



# 元素周期律 与周期表的研究



北京  
教育出版社

北京  
教育  
丛书

Beijing  
Jiaoyu  
congshu

○张学方 王少亭

北京教育丛书

---

# 元素周期律与周期表 的研究

---

张学方 王少亭 编著

北京教育出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

元素周期律与周期表的研究/张学方 王少亭编著.-北京:北京教育出版社,1998.4

(北京教育丛书)

ISBN 7-5303-1025-9

I. 元… II. ①张… ②王… III. ①化学元素-周期变化-规律②化学元素周期表 IV. 06-64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 25478 号

## 元素周期律与周期表的研究

YUANSU ZHOUQILU YU ZHOUQIBIAO DE YANJIU

张学方 王少亭 编著

\*

北京教育出版社出版

(北京北三环中路6号)

邮政编码:100011

北京出版社总发行

新华书店经销

北京科技印刷厂印刷

\*

850 × 1168 毫米 32 开本 9.375 印张 220000 字

1998 年 4 月第 1 版 1999 年 6 月第 2 次印刷

印数 5001—7000

ISBN 7-5303-1025-9/G·1000

定价:12.90元

## 《北京教育丛书》编辑委员会

顾 问：徐惟诚 汪家镠 李 晨 韩作黎

主 编：李志坚

副主编：姚幼钧(第一副主编) 陶春辉 蓝天柱

史文炳 倪益琛 仇 琨 徐安德(常务副主编)

编 委：(以姓氏笔画为序)

马芯兰 于美云 王 有 王广和 王永新

王光裕 王家骏 王碧霖 仇 琨 方道霖

白 耀 史文炳 史根东 叶钟玮 司锡龄

安永兴 安邦勋 祁 红 刘士俊 刘永增

刘秀莹 刘尚永 江丕权 孙学增 毕晓尘

吴同瑞 李 斌 李志坚 李观政 肖 沅

佟志衷 沈友实 杨玉民 杨志彬 余世光

陈孝彬 陈镜孔 金德全 林 慈 范小韵

罗玉圃 张广茂 张国忠 张觉民 张振芳

张鸿顺 线长安 邹甫昌 赵 俭 赵志洁

赵 毅 姚幼钧 胡红星 钮辰生 高玉琛

徐安德 郭汝康 倪传荣 倪益琛 耿 申

章家祥 陶春辉 侯维城 崔万顺 阎立钦

曹福海 梁慧霞 董哲潜 傅 庚 温寒江

赖登铎 蓝天柱 端木慧

# 序

徐惟诚

教育事业的重要,已经日益被愈来愈多的人认识了。

中国要振兴,归根到底要靠我们中国人自己努力奋斗;要靠我们的全体劳动者创造出数十倍于今日的劳动生产率。这是一个全体国民素质提高的过程。人们自然要寄希望于教育。

要搞好教育,需要做许多事情,其中最根本的还是要靠人,靠教师,尤其是担负着国民基础教育任务的中小学教师。

教师的重担,关系着祖国未来的命运,也关系着每一个教育对象未来的命运。他们所教的学生在未来的社会条件下,究竟怎样做人,怎样立身处世,能不能用自己的双手为社会做出贡献,从而也创造自己的幸福生活,在相当大的程度上取决于在青少年时代所受到的教育。

我们知道,人,是世上已知物质发展的最高形态。关于人的意识、观念、智力的形成和发展的规律,我们离知道得很清楚还有很大的距离。社会主义的教育科学需要有一个大发展,这是毫无疑问的。

在教书育人第一线工作的广大中小学教师,对社会主义教育科学的发展应当有特殊的贡献。他们当中的许多人把一辈子的心血都用来为祖国培育后代、造就人才,积累了丰富的经验。这些经验理当成为整个教育战线的共同财富。可是由于种种原

