



中等专业学校教材

无机化学

(四年制)

第三版

董敬芳 主编

下册

ZHONGDENGZHUANYEXUEXIAOJIAOCAI



化学工业出版社

061
148/(2)

中等专业学校教材

无机化学

(四年制)

第三版

下册

董敬芳 主编

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学/董敬芳主编.—3 版(修订版).—北京: 化学工业出版社, 1999

中等专业学校教材·四年制

ISBN 7-5025-2326-X

I. 无… II. 董… III. 无机化学-专业学校-教材
IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 06531 号

中等专业学校教材

无 机 化 学

(四 年 制)

第 三 版

下 册

董敬芳 主编

责任编辑: 梁 虹

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 9 1/2 插页 1 字数 219 千字

1999 年 5 月第 3 版 2003 年 5 月北京第 4 次印刷

ISBN 7-5025-2326-X/G·630

定价: 上、下册 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书是根据 1996 年全国化工中等专业学校教学指导委员会编制的全日制(四年)化工普通中等专业学校教学大纲的要求,在 1990 年出版的《无机化学》教材(第二版)的基础上改编的。

《无机化学》(第三版)全书共十四章,包括绪论、化学基本量和化学计算、碱金属和碱土金属、原子结构和元素周期系、分子结构、化学反应速率和化学平衡、电解质溶液、硼、铝、碳、硅、锡、铅、氧化还原反应和电化学基础、氮族元素、氧和硫、配位化合物、过渡元素(一)、过渡元素(二)。

本书可作中等专业学校化工工艺专业、工业分析专业的教材,亦可作为冶金、轻工、石油化工等其他中等专业学校、技工及函授、电教等专业的教科书或主要参考书。

目 录

上 册

第一章 化学基本量和化学计算	7
第二章 碱金属和碱土金属	29
第三章 卤素	59
第四章 原子结构与元素周期系	85
第五章 分子结构	115
第六章 化学反应速率和化学平衡	146
第七章 电解质溶液	169
附录	207

下 册

第八章 硼、铝和碳、硅、锡、铅	213
第一节 硼、铝的原子结构和化合价	213
第二节 硼及其重要化合物	214
*一、硼单质	214
二、硼的含氧化合物	215
*三、硼氢化合物	216
第三节 铝及其重要化合物	217
一、金属铝	217
二、氧化铝和氢氧化铝	219
三、铝盐	220
*四、铝的冶炼	221
第四节 碳族元素的通性	222
第五节 碳酸和碳酸盐	224
一、碳酸和碳酸盐	224
[阅读材料] 二氧化碳对大气的污染——温室效应	226
二、纯碱的生产	227

[阅读材料] 侯德榜生平简介	229
第六节 硅及其重要化合物	230
一、硅单质	230
二、二氧化硅	231
三、硅酸和硅酸盐	232
[阅读材料] 分子筛	233
[阅读材料] 硅酸盐工业	234
第七节 锡、铅及其重要化合物	236
一、锡和铅	236
二、锡和铅的重要化合物	237
[阅读材料] 铅对人体的危害及含铅废水的处理	240
[阅读材料] 新型无机材料简介	240
本章复习要点	242
第九章 氧化还原反应和电化学基础	245
第一节 氧化值	245
一、氧化还原反应的特征	245
二、氧化值	245
三、氧化值与化合价	247
第二节 氧化还原反应方程式的配平	248
一、氧化值法	248
二、离子电子法	251
第三节 电极电势	252
一、原电池	253
二、电极电势	256
三、影响电极电势的因素	260
第四节 电极电势的应用	261
一、比较氧化剂、还原剂氧化还原能力的相对强弱	261
二、判断氧化还原反应进行的方向	262
三、判断氧化还原反应发生的次序	264
四、元素电势图	265
第五节 电化学基础	267
一、化学电源	267
二、电解	271

