

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

基础元素化学



写在前面

《基础元素化学》课程是在《普通化学》课程的基础上较系统地介绍元素及其化合物的基本性质和反应的规律性，运用化学基本原理来分析物质的性质及反应的规律，使学生更好地掌握元素、化合物的基础知识，培养分析和解决问题的能力。

本书作者根据数十年教学实践的经验，所编写的是一本供大学生学习无机化学的教科书。因此，教材编写体现了“少而精”的原则，内容取舍是符合“加强基础、重视应用”的精神。

归纳本教材的特点有以下几点：

一、可读性：教材编写是以学生的可接受性为基础的，表现在内容取舍、教材的结构安排由浅入深、循序渐进，不盲目地追求大而全，力图从我国的国情出发，在加强基础知识和能力的前提下，所涉及元素及化合物的性质、制备等均能反映当代科学技术发展的水平，又符合我们的培养目标。可读性还表现在文字简练、图文并茂，并附有一定量的习题。

二、时代感：一般而言，教材是与科学的发展落后一段时差的。现在，九十年代受教育的大学生他们都将将是 21 世纪的主人。如何为他们做为迎接新世纪的准备呢？这是当今化学教育所关注的议题。诸如：化学与环境、化学与能源、化学与材料、化学与生命……科学家预言：“未来的一个世纪将是由新材料支撑的新产业革命时代。”近些年来，材料科学正酝酿着较大的突破，如何将这些知识早期渗透在我们的教材中呢？我们在非金属部分，重点介绍了一些性能优异的新材料如 C_{60} 、分子筛、白石墨等，在金属部分介绍了“崛起的第三金属钛”、“汽车工业的基础——钒”以及超导材料，因为目前世界超导研究是一个热门课题。科学家还预言：“21 世纪将是生化工程的时代”，因为生物界实现反应显著的特点是高效、专一，条件温和，其优越性比人工合成高明得多，譬如人工固氮省能源、省材料等。除此我们还在相关的章节中介绍一些元素的生物作用，以拓宽学生的知识面。

当今世界面临着第二次环境保护的浪潮，诸如臭氧层破坏、全球变暖、酸雨，为了保护人类仅有的一个地球，我们在教材中结合有关章节介绍了“酸雨”、“温室效应”、“破坏臭氧层的化学机理”，让学生建立起保护环境是全球的职责的观念。

三、探求反应的规律：迄今为止，人类已经发现的元素总数为 110 种，化合物已超过 1000 多万种，教材中选择了一些重要的元素和化合物的性质，引导学生重视反应的特性，并用相关的原理来加以分析，通过纵向、横向的对比，以寻找化学反应的规律性。在各章之后附有系统的小结，教会学生运用归纳法，以强化重点。在非金属之后安排有非金属元素小结一章；在金属之后安排有金属元素概要一章。

结合相关章节进行爱国主义教育和辩证唯物主义教育。为使我们的大学生具有良好的品德修养和心理素质，以科学家为楷模，启迪学生具有热爱祖国、热爱科学事业、培养自己具有艰苦求实、善于合作和勇于创新的科学精神，譬如在讲科学家如何合成最强的氧化剂——氟单质时，介绍法国青年化学家摩瓦桑的拼搏精神。这样，结合化学史实、科学家的生平轶事，引导学生刻苦钻研，努力攀登科学技术的高峰。

四、教学手段的现代化：先进的教学内容，必须配合现代化教学手段。

结合教材章节配合有电视录相及与之相配套的计算机辅助教学软件 (CAI) 等, 使学生的学习寓于兴趣之中, 提高学生学习的积极性, 启发学生创新精神。

总之, 本书是一本较为全面、系统的基础元素化学教材, 除重点元素外, 还概要介绍了第二、三过渡系列元素的基本性质和反应。镧系、锕系的有关内容, 略作介绍。并将当今高科技发展中的有关“热点”以“小资料”的形式编入。

本书适用面宽, 可适合师范、理、工科各类化学专业元素化学教学的需要。为了符合跨世纪人才的培养, 特别注重应用意识的早期渗透, 和理论联系实践。

全书共分十一章, 绪论、第一、二、四、五章由北京师范大学系田荷珍副教授撰写; 第三、六、七、八、九、十、十一章由化学系黄佩丽副教授撰写。化学系赵新华副教授为第四章的成稿, 提供了大量素材, 并撰写了部分“小资料”。

配合各章教材的教学媒体: 全部 TV 电教软件由田荷珍副教授编导, 其中钛、钒分族由黄佩丽副教授编导; CAI 计算机辅助软件由臧威成副教授设计和编制, 全部拟题由田荷珍、黄佩丽副教授完成。

在这里, 作者要诚挚地感谢北京师范大学无机教研室的全体同仁, 他们在确立本课程的教学目标、考试大纲等过程中, 曾贡献过极其宝贵的建议。值得一提的是, 本教材在发行前曾在本系 90、91、92 及 93 级化学专业、生化专业的学生中进行了多次使用, 学生普遍反映时代感强、可读性好, 不少同学也提出了具体的修改意见。

本书稿撰写完后特请北京大学严宣申教授为主审, 北京师范大学吴国庆教授也参加了审阅。他们都提出了极其宝贵的意见。作者在此表示衷心的感谢。

促使本书能早日问世, 与读者见面, 责任编辑李郁颖副编审付出了辛勤的劳动。作者也在此表示谢意。

本书所采用的单位为 SI 制。全部数据源出于:

The Elements John Emsley 1989

Chemistry of the Elements 1984

N. N. Greenwood & A. Earnshaw

Advanced Inorganic Chemistry 5th Edition 1988

F. A. Cotton & G. Wilkinson

基于书作者的水平有限, 书中错误在所难免, 恳请广大读者斧正。

作者谨识于北京师范大学

1994.5

基础元素化学

绪论

无机化学 (Inorganic Chemistry) 是以元素周期系与近代化学理论为基础, 研究元素及其化合物 (烃及其衍生物除外) 的组成、性质、结构与反应的一门科学。一氧化碳、二氧化碳和碳酸盐等 C_1 化学仍属于无机化学的研究范畴。

无机化学是化学学科中最古老的分支。中国古代的炼丹术和阿拉伯的炼金术是化学的先驱。金丹术是化学的幼稚阶段并没有演变为科学。然后近代化学始于欧洲。值得一提的是: 英国的物理学家兼化学家玻义耳 (R. Boyle) 将化学确立为科学; 法国的化学家拉瓦锡 (A. L. Lavoisier) 提出了第一个化学元素分类表和新的化学命名法, 并在他的实验中采用了天平, 奠定了近代化学的基础。但是, 近代化学之父是道尔顿 (J. Dalton) 而不是拉瓦锡, 这是因为道尔顿的原子学说的提出, 抓住了化学学科的核心和最本质的问题, 这一理论无论从深度和广度上都超过了燃烧的氧化学说。

近一个多世纪, 无机化学经历了令人难忘的复兴时期。无机化学复兴的业绩归纳为以下四点:

1. 配位化学成为无机化学的带头学科;
2. 经典的无机化学内容的现代化;
3. 新型化合物的涌现以及对无机化合物的结构和反应机理的研究;
4. 无机化学新兴分支学科的形成。

0.1. 历史上的无机化学

在历史上, 化学学科的体系, 经历了三次革命性的飞跃: 首先在 1803 年道尔顿创立了原子学说, 经历了原子学说创立的革命性飞跃, 揭示了“什么是物质”。接着, 在 1869 年门捷列夫的元素周期律的发现, 门氏周期系是一把几乎横跨一个世纪寻找新元素的钥匙。时至今日, 它仍具有预见性, 是认识物质世界的锐利武器, 如同军事家的作战图。化学在本世纪初, 在感性材料急剧增加的基础上并经过长期的剧烈酝酿, 经历了第三次质的飞跃。预计这次飞跃将在化学键的研究上突破, 估计将会更深刻地揭示化学键的本质, 从而导致对化学物质的组成、结构和性能关系的全面阐明。其意义远比前两次飞跃更深远、更伟大。譬如在化学键理论的指导下, 英国化学家柏莱特 (N. Bartlett) 于 1962 年合成了具有历史意义的第一个惰性气体化合物—— $XePtF_6$, 打破了化学界七十年之久的惰性气体不能参加反应的说法。

同样, 在化学史上, 无机化学家解决了三大难题, 其一是法国青年化学家摩瓦桑 (H. Moissan) 合成、分离无机化学最活泼的氟单质, 使得三百多年来笼罩这个元素的神奇的面纱终于被揭开, 自然界最活泼的非金属元素终于被征服了。

其二是惰性气体的发现, 那是“第三位小数”的胜利。拉姆塞 (W. Ramsay) 和瑞利 (J. W. Rayleigh) 发现了氩, 产生了惊人的后果, 致使在十九世纪末发现了元素周期元素系零族元素。

其三是稀土元素的分离和提纯, 对稀土元素的分离和提纯和对稀土元素的研究自十八世纪开始, 经历了 180 年的历史, 直到 1947 年人们在核反应的生成物中发现了 61 号元素钷 (Pm)。

0.2 二十世纪以来的无机化学

无机化学扫清了前进途上的障碍, 重振旗鼓, 冲出萧条时期, 获得新生。

到 20 世纪的末期，化学家已发现的元素有 110 种，化合物总数超过 1000 万余种，人类究竟还能发现多少种元素？仍是一个世界性的难题。二十世纪以来，化学进入了大发展的时代。在这一时期，人们经历着：从宏观到微观、从描述到推理、从定性到定量、从静态到动态的认识过程，特别是 40 年代末，由于原子能工业和半导体材料工业的兴起，无机化学又取得了新的进展。70 年代以来，随着宇航、能源、催化及生化等研究领域的飞跃发展，无机化学不论在实践还是在理论方面有了许多重大的突破，当代在无机化学学科领域中最活跃的方面有以下几方面：

1. 无机材料化学

材料是人类进步的里程碑，是现代文明的重要支柱。具有应用前景的多功能信息材料不断涌现出来，新型的结构材料向着高温、高比强度的方向发展，如铝合金、钛合金、高温超导材料，工程陶瓷，新型的复合材料等。譬如光导纤维信息量大，一对光导纤维可容 3 万门电话通讯，不受电磁干扰，保密性强，重量轻而且易施工。目前，我国已有 3 万公里通话。运用光导纤维的优点是省材料，每公里省 1.1 吨铜，或省 2~3 吨铝。

各种新材料的结构及其内部成键的方式等方面的研究，正在促进化学理论的发展，同时在研究新型材料的过程中，高温、高压、强磁、低温及等离子体等各种实验技术层出不穷。

2. 生物无机化学

生物无机化学是建立在生物与无机化学基础上的一门新兴的边缘学科。它是在分子能级、乃是原子能级水平上，研究与生命有关的元素。根据资料获悉：生命必需的元素有 28 种之多，绝大多数生命必需元素处于 1—4 周期中，目前被重点研究的共有 10 种。如钠、钾、镁、钙、锌、锰、钴、铜、铁和钼。这些金属离子与蛋白质、核酸、维生素、激素、代谢物质等生物配位体，形成生物配合物金属蛋白、金属酶等。它们在生命运动过程中，具有重要生化及生理功能。倘若没有化学变化，地球就将是一个无生命的行星。众所周知，豆科植物从空气中吸收二氧化碳，从土壤中吸收水分；经过一系列奇妙的化学反应生成碳水化合物，这就是光合作用。所以，有人说生命过程都是生物和化学的关系，已构成现代生命科学中一个极富活力的领域。美国医学教授，诺贝尔奖金获得者 A. Kornberg 疾呼，“要把生命理解成化学”。

3. 有机金属化学

早在十八~十九世纪初，人们认为无机物质是无生命的物质，如岩石、土壤、矿物和水等，而有机物质则是由有生命的动物和植物产生如蛋白质、油脂、淀粉、纤维素、尿素等。无机物与有机物之间存在着不可逾越的鸿沟。1829 年德国化学家 F·武勒从无机氰酸铵制得了尿素，突破了无机化合物和有机化合物之间的绝对界线。20 世纪以来，无机化学家与有机化学家共同感兴趣的是有机金属化合物，这类化合物是在 -C-C- 链中含 -C-M- 键的一类化合物。（M 代表金属）。自从 1951 年发现二茂铁 $(C_5H_5)_2Fe$ ——一种“夹心”式的化合物，至今陆续合成的有机金属化合物的总数已超过 100 万种，这类化合物分别在催化剂、半导体、药物、能源等方面有着重要的用途。

0.3 我们的目标

当我们达古通今地领略了无机化学研究的演变，从中获得启示。目前，我们处于打基础阶段，我们学习应从何下手？

F.A. 科顿说：“我们确信，象其它教科书那样没有或几乎没有包含实际

内容的无机化学，就象是没有乐器演奏的一张乐谱”。Humphreys 说：“真正的化学是叙述性化学（descriptiveChemistry）即元素化学，只有理论没有性质那就不是化学”。因此，我们的学习就是要掌握重要元素及其化合物的重要性质。因为诸多化合物的性质均由它的特定结构所决定；同样，物质的性质决定了它的制备途径、分离方法等。同时要抓住重要反应规律性。学习中要以元素周期系为纲。从异中求同，同中求异，掌握周期系变化的规律性与非规律性，并注意适用结构与热力学的原理分析化学现象和变化，尽量在理解的基础上进行记忆，为学习后续课打下一个扎实的元素化学的基础。

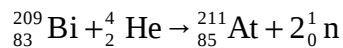
新的一个世纪即将来临，“21 世纪是化学的时代”。让我们在学习元素化学的全部过程中把握住理论联系实践这把金钥匙，时刻思考着“化学与人类”、“化学与我们”、“化学与我”，以一个崭新的面貌去迎接高新技术的挑战吧。

第一章 A (17) 族元素： 氟、氯、溴、碘和砹

Diagram of the periodic table showing the arrangement of elements. The table is organized into groups and periods. The elements are represented by squares, with some squares shaded in gray to indicate specific groups or periods.

周期系第 17 族元素称卤素 (Halogen) 该词的希腊词原意是成盐元素。它包括：氟 (Fluorine)、氯 (Chlorine)、溴 (Bromine)、碘 (Iodine)、和砹 (Astatine)。

砷是本世纪四十年代才被科学家所发现，它隶属于人工合成元素。其合成反应为：



用能量为28兆电子伏特 α 粒子轰击铋靶，合成 $^{211}_{85}\text{At}$ 。其希腊词原意是：“不稳定”，即它的同位素的半衰期仅只有8.3小时，短寿命。

配合本章教学的媒体为：

TV 电教软件

CAI 计算机辅助教学软件

卤素演示七则

第一章 卤素

1.1 卤族元素通性

卤族元素这一家族，在原子构造上具有相同类型的电子构型（ ns^2np^5 ）。氯、溴、碘无论是单质或化合物，性质极为相似，譬如随着原子序数的增大，外层电子离核越来越远，核对价电子的吸引力逐渐减小，元素的电负性、第一电离势、标准电极电势依次减小。这些规律性递变在化学史为建造元素周期律这座大厦，曾经起着奠基的作用。在强调规律变化的同时，还必须指出第二周期氟和第三周期氯之间有着极为明显的差异性，单质氟的氧化性和腐蚀性是无与伦比的。氟化学在二十世纪已经成为化学领域中的一个独立分支。

卤族元素的基本性质见表 1—1。

表 1—1 卤族元素的基本性质

元素符号	F	Cl	Br	I	At
原子序数	9	17	35	53	85
电子构型	[He]2s ² 2p ⁵	[Ne]3s ² 3p ⁵	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	[Kr]4d ¹⁰ 5s ⁵ p ⁵	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 10s ² 6p ⁵
氧化态*	-1.0 +1	-1.0 +1、+3、+4、 <u>+5、+7</u>	-1.0 +1、+3、+4、 <u>+5、+7</u>	-1 +1、+3、+4、 <u>+5、+7</u>	-1.0 +1、+5
共价半径 /pm	64	99	114.2	133.3	
第一电离势 /kJ · mol ⁻¹	1681	1251.1	1139.9	1008.4	930
电负性 Pauling	3.98	3.16	2.96	2.66	2.2
电负性 Allred-Rochow	4.10	2.83	2.74	2.21	1.96
熔点 /K	1.02	6.41	10.8	15.27	23.8
沸点 /K					

续表 1—1

气化 H/kJ · mol ⁻¹	3.26	20.40	30.5	41.67	
熔点 /K	53.53	172.17	265.9	386.7	575
沸点 /K	85.01	239.18	331.93	457.50	610

*在某氧化态下加一横线表明常见氧化态

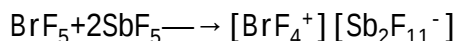
1.1.1 卤素的发现小史与二十世纪以来的卤素

游离状态的氟被分离要比氯的发现晚 112 年。从萤石（CaF₂）的发现，到最活跃的元素氟被征服，足足化费了 350 年，科学家前赴后继，终于在 1886 年，由法国化学家摩瓦桑（H·Moisson）在巴黎，驯服了单质氟的“烈性”

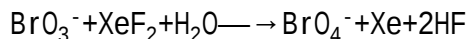
和毒性，第一个成功地完成了电解的实验，他不仅仅收集到氟气，还观察到氟和硅反应产生的火焰。因而摩瓦桑荣获了 1906 年诺贝尔化学奖。但他说：“氟夺去了我十年的生命。”氯是由瑞典化学家舍勒（G·W·Scheele）在 1774 年用软锰矿（ MnO_2 ）与盐酸反应而发现的。氯气为黄绿色，所以氯一词希腊文原意是黄绿。在 1824 年，法国化学家巴拉德（A·J·Balard）用氯气处理盐湖水，分离出红棕色的液体，这种液体有恶臭，于是用希腊文“恶臭”一词来命名溴。因为溴在常温下为液体。故中文的溴字用“水”为偏旁。固体碘的蒸气为美丽的紫色，为此在 1811 年被法国人库尔特瓦（B·Courtois）所发现，当他用硫酸处理海藻灰母液，因硫酸量过大，意外地观察到紫色的蒸气而发现了碘。碘在常温下为固体，所以中文的“碘”字用“石”为偏旁。

对卤族元素的重要化合物的合成、性质与结构的研究，自二十世纪以来一直未终止。譬如对卤氟化合物的合成。我们知道，常见的卤氟化合物如 ClF 、 ClF_3 和 BrF_3 等。他们对无机物或用氮稀释的有机物是强的氟化剂，性质非常活泼，与水或有机物发生剧烈的反应甚至爆炸。根据已知的资料，它们的活泼顺序如此下次序： $\text{ClF}_3 > \text{BrF}_5 > \text{IF}_7 > \text{ClF} > \text{BrF}_3 > \text{IF}_5 > \text{BrF} > \text{IF}_3 > \text{IF}$

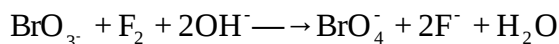
卤氟化物与路易斯酸如 BrF_3 、 SbF_5 等或路易斯碱 F^- 、 NOF 作用已制得大量含有氟配合卤素阳离子或氟配合卤素阴离子的盐。其反应如下：



关于高溴酸盐的研究直至 1968 年被埃普尔梅（E·H·Appelman）用 XeF_2 为氧化剂，将溴酸盐氧化为高溴酸盐，其反应方程式如下：



四年后即 1972 年，他又用氟在浓度为 20% 的碱溶液中将溴酸盐氧化成高溴酸盐，其反应如下：



综上所述，对于卤素化合物的研究，在科学发达的今天，仍在不断深化。

1.1.2 卤素单质的物理性质

卤素的价电子构型为 ns^2np^5 ，为达到稳定的八电子的稀有气体结构它能共享或获得一个电子。这族元素位于 p 区，是典型的非金属元素。然而碘表现出某些类似金属的性质。卤素单质均为双原子分子以 X_2 表示。卤素单质的熔点、沸点随着自氟至碘原子半径的增大而升高，同时，它的热稳定性随原子半径的增大而减小。需要指出的是，氟单质的键能是反常地低，所以氟表现出极大的反应活性。详见表 1—2。

卤素在常温下的聚集状态各异，可用其色散力随着原子序数递增而逐渐加大得到圆满的解释。卤素单质的颜色由浅黄→黄绿→红棕→紫，这能用价电子的跃迁来进行解释。物质所呈现的某

表 1—2 卤素单质的物理性质

单质	状态	颜色	熔点/K	沸点/K	键能/kJ · mol ⁻¹	$\phi x_2^{\ominus} / x - / v$
F ₂	气态	浅黄	53.53	85.01	158	2.866
Cl ₂	气态	黄绿	172.17	239.18	242	1.35828
Br ₂	液态	红棕	265.9	331.93	193	1.0652
I ₂	固态	紫	386.7	457.50	151	0.535
At ₂			575	610	110	0.2

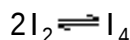
种特征颜色与该物质吸收光波长的关系可参阅表 1—3。

表 1—3 物质的颜色与吸收光的关系

物质颜色	吸收光	
	颜色	波长 (nm)
黄绿	紫	400 ~ 450
黄	蓝	450 ~ 480
橙	绿蓝	480 ~ 490
红	蓝绿	490 ~ 500
紫红	绿	500 ~ 560
紫	黄绿	560 ~ 580
蓝	黄	580 ~ 600
绿蓝	橙	600 ~ 650
蓝绿	红	650 ~ 700

对氟单质来讲，价电子由 π_{2p}^* 跃迁到 σ_{2p}^* ，所需吸收光子的能量大，即吸收短波长的光（约为 450 ~ 480nm 的蓝光），透过波长较长的黄光（约为 580 ~ 600nm），故氟蒸气呈浅黄色。然而，碘蒸气为紫色是因为价层电子由 π_{5p}^* 跃迁到 σ_{5p}^* ，所需吸收光子的能量小，即吸收波长较长的光（约为 560 ~ 580nm 的黄绿光），透过波长较短的紫光（约为 400 ~ 450nm）。

关于碘在有机溶剂中所呈现的颜色不同，原因颇为复杂。碘在非极性溶剂（如 CCl₄、CS₂）呈紫色如同碘蒸气一样，现已查明碘在此类有机溶剂中以双聚体 I₂ 存在。见如下平衡。



碘在极性溶剂中所呈现的颜色不同，这是依赖于溶剂的本性。经研究表明碘与溶剂形成电荷移动配合物如 C₆H₆ · I₂。碘溶液的特征颜色与吸收光的关系详见表 1—4。

表 1—4 碘溶液的特性

溶剂	颜色	吸收光 (nm)
CnH _{2n+2} , CCl ₄	紫	520 ~ 540
芳香烃，苯	粉红	490 ~ 510
醇，胺	棕	450 ~ 480

碘分子的分子轨道是：



碘分子有一个反键空轨道 σ_{5p}^* 。通常碘蒸气的紫色可归因于 $\pi_{5p}^* \rightarrow \sigma_{5p}^*$ 的跃迁。当碘溶解在溶剂 (S)，溶剂 (S) 则是电子对的给予体，碘与给予体溶剂的相互作用见图 1—1。

强溶剂分子与碘连接形成 $S \rightarrow I_2$ 给予—接受或电荷—移动配合物 (S 代表溶剂) 结果是轨道分裂能量增加， $\pi_{5p}^* \rightarrow \sigma_{5p}^*$ 跃迁能量升高。对于饱和碳氢化合物，由于给予电子对的能力弱，致使 $S \rightarrow I_2$ 相互作用是弱的。几乎不存在对碘的微扰，故呈紫色。芳香族类给予体溶剂，给予 π 电子，其吸收光为 490—510nm，呈粉色。

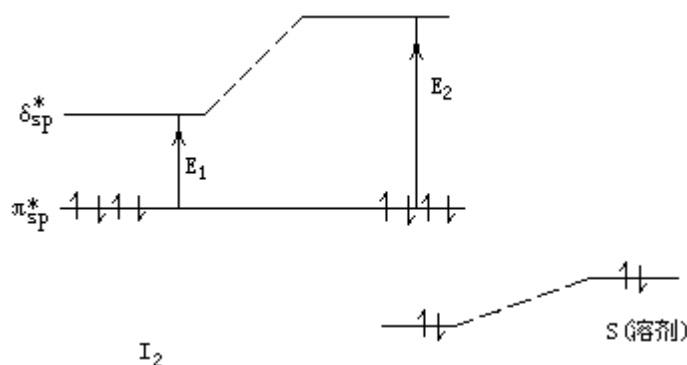


图 1-1 碘与给予体溶剂的相互作用

醇类 ROH，醚类 R_2O 和胺类 RNH_2 ，为正规的电子对给予体，亦是十分有效的电子对给予体，吸收光 450 ~ 480nm，故呈棕色。

1.1.3 氟的特殊性

人们征服氟整整化了三个半世纪，由于氟单质具有高度的化学活泼性，所以氟在自然界以萤石的形式存在。

1.1.3.1 单质氟的高度活泼性

绝大多数金属加热后能在氟气中燃烧，铝粉撒入氟气中立即剧烈地燃烧。引人注目的是稀有气体或金属分别与氟作用可获得最高的氧化态。譬如： XeF_6 、 CuF_4 、 AuF_5 、 NdF_4 、 UF_6 等。这是因为 F—F 之间的键能低

($158.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、单质氟的标准电极电势高 ($\varphi_{F_2/F}^\ominus = +2.866 \text{ V}$) 氟原子的半径小 (64pm)、氟离子的半径亦小 (133pm)。然而，氟的电负性值又是独占鳌头为 3.98。总之，单质氟是化学家可获得的最强的单质氧化剂。由于原子氟是一种强烈放热的氧化剂，故单质氟可用作火箭燃料。

1.1.3.2 氟的生物作用

英国牛津大家威廉姆 (R·J·P·Williams) 教授指出：“要把无机化学带到生命科学中去”。他说“过去曾认为生命体系的化学只是与有机化学相联系，在最近 30 年来这种观念发生了变化。在元素周期表中有 28 个元素存在于生命之中”。含量较多的有钙、镁、钾、磷、硫、氯等七种元素，含量极少的有铁、铜、碘、氟、锌、锰、硒等常被称为微量元素。

氟是形成强壮的骨骼和预防龋齿所必需的微量元素。正常人体骨骼中含氟 0.01 ~ 0.03%。牙釉中含氟 0.01 ~ 0.02%。它们均以 $Ca_5(PO_4)_3F$ 的形式存在。氟的生理功能是预防龋齿和老年性骨质疏松症，还能加速伤口愈合，促进铁的吸收。人体所需要之氟主要来源于饮水。应当指出：氟与人体的关系，人们摄取氟过多或过少都会危害健康。当饮水含氟是 2 ~ 4 毫克/升时，

龋齿发病率高达 10~50%，当饮水含氟量超过 4 毫克/升时，儿童几乎无不患斑釉病，并有 5% 以上的人患腿病的骨骼畸形（氟骨病）等重症。当自然环境中缺氟的地区，含氟量小于 0.5 毫克/升时，龋齿病又高达 70—90%。已经证明低氟区容易得常见的老年性骨质疏松症。若服用 NaF，可使尿钙排出下降，症状减轻，改善骨骼组成。因此，饮水含氟量以 1.0—1.5 毫克/升为适宜，最高不得超过 2.0 毫克/升。食物中一般也含有少量的氟。单质氟具有毒性，氟化氢蒸气也有毒，误食 5~10 克氟化物就会致命。氢氟酸对皮肤有强烈的腐蚀性。一旦被氢氟酸灼伤，立即用清水濯洗，后用新鲜制备的 20% 氧化镁甘油悬浮液处理。

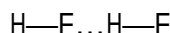
1.1.3.3 氢氟酸有强烈的缔合现象

在氢氟酸的稀溶液中，存在的缔合现象是：



此溶液是呈弱酸性，氢氟酸的 K_a 等于 3.5×10^{-4} 。

在浓的氢氟酸溶液中，存在的缔合现象是：



还能形成锯齿长链 $(\text{HF})_n$ ， $n=2, 5, 6$ ，见图 1—2。由于氟原子的对电子的排斥作用所以 $\text{H}—\text{F}—\text{H}$ 间的夹角为 120.1° 。

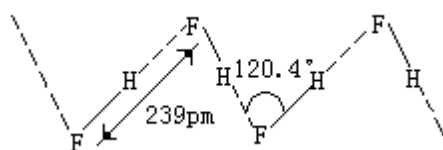
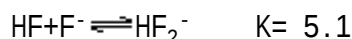


图 1-2 HF 的锯齿长链

氢氟酸的浓度增大，酸性逐渐加大，一旦达到 $5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，它将变成相当强的酸。因为在浓溶液中，一部分 F^- 离子通过氢键与未曾解离的 HF 分子形成

缔合离子，如 HF_2^- 、 H_2F_3^- 、 H_3F_4^- 等。其中 HF_2^- 离子比水合 F^- 离子更为稳定。其 K 值为 5.1。



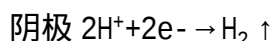
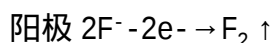
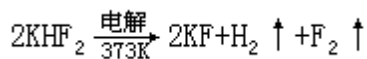
由于 HF_2^- 的形成，促使氢氟酸的电离度增大。而且当用碱中和氢氟酸溶液能生成酸式盐如 KHF_2 ，这也是 HF_2^- 离子能稳定存在的明证。

氢氟酸是一种非常宝贵的溶剂，它能溶解许许多多无机物和有机物。

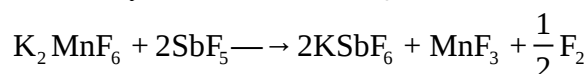
1.1.3.4 单质氟的分离技术·纯化学合成氟

氟单质的分离成功，揭开了笼罩在氟元素的神奇面纱。自然界最活泼的非金属元素终于被征服了。化学家突破了无机化学中最大难题之一。在十九世纪初，自安培（Ampere）断定氢氟酸中含有一种新的未知元素后，许许多多著名科学家致力于氟的研究，但他们并没有取得成功。法国青年化学家摩瓦桑在他的导师弗累密（E·Fremy）的指导下，于 1884 年前赴后继、百折不挠地对氟进行研究。经过多次实验，他突破了两方面的难点。首先是关于原料问题。他思考着：液态氟化氢导电性差，但氢氟酸的水溶液一旦电解，则释放出氧气来。过后他又用三氟化砷、三氟化磷为原料，当通电后毒烟弥漫，且不见氟的踪迹。最终他摸索出二份无水氟化氢与一份氟化钾的混合物，在

345K 有良好的导电性；第二是关于材料问题。先采用铂做电解槽，但铂与氟生成 PtF_4 ，后改成石墨电解槽，但石墨未经压实，与氟生成 CF_4 。最终是用铌合金作电解槽，以压实了的石墨作阳极、钢（或蒙及尔合金）作阴极在 373K 左右进行电解低温熔盐的方法。得到了黄色的氟气。这样，于 1886 年 6 月 26 日化学家多年来梦寐以求的理想终于实现了。单质氟分离技术获得成功。其反应方程式如下所示：



必须提醒的是：氢气的出口与氟的出口一定要隔离。否则会发生爆炸。详见图 1—3。那么，时至今天，是否无法用纯化学法合成氟。回答是否定的。爱德瓦尔德 (A·J·Edwards) 等人用下列反应，第一次用化学合成法制得了氟。



此反应是利用较强的路易斯酸— SbF_5 ，从稳定的配离子中置换较弱的路易斯酸— MnF_4 。然而， MnF_4 不稳定，分解释放氟和 MnF_3 。

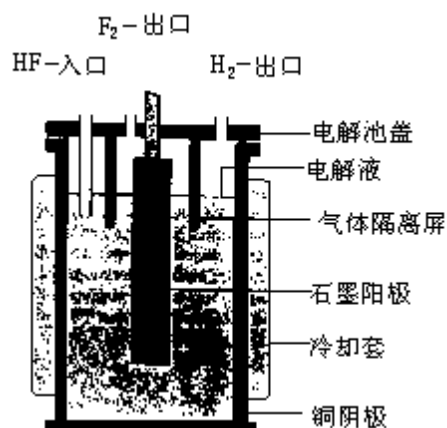
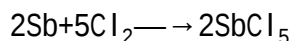
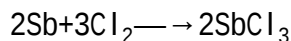


图 1-3 电解制氟的装置

1.2 卤素单质的化学性质

1.2.1 卤素与金属的作用

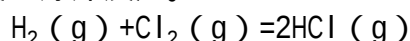
氯与金属的作用比氟的活性要小，一般要求在较高的温度下进行，但氯与锑粉的反应，在室温就能进行。产物为三氯化锑，当氯气量充足，温度不很高，还能生成五氯化锑。



1.2.2 卤素与非金属的作用

1. 与氢的作用

氯在低温和黑暗中可以和氢直接反应放出大量的热，并引起爆炸，氯与氢混合时曝光后才能发生爆炸反应。

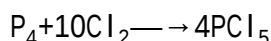
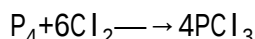


$$rH^\ominus = -184.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于光的影响致使反应迅速进行，称为光化学反应。溴与氢反应需要加热，碘和氢则要求更高的温度方能进行，该反应进行不甚彻底，理由是碘化氢极不稳定，受热后立即分解。

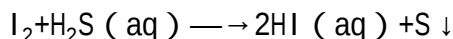
2. 与磷的作用

氯与红磷能发生反应，产物为 PCl_3 和 PCl_5 。其反应方程式如下：



当温度大于 200℃， PCl_5 有明显的分解。

3. 碘与硫化氢的反应



由以上反应的规律性我们可以总结出卤素单质的氧化性顺序为：



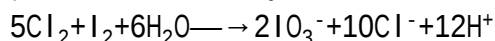
$$\varphi_{\text{X}_2/\text{X}}^\ominus / \text{V} \quad 2.866 \quad 1.35828 \quad 1.0652 \quad 0.535$$

由标准电极电势所见：

$$\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}}^\ominus = 1.35828 \text{V} \text{ 大于 } \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus = 1.229 \text{V}$$

$$\varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}}^\ominus = 1.0652 \text{V} \text{ 大于 } \varphi_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^\ominus = 0.94 \text{V}$$

必须指出：当氯气通入 KI 溶液中，氯将碘离子氧化成单质碘，若氯过量时，氯还能进一步将碘氧化成碘酸。其反应是：



由电极电势可知

$$\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}}^\ominus = +1.35828 \text{V}$$

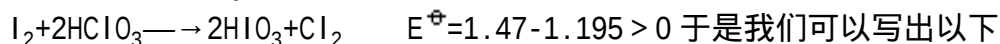
$$\varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^\ominus = +1.195 \text{V}$$

所以上述反应能自发进行。那么，氯酸是否能将碘氧化成碘酸。此时我们要查半电池的电极电势：

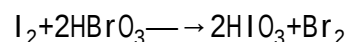
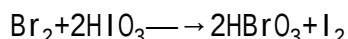
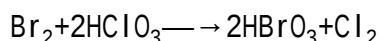
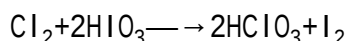
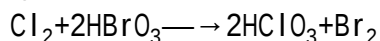
$$\varphi_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2}^\ominus = 1.47\text{V},$$

$$\varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^\ominus = +1.195\text{V}$$

下列反应能自发进行。称为倒置换反应：

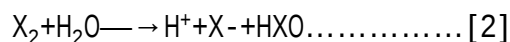
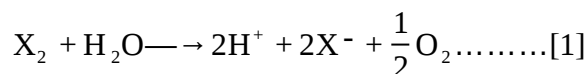


反应，哪些能自发进行的呢？请查相应电对的电极电势来判断。

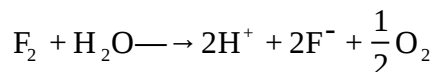


1.2.3 卤素与水的作用。卤素的 pH 电势图

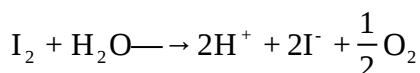
卤素与水可以发生以下两类反应。



氟与水反应激烈放出氧气，氯次之，溴与水反应必须 $\text{pH} > 3$ ，碘则要求 $\text{pH} > 12$ 才能发生反应。由图 1—4 pH 电势图给予解释。在图 1—4 中 ⑤ 线代表氧线，⑤ 线的上方代表氧气存在的区域，⑤ 线的下方代表水的稳定区。所以位于 ⑤ 线以上的单质卤素，在相对应的 pH 值条件下，能将水氧化释放出氧气。如果我们从 $\Delta rG^\ominus$ 的数值来看：



$$rG^\ominus = -798\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$rG^\ominus = 105\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

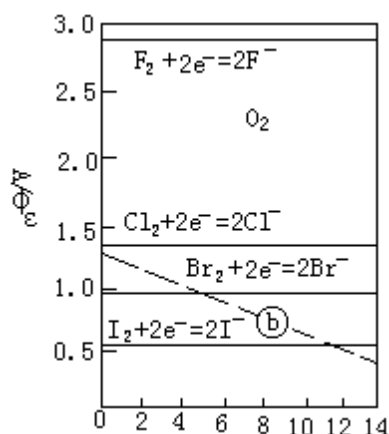


图 1-4 卤素与水反应的 pH 电势图

碘与水的反应自由能变化为正值，说明碘的氧化能力较弱，倘若将氧气通入碘化氢溶液中，有碘析出。

1.2.4 碘的生物作用

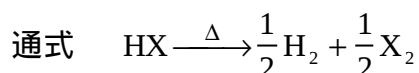
碘是人们最早发现的与人体健康有着密切联系的微量元素之一。体内碘的含量甚微，共约 20 ~ 50 毫克。其 1/5 含在甲状腺内，其余的碘分布在肌肉、皮肤、肾上腺和胸腺、卵巢中。人的血液中只含有 75ppb 的甲状腺素，而每个甲状腺素分子中倒含有 4 个碘原子。因此碘是甲状腺素中不可缺少的微量元素。倘若没有碘，甲状腺素分子就不能产生。当人体缺碘时，体内甲状腺素合成受障碍，血液中甲状腺素浓度下降，此时通过中枢神经系统的作用，使脑垂体分泌更多的促甲状腺激素来使甲状腺细胞增生和肥大，这就引起大脖子病。据世界卫生组织不完全统计，全世界地方性甲状腺肿患者不少于二亿，竟占世界总人口的 5% 以上。防止甲状腺肿的可行办法：可食用碘化食盐，即在 10 公斤食盐中加 1 克碘化钾（或碘化钠）。多食海带、海藻和海鱼等含碘丰富的食品。有机碘防治地方性甲状腺肿的效力要比无机碘高得多。我国政府计划在 2000 年消灭缺碘病。

1.3 卤化氢的性质

卤化氢皆为无色、有刺激臭味的气体，暴露在空气中会“冒烟”，这是因为卤化氢与空气中的水蒸气结合成酸雾的缘故。表 1—5 列举了卤化氢的一些重要性质。

卤化氢为极性分子，HF 分子的极性最大，这些分子的极性随卤族元素自上而下元素电负性的减弱，极性亦逐渐减弱。所以 HI 分子的极性最小。卤化氢在水中的溶解度相当之大，见表 1—5，在这里可用其偶极矩数据的递减导致其溶解度递增来解释。卤化氢极易液化，液态卤化氢不导电，卤化氢的水溶液称氢卤酸，除氢氟酸外均为强酸。

1.3.1 热稳定性

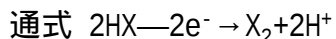


衡量卤化氢热稳定性的尺度是生成焓。生成焓为负值（即放热反应）的化合物其稳定性要比生成焓为正值化合物要高。所以卤化氢的稳定性顺序是 $\text{HF} \gg \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ 。事实亦是如此，氟化氢要加热到高于 1273K 时分解，然而碘化氢 573K 时分解。这同样可以解释第Ⅵ族（16），第Ⅴ族（15）的氢化物自上而下，随着原子序数增大，其热稳定性逐渐减弱的规律。所以溴化氢、碘化氢易分解。

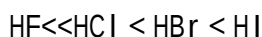
表 1—5 卤化氢的物理性质

性质	HF HCl HBr HI			
熔点 / K	189.45	158.78	186.12	222.2
沸点 / K	292.5	187.95	206.3	237.64
生成焓 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-268.8	-92.30	-36.25	+25.95
水合热 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-48.14	-17.58	-20.93	-23.02
键能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	565	431	368	299
在 1273K 时分解百分数	/	0.014	0.5	33
气态分子核间距 / pm	92	127.6	141.0	162
气态分子偶极矩 / D	1.91	1.07	0.828	0.448
溶解度 (293K , 101.3kPa , %)	35.3	42	49	57
表观电离度 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 291K , %)	8.5	92.6	93.5	95
恒沸溶液 (101.3kPa) / K	393	383	399	400
密度	1.138	1.096	1.482	1.708
百分浓度 (%)	35.35	20.24	47	57

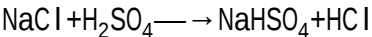
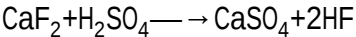
1.3.2 还原性



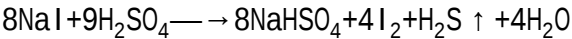
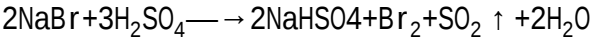
卤素氢化物还原性的大小，决定于卤离子释放电子的能力， $\text{F}^- \rightarrow \text{I}^-$ 释放电子能力递增，这可从卤素的电负性大小，卤离子的半径大小来进行进一步阐明。对氟来讲，电负性最大， F^- 离子的半径又小，由于核拉电子的能力强，释放电子能力必弱。其还原性就差，碘则相反。由于 HBr、HI 在空气中极易被氧化，所以氢溴酸、氢碘酸试剂用棕色瓶来贮存。它们的还原性顺序是：



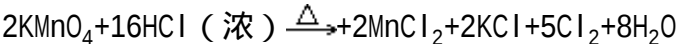
事实又是怎样呢？当萤石（ CaF_2 ）或氯化钠与浓硫酸反应，利用高沸点酸置换低沸点酸制卤化氢。



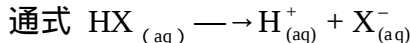
当溴化钠或碘化钠与浓硫酸反应，发生下列反应：



以上事实告诉我们不能用浓硫酸与 NaBr 或 NaI 反应来制得相应的 HBr 或 HI 。工业上经常用浓磷酸来代替浓硫酸制备 HBr 或 HI ，这是因为浓磷酸没有氧化性。但它又是高沸点酸。 F^- 离子最难释放电子，所以欲制取氟必须借助于电解。（详见 1.1.3.4）实验室制备氯是利用氟离子的还原性，一般可用 MnO_2 、 KMnO_4 、 PbO_2 等氧化剂，氧化浓盐酸制氯。



1.3.3 酸性

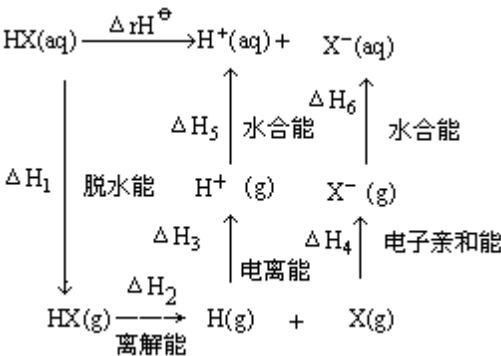


	HF	HCl	HBr	HI
表现电离度 (%)	8.5	92.6	93.5	95
($0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 291K)				
电离常数 K_a	3.2×10^{-3}	1.76×10^{-3}	1.5×10^{10}	7.54×10^{10}

其酸性强度对氢氟酸来讲是弱酸，由盐酸至氢碘酸依次酸性增强，氢碘酸是极强的酸。怎么解释呢。若用表 1—3 中的偶极矩数据是不能得到满意的解释，因此用键能的大小来进行解释。

氢卤酸的酸性强度变化规律可以用

$\text{HX}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{X}^-_{(\text{aq})}$ 的倾向大小加以说明。请看下列热力学循环：



$rH^\ominus$ 表示氢卤酸电离反应的热效应，应当等于上述循环中各步能量项的总和：

$$rH^\ominus = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 + H_6$$

该反应的趋势大小由 $rG^\ominus$ 决定， $rG^\ominus = rH^\ominus - T rS^\ominus$

现将上述循环中各步的 $rH^\ominus$ 、 $T rS^\ominus$ 、 $rG^\ominus$ 列于表 1—6 中。

表 1—6 氢卤酸电离反应能量循环过程中的焓变和熵变（单位： $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）

氢卤酸	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	rH [⊕]	T	rS [⊕]	rG [⊕]
HF	48	565	1311	-333	-1091	-515	-15	-29	14	
HCl	18	431	1311	-348	-1091	-381	-60	-13	-47	
HBr	21	368	1311	-324	-1091	-347	-62	-4	-58	
HI	23	299	1311	-295	-1091	-305	-58	+4	-62	

由上表可以看出六步中，最关键的是第二步解离能即键断裂能。HF 的键断裂能特别高几乎是 HI 键断裂能的两倍。另外，氢氟酸在水中存在氢键，所以其脱水能比其它氢卤酸高，电子亲合能具有较低的数值，虽然氟离子的水合能最高，但也不足以补偿这些差值。所以 $rH^{\oplus}$ 这一项对 HF 的电离反应放出的热量最少。

根据表 1—6 的数据，按热力学的计算公式，还能计算 Ka 值。

$$rG^{\oplus} = -RT \ln K (298K)$$

$$\Delta rG^{\oplus} = -\frac{8.314}{1000} \times 298 \times 2.303 \lg K$$

$$\text{简化为: } \lg K = \frac{-\Delta rG^{\oplus}}{5.7}$$

此公式必须在 298K 使用， $rG^{\oplus}$ 的单位要用 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

氢卤酸	HF (aq)	HCl (aq)	HBr (aq)	HI (aq)
Ka	3.5×10^{-3}	1.76×10^8	1.5×10^{10}	7.54×10^{10}
酸性		弱 强	强 极强	

1.3.4 恒沸溶液

氢卤酸具有挥发性，如何来制得纯的浓盐酸呢？将工业盐酸蒸馏，最终是否能得到浓盐酸呢？在这里要介绍一下恒沸现象。

常压下蒸馏盐酸时，不管蒸馏的是稀溶液还是浓溶液，溶液的沸点和组成会不断改变，但最后都会达到溶液组成和沸点恒定不变的状态，此时的溶液叫做恒沸溶液。恒沸溶液并不是氢卤酸和水的固定比合物，因为恒沸溶液的组分随压力而改变。下面以盐酸为例：

$$\begin{aligned}
 &101.3\text{kPa}, 383\text{K 时液相} \begin{cases} \text{HCl} : 20.24\% \\ \text{H}_2\text{O} : 79.76\% \end{cases} \\
 &\text{气相} \begin{cases} \text{HCl (g)} : 20.24\% \\ \text{H}_2\text{O (g)} : 79.76\% \end{cases} \\
 &\text{当浓度大于 } 20.24\% \xrightarrow[\text{蒸馏}]{\Delta} \begin{cases} \text{HCl(g)} > 20.24\% \\ \text{H}_2\text{O(g)} < 79.24\% \end{cases} \text{此时沸点不恒定。} \\
 &\text{当浓度等于 } 20.24\% \xrightarrow[\text{蒸馏}]{\Delta} \begin{cases} \text{HCl(g)} = 20.24\% \\ \text{H}_2\text{O(g)} = 79.76\% \end{cases} \text{沸点恒定为 } 383\text{K} \\
 &\text{当浓度小于 } 20.24\% \xrightarrow[\text{蒸馏}]{\Delta} \begin{cases} \text{HCl(g)} < 20.24\% \\ \text{H}_2\text{O(g)} > 20.24\% \end{cases} \text{此时沸点不恒定}
 \end{aligned}$$

利用恒沸现象蒸馏粗盐酸可以得到合格的试剂。所得之恒沸溶液浓度为 20.24%，再吸收纯净的氯化氢气，最终得到试剂盐酸，氯化氢的含量为 37%。比重为 1.18，约 $12\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

下面将常见几种试剂的恒沸组成与恒沸点列于表 1—7。

表 1—7 几种常用试剂的恒沸组成与恒沸点 (101kPa)

试剂	H	HCl	HBr	HI	HNO ₃	酒精
恒沸组成 (%)	37	20.24	47.5	57	68	95.5
恒沸点 /K	393	383	399	400	394.9	351.1

由上表可见，恒沸现象不仅存在于氢卤酸，也可以适用于硝酸等无机含氧酸及有机试剂，如酒精等。氢卤酸均可在常压或负压的条件下，通过蒸馏来纯化试剂。

1.4 卤素的氧化物

除氟以外，卤素与电负性值比它更大的氧化合时，形成氧化态为正的氧化物。例如： Cl_2O 、 Cl_2O_2 、 Cl_2O_5 、 Cl_2O_7 。由于氟的电负性最大，它与氧化合时，形成 OF_2 、 O_2F_2 ，在此类化合物中，氟的氧化态当然为负值。

1.4.1 氧化二氯 Cl_2O

常态下为黄红色气体，加热或震动时爆炸分解为氯气和氧气。实验室中可用干燥的氯通过新沉淀的干燥氧化汞而生成。倘若将产物凝结于液态空气冷却容器中，可得一棕色固体。

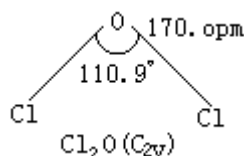
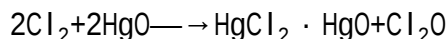
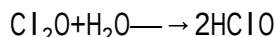


图 1-5 氧化二氯的结构

Cl_2O 是次氯酸的酸酐。它能溶于水或碱，生成次氯酸或它的盐。



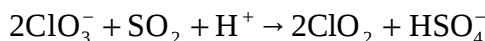
Cl_2O 为一强氧化剂，分子结构为角形，如图 1—5 所示。

1.4.2 二氧化氯 ClO_2

在室温下 ClO_2 为黄红色气体，熔点 214K，沸点 283K。无论是在气态或液态均极易爆炸，氧化性很强，能氧化许多有机物和无机物。应当指出：一旦浓硫酸与氯酸盐相遇即放出 ClO_2 ，其反应如下：



生产 ClO_2 的方法，多是在酸性介质中，还原氯酸钠。如果在溶液中用硫酸与 SO_2 来处理氯酸钠，就比较安全。80 年代初在北美洲仍用下述方法工业化。



ClO_2 中氯的氧化态为+4，分子为角形，是顺磁性分子。如图 1—6 所示。

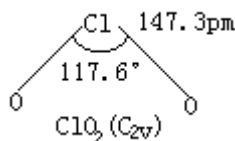


图 1-6 Cl_2O 分子的结构

二氧化氯是优良的漂白剂和高效氧化剂，其有效氯含量为 26.3%，是氯气的 26 倍。它作为漂白剂时，能彻底除去色素和杂质，效果极佳。本身性能柔和，不损伤纤维，迄今为止，还未发现有其它漂白剂可与之媲美，主要用于纸浆和其它纤维漂白。它用作高度氧化剂时，不象氯气那样，处理后留有强烈的臭味，也不会生成致癌的氯化有机物，因此在饮水处理和食品的消毒杀菌处理方面也颇具优越性，国外已广泛采用。近年来二氧化氯的用途逐渐扩大，用量逐年增加。用二氧化氯取代氯气的趋势，在本世纪的八十年代占主导地位。

1.4.3 七氧化二氯 Cl_2O_7

为无色易挥发液体，相对来说较稳定，但热至 393K 以上则爆炸。 Cl_2O_7 的分子结构如图 1—7 所示。

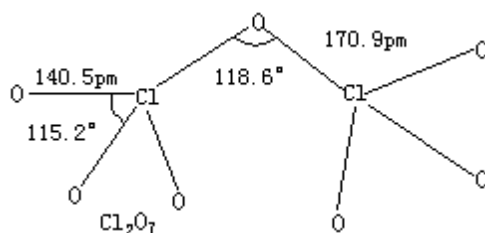
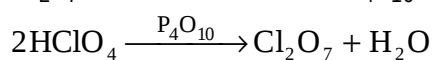


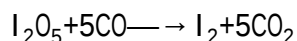
图 1-7 七氧化二氯的结构

Cl_2O_7 通常是由高氯酸用 P_4O_{10} 脱水而制得。其反应如下：



1.4.4 碘的氧化物 I_2O_5

I_2O_5 为白色非挥发性晶体，在 548K 以下稳定，这点与其它轻卤素的氧化物性质有所不同，但它也是一个强氧化剂。它的重要用途之一是测定气体混合物中的一氧化碳。CO 与 I_2O_5 的反应为：



在 343K 下，此反应是定量的，产生之碘易被测定。 I_2O_5 与水 and 碱作用形成 HIO_3 或其盐。固态时红外光谱证明其结构如图 1—8 所示，为 I_2O_5 的一个分子的结构。

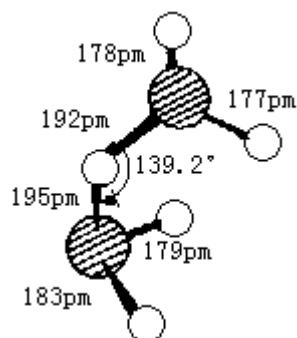


图 1-8 I_2O_5 的分子结构

1.5 卤素含氧酸及其盐

1.5.1 系统命名

含氧酸是指酸根中含有氧原子的酸，即以氧原子为成酸元素的配位体的酸，例如 HClO_3 ， H_2SO_4 ， HNO_3 ， H_2CO_3 中的成酸元素分别是 Cl、S、N、C 它们的配位原子是氧，所以这些酸都属于含氧酸的范畴。含氧酸的命名规则主要参考国际纯粹和应用化学联合会（简称 IUPAC）1970 年公布的《无机化学命名法》。见表 1—8

表 1—8 卤素含氧酸的命名

分子式	成酸元素的氧化态	中文名称	英文名称
HOCl	+1	次氯酸	hypochlorous acid
HOClO	+3	亚氯酸	chlorous acid
HOClO_2	+5	(正) 氯酸	chloric acid
HOClO_3	+7	高氯酸	perchloric acid
HOBr	+1	次溴酸	hypobromous acid
HOBrO	+3	亚溴酸	bromous acid
HOBrO_2	+5	(正) 溴酸	bromic acid
HOBrO_3	+7	高溴酸	perbromic acid
HOI	+1	次碘酸	hypoiodous acid
HOIO	+3	亚碘酸	iodous acid
HOIO_2	+5	(正) 碘酸	iodic acid
$(\text{HO})_5\text{IO}$	+7	正高碘酸	orthoperiodic acid
HOIO_3	+7	(偏) 高碘酸	periodic acid

需要说明几点：

1. 关于正酸，含氧酸中只含有一个成酸元素的原子，而且该成酸元素的氧化态是该元素最常见的氧化态。最常见氧化态有的与它在元素周期表中所在族的族数相同，有的则与族数不相同。如硫酸中硫的氧化态为+6，它处于第 Ⅵ 族，而正氯酸中氯的氧化态为+5，然而它处于第 Ⅴ 族。

2. 关于高酸是指含氧酸成酸元素的氧化态比正酸的成酸元素为高。称之为高酸。如高氯酸的成酸元素氯的氧化态为+7，而正氯酸的成酸元素氯的氧化态为+5。

3. 关于原酸是指成酸元素氧化数和羟基酸数目相同的酸。如 H_4SiO_4 为原硅酸。原酸失去一个或二个以上的水分子，即生成正酸。譬如 H_5PO_5 原磷酸，倘若失一份水生成 H_3PO_4 为正磷酸。 H_6TeO_6 为原碲酸，失去二份水生成 H_2TeO_4 为正碲酸。自一个分子正酸缩去一分水而成的酸为偏酸，如 HIO_4 为偏高碘酸。也所以称为三缩原碘酸。

4. 关于亚酸与次酸，卤素含氧酸成酸元素的氧化态，有两种氧化态比正酸的成酸元素的氧化态低，那么氧化态较低的一种含氧酸称为亚酸，如 HOClO 为亚氯酸，氧化态更低的一种含氧酸称为次氯酸 HOCl 。如果仅有一种比正酸较低的氧化态，则称为亚酸，如 H_3AsO_3 为亚砷酸。

1.5.2 存在状态

卤素含氧酸的存在状态见表 1—9。

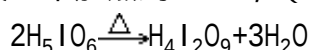
- a. 只有在水溶液中稳定存在。
 b. 采用真空蒸馏，在有脱水剂存在时所得无水纯液体酸——高氯酸。
 c. 碘酸 HIO_3 、偏高碘酸 (HIO_4)、正高碘酸 ($\text{HO})_5\text{IO}$ 为固体酸，为无色晶体。熔融时分解为 HIO_3 ：



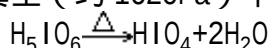
表 1—9 卤素的含氧酸

氧化态				
+1	HOFa	HOCl^{a}	HOBr^{a}	HOI^{a}
+3		HOClO^{a}		HOBrO^{a}
+5		$\text{HOClO}_2^{\text{a}}$	HOBrO_2	HOIO_2^{c}
+7		$\text{HOClO}_3^{\text{b}}$	HOBrO_3	HOIO_3^{c}
			$(\text{OH})_5\text{IO}^{\text{c}}$	
			$\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$	

在真空中加热到 353K， $(\text{HO})_5\text{IO}$ 部分失水，生成焦高碘酸：



在真空（约 1620Pa）中，焦高碘酸加热到 373K，生成偏高碘酸：



正高碘酸根 $[\text{IO}_6]^{5-}$ 其结构如图 1—9 所示：

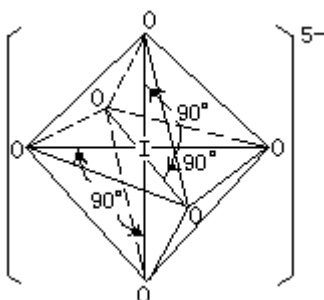
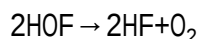


图 1-9 $[\text{IO}_6]^{5-}$ 离子的结构

我们知道，在 ClO_4^- 离子中，中心原子氯采取 sp^3 杂化，其点群符号为 T_d ，正四面体型。而 IO_6^{5-} 离子，中心原子碘采取 sp^3d^2 杂化，其点群符号为 O_h ，正八面体型。

d. 高溴酸溶液可以浓缩直至 55% ($6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，甚至在 373K 时不分解。再经浓缩可达 83%，但很不稳定。水合 $\text{HBrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可以结晶出来。

HOF 是无色的固体在 156K 熔化，呈淡黄色液体。在室温时以气体状态存在，与水有高度的活性。 HOF 自发分解成氟化氢和氧气。



该反应的半衰期，298K 时为 30 分。它的制备是相当困难，氟与水在低温下才能生成。经研究获知 HOF 为 97° ，而 HOCl 为 106° 。一些化合物中含有 OF 共价键的基团，称为次氟酸盐。如 CF_3OF 、 SF_5OF 、 O_3ClOF 和 FSO_3OF 等。

1.5.3 含氧酸的性质与结构

卤素含氧酸具有酸性。氧化性和对热稳定性。它们的宏观性质的变化规

律性我们往往可从微观的结构理论和宏观的热力学数据给予解释。

1.5.3.1 酸性

卤酸含氧酸的酸性，随成酸元素氧化态的增高而加强。高氯酸为非金属含氧酸中酸性最强的无机酸，氯酸为强酸，亚氯酸为中强酸，次氯酸为弱酸，其酸强度相当于 H_2S 的 K_{a1}

含氧酸	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
K_a	2.95×10^{-8}	10^{-2}	10^{+3}	10^{+9}
	相当于 H_2S 的 K_{a1}	相当于 H_2SO_4 的 K_{a2}	相当于 HNO_3	相当于 HI
强度	弱	中强	强	极强
酸性递变	酸性递变弱-----→强			

如何来解释酸性递变的规律呢？可运用 ROH 规则来解释含氧酸强度的规律。同时，我们可以运用 ROH 规则归纳以下几点结论。

1. 同一成酸元素若能形成几种不同氧化态的含氧酸，其酸性依氧化数递增而递增；譬如 $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}$

R^{n+} 形成电荷	R^{n+} 的半径	$\text{R}-\text{O}-\text{H}$	$\text{R}-\text{O}$ 的引力	$\text{O}-\text{H}$ 键的键能	给出 H^+ 的趋势	酸性
增大 ↓	减小 ↓	$\begin{array}{c} +1 \\ \text{Cl} \leftarrow \text{O}-\text{H} \\ 0 \leftarrow \text{Cl} \leftarrow \text{O}-\text{H} \\ \text{O} \quad +5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{Cl}-\text{O}-\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \quad +7 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{Cl}-\text{O}-\text{H} \end{array}$	加大 ↓	减弱 ↓	递增 ↓	增大 ↓

2. 在同一主族中，处于相同氧化态的成酸元素，其含氧酸的酸性随原子序数递增，自上而下减弱。譬如 $\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$ ， $\text{HClO}_2 > \text{HBrO}_2 > \text{HIO}_2$ ， $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$ ， $\text{HClO}_4 > \text{HBrO}_4 > \text{HIO}_4$

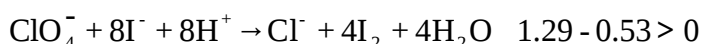
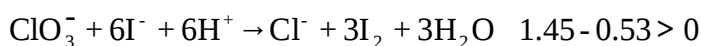
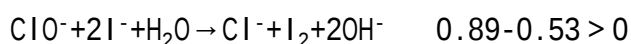
3. 在同一周期中，处于最高氧化态的成酸元素，其含氧酸的酸性随原子序数递增，自左至右增强。譬如： $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$ 理由是：

含氧酸	H_3PO_4	H_2SO_4	HClO_4
酸性递变	逐渐增强 →		
R^{n+} 形式电荷	+5	+6	+7
R^{n+} 的半径	逐渐减小 →		
$\text{O}-\text{H}$ 键的键能	逐渐减小 →		
给出 H^+ 的趋势	逐渐增大 →		

1.5.3.2 氧化性

根据实验事实所见卤素的含氧酸都是强氧化剂，但氧化性的顺序不一定是成酸元素的氧化态越高，氧化性就越强。至今对其氧化性的强弱原因还难以得到圆满的解释，但多数现象可借用标准电极电势或化学反应速度的角度来进行解释。卤素反应的标准电极电势可参考图 1—10 卤族元素电势图。

当用同种浓度的次氯酸盐、氯酸盐和高氯酸盐，与 KI 反应。下列三个反应中，次氯酸的氧化性最强。无需用酸酸化，就有碘析出。



氯酸反应需要用 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸化。而高氯酸的氧化反应的速度相当慢的。由此可见，尽管上述氧化还原反应在热力学数据是许可的，但有时反应速度往往起着决定性作用。

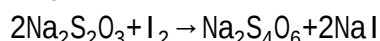
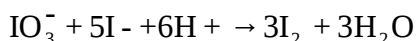
在饱和的氯酸钾、溴酸钾和碘酸钾的溶液中，当滴加 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘化钾溶液用 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸酸化，反应[3]很快发生，然后用 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸化，反应[2][1]相继发生，但它们的反应速度快慢顺序是[3] > [2] > [1]。

表1—10 ClO_3^- 、 BrO_3^- 、 IO_3^- 在酸性介质反应速率的对比

反应	$E^\ominus$	速率
$\text{ClO}^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ [1]	1.45 - 0.535 > 0	慢
$\text{BrO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ [2]	1.41 - 0.535 > 0	较快
$\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ [3]	1.20 - 0.535 > 0	最快

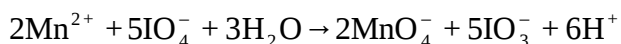
反应[3]实质上是歧化反应的逆过程。由于该反应的反应速度快，引起分析化学家极度重视。当在非羟基体系需要标定溶液的 H^+ 离子浓度往往采用此法。应用实例是：为了测定由于铝盐水解

后溶液的 H^+ 浓度，首先往此溶液加入 IO_3^- 和 I^- 离子，即有上述反应[3]发生。再往此溶液中加入一些硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 将会发生下列反应而消耗碘。其反应如下：



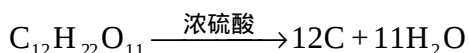
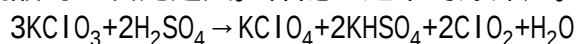
因此，纯的碘酸钠可作基准物质，在分析化学中利用上述反应来制备碘的标准溶液。然后用还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液进行滴定。以间接测定溶液的酸度。

高碘酸、高溴酸，它们常常是氧化态最高氧化性居首。譬如：高碘酸与 Mn^{2+} 离子反应，产物为紫色的 MnO_4^- 和无色的 IO_3^- 离子。其反应如下：



那么，为什么在水溶液进行反应时，常常将含氧酸盐酸化后，方能进行反应呢？这是因为含氧酸的氧化性往往要比相应含氧酸盐要强。由于 H^+ 离子为裸体质子，半径小，电场强度大。钻进含氧酸根结构中，破坏其结构，致使 $\text{X}^{\text{n}+}$ 表示出明显的氧化性。

浓的高氯酸是最强的含氧酸又是强氧化剂，必须指出：固体氯酸钾具有强烈的氧化性，当固体氯酸钾经研细与等量的蔗糖混合在一起，当滴加几滴浓硫酸马上发光起火。伴随一连串的爆炸声。此反应的主要二个是：



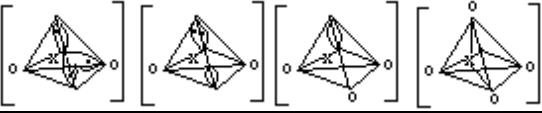
生成物之一为 ClO_2 ，它是混酸酐，当与碱作用生成亚氯酸钾和氯酸钾。



1.5.3.3 稳定性

卤素含氧酸及含氧酸盐的稳定性存在着明显的规律性。表 1—11 中，我们将卤素含氧酸的稳定性与酸根离子的结构，点群符号等联系起来讨论。

表 1—11 卤素含氧酸的稳定性与结构

稳定性顺序	$\text{KClO} < \text{KClO}_2 < \text{KClO}_3 < \text{KClO}_4$
含氧酸根结构	
杂化类型	$\text{sp}^3 \quad \text{sp}^3 \quad \text{sp}^3 \quad \text{sp}^3$
孤对电子	3 2 1 0
分子、离子构型	直线 V形 角锥形 正四面体
对称性点群符号	$\text{C}_{\infty v} \quad \text{C}_{2v} \quad \text{C}_{3v} \quad \text{T}_d$
对称性顺序	较差 差 好 较好
Cl — O 结合能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	209 245 244 364
稳定性	小—————→大

应当指出，在卤素含氧酸中，成酸元素与氧原子间除了形成 σ 键以外，还有成酸元素的 d 轨道参加成键，形成 $\text{p}\pi\text{—d}\pi$ 键。（详见第二章）

1.5.3.4 几种含氧酸及其盐

1. 高氯酸及其盐

高氯酸是常用的分析试剂，市售高氯酸浓度可达 70 ~ 72%。它是酸性最强的无机含氧酸，又是一种强氧化剂，其盐多易溶于水。但 KClO_4 溶解度不大。

含有 72.5% HClO_4 的恒沸溶液，其恒沸点为 476K，当有脱水剂 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 存在下，用真空蒸馏法蒸馏浓酸，可得无水酸。室温下只能稳定存在 3 ~ 4 天。分解成 $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 Cl_2O_7 。由于高氯酸有强烈的氧化性，应当避免将浓的高氯酸与乙醇之类的有机溶剂相作用。

高氯酸盐的制备一般是用电解氧化氯酸盐而制备的，反应方程式见 1.6.1.2。

高氯酸的大阳离子盐不易溶于水如： RbClO_4 ， CsClO_4 。含 ClO_4^- 固态高氯酸盐，与 MnO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 BF_4^- 等的盐类同晶。

在水溶剂中，一般认为 ClO_4^- 作为配位体的倾向极小，但在非水溶剂，当没有其它给予体与它竞争时， ClO_4^- 也有一定的配位能力，例如 $\text{CoPy}_4(\text{ClO}_4)_2$ 。

高溴酸及其盐

只有最强的氧化剂 (F_2 、 XeF_2) 才能将 BrO_3^- 氧化成 BrO_4^- ，反应方程式见 1.1.1 O_3 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 不能将 BrO_3^- 氧化成 BrO_4^- 可

能是动力学原因。BrO₄⁻是比ClO₄⁻ (1.23V) 或IO₄⁻ (1.64V) 强的氧化剂，这种不规律现象还没有可使人信服的解释，但这种现象在氧族又有重现，即SeO₄²⁻是比SO₄²⁻或TeO₆⁶⁻更强的氧化剂。

HBrO₄溶液可浓缩到55%而不分解，在373K时也能长期稳定地存在。当浓度达83%时，显得十分不稳定。也可制得晶态水合物HBrO₄·2H₂O。

BrO₄⁻离子是四面体形，Br—O为161pm它介于ClO₄⁻中的Cl—O (146pm) 和IO₄⁻中的I—O (179pm) 之间。

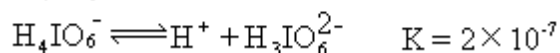
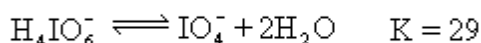
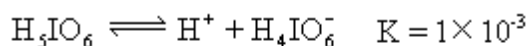
稀的HBrO₄，在298K时是一种迟缓的氧化剂，3mol·L⁻¹的酸能氧化不锈钢，12mol·L⁻¹的酸很容易氧化Cl⁻，当它与薄纸相接触会爆炸。

高溴酸钾受热分解为溴酸钾，纯的KBrO₄，可稳定到548K左右。

3. 高碘酸及其盐

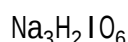
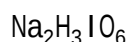
高碘酸在溶液中以四面体IO₄⁻离子以及几种水合物形式存在。高碘酸盐的复杂性犹如锑和碲的含氧酸盐，在计量上又象碲酸盐。高碘酸盐的主要性质是它们的强氧化性，其反应平稳而迅速，是分析化学中的有用试剂。例如将Mn²⁺离子氧化为MnO₄⁻离子。

高碘酸在酸性溶液中存在下列电离平衡。

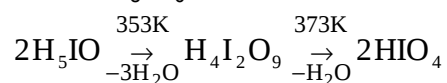


在10mol·L⁻¹的高碘酸溶液中，能生成I(OH)₆⁺离子。高碘酸盐多半为酸式盐，它们的结构中均含有IO₆⁵⁻八面体（详见图1—9）。

酸式盐如：NaH₄IO₆·H₂O



自由的H₅IO₆在352K脱水变成H₄I₂O₉，在373K转变成HIO₄，即：



高碘酸及其盐也用于有机化学。

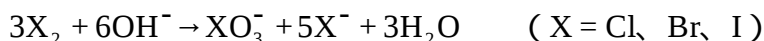
1.6 歧化反应与元素电势图

1.6.1 歧化反应的定义

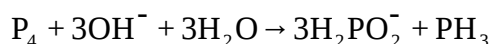
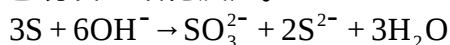
歧即岔道。歧化作用 (disproportionation)。

歧化反应是氧化还原反应的一种特例。在该反应中，氧化作用和还原作用是发生在同一分子内部处于同一种氧化态的元素上，也就是说该元素的原子(或离子)一部分被氧化(氧化数增高)；另一部分被还原(氧化数降低)。这种自身氧化还原反应称为歧化反应或歧化作用。

1.6.1.1 卤素单质发生歧化(碱性介质)



倘若我们推广到第 (16) 族的硫、第 (15) 族的磷，它们在碱溶液中也易发生歧化反应。

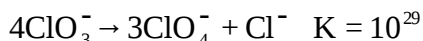


(次磷酸根)

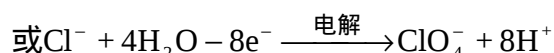
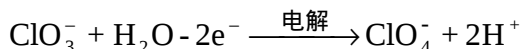
1.6.1.2 含氧酸根歧化(碱性介质)



此反应的平衡常数 K 是相当可观的。对氯来说是 10^{27} ，对溴来说是 10^{16} ，对碘来说是 10^{20} 。再譬如下列反应：



此反应尽管平衡常数值相当大，但在溶液中即可使 373K 时反应过程十分缓慢。因此通常不用上述歧化反应来制备高氯酸盐。通常用电解氧化氯酸盐来制备高氯酸，在阳极区生成高氯酸盐。浓度约为 20%。



然后用硫酸酸化，经负压蒸馏得到高氯酸。浓度能达到 80%。

1.6.1.3 含氧酸的歧化(酸性介质)

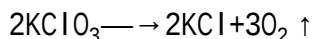


综上所述，歧化反应发生应注意三点：

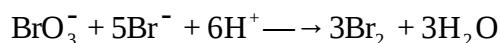
1. 主体：可以是单质、含氧酸根、含氧酸等，但它必须具备三种氧化态。即中间的、较高的和较低的三种氧化态。凡处于最高氧化态或最低氧化态的物种不可能发生歧化反应；

2. 介质可以是酸性的，中性的或碱性的；

3. 歧化反应的实质是电子转移发生在同一分子内处于同一种氧化态的同种元素的原子上。那么我们来分析一下，以下反应是否是歧化反应。

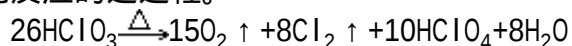


此反应电子转移是发生在分子内部不同氧化数的异种元素的原子上，称为分子内部氧化还原反应。



此反应电子转移是发生在分子间不同氧化数的同种元素的原子上，通常称为

歧化反应的逆过程。



此反应十分复杂。有歧化作用，但也存在着分子内部的氧化还原反应。因此，配平系数是多变的。

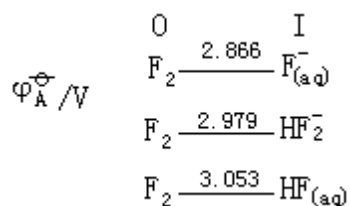
1.6.2 歧化反应的判断

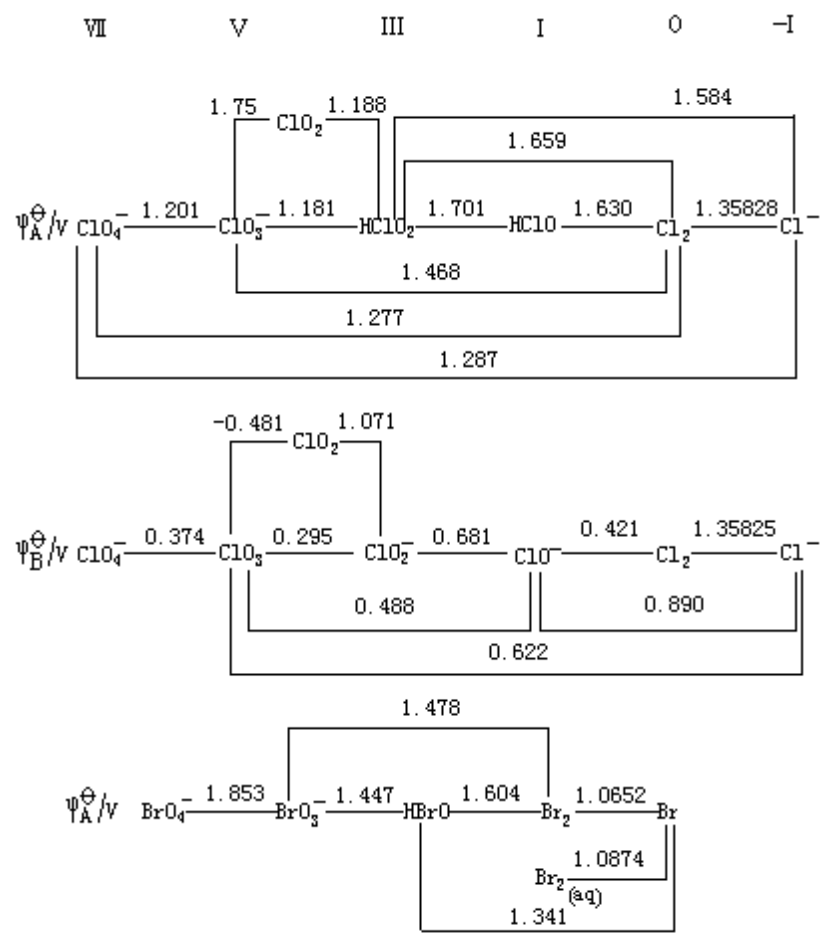
1.6.2.1 元素电势图

拉提默 (W.M.Latimer) 于 1952 年提出拉提默图，它是把一种元素的不同氧化态按高低顺序排列起来，并把构成电对的两种氧化态用一条横线联接起来，在横线的上方标出标准电极电势。(详见图 1—10) 我们借助元素电势图来分析不同介质中哪些氧化态稳定，哪些氧化态不稳定，哪些状态容易发生歧化反应，哪些状态又容易发生歧化反应的逆过程，进而能判别反应的产物是什么？

在使用元素电势图一定要明确查酸表还是碱表。

凡是酸性物质或者须在酸性介质中进行的反应则查酸表。所谓酸表是指 $[\text{H}^+] = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=0$ 时，在 298K 所测得电对的标准电极电势。表示为 $\varphi_A^\ominus$ ，下角标 A 是酸 (acid) 的缩写，凡是碱性物质或者须在碱性介质中进行的反应则查碱表。所谓碱表就是指 $[\text{OH}^-] = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=14$ 时，在 298K 所测得电对的标准电极电势。表示为 $\varphi_B^\ominus$ ，下角标 B 是碱 (Base) 的缩写。





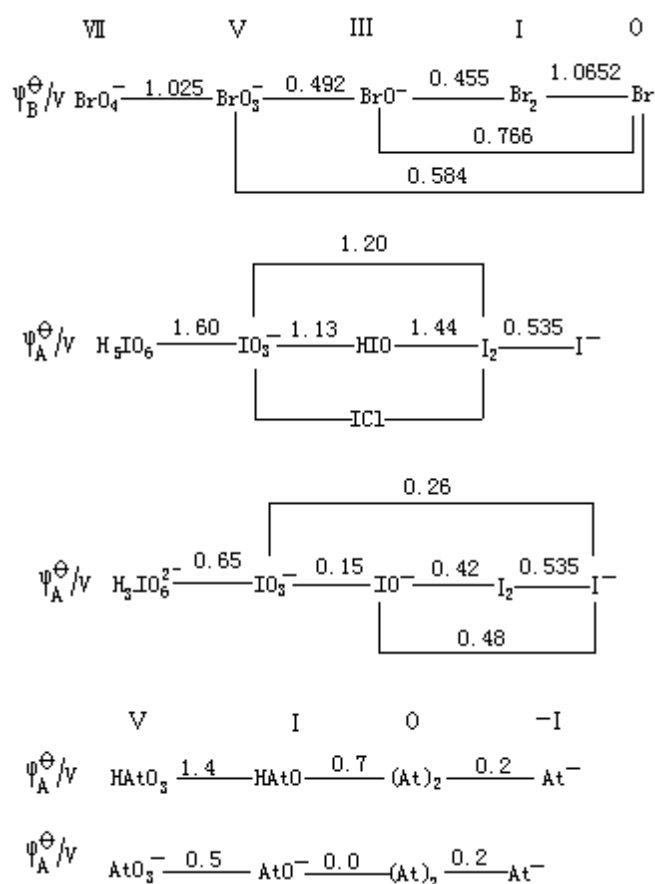


图 1-10 卤族元素电势图

由图 1—10 可见，一张元素电势图简单而明了地告诉我们几点：

1. 元素常见的氧化态；
2. 元素所处氧化态的氧化还原能力的大小；
3. 元素所处的氧化态能否发生歧化反应，歧化反应的产物是什么？
4. 介质对氧化还原的影响，应当指出 $\varphi^\ominus_{\text{X}_2/\text{X}}$ 的电极电势在酸表和碱表中相同，即不随溶液的 pH 值影响。
5. 通过计算还能得知歧化反应进行的程度，即计算歧化反应的 K 值。
6. 得知酸的强度。凡是强酸不管在酸表或碱表均以含氧酸根表示；凡是弱酸在酸性介质中写成分子，在碱性介质中写成含氧酸根。

使用元素电势图，可以省略许多半电池反应。在以后各章中我们会经常使用元素电势图。

元素电势图的一个重要应用是从已知电对的标准电极电势来求算未知电对的标准电极电势。

元素电势图的一个重要用途是判断处于中间氧化态的物种，是否能发生歧化反应。

1.6.2.2 判断歧化反应的限度

欲知歧化反应正向是否自发，可以求歧化反应的 K 值，K 值越大，说明反应趋势最大。

[例 1—1]

由表 1—12 可见, 上述两类歧化反应, 对氯、溴、碘来说, 歧化反应的

趋势均很大。如果我们从化学反应速度的角度来考察。第一类反应对氯、溴、碘均是快反应，但对第二类反应来说，当室温或低温时， ClO^- 歧化反应极慢，即不易发生第二类歧化反应，因此，单质氯在低温和稀碱中主要反应产物是 Cl^- 和 ClO^- ，当加热至 348K 时，在浓碱溶液中，主要反应产物是 Cl^- 和 ClO_3^- 。此时反应速度也相当快。 BrO^- 在室温时歧化反应已经相当快，因此只能在 273K 时才得到 BrO^- ，在 333 ~ 353K 时产物为 BrO_3^- 。 IO^- 几乎在所有温度下歧化速度都相当快，因此溶液中不存在 IO^- ，于是碘和碱反应定量地得到 IO_3^- 。



1.6.2.4 歧化反应的应用

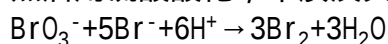
海水综合利用之一，就是从一吨海水可以制得 0.14kg 的溴。在制备过程巧妙运用了歧化反应和歧化反应的逆过程。

海水制溴是先将盐卤加热至 363K 后控制溶液的 pH 值为 3.5。先将氯置换溴，然后用空气吹出溴。此时的溴蒸气不纯，用碳酸钠溶液吸收。

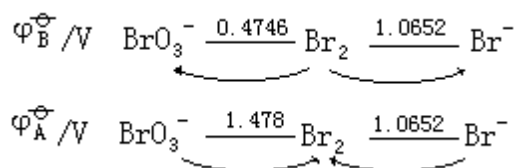
溴在碱性介质中发生歧化反应，反应如下：



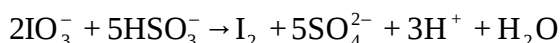
然后用硫酸酸化，单质溴又析出。



上述两质应，均可从元素电势图得到解释：

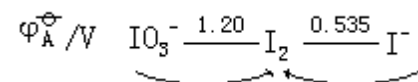


再譬如工业上制碘是将 HSO_3^- 作为还原剂， IO_3^- 作为氧化剂，其反应方程式为：

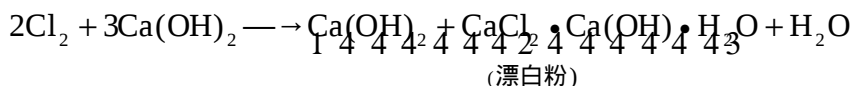


此反应包含两个反应：

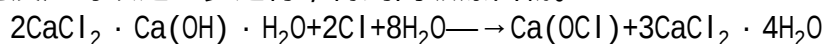
反应（2）是歧化反应的逆过程。



工业上制取漂白粉也是应用了歧化反应。将氯气通入干燥的消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，所得到的混合物叫漂白粉，含有效氯为 35%。



氯化反应可以进一步进行，得到高级漂白粉。

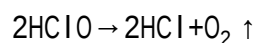
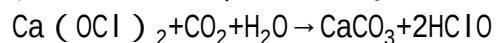


将氯气作用于石灰乳，可以直接得到次氯酸钙（漂粉精）其有效氯含量

[注]有效氯：指含氯氧化剂的有效成分。漂白粉一般含有效氯 35%，漂粉精一般含有效氯约 70%。

为 70%。 $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (漂粉精) 次氯酸钙溶解度较小，它从溶液中以微细的白色晶体析出，过滤、分离。它被用于漂白、消毒，在军事上用于消除毒气。

漂白粉在空气中受潮，逐渐失效。这是因为它与空气中碳酸气作用生成 HClO 、 HClO 不稳定，分解放氧。其反应方程式如下：

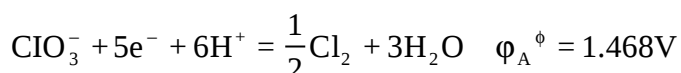


当加酸于漂白粉上立即有氯气产生，又是一个歧化反应的逆过程： $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

1.7 氯、溴、碘的自由能——氧化态图

卤素与许多非金属，过渡元素有相似之处，就是具有多变价态。有人巧妙地用氯、溴、碘各种“半反应”的自由能对氧化态作图。（详见图 1—11）纵坐标（左边）代表伏特当量，其涵义是：一个化合物或离子的伏特当量是有关元素的物种的标准电极电势乘上在化合物中该元素的氧化态（ $n\varphi^\ominus$ ）。纵坐标（右边），代表自由能，横坐标代表氧化态。

图 1—11 中 粗黑线代表 pH=0 即酸性介质。虚线代表 pH=14 即碱性介质。譬如半电池：



（始态） （终态）

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r G_{\text{终态}}^\ominus - \Delta_r G_{\text{始态}}^\ominus = -nF\varphi^\ominus$$

因为单质的自由能等于零，所以 $\Delta_r G_{\text{ClO}_3}^\ominus = nF\varphi^\ominus$

$F = 9.6485 \times 10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ （1 摩尔电子所具有的电量 C 为库仑）

$$\varphi_{\text{ClO}_3^-/\frac{1}{2}\text{Cl}_2}^\ominus = 1.468\text{V}$$

$$\therefore \Delta_r G_{\text{ClO}_3}^\ominus = 5 \times 9.6485 \times 10^4 \times 1.468$$

$$= 70.819 \times 10^4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 708.19 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

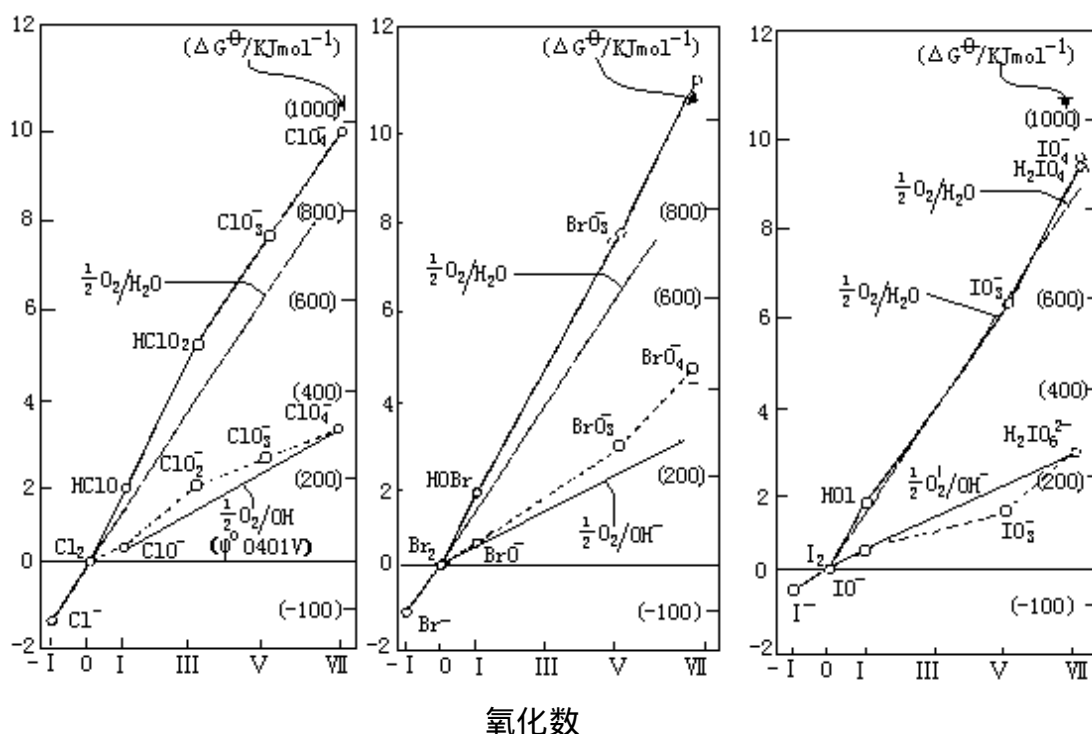


图 1-11 氯、溴、碘自由能—氧化态图

[注] — $\Delta_r G^\ominus$ 值是以 Cl_2 , Br_2 , I_2 的标准态为零作标准（1 摩尔 Cl_2 ）

反应方向是氧化型 $+ne^- \rightarrow$ 还原型

对应于氧化剂，还原剂的斜率（即 $\varphi^\ominus$ ）用于比较

虚线表示碱性，实线表示酸性。

其伏特当量 $= n \cdot \varphi^\ominus$

$$n\phi^\ominus = \frac{nF\phi^\ominus}{F} = \frac{5 \times 1.468 \times 9.4685 \times 10^4}{9.4685 \times 10^4} = 7.34 \text{ V}$$

