

# 大学普通化学

下 册

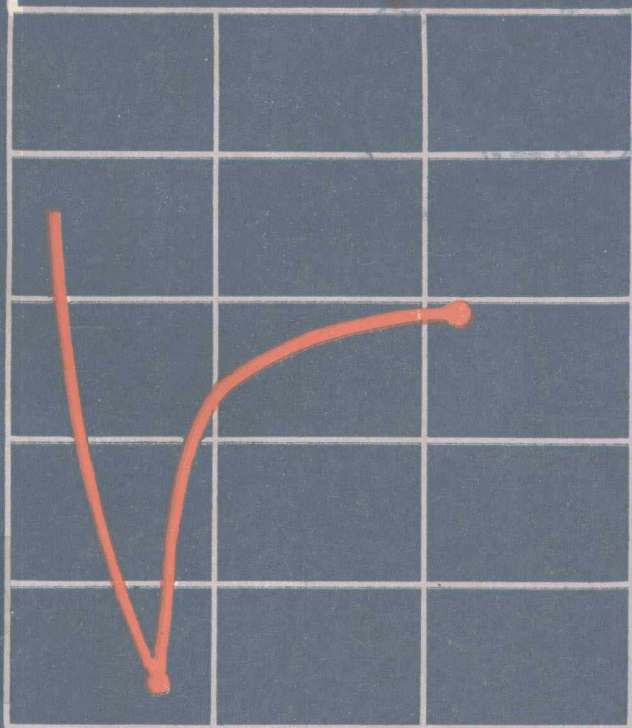
[美]

C·W·凯 南

J·H·伍 德

D·C·克莱因费尔特

著



人民教育出版社

# 大学普通化学

下 册

C. W. 凯南 J. H. 伍德 著  
[美] D. C. 克莱因费尔特

天津大学普通化学教研室  
华中工学院化学教研室 译  
西安交通大学化学教研室  
浙江大学普通化学、无机化学教研室审校

人民教育出版社

本书系根据 C. W. 凯南等著《大学普通化学》(1976 年第 5 版)译出,原书是为化学系及其它系科学生学习普通化学而编写的教科书,内容丰富,图文并茂,能反映近代化学发展的概况。

本书中译本分三册出版。上册共八章,内容包括化学基本知识、物质结构基础等;中册共十一章,内容包括物质各种聚集状态、溶液、胶体、化学平衡、核化学、热化学及化学热力学、电化学、光谱及分子结构等;下册共十章,内容包括金属、络合物、非金属、有机化合物及生物化学等。

本书可作为高等院校化学、化工专业学生学习普通化学和无机化学课的教学参考书,也可供从事化学教学或其他化学工作者参考。

**GENERAL COLLEGE CHEMISTRY**  
fifth edition  
C.W.Keenan, J.H.Wood, and D.C.Kleinfelter  
Harper and Row, 1976

**大学普通化学**

下 册

[美] C. W. 凯南 J. H. 伍德 著  
D. C. 克莱因费尔特

天津大学普通化学教研室

华中工学院化学教研室 译

西安交通大学化学教研室

浙江大学普通化学、无机化学教研室审校

\*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

\*

开本 787×1092 1/16 印张 15.25 插页 1 字数 340,000

1981 年 1 月第 1 版 1982 年 2 月第 1 次印刷

印数 00,001—18,500

书号 13012·0576 定价 1.20 元

# 下册目录

<b>第20章 金属 I: 化学性质及生产</b> .....	1
20-1 无机化学的系统研究 .....	1
碱金属和碱土金属 .....	3
20-2 物理性质 .....	3
20-3 化学性质 .....	5
20-4 IA族和IIA族元素的化合物 .....	6
过渡金属及其邻近元素 .....	9
20-5 分类 .....	9
20-6 物理性质 .....	10
20-7 化学性质 .....	12
专题 20-1 当你的汽车锈损的时候 .....	15
金属的生产 .....	16
20-8 冶金学 .....	16
20-9 固态反应 .....	19
<b>第21章 金属 II: 再论过渡金属</b> .....	27
21-1 含氧酸和含氧酸盐 .....	27
金属的氧化-还原化学 .....	28
21-2 第一过渡系 .....	28
21-3 其他自由能图 .....	31
21-4 键对 $\sigma^0$ 值的影响 .....	34
配位化合物 .....	34
21-5 配位体 .....	34
21-6 早期的配位理论 .....	35
21-7 金属-配位体络合物的形状 .....	39
21-8 络合物的不稳定性 .....	42
21-9 络合物的稳定性 .....	43
21-10 颜色 .....	47
21-11 电子结构 .....	47
21-12 配位化合物的应用 .....	49
<b>第22章 VIIA族和VIIIA族: 卤素和     贵金属</b> .....	54
卤素 .....	54
22-1 卤族的性质 .....	54
22-2 特征反应 .....	56
22-3 卤素的制备 .....	59
22-4 卤素的重要用途 .....	63
22-5 金属卤化物 .....	64
22-6 非金属与准金属卤化物 .....	65
22-7 卤素含氧酸和含氧酸盐 .....	67
贵金属 .....	68
22-8 历史背景 .....	68
专题 22-1 事实、理论和科学发现 .....	69
22-9 贵金属的化合物 .....	69
22-10 贵金属的用途 .....	71
<b>第23章 VIA族: 硫族</b> .....	75
23-1 硫族的性质 .....	75
23-2 天然存在的物质 .....	81
23-3 氢的化合物 .....	82
23-4 硫化物、硒化物及碲化物 .....	83
23-5 金属多硫化物 .....	84
23-6 硫、硒和碲的氧化物及含氧酸 .....	84
23-7 硫酸盐、硒酸盐及碲酸盐 .....	90
<b>第24章 VA族: 氮族</b> .....	94
24-1 氮族的性质 .....	94
24-2 自然界存在的物质 .....	101
24-3 氮 .....	102
24-4 磷 .....	102
24-5 其它元素 .....	103
24-6 典型的氮化合物 .....	103
24-7 氨 .....	104
24-8 铵化合物 .....	107
24-9 硝酸和氮的氧化物 .....	108
专题 24-1 用氟离子保护牙齿 .....	110
24-10 磷酸和磷酸盐 .....	110
24-11 其它各种化合物 .....	111
<b>第25章 碳、硅及硼</b> .....	115
25-1 碳、硅及硼的性质 .....	115
25-2 存在 .....	119
25-3 碳的化合物 .....	119
25-4 硅的化合物 .....	126
25-5 硼的化合物 .....	131
<b>第26章 烃</b> .....	135
26-1 烷烃 .....	135
26-2 烯烃 .....	141