三、金属的腐蚀与防腐	274
〔阅读材料〕离子交换膜电解食盐制氯碱简介	278
本章复习要点	279
第十章 氮族元素	282
第一节 氮族元素的通性	282
* 第二节 氮气	283
第三节 氨和铵盐	284
一、氨	284
二、铵盐	287
第四节 氮的氧化物 亚硝酸及其盐	288
一、氮的氧化物	288
二、亚硝酸及其盐	289
第五节 硝酸 硝酸盐	291
一、硝酸的制法	291
二、硝酸的性质	292
三、硝酸的用途	294
四、硝酸盐	294
第六节 磷及其化合物	295
一、磷单质	295
二、磷酸和磷酸盐	297
* 第七节 砷、锑、铋的重要化合物	301
一、砷、锑、铋的氢化物	301
二、砷、锑、铋的氧化物及其水化物	302
三、砷、锑、铋的盐	302
本章复习要点	305
第十一章 氧和硫	308
第一节 氧族元素的通性	308
第二节 氧和臭氧 过氧化氢	309
一、氧和臭氧	309
二、过氧化氢	311
第三节 硫单质	312
第四节 硫化氢和氢硫酸盐	314
一、硫化氢	314

二、氢硫酸盐 多硫化物	315
第五节 二氧化硫 亚硫酸及其盐	317
一、二氧化硫	317
[阅读材料] 二氧化硫对大气的污染及防治	318
[阅读材料] 空气污染指数 (API) 与空气质量	319
二、亚硫酸	320
三、亚硫酸盐	320
第六节 三氧化硫 硫酸和硫酸盐	321
一、三氧化硫	321
二、硫酸	321
三、硫酸盐	324
第七节 硫的其他含氧酸盐	325
一、硫代硫酸盐	325
* 二、过二硫酸盐	327
本章复习要点	328
第十二章 配位化合物	331
第一节 配位化合物的基本概念	331
一、配合物的定义	331
二、配合物的组成	334
三、配合物的命名	336
第二节 配合物的稳定性	337
一、配离子在水溶液中的稳定性	337
二、配位平衡的移动	339
* 第三节 内配合物简介	342
第四节 配合物的应用	345
一、在分析化学中的应用	345
二、在生命过程中的重要作用	345
三、分离、提纯稀有元素	346
四、在湿法冶金中的应用	346
五、在电镀中的应用	347
六、配位催化	347
[阅读材料] 氟化物及含氟废水的处理	347
本章复习要点	348

第十三章 过渡元素 (一)	351
第一节 过渡元素的概述	351
第二节 铜族元素	354
一、铜族元素的概述	354
二、铜及其重要化合物	355
三、银及其重要化合物	359
第三节 锌族元素	361
一、锌族元素的概述	361
二、锌及其重要化合物	362
三、汞及其重要化合物	365
本章复习要点	368
第十四章 过渡元素 (二)	372
第一节 钛及其重要化合物	372
一、钛的性质和用途	372
二、钛的重要化合物	373
第二节 铬及其重要化合物	374
一、铬的性质和用途	375
二、铬的重要化合物	375
第三节 锰及其重要化合物	380
一、锰的性质和用途	380
二、锰的重要化合物	381
第四节 铁系元素	385
一、铁系元素概述	385
二、铁及其重要化合物	386
三、钴、镍的重要化合物	390
[阅读材料] 过渡金属单质的炼制	392
[阅读材料] 重金属的污染与防治	400
本章复习要点	403
附录	406
I 标准电极电势 (298.15K)	406
II 配合物的稳定常数	411
参考文献	413

铝为 $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ ，它们的主要化合价是+3。成键时，显示以下特点。

1. 具有强烈形成共价键的倾向

硼的原子半径较小、电负性较大、电离能高，所以易形成共价化合物。单质硼的熔、沸点高，硬度大，化学性质稳定，这表明硼晶体中原子间的共价键是相当牢固的。铝电负性较小，原子半径较大，较易失去价电子形成 Al^{3+} 离子，由于离子电荷较多，它和不同阴离子构成的化合物性质也不尽相同。例如，氟化铝熔点较高、不易挥发；其他卤化铝熔点则较低，容易挥发。这说明，除氟化铝外其他卤化铝已不是离子化合物，而具有共价化合物的性质。此外，硼、铝与氧化合时，放出大量的热，形成很牢固的化学键，常称它们是亲氧元素。

2. 原子的价电子层显示缺电子特征

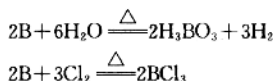
硼和铝都有四个价电子轨道，但仅有 3 个价电子。当它们以共价键形成化合物时，原子的最外电子层形成了三个共用电子对，还剩一个空轨道。这种价电子数目少于价电子轨道数的原子，称为“缺电子原子”。具有缺电子原子的化合物，叫做“缺电子化合物”。缺电子化合物具有较强的接受电子对的能力，可以通过配位键形成新的化合物。例如，三氟化硼是缺电子化合物，它能和氢氟酸配位结合为酸性较强的氟硼酸 HBF_4 。

第二节 硼及其重要化合物

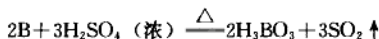
一、硼单质

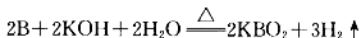
硼单质的同素异形体有晶态硼和无定形硼。晶态硼呈黑灰色，它属于原子晶体，熔、沸点很高，硬度仅次于金刚石。无定形硼是深棕色的粉末。

晶态硼的化学性质很不活泼，无定形硼略显活泼。无定形硼常温下，在空气或水中都很稳定，高温下它和水蒸汽作用生成硼酸和氢，也能和一些金属或非金属反应，生成硼的化合物。如



硼也能和热的氧化性浓酸、浓碱作用，生成硼酸或硼酸盐。





镁或铝在高温下能将三氧化二硼，还原为硼单质。

硼常用于制造金属硼化物和碳化硼等。含硼的合金钢用于航空和原子能工业。硼和钛、钴、镍等金属经特殊热处理煅烧成的金属陶瓷是新型的耐高温、超硬质材料。

二、硼的含氧化合物

1. 三氧化二硼

三氧化二硼为玻璃状物或白色晶体，溶于水生成硼酸。因此，它是硼酐。



硼酐的热稳定性很强，它只能在高温下被碱金属、镁、铝等还原为硼单质。

硼酐溶于碱而不溶于酸^①。它和碱金属氧化物或某些低价金属氧化物作用，能生成有各种特征颜色的偏硼酸盐，常用于制造含硼的有色玻璃。由锂、铍、硼的氧化物制成的玻璃可用作 X 射线的窗口。耐高温的硼玻璃纤维用作火箭防护材料。硼玻璃还用于耐高温抗腐蚀的化学仪器、光学仪器、绝缘器材和玻璃钢的制造。它也是建材、机械和军工方面所需的新型材料。此外，粉末状硼酐可用作干燥剂。

2. 硼酸

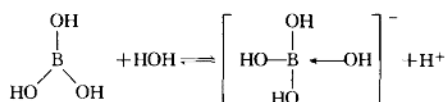
硼的含氧酸包括偏硼酸 (HBO_2)、正硼酸 (H_3BO_3)、和多硼酸 ($x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$)。通称的硼酸常指正硼酸。

硼酸 (H_3BO_3) 为白色鳞片状晶体。它微溶于冷水、易溶于热水。水溶液呈微弱酸性 ($K_a = 5.8 \times 10^{-10}$)。

硼酸是缺电子化合物。它在水中不是离解出一个 H^+ 离子，而是加合了一个由水离解出来的 OH^- 离子，游离出一个 H^+ 离子，建立了如下的平衡，使溶液显微酸性：

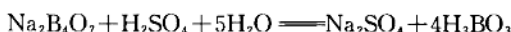
① 但硼酐能溶于氢氟酸，该反应可用于制取三氟化硼。





因此，**硼酸是一元弱酸，而不是三元弱酸。**

硼酸除天然矿产外，可用硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 的热溶液与强酸反应，冷却后即有硼酸的晶体析出。



