

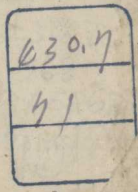
普通化学

(初 稿)

第十分册

南开大学无机化学教研室申泮文編著

高等教育出版社



本書系天津市广播函授大学化工专业用的試用教材
津南开大学无机化学教研室申沅文編写。

全書共分二十章,前十章为理論部分,后十章为叙述部分,
以分册出版。本書系第十分册,書中包括第十九和第二十章。

第十九章的主要內容是进一步闡述元素周期性,第二十章
系講原子核。

本書除供函授大学化工专业用作教材外,还可供业余学校、
半工半讀学校有关专业以及自学者参考。

普 通 化 学

(初 稿)

第十分册

南开大学无机化学教研室申沅文編著
高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7号

(北京市書刊出版业营业許可証出字第051号)

人民教育印刷厂印装 新华书店发行

統一書号 13010·678 开本 850×1168 $1/32$ 印張 110/16

字数 33,000 印数 3,501—8,000 定价(6) 0.15

1959年9月第1版 1960年1月北京第2次印刷

第十分册目录

第十九章 元素的周期性	413
§ 1. 元素	413
§ 2. 金属	428
第二十章 原子核	436
§ 1. 天然放射系	436
§ 2. 同位素	441
§ 3. 原子核的组成	448
§ 4. 人工核反应和人工放射性	452
§ 5. 原子能	455

这个金属和非金属的交界位置从第三周期硼开始，到第七周期的砹为止，在周期表中构成一条斜分界线。每一周期中第一个出现半金属外貌的元素比前一周期相应元素的位置要向右移一族。

在这条斜对角线右上端的元素不再显有半金属外貌，而是透明或半透明的，具有或深或浅的颜色，在各族中位置越高的元素其单质的颜色便越浅。沿着这条斜对角线的划分，最右上角的元素 O—F—Cl 是最活泼的非金属，最左下角的元素 Cs—Fr—Ra 是最活泼的金属。

所有的金属除了铜是紫红色的和金是黄色的而外，一般都是有光泽的白色或灰色固体。不过不同金属之间在外貌上多少总有些差别而可以辨认的，例如 Bi 带浅红的色彩而铅则显淡蓝的色彩。

在非金属中有特征颜色的元素为：I，暗紫色；Br，深棕色；Cl，绿色；S，黄色。

从存在形态来说，在周期系中以气态存在的元素共有 11 个，计为：H、N、O、F、Cl 和惰性气体 (He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn)。以液态存在的元素有二个，即溴和汞。不过另有两个元素 Cs(熔点 28°) 和 Ga(熔点 30°) 的熔点很低，并且容易存在于过冷状态，在室温下有时也是液态。周期系中余下的其他元素在常况下都是固体。

有如第十章 §3 中所述，元素在自然界中的分布也是元素的重要特点之一。在组成地壳的原子总数中占 99.4%，部分的仅 15 个元素(第十章 183 页)，这些元素的共同特点是它们的原子序数是较低的(仅丰度为第 10 位的元素 Ti 在第四周期，其余的元素都在前三周期中)。其余较重元素在地壳原子总数中只占 0.6%。

更有趣的是，在这些丰度较高的元素中，只有少数元素集中在人体中。表 71 中列举了各丰度高的元素在地壳和人体中的重量百分比：

表 71. 丰度較高的元素在地壳中和人体中的重量百分比

元 素	在地壳中的重量組成, %	在人体中的重量組成, %
O	49.5	65.4
Si	25.7	< 0.01
Al	7.5	< 0.001
Fe	4.7	< 0.1
Ca	3.39	1.4
Na	2.63	0.26
K	2.40	0.27
Mg	1.93	< 0.1
H	0.87	10.05
Ti	0.58	< 0.001
Cl	0.19	0.25
P	0.12	0.8
C	0.08	18.25
S	0.06	0.21
N	0.03	2.65

