

高等學校教材

无机化学简明教程

下 册

尹敬执 申泮文编

高 等 教 育 出 版 社

54.4
137
:2

高等学校教材



无机化学简明教程

下册

尹敬执 申泮文编

高等教育出版社

本书根据 1964 年在南京召开的理科化学教材編委会扩大会议所制定的綜合大学化学系无机化学教学大綱(初稿)編写而成。全书共二十一章,暫分上、下二册出版。下册共十一章,均为叙述部分,包括卤族元素、氧族元素、氮族元素、碳族元素、硼族元素、碱金属、碱土金属、铜族元素、锌族元素、过渡元素、鑷系元素和錒系元素。

本书可作为綜合大学及高等师范院校化学系无机化学課程的試用教科书,也可以用作高等学校其他专业无机化学或普通化学課程的教学参考书。

无机化学简明教程

下 册

尹敬执 申泮文編

北京市书刊出版业营业許可証出字第 119 号

高等教育出版社出版(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 K13010·1227 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 6 $\frac{10}{16}$
字数 171,000 印数 6,001—7,000 定价(5) 40.65
1955 年 12 月第 1 版 1966 年 1 月北京第 2 次印刷

206/14

下册目录

第十一章 卤族元素	209
11-1 卤素的单质	210
11-2 卤化氢和卤化物	213
11-3 卤素的含氧酸及盐	217
第十二章 氧族元素	225
12-1 氧	226
12-2 硫	226
12-3 硒和碲	246
第十三章 氮族元素	250
13-1 氮	252
13-2 氨	253
13-3 氮的含氧化合物	258
13-4 磷	266
13-5 砷、锑、铋	273
第十四章 碳族元素	280
14-1 碳	282
14-2 硅	290
14-3 锗、锡、铅	296
第十五章 硼族元素	302
15-1 硼	303
15-2 铝	310
15-3 镓、铟、铊	313
第十六章 碱族元素	315
16-1 碱金属的性质	316
16-2 碱金属的氧化物、过氧化物和超氧化物	317
16-3 碱金属的氢氧化物	318
16-4 碱金属的盐类	323
16-5 锂盐的特殊性	325
第十七章 碱土金属	328
17-1 碱土金属的性质	329
17-2 碱土金属的氧化物和氢氧化物	330
17-3 碱土金属的盐	333
17-4 对角关系	336
第十八章 铜、银、金	339

08362

18-1 单质金属的性质	340
18-2 重要化合物	342
18-3 IB族同IA族元素性质的对比	347
第十九章 锌、镉、汞	349
19-1 单质金属的性质	350
19-2 重要化合物	352
19-3 IIB族元素和IIA族元素性质的对比	357
第二十章 过渡元素	359
20-1 过渡元素的通性	359
20-2 钛和钒	369
20-3 铬、钼、钨	371
20-4 锰	376
20-5 铁、钴、镍	380
20-6 铂系	385
第二十一章 镧系元素和锕系元素	388
21-1 镧系元素	388
21-2 锕系元素	392
附录	396
1. 一些盐溶液的比重	396
2. 一些盐的溶解度	396
3. 硫酸溶液的比重	397
4. 硝酸溶液的比重	397
5. 盐酸溶液的比重	398
6. 氨溶液的比重	398
7. 苛性钾和苛性钠溶液在15°C时的比重	398
8. 17.5°C时比重和波美度对照表(适用于比水重的液体)	399
9. 17.5°C时比重和波美度对照表(适用于比水轻的液体)	399
10. 凝固点降低常数	399
11. 沸点升高常数	399
12. 弱酸的电离常数	400
13. 弱碱的电离常数	401
14. 难溶化合物的溶度积	401
15. 络离子的不稳定常数	402
16. 化学元素的相对丰度	403
17. 标准电极电位(25°C)	404
18. 四位对数表	415

