

中学教师进修丛书

# 无机化学

(三)

上海教育学院 编

教育科学出版社

中学教师进修丛书

# 无机化学

第三册

上海市中学教师进修教材编写组编

教育科学出版社

## 内 容 简 介

本册内容为主族元素部分，其中包括氢和水、卤族元素、氧族元素、氮族元素、碳族元素、硼族元素、碱金属元素和碱土金属元素，共八章。编写特点是：联系中学化学教学实际；深入浅出，叙述详尽，便于自学；反映新的化学观点和成就。

本书除作为中学教师进修院校化学专业的教材以外，也可供自学和教学参考之用。

中学教师进修丛书

无 机 化 学

上海市中学教师进修教材编写组编

\*

教育科学出版社出版

(北京北环西路 10 号)

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 毫米 1/32 印张 11.25 字数 246,000

1982 年 6 月第 1 版 1982 年 12 月第 1 次印刷

印数：1—12,500 册

书号：7232·131 定价：1.10 元

## 出版说明

本书原系《上海市中学教师进修教材》中的一种。

《上海市中学教师进修教材》是由上海市教育局组织编审的，其中一部分已由上海教育出版社出版。为了更好地满足全国各地中学教师进修的需要，上海教育出版社已将该社出版的部分《教材》移转本社出版，列入《中学教师进修丛书》。

《无机化学》由上海市中学教师进修教材编写组编写，按计划分为四册。第一、二册为理论部分，第三、四册为元素部分。第一、二册曾由上海教育出版社出版。这本第三册，为主族元素部分，由我社初版出版。

希望中学教师和其他读者在使用中提出意见，以便今后做进一步修订，使之更有助于中学教师的进修提高。

教育科学出版社

一九八二年六月

# 目 录

|                   |                     |
|-------------------|---------------------|
| 第 13 章 氢和水        | 1                   |
| 13.1 氢原子的结构及其性质   | 1                   |
| 13.2 氢            | 2                   |
| 13.2.1 氢的分子结构(2)  | 13.2.2 氢的存在和制备(3)   |
| 13.2.3 氢的性质和用途(5) |                     |
| 13.3 氢的同位素        | 9                   |
| 13.4 氢化物          | 11                  |
| 13.5 水            | 14                  |
| 13.5.1 水的物理性质(15) | 13.5.2 水的化学性质(19)   |
| 13.5.3 重水(21)     |                     |
| 本章小结              | 22                  |
| 思考题               | 24                  |
| 习题                | 24                  |
| 第 14 章 卤族元素       | 26                  |
| 14.1 卤素的通性        | 26                  |
| 14.2 卤素的单质        | 29                  |
| 14.2.1 物理性质(29)   | 14.2.2 化学性质(31)     |
| 14.2.3 单质的制备(37)  | 14.2.4 卤素的存在和用途(41) |
| 14.3 卤化氢和氢卤酸      | 42                  |
| 14.3.1 卤化氢的性质(42) | 14.3.2 氢卤酸的性质(45)   |
| 14.3.3 卤化氢的制备(49) |                     |
| 14.4 卤化物          | 50                  |
| 14.4.1 金属卤化物(50)  | 14.4.2 非金属卤化物(53)   |
| 14.4.3 多卤化物(54)   | 14.4.4 卤素互化物(55)    |

