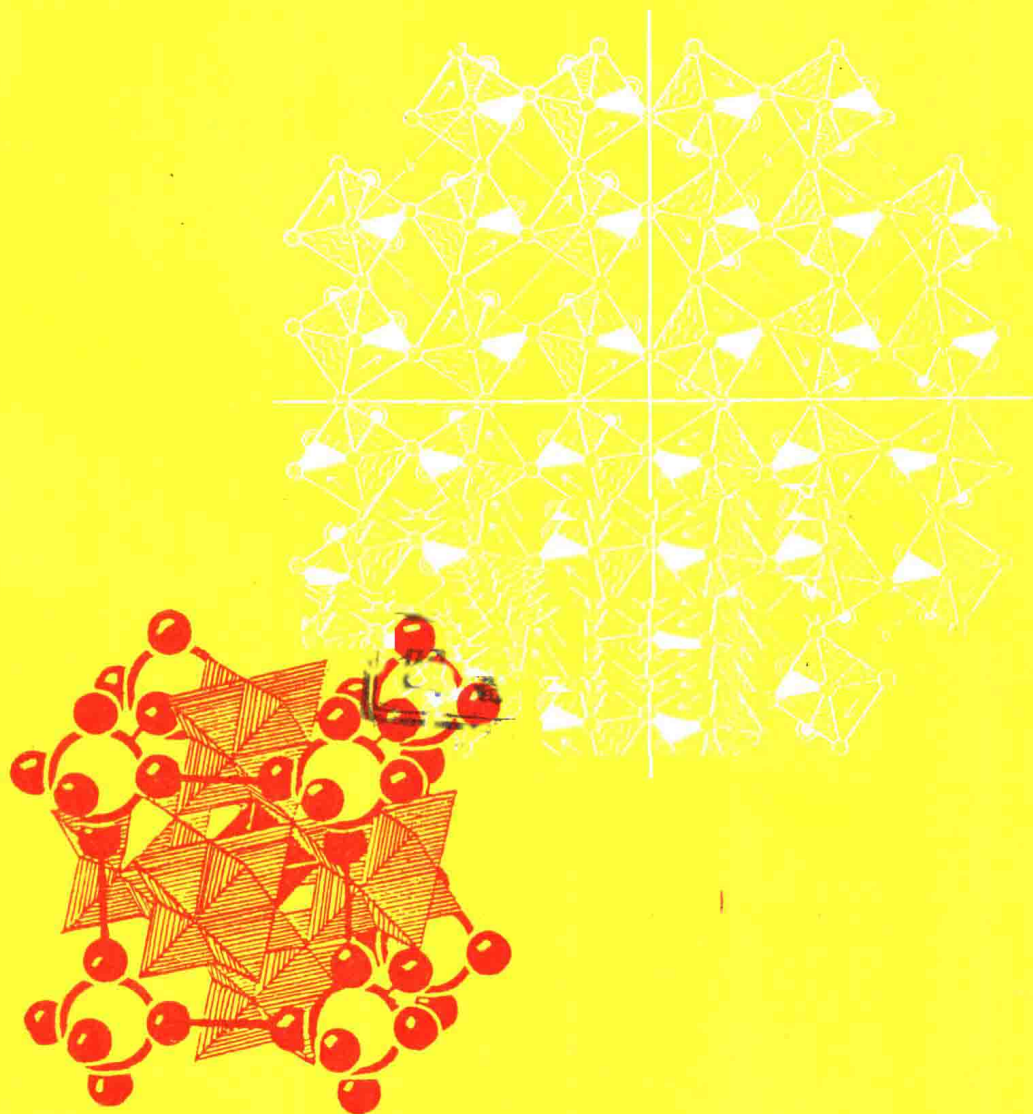


672060

高等学校教学参考书

理论矿物学概论

〔苏〕 H.B.别洛夫 A.A.戈道维柯夫
B.B.巴卡金



地质出版社

高等学校教学参考书

理论矿物学概论

〔苏〕 H.B.别洛夫
A.A.戈道维柯夫
B.B.巴卡金

齐进英 张建洪 等译
赵其渊 校

地质出版社

内 容 简 介

本书给出了化学元素相似性和差异性的现代概念,提出了化学元素的矿物学-晶体化学分类法,研究了晶体中化学键的基本类型、特征及矿物的化学-结构分类原则。书中详细研究了自然元素物质和硫属化合物,特别是硫代酸盐,以新的观点阐明了后者在成分-结构-性质间的规律联系。按自然氧化物的晶体化学原则给出了它们的系统分类和系统论述。

书中附图87幅,附表26个,参考文献278篇。这是一本晶体结构分析和矿物学理论方面的重要理论著作,对岩石矿物学专业的研究生和高年级本科生是很重要的参考书;对从事结晶学、矿物学方面的研究人员亦有极大的参考价值。

Очерки по Теоретической Минералогии

Н. В. Белов

А. А. Годовиков

В. В. Бакакин

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА·1982

高等学校教学参考书 理论矿物学概论

〔苏〕Н. В. 别洛夫

А. А. 戈道维柯夫

В. В. 巴卡金

齐进英 张建洪 等译

赵其渊 校

责任编辑:才文博 杨洪钧

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所发行

开本: 787×1092¹/₁₆ 印张: 12.625 彩色插页: 6 页 字数: 291,000

1988年6月北京第一版·1988年6月北京第一次印刷

印数: 1—1,835册 定价: 2.50元

ISBN 7-116-00145-X/P·129

译校者前言

由已故苏联科学院院士H. B. 别洛夫主编的《理论矿物学导论》，原由我国著名结晶矿物学家彭志忠教授生前推荐翻译，并热情答应作全文的最后统校和审定工作。在翻译过程中曾随时得到了彭教授的指导和帮助，并深感他博学、广涉和释疑解难之深厚功力。令人惋惜的是，正当他在科学道路上奋力搏击而卓见成效之际，无情病魔竟夺去了他年青的生命，本书译文仅部分经他过目，实为憾事和一大损失。本书终于能和读者见面，是和彭教授生前的推荐和指导、帮助分不开的。本书的出版，自然也寄托了译、校者和广大读者对于彭教授的思念之情。

