

中学生化学课外读物

非金属元素纵横谈

宋宗箴 著



人民教育出版社

中学生化学课外读物
非金属元素纵横谈
宋宗箴 著

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京市房山县印刷厂印装

开本 787×1092 1/32 印张 4.5 字数 88,400
1985 年 12 月第 1 版 1987 年 1 月第 1 次印刷
印数 1—2,700
书号 7012·01031 定价 0.58 元

前 言

本书的主要内容包括卤素、氧和氮、硫和磷、碳、硅和硼、氢以及稀有气体六个部分。书中以通俗的语言结合图表及化学史料介绍一些非金属元素的发现、存在和单质的制备方法，联系物质结构的初步知识阐明非金属单质以及它们的某些主要化合物的性质，揭示元素性质的周期变化规律。书中列举了一些非金属单质及其化合物在日常生活、工农业生产及现代科学技术中的应用，以帮助读者了解某些自然现象的化学本质。书中还介绍了一些简单易行的化学实验，供读者在条件许可的情况下，对理论进行验证，以增加对化学的兴趣和感性认识。

本书主要供中学、中专及大专学生课外阅读用，同时可供中学及专科学校的化学教师参考。由于编者水平有限，恳切希望读者指正。

本书在编写过程中承蒙浙江大学化学系刘湘兰副教授多方指导和修改，本书写成后承蒙浙江大学化学系李博达教授审阅，杭州市第十五中学陈志英老师曾对本书提出许多宝贵意见，谨此表示深切的谢意。

编 者

1985年8月

目 录

引言	1
第一章 氟、氯、溴和碘	3
来自海洋的家族	3
相貌各异	6
独树一帜的氟	13
照片上的化学	16
第二章 氧和氮	24
拉瓦锡实验	24
氧气和氮气的制取	27
氧、氮的循环	32
截然不同的性质	36
爆炸的威力	41
第三章 硫和磷	46
孪生兄弟	46
左邻右舍	50
酸中之王——硫酸	53
磷与生物	59
第四章 碳、硅和硼	65
在边界线附近	65
时代的宠儿	70
坚硬的物质	75

大分子王国.....	80
第五章 氢.....	89
最轻的气体.....	89
三个小兄弟.....	95
未来的燃料.....	102
第六章 稀有气体.....	110
从天涯海角来.....	110
懒惰的气体.....	115
真的懒惰吗.....	119
奇异的光.....	124
结束语.....	130

引 言

灿灿骄阳，喷薄欲出；清澈空气，虚无缥缈；巍峨高山，清幽秀丽；浩瀚大海，汹涌澎湃。它们构成了大自然的宏伟画卷，五彩缤纷，瑰丽多姿。天地万物，连同你自己的身体都是由物质组成的。

化学家感兴趣的不是这些物质的名称，而是它们的组成、结构、性质和变化的规律。物质是由分子、原子或离子组成的，要想研究这些构成物质的粒子，首先要将它们进行分类。我们将相同种类的原子叫做元素，它们就是构成物质的最基本单位。自然界有种类繁多的物质，但构成物质的元素，目前已发现的却只有 107 种。无论是空气还是水，都含有氧这一元素；无论是太阳还是花草，都含有氢这一元素。

元素是怎样分类的呢？按照它们的原子结构，可分为若干个族，原子最外电子层有 7 个电子的叫卤素，有 8 个电子的叫零族元素（包括有两个电子的氦）等等；按照它们构成的单质在常温常压下存在的状态，又可分为气体、液体和固体。还有一种通用的分类法是按照它们处在固体状态时的外观物理性质来划分，这样可以将元素分为金属和非金属。从单质的光学、传导和机械三方面的性能来看，金属的特征是有金属光泽，不透光，能导热、导电，它们有良好的延展性，既硬又韧，常温下一般是固体，密度较大等等；非金属则与此不同，它们没有

金属光泽,可以是透明的或半透明的,不导热、导电,是脆性的,常温下可以是气体、液体或固体。

实际上,元素的这种分类法也是十分武断的,非金属与金属之间并没有十分明确的界限。例如常将锡当作是一种金属,它能导电,具有白色的光泽和可锻性,我们将它叫做白锡;但当温度降低到 -18°C 以下时,原来以金属键结合的锡就转化为以共价键结合了,这时锡变成是灰色的、不导电的非金属,我们将它叫做灰锡。相反地,一些以共价键结合的非金属也可以转化为金属结构,如金刚石在高温、高压下可以转变为导体。一些非金属如硅、金刚石等也有光泽。

尽管如此,元素的这种分类法也有它的合理性。非金属元素在以原子结构为基础的元素周期表中是很有规律地分布的。如果看看化学元素周期表,我们会发现,非金属元素都集中在表中的右上角。在已经发现的 107 种元素中,非金属元素只有 22 种。非金属元素种类虽然不多,但它们却构成自然界的核。就地壳来说,含量最多的氧和硅元素就约占地壳总重量的四分之三。

这本取名为《非金属元素纵横谈》的小册子,将带领你纵横驰骋在由非金属元素构成的大自然原野里,使你纵览诸如太阳、空气、高山、海洋乃至生物体等的奥秘,并从元素周期表的角度纵横对比非金属元素结构,介绍它们的发现、制备、性质及应用等方面的知识。现在就先从海洋谈起吧。

第一章 氟、氯、溴和碘

来自海洋的家族

在我们生活的地球表面,海水覆盖着大部分地区,它的总体积达 1.34×10^9 立方公里,占地球上水总体积的 96% 以上。日夜奔流的江河将陆地上风化了岩石、矿物搬运到大海中,海底火山的喷发和岩石的溶解,使海水中含有许多盐类。其中以氯化物的含量为最多,占 86.6%,其余的是硫酸盐(占 10.8%)和碳酸盐(占 0.6%)等。但是流入海洋的河水中的盐类却以碳酸盐为主(占 84.9%),其余的是硫酸盐(占 9.9%)和氯化物(占 5.2%)。

以碳酸盐为主的河水流到海洋后,为什么变成以氯化物为主的海水了呢?原因是海洋中生息着众多的生物,它们靠吸收碳酸钙来构成自身的骨骼和躯壳。这些生物死亡后,骨骼和躯壳又不易溶解而沉入海底,江河的辛勤劳动,提供了海生动物生存的保证,同时,海生动物的生存又使海水中的碳酸盐不断消耗。海洋中只有氯化物的消耗量最少,使得它们不断积累。

在大洋海水中盐类的含量以盐度^①计为 3.43%,其中氯

① 海水的盐度是指在一千克海水中碳酸盐全部转化为氧化物,溴化物和碘化物全部转化为氯化物以及所有有机物质被氧化后所含的固体物质的总克数。

化钠的含量约在 2.8% 左右。一些内海,如死海,由于气温高,水的蒸发量大,盐度更高;在无河流流入的红海中,盐度更可高达 4.2%。我国近海海水的盐度平均值为 3.21%,其中南海高达 3.5%,黄海和东海为 3.1—3.2%,渤海则更低。

在海水中除含有大量氯以外,还有氟、溴和碘等元素。每 1 千克海水中所含的毫克数依次是 1.3、69 和 0.055,而氯是 19000。海水中这些元素大部分是以 -1 价形式存在于化合物中。

虽然氯在海水中大量存在,但是人们认识到氯是一种元素却经历了一段曲折的过程。早在 1771—1774 年间,瑞典化学家舍勒(C. W. Scheele, 1742—1786) (图 1-1) 就已经制得氯气。他在加热软锰矿(主要成分是 MnO_2) 与盐



图 1-1 舍勒(1742—1786)

酸混和物时发现了这种黄绿色的气体:



但在当时,他受燃素说的束缚并没有认识到它是一种元素,许多其它化学家也都认为它是一种化合物。直到 1810 年,英国化学家戴维(H. Davy, 1778—1829)将磷、碳、氢等在这种气体中进行燃烧实验后,氯才被确认是一种元素。

第二年,即 1811 年,法国药剂师库特瓦(Bernard Courtois, 1777—1838)在一次偶然的场合下发现了碘。当时库

特瓦正在研究如何将硝酸钠转变为硝酸钾，用以制造火药。一天，在他吃饭时，一只猫撞倒了桌上的玻璃瓶，结果将硫酸和海藻灰的酒精溶液混和在一起了，他发现有一股紫色气体从混和了的溶液中逸出。这种紫色气体是什么物质呢？库特瓦认为这是一种新元素，碘就这样被发现了。碘的希腊文原意就是紫色的。碘怎么又和海藻灰有缘分呢？原来，碘在海水中的含量虽然很低，但它能被海藻所富集，海藻中碘的含量可以比海水中的碘含量高 140—14000 倍。海藻灰中含有碘的化合物，如碘化钠、碘化钾。当它们与硫酸作用时，就能产生游离的碘：



有人对这一偶然的发现讥讽说碘是猫发现的。这自然是不公道的。科学史证明，如果没有长期的实践和思考的基础，就不可能有敏锐的观察力，那些偶然的发现也会从眼皮底下悄悄地溜过去。当然，科学上的发现还与它所处的历史条件有关。库特瓦所处的是拿破仑发动战争的年代，法国需要大量硝酸钾来制造火药，而来自智利的硝石主要成分是硝酸钠，它极易吸湿，不适用于火药的生产，库特瓦当时致力于从海藻灰中提取硝酸钾，才有可能使他与含有丰富碘化物的海藻灰打上了交道，游离碘才来到人间。

溴是从盐湖水提取结晶盐以后的母液中发现的，向这种母液通入氯气，就可得到溴。按拉丁文的原意，它的名字是“盐水”，后来更改的希腊文意思是“恶臭”。

氟是在发现电解方法后才被发现的，这要归功于法国化学家莫瓦桑 (H. Moissan, 1852—1907) (图 1-2)。在 1886 年以前，人们早已和氢氟酸打过交道，但如何从氢氟酸制造氟，

曾难倒了许多化学家，同时在实验中也有一些人由于氢氟酸的毒害而遭到不幸。这种实验是很困难的：如果用惰性材料铂、石墨做成电解槽，它们本身都会与氟作用；如果是氢氟酸作为电解质，电解时阳极只能得到氧；如果用无水氟化氢液体又不导电。莫瓦桑所用的电解槽材

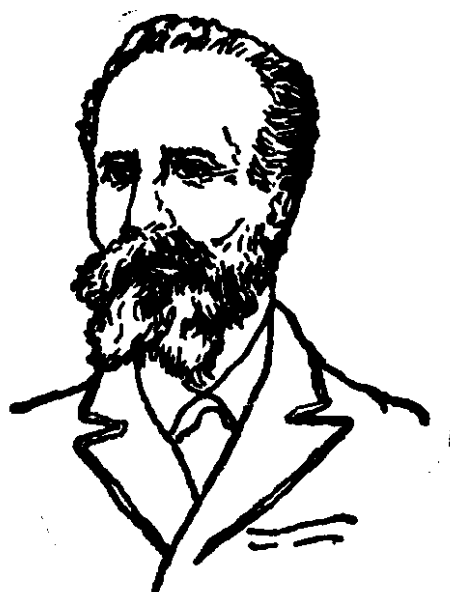


图 1-2 莫瓦桑(1852—1907)

料倒是较活泼的金属铜，它虽然能被氟腐蚀，但所生成的氟化铜却能保护里层的铜不再与氟继续作用。他所用的电极是铂铱合金做的。为了增加无水氟化氢液体的导电能力，在氟化氢中加入氟化钾而得的氟氢化钾 (KHF_2) 作为电解液进行低温电解，在阳极就能得到氟气。



现在，氟、氯、溴和碘基本上也是通过上面所说的这些方法制取的。工业上，用电解食盐水的方法制取氯气。

除氟以外，由于这些元素都是从海水或其它含盐的湖水中取得的，所以连同具有放射性的砷一起被叫做卤素，表示它们都是成盐的元素。

相貌各异

卤素的物理性质是各不相同的。在常温下，氟是淡黄绿

色的气体,氯是黄绿色的气体,溴是深棕红色的液体,而碘则是略带光泽的紫黑色固体。可以说,在常温下既有气体、又有液体和固体这样形式多样的元素族在周期表中只有卤素了。

尽管卤素单质的性质各异,但它们的性质随着原子序数的增加而呈现出有规则的变化。从表 1-1 中可以看出,它们的熔、沸点依次增加,颜色依次加深,密度也逐渐增大。

表 1-1 氟、氯、溴和碘的一些性质

元 素		氟	氯	溴	碘
原 子	原子最外电子层结构	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$
	原子半径(纳米)*	0.071	0.099	0.114	0.133
	相对电负性**	4.0	3.0	2.8	2.5
单 质	熔点(°C)	-219.62	-100.98	-7.2	113.5
	沸点(°C)	-188.14	-34.6	58.78	184.35
	密度(克/厘米 ³)	1.108	1.557	3.119	4.93
	(聚集状态)	(液体)	(液体)	(液体)	(固体)

* 1 纳米=1×10⁻⁹米。

** 元素的电负性表示原子在分子中吸引电子的能力。

卤素单质熔、沸点之所以出现这样有规则的变化,是由于它们单质的分子间存在的分子间力大小不同的缘故。从氟到碘,随着原子序数的增大,它们的分子量也逐渐增大,分子间力依次增强。分子间力越强,要克服这种作用力使物质由固体熔化为液体,或由液体蒸发为气体所需的能量也就越大,也就是说需要的温度越高,所以它们的熔点和沸点就依次升高。在靠分子间力结合的分子晶体中,物质的熔、沸点随它们的分子量增大而升高的规律,在其它同类卤素的化合物中也是普

遍存在的。

这里所说的氟、氯是气体，溴是液体，碘是固体，是指在常温、常压情况下存在的聚集状态。如果物质所处的条件改变了，聚集状态可以改变。例如温度越高，压力越小，微粒所具有的能量越大，越能克服分子间力，分子的运动就越自由，彼此间的距离就越大，物质就可由固体逐次转化为液体或气体。但是碘例外，固体碘在受热时，可以不经过液体而直接成为气体，这种现象叫升华。纯的碘蒸气是深蓝色的，混有空气时呈紫红色。要想得到碘液体，必须将碘放在加压的容器中加热。

卤素在水中的溶解度较小，在室温下 1 体积的水约能溶解 2.5 体积的氯，在 20°C 时溴的溶解度为 3.5 克左右，碘只有 0.02 克，氟不能溶解于水，因为它能跟水剧烈反应。在二硫化碳、四氯化碳、氯仿和苯等有机溶剂中，溴和碘的溶解度很大；氟和氯与许多有机溶剂能发生剧烈的反应。

卤素都有非常高的化学活性，它们是活泼的非金属元素。

卤素几乎能与所有的单质相互作用。卤素与金属化合的反应十分剧烈，生成盐并放出大量的热。大多数金属在氟中能猛烈地燃烧。金属与氯的作用常需要加热。如熔融的金属钠在氯气中燃烧，发出眩目的闪光：



卤素(特别是氟和氯)能从活泼金属原子中夺取电子形成离子键，如氯化钠就是一种由典型的离子键形成的离子型化合物。

卤素能与非金属作用生成共价型化合物。氟在常温下与许多非金属作用(氟与氧、氮和金刚石不能直接起反应)时发生爆炸或产生火焰。如氟与氢在暗处混和也能引起爆炸：



在室温下,没有光照时,氟实际上不与氢作用,但加热或光的照射能使反应加速进行,甚至发生猛烈的爆炸:



溴与氢的作用更难,它们只在加热下才能进行反应;碘与氢的反应则需强热或持续加热,而且反应不完全,因为产物碘化氢也能分解:



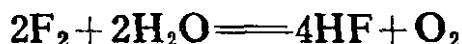
卤素的高度的化学活性也能在它们与化合物反应中表现出来。例如氟、溴和碘单质都能与水反应:



这里 X 表示卤素原子;反应的程度按氟—溴—碘的顺序逐渐减弱,碘与水的反应已变得很不明显。

在这个反应中,卤素由零价的单质,自身间进行电子的得失,使一部分卤素原子化合价降低而成为 HX,另一部分卤素原子化合价升高而成为 HXO。这类氧化和还原同时发生在同一物质中的反应,叫做自偶氧化-还原反应或歧化反应。

氟与水的反应则完全不同。氟气在水面上通过时,会使水燃烧起来:



由于氟不能有正化合价,所以氟在水中并不能发生歧化反应,而是水分子中的-2价氧被氟氧化,反应的产物之一是氧气。因此,可以这样说:水能在助燃剂氟气的作用下燃烧。

从上面的讨论我们可以看出,卤素单质在许多反应中总

是获得电子，它们是强的氧化剂。同时它们的氧化性强弱又有差别，与物理性质一样，它们也呈现出有规则的变化：从氟到碘氧化性逐渐减弱，氟是最强的氧化剂，碘的氧化性最弱。这可以从图 1-3 中所列的标准电极电位 E° ① 值大小得到说明。

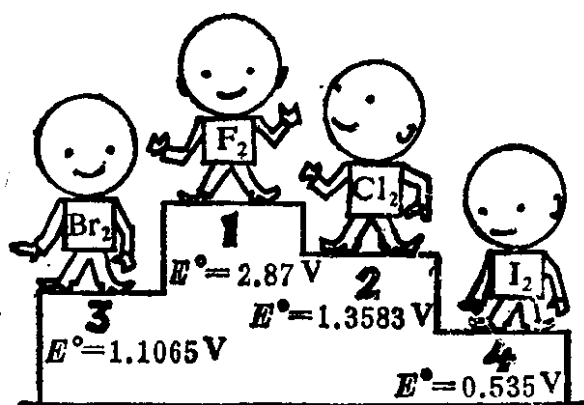
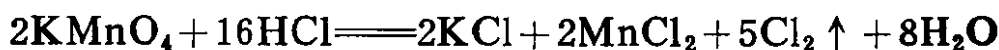


图 1-3 卤素单质的氧化性对比

由于氟离子氧化为氟单质时的标准电极电位代数值最大，没有任何氧化剂能从氟离子中夺取电子，也就是不能用任何化学方法从氟化物中制取单质氟，所以，氟只能靠电解这种强力的氧化方法从它的熔融盐(如萤石 CaF_2) 中制取。其它卤素的电极电位值随原子序数增大而作有规则的减小，氯除用电解方法从食盐溶液中制取外，还可以用强氧化剂如高锰酸钾使盐酸氧化而获得：

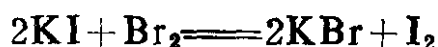
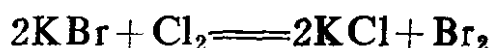


由于卤素单质的氧化性强弱不同，位于周期表上方的卤素单质可以取代位于下方的卤素化合物，利用这类反应可以制得卤素单质。如氯可以与溴或碘的盐类作用，分别制得溴和碘；

① 标准电极电位能大体上反映物质在溶液中得失电子的能力。卤素的标准电极电位代数值越大，表示卤素单质的氧化性越强。

溴可以与碘的盐类作用而制得碘。

你可以取两支试管,分别加入少量溴化钾和碘化钾溶液,然后加入几滴苯,当你在前一支试管中滴加过量的饱和氯水并振荡后,可看到苯层中有棕色的溴;当你在后一支试管中滴加过量饱和溴水振荡后,就会看到苯层中有紫红色的碘:



由于卤素在苯中的溶解度较大,实验中加苯的目的是使所生成的卤素单质在苯层中富集,从而使实验更为明显。

上面的反应同时说明卤素离子具有还原性,并且随着它们的原子序数增大而依次增强。

卤素的化学活泼性很大,在自然界中还没有发现游离状态的单质。这是由于它们原子的电子结构特征所决定的。氟、氯、溴和碘原子的最外电子层都含有七个电子,它们的最外层电子的排布可用 ns^2np^5 表示。只要取得一个电子就可以使最外电子层成为完全充满电子的稳定结构,这种相似的最外电子层结构决定了卤素彼此之间的化学性质十分相似:卤素有强烈地与电子结合的倾向,这表明了它们有典型的非金属性——具有强的氧化性。卤素的电负性是同周期元素中最大的。

卤素可以通过两种方式改变电子层结构而达到稳定状态:一是夺取活泼金属原子的电子而与之形成离子键;二是与电负性较小的原子共用电子对而形成共价键。在这两种类型的化合物中卤素都表现出一1价。

但是卤素的活泼性是各不相同的,随着原子序数的增大,

原子半径增大，电负性减小，元素的非金属性和氧化能力减弱。由于氟的原子半径最小，它的电负性最大，在氟与氧形成的化合物 OF_2 和 O_2F_2 中，电负性很大的氧在这里也比不上氟，所以分子中共用电子对偏向于氟，氟的化合价总是一1。在化合物 S_2Cl_2 和 PCl_5 中，氯也总是表现为负价；但在电负性比卤素更大的非金属与卤素形成的化合物中，卤素才表现出正化合价来，如在氧化二氯 Cl_2O 中，氯是+1价的。

在卤素的含氧酸及其盐中，由于卤素原子的七个价电子中有六个都已成对，已成对的电子也可以形成共价键。当卤素原子与电负性较大的原子(如氧)形成共价键时，它们可表现出正化合价，并且这些化合价之间彼此的差值总是2。如在氯的含氧酸 HClO 、 HClO_2 、 HClO_3 和 HClO_4 中，氯能分别表现出+1、+3、+5和+7价来。其中最高化合价+7价正好与它们的族数——VIIA族——相同。能生成含氧酸的卤素只有氯、溴和碘、还有砷。在这类含氧酸中，它们与氧形成共价键，氧的电负性都比它们大。到目前为止，还没有制得氟的含氧酸和含氧酸盐来，这可能与氟不存在有正化合价有关。

从卤素各元素的化学活性比较中可以看出，由于周期表的同一主族元素的最外电子层电子数相同，它们的性质有许多相似之处。但是，由于同一主族元素从上到下电子层增加，原子半径依次增大，核对外电子层电子的吸引力依次减小，元素的非金属性也依次减弱。