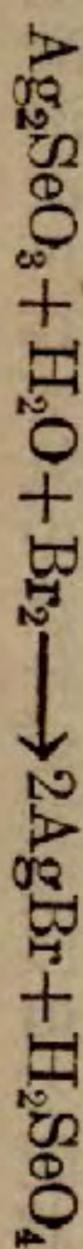
亞硒酸有酸性鹽及中性鹽；並有酸性鹽與酸之化合物，如 $\text{KHSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ 是也。

酸性亞硒酸鹽均能溶解於水中；中性亞硒酸鹽，除鹼金屬者外，均難溶解於水中。

(c) 硒酸 (selenic acid), H_2SeO_4 —— 鐵法，見前提煉法(1)。又通氯氣於硒與水之混懸物中，或通氯氣於亞硒酸之溶液中，均可得硒酸之溶液：



所成之鹽酸，可加硒酸銀或碳酸銀以除去之。又用硝酸銀溶液加於亞硒酸鈉溶液中，先得亞硒酸銀之沈澱；再將此沈澱混懸於水中，加溴水，即得硒酸溶液：



上得之硒酸溶液可在空氣中蒸發，使其濃厚；但不能將水完全蒸去，因熱至 280° 。則硒酸分解，而成爲二氧化硒與水及氧氣。若在真空中熱至 180° ，再令其冷卻，即可得純粹無水之固體硒酸。此種硒酸能成六角長柱形結晶體，其熔點爲 58° 。此種固體硒酸或其濃厚溶液極易溶解於水中，而發生大量之熱；又能吸收有機物中之氫氣，使其成水，而令有機物成爲黑色之碳；此類性質均與硫酸相同。

硒酸之熱溶液能溶解金銅等金屬，並生成亞硒酸；溶解鐵鋅等金屬，則發生氫氣，成爲硒酸鹽。硒酸亦能爲二氧化硫及硫化氫等還原。如與濃鹽酸同沸，則發生氯氣，而還原成亞硒酸（參觀前提煉法（1））；此混合物能溶解鉑與金，因有氯發生也。硒酸於 55° 。又能爲硫所分解，而成硫酸及硒，並生成少許亞硒酸。

硒酸鹽之溶解度，所含結晶水之量，及結晶形狀，均與硫酸鹽相似；其成礬及假礬（pseudo alums）之性質，亦與硫酸鹽相同。

硒酸鹽之製法甚多；例如用硒與硝酸鉀同熔，可得硒酸鉀；令亞硒酸鉀爲溴水所氧化，亦可得

硒酸鉀；同硒與硝酸鉀及碳酸鈉同熔，可得硒酸鈉；將亞硒酸鈉溶液電解，亦可得硒酸鈉。又於亞硒酸與氯氣作用所得之硒酸及鹽酸混合液中，加鋅鎘錳鈷銅或鎳之碳酸鹽以中和之，再加足量之酒精或酮，則此等金屬之氯化物存於溶液中，其硒酸鹽則成純粹之沈澱。

硒酸鋇似硫酸鋇，完全不能溶解於水中，故可藉以化硒酸之量。硒酸鋇與鹽酸同沸，則變為能溶解之亞硒酸鋇，發生氯氣，此乃與硫酸鋇不同之處，蓋硫酸鋇與鹽酸同沸無變化也。他種硒酸鹽亦能為鹽酸所還原，而成亞硒酸鹽。

(4) 硒與硫之化合物

(a) 硫三氧化硒 (selenium sulphotrioxide), $SeSO_3$ —— 製法，見前檢驗法(1)第二段。最好用硒溶解於新蒸得已冷之三氧化硫中製之；所成之硫三氧化硒初析出時如油狀，後能凝結成爲深綠色柱狀結晶體；如將此結晶體研碎，則成爲黃色粉末。

硫三氧化硒溶解於硫酸中，成綠色溶液；遇水即分解，析出硒，成爲硫酸，亦有亞硫酸及亞硒酸生成；受熱能分解，成二氧化硫，二氧化硒，及硒。

(b) 硒硫酸 (seleno-sulphuric acid), H_2SeSO_3 —— 此物之構造式為 $SO_2 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown SeH \end{array}$ 。硫酸之構造式為 $SO_2 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array}$ 。此物似為由一硒原子代替硫酸分子中一氧原子而成，故名硒硫酸。若硒原子地位易為硫原子，即為硫代硫酸 (thiosulphuric acid)。硒硫酸與硫代硫酸相同，即其鹽可以製成，此酸不易製得也。

其鹼金屬鹽之製法，可用鹼金屬硒化物之溶液與稀硫酸混合而得。此種鹽類易為酸分解，而析出硒。

亞。硒。酸。鹽。之。反。應。

(1) 亞硒酸鹽之稀鹽酸溶液中，通以硫化氫，即生出淡黃色沈澱，此沈澱為硒與硫之混合物：



此沈澱由熱溶液析出時，為紅黃色。此沈澱能溶於硫化銨中。

(2) 亞硒酸鹽溶液遇他種還原劑，亦使硒析出。例如與亞硫酸同沸，能析出紅色之硒，紅色更能轉為灰黑色；又遇氯化亞錫，即析出紅色之硒；又亞硒酸鹽之鹽酸溶液遇硫酸亞鐵，亦析出硒；又

遇氫碘酸，於冷時亦析出紅色之硒（與碲有別；）又亞硒酸鹽之酸性溶液遇鋅，則鋅面上附有紅色之硒，如銅然。

酸中。

(3) 亞硒酸鹽之中和性溶液，遇氯化鋇溶液，即生亞硒酸鋇之白色沈澱。此沈澱易溶解於稀

(4) 亞硒酸鹽溶液遇硫酸銅溶液，即生綠藍色結晶沈澱。

硒酸鹽之反應。

(1) 硒酸鹽溶液遇硫化氫，無變化。若與鹽酸同沸，先變為亞硒酸，則遇硫化氫之變化，與上亞
硒酸鹽之反應(1)相同。

(2) 硒酸鹽溶液遇氯化鋇溶液，即生硒酸鋇之白色沈澱。此沈澱不溶於稀酸中；但與鹽酸同沸，能變成亞硒酸鹽而溶解，並發生氯氣。

(3) 硒酸鹽與硫酸銅無變化，故與亞硒酸鹽有別。
碲之重要化合物。

(1) 碲化氫， H_2Te 。——製法，將碲加熱於氫氣流中，可得其少量；又加稀鹽酸於金屬之碲化物，如碲化鋅，碲化鎂，碲化鋁等，可以得之，惟如此所得者常含有氫氣。

碲化氫為無色氣體。其臭似硫化氫，其毒性無硒化氫之劇。遇冷易成液體，亦能凝為固體；其液體之沸點為 0° ，其固體之熔點為 -48° 。

碲化氫極不堅固，遇光即分解成碲及氫氣，在暗處分解較緩；若遇潮濕之空氣，則立刻分解。

碲化氫能燃於空氣中，生藍色火焰。其水溶液能吸收空氣中之氧，而令碲析出。

碲化氫如硫化氫及硒化氫然，亦能使多數之金屬由其鹽類溶液中成為碲化物而沈澱析出。

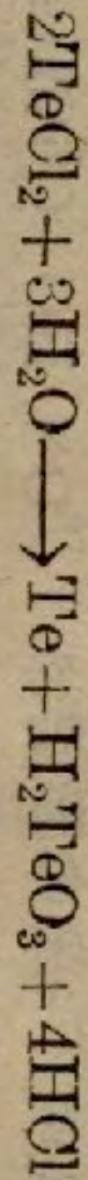
(2) 碲之氯化物

(a) 二氯化碲， TeCl_2 。——製法，令氯氣通於熔融之碲上，可以得之，同時亦有四氯化碲生成；如欲將其分開，可再蒸餾，則二氯化碲可先蒸出。又用四氯化碲與過量之碲同蒸，亦可得二氯化碲。

二氯化碲為深綠色結晶體，其研成之粉末為綠黃色，熔點 175° ，沸點 327° ，其蒸氣為深紅

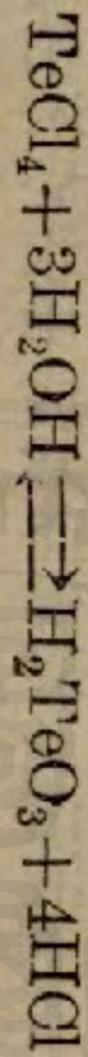
色。

二氯化碲遇水，即分解如下：



(b) 四氯化碲， TeCl_4 —— 製法，將碲加熱於過量之氯氣流中得之；又令碲為二氯化二硫所作用，亦得。為白色結晶體，熔點 224° ，其液體為黃色；如溫度再高，則更轉深紅色，沸點為 380° 。

四氯化碲極易潮解。其溶液能起水解作用，而生出亞碲酸之沈澱：



並有少許不溶解之氧氯化碲生成；如溶解於熱水中，則僅有亞碲酸，而無氧氯化碲。如於其溶液中加入多量鹽之鹽酸，則水解之部分可以減少。

(3) 碲之氧化物及酸

(a) 一氧化碲， TeO —— 製法，將硫三氧化碲 (TeSO_3) 加熱於真空中至 230° ，則放出

二氧化硫，而餘留褐黑色無定形之一氧化碲。此物在潮濕空氣中或加熱於空氣中，能漸受氧化。如

加熱於氯化氫之氣流中，則變為二氧化碲。如溶解於硫酸中，則成為紅色溶液，由此溶液中可得硫酸碲 $\text{Te}(\text{SO}_4)_2$ 之結晶體。

(b) 二氧化碲， TeO_2 —— 此物有天然者，名碲土石 (tellurite)。製法，將碲燃於空氣中或氧氣中，可得白色粉狀之二氧化碲。又將碲溶解於溫熱之硝酸中，冷後可得二氧化碲之八面形微細結晶體。

二氧化碲稍溶於水中，成為亞碲酸，此溶液不能使藍色石蕊紙變成紅色。二氧化碲受熱，易熔成黃色液體；再熱更能沸騰而不分解；冷後即凝為白色結晶塊狀。不能昇華，故與二氧化硒不同。

二氧化碲為兩性之氧化物；能溶於鹼中，例如溶於氫氧化鉀溶液中，即成為亞碲酸鉀 K_2TeO_3 ；又能溶於酸中，例如溶於稍有水之硫酸中，即成為鹼性硫酸碲 $\text{Te}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4$ ；溶於硝酸中，即成為鹼性硝酸碲 $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$ 。（參觀前分離法(2)）。此等碲鹽遇水即分解，而生出亞碲酸之沈澱。

鹼性硝酸碲受強熱，能分解而成為二氧化碲，此為純粹二氧化碲之製法。

(c) 三氧化碲， TeO_3 —— 製法，將結晶之碲酸加以紅熱，即得。如溫度太高，則一部分三氧化碲能分解，而成二氧化碲及氧氣。如於此二種氧化碲之混合物中加鹽酸，則二氧化碲溶解，三氧化碲不溶，藉此可分離之。

三氧化碲為橙黃色結晶體；不能溶於水中及酸中；能溶於沸騰之氫氧化鉀濃溶液中，成為碲酸鉀 (K_2TeO_4)，但不溶於氫氧化鈉溶液中。

(d) 亞碲酸 (tellurous acid), H_2TeO_3 —— 製法，將碲溶解於稀硝酸中，再將此溶液注於多量之水中，則亞碲酸成為疎鬆之白色沈澱析出。如將其取出，置硫酸上令其乾燥，則成為輕鬆之粉末。又將二氧化碲溶解於濃鹽酸中，再於此溶液中加多量之水，亦可得亞碲酸之沈澱。

亞碲酸稍溶於水中，其溶液有苦味。亞碲酸受高熱，即分解而成為二氧化碲及水蒸氣。亞碲酸能溶於酸中，亦能溶於鹼中，其結果與二氧化碲之變化相同。

亞碲酸在酸性及鹼性溶液中，均能為氧化劑如高錳酸鉀等所氧化，而成為碲酸。

亞碲酸與亞硒酸同，能成酸性鹽及中和性鹽；並能成酸性鹽與酸之化合物，如 KHTeO_3 。

H_2TeO_3 是也。鹼金屬之亞碲酸鹽能溶解於水中；鹼土金屬之亞碲酸鹽稍溶於水中；其他金屬之亞碲酸鹽均不能溶解於水中，而能溶於鹽酸中。

(e) 碲酸 (telluric acid), H_2TeO_4 —— 製法，先用碲（二氧化碲亦可）與碳酸鉀及硝酸鉀同熔，得碲酸鉀：



再將熔融物溶解於水中，得碲酸鉀溶液。或先用亞碲酸鉀之鹼性溶液，通以氯氣，亦可得碲酸鉀溶液：



再於碲酸鉀溶液中加氯化鉍溶液，得碲酸鉍沈澱。將此沈澱洗淨，加適量之硫酸，即成硫酸鉍沈澱及碲酸溶液。乃過濾，將溶液蒸發，可得 $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 H_6TeO_6 之無色柱狀結晶體。

又製法，將碲或二氧化碲溶解於濃硝酸中，先成亞碲酸；再加鉻酸，使其氧化，即成碲酸。再將其蒸發，則碲酸成爲結晶體析出。欲使其純粹，可用濃硝酸洗之，再溶解於水中，再加濃硝酸令其沈澱，

再取出溶解於水中，然後再將溶液蒸發，使其結晶析出。

碲酸於常溫由溶液中析出者，其成分爲 $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ 或 H_6TeO_6 ；於 10° 以下析出者，爲 $H_6TeO_6 \cdot 4H_2O$ 。含水之碲酸易溶於水中；其酸性甚弱，幾不能使指示劑變色。又易溶於強鹼中，而成碲酸鹽溶液。與濃鹽酸同沸，即還原成亞碲酸，而發生氯氣。又能爲二氧化硫及硫化氫等還原而析出碲。

含水之碲酸受熱至 160° ，則放出水分，而成白色粉狀之無水碲酸。如再高至紅熱，則變爲黃色之三氧化碲。無水碲酸難溶於冷水中及氫氧化鈉濃溶液中；能溶於熱水中；與濃鹽酸同沸，作用甚微；惟易溶於氫氧化鉀熱溶液中。

碲酸鹽之種類除與亞碲酸鹽相同者外，尚有較複雜者，如 $K_2TeO_4 \cdot TeO_3 \cdot 4H_2O$ 及 $K_2TeO_4 \cdot 3TeO_3 \cdot 4H_2O$ 等是也。

鹼金屬之碲酸鹽多能溶於水中。製法見上，或以中和法得之，或用亞碲酸鹽與硝酸鉀或硝酸鈉同熱得之，例如：



他種金屬之碲酸鹽多難溶於水中，但易溶於鹽酸中，碲酸鎂能溶於水中。碲酸鉍稍溶於水中，故由極稀之碲酸鹽溶液中不易得碲酸鉍之沈澱。

碲酸鹽受紅熱能放出氧氣，而成爲亞碲酸鹽。

(4) 硫三氧化碲 (tellurium sulphotrioxide), TeSO_3 —— 製法，可使碲與三氧化硫或純硫酸化合得之（參觀前檢驗法(2)第二段。）爲紅色無定形透明固體。熱至 35° 。即變爲紅褐色。在真空中熱至 230° 。即分解，成爲一氧化碲及二氧化硫。

亞碲酸鹽之反應。

(1) 亞碲酸鹽之酸性溶液遇硫化氫，能析出褐色之二硫化碲 TeS_2 。此沈澱易溶於硫化銨溶液中，二硫化碲易分解成碲及硫。

(2) 亞碲酸鹽遇還原劑，能析出碲。例如亞碲酸鹽之稀鹽酸溶液遇二氧化硫，即析出黑色粉狀之碲（但溶液中含鹽酸太多，無論加熱與否，無碲析出，此與硒不同。）又亞碲酸鹽溶液如含酸

不多，遇氯化亞錫，即析出黑色之碲。又亞碲酸鹽之濃溶液遇亞磷酸，即析出碲。又鋅，鐵，錫，汞，鉛，銅等能由亞碲酸鹽溶液中使碲析出。硫酸亞鐵及氫碘酸則不能使亞碲酸鹽還原，此與硒不同。

(3) 亞碲酸鹽之濃溶液遇鹽酸，能析出亞碲酸之白色沈澱。

(4) 亞碲酸鹽溶液遇氯化鋇，即析出白色沈澱。

碲酸鹽之反應。

(1) 碲酸鹽溶液與鹽酸同沸，則發生氯氣。如再加水稀釋之，則析出亞碲酸之沈澱。

(2) 碲酸鹽之熱溶液遇硫化氫及他種還原劑，其變化與亞碲酸鹽相同。碲酸鹽之冷溶液與硫化氫無變化，故藉此可將碲與重金屬分開。

(3) 碲酸鹽溶液遇鉛鹽溶液，即發生碲酸鉛之沈澱。

第十章

鐳 (Masurium), Ma

錒 (Rhenium), Re

此二者與錳爲同族之元素。

史。略。及。存。在。 鐳及錒爲 Noddack, Tacke 與 Berg 在一九二五年藉 X 線光譜於鈎鐵礦 (columbite) 及數種鉑礦中發見之元素。鐳西名 masurium, 其字源爲地名 Masuren, 錒西名 rhenium, 其字源爲地名 German Rhine, 其命名之意, 蓋以紀念歐戰後德國所失之地也。

此二元素產量極少。提煉大量之礦石, 僅能得其極少之量。至少須用二磅半之礦石, 始足以分析此二元素。一九二六年, Noddack 等由矽鉍鈮石 (gadolinite) 中曾提得錒二毫克。至一九二七年, 由輝鉬礦 (molybdenite) 中提取, 結果得錒 120 毫克, 至一九二八年, 用輝鉬礦 660 仟克提

煉，結果得銻 1.04 克。至一九二九年上半年，出產量又增至 3 克。此 3 克之銻已足供研究其性質及其化合物矣。鎢之產量更少，故其性質及化合物尙未能詳悉。

此二元素之存在除上述及者外，又有時存於軟錳礦 (pyrolusite)，鉭鐵礦 (tantalite)，及他種稀土金屬礦中，其含量均甚微。

提煉法——由輝鉬礦中提取銻法

先將粉末狀之輝鉬礦浸於濃硝酸中，蒸發至乾。再加氨水，提取能溶解之物；將不溶解之物再與硝酸同沸，仍用氨水使能溶之物溶解。混合兩次之氨水溶液，加磷酸鈉溶液及硝酸，使鉬成爲磷目酸鉍 (ammonium phosphomolybdate) 之沈澱。然後過濾，濾液中含有少量之銻及未沈澱之鉬。再加過多之氨水於此濾液中，再加硫化鉍，最後加硫酸使有酸性，於是銻及鉬均成爲硫化物而沈澱。取此硫化物再照上法依次溶解於硝酸中及氨水中，再使鉬成爲磷鉬酸鉍而沈澱，溶液中所含之銻及少量未沈澱之鉬再使其成爲硫化物而沈澱。此手續應多作數次，結果得鉬銻鉭鉍鉛砷等之混合硫化物。