由图 1—11 氯的自由能-氧化态图的左右纵座标能反映出这两个数值。

由图 1—11 所以告诉我们哪些信息呢？

1. 氯、溴、碘的含氧酸在酸性介质皆为强氧化剂，而在碱性介质中，其氧化性减弱。因此得出一个重要的结论：卤素含氧酸的氧化性大于相应的盐的氧化性。这与元素电势图的结论相吻合。

2. 将相邻三种价态，连成一个三角形，倘若某一中间价态处于该三角形的顶部，就是要发生歧化反应。倘若某一中间价态处于该三角形的底部，就不发生歧化反应，譬如： Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ClO^- 、 BrO^- 、 IO^- 都不稳定，在碱性介质中发生歧化，而 BrO_3^- 在碱性介质中稳定不易发生歧化反应。

3. 对于 $\text{ClO}_3^- - \text{Cl}_2$ 、 $\text{BrO}_3^- - \text{Br}_2$ 、 $\text{IO}_3^- - \text{I}_2$ 在 $\text{pH} = 0$ 时的自由能可知它们各相应“半电池”的标准电极电势不是逐渐递变，即 BrO_3^- 的氧化性最大， ClO_3^- 其次， IO_3^- 最小，也就是说 IO_3^- 最稳定，这又得出另一个重要的结论：同一主族最高或次高氧化态含氧酸的 $\phi^\ominus$ 值随周期数的变化呈波浪形变化，即其变化是不连续的，有起伏的。值得注意的是，第四周期含氧酸的 $\phi^\ominus$ 的值普遍有偏高的趋势。这就所谓次级周期性。这是由于第四周期开始，由于在元素的原子结构中开始出现 d 轨道，使原子的有效核电荷增加，吸引最外层电子的力量加强所致。

自由能-氧化态图如同元素电势图一样，直观、明了、博得广大化学工作者的喜爱。

1.8 卤化物，多卤化物 卤素互化物，拟卤素

1.8.1 卤化物 (Halides)

1.8.1.1 定义

卤素和电负性较小的元素形成的化合物为卤化物。卤化物可分为两大类。金属卤化物如 A^+ 、 A^{2+} 、Sc、Y、La 的卤化物一般为离子型化合物。非金属卤化物如 B、Si、N、P 等的卤化物一般为共价型。离子型卤化物熔点，沸点高，易溶于极性溶剂，溶液有导电性，即使在熔融态亦导电，共价型卤化物熔点、沸点较低，具有挥发性，如 CCl_4 、 SF_6 根本不溶于水，但 SiCl_4 、 Cl_5 等溶于水则发生剧烈的水解，甚至在潮湿空气中就冒白烟。

1.8.1.2 性质递变规律

卤化物性质递变具有以下规律性：

1. 在短周期中，卤化物随阳离子的电荷依次增高，离子半径逐渐减小、熔、沸点下降，导电性能降低。由离子型逐渐过渡到共价型。见表 1—13。

表 1—13 第三周期卤化物的性质与结构

物种	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{5+}	S^{6+}
离子半径/pm	97	66	51	43	35	25
盐	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
熔点/K	1268	1523	1313	196	179	222
沸点/K	1975	2533	1533	208	188	209 (升华)
熔融态导电	易	易	易	不能	不能	不能
键型	离子型	离子型	过渡型	共价型	共价型	共价型

2. 同一金属不同卤化物，由于卤离子的半径依次增大，卤离子的变形性也依次增强。于是自 $\text{F}^- \rightarrow \text{I}^-$ 离子所形成的卤化物离子性将依次递减，而共价性依次增加，见表 1—14。

表 1—14 卤化铝的性质与结构

卤化物	AlF_3	AlCl_3	AlBr_3	AlI_3
熔点/K	1313	466 (加压)	370.5	464
沸点/K	1533	951 (升华)	541	655
键型	离子型	过渡型	共价型	共价型

需要指出的，铝的氯化物、溴化物和碘化物，成键情况比较复杂，将在第七章介绍。

3. 同一金属不同氧化数卤化物性质与结构的变化。一般来说，同一元素高价卤化物具有更多的共价性。表现为熔点，沸点略为低些，挥发性要强一些。详见表 1—15。

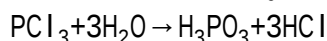
表 1—15 不同氧化态卤化物的性质与结构

卤化物	SnCl ₂	SnCl ₄	PbCl ₂	PbCl ₄
熔点/K	519	240	774	258
沸点/K	896	387	1223	378
键型	离子型	共价型	离子型	共价型

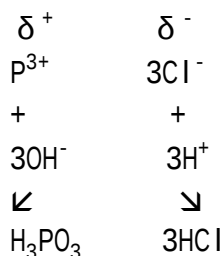
卤化物的这些性质在生产和研究方面得到广泛的运用。盐浴往往选用离子型卤化物如：NaCl、KCl、BaCl₂。利用它们各自的熔、沸点较高，稳定性相当好，不易受热分解，可以选用熔融态的离子型卤化物作为高温盐浴的热介质。SF₆熔沸点低，稳定性好，不易着火，可作为优异的气体绝缘材料，能承受高电压而不致被击穿，主要用于变压器及高电压装置中。那些易挥发的SiCl₄，AlCl₃在渗硅，渗铝的工艺中，利用在高温时，能在钢铁工件表面分解出具有活性的铝或硅原子，熔入加工件的表层。在碘钨灯中，则利用WI₂易挥发，稳定性较差的特性，于是在灯管中加入少量碘，当钨丝受热升华到灯管壁（温度维持在523~533K）时，所以与碘化合成WI₂，然后WI₂蒸气又扩散到整个灯管，碰到高温的钨丝便重新分解，并把钨留在灯丝上这样反复的结果，能提高碘钨灯的发光效率和寿命。

1.8.1.3 非金属卤化物的水解

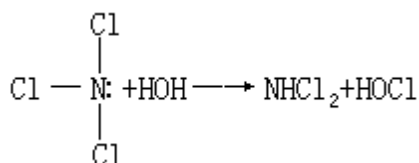
非金属卤化物一般而言，其水解产物可以生成一种含氧酸和一种氢卤酸，或一种碱和一种酸。譬如：



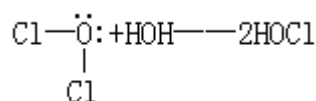
这是因为磷的电负性小为2.06，氯的电负性大为2.83。P³⁺显δ⁺，把持水分子中的OH⁻，生成H₃PO₃，而Cl⁻显δ⁻，把持水分子中的H⁺，生成HCl。



NCI₃能发生水解，其水解产物最终是NH₃和HOCl，这又如何解释呢？

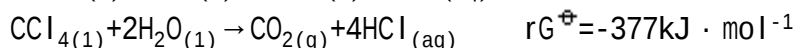
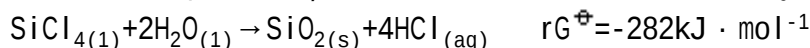


由于中心原子N已达到最大共价数，但仍有多余的孤电子对，这时水解反应的发生是通过把电子对给予水分子的质子。这类卤化物水解产生HOCl而不是HCl。Cl₂O水解也一样。

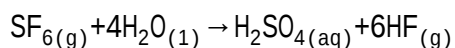


那么为什么CCl₄不水解，而SiCl₄能发生水解？又为什么SF₆不水解而SF₄能水解？IF₇能发生水解吗？其产物是什么？CCl₄，SF₆，还有NF₃，不发生水解，阻止水解的因素不是热力学因素而是动力学因素。其实CCl₄，SiCl₄从

热力学的基础的计算表明，这两个反应都将进行到接近完全。



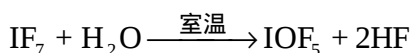
似乎 CCl_4 水解将会更彻底。但实际上，从动力学的观点来看 CCl_4 的水解是禁止的。因为硅处于第三周期，在 SiCl_4 中尽管它的化合价已饱和了，但它的最高配位数可达到 6，这是由于硅原子有空的 3d 轨道，然而碳原子属于第二周期没有 3d 轨道。 SF_6 象 CCl_4 一样，它的反应 $G^\ddagger$ 值是惊人的，但不发生水解。



$$rG^\ddagger = -423\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这是由于在 SF_6 中，硫的化合价和配位数都已满足，故 SF_6 不发生水解， SF_4 能发生水解。

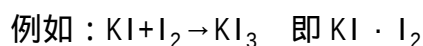
IF_7 能发生水解，其水解产物为：



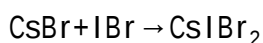
1.8.2 多卤化物 (Polyhalide)

1.8.2.1 定义

多卤化物是指金属卤化物与自由卤素或卤素互化物发生加合作用的产物。



还可以生成 KI_5 、 KI_9 等



1.8.2.2 多碘离子的结构与组成

物种	结构	组成
I_3^-	$\begin{array}{c} \text{I} - \text{I} \cdots \text{I}^- \\ \quad 317 \\ \text{N O} \end{array}$	$\text{I}^- + \text{I}_2$
I_5^-	$\begin{array}{c} \text{I} \quad \text{I} \\ \text{N O} \quad 281 \\ \text{I} \quad 94^\circ \text{I} \\ 267 \quad 343 \quad 324 \quad 267 \end{array}$	$\text{I}^- + 2\text{I}_2$
I_9^-	$\begin{array}{c} \text{I} - \text{I} \Delta \text{I} \Delta - \text{I} \\ \text{M} \quad 318 \\ \text{I} \\ \quad 290 \\ 87^\circ \text{I} \\ \text{I} \quad 324 \\ \text{N} \\ \text{I} \quad 291 \end{array}$	$\text{I}^- + 4\text{I}_2$ 或 $\text{I}_3^- + 3\text{I}_2$

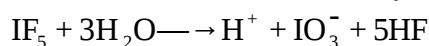
键长单位 pm，> 300pm 以.....表示
< 300pm 以——表示

1.8.3 卤素互化物 (Interhalogen compounds)

1.8.3.1 定义

不同卤素原子之间可以互相共用电子对形成一系列的化合物，这类化合物称为卤素互化物，其通式为 XX'_n ， $n=1, 3, 5, 7$ 。X 的电负性小于 X' 。譬如： ClF 、 ClF_3 、 ClF_5 和 IF_7 。因为 ClF_7 不存在，氯的氟化物通常都作为氟化剂，能使金属的氧化物，氯化物，溴化物及碘化物转变为氟化物。

绝大多数的卤素互化物，它们的性质类似于卤素单质，都是强氧化剂，它们突出的性质是遇水发生水解。例如：



需要说明的 IF_5 是立即水解，而 IF_7 ， IBr 水解极慢。

1.8.3.2 卤素互化物的结构

s	p	d	杂化	几何构型	分子形状*	实例
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$		sp^3	四面体	直线	ClF
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow$	sp^3d	三角双锥	T 型	ClF_3
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	sp^3d^2	八面体	四方锥	ClF_5
$\uparrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	sp^3d^3	五角双锥	五角双锥	IF_7

*分子形状详见图 1—12

1.8.4 拟卤素 (Pseudo—halogen)

拟卤素也有人译为伪，准或假卤素。

1.8.4.1 定义

凡是由二个或二个以上电负性较大的元素的原子组成的原子团，这些原子团在自由状态时，与卤素单质的性质相似，均为有刺激性气体，而成为阴离子时，与卤素阴离子的性质也相似，几种拟卤素见表 1—16。

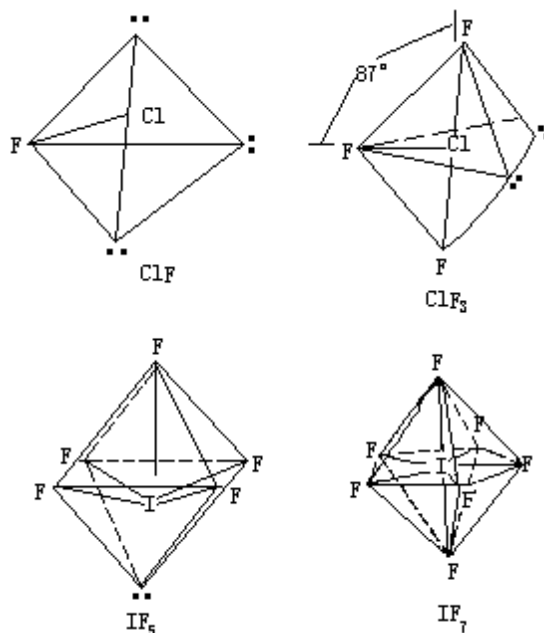
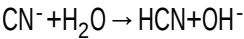


图 1—12 卤素互化物的分子形状

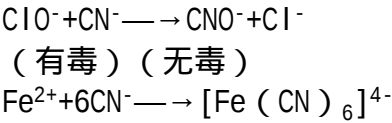
表 1—16 拟卤素的结构

分子	(CN) ₂	(SCN) ₂	(OCN) ₂	(SeCN) ₂
名称	氰	硫氰	氧氰	硒氰
	CN	SCN	OCN	SeCN
价层电子	9	15	15	15
内层电子				
剩余电	$\frac{-2}{7}$	$\frac{-8}{7}$	$\frac{-8}{7}$	$\frac{-8}{7}$
子总数				
拟卤素离子	CN ⁻	SCN ⁻	OCN ⁻	SeCN ⁻
离子电子	$[\text{:}\overset{\text{..}}{\underset{\text{..}}{\text{C}}}\equiv\text{N:}]^-$	$[\text{:}\overset{\text{..}}{\underset{\text{..}}{\text{S}}}-\text{C}\equiv\text{N:}]^-$	$[\text{:}\overset{\text{..}}{\underset{\text{..}}{\text{O}}}-\text{C}\equiv\text{N:}]^-$	$[\text{:}\overset{\text{..}}{\underset{\text{..}}{\text{Se}}}-\text{C}\equiv\text{N:}]^-$
总数	10	16	16	16

氰化钾剧毒，误食 0.05 克会致死。从酸性强度来看 HCN 是个极弱的酸。
 $K_a=10^{-10}$ ，CN⁻水解生成 HCN。



CN⁻有强的配合性，有良好的配体。电镀厂排放含有 CN⁻的废液，其 CN⁻的含量要低于 0.01ppg。空气中 HCN 的限度为 10ppm。在三废处理中可借助于 ClO⁻的氧化性将 CN⁻氧化成 CNO⁻，或用 Fe²⁺与 CN⁻配合成 [Fe(CN)₆]⁴⁻而解毒，其反应如下：



1.8.4.2 拟卤素与卤素的性质对比

反应类型	卤素	拟卤素
配合反应	$\text{HgI}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-}$	$\text{CuCN} + 3\text{CN}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$
与金属反应	$2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$	$2\text{Fe} + 3(\text{SCN})_2 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{SCN})_3$
与 MnO ₂ 反应	$\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{HSCN} \rightarrow \text{Mn}(\text{SCN})_2 + (\text{SCN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
歧化反应	$\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$(\text{CN})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$

拟卤素通常具有挥发性，具有特殊的气味。在游离状态均为二聚体。以下几种反应类型与卤素极为相似。

1.9 本章小结

在 p 区，卤族元素有着明显的规律性。当你在结束本章学习之后，你应该能做到：

1. 这用结构和热力学的有关知识来认识卤族元素性质变化的规律性。譬如卤素单质的氧化性及其变化规律，卤化氢的还原性，稳定性和酸性的递变规律，卤素含氧酸的氧化性，酸性和稳定性。

2. 进一步巩固氧化和还原，氧化剂和还原剂等概念，并要求学会运用元素电势图来判断歧化反应发生的趋势，方向及利用元素电势图来计算未知的电极电势，歧化反应的 K 值等。

3. 熟练掌握单质以及各种氧化态化合物的性质，制备，以及相互转化的条件。

4. 在理解的基础上，熟记卤素的一些重要的化学反应。

在本章结束之时，附上 3 张联络图，供学生复习时参考，请写出相关的反应方程式。

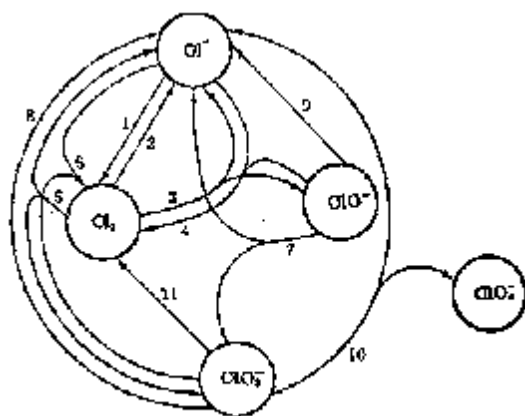


图 1-13 $\text{Cl}^- - \text{Cl}_2 - \text{ClO}^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ 之间相互转化联络图

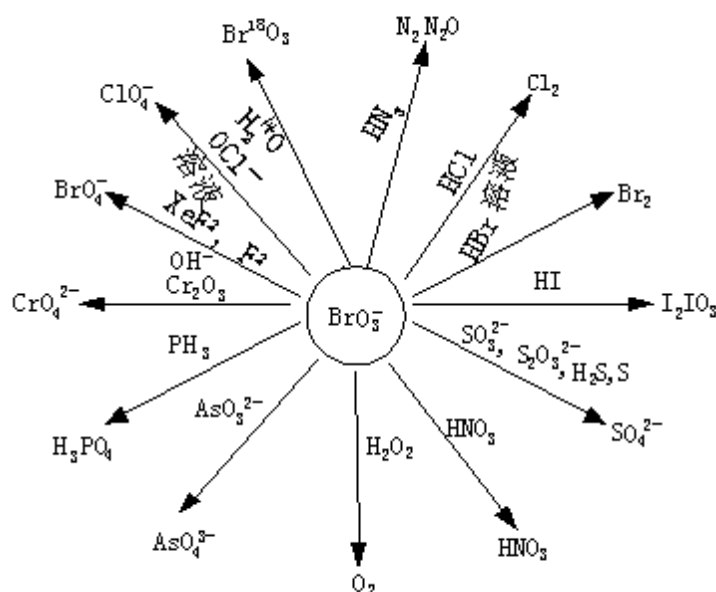


图 1-11 溴酸盐在溶液中的重要反应

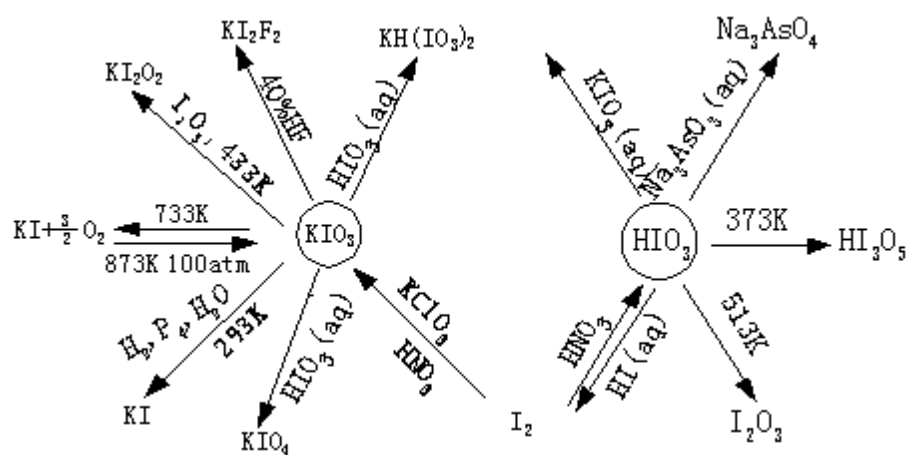


图 1-15 偏碘酸和偏碘酸钾的重要反应

习 题

1. 选择填空题：将合理的答案的题号填入空格

(1) 下列卤化物与浓硫酸反应不能释放出 X_2 的是 []

- a. 溴化钾 b. 氯化镁
- c. 碘化钠 d. 氟化钙

(2) 下列分子或离子中：

- a. ClO_4^- b. ClF_3
- c. ClO_2 d. IF_7

空间结构为 T 型的是 []

空间结构为角型的是 []

空间结构为四面体的是 []

空间结构为五角双锥形的是 []

(3) 卤素含氧酸的下列递变规律正确的是 []

- a. 酸性： $\text{HClO} > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$ ；
- b. 热稳定性： $\text{HClO} > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$ ；
- c. 氧化性： $\text{HClO} > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$ ；
- d. 氧化性： $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$ ；

(4) 电解法制备单质氟时，所用的原料是 []

- a. 无水氟化氢
- b. 氢氟酸溶液
- c. KHF_2 水溶液
- d. 氟氢化钾与无水氟化氢的熔融混合物

(5) 将碘溶于下列几种溶剂中

- a. 二硫化碳 b. 乙醇
- c. 苯 d. 四氯化碳

溶剂呈紫色的是 []

溶剂呈粉红色的是 []

溶剂呈棕色的是 []

(6) 下列反应能够发生的是 []

- a. $\text{I}_2 + \text{KBrO}_3 \rightarrow$
- b. $\text{Br}_2 + \text{KClO}_3 \rightarrow$
- c. $\text{Cl}_2 + \text{KBrO}_3 \rightarrow$
- d. $\text{Cl}_2 + \text{KIO}_3 \rightarrow$

2. 用 50 毫升比重为 1.19，含量为 38% 的盐酸，与足量的 MnO_2 反应，若所用的盐酸的 80% 被氧化成氯，问：a 可生成多少摩尔氯气？

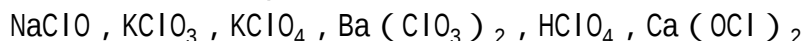
b. 把这些氯气通入足够量碘化钾溶液中，又能置换出多少克的碘？

3. 为什么在室温和低温时，氯与碱的主要反应产物是 Cl^- 和 ClO^- ，而在热碱溶液中主要产物是 Cl^- 和 ClO_3^- ？溴与碱的反应产物是什么？为什么溶液中不存在次碘酸盐？

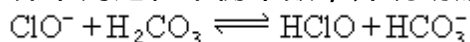
4. 用配平的反应方程式表明下列反应过程：

- a. 用过量的 HClO_3 处理碘；
- b. 氯气长时间地通入碘化钾溶液；
- c. 氯水逐滴加入溴化钾和碘化钾的溶液中；
- d. 用碳酸钠来吸收溴；
- e. 酸化的 ClO^- 能氧化 I^- 离子；
- f. 含有 Fe^{3+} 的溶液当加入氟化钠后不能将碘离子氧化。

5. 用食盐做基本原料，制备下列各种物质

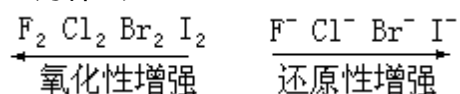


6. 计算下列过程平衡常数，并说明漂白粉为什么在潮湿空气中易失效？



7. 运用所学知识，回答以下几个为什么？

a. 为什么



b. 在卤素中，为什么氟特别活泼？为什么由氟至氯活泼性的变化特别突出？

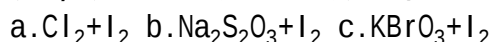
c. 氯 (Cl) 元素的电负性比氧 (O) 元素要小，但为什么常温下很多金属却比较容易同氯作用，而与氧作用较难？

d. 为什么 AlF_3 的沸点高达 1290，而 AlCl_3 却只有 160。

8. 某溶液 A，加入 NaCl 溶液，有白色沉淀 B 析出，B 可溶于水，所得溶液为 C，于溶液 C 中加入 NaBr，则有一浅黄色沉淀 D 析出，D 在阳光下容易变黑，D 溶于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，得溶液 E，于 E 中加入 NaI，则有一黄色沉淀 F 析出，F 可溶于 NaCN 溶液中，得溶液 G，往 G 加入 Na_2S ，得黑色沉淀 H。自溶液中分离出 H，加入浓 HNO_3 ，煮沸后，滤去产生的硫黄，又可得到原来的溶液 A。

写出上述实验过程的反应式，A→H 各是什么物质。

9. 下列反应能否进行？可否构成电池以产生电流？并计算各电池的标准电动势，从这些反应说明碘的什么性质？



10. 今将一种纯净可溶的碘化物 332mg 溶于稀硫酸内，加入准确称量的 0.002 摩尔， KIO_3 于此溶液内，使之与过量的 KIO_3 作用，然后用硫代硫酸钠滴定形成 I_3^- 离子，计算用去硫代硫酸钠 0.0096 摩尔，问原来的化合物是什么？

11. 写出下列配平的反应方程式：

- a. 化学合成制备单质氟；
- b. 碲化钾与浓硫酸反应；
- c. $(\text{SCSN}_3)_2$ 与碱作用；
- d. 二氧化锰与硫氰酸反应

第二章 A(16)族元素： 氧、硫、硒、碲和钋



VI A
 O
 S
 Se
 Te

周期系第 16 族元素称氧族元素。(Oxygenfamilyelement)。它包括氧(Oxygen)、硫(Sulfur)、硒(Selenium)、碲(Tellurium)、和钋(Polonium)。除氧以外,其余诸元素称为硫属元素(Chalcogen),该词的希腊文原意为成矿元素。

氧是地球上含量最多的元素、它是燃烧和呼吸不可缺少的气体。硫史前为人们所知，炼丹术的方士们称它为“黄芽”。硒和碲是分散的稀有元素，典型的半导体材料。钋为放射性元素，半衰期为 138.7 天。

配合本章数学的媒体为

TV 电教软件

CAI 计算机辅助教学软件

氧族演示六则

第二章氧族元素

2.1 氧族元素概述

氧族元素是由典型的非金属过渡到金属的一个完整的家族。氧和硫是典型的非金属，硒和碲是准金属，钋是典型的金属。

氧的含量占地壳总重量的 49.13%，硫的印度梵文 (Sulvere) 原意是鲜黄色。贝齐里乌斯 (J.J.Berzelius) 于 1817 年发现了硒，硒的希腊原意是“月亮”。碲是米勒 (F.J.Müller) 于 1782 年发现，原意是“地球”，居里夫人 (M.S.Curie) 于 1898 年发现了钋，为了纪念她的祖国波兰，命名为钋。

有关氧族元素的性质的重要数据汇总于表 2—1。

表 2—1 氧族元素的基本性质

元素符号	O	S	Se	Te	Po
原子序数	8	16	34	52	84
电子构型	[He]2s ² p ⁴	[Ne]3s ² 3p ⁴	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴
氧化态	-2、-1、0	-2、0、2、3、4、5、6	-2、0、4、6	-2-1、0、4、6	-2、0、2、4、6
共价半径 /pm	66	104	117	137	153
第一电离势 kJ · mol ⁻¹	1313.9	999.6	940.9	869.2	812
电 Pauling 负性	3.44	2.44	2.55	2.1	2.0
Allred-Rochow	3.50	2.44	2.48	2.01	1.76
Δ H 熔化 kJ · mol ⁻¹	0.444	1.23	5.1	13.5	10
Δ H 气化 kJ · mol ⁻¹	6.82	9.62	90	104.6	100.8
熔点 K	54.8	386.0 (α) 392.2 (β) 380.0 (γ)	490	722.7	527
沸点 K	90.188	717.824	958.1	1263.0	1235

由表 2—1 可见，本族元素的共价半径、电离势、电负性的变化趋势与卤素相似。

氧的电负性值为 3.50，仅次于氟又略大于氯，致使氧气能表现出相当大的化学活性，它能与非金属元素化合，又能与金属元素化合。在研究氧的成键特征时，应当注意二点：第一，当氧与氟化合形成 OF₂ 时，氧才能显示正的氧化态。一般除了在 H₂O₂ 中的氧的氧化数为 -1，通常情况下，均为 -2；第二，氧在成键时，由于它处于第二周期，不能利用 3d 空轨道，于是氧与硫、硒、碲等元素不同，它不能显现高氧化态，也不能扩大配位数，而硫、硒、

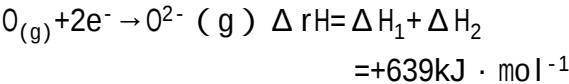
碲可呈现为+2、+4、+6，其配位数可以为 2、4、和 6。

2.1.1 氧族元素的电子亲合势

气态氧原子获得 1 个电子为放热反应，气态 O^- 离子再获得一个电子为吸热反应。其热化学方程如下：



ΔH_1 为氧元素的第一电子亲合势， ΔH_2 为氧元素的第二电子亲合势，欲克服这斥力，需要供给能量。



一般而言，氧族元素如氧、硫、硒获得第二个电子的过程均是吸热过程。详见表 2—2。

表 2—2 氧族元素的电子亲合势

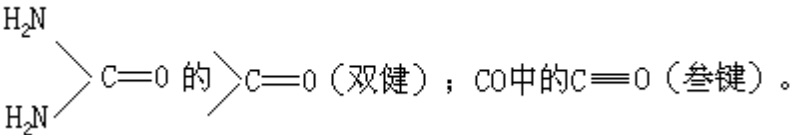
元素	O	S	Se	Te	Po	
第一电子亲合势	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-141	-200	-195	-190	-130
第二电子亲合势	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	780	590	420	—	—

2.1.2 氧的成键特征

1. 氧与电负性较小的元素化合，可以夺取电子形成 $[O]^{2-}$ 离子。例如氧化锂 Li_2O 。

2. 氧与电负性较大的元素化合，共用电子形成两个共价单键 $\ddot{O}$ 。例如： H_2O 、 Cl_2O

3. 氧原子的半径小，电负性大，能形成多重键的倾向，例如：尿素中



4. 无论是单键 $\ddot{O}$ — 还是双键 $=\ddot{O}$ ，氧原子还各有二对孤对电子，可以作为配位原子形成配合物。例如 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ，水作为配体，配位原子是氧的孤对电子。

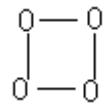
5. 氧原子可以把两个单电子以相反自旋归并，腾出一个空的 2p 轨道，接受外来的配位电子而成键，这种键介于单键与双键之间，例如 SO_4^{2-} 中的 $p\pi$

— $d\pi$ 键， PO_4^{4-} 中的反馈 π 键 $P \overset{\leftarrow}{\underset{\rightarrow}{-}} O$ 。当然，由于氧的电负性值大，原子半

径较小，许多含氧化物都易通过氧原子同另一化合物中的氢原子形成分子间氢键，或者同一化合物内的氢原子形成分子内氢键。譬如氟化氢的水溶液就是形成分子间氢键；硝酸能形成分子内氢键（详见 3.5.1.3）

2.1.3 氧分子和氧分子离子

氧是人和一切生物生长的必不可少的要素。它的同素异形体是 O_2 、 O_3 (臭氧)、 O_4 。由光谱分析证明在气相存在 O_4 ，即



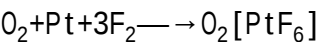
氧分子有四种形态： O_2 、 O_2^- 、 O_2^{2-} 、和 O_2^+ （二氧基阳离子）带负电荷的氧分子为负氧离子，有“空气维生素”之冠称。当人们在海滨，瀑布和喷泉等处或在 2000～3000 米高山上，顿时觉得空气格外的新鲜，这是由于在那里含有较为丰富的负氧离子，据测定一般达到 2000～5000 个/厘米³。而根据大量研究结果表明，负氧离子对中枢神经系统会产生较大的影响，能促进人体的新陈代谢，使血沉变慢，肝、肾、脑等组织氧化过程加快，从而具有镇定安神、止咳平喘、降低血压、消除疲劳等功效。近些年来，负氧离子在医疗和保健方面得到了广泛的应用并收到了很好的效果，受到了普遍的重视，产生负氧离子的仪器称为负氧离子发生器，它的工作原理是将污浊的空气经过滤网去尘由风机抽入，然后被送入有高压电场的极栅中（电子云区），产生高浓度的负氧离子，经加速电场从窗口送出，成为含有丰富负氧离子的新鲜空气。如何用分子轨道法来表示 O_2 、 O_2^- 、 O_2^{2-} 呢？详见表2—3。

表 2—3 氧分子和氧分子离子分子轨道表示法

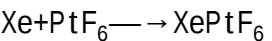
分子式		分子轨道表示法			
O_2^+		$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^1$			
O_2		$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^2$			
O_2^-		$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^3$			
O_2^{2-}		$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^4$			
分子式	键级	键长 pm	解离能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	未成对电子	磁性
O_2^+	2.5	112.3	626	1	顺
O_2	2	120.7	494	2	顺
O_2^-	1.5	128—30	398	1	顺
O_2^{2-}	1	149	126	0	逆

由表2—3可见，随着 $O_2^+—O_2—O_2^-—O_2^{2-}$ 的顺序，键级逐渐减小，则其键长逐渐增长，导致键能（解离能）逐渐减弱。这些物种是否带有磁性取决于未成对电子。凡是含有未成对电子为顺磁性，不含有未成对电子为逆磁性。

O_2^+ 存在于 $O_2[\text{PtF}_6]$ 中，该化合物是按下列方程式合成的：



英国化学家巴特列（N·Bartlett），通过对该化合物的研究，发现氧分子的第一电离势为 $1175.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 而 Xe 的第一电离势为 $1171.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；于是他大胆地尝试用 Xe 代替氧，按下列方程式合成了 XePtF_6



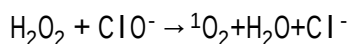
这就是在 1962 年合成了第一个稀有气体的化合物。这个发现导致了对稀有气体的研究，并获得迅猛的发展。

2.1.1.4 氧分子的单重态和多重态

基态的氧分子,由 MO 法可知,在 π^*2p 轨道上有二个自旋相同的单电子,其自旋量子数的含量为 $2S+1=3$,自旋多重性为 3,亦称为三线态氧,通常用符号 3O_2 表示。基态氧分子在光敏化反应中,即有光敏化剂参加的氧化反应。该时,激发态的敏化剂将能量传递给基态氧 3O_2 ,就形成两种激发态。这两种激发态氧分子的电子状态, $S=0$,故自旋量子数的含量为 $2S+1=1$,它们自旋多重性均为 1,是单重态,亦称为单线态氧,通常用符号 1O_2 表示见下表。

状态	π^*2p 轨道电子排布	自旋量子数的含量	符号	高出基态的能量 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	寿命
第二激发态	$\downarrow \uparrow$	$2S+1=1$	$\Sigma g^+ ({}^1O_2)$	154.8	10^{-9}s
第一激发态	$\uparrow \downarrow$	$2S+1=1$	$1 \Delta g ({}^1O_2)$	92.0	$10^{-6} \sim 10^{-7}\text{s}$
基态	$\uparrow \uparrow$	$2S+1=3$	$3 \Sigma g^- ({}^3O_2)$		^5s

通常我们指的单线态氧就是第一激发态 1O_2 ,它在水中的寿命要比 3O_2 长得多。在实验室中,借助下列反应,能明显地观察到 1O_2 存在并伴随有红色的光。



必须指出:在动物和人体中有时会引起蛋白质光氧化疾病,这是由于单线态氧在有机体的代谢中会不断地生成与猝灭,它将在多种生理及病理过程中起着好的或坏的作用。

2.1.1.5 氧族元素的常见氧化态和配位数

2.1.1.5.1 常见氧化态

氧族元素获得二个电子形成 O^{2-} 离子的趋势比卤素形成 X^- 离子的趋势来得小。硫、硒除了可以形成 -2 价还可以呈现 +2、+4、+6 氧化态。

元素	O	S	Se
离子化合物	Li_2O , MgO	Na_2S	Na_2Se
共价化合物	H_2O , Cl_2O	SCl_2 , SF_4 , SF_6	H_2Se
	Ag_2O , Mn_2O_7	SO_2 , SO_3	SeO_2 , SeF_6

2.1.1.5.2 常见配位数

氧的常见配位数为 1 或 2。然而,硫、硒、碲的配位数可以扩大到 4 或 6。

配位数为 2 的如: SO_2 、 SeO_2 ;

配位数为 4 的如: SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} ;

配位数为 6 的如: SF_6 , SeF_6 , H_6TeO_6 (原碲酸)

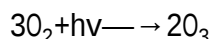
这是由于在 S、Se、Te 的原子中,有 d 轨道,所以能扩大配位数。

2.2 臭氧 Ozone

在自然界中，基态氧原子是不存在的。氧是以单质氧 O_2 和臭氧 O_3 的形式在自然界中出现，更大量的是以含氧化合物的形式出现。在形成化合物时，不仅氧原子是形成化合物的基础，而且在特定条件下，单质分子 O_2 和 O_3 也是形成化合物的基础。

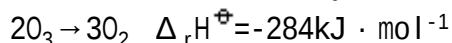
2.2.1 臭氧的性质和结构

臭氧是氧的同素异形体。它和氧气是由同一种元素组成的单质，只不过分子中所含氧原子数不同而已。据报导，地球上的生物所以能安然无恙地生存，免遭紫外线的伤害，这是离地面 25km 有一个臭氧保护层的功劳。当氧分子吸收了波长小于 185nm 的紫外线形成臭氧。其反应为：

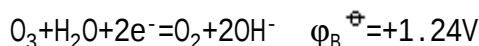
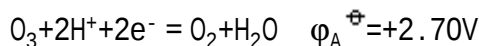


但当波长为 200 ~ 320nm 左右的紫外线照射臭氧；又可使反应逆转，使臭氧分解为氧，所以高层大气中存在着 O_2 和 O_3 的动态平衡，以致消耗了太阳辐射到地球上能量的 5%。不过应当引起关注的是近来发现超音速飞机排出的废气——NO、CO、 CO_2 等和某些烟雾喷射器使用中的燃料含有氯氟烃，在高空经光化反应生成的氯原子都能与臭氧发生作用，致使保护层中的臭氧大大减少，而让更多的紫外线照射到地球上。如不采取措施，将会造成严重的后果。

臭氧，顾名思义是具有一种臭的鱼腥味，是淡蓝色的气体，通常借无色放电作用于氧气来制备臭氧。臭氧分解时放出热量。

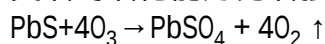


臭氧的氧化能力比氧强得多，它在酸性和碱性溶液中的电极电势值如下：

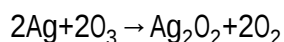


现将 O_2 和 O_3 的性质对比于表 2—4。

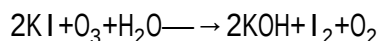
臭氧的氧化能力比氧强得多，表现在 PbS 被臭氧氧化为硫酸铅。



金属银被 O_3 氧化为过氧化银



碘化钾溶液被 O_3 氧化有碘产生



松节油、煤气等在臭氧中能自燃，臭氧遇有机色素能使其褪色。

人们利用臭氧的强氧化性，用它来代替常用的催化氧化和高温氧化，这将会大大简化化工工艺流程，提高产品的产率。尤其在环境化学上面，为了处理废气和净化废水，臭氧也大有作为。例如可将工业废水中的有害成分酚、苯、硫、醇和异戊二烯等变为无害的物质。利用臭氧的强氧化性又可作为漂白剂用来漂白麻、棉、纸张等。臭氧还可作为皮、毛的脱臭剂。医学上可以利用臭氧的杀菌能力大作为杀菌剂。在空气中，含少量 O_3 可使人兴奋，当浓度达 1ppm 人将会感到疲劳头痛即对人体健康有害。

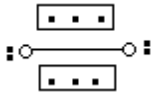
同素异形体：一种元素形成几种单质叫做同素异形体。

臭氧分子的化学键中有一种叫离域 π 键，它是如何形成的？

2.2.2 离域 π 键及其形成的条件

凡是含有三个或三个以上原子的 π 键叫做离域 π 键。它与定域 π 键不同，此种键形成时必须具备三个条件：

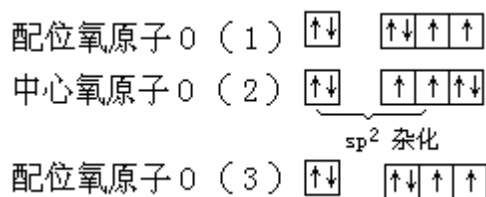
表 2—4 氧与臭氧性质对比

物质	氧 O_2	臭氧 O_3
性质		
气味	无	鱼腥臭味
颜色	气（无色）液（蓝色）	液（天蓝色）固（蓝紫色）
稳定性	较稳定	不稳定
氧化性	强 $3O_2 \rightarrow 2O_3$	$\Delta_r H_m^\ominus = +284 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 较强： $\varphi_{O_2/O_2^-} = +2.07 \text{ V}$ 次于单质氟 $\varphi_{F_2/F^-} = +2.87 \text{ V}$ 大于 $\varphi_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = +2.0 \text{ V}$
磁性	顺磁性	逆磁性
结构		角度 116.8° 键长 127.8 pm π_3^4 
	键级 2 一条 σ 键，两条 3 电子键 π	键级 1.5 σ 键， π 键
	有 2 个成单电子	没有成单电子
	性质较活泼	比氧气有更大的化学活性

1. 成键的原子必须在一个平面上；
2. 每一个原子有互相平行的 p 轨道；
3. p 电子的数目小于 p 轨道的两倍。

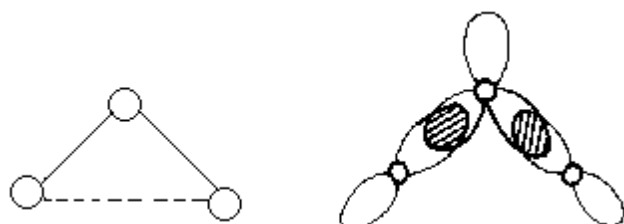
总之，分子中多个原子间有相互平行的 p 轨道，连贯重叠在一起，构成一个整体，p 电子在多个原子间运动，形成 π 型化学键。这种不局限在两个原子间的 π 键，称为离域 π 键（delocalized bond）。一般生成离域 π 键的体系，其能量都比相应的经典定域键结构式所估计的要低，这个降低的数值称为离域能（delocalized energy）下面以臭氧分子为例分析离域 π 键的形成：

首先，关于臭氧分子的骨架，由测定得知其夹角为 116.8° 如何用价键法来解释？中心原子采取 sp^2 杂化，其配位原子——O（1）、O（3），利用它的未成对电子，各自投入二个杂化的 sp^2 轨道形成 σ 键，中心原子的一对孤对电子，占据了第三个杂化轨道，于是分子形状的夹角不等于 120° ，为 116.8° 。见图 2—1（a）和（b）



其次，关于离域 π 键 π_3^4 的形成。

在臭氧分子中除了 σ 键外还存在四个电子，那就是中心原子剩下二个电子，两个配位原子各剩下一个电子，四个电子布及三个原子的非定域 π 键，此种键垂直于分子平面。见图 2—2 (a) 和 (b)。



(a) 臭氧分子骨架 (b) O_3 分子中 σ 键轨道重叠

图 2-1 O_3 分子中 σ 键轨道重叠

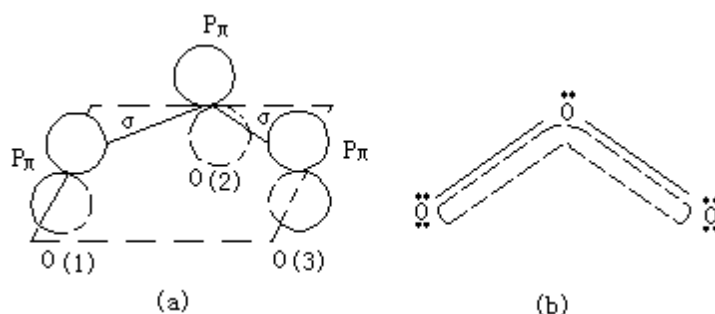
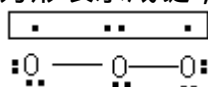


图 2-2 O_3 分子中的离域 π 键

例如我们推广到一般离域 π 键的表示式为：

Π_n^m m 代表电子数 n 代表原子数

离域 π 键在国内习惯上常用长方形表示成键，电子数用小黑点表示。



臭氧没有磁性，这是因为在臭氧分子中无未成对电子的缘故。

第三，臭氧分子中 $O-O$ 键级为什么等于 1.5？

从 MO 法来处理，三个氧原子 $O(1)$ 、 $O(2)$ 、 $O(3)$ ，有 3 个 p 轨道组成垂直于分子平面三个离域的 π 分子轨道 (ψ_1 代表成键分子轨道， ψ_2 代表非键分子轨道， ψ_3 代表反键分子轨道)。见图 2—3。

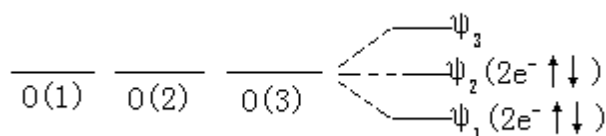


图 2-3 MO 法成键示意图

$$\text{键级} = \frac{\text{成键电子数} - \text{反键电子数}}{2} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

一个离域 π 键对键级的贡献为 1，平分在两个 O—O 之间，所以其键级的贡献为 0.5，而 O—O 之间原各有一个 σ 键，键级为 1。于是 O_3 分子中 O—O 之间的键级为 1.5。现在我们将臭氧与氧作对比。

	O_3	O_2
O—O 键长/pm	127.8	121
O—O 键级	1.5	2
平均键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	300	478

从上述键参数的数据对比可见臭氧比氧的键级要小，键长要大，必然其平均键能亦小。事实上，臭氧是比氧来得活泼，比氧更不稳定。这说明了 VB 法和 MO 法的理论估算与事实是一致的。

2.2.3 臭氧分子的共振式

与 MO 法相互补充的共振论，于本世纪的二十年代问世以来，广大化学家对它抱有浓厚的兴趣。到了 1931~1933 年间，L. Pauling 鲍林进一步将共振论引伸来描述某些分子的性质。图 2—4 表示臭氧的共振表示式：

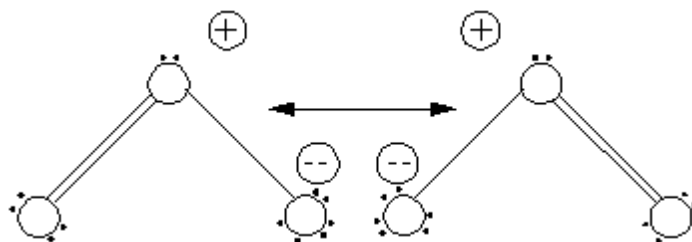
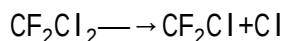


图 2-4 臭氧的共振表示式

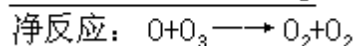
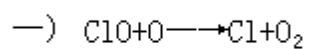
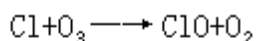
在图 2—3 中，氧原子的位置不改变，键级相同，只是原子间价电子分布不同。共振论对分子结构的描述与 MO 法是相辅相成的。

进入八十年代以来，科学家通过对臭氧层的观测，确认氟里昂对臭氧的威胁是不可忽视的。然而，氟里昂是当今电冰箱行业不可缺少的致冷剂，安全、无毒，且化学稳定性好。氟里昂是稳定的气体，在对流层不分解，当扩散到达同温层时，遇到强烈的太阳光线辐射而分解。使氯原子游离，这种氯原子同臭氧产生连锁反应，致使臭氧原遭到破坏，从而使到达地表的紫外线量增加。

氟里昂 (CF_2Cl_2)，无毒，实际上无色，在通常条件下不活泼，然而当氟氯化碳扩散到高层大气时，它们能吸收紫外辐射，使碳—氯键断裂生成氯原子。即



活泼的氯原子参予破坏臭氧，可能的反应是：

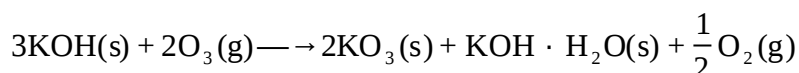


这是一个连锁反应，氯原子不仅破坏了 O_3 ，还破坏了重新生成的 O_2 所需的氧原子，这就是氟里昂造成的威胁，导致当今美国禁止使用作为喷雾器的

喷射剂。生物家认为，臭氧层遭到破坏。紫外光不断辐射到地面，势必对生物产生很大的影响。对人类是一种威胁。据报导，南极上空的臭氧层遭破坏，臭氧空洞的形成，致使臭氧的浓度下降到 1987 年以来的最低水平。臭氧浓度的极限由 1987 年一亿分之二百降至一亿分之一点五。南极地区，紫外线照射比一般高出十倍左右。其恶果是更多的人会患皮肤癌。

2.2.4 臭氧化物

已报导的臭氧化合物有 KO_3 、 RbO_3 、 CsO_3 和 NH_4O_3 。 KO_3 为橙红色晶体，当臭氧与 KOH 固体反应得到 KO_3 。其反应如下：



KO_3 缓慢分解成 KO_2 （超氧化钾）和氧气。

O_3^- 离子有一个未成对电子，因此是顺磁性的。它的构型象 ClO_2 为弯曲的（键角为 100° ； $\text{O}-\text{O}$ 键长 120pm ），当 H_2O_2 不论在碱溶液分解反应中或在辐射分解反应中， O_3^- 均以反应中间的形式出现。

2.3 过氧化氢 (Hydrogen Peroxide) 和过氧酸 (Peroxo acid)

H_2O_2 为无色透明的液体，俗称双氧水。市售浓度约为 30%，主要化学性质以氧化性为基础。医学上通常用 3% 的过氧化氢水溶液来消毒、杀菌。轻纺工业上作漂白剂，纯的过氧化氢可达 99%，可作高能燃料强氧化剂等。

2.3.1 过氧化氢的结构与性质

过氧化氢的结构如图 2—5。

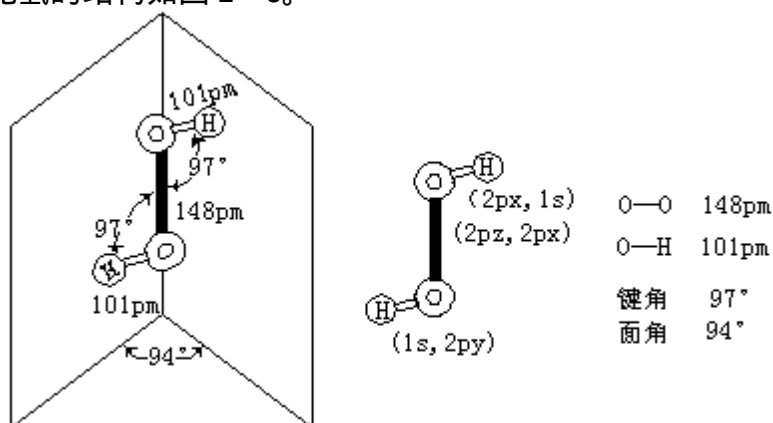


图 2-5 过氧化氢分子结构

VB 法认为每个氧原子都采取 sp^3 杂化，每个氧原子都有两个孤电子对。两个氧原子间借助于 sp^3 轨道重叠形成 σ 键，每个氧原子各用一个 sp^3 轨道分别与两个氢原子的 s 轨道重叠形成两条 σ 键 (O—H)。由于孤对电子的排斥，键角不是 $109^\circ 28'$ 而是 97° 。

从分子的对称性来看， H_2O_2 与 H_2O 一样，都有一个二重轴 C_2 ，但水分子有二个互相垂直的竖直对称面 σ_v 和 σ'_v 。而过氧化氢分子没有对称面， H_2O 隶属于 C_{2v} 点群， H_2O_2 隶属于 C_2 点群。见图 2—6。

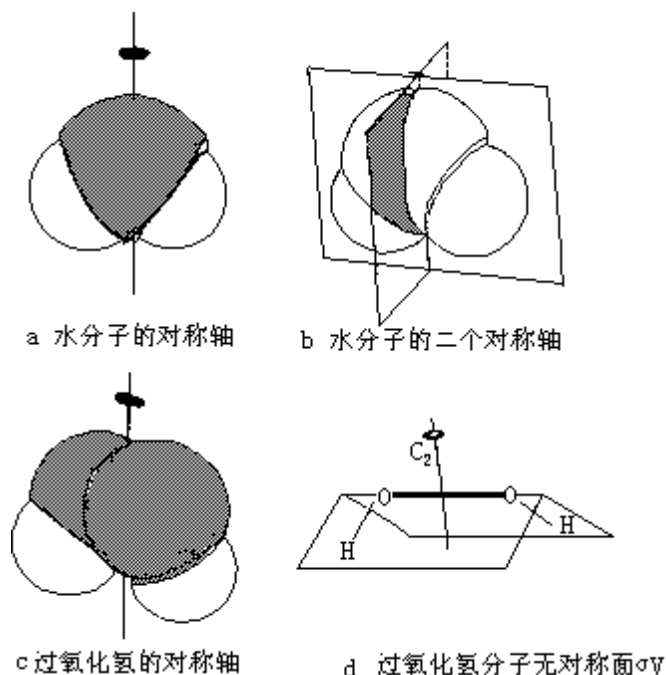
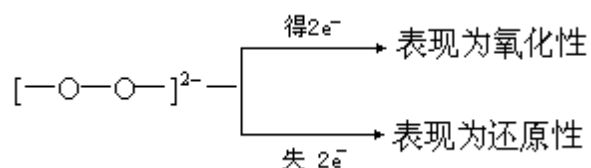
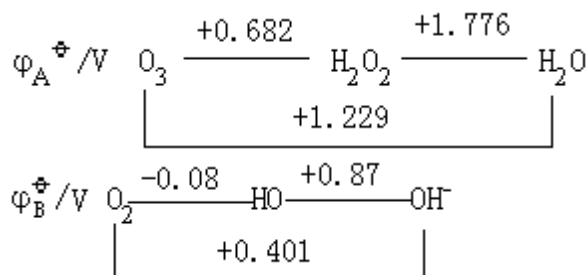


图 2-6 水和过氧化氢的对称性示意图

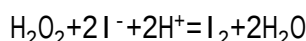
在 H_2O_2 结构中含有过氧链 $[-\text{O}-\text{O}-]^{2-}$



一般而言， H_2O_2 在酸性介质中可以作为氧化剂，也可作为还原剂，在碱性介质中也是一种理想的氧化剂或还原剂。由于 H_2O_2 参加反应后，不会给溶液带来杂质离子，所以稀的或 30% 的 H_2O_2 溶液是较为理想的氧化剂。其电势图如下：

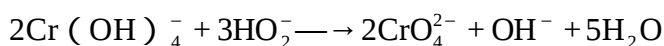


H_2O_2 在酸性介质中能将 I^- 离子氧化，生成碘。



$$E^{\ominus} = 1.776 - 0.535 = 1.241 \text{ V}$$

H_2O_2 在碱性介质中能将 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (四羟基铬[]阴离子) 氧化成 CrO_4^{2-} 离子 (铬酸根离子)。

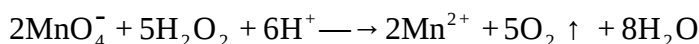


$$E^\phi = \phi_{\text{HO}_2^-/\text{OH}^-}^\phi - \phi_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_4^-}^\phi$$

$$= 0.87 - (-0.13) = 1.0V$$

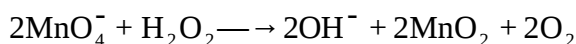
那么,在酸性介质中,高锰酸钾与 H_2O_2 反应,此时 H_2O_2 作氧化剂还是还原剂?

$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$ 的电极电势等于 1.491, 而 $\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ 的电极电势为 +1.776V, 似乎 H_2O_2 应当作为氧化剂的身份出现, 但我们应当考虑到 MnO_4^- 离子中的氧化数为 +7 的锰已处于最高氧化态, 所以 MnO_4^- 离子绝不可能再以还原剂的身份出现, 而只能作为氧化剂的身份出现, 将 $[\text{—O—O—}]^{2-}$ 氧化成 O_2 , 其反应为:



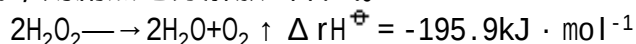
$$E^{\ominus} = 1.491 - 0.682 = 0.809 \text{ V}$$

同样，在碱性介质中高锰酸钾与 H_2O_2 相遇， H_2O_2 也作为还原剂。



$$E^{\oplus} = 0.588 - (-0.08) = 0.668V$$

H_2O_2 在室温下分解很慢，倘若有 MnO_2 、 Fe_2O_3 等重金属离子或其氧化物存在时，则剧烈地分解放出氧气。



根据元素电势图得知其分解反应为歧化分解。在酸性介质和碱性介质分解的趋势是：酸性介质：

$$\lg k = \frac{1 \times (1.776 - 0.682)}{0.05917} = 18.32$$

$$K = 2.1 \times 10^{18}$$

碱性介质：

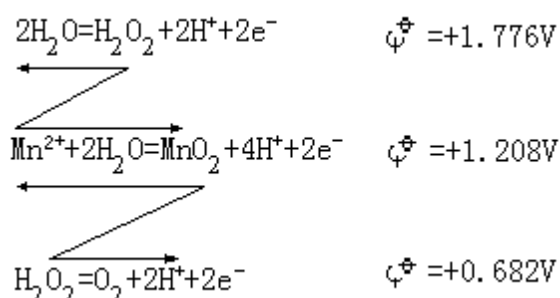
$$\lg K = \frac{1 \times [0.87 - (-0.08)]}{0.05917} = 15.95$$

$$K = 8.13 \times 10^{15}$$

从上述计算可见，该歧化趋势是在酸性介质要比碱性介质要大。但经科学家对 H_2O_2 分解机理的研究，得知 H_2O_2 之催化分解随 OH^- 离子浓度的增大，其分解速度加快。该分解反应为一级反应，即 $-d(H_2O_2)/dt = k(H_2O_2)$

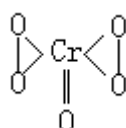
$OH^- (mol \cdot L^{-1})$	4×10^{-4}	1.6×10^{-3}	4×10^{-2}	1.6×10^{-1}
$k (\times 10^3)$	0.89	1.67	4.51	7.90

因此过氧化氢在碱性介质中分解速度远比酸性介质中快。关于加入 MnO_2 少量固体可以加速分解反应的机理是：

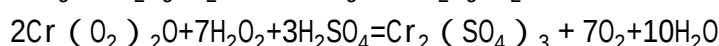
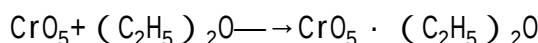
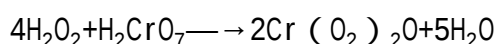


MnO_2 被 H_2O_2 还原成 Mn^{2+} ，而本身被氧化成氧气；但 Mn^{2+} 离子又可被 H_2O_2 氧化为 MnO_2 ， H_2O_2 被还原为 H_2O 因而 MnO_2 在反应前后似乎没有变化。

如何检验 H_2O_2 呢？在酸性溶液中过氧化氢能使重铬酸盐生成二过氧合铬的氧化物，化学式为 $Cr(O_2)_2O$ 或 CrO_5 ，其结构式表示为：

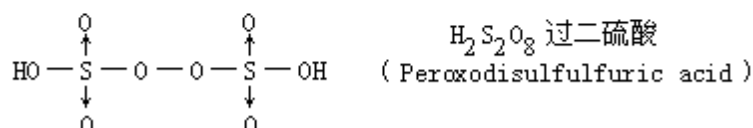
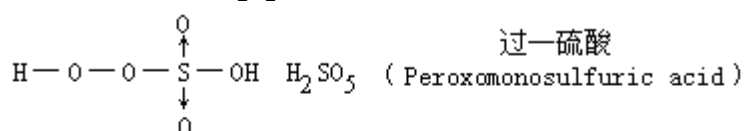


CrO_5 在乙醚中比较稳定，生成 CrO_5 与乙醚的加合物，分子式为 $CrO_5 \cdot (C_2H_5)_2O$ ，显蓝色。故通常预先加一些乙醚，否则在水溶液中 CrO_5 进一步与 H_2O_2 反应，蓝色迅速消灭。

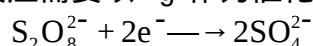


这反应除了用于检验 H_2O_2 ，也可以检验 CrO_4^{2-} 或 CrO_7^{2-} 的存在。

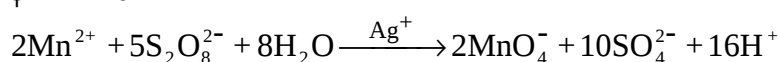
过酸如过二硫酸 ($H_2S_2O_8$)，过一硫酸 (H_2SO_5) 可看作过氧化氢的衍生物：



在这些衍生物中都存在过氧团，均属强氧化剂，过二硫酸盐在酸性介质中 $\varphi_{\text{A}}^{\ominus}$ 值很高，是极为理想的强氧化剂，它能使 Mn^{2+} 离子氧化成 MnO_4^- 离子，该反应需要以 Ag^+ 作为催化剂。



$$\varphi^{\ominus} = +2.0\text{V}$$

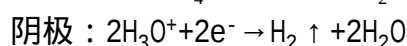
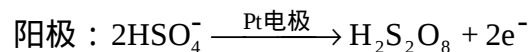


$$E^{\ominus} = 2.0 - 1.49 > 0$$

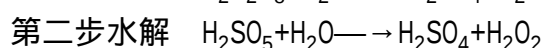
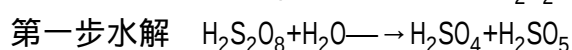
此反应必需在酸性介质中进行，理由之一，银离子在碱性介质以 Ag_2O 存在，理由之二， $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在中性介质水解为 H_2SO_5 (过一硫酸)，最后水解为 H_2O_2 。应当指出过二硫酸为无色晶体，一旦接触纸立即烧焦。遇石蜡也能燃烧，尤其与苯酚等有机物混合会发生爆炸。

2.3.2 过氧化氢的制备

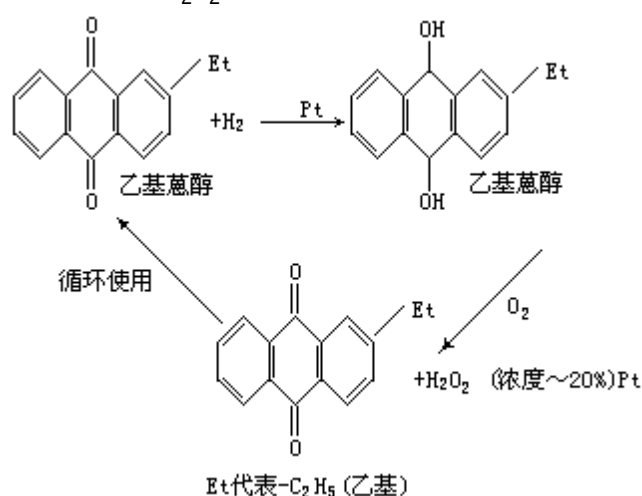
首先电解 NH_4HSO_4 (以昂贵的铂作电极) 得到过二硫酸。



然后过二硫酸水解，最后可以制得 H_2O_2 。



经测定证明，第一步反应很快，第二步反应较慢。目前，国内外推行乙基蒽醌法来制备 H_2O_2 。



乙基蒽醌法是目前比较新的制备 H_2O_2 的方法。该方法是用氧气氧化乙基

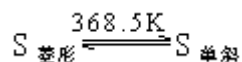
蒎醇生成蒎醌和 H_2O_2 。以昂贵的金属钯 (Pd) 为催化剂，用氢还原，蒎醌又转化为蒎醇，所以蒎醇可以循环使用。整个过程的消耗只是 H_2O 、 H_2 、 O_2 ，得到的是约为 20% 的 H_2O_2 的水溶液。

在减压下将 20% H_2O_2 进行分级减压蒸馏，可以把溶液进一步浓缩，最高可以达到 98% 的浓度，再冷冻进行分级结晶，可以得到纯的 H_2O_2 晶体。倘若不用减压蒸馏法来浓缩 H_2O_2 ，将会发生爆炸。

2.4. 硫 · 硫化氢 · 硫化物 (Sulfur Hydrogen sulfide and Sulfide)

硫的低氧化态 (0, -2) 一般具有还原性, 中间氧化态兼有氧化性和还原性 (如 SO_2 、 H_2SO_3) 高氧化态具有强氧化性 (如 H_2SO_4)。

2.4.1 单质硫的同素异形体



硫的各种同素异形体熔点可不同, 它们的沸点相同为 733K。单质硫具有 S_8 的环状结构。(见图 2—7)。

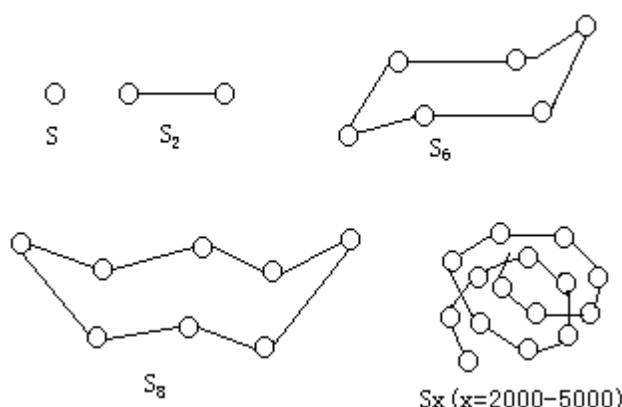


图 2-7 硫的各种变体

一个硫原子和相邻的硫原子之间的键角 107.6° , 成键时是进行 sp^3 杂化成键的, 二面角为 99.3° , 八个硫原子组成皇冠状环状的结构在加热时发生断裂, 变为长链, 随着温度升高断链的情况如表 2—5。

表 2—5 各种温度下的硫的变体

温度	< 386K	> 386K	> 433 ~ 473K	
现象	黄色针状晶体	黄色透明液体	暗红色 · 粘度大	
存在形式	S_8	环 S_8	S_x $x=8 \sim 10^{+5}$	
温度/K	> 523	717.6	~ 1273	~ 1713
现象	粘度降低	气	气	气
存在形式	S_x 长链断开	S_8 、 S_6 、 S_4 、 S_2	S_2	S

将粘度大的硫骤然冷却, 就生成弹性硫, 有可塑性, 也称塑性硫。

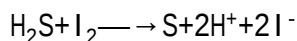
硫链除了在单质中存在, 还存在于相应的氢化物中如多硫化氢 $\text{H}-\text{S}-\text{S}-\text{H}$, 在相应的含氧酸中如: 连四硫酸 (将在 2.6 中讨论)

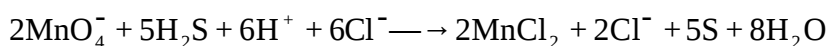
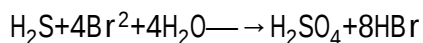
2.4.2 硫化氢和硫化物, 多硫化物

2.4.2.1 硫化氢

硫化氢具有臭鸡蛋味, 饱和硫化氢水溶液浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于 H_2S 水溶液易渐渐被空气中的氧气氧化, 所以要现用现配制。

硫化氢水溶液具有弱酸性 $\text{Ka}_1=9.1 \times 10^{-8}$, $\text{Ka}_2=1.1 \times 10^{-12}$ 。它又具有还原性能被空气中的氧、氯、高锰酸钾、硝酸等氧化成高氧化态。譬如:





2.4.2.2 硫化物

许多金属硫化物难溶于水，其溶度积常数如表 2—6。

表 2—6 一些金属硫化物的颜色与溶度积常数

硫化物	颜色	温度 / K	溶度积 K _{sp}
CuS	黑色	291	8.5×10^{-45}
CoS	黑色	291	3×10^{-26}
HgS	黑色	291	$4 \times 10^{-58} \sim 2 \times 10^{-19}$
MnS	肉色	291	1.4×10^{-15}
PbS	黑色	291	3.4×10^{-28}
ZnS	白色	291	1.2×10^{-23}
FeS	黑色	291	3.7×10^{-19}
Ag ₂ S	黑色	291	1.6×10^{-49}

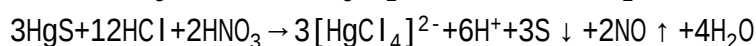
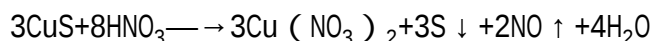
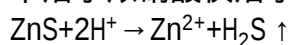
大多数金属硫化物都具有颜色。当将强酸加入到某些金属硫化物中有硫化氢气体产生。根据硫化物在酸中溶解情况分成四类：

能溶于稀盐酸 如：ZnS、MnS 等

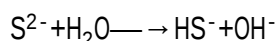
能溶于浓盐酸 如：CdS、PbS 等

不溶于浓盐酸溶于浓硝酸如：CuS、Ag₂S

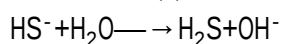
不溶于浓硝酸仅溶于王水如：HgS



由于 H₂S 和 HS⁻ 是弱酸，所以可溶性硫化物在水溶液中发生水解，使溶液呈碱性，因此工业上常以价格便宜的 Na₂S 代替 NaOH 作为碱来使用。



$$K_{h(1)} = \frac{K_w}{K_{a(2)}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.1 \times 10^{-12}} = 9 \times 10^{-8}$$



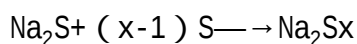
$$K_{h(2)} = \frac{K_w}{K_{a(1)}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{9.1 \times 10^{-8}} = 1.1 \times 10^{-7}$$

而 Cr₂S₃、Al₂S₃ 在水中则完全水解。故只能用干法制造。其水解反应为：



2.4.2.3 多硫化物

碱金属的硫化物如 Na₂S 的溶液能与单质硫反应生成多硫化钠，其反应如下：



一般而言，Na₂S_x 溶液显黄色，随着单质硫 x 值的增大，颜色加深，由

黄色—→橙色—→红色。

S_x^{2-} (多硫离子) 具有链状结构, 硫原子是通过共用电子对相连接成硫链, S_3^{2-} , S_5^{2-} 的离子的结构如下图:

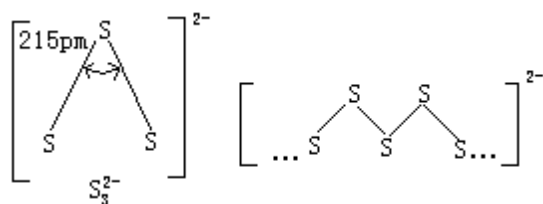
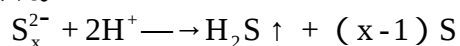
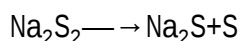
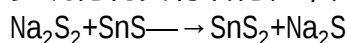


图 2-8 多硫离子的结构

应当指出, 多硫化物在酸性溶液中很不稳定, S_x^{2-} 遇酸生成硫化氢和单质硫。



联想起 H_2O_2 的结构中含有过氧链, 则多硫化物的结构中存在过硫链, 因此, 多硫化物具有氧化性, 并能发生歧化反应。其反应如下:

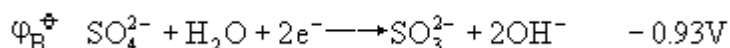
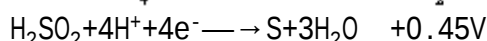
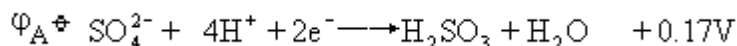
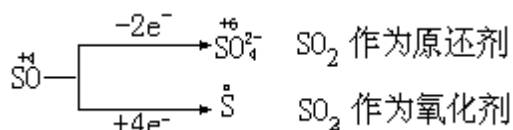


Na_2S_2 作为脱毛剂大量应用于制革工业中, 多硫化物也是一种化学试剂应用于分析化学中。由于碱土金属也能形成多硫化物如 CaS_4 , 多硫化钙在农业上用来作杀虫剂。

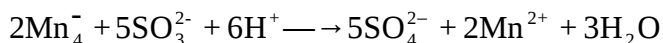
2.5 硫的氧化物、含氧酸及其盐

2.5.1 二氧化硫、亚硫酸及其盐 (Sulfur dioxide, Sulfurous acid and Sulfites)

SO₂ 中的 S 的氧化数为 +4，处于中间价态，既可以作氧化剂，又可作还原剂。

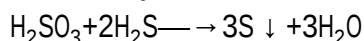


根据上述标准电极电势可知，SO₂ 在酸性溶液中氧化性并不强，而在碱性深液中却有很强还原性。一般而言，当有氧化剂如 KMnO₄ 存在时表现为还原性。



$$E^{\ominus} = 1.491 - 0.17 = 1.321\text{V}$$

或 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+$ 当有还原剂存在时，表现为氧化性。



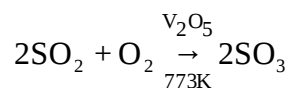
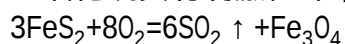
$$E^{\ominus} = 0.45 - 0.141 = 0.309\text{V}$$

SO₂ 的结构是含有 2 条 S—O σ 键，和一条 π₃⁴ 离域键，如图 2—9。

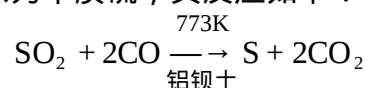


图 2-9 SO₂ 的结构

二氧化硫具有刺激性味，又有漂白性，它是工业上制硫酸的基础物质。

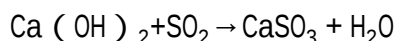


但在另一方面，它也会污染空气，破坏生态平衡为一大公害。所以在工厂烟囱排放废气应注意治理。为了保护环境，变害为利，使烟道气中的 SO₂ 还原为单质硫，其反应如下：



$$\Delta_r H^{\ominus} = -217.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

或者用石灰乳吸收为亚硫酸钙



据报导：预计 2000 年世界的含硫废气能回收 3.33 亿吨硫。由此可见废气的回收至关重要。

2.5.2 三氧化硫、硫酸及其盐 (Sulfur trioxide, Sulfuric acid and Sulfates)

SO_3 为硫酐，其结构如图 2—10

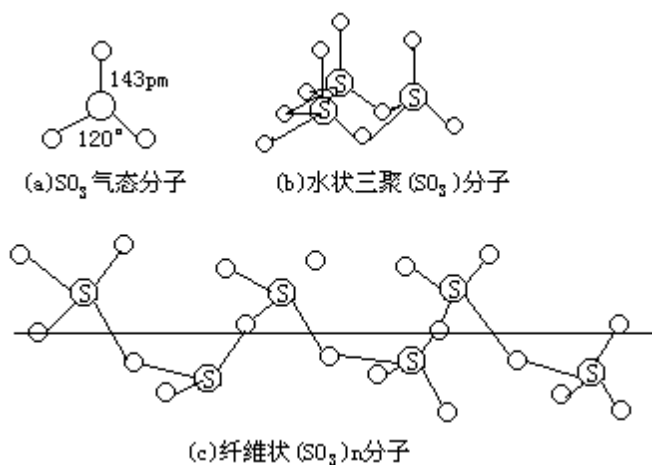
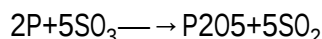
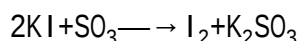


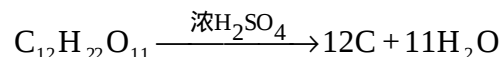
图 2-10 SO_3 的结构

硫原子从 sp^2 杂化轨道分别与三个氧原子成键，硫原子的三个电子与氧原子各一个未成对电子形成 π_4^6 离域 π 键。将在以后的章节介绍。

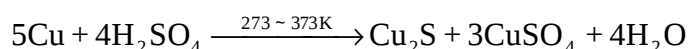
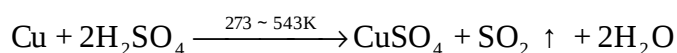
SO_3 氧化性极强，在高温时，能将 I^- 离子氧化成碘，将磷氧化成磷酐。



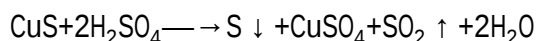
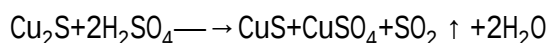
硫酸是无色油状液体，383.4K 凝固，市售硫酸浓度为 98%，密度为 1.84。硫酸为高沸点酸（沸点 611K）可来制低沸点酸如 HF。有吸水性和脱水性，当浓硫酸与蔗糖相遇，可发生下列反应。



根据 S.U.Pickering 指出：铜与浓 H_2SO_4 作用发生下列二反应。



反应 温度范围 273 ~ 543K，而反应 温度在 273 ~ 373K 时趋势增加，373 ~ 543K 时趋势减小。反应 中的 Cu_2S 可以进一步与浓 H_2SO_4 作用。



黑色的 Cu_2S 或 CuS 所以能在反应过程中沉淀出来，是因为它的溶度积小。过去，不少人误认为黑色物质是 CuO ，这是不符合实际的。因为 CuO 是碱性氧化物，它不可能在浓 H_2SO_4 中沉淀出来。

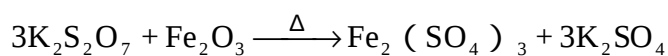
硫酸盐有正盐和酸式盐，能形成矾：胆矾 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、绿矾 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，皓矾 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 均属假矾。明矾 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 为矾。具有正八面体结构。

2.5.3 焦硫酸及其盐

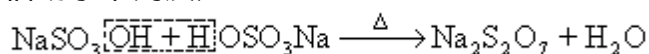
市售的发烟硫酸与焦硫酸不是同一物质，发烟硫酸是指在浓硫酸中溶有

$$\begin{array}{ccccccc} \text{H}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\boxed{\text{OH}+\text{H}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{OH} & \xrightarrow{\Delta} & \text{H}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{O}-\text{H} & + & \text{H}_2\text{O} \\ \text{硫酸} & & \text{焦硫酸} & & \end{array}$$

焦硫酸盐如焦硫酸钾如同焦硫酸一样，含有较正酸及其盐为多的酸性氧化物，即 $X=1$ 的 SO_3 。因此 $K_2S_2O_7$ ，也可写成 $K_2SO_4 \cdot SO_3$ 。所以它能与碱性氧化物反应。


$$\text{S}_2\text{O}_{7^{2-}} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HSO}_4^-$$

倘若实验室急需 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ，而又没有 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 试剂，此时可用 NaHSO_4 代替，借助于下列反应：

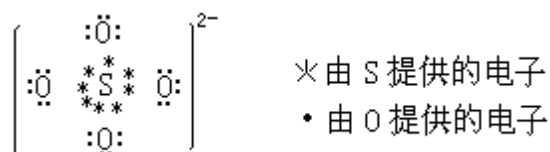


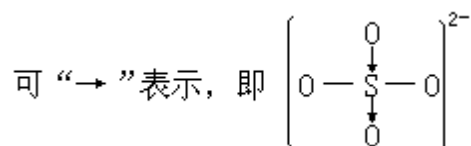
迄今为止。国内外教材描述非金属含氧酸的电子结构在理论上，日趋完善。本节只作一个简短的回顾。我们着重介绍是 $p\pi-d\pi$ 键。

现行教材中表示非金属含氧酸的电子结构，源于路易斯(Lewis)的电子对键理论。以“ $\cdot$ ”表示电子对键。 H_2SO_4 的路易斯结构式：



英国牛津大学化学系教授赛奇维克 (N. V. Sidgwick) 在这方面又有了重要发展。他指出：在原子间构成化学键时，共享电子对可以由同一原子单方面提供。称之为“配价”。用“ $\rightarrow$ ”表示方向性的键。例如 SO_4^{2-} 。

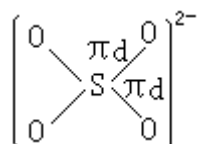




赛奇维克的配价键可以圆满地解释 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- 等。

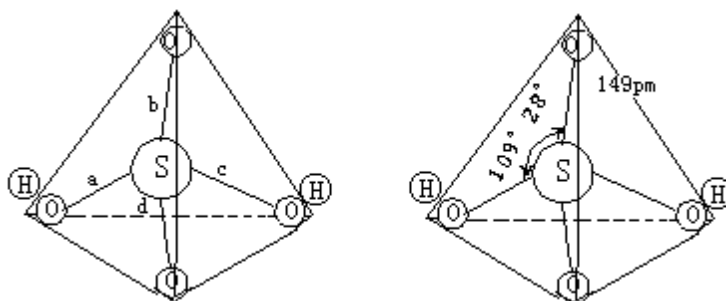
3. π d 键

在 SO_4^{2-} 中，这是因为硫原子有3d轨道，于是硫原子与氧原子之形成 π d 键，表示如下：



4 $p\pi - d\pi$ 键

根据实验所测 SO_4^{2-} 是正四面体结构，硫酸为四面体结构见图2—11。



a. 硫酸的结构 b. 硫酸根的结构

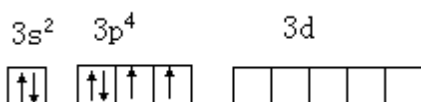
图 2-11 硫酸和硫酸根的结构

a—155pm ab=116°
b—142pm ac=104°
c—152pm ad=112°
d—143pm bc=98°
bd=117°
cd=109°

在 SO_4^{2-} 中，S—O之间的键长为149pm，比理论计算共价单键169pm要短些，这说明 S—O 之间绝对不是简单的 σ 键。

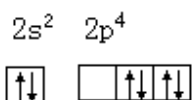
硫原子的 3d 轨道是空的，它与 3s · 3p 轨道能量极为相似，在一定的条件下可参与成键。

硫原子基态电子构型



氧原子可以把两个成单电子以相反自旋归并让出一个 2p_x 轨道，以接受外来配位电子而成键。

氧原子的激发态



在 SO_4^{2-} 中，中心硫原子采取，sp³杂化（所以为正四面体空间构

型)。与氧原子的 p_x 轨道形成 σ 键配键，尚有 2 个填满电子的 P_y 和 P_z 轨道垂直于 S—O 键轴（见图 2—12）

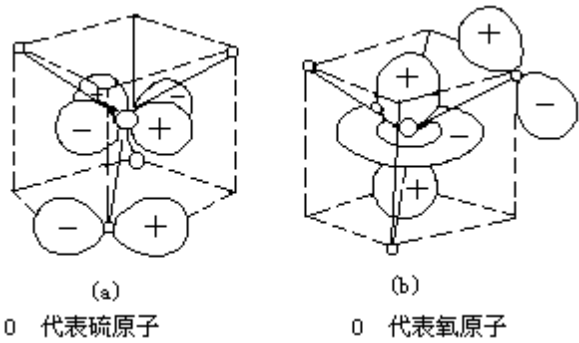


图2-12 SO_4^{2-} 离子中的 $p\pi-d\pi$ 配键

此外，氧原子的 $2p_y$ 轨道上有一对电子与中心硫原子的空的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道，两者因对称性相匹配，可以重叠而形成 $p\pi-d\pi$ 配键。同样，氧原子的 $2p_z$ 轨道上的一对电子与中心硫原子的空的 $3d_z^2$ 轨道形成 $p\pi-d\pi$ 配键。这就是说，从中心原子到氧的 σ 配键和由氧原子到中心原子的 $p\pi-d\pi$ 配键，而这种 $p\pi-d\pi$ 键比正常的单键略短。

第四、五周期各非金属元素与第三周期情况相似，由于 $5d$ 和 $5p$ ， $4d$ 和 $4p$ 之间轨道能量差比 $3d$ 和 $3p$ 的能量差更小，所以更趋于形成 $p\pi-d\pi$ 键，现将结构数据附在表 2—7。

表 2—7 含氧酸根的键缩短数据

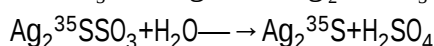
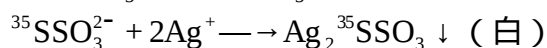
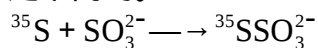
离子	观察的 X—O	估算的 X—O	键缩短/pm
	距离/pm	单键缩短/pm	
SiO_4^{4-}	163	176	13
PO_4^{3-}	154	171	17
SO_4^{2-}	149	169	20
ClO_4^-	146	168	22

本书，认为 $p\pi-d\pi$ 键在讨论非金属含氧酸比较理想，而 H_3PO_4 结构中则使用反馈 π 键更为妥当。

2.6 硫的其它含氧酸及其盐

2.6.1 硫代硫酸及其盐 (Thiosulfuric acid and Thiosulfate)

硫代硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 俗称海波，又名大苏打。“标记原子”实验证明： $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中的两个硫原子是不同的。用 ^{35}S 和 SO_3^{2-} 反应生成酸代硫酸根，后者和足量的 AgNO_3 反应，先生成硫代硫酸银沉淀，接着分解为硫化银。实验证明： ^{35}S 只在硫化银中，而另一产物 H_2SO_4 中却无 ^{35}S 。可见 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中二个 S 是不同的。



$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的空间结构与 SO_4^{2-} 相似，具有四面体构型，见图2-13，按照氧化态的计算习惯， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中每一个硫原子的氧化态为“+2”。

如何来合成硫代硫酸钠呢？

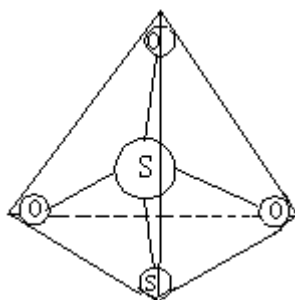
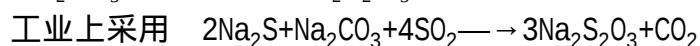
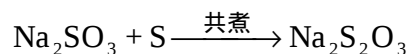
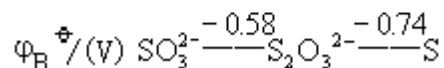
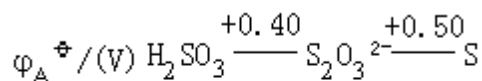
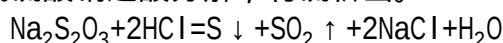


图2-13 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子的结构

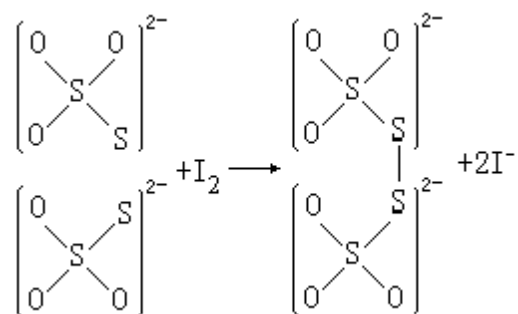
硫代硫酸钠遇酸分解，有硫析出。



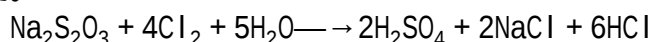
根据 $\varphi_{\text{A}}^{\ominus}$ 可见 $\varphi_{\text{S}}^{\ominus} > \varphi_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\ominus}$ 因此发生歧化反应。

根据 $\varphi_{\text{B}}^{\ominus}$ 可见 $\varphi_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\ominus} > \varphi_{\text{S}}^{\ominus}$ 因此 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在碱性溶液中相当稳定。

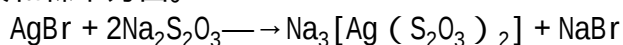
硫代硫酸钠具有还原性。碘与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应如下：



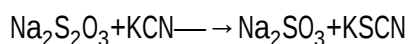
硫代硫酸钠与氯，溴等作用，它被氧化为硫酸盐，因之硫酸钠可做为脱氯剂。



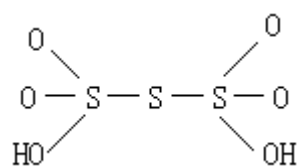
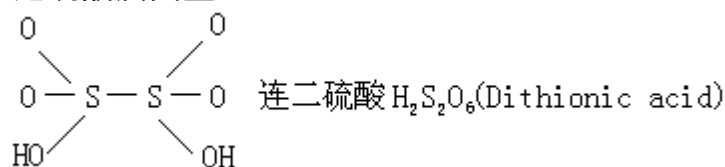
在 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子中，配位原子硫具有较强的配位能力，故应用于照像术，电镀和鞣革方面。



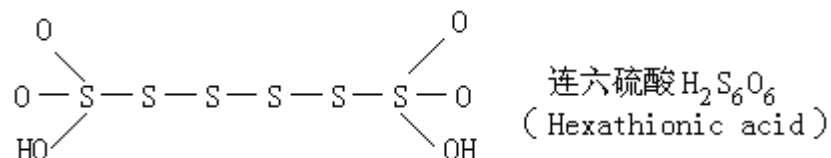
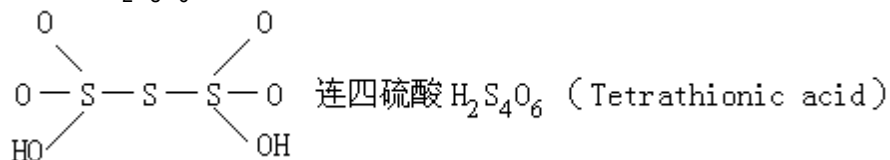
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 KCN 作用，生成无毒的 KSCN。反应方程式为：



2.6.2 连硫酸及其盐



连三硫 $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ (Trithionic acid)



连四硫酸根的空间构形如图 2—14。

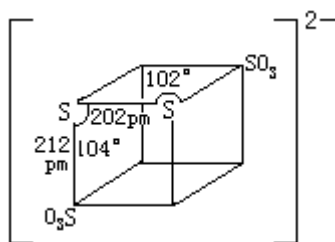
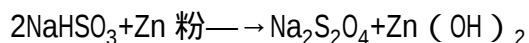


图2-14 $S_4O_6^{2-}$ 离子的结构

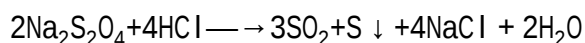
由图2—14可知，在 $S_4O_6^{2-}$ 四个硫原子不在一条直线上。

连二亚硫酸钠盐是强还原剂。保险粉的分子式是 $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$. 为无色透明晶体。

