



高等学校教材

简明元素化学

Concise Element Chemistry

郑利民 朱声逾 编



化学工业出版社



(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

简明元素化学/郑利民,朱声逾编. —北京:化学工业出版社, 1999
ISBN 7-5025-2499-1

I. 简… I. ①郑… ②朱… II. 化学元素 IV. 0611

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 25180 号

高等学校教材
简明元素化学

Concise Element Chemistry

郑利民 朱声逾 编

责任编辑: 骆文敏 刘俊之

责任校对: 凌亚男

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 14½ 插页 1 字数 340 千字

1999 年 10 月第 1 版 1999 年 10 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-2499-1/G · 666

定 价: 19.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

化学和化工工作者需要有充实的元素及化合物的基础知识，才能理解化学原理的重要性及其适用范围。本教材编写的思路为：先用概述给出全部元素的知识框架，然后以周期表中s, p, d, ds, f各区为序，在共性规律基础上重点剖析若干本区典型元素或在国民经济中占重要地位的元素及化合物，着重在性质与结构的内在联系以及制备工艺路线的抉择。突出工科特点，按经济、高效的原则进行工艺路线和反应条件的优化，并予以理论分析。同时，加强体现在现代高科技领域中的应用。由于元素化学是无机化学的中心内容，又是大学一年级现代基础化学的后续课程，为需要较多无机基础的专业而设，故适当加深原理叙述，针对无机化学在对称性原理、酸碱理论和电子传递理论等方面也作相应的深化。

本教材具有的特点

1. 重视与化学原理的结合：每一章均突出一个或几个典型，将化学基本原理和物质结构知识分别在不同的章节中加以重点应用，阐明化合物性质变化规律。

2. 注意联系生产实际，以反映工科特色：除了重视化学基本原理与元素及化合物性质及反应相联系外，还选用某些典型化工产品，讨论工艺条件的确定原则，从化工生产角度出发，分析生产工艺路线的优化、选择和反应条件确立的理论根据。

3. 适应现代教育多样化的要求：考虑到不同专业的要求，每章都附有阅读材料，适当反映无机化学的前沿新学科、新知识、新技术和新材料等方面的内容以拓宽化学知识的视野。

另外介绍我国丰产元素，反映无机化学新发展，本书还有大量的例题、习题及思考题。

本教材可作为高等工业院校化工、轻工、冶金、纺织、环保等各类工科专业的化学基础课教材，也可作为普通化学和化学原理等课程的后续课程或选修课程，也可供大专院校教师及工程专业人员参考。

全书由郑利民和朱声逾合编，并由郑利民统稿。附录由朱声逾整理。全书由同济大学施宪法教授审稿。在编写过程中，书稿曾得到许多专家和教授的审阅。在此对各位专家及其他予以帮助的人表示深深的感谢。

限于编者水平，难免存在谬误和不妥之处，敬请同行专家和读者给予诚挚的批评和指正。

编者 1999 年于上海

内 容 提 要

本书先以概述给出全部元素的知识框架，然后以周期表中s、p、d、ds及f区为序，在共性规律的基础上简明地重点剖析若干本区典型的或在国民经济中占重要地位的元素及其化合物。重视性质和化学原理的联系，注意实际工艺路线的分析和抉择。注重提高学生的生产、经济、安全、资源利用和环境保护等意识，同时反映元素在新学科、新技术、新材料等科技领域中的应用与发展前沿，拓宽学生的知识视野。

本书可作为高等院校化工、轻工、冶金、纺织、环保等各类工科专业的化学基础教材，也可作为普通化学课程的后继选修课教材，并可供大专院校教师及工程技术人员参考。

目 录

第 1 章 元素化学概述	(1)
1.1 元素的发现、分类及其在自然界中的存在	(1)
1.1.1 元素的发现与分类	(1)
1.1.2 元素在地壳、海洋和大气中的分布	(2)
1.2 元素性质的周期性	(3)
1.2.1 有效核电荷	(3)
1.2.2 原子半径	(4)
1.2.3 电离能	(4)
1.2.4 电子亲和能	(5)
1.2.5 电负性	(5)
1.2.6 元素的金属性和非金属性	(5)
1.2.7 氧化值	(6)
1.3 金属通论	(6)
1.3.1 金属的结构和性质	(6)
1.3.2 从矿石中提取金属的一般方法	(7)
1.3.3 金属的腐蚀和防腐	(9)
1.4 非金属通论.....	(12)
1.4.1 非金属的结构和性质.....	(12)
1.4.2 非金属元素的存在及其单质的一般制备方法.....	(13)
1.5 化学工业与环境保护.....	(14)
1.5.1 化学工业与无机化工.....	(14)
1.5.2 化学工业三废对环境的污染.....	(16)
1.5.3 三废污染的一般防治方法.....	(17)
复习思考题	(21)
习题	(21)
阅读材料 合金	(22)
第 2 章 s 区元素——氢、碱金属和碱土金属	(25)
2.1 氢.....	(25)
2.1.1 氢在周期表中的位置和性质.....	(25)
2.1.2 氢的制备和氢能源.....	(26)
2.1.3 氢化物.....	(27)
2.1.4 酸碱理论.....	(28)
2.2 碱金属和碱土金属.....	(32)
2.2.1 碱金属和碱土金属的通性.....	(32)
2.2.2 碱金属和碱土金属的一般制备方法.....	(33)