26-3	炔烃	145	28-4	醛	192
26-4	苯系烃	147	28-5	酮	194
26-5	烃的衍生物	150	28-6	羧酸	196
26-6	烃分子的构型	152	28-7	酯	199
26-7	烃的物理性质	154	28-8	多官能团衍生物	203
26-8	烃的来源	155	28-9	合成问题	203
<b>第 27 章</b>	<b>烃的化学性质·合成</b>	<b>162</b>	<b>第 29 章</b>	<b>烃的复杂衍生物·生物化学</b>	<b>209</b>
27-1	涉及氧的氧化反应	162	29-1	旋光异构	209
27-2	烷烃的反应	164	29-2	碳水化合物	213
27-3	烯烃的反应	166	29-3	蛋白质	218
27-4	炔烃的反应	169	29-4	细胞中的氧化-还原反应	223
27-5	脂肪烃的制备	171	29-5	激素	225
27-6	苯的反应和苯的取代	174	29-6	病毒	226
27-7	有机分子结构的确定	177	专题 29-1	麻醉剂和蛋白质	227
专题 27-1	彩色摄影术	178	29-7	药物	227
27-8	有机化合物的颜色	178	29-8	聚合物	228
<b>第 28 章</b>	<b>烃的含氧衍生物</b>	<b>182</b>	结束语		<b>234</b>
28-1	醇	182	附录 6	模型制作法	237
专题 28-1	利用甲醇作燃料	189	下册习题答案		238
28-2	酚	189			
28-3	醚	191			

## 金属 I: 化学性质及生产

## 20-1 无机化学的系统研究

以下六章均与无机化学有关。周期表中元素的排列,是族和类的关系的指南,这种关系使化学这一宽广领域得到统一和阐明。幸而某些族很相似,足以放在一起讨论,对于约占元素总数四分之三的金属来说,尤其是这样。

这一章,我们讨论金属的物理性质和化学性质,它们的一些简单化合物,以及金属的生产。在第21章中,将更详细地研究金属的氧化-还原反应,并学习配位化合物。在第22至25章中,讨论非金属,从最典型的非金属 VIIA 族和 VIIIA 族开始,然后再讨论到周期表的左边部分。

在学习各族元素的化学性质之前,先回顾一下周期表中一般区域的划分,并考察呈现于表中的各周期与各族元素性质递变的某些倾向。

## 20-1.1 周期表的一般划分

在4-1.1节中,曾讲到周期表中的元素划分为三大类。这就是金属、非金属和准金属,它们各自有重要的物理和化学特性,并在长式周期表中分别占有三个相当明确的区域。

●金属 约有八十种元素属于金属,包括除了 VIIA 和 VIIIA 族以外的每一族中的一些元素。金属元素位于周期表的左边和中间。

在与非金属作用的化学反应中,金属原子倾向于给出电子。它们的电负性低,其中大多数低于2.0,如图4-10所示。具有很低电负性的金属和呈低氧化态的其它金属的一个重要性质,是它们的氧化物与水作用并生成  $\text{OH}^-$  离子。以这种方式作用的金属氧化物称为碱性氧化物,因为它们有良好的质子接受体,同时也因为它们与水作用生成碱性溶液(参阅8-5.1节)。其氢氧化物在水溶液中呈酸性的金属称为酸性金属元素;对于一种给定的金属,它的氧化态越高,则其氧化物的酸性越强。

●非金属 大约有十二个比较常见而重要的元素,再加上贵气体,为非金属,除氢以外它们都位于周期表的右边。这些元素以其在固态时不呈金属性为特征:它们多数是非导体,不可锻,无延展性,且无金属光泽。除单原子的贵气体外,在通常情况下,呈气态的非金属均由双原子分子组成。

非金属的原子在与金属作用的化学反应中,倾向于得到电子形成阴离子。它们也容易通过形成共价键而相互作用,例如,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

大多数非金属的电负性约在2.4以上。非金属的一个重要性质是它们的氧化物与水作用而

生成  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子。非金属氧化物都是酸性氧化物 (参阅 8-5.1 节)。

● **准金属** 准金属或边界线元素在一定程度上既呈现金属性又呈现非金属性, 它们与非金属作用时常作为电子给予体, 而与金属作用时常作为电子接受体。化学家们对这一类元素所包括的精确数目意见不一致, 但他们都认为这些元素紧靠周期表中的锯齿形线, 如图 20-1 所示。其中有硼 B、硅 Si、锗 Ge 和碲 Te。在室温下它们都是固体, 有点脆性, 且都是热和电的不良导体。

准金属元素的电负性在 1.8 至 2.1 之间。它们的氧化物与水作用生成弱酸性或弱碱性的溶液。

### 20-1.2 周期表和元素性质的递变

周期表可能被学习普通化学的学生最常用于推断元素的氧化值, 从而确定化合物的化学式。周期表的另一个同样重要的用途, 是根据原子的化学性质和结构的关系来推断元素的化学性质。当我们学习以下每一性质递变时, 参考图 4-13 是有帮助的。

