

化 学 元 素 周 期 表 漫 谈

HUAXUE YUANSU
ZHOUQIBIAO MANTAN

| | |
|---------------------------------|-----|
| +3 | 89 |
| Ac | ★ |
| 锕 | 钢 |
| 6d ¹ 7s ² | 227 |

李绍山 王斌 王衍荷 编著



化 学 工 业 出 版 社

H Na Be

化 学 元 素 周 期 表 漫 谈

HUAXUE YUANSU
ZHOUQIBIAO MANTAN

Rf 李绍山 王斌 王衍荷 编著



化 学 工 业 出 版 社

· 北京 ·

本书包括两方面内容，一是化学元素周期表的产生、成长和趋向完善，二是化学元素周期表的丰富内涵。前者详细介绍了元素周期表各个发展时期的代表人物及其所制元素表的继承性和创造性、优点和不足，还指出了目前元素周期表存在的一些不规范现象。后者全面叙述了元素周期表多种区域划分的依据和各区域中元素的特点，阐明了周期表中元素的多种分类依据和各类元素的特点，细化了元素多种理化性质的周期性变化规律以及周期表在人们学习、工作和科学研究中的诸多指导作用等。

本书是广大高中生和大学理科生学好化学的很具实用价值的课外读物，也是中学化学教师案头难得的教学参考资料。

图书在版编目 (CIP) 数据

化学元素周期表漫谈/李绍山，王斌，王衍荷编著。
北京：化学工业出版社，2011.1

ISBN 978-7-122-09905-1

I. 化… II. ①李… ②王… ③王… III. 化学元素
周期表—基本知识 IV. 06-64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 221593 号

责任编辑：傅聪智

装帧设计：王晓宇

责任校对：蒋 宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京云浩印刷有限责任公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 12 1/4 彩插 1 字数 235 千字

2011 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：29.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

我们把化学元素按原子序数（核电荷数）递增顺序排列、元素性质呈周期性变化的规律，称为化学元素周期律；又把根据化学元素周期律，将现有已知元素组成的有周期性变化的体系，叫做化学元素周期系。按原子序数由小到大排列而成的化学元素周期表，就是对它们的真实反映和具体表现形式。而化学元素周期表的产生、成长和趋向完善，经历了一个多世纪、多代科学家接力赛般努力探索的过程。

可是在从前，人们一提到化学元素周期表，马上就联想到俄国化学家门捷列夫；甚至有些时候，人们干脆就把二者连在一起，称之为门捷列夫周期表。其实，在化学元素周期表的整个发展过程中，门捷列夫既不是元素周期表的创始人，也不是诸多制表人中的最优秀者，他只是制表次数最多者和享有的声望最高者。

对元素的顺序排列，最初是以道尔顿在 1803 年提出的原子量为依据的，许多化学家经过长年累月的反复研究，1829 年，德贝莱纳在他披砂拣金般找到的 4 个三元素组中，首先发现每组成员不但在原子量上很有规律，而且化学性质都是相似的。1826 年，尚古尔多通过自己精心制作的圆柱形螺旋图进一步发现：“元素的不同性质”不仅“是原子量变化的结果”，而且“元素性质的变化，具有一定的周期性”。1864 年，迈耳在制作《六元素表》时又指出：“元素性质是它的原子量的函数”。1869 年，门捷列夫制作元素表时，首次提出“化学元素周期律”的概念，即“按原子量递增顺序排列，元素性质呈周期性变化的规律”。其实这种提法，只是与迈耳等人的表达方式有别，而实质没有什么不同，而且后来还被证明是不正确的。尤其是到 1906 年，门捷列夫在单族式无框架元素表中，不仅所录 f 区元素仍跟 1871 年的周期表一样，还分散地混杂在ⅢB 族、ⅣB 族和ⅦB 族之中，比起汤姆生 1894 年就把镧系元素集中放在第 6 周期 s 区与 d 区之间排列，形成了明显而巨大的反差；而且把稀有气体族元素，既放在 IA 族的前面，又放在ⅦA 族的后面，这种不合适的安排方式，在诸多制表人中是绝无仅有的。在双族式有框架元素表中，把 IB 族的铜、银、金 3 元素，既放在 I 族、又放在ⅢB 族，在当时的制表人中，也是独一无二的。至于分明知道碲和碘的原子量是前大后小，却硬要人为地把二者改成完全相同，这更是既令自己十分无奈、又使别人难以理解的非常之举。

门捷列夫之所以能在元素周期律的制表领域独领风骚，那是因为他 1871 年制作有框架式周期表时，在论文中预言了表中给出原子量的 4 种未知元素的性质，其中前 3 种稳定性元素，在 15 年内相继被发现，而且实际测量的性质全部

