

周期表与分析化学

日本分析化学会 编

邵俊杰 译

人民教育出版社

周期表与分析化学

日本分析化学会编

邵俊杰译

内 容 简 介

本书系统地阐述了周期表及其与分析化学的关系。书中从周期表的历史、周期性、原子结构与周期表,到离子晶体、对称性及其在键理论中的应用、晶体场理论及其在电子光谱中的应用,都分别作了论述。另外,介绍了元素的各种分类方法,并按周期表分类分述了各族的每个元素。最后,还涉及到与分析化学关系密切的化合物的结构。

本书对有关专业的高等院校师生和化学工作者均有参考价值。

日本分析化学会编
周期表と分析化学
丸善株式会社
1975

周期表与分析化学
邵俊杰 译

周期表与分析化学
日本分析化学会编
邵俊杰 译

*

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
河南第一新华印刷厂印装

*

开本787×1092 1/16 印张25 字数560,000
1981年8月第1版 1982年9月第1次印刷
印数00,001—15,000
书号13012·0641 定价2.65元

序

圣经中把上帝的教义比作黄金。那末，如何分辨含杂质的金和纯金呢？而且，如何从不纯的金制得纯金呢？化学分析具有悠久的历史。不过，在黄金中含有哪些杂质呢？一般认为含有银，含有铜。如果是这样的话，我们就要依靠周期表。当着手进行尚无分析经验的元素分析时，无论是谁都将想到周期表。但是，各种元素的分析化学性质，往往与周期表中上下左右元素的性质之间有相当大的差异。象锆与铅、铌与钽这类性质相似的元素是难以分析的，即便性质不大相似的元素也不能依赖周期表。基于这一想法，承担了“周期表与分析化学——无机化学与分析化学”一书的编辑任务。

当阅读早期的无机化学书籍时，会发现所述的各个元素的内容，几乎都是分析化学方面的性质。本书将是一部反映近代水平的无机化学书籍。第一章——周期表的历史是植村琢先生的杰作。以下，原子结构与周期表、离子晶体、分子的对称与键等章节不仅是分析化学的基础，而且是整个化学领域的基础。这些内容将有益于研究工作者、大学生等。

第七章的分类和分论，“作为周期表各族的分析化学讲义，请将各族的内容作为分析化学性质的基础进行讲授”。那末，希望在各族的元素中，详细地叙述各方面的情况。因此，在有的章节中，详述了元素在自然界存在的情况；有的章节进行了历史的回顾；还有的章节详述了络盐的化学，至使本书具有百花齐放的特色。

感谢对本书供稿的诸位作者。决定编辑本书始于1969年，大部分稿件是在一、二年内完成的。由于迟迟未出版，至使诸位作者感到迷惑不解，在此表示歉意。

对日本分析化学会分析化学大系编辑委员会石橋雅義委员长、奥野久輝执行委员长的鼓励表示感谢！感谢参与编辑工作的东京教育大学理学院化学系分析化学教研室的诸位先生，特别是富田功副教授。而且，对于完成本书付出了辛勤劳动的丸善股份有限公司出版部的各位深致谢忱！

拜读了这些高水平的稿件之后，作者们的渊博学识使我久久不能忘怀。最后，当我翻阅一页页的校样时，这本书给我增添的知识使我感到无穷的乐趣。

1975年4月

長島弘三

责任编辑委员和执笔人

责任编辑委员

長島弘三 东京教育大学理学部教授 理学博士

执笔人

石森達二郎 立教大学理学部教授 理学博士
植村 琢 东京工业大学名誉教授 理学博士
内海 喻 日本大学理工学部教授 理学博士
大竹三郎 相模工业大学教授
河合貞吉 东京牙科大学教授 理学博士
川瀬 晃 通商产业省工业技术院东京工业试验所第1部 工学博士
木村 幹 青山学院大学理工学部教授 理学博士
久保彰治 东京大学基础学部教授 农学博士
近藤幸夫 立教大学理学部教授 理学博士
齋藤一夫 东北大学理学部教授 理学博士
齋藤喜彦 东京大学物性研究所教授 理学博士
佐野博敏 东京都立大学理学部教授 理学博士
柴田村治 金沢大学理学部教授 理学博士
杉谷嘉則 东京教育大学理学部 理学博士
富田 功 东京教育大学理学部副教授 理学博士
長島弘上 东京教育大学理学部教授 理学博士
中原勝儼 立教大学理学部教授 理学博士
松尾禎士 东京工业大学理学部副教授 理学博士
三木瑛一 立教大学理学部副教授 理学博士
水池 敦 名古屋大学工学部教授 工学博士
水町邦彦 立教大学理学部教授 理学博士
矢野良子 东京教育大学理学部
綿拔邦彦 东京大学基础学部副教授 理学博士

(以上按五十音順)

