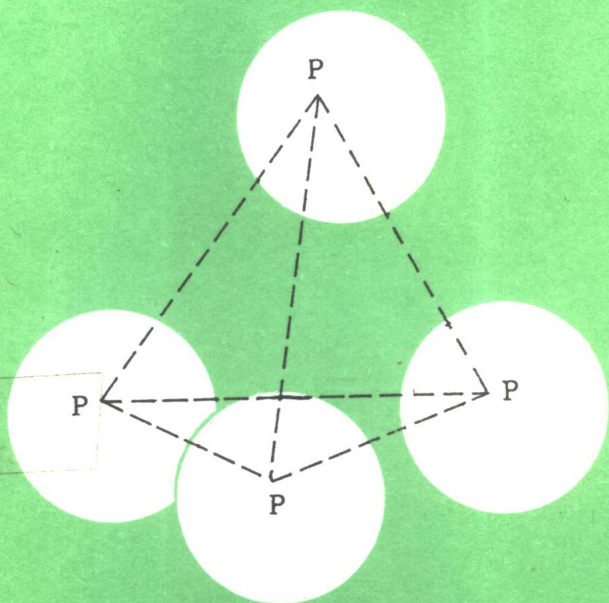


高等学校教材

无机化学

(第三版) 下册

大连理工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

(第三版)

下册

大连理工大学无机化学教研室 编

高等教育出版社

(京)112号

图书在版编目(CIP)数据

无机化学 下册/大连理工大学无机化学教研室编. -3
版. -北京:高等教育出版社,1990.4(1998重印)

高等工业学校教材

ISBN7-04-002869-7

I.无… II.大… III.无机化学-高等学校-工科(教育)教材 IV.061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 20559 号

*

高等教育出版社出版
新华书店总店科技发行所发行
中国科学院印刷厂印装

*

开本 850 × 1168 1 / 32 印张 13.625 字数 325 000
1990 年 4 月第 3 版 1998 年 1 月第 10 次印刷
印数 134 214—149 223

定价 12.30 元

下 册 目 录

第十章 氢 稀有气体	463
第一节 氢	465
1-1 氢的存在和物理性质	465
1-2 氢气的制备	466
1-3 氢的化学性质	468
1-4 氢气的用途	470
1-5 氢化物	472
第二节 稀有气体及其化合物	475
2-1 稀有气体的发现	475
2-2 稀有气体的性质和用途	476
2-3 稀有气体的存在和分离	478
2-4 稀有气体的化合物	479
习题十	485
第十一章 s 区元素	487
第一节 s 区元素概述	487
第二节 s 区元素的单质	491
2-1 s 区元素的存在及单质的物理性质	491
2-2 单质的化学性质	492
2-3 单质的制备和用途	496
第三节 s 区元素的化合物	498
3-1 氢化物	498
3-2 氧化物	499
3-3 氢氧化物	503
3-4 重要盐类的性质	505
3-5 硬水及其软化	512
第四节 铯、铷的特殊性、对角线规则	514

4-1 锂的特殊性	514
4-2 铍的特殊性	516
4-3 对角线规则	516
习题十一	517
第十二章 p 区元素(一)	519
第一节 p 区元素概述	519
第二节 硼族元素	523
2-1 硼族元素概述	523
2-2 硼族元素的单质	525
2-3 硼的化合物	529
2-4 铝的化合物	543
第三节 碳族元素	549
3-1 碳族元素概述	549
3-2 碳族元素的单质	551
3-3 碳、硅的化合物	555
3-4 锡、铅的化合物	574
第四节 氮族元素	583
4-1 氮族元素概述	583
4-2 氮族元素的单质	586
4-3 氮气	588
4-4 氮的化合物	590
4-5 磷及其化合物	610
4-6 砷、锑、铋的化合物	625
4-7 氮的氧化物污染的治理	632
4-8 含砷废水处理	633
习题十二	634
第十三章 p 区元素(二)	638
第一节 氧族元素	638
1-1 氧族元素概述	638
1-2 氧及其化合物	641
1-3 硫及其化合物	648

