

高等学校试用教材

无机化学

下 册

《无机化学》编写组编

人民教育出版社

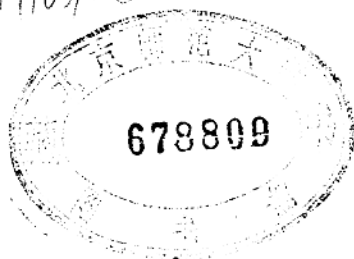
高等学校试用教材

无机化学

下册

《无机化学》编写组编

5411/65/08



人民教育出版社

无机化学

下 册

《无机化学》编写组编

*

人民教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

北京印刷三厂印刷

*

1978年3月第1版 1978年10月第2次印刷

书号 13012·0135 定价 0.96元

目 录

第八章 碱金属元素	1
§ 8-1 通性	1
§ 8-2 单质	3
2-1 物理性质	3
2-2 化学性质	4
2-3 制备	6
§ 8-3 化合物	7
3-1 氢化物	7
3-2 氧化物	8
3-3 氢氧化物	11
3-4 盐类	16
习题	19
第九章 碱土金属元素	20
§ 9-1 通性	20
§ 9-2 碱土金属单质的性质	22
2-1 物理性质	22
2-2 化学性质	22
2-3 焰色	24
§ 9-3 氢氧化物	24
3-1 溶解度的变化	24
3-2 碱性的变化	25
§ 9-4 盐类	27
4-1 一些可溶性盐和难溶盐	27
4-2 碳酸盐	29
4-3 氯化物	32

§ 9-5 锂和镁的相似性·····	35
习题·····	36
第十章 卤素·····	37
§ 10-1 通性·····	37
1-1 卤素原子的成键特征·····	37
1-2 卤素系统的标准电极电势图·····	38
§ 10-2 单质·····	40
2-1 单质的存在·····	40
2-2 单质的制备·····	40
2-3 单质的性质·····	44
2-4 卤素互化物·····	49
§ 10-3 卤化氢·····	50
3-1 卤化氢的制备·····	51
3-2 卤化氢的性质·····	52
§ 10-4 卤素的含氧化合物·····	56
4-1 卤素的氧化物·····	57
4-2 卤素的含氧酸和含氧酸盐·····	58
§ 10-5 类卤化物——氰和氰化物·····	66
5-1 氰和氰化物·····	67
习题·····	68
第十一章 氧族元素·····	70
§ 11-1 氧族元素的通性·····	70
§ 11-2 氧和氧化物·····	71
2-1 氧原子和单质分子的结构·····	71
2-2 氧在形成化合物时的价键特征·····	72
2-3 氧在自然界中的分布和单质的性质·····	76
2-4 氧化物·····	78
2-5 过氧化氢和过氧化物·····	81
2-6 氧系统的氧化还原电势图·····	86
§ 11-3 硫和它的化合物·····	87
3-1 单质硫的分子结构·····	87

8-2	硫在形成化合物时的价键特征	89
8-3	单质硫的制备、性质和用途	91
8-4	硫化氢和硫化物	91
8-5	硫的含氧化合物	97
8-6	硫的卤化物	112
§ 11-4	硒和碲	113
	习题	115
第十二章	氮族元素	117
§ 12-1	氮族元素的通性	117
§ 12-2	氮和它的化合物	118
2-1	氮的成键特征和价键结构	118
2-2	氮在自然界中的分布和单质氮	121
2-3	氨	123
2-4	氮的含氧化合物	133
2-5	氮在化合物系统中的氧化还原电势图	140
2-6	氮的卤化物	142
§ 12-3	磷和它的化合物	142
3-1	磷原子在形成化合物时的成键特征和价键结构	142
3-2	磷在自然界中的分布和单质磷	144
3-3	磷的含氧化合物	147
3-4	磷的含氧酸	148
3-5	磷的硫化物	156
3-6	磷化氢	157
3-7	磷的卤化物	159
3-8	磷的卤氧化物	161
3-9	磷系统的标准电势图	162
§ 12-4	砷、锑、铋	163
4-1	砷、锑、铋的存在和冶炼	163
4-2	砷、锑、铋的物理性质	163
4-3	砷、锑、铋的化学性质	164
4-4	砷、锑、铋的氢化物	165

