

内含光盘



化学元素周期表

(第二版)

使用指南

高胜利 陈三平 谢钢 编著



科学出版社

www.sciencep.com

《化学元素周期表》(第二版) 使用指南

高胜利 陈三平 谢 钢 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本《化学元素周期表》为双面编排。正面包含元素周期表的发明和远景规划、原子结构模型的建立和演变、元素性质的规律性以及几个与原子序数有关的图表等内容;背面用4种颜色表示4个区115种元素,并以元素为单位给出其27种常用的物理化学数据。修订后的第二版除保留已有特色、修订错误外,还增加一个“使用指南”和一张“使用指南”光盘。光盘中包含5方面内容:“使用指南”中的所有图、表和文献;按周期表索骥的每个元素的性质数据放大图;每个元素的应用简介;按族排列的元素的拉蒂麦尔图(Latimer diagram);“使用指南”中出现的科学家简介。

本表可作为高等院校和中学师生的学习工具,也可供科学研究、生产部门的科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学元素周期表/高胜利,陈三平,谢钢编著.—2版.—北京:科学出版社,2007

ISBN 978-7-03-019024-6

I. 化… II. ①高…②陈…③谢… III. 化学元素周期表 IV. O6-64

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第075741号

责任编辑:杨震 / 责任校对:刘小梅

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

天时彩色印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006年1月第一版 开本:787×1092 1/16

2007年6月第二版 印张:6 3/4 插页:1

2007年6月第三次印刷 字数:126 000

印数:10 001—20 000

定价:18.00元

(含化学元素周期表、使用指南、光盘)

(如有印装质量问题,我社负责调换〈双青〉)

第二版编者的话

自从1869年门捷列夫(D. I. Mendeleev)给出第一张元素周期表的100多年以来,已经出现了700多种不同形式的周期表,围绕这个主题的专著也不少。其目的只有一个:揭示化学元素性质的周期性及其实质,关联元素性质和原子结构的关系,深化周期表的研究和应用。“元素周期律和周期表”是大学化学的第一课。

为了适应教学的需要、普及化学教育,同时也为了更多的化学工作者的使用方便,我们新编了一张有特色的《化学元素周期表》。

初版《化学元素周期表》于2006年1月在科学出版社出版后两次印刷1万册,目前已销售一空。该表在销售期间长期位居化学类图书销售排行榜前茅,受到了广大化学工作者的喜爱。特别令我们感动的是两位中国科学院资深院士徐光宪教授、申泮文教授对初版《化学元素周期表》的厚爱。徐先生的评价为:“这是我见到过的最新、最好的周期表,包含的信息量最丰富。一定会被化学界同行所接受。”申先生的评价为:“西北大学化学系高胜利等编著的《化学元素周期表》是我国当前的一套信息资料最为丰富的化学教学工具。我对此表示欢迎和支持,学化学课的学生可以人手一册作为学习参考工具。建议修订再版。”申先生还很仔细地读了初版并提出了8条宝贵的修订意见,这些意见对修订再版起着指导作用。

为了感谢二位知名科学家、教育家的厚爱和科学出版社杨震先生的支持,我们对初版《化学元素周期表》进行了修订和扩充:

- (1) 确证一些相对原子质量的最新值和元素的发现年代;
- (2) 将周期表的所有附带图表按次序编号并增加图文;
- (3) 按内容调整一些图的位置,以显更加合理,主要表现在第1~3部分;
- (4) 更改个别错误,填补个别空白;
- (5) 增加了按图顺序编写的《化学元素周期表》(第二版)使用指南。

为了使内容更加符合历史原貌,在《化学元素周期表》(第二版)使用指南中参考了较多的有关书籍和文献,这里一并对这些参考文献的著作者表示感谢。当然,其中也不乏表明我们的一些观点和看法。也许正是这点方能吸引人们的眼球。

(6) 除了增加一个“使用指南”外,还附一张光盘与之配合使用。光盘中包括5方面内容:“指南”中的所有图、表和参考文献;按周期表索骥的每个元素的性质数据放大图;每个元素的应用简介;按族排列的元素的拉蒂麦尔图(Latimer diagram);以及“指南”中出现的科学家简介。

