

稀有元素矿物化学

(增訂本)

郭承基著

科学出版社

56.84
428.1

稀有元素矿物化学

(增订本)

郭承基 著

科学出版社

內 容 簡 介

本书系1958年出版的“稀有元素矿物化学”的增订本。内容主要包括緒論、稀有元素矿物、稀有元素矿物的化学分析法及总结等四部分。在緒論中重点地論述了与矿物化学有关的某些基本概念,并介紹了与稀有元素有关的一些基本知識;在稀有元素矿物部分中,对于 Li, Be, TR, U, Th, Zr, Hf, Ti, Nb 和 Ta 等元素的矿物学性质进行了概括的敘述,并討論了某些主要稀有元素矿物的化学組成;在稀有元素矿物的化学分析法中,以介紹稀有元素矿物系統全分析方法为主,同时也介紹了与鉴定矿物有关的一些試驗方法;在最后一部分中,作者就稀有元素矿物形成过程中的离子作用問題进行了論述。

本书可供地質工作者、矿物分析工作者参考。

稀有元素矿物化学

(增订本)

郭 承 基 著

*

科学出版社出版

北京朝阳門内大街117号

北京市书刊出版业营业許可証出字第061号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1965年6月第二版

开本:787×1092 1/18

1965年6月第三次印刷

印张:39 2/9

精裝:501—2,850

插圖:3

平裝:3,501—5,600

字数:806,000

統一书号:13031·2044

本社书号:3137·13—14

定 价: [科七] 精裝本 6.10 元
平裝本 5.40 元

序 言

矿物学是一门综合性的学科, 不仅与岩石、矿床、结晶学和地球化学具有不可分割的关系, 而且与物理和化学也有密切的联系。由于这些学科的发展, 促进了矿物学的发展, 同样, 矿物学的发展也促进了各有关学科的进一步发展。

矿物学主要包括矿物地质、矿物物理及矿物化学等三个部分, 因此也有以下三种主要研究方法:

1. 地质学和地球化学的方法;
2. 物理学的方法;
3. 化学的方法。

矿物地质是矿物学的基础, 因此在研究矿物化学时, 不仅需要化学的方法和有关的理论, 而且也需要地质学的方法和理论。矿物化学与矿物物理所研究的重点问题和采用的方法虽然各有不同, 但二者之间也有密切的联系。

研究矿物化学的主要目的是为了提供有关找矿和矿物资源合理利用的资料。即通过矿物中各种元素的定性、定量化学分析和物理化学实验, 研究矿物中各种元素的赋存状态、结合关系以及元素的共生组合规律, 并进一步阐明产生这种规律的原因, 为找矿和合理利用提供必要的资料。目前矿物化学主要应用于与下列问题有关的各个方面:

1. 鉴定矿物;
2. 新矿物及变种矿物的确定;
3. 矿物工业类型的决定;
4. 矿物化学分选及相分析;
5. 矿物的综合利用(有用组份和有害组份的测定);
6. 与选矿及冶炼有关的矿物学问题;
7. 矿物化学组成的研究;
8. 矿物化学性质的研究(包括化学反应的方向性、结晶构造与化学性质之间的关系以及发生相变时矿物化学性质的变化等);
9. 矿物中变价元素共存条件的研究;
10. 矿物中元素的赋存形式以及类质同象置换规律的研究;

11. 矿床中矿物的共生組合及矿物中元素組合規律的研究；
12. 元素矿物学性質的研究；
13. 矿物化学性質与物理性質之間关系問題的研究；
14. 矿物性質微变化与标型特性之間关系問題的研究；
15. 矿物鍵性的实验和研究；
16. 元素分布、分配和矿物分布規律的研究；
17. 地壳中化学反应規律的研究；
18. 矿物形成条件的实验；
19. 通过矿物及矿物組合形成的空間、時間、属性及其条件的研究，了解矿物的成因及其富集規律；
20. 找矿問題的研究；
21. 矿物的定性、定量及化学鉴定方法的研究。

