

普通高等教育“十五”国家级规划教材

无机化学

下 册

吉林大学	武汉大学	南开大学	编
宋天佑	徐家宁	程功臻	

高等教育出版社

内容提要

本书为普通高等教育“十五”国家级规划教材。

本书共 25 章,分上、下两册。上册讲述化学基本原理,主要内容为化学热力学和化学动力学基础,原子结构、分子结构和配位化合物结构,四大平衡等。本书刻意增强基础理论部分的可讲授性和可读性,并在保持与中学教材紧密衔接的基础上,循序渐进,深入浅出地展开大学化学的教学内容,同时注意到本课程与后续课程在知识层次上的接续及分工。下册讲述周期系各族元素及其化合物,主要讨论其存在、制备、合成与生产,性质与用途,并注意到基础理论在其中的应用与渗透,同时对某些规律加以适当的总结。

本书可作为综合性大学化学类各专业的无机化学教材或普通化学教材,亦可作为其它高等院校与化学相关专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学. 下册 / 宋天佑,徐家宁,程功臻编. —北京:高等教育出版社,2004. 11
ISBN 7-04-015582-6

. 无... . 宋... 徐... 程... . 无机化学-高等学校-教材 . O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 107420 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 耿承延 封面设计 刘晓翔 责任绘图 黄建英
版式设计 王莹 责任校对 王效珍 责任印制

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷

开 本 787×960 1/16
印 张 26.75
字 数 500000

版 次 年 月第 1 版
印 次 年 月第 次印刷
定 价 41.30 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

总 目 录

第 12 章	碱金属和碱土金属	383
第 13 章	硼族元素	405
第 14 章	碳族元素	429
第 15 章	氮族元素	459
第 16 章	氧族元素	509
第 17 章	卤素	563
第 18 章	氢和稀有气体	605
第 19 章	铜副族和锌副族	621
第 20 章	铬副族和锰副族	649
第 21 章	铁系元素和铂系元素	673
第 22 章	钛副族和钒副族	697
第 23 章	无机物性质规律讨论	715
第 24 章	镧系元素和锕系元素	733
第 25 章	无机化学新兴领域简介	747
主要参考书目		783
索 引		785

第 12 章 碱金属和碱土金属

目 录

12-1	金属单质	388
12-1-1	物理性质	388
12-1-2	化学性质	389
12-1-3	金属单质的制备	390
1	熔盐电解法	390
2	热还原法	391
12-2	含氧化合物	391
12-2-1	氧化物	391
1	普通氧化物	391
2	过氧化物	392
3	超氧化物和臭氧化物	393
12-2-2	氢氧化物	394
12-3	盐类	397
12-3-1	盐的溶解性	397
1	碱金属盐	397
2	碱土金属盐	397
12-3-2	盐的结晶水合与复盐	397
12-3-3	含氧酸盐的热稳定性	398
12-3-4	重要盐类简介	399
1	卤化物	399
2	碳酸盐	400
3	硫酸盐	401
4	硝酸盐和卤素含氧酸盐	401
12-3-5	锂的特殊性质	401
1	在氧气中的燃烧产物	401
2	化合物的溶解性	402



第 12 章 碱金属和碱土金属

3	硝酸盐的热分解.....	402
4	生成氮化物	402
习 题		402

元素周期系的 A 族包括锂、钠、钾、铷、铯、钫 6 种元素,这些金属的氢氧化物都是强碱,故称该族元素为碱金属。钠和钾为生命必需元素,钾是植物生长的必需元素。

元素周期系的 A 族包括铍、镁、钙、锶、钡、镭 6 种元素,这些金属又称为碱土金属,原因是钙、锶、钡的氧化物性质介于“碱性的”碱金属氧化物和“土性的”氧化铝之间。镁和钙都是生命必需元素。叶绿素中含有镁,对植物的光合作用至关重要;镁是许多酶的激活剂,DNA 的复制和蛋白质的合成都需要镁。钙是组成动物牙齿、骨骼和细胞壁的重要成分。

钠、钾、镁、钙、锶、钡在地壳中的含量丰富,而锂、铍、铷、铯含量很低,属于稀有金属。

锂的重要矿物为锂辉石 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$,也经常取代镁存在于镁铁矿里。锂在地壳中的丰度为 $2.0 \times 10^{-3} \%$ 。锂由 Arfvedson 于 1817 年在瑞典的斯德哥尔摩发现。锂可用来制造低密度合金和锂电池, Li_2CO_3 可作为药物治疗躁狂性抑郁症,有机锂化合物是有机合成的重要试剂。