#### 递变 1

在同一个周期内, 存在着原子半径从左至右减小的倾向。因为原子核上正电荷的增加而产生持续增大的吸引力, 同时由于屏蔽效应(参阅 3-8 节)而又不致增大得那么迅速, 致使电子被吸引得更靠近原子核。当然, 在同一周期内, 并没有电子被加到新的主能级上。

由于增加一个  $s$  电子而开始建立一个新的主能级, 遂使原子的大小突然增大, (见 Li、Na、K、Rb 和 Cs)。但要注意, 靠近长周期中间的原子, 大小已达最小值, 由中间向右, 甚至原子的大小已略微增大。在第 5 周期和第 6 周期里的铟(In, 49)和铊(Tl, 81), 其原子半径分别比相邻元素略大。这显然是与这些元素开始充填  $5p$  和  $6p$  亚层这一事实有关(参阅图 3-21)。在第 5 和第 6 这两个周期里, 分别从钇(Y, 39)和镧(La, 57)开始, 元素的电子加到内层上; 而后, 又分别从铟和铊开始, 元素的电子再加到外面的主能级上。

#### 递变 2

同一周期中, A 族的原子得到电子的倾向从左至右增大。原子越小, 价电子越能紧靠带正电荷的原子核, 而被吸引得更紧。这种倾向应用于 B 族的电负性不甚明显, 如图 4-10 所示。

#### 递变 3

在同一 A 族里, 原子失去电子的倾向是从上至下增大<sup>①</sup>。几个典型族中的元素电负性表清楚地表明了这种倾向。图 4-9 和 4-10 列出了这些数据。

● **过渡系** 在三个长周期里, 从每一周期第三个元素开始, 电子有规律地加到  $d$  亚层上, 一

IIIA	IVA	VA	VIA
B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5
Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5
Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4
In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1
Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0

图 20-1 准金属元素在周期表中位于这条锯齿形线的附近。数字表示电负性的值。参阅图 4-10。

<sup>①</sup> 某些 B 族的倾向正好是相反的。例如, IB 族由 Cu、Ag 和 Au 组成, 其中铜最容易失去它的电子; 而 IIB 族由 Zn、Cd 和 Hg 组成, 其中锌失去电子的倾向最大。金和汞两者相对地难于失去电子。

直持续到从末端倒数第八个元素为止(即 IB 族)。从钪和钇开始,大致随着原子序数的增加,从一个原子到另一个原子  $d$  亚层逐步地建立起来,直至它含有十个电子的最大值为止;在第 6 周期这一列里,以镧开始,然后直接跳到铈再依次连续地变化着。关于这几列元素如何分类的问题,化学家之间存在一些分歧。某些化学家认为不应包括 IB 族,另一些则认为应该延长到全部 IIB 族,但多数认为在每一列里 IB 族元素之前的九个元素,称为过渡元素。

● 内过渡系 第 6 和第 7 周期里第三个元素(镧 La 和 锕 Ac)的外层电子构型类似于钪和钇的外层电子构型。但在上面两个周期中,各自从第四个元素起,开始 14 个元素的系列,这十四元素的原子中外面两个主能级的电子构型基本保持不变。从铈 Ce 起,电子开始加到第四主能级的七个  $4f$  轨道上(参阅图 3-21)。在第 7 周期里,从钍 Th 起,开始发展一个相似的系列,在这一系列里  $f$  电子被加到第五主能级上(钍本身除外)。这两个系列,即第 6 周期的镧系<sup>②</sup>和第 7 周期的锕系,称为内过渡系。镧系最明显的特点是它们的化学性质极其相似,其依据将在下一章讨论。锕系彼此之间的化学性质也相似,但是不如镧系那么突出。

根据公认的分类,锕系到 103 号元素结束,到这个元素  $5f$  轨道被充满。104 号元素应是 IVB 族的成员,在周期表里正好位于 72 号元素铪的下方。

## 碱金属和碱土金属

碱金属,位于周期表的 IA 族,由锂 Li、钠 Na、钾 K、铷 Rb、铯 Cs 和钫 Fr 组成。碱土金属,即 IIA 族元素,包括铍 Be、镁 Mg、钙 Ca、锶 Sr、钡 Ba 和镭 Ra。这两族如此命名的原因,是因为它们的氧化物和氢氧化物是已知的碱中最强的碱。在具体讨论这两族的变化倾向和显著特性时,可以理解钫和镭不包括在其中;由于它们比较稀少,并且具有放射性,因此对它们的性质研究得很少。

### 20-2 物理性质

表 20-1 和 20-2 分别列出了 IA 族和 IIA 族某些重要的物理性质。图 20-2 展示了它们的原子和离子的相对大小。这两族元素在其新的切割表面有典型金属的银白色光泽(但它们暴露在空气中就迅速地丧失光泽)。它们也具有金属所特有的对电和热的优良传导性。金属普遍具有晶体的结构(参阅图 10-19)。

这些元素有某些与通常金属不大象的性质,这就是它们相当低的熔点,比较小的密度,以及它们的柔软性。这是碱金属特有的三种典型性质,其中一种金属在室温下是液体,有三种其密度小于水。从锂到铯,这一族所有元素都能容易被大拇指和食指(这时对人们的皮肤要作适当的保护)挤压变形。碱土元素硬些,从钡排列起,它大约象铅一样硬,到了铍,就硬得足以刻划许多其它金属。

<sup>②</sup> 镧系(Lanthanoid series)元素曾一度被称为稀土元素。近来,它们正被叫做镧物(lanthanides),而现在,国际命名委员会(International Committee on Nomenclature)推荐了镧类(lanthanoids)这个术语。



表 20-1 碱金属的物理性质(钫除外)

