

831550

高等学校试用教材

无机化学 下册

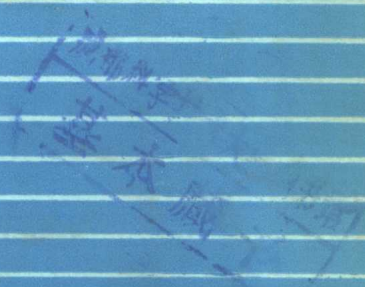
冶金工业部

有色金属工业总公司《无机化学》编写组

341

38130

T·2



高等教育出版社

341

- 831550

38130

T-2

341
38130
T-2

高等学校试用教材

无机化学

下册

冶金工业部
有色金属工业总公司

《无机化学》编写组

高等教育出版社

高等学校试用教材

无机化学

下 册

冶金工业部 《无机化学》编写组
有色金属工业总公司

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京印刷一厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 8.375 字数 200 000

1987年 8月第1版 1987年 8月第1次印刷

印数 00,001—2,640

书号 13010·01377 定价 1.55 元

目 录

第十章 单质	1
第一节 元素的分布和提取	1
一、元素的三次分离	2
二、单质的制备	6
第二节 单质的物理性质	12
一、密度和硬度	12
二、导电性和磁性	16
三、导热性和熔、沸点	18
第三节 单质的化学性质	21
一、与氧的化合反应	21
二、与酸、碱的反应	24
三、置换反应	26
第四节 合金	30
习题	31
第十一章 卤化物	34
第一节 卤化氢和氢卤酸	34
一、卤化氢和氢卤酸的生成	34
二、卤化氢和氢卤酸的性质	35
第二节 卤化物的物理性质、离子极化理论	38
第三节 卤化物的化学性质	44
一、卤化物的对热稳定性	44
二、生成配合物的倾向	46
三、卤化物的氧化还原性	46

四、卤化物的水解.....	47
习题.....	48
第十二章 氧化物和硫化物	50
第一节 氧化物的生成.....	50
第二节 氧化物的物理性质.....	52
第三节 氧化物的化学性质.....	55
一、对热稳定性.....	55
二、氧化还原性.....	56
三、酸碱性.....	59
四、吸水性.....	61
第四节 过氧化物、超氧化物和臭氧化物.....	62
第五节 硫化物.....	64
一、硫化物和氧化物性质的比较.....	65
二、氢硫酸及其盐.....	68
三、多硫化物.....	70
习题.....	71
第十三章 其它二元化合物	74
第一节 氢化物.....	75
一、盐型氢化物.....	75
二、金属型氢化物.....	76
三、共价型氢化物.....	76
第二节 氮化物.....	79
一、盐型氮化物.....	79
二、金属型氮化物.....	79
三、共价型氮化物.....	80
第三节 磷化物、砷化物、锑化物.....	83
一、磷化物.....	83
二、砷化物和锑化物.....	83

三、等电子分子.....	84
第四节 碳化物.....	85
一、盐型碳化物.....	85
二、金属型碳化物.....	86
三、共价型碳化物.....	88
第五节 硅化物.....	89
第六节 硼化物.....	89
习题.....	90
第十四章 主族元素的氢氧化物、含氧酸及其盐.....	92
第一节 氯、溴、碘的含氧酸及其盐.....	93
第二节 硫的含氧酸及其盐.....	96
一、硫酸及其盐.....	96
二、亚硫酸及其盐.....	99
三、硫代硫酸盐.....	99
四、过二硫酸盐.....	100
第三节 氮的含氧酸及其盐.....	101
一、硝酸及其盐.....	101
二、亚硝酸及其盐.....	103
三、含氧酸强度的规则.....	104
第四节 磷的含氧酸及其盐.....	106
一、磷酸及其盐.....	106
二、亚磷酸及其盐.....	108
第五节 砷、锑、铋的含氧酸及其盐.....	109
一、砷酸及其盐.....	109
二、亚砷酸及其盐.....	109
三、锑的含氧酸（氢氧化物）.....	110
四、铋的氢氧化物.....	110
第六节 碳酸及其盐.....	111

一、碳酸	111
二、碳酸盐	111
*三、硫代碳酸	115
第七节 硅酸及其盐	115
一、硅酸	115
二、硅酸盐	116
三、硅酸盐按结构的分类	117
第八节 硼酸及其盐	119
第九节 碱金属及碱土金属的氢氧化物	121
第十节 铝、锡、铅的氢氧化物	122
一、氢氧化铝	122
二、锡和铅的氢氧化物	123
第十一节 含氧酸与金属氢氧化物的生成	124
一、含氧酸的生成	124
二、金属氢氧化物的生成	126
第十二节 小结	126
一、酸碱性	126
二、氧化还原性	128
三、热稳定性	131
习题	134
第十五章 第Ⅳ—Ⅶ副族元素	136
第一节 过渡元素概况	136
第二节 钛	141
一、钛的单质	141
二、钛(Ⅳ)的含氧化合物	142
三、四氯化钛	143
四、钛(Ⅲ)化合物	143
第三节 锆和铪	144

第四节 钒.....	146
一、钒的单质.....	146
二、钒的重要化合物.....	146
第五节 铌和钽.....	147
第六节 铬.....	148
一、铬的单质.....	149
二、铬(Ⅵ)化合物.....	150
三、铬(Ⅲ)化合物.....	152
*四、二氧化铬.....	155
第七节 钼和钨.....	155
第八节 同多酸根离子和杂多酸根离子.....	158
第九节 锰.....	160
一、锰的单质.....	161
二、锰(Ⅱ)的化合物.....	161
三、二氧化锰.....	162
四、锰酸盐.....	163
五、高锰酸盐.....	163
第十节 铈.....	165
一、铈的化学的简况.....	165
*二、金属簇状化合物.....	166
习题.....	170
第十六章 第Ⅷ族元素.....	173
第一节 铁系元素引言.....	173
第二节 铁系元素的氢氧化物.....	174
一、铁的氢氧化物.....	174
二、钴的氢氧化物.....	175
三、镍的氢氧化物.....	177
第三节 铁系元素的氧化物.....	177

一、铁的氧化物	177
二、钴的氧化物	178
三、镍的氧化物	178
第四节 铁系元素的盐类	178
一、铁(II)盐和铁(III)盐	178
二、钴盐	181
三、镍盐	182
第五节 铁系元素的配合物	182
一、氨合配离子	182
二、氰合配离子	184
三、硫氰酸根配离子	185
四、羰基配合物	185
第六节 铁系元素的单质	187
*第七节 铂系元素简介	189
一、铂系元素的单质	189
二、铂系元素的化合物	190
习题	190
第十七章 第I、II副族元素	192
第一节 第I副族元素的单质	192
第二节 铜的化合物	195
一、铜(II)化合物	195
二、铜(I)化合物	198
三、铜(II)和铜(I)的相互转化	199
第三节 银的化合物	200
一、氧化银	201
二、硝酸银	201
三、卤化银	202
四、银的配合物	203

*第四节 金的配合物	204
第五节 第Ⅱ副族元素的单质	205
第六节 锌、镉的化合物	207
一、氧化物和氢氧化物	207
二、硫化物	207
三、卤化物	208
四、硫酸盐	208
五、配合物	209
第七节 汞的化合物	209
一、氧化物	209
二、硫化物	210
三、氯化物	211
四、硝酸盐	212
五、配合物	214
六、汞(Ⅰ)和汞(Ⅱ)的相互转化	214
第八节 含镉、汞废水的处理	215
习题	217
第十八章 第Ⅲ副族元素	220
第一节 概述	220
第二节 稀土元素(及钪)	221
一、稀土元素的一般性质	221
二、稀土元素的化合物	225
三、稀土元素的存在、提取、分离及应用	229
第三节 钪系元素	234
一、钪系元素的一般性质	234
二、钪	235
三、铈	236
*第四节 核反应	237

一、核反应的特点	237
二、核反应的类型	238
习题	240
索引	242

第十章 单 质

金属的冶炼以矿物为原料。为此本章将介绍元素分布的一些规律。任何工业生产总要涉及材料，只有很好的认识材料，才能很好的利用材料。因此，在应用各种材料的时候都得先知道它们的性能；而所有材料都是由单质和化合物组成的，这就需要知道各类单质和它们化合物的性质。从本章起将陆续介绍某些无机物的一些通性和个性，着重于化学性质。

第一节 元素的分布和提取

不计 ^{43}Tc 和 ^{61}Pm ，现在地球上存在着九十种化学元素，最重的为 ^{92}U 。这些元素构成了地壳(表10-1)和大气。自原子序93起，尚有十四种化学元素是人工合成的^{①②}。

星云学说认为，太阳系是由一个旋转着的星云在收缩过程中逐渐形成的。旋转着的星云在收缩过程中抛出了地球等行星并且

表 10-1 地壳中元素的含量

元 素	百 分 比	元 素	百 分 比
O	46.6	Na	2.83
Si	27.2	K	2.59
Al	8.13	Mg	2.09
Fe	5.00	Ti > H > C	
Ca	3.63		

① 据报道，原子序数为107、108、109的三种元素也已人工合成出来。

② 极微量的镎(Np)和钚(Pu)也存在于铀矿中。

形成了太阳。随着地球的冷却，气态物质凝结成液态，然后固化为火成岩。最后岩石中的成分有选择地被萃取进入水中，这就形成了水成岩和海水。在这三个变化过程中元素进行了分离。

一、元素的三次分离

当地球冷凝时，氧大部分与活泼金属生成氧化物，硫成硫化物，硅成为二氧化硅和硅酸盐。尚余十来种金属，其中铁被氧化得最少，因为金属的量比氧和硫多，所以铁多下来了，保持为熔化的金属相。

由于液铁密度较大，它就慢慢地移向地球的中心。在这移动过程中，许多比较不活泼的金属（如Ni、Au、Pt）的化合物被铁还原，并且形成合金。较轻的氧化物、硫化物和硅酸盐则漂浮在上面。这样地球就形成了三个部分——地核、地幔和地壳（图10-1）。因为地震波在地核的传播速度与在高压下铁中的传播速度相等，所以认为地核主要由铁组成，部分为固体，部分为液体。地幔由各种硅酸盐组成，越深处比重越大。地壳较轻，只占地球总质量的1%，比起地幔和地核来，组成不太匀称。构成地壳的

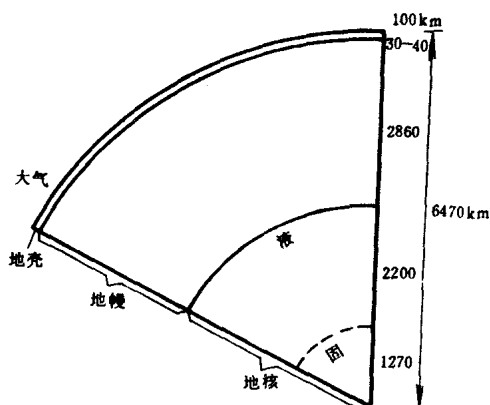


图 10-1 地球的结构

主要元素如表10-1所示，这些元素占地壳的99.5%，其余的元素只占0.5%，若以整个地球考虑，则各元素的百分率与在地壳中的百分率不同，最丰元素为Fe。

地球冷凝时元素的分离与现代高炉炼铁的情况很类似。有些金属溶于铁中，和地核类似；炉渣为硅酸盐，与地幔类似。尚有硫化物，是地壳的一个组成部分。戈尔德施密特(Goldschmidt)根据元素在地球上的分布情况，把元素分成几类，如表10-2所示。

表 10-2 元素的地球化学分类*

名 称	特 性	所 包 含 的 元 素
亲铁元素	与金属铁共生	Fe Co Ni Ru Rh Pd Os Ir Pt Mo W Re Au Ce Sn C P (Pb As S) 等
亲硫元素	倾向生成硫化矿	Cu Ag Zn Cd Hg Ga In Tl (Ge Sn) Pb As Sb Bi S Se Te (Fe Mo) 等
亲石元素	倾向与氧离子结合	Li Na K Rb Cs Be Mg Ca Sr Ba B Al Sc Y RE(C) Si Ti Zr Hf Th(P) V Nb Ta Cr(W) U F Cl Br I Mn (H Tl Ga Ge Fe) 等
亲气元素	倾向成为大气的成分	N He Ne Ar Kr Xe等

* 括号内元素含量较少。

RE表示希土元素（见第十八章）。

亲铁元素的单质可溶于液态铁，或者它们的氧化物可被铁还原。亲铁元素的丰度^①原来就低，在元素第一次分离时它们随液态铁向地核流动，所以在地壳表面很少发现。亲石元素成氧化物或硅酸盐晶体，这些元素大多能生成稀有气体原子结构的离子，也包括一些原子次外层d电子少于半充满的过渡金属元素。一般的说，亲石元素比铁更易被氧化，所以在元素第一次分离时铁不能把它们从化合物中置换出来。亲硫元素对S²⁻离子和较大的阴离子结合力较强，表现为它们的硫化物在水中的溶解度很小。大

① 元素的丰度指元素在地球中的相对比率（估计的）。

多数亲硫元素的离子,具有18电子构型(如 Cd^{2+} , $4s^2 4p^6 4d^{10}$),或具有 $18+2$ 电子型(如 Bi^{3+} , $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$)。凡是在酸性溶液中生成硫化物沉淀的元素都是亲硫元素。因为大多数硫化物都有较低的熔、沸点,所以亲硫元素是从熔融的混合物中最后分出来的。

地壳固化时元素进行第二次分离。经过相当长时间的分步结晶,生成火成岩。这期间有规律的形成许多离子晶体。决定元素在矿物中的分布的很重要因素是离子的性质,如离子的半径和离子所带的电荷等。元素的第二次分离可分为三个主要阶段:

(1) 在 1200°C 以上最先结晶出来的有磁铁矿、铬铁矿、钛铁矿、尖晶石、橄榄石等。这些都是密度较大的耐高温氧化物。

(2) 在 $500-1200^\circ\text{C}$ 温度范围内结晶的主要有:硅酸盐和铝硅酸盐。主要的阳离子为 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 。这些矿物与石英一起,约占地壳的 $4/5$ 。其他不常见的元素根据它们离子的大小和所带的电荷进入不同的离子晶体。当离子的电荷与半径相同时,则可互相代替。例如,在某些硅酸盐中, Ni^{2+} 离子代替了 Mg^{2+} 离子。根据静电引力,电荷大、半径小的离子引力大,所以在先析出的晶体中占的份量就多;电荷小、半径大的离子则留在后析出的晶体中。因此,钕在先析出的硅酸盐中含量较多,而锂和铷则在后析出的晶体中较多。

(3) 在 500°C 以下最后结晶的是颗粒粗大的火成岩,因为晶粒粗大又称伟晶岩。这种岩石所含的阳离子和阴离子,或者太大,或者太小,都不能形成硅酸盐晶体。例如W、Sn、Ag、Bi、Cu、Zn、Pb、Sb、Hg和U等元素,它们生成硼酸盐、磷酸盐、钨酸盐、钼酸盐或者硫化物。由这些元素可知伟晶岩的经济价值是较大的。

地壳95%是火成岩,其余的5%经过风化过程而生成的矿物,提供了至少90%的矿物资源。根据化学观点,所谓风化过程就是

在水、二氧化碳和腐殖酸^①的作用下，对火成岩进行有选择的萃取，使某些成分进入溶液，如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子，而留下不溶的残渣，如 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 等。这也就是元素的第三次分离。风化时离子势（离子电荷与离子半径之比，计算中采用 10^{-8} cm为离子半径大小的单位）小于4的离子很易溶解，并留在溶液中，如上所述的钠、镁等离子形成了海水的主要成分（表10-3）；离子势大于12的元素成含氧酸根存在，如 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 。离子势介乎中间的元素，在还原性介质中进入溶液，在氧化性介质中可重新成为沉淀。例如铁、锰，在腐烂的有机物存在下成二价离子进入溶液，在氧化性条件下铁成为铁离子，水解生成氢氧化铁，成为带正电荷的胶体，并吸附阴离子，如 PO_4^{3-} 离子等；锰成为水合的二氧化锰，成为带负电荷的胶体，吸附 Cu^{2+} 、 Ba^{2+} 等金属离子。这两种带相反电荷的胶体又能互相聚沉，在海底沉积。当外界条件变化时还可再发生还原作用，使这种沉积物溶解。这就构成了沉淀和溶解的循环过程。其他元素还有不同的循环过程，例如钙和镁进入生物，钙在骨骼、甲壳中，镁在叶绿素中，钾参与植物的生长，氯化钠能调整植物体内流质的凝固点和渗透压等。碳、磷、氮在自然的循环中也是很重要的。这些过程都影响元素的分布。

表 10-3 海水中元素含量（重量%）

Cl 1.8980	K 0.0380	Si 0.000002—0.0004	N(有机) —0.00002
Na 1.0561	Br 0.0065	C(有机) 0.00012 —0.00030	Rb 0.00002
Mg 0.1272	C(无机) 0.0028	Al 0.000016—0.00019	Li 0.00001
S 0.0884	Sr 0.0013	F 0.00014	I 0.000005
Ca 0.0400	B 0.00046	N(无机) —0.00007	微量 Zn、Cu、Mn、 Ag、Au、U、Ra等

① 腐殖酸俗称胡敏酸，是一种天然的有机高分子化合物，由植物残体在空气和水分存在的条件下经部分分解而成。

二、单质的制备

把元素从矿物中提取出来成为单质必须考虑化学的、经济的和冶炼的因素，而这些因素往往互相冲突。例如，最好的化学制法一般不是最经济的。这里主要介绍金属的制备方法，也附带介绍非金属的制备。

从矿物提取金属一般包括三个主要步骤，即矿物的富集、粗金属的提取和精炼。除高品位矿以外，一般的矿物都必须富集。把矿物破碎后，用物理方法、化学方法或者两者结合的方法除去不需要的脉石。物理方法之一为重力选矿，这是利用脉石和矿石的比重不同进行分离；浮游选矿利用矿物的表面性质使矿物富集；有些矿物含有磁性成分，也可利用这种性质使矿物富集，叫做磁力选矿。在湿法冶炼中用化学方法富集矿物，把所需要的金属元素转变成可溶性盐从矿物中提取出来，重要的例子如：在氧的存在下用稀硫酸处理硫化亚铜矿，使之转变为可溶的硫酸铜；用氰化钠溶液处理银矿，使之生成可溶的 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 离子；在氧化性条件下用氨水处理镍、钴和铜的硫化物矿，生成配合物；在加压下使氢氧化钠溶液和铝土矿作用，使铝成为可溶的铝酸盐和不溶物分离；以及使镁从海水中成为氢氧化镁沉淀，等等。当高品位矿耗尽，利用低品位和较复杂的矿物时，湿法冶炼的富集方法用得较多。富集了的矿物还必须转变成一种容易被还原成金属的化合物，再由这种化合物提取粗金属和进行精炼。

虽然自然界也存在单质，但一般元素都成化合物存在。因为在化合物中元素通常呈现正价或负价，而单质都是零价的，所以一般说来，单质的制备是氧化还原过程。根据所采取的氧化还原手段的不同，单质的制备主要有以下几种方法。

1. 热分解法

某些对热不稳定的化合物，加热就可使它们分解产生单质。

例如