

高等学校教材

无机化学

下 册
(第二版)

北京师范大学 华中师范大学 编
南京师范大学无机化学教研室

A decorative graphic on the left side of the cover, consisting of a grid of colored dots. The dots are arranged in a roughly rectangular shape, with colors including dark grey, orange, and red. The dots are of varying sizes and are scattered across the left half of the cover.

高等教育出版社

14.9
171.3(2)
=2

高等学校教材

无机化学

下册

(第二版)

北京师范大学 华中师范大学 南京师范大学
无机化学教研室 编

高等教育出版社

高等学校教材
无机化学
下 册

(第 二 版)

北京师范大学 华中师范大学 南京师范大学
无机化学教研室 编

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京新华印刷厂印装

*

开本880×1230 1/32 印张13.625 字数 377 000

1981年12月第1版

1986年10月第2版 1987年5月第3次印刷

印数 61 871—67 380

书号 13010·01271 定价 2.80 元

目 录

第十三章 氮族元素	495
第一节 通性	495
第二节 氮和氮的化合物	496
2-1 氮	496
2-2 氮的氢化物	498
2-3 氮的含氧化合物	503
第三节 磷及其化合物	511
3-1 单质磷	511
3-2 磷的氢化物、卤化物和磷氮化合物	514
3-3 磷的含氧化合物	518
第四节 砷、锑、铋	525
4-1 单质	525
4-2 砷、锑、铋的氢化物	526
4-3 砷、锑、铋的氧化物及其水合物	527
4-4 砷、锑、铋的硫化物和硫代酸盐	530
第五节 惰性电子对效应	532
(附)氮族元素电势图	534
习题	535
第十四章 碳 硅 硼	538
第一节 引言	538
1-1 自然存在和丰度	538
1-2 元素的基本性质	538
1-3 电子层结构和成键特征	538
第二节 碳	540
2-1 金刚石和石墨	541
*2-2 无定形炭和碳的化学性质	543

带 * 星的系小字教材,供阅读。

2-3 碳的化合物	544
第三节 硅	552
3-1 单质硅的性质、用途和制备	553
3-2 硅烷	556
3-3 硅的卤化物和氟硅酸盐	557
3-4 硅的含氧化合物	558
第四节 硼	564
4-1 概述	564
4-2 单质硼的结构和性质	566
4-3 硼烷、乙硼烷的分子结构	568
4-4 硼氢配合物	572
4-5 卤化物和氟硼酸	572
4-6 硼酸和硼酸盐	573
第五节 碳化物 硅化物 硼化物	577
5-1 离子型化合物	577
5-2 金属型化合物	578
5-3 共价型化合物	579
习题	580
第十五章 非金属元素小结	583
*第一节 非金属单质的结构和性质	584
第二节 分子型氢化物	586
2-1 热稳定性	587
2-2 还原性	588
2-3 水溶液的酸碱性和无氧酸的强度	591
第三节 含氧酸	593
3-1 各族元素最高氧化态的氢氧化物的酸碱性	593
3-2 含氧酸及其酸根——含氧阴离子的结构	595
3-3 含氧酸的强度	596
第四节 非金属含氧酸盐的某些性质	600
4-1 溶解性	600
4-2 水解性	604

4-3 热稳定性	606
4-4 含氧酸及其盐的氧化还原性	607
第五节 <i>p</i> 区元素在周期性变化上的某些特殊性	609
5-1 第 2 周期非金属元素的特殊性	609
*5-2 第 4 周期元素的不规则性	612
习题	613
第十六章 金属通论	616
第一节 概述	616
第二节 金属的物理性质	619
第三节 金属的化学性质	623
第四节 金属的提炼	626
4-1 金属的提炼	626
4-2 金属还原过程的热力学	630
4-3 金属的精炼	632
*第五节 合金	634
*5-1 低共熔混合物	635
*5-2 金属固溶体	635
*5-3 金属化合物	636
习题	637
第十七章 碱金属 碱土金属	640
第一节 碱金属和碱土金属的通性	640
第二节 碱金属和碱土金属的单质	643
2-1 存在和制备	643
2-2 单质的物理性质	646
2-3 单质的化学性质	647
*2-4 碱金属负离子	649
第三节 碱金属和碱土金属的氧化物	650
3-1 普通氧化物	650
3-2 过氧化物	651
3-3 超氧化物	653

