

高等学校教材

无机化学

第二版

下册

大连工学院无机化学教研室编

人民教育出版社

201241109

高等学校教材

无机化学

(第二版)

下册



人民教育出版社

本书是在 1978 年第一版《无机化学》的基础上,根据教学实践,并参照 1980 年修订的高等工业学校《无机化学教学大纲(草案)》(140 学时)修订而成,可供高等工业学校化工类各专业用作教材,也可供其他有关专业参考使用。

修订本在理论方面适当增加了一些近代化学原理的新内容,在叙述部分以周期系为纲,按原子电子构型分区讨论各主要元素及化合物,对某些内容作了修改和增补,并加强了化学原理的应用。

修订本分上下两册出版,上册包括第一至八章,下册包括第九至十六章。

本书由大连工学院无机化学教研室编写,袁万钟主编。

修订本由北京工业学院和天津大学初审,高等学校工科化学教材编审委员会普通化学与无机化学编审小组复审,同意作为高等学校教材出版。

高等学校教材
无机化学
(第二版)
下 册

大连工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

人民教育出版社印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 12 字数 290,000

1978 年 3 月第 1 版

1982 年 8 月第 2 版 1983 年 5 月第 1 次印刷

印数 00,001—32,000

书号 13012·0778 定价 1.15 元

下册目录

第九章 氢 稀有气体	1
第一节 氢	2
1-1 氢的存在、性质、制备和用途	2
1-2 氢的化学性质和氢化物	4
1-3 氢与能源	6
第二节 稀有气体及其化合物	7
2-1 稀有气体的性质、存在和用途	8
2-2 稀有气体化合物	10
习题九	13
第十章 s 区元素	14
第一节 s 区元素概述	14
第二节 s 区元素的性质	16
2-1 碱金属的一般性质	16
2-2 碱金属的单质	20
2-3 碱土金属的一般性质	21
2-4 碱土金属的单质	23
第三节 s 区元素的化合物	24
3-1 氢化物	24
3-2 氧化物	25
3-3 氢氧化物	28
3-4 重要盐类的性质	29
3-5 碱金属、碱土金属盐类的热稳定性	32
3-6 硬水及其软化	34
习题十	36
第十一章 p 区元素(一)	37
第一节 p 区元素概述	37
第二节 硼族元素	39
2-1 硼族元素的一般性质	39

2-2	硼族元素的单质	41
2-3	硼的化合物	42
2-4	铝的化合物	52
第三节 碳族元素		56
3-1	碳族元素的一般性质	56
3-2	碳族元素的单质	58
3-3	碳和硅的化合物	59
3-4	锡和铅的化合物	70
第四节 氮族元素		74
4-1	氮族元素的一般性质	74
4-2	氮族元素的单质	77
4-3	氮气的特殊性	78
4-4	氮的化合物	78
4-5	磷的同素异形体	93
4-6	磷的化合物	94
4-7	砷、锑和铋的化合物	104
第五节 氮、砷和铅的污染处理		109
5-1	含NO ₂ 黄烟的消除	110
5-2	含砷废水处理	110
5-3	含铅废水处理	111
习题十一		111
第十二章 P区元素(二)		114
第一节 氧族元素		114
1-1	氧族元素的一般性质	114
1-2	氧族元素的单质	116
1-3	氧及其化合物	117
1-4	硫及其化合物	121
第二节 卤素		134
2-1	卤素的一般性质	134
2-2	卤素的单质	139
2-3	卤素的氢化物	140
2-4	卤素的含氧化合物	149
2-5	拟卤素	157

第三节	含硫废气的处理	160
第四节	p 区元素性质的递变规律	161
4-1	对角线规则	161
4-2	同一周期元素的化合物性质的递变	162
4-3	同族元素化合物性质的递变	164
4-4	同一元素不同氧化态的化合物性质的比较	165
4-5	含氧酸盐的热稳定性	166
	习题十二	167
第十三章	络合物	170
第一节	络合物的基本概念	170
1-1	络合物的组成	170
1-2	络合物的命名和分类	174
第二节	络合物的形成和稳定性	176
2-1	络合物的形成	176
2-2	络合物的稳定性	178
2-3	关于络合物稳定性的进一步讨论	182
第三节	络合物形成时的特征	188
3-1	溶液颜色的改变	189
3-2	难溶化合物的溶解	189
3-3	溶液pH值的改变	194
3-4	形成体氧化还原性的改变	196
第四节	络合物结构理论(一)——价键理论	198
4-1	络合物的空间构型	198
4-2	络合物的磁性	198
4-3	价键理论	202
第五节	络合物结构理论(二)——晶体场理论	209
5-1	八面体构型的络合物	209
*5-2	四面体构型的络合物	213
5-3	八面体场中中心离子的 d 电子分布	214
5-4	晶体场稳定化能	217
第六节	络合物的应用	221
	习题十三	224
第十四章	d 区元素(一)	227

第一节 典型过渡元素概述	230
1-1 单质的物理性质	230
1-2 化学性质	231
1-3 氧化态	232
1-4 离子的颜色	233
1-5 羧合物和烯炔络合物	235
第二节 钛及其化合物	239
2-1 钛的单质	239
2-2 钛的化合物	239
第三节 钒及其化合物	242
3-1 钒的单质	242
3-2 钒的化合物	243
3-3 水溶液中钒的离子及其反应	245
第四节 铬、钼、钨及其化合物 多酸型络合物	247
4-1 铬、钼和钨的单质	247
4-2 铬的化合物	247
4-3 水溶液中铬的离子及其反应	251
4-4 钼和钨的化合物	255
4-5 多酸型络合物 同多酸和杂多酸及其盐	257
第五节 锰及其化合物	259
5-1 锰的单质	259
5-2 锰的化合物	259
5-3 水溶液中锰的离子及其反应	263
*5-4 锰的标准自由焓变(ΔG°)与氧化态图	266
第六节 铁、钴、镍及其化合物	268
6-1 铁、钴和镍的单质	269
6-2 铁、钴和镍的化合物概述	269
6-3 铁的重要化合物	271
6-4 水溶液中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子及其反应	272
6-5 钴和镍的重要化合物	277
6-6 水溶液中 Co^{2+} 、 Co^{3+} 和 Ni^{2+} 离子及其反应	279
第七节 含铬废水的处理	283
7-1 铬的毒性和来源	283
7-2 含铬(VI)废水的处理	284

习题十四	285
第十五章 d 区元素(二)	289
第一节 铜族元素	289
1-1 铜族元素的单质	289
1-2 铜的化合物	290
1-3 水溶液中铜的离子及其反应	293
1-4 银和金的化合物	298
1-5 水溶液中银离子及其反应	300
第二节 锌族元素	303
2-1 锌族元素的单质	303
2-2 锌和镉的化合物	305
2-3 水溶液中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 离子及其反应	306
2-4 汞的化合物	310
2-5 水溶液中 Hg^{2+} 和 Hg_2^{2+} 离子及其反应	312
第三节 含镉、汞废水的处理	316
3-1 含镉废水的处理	317
3-2 含汞废水的处理	319
第四节 d 区元素常见阳离子的分离与鉴定举例	321
习题十五	324
第十六章 f 区元素	327
第一节 稀土元素概述	327
1-1 镧系元素的性质、价层电子构型和氧化态	328
1-2 镧系收缩	331
1-3 离子半径和离子颜色	332
第二节 稀土元素的重要化合物	334
2-1 氢氧化物和氧化物	334
2-2 稀土元素的盐	336
2-3 稀土元素的络合物	336
*第三节 稀土元素的分离	337
3-1 铈组和钇组	337
3-2 离子交换法分离稀土元素的原理	338
3-3 溶剂萃取法分离稀土元素的原理	339
第四节 镧系元素概述	341

第五节 钍和铀及其化合物.....	343
5-1 钍的重要化合物.....	343
5-2 铀的重要化合物.....	344
第六节 核反应和超铀元素.....	345
6-1 衰变.....	345
6-2 粒子轰击.....	348
6-3 裂变.....	350
6-4 聚变.....	351
习题十六.....	351
习题答案.....	353
附录十一 络合物的稳定常数.....	354
附录十二 标准电极电位(按元素符号字母顺序排列).....	358
附录十三 离子鉴定.....	363

第九章 氢 稀有气体

从本章起将系统地讨论周期系中各类元素及其化合物。各种元素在地壳中的含量相差极为悬殊。一般说来，较轻的元素含量较多，而较重的元素含量较少；原子序数为偶数的元素含量较多，而原子序数为奇数的则较少。元素在地壳中的含量叫做丰度。丰度可以用重量百分数表示，也可以用原子百分数表示。图 9-1 示出大多数元素以原子百分数表示的丰度。

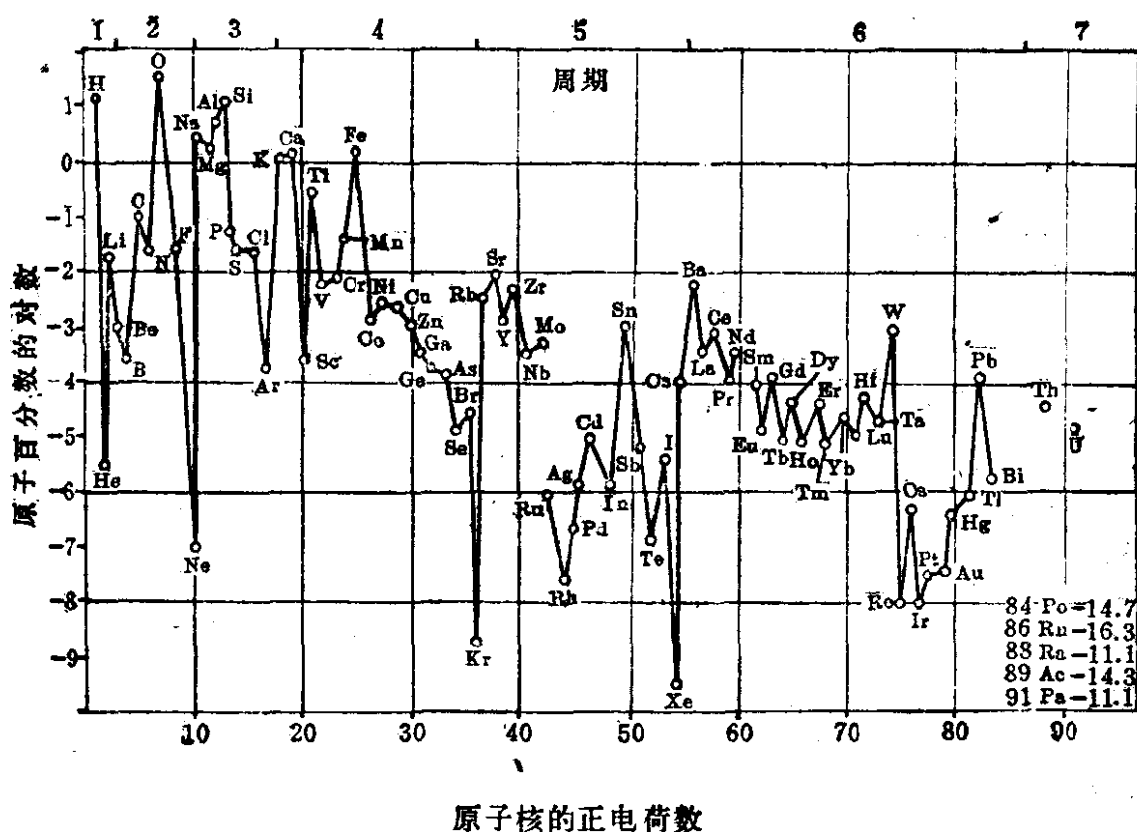


图 9-1 地壳中元素的分布

元素分稀有元素和普通元素，它们之间并没有严格的界线。所谓稀有元素一般指在自然界中含量少，或被人们发现的较晚，或对它们研究得较少，或提炼它们比较困难，以致在工业上应用得也

较晚的元素。通常稀有元素分为：轻稀有金属(Li, Rb, Cs, Be)；高熔点稀有金属(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re)；铂系金属(Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)；分散稀有元素(Ga, In, Tl, Ge, Se, Te)；稀有气体(He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)；稀土金属(Sc, Y, La和镧系元素)；放射性稀有元素(Fr, Ra, Tc, Po, At, Ac和锕系元素)等。少数元素在自然界中以游离态存在；多数元素以化合态存在，而且主要以氧化物、硫化物、卤化物和含氧酸盐的形式存在。

第一节 氢

氢的电子构型是 $1s^1$ ，它可以失去一个电子成为 H^+ 。在化合时可以与许多元素形成共价键化合物，还可以同卤素一样与碱金属化合，得到一个电子而成为 H^- 。氢在周期表中的位置，可放在第I族中也可放在第VII族中，但与这两族又都有不同之处。总的看来，氢的性质同其他元素相比显示出一定的特性。

1-1 氢的存在、性质、制备和用途

表 9-1 氢的一般性质

原子序数	1	电负性	2.1
价层电子构型	$1s^1$	电离能/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1312
半径/pm: 共价	32	电子亲合能* E /($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	72.9
H^+	10^{-3}	键能/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	436
H^-	208	键长/pm	74
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-259.2	密度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.08987
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-252.77		

* 电子亲合能 E 习惯上以正数值表示放热，负数值表示吸热。

氢是所有元素中最轻的元素。在邻近地面的空气中，氢的含量极微(体积百分比为 $5 \times 10^{-5}\%$)。但光谱分析表明在太阳和某

些星球的大气中则含有大量的氢。在自然界中氢主要以化合物的形式存在。这些化合物以水和碳氢化合物为主。

氢在自然界中存在着两种稳定的同位素，即氢 (^1H , 氕) 占 99.98%，和氘(音刀, ^2H)，占 0.016%。从核反应中还找到质量数为 3 的同位素氚(音川, ^3H)，它在自然界中含量极微。

用液态空气冷却氢气，并用活性炭吸附分离，可以得到氢的一种变体叫做异氢。在常温时，氢气为两种变体的混合物，其中异氢约占 25%，另一种变体叫做正氢，约占 75%。温度愈低，正氢愈易转化为异氢，在 20K 时，异氢含量高达 99.8%。异氢和正氢的化学性质相同，但具有不同的物理性质。它们的区别在于分子内两个氢原子核的自旋方式有差异。在正氢分子内，两个核的自旋方向相同，在异氢分子内，两个核的自旋方向相反。

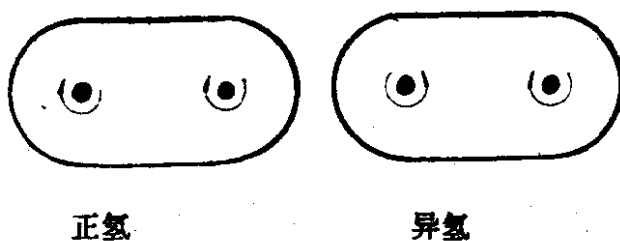
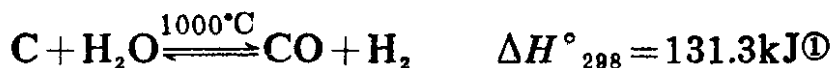


图 9-2 正氢和异氢

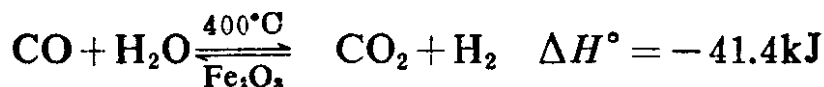
氢气的制备主要以水为原料。在碳还原法(水煤气法)中的反应为:



这是个吸热反应，在生产中这份热量是由下列反应供给的:



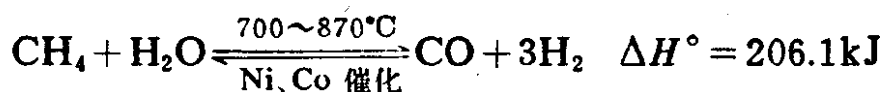
制氢的第一步所生成的 CO ，可进一步与 H_2O 反应:



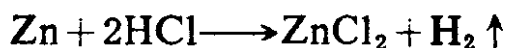
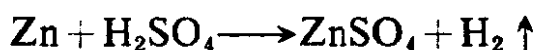
电解法制得的氢气纯度较高(可达 99.9%)，它是工业上制备氢气的一种重要方法。在电解 NaOH 溶液时阳极上放出氧气，阴极上放出氢气。电解 NaCl 水溶液制造 NaOH 时也可得到氢气。

① 除特加注明外，以后各章所用的 ΔH° 均为 ΔH°_{298} 。

此外也可用含氢的其他化合物来制备 H_2 ，如甲烷转化法中是以 CH_4 为原料，反应如下：



实验室中制备氢气，通常是利用下列反应：



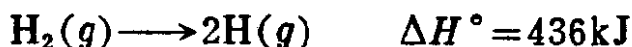
如果所用 Zn 或 H_2SO_4 等不纯，则产生的氢气中将含有 SO_2 、 H_2S 、 AsH_3 、 PH_3 等杂质。可用硝酸铅溶液除去 H_2S ，用 KOH 除去 SO_2 ；用 $KMnO_4$ 的碱性溶液除去 AsH_3 、 PH_3 。

氢是无色无臭的气体，它是气体中最轻的（只有同体积空气重量的 $\frac{1}{14.28}$ ），具有最大的扩散速度，容易通过各种细小的空隙（制 NH_3 时在高压下的氢容易穿入容器壁）。高扩散速度使氢具有高导热性。用氢气来冷却热的物体比用空气来冷却约快 6 倍。已知



氢氧火焰就是利用氢气与氧气反应时所放出大量的热。氢氧火焰的温度可达 $2500^\circ C$ ，用来焊接钢板、铝以及不含碳的合金。

氢分子通过电弧或加高温或用紫外线辐射，都能离解而得氢原子，原子氢在金属表面很快地又结合成氢分子，同时放出大量的热。



利用这种性质设计成原子氢吹管，它的温度可高达 $3500^\circ C$ 。利用原子氢火焰焊接精细金属零件时，焊接得既快又坚固。

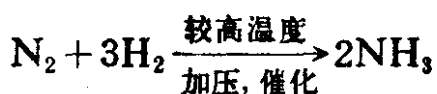
1-2 氢的化学性质和氢化物

单质氢并不很活泼，但在高温下却能与很多非金属化合。氢

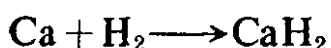
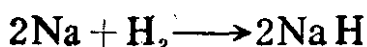
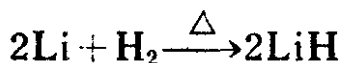
在生成二元化合物的反应中由于活化能很大, 通常反应很慢; 但一经引发则可迅速进行, 甚至产生爆炸。如氢与氧按一定比例混合, 得到爆鸣气。当条件具备时, 混合气体一经点燃, 将以惊人的高速度进行链式反应而发生爆炸, 因此, 在使用氢气时必须注意安全。

氢气的主要反应如下:

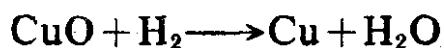
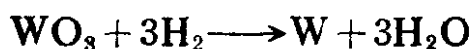
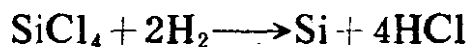
与非金属元素:



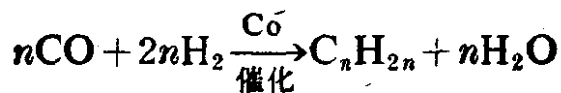
与活泼金属:



用作还原剂制备金属:



作加氢原料:

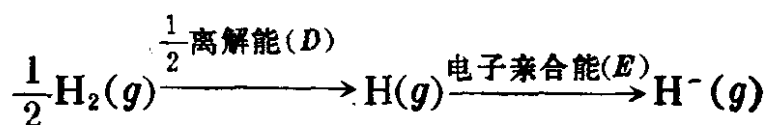


利用这些反应, 氢被广泛用于制造合成氨或合成盐酸, 以及有机合成和金属冶炼等方面。原子氢非常活泼, 它能使铜、铅、银等金属的氧化物或氯化物立即还原为金属, 也能直接与硫化合生成硫化氢。

氢原子与稀有气体以外的非金属原子, 形成各种共价键型(分子型)氢化物, 如 HX (X 为卤素)、 H_2S 、 NH_3 、 CH_4 等, 它们的熔点、沸点都较低, 通常为气体。它们都是极性键结合, 其中极性键较强

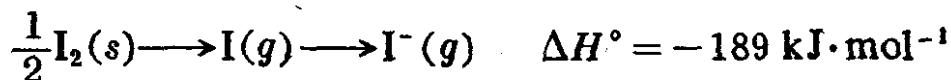
的化合物如 HX 等, 在水中可离解出 H^+ 。

当氢原子与碱金属等极活泼金属作用时, 可形成离子型(似盐型)氢化物, 如 M^+H^- , $M^{2+}H_2^{2-}$ 等, 它们的熔点、沸点都较高。在这些离子型氢化物中, 因为质子体积很小, 对两个相互排斥的电子拉得不够牢, 造成 H^- 的半径比卤素离子的半径都大 (I^- 除外, $R_{H^-} = 208\text{pm}$, $R_{Br^-} = 195\text{pm}$, $R_{I^-} = 216\text{pm}$), 并使 H^- 具有较大的极化率。这类氢化物都是强还原剂 ($E_{H_2/H^-}^\circ = -2.23\text{V}$), 氢只与 IA 族元素和 IIA 族中的 Ca、Sr、Ba 形成这类化合物。这类氢化物通常比较少见, 这是因为气态 H^- 离子的生成热为正值,



$$\Delta H^\circ = 145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在卤素中, 电负性最小的碘, 其负离子 I^- 的气态离子生成热却为负值:



氢与 d 区元素作用生成金属型(过渡型)氢化物, 它们没有确定的化学式。在这类氢化物中, 氢的原子钻到金属晶体中填充在晶格间隙之间, 很难区别氢是化合的还是吸收的(因之又叫间充式氢化物)。综上所述, 氢几乎与所有的元素都能结合, 各类氢化物将在以后的相应章节中详细讨论。

1-3 氢与能源

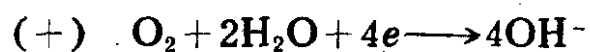
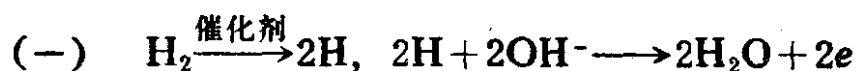
当前人们在研究代用能源和探讨新能源方面进行了大量的工作, 以氢气作为未来动力燃料的研究受到了人们的注意。在这期间金属氢化物的研究也得到了较迅速的发展。

以氢作为动力燃料的优点是等重量的氢气的燃烧热约为汽油

的三倍, 氢气无毒, 管道运输方便, 燃烧产物对机件腐蚀作用轻微。最大的优点是对环境无污染。在以氢气为能源的研究中困难的问题是氢气的储存。

氢气能被某些过渡元素如铂系元素大量吸收(如Pd吸收氢气的体积比为1:700), 在条件改变时氢又可被释放出来, 这是一种可逆过程, 作为储存材料的Pd等可多次反复使用。当前人们正在研制稀有金属合金的氢化物, 以使用合金代替昂贵的Pd等。这些合金有Ti-Fe, Ti-Ni, La-Mg, La-Ni, La-Ni-Mg等, 其中LaNi₅吸收氢气后成为LaNi₅H₆。每立方米LaNi₅可储存88公斤氢气, 它是比较好的储氢材料。

氢气作为燃料又可用于燃料电池中。燃料电池的发电效率比蒸汽发电高, 它广泛用于空间技术上。燃料电池的结构如下: 以浸有Pd等催化剂的多孔炭电极作为负极, 通入氢气; 以浸有氧化钴、Pt或Ag催化剂的多孔炭电极作为正极, 通入氧气; 用浓NaOH为电解质。半电池反应为:



第二节 稀有气体及其化合物

稀有气体氦、氖、氩、氪、氙和氡的最外层电子构型为稳定的八电子构型(氦为两个), 化学性质极不活泼。过去人们曾认为它们之间以及与其他元素间不会发生反应, 将它们列为周期表中的零族, 并称它们为“惰性气体”。长期以来这种绝对化的概念束缚了人们的思想, 阻碍了对稀有气体化合物的研究。自从1962年有人合成了Xe[PtF₆]以后, 引起了化学界的很大兴趣和重视。许多研

究者竞相开展这方面的工作,先后陆续合成了多种“稀有气体化合物”,并对其化学键进行了探讨,说明这些元素并不是绝对不变,惰性的概念是相对的。人们对稀有气体化学的研究,促进了化学键理论的发展。

2-1 稀有气体的性质、存在和用途

稀有气体的物理性质列在表 9-2 中。

表 9-2 稀有气体的物理性质

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
原子序数	2	10	18	36	54	86
原子量	4.0026	20.17	39.948	83.80	131.30	222
原子最外层的电子结构	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶	4s ² 4p ⁶	5s ² 5p ⁶	6s ² 6p ⁶
原子半径/pm (范德华半径)*	(122)*	131	174	189	209	214
熔点/°C	-272.2	-248.7	-189.2	-156.6	-112	-71
沸点/°C	-268.9	-245.9	-185.7	-152.9	-107.1	-61.8
第一电离能 (kJ·mol ⁻¹)	2372	2081	1521	1351	1170	1037
在水中的溶解度 (mol·L ⁻¹), 20°C	13.8	14.7	37.9	73	110.9	—
临界温度/°C	-267.9	-228.7	-120	-62.5	+16.6	+104.5
气体密度 (g·L ⁻¹ , 标准状况)	0.1785	0.9002	1.7809	3.708	5.851	9.73

* 以分子间力相接触时相邻两分子的原子核间距离的一半叫做范德华半径。例如在 Br₂ 分子晶体中,这种核间距离为 390 pm,则 Br 的范德华半径为 195 pm,这与 Br 的共价半径(114 pm)不同。

稀有气体都是单原子分子,它们的物理性质随原子序数的递增而有规律地变化着,如熔点、沸点、溶解度、密度、临界温度等,随原子序数的增大而递增,这同它们的色散力的递增是相适应的。氦的临界温度最低,说明氦是最难液化的气体。液化后温度降到 2.178K 时,氦由液氦 HeI 转变为 HeII,这个温度称为 λ 点, λ 点