钠大量存在于海水中,海水中氯化钠的含量约为 1.05%。钠的矿物主要有钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、岩盐 NaCl 、硝石 NaNO_3 等。钠在地壳中的丰度为 2.3%。钠和钾由 Humphry Davy 于 1807 年在英国伦敦用电解熔融的氢氧化钠和氢氧化钾的方法分离出来。食盐是人们日常生活的必需品,也是无机化学工业的重要原料。

钾的矿物主要有光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、天然氯化钾 KCl 、钾长石 KAlSi_3O_8 等。钾在地壳中的丰度为 2.1%。钾是植物生长的必需元素,钾盐大部分用来做肥料。 KNO_3 和 KClO_3 用于生产炸药。

铷与其它矿物共生,例如在生产锂的某些副产物中含有铷。铷在地壳中的丰度为 $9.0 \times 10^{-3} \%$ 。铯的主要存在形式为铯榴石 $(\text{Cs}, \text{Na})_4\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{26} \cdot \text{H}_2\text{O}$,生产锂的副产物也是铯的主要来源。铯在地壳中的丰度为 $3.0 \times 10^{-4} \%$ 。铷由 Busen 和 Kirchhoff 于 1861 年在德国的海德堡大学发现,在此之前一年他们发现了铯。这两种元素都是借助他们发明的棱镜发现的。金属铯主要用来制作光电管的阴极。

钫为放射性元素。钫由 Marguerite Perey 于 1939 年在法国的巴黎发现,元素是以 Perey 的祖国法国而命名的。

铍由 Vauquelin 于 1798 年发现,最重要矿物是绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$,若其中含有 2% 的铬即为祖母绿。铍在地壳中的丰度为 $2.6 \times 10^{-4} \%$ 。铍的主要用途是与铜和镍来制造高强度合金。

镁由 Joseph Black 于 1755 年在苏格兰的爱丁堡发现,而在 1808 年由 Humphry Davy 分离出来。镁在地壳中的丰度较高,为 2.3%。镁的矿物及其

丰富,如白云石 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ 、菱镁矿 MgCO_3 、泻盐 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、尖晶石 MgAl_2O_4 、无水钾镁矾 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ 、滑石 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 、水合硅酸镁石棉 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。镁主要用作轻质合金,镁合金在航天器材、汽车发动机、光学设备的生产制造等方面都有重要应用;有机镁是有机合成的重要试剂。

钙由 Humphry Davy 于 1798 年分离出来,在地壳中的丰度为 4.1%,在地壳中含量排在第 5 位。钙的重要矿物有方解石 CaCO_3 、石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、萤石 CaF_2 、磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$,珊瑚、贝壳和珍珠的主要成分也是 CaCO_3 。

锶由 Crawford 于 1790 年发现,1808 年由 Humphry Davy 分离出来。锶在地壳中的丰度为 $3.7 \times 10^{-2}\%$,最重要的矿物是天青石 SrSO_4 和菱锶矿 SrCO_3 。

钡由 Humphry Davy 于 1798 年分离出来,钡在地壳中的丰度为 $5.0 \times 10^{-2}\%$ 。重要的矿物有重晶石 BaSO_4 和毒重石 BaCO_3 。

Curie 夫妇于 1898 年经过处理若干吨沥青铀矿分离出极少量氯化镭。镭是放射性元素,丰度极低,与铀共生且在共生矿中含量也极低,处理 10 t 矿石只能获得 1 mg 镭。

碱金属和碱土金属的价层电子结构分别为 ns^1 和 ns^2 ,失去价电子后形成具有稀有气体电子结构的稳定离子,因而都是极其活泼的金属。碱金属具有稳定的 +1 氧化态,而碱土金属则具有稳定的 +2 氧化态。

