

目 录

第三十一章 金属元素1	
31.1 金属元素和非金属元素。 31.2 金属的存在。 31.3 海洋作为矿物的来源。 31.4 金属的提取冶炼。 31.5 金属晶格。 31.6 金属中的化学键。 31.7 金属的分类。 31.8 过渡金属和磁性。 31.9 金属的化合物。 31.10 金属-金属键。 31.11 合金。 31.12 合金的性质。问题。作业。参考资料	
第三十二章 配位化合物28	
32.1 术语的定义。 32.2 络合物的命名法。 32.3 络合物的结构化学。 32.4 络合物中的异构现象。 32.5 晶体场理论。 32.6 晶体场稳定化能。 32.7 分子轨道理论。 32.8 络合物的用途。 问题。作业。参考资料	
第三十三章 光谱学和色谱学59	
光谱学 33.1 引言。 33.2 单位。 33.3 紫外和可见光谱。 33.4 红外光谱。 33.5 核磁共振谱。 33.6 电子顺磁共振。 33.7 质谱	
色谱学 33.8 气相色谱。 33.9 液相色谱	
鉴定化合物的联合方法 问题。参考资料	
第三十四章 碱金属元素——IA 族和铵离子95	
34.1 碱金属元素的周期关系	
钠和钾 34.2 钠和钾的存在。 34.3 钠和钾的制备。 34.4 钠和钾的性质。 34.5 钠和钾的用途。 34.6 钠和钾的氢化物。 34.7 钠和钾的氧化物和过氧化物。 34.8 钠和钾的氢氧化物。 34.9 钠和钾的碳酸盐。 34.10 氯化钠。 34.11 钠和钾的硝酸盐。 34.12 钠和钾的硫酸盐	
铵离子和它的盐 34.13 铵离子。 34.14 氯化铵。 34.15 硝酸铵。 34.16 碳酸铵。 34.17 其他铵盐。 问题。作业。参考资料	

第三十五章 碱土金属元素——ⅡA族.....115

35.1 碱土金属元素的周期关系

镁 35.2 镁的存在。 35.3 镁的制备 35.4 镁的性质和用途。

35.5 氧化镁和氢氧化镁。 35.6 其他镁化合物

钙、锶和钡 35.7 钙、锶和钡的存在。 35.8 钙、锶和钡的制备，

35.9 钙、锶和钡的性质和用途。 35.10 钙、锶和钡的氧化物。 35.11

钙、锶和钡的氢氧化物。 35.12 碳酸钙。 35.13 钙、锶和钡的氯化物。

35.14 钙、锶和钡的硫酸盐 问题。作业。参考资料

第三十六章 钱币金属元素——IB族.....130

36.1 钱币金属元素的周期性关系。 36.2 钱币金属元素的历史

铜 36.3 铜的存在。 36.4 铜的冶炼。 36.5 铜的性质。 36.6

铜的用途。 36.7 铜的氧化态。 36.8 铜(I)化合物。 36.9 铜(II)

化合物。 36.10 铜的络盐

银 36.11 银的存在和冶炼。 36.12 银的性质。 36.13 银的用

途。 36.14 镀银。 36.15 银的化合物。 36.16 照相术(黑白像)