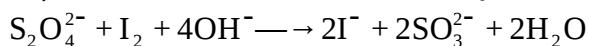
连二亚硫酸钠的制备：



$Na_2S_2O_4$ 遇盐酸，生成 SO_2 和 S



有机染料均能被 $Na_2S_2O_4$ 所还原，它还能还原碘、 IO_3^- 、 H_2O_2 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 等，被广泛应用于医药和印染工业。



$S_2O_4^{2-}$ 的结构如图2—15。

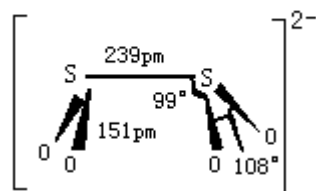
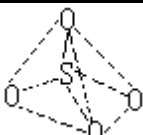
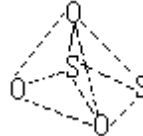
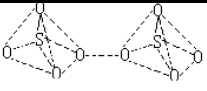


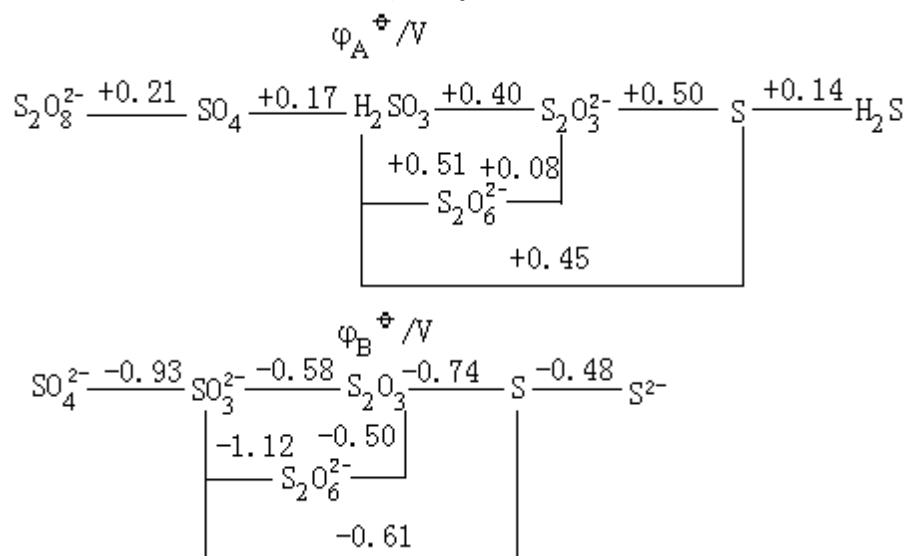
图 2-15 $S_2O_4^{2-}$ 的结构

2.6.3 硫的含氧酸命名小结

表 2—8 硫的各种含氧酸

名称	化学式	硫的氧化数	酸根结构式	存在形式
硫酸	H_2SO_4	+6		酸、盐
焦硫酸	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	+6		酸、盐
硫代硫酸	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	+2		盐
连硫酸	$\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ $n=2 \sim 6$			盐
过二硫酸	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	+7		酸、盐

2.6.4 硫及其重要化合物的电势图。



2.6.5 硫、硒、碲和钋的自由能—氧化态图

在酸性溶液中、硫、硒、碲和钋的自由能氧化态

如图 2—16 (a) 所示；硫的各种氧化态的自由能如图 2—16 (b) 所示。

(见下页)

由图 2—16 (a) 可见：

1. Se (VI) 的氧化性很强，稳定性很差；
2. S、Se、Te、Po 正四价很稳定，不会发生歧化；
3. H_2S 有弱的稳定性， H_2Se 、 H_2Te 是很不稳定的；

2.7 硒和碲

2.7.1 元素

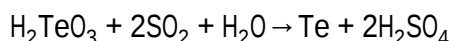
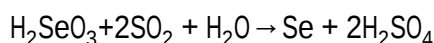
34 号元素硒 (Se)，在地壳中含量为 $9 \times 10^{-4}\%$ 。广泛分布于硫化物矿中，因此，炼铜、铅的阳极泥和硫酸厂的残泥是提取硒的原料。

硒有六种同素异形体，为带金属光泽的固体，熔点 490K，沸点 957.9K，密度为 4.81g/cm^3 。能导电、导热，它的电导率随光照的强弱而急剧变化，能增至 1000 倍以上，是光导材料。可制造光电管。加入大量硒于玻璃中，显红色。

52 号元素碲 (Te)，在地壳中含量为 $2 \times 10^{-7}\%$ 。一些重金属冶炼过程中的残泥中也含有碲。

碲有两种同素异形体：无定形碲和晶形碲。熔点 725K，沸点 1663K，密度为 6.25g/cm^3 。碲加到钢中，可以增加钢的韧性。铸铁中含痕量碲会使铸件表面坚硬、耐磨。在玻璃制造业中为蓝、棕色、红色玻璃的着色剂。

用 SO_2 还原 H_2SeO_3 或 H_2TeO_3 可以制得硒或碲。



2.7.2 硒和碲的生物作用

2.7.2.1 硒的生物作用

在微量元素中，最近几年来特别引起人们关注的是硒，这是因为硒是一种新发现的，具有多种功能的，人体必需的微量元素。硒在某些方面与维生素 E 的效能相同。如对动物具有抗不生育的作用和对肌肉组织的代谢亦有影响，但是硒在某些方面与维生素 E 的效能亦有不同。譬如维生素 E 对缺硒大鼠红细胞的溶血有效，但对其血红蛋白氧化性损伤却无效；而硒对两者皆有效。

硒的浓度为 0.04 ~ 0.1ppm 时，对动物和人都是有益的。人体血液中含硒量较高或吃含硒较丰富的食物的地区，总的癌症死亡率要低于那些摄入硒少的地区居民的死亡率。在我国黑龙江省克山县发现的克山病是与该地区土壤缺硫、硒、镁等元素有关，可服亚硒酸钠治疗。但当硒的浓度高达 4ppm 时则是有毒的。

生物能将硒积聚在体内，人血中的含硒量为 0.2ppm，比地面水中含量高 100 倍，海鱼粉中的含硒量为 2ppm，比海水中含量高 5000 倍。成年人饮食中硒的最适宜数量是每天约 0.3 毫克。海味、小麦、大米、大蒜、芥菜和一些肉中含有较多的硒。硒是谷胱甘肽过氧化物酶中的一个重要组分。

2.7.2.2 碲的生物作用

碲进入人体是由重金属矿物带入的，因为铜、银、铅和金等在自然界能以碲化物形式存在。

食物中碲的一个来源是装食物的含锡罐头。通常开罐时约有 8 毫克金属屑落入食物中，其中含碲 0.1% (即 8 微克)。因此，用塑料包装代替罐头可以防止摄入碲，碲具有内在的毒性，尽管人们还未曾发现它能导致死亡。碲可能会包含在酶体系中，与蛋白配合，引起肾和肝退化。

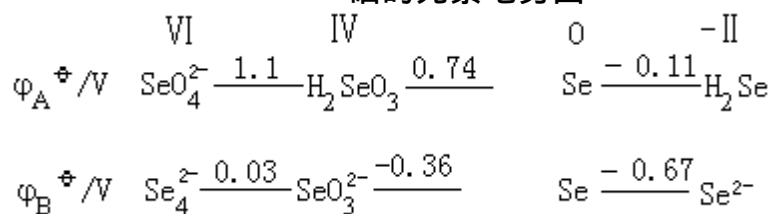
2.7.3 硒和碲的化合物

2.7.3.1 氢化物

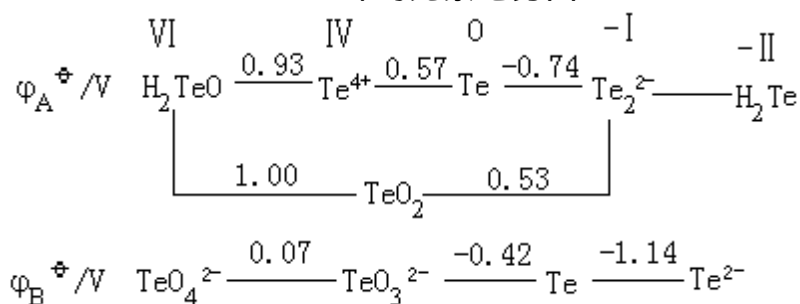
	H_2S	H_2Se	H_2Te
毒性	毒	毒性更大	
稳定性		减弱 →	
还原性		加强 →	
酸性		加强 →	
K_1			
K_2	1.3×10^{-8}	1.3×10^{-4}	2.3×10^{-3}
	7.1×10^{-15}	10^{-11}	1.6×10^{-11}

2.7.3.2 硒与碲的元素电势图

硒的元素电势图



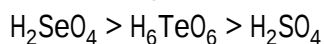
碲的元素电势图



2.7.3.3 硒和碲的含氧酸

硒酸和硫酸相似，不易挥发，都是属于强酸，但硒酸的氧化性要比硫酸强得多。

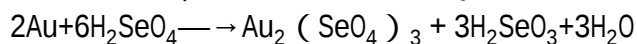
在水溶液中的氧化性顺序是：



这也是由于 p 区中间横列元素不规则性。但是他们的酸性顺序是附合 ROH 规则：



与王水一样，硒酸能溶解金和铂。其反应方程式如下：



	H_2SO_4	H_2SeO_4	H_6TeO_6
酸性	强酸	强酸	强酸 $\begin{cases} K_1 = 6 \times 10^{-7} \\ K_2 = 4 \times 10^{-11} \end{cases}$
电极电势/V	$\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.17$	$\varphi_{\text{SeO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SeO}_3} = 1.1$	$\varphi_{\text{H}_6\text{TeO}_6/\text{TeO}_2} = 1.00$

最后附上硫及其得重要化合物的联络图，供学生复习时参考。

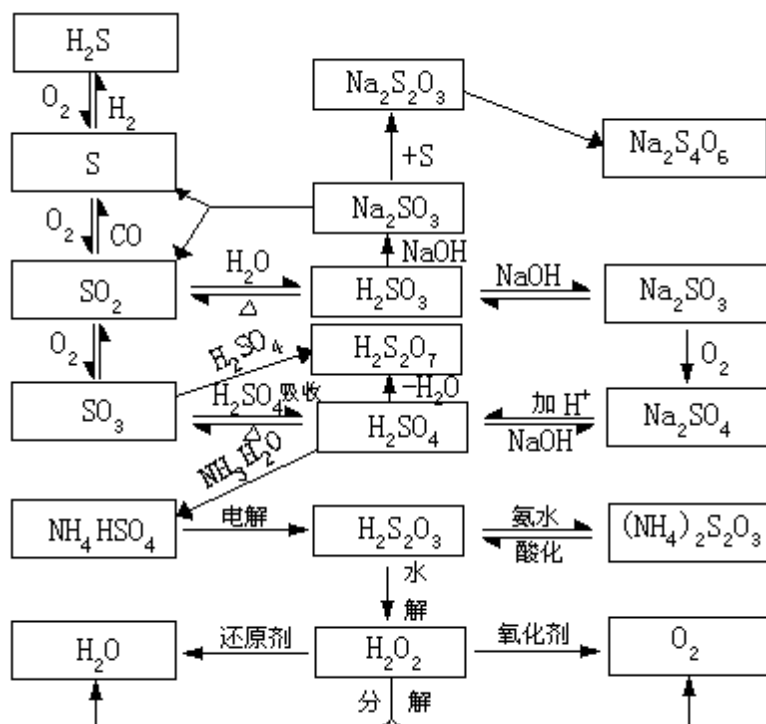
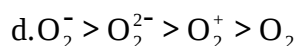
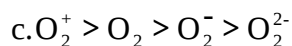
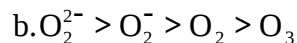
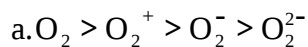


图 2-17 硫及其重要化合物的联络图

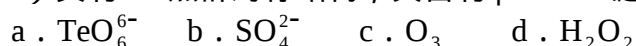
习 题

1. 选择填空题：将合理答案的题号填入括号内；

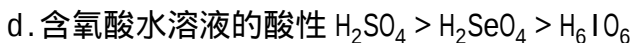
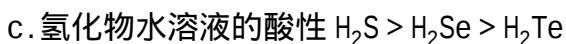
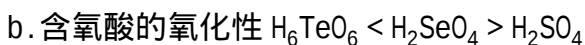
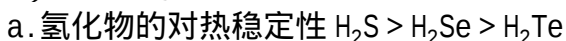
(1) 下列分子离子中键能大小的递变规律是 []



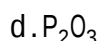
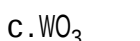
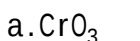
(2) 具有 Td 点群对称结构，又含有 $p\pi-d\pi$ 键的是 []



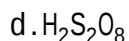
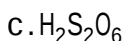
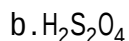
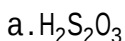
(3) 硫族元素哪些规律不是正确的 []



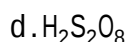
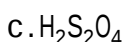
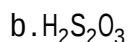
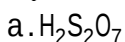
(4) 下列物种中含有 O_3^- 离子的是 []



(5) 下列含氧酸属于过酸的 []



(6) 已知下列化合物：



能被碘氧化成 $S_4O_6^{2-}$ 的是 []

能被碘氧化成 SO_3^{2-} 的是 []

电解 NH_4HSO_4 制 H_2O_2 过程中的中间产物的是 []

可由单酸缩合而制得的是 []

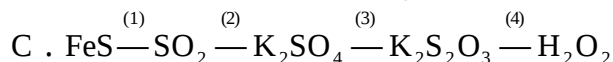
2. 应用分子轨道理论描述下列每一种物种的键、键级和磁性。



3. 试比较硫族元素和卤素的氢化物在酸性、还原性、热稳定性方面的递变规律。

4. 比较硫、氯的含氯酸的酸性、氧化性、热稳定性方面的递变规律。

5. 写出下列反应的化学方程式，并注明必要的反应条件。

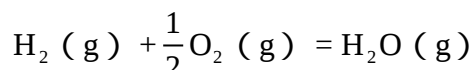


6. 一种盐 A 溶于水，在水溶液中加稀盐酸有刺激性气体 B 产生，同时有黄色沉淀 C 析出，该气体 B 能使高锰酸钾溶液褪色，若通 Cl_2 于 A 溶液中，

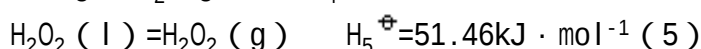
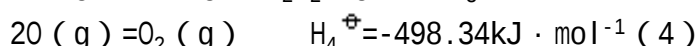
并加入可溶性钡盐，即产生白色沉淀 D。问 A、B、C、D 各为何物，并写出反应方程式。

7. 在常温常压下，将某气体转化为臭氧后，体积缩小了 500 毫升，问制得多少毫升臭氧？在生成这些臭氧过程中吸收了多少能量？用掉多少毫升的氧气？

8. 求 25 °C 下液态过氧化氢的生成热，已知下列热化学方程式。



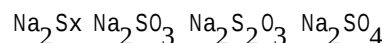
$$\Delta_f H^\ominus = -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1)$$



9. 某年产 10 万吨的硫酸厂排出尾气中含 SO_2 0.5% (体积)，每天排出尾气为 85 万米³ (以标准状态计)，如全部回收可制得 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 多少吨？

10. 有一种白色固体 A，加入油状无色液体 B，可得紫黑色固体 C，C 微溶于水，加入 A 后溶解度加大；呈棕色溶液 D。将 D 分成两份，一份中加一种无色溶液 E，另一份通入气体 F，都褪色为无色透明溶液。E 溶液遇盐酸有淡黄色沉淀产生，将气体 F 通入溶液 E，在所得的溶液中加入 BaCl_2 溶液，有白色沉淀，该沉淀物难溶于硝酸。问 A、B、C、D、E、F 各为何物？写出各步反应方程式。

11. 一瓶无色溶液，可能是下列溶液， Na_2Sx 、 Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 Na_2SO_4 ，如何鉴别它们并写出反应方程式。



加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸

用 pH 试纸试验

用 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 试纸试验

小资料

三大全球性的大气环境问题

当今，世界各国最为关注的大气环境问题是：酸雨、臭氧层破坏和温室效应。

倘若让我们简短地回顾一下历史，在本世纪的 70 年代初，由于一系列的公害事件的发生，大量的化学物质污染大气、水体、土壤等自然环境，于是，在世界性范围内掀起了第一次环境保护浪潮，随后到了 80 年代，又由于酸雨、臭氧层被破坏和全球变暖这三大全球性的大气环境问题威胁着全人类的生存，掀起了第二次环境保护浪潮。在这二次浪潮中，一门新兴的交叉学科——环境化学应运而生，并确立了它自身研究的重心。本文仅简述三大环境问题。

酸 雨

酸雨 (acid rain) 是指 pH 值小于 5.6 的雨、雪、雾、霜、露、雹、霰等各种形式的大气降水，是大气受污染的一种表现。据报导，1980 年，地球上通过雨水降下的硫酸近 3000 万吨。硫酸与硝酸是由人为排放的二氧化硫 (SO_2) 和氮氧化物 (NO_x) 转化而成的。形成酸雨的主要物质是 SO_2 。酸雨是大气污染物排放、迁移、转化、成云和在一定气象条件下生成降雨的综合过程的产物。酸雨的沉降可以离一次污染物的排放地成百甚至上千公里。环境科学家指出：经大量实验证明，大气的雨水中存在的自由基 ($\text{HO} \cdot$ 、 $\text{HO}_2 \cdot$ 等) 可以把 SO_2 和 NO_x 氧化成相应的酸。另外，大气颗粒物 (如 Fe、Mn、Cu、Mg、V 等) 是成酸反应的催化剂。

酸雨的危害极大，倘若降水酸度低于 pH 值 5 时，生态平衡就会遭到破坏，譬如河川、湖泊中的鱼类减少，树木枯萎而死，侵袭文物古迹和道路桥梁。我国酸雨以西南为最严重，重庆、贵阳、南宁、柳州等城市降水量年平均的 pH 值分别为 4.26、4.73、4.83、4.36，最低值达 3.85，已低于欧洲酸化中心降雨的 pH 值。

控制酸雨的根本措施是减少 SO_2 和 NO_x 的人为排放量。减少和防治 SO_2 ，可采用燃料脱硫技术、排烟脱硫技术等措施。对 NO_x 的防治，主要是改进燃烧装置，控制燃烧过程，对汽车尾气采用催化剂氧化或改用甲醇燃料代替汽油等。对于森林、土壤和湖泊的酸化，可施洒石灰石 (CaCO_3 粉末)，另外，改良植物品种，提高树木的抗酸能力。

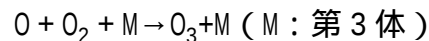
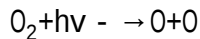
臭氧层破坏

臭氧 (Ozone) 是人类的保护伞，在地面上空 20 ~ 50 公里的大气同温层中的臭氧层对来自太空的紫外线有遮挡的作用。臭氧层变薄，臭氧空洞的形成，就会使更多的紫外线辐射到地面，引起人类晒斑、雪盲症、视力损害、皮肤癌和皮肤老化等病症。

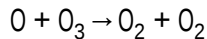
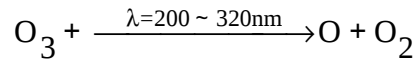
在大气的平流层中存在着臭氧 (O_3)、氧分子 (O_2) 和氧原子 (O) 的动

态平衡。

臭氧的生成反应：

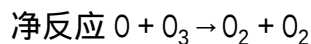
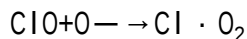
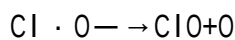
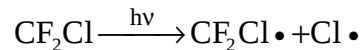


臭氧的消除反应：

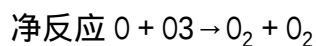
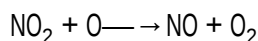
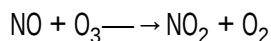


臭氧层被破坏的机理：

氟里昂是破坏臭氧层的罪魁祸首。氟里昂 (CF_2Cl_2) 破坏臭氧层的原因不是氟而是游离于平流层的氯原子。其反应如下：



氮氧化物对臭氧层的破坏，也不容忽视。其反应如下：



必须提请注意的是：上述的反应均以链式反应为基础的，其中 CFC (氟里昂) 破坏臭氧层的程度为 90%，它是当今电冰箱行业不可缺少的物质，联合国环境计划署 (UNEP) 推断，在大气氟里昂气体正以 5% 的速度增长。NO_x 是由于大量使用氮肥，被细菌衰变为 N₂O，进入平流层而产生。

来自南极的告急：南极上空的臭氧层遭破坏，臭氧空洞的形成见图 (2-18)。如今臭氧的浓度下降到 1987 年以来的最低水平。臭氧浓度的极限由 1987 年的 200/1 亿到 1.5/1 亿。经估测，南极地区紫外线照射比一般高出 10 倍左右，在南极居住的儿童已有计划地转移。

目前，世界各国一方面呼吁减少氟里昂的排放量，另一方面都在寻找极有希望的氟里昂代用品，正在着手研究开发氢氟碳化物 (HFC 及 HCFC)。

温室效应

温室效应，(green house-effect) 是指地球表面受到来自太阳的短波辐射增温后，又以长波辐射的形式向太空散射热量。然而一部分长波辐射热量会被大气中的温室气体吸收，从而使大气温度升高，即产生温室效应。由于大气中温室气体的增加，从上个世纪末起，全球平均地面气温呈上升趋势，约每年上升 0.5。

什么是温室气体？凡是包含三个或三个以上原子的多原子分子气体，才是温室气体。大气中头号的温室气体是 CO₂，据记载，1990 年其浓度的体积比已经达到 353×10^{-6} ，居二位的是 H₂O，它并没有明显的增长，于是对当今的全球变暖影响不大，占据第三位的是 CH₄。第四位是 N₂O，原先大气中不存在 CFC，可见现今年增长率为 4.0%，排放 1 个 CFC 吸收红外辐射的能力是 1

个 CO_2 分子的几千万倍。因此，为了防止全球变暖必须要控制上述几种温室气体。

这三大全球性的问题关系着人类的未来，为了子孙后代造福，欲解决这些问题的金钥匙，就掌握在人类自己的手中。

第三章 VA (15) 族元素 氮、磷、砷、锑和铋

VA
N
P
As
Sb
Bi

周期系第 15 族元素称氮族元素 (Nitrogen familyelement)。它包括氮 (Nitrogen)、磷 (Phosphorus)、砷 (Arsenic)、锑 (Antimony) 和铋 (Bismuth)。氮是生命的基础, 磷是动植物的必需元素。砷、锑、铋是重要的合金元素。在本族元素中, 氮、磷是非金属元素, 但从性质来看是貌合神离的。铋是金属元素, 砷、锑性质介于两者之间, 是准金属元素。砷、锑、铋三者性质较为相似, 而磷却与砷、锑有一定的相似性, 它们的化合物丰富多彩, 大多是很重要的工业原料、肥料、新技术材料。

配合本章教学的媒体为：

CAI 计算机辅助教学软件

第三章 氮族元素

氮族元素的基本性质见表 3-1

表 3-1 氮族元素的基本性质

元素符号	N	P	As	Sb	Bi
原子序数	7	15	33	51	83
电子构型	[He]2s ² 2p ³	[Ne]3s ² 3p ³	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
氧化态	-3、-2、-1、0	-3、3、5	p ³	p ³	d ¹⁰ 6s ² 6p ³
共价半径/pm	70	110	121	141	152
第一电离势/ KJ · mol ⁻¹	1402.3	2.19	947.0	833.7	703.2
电负性	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
pauling	3.07	317.1	2.20	1.82	1.67
Allred-	63.29	553	1090	903.5	544.3
Rochow	77.4		886	1653	1833
熔点/K					
沸点/K					

3.1 氮 (Nitrogen)

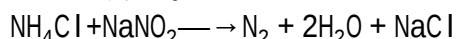
1772 年卢瑟福 (Rutherford) 发现一种不可燃烧, 不能维持生命的气体, 命名为氮气。

3.1.1 氮在自然界的存在与制备

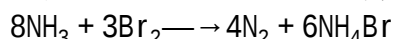
氮主要以单质分子形式 (N_2) 存在于大气中, 丰度为 78000ppm (体积)。它普遍存在生物体和其它有机物中, 是所有蛋白质及其它许多有机物的组分, 是生命的基础。氮的主要矿源是南美洲的智利硝石 ($NaNO_3$), 地壳中的丰度为 19ppm, 占有元素第 16 位, 氮有两种天然稳定同位素, 氮-14 和氮-15, 其中氮-14 同位素为 99.63%, 氮-15 为 0.365%。

氮是无色无味难溶于水的气体, 熔点 63.29K, 沸点 77.4K, 密度 $1.2506\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [gas 273K]。工业上用分馏液态空气 [$N_2=63.29\text{K}$ $O_2=90\text{K}$ $Ar=83\text{K}$] 可得纯度为 99% 的“普氮”(其余 1% 的 O_2 和稀有气体)。普氮经纯化得纯度为 99.99% 的“高纯氮”。当氮气在加压、低温下变为液体氮, “液氮”(liquid nitrogen) 在冷冻和保存食物上有重要作用, 在保存生物样品(如血、组织、精液)以及为研究超导体提供了低温的环境。

由氧化剂(亚硝酸盐、重铬酸盐、氯气、溴、水、热 CuO 等)氧化氨及铵盐可得到氮气。实验室常用加热饱和亚硝酸钠和氯化铵溶液反应制取:



用氨通过溴水也可制少量氮气:

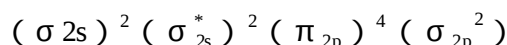


由叠氮化钠 (Sodium azide) NaN_3 热分解可得光谱纯 N_2 :

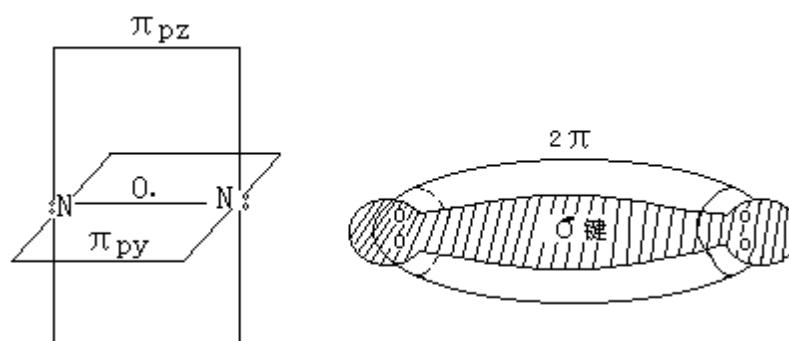


3.1.2 氮的化学反应性

氮分子是由两个 N 原子以三个共价键相结合 ($N \equiv N$), 其电子结构为:



分子中存在一个 σ 键, 两个 π 键, 即叁重键 (图 3-1)



3-1 N_2 分子结构示意图

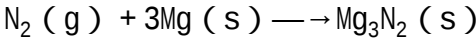
由表 3-2 所示数据, 可知 $N \equiv N$ 的键长短, 键能很高 $946\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 要打破这样的三键很不容易, 尤其是第三个键需能更高 ($531\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。因此 N_2 比任何其它双原子分子都稳定, 在室温不与空气、水、酸反应, 甚至在 3273K 时仅有 1% 离解。因此氮是化学惰性物质。氮的惰性广泛用于电子、钢铁、

玻璃工业上作惰性复盖介质，还用于灯泡和可膨胀橡胶的填充物，工业上用于保护油类，保护粮食，在精密实验中用作保护气体。

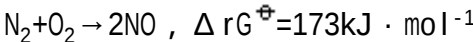
表 3-2 氮的共价键键能与键长

氮的共价键	键能E	键长r
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
N — N	160	147
N=N	415	125
N $\equiv$ N	946	110

在高温时氮的活泼性增强，与某些金属（Li、Mg、Ga、Al、B 等）反应生成氮化物：



氮与 O_2 在高温（ $\sim 2273\text{K}$ ）或放电条件下直接化合成 NO：



这是固定氮的一种方法。近年来有人用实验方法证实在闪电时空气中的氮和氧结合生成 NO 进而转化为硝酸随雨水降至地面为植物利用，是土壤氮的重要来源。

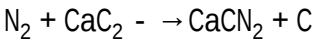
氮的主要用途是制氨，以及由此可得肥料、硝酸、炸药等重要化工原料。

3.1.3 氮的固定

氮是所有生命体系化学过程中的一个重要元素，也是粮食作物的决定因素。自然界中氮是取之不尽，用之不竭的。空气中含有 80% 的氮，但以单质状态的氮却很难变成有用的化合物。因此把空气中的氮转化为可利用的含氮化合物即固氮（Nitrogen fixation）是人们十分关心的课题。

自然界的某些微生物和藻类，通过体内的一种具有特殊催化能力的蛋白质——固氮菌（酶）能将植物不能利用的空气中的氮素转化成可利用的氨态氮，如豆科植物大豆、花生的根瘤菌等。这种生物固氮作用对提高土壤肥力，保持自然界中氮素循环、节约资金和保护环境有极重要的意义。

长期以来，人们探索用化学方法把空气中的氮转化为氮的化合物，即人工固氮。人工固氮一般有三种：空气燃烧法（电弧法）；氧、氮直接合成 NO；氰氨基盐法，氮与 CaC_2 加热至 1073K 形成氰氨化钙（ CaCN_2 或 CaNCN ）：



氮与氢在高温高压催化剂条件下直接合成氨：



前两法消耗能量较大，目前广泛使用的氮氢合成氨法，但此法需具备高温高压和催化剂的合成条件。

人工固氮既消耗能量，而且产量也有限，据估计地球上每年生物固氮量约为 2 亿吨，相当于世界氮肥产量的 4—5 倍。可见生物固氮的能力极其强大。人们长期以来一直渴望着能用化学方法模拟固氮菌，实现在常温常压下固定空气中的氮制成氨。从 60 年代起开始了化学模拟生物固氮的研究，经研究证明固氮酶（铁、铁—钼蛋白质）中含有过渡金属与氮分子形成金属—氮分子配合物。这种配合物的形成使 N_2 分子活化，易于被还原产生氨。从 1965 年第一个合成钌的氮分子配合物 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{X}_2$ （ $\text{X}=\text{Cl}^-$ 、 Br^- 、 I^- 、

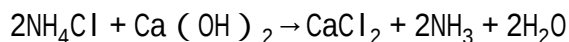
BF_4^- 、 PF_6^- ），到目前为止已合成许多种过渡金属（Ti、Mo、W、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Ir、Pt 等）—氮分子配合物。这证明了氮分子与 CO 相似能利用其孤对电子与过渡金属键合，形成过渡金属—氮分子配合物，这些配合物中的 N_2 很易被还原为氨，如在可见光激发含有催化剂的 $\text{Ru}(\text{II})$ — N_2 配合物体系的水溶液，能使 N_2 转化为氨。

最近又发现在常温下，用还原剂如 VSO_4 或 $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})]$ 和四氢硼酸盐在特定条件下能将 N_2 还原至氨。这说明在常温下氮分子的惰性不是绝对的，在适宜的条件下是具有化学活性的。这些研究目前虽尚处在研究阶段，但为在常温常压下合成氨开辟了广泛的应用前景。

3.2 氮的氢化物

3.2.1 氨 (Ammonia)

工业上是用氮和氢在高温高压催化剂条件下直接合成或在实验室中用铵盐与碱反应制得氨：



在氨分子中，N 是以四个 sp^3 杂化轨道中的三个轨道与三个 H 原子键合，另一轨道为未键合的孤对电子所占有，氨分子 NH_3 呈三角锥形（图 3—2），这样的结构使它具有很强的极性（偶极矩 M 为 $4.87 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ ）

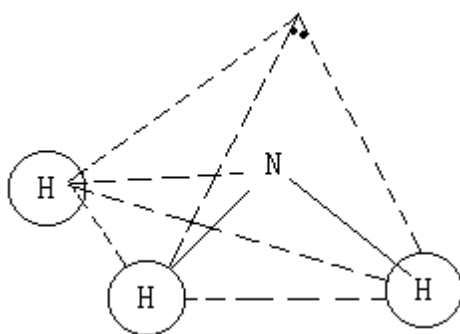


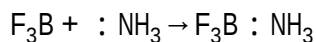
图 3-2 NH_3 分子结构

在通常情况下，氨是一种无色有刺激性的气体。当冷致 240K 时，即凝为液体，并在 195.5K 时即凝为无色晶体。临界温度为 140.1K。因此氨很容易在常温下加压液化。氨有较大的蒸发热（在沸点时为 $23.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ），故常用作冷冻机的循环致冷剂。氨极易溶于水，在 273K 时 1 体积水约吸收 1200 体积的氨，在 293K 约吸收 700 体积。可见其在水中溶解度大于所有其它气体。

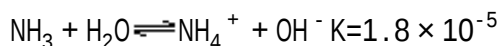
从氨的结构来看，有以下三类反应：（1）配位反应；（2）氨中氢的取代反应；（3）氧化反应。

（1）配位反应：氨的配位作用是很突出的，这是由于氨分子中的 N 原子上有一对孤对电子是路易斯碱，它能与许多过渡金属离子形成共价配键的氨配合物如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 等。这样可使难溶于水的化合物如 AgCl 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等溶解在氨水中，所以常用作配位剂。

氨的配位作用还表现在能与一些具有空轨道的路易斯酸如 BF_3 发生加合反应：

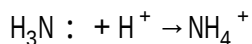


氨溶于水与水的反应，实质上是氨作为路易斯碱与水提供的质子以配位键结合：



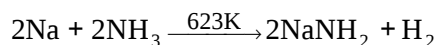
氨的水溶液中氨是以水合分子（ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）存在，氮氢键只有一小部分发生如上式的电离作用，所以氨的水溶液呈弱碱性。

同样氨作为弱碱与氯化氢在气态或水溶液中直接化合成氯化铵：

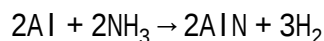


氨与别种酸作用同样得到相应的铵盐，都是由它的分子中 N 原子上的孤电子对配位作用所致。

(2) 氨中氢的取代反应：氨中的氢依次被取代生成氨基—NH₂，亚氨基>NH 和氮化物— $\overset{\overset{|}{|}}{\underset{\underset{|}{|}}{\text{N}}}$ 。例如：

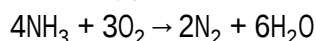


得到白色氨基化钠固体。

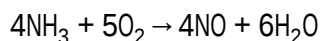


得到黄色氮化铝固体。

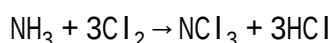
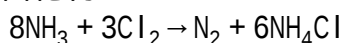
(3) 氧化反应：NH₃ 中氮的氧化数为-3，处于最低氧化态，在一定条件下能被氧化剂氧化成高氧化态的化合物或单质氮气，表现还原性。例如，氨在空气中燃烧呈浅绿色火焰生成氮气：



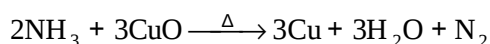
如有 Pt 催化剂存在，NH₃ 则被氧化成 NO：



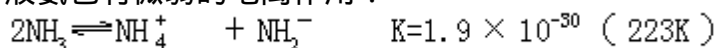
该反应是工业上制造硝酸的基本反应。此外，卤素在常温下能氧化氨为氮。若卤素过量则生成三卤化物：



高温氧化铜也能将 NH₃ 氧化：

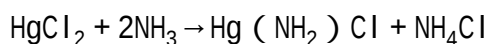


液氨如同水一样是一种优良的非水溶剂，它作为有机物的溶剂比水优越。它能溶解碱金属，生成深蓝色溶液。对离子型的无机化合物则是不良溶剂，液氨也有微弱的电离作用：



在液氨中 NH₄⁺ 衍生物可当作酸，如同在水中 H₃O⁺ 衍生物；氨基衍生物看作衍生物看作碱，如同在水中的羟基衍生物。

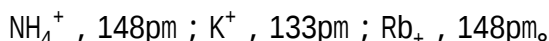
如同水解一样，PCl₃ 在液氨中能发生下列反应：



这种反应称为氨解反应 (Ammonolysis Reaction)。

3.2.2 铵盐

四面体 NH₄⁺ 离子的稳定结晶盐大多数是水溶性的。铵盐在溶解度和结构上一般类似于钾盐和铷盐，因为这三种离子的 Pauling 半径是相近的：



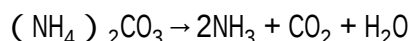
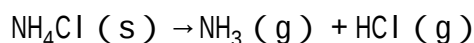
由于氨的弱碱性，铵盐都有一定程度的水解，水溶液呈微酸性：



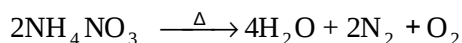
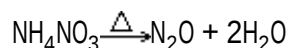
因此任何铵盐溶液中加入碱，并加热，就会释放出氨 (NH₄⁺ 的检定反应)。

铵盐在热力学上是不稳定的，分解物依赖于酸根阴离子。非氧化性酸分

解得到 NH_3 与自由酸或它的分解产物，例如：



氧化性酸能氧化氨，如 NH_4NO_3 或 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 分解得 N_2 ； NH_4NO_3 分解先得 N_2O ，如高于 573K 会发生爆炸性分解，放出 N_2 ：



$$rH^\ominus = -238.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

基于这个反应，硝酸铵是爆炸混合物（例如炮弹炸药）的组成之一。在铵盐中最重要的硫酸铵、碳酸氢铵、硝酸铵都是优良的肥料，氯化铵主要用作小型碳锌干电池的电解质及焊料，是合成无机高分子氮苯化合物的重要原料。

3.2.3 肼 (Hydrazine)

肼 N_2H_4 又称联氨，可看成氨中一个氢原子被 $-\text{NH}_2$ 基取代的衍生物。它的结构见图 3—3。

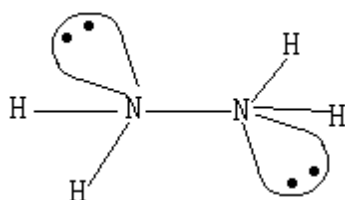
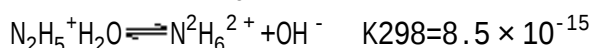
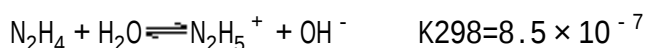


图 3-3 肼的分子结构

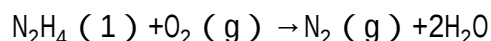
在肼中每个 N 原子以 sp^3 杂化轨道形成 σ 键，由于孤电子对的排斥作用，故两个孤电子对在对位。

N_2H_4 是一个比 NH_3 弱的二元碱：



因此可获得两种形式的肼盐。 N_2H_5^+ 的盐在水中是稳定的。由于 $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ 盐的溶解度较小，能从含有过量酸的水溶液中结晶出来。例如常用的硫酸肼 $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ 等。同样，肼也能作为配位剂，例如 $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]$ 和 $[\text{Pd}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 等。

无水肼是发烟的无色液体，熔点 275K，沸点 387K， $r_f H^\ominus = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从结构上看，由于两个 N 原子上的孤对电子相互排斥，N—N 键能为 $167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，使其稳定性减小。加热时爆炸性地分解为 N_2 、 NH_3 、 H_2 。它是强还原剂，在空气中燃烧时放出大量热：

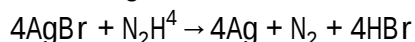
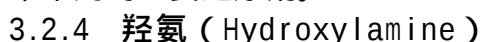


$$rH^\ominus = -622 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

肼与液氧与 N_2O_4 、与 H_2O_2 的混合物都可用作火箭喷射燃料。由于这些反应燃烧后放出大量热，同时体积膨胀，反应焓变、熵变都很大，反应的推动力极大，如肼与液体 N_2O_4 反应：



肼的水合物 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (水合肼) 在碱性溶液中是一种强还原剂, 它通常被氧化至 N_2 , 如能将 CuO 还原为 Cu_2O :


$$\text{NH}_3 + \text{NaOCl} \rightarrow \text{NaOH} + \text{NH}_2\text{Cl}$$

$$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{OH}^+ + \text{OH}^- \quad K_{289} = 6.6 \times 10^{-9}$$

3.2.5 叠氮酸 (Hydrazoic Acid)

$$2\text{HN}_3 \rightarrow 3\text{N}_2 + \text{H}_2 \quad rH^\ominus = -593.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} 124\text{pm} \\ 110^\circ \text{N} \end{array} \text{N} \begin{array}{c} 113\text{pm} \\ \text{N} \end{array} \text{N}$$

N_3^- 离子和 S_3^{2-} 、 I_3^- 不同，有重键，是直线形对称的。它的行为有些象卤离子。如重金属盐难溶，在金属配合物中能作配位体。离子化合物较稳

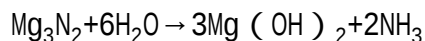
定，加热分解为元素。共价化合物如 HN_3 及其重金属化合物（如 Ag、Cu、Pb、Hg）会爆炸。 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 、 $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ 用作引爆剂。

3.3 氮化物和硫—氮化物

3.3.1 氮化物

氮在高温时能与许多金属或非金属反应而生成氮化物。

碱金属和碱土金属的氮化物又称离子型氮化物，（明显地含 N^{3-} 离子）它们的热稳定性较低，容易水解产生氨和金属氢氧化物：



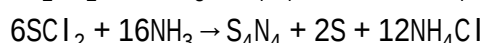
过渡元素的氮化物又称金属型氮化物，如 TiN 、 ZrN 、 Mn_5N_2 、 WN_3 等不能看作是氨的简单取代物，它们属于“间充化合物”，因氮原子占据着紧密堆积金属晶格中的间隙位置而得名。这些氮化物经常不是严格遵守化学计量的（由于缺氮），并且由于仍存在着金属的电子能带结构，所以它们在外貌，硬度和导电性方面依然象金属。一般具有高硬度、高熔点、高化学稳定性和导电性。由于它们具有这些特性，因此用作高强度材料。如 TiN 熔点 $3203K \sim 3223K$ 是热和电的良导体，是特殊的耐热、耐腐蚀材料，用于制喷气发动机的材料。

$A^{\vee}$ 、 $A^{\vee}$ 、 A 族元素的氮化物一般认为是共价结合的氮化物。包括 BN 、 Si_3N_4 、 P_3N_5 及其它（氮化硼 $(BN)_n$ 详见 4.2.1）。

3.3.2 硫—氮化物 (Sulfur Nitride)

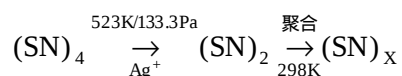
硫和氮组成的二元中性化合物。有 S_4N_4 （四硫四氮化物）、 S_2N_2 （二硫二氮化物）、 $(SN)_x$ （多聚硫氮化物）等。是一类结构复杂，不符合经典化学键理论的化合物，其中 $(SN)_x$ 最有实际意义。

S_4N_4 是亮橙色固体，熔点 $458K$ ，不溶于水和有机溶剂，生成热 $538.8 kJ \cdot mol^{-1}$ ，在空气中稳定，微微撞击，即可爆炸。一般用 S_2Cl_2 或 SCl_2 在惰性溶剂如 CCl_4 中氨解制得：



S_4N_4 是制其它重要硫氮化物的起始物。

$(SN)_x$ 多聚硫氮化物是由 S_4N_4 经一系列化学变化聚合得到：



$(SN)_4$ 在低压下能升华，在 $523K$ ，催化剂存在下生成 $(SN)_2$ ，它在室温能聚合生成蓝黑色固体，组成为 $(SN)_x$ 。早在 1910 年就已合成，但直到最近才制得纯单晶体无机聚合物。它不仅有黄铜金属光泽和金属导电性，是一维导体。在晶体（图 3—5）中近于平面的键是互相平行的。沿着键电子流动产生导电性，导电率为 $600 \sim 2000 \Omega^{-1}cm^{-1}$ （室温）。而且在 $0.26K$ 温度下显示出超导性（没有可测得的电阻）！它是第一个具备金属导电性的共价聚合物，也是第一个不含金属而显示出超导性的共价聚合物。这就为固体物理学家考虑电性能时开拓了一个全新（新型化合物）的可能性。也为这类古老的化合物开辟了新的应用领域，引起人们极大的兴趣。

3.4 氮的氧化物

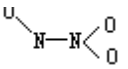
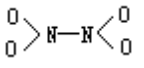
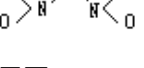
氮和氧能形成由+1 至+5 氧化态的多种氧化物。表 3—3 列出了各种氧化物及它们的一些性质。本节对重要的氧化物 N_2O 、 NO 、 NO_2 进行讨论。

3.4.1 一氧化二氮（氧化亚氮）（Dinitrogen Oxide）

一氧化二氮 N_2O 是唯一无毒的氮的氧化物，又称笑气。长时间吸入这种气体就失去知觉，所以用作麻醉剂，由于它易溶于油脂，减压时形成许多小气泡，用作奶油制品的乳化剂。 N_2O 有线形结构，中心原子除以 σ 键与两旁原子相连外，整个分子有两个 π_3^4

键，（图3—6）。 N_2O 与 CO_2 、 N_3^- 是等电子体，结构相似。可由熔融的硝酸铵热分解（532K）制得。

表 3—3 氮的氧化物

分子式	结构	熔点 / K	沸点 / K	性质
N_2O (氧化二氮)	$N—N—O$ 线形 $C_{\infty v}$	182	184.5	无色气体相当不活泼，与 CO_2 、 NO^+ 、 N_3^- 为等电子体。
NO (氧化氮)	$N—O$	109.5	121	无色气体、液体、固体蓝色，顺磁性，有中等活泼性。
N_2O_3 (三氧化二氮)	 平面 (C_3)	172.4	276.5 (分解)	蓝色固体，浅蓝色液体，室温迅速分解为 NO 和 NO_2 。
NO_2 (二氧化氮)	 平面 (C_{2v})			红棕色气体，顺磁性，相当活泼。
N_2O_4 (四氧化二氮)	 平面 (C_{2v})	261.9	297.3	无色气体，极易离解为气态 NO_2 和液态 NO_2
N_2O_5 (五氧化二氮)	 平面 C_{2v} ($\sim D_{2h}$)	305.6	升华	无色离子固体 $[N_2O_5]^-$ 室温下分解 ($N-O-N180^\circ$)

3.4.2 一氧化氮（Nitrogen Oxide）

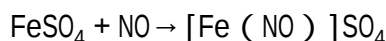
两个或两个以上的分子（或离子），它们的原子数相同，分子（或离子）中电子数也相同，可能互为等电子体。等电子体的结构可能相同。

工业上由氨催化氧化制得。实验室由还原剂（如 FeSO_4 、 KI ）在酸性介质中还原亚硝酸钠制得纯 NO ，也可由铜与 $6 \sim 8 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸反应制取。

NO 是不溶于水，不支持燃烧，不与酸、碱反应的中性氧化物。在常温下极易与氧反应，生成棕色 NO_2 ，能与卤素（ F_2 、 Cl_2 、 Br_2 ）反应生成卤化亚硝酰（ NOX ）。氧化剂能将 NO 氧化成 NO_3^- ：

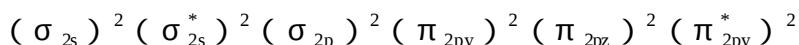


此反应是重要的，故可作为一个分析 NO 的方法， NO 也能与许多还原剂反应：红热的 Fe 、 Ni 、 C 能将它还原为 N_2 ； H_2 （以铂绒为催化剂）能还原其为 NH_3 ；锡及 H_2SO_3 分别还原其为 NH_2OH 及 N_2O 。由于 NO 分子中存在孤电子对，易与金属离子形成配合物，能与 FeSO_4 溶液形成棕色可溶性的硫酸亚硝酰铁（ ）：



NO 共有 11 个价电子，是奇数价电子的分子，与一般奇分子不同，它是无色的，有顺磁性，在常温下缔合不明显，在低温、液态、固态 NO 是逆磁性的，红外光谱证明存在二聚体，其结构见图 3—7。

NO 具有如下的电子结构：



分子中有一个 σ 键，一个双电子 π 键和一个 3 电子 π 键，其结构式可写成：

分子中有一个 σ 键，一个双电子 π 键和一个 3 电子 π 键，其结构式可写成：



π 轨道上有一个电子，反应时较易丢失此电子，形成 NO^+ 亚硝酰离子（Nitrosyl）：

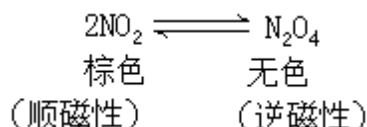


亚硝酰离子具有广泛而重要的意义，它能形成许多盐，相应的化合物如 $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$ 是铅室法制硫酸的重要中间产物。 NO^+ 的电子数和 N_2 、 CO 、 CN^- 相同，互为等电子体。

3. 4. 3 二氧化氮与四氧化二氮（Nitrogen Dioxide and Dinitrogen tetroxide）

NO_2 的分子结构，经测定 N—O 键长 119.7pm， O—N—O 键角为 134.3° ，是角形分子，（图 3—8）。 N 以 sp^2 杂化轨道与两个 O 原子形成 2 个 σ 键和一个 π_3 键。

NO_2 是奇电子分子，易聚合成无色 N_2O_4 。 NO_2 和 N_2O_4 两者处于依赖于温度的平衡中。在固态时都是 N_2O_4 ，液态时发生

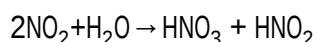


部分离解，含 0.7% NO_2 ，气态时是 NO_2 和 N_2O_4 混合物。 N_2O_4 离解能较小，为 $57 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在 413K 完全离解为 NO_2 。这是由于 NO_2 有一个未成对电子，这

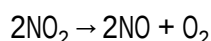
个未成对电子在很大的程度上是属于 N 原子，因此在形成双聚体时，最稳定的结构可能是 O_2N-NO_2 。N—N 键相当长，为 175pm，这说明这个键很弱， N_2O_4 的解离能很小就反映出这个键的特征。

这种 NO_2 和 N_2O_4 的混合物，可以由加热硝酸盐、NO 的氧化、硝酸或硝酸盐用金属或其它还原剂还原等方法来制备。

NO_2 和水反应生成 HNO_3 和 HNO_2 ，这是歧化反应

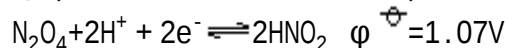


在 423K 时 NO_2 开始发生分解

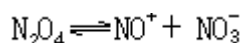


873K 时反应进行得非常完全。

NO_2 和 N_2O_4 气体混合物的反应活性很大，碳、硫、磷等在其中容易起火，和许多有机物的蒸气在一起，就成为爆炸性的混合物，并能迅速腐蚀金属。在水溶液中，它们是相当强的氧化剂，其强度与溴相当：



液态 N_2O_4 可用作火箭推进剂的氧化剂和制造爆炸药物。液态 N_2O_4 在无水硝酸中按下式离解：



它是良好的非水溶剂，用于制无水硝酸盐（如 $Cu(NO_3)_2$ ）及硝酸根配合物，还用于制有机硝基化合物等。

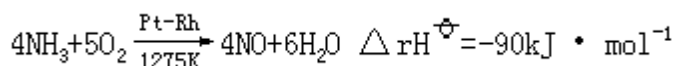
NO_2 有一个未成对电子，很易失去一个电子形成 NO_2^+ 硝酰离子(Nitryl)。

3.5 氮的含氧酸及其盐

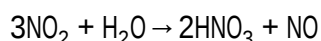
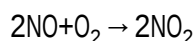
3.5.1 硝酸 (Nitric acid) 及其盐

3.5.1.1 硝酸的制法

硝酸是重要的工业三酸之一。实验室用 NaNO_3 和浓 H_2SO_4 作用制取。工业上是用氨的催化氧化法,将氨和过量氧气的混合物通过装在 Pt—Rh 合金的丝网,氨在高温下被氧化为 NO。



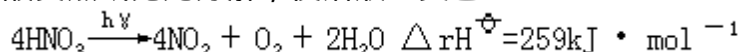
生成的 NO 与氧作用。被氧化成 NO_2 ,再被水吸收就成为 HNO_3 。



上述方法制得的硝酸溶液约含 50% HNO_3 ,若欲得到 99% 的硝酸,可用浓硫酸脱水后蒸馏。最近采用无水 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 作脱水剂效果更好。

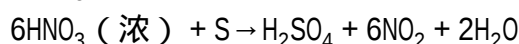
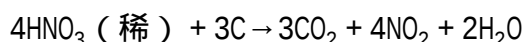
3.5.1.2 硝酸的性质

纯 HNO_3 是无色油状液体,沸点 356K,熔点 231K,密度 $0.5027\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。 HNO_3 和水可按任何比例混合。硝酸恒沸溶液的沸点 394.8K,密度 $1.42\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,浓度为 69.2% (质量),物质的量浓度约 $16\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,即一般市售的浓 HNO_3 。浓硝酸受热或见光分解,使溶液呈黄色:

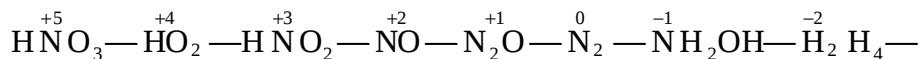


溶过量 NO_2 于硝酸中,可得红棕色“发烟硝酸”,由于 NO_2 氧化性比 HNO_3 强,因此发烟 HNO_3 比纯 HNO_3 具有更强的氧化性。

硝酸是一种强氧化性的酸,它能氧化许多非金属和金属,它与非金属作用,如碳、硫、磷等作用,都能被硝酸氧化成氧化物或含氧酸,而硝酸本身被还原为 NO、 NO_2 :



硝酸与金属作用产物非常复杂,由于氮是多变价元素,硝酸作为氧化剂,可能被还原为以下一系列较低氧化态氮的化合物。



HN_3 。下页 (图3—9) 是氮的自由能—氧化态图 ($\text{pH} = 0$)。由图可见, HNO_3 的位置最高,不稳定,其它多种氧化态的化合物都位于 HNO_3 以下。 HNO_3 在反应中还原成上述各种产物的反应趋势都很大, (ΔG 为负值),是强氧化剂,因此 HNO_3 被金属还原的产物往往是多种产物并存的复杂体系 (由图可知, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 、 NH_3OH^+ 、 HN_3 不稳定,要发生歧化)。事实也是这样,例如硝酸和铁反应的产物是复杂多样的 (图 3—10)。那么,硝酸被金属还原究竟以哪种产物为主呢? 这个问题不能简单地由自由能变或标准电极电势来预测,如在上图中, N_2 的位置最低 (除 NH_4^{+} 外),硝酸被还原,产生 N_2 的反

应趋势很大 ($\Delta_r G = -600\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\varphi^\ominus = \frac{6.23}{5} = 1.24\text{V}$)。由于在通常的反

应条件下，生成 N_2 的反应速度极小，故被还原为 N_2 的反应很少出现。而硝酸被金属还原的产物主要取决于反应条件——酸的浓度（图 3—10）和金属的活泼性。

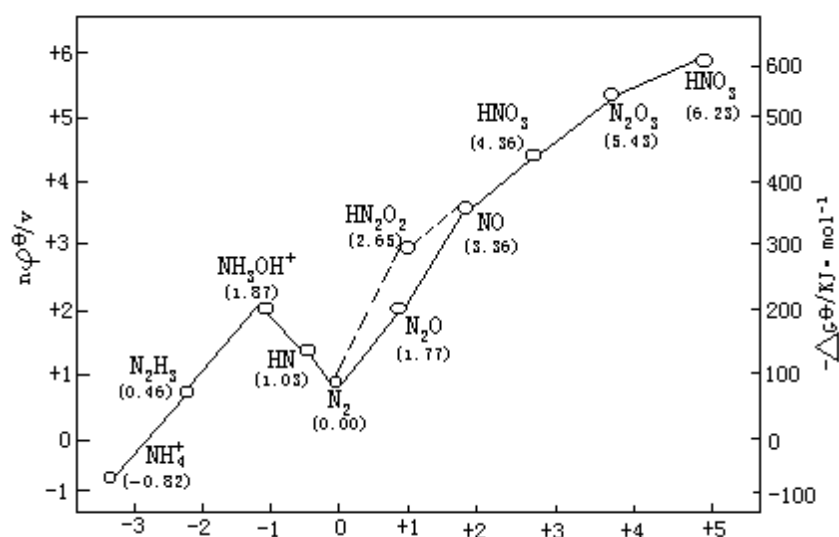


图 3-9 氮的自由能—氧化态图 (pH=0)

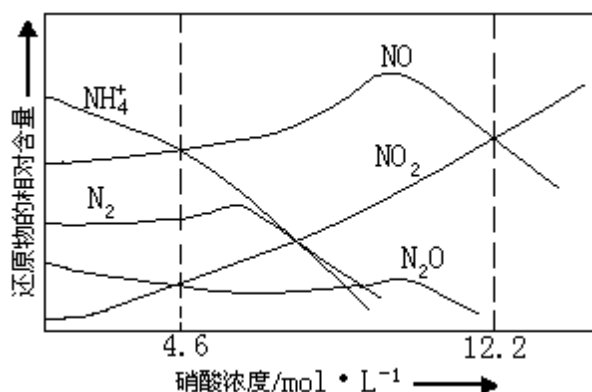
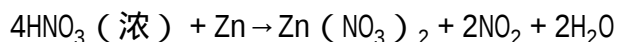
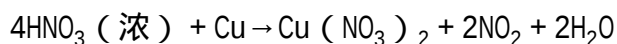


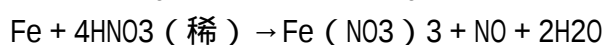
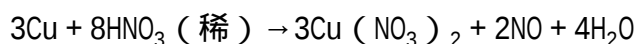
图 3-10 硝酸为铁还原时产物的相对含量

一般地说，浓 HNO_3 与金属反应，不管金属的活泼性如何， HNO_3 被还原的产物主要是 NO_2 ：

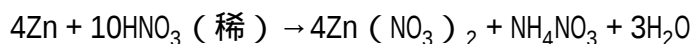


这是由于在浓 HNO_3 强氧化剂环境中，低氧化态氮的化合物不太可能以主要产物出现（要发生次级反应）。

稀 HNO_3 被金属还原，则生成 NO ：

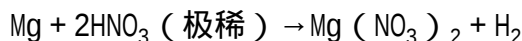


当活泼金属 ($\phi^\ominus < -0.15V$) 与稀硝酸作用时，产物为更低氧化态氮的化合物如 N_2O ，甚至 NH_4^+ 。



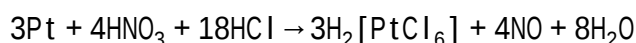
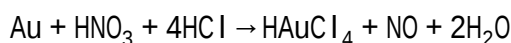
金属越活泼越易被还原到更低氧化态氮的化合物。即在活泼金属强还原剂的条件下，高氧化态的 NO_2 、 NO 不能以主要产物出现。

极稀硝酸（1~2%）与活泼性强的金属（Na、K、Mg、Mn）作用产生 H_2 ：



这是因硝酸浓度太稀， HNO_3 中 N^{+5} 的氧化能力大大降低，仅解离出 H^+ 和活泼金属作用产生 H_2 ，体现硝酸的酸性。

金属被硝酸氧化的产物大多数生成可溶性的硝酸盐，而 Sn、Sb、Mo、W 等和浓 HNO_3 作用生成不溶于 HNO_3 的水合氧化物（含氧酸），如 β -锡酸 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。Fe、Cr、Al 和冷、浓 HNO_3 作用，在金属表面生成一层不溶于酸的保护膜，使金属“钝化”，从而阻碍反应进行。与浓 HNO_3 不作用的金属（Au、Pt、Ta、Rh、Ir）能溶于王水（*Agua regia*）——一体积浓 HNO_3 和三体积浓 HCl 的混合液。如：

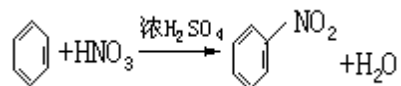


Au 和 Pt 能溶于王水，主要是由于王水中不仅含有 HNO_3 、 Cl_2 、 NOCl 等强氧化剂



同时还有高浓度的 Cl^- ，它与金属离子形成稳定的配离子 $[\text{AuCl}_4]^-$ 或 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ，从而降低了溶液中金属离子的浓度，有利于反应向金属溶解的方向进行。

硝酸另一重要性质是硝化作用。所谓硝化作用是将硝酸分子中的 NO_2 基引入有机化合物的分子中。例如：



根据硝酸的硝化作用，可以制造硝化甘油、三硝基甲苯（T、N、T），三硝基苯酚等烈性炸药，用于国防工业建设。

3.5.1.3 硝酸的结构

浓硝酸有强氧化性，而稀硝酸（ $< 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）的氧化性大大降低，甚至极稀硝酸不体现氧化性，这可能和它们的结构有关。从结构来看，浓 HNO_3 主要以 HNO_3 分子存在，而稀硝酸主要以 NO_3^- 存在，（浓度 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 约 93% 解离）。由结构测定可知： NO_3^- 离子是平面三角形， ONO 键角 120° ，键长 121pm。这个值介于 N-O 单键键长（136pm）和 N=O 双键键长（118pm）之间。 NO_3^- 离子中的氮原子以 sp^2 杂化轨道和 3 个氧原子的 p 轨道形成 3 个 σ 键，氮原子的 π 轨道中的一对 π 电子和 3 个氧原子各提供一个成单电子，再加上外来的一个电子，形成垂直于 sp^2 杂化轨道平面的离域 π 键 π_4^6 （图3-11）。结构对称性高，较稳定，氧化性弱。

NOCl 叫氯化亚硝酸。含氧酸中氢氧根被取代后所余下的基团称亚硝酸基。

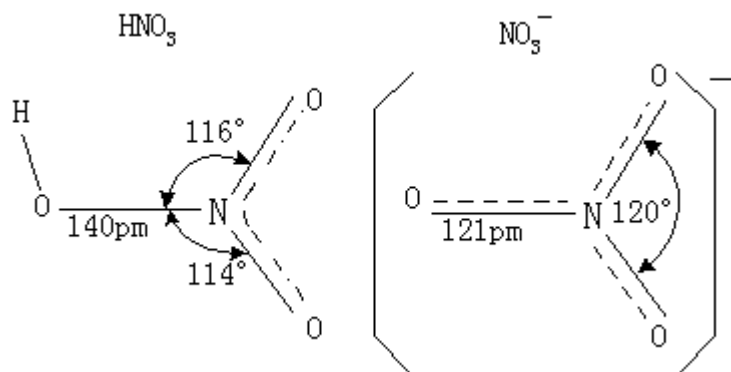
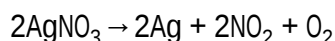
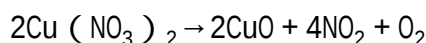
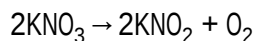


图 3-11 HNO_3 与 NO_3^- 的结构

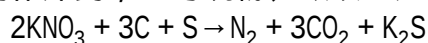
HNO_3 分子结构如图 3—11 所示,分子中氮原子与氧原子共平面,同样采用 sp^2 杂化轨道与三个氧原子形成三个 σ 键骨架,所不同的是一个质子与 NO_3^- 相连时,它的对称性部分被破坏了。这时氮原子与 2 个氧原子等价键合,即氮原子与两个氧原子形成 σ 键外,还与 2 个氧原子形成一个 π_3^4 离域 π 键;而氮原子与另一氧原子(与氢相连的)以 σ 单键结合,键长较长 140pm。它的对称性低,不如 NO_3^- 稳定,氧化性较强。

3.5.1.4 硝酸盐

硝酸盐可由硝酸和金属单质、金属氧化物或碳酸盐反应生成。硝酸盐中除 Tl^+ 、 Ag^+ 盐见光分解外,常温下较稳定(固体或水溶液)不体现氧化性。固体硝酸盐受热分解都放出氧气,而其它产物则因金属离子性质不同而可能是亚硝酸盐,氧化物或金属。例如:



硝酸盐热分解放出氧气的反应很快,故硝酸盐熔体是强氧化剂。 KNO_3 不吸水,常用作炸药,它与硫粉、碳以一定比例混合制成黑火药为中国四大发明之一



$$\Delta_r H^\ominus = -706 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

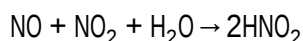
硝酸盐极易溶于水,故广泛用作化学试剂、氮肥、常用的硝酸钠除作氮肥外,还有防腐作用,如肉类罐头的生产及腌肉等。在金属的化学热处理上,可使钢件“发蓝”,乌蓝色的枪筒就是经过硝酸钠等热处理的。还可用作盐浴和传热介质。

最近已得到正硝酸根离子 NO_4^{3-} (Na_3NO_4),用 NaNO_3 和 Na_2O 在 573K 反应制得 Na_3NO_4 ,它对 H_2O 和 CO_2 非常活泼,拉曼光谱证明阴离子有四面体结构,N—O 键长为 139pm,对应键级为 1,在这离子中不可能存在 π 键。

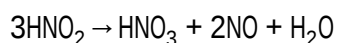
3.5.2 亚硝酸 (Nitrous Acid) 及其盐

3.5.2.1 亚硝酸的性质与结构

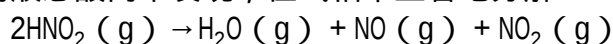
HNO_2 是弱酸 $K_a = 5.1 \times 10^{-4}$,等摩尔 NO_2 和 NO 溶于冰水或亚硝酸钡和稀硫酸反应能得到 HNO_2 :



室温放置，逐渐分解为 HNO_3 和 NO



纯的液态酸尚未发现，在气相中显著地分解：

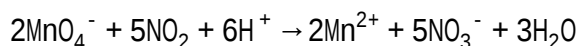


$$\Delta_r H^\ominus = 38 \text{ kJ/mol HNO}_2$$

但亚硝酸盐却相当稳定。

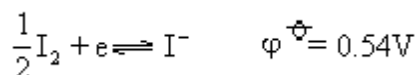
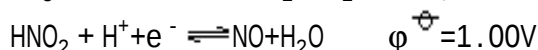
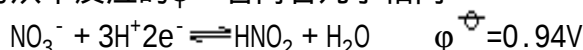
亚硝酸及其盐既有氧化性，又有还原性，而以氧化性为主。如在酸性介质中 NO_2^- 能将 I^- 定量氧化为 I_2 ，能用于测 NO_2^- 的含量。 $2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

在稀酸溶液中， NO_2^- 能氧化 SO_3^{2-} 为 SO_4^{2-} ； H_2S 为 S ； Sn^{2+} 为 Sn^{4+} （同时产生 N_2O ）等， NO_2^- 本身被还原为 NO 、 N_2O 、 NH_2OH 、 N_2 或 NH_3 多种产物。在碱性介质，锌或 Al-Ni-Cu 合金能定量还原 NO_2^- 为 NH_3 。当遇到更强氧化剂如 KMnO_4 、 Cl_2 等， NO_2^- 被氧化为 NO_3^- ：



亚硝酸盐与硝酸盐不同，因稀溶液中仅前者能与酸化的 I^- 离子溶液反应，析出 I_2 ，而后者却不能。这个事实有趣地表明了氮化学中动力学因素的重要性。

因为从半反应的 $\varphi^\ominus$ 看两者几乎相同



它们远高于 $\varphi_{\frac{1}{2}\text{I}_2/\text{I}^-}$ ，都能发生反应。然而，从许多 HNO_2 反应的动力学研究

证明了 HNO_2 是一个快速氧化剂， HNO_2 参与的氧化还原反应，其反应速度相当快，使多步复杂的氧化还原反应迅速进行。

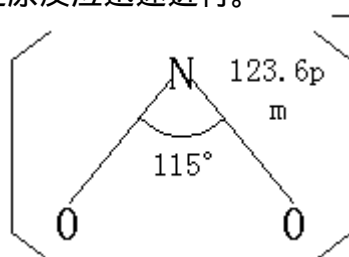


图 3-12 NO_2^- 离子的结构

此外，从结构上看，经测定 NO_2^- 离子为角形，键角（ ONO ）为 115° ，键长（ N-O ）为 123.6pm ，它与 O_3 互为等电子体，结构极为相似（图 3—12）。中心氮原子采取 sp^2 杂化与氧原子以 σ 键和 π_3^4 键键合，在氮原子上尚有一对孤对电子，它的空间构型属 C_{2v} 群，而稀 HNO_3 主要以 NO_3^- 存在，其空间构型如图 3—11 所示，属 D_{3h} 群。 NO_2^- 离子构型的对称性低于 NO_3^- 离子。而且由于在 NO_2^- 离子的氮原子上有一对未成键的孤对电子，存在排斥作用，所以很不稳定，反应活性较高。

NO_2^- 是一个很好的配体，因为在氧原子和氮原子上都有孤电子对为异性双位配体，它们可与金属离子形成两种配合物（如 $\text{M} \leftarrow \text{NO}_2$ 和 $\text{M} \leftarrow \text{ONO}$ ）。如 NO_2^- 与钴（ ）以氮配位生成 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 称六硝基钴（ ）配离子，是定 K^+ 的试剂。若以氧配位则命名时称亚硝酸根。如 $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ ，称硫酸亚硝酸五氨合钴（ ）。

3.5.2.2 亚硝酸盐

碱金属、碱土金属元素(包括铵)的亚硝酸盐都是白色晶体(略带黄色)，易溶于水，受热时较稳定。重金属的亚硝酸盐微溶于水，热分解温度低，如 AgNO_2 于 100 开始分解。亚硝酸盐中以 NaNO_2 最为重要，它大量用于染料工业及有机合成工业中，工业上用 NaOH 或 Na_2CO_3 吸收 NO 和 NO_2 混合气体来制取。

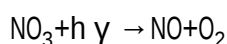
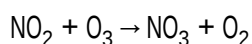
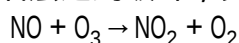
3.6 氮氧化物、亚硝酸盐的 毒性及环境保护

3.6.1 氮氧化物的空气污染

氮氧化物（主要是 NO、NO₂、以 NO_x 表示）在近年来所以变得臭名昭著，是由于引起空气污染。空气中 NO_x 的主要来源是内燃机和发电厂，汽车和飞机排出的废气。由于 NO 是吸热化合物 $\Delta_f H = 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，当空气进入内燃机气缸后，在燃烧过程中经受高温高压时生成 NO，它极易被空气中氧氧化为 NO₂。另外，硝酸及其盐、亚硝酸盐的生产中排出废气“黄龙”和雪茄烟烟雾排出 NO₂。

大气中含有过多的氮氧化物对环境造成严重的威胁：

使大气低于 20km 的臭氧层遭到破坏，其破坏性反应主要是：



上几式反应综合为 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$

产生光化学烟雾（光、氮氧化物和碳氢化合物是光化学烟雾的主要成分），由于 NO₂ 吸收波长 430nm 的光进行光化学解离：

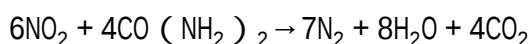


形成原子氧非常活泼，进一步形成 O₃，O₃ 氧化碳氢化合物生成醛及过氧酰硝酸酯及其游离基，它们一起构成烟雾。它刺激粘膜、眼睛、伤害中枢神经等。

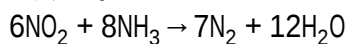
NO₂ 本身是有刺激的剧毒气体，吸入人体中，破坏组织，导致肺中脂肪氧化酶变为酯类过氧化物，同时它又能氧化巯基（-SH）为二硫化物，破坏了与巯基有关的酶的作用，造成中毒死亡。它在空气中的含量不得超过 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

目前处理 NO_x 方法：限制 NO_x 的排放量，在某些汽车等中安装了第二个转换装置，使氮氧化物分解成 N₂ 和 O₂ 气。

化学处理法：用苛性碱吸收；或用尿素还原生成无毒氮气。



或用多级还原，使生成氮气。



3.6.2 亚硝酸盐的毒性

亚硝酸盐对人体是有害的。蔬菜中常含有较多的 NO₃⁻ 离子，如果存放温度过高，在细菌和酶的作用下就会被大量还原为 NO₂⁻ 离子，儿童的消化系统中有一种细菌，也能把 NO₃⁻ 转化为 NO₂⁻，从而都能引起潜在的中毒。若用过量的亚硝酸盐腌肉或作罐头食品的防腐剂和发色剂，在蒸煮过程

中会形成亚硝胺 $\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{N}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} \right]$ ，它是致癌物，因此应严格控制 NaNO_2 的量，

一般每公斤食品加入 0.05g 为宜，如误以亚硝酸盐为食盐食用，也可引起中毒，甚至死亡。因当亚硝酸盐大量进入血液时，能将血红蛋白中 Fe^{2+} 氧化成为 Fe^{3+} ，正常血红蛋白转变为高铁血红蛋白，失去携氧能力，进而发展为高铁血红蛋白症。纯亚硝酸盐中毒时，易出现四肢发冷，心跳加快和血压下降，重病例可发生循环衰竭及肺水肿现象。解毒办法可用解毒剂美蓝（亚甲蓝）解毒。人体中 NO_3^- 、 NO_2^- 允许量为每公斤体重 0.13mg ~ 3.6mg。

氮是元素中氧化态最多的一个，由 -3 至 +5，化合物很多，现将各种价态的化合物间的相互转化图示如下：

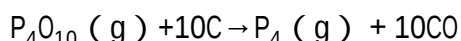
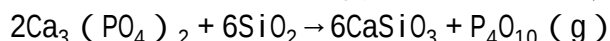
3.7 磷 (Phosphorus)

1669 年德意志的 H · 布兰得 (Hennig Brandt) 由尿中制得磷，名来自希腊文 Ph ōsphoros，原意为发光物。

3.7.1 磷的存在与制备

自然界单质磷很少，大多以磷酸盐存在，常见的有磷酸盐矿 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、磷灰石 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 。植物的种子及动物的脑、血液、神经组织的蛋白质和骨骼、牙齿都含有磷。磷在地壳中的丰度为 1120ppm 占有所有元素的第 13 位。海水中 0.07ppm。

磷的工业制法是在电炉中加热磷酸盐矿石、硅石和焦碳的混和物制得：



将蒸气通过冷水冷凝得到固体白磷。

3.7.2 磷的性质结构与应用

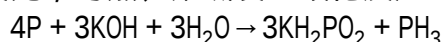
虽然白磷是最容易制备的同素异形体，并被取作标准热力学状态，但它不是最稳定的同素异形体，在加热 (523K) 或辐照时白磷转化为红磷。第三种同素异性体黑磷是在高压下加热白磷而产生的，黑磷是最稳定的形式。

磷的三种同素异性体性质列表 3—4 比较如下：

表 3—4 磷的三种同素异性体的性质

白磷		红磷	黑磷
外形	无色透明晶体	暗红色粉末	钢灰色固体
结构	P_4 分子晶体	链状 (层状)	层状
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.85	2.3	2.7
熔点 / K	317.1	863	883
化学活性：			
空气中	自燃、氧化发光	不自燃、不发光	不反应
与 X_2 、 HNO_3	剧烈反应	加热反应	不反应
与热、浓碱	反应	不反应	不反应
导电性	不导电	不良导体	良导体
溶解性	C_6H_6 、 CS_2 易溶 H_2O 不溶	不溶	不溶
毒性	剧毒	无毒	无毒

由上表可见，磷的三种同素异性体性质悬殊很大，白磷最活泼，唯有它能自燃发光，与热、浓碱发生歧化反应：



由于白磷的活性很高，因此必须贮存于水中。

磷灰石矿石的组成可用化学式 $3\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$ 表示，X 可以是 OH (羟基磷灰石)，也可以是 F 或 Cl 这两者，并可以任何比例存在 (氟磷灰石)，不说明结构特点，最好写成上式。

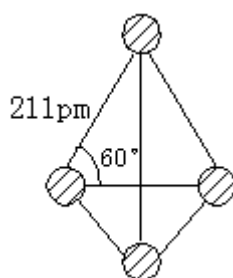


图 3-13 白磷的分子结构

磷与氮不同。白磷是由 4 个 P 原子通过单键相互键合而形成 4 个 σ 键的四面体构型（图 3—13），它是由于 P—P 单键键能（ $209\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）比 N—N 单键键能（ $160\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）大的缘故。在这个分子中 P—P—P 的键角只能是 60° ，比纯 p 轨道形成的键角（ 90° ）小得多（实际上 P_4 分子中 P—P 键还含有少量的 s、d 轨道成分。可见 P—P 键是受张力作用而变曲的键。由于张力的存在，使 P_4 分子中 P—P 键的键能降低了许多。正常无张力的 P—P 键键能本来就不大（例如， $\text{Cl}_2\text{P—PCl}_2$ 中的 P—P 键为 $239\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ），在张力的影响下， P_4 的 P—P 键键能只有 $209\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故 P—P 键很易断开。例如空气中的氧就可与其反应生成键能较大的 P—O 键（键能为 $368\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）这就是白磷有很高活性的原因。

红磷的活性较白磷小，加热到 673K 以上才着火，与空气长期接触也会极其缓慢地氧化，易形成吸水的氧化物，所以红磷保存在未密封的容器中会逐渐潮解，使用前应小心用水洗涤过滤和烘干。

红磷的结构相当复杂，有人认为它是一种层状晶体，每一层是由许多磷原子环绕排列而成的五角形管道，管道中的重复单位是由 21 个原子构成的链节，每个晶胞中包含四条这样的链节（图 3—14）。链节从侧面看象个五角形管道。

这些管道平行地排列成无限层，在相邻两层中的管道 AaAa... 和 BbBb... 几乎互相垂直。在纵横交错的两层管道之间，只有少数的化学键（图 3—15）中的 21 和 21' 原子之间，把互相间隔的管道联成两套管道网 AABB 和 aabb，这两套管道网互相穿插，但它们之间并无化学键（图 3—15）。整个红磷晶体是由这样的双层管道网叠合而成。双层之间仅靠范德华力联系起来。

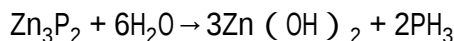
黑磷具有类似石墨的片层结构（图 3—16），能导电，故有“金属磷”之称。将白磷在高压（1215.9MPa）下加热到 473K 可得黑磷。

白磷用于制纯磷酸，将少量的白磷加入青铜中，所生成的磷青铜合金富有弹性，耐磨、耐腐蚀，用于制轴承阀门等。大量红磷用于火柴生产，火柴盒侧面所涂物质就是红磷和三硫化二锑等的混合物。红磷用于生产著名的有机磷农药和防火发泡塑料制品，将红磷加入发泡塑料制品中使之遇火产生自熄作用，因为红磷燃烧时生成磷酸，在塑料制品表面形成一层膜，从而防止空气进入。磷还用于制发光二极管材料如 GaAsP、GaNP、ZnGaP 等。

3.8 磷的二元化合物

3.8.1 磷化氢（磷）（Phosphine）

磷化氢 PH_3 称为磷，可用金属磷化物（ Mg_3P_2 或 Zn_3P_2 ）与水或酸反应制得：



也可用白磷与浓碱的歧化反应（见磷的性质）或碘化磷与碱反应制得。

磷化氢是无色、烂鱼臭味，非常有毒的气体，熔点 137K，沸点 185K，710K 分解为单质。纯净的磷化氢在空气中的着火点是 423K，若制得的磷化氢中含有痕量的联磷 P_2H_4 （ $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$ ），则在常温时可自动燃烧生成磷酸。磷化氢可用冷冻法纯化，当将混合物冷却至 240～270K 时，联磷（沸点 327K）即凝聚，可得纯磷化氢气体。

磷化氢的分子结构与氨相同是三角锥形，磷化氢与氨不同，在液态时不缔合，仅微溶于水，是一种比氨弱得多的碱（ $K_b \sim 10^{-26}$ ），以致与 HI 生成不稳定的磷盐， PH_4I 无色晶体，在水中完全水解。磷化氢是还原剂，在冷时能还原酸性 MnO_4^- ， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 等。磷化氢和它的取代衍生物 PR_3 ，能与过渡元素形成配合物。其配位能力比氨或胺强，因为除提供配位的电子对外，配合物中心离子还可向磷原子的空 d 轨道反馈电子，以加强配离子的稳定性。在工业上 PH_3 用于制备有机磷化合物。

3.8.2 卤化磷

三卤化磷 PX_3 （除 PF_3 外）和五卤化磷（除 PI_5 外）都能由元素直接化合，控制磷和卤素的相对量分别制得（前者磷过量，后者卤素过量）。

卤化物中最重要的是三氯化磷和五氯化磷。三氯化磷是无色液体，分子结构为三角锥形（图 3—17），稍有挥发性，对湿度很敏感，在潮湿的空气中会有烟雾，迅速水解，形成 H_3PO_3 和 HCl ；

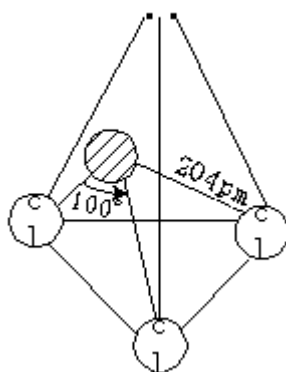
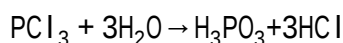


图 3—17 PCl_3 分子结构

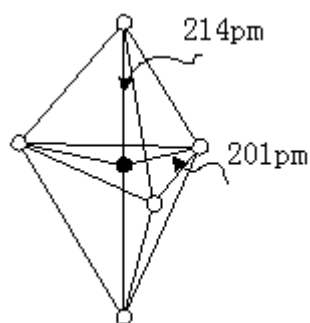
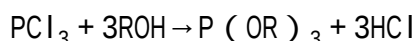


图 3—18 PCl_5 分子结构

同样 PCl_3 还能与氨、醇进行氨解和醇解反应：

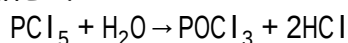


在 PCl_3 分子中 P 原子上的孤电子对可作给电子配体与过渡金属形成配合物如 $[\text{Ni}(\text{PCl}_2)_3]_4$ 等，同时能与卤素加合生成五卤化磷，在较高温度或有催化剂存在时可与氧或硫反应生成三氯氧磷 POCl_3 或三氯硫磷 PSCl_3 。 PCl_3 还可作有机合成氯化剂。

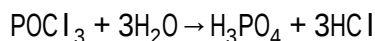
五氯化磷是白色固体，加热时升华(433K)，并可逆地分解为 PCl_3 和 Cl_2 ，在 573K 以上分解完全。五氯化磷在气态，融熔态和非极性溶剂的溶液中具有三角双锥结构，磷原子位于锥体的中央，磷原子以 sp^3d 杂化轨道成键(图 3—18)。但是固态呈 $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ 离子状态，在极性有机溶剂(如 CH_3NO_2)中，它能被溶剂的极性离子化。可以认为由于 Cl^- 从一个 PCl_5 转移到另一个 Cl^- 接受体 PCl_5 而产生了四面体的 PCl^{+4} 。因此当 PCl_5 与其它的 Cl^- 接受体反应时，可得到许多 PCl^{+4} 盐是不足为奇的。如：



PCl_5 与 PCl_3 相同，易于水解，但水量不足时，则部分水解成黄色油状三氯氧磷和氯化氢



在过量水中则完全水解



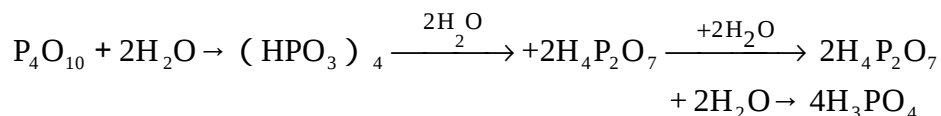
PCl_5 可作氯化剂，与活泼金属和非金属 Zn、Mg、Cd、S、 I_2 等形成氯化物。

3.8.3 磷的氧化物

磷在空气中燃烧得磷的氧化物，当空气不足时生成三氧化磷，空气充足时生成五氧化磷。根据分子密度测定，其分子式分别为 P_4O_6 和 P_4O_{10} 。它们的结构都是以 P_4 分子四面体结构为基础而衍生的。磷在氧不足时燃烧生成 P_4O_6 。在燃烧时 P—P 键因氧原子的进攻而断开形成 P—O—P 键，六个氧原子镶到 P—P 原子之间，仍为正四面体。当氧气充足时，由于 P_4O_6 分子中每个磷原子上尚有一对孤对电子，这孤对电子易配位到氧原子上而形成 P_4O_{10} (图 3—19)。

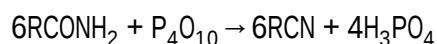
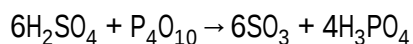
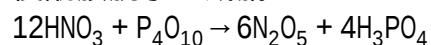
P_4O_6 熔点 297K，沸点 447K，是亚磷酸的酸酐，它是还原剂，被空气、卤素、硫、 H_2O_2 等氧化至磷(V)的化合物。

P_4O_{10} 白色软质粉末，是磷酸的酸酐，573K 升华，在加压下加热到较高温度就转变为无定形玻璃体，在 839K 熔化。 P_4O_{10} 对水有很大亲和力，极易吸水，与水反应剧烈，放大量热，根据用水量多少而生成不同组分的磷酸。



当 P_4O_{10} 与水的摩尔数比超过 1 : 6，特别是有硝酸作催化剂时，可完全转化为正磷酸。

P_4O_{10} 主要用作气体和液体的干燥剂。在 100℃ 以下它是最有效的干燥剂，吸水性比常用的干燥剂如 $CuSO_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $NaOH$ 、 H_2SO_4 、 KOH 等都高。它还可以从化合物中夺取化合态水用作脱水剂，如用 P_4O_{10} 使 HNO_3 、 H_2SO_4 脱水生成相应的酸酐，使酰胺脱水生成腈



P_4O_{10} 有强的吸水性，必须贮存在耐酸密闭容器中。它对皮肤和粘膜有腐蚀性，使用时注意不要沾在皮肤上。

3.9 磷的含酸及其盐

磷能形成多种含氧酸，根据氧化态不同有次磷酸、亚磷酸、正磷酸。同时由于同一氧化态的磷酸还能脱水缩合形成许多种含一个磷原子以上的缩合酸（多酸），因此磷的含氧酸及其盐非常广泛而有很大的实用意义。

3.9.1 不同氧化态磷酸的结构与命名

下表 3—5 列出磷的不同氧化态的各种含氧酸。

表 3—5 +1、+3、+5 氧化态的磷酸

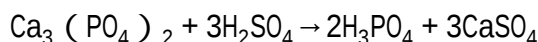
分子式	命名	结构	酸的强度
$\overset{+1}{\text{H}}_3\text{P}\overset{+1}{\text{O}}_2$	次磷酸		一元酸 $K=10^{-2}$
$\overset{+3}{\text{H}}_3\text{P}\overset{+3}{\text{O}}_3$	亚磷酸		二元酸 $K_1=1.6 \times 10^{-2}$ $K_2=7 \times 10^{-7}$
$\overset{+5}{\text{H}}_3\text{P}\overset{+5}{\text{O}}_4$	正磷酸		三元酸 $K_1=7.5 \times 10^{-3}$ $K_2=6.2 \times 10^{-8}$ $K_3=2.2 \times 10^{-13}$

由上表可见，不同氧化态的磷酸有三种，分别为次磷酸（ H_3PO_2 ）、亚磷酸（ H_3PO_3 ）、正磷酸（ H_3PO_4 ）。在这三种酸的分子中，虽都含有三个氢原子，但唯有正磷酸是三元酸，次磷酸和亚磷酸分别为一元酸和二元酸，而且它们都是中强酸。这种独特的行为是与它们的分子结构有关的。所有磷酸都是四面体结构，直接与磷相连的氢原子（ $\text{H}-\text{P}$ 基团）不显酸性，而只有与氧结合的氢原子（ POH 基团）是可解离，显酸性。由上表的结构所示，表明次磷酸 $\text{PH}_2(\text{O})(\text{OH})$ 为一元酸，亚磷酸 $\text{PH}(\text{O})(\text{OH})_2$ 为二元酸，正磷酸 H_3PO_4 （或 $\text{PO}(\text{OH})_3$ ）为三元酸。在前面几章中我们看到，一个给定的元素，其含氧酸的酸性随元素的氧化态升高而增强，这一趋势在 H_3PO_2 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 系列中是观察不到的，这也是由次磷酸、亚磷酸的特殊结构所造成的。

3.9.2 高氧化态磷（V）酸——正磷酸及其盐

3.9.2.1 正磷酸（Orthophosphoric Acid）

高氧化态的正磷酸（ H_3PO_4 ），通常称磷酸，是了解得最早和最主要的磷的化合物。工业上大量生产 85% 的粘稠的磷酸，可用硫酸和磨细的磷酸盐矿石直接反应而制得



也可用磷直接燃烧而得到 P_4O_{10} ，然后由 P_4O_{10} 水解而制得较纯的磷酸。

磷酸是具有磷以 sp^3 杂化轨道为骨架的磷氧四面体结构（图 3—20(a)）。经测定 $\text{P}-\text{O}$ 键长为 152pm 和 157pm，比其共键半径加和值（171pm）短。由此可以设想 $\text{P}-\text{O}$ 间不是单纯的 σ 键，而磷原子上的 σ 轨道有微弱的成键作

