

## 第十章 氢、碱金属和碱土金属

## Chapter 10 Hydrogen, Alkali and Alkali-earth Metals

## § 10-1 氢及其化合物

## Hydrogen and its Compounds

氢在周期表中既能排 IA，又能排 VIIA，这是由于第一周期的稀有气体电子构型为  $1s^2$ 。

## 一、单质氢 (Simple Substance of Hydrogen)

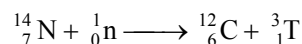
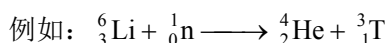
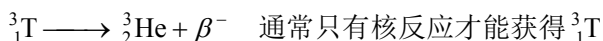
1. 氢的同位素 (The isotopes) “isotope” 这个词是英国科学家索迪 (F.Soddy) 于 1911 年开始使用的，到了 1919 年另一位英国科学家阿斯顿 (F.W.Aston) 制成了质谱仪 (mass spectroscopy)，该仪器可以用来分离不同质量的粒子并且测定其质量。他用质谱仪先后从 71 种元素中陆续找到了 202 种同位素。最引人关注的是最轻的元素氢有没有同位素，前后用了十几年时间，没有得到肯定的结果。到了 1931 年底美国哥伦比亚大学的尤里 (Urey) 教授和他的助手把五升液氢在三相点 (14K) 下缓慢蒸发，在最后剩下的二毫升液氢中，发现了质量数为 2 的重氢，称为氘。后来英、美科学家又发现了质量数为 3 的氚。氚的发现是科学界在本世纪三十年代初的一件大事。尤里因该成果，获得 1934 年的 Nobel 化学奖。

(1)	p	p+n	p+2n
	Protium	Deuterium	Tritium
	氢	氘	氚

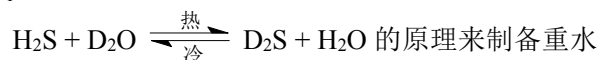
- (2) 存在：丰度：H (99.985%)、D (0.015%)、T ( $10^{-15}\%$ )  
原子个数比 H : D = 6800 : 1    H : T =  $10^{10}$  : 1

- (3) preparation:

Tritium 是半衰期 (half-life) 为 12.6 年的  $\beta$  放射性衰变体。

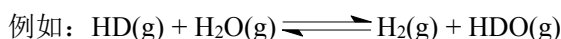


${}^2_1\text{D}$  可由重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) 获得，重水的制备可利用：



工厂每生产一吨重水，必须加工四万五千吨水，循环使用十五万吨  $\text{H}_2\text{S}$ 。浓或纯的  $\text{D}_2\text{O}$  不能维持动植物生命，重水对一般动植物的致死浓度为 60%。

这种分离的原理是轻的同位素的化学键比重同位素的化学键更容易断。

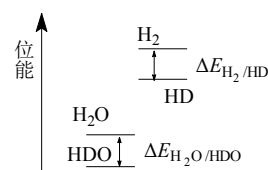


- (4) 氢同位素形成的单质  $\text{H}_2$ 、 $\text{D}_2$ 、 $\text{T}_2$ ，在化学性质上完全相同，但物理性质上有差别。

如  $\text{H}_2$  b.p. = 20.4K,  $\text{D}_2$  b.p. = 23.5K，因为氘原子的质量比氢原子大一倍， $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{D}_2\text{O}$  沸点 ( $101.4^\circ\text{C}$ ) 上的差别反映了重水中的氢键比普通水中的氢键更强些。

2. Properties:

- (1) physical properties:

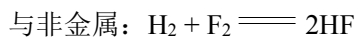


H<sub>2</sub> 极难溶于水和有机溶剂，可以贮存在金属（Pt、Pd）和合金（LaNi<sub>5</sub>）中。固态氢又称为金属氢：在晶格质点上为质子，而电子为整个晶体共享，所以这样的晶体具有导电性。固态氢是六方分子晶格（hexagonal molecular lattice）。

(2) chemical properties:

a. 成键特点：电子构型为 1s<sup>1</sup>，可以放在 IA 类，但第一电离势高于碱金属的第一电离势；也可放在 VIIA 类，即  $H + e \longrightarrow H^-$ 。

b. 化合反应：



c. 还原反应：



3. Preparation

(1) 实验室： $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$

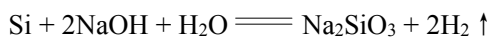
(2) 工业上：

a. 电解（在 OH<sup>-</sup> 中）：  
 阴极  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$   
 阳极  $4\text{OH}^- - 4\text{e} \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

b. 水煤气法： $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

c. 烃裂解： $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C} + \text{H}_2$

(3) 在野外工作时，利用硅的两性与碱反应



用含硅百分比高的硅铁粉末与干燥的 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 NaOH 的混和物点火焖烧能剧烈反应，放出 H<sub>2</sub>。

