

333167

中等专业学校教材

无机化学

下册

郑庆魁 刘增勛 合編



中国工业出版社



无机化学

下册

郑庆甦 刘增勋 合编

中国工业出版社

本书系根据化学工业部教育司 1963 年制订的中等专业学校“无机化学教学大纲(草案)”编写而成,可作为中等专业学校化学工艺及分析专业的试用教科书。

下册包括电解质溶液,氧族元素,氮族元素,碳、硅、硼,金属等章。

本书由郑庆甦、刘增勛两位同志编写,并经马庆朝同志审阅,化学工业部中专无机化学教材编审小组的其他同志也参加了讨论。

无 机 化 学

下 册

郑庆甦 刘增勛 合编

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京佳园胡同10号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $5^{3/8}$ ·字数141,000

1965年1月北京第一版·1965年1月北京第一次印刷

印数0001—25,160·定价(科四) 0.70元

*

统一书号: K15165·3734(化工-343)

目 录

第十二章 电解质溶液	1
第一节 电解质与非电解质	1
第二节 电离度和电解质的强弱	3
第三节 酸、碱、盐的电离	5
第四节 弱电解质的电离平衡	7
第五节 溶液中的离子反应	9
第六节 水的电离	13
第七节 盐类的水解	16
第八节 电解及其应用	19
复习题	22
练习题	23
第十三章 氧族元素	25
第一节 氧的同素异性体	25
第二节 过氧化氢	27
第三节 硫	29
第四节 硫化氢和氢硫酸盐	30
第五节 二氧化硫和亚硫酸盐	35
第六节 三氧化硫 硫酸和硫酸盐	37
第七节 硫代硫酸及其盐	41
第八节 硒和碲	43
第九节 氧族元素的通性	44
复习题	45
练习题	46
第十四章 氮族元素	48
第一节 氮	48
第二节 氨	50
第三节 铵盐	53

第四节	氮的氧化物	54
第五节	硝酸和硝酸盐	56
第六节	硝酸的制法	58
第七节	氮在自然界中的循环和氮肥	60
第八节	磷	62
第九节	磷的化合物和磷肥	64
第十节	砷、锑、铋	66
第十一节	氮族元素的通性	69
复习题		70
练习题		71
第十五章	碳、硅、硼	73
第一节	碳、硅、硼的原子结构和化合价	73
第二节	碳和它的重要化合物	74
第三节	硅和它的重要化合物	87
第四节	硼和它的重要化合物	91
复习题		94
练习题		95
第十六章	金属	96
I. 金属通论		96
第一节	金属的物理性质	96
第二节	金属的化学性质	101
第三节	金属的存在和金属的冶炼	104
复习题		107
练习题		107
II. 金属分论		108
一、镁和钙		109
第一节	碱土金属的通性	109
第二节	镁和它的重要化合物	109
第三节	钙和它的重要化合物	112
二、铝		116
第一节	铝的原子结构和化合价	116
第二节	铝和它的重要化合物	116

三、錫和鉛·····	121
第一节 錫和鉛的通性·····	121
第二节 錫和它的重要化合物·····	121
第三节 鉛和它的重要化合物·····	124
复习題·····	126
練習題·····	127
四、銅和銀·····	128
第一节 銅副族的通性·····	128
第二节 銅和它的重要化合物·····	129
第三节 銀和它的重要化合物·····	132
五、絡合物·····	135
六、鋅和汞·····	138
第一节 鋅副族的通性·····	138
第二节 鋅和它的化合物·····	139
第三节 汞和它的重要化合物·····	142
复习題·····	144
練習題·····	145
七、鉻·····	147
第一节 鉻的原子結構和化合价·····	147
第二节 鉻和它的重要化合物·····	147
八、錳·····	151
第一节 錳的原子結構和化合价·····	151
第二节 錳和它的重要化合物·····	151
九、鐵、鈷、鎳·····	156
第一节 鐵族元素的通性·····	156
第二节 鐵和它的重要化合物·····	157
第三节 鈷和鎳的重要化合物·····	165
复习題·····	166
練習題·····	166