申先生在给本《化学元素周期表》审校者史启祯教授的信中说:“现在大家在教学中,普遍删繁就简,不大注意教学中的基本功。在化学学科大一教学中,教会学

生熟练运用元素周期表,就是一种基本功。”几十年的教学历程,使我们备感先生语重心长!愿我们能在拙作中学习到先生的敬业精神。

本“使用指南”是在全国首届教学名师、本《化学元素周期表》审校者史启祯教授的亲切关怀下完成的,并在书中直接使用了他主编的《无机化学与化学分析》(第二版,2005年由高等教育出版社出版的“面向21世纪课程教材”)中的一些内容,再次表示深深的感谢。

本《化学元素周期表》第一版是在西北大学教务处教学出版基金的资助下顺利出版的,第二版的出版又得到了西北大学化学基地出版基金的资助。这里一并表示感谢。

最后,愿能经常听到化学同仁的批评及同学们的建议,让我们继续深挖《化学元素周期表》中的宝贵财富!

编著者

Email:gaoshli@nwu.edn.cn

2007年春于西北大学紫藤园

目 录

1 元素周期表的发明和远景规划	1
1.1 门捷列夫为什么能够发现周期表	1
1.1.1 被发现的化学元素的逐渐增多——第一积累	1
1.1.2 相对原子质量测定技术的逐步发展——第二积累	3
1.1.3 相对原子质量与元素性质的初步联系——第三积累	8
1.1.4 门捷列夫之前的元素周期表——第四积累	9
1.2 元素周期系理论发展的几个重要里程碑	12
1.2.1 门捷列夫时代	12
1.2.2 周期表中的新家族——稀有气体	13
1.2.3 莫斯莱定律的发现——周期律实质的揭示	15
1.2.4 稀土元素的发现——周期表的进一步扩充	15
1.2.5 原子结构理论的建立——进一步揭示周期律的本质	17
1.2.6 放射性元素的发现和合成——周期律结构的深入认识	18
1.2.7 锕系后元素的合成——未来周期表到底有多大?	21
1.3 元素周期表的形式和美学价值	24
1.3.1 氢和氦到底应该放在周期表的什么地方?	24
1.3.2 各种形式的周期表	25
1.3.3 元素周期表族标法的改进	27
1.3.4 元素周期表的美学价值	28
2 原子结构模型的建立和演变	30
2.1 揭秘原子结构的几个重要的物理发现	30
2.1.1 1895年德国物理学家伦琴发现 X 射线	30
2.1.2 1896年贝克勒尔发现放射性	31
2.1.3 1886年德国物理学家戈德斯坦发现质子	34
2.1.4 1897年英国物理学家汤姆逊发现电子	35
2.1.5 1897年英国物理学家查德威克发现中子	37
2.1.6 亚原子粒子	39
2.2 原子结构模型	43
2.2.1 汤姆逊的原子结构模型	44

2.2.2	卢瑟福的原子结构模型	44
2.2.3	玻尔的氢原子结构模型	46
2.2.4	原子结构的波动力学模型	49
2.3	原子中电子的运动与量子数的关系	54
2.3.1	核外电子运动与量子数的关系	54
2.3.2	薛定谔方程的解	55
2.4	多电子原子轨道的能级图	59
2.4.1	介绍几种能级图	59
2.4.2	有关核外电子的排布和能级图的问题讨论	63
2.4.3	基态原子的核外电子排布	67
3	元素性质的规律性	70
3.1	随原子序数呈现周期性变化的参数	70
3.1.1	元素的原子半径和离子半径随原子序数的变化 ^[347~350]	70
3.1.2	元素的原子体积曲线	74
3.1.3	元素固态单质的密度所表现的周期性	75
3.1.4	元素单质的熔点随原子序数的变化	75
3.1.5	元素单质的沸点随原子序数的变化	76
3.1.6	电离能的对数与原子序数Z的关系	76
3.1.7	元素电子亲和能周期性变化的形象表示	79
3.1.8	元素电负性的周期性	79
3.2	元素周期表中的第二周期性 ^[72~74,435~455]	82
3.2.1	有关第二周期性的性质	83
3.2.2	原子模型的松紧规律	83
3.3	元素周期表中的区域性规律	85
4	几个与原子序数有关的图表	89
4.1	周期表在生产上的某些指导作用	89
4.2	周期表在分析化学中的某些应用 ^[489]	90
4.2.1	盐溶液的pH	90
4.2.2	离子的氧化还原电位	91
4.2.3	EDTA络合物的不稳定常数	91
4.2.4	氢氧化物沉淀的pH	92
4.2.5	矿物浮选与元素周期表	92
4.3	生物元素在周期表中的分布 ^[64,501~525]	93
4.3.1	化学元素与人体之间的关系	93