在基础理論方面，研究岩漿演化和成矿作用过程中离子的作用問題，具有重要的意义。在研究方法上，目前有必要开展微量矿物分析、相分析、仪器分析以及有机試剂在稀有元素矿物系統全分析方面的应用等，以便提高工作质量和工作效率。

本书在第一版的基础上，根据最近的研究成果，对于与矿物化学有关的某些基本問題、分析和鉴定方法以及部分稀有元素矿物，进行了补充。有关矿物方面的原始資料，多数来自国外，而在整理这些資料时，重点地考虑了稀有元素地球化学演化过程中的繼承发展关系、岩漿演化和稀有元素矿化的离子作用以及矿物的化学組成与其成因的联系等三方面的問題。关于稀有元素和稀有元素矿物的分析、鉴定方法，在前人的基础上进行了必要的修改和补充。

总之，在內容方面比第一版稍有增加，在理論方面也从离子作用的观点逐渐趋向系統化。希望能够对于我国稀有元素矿产資源的寻找、利用以及矿物化学这一門学科的发展，多少起到一些作用。由于水平和篇幅所限，难免有不周、不妥之处，敬希讀者予以指正。

一九六三·九

目 录

序言.....	iii
一、稀有元素.....	1
(一) 元素的化学、物理性质的周期性.....	1
(二) 元素的地球化学性质的周期性	13
(三) 元素及原子分布的基本规律	33
(四) 稀有元素的种类	49
(五) 稀有元素的用途	52
(六) 稀有元素的发现简史	53
(七) 稀有元素在地壳内的存在量	55
(八) 火成岩岩石化学特点与稀有元素矿化的关系	58
(九) 岩浆演化各阶段之间稀有元素矿化的统一关系	69
(十) 稀有元素矿物形成的一般条件	71
(十一) 稀有元素的矿床类型	72
二、稀有元素矿物.....	100
(一) 含稀碱金属矿物	100
(二) 含铍矿物	159
(三) 稀土类元素矿物	221
(四) 铌、钽矿物.....	304
(五) 含钒矿物	425
(六) 含铀矿物	457
(七) 含钍矿物	496
(八) 含锆矿物	508
(九) 含镓、铟及铊的矿物.....	519
(十) 含钛矿物	521
(十一) 锆、铪矿物.....	540
(十二) 含硒、碲的矿物.....	559
(十三) 含镉矿物	561

(十四) 含鎢矿物	561
(十五) 含鉬矿物	562
(十六) 矿物的年龄	562
三、稀有元素矿物的化学分析法	565
(一) 稀有元素矿物的定性分析	565
1. 矿物的分解	565
2. 稀有元素的分組	566
(1) 酸属元素的定性分析	566
(2) 鈾、鉍、釷、釷和鐳等元素的定性分析	569
(3) 鈾及稀土类元素的定性分析	574
(4) 稀碱金属的定性分析	577
(5) 矿物中酸根的定性分析	577
(6) 磷酸在矿物中某些元素系统定性分析上的应用	583
(二) 稀有元素矿物的系統全分析	586
1. 矿物分解試剂的选定	586
2. 稀有元素的分类	586
3. 稀碱金属的分析	587
4. 鉍的分析	593
5. 稀土类元素及鈾的分析	595
(1) 鈾的分离定量	595
(2) 釷的分离定量	597
(3) 鈾族元素与釷族元素的分离	597
(4) 鈾的分离定量	599
(5) 稀土元素矿物中鈾的快速测定法	600
(6) 鐳、鉍及鐳的分离定量	603
6. 鈾、鐳及鉛的分析	604
(1) 鈾、鐳及鉛的分离定量	604
(2) 鐳与鉛的分离测定	605
7. 鋇的分析	605
8. 鈾、鉍、鐳及鉍的分析	613
(1) 鈾、鉍及鐳与其他酸属元素的分离	613
(2) 鈾、鉍与鐳的分离	613
(3) 鈾、鉍与鈾、鐳的分离	614
(4) 鈾与鉍的分离测定	614
(5) 鐳与其他酸属元素的分离测定	615
(6) 鉍与鐳的分离	616
(7) 鉍的测定	616
9. 釷的测定	616

10. 放射性元素的分析.....	617
(1) 岩石和矿物中锆的测定.....	621
(2) 微量钍的测定.....	627
(3) 矿物中 $M\text{sTh}_1$ 的含量	627
(4) 铀的测定.....	627
(5) 附：放射性元素矿物中铅的测定.....	634
11. 含铂族元素矿物的鉴定分析.....	636
(1) 铂族元素的定性分析.....	638
(2) 铂族元素的特有反应.....	639
12. 锆的化学分析.....	640
13. 稀有元素矿物的全分析.....	642
四、总结	676
附录 1. 沉淀的烧灼温度	687
附录 2. 岩石中放射能的含量	690
附录 3. 化学系数表	690
附录 4. 水的密度(0—40℃).....	692
附录 5. 主要化合物的分子量	693
附录 6. 稀有元素的熔点	694
附录 7. 各种元素的离子半径	694
参考文献.....	699

一、稀 有 元 素

(一) 元素的化学、物理性质的周期性

在1869年时,門捷列夫将当时已知的六十几种元素,按照这些元素原子量的大小,第一次提出了在学术上具有一定意义的元素周期表。以后由于原子构造理论方面的发展,在周期表上排列各种元素时,以原子序数代替了原子量。现在已知的元素已经达到了一百种以上,根据这些元素的原子序数而排列成的元素周期表如表 1 所示。

根据各种元素原子量的大小排列成的周期表、与按照原子序数而排列成的周期表,大体上是一致的,只有以下六组元素相反(表 2)。

原子序数与原子量不一致的原因,与上列元素的同位素有关。

周期表的特征之一是属于同一族的元素的性质彼此类似。如将 Li, Na, K, Rb, Cs 等这些性质类似的元素,上下排列成一族后,则其他性质类似的元素,也自然地各自排列成一族。除 0 族及第 VIII 族外,各族又分为主、副二亚族。在第 VIII 族中,各元素的性质,在左右的方向上较上下排列的诸元素更为类似。如 Fe, Co, Ni 及 Ru, Rh, Pd 的性质较 Fe, Ru, Os 的性质更为类似,这样 3 种元素的左右组合称为过渡元素(Triad)。

在周期表中,后一个元素的中性原子,比前一个中性原子增加一个电子(原子序数增加一),属于同一周期的元素,具有相等的电子层数,并与周期数一致。各周期包含的元素数目可以用 $2 \times n^2$ 的实验式来表示,但 n 不一定与周期的数字一致。

第 I 周期 $H \rightarrow He$ ($2 = 2 \times 1^2$)

第 II 周期 $Li \rightarrow Ne$ ($8 = 2 \times 2^2$)

第 III 周期 $Na \rightarrow Ar$ ($8 = 2 \times 2^2$)

第 IV 周期 $K \rightarrow Kr$ ($18 = 2 \times 3^2$)

第 V 周期 $Rb \rightarrow Xe$ ($18 = 2 \times 3^2$)

第 VI 周期 $Cs \rightarrow Rn$ ($32 = 2 \times 4^2$)

第 VII 周期 $Fr \rightarrow No$

第 II 和第 III 周期各包含 8 种元素,称为短周期。第 IV 和第 V 周期各包含 18 种元素称为长周期。长周期以过渡元素为界分为前、后两部分,在过渡元素以前者称为主族,以后者称为副族。即