大量的硼酸用于玻璃、搪瓷工业和制取其他硼的化合物，也可用作润滑剂、医药消毒剂等。

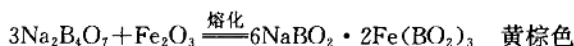
3. 硼酸盐

硼酸盐的种类很多。有偏硼酸盐、正硼酸盐和多硼酸盐。**最重要的硼酸盐是四硼酸钠，俗称硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。**

硼砂是无色半透明晶体或白色结晶状粉末。它稍溶于冷水，易溶于热水。水溶液因水解而呈碱性。



硼砂在干燥空气中容易失水而风化；受热时逐步脱去结晶水，熔化后成为玻璃状物质。**熔化的硼砂能溶解许多金属氧化物，生成偏硼酸复盐，呈现出各种特征的颜色。**例如，



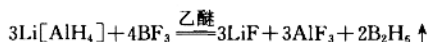
在分析化学中，**利用这些特征颜色鉴定金属离子，称为硼砂珠试验。**

硼砂在陶瓷工业中用作低熔点釉，金属焊接时用作助熔剂。玻璃工业用它代替硼酐制造耐温度骤变的特种玻璃和光学玻璃。硼砂还用作肥皂和洗衣粉的填料和化学试剂。

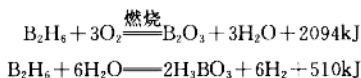
三、硼氢化合物

硼和氢不能直接化合，但能间接合成一系列硼氢化合物。这类化合物叫硼烷。

最简单的是乙硼烷 (B_2H_6)。它是制备其他硼烷的原料。用三氟化硼和氢化铝锂 ($\text{Li}[\text{AlH}_4]$) 在乙醚溶液中反应，可制取乙硼烷。



乙硼烷是无色、有难闻臭味的有毒气体。它在空气中能自燃；遇水立即水解，同时放出大量的热



乙硼烷是还原剂。它和氯剧烈起反应，生成三氯化硼和氯化氢。它和氢化锂作用，可制得具有更强还原能力的硼氢化锂（ LiBH_4 ）。该物质是可溶于水的白色晶体，在有机合成中是 H^- 离子的提供者。它有很高的燃烧热，可用作火箭的高能燃料。

第三节 铝及其重要化合物

铝是地壳中含量最多的金属元素。它在地壳中含量为 7.73%，仅次于氧和硅。在自然界中，它主要以复杂的铝硅酸盐形式存在，如长石、粘土、云母等。此外，还有铝矾土（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、冰晶石（ Na_3AlF_6 ）。它们是冶炼金属铝的重要原料。

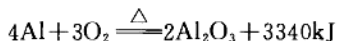
一、金属铝

铝是银白色有金属光泽的轻金属，密度 $2.7\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，熔点 660°C 。它有良好的延展性和传热、导电性。它的导电性能是铜的 60%，但其质轻，当铝导线的导电能力和铜相同时，铝线的质量仅为铜线的一半。因此，铝也用来制造电线和高压电缆等。

铝是很活泼的金属，但是铝一旦接触空气，表面迅速形成致密的氧化铝薄膜，阻止铝进一步氧化以及和水作用。因此，常温下铝在空气和水中都很稳定。这些良好的性质使铝制器皿在生活中得到广泛地应用。铝和镁、铜等金属形成的轻合金，不仅化学稳定性好，而且比铝坚硬、机械性能良好，广泛用于汽车和飞机制造及宇航工业。铝粉用于制油漆、涂料、焰火和冶金工业。

高温下，铝极易和卤素、氧、硫等非金属起反应。铝粉在氧气中加热，能燃烧并发光，生成氧化铝，同时放出大量热。铝粉作为冶金还原剂，能将高熔点的金属氧化物还原为相应的金属单质。反应中释放的热量将金属熔化，与其他氧化物分离，这种方法叫“铝热法”。铝粉和粉末状的四氧化三铁的混合物，称为“铝热剂”，经引燃发生反应