第十一章 卤族元素

第 VII A 族元素氟、氯、溴、碘和砹通称为卤族元素。在表 11-1 中汇列了卤族元素原子的一些基本性质。卤素(氟例外)原子的第一电离势和电子亲合势,随原子半径的增大而有规律地下降。卤素原子的电负性比同周期的其他元素原子为高,变化趋势同电离势的变化是一致的。

表 11-1 卤族元素原子的性质

性 质	氟	氯	溴	碘
化学符号	F	Cl	Br	I
原子序数	9	17	35	53
原子量	18.998	35.453	79.909	126.904
外层电子结构	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
氧化数	-1, 0	-1, 0, +1, +3, +4, +5, +7	-1, 0, +1, +3, +5	-1, 0, +1, +3, +5, +7
第一电离势, <i>ev</i>	17.34	12.95	11.80	10.6
电子亲合势, <i>ev</i>	3.47	3.74	3.65	3.30
电负性	4.0	3.0	2.8	2.5
原子半径, Å	0.72	0.99	1.14	1.33
X ⁻ 离子半径, Å	1.36	1.81	1.95	2.16

卤素原子的外层电子结构为 $ns^2 np^5$, 比惰气的电子结构只少一个 p 电子。它们极易加合一个电子而形成卤离子 X^- 。只有碘能形成稳定的简单正离子 I^+ , 并已为实验所证明。

另一方面, 两个卤素原子可以各自提供一个成单的 p 电子而形成共价的非极分子: $\ddot{X}:\ddot{X}:$; 或者一个卤素原子同一个电负性较低的氢原子形成共价的极性分子 $H:\ddot{X}:$, 在这类化合物中, 卤素原

子的氧化数是-1。

卤素原子的次外层电子结构是不同的, 氟的次外层是 2-电子结构, 氯的次外层是 8-电子结构, 而溴和碘的次外层则为 18-电子结构。由于氟原子的半径特别小, 电负性最高, 故氟根本不能形成显示正氧化态的化合物, 而氯、溴和碘则能同电负性较高的氧原子形成氧化数为正值的含氧酸。

11-1 卤素的单质

卤素单质的性质 现将卤素单质的性质列在表 11-2 中。卤

表 11-2 单质卤素的性质

性 质	氟	氯	溴	碘
常态下的聚集态	气	气	液	固
常态下的颜色	无色	黄绿	红棕	黑紫
熔点, °C	-218	-101	-6	131
沸点, °C	-187	-34	59	184
离解能, 千卡/克分子	37.7	56.9	45.2	35.4
20°C 时在水中的溶解度, 克分子/升	—	0.090(气)	0.210(液)	0.00133(固)

素分子 X_2 是由双原子组成的, 它们的相对大小表示在图 11-1 中。

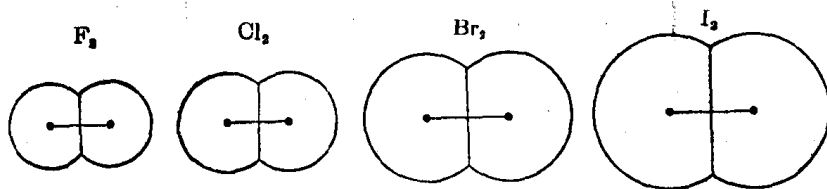


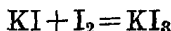
图 11-1. 卤分子的相对大小。

卤素单质分子之间的色散力随着分子量的增大而增加, 因此卤素单质的熔点和沸点依次增高; 在常态下, 氟和氯是气体, 溴是液体而碘是固体。氯在常温下加压便成黄色液体, 常在 6 个大气压下

将氯装入钢瓶中运输和使用。固态碘在熔化前已具有相当大的蒸气压,故加热可以升华。

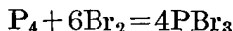
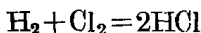
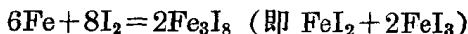
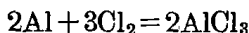
气态的卤素都有刺激嗅,强烈刺激气管粘膜。吸入较多的蒸气会发生严重中毒,甚至造成死亡。实验最好在有效的通风橱中进行。此外,液溴和它的蒸气沾着皮肤时会造成难以痊愈的灼伤,所以使用时应特别小心。