	Li	Na	K	Rb	Cs
熔点(°C)	179	98	64	39	29
沸点(°C)	1336	883	758	700	670
密度(克/毫升)	0.54	0.97	0.87	1.53	1.88
电子排布	2, 1	2, 8, 1	2, 8, 8, 1	2, 8, 18, 8, 1	2, 8, 18, 18, 8, 1
电离能(eV)	5.4	5.1	4.3	4.2	3.9
原子半径(Å)	1.34	1.54	1.96	2.16	2.35
离子半径(Å)	0.60	0.95	1.33	1.48	1.69
电负性	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7
晶体结构	bcc	bcc	bcc	bcc	bcc

表 20-2 碱土金属的物理性质(镭除外)

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
熔点(°C)	1285	650	851	774	850
沸点(°C)	2970	1117	1487	1366	1537
密度(克/毫升)	1.86	1.74	1.55	2.6	3.59
电子排布	2, 2	2, 8, 2	2, 8, 8, 2	2, 8, 18, 8, 2	2, 8, 18, 18, 8, 2
电离能(eV)	9.3	7.6	6.1	5.7	5.2
原子半径(Å)	1.25	1.45	1.74	1.92	1.98
离子半径(Å)	0.31	0.65	0.99	1.13	1.35
电负性	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9
晶体结构	hex	hex	fcc	fcc	bcc

熟悉表 20-1 和表 20-2 中的数据, 对了解这两族的化学性质是必要的。电子结构是最主要的。IA 族和 IIA 族化学反应的相对单一性与这两族成员的简单的电子结构有关。在一个与惰性元素相似的稳定的核心结构的外面, 它们分别有一个和两个比较容易失去的  $s$  电子。

IA 和 IIA 族元素具有所有各族元素的最低的平均电离能和电负性。这些性质与原子的大小(图 4-13) 并与从原子核到外层  $s$  电子的距离相当大有关。它们的低电离能使碱金属有可能应用于光电管, 正如图 20-3 所示。

### 20-2.1 火焰光谱

如第 3 章所指出的, IA 族和 IIA 族的元素在普通的火焰上呈现特征的颜色。在分析实验室里, 经常利用焰色试验来检出各种不同的碱元素

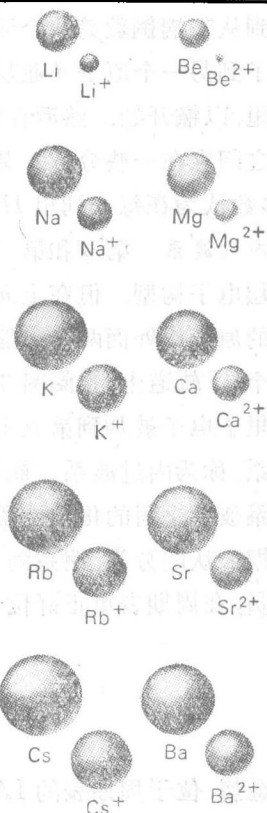


图 20-2 碱金属和碱土金属原子和离子的相对大小。参阅图 4-13。

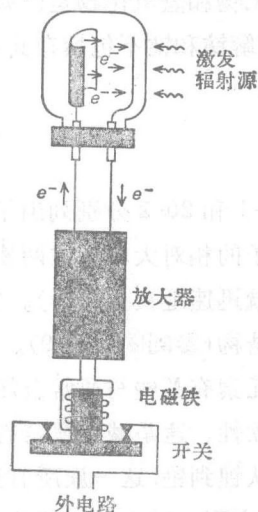


图 20-3 光电管的图解。弯曲的金属箔用某种活泼的金属例如铯或钡包上。当足够能量的辐射击中活泼金属时, 它的原子放出电子, 这电子跳到带正电荷的导线上。因此, 只要发射光进入管内, 就有电流通过。这电流很弱, 以致它必须放大, 使之强到足以接通电键或作其它的有用功。

和碱土元素的存在。对于钠的黄色火焰试验是最灵敏的试验之一,在 10,000,000 份溶剂里的 1 份钠也可检测出来。

## 20-3 化学性质

### 20-3.1 活泼性

碱金属和碱土金属最显著的特性是它们非常活泼。多数人不熟悉很普通的金属钠、钾和钙的状态,其原因是由于这些金属是如此活泼,以致当它与空气或水接触时不以单质状态存在。(见图 24-10 所示钠的腐蚀。)IA 或IIA族里的元素,没有一个是单质状态存在于自然界的。所有的碱金属元素都以一价阳离子的形式存在于天然化合物中;所有碱土元素都以二价阳离子的形式存在于天然化合物中。

### 20-3.2 金属性

在化学上,元素的金属性与失去电子的倾向有关。A族的金属性在周期表中从上至下增强。碱金属族与任何其它 A 族相比,这种增强倾向较不显著,因为甚至锂已是金属性十分明显的了。在大多数化学反应中,从钠到铯这些元素都以相同的方式起作用。锂则稍微不同些,大概是因为它的离子是这样小,以致对一个单电荷的离子来说,它也有很高的电荷密度。锂无疑是金属,如以它作为电子给予体这一性质为基础来估计,则它是该族里最弱的金属。铯是最强的金属。

在碱土族里,就化学性质来说各成员之间也有很大的相似性。钙、锶和钡明显地相似;镁和铍与这三者不同,而比较不活泼一些。这可能与后两者的较高的电离能有关。同时,其差别也在于它们的离子很小,因而具有高电荷密度;铍甚至倾向于形成共价键,例如  $\text{BeCl}_2$  (参阅 5-3 节)。

所有的碱土元素都是金属,铍是最弱的电子给予体,而钡是最强的电子给予体。

### 20-3.3 特征反应

碱金属和碱土金属是强还原剂,因为它们容易失去电子。它们容易与多数非金属元素化合,形成象卤化物、氢化物、氧化物和硫化物这样一类离子化合物。因为在高温下锂和碱土金属能直接与氮化合,所以甚至在与所有可利用的氧化合之后,它们在空气中仍继续燃烧。