本书第一作者H. B. 别洛夫是苏联晶体结构学权威，一生著述宏伟，本书可算作他的晚年之作。书中首先用相当篇幅讨论了元素周期系。苏联是元素周期系的故乡。自1869年门捷列夫元素周期系问世百余年来又有了哪些进展？自然成了书中讨论的重点。文中提出了元素价电子力参数（CX——силовые характеристики）、新对称和非新对称原子和离子、元素在几个层次上的相似和不同、元素正反对角线相似性等许多新的概念和术语，在此基础上提出了新式（位移式）元素周期系，新的元素和矿物分类体系，并详细论述了矿物的化学键和成因规律。在各论中，分别以专门章节论述了自然元素、硫属化物和氧化物的成分、性质、结构、分类和成因特征。作为一本高水平的理论矿物学著作，书中引述了大量的稀少天然矿物和人工晶体的结构测定成果，以通论中所提出的理论为依据，详细讨论了各类矿物结构间的系统联系和晶体化学、地球化学特征。作为全书重点，也是精华所在，即关于硫属化物和氧化物的重点章节。读者在这两个专门章节里将会看到作者在通论部分所提出的矿物分类原则是如何具体贯彻运用的。在这两章里，对于正常化合物结构、原子簇化合物结构、孤对电子化合物结构，对于由复杂化合物向盐类矿物（硫盐、含氧盐）的过渡规律都有详尽论述，并列举了大量的矿物结构实例。诸如非满价的As、Sb、Bi等p元素与O、S结合时，未参予键联结的外层 S^2- 电子对叫做孤电子对或孤对电子，它们不仅在结构中占有一定的空间位置和起着配位基的作用，而且可联结成单链、双链、带、层及架状等复杂结构。详情有待读者去参阅了。

本书在做矿物结构类型综合分析时涉及到470余种矿物（见书后矿物名称表），而且多数属于不常见矿物，其中有相当多的一部分为近年来发现或合成的新矿物种或多型变体，因此在译名时遇到不少问题，我们的做法如下：

首先，把索引中矿物的俄文名称译成英文，之后逐一与《英汉矿物种名称》（新矿物及矿物命名委员会审订，科学出版社，1984）所定名称核对，使译名统一，绝大部分问题得以解决。

其次，少数查不到译名的，据《系统矿物学》（王濮、潘兆樵、翁玲宝编著，地质出版社，上册，1982，中册，1984）而定。

第三，对无法查到译名的，遵循“矿物种汉名审订条例”原则加以处理。对于复合词译法，例如Иринит，英文名为Thorianloparite，其中Loparite为铈铌钙钛矿，因此译为

钽铈钙钛矿，同样，Ниоболопарит译为铈铈钙钛矿。Самирезит相当于英文Plumbo-an Uraprugochlore，译为铅铈烧绿石。结构式相似的矿物模仿译名，例如 Биндгеймит 中文名为水铈铅矿，而Гидроромеит的结构式中仅“ Ca_{2-x} ”不同于水铈铅矿的“ $(\text{Pb}, \text{Ca})_{2-x}$ ”，故而译为水铈钙矿。再如斜锆石，其结构式为 $\alpha\text{-ZrO}_2$ ，那么 Руфит 和 Аркелит 二者的结构式分别为 $\beta\text{-ZrO}_2$ 和 $\gamma\text{-ZrO}_2$ ，就译做 β -斜锆石和 γ -斜锆石。最后，“Хунтилит”一词书中未给出化学式，暂且音译为洪其尔矿。

本书绪言和第一至四章由张建洪、王小龙译，第五章由江绍英及赵其渊译，第六章由齐进英译，全文统校工作是由赵其渊负责完成的。

译文曾蒙关雅仙审阅，并提出了不少宝贵意见对本书的翻译质量做出了有益贡献，在此谨表感谢。

本书着手译始自1983年，经过三年多译、校、清抄和反复核查而定稿，但限于译、校者水平，译述不当之处在所难免，尚望读者不吝指正为幸。

1987.2.

前 言

早在1798年, В. Севергин在确定矿物学任务以及它在其它学科中的地位时写道:“矿物学是自然历史的一部分, 它帮助人们了解矿体(它以许多本质特征与其它地质体相区别); 了解矿体性质、产状、用途以及它们彼此间和与其它地质体之间的一切关系”。这一矿物学的定义距今已达二百年了。虽然新的实际资料大量涌现, 被人发现的矿物数量日趋增多, 有关矿物成分、结构、特性及其生成条件和合成规律性的资料急剧增加, 但实际上近二百年来并未对В. Севергин下的矿物学定义作过任何重大的修正。鉴于此, 学者们不得不根据新积累的资料来重新审订矿物学的基本概念, 制订更加详尽和最符合矿物学任务的矿物分类法, 以便创建认识如此浩瀚而繁多的大自然物质的理论基础。

当今, 矿物学发展的成就可归结为两个主要方面: 描述(普通)矿物学和理论矿物学。描述矿物学的成就首先与研究矿物方法的发展有关。在这些方法中, 现代物理和物理化学的方法: 包括衍射和共振结构分析、红外光谱、电子顺磁共振谱、核四极共振谱、核磁共振谱和其它形式波谱、x光谱显微探针分析等在今天具有特殊意义。上述方法, 一方面用以鉴定矿物; 另一方面可以确定某种矿物作为特定矿产的找矿标志, 特殊性质代表和作为各种物理研究、应用研究的典型对象的实际价值。不论在各大类矿物的矿物学以及区域矿物学的各种论文和专著中, 或者在教科书和手册里, 都罗列了大量的相应资料, 对矿物作了详尽而全面的描述, 这对矿物学有着巨大的意义。这些著作对矿物特性描述的详尽程度, 符合于矿物学应采取的标准, 较之通常在化学文献中对合成矿物的描述, 甚至比详尽的百科全书, 例如广为流传的Гмелин或Меллор的多卷著作完全得多。