除氟同水激烈作用外,氯和溴都相当易溶于水,而碘则微溶于水。碘能大量地溶解在含 KI 的水溶液中,因为在水溶液中形成了多碘化物:



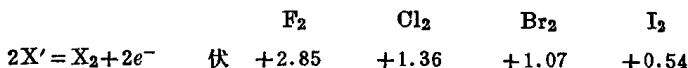
因此,在实验室中常常利用这个作用来制备碘的水溶液。氯和溴的水溶液叫做氯水和溴水。在某些有机溶剂中,溴和碘很易溶并呈显鲜明的颜色,例如碘能溶于四氯化碳(或二硫化碳),溶液呈紫色;溴溶于四氯化碳(或二硫化碳)时溶液显深红色。

卤素在一定温度下可以同一些金属和非金属直接发生作用,例如:



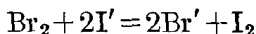
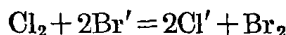
在上面所列举的反应中,干态卤素都显示氧化性。工业上和实验室里常利用这种直接作用来制备卤化物。

从卤素的标准电极电位来看:



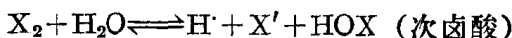
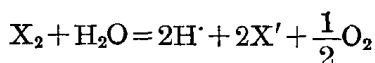
卤素在水溶液中的氧化性依 $\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$ 的顺序而减弱。另一方面,卤素离子 X' 的还原性则依同一顺序而增强。所以较轻的卤

素原子可作氧化剂, 而较重的卤素离子可作还原剂。因而一个较轻的卤素单质常能在溶液中同一个较重的卤素阴离子 X' 发生置换反应:



溴和碘的提取方法就是以这种置换作用为其基础的。

此外, 卤素的氧化性还表现在它们同水的作用上。卤素同水按下列两种方式进行反应:



氟只能发生第一种反应。在常况下, 氟同水的反应激烈, 发生燃烧, 不仅放出氧, 而且同时还生成一些 O_3 、 H_2O_2 、 OF_2 等。氯只在日光下才同水作用, 缓慢地放出氧。溴和碘基本上不能发生这种反应。第二种反应常叫做水解作用, 其实叫做歧化反应比较恰当, 因为在这种反应中, 一个卤原子的氧化数增高 ($0 \rightarrow +1$), 而另一个卤原子的氧化数降低 ($0 \rightarrow -1$)。氟根本不能发生这种歧化作用。氯、溴和碘虽然能发生这种反应, 但反应都是可逆的。在 25°C 时的平衡常数分别为:

	Cl_2	Br_2	I_2
$K = \frac{[\text{H}'][\text{X}'][\text{OX}']}{[\text{X}_2]}$	4.8×10^{-4}	7.2×10^{-9}	2.0×10^{-13}

随着分子量的增高, 反应进行的完全程度剧烈地降低。氯在水中的歧化作用是次氯酸盐和氯酸盐的制备方法的基础(见 11-3 节)。

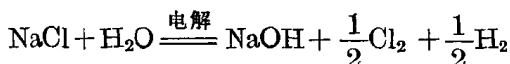
卤素单质的制备原理 卤素单质的制备方法是以卤离子还原性的强弱为根据的。总的原则是用电解方法或氧化剂将卤离子氧化为卤素。

氟具有最强的氧化性, 遇水立即发生剧烈作用, 因此没有任何

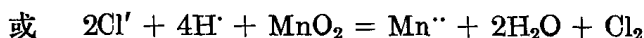
一种强氧化剂能将 F' 从水溶液中氧化成单质氟。单质氟的唯一的制备方法是电解熔融的氟化物。通常是在 $250-270^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 在钢制的电解槽中, 以石墨为阳极, 以容器为阴极, 电解熔化的 KHF_2 :



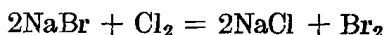
在工业上氯是用电解饱和食盐水的方法来制备的:



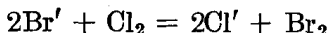
在实验室里制备少量氯气时, 常常是在酸性溶液中用强氧化剂如 MnO_2 将 Cl' 氧化:



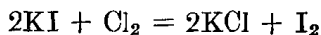
在工业上用氯气通入晒盐剩下的卤水中而制得单质溴:



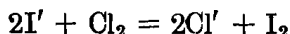
或



使氯气和海藻灰的浸液(含碘化钾)作用可制得单质碘:



或



11-2 卤化氢和卤化物

卤化氢的性质 现在将卤化氢的一些重要性质列于表 11-3 中。

氢原子与卤素原子以共价结合而成 $\text{H}:\ddot{\text{X}}:$ 双原子分子。它们的相对大小表示在图 11-2 中。随着卤素的电负性依 $\text{F}-\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ 顺序的降低, $\text{H}:\ddot{\text{X}}:$ 分子的极性也依同一顺序逐渐减弱。由于分子间的引力较弱, 故卤化氢的熔点、沸点均较低。在常况下, 它们

表 11-3 卤化氢的性质

性 质	HF	HCl	HBr	HI
气体分子的偶极矩 $\times 10^{-18}$, e. s. u	1.91	1.04	0.79	0.38
熔点, $^{\circ}\text{C}$	-83.1	-114.8	-86.9	-50.7
沸点, $^{\circ}\text{C}$	19.54	-84.9	-66.8	-35.4
生成热, 千卡/克分子	64.4	21.9	7.3	-6.2
在 1 大气压下和 20°C 时的溶解度, %	35.3	42	49	57
18°C 时 0.1M 溶液的表现电离度, %	10	92.6	93.5	95.0

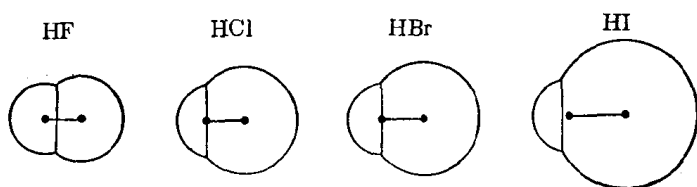
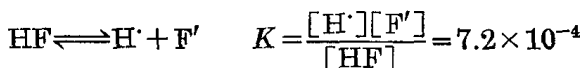


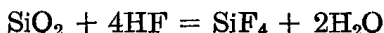
图 11-2. 卤化氢分子的相对大小。

都是无色气体。在氟化氢分子之间存在着较强的氢键而使分子发生缔合作用, 因此氟化氢的熔点和沸点比氯化氢为高。

卤化氢在水中的溶解度很高, 这种水溶液称为氢卤酸。氢卤酸除氢氟酸外都是强酸, 它们的 0.1M 溶液的表现电离度达 90% 以上。稀氢氟酸是个弱酸, 这是由于 $\text{H}-\text{F}$ 键能最强以及氟的电子亲合势较低, 所以在水的作用下, 只有部分 HF 分子离子化:



氢氟酸可以溶解为许多其他酸所不能溶解的二氧化硅和复杂的硅酸盐矿石:



因此它能腐蚀玻璃, 需保存在塑料或铅制的瓶中。如果不慎在皮肤, 特别是指甲上滴上氢氟酸, 会造成痛苦难愈的灼伤, 故操作时最好带橡皮手套。

常用的浓盐酸的重量百分浓度为 37%，比重为 1.19，当量浓度近于 12N。在蒸发较浓的盐酸时，首先有 HCl 气体挥发出来，水分则挥发较少。当溶液浓度达到 20.24% 时（在一大气压下），蒸馏出来的水分和 HCl 气体固定地维持着这个浓度比例，而使溶液的组成不变。如果将稀盐酸蒸馏，挥发出来的水分则比 HCl 气体多，当溶液浓缩到 20.24% 时，溶液的组成同样维持不变。这时混合物的沸点恒定为 110°C ，只要外界大气压不变，这个混合物的组成和沸点都不会改变，这种混合物称为恒沸液。其他氢卤酸也具有这种性质。

HF 的生成热最大，也最稳定；而 HI 的生成热不但小，且为负值，表明它有很大的相对不稳定性。故卤化氢的热稳定性是随着分子量的增加而降低的。

卤化氢的还原性依 $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ 的顺序而增高。例如，HF 不能被 MnO_2 氧化；而其余的卤化氢都可以被 MnO_2 氧化。HCl 不能被浓 H_2SO_4 氧化，而 HBr 和 HI 能被浓 H_2SO_4 氧化而生成溴和碘。在空气中只有 HI 容易被氧所氧化。故氢碘酸广泛用于有机化合物的还原上。

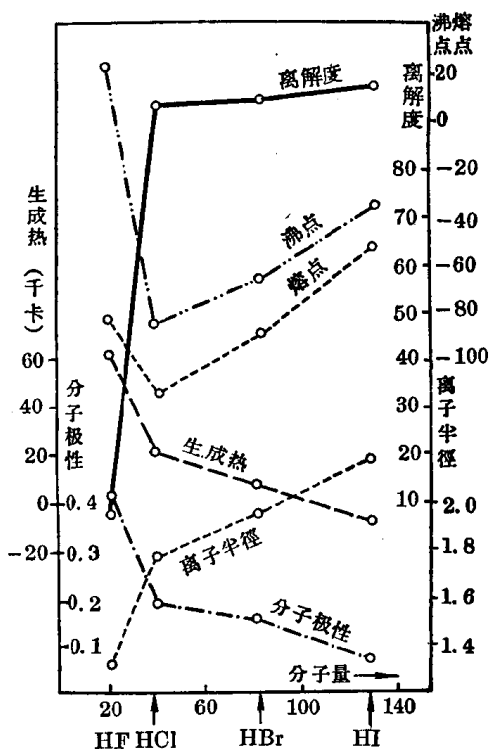


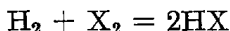
图 11-3. 卤化氢的性质。

将表 11-3 内的数据和卤化氢的分子量对照起来画成图形(图

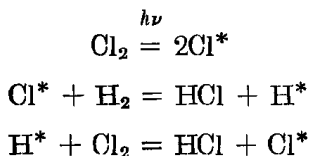
11-3), 可以更清楚地显示出卤化氢的性质一般都依 $\text{HI} - \text{HBr} - \text{HCl}$ 的顺序作有规律的变化。但由 HCl 过渡到 HF 就发生突变。氟化氢的这种独特性质是同氟原子特别小以及它的电负性特别高有着密切联系的。

卤化氢的制备 卤化氢可以用如下的几种方法制备。

1. 元素的直接化合 卤素可以直接同氢作用:

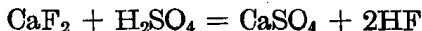


但反应速度由 F_2 到 I_2 急剧下降。 F_2 即使在黑暗的情况下遇氢也发生爆炸, 而 I_2 却必须有催化剂才能同 H_2 作用, 且在一般条件下反应不完全。氯和氢在黑暗处不发生反应, 但在日光下或 250°C 时, 发生速度很快的爆炸反应, 并放出大量热:

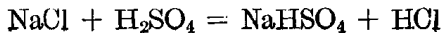


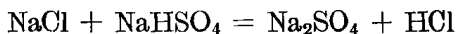
先是氯分子吸收光子而成活化的氯原子 Cl^* , 这个氯原子同氢分子起反应而得到氯化氢, 同时产生一个活化的氢原子 H^* ; 这个氢原子又同氯分子起反应而得氯化氢, 同时又得到一个活化的氯原子 Cl^* , 如此反复循环, 它们很快地引起一连串的反应(称为链式反应), 直到氯同氢全部反应而变成氯化氢为止。氯同氢的直接化合是工业上制备盐酸的主要方法。实际操作是使氢气流在氯内进行平静的燃烧, 生成氯化氢, 然后用水吸收即成盐酸。

2. 用硫酸作用于卤化物 这是直接制备 HF 的唯一方法:



在实验室中制备少量的纯 HCl 时, 也常用这种方法。硫酸同氯化钠的反应可以分两步进行:

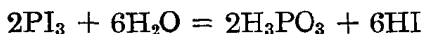
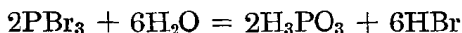




第一步反应在室温下很容易进行,但第二步反应需要在 500°C 的高温才能进行,故在实验室中制备 HCl 时仅利用第一步反应。

很明显,我们不能利用浓硫酸同溴化物或碘化物的作用来制备 HBr 或 HI ,因为它们都能被浓硫酸所氧化而生成溴或碘。

3. 卤化物的水解 卤化磷水解可以得到卤化氢,例如:



这个方法适宜于在实验室里制备 HBr 或 HI 。实际操作是把溴慢慢地滴加到赤磷与水的混合物上,或将水慢慢地滴加到赤磷与碘片的混合物上,便会连续地产生溴化氢或碘化氢,再将产生的气体吸收在水中即得相应的氢卤酸。

卤化物 所有金属和非金属都能形成卤化物。由于氟有最强的氧化性,元素在形成的氟化物中常表现出最高氧化态,如 AgF_2 、 SnF_4 和 OsF_8 等。另一方面, I^- 离子的还原性最强,所以元素在形成碘化物时往往显示低氧化态,如 AgI 、 SnI_2 和 OsI_4 等。非金属和高氧化态金属的卤化物一般多是共价型的化合物,它们具有低熔点和较大的挥发性,如 CCl_4 、 PCl_3 、 AlCl_3 、 FeCl_3 等;低氧化态金属的卤化物一般多为具有高熔点的离子型晶体,如 NaCl 、 CaCl_2 等。

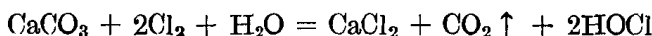
在氟化物中,除了氧化数为 +1 的金属盐 NaF 、 KF 、 RbF 、 CsF 、 NH_4F 、 AgF 易溶于水外,其他金属的氟化物一般都是难溶的。

11-3 卤素的含氧酸及盐

次氯酸及其盐 前面已经介绍过氯能同水发生可逆的歧化反应:

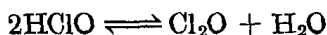


由于这个反应平衡常数不大(4.8×10^{-4}), 在一般情况下, 反应达到平衡时, 氯的饱和溶液(浓度为 0.091 克分子/升)中只约有 $\frac{1}{3}$ 溶解的氯同水发生了作用, 而氯在水中的溶解度又很小, 所以用此法所得的次氯酸在水溶液中的浓度很低(约为 0.030 克分子/升)。从上述反应可知, 在溶液中有两种酸共存。一种是盐酸, 它是一个很强的酸; 另一种是次氯酸, 它是一个较弱的酸, 电离常数为 2×10^{-3} 。向这个混合溶液中加入难溶的 CaCO_3 固体(悬浮在溶液中), 虽然 HOCl 的酸性强于碳酸, 但溶液中由 HCl 供给的 H^+ 离子在浓度上占优势, 并因同离子效应抑制了 HOCl 的电离作用, 因而由 CaCO_3 供给的低浓度 CO_3^{2-} 离子迅速地将 HCl 中和, 从而破坏了上述平衡。继续通入氯气时反应向右进行, 便可得到浓度较高的次氯酸溶液, 反应式如下:



将反应混合物(CaCl_2 和 HOCl)减压蒸馏, 所得馏出物就是浓度低于 5% 的次氯酸。

次氯酸不但具有挥发性而且极不稳定, 在减压蒸馏时, 由于次氯酸溶液浓度的增加, 发生了下列的分解反应:



因而不能制得浓的次氯酸溶液。

次氯酸的标准电极电位为:

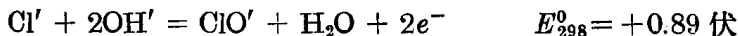


由此可知次氯酸是一个强氧化剂, 常用作漂白剂。

如果在氯水中加入一种强碱, 则溶液中的 HOCl 同 HCl 一起被碱中和而形成次氯酸盐。工业上常用廉价的石灰乳同氯作用, 并将温度控制在 25°C 左右而制得次氯酸钙:

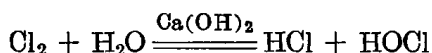


由于次氯酸钙的溶解度比氯化钙小得多, 故从溶液中成为微细的白色晶体析出。过滤即得 $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。在 60°C 干燥, 它脱水而成无水盐。次氯酸钙比次氯酸具有较高的稳定性, 在 100°C 下可保持几小时而无强烈的分解。它是一个很好的漂白剂, 称为漂粉精。次氯酸钙的标准电极电位为:

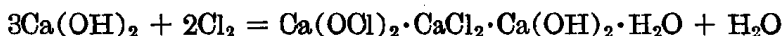


由此可知次氯酸钙的氧化性没有次氯酸那样强, 因此次氯酸钙常在酸性介质中用作漂白剂。

在含有 1% 以下水分的消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中通入氯气, 虽然下列歧化反应:



仍然能向右进行, 但由于原料所含水分较少, 不能使所有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 转化为 CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 。在这种情况下, 反应产物不是 CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 的混合物而是一种含有次氯酸钙的复盐, 其反应如下:



这种复盐就是我们通常所称的漂白粉, 其中对漂白为有效的组分是 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 。

氯酸和氯酸盐 次氯酸盐在溶液中也可以发生歧化反应:



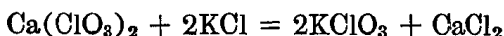
在这个反应中, 氧化态为 +1 的氯一部分变成氧化态为 -1 的氯, 另一部分变成氧化态为 +5 的氯 (氯酸盐)。反应的平衡常数是 10^{27} , 即极有利于反应向右进行。不过这个歧化反应在室温下进行的很慢, 只有在热溶液中 (约 75°C) 反应的速度才变得足够快, 使反应基本上进行到底。溶液中得到的盐除了氯化物外便是氯酸盐。

氯酸钠 NaClO_3 是一种易溶于水但容易潮解的盐。氯酸钾在常温下在水中的溶解度较小, 而且没有吸水性, 可以制成无水的干燥产品, 它在工业上有很广的用途, 因而是一种重要的氯酸盐。在工业上有几种制备氯酸钾的方法, 其中“氯酸钙法”虽然方法较老, 但目前采用仍较普遍。

在保持 70°C 的恒温下, 将过量的氯气通入石灰乳中, 直到溶液显酸性, 便有如下的反应发生:

$$6\text{Cl}_2 + 6\text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{70^\circ\text{C}} \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 5\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 194.5 \text{ 千卡}$$

反应产物氯酸钙和氯化钙都是易溶的。在这个浓溶液中加入足量的 KCl 使它同 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ 进行互换:



由于氯酸钾在低温下的溶解度很小, 当溶液的温度冷却至 $15-20^\circ\text{C}$ 时, KClO_3 便从溶液中结晶析出。

将过量氯气直接通入热的氢氧化钾溶液中, 也能够直接得到氯酸钾, 反应如下:



从反应式可以看出, 在反应过程中只有 $\frac{1}{6}$ 的 KOH 变为 KClO_3 , 而 $\frac{5}{6}$ 的 KOH 却变为 KCl 。从经济观点来看, 使用昂贵的 KOH 是不合算的, 因此在工业上都不采用这个方法, 它只适用于实验室的小量制备工作。

干态的氯酸钾是一个强氧化剂, 它和易燃物(碳、硫、磷、有机物)混合后如受到撞击即猛烈爆炸。 KClO_3 在工业上有很重要的用途, 例如制造火柴、卷烟纸、火药、信号弹等。在这些用途中都利用了 KClO_3 的强氧化性和助燃性。

从下面的电极电位