因,这件总结和传播经验的工作过去做得还很不够。为此,中共北京市委和北京市人民政府决定,拨出专款,指定专人组成编委会,编辑出版一套《北京教育丛书》。这个决定受到广大中小幼教师的欢迎和支持。在短短一年多时间内,已经报来几百部书稿。又有一批热心而有经验的同志担任编审工作,看来任务是可以完成的。

我们相信,《北京教育丛书》的编辑出版,对于鼓励广大教师钻研业务,积累经验,对于传播和交流这些经验,对于推动教育科学研究,对于提高普通教育的水平,都是有积极作用的。同时,这套丛书的出版,也将有助于人们认识教师所作的艰苦的、创造性的劳动。

改革和建设的大潮在祖国大地上汹涌澎湃,每天都有许多新问题提到我们面前来,也把许多新问题提到我们的教育工作者面前,这是一个需要有许多新创造的时代。教育战线上的同志们为祖国的振兴所建立的功绩,是不会被人们忘记的。

## 写在前面

《元素周期律与周期表的研究》，主要是为中学化学教师备课或上选修课编写的一本参考书，又是一本有关元素周期律系统的专门著作。该系统常被称作“元素周期系”。它首先是指元素的自然体系，同时也是一个理论体系。由于客观实存的元素本来是有序的，循序发展其性质之递变是有律的，所以人们才有可能去发现元素周期律，也才有可能在这个自然定律的指引下，排出各种各样形式的周期表。

关于研究、介绍本课题的重要性，傅鹰教授说的好：“我们可以毫不夸大地说，若无周期律，特别是周期表，化学不可能有今天。”

本书以对元素、原子和原子结构等事物认识的演进为线索，以元素周期律的发现和其本质被揭示为主导，以 80 多张从世界各国精选的元素分类表及周期表为基石，简要、准确而又形象地展现了化学科学最根本的规律——元素周期律及其周期表的发展历程。诸多图表及手稿极为珍贵，其中还有一些内容是笔者卅多年围绕这一课题辛勤研究的结晶。如：为更准确地揭示周期的实质，1978 年发表了“一组改进的电子能级计算式”一文；80 年代为参与国际化学界对如何消除周期表中 A、B 分族法歧义之探讨，发表了“元素周期表族序标法的新建议”一文。作为周期表的应用，书中还从“垂直”、“水平”、“斜邻”、“区域”等多侧面，揭示了元素间的内在联系，核心是探讨各元素价电子层结构二要素——价电子数  $j$  及其能级组号  $N$  的本质关联 ( $j/N$ )。为此，发表了“元素分成四大类的新方法”一文；又为使化学界公认的最有理论根据的密立根之电负性标度能形成完整

系列,发表了“元素的电负性标度的新确立”等论文。

为紧跟量子化学的进展,使内容和形式更加和谐统一,笔者新设计了“量子式”、“精细电子结构式”等周期表。为使我国读者喜闻乐见,还尝试设计了“天坛式”及“城楼式”等立体和平面螺旋式周期表。以期不但能引起同行们的共鸣,还能引起广大青年朋友的兴趣。

另外,围绕门捷列夫如何发现周期律这个饶有趣味的课题,通过对其原始手稿的深入分析,笔者也大胆地提出了自己的一些见解……。又为了方便中学化学教学参考,笔者还尝试探讨了诸如氢酸强度,元素的吸电值等近似计算,并找到了简明的规律。关于近似计算的重要性,科顿(F.A.Cotton)1988年曾讲过,化学家一方面要“以毕生的精力学习量子力学”,另一方面在“实际上并不可能每天都从严格的理论出发来工作,所以为用起来方便,简单和粗略的方法是必要的”。对从事中学化学教学的同行来说,这种简略的方法,似乎更有特殊意义。

本书所依据并已发表的多篇论文,曾先后得到南京大学配位化学研究所戴安邦及沈孟长教授,北京师范大学刘若庄及吴国庆教授,首都师范大学的施汝谷教授等人的热忱关怀和指正,趁本书出版之机,再次向他们致以真诚的谢意。