目 录

第一章 周期表的历史	1
1.1 迈尔的周期表	2
1.2 门捷列夫的周期律和周期表	4
1.3 各种形式的周期表	9
1.4 长周期型周期表	13
1.5 按原子结构排列的周期表	14
第二章 周期性	20
2.1 具有周期性的性质	20
2.1.1 单质的晶体结构	20
2.1.2 原子半径和离子半径	21
2.1.3 原子体积	23
2.1.4 密度	23
2.1.5 沸点和气化热	25
2.1.6 熔点和熔化热	26
2.1.7 电离势	27
2.1.8 电负性	31
2.1.9 元素的氧化态	32
2.2 二次周期性	33
2.2.1 周族性与二次周期性	33
2.2.2 周期表与二次周期性	36
第三章 原子结构与周期表	41
3.1 原子光谱与波尔模型	41
3.2 碱金属元素的原子光谱	42
3.3 量子力学的轨道——轨函数	44
3.4 电子自旋与泡利不相容原理	48
3.5 罗素——桑德斯偶合与洪特规则	50
3.6 电子排布的周期性	52
3.7 元素的性质与原子结构	57
3.7.1 原子体积、原子半径和离子半径	58
3.7.2 电离势	58
3.7.3 电子亲合势	59
3.7.4 电负性与金属、非金属性	60
3.7.5 化学键的类型与性质	60
3.7.6 元素的原子价	61
3.7.7 化学反应性	62
3.7.8 周期表中元素之间性质的类似性	62
第四章 离子晶体	63
4.1 前言	63

4.2 球的聚集状态	63
4.3 离子晶体的典型结构	65
4.3.1 AB型化合物	65
4.3.2 AB ₂ 型化合物	68
4.3.3 多原子的离子晶体的结构	69
4.4 离子晶体的特性	69
4.5 离子晶体的能量	69
4.6 波恩-哈伯环	70
4.7 离子半径	71
4.8 离子半径比与配位数	73
4.9 离子键的强度	73
4.10 离子的电子排布及其稳定性	74
4.11 鲍林规则	75
4.12 缺陷结构	75
4.13 离子晶体的溶解度	76
第五章 对称性及其在键理论中的应用	80
5.1 前言	80
5.2 对称要素与对称操作	80
5.3 分子的点群	82
5.4 对称操作与群	81
5.5 群的表现	85
5.6 本征值表	88
5.7 轨道的对称性	90
5.8 直积	92
5.9 杂化轨道的组合方法	93
5.9.1 轨道的选择	93
5.9.2 杂化轨函数	94
5.10 分子轨道的组合	96
5.11 分子振动	98
第六章 晶体场理论及其在电子光谱中的应用	100
6.1 前言	100
6.2 原子轨道的表示	100
6.3 自由离子的项符号	102
6.4 由晶体场引起的项分裂	104
6.4.1 自由离子的项分裂	104
6.4.2 排布项的分裂	106

6.5	晶体场理论的构成	108	7.5.5	氧化还原电势	167
6.6	电子吸收光谱	115	7.5.6	硅酸和硅胶	167
6.6.1	选择律	115	7.5.7	锗、锡、铅金属的反应性	168
6.6.2	水络合物的电子光谱	117	7.5.8	水溶液中的锗、锡、铅的化学形态	168
第七章	分论	121	7.6	氮族元素	169
7.1	元素的分类	121	7.6.1	电子排布和电离势	169
7.1.1	按周期表的元素分类	121	7.6.2	发现	170
7.1.2	典型元素和过渡元素	122	7.6.3	存在和分布	171
7.1.3	金属元素和非金属元素	122	7.6.4	一般的性质	172
7.1.4	定性分析中的元素分类	124	7.6.5	氧化态	174
7.1.5	按自然界存在状态进行的元素分类	125	7.6.6	分析化学的性质和特点	177
7.1.6	软酸和硬酸	126	7.7	氧族元素	179
7.2	氢和碱金属元素	130	7.7.1	电子排布、电离势和电负性	179
7.2.1	发现的历史	130	7.7.2	发现	180
7.2.2	电子排布	132	7.7.3	存在和分布	181
7.2.3	氧化电势	133	7.7.4	一般的性质	183
7.2.4	原子、离子的大小	134	7.7.5	氧化态	186
7.2.5	磁性质	134	7.7.6	分析化学的性质	189
7.2.6	光吸收和发光	134	7.8	卤素元素	190
7.2.7	氧化态	135	7.8.1	卤素元素的原子结构与化学性质	190
7.2.8	分析化学的通性	135	7.8.2	卤素元素的分析化学特征	192
7.3	碱土金属元素	138	7.8.3	氟	194
7.3.1	发现的历史	139	7.8.4	氯	196
7.3.2	存在	139	7.8.5	溴	198
7.3.3	电子排布	139	7.8.6	碘	200
7.3.4	氧化电势	140	7.8.7	砷	202
7.3.5	原子、离子的大小和电离势	140	7.9	稀有气体元素	202
7.3.6	磁性质	141	7.9.1	稀有气体的发现史与周期律	202
7.3.7	光吸收和发光	141	7.9.2	稀有气体的分离和分析方法	205
7.3.8	氧化态	142	7.9.3	稀有气体的存在和分布	208
7.3.9	分析化学的通性	143	7.9.4	稀有气体化学	210
7.4	硼族元素	146	7.10	稀土金属元素	218
7.4.1	电子排布和一般性质	146	7.10.1	发现的历史	219
7.4.2	硼	148	7.10.2	电子排布	223
7.4.3	铝	150	7.10.3	氧化态	225
7.4.4	镓	153	7.10.4	原子、离子的大小	226
7.4.5	铟	156	7.10.5	磁性质	228
7.4.6	铊	158	7.10.6	光吸收	229
7.5	碳族元素	160	7.10.7	氧化态	231
7.5.1	存在和出产	160	7.10.8	分析化学的通性	233
7.5.2	碳族元素的性质	162	7.10.9	镧系元素络合物的特征	235
7.5.3	碳族元素的同素异形体	162	7.11	铜系元素	238
7.5.4	碳及其化合物	164	7.11.1	周期表的变革	238

