

高等学校教学用书

无机化学简明教程

WÙJÍ HUAXUE JIANKING JIAOCHENG

下 册

申 泮 文 編 著

人民教育出版社

高等学校教学用书



无机化学简明教程

WUJI HUAXUE JIANMING JIAOCHENG

下 册

申泮文 编著



人民教育出版社

本书是編者在原著天津广播函授大学化工系試用教材“普通化学”(第一至第十分册)的基础上修改而成的。其內容除进一步搜集了 1958—1959 年我国无机化学工业和科学研究方面的新成就和新发展外,还补充了一些重要知識,增加了某些在近代较为重要的稀有元素及其化合物,如铀、钍等。

本书內容除带*号章节可以删节不加講授外,其余全部教材可作为綜合大学和高等师范学校生物各专业无机化学課程的教材。該书也可供业余大学化学系或化工系作为教材。

本书共二十章,分上、下册出版。上册包括第一章到十一章;內容为:緒論,原子分子学說,空气和氧,原子結構,分子的結構,化学反应,氫与水,溶液,电离学說,元素的周期系,周期系第七族。下册由第十二章到二十章以及附录組成,內容为:周期系第六族,周期系第五族,周期系第四族,周期系第三族,周期系第二族,周期系第一族,周期系第八族,元素的周期性以及原子核等。

本书上册最近在內容上作了若干修改,其中第一、六等章已重新編写,因此重排后作为第二版付印,下册仅在第十九章第一节增加了“元素的負电性”一小节內容,仍作为第一版重印。

无机化学簡明教程

下 册

申泮文 編著

北京市书刊出版业营业許可証出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店經售

統一书号K13010·1039 开本850×1168²/₃₂ 印张7⁵/₁₆ 插頁1

字数181,000 印数7,501—15,000 定价(6) 半0.75

1960年9月合訂本第1版 (共印44,000册)

1961年7月第1版 1962年6月北京第2次印刷

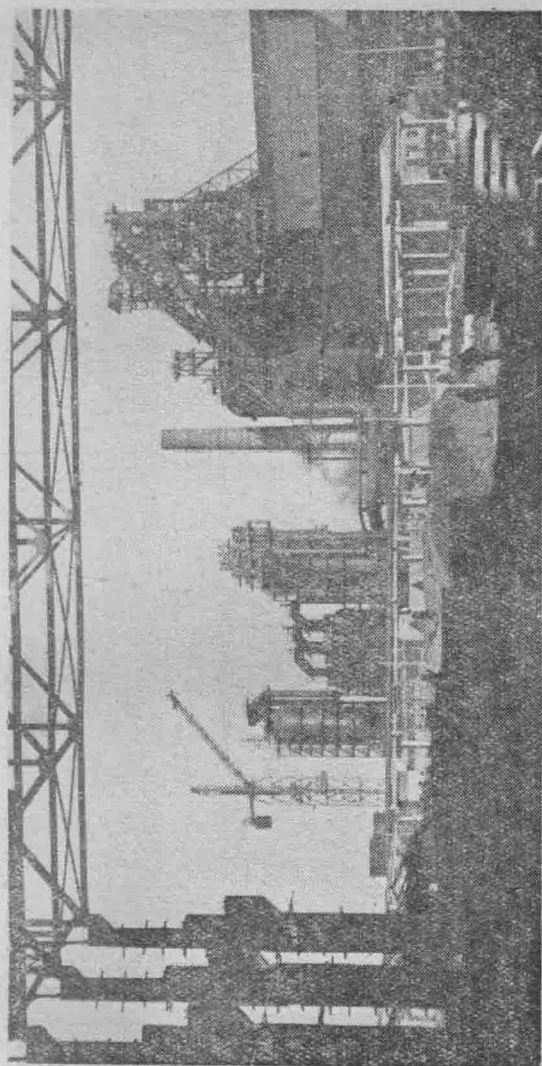


图 76 武钢一号高炉外景。

下 册 目 录

第十二章 周期系第六族	241
§ 1. 硫	241
*§ 2. 催化硫酸工业	251
§ 3. 硒分族	257
§ 4. 碲分族	261
第十三章 周期系第五族	269
§ 1. 氮和氨	270
§ 2. 络合物	277
§ 3. 氮的含氧化合物	285
§ 4. 磷	289
§ 5. 砷分族	297
§ 6. 钼分族	305
第十四章 周期系第四族	309
§ 1. 碳	311
§ 2. 硅	318
§ 3. 胶体	323
§ 4. 锗分族	327
§ 5. 铋分族	332
第十五章 周期系第三族	337
§ 1. 硼	339
§ 2. 铝	346
§ 3. 镓分族	352
§ 4. 铟分族	354
§ 5. 镧系元素	356