4.3.2	生物元素图谱与化学元素周期表间的关系	94
4.4	元素氢化物在周期表中的分布	97
4.5	周期表对一些科学研究课题的启示	98
4.5.1	离子液体的周期性变化规律及导向图 ^[530]	98
4.5.2	等电子分子周期系 ^[542~545]	99
4.5.3	共价键在元素周期表中的变化规律 ^[546]	99

1 元素周期表的发明和远景规划^[1~19]

1.1 门捷列夫为什么能够发现周期表

也许有人会认为,发现周期表没有什么奥妙吧?只要按相对原子质量大小把元素挨个排写下去不就成功了?事实不是这样的,发现绝非偶然。

1.1.1 被发现的化学元素的逐渐增多——第一积累

(1) 元素的起源^[20~22]

① 元素起源理论

元素起源(origin of the elements)是宇宙物质的形成和演化问题的一个组成部分。其理论是在元素宇宙丰度的测定、现代核结构理论和宇宙起源理论的基础上逐步完善起来的。

1948年,伽莫夫(G. Gamow)等提出了宇宙起源的大爆炸模型^[23,24],认为:原始宇宙是完全由中子组成的非常炽热、稠密的大火球。后来发生了宇宙“大爆炸”(explosive,光盘图1),宇宙开始膨胀并变冷,这时中子逐渐蜕变为质子和电子。两小时后,当温度下降到 $10^9 \sim 10^{10}$ K时,质子和电子结合成氘,氘又俘获中子经过 β 蜕变生成 ^3He , ^3He 又俘获中子生成 ^4He ,足以使大多数物质以H原子(89%)和He原子(11%)的形式存在了。在一定意义上说,从那时以后的变化倒不大(本周期表封图:元素的相对丰度(relative element abundance)是指该元素相对于 10^6 个Si原子的原子数。图中红线表示原子序数为偶数的元素,黄线表示原子序数为奇数的元素。显然,原子序数为偶数的元素比与之相邻的原子序数为奇数的元素更稳定),H和He至今仍是宇宙中丰度最大的元素。然而,核的变化在宇宙中产生了其他各种元素和不计其数的各种物质。

天文学家认为宇宙中的核素(nuclide)起源于核合成(nucleosynthesis),主要有两个阶段^[25]。一是上面提到的宇宙早期核合成过程,其主要产物是氢和氦(在天文学上将这两种元素称为轻元素),其他元素称为重元素;二是下面将提到的若干恒星核合成过程,它们是重元素形成的主要场所。

在元素起源和演化的各种假说中,另有“恒星内元素合成理论”一说,其中由布尔华基夫妇(E. M. Burbidge & G. R. Burbidge)、佛乐(W. A. Fowler)和花意耳(F. Hoyle)在1957年提出的、简称为 B^2FH 理论,能较好地解释元素的产生、演化和分布情况,是目前比较合理的科学假说。 B^2FH 理论认为元素是在恒星中生成的。恒星的演化过程中,发生各种核反应而分别生成大部分元素。其生成的先后

次序,已能大体符合元素周期表中元素的排列顺序。它能较好地解释元素宇宙丰度的有关观察事实^[26]。这正如宇宙物理学家评论的:“自从提出这一理论以来,由于观测结果的充实,恒星演化理论的大幅度进展,核反应知识的积累,以及使用大型电子计算机进行复杂的数值计算等等,恒星内元素合成理论已经发展到在一定程度上可以解释观测事实的阶段。”^[27]

② 比铁轻元素的核合成过程

该过程包括三种燃烧(combustion):

- 氢燃烧。终产物为 ${}^4\text{He}$ 。主要有两种方式:pp链和CNO循环。太阳内部以pp链为主(光盘图2)。

- 氦燃烧。两个 ${}^4\text{He}$ 核聚变成的 ${}^8\text{Be}$ 的原子核极不稳定,若在它衰变之前幸好与另外一个 ${}^4\text{He}$ 核融合,就能合成 ${}^{12}\text{C}$ 。这个过程又称为 3α 反应。因燃烧过程时间相对于氢燃烧而言较短,氦燃烧过程被称为氦闪。