金 36.17 金的存在。 36.18 金的冶炼。 36.19 金的性质。问

题。作业。参考资料

第三十七章 ⅢB族金属元素.....149

37.1 锌、镉和汞的周期性关系

锌 37.2 锌的存在和冶炼。 37.3 锌的性质和用途。 37.4 锌的化合物

镉 37.5 镉的存在、冶炼和用途。 37.6 镉的性质和化合物。

汞 37.7 汞的历史。 37.8 汞的存在和冶炼。 37.9 汞的性质和用途。 37.10 汞(I)的化合物。 37.11 汞(II)的化合物。 37.12

汞的生理作用。问题。作业。参考资料

第三十八章 ⅢA和ⅢB族金属元素.....162

38.1 第Ⅲ族金属元素的周期性关系

铝 38.2 铝的存在和冶炼。 38.3 铝的性质和用途。 38.4 氧化铝。 38.5 氢氧化铝。 38.6 氯化铝。 38.7 硫酸铝。 38.8 矾。

38.9 硅酸铝

ⅢB族金属 38.10 稀土元素(镧系元素)。 38.11 镧系收缩。

38.12 铜系元素。 问题。作业。参考资料

第三十九章 IVA 和 IVB 族金属元素177

IVA 族 39.1 锗、锡和铅的周期性关系

锡 39.2 锡的历史和存在。 39.3 锡的冶炼。 39.4 锡的性质。
39.5 锡的用途。 39.6 锡的化合物。 39.7 共价型卤化物的水解。
39.8 锡酸和锡酸盐

铅 39.9 铅的历史、存在和冶炼。 39.10 铅的性质和用途。 39.11
铅的化合物

IVB 族 39.12 钛。 39.13 锆。 39.14 铪。问题。作业。参考
资料

第四十章 VA 族金属元素193

40.1 周期性关系

砷 40.2 砷的存在和制备。 40.3 砷的性质和用途。 40.4 砷
的化合物。 40.5 砷化合物的用途

锑 40.6 锑的历史。 40.7 锑的存在和冶炼。 40.8 锑的性质
和用途。 40.9 锑的化合物

铋 40.10 铋的存在和冶炼。 40.11 铋的性质和用途。 40.12
铋的化合物。 40.13 铋化合物的用途。

问题。作业。参考资料

第四十一章 VIB 族和 VIB 族金属元素204

VIB 族——铬、钼和钨 41.1 VIB 族金属元素的周期性关系。 41.2
铬的存在、冶炼和性质。 41.3 铬的化合物。 41.4 铬的用途

VIB 族——锰、锝和铼 41.5 VIB 族金属元素的周期性关系。 41.6
锰的存在和冶炼。 41.7 锰的性质。 41.8 锰(II)的化合物。 41.9
锰(III)的化合物。 41.10 锰(IV)的化合物。 41.11 锰(VI)。 41.12
锰(VII), 高锰酸盐。 41.13 锰和它的化合物的用途。 问题。参考资料

第四十二章 VII 族金属元素214

42.1 第 VII 族金属元素的周期性关系

铁 42.2 铁的历史和重要性。 42.3 铁的存在。 42.4 铁的冶
炼。 42.5 生铁和铸铁。 42.6 钢的生产。 42.7 碳钢。 42.8 合
金钢。 42.9 金属的腐蚀 42.10 铁的性质。 42.11 铁的氧化物和

氢氧化物。 42.12 铁(II)的盐。 42.13 铁(III)的化合物。 42.14 含铁的墨水。 42.15 铁的络合氰化物。 42.16 制蓝图。

钴 42.17 钴的历史。42.18 钴的存在和冶炼。 42.19 钴的性质和用途。 42.20 钴的化合物

镍 42.21 镍的历史和存在。 42.22 镍的冶炼。 42.23 镍的性质和用途。 42.24 镍的化合物。问题。作业。参考文献

附录.....238

(A) 化学数学。 (B) 四位对数表。 (C) 单位和换算因数表。
(D) 一般物理常数。 (E) 溶度积常数。 (F) 络离子的离解常数。
(G) 弱酸的电离常数。 (H) 弱碱的电离常数。 (I) 标准(还原)电极电势。 (J) 标准摩尔生成焓、标准摩尔生成自由能和绝对标准熵[298.15°K(25°C), 1 大气压]。(K) 工业酸和碱的组成。 (L) 若干放射性同位素的半衰期

英汉名词对照索引.....270

第三十一章 金属元素

在前面诸章里我们曾多次的有机会把元素划分为金属元素和非金属元素。不过到目前为止我们的学习内容主要地仅限于非金属元素和它们的化合物。在开始金属元素和它们化合物的学习之前，把金属元素作为一类元素进行通论对于引出各个金属元素的学习是有意义的。后面的许多章里记述了金属元素的化学。