表 1

族 周期	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				I	II	III	IV	V	VI	VII	0
1	¹ H 1.0080																	² He 4.003	
2	³ Li 6.940	⁴ Be 9.013	⁵ B 10.82											⁶ C 12.011	⁷ N 14.008	⁸ O 16.000	⁹ F 19.00	¹⁰ Ne 20.183	
3	¹¹ Na 22.991	¹² Mg 24.32	¹³ Al 26.98											¹⁴ Si 28.09	¹⁵ P 30.975	¹⁶ S 32.066	¹⁷ Cl 35.457	¹⁸ A 39.944	
4	¹⁹ K 39.100	²⁰ Ca 40.08	²¹ Sc 44.96	²² Ti 47.90	²³ V 50.95	²⁴ Cr 52.01	²⁵ Mn 54.94	²⁶ Fe 55.85	²⁷ Co 58.94	²⁸ Ni 58.71	²⁹ Cu 63.54	³⁰ Zn 65.38	³¹ Ga 69.72	³² Ge 72.60	³³ As 74.91	³⁴ Se 78.96	³⁵ Br 79.916	³⁶ Kr 83.80	
5	³⁷ Rb 85.48	³⁸ Sr 87.63	³⁹ Y 88.92	⁴⁰ Zr 91.22	⁴¹ Nb 92.91	⁴² Mo 95.95	⁴³ Tc 99	⁴⁴ Ru 101.1	⁴⁵ Rh 102.91	⁴⁶ Pd 106.4	⁴⁷ Ag 107.88	⁴⁸ Cd 112.41	⁴⁹ In 114.82	⁵⁰ Sn 118.70	⁵¹ Sb 121.76	⁵² Te 127.61	⁵³ I 126.91	⁵⁴ Xe 131.30	
6	⁵⁵ Cs 132.91	⁵⁶ Ba 137.36	⁵⁷ La 138.92	⁷² Hf 178.50	⁷³ Ta 180.95	⁷⁴ W 183.86	⁷⁵ Re 186.22	⁷⁶ Os 190.2	⁷⁷ Ir 192.2	⁷⁸ Pt 195.09	⁷⁹ Au 197.0	⁸⁰ Hg 200.61	⁸¹ Tl 204.39	⁸² Pb 207.21	⁸³ Bi 209.00	⁸⁴ Po 210	⁸⁵ At (210)	⁸⁶ Rn 222	
7	⁸⁷ Fr (223)	⁸⁸ Ra 226.05	⁸⁹ Ac 227																

镧系元素

⁵⁸	⁵⁹	⁶⁰	⁶¹	⁶²	⁶³	⁶⁴	⁶⁵	⁶⁶	⁶⁷	⁶⁸	⁶⁹	⁷⁰	⁷¹
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
140.13	140.92	144.27	(145)	150.35	152.0	157.26	158.93	162.51	164.94	167.27	168.94	173.04	174.99

锕系元素

⁹⁰	⁹¹	⁹²	⁹³	⁹⁴	⁹⁵	⁹⁶	⁹⁷	⁹⁸	⁹⁹	¹⁰⁰	¹⁰¹	¹⁰²
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mv	No
232.05	231	238.07	(237)	(242)	(243)	(245)	(249)	(249)	(247)	(254)	(256)	(253)

表 2

原子序数	元 素	原 子 量	原子序数	元 素	原 子 量
{18 19}	A K	39.944 39.100	{90 91}	Th Pa	232.05 231
{27 28}	Co Ni	58.94 58.71	{92 93}	U Np	238.07 237
{52 53}	Tc I	127.61 126.91	{98 99}	Cf Es	249 247

第 IV 周期	主族	K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn (包含 7 种元素)。
	过渡元素	Fe, Co, Ni。
	副族	Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr (包含 8 种元素)。
第 V 周期	主族	Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc (包含 7 种元素)。
	过渡元素	Ru, Rh, Pd。
	副族	Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe (包含 8 种元素)。

主族元素皆属于亚族 a , 副族元素属于亚族 b 。

第 VI 周期包括 32 种元素,除主族、副族及过渡元素外,尚包含镧以外的其他 14 种稀土类元素:

第 VI 周期	主族	Cs, Ba, La*, Hf, Ta, W, Re (包含 7 种元素)。
	过渡元素	Os, Ir, Pt。
	副族	Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn (包含 8 种元素)。
	稀土类元素	Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu。

第 VII 周期的关系,可能更为复杂,到现在为止虽然已经发现了 10 种超铀元素,但本周期还没有完成。

門捷列夫提出的元素周期表,不但将所有已经发现的元素进行了合理的分类,使化学、地球化学及矿物等的研究系统化,而且在许多有关的问题上,使研究工作带上了一定的预见性。例如有许多元素(惰性气体元素的全部, Sc, Ga, Ge 及 Hf 等)的发现都与門捷列夫周期表的启示有一定的关系。門捷列夫曾经预言当时尚未发现的元素的性质和可能存在的地方,这样就使实验工作有了方向性和目的性,因而促进了新元素的发现。

元素的周期性不仅表现在它们的化学性质上,同时也表现在它们的某些物理性质上。现在以原子体积、原子半径、离子电位及光谱性质为例简述如下:

元素的原子体积(原子量/密度)如图 1 所示。

各种元素的原子体积,随着原子序数的增加而有周期性的变化,

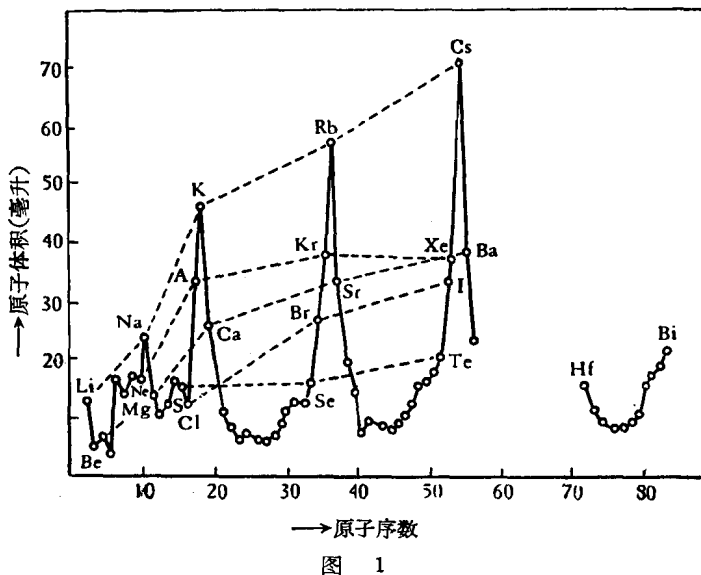


图 1

全体成为高低相間的曲綫,性質类似的元素位于曲綫相对应的位置上。例如 Li, Na, K, Rb, Cs 等碱金属都位于曲綫上“峯”的頂点,而且在碱金属左下方的位置上,有惰性气体。

在各种原子成球形、并于晶体內彼此接触的假定下,根据結晶构造的研究可以計算原子的大小,假如以原子半径表示原子大小的話,那么原子半径与原子序数之間如图 2 所示,也表現了周期性的关系。