|                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 14.5 卤素的含氧化合物 .....                                                           | 56  |
| 14.5.1 卤素的氧化物(56)    14.5.2 卤素的含氧酸和含氧酸盐(57)    14.5.3 几种重要的氯的含氧酸及其盐(62)       |     |
| 14.6 类卤化物 .....                                                               | 67  |
| 14.6.1 氰与氰化物(68)    14.6.2 氧氰与氰酸盐(70)                                         |     |
| 14.6.3 硫氰与硫氰酸盐(71)    14.6.4 类卤化物与卤素的相似性(72)                                  |     |
| 本章小结 .....                                                                    | 73  |
| 思考题 .....                                                                     | 75  |
| 习题 .....                                                                      | 77  |
| 第15章 氧族元素 .....                                                               | 79  |
| 15.1 氧族元素的通性 .....                                                            | 79  |
| 15.2 氧的单质 .....                                                               | 82  |
| 15.2.1 氧的结构、性质和用途(82)    15.2.2 臭氧的结构、性质和用途(85)                               |     |
| 15.3 氧化物 .....                                                                | 88  |
| 15.4 过氧化氢和金属过氧化物 .....                                                        | 95  |
| 15.4.1 过氧化氢(95)    15.4.2 金属过氧化物和超氧化物(99)                                     |     |
| 15.5 硫、硒、碲的单质 .....                                                           | 100 |
| 15.5.1 在自然界里的存在(100)    15.5.2 硫、硒、碲的同素异形体(101)    15.5.3 硫、硒、碲的制备、性质和用途(104) |     |
| 15.6 硫、硒、碲的氢化物 .....                                                          | 105 |
| 15.6.1 结构和通性(105)    15.6.2 硫化氢和多硫化氢(107)    15.6.3 金属硫化物和多硫化物(109)           |     |
| 15.6.4 硒化氢和碲化氢(111)                                                           |     |
| 15.7 硫、硒、碲的卤化物 .....                                                          | 112 |
| 15.7.1 六卤化物(113)    15.7.2 四卤化物(114)                                          |     |
| 15.7.3 二卤化物(115)    15.7.4 低卤化物(116)                                          |     |

|                          |                           |
|--------------------------|---------------------------|
| 15.8 硫、硒、碲的氧化物 .....     | 117                       |
| 15.8.1 硫的氧化物(117)        | 15.8.2 硒和碲的氧化物(122)       |
| 15.9 硫、硒、碲的含氧酸及其盐 .....  | 123                       |
| 15.9.1 硫的含氧酸及其盐(123)     | 15.9.2 硒和碲的含氧酸及其盐(134)    |
| 15.10 硫含氧酸的卤素衍生物 .....   | 136                       |
| 15.10.1 亚硫酸卤(137)        | 15.10.2 硫酸卤(138)          |
| 15.10.3 卤磺酸(138)         |                           |
| 本章小结 .....               | 139                       |
| 思考题 .....                | 141                       |
| 习题 .....                 | 142                       |
| 第16章 氮族元素 .....          | 144                       |
| 16.1 氮族元素的通性 .....       | 144                       |
| 16.2 氮的单质 .....          | 148                       |
| 16.2.1 氮的制备(148)         | 16.2.2 氮的性质(149)          |
| 16.3 氮氢化合物 .....         | 151                       |
| 16.3.1 氨(151)            | 16.3.2 铵盐(161)            |
| 16.3.3 氮的衍生物——联氨和羟氨(163) |                           |
| 16.4 氮的含氧化合物 .....       | 165                       |
| 16.4.1 氮的氧化物(165)        | 16.4.2 氮的含氧酸(172)         |
| 16.4.3 氮的含氧酸盐(180)       |                           |
| 16.5 磷的单质 .....          | 182                       |
| 16.5.1 磷在自然界的存在和制取(182)  | 16.5.2 磷的同素异形体及其物理性质(183) |
| 16.5.3 磷的化学性质(185)       |                           |
| 16.6 磷的化合物 .....         | 186                       |
| 16.6.1 磷氢化合物(186)        | 16.6.2 磷的卤化物和卤氧化物(187)    |
| 16.6.3 磷的氧化物(190)        | 16.6.4 磷的含氧酸及其盐(192)      |
| 16.7 砷、锑、铋及其化合物 .....    | 199                       |