2.2.3 碱金属和碱土金属的化合物	(34)
2.2.4 锂和铍的特殊性、对角线规则	(41)
复习思考题	(41)
习题	(42)
阅读材料 我国的丰产元素——锂	(43)
第3章 p区元素(一)——硼族和碳族	(44)
3.1 p区元素概述	(44)
3.2 硼族元素	(45)
3.2.1 硼的化合物	(45)
3.2.2 铝的化合物	(53)
3.3 碳族元素	(54)
3.3.1 碳及其化合物	(55)
3.3.2 硅及其化合物	(58)
3.3.3 锡、铅的化合物	(62)
复习思考题	(65)
习题	(65)
阅读材料 新型无机材料	(66)
第4章 p区元素(二)——氮族和氧族	(70)
4.1 氮族	(70)
4.1.1 氮族元素的通性	(70)
4.1.2 氮及其化合物	(71)
4.1.3 磷及其化合物	(80)
4.1.4 砷、锑、铋及它们的化合物	(84)
4.2 氧族	(88)
4.2.1 氧族元素通性	(88)
4.2.2 氧及其化合物	(89)
4.2.3 硫及其化合物	(93)
4.2.4 硒和碲	(101)
复习思考题	(102)
习题	(102)
阅读材料 我国的丰产元素——锑	(105)
第5章 p区元素(三)——卤素和稀有气体	(106)
5.1 卤素	(106)
5.1.1 卤素的通性	(106)
5.1.2 卤素的单质	(107)
5.1.3 卤化氢和卤化物	(111)
5.1.4 卤素的含氧化合物	(116)
5.1.5 特殊的氟化物及其应用	(121)
5.1.6 拟卤素	(121)
5.2 稀有气体	(123)

5.2.1 稀有气体的性质和用途	(123)
5.2.2 稀有气体的存在和分离	(124)
5.2.3 稀有气体的化合物	(124)
复习思考题	(125)
习题	(125)
阅读材料 稀有气体的发现	(126)
第6章 d区元素——过渡元素 (一)	(128)
6.1 过渡元素的通性	(128)
6.1.1 原子半径	(128)
6.1.2 单质的物理性质	(129)
6.1.3 金属活泼性	(130)
6.1.4 过渡金属的氧化值	(130)
6.1.5 离子的颜色	(131)
6.1.6 配位性	(131)
6.1.7 磁性	(131)
6.1.8 催化性	(131)
6.2 钛及其化合物	(132)
6.2.1 钛单质的性质和在现代科技中的应用	(132)
6.2.2 钛的提取	(133)
6.2.3 钛的化合物	(133)
6.2.4 二氧化钛的制取	(135)
6.3 钒及其化合物	(136)
6.3.1 金属钒	(136)
6.3.2 钒的重要化合物	(136)
6.3.3 钒的生物功能	(138)
6.4 铬及其化合物	(138)
6.4.1 Cr(Ⅲ)、Cr(Ⅵ)的存在形式与溶液酸碱性的关系	(138)
6.4.2 Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)的氧化还原转化	(139)
6.4.3 铬的配合物	(141)
6.4.4 金属铬及其化合物的应用	(142)
6.4.5 铬的生物功能	(143)
6.5 钼、钨和它们的化合物	(143)
6.5.1 钼、钨的提取	(143)
6.5.2 钼、钨单质的性质和用途	(144)
6.5.3 钼、钨的重要化合物	(144)
6.5.4 钼、钨化合物的用途	(146)
6.5.5 钼的生物作用	(147)
6.6 锰及其化合物	(147)
6.6.1 不同氧化值的存在形式及常见反应	(148)
6.6.2 电势、酸度和试剂用量对氧化还原产物的影响	(150)

6.6.3 锰及其化合物的应用	(152)
6.6.4 锰的生物作用	(153)
复习思考题	(153)
习题	(154)
阅读材料 无机化合物的颜色	(156)
第7章 d区元素——过渡元素 (二)	(158)
7.1 铁、钴、镍及其化合物	(158)
7.1.1 铁系元素概述	(158)
7.1.2 铁系元素离子的存在形式及常见反应	(159)
7.1.3 铁系元素的配合物	(160)
7.1.4 铁系元素重要化合物和 NiSO_4 的制备	(162)
7.1.5 铁系元素的生物作用	(164)
7.2 铂系元素简介	(165)
7.2.1 铂系元素概述	(166)
7.2.2 铂系元素的配合物	(166)
7.2.3 铂系元素的应用	(167)
7.3 金属有机化合物	(169)
7.3.1 金属羰基配合物	(169)
7.3.2 不饱和链烃的 π 配合物	(170)
7.3.3 环状配体的 π 配合物	(171)
复习思考题	(171)
习题	(171)
阅读材料 氧化还原反应机理简介	(172)
第8章 ds区元素——过渡元素 (三)	(175)
8.1 铜族元素	(175)
8.1.1 铜族元素概述	(175)
8.1.2 铜族元素重要化合物	(177)
8.1.3 $\text{Cu}(\text{I})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的相互转化	(180)
8.1.4 铜族元素的生物作用	(182)
8.2 锌族元素	(183)
8.2.1 锌族元素概述	(183)
8.2.2 锌族元素重要化合物	(185)
8.2.3 $\text{Hg}(\text{I})$ 和 $\text{Hg}(\text{II})$ 的相互转化	(188)
8.2.4 锌族元素的生物作用	(189)
复习思考题	(190)
习题	(190)
阅读材料 微量元素与人体健康	(192)
第9章 f区元素——镧系元素	(194)
9.1 镧系元素通性	(194)
9.1.1 * 价层电子结构	(194)