§ 6. 銅系元素.....	361
§ 7. 釷和鈾.....	365
第十六章 周期系第二族	373
§ 1. 鈹鎂和碱土金属.....	373
§ 2. 鋅分族.....	379
第十七章 周期系第一族	385
§ 1. 碱金属元素.....	385
§ 2. 銅分族元素.....	394
第十八章 周期系第八族	401
§ 1. 鉄系元素.....	401
§ 2. 鉑系元素.....	411
第十九章 元素的周期性	418
§ 1. 元素.....	418
§ 2. 金属.....	434
第二十章 原子核.....	442
§ 1. 天然放射系.....	442
§ 2. 同位素.....	447
§ 3. 原子核的組成.....	454
§ 4. 人工核反应和人工放射性.....	457
§ 5. 原子核能.....	461

附录

第十二章 周期系第六族

第六族的典型元素是氧、硫，下面有两个分族——硒分族 Se、Te、Po 和鉻分族 Cr、Mo、W。氧、硫和硒分族的原子以外层含有 6 个电子为特征，而鉻分族原子的外层只有 1 个或 2 个电子。

氧、硫和硒分族的原子外层结构决定了它们特有的非金属性，它们共同地能形成 -2 价的化合物。但这些元素各和同周期的卤素相比，应该非金属性减弱。在另一方面，硫和硒分族应能呈显最高正价—— $+6$ 价，并且应该各比同周期的卤素容易形成正价化合物。

鉻分族的原子结构决定了它们的显著金属性，并且它们的最高正价也应该是 6。

氧、硫和硒分族的通性 氧、硫和硒分族被列为第六族的主族，因为它们原子的外层都各有 6 个电子。这族元素和非金属的化合物一般是共价化合物，而与活泼金属的化合物则为离子型化合物。它们的一般性质列在表 32 中。

VI	
8	氧
O	16.0000
16	硫
S	32.066

VIa	
24	鉻
Cr	52.01
42	鉬
Mo	95.95
74	錳
W	183.86

VIb	
84	硒
Se	78.96
52	碲
Te	127.61
84	鉍
Po	210

§ 1. 硫

*在自然界中的分布和我国的资源 在很古的时代我国的炼丹术家

表 32. 氧、硫和碲分族的通性

性 质	氧	硫	硒	碲
符 号.....	O	S	Se	Te
原子序数.....	8	16	34	52
原子量.....	16.0000	32.066	78.96	127.61
原子结构.....	2, 6	2, 8, 6	2, 8, 18, 6	2, 8, 18, 18, 6
价的表现.....	-2, 0	-2, 0, +2, +4, +6,	-2, 0, +2, +4, +6	-2, 0, +2, +4, +6
原子共价半径, Å.....	0.74	1.04	1.17	1.37
电离势, 电子伏特.....	13.614	10.357	9.750	9.01
电子亲合势, 电子伏特(2电子).....	-7.28	-8.44	-4.21	—
X ⁻² 离子半径, Å.....	1.40	1.84	1.98	2.21
X ⁺⁶ 离子半径, Å.....	0.09	0.29	0.42	0.56
电极电位, 伏特 X ⁻² = X + 2e.....	0.401(O ₂)	-0.51	-0.78	-0.92
H ₂ XO ₄ 的酸性.....				→ 减弱
非金属性.....				→ 减弱

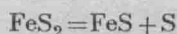
就对硫有了認識，并很早就掌握了它和金属互相化合的知識和技术。到了唐代由于在金丹炼制工作中发现了火药，硫的大規模应用得到了发展。

硫在地壳中的原子百分含量是0.03%，算是一个分布很广的元素。它在自然界常以两种形态出现——自由的硫和化合态的硫。天然的硫化合物包括金属的硫化物和硫酸盐两大类。最重要的硫化物矿是黄铁矿 FeS_2 ，其次是有色金属 (Cu、Pb、Zn 等) 的硫化物矿。黄铁矿之所以重要是因为它是制造硫酸的主要原料。在天然的硫酸盐中以石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为最丰富。

我国的鉛鋅矿非常丰富，利用冶炼这些有色金属时产生的烟道气 (二氧化硫)，对于化学工业來說有很重大的經濟意义。

我国的石膏产区也遍布全国，特别是甘肃、青海、新疆各省儲量最丰富。我国所产的石膏除自用外还有一部分出口外銷。将来在化学工业中充分利用石膏中的硫或硫酸根，有着非常可觀的远景。

自由元素硫的制备、性质和用途 自由的硫是从它的天然矿床或化合物中制得的。把含有天然硫的矿石隔絕空气加热，可以使硫熔化而和沙石等杂质分开。将黄铁矿放在粘土制的瓦罐里加热，也可以分出硫来：



生产中总是把熔化的硫鑄成块状出售。为了得到較純淨的硫，往往把粗硫再进行蒸餾，蒸气冷却成硫粉 (硫华)，或是再熔化成棒状硫。

純粹的硫是黄色的晶状固体，比水約重两倍，它的熔点是 119° ，沸点 444.6° 。硫的导热性和导电性都很差，也不溶于水。硫能溶于二硫

化碳 CS_2 中, 从 CS_2 中再結晶可以得到化学純的硫。

硫有几种同素异形体, 最熟知的是比重为 2.06 和熔点 112.8° 的菱

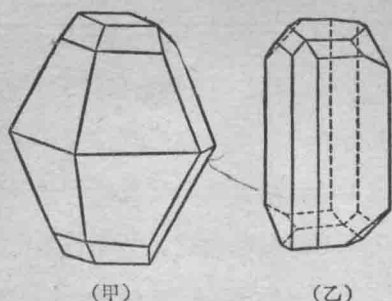
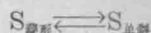


图 52. 两种晶形硫。

形硫(图 52, 甲), 与比重为 1.96 和熔点 119° 的单斜硫(图 52, 乙)。加热到 95.6° 时菱形硫不經熔化就轉变为单斜硫, 假若再把它冷却, 可以見到相反的过程, 因此 95.6° 这个温度称做下列平衡的轉变点:



在溶液中硫的分子量相当于 S_8 。

硫在熔化时体积会增大(約增大 15%)。初熔化的硫是一种黄色易流动的液体, 温度高于 160° 时, 变为棕色。到 190° 时变为深棕色的流动性很小的粘性物, 高于 190° 时, 粘度开始降低, 并且在接近 400° 时, 熔化的硫虽然仍呈棕色, 但又变为易流动的液体了。

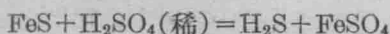
加热时的这种性质的变化, 是由于硫的内部结构引起的。在通常情况下, 硫具有由 8 个原子結成的环状结构, 熔化时容易流动。高于 160° 时, S_8 环破裂变成开鏈状的分子, 因而不容易流动而粘度增高, 顏色也发生了变化。进一步加热到 190° 以上时, 就将鏈状结构断裂成較短鏈的分子(S_6 和 S_3 等), 因此粘度又重新降低了。

把加热到 230° 以上的熔化硫傾在冷水里, 就得到“彈性硫”, 因为其中含有很多糾纏在一起的长鏈形硫分子, 所以显有彈性。和晶状硫不同, 彈性硫只能部分地溶在二硫化碳中。彈性硫經放置后, 能逐漸地轉变成晶状硫。

世界上每年消耗大量的硫, 其中大部用于制造硫酸、橡胶、紙張、火柴、焰火、硫代硫酸鈉、亚硫酸鈉等产品。一部分硫用于消灭农业害虫、漂染工业和医药中。

硫在化学性质上是很活泼的元素。在冷时能和氟直接化合，加热时则能和氯、溴、氧、氢以及除了金、铂之外的所有金属化合。硫和金属的化合物称为硫化物，在其中硫显 -2 价。

硫化氢和硫化物 硫蒸气能和氢直接化合形成硫化氢 H_2S ，但在实验室中 H_2S 是由金属硫化物与酸作用来制备的（利用基普气体发生器）：



硫化氢是一个有毒的气体，使用这个气体时必须要在通风橱中进行操作。空气中如果含有 0.1% 的 H_2S 就会迅速引起头痛晕眩等病。吸入大量较多的 H_2S 会造成昏迷甚至死亡。经常与 H_2S 接触能引起慢性中毒，引起感觉的变坏、消瘦、头疼等。工业上空气中 H_2S 含量不得超过 0.01 毫克/升。

硫化氢在水中的溶解度很小，在通常情况下每一体积水中能溶解 4.7 体积的 H_2S ，浓度相当于 0.1 M。这个溶液叫做硫化氢水。显微酸性，在溶液中有如下的电离作用：



从上述关系可以得出：

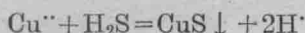
$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_1 \times K_2 = 6.84 \times 10^{-23}$$

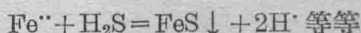
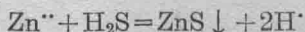
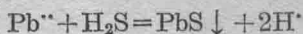
因为 $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$ ，代入上式可以得到

$$[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 6.84 \times 10^{-23} \times 0.1 = 6.84 \times 10^{-24}$$

这个式子表示，溶液中硫离子浓度的大小，很大程度决定于溶液的酸碱性。在酸性溶液中 H_2S 只能供给很少的硫离子，而在碱性溶液中（存在为硫化物），硫离子浓度可以很大。

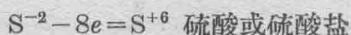
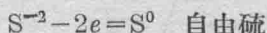
许多金属离子能和硫化氢作用生成溶解度很小的硫化物沉淀：





这些金属硫化物各有不同的溶解度(因之有不同的溶度积)。在溶液中控制了酸碱度,就能使某些金属硫化物在酸性溶液中受硫化氢作用而生成硫化物沉淀(那些硫化物溶度积小的,如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的硫化物),和使另一些金属离子在碱性溶液中成硫化物沉淀(那些硫化物溶度积大的,如 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的硫化物)。这是在分析化学中用硫化氢来分离阳离子的基础。

硫化氢具有还原性,因为 S^{2-} 可以被氧化成自由硫或高价化合物:



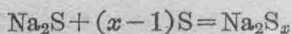
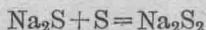
例如: 1) 与弱氧化剂作用: $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = 2\text{HI} + \text{S}$;

2) 燃烧反应: $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$;

3) 与强氧化剂作用: $\text{H}_2\text{S} + 4\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HBr}$ 。

将 H_2S 通入到碱溶液中可以生成可溶性的酸式硫化物(或硫氢化物): $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{O} + \text{NaHS}$ 。加入过量的碱时酸式硫化物转化为硫化物: $\text{NaHS} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ 。

一切可溶性硫化物和酸式硫化物都水解而呈碱性反应。可溶性的硫化物(Na_2S 、 K_2S 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$)能够溶解硫而生成多硫化物

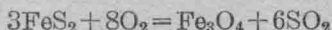


多硫离子是一种氧化剂,因为 S_2^{2-} 离子象过氧离子一样,能够获得 2 个电子而变为二个 S^{2-} 离子。

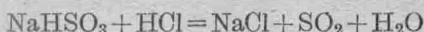
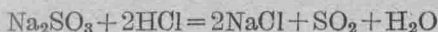
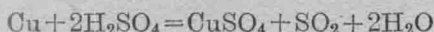
硫的含氧化合物 硫的外层上 6 个电子也能在化合时偏移向负电性较强的元素而形成 +2, +4 和 +6 等价的化合物,其中以 +4 和 +6

价化合物有实际的重要性。

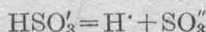
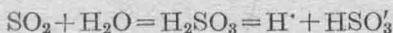
二氧化硫 硫在空气中燃烧即生成二氧化硫 SO_2 ，工业上常常燃烧金属硫化物来制备 SO_2 ：



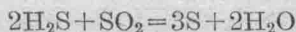
在实验室中则常使用装在钢筒中的液化二氧化硫，或用铜和浓硫酸的作用，或用亚硫酸盐与盐酸的双分解反应来制备 SO_2 ：



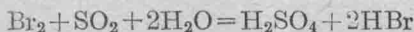
二氧化硫在常压下在 -10° 时就能液化，易溶于水，在普通情况下每 1 升水能溶解 40 升的 SO_2 ，相当于重量 10% 的溶液。在溶液中 SO_2 与水有如下式的作用，生成亚硫酸：



亚硫酸具有酸性，仅存在于溶液中。由于它是一个二元酸，可以生成两类盐，即正盐 M_2SO_3 和酸式盐 MHSO_3 (M 代表 1 价金属)，其中酸式盐较为常见。将 SO_2 通于碱溶液中就能得到这些盐。+4 价的硫因为是中间价，所以既可以做氧化剂，又可以做还原剂，但 SO_2 的还原性强于它的氧化性。例如：



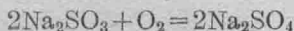
氧化剂



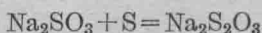
还原剂

亚硫酸和亚硫酸盐都是很强的还原剂，遇到氧化剂如 KMnO_4 ， Br_2 ， I_2 能很快地被氧化成硫酸盐。亚硫酸能和许多有机物，特别是染料化合，生成无色的实物，因此它是一个漂白剂。亚硫酸也有消毒杀菌的作用。

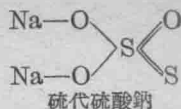
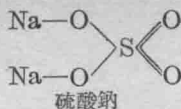
硫代硫酸钠 亚硫酸盐溶液能和氧化合：



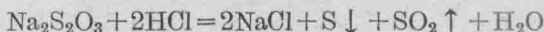
同样, 亚硫酸钠在溶液中在沸腾的温度下也可以和硫化合:



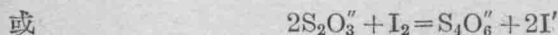
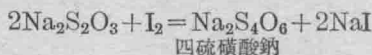
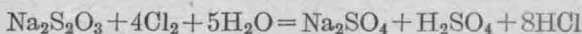
硫酸钠和硫代硫酸钠的结构式如下:



在这个化合物中的 2 个硫原子具有不同的价, 一个是 +6 价的, 一个是 -2 价的。合成硫代硫酸钠的反应是可逆的, 在酸性溶液中它即分解:



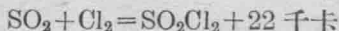
因为在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中含有 S^{-2} , 所以它显有还原性, 是一个常用的还原剂:



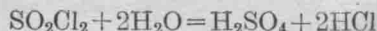
最后一个反应在分析化学中用来测定碘或测定具有氧化性的实物的量, 如果这个氧化剂能定量地从 KI 溶液中将自由碘氧化出来。

硫代硫酸钠俗称海波, 主要应用于照象术中作为定影剂。

二氧化硫酐 在光照或有催化剂时, SO_2 可以和氯直接化合, 生成二氧化硫酐(二氯二氧化硫):



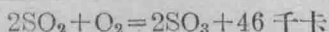
这是一种无色有刺激臭的液体, 在空气中发烟, 与水作用生成硫酸和盐酸



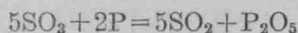
这种和水作用能生成一种酸和卤化氢的实物, 叫做相应酸的酰卤。因此, SO_2Cl_2 是硫酸的酰氯。

三氧化硫与硫酸 硫在空气中燃烧时, 大部分只变成二氧化硫, 仅有不到 4% 变成三氧化硫 SO_3 。 SO_2 和氧的化合反应很难进行, 只有在催化剂的作用下, 反应才能以足够大的速度进行。这个反应是一个放

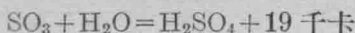
热反应:



SO_3 是一种絲光状的晶状固体, 极易吸收水分, 在空气中强烈地发烟。它是一个强氧化剂, 可以使磷燃着, 将碘化物氧化成碘等:

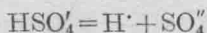
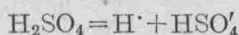


SO_3 溶解在水中时即生成硫酸并放出大量热:



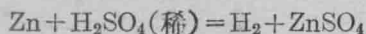
純硫酸是无色的油状液体, 凝固点是 $+10^\circ$ 。商品濃硫酸含純酸 98%, 比重 1.84, 相当于 18 个克分子濃度(或 36N)。这种酸的凝固点是 -20° 。濃硫酸溶在水中时会发生大量热, 若不慎将水傾入酸中, 将因发生剧热而引起爆炸, 因此在稀釋硫酸时, 先要仔細想一下: 只能把酸傾入水中, 不能把水傾入酸中!

硫酸遇水稀釋而放热的現象, 是和硫酸的水合作用有关的。用 H_2SO_4 作为干燥剂和脫水剂就是利用它和水的强烈結合的作用。硫酸的另一特性是它的强酸性。它在 0.1N 溶液中的电离度約为 58%, 它在水溶液中的电离作用分两步进行:

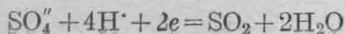


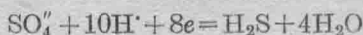
第二步电离作用較弱, 电离常数 $K = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4'']{}}{[\text{HSO}_4']} = 1 \times 10^{-2}$, 仅相当于中强电解质。

濃硫酸的另一特性是 S^{+6} 为一强氧化剂, 这是和稀硫酸不同的, 因为在稀硫酸中由于电离的結果, 氧化剂是 H^+ 离子而不是 S^{+6} , 即



濃硫酸中的 S^{+6} 可依下式而被还原:



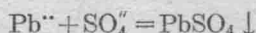
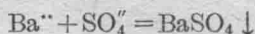


第二式的反应只有在强还原剂(例如金属鋅)的作用下才能进行。

濃硫酸由于其氧化性, 对于动植物組織有破坏作用而显有很强的腐蝕性。在工作中如果不小心將濃硫酸濺到皮肤上或衣服上, 應該立即用大量水冲洗, 然后用稀的氫氧化鈉溶液潤湿濺有硫酸的地方, 最后再用水洗。

在化学工业中硫酸是一个重要的基本原料, 往往用硫酸的年产量来衡量一个国家的化学工业生产能力。其他在石油、冶金等工业中也消耗大量的硫酸。

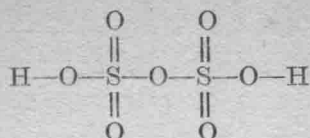
硫酸盐 硫酸是一个强二元酸, 它也能生成两类盐: 正盐和酸式盐(硫酸氫盐)。大多数硫酸盐是无色的, 易于結晶和易溶于水。在普通的金属硫酸盐中, 以 BaSO_4 、 PbSO_4 和 CaSO_4 的溶解度較小, 前两个常用来檢定硫酸盐:



有些含結晶水的盐被称为矾类, 例如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是胆矾, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 是綠矾等。在酸式盐中仅最活潑的一价金属(如 K, Na)能形成稳定的固态盐。

按照硫酸盐的热稳定性來說, 活潑金属的硫酸盐在高温下是稳定的, 例如 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 BaSO_4 等在 1000° 时也不会分解。另一些較不活潑金属的硫酸盐如 CuSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等在加热的情况下就会分解为金属氧化物和 SO_3 。許多硫酸盐有很重要的工业用途, 例如 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 可用作淨水剂、造紙充填剂、媒染剂等, CuSO_4 是消毒杀菌剂和农葯, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用于制造藍黑墨水等等。

发烟硫酸 在硫酸中溶解过多的 SO_3 时, 在空气中会发烟, 称为发烟硫酸, 化学式可以用 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$ 来代表。当 $x=1$ 时, 就形成焦硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, 这是一种无色的結晶状固体, 結構式可以写作:



焦硫酸具有比濃硫酸更强的氧化性,应用于制造染料、炸藥和其他有机磷酸化合物的生产。它和水作用时就变为硫酸。

硫的卤化物 硫和卤素可以直接化合生成許多种化合物,現将这些化合物汇列在表 33 中:

表 33. 硫的卤化物及性質

組 成	SF ₆	S ₂ F ₁₀	SF ₄	SF ₂	S ₂ F ₂	SCl ₄	SCl ₂	S ₂ Cl ₂	S ₂ Br ₂
存在状态·····	气	液	气	气	气	不稳定	液	液	液
顏色·····	无色	无色	无色	无色	无色	淡黄	紅	无色	紅
沸点, °C ·····	+64	+29	-40	—	-30	-15 (分解)	59	138	154 (0.2 毫米)
熔点, °C ·····	-51 (加压)	-92	-124	—	-128	-31	-78	-80	-46

在这些化合物中仅 SF₆ 用于高压变压器油中,它可以增强变压器油的不傳导性,也可以在高压装置里作为优良的絕緣气体。S₂Cl₂ 用于橡胶工业中作为老化剂。S₂Cl₂ 是一种无色有恶嗅的液体,遇水很容易发生水解作用,它的結構是 Cl—S—S—Cl, 其中硫实际上仍是两价的(但按平均价来說是一价的)。

* § 2. 催化·硫酸工业

催化剂的概念,在前面已經简单地介紹过:催化剂是一种参加化学反应的外加物,它能改变化学反应的速度,但自己本身不发生化学变化。在生产上广泛地采用催化剂,是 20 世紀化学工业的特点之一。

所有的催化剂都可以总起来划分成两大类:均相催化剂和多相催化剂。所謂均相催化剂是指該催化剂与反应物是在同一相中的,例如