

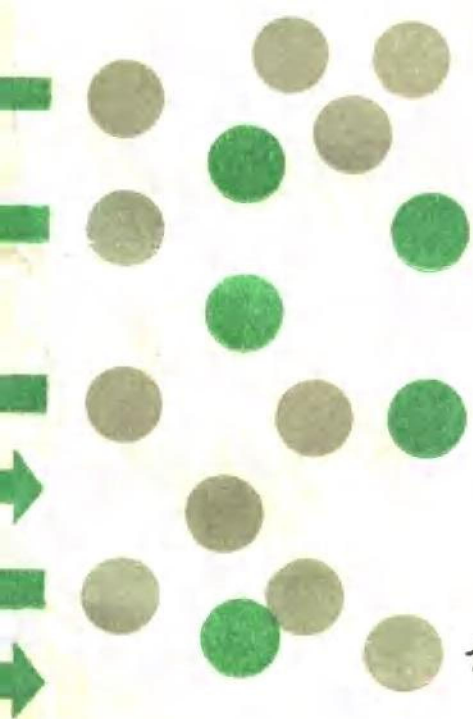
高等学校教材

# 无机化学

下 册

(第三版)

北京师范大学  
华中师范大学 无机化学教研室 编  
南京师范大学



高等教育出版社

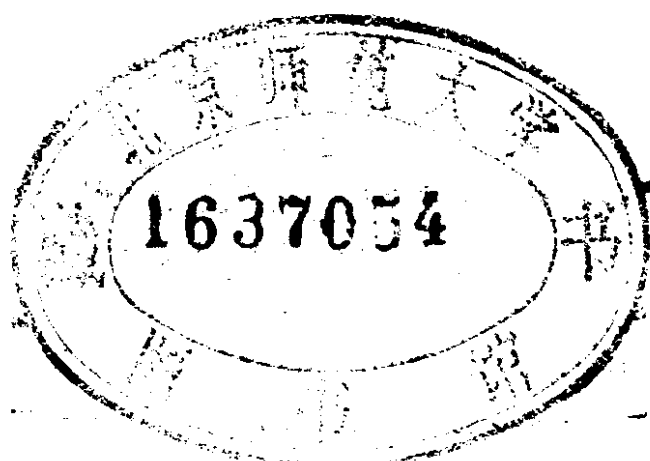
高等学校教学

# 无机化学

下册  
(第三版)

北京师范大学  
华中师范大学 无机化学教研室 编  
南京师范大学

11/234/27



高等教育出版社

(京) 112 号

高等学校教材  
**无机化学**  
下册  
(第三版)

北京师范大学  
华中师范大学 无机化学教研室 编  
北京师范大学

\*

高等教育出版社出版  
新华书店总店北京科技发行所发行  
河北省香河县印刷厂印装

\*

开本 880×1230 1/32 印张 14.375 字数 380 000  
1981年12月第1版 1992年9月第3版 1992年9月第1次印刷  
印数 0001- 2 625

ISBN 7-04-004022-0/O·1169

定价 5.05 元

# 目 录

<b>第十三章 氮族元素</b> .....	515
<b>第一节 通性</b> .....	515
<b>第二节 氮和氮的化合物</b> .....	517
2-1 氮.....	517
2-2 氮的氢化物.....	518
2-3 氮的含氧化合物.....	525
<b>第三节 磷及其化合物</b> .....	534
3-1 单质磷.....	534
3-2 磷的氢化物、卤化物和硫化磷.....	536
3-3 磷的含氧化合物.....	540
<b>第四节 砷、锑、铋</b> .....	549
4-1 单质.....	549
4-2 砷、锑、铋的氢化物和卤化物.....	551
4-3 砷、锑、铋的氧化物及其水合物.....	552
4-4 砷、锑、铋的硫化物和硫代酸盐.....	556
<b>第五节 惰性电子对效应</b> .....	557
(附)氮族元素的电势图.....	560
<b>习题</b> .....	561
<b>第十四章 碳硅硼</b> .....	564
<b>第一节 引言</b> .....	564
1-1 自然存在和丰度.....	564
1-2 元素的基本性质.....	565
1-3 电子构型和成键特征.....	565
<b>第二节 碳</b> .....	567
2-1 金刚石和石墨.....	567
*2-2 无定形炭和碳的化学性质.....	570

