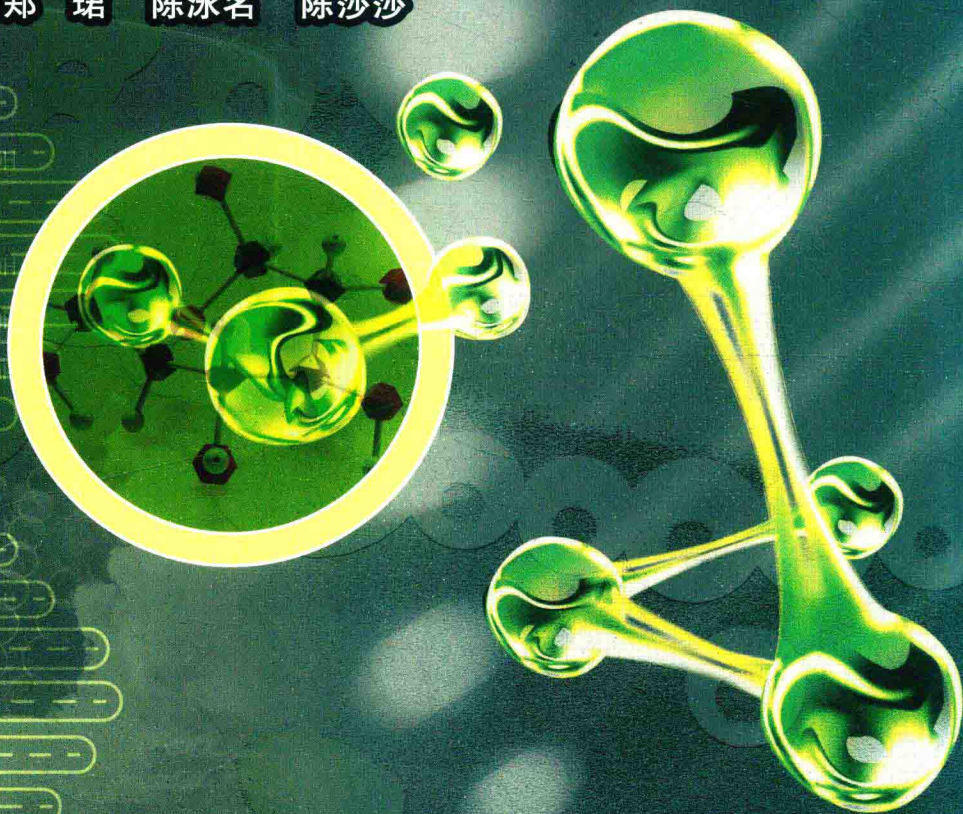


INORGANIC CHEMISTRY OF THE ELEMENTS

无机元素化学

主 编 官福荣
副主编 郑 珺 陈泳名 陈莎莎

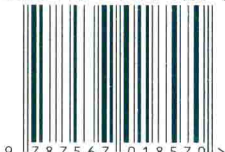


中国海洋大学出版社
CHINA OCEAN UNIVERSITY PRESS

责任编辑 孟显丽 刘宗寅
终 审 李学伦
封面设计 胡大伟

《无机元素化学》一书由山东省特级教师官福荣策划并组织编写。全书共分14章，每章内容主要包含本章知识概要、高中知识回顾、元素性质及元素发现、单质性质与制取、化合物性质与制取、有一定难度的竞赛题和综合练习题及其参考答案等。本书是一本高中化学的进阶教材，也是学生参加高校自招考试和奥林匹克化学竞赛的辅助读本，还可以作为高中化学教师开展教学和组织竞赛的参考用书。

ISBN 978-7-5670-1857-0



9 787567 018570 >

定价：45.00元

无机元素化学

主 编 官福荣

副主编 郑 珺 陈泳名 陈莎莎

中国海洋大学出版社

· 青 岛 ·

图书在版编目(CIP)数据

无机元素化学 / 官福荣主编. — 青岛 : 中国海洋大学出版社, 2018. 8

ISBN 978-7-5670-1857-0

I. ①无… II. ①官… III. ①无机化学
IV. ①061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 010371 号

无机元素化学

出版发行	中国海洋大学出版社	
社 址	青岛市香港东路 23 号	邮政编码 266071
网 址	http://pub.uc.edu.cn	
出 版 人	杨立敏	
责任编辑	孟显丽 刘宗寅	
电 话	0532-85901092	
电子信箱	1079285664@qq.com	
印 制	青岛国彩印刷股份有限公司	
版 次	2019 年 7 月第 1 版	
印 次	2019 年 7 月第 1 次印刷	
成品尺寸	170 mm×230 mm	
印 张	18	
字 数	273 千	
印 数	1-6000	
定 价	45.00 元	
订购电话	0532-82032573(传真)	

发现印装质量问题,请致电 0532-88194567,由印刷厂负责调换。

前 言

元素化学是无机化学的基础,也是化学学习的重要内容。元素化学内容繁多,具有庞大的知识体系。现在,高中化学涉及的元素化学内容较少,只有钠、铁、铝、氮、硫、氯、碳、硅、磷等少数几种元素及其化合物且不要求做系统介绍,似乎难以满足爱好化学的学生对元素化学的学习需求;而大学无机化学内容又过于深奥,并常常与物理化学、结构化学、分析化学等知识相联系,即使能力较强的高中生学习起来也较为困难。随着新一轮课程改革的进行,选修化学学科或参加化学竞赛的学生迫切需要一本能读得懂的、比现行高中化学教材知识水平高又比大学无机化学知识水平低的元素化学教材进行学习。

青岛九中是一所享誉国内的百年老校。学校的化学教学团队有着多年高中化学教学和高中化学奥林匹克竞赛辅导的经验,学校高考化学成绩和奥林匹克竞赛成绩在山东省一直处于领先地位。在多年的教学和竞赛辅导中学校化学教学团队积累了丰富的资料。为了使更多的学生和老师分享这些资料,我们编写了这本书。

本书由山东省特级教师官福荣策划、统稿并编写了大部分内容,郑璐、陈泳名、陈莎莎三位老师参加了编写工作,刘宗寅老师对本书的编写给予了大力支持。在编写过程中,我们主要参考了《无机化学》(宋天佑、徐家宁、程

功臻、王莉编)、《无机化学》(张祖德编)、《无机元素化学》(刘新锦、朱亚先、高飞编)等教材,选用了部分奥林匹克化学竞赛试题和训练题。在此,一并向有关编写者、命题者和出版者表示衷心的感谢。

限于水平,书中难免有不足之处,盼广大读者提出宝贵意见,以便进一步修改,使其不断完善。

目 录

第一章 氢、碱金属和碱土金属	(1)
第二章 硼族元素	(23)
第三章 碳族元素	(47)
第四章 氮族元素	(67)
第五章 氧族元素	(97)
第六章 卤族元素	(117)
第七章 稀土元素及稀土矿物	(135)
第八章 钛分族	(153)
第九章 钒分族	(168)
第十章 铬及其化合物	(181)
第十一章 锰及其化合物	(197)
第十二章 铁系元素和铂系元素	(210)
第十三章 铜族元素	(235)
第十四章 锌族元素	(247)
附 录	(261)

第一章

氢、碱金属和碱土金属

本章知识概要

1. 氢原子的性质、成键特征,氢化物。
2. 碱金属、碱土金属元素的基本性质以及单质的化学性质与变化规律。
3. 碱金属、碱土金属含氧二元化合物、氢化物、碱、盐的性质。
4. s 区元素的存在及其单质的制备。

高中知识回顾

1. 钠的化学性质

(1) 与氧气反应:



(2) 与氯气反应:



(3) 与水反应:



(4) 与酸反应:

非常剧烈,以致爆炸。

(5) 与盐溶液反应:

可认为是先与盐溶液中的水反应,然后再发生复分解反应(其实质都是先与溶液中的 H^+ 反应)。

2. 钠的存在与保存

(1) 存在:

钠的化学性质很活泼,在自然界里无游离态,只有化合态(NaCl 、



Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 NaNCO_3 等)。海水中钠元素占 1.06% (质量分数)。

(2) 保存:

因为常温下金属钠能跟空气中的氧气反应,还能跟水反应,所以金属钠保存在煤油或液状石蜡中,主要是为了隔绝空气和水。

3. 钠的用途

(1) K-Na 合金用于原子反应堆做导热剂。

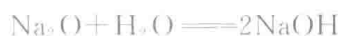
(2) 制备过氧化钠(Na_2O_2)。

(3) 做电光源:高压钠灯。

(4) 冶炼稀有金属。

4. 钠的氧化物 Na_2O 和 Na_2O_2

氧化钠属于碱性氧化物,可以与酸、酸性氧化物、水反应,如:



过氧化钠属于过氧化物,也可以与酸、酸性氧化物、水等物质反应。不同的是,在这些反应中一般有氧气生成。



Na_2O_2 可用作潜艇或宇宙飞船中的供氧剂。

5. 碳酸钠和碳酸氢钠

(1) 碳酸钠与碳酸氢钠的比较(表 1-1):

表 1-1 碳酸钠与碳酸氢钠的比较

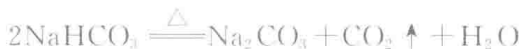
化学式	Na_2CO_3	NaHCO_3
俗名	纯碱、苏打	小苏打
色态	白色粉末	细小白色晶体
溶解性	易溶于水	较易溶于水(溶解度较 Na_2CO_3 小)
热稳定性	不易分解	受热易分解: $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
与 HCl 反应	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$ (较快)	$\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ (剧烈)
与 NaOH 反应	不反应	$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
与 CO_2 反应	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$	不反应
用途	用于玻璃、肥皂、造纸、纺织等工业;洗涤剂	发酵剂,灭火器,医疗上用于治胃酸过多

(2) 碳酸钠和碳酸氢钠的鉴别方法:

① 依据热稳定性不同。分别加热少量固体,若发生分解反应,将产生的气体通入澄清的石灰水中,石灰水变浑浊的为 NaHCO_3 ;不能发生上述变化的为 Na_2CO_3 。

② 依据与酸反应生成气体的速率不同。分别取一定量的固体,加入等浓度、等体积的盐酸,反应快、产生气体多的为碳酸氢钠。

(3) 碳酸钠和碳酸氢钠在一定条件下的相互转化:



6. 镁的性质

(1) 物理性质:

镁是一种银白色金属,密度小于水,熔点较低,硬度较小,有良好的导电、导热性和延展性,与其他金属易形成性能优良的合金。

(2) 化学性质:

① 与非金属单质反应,如:



② 与酸反应:

与非氧化性酸如稀硫酸和盐酸等反应生成氢气,如:



与氧化性酸如浓硫酸和硝酸等反应,但不生成氢气,如:



③ 与某些氧化物反应,如:



一、氢

1. 氢在元素周期表中的位置及其在自然界中的存在

氢是宇宙中分布最广的元素。地球上,除大气中含有少量游离态的氢



元素以外,绝大部分的氢元素都以化合态的形式存在。

氢是元素周期表中的第一个元素,它在所有元素中具有最简单的原子结构。氢原子由一个核电荷数为+1的原子核和一个核外电子组成。尽管碱金属元素的原子最外层上也只有一个电子,但它们在反应中很容易失去这个电子而生成阳离子;与此相反,氢原子不容易失去核外的一个电子,而是使这个电子与其他元素原子的一个电子配对生成一个共价键。卤素原子像氢原子一样,比在元素周期表中靠近的稀有气体元素的原子少一个电子。在许多反应中,卤素原子容易获得一个电子而生成阴离子;但氢原子只有在同高电正性的金属反应时才会获得电子而生成阴离子。氢元素的这些独特性质是由氢原子独特的原子结构、特别是半径小以及元素的低电负性决定的。

氢有三种同位素: ${}^1_1\text{H}$ (氕,符号 H), ${}^2_1\text{H}$ (氘,符号 D)和 ${}^3_1\text{H}$ (氚,符号 T);它们的质量数分别为 1,2,3。

1766年,英国人亨利·卡文迪许通过铁、锌与盐酸、稀硫酸反应第一次制得氢气。

2. 氢原子的成键特征

氢原子的价电子层结构为 $1s^1$,氢元素的电负性为 2.2,当氢原子同其他元素的原子化合时,可以形成以下化学键。

(1) 离子键(得电子方式):

当氢元素与电负性很小的活泼金属(如 Na、K、Ca 等)化合时,氢原子获得 1 个电子形成 H^- 。这个离子因具有较大的半径(208 pm),仅存在于离子型氢化物的晶体中。

(2) 共价键:

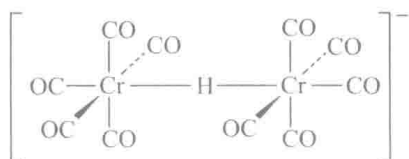
① 两个氢原子能形成一个非极性的共价单键,生成 H_2 分子。

② 氢原子与非金属元素的原子化合时,形成极性共价键,如 HCl。键的极性随非金属元素电负性的增大而增强。

(3) 特殊键型:

① 氢原子可以填充到许多过渡金属晶格的空隙中,形成一类非整比化合物。这类化合物一般称为金属型氢化物,如 $\text{ZrH}_{1.30}$ 和 $\text{LaH}_{2.87}$ 等。

② 在硼氢化合物(如乙硼烷 B_2H_6)和某些过渡金属配合物(如 $\text{H}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$)中均存在着氢桥键(图 1-1)。

图 1-1 $[\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]$ 的结构

另外,氢原子能形成氢键。在含有强极性键的共价氢化物中,近乎裸露的氢原子核可以定向吸收邻近电负性高的原子(如 F、O、N 等)上的孤电子对而形成分子间或分子内氢键。例如,在氟化氢(HF)分子间存在着很强的氢键,蛋白质分子之间也存在氢键(图 1-2)。

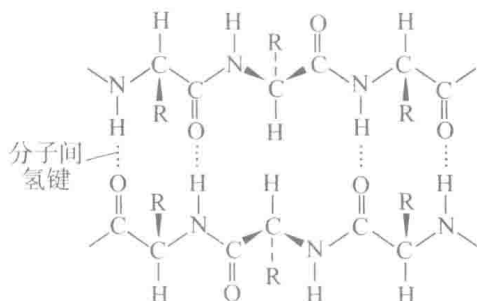


图 1-2 蛋白质的氢键

3. 氢单质的结构与物理性质

氢单质的分子是由两个氢原子以共价单键的形式结合而成的双原子分子,单键键长为 74 pm。氢气是已知的最轻的气体,无色,无臭,几乎不溶于水(0 °C 时 1 dm³ 的水仅能溶解 0.02 dm³ 的氢气)。空气密度是氢气的 14.38 倍,具有很快的扩散速度和很强的导热性。将氢气冷却到 -253 °C 时,氢气可被液化。液态氢可以把除氦以外的其他气体冷却,将其转变为固体。同温同压下,氢气的密度最小,常用来填充气球。

4. 氢单质的化学性质

(1) 常温下氢气不活泼,但能与氟气在暗处迅速反应生成氟化氢(HF)。常温下,氢气与其他卤素单质或氧气不发生反应。高温下,氢气是一个非常好的还原剂。

① 氢气在空气中燃烧生成水。氢气燃烧时火焰可以达到 3000 °C 左右,工业上常利用此反应切割和焊接金属。

② 高温下,氢气能同卤素单质、氮气等非金属反应,生成共价型氢化物。大量的氢气用于生产氨。



③ 高温下,氢气能与活泼金属反应,生成金属氢化物。



④ 高温下,氢气能还原许多金属氧化物或金属卤化物,生成有关金属。



能被氢气还原的金属是那些在电化学顺序中位置低于铁的金属。这类反应多用来制备纯金属。

(2) 在有机化学中,氢单质的重要反应是加氢反应和还原反应。这类反应广泛应用于植物油的加氢反应,使植物油由液体变为固体(人造黄油);也用于把硝基苯还原成苯胺(印染工业),把苯还原成环己烷(生产尼龙-66的原料)。氢气同二氧化碳反应可生成甲醇等。

(3) 氢分子虽然很稳定,但在高温下、在电弧中、进行低压放电时或在紫外线的照射下,氢分子能发生离解作用变成原子氢。



所得原子氢仅能存在半秒钟,随后便重新结合成氢分子,并放出大量的热。

5. 氢单质的制备方法

(1) 实验室方法:

① 化学法:常利用稀盐酸或稀硫酸与锌或铁等活泼金属反应制备氢气。

② 电解法:在电解法中,采用 NaOH 的质量分数为 25% 的 NaOH 溶液或 KOH 质量分数为 25% 的 KOH 溶液作为电解液。电解法制得的氢气比化学法制得的氢气纯净。

(2) 工业生产方法:

① 用焦炭还原水蒸气制取氢气。

用赤热的焦炭与水蒸气在 1000 °C 的高温下反应得到的氢气与一氧化碳的混合气体俗称水煤气。



② 在天然气资源丰富的国家里,采用烃类裂解的方法(如甲烷高温裂解)制取氢气。



③ 水蒸气转换法制取氢气,得到的是水煤气。

④ 在石油化学工业中,由烷烃制取烯烃时可得到副产物氢气。

⑤ 盐型氢化物与水反应可以制取氢气。



⑥ 硅与碱溶液反应可以制取氢气。



6. 氢化物

氢元素与其他元素形成的二元化合物叫作氢化物。除稀有气体元素以外,大多数元素都能与氢元素结合生成氢化物。依据元素电负性的不同,氢化物可以分为以下三大类。

(1) 离子型氢化物:

离子型氢化物都是白色盐状晶体,常因含少量金属而显灰色。除氢化锂(LiH)和氢化钡(BaH₂)具有较高的熔点(LiH 692 °C, BaH₂ 1200 °C)外,其他氢化物均在熔化前就分解成单质。

离子型氢化物不溶于非水溶剂,但能溶解在熔融的碱金属卤化物中。熔融的离子型氢化物能导电,电解时在阳极上放出氢气。这一事实证明了离子型氢化物含有负氢离子。

① 离子型氢化物都具有很高的反应活性,能与水发生激烈反应并放出氢气。



利用这一性质,有时可用离子型氢化物如 CaH₂ 除去水蒸气或溶剂中微量的水分;但水量较多时不能使用此法,因为这是一个放热反应,能使产生的氢气燃烧。这个反应的实质是:



② 离子型氢化物都是强还原剂,尤其在高温之下可还原金属氯化物、氧化物和含氧酸盐。



③ 离子型氢化物在非水溶剂中能与一些缺电子化合物(如 B³⁺、Al³⁺、Ga³⁺)结合成复合氢化物,如在乙醚中:





(2) 共价型或分子型氢化物:

在元素周期表中, p 区元素(稀有气体元素、铟、铊除外)与氢结合生成的氢化物属于共价型氢化物,亦称分子型氢化物。根据结构中电子数和键数的差异,它们分为以下三种存在形式。

① 缺电子氢化物:ⅢA 族的 B 与 Al 的氢化物都属于缺电子氢化物。例如,在 B_2H_6 分子中,中心原子硼的最外电子层未满足 8 电子稳定结构,分子中的两个 B 原子通过氢桥键连在一起,形成一个三中心两电子键。

② 满电子氢化物:ⅣA 族的 C、Si 等元素的原子均有 4 个价电子,在形成 CH_4 、 SiH_4 时,中心原子的价电子全部参与成键,没有剩余的非键电子,满足了最外电子层的 8 电子稳定结构,形成的是满电子氢化物。 CH_4 、 SiH_4 等分子均具有正四面体结构。

③ 富电子氢化物:Ⅴ、Ⅵ、ⅦA 族元素的氢化物都属于富电子氢化物(例如 NH_3 、 H_2O 、 HF 等)。中心原子成键后,还有剩余的未成键的孤电子对。孤电子对对成键电子的排斥作用,使 NH_3 分子具有三角锥形结构、 H_2O 分子呈 V 形。 HF 通过氢键缔合而形成链状结构。

p 区氢化物属于分子型晶体,它们是由单个的饱和共价分子通过很弱的范德华力或在某些情况下通过氢键把分子结合在一起而构成的。这种结构使得共价型氢化物的熔、沸点比较低,通常状况下多为气体,其固体比较软,其液体有挥发性,没有导电性等。

由于分子型氢化物共价键的极性差别较大,所以它们的化学性质比较复杂。以与水的反应为例:

① C、Ge、Sn、P、As、Sb 等的氢化物不与水作用。

② Si、B 的氢化物与水作用时放出氢气。



③ N 的氢化物 NH_3 在水中溶解并发生加合作用而使溶液显弱碱性。

④ S、Se、Te、F 等的氢化物 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te 、 HF 等在水中除发生溶解作用外,还会发生弱的酸式电离而使溶液显弱酸性。

⑤ Cl、Br、I 的氢化物在水中则发生强的酸式电离而使溶液显强酸性。

HCl 、 HBr 和 HI 都具有还原性。同族氢化物的还原能力随卤素原子序数的增加而增强。

(3) 金属型或过渡型氢化物:

d 区和 f 区元素一般能形成金属型氢化物。这些氢化物能表现出一定

的金属性,所以又叫作“金属型”氢化物。

金属型氢化物的密度比母体金属的密度低,某些过渡金属能够可逆地吸收和释放氢气。

在大多数情况下,金属型氢化物的性质与母体金属的性质非常相似,如它们都具有强还原性等。

从组成上看,金属型氢化物有的是整比化合物,如 CrH_2 、 NiH ;有的是非整比化合物,如 $\text{VH}_{0.56}$ 、 $\text{TaH}_{0.76}$ 、 $\text{ZrH}_{1.75}$ 等。

二、碱金属元素和碱土金属元素

碱金属元素(IA)包括 Li、Na、K、Rb、Cs、Fr 六种元素。这些金属元素的氢氧化物都是强碱,故称该族元素为碱金属元素。钠元素和钾元素为生命必需元素。

锂元素由瑞典人阿尔费得森于 1817 年在斯德哥尔摩发现。锂可用来制造低密度合金和锂电池,有机锂化合物是有机合成的重要试剂。

钠和钾由英国人戴维于 1807 年在伦敦分别用电解熔融的氢氧化钠和氢氧化钾的方法分离出来的。

铷与其他矿物共生,如生产锂的某些副产物中含有铷。生产锂的副产物还是铯的主要来源。铷元素由德国人罗伯特威廉·本生和德国人基尔霍夫于 1861 年在德国的海德堡大学发现,在此之前一年他们发现了铯元素。这两种元素都是借助他们发明的原子光谱技术发现的。

钫为放射性元素,由法国女科学家佩里于 1939 年在法国的巴黎发现。元素钫以佩里的祖国——法国“France”命名。

碱土金属元素(II A)包括 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra 六种元素。Ca、Sr、Ba 的氧化物的性质介于“碱性的”碱金属氧化物和“土性的”氧化铝之间,故称碱土金属。镁元素和钙元素都是生命必需元素。叶绿素中含有镁元素,镁元素对植物的光合作用至关重要。

铍元素是由法国人沃克兰于 1798 年发现的,其最重要的矿物是绿柱石;若其中含有 2% 的 Cr,即为祖母绿——一种极名贵的宝石。

镁单质在 1808 年由戴维首先分离出来。

钙单质亦由戴维于 1808 年分离出来。

锶元素由爱尔兰人克劳福德于 1790 年发现,锶单质于 1808 年由戴维分离出来。

钡单质由戴维于 1808 年分离出来。



居里夫妇于 1898 年发现具有强放射性的镭元素；经过处理若干吨沥青铀矿，1902 年他们分离出极少量纯 RaCl_2 和金属 Ra。

碱金属元素和碱土金属元素原子的价层电子构型分别为 ns^1 和 ns^2 ，失去价电子后形成具有稀有气体电子结构的稳定离子，因而碱金属和碱土金属都是极其活泼的金属。碱金属元素具有稳定的 +1 氧化态，而碱土金属元素则具有稳定的 +2 氧化态。

三、s 区元素的单质

1. 物理性质

s 区元素的单质都具有金属光泽，密度小，硬度小，熔点低，导电、导热性好。碱金属的原子结构及物理性质见表 1-2，碱土金属的原子结构及物理性质见表 1-3。

表 1-2 碱金属的原子结构及物理性质

I A	原子序数	价电子构型	金属半径(pm)	熔点(°C)	沸点(°C)	硬度(金刚石=10)
Li(锂)	3	$2s^1$	152	180.5	1342	0.6
Na(钠)	11	$3s^1$	186	97.82	882.9	0.4
K(钾)	19	$4s^1$	227	63.25	760	0.5
Rb(铷)	37	$5s^1$	248	38.89	686	0.3
Cs(铯)	55	$6s^1$	265	28.40	669.3	0.2

表 1-3 碱土金属的原子结构及物理性质

II A	原子序数	价电子构型	金属半径(pm)	熔点(°C)	沸点(°C)	硬度(金刚石=10)
Be(铍)	4	$2s^2$	111	1278	2970	4
Mg(镁)	12	$3s^2$	160	648.8	1107	2.0
Ca(钙)	20	$4s^2$	197	839	1484	1.5
Sr(锶)	38	$5s^2$	215	769	1384	1.8
Ba(钡)	56	$6s^2$	217	725	1640	—

碱金属元素和碱土金属元素，因为原子半径较大、核电荷较少，其金属晶体中的金属键很不牢固，故单质的熔、沸点较低，硬度较小。碱金属和钙、锶、钡的单质均可用刀切割。铯是最软的金属，熔点低于人的体温。