9.1.2	原子半径和离子半径、镧系收缩	(195)
9.1.3	氧化值、 Ln^{3+} 在溶液中的颜色	(196)
9.1.4	离子和化合物的磁性	(196)
9.1.5	金属的活泼性和物理性质	(196)
9.2	我国的丰产元素——稀土元素	(197)
9.2.1	稀土元素的存在	(198)
9.2.2	稀土元素的重要化合物	(198)
9.2.3	稀土元素的分离	(199)
9.2.4	稀土金属的制备	(201)
9.2.5	稀土及其化合物的应用	(202)
	习题	(205)
	阅读材料 元素周期表中镧系和铷系元素的划分	(205)
附录	(209)
附录一	相对原子质量表	(209)
附录二	一些弱电解质的解离常数 (298K)	(210)
附录三	溶度积常数 (298K)	(211)
附录四	电极反应的标准电势 (298K)	(212)
附录五	配离子的标准不稳定常数 (298K)	(216)
附录六	一些金属冶炼的主要过程与反应	(217)
附录七	水溶液中离子的颜色	(219)
附录八	常见的有色固体物质	(220)
附录九	有害物质的排放标准	(220)
附录十	一些物质的商品名或俗名	(221)
参考资料	(223)

第 1 章 元素化学概述

人类对化学元素的发现、认识和利用，经历了漫长而曲折的过程。在古代，人们已懂得使用金、银、铜、铁、锡、锑、铅、汞、硫和碳等 10 种元素，迄今为止人们共发现了 112 种元素。除了人工合成元素以外，地球上天然存在的元素有 90 余种。这些元素组成的化合物有千千万万。元素化学就是研究有关这些元素所组成的单质和化合物的制备、性质及其变化的规律。

1.1 元素的发现、分类及其在自然界中的存在

1.1.1 元素的发现与分类

人们把已发现的元素分成三大类：金属、非金属和稀有气体^①。现将元素发现的时期列于表 1-1。

表 1-1 元素发现的时期及分类

时 期	金 属	非 金 属	稀 有 气 体	发 现 元 素 数 目
古代	Fe, Cu, Ag, Sn, Sb, Au, Hg, Pb	C, S		10
7 世纪		As		1
17 世纪	Zn	P		2
18 世纪	Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Sr, Y, Zr, Mo, W, Pt, Bi, U	H, O, N, Cl, Se, Te		19
19 世纪上半叶	Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Nb, Ru, Rh, Pd, Cd, Ba, La, Ce, Tb, Er, Ta, Os, Ir, Th	B, Si, Br, I		26
19 世纪下半叶	Sc, Ga, Ge, Rb, In, Cs, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb, Tl, Po, Ra, Ac	F	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	25
20 世纪	30 年代	Tc, Eu, Lu, Hf, Re, Fr, Pa		7
	40 年代	Np, Pu, Am, Cm, Bk, Pm	At	7
	50 年代	Cf, Es, Fm, Md, No		5
	60 年代	Lr, 104		2
	70 年代	105, 106		2
	80 年代 ~迄今	107, 108, 109, 110, 111, 112		6
合 计	90 种 (其中人工合成元素 18 种)	16 种	6 种	112 种

由表 1-1 可知，元素的发现与人类进步和科技发展有着紧密的联系。18 世纪的工业革命促进了化学的变革，使化学从愚昧中解脱出来进入实验科学的阶段，因而这个世纪发现了 20 种元素，而在此前的千年内仅发现 12 种元素。19 世纪科技进步迅速，物理化学、无机化学、有机化学等相继确立，光化学、胶体化学等逐步形成，在此期间发现了包括大部分稀土在内

^① 也有将介于金属和非金属之间的 7 个元素(B、Si、Ge、As、Sb、Te、At)分出，另列一类称为准金属(半金属)。也有将稀有气体并入非金属而分成金属和非金属两大类的。

的 51 种元素。20 世纪科技发展从宏观进入微观领域，提示了物质的内在奥秘，核能的释放和利用，使元素的发现不限于天然存在的，对那些因半衰期短在自然界无法长存的放射性元素通过人工核反应也可以合成。在周期表中从第 95 号到 112 号共 18 种均为人工合成元素。