带\*号的系小字教材,供阅读。

2-3 碳的化合物·····	571
<b>第三节 硅</b> ·····	<b>579</b>
3-1 单质硅的性质、用途和制备·····	580
3-2 硅烷·····	583
3-3 硅的卤化物和氟硅酸盐·····	584
3-4 硅的含氧化合物·····	586
<b>第四节 硼</b> ·····	<b>592</b>
4-1 概述·····	592
4-2 单质硼的结构和性质·····	594
4-3 硼烷、乙硼烷的分子结构·····	596
4-4 硼氢配合物·····	600
4-5 卤化物和氟硼酸·····	600
4-6 硼酸和硼酸盐·····	601
<b>第五节 碳化物 硅化物 硼化物</b> ·····	<b>606</b>
5-1 离子型化合物·····	606
5-2 金属型化合物·····	607
5-3 共价型化合物·····	608
习题·····	609
<b>第十五章 非金属元素小结</b> ·····	<b>612</b>
*第一节 非金属单质的结构和性质·····	613
第二节 分子型氢化物·····	616
2-1 热稳定性·····	617
2-2 还原性·····	619
2-3 水溶液的酸碱性和无氧酸的强度·····	621
第三节 含氧酸·····	623
3-1 各族元素最高氧化态的氢氧化物的酸碱性·····	623
3-2 含氧酸及其酸根——含氧阴离子的结构·····	625
3-3 含氧酸的强度·····	627
第四节 非金属含氧酸盐的某些性质·····	630
4-1 溶解性·····	630
4-2 水解性·····	634
4-3 热稳定性·····	635

4-4 含氧酸及其盐的氧化还原性.....	638
第五节 $p$ 区元素在周期性变化上的某些特殊性.....	641
5-1 第 2 周期非金属元素的特殊性.....	641
*5-2 第 4 周期元素的不规则性.....	644
习题.....	644
<b>第十六章 金属通论</b> .....	647
第一节 概述.....	647
第二节 金属的物理性质.....	650
第三节 金属的化学性质.....	655
第四节 金属的提炼.....	659
4-1 金属的提炼.....	659
4-2 金属还原过程的热力学.....	663
4-3 金属的精炼.....	665
*第五节 合金.....	667
*5-1 低共熔混合物.....	667
*5-2 金属固溶体.....	667
*5-3 金属化合物.....	668
习题.....	670
<b>第十七章 碱金属 碱土金属</b> .....	672
第一节 碱金属和碱土金属的通性.....	672
第二节 碱金属和碱土金属的单质.....	675
2-1 存在和制备.....	675
2-2 单质的物理性质.....	678
2-3 单质的化学性质.....	680
*2-4 碱金属负离子.....	682
第三节 碱金属和碱土金属的化合物.....	683
3-1 氧化物.....	683
3-2 氢氧化物.....	687
3-3 氢化物.....	690
3-4 盐类.....	691
3-5 配位化合物.....	698
第四节 对角线规则.....	699

习题	700
<b>第十八章 铝族 锗分族</b>	<b>703</b>
第一节 元素的自然存在和基本性质	703
第二节 铝族元素	705
2-1 概述	705
2-2 氧化铝和氢氧化铝	709
2-3 铝盐和铝酸盐	711
*2-4 金属铝的冶炼	712
2-5 铝的卤化物和硫酸盐	713
2-6 铝和铍的相似性	716
第三节 锗分族	717
3-1 锗、锡、铅的冶炼、性质和用途	717
3-2 氧化物和氢氧化物	721
3-3 卤化物	725
*3-4 硫化物	727
*3-5 铅的一些含氧酸盐	728
习题	729
<b>第十九章 配位化合物</b>	<b>733</b>
第一节 配合物的基本概念	734
1-1 配合物的定义	734
1-2 复盐	735
1-3 配合物的组成	736
*1-4 配合物的命名	742
第二节 配合物中的化学键理论	744
2-1 价键理论	746
*2-2 电中性原理	752
2-3 价键理论的应用和局限性	753
第三节 螯合物	754
第四节 配合物稳定性	757
4-1 配离子的稳定常数	757
4-2 稳定常数的应用	761
4-3 使用稳定常数时应注意的几点	765