7·11·2	钢系元素的电子结构	242
7·11·3	氧化态	243
7·11·4	金属的状态	246
7·11·5	固体化合物和离子半径	247
7·11·6	溶液中的行为	249
7·11·7	分论	251
7·12	钛族元素	257
7·12·1	名称的由来和发现的历史	257
7·12·2	出产和地球化学	259
7·12·3	化合物和通性	260
7·13	钒族元素	263
7·13·1	名称的由来和发现的历史	263
7·13·2	出产和地球化学	264
7·13·3	化合物和通性	266
7·14	铬族元素	270
7·14·1	存在和出产	270
7·14·2	铬族元素的性质	271
7·14·3	氧化还原电势	271
7·14·4	金属的反应性	272
7·14·5	水溶液中铬的化学形态	273
7·14·6	水溶液中钼、钨的化学形态	274
7·14·7	同多酸和杂多酸	275
7·15	锰族元素	276
7·15·1	发现的历史	276
7·15·2	原料和出产	277
7·15·3	单质的性质	277
7·15·4	电子排布和氧化态	279
7·15·5	分析化学的通性	280
7·16	铁族元素	283
7·16·1	发现的历史	284
7·16·2	原料和出产	285
7·16·3	单质的性质	285
7·16·4	电子排布、氧化态和络合物	286
7·16·5	分析化学的通性	287
7·17	轻铂族元素	290
7·17·1	轻铂族元素的发现	290
7·17·2	出产和萃取分离	290
7·17·3	金属	291
7·17·4	轻铂族元素的化学性质	292
7·17·5	轻铂族元素的氧化物和卤化物	293
7·17·6	钌络合物	294
7·17·7	铑络合物	297
7·17·8	钯络合物	300
7·18	重铂族元素	302

7·18·1	钨	302
7·18·2	铼	306
7·18·3	铂	308
7·19	铜族元素	314
7·19·1	出产	314
7·19·2	铜族元素的一般性质	314
7·19·3	氧化还原电势	315
7·19·4	金属	315
7·19·5	氧化态+1	319
7·19·6	氧化态+2	320
7·19·7	氧化态+3	321
7·19·8	沉淀反应	322
7·19·9	显色反应	322
7·19·10	液-液萃取	323
7·19·11	离子交换	323
7·20	锌族元素	323
7·20·1	出产	323
7·20·2	锌族元素的一般性质	323
7·20·3	氧化还原电势	324
7·20·4	金属	324
7·20·5	氧化态+1	326
7·20·6	氧化态+2	328
7·20·7	沉淀反应	328
7·20·8	显色反应	328
7·20·9	液-液萃取	328
7·20·10	离子交换	329

第八章 与分析化学关系密切的化

化合物的结构	330
8·1 卤化物	330
8·2 硫化物	332
8·3 氧化物	335
8·4 氰化物、亚铁氰化物和铁氰化物	337
8·5 氯铂酸盐	339
8·6 草酸盐	340
8·7 磷酸盐	341
8·7·1 一磷酸盐	341
8·7·2 焦磷酸盐	343
8·7·3 三磷酸盐	344
8·7·4 多磷酸盐	344
8·7·5 环状磷酸盐	344
8·7·6 网状磷酸盐	345
8·8 碳酸盐	345
8·9 EDTA 螯合物的结构	346

8.9.1 前言	346
8.9.2 金属-EDTA 络合物的晶体学的 各种数值	347
8.9.3 结构分论	347
8.10 双丁二酮肟络镍(II)的结构	358
8.11 8-羟基喹啉盐	359
8.11.1 8-羟基喹啉	359
8.11.2 锌的 8-羟基喹啉盐	360
8.11.3 铜的 8-羟基喹啉盐	360
8.11.4 复杂的 8-羟基喹啉络盐	362
8.11.5 2价金属的 8-羟基喹啉盐的溶 解性和晶格能	363

8.12 双硫脲盐	363
8.12.1 双硫脲	363
8.12.2 镍(II)、铜(II)和汞(II)的双 硫脲盐的晶体结构	364
8.13 稀土元素的氧化物	366
8.13.1 稀土元素的晶型	366
8.13.2 氧化铈(IV)-氧化铈(III)、氧 化镨(IV)-氧化镨(III)、氧化 铽(IV)-氧化铽(III)的系统	368