理论矿物学探讨的是另一类问题。其中特别应提出下列几点: (1) 研究矿物结构; (2) 研究矿物结构与其性质间的相互关系; (3) 探讨矿物的天然分类法; (4) 详细研究成矿作用的理论基础, 其中既包括其化学方面的, 又包括有关矿物单体及其集合体的内部构造方面的——根据Д. П. Григорьев, 同样还有系统发生、结构构造和个体发育等方面的研究。

自然, 描述(普通)矿物学与理论矿物学关系甚密。描述矿物学为理论矿物学提供实际源料, 同时又采用理论矿物学的成就来描述矿物。

从历史情况来看, 在以В. И. Вернадский、А. Е. Ферсман、Н. В. Белов经典著作奠定的苏联理论矿物学里, 成因矿物学和共生分析, 今天已得到巨大发展, 这首先与Н. А. Заварицкий、Д. С. Коржинский、В. А. Николаев、В. С. Соболев的名字是分不开的, 在矿物个体发育研究方面, 应推Д. П. Григорьев; 矿物晶体化学研究应推Н. В. Белов、А. С. Поваренный。Н. В. Белов的结构矿物学概论, 三十多年来在里沃夫(Львов)地质协会矿物学专辑中连续刊载, 其中某些章节单印成册。众多的苏联矿物学家把它视为汲取知识和观点的宝库。

由于苏联和外国的晶体化学家在研究矿物结构方面取得了很大的成就, 因而必须经常用统一的观点来总结和认识新资料, 并考虑到在理论化学和物理化学理论中的新成就。这

就需要研究矿物结构与矿物性质的关系，制定更详尽和更合理的矿物分类法。《理论矿物学概论》要提请读者们注意的正是上面列举的这些问题。由于理论矿物学所涉及的问题多而广，致使作者们不能全面的进行研究，而仅限于论述与作者们科学兴趣最相近的一些问题。正因为如此，作者们选择了概论的形式来叙述。

书中前两部分论述了元素性质的相似性及差异性概念，其内容较之一般见到的更详细、更系统。这是通过分析元素周期表中纵向（同族、同外壳和收缩对的相似性）、横向和斜向（正向和反向对角线对）的元素间的相似性进行的（概论第一章）。在此章中也简要地涉及到晶体中化学键类型的基本概念及其与初始原子性质间的关系。以此为基础建立了元素的矿物-晶体化学分类法（概论第二章），这对后面各章是极其重要的。

通过不断利用所获得的结果，可拟订出统一的矿物的化学-结构分类原则（概论第三章），自然也就把化学键类型、成分、类质同像置换规律、结构、性质及生成条件相近的矿物种结合成一致的或相近的类别。该分类法在其余各章中不仅详作论述，而且还援引了许多有利的证据。

概论第四到第六章分别研究了单质、硫属化物及氧化物的成分（其中包括与理想成分有偏差的）、结构、分类原则、一般特征和成因。最后两章内容丰富，因为其中大量引述了能够形成数百个矿物种的硫属化物和氧化物的晶体化学实际材料。明确了结构-化学的途径，一方面可以使我们将这些矿物分成原子簇化合物、标准化合物和分子晶体，确定其生成条件与原子性质、化学键类型的关系；另一方面提出了含 f 元素的矿物晶体化学新见解：非满价态 f 元素的不参加键联结的孤电子对—— E 电子对在结构中可以起到加强结构和占有一定空间位置的作用。已证明，如果注意到 E 电子对，通过结构分析可查明它们的许多特点。例如，对氧化物来说，考虑到 $(O + E)$ 时，结点的堆积系数与最紧密结构中的堆积系数相近；对硫属化物系列来说，可划分出典型的结构区（ E 带），它们在标准的几何构型和化学成分间，有明显相关性，并可揭示出有规律地作嵌木地板式堆积的原因。在大多数所研究的结构中， E 电子对都趋向于空间组合，结果在结构中产生弱区，例如出现直至完全的解理以及其它效应。

所有这一切提供了如下可能：对所研究的矿物重新进行分类，认识它们相互间的关系、分析其性质、及其基本成因规律的共同特点。

书中对所有涉及到化学键的材料都是用价键理论进行论述的，虽然有的部分作者用分子轨道理论成功地进行了研究。之所以这样做是因为价键理论本身简单而直观，因而更为通用的缘故。它具有许多重要的优点，能用统一的观点阐述全部涉及到的问题，尤其能说明矿物的光谱性质及与此相关的性质，至于采用分子轨道理论解释这些性质有多么重要，书中未加详细评述。

读者应当注意的是，书中的相当部分都是对大量文献资料进行重新研究和认识的结果。因而，我们期望，本概论将对广大研究界的矿物学家、晶体化学家、地球化学家、无机化学家们有所裨益。本书部分材料已被采用于国立莫斯科大学地质系晶体化学的专业课程和阅读材料（Н. В. Белов）中，也被采用于新西伯利亚大学地质—地球物理系和自然科学系的专业课程和阅读材料（А. А. Годовиков, В. В. Бакакин）中。因此，本概论对上述专业的大学生和研究生会有一定吸引力。为了更好的理解所阐明的内容，各章都附有大量插图（基本上是原版）。

在拟稿过程中，Е. Н. Булгакова、В. К. Ковригина、М. Г. Рудакова 和 В. Н. Шалина 给予我们很大的帮助，作者们谨向他们表示诚挚的谢意。

作者们意识到，鉴于所论述问题的复杂性，书中某些篇章可能会引起争论，请读者们把意见寄给苏联科学院西伯利亚分院地质和地球物理研究所 А. А. Годовиков，对此我们深表感谢。

目 录

第一章 元素的性质和不同类型化学键的晶体化学特性 <i>A. A. Годовиков</i>	(1)
第一节 价电子的力参数 (CX)	(1)
第二节 元素的性质与同族、同型、同外壳及收缩对元素间的相似性	(5)
第三节 新式周期系	(9)
第四节 元素性质的对角线相似性	(15)
第五节 化学键的基本类型及其特征	(17)
一、共价键	(17)
二、离子键	(18)
三、金属键	(20)
四、余键	(21)
第六节 单键型晶体的原子特性和化学键类型	(22)
第二章 元素的矿物学-晶体化学分类 <i>A. A. Годовиков, В. В. Бакакин</i>	(27)
第一节 元素的地球化学分类	(27)
第二节 <i>s</i> 、 <i>f</i> 、 <i>d</i> 和 <i>p</i> 元素间主要的化学差别	(30)
第三节 元素的矿物学-结晶化学分类	(32)
第三章 矿物分类基础 <i>A. A. Годовиков, В. В. Бакакин</i>	(37)
第一节 引言	(37)
第二节 矿物和矿物种的概念	(38)
第三节 矿物学分类基础	(41)
第四章 单质亚界 <i>A. A. Годовиков, В. В. Бакакин</i>	(53)
第一节 引言	(53)
第二节 第一类自然金属	(54)
第三节 第二类自然非金属	(57)
第五章 硫属化物类型 <i>A. A. Годовиков, В. В. Бакакин, Н. В. Белов</i>	(65)
第一节 化学成分的一般特征	(65)
第二节 阳离子和阴离子的类型	(68)
第三节 砷化物、碲化物和硫化物亚型的硫属化物结构	(71)
一、单阴离子的砷化物、碲化物和硫化物	(72)
(一) 正常的硫属化物	(72)
1. 单配位硫属化物	(72)
2. 多配位硫属化物	(73)
(二) 原子簇硫属化物	(75)
1. 原子簇单配位硫属化物	(75)
2. 原子簇多配位硫属化物	(79)

(三) 分子硫属化物	(80)
二、多阴离子硫属化物	(84)
第四节 硫盐(亚型)的结构	(85)
第五节 分类基础	(104)
第六节 硫属化物成分与理想成分的偏差	(106)
第七节 硫属化物的性质	(109)
第八节 成因特征	(110)
第六章 氧化物类型..... <i>A. A. Годовиков, B. B. Бакакин, H. B. Белов</i>	(115)
第一节 化学成分特点和化学键类型	(115)
第二节 具有高 ΔCX 的氧化物(亚类 I)的结构	(118)
一、简单氧化物	(118)
二、复杂氧化物	(120)
第三节 具有中等 ΔCX 氧化物(亚类 II)的结构	(126)
一、 d 元素的氧化物	(126)
(一) 原子簇氧化物	(126)
(二) 正常氧化物	(126)
1. 简单氧化物	(126)
2. 复杂氧化物	(130)
(1) 钒酸盐(IV)	(131)
(2) 钛酸盐	(131)
(3) 钽铌酸盐	(134)
(4) 钨酸盐	(139)
3. 分子晶体	(139)
二、 f 元素的氧化物	(140)
(一) 简单氧化物	(140)
(二) 复杂氧化物	(140)
1. 钛酸盐	(140)
2. 钽铌酸盐	(140)
3. 钼酸盐	(141)
第四节 亲铜元素和Si的氧化物的结构(亚类 III)	(143)
一、 d' 元素的氧化物	(143)
(一) 原子簇氧化物	(143)
1. 简单氧化物	(143)
2. 复杂氧化物	(144)
(二) 正常氧化物	(145)
简单氧化物	(145)
二、含有 d' 和非满价 p 阳离子(pE)的氧化物	(145)
正常氧化物	(145)
1. 复杂氧化物	(145)
2. 分子晶体	(150)
三、非满价 p 阳离子(pE)的氧化物	(151)

(一)正常氧化物	(151)
(二)分子晶体	(153)
四、满价 p 元素氧化物正常氧化物	(161)
第五节 氧化物的分类	(162)
第六节 氧化物与理想成分的偏差	(166)
第七节 自然氧化物的某些成因特征	(170)
参考文献	(178)
俄汉矿物名称	(186)

第一章 元素的性质和不同类型 化学键的晶体化学特性

第一节 价电子的力参数(CX)

研究元素性质,通常特别注意元素的基本性质,即原子的电子结构和原子序数(核电荷数)。对元素基本性质变化规律的描述,以及对原子的电离势及其对电子的亲合力等变化规律的描述,业已广为人知。不久前出现了用原子轨道半径和离子轨道半径表示元素特征,并根据原子序数提示这些轨道半径变化规律的可能性[37,39—41,160—164,269]。对轨道半径的研究结果,业已使得能够查明新对称和非新对称的电子、原子和离子的性质之间的主要区别[160—164]。

所有上述情况,已使得能够从价电子的能参数(电离势(I)和原子对电子的亲合力(F))向价电子的决定元素为供体性质或受体性质(即酸碱性)^①的力参数过渡。能参数的计量单位是 e^2/r ,式中: e 表示电子的电荷, r 表示原子或离子的半径,力参数的计量单位 e^2/r^2 [42]。由于力参数在科学文献中尚未通用,因此不得不对力参数稍微详细的谈一谈。

力参数可通过对电子的亲合力与原子轨道半径的比值(如为中性原子)求得,或通过 n 级电离势与离子轨道半径的比值(如阳离子)求得,并分别表示为 $\gamma_{\text{轨道}}$ 和 $\gamma_{\text{轨道}}^{n+}$ (后者以前是用 $\gamma r_{\text{轨道}}^{n+}$ 表示的)^②。

用来表示元素为供体受体性质特征的 $\gamma_{\text{轨道}}$,其意义在 F 与 $r_{\text{轨道}}$ 关系图(图1)上清晰地表现出来,图上划分出好些区,各区里都是酸碱性质相近的元素。