1.1.2 元素在地壳、海洋和大气中的分布

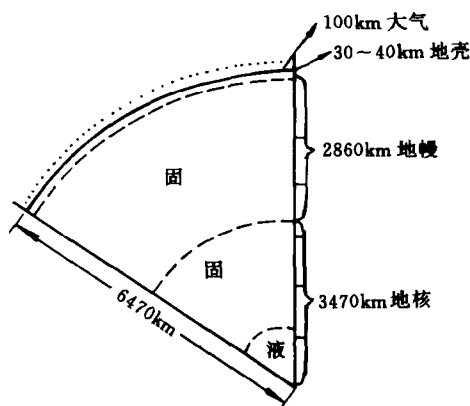


图 1-1 地球结构示意图

宇宙是一个统一体，人类赖以生存的地球是其中的一个组成部分。地球纵深 6470km，其结构示意图 1-1。地球表面被岩石、海水（或河流）和大气所覆盖，经探明其中大约分布有 90 种元素。

地壳约为地球总重量的 0.7%。元素在地壳中的含量称为丰度，通常以质量分数或原子分数表示。表 1-2 列出地壳中含量最多的 10 种元素，以质量分数表示它们的丰度。这 10 种元素占了地壳总质量的 99.2%。钛在地壳中丰度虽然不低，但它非常分散，难以提纯，直至 20 世纪 40 年代才被重视。然而古代劳动人民已经广为利用的银、金在地壳中丰度很低，分别是

1×10^{-5} 、 5×10^{-7} 。由于它们性质不活泼，大多以单质存在，又比较集中，易被人们发现和利用。

我国矿产资源十分丰富，其中储量占世界首位的有钨、稀土、锑、锂、钒等。我国钨的储量为世界各国已知量总和

表 1-2 地壳中主要元素的丰度

元素	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	H	Ti
丰度	48.6	26.3	7.73	4.75	3.45	2.74	2.47	2.00	0.76	0.42

的三倍多，稀土为四倍多，锑占世界储量的 44%，其中如铜、锡、铅、铁、锰、镍、钛、铌、钼等储量也名列世界前茅。非金属硼、硫、磷等储量也居世界前列。我国资源虽然丰富，但有些元素的矿藏品位不高，又是伴生矿。丰产元素将分别在有关章节及阅读材料中予以介绍。

地球表面约有 70% 为水所覆盖，称为水层。海水平均深度为 3.8km，占地球总重量的 0.024%，海水中主要元素的含量见表 1-3。

表 1-3 海水中主要元素的含量（未计入溶解的气体）

元 素	质量分数/%	元 素	质量分数/%
O	85.89	B	0.00046
H	10.32	Si	~0.00040
Cl	1.9	C (有机的)	~0.00030
Na	1.1	Al	~0.00019
Mg	0.13	F	0.00014
S	0.088	N (硝酸盐中)	~0.00007
Ca	0.040	N (有机物中)	~0.00002
K	0.038	Rb	0.00002
Br	0.0035	Li	0.00001
C (无机物)	0.0028	I	0.000005
Sr	0.0013	U	0.0000003

除表中所列元素外，海水中尚含有微量的 Zn、Cu、Mn、Ag、Au、Ra 等等，共约 50 余种，这些元素大多与其他元素结合组成无机盐的形式存在于海水中。粗略地估计：1km³ 的海

水中可得 NaCl $2.7 \times 10^{10} \text{kg}$ 、 MgCl_2 $3.6 \times 10^9 \text{kg}$ 、 K_2SO_4 $8.5 \times 10^8 \text{kg}$ 、 Br_2 $6.5 \times 10^7 \text{kg}$ 、 I_2 $5 \times 10^4 \text{kg}$ ……，若乘以海水的总体积（约 $1.4 \times 10^9 \text{km}^3$ ），则这些元素在海水中的总含量大得惊人。从表 1-3 可知 U 的百分含量极低，但是在海水中的总含量却高达 $4 \times 10^{12} \sim 5 \times 10^{12} \text{kg}$ ，因此海洋是一个巨大的物资库。我国海岸线长达一万多公里，开发海洋资源极为有利。

地球表面的上方有 100km 厚的大气层，它占地球总重量的 0.0001%。大气的组成通常用体积（或质量）分数表示。大气的平均组成列于表 1-4。

表 1-4 大气的平均组成

气体	体积组成/%	质量组成/%	气体	体积组成/%	质量组成/%
N_2	78.09	75.51	CH_4	0.00022	0.00012
O_2	20.95	23.15	Kr	0.00011	0.00029
Ar	0.934	1.28	N_2O	0.0001	0.00015
CO_2	0.0314	0.046	H_2	0.00005	0.000003
Ne	0.00182	0.00125	Xe	0.0000087	0.000036
He	0.00052	0.000072	O_3	0.000001	0.000036

