

— 高等无机教材 —

无机化学

下 册

张我裁 龙惕吾等编

高 等 教 育 出 版 社



无 机 化 学

下 册

张我裁 龙惕吾等编

高 等 教 育 出 版 社



本书系根据 1962 年 5 月审定的高等工业学校本科五年制化工类专业适用的“无机化学教学大纲”(试行草案)编写,可作为高等工业学校化工类专业的教科书,也可供高中化学教师 and 化学、化工工作者参考。

本书着重介绍基础理论和基本知识。全书包括理论部分和元素及其化合物部分。理论部分比较系统地阐明了无机化学中的基本概念和原理,并结合基本运算以巩固有关的概念和原理。元素及其化合物部分比较系统而又有重点地介绍了周期系中各族元素及其化合物(无机化合物)的性质、制备和用途,同时适当地联系了理论部分,使学生对元素及其化合物的本性有较深入的了解。本书各章附有习题,可供学生练习之用。

本书第一章至第九章、第十八章、第二十二章和二十三章由朱裕贞、周志浩、高忠爱、唐崇礼、张我裁、张筱凤、路琼华、杨炳良等执笔,第十章至第十七章、第十九章至第二十一章由龙惕吾执笔(该几章习题由黄定荣执笔),最后由张我裁(主编)、龙惕吾定稿。

本书经李博达初审、冯慈珍复审,分上下两册出版。

无 机 化 学

下 册

张我裁 龙惕吾等编

北京市书刊出版业营业许可证出字第 119 号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号 K13010·1220 开本 850×1168 1/32 印张 6 4/16

字数 150,000 印数 0,001—10,000 定价(5) ¥0.60

1965 年 11 月第 1 版 1965 年 11 月北京第 1 次印刷

目 录

第十三章 氮族元素	1
§ 13-1 氮族元素的通性	1
氮	3
§ 13-2 氮的存在、制备、性质和用途	3
§ 13-3 氮和氢的化合物	4
§ 13-4 氮的含氧化合物	10
磷	16
§ 13-5 磷的存在、制备、性质和用途	16
§ 13-6 磷的化合物	17
砷、锑、铋	22
§ 13-7 砷、锑、铋的存在、提炼、性质和用途	22
§ 13-8 砷、锑、铋的化合物	23
第十四章 碳族元素 胶体	30
§ 14-1 碳族元素的通性	30
碳	32
§ 14-2 碳的存在和同素异形体	32
§ 14-3 碳的化合物	33
硅	39
§ 14-4 硅的存在、制备、性质和用途	39
§ 14-5 硅的化合物	40
锗、锡、铅	46
§ 14-6 锗、锡、铅的存在、冶炼、性质和用途	46
§ 14-7 锗、锡、铅的化合物	47
§ 14-8 铅蓄电池	51
胶体	52
§ 14-9 胶体化学的概念	52
第十五章 硼族元素	60
§ 15-1 硼族元素的通性	60
硼	61
§ 15-2 硼的存在、制备和性质	61

§ 15-3	硼的化合物	62
铝		66
§ 15-4	铝的存在、冶炼、性质和用途	66
§ 15-5	铝的化合物	68
镓、铟、铊		70
§ 15-6	镓、铟、铊及其化合物	70
第十六章	周期系第 I、II 类主族元素	73
§ 16-1	碱金属和碱土金属的通性	73
§ 16-2	碱金属和碱土金属的存在、冶炼、性质和用途	74
§ 16-3	碱金属和碱土金属的化合物	78
第十七章	周期系第 I、II 类副族元素	84
§ 17-1	各类副族元素及第 VIII 类元素的通性	84
铜副族		85
§ 17-2	铜副族元素的通性	85
§ 17-3	铜、银、金的存在、冶炼、性质和用途	87
§ 17-4	铜、银、金的化合物	89
锌副族		92
§ 17-5	锌副族元素的通性	92
§ 17-6	锌、镉、汞的存在、冶炼、性质和用途	93
§ 17-7	锌、镉、汞的化合物	95
第十八章	络合物	101
§ 18-1	络合物的概念	101
§ 18-2	络合物中化学键的本性	105
§ 18-3	络合物的空间异构现象	106
§ 18-4	络合物的稳定性	108
§ 18-5	内络合物	111
§ 18-6	络合物的重要性	113
第十九章	周期系第 III、IV、V 类副族元素	116
钪副族		116
§ 19-1	钪、钇、镧、铈及其化合物	116
§ 19-2	镧系元素	118
§ 19-3	铈系元素	122
钛副族		126
§ 19-4	钛、锆、铪及其化合物	126

