

普通化學

下 冊

王 箴 編 著

商 務 印 書 館

普 通 化 學

下 冊

王 箴 編 著

江苏工业学院图书馆
藏书章

商 務 印 書 館

1960 年 • 北 京

普 通 化 學

下 冊

王 箴 編 著

商 務 印 書 館 出 版

北京東總布胡同 10 號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第 107 號)

新 華 書 店 總 經 售

商 務 印 書 館 上 海 廠 印 刷

統一書號 15017·123

1953 年 4 月初版

開本 850×1168 1/32

1956 年 2 月 6 版

字數 254,000

1960 年 1 月上海第 3 次印刷

印數 11,401—13,900

印張 10 13/16

定價：(10) 1.60 元

下 冊 目 次

第十九章 週期律..... 365

19-1. 發展簡史 19-2. 週期律 19-3. 週期表 19-4. 元素的週期性 19-5. 元素的分組性 19-6. 週期律的應用

第二十章 金屬與非金屬..... 384

20-1. 金屬與非金屬的比較 20-2. 金屬的電動序 20-3. 金屬的存在 20-4. 金屬的冶煉 20-5. 金屬的物理性質 20-6. 金屬的化學性質 20-7. 合金 20-8. 非金屬的電動序 20-9. 非金屬的存在 20-10. 非金屬的製備 20-11. 非金屬的物理性質 20-12. 非金屬的化學性質

第二十一章 惰性氣體..... 398

21-1. 發現簡史 21-2. 稀有氣體的分離 21-3. 惰性氣體的性質 21-4. 工業用氦 21-5. 工業用氖 21-6. 工業用氬

第二十二章 氫..... 403

22-1. 氫的歷史 22-2. 氫的分佈 22-3. 氫的製法 22-4. 氫的物理性質 22-5. 氫的化學性質 22-6. 氫的用途

第二十三章 氧..... 412

23-1. 氧的重要性 23-2. 氧的分佈 23-3. 氧的歷史 23-4. 氧的製法 23-5. 氧的物理性質 23-6. 氧的化學性質 23-7. 氧的功用 23-8. 另一種的氧——臭氧 23-9. 同素異性體

第二十四章 水..... 423

24-1. 水的分佈 24-2. 天然水 24-3. 飲水的淨化 24-4. 水的組成 24-5. 水的物理性質 24-6. 水的化學性質 24-7. 水是一種催化劑 24-8. 水合物 24-9. 含水物料 24-10. 重水 24-11. 過氧化氫 24-12. 過氧化物

第二十五章 鹵素..... 437

25-1. 鹵素的分佈 25-2. 鹵素的製法 25-3. 鹵素的物理性質 25-4. 鹵素的化學性質 25-5. 鹵素的用途 25-6. 鹵素的氧化態 25-7. 鹵化氫 25-8. 鹵化物 25-9. 次鹵酸與次鹵酸鹽 25-10. 鹵酸與鹵酸鹽 25-11. 高鹵酸與高鹵

酸鹽 25-12. 鹵素的試驗法

第二十六章 硫族元素..... 453

26-1. 硫族元素性質的比較 26-2. 硫的分佈 26-3. 硫的提煉 26-4. 硫的物理性質 26-5. 硫的化學性質 26-6. 硫的用途 26-7. 硫化氫 26-8. 硫化物 26-9. 多硫化物 26-10. 二氧化硫 26-11. 亞硫酸與亞硫酸鹽 26-12. 三氧化硫 26-13. 硫酸 26-14. 硫酸鹽 26-15. 焦硫酸與焦硫酸鹽 26-16. 二硫八氧酸與二硫八氧酸鹽 26-17. 硫代酸與硫代酸鹽 26-18. 硫化化合物的試驗法 26-19. 碲 26-20. 碲

第二十七章 氮族元素..... 475

27-1. 氮族元素性質的比較 27-2. 氮的分佈與重要性 27-3. 氮在自然界中的循環 27-4. 氮的製法 27-5. 氮的性質與用途 27-6. 氨 27-7. 聯氨及羥氨 27-8. 銨鹽 27-9. 氨及銨鹽的試驗法 27-10. 氮的氧化物 27-11. 亞硝酸與亞硝酸鹽 27-12. 硝酸 27-13. 硝酸鹽 27-14. 亞硝酸鹽與硝酸鹽的試驗法 27-15. 氰化物與氰酸鹽 27-16. 氮的鹵化物 27-17. 氮的硫化物 27-18. 金屬的氮化物 27-19. 磷、砷、銻、鉍的分佈 27-20. 磷、砷、銻、鉍的冶煉 27-21. 磷、砷、銻、鉍的同素異性體 27-22. 磷、砷、銻、鉍的化學性質與用途 27-23. 磷、砷、銻、鉍的氯化物 27-24. 磷、砷、銻、鉍的氧化物 27-25. 磷、砷、銻、鉍的酸 27-26. 磷酸鹽 27-27. 亞磷酸鹽與砷酸鹽 27-28. 磷、砷、銻、鉍的鹵化物 27-29. 磷、砷、銻、鉍的硫化物 27-30. 磷、砷、銻、鉍的試驗法

第二十八章 碳 矽 硼..... 511

28-1. 碳、矽、硼的比較 28-2. 碳的分佈與重要性 28-3. 碳的同素異性體 28-4. 四面體的結構 28-5. 碳的性質 28-6. 碳的氧化物 28-7. 碳酸與碳酸鹽 28-8. 矽的製法、性質與用途 28-9. 二氧化矽 28-10. 矽酸鹽 28-11. 石英及矽酸鹽的晶體結構 28-12. 矽酸鹽礦物的分類 28-13. 矽酸鈉 28-14. 玻璃 28-15. 水泥 28-16. 硼的分佈、製法與性質 28-17. 硼酸 28-18. 硼砂 28-19. 碳化物、矽化物、硼化物 28-20. 碳、矽、硼的氯化物 28-21. 碳、矽、硼的鹵化物 28-22. 碳、矽、硼的硫化物

第二十九章 碱金屬..... 537

29-1. 分佈 29-2. 製法 29-3. 性質 29-4. 用途 29-5. 焰色試驗 29-6. 氧化物 29-7. 氫氧化物 29-8. 鹵化物 29-9. 碳酸鹽

第三十章 銅族元素..... 548

30-1. 分佈 30-2. 氧化態 30-3. 冶煉 30-4. 性質 30-5. 用途 30-6. 銅

的化合物 30-7. 銀的化合物 30-8. 照相術 30-9. 金的化合物 30-10. 銅族元素的絡鹽

第三十一章 碱土金屬..... 559

31-1. 碱土金屬 31-2. 分佈 31-3. 製法 31-4. 性質 31-5. 用途 31-6. 氧化物 31-7. 氫氧化物 31-8. 碳酸鹽 31-9. 鹵化物 31-10. 硫酸鹽 31-11. 硬水的成因及處理法

第三十二章 鋅族元素..... 575

32-1. 鋅族元素 32-2. 分佈 32-3. 冶煉 32-4. 性質 32-5. 用途 32-6. 氧化物與氫氧化物 32-7. 鹵化物 32-8. 硫化物 32-9. 硫酸鹽與硝酸鹽 32-10. 鋅族元素的絡鹽

第三十三章 鋁..... 585

33-1. IIIb 組元素 33-2. 鋁礦的分佈 33-3. 鋁的冶煉 33-4. 鋁的性質 33-5. 鋁的用途 33-6. 氧化鋁 33-7. 氫氧化鋁 33-8. 鋁的鹵化物 33-9. 硫酸鋁 33-10. 礬 33-11. 鋁、銦、銻 33-12. IIIa 組元素

第三十四章 鍺 錫 鉛..... 600

34-1. IVb 組元素 34-2. 分佈 34-3. 冶煉 34-4. 性質 34-5. 用途 34-6. 氧化物與氫氧化物 34-7. 氯化物 34-8. 硫化物 34-9. 錫酸 34-10. 鉛的各種化合物 34-11. 鈦、鉛、鉛

第三十五章 鈳 鉻 鈾 鎢 鈳..... 611

35-1. 鈳組元素 35-2. 鈳 35-3. 鈳(鈳)與鈳 35-4. 鉻組元素 35-5. 鉻的分佈與冶煉 35-6. 鉻的氧化態 35-7. 鉻的性質與用途 35-8. 鉻的氧化物與氫氧化物 35-9. 亞鉻鹽與鉻鹽 35-10. 鉻酸鹽與重鉻酸鹽 35-11. 鈾 35-12. 鎢 35-13. 鈳組元素 35-14. 鈳的分佈與冶煉 35-15. 鈳的氧化態 35-16. 鈳的性質與用途 35-17. 鈳的氧化物與氫氧化物 35-18. 亞鈳鹽與鈳鹽 35-19. 鈳酸鹽與高鈳酸鹽

第三十六章 鐵 鈷 鎳..... 628

36-1. 鐵、鈷、鎳性質的比較 36-2. 鐵的分佈 36-3. 鐵的冶煉 36-4. 鑄鐵 36-5. 鍛鐵 36-6. 鐵的性質 36-7. 鋼 36-8. 鋼的冶煉 36-9. 鋼的熱處理法 36-10. 鋼的性質 36-11. 合金鋼 36-12. 鈷 36-13. 鎳 36-14. 鐵、鈷、鎳的氧化物與氫氧化物 36-15. 鐵、鈷、鎳的鹵化物 36-16. 鐵、鈷、鎳的硝酸鹽與硫酸鹽 36-17. 鐵、鈷、鎳的絡鹽

第三十七章 鉑金屬	648
37-1. 分佈 37-2. 分離方法 37-3. 性質與用途 37-4. 氧化物 37-5. 氯化物 37-6. 絡鹽	
第三十八章 放射性元素	655
38-1. 放射性元素的發現簡史 38-2. 放射性元素的裂變 38-3. 放射性平衡 38-4. 放射性元素的提煉 38-5. 若干種重要的放射性元素 38-6. 放射性的強度 38-7. 放射性的單位 38-8. 亞佛加德羅常數 38-9. 放射性與地球的年齡 38-10. 放射性同位素 38-11. 越鈾元素	
附錄	673
七 若干種重要的合金	
索引	675
外文人名中譯對照表	703

第十九章 週期律

19-1. 發展簡史

週期律 (periodic law) 是化學上最有貢獻、最可寶貴的一種定律，可把一切的元素聯繫起來。元素的可分為金屬與非金屬兩大類，由拉瓦謝在 1789 年明確地指出。但是元素的可照今日的週期律所紀述的方法而分為組、族，則歷時很久，才得發展到認識的地步。雖然普勞特 (Prout) 提出過各種元素都是由氫原子組成 (1815)，杜勃林納 (Doebereiner) 提出過三元素組說 (triads, 1817)，紐蘭茲 (Newlands) 提出過八音律說 (law of octaves)，但是這些都是假說，在本質上是唯心的，也沒有得到公認。俄國化學家門德列耶夫細心地按照各種元素的性質遞變的情形與原子量大小的次序，作了多次的排列，最後在 1869 年肯定地指出元素可按照它們的原子量的大小，依着次序排列，它們的性質的變遷有一種週期的定則。德國化學家羅塔邁爾 (Lothar Meyer) 在大約同時也提出類似的建議，但是他的見解遠不如門氏的深入而有預見性。並且門氏的週期表 (periodic table) 比較完全得多，他所改訂的「短週期」方式的週期表，到現在還是我們大家所熟知的，最近才改用「長週期」方式的週期表。

門德列耶夫週期律的主要貢獻，是打破了從前對於元素認識方面的形而上學的觀點。從前人們認為各種元素的性質是獨立的，不相聯系的。有了週期律以後，人們的眼界就擴大起來。後來放射性元素的發

現，原子結構的闡明，以及原子序的確定，幫助我們解決了門德列耶夫單單根據原子量所排成的週期表中的若干缺點，例如氫應該在鉀後、鈷應該在鎳後、碲應該在碘後，然而依照它們的性質則必須交換位置。我們現在所有的週期表，是根據原子序而排成的，不但沒有上述的缺點，並且還有數學上的關係。

我們知道元素的週期性與它們的原子結構是密切相關的(10-2.)。帶陽電荷的原子核與帶陰電荷的電子組成電性中和的原子。這是對立的統一。元素的性質，隨着原子序(或原子量)的次序而遞變。這是量與質的互變。這些遞變，並不是簡單的直線式的進展，乃是在一個段落之後，就有週期性的循環。這種循環又不是單純的復原，而有若干程度的強化。每個週期的元素的數目，也不完全相同，是按照最短週期、短週期、長週期及最長週期的次序而成螺旋式的進展。這是否定之否定。