31.1 金属元素和非金属元素

化学家给元素分类的最初尝试之一是以如下的观察为基础的：有些元素的氧化物同水作用生成酸，而另一些同水作用生成碱。举例来说，二氧化硫和二氧化碳同水作用分别生成亚硫酸和碳酸；硫和碳是非金属元素。氧化钠和氧化钙同水作用分别生成氢氧化钠和氢氧化钙；钠和钙是金属元素。金属是热和电的优良导体；它们往往是不透光的和有金属光泽。这些都是每个人都熟悉的金属性质。少数非金属有光泽和几乎都是不良导体。

金属元素和非金属元素在化学性质上的差异主要在于如下事实：非金属原子容易通过共用电子或使用从其他原子转移来的电子来充满它们的价电子层。典型非金属元素氯的原子通过在有七个电子的外层中加入 1 个电子，或是通过共用电子对从其他原子取得 1 个电子而能容易地参加化学结合。在另一方面，典型金属元素钠的原子通过失去它的单一价电子而参加了化学结合。随着原子中价电子数的增加，元素的金属性减弱和非金属性增强。此外，金属性随着电子层数的增多而加强。因此，沿着周期表中的周期前进(随着价电子数的增加自左向右)，和在族中自上而下(电子层

数依次增加),元素的性质依次逐渐变化。这意味着在金属和非金属元素间并没有明显的分界线,大多数的元素处在两个极端之间。那些肯定地处在交界线上并显交错性质的元素有时被称为半金属元素或准金属元素,有如在第 29 章中学到的。半金属元素包括硼、硅、锗、砷、碲、锑、铋和钋。举例来说,硅具有特征于金属的物理性质,但它的许多化学性质则类似于典型的非金属元素。在已知的 106 种元素中,仅 17 种元素基本上显有非金属性质,7 种其他元素是半金属元素(准金属元素),和 82 种元素可以划分为金属元素。

表 31-1 金属和非金属的对比

金 属	非 金 属
物 理 性 质	物 理 性 质
1. 是热和电的良好导体 2. 固体状态有延展性 3. 显有金属光泽 4. 不透光 5. 有高的密度 6. 都是固体(汞除外) 7. 在它们的晶体结构中每个原子被 8 至 12 个近邻原子所包围,原子间为金属键	1. 是不良导体 2. 固体状态是脆的,无延性 3. 不显金属光泽 4. 可以是透明或半透明的 5. 有低的密度 6. 是气体、液体或固体 7. 形成的分子中包含以共价键相结合的原子;惰性气体是单原子分子
化 学 性 质	化 学 性 质
1. 在外电子层中有 1 至 4 个电子,往往不超过 3 个 2. 有低的电离势,容易失去电子形成阳离子 3. 是优良的还原剂 4. 生成的氢氧化物是碱性的或两性的 5. 是电正性的,氧化态是正的	1. 在外电子层中往往有 4 至 8 个电子 2. 有高的电子亲和势,容易获得电子形成阴离子(惰性气体除外) 3. 是优良的氧化剂(惰性气体除外) 4. 生成的氢氧化物是酸性的(惰性气体除外) 5. 是电负性的,氧化态可以是正的,也可以是负的

金属和非金属元素的一些特征性质汇列在表 31-1 中,但从上面的论述来看,在这些总结归纳中是有许多例外的。

31.2 金属的存在

在金属活泼性顺序(表 9-1)中在氢以上的金属很少发现为单质或天然金属状态。在活泼性顺序中位置低于氢的较不活泼金属往往存在为单质状态。在后述的金属中有铜、银、金和铂。有些金属如铜和银既能存在为单质也能存在为化合态。

