

•专题•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201908047

www.dxhx.pku.edu.cn

周期反常性

唐宗薰^{1,*}, 朱亚先², 崔斌¹¹西北大学化学与材料科学学院, 西安 710127²厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

摘要: 除众所周知的氢在周期表中的位置不确定性、第二周期元素的性质的特殊性之外, 本文将详细介绍 *d* 区元素的电子排布, 第四周期非金属元素最高价态的不稳定性, 惰性电子对效应, 第五、六周期重过渡元素的相似性和次周期性以及第 3 族元素编排反常现象并作必要的探讨。

关键词: 周期反常性

中图分类号: G64: O6

Periodic Anomalies

TANG Zongxun^{1,*}, ZHU Yaxian², CUI Bin¹¹ College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, P. R. China.² College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.

Abstract: In this paper, the electronic arrangement of the elements in the *d* block, instability of the highest valence state of the nonmetals in the fourth period, inert pair effect, similarity and secondary periodicity of the fifth and sixth periodic heavy transition elements, and periodic anomalies of the arrangement of Group III elements are introduced in detail with necessary discussions. However, the well-known uncertainty about the position of hydrogen in the periodic table and the particularity of elemental properties of the second period are not within the scope of this article.

Key Words: Periodic anomalies

150 年来, 元素周期表以其元素周期性规律变化一直服务于化学家, 使他们能够对数不胜数的化学现象进行归类和总结。然而, 随着对元素和化合物的性质的不断深入研究, 特别是近些年来对重元素化合物及其性质的研究, 表明元素的周期性性质变化并不是简单地重复。这些现象, 通称为周期反常性。最熟知的实例如氢在周期表中属位置不确定元素以及第二周期元素的特殊性——对角线规则等在大多数教科书基本上都有涉及, 本文不再赘述。本文将对一些一般教科书讨论比较少或者不太深入的如 *d* 区元素的电子排布, 第四周期非金属元素(As、Se、Br)最高价态的不稳定性, 次周期性, 第六周期重过渡元素的不规则性, 惰性电子对效应以及周期表编排的反常等作介绍。

1 *d* 区元素的电子构型^[1,2]

在 *d* 区元素的价电子层结构中, 有几种元素电子排布呈现“特殊”性:

收稿: 2019-08-29; 录用: 2019-10-30; 网络发表: 2019-11-15

*通讯作者, Email: tzxtq@126.com

Cr、Mo: $(n-1)d^5ns^1$, Nb: $4d^45s^1$, Ru: $4d^75s^1$, Rh: $4d^85s^1$, Pd: $4d^{10}$; Pt: $5d^96s^1$; Cu、Ag、Au: $(n-1)d^{10}ns^1$ 。即这些元素大多提前达到 d 轨道半充满、全充满或接近半充满、全充满的结构。

有人说, 这是由洪特规则所决定的。

应该说, 回答是否定的。因为洪特规则即多轨道规则, 是指量子数相同或是说组态一样时的电子的排布规则, 即必须 n 、 l 相同, 电子数相同。而如 Cr 为 $3d^44s^2$ 或 $3d^54s^1$ 是量子数不同, 或是说不同组态的排布, 不能用洪特规则解释。

这种特殊性可以用交换能解释。

元素的电子构型取决于体系的总能量, 根据 Hartree-Fock 自洽场方法:

$$E(\text{体系总能量}) = E(\text{轨道能}) - E(\text{电子之间的相互作用能})$$

对同一元素, 轨道能可认为保持不变, 而对不同的电子组态, 其电子之间的相互作用能可分为两部分:

$$E(\text{电子之间的相互作用能}) = E(\text{静电能}) + E(\text{交换能})$$

$E(\text{静电能})$: 带负电电子之间的库仑排斥力, 它近似地同电子的对数(C_n^2)成正比:

$$E(\text{静电能}) = JC_n^2 \quad [\text{其中 } J \text{ 为比例常数, } C_n^2 = n(n-1)/2!]$$

$E(\text{交换能})$: 1 个电子由一种自旋(如自旋+1/2)变为自旋相反(自旋-1/2)时所需要的能量。

交换能是洪特规则的能量来源。

由自旋平行变成自旋相反需要交换能。由自旋相反变为自旋平行释放出交换能, 放出的交换能减弱了电子之间的静电排斥作用。

交换能的大小大致与自旋平行的电子对数目成正比, 而相同自旋的电子对数也由组合公式 C_n^2 计算。

具有某种组态的电子之间的交换能的值可按下式计算:

$$E(\text{交换能}) = [n_\alpha(n_\alpha - 1)/2! + n_\beta(n_\beta - 1)/2!] K$$

其中 n_α 为自旋等于 α (如+1/2)的电子数, n_β 为自旋等于 β (如-1/2)的电子数, K 为交换能能量值, 元素不同其值不同。对于第一过渡系, K 大约在 19–48 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间。

以 Cr 为例, 假定有两种排布:

$$\textcircled{1} \quad 3d^44s^2;$$

$$\textcircled{2} \quad 3d^54s^1.$$

对于 d 电子: $E(\text{交换能})_{\textcircled{1}} = 4 \times (4-1)/2! = 6 K$; $E(\text{交换能})_{\textcircled{2}} = 5 \times (5-1)/2! = 10 K$ 。

假定 $K = 34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (19–48 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的中间值), 则 $\Delta E(\text{交换能}) = 136 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

已知 $3d$ 能级比 $4s$ 能级高 117 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $4s$ 电子进入 $3d$ 需要激发能 117 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 但 $4s$ 电子进入 $3d$ 以后将获得交换能 136 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。它补偿了激发 $4s$ 电子所需的能量且还有剩余, 因而 $3d^54s^1$ 的排布比 $3d^44s^2$ 排布稳定, 从而提前形成 d 轨道半满的相对稳定构型。

同理, 可以说明 Cu 提前达到 d 轨道全满的原因。

对于第二过渡系, 由于 $5s$ 和 $4d$ 的能级更为接近, 交换能对电子构型的影响更加显著, 因而系列中多个元素都减少了 $5s$ 电子数, 增加了 $4d$ 电子数。

其中, Pd($4d^{10}$)的交换能达到最大值。

对于第三过渡系, 由于 $4f$ 电子的屏蔽作用, $6s$ 和 $5d$ 的能量差较大, 放出的交换能不能抵偿电子激发所需的能量, 所以只在 Pt 和 Au 才出现提前达到 $5d$ 轨道接近全满和全满的构型。

2 第四周期非金属元素(As、Se、Br)最高价态的不稳定性^[1,2]

以 VA 族元素的卤化物为例, PCl_5 、 SbCl_5 稳定, AsCl_5 的制得仅是不久之前的事, 而至今 AsBr_5 和 AsI_5 还是未知的。 SO_3 、 TeO_3 较稳定, SeO_3 易分解。 SF_6 、 SeF_6 和 TeF_6 的标准生成焓的数据

(-1210、-1030 和 -1369 kJ·mol⁻¹)说明 SeF₆ 不如其他两个氟化物稳定。Br(VII)的化合物虽已制得,但其氧化性大于 Cl(VII)和 I(VII)的氧化性。总之, As、Se、Br 的高价不稳定, 4s² 电子有一定的惰性。

As、Se、Br 高价不稳定是由于其电子层中出现了 3d 电子亚层, 在 Slater 规则中 3d 电子对 4s 电子的屏蔽常数为 0.85, 它不能完全屏蔽一个核电荷, 从而这些元素的有效核电荷较大, 为达最高氧化态所需激发能不能被总键能的增加所抵消, 所以它们的高价不稳定, 4s² 电子显示了一定的惰性。

再是 d 轨道参与形成 π 键的能力上的差别。以 BrO₄⁻ 和 ClO₄⁻ 为例, Cl 的 3d 与 Br 的 4d 虽然均可与 O 的 2p 轨道形成 (p-d)π 键, 但由于 Cl 的 3d 轨道径向伸展近, 结合有效性强, Br 的 4d 伸展较远, 结合有效性强, 因而 Br 的 4d 轨道与 O 的 2p 轨道成键能力不如 Cl 的 3d 与 O 的 2p 的成键能力强, 因而 BrO₄⁻ 不如 ClO₄⁻ 稳定。

3 惰性电子对效应^[1,2]

p 区过渡后金属元素, 如 Ga、In、Tl, Ge、Sn、Pb, As、Sb、Bi 等中的 ns² 电子逐渐难以成键, 而 6s² 又更甚。这被称为惰性电子对效应。

p 区第六周期元素突出地不易显示最高族价, 而易以比族价小 2 的氧化态存在。Tl(I)、Pb(II)和 Bi(III)都较 Tl(III)、Pb(IV)和 Bi(V)稳定。Tl 的 I₁ (第一电离能)很小, Tl⁺ 像碱金属离子, 可以在水溶液中稳定存在。这种特性甚至左延到汞。单质汞是在自然界游离存在的少数几种元素之一, 它的 I₁ 是所有金属元素中最大的。

尽管这些重元素的氧化物和氟化物也能以高氧化态形式存在, 但只要其负离子还原性增加, 如硫离子和其他卤负离子, 则就只能以低氧化态出现了。如 Pb 有 PbO₂ 和 PbF₄, 但却不存在 PbS₂ 和 PbI₄ (只能得到 PbS 和 PbI₂)。虽然铋有 Bi(V)的化合物 NaBiO₃, 但它不稳定, 是非常强的氧化剂, 可以把 Mn²⁺ 氧化为 MnO₄⁻, 只有 Bi₂S₃ 或 BiCl₃ 才是稳定的物种。

对惰性电子对效应的解释有很多:

解释一, 随着原子序数的增加, 其价轨道伸展范围增大, 使轨道重叠减小。

解释二, 键合的原子的内层电子增加, 斥力增加, 使平均键能降低。如:

	GaCl ₃	InCl ₃	TlCl ₃
平均键能/(kJ·mol ⁻¹)	242	206	153

解释三, 6s 电子的钻穿效应大, 平均能量低, 不易参与成键。

解释四, 相对论性效应。

相对论性效应的基础是原子中高速运动的电子, 其相对质量 *m* 按下式所述的关系而增加:

$$m = m_0 [1 - (v/c)^2]^{-1/2}$$

式中 *m*₀ 为物质的静止质量, *v* 为物质运动的速率, *c* 为光速, 若将光速 *c* 的有限值和将 *c* 看作 ∞ 时相比较, 对原子结构和元素性质的影响所产生的差异, 称为相对论性效应。

相对论性效应包括三个方面的内容: 旋-轨作用; 相对论性收缩(直接作用); 相对论性膨胀(间接作用)。

在基础无机化学中介绍的 Schrödinger 方程是一个描述粒子运动的非相对论量子力学波动方程, 其解 ψ 是三维的, 电子自旋是外加进去的, 解出的氢的能级仅与主量子数 *n* 有关。

而 Dirac 建立的描述粒子运动的相对论量子力学波动方程为:

$$(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + i\hbar c \bar{\alpha} \nabla^2 - \beta mc^2) \psi = 0$$

其中 $\hbar = h/(2\pi)$, *h* 为 Planck 常数, *c* 为光速, ∇^2 是 Laplace 算符, *m* 为粒子质量, α 包括三个分量, 与 β 合称 Dirac 矩阵。

在中心力场模型下, 求解 Dirac 相对论量子力学波动方程得到的 ψ 是四维的, 电子自旋及旋-轨

作用是 Dirac 方程的自然结果。

$$\varepsilon_{nk} = mc^2 \left[1 - \frac{\lambda^2}{2n^2} - \frac{\lambda^4}{2n^4} \left(\frac{n}{|k|} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right]$$

其中 $\lambda = e^2/(\hbar c) = 1/137$, 称为精细结构常数, e 为电子电荷。 $k = \pm(J + 1/2)$, J 为总角动量量子数。

这样一来, 对氢原子来说, 其能级不再仅与主量子数 n 有关, 而是还同总角动量量子数 J 有关。

氢原子能级可以具体表示为 $s_{1/2}$, $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$, $f_{5/2}$, $f_{7/2}$, \dots 。即除 s 能级之外, p 、 d 、 f 等将分别由非相对论的一个能级分裂为相对论的两个能级。

如果略去 ε_{nk} 方程中的第三项及以后各项(因远小于第二项), 原方程变为:

$$\varepsilon_{nk} = mc^2 \left(1 - \frac{\lambda^2}{2n^2} \right)$$

同 Schrödinger 方程的解相比, 在形式上多了一个常数项 mc^2 。

由此方程可直接推出相对论性效应的另外两个内容, 即相对论性收缩(直接作用)和相对论性膨胀(间接作用)。

其中相对论性收缩是指原子的内层轨道能量下降。这意味着内层轨道将更靠近原子核, 原子核对内层轨道电子的吸引力增加, 电子云收缩, 这种作用对 s 、 p 轨道尤为显著。

相对论性膨胀指原子的外层轨道能量升高。它意味着轨道远离原子核。这是由于内层轨道产生的相对论性收缩, 屏蔽作用增加, 使得原子核对外层电子的吸引减弱, 导致外层轨道能级上升, 电子云扩散。相对论性膨胀一般表现在 d 、 f 轨道上。

轻重原子相比, 重原子的相对论性效应更为显著, 这是因为重原子的 m 亦即 mc^2 较大之故。

由图 1 示出的 Ag 和 Au 价轨道的非相对论性和相对论性的结果可见, 重的 Au 比 Ag 有更强的相对论性效应, 表现在 Au 的 $6s$ 能级下降幅度大于 Ag 的 $5s$ 。所以:

- (1) Au 的原子半径 (144.2 pm) 小于 Ag (144.4 pm)。
- (2) Au 的第一电离能 ($890 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 大于 Ag ($731 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), Au 是更不活泼的惰性金属。
- (3) Au 的第一电子亲和能 ($222.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 大于 Ag ($125.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); Au 的电负性为 2.4, Ag 为 1.9; Au 能同 Cs、Rb 等生成 Au 显负价的化合物(如 CsAu 、 RbAu), 而 Ag 却无负价。
- (4) Au 的化合物的键长比 Ag 的类似化合物键长短。

由于 Au 的 $5d$ 能级的相对论性膨胀(间接作用)大于 Ag 的 $4d$ 能级, 因而又可解释:

- (5) Au 的第二电离能 ($1980 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 小于 Ag ($2074 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。
- (6) Au 可以形成高价化合物(+3、+5 价), 而 Ag 的高价不稳定。
- (7) 颜色: Au $5d \rightarrow 6s$ 跃迁能级差小 ($221.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 跃迁所需能量 1855.1 cm^{-1} 相当于 539 nm 的光, 所以金吸收蓝紫色光而显红黄色; 而 Ag $4d \rightarrow 5s$ 距离较大, 吸收紫外光, 显银白色。

上述相对论性效应可以进行推广, 特别是对于第五、六周期元素的物理化学性质的解释。如: $6s$ 收缩使汞具有类似于稀有气体的性质($6s^2$ 惰性), 化学性质不活泼, 常温下为液体, 且易挥发;

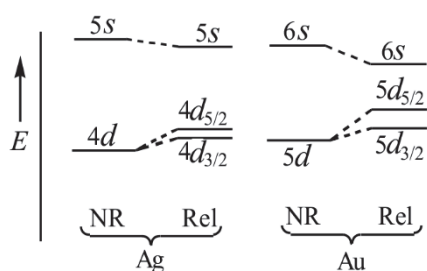


图 1 Ag 和 Au 的价轨道的相对论性(Rel)和非相对论性(NR)结果

Tl、Pb、Bi 最高价比 In、Sn、Sb 不稳定也完全可以从 6s 电子的相对论性收缩从而显惰性而得到解释。

而相对论性间接作用(膨胀)使 5d、5f 能级上升, 比 4d、4f 更易参与成键, 从而可以解释:

第六周期元素普遍比第五周期元素有更高的氧化数;

镧系元素最高价数是+4 (Ce、Pr、Tb), 而锕系元素却有+5、+6 甚至+7 价态(重元素的膨胀更大)。

4 第六周期重过渡元素的不规则性^[1,2]

第六周期重过渡元素的不规则性是指同第四、五周期过渡元素的性质递变规律相比, 第五、六周期重过渡元素的相似性多于差异性, 出现了同族元素性质递变的不连续的现象。

如同第四周期过渡元素相比, 第五、六周期过渡元素的原子半径和离子半径非常接近, 化学性质非常相似; 在自然界中共生, 使得如 Zr 和 Hf、Nb 和 Ta 等的分离成为无机化学的难题; 金属单质其第一电离能高于第四周期对应元素, 金属单质不活泼, 难与稀酸反应; 较易形成金属簇状化合物和有机金属化合物等。

对这种不规则性, 一般用镧系收缩理论来解释, 即由于填充在 f 亚层的电子对核电荷不能完全屏蔽, 从而使有效核电荷增加。而相对论性效应则认为, f 电子的不完全屏蔽因素只能使 Lu³⁺ 的半径缩小到 Y³⁺, 而相对论性效应可使 Lu³⁺ 半径进一步收缩(通常所说的“镧系收缩”中大约有 10% 是相对论性效应的贡献)。由于 4f 和 5d 轨道的相对论性膨胀而远离原子核, 使 6s 电子受到的屏蔽作用比相对论性效应较弱的 5s 电子受到的屏蔽作用小, 原子核对 6s 电子的吸引力较大, 因而第六周期重过渡元素有较小的原子半径和较大的稳定性。

5 次周期性^[1,2]

5.1 次周期性

“次周期性”亦称为“第二周期性”, 它是指同族元素, 所谓从上到下某些性质出现二、四、六周期元素相似和三、五周期元素相似的现象。如:

① p 区元素化合物的稳定性呈现交替变化。

周期数	化合物		
二	(NCl ₅)		
三	PCl ₅	SO ₃	HClO ₄
四	(AsCl ₅)	(SeO ₃)	(HBrO ₄)
五	SbCl ₅	TeO ₃	H ₅ IO ₆
六	(BiCl ₅)		

其中, 括号中的化合物或者不存在, 或者不稳定。

② IA 族元素的化合物性质呈现交替变化。

MMnO₄ 分解温度:

M	Li	Na	K	Rb	Cs
T(d)/K	463	443	513	532	593
$\Delta T/K$	-20(小)		+70(大)	+19(小)	+62(大)

第一电离能:

M	Li	Na	K	Rb	Cs
I ₁ /(kJ·mol ⁻¹)	520	496	419	403	376
ΔI_1 /(kJ·mol ⁻¹)	-24(小)		-77(大)	-16(小)	-27(大)

括号中的大、小系指相邻两元素有关值差异的相对大小。下同。

元素电负性(Pauling):

M	Li	Na	K	Rb	Cs
χ	0.98	0.93	0.82	0.82	0.79
$\Delta\chi$	-0.05(小)		-0.11(大)	0(小)	-0.03(大)
原子半径:					
M	Li	Na	K	Rb	Cs
r/pm	156	186	231	242	265
$\Delta r/\text{pm}$	30(小)		45(大)	21(小)	23(大)

③ 主族元素的其他性质也呈现交替变化。

氮族的含氧酸的氧化性:



卤素族含氧酸的氧化性:

	Cl	Br	I
$E_a^\ominus(\text{XO}_4^-/\text{XO}_3^-)/\text{V}$	1.23	1.76	1.70
$E_a^\ominus(\text{XO}_3^-/\text{X}_2)/\text{V}$	1.47	1.51	1.20

④ 标准生成焓:

	SF ₆	SeF ₆	TeF ₆
$\Delta_f H_m^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1 210	-1 030	-1 315

⑤ 电离能:

	B	Al	Ga	In	Tl
$\Delta_{I_1+I_2+I_3} H_m^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	6 887	5 044	5 521	5 084	5 438

⑥ 第四周期过渡元素 As、Se、Br 最高氧化态不稳定, 第六周期元素 Tl、Pb、Bi 呈现 $6s^2$ 惰性电子对效应。

5.2 原子模型的松紧规律

周期表中同族元素的物理化学性质出现的“锯齿”形的交替变化, 可用原子模型的“松紧规律”进行解释。

在处理多电子原子体系时, Slater 把屏蔽效应看作是内层电子对外层电子及同层电子对同层电子的屏蔽, 并假定电子的运动规律与原子的核电荷无关, 但这只是一种理想状态。实际上随着周期数或核电荷的增加, $1s$ 电子逐渐紧缩, 因而它对第二层电子的屏蔽常数比理想状态要大一些。由于第一层电子对第二层的屏蔽稍增, 原子核对第二层电子的束缚减弱, 导致第二电子层比原来的理想状态较为疏松, 能级要比原来能级稍有升高; 由于第二层电子变松了, 它对于第三层电子的屏蔽相应地变弱, 导致第三电子层比原来状态较为收缩, 能级比原来能级稍有降低; 第三电子层紧缩了, 它对第四电子层的屏蔽又将相应地变强, 导致第四电子层比原来稍微变松……。如此类推, 电子层交替出现紧、松、紧、松……的效应, 称之为原子模型的松紧效应。

对于那些处于原子深部的电子云, 层次是分明的, 相同主量子数的 s 、 p 、 d 、 f 均属同一电子层。但当电子处于最外层及次外层时, 具有相同主量子数的 s^2p^6 和 d^{10} 电子云常常相距较远, 能级也常常相差较大, 因而有许多迹象表明它们各为独立的层次。正因为如此, 周期表中各族元素的外电子层或次外电子层可划为含 d 次外层和不含 d 次外层两类, 相应的松紧效应也表现出两种模式。

除了松紧效应外, 还有两种影响相邻电子层屏蔽常数的效应:

- ① s^2 屏蔽效应特别小, 如 $1s^2$ 的屏蔽小, 导致从 Be 到 Ne 电离能猛增;
- ② d^{10} 电子屏蔽效应也特别小。

所以,凡是含有 s^2 和 d^{10} 电子排布都将引起偏紧的结果。

把松紧效应、 s^2 屏蔽效应和 d^{10} 屏蔽效应综合考虑就得到了反映外层电子松紧变化的称为原子模型的松紧规律。

正因为松紧规律的存在,元素第二周期性的出现就不难理解。

元素第二周期性不仅出现在主族元素中,在副族元素中照样也存在。由表 1 铜分族的一些性质可见,银的不少性质呈现出特殊性,往往不是最大就是最小。银原子的 $4d$ 电子层紧缩,对外层 $5s$ 电子的屏蔽较好,导致 $5s$ 的有效核电荷比理想状态小, $5s$ 呈松的状态,所以银的第一电离能最小, $5s$ 电子易于失去。 $4d$ 电子紧缩导致第二电离能为最大, $4d$ 电子特别稳定,这种影响决定了银的特征氧化态为+1。显然这正是松紧效应规律 $4d^{10}$ 紧、 $5s$ 松的必然结果。

表 1 铜分族的一些性质

元素	Cu	Ag	Au
周期	4	5	6
电子排布	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
$(n-1)d^{10}$ 的松紧	松	紧	松
ns^1 的松紧	紧	松	紧
氧化态	+1, +2	+1	+1, +3
原子半径/pm	127.8	144.4	144.2
I_1 /(kJ·mol ⁻¹)	746	731	890
I_2 /(kJ·mol ⁻¹)	1 958	2 074	1 980
水合焓/(kJmol ⁻¹)	-582	-485	-644
升华焓/(kJmol ⁻¹)	340	285	385
电负性	1.9	1.93	2.54
电导性(设 Hg = 1)	57	59	40
导热性(设 Hg = 1)	51	57	39
地壳中的分布	集中	分散	集中

铜分族的其他性质同样可用松紧规律进行解释。

6 周期表编排的困惑

2018 年 IUPAC 公布了最新的元素周期表,中国化学会随之也发布了中文版的新元素周期表。但这个周期表并未解除作者对周期表编排的困惑。应该说这部分与元素性质的周期反常性主题无关,怎么编排周期表属于人们对周期元素的主观认识,它不属于元素性质的周期反常性。但从另一个角度看,一些元素、一些族,其周期排布法则与其他元素、族不太一样,这也算是反常吧。不过,这是人为的反常。

第一个困惑:在周期表中 He 应该放到哪里?

He,没有 p 轨道,没有 p 电子,最后填入的电子是 s 电子,电子构型为 $1s^2$, He^+ 被称为类氢离子。为什么 He 要放到 p 区?有什么理由说 He 属于 p 区元素?

也许有人会说:He——惰性!气体!所以应与其他稀有气体放到一起。

惰性—— s 价层全充满,稳定,当然惰性;气体—— H_2 不也是气体吗?

也许有人说,这是为了让周期表在形式上美观。

如果把 He 放到 s 区, p 区比 s 区低了一个台阶,这样的排布不够美观。那么,周期表 d 区比 s 区

低了三个台阶是不是更不美观了？

第二个困惑：第3族究竟应该放哪些元素？

第3族应该放哪些元素？长久以来，似乎没有定论。有 Sc、Y、La、Ac^[3,4]，有 Sc、Y、Lu、Lr^[3,4]，有 Sc、Y、La-Lu、Ac-Lr 等。

认为是 Sc、Y、La、Ac 的理由认为，根据电子充填次序 $ns(n-2)f(n-1)dnp$ 理论，第6周期的 La 和第7周期的 Ac 具有 $(n-1)d^1ns^2$ 电子构型与 Sc、Y 一样，因此 La、Ac 应该属于第3族的 d 区元素。这样一来，第3族元素应是 Sc、Y、La、Ac。

在这种排列中，同一周期，如第6周期，先是两个 s 区元素，接着是1个 d 区元素，然后是14个 f 区元素、7个 d 区元素，再是2个 ds 区元素，6个 p 区元素。

在这种排列中，La 无 $4f$ 电子，而后面的7个 d 区元素都有 $4f$ 电子，似不符合第3过渡系元素结构及其性质应该有相似性的规律。

在这种排列中，第3族元素 Sc、Y、La 的一些性质，如原子半径、第一第二电离能之和、单质的熔点及其电负性等同第4、5、6、7等族元素 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Ir 等的变化趋势不一致。

但若将第3族元素换成 Sc、Y、Lu，则同样是这些性质，Sc、Y、Lu 同第4、5、6、7等族上述元素的变化趋势完全一致^[4]。

认为第3族是 Sc、Y、Lu、Lr 的正是基于上述理由，即 Sc 和 Y 的化学性质更接近于 Lu 和其他重稀土元素。

再看电子排布：根据电子充填次序规则，与 $6s$ 区元素紧连的 La 应属 $4f$ 区元素。 $4f$ 区元素其气态原子的电子充填本身就呈现有两种构型： $4f^{n-1}5d^16s^2$ 和 $4f^n6s^2$ 。两种构型的相对能量如图2所示。La、Ce、Gd 的基态处于 $4f^{n-1}5d^16s^2$ 时能量较低，而其余能量较低的元素电子构型为 $4f^n6s^2$ 。其中，La、Gd 的构型可以用全空 f^0 、半满 f^7 能量低的规则来解释。而比全空、半满多的一个电子排到了 d 轨道。但 Ce 的结构尚不能得到满意的解释，有人认为是接近全空的缘故^[1]。

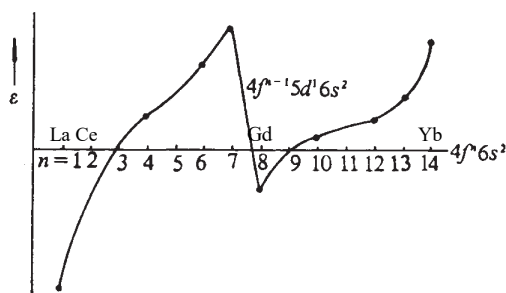


图2 $4f$ 区元素气态原子 $4f^{n-1}5d^16s^2$ 和 $4f^n6s^2$ 组态的近似相对能量

这样一来，第3族应为 Sc、Y、Lu、Lr。

按这种排列，第六周期、第七周期，先是2个 s 区元素，接着是14个 f 区元素，然后又是8个 d 区元素、2个 ds 区元素……。显然，这种排列，符合电子充填、元素结构及其性质变化的规律。

认为是 Sc、Y、La-Lu、Ac-Lr 的理由认为，Sc 和 Y 的价电子状态分别为 $3d^14s^2$ 和 $4d^15s^2$ ，镧系元素和锆系元素分别为 $4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$ 和 $5f^{0-14}6d^{0-1}7s^2$ ，因此可将第3族32个元素都算作 d 区元素，同时镧系和锆系元素30个元素又都算作 f 区元素。

但这种编排的结果是：从 La 到 Lu (和从 Ac 到 Lr) 的元素都同时具有过渡元素和镧系(锆系)元素或 d 区元素和 f 区元素的双重身份。这种编排违背了周期表编排一个格一个元素的最基本原则，出现了一个格放置15个元素的事实。

根据定义, d 区元素的最后一个电子应该填充在次外层的 $(n-1)d$ 轨道上。但从 Ce 到 Lu 和从 Th 到 Lr 的最后一个电子不是填充在次外层的 $(n-1)d$ 轨道而是填充在再次外层的 $(n-2)f$ 轨道中。如果认为第 3 族 32 个元素都算作 d 区元素, 那么 d 区元素的定义就得改动。

此外, 第 3 族元素本身应该表现出一定程度的由 s 区过渡到 d 区的中间过渡特性, 但在这种编排中, 这 30 个元素的性质不可能都表现出过渡特性。

归根到底, 第 3 族究竟应包含哪些元素? 现在还尚无定论。好在根据原子序数的变化, IUPAC 和中国化学会给出的目前广为人知的 7 个周期 18 列的排布方式, 基本体现了元素性质的周期性变化规律。完美的周期表和其中的不完美, 也正是周期表的魅力所在吧。

参 考 文 献

- [1] 唐宗薰. 中级无机化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [2] 唐宗薰. 中级无机化学学习指导. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [3] Öhrström, L; Holden, N. E. *Chem. Int.* **2016**, No. 2, 4.
- [4] Jensen, W. B. *J. Chem. Educ.* **1982**, 59, 634.

【作者简介】



唐宗薰, 西北大学教授, 博士生导师, 督导委员会主任委员。国家级教学名师。曾任教育部化学教指委委员、材料物理与材料化学教指委委员、《大学化学》杂志副主编。在教学上, 实施无机化学课程分段教学、创建“中级无机化学”课程、主持高教司创建名牌课程项目及国家级精品课程。主编出版《中级无机化学》《中级无机化学学习指导》《无机化学热力学》《实验无机化学》, 主译《世界最新英汉双解无机化学词典》, 合作编写《基础无机化学反应》《稀土稀碱元素热力学热化学与盐湖资源化学研究》等著作。以第一获奖者获国家级优秀教学成果二等奖、陕西省政府优秀教学成果一等奖、二等奖及陕西省政府科技成果二等奖、陕西省教委科技进步一等奖、二等奖等多项。合作获得北京市教委教学成果一等奖、国家教委教学成果二等奖、中国科学院自然科学二等奖各一项。