最后,还想说一下本书的一些特色。从内容方面说,既具可读性又有时代感。因本书不是严格意义的教材,所以没有过多引入量子力学的算符表达式,行文也比较自由和风趣。

在新元素的发现和新形式的周期表方面,都已收集到1995年。从表达方式说,力求深入浅出又图文并茂。鉴于笔者的水平有限,书中谬误和可商榷之处在所难免,恳切希望能得到方家和广大读者的指正。

作者

1997年11月定稿于北京



# 目 录

---

绪 论 .....	( 1 )
<b>第一章 元素分类的历史回顾 .....</b>	<b>( 5 )</b>
1-1 化学元素概念的提出 .....	( 5 )
1-2 元素分类的早期尝试 .....	( 6 )
1-3 元素的基本属性——原子量 .....	( 9 )
1-4 相似元素按原子量的分类 .....	( 16 )
1-5 元素最重要的特征——原子价 .....	( 18 )
1-6 杜马的元素分族表及公差 .....	( 21 )
<b>第二章 元素周期律的发现 .....</b>	<b>( 24 )</b>
2-1 首届国际化学会议的历史功绩 .....	( 24 )
2-2 康尼查罗测定原子量的新方案 .....	( 26 )
2-3 尚古都的率先尝试 .....	( 31 )
2-4 三位化学家的不约而同 .....	( 31 )
2-5 纽兰兹的失误 .....	( 37 )
2-6 迈耶尔的受阻 .....	( 38 )
2-7 元素周期律的发现 .....	( 39 )
2-8 第一张周期表的排出 .....	( 53 )
2-9 相互借鉴与超越 .....	( 59 )
2-10 门捷列夫的预言及证实 .....	( 69 )
<b>第三章 周期表的早期形式 .....</b>	<b>( 76 )</b>
3-1 迈耶尔对短表的改进 .....	( 76 )
3-2 门捷列夫对周期表的演进 .....	( 78 )
3-3 稀土元素的新发现和塔式表 .....	( 82 )
3-4 稀有气体的发现及对周期表的考验 .....	( 88 )

3-5	瓦尔克对长式周期表的改革 .....	( 90 )
3-6	周期表传入我国的初始形式 .....	( 94 )
3-7	布拉乌勒尔的创议 .....	( 96 )
3-8	维尔纳的特长表及其简化 .....	( 98 )
3-9	螺旋式周期表的演进 .....	( 99 )
<b>第四章</b>	<b>周期律的本质揭示 .....</b>	<b>( 104 )</b>
4-1	元素观的新革命 .....	( 104 )
4-2	门捷列夫晚年的思想矛盾 .....	( 106 )
4-3	元素列序的本质依据 .....	( 107 )
4-4	从玻尔理论到量子力学 .....	( 109 )
4-5	核外电子排布的规律 .....	( 115 )
4-6	原子结构与周期表 .....	( 122 )
4-7	元素主要性质的周期性 .....	( 129 )
<b>第五章</b>	<b>周期表的现代形式 .....</b>	<b>( 135 )</b>
5-1	反映原子序及外围电子构型的短式表 .....	( 135 )
5-2	反映原子结构的塔式表 .....	( 137 )
5-3	反映价电子结构特征的长式表 .....	( 141 )
5-4	塔表式周期表 .....	( 147 )
5-5	螺旋式周期表 .....	( 152 )
5-6	其它形式的现代周期表 .....	( 155 )
<b>第六章</b>	<b>元素周期分类的深化 .....</b>	<b>( 159 )</b>
6-1	镧系理论的建立和证实 .....	( 160 )
6-2	电子能级的近似计算及外能级组 .....	( 171 )
6-3	似等价轨道和“d 添加”规律 .....	( 188 )
6-4	元素分成四大类的新方法 .....	( 197 )
6-5	元素周期律的精细表征 .....	( 213 )
6-6	对密立根电负性标度的改进 .....	( 214 )
6-7	元素据氧化物水合物碱酸性的分类 .....	( 224 )