在地壳中存在的金属化合物具有低的水溶解度是不足为奇的,而较易溶的化合物则出现在海水中和海水蒸发后形成的大盐床中。水是一种优良的溶剂,雨水渗入土地而将许多盐溶解,慢慢地把它们带到最近的水流中,然后带到最近的河流中,最后流入大海。海洋连续不断地富集着盐类和其他矿物,不过人们还未曾对它进行足够长时期的观察以至还未能注意到它有任何实际的变化。有趣的是根据含盐量的计算,海洋的年龄介于十至七十亿年之间。这个年龄同地球的年龄(二十六亿年)是属于同一数量级的(测定地球年龄的诸方法中包括放射性矿物法,见第 30.9 节)。

在地球中含有金属或它们化合物的那些材料并从中可以经济地提取金属的材料都叫做**矿物**。矿物中往往含有很高百分数的岩石材料,叫做**脉石**。根据与金属相结合的非金属元素或酸根(如果有的话)而划分的矿物重要类别汇列在下面。

- (1) 天然金属矿: 金、银、铂、铜、汞、砷、锑和铋。
- (2) 氧化物矿: 铁、铝、锰和锡。
- (3) 硫化物矿: 锌、镉、汞、铜、铅、镍、钴、银、砷和锑。
- (4) 碳酸盐矿: 铁、铅、锌和铜。这些矿物和该金属的氧化物和硫化物矿物相比不是该金属的重要资源。钙、钡、锶和镁的碳酸盐是制备这些金属多种化合物的重要原料。
- (5) 卤化物: 钠和钾的氯化物是这些金属和它们化合物的

重要原料。镁、钙和银的卤化物也是重要的。

(6) 硫酸盐: 钙、锶、钡和铅的硫酸盐矿。

(7) 硅酸盐: 大多数硅酸盐不适宜于做矿物原料, 因为它们提取金属是困难的。不过铍、铈和镍的硅酸盐是重要的。

31.3 海洋做为矿物的来源

海洋覆盖着地球的大部分表面, 人们把它叫做“世界上最大的矿藏”。在一吨海水里约含有 55 磅食盐、2.54 磅镁、1.75 磅硫、0.8 磅钙、0.75 磅钾、0.125 磅溴和少量的元素如锶、硼、氟、碘、铁、铜、铅、铈、银、金, 甚至还有镭。海洋中金的储量估计有 850 万吨, 按 1975 年每盎司 165 美元价格计算, 总价值超过 480,000 亿美元。我们在地壳中的矿藏正在以不断增长的速度被用尽, 因此, 需要把海洋看成为金属的未来供源。

从海水中第一个被“开采”出来的矿物当然是盐。如果在涨潮的时候设法把海水引入盐田, 依靠太阳蒸发水分, 就可以得到“晒制盐”以及所有其他溶于海水的固体物质。这种盐可以用分步结晶的方法精制。在美国的西海岸和黎巴嫩、以色列以及其他近东国家的海滨都生产大量的晒制盐。许多化学工业都用盐作为它们的原料, 特别是氯碱工业。采用斯堪的纳维亚海盐作为制纯碱(碳酸钠)的原料已有许多年的历史了。

在元素镁和元素溴两节里叙述过的从海水中提取镁和溴的工艺现在已经得到应用。其他元素的提取方法, 例如: 从海水中提取金、铜、银、钾(用于化肥), 特别是提取铈的方法仍然是花费太大而没有广泛采用。提取这些金属元素的间接方法也许是最后的解决办法。举例来说, 某些活植物具有一种奇特的能力, 它们可以从土壤或水中吸收某些物质并贮存在它们的组织里。木贼(木贼属)能从土壤中吸收硅和金, 杂草能吸收钡, 某些海草能从海水中吸取大量的钾和碘。把这些海草烧了以后, 这些元素就留在草灰中, 从

这些草灰里可以把它们分离出来。海洋是铀的一个潜在的供源。当我们的煤和石油矿藏一旦用尽时，铀就可以很好地成为我们主要的能源燃料。海洋也是“锰核”的供源，在海底有大量的锰核。由于锰核中除了含锰之外还含有其他有价值的金属如镍和铜，所以目前正在为设计收取锰核的经济而实用的方法进行着很多的研究工作。