19-2. 週期律

在數學上，假若甲量隨着乙量的連續增大而有規則地遞增或遞減，則甲量稱做乙量的週期函數(periodic function)。性質的所以稱做週期性以及表的所以稱做週期表，本來因為着這種理由。因此大概地說，各元素的性質都是它們原子量的週期函數。稱做週期律。

在現代方式中，週期律指稱元素的性質都非隨意的，卻與原子結構有關，並且是它們的原子序的函數。但是週期表中的各週期，都不像數學函數的週期一樣是等長的。所以週期律最好另外聲述如下，比較妥當：元素的性質隨着它們的原子序成有規則的遞變，就是元素依照原子序的遞增而排列時，則性質相類似的各元素，在2種、8種、18種或32種元素的種種間隔出現。我們從各種元素的原子的電子排佈，很容易明瞭這種關係(10-8., 10-10.)。

19-3. 週期表

元素的週期表，有種種的表示法。現在通用的一種如表19-1所示。

表 19-1 週期表

在符號上方的數字是原子序。小的數字指電子；有 † 記號的是每週期的完全電子層；在符號下方的是其餘的電子。

電子層 Ia

電子層 Ia		IIa		過渡元素														IIIb		IVb		Vb		VIb		VIIb		0				
週期 1 2種元素	K	1 H 1	IIa	4 Be 2	12 Mg 2	20 Ca 8,2	28 Kr 18,8	36 Kr 18,8	54 Xe 18,8	86 Rn 32,18,6	10 Ne 8	18 Ar 8	36 Kr 18,8	54 Xe 18,8	86 Rn 32,18,6	2 He 2	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0	0									
週期 2 8種元素	L	3 Li 1	IIa	4 Be 2	12 Mg 2	20 Ca 8,2	28 Kr 18,8	36 Kr 18,8	54 Xe 18,8	86 Rn 32,18,6	10 Ne 8	18 Ar 8	36 Kr 18,8	54 Xe 18,8	86 Rn 32,18,6	2 He 2	5 B 3	6 C 4	7 N 5	8 O 6	9 F 7	10 Ne 8										
週期 3 8種元素	M	11 Na 1	IIa	4 Be 2	12 Mg 2	20 Ca 8,2	28 Kr 18,8	36 Kr 18,8	54 Xe 18,8	86 Rn 32,18,6	10 Ne 8	18 Ar 8	36 Kr 18,8	54 Xe 18,8	86 Rn 32,18,6	2 He 2	13 Al 3	14 Si 4	15 P 5	16 S 6	17 Cl 7	18 Ar 8										
週期 4 18種元素	N	19 K 8,1	IIa	4 Be 2	12 Mg 2	20 Ca 8,2	28 Kr 18,8	36 Kr 18,8	54 Xe 18,8	86 Rn 32,18,6	10 Ne 8	18 Ar 8	36 Kr 18,8	54 Xe 18,8	86 Rn 32,18,6	2 He 2	31 Ga 18,3	32 Ge 18,4	33 As 18,5	34 Se 18,6	35 Br 18,7	36 Kr 18,8										
週期 5 18種元素	O	37 Rb 8,1	IIa	4 Be 2	12 Mg 2	20 Ca 8,2	28 Kr 18,8	36 Kr 18,8	54 Xe 18,8	86 Rn 32,18,6	10 Ne 8	18 Ar 8	36 Kr 18,8	54 Xe 18,8	86 Rn 32,18,6	2 He 2	49 In 18,3	50 Sn 18,4	51 Sb 18,5	52 Te 18,6	53 I 18,7	54 Xe 18,8										
週期 6 32種元素	P	55 Cs 18,8,1	IIa	4 Be 2	12 Mg 2	20 Ca 8,2	28 Kr 18,8	36 Kr 18,8	54 Xe 18,8	86 Rn 32,18,6	10 Ne 8	18 Ar 8	36 Kr 18,8	54 Xe 18,8	86 Rn 32,18,6	2 He 2	81 Tl 32,18,3	82 Pb 32,18,4	83 Bi 32,18,5	84 Po 32,18,6	85 At 32,18,7	86 Rn 32,18,8										
週期 7 2,8,18,32†	Q	87 Fr 18,8,1	IIa	4 Be 2	12 Mg 2	20 Ca 8,2	28 Kr 18,8	36 Kr 18,8	54 Xe 18,8	86 Rn 32,18,6	10 Ne 8	18 Ar 8	36 Kr 18,8	54 Xe 18,8	86 Rn 32,18,6	2 He 2	101 La 54,2,8,2	102 Hf 54,2,8,2	103 Ta 54,2,8,2	104 W 54,2,8,2	105 Re 54,2,8,2	106 Os 54,2,8,2	107 Ir 54,2,8,2	108 Pt 54,2,8,2	109 Au 54,2,8,2	110 Hg 54,2,8,2	111 Tl 54,2,8,2	112 Pb 54,2,8,2	113 Bi 54,2,8,2	114 Po 54,2,8,2	115 At 54,2,8,2	116 Rn 54,2,8,2

稀土 IIIa 2,8,18,32†	57 La 18,9,2	58 Ce 19,9,2	59 Pr 20,9,2	60 Nd 21,9,2	61 Pm 22,9,2	62 Sm 23,9,2	63 Eu 24,9,2	64 Gd 25,9,2	65 Tb 26,9,2	66 Dy 27,9,2	67 Ho 28,9,2	68 Er 29,9,2	69 Tm 30,9,2	70 Yb 31,9,2	71 Lu 32,9,2
銅系 IIIa 2,8,18,32†	89 Ac 18,9,2	90 Th 19,9,2	91 Pa 20,9,2	92 U 21,9,2	93 Np 22,9,2	94 Pu 23,9,2	95 Am 24,9,2	96 Cm 25,9,2	97 Bk 26,9,2	98 Cf 27,9,2	99 Es 28,9,2	100 Fm 29,9,2	101 Md 30,9,2	102 No 31,9,2	103 Lr 32,9,2

表中在同一橫列的元素如從鋰到氖等，它們的性質遞變，稱做同列元素(same series elements)。在同一縱列的元素如鋰、鈉、鉀、銣、鉍、銻等，它們的性質互相類似，稱做同組元素(same group elements)。但是氫則有獨特的性質，它不很像鹼金屬，更不像鹵素。

表的左端都是輕金屬，包括 Ia 行中的鹼金屬及 IIa 行中的鹼土金屬。表的右端多是非金屬，包括最右一行的惰性氣體在內。性質介乎金屬與非金屬之間元素，稱做準金屬(metalloids)。例如鋁、砷、及銻等。

表的中部是過渡元素(transition elements, 10-10.)。過渡元素都是重金屬，包括稀土金屬(rare-earth metals)在內。錳後的鐵、鈷、鎳，鎳後的鈮、銻、鈾及錒後的鐵、鈷、鉕，每三種元素的原子量都相近，化學性質也最相像，不能分開，所以各各並列起來，稱做過渡三元素組(transition triads)。各種重金屬間，尤其近表的中部的，在同一橫列內鄰接的元素間，都有很相類似之點。例如錳與在它前面的鉻及在它後面的鐵，都很相像。

這樣，輕金屬與重金屬、非金屬，可分別得很清楚。

週期表中的各橫列，通常稱做週期(periods)。每一週期以氫或鹼金屬開始，以惰性氣體終了。週期先短後長，有下列數學上的關係(10-7.)：

元 素	原 子 序 週	期	元 素 的 數 目
H 到 He	1—2	1 最短	$2=2 \times 1^2$
Li 到 Ne	3—10	2 短	$8=2 \times 2^2$
Na 到 Ar	11—18	3 短	$8=2 \times 2^2$
K 到 Kr	19—36	4 長	$18=2 \times 3^2$
Rb 到 Xe	37—54	5 長	$18=2 \times 3^2$
Cs 到 Rn	55—86	6 最長	$32=2 \times 4^2$
Fr 到 Og	87—98	7 最長	12 (?)

週期表中元素的組符號，用羅馬數字代表。左部的組及右部的組，分別用 a 字及 b 字標明，以資區別。例如 Ia 組是碱金屬，Ib 組是銅族元素。包括短週期元素的諸組 (Ia、IIa、IIb、IVb、Vb、VIb、VIIb) 往往稱做主組或主族 (main group)，不包括短週期元素的諸組 (Ib、IIb、IIIa、IVa、Va、VIa、VIIa) 往往稱做副組或副族 (sub-group)。

我們從上表可注意幾點：(1) 週期有七個，電子的排佈有七層，週期數與電子的層數相等。(2) 每週期的元素數與一層中最大的電子數相等。(3) 氫與氦原子的結構最是簡單，所以成一個最短週期。(4) 第七週期的所以不完全，大概因為原子愈趨複雜不能安定的緣故。

19-4. 元素的週期性

元素的性質有被原子核所決定的，如質量等少數物理性質，隨着原子量的增大而正規地改變，稱做非週期性 (aperiodicity)；有被電子層所決定的，如熔點等多數物理性質以及一切化學性質，隨着原子量的增大而週期地改變，稱做週期性 (periodicity)。

元素的週期性可用電子的排佈來解釋，上面已經敘述過(10-10.)。元素的任何性質或任何一類化合物的性質，假若把原子序作相對標繪出，都會顯出週期性。現在把最重要的幾種週期性，簡單說明於下。

(1) 陰電性 假若我們把陰電性標與週期表比較，可見它們之間有平行的關係。就是說，陰電性是一種週期性。零組惰性氣體的陰電性为零，位置在最大陰電性組鹵素的後面，就是在最小陰電性組碱金屬的前面。氟的陰電性最大，所以最強的非金屬在週期表的右上角。銨的陰電性最小，所以最強的金屬在週期表的左下角。

(2) 氧化數 氧化數也是一種週期性。價電子的八數羣的意義，說明各組中氧化數的極限值：

組	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
氧化數	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8
					-4	-3	-2	-1	

這些極限值，並不常常見於一組的一切元素中，因此不見有它種原子能從氟原子剝奪 7 個電子或從氧原子剝奪 6 個電子。相反地，氟原子趨向從它種原子得到 1 個電子，氧原子趨向從它種原子得到 2 個電子，以完成它們的八數羣。氧化數 +8 祇見在 RuO_4 、 OsO_4 、 RuF_8 及 OsF_8 等中。

介乎這兩極限值之間的氧化數，也常常遇到，大致可表明如下：

組	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
								+8
							+7	
						+6		+6
					+5		+5	
				+4		+4		+4
			+3		+3		+3	
		+2		+2		+2		+2
	+1				+1		+1	
氧化數								
							-1	
						-2		
					-3			
				-4				

我們從上表可知道奇數組元素的主要氧化數是奇數，偶數組元素的主要氧化數是偶數。這樣，它們可各各形成具有電子對、八數羣或它種惰性氣體結構的安定離子。

Ia、IIa、IIIb、IVb、Vb、VIb 及 VIIb 諸組元素的最大的氧化數，與它們所屬的組數相等。並且 IVb、Vb、VIb、VIIb 諸組元素的氧化數的改變，通常是 2。例如錫是 +2 及 +4。這些元素，可稱做正常元素

(normal elements)。IIIa 組與 IIb 組間的過渡元素通常並不顯出這種正常的氧化數。在這些元素中，最外層的次層中的電子，可能是不完全的。它們的氧化數的改變，可能是 1 而不是 2。例如銅可能是 +1 或 +2；錳可能是 +2、+3、+4 及 +6、+7。這些過渡元素就是能生成絡離子的元素。

IIIa 組中從鐳 La (原子序 57) 開始 (也有說從原子序 58 的銻 Ce 開始) 到鐳 Lu (原子序 71) 止十五種元素，4f 組的電子逐一填補，5d 組各有 1 個電子，6s 組各有 2 個電子，因而都有正三價，都有類似的性質，總稱做稀土金屬。

過渡元素 IVa、Va、VIa、VIIa 及 VIII 諸組，有時稱做過渡重金屬 (transition heavy metals)。它們的最外層的次層中的電子都有從 9 增大到 18 的趨向。正常元素的最大氧化數，通常與它們最外層中的電子數相等。但是過渡元素中的過渡重金屬並不是這樣。它們最外層的次層中的電子中的若干個，容易靠藉氧化劑來移去，因而氧化數可增大。被移去的電子數，隨着生成的離子對於電子的引力的大小而定，通常不會超過不完全副層的電子數。所以每種元素具有可能的最大氧化數，是最外層中的電子數及不完全副層的 *d* 電子數或 *f* 電子數之和，但是不能超過 8 (如鈦及鐵)。這種關係可用鈦、鉻、錳作例來說明。

表 19-2 鈦、鉻、錳的可能的最大氧化數

元 素	鈦	鉻	錳
M 層	11	13	13
副 層 {	2	2	2
	6	6	6
	3	5	5
N 層	2	1	2
可能的最大氧化數	5	6	7

過渡重金屬的離子大都沒有惰性氣體的電子結構，因而並不十分安定，比較地容易氧化或還原而改變原子的氧化數；並且大都具有特殊的顏色，可藉着區別。

過渡元素 Ib 組、IIb 組及 IIIb 組、IVb 組中的金屬元素，有時稱做後過渡重金屬(post-transition heavy metals)。在過渡重金屬中，它們的最外層的次層中的電子，到 VIII 組已經幾乎完全(18 個)。再向右方前進時，最外層中的電子又從 1 個(Ib 組)逐一增加到 8 個(0 組)。它們的具有電子的完全內羣有種種效應。現在把重要的分述於下。

(一)價電子數的遞增，使元素從金屬情況(Ib 組、IIb 組)遞變而成非金屬情況(VIIb 組、0 組)。介乎其間的幾組中，祇是最高原子序的幾種元素，具有金屬的特性。金屬的特性隨着價電子數的遞增而遞減，由於電子的比較高的相對數，容許大部分用在建立每個原子與它的鄰接原子間的合價鍵。因而元素的晶體結構從金屬型經過合價鍵型或無極鍵型(如金剛石、矽等)，變成分子型(如 S_8 、 I_2 等)(6-7.)。

(二)它們的最外層的次層中的電子不容易被氧化而移去，所以有限制氧化數到某一數值的趨向，例如銅是 +2，金是 +3。它們的氧化數不止一個的，也可由於價電子的完全與不完全移去。例如錫原子有 4 個價電子。移去 2 個，產生 +2 的亞錫離子(Sn^{++})；移去 4 個，產生 +4 的錫離子(Sn^{++++})。

(三)電子的完全內羣，趨向掩蔽外層電子及鄰接的原子，以避免受着原子核的吸引。因此，後過渡重金屬生成的簡單離子都相當安定；生成的任何一種絡離子，都不像鈷及鉑等生成的安定。

(四)電子的完全內羣，會造成無色離子，祇有金及二價銅的離子是有色的。

(3)原子體積 元素的原子體積是一種週期性質，羅塔邁爾早經

指出。現在假若把克原子體積(固體元素 1 克原子的體積)與原子序繪成曲線,可得圖 19-1 所表示的結果。除了幾個次要的不規則點以外(大概由於晶體中原子緊束的差異),這些曲線顯出很正常的週期性關係。例如鹼金屬都有特別大的體積,都在曲線的頂峯;鹼土金屬都在鹼金屬下的右方;惰性氣體都在鹼金屬下的左方;VIII 組金屬都有特別小的體積。

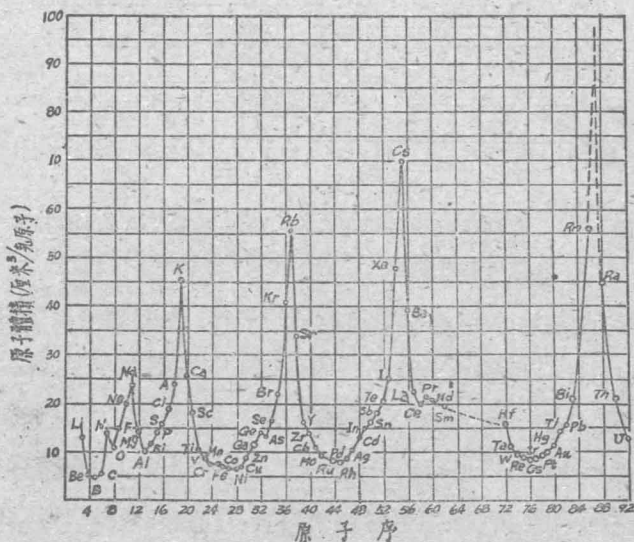


圖 19-1. 元素的原子體積。

我們還可特別注意幾點：(一)「長週期」方式的週期表,而非「短週期」方式的,代表原子體積的週期性。(二)過渡元素有比較小的原子體積,元素與元素間改變很小。(三)在長週期中,VIII 組元素都在曲線的底部。

(4)離子半徑 每週期中陽離子的半徑,都隨着原子序的遞增而遞減。就是原子核在它的電荷數增大時,愈能吸引一定能級中的電子。