- 更高级核燃烧。质量是太阳质量8倍以上的恒星可以依原子序数从小到大而燃烧,直至Si燃烧后形成Fe。一个可能的依次燃烧过程示于光盘表1。

③ 比铁重元素的核合成过程

当恒星中心合成铁族元素后,进一步的核聚变是吸热的;这必将破坏恒星的引力平衡。所以,类似于前面介绍的核燃烧方式合成比铁重核素是不可能的。在实际的大质量演化晚期的恒星内部,在温度上升到铁族元素核聚变之前所发生的电子俘获和光致核裂变等过程就已经导致中心的塌缩了。不过,由于恒星内部或超新星爆发时存在一定速度运动的质子和中子,当重核俘获这些质子或中子后还是能够合成比铁重的元素的。

其中,重元素合成机理可用光盘图3说明。由光盘图3可见,大多数稳定的重同位素是在s-过程(慢过程,slow time-scale process)中形成的,其特点是一个核俘获中子后经过 β 蜕变生成原子序数更高的核以后再俘获新的中子。俘获中子的速度慢于 β 蜕变速度。不能由s-过程生成的核则由r-过程(rapid time-scale process)和p-过程(proton capture process)合成。r-过程的特点是快速、连续俘获中子,生成的核还没有来得及 β 蜕变就又俘获了新的中子,直到生成失去俘获中子能力的极不稳定的核为止;p-过程是质子俘获过程。

(2) 化学元素概念的建立

关于元素的概念,即把元素看作是构成自然界中的一切的观点,早在远古时就已经产生了。如:我国战国末年的水、火、木、金、土“五行说”,古印度公元前7世纪~公元前6世纪的“地、水、火、风、空气”学说,西方13~14世纪的“水、气、火、土、水银、硫磺、盐”学说等,基本站在唯心主义立场上。之后,随着17世纪资产阶级民主

革命的胜利,自然领域的新学说也在逐步建立。

1661年,在波意耳(R. Boyle)的《怀疑派的化学家》一书中写道:“现在我把元素理解为……那些原始的或简单的,或者完全未混合的物质。这些物质不是由其他物质所构成,也不是相互形成的,而是直接构成称为完全混合的物体的组成部分,它们进入物体后最终也会分解。”这样,元素的概念就表现为物体分解的极限。对此,恩格斯给予了高度的评价:“波意耳把化学确立为科学。”

(3) 元素的发现

化学元素的发现是逐步积累的,既伴随着人类的进化、工业革命,又伴随着技术革命、物理学的发展。例如早期矿石分析、药物化学、电解法产生、分光镜的使用,化学基本定律的建立:“化学计量学(stoichiometry)”的最早尝试——酸碱当量定律(law of acid-base equivalent proportions)、定组成定律(law of definite composition)、倍比定律(law of multiple proportions)以及道尔顿的化学原子论(the theory of chemical atom)。

被发现的化学元素的逐步增多,一方面“丰富着”化学研究的内容,另一方面又使化学初显“杂乱”。可以说被发现的化学元素的逐渐增多是周期表发现的第一积累。

门捷列夫周期表出现前已发现的63种化学元素列入光盘表2。

1.1.2 相对原子质量测定技术的逐步发展——第二积累

(1) 相对原子质量的概念^[28]

核素或天然元素的相对原子质量(relative atomic mass),符号为 A_r ,定义为:元素的平均原子质量与核素 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 的比值。

数学表达式为

$$\begin{aligned} A_r(X) &= \frac{m_a(X)}{m_a(^{12}\text{C})/12} \\ &= 12 m_a(X)/m_a(^{12}\text{C}) \\ &= 12r(X) \end{aligned}$$

式中: $m_a(X)$ 为核素或“天然”元素X的原子质量; $m_a(^{12}\text{C})$ 为核素 ^{12}C 的原子质量; $r(X)$ 为原子质量比, $r(X)=m_a(X)/m_a(^{12}\text{C})$,可用质谱法准确测量。例如:

$$A_r(\text{Cl})=35.453; A_r(\text{O})=15.9994; A_r(^{12}\text{C})=12 \text{ (准确值)}$$

天然元素的相对原子质量 A_r 并非固定不变的,它取决于原料的来源和处理方法。如果元素具有天然同位素组成,则 m_a 应表示为 (m_a) 。 (m_a) 代表平均原子质量,即元素的相对原子质量取决于该元素的同位素。

新的相对原子质量由国际相对原子质量委员会(ICAVV)测定并报告,由国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)大会宣布,并在其会刊 *Pure Appl. Chem.* 上公布。最近一次对相对原子质量的修正是 2005 年 8 月 10~11 日在北京召开的第 43 届 IUPAC 大会上宣布的,其中包括 Al、Bi、Cs、Co、Au、La、Mn、Nd、P、Pt、Sm、Sc、Na、Ta、Tb、Th 等 16 种(见 *Pure Appl. Chem.* 2006, 78(11):2051~2066)。本周期表的相对原子质量录自 1997 年国际相对原子质量表(见 *Pure Appl. Chem.* 1998, 70(1):237~257),并修正了 Zn、Kr、Mo、Dy(见 *Pure Appl. Chem.* 2003, 75(8):1107~1122)和前述 16 种。打开网页 <http://www.webelements.com> 会看到一些最新的有关消息。

(2) 相对原子质量测定的演变

① 道尔顿是相对原子质量测定的第一人

1803 年道尔顿(J. Dalton) 提出原子论,其核心是一种元素的原子具有一定的质量和不同元素的原子按一定简单数目比组成化合物。道尔顿选择最轻的氢原子作为相对原子质量的基准,确定氢的相对原子质量为 1 作为比较其他各元素相对原子质量的基准,计算了一些元素的相对原子质量(光盘表 3)。为了区分这些各不相同的原子,道尔顿制定了一套元素的符号表。从此道尔顿成名了,他被吸收为英国皇家学会会员,英国政府授予他皇家学会金质奖章,柏林科学院授予他名誉院士,法国科学院授予他通讯院士。

遗憾的是,道尔顿的工作只是计算而没有测定,当时还没有分子的概念,确定化合物的组成没有什么依据,加上过于主观、随意和武断,使得许多化合物复杂原子的组成弄错了,计算的相对原子质量错了。尽管如此,这一学说仍是伟大的创造和发明:它不自觉地运用了量转化为质的规律,说明了“杂乱”的化学现象和已建立的各种化学定律间的内在联系(尽管不完全),从而打击了当时科学界形而上学机械论的自然观,成为物质结构建立和发展的基础,因而这一学说的提出立刻得到当时化学界的普遍重视,为广大化学工作者找到了正确的前进方向。1808 年道尔顿发表了几经修改的原子符号和相对原子质量数据(光盘图 4)。

② 1813~1818 年贝采里乌斯对相对原子质量的测定

当道尔顿的工作在欧洲引起很大震动时,贝采里乌斯(J. J. Berzelius)说:“我很快就相信道尔顿的数字缺乏为实验应用他的学说所必需的精确性。我明白了,首先应当以最大精确度测出尽可能多的元素的相对原子质量……不这样,化学理论望眼欲穿的光明白昼就不会紧跟着它的朝霞而出现。”他有保留地采用当时法国化学家盖·吕萨克(J. L. Gay Lussac)发现的气体体积比定律:“在同温同压下,同体积的各种气体中含有相同数目的原子”,给相对原子质量的测定以重要突破。他将氧的相对原子质量定位为 100,并以此为基准分析了 2000 多种化合物和矿物,为计算相对原子质

量和论述其他学说提供了丰富的科学实验数据。1814年他发表了第一个相对原子质量表,列出了41种元素的相对原子质量。及至1818年,他分析的数据更加丰富、精确,元素的数目增到47个(光盘表4)。但由于他运算相对原子质量的原则并未改变,因此大部分相对原子质量与今天相比仍高出一倍甚至几倍。

另外,贝采里乌斯是最早采用字母为化学元素符号的人,他以每种元素的拉丁文名称的开头字母作为元素符号。他曾说:“过去化学也经常采用各种符号,但到目前为止,它带来的好处有限。……化学符号应该用字母表示,以便书写容易,并且消除书刊印刷中的困难。”他还制定了化学式和化学方程式来表达化合物的组成和化学反应的内容。

③ 阿伏伽德罗在测定相对原子质量中的贡献

阿伏伽德罗(A. Avogadro)是第一个认识到物质由分子组成、分子由原子组成的人。他的分子假说奠定了原子-分子论的基础,推动了物理学、化学的发展,对近代科学产生了深远的影响。