|                         |                                |                          |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| 16.7.1 砷、锑、铋的存在和制备(199) | 16.7.2 砷、<br>锑、铋的性质(199)       | 16.7.3 砷、锑、铋的氢化物(200)    |
| 16.7.4 砷、锑、铋的含氧化合物(201) | 16.7.5 砷、<br>锑、铋的盐(205)        |                          |
| 本章小结                    |                                | 206                      |
| 思考题                     |                                | 209                      |
| 习题                      |                                | 211                      |
| 第 17 章 碳族元素             |                                | 213                      |
| 17.1 碳族元素的通性            |                                | 213                      |
| 17.2 碳                  |                                | 217                      |
| 17.2.1 碳在自然界的存在(217)    | 17.2.2 碳的同素<br>异形体(219)        | 17.2.3 碳的化学性质(222)       |
|                         |                                | 17.2.4<br>活性炭——吸附作用(223) |
| 17.3 碳的化合物              |                                | 225                      |
| 17.3.1 碳的氧化物(225)       | 17.3.2 碳酸和碳酸盐(230)             |                          |
| 17.3.3 其他的含碳化合物(233)    |                                |                          |
| 17.4 硅及其化合物             |                                | 236                      |
| 17.4.1 硅(236)           | 17.4.2 硅烷(237)                 | 17.4.3 硅<br>的卤化物(238)    |
|                         | 17.4.4 二氧化硅(240)               | 17.4.5 硅<br>酸(241)       |
|                         | 17.4.6 硅酸盐(242)                | 17.4.7 分子<br>筛(245)      |
| 17.5 锗、锡、铅及其化合物         |                                | 249                      |
| 17.5.1 锗、锡、铅(249)       | 17.5.2 锗、锡、铅的氧化物和<br>氢氧化物(251) | 17.5.3 锡和铅的卤化物(252)      |
|                         | 17.5.4 锡和铅的硫化物(253)            |                          |
| 本章小结                    |                                | 253                      |
| 思考题                     |                                | 257                      |
| 习题                      |                                | 258                      |
| 第 18 章 硼族元素             |                                | 260                      |
| 18.1 硼族元素的通性            |                                | 260                      |



|                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|
| 18.2 硼 .....          | 263                   |
| 18.2.1 硼的同素异形体(264)   | 18.2.2 硼的制备(264)      |
| 18.2.3 硼的化学性质(265)    |                       |
| 18.3 硼的化合物 .....      | 267                   |
| 18.3.1 硼氢化合物——硼烷(267) | 18.3.2 硼的卤化物(271)     |
| 18.3.3 硼的含氧化合物(273)   | 18.3.4 氮化硼(278)       |
| 18.4 铝及其化合物 .....     | 279                   |
| 18.4.1 铝(279)         | 18.4.2 铝的氢化物(283)     |
| 18.4.3 铝的含氧化合物(283)   | 18.4.4 铝盐(286)        |
| 18.5 镓、铟、铊及其化合物 ..... | 289                   |
| 18.5.1 镓、铟、铊的单质(289)  | 18.5.2 镓、铟、铊的化合物(290) |
| 本章小结 .....            | 293                   |
| 思考题 .....             | 295                   |
| 习题 .....              | 296                   |
| 第 19 章 碱金属元素 .....    | 98                    |
| 19.1 碱金属元素的通性 .....   | 298                   |
| 19.2 碱金属单质 .....      | 300                   |
| 19.2.1 存在和制备(300)     | 19.2.2 物理性质(302)      |
| 19.2.3 化学性质(304)      | 19.2.4 碱金属的用途(305)    |
| 19.3 碱金属化合物 .....     | 306                   |
| 19.3.1 氢化物(306)       | 19.3.2 氧化物(307)       |
| 19.3.3 氢氧化物(310)      | 19.3.4 碱金属盐类(314)     |
| 本章小结 .....            | 320                   |
| 思考题 .....             | 321                   |
| 习题 .....              | 322                   |
| 第 20 章 碱土金属元素 .....   | 323                   |
| 20.1 碱土金属元素的通性 .....  | 323                   |
| 20.2 碱土金属单质 .....     | 325                   |
| 20.2.1 存在和制备(325)     | 20.2.2 物理性质(327)      |

|                  |                     |     |
|------------------|---------------------|-----|
| 20.2.3 化学性质(328) | 20.2.4 碱土金属的用途(329) |     |
| 20.3 碱土金属化合物     |                     | 329 |
| 20.3.1 氢化物(329)  | 20.3.2 氧化物(330)     |     |
| 20.3.3 氢氧化物(332) | 20.3.4 碱土金属盐类(334)  |     |
| 20.4 硬水及其软化      |                     | 342 |
| 本章小结             |                     | 345 |
| 思考题              |                     | 346 |
| 习题               |                     | 348 |
| 习题答案             |                     | 350 |