第四节	碱金属和碱土金属的氢氧化物	654
第五节	碱金属和碱土金属的氢化物	657
第六节	碱金属和碱土金属的盐类	658
第七节	对角线规则	661
习题		662
第十八章	铝族 锆分族	666
第一节	元素的自然存在和基本性质	666
第二节	铝族元素	668
2-1	概述	668
2-2	氧化铝和氢氧化铝	671
2-3	铝盐和铝酸盐	673
*2-4	金属铝的冶炼	674
2-5	铝的卤化物和硫酸盐	675
2-6	铝和铍的相似性	678
第三节	锆分族	678
3-1	锆、锡、铅的冶炼、性质和用途	678
3-2	氧化物和氢氧化物	682
3-3	卤化物	686
*3-4	硫化物	688
*3-5	铅的一些含氧酸盐	689
习题		690
第十九章	配位化合物	694
第一节	配合物的基本概念	695
1-1	配合物的定义	695
1-2	复盐	696
1-3	配合物的组成	696
*1-4	配合物的命名	701
第二节	配合物中的化学键理论	703
2-1	价键理论	704
2-2	价键理论的应用和局限性	710

第三节 螯合物	712
第四节 配合物稳定性	714
*4-1 配离子的稳定常数	714
4-2 稳定常数的应用	717
4-3 使用稳定常数时应注意的几点	722
第五节 配合物形成时的性质改变	724
第六节 配合物的重要性	726
习题	729
第二十章 铜族和锌族元素	734
第一节 铜族元素	734
1-1 铜族元素的通性	734
1-2 金属单质	737
1-3 铜族元素的主要化合物	741
1-4 铜族元素与碱金属元素的对比	753
第二节 锌族元素	754
2-1 锌族元素的通性	754
2-2 金属单质	756
2-3 锌族元素的主要化合物	759
*2-4 含镉、汞废水的处理	765
2-5 锌族元素与碱土金属的对比	767
习题	768
第二十一章 过渡元素(一)	771
第一节 过渡元素通性	771
1-1 过渡元素的电子层构型	773
1-2 过渡元素的氧化态	774
1-3 过渡元素的原子和离子半径	775
1-4 单质的物理性质和化学性质	776
1-5 过渡元素氧化物的酸碱性	778
1-6 过渡元素水合离子的颜色	779
1-7 过渡元素的配位性质	779

*第二节 晶体场理论	780
*2-1 晶体场理论的基本要点	780
*2-2 晶体场理论的应用	783
第三节 钛分族	788
3-1 概述	788
3-2 钛的化合物	791
第四节 钒分族	794
4-1 概述	794
4-2 钒的化合物	796
第五节 铬分族	799
5-1 概述	799
5-2 铬的化合物	801
5-3 钼和钨的化合物	806
5-4 同多酸和杂多酸及其盐	807
5-5 钼和钨的原子簇化合物	808
第六节 锰分族	809
6-1 概述	809
6-2 锰的化合物	813
习题	818
第二十二章 过渡元素(二)	821
第一节 铁系元素通性	821
第二节 铁系元素的重要化合物	825
2-1 铁、钴、镍的氧化物和氢氧化物	825
2-2 铁、钴、镍的盐	828
2-3 铁、钴、镍的配合物	833
第三节 铂系元素简介	838
3-1 铂系元素通性	838
3-2 铂系金属的化合物	840
习题	842
第二十三章 铜系元素和钢系元素	844

第一节 镧系元素	844
1-1 镧系元素的通性	844
1-2 镧系元素的存在	853
1-3 镧系金属	854
1-4 镧系元素的重要化合物	856
第二节 铈系元素	862
2-1 铈系元素的通性	862
*2-2 钍和铀及其化合物	866
习题	869
第二十四章 核化学	870
第一节 核反应	870
第二节 天然放射性	872
2-1 核稳定性	872
2-2 衰变的类型	874
2-3 半衰期	875
*2-4 放射系	878
第三节 人工核反应	880
3-1 人工核反应	880
3-2 原子核的结合能	882
3-3 核裂变	886
3-4 核聚变	888
第四节 同位素的应用	888
第五节 新化学元素的发现	890
习题	894
常用的无机化学参考资料	898
习题答案	900
索引	903

第十三章 氮族元素

内 容 提 要

本章主要介绍氮、磷及其重要化合物的基本性质和结构,对砷分族着重介绍它的通性和性质递变的规律。

本章要求熟悉下列内容:

1. 氮、磷以及它们的氢化物、氧化物、含氧酸和含氧酸盐的结构、性质、制备和用途;
2. 本族各元素及其化合物的主要氧化态间的转化关系,以及从磷到铋+III氧化数的化合物为何渐趋于稳定。
3. 砷、锑、铋单质及其化合物的性质递变规律。

第一节 通 性

周期系VA族包括氮、磷、砷、锑、铋五种元素通称为氮族元素。其中半径较小的N和P是非金属元素,而随着原子半径的增大,Sb和Bi过渡为金属元素,处于中间的As为准金属元素。因此,本族元素在性质的递变上也表现出从典型的非金属到金属的一个完整过渡。

本族元素原子的价电子层结构为 ns^2np^3 ,与VIIA、VIA两族元素比较,本族元素要获得3个电子形成氧化数为-III的离子是较困难的。仅仅电负性较大的N和P可以形成极少数为-III的离子型固态化合物 Li_3N 、 Mg_3N_2 、 Na_3P 、 Ca_3P_2 等。不过由于 N^{3-} 、 P^{3-} 离子有较大的半径,容易变形,遇水强烈水解生成 NH_3 和 PH_3 ,因此,这种离子型化合物只能存在于干态,溶液中不存在 N^{3-} 和 P^{3-} 的简单水合离子。本族元素与电负性较小的元素化合时,可以形成氧化数为-III的共价化合物,最常见的是氢化物。

本族元素的金属性比相应的VIIA和VIA族元素来得显著,因此,

形成正价的趋势较强，与电负性较大的元素化合时主要形成氧化数为+III、+V的化合物，如 NF_3 、 PBr_5 、 AsF_5 和 SbCl_5 等。形成共价化合物是本族元素的特征。

本族自上而下，除了N(V)是较强的氧化剂外，从磷到铋+V氧化态的氧化性(从+V还原到+III)依次增强(见图13-12)。+V氧化态的磷几乎不具有氧化性，它的+V氧化态最稳定，而+V氧化态的铋是最强的氧化剂，它的+III氧化态最稳定几乎不显还原性。

表 13-1 氮族元素的基本性质

性 质	氮	磷	砷	锑	铋
原子序数	7	15	33	51	83
原子量	14.01	30.97	74.92	121.75	208.98
价电子层结构	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
主要氧化数	-III、-II、 -I + I → +V	-III、+III、 +V、	-III、+III、 +V	(-III)、+III、 +V	(-III)、+III +V
共价半径/pm	55	110	121	141	152
离子半径/pm					
M^{3-}	171	212	222	245	213
M^{+3}	16	44	58	76	96
M^{+5}	13	35	46	62	74
第一电离能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1402	1011.8	859.7	833.7	703.3
第一电子亲和能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0 ± 20	74	77	101	100
电 负 性	3.04	2.19	2.18	2.05	2.02

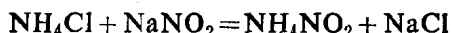
第二节 氮和氮的化合物

2-1 氮

氮主要以单质状态存在于空气中。除了土壤中含有一些铵盐、硝酸盐外，氮以无机化合物形式存在于自然界是很少的。而氮普遍存在于有机体中，它是组成动植物体的蛋白质的重要元素。

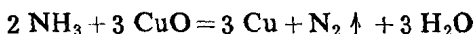
工业上大量的氮是从分馏液态空气得到。常以15.2MPa(150 atm)

压力装入钢瓶中备用。实验室里可加热氯化铵饱和溶液和固体亚硝酸钠的混合物来制备氮。



得到的 N_2 中仍含有一定量 NH_3 、 NO 、 O_2 和 H_2O 等杂质。

将氮通过红热的氧化铜,可得较纯的 N_2 。



氮是无色无臭的气体,密度为 $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,熔点为 63 K ,沸点为 77 K ,临界温度为 126 K ,因此,它是个难于液化的气体。在水中溶解度很小,在 283 K 时,大约一体积水可溶解 0.02 体积的 N_2 。 $\text{N} \equiv \text{N}$ 的键能很大($946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),是单键 $\text{N}-\text{N}$ ($155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)强度的六倍左右。加热到 3273 K 时,只有 0.1% 离解。它在高温时不但能和某些金属或非金属(如锂、镁、钙、铝、硼等)化合生成氮化物,也能与氧、氢直接化合。

把空气中的 N_2 转化为可利用的含氮化合物叫做固氮。如合成氨、氰氨法都是常用的人工固氮方法。雷雨闪电时生成 NO 以及某些细菌特别是根瘤菌把游离态氮转变为化合态的氮都是自然界中的固氮。人工固氮既消耗能量,产量也很有限。有人估算过,全世界靠化学工业每年的固氮量,只能达到生物固氮的四十分之一左右。

固氮的原理就是使 N_2 活化,削弱 $\text{N} \equiv \text{N}$ 原子间的牢固三重键,使它容易发生化学反应。削弱的办法有两种,一是把 N_2 成键轨道中的电子取走,即减少两个 N 原子间的电子云密度,使它们的结合减弱;另一办法是向 N_2 的反键轨道中充填电子,抵销成键效应以削弱 N 原子间的结合。但 N_2 的最高被占轨道(σ_{2p} 和 π_{2p})的能量($-1504 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-1614 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)是很低的,电子不易被激发,即 N_2 难被氧化;同时 N_2 的最低空轨道(π_{2p}^*)能量($788 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)较高,所以不容易接受电子而被还原。这样给人工固氮带来很大的困难,对比起来生物的固氮是容易得多。因此,人们长期以来一直盼望能用化学方法模拟固氮菌实现在常温常压下进行固氮。这方面的研究工作,主要有过渡金属配合物催化固氮体系的研究,分子氮配合物的研究,以及固氮酶活性中心模型化合物的研究。从 60 年代开展以来,已经取得一定的成绩,但仍然是一个重要的科学研究课题。

氮主要用于合成氨,由此制造化肥、硝酸和炸药等。由于氮的化学

惰性,常用作保护气体,以防止某些物体暴露于空气时被氧所氧化。此外,用 N_2 充填粮仓可达到安全地长期保管粮食的目的。液态氮可作深度冷冻剂。

2-2 氮的化合物

一、氨

氨是氮的最重要化合物之一。在工业上氨的制备是用氮气和氢气在高温高压和催化剂存在下合成的。在实验室中通常用铵盐和碱的反应来制备少量氨气。

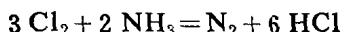
氨是一种有刺激臭的无色气体。它在常温下很容易被加压液化。氨有较大的蒸发热(在沸点时为 $23.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),因此,常用它来作冷冻机的循环致冷剂。氨分子具有极性,液氨的分子间存在着强的氢键,故在液氨中存在缔合分子。液氨的介电常数(在 239 K 时, ~ 22),比水(在 298 K , 81)低得多,是有机化合物的较好溶剂,对于离子型的无机物则是不良溶剂。液氨的自电离如下:



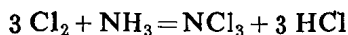
正电性金属在液氨中的活性比在水中低,很浓的碱金属液氨溶液是强还原剂,可与溶于液氨的物质发生均相的氧化还原反应。

氨的主要化学性质有以下几方面:

(1) 还原性:氨能还原多种氧化剂。常温下,氨在水溶液中能被许多强氧化剂(Cl_2 、 H_2O_2 、 KMnO_4 等)所氧化,例如:

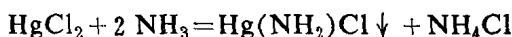


若 Cl_2 过量则得 NCl_3 。



(2) 取代反应:取代反应的一种形式是氨分子中的氢被其它原子或基团所取代,生成一系列氨的衍生物。如氨基- NH_2 的衍生物,亚氨基 >NH 的衍生物或氮化物 $\text{N} \leq$ 。

取代反应的另一种形式是氨以它的氨基或亚氨基取代其它化合物中的原子或基团,例如:



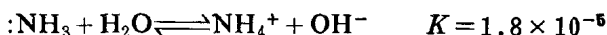
(光气)

(尿素)

这种反应与水解反应相类似,实际上是氨参与的复分解反应,称为氨解反应。

(3) 易形成配合物:氨中氮原子上的孤电子对能与其它离子或分子形成共价配键。如 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 和 $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ 都是以 NH_3 为配体的配合物。

(4) 弱碱性:氨与水反应实质上就是氨作为路易士碱和水所提供的质子以配位键相结合。

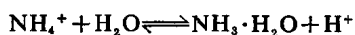


不过氨溶解于水中主要形成水合分子,只有一小部分($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,氨分子中只有 $0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)发生如上式的电离作用,所以氨的水溶液显弱碱性。

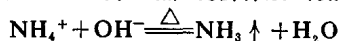
*二、铵盐

氨与酸反应可得相应的铵盐。铵盐一般是无色的晶体,易溶于水。铵离子半径等于 143 pm , 近似于钾离子(133 pm)和铷离子(147 pm)的半径。事实上铵盐的性质也类似于碱金属的盐类,而且往往与钾盐、铷盐同晶,并有相似的溶解度,因此,在化合物的分类中,常把铵盐和碱金属盐列在一起。

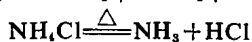
由于氨的弱碱性,铵盐都有一定程度的水解,由强酸组成的铵盐其水溶液显酸性。



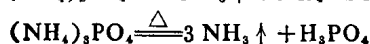
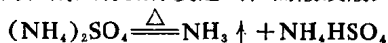
因此,在任何铵盐溶液中,加入强碱并加热,就会释放出氨(检验铵盐的反应)。



固态铵盐加热时极易分解,一般分解为氨和相应的酸。



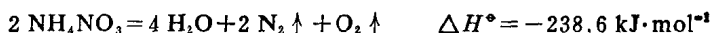
如果酸是不挥发性的,则只有氨挥发逸出,而酸或酸式盐则残留在容器中。



如果相应的酸有氧化性,则分解出来的 NH_3 会立即被氧化,例如 NH_4NO_3 ,由于硝酸有氧化性,因此,受热分解时,氮被氧化为一氧化二氮。



如果加热温度高于 573 K,则一氧化二氮又分解为 N_2 和 O_2 。



由于这个反应生成大量的气体和热量,大量气体受热,体积大大膨胀,所以如果是在密闭容器中进行,就会发生爆炸。基于这种性质, NH_4NO_3 可用于制造炸药。

总之,铵盐的热分解就是 NH_4^+ 离子把质子转移给酸根的反应。构型相同的铵盐,若生成它们的酸愈弱(这些酸无氧化性)则铵盐的热稳定性愈差。例如,卤化铵的热稳定性是按 $\text{HI} - \text{HBr} - \text{HCl} - \text{HF}$ 的顺序而递减。

铵盐中的碳酸氢铵,硫酸铵,氯化铵和硝酸铵都是优良的肥料。氯化铵用于染料工业,原电池以及焊接时用来除去待焊金属物体表面的氧化物,使焊料能更好地与焊件结合。

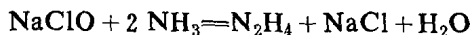
三、氨的衍生物

当氨分子中的三个氢原子依次被其它原子或基团取代时,所形成的化合物叫做氨的衍生物。以下将分别介绍一些主要的氨的衍生物。

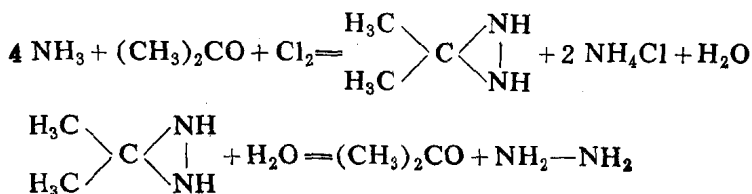
1. 胼(又称联氨)

胼($\text{NH}_2 - \text{NH}_2$) 可看成是氨分子内的一个氢原子被氨基所取代的衍生物,其中 N 的氧化数是 $-II$ 。

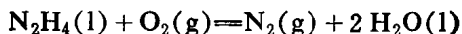
古典的拉席希(Rasching)法制备胼,是以次氯酸钠氧化氨(在氨过量的条件下),但仅能获得胼的稀溶液。



较新的方法是有机法,用氨和醛或酮的混合物与氯气进行气相反应合成异胼,然后,使其水解而得到无水的胼。



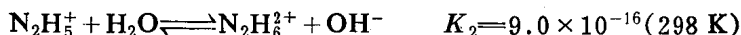
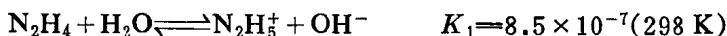
纯净的胍为无色可燃性的液体,熔点 275 K,沸点 386.5 K。胍燃烧时放出大量的热,



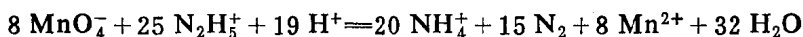
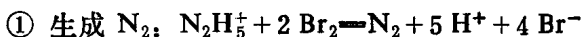
$$\Delta H^\circ = -624 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

它的烷基衍生物可作为火箭的燃料。

N_2H_4 分子中每一个N原子有一对孤电子对,因此,它是二元弱碱(碱性稍弱于氨),可以接受两个质子:



胍与它的盐均比氨和铵盐更不稳定。无水的胍是一种强还原剂,不过胍与 N_2H_5^+ 离子用作还原剂时,随着氧化剂的不同,所得的产物也不同,主要有以下三类反应:



2. 羟氨

羟氨(NH_2OH)可看成是氨分子内的一个氢原子被羟基取代的衍生物,N的氧化数是 -I。纯羟氨是无色固体,熔点 305 K,不稳定,在 288 K 以上即分解,主要反应是:



也有一部分按下式分解:



羟氨的水溶液比较稳定,显弱碱性,



它的盐也比较稳定,常见的如 $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ 、 $[\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$ 等。

羟氨的制备,是使较高氧化态的含氮化合物还原。如亚硝酸被亚硫酸离子还原,用KCl将中间产物变为低溶解度的钾盐,然后用沸水使钾盐水解就得到羟氨的盐。