用。有人认为（一种看法）四个 P—O 键中，三个是磷的 sp^3 杂化轨道与氧原子之间形成 σ 键，另一个 P—O 键是由一个磷到氧的 σ 配键（磷的孤电子对向氧的空轨道配位）和两个由氧到磷的 $d-p\pi$ 配键组成（磷的 3d 空轨道与氧的有两对孤对电子的 p 轨道重叠），即反馈键（图 3—20（b））。这样使它的键长介于单双键之间（152pm）。

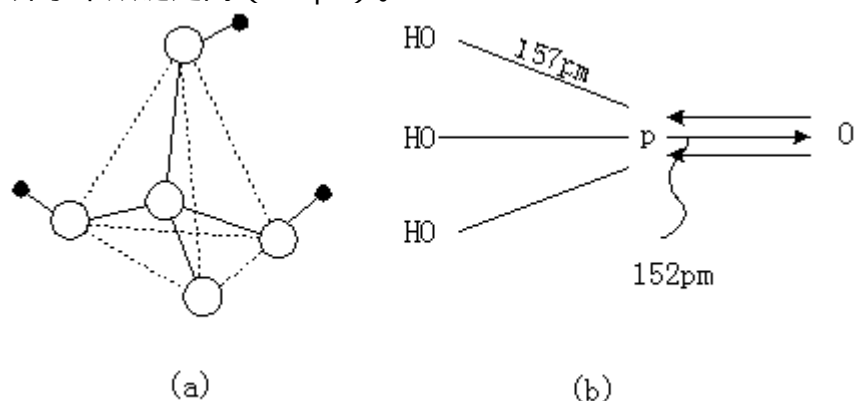


图 3-20 磷酸的分子结构

纯磷酸是无色晶体熔点 315K。纯酸和它的晶体水合物具有被氢键连接的四面体结构（图 3—21）。由于氢键存在于溶液中，因

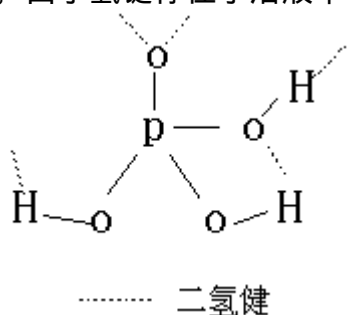


图 3-21 无水正磷酸的结构

此有粘稠性。市售磷酸是一种粘稠的溶液含（ H_3PO_4 约 85%）。磷酸很稳定，在 623 ~ 673K 以下，实际没有氧化性，为非氧化性酸。在高温磷酸与金属很好地反应，而且金属被还原，高温时磷酸还能腐蚀石英、分解铬铁矿、金红石、钛铁矿等。加热磷酸时逐渐脱水生成焦磷酸，偏磷酸。磷酸具有强的配位能力，能与许多金属离子形成可溶性配合物，如与 Fe^{3+} 生成 $[FeHPO_4]^+ + 2H^+$

分析化学上用于掩蔽 Fe^{3+} 。浓磷酸能溶解惰性金属，如钨、钼等。

3.9.2.2 磷酸盐的性质与应用

磷酸作为三元酸，其中三个氢离子都可逐步被金属离子所取代，形成三种不同的盐：

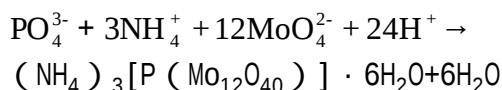
MH_2PO_4 磷酸二氢盐（一代磷酸盐）

M_2HPO_4 磷酸氢盐（二代磷酸盐）

M_3PO_4 正磷酸盐（三代磷酸盐）

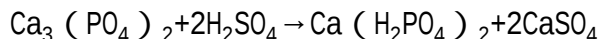
碱金属盐都溶于水，而其它金属离子的盐中仅二氢盐可溶于水。

磷酸盐和钼酸铵反应生成黄色沉淀，12—磷钼酸铵：

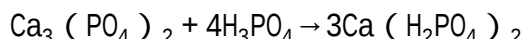


此反应为鉴定 PO_4^{3-} 的特征反应，需在 HNO_3 ($1.8 \sim 2.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 介质中，加热进行。生成的 12—磷钼酸铵是一种多酸（杂多酸——不同含氧酸脱水缩合而成）。

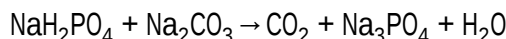
磷酸盐中有 70% 用作磷肥，其中最主要的是钙盐和铵盐。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 溶于水，能为植物所吸收，是重要的磷肥。如果用适量的硫酸处理磷酸钙：



则所产生的磷酸二氢钙和石膏的混合物能直接做肥料，称为“过磷酸钙。”但因含磷量不高，运输起来不经济，近代采用“重过磷酸钙”作为磷肥。其成分单纯，为 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ，它是用磷酸代替硫酸处理磷酸钙而得的：



可溶性磷酸盐在溶液中都能发生不同程度的水解。 Na_3PO_4 的水溶液呈较强的碱性，可用做洗涤剂。 Na_2HPO_4 水溶液呈弱碱性，而 NaH_2PO_4 则呈弱酸性，这是由于电离作用大于水解作用所引起的。它们的碱金属盐主要用作缓冲试剂、食品加工的焙粉和乳化剂，如磷酸二氢盐 (NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+}) 用于发酵制品中：

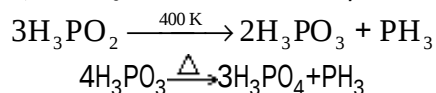


难溶性的磷酸盐可作优良的无机粘结剂，如经过特殊处理的酸式磷酸铝溶液和特制的氧化铜粉末调制而成的磷酸盐粘结剂，粘结牢固不老化，能耐高温 (1273K) 和低温 (87K)。磷酸锰铁 (马日夫盐) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 是钢铁防锈的磷化剂，并为油漆提供特别粘附的底面，故汽车上漆前必须磷化。磷酸锌 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是防腐颜料，可代替传统使用的有毒铅丹等防腐颜料。

天然的磷矿都是正磷酸盐，主要的一个是氟磷灰石；部分含有磷酸根的羟基磷灰石形成牙齿的矿物质部分，痕量 F 的作用在巩固牙齿的珐琅质方面估计与氟磷灰石等的结构有关。

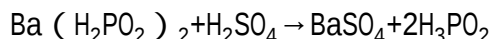
3.9.3 低氧化态磷酸——次磷酸 (Hypophosphorous Acid)、亚磷酸 (Phosphorous Acid)

低氧化态 P ()、P () 的含氧酸，次磷酸 H_3PO_2 和亚磷酸 H_3PO_3 两者都是白色固体。前者易吸潮。它们都不稳定，强热发生歧化反应：



这两种酸及其盐都是强还原剂 (见磷元素电势图)。

次磷酸可由次磷酸钡与硫酸反应，制得



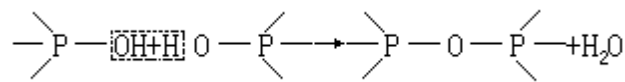
亚磷酸可由 P_4O_6 与水反应或 PCl_3 、 PBr_3 、 PI_3 等的水解反应制得。

3.9.4 缩合磷酸及其盐

3.9.4.1 缩合磷酸的种类与结构

磷酸有很强的缩合性，当加热两个以上含有 P—OH 基团物质 (H_3PO_4 或 H_2PO_4^-) 脱去水分子，得到一个以上磷原子，且含有 P—O—P 键的磷酸称为

缩合磷酸（同多酸），简单地以下式表示：



氧化态为+5 的磷酸能形成一系列缩合酸（其它氧化态的也能缩合）。表 3—6 列出了多种磷的缩合酸。

表 3-6 磷的缩合酸

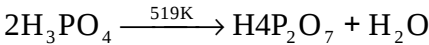
分子式	命名	结构
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	焦磷酸（一缩二磷酸）	
$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	三磷酸（二缩三磷酸）	
$\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$	多磷酸	
$(\text{HPO}_3)_3$	环—三偏磷（三缩三磷酸）	见图 3-22(b)
$(\text{HPO}_3)_4$	环—四偏磷（四缩四磷酸）	见图 3-22(c)
$(\text{HPO}_3)_n$	聚偏磷酸	

从结构（图 3—22）上看缩合磷酸（盐）都是由 PO_4 四面体结构单元，通过共用四面体角的氧原子相连（氧桥）而成链状或由三个或三个以上 PO_4 四面体组成环状的缩合酸（盐），链状通式为 $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ，环状为 $(\text{MPO}_3)_n$ ，当 n 值很大时，直链多磷酸盐和聚偏磷酸盐具有近似的组成。

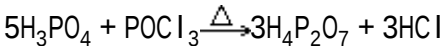
缩合磷酸及其盐较稳定，数量较多，重要的有焦磷酸及其盐、三磷酸盐和偏磷酸盐。

3.9.4.2 焦磷酸（Pyrophosphoric Acid）及其盐

最简单的缩合磷酸为焦磷酸或二磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，由正磷酸加热至 519K，脱水制得

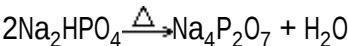


纯焦磷酸可由加热正磷酸和 POCl_3 制得：



它是无色玻璃状固体，易溶于水，在冷水中会慢慢转变成正磷酸。熔点 334K，其水溶液酸性强于正磷酸，291K 时， $K_1=1.4 \times 10^{-1}$ ， $K_2=3.2 \times 10^{-2}$ ， $K_3=1.7 \times 10^{-6}$ ， $K_4=6.0 \times 10^{-9}$ 。一般缩合酸的酸性均大于单酸，是因为缩合酸根离子体积大，其表面的电荷密度降低很多，因此缩合酸易解离出 H^+ 离子。

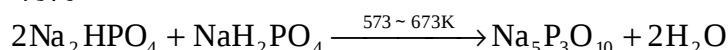
由于焦磷酸是四元酸，能生成多种酸式盐，常见的有 $\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 两种类型。将 Na_2HPO_4 加热可得到 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ：



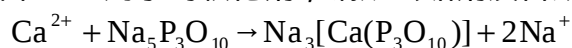
焦磷酸根有强配位性，过量的 $P_2O_7^{2-}$ 离子能使难溶的焦磷酸盐（ Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sn^{2+} 等）溶解形成配离子，如 $[Cu(P_2O_7)]^{2-}$ 、 $[Sn(P_2O_7)]^{2-}$ 用于无氰镀Cu、Sn，在水溶液中 $P_2O_7^{4-}$ 能水解为 PO_4^{3-} （缩合反应的逆反应）但反应速度非常慢，因此能用简单的化学反应鉴别 $P_2O_7^{4-}$ 和 PO_4^{3-} ， $Ag_4P_2O_7$ 是白色难溶物，而 Ag_3PO_4 是浅黄色难溶物。

3.9.4.3 三磷酸盐 (Triphosphate)

三磷酸钠 $Na_5P_3O_{10}$ 是用加热合适比例的 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 溶液至573~673K制得



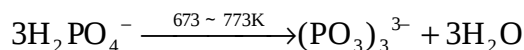
由于 $P_3O_{10}^{5-}$ 离子与金属离子配位能力比 $P_2O_7^{4-}$ 强，能与水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子配位形成稳定性高的可溶性 $[CaP_3O_{10}]^{3-}$ 、 $[MgP_3O_{10}]^{3-}$ 配离子，因此大量用作城市工业用水的软化剂，锅炉去垢剂及合成洗涤剂



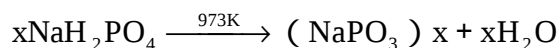
$$K_{[CaP_3O_{10}]^{3-}} = 2 \times 10^6$$

3.9.4.4 偏磷酸 (Metaphosphoric Acid) 及其盐

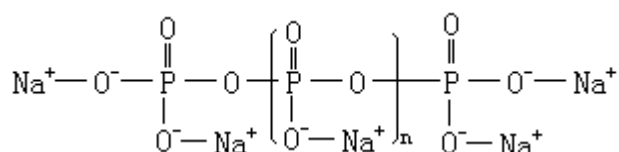
常见的偏磷酸有三偏磷酸和四偏磷酸，没有证实有自由 PO_3^- 离子存在。写 HPO_3 只是经验式，加热磷酸能得偏磷酸。将 NaH_2PO_4 加热至673~773K间能得到三偏磷酸盐：



把 NaH_2PO_4 加热到973K，然后骤冷则得到直链多磷酸盐的玻璃体即所谓格氏盐



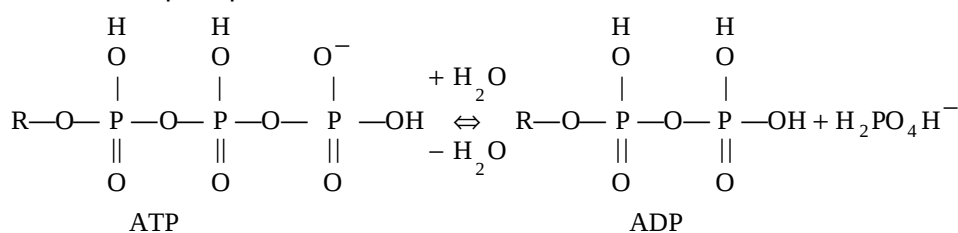
这个链长达20~100个 PO_3^- 单位，它也能与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 配位故也用作软化剂、去垢剂。



偏磷酸溶于水也可慢慢转化为正磷酸，在 HNO_3 存在下加热，可大大加快转化速度，它和焦磷酸一样都能与 $AgNO_3$ 生成白色沉淀（ $AgPO_3$ ），但偏磷酸能使蛋白沉淀。故正、焦、偏三种磷酸可用 $AgNO_3$ 和蛋白加以鉴别。

3.10 磷的生物作用

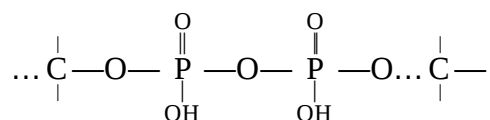
磷是生物体中不可缺少的元素之一。在植物中磷主要含于种子和蛋白质中。在动物体中则含于骨骼、牙齿、脑、血和神经组织的蛋白质中，磷与蛋白质或脂肪结合成核蛋白，磷蛋白和磷脂等。体内 90% 的磷是以 PO_4^{3-} 的形式存在于骨和牙齿中。磷酸是三元酸，可形成三种磷酸根离子，有助于维持机体的中性。生物上重要的三磷酸腺苷(Adenosine triphosphate, 简称 ATP) 是三聚磷酸钠的一个酯，是能为细胞直接提供能量的化合物。因为新陈代谢和光合作用的每个反应都涉及到三磷酸腺苷盐水解成腺苷二磷酸盐(Adenosine diphosphate, 简称 ADP) 的反应：



R—腺苷组成部分(腺嘌呤核苷)

象 ATP 这样化合物的水解是一种大量放热的反应，产生的能量约为含低能磷酸键化合物的两倍，故 ATP 称为高能磷酸键化合物。ATP 在不需外界供能的情况下，可释放出其化学键中储存的能量而变为 ADP 和磷酸盐。在生物体系标准态 $\text{pH} = 7$ ， $[\text{CO}_2] = 10^{-5} \text{mol}$ 时，此反应的自由能变 $\Delta_r G^\ominus = -30.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，它可供细胞作功，如肌肉收缩，神经冲动的传递，及保持 Na^+ 与 K^+ 离子在细胞外有较大的浓度梯度等，以及进行其它的反应，如蛋白质、核酸等的合成。相反地，在生物体系中碳水化合物(如葡萄糖)的氧化，释放出的能量，可使上述反应逆向进行，即使 ADP 又转化为 ATP。换句话说，ATP 能将机体代谢释放的能量以高能磷酸键的形式储存起来，需要时又可释放出来，是一种生命赖以生存的生物磷化物。

有机磷酸酯在生物化学过程中十分重要，生命过程中的许多基本化学物质是磷酸酯：

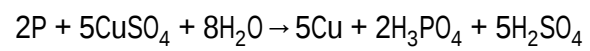
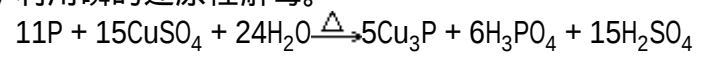


这种类型的键存在于脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)中，这些生物高分子有着保存和传递生物信息的功能，参与了不同生物化学的能量储存和消耗。另外，广泛分布于机体中的磷酸盐能使物质活化，如葡萄糖的代谢必须首先转变成葡萄糖-6-磷酸后，反应才能往下进行。能参加酶的组成，磷是很多酶系统的辅酶或辅基的组成部分；还能调节酸碱平衡，如从尿中排出不同量和不同形式的磷酸盐是调节酸碱平衡的一种机制。

食物中钙和磷的主要来源是奶及奶制品，蔬菜、豆类、油类种子、小虾米等含量也较多。一般说如果膳食中钙和蛋白质含量充足，则所得到的磷也能满足需要。另外维生素 D 可促进磷的吸收。

白磷有剧毒，误食 0.1g 致死。皮肤如果经常接触到单质磷，也会引起吸收中毒。如果中毒可服用 CuSO_4 溶液，若不慎沾在皮肤上，可用它冲洗灼伤

处，利用磷的还原性解毒。



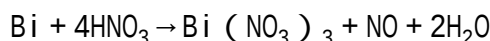
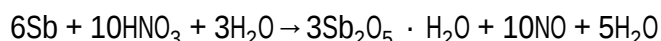
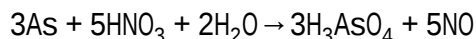
3.11 砷、锑、铋

在本族后三个元素砷、锑、铋中，锑是准金属，铋是金属元素，为便于比较故与砷一起讨论。

3.11.1 砷、锑、铋的存在，性质与应用

砷、锑、铋在自然界主要以硫化物矿存在，例如雄黄（ As_4S_4 ）、雌黄（ As_2S_3 ）、砷硫铁矿（ FeAsS ）、辉锑矿（ Sb_2S_3 ）、辉铋矿（ Bi_2S_3 ）等。这三种元素在地壳中的含量都不大，在地壳中的丰度分别为 1.8ppm，0.2ppm，0.008ppm。我国和瑞典是世界上主要产砷国家。我国锑的蕴藏量占世界第一位。一般由先焙烧硫化矿使它们转化为氧化矿，然后以还原剂碳熔炼制得金属，或由碳直接还原氧化物等法制取。砷与锑都有黄、灰、黑三种同素异性体，在常温下稳定的是灰砷和灰锑。灰砷、灰锑和铋都有金属的外形，能传热、导电，但性脆，熔点低，易挥发。熔点从 As 到 Bi 依次降低，在气态时砷、锑、铋都是多原子分子。砷和锑的蒸气分子都是四原子分子。加热到 107.3K 开始分解为 As_2 、 Sb_2 ，铋的蒸气密度表明，单原子和双原子分子处于平衡状态。

常温下砷、锑、铋在水和空气中都比较稳定，但能与硝酸、热浓硫酸、王水等反应，与硝酸作用生成砷酸，锑酸（水合五氧化二锑）和铋（ ）盐



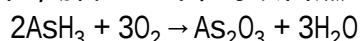
在高温时能和氧、硫、卤素发生反应。砷、锑、铋和卤素反应，一般生成三卤化物，但砷在过量氟存在时生成 AsF_5 ，锑在过量氟和氯存在时生成 SbF_5 和 SbCl_5 ，锑、铋不与 NaOH 作用。它们的化合物一般是有毒的。

砷、锑、铋能和绝大多数金属形成合金。砷是合金的加硬剂。人们发现即使很难熔化的铂（熔点为 2074K），只要添加砷，就可降低它的熔点。锑也可作合金的加硬剂，如在铅中加入 10~20% 锑能使铅的硬度增加，适用于制造子弹和轴承。熔融的锑或铋具有在凝固时体积膨胀的特性，可用于制铸字合金（Bi Pb Sn Sb=4 1 1 1）在 344K 时熔化，可制保险丝，锅炉安全塞及自动喷洒消防系统。纯铋可作为热载体用于核动力反应堆。砷、锑、铋（包括磷）和 A 族金属元素间的化合物（如 GaAs、GaSb、InAs、GaAs_{1-x}P_x 等）具有硅、锗所不及的优良半导体性能，是发展较快的 —V 族半导体材料。最近（1988 年）用铋代替 Y—Ba—Cu—O 系超导体中的稀土元素钇（因两者电荷相同，半径相近）合成了 Bi—Sr—Ca—Cu—O 超导体，其组成为 Bi₂Sr₂CaCu₂O_x 超导温度为 120K，是一类大有发展前途的铋系氧化物超导体。

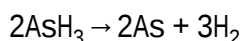
3.11.2 氢化物

砷、锑、铋与氮、磷一样也能形成氢化物，它们都是无色具有恶臭的极毒气体，都不稳定，其稳定性按 AsH_3 — SbH_3 — BiH_3 顺序依次降低。在这三种氢化物中砷化氢（又称胂）（Arsine）较重要。

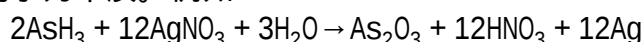
室温下，胂在空气中可以自燃：



在缺氧条件下，胂受热分解成单质：

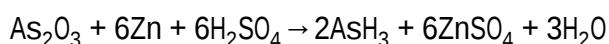
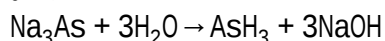


AsH_3 是很强的还原剂，不仅能还原 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等，还能还原某些金属离子为单质。例如：



这一反应很灵敏，能检出微量的砷，检出限量为 0.005mg

砷化氢可由金属砷化物水解或在酸性溶液中用活泼金属还原砷的化合物制得。例如：



鉴定砷的 Marsh 试砷法就是根据上述反应将试样锌和盐酸混合，把生成的气体导入玻璃管，如果试样中含有砷的化合物，则产生的 AsH_3 受热分解，在玻璃管壁上出现亮黑色的“砷镜”。利用砷镜反应能检出 0.007mg 的砷。砷镜能为次氯酸钠所溶解。同样地， SbH_3 分解也能形成类似“锑镜”却不溶于次氯酸钠。

3.11.3 氧化物及其水合物

3.11.3.1 氧化物及其水合物的酸碱性

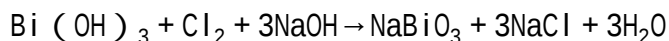
砷、锑、铋主要形成三氧化物 R_2O_3 和五氧化物 R_2O_5 两种类型的氧化物。在通常情况下，砷、锑、铋的三氧化物与磷相似是双分子 As_4O_6 、 Sb_4O_6 ，它们在较高温度下解离为 As_2O_3 、 Sb_2O_3 。直接燃烧砷、锑、铋单质能制得 R_2O_3 。 R_2O_5 则是用浓硝酸氧化砷所得相应水合物脱水而制得。

三氧化物中以 As_4O_6 最为重要，欲称砒霜，是剧毒白色粉状固体，致死量为 0.1g。它在冷水中溶解度很小，在热水中溶解度稍大，可生成亚砷酸。

As_4O_6 是以酸性为主的两性氧化物， Sb_4O_6 则是以碱性为主的两性氧化物，而 Bi_2O_3 是碱性氧化物。这三种氧化物的水合物也呈现规律性的变化，按照 H_3AsO_3 — $\text{Sb}(\text{OH})_3$ — $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 的顺序碱性依次增强。 H_3AsO_3 是两性氢氧化物，298K 时 $K_a \approx 6 \times 10^{-10}$ ， $K_b \approx 10^{-4}$ 。 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 是以碱性为主的两性氢氧化物，而 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 是碱性氢氧化物。由于 As、Sb 氢氧化物有两性，故它们可形成阴离子盐 (RO_3^{3-}) 和阳离子盐 (R^{3+})。而阳离子盐 (R^{3+}) 的稳定性按 As—Sb—Bi 氢氧化物碱性增强顺序增强。其中，三价砷的氯化物需在浓 HCl 中存在，它的硝酸盐、硫酸盐几乎没有得到过，三价锑盐也很少，而三价铋盐则是很普遍的。

五氧化物 R_2O_5 及其水合物的酸性强于相应的 R_2O_3 及其水合物。 As_2O_5 的酸性比 As_2O_3 酸性强，其水合物砷酸 H_3AsO_4 易溶于水，是中等强度的酸 $K_1 = 5.6 \times 10^{-3}$ 。 Sb_2O_5 及其水合物锑酸 $\text{HSb}(\text{OH})_6$ 呈弱酸性，难溶于水。 Bi_2O_5 极不稳定。由于 R_2O_5 酸性强于 R_2O_3 ，它较易形成含氧酸盐而难于形成 R^{5+} 盐。砷和锑一般不形成 R^{5+} 盐，但有 AsF_5 、 AsCl_5 、 SbCl_5 等化合物。对 Bi 来说，没有 Bi^{5+} 盐（除 BiF_5 外）。由砷酸 H_3AsO_4 和碱作用形成的酸式盐和正盐，如砷酸氢钠 Na_2HASO_4 和砷酸铅 $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ 等。至于 Sb_2O_5 和碱作用生成的水合锑(V)酸盐，经结构研究证明它们都存在八面体结构的 $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ 离子，

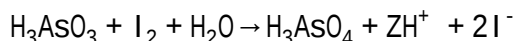
其钠盐为 $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (即过去书写的水合焦锑酸氢二钠 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 化学式), 它的溶解度是碱金属盐中最小的, 故可用于定性鉴定 Na^+ 离子。虽 Bi_2O_5 极不稳定, 自由铋(V)酸并不存在, 但用氯气在碱性介质中氧化 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 能得到铋酸盐 NaBiO_3 (目前尚未制得纯物质)。



也可用 Bi_2O_3 和 Na_2O 共熔, 空气氧化制得黄棕色固体 NaBiO_3 。

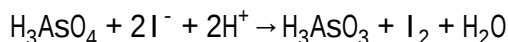
3.11.3.2 R() 与 R(V) 化合物间转化

由 As—Sb—Bi 顺序, +3 氧化态的特征逐渐增强, 形成稳定的 $\text{Bi}(\text{V})$ 化合物是铋的特征, 它们的还原性依次减弱, $\text{As}(\text{III})$ H_3AsO_3 是较强的还原剂, 能还原象碘这样弱的氧化剂:

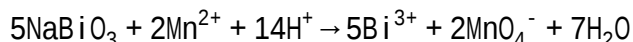


由于它们两者 $\phi^\ominus$ 值 ($\phi^\ominus_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3} = 0.56, \phi^\ominus_{\frac{1}{2}\text{I}_2/\text{I}^-} = 0.54$) 很相近, 因此酸度对反应方向的影响很大, 此反应在 $\text{pH} = 5 \sim 9$ 时适宜。因为 $\text{pH} < 4$, 反应逆转, $\text{pH} > 9$, I_2 发生歧化。 SbO_3^{3-} 也有以上类似的反应。而 $\text{Bi}(\text{III})$ 则较稳定, 不能为弱氧化剂碘所氧化, 而需用强氧化剂氯气, 在碱性介质中氧化 $\text{Bi}(\text{III})$ 为 $\text{Bi}(\text{V})$ (反应式见上)。

+5 氧化态化合物依 As—Sb—Bi 顺序稳定性减弱, 氧化性增强。 $\text{As}(\text{V})$ 、 $\text{Sb}(\text{V})$ 、 $\text{Bi}(\text{V})$ 都有氧化性, 如 $\text{As}(\text{V})$ H_3AsO_4 与 H_3PO_4 不同, 是中等强度氧化剂, 能在酸性介质中氧化 I^- :



$\text{Sb}(\text{V})$ 、 $\text{Bi}(\text{V})$ 也有类似的反应。这三者中以 $\text{Bi}(\text{V})$ 的氧化性最强, 它能在酸性介质中氧化 Mn^{2+} 为 MnO_4^- 离子。而 $\text{As}(\text{V})$ 、 $\text{Sb}(\text{V})$ 却不能。



此反应为检定 $\text{Mn}(\text{II})$ 离子的特征反应。

下表列出 As、Sb、Bi、R(III) - R(V) 的标准电极电势

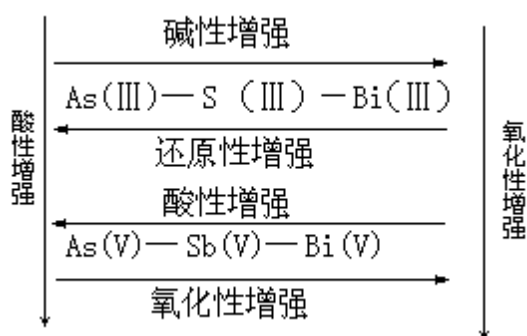
标准电极电势 $j^\ominus / \text{V}$	
$\phi^\ominus_{\text{AH}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3} = 0.560$	$\phi^\ominus_{\text{BASO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = -0.67$
$\phi^\ominus_{\text{ASb}_2\text{O}_5/\text{SbO}^+} = 0.605$	$\phi^\ominus_{\text{BSb}(\text{OH})_6^-/\text{Sb}(\text{OH})_4^-} = -0.465$
$\phi^\ominus_{\text{ABi}(\text{V})/\text{Bi}(\text{II})} = 2.03^*$	

*数据摘自 F. Albert Cotton, *Advance Inorganic Chemistry*, 5th(1988)P.430

由上表数据可充分说明 R(III) — R(V) 间转化的规律。在酸性介质中, $\text{Bi}(\text{V})$ 有强氧化性, 在碱性介质中 $\text{As}(\text{III})$ 有强还原性。 NaBiO_3 是水溶液中最强的氧化剂, 可与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / 2\text{SO}_4^{2-}$, $\phi^\ominus = 2.01\text{V}$) 或 O_3 ($\text{O}_3, \cdot 2\text{H}^+ / \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$, $\phi^\ominus = 2.07\text{V}$) 相比。 Na_3AsO_3 是还原剂。

综上所述, 砷、锑、铋 R(III)、R(V) 氧化物及其水合物的酸碱性,

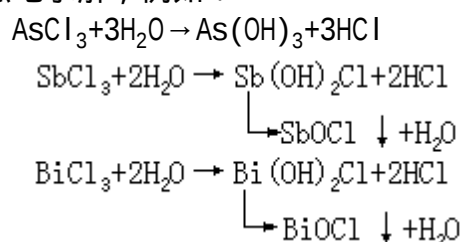
氧化还原性的变化规律可表示如下：



3.11.4 卤化物

砷、锑、铋与卤素作用生成 RX_3 和 RX_5 两类卤化物。实际上已制得的五卤化物中只有 AsF_5 、 SbF_5 、 $AsCl_5$ 、 $SbCl_5$ 和 BiF_5 。 $AsCl_5$ 是在 1976 年才制得，是在低温（168K）下用氯气氧化 $AsCl_3$ 合成的。它很不稳定，高于 223K 就要分解，与磷的卤化物不同， $BiCl_5$ 和 RBr_5 、 RI_5 不存在，这是由于 -1 氧化态的卤离子与 +5 氧化态的 As、Sb、Bi 不能在水溶液中共存，要发生氧化还原反应，在砷、锑、铋的卤化物中，具有实际意义的是三氯化物。 $AsCl_3$ 为无色液体， $SbCl_3$ 和 $BiCl_3$ 则为无色晶体。此外 AsF_3 、 SbF_5 是常用的氟化剂。

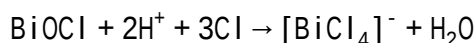
砷（ ）、锑（ ）、铋（ ）的卤化物和其它强酸所形成的盐，在溶液中强烈地水解，例如：



$AsCl_3$ 水解生成亚砷酸和盐酸， $SbCl_3$ 、 $BiCl_3$ 则生成氯化氧锑和氯化氧铋，随着 As—Sb—Bi 顺序碱性逐渐增强，其水解程度逐渐减弱。由于 Sb（ ）和 Bi（ ）氧基盐是难溶的，所以 Sb（ ）和 Bi（ ）盐在常温时水解进行得并不完全，通常就停留在氧基盐的阶段，对 Bi（ ）来说，在中性 Bi（ ）盐水溶液中，无其它配位阴离子存在时，Bi（ ）的含氧阳离子（ BiO^+ ）能形成一系列多聚阳离子，主要物种为 $[Bi_6O_6]^{6+}$ 或水合形式 $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ ，后者结构是中心有一个八面体，每对铋原子间有 OH 桥（图 3—23）。这是由于 Bi（ ）阳离子电正性很强，电荷很高，是很好的路易士酸，易与路易士碱配位，形成簇状多聚体。振动光谱证明 Bi 原子间有弱的键合。大多数金属离子在水溶液中都能形成多聚阳离子物种。

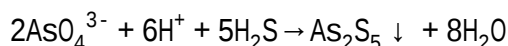
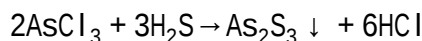
由于 Sb（ ）、Bi（ ）盐强烈水解，因此必须增高酸度和配体的浓度，来阻止其水解。在配制锑（ ）、铋（ ）的氯化物和硝酸盐溶液时，要在相应的盐酸或硝酸溶液中配制，得到清亮溶液。这是因为除提高氢离子浓度外，还提供了 Cl^- 、 NO_3^- 配体，使之形成配离子，有利地阻止水解。

如：



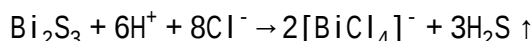
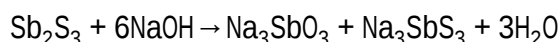
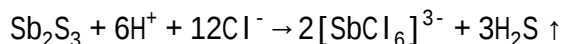
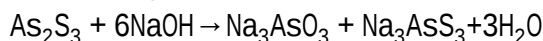
3.11.5 硫化物与硫代酸盐

砷、锑、铋的硫化物有 R_2S_3 及 As_2S_5 、 Sb_2S_5 。它们都以稳定的硫化物存在于自然界，可见它们都难溶于水。在砷、锑、铋 R^{3+} 盐溶液中通入 H_2S 可制得 R_2S_3 ，在强酸酸化的含氧酸盐溶液中通入 H_2S ，则得到 As_2S_5 或 Sb_2S_5 。例如：



由溶液中析出的沉淀 As_2S_3 和 As_2S_5 分别为黄色和淡黄色； Sb_2S_3 和 Sb_2S_5 为橙红色（前者俗称锑红）； Bi_2S_3 为棕黑色。

砷、锑、铋硫化物的酸碱性与其相应的氧化物很相似。 As_2S_3 和 Sb_2S_3 显两性。前者两性偏酸不溶于浓盐酸，只溶于碱，后者既溶于酸又溶于碱。 Bi_2S_3 显碱性，只溶于酸，例如：



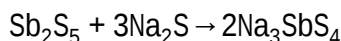
As_3S_3 和 Sb_2S_3 还能溶于碱性硫化物如 Na_2S 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 中。例如：



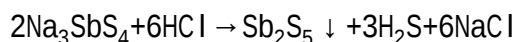
硫代亚砷酸钠盐可看成是亚砷酸盐中的氧被硫所取代的产物。

Bi_2S_3 不溶于 Na_2S 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 。

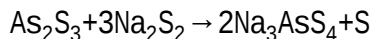
As_2S_5 和 Sb_2S_5 的酸性分别比相应的 R_2S_3 强，更易溶于 Na_2S 形成硫代砷（锑）酸盐，如：



所有硫代酸盐都只能存在于碱性或近中性溶液中，遇强酸即因生成不稳定的硫代酸而分解，生成相应的硫化物和硫化氢：



As_2S_3 和 Sb_2S_3 都有还原性，与多硫化物反应生成硫代酸盐，而 Bi_2S_3 的还原性很弱，不与多硫化物作用，例如：

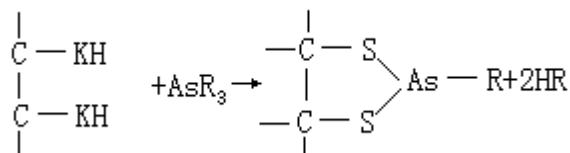


在分析化学上常用硫代酸盐的生成与分解来作为这些元素的定性分离。

3.11.6 砷、锑、铋的生物作用

3.11.6.1 砷

砷对人体是有害的微量元素。砷（Ⅲ）化合物的毒性较砷（Ⅴ）大，砷化合物能与组织（蛋白质）中的巯基（-SH）结合，而使蛋白质失去生理作用：



砷(V)化合物的毒性虽较低,但它在酸性情况下易被还原成 As()化合物,而使毒性增加。但没有人认为单质砷是有害的,据记载瑞士山区的居民经常服用单质砷作为滋补剂。

砒霜(As_2O_3)是人所共知的毒药。砒霜急性中毒致死。砷的慢性中毒可导致食欲不振和体重减轻,胃肠道疾患和皮肤癌。砷的化合物虽有毒,但小量内服能刺激造血过程,使产生多量的红血球与血红蛋白。同时还能增加毛细管渗透性,促进新陈代谢,增强食欲与消化力,是补血和强壮剂。使用得当可以治病,亚砷酸钾(K_3AsO_3)可用于治疗慢性骨髓性白血病,治疗昏睡病和梅毒病的“606”(盐酸二氨基二羟偶砷苯)是一种砷的有机化合物。此外,雄黄(As_4S_4)和雌黄(As_2O_3)都是有效的杀虫剂、杀菌剂和驱虫剂。

对正常成年人,砷的身体负荷量为:体内平均浓度 0.2~0.3ppm,总量 10~20mg。分析毛发中含砷量可作为诊断体内及排泄器官中毒情况。正常人毛发中砷含量平均为 0.81ppm。当 As_2O_3 中毒时,可服用新制的氢氧化亚铁(用 FeSO_4 和 MgO 溶液强烈摇动制得)悬浮液或活性炭等解毒。慢性中毒可肌肉注射二巯基丙醇。随着砷在化学药物方面的迅猛发展,世界上已有上千种工业生产要使用砷, As_2O_3 用量也日益增长。砷的污染将成为一个世界性的严重问题,引起人们普遍的关注。

3.11.6.2 锑和铋

锑:锑对植物和人都不是必需元素,但试验表明,锑会使小动物短命,锑对人的作用尚不太清楚,已知一些锑的化合物可以治病。如 Sb()的酒石酸配合物吐酒石,过去称为酒石酸氧锑()基钾 $\text{KSbOC}_4\text{O}_6\text{H}_4$ 。现经结构测定,证明其为双核结构, $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{d}-\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 酒石酸锑()酸钾。在 300 年前已用于医药治疗血吸虫病,其作用是使血吸虫不能繁殖和丧失血管内膜上的附着能力。

铋:铋的生物化学作用较强,许多铋的无机及有机化合物是药剂。多种铋制品已用来治肠胃疾病及皮肤病。如 BiONO_3 、 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等因可中和胃酸,缓解疼痛,是一种止酸剂,收敛剂,可用于治疗胃溃疡及皮肤湿疹等。

$\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{d}-\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_2)_2]$ “d-”为右旋酒石酸配体(Inorg, chen, Acta, 1974, 8, 209.)

3.12 氮族元素的性质递变和非规则性

氮、磷、砷、锑、铋的价电子构型为 ns^2np^3 属 V_A 族元素。同族元素在性质上虽有一定的相似性及递变规律。但仔细考察，它们的特殊性，非规则性较多。氮和磷尤为特殊，可谓貌合神离。磷与砷、锑、铋虽有相似性，但也有不少差异性。本节进行概要讨论。

3.12.1 氮族元素的性质递变

氮族元素是从典型的非金属元素氮和磷，经准金属元素砷、锑，过渡到金属元素铋。单质氮是双原子分子 N_2 ，磷、砷、锑三者相似，是四原子分子，且都有同素异性体，铋是金属晶体。氮族元素在与电负性较大的元素，如氟、氯、氧、硫等结合时，可动用全部价电子成键，从而显示高氧化态+5，此外，常见氧化态还有+3、+1 和 -3 等。氮族元素的电负性较大，难于失去电子形成阳离子化合物，其中以氮、磷最为突出，对于锑和铋来说，即使有少数的阳离子化合物，也遇水迅速水解成共价阳离子 SbO^+ （亚锑酰）和 BiO^+ （铋酰），相反，氮族元素虽可与电负性较小的元素如活泼金属及氢结合呈负氧化态，多数形成共价化合物。只有氮能以阴离子（ N^{3-} ）存在于某些化合物如 Li_3N 及 Mg_2N_3 等之中，而 Na_3P 这类离子型化合物是很少的。

氮族元素氢化物都有烂鱼腥味，它们的挥发性和稳定性随原子量增加而降低（表 3—7）。

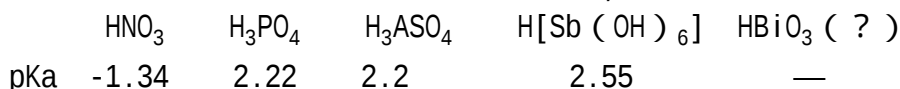
表 3—7 氮族氢化物的性质

名称	化学式	熔点 /K	沸点 /K	$\Delta_f H^\ominus$	说明
氮	NH_3	195.3	239.6	-4.63	空气中稳定、强热分解
磷化氢	PH_3	141	185.6	9.25	不纯燃烧、热分解
砷化氢	AsH_3	156	210.5	171.6	加热分解
锑化氢	SbH_3	185	254.6	342.4	受热爆炸性分解
铋化氢	BiH_3	—	290	—	室温自动分解

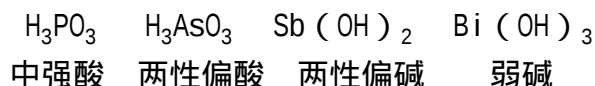
它们的碱性依次递减， NH_3 是弱碱， PH_3 是极弱的碱， AsH_3 、 SbH_3 没有碱性。

所有这些氢化物均为强还原剂，还原性依次增大（ $\phi_{R/RH_3}^\ominus$ 值分别为 0.27V，-0.063V，-0.255V，-0.510V，-0.97V）。它们同许多金属离子（如 Ag^+ ， Cu^{2+} ）溶液反应生成磷化物、砷化物或锑化物，或者这些化合物同该金属的混合物。

氧化态为+5 的氧化物及其水合物都呈酸性，且酸性依次减弱：



这种递变规律对于氧化态为+3 的相应化合物来说更明显（除 HNO_2 外）



3.12.2 氮的特殊性

位于第二周期的氮明显地表现出与本族元素 P、As、Sb、Bi 的不同：

单质的物理状态不同，本族中只有氮是气体，双原子分子， N_2 是稳定的非极性分子，分子间范氏力很低，熔、沸点比同族其它元素低。

氮易形成多重键，形成强的重键（ $p\pi-p\pi$ 键）。单质 N_2 的键能大，特别稳定，就是由于存在强的重键。单质磷是以 P_4 分子存在，由 $P-P$ 单键形成四面体结构单元，性质非常活泼。在氮的许多化合物中都存在 $p\pi-p\pi$ 键，如氧化物等，而 P、As 则形成由单质磷 P_4 衍生的氧化物 P_4O_6 或由单质 As_4 衍生的氧化物 As_4O_6 的 σ 键。

氮缺少低能 d 轨道，因此不能利用低能 d 轨道参与成键， $p\pi-d\pi$ 键合是罕见的，最大配位数不能超过 4。而对磷来说， $p\pi-d\pi$ 键是重要的，共价键数目、配位数可超过 4，氮不存在 NX_5 ，而其它元素能形成 RX_5 和形成 RX_6^- 。（表 3—8）

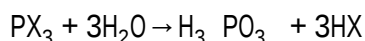
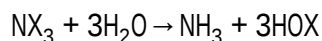
表 3—8 氮族元素的立体化学

	杂化类型	σ	孤电子对	π 键数	几何构型	点群	实例
氮	sp^3	4	0	0	四面体	T_d	NH_4^+
	sp^3	3	1	0	三角锥体	C_{3v}	NH_3
	sp^2	3	0	1	平面三解形	D_{3h}	NO_3^-
	sp^2	2	1	1	弯曲形	C_{2v}	NO_2^-
	sp	2	0	2	直线	$C_{\infty v}$	N_2O 、 NO_2^+
氮族其它元素	sp^3	4	0	0	四面体	T_d	PH_4^+ 、 P_4O_{10}
	sp^3d	5	0	0	三角双锥	D_{3h}	PCl_3 、 $SbCl_5$
	sp^3d^2	6	0	0	八面体	O_h	PF_6^- 、 AsF_6^- $SbCl_6^-$ 、 $Bi_6O_6^{6+}$
	sp^3d^2	5	1	0	四方锥体	C_{4v}	$SbCl_5^{2-}$

由于氮分子本身形成稳定的重键（ $N \equiv N$ ），而以 $N-N$ 单链成链倾向很小，因单键键能较小，而磷则有多种链接，如 $P-P$ 键合或通过 $P-O-P$ 键合形成多磷酸盐。

氮族元素氢化物氮的配位能力与其它元素氢化物不同， NH_3 是强 σ 配体，而 PH_3 、 AsH_3 、 SbH_3 、 BiH_3 则是强 π 配体，因 P、As、Sb、Bi 有空 d 轨道能接受金属离子的电子进入它的 d 空轨道形成 d-d π 键（反馈 π 键），由于它们除 σ 配键外还形成 d—d π 键，配位能力比 NH_3 强，尤其 PH_3 是更好的配体。

氮有较高的电负性（3.0）是强非金属，因此氮的化合物的反应与磷不同，明显表现在 NX_3 与 PX_3 的水解产物上，前者为 NH_3 和 HOX ，后者为 H_3PO_3 和 HX ：



第二周期 N 和同族其它元素的差异在其它的二、三周期 p 区同族元素中也存在。

3. 12. 3 V A 族中+ 5 氧化态化合物的稳定性

VA 族 R(V) 化合物的稳定性和氧化性的变化是很有趣的，它们随原子序

数的变化不是依次有规律的递变，它们的含氧酸（盐）、氧化物、氯化物的氧化性、稳定性变化如下：

	HNO ₃	H ₃ PO ₄	H ₃ AsO ₄	H[Sb（OH） ₆]	NaBiO ₃
氧化性	强 NCl ₅	无 PCl ₅	有 AsCl ₅	有 SbCl ₅	强 BiCl ₅
稳定性	无 N ₂ O ₅	存在 P ₄ O ₁₀	极不稳 As ₂ O ₅	存在 Sb ₂ O ₅	无 Bi ₂ O ₅
Δ fH ^o （kJ·mol ⁻¹ ）	-43.1	-298.404	-221.0	-232.3	—

从含氧酸的标准电极电势（V→ ）与原子序数关系来看呈折线的变化（图 3—25）。其中，N、As、Bi 为峰点。

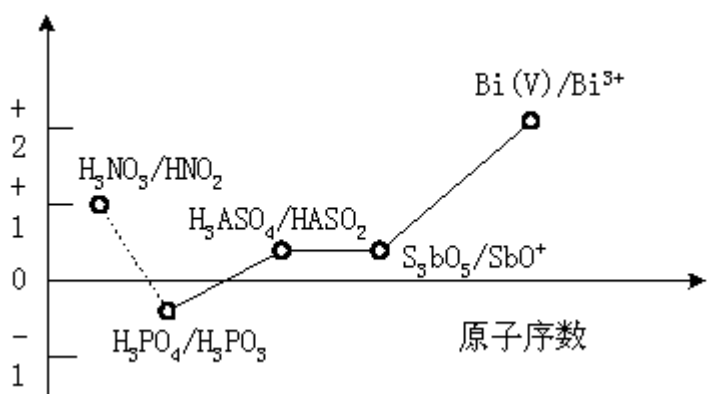


图 3-25 VA 族的标准电极电势

N、As、Bi+5 氧化态的含氧酸（盐）氧化性强，氧化物、氯化物（N、Bi 尚未合成）不稳定。这些元素高氧化态化合物的特殊不稳定性从它们的内层的电子结构来看是不难理解的。N、As、Bi 分别位于第二、第四、第六周期，+5 氧化态的稳定性涉及到 2s²、4s²、6s² 的电子对是否易被激发而失去，即这三对电子对的稳定性如何。对 N 来说，它的内层为 1s²，K 层只有 2 个电子（惰气结构），不能完全屏蔽核电荷，2s² 电子对稳定不易失去，+5 氧化态化合物不稳定，氧化性强。As、Sb、Bi 位于过渡元素后为过渡后元素，次外层都为 18 电子构型，至于 As 相对于 P 和 Sb 有特殊不稳定性是由于它紧接着第一过渡系列（亚层 3d 轨道第一次填满 3d¹⁰）后出现的元素，d 电子的屏蔽作用小，有效核电荷增大得多，4s² 电子对较稳定，不易失去。Bi 是位于镧系后（f 轨道充满 4f¹⁴5d¹⁰）有效核电荷增大得更多，见表 3—9。另外，6s² 比 4s² 更惰性的原因还在于 Bi 是个比较大的重元素，本身固有的成键能力较差，形成高氧化态时需要激发能增大，因此 6s² 电子对特别稳定，不易参与成键，称为“惰性电子对”。6s² 惰性电子对效应不仅使 Bi 的低氧化态 Bi（Ⅲ）稳定，使相应 A、ⅢA 族的 Pb、Tl 的 Pb（Ⅳ）、Tl（Ⅴ）稳定，继而可延伸至 Hg，使 Hg（0）特殊稳定。

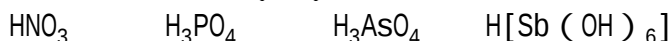
表 3-9 V A 族元素的有效核电荷*（Froese-Fischer）

	Z^*	Z^* (有效核电荷增加)
N	3.46	P-N 1.82
P	5.28	As-p 3.20
As	8.98	Sb-As 3.39
Sb	12.37	Bi-Sb 4.53
Bi	16.90	

*有效核电荷有三套数据：Slater、Clementi、Froeses-Fischer 本书采用最新的第三套数据。

3.12.4 V A 族中+5 氧化态含氧酸（盐）的缩合性

+5 氧化态含氧酸（盐）的缩合性如下：



无缩合性 强缩合性 弱缩合性 一般无缩合性

HNO_3 无缩合性， H_3PO_4 有强缩合性能形成多种多磷酸， H_3AsO_4 虽有缩合性，如 $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $(\text{AsO}_3)_n^{n-}$ 、但缩合酸在溶液中极不稳定，所以一般以 AsO_4^{3-} 存在，只有在固态时存在链状阴离子 AsO_4 四面体共用顶角形成无限链状与 NaPO_3 相似。

$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 一般无缩合性（在特殊条件下，在 $0.5 \sim 12 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中， $\text{Sb}(\text{V})$ 以 $[\text{Sb}_3\text{O}_9]^{3-}$ 存在）， $\text{Sb}(\text{V})$ 含氧酸盐的存在形式较为迷惑，过去曾把水合盐和无水盐都称为焦、偏锑酸盐。认为其化学式与磷酸盐相似存在缩合酸盐，经结构研究

证明并不存在 $\text{Sb}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 SbO_3^- 、 SbO_4^{3-} ，而是以八配位的 SbO_6 结构单元存在，如过去老的化学式 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，反映结构的正确的化学式应为 $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 。过去的 $\text{Mg}(\text{SbO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 应为 $\text{Mg}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，无水的锑（V）酸盐最好看成含 SbO_6 基团的复合氧化物。至于 $\text{Bi}(\text{V})$ 目前尚未得到游离的酸，更不存在缩合问题。

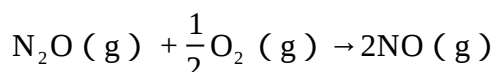
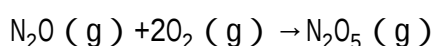
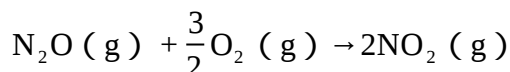
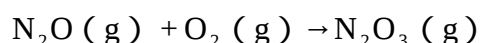
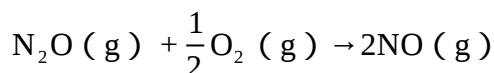
综上所述，氮族元素存在一定的周期性递变规律，但它的特殊性，非规律性较明显。我们应从比较中掌握它们的变化规律和非规则性，并进一步认识其内在的结构原因。

习题

1. 为什么常用 NH_3 (而不用 N_2) 作为制备含氮化合物的原料?
2. NO 和 FeSO_4 反应生成 $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$ (棕色环反应) 可用来鉴定 NO_2^- 和 NO_3^- 。为什么鉴定 NO_3^- 要用浓 H_2SO_4 , 而鉴定 NO_2^- 可用 CH_3COOH ?
3. 什么叫离域 π 键, 试用离域 π 键来表示 NO_3^- 、 NO_2 、 N_2O 中成键的情况, 并画出示意图。
4. 在 25 °C 标准生成自由能对于 NH_4Cl 固体为 $-202.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{NH}_3(\text{g})$ 为 $-16.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{HCl}(\text{g})$ 是 $-95.27\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
 - a. 求反应 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g})$ 的 $rG^\ominus$
 - b. 此分解反应的平衡常数是多少?
5. a 分别往 Na_3PO_4 溶液中加入过量 HCl 、 H_3PO_4 、 CH_3COOH 或通入过量 CO_2 , 问这些反应将生成磷酸还是酸式磷酸盐?
 - b. 分别往 Na_3PO_4 溶液中加入等 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、等体积的 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 CH_3COOH 。问各生成什么产物。
6. 画出 $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ 、 PF_5 、 PF_6^- 的几何构型。
7. 比较下列各组化合物的 a. 制备方法, b. 包括水解在内的重要性质, c. 热稳定性:
 - a. NCl_3 和 PCl_3
 - b. NH_3 和 PH_3
 - c. N_2O_5 和 P_2O_5
8. a. 为什么说“ NO_2 是一种奇电子分子”, 试解释其意。
 - b. 当 NO_2 二聚成 N_2O_4 时, 此产物不是一种奇电子分子, 你对此事实作何解释?
 - c. 请给出有关奇电子分子特性的两种性质。
 - d. 在某一化合物中, NO_2^- 离子通过电子对的给予作用与金属离子相结合, 试写出该化合物的名称和化学式。
 - e. 试用反应式表明在实验室里如何制得氧化氮() (NO_2), 并指出适当的反应条件。
9. 举例说明 H_2O_2 、 N_2H_4 、 NH_2OH 在性质上有什么异同?
10. 磷能和水作用, 但是为什么磷又能放在水中保存?
11. 有下列各种溶液, 每种溶液中的离子 (均为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 是否能同时存在? 不能存在者试简述原因。
 - a. 溶液中含有 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 PO_4^{3-} 、 H_2PO_4^- ;
 - b. 溶液中含有 Cl^- 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} ;
 - c. 酸性溶液中含有 MoO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} ;
 - d. 酸性溶液中含有 Ag^+ 、 H_2PO_4^- 、 HPO_3^{2-} 、 K^+ 、 Cl^- ;
12. 写出下列反应方程式
 AsH_3 、 N_2H_4 、 NH_2OH 、 H_3PO_3 、 PH_3 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 分别同 AgNO_3 反应。

13. 如何用三种简单的方法区别 NO_2^- 和 NO_3^- ?

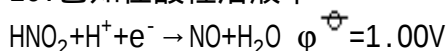
14. 在 25 °C 下, 标准生成自由能对于 $\text{O}_2(\text{g})$ 是零, $\text{NO}(\text{g})$ 是 $86.69\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{NO}_2(\text{g})$ 是 $51.84\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{NO}_2(\text{g})$ 是 $104.18\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 是 $139.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 是 $115.06\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算下列每一反应的 $\Delta_r G^\ominus$, 并预言在 25 °C 标准态哪一种化合物更为稳定?



15. 某厂化验员王刚送来一张化验单:

溶液 $\text{pH} = 0$, 母液中存在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 Fe^{3+} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 SO_3^{2-} 离子, 你认为合理吗? 试从电极电势作分析。

16. 已知在酸性溶液中



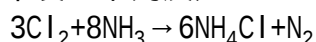
试根据标准电极电势判断 HNO_2 (或 NO_2^- 离子在酸性溶液中) 能否与 Fe^{2+} 、 SO_3^{2-} 、 MnO_4^- 、 I^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等离子发生氧化还原反应。若能反应, 写出离子反应式。并指出 HNO_2 或 NO_2^- 离子是氧化剂还是还原剂。

17. 化合物 A 是白色固体, 不溶于水, 加热时剧烈分解, 产生一固体 B 和气体 C。固体 B 不溶于水或盐酸, 但溶于热的稀 HNO_3 得一溶液 D 及气体 E, E 无色, 但在空气中变红, 溶液 D 用盐酸处理得一白色沉淀 F。

气体 C 与普通试剂不反应, 但与热的金属镁作用生成白色固体 G。G 与水作用得另一种白色固体 H 及一种气体 J。气体 J 使湿润的红色石蕊试纸变蓝, 固体 H 可溶于稀硫酸得溶液 I。

化合物 A 用 H_2S 溶液处理时, 得黑色沉淀 K、无色溶液 L 和气体 C。过滤后, 固体 K 溶于浓 HNO_3 得气体 E, 黄色固体 M 和溶液 D。D 用盐酸处理得沉淀 F。滤液 L 用氢氧化钠溶液处理又得气体 J, 试指出 A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M 所表示的物质名称。

18. 把氯气通入浓氨水中发生下列反应:



使 1.12 升氯, 氮混和气体 (90% Cl_2 和 10% N_2) 通过浓氨水, 实验测得逸出的气体 (除 NH_3 外) 体积为 0.672 升 (50% Cl_2 和 50% N_2)。问反应中有多少克氨被氧化? (体积已换算成标准状况)。

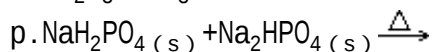
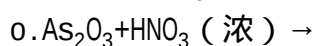
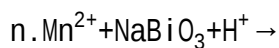
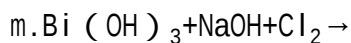
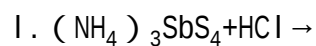
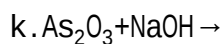
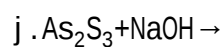
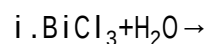
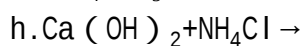
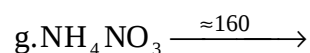
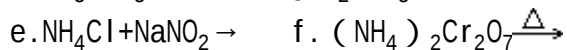
19. a. 计算 $0.100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$ 及 $0.100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_3\text{PO}_4$ 溶液的 pH 值。b. 试按 pH 值由小到大的次序排列 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$ 、

0.1mol · L⁻¹NaH₂PO₄ 和 0.1mol · L⁻¹Na₂H₂PO₄ 溶液并说明理由。

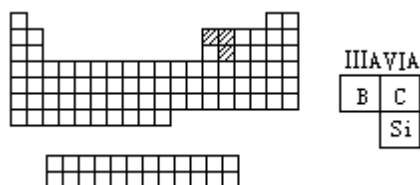
20. 亚砷酸与碘的反应

$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$ 上述反应为什么控制 pH 在 5—9？倘若 pH 值等于 14，将发生什么反应。

21. 完成并配平下列方程式：



第四章 碳·硅·硼



IIIA			VA		
B		C			
		Si			

周期系第 14 族元素碳 (Carbon)、硅 (Silicon) 和第 13 族硼 (Boron)，它们均属于非金属元素。碳是有机世界的主角；硅是无机世界的主角。近半个世纪以来，对硼化学研究有了重大的突破，它几乎可以与碳化学媲美。特别是在癌症治疗方面，利用 ^{10}B 同位素可以俘获中子，是一个值得重视的研究动向。即让 ^{10}B 、 ^{11}B 的混合物集中在脑癌部分，然后用中子照射颅骨，这两种同位素在肿瘤部位发生核反应，便会产生辐射，於是從里向外杀死癌细胞。因此，作为脑癌的一种化学疗法颇有前途。

配合本章教学的媒体为

TV 电教软件	CAI 计算机辅助教学软件
碳族演示五则	第四章 碳·硅·硼

4.1 概述

碳和硅位于 IVA 族，显然在性质上有一定的相似性，与硅原子相比较，由于碳原子的半径特别小，而电负性颇大，于是在性质上的差异悬殊。尽管硼和硅不在同一族，然而它们在周期表中处于对角线位置，表现在化学性质上有许多相似之处。

4.1.1 元素的基本性质

表 4—1 碳、硅、硼的一些基本性质

元素符号	C	Si	B
原子序数	6	14	5
原子量	12.011	28.0855	10.81
价电子层结构	2s ² 2p ²	3s ² 3p ²	2s ² 2p ¹
主要氧化态	+4, +2, 0 — 2	-4, +4, 2, 0, -4	+3, 0
最高配位数	4	6	4
其价半径/pm	77	117	88
离子半径/pm			
M ⁺⁴	16	42	
M ⁺³			23
M ⁻⁴	260	271	
电离势/kJ · mol ⁻¹			
I ₁	1086.2	786.5	800.6
I ₂	2352	1577.1	2427
I ₃	4620	3231.4	3660
I ₄	6222	4355.5	25025
I ₅	37827	16091	32822
电负性			
Pauling	2.55	1.90	2.04
Allred-Rochow	2.50	1.74	2.01

4.1.2 成键特征

碳的价电子层结构为 2s²2p²，硅为 3s²3p²，当它们形成化合物时如 CCl₄、SiCl₄ 等，中心原子采取 sp³ 杂化，有四个等价的 sp³ 杂化轨道（即成键轨道），它们拥有四个价电子，因此，成键轨道数目等于其价电子数目，称为等电子原子。

硼的价电子层结构为 2s²2p¹，它形成化合物时如 BF₃，中心原子采取 sp² 杂化，几何形状为平面三角形。当形成 BF₄⁻ 时，则中心原子采取 sp³ 杂化，几何形状为四面体形，硼原子有四个 sp³ 杂化轨道（成键轨道），但它仅仅只有三个价电子，凡是价电子数目小于成键轨道数目，称为缺电子原子。譬如 F₃BL、L = NH₃、N(CH₃)₃、(CH₃)₂O 等，均以四面体方向成键，F₃BL 中 L 的孤对电子给予硼原子上的空轨道，以配键结合。由于硼具有缺电子原子的特性，导致硼原子与硼原子可以形成多中心键，硼酸的水溶液为一元酸。当

然，在元素周期中除了硼具有缺电子原子的特性，还有铝、铍等。

碳与硼都处于第二周期，在一般的化合物中，它们的最大配位数是 4。碳与硅虽然位于同一族，但是它们的成键特点差别较大。在一般的情况下，碳可以形成单键或多重键。见表 4—2。

硼以 sp^2 和 sp^3 杂化轨道成键时 除了能形成一般的 σ 键以外还能形成多中心键。

硅除了以 sp 、 sp^2 和 sp^3 杂化轨道形成 σ 键和碳相同外。由于硅的空 d 轨道也可参加成键，因此还能形成共价数大于4的化合物，如 $^{2-}_6\text{SiF}_6$ ，不会形成 π_{p-p} 键。在形成配位数为 4 的化合物时，常常形成比较弱的 $p\pi-d\pi$ 键，如 SiO_4^{4-} 。

表 4-2 碳的成键情况

成键形式	价键结构	化合物举例
sp^3 杂化 4 个单键	 正四面体	金刚石 CH_4 , C_2H_6
sp^2 杂化 , 2 个单键 , 1 个双键	 平面三角形	石墨 , C_2H_4 , COCl_2
sp 杂化 , 1 个单键 , 1 个叁键	$-\text{C} \equiv \text{N}$ 直线形	C_2H_2 , HCN

碳、硅、硼都有自相结合成键的特性，碳的“自键”能力（即形成—C—C—键）很大，是因为在非金属元素中，—C—C—单键的键能较其它元素的单键键能大。见表 4—3。

表 4-3 碳、硅、硼自相成键的键能数据

元素	C-C（金刚石）	Si-Si	B-B
键能	$348\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$226\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$335\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

由表 4—3 可见，键能 $\text{C—C} > \text{B—B} > \text{Si-Si}$ ，然而它们原子半径逐渐变小的趋势是 $\text{Si} > \text{B} > \text{C}$ 。

与氢形成的键比它们各自结合的键更牢固，所以它们有一系列的氢化物。

硅和硼都是亲氧元素。因此它们在自然界成矿都是以含氧化合物的形式存在如石英矿（石英、磷石英和方石英三种变体。）长石 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ，云母 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 和硼镁矿 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，以及硼砂 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。天然硅酸盐多达一千多种。总之，它们扮演着地球上矿物界的主角。外星球跌落到地球的陨石，甚至月球上的岩石，经测定它们的主要成分也是硅酸盐。

碳、硅和硼的单质在结构上具有某种相似性。碳有金刚石和石墨两种同素异形体，晶体硅的结构与金刚石相同，晶体硼（R—12 硼）的结构与石墨相似，碳、硅、硼的无定形态（微晶）都比晶态的化学性质来得活泼，因此，对于它们的化学性质主要讨论无定形态的化学性质。

4.2 碳

碳在地壳中的丰度尽管不大（约 0.027%）但碳元素的化合物的种类最多，在 110 种元素中居首位，结构型式和成键方式最丰富。煤、石油、天然气等均是制约国民经济的能源资源，在能源匮乏的当今世界，更引起世界各国的关注。

精密的电子仪器，飞机制造业离不开昂贵的钻石。金刚石、红蓝宝石，金红石均是理想的质地坚固的材料。据报道，自本世纪六十年代以来，由于世界工业高度发达，大气中二氧化碳的平衡遭到破坏，这种由于地球上二氧化碳浓度加大而引起地球温度上升给人类生活，动植物生长带来的新危机，已引起世界各国的关注。

4.2.1 单质

在自然界中，碳有三种同位素： $^{12}_6\text{C}$ 、 $^{13}_6\text{C}$ 和 $^{14}_6\text{C}$ 其中 $^{14}_6\text{C}$ 是放射性同位素，半衰期为 5730 年，测定死亡有机体内 $^{17}_6\text{C}$ 的中含量以推算生物体年代的方法已经有效而广泛地应用于考古。

金刚石（diamond）和石墨（graphite）是碳的两种同素异形体，过去认为还有一种无定形碳是碳的另一种同素异形体，后经证明这种无定形碳是微晶石墨。八十年代，科学家发现 C_{60} 晶体第三种碳的同素异形体。1985 年，美国 Rice 大学 H.W.Kroto 和 R.E.Smalley 等人用激光照射石墨，通过质谱法测出 C_{60} 分子。这个 C_{60} 分子呈现封闭的多面体的圆球形，如同建筑师 Fuller 设计建造的圆屋顶，称为富勒碳（或巴基球）。这个多面体分子具有很高的对称性。60 个碳原子围成直径为 700pm 的球形骨架。有 60 个顶点，12 个五元环面和 20 个六元环面。90 条棱。见图 4—1。与石墨分子相似，在 C_{60} 中，每个碳原子和周围三个碳原子相连，形成三个 σ 键，剩余的轨道和电子共同组成离域 π 键。根据杂化轨道理论，可以计算三个 σ 键介于平面三角形 sp^2 和四面体形的 sp^3 杂化轨道之间，为 $\text{sp}^{2.28}$ ，即每个 σ 轨道近似地含有 s 成分 30%，p 成分 70%（ $s^{0.3} p^{0.7}$ ）而垂直球面的 π 轨道含有 s 成分 10%，p 成分 90%（ $s^{0.1} p^{0.9}$ ）。 C_{60} 发现的重大科学意义可以与 120 年前德国化学家凯库勒发现苯的结构相媲美。 C_{60} 笼状结构一方面代表分子结构中的一种崭新概念，另一方面将为有机化学打开一个新的天地。

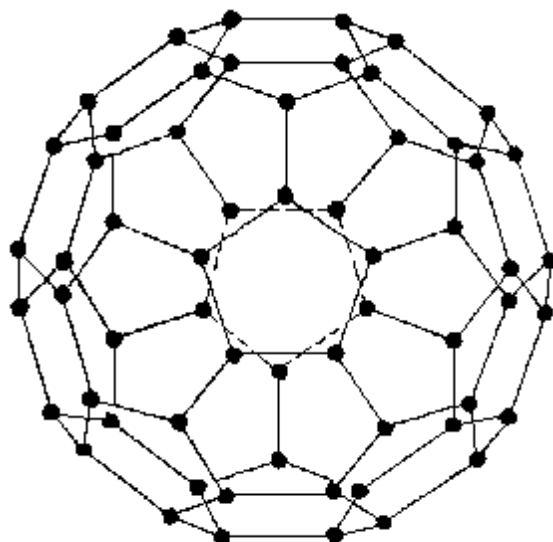


图 4-1 C_{60} 示意图

目前，世界各国的科学家在从事 C_{60} 的合成，分离及有关材料方面的研究。现已发现 C_{60} 材料有可能成为超级润滑剂，在电子工业方面，可能在超导材料、半导体、蓄电池材料和药物许多领域得到应用。

金刚石是一种极硬的碳晶体，这种晶体有立方对称结构，见图 4-2，而石墨是一种很软的物质，它具有一种六边层状结构，金刚石的结构最早是由英国物理学家布拉格（W.H.Bragg）父子应用 X-衍射法于 1913 年测定的。图 4-2 是表示结构的立方单元。

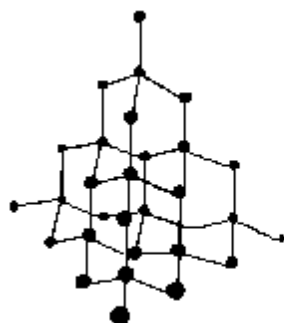


图 4-2 金刚石的立方结构



图 4-3 石墨的层状结构

一个完整的晶体结构，就是重复这个立方体，直至充满整个晶体的体积。在金刚石晶体结构中，每一个碳原子是与另外四个碳原子以共价键相联。石墨是一种有光泽的黑色矿物。它又被称为黑铅。因为它象金属铅一样软，石墨是铅笔中所谓“铅”（其实并不含铅）的主要成份。石墨之所以具有滑腻感，能导电，化学性质比金刚石稍活泼，这与它的结构（见图 4-3）有关，在石墨结构中碳原子是以 sp^2 杂化轨道与其他碳原子结合成六角形稠环的层状结构，碳原子上另一个含有 1 个电子的未参加杂化的 p 轨道则形成离域 π 键即 π_6^6 ：同层碳原子间的键长为 142pm ，不同层碳原子之间的距离为 335pm 。因此石墨是层状结构。在石墨中具有共价键，离域 π 键及范德华力等三种不同的作用力。由于层与层之间的距离大，结合力（范德华力）小，各

层可以滑动。因此石墨具有滑腻感。又由于离域 π 键的电子能自由流动，所以石墨能导电、传热。

与石墨 $(C_2)_n$ 为等电子体的白石墨 $(BN)_n$ ，结构相似。众所周知，苯是 C_6H_6 ，与苯等电子体的俗称无机苯 $B_3N_3H_6$ ，按照化学命名法 $B_3N_3H_6$ 称为环硼氮烷。其结构与苯相似，形成平面六元环的结构，B—N 间的距离 144pm，介于 B—N 的单键键长 154pm 和双键键长 136pm 之间，所以在三个硼原子和三个氮原子组成的六元环中有离域 π 键 π_6 形成层间距则大于 330pm。详见图 4-4。

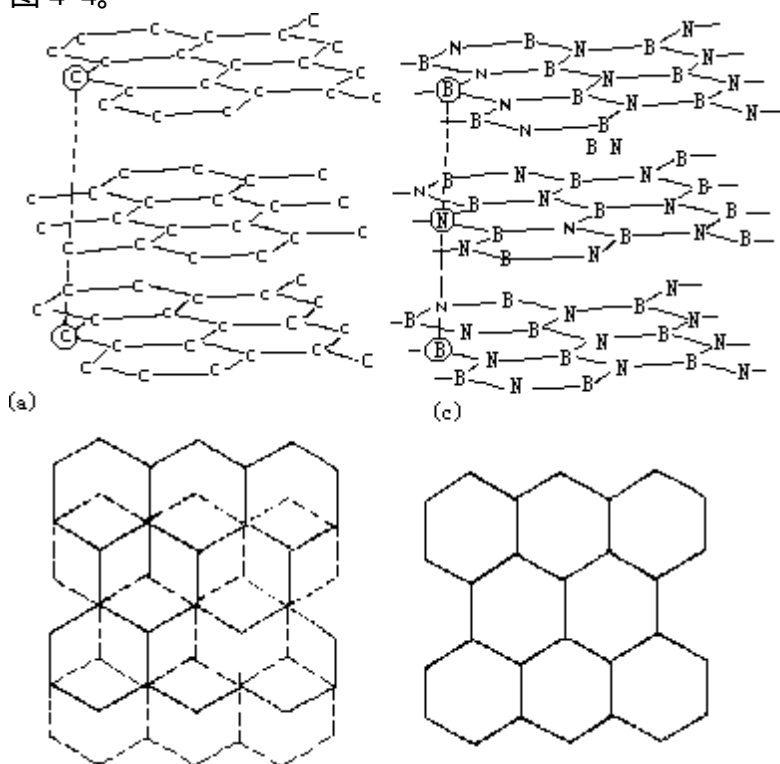


图 4-4 石墨与白石墨的比较

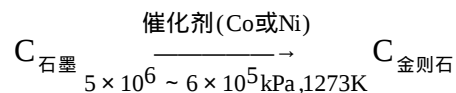
$(BN)_n$ 俗称白石墨，按照化学命名法 $(BN)_n$ 称为六方氮化硼，由图 4-4 可见，尽管硼原子和氮原子排列和石墨相似，但性质却很不一样，它是白色晶体，具有优良的绝缘性能，有耐热耐腐蚀等优良性能，润滑性好。正象石墨在高温高压下可转化成金刚石结构一样， $(BN)_n$ 在 $5 \times 10^6 \sim 9 \times 10^6$ kPa 和 1500 ~ 1800K 下能转变为和 ZnS 相似的结构，称金刚硼，据测试其硬度大于金刚石，是特殊的研磨和切削材料，它的高温抗氧化性比金刚石还好，用于制造模子及坩埚的衬里。

为什么石墨导电而白石墨不导电呢？因为氮的电负性较大， π 键上的电子在很大程度上被定域在氮的周围，不能自由流动，故 $(BN)_n$ 不导电，是理想的电绝缘体。

石墨在工业上有很多用途，例如利用石墨的导电性制造电极，利用石墨的滑腻性制造润滑剂及铅笔蕊。另外它还可以用来制造冶金用的坩埚，原子反应堆中的中子减速剂等。石墨的层状结构空隙较大，能容纳某些物质，故石墨可作吸附剂。还能获得许多种的石墨插入化合物。

人们总是渴望着将廉价的石墨转化为昂贵的金刚石，即人造金刚石。这种转变在通常条件下是很难实现的。理由是从热力学的角度来分析，石墨比

金刚石稳定。在 300K 和 101.3kPa 下，其标准生成自由焓比金刚石略低 $2.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当今，运用了静态加压法，又使用金属钴或镍为催化剂，在 1273K 能人工制造金刚石。其反应如下：



4.2.2 石墨插入化合物

石墨具有层状结构，层与层之间结合松散，片层之间距离大，许多物质能与石墨直接反应或以石墨为电极通过反应物电解，许多分子和离子渗入层间形成插入化合物或称为层状化合物，总称为石墨化合物。石墨能与熔融的或蒸气状态的金属钾（或铷、铯）作用，形成蓝色的 C_{24}K 、 C_{26}K ，灰色的 C_{48}K 、 C_{60}K 或青铜色的 C_8K （详见图 4-5）。

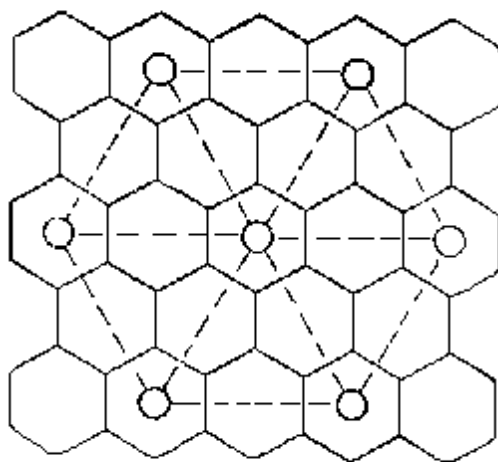
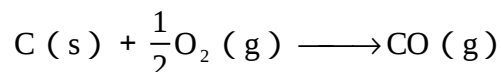


图 4—5 C_8K 中 K 的分布

在加热的情况下，石墨能被氧化剂如浓硝酸、浓硫酸、高氯酸或高锰酸钾等氧化成棕色、黄色或绿色的石墨氧化物（又称石墨酸）。在石墨氧化物中含有非整数比的碳、氢、氧。石墨在 973K 时可被氟直接氟化成四氟化碳，但在 723K 只能生成一种惰性疏水的灰色或白色的固体 $(\text{CF})_x$ ， $(\text{CF})_x$ 称为聚一氟化碳，是一种能抗大气氧化的润滑剂。

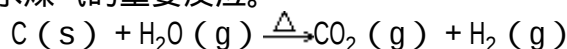
4.2.3 单质碳的还原性

碳是重要的还原剂。主要有以下几种反应：



碳还原金属氧化物是冶炼的基本反应。

以下是制备水煤气的重要反应。

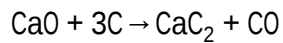


4.2.4 碳化物 (Carbide)

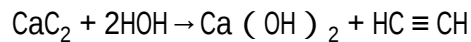
碳与电负性比碳小的元素所组成的二元化合物，叫做碳化物，其中某些碳化物的最简式符合化合价规则，例如 Al_4C_3 ， SiC 等，而另一些碳化物的最

简式却表示出碳化物结构的复杂性。如 B_4C , Cr_3C_2 等, 从碳化物的键型来看, 它们一般分为离子型, 共价型和间充型 (金属型) 三类。

离子型碳化物通常由活泼金属所形成, 如碳化钙 CaC_2 , 它是用焦炭和氧化钙在电弧炉中高温 (2273K) 焙烧而得到的产品。



纯的 CaC_2 是一种白色结晶状固体, 熔点为 2573K, 工业产品因掺有杂质炭而呈灰色, 称为电石。当用水处理时, 由于钙离子或 C_2^{2-} 的水解, 立即生成碳的氢化物乙炔。



共价型碳化物是非金属硅或硼的碳化物, 如 SiC , B_4C 等, 它们是原子晶体, 都是极硬、难溶、化学惰性的物质。碳化硅 (Car-borundum) 俗称金刚砂, 其结构与金刚石相似, 在 SiC 中, 每个碳原子以 sp^3 杂化轨道与硅原子形成四个单键, 而硅原子也以 sp^3 杂化轨道与碳原子构成四个单键, 这样构成无限的空间网络结构, 其硬度仅次于金刚石, 常用作磨料和制造砂轮, 也可用作炉壁的衬里。

间充型碳化物是由碳与钛、钎、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁等过渡金属形成的, 即当金属原子紧密堆积的晶格间有足够大的空隙, 高温时能够接受体积小的碳原子而形成的固熔体 (原金属晶格不变), 例如 WC 、 Fe_2C 等, 这些碳化物的共同特点是具有金属光泽, 能导电、导热、熔点、沸点、硬度大, 但脆性也大。

4.2.5 碳纤维 (Carbon fibre)

碳纤维是用粘胶丝, 聚丙烯腈纤维和沥青丝等原料在 1273 ~ 3273K 温度下碳化而成的。这种碳纤维与树脂结合使用, 可获得相对密度小而工作性能好的复合材料。随着对碳纤维研究的迅速发展, 它的应用领域正在不断扩大, 从七十年代只用于少量体育器材, 发展到已成为现代宇航和航空工业不可缺少的耐热结构材料。九十年代它将被广泛应用于汽车和其它行业。

碳纤维复合材料 (Carbon-fibre composite), 具有比重小, 机械强度高和尺寸稳定性好的优点, 作为结构材料用于宇航、航空、汽车及其它工业上, 并生产重大的经济效益。

在航天, 航空方面, 用碳纤维复合材料制成火箭推进器的喷嘴、燃烧器, 航天飞机的外壳能够耐数千度的高温。用碳纤维复合材料制成人造卫星机架能承受高达 9000 公斤的负荷, 而自身重量却只有 3.6 公斤, 比金属架轻一半。据报导, 人造卫星的重量每减重 1 公斤, 可以带来 2 万美元的经济效益, 因此, 目前碳纤维已成为航空材料的“热门”。

4.3 碳的氧化物、含氧酸及其盐

人们已获得的氧化物有 CO , CO_2 , C_3O_2 , C_4O_2 , C_5O_2 , $\text{C}_{12}\text{O}_{10}$ 等。最常见的氧化物有两种： CO 和 CO_2 。

4.3.1 一氧化碳 (Carbon monoxide)

一氧化碳是无色、无臭、剧毒的气体，分子是直线形，为 $\text{C} \equiv \text{O}$ 与 N_2 、 NO^+ 为等电子体，含三重键。

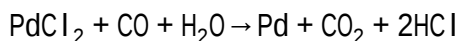
一氧化碳能在空气中燃烧，生成 CO_2 并放出大量的热。



所以 CO 是有用的燃料。

CO 能和很多过渡金属形成羰基配合物，在工业上应用铁与 CO 形成 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ，经挥发与杂质分离，然后将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 分解，可得到高纯铁，这种铁粉可以用于制造磁铁心和催化剂。由于 CO 能和血液中的铁形成羰基配合物，破坏了运载氧的能力而中毒。

在气体分析时 CO 的鉴定是利用 CO 的还原性，将 PdCl_2 还原成黑色的钯。其反应如下：

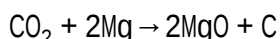


4.3.2 二氧化碳、碳酸、碳酸盐

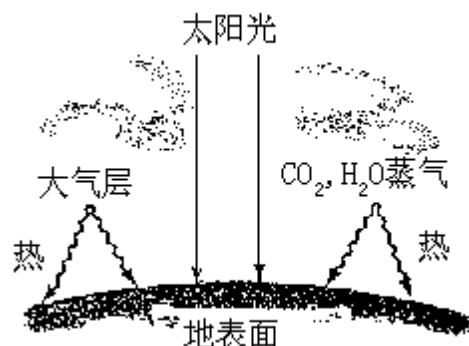
4.3.2.1 二氧化碳 (Carbon dioxide)、温室效应 (green house effect)

二氧化碳是无色、无臭的气体，熔点和沸点较低，固态 CO_2 在 194.6K，直接升华为气体，故常用作致冷剂，它蒸发时，不会留下液体。因此，块状的二氧化碳固体也叫干冰。

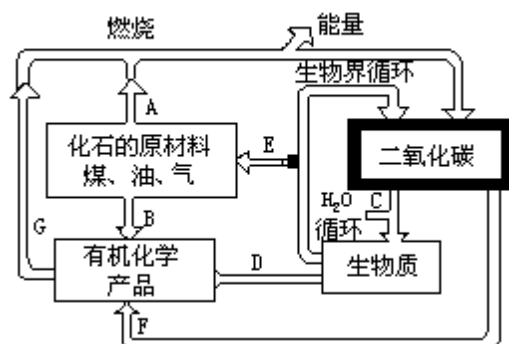
二氧化碳是直线型的非极性分子 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) 分子很稳定，二氧化碳既不助燃也不燃烧，可以扑灭一般的火焰，但它不能扑灭燃着的镁条，燃着的镁条可在 CO_2 气中继续燃烧：



温室效应，地球表面受到来自太阳的短波辐射增温后，又以长波辐射的形式向太空散射能量。然而一部分长波辐射热量会被大气中的温室气体（如 CO_2 、水蒸气等）吸收，从而使大气温度升高，即产生温室效应。由于大气中温室气体的增加，从上个世纪末起，全球平均地面气温呈上升趋势。自然界碳和含碳物的燃烧，碳酸盐矿石的分解，动物呼吸及发酵。陆地上的植物和海洋中的浮游动物则将二氧化碳转化为氧气。这是一个动态平衡。但自本世纪六十年代后，由于世界工业高度发展，各类污染严重，特别是海洋中浮游生物由于污染而造成死亡，譬如 1991 的海湾战争，科威特油井被毁后造成了触目惊心的灾难。据估计，油井燃烧每天产生烟尘 1000 吨，可飘移 1600 公里。伊朗西部、土耳其北部遭“黑雨”污染，黑色云体的 90% 在海湾上空飘移。环境专家们认为，油井燃烧污染环境的灾难将持续多年。海湾一些地区会下粘稠的黑色“酸雨”，污染地下水源，致使二氧化碳转化成氧的动态平衡遭到破坏，最终地表温度上升，海平面上升，小岛国将淹没。因此，人类为自身生存，必须保持二氧化碳与氧的动态平衡。 CO_2 的循环示意图见图 4—6。



(A) 大气与地球的循环过程
图 4—6 CO₂ 的循环图 (A)

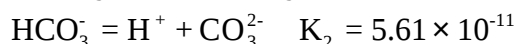
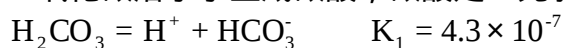


(B) 从化学角度看 CO₂ 的循环
图 4—6 CO₂ 的循环图 (B)

4.3.2.2 碳酸与碳酸盐

碳酸

二氧化碳溶于水生成碳酸，碳酸是二元弱酸，其分步电离为：



293K 时，一体积水能溶解 0.878 体积二氧化碳，被二氧化碳饱和的水溶液，二氧化碳的浓度约为 $0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，但溶于水的二氧化碳并非全部转化为碳酸，其中大部分是以结合成较弱的水合分子形式存在的，只有一小部

分生成碳酸，测得 $\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 600$ ，根据碳酸这一真实浓度， K_1 约为

2×10^{-4} 。

碳酸盐 (Carbonate)

碳酸盐可分为三种类型：酸式碳酸盐 MHCO_3 、碱式碳酸盐 $\text{M}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 和碳酸的正盐。通常所说的碳酸盐是指碳酸的正盐。图 4—7 为酸式盐和正盐的结构示意图。

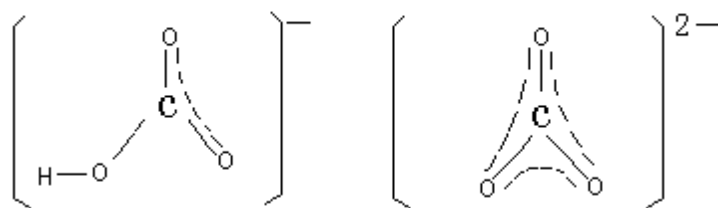
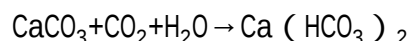


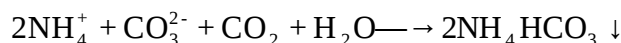
图 4-7 酸式盐和正盐的结构示意图

1. 溶解性

碳酸盐中除碱金属盐（不包括 Li^+ 、 Tl^+ ）易溶于水外，其它金属的碳酸盐都是难溶的。对难溶的碳酸盐来说，它们的酸式盐要比正盐的溶解度来得大，这点是合乎离子间引力的大小和溶解度大小相互关系的常规，例如：



但对于易溶的 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的相应碳酸氢盐却有相对较低的溶解度，如向浓碳酸铵溶液中通入 CO_2 至饱和，可沉淀出 NH_4HCO_3 ，这是工业上生产碳铵肥基础。



溶解度的这一反常现象，是因为酸式碳酸盐中 HCO_3^- 离子间通过氢键形成双聚离子或多聚离子小分子成为大分子，从而降低了碳酸氢盐的溶解度。见图 4—8

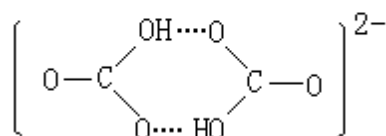


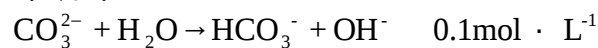
图 4-8 酸式碳酸根的双聚离子

2. 水解性

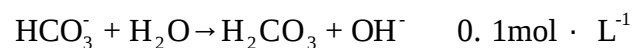
由于 H_2CO_3 是弱酸，严格地讲，所有的碳酸盐溶于水或与水接触时均能发生水解。水解作用的大小及水解产物则取决于金属氢氧化物的碱性及溶解性。

a. 碱金属碳酸盐或酸式碳酸盐水解

碱金属碳酸盐或酸式碳酸盐水解趋势很小，其水解反应以及水解后溶液的 pH 值如下：



$$\text{pH} = 11.63$$

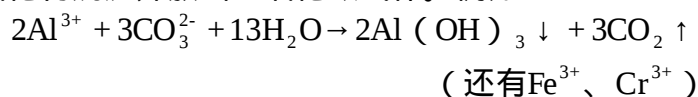


$$\text{pH} = 8.3$$

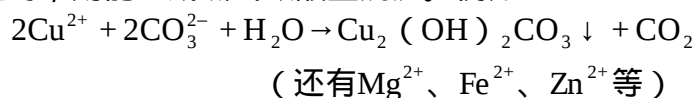
b. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水解