优点：携带方便，比酸法耗金属少，且所需碱液浓度不高。

二、氢化物（Hydride）放在以后各章元素的氢化物中讲解

§ 10-2 碱金属元素及其化合物

Alkali Metals and their Compounds

Lithium (Li)

Sodium (Na)

Potassium (K)

Rubidium (Rb)

Cesium (Cs)

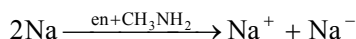
Francium (Fr)

它们之所以有碱金属元素之称，是由于它们的氢氧化物都易溶于水（除了 LiOH 的溶解度较小之外）的强碱。

一、General Properties

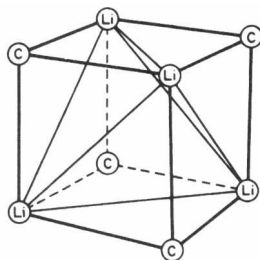
1. Valence electron of alkali metals:

(1) 其氧化数为+1，不会有其它正氧化态。因为碱金属的第二电离势特别大，有可能出现-1 氧化态。即  $M + e \rightarrow M^-$ 。在无水、无氧条件下，可以制得低氧化态的非寻常化合物，如钠化物。钠在乙二胺和甲胺中所形成的溶液具有导电性，可以观察到 Na<sup>-</sup> 的光谱带，说明主要的导电体应是钠电离出的 Na<sup>+</sup> 和 Na<sup>-</sup>，即





- (2) 由于价电子数少，所以碱金属原子之间的作用力比绝大多数其他金属原子之间的作用力要小，因此碱金属很软，低熔、沸点，且半径大、密度小。Li 的密度是所有金属中最小的，它的密度比煤油还小，所以只能放在石蜡中保存。
2. 在形成化合物时，碱金属元素以离子键结合为特征，也呈现一定程度的共价性。即使最典型的离子化合物 CsF 也有共价性。
- (1) 气态双原子分子  $\text{Na}_2(\text{g})$ 、 $\text{Cs}_2(\text{g})$  以共价键结合，其半径称为共价半径，比其金属半径小。
- (2) Li 的一些化合物中共价成份最大，从  $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$  的化合物，共价倾向减小。
- (3) 某些碱金属的有机物，有共价特征。例如  $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$  甲基锂

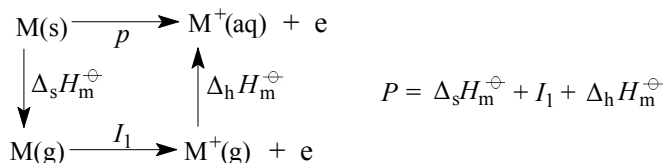


### 3. $\phi_{\text{M}^+/\text{M}}^\ominus$

	Li	Na	K	Rb	Cs
$\text{M}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{M}_{(\text{sol})}$	-3.05*	-2.71	-2.92	-2.93	-2.92
$\text{M}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{M}_{(\text{met})}$	-2.1	-2.43	-2.61	-2.74	-2.91

\* 这是由于  $\text{Li}^+$  离子的水合焓高(enthalpy of hydration), 使得  $\phi_{\text{Li}^+/\text{Li}(\text{sol})}^\ominus = -3.05 \text{ V}$

Born-Haber 循环:



## 二、Lithium and its Compounds

1. General properties: Li 的性质与碱金属有很大区别，但与碱土金属，特别是 Mg 的化学性质相似，这种关系称为对角线关系 (diagonal relationship)。

Li 与碱金属元素 (Na、K、Rb、Cs) 的区别:

- 锂的硬度比其它碱金属都大，但与碱土金属相似。
  - 锂形成正常氧化物，而不形成  $\text{O}_2^{2-}$ 、 $\text{O}_2^-$  的化合物。
  - 锂与氮气形成氮化物，其他碱金属不能与  $\text{N}_2$  直接化合，而碱土金属与  $\text{N}_2$  能直接化合。
  - 只有锂与碳反应生成  $\text{Li}_2\text{C}_2$  (乙炔锂)，碱土金属都能形成  $\text{MC}_2$ 。
  - 三种锂盐 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  和  $\text{LiF}$ ) 溶解度小，碱土金属这三种盐的溶解度也小。
  - 锂的有机金属化合物与镁的有机金属化合物相似
- $$2\text{Li(s)} + \text{C}_4\text{HgCl} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_2} \text{LiC}_4\text{Hg} + \text{LiCl(s)}, \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{ether}} \text{C}_2\text{H}_5\text{BrMg}$$
- 许多锂的盐有高度的共价性，与镁相似。

- (8) 锂的氢氧化物、碳酸盐加热（与 Mg 相似）分解： $2\text{LiOH} \xrightarrow{\text{红热}} \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ，  
 $\text{Li}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ，其他碱金属的氢氧化物、碳酸盐加热难分解；而氢化锂加热不分解，氢化钠加热分解： $2\text{NaH} \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2(\text{g}) + \text{H}_2\uparrow$ 。

## 2. The simple substance

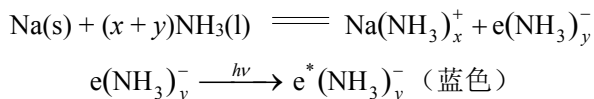
- (1) Lithium is a soft, silvery white metal, m.p.171°C , b.p.1350°C , density 0.534g·cm<sup>-3</sup> , the lightest of all metals.
- (2) preparation:  $\text{LiCl} - \text{KCl} (\text{m.p. } 350^\circ\text{C}) \xrightarrow{\text{电解}} \text{Li}$  贮存在vaseline or paraffin wax.
- (3) 与非金属反应 加热时，它直接与 S、C、H<sub>2</sub> 反应
- (4) 在空气中被氧化，生成 Li<sub>2</sub>O 和 Li<sub>3</sub>N；在 CO<sub>2</sub> 中加强热，可以燃烧。
- (5) 与金属 (Mg、Zn、Al 等) 反应，生成金属互化物 (intermetallic compounds)，生成固溶体 (solid solution)：某些成份相互溶解达到某一程度。
- (6) 与 H<sub>2</sub>O、H<sup>+</sup> 剧烈反应，但在水中反应会减慢，这是由于 LiOH 溶解度小，生成的 LiOH 阻碍金属锂与 H<sub>2</sub>O 或 H<sup>+</sup> 进一步反应。
- (7) 它是 Tritium 的来源： ${}^6_3\text{Li} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^3_1\text{H} + {}^4_2\text{He}$ 。因为它能捕获中子，所以可以作为反应堆的冷却剂(coolant)。

## 3. The compounds

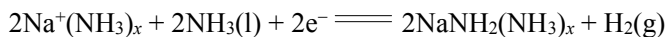
- (1) Li 的二元化合物的化学性质、溶解度和水解性与相应的 Mg、Ca 化合物相似
- (2) LiF、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶解度小
- (3) LiOH 的  $K_b = 6.75 \times 10^{-1}$ ， $\text{LiOH} \xrightarrow{\Delta} \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  这与其它碱不同，LiOH 可以作为蓄电池的电解质。
- (4) 锂盐与相类似的其他碱金属盐形成
- 低共熔混合物(eutectic mixtures)  
 $\text{LiON}_3 - \text{KNO}_3 (\text{m.p. } 132^\circ\text{C}) \quad \text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 (\text{m.p. } 120^\circ\text{C})$
  - 复盐 (complex salts)  $\text{M}^+\text{LiSO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- (5) 过氧化物(peroxide)不是 Li 的特征，仅有 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(persulfide)、Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(percarbide)
- (6) Li 的某些矿物：锂辉石(spodumene): LiAl(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、磷铝石(amblygonite): LiAl(PO<sub>4</sub>)F、红云母(lepidolite): Li<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(F,OH)<sub>2</sub> 和人造化合物可用来制备珐琅，可以制备特殊玻璃，透过紫外光。

## 三、Sodium and its Compounds

1. Existence: Na<sup>+</sup>在人体血液中占 0.32%，在骨头中占 0.6%，在肌肉中占 0.6%到 1.5%。在自然界中，Na 存在岩盐 (rock salt)：NaCl，芒硝 (mirabilite)：Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O、冰晶石 (cryolite)：Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 等矿物 (minerals) 中存在。
2. The simple substance
- (1) 与 O<sub>2</sub> 反应：  
 一般  $2\text{Na} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{O}_2$  要得到 Na<sub>2</sub>O 需要  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Na}_2\text{O}$
- (2) 熔融的钠与 S 反应，生成多硫化钠  
 $2\text{Na}(\text{l}) + x\text{S}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{S}_x \quad x = 2 \rightarrow 5$
- (3) 钠与熔融中的 NaOH(l) 反应，生成氧化钠和氢化钠  
 $2\text{Na} + \text{NaOH}(\text{l}) \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{O} + \text{NaH}$
- (4) 金属钠在低温下能溶于液氨，生成蓝色溶液



该溶液有顺磁性、导电性和强还原性。对于浓的钠氨溶液，由于氨合电子的增加，形成电子对，表现出顺磁性降低。当钠氨溶液蒸发时，溶液变成赤褐色，表现为液态金属。长时间放置或有过渡金属催化剂存在，溶液分解成：