大气的组分及含量除氮、氧、稀有气体比较固定外，其余组分随地域、环境的不同而有所变迁，尤其三废治理不完备的大型工厂密集地区，对大气的组分和含量必然带来影响。

大气是一座天然的宝库，世界各工业先进国家目前向大气索取 O_2 、 N_2 、稀有气体等物资，每年数以 10^6kg 计量。

地壳、海洋、大气中存在的各种元素，对这些化学元素以及它们的单质和化合物的制备、提取方法，它们的性质及其变化规律，它们的用途和在新领域的开发等也都是元素化学的内容。近代化学已有了巨大的发展。元素化学同样涉及到很多学科分支。许多元素对生命过程至关重要；寻找从海洋中提取金属的新方法；设计新催化剂以加速化学变化；人们还在不断寻找对电子和光学器件具有新颖性能的材料，其中有许多可能是无机化合物。从本章开始先对元素性质的周期性，金属及非金属作一概括介绍，然后依周期表从左到右按区（s 区、p 区、d 区、ds 区、f 区）分章论述，以形成元素化学的整体。此外，本章还要适当介绍利用天然资源转化为典型化工产品的化学工业，以及保护天然资源、综合利用资源的环境保护概况。

1.2 元素性质的周期性

元素性质决定于原子的内部结构，周期系中元素性质呈规律性的变化，而原子的某些基本性质，如有效核电荷、原子半径、电离能、电子亲和能和电负性等，都与原子结构有关。在此仅讨论与金属性和非金属性有关的某些性质。

1.2.1 有效核电荷

元素原子序数增加时，原子的核电荷呈线性关系依次增加，但有效核电荷 Z^* 却呈周期性的变化。这是由于屏蔽效应的大小与电子层结构有关，而电子层结构呈周期性的变化。由于元素性质主要决定于最外层电子，下面就讨论原子的有效核电荷在周期表中的变化。

在短周期从左到右的元素中，电子依次填充到最外层，即加在同一电子层中，由于同层电子间屏蔽作用弱，因此，有效核电荷显著增加。在长周期中，从第三个元素开始，电子加到次外层，增加的电子进入次外层所产生的屏蔽作用比这个电子进入最外层要更大一些，因此有效核电荷增加不多；当次外层填满 18 个电子时，由于 18 电子层屏蔽作用较大，因此有效核电荷略有下降；但在长周期的后半部，电子又填充到最外层，因而有效核电荷又显著

增大。

同一族由上到下的元素中，虽然核电荷增加较多，但相邻两元素之间依次增加了一个电子内层，因而屏蔽作用也较大，结果有效核电荷增加不显著。

1.2.2 原子半径

由于电子云没有明确界面，因此原子大小的概念是比较模糊不清的，但可以用物理量原子半径 (atomic radius) 来量度。任何原子半径的测定是基于下面的假定，即原子呈球形，在固体中原子间相互接触，以球面相切。这样只要测出单质在固态下相邻两原子的核间距，其核间距的一半就是原子半径。例如，由于金属晶体可看成是由球状的金属原子堆积而成，所以在锌晶体中，测得了相邻两原子的核间距为 266pm，则锌原子的金属半径为 133pm。如果某一元素的两原子以共价单键结合时，它们的核间距的一半，称为该原子的共价半径。例如氯分子中两原子的核间距等于 198pm，则氯原子的共价半径为 99pm。对同一元素来说，这两种半径一般比较接近。原子半径除了共价半径和金属半径外，还有一种范德华半径。在分子晶体中，分子之间以范德华力相互接近，这时非键的两个同种原子核间距离的一半称为范德华半径。同一元素原子的范德华半径大于共价半径。

原子半径的大小主要决定于原子的有效核电荷和核外电子的层数。在周期系的同一短周期中，从碱金属到卤素，由于原子的有效核电荷逐渐增加，而电子层数保持不变，因此核对电子的吸力逐渐增大，原子半径逐渐减小。在长周期中，从第三个元素开始，原子半径减小比较缓慢，而在后半部的元素（例如，第四周期从 Cu 开始），原子半径反而略为增大，但随即又逐渐减小。这是由于在长周期过渡元素的原子中，有效核电荷增大不多，核和外层电子的吸力也增加较少，因而原子半径减小较慢。而到了长周期的后半部，即自 IB 开始，由于次外层已充满 18 个电子，新加的电子要加在最外层，半径又略为增大。当电子继续填入外层时，由于有效核电荷的增加，原子半径又逐渐减小。

长周期中的内过渡元素，如镧系元素，从左到右，原子半径大体也是逐渐减小的，只是幅度更小，这是由于新增加的电子填入外数第三层上，对外层电子的屏蔽效应更大，外层电子所受到的有效核电荷增加更小，因此半径减小更慢。镧系元素从镧到镥整个系列的原子半径缩小的现象称为镧系收缩 (lanthanide contraction)。由于镧系收缩，镧系以后的各元素如铪 (Hf)、钽 (Ta)、钨 (W) 等原子半径都相应缩小，致使它们的半径与第五周期相应的同族元素锆 (Zr)、铌 (Nb)、钼 (Mo) 非常接近：

Zr	Nb	Mo
145pm	134pm	129pm
Hf	Ta	W
144pm	134pm	130pm

因此锆和铪、铌和钽、钼和钨的性质非常相似，在自然界共生在一起，并且难以分离。

同一主族，从上到下，由于同一族中电子层构型相同，有效核电荷相差不大，因而电子层增加的因素占主导地位，所以原子半径逐渐增加。副族元素的原子半径，从第四周期过渡到第五周期是增大的，但第五周期和第六周期同一族中的过渡元素的原子半径很相近。

1.2.3 电离能

电离能的大小反映了原子失去电子的难易。电离能愈大，原子失去电子时吸收能量愈大，原子失去电子愈难；反之，电离能愈小，原子失去电子愈易。电离能的大小主要决定于原子的有效核电荷、原子半径和原子的电子层结构。

元素的电离能在周期和族中都呈有规律的变化。同一周期中，从左到右，从碱金属到卤素，元素的有效核电荷逐渐增加，原子半径逐渐减小，原子的最外层上的电子数逐渐增多，因此总的说来，元素的电离能逐渐增大。稀有气体由于具有稳定的电子层结构，在同一周期的元素中，电离能最大。在长周期的中部元素（即过渡元素）由于电子加到次外层，有效核电荷增加不多，原子半径减小较慢，电离能增加不显著。虽然同一周期中，从左到右，电离能总的变化趋势是增大的，但也稍有起伏。例如，第二周期中 Be 和 N 的电离能比后面的元素 B 和 O 的电离能反而大，这是由于 Be 的外电子层结构为 $2s^2$ ，电子已经成对；N 的外电子层结构为 $2s^2 2p^3$ ，是半充满状态，都是比较稳定的结构，失去电子较难，因此电离能也就大些。

同一主族从上到下，最外层电子数相同，有效核电荷增加不多，则原子半径的增大起主要作用，因此核对外层电子的吸力逐渐减弱，电子逐渐易于失去，电离能逐渐减小。

1.2.4 电子亲和能

电子亲和能的大小反映了原子得到电子的难易。电子亲和能愈大，原子得到电子时放出的能量愈多，因此愈容易得到电子。反之亦然。电子亲和能的大小也主要决定于原子的有效核电荷、原子半径和原子的电子层结构。

同周期元素中，从左到右，原子的有效核电荷逐渐增大，原子半径逐渐减小，同时由于最外层电子数逐渐增多易与电子结合形成 8 电子稳定结构。因此，元素的电子亲和能逐渐增大。同一周期中以卤素的电子亲和能最大。氮族元素由于原子的价电子层结构为 $ns^2 np^3$ ，比较稳定，电子亲和能较小。又如稀有气体，其原子具有 $ns^2 np^6$ 的稳定电子层结构，因而元素的电子亲和能非常小，甚至为负值。

同一主族中，元素的电子亲和能一般逐渐减小，但第二周期一些元素如 F、O、N 的电子亲和能反而比第三周期相应元素的要小，这是由于 F、O、N 的原子半径很小，电子云密度大，电子间相互斥力大的缘故。

1.2.5 电负性

元素的电负性 (electronegativity) 是指原子在分子中吸引电子的能力。电负性的概念首先由鲍林在 1932 年提出，他指定氟的电负性为 4.0，并根据热化学数据比较各元素原子吸引电子的能力，得出其他元素的电负性 (X_P)。元素的电负性数值愈大，表示原子在分子中吸引电子的能力愈强。

关于电负性的标度有 20 种左右，这些数值是根据物质的不同性质计算得来的。各种标度的数值虽不同，但在电负性系列中元素的相对位置大致相同。通常采用的是鲍林电负性标度。

在周期系中，电负性也呈有规律的递变。同一周期中，从左到右，从碱金属到卤素，原子的有效核电荷逐渐增大，原子半径逐渐减小，原子在分子中吸引电子的能力逐渐增加，因而元素的电负性逐渐增大。同一主族中，从上到下，电子层构型相同，有效核电荷相差不大，原子半径增加的影响占主导地位，因此元素的电负性依次减小。

1.2.6 元素的金属性和非金属性

元素的金属性是指其原子失去电子而变成正离子的性质，元素的非金属性是指其原子得到电子而变成负离子的性质。元素的原子愈容易失去电子，金属性愈强；愈容易获得电子，非金属性愈强。影响元素金属性和非金属性强弱的因素和影响电离能，电子亲和能大小的因素一样，因此我们常用电离能来衡量原子失去电子的难易，用电子亲和能衡量原子和电子结合的难易。

同一周期中，从左到右，从碱金属到卤素，元素的电离能逐渐增大，因此元素的金属性

逐渐减弱；同一族中从上到下，元素的电离能逐渐减小，因此元素的金属性逐渐增强。同一周期中，从左到右，元素的电子亲和能逐渐增大，因此非金属性渐强；同一族中，从上到下，电子亲和能逐渐减少，因此非金属性渐减。元素的金属性和非金属性的强弱也可以用电负性来衡量。元素的电负性数值愈大，原子在分子中吸引电子的能力愈强，因而非金属性也愈强。一般讲，非金属的电负性大于 2，金属的电负性小于 2。