与他的预言相符合。因此，学术界连续为门捷列夫发出了一浪高过一浪的喝彩声，这种轰动效应和人们油然而生的崇拜心理，使门捷列夫的声望高涨得超过了所有的制表人。

可是，化学元素周期律和化学元素周期表到此才是它发展历程中比较稚嫩的前半程，而趋向成熟和更加光辉灿烂的一半还在后头。

化学元素周期表的发展进程，始终是与新元素的不断发现、新技术的不断采用和相关新理论的不断建立相关联的。1913年，莫斯莱测定了一系列元素的特征X射线后指出，核电荷才是元素周期表中元素排列顺序的真正依据，而不是人们从前认为的原子量。从1913年至1925年，电子壳层结构和4个量子数的提出，直到不相容原理和洪德规则的出现，才完全揭开了原子结构的秘密，从而真正发现了元素周期律的本质——元素性质的周期性变化就是原子结构周期性变化的反映。因此，元素周期律的正确表达应该是：“按原子序数递增顺序排列，元素性质呈周期性变化的规律”，它与当年门捷列夫的定义虽然只有一两字之差，却是两种截然不同的概念。伴随着对元素周期律本质的揭示，元素周期表被赋予了真正的灵魂，它的肌体也逐步健全和丰满起来。不仅正、副八族和镧、锕二系先后建立，而且多种形式的元素周期表也相继出现。

不过直到现在有些人对元素周期表的很多用处还知之甚少，只晓得化学元素周期表这种小巧玲珑的图表式工具，充分反映了物质世界的统一性和规律性。它蕴含着奇妙的“位构性”的内在联系：从某个元素在周期表中所处的具体位置——属于哪一个周期、哪一个族，由这个坐标点就可以推断出这个元素的原子结构——核外电子排布，尤其是价层电子构型，进而推断出它的主要理化性质。然而，元素周期表的用途远非只此一项，标有多种原子参数的现代周期表内涵是非常丰富的，它不仅体现出多种区域划分和元素分类，还体现着多种理化性质的周期性变化。它不仅对学生学好化学和化学教师教好化学有很大的帮助，对基本理论的研究也具有多方面的启迪和指导作用，推动着现代原子物理学、现代物质结构理论的建立和发展，尤其是促进了现代化学诸多分支的建立和发展，并对现代商品社会如何开发新能源和怎样寻找新材料都有很好的指导作用。

本书对于镧、锕二系成员的认定、ⅢB族化学性质的递变、sd区的设置以及同位素统计规则的作用，都有不同于前人的见解，而且，在评介各个时期多种类型的元素周期表时，也有不少言人所未言之处，但均无意别出心裁、标新立异，而是志在溯源正本、激浊扬清。

因编者的专业水平所限，本书的疏漏和不足之处在所难免，诚请热心的化学专家与广大读者不吝赐教。

化学元素周期表漫谈
HUAXUE YUANSU ZHOUQIBIAO MANTAN

As Be Mn
Sc Mo P
Li H Se
Ta Sn
编者
2010年8月

目 录

CONTENTS

第一篇 化学元素周期表的产生、成长和趋向完善 / 1

| | |
|------------------------------|------|
| 第 1 章 元素的原子量和化学元素周期表的产生 | / 2 |
| 1. 1 元素原子量的产生和逐渐精确 | / 2 |
| 1. 2 多种元素组的出现 | / 7 |
| 1. 3 尚古尔多的螺旋式元素图 | / 10 |
| 1. 4 欧德林的表格式元素表 | / 12 |
| 1. 5 迈耳开始把元素分成主副族 | / 14 |
| 1. 6 牛兰兹的八音律元素表 | / 15 |
| 1. 7 门捷列夫揭示元素周期律 | / 17 |
| 第 2 章 元素的原子量和化学元素周期表的成长 | / 20 |
| 2. 1 迈耳的维形双族式短周期表 | / 20 |
| 2. 2 门捷列夫把周期表分为八族 | / 22 |
| 2. 3 门捷列夫预言未知元素应验 | / 26 |
| 2. 4 门捷列夫的奇数元素和偶数元素 | / 28 |
| 2. 5 首辟镧系的汤姆生塔式周期表 | / 29 |
| 2. 6 拉姆赛全力推出惰性气体族 | / 32 |
| 2. 7 瓦尔克的竖式双八族长周期表 | / 33 |
| 2. 8 布拉乌勒尔对双族式短周期表的发展 | / 35 |
| 2. 9 维尔纳首创单族式特长周期表 | / 37 |
| 2. 10 门捷列夫再次制作两种形式的周期表 | / 39 |
| 2. 11 “原子量颠倒”问题困扰了门捷列夫一生 | / 42 |
| 第 3 章 原子结构与化学元素周期表的趋向完善 | / 45 |
| 3. 1 原子的核电荷数与化学元素周期律 | / 45 |
| 3. 2 同位素和中子的发现彻底解决了“原子量颠倒”问题 | / 48 |
| 3. 3 玻尔设计出与镧系相似的元素系 | / 50 |
| 3. 4 西博格和锕系的正式建立 | / 53 |
| 3. 5 核外电子分层与化学元素周期表的结构 | / 56 |
| 3. 6 价层电子的排布规律与元素性质的周期性变化 | / 62 |

| | |
|--------------------|------|
| 3.7 现代各种形式的化学元素周期表 | / 68 |
| 3.8 莫衷一是的氢元素位置 | / 85 |
| 3.9 不应混乱的镧、锕二系 | / 87 |