第五节	配合物形成时的性质变化	766
第六节	配合物的重要性	768
*第七节	生命元素	771
	习题	772
<b>第二十章</b>	<b>铜族和锌族元素</b>	<b>778</b>
第一节	铜族元素	778
1-1	铜族元素的通性	778
1-2	金属单质	781
1-3	铜族元素的主要化合物	786
1-4	铜族元素与碱金属元素的对比	799
第二节	锌族元素	800
2-1	锌族元素的通性	800
2-2	金属单质	803
2-3	锌族元素的主要化合物	806
*2-4	含镉、汞废水的处理	814
2-5	锌族元素与碱土金属的对比	815
	习题	816
<b>第二十一章</b>	<b>过渡元素(一)</b>	<b>819</b>
第一节	过渡元素通性	819
1-1	过渡元素的电子构型	821
1-2	过渡元素的氧化态	822
1-3	过渡元素的原子和离子半径	823
1-4	单质的物理性质和化学性质	825
1-5	过渡元素氧化物的酸碱性	826
1-6	过渡元素水合离子的颜色	827
1-7	过渡元素的配位性质	828
*第二节	晶体场理论	828
2-1	晶体场理论的基本要点	828
2-2	晶体场理论的应用	832
第三节	钛分族	836
3-1	概述	836
3-2	钛的化合物	839



第四节  钒分族	842
4-1  概述	842
4-2  钒的化合物	845
第五节  铬分族	848
5-1  概述	848
5-2  铬的化合物	851
5-3  钼和钨的化合物	855
5-4  同多酸和杂多酸及其盐	857
5-5  钼和钨的原子簇化合物	858
第六节  锰分族	860
6-1  概述	860
6-2  锰的化合物	864
习题	868
<b>第二十二章  过渡元素(二)</b>	<b>871</b>
第一节  铁系元素通性	871
1-1  铁系元素的基本性质	871
1-2  Fe-H <sub>2</sub> O体系的电势-pH图	874
第二节  铁系元素的重要化合物	876
2-1  铁、钴、镍的氧化物和氢氧化物	876
2-2  铁、钴、镍的盐	879
2-3  铁、钴、镍的配合物	885
第三节  铂系元素简介	891
3-1  铂系元素通性	891
3-2  铂系金属的化合物	893
习题	895
<b>第二十三章  镧系元素和锕系元素</b>	<b>898</b>
第一节  镧系元素	898
1-1  镧系元素的通性	898
1-2  镧系元素的存在	907
1-3  镧系金属	908
1-4  镧系元素的重要化合物	911
第二节  锕系元素	916

2-1 铜系元素的通性.....	916
*2-2 钍和铀及其化合物.....	919
习题.....	922
<b>第二十四章 核化学.....</b>	<b>923</b>
第一节 核反应.....	923
第二节 天然放射性.....	925
2-1 核稳定性.....	925
2-2 衰变的类型.....	927
2-3 半衰期.....	928
*2-4 放射系.....	931
第三节 人工核反应.....	933
3-1 人工核反应.....	933
3-2 原子核的结合能.....	935
3-3 核裂变.....	939
3-4 核聚变.....	940
第四节 同位素的应用.....	941
第五节 新化学元素的发现.....	943
习题.....	947
<b>常用的无机化学参考资料.....</b>	<b>951</b>
<b>习题答案.....</b>	<b>952</b>
<b>索引.....</b>	<b>955</b>

# 第十三章 氮族元素

## 内 容 提 要

本章主要介绍氮、磷及其重要化合物的基本性质和结构,对砷分族着重介绍它们的通性和性质递变的规律。

本章要熟悉下列内容:

1. 氮在本族元素中的特殊性;
2. 氮、磷以及它们的氢化物、氧化物、含氧酸和含氧酸盐的结构、性质、制备和用途;
3. 本族各元素及其化合物的主要氧化态间的转化关系,从磷到铋(+III)氧化态的化合物渐趋稳定的规律性;
4. 砷、锑、铋单质及其化合物的性质递变规律。

## 第一节 通 性

周期系VA族包括氮、磷、砷、锑、铋五种元素,通称为氮族元素。其中半径较小的N和P是非金属元素,随着原子半径的增大,Sb和Bi过渡为金属元素,处于中间的As为准金属元素。因此,本族元素在性质上表现出从典型的非金属逐渐递变过渡到金属。

