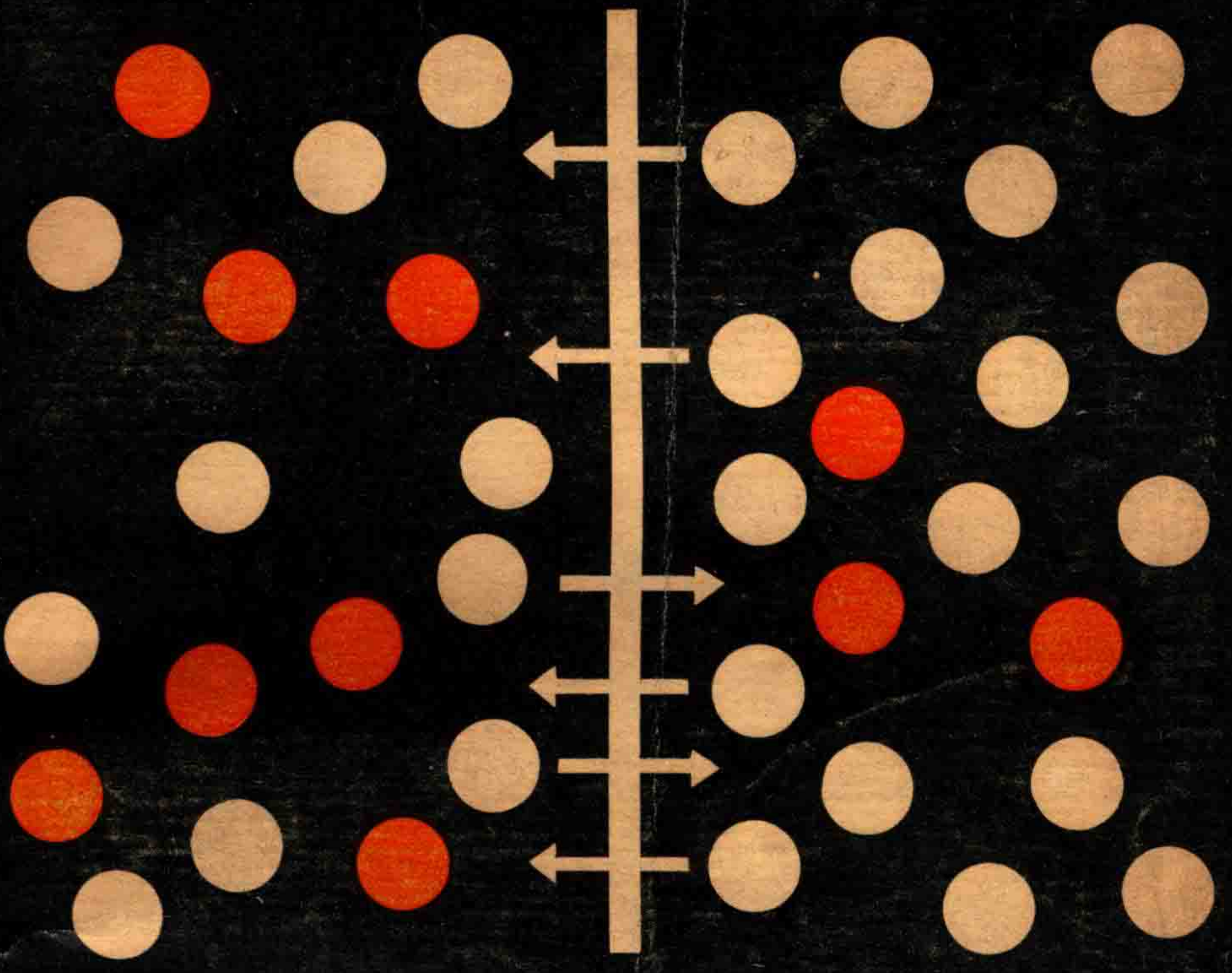


高等师范院校试用教材



无机化学

下册

北京师范大学 华中师范学院 南京师范学院 无机化学教研室 编

人民教育出版社

高等师范院校试用教材

无机化学

下册

北京师范大学 华中师范学院 南京师范学院
无机化学教研室 编

人民教育出版社

高等师范院校试用教材

无机化学

下 册

北京师范大学 华中师范学院 南京师范学院

无机化学教研室 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京新华印刷厂印装

*

开本 880×1230 1/32 印张 16.125 插页 1 字数 423,000

1981年12月第1版 1982年6月第1次印刷

印数 00,001—51,500

书号 13012·0667 定价 1.65 元

目 录

第十三章 氮族元素.....	559
第一节 通性.....	559
第二节 氮和氮的氢化物.....	561
2-1 氮	561
2-2 氮的氢化物	562
2-3 氮的含氧化合物	569
2-4 氮系统的标准电势图	579
*2-5 化学模拟生物固氮简介	581
第三节 磷及其化合物.....	583
3-1 单质磷	583
3-2 磷的氢化物和卤化物	586
3-3 磷的含氧化合物	590
3-4 磷系统的标准电势图	596
第四节 砷 锑 铋.....	597
4-1 单质	597
4-2 砷、锑、铋的氢化物	599
4-3 砷、锑、铋的氧化物及其水合物	600
4-4 砷、锑、铋的硫化物和硫代酸盐	603
习题.....	604
参考资料.....	606
第十四章 碳 硅 硼.....	608
第一节 引言.....	608
第二节 碳.....	611
2-1 碳的同素异性体	611
2-2 活性炭的吸附作用	613
2-3 碳的含氧化合物	615
第三节 硅.....	624

3-1 单质硅的制备和性质	626
3-2 硅烷	627
3-3 四氟化硅和氟硅酸	629
3-4 硅的含氧化合物	629
第四节 硼	637
4-1 单质硼的结构和性质	638
4-2 硼烷	641
4-3 硼的含氧化合物	644
4-4 硼的卤化物	648
第五节 碳硅硼的对比 硼硅的相似性	650
5-1 单质	650
5-2 氧化物	651
5-3 含氧酸和含氧酸盐	651
5-4 氢化物	652
5-5 卤化物	652
5-6 碳化物 硅化物 硼化物	652
习题	653
参考资料	655
第十五章 非金属元素小结	656
第一节 非金属单质的结构和性质	657
第二节 分子型氢化物	660
2-1 热稳定性	661
2-2 还原性	663
2-3 水溶液和酸碱性	665
第三节 含氧酸的酸性和强度	667
3-1 各族元素的最高氧化态与氢氧化物的酸碱性	667
3-2 含氧酸及其酸根——含氧阴离子的结构	670
3-3 含氧酸的强度	673
第四节	674
4-1 溶解性	674
4-2 水解性	679
4-3 热稳定性	681

4-4 含氧酸及其盐的氧化还原性	684
习题	688
参考资料	690
第十六章 金属通论	691
第一节 概述	691
第二节 金属的晶体结构和金属的物理性质	694
2-1 金属单质的晶体结构	694
2-2 金属的物理性质	694
第三节 金属的化学性质	699
第四节 金属的提炼	702
4-1 金属的提炼	702
4-2 金属还原过程的热力学	707
4-3 金属的精炼	710
第五节 合金	713
5-1 低共熔混合物	713
5-2 金属固溶体	714
5-3 金属化合物	715
习题	717
参考资料	718
第十七章 碱金属 碱土金属	719
第一节 碱金属和碱土金属通性	719
第二节 碱金属和碱土金属的单质	723
2-1 存在和制备	723
2-2 单质的物理性质	726
2-3 单质的化学性质	727
第三节 碱金属和碱土金属的氧化物	729
3-1 普通氧化物	729
3-2 过氧化物	731
3-3 超氧化物	732
第四节 碱金属和碱土金属的氢氧化物	733
第五节 碱金属和碱土金属的氢化物	736

5-1 氢化物的分类	736
5-2 碱金属和碱土金属的氢化物	737
第六节 碱金属和碱土金属的盐类	738
6-1 几种重要的盐类	738
6-2 碱金属和碱土金属盐类小结	745
6-3 硬水的软化	748
第七节 对角线规则	750
习题	752
参考资料	753
第十八章 铝族 锆分族	754
第一节 元素的自然存在和基本性质	754
第二节 铝	756
2-1 铝的性质和用途	756
2-2 氧化铝和氢氧化铝	759
2-3 铝盐和铝酸盐	760
2-4 铝的卤化物和硫酸盐	762
2-5 铝和铍的相似性	764
*第三节 镓分族	765
第四节 锆分族	767
4-1 锆、锡、铅的冶炼、性质和用途	767
4-2 锆分族元素的化合物	771
4-3 铅蓄电池	780
习题	783
参考资料	785
第十九章 络合物(配位化合物)	786
第一节 络合物的基本概念	787
1-1 络合物的定义	787
1-2 络合物的组成和测定	789
1-3 络离子的电荷	795
1-4 络合物的分类	795
1-5 络合物的命名	798

第二节 络合物中的化学键理论·····	799
2-1 价键理论·····	800
2-2 价键理论的应用和局限性·····	808
第三节 螯合物·····	810
第四节 络合物稳定性·····	813
4-1 络离子的稳定常数·····	814
4-2 稳定常数的应用·····	818
4-3 使用稳定常数时应注意的几点·····	825
第五节 络合物形成时的性质改变·····	826
5-1 颜色的改变·····	827
5-2 溶解度的改变·····	827
5-3 电极电位的改变·····	828
5-4 酸碱性的改变·····	829
第六节 络合物的重要性·····	829
习题·····	833
参考资料·····	837
第二十章 铜族和锌族元素·····	838
第一节 铜族元素·····	838
1-1 铜族元素的通性·····	838
1-2 金属单质·····	841
1-3 铜族元素的主要化合物·····	845
1-4 铜族元素与碱金属元素的对比·····	858
第二节 锌族元素·····	859
2-1 锌族元素的通性·····	859
2-2 金属单质·····	861
2-3 锌族元素的主要化合物·····	864
*2-4 含镉、汞废水的处理·····	871
2-5 锌族元素与碱土金属的对比·····	873
习题·····	874
参考资料·····	876
第二十一章 过渡元素(一)·····	877

第一节 过渡元素通性	877
1-1 过渡元素的电子层构型	879
1-2 过渡元素的氧化态	880
1-3 单质的物理性质和化学性质	882
1-4 过渡元素氧化物的酸碱性和氢化物	885
1-5 过渡元素水合离子的颜色	886
1-6 过渡元素的络合性	887
*第二节 晶体场理论	887
2-1 晶体场理论的基本要点	888
2-2 晶体场理论的应用	895
第三节 钛分族	900
3-1 概述	900
3-2 钛的化合物	904
*3-3 锆和铪	907
第四节 钒分族	908
4-1 概述	908
4-2 钒的化合物	910
*4-3 铌和钽的化合物	913
第五节 铬分族	915
5-1 概述	915
5-2 铬的化合物	919
5-3 钼和钨的化合物	925
5-4 同多酸和杂多酸及其盐	927
第六节 锰分族	928
6-1 概述	928
6-2 锰的化合物	931
*6-3 铈的化合物	936
习题	936
参考资料	938
第二十二章 过渡元素(二)	939
第一节 铁系元素通性	939
第二节 铁系元素的重要化合物	943

2-1 铁、钴、镍的氧化物和氢氧化物	943
2-2 铁、钴、镍的盐	945
2-3 铁、钴、镍的络合物	951
*第三节 钢铁的冶炼原理	958
3-1 铁的冶炼原理	958
3-2 钢的冶炼原理	959
*第四节 金属的腐蚀和防护	960
4-1 金属的腐蚀	960
4-2 金属的防护	962
4-3 电镀	964
第五节 铂系元素简介	964
5-1 铂系元素通性	964
5-2 铂系金属的化合物	967
习题	970
参考资料	971
第二十三章 过渡元素(三)	972
第一节 镧系元素	972
1-1 镧系元素的通性	972
1-2 镧系元素的存在	981
1-3 镧系金属	982
1-4 镧系元素的重要化合物	984
*1-5 从独居石矿中提取稀土	990
第二节 锕系元素	993
2-1 锕系元素的通性	993
2-2 钍和铀及其化合物	997
习题	1001
参考资料	1001
第二十四章 核化学	1002
第一节 核反应	1002
第二节 天然放射性	1004
2-1 放射性衰变的类型	1004

2-2	核稳定性	1006
2-3	放射系	1008
2-4	半衰期	1009
第三节	放射性检测	1013
第四节	人工核反应	1015
4-1	人工核反应	1015
4-2	原子核的结合能	1017
4-3	核裂变	1021
4-4	核反应堆	1022
4-5	核聚变	1023
第五节	人造同位素在化学中的应用	1024
第六节	新化学元素的发现	1026
习题		1030
参考资料		1031
附录一	国际原子量表(1979年)	1033
附录二	基本物理常数	1035
附录三	国际单位制(SI)基本单位	1037
附录四	具有专门名称的国际单位制(SI)导出单位和辅助单位 ..	1038
附录五	国际单位制(SI)词冠	1039
附录六	物质的热力学性质	1040
附录七	元素的共价半径、金属半径、范氏半径和离子半径	1043
附录八	标准电极电势	1054
附录九	人体中重要金属元素的存在及其络合作用	1062

第十三章 氮族元素

内 容 提 要

本章主要介绍氮、磷及其重要化合物的基本性质和结构,对砷分族只着重介绍它的通性和性质递变的规律。

本章的基本要求:

1. 氮、磷以及它们的氢化物、氧化物、含氧酸和含氧酸盐的结构、性质和用途;
2. 本族元素的各种主要氧化态间的转化关系,以及本族元素从上到下氧化数为+3的比+5的化合物更稳定的倾向;
3. 砷、锑、铋单质及其化合物的性质递变规律。

第一节 通 性

周期系VA族包括氮、磷、砷、锑、铋五种元素通称为氮族元素。其中半径较小的N和P是非金属元素,而随着原子半径的增大,Sb和Bi过渡为金属元素,处于中间的As为准金属元素。因此本族元素在性质的递变上也表现出从典型的非金属到金属的一个完整过渡。

本族元素原子的价电子层结构为 ns^2np^3 ,与VIIA、VIA两族元素比较,本族元素要获得3个电子形成氧化数为-3的离子是较困难的。仅仅电负性较大的N和P可以形成极少数为-3的离子型固态化合物 Li_3N 、 Mg_3N_2 、 Na_3P 、 Ca_3P_2 等。不过由于 N^{3-} 、 P^{3-} 离子有较大的半径容易变形,遇水强烈水解生成 NH_3 和 PH_3 ,因此这种离子型化合物只能存在于干态,溶液中不存在 N^{3-} 和 P^{3-} 的简单水合离子。本族元素与电负性较小的元素化合时,可以形成氧化数为-3的共价化合物,最

常见的是氢化物,但除 NH_3 外其它元素的氢化物都不稳定。

本族元素的金属性比相应的 VIIA 和 VIA 族元素来得显著,因此形成正价的趋势较强,与电负性较大的元素化合时主要形成氧化数为 +3、+5 的化合物。形成共价化合物是本族的特征。铋有较明显的金属性,它的氧化数为 +3 的化合物比 +5 的稳定;氮和磷常见的是氧化数为 +5 的化合物;砷和锑氧化数为 +5、+3 的化合物都是常见的。这种同一族元素从上到下低价比高价化合物稳定的现象称为“惰性电子对”效应。IIIA 和 IVA 族的元素也存在这种现象。此外,在 IIB 族中的汞之所以难于氧化也被认为是由于存在惰性电子对($6s^2$)的缘故。但关于“惰性电子对”效应的实质目前尚无精辟的阐述。有人认为可从电子云的钻穿效应和原子半径对成键强度的影响来考虑^①。因为氮、磷的原子半径小,成键键能大,形成氧化数为 +5 的化合物比氧化数为 +3 的化合物,可以获得较多键能(即在同样条件下形成键的数目愈多所释放的能量也愈多)。 ns 和 np 轨道能量的差额相对不那么大,因而生成氧化数为 +5 的化合物。砷和锑由于最外电子层的结构是

$$ns^2(n-1)d^{10}np^3,$$

ns 和 np 电子的钻穿效应差异相对变大, ns 电子由于钻到核附近的几率比 np 大,因而 ns 电子比 np 电子能量低得多,加上原子半径逐渐增大,成键不如氮和磷强,所以砷和锑可以单独失去 np 上的电子形成氧化数为 +3 的化合物。至于铋由于最外电子层存在 $4f^{14}5d^{10}$ 电子,核电荷更大, ns 和 np 电子的钻穿效应差异相对更大,同时铋的原子半径更大,成键更弱,故铋的 $6s^2$ 电子突出地表现为“惰性电子”,而不容易参加成键,它比砷和锑更容易形成稳定的氧化数为 +3 的化合物。

本族元素的原子在基态时,它们的 np 轨道都是半充满的,因而在同周期中前后元素相比,它们的电离能相对地较高。

本族元素一些基本性质的数据汇列于表 13-1 中。

^① 见参考资料 6。

表 13-1 氮族元素的基本性质

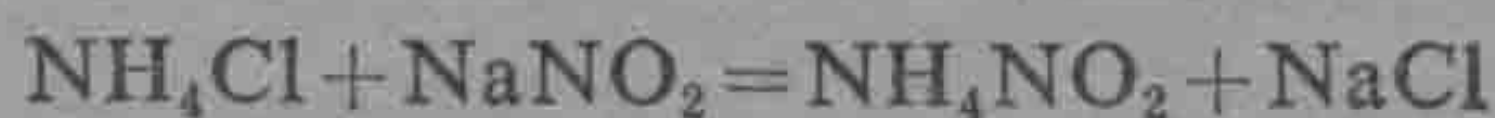
性 质	氮	磷	砷	锑	铋
原子序数	7	15	33	51	83
原子量	14.01	30.97	74.92	121.75	208.98
价电子层结构	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
主要氧化数	-3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	(-3), +3, +5	(-3), +3, +5
共价半径(pm)	74	110	121	141	152
离子半径(pm)					
M^{-3}	171	212	222	245	213
M^{+3}	16	44	69	90	120
M^{+5}	13	35	46	62	74
第一电离能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1402	1011.8	859.7	833.7	703.3
第一电子亲和能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0 ± 20	74	77	101	100
电 负 性	3.04	2.19	2.18	2.05	2.02

第二节 氮和氮的氢化物

2-1 氮

氮主要以单质状态存在于空气中, 约占空气组成的 78% (以体积计) 或 75.5% (以重量计)。除了土壤中含有一些铵盐、硝酸盐外, 氮以无机化合物形式存在于自然界是很少的。而氮普遍存在于有机体中, 它是组成动植物的蛋白质的元素。

工业上大量的氮是从分馏液态空气得到。通常以 150 大气压装入钢瓶中备用。实验室里可加热氯化铵饱和溶液和固体亚硝酸钠的混合物来制备氮。



将氮通过红热的氧化铜, 可得到较纯的 N_2 。

氮是无色无臭的气体, 密度为 $1.25 \text{ 克}\cdot\text{升}^{-1}$, 熔点为 63K, 沸点为

77K, 临界温度为 126K, 因此它是一个难于液化的气体。在水中溶解度很小, 在 283K 时, 大约一体积水可溶解 0.02 体积的氮。N₂ 加热到 3273K 也不分解, N₂ 的离解能是 946kJ·mol⁻¹, 这都说明 N₂ 有很高的稳定性, 在常温下不易参加化学反应。在高温时, 氮能和某些金属或非金属如锂、镁、钙、铝、硼等化合生成氮化物, 也能与氧、氢等直接反应。

氮分子是由两个氮原子组成的, 两个氮原子以 *sp* 杂化态相结合形成一个 σ 键, 还有两个 *p* 电子形成两个方向互相垂直的 π 键, 因此两个原子间形成很牢固的共价叁键。不成键的杂化轨道中的一对孤电子对则分布在叁键的两侧。N₂ 分子的 σ 键的能级比 π 键的能级要高, 所以打开 π 键困难, 氮很稳定。氮分子结构的示意图见图 13-1。

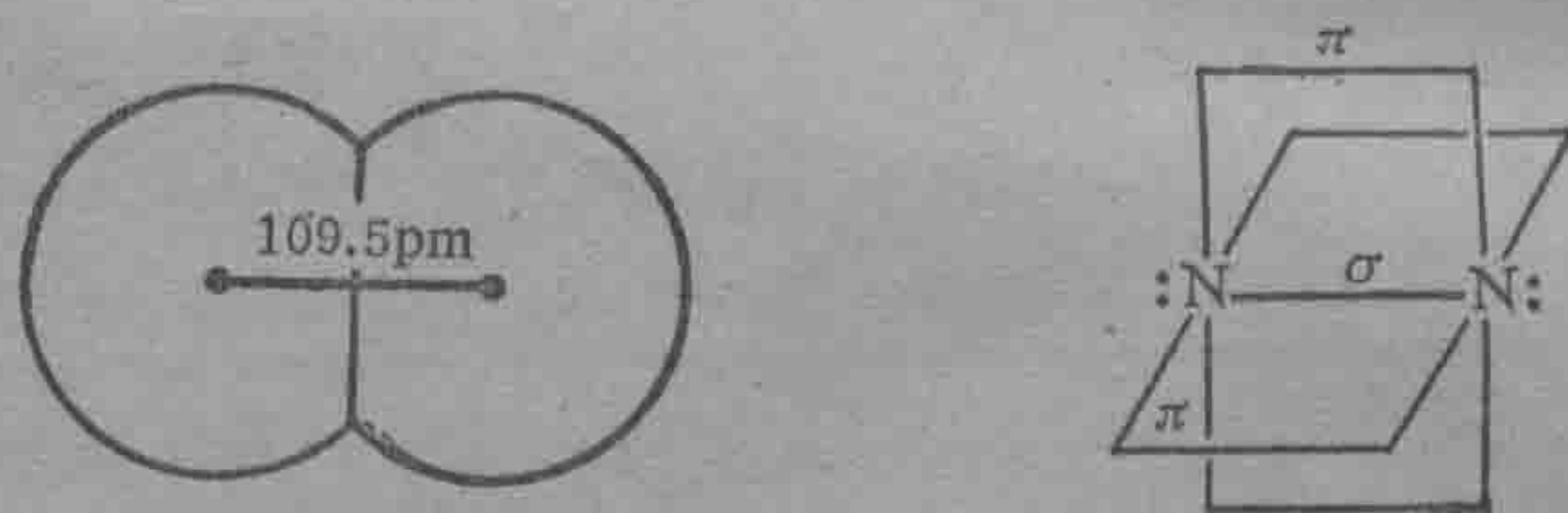


图 13-1 氮分子结构示意图

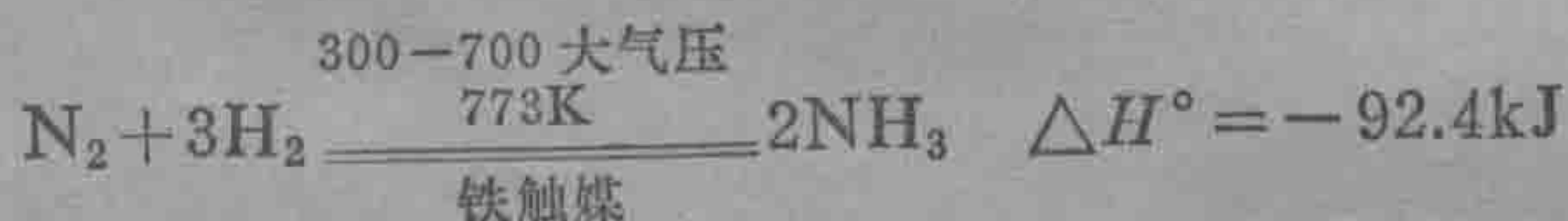
工业上氮主要用于合成化肥, 制造硝酸。由于它的化学稳定性很大, 常用作保护气体, 以防止某些物体暴露于空气时被氧所氧化。此外, 用 N₂ 充填粮食仓库可达到安全地长期保管粮食的目的。液态氮可作深度冷冻剂。

2-2 氮的氢化物

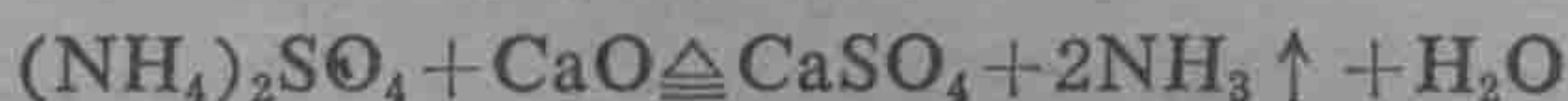
一、氨

1. 氨的制备

氨是氮的最重要化合物之一。在工业上氨的制备是用氮气和氢气在高温高压和催化剂存在下合成的。



在实验室中通常用铵盐和碱的反应来制备少量氨气。



2. 氨分子的结构

在氨分子中，氮原子是以不等性 sp^3 杂化的。在四个杂化轨道中有三个轨道和三个氢原子结合形成三个 σ 键，另一个轨道为不成键的孤电子对所占有，N—H键之间的夹角为 107° 。因此氨分子结构是三角锥形。氮原子位于锥顶，三个氢原子位于锥足，见图13-2。又因这一

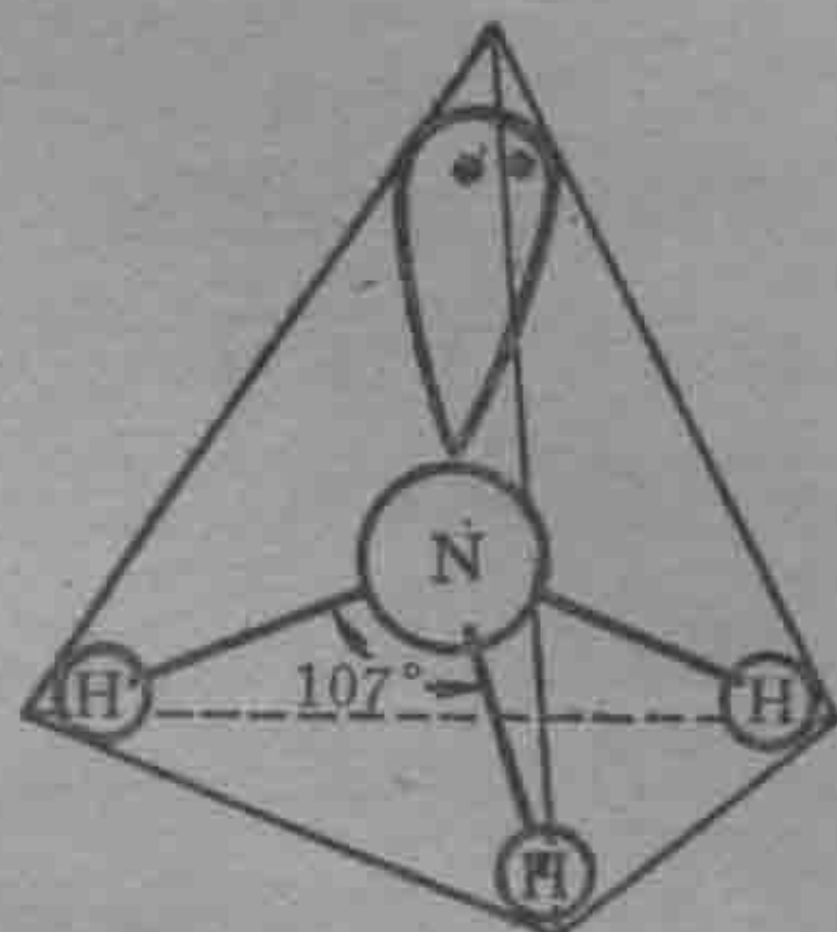


图 13-2 氨分子中孤对电子的空间构型

对孤电子对的电子云较多地分布在N原子的上部，因此使 NH_3 分子一方面具有很大的极性(偶极矩稍次于 H_2O ，为 4.87×10^{-30} 库·米)，另一方面表现了很强的加合性。氨分子的其它特性也多和 NH_3 分子的这种结构特点有关。

三、氨的性质

1. 物理性质

氨在常温下是一种具有刺激臭的无色气体。液氨的沸点为239.6K，临界温度为406K，故氨很容易在常温下加压液化。氨又有相当大的蒸发热(在沸点时为 $23.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。因此常用它来作为冷冻机的循环致冷剂。氨在本族诸元素所形成 MH_3 型的氢化物中，它具有相对最高的沸点、凝固点、蒸发热和介电常数等。这除了由于 NH_3 分子有较大极性外还因为液态和固态的 NH_3 分子之间存在着氢键。

氨极易溶于水。在273K时一体积水能溶解1200体积的氨，在293K时可溶解700体积。通常把溶有氨的水溶液叫做氨水。氨水的比重小于1(纯液氨在293K时的密度为 $0.6103\text{克}\cdot\text{毫升}^{-1}$)。氨含量越多，比重越小。一般市售浓氨水的比重是0.91，含 NH_3 约28%。

① 由于有孤对电子参加杂化而造成s和p成分不完全相等的杂化，叫做不等性杂化。

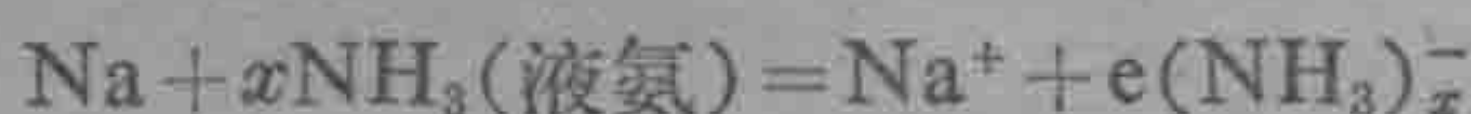
液氨也是一种良好的极性溶剂，但不如水。液氨有微弱的电离作用：



这个平衡的离子积常数是

$$[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 1.9 \times 10^{-30} (223\text{K})$$

它作为有机物的溶剂则比水好。液氨作为溶剂的一个特点是它能溶解碱金属，生成深蓝色的溶液，这个溶液能导电。一般认为在这个溶液中生成了电子的氨合物（或称氨合电子）和金属离子。



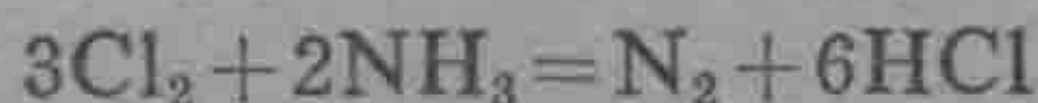
将这个溶液蒸干，就得到原来的碱金属。很浓的碱金属液氨溶液是强还原剂，可以与溶于液氨的物质发生均相的氧化还原反应。

2. 化学性质

(1) 氧化反应 氨具有还原性，和氢一样，在通过某些加热的氧化物如 CuO 时也能夺取其中的氧，发生氧化还原反应。



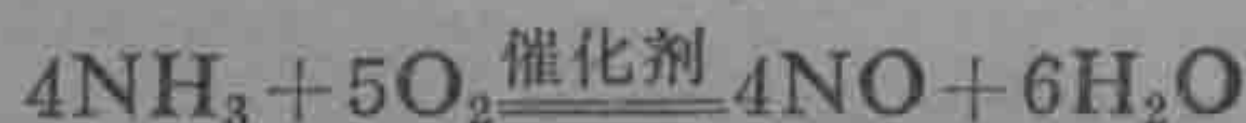
在常温下，氨在水溶液中能被许多强氧化剂（ Cl_2 、 H_2O_2 、 KMnO_4 等）所氧化。例如：



氨一般不能在空气中燃烧，但可以在纯氧内燃烧，生成氮气和水。



如果有催化剂存在， NH_3 可被氧化为 NO 。



氨的催化氧化反应是工业上制硝酸的基础。

(2) 取代反应 取代反应的一种形式，是氨分子中的氢被其它原子或基团所取代，生成一系列氨的衍生物，如氨基— NH_2 的衍生物，亚

氨基 >NH 的衍生物或氮化物 $\text{N}<$ 。