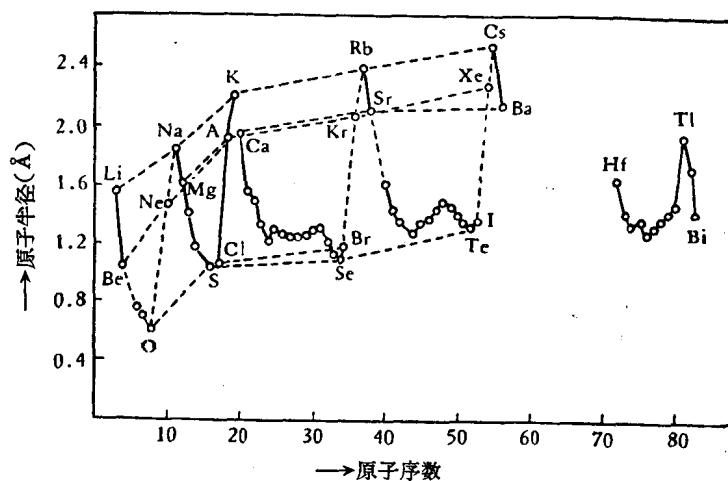


图 2

由中性原子变为离子时所需要的能量称为原子的离子化电位。离子化电位与原子序数之間如图 3 所示,也存在着周期性的关系。

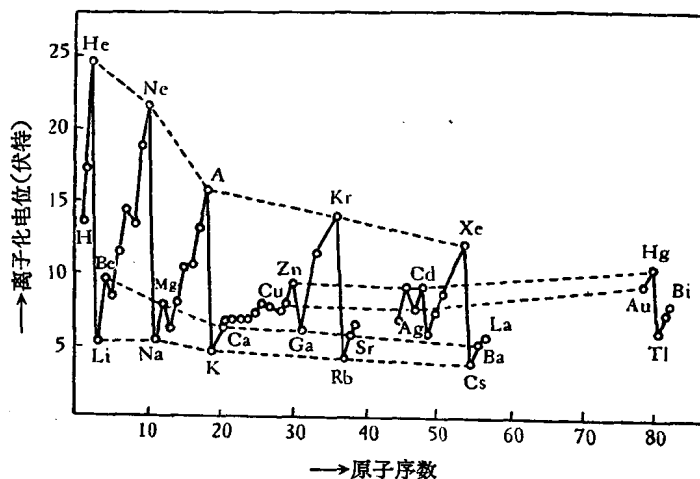


图 3

元素的 X-射线波长,随着原子序数的增加而变短,即振动数增加。毛斯利 (Moseley) 曾经测定了多数元素的特性 X-射线的波长(λ), 结果发现某种特性 X-线的振动数(ν) 与元素的原子序数(Z) 之间有以下的关系:

$$\sqrt{\nu} = a(Z - S)$$

或
$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a'(Z - S)$$

上式中 a , a' 和 S , 就一系列中的一种特性 X-线(如 K_{α}) 来说, 为所有元素的共同常数。就 K_{α} 及 K_{β} 线来说, S 差不多等于 1, 所以对原子序数大的元素来说, K_{α} , K_{β} 等特性线的振动数大致与原子序数的平方成正比, 如图 4 所示。

元素的化学、物理性质的周期性 与原子构造有密切的关系。根据原子构造的研究, 在原子的中心有带正电的原子核, 其周围由带负电的电子所围绕。关于原子核内部的构造, 直到现在还没有完全了解, 主要由质子和中子所构成。元素的原子量等于质子数与中子数的和, 质子数等于电子数也等于原子序数, 高原子量元素的原子核构造如表 3 所示。

一般的原子, 对应其原子核外壳的电子数存在有电子云, 形成了所谓电子层。即由原子核向外有 K , L , M , N 等电子层, 各层的能量由内向外依次增加, 即 $K < L < M < N$ 。位于同一电子层的各个电子的能量大致相等, 而不同电子层中的电子的能量则彼此不同, 而且是不连续的。电子层能量的绝对值可以用下式来计算:

$$W = - \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

右边负号表示电子对于原子核在无限远时的能量的位置标准。式中 Z 为原子序数, e 为 1 个电子的电荷, m 为电子的质量, h 为普兰克常数, n 为 1, 2, 3 等整数。

上式的前半部皆为原子特有的常数, 所以电子层的能量决定于式中后半部的 n 。 n 愈大, 则电子层的能量也愈大。即在上式中依次代入 $n = 1, 2, 3 \cdots$, 则可计算 K 层, L , M 等层中一个电子的能量。所以 n 被称为电子层的量子数。并且为了与副量子数区别, 特称 n 为主量子数。结果 K 层的主量子数等于 1, L 层等于 2, M 层等

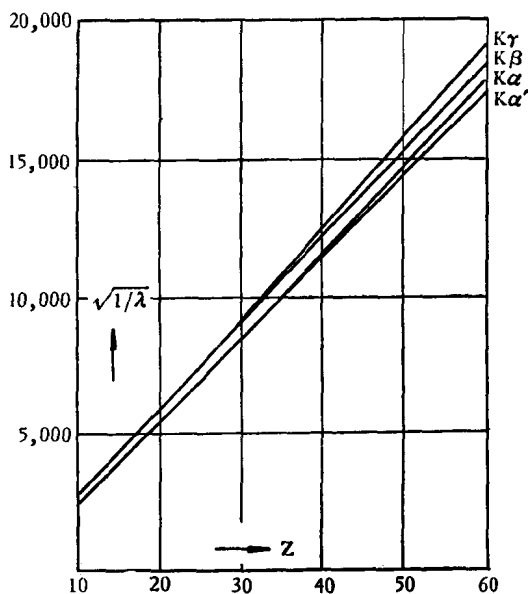


图 4

表 3

原子序数	元 素	质 量 数	质 子 数	中 子 数
82	Pb	204	82	122
		206	82	124
		207	82	125
		208	82	126
83	Bi	209	83	126
84	Po	210	84	126
85				
86	Rn	222	86	136
87				
88	Ra	226	88	138
89	Ac	227	89	138
90	Th	232	90	142
91	Pa	231	91	140
92	U	235	92	143
		238	92	146

于 3, ……。

电子层的配列在正常的情况下,须满足下面两个条件:

1. 全体的能量要最小;
2. 主量子数为 n 的电子层中,所容纳的电子总数不得超过 $2 \times n^2$ 。

根据以上两个条件,各电子层所能容纳的电子的最大数目如表 4 所示:

表 4

电 子 层	K	L	M	N	O	P	Q
主量子数 n	1	2	3	4	5	6	7
电子的最大收容数 $2 \times n^2$	2	8	18	32	50	72	98

存在于电子层中的电子或电子云,根据其能量的大小,分为数层。最内侧接近原子核的部分,能量最小,称为 K 电子层或简称 K 层。由 K 层向外,能量依次增大,称为 L 层, M 层, N 层等。电子能量的变化为不连续的,因此可以分为若干层。各种元素的电子层的配列如表 5 所示:

表 5

周 期	原子序数	元 素	K	L	M	N	O	P	Q
I	1	H	1						
	2	He	2						
II (短周期)	3	Li	2	1					
	4	Be	2	2					
	5	B	2	3					
	6	C	2	4					
	7	N	2	5					
	8	O	2	6					
	9	F	2	7					
	10	Ne	2	8					
III (短周期)	11	Na	2	8	1				
	12	Mg	2	8	2				
	13	Al	2	8	3				
	14	Si	2	8	4				
	15	P	2	8	5				
	16	S	2	8	6				
	17	Cl	2	8	7				
	18	A	2	8	8				
IV (长周期)	19	K	2	8	8	1			
	20	Ca	2	8	8	2			
	21	Sc	2	8	9	2			
	22	Ti	2	8	10	2			
	23	V	2	8	11	2			
	24	Cr	2	8	13	1			
	25	Mn	2	8	13	2			
	26	Fe	2	8	14	2			
	27	Co	2	8	15	2			
	28	Ni	2	8	16	2			
	29	Cu	2	8	18	1			
	30	Zn	2	8	18	2			
	31	Ga	2	8	18	3			
	32	Ge	2	8	18	4			
	33	As	2	8	18	5			
	34	Se	2	8	18	6			
	35	Br	2	8	18	7			
	36	Kr	2	8	18	8			
V (长周期)	37	Rb	2	8	18	8	1		
	38	Sr	2	8	18	8	2		
	39	Y	2	8	18	9	2		
	40	Zr	2	8	18	10	2		
	41	Nb	2	8	18	12	1		
	42	Mo	2	8	18	13	1		
	43	Tc	2	8	18	14	1		

續 表 5

周 期	原子序数	元 素	K	L	M	N	O	P	Q
V (长 周 期)	44	Ru	2	8	18	15	1	过渡 元素 副 族	
	45	Rh	2	8	18	16	1		
	46	Pd	2	8	18	18	0		
	47	Ag	2	8	18	18	1		
	48	Cd	2	8	18	18	2		
	49	In	2	8	18	18	3		
	50	Sn	2	8	18	18	4		
	51	Sb	2	8	18	18	5		
	52	Te	2	8	18	18	6		
	53	I	2	8	18	18	7		
	54	Xe	2	8	18	18	8		
VI	55	Cs	2	8	18	18	8	1	主 族 过渡 元素 副 族
	56	Ba	2	8	18	18	8	2	
	57	La	2	8	18	18	9	2	
	58	Ce	2	8	18	19	9	2	
	59	Pr	2	8	18	20	9	2	
	60	Nd	2	8	18	21	9	2	
	61	Pm	2	8	18	22	9	2	
	62	Sm	2	8	18	23	9	2	
	63	Eu	2	8	18	24	9	2	
	64	Gd	2	8	18	25	9	2	
	65	Tb	2	8	18	26	9	2	
	66	Dy	2	8	18	27	9	2	
	67	Ho	2	8	18	28	9	2	
	68	Er	2	8	18	29	9	2	
	69	Tu	2	8	18	30	9	2	
	70	Yb	2	8	18	31	9	2	
	71	Lu	2	8	18	32	9	2	
	72	Hf	2	8	18	32	10	2	
	73	Ta	2	8	18	32	11	2	
	74	W	2	8	18	32	12	2	
	75	Re	2	8	18	32	13	2	
	76	Os	2	8	18	32	14	2	
	77	Ir	2	8	18	32	15	2	
	78	Pt	2	8	18	32	16	2	
	79	Au	2	8	18	32	18	1	
	80	Hg	2	8	18	32	18	2	
	81	Tl	2	8	18	32	18	3	
	82	Pb	2	8	18	32	18	4	
	83	Bi	2	8	18	32	18	5	
	84	Po	2	8	18	32	18	6	
	85	At	2	8	18	32	18	7	
	86	Rn	2	8	18	32	18	8	