本族元素原子的价电子构型为 $ns^2np^3$ ,主要氧化态有-III、+III和+V。由于氮族元素的电负性均小于同周期相应的VIIA、VIA族元素,它与卤素或氧、硫反应主要形成氧化态为+III、+V的共价化合物;与氢反应形成氧化态从-III到+III的共价型氢化物。因此形成共价化合物是本族元素的特征。

本族中仅电负性较大的N和P能形成极少数氧化态为-III的

离子型固体化合物如  $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Mg}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{P}$ 、 $\text{Ca}_3\text{P}_2$  等。不过由于  $\text{N}^{3-}$ 、 $\text{P}^{3-}$  离子有较大的半径, 容易变形, 遇水强烈水解生成  $\text{NH}_3$  和  $\text{PN}_3$ , 因此, 这种离子型化合物只能以固态存在, 溶液中不存在  $\text{N}^{3-}$  和  $\text{P}^{3-}$  的简单离子。此外, 电负性较小的锑和铋能形成氧化态为 +III 的离子化合物如  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 但它们的金属性很弱, 在溶液中强烈水解, 这时阳离子是以  $\text{SbO}^+$  和  $\text{BiO}^+$  形式存在而不是  $\text{Sb}^{3+}$  和  $\text{Bi}^{3+}$  离子。

本族元素从上到下 +V 氧化态的稳定性递减, 而 +III 氧化态的稳定性递增。+V 氧化态的氮是较强的氧化剂。除氮外本族元素从磷到铋 +V 氧化态的氧化性(从 +V 还原到 +III)依次增强(见图 13-15)。+V 氧化态的磷几乎不具有氧化性并且最稳定, 而 +V 氧化态的铋是最强的氧化剂, 它的 +III 氧化态最稳定, 几乎不显还原性。

表 13-1 氮族元素的基本性质

性 质	氮	磷	砷	锑	铋
原子序数	7	15	33	51	83
原子量	14.01	30.97	74.92	121.75	208.98
价电子构型	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
主要氧化态	-III, -II, -I, +I → +V	-III, +III, +V	-III, +III, +V	(-III), +III, +V	(-III), +III, +V
共价半径/pm	55	110	121	141	154.7
离子半径/pm					
$\text{M}^{3-}$	171	212	222	245	213
$\text{M}^{3+}$	16	44	58	76	96
$\text{M}^{5+}$	13	35	46	62	74
第一电离势 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	1402	1011.8	859.7	833.7	703.3
第一电子亲和势 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-7	71.7	77	101	100
电 负 性	3.04	2.19	2.18	2.05	2.02



把空气中的  $N_2$  转化为可利用的含氮化合物的过程叫做固氮。如合成氨、氰氨法都是常用的人工固氮方法。雷雨闪电时生成 NO 以及某些细菌特别是根瘤菌把游离态氮转变为化合态的氮都是自然界中的固氮。人工固氮既消耗能量,产量也很有限。有人估算过,全世界靠化学工业每年的固氮量,只能达到生物固氮的 2.5% 左右。

固氮的原理就是使  $N_2$  活化,削弱  $N\equiv N$  原子间的牢固三重键,使它容易发生化学反应。削弱的办法有两种:一是把  $N_2$  成键轨道中的电子取走,即减少两个 N 原子间的电子密度,使它们的结合减弱;另一办法是向  $N_2$  的反键轨道中充填电子,抵销成键效应以削弱 N 原子间的结合。由于  $N_2$  的最高被占轨道 ( $\sigma_{2p}$  和  $\pi_{2p}$ ) 的能量分别为  $-1504 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $-1614 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 电子不易被激发,即  $N_2$  难被氧化;同时  $N_2$  的最低空轨道 ( $\pi_{2p}^*$ ) 能量 ( $788 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 较高,所以不容易接受电子而被还原。这样给人工固氮带来很大的困难,对比起来生物的固氮却容易得多。因此,人们长期以来一直盼望能用化学方法模拟固氮菌实现在常温常压下进行固氮。这方面的研究工作,主要有过渡金属配合物催化固氮体系的研究,分子氮配合物的研究,以及固氮酶活性中心模型化合物的研究。从 60 年代开展这方面的研究以来,已经取得一定的成绩,但仍然是一个重要的科学研究课题。