### 3. The compounds

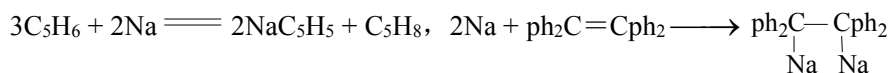
(1)  $\text{NaHCO}_3$  的溶解度小于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的溶解度，可以用氨—氯法(ammonia-chloride process) 来制备： $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$

$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  的溶解度小， $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{Ac})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (醋酸铀酰锌钠) 也难溶于水

(2)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的制备： $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{C}_{\text{石墨}} + \text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaS}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$

(3)  $\text{Na}_2\text{S}$  可溶解单质 S 形成  $\text{Na}_2\text{S}_x$ ，溶液呈现黄色  $\text{Na}_2\text{S} + (x-1)\text{S} \xrightarrow{\text{煮沸}} \text{Na}_2\text{S}_x$

(4) organometallic compounds



## 四、钾族元素 (Potassium Subgroup)

1. K、Rb、Cs 是最典型的金属，形成化合物时离子键特征最显著，而配合物、晶体水合物不是钾族元素的特征，例如： $\text{KAlSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Al}^{3+}$  配位了六个水分子， $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ，其余六个水分子是结晶水。

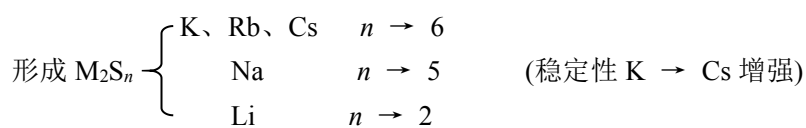
重要的矿物：光卤石(Carnallite):  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，钾盐镁矾(Kainite):  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  铷和铯存在于钾矿中，钫 (Fr) 1939 年发现，有放射性，不稳定。

### 2. The simple substances

(1) 除了 Cs 是 golden yellow 外，其它都是 lustrous, silvery—white，软，密度低，K 比水轻，存放在煤油中。

(2) 与非金属反应

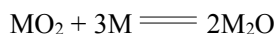
a. 与 S 反应：用过量的 S 与碱金属硫化物煮沸或熔融的硫化物与 S 反应，



b. 与氧反应

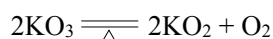
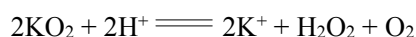
(i) 与  $\text{O}_2$  反应： $\text{M} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MO}_2$  (superoxide) (M = K、Rb、Cs)  
在液氨中  $\text{MO}_2$  是红色晶体

$\text{M}_2\text{O}$ 、 $\text{M}_2\text{O}_2$  只能用间接方法获得： $\text{M} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MO}_2$

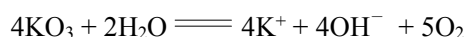


(ii) 与  $\text{O}_3$  反应： $\text{MO}_3 \quad 4\text{KOH} + 4\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{KO}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

(iii) 它们都不稳定



$\text{KO}_3$  在水中迅速分解



- c. 与 Br<sub>2</sub> 反应发生爆炸
- (3) 与金属反应，主要生成金属互化物 (intermetallic compounds)
- (4) 与 H<sub>2</sub>O 反应：Ru、Cs 与水反应发生爆炸
- (5) 制备：K KCl(l) + Na  $\rightleftharpoons$  NaCl + K 由于 K 的沸点小于 Na，使反应向右进行；  
在液氨中 2KCl + Ca  $\rightleftharpoons$  CaCl<sub>2</sub> ↓ + 2K 由于 CaCl<sub>2</sub> 不溶于液氨，使反应向右进行。
3. Their compounds
- (1) 溶解性：与 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 相似的化合物相反  
MClO<sub>4</sub>、M<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>、M<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] 溶解度小 (barely soluble)
- (2) 硝酸盐热分解性：
- $$4\text{LiNO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Li}_2\text{O} + 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \uparrow$$
- $$2\text{NaNO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2 \uparrow$$
- $$2\text{KNO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2 \uparrow$$
- $$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{MnO}_2 + 2\text{NO}_2$$
- $$\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$$

## § 10-3 碱土金属及其化合物

### Alkali-earth Metals and their Compounds

Beryllium (Be)	Magnesium (Mg)	Calcium (Ca)
Strontium (Sr)	Barium (Ba)	Radium (Ra)

#### 一、通性 (General Properties)

1. 碱土金属显示+2 氧化态
2. 性质递变规律与碱金属一致

#### 二、Beryllium and its Compounds

1. 性质与 Al 相似(diagonal resemblance)，是典型的两性金属(amphoteric metal)，在通常情况下，不形成简单离子，而形成正、负配离子。

在自然界中，以绿柱石(beryl)：Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>，硅铍石(phenacite)：Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 存在。  
某些透明 (transparent)、有颜色的掺合物 (admixture) 称为宝石 (gem stone)。  
绿宝石：green emeralds 海蓝宝石：bluish aguamarines

2. The simple substance

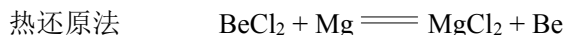
- (1) 铍密集的六方金属晶体，表面易形成氧化层，减小了金属本身的活性
- (2) 与非金属反应  $2\text{BeO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{BeO}$ ,  $\text{Be} + \text{S} \rightleftharpoons \text{BeS}$ ,  $3\text{Be} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{Be}_3\text{N}_2$
- (3) 两性  

$$\text{Be} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$$

$$\text{Be} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{H}_2 \uparrow$$
 Be 对冷的浓 HNO<sub>3</sub> 和浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 起钝化作用(passivation)。
- (4) 与金属反应：Be 与 d 区元素反应生成 MBe<sub>12</sub>、MBe<sub>11</sub>，也可作为合金添加剂 (alloying additive)，使合金耐腐蚀，增加强度和硬度。

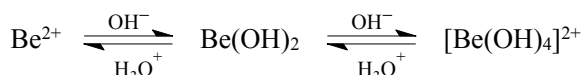
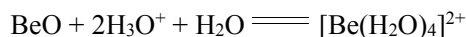
(5) Be 与 C 反应，生成碳化物  $\text{Be}_2\text{C}$ （与  $\text{Al}_4\text{C}_3$  同类），而其它碱土金属的碳化物都是  $\text{MC}_2$  型。前者与  $\text{H}_2\text{O}$  反应，生成  $\text{CH}_4$ ；后者与  $\text{H}_2\text{O}$  反应，生成  $\text{C}_2\text{H}_2$ 。

(6) preparation:

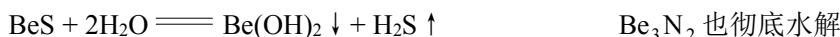


3. The compounds [ $\text{Be}^{(II)}$ ]

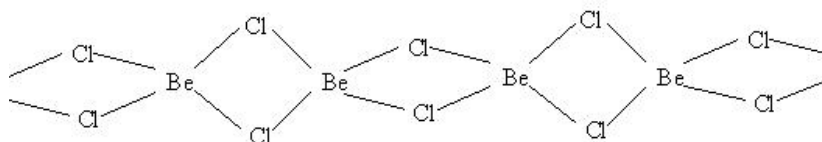
(1)  $\text{BeO}$ 、 $\text{BeS}$  都具有两性， $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Be}(\text{hal})_2$  也有两性，例如：



(2)  $\text{BeS}$  彻底水解



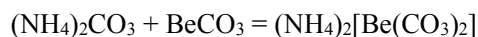
(3)  $\text{BeCl}_2$  呈纤维状结构 (fibrous structure)



为什么熔融态的  $\text{BeCl}_2$  导电能力低于  $\text{CaCl}_2$ ?

因为  $2\text{BeCl}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{BeCl}_3^- + \text{BeCl}^+$ ， $\text{CaCl}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$   
即两性元素不形成单个离子，而形成配离子。

(4)  $\text{BeCO}_3$ 、 $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$  难溶于水，但形成复盐后，难溶盐变得可溶，也可溶解在 IA 或碳酸铵饱和溶液中。



Beryllium compounds are poisonous!!!

### 三、Magnesium and its Compounds

1. 镁的性质明显不同于铍，原子、离子半径差别大， $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.078 \text{ nm}$ 、 $r_{\text{Be}^{2+}} = 0.034 \text{ nm}$ ，

即镁的金属性比铍、铝强。

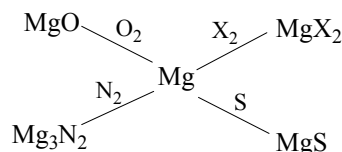
在自然界中以硅酸盐和碳酸盐矿存在。橄榄石(Olivine):  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

白云石(dolomite):  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

2. The simple substance

(1) 白色金属，软，比 Be 有弹性，在空气中被氧化呈暗色。

(2) 镁与非金属反应

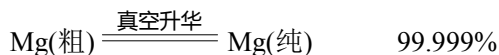
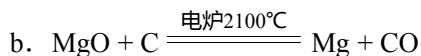
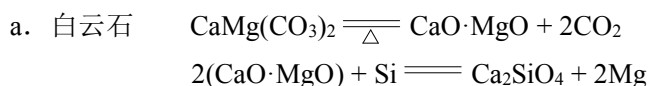


$\text{Mg}$  不能直接与  $\text{H}_2$  反应，  
 $\text{MgH}_2$  只能间接获得。

(3) 镁主要用于合金：electron metal：含 Al 3~10%，Zn 0.2~3%。

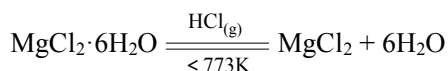
$\text{Mg}$  由于其强度大，密度  $D = 1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，作为 aerospace 的材料

(4) 制备:

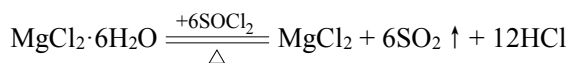


3. The compounds:

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  脱水会发生水解:  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{>800\text{K}} \text{MgO} + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$   
为制得无水  $\text{MgCl}_2$  可在  $\text{HCl(g)}$  的气氛中加热  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  脱水



也可以加入氯化亚砷 ( $\text{SOCl}_2$ ) 脱水剂



还可用干法制备:  $\text{MgO} + \text{Cl}_2 + \text{C} = \text{MgCl}_2 + \text{CO}$

#### 四、Calcium Subgroup Ca、Sr、Ba

1. 钙分族在化合物中以  $\text{M}^{2+}$  存在，其配合物不稳定。

其在自然界的主要存在形式为：方解石(calcite)、白云石(dolomite)、它们的混合物为大理石(marble)，它们的主要成份是  $\text{CaCO}_3$ 。萤石(fluorite):  $\text{CaF}_2$ ，重晶石(barite or heavy spar):  $\text{BaSO}_4$ ，石膏(gypsum):  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，天青石(celestine):  $\text{SrSO}_4$ 。

2. The simple substance

(1) 银白色金属，在空气中覆盖上一层淡黄色膜，Ca 非常硬，Sr、Ba 软。

(2) 与非金属反应: M 与  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、C、Si 反应

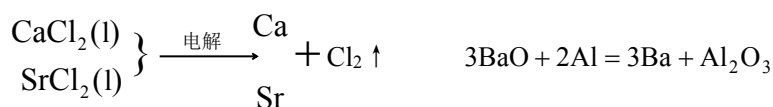
(3) 与金属反应: 生成金属互化物

(4) 与  $\text{H}_2\text{O}$  反应



$\text{M}(\text{OH})_2$  从 Ca → Ba 的溶解度增加，活泼性增强

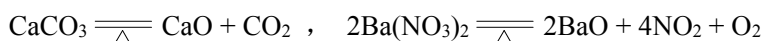
(5) preparation:



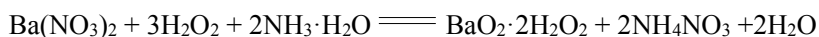
Ca、Sr、Ba 也可贮存在煤油中，Ca 有时存放在密封的罐子里。

3. The compounds

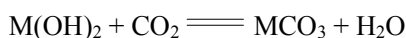
(1) 氧化物:



过氧化物，可用间接方法制得:



(2) 碳酸盐:



从  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3$  热稳定性增加。这是由于离子反极化(contrapolarization)造成的。

(3)  $\text{M}(\text{Hal})_2$ :  $\text{MCl}_2$ 、 $\text{MBr}_2$ 、 $\text{MI}_2$  溶于水





Charge density	1100	120	52	33	23
----------------	------	-----	----	----	----

## 二、离子晶体盐类的溶解性

1. 经验规律：“相似相溶”

2. 盐类溶解涉及许多微观和宏观问题，所以只讨论典型的离子型盐类问题。

(1) 正离子的半径越大、电荷越小的盐，往往易溶。

MF 的溶解度 > MF<sub>2</sub> 的溶解度

(2) 阴离子的半径较大时，其盐的溶解度常随金属原子序数的增大而减小。

如 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、I<sup>-</sup>、CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的半径大，从 Li<sup>+</sup> → Cs<sup>+</sup>，Be<sup>2+</sup> → Ba<sup>2+</sup> 的相应的盐溶解度减小。

(3) 阴离子半径较小时，其盐的溶解度常随金属原子序数的增大而增大。

如 F<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup> 的半径小，从 Li<sup>+</sup> → Cs<sup>+</sup>，Be<sup>2+</sup> → Ba<sup>2+</sup> 的相应化合物的溶解度增大。

3. 讨论：根据热力学原理： $\Delta_s G_m = \Delta_s H_m - T\Delta_s S_m$  (s—solution)

由于  $\Delta_s S_m$  在溶解过程中一般很小（因为破坏离子盐的晶格使  $\Delta S_m$  升高，溶剂分子在 M<sup>+</sup> 周围成规则取向使  $\Delta S_m$  降低），所以  $\Delta_s H_m$  是离子型盐类溶解的主要依赖因素。

溶解过程的热效应主要由晶格能 ( $U$ ) 和水合热 ( $\Delta_h H_m$ ) 决定，即  $\Delta_s H_m = U + \Delta_h H_m$ ，半径小，电荷大的离子对  $U$  和  $\Delta_h H_m$  都有利，区别在于  $U$  和  $\Delta_h H_m$  随正负离子大小变化存在不同的变化规律：

$$U = f_1\left(\frac{1}{r_{M^+} + r_{X^-}}\right) \quad \Delta_h H_m = f_2\left(\frac{1}{r_{M^+}}\right) + f_3\left(\frac{1}{r_{X^-}}\right)$$

Enthalpy and entropy factors in the solution process for magnesium chloride and sodium chloride

Compound	Lattice energy (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Hydration enthalpy (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Net enthalpy charge (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Lattice entropy (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	Hydration entropy (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	Net entropy (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
MgCl <sub>2</sub>	+2526	-2659	-133	+109	-143	-34
NaCl	+788	-784	+4	+68	-55	+13

通过计算，MgCl<sub>2</sub> 和 NaCl 溶解过程的  $\Delta_r G_m^\ominus$  分别为 -99 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 -11 kJ·mol<sup>-1</sup>。从溶解的全过程来看，MgCl<sub>2</sub> 的熵变因素对溶解过程不利，而 NaCl 的熵变因素对溶解过程有利。

当  $r_{M^+} \approx r_{X^-}$  时，对  $U$  有利，即正负离子大小相近时，有利于  $U$  增大。

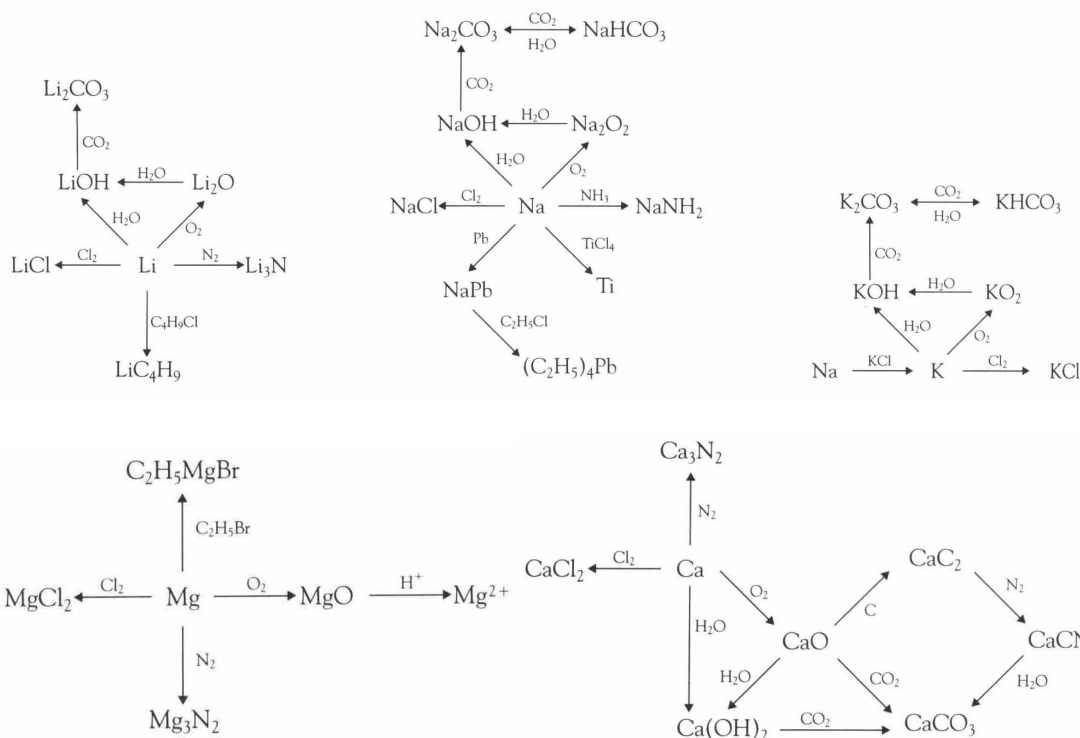
当  $r_{M^+} \ll r_{X^-}$  时，对  $\Delta_h H_m$  有利，即正负离子差别较大时，有利于  $\Delta_h H_m$  增大。如果正负离子差别较大时，以水合能大小来判断溶解性大小。例如 M<sup>+</sup> 与 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 组成的盐，由于 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子半径大，从 Li<sup>+</sup> → Cs<sup>+</sup> 离子的水合能减小，所以 LiClO<sub>4</sub> 溶解度较大，NaClO<sub>4</sub> 在水中的溶解度比 LiClO<sub>4</sub> 约小 3 - 12 倍，而 KClO<sub>4</sub>，RbClO<sub>4</sub> 和 CsClO<sub>4</sub> 的溶解度仅是 LiClO<sub>4</sub> 的 10<sup>-3</sup> 倍。