續 表 5

周 期	原子序数	元 素	K	L	M	N	O	P	Q
VII	87	Fr	2	8	18	32	18	8	1
	88	Ra	2	8	18	32	18	8	2
	89	Ac	2	8	18	32	18	9	2
	90	Th	2	8	18	32	18	10	2
	91	Pa	2	8	18	32	18	11	2
	92	U	2	8	18	32	21	9	2

从表 5 中可以看出,电子配列如鉀等,好象沒有服从上述的条件。即在 M 层可以容納 18 个电子,而仅有 8 个电子,虽然在 M 层尚有收容余地,而附加的电子則充填于 N 层。在电子数目很多的电子层中,电子之間互相排斥,这种情况,只有在核的正电荷显著增加时,才可能被抵銷。而且从电子排列在能量上应符合于最小这一个原則来考虑,实际上并未与以上的条件违背,而是因为同一的主量子数的电子之間,因其种类的不同,能量有若干差异的緣故。即电子的能量虽然主要决定于主量子数的大小,但同时也受副量子数 l 的控制。在 n 个主量子数中包含有 $0, 1, 2, \dots, (n-1)$, 合計 l 个副量子数。一般主量子数 n 以 $1, 2, 3$ 等来表示,而副量子数 l 以 $s(l=0)$, $p(l=1)$, $d(l=2)$ 及 $f(l=3)$ 等来表示。 s (sharp), p (principal), d (diffuse) 和 f (fundamental) 等表示电子光譜的状态。副量子数的記号一般附于主量子数的右下方。例如主量子数为 $4(n=4)$ 的电子,有 $l=0, l=1, l=2$ 及 $l=3$ 四个副量子数(四个能量准位),分別以 $4s, 4p, 4d$ 和 $4f$ 表示。

由于电子的能量一般决定于主量子数和副量子数,所以外层电子的能量順序不一定与主量子数的順序完全一致。例如鉀的 M 层 ($n=3$) 中,能量最大的 $3d$ 电子 ($l=2$) 与 N 层 ($n=4$) 中能量最小的 $4s$ 电子 ($l=0$), 假如仅仅根据主量子数来考虑的話, $3d$ 电子的能量應該比 $4s$ 电子小。但由于 $4s$ 电子的副量子数小,所以 $4s$ 电子的能量反而比 $3d$ 电子要小一些。結果最后的一个电子,虽然在 M 层尚有容納电子的余地而进入到 N 层。因此关于外层电子的配列,應該在記入主量子数的同时,也有必要記入副量子数。表 6 表示一部分元素外层电子的配列情况, $2(2l+1)$ 表示副量子数为 l 的电子层所能容納的电子的最大限度。

元素的化学性質,主要由最外电子层的电子所决定,称为原子价电子。即配列于內側的电子一方面受原子核的吸引,同时受外側电子的保护,不容易受外界的影响,只有在強力的冲击之下,才可能发生变动。配列于最外层的电子,則容易受外界的影响而发生解离,甚至移动至其他原子的电子层。所以原子的离子化及与其他原子結合的現象,主要是由于最外层电子的作用。最外层电子配列类似的元素,其化学