第二篇 化学元素周期表的丰富内涵

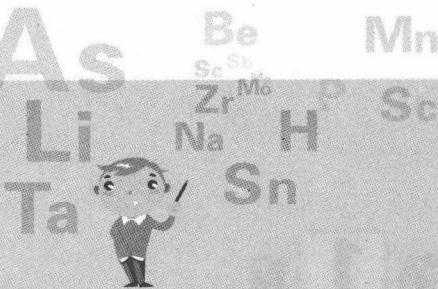
89

| | |
|-------------------|-------|
| 第4章 长周期表的区域划分 | / 90 |
| 4.1 周期的划分及其概况 | / 90 |
| 4.2 区的划分及其概况 | / 92 |
| 4.2.1 s区元素概况 | / 93 |
| 4.2.2 p区元素概况 | / 93 |
| 4.2.3 d区元素概况 | / 94 |
| 4.2.4 f区元素概况 | / 96 |
| 4.3 主族和副族的划分及其概况 | / 99 |
| 4.3.1 主族的划分及其概况 | / 99 |
| 4.3.2 副族的划分及其概况 | / 100 |
| 4.4 小族的划分及其概况 | / 101 |
| 4.4.1 IA族元素概况 | / 102 |
| 4.4.2 IIA族元素概况 | / 103 |
| 4.4.3 IIIA族元素概况 | / 105 |
| 4.4.4 IVA族元素概况 | / 107 |
| 4.4.5 VA族元素概况 | / 109 |
| 4.4.6 VIA族元素概况 | / 111 |
| 4.4.7 VIIA族元素概况 | / 113 |
| 4.4.8 VIIIA族元素概况 | / 115 |
| 4.4.9 IB族元素概况 | / 117 |
| 4.4.10 IIB族元素概况 | / 119 |
| 4.4.11 IIIB族元素概况 | / 120 |
| 4.4.12 IVB族元素概况 | / 120 |
| 4.4.13 VB族元素概况 | / 126 |
| 4.4.14 VIIB族元素概况 | / 127 |
| 4.4.15 VIIIB族元素概况 | / 129 |
| 4.4.16 VIIIB族元素概况 | / 131 |
| 4.5 对角关系 | / 132 |

| | |
|------------------------------|--------------|
| 4.5.1 锂与镁的对角关系 | / 132 |
| 4.5.2 铍和铝的对角关系 | / 135 |
| 4.5.3 硼和硅的对角关系 | / 135 |
| 第5章 元素周期表中的元素分类 | / 137 |
| 5.1 金属元素和非金属元素 | / 137 |
| 5.1.1 金属元素 | / 137 |
| 5.1.2 非金属元素 | / 139 |
| 5.1.3 类金属及其性质 | / 141 |
| 5.2 放射性元素和稳定性元素 | / 142 |
| 5.2.1 放射性元素 | / 142 |
| 5.2.2 稳定性元素 | / 147 |
| 5.3 存在于环境中彼此相亲的元素 | / 147 |
| 5.3.1 亲铁元素 | / 147 |
| 5.3.2 亲硫元素 | / 148 |
| 5.3.3 亲石元素 | / 148 |
| 5.3.4 亲气元素 | / 148 |
| 第6章 元素周期表中多种理化性质的变化规律 | / 149 |
| 6.1 有效核电荷在周期表中的变化规律 | / 149 |
| 6.1.1 有效核电荷与化学性质 | / 149 |
| 6.1.2 有效核电荷的变化规律 | / 150 |
| 6.2 原子半径在周期表中的变化规律 | / 151 |
| 6.2.1 原子半径的类别和化学性质 | / 151 |
| 6.2.2 原子半径的变化规律 | / 153 |
| 6.3 电离能在周期表中的变化规律 | / 156 |
| 6.3.1 电离能和化学性质 | / 156 |
| 6.3.2 电离能的变化规律 | / 157 |
| 6.4 电子亲和能在周期表中的变化规律 | / 159 |
| 6.4.1 电子亲和能和化学性质 | / 159 |
| 6.4.2 电子亲和能的变化规律 | / 160 |
| 6.5 电负性在周期表中的变化规律 | / 160 |
| 6.5.1 电负性和化学性质 | / 160 |
| 6.5.2 电负性的变化规律 | / 163 |
| 6.6 标准电极势在周期表中的变化规律 | / 164 |