氮主要用于合成氨,由此制造化肥、硝酸和炸药等。由于氮的化学惰性,常用作保护气体<sup>①</sup>,以防止某些物体暴露于空气时被氧所氧化。此外,用  $N_2$  充填粮仓可达到安全地长期保管粮食的目的。液态氮可作深度冷冻剂。

## 2-2 氮的氢化物

### 一、氨

氨是氮的最重要化合物之一。在工业上氨的制备是用氮气和氢气在高温高压和催化剂存在下合成的。在实验室中通常用铵盐和碱的反应来制备少量氨气。

---

① 在高纯氮中通常还含有极少量的氧和水。对于需要在无氧无水条件下进行的某些有机合成反应不适用,要进一步提纯。提纯的方法是将高纯氮在一定温度下通过除氧剂和除水剂。常用的除氧剂是金属铜(使用前将氧化铜在 473K 下以氢气流还原之)或 Na-K 合金。常用的除水剂是 5 A 分子筛。

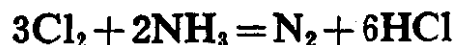
氨是一种有刺激臭味的无色气体。它在常温下很容易被加压液化。氨有较大的蒸发热(在沸点时为  $23.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 因此, 常用它来作冷冻机的循环致冷剂。氨极易溶于水, 在常压下  $293 \text{ K}$  时水可溶解氨的体积比为  $1:700$ 。氨水的密度小于  $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (纯液氨在  $243 \text{ K}$  时的密度为  $0.6777 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )。氨含量越多, 密度越小。一般市售浓氨水的密度为  $0.88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 含氨质量百分比约  $28\%$ 。氨分子具有极性, 液氨的分子间存在着强的氢键, 故在液氨中存在缔合分子。液氨的介电常数(在  $239 \text{ K}$  时约为  $22 \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ ) 比水(在  $298 \text{ K}$  时为  $81 \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ ) 低得多, 是有机化合物的较好溶剂, 溶解离子型的无机物则不如水。液氨的自电离为:



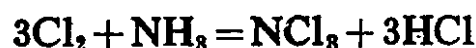
金属在液氨中的活性比在水中低, 很浓的碱金属液氨溶液是强还原剂, 可与溶于液氨的物质发生均相的氧化还原反应。

氨的主要化学性质有以下几方面:

(1) 还原性: 氨能还原多种氧化剂。常温下, 氨在水溶液中能被许多强氧化剂( $\text{Cl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$  等)所氧化, 例如:



若  $\text{Cl}_2$  过量则得  $\text{NCl}_3$ 。



(2) 取代反应: 取代反应的一种形式是氨分子中的氢被其它原子或基团所取代, 生成一系列氨的衍生物。如氨基  $-\text{NH}_2$  的衍生物, 亚氨基  $>\text{NH}$  的衍生物或氮化物  $\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ 。取代反应的另一种形式是氨以它的氨基或亚氨基取代其它化合物中的原子或基团, 例如:



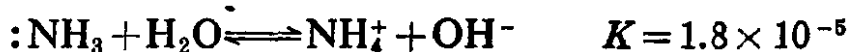
(光气)

(尿素)

这种反应与水解反应相类似, 实际上是氨参与的复分解反应, 称为氨解反应。

(3) 易形成配合物: 氨中氮原子上的孤电子对能与其它离子或分子形成共价配键。如  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  和  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$  都是以  $\text{NH}_3$  为配体的配合物。

(4) 弱碱性: 氨与水反应实质上就是氨作为路易斯碱和水所提供的质子以配位键相结合。



不过氨溶解于水主要形成水合分子  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 只有一小部分 ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨分子中只有  $0.004 \text{ mol}$ ) 发生如上式的电离作用, 所以氨的水溶液显弱碱性。

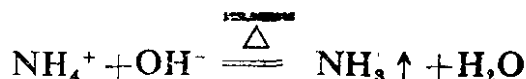
### \*二、铵盐

氨与酸反应可得相应的铵盐。铵盐一般是无色的晶体, 易溶于水。铵离子半径为  $143 \text{ pm}$ , 近似于钾离子 ( $133 \text{ pm}$ ) 和铷离子 ( $147 \text{ pm}$ ) 的半径。事实上铵盐的性质也类似于碱金属的盐类, 而且往往与钾盐、铷盐同晶, 并有相似的溶解度, 因此, 在化合物的分类中, 常把铵盐和碱金属盐列在一起。