阿伏伽德罗于1811年发表了题为《原子相对质量的测定方法及原子进入化合物时数目之比的测定》的论文,以盖·吕萨克气体化合体积比实验为基础,进行了合理的假设和推理,首先引入了“分子”概念,并把它与原子概念相区别,指出原子是参加化学反应的最小粒子,分子是能独立存在的最小粒子。单质的分子是由相同元素的原子组成的,化合物的分子则由不同元素的原子所组成。明确指出:“必须承认,气态物质的体积和组成气态物质的简单分子或复合分子的数目之间也存在着非常简单的关系。把它们联系起来的一个、甚至是唯一容许的假设,是相同体积中所有气体的分子数目相等”。这样就可以使气体的相对原子质量、相对分子质量以及分子组成的测定与物理学、化学上已获得的定律完全一致。阿伏伽德罗的这一假说,后来被称为阿伏伽德罗定律(law of Avogadro)。

阿伏伽德罗还根据他的这条定律详细研究了测定相对分子质量和相对原子质量的方法,但他的方法长期不为人们所接受,这是由于当时科学界还不能区分分子和原子,分子假说很难被人理解,再加上当时的化学权威们拒绝接受分子假说的观点,致使他的假说默默无闻地被搁置了半个世纪之久,这无疑是科学史上的一大遗憾。直到1860年,意大利化学家康尼扎罗(S. Cannizzaro)在一次国际化学会议上慷慨陈词,声言他的本国人阿伏伽德罗在半个世纪以前已经解决了确定相对原子质量的问题。康尼扎罗以充分的论据、清晰的条理、易懂的方法,很快使大多数化学家相信阿伏伽德罗的学说是普遍正确的。但这时阿伏伽德罗已经在几年前默默地死去了,没能亲眼看到自己学说的胜利。

④ 杜隆-培蒂的原子热容定律及他们对相对原子质量的修正

1819年杜隆(P. L. Dulong)与培蒂(A. T. Petit)发表固态单质的比热容定律

(law of specific capacity)(后称杜隆-培蒂定律):大部分固态单质的比热容与各自的相对原子质量的乘积,几乎都相等,近似为一常数。此定律被用于修正贝采里乌斯测定的相对原子质量值。1820年培蒂死后,杜隆继续研究比热容,1829年发表研究结果:在相同的温度、压力、体积条件下,各种气体当突然受到压缩和膨胀时,如果它们的体积变化相同,则其吸收和放出的能量相同。

杜隆和培蒂认为:若以氧的相对原子质量为1,该常数为0.38;若以氧=16为基准,这一常数约为6.4,称其为“原子热容”(atomic heat),并以此对贝采里乌斯于1818年的许多相对原子质量进行了大胆的修正(光盘表5)。其实,这一定律不限于它可以确定一般金属的相对原子质量,更可以测定那些没有挥发性化合物的金属元素,例如钠、钾等的相对原子质量。因为这类元素的相对原子质量即使后来用康尼扎罗发明的蒸气密度法(steam-density method)也测不准。1828年后的确就是用原子热容定律来确定的(光盘表6)。

应该指出,杜隆-培蒂定律有局限性,用其测定的相对原子质量只是近似值。这是因为除了技术问题引起的些微误差以外,关键是固态物质的比热容是温度的函数,气体元素的比热容又随压力而不同。

⑤ 同晶定律的发现及其在相对原子质量测定中的应用

虽然对此问题的研究早有所述,但是,真正的发现人是德国科学家米希尔里希(E. E. Mitscherlich)。1818年时,他正从事酸式磷酸钾(KH_2PO_4)与酸式砷酸钾(KH_2AsO_4)的研究,发现这两种盐有相同的结晶形状。他指出:“这两种盐是由相同数目的原子所组成,……彼此相异之处只不过是在一个酸基中是磷原子,在另一个酸基中是砷原子,两种盐的晶形是完全相同的。”后来,他在做了其他类似的实验后,提出了这样的见解:“同数目的原子若以相同的格局相结合,其结晶形状则相同。原子的化学性质对结晶形状不是起决定性作用的。但晶形却为原子的数目和结合的样式(布局)所支配;反之,若两种化合物的晶形完全相同,那么两种化合物中的原子数目与格局大概也相同。”贝采里乌斯和米希尔里希师生俩很快就把同晶定律应用于相对原子质量的修正与测定。经过校正,1826年贝采里乌斯确定下来的相对原子质量值(光盘表3)绝大部分与杜隆-培蒂的确定值相一致了。