如果正负离子差别不大时，以晶格能大小来判断溶解性大小。例如：M<sup>+</sup> 与 F<sup>-</sup> 离子组成的盐，由于离子半径相近，而 LiF 的晶格能最大，所以 LiF 是碱金属氟化物溶解度最小的。

一般来说大的阳离子需要大的阴离子作为沉淀剂，因为大的阳离子与大的阴离子形成的离子型的盐溶解度小。例如 Na[Sb(OH)<sub>6</sub>]、NaZn(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>9</sub>·6H<sub>2</sub>O、K<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]、K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]、K[B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] 等都是难溶的钠盐、钾盐。铷、铯比相应的钾盐还要难溶。

### Element Reaction Flowchart

The three most important elements of this group are lithium, sodium, and potassium; flowcharts are shown for these three elements only. Remember, only interrelated reactions are shown on these flowcharts, not all of the important reactions.



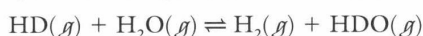
### Lithium and Mental Health

The saga of the use of lithium ion to treat a mental disorder is an example of how a discovery is made through a combination of accident (serendipity) and observation. In 1938 an Australian psychiatrist, J. Cade, was studying the effects of a large organic anion on animals. To increase the dosage, he needed a more soluble salt. For large anions, the solubilities of the alkali metal ions increase as their radius decreases; hence he chose the lithium salt. However, when he administered this compound, the animals started to show behavioral changes. He realized that the lithium ion itself must have had an effect on the workings of the brain. Further studies showed that the lithium ion had a profound effect on manic depressive patients. To this day, lithium ion is the safest and most effective treatment for manic depression, although careful dosage and monitoring are crucial because too much lithium ion can cause cardiac arrest (a blood level of  $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  is optimal). The lithium ion appears to function by blocking an enzyme pathway that uses the magnesium ion. Thus the diagonal relationship seems to extend even to biochemical roles.

Ironically, the discovery of the health effects of lithium could have been made much earlier, because it had been well known in folk medicine that water from certain lithium-rich British springs helped alleviate the disorder. More recently, a study in Texas showed that locations having lower levels of hospital admissions with manic depression correlated with higher levels of lithium ion in the local drinking water.

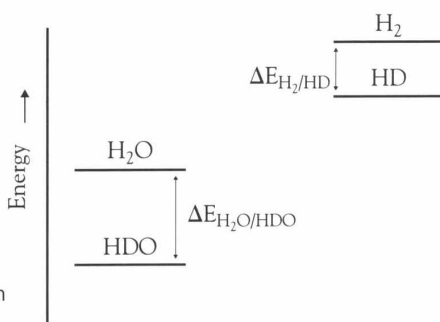
## Isotopes in Chemistry

In our discussions of the chemistry of elements, we rarely mention the effects of isotopes on chemical reactions, yet such effects are of considerable importance, particularly for hydrogen where isotopic mass differences are so large. The difference in isotope masses can affect reaction rates and in the position of equilibria. We have a better understanding of the role of isotopes as a result of the Bigeleisen–Meyer formulation (co-discovered by the same Maria Goeppert-Mayer, who we mentioned in Chapter 2). This relationship showed that bonds to light isotopes are easier to break than to those of heavier isotopes. Thus the heavy isotope of an element will favor chemical species in which it is bound more strongly. We find, for example, that in the environment, the heavier isotope of sulfur, sulfur-34, is slightly more abundant as sulfate (where sulfur has strong covalent bonds to four oxygen atoms) than as sulfide. It is possible to separate isotopes by means of chemical equilibria. A good example of an isotope effect in a chemical reaction is:



The plots of energy wells are shown for the four species in Figure 7.1. It can be seen that deuterium forms a proportionally stronger bond with oxygen than with hydrogen. Thus there is an energy preference for the HDO/H<sub>2</sub> combination; or, in other words, the equilibrium lies to the right and it is the water that is enriched in deuterium. It is by means of a series of such equilibria that pure D<sub>2</sub>O can be produced.

Carbon is another element for which isotope effects are particularly important—in fact, the proportion of carbon-13 can vary from 0.99% to 1.10%, depending on the carbon source. When carbon dioxide is absorbed by plants and converted to sugars, different photosynthetic pathways result in different fractionation of the carbon isotopes. For example, from the carbon isotope ratio, we can tell whether a sugar sample is derived from sugar cane or sugar beets. These isotope ratio tests have become invaluable in checking consumer foodstuffs for quality, such as the possible adulteration of honey or wine with low-cost sugar solution. In the chemistry laboratory, there are many applications of isotope effects, including the correlation of infra-red absorption spectra with molecular vibrations.



**Figure 7.1** A plot of relative energies for the hydrogen gas–water equilibrium for the hydrogen and deuterium isotopes.