| | |
|-----------------------------|-------------------|
| 6. 6. 1 电极势和化学性质 | 化学周期表与元素周期律 / 164 |
| 6. 6. 2 标准电极势的变化规律 | / 166 |
| 6. 7 氧化性和还原性在周期表中的变化规律 | / 166 |
| 6. 7. 1 氧化性和还原性及其对应的元素 | / 166 |
| 6. 7. 2 氧化性和还原性的变化规律 | / 169 |
| 6. 8 金属性和非金属性在周期表中的变化规律 | / 169 |
| 6. 8. 1 金属性和非金属性及其对应的元素 | / 169 |
| 6. 8. 2 金属性和非金属性的变化规律 | / 170 |
| 6. 9 氧化态在周期表中的变化规律 | / 171 |
| 6. 9. 1 氧化态与化合价的异同 | / 171 |
| 6. 9. 2 氧化态的变化规律 | / 172 |
| 6. 10 元素单质的酸碱性在周期表中的变化规律 | / 174 |
| 6. 10. 1 单质的酸碱性及其对应的元素 | / 174 |
| 6. 10. 2 单质酸碱性的变化规律 | / 176 |
| 6. 11 元素单质的晶体类型在周期表中的变化规律 | / 176 |
| 6. 11. 1 单质晶体类型及其对物理性质的决定作用 | / 176 |
| 6. 11. 2 单质晶体类型的变化规律 | / 177 |
| 第 7 章 元素周期表的指导作用 | / 179 |
| 7. 1 预言未知元素及其性质 | / 179 |
| 7. 1. 1 门捷列夫的预言与证实 | / 179 |
| 7. 1. 2 拉姆塞的预言与证实 | / 180 |
| 7. 2 指导新元素的发现 | / 180 |
| 7. 2. 1 指导 72 号元素的发现 | / 180 |
| 7. 2. 2 指导 87 号元素的发现 | / 181 |
| 7. 3 指导寻找稀有矿产 | / 181 |
| 7. 3. 1 指导寻找钽和铂 | / 181 |
| 7. 3. 2 指导寻找 75 号元素铼 | / 182 |
| 7. 4 指导化合物的分类 | / 182 |
| 7. 4. 1 氢化物的分类 | / 183 |
| 7. 4. 2 氧化物的分类 | / 183 |
| 7. 5 指导判断同类化合物的差别 | / 184 |
| 7. 6 指导寻找新材料 | / 185 |
| 参考文献 | / 187 |

第一篇



化学元素周期表的产生、成长和趋向完善

化学元素周期表的产生和成长，与新元素的不断发现有直接关系，更与原子量概念的出现和逐渐精确有不解之缘。人们正是从一些元素的原子量中，首先发现了它们的某些数量关系，继之又发现了它们在性质方面的一些蛛丝马迹，这不仅直接导致了三元素组和多元素组的出现，而且，就是从尚古尔多的螺旋图到维尔纳的特长周期表，也是按照原子量大小排列化学元素的产物。

但是，按原子量递增排列元素这一方法，也对化学元素周期表的健康成长产生过长期的副作用，所以，困扰门捷列夫终生的“原子量颠倒问题”这片乌云，曾长期萦绕在化学元素周期表的上空。直到现代科学技术对原子结构的发现，才使化学元素周期表的上空呈现出一片艳阳天。对多种元素标识X射线的发现，使人们知道了核子结构中的质子数就是核电荷数与原子序数；中子、同位素和同量异位素的发现，彻底回答了原子量颠倒的问题；核外电子结构中的价层电子排布顺序的发现，则从根本上揭示了化学元素性质周期性变化的规律，并使元素周期表逐步走向完善。

第1章

Chapter 1

元素的原子量和化学元素周期表的产生

1.1 元素原子量的产生和逐渐精确

元素原子量的产生，是继自然科学中元素和原子新概念出现以后的事情。古代所说的元素和原子，都是一种关于宇宙本源的十分抽象的哲学概念。若没有近代对元素和原子的明确定义，原子量根本无从谈起。

1661年，英国科学家波义耳（R. Boyle, 1627—1691）在大量化学实验的基础上，给元素下了一个自然科学范畴的明确定义：“元素是一种基质。它们可以相互结合为化合物，当把它们从化合物中分离出来以后，便不能用化学的方法再分解为更简单的物质。”须知从远古到当时，几千年来一共才发现了金、银、铜、铁、锡、铅、汞、锌、铋、锑和碳、硫、砷13种元素，波义耳就能有这样的洞察力和真知灼见，不能不令人赞叹，尤其是得到了马列主义奠基人之一的恩格斯（F. Engels, 1820—1895）的高度评价：“是他最早把化学确立为科学。”

当然，这比起元素的现代概念来还差得很远，但那是260年以后的事。直至1923年，国际原子能会议才为元素下了一个完善的定义：“化学元素是根据原子核中电荷的多寡，对原子进行分类的一种方法，把核电荷数相同的一类原子称为一种元素。”