碱金属与水猛烈地反应;钙、锶和钡的反应则不甚剧烈。8-3.3 节给出了反应的实例。就钾、铷和铯而言,它们与水的反应是这样的迅速和发热,以致放出的氢通常会爆燃起来。锂与水的反应比 IA 族其它元素缓慢,但仍然足够迅速,以致锂-水反应已被研究用来作为水雷的喷气燃料反应。IIA 族里的元素,铍和镁在室温下与水没有明显的反应。

除铍和镁以外的所有元素,在空气中不断地被腐蚀,直到它们完全转变成为氧化物、氢氧化物或碳酸盐。铍和镁容易被氧化,但所生成的坚韧的氧化物薄膜能够保护里面的金属,以免在室温下更进一步被氧化。当加强热时,甚至这两种金属也激烈地燃烧。在高温下,镁在空气中燃烧不仅与氧反应,甚至也与氮和二氧化碳反应。

在许多化学反应中,锂与镁相似,而铍与铝相似。这种涉及到一个第 2 周期元素和一个第 3 周期下一族元素的对角线相似关系,在其他情况下也显示出来;同样,我们将看到硼与硅相似。

IA 族和 IIA 族里元素的主要化学反应, 列于表 20-3 和表 20-4 中。从这些资料里, 可以明显地看到这两族元素有许多共同的化学特性。它们以相同的方式与氧、硫、卤素、氢、水及氢离子反应。在这一章的后面, 我们将看到它们与大多数负离子形成类似的化合物。

表 20-3 IA 族金属的反应 (M 表示碱金属)

$4M + O_2 \longrightarrow 2M_2O$	有限量的 $O_2$
$2M + O_2 \longrightarrow M_2O_2$	在空气中加热
$2M + X_2 \longrightarrow 2MX$	$X = F, Cl, Br$ 或 $I$
$2M + S \longrightarrow M_2S$	Se 和 Te 也反应
$2M + 2H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2$	激烈, Li 除外
$2M + 2MH_3 \longrightarrow 2MNH_2 + H_2$	有催化剂
$2M + H_2 \longrightarrow 2MH$	干燥的 $H_2$ 气
$2M + 2H^+ \longrightarrow 2M^+ + H_2$	激烈

表 20-4 IIA 族金属的反应 (M 表示碱土金属)

$2M + O_2 \longrightarrow 2MO$	Be 和 Mg 必须加热
$M + O_2 \longrightarrow MO_2$	Ba 容易; Sr 要在高压下; $CaO_2$ 不能直接生成
$M + X_2 \longrightarrow MX_2$	$X = F, Cl, Br$ 或 $I$
$M + S \longrightarrow MS$	Se 和 Te 也反应
$M + 2H_2O \longrightarrow M(OH)_2 + H_2$	Mg 和 Be 仅与水蒸气反应而生成氧化物
$3M + N_2 \longrightarrow M_3N_2$	加热
$M + H_2 \longrightarrow MH_2$	加热; Be 和 Mg 不反应
$M + 2H^+ \longrightarrow M^{2+} + H_2$	迅速

## 20-4 IA 族和 IIA 族元素的化合物

### 20-4.1 概论

由于碱金属的化学性质显著地类似, 它们的化合物都这样相象, 所以实际上我们只需讨论钠和钾的化合物。钠的化合物应用最广泛, 因为它们是最廉价的。

各种碱金属离子之间化学性质差异很微小, 以致在大多数实验室和工业反应中, 任意一种都能用另一种代替。但是, 在某些情况下, 用一种离子代替另一种离子又是不合需要的。例如, 植物为了正常地生长必须从土壤里获得钾, 因此, 肥料必须含有钾的化合物; 而钠的化合物不能用来做这种用途。

所有碱金属离子都是无色的, 而且十分不活泼。它们的简单的盐——例如  $LiCl$ 、 $KNO_3$ 、 $CaSO_4$  和  $Rb_2CO_3$ ——通常都是易溶于水的。这些化合物是典型强电解质。锂的化合物类似于镁的化合物; 例如, 它们的碳酸盐和磷酸盐的溶解度都小。

碱土金属之间, 钙、锶和钡生成互相非常类似的化合物。镁以及特别是铍生成在性质上不同于其它三种元素的化合物。由于铍的离子很小(因此电离势大), 它与若干其它原子形成共价-离子键。

铍的化合物在水中有水解倾向, 部分地因为生成不溶的氢氧化物  $Be(OH)_2$ 。微小的  $Be^{2+}$

离子的高电荷密度使它能分解水；在这一点及某些其它情况，它类似于  $Al^{3+}$  离子。

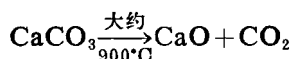
碱土元素的离子是无色的，并相当地不活泼。它们的许多简单的盐——例如  $MgSO_4$ 、 $CaCl_2$ 、 $Ba(NO_3)_2$  和  $BeSO_4$ ——是易溶的。但是，钙、锶和钡的硫酸盐、碳酸盐和磷酸盐仅是微溶的。

### 20-4.2 氧化物

IA族  $M_2O$  型的氧化物 ( $Na_2O$ 、 $K_2O$  等等。) 是对湿气和二氧化碳非常敏感的白色固体，与之反应而分别生成氢氧化物  $MOH$  和碳酸盐  $M_2CO_3$ 。

碱金属的一氧化物能够在比较低的温度下 (约在  $180^\circ C$  以下) 和在有限的干燥空气里加热金属而获得。

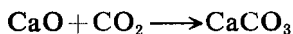
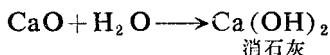
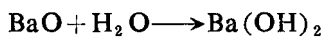
IIA族普通氧化物具有所预料到的化学式  $MO$ 。石灰  $CaO$  和苦土  $MgO$  均可以在石灰窑里通过高温分解天然的碳酸岩而获得。对于石灰的反应是