31.4 金属的提取冶炼

提取冶金学是关于从矿物中生产各种金属的工艺学。大多数的这类冶金工艺包括三个主要的步骤：(1)预处理，(2)熔炼、(3)精炼。

1. 预处理 一般说来，矿石必须经过某种预处理，以便使它们能够适合于用化学方法提取金属。第一步往往是把矿石压研粉碎。随后除去大部分脉石把金属的部分**富集**。有时，这一步是通过洗去较轻的脉石颗粒来完成的。用略带倾斜的摇床从较轻的岩石原料中分出较重的矿石颗粒。对能受磁场影响的含金属颗粒，则常常使研细的矿石通过一个磁场而把金属矿石从非磁性杂质中分离出来。某些矿石能受静电场的影响，在这种情况下则可以采用静电分离。“浮选”工艺是一种特别适合于铅、锌和铜硫化物矿石的富集方法，它也适用于碳酸盐和硅酸盐的选矿。在这种工艺中，把磨细的矿石与水混合，在水中加入一种小心选定的油。向混合物中吹入空气使产生泡沫。这种含有金属的颗粒对水有很小或没有吸引力(这类物质叫做**憎水物质**)。这些颗粒对油却有吸引力，因而优先被油包复起来并粘附在泡沫中的空气泡上，随着泡沫漂浮到表面上来(参见第 14.16 节)。脉石的颗粒(砂子、岩石、粘土等)被水沾湿(这类物质叫做**亲水物质**)比被油沾湿更容易，并沉到浮选槽的底部。把含有带金属的矿石颗粒的泡沫分离，并回收高度富集的矿物。

矿物的预处理也常常包括化学变化。把金属化合物转化成一种更容易被还原成金属的物质。矿石中如含有吸潮水或以水合物或氢氧化物形式存在的化合水可以加热排除水分。含有金属碳酸盐的矿物可以加热把碳酸盐分解和排除二氧化碳。这种加热排除挥发性物质的处理过程叫做**煅烧**。下面的方程式说明在煅烧过程中可能发生的典型变化：



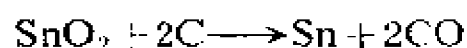
大多数硫化物矿石常在空气中加热使之变为氧化物并把硫排出成为二氧化硫，这种处理过程叫做**焙烧**。下面的方程式说明了这个反应：



2. **熔炼** 冶金工艺的第二个步骤是在熔融状态下提取金属，这一过程叫做**熔炼**。熔炼过程中的化学反应是金属化合物的还原反应。在工艺过程的这一阶段，大多数矿物中仍然含有某些脉石，这种脉石物质是通过加入助熔剂（助熔剂 Flux 来自拉丁字“fluere”，意思是“使之流动”）来除去的。助熔剂是一种化学材料，它可以同脉石作用生成一种低熔点的物质——**炉渣**。如果脉石是二氧化硅或硅酸盐，可以用石灰或石灰石这类碱性助熔剂。在进行还原反应的熔炼炉内的高温下，石灰与二氧化硅作用生成了熔融的硅酸钙。熔融的炉渣可以容易地同熔化的金属分离开来，因为它们的密度不同，因而它们彼此互不相溶。

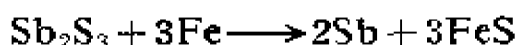
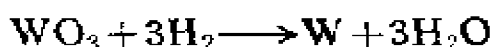
熔炼各种矿石通常所采用的方法有：

(a) 用碳还原氧化物矿：



若由于某种原因不适宜于用碳作还原剂时，可以采用铝、氢或

铁作还原剂:



(b) 钠、钾、镁和钙等活泼金属卤化物的电解还原。铝是将氧化铝溶解在熔融冰晶石 Na_3AlF_6 中进行电解而生产的。

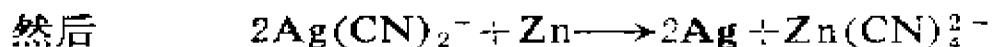
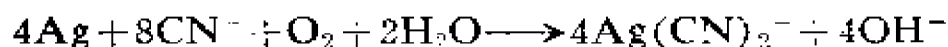
(c) 直接加热某些以单质状态存在的金属。这些金属是如下熔炼的, 即把矿石加热直到金属熔化, 于是熔化的金属就从脉石中流出来了。

3. 金属的精炼 熔炼得到的金属产品中往往还含有或多或少数量的杂质, 例如其他金属(或非金属)、炉渣和溶解的气体等。为了制备能至少满足它的某几种用途的金属, 除去金属中的杂质往往是有必要的。低沸点金属如锌和汞可以用蒸馏的方法与较不挥发的杂质分离而达到提纯。其他低熔金属如锡, 当把它放在斜床上熔化时, 锡就流下来而与高熔点杂质分离开。电解精炼是最广泛应用的金属精炼法。电解精炼是如下完成的: 用有杂质金属做成电解槽的阳极, 用一片纯金属做成阴极(参阅第 22.6 节)。用这种方法提纯的金属有铜、金、铅、锌和铝。

有一种工艺过程叫做“区域精炼”, 它向半导体和晶体管装置(例如本书早些时候讲过的太阳能电池, 参见第 22.18 节)提供所需的超高纯材料。当把固体金属棒的一段(区)熔化, 然后使熔化区沿着纵向前进通过整个金属棒, 熔化区就携带着某些杂质同它一起前进。这个手续可以重复进行, 每进行一次都可以进一步提高纯度。这个工艺的根据是物质含有杂质时它的熔点会降低。该工艺可应用于很广范围的物质和杂质。

4. 湿法冶金 某些金属可以通过化学变化使之进入水溶液而把它们从矿石中提取出来。然后选用一种适宜的还原剂把金属

以单质形式沉淀出来。下面的方程式说明了这种方法:



31.5 金属晶格

金属只有少数的价电子(往往是 1、2 或 3 个)可用于成键。这对于在金属原子间形成无论是共价键或离子键都是不够用的。因此,金属原子趋向于以极其紧密的结构形成晶体,在其中每一个原子要取得尽可能多的最近邻原子,往往是 8 个或 12 个,使电子能级的重叠成为可能。这种结构已为 X 射线衍射研究所证实。在金属中常见的三种特有的晶格是:配位数为 8 的体心立方晶格,配位数为 12 的面心立方紧密堆积晶格和配位数也是 12 的六方紧密堆积晶格。这几种晶格绘示在第 11 章图 11-9 中。

如果把大小相同的球在一个平面中尽可能紧密地堆积在一起,那么,它们的排布情况有如图 31-1(a)所示,以球的中心占在等边三角形的角顶上。每个球同六个其他的球相接触。把第二个平

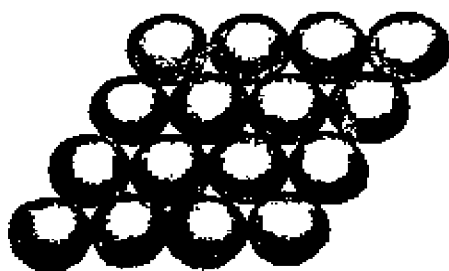


图 31-1(a)

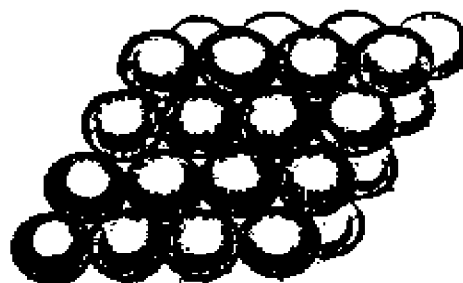


图 31-1(b)

图 31-1(a): 在同一平面中的球尽可能紧密地堆积,每一个球和其他六个球接触(俯视图)

图 31-1(b): 在两个平面中的球尽可能紧密地堆积,在一种实际晶体中存在着比两层多得多的平面,每个球在它自身的层中同六个球相接触,同下一层和上一层的各三个球相接触,使每一个球总共与十二个球相接触

7



面心立方密堆积晶体结构

• 9 •

再直接正对第三层的三个球，这样就得到了面心立方紧密堆积结构(缩写成 f.c.c.)，如图 31-2(b)所示。从另一个透视角度来看，面心立方结构是一个立方体，在它的每个角顶上都占有原子，另有一些原子占在面心位置上(参见图 11-9)。在面心立方和六方两种紧密堆积排布中，每一个原子都有 12 个等距离的相邻原子，其中有六个原子处在它们自己的平面上，而在相邻的各平面上各有三个原子。在体心立方结构(b.c.c.)中，每一个原子只有 8 个最近相邻的原子，有效堆积比较差，不是紧密堆积结构。在这种结构中有原子占据在一个立方体的各个角顶上，另外在立方体的中心上还有一个中心原子(参见图 11-9)。

31.6 在金属中的化学键

我们已经注意到非金属原子有足够数目的价电子而能通过共用电子对彼此互相化合。举例来说，两个氯原子在 Cl_2 分子中共用一个电子对。两个氮原子在 N_2 分子中共用三个电子对，而在金刚石晶体中的每个碳原子与四个相邻碳原子共用四个电子对。但是大多数金属原子的价电子少于 4 个(许多金属只有 1 个或 2 个价电子)，而在晶体中，每一个原子都被 8 至 12 个最近相邻原子包围着。举例来说，对于象钠这样只有一个价电子的金属原子来说，通过电子对键同 8 个相邻原子结合将是不可能的。现在用两个主要理论来解释所谓的金属键。

1. 金属键的改性共价键理论 改性共价键理论假设：在固态或液态金属中，价电子可以自由地从一个原子跑到另一个原子上去，以至价电子为许多原子(或离子，即各原子已给出自己专用的电子而变成为离子)所共用。这些共用电子就起到了把许多原子(或离子)结合在一起的作用，构成了所谓的金属键。这种键可以看作是或多或少可流动的电子为 2 个以上的离子所共用的一种改性共价键。这种排布方式有时被颇为形象化地说成是由“金属离

子淹没在电子的海洋中”而构成的。

金属的一些特性例如高的导电性、导热性、光泽和高的反射性等，都可以认为是由于这些能相对自由活动的价电子造成的。这种设想与下面的事实是相一致的：金属的这些特性只有在这些金属以群体的固态或液态存在时才能存在。气态的汞、锌和钠都没有金属光泽以及其他的金属特性；它们的气体分子是单原子的，当然也就不存在金属键了。

2. 金属键的能带理论 使我们能够把金属和非金属区分开来的一些物理性质如导电性、导热性、金属光泽等都可以比较(和改性共价键理论相比)更容易地用新近创立起来的金属能带理论来加以说明。

为了帮助我们从能带概念的观点认识金属键，考虑以下几点将会是有助益的：

(a) 金属是以高配位数的结构而结晶的，配位数通常是 8 或 12，但金属能用于成键的价电子数却很少(往往是 1、2 或 3 个)。很显然，除非这些价电子是“离域的”(即不属于任何特定的原子)，否则就无法安排金属的价电子于形成金属键而能以解释这种高的配位数。

(b) 原子轨道组合起来产生分子轨道，分子轨道的数目决定于电子的数目和原子轨道的数目(参见第 5.1 节)。

(c) 金属晶体中随着原子数的增多，分子轨道的数目也增多了和相邻能级之间的能量差减少了。

(d) 在晶体中原子的紧密堆积使电子能级发生重叠——也就是形成了电子能级的“带”，它属于整个金属晶体，而不是属于个别原子的。每一个能带含有许多能级，因此它包括了一个很大的能量范围，有时可以大到 100 千卡/摩。只有在能带中高能区区域的电子才是充分自由的，或可自由流动的，它们对于导电性、导热性、