⑥ 杜马根据蒸气密度测定相对原子质量

法国化学家杜马(J. B. A. Dumas)首先利用阿伏伽德罗的原理发明了简便的蒸气密度测定法,用以测定挥发性物质的相对分子质量。他是阿伏伽德罗的知音,却又同时接受了阿伏伽德罗学说的不确切部分,因而用蒸气密度法测定的磷、硫、砷、汞的相对原子质量是贝采里乌斯1826年测定值的2倍、3倍或一半(光盘表7)。1828年他又公布了一次相对原子质量(光盘表8),但仍有错误。连他自己

都说：“通过蒸气密度测定相对原子质量是不可靠的。”

⑦ 康尼扎罗论证原子-分子学说

1855年,鉴于当时化学理论上的混乱及原子学说的危机,包括对相对原子质量测定的困境,康尼扎罗重读阿伏伽德罗的论文,重新宣传阿伏伽德罗的原理和观点,把当时合理的理论和学说用来支持阿伏伽德罗的假设,正确地测定了一些纯物质的相对分子质量(光盘表9),并在此基础上,结合化学分析结果,提出了一个合理的确定相对原子质量的方案:“因为一个分子中所含各种原子的数目必然都是整数1、2或3……,因此在质量等于相对分子质量值(1mol)的某物质中某元素的质量一定是其相对原子质量的整倍数;如果我们考察一系列(当然越多把握越大)含某一元素的化合物,其中几乎必然可以有一种或几种分子中只含1mol的该元素。那么,显然在一系列该元素质量值(相对分子质量与该元素百分比含量之乘积)当中那个最小值即为该元素的大约相对原子质量。”光盘表10为康尼扎罗所测碳的相对原子质量。

我国著名化学家傅鹰说过:“没有可靠的相对原子质量,就不可能有可靠的分子式,就不可能了解化学反应的意义,就不可能有门捷列夫的周期表。”

(3) 精确测定相对原子质量的历史

① 斯达最早精确测定

1857~1882年间,比利时的斯达(J. S. Stas)在化学家们初期测定相对原子质量的基础上,把天平的灵敏度提高到0.03mg,并于1860年建议采用氧的相对原子质量等于16作为测定相对原子质量的基准(在化学上沿用了100年!),并测定了多种元素的相对原子质量,其精度可达小数点后4位数字。

② 理查兹的测定获得诺贝尔化学奖

美国哈佛大学化学家理查兹(T. W. Richards)从1904年起在斯达测定的基础上再次提高测定的精度,获得的相对原子质量和现代相对原子质量十分接近,因而获得1914年诺贝尔化学奖。

③ 相对原子质量基准的演变

1803年,道尔顿,以氢的相对原子质量=1为基准;

1814年,贝采里乌斯,以氧的相对原子质量=100为基准;

1860年,斯达,以氧的相对原子质量=16为基准;

1929年,化学界仍以天然氧的相对原子质量=16为基准,物理学界以 ^{16}O 的相对原子质量=16为基准;

1959年,在慕尼黑召开的国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)上决定采用德

国著名质谱学家马陶赫(J. Mattauoh, 1895~1976)的建议,采用 ^{12}C 的相对原子质量=12.0000为基准,并提交国际纯粹和应用物理联合会(IUPAP)考虑。

1960年,国际纯粹和应用物理联合会(IUPAP)接受这一建议。

1961年,国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)正式通过新标准。

1979年,国际相对原子质量委员会(ICAVV)提出新定义:一种元素的相对原子质量是“该元素 1mol 质量对同位素 ^{12}C 1/12 的比值”。即相对原子质量的真实涵义是元素的相对原子质量,元素的平均相对原子质量是元素各核素的相对原子质量与其百分含量(丰度)乘积的加和。