苦土用来作耐火砖和蒸汽管道的隔热材料。石灰用来制灰泥和胶泥以及中和酸性土壤；石灰与水反应，生成  $Ca(OH)_2$  消石灰，是工业上最廉价的氢氧根离子来源。

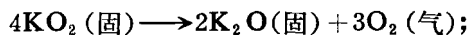
由于对水有非常强的亲合力，氧化钙用于象乙醇这样一类液体的脱水及气体的干燥。

IIA族的氧化物是具有很高熔点的白色固体。在空气中，它们与水及二氧化碳倾向于缓慢地反应，分别生成氢氧化物和碳酸盐：

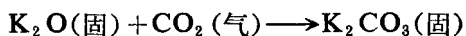


与水的反应是一个称为消化的放热过程。就氧化钡而言，由于消化热很大，如果仅用少量水，氧化钡本体可以明显地变成红热。当消石灰用来作砌砖的灰泥时，其凝结过程包括干燥和结晶，随着空气中二氧化碳的作用，消石灰慢慢地转变为碳酸钙。

更活泼的碱金属和碱土金属生成过氧化物，这种过氧化物是有用的氧化剂。过氧化钠  $Na_2O_2$ 、过氧化钾  $K_2O_2$  和过氧化钡  $BaO_2$ ，都是大家所熟知的例子。钠在干燥的氧气流中燃烧时生成过氧化钠；氧化钡在空气中加热时生成过氧化钡。这两种过氧化物有时用来作为氧和过氧化氢的来源 (参阅 8-6.2 节)。超氧化物和臭氧化物，例如  $KO_2$  和  $KO_3$ ，已经被研究作为人造卫星和火箭的空气再生器。它们不仅能分解产生呼吸所需的氧，而且所产生的氧化物能够用来从空气中除去呼出的二氧化碳。首先，



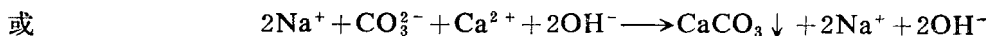
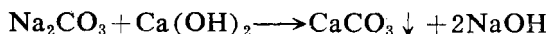
然后



### 20-4.3 氢氧化物

最广泛使用的两种强碱是氢氧化钠和氢氧化钙。由于氢氧化钙的溶解度小，它不能生成浓溶液，但它是一种典型的强碱。上节已给出制备氢氧化钙的方程式。在美国使用的氢氧化钠 (碱

液)约有五分之一是用氢氧化钙作原料来制备的:

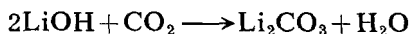


这四种可能存在的化合物中, 碳酸钙溶解度最小, 因此它沉淀, 而在溶液中留下氢氧化钠。

大量制取氢氧化钠是用电解氯化钠盐水的方法(参阅图 22-7 和 22-8)。这种方法在化学工业上是浓氢氧化钠溶液的最廉价的来源。氢氧化钠应用于肥皂、石油、人造丝、纺织品和纸浆的生产。

大量的氢氧化钙用在灰泥、漂白粉和氨的生产以及水的软化方面。

氢氧化镁是熟悉的氧化镁乳剂, 常用来作为家用医药的解酸剂。氢氧化锂用在阿波罗 11 号登月飞船上, 从密封舱空气中除去二氧化碳:



#### 20-4.4 卤化物

碱金属和碱土金属的几种卤化物在自然界中存在丰富, 可用它们来作为制造该金属的和卤素的其它化合物的原料。氯化钠和氯化钾能直接开采。在提纯它们的矿石或溶液时可回收到少量存在于矿物中的其它卤化物——例如锂、铷和铯的氯化物和某些溴化物与碘化物。这样得到的绝大部分氯化钾在美国每年约有三百万吨用来作肥料。

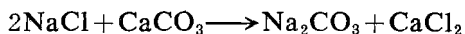
氯化镁从盐井和海水中制取, 这是生产单质镁的一个步骤。氯化钙在自然界中也存在, 它作为索尔维(Solvay)法制碳酸钠的一种比较无价值的副产品而被大规模地综合生产。作为一种干燥剂, 它也可铺在满是灰尘的道路上, 由于它的潮解倾向, 于是, 从空气中除去湿气并生成饱和溶液的小液滴, 从而达到防尘的目的。

#### 20-4.5 碳酸盐

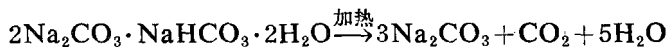
碱金属碳酸盐  $\text{M}_2\text{CO}_3$  比碱土金属碳酸盐  $\text{MCO}_3$  易溶得多, 这解释了为什么后者更普遍地形成水成岩矿床的事实。碳酸盐是 IIA 族最丰富的天然化合物之一。碳酸钙以低贱的蚌壳, 花边形的珊瑚或呈其它形式沉积在海洋底层。经地质的变形以后, 形成巨大的石灰石矿床, 或大理石, 甚至美丽而透明的无色方解石晶体。虽然它们的外观不同, 但所有这些形式, 本质上都是  $\text{CaCO}_3$ 。碳酸盐的某些化学反应在 25-3.3 节中讨论。

所有的碱金属化合物中, 就碳酸钠  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  所用的吨数来说, 仅次于氯化钠而占第二位, 在美国每年大约消耗七百万吨。在化学工业上它是一种强碱和碳酸根离子的来源。大量用于玻璃、肥皂和造纸工业, 以及用于配制清洗液(洗涤苏打)和水的软化剂。

直到最近, 在美国所使用的大部分碳酸钠是用索尔维法生产的, 整个过程由一系列复杂反应间接地完成, 这一总的反应并不象所写的那样自然地发生:



自从 1948 年以来, 市场所增加的部分已由精制和煅烧称为天然碱(trona)的天然沉淀物  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  来供应, 这种天然沉积物在加利福尼亚州和怀俄明州都曾发现巨大的浓缩盐矿床, 总的反应是



两种方法之间主要的区别之一是在精制天然碱中回收的不可溶物质是相对地无毒的，而且能够用来作填土，但索尔维法的副产品氯化钙和碱性废物都具有严重的生态学影响。索尔维法中，起作用的效率约有 75%，每 100 吨碳酸钠产出 170 吨副产品和废物。近来某些工厂已关闭，因为它们不能提出排除污染的方法，同时，可以预断，十年之内在这个国家里实际上所有的碳酸钠都将用天然碱生产。

#### 20-4.6 硫酸盐

硫酸钠  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  在制造玻璃和将木材化为纸浆的过程中都用到它。硫酸钾  $\text{K}_2\text{SO}_4$  是某种类型肥料所需要的成分。

碱土金属硫酸盐的溶解度，从非常易溶的硫酸铍到实际上不溶的硫酸钡呈明显地减小。通常在化学分析中，将可溶的氯化钡加入含有硫酸盐的溶液中，然后收集，并细心地称量硫酸钡沉淀。从硫酸钡的重量能计算出原始溶液中硫酸盐的重量。

硫酸镁和硫酸钙在 23-7 节中叙述。

#### 20-4.7 其它化合物

IA 和 IIA 族的元素实际上与所有已知的负离子形成稳定的化合物。由于钠化合物在水中非常易溶和成本低，在化学反应中最广泛地用钠盐作为特定的阴离子的来源。

由于它们的低电负性，这些元素(除铍和镁以外)在高温下与氢作用而生成盐型化合物。这些氢化物中，有一些能够熔融和电解。金属离子移向阴极，而氢根离子  $\text{H}^-$  移向阳极。

## 过渡金属及其邻近元素

这一章的余下部分，我们学习所有的过渡金属和它们的某些邻近元素——总共大约 65 种元素；这包括以前没有讨论的所有金属。我们不可能对每一种金属都给予充分的注意，但我们叙述它们的某些重要的物理和化学性质，并且指出这些元素间的某些重要的相似性和差异。

## 20-5 分 类

根据所讨论的金属在周期表里的位置，它们通常分为如下几族。

### 20-5.1 过渡金属及内过渡金属

钪族：钪 Sc，钇 Y，镧 La(及镧系)和锕 Ac(及锕系)。

钛族：钛 Ti，锆 Zr 和铪 Hf。

钒族：钒 V，铌 Nb 和钽 Ta。

铬族：铬 Cr，钼 Mo 和钨 W。

锰族：锰 Mn，铊 Tc 和铼 Re。

铁族：铁 Fe，钴 Co 和镍 Ni。

铂族: 钌 Ru, 铑 Rh, 钯 Pd, 锇 Os, 铱 Ir 和铂 Pt。

铜族: 铜 Cu, 银 Ag 和金 Au。

### 20-5.2 过渡金属的邻近元素

锌族: 锌 Zn, 镉 Cd 和汞 Hg。

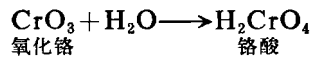
铝族: 铝 Al, 镓 Ga, 铟 In 和铊 Tl。

锗族: 锗 Ge, 锡 Sn 和铅 Pb。

铋 Sb 和铋 Bi 虽然显金属性, 但属于氮族(第二十四章), 而钋 Po 被分在硫族(第 23 章)。

### 20-5.3 酸性金属元素

钛、钒、铬和锰族有几种共同的特性, 其中之一是它们生成酸性的金属氧化物, 特别是处于较高氧化态时更是如此。例如



由于把相似金属归在一起, 我们就能简化这种讨论, 所以我们将采用酸性金属元素这个术语, 来指这四族中的十二种金属。这一名称是基于它们的成酸性质。

## 20-6 物理性质

过渡元素及其相邻的元素显示典型的金属性质。一般情况下, 它们有展性(图 10-22), 有延性, 是热和电的良好导体, 同时它们都显示金属光泽。

这些金属的结构一般是密集堆积型式, 体心立方体(bcc), 面心立方体(fcc), 或六方密集堆积型(hex), 如图 10-19 所示。也存在其它的结构, 诸如简单立方的(sc), 斜方的(rmb), 正方形的(tet)和金刚石型的(dia), 如表 20-5, 20-6, 20-7 和 20-8 所列。除铜和金具有特殊的颜色以外, 这些金属的外表相似, 在某种程度上都象锡或铁。

表 20-5 扼要地叙述了第一过渡系元素的性质。在这个表里有若干明显的倾向, 对于过渡元素来说是典型的:

表 20-5 第一过渡系元素的物理性质

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
电子排布	2, 8, 9, 2	2, 8, 10, 2	2, 8, 11, 2	2, 8, 13, 1	2, 8, 13, 2	2, 8, 14, 2	2, 8, 15, 2	2, 8, 16, 2	2, 8, 18, 1
密度(克/毫升)	2.99	4.51	6.1	7.20	7.30	7.86	8.9	8.90	8.92
熔点(°C)	1397	1672	1919	1900	1244	1530	1495	1455	1083
沸点(°C)	2730	3260	3400	2640	2120	3000	3550	2840	2582
原子半径(Å)	1.44	1.32	1.22	1.17	1.17	1.16	1.16	1.15	1.17
电离能(eV)	6.5	6.8	6.7	6.8	7.4	7.9	7.9	7.6	7.7
电负性	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9
晶体结构	hex	hex	bcc	bcc	sc	bcc	hex	fcc	fcc

1. 除铬和铜以外, 外层能级上电子的数目保持不变。

2. 熔点和沸点都高,但不按一种有规律的方式变化。

3. 原子的共价半径明显地不变。在第二和第三列里,分别从铈 Rh 和铱 Ir 开始,这些数值略有增加。但即使在这种情况下,其主要方面仍然是这些半径非常接近于相同(参阅图 20-4)。

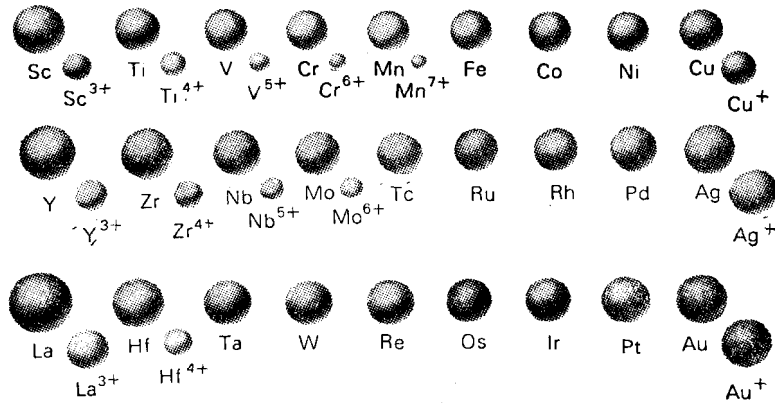


图 20-4 过渡元素的原子和它们的某些离子的相对大小。参阅图 4-13。

4. 电离能随着原子核上正电荷(原子序数)的增加而倾向于稍微增加。

这四点表明在相邻的过渡元素之间强烈的“水平相似性”。

第一个内过渡系-镧系的各个成员之间还存在更大的相似性。镧系的某些元素,特别是其中相邻的元素,在化学性质和物理性质上是如此地近于完全相同,以致鉴别它们的化合物是困难的。从自然界中存在的化合物的混合物中分离出单一的镧系元素是非常繁冗的,因为它们对所有一般的物理或化学力都以相似的方式反应。无疑地,这种相似性是由于这些元素的外层电子数和外数第二层的电子数二者都相同而引起的。

表 20-6 和 20-7 列出第二和第三过渡系的熔点、沸点和密度。对照表 20-5, 20-6 和 20-7 可揭示出第二和第三系列也具有如同第一系列那样的相同的一般倾向。可是,第二过渡系的熔点

表 20-6 第二过渡系元素的物理性质

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
密度(克/毫升)	4.5	6.5	8.6	10.2	11.5	12.4	12.4	12.0	10.5
熔点(°C)	1509	1855	2468	2625	2200	2430	1966	1552	960
沸点(°C)	2930	4375	5127	4800	(4700)	3700	(3700)	2870	2177
晶体结构	hex	hex	bcc	bcc	hex	hex	fcc	fcc	fcc

表 20-7 第三过渡系元素的物理性质

	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
密度(克/毫升)	6.2	13.3	16.6	19.4	21.0	22.6	22.6	21.4	19.3
熔点(°C)	920	2225	2980	3415	3180	2727	2448	1774	1063
沸点(°C)	3470	(5200)	5425	5000	5885	(4100)	4500	(3800)	2707
晶体结构	hex	hex	bcc	bcc	hex	hex	fcc	fcc	fcc



和密度一般比第一系列相对应成员的熔点和密度高;第三系列的熔点和密度是它们之中最高的。例如,第三系列里的钨、铼和铂具有所有元素之中最大的密度——另外,就密度来说,也是所有已知物质中最大的。在同一系列里的钨和铼具有所有元素中最高的沸点。它们的熔点仅低于碳。

表 20-8 示出过渡金属相邻元素的某些性质

表 20-8 过渡元素相邻元素的物理性质

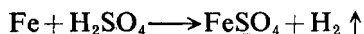
	电 子	密度(克/毫升)	熔点(°C)	沸点(°C)	晶体结构
IIB 族:					
锌	2, 8, 18, 2	7.1	419	907	hex
镉	2, 8, 18, 18, 2	8.6	321	767	hex
汞	2, 8, 18, 32, 18, 2	13.6	-39	357	rmb
IIIA 族:					
铝	2, 8, 3	2.7	660	2447	fcc
镓	2, 8, 18, 3	5.9	30	1980	sc
铟	2, 8, 18, 18, 3	7.3	156	2050	tet
铊	2, 8, 18, 32, 18, 3	11.8	304	1470	hex
IVA 族:					
锗	2, 8, 18, 4	5.3	937	2830	dia
锡	2, 8, 18, 18, 4	7.3	232	2687	tet
铅	2, 8, 18, 32, 18, 4	11.3	327	1751	fcc

## 20-7 化学性质

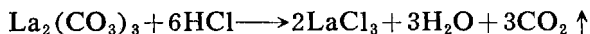
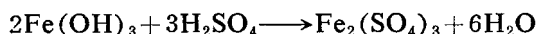
### 20-7.1 二元化合物和简单盐类

事实上,所有金属都能与熟知的阴离子生成化合物,例如卤化物、硝酸盐、醋酸盐、硫酸盐、氧化物、碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐、硫化物和硅酸盐。前四种阴离子倾向于生成可溶于水的化合物,后六种,倾向于生成不溶于水的化合物。所有这些化合物中,金属都呈正的氧化态。大多数过渡金属生成一种以上的盐。

在自然界中不存在的那些金属化合物,通常也能够容易地制得。例如,盐能用各种不同的方法生成,如用金属与酸的反应:



另一种方法是用一种氢氧化物或碳酸盐与一种酸反应:



在水溶液中,根据化合物的相对溶解度,这些盐与另一反应物能进行交换成份的反应(复分解):

