



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
普通高等教育精品教材

无机化学

(第三版) 下册

吉林大学 武汉大学 南开大学

宋天佑 徐家宁 程功臻 王 莉 编

高等教育出版社



“十二五”普通高等教育本科

普通高等教育精品教材

无机化学

WUJI HUAXUE

(第三版) 下册

吉林大学 武汉大学 南开大学

宋天佑 徐家宁 程功臻 王莉 编

高等教育出版社·北京

内容提要

本书为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。本书第一版为普通高等教育“十五”国家级规划教材，第二版为普通高等教育“十一五”国家级规划教材、普通高等教育精品教材。

全书共 24 章，分上、下两册出版。上册 11 章，讲述普通化学原理，包括化学热力学、化学平衡和化学动力学初步；原子结构、分子结构、晶体结构和配位化合物结构基础、酸碱解离平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原反应和配位解离平衡等内容。下册 13 章，讲述元素化学中最核心的内容，包括 IA~ VIIA 族和零族，IB 族，IIB 族，IVB~ VIIB 族和 VIII 族，IIIB 族和镧系、锕系单质及化合物的存在、制备与合成、性质和用途等基础知识。

本书刻意体现教材的可读性和可讲授性，并注意保证较完整的资料性。本书配有《无机化学习题解答》(第三版)。与本书相关的数字课程资源(如教学课件等)发布在高等教育出版社易课程网站。

本书可作为综合性大学、高等师范院校化学类、近化学类各专业的无机化学教材和普通化学教材，亦可作为其他相关专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学.下册 / 宋天佑等编. -- 3 版. -- 北京:
高等教育出版社, 2015.8 (2016.9 重印)
ISBN 978-7-04-043229-9

I. ①无… II. ①宋… III. ①无机化学—高等学校—
教材 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 155352 号

策划编辑 李颖 责任编辑 殷英 封面设计 于文燕 版式设计 马敬茹
插图绘制 杜晓丹 责任校对 窦丽娜 责任印制 韩刚

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 北京汇林印务有限公司
开本 787mm×960mm 1/16
印张 30.25
字数 550千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
版 次 2004年12月第1版
2015年8月第3版
印 次 2016年9月第3次印刷
定 价 43.70元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 43229-00

总目录

第 12 章	碱金属和碱土金属	461
第 13 章	硼族元素	484
第 14 章	碳族元素	509
第 15 章	氮族元素	541
第 16 章	氧族元素	591
第 17 章	卤素	635
第 18 章	氢和稀有气体	679
第 19 章	铜副族元素和锌副族元素	708
第 20 章	钛副族元素和钒副族元素	738
第 21 章	铬副族元素和锰副族元素	756
第 22 章	铁系元素和铂系元素	786
第 23 章	镧系元素和锕系元素	816
第 24 章	无机化学新兴领域简介	839
附 录	单质及其重要化合物的物理性质	868
主要参考书目		925
索 引		927



目 录

12.1	金属单质	463
12.1.1	物理性质	463
12.1.2	化学性质	464
12.1.3	金属单质的制备	465
	1. 熔盐电解法	465
	2. 热还原法	466
12.2	含氧化合物	466
12.2.1	氧化物	466
	1. 普通氧化物	467
	2. 过氧化物	467
	3. 超氧化物和臭氧化物	469
12.2.2	氢氧化物	470
	1. 氢氧化物的碱性	470
	2. 氢氧化钠	471
12.3	盐类	472
12.3.1	盐的溶解性	472
	1. 碱金属盐	472
	2. 碱土金属盐	473
12.3.2	盐的结晶水合与复盐	474
12.3.3	含氧酸盐的热稳定性	475
12.3.4	重要盐类简介	476
	1. 卤化物	476
	2. 碳酸盐	477
	3. 硫酸盐	478

4. 硝酸盐和卤素含氧酸盐	478
12.3.5 锂的特殊性	479
总结与思考题	480
习题	480

第 12 章 碱金属和碱土金属

元素周期系的 I A 族包括锂、钠、钾、铷、铯、钫 6 种元素,这些金属的氢氧化物都是强碱,故称该族元素为碱金属。钠和钾为生命必需元素。

元素周期系的 II A 族包括铍、镁、钙、锶、钡、镭 6 种元素,这些金属又称为碱土金属,原因是钙、锶、钡的氧化物性质介于“碱性的”碱金属氧化物和“土性的”氧化铝之间。镁和钙都是生命必需元素。叶绿素中含有镁,镁对植物的光合作用至关重要;镁是许多酶的激活剂,DNA 的复制和蛋白质的合成都需要镁。钙是组成动物牙齿和骨骼的重要成分。

钠、钾、镁、钙、锶、钡在地壳中的含量丰富,钙元素的丰度在地球上排第 5 位,钠的丰度排第 6 位,镁的丰度排第 7 位,钾的丰度排第 8 位。锂、铍、铷、铯含量很低,属于稀有金属。第七周期的钫和镭属于放射性元素,它们的性质可以从其在周期表中的位置推知,在本书中不加以讨论。

锂的重要矿物为锂辉石($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)和磷铝石 $\{\text{LiAl}(\text{F},\text{OH})\text{PO}_4\}$ 。锂在地壳中的质量分数为 $2.0 \times 10^{-3}\%$ 。锂由瑞典人阿尔费德森(Arfvedson)于 1817 年在斯德哥尔摩发现。锂可用来制造低密度合金和锂电池, Li_2CO_3 可作为药物治疗狂躁型抑郁症,有机锂化合物是有机合成的重要试剂。

钠大量存在于海水中,海水中氯化钠的含量约为 1.05%。钠的矿物主要有钠长石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)、岩盐(NaCl)、硝石(NaNO_3)等。钠在地壳中的质量分数为 2.3%。食盐是人们日常生活的必需品,也是无机化学工业的重要原料。

钾的矿物主要有光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、天然氯化钾(KCl)、钾长石(KAlSi_3O_8)等。钾在地壳中的质量分数为 2.1%。钾是植物生长的必需元素,钾盐大部分用来作肥料。 KNO_3 和 KClO_4 用于生产炸药。钠和钾由英国人戴维(Davy)于 1807 年在伦敦分别用电解熔融的氢氧化钠和氢氧化钾的方法分离出来。

铷与其他矿物共生,例如在生产锂的某些副产物中含有铷。铷与锂、钾等元素混生,在地壳中的质量分数为 $9.0 \times 10^{-3}\%$ 。铯的主要存在形式为铯榴石 $\{(\text{Cs},\text{Na})_4\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{26} \cdot \text{H}_2\text{O}\}$,生产锂的副产物也是铯的主要来源。铯在地壳中的质量分数为 $3.0 \times 10^{-4}\%$ 。铷由德国人本生(Bunsen)和德国人基尔霍夫(Kirchhoff)于 1861 年在德国的海德堡大学发现,在此之前一年他们发现了铯。这两种元素都是借助他们发明的原子光谱技术发现的。金属铯由于其第一电离

能极小,可用来制作光电管的阴极。

钫为放射性元素。钫是由法国女科学家佩里(Perey)于1939年在法国的巴黎发现,元素钫“Francium”是以她的祖国法国“France”而命名的。

铍由法国人沃克兰(Vauquelin)于1798年发现,其最重要矿物是绿柱石($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$),若其中含有2%的Cr即为祖母绿——一种极名贵的宝石。铍在地壳中的质量分数为 $2.6 \times 10^{-4}\%$ 。铍的主要用途是与铜和镍形成高强度合金。

镁在1808年由戴维首先分离出单质。镁在地壳中的质量分数为2.3%。镁的矿物极其丰富,如白云石($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$)、菱镁矿(MgCO_3)、泻盐($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)等。镁主要用作轻质合金,镁合金在航天器材、汽车发动机、光学设备的生产制造等方面都有重要应用;有机镁是有机合成的重要试剂。

钙亦由戴维于1808年分离出来。钙在地壳中的质量分数为4.1%。钙的重要矿物有方解石(CaCO_3)、石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、萤石(CaF_2)、磷灰石 $\{\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}\}$,珊瑚、贝壳和珍珠的主要成分也是 CaCO_3 。

锶由爱尔兰人克劳福德(Crawford)于1790年发现,1808年由戴维分离出来。锶在地壳中的质量分数为 $3.7 \times 10^{-2}\%$,其最重要的矿物是天青石(SrSO_4)和菱锶矿(SrCO_3)。

钡由戴维于1808年分离出来。钡在地壳中的质量分数为 $5.0 \times 10^{-2}\%$ 。钡的重要矿物有重晶石(BaSO_4)和毒重石(BaCO_3)。

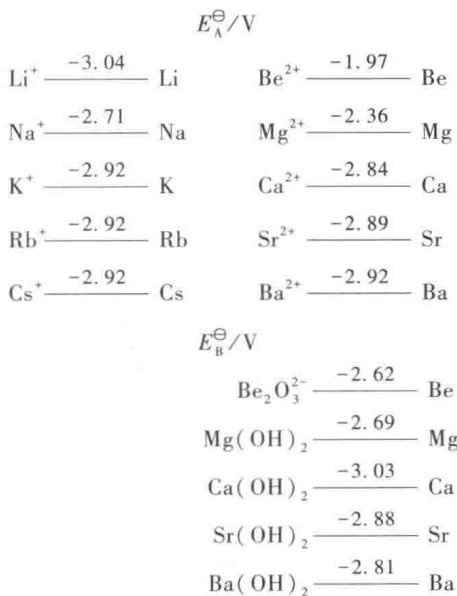
居里夫妇于1898年发现具有强放射性的元素镭,经过处理若干吨沥青铀矿,1902年他们分离出极少量纯 RaCl_2 和金属Ra。镭是放射性元素,产生于铀的衰变过程中,丰度极低,与铀共生且在共生矿中含量也极低,处理10t矿石只能获得1mg镭。

这两族元素的许多性质变化都是很有规律的。例如,在同一族内,从上到下原子半径依次增大,电离能和电负性依次减小,从而金属的活泼性从上到下依次增强。

其中,锂和铍的原子半径和离子半径很小,与同族其他元素相比,锂和铍具有一些特殊性。例如,它们在形成化合物时化学键的共价倾向比较显著。

碱金属和碱土金属的价层电子结构分别为 ns^1 和 ns^2 ,失去价电子后形成具有稀有气体电子结构的稳定离子,因而都是极其活泼的金属。碱金属具有稳定的+1氧化态,而碱土金属则具有稳定的+2氧化态。

碱金属和碱土金属元素价态变化较少,因此其元素电势图较简单,见图12-1。

图 12-1 碱金属和碱土金属元素电势图^①

▶ 12.1 金属单质

▶▶ 12.1.1 物理性质

碱金属和碱土金属的单质除铍为银黄色外,其余都具有银白色的金属光泽,具有良好的导电性和延展性。

碱金属的熔点较低,除锂外都在 100 °C 以下,铯的熔点最低,是放在手中就能熔化的两种金属之一(另一种是 III A 族的镓)。沸点与熔点的温度间距较大,沸点一般比熔点高出 700 °C 以上。碱金属较软,莫氏硬度^②都小于 1,可以用小刀切割。碱金属的密度都较小,属于轻金属,其中锂、钠、钾的密度比水还小。锂是最轻的金属,其密度大约是水的一半。

碱土金属有 2 个电子可以参与成键,因而碱土金属的金属键比碱金属的强。碱土金属的熔沸点、硬度、密度都比碱金属高得多。

^① 图 12-1 中的数据及后面各章相应图的数据主要摘自 Gary L. Miessler, Paul J. Fischer and Donald A. Tarr. Inorganic Chemistry, 附录 B, 5th ed, 2014, 同时参考 David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th ed, 2005-2006, 8-20-8-29。

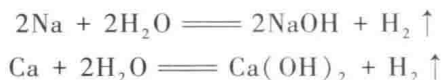
^② 按照一种晶体能刻划另一种晶体的次序,衡量固体材料软硬程度的相对标度。由德国矿物学家莫斯(F. Mohs)于 1924 年提出。滑石硬度为 1,石膏为 2,……金刚石为 10。

▶ 12.1.2 化学性质

碱金属和碱土金属都是非常活泼的金属元素,同族从 Li 到 Cs 和从 Be 到 Ba 金属活泼性依次增强。

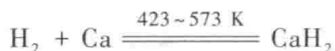
碱金属和碱土金属都有很强的还原性,与许多非金属单质直接反应生成离子型化合物。在绝大多数化合物中,它们以阳离子形式存在。

碱金属及钙、锶、钡同水反应生成氢氧化物和氢气,例如:



锂、钙、锶、钡与水反应比较平稳,因为它们熔点较高,不易熔化,因而与水反应不激烈;另一方面,由于它们的氢氧化物溶解度小,生成的氢氧化物覆盖在金属表面阻碍金属与水的接触,从而减缓了金属与水反应的速率。铍和镁的金属表面可以形成致密的氧化物保护膜,常温下它们对水是稳定的。镁在热水中可以缓慢地发生反应,铍则同水蒸气也不发生反应。除锂之外的碱金属与水反应非常剧烈,这些碱金属的熔点很低,与水反应放出的热量使金属熔化为液态,更有利于反应的进行,同时也可能导致产生的 H_2 闪燃而发生爆炸,有较大的危险性。这些碱金属的氢氧化物溶解度很大,反应中生成的氢氧化物迅速溶于水中,不会对反应起阻碍作用。

碱金属及钙、锶、钡均可直接与 H_2 作用,生成金属氢化物,例如:



产物氢化钙(CaH_2)是灰色的离子晶体。活泼金属的氢化物是很强的还原剂。

碱金属及钙、锶、钡均可溶于液氨中生成蓝色的导电溶液。在溶液中含有金属离子和溶剂化的自由电子,这种溶剂化电子非常活泼,具有极强的还原能力,所以这些金属的氨溶液是一种能够在低温下使用的非常强的还原剂。



由于其中有溶剂化电子的存在,该溶液有很好的导电性,且呈顺磁性。

当长期放置或有催化剂存在时,碱金属的氨溶液中可以发生如下反应:



蒸干溶剂得白色固体产物氨基钠。

由于碱金属和一些碱土金属单质都与水激烈反应,所以它们不能在水溶液中作还原剂使用。利用碱金属和碱土金属单质的强还原性,可以在非水溶液或

熔融条件下制备稀有金属或贵金属,例如:



碱金属、碱土金属及其化合物置于高温火焰中,可以使火焰呈现出特征的颜色,这种现象称为焰色反应。高温火焰使这些物质发生原子化,金属原子的电子受高温火焰的激发而跃迁到高能级轨道上,当电子从高能级轨道返回到低能级轨道时,就会依据两轨道间的能级差大小发射出具有一定波长的光,从而使火焰呈现出特征的颜色:

锂—深红色,钠—黄色,钾—紫色,铷—紫红色,铯—蓝色,钙—橙红色,锶—洋红色,钡—绿色。

钾、锶、钡的硝酸盐分别与 KClO_4 、硫黄粉及镁粉、松香等按一定的比例混合,常广泛应用于制作信号弹和烟花。

12.1.3 金属单质的制备

碱金属和碱土金属的化学性质十分活泼,它们不可能以单质的形式存在于自然界中。它们的活泼性,也决定了其单质不可能从水溶液中制备出来。制备这些金属所采用的方法通常是熔盐电解法和热还原法。

碱金属中的锂和钠常用电解熔融氯化物的方法来大量生产,而钾、铷、铯则采用金属热还原法来制备。

1. 熔盐电解法

以钠的生产为例来介绍熔盐电解法。

如图 12-2 所示,制备金属钠的电解槽的外壳是钢制的,内衬以耐火材料。槽中有石墨阳极和铸钢阴极,两电极间用隔膜隔开。电解用的原料为 NaCl 和 CaCl_2 混合物的熔盐。液体金属钠(含少量金属钙)在阴极产生,因其密度小而浮在熔盐液面上,进入阴极上方倒置的环形槽,并经过垂直的管道上升流入收集器。在上升过程中,钙被冷却而固化,回落到电解槽的熔融体中。收集器中的产物在 $105 \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行过滤除去少量金属钙、

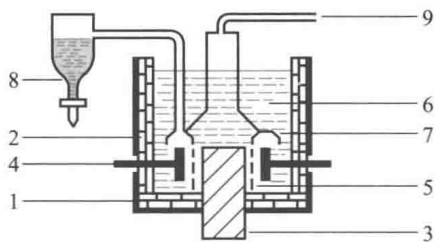
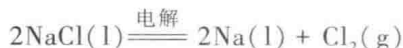


图 12-2 熔盐电解法生产钠的电解槽示意图

1—外壳;2—内衬;3—阳极;4—阴极;5—隔膜;
6—熔盐;7—环形槽;8—收集器;9—排气口

氧化物和氯化物后就可以得到纯金属钠产品。从中心的石墨阳极上产生的氯气经过抽气罩从顶部的排气口逸出,进入氯气收集器,然后输送到氯气净化和储存系统。

电解反应方程式如下:



CaCl_2 在电解过程中起助熔剂作用,通过与 NaCl 形成共融物而使盐的熔点降低,以达到降低能耗的目的。 NaCl 的熔点为 $800.7\text{ }^\circ\text{C}$,混合盐的熔点约为 $500\text{ }^\circ\text{C}$,实际操作温度约 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 。同时,降低电解操作温度还可减少钠的挥发,也降低电解生成的金属钠在熔融体中的溶解度,以利于产品的分离。

金属铍可以由电解熔融 BeCl_2 的方法制得。由于 BeCl_2 的共价性较强,生产过程中需加入 CaCl_2 或碱金属氯化物以增加熔盐的导电性。

在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下电解熔融 MgCl_2 可得到金属镁。钙、锶、钡都可以通过电解其熔融氯化物制备。

2. 热还原法

工业上一般不采用电解熔融氯化物的方法来制备金属钾。这是因为金属钾极易溶于熔融的氯化物中,以致很难分离出来。而且金属钾的熔沸点低,其蒸气易从电解槽中逸出。工业上多采用热还原法制备金属钾,在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 用金属钠来还原氯化钾,其反应如下:



金属钾的沸点为 $759\text{ }^\circ\text{C}$,在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时,金属钾以气体形式存在,而金属钠在低于 $883\text{ }^\circ\text{C}$ 时仍为液体,反应生成的钾蒸气迅速逸出,使反应得以不断向右进行。钾蒸气冷凝得到金属钾,经进一步分馏提纯后,金属钾的纯度可达 99.99% 。

铷和铯的制备方法与钾的制备方法类似,以金属钙为还原剂,在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下还原氯化铷和氯化铯。

金属铍通常是用金属镁在约 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下还原 BeF_2 进行制备。

▶ 12.2 含氧化合物

▶▶ 12.2.1 氧化物

碱金属和碱土金属均存在普通氧化物,即 M_2O 和 MO 。除此之外它们与氧所形成的二元化合物还有过氧化物、超氧化物及臭氧化物。除铍以外的所有碱

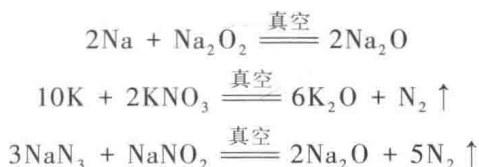
金属和碱土金属元素均能形成过氧化物;钠、钾、铷、铯、钙还能生成超氧化物,但是超氧化钡经常与过氧化物混在一起,难以提纯。

金属在充足的空气中燃烧, Li, Be, Mg, Ca, Sr 都生成普通氧化物 Li_2O , BeO , MgO , CaO , SrO ; Na 和 Ba 生成过氧化物 Na_2O_2 , BaO_2 ; K, Rb, Cs 生成超氧化物 KO_2 , RbO_2 , CsO_2 。

Na, K, Rb, Cs 的干燥氢氧化物粉末同 O_3 反应可以生成臭氧化物 MO_3 。

1. 普通氧化物

除锂在空气中燃烧的主要产物为 Li_2O 外,其他碱金属在空气中燃烧的主要产物都不是普通氧化物 M_2O 。在含氧量不足的空气中可以生成这些碱金属的普通氧化物,但条件不易控制,难以制得较纯的产物。锂以外的碱金属的普通氧化物可以用碱金属单质或叠氮化物在真空中还原其过氧化物、硝酸盐或亚硝酸盐制备,例如:

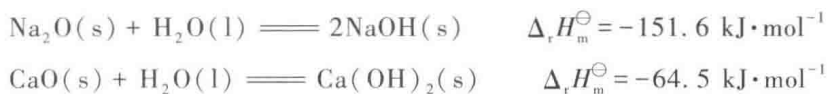


碱土金属的普通氧化物可以通过其碳酸盐、氢氧化物、硝酸盐或硫酸盐的热分解来制备。

碱金属的普通氧化物从 Li_2O 到 Cs_2O 颜色大体上逐渐加深: Li_2O 为白色, Na_2O 为白色, K_2O 为灰色, Rb_2O 为黄棕色, Cs_2O 为黄橙色。碱土金属的氧化物均为白色。

普通氧化物热稳定性总的趋势是,同族从上到下依次降低,熔点也按此顺序降低。碱土金属离子半径较小,正电荷高,所以其普通氧化物的晶格能大,导致其熔点比碱金属氧化物的熔点高得多。

碱金属和多数碱土金属普通氧化物同水反应生成相应的氢氧化物,并放出热量,例如:



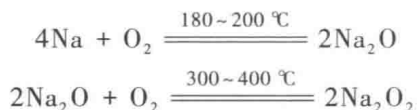
经过煅烧的 BeO 和 MgO 极难与水反应,它们的熔点很高,都是很好的耐火材料。经特定过程生产的轻质氧化镁粉末是一种很好的补强材料,常用作橡胶、塑料、纸张的填料。

2. 过氧化物

碱金属和碱土金属元素中,除了铍之外其他元素都能形成过氧化物。这些

过氧化物含有过氧离子 $[\text{O—O}]^{2-}$,可以将它们看成是过氧化氢(H—O—O—H)的盐。最重要的过氧化物是过氧化钠(Na_2O_2)、过氧化钙(CaO_2)和过氧化钡(BaO_2)。

为获得纯度较高的 Na_2O_2 ,需要控制一定的反应条件。工业上是将钠加热熔化,通入一定量的除去二氧化碳的干燥空气,维持温度在 $180\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$,钠即被氧化为 Na_2O ;进而增大空气流量并迅速提高温度至 $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$,即可制得较纯净的 Na_2O_2 黄色粉末。



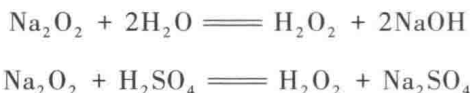
SrO_2 可由其金属与高压氧反应直接合成, BaO_2 可由其金属与空气在一定温度下反应直接合成。

其他金属的过氧化物可用间接方法制得。将 LiOH 溶于乙醇形成饱和溶液,使之与 H_2O_2 反应,可得很纯的 Li_2O_2 。

将金属直接氧化难以得到纯净的过氧化物 K_2O_2 、 Rb_2O_2 和 Cs_2O_2 ,因为它们很容易被氧化为超氧化物。但可以考虑在真空中长时间加热超氧化钾以得到 K_2O_2 。

将 Na_2O_2 与冷浓的 MgCl_2 溶液作用可得到白色的 MgO_2 沉淀。低温和碱性条件下,用 CaCl_2 与 H_2O_2 反应可以制得近白色的含结晶水的 CaO_2 。含结晶水的 CaO_2 在超过 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下脱水可生成黄色的无水 CaO_2 。

过氧化物为粉末状固体,易吸潮。它与水或稀酸作用,生成过氧化氢,例如:



过氧化氢不稳定,在催化剂的作用下立即分解放出氧气。过氧化物都可作氧化剂、氧气发生剂和漂白剂。目前市面上的氧吧多数采用 CaO_2 作为氧气发生剂。

过氧化物与 CO_2 反应放出 O_2 ,例如:

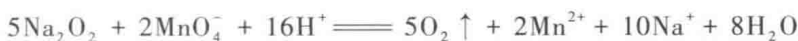


在防毒面具和潜水艇中经常用 Na_2O_2 作为 CO_2 吸收剂,并供给氧气,宇航密封舱中则往往使用较轻的 Li_2O_2 。

过氧化物有较强的氧化性。如 Na_2O_2 经常用来作氧化剂和熔矿剂,在熔融的条件下可以将 Fe_2O_3 氧化为高铁酸盐 Na_2FeO_4 ,将 Cr_2O_3 氧化为易溶的铬酸盐 Na_2CrO_4 。



过氧化物也具有还原性,当遇到强氧化剂时,呈现还原性:



实验室中经常用 BaO_2 与稀硫酸反应制备 H_2O_2 :



碱金属的过氧化物中, Li_2O_2 稳定性较差,在 $195\text{ }^\circ\text{C}$ 以上即分解,其他过氧化物的热稳定性较高。在没有氧气或其他氧化性物质存在时, Na_2O_2 的热分解温度不低于 $675\text{ }^\circ\text{C}$ 。碱土金属过氧化物的热稳定性从 MgO_2 到 BaO_2 逐渐增加,但稳定性不如碱金属高。

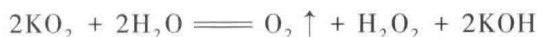
3. 超氧化物和臭氧化物

超氧化物中含超氧离子 O_2^- ,它比 O_2 多一个电子,氧氧之间除形成 1 个 σ 键外,还有 1 个三电子 π 键,键级为 1.5。由于有单电子,超氧离子 O_2^- 具有顺磁性。只有半径大的正离子的超氧化物稳定,如 KO_2 , RbO_2 , CsO_2 , $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$, $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$ 都比较稳定,而 NaO_2 稳定性较差。

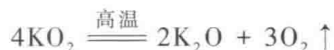
碱金属超氧化物的熔点,同族从上到下依次升高。 KO_2 的熔点为 $380\text{ }^\circ\text{C}$; RbO_2 的熔点为 $412\text{ }^\circ\text{C}$; CsO_2 的熔点为 $432\text{ }^\circ\text{C}$ 。

钾、铷、铯在过量的氧气中燃烧均生成黄色的超氧化物,在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 和 15 MPa 的压力下, Na 与 O_2 反应能够制得纯净的黄色的超氧化钠 (NaO_2)。

超氧化物是很强的氧化剂,与水或其他质子溶剂发生剧烈反应产生氧气和过氧化氢,例如:



超氧化物在高温下分解为氧化物和氧气:



超氧化物与 CO_2 反应也放出氧气:

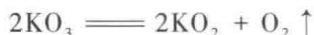


所以超氧化物的一个重要用途就是用来作氧气源。

干燥的钠、钾、铷、铯的固体氢氧化物与臭氧反应,均生成臭氧化物,例如:



产物在液氨中重结晶,可以得到橘红色晶体臭氧化钾。 KO_3 不稳定,缓慢分解为 KO_2 和 O_2 :



KO_3 遇水剧烈反应,也放出 O_2 :



▶▶ 12.2.2 氢氧化物

1. 氢氧化物的碱性

碱金属和碱土金属的氢氧化物都是白色固体, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 为两性氢氧化物,其余氢氧化物均显碱性。它们在水中的溶解情况可以参见表 12-1。

碱金属的氢氧化物都易溶于水,在空气中很容易吸潮,它们溶解于水时放出大量的热。除氢氧化锂的溶解度稍小外,其余的碱金属氢氧化物在常温下可以形成很浓的溶液。

碱土金属氢氧化物在水中的溶解度要小得多,溶解度在同族中按从上到下的顺序增大。 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 难溶于水,其余碱土金属氢氧化物的溶解度也较小。 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 是典型的两性氢氧化物,它可以溶解于强碱中形成 $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。

表 12-1 碱金属和碱土金属氢氧化物在水中的溶解情况

氢氧化物	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
288 K 下溶解度/(mol·dm ⁻³)	5.3	26.4	19.1	17.9	25.8
氢氧化物	Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
293 K 下溶解度/(mol·dm ⁻³)	8×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁴	1.8×10 ⁻²	6.7×10 ⁻²	2×10 ⁻¹

碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物均为碱性物质。其碱性的强弱可以由金属阳离子的离子势 ϕ 值的大小来确定, ϕ 为离子的电荷数 Z 与离子半径 r 之比:

$$\phi = \frac{Z}{r}$$

若 ϕ 值大,则氢氧化物发生酸式解离,氢氧化物显酸性:



若 ϕ 值小,则氢氧化物发生碱式解离,氢氧化物显碱性:



若两种解离趋势相当,则氢氧化物为两性。

显然, ϕ 值越大, M^{Z+} 的电场越强,于是对氧原子上的电子云的吸引也就越强,导致氧原子和氢原子之间的电子云密度越小,结果 O—H 键被削弱, H^+ 易于解离出来,MOH 发生酸式解离的趋势大。反之, ϕ 值越小, M^{Z+} 的电场越弱,于是对氧原子上的电子云的吸引也就越弱,导致氧原子和氢原子之间的电子云密度越大,结果 O—H 键较强, H^+ 不易解离出来,而 M—OH 键较弱, OH^- 易于解离出来,MOH 发生碱式解离的趋势大。

若离子半径 $r^{①}$ 的单位为 pm,则判断金属氢氧化物酸碱性的经验公式为

$$\begin{aligned} \sqrt{\phi} < 0.22 & \quad \text{金属氢氧化物为碱性} \\ 0.22 < \sqrt{\phi} < 0.32 & \quad \text{金属氢氧化物为两性} \\ \sqrt{\phi} > 0.32 & \quad \text{金属氢氧化物为酸性} \end{aligned}$$

碱金属和碱土金属的 $\sqrt{\phi}$ 值计算结果列在表 12-2 中。

表 12-2 碱金属和碱土金属的 $\sqrt{\phi}$ 值

MOH	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
$\sqrt{\phi}$	0.13	0.10	0.085	0.081	0.077
$\text{M}(\text{OH})_2$	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
$\sqrt{\phi}$	0.27	0.17	0.14	0.13	0.12

按这一经验公式判断,碱金属氢氧化物均为碱性, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 为两性,其他碱土金属氢氧化物为碱性。

以 ϕ 值来判断氢氧化物酸碱性强弱只是一种粗略的经验方法,氢氧化物的酸碱性强弱除与中心离子的电荷、半径有关外,还与离子的电子层结构等许多因素有关。

另外, ϕ 值越大, M^{Z+} 的电场越强,离子与溶剂 H_2O 分子作用越强,这样不仅导致离子水合时放热较多,而且将使离子自身在水溶液中移动的速度较慢。

2. 氢氧化钠

碱金属氢氧化物中最重要的是氢氧化钠(NaOH),又称烧碱、火碱和苛性碱。氢氧化钠是十分重要的基本化工原料。

NaOH 是强碱,有很强的腐蚀性,能侵蚀衣服、玻璃、陶瓷等。不能用磨口玻

① 第二周期的 Li^+ 和 Be^{2+} ,其离子半径 r 以 4 配位的数据计算;而其余的离子半径 r 以 6 配位的数据计算。