

高等学校试用教材

无机化学

天津大学普通化学教研室 编

下 册

高等教育出版社

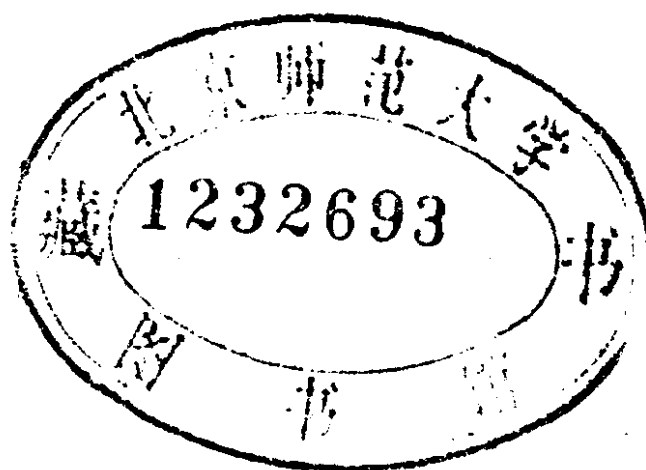
高等学校试用教材

无机化学

下 册

天津大学普通化学教研室编

591/79/08



高等教育出版社

高等学校试用教材

无机化学

下 册

天津大学普通化学教研室编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 10.5 字数 250,000

1984 年 1 月第 1 版 1984 年 9 月第 1 次印刷

印数 00,001—10,260

书号 13010·0973 定价 1.65 元

目 录

第九章 氢、稀有气体	1
§ 9-1 元素概述.....	1
§ 9-2 氢.....	3
(一) 氢的电子层结构及其成键特征.....	3
(二) 氢的制备和性质.....	5
(三) 氢化物.....	7
(四) 氢能源与过渡金属氢化物.....	9
§ 9-3 稀有气体.....	11
(一) 稀有气体的原子结构、性质和用途.....	11
(二) 稀有气体化合物.....	12
(三) 稀有气体化合物的结构举例.....	14
习题.....	16
第十章 卤素	17
§ 10-1 卤素的通性.....	17
§ 10-2 卤素单质.....	19
(一) 物理性质.....	19
(二) 化学性质.....	21
(三) 卤素的制备.....	22
§ 10-3 卤化氢和卤化物.....	24
(一) 卤化氢.....	24
(二) 卤化物.....	30
§ 10-4 卤素的含氧化合物.....	32
(一) 概述.....	32
(二) 次氯酸及其盐.....	34
(三) 氯酸及其盐.....	35
(四) 高氯酸及其盐.....	36
(五) 氯的含氧酸及其盐的性质递变规律.....	36
(六) 溴和碘的含氧化合物.....	38

(七) 氢氧化物的电离·····	40
§ 10-5 拟卤素·····	42
(一) 拟卤素与卤素·····	42
(二) 氰、氢氰酸及其盐·····	43
(三) 硫氰、硫氰酸及其盐·····	43
(四) 氧氰、氰酸及其盐·····	44
习题·····	44

第十一章 氧族元素 ·····47

§ 11-1 氧族元素的通性·····	47
§ 11-2 氧、臭氧、过氧化氢·····	48
(一) 氧·····	48
(二) 臭氧·····	49
(三) 过氧化氢·····	50
§ 11-3 硫及其重要化合物·····	53
(一) 单质硫·····	53
(二) 硫化氢和硫化物·····	54
(三) 硫的氧化物·····	58
(四) 硫的含氧酸及其盐·····	59
(五) 氯磺酸和二氯化硫酰·····	69
习题·····	69

第十二章 氮族元素 ·····72

§ 12-1 氮族元素的通性·····	72
§ 12-2 氮及其重要化合物·····	73
(一) 单质氮·····	73
(二) 氨和铵盐·····	74
(三) 氮的含氧化合物·····	80
§ 12-3 磷及其重要化合物·····	90
(一) 单质磷·····	90
*(二) 磷的氢化物·····	92
(三) 磷的含氧化合物·····	92
(四) 磷的氯化物·····	99
§ 12-4 砷、锑、铋及其重要化合物·····	100
(一) 单质·····	100

*(二) 砷、锑、铋的氢化物·····	100
(三) 砷、锑、铋的氧化物及其水合物·····	101
(四) 砷、锑、铋的盐·····	104
习题·····	105
第十三章 碳族元素 ·····	108
§ 13-1 碳族元素的通性·····	108
§ 13-2 碳的重要化合物·····	109
(一) 二氧化碳·····	109
(二) 碳酸及碳酸盐·····	110
*(三) 碳化物·····	114
§ 13-3 硅的重要化合物·····	116
(一) 硅的氢化物·····	116
(二) 硅的卤化物·····	117
(三) 硅的含氧化合物·····	118
§ 13-4 锡和铅的重要化合物·····	123
(一) 氧化物及其水合物·····	123
(二) 盐类·····	125
(三) 硫化物·····	128
习题·····	128
第十四章 硼族元素 ·····	131
§ 14-1 硼族元素的通性·····	131
§ 14-2 硼的重要化合物·····	132
(一) 硼的氢化物·····	132
(二) 硼的含氧化合物·····	135
(三) 硼的卤化物·····	140
§ 14-3 铝的重要化合物·····	141
(一) 氧化铝和氢氧化铝·····	141
(二) 铝盐·····	142
§ 14-4 硼和硅的类似性——对角关系·····	145
习题·····	146
第十五章 碱金属和碱土金属 ·····	148
§ 15-1 碱金属和碱土金属元素的通性·····	148
§ 15-2 碱金属和碱土金属的重要化合物·····	151

(一) 氢化物	151
(二) 氧化物	153
(三) 氢氧化物	156
(四) 盐类	158
§ 15-3 锂和铍的特殊性	164
(一) 锂和铍的相似性	164
(二) 铍和铝的相似性	165
习题	165
第十六章 主族元素综述	168
§ 16-1 单质的晶体结构和性质	168
(一) 单质的晶体结构类型	168
(二) 单质的化学性质	171
§ 16-2 共价型氢化物	172
(一) 热稳定性	173
(二) 还原性	174
(三) 水溶液的酸碱性	175
§ 16-3 氧化物	176
(一) 组成和结构	176
(二) 性质	176
§ 16-4 氢氧化物和含氧酸	178
(一) 氧化物水合物的酸碱性	178
(二) 含氧酸的酸性强弱	179
(三) 缩合酸	181
(四) 简单含氧酸的结构	182
(五) 碱的分类和性质	183
§ 16-5 非金属含氧酸盐的某些性质	183
(一) 溶解性	183
(二) 热稳定性	184
(三) 氧化还原性	185
习题	187
第十七章 配位化合物	189
§ 17-1 配位化合物的基本概念	189
(一) 配位化合物的定义	189

(二) 配位化合物的组成·····	190
(三) 配位化合物的化学式及命名·····	194
§ 17-2 配位化合物的化学键理论·····	195
(一) 价键理论·····	195
(二) 晶体场理论·····	203
§ 17-3 配位化合物在溶液中的状况·····	212
(一) 配离子的离解平衡·····	212
(二) 配离子的稳定常数·····	213
(三) 配离子稳定常数的应用·····	215
§ 17-4 螯合物·····	220
(一) 螯合物的概念·····	220
(二) 螯合剂·····	220
(三) 螯合物的特性·····	222
(四) 配位化合物形成体和配位原子在周期系中的分布·····	224
§ 17-5 配位化合物的应用·····	225
(一) 在分析化学中的应用·····	225
(二) 在冶金工业中的应用·····	228
习题·····	229
第十八章 过渡元素(一) ·····	232
§ 18-1 过渡元素的通性·····	233
(一) 原子的电子层结构·····	233
(二) 原子半径·····	233
(三) 氧化值·····	237
(四) 金属活泼性·····	239
(五) 形成配位化合物的倾向·····	240
(六) 水合离子的颜色·····	240
(七) 磁性·····	241
(八) 催化性·····	241
§ 18-2 钛及其重要化合物·····	242
(一) 钛的性质和用途·····	242
(二) 钛的重要化合物·····	242
§ 18-3 钒的重要化合物·····	245
(一) 五氧化二钒·····	245

(二) 钼酸及其盐·····	246
§ 18-4 铬、钼、钨及其重要化合物·····	247
(一) 铬、钼、钨的性质和用途·····	247
(二) 铬的电位图·····	248
(三) 铬的重要化合物·····	249
(四) 钼和钨的重要化合物·····	255
*(五) 多酸和多酸盐·····	257
§ 18-5 锰的重要化合物·····	258
(一) 锰的电位图·····	259
(二) 锰的重要化合物·····	259
✓ § 18-6 铁、钴、镍的重要化合物·····	264
(一) 氧化物和氢氧化物·····	265
(二) 盐类·····	268
(三) 配位化合物·····	272
习题·····	275
第十九章 过渡元素(二)·····	278
✓ § 19-1 铜族元素和锌族元素的通性·····	278
§ 19-2 铜和银的重要化合物·····	279
(一) 氧化物和氢氧化物·····	279
(二) 盐类·····	281
(三) 配位化合物·····	285
(四) 铜(I)和铜(II)的相互转化·····	286
§ 19-3 锌族元素的重要化合物·····	287
(一) 氧化物和氢氧化物·····	288
(二) 盐类·····	289
(三) 配位化合物·····	293
(四) 汞(I)和汞(II)的相互转化·····	294
§ 19-4 软硬酸碱简介·····	295
(一) 酸碱电子理论(路易斯酸碱理论)·····	295
*(二) 软硬酸碱原则及其应用·····	297
习题·····	300
第二十章 铜系元素和铜系元素·····	302
§ 20-1 铜系元素的通性·····	302

· (一) 价电子层结构·····	302
(二) 氧化值·····	304
(三) 原子半径和离子半径·····	305
· (四) 离子的颜色·····	308
(五) 金属活泼性·····	309
§ 20-2 镧系元素的重要化合物·····	310
(一) Ln(III) 的化合物·····	310
(二) Ln(IV) 的化合物·····	312
§ 20-3 镧系元素概述·····	313
§ 20-4 钍和铀的重要化合物·····	315
(一) 钍的重要化合物·····	315
(二) 铀的重要化合物·····	316
§ 20-5 原子核反应和超铀元素·····	318
(一) 天然放射性与人工放射性·····	318
(二) 原子核反应·····	320
(三) 超铀元素·····	322
习题·····	324

第九章 氢, 稀有气体

§9-1 元素概述

目前人类已发现 107 种化学元素, 其中十多种是人工合成的, 地球上天然存在的元素有 90 多种。迄今为止, 人类对元素在地球上的分布并不是完全清楚的。例如, 我们还不能肯定目前所指的人工合成元素地球上是否都不存在? 以及各种化学元素在地球上的含量是多少? 现在仅对地球表层的状况有一粗略了解。约30~40 公里厚的地球表层 (地球直径 6470 公里) 称为地壳^①。元素在

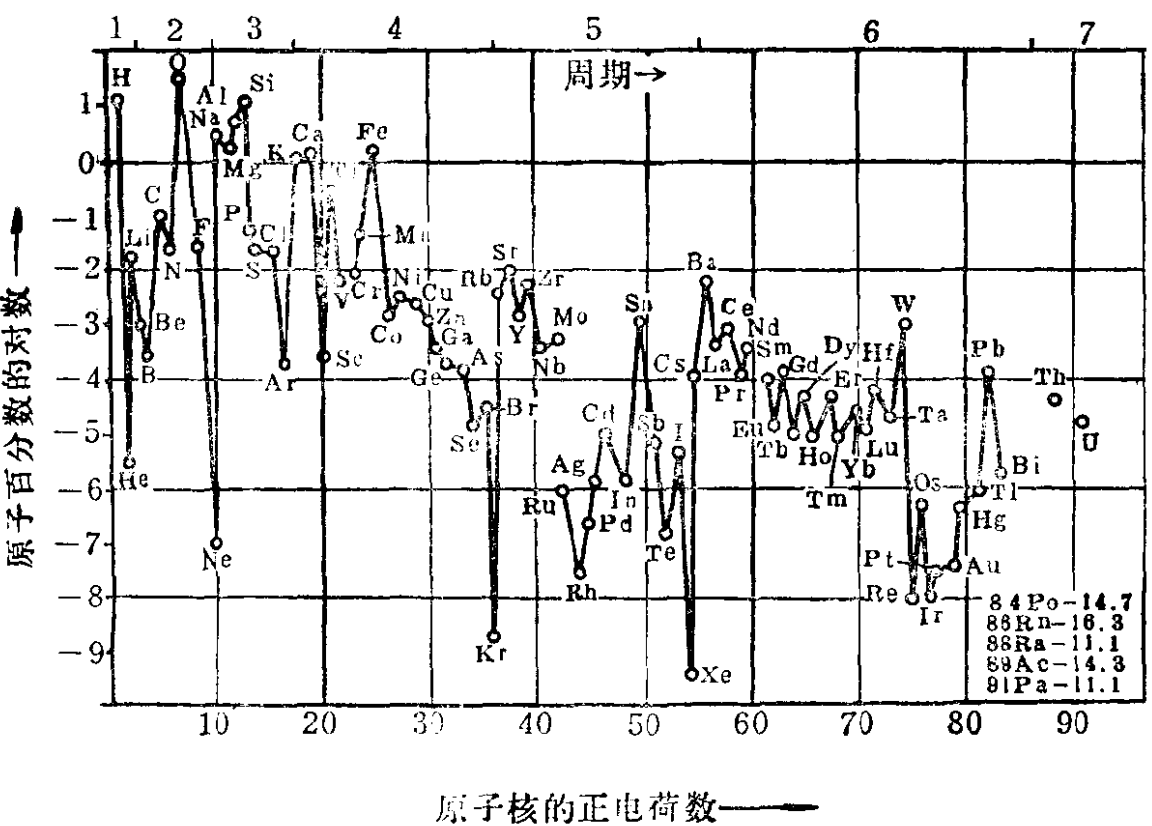


图 9-1 地壳中元素分布的原子百分数

① 广义来说地壳还包括地球表面上的水和大气。

地壳中的含量称为丰度。丰度可用质量百分数表示，即该元素在地壳总质量中所占的百分数；也可用原子百分数，又称为克拉克(Clark)值来表示，由于元素的原子量不同，所以用原子百分数表示更能反映元素分布量的客观情况。原子百分数是这样求得的：用原子量来除每种元素的质量百分数，所得的商叫做该元素的原子因数，把所有地壳元素的原子因数总和作为 100，每种元素原子因数所占的百分数就是该元素的原子百分数。地壳中元素分布的原子百分数如图 9-1 所示。

下面是分布最广的 10 种元素的原子百分数：

O	H	Si	Al	Na
52.32	16.95	16.67	5.53	1.95
Fe	Ca	Mg	K	Ti
1.50	1.48	1.39	1.08	0.22

从以上数据可以看出，在组成地壳的原子总数中，这 10 种元素约占 99%，而其余所有元素的含量总共不超过 1%，可见大多数元素的丰度是很小的。元素的丰度虽然不同，但它们随着核电荷的增加呈现周期性变化的规律，较轻元素含量较多，较重元素含量较少；相邻元素中，原子序数为偶数的元素含量较多，奇数元素则较少。

107 种元素按其性质可以分为金属元素和非金属元素，其中金属元素 85 种，非金属元素 22 种，金属元素约占总数的五分之四。它们在长式周期表中的位置可以通过硼-硅-砷-碲-碲和铝-锗-锑-钋之间的对角线来划分，位于这条对角线左下方的都是金属；右上方的都是非金属。这条对角线附近的锗、砷、锑、碲等称为准金属。所谓准金属是指性质介于金属和非金属之间的单质。准金属大多数是半导体。

在化学上将元素区分为普通元素和稀有元素。所谓稀有元素

一般指在自然界中含量少或分布稀疏;被人们发现较晚;难从原料中提取的或在工业上制备和应用较晚的元素。通常稀有元素分为如下几类:

轻稀有元素: 锂(Li)、铷(Rb)、铯(Cs)、铍(Be);

分散性稀有元素: 镓(Ga)、铟(In)、铊(Tl)、锗(Ge)、硒(Se)、碲(Te);

高熔点稀有元素: 钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)、钼(Mo)、钨(W);

铂系元素: 钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt);

稀土元素: 钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)及镧系元素;

放射性稀有元素: 锕(Ac)及锕系元素、钫(Fr)、镭(Ra)、锝(Tc)、钋(Po)、砹(At)等;

稀有气体: 氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)、氡(Rn)。

随着稀有元素的应用日益广泛, 新矿源的开发和研究工作的进展, 稀有元素与普通元素之间有些界限已越来越不明显。

§ 9-2 氢

空气中氢的含量极微, 其体积百分数约为 $5 \times 10^{-5}\%$; 但在太阳和某些星球的大气中含量却很丰富。在自然界中氢主要以化合状态存在。在水、碳氢化合物及所有生物的组织中都含有氢。

(一) 氢的电子层结构及其成键特征

氢的电子层构型为 $1s^1$ 。已知氢有三种同位素, 其中 ^1H (氕, 符号 H) 占 99.98%, ^2H (氘, 符号 D) 占 0.016%, 此外还有质量数为 3 的同位素 ^3H (氚, 符号 T) 在自然界中含量甚微。 ^3H 可从核反

应制得。氢的一些重要性质列于表 9-1 中:

表 9-1 氢的性质

价电子层结构	1s ¹	电离能/(kJ·mol ⁻¹)	1312
氧化值	-1, 0, +1	电子亲合能/(kJ·mol ⁻¹)	72.9
熔点/°C	-259.14	电负性	2.1
沸点/°C	-252.8	气体密度/(g·L ⁻¹), 20°C	0.0898
原子半径/pm	32	离子半径/pm, H ⁺ , H ⁻	10 ⁻³ , 208

从表 9-1 所列数据可以看出, 氢的电离能并不很小(比碱金属几乎大 2~3 倍); 电子亲合能不太大(不及卤素的 1/4); 它的电负性在元素中处于中间地位, 所以氢与非金属和金属都能化合。它的成键方式主要有以下几种情况:

① 失去价电子 氢原子失去它唯一的 1s 电子就成为 H⁺, H⁺ 实际上是氢原子的核即质子。由于质子的半径为氢原子半径的几分之一, 因此质子具有很强的电场, 能使邻近的原子或分子强烈地变形。H⁺ 在水溶液中与 H₂O 结合成水合氢离子 (H₃O⁺) 而存在。

② 结合一个电子 氢原子可以结合一个电子而取得氦原子的 1s² 结构, 形成 H⁻, 这是氢和活泼金属相化合形成类盐型氢化物时的价键特征。

③ 形成共价化合物 氢很容易同其它非金属通过共用电子对相结合, 形成共价型氢化物。

从氢的原子结构和成键特征来看, 氢在周期表中的位置是不易确定的。氢与 IA 族、VIIA 族元素相比在性质上有所不同, 但考虑氢原子失去一个电子后变成 H⁺, 与碱金属相似, 因此有人将氢归入 IA 族中; 如考虑氢原子得到一个电子后变成 H⁻, 又与卤素相似, 所以也有人将氢归入 VIIA 族中。由此可知氢的化学性

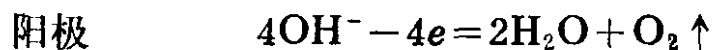
质是有其特殊性的。氢可形成多种类型的化学键和相应的化合物[详见 § 9-2(三)]。

(二) 氢的制备和性质

(1) 制备

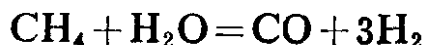
氢的工业制法主要有以下几种:

① 电解法 用直流电电解 15~20% 氢氧化钠或氢氧化钾溶液, 在阴极上放出氢气, 而在阳极上放出氧气。



阴极上产生的氢气纯度为 99.5~99.9%。另外电解食盐溶液制备 NaOH 时, 氢气是重要的副产品。由于电解法制得的氢气比较纯净, 所以工业上氢化反应应用的氢常常通过电解法制得。

② 用天然气或焦炭制氢 天然气(主要成分为 CH_4) 或焦炭与水蒸气作用, 可以得到水煤气(CO 和 H_2 的混合气):

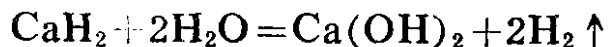


将水煤气再与水蒸气反应, 在铁铬催化剂的存在下, 变换成二氧化碳和氢的混合气:



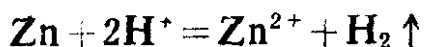
除去 CO_2 可以得到比较纯的氢气。这是一种较廉价的生产氢气的方法。

军事上使用的信号气球和气象气球所充的氢气, 常用离子型氢化物同水的反应来制取:



由于 CaH_2 便于携带, 而水又易得, 所以此法亦适用于野外作业制氢。

实验室中通常是用锌与盐酸或稀硫酸作用制取氢气:

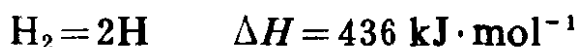


(2) 性质

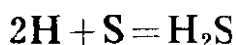
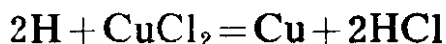
氢气是所有气体中最轻的。氢的扩散性能好, 导热性强。由于氢分子之间引力小, 致使其熔点和沸点极低(可利用液态氢获得低温), 所以很难液化。通常是将氢压缩在钢瓶中以供使用。

氢在水中溶解度很小, 以体积计在 0°C 时仅能溶解 2%, 但它却能大量溶解于镍、钯、铂等金属中。若在真空中把溶有氢气的金属加热, 氢气即可放出。利用这种性质可以制取极纯的氢气。

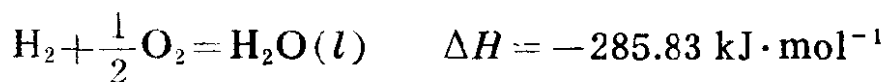
氢分子在常温下不活泼。由于氢原子半径特别小, 又无内层电子, 因而氢分子中共用电子对直接受核的作用, 形成的 σ 键相当牢固, 故 H_2 的离解能相当大:



相反, 当已离解的氢原子重新结合为分子时, 将放出同样多的热量, 利用这种性质可以设计原子氢吹管, 能获得 3500°C 的高温, 用以熔化最难熔的金属(如 W、Ta 等)。原子氢比分子氢性质活泼得多, 它能在常温下将铜、铁、铋、汞、银等的氧化物或氯化物还原为金属, 又能直接与硫作用生成硫化氢:



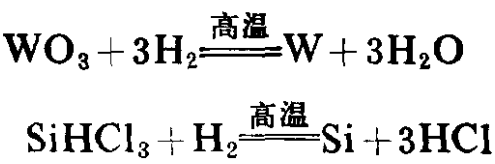
由氢气在氧气中燃烧所得的氢氧焰可达 $2500 \sim 3000^\circ\text{C}$ 高温, 因而可用于金属切割或焊接, 这种方法是以氢与氧的放热反应为基础的:



含有 4~94% (体积) 氢的氢-氧混合气称为爆鸣气。这种混合气体一经点燃, 将以极快的速度进行链式反应而发生爆炸。含 9.5~65% (体积) 氢的氢-空气混合气也可以形成爆炸性气体。因

此在点燃氢气或加热氢气时, 必须确保氢气的纯净, 以免发生爆炸事故。

氢气具有还原性。在高温下, 氢可以从氧化物或氯化物中夺取氧或氯, 而将某些金属或非金属还原出来。电气工业需要的高纯钨和硅就是用这种方法制取的:



(三) 氢化物

氢几乎能和除稀有气体外的所有元素结合, 生成不同类型的二元化合物, 这些化合物一般统称为氢化物。但严格来说, 氢化物是专指含 H^- 的化合物, 而非金属氢化物则应称为“某化氢”, 如氯与氢化合为氯化氢(HCl)。

氢化物按其结构与性质的不同可大致分为三类: 离子型、金属型以及共价型氢化物。某种元素的氢化物属于哪一类型, 与元素的电负性大小有关, 因而也与元素在周期表中的位置有关 (如表 9-2 所示)。

表 9-2 氢化物的类型

Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
离子型 氢化物		金属型氢化物										共价型氢化物				

在此重点介绍三类氢化物的组成及结构特征, 其化学性质将在以后有关章节中介绍。