近代原子概念的提出和原子量的出台，是在化学领域有关物质质量的几个重要定律问世之后的事情。这几个重要定律从不同角度确立了各种元素在参加化学反应中的质量关系。

1756年，俄国百科全书式的学者罗蒙诺索夫（М. В. ПОМОНОСВ, 1711—1765）首先提出了质量守恒定律：“参加化学反应之前的物质质量，完全等同于化学反应之后的物质质量。”对于这种理论，人们当时还不能理解，直到1774年，它又被法国最善于使用天平计量物质的大化学家拉瓦锡（A. L. Lavoisier, 1743—1794）多次实验证明，之后才得到大家的一致公认。

1791年，德国化学家李希特（J. B. Richter, 1762—1819）通过对酸碱反应的研究提出当量定律：元素在进行化学反应时，彼此均以一定的质量比参与相互作用，所以当量也称化合量，单位无量纲。某元素的当量可以通过它的化合价除

以它的原子量获得。在当年的化学实验上，这是一种非常时兴的计量方法。不过，在建立了物质的摩尔质量[●]以后，现已不再使用。

1799年，法国化学家普劳斯特（J. L. Proust, 1754—1826）提出定比定律：“两种或两种以上元素在化合成某一种化合物时，它们的质量比是天然一定的，非人力所能增减；而且与其反应物的来源和制备方法无关。”

1802年，法国化学家费歇尔（E. G. Fischer, 1754—1831）在进行长期定量分析的基础上，发现了任何纯净物质在相互化合时，都按相当的量成比例地进行这一规律，并制定了第一张酸碱化合的当量表。利用它可以求出参加化学反应的各种元素的质量。这个当量表影响很大，尤其是经过法国化学家贝托雷（C. L. Berthollet, 1748—1822）《论化学静力学》一书的传播，甚至被英国大博学家道尔顿（J. Dalton, 1766—1844）抄在了工作日志上。

1803年，道尔顿在深入研究以上定律的基础上，形成了自己的思想体系，在曼彻斯特举行的“文学哲学会”上，报告了他的近代原子论。概括起来，可归纳为以下三大要点。

(1) 一切物质都由原子组成。原子是不可分割的物质粒子，它在化学反应中保持自己的性质不变。

(2) 每种元素的原子都有自己确定的原子量。同一种元素的所有原子，在大小、形状和性质上完全相同；不同元素的原子，在大小、形状和性质上均不相同。每一种元素都以它的原子量为其基本特征。

(3) 不同的元素，以其简单数目的原子相结合组成化合物；化合物的原子称为复杂原子，其质量为所含各种元素原子的质量总和。同一化合物的复杂原子，其形状、质量和性质完全相同。

虽然原子论古已有之，并非道尔顿首创，但是古代的原子论仅是一种用来探索宇宙本源的哲学理论，道尔顿的原子论却是用来揭示具体物质结构奥秘的自然科学理论，在世界化学史上具有划时代的意义。

道尔顿的原子论，将古代哲学中的原子概念嫁接到了自然科学中的化学中来，跟化学中具体的物质组成联系在一起，并赋予原子一定的重量特征。尤其是把元素概念和原子概念有机地结合在一起，使每一种元素都成为具有一定重量的同类原子；不同元素的原子相结合，可以化合成各种物质。这就使过去十分笼统的原子概念，有了比较明确的归属和定量依据，也为当时一些化学定律的统一解释提供了依据。因此，道尔顿的原子论很快就得到了多数业内人士的认可。这不

[●] 摩尔是1971年10月第14届国际计量大会决定增加的国际单位中的第7个基本单位——“物质的量”的单位，符号为mol。它起着统一微观基本单元——各种粒子的作用。摩尔代表一个系统的质量，其中包括 6.022×10^{23} 个分子、原子或离子、电子等等。该系统中所包括的基本单元数，与0.02千克碳-12的原子数目相同。按此定义，物质的摩尔质量在数值上等于该物质的分子量或原子量。比如1摩尔氧原子的质量就是16克，1摩尔氧分子的质量就是32克。

仅促进了原子量测定工作以不同标准、多种方式普遍开展，也为整个化学科学的发展开创了生机勃勃的新局面。所以，恩格斯给予了高度评价：“化学中的新时代，是随着原子论开始的”，并把道尔顿誉为“近代化学之父”。

1808年，道尔顿在《化学哲学新体系》一书中，又进一步阐明了他的原子论。而且，他继炼金术士比较复杂的元素符号（见图1-1A）之后，又以比较简化的黑白圈和圈内加不同点划的形式，绘制出“简单原子”与“复杂原子”的37种化学符号（见图1-1B），同时在图的下面按序号标明了它代表的元素及其原子量（见表1-1）。