由可溶性弱碱形成的碳酸盐，其水解趋势比 Na_2CO_3 还大。但溶液的碱性即低于 Na_2CO_3 ，因为由 CO_3^{2-} 离子水解产生的 OH^- 离子与 NH_4^+ 结合形成了 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，使碱性减弱。

c. 溶解度极小的弱碱，在水解时不能生成碳酸盐，它们会完全水解生成氢氧化物沉淀并放出二氧化碳气体。例如：



d. 若金属离子的氢氧化物及碳酸盐溶解度都较小，但它们的溶解度又接近时，则能生成碱式碳酸盐沉淀。例如：



3. 热稳定性

一般说来，碳酸对热的稳定性低于碳酸氢盐，后者又低于相应的碳酸盐，而活泼金属的碳酸盐对热往往十分稳定，例如，碳酸钠约在 2073K 分解，碳酸钙则在 1183K 分解，碳酸盐热稳定性的高低主要与组成的碳酸盐的金属离子的电荷数，离子半径大小及电子构型有关，这可以通过离子极化理论解释。

碳酸根离子呈平面三角形，碳原子采取 sp^2 杂化轨道成三个 σ 键，另一个 p 电子和三个氧原子上的三个 p 电子加上 CO_3^{2-} 的二个负电荷形成 π_4^6 离域 π 键，当没有外界电场影响时， CO_3^{2-} 中的 C^{4+} 离子对其周围的三个 O^{2-} 有一定的极化作用，形成了一个稳定的结构，但是，由于外界 H^+ 或金属离子正电场的存在，对 CO_3^{2-} 中的 O^{2-} 也有极化作用，这种极化作用和 C^{4+} 的极化作用相反，是减弱甚至抵消了 C^{4+} 离子对这个 O^{2-} 的极化，削弱了中心离子 C^{4+} 对这个 O^{2-} 的结合力，当 H^+ 离子的极化作用相当强烈时，就能使碳酸根破裂。因此，

碳酸盐热分解过程是 H^+ 或金属离子 M^{n+} 向 CO_3^{2-} 离子争夺氧离子的过程，对于 H^+ 离子虽然只有一个正电荷，但它的半径很小，正电荷密度大，极化作用强，它甚至可以钻到氧的电子云中间去，所以含有两个 H^+ 离子的碳酸最不稳定，其次为碳酸氢钠，碳酸钠最稳定，而比较金属离子 M^{n+} 对碳酸盐稳定性的影响可以看出：非稀有气体型金属离子的碳酸盐的热稳定性显著低于稀有气体型的；电荷相同的稀有气体型金属离子的碳酸盐的热稳定性随离子半径增大而有规则地增加，其原因就是 M^{n+} 极化作用的大小不同，下面附碳酸盐热分解的温度与离子半径，电子层构型的关系。

表 4—4 碳酸盐热分解温度

阳离子	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
M^{2+} (半径/pm)	78	106	127	143	83	103	132
电子层构型	8	8	8	8	14	18	18+2
分解温度/K	813	1173	1563	1633	553	633	573

4.4 硅及其化合物

单晶硅是半导体元件的理想材料。多晶硅为六方棱柱状，在冶金工业上大量使用硅铁合金。因为含硅量较高的硅钢可以抗化学腐蚀。硅的氧化物二氧化硅俗称石英，从图 4—9 石英的结构示意图可见：每一个硅原子周围有 4 个氧原子相联结。

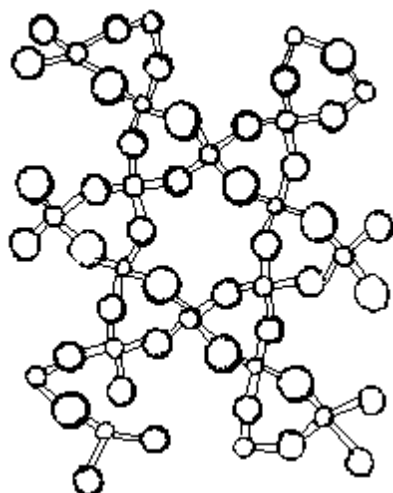
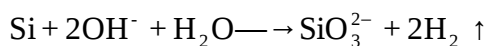
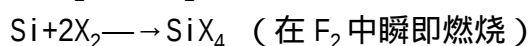
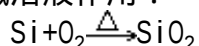


图 4—9 石英的结构

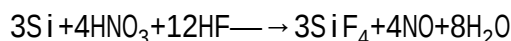
水晶是不含有杂质的石英，由于水晶适于紫外线透射和硬度较玻璃大的特点，主要用于光学仪器上的部件，如石英材料的折光计，光谱仪、摄谱仪等，紫石英是含有杂质的水晶。玛瑙质地坚硬，在科学试验中，人们把玛瑙制成乳钵。目前，为了满足工业生产和科学技术发展的需要，人们利用现有的自然资源，模拟自然环境，生产急需的晶体如金刚石、水晶、云母等。

单质硅的晶体结构类似于金刚石，熔点 1683K，呈灰黑色，有金属外貌、性硬脆，能刻画玻璃。

在常温下，单质硅不活泼，它不与水、空气和酸反应，但与强氧化剂和强碱溶液作用：

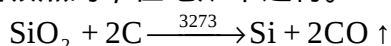


硅与混酸的作用：

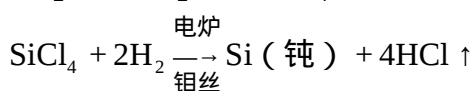
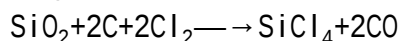


4.4.1 单质硅的制备

制取硅的方法很多，工业上常用二氧化硅和碳反应制备单质硅，这个反应是吸热的，在电炉中进行。



但这样得到的硅纯度不高，较纯的硅是先把原料转化成四卤化物，然后在电炉中用氢或纯锌还原四氯化硅，再通过精馏提纯得到高纯度的多晶硅。



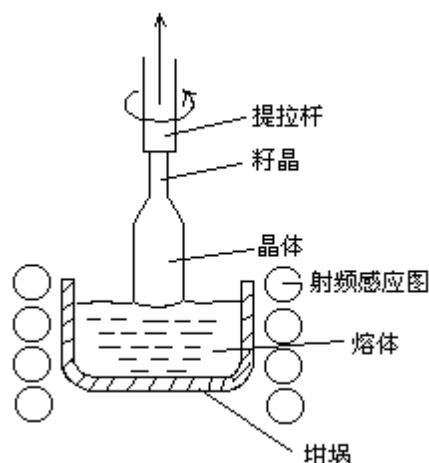


图 4-10 提拉法示意图

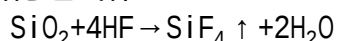
所得到的高纯硅为多晶硅，但作为半导体材料还需在单晶炉中采用熔体提拉法或在区域熔炼，同时掺入适量杂质（一般指周期表Ⅲ、Ⅴ族元素），从而得到具有规整结构，并符合预定要求的单晶硅。图 4—10 是提拉法生产超纯（约为 99.9999%）的硅。

4.4.2 二氧化硅、硅酸、硅酸盐

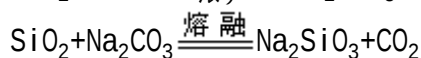
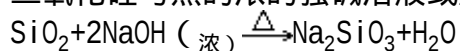
二氧化硅是无色、硬而脆、难溶的固体，石英（quartz）水晶、砂子等的成分主要是 SiO_2 ，它和同族的二氧化碳相比有着极不相同的性质，它不能象 CO_2 那样以 $\text{C}=\text{O}$ 双键组成 CO_2 分子，而是以 $\text{Si}-\text{O}$ 单键组成的巨型分子，打破全部的 $\text{Si}-\text{O}$ 键所需能量高，所以石英的硬度很大。

键	$\text{C}-\text{O}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}\equiv\text{O}$	$\text{Si}-\text{O}$	$\text{Si}=\text{O}$
键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	357.7	798.9	1071.9	452	640

二氧化硅不溶于水及除氢氟酸外的其它酸中，当它溶于氢氟酸中，生成四氟化硅气体



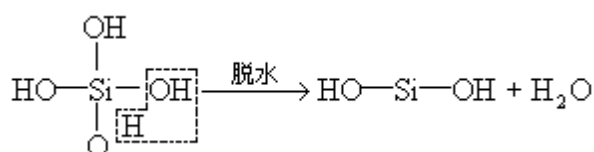
二氧化硅与热的浓的强碱溶液或熔融碳酸钠共熔生成硅酸盐。

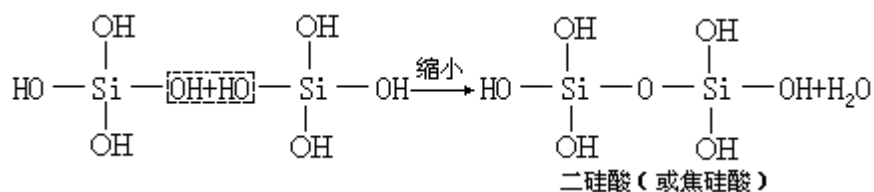


二氧化硅难溶于水，用酸和可溶性的硅酸盐作用可制取硅酸。

硅酸是二元弱酸，电离常数为 $K_1=3.0 \times 10^{-10}$ 、 $K_2=2 \times 10^{-12}$ ，其组成随形成时的条件而异常，以通式 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 表示，现已确知的有正硅酸 $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_4$ （ $x=1$ ， $y=2$ ），偏硅酸 H_2SiO_3 （ $x=1$ ， $y=1$ ），二偏硅酸 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ （ $x=2$ ， $y=1$ ）和焦硅酸 $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ （ $x=2$ ， $y=3$ ） $x > 2$ 的硅酸叫多硅酸。

原硅酸（ H_4SiO_4 ）经过脱水可得到一系列缩酸，包括偏硅酸和多硅酸，如：





硅酸在水中的溶解度很小，刚刚反应而生成的硅酸，常不能立即沉淀出来，经过相当长的时间后，会逐渐聚合成多硅酸，形成胶体溶胶，即硅酸溶胶。

胶状的硅酸脱水，能得到多孔性的硅胶，它有很大的表面积，能吸附大量水，气体和其它物质，可做吸附剂。实验室中，常用作干燥剂，用于天平和精密仪器的维护，通常制成变色硅胶。在干燥的情况下，指示剂无水 CoCl_2 是蓝色的，当吸水后变成粉红色的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，因此，硅胶变红说明它已失效。硅胶不适用于干燥氟比氢气。

硅酸盐在自然界中分布很广，如云母、石棉、滑石、高岭土等都是最常见的天然硅酸盐矿物。

石棉： $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$

高岭土： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

硅酸盐的工业生产则有砖瓦、玻璃、水泥、陶瓷以及一种高效吸附剂分子筛等。（分子筛详见 4.4.3）

4.4.2.1 硅酸盐的结构

硅酸盐晶体都是以硅氧四面体作为基本结构单元，见图 4—11（A），由于每个氧原子有两个单电子，可以分别和二硅原子形成共价键，连接两个硅氧四面体的氧原子称为桥氧原子，桥氧原子可以将硅氧四面体结构单元以不同形式连接，便形成了各种天然硅酸盐。

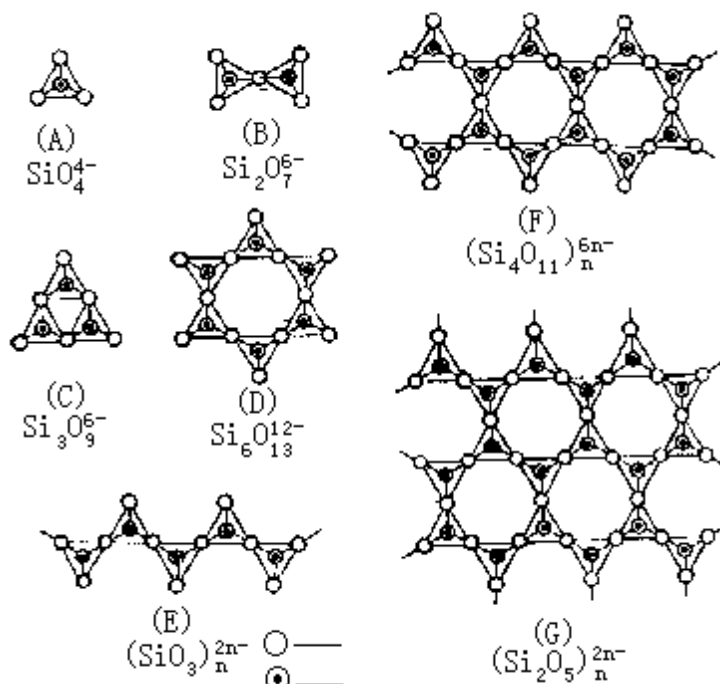


图 4-11 由 SiO_4 四面体组成的多种硅酸盐阴离子结构

A. 含简单的 SiO_4^{4-} 离子，形成正硅酸盐，其中硅氧比为 1 : 4，例如橄

橄榄石 Mg_2SiO_4 。

B. 由 2 个 SiO_4 四面体共用顶角的一个氧原子而形成二硅酸阴离子 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ，见图 4—11 (B)，如硬石 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ 。

C. 由 3、4 或 6 个 SiO_4 四面体共用每个四面体两个顶角的氧原子而形成直链或闭合环，见图 4—11 (C)，(D)。例如，绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 。

D. 许多 SiO_4 四面体通过每个 SiO_4 四面体的两个氧原子连接成无限长的单链见图 4—11 (E) 或再由单链结合为双链，见图 4—11 (F)，在链之间分布着带正电荷的金属正离子，这些离子将不同的链连在一起，链与链之间的结合力比同一链内的结合力弱，因此这类硅酸盐具有纤维状结构。例如透辉石 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ 和钠闪石 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{Fe})(\text{Si}_4\text{O}_{11})\text{OH}$ 。

E. 每个硅氧四面体通过共用三个角顶氧原子分别同其它硅氧四面体连接成片状结构。见图 4—11 (G)。这类硅酸盐同样通过金属正离子将片层连接在一起，层与层之间的结合力较同一层内的结合力弱，层间容易滑动。例如云母 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$ 等。

F. 硅氧四面体间通过四个角顶氧原子均共用而组成各种各样空间网状结构，这类硅酸盐中硅氧比为 1 : 2，符合最简式 SiO_2 ，如石英，如果为硅铝酸盐，整个架构仍旧不变，只是有些四面体为 AlO_4 ，而不全是 SiO_4 四面体，例如，长石 $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ 及沸石 $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 二种结构。

图 4—12 为沸石 (zeolite) 的结图构。注意沟道和空腔。这些开放的区域可以装大分子如水分子。

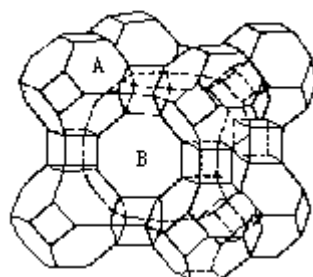
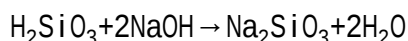
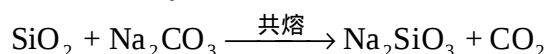


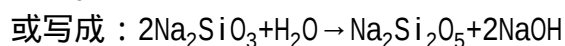
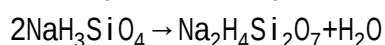
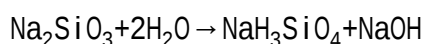
图 4-12 沸石的结构

4.4.2.2 硅酸盐的性质

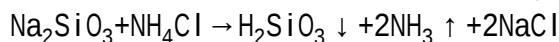
除碱金属以外，其它金属的硅酸盐都不溶于水，硅酸钠是最常见的可溶性硅酸盐，工业上是用石英粉与碳酸钠共熔或使新沉淀的硅酸与适量的氢氧化钠反应而制得。



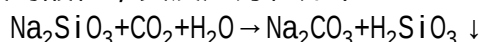
由于硅酸的酸性很弱，所以 Na_2SiO_3 很易水解而使溶液呈碱性。



硅酸钠溶液与饱和的氯化铵溶液反应，其反应方程式如下：



通 CO_2 气体于可溶性硅酸钠溶液，所发生的反应是由于碳酸的酸性大于硅酸的酸性，其反应方程如下：



市售的水玻璃俗名泡花碱。它是多种多硅酸盐的混合物，其化学组成为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 。可用作粘结剂。纸张上胶，蛋类的保护等。水玻璃还用作软水剂、洗涤剂 and 制肥皂的填料，也是制备硅胶和分子筛的原料。

4.4.3 分子筛 (molecular sieve)

分子筛是一种新型的高效能选择性吸附剂，可用来分离气体或液体混合物中的大小不同或极性不同的分子，分子筛有天然的和合成的两大类。天然的分子筛就是沸石 (Na_2O , Al_2O_3 , $2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)，它是一类含有结晶水的铝硅酸盐；合成分子筛的原料是玻璃 (Na_2O , $n\text{SiO}_2$) 偏铝酸钠 (NaAlO_2) 和氢氧化钠，将这些原料分别配成溶液，按一定比混合均匀，即得一种白色的乳浊液，然后在 373K (100 °C) 保温使之逐渐转变为晶体，将此晶体洗涤、干燥、成型和脱水即得产品。

为什么分子筛具有筛分分子的能力？因为分子筛是一类具有立体架状结构的铝硅酸盐，当适当方法处理（如加热）使之脱水后，就会形成大量内表面很大的空穴，以及与这些空穴相贯通的孔径均一的微孔道。这些大量的空穴和微孔道就构成了很大的比表面积，测定值可达 $800 \sim 1000 \text{ 米}^2 \cdot \text{克}^{-1}$ ，因而具有很强的吸附能力，由于其微孔道孔径极小，只有几百 pm，正好和分子直径相当。故它能把比微孔小的某些物质的分子吸附到孔径内部及空穴（空穴的平均直径为 1140 ~ 1180pm）中，而比孔道径大的分子就进不去，从而把大小不同的分子分离开来。起到筛分分子的作用，因而有分子筛之称。

分子筛晶体中的骨架是由 SiO_4 四面体和 AlO_4 四面体通过顶角的氧原子连接而成的。由于连接方式不同，形成了不同类型的分子筛。A 型、X 型和 Y 型分子筛中的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比分别为 2.2—3 和 3—6，硅铝比愈高，分子筛的耐酸性和热稳定性也愈好。

由于铝的化合价是 3，所以铝氧四面体 AlO_4 中有一个氧原子的价没有得到平衡，这样就使整个铝氧四面体带有负电荷，为了保持电中性，在铝氧四面体的附近必须有带正电荷的金属离子来抵消它的负电荷。它们对分子筛的孔径大小和性质也有影响。例如，在 A 型分子筛中，如果金属离子是 K^+ ，则孔径为 380pm ($3.8 \text{ \AA}$)，称 3A 或 KA 分子筛，若将 3A 分子筛中的 K 换为 Ca^{2+} 则孔径为 500pm ($5.0 \text{ \AA}$) 的 5A 分子筛或称为 CaA 分子筛。

分子筛对于水及其它极性分子有很大的吸附能力，又易再生而可多次重复使用，故它被大量用于干燥和纯化气体及液体物质，由于分子筛骨架空隙中的正离子可以和溶液中的其它正离子发生交换作用，故它可用作离子交换剂等。

4.5 硼及其化合物

硼是人们很早知道的元素之一，但硼化学的独特性仅是近二十年来由于结构化学的发展才被发现的。近年来硼化合物的研究获得了迅速的和多方面的发展，硼化学领域的广阔几乎有可能同碳化学相比。

无定形硼为棕色粉末，晶态硼不光有灰黑色，且有黄色、亮红色的同素异形体，其颜色随结构及所含杂质不同而异。

4.5.1 硼原子的特征

硼的电子层结构： $1s^2 2s^2 2p^1$

价电子层： $2s^2 2p^1$

$2s$ 轨道上的一个电子激发到 $2p$ 轨道上，于是 $2p$ 轨道上就空了一个 $2p_z$ 轨道，当它与其它元素化合时，因为有一个空 p 轨道，故容易接受电子。

其特性是：硼原子在形成化合物易形成共价型化合物；硼原子的缺电子性；具有加合性等。

4.5.1.1 硼原子能形成共价键的化合物，具有共价性

硼原子半径为 88pm ，电负性大 (2.04)，故电离势较高，为 792.4kJ mol^{-1} ，这样决定硼原子在形成化合物时易形成共价型化合物。

硼原子的成键特征如下表：

原子的价键特征	价键结构	杂化态	化合物举例
B 原子	$\begin{array}{cc} 2s & 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow} \end{array}$	基态	
+3 化合物	$\begin{array}{cc} 2s & 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow} \end{array}$	sp^2 杂化	卤化硼 BX_3
配合物	$\begin{array}{cc} 2s & 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow} \end{array}$	sp^3	KBF_4

尽管有 Na_3B 的存在，由于这类化合物结构颇为复杂，目前还没有人能确证有 B^{3-} 离子的存在。

4.5.1.2 硼原子为缺电子原子

由于成键轨道多于电子数，称为缺电子原子，表现为

价电子数	轨道数	形成 8 电子稳定结构
B 3	4	缺一对电子

1. 单质硼有十六种同素异形体，由于 B—B 间缺电子，12 个硼原子可组成二十面体，它是各种各样硼化合物的结构基础。单质硼可以多种形式成键，形成了多种同素异形体，在 p 区各元素中，其复杂性仅次于硫，已知有十六种以上的硼的同素异形体。它们的晶体结构都很复杂，其中最普遍的一种是 α -菱形硼，其基本结构单元为正二十面体的对称几何构型。如图 4—13 每个面近似一个等边三角形，20 个面交成十二个角顶，每个角顶为一个硼原子所占据然后由 B_{12} 的二十面体来组成六方晶系的 α -菱形硼。

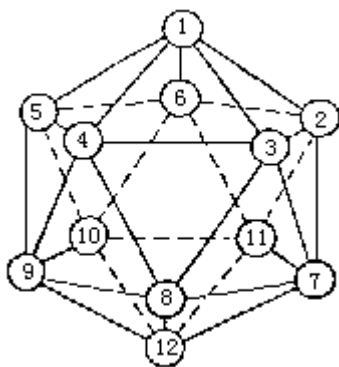


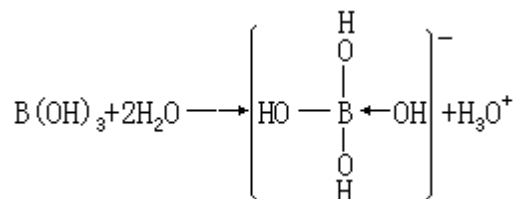
图 4-13 硼等 20 面体结构单元

2. B_2H_6 乙硼烷中能形成氢桥键（见下一节）。

3. 有加合性，譬如 BF_3 与 HF 作用时，由于 BF_3 是缺电子化合物，可以接受电子对形成配合物 $F_3B \leftarrow FH$ 。

4. 硼酸是一元弱酸

H_3BO_3 从形式上看似乎是三元酸，根据实验测得硼酸的 $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$ ，相当于 HCN 的强度，它在溶液中表现为一弱酸，它显酸性是由于配合氢氧根离子，而不是给出质子：



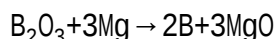
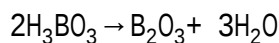
这种离解方法，也表现了硼化合物缺电子的特性。

在元素周期表上除了硼原子具有缺电子特性外，铝、铍等元素的原子均具有缺电子特性。所谓缺电子性是指在形成共价键时，已获得三个电子，达到了 3 对外层电子结构，离形成 8 电子稳定结构还缺一对电子。

4.5.2 硼的制备和重要化学性质

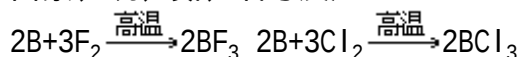
工业上一般是由硼镁矿制取硼砂，再由硼砂制取硼酸详见 4.5.5.3

若加热硼酸，脱水成 B_2O_3 ，用镁或铝使之还原，可制得单质的硼。此种条件下所制得的硼不纯，杂质为金属氧化物。

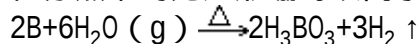


然后用盐酸、氢氧化钠和氢氟酸除去杂质，得到纯度为 95—98% 棕色粉末状的硼。

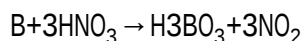
由于 B—B 键的键能 ($335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 较高，要使之断裂需要很大的能量，故单质硼在常温下不活泼，但在高温下（无定形硼）容易和电负性大的非金属如卤素、硫、氮、氧等反应：



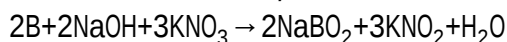
在赤热下的无定形硼可以同水蒸汽作用生成硼酸和氢



与热浓硝酸或浓硫酸反应，则被慢慢氧化



当有氧化剂存在下，硼能和强碱反应



4.5.3 硼的氢化物

硼和氢不能直接化合，但能通过间接的方法得到一系列的共价型硼氢化物，这类氢化物和碳氢化物中的烷烃相似，故称之为硼烷。目前已知有二十多种硼烷，这二十多种硼烷可分属于 B_nH_{n+4} 和 B_nH_{n+6} 两类，前者较稳定，后者稳定性较差。

硼烷的结构曾在化学家中引起争论，目前已基本解决，在乙硼烷（diborane, B_2H_6 ）的六个氢原子中，端点有四个氢原子分别和两个硼原子以正常的 B—H 键结合，并且两个 BH_2 处于同一平面。而另两个氢原子分别在这一个平面上下，都单独与两个硼原子靠两个电子 B—H—B 成键，这种键被称为三中心两电子键，这种键又可看成是氢原子连接着两个硼原子，也

称为氢桥，用 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} \quad \text{B} \end{array}$ 符号表示。

形成乙硼烷这样分子结构的原因是由于硼原子的缺电子性质。硼原子的最外电子层是 $2s^2 2p^1$ ，当它成键时激发为 $2s^1 2p^2$ ，并进行 sp^3 杂化，形成了四个 sp^3 杂化轨道，每个硼原子各以两个 sp^3 轨道同两个氢原子的 $1s$ 轨道结合，形成两个 B—H σ 键。在两个 BH_3 团中，B 仍然含有一个电子和两个 sp^3 轨道（一个轨道上无电子）。这两个 sp^3 轨道所在的平面垂直于两个 BH_3 所在的平面。因此，当剩下的两个氢原子中的一个氢原子的 $1s$ 轨道和这两个硼原子的各一个 sp^3 轨道（只有一个 sp^3 杂化轨道上有一个电子）相重叠，就形成了 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} \quad \text{B} \end{array}$ 键，这是两个电子为三个原子所共用成的键，即三中心两电子键，

可表示为 $(3c-2e)$ 键。这是一种离域共价键，另一个三中心两电子键也是这样形成的。图 4—14 为乙硼烷的结构。

简单的硼烷都是无色的，具有难闻气味的气体或液体。硼烷中除了 B_9H_{15} 及 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 以外多数硼烷在空气中自燃。硼烷燃烧时，火焰温度很高，比一般碳氢化合物所放出的能量大得多。

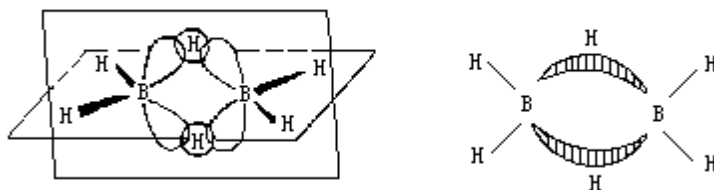
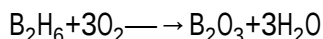
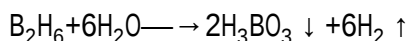


图 4-14 B_2H_6 分子的结构示意图

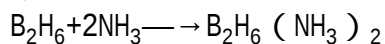
$$\Delta H = -2166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

过去曾设想把它们用作火箭或导弹的高能燃料。但后来由于所有硼烷都有很高的毒性、贮存条件苛刻，不得不放弃了这种设想。硼烷水解也放出大量的热，产物是 H_3BO_3 和 H_2 ，例如：

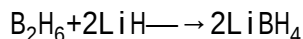


$$\Delta_r H^\ominus = -509.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

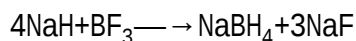
此外，乙硼烷还很容易与氨作用，生成二氨乙硼烷。



乙硼烷与 LiH 反应，得到一种比 B_2H_6 的还原性更强的还原剂硼氢化锂，其反应如下：

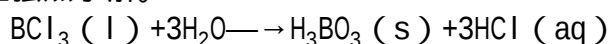


过量的 NaH 与 BF_3 反应，可得到白色的晶体 NaBH_4 ，它能溶于水成乙醇，无毒，化学性质稳定。



4.5.4 硼的卤化物

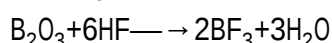
硼的卤化物 BX_3 ，由于硼原子是缺电子原子，所以 BX_3 有强烈接受电子对的倾向，它们是强的路易斯酸，不仅能从水分子接受电子对，还能从其它许多配体如 HF、 NH_3 、醚、醇以及胺类等接受电子对。最常见的为三氯化硼，发生强烈水解。



BF_3 在有机合成中常用的催化剂。水解后得氟硼酸 HBF_4 。



用 B_2O_3 与氟氢酸作用而得 BF_3 ，用乙醚吸收。



4.5.5 硼酸与硼砂

4.5.5.1 硼酸 (Boric acid) H_3BO_3 或写为 $\text{B}(\text{OH})_3$ ，为白色片状晶体。其结构单元 $\text{B}(\text{OH})_3$ 为平面三角形硼原子位于三角形的中心。晶体中无限多的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 通过氢键连接成接近六角形对称的层状晶格，层与层间以分子间力结合，因此，硼酸晶体为鳞片状结构。见图 4—15。

硼酸受热则会逐渐脱水形成偏硼酸，大约 413K 时进一步脱水，变为四硼酸 ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 温度更高时，则转变为硼酐。

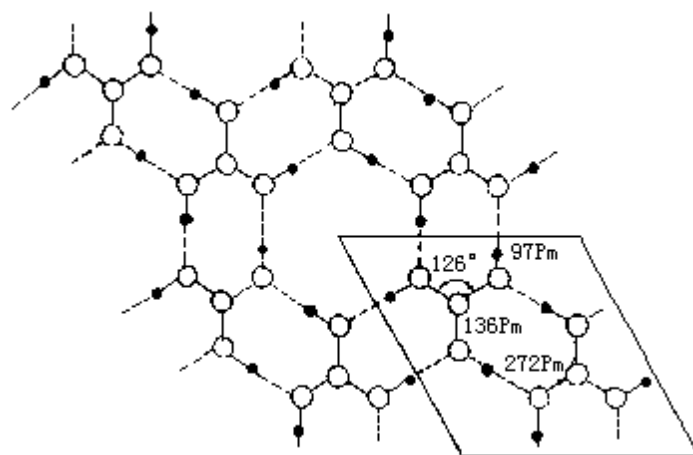
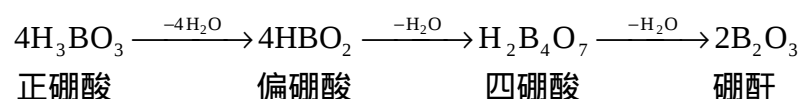
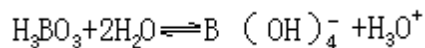


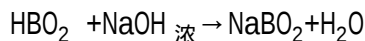
图 4-15 硼酸的结构

硼酸是一元酸，这是由于硼是缺电子原子，它在水溶液中形成以下平衡：

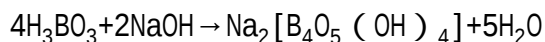


4.5.5.2 硼砂 (Borax) $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为最重要的硼酸盐。

硼酸同强碱 (如 NaOH) 中和时，在浓碱溶液中得到偏硼酸盐 NaBO_2 ，而在碱性较弱的介质中得到四硼酸盐 (硼砂)。

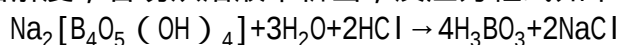


偏硼酸钠

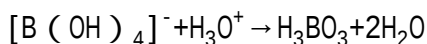


四硼酸钠

但反过来，向任何一种硼酸盐中加酸时，总是得到硼酸，因为 H_3BO_3 有较低的溶解度，容易从溶液中析出，反应方程式如下：



理由是存在下述反应：



硼砂的 Na^+ 离子与 Cl^- 相结合生成 NaCl

$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 阴离子的结构式如图 4—16。

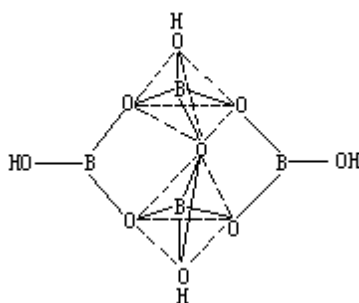
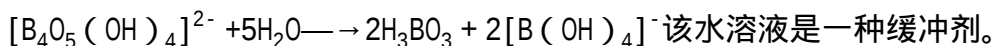


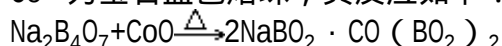
图 4-16 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 结构示意图

它是由两个 BO_3 平面三角形与两个 BO_4 四面体间隔地通过其用顶角的氧原子连接起来的复杂结构，所以四硼酸根离子的化学式为 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 。

硼砂较易水解。它水解时，得到等摩尔的 H_3BO_3 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 。



硼砂的用途很广，在搪瓷、玻璃工业上用量很大，由于水溶液呈碱性，制造肥皂、洗涤剂的原料。在分析化学中用白金丝的金环蘸取硼砂跟金属氧化物的混合物强烈而得到的特殊颜色的熔球，可作定性分析，这就是硼砂珠实验。譬如 Mn^{2+} 可以形成天蓝色熔珠， Cu^{2+} 离子可以形成天蓝色珠。 Cr^{3+} 为绿色， Co^{2+} 为宝石蓝色熔珠，其反应如下：

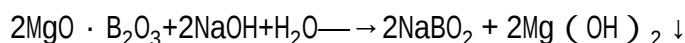


宝石蓝色熔珠

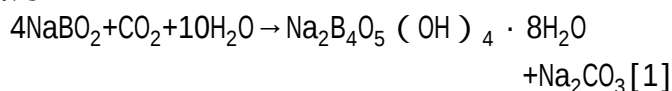
4.5.5.3 硼镁矿制取硼砂

我国幅源广大，蕴藏着丰富的硼镁矿 ($2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$)。矿石经过焙烧粉碎后与烧碱溶液进行碱解反应，生成可溶于水的偏硼酸钠 (NaBO_2) 及不溶于

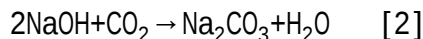
水的氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，其反应方程式如下：



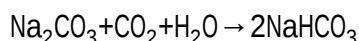
偏硼酸钠溶解于滤液之中，通入二氧化碳使偏硼酸钠转化成硼砂，其反应式为：



上述反应称之谓碳化反应。这道工序还有一个主要化学反应是：

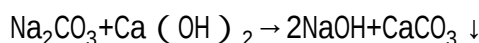
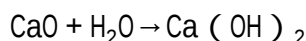


反应[2]中的 NaOH 是碱解时过量的碱或硼镁矿没有完全被分解剩余的烧碱。所以在实践操作时反应终点不易掌握，二氧化碳过量时，则产生下列反应：

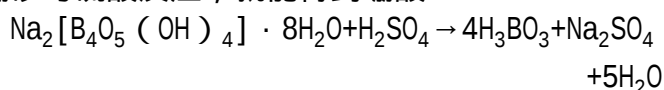


NaHCO_3 的溶解度较小，这样当硼砂冷却析出结晶时，碳酸氢钠同时析出，致使产品不合格，倘若二氧化碳的通入量不够，则偏硼酸钠不能完全转化成硼砂，一方面减低硼砂的得率，另一方面三氧化二硼在母液中的循环量增多，给整个碱解等工序带来了困难，所以必须严格掌握碳化反应的终点。

当将硼砂与母液分离后，因母液中含碳酸钠较高，可加入熟石灰，将碳酸钠苛化成氢氧化钠可循环使用。



将硼砂与硫酸反应，就能得到硼酸



4.5.6 碳·硅·硼的生物作用

碳是构成生物体的最基本元素。一切动植物体中的有机质，都是碳水化合物——蛋白质、油脂、淀粉、糖以至叶绿素、血红素、激素都离不开碳。

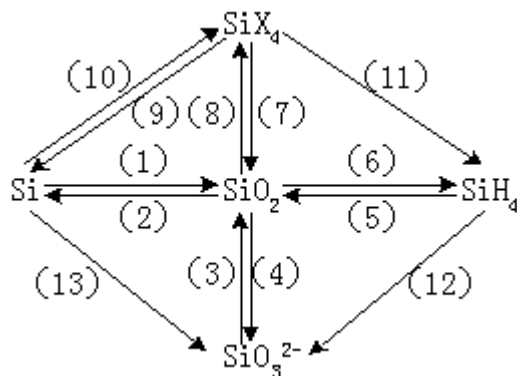


图 4-17 硅及其化合物的联络图

所有的植物都含有硅，特别是芦苇茎秆和竹子中含硅更多。硅可增加植物茎秆的强度和叶子的硬度。鸟的羽毛和动物的毛发均含有硅，硅是正常生长和骨骼钙化所不可缺少的元素，人体中含有硅约万分之一。

硼是植物生长不可缺少的微量元素之一，它对植物体内的酶类代谢起着重要的调节作用。譬如甜菜缺硼，会得干腐病—地下茎腐烂掉；土壤缺硼，亚麻、大麻和苜蓿等植物便会停止生长，甚至死亡。豆科植物缺硼根瘤发展也会受到影响。因此要定期向土壤施加适量的“硼肥”——硼砂。施用是不

宜过多。

在本章结束之前，附上两张图，供学生复习时参考：

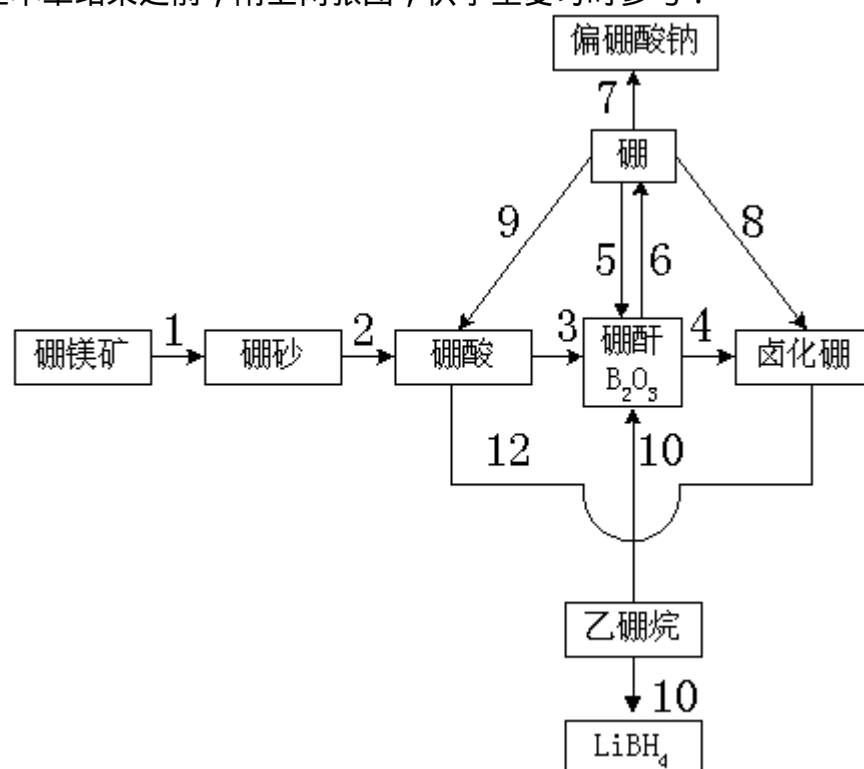


图 4-18 硼及其化合物的联络图

习题

1. 对下列正确的结论用“√”，错的结论用“×”表示。

(1) 下列各组物种，互为等电子体

- a. $(C_2)_n$ 与 $(BN)_n$ ()
- b. $(C_2)_n$ 与 CN^- ()
- c. H_3N-BH_3 与 苯 ()
- d. $B_3N_3H_6$ 与 C_6H_6 ()

(2) 下列热分解的规律是：

- a. $MgCO_3 > CaCO_3 > SrCO_3 > BaCO_3$ ()
- b. $MgCO_3 < CaCO_3 < SrCO_3 < BaCO_3$ ()
- c. $CaCO_3 < MgCO_3 < BaCO_3 < SrCO_3$ ()
- d. $SrCO_3 > BaCO_3 > MgCO_3 > CaCO_3$ ()

(3) 有以下几种对乙硼烷的描绘：

- a. B_2H_6 分子中含有 π_8^6 离域 π 键 ()
- b. B_2H_6 分子中含有 $3c-2e$ 键 ()
- c. B_2H_6 分子中含有 B—B 间氢键 ()
- d. B_2H_6 分子中含有  桥键 ()

(4) 判断下列含氧酸是几元酸

- a. H_3PO_2 为一元酸 ()
- b. H_3BO_3 为二元酸 ()
- c. H_3AsO_4 为三元酸 ()
- d. H_4SiO_4 为四元酸 ()

(5) 由硼镁矿制取硼砂，有人建议

- a. 为了碱解反应彻底，应当用碱量越多越好 ()
- b. 为了提高硼砂的得率，二氧化碳应当过量 ()
- c. 二氧化碳过量硼砂的纯度越高 ()
- d. 力争控制通二氧化碳适量，接近反应终点，此时，硼砂的得率高 ()

2. a. 在二氧化碳水溶液中有哪些离子和分子？

二氧化碳的碱性溶液又有哪些离子？能否得到 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸溶液？

b. 试用平衡原理说明为何往 $CaCO_3$ 沉淀的溶液中通入 CO_2 ，碳酸钙的溶解度加大？

3. a. 在 293K 及 101.325kPa 下，饱和 H_2CO_3 的 pH 值是多少（假定溶解的 CO_2 ，全部水合为 H_2CO_3 ）？

b. 用 H_2CO_3 及其盐（约等浓度）配成缓冲溶液。其 pH 值大约是多少？

4. 将含有 Na_2CO_3 及 $NaHCO_3$ 的固体混合物 60.0 克溶于少量水后稀释到 2.00 升，测得该溶液的 pH 值为 10.6，试计算原来混合物中含有 Na_2CO_3 及 $NaHCO_3$ 各多少克？

5. 某化合物 A 在室温下为液体。当在隔绝空气的情况下，将 A 物质加热至完全分解，产物为 5.585 克固体残渣 B 和 11.2 升（标准状态下）某种不能使溴水褪色、无色、无臭有毒的可燃性气体 C。当用过量盐酸溶液试验该固体残渣 B 至完全反应后，得到 2.24 升（标准状况）另一种不跟溴水反应的无色可燃性气体 D。试确定原来化合物的最简式。并说明它是什么物质？怎样制备它？在冶金工业上有什么用途？

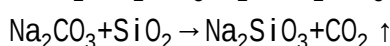
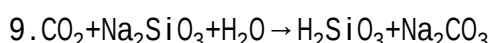
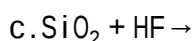
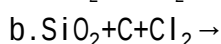
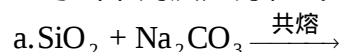
6. 人的血液体系通过 CO_2 与 HCO_3^- 的缓冲体系致使血液中的 pH 保持在

7.4。已知 H_2CO_3 的 K_{a1} 等于 4.3×10^{-7} 。求血液中 CO_2 与 HCO_3^- 的比值。

7. 指出下列物质的化学成分。

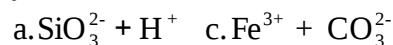
多晶硅、石英、水晶、玛瑙、硅胶、水玻璃、石棉、分子筛。

8. 写出下列反应方程式：



前一个反应 CO_2 从 Na_2SiO_3 中顶出 H_2SiO_3 ，后一反应 SiO_2 从 Na_2CO_3 中顶出 CO_2 ，这两个反应矛盾吗？

10. 下列各对离子在溶液中能否共存？说明原因？并写出有关的反应方程式。

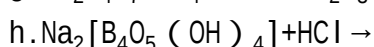
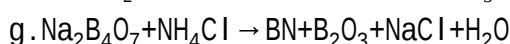
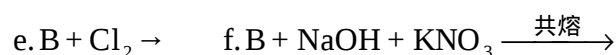
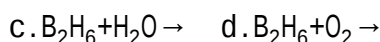
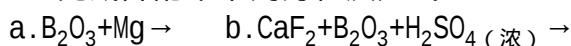


11. 14 毫克某灰黑色固体 A 与浓碱（NaOH）共热时能产生无色气体 B 22.4 毫升（标准状况）。燃烧的产物为白色固体 C。C 与氢氟酸作用时能产生一无色气体 D。D 通入水中时产生白色沉淀 E 及 F。E 用适量的碱（NaOH）溶液处理可得溶液 G，G 中加 HCl 溶液则 E 重新沉淀。溶液 F 加过量的 NaCl 时，得一无色晶体。该灰黑色物质是什么？写出推理步骤，并写出有关反应方程式。

12. 何谓缺电子原子？硼原子的缺电子特性具体表现在哪些方面？

13. 试写出硼砂的分子式。[$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4$] $^{2-}$ 阴离子结构中硼是否只采取一种杂化状态。如何从硼镁矿制取硼砂？

14. 完成并配平下列方程反应式



小资料

新型高温结构材料

传统的高温结构材料是高熔点金属（例如：W，Mo，Ta 等），高温合金（例如：Ni-Cr-Fe 高温合金）和氧化物陶瓷（例如：MgO）。随着空间技术，能源开发和各种新技术的发展，高温材料不仅要有较高的熔点和在高温下的化学稳定性，而且同时要求具有优良的结构材料的性能。例如，马赫数为 8 的超音速火箭飞机，在 268km 的高空飞行时，前锥的温度可达 2200℃；空间渡船的前锥体，鼻锥顶部最高温度可达 1500℃；翼前缘为 1200℃。承受这样高温度的高温材料既需要具有大的高温强度，又须抗氧化性能好。因此航空航天事业要求高温材料相对密度小而强度高；坚硬而又不脆；耐高温强度好；摩擦系数小而又耐磨等兼具各种不同特性。

开发能源和有效地利用能源是人类面临的又一课题。根据热力学原理，发动机的温度越高，热功转换的效率越高。传统的高温结构材料在蠕变，断裂温度和抗氧化性等各方面已达到了极限程度。氮化硅，碳化硅等非氧化物陶瓷和氧化铝等氧化物陶瓷作为陶瓷汽车发动机的高温材料，不需冷却装置，可节约燃料 30% 左右，热功转换效率可提高到 40% ~ 50%。因此研制和开发既能经受高温作用又具有良好的耐蚀性，耐磨性和热震性的材料，已成为各国展开科技竞争的重要内容。在未来的汽车工业中新型高温结构材料将发挥重要作用。因此各种新型高温结构材料应运而生。

一、非氧化物陶瓷是继氧化物陶瓷之后的新型高温结构材料

实验证明陶瓷质高温材料具有良好的高温强度，耐蠕变性能和抗氧化，耐腐蚀性能。碳化物和氮化物陶瓷在 2000—3000℃ 比钛金属，超耐热合金，加涂层难熔合金，石墨，氧化物陶瓷等具有更高的重复使用能力。因此无机非金属材料在许多高新技术领域代替了金属材料。新型高温结构材料主要分为氧化物陶瓷和非氧化物陶瓷。近年来由于高新技术的飞速发展，新型高温结构材料逐渐从以氧化铝为代表的氧化物陶瓷系向非氧化物陶瓷系（碳化物，氮化物，硼化物）转移。

非氧化物陶瓷主要是周期表中 A—A 族，B—B 族，第Ⅲ族，Ln 系，Ac 系等金属元素与硼，碳，氮，硫，磷等非金属元素的化合物以及这些非金属之间的互化物。过渡金属原子的外壳层和未饱和的次外壳层都有价电子，可以与非金属形成具有共价键的原子晶体。原子晶体的键能较大，结合牢固，表现为熔点高，硬度大，强度高，化学稳定性好，膨胀系数小的物理性质。例如，碳化物是一组熔点最高的材料，很多碳化物的熔点（或升华）都在 3000℃ 以上，其中碳化钨和碳化钽的熔点最高，分别为 3887℃ 和 3877℃。非氧化物陶瓷自由电子较多，导电性，导热性良好。Ti，Zr，Hf，V，Nb，Ta 的碳化物，氮化物具有间隙相结构，即由小的非金属原子（如 C，Si，B 等）嵌入大的金属晶格空隙中，强化了金属的晶格，使其难变形，同时增加了材料的脆性。由于非氧化物陶瓷的这些优良特性，使它们广泛应用于航空航天，能源，动力等重要领域。

二、复合材料是具有各种优良特性的新型材料

按不同的用途，要求材料具备的性质是多种多样的。随着科学技术的发展，对材料提出的要求也越来越苛刻。对这些要求仅用单一的材料是难以满

足的，因此不得不把两种或两种以上的材料，通过适当方式加以组合，取长补短，集各种材料的优点于一身，制备出兼具各种特性的新型材料。这种由两种或两种以上，性质互不相同的物质组合在一起制成的新材料称为复合材料。复合材料按照其形态包括：陶瓷体，高温涂层和纤维增强复合材料。陶瓷质高温材料的最大缺点是脆性，抗机械冲击和热冲击的能力低。为了克服这一缺点，可以采用与金属或其它增强材料复合的方法制成高温涂层，金属陶瓷或各种纤维增强的复合材料。

1. 最常见的高温涂层材料是在金属材料的基底上烧附上一层珐琅釉的高温陶瓷。这种高温涂层材料兼具金属材料的良好机械性能和陶瓷材料的耐高温，抗氧化，耐腐蚀和耐磨的优点。高温涂层材料广泛应用于喷气发动机的燃烧筒，机尾内衬等高温部件以及大型发电机的排气管，气轮机的燃烧室和叶片材料；用于导弹和原子反应堆的衬里材料。

2. 金属陶瓷和分散型增强材料是两类十分相似的复合材料。前者是一类以陶瓷为基质复合上金属的复合材料。而后者是以金属为基质并在其中掺入氧化物（ Al_2O_3 ， ThO_2 ， ZrO_2 ， BeO 等）的细粉作为分散增强剂的复合材料。

金属与陶瓷的复合材料具有以下特性：（1）熔点高。（2）高温下抗氧化性，抗蚀性强。（3）高温下的蠕变破坏强度高。（4）导热性良好。（5）抗热冲击性强。（6）同金属润湿性好。（7）比重小。因此金属与陶瓷的复合材料广泛应用于汽轮机叶片，喷嘴，轴承，高温无油润滑件上。又由于它们具有高的硬度例如立方氮化硼（cBN）和良好的耐腐蚀性，也用作耐磨材料，如磨料和切削刀具上。

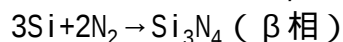
3. 纤维复合材料是近年来迅速发展起来的具有高弹性模量，高强度的性能更好的新型材料。碳纤维强化塑料是一种高级材料，它比铝轻，比铁坚实。每架波音 767 飞机已经使用了一吨碳纤维，每架新型的波音 757 飞机使用了 9 吨以上的碳纤维。纤维复合材料由增强纤维和基质材料（树脂，橡胶，金属，玻璃和陶瓷等）制成。增强纤维的种类有：天然产的矿物石棉和植物纤维；人工制成的玻璃纤维，各种有机合成纤维；金属纤维（W，Mo，Ti，Fe，Be，Mg），金属晶须（Cr，Fe，Ni，Cu）；非金属晶须（ Al_2O_3 ， BeO ， SiC ， SiO_2 ， Si_3N_4 ），非金属纤维（C，B）和陶瓷纤维（ SiC ， B_4C ， Al_2O_3 ）等。玻璃纤维同环氧树脂或酚醛树脂等强度较高的有机材料粘结在一起制成的纤维增强塑料又称玻璃钢，是当前纤维复合材料中产量最多和用途最广的一种。纤维增强陶瓷克服了陶瓷的弱点，可得到高强度，高韧性的新型高温结构材料。纤维复合材料因具有强度高，模量高，重量轻，耐高温，耐磨，耐腐蚀等特点，在各种热机用结构材料和精密机械材料上有着广泛的用途。特别是在空间技术，原子能和航空工业上的应用日益广泛。

三、耐高温物质的制备方法

在各种新型高温结构材料中，无论是陶瓷体还是复合材料，都是由耐高温的物质经过适当的加工得到的。因此这种耐高温物质的制备是最基本的问题，也是每一个化学工作者最感兴趣的问题。目前应用与研究得最广泛的非氧化物耐高温物质主要是碳化物： TiC ， ZrC ， Cr_3C_2 ， B_4C ， SiC ， TaC ；硼化物： TiB_2 ， ZrB_2 ， CrB_2 ；氮化物： TiN ， TaN ， Si_3N_4 ；硅化物： TiSi_2 ， MoSi_2 ， WSi_2 等。

以 SiC 和 Si_3N_4 为例，非氧化物陶瓷的制备方法主要有以下几种：

(1) 直接法：在 1200—1400℃，硅粉末直接氮化：



(2) 还原法： $3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$ (α相)



(3) 气相法： $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$ (1000—1200℃)

SiC 也可以由 $\text{SiCl}_4\text{—CH}_4$ 气相反应制备。

纤维复合材料是具有广阔前景的新型材料，制备增强纤维是一个技术性很强的工艺过程，也是一个非常巧妙的化学过程。下面仅介绍两种增强纤维的制备方法。

碳纤维的制造方法：

(1) 气相法：在惰性气氛中将小分子有机物（如烃或芳烃等）在高温下沉积成短纤维。(2) 有机纤维碳化法：是先将有机纤维经过稳定化处理，变成耐焰纤维，然后再在惰性气氛中于高温下进行焙烧碳化，使有机纤维失去部分碳和其它非碳原子。

主要使用的原料有粘胶纤维，沥青纤维，聚丙烯腈纤维。

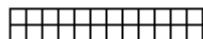
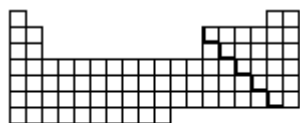
碳化硅纤维的制备方法：

(1) 用一根直径为 12 微米的钨丝连续通过反应管，把钨丝加热，同时向反应管内通入硅烷及其载体氢气。硅烷就在热钨丝上分解沉积出 SiC 晶体

(2) 以二甲基二氯硅烷为原料在金属钠作用下生成聚二甲基硅烷。在催化剂存在下，聚硅烷转化为聚碳硅烷。聚碳硅烷经熔融纺丝，制成聚碳硅烷纤维在 200℃ 真空中或室温臭氧中进行氧化处理得到预氧化丝。此纤维在 N_2 或真空中于 1200—1300℃ 烧结而得到连续碳化硅纤维。

(赵新华)

第五章 金属元素小结



人们已经发现的元素总数为 110 种，而非金属元素占 22 种。它们都位于 p 区。由于非金属元素在不同条件下均能与金属元素进行化学变化，形成各种化合物（包括配合物），所以它们所涉及的面很广，非金属矿物种类繁多在国防和宇航事业中应用甚广。

当今，非金属矿物在高科技新材料的开发中有着特殊的地位和作用。

本章着重对非金属单质的键型、氢化物、含氧酸盐等进行对比，从而寻找出规律。同时对非金属元素的重要化学反应进行小结。

配合本章教学的媒体为

CAI 计算机教学辅助软件

第五章 非金属元素小结

在自然科学的研究方法中可分为两大类：归纳法和演绎法。所谓归纳法是指归纳总结大量的经验、资料、素材；演绎法是指从理论上加以推导。这两类基本研究方法在发展科学的征途上是互为补充、互相促进。本章的学习看重培养学生运用归纳法。

5.1 非金属元素单质的性质、键型、对角线规则

5.1.1 位置

非金属元素位于p区，连同氢总共为22种元素，占元素总数的 $\frac{1}{5}$ 。见

图 5—1

						s^2p^6 0
	s^2p^1 III	s^2p^2 IV	s^2p^3 V	s^2p^4 VI	s^2p^5 VII	
IA H	A	A	A	A	A	He
.....	B	C	N	O	F	He
	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	Ga	Ge	As	Se	Br	kr
	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

图 5-1 非金属元素在周期表中的位置

氢在周期表中可以归在第 A(1) 族，或者 A(17) 族，也有人建议把它放在碳的上方，因为氢与电负性大的非金属元素化合呈电正性如 HX，然而它与活泼金属锂、钠反应呈-1 价的离子如 LiH。

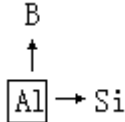
在 22 种非金属元素中，人们常常将 B、Si、Ge、As、Sb、Se、Te 和 Po 称为准金属，At 为人工合成元素。锗(Ge)曾是主要的半导体材料，纯锗是不良的导体，当掺入控制量的高纯砷、锑等作为杂质，可成为依靠电子传递而导电的 N 型锗晶体，如果掺入控制量的高纯硼、铝、镓、铟等作为杂质，可成为依靠空穴移动而导电的 p 型锗晶体。尽管本世纪 60 年代硅半导体开始取代锗半导体而居主要地位，但在某些性能方面，锗仍比硅优越。因此锗半导体元件当前仍有一定的用途。有机锗被誉为 21 世纪人类健康的保护神，有机锗进入人体后把血管壁上多余的蛋白质一道带出体外，故有血液的“清道夫”之称。有机锗可以供给人以充足的氧气，增加血氧，改善微循环，所以有“制氧机”之称。天然有机锗多般存在于灵芝、人参、枸杞子中，人工合成的有机锗-132，经临床证明，其生理活性明显，无毒、无副作用，具有抗睡病、抗炎、免疫调节、抗病毒、镇痛、延缓衰老等作用。

元素周期表中的零族元素称为稀有气体，它包括氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)和氡(Rn)。氡为放射性元素。稀有气体原子价层电子构型为 ns^2np^6 (除 He 外)，具有稳定的 8 电子构型。它们以单原子的形式存在，原子间作用力很小，因而熔点、沸点都很低，且随核电荷数的减小而递降。在一般条件下，它们的化学性质很不活泼，长期以来一直被称为“惰性气体”。自 1962 年加拿大化学家巴利特合成了第一个稀有气体化合物 $Xe[PtF_6]$ 以后，才开始了对稀有气体化学活性的研究，证实稀有气体并

不绝对惰性，并从研究中得知，它们的化学性质从上到下逐渐增强。自前已知仅从氮开始具有实际的化学活性，已制出氮氟化物和氮氢化合物。氩的化学活性明显增大，能与氟、氧等形成较稳定的化合物。氩的化合物已制出了氟化氩。

5.1.2 对角线规则 (Diagonal relationship)

周期表中某一元素的性质，和它左上或右下方的另一元素性质的相似性，称为对角线规则。譬如处于第二周期的锂与第三周期的镁相似、铍—铝相似和硼—硅相似。这种对角相似仅限于此三对元素之间。为什么会产生这种现象呢？先来分析一下硼与硅的相似。



硼位于第Ⅲ主族，它的原子半径显然要比铝要小，非金属性比铝强，而硅位于第Ⅳ主族，它的原子半径亦比铝要小，非金属性比铝强。硼、硅在形成化合物时其离子极化力相接近的缘故，致使硼—硅相似。事实证明硼与硅从单质到化合物性质相似。见表 5—1。

表 5—1 硼与硅的性质对比

	硼 B	硅 Si
单质	均为原子晶体，硬度大、熔点高、沸点高、化学不活泼性。	
键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	B — 0560.7 ~ 690.4	Si — 0452
氧化物	B_2O_3 硬度大，溶、沸点高，性脆。	SiO_2 硬度大、熔、沸点高
含氧酸	H_3BO_3 (Lewis 酸)	H_2SiO_3 (质子酸)
含氧酸盐、为多酸盐	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$
卤化物	BCl_3 易水解	SiCl_4 易水解
氢化物	B_2H_6 易挥发，可自燃	SiH_4 在空气中自燃
碳化物	B_4C 熔点高、硬度大	SiC 熔点高、硬度大

锂—镁相似、铍—铝相似。参阅 6.1.7

5.1.3 原子的某些特性

5.1.3.1 氧化态

p 区元素的氧化态常呈“跳跃式”变比，即由+m(族数)，+(m-2)，……直至(m-8)，这与它们的激发成键或配位成键密切相关，但金属元素一般没有稳定的负氧化态。例如铅和碳同属ⅣA族，铅的常见氧化态是+4、+2和0，而碳还有-2和-4等。

事实表明，第六周期的 p 区元素铊、铅及铋的最高氧化态+m 不太稳定，相应的化合物如 TlCl_3 、 PbO_2 、 NaBiO_3 (铋酸钠) 在酸性介质中都是强氧化剂。它们的稳定氧化态是+(m-2)，如 TlCl ， PbCl_2 ， BiCl_3 ，这种现象称为“6s 惰性电子对效应”。与此相反，其它周期的 p 区元素往往是高氧化态比较稳定。譬如 In(Ⅲ)比 In(Ⅱ)、Sn(Ⅳ)比 Sn(Ⅱ)、P(Ⅴ)比 P(Ⅲ)、S(Ⅵ)比 S(Ⅳ)稳定，而 InCl 、 SnCl_2 、 H_3PO_3 、 H_2SO_3 都是较强的还原剂。卤素、氧、氮等非金属元素的电负性很大，它们难以提供都易于获得电子，因此最低氧化态 X(-)、O(-)、N(-)比较稳定。

非金属元素各族的常见氧化态见表 5—2。

表 5—2 非金属元素的常见氧化态

价层电子构型	族	常见氧化态
$ns^2 np^5$	卤素	+7、+5、+3、+1、0、-1
$ns^2 np^4$	氧族	+6、+4、0、-2
$ns^2 np^3$	氮族	+5、+4、+3、+2、+1 0、-1、-2、-3
$ns^2 np^2$	碳族	+4、+2、0、-2、-4
$ns^2 np^1$	硼族	+3、0、-3

5.1.3.2 原子半径

原子半径从左至右逐渐减小，从上至下逐渐增大。零族元素的原子半径是范德华半径，因此氦的原子半径略比氟的大。见图 5—2。

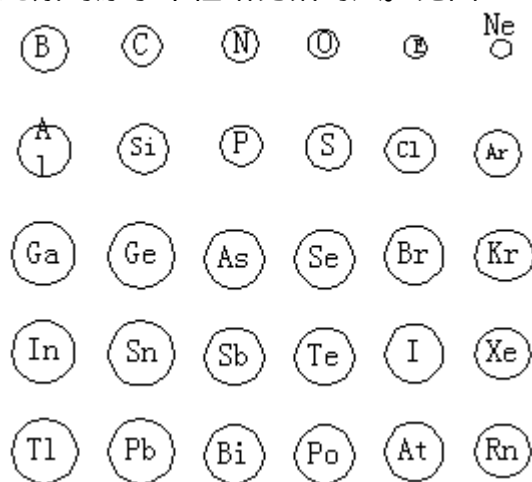


图 5-2 p 区元素原子半径变化示意

5.1.3.3 电负性

一般电负性递变的规律是由左向右逐渐增大，自上而下减小。有个别元素电负性质有反常的如：Ga、Ge、As 不符合上述变化规律。图 5—3 为非金属元素电负性递变的示意图。

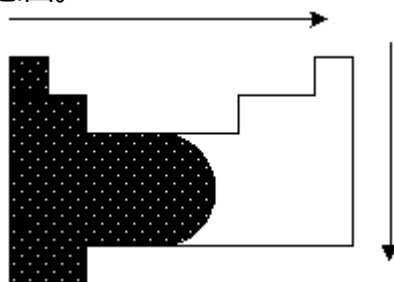


图 5-3 p 区元素电负性递变的示意图

5.1.3.4 单质的聚集状态和同素异形体

非金属元素晶体结构变化较大，同一族由上至下，常常由分子晶体或原子晶体过渡到金属晶体，例如碳族元素金刚石是原子晶体，硅、锗也是原子晶体，但具有金属光泽，白锡和铅则都是典型的金属晶体，详见表 5—3。晶体结构的规律性变化为其物质性质的变化提供了理论的证明。

表 5—3 p 区元素的晶格类型

A	A	A	A	A	零族
B 近于原子晶体	C 金刚石：原子晶体；石墨：层状结构晶体 C ₆₀ ：32 面体笼状物	N ₂ 分子晶体	O ₂ 分子晶体	F ₂ 分子晶体	He 分子晶体 Ne 分子晶体
Al 金属晶体	Si 原子晶体	P ₄ 白磷：分子晶体红磷、黑磷：层状结构晶体	S ₈ 菱形硫、针形硫分子晶体弹性硫、链状结构	Cl ₂ 分子晶体	Ar 分子晶体
Ca 金属晶体	Ge 原子晶体	As ₄ 黄砷：分子晶体灰砷：层状结构晶体	Se ₈ 红硒：分子晶体灰硒：链状结构晶体	Br ₂ 分子晶体	Kr 分子晶体
In 金属晶体	Sn 金属晶体	Sb ₄ 黑锑：分子晶体灰锑：层状结构晶体	Te 灰碲：链状结构晶体	I ₂ 分子晶体（具有某些金属属性）	Xe 分子晶体
Tl 金属晶体	Pb 金属晶体	Bi 层状结构晶体（近于金属晶体）	Po 金属晶体	At 分子晶体	Rn 分子晶体

5.1.3.5 单质的某些物理性质

在同一周期中，自左至右过渡到非金属元素时，由于它隶属于分子晶体，分子间作用力小，间隙必然大，因而密度变小，硬度亦小。熔点、沸点、热导率、电导率、热膨胀系数、热稳定性、化学活性等，在非金属元素中数金刚石的熔点为最高（3843K），A 族的金刚石、硅、锗它们所以在同周期中具有高的熔点理由是：它们的原子半径小，并且形成较牢固的原子晶体，但卤素、稀有气体都属于分子晶体，分子的结合力弱，因此熔沸点相当低。表现在常温下一般都以气体状态存在。在 22 种非金属元素中，唯有单质溴在常温下呈液态。

从导电性能来看，非金属一般属于非导体，金属则具有良好的导电性能，锗、硅、砷、硒、碲等准金属则介于两者之间称为半导体。按照金属的能带理论，这些单质中导带与满带之间能量间隔（禁带宽度）不太大，电子比较容易从满带激发到导带，参加导电。当温度升高时，自满带激发到导带中的自由电子增多，所以半导体与导体中的自由电子增多，所以半导体与导体不同，其导电率随温度升高而变大。例如：温度每升高 1 度，某些半导体的导电率可以增加 3 ~ 6%。在电子工业中还常常掺入控制是高纯的第 IV 族元素的硼、镓等作为杂质，以形成 p—型半导体或掺入控制量高纯的第 V 族元素如砷、锑等作为杂质，以形成 N—型半导体。利用各自的特性制成理想的半导体元件。在上述半导体单质中锗和硅应用最广。

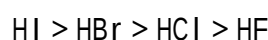
5.2 氢化物 (Hydride)

氢键					热稳定性减弱 ↓	还原性加强 ↓	水溶液酸性加强 ↓
B ₂ H ₆	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF			
(Al ₂ H ₆)	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl			
(Ga ₂ H ₆)	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr			
	(SnH ₄)	SbH ₃	H ₂ Te	HI			
	(PbH ₄)	(BiH ₃)					
热稳定性增强 →							
还原性减弱 →							
水溶液酸性加强 →							

5.2.1 分子型氢化物在水溶液中的酸性

卤化物如 HF、HCl、HBr 和 HI 的水溶液的解离趋势为：

电离平衡	$\Delta_{\text{解离}} G^{\ominus}$ (kJ · mol ⁻¹)	K _a (计算)
$\text{HF (aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(aq)} + \text{F}^- \text{(aq)}$	14	3.2×10^{-3}
$\text{HCl (aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$	-47	$1.76 \times 10^{+8}$
$\text{HBr (aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(aq)} + \text{Br}^- \text{(aq)}$	-58	$1.5 \times 10^{+10}$
$\text{HI (aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(aq)} + \text{I}^- \text{(aq)}$	-62	$7.54 \times 10^{+10}$



同理，我们也可将 H₂O—HF；H₂S—HCl，根据 $\Delta_{\text{离解}} G^{\ominus}$ 值来计算其 K 值，于是可得到 p 区元素同一周期分子型氢化物在水溶液中的酸性自左至右是逐渐加强的结论。

5.2.2 分子型氢化物对热稳定性

倘若已知氢化物 $\Delta_f H^{\ominus}$ 的数据，那么 $\Delta_f H^{\ominus}$ 值越负说明它对热稳定性越好，即越稳定。同样 $\Delta_f G^{\ominus}$ 值越负，该氢化物越稳定。可用热力学公式来计算 K_c。表 5—4 列出卤素单质与氢反应的 $\Delta_f G^{\ominus}$ 和 $\Delta_f H^{\ominus}$ 。

$$\lg K_c = \frac{-\Delta_f G^{\ominus}}{5.7} \quad (\text{当 } \Delta n = 0, K_c = K_p)$$

表 5—4 卤素单质与氢反应的生成焓和生成自由焓

反应方程式	$\Delta_f G^{\ominus}$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta_f H^{\ominus}$ (kJ · mol ⁻¹)
$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HF}(\text{g})$	-271	-269
$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})$	-95.27	-92.30
$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HBr}(\text{g})$	-53.22	36.2
$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HI}(\text{g})$	1.30	25.9

根据表 5—4 已知的数据计算，在室温（298K）下 HCl 的 Kc 值为：

$$\lg K_c = \frac{-\Delta_f G^\ominus}{5.7} = \frac{95.27}{5.7} = 16.7$$

$$K_c = 5 \times 10^{16} \text{ (不分解)}$$

事实上，氯化氢气体是十分稳定，在室温下不分解，当温度升高到 3273K 时，据实验测的仅有 1.3% 的氯化氢发生分解。

同理，计算碘化氢的 Kc 值：

$$\lg K_c = \frac{-\Delta_f G^\ominus}{5.7} = \frac{-1.30}{5.7} = -0.228$$

$$K_c = 0.59$$

这说明碘化氢很不稳定，事实上，在室温下已分解。

倘若我们根据各相应氢化物的 $\Delta_f G^\ominus$ ，可对同一周期不同族氢化物地热稳定性作考察。譬如已知 AsH_3 的 $\Delta_f G^\ominus$ 为 $156 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f H^\ominus$ 为 $171 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，当生成焓与生成自由焓均为“+”值，说明 AsH_3 在标准状态下相当地不稳定。现计算其 Kc 值：

$$\lg K_c = \frac{\Delta_f G^\ominus}{5.7} = \frac{-156}{5.7} = -27.37$$

$$K_c = 4.28 \times 10^{-28}$$

当 $K_c \ll 1$ ，说明该物质是极不稳定的。将此值与同一周期的 HBr 相比，（ $K_{\text{HBr}} = 2.2 \times 10^9$ ）进一步证明同一周期分子型氢化物自左至右对热稳定性增强。

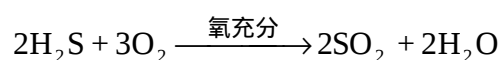
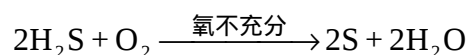
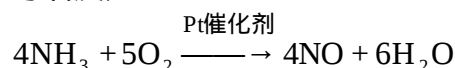
5.2.3 分子型氢化物的还原性

非金属元素的氢化物除氟化氢以外均具有还原性，其变化规律如下：

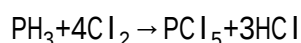
CH_4	NH_3	H_2O	HF	还原性递增 ↓
SiH_4	PH_3	H_2S	HCl	
GeH_4	AsH_3	H_2Se	HBr	
(SnH_4)	SbH_3	H_2Te	HI	
→ 还原性减弱				

单质氧或氯，高价金属阳离子（如 Fe^{3+} ）以及含氧酸盐如 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KClO_3 等均能作为氧化剂氧化氢化物。其反应举例如下：

与氧反应：

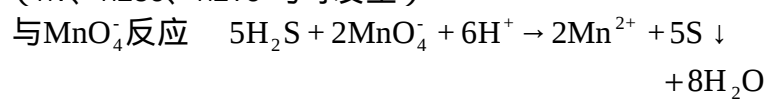


与氯反应： $8\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2$



与 Fe^{3+} 反应 $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{S}$

(HI、H₂Se、H₂Te 均可发生)

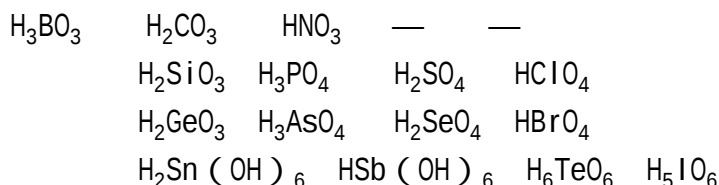


(HCl、HBr、HI 等均可发生)

5.3 含氧酸及其盐的性质递变

5.3.1 存在

非金属元素含氧酸(oxoacid)在常温下为水溶液如 HClO_4 (70%)、 H_2SO_4 (98%)、 HNO_3 (65%)、 H_3PO_4 (82~85%)、 HBrO_4 (55%) 等。常态下为固体的如硼酸、高碘酸、硒酸和碲酸。应当指出：有些含氧酸只能买到它相应的盐如铋酸钠、碳酸盐、硅酸盐、砷酸盐、次氯酸盐等，而不可能买到其相应的酸。



在非金属含氧酸中，酸性最强的是高氯酸，具有缩合性的酸如硼酸、硅酸、磷酸和硫酸。

5.3.2 ROH 规则与鲍林规则

非金属含氧酸的酸性强弱可用 ROH 或 $\text{RO}_{m-n}(\text{OH})_n$ 经验规则作初步说明。

1. ROH 规则 (ROH rule)

其要点是当 R 的电荷(严格地讲应是形式电荷)愈大, R^{n+} 的半径愈小时, 则 R—O 之间的引力愈大, 即键能较大, 而 O—H 键的键能则相对比较弱, 故易离解出 H^+ 离子而显酸性。这种分析方法不仅直观性强, 容易被人所接受, 运用 R—O—H 规则分析可引出几点结论。(参阅 1.5.3.1)。

R—O—H 规则是定性的, 只考虑羟基对 R 的影响没有考虑到除羟基以外与 R 相连的其它原子的影响, 特别是氧原子的影响。事实证明这种影响是不能忽视的。

2. 鲍林规则 (Pauling rule)

规则：多元酸的逐级电离常数 K_1 、 K_2 、 K_3 ... 其数值之比为 $1 : 1 \times 10^{-5} : 1 \times 10^{-10}$... 譬如 H_3PO_4 的

$$\left. \begin{array}{l} K_{a1} = 7.5 \times 10^{-2} \\ K_{a2} = 6.23 \times 10^{-8} \\ K_{a3} = 2.2 \times 10^{-13} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1 \\ \text{近似比为 } 10^{-5} \\ 10^{-10} \end{array}$$

在 p 区元素中, 其它含氧酸如 H_2SO_3 、 H_2CO_3 、 H_3AsO_4 等均符合规则, 其它如 H_5IO_6 、 H_6TeO_6 、 H_2SiO_3 不符合规则。

规则：具有 $\text{RO}_{m-n}(\text{OH})_n$ 形式的酸, 其 K 值与 n 的关系是 $K_1 = 10^{5(m-n)-7}$ m-n 为非羟基氧原子的数目。

第一类：当 $m-n=0$, 是很弱的酸, $K_1 < 10^{-7}$;

第二类：当 $m-n=1$, 是弱酸, $K_1 = 10^{-2} \sim 10^{-3}$;

第三类：当 $m-n=2$, 是强酸, $K_1 = 10^2 \sim 10^3$;

第四类：当 $m-n=3$, 是极强的酸, $K_1 > 10^8$ 。

m-n 与酸的强度关系见表 5—5。

表 5—5 例外的是 H_3PO_3 和 H_3PO_2 ，对亚磷酸来说，若取 $\text{P}(\text{OH})_3$ 的形式，则 $m-n=0$ 估算其 $K_1 \approx 10^7$ 。这是因为亚磷酸是二元酸，其结构简式为 $\text{HPO}(\text{OH})_2$ ，它有两个羟基，一个非羟基氧原子，亦即 $m-n=1$ ，于是：

$$K_1 \approx 10^{5(m-n)-7} = 10^{5-7} = 10^{-2}$$

表 5-5 ($m-n$) 与含氧酸的强度关系

类别	通式	$m-n$	实例	K_1	注
第一类	H_nRO_m 或 $\text{R}(\text{OH})_n$	0	HClO	3.2×10^{-8}	很弱
			HBrO	2×10^{-9}	
			HIO	1×10^{-11}	
			H_4SiO_4	1×10^{-10}	
			H_4GeO_4	3×10^{-9}	
			H_3BO_3	5.8×10^{-10}	
			H_3AsO_3	6×10^{-10}	
			H_3SbO_3	1×10^{-11}	
第二类	H_nRO_m 或 $\text{RO}(\text{OH})_n$	1	HClO_2	1.1×10^{-2}	中强偏弱
			H_2SO_3	1.2×10^{-2}	
			H_2SeO_3	0.3×10^{-2}	
			H_3PO_4	0.75×10^{-2}	
			H_3AsO_4	0.5×10^{-2}	
			H_5IO_6	1×10^{-3}	
			HNO_2	0.45×10^{-3}	
			H_2CO_3	2×10^{-4}	
第三类	H_nRO_m 或 $\text{RO}_2(\text{OH})_n$	2	HClO_3	强 $\sim 10^{+3}$	$K_2=1.2 \times 10^{-2}$
			H_2SO_4	强 $\sim 10^{+3}$	10^{-2}
			HNO_3	强 $\sim 10^{+3}$	$K_2=1.2 \times 10^{-2}$
			H_2SeO_4	强	10^{-2}
第四类	H_nRO_m 或 $\text{RO}_3(\text{OH})_n$	3	HClO_4	最强 10^{+9}	
			HMnO_4	最强	

* H_2CO_3 的 K_1 值过去测得为 4.16×10^{-7} ，现经纠正后为 2×10^{-4} 。

同理亚磷酸 (H_3PO_2) 的结构简式为 $\text{H}_2\text{PO}(\text{OH})$ 为一元酸，它有一个羟基和一个非羟基氧原子，亦即 $(m-n)=1$ ，所以 $K_1 \approx 10^{-2}$ 。

碳酸 (H_2CO_3) 违背上述的理由则不同，按它的结构简式 $\text{CO}(\text{OH})_2$ ，预计 H_2CO_3 的 $K_{a1} \approx 10^{-2}$ ，但实验测得的 $K_{a1} \approx 10^{-7}$ ，原因是溶质 CO_2 在溶液中所形成的“碳酸”是松驰的水化 CO_2 ，不是以 $\text{CO}(\text{OH})_2$ 形式存在的。经改进实验所测得的 $K_{a1} \approx 2 \times 10^{-4}$ ，这与预料的结果相接近。

纵观 p 区同族元素最高氧化态含氧酸的酸性，通过不同周期的对比可得出结论：

a. 第二周期最高氧化态含氧酸的酸性比同族第三周期要强，如硝酸 (10^{+3}) 大于磷酸 (10^{-2})；

b. 第四周期最高氧化态含氧酸的酸性比同族第三周期有的略强如 H_4GeO_4 (10^{-9}) 大于 H_4SiO_4 (10^{-10})；有的相近如 H_3PO_4 与 H_3AsO_4 (10^{-2})。

c. 第五周期最高氧化态含氧酸的酸性明显地弱于第三、四周期的如 H_5IO_6 (10^{-3})、 H_6TeO_6 (10^{-7}) 均为弱酸；

d. 第六周期最高氧化态含氧酸如铋酸 (HBiO_3)，对它是否存在至今仍是疑案。

5.3.3 含氧酸 (oxo salts)

5.3.3.1 盐的热稳定性规律

1. 同一金属不同酸根稳定性的比较：

一般而言，倘若某含氧酸不稳定与其相对应的盐一般也不稳定，若含氧酸较稳定与其相对应的盐亦稳定。

碳酸盐、硝酸盐、亚硫酸盐、氯酸盐稳定性较差，遇热则分解。硫酸盐、磷酸盐、硅酸盐稳定性好，难分解。下面将各种钠盐的分解温度附在表 5—6。

表 5—6 各种钠盐的分解温度

盐	Na_3PO_4	Na_2SO_4	Na_2CO_3	NaNO_3	NaClO_3
分解温度/K	不分解	不分解	~ 2073	653	573

2. 同一金属的酸式盐和正盐相比，酸式盐更易分解。例如 NaHCO_3 在 343K 分解而 Na_2CO_3 在 2073K 分解； NaHSO_4 在 588K 分解而 Na_2SO_4 在 1273K 的高温下也是稳定的。

3. 同一酸根不同金属阳离子，则其盐的稳定顺序是：碱金属盐 > 碱土金属 > 过渡金属盐 > 铵盐

盐	Na_2CO_3	CaCO_3	ZnCO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
分解温度	2073	1173	623	331

在碱金属和碱土金属中，阳离子半径大的碳酸盐稳定性大于阳离子半径小的碳酸盐，所以碳酸钠的稳定性大于碳酸钙。对碱土金属的碳酸盐的分解温度也符合上述结论，即碱土金属碳酸盐的稳定顺序是：

碳酸镁 < 碳酸钙 < 碳酸锶 < 碳酸钡。

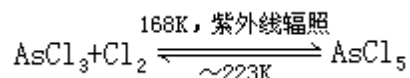
5.3.3.2 盐的氧化还原稳定性的规律：

含氧酸盐的氧化还原稳定性是一个较为复杂的问题，要根据标准电极电势来分析。一般而言，含氧酸的氧化性均要比相应盐的氧化性要强。对同一种含氧酸盐来说，在不同的 pH 条件下，其氧化还原强度不同。在酸性介质中的氧化性要比碱性介质中强。见表 5—7。

表 5—7 A 至 A 族元素不同氧化态含氧酸的氧化性

最高氧化态			中间氧化态			低氧化态
A	A	A	A	A	A	A
HNO ₃			HNO ₂			
H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₃ PO ₃	H ₂ SO ₃	HClO ₃	HClO
Λ	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ	
H ₃ AsO ₄	H ₂ SeO ₄	HBrO ₄	H ₃ AsO ₃	H ₂ SeO ₃	HBrO ₃	HBrO
H ₆ TeO ₆ H ₅ IO ₆			H ₂ TeO ₃ HIO ₃			HIO

处于最高氧化态含氧酸的氧化性规律如下： A、 A 族最高氧化态含氧酸的氧化性递变规律一般符合自上至下呈锯齿形升高。自左至右升高。所以高氯酸是强酸又是强氧化剂，（ A 族除外。）中间氧化态，第四周期的含氧酸的氧化性很突出。在表 5—7 又一次地看到了次级周期性，如高溴酸氧化性大于高氯酸，致使首次制得高溴酸盐的年代比高氯酸、高碘酸的制得几乎晚了 130 余年。H₂SeO₄ 不如 H₂SO₄ 稳定、而且 Se（ ）化合物易分解并有较强的氧化性。砷酸盐的氧化性要比磷酸盐强，致使 AsCl₅ 于 1976 年才被合成。它是通过紫外线的辐照，在低温（168K）由 AsCl₃ 与单质氯合成制得。其反应如下：



当温度接近或高于 223K，AsCl₅ 即分解。

如果我们将表 5—7 延伸到第五、第六周期，又会发现第六周期的最高氧化态如铋酸钠、二氧化铅等都很不稳定，是强氧化剂，至今尚未制得四碘化铅。

以上总结的均属于次级周期性亦可称为二次周期性或第二周期性，即在元素周期表每族元素的物理化学性质从上到下并非直线式递交。而呈现交错的“锯齿”形变化，这种现象称为次级周期性（Secondary Periodicity）。众所周知，元素周期表是无机化学家得心应手的工具，这是缔造者门捷列夫的丰功伟绩。但随着对元素和化合物研究的深广度增加，特别是近几十年来，通过对重要化合物性质的深层次的研究表明元素周期性并不是简单的重复，对于不同的周期，不仅周期性变化的快慢不同，而且在周期性的变化中常常表现出一些“反常”。这种“反常”表现在周期表第二、四、六周期元素最高氧化态化合物的特殊性。目前认为，导致二、四、六周期的次级周期性的原因是与元素原子的次外层、倒数第三层电子结构有关。对第六周期来说，由于次外层 5d 电子的影响，倒数第三层 4f 电子镧系收缩的结果，致使原子序数大于 80 的汞和汞以后的元素原子中的 6s² 电子具有一定的惰性，即“惰性电子对”。所以铊（Tl）的 价，铅（Pb）的 价，铋（Bi）的 价不稳定，是强氧化剂，易分解。第四周期的 p 区元素原子次外层电子结构是 3s²3p⁶3d¹⁰，从 20 号钪到 30 号锌，电子依次充填 3d 轨道，如同 4f 有个镧系收缩，则 3d 有个钪系收缩，其收缩幅度还要大于镧系收缩。到了镓（Ga）以及其后的四周期 p 区元素的 4s² 也比较稳定。于是第四周期最高氧化态的氧

化性强。第二周期 p 区元素原子次外层是 $1s^2$ 电子，由于 1s 电子分布疏松对第 2 层电子的屏蔽效应较小，同对 1s 的原子半径亦小，所以第二周期 p 区元素最高氧化态化合物不如第三周期同族元素相应化合物的稳定性。当然第三周期元素在成键时还可利用空的 d 轨道所以其最高氧化态化合物比第二周期同族元素要稳定。

应当指出，由于氧化还原反应是一类比较复杂的反应，具体对某一元素不同氧化态的氧化性强度，通常可用标准电极电势来作具体分析，同时还必须考虑到动力学的因素。

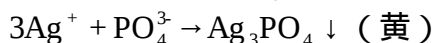
5.3.3.3 含氧酸根的分子构型、或键情况，以及点群符号详见表 5—8

表 5—8p 区元素含氧酸的结构

分子构型	实例	孤电子对	成键情况	点群符号
直线	ClO^- BrO^- IO^-	3	不等性 sp^3 杂化	$\text{C}_{\infty v}$
V 形	ClO_2^- BrO_2^- IO_2^-	2	不等性 sp^3 杂化	C_{2v}
三角锥形	ClO_3^- BrO_3^- IO_3^-	1	不等性 sp^3 杂化	C_{3v}
正四面体	ClO_4^- SO_4^{2-} PO_4^{3-} SiO_4^{4-} $\text{B}(\text{OH})_4^-$	0 $\text{p} \pi - \text{d} \pi$ 键 缺电子性 所造成	等性 sp^3 杂化 等性 sp^3 杂化	Td
平面三角形	NO_3^- CO_3^{2-}	0 0	sp^2 杂化, π_4^6 sp^2 杂化, π_4^6	D_{3h}
正八面体	IO_6^{5-}	0	sp^3d^2 杂化	O_h

5.4.3 沉淀反应

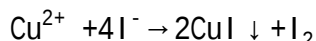
难溶电解质溶液中，当离子积大于溶度积就发生沉淀反应。



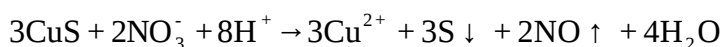
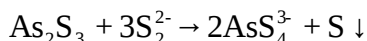
CO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 SiO_3^{2-} 等离子的碱金属盐和铵盐易溶于水，其它金属的盐绝大多数都难溶于水。如 Ag_2CO_3 (白色)、 $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (白色) 等。

SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 NO_3^- 也有一定数量的难溶盐。

上述沉淀的形成，没有电子得失，但有的沉淀反应会有电子得失，例如：



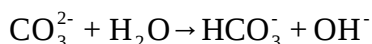
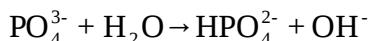
沉淀的溶解特别是硫化物沉淀的溶解要注意有的反应有氧化数的变化。



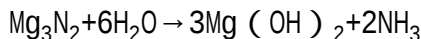
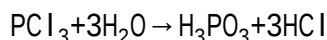
5.4.4 水解反应

盐与水作用而改变溶液酸度的反应的盐的水解。不同物质水解产物不同。

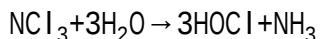
1. 改变溶液的 pH 值



2. 水解产物有两种酸或两种碱



3. 水解产物为一种酸和一种碱



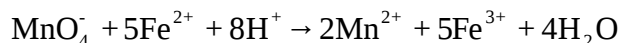
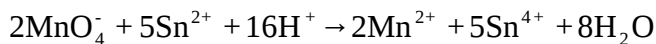
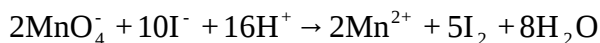
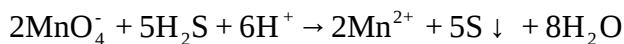
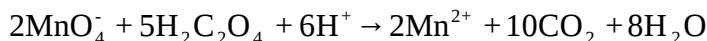
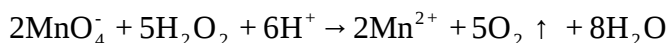
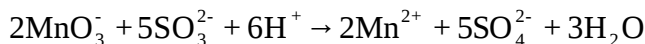
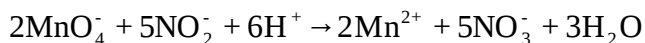
阴离子水解显著的有 PO_4^{3-} 、 Ac^- 、 CO_3^{2-} 、 F^- 、 CN^- 、 S^{2-} 等。