附 表 离子半径	371
索 引	379

第一章 周期表的历史^{†,1)}

关于周期表的历史,当然要概述周期表出现的经过。元素是陆续发现的,数目也是逐渐增加的。与此同时,人们就产生了对这些元素进行分类的要求。因此,必须考虑如何分类的问题。目前,通常采用的周期表,是以俄国门捷列夫(Mendeleev 1834~1907 年)1869 年发表的为基础,而后加以改进的周期表。这里,首先来谈一谈在此以前的情况。

应该提出的有:德国耶拿的化学教授德贝赖纳(Johann Wolfgang Döbereiner, 1780~1849 年),法国巴黎矿山学校的地质学教授尚库尔图瓦斯(Alexandre-Emile Beguer de Chancourtois, 1820~1886 年),英国伦敦女子医科学学校的化学教授纽兰兹(John Alexander Reina Newlands, 1837~1898 年)。

1817 年,德贝赖纳发现,钙、锶、钡这三个元素,在原子量之间有一定的数值关系,将这三个元素称之为“三素组”(triad),再进一步预言,溴的原子量接近于氯和碘的原子量的平均值。此事后由伯齐利乌斯(Jöns Jacob Berzelius, 1779~1848 年)所证实。他于 1829 年进一步扩大这种研究,将锂、钠、钾,硫、硒、碲等作为“三素组”对待,这引起了许多化学家的兴趣,因此,元素的原子量的意义引起了人们的注意。

1862 年,尚库尔图瓦斯提出了一种地螺旋(telluric helix)的方案。据他的想法,在一个直圆柱的表面,与圆柱的轴成 45° 的斜线上,按原子量的比例,将元素排列在上面,各个元素在圆柱上形成一种螺旋形状。这称之为地螺旋,根据这样一个表,碱金属或卤素这一类性质相似的元素的位置,都在一条垂直线上。他制成石版印刷的模型,发表于法国科学院。对于地质工作者来说,这一发明感到特别亲切,但是,化学工作者却不怎么感兴趣。因此,对于前人的这一项工作,没有作出正确的评价,很久以来一直被埋没。然而,这是卓越的立体形式的发明(图 1.1)。

1864 年,纽兰兹将元素按原子量增加的次序排列时,他注意到,当时所知道的大约 60 种元素,每排到第八个元素就出现性质类似的情况。如果按照这种排列方式,属于同一族

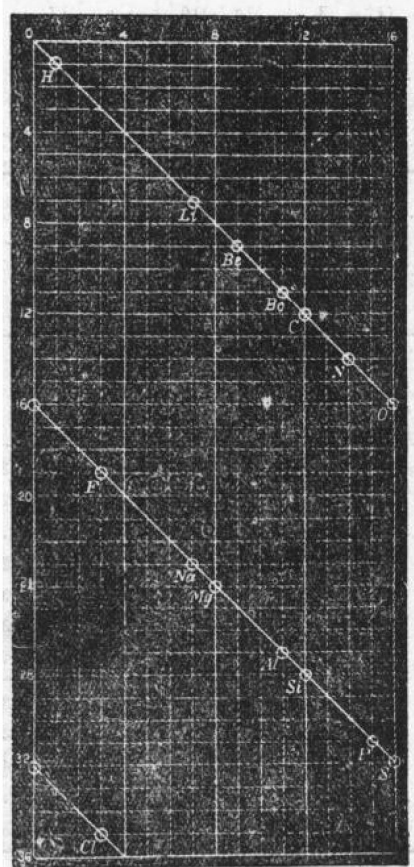


图 1.1 地螺旋的一部分(1862 年)

† 执笔人:植村 琢。

1) 在起草本文时,从 Mary Elvira Weeks, "Discovery of the Elements"(1956) 和 樋田 竜太郎, 化学, 8, 2, 理工出版社(1953)中,受到许多有益的启示,对于从中引用的内容,在此表示深切的谢意。

的元素,位于同一横排,反复出现元素的类似性。这好象是音乐中的八度音的情况,他称此规律为八音律(law of octaves)。这篇论文受到当时英国学术界的嘲笑,英国化学会拒绝刊载这篇论文。但是,到1887年,英国皇家学会授与他戴维(Davy)奖,对于这篇论文的价值,给予很高的评价。

除此之外,英国奥德林(William Odling, 1829~1921年),于1865年发表了一种表(表1.2),按照原子量的顺序,将当时已知的元素进行排列,其结果是,性质的变化与原子量的顺序是平行的。他还发现,在类似元素的原子量之间,存在着一定规律性的差异。

表 1.1 纽 兰 兹 的 表 (1865 年)

No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
H 1	F 8	Cl 15	Co & Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Tl 53
G [†] 3	Mg 10	Ca 17	Zn 25	Sr 31	Cd ^{††} 38	Ba & V 45	Pb 54
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 24	Ce & La 33	U 40	Ta 46	Th 56
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Hg 52
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di & Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro & Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51

† glucinum(元素铍的别名)=beryllium.

†† 原表中误为 Bd。

表 1.2 奥 德 林 的 表 (1865 年)

				Mo 96	W 134
				—	Au 196.5
				Pd 106.5	Pt 197
L 7	Na 23			Ag 108	—
G 9	Mg 24	Zn 65		Cd 112	Hg 200
B 11	Al 27.5			—	Tl 203
C 12	Si 28			Sn 118	Pb 207
N 14	P 31	As 75		Sb 122	Bi 210
O 16	S 32	Se 79.5		Te 129	—
F 19	Cl 35.5	Br 80		I 127	—
	K 39	Rb 85		Cs 133	
	Ca 40	Sr 87.5		Ba 137	
	Ti 48	Zr 89.5		—	
	Cr 52.5	—		V 133	Th 231
	Mn 55	—		—	

1.1 迈尔的周期表

德国的迈尔(Julius Lothar Meyer, 1830~1895年)是与门捷列夫同时对完成周期表作出了重大贡献的化学家。迈尔开始在瑞士的苏黎世和德国的符次保学习医学,而在1854年来到海德

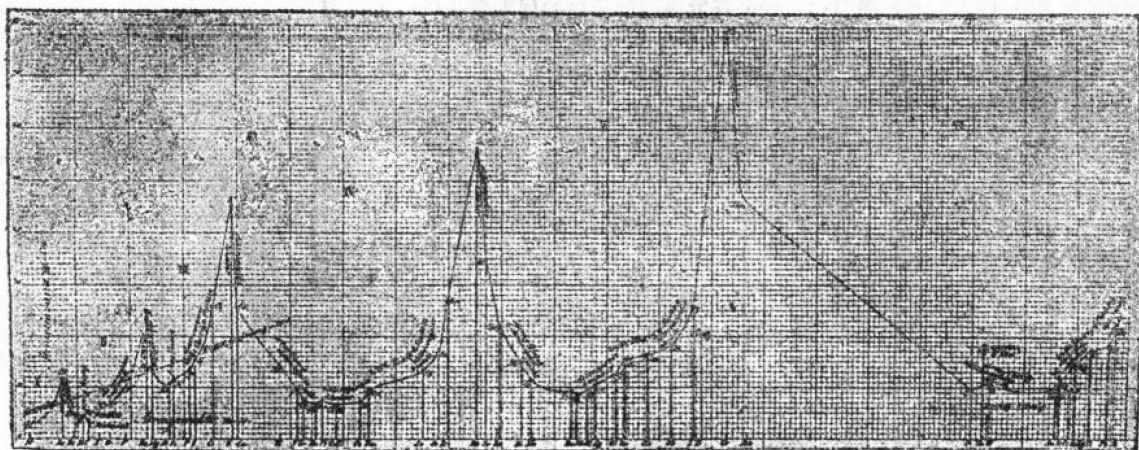


图 1.2(a) 迈尔的原子体积的周期曲线

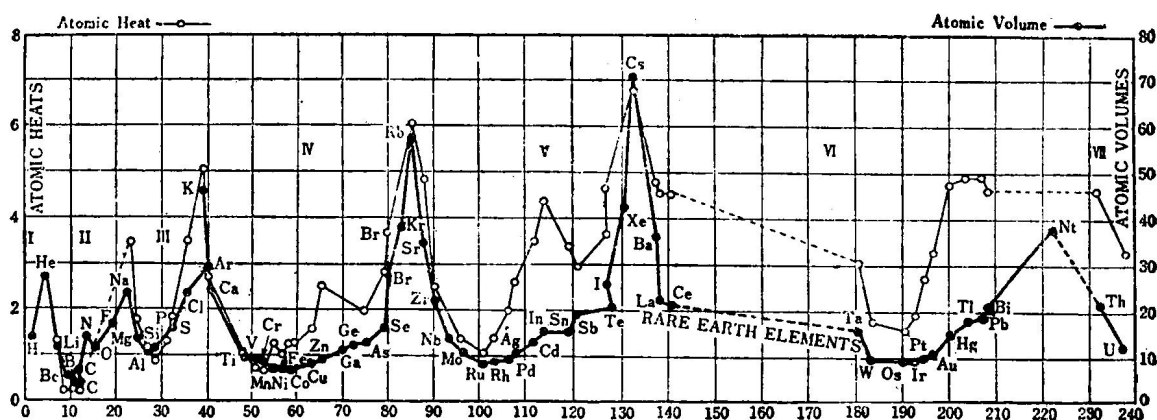


图 1.2(b) 劳里修正的迈尔的原子体积的周期曲线
(也表示原子热容。Nt: nition=radon 氡)

耳堡的本生 (Robert Wilhelm Eberard Bunsen, 1811~1899 年) 和基希霍夫 (Gustav Robert Kirchhoff, 1824~1887 年) 的身边, 才对科学产生兴趣。特别是在本生的指导下, 从事血液中气体溶解度的研究以及许多物理化学的研究。他擅长于巧妙地制作测定装置的技术。他在 1868 年出版的著作《Modernen Theorien der Chemie》中, 原来打算刊载的周期表, 终因没有完成而未公开发表。