元素的原子量概念是道尔顿第一个提出来的。他认为各种元素的原子，其形态和体积都微小得用肉眼看不见，质量的绝对值轻微得用最灵敏的天平也不能称量。于是他就把质量最小的氢原子的质量规定为1，再以氢做标准，一一给出其他元素的原子相对于氢原子是多少倍的相对质量。这种相对质量就是从当时一直沿用至今的原子量。

由于时代的原因和个人条件的限制，道尔顿的原子论和他在附图中给出的各种原子的原子量，无论从现在看还是从当时看，都存在一些缺点和错误，可归纳为以下三点。

(1) 他坚持从古代到中世纪的那种原子不可分割的陈旧观念，而且错误地认为：同一种元素的所有原子，在大小、质量和性质上完全相同；不同元素的原子，在大小、质量和性质上均不相同。不过，在当年的技术背景下，这又是很难避免的。只有到了电子和质子的发现，才知道原子是可分的；只有到了中子、同位素和放射性的发现，才知道同一种元素有多种不同质量的原子，而且那些同一放射性元素几种同位素的原子质量不同，它们的衰变类型和半衰期也有区别；只有到了同量异位素的发现，才知道不同元素的原子，也有彼此相同的原子量。

(2) 他没有提出比原子高一个物质层次的分子概念，把分子和原子混为一谈。

| | | | | |
|--|--|--|--|--|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

图1-1A 古代炼金术士的元素符号

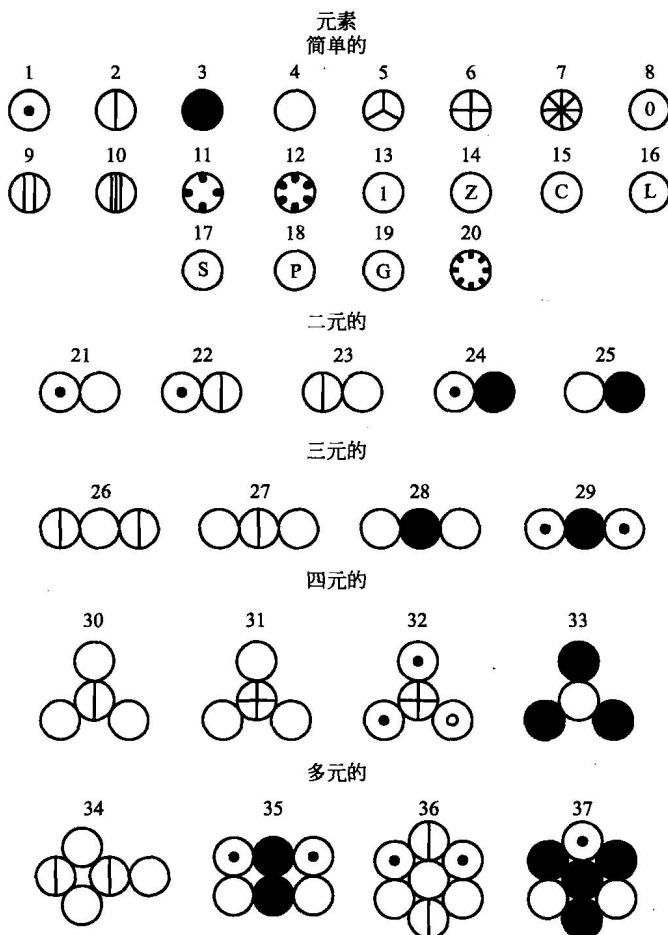


图 1-1B 道尔顿的原子符号

谈。他认为自己提出的 20 种“简单原子”，都是由一种元素的原子组成的单质。其实，其中既有单质又有化合物。同时，他对多种物质的组成带有主观臆造性，这表现在他的 17 种“复杂原子”中。比如，氨的分子式实际上为 NH_3 ，他却认为是一氮加一氢；蔗糖的分子式实际上为 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ，他却认为是一酒精加一碳酸。而且，在后来发现了分子结构的同素异形体和同分异构体之后，他提出的“同一化合物的复杂原子，其形状、质量和性质完全相同”的结论也被证明是错误的。

不过，道尔顿没有提出分子概念也情有可原。在三年后的 1811 年，意大利的物理学家兼化学家阿伏伽德罗（A. Avogadro, 1776—1856）在《原子相对质量的测定方法与原子进入化合物时的数目比例的确定》的论文中，才第一次提出了分子学说：“原子是参与化学反应的最小质点，分子是在游离状态下具有一定物质特征的最小单位。分子是由原子组成的。单质分子由相同元素的原子组成，化合物分子由不同元素的原子组成。化学变化的过程，就是不同物质的分子间各种原子重新组合的过程”。而且，该学说问世近半个世纪后，才得到业内人士的公认。