阳离子水解显著的有 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 、 NH_4^+ 、 Al^{3+} 等。参阅第九章金属元素小结。

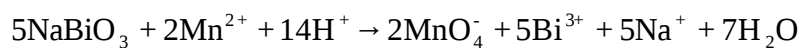
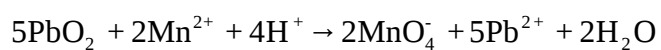
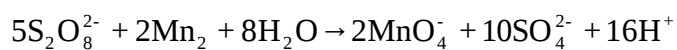
5.4.5 氧化还原反应

在判断氧化还原产物时，一定要注意介质对反应产物的影响，因为在不同 pH 值下，尽管氧化还原主体没变，但产物发生变化。

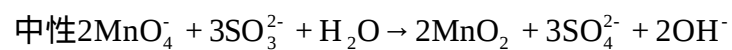
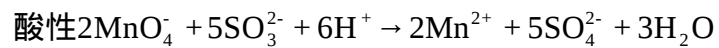
1. 在酸性介质中不同还原剂与 MnO_4^- 作用：



2. 酸性介质中，不同氧化剂与 Mn^{2+} 离子作用



3. 不同介质中，同种还原剂与 MnO_4^- 作用



5.5 非金属元素及其化合物 在高科技的应用

据报导，已被利用的非金属矿有石墨、云母、金红石、浮石、硼化合物、水晶、黄铁矿、电气石、萤石、红宝石、沸石等十余种之多。它们主要用途是在金属或有机物中作为添加剂，制成重要而具有新型特殊性质的复合材料和涂料。例如：采用以膨胀石墨为基体，掺入粘结剂制成的新型的柔性石墨制品。可以满足近代高技术对工程密封材料的高难要求，经处理过的云母与热塑性树脂做成的有机复合材料，其性能可与玻璃钢媲美，它可以用于一些重要的特种机器部件中，氧化硼可作为一种超高温、超硬度材料可用以生产火箭的喷嘴和燃料室的内衬等。对于某些非金属矿物在上述高技术领域中的应用，在国外，尤其是日本、美国、独联体早已普遍开展，不过尚处于保密阶段。但通过剖析手段，还是可略知一二。譬如通过剖析 F—16 战斗机等高速飞机降落刹车片，均为复合材料，通常是铜基、铁基中加入大量的多种矿石如石英、锆石、辉钼矿等。这些矿物在粒度、形态、镶饰情况及组构对性能有很大影响。由于刹车部件要求高温下稳定、摩擦系数大，导热系数高，耐震性好等苛刻条件，所以一般单纯金属材料 and 有机材料均不能胜任。由此可见，非金属矿物在高技术材料中有特殊的地位和作用。

习题

1. 选择填空题，将合理答案的题号填入括号中

(1) 下列各物和含有 π_4^6 离域 π 键的是 []

a. IO_3^- ; b. BF_3 ; c. NO_3^- ; d. ClO_3^- ; e. SO_3^{2-}

(2) 根据鲍林规则中非羟基氧原子数目来估算 H_6TeO_6 的 K_{a1} 值为 []

a. 10^{-7} ; b. 10^{-2} ; c. 10^{+3} ; d. 10^{-15} ; e. 10^{+8}

(3) 下列非金属卤化物在水中不能发生水解的是 []

a. BrF_5 ; b. CCl_4 ; c. NCl_3 ; d. SF_6 ; e. IF_7

(4) 下列含氧酸属于二缩三磷酸的物种： []

a. $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_6$; b. $\text{H}_4\text{P}_3\text{O}_8$; c. $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$; d. $\text{H}_6\text{P}_3\text{O}_{10}$; e. $\text{H}_7\text{P}_3\text{O}_{11}$

(5) 指出下列属于二元酸的物种 []

a. H_3BO_3 ; b. H_3AsO_3 ; c. H_3SbO_3 ; d. H_3PO_3 ; e. H_3PO_2

(6) 指出下列盐为正盐的物种 []

a. KH_2PO_4 ; b. KH_2PO_2 ; c. K_2HPO_4 ; d. NH_4HCO_3 ; e. NaHSO_4

2. 试比较下列两组氢化物的一些主要性质：稳定性、还原性和水溶液的酸性。

(1) CH_4 、 NH_3 、 H_2O 、 HF (2) H_2O 、 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te

3. 试写出下列反应产物，并配平之

(1) $\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow$ (2) $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- \rightarrow$

(3) 浓盐酸 + 重铬酸钾 $\rightarrow$ (4) $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$ 充足 $\xrightarrow{\text{充足}}$

(5) $\text{Si} + \text{HF} + \text{HNO}_3 \rightarrow$ (6) 硼与浓碱作用

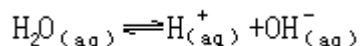
(7) 硫化铜溶于浓硝酸

(8) 铋酸钠将 Mn () 氧化成 MnO

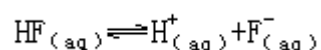
4. 试举出三种含氧酸既具有强酸性又具有强氧化性

5. 请你写出 p 区元素三种元素含氧酸具有缩合性，并各写出一个缩合反应。

6. 已知



$$\Delta_{\text{解离}} G^\ominus = +90.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{解离}} G^\ominus = +14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据热力学关系式计算 K_a 值各为多大？由此得出什么结论？

7. 根据鲍林规则将以下同一组内的各种含氧酸按照其 K_{a1} 值的大小排列次序。

(1) HClO , HClO_4 , HClO_3

(2) H_3BO_3 , H_3AsO_4 , HMnO_4 , H_2SeO_4

(3) HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_3 , H_3AsO_3

8. 请按 Pauling 规则计算下列各种含氧酸的 K_{a1} 值, H_2CrO_4 、 $HBrO_4$ 、 $HClO_4$ 、 HIO_4 、 HNO_3 。

9. 有一种能溶于水的白色固体, 将其水溶液进行下列试验后产生相应的实验现象。

(1) 焰色反应——黄色

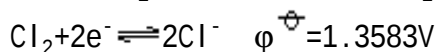
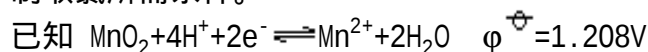
(2) 它使 KI_3 溶液或酸化的高锰酸钾溶液褪色而形成无色溶液, 该溶液与氯化钡溶液作用生成不溶于稀硝酸的白色沉淀。

(3) 加入硫磺粉, 加热后则溶解形成无色溶液, 此溶液酸化时产生乳白色或浅黄色沉淀, 此溶液还能使 KI_3 溶液褪色, 又能溶解 $AgCl$ 或 $AgBr$ 。写出这白色固体的分子式。

10. 用电极电势估算结果并解释



制取氯所需条件。



(1) 在标准状态上述反应能否发生。

(2) 问能发生上述反应所需盐酸的最低限度。

[提示: 假设 $[Mn^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$,
 $p(Cl_2) = 101.325 \text{ kPa}$]

11. 试运用热力学数据的计算说明为什么氯化银沉淀不溶于水而能溶于氰化钾溶液。

已知:

化合物	$AgCl (s)$	$Ag^+ (aq)$	$Cl^- (aq)$	$CN^- (aq)$	$[Ag(CN)_2]^- (aq)$
$\Delta G^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-109.7	77.11	-131.17	165.69	301.461

2. 写出下列物质的俗名或分子式

俗名	雄黄 海波 硼砂 红宝石 蓝宝石 白石墨 磷灰石 萤石
分子式	
俗名	
分子式	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ As_2O_3 Sb_2S_3 $KMnO_4$ H_2O_2 SiO_2

小资料

理想的氢能源

当今世界各国开发新能源是迫在眉睫的。理由是人类时刻离不开能源，而在 20 世纪内，人们主要依靠矿物燃料（如石油、煤和天然气），由于石油匮乏，天然气的储存量有限，不少人估算矿物燃料只可能供给人类使用不到一百年。另则，使用上述矿物燃料，造成环境污染，人类毕竟只有一个地球。所以，世界能源正处于结构变革的前夕，氢能将是未来取代石油的理想新能源体系。

能源 · 氢能源 · 二级能源

一切能量比较集中的含能体（如煤炭与天然气）和能量过程（如风与潮汐）均称谓能源。氢能，又称氢燃料，被认为是人类今后长期使用的永久性二级能源。所谓二级能源是指它必须由一种初级能源（如煤、太阳能、地热、风能、核能等）来生产的能源。譬如可以利用太阳能开发氢能源。因为太阳能每年向地表输送的能量为人类每年消耗的能量的 15000 倍。每小时为 $1.05 \sim 2.64 \times 10^{20} \text{kw}$

氢能的优越性

水通过光分解可制得氢。水是取之不尽用之不竭的能源，又十分廉价，地球表面 3/4 被水所复盖，储水量为 2.1×10^{18} 吨。氢燃料燃烧后又生成水，所以氢是一种无毒，燃烧无害、十分清洁的能源，然而矿物燃烧产生大量的烟尘和 SO_2 、 CO_2 、 NO_2 等，污染环境。氢在储存、输送比电力损失小，最关键的是氢燃烧的热值高，1kg 氢相当于 3kg 汽油或 4.5kg 焦炭的发热量，其热值为 $1.25 \times 10^6 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

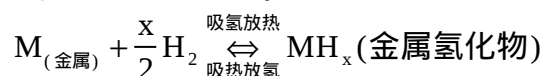
氢气的密度小，这对于氢的储存是十分不利的。在 $1.5 \times 10^7 \text{Pa}$ 压力下，在 40 升钢瓶中只能装 0.5kg 氢气，且不说运输氢时附加重量为燃料的 100 倍，从消耗来说 0.5kg 氢作为燃料，汽车只能运行 11 公里。大量储运气态氢无疑是十分不经济的。据研究，不少金属特别是过渡金属的合金具有很强的“储氢”能力。其实，人们最早是发现了钚、铂等金属能可逆的吸收和释放氢。近几十年来，科学家通过对过渡金属的二元、三元以及四元合金的研究，以寻找理想的“储氢材料”。

过渡金属二元合金如 LaNi_5 、 TiFe 、 TiCo ；

过渡金属三元合金如 $\text{La}-\text{Ni}-\text{Cu}$ 、 $\text{Ti}-\text{Fe}-\text{Mn}$ ；

过渡金属四元合金如 $\text{Ti}-\text{Zr}-\text{Cr}-\text{Mn}$ 。

金属“储氢”如同海绵吸水似的。其反应通式为：



金属与氢反应，形成金属氢化物，使氢气固体化的储存方法。这种“储氢”密度大，金属氢化物的保存、管理搬运都非常安全、简便，而且“储氢”

密度大。如 $\text{VH}_{0.8}$ 含氢密度为气态氢的 1723 倍，约为液态氢的两倍。又譬如： LaNi_5 是一种理想的储氢材料，它吸氢后生成 LaNi_5H_6 。储氢材料的研究是开发氢能源的关键所在。由于氢与许多金属发生的反应可逆性好，只要适当地改变温度和压力，就可以使用逆反应发生而释放氢气。于是在 TiFe 合金氢化物（约 280kg），储氢 5kg，汽车能行驶 110 公里。据报导，我国于 1980 年制出第一辆氢汽车。

利用太阳能可以开发氢能源，众所周知，太阳能是最丰富的能源，经过 11 亿年的太阳，只消耗 2%，今后不会有很大的变化，为永久性不会污染、不需运输的清洁能源。

氢能源的开发与利用

时至今日，世界性的氢能利用，已取得了长足的进步。美国自 1956 年开始研制液氢发动机以来，相继研制成功了各种类型的喷气式和火箭式发动机，美国的航天飞机已成功地使用液氢作燃料。我国长征 2 号、3 号火箭也使用液氢为燃料。利用液氢作燃料代替柴油发动机。用于铁路机车或一般汽车的研制也十分活跃。小巧玲珑的氢汽车靠氢燃料，氢燃料电池的实现也是沟通电力系统和氢能体系的重要手段。据文字记载，早在 1780 年，有人预言“水将是未来的煤炭”，1950 年美国开始用液氢为原料，到了 1970 年，人们看到氢能与人类生存与发展的关系。

目前，世界各国正在研究如何能大量而廉价地生产氢，发现利用太阳能来光解水，该方法在光的作用下将水分解成氢气和氧气，反应所需的一种特殊的催化剂就是光催化剂。如今世界上有 50 多个著名实验室在研究光催化和光电催化，在寻找新型的光催化剂如 TiO_2 、 CdS 等。当然，至今尚未有重大的突破，但它蕴育着广阔的前景。

努力发展氢能源，为建立一个美好的、无污染的未来新世界。

在结束本文前，必须指出：核聚变研究目的是为了实现人类“最终”的清洁能源，也是为人们所关心的领域之一。

（田荷珍）

第六章 主族金属元素

碱金属、碱土金属、铝、锡、铅



I A II A IIIA IVA
 Li Be
 Na Mg Al
 K Ca
 Rb Sr
 Cs Ba
 Sn
 Pb

主族金属元素包括周期表中 s 区及 p 区左下方的 22 种元素,即 s 区的 A、A 族元素;p 区的 A 族元素:铝(Aluminium)、镓(Gallium)、铟(Indium)、铊(Thallium)、A 族的锡(Tin)、铅(Lead);A 族的锑(Antimony)、铋(Bismuth);A 族的钋(polonium)。其中镓、铟、铊是稀有元素,钋是放射性元素,本章不予讨论,锑和铋已在第三章讨论过了。

配合本章教学的媒体为：

TV 电教软件	CAI 计算机辅助教学软件
元素周期律	第六章主族金属元素

6.1 碱金属、碱土金属

碱金属、碱土金属是 s 区 A(1)、A(2) 族元素。A(1) 族是由锂(Lithium)、钠(Sodium)、钾(Potassium)、铷(Rubidium)、铯(Caesium)、钫(Francium)六种金属元素组成。由于它们氧化物的水溶液显碱性，所以称为碱金属(Alkali metals)。

A(2) 族是由铍(Beryllium)、镁(Magnesium)、钙(Calcium)、锶(Strontium)、钡(Barium)及镭(Radium)六种元素组成，由于钙、锶、钡的氧化物难溶，难熔(类似于土)，且呈碱性而得名碱土金属(Alkaline earth metals)。

A、A 族中、钠、钾、镁、钙、锶、钡、发现较早，在 1807-1808 年由美国年轻科学家戴维(H, Davy)首次制得。它们以化合物形式广泛存在于自然界，如人们与钠、钾的化合物(如食盐)打交道已有几千年的历史。钠、钾、钙和镁在生物学上有重要意义，是动植物生命过程必不可少的。锂、铍、铷和铯的发现和游离制得相对稍晚些(1821-1861)年，它们在自然界存在较少，属于稀有金属。它们和钠、钾、钙、镁都有重要而广泛的应用。钫和镭是放射性元素，钫(Francium)是 1939 年法国 Marguerite perey 发现的，元素名由 France 而来。钫是有强放射性，半衰期很短(如，最长的 ^{223}Fr 半衰期为 22 分钟)的金属元素，在天然放射性衰变系(铀系)以及核反应(中子轰击镭)中形成微量的钫，镭是 1898 年法国皮尔(pierre)和马利亚居里(MarieCurie)发现。他们首先从沥青铀矿中分离出来。镭的所有同位素都有放射性且寿命最长，如 ^{226}Ra 的半衰期为 1602 年。它是在 ^{238}U 的天然衰变系中生成，有银白色光泽，软，每年生产约 100g。以前曾用于癌病治疗和发光涂料，现在使用得较少。

6.1.1 单质

6.1.1.1 性质

碱金属，碱土金属的基本性质列于表 6-1 中，A、A 族元素的电子构型分别为 ns^1 ， ns^2 ，它们能失去 1 个或 2 个电子形成氧化态为 +1、+2 的离子型化合物(Li、Be 除外)。随原子(离子)半径自上至下增大，它们的电离能，电负性依次降低，金属活泼性降低。

表 6-1 碱金属、碱土金属的基本性质

元 原子 素 序数	电子构型	氧 化 态	金 属 原 子* 半 径 Pm	离子 电 离 能 半 径 kJ · mol ⁻¹ Pm	电 负 性 气 态 离 Pauling, All 子 水 合 red-Rochow 能 kJ · mol ⁻¹	$\phi_{M^{n+}}(V)$
Li 3	[He] 2s1	+1	155	78 513.3	0.98 0.97 51.9	-3.04
Na 11	[Ne] 3s1	+1	189	98 495.8	0.93 1.01 406	-2.713
K 19	[Ar] 4s1	+1	236	133 418.8	0.82 0.91 322	-2.294
Rb 37	[Kr] 5s1	+1	248	149 403.0	0.82 0.89 293	-2.924
Cs 55	[Xe] 6s1	+1	268	165 375.7	0.79 0.86 264	-2.923
Fr 87	[Rn] 7s1	+1	280	180 400	0.70 0.86	-2.90
Be 4	[He] 2s2	+2	113	34 899.4 1757.1	1.57 1.47 2494	-1.97
Mg 12	[Ne] 3s2	+2	160	78 737.7 1450.7	1.31 1.23 1921	-2.356
Ca 20	[Ar] 4s2	+2	197	106 589.7 1145	1.00 1.04 1557	-2.84
Sr 38	[Kr] 5s2	+2	215	127 549.5 1064.2	0.95 0.99 1443	-2.89
Ba 56	[Xe] 6s2	+2	221	143 502.8 965.1	0.98 0.97 1305	-2.92
Ra 88	[Rn] 7s2	+2	235	152 509.3 979.0	0.98 0.97	-2.916

*金属原子半径是从其配位数为 12 的单质晶体结构中原子之间最小距离得出的。对其它配位数的晶体应引入一个校正因子。

摘自 Boky, G · B, Crystallochemistry, Nauka, Moscow, 1971 (俄文版)

表 6-2 碱金属、碱土金属的物理性质

元素	密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (293K)	熔点 K	沸点 K	硬度(布氏)	原子化焓* $\Delta_{\text{atH}}^{\ominus}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	导电性 (Hg=1)
Li	0.534	453.69	1620	0.06	159.37	11.2
Na	0.981	370.96	1156.1	0.07	107.32	20.8
K	0.862	336.80	1047	0.04	89.24	13.6
Rb	1.532	312.2	961	0.03	80.88	7.7
Cs	1.873	301.55	951.6	0.02	76.065	4.8
Fr		300	950		72.872.85.2	
Be	1.874	1551 $\pm$ 5	3243	324.6	5.2	
Mg	1.738	922.0	1363	30 ~ 40	147.70	21.4
Ca	1.550	1112	1757	23	178.2	20.8
Sr	2.540	1042	1657	20	164.4	4.2
Ba	3.594	1002	1910	180		
Ra	约 0.005	963	1413		159	

*原子化焓 $\Delta_{\text{atH}}^{\ominus}$ 为 $\text{M}(\text{s}) \rightarrow \text{M}(\text{g})$ 时的焓变

从它们的电离能、电负性，电极电势看，它们都是活泼金属，随原子(离子)半径自上至下增大，三者的值(Li 的 $\phi^{\ominus}$ 例外)依次降低，金属活性亦依次降低。

表 6-2 中列出碱金属，碱土金属的一些物理性质，显然，它们都不具备一些通常和金属相关联的物理性质—硬度、高熔点、高沸点，但是它们均具有金属的外观及良好的导电性。从表中数据可见，熔沸点、硬度和金属原子化焓相一致，原子化焓大者，熔沸点、硬度高，反之，则较低。这是因为原子化焓是直接量度固态金属中原子间结合能的大小，即量度金属键的强弱。一般原子半径大，原子化焓小，金属键弱。成键电子数增加，原子化焓增大，金属键增强。在 A 族中成键电子数量少，只有 1 个，在 A 族中金属键强度较大，但仍只有二个成键电子，因此这些金属仍然是相当软的，同时有较低的熔沸点。沿 A 族从上到下随原子半径的增加，金属键的强度降低，硬度、熔沸点都不断地降低。这些变化在 A 族中并不十分明显，但要注意铍和镁(在较低程度上)都是硬金属，由于它们的原子体积很小，成键电子数比锂，钠多的缘故。这一性质与其密度低结合在一起就使得它们具有某些工艺方面的重要性。

碱金属，尤其是铯，失去电子的倾向很强，当受到光的照射时，金属表面电子逸出，此种现象称做光电效应。因此，常用铯(也可用钾、铷)来制造光电管。

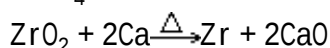
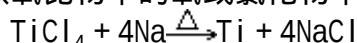
钙、锶、钡及碱金属的挥发性化合物在高温火焰中，电子易被激发。当电子从较高的能级回到较低的能级时，便分别发射出一定波长的光，使火焰呈现特征颜色。钙使火焰呈橙红色，锶呈红色，钡呈黄绿色，锂呈红色，钠呈黄色，钾、铷、铯呈紫色。在分析化学上常利用来检定这些元素，这种方法称为焰色反应。

A、A 族金属是很活泼或活泼的金属，它们能直接或间接地与电负性

较高的非金属元素，如卤素、硫、氧、磷、氮和氢等形成相应的化合物，除了锂、铍和镁的某些化合物（例如它们的卤化物）具有明显的共价键性质外，一般是以离子键相结合。

从 A、A 金属的电离能和标准电极电势看（表 6—1），它们不论在水溶液或在干态中都具有很强的还原性。金属锂由于它的离子半径较小，在水溶液中形成水合离子时释放的能量（ $\Delta_{\text{H}}^{\ominus}[\text{Li}^+(\text{g})]=519\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）比 Na^+ 离子等其它碱金属离子高（ $\Delta_{\text{H}}^{\ominus}[\text{Na}^+(\text{g})]=406\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）。因此锂表现出很高的标准电极电势值（负值）。但在实际上在水中的反应性，锂远逊于钠、钾、铷、铯，钠与水猛烈反应，后三者遇水就发生燃烧，量较大时甚至爆炸。显然锂与水反应性较低是由于其动力学因素影响超过热力学。因为它硬，熔点高，很难熔化，不易分散。

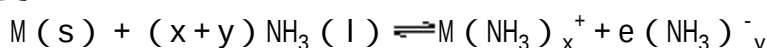
虽然这两族金属标准电极电势很负，在水溶液中迅速同水反应释放出 H_2 ，所以在实际上，不能用来还原水溶液中的其它物质。但是它们的强还原性在干态和有机反应中得到较广泛的应用。例如，在高温下，钠、镁和钙能夺取氧化物中的氧或氯化物中的氯。



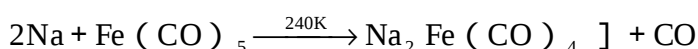
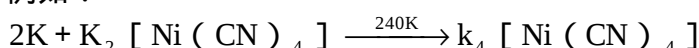
目前就是利用钠、镁和钙等作为还原剂，在真空或稀有气体保护下来生产某些稀有金属。

碱金属与水剧烈作用产生氢气，而它在液氨中却能安全无恙地形成蓝色溶液。当量增多时变成青铜色溶液。如将溶液蒸发又可重新得碱金属。

经研究表明，在碱金属液氨溶液中碱金属离解生成碱金属正离子和溶剂合电子：

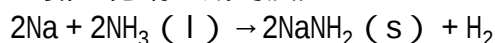


这种金属溶液和熔融的金属在结构上相似。由于溶剂合电子存在，能导电，有顺磁性，溶液有极强还原性。可将某些过渡元素还原成异常低的氧化态，例如：



在这两种产物中，镍和铁的氧化态分别为 0 和 -2。因此，广泛用于无机及有机合成中。

痕量杂质如过渡金属的盐类，氧化物等的存在，以及光化学作用都能催化产生氨基化钠生成的反应：



钙、锶、钡和碱金属相似，也能溶于液氨生成蓝色液氨溶液。

6.1.1.2 单质的制备

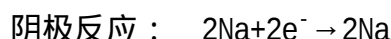
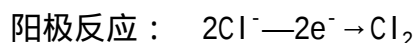
碱金属和碱土金属的高度化学活动性，只能以化合状态存在于自然界中。钠和钾有较高的丰度，分别为 22700ppm 和 18400ppm。其主要矿物有钠长石 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 和钾长石 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 、光卤石 $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及明矾石 $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。海水中氯化钠的含量为 2.7%，总贮量为 3640 万吨。锂、铷和铯在自然界中储量较少而且分散，故列为稀有金属。

碱土金属除镭外，在自然界中分布也很广泛，镁除光卤石之外，还有白云石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 和菱镁矿 MgCO_3 等。铍的最重要矿物为绿柱石 $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 。钙、锶、钡在自然界中存在的主要形式为难溶的碳酸盐和硫酸盐，如方解石 CaCO_3 、碳酸锶矿 SrCO_3 、石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，天青石 SrSO_4 和重晶石 BaSO_4 等。

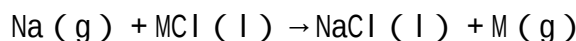
这两族金属很活泼，还原性很强，不能用任何涉及水溶液的方法制取。较轻且挥发性较小的金属都用电解熔盐制得，其它则用活泼金属和氧化物或卤化物作用制取。

工业上大量制备金属钠是电解熔融氯化钠。图 6-1 是制钠用的电解槽，园柱状石墨阳极外面围绕钢网隔膜及同心园筒形阴极（钢制），电解质为氯化钠和氯化钙，加入氯比钙是为了降低熔点接近 800K。氯从阳极表面放出，并上升至镍制锥形罩从而被收集起来。从阴极放出的钠，为隔膜所阻不得进入阳极区，熔融的钠在环状帽罩下聚集并上升进入管中，假如必要可借助于搅棒。钙几乎不与钠混熔，而且密度大得多，可以很容易地与熔融钠分离开来，在电解槽中石墨阳极被消蚀，必须经常更新。

电极反应为：



由于钾、铷、铯在助剂熔融液中溶解度较大，影响电流效率，甚至严重的得不到金属。所以一般不用电解法制备。基于它们的挥发性高于钠（钙），在适当温度下用钠（钙）和氯化物的置换反应制取



其它金属用化学热还原法。碱金属、碱土金属的制法见表 6-3。

表 6-3 碱金属和碱土金属的制法

金属	制法
Li	电解, LiCl/KCl , 773K
Na	电解, NaCl/CaCl_2 , 853K
K	$\text{KCl (l)} + \text{Na (g)} \rightarrow \text{K (g)} + \text{NaCl (l)}$
Rb	$2\text{RbCl (l)} + \text{Ca (g)} \rightarrow 2\text{Rb (g)} + \text{CaCl}_2 \text{ (l)}$
Cs	$2\text{CsCl (l)} + \text{Ca (g)} \rightarrow 2\text{Cs (g)} + \text{CaCl}_2 \text{ (l)}$
Be	$\text{BeF}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgF}_2 + \text{Be}$ 电解, $\text{BeCl}_2/\text{LiCl/KCl}$ 或 BeF_2/NaF
Mg	电解, $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$, 993K 炭还原 MgO
Ca	电解, $\text{CaCl}_2/\text{CaF}_2$, 1075K $3\text{CaO} + 2\text{Al} \xrightarrow{1473\text{K}} 3\text{Ca} + \text{Al}_2\text{O}_3$
Sr	$3\text{SrO} + 2\text{Al} \xrightarrow{1473\text{K}} 3\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3$
Ba	$3\text{BaO} + 2\text{Al} \xrightarrow{1473\text{K}} 3\text{Ba} + \text{Al}_2\text{O}_3$

6.1.1.3 碱金属、碱土金属的应用

碱金属和碱土金属有许多优异的性能。广泛应用于工业生产中,用途最大的是金属钠。据统计,世界上金属钠的产量中约 60%用于生产作为汽油防爆添加剂的四乙基铅(因环保原因这种用途日趋减少),约 20%的金属钠作还原剂用于生产其它金属(如钛、铝等),10%的金属钠用于生产钠的化合物,如氢化钠、过氧化钠等。此外,在某些染料、药物及香料的生产中也以金属钠作还原剂。由于钠蒸气在高压电作用下会发射出穿透云雾能力很强的黄色光,用于制造公路照明的钠光灯。钠和钾形成的液态合金由于有较高的比热和较宽的液化范围而被用作核反应堆的冷却剂。

锂的用途愈来愈广泛,如锂和锂合金是一种理想的高能燃料。锂电池是一种高能电池。 LiBH_4 是一种很好的贮氢材料。锂在核动力技术中将起重要作用, ${}^6_3\text{Li}$ 、 ${}^7_3\text{Li}$ 被中子轰击都可得到氚, ${}^6_3\text{Li}$ 与氘可以进行热核反应。受控热核聚变反应堆可以用氘和锂作为燃料。锂盐如 Li_2CO_3 及其某些化合物可用以治疗脑神经错乱病。

碱金属(特别是钾、铷、铯)在光照之下,能放出电子,对光特别灵敏的是铯,是制造光电池的良好材料。铷、铯可用于制造最准确的计时仪器——铷、铯原子钟。1967年正式规定用铯原子钟所定的秒为新的国际时间单位。

碱土金属实际用途较大的是镁。金属镁的世界年产量超过 30 万吨,主要用途是制造轻质合金。在同等强度下,最好的镁合金的重量约为钢的四分之一,而最好的铝合金的重量约为钢的三分之一。典型的镁合金为: > 90% Mg , 2~9% Al 、1~3% Zn 及 0.2~1% Mn 。熔进稀土金属(镧、钕、钆)可大大提高合金的使用温度。用于制造汽车发动机外壳及飞机机身等。在每枚大力神式洲际弹道导弹上使用的镁合金近 1 吨。此外还用于生产镁铝合金,硬铝合金等重要轻质结构合金,金属钙的产量少得多,估计世界年产量约 1 千吨,用途也较少,一般作脱水剂和还原剂。

铍作为新兴材料日益被重视,薄的铍片易被 X 射线穿过,是制造 X 的射

线管小窗不可取代的材料。铍是核反应堆中最好的中子反射剂和减速剂之一。铍有密度小，比热大，导电性好，刚度大等优良性能，使它在导弹、卫星、宇宙飞船等方面得到广泛应用。

6.1.2 氧化物

6.1.2.1 氧化物的热力学稳定性

s 区碱金属，碱土金属与氧反应能生成多种形式的氧化物；正常氧化物（Oxide），过氧化物（Peroxide），超氧化物（Superoxide）。表 6-4 列出 s 区金属的氧化物。

由表可见，半径小的 Li、Be、Mg、Ca 不能形成过氧，超氧化物，而半径大的 K、Rb、Cs、Sr、Ba 却能形成稳定的过氧化物、超氧化物。

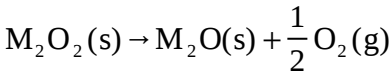
表 6-4 S 区金属的氧化物

正常氧化物	过氧化物	超氧化物
Li ₂ O		
Na ₂ O	Na ₂ O ₂ ⁰	
Rb ₂ O		
K ₂ O		KO ₂
Rb ₂ O	Rb ₂ O ₂	RbO ₂
Cs ₂ O	Cs ₂ O ₂	CaO ₂
BeO		
MgO		
CaO		
SrO	SrO ₂	
BaO	BaO ₂	

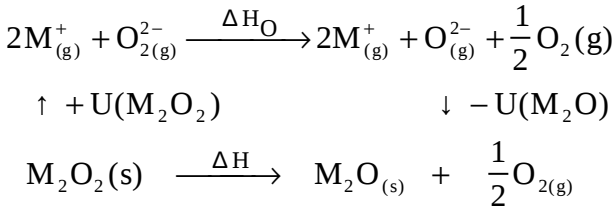
o 通常含有 10%NaO₂

表示金属在空气中加热得到的产物

这个问题从热力学循环能量变化上去分析是不难理解的。我们将碱金属过氧比物的热分解反应



分解为以下各步热力学循环：



M₂O₂和M₂O为离子晶体，U为晶格能，Ho为O₂²⁻→O_(g)²⁻+¹/₂O_{2(g)}

焓变，与金属离子无关。反应过程的能量变比（忽略熵变）为：

$$\Delta H = Ho - U(M_2O) + U(M_2O_2) = Ho - (U_{M_2O} - U_{M_2O_2})$$

主要取决于ΔHo及M₂O和M₂O₂晶格能差。

$$U(M_2O_2) \text{ 正比于 } \frac{A_z}{r(M^+) + r(O_2^{2-})}$$

(A_z 为 M_2O_2 结构的马德伦常数)

$$U(M_2O) \text{ 正比于 } \frac{A_z}{r(M^+) + r(O^{2-})}$$

(A_z 为 M_2O 结构的马德伦常数)

由于 $r(O^{2-})$ 明显小于 $r(O_2^{2-})$, $U(M_2O) > U(M_2O_2)$, 而且两者晶格能的差随阳离子增大而减小, H 随阳离子的增大而增大。因此对过氧化物的分解反应, Li_2O_2 最不稳定, Cs_2O_2 最稳定。对于超氧化物也能用同样方法处理, 一般阳离子半径大于 130pm (无论 1 价或 2 价) 都能形成超氧化物, 小于 130pm 的阳离子, 如 Ca_{2+} 离子等形成的超氧化物 (或过氧化物) 极不稳定。

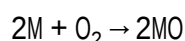
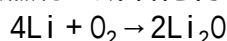
这种由晶格能效应所致大阳离子和大阴离子结合稳定的原理, 对于碱金属、碱土金属的其它大阴离子盐如碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、氟硼酸盐等都适用。它们的热稳定性都是自上而下增大。如表 6-5 所列碱土金属碳酸盐的分解温度和分解热。由此可见, $BaCO_3$ 最稳定。

表 6-5 碳酸盐的分解温度 / K 和分解热 / $kJ \cdot mol^{-1}$

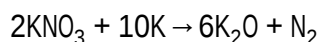
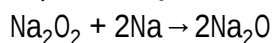
	T/K	rH/ $kJ \cdot mol^{-1}$
$BeCO_3$	375	-
$MgCO_3$	- 813	117
$CaCO_3$	1170	117
$SrCO_3$	1462	234
$BaCO_3$	1633	167

6.1.2.2 正常氧化物

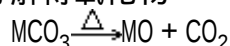
锂和 A 族金属在氧气中燃烧生成氧化物



钠, 钾在空气中燃烧得过氧化物, 超氧化物等。在实验室可用钠还原过氧化钠, 钾还原硝酸钾以制氧化钠, 氧化钾。



碱土金属碳酸盐, 硝酸盐热分解得氧化物

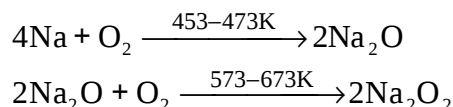


除 BeO 为两性外, 其它氧化物都显碱性。 Li_2O 溶于水的反应速度慢于 Na_2O 、 K_2O , 而 CaO 、 SrO 、 BaO 与水的反应很激烈。碱土金属氧化物为离子晶体, 它们的熔点和硬度都相当高, 从 Be 到 Ba 硬度依次降低 (除 Be 外), BeO 、 MgO 等用于制耐火材料和金属陶瓷。

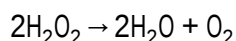
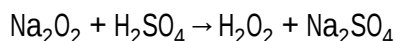
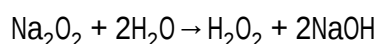
6.1.2.3 过氧化物

过氧化物 M_2O_2 中含有过氧离子 O_2^{2-} 或 $[O-O]^{2-}$ 。 O_2^{2-} 的分子轨道表示式为: $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^2 (\pi_{2p}^*)^4$ 其中只有一个 σ 键, 是逆磁性的。

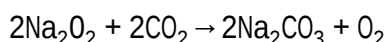
碱金属最常见的过氧化物是过氧化钠，实际用途也较大。工业上是将除去 CO₂ 的干燥空气通入熔融钠中。控制空气流量和温度即可制得 Na₂O₂（浅黄色小米粒状）：



Na₂O₂ 与水或稀酸反应而产生 H₂O₂，H₂O₂ 随即分解放出氧气：

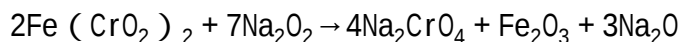


所以 Na₂O₂ 可用作氧化剂，漂白剂和氧气发生剂。Na₂O₂ 与 CO₂ 反应能放出氧气：



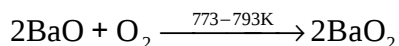
利用这一性质，Na₂O₂ 在防毒面具，高空飞行和潜艇中作 CO₂ 的吸收剂和供氧剂。

过氧化钠兼有碱性和强氧化性，是常用强氧化剂，可用作熔矿剂，使某些不溶于酸的矿物分解

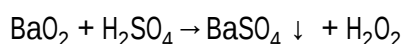


由于它有强氧化性，熔解时遇到棉花，炭粉或铝粉会发生爆炸，使用时应十分小心。

碱土金属的过氧化物以 BaO₂ 较为重要。在 773 ~ 793K 时，将氧气通过氧化钡即可制得：



BaO₂ 与稀酸反应生成 H₂O₂，为实验室制 H₂O₂ 法：



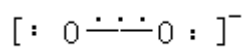
过氧化钡还可作供氧剂，引火剂。

6.1.2.4 超氧化物

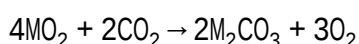
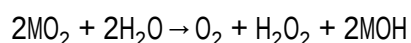
钾、铷、铯在过量氧气中燃烧即得超氧化物 MO₂，将 O₂ 通入 K、Rb、Cs 的液氨溶液也能得到它们的超氧化物。KO₂ 是橙黄色固体，RbO₂ 是深棕色固体，CsO₂ 是深黄色固体。超氧化物中含有超氧离子 O₂⁻。

其分子轨道表示式为： $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\sigma_{2p}^*)^2 (\pi_{2p}^*)^4 (\pi_{2p}^{*})^3$ 。

其结构为：



有一个 σ 键和一个三电子 π 键，它是顺磁性的。超氧化物是强氧化剂，能和 H₂O、CO₂ 反应放出 O₂



因此被用作供氧剂。

由于 O_2^{2-} 、 O_2^- 反键轨道上的电子比 O_2 多，所以 O_2^{2-} 、 O_2^- 的键能小于 O_2 （分别为 142、398 及 $498\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ），因此它们的稳定性较差。

6.1.3. 氢氧化物

碱金属的氢氧化物都是白色固体。置于空气中就吸水潮解。所以 NaOH 是常用的干燥剂。碱金属氢氧化物对纤维和皮肤有强烈的腐蚀作用，故称它们为苛性碱。氢氧化钠和氢氧化钾又分别称为苛性钠（烧碱）和苛性钾，除氢氧化铍外，它们都易溶于水，在水中呈强碱性，因此氢氧化钠和氢氧化钾在实验室和大规模生产中都广泛地用作氢氧离子 OH^- 的来源。一般说来，碱土金属氢氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 溶解度较低。 MOH 、 $\text{M}(\text{OH})_2$ 的溶解度变化是 $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ ； $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$ 顺序依次递增， $\text{Be}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是难溶氢氧化物，见表 6-6：

这两族元素的氢氧化物中， $\text{Be}(\text{OH})_2$ 呈两性，它在强碱溶液中得到 $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ 离子，其余都是强碱和中强碱。对于氢氧化物碱性强弱及是否具有两性，亦可用 ROH 规则来解释（见第一章 1.5.3.1）。

表 6-6 IA、A 族金属氢氧化物的溶解度

($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$, 288K)

LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
13.0	108.3	112.8	197.6	385.6
			(303K)	
$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
5.5×10^{-5}	1.9×10^{-3}	0.13	0.98	4.18
(291K)	(291K)	(291K)	(298K)	(298K)

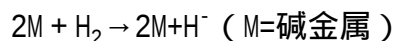
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的第一步电离是完全的，所以是强碱。它们的第二步电离则是部分的。

$\text{Ca}(\text{OH})^+$ 的 $K_b = 5.6 \times 10^{-2}$ ， $\text{Ba}(\text{OH})^+$ 的 $K_b = 2.3 \times 10^{-1}$ 。

碱金属氢氧化物可用电解食盐水溶液的方法制备（见第一章）

6.1.4. 氢化物

化学活性很高的碱金属和碱土金属中较活泼的 Ca 、 Sr 、 Ba 能与氢在高温下直接化合，生成离子型氢化物：

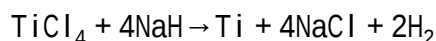


这些氢化物均为白色晶体，但常因混有痕量金属而发灰。由于碱金属 Ca 、 Sr 、 Ba 与氢的电负性相差较大，氢从金属原子的外层电子中夺取 1 个电子形成阴离子 H^- ，形成离子晶体，为离子型氢化物，又称盐型氢化物。碱金属氢化物中的 H^- 离子的半径介于碱金属氟化物中的 F^- 离子和氯化物中的 Cl^- 离子之间，因此，碱金属氢化物的某些性质类似于相应的碱金属卤化物。

碱金属氢化物中以 LiH 最稳定。加热到熔点 (961K) 也不分解。其它碱金属氢化物的稳定性较差。 LiH 能与 AlCl_3 反应生成 LiAlH_4 （氢配合物）。

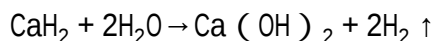
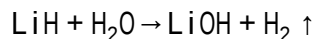


所有碱金属氢化物（包括 LiAlH_4 等）都是强还原剂。固态 NaH 在 673K 时能将 TiCl_4 还原为金属钛：



LiH 、 CaH_2 和 LiAlH_4 等在有机合成中常用作还原剂。在水溶液中

$\frac{1}{2}\text{H}_2 / \text{H}^\oplus$ 电对的 $\phi^\ominus = -2.25\text{V}$ ，可见 $\text{H}^\ominus$ 是最强的还原剂之一，它们遇到含有 H^+ 的物质，如水，就迅速反应而放出氢：



由于 CaH_2 和水反应能放出大量的氢气，所以常用它作为野外产生氢气的材料。

6.1.5. 盐类

6.1.5.1 盐类的溶解性

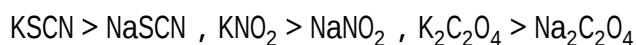
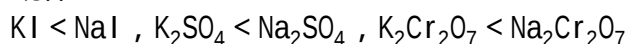
A、A 族元素的常见盐类中，除少数盐类如 Li^+ 盐， Be^{2+} 盐、 Mg^{2+} 盐具有共价性外，其它盐类主要是离子化合物。

绝大多数的碱金属盐类溶于水，并与水形成水合离子。仅有少数碱金属盐是难溶的，这些难溶盐一般都由大的阴离子组成，而 Li^+ 则由于其半径小而例外。例如： LiF 、 Li_2CO_3 、 Li_3PO_4 ； $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ， $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{Ac})_9$ （醋酸铀酰锌钠）； $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ （酒石酸氢钾）、 KClO_4 、 K_2PtCl_6 （六氯合铂酸钾）、 $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ （四苯硼酸钾）、 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ，（六硝基合钴酸钠钾）、 Rb_2SnCl_6 （六氯合锡酸铷）等。这些难溶盐可用于鉴定碱金属离子。

碱土金属盐类中，有不少是难溶的，是区别于碱金属的特点之一。其中，硝酸盐、氯酸盐、醋酸盐都易溶于水，卤化物中除氟化物外，也易溶。而草酸盐，碳酸盐，磷酸盐等都难溶于水，对硫酸盐和铬酸盐来说，溶解度差别较大， BaSO_4 和 BaCrO_4 是其中溶解度最小的难溶盐，而 MgSO_4 和 MgCrO_4 等则易溶，在无机和分析化学中常利用它们溶解度不同进行沉淀分离和离子检出。

6.1.5.2 钠盐和钾盐的差异性

通常都认为钠与钾性质相似。它们的盐大多易溶，因此 K^+ 和 Na^+ 也很难分离。然而人们从人体只能注射生理食盐水 NaCl 溶液，而不能注射 KCl 溶液的事实得到启示，进一步研究发现在细胞膜上 Na^+ 、 K^+ 的行为是不同的，不仅细胞膜，而且有些无机的钠盐和钾盐在溶解度上有明显的区别。一般强酸组成的钾盐溶解度比钠盐小。而弱酸组成的钾盐溶解度均比钠盐大。一般地有如下规律：



离子化合物溶解过程的焓变一般取决于晶格能和离子总水合能两项，表 6-7 列出钠，钾碘化物和氟化物的 $\Delta_s H^\ominus$ 。

$$\Delta_s H^\ominus = -U + \Delta_{\text{H}^\oplus} [M_{(\text{g})}^+] + \Delta_{\text{H}^\ominus} [X_{(\text{g})}^-]$$

表 6-7 钠、钾碘化物和氟化物的 $\Delta_s H^\ominus$ (298K, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

水化焓				水化焓差		总水比焓	晶格能	溶解焓
$\Delta_{\text{h}}^{\text{H}} [M^{+}_{(\text{g})}]$		$\Delta_{\text{h}}^{\text{H}} [X^{-}_{(\text{g})}]$		$\Delta_{\text{h}}^{\text{H}} [M^{+}_{(\text{g})}]$	$\Delta_{\text{h}}^{\text{H}} [X^{-}_{(\text{g})}]$	$\Delta_{\text{h}}^{\text{H}} \text{U}$		$\Delta_{\text{s}}^{\text{H}}$
Na ⁺	-406	I ⁻	-305	NaI	101	-711	-703	-8
K ⁺	-322	I ⁻	-305	KI	17	-627	-647	20
Na ⁺	-406	F ⁻	-515	NaF	9	-921	-916	-2
K ⁺	-322	F ⁻	-515	-KF	193	-837	-817	-20

由表 6-7 数据可见 NaI 阳、阴离子半径差大，水化焓差大，溶解焓为负值，KI 离子水化焓差小，溶解焓为正值，NaI 溶解度大于 KI。相反，NaF 两者半径相差小，水化焓差小，溶解焓（负值）小于 KF，溶解度小于 KF。总之与阳、阴离子半径差，水化焓差有关。一般弱酸根离子对 H^+ 离子亲力大，把持水分子能力大，水化焓较大，与半径大的 K^+ 的水化焓差大，因此弱酸的钾盐溶解度大于钠盐。我们可以根据钠、钾盐在溶解度上差别，利用强酸型或弱酸型离子交换树脂进行分离，通常细胞中钾离子浓度比钠离子大也是由于细胞膜上所含基团酸性强弱不同，致使钾、钠盐溶解度不同所造成的。

钠盐和钾盐不同还表现在钠盐的水合盐分子数目多于钾盐。如 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 而 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ； $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 而 K_2SO_4 不含结晶水。此外钠盐的吸潮能力比相应钾盐大，所以不能用 NaClO_3 、 NaNO_3 代替 KClO_3 、 KNO_3 作炸药。

6.1.6. 碱金属、碱土金属离子的配位性

碱金属离子由于离子构型的特点，形成稳定的配合物很少。但有一类多基螯合配体—环状多醚，形似皇冠亦称冠醚，能与碱金属离子形成特殊稳定的配合物。冠醚中的氧原子有固定的几何形状，中间有腔空。图 6—2 中 (a) 是 18—冠—6。因它是 18 元环组成，其中有 6 个氧原子。(b) 是两个小的冠醚，12-冠-4，及 15-冠-5

当金属离子的大小与冠醚腔空大小匹配时，金属离子和氧原子作用强烈，能形成稳定的大环配合物，表 6-8 列出三个冠醚中心腔空大小和金属离子的直径。

冠醚与碱金属离子的配位有高度的选择性，由于金属离子大小不同，水化能不同，与冠醚中的氧结合强弱是不同的，一般水化能大的碱金属离子与冠醚结合较弱。碱金属离子与冠醚的配位性

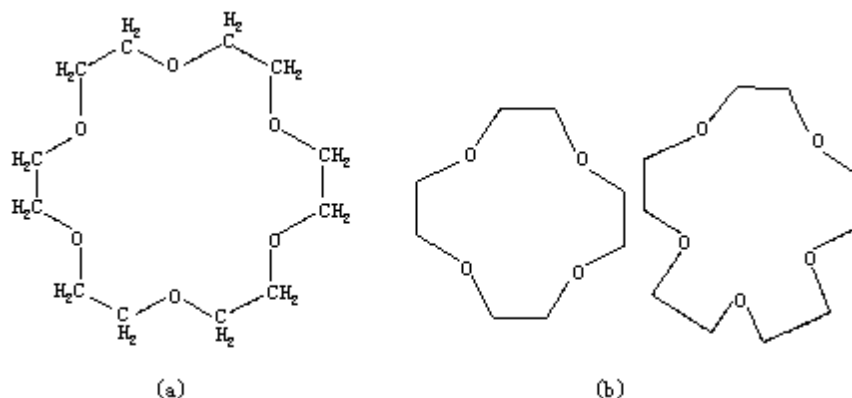


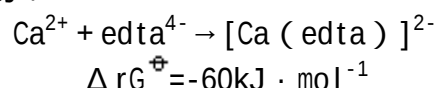
图 6-2 三种腔空大小不同的冠醚与碱金属离子的键合

表 6-8 金属离子与冠醚腔空大小的比较

金属离子	直径 /pm	冠醚	腔空大小 /pm
Li^+	120	12-冠-4	100-130
Na^+	190	15-冠-5	170—220
K^+	266	18—冠—6	260—320
Rb^+	296		
Cs^+	338		

在生命体系中有很大的意义。最有用的是 Na^+ 和 K^+ 键合抗菌素（缬氨霉素）占据细胞壁位置，杀死细菌，同时缬氨霉素能提供通道，允许 K^+ 通过细胞，保持正常的离子平衡。缬氨霉素有类似冠醚的环状结构（其中有 6 个羟基能与金属离子配位），它与 K^+ 结合强度大于 Na^+ 1000 倍。另外 Li^+ 能与有高度亲力、带有脂肪链、腔空合适的冠醚形成的大环配合物可用以治疗神经错乱症。此外还可用于碱金属离子的分离。

碱土金属离子与碱金属相似，也仅能与某些螯合剂形成配合物。明显的是与多磷酸阴离子形成配合物作为软水剂（见第三章氮族元素），也能与 edta 螯合形成稳定的配合物：



还能与大环配体形成配合物，如叶绿素就是 Mg^+ 和大环配体卟啉的配合物。

6.1.7 锂和铍的特殊性和对角线规则

位于二周期的锂、铍与 IA、A 族其它金属及其化合物在性质上有明显的区别。由于它们的原子体积很小并具有 2 电子构型的结构，核对外层电子屏蔽作用很小，表现出有高的电离能。使锂、铍的许多化合物中的键是共价键而不是离子键。体积很小的 Li^+ 和 Be^{2+} 具有很高的“电荷/半径”比，因此对其它离子和极性分子产生特别强的吸引力。这种吸引力导致晶格能和水化能均很高，这是造成锂、铍离子型化合物的许多反常性质的原因。

锂、铍与同族元素性质差异很大，但它们许多性质却与镁、铝相似。锂、镁相似性表现在：

1. 锂和镁在过量的氧中燃烧时，并不形成过氧化物，而生成正常的氧化物。
2. 锂和镁直接和碳、氮化合，生成相应的碳化物或氮化物。

3. Li^+ 和 Mg^{2+} 离子都有很大的水合能力。
 4. 锂和镁的氢氧化物在加热时，可分解为 Li_2O 和 MgO
 5. 锂和镁的硝酸盐在加热时，均能分解成相应的氧化物 Li_2O 、 MgO 及 NO_2 和 O_2 。

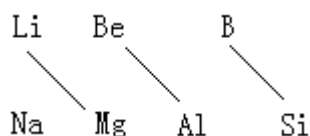
6. 锂和镁的某些盐类和氟化物、碳酸盐、磷酸盐等，均难溶于水。

7. 锂和镁的氯化物能溶于有机溶剂如乙醇中。

铍、铝相似性表现在：

1. 两种金属的标准电极电势相近 (Be^{2+}/Be , -1.85V ; Al^{3+}/Al , -1.66V)。
2. 铍和铝经浓硝酸处理都表现钝化。
3. 铍和铝都是两性元素。
4. BeO 和 Al_2O_3 都有高熔点和硬度。
5. 铝和铍的氯化物是共价分子，能通过氯桥键形成双聚分子，可升华，能溶于有机溶剂。

锂和镁、铍和铝与硼和硅相同，它们的相似性都符合对角线规则：



这个关系可用离子极化概念粗略地说明，由于 $\text{Li}-\text{Mg}$ 、 $\text{Be}-\text{Al}$ 、 $\text{B}-\text{Si}$ 它们的离子势（电荷/半径）数据分别为： Li^+ 9.6， Mg^{2+} 13.1； Be^{2+} 21.8， Al^{3+} 31.0； B^{3+} 60， Si^{4+} 69.4 较相近，故性质相似。

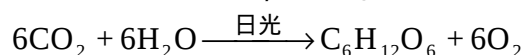
6.1.8 碱金属，碱土金属的生物作用

所有碱金属（除钫以外）都广泛存在于各种生物中，锂、铷、铯在大多数有机体中含量比钠、钾低。这三个元素中，最重要的是锂，因为有些植物（如烟草）没有锂就长不好。锂对高等动物的神经系统肯定有作用。根据这种作用精神科医生用碳酸锂治疗狂郁精神病。

钠和钾都是动物的必需元素，但植物只需要钾而不需要钠。欲使植物生长好就要施以钾肥硝酸钾等（目前生产的钾化合物中约 80% 用于钾肥）。动物吃植物可以得到钾，而动物所需要的钠则必须从食盐摄取。食盐不仅是调味品，而且可以提供氯，以产生胃液中的盐酸成分，调节和维持血液中的酸碱度。人体内的钠总量约为 90g，钾约为 160g。钠的主要功能是维持细胞内外的渗透压。钾主要是维持细胞的新陈代谢，它们都保持神经细胞对外界刺激的反应正常。研究表明，细胞外的 Na^+ 浓度要比细胞内约大 100 倍，而 K^+ 的浓度分布则相反。当神经细胞收入 Na^+ 放出 K^+ 时，犹如完成了一个脉冲，这就是人体对外界刺激作出迅速反应的道理。因此，人体缺乏钠和钾会发生血液循环障碍及神经反应迟钝等症状。

在碱土金属元素中，只有钙和镁有明显的生物作用，其余都有不同程度的毒性。早就知道，铍的化合物有剧毒，即使低于致死量的铍也会引起严重的中毒症状。经常接触含铍粉尘，可以引起溃疡和癌。

生命世界中最重要，最基本的过程是植物的光合作用，它是使 CO_2 和 H_2O 转化为糖和氧气的极复杂过程，可简单表示为：



这一过程离不开叶绿素（镁的复杂环状化合物）的作用。

成人一般每天需摄取镁约 300mg，镁是维持肌肉弹性所必需的，对神经机能也有帮助，且能促进碳水化合物与氨基酸代谢酶的活化。镁在人体里主要集中在细胞里面。由以上可知，人体对外刺激作出迅速反应时，靠神经细胞膜使 Na^+ 和 K^+ 一进一出传递神经脉冲的，而主管这种“进出开关”的是一种金属含镁的聚磷酸腺苷酶（ATP 酶），其中镁是这种酶的激活剂。人缺镁会引起血管硬化与心脏疾病，严重营养失调、胰腺及肾脏疾病等。一般人可以从食物中摄取足够量的镁。

成人日常需钙的量约 800mg，与镁相反，钙存在于细胞外面，主要集中于骨骼中。骨骼和牙齿的形成类似于钢筋水泥：先由一种胶原蛋白组成网架，然后磷酸八钙 $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 铺在这种网架上，并慢慢变成羟基磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 。所以，钙对于胎儿及儿童发育成长至关重要。由于很多钙如 $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 CaHPO_4 、 CaCO_3 、 CaC_2O_4 等难溶于水，因此从食物中摄取钙难于吸收，只有在肠胃里的酸度合适时，才能形成易溶的磷酸二氢钙等被吸收利用。此外，由于钙在人体内的输送是靠维生素 D 及某种激素控制的，因此对于欲补充体内钙的人来说，只有服用钙片的同时补充适当的维生素 D 才能达到目的。

人们在呼吸，说话、运动及消化等活动中都有肌肉收缩，而指挥肌肉收缩的也是钙离子。钙与衰老有关，钙在细胞内外浓度比维持在 1/5000 左右，当细胞内液钙浓度增加，细胞内外钙浓度梯度大即细胞熵值增大，机体逐渐衰老。当熵值最大时，机体死亡。总之，钙是强壮骨骼与牙齿所必需，它也有助于心跳的调节、血液的凝结、神经的传导等功能，还能消除紧张、防止失眠。

6.2 铝

铝 (Aluminium) 是第三周期 A(13) 族元素, 地壳中丰度为 83000ppm, 是第三种含量最多的元素 (仅次于氧和硅), 也是最丰富的金属元素。广泛存在于粘土和长石 (复合硅酸盐) 中, 最重要的炼铝原料是铝矾土矿 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和冰晶石 (Na_3AlF_6)。大自然恩赐给人类如此丰富的铝, 但只有在 1886 年霍尔 (C·M·Hall) 发明了电解法生产铝之后才得以利用。按同等重量比较, 铝的导电率比铜高一倍, 价格也便宜许多, 故逐渐代替铜制作电线和电缆等。此外, 铝的产量中近一半用于生产铝合金和硬铝 (含 Cu、Mg、Fe) 因其有质轻且强度接近于钢的性质而用于制造飞机和汽车发动机等。铝合金在日常生活中不仅用于烹调用具, 包装铝箔, 而且用于建筑门窗具有轻巧美观之长, 大有取代钢铁之势。无怪有人称当今为金属铝的时代。

6.2.1 铝的性质

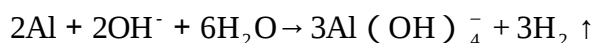
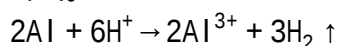
铝的电子的构型为 $3s^2 3p^1$, 与同族的硼不同, 是活泼的金属元素。单质铝是银白色金属, 密度 $2.698\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [293K], 是轻金属。铝是很活泼的金属, 它与氧的结合力很强 (Al—O 键能 $585\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 极易为空气中氧氧化。一般铝表面有一层致密氧化物膜, 所以常温下, 铝在大气、水、 H_2S 气及冷、浓 HNO_3 中都不被腐蚀。经常利用纯铝在冷、浓 HNO_3 、 H_2SO_4 中不被腐蚀呈钝态, 制铝储罐运浓 HNO_3 。

由铝的标准电极电势值 (表 6—9), 可知铝是两性活泼金属。

表 6—9 铝元素电势图 $\varphi^\ominus / (\text{V})$

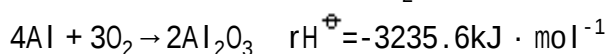
		0
φ_A	Al^{3+}	-1.676
	AlF_6^{3-}	-2.067
φ_B	$\text{Al}(\text{OH})_3$	-2.300
	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	-2.310

它能和稀酸、碱反应放出氢气。

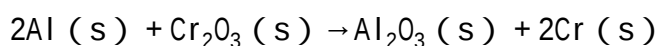


Al 和 HCl 作用得到 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 而 Al 和 Cl_2 或干燥的 HCl (g) 反应, 则得到具有挥发性的无水 AlCl_3 。受热时, Al 和一些非金属如 B、Si、P、As、S、Se、Te 直接反应生成相应的化合物。但 Al 不能和 H_2 直接化合。

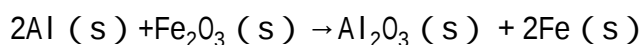
铝是强还原剂, 由于 Al 和 O_2 反应放大量热



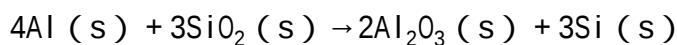
用它还原金属氧化物制备单质, 即所谓“铝热法”。在 823~973K, Al 甚至能还原 SiO_2 。



$$rH^\ominus = -514.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$rH^\ominus = -648.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



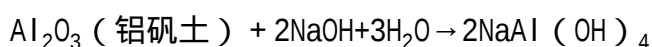
$$rH^\ominus = -761.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

铝和其它金属生成合金和金属间化合物 (Intermetallic Compounds), 如铝镁合金是极重要的轻金属材料。

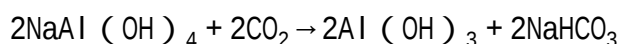
6.2.2 铝的提取

工业上提取铝分两步进行: 先从铝矾土中提取 Al_2O_3 , 然后电解 Al_2O_3 制 Al 。

在加压下用 NaOH 溶液和铝矾土反应得 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$

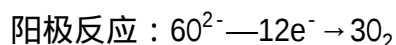


经沉降、过滤、弃去红泥(含铁、钛等化合物)。往滤液中通 CO_2 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀



经过滤、洗涤、干燥、灼烧得 Al_2O_3 。

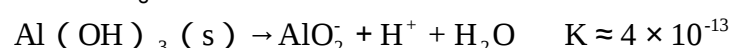
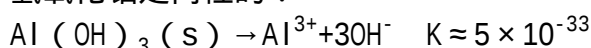
电解反应所用的电解质熔液是由 Al_2O_3 、冰晶石 Na_3AlF_6 (2~8%) 及约 10% CaF_2 (降低电解质熔融温度) 组成。电解温度 1233K ~ 1253K, 阳极是石墨, 阴极是熔融铝, 槽电压 4.5 ~ 7.0V, 电解产物铝的纯度可达 99% 以上。电解反应式为:



6.2.3 氢氧化铝和氧化铝

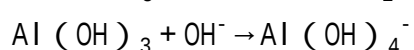
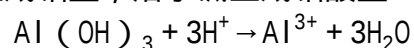
6.2.3.1 氢氧化铝

氢氧化铝是两性的:



已研究证明 AlO_2^- 是以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 存在。

氢氧化铝溶于酸生成铝盐, 溶于碱生成铝酸盐



可见 $\text{Al}(\quad)$ 在水溶液有三种存在形式: Al^{3+} [$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$]、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的溶解度与 pH 关系可知, 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Al}^{3+}$ 中, 当 $\text{pH} = 3.8$ 时开始形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 当 $\text{pH} = 6$ 时, 沉淀完全, 当 $\text{pH} = 10$ 时, 沉淀开始溶解。

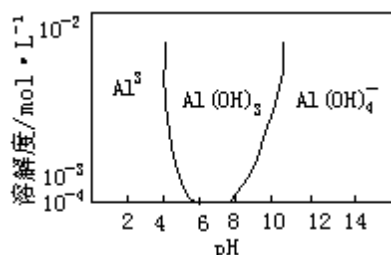
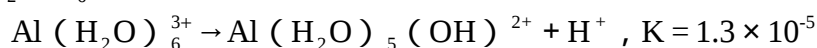
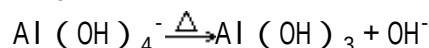


图 6-3 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解度与 pH 图(S-pH)图

当 $\text{pH} < 3$ 时, Al^{3+} 的水解甚微, 主要以水合离子 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 存在。 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的水解反应式和平衡常数如下:

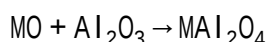


如果溶液中有足量的 NH_3 、 H_2O 、 CO_3^{2-} 、则 Al^{3+} 水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 但不会进一步溶解为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 。加热 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 溶液, 因 H_2O 电离度增大及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 K_{sp} 又小, 所以有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉出。往 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 溶液中通 CO_2 , 或加热, 都生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (通 CO_2 的反应见前铝的提取)



铝酸盐晶体中有 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 如 $\text{M}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ (M 为 Ca、Sr)。

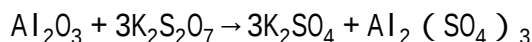
无水铝酸盐如 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 即 $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (即 FeAl_2O_4) 需用熔融法制取



MAl_2O_4 称铝尖晶石 (Spinal) 是 M^{2+} 和 M^{3+} 组成的一类氧化物, 其中 M^{2+} 为 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} , M^{3+} 为 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 。

6.2.3. 氧化铝

加热氢氧化铝, 由于温度不同可脱水生成氧化铝的各种变体。在 $732 \sim 773\text{K}$ 脱水生成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $> 1173\text{K}$ 生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。自然界存在的刚玉为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 也可由金属铝在氧中燃烧或热分解某些铝盐得到。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 高温灼烧能转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体属于六方紧密堆积构型, 氧原子按六方紧密堆积方式排列, 6 个氧原子围成一个八面体, 在整个晶体中有 $2/3$ 的八面体孔穴为铝原子所占据。由于这种紧密堆积结构, 加上晶体中 Al^{3+} 离子和 O^{2-} 离子之间的吸引力强, 晶格能大, 所以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的熔点 ($2288 \pm 15\text{K}$) 和硬度 (8.8) 都很高, 它不溶于水, 也不溶于酸或碱, 只能用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 使之转化为可溶性的硫酸盐:



它耐腐蚀, 电绝缘性好, 用作高硬度研磨材料和耐火材料, 天然的或人造刚玉由于含有不同杂质而有多种颜色。例如含微量 Cr () 的呈红色, 称为红宝石; 含有 Fe ()、 Fe () 或 Ti () 称为蓝宝石, 将铝铵矾 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 热分解生成 Al_2O_3 , 含少量 Cr_2O_3 的 Al_2O_3 单晶, 是制红宝石激光器的材料。

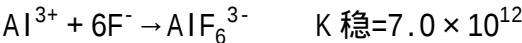
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体属于六方面心的紧密堆积构型, 铝原子不规则地排列在由

氧原子围成的八面体和四面体孔穴中。这种 Al_2O_3 不溶于水，但能溶于酸或碱。只在低温下稳定， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比表面很大，约为 $200\text{--}600\text{m}^2/\text{g}$ ，具有强的吸附能力和催化活性，所以又名活性氧化铝，可用作吸附和催化剂。

还有一种 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 它有离子传导能力（容许 Na^+ 通过），称钠离子导体。可作为固体电解质，用于新型高能钠硫（固体电解质）蓄电池中，这种电池的贮电能力约为铅蓄电池的 10 倍。

6.2.4 卤化铝

AlX_3 中 AlF_3 的性质较为特殊，它是白色难溶的离子化合物， Al^{3+} 和 F^- 较易形成络离子



它的钠盐 Na_3AlF_6 六氟铝酸钠就是冰晶石。

其它无水 AlCl_3 、 AlBr_3 、 AlI_3 都是共价化合物，它们的物理性质见表（6—10）。

气态三氯化铝或溶于有机溶剂或熔融态时都以共价的二聚分子形式 Al_2Cl_6 存在。这是由于 AlCl_3 为缺电子分子，电子对形成 sp^3 杂化的四面体。两个这样的铝四面体共用一边，即形成 Al_2Cl_6 分子，其结构如下图：

表 6—10 卤化铝的性质

	AlF_3	AlCl_3	AlBr_3	AlI_3
常温下状态	白色晶体	白色晶体	白色晶体	棕色片状晶体（含微量 I_2 ）
熔点/K	1564	463	370.6	
升华温度/K	1545	453	529	464
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-1301 (s)	-695.4 (s)	-527.2	-309.6
键型	离子	共价 (g、l)	共价	共价

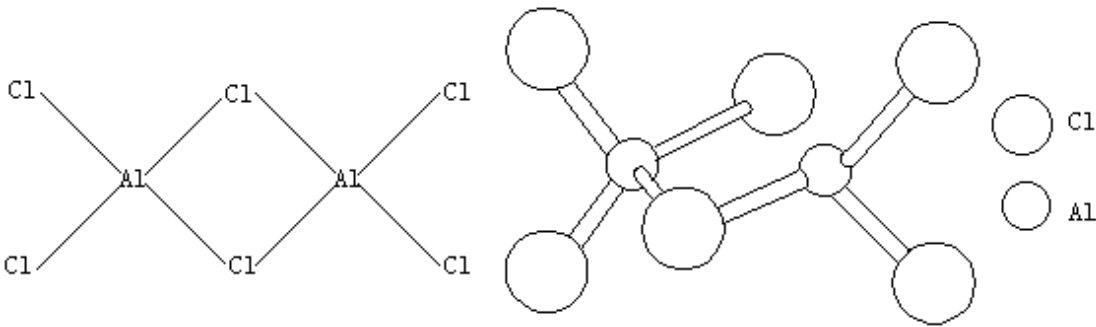


图 6-4 Al_2Cl_6 的分子结构

中间两个氯桥原子中的每一个氯原子上的一孤电子对进入铝原子的空轨道，

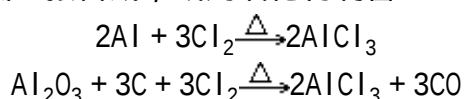
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 经 X 射线衍射证实为 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ，实际上有两类： $\text{Na}_2\text{O} \cdot (5 \sim 6) \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot (11 \sim 12) \text{Al}_2\text{O}_3$

以达到 8 电子 Ar 原子稳定结构，可写作 Al—Cl—Al 桥键（氯桥键），为正常的二电子配位键。

二聚分子 Al_2Cl_6 (Al_2Br_6) 高温下解离为 AlCl_3 (AlBr_3)。 AlCl_3 分子是平面三角形。溶于水立即解离为 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 Cl^- 离子并强烈水解。

无水 AlCl_3 是缺电子体，是典型的 Lewis 酸；可以和 Lewis 碱加合，如 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ 。它是有机合成重要的催化剂。

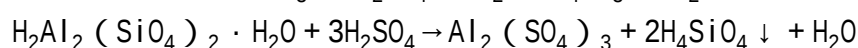
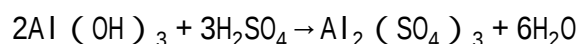
AlCl_3 可由铝和氯直接合成，或用氧化物制备：



6.2.5 重要的铝盐

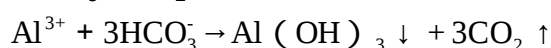
6.2.5.1 硫酸铝

无水硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为白色粉末。从水溶液中得到的为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ，是无色针状结晶。将纯 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶于热的浓 H_2SO_4 或者用硫酸直接处理铝土矿或粘土，都可制得 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$



(粘土)

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 易溶于水，极易水解，水解产物也是从一些碱式盐到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀。有吸附和凝聚作用，广泛用作净水剂，媒染剂 ($\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀易吸附染料)。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 饱和溶液用于泡沫灭火器中，使用时它和 NaHCO_3 溶液化合生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 CO_2



6.2.5.2 明矾和矾

硫酸铝与 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 和 Ag^+ 等的硫酸盐结合形成矾。其通式为 $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。这些晶体是由 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和两个 SO_4^{2-} 组成。硫酸铝钾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 叫铝钾矾，俗称明矾或铝矾。它是无色晶体，在溶液中完全以离子存在，故性质和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 相同。 Al^{3+} 易水解，也常用作净水剂和媒染料。

现在矾的术语用得更广泛，把同样类型具有相同结构的盐 $\text{M} \cdot \text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 其中 M 可由许多其它三价金属离子组成，包括 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ga、In、Rh 及 Ir 离子，所有这样的化合物都称为矾。矾是复盐的一种。

表 6—11 硫酸铝和明矾的溶解度 (g/100gH₂O)

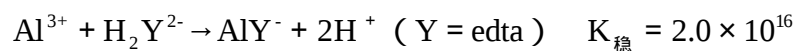
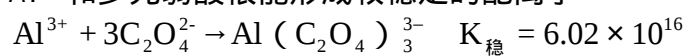
温度 ()	0	30	100
物种			
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	31.2	40.5	82.1
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	3.0	8.4	154

一般复盐在常温下的溶解度比单盐小，常用于物质的分离，提纯。

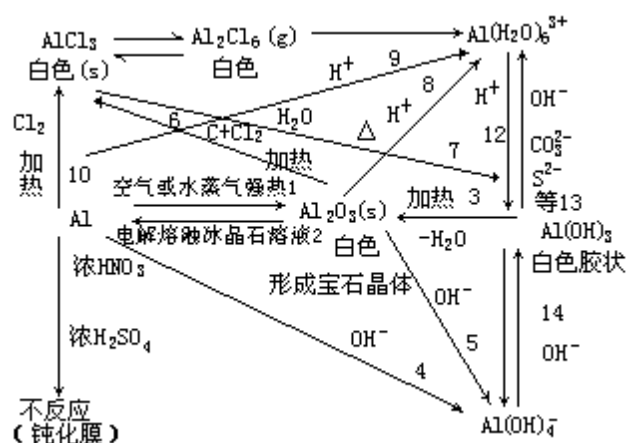
6.2.5.3 配合物

Al^{3+} 能与许多配体结合成配合物，其配位数是4或6，如 AlF_6^{3-} 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 。

Al^{3+} 和多元弱酸根能形成较稳定的配离子



Al^{3+} 和 NO_3^- 只形成稳定性很差的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_4^-$ 。

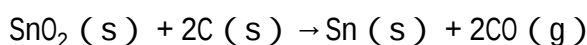


6.3 锡铅

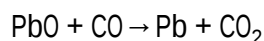
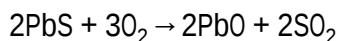
锡 (Tin)、铅 (Lead) 分别为第五周期的 A (14) 族元素。它们在地壳中的含量虽不高 (丰度为 21ppm, 13ppm), 但易于从它们的氧化物或硫化物矿中提取。因此早为古代人们所利用。它们都是低熔的合金金属。例如, “青铜时代”的青铜是含有锡和锌的铜合金, 焊锡是锡与铅的合金, 印刷业中的铅字用的也是合金 (80%Pb、5%Sn、15%Sb)。近代, 锡大量用于生产食品罐头的镀锡铁皮 (马口铁), 而铅则大量用于生产铅蓄电池和电缆皮等。铅因其密度高且对放射性稳定而作防护放射线的材料, 原子能工业离不开铅。

6.3.1 存在和提取

自然界的锡矿主要是锡石 SnO_2 存在。我国云南旧锡矿闻名于世。矿石经氧化熔烧, 酸处理后分离得 SnO_2 , 再用 C 还原得 Sn。



铅主要以方铅矿存在于自然界, 把经过浮选的方铅矿, 在空气中熔烧转化成 PbO , 再用 CO 还原得 Pb



粗铅经电解精制得纯度为 99.995% 的铅, 区域熔炼可得 99.9999% 的高纯铅。

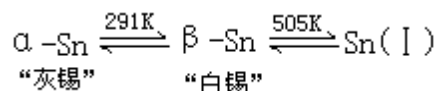
由于 PbS 矿中含少量 Ag_2S , 在提取 Pb 的过程中还可获得银。

6.3.2 单质的物理性质

表 6—12 锡、铅的物理性质

	Sb	Pb
熔点 / K	505.0	600.7
沸点 / K	2533	2013
硬度 (莫氏)	15.18	1.5
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	7.285	11.345

锡、铅是熔点、沸点较低, 较软的重金属。锡有两种同素异性体, 存在下列平衡:



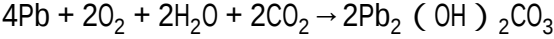
α —锡称为灰锡在 143 ~ 291K 稳定, β —锡称为白锡在 291 ~ 485K 稳定。室温下, 灰锡转化为白锡, 或白锡转化为灰锡都很缓慢, 但温度较低时特别有催化剂存在下, 白锡转变为灰锡的速度加快。锡器都用白锡制造, 在室温下它们都很稳定。在降到 273K 时, 白锡将转为灰锡。灰锡是金刚石型结构, 立方晶系, 密度为 $5.7\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 相当于每个原子占据体积 $34.16 \times 106\text{pm}^3$; 白锡是四方晶系, 密度为 $7.31\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 相当于每个原子占居的体积为 $27.05 \times 106\text{pm}^3$ 。故白锡转变为灰锡时, 由于体积骤然膨胀, 会使金属锡器碎裂成粉末, 这种锡的疾病还会污染给其它“健康”的锡器, 俗称“锡疫”。据记载, 在极地探险中使用的汽车桶 (锡焊) 曾发生过“锡疫”解体的严重事故。

6.3.3 单质的化学性质

表 6—13 锡、铅元素电势图 $j^\ominus/V$

	IV		II		0
$\varphi_A^\ominus$	Sn^{4+}	0.15	Sn^{2+}	-0.137	Sn
	PbO	1.46	Pb^{2+}	-0.1251	Pb
		1.685	PbS	-0.3505	O_4
$\varphi_B^\ominus$	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$	-0.96	$\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$	-0.91	Sn
	PbO_2	0.28	PbO	-0.576	Pb

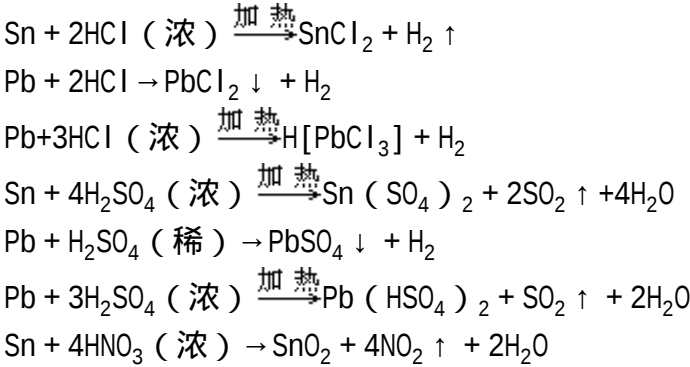
锡、铅的电子构型分别为 $5s^25p^2$ 、 $6s^26p^2$ ，氧化态为+2、+4，由表 6—13 可知 Sn、Pb 的标准电极电势在氢之上，是较活泼的两性金属。但在常温下锡表面有一层保护膜，所以它在空气中和水中都是稳定的，把锡镀在铁皮的表面就是马口铁。同样常温下的铅，在空气中表面形成一层碱式碳酸铅，它能保护底层金属不被氧化。

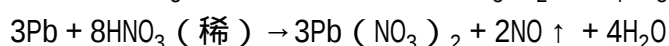


因为铅和铅的化合物都有毒，所以铅管不能输送饮水，但铅若与硬水接触，因水中含有 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等离子，表面将生成一层难溶的保护膜（主要是硫酸铅和碱式碳酸铅），可以阻止水继续与铅反应。锡、铅与酸的反应：锡、铅与三酸的反应如下表：

酸	Sn	Pb
HCl	与稀酸的反应慢，与浓酸反应生成 SnCl_2	与稀酸反应生成微溶性 PbCl_2 复盖在铅表面，使反应中止，与浓酸生成 PbCl_3^- ，反应均很慢。
H_2SO_4	与稀酸作用慢，与热、浓硫酸反应生成 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$	与稀硫酸反应生成难溶的 PbSO_4 ，使反应中止，易溶于热、浓硫酸生成 $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ 。
HNO_3	与浓硝酸生成白色 $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 沉淀（ β 锡酸）与冷稀硝酸反应，生成 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$	与稀硝酸反应，得 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ，因 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 不溶于浓硝酸，故铅不溶于浓硝酸。

它们的反应式如下：

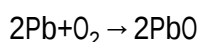




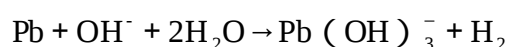
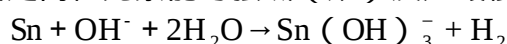
锡、铅与非氧化性酸反应，产物均为二价化合物，且反应较慢，与氧化性酸反应，锡生成 $\text{Sn}(\quad)$ 化合物，而铅则生成 $\text{Pb}(\quad)$ 化合物。

由上可知，铅与酸反应由于产物难溶，使它不能继续与酸反应，故化工厂或实验室常用它作耐酸反应器的衬里和做酸液贮存和输运管道设备。

铅在有氧存在下可溶于醋酸，生成易溶的 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 配离子。这可用于从含铅矿石中浸取铅：



锡、铅是两性元素能与强碱（浓）反应缓慢地放出氢气：



它们也能与卤素、硫等非金属反应生成卤化物和硫化物等。

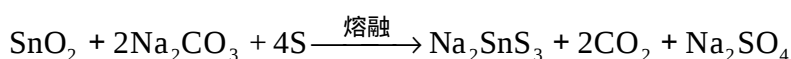
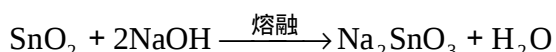
6.3.4. 氧化物

锡、铅三种类型的氧化物

MO_2	混合氧化态型	MO
SnO_2 （白）（热、浅黄）		SnO （黑或红）
PbO_2 （棕黑）	Pb_2O_3 （橙黄）	PbO （黄或橙红）
	Pb_3O_4 （鲜红）	

6.3.4.1 锡的氧化物

锡的氧化物中重要的为二氧化锡 SnO_2 ，可由金属锡在空气中加热得到，它不溶于水，难于溶于酸、碱。与 NaOH 或 Na_2CO_3 和 S 共熔，生成可溶性盐：



SnO_2 为非整比化合物，可用于制造半导体气敏元件，用以检测 H_2 、 CO 、 CH_4 等有毒、爆炸气体。 SnO_2 大量用于陶瓷工业，作釉料，搪瓷不透明剂。 SnO_2 薄膜可制成电极，电发光设备（光屏及显示标志）、绝热玻璃。

6.3.4.2 铅的氧化物

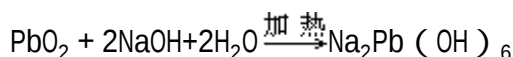
铅除了 PbO 、 PbO_2 外，还有常见的“混合氧化物” Pb_3O_4 。

一氧化铅 PbO 俗称“密陀僧”，由铅在空气中加热或 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 加热脱水制得。有两种变体，橙红色四方晶体与黄色正交晶体，常温下橙红色较稳定，不溶于水，易溶于醋酸和硝酸，较难溶于碱，偏碱性。 PbO 用于制铅蓄电池，铅玻璃和铅的化合物等。

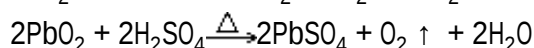
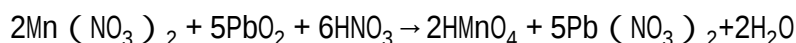
用熔融的 KClO_3 或硝酸盐氧化 PbO ，或者电解 $\text{Pb}(\quad)$ 盐溶液，或者用 NaOCl 氧化亚铅酸盐都可以得到 PbO_2 。



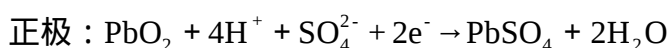
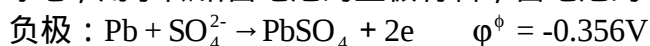
PbO_2 是两性的，其酸性大于碱性，与强碱共热可得铅酸盐：



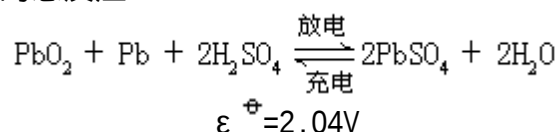
PbO_2 为强氧化剂，例如：



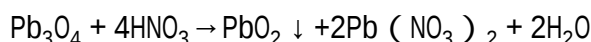
PbO_2 实际上也是非整比化合物，在它的晶体中氧原子与铅原子的数量比为 $\text{O}:\text{Pb}=1.88$ ，而不是 2，因为有些应为氧原子占据的位置成为空穴，所以它能导电，用于做铅蓄电池的正极材料，蓄电池的电极反应为：



$\varphi^\ominus = 1.69\text{V}$ 电池内的总反应：

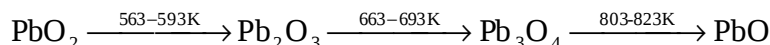


将 Pb 在 O_2 中加热，或者在 673—773K 间将 PbO 小心地加热，都可得到红色四氧化三铅粉末。这种化合物俗名“铅丹”或“红铅”。在它的晶体中含有 $\text{Pb}(\quad)$ 和 $\text{Pb}(\quad)$ ，可由它与 HNO_3 反应得到 $\text{Pb}(\quad)\text{PbO}_2$ 和 $\text{Pb}(\quad)\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 来证实：



属混合氧化态化合物，是铅酸亚铅盐 $\text{Pb}_2[\text{PbO}_4]$ 。铅丹防锈效果好，主要用于油漆、船舶和桥梁，钢架。

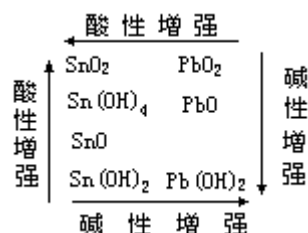
铅的多种氧化物稳定存在的温度范围为：



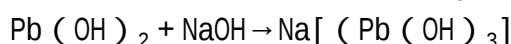
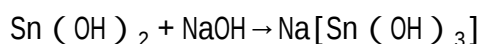
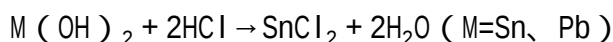
由上可知，温度越高，低氧化态越稳定。

6.3.5 氢氧化物

锡、铅的氧化物难溶于水，它们的氢氧化物是用盐溶液和碱反应制得，与它们相应的氧化物一样，都有两性性质，它们的酸碱性递变规律如下：

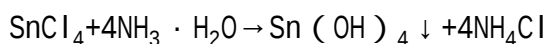
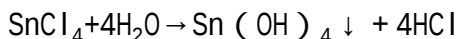


$\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 既溶于酸，又溶于强碱。

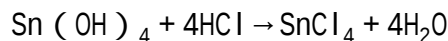


$\text{Pb}(\text{OH})_2$ 是碱性为主的两性氢氧化物。亚锡酸根离子是强还原剂，在碱性介质中能还原 $\text{Bi}(\quad)$ 为金属铋。 $3\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_4 + 2\text{BiCl}_3 + 6\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Bi} \downarrow + 3\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 + 6\text{NaCl}$

锡()氢氧化物是组成不定的氧化物的水合物, $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 称为锡酸, 它有 α —锡酸和 β —锡酸两种, 前者为无定形粉末, 能溶于酸或碱。它是由 Sn ()盐在低温下水解或与碱反应得到:



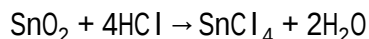
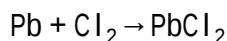
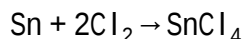
溶于酸和碱:



β —锡酸是晶态的。它不溶于酸或碱, 通常由 Sn ()盐在高温下水解或用金属 Sn 和浓 HNO_3 反应制得, α —锡酸放置时间长了也转变为 β —锡酸。

6.3.6 卤化物

将金属直接与卤素或浓氢卤酸反应, 或者用它们的氧化物与氢卤酸反应都可得到相应的卤化物, MX_2 、 MX_4 。例如:



卤化物都水解, 在过量的氢卤酸或含有卤离子的溶液中易形成卤配阴离子。高价卤化物 MX_4 为共价分子, 熔点低, 易挥发或升华。 MX_2 为离子型化合物。

6.3.6.1 四卤化物

SnCl_4 常温下液态, 用作媒染剂, 有机合成上的氯化催化剂及镀锡试剂, 水溶液中只能得到 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

在用盐酸酸化的 PbCl_2 溶液中通入 Cl_2 , 得到 PbCl_4 黄色油状液体, 只能在低温存在, 常温即分解为 PbCl_2 和 Cl_2 。

因为 Pb ()有强氧化性, Br^- 、 I^- 有强还原性故 PbBr_4 、 PbI_4 不存在。但由于配位作用对 Pb ()有稳定效应, 所以 $[\text{PbBr}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PbI}_6]^{2-}$ 能稳定存在。

6.3.6.2 二卤化物

主要的 MX_2 为氯化亚锡 SnCl_2 。将 Sn 与盐酸反应可得到无色晶体 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 它是生产上和化学实验中常用的还原剂, 例如能将汞盐还原为亚汞盐:



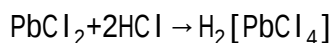
当 SnCl_2 过量时, 亚汞将进一步被还原为金属汞:



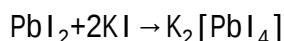
此反应常用于检验 Hg^{2+} 离子或 Sn^{2+} 离子的存在。由于 SnCl_2 易于水解, 所以配制 SnCl_2 溶液时, 先将 SnCl_2 固体溶于少量浓盐酸中, 再加水稀释。为防止 Sn^{2+} 被氧化, 常在新配制的溶液中加入少量金属锡。 SnCl_2 的水解反应式如下:



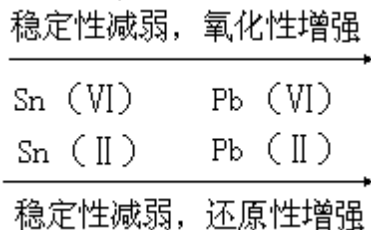
PbCl_2 难溶于冷水, 易溶于热水, 也能溶于盐酸中:



PbI_2 金黄色亮光沉淀，易溶于沸水，或 KI 中：



由以上锡、铅化合物的性质可看出不同氧化态化合物的稳定性是不同的，由锡至铅低氧化态趋于稳定，为惰性电子对效应的表现。

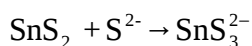
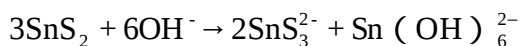
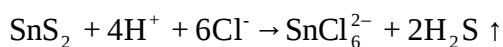