第二节 卤素	674
2-1 卤素概述	674
2-2 卤素单质	679
2-3 卤素的氢化物	687
2-4 卤化物 多卤化物 卤素互化物	696
2-5 卤素的含氧化合物	703
2-6 拟卤素	713
第三节 p 区元素性质的递变规律	716
3-1 同一周期元素的化合物性质的递变	716
3-2 同族元素化合物性质的递变	719
3-3 同一元素不同氧化态的化合物性质的比较	720
3-4 含氧酸盐的热稳定性	721
习题十三	722
第十四章 d 区元素(一)	726
第一节 d 区元素概述	726
1-1 d 区元素通性	729
1-2 羰合物和烯烃配合物的简介	735
第二节 钛与钒	738
2-1 钛及其化合物	738
2-2 钒及其化合物	741
第三节 铬 钼 钨 多酸型配合物	746
3-1 铬、钼、钨的单质	746
3-2 铬的化合物	746
3-3 水溶液中铬的离子及其反应	750
3-4 含铬废水的处理	754
3-5 钼、钨的化合物	755
3-6 多酸型配合物 同多酸和杂多酸及其盐	758
第四节 锰	759
4-1 锰的单质	759
4-2 锰的化合物	760
4-3 水溶液中锰的离子及其反应	763

*4-4 锰的 Gibbs 函数变(ΔG^\ominus)与氧化态图	766
第五节 铁 钴 镍	769
5-1 铁、钴、镍的单质	769
5-2 铁、钴、镍的化合物	770
5-3 水溶液中铁、钴、镍的离子及其反应	774
5-4 血红素中的铁	782
*第六节 金属有机化合物	785
6-1 结构与成键	786
6-2 制备	791
*第七节 金属簇状化合物	793
7-1 非羰基簇合物	793
7-2 羰基簇合物	796
习题十四	799
第十五章 d 区元素(二)	803
第一节 铜族元素	803
1-1 铜族元素的单质	803
1-2 铜族元素的化合物	805
1-3 水溶液中铜族元素的离子及其反应	809
第二节 锌族元素	817
2-1 锌族元素的单质	817
2-2 锌族元素的化合物	819
2-3 水溶液中锌族元素的离子及其反应	821
2-4 含镉、含汞废水的处理	829
习题十五	834
第十六章 f 区元素	836
第一节 希土元素	833
1-1 钪 钇 镧	836
1-2 镧系元素概述	837
1-3 镧系元素单质	846
1-4 镧系元素的重要化合物	852
1-5 镧系元素及其化合物的应用	856

1-6 关于超导材料的研究	857
第二节 铜系元素	859
2-1 铜系元素概述	859
2-2 铜系元素单质	862
2-3 钍和铀及其化合物	863
2-4 核反应和超铀元素	865
习题十六	868
习题答案	869
附表十二 标准电极电势(按元素符号字母顺序排列)	871
索引	876

第十章 氢 稀有气体

从本章起将系统地讨论元素化学即周期系中各族元素的单质及其化合物的化学。迄今为止,人类已经发现了 110 种化学元素,其中地球上存在的天然元素有 92 种,其它十几种元素是人工合成的。这些化学元素的原子构成了整个物质世界。

各种元素在地球上的含量相差极为悬殊。一般说来,较轻的元素含量较多,而较重的元素含量较少;原子序数为偶数的元素含量较多,而原子序数为奇数的元素则较少。化学元素在地壳中的含量称为元素的丰度。丰度可以用质量百分数表示,也可以用原子百分数表示,前者叫质量 Clarke 值,后者叫原子 Clarke 值。地壳中大多数元素以原子百分数表示的丰度如图 10-1 所示。对于同一元

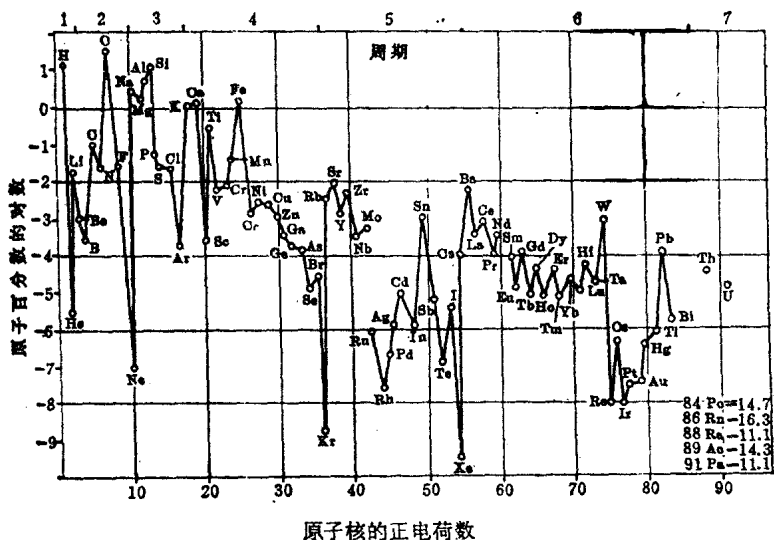


图 10-1 地壳中元素的分布

素，以两种 Clarke 值表示的丰度在数值上是不同的。表 10-1 列出了一些元素的两种 Clarke 值。由表中数根可见，氧是地壳中分布最广的元素，其次是 Si，这两种元素的总质量约占地壳的 75%。O、Si、Al、Fe、Ca、Na、K、Mg 这八种元素的总质量几乎占地壳的 99%。

表 10-1 地壳中一些元素的丰度

元 素	质量 Clarke 值/%	元 素	原子 Clarke 值/%
O	48.6	O	53.8
Si	26.3	Si	18.2
Al	7.73	H	13.5
Fe	4.75	Al	5.55
Ca	3.45	Na	2.26
Na	2.74	Ca	1.67
K	2.47	Fe	1.64
Mg	2.00	Mg	1.60
H	0.76	K	0.80
Ti	0.42	Ti	0.16
Cl	0.14	P	0.07
P	0.11	Cl	0.054
C	0.087	C	0.048
Mn	0.085	Mn	0.032
F	0.072	N	0.027
S	0.048	S	0.027
Ba	0.040	F	0.025

在化学上按习惯将元素分为普通元素和稀有元素，这种划分只是相对的，它们之间并没有严格的界限。所谓稀有元素，一般是指在自然界中含量少，或被人们发现较晚，或对其研究较少，或比较难以提炼，以致在工业上应用得也较晚的元素。通常稀有元素分为以下几类：

轻稀有金属：Li, Rb, Cs, Be,

高熔点稀有金属: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re;

分散稀有元素: Ga, In, Tl, Ge, Se, Te;

稀有气体: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn;

稀土金属: Sc, Y, La 和镧系元素;

铂系元素: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt;

放射性稀有元素: Fr, Ra, Th, Po, At, Ac 和锕系元素。

在自然界中只有少数元素(如稀有气体、 O_2 、 N_2 、S、C、Au、Pt 等)以单质的形态存在。大多数元素则以化合态存在,而且主要以氧化物、硫化物、卤化物和含氧酸盐的形式存在。

第一节 氢

1-1 氢的存在和物理性质

在自然界中氢主要以化合状态存在于水和碳氢化合物中。在邻近地面的空气中,氢的含量极微(体积百分数约为 $5 \times 10^{-5}\%$)。光谱分析表明,在太阳和许多恒星的大气中含有大量的氢,氢是太阳大气的主要组成部分。

氢有三种同位素,即氢 ${}^1_1\text{H}$ (氕,符号 H)、 ${}^2_1\text{H}$ (氘,符号 D) 和 ${}^3_1\text{H}$ (氚,符号 T)。在自然界稳定存在的主要是氕和氘,它们所占的百分比分别为 99.98% 和 0.016%。氚是一种不稳定的放射性同位素,它在自然界的含量甚微,从核反应中可以得到氚。

氢是无色、无味、无臭的易燃气体,是所有气体中最轻的,其质量仅为空气的 $1/14.5$ 。氢具有最大的扩散速度,容易通过各种细小的空隙(制 NH_3 时在高压下的氢容易穿透器壁)。高扩散速度使得氢具有高导热性。用氢气来冷却热的物体比用空气来冷却约快 6 倍。氢气几乎不溶于水。氢的临界温度为 -240°C , 很难液化。氢的一些重要性质列于表 10-2 中。

表 10-2 氢的一般性质

原子序数	1	原子半径/pm	33
价层电子构型	1s ¹	H ⁺ 离子半径/pm	10 ⁻³
熔点/°C	-259.3	H ⁻ 离子半径/pm	208
沸点/°C	-252.77	电离能/(kJ·mol ⁻¹)	1312
密度(气体)/(g·L ⁻¹)	0.08987(0°C)	电子亲合能/(kJ·mol ⁻¹)	72.9
密度(液体)/(g·L ⁻¹)	70.6(沸点时)	氧化态	-1, 0, +1
临界温度/°C	-240	H ₂ 的键能/(kJ·mol ⁻¹)	436
电负性	2.1	H ₂ 的键长/pm	74

氢分子是双原子分子。按照 Pauli 不相容原理, H₂ 的两个电子自旋相反。如同电子具有自旋那样, 氢原子的原子核也具有自旋。正由于如此, 氢分子以两种形式存在。两原子核自旋相同的叫做正氢, 两原子核自旋相反的叫作仲氢(图10-2)。这种现象叫做自旋异构现象。原子核发生自旋的所有双原子分子都呈现自旋异构现象, 如 F₂、Cl₂、Br₂、I₂、N₂、HCl、HF 等。普通的氢气是正氢和仲氢的平衡混合物。在室温时, 正氢占 75%, 仲氢占 25%。当用液态空气冷却普通的氢气, 并用活性炭吸附分离时, 可以得到仲氢。温度愈低, 正氢愈易于转化为仲氢, 在 20K 时, 仲氢的含量可达 99.8%, 正氢和仲氢的化学性质相同, 但物理性质(如熔点、沸点等)稍有不同。

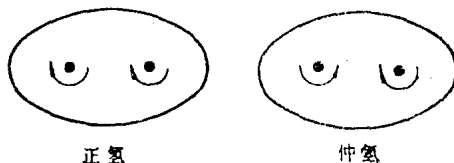


图 10-2 正氢和仲氢

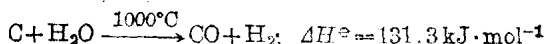
1-2 氢气的制备

水分子中氢的氧化态为 +1, 制备单质 H₂ 可采用不同的还原方法。

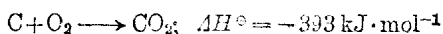
在工业上制备氢气主要以水为原料。电解法是工业上制备氢气的一种重要方法。在电解 NaOH 溶液时, 在阴极上 H⁺ 被还原

放出氢气,而在阳极上则是 OH^- 被氧化放出氧气。电解法制得的氢气纯度较高,可达到 99.9%,但耗电较多。在电解 NaCl 水溶液制造 NaOH 和氯气时也可得到氢气。

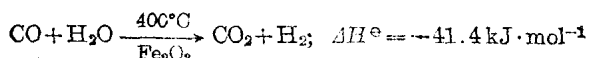
工业上大量氢的来源是利用碳还原法(水煤气法)来制取的,反应如下:



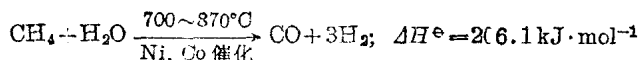
这个反应是吸热反应,在生产中这份能量是由下列反应提供的:



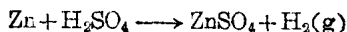
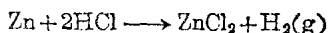
前一反应所生成的 CO ,可进一步与 H_2O 反应:



此外也可以用含氢的其它化合物来制备 H_2 ,如煤的干馏过程中所得焦炉气中含 H_2 高达 50% 以上,又如从含烃的天然气或裂解石油气也可以制取大量的氢。甲烷转化法就是以 CH_4 为原料经下列反应制取氢气:

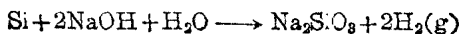


实验室制备氢气通常是利用活泼金属还原 H^+ 的方法,如锌与盐酸或稀硫酸作用:



如果所用 Zn 或 H_2SO_4 等不纯,则产生的氢气中将含有 SO_2 、 H_2S 、 AsH_3 、 PH_3 等杂质。可用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液除去 H_2S ; 用 KOH 除去 SO_2 ; 用 KMnO_4 的碱性溶液除去 AsH_3 、 PH_3 。

利用两性金属锌、铝等或单质硅与碱溶液反应,可以制得纯度较高的氢气。如:



这种方法所需碱溶液的浓度不高,在野外作业时比用酸法方便。

利用金属氢化物也可制得氢气。在金属氢化物中氢的氧化态为 -1 ,某些金属氢化物如氢化钙、氢化锂等与水发生反应放出氢气(参见 1-4 氢化物)。

近年来曾报道过用水制取氢气的新方法,即通过等离子体化学反应器用水制取氢气。这种方法与电解法相当。其生产过程是将低压水蒸气通入反应器经高压放电,水迅速离子化,经撞击破裂生成氢气和氧气。

另一种新方法是通过光化学催化,用太阳能分解水制取氢气。有人发现金属钌的配位化合物(如三(2, 2'-联吡啶)合钌(II)的化合物)对于光解水有特殊的催化作用。光解水的研究工作虽尚在进行中,还没有达到大规模生产的程度,但却为大量制取廉价的氢展现出了美好的前景。

1-3 氢的化学性质

氢原子的电子构型是 $1s^1$ 。在化学反应中,氢原子与其它元素的原子化合时主要有以下两种成键情况:

(1) 形成离子键 氢原子与 s 区元素(除 Be 、 Mg 外)化合时,可以获得一个电子成为 H^- 离子, H^- 离子具有与氦原子相同的价层电子构型。

(2) 形成共价键 氢原子与大多数 p 区元素形成氢化物时是通过共用电子对形成共价单键而结合。

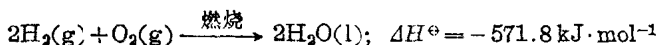
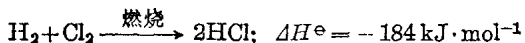
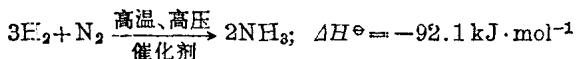
此外,氢还可以形成非化学计量化合物和氢桥化合物,前者将在本章 1-4 节讨论,后者将在第十二章讨论。至于在有些化合物中形成氢键则已在第七章讨论过。

从氢原子的特殊构型和成键特征来看,氢在周期表中的位置历来有不同的看法。氢的价层电子构型与碱金属原子相同,都是

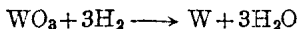
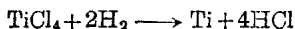
ns^1 , 因此有人将氢纳入 IA 族中; 而氢原子获得一个电子形成 H^- 离子, 这又与卤素相似, 所以有人将氢归入 VIIA 族中。还有人根据氢原子具有半满的价电子层, 认为氢与 IVA 族元素属于同族。但是, 氢的电离能比碱金属元素原子的第一电离能大得多; 氢的电子亲合能比卤素原子的电子亲合能小得多; 因此, 氢与 IA 族或 VIIA 族元素的性质都不完全相同。至于氢和 IVA 族元素相比在性质上的差异就更大了。氢在周期表中应有其独特的位置。

氢的重要化学性质如下:

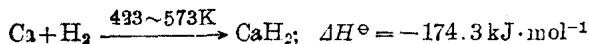
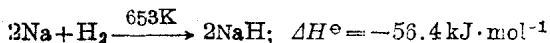
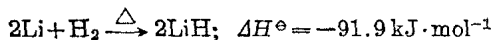
(1) 氢气与非金属元素反应直接形成相应的氢化物。例如:



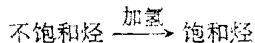
(2) 氢气可与许多元素的氧化物或卤化物在高温下反应还原出这些元素的单质。例如:

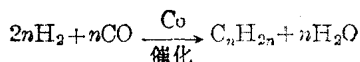


(3) 氢气可与活泼金属在高温下反应, 生成离子型氢化物。例如:



(4) 氢气可以参与一些重要的有机反应。例如:





从单质氢的化学反应看,其化学性质主要表现为还原性。

1-4 氢气的用途

1. 直接合成工业原料

利用氢气能与某些非金属直接合成二元化合物的性质,可以制取一些重要的工业原料。当前氢气用量最大的是与氮气在 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 、 30MPa 左右的压力下利用 Fe 作催化剂直接合成 NH_3 。 NH_3 是制取尿素、硫酸、碳酸氢铵等化肥的原料,又是制取 HNO_3 等重要化工产品的原料。合成氨所用的氢气主要是从焦炭或烃类与水蒸气作用而得。

氢气在氯气中燃烧,生成 HCl 气体,用水吸收后可制得浓度约为 30% 的合成盐酸。合成 HCl 所用的氢气和氯气来自 NaCl 水溶液电解,它们分别是阴极和阳极的产物。

2. 以氢气为还原剂制取单质

氢气有良好的还原性能,工业上利用这一性质,从某些氯化物或氧化物中还原制取相应的单质,例如, Si 和 W 等。利用这种方法制得的单质纯度较高。合成氨中所用的 Fe 催化剂也是在生产过程中利用原料气体 H_2 还原 Fe_3O_4 而得到的:



3. 有机化合物的合成和加工

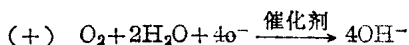
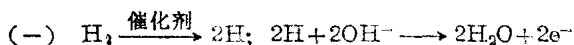
氢气与 CO 作用可以制取烃或醇类,又可使植物油加氢,使不饱和脂肪酸氢化,也可使某些有机化合物中的不饱和键加氢得到新的产物。这些反应一般都在高压和有催化剂的情况下进行。

4. 作为能源

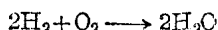
利用氢和氧反应时放出大量热量,氢可作为能源。1g 氢气完

全燃烧为 1g 碳完全燃烧时放出热量的四倍多。由于自然界中氢气的含量很少, 所以它不能像一级能源(石油、煤、太阳能等)那样直接利用, 而必须由一级能源将它制备出来作为二级能源加以利用。氢气燃烧时的产物为 H_2O , 不像石油、煤等燃烧时那样给环境带来污染, 氢气是一种理想的新型能源。

氢气与氧气在一般条件下并不反应, 但是一经点燃即可迅速进行反应。燃料电池利用这一反应在一定装置中平稳地进行, 把释放出的能量转化为电能, 且发电效率比蒸气发电高。燃料电池的结构如下: 以浸有 Pd 等催化剂的多孔炭电极作为负极, 通入氢气; 以浸有氧化钴、Pt 或 Ag 催化剂的多孔炭电极作为正极, 通入氧气。用浓 NaOH 为电解质。其半电池反应为:



电池反应为:



作为二级能源的氢气在制得后需要储存。某些过渡金属例如 Pd 在一定条件下可以吸收 H_2 , 多达本身体积的 700 倍, 而在改变条件下又可释放出氢气。但是作为储氢材料除了要求有较大的吸氢能力、易于释放外, 还要价格便宜。现在研究较多的是 Ti-Fe, Ti-Ni, La-Mg, La-Ni 等。例如 $LaNi_5$ 吸氢后成为 $LaNi_5H_6$ (某些情况下可得 $LaNi_5H_7$)。在 $LaNi_5H_6$ 中氢的含量约为 1.37%。已知 $LaNi_5H_6$ 的密度为 $6.43 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, 即一升 $LaNi_5H_6$ 固体中含有约 88g 氢(液态氢密度为 $0.0706 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, 每升含有的氢量为 70.6g)。又如每升 $TiFeH_{1.95}$ (密度为 $5.47 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) 含氢量可达 100.9g。有关反应如下:

