

高等学校教学用

WU
JI
HUA
XUE

无机化学

下 册

(修 订 本)

甘 兰 若

江苏科学技术出版

无机化学

下 册

(修 订 本)

甘 兰 若 编

江苏科学技术出版社

1985 • 南京

无机化学 下册

(修订本)

甘 兰 若 编

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：镇江前进印刷厂

开本787×1092毫米 1/32 印张 10.625 字数 234,000

1985年1月第2版 1985年4月第1次印刷

印数 1 — 9,340册

书号13196·066 定价 2.05元

责任编辑 赵所生

目 录

第十三章 碱金属与碱土金属

13-1 通性	1
13-2 单质的化学性质	4
13-3 氧化物	9
13-4 碱金属盐和碱土金属盐	13
13-5 盐类的溶解	16
13-6 金属钠、钾的制备	18
13-7 锂、铍的特殊性和对角线规则	20
习题	21

第十四章 硼族元素

14-1 通性	24
14-2 硼	26
14-3 铝	38
14-4 镓、铟、铊	45
习题	47

第十五章 碳族元素

15-1 通性	49
15-2 碳	50
15-3 硅	59
15-4 胶体溶液	73
15-5 锗、锡、铅	77
习题	83

第十六章 氮族元素

16-1 通性	85
16-2 氮	87
16-3 磷	107
16-4 砷、锑、铋	120
习题	127

第十七章 氧族元素

17-1 通性	130
17-2 氧化物	131
17-3 氢氧化物和含氧酸	135
17-4 过氧化氢	140
17-5 硫	144
17-6 硒和碲	154
17-7 非水溶剂和酸碱的溶剂论	156
习题	159

第十八章 卤族元素

18-1 通性	161
18-2 单质	163
18-3 卤化氢	167
18-4 卤化物	173
18-5 卤素的含氧酸及其盐	180
18-6 类卤素	190
习题	192

第十九章 稀有气体

19-1 稀有气体的发现史	191
19-2 稀有气体在自然界的分布	195
19-3 稀有气体的性质和用途	196
19-4 稀有气体的分离	197
19-5 稀有气体化合物	198

第二十章 配位化合物

20-1	配合物的基本概念	202
20-2	配合物的命名	206
20-3	价键理论	207
20-4	配位平衡及平衡常数	214
20-5	配离子的生成和破坏	218
20-6	螯合物	222
20-7	路易斯酸碱理论	224
20-8	软硬酸碱理论简介	226
	习题	233

第二十一章 过渡元素（一）

21-1	单质	235
21-2	过渡元素的氧化态	239
21-3	化合物	240
21-4	过渡元素氧化物的酸碱性	243
21-5	过渡元素化合物的键型	243
21-6	配位场理论	244
21-7	多酸多碱的概念	253

第二十二章 过渡元素（二）

22-1	钛	258
22-2	钒	261
22-3	铬	264
22-4	锰	272
22-5	铁、钴、镍	276
22-6	铂和钯	283
22-7	羰基化合物	284
	习题	285

第二十三章 铜分族和锌分族

23-1	通性	286
------	----------	-----

23-2	单质	288
23-3	氧化物和氢氧化物	291
23-4	盐类	294
	习题	301
第二十四章 镧系、锆系元素		
24-1	镧系元素	302
24-2	锆系元素	308
24-3	铈和铈	314
第二十五章 原子核		
25-1	天然放射性	318
25-2	天然放射系	320
25-3	人工放射性	321
25-4	人工合成化学元素	324
25-5	质量亏损	327
25-6	核裂变和核聚变	328
参考文献		331

第十三章 碱金属与碱土金属

(Alkali Metals and Alkaline Earth Metals)

本章学习要求

1. 了解碱金属与碱土金属的化学活泼性。
2. 了解碱金属氧化物的结构和性质。
3. 了解碱金属盐与碱土金属盐的溶解性。
4. 了解对角线规则。

s 组元素包括元素周期表中第一主族 (I A) 和第二主族 (II A)。第一主族由锂、钠、钾、铷、铯及钫六个元素组成。由于钠与钾的氢氧化物是著名的“碱”，故本族元素有碱金属之称。锂、铷及铯是稀有轻金属；钫是放射性元素。第二主族由铍、镁、钙、锶、钡及镭六个元素组成。由于钙、锶及钡的氧化物在性质上介于“碱”与“土”族元素〔注1〕之间，故有碱土金属之称。现习惯上把铍与镁也包括在内。铍在自然界较分散，属稀散元素；镭是放射性元素。

13-1 通 性

碱金属元素原子的最外层只有一个 s 电子。由于原子半

〔注1〕第三族元素有时称为土族元素，Al 就是一个典型，因为它的氧化物既难溶又难熔，有土金属之称。

径较大，因此极易失去这个电子而形成氧化态为 + 1 的正离子。在固体中原子间的引力较小，所以它们的熔点、沸点和升华热都很低，硬度也很低，并随着这个 Li—Na—K—Rb—Cs 的次序（原子半径增加）而降低。随着原子量的增加（即原子半径增加），电离能与电负性都依次降低（表13-1）。

表13-1 碱金属元素的性质

性 质	锂	钠	钾	铷	铯
符号	Li	Na	K	Rb	Cs
原子序	3	11	19	37	55
外层电子构型	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
氧化态	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1
固体密度 (20℃)	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
熔点 (℃)	180.5	97.8	63.7	38.9	28.7
沸点 (℃)	1347	883	757	688	705
升华热(千焦/摩)	159.0	108.8	90.0	85.8	78.7
硬度	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2
共价半径 (nm)	0.1136	0.1539	0.1962	0.216	0.235
离子半径 (nm)	0.060	0.095	0.133	0.148	0.169
电离能 (千焦/摩)	520.1	495.4	418.4	402.9	373.6
电负性	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7
电极电位 ($E^\circ_{\text{M}^+/\text{M}}$)	-3.045	-2.714	-2.925	-2.925	-2.923
$\text{M}^+ + e = \text{M}$					

与碱金属元素比较，碱土金属元素除最外层有两个 s 电子以外，电子壳中电子的数目和排列与相邻的碱金属元素都是相同的。由于核电荷相应地增加了一个单位，对电子的引力也就强一些，所以碱土金属的原子半径比相邻的碱金属要小些，电离能要大些——较难失去第一个价电子。失去第二

个价电子的电离能约为第一电离能的一倍。尽管表面上看来碱土金属要失去两个电子而成二价正离子似乎很困难，实际上生成化合物时所释放的晶格能就足以使它们失去第二个电子（例如MgO的生成热为598千焦/摩），因此它们的氧化态是+2而不是+1。它们的原子半径、离子半径依Be—Mg—Ca—Sr—Ba顺序增加，电离能、电负性依次降低。

由于碱土金属原子间的引力较强，熔点与沸点比碱金属高，密度与硬度也比碱金属大。在碱土金属中密度最大的是钡，最小的是钙，但都属于轻金属。铍的熔点与沸点都特别高。与碱金属不同，在密度、熔点、沸点的变迁上并无严格

表13-2 碱土金属元素的性质

	铍	镁	钙	锶	钡
符号	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
原子序	4	12	20	38	56
外层电子构型	2s ²	3s ²	4s ²	5s ²	6s ²
氧化态	+2	+2	+2	+2	+2
固体密度(20℃)	1.85	1.74	1.54	2.54	3.6
熔点(℃)	1277	650	838	768	727
沸点(℃)	2970	1107	1494	1380	1850
硬度	4	2.5	2	—	—
共价半径(nm)	0.090	0.136	0.174	0.191	0.198
离子半径M ²⁺ (nm)	0.031	0.065	0.099	0.113	0.135
第一电离能(千焦/摩)	899.1	737.6	589.5	548.8	502.5
第二电离能(千焦/摩)	1756.9	1450.2	1145.2	1064.4	964.8
电负性	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9
电极电位(E ⁰ : 0.01M)	-1.847	-2.363	-2.866	-2.888	-2.906
M ²⁺ + 2e = M					

的规律。

碱金属，尤其是铯，失去电子的倾向很强；当受到光的照射时，金属表面的电子逸出，这种现象称做光电效应。因此，常用铯（也可用钾、铷）来制造光电管。

碱金属、碱土金属及其易挥发的化合物，在灼烧时产生特征的火焰颜色：锂呈红色，钠呈黄色，钾、铷、铯呈紫色，钙呈橙红色，锶呈猩红色，钡呈黄绿色。在分析化学上可以利用火焰的颜色检验这些元素。这种方法称为焰色反应。

13-2 单质的化学性质

碱金属和碱土金属的化学性质见图13-1和13-2。

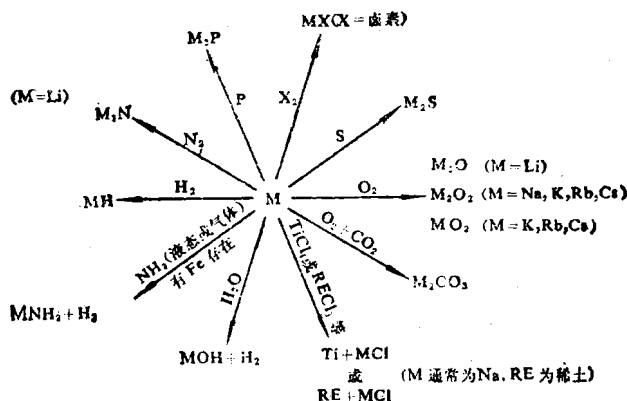


图13-1 碱金属的一些化学反应

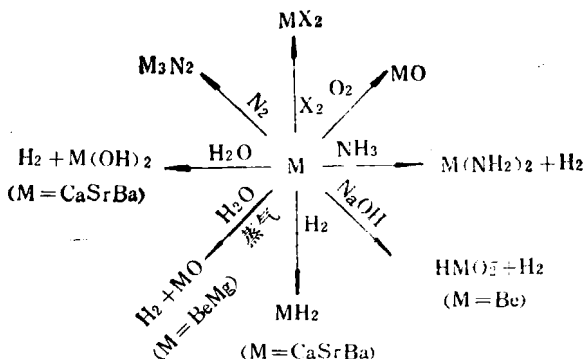


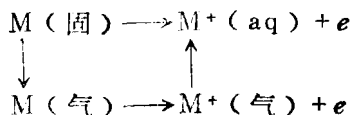
图13-2 碱土金属的一些化学反应

碱金属与空气接触后即在表面上覆盖一层碳酸盐。钠与钾在空气中稍稍加热即行燃烧，而铷和铯则在室温下即可自燃。而碱土金属不似碱金属那样容易氧化，在空气中加热，才发生显著反应，除有氧化物外，还有氮化物生成。在室温下，碱土金属起缓慢的氧化作用。

碱金属与水反应时，除锂外，反应都非常剧烈，同时放出大量的热。钠与水反应时放出的热，可以使钠熔化；钾与水反应能燃着；铷、铯与水反应则发生爆炸。根据标准电极电位，锂的活泼性应同铯一样，然而锂与水的反应不如钠剧烈。这说明一个反应的激烈程度不是完全与反应中放出的总能量有关，这里还有一个反应动力学问题，就是同进行这反应的速度有关。碱金属必须保存在无水的煤油中。碱土金属与水的反应远不及碱金属来得激烈。钙、锶、钡与冷水能发生激烈的反应。铍和镁与冷水几乎没有作用，因为在表面上形成一层难溶的氢氧化物以后，反应就无法进行。铍和镁与

水蒸气反应能生成相应的氧化物。在冷水中加入一些氯化铵，铍与镁就逐渐溶解，并放出氢气。稀盐酸、稀硝酸及稀硫酸都可以使碱土金属溶解，只有铍不溶于冷硝酸而溶于强碱中，这表明铍与铝颇相似。

对于金属而言，影响其标准电极电位的各种因素可以用玻恩-哈伯循环来表示〔在进行近似比较时，可以用焓变 (ΔH°) 代替自由能变化 (ΔG°)〕。



也就是说，由金属变成在溶液中的水化金属离子时，应该包括下列三个步骤：

- (1) 金属变成金属气态原子 (ΔH_{at}°)
- (2) 金属气态原子的电离 (ΔH_I°)
- (3) 金属气态原子的水化作用 (ΔH_h°)

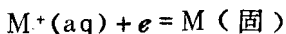
因此，对于 $\text{M (固)} \rightarrow \text{M}^+ (\text{aq}) + e$ 这一过程，其焓变 (ΔH°) 为

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{at}^\circ + \Delta H_I^\circ + \Delta H_h^\circ$$

对于碱金属而言，其焓变列表于下：

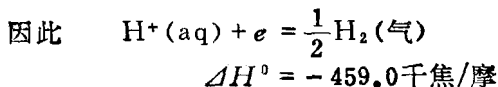
	Li	Na	K	Rb	Cs
ΔH_{at}° (千焦/摩)	+159.0	+108.8	+90.0	+85.8	+78.7
ΔH_I° (千焦/摩)	+520.1	+495.4	+418.4	+402.9	+373.6
ΔH_h° (千焦/摩)	-507.1	-395.8	-317.1	-289.5	-259.4
ΔH° (千焦/摩)	+172.0	+208.4	+191.3	+199.2	+192.9

如果 ΔH° 符号相反，则其焓变就对应于下列电极反应：

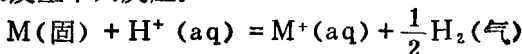


对于氢气而言，就要用 ΔH_d° (氢分子的离解能的一半) 来代替 $\Delta H_{\text{H}}^\circ$ ，其焓变 (ΔH°) 为

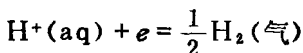
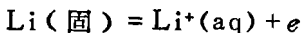
ΔH_d° (千焦/摩)	+218.0
ΔH_f° (千焦/摩)	+1312.1
ΔH_h° (千焦/摩)	-1071.1
ΔH° (千焦/摩)	+459.0



如果发生下列反应：



以Li为例，就是

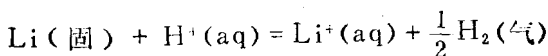


则这反应的焓变 $\Delta H^\circ = 172.0 + (-459.0)$
 $= -287.0 \text{ (千焦/摩)}$

同样，可以得到各个碱金属在这类反应中的焓变值，它们分别为

	Li	Na	K
ΔH° (千焦/摩)	-287.0	-250.6	-267.7
	Rb	Cs	
	-259.8	-266.1	

假如暂不考虑熵变，即该反应的 ΔG° 近似地等于 ΔH° ，则对于



$$\Delta G^0 = \Delta H^0 = -287.0 (\text{千焦/摩})$$

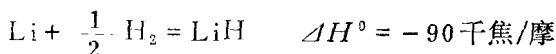
$$\epsilon^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{287.0 \times 1000}{96500} = 2.974 (\text{伏})$$

由于在这反应中有气体产生，熵值必然会增加，根据 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ ， ΔG^0 值一定会小于 -287.0 (千焦/摩)，得到的 ϵ^0 值就一定大于 2.974 伏。现已规定氢的标准电极电位为零，则 Li^+/Li 的电极电位就小于 -2.974 伏。

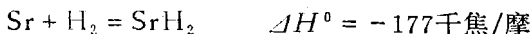
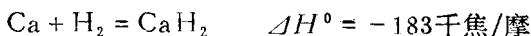
对照上述碱金属的相应焓变数值，可以看出，在这一系列中， Li^+/Li 的电极电位比 Na^+/Na 等其他碱金属更负。

通过对碱金属的一系列热力学数据的分析，可以清楚地看到，与其他碱金属比较， Li^+ 离子的水化能要高得多，这就是锂电极电位显得特殊的主要原因。

氢气与碱金属在加热时反应生成离子型氢化物 M^+H^- 。例如，



当熔融的碱金属氢化物电解时，碱金属在阴极上析出，氢气在阳极上逸出。钙、锶和钡在加热时都能与氢直接化合生成离子型氢化物 MH_2 。例如，



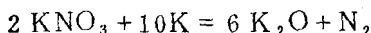
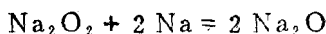
纯的碱金属溶于液态氨中，生成具有导电性的蓝色溶液。钙、锶和钡也与液态氨化合而生成具有高度导电性的氨合金属 $\text{M}(\text{NH}_3)_6$ 。

综上所述，碱金属具有非常强的化学活泼性，而碱土金属稍逊于碱金属。从上到下，它们的化学活泼性依次增强。锂的某些化学性质与其他碱金属不一致，例如碱金属中只有锂能与氮直接化合成氮化物 Li_3N ，与碳直接化合成碳化物，这主要是由于它的离子半径在本族中特别小的缘故。钙、锶和钡是典型的碱土金属，它们在某些性质上比较接近于碱金属，与镁和铍却有所不同。

13-3 氧 化 物

碱金属除有普通氧化物 M_2O 外，还可以形成过氧化物 M_2O_2 、超氧化物 MO_2 等“高氧化合物”。当它们在过量的氧气中燃烧时，锂生成氧化锂 Li_2O ，钠生成过氧化钠 Na_2O_2 ，钾、铷、铯生成超氧化物 KO_2 、 RbO_2 、 CsO_2 。

1. 普通氧化物 在空气中燃烧时只有锂生成氧化锂（白色固体），其他金属的氧化物 M_2O 必须采用间接方法来制备。例如，用金属钠还原过氧化钠，用金属钾还原硝酸钾，分别可以制得氧化钠 Na_2O （白色固体）、 K_2O （淡黄色固体）：

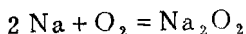


氧化物 M_2O 与水化合生成氢氧化物 MOH 。锂的氧化物 Li_2O 与水反应很慢，但铷与铯的氧化物与水反应时会引起燃烧，甚至爆炸。

2. 过氧化物 过氧化物 M_2O_2 中含有过氧离子 O_2^{2-} 即 $[-\text{O}-\text{O}-]^{2-}$ 。

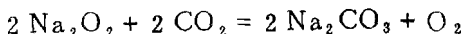
最常见的碱金属过氧化物是过氧化钠。将金属钠在铝制

容器中加热到300℃，并通以不含二氧化碳的干燥空气，即得淡黄色的过氧化钠粉末，其中含有一定量的超氧化钠（约10%）。



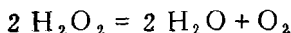
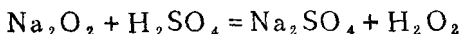
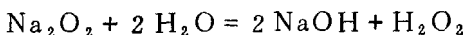
它在熔融状态时几乎不分解，但遇到棉花、碳或铝粉等就会发生爆炸，因此在使用 Na_2O_2 时应当十分小心。

过氧化钠与空气接触，即和空气中的二氧化碳反应，并放出氧气：

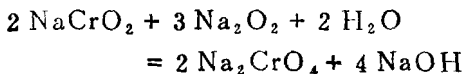


因此必须将盛有过氧化钠的容器加以密闭，防止过氧化钠与空气接触过久。在潜水艇中，可以用 Na_2O_2 作为 CO_2 的吸收剂和供氧剂。

过氧化钠与水或稀酸在室温下反应，生成过氧化氢。由于有大量的热产生，过氧化氢迅速分解放出氧。因此，过氧化钠常用作漂白剂和氧气发生剂：



过氧化钠在碱性介质中是一种强氧化剂，例如在碱性溶液中它可以把 $\text{As}(\text{III})$ 氧化成 $\text{As}(\text{V})$ 化合物，把 $\text{Cr}(\text{III})$ 氧化成 $\text{Cr}(\text{VI})$ 化合物，等等。



在分析化学中，用它来氧化分解（碱熔）某些岩石矿物，例如将硫化物氧化熔融成可溶性的硫酸盐。因此常用作分解矿石的熔剂。

由于过氧化钠有强碱性，熔融时不能采用瓷制或石英器