分析这幅图时,特别应注意到一个特殊的区,这个区为贵金属所占据^③,其特征是 F 值很高而 $r_{\text{轨道}}$ 值并不很高。原因可能在于这些元素都具有几乎被填满的 $(n-1)d^{7-10}$ 亚层,因此,这些元素对实际上能填满 $(n-1)d$ 亚层的电子的亲合力是很高的。所以这些元素不

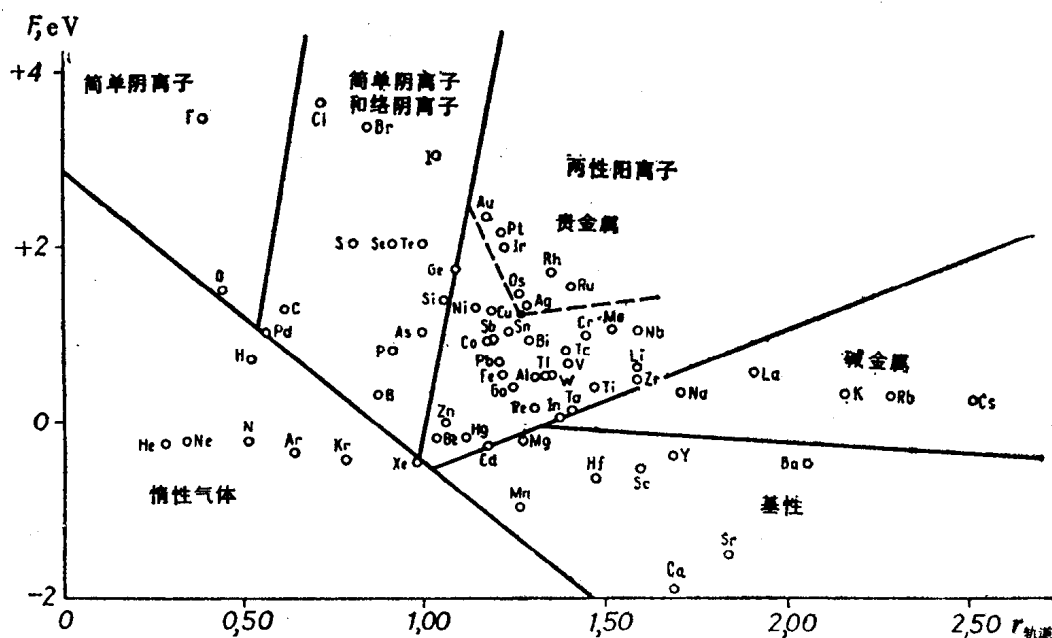
① 指的是自由原子和自由离子的总的酸碱性[149],这种酸碱性同固体及水溶液中的自由原子和离子有一定关系,不过这种关系相当复杂,因为水合作用、温度以及其它许多因素对水溶液中的酸碱性都有很大影响。

② 地球化学中常用代表离子价数与离子有效半径之比的卡氏(Картледж)离子势作为力参数。在В. М. Гольдшmidt[44]和А. Е. Ферсман[152,153]著作发表后,卡氏离子势就变得广为运用了,并沿用至今[149,159]。为了同样的目的,В. С. Саволев[135]应用了А. Е. Ферсман的价能量系数(ВЭК)。然而对卡氏离子势的应用也好,对费尔斯曼的价能量系数的应用也好,特别是用来表示自由原子和自由离子的特征,引起了许多异议,其中最重要的有以下两点:

1. 电价数是离子电荷的过于粗略的标度。价数不仅不能说明离子的有效电荷,而且在有效电荷方面把性质上差别很大的离子等同起来,(例如 Fe^{3+} , V^{3+} , Ru^{3+} , Au^{3+} 等等)。

2. 作为卡氏离子势基础的离子半径属于一定化合物中的离子,而不属于其性质可以表示元素特征的自由离子或自由原子。

③ 只有Pd是这一族的例外,Pd的 $r_{\text{轨道}}$ 值很可能靠不住[37]。



形成满价阳离子（即不形成将全部价电子都丢失的高价阳离子）。一般来说， d 电子数小于 5 的 d 元素满价阳离子（如 Ti^{4+} , Nb^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} ）可形成络阴离子（相应为 TiO_3^{2-} , NbO_5^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- ）。同时，所研究元素（指贵金属）的原子虽具高 F 值，但由于它们的 $r_{\text{非键}}$ 值比较大，不导致明显的受体（酸性）性质，即不象 O、F 元素或位于简单阴离子和络阴离子扇形区的元素（如 Cl, S, C 和 B 等）。这是因为松驰的 $(n-1)d^{10}$ 亚层能够形成导致这些元素所具有的特征络合作用的供体受体键。Ag 和 Au 的这种效应就与它们外部非新对称 s 电子的高穿透能力有关，从统计意义上说， s 电子具有内部最大值（不同于新对称的 Cu）。

F 为负值（就是说 $\gamma_{\text{轨道}}$ 也为负值）的元素占有一个特殊区。这个区里有属于碱土元素的Mg, Ca, Sr, Ba, 还有Sc, Y, Hf, Mn。后四种元素之所以出现在这个区是由于其电子结构的特殊性[37]。

因此, γ 轨道的大小对表示自由原子供体受体 (酸碱性) 性质是极为重要的。分析 γ 轨道值, 随着原子序数 Z 的增大, 从一类元素向另一类元素的变化 (表1, 图2) 表明, 其总的规律性类似于 F 随 Z 的变化 [37、39—42]。在这种情况下, γ 轨道值可以修正 F 随 Z 变化中的某些“不一致性”。其中首先应指出的是按卤素元素 γ 轨道值排列为正常系列: $\gamma_{\text{轨道}} F > \gamma_{\text{轨道}} \text{Cl} > \gamma_{\text{轨道}} \text{Br} > \gamma_{\text{轨道}} \text{I}$ 。Li $\rightarrow$ Be, Na $\rightarrow$ Mg, 特别是 K $\rightarrow$ Ca, Rb $\rightarrow$ Sr 的过渡效应较为平缓, 与此同时, N $\rightarrow$ O 和 O $\rightarrow$ F 及类似的过渡则很明显。

编制 $I_{\text{基}}-\gamma_{\text{轨道}}^{n+1}$ 图能够把所有 s 和 p 元素 (图 3 a) 的阳离子划分为碱性、基性、两性、弱酸性和强酸性——它们中每类阳离子在此图上都有相应的扇形区。决定由一个扇形区过渡到另一扇形区 (表 2) 的 $\gamma_{\text{轨道}}^{n+1}$ 值界限可以选取为: 碱性阳离子小于 20, 基性 20—63, 两性 63—140, 弱酸性 140—340, 强酸性大于 340。

表 1 元素的力参数(γ 轨道)

周 期 系 的 周 期											
1		2		3		4		5		6	
元 素	γ 轨道	元 素	γ 轨道	元 素	γ 轨道	元 素	γ 轨道	元 素	γ 轨道	元 素	γ 轨道
H	1.42	Li	0.37	Na	0.20	K	0.14	Rb	0.12	Cs	0.09
He	-0.76	Be	-0.18	Mg	-0.17	Ca	-1.14	Sr	-0.82	Ba	-0.23
						Sc	-0.46	Y	-0.24	La	0.29
						Ti	0.26	Zr	0.29	Hf	-0.43
						V	0.46	Nb	0.71	Ta	0.10
						Cr	0.67	Mo	0.78	W	0.57
						Mn	-0.76	Tc	0.72	Re	0.11
						Fe	0.47	Ru	1.07	Os	1.13
						Co	0.80	Rh	1.23	Lr	1.60
						Ni	1.12	Pd	1.80	Pt	1.75
						Cu	1.03	Ag	1.01	Au	1.95
						Zn	0.09	Cd	-0.23	Hg	-0.17
		B	0.37	Al	0.39	Ga	0.31	In	0.14	Tl	0.38
		C	2.05	Si	1.72	Ge	1.60	Sn	0.83	Pb	0.82
		N	-0.40	P	0.87	As	1.06	Sb	0.79	Bi	0.73
		O	3.27	S	1.27	Se	2.02	Te	1.80	Po	1.09
		F	8.64	Cl	4.98	Br	3.97	I	2.95	At	2.43
		Ne	-0.62	Ar	-0.57	Kr	-0.53	Xe	-0.46		

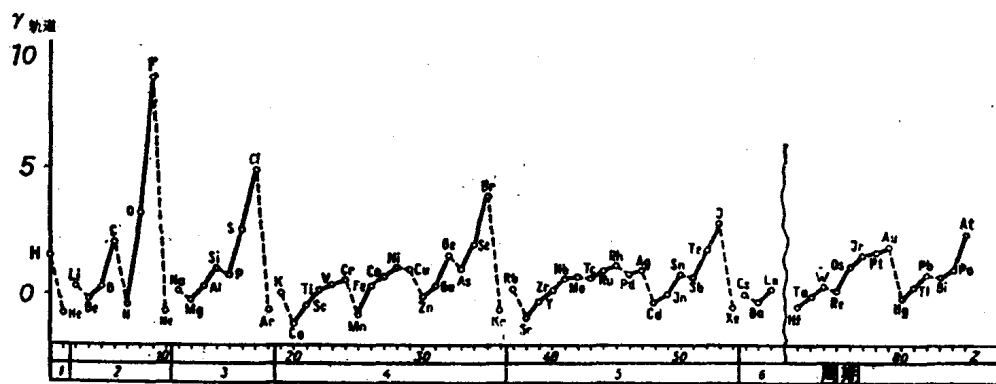


图 2 原子的能量参数 γ 轨道随着原子序数 Z 的增大而发生变化

d 元素在另一张图上观察 (图3 b)。图上缺失碱性阳离子, 而基性阳离子区却相当宽。这些区间的界限相应为另一些数值 (表 2)。例如, 可以把所有 γ 轨道 $^{n+}$, 值小于49—50的 d 元素阳离子认为是基性的, 其中包括 γ 轨道 $^{n+}$, 小于20的 (Ag^+ , Au^+)和第一图 (图 3 a) 中碱性区的元素。 γ 轨道 $^{n+}$ 值从49—50到100的 d 元素阳离子归属于两性区。这些数字还表明: p 元素的非满价阳离子具有的 γ 轨道 $^{n+}$ 值要比该元素的满价阳离子低得多 (表 2), 也就是说它们更具基性。

在 γ 轨道 $^{n+}$ 和 Z 的关系图上 (图 4), 与 I_n 和 Z 关系图类似, 可清晰地显现出 γ 轨道 $^{n+}$ 的周期性变化, 反应了相应阳离子电子结构的全部主要特点。