第十二章 电解质溶液

根据溶液的导电性可以把物质分成电解质与非电解质两大类。研究电解质溶液的特性，对于了解许多无机化学变化的实质和说明电解反应的原理都是非常必要的。本章将在化学平衡知识的基础上初步介绍一些电解质溶液的知识。

第一节 电解质与非电解质

1. 溶液的导电性 图12—1是试验物质导电性的装置。瓶中盛着被试的物质。接通电源，如果灯泡亮了，就说明这种物质能够导电；如果灯泡不亮，就说明不能导电。用这种装置试验各种物质的导电性的结果，发现酸、碱和盐类的水溶液都能导电，而酒精、蔗糖和甘油等的水溶液却不能导电。同时发现碱类、盐类的熔化液也能导电，但它们在固体状态时却都不能导电。

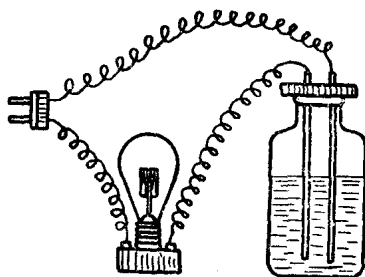


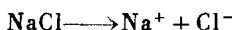
图 12—1 试验物质导电性的装置

为了区别这两类情况，在化学上把溶解于水中或在熔化状态下能够导电的物质叫做电解质，不能导电的叫非电解质。

酸、碱和盐类都是电解质。绝大多数有机化合物如酒精、甘油等都是非电解质。

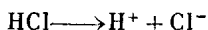
2. 电离理论的要点 1887年瑞典科学家阿仑尼乌斯(Arrhenius, 1859—1927)提出了一个假说来解释电解质溶液的导电现象。后来，这个假说经过其他科学家证实和发展而形成了理论。电离理论的要点如下：

(1) 电解质在水溶液中分离成为离子 根据分子结构, 碱类和盐类的分子一般是由离子组成的。当它们放在水中时, 受水分子的吸引和碰撞, 减弱了离子之间的吸引力, 而分离成为自由运动的正离子(阳离子)和负离子(阴离子)。如氯化钠溶于水后, 就分离成为钠离子和氯离子^①。



由于正、负离子所带电荷的总数相等, 所以整个溶液还是呈电中性的。

具有强极性键的酸类分子, 在水中受水分子的吸引和碰撞后, 先转变成离子键, 再分离成离子。如氯化氢溶于水后, 其分子就分离成氢离子和氯离子。



电解质分子在水溶液中分离成为离子的过程叫做电离。

非电解质分子在水溶液中不能电离。

(2) 离子和原子、分子的性质不同 离子由于带有电荷, 所以和中性的原子、分子性质不同。如铜离子(Cu^{++})是蓝色的, 能在水中存在。而铜的单质是紫红色的, 不溶于水。又如氯离子(Cl^-)是无色的、无毒的, 能在水中存在, 不能结合成氯分子。而氯原子能结合成氯气分子(Cl_2)。氯气是黄绿色、有刺激性的有毒气体。

(3) 溶液导电是由于离子的存在 当电流作用于溶液时, 正、负离子开始向相反的方向移动。正离子移向阴极, 负离子移向阳极。离子在电极上失去电荷, 变成中性原子或原子团。这些原子或原子团从溶液中游离出来, 或者继续变化而成为新的物质。

应当指出电离过程不是由于电流的影响才发生的, 而是当电解质溶解于水中时就已经发生了。在所有能导电的溶液中都有离子存在, 而通电只是使离子进一步发生变化而已。

① 实际上在溶液中自由运动的离子都是与若干个水分子结合的水化离子, 这里不去详细讨论它们。

第二节 电离度和电解质的强弱

1. 电离度 如果将試驗物质导电性的装置中的灯泡换成电流計，就可以比較各种电解质溶液导电能力的强弱。例如，盐酸溶液的导电能力比相同浓度的醋酸溶液要大得多。这說明在盐酸溶液中存在的离子远比等体积的醋酸溶液中存在的离子要多。

按照阿仑尼烏斯的电离理論，电解质在水溶液中电离成离子的同时，生成的带相反电荷的离子还可以結合成分子。所以电离是一个可逆过程。例如醋酸 (CH_3COOH) 的电离过程可表示如下：



