

WU JI HUA XUE

清华大学化学系
第一分卷 主编

高等学校教学用书

无机化学

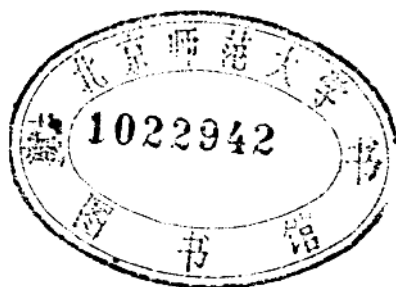
下 册

391/108/12

无机化学

下 册

南京大学化学系
甘 兰 若 编



江苏科学技术出版社

1981·南京

无机化学

下册

南京天学化学系 甘兰若编

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：镇江前进印刷厂

开本787×1092毫米 1/32 印张 10.5 字数229,000

1981年7月第1版 1982年9月第2次印刷

印数1—2,500册

书号13196·066 定价1.03元

责任编辑 赵所生

目 录

第十三章 碱金属与碱土金属

13-1 通性	1
13-2 单质的化学性质	4
13-3 氧化物	8
13-4 碱金属盐和碱土金属盐	12
13-5 锂、铍的特殊性和对角线规则	14
习题	16

第十四章 硼族元素

14-1 通性	19
14-2 硼	20
14-3 铝	33
14-4 镓、铟、铊	40
习题	42

第十五章 碳族元素

15-1 通性	44
15-2 碳	45
15-3 硅	52
15-4 胶体溶液	66
15-5 锗、锡、铅	70
习题	76

第十六章 氮族元素

16-1 通性	78
16-2 氮	80
16-3 磷	100

16-4	砷、锑、铋	112
	习题	118
第十七章 氧族元素		
17-1	通性	122
17-2	氧化物	123
17-3	氢氧化物和含氧酸	127
17-4	过氧化氢	132
17-5	硫	135
17-6	硒和碲	146
17-7	非水溶剂和酸碱的溶剂论	148
	习题	151
第十八章 卤族元素		
18-1	通性	153
18-2	单质	155
18-3	卤化氢	159
18-4	卤化物	165
18-5	价层电子对互斥理论	172
18-6	卤素的含氧酸及其盐	176
18-7	类卤素	185
	习题	188
第十九章 稀有气体		
19-1	稀有气体的发现史	190
19-2	稀有气体在自然界的分布	191
19-3	稀有气体的性质和用途	192
19-4	稀有气体的分离	193
19-5	稀有气体化合物	194
第二十章 配位化合物		
20-1	配合物的基本概念	198
20-2	配合物的命名	202

20-3	价键理论	203
20-4	配位平衡及平衡常数	210
20-5	配离子的生成和破坏	214
20-6	螯合物	218
20-7	路易斯酸碱理论	220
20-8	软硬酸碱理论简介	222
	习题	229

第二十一章 过渡元素（一）

21-1	单质	232
21-2	过渡元素的氧化态	236
21-3	化合物	237
21-4	过渡元素氧化物的酸碱性	239
21-5	过渡元素化合物的键型	240
21-6	配位场理论	241
21-7	多酸多碱的概念	249

第二十二章 过渡元素（二）

22-1	钛	254
22-2	钪	257
22-3	铬	260
22-4	锰	267
22-5	铁、钴、镍	271
22-6	铂和钯	278
22-7	羰基化合物	279
	习题	280

第二十三章 铜分族和锌分族

23-1	通性	281
23-2	单质	283
23-3	氧化物和氢氧化物	286
23-4	盐类	289

第十三章 碱金属与碱土金属

(Alkali Metals and Alkaline Earth Metals)

本章学习要求

1. 了解碱金属与碱土金属的化学活泼性。
2. 了解碱金属氧化物的结构和性质。
3. 了解碱金属盐与碱土金属盐的溶解性。
4. 了解对角线规则。

S组元素包括元素周期表中第一主族(I A)和第二主族(II A)。第一主族(I A)由锂、钠、钾、铷、铯及钫六个元素组成。由于钠与钾的氢氧化物是著名的“碱”，故本族元素有碱金属之称。锂、铷及铯是稀有轻金属；钫是放射性元素。第二主族(II A)由铍、镁、钙、锶、钡及镭六个元素组成。由于钙、锶及钡的氧化物在性质上介于“碱”与“土”族元素^[注1]之间，故有碱土金属之称。现在习惯上把铍与镁也包括在内。铍在自然界中比较分散，属于分散元素；镭是放射性元素。

13-1 通 性

碱金属元素原子的最外层只有一个s电子。由于原子半径较大，因此极易失去这个电子而形成氧化态为+1的正离

[注1] 第三族元素有时称为土族元素，Al就是一个典型，因为它的氧化物既难熔又难熔，有土金属之称。

子。在固体中原子间的引力较小，所以它们的熔点、沸点和升华热都很低，硬度也很低，并随着这个Li—Na—K—Rb—Cs的次序（原子半径增加）而降低。随着原子量的增加（即原子半径增加），电离能与电负性都依次降低（表13-1）。

表13-1 碱金属元素的性质

性 质	锂	钠	钾	铷	铯
符号	Li	Na	K	Rb	Cs
原子序	3	11	19	37	55
外层电子构型	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹
氧化态	+1	+1	+1	+1	+1
固体密度(20℃)	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
熔点(℃)	180.5	97.8	63.7	38.9	28.7
沸点(℃)	1347	883	757	688	705
升华热(千焦/摩)	159.0	108.8	90.0	85.8	78.7
硬度	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2
共价半径(Å)	1.136	1.539	1.962	2.16	2.35
离子半径(Å)	0.60	0.95	1.33	1.48	1.69
电离能(千焦/摩)	520.1	495.4	418.4	402.9	373.6
电负性	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7
电极电位(E°_{298})	-3.045	-2.714	-2.925	-2.925	-2.923
$M^+ + e = M$					

与碱金属元素比较，碱土金属元素除最外层有两个s电子以外，电子壳中电子的数目和排列与相邻的碱金属元素都是相同的。由于核电荷相应地增加了一个单位，对电子的引力也就强一些，所以碱土金属的原子半径比相邻的碱金属要小些，电离能要大些——较难失去第一个价电子。失去第二个价电子的电离能约为第一电离能的一倍。尽管表面上看来

碱土金属要失去两个电子而成二价正离子似乎很困难，实际上生成化合物时所释放的晶格能就足以使它们失去第二个电子（例如MgO的生成热为598千焦/摩），因此它们的氧化态是+2而不是+1。它们的原子半径、离子半径依Be—Mg—Ca—Sr—Ba顺序增加，电离能、电负性依次降低。

由于碱土金属原子间的引力较强，熔点与沸点比碱金属高，密度与硬度也比碱金属大。在碱土金属中密度最大的是钡，最小的是钙，但都属于轻金属。铍的熔点与沸点都特别高。与碱金属不同，在密度、熔点、沸点的变迁上并无严格的规律。

表13-2 碱土金属元素的性质

	铍	镁	钙	锶	钡
符号	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
原子序	4	12	20	38	56
外层电子构型	2s ²	3s ²	4s ²	5s ²	6s ²
氧化态	+2	+2	+2	+2	+2
固体密度(20℃)	1.85	1.74	1.54	2.54	3.6
熔点(℃)	1277	650	838	768	727
沸点(℃)	2970	1107	1494	1380	1850
硬度	4	2.5	2	—	—
共价半径(Å)	0.90	1.36	1.74	1.91	1.98
离子半径M ²⁺ (Å)	0.31	0.65	0.99	1.13	1.35
第一电离能(千焦/摩)	899.1	737.6	589.5	548.8	502.5
第二电离能(千焦/摩)	1756.9	1450.2	1145.2	1064.4	964.8
电负性	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9
电极电位(E° ₂₉₈)	-1.847	-2.363	-2.866	-2.888	-2.906
M ⁺ + 2e = M					

碱金属，尤其是铯，失去电子的倾向很强；当受到光的照射时，金属表面的电子逸出，这种现象称做光电效应。因此，常用铯（也可用钾、铷）来制造光电管。

碱金属、碱土金属及其易挥发的化合物，在灼烧时产生特征的火焰颜色：锂呈红色，钠呈黄色，钾、铷、铯呈紫色，钙呈橙红色，锶呈猩红色，钡呈黄绿色。在分析化学上可以利用火焰的颜色检验这些元素。这种方法称为焰色反应。

13-2 单质的化学性质

碱金属和碱土金属的化学性质见图13-1和13-2。

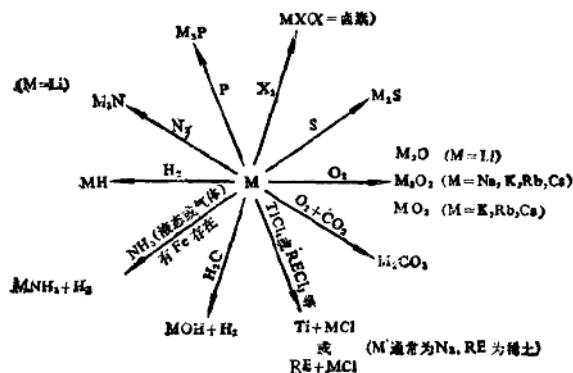


图13-1 碱金属的一些化学反应

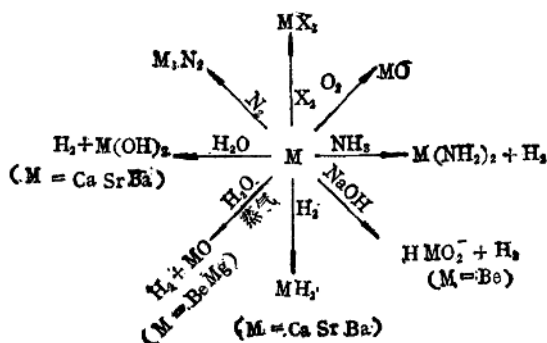


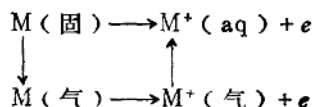
图13-2 碱土金属的一些化学反应

碱金属与空气接触后即在表面上覆盖一层碳酸盐。钠与钾在空气中稍稍加热即行燃烧，而铷和铯则在室温下即可自燃。而碱土金属不似碱金属那样容易氧化，在空气中加热，才发生显著反应，除有氧化物外，还有氮化物生成。在室温下，碱土金属起缓慢的氧化作用。

碱金属与水反应时，除锂外，反应都非常剧烈，同时放出大量的热。根据标准电极电位，锂的活泼性应同铯一样，由于产生的氢氧化锂溶解度较小，它覆盖在金属锂的表面上，致使反应速度减慢，因而锂与水的反应不如钠剧烈。钠与水反应时放出的热，可以使钠熔化；钾与水反应能燃着；铷和铯与水反应则发生爆炸。碱金属必须保存在无水的煤油中。碱土金属与水的反应远不及碱金属来得激烈。钙、锶、钡与冷水能发生激烈的反应。铍和镁与冷水几乎没有作用，因为在表面上形成一层难溶的氢氧化物以后，反应就无法进行。铍和镁与水蒸气反应能生成相应的氧化物。在冷水中加入一

些氯化铵，铍与镁就逐渐溶解，并放出氢气。稀盐酸、稀硝酸及稀硫酸都可以使碱土金属溶解，只有铍不溶于冷硝酸而溶于强碱中，这表明铍与铝颇相似。

对于金属而言，影响其标准电极电位的各种因素可以用玻恩-哈伯循环来表示〔在进行近似比较时，可以用焓变 (ΔH°) 代替自由能变化 (ΔG°)〕。



也就是说，由金属变成在溶液中的水化金属离子时，应该包括下列三个步骤：

(1) 金属变成金属气态原子 ($\Delta H_{\text{at}}^\circ$)

(2) 金属气态原子的电离 ($\Delta H_{\text{I}}^\circ$)

(3) 金属气态原子的水化作用 ($\Delta H_{\text{h}}^\circ$)

因此，对于 $\text{M (固)} \rightarrow \text{M}^+ (\text{aq}) + e$ 这一过程，其焓变 (ΔH°) 为

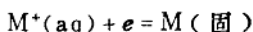
$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{at}}^\circ + \Delta H_{\text{I}}^\circ + \Delta H_{\text{h}}^\circ$$

对于碱金属而言，其焓变列表于下：

	Li	Na	K	Rb	Cs
$\Delta H_{\text{at}}^\circ$ (千焦/摩)	+159.0	+108.8	+90.0	+85.8	+78.7
$\Delta H_{\text{I}}^\circ$ (千焦/摩)	+520.1	+495.4	+418.4	+402.9	+373.6
$\Delta H_{\text{h}}^\circ$ (千焦/摩)	-507.1	-395.8	-317.1	-289.5	-259.4
ΔH° (千焦/摩)	+172.0	+208.4	+191.3	+199.2	+192.9

如果 ΔH° 的符号相反，则其焓变就对应于下列电极反

应:



对于氢气而言, 就要用 ΔH_g° (氢分子的离解能的一半) 来代替 $\Delta H_{\text{解}}^\circ$, 其焓变 (ΔH°) 为

$$\Delta H_g^\circ (\text{千焦/摩}) \quad + 218.0$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{千焦/摩}) \quad + 1312.1$$

$$\Delta H_h^\circ (\text{千焦/摩}) \quad - 1071.1$$

$$\Delta H^\circ (\text{千焦/摩}) \quad + 459.0$$

对于 $M^+(aq) + e = M(\text{固})$ 的这一体系, 对应于氢气为零时的碱金属数值分别为

	Li	Na	K
ΔH° (千焦/摩)	-287.0	-250.6	-267.7
	Rb	Cs	
	-259.8	-266.1	

因此在这一系列中, Li^+/Li 的电极电位比 Na^+/Na 更负。

通过对碱金属的一系列热力学数据的分析, 可以清楚地看到, 与其他碱金属比较, Li^+ 离子的水化能要高得多, 这就是锂电极电位显得特殊的主要原因。

氢气与碱金属在加热时反应生成离子型氢化物 M^+H^- 。例如,



当熔融的碱金属氢化物电解时, 碱金属在阴极上析出,

氢气在阳极上逸出。钙、锶和钡在加热时都能与氢直接化合生成离子型氢化物 MH_2 。例如，



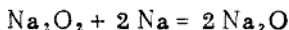
纯的碱金属溶于液态氨中，生成具有导电性的蓝色溶液。钙、锶和钡也与液态氮化合而生成具有高度导电性的氮合金属 $M(NH_3)_x$ 。

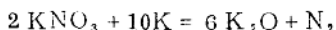
综上所述，碱金属具有非常强的化学活泼性，而碱土金属稍逊于碱金属。从上到下，它们的化学活泼性依次增强。锂的某些化学性质与其他碱金属不一致，例如碱金属中只有锂能与氮直接化合成氮化物 Li_3N ，与碳直接化合成碳化物，这主要是由于它的离子半径在本族中特别小的缘故。钙、锶和钡是典型的碱土金属，它们在某些性质上比较接近于碱金属，与镁和铍却有所不同。

13-3 氧 化 物

碱金属除有普通氧化物 M_2O 外，还可以形成过氧化物 M_2O_2 、超氧化物 MO_2 等“高氧化合物”。当它们在过量的氧气中燃烧时，锂生成氧化锂 Li_2O ，钠生成过氧化钠 Na_2O_2 ，钾、铷、铯生成超氧化物 KO_2 、 RbO_2 、 CsO_2 。

1. 普通氧化物 在空气中燃烧时只有锂生成氧化锂（白色固体），其他金属的氧化物 M_2O 必须采用间接方法来制备。例如，用金属钠还原过氧化钠，用金属钾还原硝酸钾，分别可以制得氧化钠 Na_2O （白色固体）、 K_2O （淡黄色固体）：

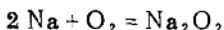




氧化物 M_2O 与水化合生成氢氧化物 MOH 。锂的氧化物 Li_2O 与水反应很慢，但铷与铯的氧化物与水反应时会引起燃烧，甚至爆炸。

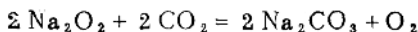
2. 过氧化物 过氧化物 M_2O_2 中含有过氧离子 O_2^{2-} 或 $[-\text{O}-\text{O}-]^{2-}$ 。

最常见的碱金属过氧化物是过氧化钠。将金属钠在铝制容器中加热到 300°C ，并通以不含二氧化碳的干燥空气，即得淡黄色的过氧化钠粉末，其中含有一定量的超氧化钠（约10%）。



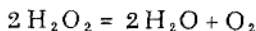
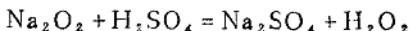
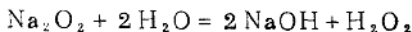
它在熔融状态时几乎不分解，但遇到棉花、碳或铝粉等就会发生爆炸，因此在使用 Na_2O_2 时应当十分小心。

过氧化钠与空气接触，即和空气中的二氧化碳反应，并放出氧气：



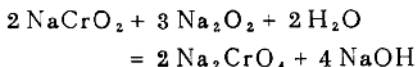
因此必须将盛有过氧化钠的容器加以密闭，防止过氧化钠与空气接触过久。在潜水艇中，可以用 Na_2O_2 作为 CO_2 的吸收剂和供氧剂。

过氧化钠与水或稀酸在室温下反应，生成过氧化氢。由于大量的热产生，过氧化氢迅速分解放出氧。因此，过氧化钠常用作漂白剂和氧气发生剂：



过氧化钠在碱性介质中是一种强氧化剂，例如在碱性溶液中它可以把 $\text{As}(\text{III})$ 氧化成 $\text{As}(\text{V})$ 化合物，把 $\text{Cr}(\text{III})$

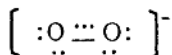
氧化成Cr(VI)化合物，等等。



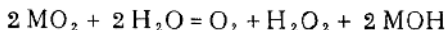
在分析化学中，用它来氧化分解（碱熔）某些岩石矿物，例如将硫化物氧化熔融成可溶性的硫酸盐。因此常用作分解矿石的熔剂。

由于过氧化钠有强碱性，熔融时不能采用瓷制或石英器皿，宜用铁、镍器皿。

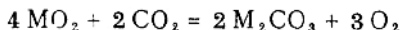
3. 超氧化物 钾、铷、铯在过量氧气中燃烧即得超氧化物 MO_2 。 KO_2 是橙黄色固体， RbO_2 是深棕色固体， CsO_2 是深黄色固体。超氧化物中含有超氧离子 O_2^- ，它具有顺磁性，说明有一个未成对的电子存在（即三电子键），因此其结构为



由于有未成对的电子存在，超氧化物就显有颜色。超氧化物极易吸收水分而放出氧；与水或稀酸反应时，产生过氧化氢与氧。因此它们常用作氧气发生剂。



它们也能与二氧化碳反应并放出氧气：

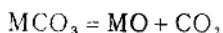


因此，它们能用来除去二氧化碳和再生氧气，超氧化钾 KO_2 常用于急救器中。

此外，碱金属还可以形成臭氧化物 MO_3 及介于过氧化物与超氧化物之间的“过氧—超氧化物” M_2O_3 ，后者可能是过氧化物与超氧化物的混合物（ $\text{M}_2\text{O}_2 + 2\text{MO}_2$ ）或加合物 $\text{M}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{MO}_2$ 。

总而言之，碱金属能形成各种类型的氧化物，一方面是由于 O^{2-} 、 O_2^{2-} 、 O_3^{2-} 离子的特征（离子的半径和电荷）所决定，而另一方面则主要是由碱金属离子的特征所决定。离子半径小的锂只能生成正常氧化物，离子半径大的钾、铷、铯却生成超氧化物，只有这样在晶体结构上才是稳定的。

在室温或加热下，碱土金属能与氧气直接化合而生成氧化物 MO ，也可以从它们的碳酸盐或硝酸盐加热分解而得到氧化物：



它们都是白色粉末，除 BeO 外都是具有 $NaCl$ 晶格的离子型化合物。由于正、负离子都带有两个电荷而 $M-O$ 间的离子距离又较小，所以 MO 具有较大的晶格能，因此它们的硬度和熔点都特别高。晶格中离子间的距离越短，引力越大，硬度与熔点也越高。从 Be 到 Ba ，它们氧化物的硬度依次降低，熔点除 BeO 外也是依次下降。根据这种特点，氧化铍和氧化镁常用来制造耐火材料和金属陶瓷。

表13-3 碱土金属氧化物的性质

性 质	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
熔点(℃)	2530	2800	2576	2430	1923
硬度	9	6.5	4.5	3.5	3.2
$(r_+ + r_-)$, (Å)	1.71	2.05	2.40	2.53	2.75
反应热, $MO + H_2O \approx M(OH)_2$ (千焦/摩)	-14.2	-40.6	-66.6	-81.6	-102.6

BeO 不能与水作用，这说明即使 Be^{2+} 离子有很大的水化能(2520千焦/摩)，但它仍不能克服其非常高的晶格能， MgO 也只有低温时制得的才能与水作用；但是 Ca 、 Sr 、