后，可达 3000℃ 的高温，把铁熔化。



工业上，铝用作炼钢脱氧剂；铝热法用于冶炼高熔点的钒、铬、锰等纯金属和无碳或低碳合金、以及焊接铁轨和器材部件等。

【实验 8-1】 观察下列试管中发生的现象。

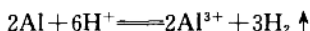
(1) 铝箔与浓硫酸或浓硝酸发生“钝化”作用。

(2) 铝箔和 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液起反应，放出的气体点燃时发生爆鸣。

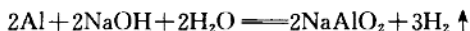
(3) 铝箔和 30%NaOH 溶液起反应，放出的气体，点燃时也可爆鸣。

铝在冷的浓硫酸或浓硝酸中，被氧化，表面生成一层致密的氧化膜。这种膜性质稳定而使内层金属与酸隔离，不再发生作用。此现象称为“金属的钝化”。所以，铝制容器可用来贮存和运输浓硫酸或浓硝酸。

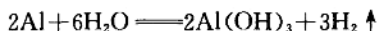
常温下，铝能置换盐酸或稀硫酸中的氢。



铝也能溶解在强碱溶液中，生成偏铝酸盐和氢气。



铝表面总有一层氧化膜，阻挡了铝和水反应。当铝和碱接触时，氧化膜溶于碱而被破坏。失去保护膜的铝，能和水反应生成氢氧化铝并放出氢气；同时新生成的氢氧化铝又被碱溶解生成偏铝酸盐和水。所以，铝和水的反应能持续地进行。有关化学方程式如下



表面光滑的纯铝化学稳定性良好，铝表面含有杂质或很粗糙，都会减弱氧化膜和铝的连结力，甚至破坏铝表面的氧化膜，使铝继续被氧化而遭受腐蚀。

铝的亲氧性可用来制造耐高温的金属陶瓷。将铝粉、石墨和二氧化钛或其他高熔点金属氧化物按一定比例混合均匀,涂在金属表面上,在高温下煅烧



金属表面就形成耐高温涂层(耐高温物质)。这种涂层已应用于宇航工业中。

二、氧化铝和氢氧化铝

1. 三氧化二铝

Al_2O_3 是白色难溶于水的粉末。它是典型的两性氧化物。

新制备的粉末状氧化铝,反应能力较强,既可溶于酸又能溶于碱液中。



经过活化处理的 Al_2O_3 , 有巨大的表面积,吸附能力强,称为活性氧化铝。常用于催化剂的载体和化学实验室的色层分析。

经高温($>900^\circ\text{C}$)煅烧后的 Al_2O_3 晶体,化学稳定性强,反应能力差。它不溶于酸、碱溶液,仅能和熔融碱作用,与其他试剂也不反应。它的熔点达 2050°C ,硬度仅次于金刚石,称为刚玉。自然界中的刚玉由于含有不同杂质而显各种颜色。例如,含微量三氧化二铬呈红色,称为红宝石;含微量钛、铁氧化物呈蓝色,称为蓝宝石,它们常用做装饰品和仪表中的轴承。人造刚玉广泛用作研磨材料、制造坩埚、瓷器及耐火材料。

2. 氢氧化铝

铝盐和氨水作用,可制得白色凝胶状无定形氢氧化铝。

【实验 8-2】 往盛有 $4\text{mL } 0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的试管中,逐滴加入 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水,振荡,观察白色胶状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 无定形沉淀的产生。

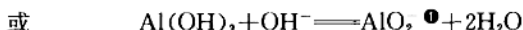
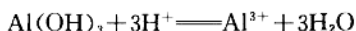
反应方程式为



