



基础无机化学

(下册)

JI CHU
WU JI
HUA XUE



基础无机化学

(修订版)

下册

张淑民 原著

吴集贵 修订

王流芳

兰州大学出版社

目 录

第十三章 S 区元素	(1)
§ 13—1 S 区元素的通性	(1)
§ 13—2 碱金属、碱土金属单质	(2)
1. 物理性质	(2)
2. 化学性质, 离子型二元化合物的稳定性	(2)
3. 制备	(5)
4. 用途	(6)
§ 13—3 碱金属、碱土金属化合物	(6)
1. 氧化物	(7)
2. 氢氧化物	(9)
3. 盐类	(11)
§ 13—4 离子型盐类的溶解度和经验规律	(13)
§ 13—5 含氧酸盐的热稳定性	(15)
第十四章 P 区元素	(21)
§ 14—1 概 述	(21)
1. 周期表中金属与非金属的分界线	(21)
2. 非金属单质结构的“8—N”规律	(21)
3. P 区元素的成键特征和氧化态	(22)
4. 次周期性与惰性电子对效应	(23)
§ 14—2 卤 素	(25)
1. 卤素的单质	(27)
2. 卤素的化合物	(31)
3. 无机含氧酸某些性质的变化规律	(44)
§ 14—3 硫 族	(49)
1. 硫及其化合物	(51)
2. 硒和碲	(60)
§ 14—4 氮 族	(62)
1. 磷、砷、锑、铋的单质	(63)
2. 磷的含氧化合物	(67)
3. 磷的硫化物	(71)
4. 磷的卤化物和卤氧化物	(72)

5、砷、锑、铋的化合物	(74)
6、无机化合物的水解	(78)
§ 14—5 碳 族	(85)
1、硅及其化合物	(86)
2、锗、锡、铅及其化合物	(92)
§ 14—6 硼 族	(97)
1、铝及其化合物	(99)
2、镓、铟、铊及其化合物	(102)
第十五章 配位化合物	(105)
§ 15—1 配合物的基本概念	(105)
1、配合物的定义	(105)
2、配合物的组成	(106)
3、配合物的命名	(110)
4、配合物的类型	(111)
5、配合物的空间结构和异构现象	(112)
§ 15—2 配位化合物的化学键理论	(116)
1、价键理论	(116)
2、晶体场理论	(120)
§ 15—3 配位化合物的稳定性	(129)
1、配合物的稳定常数	(129)
2、影响配合物稳定性的因素	(132)
3、配合平衡的移动	(138)
§ 15—4 配位化合物的重要性	(141)
第十六章 ds 区元素	(145)
§ 16—1 铜族元素	(145)
1、通性	(145)
2、铜族单质的物理和化学性质	(147)
3、铜族元素的存在和冶炼	(148)
4、铜族元素的重要化合物	(149)
§ 16—2 锌族元素	(156)
1、通性	(156)
2、单质的物理和化学性质	(158)
3、锌、汞的存在和冶炼	(159)
4、锌族元素的重要化合物	(160)
第十七章 d 区元素	(166)
§ 17—1 概 述	(166)
1、电子组态	(166)
2、原子半径的变化规律	(166)
3、氧化态的变化规律	(167)
4、过渡金属单质的某些物理性质和化学性质	(168)
5、氧化物的水合物的酸碱性	(171)
6、过渡金属易生成配合物	(171)

7、过渡金属的非化学计量化合物	(172)
§ 17—2 无机化合物的颜色	(173)
§ 17—3 第一过渡系	(184)
1、钛及其重要化合物	(184)
2、钒及其重要化合物	(186)
3、铬及其重要化合物	(188)
4、锰及其重要化合物	(192)
5、铁、钴、镍	(196)
§ 17—4 第二、三过渡系	(205)
1、锆与铪	(206)
2、铌与钽	(206)
3、钼与钨	(208)
4、铪与铪	(212)
5、铂系简介	(216)
§ 17—5 无机化学中的氧桥聚合	(219)
第十八章 f 区元素	(228)
§ 18—1 镧系元素	(228)
1、镧系的电子组态和氧化态	(228)
2、镧系收缩及原子、离子半径	(230)
3、 Ln^{3+} 和化合物的颜色	(232)
4、镧系元素的标准电极电势	(233)
5、镧系金属的性质和用途	(234)
6、镧系的重要化合物	(235)
§ 18—2 锕系元素	(240)
1、锕系的电子组态和氧化态	(240)
2、锕系和镧系的比较	(241)
3、钍和铀的重要化合物	(243)
§ 18—3 周期系的远景	(246)
第十九章 核反应简介	(249)
§ 19—1 自发的核反应	(249)
1、天然放射性与天然放射系	(249)
2、衰变速度与半衰期	(251)
3、放射性计量和单位	(253)
§ 19—2 核的稳定性与结合能	(253)
1、核力的特性	(253)
2、质量亏损与结合能	(254)
§ 19—3 人工核反应及人工放射性	(256)
1、轰击反应	(256)
2、核裂变	(258)
3、核聚变	(259)
附录	(262)

第十三章 s 区元素

s 区元素是指外层电子组态为 ns^1 的碱金属(锂、钠、钾、铷、铯、钫)和外层电子组态为 ns^2 的碱土金属(铍、镁、钙、锶、钡、镭),分别属于周期表中的 I A 和 II A 两族。前者的氢氧化物 MOH 都是易溶于水(除 LiOH)的强碱,故称“碱金属”;后者中的 Ca、Sr、Ba 由于其氧化物既是“碱性的”,又是“土性的”(表示难以熔化之意,来自炼金术士的俗称),故称“碱土金属”。属于二周期元素的 Li、Be 的性质在各自族中均较特殊,已在前一章中讲授,但为了便于比较,这里也同时简略地出现。Fr、Ra 均是放射性元素, Li、Be、Rb、Cs 是稀有元素,故本章主要介绍常见的 Na、K 和 Mg、Ca、Sr、Ba 等元素。

§ 13—1 s 区元素的通性

表 13—1 举出了 I A、II A 族元素的基本性质。

表 13—1 I A 和 II A 族元素的基本性质

元 素 性 质	锂	钠	钾	铷	铯	铍	镁	钙	锶	钡
元素符号	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
原子序数	3	11	19	37	55	4	12	20	38	56
原子量	6.941	22.99	39.098	85.47	132.9	9.012	24.305	40.08	87.62	137.3
价电子层结构	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
原子半径(pm)	123	154	203	216	235	89	136	174	191	198
离子半径(pm)	60	95	133	148	169	31	65	99	113	135
电离势($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 第一电离势	520	496	419	403	376	900	738	590	550	503
第二电离势	7298	4562	3051	2633	2230	1757	1451	1145	1064	965
第三电离势	11815	6912	4411	3900	—	14849	7733	4912	4210	—
电负性	0.98	0.93	0.82	0.82	0.79	1.57	1.31	1.00	0.95	0.89
标准电极电势 φ° (V) $\text{M}^+(\text{aq}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{M}(\text{s})$ 或 $\text{M}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{M}(\text{s})$	-3.045	-2.714	-2.925	-2.925	-2.923	-1.85	-2.36	-2.87	-2.89	-2.91

从碱金属原子的基态组态 ns^1 和碱土金属原子的基态组态 ns^2 以及从次外层上失去电子的电离势突然增大,可知碱金属只能表现+1价,生成 M^+ 离子;碱土金属只能表现+2价,生成 M^{2+} 离子。无论 M^+ 或 M^{2+} 离子,除 Li^+ 、 Be^{2+} 为 $2e$ 型外,其余均为 $8e$ 型,这些隋气型的水合离子均不显色。

估计金属失电子的活性时,通常用最外层电子的各级电离势之和(生成气态阳离子)来估计耗能的多少,耗能愈少则愈易失电子,而金属愈活泼。但在水溶液中更常用的是生成低价的水合阳离子的标准电极电势 φ° ,因为这更符合无机反应多在水溶液中进行的实际。 $\varphi_{M^{n+}/M}^\circ$ 的负值愈大,说明金属活泼,因而是更强的还原剂。如果不考虑 $M(s) \xrightarrow{H_2O} M^{n+}(aq) + ne$ 的过程中的熵效应,即 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 中的 $T\Delta S^\circ$ 项,仅考虑焓变 ΔH° 时,因 $M(s) \xrightarrow{\text{升华}} M(g) \xrightarrow{\text{电离}} M^{n+}(g) \xrightarrow{\text{水合}} M^{n+}(aq)$ 的三步焓变的代数和即是 ΔH° ,故 ΔH° 耗能愈小,即愈易生成 $M^{n+}(aq)$,而金属愈活泼。 $\varphi_{Li^+/Li}^\circ$ 的负值最大($-3.045V$),就是由于生成 $Li^+(aq)$ 的 ΔH° 耗能最少,或者说离子水合一步中放热很多之故。从 $Na \rightarrow Cs$ 的 $\varphi_{M^{n+}/M}^\circ$ 约在 $-2.9V$ 左右,且按此顺序负值递增;从 $Be \rightarrow Ba$ 的 $\varphi_{M^{2+}/M}^\circ$ 在 $-1.85 \rightarrow -2.90V$ 之间,且负值依次变大。总之,ⅠA、ⅡA族金属都是很活泼的强还原剂,可以看出,ⅠA族的活性比ⅡA族小些。

ⅠA、ⅡA族元素从上到下,原子、离子半径递增,而 I_1 及 χ 递减。同周期中横向比较时,ⅠA族的原子半径最大, I_1 最小,这是ⅠA族与其余各族的根本区别。

§ 13—2 碱金属和碱土金属的单质

1、物理性质

外观上除铍为钢灰色外,其余金属的新切面都是银白色。碱金属的堆积不紧密(体心立方),且价电子少、半径大,原子间的结合力较小,因而其密度、熔沸点、硬度、升华热均很小。例如锂可浮于煤油上,钠、钾可浮于水面上;块状的钠、钾也容易用小刀切开。锂的熔沸点、硬度、升华热等都比其余碱金属为高。

由于和碱金属相比时,价电子较多、半径较小,原子间的结合力较强,故碱土金属的熔沸点、密度、硬度、升华热等均比碱金属为高,但碱土金属仍是轻金属(比重 <5)。铍的上述物性在本族中最高(除密度外)。

ⅠA、ⅡA族的金属及其挥发性化合物能使火焰呈现特殊的焰色,因此可用焰色来检验这些元素:

锂	钠	钾	铷	铯	钙	锶	钡
洋红	黄	紫	紫	紫	橙红	洋红	黄绿

利用这些性质可制作各色的烟火。

钠、钾可溶于其它金属生成合金,如钠—汞齐等。

2、化学性质,离子型二元化合物的稳定性

ⅠA、ⅡA族元素无论从电离势最小或 φ° 更负考虑,都是最活泼的金属和最强的还原

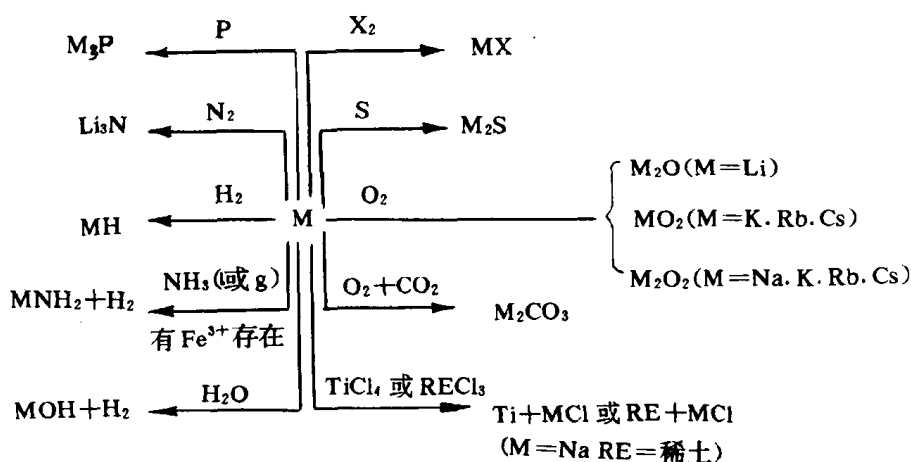
剂,但ⅠA的活性稍差。除Li、Be外,它们的二元化合物主要以离子键存在。

表 13—2 ⅠA、ⅡA族金属的一些物理性质

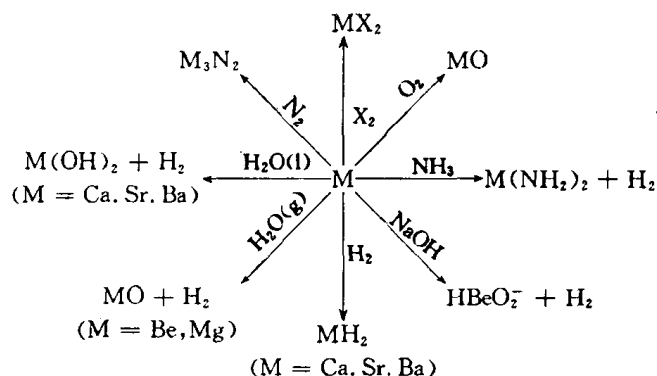
金 属	Li	Na	K	Rb	Cs
密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.543	0.971	0.86	1.532	1.873
熔点(K)	453.69	370.96	336.8	312.04	301.55
沸点(K)	1620	1156	1047	961	951.5
硬度(金刚石=10)	0.6	0.4	0.5	0.3	0.2
升华热($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)(298K)	159	109	90	86	79
$\text{M}^+(\text{g})$ 离子水合热($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-530	-420	-340	-315	-280

金 属	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.35	1.74	1.55	2.54	3.5
熔点(K)	1551	922	1112	1042	998
沸点(K)	3243	1363	1757	1657	1913
硬度(金刚石=10)		2.0	1.5	1.8	
升华热($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)(298K)	320	150	192	164	175
$\text{M}^{2+}(\text{g})$ 离子水合热($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-2520	-1960	-1615	-1475	-1340

碱金属和碱土金属的主要反应如图 13—1 所示。



(a) 碱金属的一些反应



(b) 碱土金属的一些反应

图 13—1 碱金属和碱土金属的主要反应图

碱金属与空气接触时,会与 O_2 和 CO_2 作用,在表面上覆盖一层氧化物或碳酸盐,因此它们要保存在干燥的煤油中。 Na 、 K 在空气中加热,容易燃烧; Rb 、 Cs 在常温就会自燃。它们与氧直接化合时,形成不同形式的氧化物。

Be 、 Mg 对氧的亲合力很大,由于 BeO 、 MgO 的晶格能更大, Be 、 Mg 甚至能还原 BaO 。 Mg 在空气中剧烈燃烧,并放出含有紫外线的炫目白光,故用于制造照相的闪光灯。 Sr 、 Ba 在高压下与氧化合生成过氧化物。

碱金属与水剧烈反应并放热,生成 MOH 同时放出 H_2 气。在反应中 Li 不熔, Na 熔化, K 燃烧, Rb 、 Cs 甚至爆炸。 Li 虽然 φ° 最负,但与水反应不如其余碱金属剧烈的原因有二:

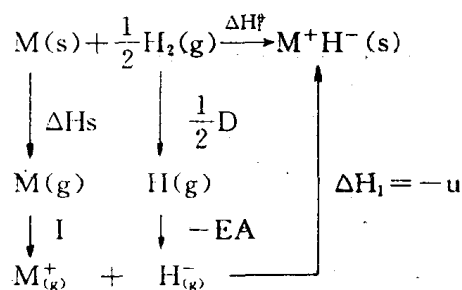
- (1) Li 的熔点高,反应热不足以使其熔化,与水的接触面积小;
- (2) 生成的 $LiOH$ 比其余 MOH 难溶于水,覆盖在金属表面阻碍反应使速度缓慢。

Be 、 Mg 与冷水作用很慢(因其 $M(OH)_2$ 难溶), Ca 、 Sr 、 Ba 与冷水剧烈作用。 Be 、 Mg 与水汽作用,生成相应的 MO ,可认为是其 $M(OH)_2$ 易于热分解的缘故。

稀盐酸和稀硫酸可溶解碱土金属,只有 Be 不溶于冷浓 HNO_3 而溶于强碱(似 Al)。

在加热时,碱金属和 Ca 、 Sr 、 Ba 均能与氢形成离子型氢化物。 MH 的热稳定性从 $LiH \rightarrow CsH$ 依次降低。而 MH_2 中以 CaH_2 的热稳定性为最大。 CaH_2 可用于在野外制 H_2 气。

碱金属、碱土金属氢化物的热稳定性可以根据它们的 ΔH_f° 的大小加以比较。例如,生成碱金属氢化物的热力学循环如下:



由此可知:

$$\Delta H_f^\circ = (\Delta H_s + I)_{M^+} + \left(\frac{1}{2}D - EA\right)_{H^-} + \Delta H_1$$

在 $\left(\frac{1}{2}D - EA\right)_{H^-}$ 中, D 表示 H_2 的离解能, EA 表示 H 原子的电子亲合能,对于各种碱金属的氢化物来讲, $\left(\frac{1}{2}D - EA\right)_{H^-}$ 是一定值,于是氢化物的生成焓 ΔH_f° 只与 $(\Delta H_s + I)_{M^+}$ 及氢化物的晶格能 $(-\Delta H_1)$ 有关。晶格能越大,即 ΔH_1 越负,从而使得 ΔH_f° 的值也越负,生成的氢化物越稳定, $(\Delta H_s + I)$ 为正值,如果此项数值越大,则越不利于使 ΔH_f° 的数值变负,即生成的化合物越不稳定。同一族元素,从上到下,这两种贡献是不一致的, $(\Delta H_s + I)$ 项大(吸热多)者, ΔH_1 项一般也更负一些(放热多); $(\Delta H_s + I)$ 项小(吸热少)者, ΔH_1 项一般负值也小一些(放热少)。

在通常条件下,同族元素从上到下, $(\Delta H_s + I)$ 项依次降低, ΔH_1 项的负值也是依次降低(半径增大,晶格能减少),如果前者降低的幅度大于后者,则预计其 ΔH_f° 将会依次增大(负值),化合物稳定性依次增大;如果前者降低的幅度小于后者,其 ΔH_f° 将会依次减小,化合物的稳定性依次减小;否则将会在中间某个元素出现极值,最大或最小。

表 13—3 中列出了碱金属与碱土金属氢化物的焓变。

表 13—3 碱金属、碱土金属氢化物的焓变($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

	Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba
ΔH_s	159	108	90	86	78	150	192	164	178
I	520	495	418	403	374	1451	1145	1064	965
$\Delta H_s + I$	679	603	508	489	452	1601	1337	1228	1143
ΔH_i	-962.7	-802.5	-705.9	-679.8	-637.4	-1962.5	-1809.4	-1694.5	-1607.9
ΔH_f	-90.6	-56.4	-54.8	-47.7	-42.3	-75.3	-186.2	-180.3	-178.7

从表 13—3 中可以看到,对于碱金属,从 Li 到 Cs, $(\Delta H_s + I)_M$ 的数值依次变小, ΔH_i 的负值也依次减小,但前者减小的幅度不如后者,从而使得 ΔH_f° 的负值依次变小,故稳定性降低;而对于碱土金属,从 Mg 到 Ba, $(\Delta H_s + I)_{M^{2+}}$ 和 ΔH_i 的负值虽然均降低,但降低的幅度不一致,使 Ca 的 ΔH_f° 最负,故其氢化物最稳定,呈现出极值,两边呈减小趋势(表中未列出 BeH_2 的有关数据,是因为 BeH_2 具有氢桥键不是离子型化合物之故,见 § 12—3)。

后面我们将要谈及含氧酸盐的热分解,应该指出,这是两类不同化合物的热分解。这里讨论的是二元化合物,即只含一个中心原子和若干端基,不含复杂离子的化合物的热分解。除氢化物外,卤化物、氧化物、硫化物等都能采用这种方法来分析。后面谈及的含氧酸盐的热分解是另一类化合物热分解,它们是针对含有复杂离子(如含氧酸盐中的含氧酸根)化合物的,其分析方法有所不同(见后)。如果对于含有复杂离子的化合物来说是大阴大阳稳定,那末对于二元化合物,则一般是小阴小阳稳定,例如 LiH , Li_3N 的稳定性比 NaH , Na_3N 的大(显然这里晶格能或键能起着决定性作用)。

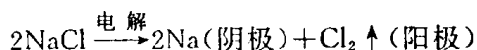
3. 制备

由于 I A、II A 族金属很活泼,能置换出水中的氢,故不能用水溶液电解的方法来制取,而常用氯化物的熔盐电解(因氯化物的熔点较低)。

(1) 熔盐电解法

制取 Li、Na 和碱土金属用氯化物熔盐电解。

例如:



电解时常加入大量的 CaCl_2 以降低熔点,使熔点从 NaCl 的 1074K 降至混合盐的约 873K; CaCl_2 还可增加熔融物的密度,以便液态的 Na(约含 1% 的 Ca)浮出,从而防止 Na 的挥发或在熔体中分散。电解槽的形式如图 13—2 所示。电解槽外有钢壳,内衬耐火砖,以石墨作为电极,两极用隔墙分开以防产物互相接触而重新化合。 Cl_2 从阳极区上部管道排出, Na(l) 从阴极区出口流出。也可用熔融的 NaOH 电解制 Na。

钾在工业上常不用 KCl 电解的原因有三:

- (a) 钾易溶于熔盐中,难以浮出;
- (b) 钾蒸气易从熔盐中冲出,产生危险;

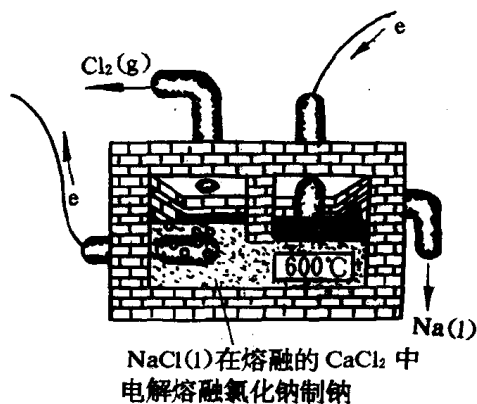


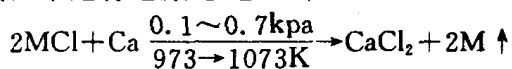
图 13-2 熔融 NaCl 的电解槽

(c)可形成超氧化钾 KO_2 与钾产生爆炸性的反应。

碱金属的单质还可用于下法制取：

(2)热还原法

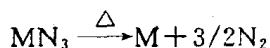
主要用于制备 K、Rb、Cs。将经过纯制的碱金属氯化物用 Ca(或 Mg)在高温、高真空下进行还原,反应如下:



在此条件下,碱金属 M 可以气化逸出,得以与它物分离。

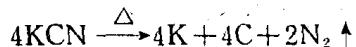
(3)热分解法

如用碱金属的叠氮酸盐 MN_3 小心加热分解(防止爆炸),可制最纯的 K、Rb、Cs:

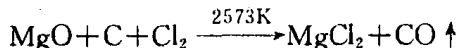
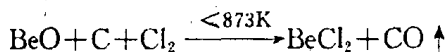


RbN_3 可在 583K 分解; CsN_3 可在 623K 分解。

又如 KCN 的热分解可制 K:



在制备碱土金属的熔盐电解法中,为了得到氯化铍和氯化镁,常用 BeO 和 MgO 转化成相应的氯化物:



在适当温度下氯化物可以挥发,从而与其它杂质分离,得到较纯的可供电解的氯化物。虽然这类方法耗能高,高温下的 Cl_2 也能腐蚀设备,但仍然在以氧化物制取较纯的金属(或 B、Si)的氯化物时广泛使用。它是利用了高温下 C 夺取氧的能力较强和氯化物较氧化物易挥发的作用,双管齐下来促进反应的,或者说充分利用了 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 中的熵效应。

4、用途

$\text{Na}-\text{K}$ 的液态合金可作反应堆的导热剂;碱金属受光照射时,电子容易脱出,以 Cs 的电子逸出功最小,故 Cs 可作光电管; ^{133}Cs 能产生一种厘米波(微波)辐射,此辐射的频率能长时间保持稳定,每秒振动 9,192,631,770 次,以振动这些次所需的时间规定为 SI 制的时间基准“秒”,用此特性制成的 Cs 原子钟,能测出 $1/10^9$ 秒的时间,300 年内误差不超过 1 秒,可用于控制宇宙火箭准确地到达目的地;以离子化的 Cs 作火箭燃料,其推力远大于其它液、固体燃料。Mg 主要用于制轻合金(如 Al 或 Ti 的),可作飞机及其它航天器的结构材料。 $\text{Ca}-\text{Pb}$ 合金广泛用作轴承材料。

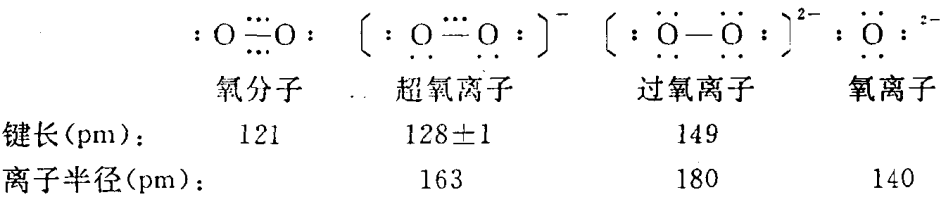
§ 13-3 碱金属、碱土金属的化合物

除 Li、Be、Mg 与一些易变形的阴离子生成的化合物有一定的共价性外,其余元素的化

合物均以离子键为主。

1、氧化物

碱金属与氧生成的二元化合物有普通氧化物 M_2O 、过氧化物 M_2O_2 、超氧化物 MO_2 及臭氧化物 MO_3 等离子型化合物。比较下列情况：

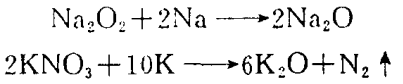


可知从 $O_2 \rightarrow O_2^- \rightarrow O_2^{2-}$ ，氧分子并不需要离解成 O 原子，只是在 O_2 分子的 π_{2p_y} 和 π_{2p_z} 反键轨道中依次加入 1 和 2 个电子，键级依次降低 0.5，键长依次增大，稳定性也依次降低。另外，如果要从 O_2 分子生成 O^{2-} 离子（即生成正常氧化物如 Li_2O ），则 O_2 分子首先要耗能离解成 O 原子，然后再得到 2 个电子形成 O^{2-} 离子。了解上述情况，对碱金属在过量氧中燃烧时，究竟是生成 M_2O 还是 M_2O_2 或 MO_2 至关重要，也对这几种氧化物在水溶液中是否有氧化性便于理解。显然，不稳定的过氧、超氧化物比 O_2 分子有较强的氧化性。

臭氧化物 MO_3 只有碱金属与臭氧反应方能生成。当然，从 O_3 不如 O_2 稳定以及 MO_3 的相对含氧量在这四种氧化物中是最高的来预计，其氧化性也应该很强。

(1)普通氧化物

碱金属在过量氧中烧燃时，只有锂的主要产物是 Li_2O ，而钠、钾、铷、铯的主要产物依次是 Na_2O_2 和 KO_2 、 RbO_2 、 CsO_2 。这可以认为是 Li 的 z/r 在 M^+ 中最大，场强最大，易使 O—O 键断裂，且 ΔH_f° 以 Li_2O 最大，故其余 M^+ 生成过氧或超氧化物。或者说“大阳离子稳定大阴离子”（见后）。因此，Li 以外的普通氧化物一般是用碱金属还原过氧化物、硝酸盐或亚硝酸盐等来制取：



碱土金属与氧反应一般生成普通氧化物，但通常是用碳酸盐、硝酸盐或氢氧化物的热分解来制取。

碱金属和碱土金属普通氧化物的一些物理性质见表 13—4。

表 13—4 I A、II A 族的普通氧化物的物理性质

物理性质	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
颜色	白	白	淡黄	亮黄	橙红
熔点(K)	>1973	1548(升华)	623(分解)	673(分解)	673(分解)
$\Delta H_f^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	-595.8	-415.9	-362	-330.1	-317.6
物理性质	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
颜色	白	白	白	白	白
熔点(K)	2803	3073	2845	2693	2191
$\Delta H_f^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	-610.9	-601.7	-635.5	-590.4	-558.1

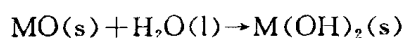
从表 13—4 知：普通氧化物的颜色，从 $Li_2O \rightarrow Cs_2O$ 依次加深；碱土金属的普通氧化物

MO 都呈白色。

相同类型的化合物的热稳定性,粗略地可用标准生成焓 ΔH_f° 的大小来估计(严格地说,应是 ΔG_f° 愈负愈稳定)。可以看出, M_2O 和MO的 ΔH_f° 大致都是随原子序(或离子半径)的增大而负值变小,即热稳定性逐渐降低。同时看出,同周期中碱土金属氧化物MO的 ΔH_f° 的负值均比碱金属氧化物 M_2O 的要大些,这是由于MO的晶格能比 M_2O 较大使然。

由于随离子半径的增大, M_2O 或MO的晶格能几乎同步降低,故熔点也大致按此降低。 BeO 和 MgO (熔点最高)因熔点更高而可作耐火材料。可见离子晶体的熔点除了受离子电荷和半径的影响外,还与正、负离子的大小是否匹配得宜有关。

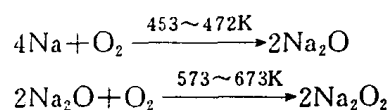
M_2O 和MO与 H_2O 反应均能生成相应的MOH和 $M(OH)_2$ 。对于反应



的焓变 ΔH° ,也是从 $BeO \rightarrow BaO$ 负值依次增大。这可设想为随着 M^{2+} 离子半径的增大,极化力减弱,使MO中氧上的部分负电荷按 $BeO \rightarrow BaO$ 递增,从而吸引极性 H_2O 分子生成 $M(OH)_2$ 的趋势越大。

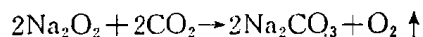
(2) 过氧化物

过氧化物中最常见的是 Na_2O_2 ,它是将金属钠加热熔化,通入一定量的除去 CO_2 及 $H_2O(g)$ 的干燥空气,维持适宜的温度,首先生成 Na_2O ;进而增加空气流量并迅速升温,即可制得 Na_2O_2 :



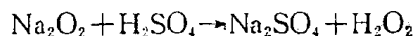
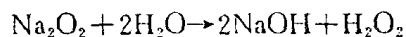
过氧化钠是淡黄色粉末,易吸潮,热至773K仍然稳定,但遇到棉花、碳、铝等会发生爆炸,使用中应小心。

Na_2O_2 遇到含 CO_2 的空气时会放出氧气:



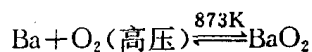
因而 Na_2O_2 可用作高空飞行或潜水时的供氧剂和 CO_2 吸收剂。

Na_2O_2 与水或稀酸作用,会生成 H_2O_2 ,反应放热促使 H_2O_2 分解放氧,故 Na_2O_2 可作漂白剂和用于制氧:

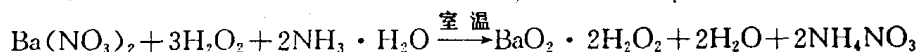


Na_2O_2 是一种很强的碱性氧化剂,例如可将 $Cr(III)$ 氧化成 CrO_4^{2-} ,故可用于氧化分解某些矿物(它可将S、Mn、Cr、V、Sn等成分氧化成可溶于水的含氧酸盐);但在酸性液中遇见更强的氧化剂如 $KMnO_4$ 时, Na_2O_2 又能表现还原性而放出 O_2 ,这一点与 H_2O_2 的性质相似。

碱土金属中只有离子半径很大的Sr、Ba才容易直接生成过氧化物。例如:



如果温度高于1073K时, BaO_2 又复逆向分解。 BaO_2 也可间接制取,例如以氨水作介质使 $Ba(NO_3)_2$ 与 H_2O_2 作用:

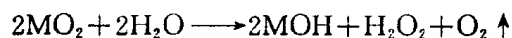


将 $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ 加热到383~388K,即脱去 H_2O_2 而得到 BaO_2 。

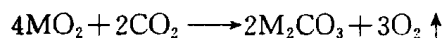
(3) 超氧化物

在 $3.0 \times 10^4 \text{ kPa}$ 和 773 K 时, Na_2O_2 与 O_2 作用可得超氧化钠 NaO_2 ; 或在液氮中于接近常压的条件下, 使 O_2 与 K 、 Rb 、 Cs 作用, 可得相应的红色超氧化物 MO_2 。

超氧离子 O_2^- 比 O_2 分子多出 1 个反键电子, 键级较低, 不如 O_2 分子稳定; 因有 1 个成单电子, 故有顺磁性并显色。 MO_2 是很强的氧化剂, 与 H_2O 剧烈反应, 除生成 H_2O_2 外, 还额外放出 O_2 :



也能与 CO_2 反应并放出 O_2 :

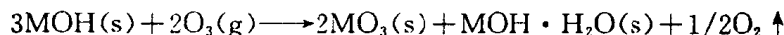


故 MO_2 可用来作急救的呼吸面罩。

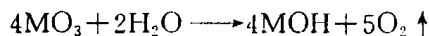
LiO_2 至今未制得。碱土金属的超氧化物 MO_2 可用其过氧化物 MO_2 于高压下与 O_2 反应而制得不纯的物质。

(4) 臭氧化物

当干燥的 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 的 MOH 暴露在 O_3 中时, 即按下式于表面生成一些发亮、有色的臭氧化物 MO_3 :



MO_3 与 H_2O 剧烈反应放 O_2 , 但并不形成 H_2O_2 :

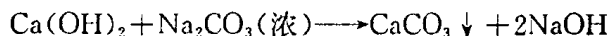


MO_3 放置时会缓慢分解为 MO_2 和 O_2 。例如:



2. 氢氧化物

碱金属和碱土金属的氢氧化物除 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 外均可由相应的氧化物与水反应而得。 NaOH 亦可在溶液中由下法制取:



碱金属和碱土金属的氢氧化物均为白色固体。除 LiOH 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 难溶于水外, 其余氢氧化物均易溶。 MOH 的溶解度大于同周期中相邻碱土金属氢氧化物的溶解度, $\text{M}(\text{OH})_2$ 的溶解度随原子序的增大而增大。 MOH 和 $\text{M}(\text{OH})_2$ 的一些性质如表 13—5 所示。

碱金属的氢氧化物对纤维和皮肤有强烈的腐蚀性, 因而俗称“苛性碱”。易溶的 MOH 全是强碱, 在空气中除了吸水潮解外(固体 NaOH 可作干燥剂), 还容易吸收 CO_2 生成一些碳酸盐。 MOH 的水溶液或熔融物能溶解某些两性金属(如 Al 、 Zn 等)和一些准金属(如 B 、 Si 等)及其氧化物。例如:

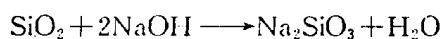
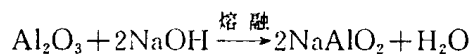
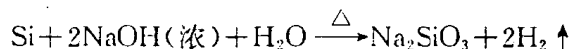
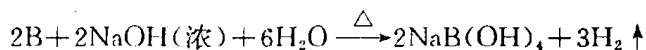
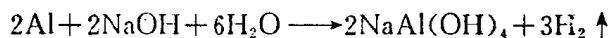


表 13—5 I A 和 II A 族氢氧化物的一些性质

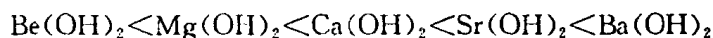
性质	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
熔点(K)	723	591	633	574	545
溶解热(kJ · mol ⁻¹)	23.4	44.4	57.7	62.3	74.5
在水中溶解度 (mol · dm ⁻³)288K	5.3	26.4	19.1	17.9	25.8
性质	Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
熔点(K)	脱水分解	脱水分解	脱水分解	脱水分解	脱水分解
在水中溶解度 (mol · dm ⁻³)288K	8 × 10 ⁻⁶	5 × 10 ⁻⁴	1.8 × 10 ⁻²	6.7 × 10 ⁻²	2 × 10 ⁻¹

金属中的 Ag、Ni 等最耐熔碱的腐蚀,故实验室中用碱熔方法分解矿样时,多用银、镍器皿。上述的最末一个反应说明盛放 NaOH 溶液的玻璃瓶要用橡皮塞而不能用玻璃塞,否则会生成 Na₂SiO₃ 使瓶塞粘结,难于打开。

碱金属和碱土金属氢氧化物的碱性按下列顺序递增:

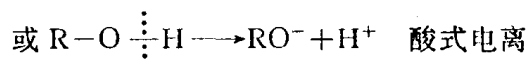
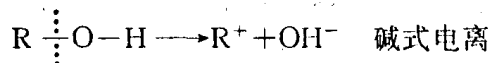


强 强 强 强 强



两性 中强 强 强 强

某元素的氢氧化物究竟是呈酸性、两性或碱性,可按下述的观点来考虑。以通式 ROH 代表氢氧化物,有如下两种可能的电离方式:



如果以中心元素 R 的离子势 Φ 来考虑,

$$\Phi = z/r$$

式中 z 为 R 阳离子的电荷, r 为离子半径。显然, R 的 Φ 值越大,则静电引力越强, R 吸引 O—H 键中的电子对靠近 O 原子,使 O—H 键的极性越大,在极性 H₂O 分子的吸引下越容易电离生成 H₃O⁺ 而显酸性(或者说, R 的 Φ 值越大,则吸引氧排斥 H⁺ 的趋势越大而易显酸性);反之,如 R 的 Φ 值越小,则易从 R—O 键处异裂,电离出 OH⁻ 离子而显碱性。

G. H. Cartledge 提出了一个用 Φ 来判断氢氧化物酸碱性的经验公式,如果用 Å 作单位表示 R 阳离子的半径,则:

$$\sqrt{\Phi} < 2.2 \quad \text{氢氧化物呈碱性}$$

$$2.2 < \sqrt{\Phi} < 3.2 \quad \text{氢氧化物呈两性}$$

$$\sqrt{\Phi} > 3.2 \quad \text{氢氧化物呈酸性}$$

当 R 阳离子的电子组态相同时, $\sqrt{\Phi}$ 值越小,则碱性越强。

碱金属和碱土金属氢氧化物的 $\sqrt{\Phi}$ 与碱性强弱的关系参见表 13—6。

表 13-6 碱金属和碱土金属氢氧化物的 $\sqrt{\Phi}$ 与碱性强弱的关系

		$r_+(\text{\AA}) \sqrt{\Phi}$			$r_+(\text{\AA}) \sqrt{\Phi}$		
碱性增强 ↓	LiOH	0.60	1.29	Be(OH) ₂	0.31	2.54	碱性增强 ↓
	NaOH	0.95	1.03	Mg(OH) ₂	0.65	1.75	
	KOH	1.33	0.87	Ca(OH) ₂	0.99	1.42	
	RbOH	1.48	0.82	Sr(OH) ₂	1.13	1.33	
	CsOH	1.69	0.77	Ba(OH) ₂	1.35	1.22	
← 碱性增强 →							

必须指出,用 $\sqrt{\Phi}$ 的大小来判断 ROH 的酸碱性的方法是很粗略的,因为影响氢氧化物的酸碱性的因素是很复杂的,至今尚无完满的解释。

碱金属的氢氧化物中以 NaOH 为最常见,大量用于肥皂、造纸、冶金、石油化工等工业生产中。碱土金属的氢氧化物中以 Ca(OH)₂ (石灰乳)最重要,大量用于建筑业。

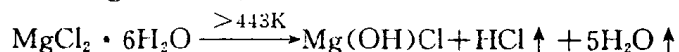
3、盐类

碱金属、碱土金属的盐类除少数铍盐如 BeCl₂ 外,几乎都是离子晶体。最常见的盐有卤化物、硫酸盐、硝酸盐和碳酸盐。

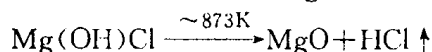
(1) 氯化物

NaCl 是白色晶体,它是食盐的主要成分,一般粗食盐中尚含有少量 MgCl₂、CaCl₂ 等。NaCl 是制备其它钠盐、氢氧化钠、氯、盐酸等的基本原料。

MgCl₂ · 6H₂O 是无色晶体。无水 MgCl₂ 是制取金属镁的原料。光卤石(KCl · MgCl₂ · 6H₂O)和海水是制备 MgCl₂ 的主要来源。MgCl₂ · 6H₂O 受热分解时,与结晶水发生水解生成碱式氯化镁 Mg(OH)Cl 和 HCl:



强热时,碱式盐进一步分解为 MgO 和 HCl:

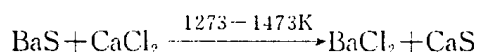
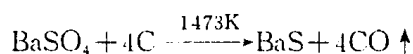


所以,若要得到无水 MgCl₂,必须将 MgCl₂ · 6H₂O 在干燥的 HCl 气流中加热脱水,以防止在其结晶水中水解而生成碱式盐或 MgO(BeCl₂ · 4H₂O 强热时的反应与 MgCl₂ · 6H₂O 类似)。

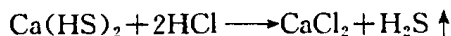
MgCl₂ 溶液和 MgO 按一定比例制成的胶凝材料,俗称镁水泥,它硬化快、强度高,可制人造大理石、刨花板(以木屑、刨花为填料)等。

无水 CaCl₂ 有强吸水性,是一种常用的干燥剂。由于 CaCl₂ 与 NH₃(g) 和乙醇能形成加合物如 CaCl₂ · 8NH₃、CaCl₂ · 4C₂H₅OH 等,故不能用于这些物质的干燥。CaCl₂ · 6H₂O 可直接加热脱水生成无水盐,这一点与 MgCl₂ · 6H₂O 不同。

BaCl₂ · 2H₂O 是常用的易溶钡盐。一般说,可溶性钡盐对人畜均有毒,使用时切莫入口。工业上常用重晶石 BaSO₄ 与煤粉高温煅烧,使其先还原成 BaS;进一步与 CaCl₂ 焙烧成 BaCl₂。



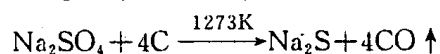
用水浸取焙烧产物, BaCl₂ 及部分 CaS(水解成 Ca(HS)₂)进入溶液。将浸出液蒸发并加盐酸:



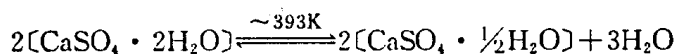
继续蒸发到表面出现结晶时,过滤。滤液经冷却,即得 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。 CaCl_2 因溶解度较大而留在母液中。

(2) 硫酸盐

碱金属的硫酸盐都易溶于水。其中最重要的是钠盐,如芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和元明粉 Na_2SO_4 ,后者多用于玻璃、水玻璃、陶瓷及造纸等工业,也是制造 Na_2S 和硫代硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的原料。制 Na_2S 的主要反应为:



碱土金属硫酸盐的溶解度按 $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ 的顺序依次降低,故常用 BaSO_4 的沉淀法测定 Ba^{2+} 或 SO_4^{2-} 的含量。生石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加热到 393K 左右时,部分脱水生成烧石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。此反应是可逆的:

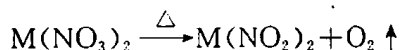
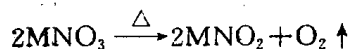


烧石膏与水混合成糊状,当其凝固时会重新生成生石膏而逐渐变硬并膨胀,此特性可用于制造模型、塑像、粉笔和石膏绷带。在 773K 以上完全脱水的 CaSO_4 则无上述特性。

BaSO_4 可用白色涂料(钡白)及在橡胶、造纸工业中作填料。 BaSO_4 是唯一无毒的钡盐(溶解度很小,又不溶于强酸),故可用于胃肠 X—射线透视造影。

(3) 硝酸盐

碱金属和碱土金属的硝酸盐都易溶于水,且易受热分解。受热分解时只有 Li、Be、Mg 的硝酸盐生成氧化物,其余则主要分解成亚硝酸盐:



KNO_3 (75%)、S (10%) 和木炭 (15%) 可制黑火药,点燃时因 KNO_3 有氧化性,能生成一些气体如 CO 、 CO_2 及 N_2 等,故有推力及爆破性。 NaNO_3 不能作黑火药是因 Na^+ 半径较小而水合能力较强,故有吸潮性而使火药失效。

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 用于配制烟火及制作信号弹。例如

红色的: KClO_3 (4 份) + S (11 份) + C (2 份) + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (33 份)

绿色的: KClO_3 (9 份) + S (10 份) + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (31 份)

当然,配方是随用途不同而可以变化的。

(4) 碳酸盐

碱金属碳酸盐中除 Li_2CO_3 外,其余都易溶于水。碱土金属碳酸盐除 BeCO_3 易溶外,其余都难溶于水。易溶盐皆能水解使溶液呈碱性,难溶盐都能溶于酸(因生成 CO_2)。在受热分解的热稳定性方面,碱金属碳酸盐远比碱土金属盐的分解温度为高。

碳酸钠俗名“苏打”,工业上叫“纯碱”。 Na_2CO_3 最初用氨碱法制造,由我国著名工程师侯德榜改进后更加合理。氨碱法是饱和食盐水在冷却时通入 $\text{NH}_3(\text{g})$ 至饱和,再在加压下通入 CO_2 (煅烧 CaCO_3 而得),由于 NaHCO_3 的溶解度较小,发生下列反应:



析出的 NaHCO_3 煅烧分解可得 Na_2CO_3 :