金属光泽和反射性等这类性质才是起重要作用的。

为了对能带理论获得更深入的理解,可以先考虑最轻的金属元素锂的情况。锂的电子结构是 $1s^2, 2s^1$ 。一个很小的锂晶体含有约 10^{18} 个原子。对于这样大数目的原子来说,相邻两个能级之间的能量之差是如此之小以致于金属锂中的能级基本上是连续的。这些能级在一起构成了一个电子能带。在锂原子中有一个能带是由 $1s$ 原子轨道组成的,这个轨道已为 2 个电子完全充满。不过第二个能带是由 $2s$ 轨道组成的,这个轨道仅为 1 个电子半充满。这两个能带的能量差是如此之大以至电子从低能带升级到较高能带是被禁止的。这种能量间隔叫做禁区。金属的特征是具有未完全充满的电子能带,举例来说,锂原子就有由 $2s$ 轨道组成的半充满能带。由于在一个给定的能带里有许多电子能级,以及由于某些能带仅是部分充满的,因此,在一个未充满的能带中的任何电子都可以吸收能量(例如,来自外加电场的能量)而能有力地升级到同一能带的其他能级里去。

在铍原子($1s^2, 2s^2$)中, $2s$ 电子能带是充满的,人们可能会认为按照能带理论这个元素应该是非金属性的。但是元素铍却的确具有明显的金属特性,这一点可以用如下的事实来解释:相邻能带相对能量的大小决定于原子核之间的距离,在紧密堆积的和核间距离相对较小的金属中,相邻能带可以发生重叠。于是,以铍的情况来说, $2s$ 和 $2p$ 能带可以发生重叠,它们之间没有禁区,所以电子可以从已充满的 $2s$ 能带中容易地升级到空的 $2p$ 能带中去。

电子能带间的距离和能带中电子充填的情况决定了一种物质是导体、非导体(即绝缘体)或者是半导体(也就是金属、非金属或准金属)。如果能带是全满的或全空的并且能带间的能量间隔很大,这种物将是一种绝缘体。一种物质只有在如下的情况中才是一种导体,如果它要么有部分充满的能带,要么是有一个空的能带,

但能带间的能量间隔很小而能同相邻能带发生重叠。所谓“半导体”似乎是通过晶格中的缺陷(间充原子、杂质或空的晶格点)而造成它的传导性的,这种晶格缺陷向该物质中引入了外加能级,电子可以跑到这种外加能级中去运动。

现在让我们用电子能带理论来说明金属的一些物理性质。

(a) 金属是电的良好导体 当我们向金属施加电场时,在一个充有电子的能带顶部的许多电子中,任何一个电子都可以跑到在本能带中与之相邻的上面空能级里去。因而这些电子可以沿着电场方向通过晶格产生了净运动,从而产生了导电性。

(b) 金属是热的良好导体 能带中的流动电子也能够吸收热能。这些电子所进行的能量传递可以说明金属的高导热性。

(c) 金属是辐射能的优良反射体 能带中的电子对于辐射能光子的吸收和随后又发射出来可以说明金属的高反射性。

(d) 金属具有延展性 当金属晶体受到机械应力时,键很容易断裂,但同时也很容易形成新的键,这些新键是通过导体中的电子由低能级升级到高能级,随后这些电子又跳回到它们原来的能级而形成的。这样一来,结晶格子并不因机械应力而发生变化,而是基本上保持与以前相同,因为成键电子是离域的(即不属于任何一个特定原子的),并能在任何相邻原子间形成其他的键。

31.7 金属的分类

为了方便起见,根据电子结构把金属分为代表性金属和过渡金属(参见第 3.15 节)。代表性金属的全部价电子都在同一个层中,而过渡金属的价电子却分布在不止一个层中。那些具有 1 个或 2 个价电子的代表性金属可以用这些价电子成键并往往只表现一种氧化态。例如,钠, $+1$; 钙, $+2$ 和 镁, $+2$ 。那些具有 3 个或多个价电子的代表性金属往往有两种氧化态。例如,铅, $+2$ 和 $+4$; 锡, $+2$ 和 $+4$; 铋, $+3$ 和 $+5$ 。硼和铝是例外。