光盘表 11 为相对原子质量新旧基准换算表。

④ 我国科学家对相对原子质量测定的贡献

1937年,我国化学家梁树权用化学方法测得铁的相对原子质量为 55.851,被 1940 年国际相对原子质量表采用。1983 年,我国化学家张青莲选任国际相对原子质量委员会委员。张青莲教授等人分别于 1991、1993、1995 年精确测定的钨、铍、铈、铀、铯、钇、锆的相对原子质量均经上述委员会采用为国际新数值。其中锆的相对原子质量 72.64 ± 0.01 取代了旧值 72.61 ± 0.02 。

1.1.3 相对原子质量与元素性质的初步联系——第三积累

(1) 初步的探索

1819年,德国耶拿大学化学教授德贝莱纳(J. W. Döbereiner, 1780~1849)首先注意到性质相似的三个元素钙、锶、钡的氧化物的“相对原子质量”之间的关系,指出氧化锶的相对原子质量接近于氧化钙和氧化钡的“相对原子质量”的平均值。到 1829 年,当时已知的元素有 54 种,他进一步扩大了“三分组”。

1850年,德国药物学家培顿科弗(M. J. von Pettenkofer, 1818~1901)认为相似元素组中不应限于三种元素,例如氧、硫、硒、碲也是一个相似元素组。他又说过:各元素的相对原子质量之差常为 8 或 8 的倍数。

1853年,英国化学家格拉斯顿(J. H. Gladstone, 1827~1902)提出性质相似的同族元素在相对原子质量方面有三种不同的类型:除三元素组型外,还有一类是它们的相对原子质量几乎相等;另一类是它们的相对原子质量彼此成一定倍数。

1854年,美国科学家库克(J. P. Cook, 1827~1894)把元素分为六系。

1857年,英国化学家欧德林(W. Odling, 1829~1921)把元素分为 13 类。

1859年,法国化学家杜马(J. B. A. Dumas, 1840~1884)因发现同系的有机物相对分子质量间有一个公差,于是他联想到性质相似的元素也可作为同系元素,而它们的相对原子质量也有类似的关系。

(2) 重要意义

显然,由于那时化学元素未被充分发现,各种元素的性质也未得到充分研究,相对原子质量也未及时得到精确测定,我们会觉得上面的分类科学性不足。但是,这些研究已触及到揭示元素的相对原子质量与性质之间的关联,已有由表及里的意思,已是周期表发现的前奏。

1.1.4 门捷列夫之前的元素周期表——第四积累

(1) 初步的尝试

① 尚古多的“螺旋图”——揭示周期律迈出的第一步

1862年法国矿物学教授尚古多(B. de Chancourtios)提出了关于元素性质就是数的变化的论点,创造了一个“螺旋图”。他将62个元素按相对原子质量的大小循序标记在绕着圆柱体向下的螺旋线上,发现某些性质相似的元素都出现在同一条垂直母线上,如Li-Na-K等(光盘图5)。于是他提出元素性质有周期性重复出现的规律。但是,客观上构成性质相似的一组元素之间的相对原子质量差值并非总是等于16,所以图上反映出一些性质迥然不同的元素,例如S和Ti、K和Mn,都跑到同一垂线上去了(光盘图6)。

虽然,由于某些原因尚古多的“螺旋图”在周期律的发现史上没有起到应有的作用,但是从认识论的发展看,他第一个发现元素和相对原子质量之间存在内在关系,并且初步意识到元素性质的周期性。应该说,他向揭示周期律迈出了有力的第一步。

② 欧德林的“元素表”——揭示周期律又进了一步

1864年,欧德林进一步修改了他在1857年发表过的以当量为基础的“元素表”,并以“相对原子质量和元素符号”为标题重新发表(光盘表12)。该表基本按相对原子质量顺序排列元素,只对碘和碲未顾及其相对原子质量而按性质排列,并在适当地方留下空格,也部分地发现元素性质出现周期性变化的规律,他曾说过:无疑,在表中所出现的某种算术上的关系可能纯属偶然,但总体来说,这种关系在很多方面清楚地表明,它可能依赖于某一迄今尚不知道的规律。从形式上看,比螺旋线图又进了一步。但是,表中错误不少:错误地将Li、Na、K、Rb、Cs分别放在了三个横列里,全表列入47种元素,也未对表作实质性解释。

③ 迈耶尔的“六元素表”——揭示周期律再进一步

同年,德国化学家迈耶尔(J. L. Meyer)提出了按相对原子质量的顺序排列元素的“六元素表”(光盘表13),他明确指出:在相对原子质量的数值上具有一种规律,这是无疑的。