在 1869 年 12 月, 他对于当时已知的 56 种元素, 试图以族 (group) 和分族 (sub-group) 进行分类, 研究了表示元素的原子量与原子体积的关系曲线 (图 1.2 a), 横轴表示原子量, 纵轴表示原子体积。

除了上述性质之外, 他还发现, 热溶性、挥发性、延展性等一类的物理性质, 也呈周期性的变化。表 1.3 是节载当时未发表的周期表的一部分, 而到 1869 年 12 月, 他首次公开了他的周期表 (表 1.4)。迈尔于 1876 年成为德国提宾根的化学教授, 许多国家的学生云集在他的研究室, 希望得到他的指导。1895 年 4 月, 迈尔于当地去逝。

表 1-3 未公开发表过的迈尔的周期表 (1868 年 7 月)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	Al 27.3	Al 27.3	—	—	—	C 12.0
—	—	$\frac{28.7}{2}=14.3$	—	—	—	—	16.5
—	—	—	—	—	—	—	Si 28.5
—	—	—	—	—	—	—	$\frac{89.1}{2}=44.55$
Cr 52.6	Mn 55.1	Fe 56.0	Co 58.7	Ni 58.7	Cu 63.5	Zn 65.0	—
—	49.2	48.3	47.3	—	44.4	46.9	$\frac{89.1}{2}=44.55$
—	Ru 104.3	Rh 104.3	Pd 106.0	—	Ag 107.94	Cd 111.9	Sn 117.6
—	$92.8=2 \times 46.4$	$92.8=2 \times 46.4$	$93=2 \times 46.5$	—	$88.8=2 \times 44.4$	$88.3=2 \times 44.15$	$89.4=2 \times 44.7$
—	Pt 197.1	Ir 197.1	Os 199.0	—	Au 196.7	Hg 200.2	Pd 207
IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
—	—	—	Li 7.03	Be 9.3	—	—	—
—	—	—	16.02	14.7	—	—	—
N 14.04	O 16	F 19.0	Na 23.05	Mg 24.0	—	—	—
16.96	16.07	16.46	16.08	16	—	—	—
P 31.0	S 32.07	Cl 35.46	K 39.13	Ca 40.0	Ti 48.0	Mo 92	—
44.0	46.7	44.51	46.3	47.6	42.0	45	—
As 75.0	Se 78.8	Br 79.97	Rb 85.4	Sr 87.6	Zr 90.0	V 137	—
45.6	49.5	46.8	47.6	49.5	47.6	47	—
Sb 120.6	Te 128.3	I 126.8	Cs 133.0	Ba 137.1	Ta 137.6	W 184	—
$87.4=2 \times 43.7$	—	—	$71=2 \times 35.5$	—	—	—	—
Bi 208	—	—	? Tl 204 ?	—	—	—	—

1.2 门捷列夫的周期律和周期表

1834 年 2 月, 门捷列夫诞生在俄国西伯利亚的托博尔斯克村, 他是十几个兄弟中的最小一个, 属于蒙古族的俄国人, 他是在母亲特别疼爱中长大的。他的父亲是本村中学的校长, 门捷列夫年幼时, 其父患眼病而失明, 于 1847 年去世。由于日常生活的困苦和正在进行战争, 其母就从西伯利亚迁移到莫斯科, 在他父亲朋友的照顾下, 门捷列夫进入彼得堡教育学院的物理系。他学习物理学、化学、数学, 并获得金质奖章, 以优异的成绩毕业。从 1859 年至 1861 年期间, 出国留学, 先后到巴黎的勒纳尔特 (Henri Victor Regnault, 1810~1878 年) 和海德耳堡的本生那里学习, 于 1861 年回到彼得堡。其后, 通过了学位论文, 担任工艺学院的化学教师, 八年后, 成为彼得堡大学普通化学的教授。同年 3 月, 他向俄国化学会提出了著名的“元素的性质与原子量关系”

表 1·4 首次公开发表的迈尔的周期表 (1869 年 12 月)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B 11 C 11.97	Al 27.3 Si 28	— Ti 48	— —		?In 113.4 Sn 117.8		Tl 202.7 Pb 206.4
	N 14.01	P 30.9	V 51.2	As 74.9	Zr 89.7	Sb 122.1	—	Bi 207.5
	O 15.96	S 31.98	Cr 52.4	Se 78.0	Nb 93.7	Te 128?	Ta 182.2	
	F 19.1	Cl 35.38	Mn 54.8	Br 79.75	Mo 95.6	I 126.5	W 183.5	
Li 7.01	Na 22.99	Co & K 39.04	Fe 55.9		Ru 103.5		Os 198.6	
?Be 9.3	Mg 23.9	Ca 39.4	Ni 58.6	Rb 85.2	Rh 104.1		Ir 196.7	
			Cu 63.3	Sr 87.0	Pd 106.2	Cs 132.7	Pt 196.7	
			Zn 64.9		Ag 107.66	Ba 136.8	Au 196.2	
					Cd 111.6		Hg 199.8	

表 1·5 最初的门捷列夫周期表 (1869 年 3 月)

				Ti 50	Zr 90	? 100
				V 51	Nb 94	Ta 182
				Cr 52	Mo 96	W 186
				Mn 55	Rh 104.4	Pt 197.4
				Fe 56	Ru 104.4	Ir 198
				Ni=Co 59	Pd 106.6	Os 199
H 1				Cu 63.4	Ag 108	Hg 200
	Be 9.4	Mg 24		Zn 65.2	Cd 112	
	B 11	Al 27.4		? 68	U 116	Au 197?
	C 12	Si 28		? 70	Sn 118	
	N 14	P 31		As 75	Sb 122	Bi 210?
	O 16	S 32		Se 79.4	Te 128?	
	F 19	Cl 35.5		Br 80	I 127	
Li 7	Na 23	K 39		Rb 85.4	Cs 133	Tl 204
		Ca 40		Sr 87.6	Ba 137	Pb 207
		? 45		Ce 92		
		Er? 56		La 94		
		Yt? 60		Di 95		
		In 75.6?		Th 118?		

的论文。这篇论文连同他的周期表首次公开发表。于 1868 年创立的俄国化学会，在 1869 年 3 月 6 日召开例会，由门舒特金代替病中的门捷列夫，宣读了他的论文。门捷列夫在担任彼得堡的化学讲义的编辑时，为了使学生容易理解，他经常悉心钻研，将化学元素名称制成卡片，进行了各种各样的排列，最后完成了周期表。该表刊载于俄国化学学会誌的创刊号上，在此之前，印刷了这一内容，请知己的化学家提意见(表 1·5)。

(1) 将元素按照原子量的次序排列时,性质显示出明显的周期性变化。

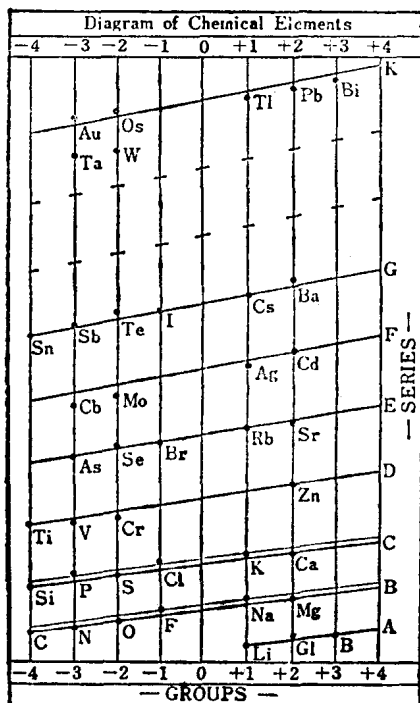
(3) 将元素或元素组按原子量的次序排列时,与所谓的原子价相对应。

(5) 元素的性质取决于原子量的大小。

(6) 可以预见许多尚未发现的元素。

(8) 根据原子量,也可以预示元素的某些特殊性质。

1869年8月，门捷列夫出席了在莫斯科召开的“俄国自然科学家第二次代表大会”，提出了关于单质原子体积的论文，同时公开发表订正了原子量的新周期表。另外，如前所述，迈尔最初的周期表准备于1869年12月，而发表于第二年的1870年。还有，门捷列夫的这篇附有周期表的论文，1869年译成德文，而迈尔的论文是在1870年。两者是各自独立发明的，在本质上并没有什么不同。而且，发表的时间也是非常接近的。但是，当要问到发表的先后时，那当然是门捷列夫在前，而迈尔在后，这是很清楚的。因为在化学史上往往出现问题，所以在



1871年,门捷列夫发表了修正周期表的长篇论文,其中,指出了迈尔,将铟从第Ⅱ族移到第Ⅲ族。将原来处于水平位置上的各族改成目前使用的纵型,这就是最早的纵型门捷列夫周期表(表1·6)。将该表与现在的周期表进行比较时,发现有如下的不同,镧、铈一类的稀土元素放入第Ⅳ族,铜、银、金作为过渡性元素位于第Ⅷ族,同时又在第Ⅰ族占有位置。在这篇论文中,他对铟、铀、铈、碲等的原子量进行了校正,对于称之为“类硼”、“类铝”、“类硅”的这些未知元素的大概原子量,分别假定为44、68、72,且预见到它们的出现。这三个被预言的元素,后来都被证实了,“类铝”就是法国的布瓦斯博德朗(Paul Emile Lecoq de Boisbaudran,1837~1912年)发现的镓,“类硼”就是瑞典的尼尔逊(Lars Fredrik Nilson,1840~1899年)发现的钪,“类硅”就是德国的温克勒尔(Clemens Alexander Winkler,1838~1904年)发现的锗。而且,他预测的各种性质,与这些发现者找到的新元素的性质,大体上是一致的。因此,周期表的重要性就显得更突出了,周

表 1·6 门捷列夫的周期表 (1871 年)

族	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
				RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH	
	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄
系列								
1	H 1							
2	Li 7	Be 9.4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
3	Na 23	Mg 24	Al 27.3	Si 28	P 31	S 32	Cl 35.5	
4	K 39	Ca 40	- 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56 Co 59
5	(Cu 63)	Zn 65	- 68	- 72	As 75	Se 78	Br 80	Ni 59 Cu 63
6	Rb 85	Sr 87	?Yt 88	Zr 90	Nb 94	Mo 96	- 100	Rb 104 Rh 104
7	(Ag 108)	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 125	I 127	Pd 106 Ag 108
8	Cs 133	Ba 137	?Di 138	?Ce 140	—	—	—	—
9	(—)	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	?Er 178	?La 180	Ta 182	W 184	—	Os 195 Ir 197
11	(Au 199)	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	—	—	Pt 198 Au 199
12	—	—	—	Th 231	—	U 240	—	—

表 1·7 吉贝斯的表 (1875 年)

化 学 元 素 表										
a	系 列									族
	A	B	C	D	E	F	G	H、I	K	
-4		C=12	Si=28	Ti=50			Sn=118			硅 族 磷 族 硫 族 氯 族
-3		N=14	P=31	V=51.3	As=75	Cb=94	Sb=122	Ta=182	Au=196.6	
-2		O=16	S=32	Cr=52.5	Se=79	Mo=96	Te=128	W=184	Os=199	
-1		F=19	Cl=35.5		Br=80		I=127			
0										
+1	Li=7	Na=23	K=39		Rb=85	Ag=108	Cs=133		Tl=204	钾 族 钙 族
+2	G1=9.3	Mg=24	Ca=40	Zn=65	Sr=87.5	Cd=112	Ba=137		Pb=207	
+3	- B=11								Bi=210	
Al=27.5——Cr=52.5; Mn=55; Fe=56; Co=59; Ni=59; Cu=63.5—U=120										铁 族
Y=61.7 Zr=89.5; Ce=92; La=92; D=96 Er=112; Th=115.7										
In=74 Ru=104; Ro=104; Pd=106—Pt=197; Ir=197										铂 族
H=1					Hg=200					

期表的可靠性也顿时增大。其后,门捷列夫于 1879 年、1881 年、1889 年,曾投稿到学报,对周期表进行了详细说明,而在 1889 年的论文中,他在考虑到氢和氧的原子价后,将氢化物和氧化物的符号编入了周期表。

再一个企图对元素进行分类的人,应该提一下美国南卡罗来纳州的查理斯顿学院的化学教授吉布斯(Lewis Reeve Gibbs,1810~1894 年)。在 1870 年至 1874 年期间,他编排了一个称之为化学元素概观表的最初方案,于 1875 年,在查理斯顿的埃理奥特协会上进行讨论。该表如

表 1-8. 霍勒曼 - 库珀 的 表 (1921年)
(周期系统的表)

族	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
化合物的类型									
氢化物或卤化物		MX ₁	MX ₂	MX ₃	MX ₄	MX ₅	MX ₂	MX ₁	
氧化物(最高化合价)		M ₂ O	MO	M ₂ O ₃	MO ₂	M ₂ O ₅	MO ₃	M ₂ O ₇	MO ₂
1 列									
第一周期	He 4.00	Li 6.94	Be 9.1	B 11.0	C 12.005	N 14.01	O 16.00	F 19.0	
第二周期		Na 23.0	Mg 24.32	Al 27.1	Si 28.3	P 31.04	S 32.06	Cl 35.46	
第三周期 {	Ar 39.88	K 39.10	Ca 40.07	Sc 44.1	Ti 48.1	V 51.0	Cr 52.0	Mn 54.93	Fe 55.81
5 列	—	Cu 63.57	Zn 65.37	Ga 69.9	Ge 72.5	As 74.96	Se 79.2	Br 79.92	Ni 58.69
第四周期 {	Kr 82.92	Rb 85.45	Sr 87.63	Y 88.7	Zr 90.6	Nb 93.5	Mo 96.0	Ru 101.7	Rh 102.9
7 列	—	Ag 107.88	Cd 112.40	In 114.8	Sn 118.7	Sb 120.2	Te 127.5	I 126.92	Pd 106.7
8 列	X 130.2	Cs 132.81	Ba 137.37	σLa 139.0	σCe 140.25	—	—	—	—
9 列	—	—	—	—	Er 167.7	—	—	—	—
10 列	—	—	—	ΣYb 172.0	—	Ta 181.5	W 184.0	Os 190.9	Ir 193.1
11 列	—	Au 197.2	Hg 200.6	ΣTl 204.0	ΣPb 207.20	ΣBi 208.0	ΣPo	—	Pt 195.3
12 列	ΣNi 222	—	ΣRa 226.0	ΣAc 227	ΣTh 232.4	ΣDv	ΣU _r 238.5	—	—