如欲得純粹之銻，每次取上得之混合硫化物 10 克，置於石英管內之小艇中，在氧氣流中加熱至 10—15 小時之久，則銻昇華。再使此昇華物變為硫化物，加熱於氫氣流中，則得金屬銻。再將此金屬銻微熱於氧氣流中（約 150°），再用固體二氧化碳令其凝結，可得八氧化二銻。如再加水於此八氧化物，通入硫化氫，則銻又成為硫化物而沈澱。再將此硫化物在氫氣流中熱至約 1000°，於是可得極純粹之金屬銻。

金屬銻之物理性。

銻之原子量為 186.31，比重 20.5，熔點 3170°，比熱 0.0346，能結晶。
 金屬銻之化學性。

銻在氧氣中熱至 300°，能燃燒而成為七氧化二銻 Re_2O_7 ，及他種氧化銻。熱於氯氣中，能昇華而成氯化物；熱於溴之蒸氣中，亦能昇華而成溴化物。

銻不易溶解於氫氟酸及鹽酸中；能緩緩溶於硫酸中；易溶於硝酸中。
 銻之重要化合物。

(1) 銻之氧化物

(a) 七氧化銻, ReO_2 —— 製法, 將七氧化二銻加熱於氫氣流中至 300° , 即成黑色之七氧化銻。如再熱至 800° , 則還原成金屬銻。七氧化銻熱於空氣中, 即受氧化而成七氧化二銻。七氧化銻在鹽酸中能漸漸溶解, 而成褐綠色溶液, 內含四氯化銻 ReCl_4 。七氧化銻遇硝酸易受氧化, 而成銻酸 (rhenic acid, H_2ReO_4)。

(b) 七氧化二銻, Re_2O_7 —— 為最普通之氧化銻。製法, 將粉末狀之銻在氧氣中加熱, 甚易成爲七氧化二銻。爲黃色粉狀, 能結晶。熔點 220° 。能昇華。易溶於水中及酒精中, 在水中能成爲高銻酸 (perrhenic acid, HReO_4) 之無色溶液:



如將此溶液蒸發, 則轉黃色, 終乃析出黃色結晶之七氧化二銻。

七氧化二銻加熱於一氧化碳或二氧化硫等還原劑之氣流中, 能成爲藍色較低之氧化物 Re_3O_8 , 即銻酸銻 $\text{Re}(\text{ReO}_4)_2$ 。如於真空中將七氧化二銻加熱至 300° , 亦能成爲藍色之氧化

物。

七氧化二銻之濃溶液（即高銻酸溶液）能溶解金屬之氫氧化物，如鋁銻鐵等之氫氧化物，而成爲高銻酸鹽。又能溶解銻鐵等金屬，而發生氫氣。遇還原劑，如銻與硫酸，能變爲黃色，因還原成三氧化銻 ReO_3 也。

七氧化二銻微熱於硫化氫中，能成爲黑色之硫化物。七氧化二銻之濃溶液遇硫化氫，即生黃色；如加熱，即析出黑色硫化物之沈澱。

(c) 八氧化二銻， Re_2O_8 —— 製法，見前提煉法第二段中。又用七氧化二銻在氧氣流中以 150° 以下溫度熱之，亦可得之。爲白色固體。受熱易成爲七氧化二銻。在真空中更易發生此變化。

八氧化二銻能溶解於水中，酸中，及強鹼中。其水溶液有酸性，易發生還原作用。

八氧化二銻遇二氧化硫，能成爲紫色之 Re_5O_{16} ，即高銻酸銻 $\text{Re}(\text{ReO}_4)_4$ 。

(2) 銻之氯化物 —— 其最普通者爲四氯化銻 ReCl_4 ，即將銻熱於氯氣中得之。又二氧化銻溶解於鹽酸中，可得四氯化銻之溶液。於此溶液中加入氨水，可得四氫氧化銻 $\text{Re}(\text{OH})_4$ 之沈澱；

加硫化氫，可得二硫化銻 ReS_2 之沈澱。

四氯化銻能與他種金屬之氯化物化合，而成如 K_2ReCl_6 ， BaReCl_6 等之化合物。

(3) 高銻酸鹽 (perhenate) —— 即高銻酸 HReO_4 之鹽類，可以中和法得之（參觀前七氧化二銻條第三段。）此類物質與高錳酸鹽 (permanganate) 相似；惟多為白色。

高銻鹽鉀 KReO_4 ，用高銻酸溶液與氫氧化鉀相中和得之。為白色結晶粉狀，稍溶於水中。

氫氧化鉀或氯化鉀能令其溶解度變小，故高銻酸溶液與氯化鉀溶液相和，亦可得高銻酸鉀之沈澱。

高銻酸鈉 NaReO_4 ，以中和法得之。為無色六面結晶體，在水中之溶解度比高銻酸鉀為大。

高銻酸鹽之反應。

高銻酸鹽之酸性溶液，因生有高銻酸，故其作用與高銻酸相同。

高銻酸鹽之微酸性溶液，遇 nitron 之醋酸溶液 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ，即生 nitron 之高銻酸鹽沈澱。

高錳酸鹽溶液遇汞鹽溶液，即生高錳酸汞之沈澱；遇鉍鹽溶液，即生高錳酸鉍之沈澱。

高錳酸鹽溶液遇甲烯藍 (methylene blue) 即生藍色針狀結晶沈澱。



第十一章

鈳 (Ruthenium), Ru

銠 (Rhodium), Rh

鈳 (Palladium), Pd

銱 (Osmium), Os

銲 (Iridium), Ir

此五者與鉑均爲週期表中之過渡元素，統稱鉑族元素。

史略。 銱及銲爲一八〇四年 Tennant 在鉑中發見之元素。銱西名 Osmium，其意爲

臭，因其氧化物能揮發，有特臭也。銲西名 Iridium，此字由 Iris (虹) 而來，因其鹽類有各種不同之色也。同年，Wollaston 相繼發見銠及鈳。銠西名 Rhodium，意爲玫瑰，因其鹽類之溶液爲玫瑰紅色也。鈳西名 Palladium，此字由 Pallas 轉變而來，Pallas 乃一八〇二年發見之行星名。鈳

爲 Klaus 於一八四四年在鉑礦中所發見。其西名 ruthenium 由 Russia (俄國) 一字轉變而來，俄國產鉑甚多也。

存。在。此五元素多爲金屬狀態，而混合產於鉑礦中，並常混有少量之金銀銅鐵鎳等金屬。

俄國 Ural 山之沖積砂 (alluvial sands) 中產之。又產於 Australia, Sumatra, Borneo, Abyssinia, Brazil, Columbia, New Granada, 及 California 等處。

鈳產於鉑礦中，又存於鉑礦之銱銱合金 (osmiridium) 中，又存於硫鈳礦 (laurite, Ru_2S_3)

中。銱產於鉑礦中，又存於天然之銱金合金 (rhodium gold) 中。鈳多產於鉑，金等礦中。銱產於鉑礦之銱銱合金中。銱多產於鉑礦之鉑銱合金 (platiniridium) 中及銱銱合金中。

提煉法。

鉑礦之密度甚大，故提煉法之第一步即將鉑礦研細，以流水衝洗數次，使較輕之沙泥等不潔物先隨流洗去。再將所餘之物在大壓力下浸於含有過多鹽酸之王水中，其不溶解部分爲銱銱合金 (含鈳銱) 及砂與石墨，其他金屬則被溶解而入於溶液中。取此溶液蒸發之，再熱至 150° ，使

硝酸除去。乃加水於此乾渣，再加氯化銨飽和溶液，使鉑成爲氯鉑化銨之沈澱。乃再過濾，於濾液中加鋅，則銻及銻被沈澱，鈀及金仍在溶液中。再取此溶液加稀鹽酸及氰化汞溶液，則鈀成氰化物沈澱，而金仍留於溶液中。

將上銻及銻之沈澱用水洗滌，再以王水處理之。取殘渣與 10% 氫氧化鉀溶液同沸，再洗滌之。然後再與等量之氯化鈉混合，在氯氣流中加熱至 440° 。再加水，將過剩之氯化鈉除去，乃再加硝酸，復加氯化銨至飽和，則銻成氯銻化銨沈澱；銻成氯銻化銨，仍在溶液中。

再將銻銻合金與過量之鋅同熔；再加高熱，至鋅煙停止發生爲止。將此熔融物研碎，再與過氧化銻或硝酸銻同熔，則銻成氧化物，銻成銻酸銻。待冷後，加王水，蒸餾此溶液，至有四分之一體積蒸出爲止，此蒸餾液內含有銻酸 (osmic acid)。將此銻酸再重行蒸餾，收集蒸餾液於氫氧化銨中，再通以硫化氫，則銻成爲四硫化銻而沈澱。

於上蒸餾所餘之殘液中加硫酸，將銻除去；可再加氯化銨，使銻沈澱，此沈澱中亦含有鈎及鉑。溶液中尚有銻及鈎，可加鋅使其沈澱。取此銻與鈎之混合物，與氫氧化鉀及硝酸鉀同熔；再加水以提取鈎酸鉀；銻已成二氧化銻，不能溶解。於鈎酸鉀溶液中加酸，使有酸性，則鈎成爲氫氧化物沈澱。

分離法。下述分離法，如有未分清之鉑族元素，亦可應用以分開之。

(1)塊狀之鉑族元素甚難溶解，最好先使其與鋅或鉛成爲合金，再與硝酸同熱，則鉑族元素成爲粉末狀留下。然後取此粉末狀之鉑族元素用王水處理數次，至完全溶解爲止。再加硝酸蒸餾，以除去鐵酸。於所餘之物中加醚，以提取氫氯金酸。其他鉑族元素可與蟻酸 (formic acid) 同沸，使其還原，再置氫氣流中加熱，以除去汞。將所餘金屬與氯化鈉混合，置氫氣流中加熱；再加水，以溶解各種氯化物；如有少量不溶解之物，當爲鉍及鈦。乃於此溶液中再加氯化銨之濃溶液，即得氯鉑化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ，氯鉍化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$ 及氯鈦化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 之沈澱，而鈾及銻仍留於溶液中。

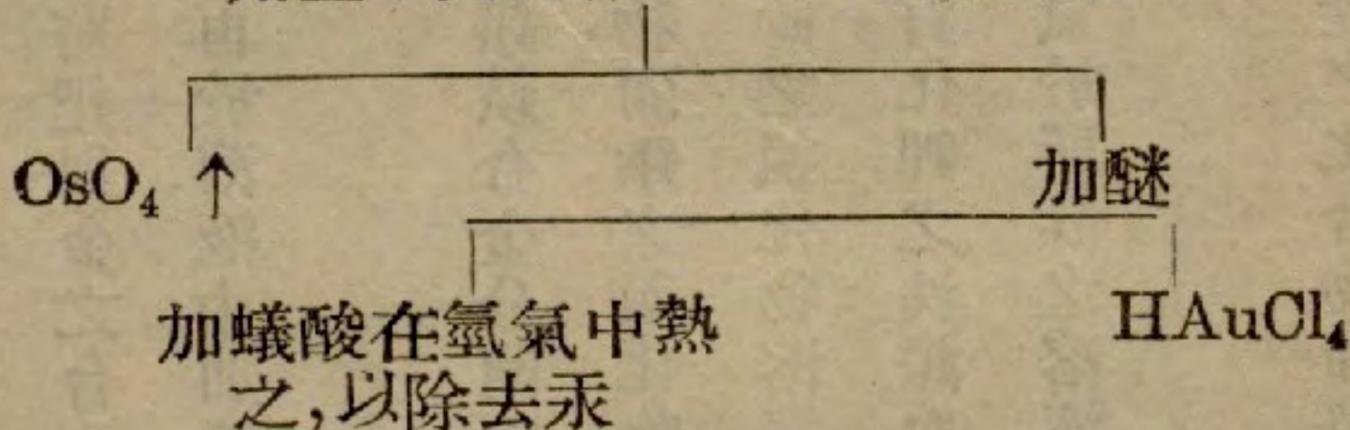
將上得鉑鉍鈦之沈澱溶解於熱水中，加羥胺 (hydroxylamine)，再加氯化銨，則僅有鉑仍成爲氯鉑化銨之沈澱。取濾液蒸發至乾，再與氫氧化鉀及硝酸鉀同熔；俟冷後，加水，則鈦成爲鈦酸鉀 K_2TiO_4 而溶解，鉍則成爲三氫氧化鉍 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 之沈澱。

蒸發上得含鈾及銻之溶液，至乾後，將其溶解於最少量之熱稀氨水中；待冷後，則銻成爲 $\text{Rb}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ 析出，而鈾仍在溶液內。

今爲醒目計，再將此分離法之大略列表示之如下：

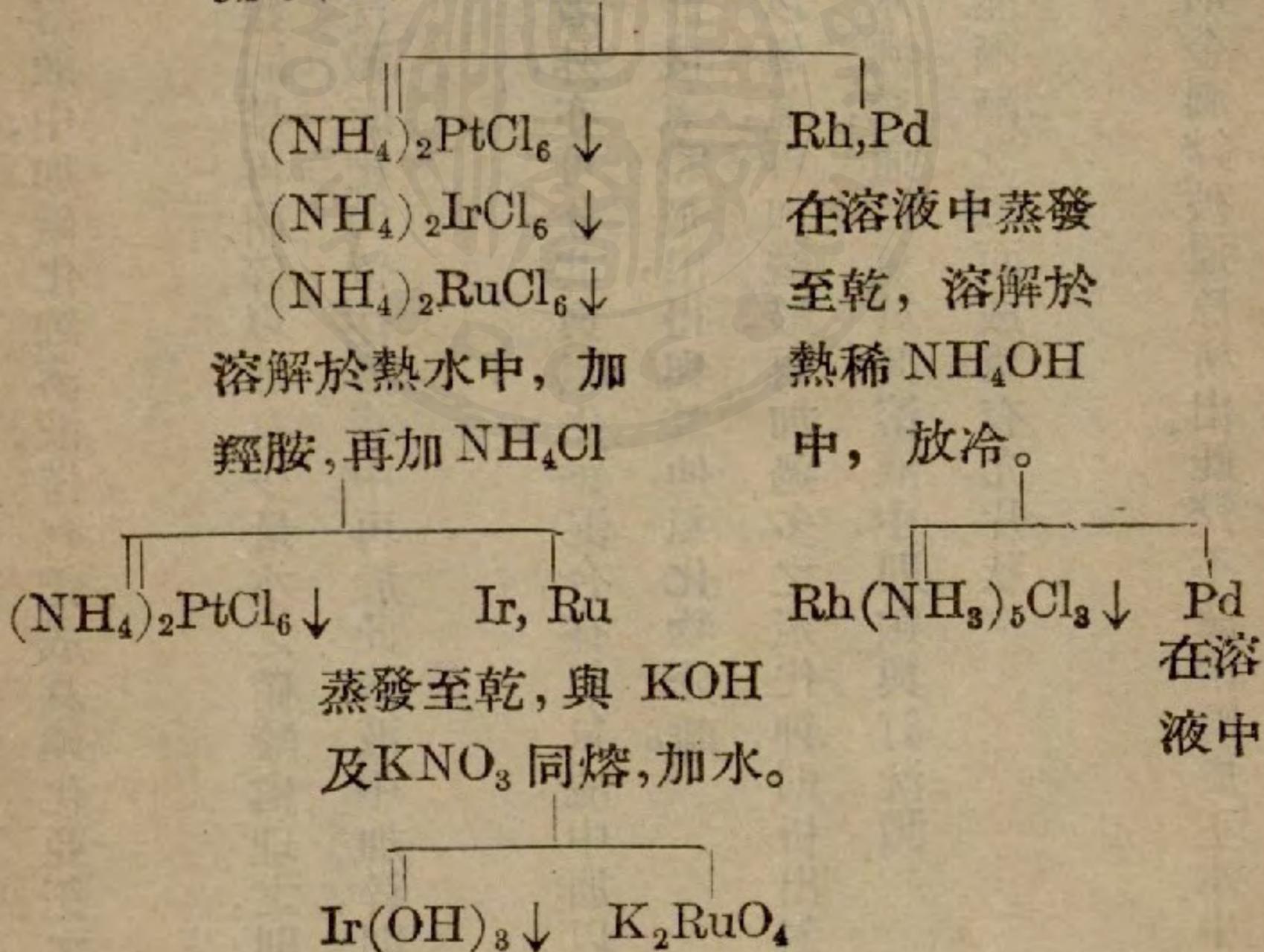
鉑族元素

用王水處理，加 HNO_3 ，蒸餾。



Pt, Ir, Ru, Rh, Pd 金屬沈澱

將此等金屬與 NaCl 混合，熱於氯氣流中，再加水，加 NH_4Cl 於溶液中。



(2) 於鉑族元素之鹽類如氯化物溶液中，加碘化鉀溶液，僅有鉑成爲碘化亞鉑之沈澱，故藉此可使鉑與其他鉑族元素分離。

(3) 欲將鉑與金之合金分開，可加銀同熔。再研碎，以加有少量水之硝酸處理之，則鉑與銀溶解，金乃分離。再於溶液中加入氯化鈉，則銀沈澱，而鉑仍留在溶液中。再於此溶液中加鋅，則金屬鉑析出。

(4) 將鐵鉍合金分開，除上述及者外，亦可令其與氯化鈉混合，在氯氣流中加以紅熱，則生成各種氯化物，而鐵之氯化物性易揮發，能成氣體飛出，得與其他氯化物分離。

再將所餘之氯化物溶解於水中，通以氯氣，再加鹽酸，再加過多之氯化鉀，則析出氯鉑化鉀，氯鉍化鉀，及氯釷化鉀之沈澱。取此沈澱與水沸騰，通氯氣於此溶液中，則鉑與釷沈澱。

再通氫氣於所餘之溶液中，則鉍亦能漸漸沈澱，而成爲有光片狀。

檢驗法。

(1) 凡銻之化合物加熱於氫氣中，則金屬銻被還原析出。此銻不能溶解於王水中。如與焦硫

酸鉀 $K_2S_2O_7$ 同熔，再加水，則成黃色溶液。如於此溶液中加氫氧化鉀，再加酒精少許，則得褐黑色之氫氧化銻 $Rh(OH)_3$ 。

又將銻與氯化鈉混合，加熱於氯氣流中，再加水，則得玫瑰紅色之三氯化銻溶液。

(2) 凡銻之化合物在氫氣流中加熱，能使金屬銻還原析出。

將鐵熱於空氣中，即發生臭如氯氣而能刺激粘膜之四氧化鐵 OsO_4 。

(3) 銻之化合物與碳酸鈉同熔於還原焰中，則析出灰色之金屬銻。此銻難溶於王水中。

鉑族元素鹽類溶液之反應，可供檢驗用者，詳後。

獨。立。金。屬。之。提。製。法。

(1) 鈳——除上述及者外，如欲得純粹之鈳，可將不純粹之鈳先熱於氧氣流中，使四氧化鐵完全揮發分開。然後與氫氧化鉀及硝酸鉀同熔，加水溶解之，再通氯氣至飽和，再置水鍋上蒸餾於氯氣流中，則鈳成爲純粹之四氧化鈳蒸發而出。再將其溶解於氫氧化鉀溶液中，加酒精使其還原，即有黑色微細之鈳粉析出。可再將此鈳粉高熱於純粹之氫氣流中，使其還原完全。

結晶之鈳之製法，可將鈳粉與五至六倍重量之錫同熔於碳坩堝中，再以沸騰之鹽酸處理之，則餘留 $RuSn_3$ ，取置於碳艇內，強熱於氯化氫之氣流中，則餘留結晶之鈳。

鈳絨 (ruthenium sponge) 之製法，將氫鈳化鉍 $(NH_4)_2RuCl_6$ 加熱，即得。

膠鈳 (colloidal ruthenium) 之製法，令鈳鹽在亞拉伯樹膠 (gum arabic) 溶液中為脍 (hydrazine) 等還原劑所還原，即成。

(2) 銠——除上述及者外，如欲得純粹之銠，可將五氫氯化銠 $Rh(NH_3)_5Cl_3$ 之沈澱置在碳坩堝中，加硫黃少許而灼熱之，再以氧氫火焰或電爐熔融之，即得純粹之銠。

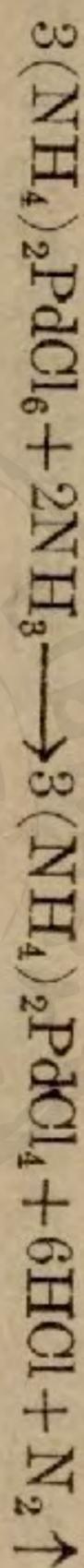
銠黑 (rhodium black) 之製法，將銠鹽溶液與蟻酸鈉同熱，則銠成爲黑色微細粉狀析出，是謂銠黑。

膠銠 (colloidal rhodium) 之製法，令氫銠化鈉 Na_3RhCl_6 在亞拉伯樹膠 (gum arabic) 溶液中爲甲醛 (formaldehyde) 所還原，即成。

(3) 鈳——除上述及者外，又將氰化亞鈳 $Pd(CN)_2$ 之沈澱加熱，亦可得金屬鈳。又將碘化

亞鈀 PdI_2 之沈澱熱於氫氣流中，亦可得金屬鈀。

又欲將鈀提淨，可將不純粹之鈀溶解於王水中，通以飽和氯氣，再加氯化銨，先使其成爲氯鈀化銨 $(NH_4)_2PdCl_6$ 之沈澱，此時他種鉑族元素亦一同沈澱。再於此沈澱中加過多之氨水，則鈀成爲氯亞鈀化銨 $(NH_4)_2PdCl_4$ 而溶解：



取此溶液加鹽酸，則氯亞鈀化銨漸漸沈澱析出。取此沈澱再依次以氨水及鹽酸重復處理一次，使其純粹。如將此氯亞鈀化銨灼熱之，即得鈀絨 (spongy palladium)。

鈀黑 (palladium black) 之製法，使鈀鹽溶液爲蟻酸鈉所還原，即成。如將其加熱，能變成結晶體。

膠鈀 (colloidal palladium) 之製法，可令氯化亞鈀爲甲醛，腓，或一氧化碳等所還原得之。

(4) 銥——將硫化銥之沈澱與氯化鈉混合，熱於緩慢之氯氣流中，再加水提取可溶物，即得氯銥化鈉 Na_2OsCl_6 之溶液。再於此溶液中加粉狀之氯化銨，即得氯銥化銨 $(NH_4)_2OsCl_6$ 之

沈澱。將此沈澱以氯化銨溶液洗淨之，置於有蓋之坩堝中加熱，即得銱絨 (spongy osmium)。又使四氧化銱之蒸氣與一氧化碳及二氧化碳混合，通過紅熱之磁管中，可得無定形之銱粉。如再與三至四倍重量之錫同熔於木炭坩堝中，再以鹽酸處理之，將餘留物熱於氯化氫之氣流中，即得結晶之銱。

膠銱 (colloidal osmium) 之製法，使銱酸鉀在亞拉伯樹膠溶液中為胼所還原，再施以滲透分析 (dialysis)，即得。

(5) 銱——除前已述及者外，又將氯銱化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 之沈澱灼熱之，即成銱絨 (spongy iridium)。欲提淨之，可再與硝酸鉀同灼熱，加水除去可溶物，然後與鉛同熔，再以硝酸及王水處理之，乃餘留純粹之銱。

銱黑 (iridium black) 之製法，將銱之硫酸鹽之酒精溶液晒於日光中，即析出黑色極細之銱粉。又銱鹽溶液為蟻酸所還原，亦可得之。

膠銱 (colloidal iridium) 之製法，使銱鹽在亞拉伯樹膠溶液中為胼所還原，即得。又使四氫

氧化鈹之膠體溶液爲氫氣或甲醛或蟻酸鈉所還原，亦得。又用鈹爲二電極，置冷水中，通以電花，亦得。

金屬之物理性。

釘	銻	鈹	鐵	鈹	
原子量	101.7	102.91	106.7	190.8	1930.1
比重	12.26	12.1	11.9	22.47	22.38
熔點	2450°	1920°	1557°	2700°	1340°
沸點	2780°	2550°	2200°	5300°	4850°

(1) 釘——熔過之釘性硬而脆，色灰有光，能結晶。

(2) 銻——銻之色與光澤均與鉛相同。膠銻及銻黑均能吸收大量之氣體物質。例如膠銻能吸收 2500 倍體積之氫氣；又於常溫時能吸收 350 倍體積之一氧化碳，於 60° 時能吸收 1800

倍體積之一氧化碳。

(3) 鈹——鈹色似銀，能結晶。能吸收大量氣體物質。對於氫氣尤易吸收。鈹吸收氫氣之後，其導電性轉弱，比重變小。所吸收之氫氣在真空中受熱至 100° ，能完全散出。鈹黑，鈹絨，及膠鈹更易吸收氫氣。所吸氫氣之體積為 700—900 倍。

(4) 鐵——鐵能結晶，為藍白色而有紫光。比重最大。比玻璃為硬。其熔點最高，故可用以作電燈發光絲。

(5) 銥——銥色白有光，能結晶。冷時甚脆；於高熱時稍有展性。銥絨及極細之銥粉均有吸收大量氫氣之性。

金屬之化學性

(1) 鈳——鈳易與氧化合。熔融之鈳在空氣中面上能生褐色膜，並能溶解氧氣；冷後則溶解之氧氣復放出，致鈳面上呈有不規則形狀。此性質與銀相同。

將鈳加熱於氧氣流中，即成二氧化鈳 RnO_2 ；熱至約 1000° ，亦有少許能揮發之四氧化鈳

RuO_4 生成。

純粹之鈳難溶於王水中。於紅熱時能與氯氣化合。

鈳與氫氧化鉀及硝酸鉀（或氯酸鉀）同熱，能變成鈳酸鉀 K_2RuO_4 。

(2) 銻——銻加熱於空氣或氧氣中，能成爲三氧化二銻 Rh_2O_3 ；但熱至 1150° 以上，則三氧化二銻又能分解。熔融之銻能吸收氧氣；冷時復將氧氣吐出，致面上呈不規則之形狀；又因氧化作用，故面上呈藍色。

純銻及含有金或鉑者，均不能溶解於酸中。與鈹鋅鉛銅等成合金者，能溶於王水中。鉑多銻少之合金亦能溶解於王水中；如銻多，則銻有大部分不能溶解。銻黑能溶於沸騰濃硫酸中，更易溶解於王水中。

在鉑族元素中，銻最易與氯化合。

將銻數次與酸性硫酸鉀或磷酸或酸性磷酸鹽同灼熱，則銻能變爲能溶於水之物。微細之銻爲有力之接觸劑。例如銻黑能使氫氣及氧氣化合成水，如鉑黑然；又能分解蟻酸，成

爲氫氣及二氧化碳；又於高溫並有氫氧化鉀存在時，能分解酒精，生成醋酸鉀及氫氣。膠銻能令少許氫氣與氮氣化合成氨；又能分解過氧化氫。

銻與錫能合成 Pt_3Sn_3 ，爲有光小結晶體；與鉍亦能合成 Pt_3Bi_3 ，爲針狀結晶體；又與金亦能成化合物。

銻不易起化學變化，故可作坩堝及他種化學儀器。鉑銻合金（含銻 10%）作成之絲，用於製造熱電高溫計（thermoelectric pyrometer）。

(3) 鈀——鈀在空氣中沸騰時能成綠色蒸氣，同時有一部分受氧化。此蒸氣凝結後所成褐色之昇華物爲鈀與其氧化物之混合物。將鈀加熱於氧氣流中，結果得一氧化鈀 PdO 。微細之鈀，如鈀黑等，最易與氧化合。

鈀能溶解於熱硝酸中，成爲硝酸亞鈀 $Pd(NO_3)_2$ 之溶液。鈀與銀，銅等之合金，在冷硝酸中亦能溶解。鈀在通入氯氣之鹽酸內亦能溶解，而成爲氯化亞鈀 $PdCl_2$ 之溶液。微細之鈀，如鈀黑及鈀絨等，於有空氣存在時，即能溶解於鹽酸中，而成氯化亞鈀。鈀與沸騰之濃硫酸及熔融之酸性硫

酸鉀均能化合，成爲硫酸亞鉀 PtSO_4 。

王水爲鉑之最佳之溶劑。鉑溶於王水，先成爲氯化亞鉑及氯化鉑 PtCl_4 之混合溶液。如將此溶液蒸乾，則氯化鉑分解，僅餘留氯化亞鉑。

各種之鉑均可作接觸劑。例如加熱之鉑箔入於氫氣及氧氣之混合物中，或他種有爆發性之混合氣體中，則此混合之氣體即相化合。又鉑絨置在乙烯 (ethylene) 氣流中，則乙烯分解而成碳。又溫熱之鉑黑能使碳化氫與空氣之混合物完全燃燒，而成爲二氧化碳及水。又膠鉑能令過氧化氫分解。

鉑所吸收之氫氣極易起變化，有大還原力。例如吸收氫氣之鉑黑有時在空氣中能自行燃燒，因吸收之氫氣能與空氣中之氧氣化合成水並生熱也。又膠鉑吸收之氫氣能令硝基苯 (nitrobenzene) 還原成爲胺苯 (aniline)；又能令液體之油變爲固體之脂肪；又能使在金屬取代次序表中氫以下之金屬由其鹽類溶液中析出。

鉑與金，銀，銅，鎳等能以任何比例相混合而成合金，惟不能成化合物。鉑與鉛能成化合物。鉑與

汞能合成汞齊。

鈀不易起化學變化，故可用以代鉑。可用以製造精細天平之橫樑，錶內機械，飾物，及假齒等。又可鍍於銀器面上，以防硫化氫。

鈀與金之合金熔點甚高，又不易起化學變化，故可用以製坩堝等，以代鉑之用。

(4) 鐵——微細之鐵粉於常溫時在空氣中能稍受氧化。如加熱於空氣中，於 212° 以下能氧化而成揮發之四氧化鐵。如熱至 400° ，即燃燒而成四氧化鐵。如加熱於氧氣中，於 155° — 170° 即能氧化而成四氧化鐵。大塊密緻之鐵如強熱於空氣中，亦能氧化。

微細之鐵能與硝酸化合，易與王水化合，更易與發煙硝酸化合，而成四氧化鐵。密緻或結晶之鐵不能與酸及王水相作用；如與過氧化鈉，氫氧化鈉，及硝酸鉀同熔，或與過氧化鋇及硝酸鉀同熔，方能成爲能溶於水之物。

鐵亦可作接觸劑。例如微細之鐵易使氫氣及氮氣化合成氨；又能使氫氣及氧氣化合成水；又能使許多種有機物與氧氣化合。膠鐵能使蟻酸分解成氫氣及一氧化碳；又能使過氧化氫分解，其

使過氧化氫分解之力在各鉑族元素中爲最大。又膠銱使有機物與氧化合之力勝於微細之銱。又一氧化碳與氧氣如與膠銱溶液同搖，即能化合成二氧化碳。

銱銱合金 (osmiridium) 不被酸所侵蝕，故可用以作筆尖。

(5) 銱——銱在空氣中不起氧化作用。如將銱絨加熱於空氣中，則能稍受氧化。

純粹大塊之銱與王水無作用。銱絨能稍溶於王水中。銱黑及銱與多量之金鉑汞等之合金能溶於王水中。銱溶於王水中後，成四氯化銱 HfCl_4 。

銱熱於氯氣流中，能成爲三氯化銱 HfCl_3 。如將銱與氯化鈉混合，而熱於氯氣流中，易生成氯銱化鈉 Na_2HfCl_6 ；此物能溶於水中，成深紅色溶液。又將銱與硝酸鉀及氫氧化鈉同熔，則銱被氧化，而稍能溶於水中。若將此熔融物加王水，則亦得氯銱化鈉之紅色溶液。

將銱置入酒精火焰之中心，則銱面上生成黑色粉狀之碳化銱 HfC_2 。再遇空氣，能發火燃燒。

微細之銱有大接觸力。例如銱黑能使能燃之氣與空氣化合，其速率比用鉑黑時尤大。如將銱

黑少許置在吸足酒精之紙上，即起燃燒，而鉍黑變成鉍絨。又膠鉍能使過氧化氫分解。一氧化碳與氧氣如與膠鉍溶液同搖，即化合成二氧化碳。

鉍與九分鉑之合金極硬，且堅韌似鋼，在空氣中毫無變化，故可用以製科學儀器，標準尺，筆尖，電極等。

鉍之重要化合物

(1) 鉍之氧化物——其重要者如下：

(a) 三氧化二鉍 (ruthenium sesquioxide), Ru_2O_3 —— 製法，將微細之鉍加熱於空氣中，可得之。為藍色粉狀，不溶於酸中。此法所得，或謂係鉍與二氧化鉍之混合物。又將三氫氧化鉍加熱於乾燥之二氧化碳中，可得黑色片狀結晶之三氧化二鉍。

(b) 二氧化鉍 (ruthenium dioxide), RuO_2 —— 製法，將二硫化鉍或硫酸鉍熱於空氣中，可得之。又將鉍高熱於空氣中，可成二氧化鉍，同時能起燃燒，並有似臭氧之臭，蓋亦有四氧化鉍生成也。如用微細之鉍熱於氧氣流中，至 600° ，即起始有二氧化鉍生成；溫度愈高，生成愈速。

二氧化鈳爲四角椎形小結晶體，甚堅硬，有綠色金屬光澤，並有帶藍綠色之虹彩。

(c) 四氧化鈳 (ruthenium tetroxide), RuO_4 —— 製法，將鈳或鈳之他種氧化物熱於氧氣流中至 1000° 以上，可以得之。又用鈳與氫氧化鉀及硝酸鉀同熔，加水溶解之；俟冷後，通入氯氣至飽和爲止；再用小曲頸甌蒸餾之，則四氧化鈳可以蒸出（參觀前獨立金屬之提製法(1)）：



又於氯鈳化鉀 K_2RuCl_6 溶液中加氫氧化鉀及氯氣，再蒸餾之，亦得。又將氯鈳化鉀與氯酸鉀及鹽酸同蒸餾，亦得。

四氧化鈳爲金黃色有光斜方系針狀結晶體。受熱至 25.5° 卽熔融；熔後能凝成透明玻璃狀之塊。熱至 106° — 107° ，能分解而成二氧化鈳。在低壓力下易揮發，其蒸氣爲黃色，有似臭氧之臭，其毒性無四氧化鐵之大。

四氧化鈳之潮濕者易於分解；乾燥者雖較爲穩固，但露置日光中亦能分解而成低價之氧化物。四氧化鈳稍溶於水中；其溶液稍有酸性，能分解而析出黑色沈澱。如溶液含有氯氣或次氯酸，並

藏於暗處，可保留數日。

四氧化鈳與氫氧化鉀溶液及酒精相作用，即析出微細之金屬鈳。如將酒精加於固體之四氧化鈳，能起爆發。四氧化鈳與鹽酸及酒精相作用，能變成三氯化鈳。

(2) 鈳之氫氧化物

(a) 三氫氧化鈳 (ruthenium trihydroxide), $\text{Ru}(\text{OH})_3$ —— 製法，將氫氧化鉀或鈉之溶液加於三氯化鈳溶液中，或將硝酸加於鈳酸鉀溶液中，即得此物之黑色沈澱；能溶於酸中，成黃褐色溶液。

(b) 四氫氧化鈳 (ruthenium tetrahydroxide), $\text{Ru}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —— 製法，將二硫酸鈳 $\text{Ru}(\text{SO}_4)_2$ ，與氫氧化鉀溶液同蒸發，則四氫氧化鈳成深紅色沈澱析出。如將其烘乾，加熱至 300° ，即放出水分。如再高熱，能突起燃燒，並放出黑煙。四氫氧化鈳能溶於酸中及鹼中而成黃色溶液。

(3) 鈳酸鹽 (ruthenates) —— 其重要者如下：

(a) 鈳酸鉀, K_2RuO_4 —— 製法，見前提煉法末段，及金屬之化學性(1)。又製法，將氫氧化鉀 KOH

克溶解於 500 cc. 之水中，加熱至 60°，再加入四氧化鈦 50 克，令其作用，亦可得之。

鈦酸鉀由水中結晶析出者，其成分爲 $K_2RuO_4 \cdot H_2O$ ，有綠色反射光，在透過光線方面視之則爲紅色。加熱至 200°，則放出水分。在空氣中能吸收水蒸氣及二氧化碳。

(b) 高鈦酸鉀 (potassium per-ruthenate), $KRuO_4$ —— 製法，將氯氣通入鈦酸鉀溶液中，可以得之：



又製法，用氫氧化鉀 60 克溶解於 250 cc. 之水中，加熱至 60°，再加入已在水下熔融之四氧化鈦 50 克，亦可得之。

高鈦酸鉀能成黑色有光四角八面結晶體由水中析出，其成分爲 $KRuO_4 \cdot H_2O$ 。受熱至 400° 於真空內，能分解而成鈦酸鉀，二氧化鈦，及氧氣等。

(4) 鈦之氯化物

(a) 二氯化鈦， $RuCl_2$ —— 此物尙不能製成其純粹者。如將硫化氫通於三氯化鈦溶液中，可

得二氯化鈳之藍色溶液。

(b) 三氯化鈳, $RuCl_3$ —— 製法, 加鹽酸於四氯化鈳, 蒸發之, 可得三氯化鈳。

三氯化鈳為有光之塊; 易溶於水中, 成橙黃色溶液。此溶液久置或加熱, 能析出黑色氧氯化鈳之沈澱。三氯化鈳與氨能化合成一種化合物, 其成分為 $2RuCl_3 \cdot 7NH_3$ 。此物溶於水中, 能成深紅色溶液。

三氯化鈳與鹼金屬氯化物之化合物 M_2RuCl_6 甚易製得, 多為深色之結晶體。

(c) 四氯化鈳, $RuCl_4$ —— 尙未能製成此物之純粹者。其溶液可由四氫氧化鈳溶解於鹽酸中得之。此溶液能為羥胺 (hydroxylamine) 所還原而成二氯化鈳。

四氯化鈳與氯化鹼金屬及氯化銨之化合物, 甚為普通。氯鈳化銨 $(NH_4)_2RuCl_6$ 之製法, 見前分離法 (1)。氯鈳化鉀 K_2RuCl_6 之製法, 見前分離法 (4); 又用鈳與氫氧化鉀及氯酸鉀同熔, 加冷水溶解之, 再加鹽酸, 亦可得之。氯鈳化鉀能成微細紅褐色結晶體, 稍溶於水中。

