

高等
师专
教材



无机化学 下册

主 编 宗 盟

华东师范大学出版社

高等师专教材



无机化学

(下 册)

主 审 梅若兰 李静贞

主 编 宗 盟

副 主 编 潘润身

编写人员(按姓氏笔画为序)

吉锦盛 苏友义 宗 盟

潘润身 燕 瑞

华东师范大学出版社

高等师专教材
无 机 化 学
(下 册)
宗 盟 主编

华东师范大学出版社出版
(上海中山北路 3663 号)

新华书店上海发行所发行 上海群众印刷厂印刷
开本: 850×1168 1/32 印张: 11.75 字数: 310 千字
1991 年 3 月第一版 1991 年 3 月第一次印刷
印数: 1—4,700 本

ISBN 7—5617—0642—1/N·049 定价: 3.65 元

目 录

第十一章 卤素	1
第一节 卤素的通性	1
一、通性	1
*二、标准电势图	2
第二节 卤素的单质	4
一、制备	4
二、性质和用途	9
第三节 卤素的氢化物	15
一、卤化氢的制备	15
二、卤化氢和氢卤酸的性质和用途	17
第四节 卤素的含氧酸及其盐	21
一、次卤酸及其盐	22
二、亚卤酸及其盐	25
三、卤酸及其盐	26
四、高卤酸及其盐	27
五、卤素含氧酸及其盐性质的递变规律	30
第五节 拟卤素	33
一、拟卤素与卤素性质的相似性	33
二、氰和氰化物	34
三、硫氰和硫氰酸盐	35
习题	36
第十二章 氧族元素	40
第一节 氧族元素的通性	40
一、通性	40

*二、标准电势图	41
第二节 氧 臭氧 氧化物	42
一、氧气	43
二、臭氧	44
三、氧化物	46
第三节 过氧化氢	49
一、结构	50
二、制法	50
三、性质	51
四、用途	53
第四节 硫及其化合物	53
一、单质硫	53
二、硫化氢	55
三、硫化物和多硫化物	56
四、硫的含氧化合物	59
*五、含硫废气的处理	69
第五节 硒和碲	70
一、氢化物	71
二、氧化物和含氧酸	72
习题	73
第十三章 氮族元素	76
第一节 氮族元素的通性	76
一、通性	76
*二、标准电势图	78
第二节 氮及其化合物	79
一、氮	79
二、氮的氢化物	80
三、氮的含氧化合物	86
第三节 磷及其化合物	96

一、单质	96
二、磷的氢化物和氯化物	99
三、磷的含氧化合物	101
第四节 砷 锑 铋	107
一、单质	107
二、砷、锑、铋的氢化物	109
三、砷、锑、铋的氧化物及其水化物	110
四、砷、锑、铋的硫化物及硫代酸盐	112
*第五节 含 NO_2 废气和含砷废水的处理	114
一、含 NO_2 黄烟的消除	114
二、含砷废水的处理	115
习题	115
第十四章 碳族元素	119
第一节 碳族元素的通性	119
第二节 碳及其化合物	120
一、碳的同素异形体	121
二、活性炭的吸附作用	122
三、碳的含氧化合物	124
四、碳的其它化合物	130
第三节 硅及其化合物	131
一、单质硅的制备和性质	131
二、硅烷	132
三、四氟化硅和氟硅酸	133
四、硅的含氧化合物 分子筛	134
第四节 锗 锡 铅	140
一、锗、锡、铅的冶炼、性质和用途	140
二、锗、锡、铅的化合物	143
三、铅蓄电池	145
习题	147

第十五章 硼族元素	150
第一节 硼族元素的通性	150
第二节 硼及其化合物	151
一、单质的结构及性质	152
二、硼的氢化物——硼烷	154
三、硼的含氧化合物	157
四、硼的其它重要化合物	161
五、硼与硅的相似性	162
第三节 铝及其化合物	163
一、铝的性质和用途	163
二、铝的冶炼	165
三、铝的氧化物和氢氧化物	166
四、铝的其它重要化合物	168
*第四节 镓 铟 铊	170
习题	171
第十六章 碱金属和碱土金属	173
第一节 碱金属和碱土金属的通性	173
第二节 碱金属和碱土金属的单质	175
一、单质的物理性质	175
二、单质的化学性质	176
三、单质的存在和制备	177
四、单质的用途	179
第三节 碱金属和碱土金属的主要化合物	180
一、氧化物	180
二、氢氧化物	183
三、氢化物	187
四、盐类	188
第四节 锂与镁 铍与铝的相似性	193
习题	194

第十七章 配位化合物	196
第一节 配合物的基本概念	196
一、配合物的定义	196
二、配合物的组成	198
三、配离子的电荷	201
四、配合物的分类	201
五、配合物的命名	202
第二节 配合物的价键理论	204
一、价键理论的要点	204
二、价键理论的应用和局限性	211
第三节 配合平衡	213
一、几种稳定常数	213
二、稳定常数的应用	216
第四节 螯合物	222
一、螯合物的形成	222
二、螯合效应	223
三、配合物的形成与元素周期表的关系	226
第五节 配合物的应用	226
一、在分析化学中的应用	226
二、在湿法冶金中的应用	227
三、在电镀工业中的应用	228
四、在生物化学中的应用	229
习题	231
第十八章 铜族元素和锌族元素	235
第一节 铜族元素	235
一、铜族元素的通性	235
二、金属单质	237
三、主要化合物	239
四、铜族元素与碱金属元素的对比	247

第二节 锌族元素.....	249
一、锌族元素的通性.....	249
二、金属单质.....	250
三、主要化合物.....	253
*四、含镉、汞废水的处理	260
五、锌族元素与碱土金属元素的对比.....	262
习题.....	263
第十九章 过渡元素.....	266
第一节 过渡元素概述.....	266
一、过渡元素在周期表中的位置.....	266
二、价电子层构型.....	267
三、原子半径和离子半径.....	267
四、氧化态.....	268
五、单质的物理性质和化学性质.....	269
六、氧化物的酸碱性.....	272
七、过渡元素形成配合物的倾向.....	273
八、过渡元素水合离子的颜色.....	273
第二节 钛及其化合物.....	274
一、性质和用途.....	274
二、存在和冶炼.....	275
三、钛的重要化合物.....	276
第三节 钒及其化合物.....	278
一、性质和用途.....	278
二、钒的重要化合物.....	279
第四节 铬 钼 钨.....	281
一、存在、性质和用途	281
二、铬的重要化合物.....	283
*三、含铬污水的处理.....	289
四、钼和钨的重要化合物.....	290

五、同多酸、杂多酸及其盐	292
第五节 锰及其化合物	292
一、锰的性质和用途	292
二、锰的重要化合物	293
第六节 铁 钴 镍	297
一、铁、钴、镍的性质和用途	297
二、铁、钴、镍的重要化合物	299
三、铁、钴、镍的配合物	305
第七节 铂系元素简介	308
习题	310
第二十章 镧系和锕系元素	315
第一节 镧系元素	315
一、通性	315
二、镧系元素的存在	322
三、镧系金属	322
四、镧系元素的重要化合物	324
第二节 锕系元素	329
一、通性	329
二、钍和铀	332
第三节 放射性和核反应	335
一、放射性	335
二、放射性的基本定律	336
三、人工放射性 核反应	338
习题	340
第二十一章 超铀元素和周期系的新发展	342
第一节 超铀元素	342
一、超铀元素的合成	342
二、超铀元素的命名	342
第二节 周期系的发展和展望	344

一、周期系理论的发展过程.....	344
二、元素周期系的前景.....	345
主要参考书.....	348
部分习题参考答案.....	349
后记.....	358