这两族元素的许多性质变化都是很有规律的。例如,在同一族内,从上到下原子半径依次增大,电离能和电负性依次减小,从而金属的活泼性也就从上到下依次增加。

锂和铍的原子半径和离子半径很小,与同族其它元素相比,锂和铍具有一些特殊性,例如,它们在形成化合物时化学键的共价倾向比较显著。

碱金属和碱土金属元素的单质及其重要化合物的性质列于表 12-1。

表 12-1 碱金属和碱土金属单质及其重要化合物的物理性质

分子式	晶型	颜色	熔点/	沸点/	溶解性质	
					水	其它溶剂
Ba	立方	银黄	727	1897	反应	微溶于乙醇
$\text{Ba}(\text{OH})_2$		白	408		微溶	
BaH_2	正交	灰	1200		反应	
BaO	立方或六方	黄白	1973		微溶	稀酸,乙醇
BaO_2	四方	灰白	450 分解		不溶	与稀酸反应
Be	六方		1287	2471		碱,酸

续表

分子式	晶型	颜色	熔点/	沸点/	溶解性质	
					水	其它溶剂
Be(OH) ₂					微溶	酸,微溶于碱
BeH ₂		白	250 分解		反应	
BeO		白	2578		不溶	微溶于酸,碱
Ca		银白	842	1484	反应	
Ca(OH) ₂	六方				微溶	酸
CaH ₂	正交	灰	1000		反应	与乙醇反应
CaO	立方	灰白	2899		反应	酸
CaO ₂	四方	黄白	~ 200 分解		微溶	酸
Cs		银白	28. 44	671	反应	
Cs ₂ O	六方	橙黄	490		易溶	
CsH	立方	白	~ 170 分解		反应	
CsO ₂	四方	黄	432		反应	
CsOH		淡黄	342. 3		易溶	乙醇
Fr			27			
K	立方	银白	63. 38	759	反应	
K ₂ O	立方	灰	350 分解		溶	乙醇,乙醚
K ₂ O ₂		黄	490		反应	
KH	立方				反应	
KO ₂	四方	黄	380		反应	
KOH	菱形	白	406	1327	易溶	乙醇,甲醇
Li		银白	180. 5	1342	反应	
Li ₂ O	立方	白	1570			
Li ₂ O ₂	六方	白			溶	
LiH	立方	灰	688. 7		反应	与乙醇反应
LiOH	四方	无色	471. 2	1626	溶	微溶于乙醇
Mg		银白	650	1090		稀酸
Mg(OH) ₂	六方	白	350		不溶	稀酸

续表

分子式	晶型	颜色	熔点/	沸点/	溶解性质	
					水	其它溶剂
MgH ₂	四方	白	327		反应	
MgO	立方	白	2806	3600	微溶	
MgO ₂	立方	白	100 分解		不溶	稀酸
Na		银	97. 80	883	反应	
Na ₂ O		白	1132 分解		反应	
Na ₂ O ₂		黄	675		反应	
Na H	立方	银	425 分解		反应	与乙醇反应
NaO ₂	立方	黄	552		反应	
NaOH	斜方	白	323	1388	易溶	乙醇, 甲醇
Rb	立方	银	39. 31	688	反应	
Rb ₂ O	立方	黄棕	400 分解		反应	
Rb ₂ O ₂	正交	白			反应	
RbH	立方	白	~ 170 分解		反应	
RbO ₂	四方		412			
RbOH	正交	灰白	382		易溶	乙醇
Sr	立方	银白	777	1382	反应	醇
Sr(OH) ₂	正交	无色	535	710 分解	溶	
SrH ₂	正交		1050		反应	
SrO	立方	无色	2532		反应	
SrO ₂	四方	白	215 分解		反应	

注: 本表及以后各章表 1 的数据均摘自 Ravid R. Lide“ CRC Handbook of Chemistry and Physics ” 80th, edition 1999—2000。颜色, 指常温常压下物质的颜色; 其它溶剂, 指物质在非水溶剂中的溶解性质。

12 - 1 金属单质

12 - 1 - 1 物理性质

碱金属和碱土金属单质的一些物理性质列在表 12-1 中。这些金属单质都

具有银白色的金属光泽,具有良好的导电性和延展性。

碱金属的熔点较低,除锂以外都在 100℃ 以下,铯的熔点最低,是放在手中就能熔化的两种金属之一(另一种是镓)。沸点与熔点的温差较大,一般比熔点高出 700℃ 以上。碱金属是较软的金属,硬度都小于 1,可以用刀子切割。碱金属的密度都较小,属于轻金属,其中锂、钠、钾的密度比水还小。锂是最轻的金属,其密度大约是水的一半。