当电解质电离成离子的速度与离子重新結合成分子的速度达到相等时，溶液中的分子与离子之間就达到了动态平衡。这种平衡叫做电离平衡。

在电离平衡时，溶液中已电离的溶质分子数和溶液中原有溶质分子的总数之比叫做**电离度**（常用 α 表示）。

$$\text{电离度}(\alpha) = \frac{\text{已电离的溶质分子数}}{\text{溶液中原有的溶质分子总数}} \times 100\%$$

例如，在醋酸的 0.1N 溶液中，每 1000 个醋酸分子中有 13 个电离，所以它的电离度为 1.3%。而同浓度盐酸溶液的电离度为 92%^①。显然，盐酸溶液中的离子数目要比醋酸多。

在表 12—1 中列出了常見物质的电离度。可以看出各种物质的电离度很不相同。一般酸类、碱类的电离度相差很大，而盐类則大多易于电离，所以电离度都比較大。值得注意的是盐类离子的化合价越高（也就是电离时生成的离子所带电荷越多），它的电离度越小，这是由于离子間的吸引力增加的原因。总之，电离度首先是由电解质的本性决定的。

电离度不仅由电解质的本性决定，它还和溶液的浓度有密切

① 盐酸的电离度是表观电离度。詳見本节第 3 部分。

表 12—1 在18°C时，一些重要化合物的电离度

电 解 质	浓 度	电 离 度 (%)	电 解 质	浓 度	电 离 度 (%)	电 解 质	浓 度	电 离 度 (%)
HCl	0.1 N	92	H ₂ CO ₃	0.1 N	0.17	NaCl	0.1 N	84
HNO ₃	0.1 N	92	HCN	0.1 N	0.01	KNO ₃	0.1 N	83
H ₂ SO ₄	0.1 N	58	KOH	0.1 N	89	ZnCl ₂	0.1 N	73
H ₃ PO ₄	0.1 N	27	NaOH	0.1 N	84	ZnSO ₄	0.1 N	40
CH ₃ COOH	0.1 N	1.3	Ba(OH) ₂	0.1 N	92			
H ₂ S	0.1 N	0.07	NH ₄ OH	0.1 N	1.3			

的关系。从表12—2可以看出醋酸溶液越稀时，它的电离度越大。这是因为浓度稀了就减少了离子相互碰撞重新结合成分子的机会。因此，当提到电解质的电离度时，必须指出该溶液的浓度。通常比较各物质的电离度时，多以它们 0.1 N 的溶液作标准（见表 12—1）。

电离度还和温度有关，所以提到电离度时，还要指出温度。但对一般电解质说来，温度对电离度的影响不大。

表 12—2 不同浓度醋酸电离度(25°C)

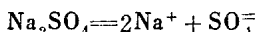
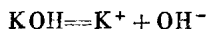
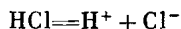
溶 液 浓 度 (N)	电 离 度 (%)
0.2	0.934
0.1	1.33
0.02	2.96
0.001	12.4

2. 电解质的强弱 根据电解质的电离度大小，可以把电解质分成强电解质和弱电解质。通常规定在 0.1 N 的溶液中，电离度大于 30% 的物质叫强电解质。例如，HCl、H₂SO₄、HNO₃、KOH、NaOH、以及绝大部分盐类都是强电解质。在 0.1 N 溶液中电离度小于 30% 的叫弱电解质。例如 CH₃COOH、NH₄OH、HCN、H₂S 等都是弱电解质。当然，这种划分只能是相对地说明它们电

离度的大小。

3. 强电解质在溶液中的状况 进一步的实验和理论研究指明阿仑尼乌斯的电离是可逆过程的理论只对于弱电解质才是正确的。而强电解质电离的情况并不是这样。

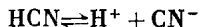
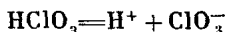
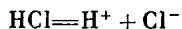
光谱学的研究证明在强电解质的稀溶液中并不存在着未电离的溶质分子。事实上不论离子型物质(如 KCl)或强极性物质(如 HCl)，它们在稀溶液中和水分子相互作用的结果都完全电离为离子。所以强电解质的实际电离度都是 100%。因此，表示它们电离过程的方程式应该不用可逆符号而用等号。如：



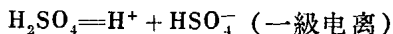
但是为什么在表 12—1 中列出的这些物质的电离度却不是 100% 呢？这是由于强电解质溶液中正、负离子之间存在着一定的吸引力，这种相互吸引力束缚着离子的自由运动，因而影响它们的导电能力。但我们又常用测定溶液导电能力的方法来求得电离度。所以，从实验测得的强电解质的电离度就要小于 100%。这种由实验测得的强电解质的电离度叫做表观电离度。它虽然不能说明溶液中真实的电离情况，却也能多少地反映出离子间相互牵制作用的强弱程度。

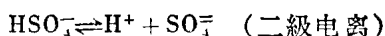
第三节 酸、碱、盐的电离

1. 酸 酸在水溶液中电离时都能生成带正电荷的氢离子和带负电荷的酸根离子。如：

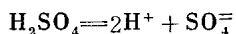


HCl、HClO₃ 和 HCN 能电离出一个氢离子，它们都是一元酸。如果是二元酸或多元酸，则它们是分步电离的。例如：

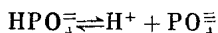
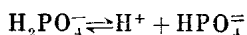
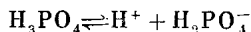




实际测得溶液中含有很多的 HSO_4^- 离子，说明它的二級电离比一級电离要困难些，这是因为 SO_4^{2-} 是带 2 个负电荷的离子，它对 H^+ 的吸引力要比 HSO_4^- 强得多。不过在比較稀的溶液中由于二級电离度的增大，我們还是可以用一个总的方程式表示它的电离过程。



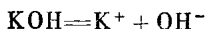
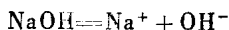
三元的磷酸电离的情况是类似的：



酸的共同性质就是由于酸的水溶液中都含有氢离子的原故。例如酸对指示剂、金属和碱类等的作用，这些性质不是由整个酸分子所引起的，也就是说与酸根负离子无关。酸的强弱也决定于溶液中氢离子浓度的大小，氢离子浓度越大，酸性越强；反之，氢离子浓度越小，酸性越弱。

因此，从电离的观点可以給酸类下一个更确切、更本质的定义：**电解质电离时，如果生成的正离子全部是氢离子 (H^+)，则这种电解质叫做酸。**

2. 碱 碱类在水溶液中电离时，都能生成带负电荷的氢氧离子和带正电荷的金属离子。例如：

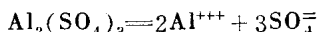
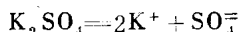
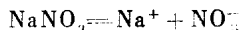


碱类的共同性质是由于碱的水溶液中都含有 OH^- 离子的原故，而与金属正离子无关。所以从电离的观点来看：**电解质电离时，如果生成的负离子全部是氢氧根离子 (OH^-)，则这种电解质叫做碱。**

如果是多元碱，则其电离与多元酸一样，也分步进行。

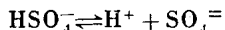
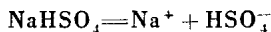
① NH_4^+ 叫做铵离子，是类似金属离子的离子。

3. **盐** 盐类电离的时候，都能生成金属正离子和酸根负离子。例如：

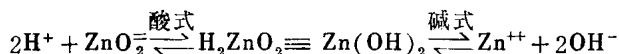


从上述电离方程式来看，盐的电离不一定有共同的离子生成，因而不象酸和碱那样有显著的通性。从电离的观点来看：**电解质电离时，如果能生成金属正离子和酸根负离子，则这种电解质叫做盐。**

酸式盐电离时，除生成金属正离子和酸根负离子以外，还生成氢离子。例如：



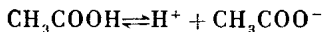
4. **两性氢氧化物** 两性氢氧化物大多难溶于水，它们在水中或多或少地可以同时进行酸式和碱式两种电离过程。例如：



在溶液中加入酸（即加入 H^+ ）时，根据吕·查德里原理将促使 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 向碱式方向电离；反之，加入碱时（即加入 OH^- ）时，将促使其向酸式方向电离。这就是两性氢氧化物既能与酸作用，又能与碱作用的原因。所以，从电离观点看来：**两性氢氧化物就是既能进行酸式电离又能进行碱式电离的氢氧化物。**

第四节 弱电解质的电离平衡

1. **电离常数** 弱电解质在溶液中的电离过程是可逆的。因此，在溶液中生成的离子与未电离的分子之间必然达到平衡。这种平衡叫做电离平衡。电离平衡是服从化学平衡的一般规律的。例如醋酸的电离：



当建立平衡时，电离生成的离子浓度的乘积对未电离的醋酸浓度

之比应当等于一个常数。即

$$\frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_i$$

K_i 叫做电离常数。它是决定电离平衡条件的常数。在一定温度下，各种弱电解质有确定的电离常数（见表 12—3）。物质的电离常数越大，说明在电离平衡时离子的浓度越大，未电离的分子浓度越小^①，也就是说它的电离能力越强。反之，电离常数越小，说明它电离的能力越弱。因此，我们可以知道氢氰酸的酸性要比醋酸弱得多。

表 12—3 在 25°C 时，一些弱电解质的电离常数

名 称	分 子 式	电 离 常 数
醋 酸	CH_3COOH	1.8×10^{-5}
氢 硫 酸	H_2S ^①	1.1×10^{-7}
氢 氰 酸	HCN	4×10^{-10}
次 氯 酸	$HClO$	3×10^{-8}
氨 水	NH_4OH	1.8×10^{-5}

① 这是第一步电离 $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ 的电离常数。

电离常数受温度的影响，所以提到它的数值时，必须指明温度。

电离常数与电解质溶液的浓度无关，这是与电离度不同的。所以当比较弱电解质的相对强弱时，用电离常数就比用电离度方便得多。但是对于强电解质来说，由于它们没有电离常数（因为强电解质的电离不是可逆过程），就只能从表观电离度来说明它们。

2. 共同离子效应 弱电解质的电离平衡和一切化学平衡一样，也是在一定条件下稳定的。当条件改变时，就会引起平衡的

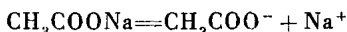
① 对于同类型、同浓度的电解质溶液来比较。

移动。例如在下面一般的电离平衡中：



增加生成物的浓度，即设法加入 M^+ 或 A^- 离子，平衡就向增大未电离的分子浓度方向移动，从而引起电离度的减小。

如果在醋酸溶液中加入醋酸钠时，由于醋酸钠电离产生大量的醋酸根离子



使醋酸的电离平衡向左移



于是醋酸的电离度就减小了，在这个溶液中氢离子的浓度更小了。

如果电解质本身是难溶于水的化合物，则上述电离平衡的移动就会使它的溶解度更为降低。

这种在弱电解质溶液中加入共同离子而引起电解质电离度的减小或溶解度降低的现象叫共同离子效应。

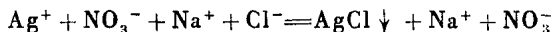
共同离子效应在化工生产和化学分析上都有重要的实际意义。利用这种效应可以调节溶液的酸碱性和改变物质的溶解度。

第五节 溶液中的离子反应

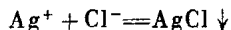
1. 离子反应与离子方程式 根据电离理论，电解质在溶液中所起的反应本质上是它们离子之间的反应。例如当 $AgNO_3$ 和 $NaCl$ 溶液混合时，生成 $NaNO_3$ 和 $AgCl$ 。



实际上强电解质在溶液中都是以离子形式存在。因此，上面的方程式可以写成



在这里， Na^+ 与 NO_3^- 在反应前后没有发生变化，可以从方程式中消去。于是变成下面的形式

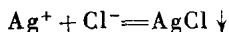
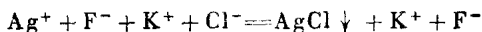