第十一章 卤素

周期系第 VIIA 族元素,包括氟、氯、溴、碘、砹五种元素,简称卤素。卤素的原意是成盐元素,它们是典型的非金属,皆能与典型的金属——碱金属化合生成典型的盐。

由于卤素有很强的化学活性,它们在自然界中不以游离状态存在,而以化合态存在。氟的主要矿石为萤石 (CaF_2)、冰晶石 (Na_3AlF_6) 和磷灰石 [$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$]。氯以碱金属和碱土金属的氯化物存在于海水及内地盐湖中,有些地方的海水枯竭后就形成岩盐。溴和碘常与氯同存于海水中,不过它们的含量较氯少。海水中氯、溴和碘的质量比约为 200:1:0.1。人体各种组织都含有微量碘。某些海洋植物具有选择性吸收碘的能力,故海藻是碘的一个重要来源。目前世界上碘主要来自智利硝石(主要成分为 NaNO_3 , 其中含碘量在 0.02~1%, 以 NaIO_3 形式存在)。砹为放射性元素,仅以极微量、极短的时间存在于镭、锕和钍蜕变产物中。至今人们对砹研究还不多,故本章不作讨论。

第一节 卤素的通性

一、通性

卤素原子的价电子层结构为 ns^2np^5 , 若再得到一个电子便可达到象稀有气体原子那样稳定的八电子构型。因此,卤素是很活泼的非金属元素,它们的单质都是强氧化剂。

卤素原子的原子半径、离子半径随着原子序数的增加而增大;电负性、电离势和电子亲合势随着原子序数的增加而减小。由于卤素原子的核电荷和原子半径从上到下依次增加,但后者起主要

作用,故非金属性从氟到碘逐渐减弱。

由于氟的原子半径特别小,其电子密度特别大,结合一个电子时,对该电子的斥力较大,故电子亲合势反比氯小。也正是由于氟原子半径特别小, F_2 分子中非键电子斥力大,因而 $F-F$ 键的离解能也比 $Cl-Cl$, $Br-Br$ 离解能小。

根据卤素原子结构的特点和电负性大小的差异,卤素原子在形成化学键时有以下特征:

第一,形成氧化数为零的非极性双原子分子。卤素原子的价电子层有一个未成对的 p 电子,因此在形成单质分子时可形成一个非极性共价键。

第二,形成氧化数为 -1 的化合物。卤素原子价电子层有七个电子,比稀有气体原子仅缺少一个电子,容易得到一个电子形成 X^- 离子(X 代表卤素原子)。与活泼金属化合时卤素原子就形成氧化数为 -1 的离子型盐。当卤素原子与电负性较小的非金属元素原子化合时,形成氧化数为 -1 的极性共价键化合物。

第三,除氟外,氯、溴和碘可形成氧化数为 $+1$ 、 $+3$ 、 $+5$ 、 $+7$ 的化合物。氯、溴、碘原子的价电子层有 ns 、 np 轨道和空的 nd 轨道,这些轨道都可以用于成键。当与电负性较大的元素化合时,若形成一个共价键,其卤原子氧化数为 $+1$ 。另外,卤素原子也可将 np 轨道上的一对、二对或连 ns 轨道上的一对电子拆开,激发到 nd 轨道上成键,分别形成三个、五个、七个共价键,其氧化数分别为 $+3$ 、 $+5$ 、 $+7$ 。