1.2.7 氧化值

元素所呈现的氧化值与其原子结构有密切的关系。

元素参加化学反应时，原子常失去或获得电子以使其最外电子层结构达到 2、8 或 18 个电子的稳定结构。在化学反应中，参与化学键形成的电子称价电子 (valence electron)。元素的氧化值决定于价电子的数目，而价电子的数目则决定于原子的外电子层结构。

显然，元素的最高正氧化值等于价电子的总数。对于价电子总数与外电子层结构的关系，我们按主族元素和副族元素分别讨论。

对于主族元素来说，次外层电子已经饱和，因此，最外层电子是价电子。主族元素从 IA 到 VIIA，最外电子层结构从 ns^1 过渡到 ns^2np^5 ，最外层电子数从 1 个逐渐增至 7 个。因此，IA 到 VIIA 各主族元素的最高正氧化值从 +1 逐一升高至 +7。也就是说，元素呈现的最高正氧化值等于该元素所属的族数。

对于副族元素来说，除了最外层电子是价电子外，未饱和的次外层的 d 电子也是价电子。现将各副族元素的价电子构型和最高氧化值列表如下：

副族	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	ⅧB	ⅠB	ⅡB
价电子构型	$(n-1)d^1 ns^2$	$(n-1)d^2 ns^2$	$(n-1)d^3 ns^2$	$(n-1)d^4 ns^2$ 或 $(n-1)d^5 ns^1$	$(n-1)d^5 ns^2$	$(n-1)d^{6-8} ns^2$	$(n-1)d^{10} ns^1$	$(n-1)d^{10} ns^2$
最高氧化值	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+1	+2

从上表可以看出，ⅢB 到 ⅦB 元素的价电子结构为 $(n-1)d^1 ns^2$ 到 $(n-1)d^5 ns^2$ ，因此最高正氧化值从 +3 逐一增至 +7，也等于元素所在族数。ⅧB 元素中只有 Ru 和 Os 达到 +8 氧化值。至于 ⅠB、ⅡB，d 亚层已填满 10 个电子，即次外层为 18 个电子，也是稳定结构，所以一般只失去最外层 s 电子，而显 +1，+2 氧化值，也分别等于它们所在的族数。但 ⅠB 元素例外，元素最高正氧化值不是 +1。

由于元素周期性地重复它的外电子层结构，因此最高正氧化值的变化也是周期性的。

1.3 金属通论

从已经发现的 90 种金属元素中，在自然界稳定存在的约 70 种。所有金属都有着相似的结构特征和性质。

1.3.1 金属的结构和性质

金属的物理或化学通性是其内部结构特征的反映。金属原子中最外层电子数少，距离原子核较远，电离能低、电子亲合力小，因此大多易给出价电子，化学性质活泼并具有还原性。在化合物中它们通常显示正氧化值。又金属晶格中有“自由电子”，它们并非定域在直接相邻的金属原子之间，而是可以在整个金属中自由交换。由于自由电子的存在，可以解释金属的许多特性。活泼金属为强还原剂，金属在水溶液中的还原能力，可以查阅有关标准电极电势

表进行比较。

1.3.2 从矿石中提取金属的一般方法

绝大多数的金属在自然界中以化合态存在；只有少数金属以游离态存在。几乎全部的金和铂，部分的银和铜，有时汞和某些其他金属呈游离态存在。一般金属主要矿物类型见图 1-2。

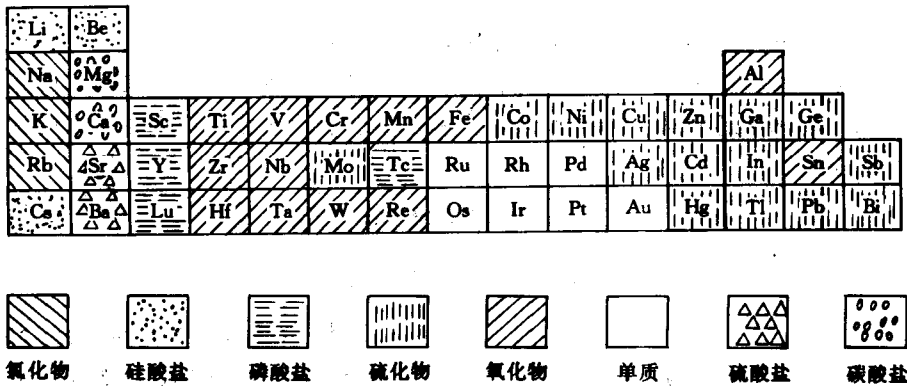


图 1-2 一般金属的主要矿物类型

1. 游离态金属的一般提取方法

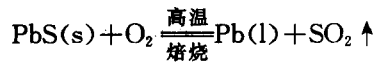
通常利用游离态金属（如 Au、Ag、Pt、Ru、Pd、Os、Ir、Cu 等）密度大，用水冲洗可将密度小的矿石冲去，余下金属。此法的缺点是微粒金属易随水冲走。也有利用金属溶解度的差别予以提取，例如许多铅矿中常含银，则在矿砂中加入 2% 的锌加以熔化，此时银在锌中的溶解度比在铅中约大 3000 倍，绝大部分的银熔入锌中，而锌与铅不互溶，锌又比铅密度小，所以浮在上面，取出蒸馏，锌呈蒸气逸出，即可与银分离。