(5) 二硫酸鈳, 或稱硫酸鈳 (ruthenium disulphate, or ruthenic sulphate), $Ru(SO_4)_2$

製法，將沈澱之硫化鈦（詳下鈦鹽之反應）溶解於硝酸中，或將四氫氧化鈦溶解於硫酸中，均可得其紅黃色之溶液。如蒸發此溶液，則得黃褐色易潮解之無定形固體。

鈦鹽之反應。

鈦鹽之最重要者為三氯化鈦。茲將三氯化鈦溶液之反應擇要列下：

(1) 三氯化鈦溶液與強鹼之變化，已見前三氫氧化鈦條內。

(2) 於三氯化鈦溶液中先加氨水，使有鹼性，再加硫代硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，熱之，即生深紅紫色。

(3) 於三氯化鈦溶液中久通硫化氫，先成二氯化鈦之藍色溶液，再析出褐色之硫化鈦沈澱。

(4) 於三氯化鈦溶液中加硫化銨，即生褐黑色之硫化鈦沈澱。再多加硫化銨，沈澱不易溶解。

如於三氯化鈦溶液中先加碳酸鈉，使稍有鹼性，再加亞硝酸鉀，沸騰少時；待冷後，再加硫化銨少許，即生美麗紅色，而後轉褐色。如多加硫化銨，則生褐色沈澱。紅色乃 $[\text{Ti}(\text{NO}_2)_6]^-$ 游子之色也。

(5) 三氯化釳溶液內如不含其他鉑族元素，遇硫氰化鉀 $KSCN$ 先漸生紅色，再轉紫色，加熱又變紫堇色。

(6) 鋅能令三氯化釳溶液先變為藍色之二氯化釳溶液，再變為無色而使釳析出。

(7) 於三氯化釳溶液中加碘化鉀溶液，熱之，即生黑色之碘化釳沈澱。
 銑之重要化合物。

(1) 銑之氧化物

(a) 一氧化銑，或稱氧化亞銑 (rhodium monoxide, or rhodous oxide), RhO —— 製法，將微細之銑灼熱於空氣流中，可以得之；又將三氫氧化銑加熱，亦得。為灰色有金屬光澤之粉末，與酸不生變化。熱於氫氣中，即還原成銑，並能發光。

(b) 三氧化二銑，或稱氧化銑 (rhodium sesquioxide, or rhodic oxide), Rh_2O_3 —— 製法，將硝酸銑加熱即得。為灰色有虹彩疎鬆塊狀。又將氯銑化鈉 Na_3RhCl_6 熱於氧氣中亦得，為結晶塊狀。此物不溶於酸中（參觀前金屬之化學性(2)第一段。）

(c) 二氧化銑，或稱過氧化銑 (rhodium dioxide, or peroxide), RhO_2 —— 製法，將銑與氫氧化鉀及硝酸鉀長久同熔，可以得之；先成三氧化二銑，再成二氧化銑（參觀前提煉法末段。）此物為綠色，與酸及鹼均無作用；在氫氣中須受高熱，方能還原。

(2) 銑之氫氧化物

(a) 三氫氧化銑，或簡稱氫氧化銑 (rhodium trihydroxide, or hydroxide), $\text{Rh}(\text{OH})_3$ —— 製法，將過多之氫氧化鉀溶液加於氯銑化鈉 Na_3RhCl_6 之溶液中，加熱，可得三氫氧化銑之褐黑色膠狀沈澱。烘乾後，有金屬光澤，與酸不易起作用。

又加氫氧化鉀於三氯化銑溶液中，再中酒精少許，亦可得三氫氧化銑之褐黑色沈澱。

又如於氯銑化鈉溶液中，加氫氧化鉀不至過多，再長久靜置，可得 $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 淡黃色結晶體之沈澱。此沈澱能溶於酸中，及過多之氫氧化鉀溶液中。如再將此氫氧化鉀之溶液沸騰之，則析出褐黑色之三氫氧化銑沈澱。

又如於鉀銑礬 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 之溶液中加入氫氧化鉀，立即發生 $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

之淡黃色沈澱。

(b) 四氫氧化銻 (rhodium tetrahydroxide), $\text{Rh}(\text{OH})_4$ —— 製法, 將三氧化二銻溶解於氫氧化鉀溶液中, 長時間通入氯氣, 並不時添加氫氧化鉀, 可得四氫氧化銻之綠色粉狀沈澱, 溶液則成爲藍色或紫色。此綠色之四氫氧化銻能溶於鹽酸中, 成爲藍色溶液; 此溶液能漸轉爲深紅色, 變爲三氯化銻, 而發生氯氣。

(3) 銻之氯化物 —— 銻鹽中以三價銻鹽爲普通, 三價銻鹽以三氯化銻爲最普通。

三氯化銻, 或簡稱氯化銻 RhCl_3 , 可用微細之銻長久灼熱於氯氣流中得之; 亦可用鹼金屬之氯銻化物與硫酸同熱, 俟冷後加水調和得之; 爲玫瑰紅色粉狀, 不溶解於水中。又用氯銻化鈉 Na_3RhCl_6 之溶液, 加鹽酸, 使氯化鈉沈澱, 再取溶液蒸發至乾, 再熱於氯氣或氯化氫之氣流中, 亦得三氯化銻; 爲褐色粉狀, 不溶於水中及酸中, 但能溶於鹼中及氫化鉀溶液中。

又將淡黃色之三氫氧化銻沈澱 (見前) 溶於鹽酸中而蒸發之, 可得深紅色無定形含水之三氯化銻; 有潮解性, 易溶於水中, 其溶液有特異之苦味, 此種苦味凡銻鹽均有之。如將此種含水之

三氯化銑加熱，能放去水分，而成爲不溶於水之無水三氯化銑。

氯銑化鈉 Na_3RhCl_6 ，亦稱六氯銑化鈉，可用微細之銑與二倍量之氯化鈉混合極勻，加熱於潮濕氯氣流中得之。此物能溶於水中；將溶液蒸發，可得 $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 之深紅色三斜系柱狀有光大結晶體。此結晶體能風化，而成爲粉紅色之粉末。

氯銑化銨 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ ，能成爲深紅色四面斜方柱晶之 $2(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （參觀前提煉法第二段。）

五氯銑化鉀 K_2RhCl_5 ，爲深紅色柱狀結晶體。

(4) 銑之硫化物

(a) 一硫化銑， RhS —— 將銑加熱於硫之蒸氣中，則銑起燃燒而成一硫化銑。又將硫化氫通入銑鹽溶液中，將所生沈澱洗淨，再灼熱於二氧化碳氣流中，使其乾燥，亦可得一硫化銑。如此所得者爲藍白色有金屬光澤之塊。加熱於空氣中，餘留銑絨。

(b) 三硫化二銑， Rh_2S_3 —— 製法，將三氯化銑加熱至 360° 。於硫化氫之中，可以得之，爲

黑色板狀晶體。又將硫化氫通於銠鹽之熱溶液中，亦可得之，為褐黑色沈澱。此沈澱亦含有 Rh $(HS)_3$ 。此沈澱不溶於硫化銨中；能溶於濃硝酸中，王水中，及溴水中。

(5) 硫酸銠， $Rh_2(SO_4)_3$ ——製法，將淡黃色之三氫氧化銠溶解於硫酸中而蒸發之，再用酒精洗去過剩之酸，即得。為黃色結晶· $12H_2O$ 塊狀。其無水者為黃紅色之粉末。

硫酸銠能成礬，例如 $K_2SO_4 \cdot Rh_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ 及 $(NH_4)_2SO_4 \cdot Rh_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ 等是。

(6) 硝酸銠， $Rh(NO_3)_3$ ——可以中和法得之，為深黃色易潮解如樹膠狀之塊（參觀前三氧化二銠條）。

(7) 銠之氮化物——與鈷之氮化物極相似。其重要者有三系如下（X 為一價負根）：

六氮鹽 (hexammine salts, luteo-salts), $[Rh(NH_3)_6]X_3$

水五氮鹽 (aqua-pentammine salts, roseo-salts), $[Rh(H_2O)(NH_3)_5]X_3$

五氮鹽 (pentammine salts, purpureo-salts), $[RhX(NH_3)_5]X_2$

(a) 六氨氯化銑，或稱三氯化六氨銑 (hexammine-rhodium trichloride), $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — 製法，用五氨氯化銑（見下）與氨同熱，可以得之，為無色有光結晶體。

(b) 水五氨氯化銑，或稱三氯化水五氨銑 (aquopentammine-Rhodium chloride), $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 製法，用五氨氯化銑（見下）與氧化銀浸漬數日，再將所得之物溶於鹽酸中，可以得之。

(c) 五氨氯化銑，或稱二氯化氯五氨銑 (chloropentammine-rhodium dichloride), $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$ 或 $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ — 製法，用氯銑化銨溶液與濃氨水同蒸發，即得（參觀前分離法(1)第三段）為黃色有光斜方系小結晶體；稍溶於熱濃鹽酸中，冷後仍析出。
銑鹽之反應。

銑鹽中以氯銑化鈉 Na_3RhCl_6 在分析上為最重要，因使銑成為氯銑化鈉，則最易成為溶液也。茲將氯銑化鈉溶液之反應擇要列下：

(1) 氯銑化鈉溶液與強鹼之變化，已見前三氨氧化銑條內；與硫化氫之變化，已見前三硫化

二銻條內。

(2) 於氯銻化鈉之濃溶液中加氨水，靜置之，即生五氨氯化銻之黃色沈澱，難溶於鹽酸中。

(3) 氯銻化鈉溶液與亞硝酸鉀同熱，即生銻亞硝酸鉀 $K_3[Rh(NO_2)_6]$ 之橙黃色微細結晶沈澱。此沈澱能溶於鹽酸中。

(4) 氯銻化鈉溶液遇還原劑，如鋅與稀酸，或蟻酸 (formic acid) 與醋酸銨，即析出黑色之銻。

鈰之重要化合物。

鈰之化合物，大抵為二價鈰與四價鈰之化合物。

(1) 鈰之氧化物及氫氧化物

(a) 一氧化鈰，或稱氧化亞鈰 (palladium monoxide, or palladous oxide), PdO —— 將鈰絨久熱於氧氣流中，由 700° 至 840° ，可得藍綠色之一氧化鈰。又用鈰鹽與碳酸鉀混合同熱，可得褐黑色之一氧化鈰。

一氧化鈀受強熱，能分解而成金屬鈀。遇氫氣即還原成金屬鈀，并發生熱與光。遇過氧化氫亦能還原。對於有機物，為強有力之氧化劑。與酸同沸騰，能溶解而生亞鈀鹽。

(b) 氫氧化亞鈀 (palladous hydroxide), $\text{Pd}(\text{OH})_2$ —— 於亞鈀鹽溶液中加碳酸鈉溶液，即生氫氧化亞鈀之深褐色沈澱。此沈澱易液於酸中，鹼中，及過多之碳酸鈉中。但受熱或乾燥者，不能溶於鹼中及碳酸鈉中。

(c) 二氧化鈀，或稱氧化鈀 (palladium dioxide, or palladic oxide), PdO_2 —— 於氯鈀化鉀溶液中加入氫氧化鈉溶液，可得含水二氧化鈀之褐色沈澱。此沈澱能溶於酸中；但經久置後，溶解較難。二氧化鈀易於分解，而成一氧化鈀，故難製得其無水者。為猛烈之氧化劑。易令過氧化氫分解。

(2) 鈀之氯化物

(a) 氯化亞鈀，或稱二氯化鈀 (palladous chloride), PdCl_2 —— 製法，將硫化亞鈀加熱於乾燥氯氣中，可以得之；半為深紅色結晶體，半為玫瑰紅色昇華物；能緩緩溶解於水中。又使鈀為鹽

酸與氯氣所作用，可得氯化亞鉑之溶液（參觀前金屬之化學性（3）第二段及第三段。）如將此溶液蒸發於石灰上，可得 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之褐紅色結晶體。將此結晶體加微熱，即放出水分，而餘留褐黑色塊狀易熔之無水氯化亞鉑。如受紅熱則熔融，并放出一部分氯而成紅褐色之一氯化鉑 PdCl 。

氯化亞鉑受熱時，能與一氧化碳化合，而成爲 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CO}$, $2\text{PdCl}_2 \cdot 3\text{CO}$ 及 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CO}$ 。此等化合物與鉑所成者相似。

氯亞鉑化鉀 (potassium chloropalladite), K_2PdCl_4 ，可用氯化亞鉑之濃溶液加氯化鉀溶液得之；爲紅褐色之沈澱，稍溶於水中，能成四面柱形結晶體。又將氯鉑化鉀加熱，亦可得之。

氯亞鉑化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ ，可用氯化亞鉑之濃溶液與氯化銨溶液同蒸發得之；爲黃銅色柱狀晶體，或黃綠色針狀晶體。溶於水中，能成深紅色溶液（參觀前獨立金屬之提製法（3）第二段。）

(b) 氯化鉑，或稱四氯化鉑 (palladic chloride), PdCl_4 —— 此物極不穩固，祇可得其溶液。

將鉑溶解於濃王水所得之褐色溶液中含有氫氯鉑酸 H_2PdCl_6 或氯化鉑（參觀前金屬之化學性（3）第三段）。

氯鉑化鉀 (potassium chloropalladate), K_2PdCl_6 之製法，將鉑溶於過多王水之溶液中加氯化鉀，而微熱蒸發之，即得；又於氯化亞鉑之濃溶液中，通氯氣至飽和，再加過多之氯化鉀，可得氯鉑化鉀之沈澱；又將氯亞鉑化鉀與高硫酸鉀 $K_2S_2O_8$ 及鹽酸同熱，亦可得之。此物為深紅色八面形結晶體，能溶於熱稀鹽酸中，不能溶於含有鹼金屬氯化物之水中。

氯鉑化銨 $(NH_4)_2PdCl_6$ 之製法，用氯化亞鉑濃溶液，通氯氣至飽和，再加氯化銨，可得氯鉑化銨之沈澱（參觀前獨立金屬之提製法（3）第二段）為明紅色八面形微細結晶體。

（3）鉑之碘化物——其最要者即碘化亞鉑 PdI_2 。其製法，於氯化亞鉑溶液中加碘化鉀溶液或氫碘酸，即得黑色之碘化亞鉑沈澱（參觀前分離法（2））。此沈澱不溶於鹽酸中，易溶於過多之碘化鉀溶液中，而成碘亞鉑化鉀 K_2PdI_4 。如將此溶液蒸發，則碘亞鉑化鉀能成為深綠色易潮解之立方形結晶體析出。

碘化亞鈀亦能溶於氨水中。碘化亞鈀受熱至 100° ，起始放出碘之蒸氣。熱至 330° — 360° ，則完全分解。

(4) 鈀之硫化物

(a) 硫化二鈀 (palladium subsulphide), Pd_2S —— 製法，將氯亞鈀化銨與碳酸鈉、硫黃及氯化銨同熔，可以得之。此熔融體為綠色，冷後能結晶，與王水作用甚緩。

(b) 一硫化鈀，或稱硫化亞鈀 (palladium monosulphide, or palladous sulphide), PdS —— 將鈀加熱於硫蒸氣中，則鈀發光，而生成一硫化鈀，為藍白色堅硬之塊，有金屬光澤，在空氣中能緩緩氧化。又於亞鈀鹽溶液中通入硫化氫，即得黑色之一硫化鈀沈澱。此沈澱能溶於沸騰之鹽酸中，易溶於王水中。

(c) 二硫化鈀，或稱硫化鈀 (palladium disulphide, or palladic sulphide), PdS_2 —— 製法，將一硫化鈀與碳酸鈉及硫黃同熔，先得硫代鈀酸鈉 (sodium thiopalladate), $Na_2 PdS_3$ 。此物為紅褐色針狀結晶體，有金屬光澤；為鹽酸分解，即成二硫化鈀。

二硫化鈀爲深褐色結晶粉狀，易溶於王水中。加熱於二氧化碳中，能變爲一硫化鈀；溫度高即再變爲硫化二鈀。

(5) 硫酸亞鈀 (palladous sulphate), $\text{PdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —— 製法，將氫氧化亞鈀之沈澱溶解於硫酸中，即得；或將鈀溶解於硫酸中，再加硝酸，亦得（參觀前金屬之化學性(3)第二段。）

硫酸亞鈀能成深黃綠色易潮解之結晶體；能爲水所分解，而析出 $\text{PdSO}_4 \cdot 7\text{Pd}(\text{OH})_2$ 之褐色粉末。

(6) 亞鈀亞硝酸鉀 (potassium palladonitrite), $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ —— 於氯化亞鈀濃溶液中，或氯亞鈀化鉀之熱溶液中，加亞硝酸鉀，即得此物之淡黃色結晶沈澱。

(7) 硝酸亞鈀 (palladous nitrate), $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ —— 將鈀或其氧化物溶解於硝酸中，以得之（參觀前金屬之化學性(3)第二段。）能成爲褐黃色斜方系長柱形結晶體，易潮解。與水能起水解作用，而生出 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Pd}(\text{OH})_2$ 之褐色粉末。

(8) 氰化亞鈀 (palladous cyanide), $\text{Pd}(\text{CN})_2$ —— 於亞鈀鹽濃溶液中加氰化汞溶液，即

得氰化亞鈮之淡黃色膠狀沈澱（參觀前提煉法）。此沈澱難溶於稀鹽酸中，易溶於氨水中及氰化鉀溶液中。如將其氰化鉀之溶液蒸發，可得亞鈮氰化鉀 $K_2[Pd(CN)_4] \cdot 3H_2O$ 之透明斜方系細柱形結晶體，或小板狀結晶體 $\cdot 1H_2O$ 。

如將氰化亞鈮之氨水溶液蒸發，可得二氨氰化亞鈮 $Pd(NH_3)_2(CN)_2$ 之針狀或有珠光之片狀結晶體。

(9) 鈮之氨化物——大抵有二系如下：

二氨化合物 (palladosammine compounds), $Pd(NH_3)_2X_2$

四氨化合物 (tetramminepalladous compounds), $[Pd(NH_3)_4]X_2$

(a) 二氨硫化亞鈮，或稱二氯化二氨亞鈮 (palladosammine chloride, or dichlorodiammine palladium), $Pd(NH_3)_2Cl_2$ ——於氯化亞鈮溶液中加以過多之氨水，將初生之沈澱溶解，再加鹽酸，則二氨氯化亞鈮成爲黃色細針形沈澱析出。此物難溶於稀鹽酸中。

(b) 四氨氯化亞鈮，或稱二氯化四氨亞鈮 (tetramminepalladous chloride, or palladodiam-

mine chloride), $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ —— 於氯化亞鈀溶液中加以過多之氨水，將初生之沈澱溶解，即成爲四氨氯化亞鈀之無色溶液。如將此溶液蒸發，并添加氨水，多蒸發幾次，可得四氨氯化亞鈀之無色四面一斜系大柱形結晶體，易溶於水中。