钒副族	129
§ 19-5 钒、铌、钽及其化合物	129
第二十章 周期系第 VI、VII 类副族元素	134
铬副族	134
§ 20-1 铬副族元素的通性	134
铬	135
§ 20-2 铬的存在、冶炼、性质和用途	135
§ 20-3 钼和钨	139
§ 20-4 第 VI 类主副族元素间的关系	140
锰副族	141
§ 20-5 锰副族元素的通性	141
锰	142
§ 20-6 锰的存在、冶炼、性质和用途	142
§ 20-7 铈	146
§ 20-8 第 VII 类主副族元素间的关系	146
第二十一章 周期系第 VIII 类元素	149
§ 21-1 第 VIII 类元素的概述	149
铁系元素	150
§ 21-2 铁系元素的通性	150
§ 21-3 铁、钴、镍的存在、冶炼、性质和用途	151
§ 21-4 铁、钴、镍的化合物	152
铂系元素	156
§ 21-5 铂系元素的通性	156
§ 21-6 铂系元素的存在、性质和用途	157
§ 21-7 铂和钯的化合物	158
第二十二章 放射性 核反应	161
天然放射系	161
§ 22-1 元素的放射性	161
§ 22-2 放射性元素的蜕变、半衰期	162
§ 22-3 天然放射系、位移定律	163
同位素	166
§ 22-4 稳定同位素	166
§ 22-5 同位素的应用	168
§ 22-6 原子核的组成	170
核反应	171

§ 22-7 人工核反应的发现	171
§ 22-8 人工放射性	172
§ 22-9 核反应的类型	173
§ 22-10 原子能的和平利用	175
第二十三章 元素周期系概观	177
§ 23-1 元素的熔点和沸点	177
§ 23-2 元素的金属性和非金属性	178
§ 23-3 元素的氧化值	179
§ 23-4 化学键类型变化的周期性	180
§ 23-5 晶体类型变化的周期性	182
§ 23-6 氢化物	183
§ 23-7 卤化物	187
§ 23-8 氧化物和氢氧化物	190
§ 23-9 周期律和周期系的重要意义	192
附录 I. 天然放射系	194

第十三章 氮族元素

表 13-1 氮族元素原子的电子层结构

元素 名称	符号	原子量	原子 序数	电 子 层 结 构					
				1	2	3	4	5	6
				s	s p	s p d	s p d f	s p d	s p
氮	N	14.0067	7	2	2, 3				
磷	P	30.9738	15	2	2, 6	2, 3			
砷	As	74.9216	33	2	2, 6	2, 6, 10	2, 3		
锑	Sb	121.75	51	2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2, 3	
铋	Bi	208.980	83	2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10, 14	2, 6, 10	2, 3

§ 13-1 氮族元素的通性

周期系第 V 类主族元素——氮、磷、砷、锑和铋——称为氮族元素。虽然氮族元素原子的次外层的电子排布不完全一样（氮有 2 个电子，磷有 8 个电子，砷、锑、铋都有 18 个电子），但是它们的最外层都有 5 个电子，这就决定了它们有将原子的最外层排满 8 个电子的倾向，只是这种倾向比氧族，特别是卤族的相应元素要弱。因此我们说，氮族元素的非金属性比氧族的相应元素要弱，比卤素的相应元素更弱。

在讨论卤素和氧族元素的性质时，已经指出，碘和碲都具有一些金属性质，而且碲的金属性质比碘强。但是碘和碲毕竟是非金属。现在，在氮族元素中，和碲相邻的元素锑已经是金属了。就同族元素性质的递变来说，氮族元素由非金属到金属的递变比较显著。氮和磷是非金属；砷虽然主要是非金属，但已表现出明显的金属性质；锑虽然主要是金属，但也有些非金属性质；而铋则是显著

的金属。

由于氮族元素的电负性不很高,当它们和活泼金属作用时,除电负性最大的氮以外, -3 价的负离子是不存在的。在它们的化合物中所成的键主要是共价型的。虽然在氮族元素和金属所生成的化合物中,氮族元素的氧化值常表现为 -3 , 但形成 -3 氧化值的趋势,从氮到铋迅速减小。这种现象也表现在氮族元素和氢所生成的化合物中。根据氮的电负性较氢大, NH_3 分子中氮的氧化值可认为是 -3 。但是在氮族其他元素与氢的化合物中,如果根据电负性的数值来看,则就不能肯定它们的氧化值为 -3 了。

表 13-2 氮族元素的性质

性 质	氮	磷	砷	锑	铋
物 态	气	固	固	固	固
气体分子式	N_2	$\text{P}_4 \rightleftharpoons \text{P}_2$	$\text{As}_4 \rightleftharpoons \text{As}_2$	$\text{Sb}_4 \rightleftharpoons \text{Sb}_2$	$\text{Bi}_2 \rightleftharpoons \text{Bi}$
主要化合价	I, II, III, IV, V	I, III, IV, V	III, V	III, V	III, V
密度,克/毫升	0.96(固体氮在熔点时)	1.82 (白磷)	5.72 (灰砷)	6.69	9.80
原子半径, Å	0.74	1.10	1.21	1.41	1.52
熔点, °C	-210.10	44.1 (白磷)	817(灰砷) (36大气压)	630.5	271.3
沸点, °C	-195.8	280(白磷)	613(升华)	1637	1560
电离能, 电子伏特	14.54	11.0	10	8.64	8
电负性	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9
离子半径, Å					
R^{3-}	1.71	2.12	2.22	2.45	—
R^{3+}	—	—	0.69	0.90	1.20
$\text{R}^{5+}(\text{RO}_2^-)$	0.11	0.34	0.47	0.62	0.74
E_{29}° , 伏特					
$\text{RH}_3 \rightleftharpoons \text{R} + 3\text{H}^+ + 3e$	-0.27	0.03	0.54	0.51	约0.8
$\text{R} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{RO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e$	-1.44 (HNO_2)	0.49 (H_3PO_3)	-0.25 (HAsO_2)	-0.21 (SbO^+)	-0.32 (BiO^+)

当氮族元素和电负性较大的元素化合时, 它们常表现出正氧化值。只有当本族较重的元素和电负性最大的氟化合时, 才有可

能形成离子型的键,但和其他元素化合时,所成的键主要是共价型的。根据最外电子层结构 ns^2np^3 可以推知,氮族元素的主要的正氧化值为 +3 和 +5。在氧化值为 +5 的化合物中,构成共价键的是 3 个 p 电子和 2 个 s 电子。当它们的氧化值为 +3 时,原子的最外层还剩下 1 对 s 电子。这对 s 电子的稳定性是随着元素的原子序数的增加而增高,因此,由砷到铋,元素形成 +3 氧化值的趋势依次增强;相反的,元素形成 +5 氧化值的趋势则逐渐减弱。

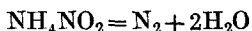
有关氮族元素的重要性质的数据列于表 13-2 内。从表内可见,氮族元素的性质也是随着原子序数的增加而作有规律的变化。

氮

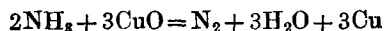
§ 13-2 氮的存在、制备、性质和用途

氮在自然界中绝大部分以游离状态存在于空气之中。除了南美洲智利沿海一带有天然的硝酸钠(NaNO_3)矿外,氮的无机化合物在自然界中的存在量并不多。

工业上大量的氮是从液态空气制取的。在实验室内氮可借加热亚硝酸铵的浓溶液来制得:



要制得纯净的氮可将氮气通过赤热的氧化铜:



氮是无色无臭的气体,很少溶于水。氮为双原子分子,2 个氮原子以三键相联结, $\text{:N}::\text{N:}$ 。这种稳定的结构决定了氮的显著的情性。一般说来,破坏三键比打断单键和双键都困难。要使氮分子分解,必需消耗大量的能,因此氮的离解热比任何其他双原子分子都高,每克分子为 225.2 千卡。在常温时,氮的性质不活泼。

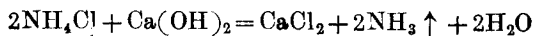
高温时,氮能和某些金属如锂、镁、钙等化合生成氮化物,并能和氧及氢等直接化合。

氮在实验室内常用作不活泼的保护气体,以防止容易氧化的物质暴露于空气中而被氧所氧化。氮在工业上的主要用途是制造氨、硝酸和氰氨基化钙。

§ 13-3 氮和氢的化合物

氮和氢能生成一系列的化合物,其中主要的是氨(NH_3)、联氨(N_2H_4)和氢迭氮酸(HN_3)。由于氮广泛地用来生产硝酸和人造氮肥,液态氮并用于冷藏工业上,因此,氮是氮和氢的化合物中最主要的化合物。

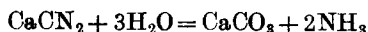
氨 氨在实验室中通常用氯化铵和熟石灰混合加热来制取:



氰氨基化钙法制氨是在高温时先将碳化钙和氮作用而生成氰氨基化钙 CaCN_2 和游离的碳:

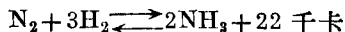


然后再用水蒸气处理,氰氨基化钙即经水解而产生氨:



现在工业上生产的氰氨基化钙直接用作肥料,不再用于氨的制备。

目前工业上主要是用合成法制备氨,即把氮和氢直接化合生成氨:

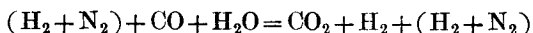


从方程式中可以看出,合成氨时气体混合物的体积减小了。根据吕·查德里原理,在平衡系统中,增加压力能使平衡向生成氨的方向移动,因此,高的压力有利于氨的生成。另一方面,由于氨的生成是一个放热的反应,较低的温度是合成氨的有利条件。但是温度太低,反应速度太小。为了加速反应,工业上就有采用催化剂的

必要。现在常用金属铁为催化剂,其中并掺有少量的活化剂(例如氧化铝和氧化钾)来增强铁的催化作用。

由实践得知,在催化剂的作用下,氨的合成一般在 450—550°C 时和 200—300 大气压下进行。为了增加产率,合成氨的反应也有在 600—1000 大气压下进行的。

合成氨时所需的氮可以从液态空气制得,所需的氢可以从水煤气制得 (§ 4-1)。也可将水蒸气和空气通过炽热的焦炭以产生半水煤气(主要是 CO 、 H_2 和 N_2 的气体混合物),然后将半水煤气和水蒸气混合,通过加热的氧化铁(催化剂),使气体混合物中的 CO 转化为 CO_2 :



生成的气体混合物在加压下再用水洗涤以溶解 CO_2 , 这样便可得到用以制备 NH_3 的 N_2 和 H_2 的混合物。

如果生成的气体混合物中的 CO_2 用氨水来吸收,则可得到用作肥料的碳酸氢铵 NH_4HCO_3 :



从气体混合物中除去 CO_2 后,剩下的 N_2 和 H_2 可用以合成氨,溶于水即成氨水,氨水可用来吸收 CO_2 以制备 NH_4HCO_3 。这就是碳酸氢铵生产的原理。

氨分子具有三角锥形的结构,氮原子位于锥顶(图 13-1)。分子具有极性。

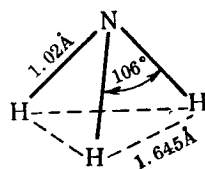


图 13-1 氨的分子结构

氨的重要性质列于表 13-3 内。表中并列出了氮族中其他元素的氢化物的性质以资比较。

氨是无色气体,有特殊臭味。它在水中的溶解度大于其他的气体。20°C 时 1 体积水约溶解 700 体积氨。氨的水溶液叫做氨水。浓溶液含有 25% NH_3 , 比重为 0.91。

表 13-3 氮族元素的氢化物的性质

性 质	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃	BiH ₃
生成热(千卡/克分子)	11.2	1.9	-36.7	-81.8	—
熔点, °C	-77.74	-133.75	-116.3	-88	—
熔化热(千卡/克分子)	1.351	0.270	0.56	—	—
沸点, °C	-33.40	-87.72	-62.5	-17	22
蒸发热(千卡/克分子)	5.581	3.490	4.18	—	—
气体分子的偶极矩, 10 ⁻¹⁸ 静电单位×厘米	1.46	0.55	0.15	—	—

和水及氟化氢相似,氨分子也能强烈地缔合,这主要由于氨分子间存在着强烈的氢键。因此,氨在氮族元素的氢化物中有着不正常的熔点、沸点、熔化热和蒸发热等。

和水一样,液态氨可作为溶剂。就溶解离子化合物来说,氨不及水,而作为有机物质的溶剂,氨却胜于水。液态氨按下式微弱地电离:

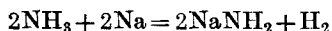
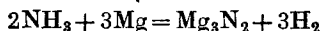


但它的离子积则比水小, -50°C 时,

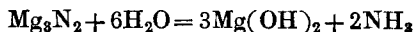
$$[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 1.9 \times 10^{-33}$$

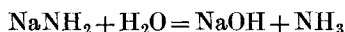
氨的化学性质相当活泼,能和许多物质反应。具有重要意义的是氨中氢的取代反应、氨的氧化反应和氨的加合作用。

氨中的氢可被其他元素取代。在高温时,氨中的氢可被金属取代。例如,镁在氨气中加热时可得氮化镁;把氨通过熔融的钠上,可得氨基化钠:

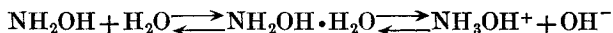


所生成的活泼金属的氮化物和氨基化物都容易被水分解,例如:



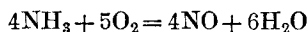


羟氨 (NH_2OH) 也可作为氨分子中 1 个氢原子被羟基所取代的产物。羟氨在水溶液中显弱碱性:



羟氨和酸中和得羟氨盐, 例如 NH_3OHCl 。它还用作一种强还原剂, 本身可被氧化为 N_2 或 N_2O 。

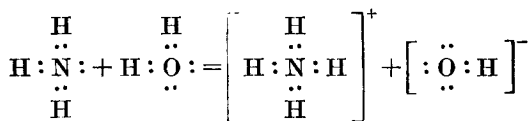
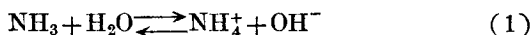
具有很大实际意义的氨的氧化反应是氨在 750°C 并有催化剂铂丝网存在时被空气所氧化:



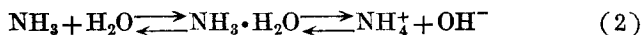
这个反应是工业上由氨制造硝酸的基础。

氨的加合作用是最突出的。氨能和许多盐类产生加合作用, 生成结晶氨合物, 例如, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 等。

氨分子和水分子的作用, 实质上就是氨分子和水中的氢离子的加合过程:



从加热浓的氨溶液时能挥发出氨, 或从低温的氨溶液中能析出结晶水化物 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 可以了解到氨溶液中存在着下列的平衡, 而氨溶液的弱碱性是由于少量的 OH^- 离子的生成所引起的:

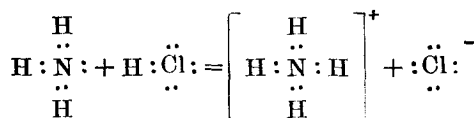
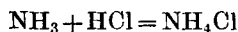


从上面的平衡可以看出氨溶液中存在着 NH_3 分子、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子、 NH_4^+ 离子和 OH^- 离子, 其中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子是由水分子和氨分子通过氢键结合起来的, 它是氨分子存在于溶液中的主要形式。由于在稀溶液中, 水的浓度可认为是定值, 将质量作用定律应用到 (1) 式的平衡, 得:

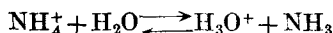
$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K$$

式中 $[\text{NH}_3]$ 是水合的和未水合的氨的总浓度。据测定，在 25°C 时， $K=1.8 \times 10^{-5}$ 。因为通常认为氨溶于水生成 NH_4OH ，而 NH_4OH 部分电离成 NH_4^+ 离子和 OH^- 离子，所以习惯上把 K 叫做氢氧化铵的电离常数。

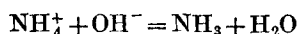
铵盐 铵盐可从氨溶液和酸作用生成。气态氨和无水酸作用也生成铵盐。例如，气态氨和氯化氢作用，生成氯化铵：



铵盐易溶于水。由强酸组成的铵盐溶液显弱酸性：



当铵盐和碱溶液作用时，就产生下列反应：



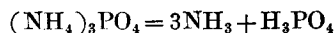
将溶液加热，氨即挥发出来，根据它的气味和它对石蕊试纸的作用，即可证实氨的存在。因此，化学上常利用这一反应来检验溶液中是否有铵盐存在。

固态铵盐受热容易分解，其分解特征常决定于组成铵盐的酸的性质。如果是由氧化性的酸所组成的铵盐，例如 NH_4NO_2 、 NH_4NO_3 等，受热时分解出来的氨会被氧化成游离的氮或氮的氧化物：

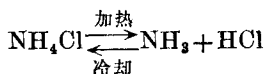


如果组成铵盐的酸没有氧化性，铵盐分解的特征就决定于高温时分解出来的酸有无挥发性。如果生成的酸没有挥发性，铵盐受热会放出氨，生成的酸则残留在加热的容器中。磷酸铵受热分解就

是这样:



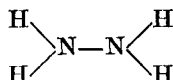
如果生成的酸有挥发性,加热时,氨和酸都挥发出来,冷却时它们又重新化合成为铵盐。氯化铵受热分解即符合这种情况:



最后还应指出一点,铵盐的稳定性还依赖于组成它的酸的强度。强酸的铵盐比弱酸的铵盐要稳定。

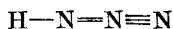
联氨(胛)和氢迭氮酸 在 NH_3 分子中去掉 1 个氢原子所得的 $-\text{NH}_2$ 基,称为**氨基**。两个氨基相联形成联氨(胛), $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ 。

从结构上看来,联氨和氮的关系与过氧化氢和水的关系颇为类似。联氨的结构式表示如下:

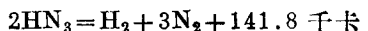


联氨是无色的液体,沸点为 113.5°C , 与水互溶,溶液显弱碱性。联氨能形成和铵盐相类似的盐,例如,盐酸合联氨 $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 、硫酸合联氨 $\text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$ 。联氨并可作还原剂,本身被氧化为 N_2 。

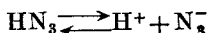
氢迭氮酸具有下面的结构式:



它是无色而有刺激臭味的液体,沸点为 35.7°C 。和热的物体接触,它即按照下式爆炸分解:



在水溶液内它按照下式电离:



其强度约和醋酸相等。

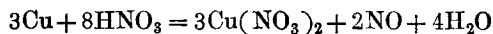
氢迭氮酸的盐叫做**迭氮化物**,和氢迭氮酸一样,也容易爆炸。它的爆炸可以引起其他爆炸物的分解。

§ 13-4 氮的含氧化合物

氮的氧化物 氮能生成一系列的氧化物, 如一氧化二氮(N_2O)、氧化氮(NO)、三氧化二氮(N_2O_3)、二氧化氮(NO_2)和四氧化二氮(N_2O_4)及五氧化二氮(N_2O_5)。在这些氧化物中, 具有实际意义的是一氧化二氮、氧化氮和二氧化氮。

一氧化二氮 (N_2O) 是无色而相当易溶于水的气体, 它可由加热硝酸铵制得。人们吸入这种气体, 可使神经系统发生兴奋作用, 因此它被称为笑气。有时把它和氧混合, 用作外科手术上的麻醉剂。

氧化氮 (NO) 是无色而微溶于水的气体。通常由铜和不太浓的硝酸作用制得:

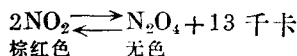


氧化氮是所有氮的氧化物中最稳定的。它的最具特征的性质是它能发生加合反应。例如, 氧化氮和氯作用产生氯化亚硝酰(NOCl); 和氧作用生成二氧化氮(NO_2)。此外, 它还可以和某些金属盐结合。例如, 它与 FeSO_4 在溶液中形成深棕色的 $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ 。

二氧化氮 (NO_2) 是红棕色的气体, 通常由铜和浓硝酸作用而制得:



二氧化氮具有特殊臭味, 性很毒。它在加热时颜色变深, 冷却时颜色变淡。根据蒸气密度的测定, 知道颜色的改变是由于二氧化氮在冷却时缔合为四氧化二氮 N_2O_4 , 在加热时四氧化氮又分解为二氧化氮, 两者成立如下式所示的平衡:



在冷却时, 平衡向生成 N_2O_4 方向移动; 在加热时, 平衡向生成 NO_2