

厦门大学新世纪教材大系

无机元素化学

● 刘新锦 朱亚先 高飞 主编

新

世

纪

教

材

大

系



科学出版社

www.sciencep.com

厦门大学新世纪教材大系

无机元素化学

刘新锦 朱亚先 高 飞 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是一部专门介绍无机化学中元素化学知识的教材。全书共 16 章,前 12 章为主族元素和过渡元素两部分;后 4 章为与材料、环境、生命和制备有关的内容。每章起始提出了学习要点,章后配有应用专题和专题讨论及习题。本书最突出的特点是把现代化学原理充分运用到元素化学的各个部分,既从宏观和微观的不同角度阐明物质的性质和无机反应规律等,同时又从这些性质和规律出发延伸到实际应用,使传统的描述性化学成为易于理解、记忆和掌握的科学。本书选材“新”和“精”,并注意前沿与基础相结合,达到深入浅出、通俗易懂。

本书为立体化教材(随书附有光盘)。利用计算机软件制作的电子教案,既便于教师教学,也利于学生自学。

本书适用于高等院校化学相关专业的学生,也可供相关科研、工程技术人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机元素化学/刘新锦,朱亚先,高飞主编. —北京:科学出版社,2005
(厦门大学新世纪教材大系)

ISBN 7-03-013350-1

I. 无… II. ①刘…②朱…③高… III. 无机化学-高等学校-教材
IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 043485 号

责任编辑:王志欣 / 责任校对:包志虹

责任印制:安春生 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年1月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2005年1月第一次印刷 印张:28 1/2

印数:1—4 000 字数:536 000

定价:39.00 元(含光盘)

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

元素化学是无机化学教学中普遍感到棘手的部分。由于它内容繁多、庞杂,事实罗列多,道理讲得少,学生感到枯燥乏味,提不起兴趣。我们在长期的教学中深感初学者的困难和困惑,一直在进行这方面的探索和改革,同时注意吸收国内外同行的宝贵经验,逐渐积累了一些素材,形成了一个基本的框架。以此为基础,在国家理科基地创建名牌课程项目的资助下,历时数年完成了本书的编写。

教材建设是建立在教学内容改革基础上的。当前化学已经由传统的描述科学发展为理解科学。因此,对事实材料进行描述的同时,应以基本原理进行解释,并进一步介绍和探讨它们在实际中的应用,让学生具备无机合成、反应、结构和说理等方面的能力。对当今社会普遍关注的热点问题、新工艺、新成果和新的研究进展应及时渗透进来,以改变元素化学较为陈旧的面貌。此外,有必要将凝聚态化学引入教材之中,部分取代以水溶液化学为主的老体系。这也是我们在编写教材中紧紧把握的几条原则。以下介绍本书的主要特点:

1. 联系实际、加强应用

本书最突出的特点是把现代化学原理充分运用到元素化学的各个部分。这主要体现在:对描述性化学事实不停留于描述阶段,而是把物质的组成、结构、性能和应用有机地关联起来;注意从宏观和微观的不同角度去阐明物质的性质和无机反应规律等,并进一步从这些性质和规律出发延伸到实际应用,使理论、事实、反应和应用达到一种平衡;重视前沿与基础相结合,基本原理、结构知识和应用相结合,以提高运用知识和创新的能力。

2. 与时俱进,反映时代特征

(1) 重视学科交叉与渗透,关注热点

21世纪的化学将是与相关学科(如生命、材料、信息、能源、环境、海洋等)相互交叉、相互渗透、相互促进中得到共同发展的科学。当今社会最为关注的环境、能源、材料和生命等热点问题,在书中相关部分得到充分的反映。书中用较多的篇幅介绍了固体材料,因为材料是信息和能源发展的物质基础,化学对现代材料的设计、合成与性质的改善起着关键的作用。我们选择那些典型的具有代表性的内容(如纳米材料、储氢材料、压电材料、半导体材料、超导材料等),将材料的组成、结构和应用相关联,为化学前沿开辟一个合适的窗口。从基本原理和微观结构的角度

剖析前沿内容,深入浅出,通俗、易懂。

(2) 引入新的制备方法

无机制备方面也引入了许多新的方法,如软化学法、微波法、低温固相法、细菌还原法等。本书介绍了各种方法的基本原理、特点,特别是它们在材料领域方面的应用,让读者了解无机制备化学正在发生的日新月异的变化。

(3) 介绍新工艺、新成果和新的研究进展

有选择性地介绍化学上某些新的重大发现和变革是非常必要的,因为每次重大的突破首先是思维方式的突破,是思想解放的结果。如: C_{60} 的发现及其结构、性能和应用,新一代合成钨钼基催化剂的研制,人工合成金刚石的新途径,富勒烯配合物的合成、结构和性能等。借鉴这些富含科学性、思想性的生动事例,对提高学生科学思维能力和创新意识是十分有益的。

3. 重组、活化传统内容

(1) 对元素化学学习具有指导意义的内容则通过重组、活化,形成新的专题,从基本原理入手,进行较系统的讨论,把枯燥、乏味、分散的描述性化学事实变得生动和有规律性。

(2) 对以水溶液为主线组织的教材体系进行了压缩,为“固体化学”让出了空间。保留了传统内容中较重要的无机物的制备、性质和反应的精华部分。为便于自学,对某些物质的经典制备方法进行了归纳、整理,使系统性增加,查阅更为方便、快捷。

(3) 将物质的六种重要性质(溶解性、热稳定性、水解性、氧化还原性、配位性和酸性)与组成、结构和应用相关联,使传统的描述性化学成为易于理解、记忆和掌握的科学。

(4) 实践表明,“过渡元素概论”这一章对指导过渡元素学习是至关重要的。为此,对这部分进行了较为系统的加工。主要关注以下三个方面:

① 突出过渡元素三大特征——变价多、颜色多、配合物多,联系相关原理进行分析;

② 突出成键过程的多样性($\sigma, \pi, \delta, \sigma-\pi$),通过具体实例进行了较详细的描述;

③ 突出应用(催化、分离、电镀、材料等诸多领域)。

4. 增加研究性、应用性、综合性的题型

在教学内容和教学方法进行大力改革的同时,练习题、思考题也进行了相应的调整。减少了简单或重复性思维的题目,增加了研究性、综合性和应用性的题目,以提高分析问题和解决实际问题的能力。

5. 建设立体化教材体系

本书为立体化教材(随书附有光盘)。利用 Powerpoint、Flash、Chem Draw 等软件制作了电子教案,从课堂教学的角度进行了必要的整合,在安排上与文字教材基本同步。利用多种媒体、多种形式生动表现了教学中的不同内容。这种立体化教材既便于教师教学,也利于学生自学,符合现代化教学的要求。

参加本书编写工作的有刘新锦(1~4、7、9、13~16章以及8.1铜族元素、12.1镧系元素)、朱亚先(5、6、15章及8.2锌族元素)、高飞(10、11章和12.2铜系元素)。刘新锦主持及负责全书的策划、统稿、定稿和制作习题等工作。刘澍、冯增芳两位同学协助绘制了大量插图,并对版面进行了整理。高飞对全书的清样进行了校对并制作了部分插图。电子教案部分由朱亚先策划和完成,徐运兴、叶永发两位同学参加了前期的制作工作。

教材的初稿经詹梦雄教授审阅,陈坚固副教授参加了部分章节的审阅,他们提出了许多宝贵的意见,谨此致谢。对刘澍、徐运兴、冯增芳、叶永发的支持表示谢意。

由于编者水平有限,书中不妥之处在所难免,也可能出现错误,恳切希望读者予以指正。十分乐意得到这方面的反馈信息。

编者

2004年7月于厦门大学

目 录

1 碱金属和碱土金属	1
1.1 概述	1
1.2 金属单质的物理性质	2
1.3 金属单质的化学性质	3
1.4 锂、铍的特殊性和对角线规则	5
1.4.1 锂、铍的特殊性	5
1.4.2 对角线规则	6
1.5 氧化物、过氧化物、超氧化物、臭氧化物	7
1.6 氢氧化物	9
1.7 盐类和配合物	10
1.7.1 碱金属盐类的特点	10
1.7.2 碱土金属盐类的特点	11
1.7.3 碳酸盐的热稳定性	12
1.7.4 焰色反应	13
1.7.5 碱金属、碱土金属的配位性	13
1.8 应用	16
1.8.1 锂电池	16
1.8.2 锂离子电池	17
1.9 专题讨论	18
1.9.1 锂的标准电极电势反常的讨论	18
1.9.2 氧化物的热力学稳定性	20
1.9.3 离子性盐类溶解性的判断方法	22
习题	26
2 硼族元素	30
2.1 硼族元素的缺电子性	31
2.1.1 AlCl_3 的双聚与缺电子性	31
2.1.2 H_3BO_3 的“电离”与缺电子性	32
2.1.3 缺电子化合物的加合性	32
2.1.4 $\text{B}(\text{Me})_3$ 与 $\text{Al}(\text{Me})_3$ 在成键上的差异	33
2.2 硼、铝的单质	34

2.2.1	硼和铝的制备	34
2.2.2	性质	35
2.3	硼氢化物和卤化物	36
2.3.1	硼氢化物	36
2.3.2	卤化物	41
2.4	硼的含氧化合物	42
2.4.1	氧化硼	42
2.4.2	硼酸	43
2.4.3	硼砂	44
2.4.4	硼酸盐的结构	45
2.5	硼氮化物	45
2.5.1	氮化硼(BN) _n	45
2.5.2	硼氮六环(无机苯)	46
2.6	铝的化合物	47
2.6.1	卤化铝	47
2.6.2	聚合氯化铝(PAC)	48
2.6.3	类质同晶体	49
2.7	镓、铟、铊	49
2.7.1	存在和性质	49
2.7.2	氢氧化物和氧化物	50
2.7.3	卤化物	50
2.7.4	砷化镓的反应性与制备方法	51
2.8	应用	51
2.8.1	缺电子化合物的重要应用——催化作用	51
2.8.2	无机阻燃剂	52
2.8.3	加料顺序对 α -Al ₂ O ₃ 晶体形貌和性质的影响	53
2.9	专题讨论:BX ₃ 的成键特点与路易斯酸性	54
	习题	55
3	碳族元素	58
3.1	概述	58
3.2	碳的成键特征及在本族中的特殊性	59
3.2.1	碳原子间有强烈的自相成键倾向	59
3.2.2	碳的配位数通常为 4(形成多中心桥键除外)	60
3.2.3	CO ₂ 是分子晶体,而 SiO ₂ 为原子晶体	60
3.2.4	碳的氢化物有最高的热稳定性	61

3.3	碳及其化合物	61
3.3.1	碳的同素异形体	61
3.3.2	碳的氧化物	66
3.3.3	碳酸及碳酸盐	68
3.3.4	碳化物	70
3.4	硅及其化合物	71
3.4.1	单质硅	71
3.4.2	硅的氢化物和卤化物	72
3.4.3	二氧化硅、硅酸、硅胶和硅酸盐	74
3.5	锗、锡、铅及其化合物	77
3.5.1	存在	77
3.5.2	单质的性质	77
3.5.3	锡、铅的化合物	79
3.6	应用	82
3.6.1	改进的铅酸蓄电池——密封胶体蓄电池	82
3.6.2	人工合成金刚石的新途径	83
3.7	专题讨论	84
3.7.1	惰性电子对效应	84
3.7.2	共价化合物的水解过程	86
	习题	90
4	氮族元素	93
4.1	概述	93
4.2	氮的成键特征	95
4.3	分子氮	95
4.4	氮的氢化物、铵盐	96
4.4.1	氨	96
4.4.2	铵盐	98
4.4.3	羟胺	98
4.4.4	联胺	99
4.4.5	叠氮酸及其盐	100
4.5	氮的卤化物	101
4.6	氮的氧化物、含氧酸及其盐	102
4.6.1	氮的氧化物	102
4.6.2	亚硝酸及其盐	106
4.6.3	硝酸及其盐	107

4.7 磷及其化合物	110
4.7.1 磷的同素异形体	110
4.7.2 磷的成键特征	111
4.7.3 磷化氢	111
4.7.4 磷的卤化物	112
4.7.5 磷的氧化物	114
4.7.6 磷的含氧酸及其盐	115
4.8 砷、锑、铋	120
4.8.1 存在和性质	120
4.8.2 砷、锑、铋的成键特征	120
4.8.3 氧化物及其水合物	120
4.8.4 氢化物	121
4.8.5 卤化物	122
4.8.6 硫化物	122
4.8.7 氧化还原反应	123
4.9 应用(NO应用研究进展)	124
习题	125
5 氧族元素	128
5.1 氧、硫的成键特征	130
5.1.1 氧的成键特征	130
5.1.2 硫的成键特征	131
5.2 氧和臭氧	131
5.2.1 氧气的性质及制备	132
5.2.2 三线态氧与单线态氧	132
5.2.3 氧化物	133
5.2.4 臭氧	134
5.3 过氧化氢	135
5.3.1 过氧化氢的结构	135
5.3.2 过氧化氢的性质	136
5.3.3 过氧化氢的制备	137
5.4 硫及其化合物	138
5.4.1 单质硫	138
5.4.2 硫化氢和硫化物	139
5.4.3 硫的含氧化合物	141
5.4.4 硫的其他化合物	149

5.5	硒和碲简介	151
5.5.1	硒化氢和碲化氢	151
5.5.2	硒和碲的含氧化合物	151
	习题	153
6	卤素	155
6.1	概述	155
6.1.1	卤素的主要特点	155
6.1.2	氟的特殊性	158
6.2	卤素单质	160
6.2.1	卤素在自然界中的存在形式	160
6.2.2	单质的性质	160
6.2.3	单质的制备	164
6.2.4	卤素的用途	166
6.3	卤化氢与氢卤酸的性质与制备	167
6.3.1	性质	167
6.3.2	氢卤酸的制备	168
6.4	卤化物、卤素互化物及多卤化物	169
6.4.1	卤化物	169
6.4.2	卤素互化物	170
6.4.3	多卤化物	173
6.5	卤素的含氧化合物	174
6.5.1	卤素的氧化物	174
6.5.2	卤素含氧酸及含氧酸盐	175
6.6	拟卤素和拟卤化物	180
	习题	181
7	氢和氢能源	184
7.1	氢	184
7.1.1	氢的分布和同位素	184
7.1.2	正氢和仲氢	185
7.2	氢的成键特征	185
7.2.1	形成共价单键	185
7.2.2	形成离子键	185
7.2.3	特殊的键型	186
7.2.4	形成氢键	187
7.3	氢化物	187

7.3.1	离子型氢化物	187
7.3.2	金属型氢化物	188
7.4	制氢气方法	189
7.4.1	金属与水、酸或碱反应制氢气	189
7.4.2	金属氢化物与水反应制氢气	189
7.4.3	电解水制氢气	189
7.4.4	化石燃料制氢气	189
7.4.5	热化学循环分解水制氢气	190
7.4.6	光解水制氢气	190
7.4.7	其他制氢气方法	191
7.5	氢能源	191
	习题	191
8	铜族与锌族元素	193
8.1	铜族元素	193
8.1.1	铜族元素通性	193
8.1.2	金属单质	194
8.1.3	铜族元素的重要化合物	196
8.1.4	配合物	202
8.1.5	Cu(Ⅰ)与Cu(Ⅱ)的相互转化	204
8.1.6	ⅠB族元素性质与ⅠA族元素性质的对比	207
8.2	锌族元素	208
8.2.1	锌族元素的通性	208
8.2.2	金属单质	210
8.2.3	锌族元素的主要化合物	210
8.2.4	Hg(Ⅰ)与Hg(Ⅱ)的相互转化	215
8.2.5	配合物	216
8.2.6	ⅡB族元素与ⅡA族元素性质对比	217
	习题	218
9	过渡元素概论	224
9.1	过渡元素的通性	225
9.1.1	原子半径	225
9.1.2	物理性质	225
9.1.3	化学性质	228
9.1.4	氧化态及其稳定性	229
9.1.5	形成配位化合物的倾向	230

9.1.6	颜色	231
9.1.7	磁性	231
9.2	过渡元素的成键特征	232
9.2.1	含氮的配合物	232
9.2.2	低氧化态配合物的稳定性	237
9.2.3	羰基配合物与 CO 的活化	238
9.2.4	配位催化作用	239
9.2.5	羰基簇合物	240
9.2.6	十八电子规则	241
9.2.7	金属-金属多重键	242
9.3	过渡金属与富勒烯配合物	244
9.4	应用	245
9.4.1	电镀合金	245
9.4.2	分离	245
9.4.3	新一代合成氨钨基催化剂	246
9.4.4	SO ₂ 氧化为 SO ₃ 的催化剂——V ₂ O ₅	246
9.4.5	Tl ⁺ 氧化为 Tl ³⁺ 的催化剂——Mn(II)	246
	习题	247
10	过渡元素(一)	250
10.1	钛	250
10.1.1	单质钛的性质及用途	251
10.1.2	钛的重要化合物	251
10.1.3	TiO ₂ 的制备简介	254
10.2	钒	255
10.2.1	单质钒的性质及用途	256
10.2.2	钒的重要化合物	256
10.3	铬	258
10.3.1	单质铬的性质及用途	258
10.3.2	铬的重要化合物	259
10.3.3	铬(III)的配合物	262
10.3.4	铬(III)与铬(VI)的相互转化	263
10.3.5	铬(II)的化合物	264
10.4	锰	265
10.4.1	锰的单质及其性质	265
10.4.2	锰的重要化合物	266

10.5	铁系元素	270
10.5.1	铁、钴、镍的性质和用途	271
10.5.2	铁、钴、镍的氧化物和氢氧化物	271
10.5.3	重要盐类	272
10.5.4	铁、钴、镍的重要配合物	275
	习题	280
11	过渡元素(二)	288
11.1	锆和铪	288
11.2	铌和钽	290
11.3	钼和钨	290
11.3.1	性质和用途	291
11.3.2	重要化合物	291
11.4	铪与铼	294
11.5	铂系元素	295
11.5.1	单质的性质	296
11.5.2	重要化合物	296
11.5.3	铂系金属与富勒烯配合物	298
	习题	299
12	镧系元素和铀系元素	301
12.1	镧系元素	301
12.1.1	镧系元素的性质	301
12.1.2	镧系元素的重要化合物	305
12.1.3	镧系元素的提取和分离	312
12.1.4	稀土元素的应用	314
12.2	铀系元素	316
12.2.1	铀系元素的通性	317
12.2.2	钍和铀及其重要化合物	318
	习题	320
13	无机功能材料化学	323
13.1	纳米材料	323
13.1.1	神奇的纳米材料	323
13.1.2	纳米材料的应用	325
13.2	储氢材料	327
13.2.1	发现过程	328
13.2.2	储氢材料的组成及特征	328

13.2.3	作用机制	328
13.2.4	储氢合金的应用	330
13.3	压电材料	331
13.4	微孔晶体材料	333
13.5	半导体材料	335
13.5.1	本征半导体	335
13.5.2	掺杂半导体	336
13.5.3	应用	338
13.6	超导材料	338
13.6.1	超导性	338
13.6.2	超导材料的组成	339
13.6.3	应用	339
	习题	340
14	环境化学	341
14.1	大气污染	341
14.1.1	臭氧层破坏	341
14.1.2	温室效应	343
14.1.3	酸雨	344
14.2	水体中有毒无机污染物与废水处理	344
14.2.1	含铬废水的处理	346
14.2.2	含汞废水处理	349
14.2.3	含镉废水处理(化学沉淀法)	351
14.2.4	含铅废水处理(沉淀法)	351
14.2.5	含砷废水的处理	352
14.2.6	含氰化合物的废水处理	352
	习题	355
15	化学元素与人体健康	357
15.1	生命元素的分类	357
15.1.1	必需元素	357
15.1.2	生命必需元素在周期表中的位置	358
15.1.3	非必需元素	359
15.2	生物利用无机元素的规则	359
15.3	生命元素的功能	360
15.3.1	生命元素的存在形式	360
15.3.2	生命必需常量元素的功能	360

15.3.3	微量元素的功能	362
15.3.4	生命元素与地方病	364
15.4	有毒有害元素	365
15.4.1	常见的有毒有害元素	365
15.4.2	螯合排毒	367
	习题	367
16	无机制备化学	368
16.1	纳米粒子的制备	368
16.1.1	分类和基本原理	368
16.1.2	纳米粒子的制备	369
16.2	低热固相化学合成	373
16.2.1	固相反应与液相反应的差别	374
16.2.2	应用实例	375
16.2.3	结束语	376
16.3	微波合成化学	376
16.3.1	微波作用的特点	376
16.3.2	微波无机合成化学	378
16.4	金属单质的制备	382
16.4.1	金属的分类	382
16.4.2	金属单质的制备	382
16.4.3	主族金属单质的制备	382
16.4.4	过渡金属单质的制备	386
16.4.5	稀土金属的制备	393
16.4.6	艾林汉姆图在冶金工业中的应用	394
16.5	典型无机化合物的制备	397
16.5.1	无水金属氯化物的制备	397
16.5.2	氧化法制备含金属元素的高价态化合物	399
	习题	402
	附录	405
	参考文献	433

1 碱金属和碱土金属

学习要点

1. 熟悉 I A、II A 族金属的通性。
2. 掌握 I A、II A 族金属氢化物、氧化物、过氧化物、超氧化物的生成和重要性、结构特点等。
3. 熟悉 I A、II A 族金属氢氧化物碱性强弱、重要盐类的溶解性和热稳定性的变化规律。联系热力学基本原理和结构知识从宏观和微观的不同角度加深理解。
4. 了解锂、铍的特殊性和对角线规则。

1.1 概 述

元素周期系中的 I A 族金属元素称为碱金属,包括锂、钠、钾、铷、铯、钫六种金属元素。II A 族金属元素称为碱土金属,包括铍、镁、钙、锶、钡、镭六种金属元素。该族元素由于钙、锶和钡的氧化物在性质上介于“碱性的”(碱金属的氧化物和氢氧化物)和“土性的”(难溶的氧化物如 Al_2O_3) 之间而得名碱土金属。

碱金属和碱土金属的价电子构型分别为 ns^1 和 ns^2 , 它们属 s 区元素。钫和镭为放射性元素,在本章不作介绍。

碱金属元素原子的价电子构型为 ns^1 , 次外层为 8 电子(Li 为 2 电子)的稳定结构。所以碱金属的第一电离能在同一周期中是最低的,在反应中极易失去 1 个电子而呈现 +1 氧化态(特征氧化态)。金属原子半径和离子半径在同周期元素中是最大的。同一族内,从上到下金属原子半径和离子半径依次增大,它们的电离能、电负性依次减小。电离能最小的铯最容易失去电子,当受到光线照射时,铯表面的电子逸出,产生电流,这种现象称为光电效应。因而铯等活泼金属常用来制造光电管。

碱土金属元素原子的价电子构型为 ns^2 , 次外层为 8 电子(Be 为 2 电子)的稳定结构。当失去 2 个电子呈现 +2 氧化态(特征氧化态)。碱土金属与同周期碱金属相比,由于多了一个核电荷,原子核对最外层电子的吸引力增大,金属半径较相邻碱金属的小,而电离能增大。 M^{2+} 离子半径都比同周期的碱金属 M^+ 离子半径要小,与碱金属一样,同一族中,自上而下,碱土金属的金属半径和离子半径依次增大,电离能和电负性依次减小。

I A 和 II A 的特征氧化态分别为 +1 和 +2, 但还存在低氧化态,如 Be^+ 、 Ca^+ 、