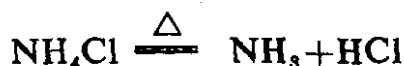
由于氨的弱碱性, 铵盐都有一定程度的水解, 由强酸组成的铵盐其水溶液显酸性。



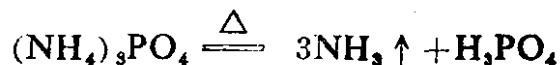
因此, 在任何铵盐溶液中, 加入强碱并加热, 就会释放出氨 (检验铵盐的反应)。



固态铵盐加热时极易分解, 一般分解为氨和相应的酸。



如果酸是不挥发性的, 则只有氨挥发逸出, 而酸或酸式盐则残留在容器中。



如果相应的酸有氧化性, 则分解出来的  $\text{NH}_3$  会立即被氧化。例如  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 由于硝酸有氧化性, 因此受热分解时, 氨被氧化为一氧化二氮。





如果加热温度高于 573 K, 则一氧化二氮又分解为  $N_2$  和  $O_2$ 。



由于这个反应生成大量的气体并放出大量的热, 气体受热体积迅速膨胀, 所以如果反应是在密闭容器中进行, 就会发生爆炸。基于这种性质,  $NH_4NO_3$  可用于制造炸药。

总之, 铵盐的热分解就是  $NH_4^+$  离子把质子转移给酸根的反应。构型相同的铵盐, 若生成它们的酸愈弱(这些酸无氧化性)则铵盐的热稳定性愈差。例如, 卤化铵的热稳定性是按  $HI-HBr-HCl-HF$  的顺序而递减。

铵盐中的碳酸氢铵, 硫酸铵, 氯化铵和硝酸铵都是优良的肥料。氯化铵还用于染料工业、制做干电池以及焊接时用来除去待焊金属物体表面的氧化物。

### 三、氨的衍生物

当氨分子中的三个氢原子依次被其它原子或基团取代时, 所形成的化合物叫做氨的衍生物。以下将分别介绍一些主要的氨的衍生物。

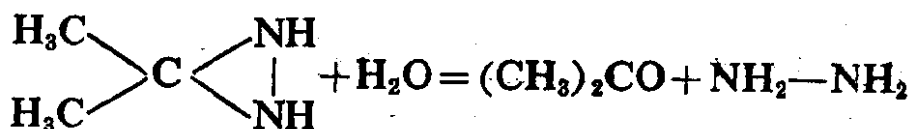
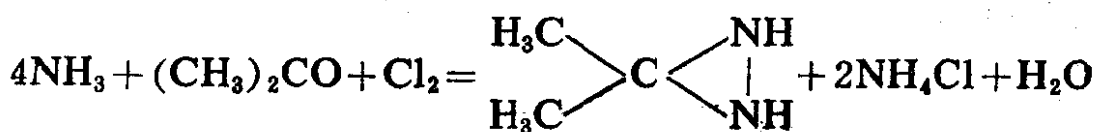
#### 1. 胼(又称联氨)

胼 ( $N_2H_4$ ) 可看成是氨分子内的一个氢原子被氨基所取代的衍生物, 其中N的氧化态是 -II。

拉席希(Rasching)法制备胼, 是以次氯酸钠氧化氨(在氨过量的条件下), 但仅能获得胼的稀溶液。



较新的方法是有机法, 用氨和醛或酮的混合物与氯气进行气相反应合成异胼, 然后使其水解而得到无水的胼。



联氨分子结构见图 13-1, 其中每个氮原子都用  $sp^3$  杂化轨道形成  $\sigma$  键。由于两对孤电子对的排斥作用, 使两对孤电子对处于反位, 并使

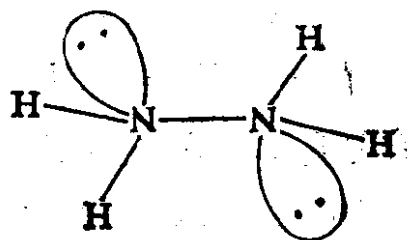


图 13-1 联氨分子结构