亞鈀鹽之反應。

鈀鹽中以亞鈀鹽爲普通，亞鈀鹽中則以氯化亞鈀爲最普通。

(1) 前述亞鈀鹽溶液與碳酸鈉之變化（見氫氧化亞鈀條），與氯化鉀之變化（見氯化亞鈀條第三段），與碘化鉀之變化（見鈀之碘化物條），與亞硝酸鉀之變化（見亞鈀亞硝酸鉀條），及與氰化汞之變化（見氰化亞鈀條），均爲亞鈀鹽之重要反應。

(2) 於氯化亞鈀溶液中通入硫化氫，即生一硫化鈀之黑色沈澱（參觀前一硫化鈀條）。此沈澱不溶於硫化銨中；能溶於硫代碳酸鉀（potassium thiocarbonate）之溶液中，通入二氧化碳不能再沈澱（按硫化鉛不能溶於硫代碳酸鉀之溶液中。硫化汞能溶，而通入二氧化碳則再沈澱。均與一硫化鈀不同。）

(3) 於氯化亞鉀溶液中加氫氧化鉀或鈉之溶液，即發生鹼性氯化亞鉀之褐色沈澱，能溶於過多之鹼中。若於此溶液中加鹽酸，使有酸性，則再加氫氧化鉀，即不能生沈澱，故與鉑不同。

(4) 於氯化亞鉀溶液中，少加氨水，即得 $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot PdCl_2$ (Vauquelin's salt) 之肉色沈澱（參觀鉀之氮化物 (a) 及 (b) 二條）。

(5) 於氯化亞鉀溶液中加氯化銨溶液，置水鍋上蒸發至乾；將蒸乾之物溶於極少量之水中，成爲飽和溶液；再加硝酸，使有酸性，則鉀能全成爲氫鉀化銨之紅色沈澱，而漸漸析出（與鉑有別）

（參觀氯化鉀條第三段）

(6) 於氯化亞鉀溶液中，加亞硝基 β 萘酚 (nitroso- β -naphthol) 溶於 50% 醋酸之飽和溶液，即生出褐色 $Pd(C_{10}H_6NO_2)_2$ 之沈澱（與鉑不同）。

(7) 氯化亞鉀溶液遇還原劑，如亞硫酸，蟻酸，酒精，鋅，鐵，硫酸亞鐵，氫氣，一氧化碳等，即析出黑色之鉀。與銀或水銀同搖，亦然。

有鹽酸存在時，氯化亞鉀溶液遇氯化亞錫，溶液先成紅色，再轉褐色，終乃成綠色。

(8) 將乙炔 (acetylene) 通入氯化亞鉑溶液中，即生乙炔亞鉑 (palladous acetylide) 之沈澱，能溶於氨水中，氰化鉀溶液中，及酸性亞硫酸鈉溶液中。

(9) 於氯化亞鉑溶液中，加二甲基二醛脞 (dimethyl-glyoxime)，即生黃色沈澱，易溶於氨水中及氰化鉀溶液中，稍溶於稀酸中及 50% 酒精中。金與鉑亦有此種反應；其他鉑族元素則否。藉此反應，可使鉑於 0.8—0.9 當量 (0.8—0.9N) 鹽酸中沈澱，鉑仍留於溶液中。鐵之重要化合物。

(1) 鐵之氧化物

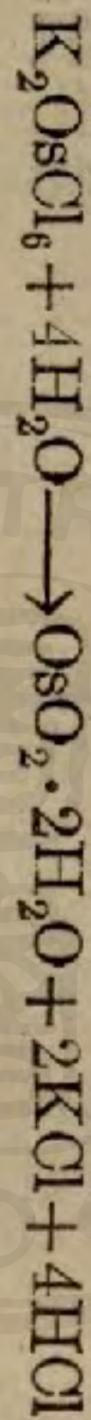
(a) 一氧化鐵，或稱氧化亞鐵 (osmium monoxide, or osmious oxide), OsO —— 將亞硫酸亞鐵與碳酸鈉混合，灼熱於二氧化碳之氣流中，可以得之。為灰黑色粉狀，不溶於酸中。

(b) 三氧化二鐵 (osmium sesquioxide), Os_2O_3 —— 將三價鐵鹽與碳酸鈉混合，灼熱於二氧化碳之氣流中，可得三氧化二鐵之黑色粉末。有時能成紅色片狀結晶體。不溶於酸中。

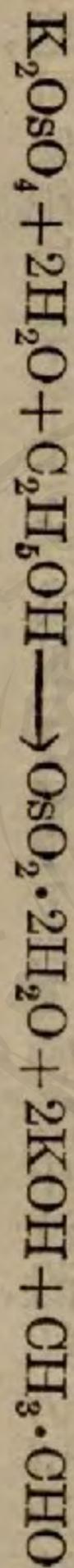
(c) 二氧化鐵，或稱氧化鐵 (osmium dioxide, or osmic oxide), OsO_2 —— 將四價鐵鹽

與碳酸鈉混合，灼熱於二氧化碳之氣流中，可以得之，為黑灰色粉狀，不溶於酸中。又將銱加熱至約 650°。於四氧化銱與氮氣之氣流中，可得其純粹者，為有銅光澤之塊。受熱至 500°，起始分解，而成四氧化銱及金屬銱。如加熱於四氧化銱之蒸氣中，則須至 680°，始能分解；如熱至比 650° 稍低之溫度，能轉成銅色之結晶體。如與能燃之物混合同熱，能突起燃燒。

又氯銱化鉀或銱與氫氧化鉀起水解作用，能生出黑色之 $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。



又使銱酸鹽或四氧化銱之溶液為酒精等還原劑所作用，亦可得此種黑色含水之二氧化銱：



此種含水之二氧化銱受熱至 100°，即變為 $\text{OsO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ；至 200° 即成為極細粉狀無水之二氧化銱。此種細粉狀之二氧化銱有大化合力；遇氫氣即化合，並能爆發；遇氧氣亦能急速化合，而成四氧化銱。又用酒精所取得或用不潔之氯銱化銱所取得之二氧化銱，往往含有少許有機物，受熱，亦能爆發。

以上法所得之含水二氧化錳能成膠體溶液，在反射光線方面視之爲黑色，在透過光線方面視之爲藍色。如於其中加電解質 (electrolytes)，則二氧化錳沈澱。如將其洗淨，除去電解質，或加入強鹼或氨水，則又能成膠體溶液。

(d) 四氧化錳 (osmium tetroxide), OsO_4 —— 尋常亦稱錳酸 (osmic acid)。將錳加熱於空氣中，即生四氧化錳 (參觀前金屬之化學性(4)第一及第二段。) 又將錳加熱於水蒸氣之氣流中，再取所得之低價之氧化錳溶於王水或硝酸中而蒸餾之，亦得四氧化錳。又將微細之錳與氫氧化鈉及硝酸鉀或氯酸鉀同熔，再加硝酸蒸餾之，亦得四氧化錳 (參觀前提煉法第三段。) 四氧化錳之昇華物爲無色有光針形結晶體，熔點爲 45° 。熱至 100° ，即沸騰而成氣體。其蒸氣無色，臭如氯氣，有大毒，能傷害粘膜炎，目鼻肺等處遇之即受傷；因易還原而成金屬錳一層，故目能失明。

四氧化錳易溶於熱水中，酒精中，及醚中。其水溶液爲無色，不能使石蕊試紙變色；惟能與鹼化合，而成如 $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{KOH}$ 等之化合物。此等化合物爲黃色至橙色之結晶體，能溶於水中，易起水

解作用。如將四氧化鐵之強鹼溶液沸騰之，則大部分之四氧化鐵被蒸出，其餘者則分解而發生氧氣，並生成鐵酸鹽，例如 $K_2O_8O_4$ 。

四氧化鐵遇還原劑，易於還原。例如四氧化鐵溶液遇二氧化硫，則溶液依次轉成黃色，褐色，綠色；終乃成藍色；又有酸存在時，遇鋅等金屬，即能還原，而生金屬鐵之沈澱；又遇硫酸亞鐵，能還原而成二氧化鐵之黑色沈澱（參觀前二氧化鐵條第二段）；又遇亞硝酸鉀，能還原而成鐵酸鉀。

於四氧化鐵溶液中，通入硫化氫，則溶液先變為深褐色；如再加酸，即生四硫化鐵 OsS_4 之深褐色沈澱。

四氧化鐵既易還原而成黑色之金屬鐵，故組織學上用以著色於動物之組織，以供顯微鏡上視察之用；又視察指紋亦可用之。

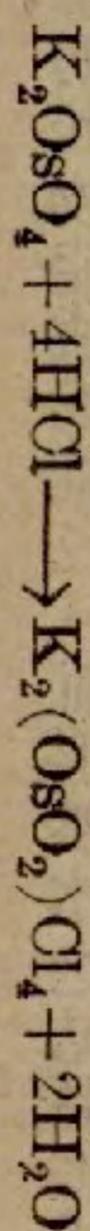
四氧化鐵又可作接觸劑。例如有少量四氧化鐵存在時，則氧氣能與甲醇 (methyl alcohol) 化合，而成甲醛 (formaldehyde) 及蟻酸；又能與酒精化合，而成乙醛 (acetaldehyde) 及醋酸。又有四氧化鐵存在時，則氯酸鉀易使砷氧化而成砷酸，又易使次磷酸 (hypophosphorous acid) 氧

化而成磷酸，又易使蟻酸鉀氧化而成二氧化碳。四氧化鐵亦能使油類與氫氣化合，而成爲固體之脂肪。

(2) 鐵酸鹽 (osmate) —— 最要爲鐵酸鉀 K_2OsO_4 。令四氧化鐵之氫氧化鉀溶液爲酒精或他種還原劑所作用，卽成鐵酸鉀之紅色溶液。將此溶液蒸發，使其濃厚，可得 $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ 之深紅色八面形結晶體（參觀四氧化鐵條第三段。）鐵酸鉀味甘而澀。在溶液中或濕空氣中能分解，而成四氧化鐵及他種低價之氧化鐵。如加酸，則更易分解。

鐵酸鈉 Na_2OsO_4 可照製鐵酸鉀法得之；又用鐵與過氧化鈉同熔，亦可得之。亦爲紅色，惟結晶較難。

(3) 鐵氧基鹽 (osmyl salts) —— 鐵氧基鹽之普通公式爲 $M_2(OsO_2)X_4$ 。例如下：
氯化鐵氧基鉀 (potassium osmyl chloride), $K_2(OsO_2)Cl_4$ —— 用過多之鹽酸加於鐵酸鉀溶液而熱之，卽得此物：



令此溶液速冷，則此物能成爲紅色八面形無水之結晶體析出。如令溶液緩冷，則結晶體含 $2\text{H}_2\text{O}$ ，爲淡褐色三斜系晶。

(4) 銱之氯化物

(a) 二氯化銱，或稱氯化亞銱 (osmium dichloride, or osmiumous chloride), OsCl_2 —— 製法，用三氯化銱於低壓力下加熱至 500° ，再令所生之蒸氣冷卻，卽成。爲褐黑色粉狀，溶於水中，成深藍紫色溶液，此溶液易於分解。

(b) 三氯化銱 (osmium trichloride), OsCl_3 —— 製法，用氯銱化銱加 350° 之熱於氯氣中，可得三氯化銱深紅色結晶昇華物，易溶於水中。又將微細之銱加 1050° 之熱於氯氣中，再使所生蒸氣急速冷卻，則得三氯化銱與四氯化銱之混合物。

將四氯化銱與濃鹽酸及酒精少許長時間沸騰之，再將溶液蒸發，可得 $\text{Os}_2\text{Cl}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之紅色結晶體。如再將其溶解於酒精中，加氯化鉀，則氯銱化鉀 K_2OsCl_6 析出；再將濾液蒸發，可得

$\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之結晶體。

氯亞鐵化鉀 (potassium chlorosmiate), $K_3OsCl_6 \cdot 3H_2O$ 之製法, 即將四氧化鐵溶解於氫氧化鉀溶液中, 再加氨水; 待溶液轉黃色, 立即通入氯化氫, 令其飽和; 然後再蒸發之, 則氯亞鐵化鉀成深紅色結晶體析出。此結晶體在空氣中能風化, 而轉為淡紅色; 能溶於水中, 其味先澀後甜, 而甜味至不適口。如於其溶液中加強鹼, 能生出三氫氧化鐵 $Os(OH)_3$ 之褐紅色沈澱。

氯亞鐵化鉍 $2(NH_4)_3OsCl_6 \cdot 3H_2O$ 之製法, 即將四氧化鐵溶於鹽酸中, 再通以硫化氫, 至成紅色為止; 再加氯化鉍蒸發之, 可得氯亞鐵化鉍之紅色結晶體。

(c) 四氯化鐵, 或稱氯化鐵 (osmium tetrachloride, or osmic chloride), $OsCl_4$ —— 將鐵加熱於乾燥氯氣中, 可得紅色四氯化鐵之昇華物; 溶解於水中, 能成為黃色溶液。如再加水稀釋之, 則溶液帶綠色。將此溶液靜置, 能轉無色, 析出低價之氧化鐵, 而四氯化鐵與鹽酸生成於溶液內。將四氧化鐵溶解於濃鹽酸中, 亦可得四氯化鐵之溶液。

氯鐵化鉀 (potassium chlorosmate), K_2OsCl_6 之製法, 可用微細之鐵與氯化鉀混合, 微熱於氯氣流中得之; 又加氯化鉀於四氧化鐵之鹽酸溶液中而蒸發之, 亦得。能成為褐紅色有光八面

形結晶體，能溶於水中。如將此溶液沸騰，能分解。如於此溶液中加入酒精，則氯鐵化鉀能成爲紅色結晶粉末析出。

氯鐵化鈉 Na_2OsCl_6 之製法，與氯鐵化鉀相同（參觀前獨立金屬之提製法（4））。能成爲橙紅色長柱形結晶體 $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，易溶於水中及酒精中。

氯鐵化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ 之製法，加氯化銨之粉末於氯鐵化鈉溶液中，則氯鐵化銨成爲紅色結晶粉末析出（參觀前獨立金屬之提製法（4））。如令其由稀溶液析出，則成爲褐色八面形結晶體。

（5）鐵之碘化物——令四氧化鐵爲沸騰之氫碘酸所作用，可得四碘化鐵 OsI_4 之紫黑色結晶體。

於碘化鉀溶液中加入鹽酸或硫酸，使有強酸性，再加少許四氧化鐵溶液，可得綠色之 $\text{OsI}_2 \cdot 2\text{HI}$ 。如再加醚搖之，則此綠色之物即入於醚中。若所用四氧化鐵之量極微，醚亦能呈綠色，故此反應可供驗鐵之用。

(6) 鐵與硫之化合物

(a) 四硫化鐵 (osmium tetrasulphide), OsS_4 —— 四氧化鐵之溶液遇硫化氫，即生褐色四硫化鐵（參觀前提煉法第三段及四氧化鐵條第五段。）四硫化鐵不溶於酸中，鹼中，及硫化物溶液中。

(b) 亞硫酸亞鐵 (osmium or osmious sulphite), OsSO_3 —— 製法，將二氧化硫通入四氧化鐵之溶液中，再於此藍色溶液中加入硫酸鈉，可得亞硫酸亞鐵之深藍色膠狀沈澱。將此沈澱洗淨，烘乾，研細，可得有金屬光澤之粉末（參觀一氧化鐵條。）

(c) 鐵亞硫酸鈉 (sodium osmisulphite), $\text{Na}_8\text{Os}(\text{SO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ —— 製法，用氫鐵化鈉溶液與酸性亞硫酸鈉同沸，可以得之。能成淡褐色柱狀結晶體。

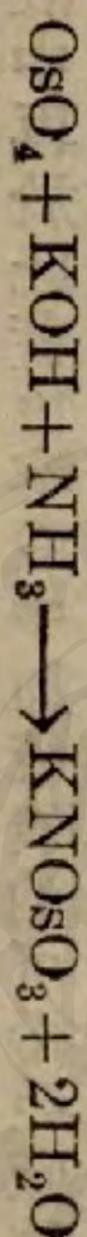
(7) 鐵之氮化物

(a) 二氮氫氧化亞鐵，或稱二氮氧化二氮亞鐵 (osmosammine hydroxide), $\text{Os}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$ —— 將四氧化鐵溶解於過多之濃氨水中，再將此溶液置封閉器中，加熱至 50° ，即有黑色

沈澱析出。然後啟蓋，以低熱蒸發之，除去過剩之氨，則得黑褐色粉狀之二氨氫氧化亞鐵。此物受熱即分解。與酸化化合，能成無定形之鹽類。

(b) 四氨氯化鐵氧基，或稱二氯化四氨鐵氧基 (osmyldiammine chloride), $\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4 \cdot 2\text{Cl}_2$ —— 製法，用氯化銨加於鐵酸鉀溶液中，可以得之，為黃色結晶沈澱。其溶液易分解。

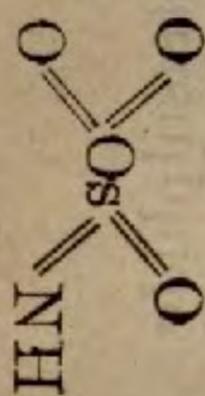
(8) 亞氨基鐵酸 (osmiumic acid) 及亞氨基鐵酸鹽 (osmiumate) —— 令四氧化鐵為氨所作用，同時有氫氧化鉀存在，可得亞氨基鐵酸鉀：



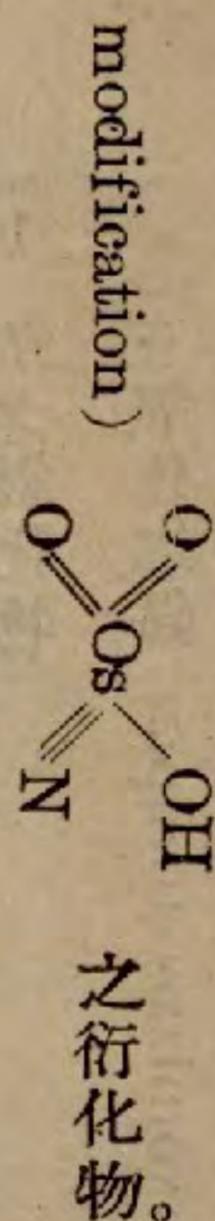
此物能成橙黃色四角椎形結晶體；能溶於冷水中，易溶於熱水中。受熱能分解，而放出氮氣。

亞氨基鐵酸 HNOsO_3 可用其鉬鹽與稀硫酸製之，或用其銀鹽與稀鹽酸製之。此酸極不穩固，祇有稀溶液。如使其濃厚，即分解。

亞氨基鐵酸之構造式為



而其鹽類則為其互變異性體 (tautomeric)



(9) 氫亞鐵氰酸 (osmocyanic acid) 及亞鐵氰化物 (osmocyamide)。

(a) 氫亞鐵氰酸, $\text{H}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$ —— 用其鉀鹽溶液加濃鹽酸, 則此酸能成爲白色片狀結晶體析出。易溶於酒精中; 如於此酒精溶液中加醚, 則此酸能成爲無色有光六角柱狀結晶體析出。其水溶液有酸性; 由此溶液中能析出一種氰化鐵之深紫色沈澱。

(b) 亞鐵氰化鉀, $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —— 製法, 於四氧化鐵之強鹼溶液中加氰化鉀, 取濾液蒸發, 可以得之; 能成黃色四角板狀結晶體。受熱能放出水分而轉無色。其溶液遇亞鐵鹽, 卽生淡藍色沈澱。此沈澱在空氣中, 能變成深藍色。如以硝酸處理之, 能變成紫色細粉。當亞鐵氰化鉀溶液遇氯化鐵時, 亦能生出此種紫色粉狀之沈澱。此沈澱乾燥後, 能成爲銅紅色塊狀。

鐵鹽之反應。

鐵鹽以氫鐵化物 (如氫鐵化鉀) 爲最普通。

(1) 於鐵鹽溶液中加入鹼之變化，見前二氧化鐵條第二段。

(2) 於鐵鹽溶液中，無論酸性或鹼性，通入硫化氫，即生褐黑色之硫化鐵沈澱，不溶於硫化銨中。

(3) 於鐵鹽溶液中加入稀硝酸或過氯酸而蒸餾之，令發出之蒸氣通入氫氧化鈉溶液中，則溶液轉黃色，因生成 $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ 游子也。如於此溶液中加入酸，使有酸性，即發生有特臭之四氧化鐵。如再於此酸性溶液中加入硫代硫酸鈉少許而熱之，即生出褐色硫化鐵之沈澱。

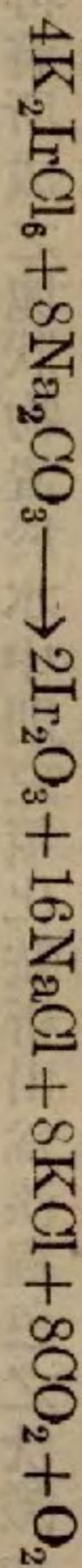
(4) 於氯鐵化物溶液中，加鞣酸 (tannic acid) 及酒精並鹽酸少許，則溶液轉深藍色，因還原成二氧化鐵也。如再加碘化鉀，則溶液又轉深紅紫色。

(5) 於氯鐵化物溶液中，加過多之硫脲 (thiourea) 及鹽酸少許而熱之，則溶液轉深紅色。銨之重要化合物。

(1) 銨之氧化物

(a) 三氧化二銨 (iridium sesquioxide), Ir_2O_3 —— 將氯銨化鉀與碳酸鈉混合，加以紅熱，

即有三氧化二銱生成：



取熔融物以含有氯化銱之水洗之；將餘留物灼熱，以逐去氯化銱。然後加稀酸，以除去所含之少許鹼質，即可得藍黑色粉狀之三氧化二銱。此物受熱能分解；熱至 400°，即變成金屬銱與二氧化銱之混合物，並有少量氧氣發生；熱至 1139°，則全成金屬銱。

三氧化二銱易為氫氣所還原。其純者塗於瓷器上燒之，瓷器能生黑色。

(b) 二氧化銱 (iridium dioxide), IrO_2 —— 將四氫氧化銱加熱於二氧化碳之氣流中，可得黑色粉狀之二氧化銱。又將金屬銱加以紅熱於空氣中或氧氣中，亦可得之，其溫度以 1070° 為最相宜。此種二氧化銱不溶於酸中。

(2) 銱之氫氧化物

(a) 三氫氧化銱 (iridium trihydroxide), $Ir(OH)_3$ —— 製法與三氫氧化銩相同，為黃綠色之沈澱，易溶於鹼中，在空氣中易受氧化。

(b) 四氫氧化銱 (iridium tetroxide), $\text{Ir}(\text{OH}_4)$ —— 製法, 加鹼於四氯化銱溶液中, 即得此物之沈澱。又使三氫氧化銱在空氣中受氧化, 亦可得之。為藍色粉狀, 幾不溶於稀硫酸及硝酸中, 但能漸溶於鹽酸中。

又加鹼於氫銱化鉀或鈉之溶液中, 可得四氫氧化銱之膠體溶液。

(3) 銱之氯化物

(a) 一氯化銱, IrCl —— 將二氯化銱加熱至 773° — 798° 。於氫氣中, 可得一氯化銱。能成爲銅紅色結晶體。不溶於酸中及鹼中。

(b) 二氯化銱, 或稱氯化亞銱 (iridium dichloride, or iridous chloride), IrCl_2 —— 將三氯化銱熱於氫氣中至 763° — 773° , 可得二氯化銱。爲褐色結晶體。不溶於鹼中及酸中。

(c) 三氯化銱, IrCl_3 —— 製法, 將微細之銱加 600° 之熱於氫氣中, 可以得之。又將其複鹽與硫酸同熱, 再將所成之塊狀物置於水中, 則三氯化銱析出, 爲淡綠色之沈澱。如再將其置於氫化氫之氣流中, 而加 200° — 500° 之熱, 可得無水之三氯化銱。又將氫銱化銱加 400° 之熱於氫氣

中，亦可得之。又將四氫氧化銱溶於鹽酸中，再通入二氧化硫，至轉成綠色爲止，可得三氯化銱之溶液。三氯化銱能成爲綠色結晶體，不溶於酸中及鹼中。

氯亞銱化鉀 (potassium chloridite), $K_3IrCl_6 \cdot 3H_2O$ —— 之製法，可於氯銱化鉀溶液通以硫化氫，加熱，再於所得之綠色溶液中加氯化鉀，即得。爲綠色斜方柱狀結晶體，易溶於水中，在空氣中能風化。

(d) 四氯化銱，或稱氯化銱 (iridium tetrachloride, or iridic chloride), $IrCl_4$ —— 可用微細之銱溶解於王水中得之。又將四氫氧化銱溶解於鹽酸中，亦可得之。將此溶液蒸發於 40° 之下，可得四氯化銱之深紅色塊，其中含有三氯化銱少許。四氯化銱在 100° 以下頗爲穩固，故將銱置氯氣流中加 100° 以下之熱，則緩緩生成四氯化銱。四氯化銱溶液與鹼之變化，見前四氫氧化銱條內。

氯銱化鉀 (potassium chloridate), K_2IrCl_6 —— 之製法，即加氯化鉀於上述四氯化銱之鹽酸溶液中得之（參觀前分離法(4)第二段）。將此溶液蒸發，可得深紅色八面形之氯銱化鉀

結晶體。此物稍溶於冷水中，易溶於熱水中，不溶於酒精中及鹼金屬氯化物之飽和溶液中。氯鉍化鉀與碳酸鈉之變化，見前三氧化二鉍條；與鹼之變化，見前四氫氧化鉍條第二段。

氯鉍化鈉 $\text{Na}_2\text{TiCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之製法，與氯鉍化鉀相同（參觀前金屬之化學性（5））第三段。）能成爲深紅色板狀或柱狀結晶體，易溶於水中，與鹼之變化見前四氫氧化鉍條第二段。

氯鉍化鉍 $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$ 之製法，加氯化鉍於四氯化鉍之酸性溶液內，則氯鉍化鉍可沈澱析出（參觀前提煉法第二及第四段，又分離法（1））。此物爲深紅色八面形結晶粉狀，於熱水中稍能溶解。

（4）鉍與硫之化合物

（a）一硫化鉍， TiS —— 將鉍灼熱於硫之蒸氣中，則鉍燃燒而成爲灰黑色有光之一硫化鉍。

（b）三硫化二鉍， Ti_2S_3 —— 將硫化氫通入三價鉍鹽之溶液中，則此物成爲褐色沈澱析出。此物稍溶於水中及硝酸中，易溶於硫化鉍中。

(c) 二硫化銱, IrS_2 —— 將銱粉與硫及碳酸鈉同熱, 即生成二硫化銱。爲褐色粉狀, 不溶於硝酸中。受熱至 300° , 即分解成銱及硫。

(d) 三硫酸二銱 (iridium sesquisulphate), $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3$ —— 將三氫氧化銱溶於硫酸之溶液蒸發於無空氣處, 可得三硫酸二銱之結晶體。此物能與鹼金屬銱, 或銩之硫酸鹽合成黃色之礬。

(e) 二硫酸銱, 或稱硫酸銱 (iridium disulphate, or iridic sulphate), $\text{Ir}(\text{SO}_4)_2$ —— 令二硫化銱爲硝酸所氧化, 可得黃褐色塊狀之二硫酸銱。如與硫酸同熱, 能變成三硫酸二銱之綠色溶液。

(5) 銱之氰化物

(a) 亞銱氰化鉀 (potassium iridicyanide), $\text{K}_4[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ —— 爲無色柱狀結晶體。可用亞鐵氰化鉀與銱微熱製得之。

(b) 銱氰化鉀 (potassium iridicyanide), $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ —— 用氯銱化銱與氰化鉀

同熔，可以得之。又令其銱鹽（見下）與硫酸鉀相作用，亦得。此物能成爲無色四角柱狀結晶體，易溶於水中。

(c) 銱氰化銱 (barium iridicyanide), $\text{Ba}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ —— 製法，用上第一法所得不純粹之銱氰化鉀溶液加硫酸銅溶液，先得銱氰化銅之沈澱；再取此沈澱，與氫氧化銱溶液化合，即得銱氰化銱。此物能成爲透明結晶體，易溶於水中，在空氣中能風化。

(6) 銱之氮化物 —— 二價及四價銱所成之氮化物，與鉑之氮化物相似。又三價銱所成者，與銱銱等所成者相似。

(a) 二價銱之氮化物

二氮氯化亞銱，或稱二氯化二氮亞銱 (dichlorodiammine-iridium), $\text{Ir}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ —— 製法，將二氯化銱溶液與過多之碳酸銱同熱，再加稀鹽酸以中和之，即成。此物爲黃色粒狀，不溶於水中。

四氮氯化亞銱，或稱二氯化四氮亞銱 (tetrammine-iridium dichloride), $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

——製法，將上述之二氨氯化亞銻與過多之氨水長久沸騰之，待冷後，則此物成白色結晶體沈澱析出。如置入沸水中，即分解而發生氨。

(b) 四價銻之氯化物

二硝酸二氯四氨銻 (dichloro-tetrammine-iridium dinitrate), $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$

——製法，將濃硝酸緩緩滴於二氨氯化亞銻中，可以得之。能溶於熱水中，而成為有光片狀結晶體析出。如於其溶液中加以過多之鹽酸，則析出相當之氯化物沈澱 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ 。此氯化物溶於熱水中，能成為紫色八面形結晶體析出。此硝酸鹽與硫酸化合，亦能變為相當之硫酸鹽 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{SO}_4$ 。此硫酸鹽能成為綠色細針形結晶體。

(c) 三價銻之氯化物

六氨氯化銻，或稱三氯化六氨銻 (hexammine-iridium trichloride), $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ——製法，將下述之物與氨同熱於 140° ，即成。能成為無色柱狀結晶體。

五氨氯化銻，或稱二氯化氯五氨銻 (chloropentammine-iridium dichloride), $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2]$

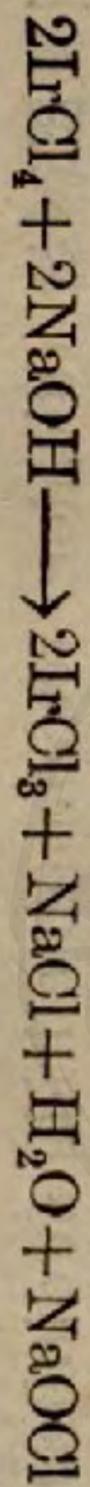
或 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]\text{Cl}_2$ —— 製法，使氯亞鉱化鉍 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 爲氨所作用，即成。能成爲黃褐色八面形結晶體，或肉色之結晶粉末。

鉱鹽之反應。

鉱鹽之氯鉱化鈉爲最普通，且易溶於水中。

(1) 於紅色鉱鹽溶液中通入硫化氫，則溶液先轉綠色，成爲三價鉱之化合物，並析出硫黃，然後再生出三硫化二鉱 Ir_2S_3 之褐色沈澱。此沈澱易溶於硫化鉍中。

(2) 於鉱鹽溶液中加氫氧化鈉，則溶液轉綠色；再加熱，則又先轉紅色，而再變爲藍綠色：



如再於此溶液中加鹽酸，使有酸性，再加酒精少許，然後再加氯化鉀，當無沈澱發生，因所生之氯亞鉱化鉀 K_2IrCl_6 能溶於水中及氯化鉀溶液中也（此與鉑不同）。

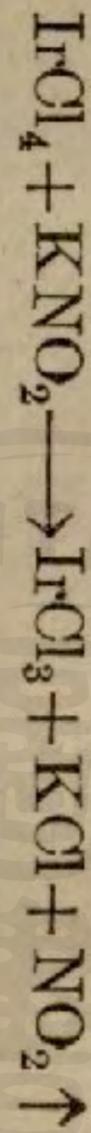
(3) 於鉱鹽濃溶液內加氯化鉀，即生氯鉱化鉀 K_2IrCl_6 之深褐色沈澱。此沈澱難溶於水中，

不溶於酒精中及氯化鉀溶液中。

(4) 於鉍鹽濃溶液內加氯化銨，即生氯鉍化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{BiCl}_6$ 之深紅色沈澱。此沈澱不溶於氯化銨之飽和溶液中。

(5) 鉍鹽溶液遇還原劑，溶液多轉為綠色，因生成三價鉍之化合物也。或溶液變為無色，而析出黑色之金屬鉍。

例如與亞硝酸鉀同熱，即生綠色：



如與過多之亞硝酸鉀同沸，則溶液能漸成黃色，並生出黃白色之沈澱。此沈澱為 $3\text{K}_3[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$ 。
 K_3BiCl_6

又與蟻酸相作用，能使金屬鉍析出。此鉍不易溶於王水中。

又與草酸，硫酸亞鐵，氯化亞錫，或羥胺 (hydroxyl amine) 相作用，均生三價鉍之化合物。如與氯化亞錫同沸，再多加強鹼，即生出深錫色之沈澱。

又與鋅相作用，能析出金屬鈹。



第十一章

鐳 (Radium), Ra

鐳與鈣鋇鋇爲同族之元素。

史略。鐳爲居里夫人 (Mrs. Curie) 在一八九八年由鈾礦 (pitchblende) 中發見之放射性元素。當居里夫人考察各種鈾礦之時，曾發見其中放射性有比純粹鈾之放射性強四倍者，故卽知此種鈾礦中除鈾之外，必含有他種有強放射性之元素。後來將提鈾所餘之沈澱加以試驗，結果大部分之鐳均留於硫酸鋇內（鈾礦含鋇）再設法將鐳提淨（詳後）使其成爲純粹溴化物，其放射性比鈾竟強至一百萬倍以上。

至一九一〇年，居里夫人將氯化鐳溶液電解，以水銀作陰極，始製得金屬鐳。初成時與水銀合爲汞齊，後將此汞齊小心蒸餾，鐳乃與水銀分離。

存在。含鐳之礦物之緊要者如下：

鈾礦 (pitchblende) (產地 Joachimsthal) 含鏷 (1.48×10^{-5})%

鈳鈾鉀礦 (carnotite) (產地 Colorado) 含鏷 (0.375×10^{-5})%

綠鈾銅礦 (chalcolite) (產地 Cornwall) 含鏷 (1.70×10^{-5})%

鈾灰礦 (autunite) (產地 Tonquin) 含鏷 (1.22×10^{-5})%

提煉法

(1) 由鈾礦 (pitchblende) 提鏷法

由鈾礦提鈾所餘之沈澱 (見前第八章提煉法(9)) 內, 除含微量鏷之硫酸鹽外, 大抵為鉛、鈳、鈣之硫酸鹽及鐵、鋁、矽之氧化物, 又含少量之銅、鈹、鋅、鈷、錳、鎳、鈳、銻、砷, 及稀土金屬等。將此沈澱與氫氧化鈉溶液同沸, 取不溶物以水洗之, 再用稀鹽酸洗之, 再與碳酸鈉濃溶液沸騰, 則硫酸鹽成爲碳酸鹽。將此不溶解之碳酸鹽濾出, 用水洗之, 再溶於鹽酸內, 此溶液中含鏷等。再加硫酸於此溶液, 使鏷等再成爲硫酸鹽而沈澱。再使此沈澱依上法變爲碳酸鹽, 洗淨, 再溶於鹽酸中, 如此可將鈳、鉛、鐵等除淨。

如於上溶液中通硫化氫，則所含之放射性鈷 (polonium, Po) 沈澱。於鈷礦一噸中，僅可得鈷約 0.00004 克。如再取溶液以氯氣使其氧化，再加氨水，則所含之放射性錒 (actinium, Ac) 亦沈澱。然後再取溶液，加碳酸鈉沸騰之；將不溶解之碳酸鹽用水洗淨，與氫溴酸蒸發至乾；再加氫溴酸蒸發，使其結晶，則溴化錒與溴化錒混合析出。

或將碳酸鹽溶於鹽酸中，使錒及錒成爲氯化物結晶析出。

(2) 由鈳鈷鉀礦 (carnotite) 提錒法 (其一)
先將礦中雜質除去，然後加稀鹽酸沸騰之，則錒等溶解。再取此溶液加硫酸，使錒等成爲硫酸鹽之沈澱。然後再依上法處理之。

(3) 由鈳鈷鉀礦提錒法 (其二)
先將研細之礦與氫氧化鈉及碳酸鈉之溶液沸騰，有半溶解之鈳酸鹽及不溶解之鈷酸鈉生成。
取不溶物洗淨，與稀鹽酸沸騰，即生錒之氯化物，鈳氧基之氯化物，及鈷氧基之氯化物。

於此溶液中加碳酸鈉，則鐳成碳酸鹽沈澱，并生半溶解之釷酸鈉及溶解之碳酸鈾氧基鈉。再取不溶物洗淨，加鹽酸，即成溶解之氯化鐳及氯化釷氧基。再於溶液中加硫酸，則硫酸鐳沈澱，而硫酸釷氧基生於溶液中。分離法。

欲將溴化鐳與溴化鋇分開，可於其氫溴酸溶液中施行分別結晶法 (fractional crystallization) 蓋溴化鐳之溶解度小也。此法操作八次，大抵可將鋇全除去。

欲將氯化鐳與氯化鋇分開，即於其鹽酸溶液中施行分別結晶法數次，蓋氯化鐳之溶解度小也。

金屬鐳之性質

鐳為白色有光之金屬，原子量 225.97，熔點適為 700°，比鋇較易揮發。

鐳在空氣中能變黑色，因生成氮化鐳也。如將鐳些許置在白紙上，則紙即變黑色。鐳與水相作用，即成能溶解之氫氧化鐳 $Ra(OH)_2$ ，而發生氫氣。故其性質與鈣鋇相似。

鐳之化合物。

鐳化合物之性質及反應，多與鋇化合物相似。鐳鹽初製成者為無色或白色，但後能變為黃色及褐色。其不純者更易變色。

氯化鐳 $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 能為濃鹽酸及酒精所沈澱。其結晶水遇熱至 100° 能散去。無水之氯化鐳受紅熱，能熔融而不分解。熔後能成為玻璃塊狀。比玻璃狀者在日間即能發生可看見之藍紫色光，在暗處發光甚強。

溴化鐳 $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之結晶水，亦能於 100° 散去。無水之溴化鐳受高熱能熔融，如熱過 1600° ，則冷後能成為難溶解玻璃塊狀。溴化鐳與溴化鋇能由酸溶液內成為 $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{BaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之結晶體。

硫酸鐳 RaSO_4 不溶解於水及酸中。其溶解度比任何已知硫酸鹽之溶解度為小。

碳酸鐳 RaCO_3 不溶解於水中，易溶於鹽酸中。

鐳鹽之普通者，即氯化鐳與溴化鐳二種，常封閉於玻璃管中，以保存之。惟封存之前，須令其十

分乾燥方可；否則鐳之放射物能將水分解成爲氫氣及氧氣，增大氣體之壓力，玻璃管有破裂之虞也。

鐳鹽能使火焰生深紅色。其火焰光譜中有明顯之紅色明線四條，及藍色明線一條。

鐳之放射性。

金屬鐳及鐳之化合物均有放射性。此種放射性乃鐳原子自行崩解所致。其放射線有特別之效能，與普通之光線不同。茲分述如下：

(1) 鐳放射線之效能

鐳化合物（如溴化鐳）之放射線能令金剛石，寶石，螢石，硫化鈣，硫化鋅，亞鉑氰化鉬等發生閃光，或稱磷光。

鐳放射線能透過尋常光線所不能透過之物質，惟難透過金屬。

如閉目，而將盛鐳鹽之玻璃管持近額部，則目中網膜生磷光，故目雖閉而能見光。

鐳放射線能使空氣變爲導電體。如將鐳化合物持近帶電之金箔驗電器，則電即消失，而金箔

合併。

將盛有微量鐳鹽之玻璃管置在皮膚相近處數小時之久，皮膚上能生極痛之潰瘍。幼蟲或他種小動物與微量之鐳鹽同閉置於一器中即死，故鐳放射線能殺蟲消毒。

鐳放射線能使蛋白質凝結。

能治愈惡性皮膚病，如癌腫等。

能使照像紙起化學變化。

能使水分解，成爲氫氣與氧氣。又能使氧氣成爲臭氧。又能使黃磷變成赤磷。又能分解硫化氫，

二氧化碳，溴化鉀，三碘甲烷 CHI_3 等。又能令汞鹽還原成爲亞汞鹽，鐵鹽還原成爲亞鐵鹽。

(2) 鐳放射線之分析

因鐳原子能自行崩解，乃生出三種放射線，即 α 射線， β 射線，及 γ 射線是也。此三種放射線，可用磁石將其分開；如將鐳鹽置在厚鉛器中，將鉛器置在蹄形電磁石之二極間，則 α 及 β 二種射線分離，各向磁極彎曲；惟 α 射線不及 β 彎曲之甚，僅稍偏即放散於空氣中。 γ 射線不受磁石影響，向

上直射。

(a) α 射線 (α -rays) —— α 射線爲氦 (helium) 原子核所成，故有陽電荷。其透過力 (penetrating power 或稱貫穿本領) 在三種放射線中爲最小，極薄之物質即可阻止其前進。其射出之速率每秒約 20,000 英里。射於閃鋅礦 (zinc blende) 等物上，能發生可見之磷光。如將閃鋅礦塗於一平面上，以鏽鹽些許置其前相近之處，用放大之透鏡視之（在暗室中）當見閃鋅礦面上生有多數發光點，忽明忽暗，如夏夜之羣螢然。此光即 α 射線射及閃鋅礦面上而發生者。閃鑠鏡 (spinhariscope) 卽本此理製之。

(b) β 射線 (β -rays) —— β 射線乃有陰電荷之電子 (electron) 所成，與克魯克斯管 (Crookes' tube) 中之陰極射線 (cathode rays) 相同。其透過力比 α 射線約大一百倍。0.01 厘米厚之雲母片能將 α 射線完全阻止，而不能阻止 β 及 γ 射線。然金屬板如 0.1 厘米厚之鉛板及 1 厘米厚之鋁板亦能將 β 射線完全阻止。 β 射線發出之速率，爲每秒相近 100,000 英里。

β 射線以極快速率由鏽射出，當留陽電荷於鏽，又 β 射線比 γ 射線之透過力爲強，此均可以

鐳鐘 (radium clock) 證明之。此鐘之構造，有大小二玻璃管。小管內盛鐳鹽少許。小管在大管之內，而垂直懸於大管頂部（頂部絕緣。）小管外面塗有能導電之磷酸，下端懸有合併之金箔二條。大管內面在近金箔處圍以錫箔。此錫箔與外面通於地下之電線相連（錫箔與電線之間，即玻璃上，亦有導線一小段。）大管內為真空。如小管內盛有純粹之溴化鐳 RaBr_2 毫克，當見二金箔漸漸向兩面擺開，如人字形；迨觸及錫箔，則又合併。少時又漸漸擺開，遇錫箔乃又合併。如此來往擺動不已，如鐘擺然。每往來擺動一次，約需時一分鐘之久。其所以擺動之故，即因鐳發出有陽電荷之 α 射線為小玻璃管所阻，有陰電荷之 β 射線則透過小管而外出也。據計算所得，知約需時近 2000 年，金箔之擺動始能遲至二分鐘往來一次，即 β 射線射出之量減少一半。

(c) γ 射線 (rays) ——— γ 射線與前二種不同，非為運動之質點，無有電荷；乃由 β 射線與鐳原子衝突而起，衝突時能發光，故與 X 射線無異。其波長極短，比 X 射線尤短。其射出速率與普通光線相同，即每秒 186,000 英里。其透過力勝過 β 射線約百倍，易透過肉及骨，而金屬亦不易阻止其進行。三種射線對於鉛之透過力相比大約為 $\alpha:\beta:\gamma = 10:10^3:10^5$ 。

鐳無論金屬或其化合物，其原子崩解之速率永無變更；且無論使用何種方法（如改變溫度等）不能改變此速率。故鐳原子之崩解，與普通化學變化不同。

鐳原子崩解時并能發生大量之能。鐳每克每小時能發生熱量120卡。但發出速率甚小，故難利用之。實際上鐳四周之溫度常比大氣中高約1.5度，此即鐳原子發生熱能之結果。

(3) 放射性元素之蛻變

按放射性元素原子崩解。放出一氦原子（即前述之有陽電荷之氦原子核即 α 射線），或一電子（即 β 射線），即變成他種元素（詳所附表中）。此種變化謂之蛻變。

鈾系放射性元素蛻變次序

元素	原子序數	原子量	放出物	壽命之半期
鈾 I	92	238	氦原子	5,000,000,000年
鈾 X ₁	90	234	電子	24.6日
鈾 X ₂	91	234	電子	69秒

鈾 II	92	234	氦原子	2,000,000年
鐳 (ionium)	90	230	氦原子	69,000年
鐳	88	226	氦原子	1,690年
氡 (radon)	86	222	氦原子	3.9日
鐳 A	84	218	氦原子	3分
鐳 B	82	214	電 子	27分
鐳 C	83	214	及氦 電原 子子	20分
鐳 D	82	210	電 子	16.5年
鐳 E	83	210	電 子	5日
釷 (polonium)	84	210	氦 原 子	136日
鉛	82	206	—	—

放射性元素甚多。一種放射性元素之原子崩解，放出一氦原子或一電子，此元素即變為一種較輕之放射性元素。此類放射性元素之壽命，有極長者，亦有極短者。據物理學上計算所得，知鐳壽命之半期為 1690 年，即無論何種鐳化合物經過 1690 年即有一半鐳原子蛻變而成為非鐳原子，故鐳壽命之延續期為 1690 年之二倍。

既鐳之壽命祇有 1690 年之二倍，然含鐳之礦物自古以來即有之，何耶？蓋一方面鐳在變為他元素，而一方面另有別種元素在變成鐳也。今已證明鐳為鈾經過數次蛻變所成之元素。鈾亦為放射性元素，其原子崩解之速率與鐳相較則甚小。鈾既能變成鐳，故一切鈾礦中均含有鐳，惟所含均不多（鐳與鈾之比為 1:35,000,000），鈾礦中之鐳量，乃鐳之生成與崩解二種速率達於平衡狀態之結果，故吾人不能尋得含鐳量特多之礦也。如從鈾礦中將鐳提出，則純鈾仍能逐步蛻變而生出鐳。

表中最後一種放射性元素（即鈾）蛻變後，乃成為鉛。此鉛與普通之鉛為同位元素（isotopes）。故鈾礦中常含有此種鉛。

鐳原子每放出一氦原子，其原子量即減少4（即氦原子量）。自鐳變至最後之鉛，共經五次放出氦原子，故此鉛之原子量比鐳原子量少 $20(=4 \times 5)$ ，即206。鐳以上元素之原子量變化亦同。

氦原子核有二陽電單位。放射性元素原子崩解，係由原子核內放出氦原子核或電子。如原子核內放出一氦原子核，即減少二陽電單位，則原子序數亦減少2（例如鐳之成爲氡）在週期表上之位置當左向遷移二位。如原子核內放出一電子，即多出一陽電單位，原子序數乃增加1，在週期表上之位置當右向遷移一位，餘可類推。

原子崩解，乃原子核內之事，不涉及核外電子；惟原子蛻變後，核外電子能重行排列，以與核內陽電配合。按原子序數即等於核外電子數。各元素中有原子量不同，而原子序數相同者，其化學性亦同；此類元素謂之同位元素（isotopes）。復有原子量相同，而序數不同，即化學性不同者，謂之同量元素（isobares）。

(4) 鐳蛻變後各元素

鐳不斷變成氣體之氡 (radon)，一部分散去，而一部分附著於鐳。氡之崩解劇烈，放射性甚強。氡附於鐳，則鐳亦有強放射性，而生閃光。如將鐳鹽溶液漸漸蒸乾，所得固體鐳鹽暫無閃光；但以後又能漸漸生出閃光，至一月後則恢復原有光度，而不再加強。此等現象所以生成，蓋因鐳鹽溶解時，附著之氡即與鐳分離；蒸乾後，繼續生出之氡又可使鐳漸生閃光；迨氡生出速率與消除速率達於平衡狀態，則鐳之閃光不再加強矣。

如將鐳鹽溶解於盛於密閉器內之水中，則器內空氣中即有閃光，因氡被釋出至空氣中也。如將鐳鹽於流通空氣下溶解於水中，則氡即消散於大氣中。

如將鐳鹽溶解於封閉器內之水中，而後將器中空氣抽出，通於盛有閃鋅礦之器中，則閃鋅礦即發閃光，因空氣內有氡也。如將含有氡之空氣先使經過圍有液體空氣之管內，再通至盛有閃鋅礦之器中，則閃鋅礦不能發光，因氡在圍有液體空氣之管內已全凝結，與空氣分離矣。

氡亦稱鐳射氣 (radium emanation)，能射出 α 、 β 及 γ 三種射線，如鐳然。在實際上先直接射出 α 射線，至 β 及 γ 則由其後變成之元素射出，此現象亦與鐳同。

氫不能與他種元素化合，故爲一種鈍氣，與稀有氣體元素同族。然在水中能令水分解，成爲氫氣及氧氣；但亦能令氫氣與氧氣之混合物漸漸化合成水。

含氫之玻璃器內，因氫之觸及，亦能發閃光。如將氫除去，則玻璃上之閃光即漸漸消滅。此種閃光係因玻璃上有氫蛻變所成之鐳A，鐳B，鐳C，鐳D等固體元素附著而生。鐳A，鐳B，及鐳C蛻變甚速。鐳D蛻變甚緩，發光甚微，故玻璃上之光能消滅也。此種發光之附著物，亦可用酸溶解而除去之。如將此酸溶液蒸發，則此物又能析出。此種附著物好聚集於有陰電荷之導線上；如將此種導線置在氫中，則導線上即有附著物而生閃光。如將此導線在塗有硫化鋅之面上擦過，則附著物之一部分又移於硫化鋅上，於是硫化鋅上留有閃光一條。

鈾已見於前鐳之提煉法中。所得之硫化鈾沈澱中，亦含有硫化鈾。居里夫人分開鈾與鈾之法有三，即（一）將此混合硫化物在真空內使其昇華，硫化鈾較易成爲氣體；（二）於其硝酸溶液中加水，鈾成爲鹼性硝酸鹽而沈澱；（三）於其濃鹽酸溶液中通以硫化氫，鈾比鈾易於沈澱。

如於含鈾之溶液中置入鈾一塊，則鈾全附著於鈾上，故藉此可以提出鈾。如於含鈾之溶液中

加氯化亞錫，則鈾亦能完全沈澱。

鈾亦稱鐳F，其放射性甚強。其放射物全為 α 射線。百分之一毫克即足以使塗有硫化鋅之面發生強大之閃光，鈾之化學性與鈾及碲相似。

由鈾礦 (pitchblende) 中取得之硝酸鉛中含有鐳F。如欲將其提出，可令此硝酸鉛成爲飽和熱溶液，再放冷使其結晶，然後藉離心力將結晶體與母液分開，再將母液稍加水稀釋之，用鉑作電極，用微弱電流分解之，即得。電解時，須先加鈾少許，以阻止鐳E之析出。

如將含有鐳D，鐳E，及鐳F之氯化鉛溶液與鎳，鈹，鈦，或銀箔同沸騰，則僅有鐳E附著於此等金屬面上。

將鐳E，鐳F與鐳D及鉛分開，可用滲透分析法。蓋鐳E及鐳F易起水解作用，所成之鹼性鹽或氫氧化物成爲膠體，不能透過薄膜，而鐳D及鉛則能透過。

如鐳中含有鐳D，鐳E，及鐳F，則令硫酸鐳沈澱時，鐳D亦沈澱，而鐳E及鐳F留於溶液中。鐳D，鐳E，及鐳F之混合物如加熱過1,000°，則鐳D及鐳F大部分揮發，而鐳E留下。

(附) 鈾。鈾。鈾。之。放。射。性。

(1) 鈾之放射性

前已述過，鐳爲鈾逐步所變成，故鐳與鈾爲一蛻變系中之元素（參觀前鈾系放射性元素蛻變次序表。）

如於鈾鹽溶液中，加過多之碳酸銨，則能使照像紙生變化之鈾入於沈澱中，而溶液中所餘留之鈾則不能使照像紙起變化。沈澱中之鈾卽鈾X，其使照像紙起變化之力勝於未分之鈾數百倍。又如於鈾鹽溶液中加氯化鋇，再使鋇成爲硫酸鹽之沈澱，則鈾X多存於沈澱內，故此沈澱有強放射性，而原來之鈾暫失去放射性。一年後，此沈澱反失去放射性，而原來之鈾則恢復其放射性。除去鈾X之鈾雖不能使照像紙生變化，然能使金箔驗電器起變化，因有 α 射線，惟射出極緩耳。

鈾X之硝酸鹽比鈾之硝酸鹽， $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，易溶於水中，故用分別結晶法，亦可將鈾與鈾X分開。又將鈾之硝酸鹽結晶體置於有水之醚中振搖之，則鈾X入於水，而鈾入於醚。又將鈾鹽液溶與骨碳同沸，則鈾X爲碳所吸收。再取此碳灼熱，使其除去，則鈾X與碳分離。

鈾 X 有鈾 X₁ 與鈾 X₂ 之分。如將鈾 X 加熱於空氣及四氯化碳蒸氣之氣流中，則鈾 X₂ 比鈾 X₁ 較易揮發。如鈾 X 之稀醋酸溶液中含有鐵或鈦，加入硝酸銀溶液熱之，則鈾 X₂ 存於所生銀之沈澱中。如鈾 X 之溶液中含有鈦少許，加入氫氟酸或氟化鈦，則鈾 X₁ 與氟化鈦同沈澱，鈾 X₂ 留在溶液內。

鈾 X₂ 蛻變成鈾 II，鈾 II 再蛻變成鏷

(Iodine, I₀)。

鏷常與銻同沈澱

(參觀前銻之提煉

法。) 如鈾礦中含鈦，則使鈦沈澱時，鏷常與鈦同處。鏷與鈦不能分開，鏷之放射性比鈦甚強，與鈦相似。

由鈾礦中提鈦及鏷之法，即先將鈾礦溶解於熱稀硝酸中，蒸發至乾；再以稀硝酸浸之，取濾液與硫酸蒸發，使硝酸鹽成爲硫酸鹽；加水稀釋之，則鋇，鉛，及鐳之硫酸鹽沈澱。再取濾液與氫氟酸置鉑皿中沸騰，取所生之氟化物沈澱再與硫酸同熱，使其分解；加水溶解之，再加草酸，取所生沈澱與草酸鈦之濃溶液同熱，再加水稀釋之，將鈦類稀土金屬之草酸鹽沈澱濾出，則鈦及鏷存於溶液中。如再於此溶液中加鹽酸，則鈦及鏷又成草酸鹽之沈澱。

放射性元素蛻變系及其在週期表上之位置

類	6	5	4	3	2	1	0	7	6	5	4	3
原子序數	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81
鈾系	鈾 I	鈾 X ₁	釷 X ₁	釷	釷	釷射氣	釷射氣	釷 A	釷 B	釷 C ₁	釷 C ₂	
錒系	鈾 II	錒 X ₂	錒	錒	錒	錒射氣	錒射氣	錒 A	錒 B	錒 C ₁	錒 C ₂	
釷系		釷	釷	釷	釷 X ₁	釷射氣	釷射氣	釷 A	釷 B	釷 C ₁	釷 C ₂	

鏷在礦物中之量與鈾量成正比，而生鐳之速率又與鏷量成正比。將鏷與鐳分開之法，即加氫化鉍於其硫酸溶液中，則硫酸鐳與硫酸鉍同沈澱，鏷留於溶液內。但鐳又能由鏷溶液中緩緩生出。

(2) 鈾之放射性

鈾 II 除蛻變成鏷外，又蛻變成鈾 Y。鈾 Y 再蛻變成鏷 (Protoactinium, Pa) (觀放射性元素蛻變系及其在週期表上之位置表)。鏷可由用硝酸處理鈾礦以提取鐳等所餘含矽之殘渣內取得之。

鏷再蛻變則成鈾，鈾已見前鐳之提煉法中，其沈澱為氫氧化物，常與稀土金屬同沈澱。如將稀土金屬分離，則鈾與鐳同處。鈾礦中所含之鈾量與鈾量成正比。鈾能間接生出鈾射氣，故亦能令附近物質如硫化鋅等有閃光。

鈾蛻變成射鈾 (radioactinium)，射鈾再蛻變成鈾 X。於鈾鹽溶液中加氨水，可藉分別沈澱法將此三者分開，即射鈾先沈澱，鈾次之，鈾 X 留於溶液中。又鈾鹽溶液如與過多之硫代硫酸鈉沸騰，則射鈾與硫同沈澱；取此沈澱灼熱之，硫可驅出。又如於鈾鹽之酸溶液中加入鈷鹽少許，再加過多

之硫代硫酸鈉，沸騰之，則射鈾隨鹼性硫代硫酸鈉而沈澱。又鋇在含鈾之溶液中如成爲硫酸鋇沈澱，則鈾X亦一同沈澱。此數反應，亦可藉以分離鈾，射鈾，及鈾X。

鈾系放射性元素蛻變次序

元	素	原子序數	原子量	放出物	壽命之半期
鈾 II		92	234	氦原子	2,000,000年
鈾 Y		90	230	電子	25.5時
錒 (protoactinium)		91	230	氦原子	12,000年
鈾 (actinium)		89	226	電子	20年
射鈾 (radioactinium)		90	226	氦原子	19.5日
鈾 X		88	222	氦原子	11.6日
鈾射氣 (Ac emanation)		86	218	氦原子	3.9秒

鈾 A	84	214	氦原子	0.002秒
鈾 B	82	210	電 子	36.3分
鈾 C	83	210	及氦 電原 子子	2.15分
鉛	82	206	—	—

鈾 X 蛻變，生出鈾射氣 (actinium emanation or actinon)。鈾射氣與鐳射氣相同，亦為一種鈍氣，其蛻變甚速（觀鈾系放射性元素蛻變次序表）。如於鈾溶液中通以急速空氣，則此氣可以驅出。又將固體之鈾化合物加熱，亦可得之。

鈾射氣蛻變成鈾 A，再蛻變成鈾 B，再變成鈾 C。鈾 A 之壽命極短。如於鈾射氣中置一轉動極速有陰電荷之平面，即有鈾 B 及鈾 C 附著。鈾 B 於紅熱時能揮發，鈾 C 則不易揮發。如將此附著物置在氯化氫之氣中，後再以水溶解之，則鈾 B 溶而鈾 C 不溶。又如浸於 0.001N 鹽酸中一分鐘之久，則鈾 B 之 80—85% 能溶解，而鈾 C 不溶。又如於此附著物之微酸性沸騰溶液中，置入鎳板一

塊一二分鐘之久，則銻 B 附著於鎳板上。

(3) 鈷之放射性

鈷系放射性元素（觀鈷系放射性元素蛻變次序表）乃自成一系，與前述各放射性元素無連帶關係。

鈷系放射性元素蛻變次序

元	素	原子序數	原子量	放出物	壽命之半期
鈷		90	232	氦原子	1.3×10^{10} 年
新鈷 ₁	(mesothorium 1)	88	228	電	5.5年
新鈷 ₂	(mesothorium 2)	89	228	電	16.2時
射鈷	(radiothorium)	90	228	氦原子	1.9年
鈷 X		88	224	氦原子	3.7日

鈾射氣 (Th emanation)	86	220	氦原子	54.5秒
鈾 A	84	216	氦原子	0.14秒
鈾 B	82	212	電 子	10.6時
鈾 C	83	212	及氦 電原 子子	60.8分
鉛	82	208	—	—

鈾本身之放射性極弱，鈾蛻變後，先成爲新鈾₁，如欲於獨居石 (monazite) 中提出新鈾₁，可於用硫酸處理獨居石之時（參觀前第三章提煉法(1)），先加氯化鋇少許（如礦物中本有鋇，則無庸再加氯化鋇），則以後加水時，新鈾₁與硫酸鋇一同沈澱，得與鈾分離。然後再用普通分鋇之法，使鋇及新鈾₁與其他同沈澱之物分開。再使鋇及新鈾₁變爲氯化物或溴化物，用分別結晶法將鋇與新鈾₁分開。普通商製之新鈾化合物，即爲氯化物或溴化物。因獨居石中常含有鈾，故亦有鐳；新鈾₁與鐳爲同位元素，化學性質相同，故由上法所得之新鈾₁亦含有鐳。其中發出之 γ 射線，有四分之一

由鐳而來。

新鈷₁蛻變成爲新鈷₂。新鈷₂放出強 β 射線，而甚速成爲射鈷。射鈷放出強 α 射線，而成爲鈷X。鈷中如含有新鈷，射鈷及鈷X等，可於硝酸鈷之稀溶液中加以過多之氨水，則鈷與射鈷沈澱，得與新鈷及鈷X分開。鈷與射鈷爲同位元素，不能分開。新鈷₁與鈷X亦爲同位元素，不能分開。

分開新鈷₁及新鈷₂之法，卽於其溶液中加入鐵、鋁、銻，或鈷之鹽些許，再用氨使其沈澱，則新鈷₂在沈澱中，而新鈷₁留於溶液中。又於微酸性之溶液中使硫酸鋇沈澱，則新鈷₂亦同沈澱。新鈷₁之化學性似鹼土金屬，新鈷₂似稀土金屬。

新鈷能生射鈷。如欲分開之，可於其鹽酸溶液中加入硝酸鋁，或他種遇氨能生沈澱之金屬鹽之溶液少許；然後再通入氨氣，至飽和爲止，則鋁或他種金屬成爲氫氧化物之沈澱，而將射鈷全體帶下；新鈷₁留在溶液中。如有鐳，則鐳亦留於溶液中。商製之射鈷中常含有鈷，因用鈷鹽代鋁鹽也。又提取射鈷，亦可於其溶液中加入鐵鹽，再加碳酸鈉，則射鈷與鹼性碳酸鐵同沈澱。

射鈷放射性甚強，惟比新鈷₁易於失去放射性。射鈷能變爲鈷X，再生出鈷射氣。

分開射鈾與鈾X之法，即於其酸溶液中通以氦氣，則射鈾沈澱，而鈾X留於溶液中。再將溶液蒸發，并灼熱之，以逐去銨鹽，則鈾X可純淨。如有新鈾₁及鐳存在，則此時仍與鈾X混合，因此三者為同位元素也。如鈾X中含有鈾B及鈾C，可於鈾X之酸性溶液中混入鉛，汞，或銻鹽少許，再通入硫化氫，則鈾B及鈾C成為硫化物而沈澱。再取濾液加鋇鹽，再加硫酸，則鈾X與硫酸鋇同沈澱。

又提取鈾X之法，可於溶液中加硫酸，再加醋酸鉛溶液少許，則鈾X與硫酸鉛同沈澱。再將此沈澱以碳酸鈉處理之，將不溶於水之物洗淨後，溶於鹽酸中，以硫化氫令鉛沈澱，則僅有鈾X留於溶液中。

又法，先於其硝酸鹽之濃溶液中加氨，取所生之氫氧化物沈澱洗淨，再加硝酸鈾些許，而浸漬於少許蒸餾水內，即得氧化物之膠體溶液。然後將此膠體溶液施以滲透分析，則僅有鈾X能透過薄膜。

鈾X之放射性比鈾強千倍，其化學性似鹼土金屬。

鈾X蛻變，能成鈾射氣 (thorium emanation, or thoron)。鈾射氣為一種鈍氣，其性質似

鐳射氣及錒射氣。取法亦相同。此氣生出時，能附著於鈾上。令空氣通過鈾上，即可將鈾射氣帶出；惟由濕鈾化合物內比由乾鈾化合物內易於驅出，又由鈾之碳酸鹽內比由硫酸鹽及硝酸鹽內易於驅出。鈾射氣易生有放射性之附著物於有陰電荷之物上；此附著物即為鈾 A，鈾 B，及鈾 C 等。沸騰之酸能溶解此附著物。

如於此附著物之溶液中，浸入鎳絲一條，則鎳上所得之有放射性之附著物中不含鈾 A。但鎳絲如用鉑絲圍繞之，則鈾 A 附著於鉑上。鈾 A 之化學性似碲。

鈾 A 能急速蛻變，成為鈾 B，再蛻變成鈾 C。分開鈾 B 及鈾 C 之法，可於其沸騰溶液中加入鐵鹽溶液，再加反丁烯二酸 (fumaric acid)，則鐵沈澱時將鈾 C 全帶下，鈾 B 不易沈澱。如此繼續數次，可將鈾 B 及鈾 C 完全分開。又於鈾 B 及鈾 C 混合溶液中，加鉛鹽少許，再施以電解作用，則鈾 C 附著於陰極，鈾 B 仍留在溶液中。又於鈾 B 及鈾 C 之熱鹽酸溶液中，浸入鎳板或鋅板，則鈾 C 能沈澱，鈾 B 仍留於溶液內。又加烟墨 (lampblack) 於鈾 B 及鈾 C 溶液中，則鈾 C 能為烟墨所吸收，鈾 B 則否。又鈾 B 受熱至 700° — 1000° 。能揮發，鈾 C 則於此溫度下不能揮發；然鈾 C 之氯化物比鈾

B之氯化物易於揮發。又鈾C似鈹，其鹽易於水解；鈾B似鉛，其鹽較難水解。鈾B與鉛為同位元素；鈾C與鈹為同位元素。

鐳之用途。

現時鐳最大之用途，即供醫學上療治之用。用以醫治惡性癌腫，毒瘤，狼瘡，潰瘍等外症，極為有效。醫治時，可將鐳化合物混於軟膏中塗於患處，或令鐳之射線射及患處，或將鐳盛於小玻璃管而插入患處周圍之肉內。用法甚多，視所患之症而定。

鐳射氣如內服或吸入，功能利尿，增加尿酸(uric acid)之排泄，故又能治風濕，痛風等症。吸入鐳射氣之法，可使病人坐在一小室內，將鐳置在地板上，令空氣經過鐳上，吸取鐳射氣，以供給病人呼吸。

內服鐳射氣，即使鐳射氣溶解於礦水(mineral water)中而飲之。製此水之法，即將定量之鐳鹽如氯化鐳溶解於水中，再稀釋此溶液，使每升(liter)溶液中約含鐳 10^{-6} 克。然後將溶液裝入瓶中，蓋緊，一月之後，水中即含有足量之鐳射氣。又製法，將鐳射氣由鐳中唧出，送入大量之水中

而振搖之，使其溶解。

如病人須服鐳射氣之放射性附著物，即鐳B，鐳C等，可令此種附著物附著於藥丸上，給病人吞服。其法，即將藥丸置在鐳射氣中數小時之久，則藥丸上即有放射性之附著物。

鐳化合物與硫化鋅混合，則硫化鋅能發閃光，前已述及。此種混合物可塗於鐘錶上，門牌上，電燈之開關上，及鎖孔上，以備夜間發光，令人可以看見。

第十三章

氦 (Helium), He

氖 (Neon), Ne

氩 (Argon), A

氪 (Krypton), Kr

氙 (Xenon), Xe

此五者均爲空氣中含有之稀有氣體元素。因不能與其他元素化合而成爲化合物，故統稱曰鈍氣 (inertgases)。

史略。於一七八五年，Cavendish 通電花於空氣中，使氧與氮化合成爲氧化氮；再用鹼質吸收此氧化氮，更多加氧氣，使氮得完全成氧化氮，而被吸收；並設法儘量吸收所餘氣體，結果尙餘原有體積 $\frac{1}{120}$ 之氣體，不能吸收，即不起變化。Cavendish 此種發現，在一世紀內無人過問。至一

八九四年，英國物理學家 Lord Rayleigh 測得自空氣中除去其他氣體所得之氮氣比由分解亞硝酸銨等所得者爲重。後 Rayleigh 更與英國化學家 Sir William Ramsay 試得大氣中之氮氣通過加熱之鎂上，使氮儘量與鎂化合後，尙留有殘餘之氣體，不能再與鎂化合。此殘餘之氣體與 Cavendish 所發現者相同，其體積亦爲原有空氣體積之 $\frac{1}{120}$ 。因此得知空氣中含有一種比氮氣爲重而不起化學變化之氣體元素，遂定名曰 argon (氬)，其意爲懶惰。Ramsay 並由液體空氣中提取得氬。

在一八六八年，Lockyer, Frankland, 與 Janssen 於日蝕時視察太陽之光譜，發見有特別黃色線一條，於是知太陽之雲圍氣中含有一種以前尙未發見之元素，遂定名曰 helium (氦)。此字由希臘字 "helios" 轉變而來，卽爲太陽之意。至一八八九年，美國化學家 Hillebrand 加稀硫酸於一種鈾礦 (uraninite)，獲得一種不起化學變化之氣體。至一八九五年，Ramsay 重覆 Hillebrand 之試驗，用鈾鈾礦 (cleveite) 試之，亦得相同之氣體；此氣之光譜與氦相同，故知此氣卽爲氦。後 Ramsay 復於液體氬中提取得氦。

自氫與氦相繼發現後，由週期律觀之，必尚有數種同族元素未曾發見，故 Ramsay 於一八九八年將液體氫再加以分餾，又依次發見氦（西名 neon，其意爲新），氬（西名 krypton，其意爲隱匿），及氙（西名 xenon，其意爲不相識者）。

存在。

(1) 氦——氦含於礦物中，如前述之鈾礦，釷鈾礦等是，但均不多。含氦之礦物，多爲鈾礦及釷礦，因放射性元素能生氦也（詳前章）。

氦亦產於天然煤氣 (natural gas) 中。以美國 Texas 與 Kansas 及 Utah 產量較多。Texas 之氣中含氦有時多至 1%。一九一九年發見 Colorado 井中之天然煤氣含有 6% 之氦。

空氣大約 250,000 體積中含氦 1 體積。氦又產於數處礦泉之中。

(2) 氖——氖存於空氣中，空氣 100,000 體積中約含氖 1—2 體積。

(3) 氩——氩爲稀有氣體之最多者。空氣中以體積計含有氩 0.933%，以重量計含有氩

1.3%。氫又存於許多礦泉中。又含於數處火山噴出之氣中。又與氮同存於數種礦物中。

(4) 氮——氮存於空氣中，空氣 20,000,000 體積中約含氮 1 體積。

(5) 氫——氫存於空氣中，空氣 170,000,000 體積中約含氫 1 體積。

提取法。

(1) 氮——由礦物（如鈾礦或鈾鈾礦）中取氮，即將此種礦物研細，加熱於真空管內（獨熱或與同重量之酸性硫酸鉀或稀硫酸同熱），將發出之氮於水銀上收集之。氮中混有之氫氣，氧氣，二氧化碳，及碳化氫等，可以常法除去之；混有之氮氣，即依前述之法用鎂除去之。如混有氫，可依下述方法，使其變為液體，再分開之。

由天然煤氣中取氮，即先使他種氣體成爲液體以除去之；再令所得不純粹之氮於液體空氣之溫度下通過木炭上，則他種氣體爲木炭所吸收，而氮純粹。

由空氣中取氮見下。

(2) 氫——由空氣中取氫，根據前史略所述之原理，可令由空氣中取得之氮氣，通過強熱之

鎂粉一份，鈉 0.25 份，及氧化鈣 0.1 份（均指重量）之混合物上，將氮固定，則氫即提得。按鎂與氧化鈣同熱，有少許鈣生成；鈣易吸收氮氣及所含餘剩之氧氣。如欲將氮除盡，可再令提得之氫通過於加熱之碳化鈣 30 份與氯化鈣 10 份之混合物上，則氫更純淨。

又由液體空氣所得之氧氣內，約含有氫 0.2%。如欲提取之，可用純粹之銅以吸收氧氣，再用鎂以吸收所含少許餘剩之氮氣；或與氫燃燒以除去氧氣，再用鈣以吸收餘剩之氮氣，則氫可與氧及氮分開。

氫中所含其他稀有氣體之分離法下詳。

(3) 氮，氫，及氫——將上得之氫使其成爲液體，再分餾之，則氮氫氫與少許餘剩之氮先成爲氣體發出，得與氮氫分離。再將氮與氫之混合物分餾，則氮與氫亦可分離，並能與所混之氫分離。如將所得之氮氫氫混合物再加以分餾，則氮氫得與氫氮分離。再將氮氫之混合物以液體氫冷卻之，則氮成爲白色固體，而氫可以抽氣機抽出之（參觀下列各稀有氣體之沸點）。

物理性及用途。

	氮	氦	氬	氖	氫
原子量	4.002	20.183	39.94	82.9	130.2
密度(O=16)	2	10.1	19.94	41.5	65.35
沸點	-268.5°	-245.92°	-186.1°	-151.7°	-106.9°
熔點	-272.2°	-253°	-188°	-169°	-140°
臨界溫度	-268°	-220°	-177°	-63°	+15°

(1) 氮——各氣體中除氫外，以氮為最輕。故氮可代氫，以充實氣球及飛船；氮不能燃燒，故無危險。按 80% 氮與 20% 氫之混合物，亦不能著火燃燒。

一九〇八年，Onnes 首次用液體氫以製得液體氮。氮為各氣體中最難液化者。令液體氮迅速蒸發，Onnes 曾得高於絕對零度不及 0.82° 之低溫度。一九二六年，Keesom 用 28 大氣壓及絕對溫度 1° 製得固體氮。

因氦不易成液體，故其存在於空氣中，不難察知之。如將存於管內約 100 立方厘米之空氣以液體氫使之冷卻，則他種氣體均成爲液體，氦與氬存於殘留之氣中，可以分光鏡探知之。

將純粹稀薄之氦盛於真空管內，通以高壓電流，如管內氦之壓力約爲 1 毫米，則發生黃色之光。以分光鏡視察之，其光譜有特別黃色線一條，此外明顯者尚有紅線一條，綠線二條，及藍線二條。如管內氦之壓力減低至 $\frac{1}{2}$ 毫米，則黃色之光能轉爲綠色。

各氣體中以氦在水中之溶解度爲最小。如用氦以代替深海潛水者所呼吸之壓縮空氣中之氮氣，則潛水者驟然自海底升至海面之時，可免除危險。因驟然自海底升至海面，即驟然自高壓下升至普通氣壓下；氣壓驟然由高變低，氮氣在血液中不及逃出，必致成爲氣泡於血液中。如用氦以代氮氣，則不致生氣泡。

(2) 氦——如盛稀薄之氦於真空管內，通以高壓電流，即生紅色之光。其光譜中有紅色與綠色之線甚多。若於黃綠色管內再加入水銀之蒸氣少許，即能生綠色之光。此等有色之光，廣用於廣告術上。又以適當比例之氦與水銀蒸氣可配得白光，以供用於照像術上。氦光易於穿透雲霧，故又

用於飛機站，以示站之所在地。

(3) 氫——氫在水中之溶解度比氮大二倍半。於 15° 時，100 體積之水能溶解氫 4.1 體積。空氣溶於水中者含氫之比量，較尋常空氣所含爲大。

在標準狀況下，每升氫之重量爲 1.7828 克。

氫之光譜，因氫氣壓之大小與放電之強度而不同。如氣壓爲 3 毫米，則管內生橙色光，其光譜中含紅色線甚多，而最明顯者有二條；其他各部顏色之線亦甚多，明顯者黃色線一，綠色線二，與紫色線一。如氫氣壓減低，而放電之強度大，則管內生藍光，其光譜有明線 119 條。

因氫不起化學變化，故常將其裝入電燈泡內，以稍加壓力於鎢絲。按燈泡內有氣體物質，則發光絲不易成爲黑色細粉附著於燈泡內面，可加高溫度以增加其光度，而燈泡之壽命亦可增長也。

(4) 氫——氫在真空管內通電，能生黃綠色光。其光譜中有相近之明顯紅線二條，黃線一條，與綠線一條。此外又有藍線及紫線各若干條。如放電之強度大，則真空管內生藍光，而光譜更爲複雜。

(5) 氬——氬在真空管內，如放電之強度小，則生天藍色光。其光譜中僅有微弱之紅綠線若干條。如有電花隙 (spark gap) 及來頓瓶 (Leyden jar)，則生綠光，光譜中有明顯之綠線甚多。



編主五雲王
 庫文有萬
 種百七集二第
 學化素元有稀
 冊二

究必印翻有所權版

中華民國二十六年三月初版

編纂者
 發行人
 印刷所
 發行所

惲惲
 魁福
 宏森

王
 上海河南路
 雲
 五

商
 上海河南路
 務
 印書館

商
 上海及各埠
 務
 印書館

港

• 卮六八二

(本書校對者喻飛生)

國家圖書館



004758845