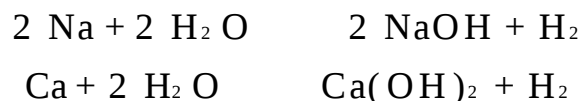
碱土金属有 2 个电子可以参与成键,因而碱土金属的金属键比碱金属的金属键要强。碱土金属的熔沸点、硬度、密度都比碱金属高得多。

12 - 1 - 2 化学性质

碱金属和碱土金属都是非常活泼的金属元素,同族从 Li 到 Cs 和从 Be 到 Ba 活泼性依次增强。

碱金属和碱土金属都有很强的还原性,与许多非金属单质直接反应生成离子型化合物。在绝大多数化合物中,它们以阳离子形式存在。

碱金属及钙、锶、钡同水反应生成氢氧化物和氢气,如

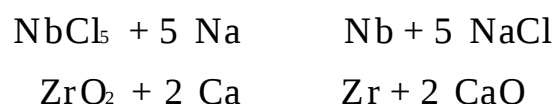


锂、钙、锶、钡同水反应比较平稳,因为锂、钙、锶、钡的熔点较高,不易熔化,因而与水反应不激烈;另一方面,由于其氢氧化物的溶解度小,生成的氢氧化物覆盖在金属表面阻碍金属与水的接触,从而减缓了金属与水的反应速度。铍和镁的金属表面可以形成致密的氧化物保护膜,常温下它们对水是稳定的。镁在热水中可以缓慢地发生反应,铍则同水蒸气也不发生反应。其它碱金属与水反应非常剧烈,量大时会发生爆炸。这些碱金属的熔点很低,与水反应放出的热量使金属熔化为液态,更有利于反应的进行;这些碱金属的氢氧化物溶解度很大,反应中生成的氢氧化物迅速溶于水中,不会对反应起阻碍作用。

碱金属及钙、锶、钡都可溶于液氨中生成蓝色的导电溶液。在溶液中含有金属离子和溶剂化的自由电子,这种电子非常活泼,所以金属的氨溶液是一种能够在低温下使用的非常强的还原剂。当长时间放置或有催化剂(如过渡金属氧化物)存在时,碱金属的氨溶液中可以发生如下反应:



多数碱金属和碱土金属单质与水反应,所以它们不能在水溶液中作还原剂使用。利用碱金属和碱土金属单质的强还原性,可以制备稀有金属或贵金属,如





碱金属及碱土金属化合物在高温火焰中,可以使火焰呈现出特征的颜色,这种现象称为焰色反应。金属原子的电子受高温火焰的激发而跃迁到高能级轨道上,当电子从高能级轨道返回到低能级轨道时,就会发射出一定波长的光束,从而使火焰呈现出特征的颜色:

锂——深红色,钠——黄色,钾——紫色,铷——紫红色,铯——蓝色,钙——橙红色,锶——洋红色,钡——绿色。

钾、锶、钡的硝酸盐分别与 KClO_3 、硫磺粉以及镁粉、松香等按一定的比例混合,广泛应用于做信号弹、烟花和焰火。

12 - 1 - 3 金属单质的制备

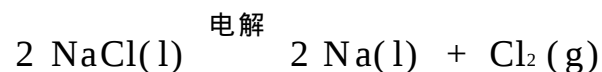
碱金属和碱土金属的化学性质十分活泼,它们不可能以单质的形式存在于自然界,而主要以化合物存在于地壳中。碱金属和碱土金属的活泼性,决定了其单质不可能从水溶液中制备出来。通常制备这些金属所采用的方法是熔盐电解法和热还原法。

碱金属中的锂和钠常用电解熔融氯化物的方法来大量生产,而钾、铷、铯则采用金属热还原法来制备。

1 熔盐电解法

以钠的生产为例来介绍熔盐电解法。

制备金属钠的电解槽的外壳是钢,内部衬以耐火材料。槽中有石墨阳极和铸钢阴极,两电极间用隔膜隔开。电解用的原料为 NaCl 和 CaCl_2 混合物。金属钠(含少量金属钙)在阴极产生,因其密度小浮在熔融盐液面上,并经过垂直的管道上升流入收集器,在上升过程中,钙被冷却而固化,回落到电解槽的熔融体中。收集器中的产物在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 下进行过滤除去少量金属钙、氧化物和氯化物后就可以得到纯金属钠。从中心的石墨阳极上产生的氯气从顶部逸出进入氯气收集器,然后输送到氯气净化和储存系统。电解反应方程式如下:



CaCl_2 在电解过程中起助熔剂作用,使盐的熔点降低,降低能耗。 NaCl 的熔点为 800.8°C ,混合盐的熔点约为 500°C ,实际操作温度约 580°C 。同时,降低电解操作温度可减少钠的挥发,也降低电解生成的金属钠在熔融体中的溶解度,以利于产品的分离。

金属铍可以由电解熔融 BeCl_2 的方法制得,生产过程中加入 CaCl_2 或碱金属氯化物增加熔盐的导电性。

在 750 的温度下电解熔融 MgCl_2 得到金属镁。钙、锶、钡都可以通过电解熔融氯化物制备。

2 热还原法

工业上一般不采用电解熔融氯化物的方法来制备金属钾。这是因为金属钾极易溶于熔融的氯化物中,以致很难分离出来。而且金属钾的熔沸点低,蒸气易从电解槽中逸出。工业上多采用热还原法制备金属钾,在 850 用金属钠来还原氯化钾,其反应如下:



金属钾的沸点为 759 ,在 850 时,金属钾以气体形式存在,而金属钠则仍为液体(Na 的沸点为 883),反应生成的钾蒸气迅速逸出,使反应得以不断向右进行。钾蒸气冷凝得到金属钾,经进一步分馏提纯后,金属钾的纯度可达 99.99%。

铷和铯的制备方法与钾的制备方法类似,以金属钙为还原剂,在 750 的温度下还原氯化铷和氯化铯。

金属铍通常是用金属镁在约 1300 下还原 BeF_2 进行制备。

12 - 2 含氧化合物

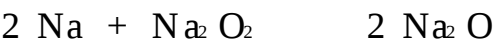
12 - 2 - 1 氧化物

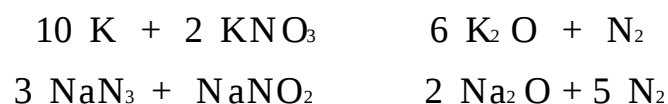
碱金属和碱土金属与氧所形成的二元化合物可分为普通氧化物、过氧化物、超氧化物及臭氧化物。除铍以外的所有碱金属和碱土金属元素都能形成过氧化物;钠、钾、铷、铯、钙还能生成超氧化物。金属在充足的空气中燃烧, Li, Be, Mg, Ca, Sr 都生成普通氧化物 Li_2O , BeO , MgO , CaO , SrO ; Na 和 Ba 生成过氧化物 Na_2O_2 , BaO_2 ; K, Rb, Cs 生成超氧化物 KO_2 , RbO_2 , CsO_2 。

Na, K, Rb, Cs 的干燥氢氧化物粉末同 O_3 反应可以生成臭氧化物 MO_3 。

1 普通氧化物

除锂在空气中燃烧的主要产物为 Li_2O 外,其它碱金属在空气中燃烧的主要产物都不是普通氧化物 M_2O 。在含氧量不足的空气中可以制得这些碱金属的氧化物,但条件不易控制,难于制得纯净氧化物。因此锂以外的碱金属氧化物的制备一般可以用碱金属单质或叠氮化物还原其过氧化物、硝酸盐或亚硝酸盐制备。



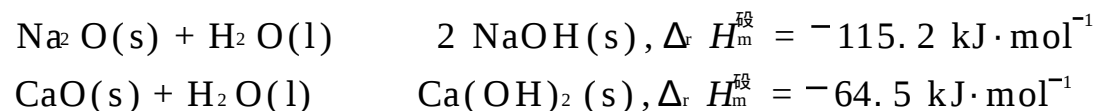


碱土金属的氧化物可以通过其碳酸盐、氢氧化物、硝酸盐或硫酸盐的热分解来制备。

碱金属的氧化物从 Li_2O 到 Cs_2O 颜色逐渐加深: Li_2O —白色, Na_2O —白色, K_2O —淡黄色, Rb_2O —亮黄色, Cs_2O —橙红色。碱土金属的氧化物都是白色。

氧化物热稳定性总的趋势是, 同族从上到下依次降低, 熔点也按此顺序降低。碱土金属离子半径较小, 正电荷高, 其氧化物的晶格能大, 因而其熔点比碱金属氧化物的熔点高得多。

碱金属和多数碱土金属氧化物同水反应生成相应的氢氧化物, 并放出热量, 如

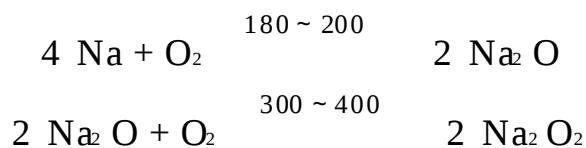


经过煅烧的 BeO 和 MgO 极难与水反应, 它们的熔点很高, 都是很好的耐火材料。经特定过程生产的轻质氧化镁粉末是一种很好的补强材料, 常用作橡胶、塑料、纸张的填料。

2 过氧化物

碱金属和碱土金属元素中, 除了铍之外其它元素都能形成过氧化物。过氧化物含有过氧链 ($-\text{O}-\text{O}-$), 可以将它们看成是过氧化氢的盐。最重要的过氧化物是过氧化钠、过氧化钙和过氧化钡。

为获得纯度较高的 Na_2O_2 , 需要控制一定的反应条件。工业上是将钠加热熔化, 通入一定量的除去二氧化碳的干燥空气, 维持温度在 $180 \sim 200$ 之间, 钠即被氧化为 Na_2O ; 进而增大空气流量并迅速提高温度至 $300 \sim 400$, 即可制得较纯净的 Na_2O_2 黄色粉末,



将金属直接氧化难于得到纯净的过氧化物 K_2O_2 、 Rb_2O_2 和 Cs_2O_2 , 因为它们很容易被氧化为超氧化物。

SrO_2 可由金属与高压氧反应直接合成, BaO_2 可由金属与空气在一定温度下反应直接合成。

其它金属的过氧化物可用间接方法制得。在工业上生产 Li_2O_2 的方法是, 先用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与过氧化氢反应生成 $\text{LiOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 然后将 $\text{LiOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在

减压条件下缓慢加热脱水即得到白色的 Li_2O_2 。

低温和碱性条件下,用氯化钙与过氧化氢反应可以制得近白色的含结晶水的过氧化钙。含结晶水的过氧化钙在超过 100 温度下脱水可生成黄色的无水过氧化钙 CaO_2 。

过氧化物为粉末状固体,易吸潮。它与水或稀酸作用,生成过氧化氢,



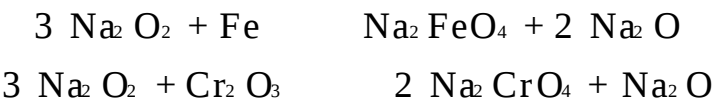
过氧化氢不稳定,立即分解放出氧气。过氧化物都可作氧化剂、氧气发生剂和漂白剂。现在市面上的氧吧多数都采用 CaO_2 作为氧气发生剂。

过氧化物与 CO_2 反应并放出 O_2 ,例如



在防毒面具和潜水艇中经常用 Na_2O_2 作为 CO_2 吸收剂,并供给氧气,宇航密封舱中往往使用较轻的 Li_2O_2 。

过氧化物有较强的氧化性。如 Na_2O_2 经常用来做氧化剂和熔矿剂,可以将 Fe 氧化为 Na_2FeO_4 ,将 Cr_2O_3 转化为易溶盐 Na_2CrO_4 ,



过氧化物也具有还原性,当遇到强氧化剂时,呈现还原性,



实验室经常用 BaO_2 与稀硫酸反应制备 H_2O_2 ,



碱金属的过氧化物中, Li_2O_2 稳定性较差,在 195 以上即分解,其它过氧化物的热稳定性较高。在没有氧气或其它氧化性物质存在时, Na_2O_2 的热分解温度不低于 675 。碱土金属过氧化物的热稳定从 MgO_2 到 BaO_2 逐渐增加,但稳定性不如碱金属高, BeO_2 不存在,无水 MgO_2 只能从液氨中获得。

3 超氧化物和臭氧化物

超氧化物中含超氧离子 O_2^- ,它比 O_2 多一个电子,氧氧之间除形成一个 σ 键外,还有一个三电子 π 键,键级为 1.5。只有半径大的阳离子的超氧化物稳定,如 KO_2 , RbO_2 , CsO_2 , $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$, $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$ 都比较稳定,而 NaO_2 稳定性较差。

碱金属超氧化物的熔点,同族从上到下依次升高, KO_2 的熔点为 380 ; RbO_2 的熔点为 412 ; CsO_2 的熔点为 432 。

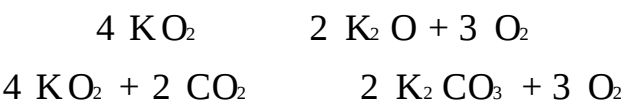
钾、铷、铯在过量的氧气中燃烧生成超氧化物,在 450 和 15 MPa 的压力

下,Na 与 O₂ 反应能够制得纯净的超氧化物。超氧离子 O₂⁻ 有单电子,具有顺磁性,超氧化物都有颜色。KO₂ 为橙色,RbO₂ 为暗棕色,CsO₂ 为桔黄色。

超氧化物是很强的氧化剂,与水或其它质子溶剂发生剧烈反应产生氧和过氧化氢,例如



超氧化物在高温下分解为氧化物和氧气,与 CO₂ 反应也放出氧气,

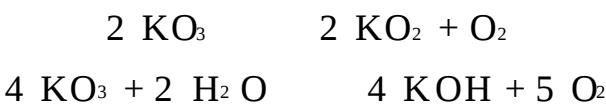


所以超氧化物的一个重要用途就是用作氧气源。

干燥的钠、钾、铷、铯的氢氧化物固体与臭氧反应,生成臭氧化物,例如



产物在液氨中重结晶,可以得到橘红色晶体。KO₃ 不稳定,缓慢分解为 KO₂ 和 O₂,遇水激烈反应,放出氧气,



12-2-2 氢氧化物

碱金属和碱土金属的氢氧化物都是白色固体,Be(OH)₂ 为两性氢氧化物,LiOH 和 Mg(OH)₂ 为中强碱,其余氢氧化物都是强碱。它们在水中的溶解情况可以参见表 12-2。

碱金属的氢氧化物都易溶于水,在空气中很容易吸潮,它们溶解于水时放出大量的热。除氢氧化锂的溶解度稍小外,其余的碱金属氢氧化物在常温下可以形成很浓的溶液。

表 12-2 碱金属和碱土金属氢氧化物在水中的溶解情况

氢氧化物	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
288 K 下溶解度/ mol·dm ⁻³	5.3	26.4	19.1	17.9	25.8
氢氧化物	Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
293 K 下溶解度/ mol·dm ⁻³	8×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁴	1.8×10 ⁻²	6.7×10 ⁻²	2×10 ⁻¹

碱土金属氢氧化物在水中的溶解度要小得多,溶解度在同族中按从上到下的顺序增大。Be(OH)₂ 和 Mg(OH)₂ 难溶于水,其余碱土金属氢氧化物的溶解度也较小。Be(OH)₂ 是典型的两性氢氧化物,它可以溶解于强碱中形成

Be(OH)₄²⁻。

碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物均为碱性物质。其碱性的强弱可以由金属阳离子的离子势 值的大小来确定， 为离子的电荷数 Z 与离子半径 r 之比,即

$$= \frac{Z}{r}$$

若 值大,则氢氧化物采取酸式解离方式,氢氧化物显酸性,



若 值小,则氢氧化物采取碱式解离方式,氢氧化物显碱性,



若两种解离趋势相当,氢氧化物为两性。

显然， 值越大, M^+ 的电场越强,于是对氧原子上的电子云的吸引也就越强,导致氧原子和氢原子之间的电子云密度越小,结果 O—H 键被削弱, H^+ 易于解离出, MOH 按酸式解离的趋势大。反之， 值越小, M^+ 的电场越弱,于是对氧原子上的电子云的吸引也就越弱,导致氧原子和氢原子之间的电子云密度越大,结果 O—H 键较强, H^+ 不易解离出,而 M—OH 键较弱, OH^- 易于解离出, MOH 按碱式解离的趋势大。

若离子半径 r 的单位为 pm,则判断金属氢氧化物酸碱性的经验公式为

$$\begin{aligned} &< 0.22, \quad \text{金属氢氧化物为碱性} \\ 0.22 < &< 0.32, \quad \text{金属氢氧化物为两性} \\ &> 0.32, \quad \text{金属氢氧化物为酸性} \end{aligned}$$

碱金属和碱土金属的 值计算结果列在表 12-3 中。

表 12-3 碱金属和碱土金属的 值

M()OH	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
	0.13	0.10	0.085	0.081	0.077
M()(OH) ₂	Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
	0.27	0.17	0.14	0.13	0.12

第二周期的 Li^+ 和 Be^{2+} , 其离子半径 r 以 4 配位的数据计算;而其余的离子半径以 6 配位的数据计算。

按这一经验公式判断,碱金属氢氧化物均为碱性, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 为两性,其它碱土金属氢氧化物为碱性。

以 λ 值来判断氢氧化物酸碱性强弱只是一种粗略的经验方法,氢氧化物的酸碱性强弱除与中心离子的电荷、半径有关外,还与离子的电子层结构等许多因素有关。

碱金属氢氧化物中最重要的是氢氧化钠 NaOH , 又称烧碱、火碱和苛性碱。氢氧化钠是十分重要的基本化工原料。工业上生产氢氧化钠的主要方法是电解氯化钠水溶液,具体方法有汞阴极法、隔膜法和离子膜法。

汞阴极法的电解槽是以石墨为阳极,汞为阴极。电解槽分电解室与解汞室两部分。 Na^+ 离子在阴极得到电子生成的金属钠迅速与汞形成钠汞齐,钠汞齐与水反应极缓慢,能够安全地流入解汞室,在解汞室与热水反应生成 NaOH 和 H_2 , 留下汞循环使用。汞阴极法所得 NaOH 的纯度较高,浓度大。该种生产工艺的缺点是存在有汞污染环境的问题,现在已经基本不被采用。

隔膜法的电解槽,如图 12-1 所示,用石墨做阳极 a,铁网作阴极 b,阳极区和阴极区用石棉隔膜 c 分开。 Cl^- 在阳极上放电产生 Cl_2 , 故阳极区 d 为 NaCl 溶液;而 H_2O 在阴极上得到电子产生 H_2 和 OH^- , 故阴极区 e 为 NaCl 与 NaOH 的混合溶液。将阴极区混合溶液排出后经蒸发浓缩,由于 NaCl 不断地结晶析出,因此所得 NaOH 浓溶液中 NaCl 的浓度较低,可以作为碱液供工业使用。

离子膜法生产 NaOH 是最先进的方法,该工艺过程投资少,能耗低,目前正被广泛采用。用高分子材料制成的阳离子膜,将阳极室和阴极室隔开,该膜只允许阳离子 Na^+ 通过,而阴离子 OH^- 很难通过。在阳极室加入 NaCl 溶液,阴极室加入水。阳极释放 Cl_2 , Na^+ 经阳离子膜进入阴极室;阴极释放 H_2 并生成 NaOH 。这种方法在第 17 章氯气的生产中还要做较为详细的介绍。

NaOH 是强碱,有很强的腐蚀性,能侵蚀衣服、玻璃、陶瓷等。不能用磨口玻璃瓶盛装 NaOH 溶液,因为 NaOH 与玻璃的主要成分 SiO_2 缓慢反应生成 Na_2SiO_3 , 可能将磨口玻璃塞与瓶口粘在一起。工业上用氢氧化钠来熔融分解试样时要使用铁制的容器,实验室则用银或镍制的坩埚。

固体 NaOH 容易吸收空气中的水汽和酸性气体,如吸收 CO_2 生成

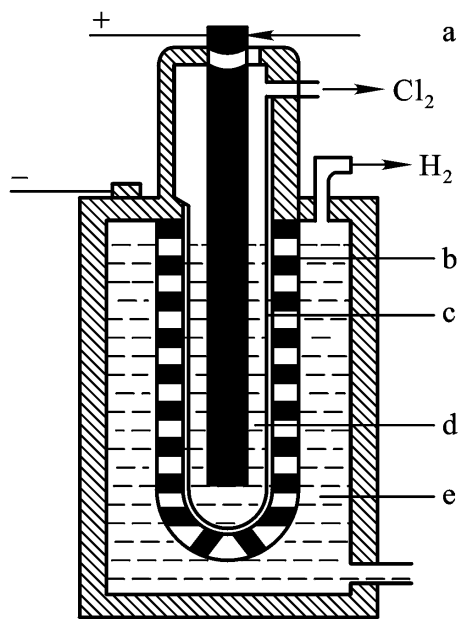


图 12-1 隔膜法生产 NaOH 的电解槽示意图