6.3.7 硫化物

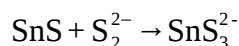
锡、铅的硫化物			
MS	SnS_2	SnS	PbS
状态	黄色固体	棕色固体	黑色固体
制法	$\text{Sn} + \text{S} ; \text{Sn}^{4+} + \text{H}_2\text{S}$	$\text{Sn} + \text{S} ; \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$	$\text{Pb} + \text{S} ; \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$
能溶的试剂	$\text{HCl}、\text{NaOH}、\text{Na}_2\text{S}$	$\text{HCl}、(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$	浓 $\text{HCl}、\text{浓 HNO}_3$

硫化物都难溶于水，它们与相应氧化物相似，高氧化态 SnS_2 有两性，低氧化态呈碱性。

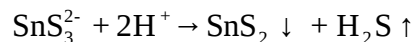
SnS_2 有两性，溶于酸、碱和 Na_2S 中



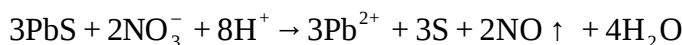
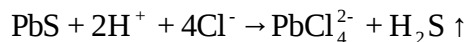
SnS 能溶于中等浓度的 HCl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ 中：



后者是由于多硫离子兼有氧化性和碱性，使 SnS 生成 SnS_3^{2-} 而溶解。在 SnS_3^{2-} 溶液中加入酸会析出黄色 SnS_2 沉淀：



PbS 能溶于酸，但不和 S^{2-} 反应。

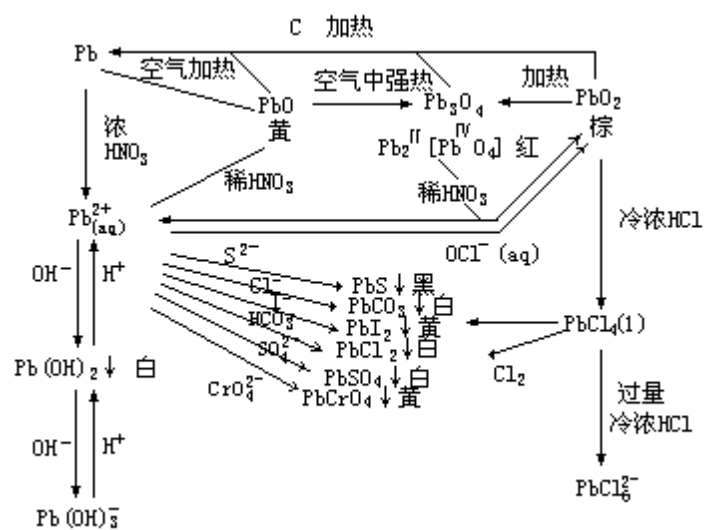


6.3.8 铅 () 的其它盐

重要的易溶盐有 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$

由 PbO 或 Pb 与 HNO_3 作用生成 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ，是常用的试剂。由 PbO 与 HAc 作用能得到 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体，它极易溶于水。因 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 有甜味，所以称为铅糖 (Sugar of Lead)。

溶解了的 Pb^{2+} 和 Ac^- 有明显的配位作用



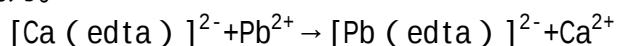
6.4 铝、锡、铅的生物作用

铝：铝在地壳中的含量很高，但出乎意外地它没有明显的生物作用。通常，植物含铝要比动物多。铝在动物体内含量很低，唯肺部含铝稍高，约80ppm，可能是从空气中吸入含铝尘埃所致。医药上利用铝盐的酸性作收敛性洗剂和抗菌冲洗剂，也常用氢氧化铝中和胃液过多的酸。但长期使用铝剂会形成磷酸盐沉淀，使人缺磷。实践证明，植物吸收钙和吸收铝是个矛盾，吸收铝多了，钙就吸收的少。近年研究表明，过量摄入铝可使骨质疏松，看来也可能与此有关。此外还发现，过量摄入铝毒害心血管系统和内分泌系统。急性铝中毒还表现为厌食、恶心、呕吐等，铝慢性中毒（每天饮食中累积在人体中约20mg）可能导致老年人痴呆。近年研究证明由于酸的沥取自然界粘土矿物（铝硅酸盐）在酸湖中成为 Al^{3+} 的主要来源。 Al^{3+} 对水生生物及人脑神经有毒害作用。有一种铝羟基吡喃酮（ $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ）螯合物是水溶性的，比其它铝物种毒害神经更大。目前人们已经限制铝的摄入，正在和已经开发出不用明矾炸油食的“疏松剂”。

锡：锡的生物作用尚不太清楚，有人认为锡是维持某些生物体生命不可缺少的元素，如用添加硫酸锡的氨基酸喂大鼠，可使其发育明显改善。近年来，人们对锡的毒性正在引起重视，摄入一定量锡会引起呕吐、痉挛、麻痹和中枢神经错乱等。有报导说，某些微生物可能将甲基附在锡的氯化物上，象甲基汞一样损伤大脑，造成“水俣病”。有机锡化合物是杀虫剂，致癌物。

铅：铅是一种广泛遇到的重金属毒物。尽管人们使用铅已有四千多年的历史，但其毒性是近二百年才认识到的。原因在于铅中毒的作用十分缓慢，不易察觉。铅中毒是积累性的，并扩散到全身。在人体内铅不仅残存于软组织中，而且也沉积于骨骼里，作用于骨髓。而在组织中，它的行为类似于其它重金属毒物如汞和砷，它的毒性主要是与含巯基（—SH）的酶体系（如在产生细胞能量时涉及到的那些酶）反应，从而影响中枢神经系统，以及血液、蛋白质等的合成，造成贫血、脑损伤、中枢神经系统错乱等。

铅盐除非常难溶的以外，一般总是有毒的，且毒性和铅盐的溶解度有关。含铅颜料毒性大，室内禁用。作为汽油抗爆剂的四乙基铅 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 易挥发，易被皮肤吸收。金属铅也能通过皮肤被吸收。故住在公路两旁的居民，头发中铅含量高于正常人。古罗马贵族由于使用铅作装饰品造成铅中毒而大量死亡。铅中毒后可用edta的二钠钙盐解毒，因edta对 Pb^{2+} 比 Ca^{2+} 有更大的配位能力。



然后形成铅的配合物就从尿中排出。常期从事铅冶金工作者应定期服用edta制剂进行排铅。

6.5 本章小结

A 族碱金属 只有+1 氧化态化合物，与卤素、氧形成离子晶体，有大的晶格能，金属有相似的化学性质。但由于离子大小不同，水化能不同，因此与环状多醚（冠醚）及相似结构的生物分子中的氧作用不同。

A 族碱土金属 有+2 氧化态化合物，由于电荷高，比碱金属有高的晶格能和水化能，形成的盐在水中难溶。在 A 族中小阳离子与大阴离子结合或大阳离子与小阴离子结合的化合物有较大的溶解度。铍的化学行为较特殊，因它的+2 价阳离子较小。

铝 是活泼金属元素，有两性，有+3 价氧化态化合物，形成共价化合物有缺电子特征，为路易斯酸。卤化铝（Cl、Br、I）能形成二聚体 Al_2X_6 以卤桥键相结合。

锡、铅 有+2、+4 氧化态化合物。 Sn^{2+} 是中等强度酸，是强还原剂。 Sn^{4+} 在溶液中以配离子存在，如 $SnCl_6^{2-}$ 、 $Sn(OH)_6^{2-}$ 。水溶液中 Pb^{2+} 的酸性不如 Sn^{2+} 。 $Pb()$ 是强氧化剂以 PbO_2 存在。

惰性电子对效应 p 区过渡后元素（A—A）都具有两种氧化态；与族数相同的高氧化态和比族数小 2 的低氧化态。它们高低氧化态稳定性变化，有如下规律：低氧化态从上至下稳定，即第六周期的 $Tl()$ 、 $Pb()$ 、 $Bi()$ 稳定。

高 氧 化 态 稳 定 ↑	Ga	Ge	As	↓ 低 氧 化 态 稳 定
	In	Sn	Sb	
	Tl	Pb	Bi	

因此 $TlCl$ 、 $PbCl_2$ 、 $BiCl_3$ 都很稳定，而 $Tl_2(SO_4)_3$ 、 PbO_2 、 $NaBiO_3$ 是强氧化剂。 $In()$ 、 $Sn()$ 、 $Sb()$ 是还原剂。这些事实说明 $6s^2$ 电子对有较大的惰性，不易失去，称为惰性电子对效应。

习 题

1. 选择填空

下列各组金属中，在空气中燃烧仅生成普通氧化物的是

[]

- a. Na, Mg b. Be, Li
c. Li, Ba d. Cs, Be
e. Rb, Be

下列碱土金属氧化物中，硬度最大的是

[]

- a. CaO b. BaO
c. SrO d. BeO
e. MgO

下列反应中，生成氧气的化学计量系数为 3 的反应是

[]

- a. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$
b. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
c. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
d. $\text{KO}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$
e. $\text{KO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

下列各组金属中，不能与氢直接化合生成离子型氢化物的是

[]

- a. Ca 和 Mg b. Ba 和 Sr
c. Li 和 Cs d. Mg 和 Be
e. Cs 和 Ba

下列关于碱金属、碱土金属氢化物的叙述错误的是

[]

- a. 凡 A、A 族金属都易形成离子型氢化物
b. 碱金属氢化物中，最稳定的是 LiH
c. 碱金属氢化物都是强还原剂
d. 碱金属氢化物的某些性质与相应碱金属卤化物相类似。

下列离子中，可用六硝基钴()酸钠鉴定的是

[]

- a. Cu^{2+} ; b. K^{+} ;
c. Ca^{2+} ; d. Na^{+} ;
e. Co^{2+}

以下物质中，常用作红色焰火的氧化剂是

[]

- a. KNO_3 ; b. KClO_3 ;
c. $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ d. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
e. BaSO_4

下列盐中，加入 Na_2CO_3 溶液，生成碱式碳酸盐沉淀的是

[]

- a. Rb^{+} ; b. Ca^{2+} ;
c. Ba^{2+} ; d. Mg^{2+} ;
e. Sr^{2+}

下列说法，正确的是

[]

a. 在碱金属中，锂盐具有不形成水合物的特殊性；

b. 发酵粉的主要成分是酒石酸氢钾和大苏打；

c. 由金属镁燃烧引起的火灾可用泡沫灭火器扑灭。

d. 用电解 Al_2O_3 与冰晶石的熔融物制取金属铝。

e. 碱土金属碳酸盐受热分解温度由 $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$ 依次降低。

2. 金属钠和镁条在空气中燃烧，把生成物均溶于水后产物是否相同？若不相同，如何鉴别？写出有关的反应方程式。

3. 若以 Na_2SO_4 为原料，试用三种不同方法制取 Na_2CO_3 。

4. 在 A 族中，由锂到铯，金属的电离能逐渐减小，但为什么

$$\varphi_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\ominus \approx \varphi_{\text{Cs}^+/\text{Cs}}^\ominus$$

5. 苛性碱溶液为什么不能用玻璃磨口瓶保存？在氢氧化钠中为什么常会有碳酸钠，如何检验？并用简便方法除去（写出反应方程式）。

6. 根据碱金属的性质预言钫 Fr 的下列性质

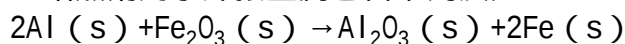
a. Fr 在空气中燃烧的产物

b. Fr 的一个难溶化合物

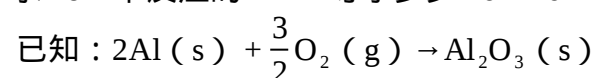
c. FrCl 的结构

d. 比较 FrF 和 FrI 的生成热

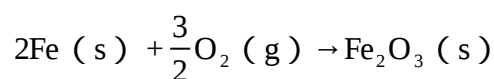
7. 铝热剂用于焊接金属包含下列反应：



求 25 °C 下反应的 $rH^\ominus$ 等于多少 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ？



$$rH^\ominus = -1675.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$rH^\ominus = -824.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. AlF_3 不溶于液态 HF 中，但当氟化氢中有 NaF 时则可溶，为什么？然后在此溶液中加入 BF_3 ， AlF_3 又沉淀出来，为什么？

9. 你通过什么反应可以证明 Pb_3O_4 是由 Pb () 与 Pb () 组成的混合氧化态化合物，写出反映 Pb_3O_4 组成的化学式。

10. 铅蓄电池充电时，为什么电压升高，硫酸密度也升高，放电时则相反？运用蓄电池的反应原理加以解释。

11. 欲从 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mg^{2+} 溶液中析出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀需要 OH^- 离子的最低浓度是多少？当溶液中氨水的浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，欲阻止 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀析出，需要的 NH_4^+ 离子浓度又是多少？[已知 $K_{\text{sp}}\text{Mg}(\text{OH})_2 = 5 \times 10^{-12}$]

12. 分离下列各组离子并恢复到原来的离子态

a. Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+}

b. Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Zn^{2+}

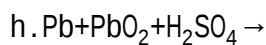
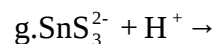
c. Al^{3+} 、 Pb^{2+} 和 Bi^{3+}

13. 有一块合金与硝酸共煮至反应终止，将未能溶解的白色沉淀和溶液过滤分离，试验它们的性质，发现此白色沉淀不溶于酸和碱，只溶于熔融的苛性碱和热的浓盐酸中，当将溶液调至弱酸性，加入 K_2CrO_4 时，则有黄色沉淀，

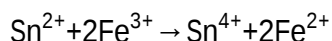
问此合金由哪两种金属组成？

14. 现有一白色固体 A 溶于水生成白色沉淀 B，B 可溶于浓盐酸，若将固体 A 溶于稀 HNO_3 中，得含有 C 物质的无色溶液，将 AgNO_3 溶液加入此溶液析出白色沉淀 D，D 溶于氨水形成 E，酸化 E 又产生白色沉淀。将含有 C 物质的少量溶液加入 HgCl_2 溶液，析出白色沉淀 H，继续加入过量 HgCl_2 溶液，析出白色沉淀 F，继续加入过量 C，沉淀逐渐变灰，最后变黑。问 A、B、C、D、E、F 各是什么化合物？

15. 完成并配平下列各反应方程式

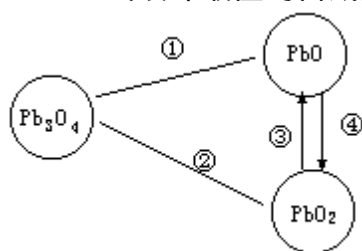


16. $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Sn}^{2+}$ 溶液和 $0.4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 溶液等体积混合后发生下列反应：



计算反应的平衡常数及平衡时溶液中 Sn^{2+} 离子和 Fe^{3+} 离子的浓度。

17. 试设计最佳的合成路线。写出反应方程式，并注明条件。



第七章 B (11) 铜族元素和 B (12) 锌族元素

	<table border="1" style="border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px 5px;">I B</td> <td style="padding: 2px 5px;">II B</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 5px;">Cu</td> <td style="padding: 2px 5px;">Zn</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 5px;">Ag</td> <td style="padding: 2px 5px;">Cd</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 5px;">Au</td> <td style="padding: 2px 5px;">Hg</td> </tr> </table>	I B	II B	Cu	Zn	Ag	Cd	Au	Hg
I B	II B								
Cu	Zn								
Ag	Cd								
Au	Hg								

周期系第 11 族元素称铜族元素，第 12 族元素称锌族元素。它们分别为铜 (Copper)、银 (Silver)、金 (Gold) 和锌 (Zinc)、镉 (Cadmium)、汞 (Mercury) 六种金属元素。它们都是发现较早，应用较广的元素。铜、银、金有“货币金属”之称。它们均为亲硫元素，除金以游离态存在外，其它元素主要以硫化物矿存在。广泛用于冶金、摄影、电镀、电池、电子及催化剂工业上。

配合本章教学媒体为：

CAI 计算机辅助教学软件
第七章 铜族元素和锌族元素

7.1 概述

铜族和锌族元素分别为周期表 B 和 B 族的铜(Copper)、银(Silver)、金(Gold)和锌(Zinc)、镉(Cadmium)、汞(Mercury)六种发现较早,应用较广的金属元素。例如:黄金、白银和紫铜由于它们有悦目的外观,能较长期保持美丽的色泽,很早就为人们用作饰物及钱币,故有货币金属(Currency metals)之称。铜是人类最早用来制作工具、器皿及武器的金属。取代“石器时代”的“青铜时代”所用的青铜,即是铜与锡的合金。铜族元素优良的导电性、延展性、抗腐蚀性广泛用于电子工业航天工业上。银大量用于摄影工业。估计世界上每年用于摄影业上的银子多达 150 吨。金常作为货币储备。估计世界上最大的黄金(金条)储备约为 8 万吨。金的纯度用“K”表示。纯金为 24K。锌族元素主要用于电镀(镀层)、电池、催化剂工业上。铜族和锌族元素的电子结构和氧化态见表 7—1。它们的电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^1$ 和 $(n-1)d^{10}ns^2$ 。外层为 1 和 2 个电子,分别与碱金属和碱土金属元素相似,能生成相同的氧化态为+1、+2 的化合物。但由于铜族,锌族元素与碱金属、碱土金属元素的电子构型不同,它们不如碱金属、碱土金属元素活泼,并且铜族元素有大于族数为 1 的氧化态。

铜族和锌族元素位于周期表的 ds 区,左边与 d 区过渡元素,右边与过渡后 p 区元素相连接。这种特殊的位置使它们的性质在某些方面与过渡元素相似。如铜族元素表现明显过渡元素的特性

表 7-1 铜族和锌族元素的电子构型和氧化态

元素	电子构型	氧化态
Cu	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$	1 <u>2</u> 3
Ag	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$	<u>1</u> 2 3
Au	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$	1 [2] 3
Zn	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$	<u>2</u>
Cd	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$	<u>2</u>
Hg	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$	1 <u>2</u>

(有变价,有颜色及配位能力强等)。因此也有把它作为过渡元素。锌族中的镉、汞也有相当多的过渡元素特性。汞与位于它前面的铂、金有十分密切的关系。它们在某些方面又与过渡后 p 区元素相似。如锌族元素自上至下低价趋于稳定(Hg 的零价稳定)与过渡后 p 区元素 Ga、Ge、As 分族的自上至下的低价趋于稳定相一致,并且它们异常低的熔沸点也与过渡后 p 区金属相似,称为低熔点金属。

“K”是英文 Karat 简写。它是表示黄金成色的单位。中译“开”。

7.2 单质

7.2.1 存在与提取

在人类历史上最早被发现的三种以单质形式存在的矿物是金、铜、银。目前已发现最大的自然铜块重 $42 \times 10^3 \text{kg}$ 。金以单质形式散存在于岩石（岩脉金）或砂砾（冲积金）中。我国山东、黑龙江及新疆等许多地区都有金矿。

铜族、锌族元素均为亲硫元素，除 Au 外，主要以硫化物存在地壳中。此外，还有碳酸盐、氧化物、氯化物矿等。我国江西有较大的铜矿。以下表 7-2 列出了铜族、锌族元素的存在及提取方法（化学方法）。

表 7—2 铜族、锌族元素的存在及提取方法

元素	存在	提取方法
Cu	黄铜矿 CuFeS_2	焙烧黄铜矿
	赤铜矿 Cu_2O	$2\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{SO}_2$
Ag	孔雀石 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	硫化矿部分氧化
Au	蓝铜矿 $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	
Zn	天然游离铜矿	$2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$
Cd		$2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} \rightarrow 6\text{Cu} + \text{SO}_2$
Hg		[粗铜]
	丰度：地壳 68PPm	用硫酸浸取后电解精炼。 制得精铜含铜 99.95 %。
	海水 0.03PPm	
	辉银矿 Ag_2S	NaCN 浸取硫化矿形成 $\text{Ag}[\text{CN}]_2^-$ $\text{Ag}_2\text{S} + 4\text{NaCN} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{Na}_2\text{S}$
	角银矿 AgCl	
	天然游离银矿	用锌置换出银
	丰度：地壳 0.08ppm	$2\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{Zn} \rightarrow$
	海水 0.0003ppm	$2\text{Ag} + \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$
	天然游离金矿，许多矿 中含少量金如黄铁矿 丰度：地壳 0.004ppm 海水 4×10^{-6} ppm	同银一样，用氰化物法
		$4\text{Au} + 8\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow$
		$4\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{NaOH}$ $2\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 2\text{Zn} \rightarrow$ $2\text{Au} + \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$
	闪锌矿 ZnS	Zn 和 Cd：焙烧硫化物至氧化物，C 还原 $2\text{MS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MO} + 2\text{SO}_2$
	菱锌矿 ZnCO_3	
	丰度：地壳 76ppm	$\text{MO} + \text{C} \rightarrow \text{M} + \text{CO}$
	海水 0.01ppm	电解 ZnSO_4 制较纯 Zn[99.5 %]
	在大多数 Zn 矿中，含少量 Cd 丰度：地壳 0.1ppm 海水 10^{-4} ppm	在制 Zn 同时，得 Cd。可将 溶于盐酸。用 Zn 置换得纯 Cd。 $\text{Cd}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cd}$ 。
		热分解： $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$
	辰砂 HgS	$\text{HgS} + \text{Fe} \rightarrow \text{Hg} + \text{FeS}$
	丰度：地壳 0.08ppm	$4\text{HgS} + 4\text{CaO} \rightarrow 4\text{Hg} + 3\text{CaS} + \text{CaSO}_4$
	海水 3×10^{-5} ppm	蒸馏得纯度为 99.9 % Hg。

7.2.2 物理性质

铜族和锌族元素都为有色重金属（密度 $> 5\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）。铜、银、金的色泽十分有特征，铜呈浅粉色，银呈白色，金显黄色，因此借它们称呼颜色，如紫铜色、古铜色、银白色，金黄色等。锌、镉、汞都为银灰色。它们的硬度除汞外都较小。铜、银、金很柔软，有极好的延展性及可塑性，金尤其如此。1g 金可以辗压成只有 230 个原子厚的约 1m^2 的薄片，拉成直径仅 $20\mu\text{m}$

长达 165m 的金线，并且它们有优良的导电性和导热性。在所有金属中银的导电性居第一位，铜仅次于银。大量的铜应用于电气工业及冶金工业上，在电工器材的制造上几乎用去一半以上的铜。铜易与其它金属形成合金，铜合金，如青铜（80%Cu、15%Sn、5%Zn）质坚硬，易铸。黄铜（60%Cu、40%Zn）广泛用作仪器零件。白铜（50~70%Cu、18~20%Ni、13~15%Zn）用作刀具等。

锌、镉、汞主要表现为比铜族元素及过渡元素低得多的熔点和沸点。这是与它们的原子化焓相一致（表 7—3），体现了它们弱的 M—M 金属键。

表 7—3 铜族和锌族元素的熔、沸点和原子化焓

	Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Hg
熔点 /K	1356.6	1235.08	1337.58	692.73	594.1	234.28
沸点 /K	2840	2485	3080	1180	1038	629.73
atH/kJ · mol ⁻¹	338.32	284.55	336.1	130.729	112.01	61.317

汞是常温下唯一的液态金属，有流动性，且在 273K~473K 之间体积膨胀系数很均匀，又不湿润玻璃，故用来制造温度计。汞的密度很大（13.55g·cm⁻³），蒸气压又低，故用于制造压力计，还可用作高压汞灯和日光灯等。

汞能溶解许多金属（如钠、钾、银、金、锌、镉、锡、铅、铊等）而形成汞齐（Amalgam）。它们或是简单化合物（如 AgHg），或是溶液（如少量锡溶于汞），或是两者的混合物。若溶解于汞中的金属含量不高时，所得汞齐常呈液态或糊状。Na—Hg 齐有反应平稳的特点，是有机合成中常用的还原剂，与银、锡或铜形成的汞齐作牙齿的填补材料。此外在冶金工业中利用汞和金形成汞齐的性质来提炼这些贵金属。铊汞齐（8.5%铊）在 213K 才凝固，可做低温温度计。

室温下的 Hg 蒸气几乎全是单原子分子，除稀有气体外，在常温下，Hg 是唯一的能以单原子分子稳定存在的元素。

7.2.3 化学性质

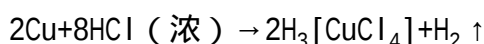
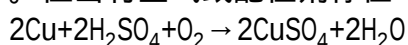
7.2.3.1 铜族元素

铜族元素虽能形成与碱金属相同的+1 氧化态的化合物，但它们却很少相似。碱金属在周期表中是最活泼的金属，尤其是铯、而铜族金属是不活泼的，且由 Cu→Ag→Au 活泼性递减。金是很惰性的金属。

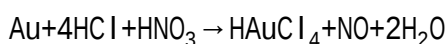
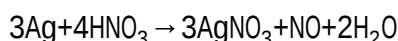
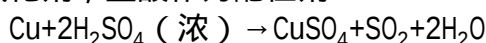
表 7—4 铜族元素电势图 j⁺/V

III	II	I	0
$\varphi^\ominus A$	Cu^{2+}	Cu^+	Cu
	0.159	0.502	
	0.340		
	Ag_2O_2	Ag^{2+}	Ag^+
	1360	1.980	0.7991
	Ag		
	Au^{3+}	Au^+	Au
	1.36	1.83	
	1.52		

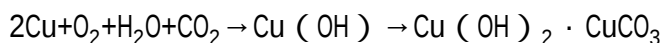
三种金属的标准电极电势都在氢之下（见表 7-4），它们不溶于稀盐酸及稀硫酸中。但当有空气或配位剂存在时，铜能溶于稀酸和浓盐酸：



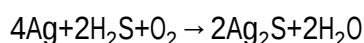
铜与银很容易溶解在硝酸或热的浓硫酸中，而金只能溶于王水中。这时，硝酸作为氧化剂，盐酸作为配位剂：



铜在常温下不与干燥空气中的氧化合，加热时能产生黑色的氧化铜。银、金在加热时也不与空气中的氧化合。在潮湿的空气中放久后铜的表面会慢慢生成一层铜绿



银、金则不发生这个反应。铜、银能和 H_2S 、 S 反应：



金则不能。

铜族与碱金属元素性质不同的内在原因在于它们电子构型的不同。铜族元素次外层比碱金属多 10 个 d 电子。由于 d 电子屏蔽核电荷的作用较小，致使铜族元素的有效核电荷比相应的碱金属元素增大，核对价电子吸引力增强，第一电离能增大，活泼性比碱金属差。从表 7—5 铜族元素与碱金属元素的比较中可清楚地看出它们的变化规律。

由表 7—5 还可看到铜的第二、第三电离势较银低得很多。这是由于铜族元素的 $(n-1)d$ 轨道刚填满，刚填满的 $\blacksquare$ 能级还不稳定，与 ns 轨道能级差小。因此，d 电子参与成键，能形成大于族数的 +2、+3 氧化态化合物。它的多变价体现了过渡元素的特性。

表 7-5 B、 A、 B 族元素的某些性质

	有效核电荷 Z^*	原子半径 pm	电离势 $I/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
			1	2	3
Cu	8.07	127.8	745.4	1958	3554
Ag	11.35	144.4	731.0	2073	2361
Au	15.94	144.2	890.1	1980	2900
K	4.58	227.2	418.8	3051.4	4411
Rb	6.66	247.5	403.0	2632	3900
Cs	8.56	265.4	375.7	2420	3400
Zn	8.28	125*	906.4	1733.3	3832.6
Cd	11.58	141*	867.6	1631	3616
Hg	16.22	144*	1007.0	1809.7	3300

为共价半径。

7.2.3.2 锌族元素

锌族元素不如碱土金属活泼，活泼性也是由 $\text{Zn} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Hg}$ 依次递减。

锌和镉的标准电极电位在氢之上（见表 7—6），它们能溶解在稀的盐酸和硫酸中。锌容易溶解，镉较慢，而汞的标准电极电位在氢的下面，不能溶解在稀的盐酸及硫酸中，只能溶解在硝酸中。锌与镉、汞不同，可溶于强碱中形成锌酸盐 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ 。在干燥空气中锌、镉与汞在常温下不起变化，当加热到足够高的温度时，锌和镉燃烧，形成氧化物，而汞却氧化得很慢。

表 7-6 锌族元素电势图 $j^\oplus/\text{V}$

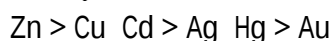
	II		0
$\phi_A^\oplus$	Zn^{2+}	-0.7626	Zn
	Cd^{2+}	-0.4025	Cd
	Hg^{2+}	0.9110	Hg_2^{2+}
		0.7960	Hg
		0.8535	

这是因为汞是位于镧系元素后第六周期的元素，受到镧系收缩的影响，半径与同族的 Cd 相近，而有效核电荷增大得较多，因此核对电子吸引力增强（见表 7—5）， $6s^2$ 电子对惰性，不易失去。Hg 的电离能 (I_1) 为 $1007\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，是金属元素中最大的一个，所以汞单质特别稳定。

锌族元素的特征氧化态为 +2，它们的 d 层电子饱满 (d^{10})，d 电子的能量较低，有很高的稳定性，与铜族元素不同，目前尚未发现它们能稳定存在的变价化合物[汞（Ⅰ）例外]，因此可以认为它是非过渡元素。但锌族元素能形成配合物，镉、汞有强的配位能力，尤其是汞能形成许多稳定的配合物，有相当多的过渡元素特性。

7.2.3.3 铜族和锌族元素比较

铜族和锌族元素相比，最大不同在于它们的活泼性悬殊很大。从标准电极电势值（表 7—4）（表 7—6）可得出：



这种差异从它们转化为水合离子时的能量变化来看是不难理解的。现以铜、

锌为例作一分析（表 7—7）。

	zn	cu
$\Delta_{\text{at}}H^{\ominus} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	130.72	338.32
$I_1 I_2^{\ominus} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	906.4+1733.3=1269.7	745.4+1958=2703.4
$\Delta_{\text{h}}H^{\ominus} [M_{(\text{g})}^+] / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-2052	-2119
$\Delta H_{\text{总}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	718.42	922.71

由表中所列总热效应 $H_{\text{总}}$ 大小可知，从 Zn 原子能转化为水合 Zn^{2+} 离子时，所需能量小，易失去电子，较铜活泼。从两者能量项差别来看，主要是锌的原子化焓比铜小所致。这是因为锌族元素为（18+2）电子封闭构型，d 电子不参与形成金属键，金属键较弱。同时它们的晶体结构较特殊，它们为非正规六方紧堆晶格，原子间距离比理想的大 15%，相互间作用力较小，也使它们的原子化焓小，金属变为 $M^{2+}(\text{aq})$ 离子所需能量较小，活泼性大。

7.3 铜的化合物

铜能形成多种氧化态的化合物

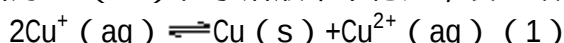
CuO ($d^{10} s^1$)	很少 $[\text{Cu}(\text{CO})_2]$ (10K)
Cu (d^{10})	Cu_2O CuCl $[\text{Cu}(\text{CN})_2]$
Cu (d^9)	CuO CuCl_2 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ Cu^{2+} 盐
Cu (d^8)	很少 $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$ NaCuO_2
Cu (d^7)	很少 $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$

主要为 Cu()、Cu() 化合物，Cu() 最为稳定。最近还发现 Cu(0)、Cu()、Cu() 不很稳定的化合物。Cu() 化合物在生物化学上有重要作用。以下主要讨论 Cu()、Cu() 的化合物。

7.3.1. Cu() 和 Cu() 相互转化

当我们考察 Cu() 和 Cu() 大多数化合物时(表 7—8) 会发现：Cu() 化合物大都是难溶物或配合物。Cu() 的可溶单盐即 $\text{Cu}^+(\text{aq})$ 离子，极不稳定，然而 Cu() 与 Cu() 不同。许多 Cu() 盐都是可溶的，能以 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ 离子存在。为什么 Cu() 不能以 $\text{Cu}^+(\text{aq})$ 离子存在呢？

这是因为 Cu() 在水溶液中不稳定，发生歧化反应。存在下列平衡：



Cu() 和 Cu() 相对稳定性由电势图 $\varphi^\ominus$ 看：

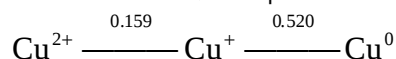
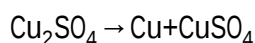


表 7—8 常见铜() 和铜() 的化合物

Cu()	颜色	溶解性	Cu()	黑色	难溶
Cu_2S	黑色	难溶	CuS	黑色	难溶
Cu_2O	红色	难溶	CuO	黑色	难溶
CuCl	白色	难溶	CuCl_2	棕黄	溶
CuBr	浅黄色	难溶	CuBr_2	棕黄	溶
CuI	白色	难溶	CuI_2	水中不存在	
Cu_2SO_4	水溶液中不存在(无 $\text{Cu}^+(\text{aq})$)		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	蓝色	溶
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CH}_3\text{COO}$	无色	溶	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	蓝色	溶
$\text{H}[\text{CuCl}_2]$	无色	溶	$\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$	黄棕	溶
$\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$	无色	溶	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]$	紫	溶(即分解)
			$\text{Cu}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	蓝绿	溶

$\varphi_{\text{右}}^\ominus > \varphi_{\text{左}}^\ominus$ ， Cu^+ 变成 Cu 和 Cu^{2+} 的歧化趋势很大。在 293K 时，此歧化反应的平衡常数 $K = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]^2 = 1.4 \times 10^6$ 。由于 K 值很大，水溶液中，Cu() 是不稳定的，如 Cu_2O 溶于酸不能以 Cu_2SO_4 存在，因它立即发生歧化反应



以下我们从总能量效应来估算一下歧化反应(1)式的焓变(忽略熵变的影响)：

$$\text{已知： } {}_fH^\ominus[\text{Cu}^{2+}(\text{g})] = 3042 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$${}_fH^\ominus[\text{Cu}^+(\text{g})] = 1084 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$${}_hH^\ominus[\text{Cu}^{2+}(\text{g})] = -2119 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$${}_hH^\ominus[\text{Cu}^+(\text{g})] = -581 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

可求得

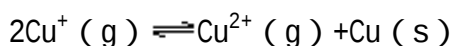
$$\begin{aligned} {}_fH^\ominus[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] &= {}_fH^\ominus[\text{Cu}^{2+}(\text{g})] + {}_hH^\ominus[\text{Cu}^{2+}(\text{g})] \\ &= 923 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}_fH^\ominus[\text{Cu}^+(\text{aq})] &= {}_fH^\ominus[\text{Cu}^+(\text{g})] + {}_hH^\ominus[\text{Cu}^+(\text{g})] \\ &= 503 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$rH^\ominus = 923 - 2(503) = -83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于 $rH^\ominus < 0$ ，可知 $\text{Cu}(\quad)$ 在水溶液中易发生歧化反应。

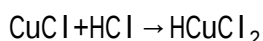
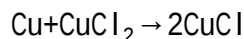
若不在水体系中，而在气相中， $\text{Cu}(\quad)$ 是否稳定呢？根据下列反应式估算：



$$rH^\ominus = 3042 - 2(1084) = 874 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

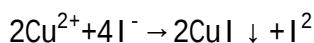
由于 $rH^\ominus > 0$ ，因此 $\text{Cu}(\quad)$ 不歧化。显然， $\text{Cu}(\quad)$ 在水溶液中的歧化反应是由于 Cu^{2+} 大的水化能所引起。

在水溶液中 $\text{Cu}(\quad)$ 的歧化不是绝对的。当溶液中有与 $\text{Cu}(\quad)$ 形成难溶物或配合物的阴离子(如 Cl^- ， I^- ， CN^-)存在时使 Cu^+ 离子浓度降到非常低($< 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时，平衡逆转，发生反歧化(或称同化)反应。如在此体系中加入浓 HCl (或 NaCl)加热，则发生生成 $\text{Cu}(\quad)$ 的反应：

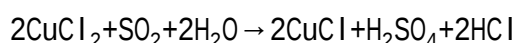


因 CuCl 是难溶物，它溶于盐酸生成 HCuCl_2 配合物。

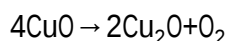
$\text{Cu}(\quad)$ 化合物一般为蓝色 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ，存在于溶液中，但与大阴离子配体，(还原性强的阴离子)，不能形成稳定 $\text{Cu}(\quad)$ 化合物，因 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ 有氧化性，发生氧化还原反应，转化为 $\text{Cu}(\quad)$ 化合物，如与 I^- ， CN^- 发生如下反应：



因此 CuI_2 、 $\text{Cu}(\text{CN})_2$ 是不能稳定存在的。同样， CuCl_2 、 CuBr_2 热溶液与各种还原剂如 SO_2 ， SnCl_2 等反应可以得到白色 CuCl 或 CuBr 沉淀：



由此可见，在溶液中 $\text{Cu}(\quad)$ 与 $\text{Cu}(\quad)$ 相互转化的平衡受溶剂及阴离子性质的影响较大。在高温时 $\text{Cu}(\quad)$ 化合物不稳定，热分解为 $\text{Cu}(\quad)$ 化合物如 CuO 加热至 1273K 以上就分解为 Cu_2O 和 O_2 ：

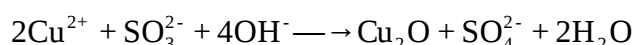
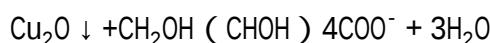
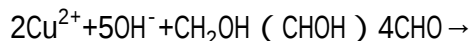


其它如 CuS 、 CuCl_2 、 CuBr_2 加热至高温都能分解为相应 Cu () 化合物。

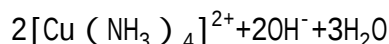
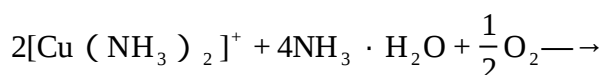
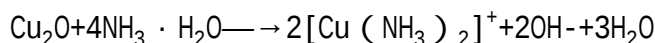
7.3.2 铜的氧化物、氢氧化物

7.3.2.1 氧化亚铜 Cu_2O

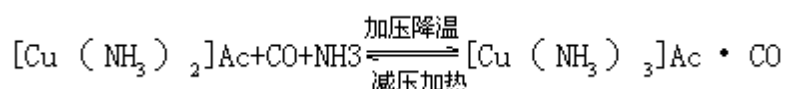
在自然界 Cu_2O 是以赤铜矿存在的。通过一种温和的还原剂如葡萄糖、羟氨或亚硫酸钠在碱性溶液中还原 Cu () 盐，可得到橙黄色氧化铜 () 沉淀：



前一反应可用来测定醛和诊断糖尿病。在高温下， Cu_2O 是铜的稳定氧化物，它不溶于水，但溶于浓氨水形成无色溶液。若有空气，此溶液即成蓝色：



利用这种性质可以除去气体中的氧。合成氨工业中常用醋酸二氨合铜 () $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Ac}$ 溶液吸收对合成氨的催化剂有毒害的 CO 气体：

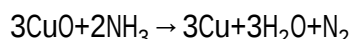


加压降温有利于吸收。减压加热，又能将气体放出再生，继续循环使用。

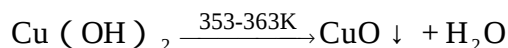
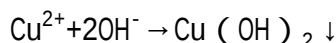
Cu_3O 对热稳定，具有半导体性质，常用它和铜装置成亚铜整流器，广泛用作油漆颜料。

7.3.2.2 氧化铜、氢氧化铜

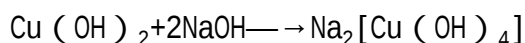
氧化铜 CuO ：将铜在氧气或空气中长时间加热，即得黑色的 CuO 。 CuO 不溶于水可溶于酸，热稳定性较高，1273K 以上才渐渐分解成 Cu_2O 和 O_2 ，高温下 CuO 是氧化剂，易被 H_2 、 C 、 CO 、 NH_3 等还原为铜。



氢氧化铜 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ：在 Cu^{2+} 溶液中加入强碱即有蓝色絮状沉淀生成。加热脱水，生成 CuO ：



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 显两性，既溶于酸，又溶于过量浓碱生成蓝色 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。



(四羟基铜酸钠)

由于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的酸性较弱及溶度积较小 ($K_{\text{sp}} = 2.6 \times 10^{-19}$)，故需和较浓的强碱溶液反应才能溶解。

7.3.3 重要的铜盐

严格地讲，应为碱式盐 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$

铜盐中较重要的为铜()盐,如 CuSO_4 、 CuCl_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 等,许多铜()盐是易溶的。

7.3.3.1 硫酸铜

蓝色硫酸铜化学式为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 俗称胆矾或蓝矾, 为三斜晶体。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中 4 个 H_2O 分子为配位水, 存在于平面四边形的角上。两个 SO_4^{2-} 离子在平面上和下以两个氧原子和 Cu^{2+} 配位, 形成一个不规则的八面体, 在晶体中平均每个 Cu^{2+} 有五个 H_2O 分子, 所以有一个 H_2O 分子(第五个)不和 Cu^{2+} 接触, 它在晶体中通过氢键把 SO_4^{2-} 离子中的氧原子与和 Cu^{2+} 配位的 H_2O 分子结合在一起, 图 7—1 示出 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中第五个结晶水的作用。

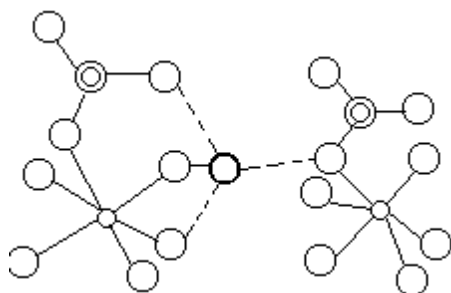
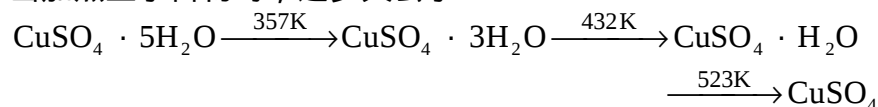
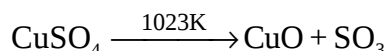


图 7-1 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中不和 Cu^{2+} 配位的 H_2O 分子的作用(图中有阴影的代表氧原子, 没有的代表 H_2O 分子)

当加热五水合物时, 逐步失去水:



最后得到的无水盐是白色的, 此时 Cu^{2+} 离子与硫酸根离子配位, 由于 SO_4^{2-} 离子场强较弱, d 轨道能级分裂能并不相当于光谱中的可见部分, 因此该化合物没有颜色。继续加热至 1023K, 无水 CuSO_4 则分解成 CuO :



硫酸铜和足量的氨水能生成深蓝色的四氨合铜配离子:



若在铜氨溶液中加入乙醇, 即能得到铜氨配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 深蓝色晶体。若将它与液氨作用能得到 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ 。铜氨溶液有溶解纤维的性能。在所得的纤维溶液中再加酸时, 纤维又可沉淀析出。工业上利用这种性质来制造人造丝。

硫酸铜是用量最大的一种可溶性铜盐, 是制备其它铜化合物的重要原料。用于浸种和防止藻类的滋长。在农业上广泛使用硫酸铜作含铜制剂, 是防治果树、葡萄和其它植物病害最有效的药剂之一。常将其和石灰或其它填充剂混合使用。硫酸铜水溶液与石灰的混合物(100 升水中加入 1 公斤 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.75 公斤新消化的石灰)称波尔多液, 它是碱式硫酸铜 $3(\text{Cu}(\text{OH})_2) \cdot \text{CuSO}_4$ 和 CaSO_4 在水中的悬浮液。硫酸铜还用于原电池、电镀、电子复印技术、印染、木材防腐、选矿和制备某些无机颜料。在医药上用作收敛剂、防腐剂和催吐剂。无水硫酸铜的吸水性很强, 吸水后显出特征的蓝色。用作检验或除去有机物中少量水份, 是有效的干燥剂。

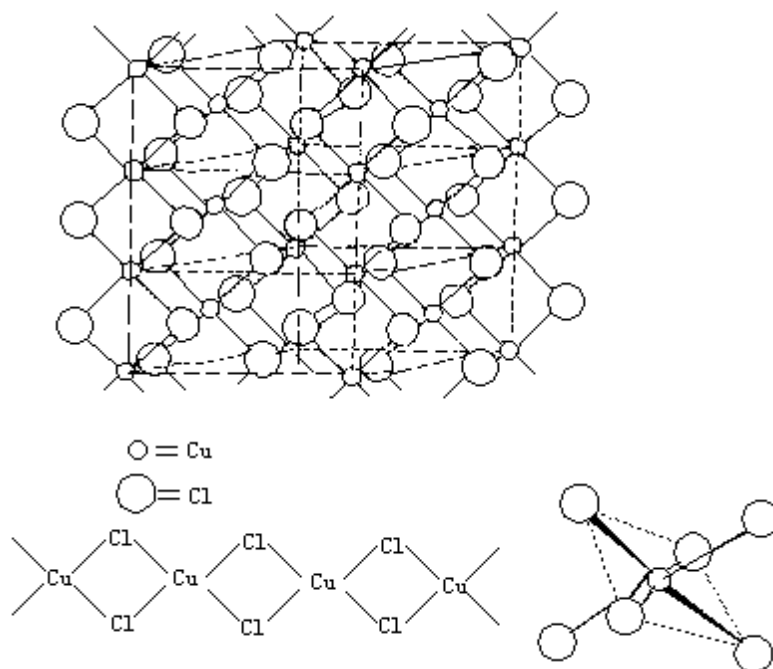
大规模制取五水合硫酸铜是通过向稀硫酸和铜屑的混合物中鼓吹空气进行的。空气起氧化剂作用。

7.3.3.2 氯化铜 ()

CuCl_2 是最重要的卤化铜()。为黄棕色固体。经 X 射线研究证明, CuCl_2 是共价化合物, 其晶体结构是由 CuCl_4 单元通过氯原子桥接 ($\text{Cu}-\text{Cl}=230\text{pm}$) 无限长链组成, 而链上的铜原子是平面四方地与氯原子配位。另由其它链而来的两个氯原子把这些链连接 ($\text{Cu}-\text{Cl}=295\text{pm}$) 在一起, 使每个铜原子是以拉长的八面体与氯原子配位。无水 CuCl_2 的晶体结构 (a)、链的结构 (b) 及 Cu 在 CuCl_2 中的环境 (c) 如图 7—2 所示。

水合氯化铜 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 蓝色固体, 其结构与无水 CuCl_2 类似。所不同的只是围绕着铜原子的四方平面是由两个氯原子 ($\text{Cu}-\text{Cl}=228\text{pm}$) 和两个 H_2O 分子 ($\text{Cu}-\text{OH}_2=193\text{pm}$) 构成。

CuCl_2 在空气中潮解, 它不但易溶于水, 而且易溶于乙醇和丙酮。 CuCl_2 与碱金属氯化物反应生成 $\text{M}^+[\text{CuCl}_3]$ 或 $\text{M}_2^+[\text{CuCl}_4]$ 。

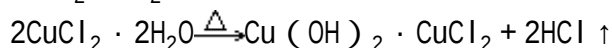


(a) CuCl_2 的晶体结构 (b) 链的结构 (c) Cu 在 CuCl_2 中的环境

图 7-2 无水 CuCl_2 的结构

与盐酸反应生成 $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ 。由于它们不够稳定, 只有在过量氯离子时形成。无水 CuCl_2 是制配合物重要试剂。

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 受热时, 按下式分解:



所以制备无水 CuCl_2 时, 要在 HCl 气流中, 加热至 413—423K 条件下进行, 无水 CuCl_2 进一步受热即分解: $2\text{CuCl}_2 \xrightarrow{773\text{K}} 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2$ 。

7.3.3.3 硝酸铜

硝酸铜的水合物有 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。无水 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 不能由水合硝酸铜加热脱水制得。如将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加

热到 443K 时，得到碱式盐 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ，进一步加热到 473K 则分解为 CuO 。由于水是一种比硝酸根更强的配体，所以水合硝酸盐在加热时失去硝酸根而不是失去水。

制备无水 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 是将铜溶于乙酸乙酯的 N_2O_4 溶液中，从溶液中结晶出 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ 。将它加热到 363K，得到蓝色的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 在真空中加热到 473K 升华而不分解，由此可制纯无水 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 。

7.3.3.4 醋酸铜——一水合醋酸铜 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

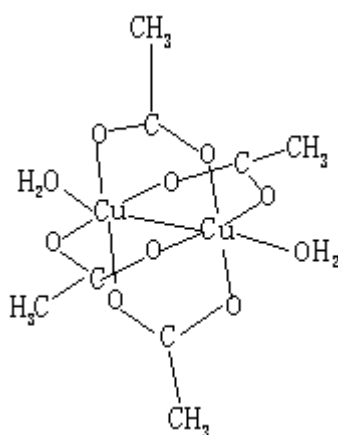


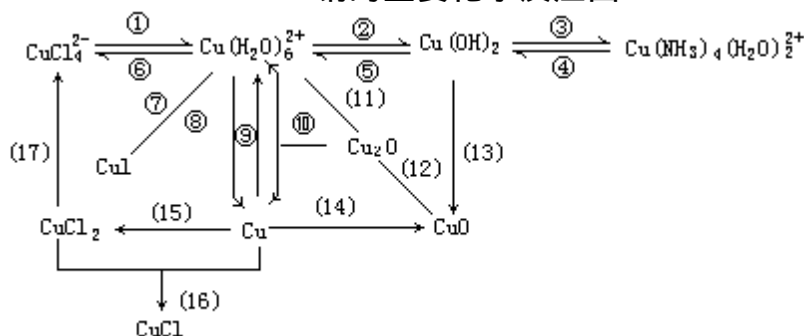
图 7-3 $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结构

由 CuO 或 CuCO_3 与醋酸作用很容易从溶液中析出暗蓝绿色单斜棱柱体。

经测定一水合醋酸铜是双聚体，即 $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。其结构见图 7—3。

其中每个 Cu 原子和成桥醋酸根中的四个 O 原子配位成平面四方形。另外每个 Cu 原子与一个 H_2O 分子中的 O 配位，一个 Cu 原子占八面体的第六位置上， $\text{Cu}-\text{Cu}$ 间距离为 264pm。两个 Cu 原子的距离非常近，它仅稍大于金属中 Cu 原子间距离 (256pm)。另外，一水合醋酸铜有反常的磁矩。每个 Cu 原子的磁矩为 1.48B.M. 小于 1 个电子自旋的磁矩值为 1.73B.M.。这说明了每一个 $\text{Cu}(\quad)$ 离子上的一个未成对电子间存在弱的偶合，这两点都表示

铜的重要化学反应图



请按标号完成反应式。

$\text{Cu}-\text{Cu}$ 间存在着重要的相互作用。从 50 年代起人们对 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 间的相互作用就进行了研究，提出很多见解。一般认为是两个金属原子间的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的直接作用（金属—金属键）。但是否这就是两个金属原子间的主要作用或

实质上通过成桥羧基的 π 传递还未解决。

醋酸铜是常用的杀虫剂。尤其是和 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$ 组成的复盐 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 称“巴黎绿”有剧毒。可作杀虫剂和杀菌剂。

7.4 银的化合物

银有多种氧化态的化合物， $\text{Ag}(\quad)(d^{10})$ 、 $\text{Ag}(\quad)(d^9)$ 、 $\text{Ag}(\quad)(d^8)$ ，其中氧化态为+2银的化合物中， AgF_2 是唯一重要的化合物，它可通过金属的氟化来制备，用作氟化剂。 AgO 不是 $\text{Ag}(\quad)$ 氧化物而是 Ag_2O 。氧化态为+3的 $\text{Ag}(\quad)$ 化合物是不稳定，少见的化合物，如 AgF_4^- 、 AgF_6^{3-} 。最重要应用较多的是氧化态为+1银的化合物。

7.4.1 银盐的溶解性与颜色

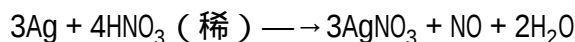
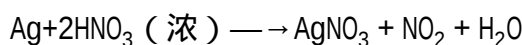
多数 $\text{Ag}(\quad)$ 化合物实际上不溶于水，许多情况下也不溶于酸。易溶于水的有 AgF 、 AgNO_3 、 AgClO_4 、 AgClO_3 、 AgAc 。 Ag_2SO_4 、 AgNO_2 溶解度较小。一般 Ag^+ 离子是无色的，它与无色阴离子形成的许多化合物常并不是无色而是浅黄色，如 Ag_3PO_4 、 Ag_3AsO_3 、 Ag_2CO_3 、 AgI 、 AgBr 、 AgNO_2 。有的为棕色 Ag_3AsO_4 和黑色 Ag_2S 它与有色阴离子化合，常形成深色化合物，如 Ag_2CrO_4 红棕色（ CrO_4^{2-} 黄色）、 $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 深红（ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 橙色）。这是与 Ag^+ 离子强的极化力有关。 $\text{Ag}(\quad)$ 化合物中以 AgNO_3 、 AgX 、 Ag_2O 及配合物最为重要。

7.4.2. 银的重要化合物

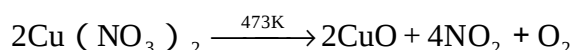
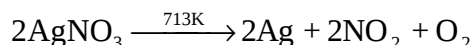
7.4.2.1 硝酸银

AgNO_3 是可溶的银盐，也是制备其它 $\text{Ag}(\quad)$ 盐的原料。

工业上是将 Ag 和 HNO_3 作用制得



生产上，通常用硝酸和水的比例约为1:3中等浓度的酸和银作用。由于原料金属中常含杂质铜，使产物硝酸银中常含有 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 杂质。根据硝酸盐的热分解条件：



可将粗产品加热至473~573K之间，这时硝酸铜分解为黑色不溶于水的 CuO ， AgNO_3 不分解，将混合物中的 AgNO_3 溶解后滤去 CuO ，然后将滤液重结晶即得纯硝酸银。

纯 AgNO_3 较稳定，见光分解，痕量有机物促进其光解。因此一般把 AgNO_3 （固体或溶液）保存在棕色瓶中。

AgNO_3 是一种氧化剂，能与许多有机物发生氧化还原反应。

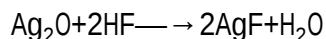
用 AgNO_3 在衣服上做标记就是由于它可能被纺织品还原得到黑色的银。这种还原作用甚至在中性溶液与皮肤接触时也会发生并留下黑色沉淀物，所以在医外科中用它作为不太强的腐蚀剂——因而硝酸银的旧称又叫银丹。

大量的硝酸银用于制造照相底片上的卤化银。 AgNO_3 还是重要的分析试剂。

7.4.2.2 卤化银

相应可溶性卤化物与硝酸银作用，可以制得难溶于水的 AgCl （白色）、

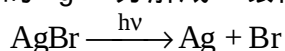
AgBr (淡黄)、AgI (黄)。而 AgF (白色) 易溶于水, 故常用 Ag₂O 与氢氟酸 HF 作用而制得:



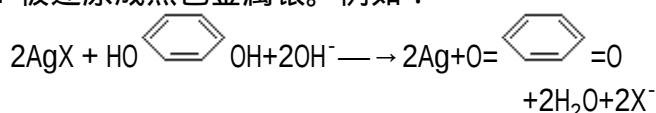
从 AgF 至 AgI 其溶解度 (g/L, 298K) 依次减小 (1800、0.03、0.0055、 5.6×10^{-5}), 而颜色逐渐加深, 这显然是由于 18 电子构型的 Ag⁺ 的强的极化能力和 X⁻ 阴离子的变形性依次增大所引起的。

AgCl、AgBr、AgI 都有光敏性, 见光分解为银。在日光下卤化银首先变为紫色。最后变为黑色, 故广泛用于摄影术中。AgBr 感光最快, 是照相底片、放大纸的主要感光剂, AgCl 感光较慢, 常用以制作印象纸; AgI 感光最慢, 很少单独使用, 但在 AgBr 或 AgCl 的乳剂中加少量 AgI, 可以改善感光性能。

照相底片 (透明的醋酸纤维薄片) 上涂有一层含有 AgBr 胶粒的明胶凝胶, 在光的作用下, 胶粒中的 AgBr 分解成 “银核” (银原子):



将感光后的底片用对苯二酚 C₆H₄(OH)₂ 或硫酸对甲胺基苯酚 C₆H₄(OH)NHCH₂ · 1/2H₂SO₄ (俗称米吐尔) 等有机还原剂处理, 含有 “银核” 区域中的 AgBr 被还原成黑色金属银。例如:



未曝光部分, 因无 “银核”, AgBr 不被还原而保持无色, 此过程称为显影。将已显影底片迅速浸入 Na₂S₂O₃ 溶液中, 使尚未被还原的 AgBr 形成 [Ag(S₂O₃)₂]³⁻ 而溶解, 这一过程叫定影。



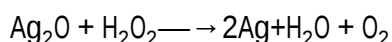
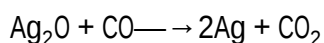
至此, 就得到一张具有负相的底片。把底片附在洗相纸上重复一次曝光, 显影和定影, 就得到具有正像的照片, 此过程叫印相。

实验证明, 固态 AgI 能导电, 它是固体电解质。

7.4.2.3 氧化银

碱金属氢氧化物加入到 Ag () 盐溶液中, 最终得到褐色固体 Ag₂O。

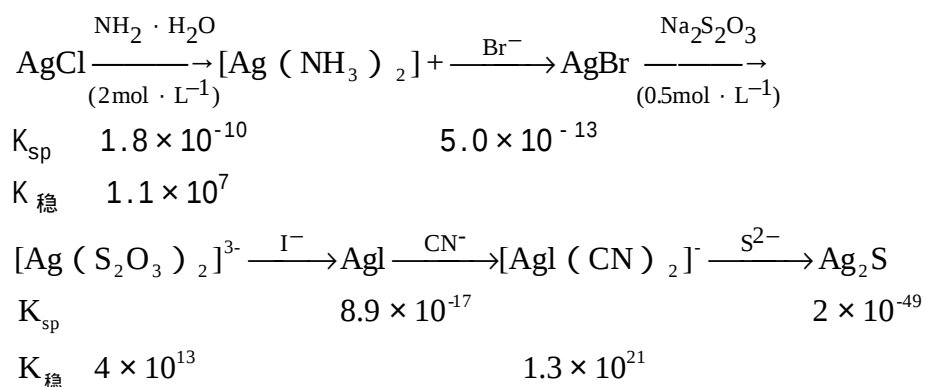
Ag₂O 有强氧化性, 它易为 CO、H₂O₂ 还原:



Ag₂O 和 MnO₂、Cr₂O₃、CuO 的混合物能在室温下, 将 CO 迅速氧化成 CO₂, 可用于防毒面具中。Ag₂O 可溶于氨生成配合物 [Ag(NH₃)₂]⁺。加热 (573K) 时, Ag₂O 失去氧生成金属 (所有货币金属氧化物的稳定性都很低, 并且这种热稳定性按照 Cu > Ag > Au 的次序递减)。

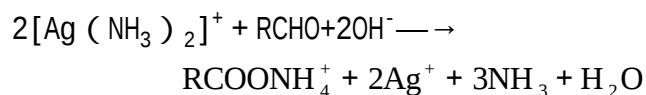
7.4.3. Ag () 配合物

Ag () 能和 X⁻ (F⁻ 除外)、NH₃、S₂O₃²⁻、CN⁻、SCN⁻ 等形成配离子。这些配离子大多为 2 配位 (Ag 以 sp 杂化轨道成键) 的线形结构。[Ag(NH₃)₂]⁺、[Ag(S₂O₃)₂]³⁻ 及 [Ag(CN)₂]⁻ 三种配离子与三种难溶卤化银间有以下溶解—沉淀平衡



可见，三种配离子的稳定性： $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- > [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} > [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ，卤化银的溶解度 $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$ 。

银的配合物广泛用于镀银和照相术。 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子能均匀地释放出 Ag^+ 而被甲醛或葡萄糖还原生成银镜：



银镜反应用于鉴定醛（ $\text{R}-\text{CHO}$ ）及制镜和保温瓶。

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 放置过程中逐渐变成有爆炸性的氮化银，因此银氨溶液不能贮存，用毕后必须及时处理。电镀工业中用 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 配合物镀银，使镀层光洁致密。但镀液剧毒，因此近年来国内外对无氰电镀研究较多。目前用的一种镀液是 $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ 和 KSCN 混合液。

7.5 锌、镉、汞化合物性质比较

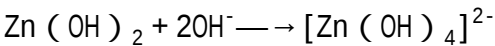
到目前为止，还没有证实锌族元素有高于族数+2 氧化态的稳定化合物。锌和镉在常见的化合物中的氧化数为+2（镉有低氧化态的化合物），汞有+1、+2 两种氧化态的化合物。从比较它们的氢氧化物、卤化物、M（ ）盐、硫化物、配合物等的性质（表 7—9）中可以看出锌与镉化合物的性质很相似，而汞却与它们不同，有相当多的特殊性，甚至不能认为是同族元素。Zn、Cd、Hg 中唯有 Hg 能形成较稳定的离子双聚体 $[\text{Hg—Hg}]^{2+}$ 而生成一系列+1 氧化态化合物，这可能与它的电离能特别大有关，因为汞的第一电离能特别大 $1007.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， Hg^+ 的电子亲合能也大，它与金属的第一电离能相等，而比 Cd^+ 的大 $139.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ （见表 7—5），因此 Hg_2^{2+} 双聚体比 Cd_2^{2+} 双聚体稳定。

表 7—9 锌、镉、汞化合物性质比较

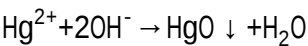
	Zn	Cd	Hg
氧化态	+2	+2	+ 1 (Hg_2^{2+})、 +
有效核电荷 Z^*	8.28	11.58	16.22
共价半径 /pm	125	141	144
M (OH) ₂ 酸碱性	两性两性（碱 > 酸）		弱碱性
M^{2+} (aq) 的酸性 pKa	9.7	9	3.7
M 的溶解性 K_{sp}	1.2×10^{-23}	3.6×10^{-29}	3.5×10^{-52}
卤化物的键型	离子键	离子键	共价键
(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)			
配位数 (M^{2+})	4	4	2 (多数) 4 (少数)
MCl_2 与氨水配位	$[\text{Zn} (\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$	$[\text{Cd} (\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$	$\text{HgNH}_2\text{Cl} \downarrow$

7.5.1 氢氧化物

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 是两性化合物，因而可溶于过量的强碱中形成四羟基锌酸盐 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$



与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 不同， $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的酸性特别弱，不易溶于强碱中（只缓慢溶于热、浓的强碱中）。 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 极不稳定，当汞盐与碱反应，析出的不是 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ，而是黄色的 HgO 。因 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 立即分解

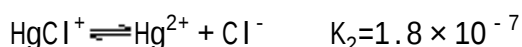


Ag_2O 显弱碱性，不溶于碱。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 比 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 稳定，只在加热时脱去水，变为 ZnO 、 CdO 。

7.5.2 卤化物

Hg（ ）配合物短寿命（~ 5S）

汞的卤化物除氟化物外均为共价型， HgCl_2 为典型的共价分子。在 HgCl_2 水溶液中几乎 99% 为 HgCl_2 分子，其解离常数很小：



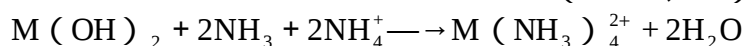
这是因为 Hg^{2+} 的有效核电荷较 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 高，离子极化力强，使键型发生变化， ZnCl_2 、 CdCl_2 为离子键， HgCl_2 为共价键。

7.5.3 M () 盐与氨水的反应

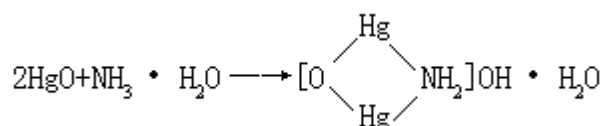
在 M () SO_4 溶液中加入氨水，Zn ()、Cd () 溶液中有白色 Zn (OH)₂、Cd (OH)₂ 沉淀生成。氢氧化物进一步溶解生成 Zn (NH₃)₄²⁺、Cd (NH₃)₄²⁺ 配离子：

$\text{MSO}_4 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{M}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

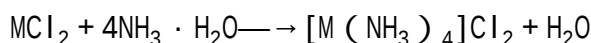
(M = Zn、Cd)



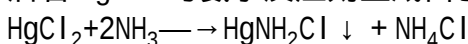
而 HgSO_4 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应则不形成汞氨配离子，形成氨基氧化汞（米朗碱）



同样， MCl_2 与氨水的反应也有类似的差别。前两者形成氨配合物 (M = Zn、Cd)



后者 HgCl_2 与氨水反应则生成白色氯化氨基汞沉淀：



此反应与 HgCl_2 的水解反应相似，称氨解反应。

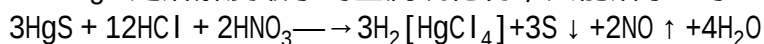
$\text{Hg}(\quad)$ 与氨水作用产物不同的原因在于 Hg^{2+} 有形成配位数为 2 的化合物的强烈倾向，而与同族的 Zn、Cd 不同 (Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的配位数均为 4)。从能量上看， Hg^{2+} 易形成类似于 sp 杂化的配位数为 2 (直线形) 的化合物，而 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 在成键过程中则采取 sp^3 杂化。配位数为 4 (正四面体) 的化合物，因此在与氨水的作用上表现出明显的差别，Hg 的产物为 2 配位的而不是 4 配位的氨配离子。这是由于配位数小的中心离子的电子吸引性强，即 Hg^{2+} 的电子吸引性强，它强烈吸引氨基，形成氨基氧化汞或氨基氯化汞，放出 NH_4^+ 离子 (氨解)。由此我们也很容易理解为什么 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 与 Hg^{2+} 离子水溶液的酸碱性差别如此大。 Hg^{2+} 的酸性很强，也是与它的配位数小有关。因 Hg^{2+} 强烈吸引羟基，致使 Hg^{2+} 水合离子易解离出 H^+ 离子，即 Hg^{2+} 离子水解趋势最大 (pKa3.7)，因此配制 $\text{Hg}(\quad)$ 盐溶液时必须酸化。

7.5.4 硫化物

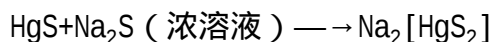
Zn、Cd、Hg 的硫化物颜色由 Zn 至 Hg 依次加深 (白色、黄色、黑色)，

它们的溶解度依次降低。根据它们溶度积的差别，控制溶液的 pH 值，可将 Zn、Cd 分离。

HgS 是溶解度最小的金属硫化物，只能溶于王水

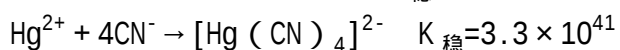
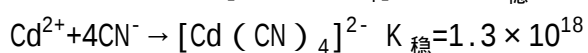
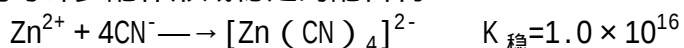


还可溶于浓 Na₂S 溶液中，生成二硫合汞酸钠：

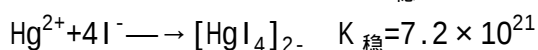
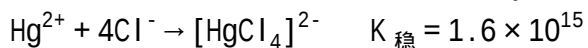


7.5.5 配合物

在锌族元素中，M²⁺离子都能形成配合物，而 Hg () 的配位能力最强，它能与许多配体形成稳定的配合物



由于 Hg²⁺的极化力强，极易与大的可极化的配体形成稳定的配合物。例如，与氮配体能形成较稳定配合物，与硫配体形成配合物的稳定性大于氧配体，而卤配合物的稳定性：Cl⁻ < Br⁻ < I⁻。



7.6 锌、汞的重要化合物

7.6.1 锌的重要化合物

7.6.1.2 氧化锌

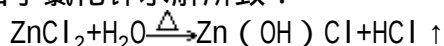
俗称锌白，可由元素直接化合或由碳酸锌分解制得。不溶于水，易溶于酸形成相应的盐，用作白色颜料，还用作催化剂。因 ZnO 有收敛性和一定杀菌能力，医药上用作软膏。

7.6.1.3 硫化锌

往锌盐溶液中通入 H_2S ，可得白色 ZnS ，可作白色颜料，它同硫酸钡共沉淀所形成的混合晶体 $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$ 叫做锌钡白（立德粉）是一种优良白色颜料。在晶体 ZnS 中加入微量的 Cu、Mn、Ag 作激活剂，经光照后能发出不同颜色的荧光，这种材料叫荧光粉，可制作荧光屏、夜光表等。硫化镉叫镉黄，用做黄色颜料。

7.6.1.3 氯化锌

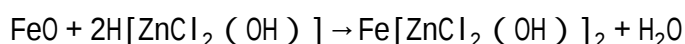
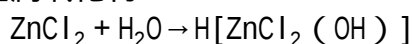
用锌、氧化锌或碳酸锌与盐酸反应，经浓缩冷却就能析出 $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体。如果将氯化锌溶液蒸干，只能得到碱式氯化锌而得不到无水氯化锌，这是由于氯化锌水解所致：



要制无水 ZnCl_2 ，一般要在干燥 HCl 气氛中加热脱水。

无水氯化锌是白色易潮解的固体。它的溶解度很大，吸水性很强。有机化学中常用作去水剂和催化剂。

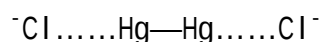
氯化锌的浓溶液中，由于生成羟基二氯锌酸而具有显著的酸性。它能溶解金属氧化物：



在焊接金属时可用 ZnCl_2 清除金属表面上的氧化物。焊接金属用的“熟镪水”就是氯化锌的浓溶液。焊接时它不损害金属表面，而且水分蒸发后，熔化的盐覆盖在金属表面，使之不再氧化，能保证焊接金属的直接接触。

7.6.2 亚汞离子（ $\text{Hg}(\text{I})$ ）

汞（ $\text{Hg}(\text{I})$ ）或亚汞离子是双聚体，无论在晶体或在溶液中，都不存在单个 Hg^+ 离子，而以 $[\text{Hg}-\text{Hg}]^{2+}$ 双聚体形式存在。Hg 原子间有较强的金属—金属键， Hg_2^{2+} 离子的存在已由汞（ $\text{Hg}(\text{I})$ ）化合物的磁性（逆磁性）、溶液光谱、以及氯化汞（ Hg_2Cl_2 ）晶体的 X—射线衍射所证实。在 Hg_2Cl_2 中汞离子与紧邻的氯原子成对出现，即



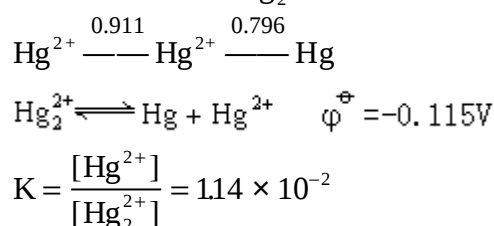
现在已经知道，汞也可以形成 Hg_3^{2+} 直至 Hg_4^{2+} 一类的离子，镉也形成 Cd_2^{2+} ，而其它多聚金属阳离子，例如 Bi_9^{3+} 都是已知的。

亚汞离子 $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 很易由还原 $\text{Hg}(\text{I})$ 盐水溶液得到。它在酸性及无促进歧化反应的配体（如 OH^- 或 CN^- ）存在时是稳定的。

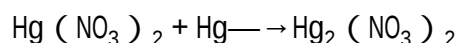
7.6.3 $\text{Hg}(\text{I})-\text{Hg}(\text{II})$ 的相互转化

亚汞离子和亚铜离子一伴在溶液中发生歧化，但歧化反应的可逆性较大，

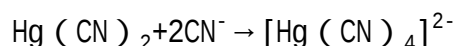
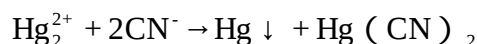
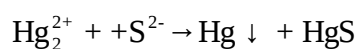
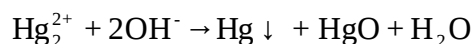
由汞的电势图可看出 Hg_2^{2+} 歧化反应的平衡常数较小



因此 Hg_2^{2+} 离子的歧化反应趋势很小，是稳定的，而它的逆反应则很易进行。常用 $\text{Hg}(\quad)$ 盐与金属汞制备亚汞盐。如将 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 Hg 共同振荡就能制得 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ：



但 Hg_2^{2+} 离子的稳定性是有限度的，当条件改变时，歧化反应便能发生。如果加入一种试剂能与 Hg_2^{2+} 离子形成难溶盐或配合物，从而大大降低 Hg_2^{2+} 离子的浓度，就会显著加速 Hg_2^{2+} 离子歧化反应的进行。例如，在 Hg_2^{2+} 溶液中加入强碱，就生成由 Hg 和 HgO 组成的黑色沉淀。若加入 S^{2-} 离子将得到 Hg 和非常难溶的 HgS 混合物。氰化亚汞并不存在，因为 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 虽可溶，但电离度很弱，在过量 CN^- 离子存在下生成 $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ 离子。它们的反应如下：



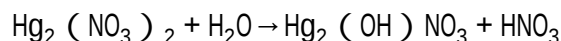
用氨水与 Hg_2Cl_2 反应，由于 Hg_2^{2+} 离子同 NH_3 生成了比 Hg_2Cl_2 溶解度更小的氨基化合物 HgNH_2Cl ，使 Hg_2Cl_2 发生歧化反应：



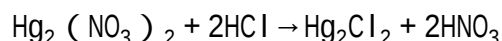
此反应用以区分 Hg_2^{2+} 和 Hg^{2+} 离子。

7.6.4. 汞()化合物

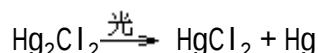
亚汞盐多数是无色的，大多微溶于水，只有 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ 是易溶的。和 Hg^{2+} 离子不同， Hg_2^{2+} 一般不易形成配离子，可溶性 $\text{Hg}(\quad)$ 盐易发生水解，如 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 水解生成碱式硝酸亚汞沉淀



氯化亚汞 Hg_2Cl_2 ：在硝酸亚汞溶液中加入盐酸就生成白色氯化亚汞沉淀。



氯化亚汞无毒，因味略甜，俗称甘汞，医药上用作轻泻剂，化学上用以制造甘汞电极，是一种不溶于水的白色粉末，在光的照射下，容易分解成汞和氯化汞：



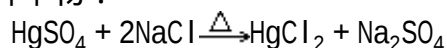
所以应贮存在棕色瓶中。

7.6.5 汞()化合物

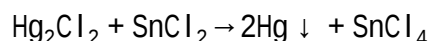
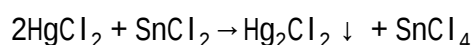
常用的 Hg(盐) 有 HgCl_2 、 HgI_2 、 $\text{M}_2[\text{HgI}_4]$ 和 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 。

7.6.5.1 氯化汞()

将 HgO 溶于盐酸得到 HgCl_2 溶液，通过加热硫酸汞() 和固体氯化钠，可以得到其白色固体升华物：



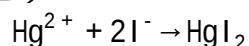
HgCl_2 为白色针状晶体，微溶于水，有剧毒，内服 0.2 ~ 0.4g 可致死。用 HgCl_2 稀溶液作手术刀剪的消毒剂。氯化汞熔融时不导电，是共价分子，熔点较低 (549K)，易升华，故俗名升汞。在酸性溶液中 HgCl_2 是一个较强的氧化剂，易被还原。例如被 SnCl_2 还原，首先得到白色的不溶性氯化亚汞，继而得到金属汞的黑色沉淀物



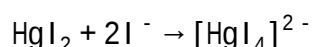
此反应用于检验 Hg^{2+} 离子或 Sn^{2+} 离子。

7.6.5.2. 碘化汞

红色或黄色晶体，在含汞() 溶液中加入等摩尔的碘离子，有碘化汞沉淀生成 (黄色，转变为红色)



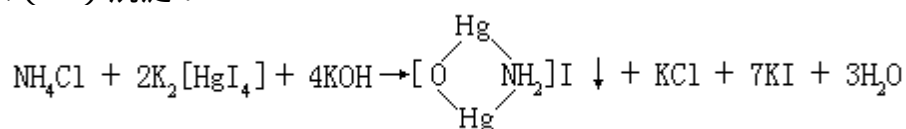
加入过量碘离子，沉淀溶解，生成无色的 $[\text{HgI}_4]$ 配离子



7.6.5.3 四碘合汞酸盐 $\text{M}_2[\text{HgI}_4]$

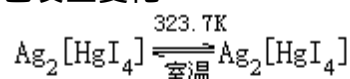
$[\text{HgI}_4]^{2-}$ 的钾盐 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 和 KOH 的混合溶液，称为奈斯勒试剂。如溶液中

有微量 NH_4^+ 离子存在时，滴入试剂立刻生成特殊的红棕色的碘化氨基氧合二汞() 沉淀：

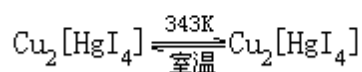


此反应用于鉴定 NH_4^+ 。

$[\text{HgI}_4]^{2-}$ 离子的银盐和铜盐 $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ 和 $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ 难溶于水。当温度升高时由于晶型改变，颜色发生变化



黄色 (四方晶系) 橙色 (立方晶系)



红色 (四方晶系) 棕褐色 (立方晶系)

可用作变色涂料，测温器，涂于机器上可显示温度过度的升高。由于伴随温度升高，颜色变化的同时，导电能力增大，如 $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ 转为橙色时导电

能力增大 82 倍。 $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ 与 $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ 类似，它们都是固体电解质，由固态电解质组成的电池其电容量（安培—小时）较大，适于储能，因此，它比由液态电解质组成的电池优越。

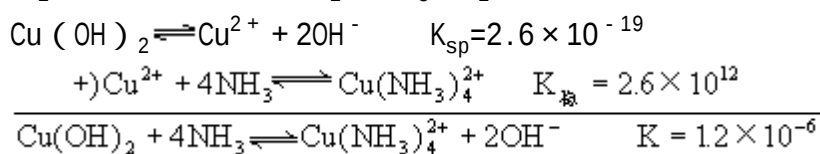
7.6.5.4 硝酸汞

常用的 Hg（ ）试剂。Hg 与过量 HNO_3 作用，得晶体 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ （ $x=0.5、1$ ）。溶于水时发生水解反应，生成 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀，所以配制时需加适量的 HNO_3 以抑制其水解。

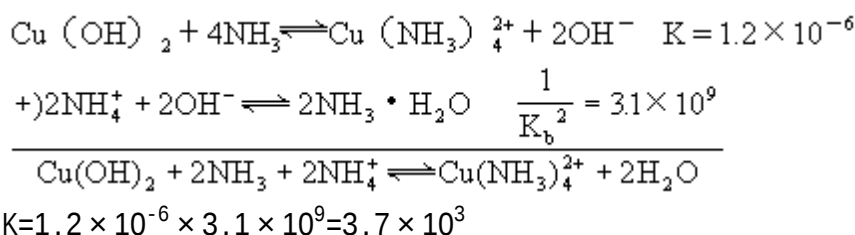
7.7 多重平衡的应用

在讨论铜族和锌族的化合物性质时较多地涉及到沉淀平衡和配位平衡。本节就铜的氢氧化物和氨水的反应，从多重平衡原理进行分析讨论，以加深对反应条件的理解。

由前几节可知，Cu() 盐可生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配离子。如果用 Cu() 盐和 NaOH 作用，先生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀，然后往沉淀中加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，此时 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 不溶于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，不能生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 离子，这是什么原因呢？这个问题通过多重平衡的计算是不难理解的。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 不溶于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，是因为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应的平衡常数很小

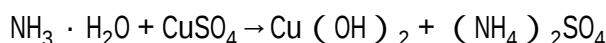


K 值为 1.2×10^{-6} ，所以不溶。如果往溶液中加入适量铵盐，因 NH_4^+ 能与 OH^- 结合成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，降低了生成物 OH^- 离子的浓度，使上述反应易于进行，加 NH_4^+ 后反应的平衡常数为



K 值较大， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 易溶于 $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ 溶液中。

通过计算可知， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的必要条件是有 NH_4^+ 存在，而由 Cu() 盐 CuSO_4 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作用，中间生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 可溶于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，正是符合 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶解的条件，因生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 同时有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 生成



即在此体系中有 NH_4^+ 存在，可促进 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶解生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 。

7.8 铜族、锌族元素的生物作用

7.8.1 铜族元素的生物作用

铜 铜是人体中继铁和锌后的第三个最丰富的金属元素，普遍存在于动物和植物体内。铜所起的作用多种多样，且常与体内多种有催化作用的蛋白质有关。在很多方面，铜象铁发挥同样作用，如它们都参与氧在生物体内的新陈代谢。在软体内动物的血液里，携氧的色素并不是含铁的血红蛋白，而是血蓝蛋白，即含有一对铜()离子，分子量约 10^6 数量级的蛋白质。铜在人体中与血红素一起存在于电子转移媒介细胞色素氧化酶里，其作用模式尚不太清楚，估计是通过电对 $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ 发挥作用的，它将电子从血红素转移到氧分子上，促进氧分子转化成水。此外，铜是 30 多种酶的活性成分，对人体的新陈代谢也起着重要的调节作用。估计一个成年人约含铜 100mg，每天约摄入铜 3—5mg。贝壳类、动物内脏、鱼肉蛋白、粗粮豆类、蔬菜及茶叶中都含有足够的铜。铜不足会引起贫血症。有人认为冠心病与缺铜有关，脱发病与铜代谢有关。奶牛缺铜会使其产奶量下降，繁殖能力也降低。牲畜缺铜会食欲不振、贫血、毛质低劣等，然而先天性不能排泄铜却会造成铜积累在肝、肾及脑子里，从而患威尔逊(Wilson)病。目前可用药物如 D—青霉胺($\beta_1\beta$ —二甲基半胱氨酸)将积累的铜形成配合物而排出。

铜在生物体中的作用：一般认为在生物体中铜的配合物为 $\text{Cu}(\text{II})(3d^{10})$ 和 $\text{Cu}(\text{I})(3d^9)$ 两种状态。与此相反， $\text{Cu}(\text{II})$ 为 $3d^9$ ，它与 $\text{Ni}(\text{II})$ 为等电子体，仅在 NaCuO_2 、 KCuO_2 结晶中稳定存在，溶于水时马上分解，得不到稳定的水溶液，因此 $\text{Cu}(\text{II})$ 是不稳定的反应中间体。最近的研究指出，铜(II)有重要的生物作用，Margerum 在研究 $\text{Cu}(\text{II})$ —肽(氨基酸缩合物，含肽键—CONH—)配合物的自动氧化中，曾发现并证实了在水溶液中有稳定的 $\text{Cu}(\text{II})$ —肽配合物生成。因此设想有 $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$ 含 2 电子还原途径。

银 银作为杀菌药剂具有奇特功效。1%的硝酸银溶液是治疗眼结膜炎的常用药。金属银具有强烈的杀菌作用，估计 1g 银就足以杀灭 50 吨水里的细菌，而且对人畜无害。科学家建议，未来太空城用银作净水消毒剂，其功效优于氯气消毒剂，且方便易行，只需让水从银丝过滤网中流过，就能满足消毒要求。用银纱布复盖溃烂伤口，可迅速消除感染，且不粘连皮肉。银丝可用于缝合伤口，银带可用于固定断骨，银片可用于填补脑壳上破洞，银是最早使用的“亲生物金属”。

7.8.2 锌族元素的生物作用

锌 锌是仅次于铁而在生物细胞中大量存在的金属元素，是必需元素之一。但由于其浓度甚微，故推迟了人们对其重要性的认识。目前已经注意到两种重要的含锌酶，即羧基肽酶 A 和碳酸酐酶。羧基肽酶 A 的分子量约 30000—35000，含有一个四面体形配位的锌，它在消化过程中催化蛋白质水解。碳酸酐酶是人类发现的第一种含锌酶(1940 年)，它广泛存在于动植物中，它在哺乳动物的红血球(红细胞)中催化下列平衡建立，使其反应速率增大约 100 万倍：



该正向反应发生在组织的血液里，用以吸收 CO_2 ，而逆向反应则在肺里进行，

即呼出 CO_2 。一个成年人平均含锌 2g，其中约一半存在于血液里，约 25—33% 储存在皮肤及骨骼里。因此，人体缺锌的典型症状是皮肤受损及骨骼变异，伤口不易愈合，患侏儒证等。缺乏锌的动物，发育迟缓，生殖器的发育及生殖机能受障碍、智力迟钝等等。为弥补锌的不足，故常备药物里氧化锌膏是历史悠久的外科用药。

现在看来，锌（ Zn ）在生物体内不参与伴有氧化态变化的反应，因此， Zn （ Zn^{2+} ）的作用主要是从电子密度高的原子（团）那里吸引电子，即 Zn （ Zn^{2+} ）作为强路易斯酸，例如催化水解反应。

镉 镉有剧毒，而且主要积累在人的肾和肝内。长期摄入镉会导致肾功能不良。镉还会通过替换锌而断送锌酶的作用，引起高血压，心血管疾病。积聚在人体内的镉能破坏人体内的钙，使受害者骨头逐渐变形，导致“骨痛病”。

汞 汞没有什么生物功能，而它的毒性人类很早就知道，历史上曾有过不少关于吃了汞化合物致死的事例。奴隶主曾残酷地用汞毒杀奴隶。制帽工人要用硝酸汞处理皮毛，常长年接触汞而出现“制帽匠抖动”的神经紊乱症。汞中毒会引起手、足、唇的麻木和刺痛、视野缩小、听觉失灵、语言失常、震颤、膀胱发炎及记忆力衰退等。汞中毒的危险较大的原因有二：一是汞蒸气压较高，极易挥发；在室温下与金属汞平衡时， 1m^3 的空气中含有 14mg 汞的蒸气，而空气中 Hg 的允许含量为 $0.1\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，大大超过允许含量。二是汞及其化合物使用较广且常用其作药剂，如作利尿剂的“汞撒利”作杀菌剂的红药水中都含有汞。汞通过食物链几乎遍布各处。1952 年日本的“水俣灾难”造成 203 人丧生，原因在于食用了富集有机汞化合物的鱼造成的。

汞有这么大的毒性，是因为它对硫有高的亲力，极容易与巯基（ $-\text{SH}$ ）结合的缘故，它能使人体中起新陈代谢主要作用的辅酶 A（含有 $-\text{SH}$ 基的化合物）失效，影响体内的正常循环。汞中毒的解毒药是蛋白质和牛奶，因为其中的蛋白质可使胃里的汞沉淀。汞的严重的毒性，应引起人们的重视，人们从法律上、规范上极力限制汞的使用，加强管理和综合治理。

在实验室中使用汞时必须使装置密闭。实验不慎撒落必须用吸管尽量收集起来，余下细的汞珠可用锡箔“沾起”（形成锡汞齐）。再在可能有残汞的地方撒上硫粉，因硫与汞形成无毒的硫化汞，或倒入饱和的铁盐溶液使其氧化而除去。

习 题

1. 选择填空

下列离子中，与氨水作用能形成配合物的是 []

- | | |
|---------------------|---------------------|
| a. Na^+ | b. Mg^{2+} |
| c. Fe^{3+} | d. Pb^{2+} |
| e. Sn^{4+} | f. Ag^+ |
| g. Hg^{2+} | h. Cd^{2+} |

欲除去 CuSO_4 酸性溶液中的 Fe^{3+} 离子，效果最好的应加入 []

- | | |
|------------------|---|
| a. NaOH | b. H_2S |
| c. KCNS | d. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ |
| e. NH_3 | |

下列金属单质不能和 S 直接化合的是 []

- | | |
|----------------|----------------|
| a. Au | b. Ag |
| c. Hg | d. Cu |
| e. Cd | |

“波尔多”溶液的组成是 []

- 石灰和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的混合液
- 硫磺和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的混合液
- 硫磺和胆矾的混合液
- 石灰和胆矾的混合液
- 辰砂和升汞的混合液

某同学观察到五个试管实验现象为：

1) 先有白色沉淀，后转为棕色沉淀 []

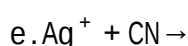
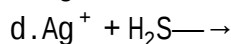
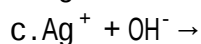
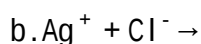
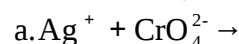
2) 先有白色沉淀，后转为无色沉淀 []

3) 有黑色沉淀生成 []

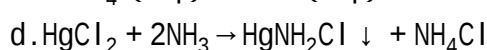
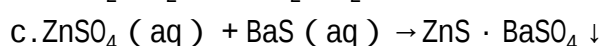
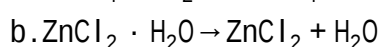
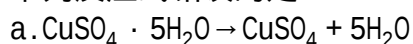
4) 有红色沉淀生成 []

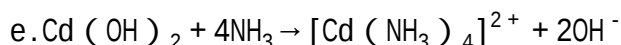
5) 有白色沉淀生成，此沉淀在稀酸中不溶解 []

根据上述现象，参照下列反应，请确定试管内各是何种物质反应



下列反应式错误的是 []