## 第 13 章 氢 和 水

**内容提要** 从本册开始系统讨论周期系中各族元素及其化合物。本章首先介绍氢及其氧化物——水，内容包括氢的存在、制备、性质和用途，氢化物的类型和各类氢化物的特征性质，以及水的特性和冰的结构等等，并对氢的同位素和重水作简要介绍。

### 13.1 氢原子的结构及其性质

氢是元素周期表中的第一个元素。氢原子是所有原子中最轻最小的原子，它具有最简单的结构，是由带 1 个正电荷的原子核和核外 1 个电子组成的。现将氢的电子构型和一些特性常数列于表 13-1 中。

表 13-1 氢的一些特性常数

|                       |           |                                          |        |
|-----------------------|-----------|------------------------------------------|--------|
| 电子构型                  | $1s^1$    | 电离能( $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )   | 1312.1 |
| 原子半径(pm)              | 32        | 电子亲和能( $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | -72.7  |
| 离子半径(pm) $\text{H}^+$ | $10^{-3}$ | 电负性*                                     | 2.1    |
| $\text{H}^-$          | 208(计算值)  |                                          |        |

氢原子的电子构型为  $1s^1$ ，在第 2 章 2.6.2 中已经讲过，它在成键时既可形成 +1 价态又可形成 -1 价态，所以在周期表中可以把氢放在第 IA 族或第 VIIA 族的最上面。

\* 在本书中，电负性均采用鲍林数据。

氢原子核外的 1 个电子在  $1s$  轨道上, 离核较近, 而且没有其他电子来屏蔽它, 因而它被核牢固地吸引而很不容易失去, 这可从表 13-1 中氢的高电离能数据看出。当氢与电负性比它大的非金属作用时, 由于氢原子失去电子的倾向很小, 因此所形成的化学键不是离子型, 而是通过共用电子对形成共价化合物(在溶液中情况则不同), 这时氢表现  $+1$  的氧化态; 当氢与电负性很小的活泼金属作用时, 氢原子获得 1 个电子而成为  $H^-$  离子(负氢离子), 从而形成离子化合物, 这时氢的氧化态为  $-1$ 。

## 13.2 氢

### 13.2.1 氢的分子结构

氢分子是由双原子组成的, 它的结构在第 3 章 3.3.1、3.3.3 和 3.4 中已经讨论过。氢分子  $H_2$  是一个非极性的共价分子, 它是由两个氢原子的自旋方向相反的成键电子形成  $\sigma$  键而结合起来的,  $H-H$  键的键长为  $74\text{ pm}$ , 键能为  $436.3\text{ 千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$ 。

**正氢和异氢** 氢原子的核和许多其他原子的核一样, 绕自己的轴在旋转。当两个氢原子结合成氢分子时, 氢原子核的自旋方向有两种可能性, 因而氢有两种同质异构体。如图 13-1 所示, 分子内两个氢原子核的自旋方向相同的, 称为**正氢**, 以  $o-H_2$  (*ortho*- $H_2$ ) 表示; 两个氢原子核的自旋方向相反的, 称为**异氢**, 以  $p-H_2$  (*para*- $H_2$ ) 表示。

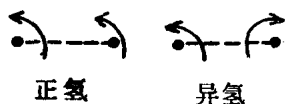


图 13-1 正氢和异氢

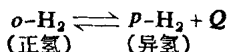
(氢分子中的电子没有画出)

正氢和异氢的化学性质相同, 但其物理性质稍有不同, 如它们的熔点和沸点略有差异(表 13-2)。

表 13-2 正氢和异氢的熔点和沸点

|   |   | 熔 点 (K) | 沸 点 (K) |
|---|---|---------|---------|
| 正 | 氢 | 13.93   | 20.41   |
| 异 | 氢 | 13.88   | 20.29   |

氢气是正氢和异氢的混和物,正氢和异氢可以相互转变:



在室温时,其平衡常数为

$$\frac{[p\text{-H}_2]}{[o\text{-H}_2]} \approx 0.335$$

表明在达到平衡时,氢气中一般存在 3 体积的正氢和 1 体积的异氢。由正氢转变为异氢是放热过程,降低温度时平衡向右移动,因而在低温时氢气内异氢的含量较多。在氢的沸点(约 20K)时,异氢的平衡浓度可高达 99.8%。

### 13.2.2 氢的存在和制备

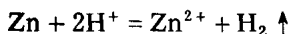
**氢的存在** 氢在自然界里主要以化合态存在,其中最丰富的是水和有机化合物。在水的组成中,氢的质量约占九分之一;在所有动植物的组织中都有由氢和碳、氧组成的化合物,如纤维素、淀粉和脂肪等。氢又是石油、天然气和酸类、碱类等许多物质的组成部分。

氢在地壳中的重量百分含量约为 0.81%。

单质氢在自然界中的存在量极少,在邻近地面的大气以及火山喷出气、天然气和煤矿气等中仅含有很少量的氢气。但在整个宇宙中,氢的存在很丰富。光谱分析表明,在太阳和其他星球的大气中含有大量的氢气。

**氢的制备** 实验室里应用金属和酸(非氧化性酸)的反应可以很方便地制得氢气。标准电极电位为负值的金属,一般都可以和酸反应置换出氢气。实验室里最常用的是金属锌和

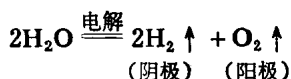
稀盐酸(或稀硫酸)的反应,其离子方程式如下:



金属锌和酸的作用不象锂、钠等极活泼金属那样剧烈,而是以较适当的速度连续地放出氢气,再说反应生成的锌盐又是可溶性的,并且锌粒价格比较便宜,因此实验室里制备氢气常选用它。

工业上制备氢气的方法很多,一般都用丰富而价廉的水作为原料。下面介绍几种常用的方法。

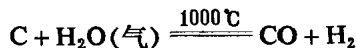
**1. 水的电解** 电解法从水制氢是应用直流电提供的电子来使  $+1$  价氢还原。含有少量电解质的水被电解时,  $\text{H}^+$  离子在阴极放电而被还原为氢原子,氢原子两两结合为氢分子而在阴极上放出:



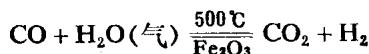
用电解法制得的氢气纯度很高,可达 99.5~99.8%。

工业上电解食盐浓溶液生产烧碱时,氢气也是重要的副产品之一(第 19 章 19.3.3)。

**2. 水煤气法** 将水蒸气通过炽热的焦炭,则碳与水蒸气发生如下的反应(吸热反应):



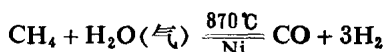
生成的一氧化碳和氢气的混和气体叫做水煤气,可用作气体燃料。此法用于制造氢气时,为了要从水煤气中除去一氧化碳,进一步将水煤气与水蒸气混和,在  $500^\circ\text{C}$  的高温下通过氧化铁触媒,使一氧化碳转化为二氧化碳,同时生成更多的氢气:



得到的混和气体中的二氧化碳可用加压水洗法除去。关于水煤气的产生在第 17 章 17.3.1 中还将进一步讨论。

用这种方法生产的氢气主要用于氨的合成以及植物油的氢化等方面。

**3. 甲烷转化法** 用镍作催化剂,将甲烷和水蒸气的混和物加热到高温,即生成一氧化碳和氢气:

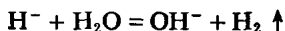


把生成的混和气体用上述 CO 转化为  $\text{CO}_2$  的处理方法,便可分离出氢气。

用其他烷烃(如丙烷)代替甲烷,应用此法也可制得氢气。

甲烷是石油气和天然气的主要成分,甲烷转化法是目前工业上制造氢气的一种重要方法。

此外,氢气也可由氢化钙( $\text{CaH}_2$ )、氢化钠( $\text{NaH}$ )等活泼金属的氢化物与水反应来制取,其离子方程式为



在这反应中,  $\text{H}^-$  离子将水中的 +1 价氢还原为氢原子,它本身被氧化也成为氢原子,氢原子两两结合为氢分子而放出。

用这种方法能制得高纯的氢,用于救生衣和军用气球、气象气球的充气等方面。

随着科学技术的进展,人们正在探索各种高效的和经济的制取氢气的途径,如生物化学分解制氢、藻类吸收阳光直接放氢、光分解水制氢、利用太阳能制氢,等等。

### 13.2.3 氢的性质和用途

**氢的物理性质** 在常温下氢气是无色、无嗅的气体,它是所有气体中最轻的气体,在  $0^\circ\text{C}$  和 1 大气压下,氢气的密度为

0.08987 克·升<sup>-1</sup>。由于氢分子最轻，运动速度比所有其他分子都要快，所以氢气的扩散速度比任何其他气体都要大。

氢气的沸点和熔点极低。在 1 大气压下氢气的沸点为 -252.8°C，因而很难使它液化；熔点为 -259.2°C，在该温度下液氢凝冻成透明的固体。由于液态氢的温度极低，因而可用来冷冻其他物质，它可以把所有的其他气体（氮除外）都转变成固体。

氢气几乎不溶于水，在 0°C 和 1 大气压下，1 升水中仅溶解 21.5 毫升（或 0.0019 克）的氢气。

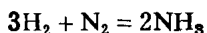
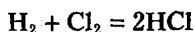
**氢的化学性质** 在常温下氢的化学性质较不活泼，但加热时它几乎能与所有其他元素发生化学反应。

1. 与非金属反应 在适当条件下，氢能与非金属直接化合。例如，在 500°C 以上氢与氧化合生成水：

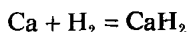
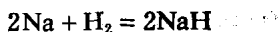
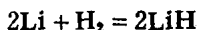


上述反应能放出大量的热，利用氢在纯氧中燃烧所产生的热，氢氧吹管的火焰可达 2500°C 的高温，它可用来熔化石英以及切割和焊接许多金属。

又如，氢在氯气里燃烧生成氯化氢；氢与氮在 450~550°C 和 300 大气压下，以铁为催化剂，可直接化合生成氨：



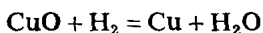
2. 与活泼金属反应 加热时氢能与碱金属和碱土金属等活泼金属直接化合，例如：



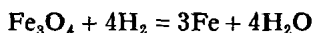
在 LiH、NaH 和 CaH<sub>2</sub> 等化合物中，氢是 -1 价的 H<sup>-</sup> 离子。



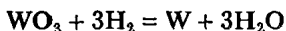
3. 氢的还原性 加热时氢能从许多金属氧化物中夺取氧而析出金属,例如氢气与氧化铜反应,生成金属铜和水:



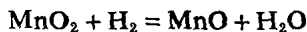
将氢气通过热的四氧化三铁时,生成铁和水蒸气:



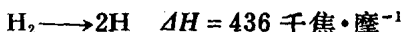
电气工业用的纯钨是用氢气还原三氧化钨来制取的:



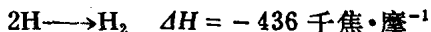
氢气也可与某些金属氧化物反应,使它们还原成较低氧化态金属元素的氧化物,如:



4. 氢分子的离解——原子氢 氢分子在一般条件下很稳定,但当它通过电弧或在紫外光照射下,便吸收能量而离解为单原子的氢:



所生成的氢原子很快又结合成氢分子,而且将释放出氢分子在电弧中离解时所吸收的同样多的热:



原子氢吹管就是根据这个原理制成的,如图 13-2 所示,以钨棒与电极连结作为电极,氢气流通过两个电极间所生成的电弧时,氢分子便离解为氢原子,这些氢原子在离开电弧不远的地方重新结合成氢分子,同时释放出大量的热,加上氢在纯氧中燃烧释放出的热,能使原子氢焰达到约 5000°C 的高温。因此原子氢吹管可用于焊接钨、钼等最难熔的金属,并且由于原子氢具有强还原性,所以原子氢焰尤其适用于焊接易被氧化的金属(如金属铝)。

原子氢的化学性质较普通氢气活泼得多,它能在常温时和 Ge、Sn、As、Sb、Te、S 等元素直接化合,如: