



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
国家精品课程配套教材

无机元素化学

(第二版)

刘新锦 朱亚先 高飞 编著



科学出版社

www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
国家精品课程配套教材

无机元素化学

(第二版)

刘新锦 朱亚先 高 飞 编著

科学出版社

北 京

061
L692.02

内 容 简 介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材、国家精品课程配套教材。

本书专门介绍无机化学中元素化学方面的知识。全书共 16 章,前 12 章介绍主族元素和过渡元素;后 4 章介绍与材料、环境、生命和制备有关的内容。

本书选材注重“新”和“精”,配有应用专题、专题讨论、学习要点、习题及部分难题解答。随书光盘中有利用计算机软件制作的电子课件,既便于教师教学,也利于学生自学。

本书可作为高等院校化学、材料化学、环境化学、生物化学、医学基础化学、药物化学、化学工程与工艺等专业的本科生教材,也可供化学教师、化学竞赛者、科研人员和工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机元素化学/刘新锦,朱亚先,高飞编著. —2 版. —北京:科学出版社, 2010. 1

(普通高等教育“十一五”国家级规划教材·国家精品课程配套教材)

ISBN 978-7-03-026399-5

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 008010 号

责任编辑:丁 里 王志欣 / 责任校对:李奕莹
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005 年 1 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2010 年 1 月第 二 版 印张:25 3/4

2010 年 1 月第四次印刷 字数:608 000

印数:6 501—10 500

定价:46.00 元(含光盘)

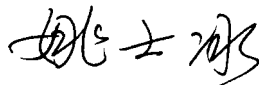
(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

编者从事普通高等教育大学本科一年级化学教学和无机材料科研工作 30 余年,对本科一年级学生的学习特点有较深刻的了解,对高新科技领域无机材料的应用较为熟悉。因此该书在选材方面既概括了基本知识面,又恰到好处地介绍了生命、材料、环境、能源等方面的新进展。

该书在编排形式上仍沿用以元素周期系为纲的优点,但加强相关元素性质的比照和归纳,结构紧凑,条理清晰,叙述简明扼要。将化学基本原理用于阐明化学反应规律,使丰富多彩的化学反应有规律可循,便于学生理解和记忆。

鉴于上述特点,该书既承接了本科一年级学生原有的中学化学知识,又为后续的大学有关课程提供了必要的无机化学基础知识,特别是可以激发学生探索高新技术领域课题的兴趣,是一本有显著特色的无机化学精品教材。



2009年9月3日

第一版前言

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,新一代合成钨钒基催化剂的研制,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(第 1~4、7、9、13~16 章以及 8.1 铜族元素、12.1 镧系元素)、朱亚先(第 5、6、15 章及 8.2 锌族元素)、高飞(第 10、11 章和 12.2 钢系元素)。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

第二版前言

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材、国家精品课程配套教材,是根据编者长期从事无机化学教学和科研的积累,并在吸收国内外优秀教材、专著和学术论文精华的基础上编写而成的。

本书第一版原属“厦门大学新世纪教材大系”,曾得到教育部“国家理科基地创建名牌课程项目”和学校的双重资助,于2005年正式出版。自第一版问世以来,在广大读者的关爱和支持下,累计印刷3次。

本次再版继承了第一版的基本思路和基本架构。对第1~10、12~14章进行了不同程度的修订,增加了部分应用专题,补充了制氢气方法等内容,重新编写了第15章,对部分习题中的难题给出了参考答案。

姚士冰教授和林连堂教授审阅了全书,提出了许多宝贵意见,出版过程中科学出版社的编辑同志给予了大力支持,在此一并致谢!

由于编者水平有限,书中疏漏或不妥之处在所难免,敬请读者指正。

刘新锦

2009年9月于厦门大学

目 录

序

第二版前言

第一版前言

第 1 章 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	4
1.4.1 锂、铍的特殊性	4
1.4.2 对角线规则	5
1.5 氧化物、过氧化物、超氧化物、臭氧化物	6
1.6 氢氧化物	8
1.7 盐类和配合物	9
1.7.1 碱金属盐类的特点	9
1.7.2 碱土金属盐类的特点	10
1.7.3 碳酸盐的热稳定性	11
1.7.4 焰色反应	12
1.7.5 碱金属、碱土金属的配位性	12
1.8 应用	15
1.8.1 锂电池	15
1.8.2 锂离子电池	16
1.9 专题讨论	16
1.9.1 锂的标准电极电势反常的讨论	16
1.9.2 氧化物的热力学稳定性	18
1.9.3 离子性盐类溶解性的判断方法	19
习题	23
第 2 章 硼族元素	26
2.1 硼族元素的缺电子性	27
2.1.1 AlCl_3 的双聚与缺电子性	27
2.1.2 H_3BO_3 的“解离”与缺电子性	28
2.1.3 缺电子化合物的加合性	28
2.1.4 $\text{B}(\text{Me})_3$ 与 $\text{Al}(\text{Me})_3$ 在成键上的差异	29
2.2 硼、铝的单质	29

2.2.1	硼和铝的制备	29
2.2.2	性质	30
2.3	硼氢化物和卤化物	31
2.3.1	硼氢化物	31
2.3.2	卤化物	35
2.4	硼的含氧化合物	36
2.4.1	氧化硼	36
2.4.2	硼酸	37
2.4.3	硼砂	38
2.4.4	硼酸盐的结构	39
2.5	硼氮化物	39
2.5.1	氮化硼	39
2.5.2	硼氮六环	40
2.6	铝的化合物	40
2.6.1	卤化铝	40
2.6.2	聚合氯化铝	41
2.6.3	类质同晶体	42
2.7	镓、铟、铊	43
2.7.1	存在和性质	43
2.7.2	氢氧化物和氧化物	43
2.7.3	卤化物	43
2.7.4	砷化镓的反应性与制备方法	44
2.8	应用	44
2.8.1	缺电子化合物的重要应用——催化作用	44
2.8.2	无机阻燃剂	45
2.8.3	加料顺序对 α - Al_2O_3 晶体形貌和性质的影响	46
2.9	专题讨论: BX_3 的成键特点与路易斯酸性	46
	习题	47
第3章	碳族元素	50
3.1	概述	50
3.2	碳的成键特征及在本族中的特殊性	51
3.2.1	碳原子间有强烈的自相成键倾向	51
3.2.2	碳的配位数通常为4(形成多中心桥键除外)	52
3.2.3	CO_2 是分子晶体, 而 SiO_2 为原子晶体	52
3.2.4	碳的氢化物有最高的热稳定性	53
3.3	碳及其化合物	53
3.3.1	碳的同素异形体	53
3.3.2	碳的氧化物	57

3.3.3	碳酸及碳酸盐	59
3.3.4	碳化物	60
3.4	硅及其化合物	62
3.4.1	单质硅	62
3.4.2	硅的氢化物和卤化物	63
3.4.3	二氧化硅、硅酸、硅胶和硅酸盐	64
3.5	锗、锡、铅及其化合物	67
3.5.1	存在	67
3.5.2	单质的性质	67
3.5.3	锡、铅的化合物	68
3.6	应用	71
3.6.1	改进的铅酸蓄电池——密封胶体蓄电池	71
3.6.2	人工合成金刚石的新途径	72
3.7	专题讨论	72
3.7.1	惰性电子对效应	72
3.7.2	共价化合物的水解过程	74
	习题	77
第4章	氮族元素	79
4.1	概述	79
4.2	氮的成键特征	81
4.3	分子氮	81
4.4	氮的氢化物、铵盐	82
4.4.1	氨	82
4.4.2	铵盐	83
4.4.3	羟胺	84
4.4.4	联氨	85
4.4.5	叠氮酸及其盐	85
4.5	氮的卤化物	86
4.6	氮的氧化物、含氧酸及其盐	87
4.6.1	氮的氧化物	87
4.6.2	亚硝酸及其盐	91
4.6.3	硝酸及其盐	92
4.7	磷及其化合物	94
4.7.1	磷的同素异形体	94
4.7.2	磷的成键特征	95
4.7.3	磷化氢	96
4.7.4	磷的卤化物	97
4.7.5	磷的氧化物	98

4.7.6	磷的含氧酸及其盐	99
4.8	砷、锑、铋	103
4.8.1	存在和性质	103
4.8.2	砷、锑、铋的成键特征	103
4.8.3	氧化物及其水合物	103
4.8.4	氢化物	104
4.8.5	卤化物	105
4.8.6	硫化物	105
4.8.7	氧化还原反应	106
4.9	应用(NO应用研究进展)	107
4.10	专题讨论:p区元素组成的 AB_m 型分子或离子几何构型的简易、快速确定	107
4.10.1	$m+n$ 规则的要点	108
4.10.2	应用 $m+n$ 规则的几点说明	108
4.10.3	实例分析	108
4.10.4	讨论	109
	习题	110
第5章	氧族元素	112
5.1	氧、硫的成键特征	113
5.1.1	氧的成键特征	113
5.1.2	硫的成键特征	115
5.2	氧和臭氧	115
5.2.1	氧气的性质及制备	115
5.2.2	三线态氧与单线态氧	116
5.2.3	氧化物	117
5.2.4	臭氧	118
5.3	过氧化氢	119
5.3.1	过氧化氢的结构	119
5.3.2	过氧化氢的性质	119
5.3.3	过氧化氢的制备	121
5.4	硫及其化合物	121
5.4.1	单质硫	121
5.4.2	硫化氢和硫化物	122
5.4.3	硫的含氧化合物	124
5.4.4	硫的其他化合物	131
5.5	硒和碲简介	133
5.5.1	硒化氢和碲化氢	133
5.5.2	硒和碲的含氧化合物	133
5.6	应用(钠硫电池)	134

习题	135
第6章 卤素	137
6.1 概述	137
6.1.1 卤素的主要特点	137
6.1.2 氟的特殊性	140
6.2 卤素单质	141
6.2.1 卤素在自然界中的存在形式	141
6.2.2 单质的性质	141
6.2.3 单质的制备	145
6.2.4 卤素的用途	147
6.3 卤化氢与氢卤酸的性质与制备	147
6.3.1 性质	147
6.3.2 氢卤酸的制备	149
6.4 卤化物、卤素互化物及多卤化物	150
6.4.1 卤化物	150
6.4.2 卤素互化物	150
6.4.3 多卤化物	153
6.5 卤素的含氧化合物	154
6.5.1 卤素的氧化物	154
6.5.2 卤素含氧酸及含氧酸盐	155
6.6 拟卤素和拟卤化物	159
习题	160
第7章 氢和氢能源	162
7.1 氢	162
7.1.1 氢的分布和同位素	162
7.1.2 正氢和仲氢	162
7.2 氢的成键特征	163
7.2.1 形成共价单键	163
7.2.2 形成离子键	163
7.2.3 特殊的键型	164
7.2.4 形成氢键	164
7.3 氢化物	164
7.3.1 离子型氢化物	165
7.3.2 金属型氢化物	166
7.4 制氢气方法	166
7.4.1 金属与水、酸或碱反应制氢气	166
7.4.2 金属氢化物与水反应制氢气	166
7.4.3 电解水制氢气	167

7.4.4	化石燃料制氢气	167
7.4.5	热化学循环制氢	167
7.4.6	太阳能光催化分解水制氢	168
7.4.7	生物制氢	169
7.5	氢能源	170
	习题	170
第8章	铜族与锌族元素	172
8.1	铜族元素	172
8.1.1	铜族元素通性	172
8.1.2	金属单质	173
8.1.3	铜族元素的重要化合物	174
8.1.4	配合物	180
8.1.5	Cu(I)与Cu(II)的相互转化	182
8.1.6	IB族元素性质与IA族元素性质的对比	184
8.2	锌族元素	185
8.2.1	锌族元素的通性	185
8.2.2	金属单质	187
8.2.3	锌族元素的主要化合物	188
8.2.4	Hg(I)与Hg(II)的相互转化	191
8.2.5	配合物	192
8.2.6	II B族元素与II A族元素性质对比	193
	习题	194
第9章	过渡元素概论	199
9.1	过渡元素的通性	200
9.1.1	原子半径	200
9.1.2	物理性质	201
9.1.3	化学性质	202
9.1.4	氧化态及其稳定性	203
9.1.5	形成配位化合物的倾向	204
9.1.6	颜色	205
9.1.7	磁性	205
9.2	过渡元素的成键特征	206
9.2.1	含氮的配合物	206
9.2.2	低氧化态配合物的稳定性	210
9.2.3	羰基配合物与CO的活化	211
9.2.4	配位催化作用	212
9.2.5	羰基簇合物	213
9.2.6	18电子规则	214

9.2.7 金属-金属多重键	215
9.3 过渡金属与富勒烯配合物	217
9.4 应用	217
9.4.1 电镀合金	217
9.4.2 分离	218
9.4.3 新一代合成氨钨基催化剂	218
9.4.4 SO_2 氧化为 SO_3 的催化剂—— V_2O_5	218
9.4.5 Ti^{I} 氧化为 Ti^{3+} 的催化剂—— $\text{Mn}(\text{II})$	218
习题	219
第 10 章 过渡元素(一)	221
10.1 钛	221
10.1.1 单质钛的性质及用途	222
10.1.2 钛的重要化合物	222
10.1.3 TiO_2 的制备简介	225
10.2 钒	226
10.2.1 单质钒的性质及用途	226
10.2.2 钒的重要化合物	226
10.3 铬	228
10.3.1 单质铬的性质及用途	228
10.3.2 铬的重要化合物	229
10.3.3 铬(III)的配合物	232
10.3.4 铬(III)与铬(VI)的相互转化	233
10.3.5 铬(II)的化合物	233
10.4 锰	234
10.4.1 锰的单质及其性质	234
10.4.2 锰的重要化合物	235
10.5 铁系元素	238
10.5.1 铁、钴、镍的性质和用途	239
10.5.2 铁、钴、镍的氧化物和氢氧化物	239
10.5.3 重要盐类	240
10.5.4 铁、钴、镍的重要配合物	243
习题	247
第 11 章 过渡元素(二)	253
11.1 锆和铪	253
11.2 铌和钽	254
11.3 钼和钨	255
11.3.1 性质和用途	255
11.3.2 重要化合物	256

11.4	锔与铼	258
11.5	铂系元素	260
11.5.1	单质的性质	260
11.5.2	重要化合物	260
11.5.3	铂系金属与富勒烯配合物	262
	习题	263
第 12 章	镧系元素和铪系元素	265
12.1	镧系元素	265
12.1.1	镧系元素的性质	265
12.1.2	镧系元素的重要化合物	269
12.1.3	镧系元素的提取和分离	275
12.1.4	稀土元素的应用	277
12.2	铪系元素	278
12.2.1	铪系元素的通性	279
12.2.2	钽和铀及其重要化合物	280
	习题	282
第 13 章	无机功能材料化学	284
13.1	纳米材料	284
13.1.1	神奇的纳米材料	284
13.1.2	纳米材料的应用	286
13.2	储氢材料	288
13.2.1	发现过程	288
13.2.2	储氢材料的组成及特性	288
13.2.3	作用机理	289
13.2.4	储氢合金的应用	290
13.3	压电材料	291
13.4	微孔晶体材料	292
13.5	半导体材料	294
13.5.1	本征半导体	294
13.5.2	掺杂半导体	295
13.5.3	应用	297
13.6	超导材料	297
13.6.1	超导性	297
13.6.2	超导材料的组成	298
13.6.3	应用	298
	习题	299
第 14 章	环境化学	300
14.1	大气污染	300

14.1.1	臭氧层破坏	300
14.1.2	温室效应	301
14.1.3	酸雨	302
14.2	水体中有毒无机污染物与废水处理	303
14.2.1	含铬废水的处理	304
14.2.2	含汞废水处理	307
14.2.3	含镉废水处理——化学沉淀法	308
14.2.4	含铅废水处理——沉淀法	309
14.2.5	含砷废水的处理	309
14.2.6	含氰化合物的废水处理	310
	习题	312
第 15 章	化学元素与人体健康	313
15.1	生物体内元素的分类与最佳营养浓度定律	313
15.1.1	宏量元素	314
15.1.2	微量元素	314
15.1.3	最佳营养浓度定律	314
15.2	生物利用化学元素的规则——丰度规则和可利用规则	315
15.3	生命元素的存在形式和在周期表中的分布特点	315
15.3.1	生命元素的存在形态	315
15.3.2	生命元素在周期表中的分布特点	316
15.4	宏量元素的生理功能与人体健康	316
15.5	必需微量元素的生理功能与人体健康	318
15.6	微量元素与地方病及防治	322
15.7	有害元素	322
15.8	化学解毒剂	325
	习题	325
第 16 章	无机制备化学	327
16.1	纳米粒子的制备	327
16.1.1	分类和基本原理	327
16.1.2	纳米粒子的制备	328
16.2	低热固相化学合成	332
16.2.1	固相反应与液相反应的差别	332
16.2.2	应用实例	333
16.2.3	结束语	334
16.3	微波合成化学	335
16.3.1	微波作用的特点	335
16.3.2	微波无机合成化学	336
16.4	金属单质的制备	339

16.4.1	金属的分类	339
16.4.2	金属单质的制备	340
16.4.3	主族金属单质的制备	340
16.4.4	过渡金属单质的制备	343
16.4.5	稀土金属的制备	349
16.4.6	艾林汉姆图在冶金工业中的应用	350
16.5	典型无机化合物的制备	352
16.5.1	无水金属氯化物的制备	352
16.5.2	氧化法制备含金属元素的高价态化合物	355
	习题	357
	部分习题参考答案	359
	参考文献	364
	附录	369