表 1-1 道尔顿的原子量表

| 序号 | 元素名称 | 原子量 | 序号 | 元素名称 | 原子量 |
|----|------|-----|----|----------------|-----|
| 1 | 氢 | 1 | 20 | 汞 | 167 |
| 2 | 氮 | 5 | 21 | 水(一氧十一氢) | 8 |
| 3 | 碳 | 5 | 22 | 氨(一氮十一氢) | 6 |
| 4 | 氧 | 7 | 23 | 亚硝气(一氧十一氮) | 12 |
| 5 | 磷 | 9 | 24 | 成油气(一碳十一氢) | 6 |
| 6 | 硫 | 13 | 25 | 一氧化碳(一氧十一碳) | 12 |
| 7 | 氧化镁 | 20 | 26 | 氧化亚氮(一氧十二氮) | 17 |
| 8 | 石灰 | 23 | 27 | 硝酸(二氧十一氮) | 19 |
| 9 | 纯碱 | 28 | 28 | 碳酸(二氧十一碳) | 19 |
| 10 | 草木灰碱 | 42 | 29 | 碳化氢(一碳十二氢) | 7 |
| 11 | 氧化锶 | 46 | 30 | 含氧硝酸(三氧十一氮) | 26 |
| 12 | 氧化钡 | 68 | 31 | 硫酸(三氧十一硫) | 34 |
| 13 | 铁 | 38 | 32 | 硫化氢(一硫十三氢) | 16 |
| 14 | 锌 | 56 | 33 | 酒精(三碳十一氢) | 16 |
| 15 | 铜 | 56 | 34 | 亚硝酸(一硝酸十一亚硝气) | 31 |
| 16 | 铅 | 95 | 35 | 醋酸(二碳十二水) | 26 |
| 17 | 银 | 100 | 36 | 硝酸铵(一硝酸十一氮十一水) | 33 |
| 18 | 铂 | 100 | 37 | 蔗糖(一酒精十一碳酸) | 35 |
| 19 | 金 | 140 | | | |

注：小括弧内均为道尔顿给出的成分。

(3) 他给出的每种元素的原子量，不仅没有一个是对的，而且与实际的相对质量相差很大。这是因为他把游离状态时呈分子存在的氢当成了氢原子。他把这种“氢原子”的质量定为1，无形中就把氢本身的相对质量提高了一倍，再以此为标准去测定其他元素的原子量，自然就会使它们的原子量减少一半。而且，化学是一门试验性很强的学科，但他给出的各种物质的原子量，不是出自亲手实验，只是在别人现有科研成果的基础上进行推测和计算得出的。比如，他确定水这种“复杂原子”的相对质量时，就是根据法国化学家盖吕萨克 (J. L. Gay-Lussac, 1778—1850) 的实验成果——水在重量上 87.4% 是氧，12.6% 是氢，求出氧大约是氢的 7 ($\approx 87.4 \div 12.6$) 倍，于是把水的原子量定为8。这跟水的实际分子量——18 正好差了一个数量级。难怪乎历来做学问都是“纸上得来终觉浅，绝知此事要躬行”。

1813年，瑞典化学家贝齐里乌斯 (J. J. Berzelius, 1779—1848) 创造性地率先使用各种元素拉丁文名称的第一个字母或前两个字母作为各种元素的化学符号，永远地取代了炼金术士和道尔顿的图画式元素符号，并规定每个元素符号在化学式中代表该元素的一个原子。这不但便于书写单质与化合物的分子式以及化学反应式，也为世界各国不同语言、不同文字的化学家，提供了一种可以共同使用的统一的化学符号系统。这种化学符号系统不仅很快被许多国家的化学家们所采用，而且在1860年6月德国卡尔斯鲁厄召开的国际化学会议上被正式认可，开始向全世界推行。

1818年，贝齐里乌斯不赞成用氢等于1做标准，理由是氢在无机物中出现的概率较小，缺乏代表性。而氧无论在无机物还是有机物中都有广泛的参与，代表性较强。于是就大力提倡用氧原子等于100做标准，来测定各种元素的原子量。1819年，法国化学家杜隆（P. L. Dulong, 1785—1838）和蒲蒂（A. T. Petit, 1791—1820）二人提出利用6.4做常数，用它除以某一元素的比热，求得的商作为该元素的原子量。同一时期的德国矿物学家米西尔里希（E. E. Mitscherlich, 1794—1863）则利用物质的晶体与组成之间的关系确定元素的原子量。不过，用以上各种方法测定的原子量，精确度都比较低，直到1860年后才有了大幅度的提高。比利时科学家施达（J. S. Stas, 1813—1891）利用灵敏度±0.03克的天平，测得元素的原子量精确到第4位有效数字。意大利化学家康尼查罗（S. Cannizzaro, 1826—1910）利用化合物的分子量和各种成分所占的比例，以最小值确定某一元素的原子量，其精确值已接近百年以后的测量水平。1904年，美国科学家李查兹（T. W. Richards, 1868—1928）也采用氧等于16做标准，测定的原子量精确到了前无古人的程度，因此荣获了1914年度的诺贝尔化学奖。1919年，英国物理学家阿斯顿（F. W. Aston, 1877—1945）发明质谱仪后，用它来测定的各种同位素的质量及其丰度，其精度就非人工可及了。不过，自从发现氧的同位素在气体、液体和固体三种相态中的丰度很不均匀之后，在1961年，国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）便接受德国质谱学专家马陶赫（J. Mattauch, 1895—1976）的建议，采用碳-12等于12.0000作为测定各种元素原子量的新标准。因为碳形成的化合物最多，也能生成多种离子，可在测量精度高达小数点后7位的质谱仪中，直接与其他元素进行比较。至此，全世界既有了原子量的统一标准，又有了测定原子量的高精度手段。