4-5	砷、锑、铋的氧化物	166
4-6	砷、锑、铋的氧化物及其水合物	167
4-7	砷、锑、铋的三卤化物	170
4-8	砷、锑、铋的硫化物	171
	习题	173
第十三章 碳族元素		175
§ 13-1	碳	176
1-1	金刚石和石墨	176
1-2	活性炭—吸附作用	178
1-3	二氧化碳	179
1-4	碳酸和碳酸盐	181
1-5	一氧化碳	184
§ 13-2	硅	186
2-1	单质硅	187
2-2	硅烷	187
2-3	四氯化硅和氟硅酸	188
2-4	四氯化硅和三氟氢硅	188
2-5	二氧化硅	190
2-6	硅酸	191
2-7	硅酸盐	193
§ 13-3	锗、锡、铅	196
3-1	锡、铅的存在和冶炼	197
3-2	锡、铅的性质和用途	198
3-3	锡、铅的氧化物和氢氧化物	199
3-4	锡、铅的卤化物	201
3-5	锡、铅的硫化物及其他盐类	203
§ 13-4	铅蓄电池原理	204
	习题	206
第十四章 硼族元素		208
§ 14-1	通性	209
§ 14-2	硼	210

2-1	单质硼	210
2-2	氧化硼、硼酸和硼砂	211
2-3	硼的卤化物	214
2-4	硼氢化物	216
2-5	硼和硅的类似性	219
§ 14-3	铝	219
3-1	金属铝	220
3-2	氧化铝和氢氧化铝	220
3-3	铝盐	221
3-4	铝的卤化物	222
3-5	金属铝的冶炼原理	222
3-6	铍和铝的类似性	223
§ 14-4	镓、铟、铊及其化合物	224
	习题	225
第十五章	铜族和锌族元素	227
§ 15-1	铜族元素	227
1-1	通性	227
1-2	单质的物理和化学性质	230
1-3	重要化合物	231
1-4	IB族元素和IA族元素性质的对比	243
§ 15-2	锌族元素	249
2-1	通性	249
2-2	单质金属的性质	251
2-3	重要化合物	253
2-4	II B族元素和II A族元素性质的对比	259
	习题	260
第十六章	过渡元素(I)	262
§ 16-1	过渡元素引论	262
1-1	氧化态	263
1-2	原子半径	265
1-3	离子半径	266

1-4	单质的物理性质	267
1-5	过渡金属的化学性质	267
1-6	氧化物水合物的酸碱性	269
1-7	离子的颜色	269
1-8	过渡元素形成络合物的倾向	270
§ 16-2	钛族通性	271
2-1	氧化态	271
2-2	单质的物理和化学性质	272
§ 16-3	钛的化合物	273
3-1	氧化数为+4的化合物	273
3-2	氧化数为+3的化合物	276
§ 16-4	锆和铪	277
4-1	锆的氧化物	278
4-2	锆的卤化物	278
§ 16-5	钪族通性	280
5-1	氧化态	281
5-2	单质的物理性质和化学性质	281
§ 16-6	钒的化合物	282
6-1	氧化数为+5的化合物	282
6-2	低氧化数的化合物	284
§ 16-7	铌和钽的化合物	285
7-1	铌和钽的氧化物和含氧酸盐	285
7-2	铌(V)和钽(V)的卤化物	286
§ 16-8	铬族通性	287
8-1	氧化态	289
8-2	单质的物理性质和化学性质	289
§ 16-9	铬的化合物	291
9-1	氧化数为+3的化合物	291
9-2	氧化数为+6的化合物	296
§ 16-10	钼和钨的化合物	300
10-1	钼和钨的氧化态	300

10-2	钼(VI)和钨(VI)的化合物	300
§ 16-11	同多酸盐和杂多酸盐简介	303
11-1	多酸的分类和聚合	303
11-2	同多酸和杂多酸的结构	304
11-3	杂多酸盐的制备	304
§ 16-12	铬族元素性质对比	305
§ 16-13	锰族通性	305
13-1	单质的物理性质和化学性质	308
§ 16-14	锰的化合物	309
14-1	锰(II)盐	309
14-2	锰(IV)化合物——二氧化锰	311
14-3	锰(VI)化合物——锰酸盐	312
14-4	锰(VII)化合物——高锰酸盐	313
14-5	各种氧化态锰的酸碱性	314
§ 16-15	生产实例分析——重铬酸钠的生产	315
	习题	320

第十七章 过渡元素(II) 322

§ 17-1	铁系元素通性	322
§ 17-2	单质的物理和化学性质	323
§ 17-3	氧化物和氢氧化物	324
3-1	氧化物	324
3-2	氢氧化物	325
§ 17-4	氧化数为+2的简单盐	326
4-1	M^{2+} 离子的一般特性	326
4-2	常见盐类	327
§ 17-5	氧化数为+3的简单盐	329
5-1	Fe^{3+} 离子的特性	329
5-2	铁(III)盐	331
§ 17-6	重要络合物	332
6-1	氨络合物	332

6-2	羧络合物	333
6-3	硫氰络合物	334
6-4	羰基络合物	335
§ 17-7	铂系元素通性	336
7-1	氧化态	337
7-2	单质的物理和化学性质	337
§ 17-8	铂	339
8-1	铂的物理和化学性质	339
8-2	铂的重要络合物——氯铂酸盐 $M_2[PtCl_6]$	340
	习题	341

第十八章 镧系元素和锕系元素 344

§ 18-1	镧系元素通性	344
1-1	价电子层结构	344
1-2	氧化态的变化	345
1-3	原子半径和离子半径	347
1-4	离子的颜色	351
1-5	标准电极电势	354
§ 18-2	镧系元素的重要化合物	356
2-1	三价化合物	356
2-2	四价化合物	365
2-3	络合物	366
§ 18-3	镧系金属的性质和用途	367
§ 18-4	从独居石制取混合稀土元素氯化物	370
§ 18-5	锕系元素通性	373
§ 18-6	钍和铀的化合物	378
6-1	钍的重要化合物	378
6-2	铀的重要化合物	379
	习题	380

第十九章 稀有气体 382

§ 19-1	稀有气体的发现史	382
--------	----------	-----

§ 19-2	稀有气体在自然界中的分布	383
§ 19-3	从空气中分离稀有气体的方法	383
§ 19-4	稀有气体的原子结构和性质	384
§ 19-5	稀有气体的用途	385
§ 19-6	稀有气体的化合物	386
§ 19-7	稀有气体化合物的价键结构	390
第二十章	元素周期系的概观	393
§ 20-1	单质	393
1-1	周期中元素的单质的存在状态	393
1-2	单质的物理性质的周期性	395
§ 20-2	元素和化合物性质的周期性	398
2-1	元素的金属性	398
2-2	元素氧化物水合物的酸碱性	400
2-3	含氧酸盐	403
2-4	卤化物	406
§ 20-3	化学元素周期系理论的重要意义	409

第八章 碱金属元素

包括锂、钠、钾、铷、铯、钫六个元素在内的碱金属元素,构成了周期系的 I A 族。它们之所以有碱金属元素之称,是由于它们的氢氧化物都是易溶于水的强碱。

本章将重点讨论钠和钾,而对稀有金属锂、铷、铯,只作简要介绍,至于放射性元素钫,就不在此讨论了。

§ 8-1 通 性

表 8-1 汇列了碱金属元素的某些特性常数。

碱金属原子的最外层电子构型为 ns^1 。据此推知,碱金属元素的氧化数为 +1。从碱金属元素具有很大的第二电离势来看,它们不会有其他的氧化态。

碱金属元素在化合时,虽然多以离子键结合为特征,但在某些情况下仍显一定程度的共价性。气态的双原子分子,如 Na_2 、 Cs_2 等,是以共价键相结合的;碱金属元素同氧、氮、碳的结合,以及某些碱金属元素的有机化合物,也有微弱的共价特性。在碱金属元素中,锂的共价倾向最大,铯的最小,这是由于从锂到铯的电荷半径比逐渐减小的缘故。

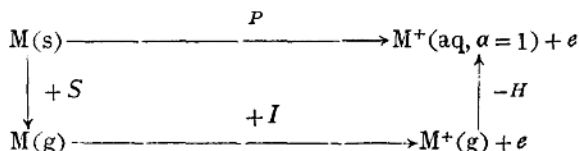
鉴于碱金属原子最外层只有一个价电子,而次外层是 8 电子壳(Li 的次外层是 2 电子壳),对核电荷的屏蔽效应又较高,所以这一个价电子特别容易失去,从而使碱金属元素的第一电离势在所有元素中为最低。

表 8-1 碱金属元素的某些特性常数

性 质	锂	钠	钾	铷	铯
符 号	Li	Na	K	Rb	Cs
原 子 序	3	11	19	37	55
原 子 量	6.941	22.99	39.10	85.47	132.9
价电子层构型	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹
氧 化 数	+1	+1	+1	+1	+1
固体原子体积(厘米 ³ /摩尔)	12.97	23.68	45.36	55.80	69.95
原子半径(Å)	1.23	1.54	2.03	2.16	2.35
离子半径 M ⁺ (Å)	0.60	0.95	1.33	1.48	1.69
电离势(千卡/摩尔)					
第一电离势	126	120	102	98	91
第二电离势	1739	1088	732	630	539
M ⁺ (g)水合热(千卡/摩尔)	123	97	77	70	63
电 负 性	0.97	1.01	0.91	0.89	0.86
气体分子离解能*(千卡/摩尔)	23.4	17.5	11.8	10.8	10.4
标准电极电势(伏)					
M ⁺ (aq) + e = M(s)	-3.02	-2.71	-2.92	-2.99	-3.02

* 系双原子分子 M₂ 的离解能。

碱金属元素性质的变化，一般说来很有规律。它们的原子体积、原子半径、离子半径等皆随原子量的增加而增大，而电离势、电负性、气体分子离解能等则随原子量的增加而减小。碱金属的标准电极电势，从钠到铯是随着原子量的增加而升高的，但原子量最小的锂，其标准电极电势却同原子量最大的铯一样大。这是因为金属的电极过程是一种复杂的过程，它不仅决定于金属升华、电离等过程所需能量(即升华热 + S 、电离势 + I)的多少，而且决定于气体离子水合过程所放出能量(即水合热 - H)的大小。这样，对于体系 $M(s) \rightleftharpoons M^+(aq, \alpha=1) + e$ 来说，利用玻恩-哈伯循环：



可以计算上述过程所需的能量:

$$P = S + I - H$$

在碱金属元素中,虽然锂的升华热和电离势较高,但其离子的水合热特别大,使得整个过程所需能量变小,再加上溶液中其他因素的影响,因而锂有最高的标准电极电势。

§ 8-2 单 质

2-1 物理性质

同其他金属一样,单质碱金属具有金属光泽、良好的导电性和延展性。由于金属铯内自由电子的活动性特别高,当其表面受到光线照射时,电子便能获得能量而从表面逸出,这种现象叫做光电效应。利用这种性质,铯被用来制造光电管中的阴极。

从表 8-2 可见,碱金属在密度、熔点、沸点、硬度等同其他金属相比有很大差异。碱金属的密度很小,属于轻金属(密度小于 5

表 8-2 碱金属的物理性质

物 理 性 质	Li	Na	K	Rb	Cs
固体密度(克/厘米 ³ , 20°C)	0.535	0.971	0.862	1.532	1.90
熔点(°C)	185.0	97.8	63.7	38.98	28.59
沸点(°C)	1336	883	758	700	670
硬度(金钢石=10)	0.6	0.4	0.5	0.3	0.2

的金属称为轻金属),其中锂、钠、钾最轻,能浮于水面而不下沉。碱金属的硬度也很小,容易被刀切开。碱金属的熔点、沸点也较低,以致于它能形成在常温下为液态的合金,最重要的有钠钾合金(77.2%K和22.8%Na,熔点-12.3°C)和钠汞齐(熔点-36.8°C),前者由于具有高的比热和宽的液化范围而被用作核反应堆的冷却

剂, 后者由于具有缓慢的还原性而常在有机合成上用作还原剂。应当指出: 每个碱金属原子只有一个价电子, 而且固体 1 摩尔的原子体积较大, 因而碱金属的金属键是较弱的。这就是碱金属具有很低的密度、硬度、熔点、沸点的根本原因。

2.2 化学性质

碱金属元素具有非常强的化学活性, 其某些化学反应如图 8-1 所示。

电负性很低的碱金属元素, 能与电负性较高的非金属元素, 如卤素、硫、氧、磷、氮以及氢等直接作用。所形成的化合物一般是离子型的, 且比任何其他金属的相应化合物要稳定得多。在高温下,

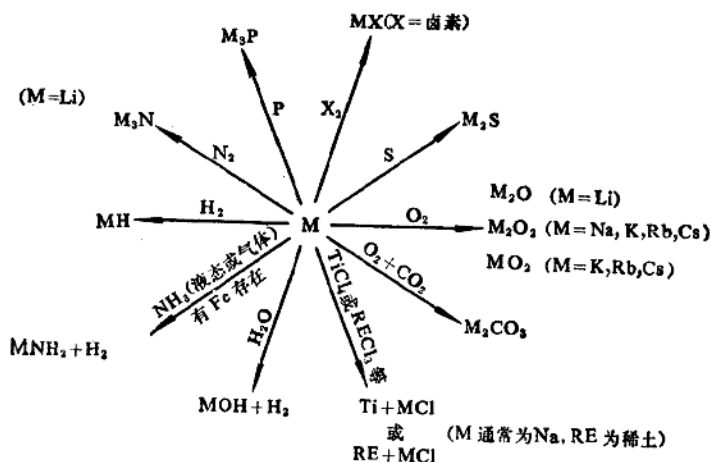
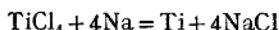


图 8-1 碱金属的一些化学反应

碱金属还能夺取氧化物中的氧或氯化物中的氯。例如:



目前就利用这个反应制取金属钛。尽管钠价格较贵, 但它作为强还原剂, 仍然被用于稀有金属的生产上。

从标准电极电势来看, 碱金属在水溶液中也表现出极高的化学活性。它不仅易从非氧化性酸中置换出氢气, 并生成相应的盐; 而且还能同水剧烈作用, 生成氢氧化物并放出氢气。碱金属同水作用的程度, 可由表 8-3 看出。根据标准电极电势, 锂的活泼性应

表 8-3 碱金属同水作用情况

碱 金 属	Li	Na	K	Rb	Cs
同水作用情况	剧 烈	剧 烈	很剧烈	爆 炸	爆 炸

同铯一样, 但实际上同水的反应尚不如钠剧烈。这是因为: (1) 锂的熔点较高, 反应所产生的热量不足以使它熔化, 而钠与水反应时放出的热则可使钠熔化, 因而固体锂与水接触的机会不如液态钠; (2) 反应产物 LiOH 的溶解度较小, 它覆盖在锂的表面, 阻碍反应的进行。

由上讨论可见, 无论从元素的电负性, 还是从标准电极电势, 以及化学反应的实际情况来看, 不管是干态反应, 或者是湿态反应, 碱金属都具有极大的化学活性。此外, 在干态其金属性还表现出明显的变化规律: 同族金属相比, 其活泼性随着原子序数的增加而增大; 碱金属与同周期的其他金属相比, 前者的活泼性又大于后者。这是因为从锂到铯, 虽然核电荷依次增多使得原子核对外层电子的引力依次增大, 但原子半径依次增大却使得原子核对外层电子的引力依次减小, 由于这两种相反的影响因素中后者的影响大于前者, 因此, 随着原子序数的增加, 原子失电子的倾向依次增大, 亦即同族金属的活泼性随着原子序数的增加而增大。由于碱金属的原子半径比同周期其他金属的原子半径要大, 而其核电荷又比后者少, 所以碱金属失去外层电子的倾向亦即其活泼性, 就要大于同周期的其他金属元素。