从上面的对比来看, 人体内含量較多的元素都是原子序数較低
的非金屬, 包括 C、N、H、P、S、O、Cl (还有 I 和 Br)。

元素物理性質的周期性 元素的許多物理性質按照各該元素在周期系中的地位而呈显周期性。如果作出原子序数—性質的图, 即将原子序数作为图的横坐标, 元素性質的数据作为縱坐标, 可以得出依周期而起伏的曲綫。在若干情况中惰性气体的性質显为曲綫的最低轉折点 (如熔点、內聚力等), 而在另一些情况中碱金屬的性質表现为曲綫的高峰轉折点 (如原子体积、原子半徑等)。如果选择压縮性作为对比的性質, 卤族元素的压縮性占据了曲綫的高峰点。下面討論化学元素的一些与周期系統有关系的性質。

1) 原子体积 在第四章 (第 63 頁) 已經介紹过了元素的原子半徑随原子序数的依次增大而显示的周期性变化。这里介紹一个与原子半徑有关系的性質, 即原子体积。所謂原子体积是指一克原子的各种晶态元素所占的体积。这个数值实际上是和元素的密

度直接有关的,即

$$\text{原子体积} = \frac{\text{原子量}}{\text{密度}}$$

例如金屬鈉的比重是 0.97 克/毫升, 用这个数值去除它的原子量 23 的商 $\frac{23}{0.97} = 23.7$ 毫升。这个体积代表 6.023×10^{23} 个鈉原子在晶体中所占的总体积 (包括晶格空隙)。又例如氧在 -252.5°C 时的晶体密度是 1.43 克/毫升, 用这个数值除它的原子量: $\frac{16}{1.43} = 11.19$ 毫升, 这便是氧的原子体积。在比較各种元素的原子体积时, 不考虑温度改变对体积的影响。这样我們可以从图 74 中看出元素原子体积变化的周期性。

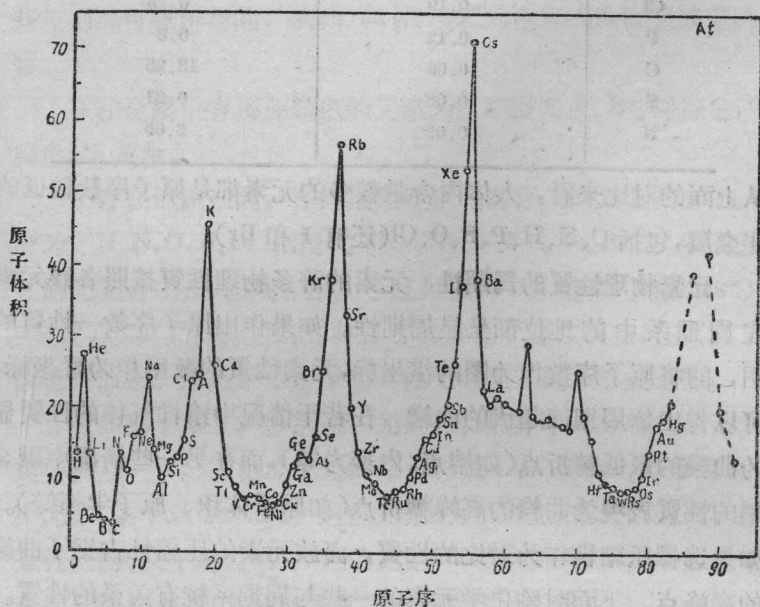


图 74. 元素的原子体积。

在图中可以看到, 碱金属有特别大的原子体积。锂、钠、钾、铷、铯的原子体积占据连续的 U-形曲线的顶点上。在这 U-形曲线当中的元素相应于周期表上碱金属之间的诸元素。不但短周期