1.2 多种元素组的出现

随着西方资本主义的兴起和科学的进步，炼金术偃旗息鼓，化学实验正式登上了科学的舞台。在化学学术气氛十分浓厚的英国，不少著名化学家都走上街头，像魔术师似的向平民百姓做化学实验表演。这期间，新元素的发现捷报频传，仅18世纪后50年里就发现了16种新元素，数量相当于以前数千年发现的元素总和。当历史的车轮驶入19世纪30年代，全世界共发现的元素已超过了50种。

新元素的不断发现和元素数量的日益增多，给化学家们以极大的鼓舞。可是当他们分散地研究了每一种元素的性质，又想进一步集中起来研究它们之间是否具有相互联系的时候，无不感到纷纭复杂，摸不着头脑，好像闯入了元素丛林的榛莽之中。有的元素是固体，有的元素是气体，还有的元素是液体；有的元素有色、有味，有的元素无色、无味；有的有磁性，有的无磁性；有的在空气中用火才可以点着，有的即便是放在冷水中也可以燃烧；在同样体积的固体元素中，有

的比白水还轻，有的比黄金还重；有的放在开水中就可以熔化，有的放在取暖的火炉中烧上几天几夜依然无动于衷；有的很合群，极易与其他元素组成化合物，有的却性格孤僻，总喜欢天马行空似的游离于自然界中……这些性质迥异的元素彼此之间能有内在联系吗？似乎很难在它们当中找到什么瓜葛。

许多化学家都不满意元素之间这种漫无秩序的混乱状态，于是纷纷尝试着为元素做些排队或分类的工作，以便对化学做进一步的研究，也可供学生们将来能够对化学知识进行系统的学习。

在科学界对单质和化合物还不十分清楚的 1789 年，拉瓦锡首开对元素分类的先河。当时全世界共发现了 29 种元素（包括当年发现的铀、锘、铍），他却认为已有 33 种元素，并将之分为以下四类。

- (1) 气态简单物质——光、热、氧气、氮气、氢气。
- (2) 能氧化成酸的简单非金属物质——硫、磷、碳、盐酸基、氢氟酸基、硼酸基。
- (3) 能氧化成碱的简单金属物质——锑、砷、银、铋、钴、铜、锡、铁、锰、汞、钼、镍、金、铂、铅、钨、锌。
- (4) 能成盐的简单土质——石灰、苦土、重土、矾土、硅土。

由于当时科学技术水平的限制，他不仅把一些非单质列为元素，而且还把物质在燃烧过程中产生的能量——光和热这两种物理现象也视之为元素。尽管当时拉瓦锡抓住了一些元素化学性质的相似性，而且又最善于使用天平称量物质，但他对多种元素各有多少质量数还一无所知。

在道尔顿提出了元素的原子量以后，在以不同标准和各种形式测定多种元素原子量的热潮中，不少化学家开始把元素的原子量与它们的化学性质联系起来。最早的是在 1819 年，德国化学家德贝莱纳 (J. W. Döbereiner, 1780—1849) 用氧的原子量等于 100 做标准，在测得钙、锶、钡三元素氧化物的原子量（实则为分子量，但因受道尔顿影响故称原子量）分别为 356.019, 647.285 和 956.880 后，他高兴地发现其中有一种奇妙的联系：氧化锶的原子量，仅比氧化钙和氧化钡的原子量的平均值少不到 1.4%。由此他进一步推知：如果这三种氧化物全都除去其中氧的原子量这一共同值，显然就是锶的原子量，大约等于钙和钡原子量的平均数。

于是在以后的十年中，他继续对类似现象进行研究。结果从 50 种左右的元素中，又发现了 4 个类似钙、锶、钡的三元素组，它们分别是锂钠钾、磷砷锑、硫硒碲和氯溴碘。经过再三测定和计算后，他在 1829 年撰文指出：在每一个三元素组里，中间的一个元素不仅原子量基本等于前后两元素原子量的平均值，而且它的化学性质也介于前后两元素之间，即每一个元素组中的成员，它们的化学性质都是相似的，只是由于程度的不同又显示出层次性。

十年中德贝莱纳前进了一大步，他的发现不仅在三元素组的量上有了增加，更重要的是在质上有了提高。由对元素组在原子量上单方面的相关性，发展到了