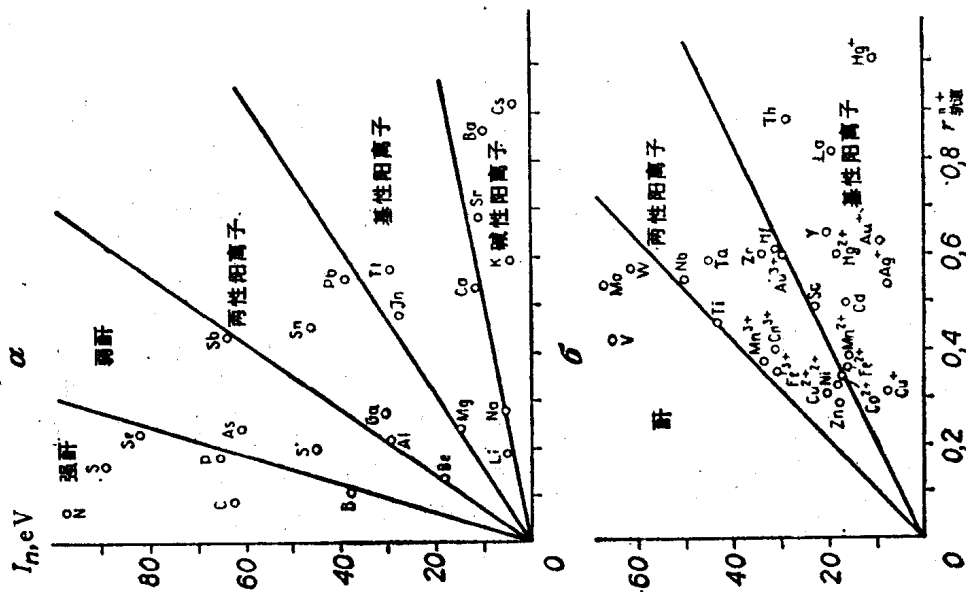


图 3 阳离子的酸性依性依据 n 级电离势 I_n 和阳离子轨道半径 r_n 的变化情况

u — s 和 p 元素; d — d 元素

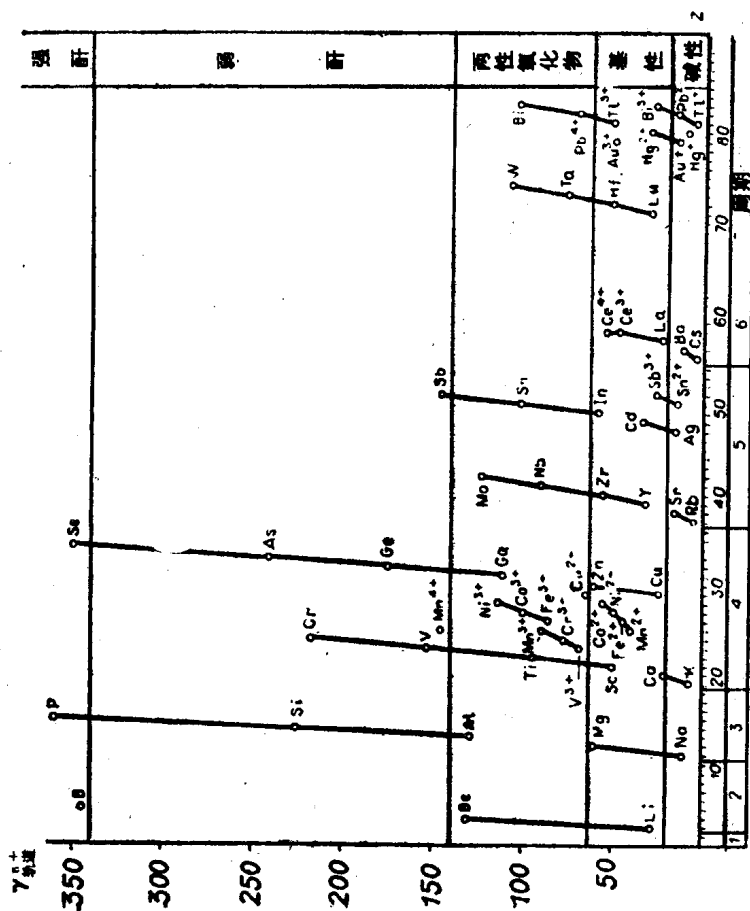


图 4 γ 轨道 $n+1$ 与原子序数 Z 的关系图

表 2 最重要阳离子的力参数值 ($\gamma_{\text{轨道}^{n+}}$)

阳离子	γ 轨道 ⁿ⁺	图3(a或b)部分	阳离子	γ 轨道 ⁿ⁺	图3.6部分			
s和p元素								
Cs ²⁺	4.23	碱性 (a)	Cd ²⁺	33.34	基 性			
Rb ⁺	5.69		Mn ²⁺	(40.31)				
K ⁺	7.33		Fe ²⁺	44.45				
Ba ²⁺	11.55		Mo ²⁺	44.78				
Sr ²⁺	16.14		Co ²⁺	49.71				
Na ⁺	18.48		Au ³⁺	(50.00)				
Ca ²⁺	22.06	基 性 (a)	Sc ³⁺	50.20	两性阳离子			
Li ⁺	28.52		Ru ³⁺	50.67				
Tl ³⁺	51.38		Ni ²⁺	55.85				
In ³⁺	58.21		Zr ⁴⁺	56.33				
Mg ²⁺	61.10		Rh ³⁺	57.54				
Pb ⁴⁺	69.89		Zn ²⁺	61.30				
Sn ⁴⁺	101.31	两性阳离子 (a)	Cu ²⁺	65.88		两性阳离子		
Ga ³⁺	111.23		V ³⁺	69.07				
Al ³⁺	128.69		Cr ³⁺	77.31				
Be ²⁺	131.01		Ru ⁴⁺	(80.76)				
Sb ⁵⁺	145.66		Rh ⁴⁺	82.14				
Ge ⁴⁺	175.10		Fe ³⁺	86.31				
Si ⁴⁺	225.65	弱 酞 (a)	Mn ³⁺	89.60			两性阳离子	
As ⁵	254.66		Ta ⁵⁺	(76.40)				
B ³⁺	344.73		Nb ⁵⁺	90.91				
Se ⁶⁺	349.36		Ti ⁴⁺	94.82				
S ⁶⁺	520.77		W ⁶⁺	(107.02)				
C ⁴⁺	716.44		Mo ⁶⁺	123.62				
N ⁵	1254.62	强 酞	V ⁵⁺	153.77	两性阳离子			
Ag ⁺	14.13		Cr ⁶⁺	217.79				
Au ⁺	14.57		p 元素的非满价阳离子					
Cu ⁺	24.76		In ⁺	[5.29]				两性阳离子
(La ³⁺)	23.41		Tl ⁺	5.82				
Mo ²⁺	24.46		Hg ⁺	9.49				
Hg ²⁺	30.99	Sn ²⁺	14.64					
Y ³⁺	32.03	Pb ²⁺	14.24					
(Th ⁴⁺)	32.61	Sb ³⁺	26.64					
			Bi ³⁺	27.43				
			As ³⁺	[34.26]				