由于氟原子半径特别小,电负性最大,且原子的价电子层中无 d 轨道,所以氟原子通常只能形成氧化数为 -1 的化合物,无正氧化态的化合物。

有关卤素原子的一些性质见表 11-1。

*二、标准电极电势图

卤素在溶液中氧化能力的大小可用标准电极电势数值表示。图 11-1 列出卤素在酸性溶液和碱性溶液中的标准电极电势图。从

性 质	氟(F)	氯(Cl)	溴(Br)	碘(I)
原子序数	9	17	35	53
价电子层结构	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
主要氧化数	-1, 0	-1, 0, +1, +3, +4, +5, +7	-1, 0, +1, +3, +5, +7	-1, 0, +1, +3, +5, +7
共价半径(pm)	64	99	114	133
X^- 离子半径(pm)	133	181	196	220
第一电离势($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1681	1251	1140	1008
电子亲合势($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-333	-348	-324	-296
电负性(鲍林标度)	3.98	3.16	2.96	2.66
X^- 的水合能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-507	-368	-335	-293
$X-X$ 离解能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	156.9	242.6	193.8	152.6

酸性溶液 $E^{\ominus}(\text{V})$

氧化数

+7

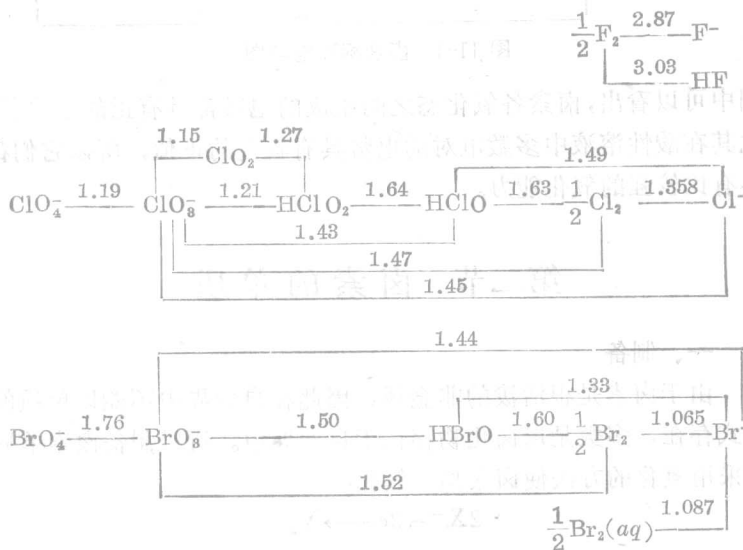
+5

+3

+1

0

-1



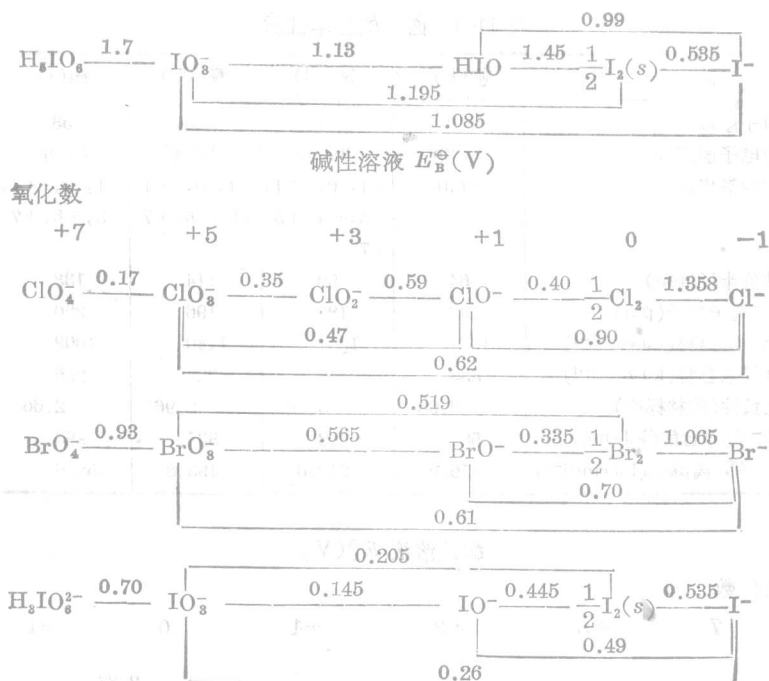


图 11-1 卤素标准电势图

图中可以看出，卤素各氧化态之间组成的电对都具有正的电势值，尤其在酸性溶液中多数电对的电势具有较大的正值，所以它们都具有比较强的氧化能力。

第二节 卤素的单质

一、制备

由于卤素是很活泼的非金属，因此在自然界中不能以单质的形式存在，多数是以卤化物存在于自然界中。所以制备卤素单质要采用氧化的方法使卤素离子氧化：



由于卤素离子的还原能力差别很大 因而卤素单质的制备方法各有不同,现分述如下:

1. 氟的制备

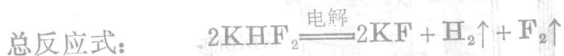
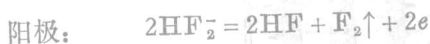
氟的氧化能力比任何元素都强,没有合适的化学试剂能使 F^- 氧化,只能用电解方法制取氟。如以萤石 CaF_2 为原料制取 F_2 ,首先用浓硫酸与萤石作用生成 HF :



然后电解 HF 来制备 F_2 。但是无水的液态 HF 不导电,电解时加入氟化钾,由于氟化钾加入会生成大量氟氢化钾 KHF_2 :



因此电解熔融的氟氢化钾与氟化氢的混和物(通常物质的量之比 $KF:HF=1:2$,其混和物熔点约为 $345K$),便能从阳极上制得 F_2 。



从上述方程式可知,电解的结果是消耗了 HF ,所以电解时必须不断补充 HF (有的书上就简化写成: $2HF \xrightarrow{\text{电解}} H_2 \uparrow + F_2 \uparrow$)。

电解槽用钢制成,槽身作阴极,石墨作阳极,在 $373K$ 左右进行电解。为了避免发生爆炸,阴极与阳极必须用合金材料制成的隔板将 H_2 与 F_2 隔开。为了降低电解质的熔点和减少 HF 的挥发,在电解质熔盐中加入少量的 LiF 或 AlF_3 。

2. 氯的制备

氯的氧化性比氟差, Cl^- 的还原性比 F^- 强,因此制备氯比氟容易,可用电解法,也可用比氯氧化性更强的氧化剂来氧化 Cl^- 制得 Cl_2 。

实验室常用强氧化剂如 MnO_2 、 $KMnO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 等与盐酸反应来制得氯气。



工业上常用电解氯化钠饱和溶液来制备氯气。根据电极和电解槽的不同,又分隔膜电解法和汞阴极法。

隔膜电解法以石墨或金属钛作阳极,铁网作阴极,并用石棉隔膜把阳极和阴极区隔开(见图 11-2)。

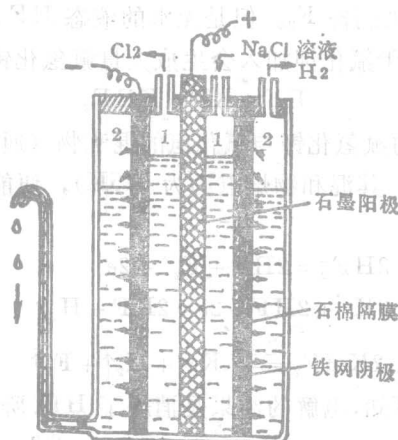


图 11-2 立式隔膜电解槽示意图

1. 阳极室; 2. 阴极室

当通入直流电时,溶液中 Na^+ 和 H^+ 向阴极移动, Cl^- 和 OH^- 向阳极移动,究竟是什么离子在两极放电呢? 应从离子的标准电极电势、离子在电极放电时的超电压以及离子的浓度等多方面来考虑。

(1) 阴极:

在实际生产中,因为是 NaCl 饱和溶液,在阴极附近 NaCl 含量为 $190\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, NaOH 含量为 $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 所以此溶液中各离子浓度为: $[\text{OH}^-] = \frac{100}{40} = 2.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{2.5}$