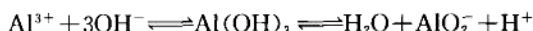
氢氧化铝是典型的两性氢氧化物。它能溶于酸也能溶于碱，但不溶于氨水。所以，用铝盐和氨水作用，能使 Al^{3+} 离子沉淀完全。若用苛性碱代替氨水，则过量的碱又会使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解。

【实验 8-3】将制备的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分装两支试管中，观察它在酸、碱溶液中的溶解。

离子方程式为



氢氧化铝在水中存在着如下的电离平衡



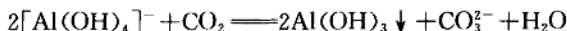
加酸时，它进行碱式电离，平衡向左移动， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 转化为相应的铝盐。加碱时，进行酸式电离，平衡向右移动， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不断溶解转化为铝酸盐。

应当说明，氢氧化铝的碱性略强于酸性，属难溶弱碱。

铝酸盐易水解，溶液呈碱性。



该溶液中通入 CO_2 时，促使水解平衡右移，产生氢氧化铝晶态沉淀。这也是工业上制备氢氧化铝的一种方法。



氢氧化铝用于制备铝盐、纯氧化铝和医药。

三、铝盐

1. 铝的卤化物

铝的卤化物以氯化铝最重要。常温下，氯化铝为无色晶体，工业

① 事实上，在溶液中并未找到偏铝酸根 AlO_2^- 离子， AlO_2^- 在溶液中以 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ （四羟基合铝离子，它的组成可看作是 $\text{AlO}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）形式存在。因此，铝及其化合物与烧碱溶液反应生成的铝酸钠应为 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 。只有在干态或与熔态烧碱反应时，才生成 NaAlO_2 。但习惯上，常将铝酸钠简写为 NaAlO_2 。

品因含铁等杂质而呈黄色。它极易挥发,热至 180°C 时即升华。在潮湿的空气中由于水解而发烟。氧化铝溶于盐酸,可制得无色易吸潮的六水氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),将其脱水时,因水解而不能制得无水氯化铝。在氯气或氯化氢气流中熔融铝,才能制得无水氯化铝。

和离子化合物氟化铝不同,无水氯化铝或溴化铝均易溶于水,也溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。它们易和电子给予体起加合作用,是有机合成和石油工业中常用的催化剂。

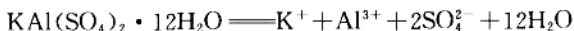
2. 铝的含氧酸盐

硝酸铝可由铝和硝酸反应来制取。常见的九水合物 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 是无色晶体,易溶于水和醇中,易潮解。其氧化能力强,与有机物接触易燃烧。主要用于制造催化剂、媒染剂以及核工业中。

无水硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 是白色粉末。常温下从溶液中分离出来的水合物是 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

工业上用硫酸处理矾土或粘土,或中和氢氧化铝都能制得硫酸铝。

若将等物质的量的硫酸铝和硫酸钾溶于水,蒸发、结晶,可制得一种水合复盐,其组成是: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$,即 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,俗称明矾。明矾是离子化合物,和其他复盐一样,它在水中是完全电离的。

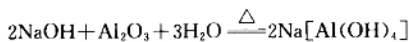


硫酸铝和明矾都能水解为氢氧化铝胶体而有强烈的吸附性,常用作造纸工业的胶料以及净水剂、媒染剂等。

铝盐的水解有两种情况:强酸的铝盐在溶液中部分水解,溶液显酸性,如硫酸铝在二氧化碳灭火器中常用作酸性反应液,弱酸的铝盐强烈水解。因此,这类铝盐(如 Al_2S_3 等)宜用干法制取,以避免损失。保存时应密封,谨防受潮后变质。

四、铝的冶炼

工业上,用电解法生产金属铝。主要原料是高纯度的氧化铝。因此,用铝矾土矿炼铝之前,必须提纯。首先,用烧碱溶液和高压水蒸汽将矿石溶解。



滤去不溶物,把二氧化碳通入铝酸盐溶液中,析出氢氧化铝沉淀。