



华东师范大学
函授教材

无机化学讲义

华东师范大学化学系
无机化学教研组 编

(第二册)

G/6

华东师范大学出版社

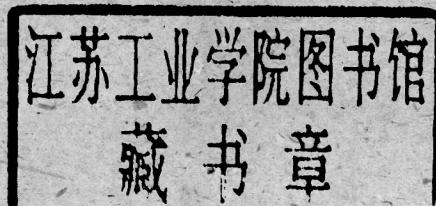
华东师范大学函授教材

无机化学讲义

(附学习指导书)

第二册

华东师范大学化学系
无机化学教研组编



华东师范大学出版社

1959年

无机化学讲义

(第二册)

华东师范大学化学系

无机化学教研组编

(内部发行)

华东师范大学出版社出版

(上海中山北路3663号)

上海市新华书店总发行

上海市新华书店总发行

*

开本 787 × 1092 公厘 1/27 印张 5 13/27 字数 121,000

1959年2月第一版

1959年2月第一次印刷

印数 1—6231

统一书号： 18185 · 21

定 价：(十二) 0.68 元

目 录

第三章 元素周期系	1
§ 3-1 門捷列夫的周期律与周期系.....	1
§ 3-2 原子序数与周期律.....	4
§ 3-3 周期表的現代形式.....	6
§ 3-4 原子的电子结构和周期系.....	12
§ 3-5 元素性质和原子的电子原結構的关系.....	20
§ 3-6 放射性的元素在周期系中的位置.....	25
§ 3-7 同位素.....	29
学习法指导	34
参考书	36
习題	36
第四章 惰性气体	37
§ 4-1 惰性气体的发现.....	37
§ 4-2 惰性气体在自然界中的存在与分离.....	39
§ 4-3 惰性气体的性质和用途.....	40
学习法指导	43
参考书	43
习題	43
第五章 卤素 电介食盐工业	44
§ 5-1 卤素的通性.....	44
§ 5-2 自然界中的卤素.....	44
§ 5-3 卤素的性质.....	46

§ 5-4 卤素的制法及用途	50
§ 5-5 卤素的氯化物	58
§ 5-6 盐酸的工业生产	61
§ 5-7 卤化物	67
§ 5-8 氯的含氧化合物	72
§ 5-9 氧化—还原反应	79
学习法指导	85
参考书	88
习题	88
第六章 氧族 硫酸工业	90
§ 6-1 氧族元素的通性	90
§ 6-2 氧和臭氧	91
§ 6-3 氧化物和氢氧化物	96
§ 6-4 过氧化氢	97
§ 6-5 硫	101
§ 6-6 硫化氢和硫化物	104
§ 6-7 亚硫酸及亚硫酸	107
§ 6-8 硫酐及硫酸	108
§ 6-9 硫的其他含氧化物及其盐	111
§ 6-10 制造硫酸的原料	114
§ 6-11 二氧化硫气的制造与除尘	115
§ 6-12 接触法制硫酸	118
§ 6-13 亚硝基法(塔式法)制硫酸	127
§ 6-14 硫酸在国民经济中的重要性和我国硫酸工业的发展	132
§ 6-15 催化作用	137
§ 6-16 硒和碲	140
学习法指导	142
参考书	143
习题	143

第三章 元素周期系

§ 3-1 門捷列夫的周期律与周期系

原子分子理論以及化学元素周期律是我們研究化学的两个重要理論。1869年天才的俄国科学家Д. И. 門捷列夫发现了周期律。原子分子論闡明了物质的微粒結構，而周期律則进一步指出了元素及其化合物的規律性关系。周期律的发现，扩大和加深了人类对物质世界的認識，証实了世界的物质統一性，并为化学的发展开辟了新的时代。在周期律的基础上，門捷列夫制定了元素周期系，把化学元素作了系統的分类。这种分类成了研究化学元素性质的指南，并且在此后关于物质結構学說的发展中，也起着巨大的指导作用。