[注]: 括号内是*f*元素的符号; 圆括号内的 $\gamma_{\text{轨道}^{n+}}$ 值是根据 f_n 的近似值计算的, 方括号内的 $\gamma_{\text{轨道}^{n+}}$ 值不是利用轨道离子半径而是利用相应亚层原子实(ОСЛОБ)的轨道半径计算出来的线[269]。

第二节 元素的性质与同族、同型、同外壳及收缩对元素间的相似性

Д. И. 门捷列夫力求把周期系的周期性规律表现为: 周期系一方面能最完善的推断元素性质变化的总趋势, 另一方面又能很容易地指出元素的相似性和差别, 以及任何一类元

素所表现出来的规律性。

关于这个问题,许多研究者,其中包括门捷列夫自己,都曾指出过,甚至在同一亚族元素之间也不是完全相似的,应该把相似看作是元素性质随 Z 的增加而作线性变化。这使门捷列夫产生了标型元素的概念,并从E. В. Бирон[16]开始,出现了大量为阐明不完全相似原因的有第二周期性方面的著作[133,134]。但迄今为止,实际上并未标出各种相似类型的界限,因而要想十分精确地使用有关元素(原子和离子)类似性方面的资料就会困难重重。可以找到这样一种方法,即如果综合有关元素性质的已有材料,至少可以划分出四种元素相似的类型,以反映元素之间不同程度的相似性。

1. 同族元素*,这些元素属于周期系的一个族^①。元素的相似只限于构成外壳的电子数目的相似。在许多情况下这些元素具有相同的族价次^②,例如I、III、IV族的所有元素。周期系的其它族没有这种相似性。同族元素在性质上有相当大的差别,通常不能将它们彼此进行直接的对比(试对比图2和图4—7同一族的各亚族元素的性质变化)。

2. 同型元素**,即属于周期系同一亚族的元素。其相似不仅表现在最外层轨道上电子数相同,而且这些元素也是同型的(s , p , d 和 f)。因此它比同族元素更完善,但也被一

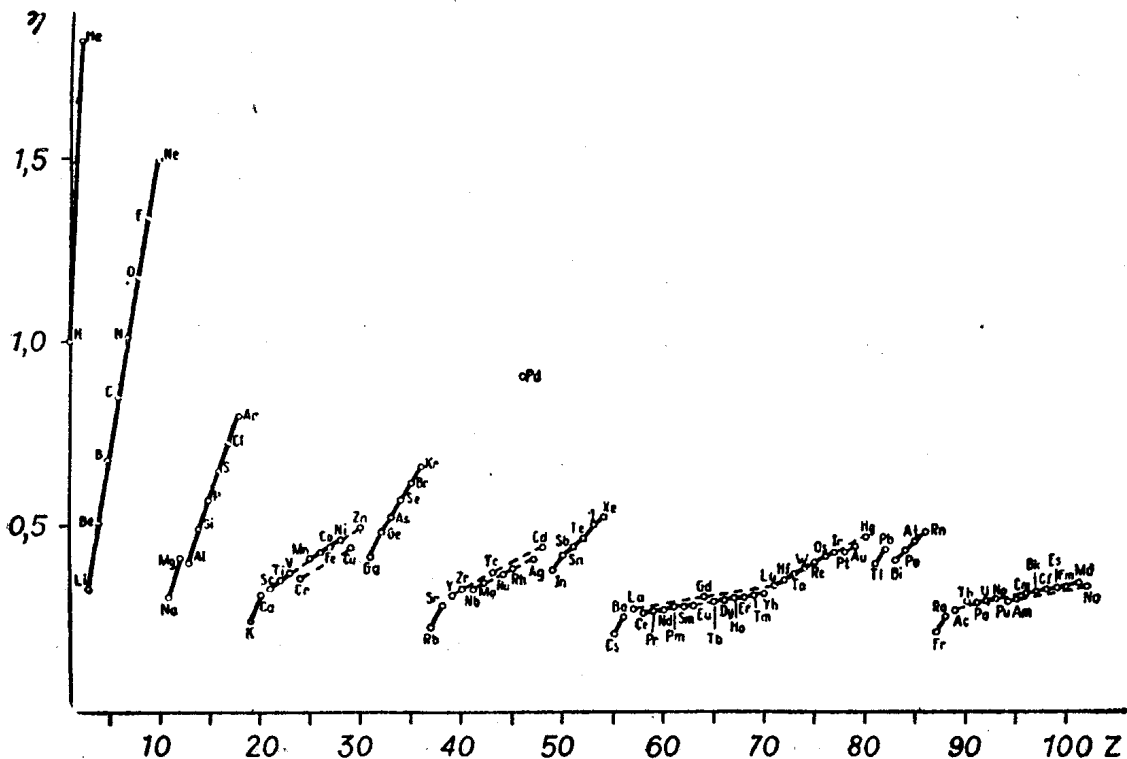


图5 轨道半径倒数 γ 与原子序数 Z 的变化关系

* 它们的外层电子数相同——译者注。

① 继В. К. Григорович[53—59]之后,其它研究者都把组成II—VIII族的 d 亚族全部 f 元素列入周期系的族[39,42]。

② 这里和其它地方所使用的电价概念接近其最初的含义,它仅表示化合物中某元素的一个原子与之化合或代替的H原子数。此时氢通常是正电价,只有在大多数氢化物中才是负电价。电价并不反映化合物中质点的有效(实际)电荷,以及该原子与其它原子的键数。例如硅酸盐中 Al^{3+} 可以有四个或六个均等邻近的 O^{2-} , NH_4^+ 中 N^{3+} 周围有四个 H^+ , SO_4^{2-} 中 S^{6+} 周围有四个 O^{2-} 。还可以引出很多这样的例子,这一情况和其它因素导致形成了各种观点的电价概念(参看例如[93,102,128]),很多作者使用“氧化度”(степень окисления)这一术语来替代电价。

**价电子轨道类型一致——译者注。