

中等专业学校试用教材



无机化学

下 册

吉林省石油化工学校等合编

张 增 智 主编

化学工业出版社

中等专业学校试用教材

无机化学

下册

吉林省石油化工学校等合编

张增智主编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是根据化工部一九七八年南宁教材会议制定的“编写大纲”编写的。全书分上下两册，本册主要介绍元素周期表中各主族元素及过渡元素以及由它们所形成的化合物的性质、用途、制备方法等。每章后面均附有习题。

本书由吉林省石油化工学校与新疆化工学校共同编写，最后由吉林省石油化工学校负责统一整理。

本书可作为中等专业学校化工类专业的教材，亦可供具有初中文化水平的职工阅读用。

中等专业学校试用教材

无 机 化 学

下 册

吉林省石油化工学校等合编

张 增 智 主 编

*

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $57^{1/8}$ 字数128千字印数1-30,650

1980年6月北京第1版1980年6月北京第1次印刷

书号15063·3056 (K-222) 定价0.47元

目 录

第八章 重要的主族元素及其化合物 (一)	1
第一节 卤素及其化合物	1
一 卤素的通性	1
二 卤化物	4
三 卤素的含氧化合物	8
四 类卤素	12
第二节 硫及其化合物	13
一 硫化氢	14
二 硫的含氧化合物	15
三 氧族元素性质的比较	19
习 题	21
第九章 重要的主族元素及其化合物 (二)	23
第一节 氮族元素及其化合物	23
一 氮及其化合物	23
二 磷及其化合物	29
三 氮族元素性质的比较	32
第二节 碳族元素及其化合物	34
一 碳及其化合物	34
二 硅及其化合物	39
三 分子筛	42
四 锗、锡、铅及其化合物	45
习 题	52
第十章 重要的主族元素及其化合物 (三)	54
第一节 碱金属元素及其化合物	54

一 碱金属元素的通性·····	54
二 碱金属元素的单质·····	54
三 碱金属元素的化合物·····	58
第二节 碱土金属元素及其化合物·····	67
一 碱土金属元素的通性·····	68
二 碱土金属元素的单质·····	69
三 碱土金属元素的化合物·····	71
四 硬水及其软化·····	76
第三节 硼和铝及其化合物·····	78
一 硼及其化合物·····	78
二 铝及其化合物·····	84
三 镓、铟、铊及其化合物简介·····	89
习 题·····	91
第十一章 过渡元素 (一) ·····	94
第一节 铜副族元素·····	94
一 铜副族元素的通性·····	94
二 铜及其化合物·····	96
三 银及其化合物·····	99
四 金及其化合物·····	101
第二节 络合物·····	101
一 络合物的概念·····	102
二 络合物中化学键的本质·····	107
三 络合物在溶液中的状态·····	109
四 内络合物·····	113
五 络合物的应用·····	115
第三节 锌副族元素·····	115
一 锌副族元素的通性·····	115
二 锌、镉、汞的性质·····	117
三 锌、镉、汞的化合物·····	118
第四节 钪分族、镧系和锕系·····	123

一 钪分族简介	123
二 镧系元素	124
三 锕系元素	130
习 题	134
第十二章 过渡元素 (二)	137
第一节 钛分族元素	137
一 钛及其化合物	137
二 锆、铪及其化合物	140
第二节 钒分族元素	142
一 钒及其化合物	143
二 铌、钽及其化合物	145
第三节 铬分族元素	146
一 铬及其化合物	147
二 钼、钨及其化合物	153
第四节 锰分族元素	156
一 锰的性质和用途	157
二 锰的化合物	158
三 铈及其化合物简介	161
第五节 铁系元素	162
一 铁系元素的通性	162
二 铁的存在和冶炼	164
三 铁的性质	167
四 铁的化合物	167
五 钴、镍及其化合物	173
第六节 铂系元素	176
一 铂系元素的性质	178
二 铂及其化合物	179
习 题	181

第八章 重要的主族元素 及其化合物（一）

元素周期表共有七个主族。第Ⅰ和第Ⅱ主族排在长周期表的左边，它们的外层有 s^1 和 s^2 个电子，属于 s 区元素；第Ⅲ到第Ⅶ主族排在周期表的右边，外层电子是 s^2p^1 到 s^2p^5 ，属于 p 区元素。本章先介绍第Ⅶ和第Ⅵ主族元素，其它各族元素将在后面几章叙述。

第一节 卤素及其化合物

周期表第Ⅶ类主族包括氟、氯、溴、碘和砹五个元素，通称卤族元素。其中砹是1940年才由人工制得的元素，对它的性质研究得很少。

卤素都是非常活泼的非金属元素，在自然界中只能以化合物的形式存在，它们在地壳中的含量为：氟0.08%、氯0.20%、溴 $10^{-3}\%$ 和碘 $10^{-4}\%$ 。

在自然界中，分布最广的氟化物是萤石（ CaF_2 ），其次是冰晶石（ $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ ）。大量的氯以食盐（ NaCl ）的形式存在于海洋和湖泊中，我国沿海各省都产海盐，四川省是最著名的井盐产地，新疆出产岩盐，西北等地还有无数的盐湖。溴的化合物通常和氯化物共存（例如在海水中）。碘的化合物存在于海藻（如紫菜、海带等）中，在石油产区的矿井水中也含有碘。在人体中也存在少量氟、氯、碘的化合物。

一、卤素的通性

卤素的有关性质见表 8-1。卤素是典型的非金属元素，具有强烈的刺激性气味，有毒，吸入少量就能引起喉、鼻的粘膜发炎，吸入的量较多时，将引起严重的气管中毒。

表 8-1 卤族元素的性质

性 质	氟	氯	溴	碘
元素符号	F	Cl	Br	I
外层电子构型	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
主要氧化数	-1	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7
单质的颜色	淡黄绿色气体	黄绿色气体	红棕色液体	黑紫色固体
密度, 克/厘米 ³	1.11	1.557	3.119	4.93
熔点, °C	-219.46	-101.00	-7.25	113.60
沸点, °C	-187.98	-34.05	58.78	185.24
在水中的溶解度 (20°C) 克/100克水	分解水	0.732 (0.978大气 压)	3.58	0.029
分子解离常数 (1000°C)	—	10^{-8}	8×10^{-3}	10^{-1}
第一电离能 ($\times 10^{-19}$ J)	27.91	20.84	18.95	16.73
电子亲和能 ($\times 10^{-19}$ J)	6.61	6.01	5.66	5.13
电负性	4.0	3.0	2.8	2.5
共价半径, p_m	71	99	114	133
X^- 离子半径, p_m	133	182	198	220
E°_{298} , 伏				
$2X^- = X_2 + 2e$	2.85	1.358	1.065	0.585

注: p_m 为皮米, $1p_m = 100 \text{ \AA} = 10^{-12} \text{米}$

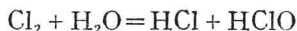
卤素原子的外层电子都是 7 个 ($s^2 p^5$), 只有一个未成对的电子, 有获得 1 个电子的强烈倾向, 因此卤素都是很强的氧化剂。卤素与活泼金属作用能形成离子型的盐, 其中卤素是-1价的阴离子。在与其它金属或非金属化合时, 形成极性共价键, 卤素原子的氧化态是-1。除惰性气体外, 卤素几乎能同所有的元素化合, 其中氟甚至能与惰性气体化合。卤素

的单质都是非极性的双原子分子，分子之间的引力很弱，因此它们的熔点和沸点都较低。

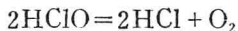
在所有的元素中，氟的电负性最大（4.0），因此氟本身只有氧化态为-1的化合物，没有正氧化态的化合物。其余的卤素，在显正氧化态（+1、+3、+5、+7）的化合物中，化学键都是极性共价键或配位键。

卤素在固态时是分子晶体，故熔点较低。从表 8-1 可以看出，卤素的物理性质的变化很有规则：随着原子序数的增加，颜色逐渐加深，熔点和沸点逐渐升高，密度逐渐增大。

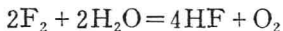
氯、溴、碘在有机溶剂（例如 CCl_4 ， CHCl_3 等）中的溶解度比在水中的溶解度大。常温常压下，1 体积的水约能溶解 1.5 体积的氯。在水溶液中，氯和水发生反应，生成盐酸 HCl 和次氯酸 HClO ：



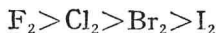
次氯酸很不稳定，遇光就逐渐分解成盐酸和氧：



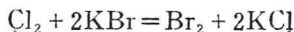
溴、碘和水的反应与氯相似，氟则能剧烈地把水分解并放出氧。

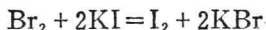


由于卤素的原子半径按照 F、Cl、Br、I 的顺序逐渐增大，对外层电子的吸引逐渐减弱，因而卤素得到电子的能力也就依着 F、Cl、Br、I 的顺序依次递减。即卤素的氧化能力是：

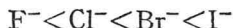


例如，氯能取代 KBr 或 KI 溶液中的 Br^- 或 I^- ，溴则只能取代 KI 溶液中的 I^- ：





卤素原子愈容易得到电子，则它的离子愈难失去电子，因此就卤素离子的还原能力来说，与卤素原子的氧化能力正好相反：



在工业和实验室中，卤素单质都是用氧化卤离子的方法制得的。 F^- 不能用化学方法氧化，只能用电解的方法氧化。

二、卤化物

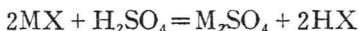
卤素与电负性比卤素小的元素所形成的二元化合物叫做卤化物。

1. 卤化氢 卤素与氢直接化合可以生成卤化氢：



氟与氢化合最激烈，在 -253°C 就能立刻反应，其它卤素与氢的反应则随着卤素原子序数的增加，而渐趋缓和。用这种方法生产 HX ，由于氟反应太激烈，溴、碘反应很不完全，所以无实用价值。工业上只有生产 HCl 是采用 H_2 和 Cl_2 直接合成的方法。

用浓硫酸与金属卤化物作用也可以制得 HX ：



用这个方法制备的 HBr 或 HI 可以被浓硫酸进一步氧化成 Br_2 、 I_2 ，如改用没有氧化性的磷酸代替硫酸可以得到纯的 HBr 或 HI 。此外非金属卤化物的水解，烷烃的卤代反应也可以得到 HX 。

卤化氢的一些物理性质列在表 8-2 中，其中氟化氢的性质与其它卤化氢不同，熔点、沸点都显得比较高。将其沸点与周期数作图就可看得特别清楚，见图 8-1。

这种反常现象是由于氟化氢分子之间形成氢键造成的。

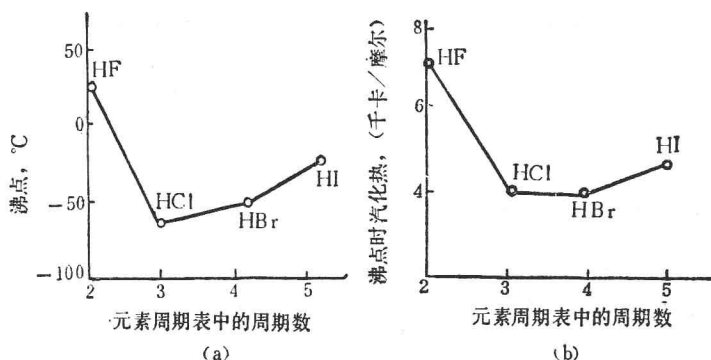


图 8-1 卤化氢的性质与周期数的关系

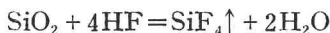
在气化或熔化时需要较多的能量来破坏氢键，所以氟化氢的沸点比其它卤化氢的沸点高。

卤化氢的热稳定性随着卤素原子序数的增加而降低，碘化氢在300℃就明显分解，而氯化氢与氟化氢在1000℃才稍有分解。纯的卤化氢液体不导电，这表明它们不是离子键而是共价键。

卤化氢易溶于水，形成的水溶液叫氢卤酸。在氢卤酸中，除氢氟酸是弱酸外，其余都是强酸。

卤化氢和氢卤酸都能强烈的刺激呼吸系统。氢氟酸腐蚀能力强，能烧伤皮肤，引起剧痛并难以治愈，所以在使用时应注意安全。

氢氟酸能与二氧化硅或硅酸盐发生反应：



所以氢氟酸必须贮存在橡胶或塑料制的容器中，而不能用玻璃容器。利用 HF 和氢氟酸的这个特性，可以在玻璃上刻制

表 8-2 卤化氢的物理性质

性 质	HF	HCl	HBr	HI
熔点, °C	-83.0	-114.6	-88.5	-50.9
沸点, °C	19.5	-84.1	-67.0	-35.0
生成热	-64.800	-22.062	-8.700	+6.30
在1000°C的分解百分数	—	1.4×10^{-2}	5×10^{-1}	33
溶解度 (1大气压, 20°C), %	35.3	42	49	57
表观电离度 (1N, 18°C), %	10	93	93	95
气体分子的偶极矩 ($\times 10^{-18}$)	1.98	1.03	0.79	0.38
气体分子内核间距离 (p.m)	92	128	141	162
键能, 千卡/摩尔	136	103	87	71
恒沸溶液 (1大气压)	沸点, %	120	108.58	124.3
	密度, 克/厘米 ³	1.138	1.096	1.482
	百分浓度, %	38	20.22	47.63

各种花纹。

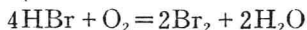
氢氟酸中的 F^- 可以与 HF 通过氢键结合而成二氟氢离子:



许多金属氟化物也可以形成稳定的二氟氢盐, 如 $NaHF_2$ 和 KHF_2 等。

氢氯酸又叫盐酸, 是最常用的强酸之一, 浓盐酸约含 37% 的 HCl , 密度为 1.19 克/毫升, 纯盐酸是无色的, 工业用盐酸由于含有 $FeCl_3$ 等杂质而带黄色。

溴化氢是无色气体, 其性质与氯化氢非常相似, 唯有稳定性不如氯化氢, 在日光下容易被空气氧化:



溴化氢的水溶液 (即氢溴酸) 与盐酸很相似。碘化氢亦是共价化合物, 溶于水为强酸, 氯和溴可以把 HI 氧化成 I_2 ,

因此碘化氢是一个很好的还原剂。

2. 卤化物 活泼金属的氯化物是离子晶体，熔点、沸点较高；非金属的氯化物是分子晶体，熔点、沸点较低。但氯与大多数金属化合，往往形成过渡型氯化物，例如 MgCl_2 、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 CrCl_3 、 ZnCl_2 等，这些化合物不同程度地表现出离子晶体向分子晶体过渡的特点。这可以用极化理论来解释，以第三周期的 NaCl 、 MgCl_2 、 AlCl_3 、 SiCl_4 、 PCl_5 为例， Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 P^{5+} 的极化力依次增强，使 Cl^- 的变形依次增大，由于 Cl^- 离子的电子层向正离子偏移，电子云产生变形而重叠，离子键逐渐向共价键过渡，使离子晶体经过过渡型晶体，最后转变为共价型晶体（一般为分子晶体）。上述氯化物的熔点、沸点、导电性等也就随着发生相应的变化。

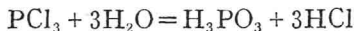
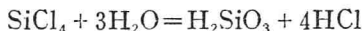
除活泼金属（如碱金属）的氯化物外，大多数氯化物在水溶液中能发生不同程度的水解：



高价氯化物的水解进行得比较彻底，例如：



除 CCl_4 、 NCl_3 以外，大多数非金属卤化物亦能水解，如：



四氯化硅与氨在潮湿的空气中同时挥发，由于四氯化硅水解生成的 HCl 与 NH_3 形成氯化铵白雾，军事上常用来制造烟雾。

同一元素的卤化物其热稳定性依氟化物—氯化物—溴化物—碘化物的顺序下降。例如 PF_5 很稳定， PCl_5 在 900°C 可全部分解， PBr_5 在较低的温度就能分解，而 PI_5 在常温下就能分解。

氯化铝，氯化硅在高温下能在钢铁表面上分解出具有活性的铝或硅原子，因而用于渗铝、渗硅工艺中。

在灯管中加入少量碘可制成碘钨灯。现在许多金属卤化物（如铊、镓的碘化物）已成为新型电光源的重要材料。

不同的卤素可以化合成卤素的互化物，例如 ClF_3 等。 BrF_3 和 IF_5 与其它氟化卤不同，它们能强烈的电离，因此具有很高的导电性。



三、卤素的含氧化合物

1. 卤素的氧化物 卤素和氧虽然都是很活泼的元素，但它们不能直接化合，它们之间的化合物都是通过间接的方法制得的。已知的卤化物及其性质列表如下：

表 8-3 卤素氧化物的性质

分子式	形态	熔点, °C	沸点, °C	稳定性
OF_2	无色气体	-223.8		稳定
O_2F_2	红色液体			
Cl_2O	棕色气体	-11.6	+2	遇热能爆炸
ClO_2	桔黄色气体	-59	+11	遇热能爆炸
Cl_2O_6	棕色液体	+3.5		能爆炸
Cl_2O_7	无色液体	-91.5		在15°C时能分解遇强热即爆炸
Br_2O	棕色固体	-17.5		在-16°C即分解
BrO_2	黄色固体			在0°C分解
Br_3O_8	白色固体			在-80°C分解并爆炸
$\text{I}_2\text{O}_4, (\text{IO})(\text{IO}_3)$	柠檬色晶体			在130°C分解
$\text{I}_4\text{O}_9, \text{I}(\text{IO}_3)_3$	淡黄色固体			在75°C分解
I_2O_5	无色晶体			与能被氧化的物质接触即爆炸

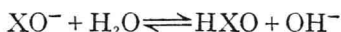
从表中可以看出，卤素的氧化物的特征是反应活性大，热稳定性很差，易分解爆炸。

2. 卤素的含氧酸及其盐 氟不能形成含氧酸，也不能形成含氧酸盐。因此，下面提到的各种卤酸和卤酸盐不包括氟。

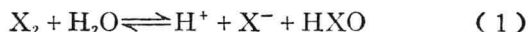
次卤酸及其盐 次卤酸都是很弱的酸，酸的强度随着卤素原子序数的增加而减弱。

	HClO	HBrO	HIO
电离常数(K)	3.4×10^{-8}	2×10^{-9}	1×10^{-11}

由于次卤酸盐容易水解，所以碱金属的次卤酸盐溶液呈碱性：



卤素与水作用，可以生成少量的次卤酸：

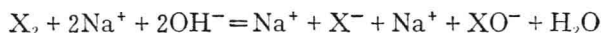


$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-][\text{HXO}]}{[\text{X}_2]}$$

对 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 而言，它们的 K_i 分别为 4.2×10^{-4} 、 7.2×10^{-9} 和 2×10^{-13} ，可见卤素与水反应进行的程度是按氯、溴、碘的顺序而逐渐下降的。

在上述反应中，卤素分子中的两个原子，一个氧化值升高，另一个氧化值降低，这种反应叫做歧化反应。

在上述反应(1)中加酸时，平衡向左移动，加碱时平衡向右移动：



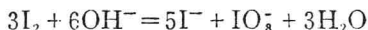
此反应必须在低温下进行，温度高时， XO^- 离子不稳定，容易发生下列歧化反应：



上述(1)、(2)两个歧化反应，第一个对所有的卤素

都是很快的，第二个歧化反应的速度不仅与卤素的种类有关，而且还与反应的温度有关。

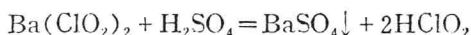
在室温下，氯只能生成 ClO^- ，在 75°C 以上 ClO^- 的歧化进行得相当快，最终生成 Cl^- 和 ClO_3^- 。 BrO^- 在室温下进行歧化就相当快，只有在 0°C 时才能得到次溴酸盐。对 IO^- 来说，溶液中不存在次碘酸盐，因此 I_2 与碱反应能定量地得到碘酸盐：



次卤酸极易分解放出原子氧，因此是一种常用的漂白剂和氧化剂。



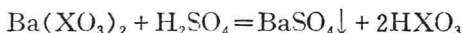
(1) 亚氯酸及其盐：现已证实，亚氯酸及亚溴酸在水溶液中是存在的。用亚氯酸钡与硫酸作用，可以得到稀的亚氯酸水溶液：



亚氯酸及其盐都是氧化剂。但是热稳定性差，容易分解。

(2) 卤酸及其盐：氯酸及溴酸只存在于水溶液中，溶液浓度过大就要分解，而碘酸却可以得到纯的无色晶体，加热到 110°C 才能熔化并分解。

用硫酸与卤酸钡作用可以制得氯酸和溴酸：



用浓硝酸与碘作用可以制取碘酸：



所有的卤酸都是强氧化剂，易燃物质如纸、木屑等能在浓的氯酸中燃烧。

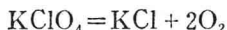
卤酸盐在水中的溶解度随着卤素原子序数的增大而减小。一般说来，氯酸盐易溶于水，溴酸盐稍溶于水，而碘酸

盐则不溶于水。

卤酸盐比卤酸稳定，但遇热仍能分解，例如氯酸钾在400℃时分解为KClO₄和KCl：



温度再高，生成的KClO₄就进一步分解为KCl和O₂：

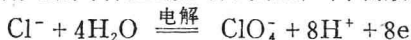


若用MnO₂作催化剂，在200℃就能有O₂放出。氯酸钾是一个强氧化剂，它与易燃物质如硫、碳、磷等混合，一受撞击即猛烈爆炸。在火柴、信号弹、节日烟火、低级炸药中都含有KClO₃。

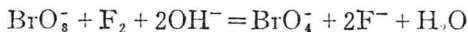
(3) 高卤酸及其盐：高氯酸是最强的无机酸，也是一种强氧化剂。用KClO₄与浓硫酸在低压下蒸馏，可得纯的无水HClO₄，它是无色液体，温度超过92℃就发生激烈爆炸，木屑、纸张与它接触就能燃烧。

高氯酸盐比氯酸盐稳定，一般都溶于水，但是K、Rb、Cs盐的溶解度较小。

工业上用电解氧化盐酸的方法生产高氯酸：

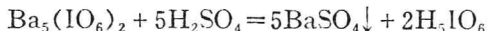


高溴酸及其盐是近年来用单质氟在碱性溶液中氧化溴酸盐而制得的：



55%的高溴酸溶液比较稳定，甚至在100℃也不分解。

高碘酸盐与硫酸作用可以生成高碘酸：



纯的高碘酸是白色晶体，在低压下（12毫米汞柱）加热到100℃，H₅IO₆即转变为HIO₄。高碘酸是强酸，高碘酸及其盐都是强氧化剂（例如能将Mn²⁺氧化成MnO₄⁻），常用于化