元素的原子体积表示了很好的周期性，长周期元素也显有完善的周期性。

各族中許多元素的原子体积都在各 U-形曲綫上占有互相相当的位置。例如惰性气体的原子体积都在各 U-形曲綫頂点的左下側。卤素的原子体积則恰在惰性气体的下边，碱土金屬的原子体积在 U-形曲綫頂点的右下側等等。特別要指出的是长过渡元素的原子体积都相当小，由一个元素到下一个元素体积改变得很少。第八族元素的原子体积都在曲綫的最低部分。在鐳和鉛之間的稀土元素也表现了与鐳系收縮相适应的原子体积的逐漸减小。

2) 元素的比重和压縮系数 由上面原子体积的周期性改变，也可以想見元素的比重(或密度)應該也呈显周期性变化，因为比重是和原子体积成反比的。如果也依原子序数的增加而画出各元素晶体比重的变化曲綫，不难想見它應該是一条連續許多 Ω -形的曲綫。各周期中比重大的元素位于相应 Ω -形曲綫的頂端。这應該相应于各周期当中的元素例如第二周期中比重最大的是碳(金剛石)、第三周期是鋁、第四周期是銅、第五周期是鈮、第六周期是鐵等等都位于 Ω -形曲綫的頂端。碱金屬具有最小的比重，則位于 Ω -形曲綫的最低点。

此外，元素的压縮系数和原子体积相似地呈显周期性，因为体积越大，压縮性越大。不过从图 75 的曲綫中可以看到，具有最大压縮系数的元素不是碱金屬，而是卤素。

3) 熔点和沸点 原子体积應該和元素的熔点有一反变的关系，因为熔化过程实际上是晶格的断裂，應該和結晶力有关。原子体积越小的元素，原子間的結晶力越强，熔点應該越高。因此在原子体积的 U-形曲綫中处于山谷最低处的第一周期的碳是熔点最高的非金属，第六周期的鎢是熔点最高的金屬。碱金屬和惰性气体的原子体积最大，原子間的結晶力就弱，因而有最低的熔点。于是在各周期中，从左边的元素起熔点逐漸升高，到了周期中間以后

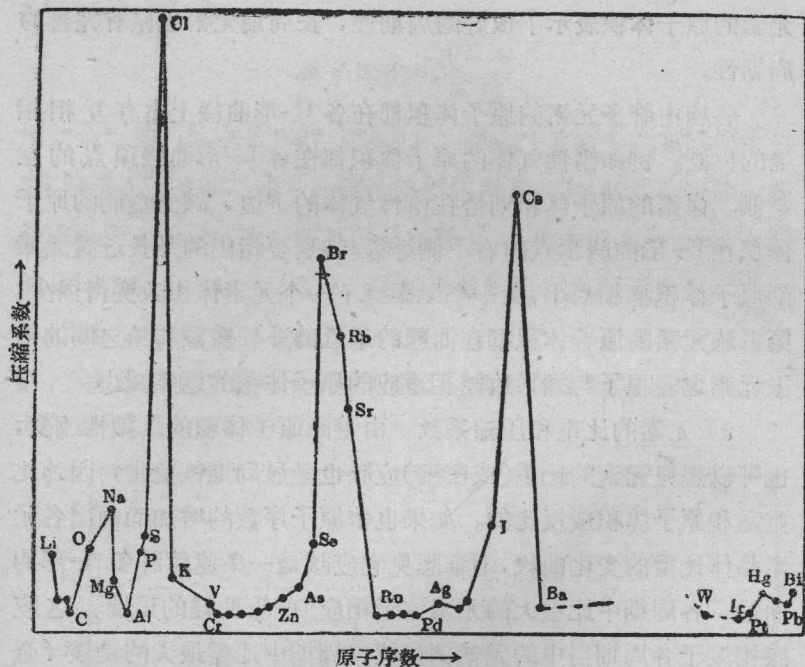


图 75. 元素的压缩系数。

又逐渐降低。在第二周期和第三周期里由 C 至 N，由 Si 至 P 熔点突然急遽降低，这是由于从原子晶格突然过渡为分子晶格而发生结晶力的突变。第三周期中由 P 至 S 熔点又上升，当然是由于 S 的固体结构比磷又复杂了一些的缘故。在以后几个周期中这种突升突降的情况便不再出现。

元素的沸点改变和熔点的变化大体上是一致的，即在周期两端的元素具有低的沸点，而在周期中间的元素具有高的沸点。

表 72 列举了第二和第三周期元素的熔点和沸点的变化。

表 72. 第二和第三周期元素的熔点和沸点的变化

元 素	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
熔点, °C	186	1284	2075	3570	-210	-218.9	-223	-248.67
沸点, °C	1330	2970	2550	3470 (升华)	-195.8	-183	-187	-245.9

表 72(續)

元 素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A
熔点, °C	98	651	660	1414	44.1(白)	119	-102	-189.2
沸点, °C	890	1110	2060	2355	280.5(紅)	444.6	-34	-185.7

在各族中, 元素的熔点和沸点的变化是不規則的。主分族中仅惰气、卤素和氧族元素依原子序数的增大而熔点沸点升高, 碱金属依原子序数的增大而熔点沸点降低, 其他的族則高低变化不够規律。次分族中除了銅分族、鋅分族(向下熔、沸点降低)和鈳分族之外, 其他 IV—VIII 各次分族元素都是依原子序数的增大而熔点沸点升高。許多族中元素熔点和沸点变化的不規律性原因还是很复杂的。

4) 元素的第一电离电位 使各种元素的原子脫去第一个电子而变成气态的 +1 价阳离子所需的能量, 叫做元素的第一电离电位(表示为伏特)。下面图 76 表示了依原子序数的增加元素的第一电离电位的改变, 由图可見元素的第一电离电位也表現了很好的周期性。惰性气体因为具有稳定的結構, 移去一个电子需要較高的能量, 因此它們的第一电离电位都占在曲線的高峰点上。碱

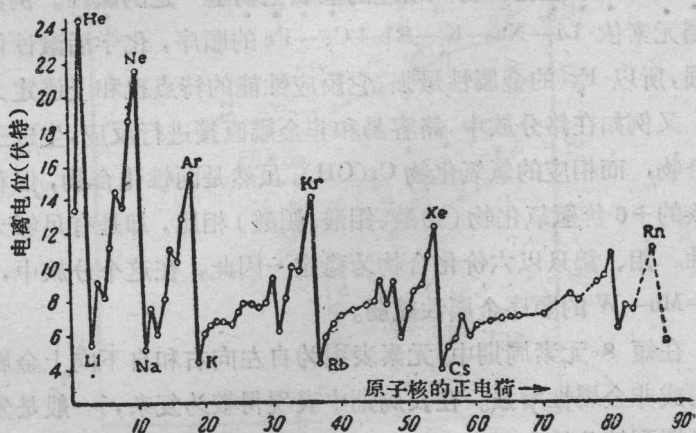


图 76. 元素的第一电离电位。

金屬外层电子最容易取去，因此它們的第一电离电位在每一周期中为最低，处在曲綫的最低点上。电离电位是表示原子特性的一种重要物理常数，它是和金屬活潑性有关的一项数值。

5) 元素的离子半徑 在各周期中，元素形成最高价离子时，随着原子序数的递增，半徑逐漸减小，这是由于核电荷依次增大而加大了对外电子壳的引力而造成的。因此，各周期元素的离子半徑也显有很清楚的周期性。图 77 中表示离子半徑的曲綫是不連續的，因为是有阳离子和阴离子的区别。不过整个来看，周期性是明显的。

元素化学性質的周期性 元素的化学性質和原子的外层結構有关，所以显示周期性是理所当然的。化学性質主要有金屬性(或非金屬性)、价的表現、和形成化合物的鍵型，这在討論各族元素时都已分別有所叙述，在这里只做一下簡略的总结性的回顧。

1) 金屬性 金屬性即金屬活潑性，它和非金屬性是相对的，元素的金屬性强就意味着它的非金屬性弱，反之亦然。金屬性可以定义如下：具有金屬性的元素容易发生給出电子的化学反应，生成低价的离子型化合物，相应的氢氧化物呈一定的碱性。例如碱金屬元素依 $\text{Li}—\text{Na}—\text{K}—\text{Rb}—\text{Cs}—\text{Fr}$ 的順序，化学活潑性依次增强，所以 Fr 的金屬性最强，它反应性能的特点也和上述定义相符。又例如在鉻分族中，鉻容易和非金屬直接进行反应，生成三价化合物，而相应的氢氧化物 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 虽然是两性化合物，但和本分族的+6价氢氧化物(鉻酸、鉬酸、錳酸)相比，却是有足够大的碱性。鉬、錳只以六价化合物为稳定。因此，在这个分族中，依 $\text{Cr}—\text{Mo}—\text{W}$ 的順序金屬性减弱。

在短 8-元素周期中，元素表現为自左向右和自下向上金屬性减弱或非金屬性增强。在长周期中表現得較為复杂，一般是先由碱金屬到銻分族表現出自左向右、自下向上金屬性减弱，以下由銻分族到鋅分族，自左向右金屬性沒有明显的逐漸变化；自下向上，

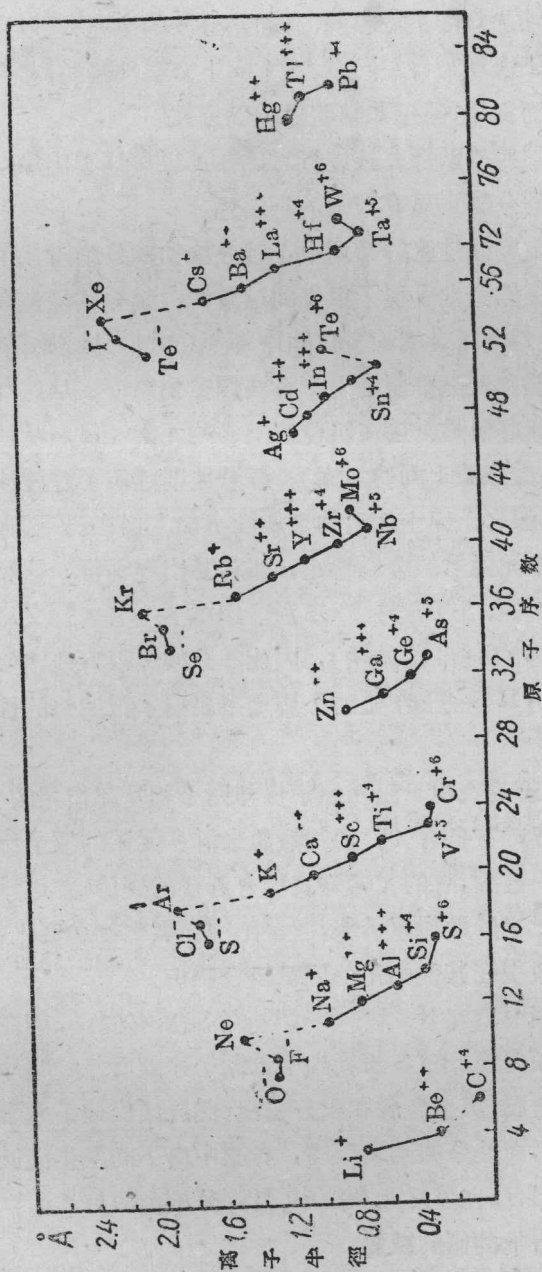


图 77. 元素离子半径的周期性。

元素的金屬性加強而不是減弱(有如鉻分族的情況)。以後由鎳分族至溴分族又恢復為自左向右、自下向上金屬性減弱,非金屬性加強。這樣周而復始,保持非常明顯的周期性。

如果將同族的兩個分族進行對比,可以顯然看出靠左邊的分族比靠右邊的分族更顯有較強的金屬性。

在這個金屬性過渡的系列中,銦分族和鋅分族銜接了主分族和次分族,在性質上表現了很好的過渡性。銦分族雖然屬於長過渡元素,但它的上下金屬性變化順序却不和其他過渡族相似,而是延續了鹼金屬和鹼土金屬的上下金屬性變化順序。從這個性質表現來看,硼、鋁好象是直接銜接在銦分族上面的元素(雖然從結構上看,硼、鋁是鎳分族上面的元素)。鋅分族則延續了過渡族的金屬性變化順序,即自下而上元素的金屬性增加。但在另一方面,本族最下面的一個元素汞的金屬穩定,即容易出現零價,這和以後的 Tl 容易顯 +1 價、Pb 容易顯 +2 價、Bi 容易顯 +3 價又顯有連續性(均取得外殼 $18+2$ 的結構),因此鋅分族又很好地連接了過渡元素和 III—VII 主分族,使整個周期系表現了很完整的性質變化的連續性。

2) 原子價的表現 雖然原子價與兩個相互起作用的元素的性質以及外界的条件有關,但一般說來許多元素的原子價似乎是不變的;另一方面,有的元素卻表現有許多的變價(如過渡元素)。具有可變價元素的最高原子價,通常出現在氧化物和氟化物中;最低原子價常表現在其他鹵化物或氰絡合物中。

在短周期中只有 N—P—S—Cl 幾個元素有變價,而在長周期中變價就比較普遍。在各長周期中依原子序數增長的順序(即從左向右),鹼金屬、鹼土金屬和銦分族沒有變價(僅鐳系元素和錒系元素有變價),由銦分族至銅分族,各族中由下向上生成低價化合物的傾向增強,而在隨後幾個族中(自鋅分族至溴分族),自下向上生成低價化合物的傾向減弱。

图 78 表示了元素原子价改变的周期性,較大的黑点代表各元素的特征价(符合于族数的价)。

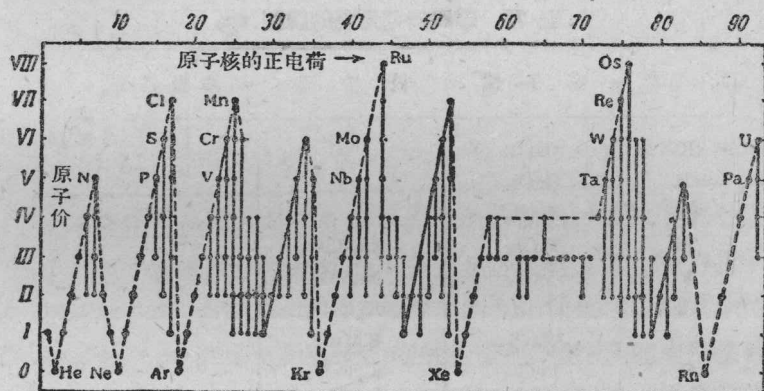


图 78. 化学元素原子价表现的周期性。

3) 元素的化学键型 在前面第五章中曾讨论了化学键的极性。如果极性是百分之百,就是离子键。如果极性等于零,就是非极性键。中间情况叫做极性键。极性键在性质上接近非极性键,二者又统称为共价键。一个元素可以仅表现出一种键型,例如钠只有离子键。有的元素可以表现出两种键形,例如铝,在氧化铝中表现为离子型(但非百分之百的极性),但氯化铝却表现为共价型,容易挥发,在气态时存在为双分子聚合体。此外铝也能生成铝酸盐。另有一些元素能表现出三种键型,例如氯,在氯化钠中表现为离子键,在氯化氢中表现为极性键,在氯分子中表现为非极性键。

在每个周期中,从左向右,首先遇到的是能特征形成离子键的元素,然后遇到的是兼有离子键和极性键的元素,最后遇到兼有离子键,极性键和非极性键的元素。到了最末是惰性气体,它们不生成有上述三个键型的化合物,而只有配价键的络合物。一般來說,在每周期由左向右过渡,键的极性逐渐减小。这就是元素键形改变的周期性。

在表 73 中举第四周期为例,将这一周期中各元素所形成的代

表性化合物的鍵型进行了对比，可以清楚地看出鍵型依周期过渡而发生的变化。

表 73. 第四周期元素的鍵型

元 素	离 子 鍵	极 性 鍵	非 极 性 鍵
K	KCl		
Ca	CaCl ₂		
Sc	ScCl ₃		
Ti	TiCl ₃	Na ₂ TiO ₃	
V	VCl ₃	NaVO ₂	
Cr	CrCl ₃	K ₂ CrO ₄	
Mn	MnCl ₂	KMnO ₄	
Fe	FeCl ₂	K ₂ FeO ₄	
Co	CoCl ₂	Al ₂ CoO ₄	
Ni	NiCl ₂		
Cu	CuCl ₂	K ₂ CuO ₃	
Zn	ZnCl ₂	Na ₂ ZnO ₂	
Ga	Ga ₂ O ₃	Na ₂ GaO ₃	
Ge	GeO ₂	Na ₂ GeO ₃	
As	Na ₂ As	Na ₂ AsO ₄	As ₂
Se	Na ₂ Se	Na ₂ SeO ₄	Se ₂
Br	NaBr	NaBrO ₃	Br ₂
Kr	—	—	—

另一方面,两种元素如果化学性質相差得越大,它們之間互相反应时作用也越强烈。因此,例如当同一周期中的元素生成化合物时,如果它們之間的距离越远,生成热就越大,这当然也是和鍵型有关的。現將第三和第二周期中某些元素生成化合物的生成热对比在下面的表(表 74)中,作为說明这个規律性的例子。因为这些化合物的化学式不同,不能直接比較它們的生成热,因此用化合物中的价鍵数来除克分子生成热,得到“鍵的生成热”,或克当量生成热,这样就可以直接进行比较了。

表 74. 第三和第二周期中某些元素生成化合物的生成热的对比

化 合 物	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₅	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅
克分子生成热 (千卡)	98.3	153.3	166.8	150.1	106.5	142.3	147.0	345.0	94.4	13.1
价 键 数	1	2	3	4	5	2	2	6	4	10
键的生成热 (千卡)	98.3	76.7	55.6	37.5	21.3	71.2	73.5	57.5	23.6	1.3

这个规律当然不仅限于在同一周期中，而是能应用于整个周期系中，对于帮助我们总结性的了解元素之间生成化合物的若干特点是有帮助的：在周期中，二个相作用的元素如果在周期系中的位置相距越远，它们生成化合物的键的生成热就越大，键型也就越接近于离子键；如果它们在周期表上的位置相距越近，它们生成化合物的键的生成热越小，形成的键的极性也就越小。

过渡元素 在第十五章中曾系统地介绍了镧系元素和铜系元素(内过渡元素)。实际上长周期过渡元素也可以同样地作为一个完整的系列而给以概括性的描述。

1) 这一系列元素(从钪分族至铜分族)的结构特点是在外层只有 2 个或 1 个电子，依次增加的电子充填在倒数第二层的 d 轨道中。因此这一系列元素在依次性质变化上表现得很缓慢，相邻二元素之间显有多方面的类似性。这些元素的共同特点是生成化合物时有很多的变价。

2) 这一系列元素在每一周期中表现了原子半径的依次缩小，举第四周期过渡元素为例：

元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
原子半径, Å	1.61	1.45	1.36	1.28	1.31	1.27	1.25	1.24	1.28
(配位数均计为 12)									

可以看到由 Sc 到 Ni, 原子半径依次缩小, 这种情况有些类似于镧系收缩。以下从铜开始原子半径又增大(以后又再缩小)。在第五

和第六周期也有类似的情况,即在接近满足 18 电子层前后就出现原子半径的增大,不过开始增大的元素位置各周期略有不同。

由于原子半径的依次缩小,由 Si 到 Ni 在原子价的表现上首先是依族数变高。但高价逐渐不如低价稳定,最后趋向于显低价,例如 Fe—Co—Ni 不会出现 +8 价,而 Ni 稳定地只显 +2 价。这种价变趋势虽然和镧系与锕系的表现不一样,但有相对应之处。对于第五和第六两周期的元素来说,有如前面讲原子价表现周期性的一节中所介绍的,除钪分族外,由上向下趋向于显高价;在第八族中的元素依周期由左向右仍然是趋向于出现低价。

3) 过渡元素在结构上具有电子的不饱和性,因此它们的化合物中水合离子都是有颜色的,例如:

离子	Ti ³⁺	V ³⁺	V ⁴⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
颜色	紫红色	紫色	绿色	蓝紫色	肉色	浅蓝绿色	粉红色	亮绿色	蓝色

此外,这些元素所组成的许多复杂离子也是有颜色的。例如 CrO_4^{2-} 离子呈黄色、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子呈橙红色、 MnO_4^- 离子和 FeO_4^{2-} 离子呈紫红色等等。

4) 容易形成络合物也是这一系列元素的共同特点,例如:各过渡族元素容易形成氟络合物、氰络合物、草酸基络合物等;钪分族和铬分族元素容易形成杂多酸或同多酸;第八族元素有极强的

生成络合物的倾向等等。这些性质都和过渡元素的离子结构有关。

5) 最后,过渡元素形成低价化合物时,都显有一定的顺磁性,这是由于在这些离子中存在着成单的 d-电子的缘故

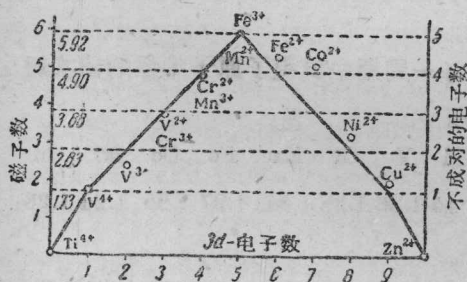


图 79. 过渡元素低价离子的顺磁性。

故。过渡元素低价离子的順磁性有如图 79 所示。图中的虛線表示理論計算值，而小圓圈表示實驗求得的数值。

把长周期过渡系列看作是和鑷系与銅系相类似的“內充填系列”来研究，同时将各种有关性質加以整理和对比，便可以找到若干类似性，而这些类似性也都能很好地反映出周期規律的严整性和在指导我們学习与研究方面所起的偉大作用。

周期律是现代化学科学的基础 門捷列夫的周期規律不仅把化学元素及其化合物的广泛知識系統化，使化学成为一門有完整体系的近代科学，而且这个偉大規律还多方面地指导着化学、物理学、生物学、农业科学、矿物学和地球化学向前发展。

碳在周期表中的特殊位置，决定了这个元素的原子間能构成稳定的长鏈和各式各样的环，致使物質有发展到有机界的可能。从最低級的、具有蛋白質及細胞为主要特征的生物发展到具有最高运动形式——思維——的人脑，都是和碳作为第四族第一个元素这一事实分不开的。

近代有机化学的发展，发现許多其他原子也能参加到有机化合物中去：形成有机化合物是多种元素所共有的特征，这样就迅速地发展起来了所謂元素有机化学。苏联科学院院长化学家涅斯米揚諾夫在 1959 年 5 月在中国科学院化学研究所所作的报告“元素的周期系与有机化学”中，闡述了門捷列夫周期規律在指导这門新科学成就的意义（見 1959 年 7 月份化学通报）。在这篇总结性論文的新基础上，元素有机化学将会更加迅速前进。

近代电子学技术的迅速发展，是由于发现了半导体。能做为半导体的元素在周期系中位于金屬和非金屬交界的斜对角綫附近，根据这个指引发现鍺、硅、硒、碲都是好的半导体，而第三主族元素和第五主族元素都是半导体中最适宜的掺杂剂。此外还发现了許多有色金屬的簡單或多元硫化物、硒化物和碲化物都有半导体性質。根据周期系統，人們可以按图索驥，进行各种各样的試