这种用实际参加反应的离子来表示化学反应的式子叫做离子方程式。

如果用 AgF 和 KCl 作用，能生成 AgCl 和 KF 。



写成离子形式，并消去未起变化的 K^+ 和 F^- 。



得到的离子方程式与前一个反应相同。显然，任何可溶性银盐和氯化物作用都可以用上述离子方程式表示。因为在这些情况下都将发生同样的反应，即 Ag^+ 与 Cl^- 结合生成 AgCl 沉淀。

由此可见，离子方程式和一般的分子方程式不同，它不是表示一定物质间的某个反应，而是表示所有同一类型的反应。所以它更能说明离子反应的本质。

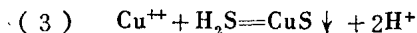
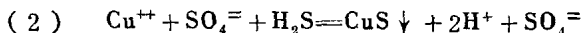
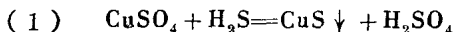
书写离子方程式的方法和步骤可归纳如下：

(1) 写出反应的分子方程式。

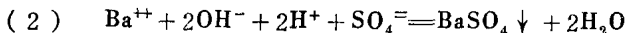
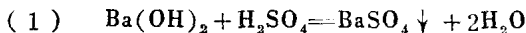
(2) 将易溶的强电解质都写成离子形式；将实际上不溶解的物质（如 AgCl 、 CuS 等）和难电离的物质（如 H_2O 、 NH_4OH 和 CH_3COOH ）以及气体物质（如 CO_2 、 H_2 等）都保留为分子式的形式。

(3) 除去不参加反应的离子，也就是消去方程式两边以相同数目出现的同样的离子。

例一 用离子方程式表示 H_2S 和 CuSO_4 溶液的反应。

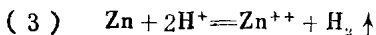
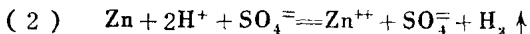
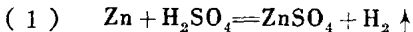


例二 写出 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 H_2SO_4 作用的离子方程式。



式中所有离子都参加了反应，所以不能消去任何离子。

例三 写出稀 H_2SO_4 和 Zn 作用的离子方程式。



在熟練的情况下，可以不經過(1)、(2)两步直接写出离子方程式。但必須注意写成的离子方程式不但各离子中的原子数目要配平，而且在反应前后各离子所带电荷的总数也必須是相等的。

組成离子方程式时 必須熟知电解质的溶解性和它們的强弱（可以根据第六章碱、盐的溶解性表和本章表 12—1）。

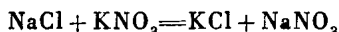
2. 离子互换反应进行的条件 离子反应包括两大类：一类是反应前后元素的化合价有变化的反应叫做离子氧化还原反应，各种置换反应就属于这类反应；另一类是反应前后元素化合价没有变化的反应叫做离子互换反应。現在来討論后一类反应进行的条件。

离子互换反应的一般形式可以用下式来表示：

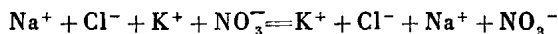


如果反应物 AB 和 CD 都是易溶的强电解质，它們在溶液中完全电离成 A^+ 、 B^- 、 C^+ 和 D^- 四种离子。这时反应的结果将完全由生成物 AD 和 CB 的溶解度或电离度来决定。这里可能有两种情形：

(1) 生成物都是易溶的强电解质时根本不发生离子反应。例如 NaCl 和 KNO_3 作用，如果发生反应，其分子方程式将是：



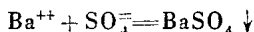
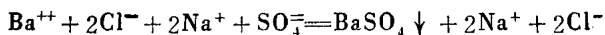
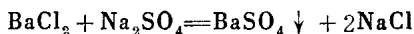
这四种盐都是易溶的强电解质，用它們的离子来表示就成为：



可以看出所有的离子都没有发生变化，所以实际上没有发生离子互换反应。

(2) 生成物中有难溶物质或弱电解质时，反应就能进行。現在以实例說明：

a. 生成沉淀的反应 如氯化鋇和硫酸鈉的反应：



由于生成了 $BaSO_4$ 沉淀，使反应可以进行到底。