最早的元素分类，是按照单质的物理性质把元素划分为金属和非金属两类。这种分类法是一种简单粗略的分法。它除了具有一定的实用意义之外，并不能表示出元素之間的相互关系，而且金属和非金属之間也沒有明显的界限。随着化学的进展，到十九世紀中叶，发现的化学元素种类已达六十余种。为了能对种类繁多的化学元素进行系統詳細的研究，就要求将元素作科学的分类。在各种化学变化中，元素的許多性质都要发生改变，只有原子量是不改变的，因此原子量便被認為是元素的基本性质；許多从事元素分类的研究工作者，也就把原子量作为元素分类的基础，并希望在元素的性质和原子量之間找出一定的关系。在門捷列夫以前，有过許多学者曾經嘗試过元素分类的工作，但他們都只达到狹隘的分类的目的，将性质相似的元素归併在一起，沒有作出統一的、理論的概括。他們都沒有发现元素的性质和原子量之間的規律性联系，只有門捷列夫天才地发现了这个自然規律，并解决了一切化学元素間系統联系的問題。

門捷列夫在进行元素的系統分类工作时，他有一种創造性的見解。

他深信在一切化学元素之間，應該存在着一种把所有元素联合成为一个整体的、規律性的联系。在所有元素的性質当中，以原子量表示的质量是最基本的性質，其余的性質都應該以原子量为轉移，因此，以原子量为基础来进行元素的系統分类时，就最能反映出元素性质的关系。

門捷列夫把当时已知的元素按照元素原子量增加的順序排列起来，立刻发现了元素性质变化的規律：即每經過一定的間隔，就有化学性质相似的元素周期性地重复出現。門捷列夫根据他所发现的事实，于 1869 年在俄国化学会会报上，发表了他的元素周期表和周期律：

“单質的性質，以及各元素的化合物的形式和性質，与元素原子量的数值成周期性的关系。”

門捷列夫根据他所发现的周期律制定了元素周期系。周期系是化学元素的自然分类，化学元素在周期系中是接着原子量增加的順序而排列的。門捷列夫把所有元素分成若干周期，在每一周期中元素的性质逐渐改变，从碱金属过渡到典型的非金属(卤素)；再将这些周期重叠起来，使性质相似的、并能生成同类型化合物的各元素位于同一纵行里而列成一表。門捷列夫的周期系和他前人的工作不同，他不仅将性质相似的元素归併成族，并将周期中不同族元素的性质也进行比較，指出其中的变化規律，从而揭露出来一切元素間的深刻的有机联系，把元素組成为严整的系統。

当門捷列夫制定周期系时，已知的元素只有六十余种，还有許多元素未被发现。門捷列夫深信他所发现的周期律是最重要的自然規律之一，他运用周期分类的規律，在周期表中为这些未知元素留出了空位，并預測了它们的性质[例如門捷列夫預言了鎵(Ga)、钪(Sc)、鍇(Ge)、鉢(Po)、鉢(Re)、镤(Pa)、铪(Hf)等等元素的存在]。經過 80 多年来化学科学的发展，所有这些元素都已一一被发现，而且实际测定的元素的性质与根据周期律預測的性质也精确地符合。在周期律发现以前，关于未知元素的存在和性质，人們是无法預測的。在周期律的指导下，新元素的发现与研究，便有了一定的方向，而不再是偶然僥倖的事。現在从氢到鈾所有的元素都已发现，10 个超鈾元素也已成功地用人工方法合成。因此，在周期系中，原子序数从 1 到 102 的各个位置上都已填

滿了元素，今后可能发现的新元素就只限于原子序数在 102 以上的元素了。

在解决有关某些元素的原子量和原子价的問題上，周期系也同样起着重大的作用。在門捷列夫最初制定周期系时，还有若干元素 (Be、Ti、In、Cs、Th、U 等) 的原子量和它們在表中的位置不相适应。門捷列夫确信周期律的正确性，認為这是由于原子量測得不够准确的緣故，因而他提出修正原子量的意見。后来重新精密测定这些元素的原子量，證明他的修改都是正确的。

門捷列夫預言元素的发现，以及修正原子量的証实，所有这些都巩固了关于化学元素的唯物的概念，和扩展了人类对自然界認識的可能性。周期律不仅总结了有关化学元素的一切知識，而且也确立了元素間的相互关系，成为我們进一步发展化学和物理学的强有力的武器。

当門捷列夫最初拟定周期表时，惰性气体还未发现，所以当时周期表中只包括八族。在 1894 年萊姆賽發現了惰性气体氩，氩的原子量为 39.9，如果按照原子量排列，氩在周期系中應該排在鉀(39.1)和鈣(40.1)之間，但是在那裏沒有为它留下空位。因此，氩在表中的位置应如何安排，当时便成为周期系的第一个严重考驗。不久之后相繼发现了氦和其他惰性气体，証明了这些元素都是化学惰性的元素，不与其他元素化合，它們的原子价为零，應該成为一个新族，于是在周期表中便增添一个 0 族。这样，氩在表中的位置便随着其他惰性气体的发现得到合理的解决，而周期系也就显得更为完全和充实。

氩和其他惰性气体列在同一纵行中，固然获得合理的安排，不过从原子量大小的順序看，氩和鉀的位置是颠倒了。象这种原子量順序颠倒排列的情况，在門捷列夫最初制定周期系时就已经有过两处：即鈷(58.94)位于鎳(58.69)的前面，碲(127.61)位于碘(124.92)的前面。这三处虽然是違反了按照原子量順序排列的原則，但是为了使这些元素能够分別和其同族元素位于同一纵行，而不扰乱元素的周期性，又非如此不可。由此說明，門捷列夫在制定周期表时，不是單純按照原子量一种性质来确定元素的位置，而是以元素的各种性质的总和为依据的。到 1913 年摩斯萊測定了原子核的电荷，明确了原子序数的物理意义之

后，这种原子量和性质颠倒的矛盾也就获得了合理的解释。

周期律和以它为基础的周期系，在门捷列夫时代，虽然已经有了巨大的发展，但是，在周期系中某些地方还是没有研究清楚。例如：氩与氯之间是否还有元素，希土元素的数目以及它们在周期表中的位置，以至氩与铂之间元素的总数都没有确定。为了弄清这些问题，查明周期律的内在本质，以及元素性质周期变化的原因，还需要继续作新的研究。门捷列夫在1889年说：“周期律不仅有待于新的补充，而且有待于改进、详细的研究和新的力量”。20世纪以来，在周期律的指导下，物理和化学中有关物质结构理论的研究获得了迅速的发展；同时，物质结构理论的发展，也揭露了周期律的本质，并赋予门捷列夫周期系以新的解释，从而周期系便具有更丰富的科学内容。

§ 3-2 原子序数与周期律

1913年摩斯莱根据元素的特征光谱线的波长，用实验方法测定原子核电荷的工作，使周期律获得了进一步的发展。摩斯莱的实验证明了原子核的电荷在数值上等于原子序数。从此，原子序数便不仅表示元素在周期表中所占位置的号数，而且也代表着原子核的正电荷的数目，更由此说明在周期系中，各元素是依其原子核中正电荷数增加的顺序而排列的。

这个发现，对于各元素在周期系中的排列，提供了一个新的基础。同时也消除了上述三处原子量顺序颠倒的矛盾。根据核电荷的测定， A_1 的核电荷为18， K 为19， A_1 位于 K 的前面正是合乎按核电荷排列的顺序。 $Co(27)$ 与 $Ni(28)$ ； $Te(52)$ 与 $I(53)$ 的核电荷顺序也与它们在周期表中的排列顺序相符合。

我们知道，一切元素原子间的反应都是由于核外电子的转移而引起的。因此，核外电子数目及其排列情况便决定着元素的化学性质，而电子数目是取决于核电荷的数值，所以原子核电荷——原子序数是一个比原子量更加基本的数值，元素的一切性质以及它们在周期系中的位置都是取决于这个数值。因而，现代周期律便有了新的表述形式：

元素的性质与其原子的核电荷成周期性的关系。

原子序数的测定，同时也确定了在周期表中两极端元素——H(1)与U(92)——之间元素的总数。在周期系中元素依次进位时，原子核电荷是一个单位一个单位增加的。氢的核电荷为1，氦为2，显然在这两元素之间不再存在有其他元素。同样，U的核电荷为92，H与U之间元素的总数也就是92个。在創立原子結構理論的时候，还有原子序数为43、61、72、75、85、87和91諸元素未被发现。直到1947年所有这些未知元素都在自然界或由人工合成的方法相继地被发现了。

元 素	发 现 年 代
锝 Tc, 43	1937
钷 Pm, 61	1947
铪 Hf, 72	1923
铼 Re, 75	1925
砹 At, 85	1940
钫 Fr, 87	1939
镤 Pa, 91	1918

在第六周期鉻(Ba 56)之后出现了希土元素，这些元素的性质非常相似，彼此难以分离，都放在周期系同一位置中。虽然在1913年之前这些元素已大部被发现，但是按原子量排列就无法确定它们到底有几个。后来测定了鉻的核电荷为56，钽(Ta)的核电荷为73，由此便可断定Ba—Ta之间有16个元素。波尔指出其中15个(57—71)属于希土元素，第16个(原子序数72)应与锆(Zr)相似，且可能存在于锆矿中。后来于1923年果然在锆矿中(最初以为它与希土元素相似，在希土金属矿中找寻了很多年。)发现了72号元素铪。

現在所有在鈾前面的元素都已发现，鈾后面的也发现了十个，第102号元素暂命名为锘。这些核电荷大于鈾的元素統称为超鈾元素，它们都是用人工方法制得的，不稳定的放射性元素。應該指出，門捷列夫早就設想过，周期系在重元素方向上，鈾的后面扩展的可能性。現在他的这种假設已經証实了。

用原子核电荷或原子序数代替原子量作为周期系的排列基础，并沒有破坏周期系的体系，也不要求改变元素在周期系中的排列。根据

新的实验数据来作出更精确的一般定义，正是科学发展的正常途径。

§ 3-3 周期表的现代形式

周期表是周期律的表现形式。自从门捷列夫发现周期律以来，周期表曾经有过许多不同的排列形式。所有这些不同的排法，目的都是为了找寻更直观的方法来反映化学元素的相互关系及其与原子序数的依赖关系，按本质来说，它们之间并没有什么原则的差别。现在通用的周期表有：门捷列夫式短表、维尔纳式长表以及波尔的塔式电子结构周期表三种。本节先叙述前面两种，最后一种留待下节再谈。

1. 短式周期表共包括 9 个纵行(族)和由 10 个横列组成的 7 个周期。第一周期自氢开始，以后每一周期都自碱金属：Li、Na、K、Rb、Cs 开始。前六个周期都终止于惰性气体：He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn。最后第七周期是自人工制得的元素——钫(Er) 开始，暂时到第十六个位置上，也是人工制得的元素——镄中断。

各个周期所包含的元素数目不尽相同。第一周期只有 H、He 两个元素，分置于第一横列的两个边端；第二、三周期各有 8 个元素；这三个周期称为短周期。第四、五周期各有 18 个元素；第六周期有 32 个元素；这三个周期称为长周期。第七周期暂时知道有 16 个元素，是一个不完全的周期，但到底有几个，还有待研究。由于前面六个周期都是以惰性气体终结，惰性气体元素的原子序数为 2、10、18、36、58 及 86，所以各周期的元素数目就是相邻两惰性气体元素原子序数的差数 ($2-0=2$, $10-2=8$, $18-10=8$, $36-18=18$, 余类推)，即 2、8、8、18、18、32。

从第四长周期起，每一长周期中的元素都分为两个横列。如例第四周期由 K 至 Mn 七个元素为一横列，Mn 之后是 Fe、Co、Ni 三元素，它们的性质彼此相似，但不与惰性气体或碱金属相似，因而把它们列在一旁，称之为过渡元素，然后由 Cu 至 Kr 八个元素又是一个横列，所以第四周期便是由两个横列，三个过渡元素构成的。同样，第五、六周期也是各由两个横列，三个过渡元素构成。这三个周期的九个过渡元素就组成了第 VIII 族的元素。

在第六周期第八橫列里鑭(La)的位置上包含了由 15 个元素(原子序数 57—71)組成的希土金属。这些元素在自然界里的数量很少,彼此的性质非常相似,鑭是为首的元素,所以又称为鑭系元素(某些书中引用“似鑭系”,那就不包括鑭本身)。由于它们的性质相似,我們便把它们排在表外,只是在鑭的位置上用星号注明这些元素在周期表中的位置。

同样,在第七周期鈄(Ac)的位置上也代表着 14 个元素(原子序 89—102),称为鈄系元素。它们的性质极为相似,所以和鑭系一样,我們也把它们排在表外,并在鈄的位置上用双星号注明。

如果从第一周期起,将各周期的橫列依次編号,那么,长周期过渡元素前面的七个元素属于偶数号橫列,后面的七个元素属于奇数号橫列(例如,第四周期 K—Mn 七个元素属于第 4 橫列, Cu—Br 七个元素属于第 5 橫列, 4 为偶数, 5 为奇数)。由于这两个橫列系彼此重疊地排列的, 所以同一长周期的元素便有两个元素落入同一纵行里。因为在同一周期范围内,元素的金属性系由左向右减弱,所以很容易了解偶数橫列的元素所表現的金属性,一般地講,比奇数橫列的元素要强一些。为了标志出各橫列間的这种差异,便将长周期中偶数橫列的元素在表中稍移向左方,奇数橫列的元素稍移向右方。

因此,在短式周期表中,从第 4 橫列开始,除第 VIII 族和零族外,每一族又分为两个分族:即由长周期中偶数橫列的元素所构成的“偶数分族”和由奇数橫列的元素所构成的“奇数分族”。偶数分族的元素的金属性較奇数分族的元素为显著。至于被門捷列夫称为典型周期的第二、三周期中的典型元素再与性质上比較接近的一个分族結合成为主族;另一分族則称为副族。在第 I 和第 II 两族中是典型元素与偶数分族元素的性质比較接近,結合成为主族;在其他各族中則情形相反,典型元素与奇数分族元素的性质較近而結合成为主族。例如,在第 I 族中, Li、Na 为短周期的典型元素, K、Rb、Cs 为偶数分族的元素, 它們都是性质相似的碱金属;因而結合成为主族; Cu、Ag、Au 三元素則組成副族。又如在第 VII 族中, F、Cl 两典型元素与属于奇数分族的 Br、I、At 三元素結合为主族, Mn、Te、Re 三元素組成副族,其情形正好

表 1-3 門捷列夫元素周期表

与第 I 族相反。由于主族是从第一或第二周期开始的，而副族则是从第四周期才开始，所以，主族有五至七个元素，而副族则只有三至四个元素。

每一族中的主族和副族元素的性质都有差别，特别是在周期表两端的各族中（不算第 VIII 族和零族）相差最大。例如，在第一族中的主族元素 Li、Na、K、Rb、Cs、Fr 是活泼的碱金属，能强烈地分解水生成强碱，而副族元素 Cu、Ag、Au 则和它们很少有相似的性质。又如，第七族中的主族元素 F、Cl、Br、I、At 是活泼的非金属，而副族元素 Mn、Tc、Re 则主要表现金属性质，彼此间相差也很大。

2. 維爾納式长周期表的特点是把每一个周期的元素都排在一个横列里。这样，长周期就不再分为两个横列，同一周期的元素也就不会有两个同时落在一个纵行中，主族和副族便分列在两处。在长式周期表中，主族都分列在表的两边纵行中，第一、II 主族在表的靠左两纵行，其余主族在表的靠右六纵行，所有副族便位于中部的纵行中。至于镧系和锕系元素仍然是排在表外。短表与长表比较，各有优点。短表在格式上比较紧凑，主族和副族位于同一纵行，便于比较，能更好地反映两者间的关系。其次短表也能清楚地表示出元素原子价的递变情况：每一横列的元素，从第一族至第七族，在氧化物中的最高原子价都是由 1 价依次递增至七价。在长表中把主族和副族分列也有好处。从原子的电子结构上看，副族元素有某些共通的地方，性质上也有相似之处（例如它们都有变价，并有带颜色的化合物），因此把它们集中在表的中部，就能更清楚地反映出原子的电子结构和周期系的关系。在长表中每一周期的元素都排在一个横列里，这样也容易看出整个周期性质递变的关系。此外，长表还有一个特点，就是金属和非金属分区明显。如果在表的右边区域，从左上角在 B 和 Al 之间，到右下角 Te 和 Po 之间，画一条分界线，那末就可以看出所有非金属都是在这条线的右上角，而金属便在左下角。

表 3-2 門捷列夫元素周期

IA	IIA	IIIB	IVB	V	VIB	VIB	VIB	VIII
1 H 氫								
3 Li 鋰	4 Be 鎂							
11 Na 鈉	12 Mg 鎂							
19 K 鉀	20 Ca 鈣	21 Sc 鈦	22 Ti 鈦	23 V 鈾	24 Cr 鉻	25 Mn 錳	26 Fe 鐵	27 Co 鈷
37 Rb 鈄	38 Sr 鈦	39 Y 釔	40 Zr 鈸	41 Nb 鈮	42 Mo 鉬	43 Tc 锝	44 Ru 钌	45 Rh 銠
55 Cs 鈦	56 Ba 銀	57-71 鑭系 元素	72 Hf 鈨	73 Ta 鉬	74 W 錫	75 Re 銳	76 Os 锇	77 Ir 鉢
87 Fr 鈄	88 Ra 鑪	89-103 銅系 元素						
57 La 鑪	58 Ce 铈	59 Pr 鑥	60 Nd 釤	61 Pm 鉕	62 Sm 釤	63 Eu 鈇	64 Gd 钆	
89 Ac 鈄	90 Th 钍	91 Pa 鑥	92 U 鈻	93 Np 镎	94 Pu 鉢	95 Am 镅	96 Cm 锔	

系——維爾納式長表

	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O
			5 硼	6 碳	7 氮	8 氧	9 氟	2 He 氦
			18 鋁	14 矽	15 磷	16 硫	17 氯	10 Ne 氖
28 Ni 鎳	29 Cu 銅	30 Zn 鋅	31 Ga 鎵	32 Ge 鍺	33 As 砷	34 Se 硒	35 Br 溴	36 Kr 氖
46 Pd 鉑	47 Ag 銀	48 Cd 鎘	49 In 銻	50 Sn 錫	51 Sb 銻	52 Te 碲	53 I 碘	54 Xe 氙
78 Pt 鉑	79 Au 金	80 Hg 汞	81 Tl 鈮	82 Pb 鉛	83 Bi 銻	84 Po 鉀	85 At 砹	86 Rn 氡
65 Tb 鏔	66 Dy 鏔	67 Ho 鈦	68 Er 鈷	69 Tu 銩	70 Yb 鏔	71 Lu 鏔		

97 Bk 鈱	98 Cf 鈱	99 Es 釤	100 Fm 釤	101 Md 鈱	102 No 鏔	
---------------	---------------	---------------	----------------	----------------	----------------	--

IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O He
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	A
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

所以会出现这种現象，并不是偶然的。因为每一周期元素的非金属性都是由左向右逐渐增强，結果就整个周期系說，非金属元素便偏在表的右边；而在纵行中位于上面的元素又是非金属性比較显著，所以全部非金属元素便集中出現在表的右上角，这正是周期系中元素性质規律性变化的自然結果。

§ 3-4 原子的电子结构和周期系

元素的性质是由原子核外的电子数目和分布情形决定的。因此要了解周期系中元素性质周期变化的原因，以及周期系的結構和原子的电子层結構的关系，必須首先了解电子在各元素的原子里的分布情况。

任何元素的原子中电子的分布情况，都是根据該元素的光譜数据以及与它在周期系中的位置有关的化学性质推究出来的。下面所要談到的，确定电子分布的一些規律都有一定的實驗根据和理論基础，但在本課程里不可能探討这些規律的来源，我們只打算运用这些結論作为討論的根据。

在 § 2-9 节中已經談到，电子在原子核外是按能級不同而分层排布的。电子能級的大小，一方面和它所在的层数(K 、 L 、 M 、 N 、 O 、 P 、 Q)有关，同时也和电子所属的亚层(s 、 p 、 d 、 f)有关。在同一电子层，而属于不同亚层的电子的能級是依 s 、 p 、 d 、 f 順序而逐渐增高的。如果以 E 代表电子的能級，例如在第 4 电子层(N 层)中各亚层电子的能級比較如下：

$$E_{(4s)} < E_{(4p)} < E_{(4d)} < E_{(4f)}$$

一般說來，外层电子的能級高于內层电子，例如， M 层电子的能級高于 L 层； L 层的电子高于 K 层。但这种說法，对原子中較深电子