6-8	氢化物的类型及氢酸强度的近似计算 .....	(227)
<b>第七章</b>	<b>周期表的最新系列 .....</b>	<b>(231)</b>
7-1	当代周期表中存在的问题 .....	(231)
7-2	A、B 分族法的歧义和改革 .....	(232)
7-3	对“18—族序新标法”的探讨 .....	(234)
7-4	周期表中族序号标法的新建议 .....	(238)
7-5	量子式周期表的设计和简化 .....	(245)
7-6	一种大容量的周期表 .....	(250)
7-7	一组改进的当代周期表 .....	(252)
7-8	两张新形式的周期表 .....	(253)
7-9	其它形式的当代周期表 .....	(260)
<b>第八章</b>	<b>未来周期表的展望 .....</b>	<b>(262)</b>
8-1	核壳层模型 .....	(262)
8-2	对周期表尾部未知元素的推测 .....	(267)
8-3	周期表尾部元素出现的退化图景 .....	(270)
8-4	超铷元素的发现与命名 .....	(274)
8-5	对第 7 周期尚未发现的元素的预言 .....	(279)
8-6	对元素周期表尽头的预期 .....	(280)
<b>附录</b>	<b>1869 年前化学元素的发现 .....</b>	<b>(283)</b>
	<b>主要参考文献 .....</b>	<b>(284)</b>
	<b>编后记 .....</b>	<b>(288)</b>

元素周期表

## 绪 论

“元素周期律与周期表”，从某种意义上说是专门论述元素科学分类的，从元素的局部分族到系统分类。也正是在元素走向系统分类的历史进程中，首先发现了周期律，接着又在周期律指引下，排出了周期表。而周期表的预言功能也表明，它对周期律的巩固也有不可忽视的能动作用。所以周期律与周期表之间，是辩证的相辅相成的关系。

大家知道，近代化学主要孕育于欧州。我国在古代和中古时期，尽管当时还没有“化学”这个名词，但已有了这方面的实际知识。诸如在陶瓷、酿酒、金属冶炼、本草药用、纸的发明，以及火药的发明和应用等方面，都创造了光辉灿烂的业绩和积累了丰富的化学知识。但由于长期而腐败的封建制度，顽固地束缚了生产力的发展，所以近代化学的孕育和革命，终于没能源于我国。但这并不等于说，关于物质分类的某些科学思想在我国没能萌芽。仅以本草药用为例，经公元前约 100 年《神农本草经》开始成书后，至 1596 年，也就是近代化学孕育前的半个多世纪，我国明代著名的医药学家李时珍的巨著《本草纲目》已经问世。其中载有药物 1892 种，而无机药物竟达 266 种之多。在这以前，无机药物一直列入玉石部，从李氏起按当时的化学知识，开创性的将其归纳为四部七类。所谓四部，乃指火部、水部、土部及金石部；所谓七类，除前三部一部一类外，金石部又分金、石、玉、卤四类，共七类。其中药用的金属单质隶属金类，非金属单质隶属石类，玉类则大多是不溶于水的硅酸盐，卤类大多是能溶于水的天

然盐。而后二者的共性是都为金属和非金属的化合物。可见,当时虽然还未能产生科学的“元素”概念,但已有了将无机物分成金属和非金属两类的雏形划分,而所谓的金石部,岂不正是“金”与“石”两类物质,既对立又统一的写照吗?!

鉴于本书编写时的总框架,依循着元素周期系理论的发现和发展,为此,先把这一理论经历的六个重要阶段,作一梗要介绍。

### (1) 1789—1859年,元素周期律发现前的摸索阶段

该阶段以拉瓦锡 1789 年的第一张元素分类表为起始,以 1829 年德贝莱纳的“元素组”为中介。此后又经 30 年,1859 年杜马在元素族间寻觅原子量的“公差”,是一件不容忽视的创举。但在 1860 年首届国际化学家代表大会的召开前,或康尼查罗的新原子量系统未成为共识前,只有元素的局部分族,而元素的系统分类成效甚微。

### (2) 1860—1889年,周期律的发现和巩固阶段

该阶段以首届国际化学会议为契机,一旦有了统一的原子—分子论和共识的原子量,立即迎来了元素系统分类“百舸争流”的新局面。

又以 1869 年 3 月 1 日,俄国著名的化学家门捷列夫发现元素周期律和排出第一张周期表为分水岭,使元素的科学分类发生历史性的转折,并结出了丰硕成果。稍后,1870—1871 年他大胆而详细地预言了三个元素的存在,及 1875 年类铝(镓)、1879 年类硼(钷)、1886 年类硅(锗)这三个元素分别被发现,而且实测性质和其预言惊人相符为界标,使元素周期律——这一刚发现时的经验规律,先是得以巩固,尔后更上升为颠扑不破的真理。1869—1871 年门捷列夫依循周期律,创排了短式及自然长式周期表,1870 年初迈耶尔最先发表的包括主、副族的短式周期表,使周期律有了较佳的表现形式。1889 年,门捷列夫和迈耶

尔应英国皇家学会之邀请,接受法拉第奖章和参加演讲会,标志着至上世纪 80 年代末,元素周期律已被世界科学家公认是极重要的自然定律。

### (3) 1889—1909 年,周期系理论的考验和发展阶段

上世纪 80 年代末至 90 年代初,随着稀土元素第 2 个发现高潮的到来,特别是 1895 年,以汤姆生设计出塔式周期表为界标,标志着稀土元素系统化的任务已初步实现。

以 1894 年拉姆赛和瑞利发现惰性气体氩为契机,至 1898 年 He、Kr、Xe 和 Ne 陆续被发现,并在表中形成零族为界标,使元素周期表经受住了一次严峻的考验,并使发展中的周期表更加完整。1905 年维尔纳对表格式特长周期表的设计,更使周期律有了较完美的体现形式。而上世纪末至本世纪初物理学的三大革命性发现,特别是 1897 年电子的发现和 1909 年一个电子质量的被精确测定,并计算出了电子的电荷,极大改变了人们的元素观,从而为叩开原子大门创设了条件。

### (4) 1910—1945 年,周期律本质的揭示阶段

该阶段以 1911 年卢瑟福发现原子的含核模型为先导,又以其两个学生的出色研究成果为标志,极大地深化了元素周期系理论。1913 年和稍后,莫斯莱的重大发现和推论被证实,使元素列序和周期律的表述建立在更科学的基石上。1913—1921 年玻尔的原子模型,原子结构理论及塔式周期表的设计,使元素性质随原子序数直线递增,何以会呈现周期性变化的原因,得以初步揭示。1925 年前后,四个量子数的提出,特别是保里不相容原理的提出和被量子力学证实,使人们进一步认识到原来随核电荷递增,各元素原子价电子构型周期性复出,才是元素周期律的本质原因。1945 年,随马林斯基等从铀核裂变产物中分离出  ${}_{61}\text{Pm}$  (钷),周期表中  ${}_{92}\text{U}$  前的空格已“座无虚席”,这标志从此以后元素发现的方位,和周期表发展的方向将要发生“战略”转移。

#### (5) 1945—1969年, 镧系理论的提出和证实阶段

1945年前后, 西博格提出了镧系理论, 为寻觅铀后元素, 特别是 ${}_{96}\text{Cm}$ (镅)后元素指明了方向。在此阶段, 1951年“ $n+1$ ”和1956年“ $n+0.71$ ”电子能级经验计算式的提出, 特别是我国化学家徐光宪先生提出的“外能级组”的划分, 对人们揭示“周期”的本质, 和一批能级式周期表的设计, 起了指导作用。

#### (6) 1970—至今, 周期表的延伸和更加完善阶段

此阶段一方面继续对原子序大于106号的超重元素, 如107—111号元素顽强地进行人工合成, 也包括周期表的尾部结构, 和以114号为核心的元素群(“超重岛”)继续进行理论探索和寻觅。另一方面对现行周期表的分族原则, 如A、B分族法的歧义进行深入研讨, 并提出改革方案, 以期能使周期表的形式更完美地适应和促进内容的发展。

时至今日, 人们对元素周期系理论的认识并没有完结, 求索还在继续。

# 第一章 元素分类的历史回顾

## 1-1 化学元素概念的提出

化学成为一门科学,若从近代化学的孕育期算起,已有 300 多年的历史。典型的事件就是 1661 年英国的科学家波义耳(R. Boyle, 1627—1691),在其划时代的著作《怀疑派化学家》一书中,首先提出了“物质是由化学元素组成的”新观点,第一次给元素下了一个相对于古代来说是科学的定义。“我所指的元素应是某些不由任何其它物质所构成的原始的和简单的物质或全纯净的物质”;“是用一般化学方法不能再分解为更简单的某些实物”。对此恩格斯给予了很高的评价:“波义耳把化学确立为科学”。

波义耳 1680 年确认的第一个元素是磷。但当时只凭个人的经验去确认什么东西是元素,往往把单质和元素混淆起来,带有很大的主观性,就连他本人仍相信“火”是一种元素。这个错误,给后来“燃素说”的兴起洞开了方便之门。

1774 年法国化学家拉瓦锡(A. L. Lavoisier, 1743—1794)不迷信当时占统治地位的“燃素说”,对已知的一些化学现象采用严密的定量研究方法,并通过严格的、合乎逻辑的推理对实验结果进行解释。他重做了锻烧金属的实验,第一个发现金属加热增重不是来自“火素”,而是来自密封容器内的空气。但这种“空气”究竟是什么?他试图从金属灰渣中再分离出这种气体,然而未获成功。

同年 10 月,正当拉瓦锡困惑时,英国化学家,普里斯特利(J. Priestley, 1733—1804)来巴黎访问,拉瓦锡从普里斯特利那里了



解到了“脱燃素空气”(即氧气)的意义。他重复了普氏分解红色氧化汞的实验,并从化合与分解两个方面反复做了精确测定。由此得出结论:金属煅烧是吸收了空气中能够助燃的部分,剩下不能助燃的部分,可见空气是由两种气体所组成。

1777年他在著名的《燃烧概论》一文中,建立了科学的氧化燃烧说;同时坚信并发展了波义耳的元素概念。他指出元素应定义为:“用任何方法不能再分解的物质”;或目前化学分析所达到的最后极限。如空气就不是元素。这就从根本上改变了人类的物质观,正如哥白尼的“日心说”从根本上改变了人类的天体观一样。从此,化学科学进入了近代发展的新阶段;他本人也被称为近代化学的奠基人。

## 1-2 元素分类的早期尝试

至18世纪80年代末,除古代已知的碳、金、铜等九种元素,和中世纪已发现的锑、锌等四种元素(详见书后附录)外,随着人们对矿石进行研究,通过化学分析的方法发现了锰、镍、铂等元素;又随人们对气体及燃烧本质的探究,在这个过程中发现了氢、氮、氧等元素,共27种(未计1789年发现的铝与铀)。那么,这些元素间有无内在联系呢?

### 1. 拉瓦锡的最早分类

1789年拉瓦锡在他的名著《化学大纲》一书中,把他认定是化学分析终点的33种元素,最早的分为以下四大类(详见附表1-1)<sup>[1]\*</sup>:

- (1) 简单的气体元素:光、热、氧、氮、氢。
- (2) 能氧化成酸的非金属元素:硫、磷、碳、盐酸基、氟酸基、硼酸基。
- (3) 能氧化成碱\*\*的金属元素:锑、银、砷、铋、钴、铜、锡、

---

\* 有关主要参考资料,详见本书最后一章末尾之附录,下同。

\*\* 原文为“被氧化后生成可以中和酸的盐基的金属元素”;本书采用意译。<sup>[2]</sup>