对于游离金属的贫矿，若属稀、贵金属仍有开采价值。通常将其中少量的金属矿加化学试剂使它转化为相应的化合物，再用化学方法予以提取。

2. 化合态金属的一般提取方法

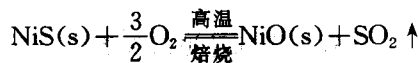
化合态的金属在矿物中均呈正氧化值，从中提炼金属必须用还原的方法。按所使用的还原剂和还原手段的不同大体可分为五种。

(1) 某些矿物中的负离子在高温下将正离子还原，此法适用于金属活泼性不强的硫化物矿（如 PbS、HgS 等）。例如：

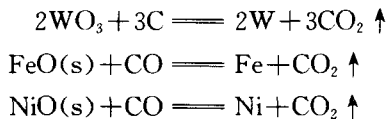


在反应过程中注意控制空气的用量，以免金属变为氧化物。

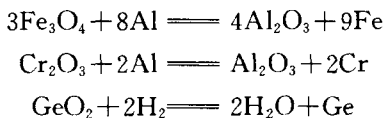
较活泼金属的硫化物矿（如 NiS、MoS₂、CoS、ZnS、CdS、SnS 等等），焙烧时生成氧化物。需进一步还原成金属，例如：



(2) 以焦炭为还原剂，还原一般金属氧化物矿。C 是最便宜的还原剂，但固体炭块与矿石接触不良，因此常先将 C 焙烧成 CO 以增加与矿物接触的面积而使反应加速。

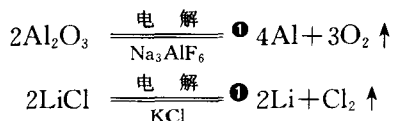


(3) 用更强的还原剂 (H_2 、 Al 、 Na 等) 还原较活泼金属的氧化物:

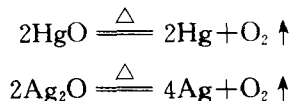


此法比较昂贵, 只有为了得到高纯金属或需用量少时才使用。

(4) 电解熔融物方法。对于活泼性很强的金属, 由于它们易失电子, 其对应的正离子难以获得电子还原, 用化学还原达不到要求, 故电解是实现氧化还原反应最强有力的手段, 因此采用电化学还原法。



(5) 此外, 金属还可以通过热分解法制备, 尤其是不活泼金属的氧化物如氧化汞, 氧化银等。



大多数金属的制备都是通过热分解或 C 、 H_2 及活泼金属做还原剂将它们从化合物中还原出来。

判断某一金属从其化合物中还原出来的难易和还原剂的选择, 可以借助艾林汉姆 (H. J. Ellingham) 图。该图是将金属氧化物的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 对 T 作图而得。对于金属的硫化物、氯化物、氟化物等也可作类似的图, 这些图统称为艾林汉姆图 (见图 1-3), 它是以消耗 1mol O_2 生成氧化物过程的自由焓变对温度作图。图中各直线是根据 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 关系求得。直线的斜率等于反应的熵变, 截距是温度为 0K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$, 其数值上等于 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。只要反应物或生成物不发生相变, $\Delta_r G_m^\ominus$ 对 T 作图都是直线, 只有当相变 (熔化、沸腾、升华) 或晶型改变时, 斜率才发生改变, 出现转折。例如镁在 1378K 时沸腾, $2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$ 线在上述温度发生转折。

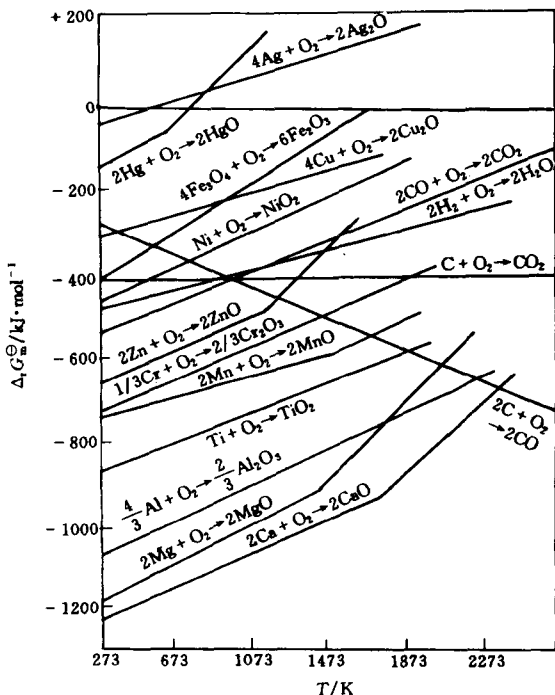


图 1-3 艾林汉姆图

由图 1-3 可得以下结论。

由图 1-3 可得以下结论。

(1) 凡 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为负值区域内的所有金属都易被氧气氧化; 而 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为正值的区域则不能被

① Na_3AlF_6 (冰晶石)、 KCl 均为助熔剂, 可降低电解的温度。