下列说法错误的是

[]

- a. 锌是两性元素
- b. 锌能和浓 NaOH 溶液作用放出氢
- c. 锌与硝酸作用可生成氨
- d. 纯锌比不纯锌更容易反应
- e. 白热的锌能将水蒸气还原成氢

欲从含有少量 Zn^{2+} 离子的 ZnSO_4 溶液中除去 Cu^{2+} 最好的试剂是

[]

- a. Zn
- b. NaOH
- c. Na_2HPO_4
- d. Na_2CO_3
- e. H_2S

2. 写出下面的反应方程式

- a. 银镜的制作
- b. 立德粉的制作
- c. 奈斯勒试剂的制备
- d. NH_4^+ 离子用奈斯勒试剂检定
- e. 由 HgSO_4 制升汞
- f. 糖尿病的检验
- g. 锌与含 CO_2 的潮湿空气接触

3. 用 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCN}$ 溶液处理过量的 AgCN 固体，当平衡时溶液的 pH 值是多少？ Ag(CN)_2^- 的浓度是多少？如果调节平衡时溶液的 pH 值为中性，那么溶液中 AgCN 的浓度为多少？

已知：

AgCN 的 $K_{\text{sp}} = 1.2 \times 10^{-16}$ ， Ag(CN)_2^- 的 $K_{\text{稳}} = 1.0 \times 10^{21}$ ，

HCN 的 $K_{\text{a}} = 6.2 \times 10^{-10}$

4. 分离下列物质

- a. Zn^{2+} 和 Mg^{2+}
- b. Cu^{2+} 和 Ag^+
- c. Hg^{2+} 和 Zn^{2+}
- d. AgCl 和 AgI

5. 用适当的方法区别下列物质

- a. AgCl ， Hg_2Cl_2
- b. 升汞和甘汞
- c. 锌盐和铝盐
- d. $[\text{Cu(OH)}_4]^{2-}$ 与 $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$

6. 解释下列现象，并写出有关反应方程式

a. CuCl_2 浓溶液逐渐加水稀释时，溶液颜色逐渐由黄绿色经绿色而变蓝色。

b. 当 SO_2 通入 CuSO_4 与 NaCl 的浓溶液中时析出白色沉淀。

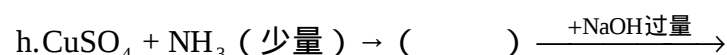
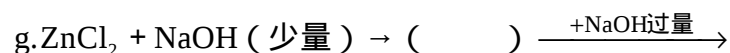
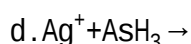
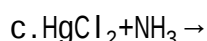
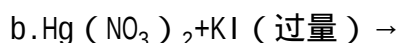
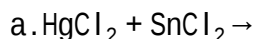
c. AgNO_3 溶液中滴入 KCN 溶液先生成白色沉淀，当 KCN 过量时则沉淀溶

解，若再加入 NaCl 溶液时并无沉淀生成，但加入少许 Na_2S 溶液时就析出黑色沉淀。

7. 将 H_2S 通入 ZnCl_2 溶液中，仅析出少量 ZnS 沉淀，如果在此溶液中加入 NaAc ，则可使 ZnS 沉淀完全，试说明原因。

8. 总结 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 分别与氨水、氢氧化钠溶液反应的情况，用反应方程式表示。

9. 完成并配平下列反应方程式：



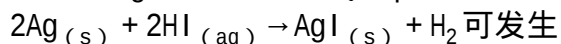
10. 有一混合溶液可能含有 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 离子，若溶液中逐滴加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水得浅蓝色沉淀，继续加入过量的氨水则得白色沉淀和深蓝色溶液，分离后，在白色沉淀中加入过量的 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液，白色沉淀溶解得无色溶液。将深蓝色溶液用 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液酸化至强酸性，则溶液的颜色呈浅蓝色和白色沉淀析出。试判断此溶液中肯定存在哪些离子，可能存在哪个离子，肯定不能存在哪个离子，简单说明理由。

11. 为防止 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液被氧化，常在溶液中加入少量汞，为什么？试根据 $\phi^\ominus$ 值计算 $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ 的平衡常数。

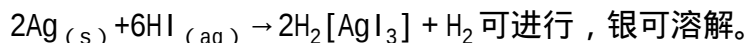
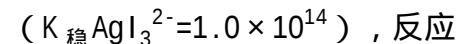
12. 已知反应 $4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ 的 $rH^\ominus(298\text{K}) = 287\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $rs^\ominus(298\text{K}) = 232.48\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算此反应能进行的最低温度。

13. 试分析银和氢碘酸作用，下列说法正确的写 T，错误的写 F，并说明原因。

由于 AgI 溶解度很小 ($K_{\text{sp}} = 1.5 \times 10^{-16}$)，反应



与浓 HI 作用，由于生成稳定的配离子



14. 由照相废液中回收银在经济上是合算的。溴化银 ($\text{p}K_{\text{sp}} = 12.3$) 用作感光物质，它在定影时生成配合物进入溶液。下列银离子的配离子中配位数等于 2。

配体	pK _稳
NH ₃	-7.14
S ₂ O ₃ ²⁻	-13.6
CN ⁻	-21.6

(1) 写出溴化银与如上配体反应的方程式。

(2) 计算 AgBr 在水中及在配体的平衡浓度为 0.10 mol · L⁻¹ 的溶液里的溶解度 (mol · L⁻¹)，用你已知的如上配体的性质和计算结果说明为什么用硫代硫酸钠作定影液。

(3) 已知每升定影液里含 240g 硫代硫酸钠，设 25l 定影液中的定影剂消耗掉 80%，回收过程损失 3.5%，试计算回收的银量？

小资料

混合氧化态，化学环境，温度与颜色

一、为什么有些无机物的颜色深而浓重？

在无机物中我们经常会遇到一类颜色很深而浓重的物质，人们很熟悉的普鲁士蓝、钼蓝、还有墨金、黑云母等。追索它们的组成不外乎其中同一元素存在两种氧化态。如普鲁士蓝是 Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ) 的氰配合物，钼蓝是 Mo(Ⅲ)、Mo(Ⅵ) 的氧化物 (或氢氧化物)，黑金是 Au(Ⅰ)、Au(Ⅲ) 的卤配合物，黑云母中含有 Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)。种种事实都说明了物质中的某一元素如果同时有两种不同的氧化态存在时，则该物质往往显示深而浓重的颜色。许多变价金属元素很易形成这类混合氧化态化合物。例如 Fe、Cu、Au、Mo、Co、Ni、Pd、Pt、Sb、Bi 等。

铁：普鲁士蓝是 Fe^ⅡFe^Ⅲ 混合氧化态配合物，为深蓝色 Fe^Ⅱ[Fe^Ⅲ(CN)₆]₃ · xH₂O 然而 Fe^Ⅱ[Fe^Ⅲ(CN)₆] 为白色沉淀，Fe^Ⅲ[Fe^Ⅲ(CN)₆] 为褐色溶液，在普鲁士蓝中，Fe(Ⅱ) 和 Fe(Ⅲ) 在三维立方体晶格的棱边上组成 Fe^Ⅱ—N≡C—Fe^Ⅲ 链。

铜：铜的混合氧化态化合物很多，当把铜加入浅绿色氯化铜盐酸溶液中时，在完全转变成无色氯化亚铜配合物前生成的是一种深褐色溶液为 Cl—Cu—Cl—CuCl₂(H₂O)⁻ 的 Cu^ⅡCu^Ⅰ 多聚配离子。又如，室温时在 Cu(Ⅱ) 溶液中加入 CN⁻ 离子得到氰化铜黄色沉淀，迅速分解为亮绿色的 Cu[Cu(Ⅲ)(CN)₃] 的混合氧化态化合物。

金：卤化金是混合氧化态化合物的典型例子，虽然氯化金(Ⅲ)是黄色和氯化金(Ⅰ)是红色的，但氯化金(Ⅲ)金(Ⅰ) Au₂Cl₄ 都是深黑色，溴化金(Ⅲ)金(Ⅰ)酸铯 Cs₂[AuBr₂][AuBr₄] 也显深黑色，而 CsAuBr₂ 和 CsAuBr₄ 的颜色却浅得多。实际上，Cs₂Au^ⅢAu^ⅠBr₆ 是由线状 [Br—Au—Br]⁻ 和平面四方 [AuBr₄]⁻ 离子组成。

镍：Ni 氧化物 NiO，氢氧化物 Ni(OH)₂ 是绿色的。当用溴氧化碱性镍(Ⅱ)溶液，得到黑色沉淀为 Ni^Ⅱ—Ni^Ⅲ 混合氧化态的化学计量氢氧化物 Ni₃O₂



钯和铂：钯和铂都能形成一系列深色（ 、 ）混合氧化态合物，如 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2][\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2][\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ 它们是通过卤桥将 M 和 M 联结成链，具有 $-\text{X}-\text{M}-\text{X}-\text{M}-$ 链（图 1）的链状化合物。最著名的 Wolfram 红色盐有八面体 $[\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ 和平面四方 $[\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4]^{2+}$ 离子相连成链，其它 4 个 Cl^- 离子晶格中，结构同图 1，Pt 形成的 1.2 一二氨丙烷配合物 $[\text{Pt}(\text{Pn}_2)][\text{Pt}(\text{Pn}_2\text{X}_2)]^{4+}$ 和 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]^{4+}$ 都具有双相色性，在平行链方向有极强极化吸收，有强共振拉曼吸收和导电性。另一重要混合氧化态链状化合物，如 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0.3}]$ 为青铜色（+2 氧化态 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为白色），它是用氯部分氧化 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ 得到的，有强的一维金属导电性。

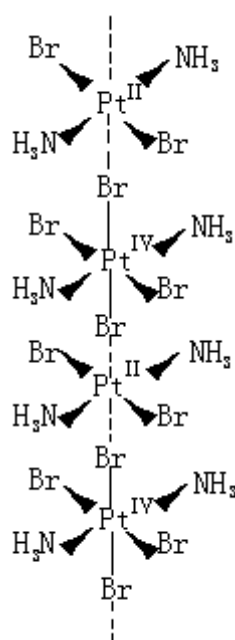


图 1 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2][\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ 中 Br 桥交替连接 Pt 和 Pt 成链

锑：从含有浅色的 Sb^+ 、 Sb^{3+} 和碱金属卤化物溶液中能结晶析出 $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$ 、 Rb_2SbBr_6 黑色晶体。经测定它具有 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 结构，为有等量的 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 离子组成。

混合氧化态化合物对光强烈吸收现象是与电子从存在两种氧化态元素中的一个原子转移到另一个原子的价间吸收有关，它对应于利用光量子的能量从还原金属中心转移一个电子到氧化金属中心，实际上这种价间吸收是金属离子不同氧化态之间的电荷跃迁，其迁移过程的能量比 $d-d$ 跃迁高，故在可见紫外区有很强的吸收 $\epsilon > 10^3$ ，颜色深而重。实验证明混合氧化态化合物比同一氧化态化合物更稳定。这种混合氧化态化合物对具有 d^8 电子构型的金属配合物是很普遍的，由于它们在可见和紫外区有强烈的吸收和好的导电性，因此是一类很有实用意义的光学，电学材料。

二、颜色与立体化学环境有关吗？

颜色与立体化学环境密切相关，人们很早就发现 Co^{2+} 化合物的颜色分为两大类：红色的基本上是八面体配合物，蓝色的基本上是四面体配合物，

当向 CoCl_2 水溶液分别加入浓 HCl 、浓 NaOH 、 NH_4SCN ，溶液均由红色变为蓝色，即由八面体 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 变为四面体离子 $[\text{CoL}_4]^{2-}$ 离子 ($\text{L}=\text{Cl}^-$ ， OH^- ， SCN^-) 水溶液中存在平衡：

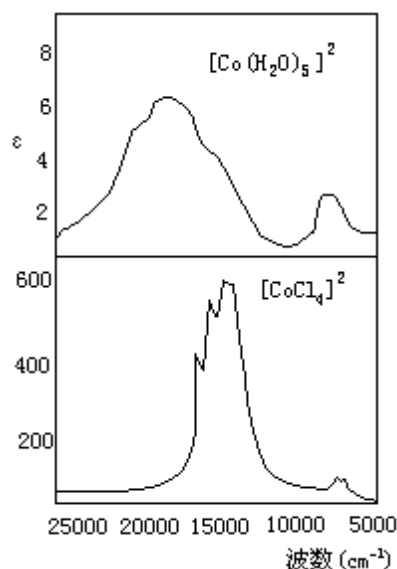
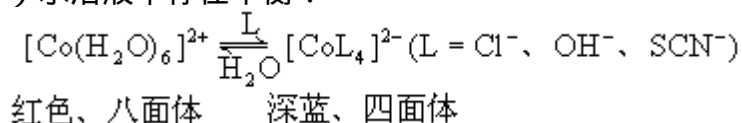


图2 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 的电子光谱

在 $\text{Co}(\quad)$ 晶体中也有类似情况，如由四个氧原子四面体配位的钴蓝 $(\text{Mg}, \text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ 尖晶石结构和正硅酸盐蓝 $(\text{Zn}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$ (硅锌石结构) 都是蓝色的，而 CoF_2 (金红色结构) 八面体配位为红色。

$\text{Co}(\quad)$ 八面体化合物和四面体化合物颜色不同在于它们晶体场分裂能不同，根据计算 $\epsilon_{\text{四面体}} = 4/9 \epsilon_{\text{八面体}}$ 即 d 电子在四面体场中跃迁所需能量比八面体场小。比较 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 的电子光谱就可看出它们有明显的差别 (图 2)，红色八面体配合物在近可见光区 20000cm^{-1} 有弱多重吸收带。另一吸收带在 8000cm^{-1} 附近，四面体配合物是深蓝色，一般见到两个吸收带 15000cm^{-1} 和 5800cm^{-1} 。

类似这种情况在 $\text{Cu}(\quad)$ 化学中也存在， $\text{Cu}(\quad)$ 氯化物颜色变化范围从严重畸变的四面体配位的 Cs_2CuCl_4 的柠檬黄色经过深红色的 CsCuCl_3 到棕色 CuCl_2 ，后两者晶体为畸变八面体配位，而 $\text{Cu}(\quad)$ 的水合盐却与这些不同为蓝色， $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体和 $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 虽也都是畸变八面体配位，但其中金属原子与 4 个 Cl^- 离子和 2 个 H_2O 分子键合。由此可见，考虑一个物质的颜色时应注意与它们的立体化学环境联系起来，切忌孤立地讨论某种金属离子的颜色而引起误解。

三、为什么温度改变颜色会改变？

温度是影响颜色的重要因素。由于温度改变使物质颜色变化的现象称为热至变色。热致变色的原因一般有以下两种。

1. 温度使物质的结构发生变化：在过渡金属配合物中，由于温度改变使其结构发生变化致使 d—d 跃迁吸收带改变，与之相应物质的颜色也发生变

化，例如 Ni () 配合物 $(NRxH_{4-x})_2NiCl_4$ ($x=1, 2$ 和 3) 有可逆的热致变色，低温时黄棕或绿色，高温时为蓝色，这是由于温度升高，其几何配位发生显著变化，由原来的八面体配位变为四面体配位。这在 Ni () 配合物中是较普遍的。

有些卤配合物，卤化物由于晶型转变引起颜色变化，如常温下 Ag_2HgI_4 为黄色，50.7 转为桔红色， Cu_2HgI_4 常温下红色，70 转为深褐色。这是因为它们都是由室温下的四方晶系转变为立方晶系所致， SbI_3 、 $InCl$ 、 HgI_2 、 TlI 、 $NbCl_5$ 等都有类似的现象。

2. 温度升高晶体产生晶格缺陷：ZnO 室温呈白色，加热则变为黄色，冷却又复原，CdO 室温黄色，加热最终为黑色，冷却又复原。这是由晶格缺陷（金属过量缺陷）所造成，例如 CdO 加热时有易失去氧的特性，得到黑色组成为 $Cd_{1+r}O$ 的固体。这时有相当数目（nr）的阳离子的位置上没有阴离子，而被电子代替（图 3），在这些空洞中的电子可被激发，激发能在可见光范围内，成为发色中心。ZnO 基本上与 CdO 相似，所不同的只是过量金属阳离子占据晶格的空隙位置，另一空隙由电子占据，保持电中性（图 4）。许多金属氧化物都有类似的热致变色，如 Sb_2O_3 ， Sb_2O_5 、 SnO_2 等。

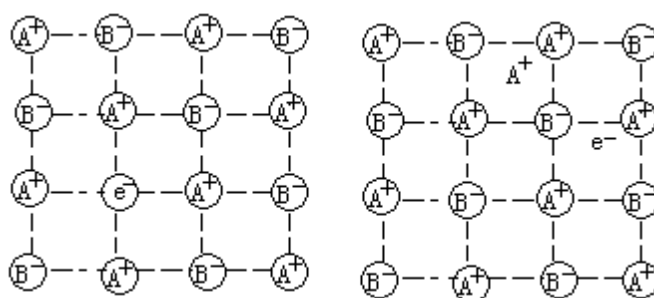


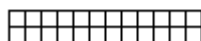
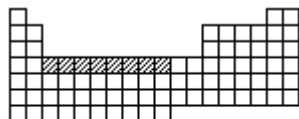
图 3 缺乏阴离子的金属过量缺陷 图 4 空隙阳离子的金属过量缺陷

热致变色的物质是一类非常有用的热色材料，广泛用于检测温度，作热致变色温度指示器。最近日本研制的 $BiVO_4$ 和 $CaWO_4$ 型的钼酸盐(钨酸盐)组成的固溶体及组成为 $PbxSr_{1-x}CrO_4$ ($0 < x < 1$) 固溶体是可逆热致变色温度指示器的理想材料。此外，还可用作温度传感器，热敏元件等。

(黄佩丽)

第八章 第一过渡系列元素

第一过渡系列元素是指周期表中第四周期的 d 区元素 (3d—元素)，包括：钪 (Scandium)、钛 (Titanium)、钒 (Vanadium)、铬 (Chromium)、锰 (Manganese)、铁 (Iron)、钴 (Cobalt)、镍 (Nickel)。它们都是金属元素，无论单质或化合物都有许多优异的物理化学性能，是现代科学技术的重要材料，广泛应用于能源，生命及材料科学中。



配合本章的教学媒体为：

TV 电教软件

CAI 计算机辅助教学软件

钛、钒分族元素

崛起的第三金属钛

第八章 第一过渡系列元素

8.1 过渡元素通性

8.1.1 过渡元素的结构特点

过渡元素位于周期表中部 d 区 B (3) — (8) 族 8 个直列 24 个元素 (不包括镧以外的镧系, 铪以外的铪系元素)。表 8—1 列出了第一过渡系列元素的电子构型

表 8—1 第一过渡系列元素的电子构型

元素	符号	原子序数	电子构型
钪	Sc	21	$[\text{Ar}]3d^14s^2$
钛	Ti	22	$[\text{Ar}]3d^24s^2$
钒	V	23	$[\text{Ar}]3d^34s^2$
铬	Cr	24	$[\text{Ar}]3d^54s^1$
锰	Mn	25	$[\text{Ar}]3d^54s^2$
铁	Fe	26	$[\text{Ar}]3d^64s^2$
钴	Co	27	$[\text{Ar}]3d^74s^2$
镍	Ni	28	$[\text{Ar}]3d^84s^2$

过渡元素电子结构的特点是具有未充满的 d 轨道 (Pd 例外), 最外层电子为 1~2 个, 最外两个电子层都是未充满的, 其特征电子构型为 $(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$ 。也有把 ds 区的铜族, 锌族元素作为过渡元素, 其电子构型为 $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ 。最近有人只把铜族元素列入过渡元素 (而锌族不列入), 因为铜的重要氧化态 Cu () 为 $3d^9$ 、Ag () 为 $4d^9$ 、Au () 为 $5d^8$ 构型, 而且它们的性质与过渡元素极为相似, 故过渡元素包括铜族元素较合适。

过渡元素与典型元素不同, 周期性变化规律并不明显。如同周期的金属性递变不显著, 原子半径, 电离势等随原子序数增加, 虽有变化但不显著, 都反映出各元素间从左至右的水平相似性 (表 8—2)。因之, 将这些过渡元素按周期分为三个系列。位于周期表中第四周期的 Sc—Ni 为第一过渡系列元素; 第五周期中的 Y—Pd 为第二过渡系列元素; 第六周期中的 La—Pt 为第三过渡系列元素。习惯上把第一过渡系列元素称为轻过渡元素, 把第二、第三过渡系列称为重过渡元素。本章主要讨论第一过渡系列元素。

8.1.2 单质的物理性质

过渡元素都是金属, 它们比主族金属有较大的密度和硬度, 有较高的熔点和沸点。

表 8—2 第一过渡系列元素的基本性质

元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
金属半径 / pm	161	145	132	137	137	124	125	128
离子半径 / pm	—	90	86	88	80	76	74	72
第一电离势 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	631	656	650	653	717	762	758	737

表 8—3 第一过渡系列元素的物理性质

元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3.2	4.5	6.0	7.1	7.4	7.9	8.7	8.9
硬度(莫氏)	—	4	—	9	6	4.5	5.5	4
熔点/K	1673	1950	2190	2176	1517	1812	1768	1728
沸点/K	2750	3550	3650	2915	2314	3160	3150	3110
原子化焓								
$\Delta_{\text{atH}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	378	470	514	397	281	418	425	430

在过渡元素中除钪、钛外过渡金属的密度都大于 5，最重的为重过渡元素的锇(Os)，为 22.48。过渡元素中硬度最大的是铬(莫氏硬度为 9)。熔、沸点最高的是钨。现将第一过渡系列的物理性质列于表 8—3 中。过渡元素有大的密度和硬度，有高的熔沸点是由于过渡金属原子有较多的可用于成键的价电子(d 电子)造成的，它们的原子化焓都大于主族金属(除 Be, Al 外)。

当我们考察它们的熔沸点时，发现随原子序数的增加，并不是平稳地增加的，这些金属好象是分为两“组”，Sc—Mn 和 Mn—Zn，两组的“峰值”在 Ti—V 和 Co—Ni，这一点，通过沸点对原子序数作图(8—1)能得到很好的说明。

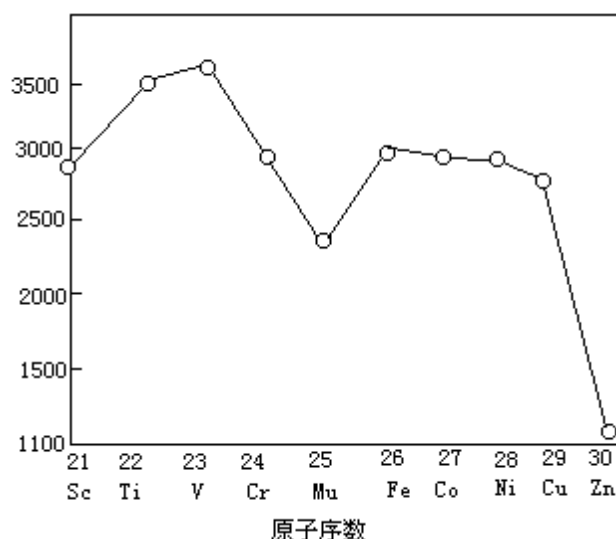


图 8-1 第一过渡系元素沸点随原子序数的变化

很清楚，将第一过渡系列分为两“组”的这种分法是与 d 轨道的填充紧密相联的——边界元素锰的 3d 能级为半充满(每个 d 轨道有一个电子)，此后，为单电子占有的 d 轨道变为双电子填充，直到铜锌全部填满。3d⁵ 和 3d¹⁰ 构型是特别“稳定”的。

8.1.3 单质的化学活性

金属单质的化学活性通常是指其参与化学反应的能力，这在很大程度上取决于金属单质表面的性质及金属原子提供电子的倾向。表 8—4 汇列了第一系列过渡元素的标准电极电势。

表 8—4 第一过渡系列元素的标准电势电势(酸性, V)

Sc		Ti	V	Cr	Mu
$M^{2+}+2e \rightleftharpoons M$		-1.63	-1.13	-0.90	-1.18
$M^{3+}+3e \rightleftharpoons M$	-2.08	-1.21	-0.88	-0.74	-0.28
Fe		Co	Ni		
$M^{2+}+2e \rightleftharpoons M$	-0.44	-0.277	-0.257		
$M^{3+}+3e \rightleftharpoons M$	-0.04	0.42			

从标准电极电势来看，它们都是活泼金属，性质相似（除 Sc 外），它们能置换酸中的氢，放出氢气。但有许多金属（如 Ti、V、Cr 等）由于表面形成氧化膜，钝态，故观察不到氢气的放出。

由上表数值可看出，从左至右基本上逐渐增大，金属性逐渐减弱，但其变化不很明显，性质较相似，这是和它们的原子半径递减很小有关（表 8—2），因为紧接着典型元素之后所增加的电子，逐一加到过渡元素原子次外层的 $(n-1)d$ 亚层中，这些增加的电子有效地屏蔽着增大的核电荷对外层 ns 电子的作用，从而使原子半径的变化不明显，性质较相似，金属性减弱不明显，其中锰的数据比铬还低，显得有些例外，这与 Mn 的 d^5 构型有关。

8.1.4 氧化态

过渡元素是以其多变价为特征，各金属的最低氧化态是+2，而最高可能氧化态与各族元素所在族的号数相同。这是由于过渡元素除最外层的 s 电子可作为价电子外，次外层 d 电子也可部分或全部作为价电子参加成键，第一过渡系元素的各种氧化态列于表 8—5 中。

表 8—5 第一过渡系列元素的氧化态

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
		0	0	0	0	0	
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
+3	+4	+4	(+4)	+4	(+4)	(+4)	(+4)
		<u>+5</u>	(+5)	(+5)	(+5)		
			<u>+6</u>	<u>+6</u>	+6		
				+7			

· 表中稳定氧化态下面加一横线。很少见的氧化态置于括号中。

从表中数据可看出：过渡元素的氧化态随原子序数的增加，氧化态先是逐渐升高，然后又逐渐降低，这与 d 电子数有关，开始时 $3d$ 轨道中价电子数增加，氧化态逐渐升高，但当 $3d$ 轨道中电子数达到 5 或超过 5 时，使 $3d$ 轨道趋向稳定，氧化态降低。因为具有 d^1 到 d^5 电子构型的过渡元素的电子都是未成对的，它们的氧化态都能达到最高价态。在这种价态中， ns 电子和所有 $(n-1)d$ 电子都是成键的，但是超过 $3d^5$ 构型，就必须产生电子对，继续失去电子就不容易，这是由于克服电子成对能需要消耗能量，同时从左至右原子半径逐渐减小，这都使失去电子越来越不容易，所以 d^5 以后低氧化态趋

于稳定（呈强氧化性）。族元素的氧化态大多数都不呈现最高价为 8（Ru、Os 除外），而是低价趋于稳定。绝大多数过渡元素中，同一元素的价态变化是连续的。例如，Ti 的价态为+2、+3、+4，V 的价态为+2、+3、+4、+5。由于 s 和 d 电子参与成键，而 ns、(n-1)d 轨道能量相差不多，所以逐个失去 s 电子及 d 电子，价态变化是连续的。对于 p 区典型元素来说，价态变化是不连续的。第一过渡系列后半部的元素出现零氧化态，它们能与不带电荷的分子配位体相结合（特别是 CO、还有 PF₃ 等）的一些过渡金属原子具有形式上为零的氧化态。

例如 $\text{Ni} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$ 。

8.1.5 配位性

相对于 s 区和 p 区元素来说，过渡金属的明显特征是常作为配合物的中心体，形成众多的配合物。这是因为过渡元素的原子或离子具有 (n-1)d，ns 和 np 共 9 个价电子轨道，其中 ns 和 np 轨道是空的，(n-1)d 轨道为部分空或全空，它们的原子也存在 np 轨道和部分填充的 (n-1)d 轨道，这种电子构型都具有接受配位体孤电子对的条件。例如过渡元素一般都容易形成氨配合物、氰配合物，草酸基配合物、羰基配合物等。更独特的是多数过渡元素的原子能形成配合物，如羰合物 [Fe(CO)₅]、[Ni(CO)₄] 及 K[Mn(CO)₅] 等，此时过渡元素往往表现出异乎寻常的低氧化态（零或-1 等）。

8.1.6 离子的颜色

过渡元素的离子往往具有颜色。表 8—6 列出了第一过渡系列水合离子的颜色。由此看出一个大致规律，即没有未成对 d 电子的水合离子是无色的，不论过渡元素或非过渡元素都如此。如 Zn²⁺(3d¹⁰)、Ag⁺(4d¹⁰)、Hg²⁺(5d¹⁰)、Sc³⁺(3s²3p⁶)、Na⁺(2s²2p⁶) 等全是无色的。相反，具有未成对 d 电子的水合离子一般呈现明显的颜色，如表 8—6 所示。由于颜色产生的原因比较复杂，因此不同离子的颜色如何变化至今还没有一个简单的规律。

8.1.7 磁性及催化性

过渡元素及其化合物常因其原子或离子具有未成对电子而呈顺磁性，其中铁系元素（铁、钴、镍）还能强烈地被磁化而表现出铁

表 8—6 第一过渡系列水合离子的颜色

未成对的 d 电子数	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
0	Sc ³⁺ 无色	Ti ⁴⁺ 无色							Cu ⁺ 无色
1		Ti ³⁺							Cu ²⁺ 天蓝色
2		紫色 Ti ²⁺	V ³⁺	Cr ³⁺ (a)			Ni ²⁺		
		褐色	绿色	蓝紫色				绿色	
3			V ²⁺ 紫色	Cr ²⁺ 蓝色			Co ²⁺ 粉红		
4					Mn ³⁺	Fe ²⁺			
					红色 Mn ²⁺	浅绿 Fe ³⁺ (b) 浅粉 色			

(a) Cr³⁺ 部分水合为绿色

(b) 黄色为 Fe³⁺ 水解产物羟基铁离子，不是 Fe (H₂O)₆³⁺

磁性。在催化性能上，许多过渡元素的金属及其化合物都有突出表现。例如，铁和钼是合成氨的催化剂，铂和铑是将氨氧化的催化剂，五氧化二钒是二氧化硫氧化成三氧化硫的催化剂等等。究其原因，是它们能与反应物形成中间化合物（配位催化），或提供合适的反应表面（接触催化），从而降低反应的活化能，加速反应的进行。

8.2 钛

钛 (Titanium) 是 1790 年美国格列高尔 (Gregorw, 1762 ~ 1817) 由钛铁矿砂中发现的。因为提取上的困难, 直到 1910 年才得到金属钛。钛虽称稀有金属、其实并不稀有, 地壳中的丰度为 6320ppm 是仅次于铁的最丰富的过渡元素, 占有所有元素的第 9 位, 广泛分布于地壳表面, 大部分处于分散状态, 主要矿物有金红石 TiO_2 和钛铁矿 FeTiO_3 , 其次是组成复杂的钒钛铁矿, 我国四川攀枝花地区有极丰富的钒钛铁矿。据 1993 年报导, 储量约为 57 亿吨, 钛的资源虽丰富, 但因冶炼困难, 提取相当昂贵, 纯金属较少而得名稀有金属。真可谓“钛的原料贱如铁, 钛的产品贵如银。”

自第二次世界大战以来, 钛已经成为工业上具有重要价值的物资, 它是空间技术、航海、化工、医疗上不可缺少的材料, 它将取代铁和铝成为崛起的第三金属。

8.2.1 金属钛

8.2.1.1 金属钛的性质和用途

人们把钛称为未来的第三金属, 这是因为钛具有第一金属铁, 第二金属铝所没有的特殊优异性能, 见表 8—7, 钛、铁、铝性质比较。

表 8—7 钛、铁、铝性质比较

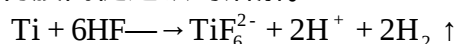
	熔点 /K	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	比强度	抗腐蚀性
Ti	1953	4.540	5	盐水不作用
Fe	1813	7.874	2.1	盐水腐蚀
Al	933	2.698	1	盐水腐蚀

由表可见钛有耐腐蚀, 比钢轻、强度大、比铁、铝耐高温的优点。纯钛是软的, 少量杂质的存在, 使它变得硬而脆。

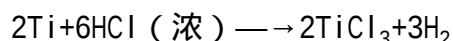
钛的轻、比强度 (强度与重量比) 大 (5 倍于铝) 和耐高温 (于 800K 性能不变) 用于制航天飞机、火箭、导弹。钛的耐腐蚀性能好、浸于海水中的钛片, 十年无锈斑, 用于制潜艇、轮船、深水探测和重要的化工设备。钛还能承受超低温, 用于制盛液氮、液氧的器皿。此外钛能与骨骼, 肌肉生长在一起, 用于接骨和人工关节, 故誉为“生物金属”。

钛是活泼的金属 ($\varphi_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}}^\ominus = -1.63\text{V}$), 它惊人的抗腐蚀性是由于在钛表

面形成致密的氧化物保护膜而钝化。在室温时, 它不与水、稀盐酸、稀硫酸和硝酸作用。但能溶于氢氟酸或已加酸的氟化物溶液中, 由于 F^- 和 Ti^{4+} 的配位反应, 破坏了氧化物膜而促进钛的溶解。

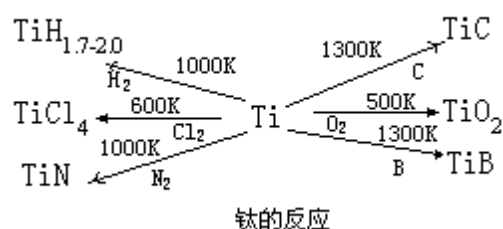


钛能与热的浓盐酸反应, 生成绿色 $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 组成可能为 $[\text{TiCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。



钛在高温能与非金属碳、氮、硼反应生成碳化钛 TiC , 氮化钛 TiN 、硼化钛 TiB 。它们硬、难熔、稳定称为金属陶瓷, 氮化钛为青铜色, 涂层能仿金。钛与氢化合形成一类非整比的氢化物, 这种氢化物在较高温度下会释放出氢。钛铁和氢形成的氢化物可作储氢材料。钛与氧反应很易形成氧化钛 TiO_2 。

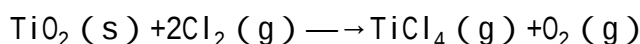
由于钛与氧、氯、氮、氢有很大的亲和力，造成炼制纯金属的困难。



但钛的这一性质用于炼钢工业中，常用钛铁作脱氧、除氮、去硫剂，以改善钢的性能。

8.2.1.2 金属钛的提取

目前大规模生产钛一般采用 TiCl_4 的金属热还原法。先将 TiO_2 。（或天然金红石）和炭粉混合加热至 1000—1100K，进行氯化处理制 TiCl_4 ，这一步氯化反应必须加入炭，不能由 TiO_2 直接氯化制得。根据热力学分析：



$$\Delta_r H^\ominus = 148.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = 0.041 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若 $T=2000\text{K}$ 时

$$\Delta_r G = 66.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G > 0$ 反应不自发



$$\Delta_r H^\ominus = -72.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = 0.220 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

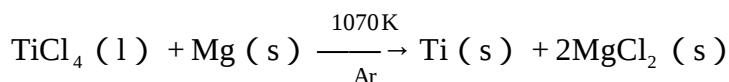
若 $T=1000\text{K}$ 时

$$\Delta_r G = -292.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G < 0$ 反应自发

可知在有炭存在下氯化反应在 1000K 即能进行，而没有炭时，即使在 2000K 反应也不能自发进行，因此由氯化法制四氯化钛，炭是不可缺少的。

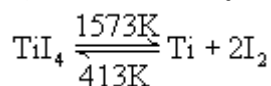
制得 TiCl_4 后用镁（或钠）在 1070K，氩气氛中还原得到钛



$$\Delta_r G^\ominus = -510.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应后产物中过量 Mg 和 MgCl_2 用稀 HCl 溶解，这样得到的金属钛状如海绵，称“海绵钛”。

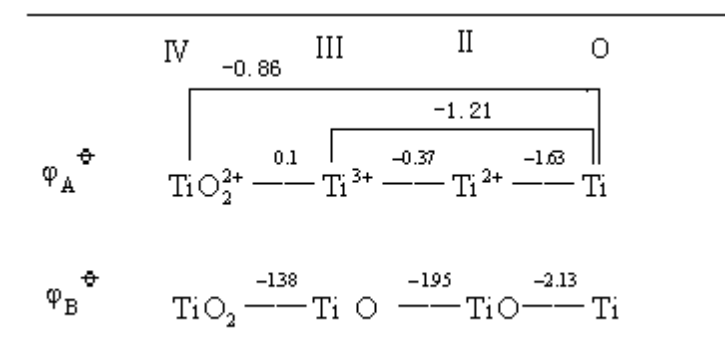
由海绵钛制高纯钛可用碘化物热分解法。



这样得到纯度为 99.95% 钛。

8.2.2 钛的重要化合物

表 8—8 钛元素电势图 $j^\ominus$



由电势图可知，钛的较稳定氧化态为+4，低于+4氧化态的化合物均不稳定，具有较强的还原性。+4氧化态是失去 $3d^2$ 和 $4s^2$ 电子，Ti () 电子构型为 $3d^0$ 。它形成的化合物没有明显的过渡金属化合物的特性，而恰恰与 A 族下面的元素 (Si、Ge、Sn、Pb) 的相应化合物相似。较常见的重要 Ti () 化合物有二氧化钛 (TiO_2)，钛酸盐 (TiO_3^{2-}) 及四氯化钛 (TiCl_4)。+3 氧化钛 Ti () 电子构型 $3d^1$ ，所以其化合物必然是顺磁性的和有颜色的，其重要化合物是三氯化钛。Ti () 化合物极不稳定，不作讨论。

8.2.2.1 二氧化钛 TiO_2

天然二氧化钛是金红石，属于简单四方晶系，它是典型的 AB_2 型化合物的结构，通常称具有这种结构的物质为金红石 (Rutile) 型。 SnO_2 、 MnO_2 、 VO_2 、等都是金红石结构。 TiO_2 的结构见图 8—2。在 TiO_2 晶体中，Ti 的配位数为 6，O 为 3，阳离子和阴离子的半径比 $R^+/R^-=0.68/1.40=0.486$ ，晶体中 Ti^{4+} 和 O^{2-} 相互接触，而 O^{2-} 之间互不接触。

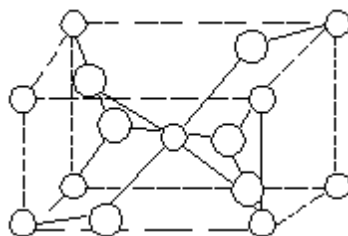
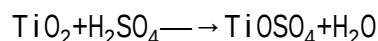
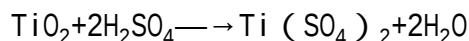
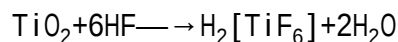
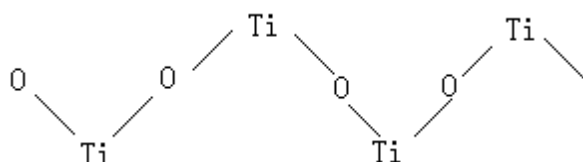


图 8-2 TiO_2 的结构

二氧化钛为白色粉末，不溶于水，也不溶于稀酸，但能溶于氢氟酸和热的浓硫酸中



但实际上并未能从溶液中析出 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 而是析出 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的白色粉末。这是因为 Ti^{4+} 离子的电荷半径比值 (即 Z/r) 大，容易水解得到 TiO^{2+} 离子，钛酰离子常成为链状聚合形式的离子 $(\text{TiO})_n^{2n+}$ ，如固态的 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中钛酰离子。



纯净 TiO_2 俗称钛白，是一种优良的白色颜料，具有折射率高，着色力强，遮盖力大，化学稳定性等优点，用于制高级白色油漆、白色橡胶和白色皮带，也在造纸工业中作填充剂，人造纤维中作消光剂。二氧化钛与其它金属氧化物一起可配制成彩釉。在陶瓷或搪瓷中加入二氧化钛可增强耐酸性。此外 TiO_2 还是许多反应的催化剂，如用于使乙醇脱水或脱氢等。

二氧化钛的水合物—— $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 也常写成 H_2TiO_3 或 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 称为钛酸，它具有两性，与强碱反应得碱金属偏钛酸盐的水合物。无水偏钛酸盐可由 TiO_2 与碱金属的碳酸盐熔融制得，如 TiO_2 与 BaCO_3 的反应：

$\text{TiO}_2 + \text{BaCO}_3 \longrightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$ 人工制得的钛酸钡 BaTiO_3 介电常数较大，具有压电效应，即受压可产生电流，通电又可改变体积。 BaTiO_3 是制造大容量电容器及送话筒器，超声波发生器的极好材料。

钛酸铁 FeTiO_3 是一种天然存在矿物，是重要的钛资源之一。工业上常用硫酸分解钛铁矿制取 TiO_2 ，制备过程如图 8—3 所示：

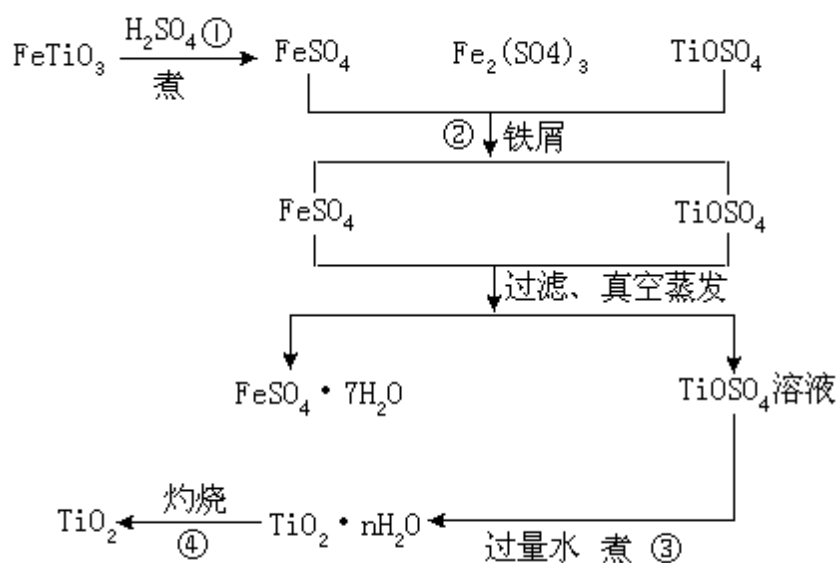
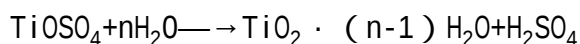
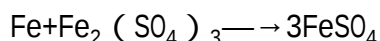
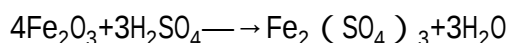
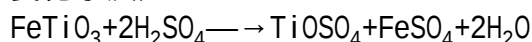


图 8-3 由钛铁矿制 TiO_2

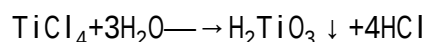
主要化学反应



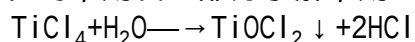
8.2.2.2 四氯化钛

生产金属钛的中间产物四氯化钛是钛的最常见重要化合物，钛的很多化

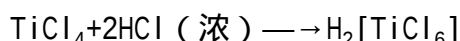
合物都是由它制备的。 TiCl_4 是四面体型共价分子化合物，是无色液体，熔点为 250K，沸点 409K，有刺激性气味，它在水中或潮湿空气中都极易水解，其水解的最终产物为白色的二氧化钛水合物，常简写作钛酸（ H_2TiO_3 ）或二氧化钛：



若水量不足或有酸存在时，则发生部分水解，则生成白色的氯化钛酰：

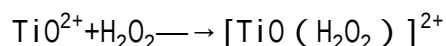


根据这一性质，常用 TiCl_4 作烟雾剂，空中广告或依此得到白色粉末状的二氧化钛（钛白）。 TiCl_4 与 HCl 反应生成 $\text{H}_2[\text{TiCl}_6]$ ：



这种配酸只存在溶液中，若加入 NH_4^+ ，则可析出黄色的 $(\text{NH}_4)_2[\text{TiCl}_6]$ 晶体。

在中等酸度的钛()盐溶液中，加入 H_2O_2 可生成较稳定的桔黄色的 $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$

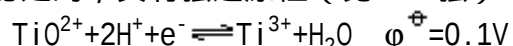


利用此反应可进行钛的定性检验和比色分析。

8.2.2.3 三氯化钛 TiCl_3

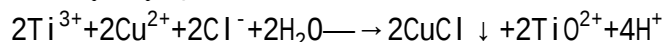
由锌或氢还原 TiCl_4 或用浓 HCl 和金属钛作用都能得到 TiCl_3 ，无水 TiCl_3 晶体是紫色的， $\text{Ti}(\quad)$ 水溶液有紫色的和绿色的两种，为两种不同的水合异构体（与 $\text{Cr}(\quad)$ 相同）， $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为紫色， $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 为绿色。由浓 HCl 和 Ti 作用得到绿色 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 。

$\text{Ti}(\quad)$ 是不稳定的，具有强还原性（比 Sn^{2+} 强）

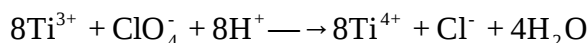


在空气中易被氧化，因此必须保存在 N_2 或 CO_2 惰性气氛中。

$\text{Ti}(\quad)$ TiCl_3 是广泛使用的还原剂，如能将 $\text{Cu}(\quad)$ 还原为 $\text{Cu}(\quad)$ ， $\text{Fe}(\quad)$ 还原为 $\text{Fe}(\quad)$ ，将硝基有机化合物还原为胺。如：

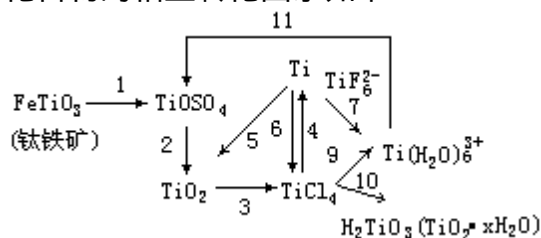


虽然它的热力学还原趋势不如 Cr^{2+} ，但在动力学上是快速还原剂，如它能还原 ClO_4^- 至 Cl^-



因此 TiCl_3 常用于定量测定中，此外还用作烯烃定向聚合的催化剂。

钛的各种价态化合物的相互转化图示如下：



（请按标号完成反应方程式）

8.3 钒

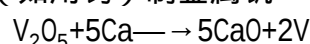
钒 (Vanadium) 是由 1830 年瑞典化学家塞夫斯特姆 (Sef-strom) 在一种铁矿中肯定了钒作为一个新元素。钒是多价态元素 (由+5 至+2)，各种氧化态的化合物都有美丽的颜色，五彩缤纷，故以瑞典美丽的女神凡纳第斯 (Vanadies) 命名为钒。钒是一个奇异的元素，它的分布很广很分散，在地球上很少有聚居点，蕴藏量是银的 1000 倍，地壳中的丰度为 136ppm，占有所有元素的第 23 位，称为稀有金属。海洋中含钒不多，仅 2—35ppb。但海洋生物中含钒较多，海鞘体内含钒量比海水中高出几千倍，实际上海洋生物起到了浓缩海水中钒的作用，称为生物富矿。钒的主要矿物为绿硫钒矿 VS_2 或 V_2S_5 ，铅钒矿 (或褐铅矿) $Pb_5(VO_4)3Cl$ 等，我国四川攀枝花地区蕴藏着极丰富的钒钛铁矿。

8.3.1 金属钒

钒是银灰色的金属，纯钒具有延展性，不纯时硬而脆，有高的熔点，是难熔金属。钒容易呈钝态，因此在常温下活泼性较低，块状钒在常温下不与空气、水、苛性碱作用，也不和非氧化性的酸作用，但溶于氢氟酸，它也溶于强的氧化性酸中，如硝酸和王水。在高温下，钒与大多数的非金属元素反应，并可与熔融的苛性碱发生反应。

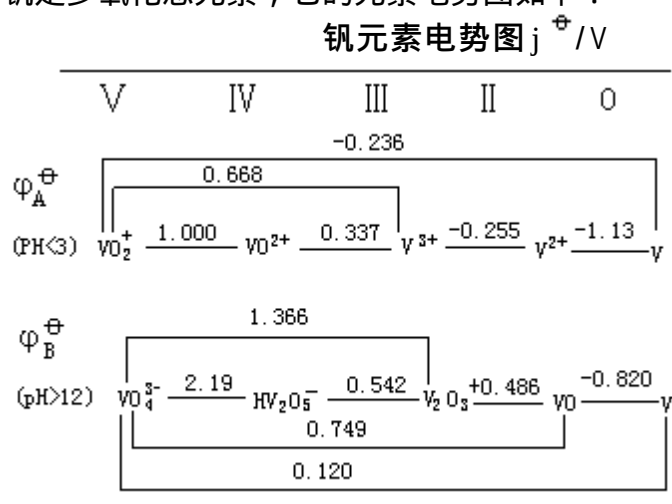
钒有金属“维生素”之称，含百分之几钒的钢，组织颗粒细腻，具有很大的强度，弹性以及优良的抗磨损和抗冲击变曲的性能，故广泛用于结构钢、弹簧钢，工具钢、装甲钢和钢轨。特别对汽车和飞机制造业有重要意义，是汽车工业的基础。

制取钒的纯金属是非常困难的，因为它甚至比钛更容易与氢、碳、氮和氧化合。用金属热还原法 (如用钙) 制金属钒



8.3.2 钒的重要化合物

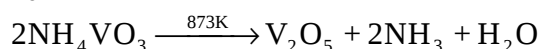
钒是多氧化态元素，它的元素电势图如下：



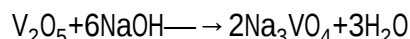
由上表可知，在强酸性介质中 V () 较稳定，V () 具有中等强度的氧化性，V () 和 V () 的还原性较强，易被空气氧化为 V () VO^{2+} 。本节主要介绍五氧化二钒、钒酸盐和多钒钒酸盐及高低价化合物的相互转化。

8.3.2.1 五氧化二钒

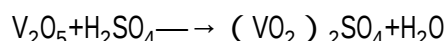
V_2O_5 是棕黄色固体，难溶于水（室温、溶解度为 $0.07g/100gH_2O$ ），水溶液显弱酸性（ $K_{HVO}^3 \sim 10^{-4}$ ）热分解偏钒酸铵 NH_4VO_3 可得到 V_2O_5 。



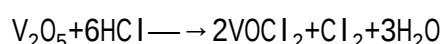
V_2O_5 是两性氧化物，以酸性为主，溶于强碱生成钒酸盐。



溶于强酸生成钒氧基 VO_2^+ 离子的盐

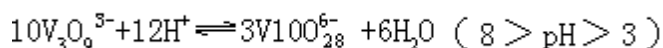
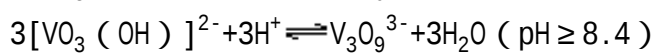
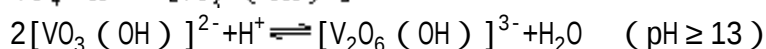
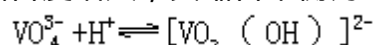


V_2O_5 有一定的氧化性，若将其溶于浓 HCl ，由于发生了氧化还原反应，得到 $V()$ 盐和 Cl_2

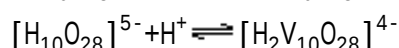
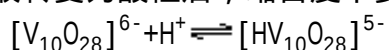


8.3.2.2 钒酸盐和多钒酸盐

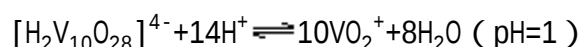
钒酸盐和磷酸盐相似，都有缩合性，有正钒酸盐，焦钒酸盐，偏钒酸盐、多钒酸盐等。向钒酸盐溶液加酸，降低溶液的 pH 值，使钒酸根离子质子化的同时发生脱水而进行缩合的。随着 pH 的下降，多钒酸根中含钒原子越多，就是缩合度增大，其缩合平衡为：



VO_4^{3-} 、 $V_2O_6(OH)^{3-}$ 是无色的，随着缩合度增大，溶液的颜色逐渐加深，由淡黄色变为深红色，溶液转变为酸性后，缩合度不变，而是获得质子的反应



$pH \approx 2$ 时，则有五氧化二钒水合物的红色沉淀析出，如果加足够的酸（ $pH=1$ ）溶液中存在稳定的黄色 VO_2^+ 离子，亦即+钒酸根离子解聚：



由此可见钒酸盐的缩合与磷酸盐不同：缩合酸盐形成的条件不同。

钒的缩合酸盐有颜色。从结构上看，缩合钒酸盐不仅与磷酸盐相同，有钒氧四面体共用角相连成链状，如偏钒酸铵结构与偏磷盐相似（见图 8—3），而且还有钒氧八面体共用棱边（倾斜棱边，水平棱边）组成的十钒酸根离子 $V_{10}O_{28}^{6-}$ ，见图 8—4。

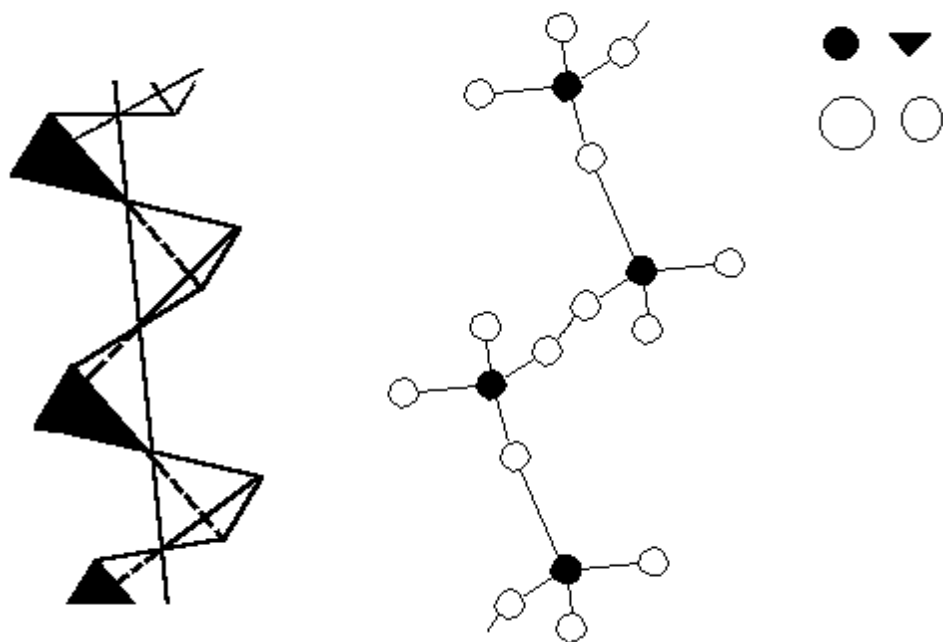


图8-3 NH_4NO_3 晶体中 VO_3^- 离子结构

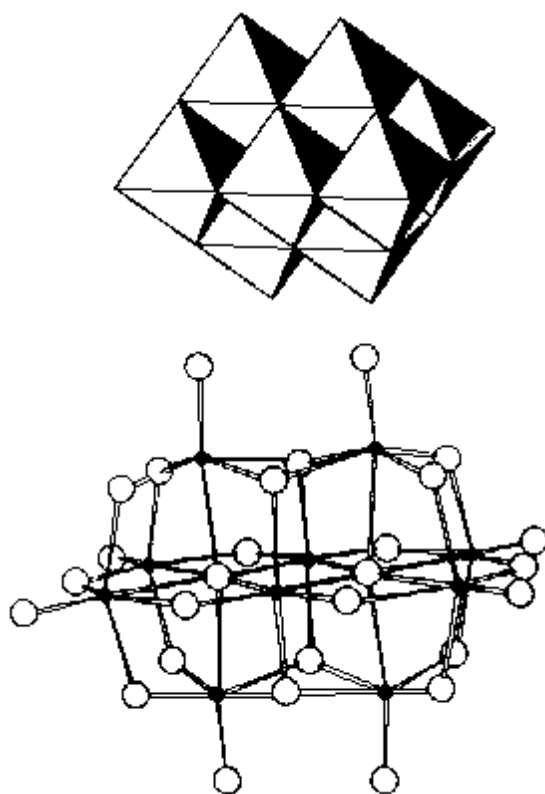


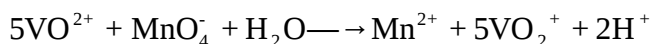
图8-4 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 钒酸根离子的结构

8.3.2.3 低价钒化合物的相互转化

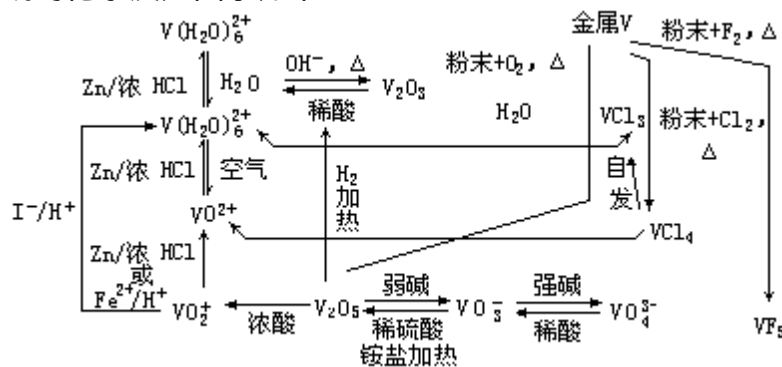
钒(V)是较强的氧化剂，能与许多还原剂反应，被还原的低价产物都有丰富多彩的颜色。例如：



在低价钒的化合物中， $V(II)$ 最稳定， V^{3+} 不稳定， V^{2+} 最不稳定，易为空气中氧氧化，为强还原剂。如：


$$[VO_2(O_2)_2]^{3-} + 6H^+ \rightleftharpoons [V(O_2)]^{3+} + H_2O_2 + 2H_2O$$

钒的化学反应图示如下：



钒与人体有密切的关系，是 70 年代发现的人体必需的微量元素。人体含 15mg 钒，能发育正常，有旺盛的生命力。动物试验表明严重缺钒，会使骨骼畸形，生长迟缓，生殖机能下降。最近研究证明，钒对糖尿病的治疗有特殊的疗效，患者饮用偏钒酸钠和食盐的混合溶液，4 天后血液中的糖量即可恢复正常。此外，钒还能抑制胆固醇的合成，以减少血液中的胆固醇。

高等动物很难吸收钋，典型的摄入量只占食入量的 0.1~1.0%。而奇怪的是无脊椎动物却有积累钋的本领。如海鞘类蠕虫血里钋的浓度达

1900ppm，还有一种海鞘的血细胞中钒的浓度竟达 14500ppm，它们能浓缩海水中的钒，成为钒的来源。

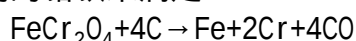
钒的化合物有毒，人吸收多了会得肺水肿。

8.4 铬

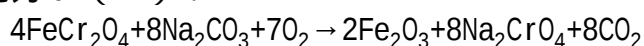
铬(Chromium),是1797年法国化学家沃克蓝(Vauquelin, L.N.1763~1829)在分析铬铅矿时首先发现的。铬在自然界存在相当广泛,地壳中的丰度为122ppm,主要矿物是铬铁矿,其组成为 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 或 FeCr_2O_4 。在绿柱石矿中,由于铬的存在产生绿宝石的绿色;而红宝石的红色是由于 $\text{Cr}(\quad)$ 取代氧化铝矿物中的 $\text{Al}(\quad)$ 而产生的,因此名称铬是由希腊文颜色(Chroma)一词派生而来的。

8.4.1 铬的提炼、性质和用途

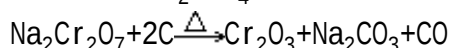
铬的最重要矿物是铬铁矿,炼钢所用的铬常由铬铁矿和炭在电炉中反应得到的铬铁来满足:



欲得到较纯的铬,常用的方法是用固体 Na_2CO_3 或 NaOH 和氧气熔炼,使 $\text{Cr}(\quad)$ 转化为 $\text{Cr}(\quad)$:



然后用水浸取 Na_2CrO_4 经酸化浓缩得到 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 结晶,再用炭还原得 Cr_2O_3

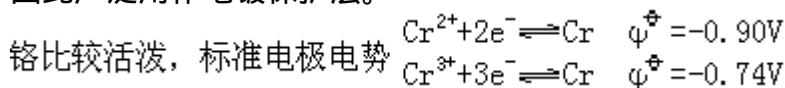


最后用铝热法自 Cr_2O_3 得到金属 Cr 。



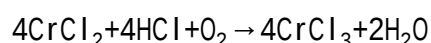
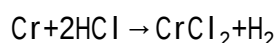
$$rG^\ominus = -529.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

铬是极硬,银白色有光泽、脆性金属,常温下对一般腐蚀剂的抗腐蚀性高,因此广泛用作电镀保护层。



铬比较活泼,标准电极电势

铬能溶于稀 HCl , H_2SO_4 起初生成蓝色 Cr^{2+} 溶液,而后为空气中氧所氧化成绿色 Cr^{3+} 溶液

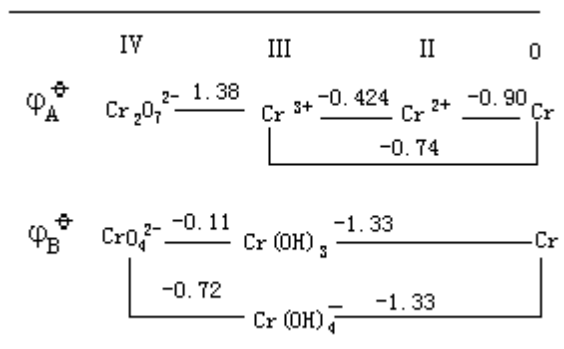


铬在硝酸、磷酸或 HClO_4 中是惰性的,这是由于生成氧化物保护层而钝化,它不和碱作用,在高温,铬和卤素、硫、氮等非金属直接反应生成相应的化合物。

铬主要用于炼钢和电镀。铬能增强钢的耐磨性、耐热性和耐腐蚀性能,并可使钢的硬度、弹性和抗磁性增强,因此用它冶炼多种合金钢,普通钢中含铬量大多在0.3%以下,含铬在1~5%的钢叫铬钢,不锈钢中含铬量亦达20%。由于镀铬层耐磨、耐腐蚀又极光亮,在汽车、自行车、精密仪器制造工业中用铬较多。

铬的主要氧化态是+6、+3、+2,铬($\quad$)是最稳定的,铬($\quad$)、铬($\quad$)化合物相对地是不稳定的,铬($\quad$)是强氧化剂,铬($\quad$)是强还原剂, $\text{Cr}(0)$ 及 Cr 的负氧化态在后续课中讨论。以下列出铬元素电势图。

铬元素电势图 $j^\ominus/\text{V}$



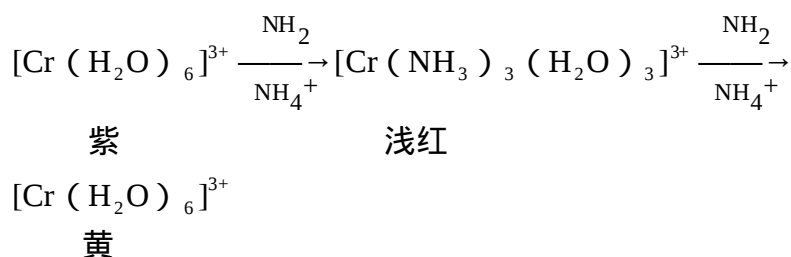
8.4.2 铬 () 的化学

8.4.2.1 铬 () 的特性

铬的+3 氧化态是最常见的，它在水溶液中最稳定的，具有 $3d^3$ 电子的 Cr^{3+} 离子能形成许许多多配合物，一般型式为 $[\text{CrX}_6]$ 的八面体配合物，它们通常有颜色，而且在动力学上是惰性的，即 X 被其它配位体取代的速度是非常慢的，因此许多这样的配合物已被分离出来。

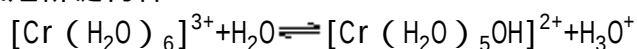
六水合铬 () 离子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 是正八面体，存在于水溶液和许多盐中，如紫色的水合物 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 及多种矾 $\text{M} \cdot \text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中。氯化物有三种水合异物体，其它两种，一种为深绿色的 $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，它是普通市售的试剂 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，另一种为浅绿色的 $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，这三种水合异物体能被分离制得，就是由于它们在水溶液中能较稳定存在， $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 水合转化为 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 反应速度极慢，需放置很长时间才能见到绿色变为紫色。另外，无水 CrCl_3 是极难溶于水的桃红色鳞片状固体，只有当有痕量还原剂存在时，才能溶于水，很快成绿色溶液，这是因为加入还原剂破坏了 $\text{Cr}^{3+}(d^3)$ 的动力学稳定性，通过电子转移反应促使 CrCl_3 迅速转化为 Cr () 的水合离子。

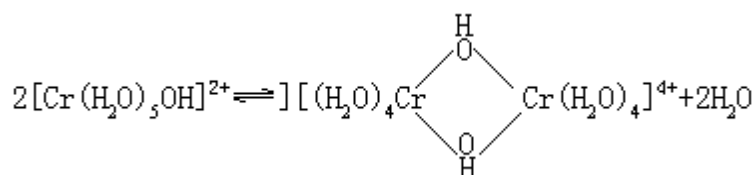
若 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 内界中的 H_2O 为其它配体取代能形成许多配合物，如用 NH_3 取代后，能形成氨配合物，颜色发生如下变化：



8.4.2.2 Cr () 的存在形式与 pH 的关系

三价铬的水合离子水解显酸性 ($\text{pK}=4$)，水解生成羟基离子能缩合形成双聚羟桥键物种：



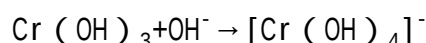


进一步加碱形成浅绿色胶状 $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ 沉淀，新生成的沉淀能再溶于酸： $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

几分钟后，这沉淀聚合成难溶的聚合物。

氢氧化铬和氢氧化铝相似，具有吸附能力，可用铬化合物作媒染剂。

氢氧化铬是两性氢氧化物，当在氢氧化铬沉淀中继续加碱，则沉淀溶解生成 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 配离子：



显然， $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的溶解和沉淀与溶液的酸度密切相关，图 8—5 绘出 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 溶解度—酸度 (S—pH) 的关系图

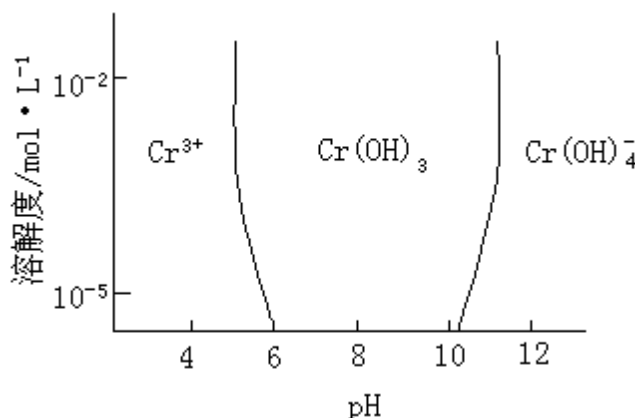


图 8-5 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的 S—pH 图

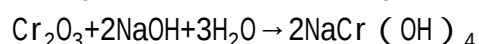
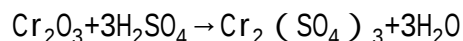
由图可知，在 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Cr}^{3+}$ 离子溶液中， $\text{pH} < 5$ 以 Cr^{3+} 存在， $\text{pH}=5$ 开始生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀， $\text{pH}13 \sim 14$ 沉淀溶解，以 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 存在。

8.4.2.3 三氧化二铬

由 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 加热脱水或由重铬酸铵热分解都能得 Cr_2O_3 绿色固体



Cr_2O_3 微溶于水，熔点 2708K，具有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构，有两性，能溶于酸和碱



灼烧过的 Cr_2O_3 不溶于酸，但高温下与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 反应



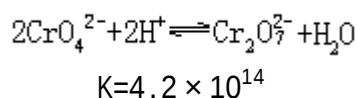
Cr_2O_3 用作颜料“铬绿”，有机合成的催化剂。

8.4.3 铬()的化学

8.4.3.1 铬()的缩合平衡

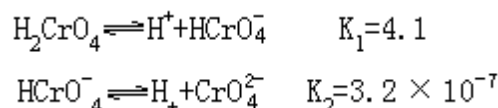
铬酸根 $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子呈黄色，重铬酸根 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 呈橙黄色。

当向黄色 CrO_4^{2-} 溶液中加入酸，溶液变为橙色，溶液中存在 CrO_4^{2-} 缩合成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的缩合平衡



溶液中的组份明显受 pH 的制约。pH > 6，以 CrO_4^{2-} 存在，pH = 6， CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 同时存在于平衡体系中 pH < 1，以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 存在。

由于铬酸的酸性较强



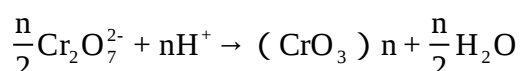
因此它的缩合性不如钒酸强，钒酸能形成许多种缩合酸，而铬酸只形成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 二铬酸根（重铬酸根）， $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 三铬酸根，少数几种，与 H_2SO_4 相同。

以上缩合平衡除受 pH 影响外，加入阳离子形成难溶的铬酸盐也能影响平衡，使 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 转化为 CrO_4^{2-}



这是由于除碱金属，铵和镁的铬酸盐易溶外，其它铬酸盐均难溶，而重铬酸盐均易溶。

当在上述缩合平衡体系中继续酸化（用浓硫酸），便缩合析出 CrO_3 红色晶体



实际上 CrO_3 是由 CrO_4 四面体通过共同顶角的氧原子连接成无限链状结构。

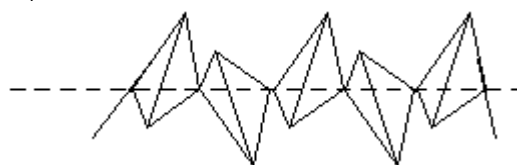
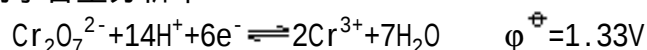


图 8-5 由 CrO_4 四面体排列成的固体 CrO_3 结构

CrO_3 是铬酸酐，溶于水为铬酸，遇热不稳定为强氧化剂，有机物与 CrO_3 接触即着火，大量用于电镀工业。

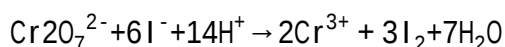
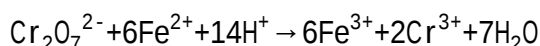
8.4.3.2 铬（ ）的氧化性

铬（ ）化合物中， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是常用的氧化剂，它是由 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KCl 复分解制得（ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 制法见 Cr 的制备）。在酸性介质中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是强氧化剂，常用于容量分析中

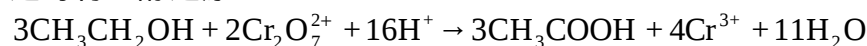


在上式中有 H^+ 参与的反应， H^+ 浓度越大，则氧化性愈强， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 能将 Fe （ ）

氧化为 Fe^{3+} (分析化学上用于测定铁)，将 SO_3^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} ，将 I^- 氧化为 I_2 ，将 As () 氧化为砷 () 酸盐等。



还可将乙醇还原



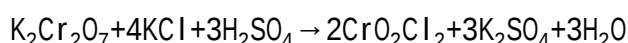
利用该反应可监测司机是否酒后开车。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 虽是强氧化剂，然而它的反应速度较慢，因为由 Cr () 转变为 Cr () 是三电子转移反应，一般较慢，明显的例子是 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化浓 HCl 反应，需加热才能进行，如果一旦停止加热，则反应停止，不再放出 Cl_2 ，常用此法制少量的 Cl_2 气，可以减少环境污染。

在碱性介质中， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 转化为 K_2CrO_4 ，它的氧化性大大减弱， K_2CrO_4 是一个微弱的氧化剂。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 饱和溶液和浓 H_2SO_4 混合用作实验室的洗液。使用过程随 Cr_2O_7 逐渐被还原为 Cr^{3+} ，洗液由橙红变为绿色而失效。

将浓 H_2SO_4 加到 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 NaCl 的混合固体中，产生一种红色气体二氯铬酰 CrO_2Cl_2 ：



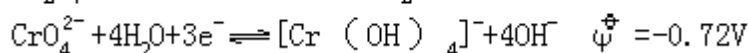
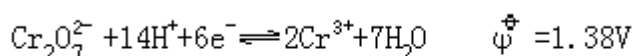
它能激烈氧化有机物。

将过氧化氢加到重铬酸盐溶液中会生成蓝色的五氧化铬，可用于检定 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是实验室常用基准试剂和氧化剂，工业上铬酸盐，重铬酸盐用于煤焦油工业、皮带工业（铬鞣）中，及在染料工业中作媒染剂。一些铬酸盐用作颜料。

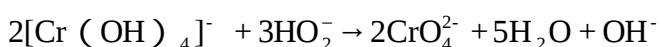
8.4.4 铬 () 和铬 () 的相互转化

铬 () 和铬 () 在酸碱性溶液中以不同形式存在：酸性溶液以 Cr^{3+} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 存在，碱性以 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 、 CrO_4^{2-} 存在。

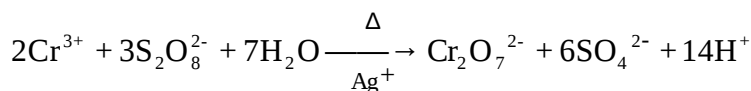
由 Cr () 和 Cr () 的电极反应的电势值，我们可以得出它们之间相互转化的条件。



在酸性介质中由 Cr () 转化为 Cr () 有利，即 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在酸性介质中是强氧化剂，用一般还原剂都能将它转比为 Cr^{3+} 。而在碱性介质中由 Cr () 转化为 Cr () 较有利。例如由铬铁矿提取金属铬的第一步反应，就是在碱性条件下进行的。在溶液中也类似。如在定性分析中，用 H_2O_2 或 Br_2 ，将 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 氧化为 CrO_4^{2-} ，而将 Cr^{3+} 离子分离检出。



若在酸性介质中， Cr^{3+} 的还原性就弱得多，因而只有象过硫酸铵、 Ag^+ 催化剂，高锰酸钾等很强的氧化剂才能将 Cr () 氧化为 Cr ()



由此可见，低价转化为高价化合物必须碱性介质加氧化剂，而由高价转化为低价化合物应酸性介质加还原剂，这是一般的规律。

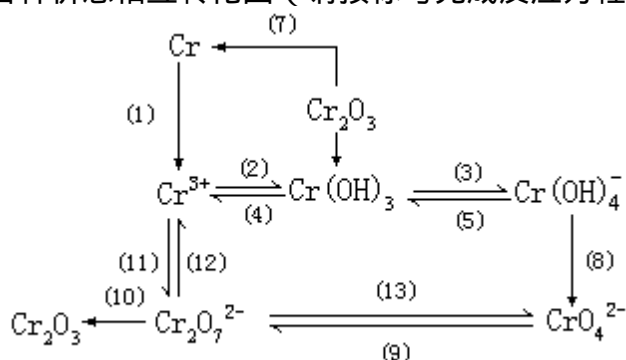
铬的化学主要可以归结为三个平衡：

Cr () 的酸碱平衡

Cr () 的缩合平衡

Cr () 与 Cr () 的相互转化

铬的各种价态相互转化图（请按标号完成反应方程式）



8.4.5 铬的生物作用

铬是生物的必需元素，但铬 () 的毒性较大，已经发现，Cr () 有致癌作用，对农作物及微生物的毒害也很大。

研究表明，每 100g 体重只要 0.1mg 的铬就足以显示生物功能，而若含铬量超过 1mg 就足以致人于死地，铬在人体内的作用是协同胰岛素清除多余的葡萄糖。由于人体内的铬主要经尿排出，故肾里的含铬量最高。随着年龄增加，人体内含铬量就会减少，这也许是年纪大的人易患糖尿病的一个原因。事实上，糖尿病人的头发和血液里的含铬量总比正常人低。此外，铬在生物体内还参与控制胆固醇及酯类的合成，也影响氨基酸及核酸的合成。缺铬的动物常表现出遗传下正常。有人认为心血管疾病及近视眼的发生也与缺铬有关。补充铬的办法是食用含铬较多的食物，如动物肝脏、牛肉、胡椒、小麦及红糖等。但是，铬酸盐和重铬酸盐的毒性很强，口服会引起呕吐、腹泻、肾炎、尿毒症，甚至死亡。吸入会引起鼻中隔膜穿孔、眼结膜炎及咽喉溃疡，甚至引起肺癌。

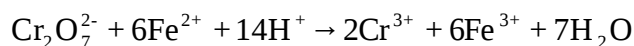
8.4.6 含铬废水的处理

未受污染的天然水中含铬甚微，而且多以对人体低毒或无毒的 Cr () 存在。受铬污染的水主要是 Cr ()，它主要来自冶炼，电镀、试剂、鞣革、颜料、催化剂工厂及有色金属矿山。我国规定，Cr () 在废水中的最高允许排放浓度为 $0.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

处理含铬废水的方法主要分为化学法、电解法及离子交换法三类。

1. 化学法

在酸性条件下，先将还原性物质如 FeSO_4 加入含铬废水，此时发生如下反应：



将含铬废水的 pH 值调至 6~8，此时即可产生 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀，过滤除去。如控制好 FeSO_4 的量，使 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} (Cr^{3+}) 的比例恰当，可产生组成类似于铁氧体 ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 的铁磁性沉淀，后者称为铁氧体法，显然铁氧体法可以变废为宝比较优越。

2. 电解法

将含铬废水放入电解槽内，发生如下反应：

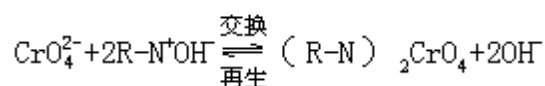
阳极： $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

阴极： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$

阳极区产生的 Fe^{2+} 与废水中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 也发生上述氧化还原反应，生成的 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 在阴极区形成氢氧化物沉淀，过滤除去。依此法处理的废水中含 Cr () 量可降低到 $0.001\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3. 离子交换法

将含铬废水通过强碱型阴离子交换树脂 ($\text{R}-\text{N}^+\text{OH}^-$)，即发生如下交换反应



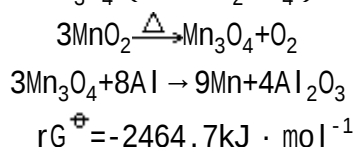
借助于交换—再生平衡，当交换一段时间后，停止进废水，改为通入 NaOH 溶液，即可将 CrO_4^{2-} 反交换出来，形成高浓度的 Cr (V1) 溶液，供回收利用。与此同时，树脂也得到再生，供重复使用。该法的主要优点是可以处理前面两类方法很难处理的、大量的，含 Cr (V1) 浓度低的废水。

8.5 锰

锰 (Manganese) 是 1774 年瑞典 J.G.Grahn 首次游离得到, 它是第三个最丰富的过渡元素, 广泛分布于地壳中, 丰度为 1060ppm。最重要的矿是软锰矿 $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 其次为黑锰矿 Mn_3O_4 和水锰矿 $\text{MnO}(\text{OH})$ 。近年来在深海海底发现大量的锰矿——锰结核 (铁锰氧化物, 含有铜、钴、镍等重要金属元素)。

8.5.1 锰的制备与性质

金属盐可由铝热法还原软锰矿而制得。因铝和软锰矿的反应剧烈, 故先将软锰矿强热, 使之转变为 Mn_3O_4 ($\text{Mn Mn}_2 \text{O}_4$) 与铝粉混合燃烧



用此法制得的锰, 纯度不超过 95~98%。纯的金属锰则是由电解法制备的, 一般电解 MnCl_2 能得纯度很高的电解锰。锰是硬而脆的银白色金属。它是活泼金属, 在空气中金属锰的表面生成一层氧化物膜保护层, 粉末状金属易被氧化。

金属锰与水反应, 因其表面生成氢氧化锰, 阻止反应继续进行。锰和强酸反应, 生成 $\text{Mn}(\quad)$ 盐和氢气。与冷、浓 H_2SO_4 反应很慢。锰与卤素直接化合生成卤化锰。加热时锰和硫、碳、氮、硼、硅等生成相应化合物, 但它不能直接和氢化合。

纯锰的用途不多, 但它的合金非常重要。含 Mn12~15%, Fe83~87%, C12% 的锰钢很坚硬, 抗冲击, 耐磨损, 可用制钢轨和钢甲、破碎机等, 锰可代替镍制不锈钢 (16~20%Cr、8~10%Mn、0.1%C), 在铝合金中加入锰可以使抗腐蚀性和机械性能都得到改进。

8.5.2 锰的化合物

锰是第一过渡系列元素中氧化态范围很宽的元素, 呈现从+7 至+2 (也有负氧化态-1 至-3 在后续课讨论)。+2 氧化态是最稳定的, 因为相应于只失去全部 $4s^2$ 电子, 成为 $3d^5$ 构型能级半充满的稳定状态。它与相邻的铬不同, Cr^{3+} 是最稳定的, 这是由于 Mn^{2+} 再失去一个电子需高的电离能 [$3248.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Mn)、 $2987\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Cr)]。在 $\text{Mn}(\quad)$ 以上的氧化态的化合物都是强氧化剂, 见锰的元素电势图。由电势图可见, +5 价氧化态的 MnO_4^{3-} 是最不稳定的, 现已证实, 在用 SO_3^{2-} 还原 MnO_4^- 时有中间体 $\text{Mn}(\quad)\text{MnO}_4^{3-}$ 可以检出。

8.5.2.1 锰 ($\quad$) 的化合物

$\text{Mn}(\quad)$ 是最常见和稳定的价态, 在酸性和中性溶液中是粉红色的六水合离子 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 它相当稳定, 不易被氧化, 在碱性介质中以 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 存在, 它极易被氧化 (见锰元素电势图)。

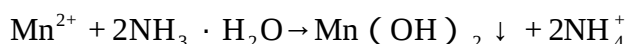
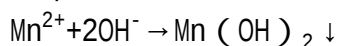
锰元素电势图 $j^\ominus/\text{V}$

	VII	VI	V	IV	III	II	O
$\varphi_A^\ominus$			1.51				
		1.70					
		0.56	0.27	0.47	0.95	1.5	-1.18
	MnO_4^-	MnO_4^{2-}	MnO_4^{3-}	MnO_2	Mn^{3+}	Mn^{2+}	Mn
		2.27			1.23		
$\varphi_B^\ominus$		0.34					
		0.60					
		0.56	0.27	0.96	0.15	-0.25	-1.56
	MnO_4^-	MnO_4^{2-}	MnO_4^{3-}	MnO_2	Mn_2O_3	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Mn
		0.62			-0.05		

1. 二元化合物

氧化锰 MnO 是一种灰绿色到暗绿色粉末，在氢气或氮气中熔烧碳酸盐而制得，它难溶于水。

氢氧化锰 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 是从 Mn^{2+} 盐溶液中加入 NaOH 或氨水沉淀出的凝胶状白色固体，



$\text{Mn}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 有相同的晶体结构，性质相似， $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的 $K_{sp}=1.4 \times 10^{-15}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 $K_{sp}=1.8 \times 10^{-11}$ 相近，因此用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

沉淀 Mn^{2+} 的反应不很完全，在有浓度大的 NH_4^+ 存在时，得不到 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀。

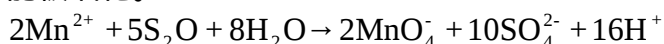
$\text{Mn}(\text{OH})_2$ 极易被空气氧化，甚至溶于水的少量氧气也能将其氧化成褐色 $\text{MnO}(\text{OH})_2$

$2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}(\text{OH})_2$ 硫化锰 MnS 是赭色物质，用碱金属硫化物沉淀制得。它较高的 $K_{sp}(10^{-15})$ 和容易重新溶解于稀酸中，放置时由于被空气氧化变为棕色水合 MnS 。如果排除空气长时间贮存则转变成绿色结晶的无水 MnS ，煮沸时转变更加迅速。

2. 锰() 盐

$\text{Mn}(\quad)$ 与所有普通阴离子形成广泛系列的盐，大多数盐溶于水，而磷酸盐、碳酸盐微溶。大多数盐以水合物从水中结晶出来，如 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，都含有 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ，但 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 含有顺式— $\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 单元，而 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 有多聚链。

酸性介质中 Mn^{2+} 只有遇到强氧化剂，如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 NaBiO_3 、 PbO_2 、 H_5IO_6 时才能被氧化。



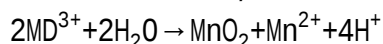
这两个反应用于鉴定 Mn^{2+} 。

Mn^{2+} 溶液中能形成各种配合物，这些配离子可能是四面体型。例如 $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ ，或是八面体型，例如 $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ 。向锰() 盐加入氨得到 $\text{Mn}(\text{OH})_2$

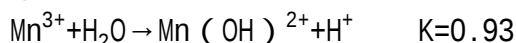
Mn^{2+} 沉淀，而氨与无水 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 盐反应能够生成 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 。 Mn^{2+} 与 SCN^- 、 CN^- 形成 $[\text{Mn}(\text{SCN})_6]^{4-}$ 和 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 。但 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 配合物在水溶液中的平衡常数与后续元素 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的二价阳离子相比是较低的。因为 Mn^{2+} 离子是这些离子中最大的，同对由于 d^5 构型，不易形成稳定的配合物。

8.5.2.2 锰(II)化合物

Mn^{3+} 是不稳定的，在水溶液中发生歧化（见电势图）：

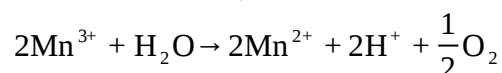


同时，它非常容易水解



水解初始产物 $\text{Mn}(\text{OH})^{2+}$ 慢慢聚合成多聚物种，然而强酸性溶液中 Mn^{3+} 是稳定的，因为当 $[\text{H}^+] > 3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时歧化不明显，水解也受到抑制。因而常利用酸性溶液来稳定 Mn^{3+} 离子。

Mn^{3+} 是强氧化剂，能慢慢地被水还原，放出氧气



较稳定的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 化合物并不多，它通过 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 溶液的电解或过二硫酸盐的氧化，或 MnO_4^- 的还原制得。例如矾 $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 含有 Mn^{3+} 离子，在一些有锰的化合物参加的反应过程中，有时会有 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 形成，如在 413K 以下， MnO_2 和浓 H_2SO_4 的反应过程中有红色水合硫酸锰(II)产生。 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 化合物有颜色，一般 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为酒红色（硫酸介质中最大吸收峰 490nm）。

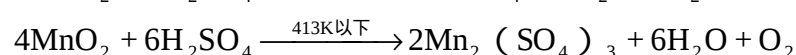
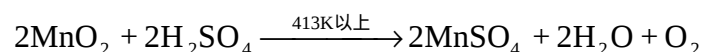
$\text{Mn}(\text{OH})_2$ 离子在溶液中也能被 CN^- 、 PO_4^{3-} 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 SO_4^{2-} ，多基配体（如 edta 等）、大环配体等其它配位阴离子所稳定，形成稳定的配离子，例如 $[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ 、 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 等。应当指出， $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的大环配合物（如卟啉、酞菁等配体）很重要，光合过程中氧的放出依赖于锰。它们还是光解水的有效催化剂。

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ 离子在更高价态的锰的复杂的氧化还原过程中起着重要的作用。

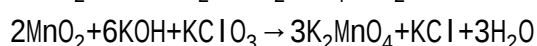
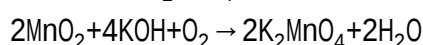
8.5.2.3 锰(IV)化合物

最重要的锰(IV)化合物是二氧化锰 MnO_2 ，它是一种黑色斜方晶体，不溶于水，天然存在的二氧化锰是软锰矿。

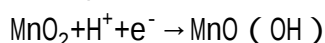
二氧化锰在酸性介质中是强氧化剂，和浓盐酸作用生成氯气，和浓硫酸作用生成氧气。



二氧化锰在碱性介质中，有氧化剂存在时表现还原性，例如， MnO_2 和 KOH 的混合物于空气中，或者与 KClO_3 、 KNO_3 等氧化剂一起加热熔融，可以得到绿色的锰酸钾 K_2MnO_4 。



基于 MnO_2 的氧化还原性，特别是氧化性，使它在工业上有很重要的用途。例如大量的 MnO_2 (70 ~ 80%) 用于电池行业中，在炭锌干电池中作“去极化剂”，目的是防止释放出氢，其作用可能是通过下列反应实现的：

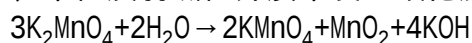


在玻璃制造业中，二氧化锰作为“漂白剂”，即所谓“玻璃制造者的肥皂”。因为普通玻璃常因痕量铁()而呈绿色。若在熔炼时加入 MnO_2 ，玻璃就变成无色透明。这是由于 MnO_2 将 Fe ()氧化成 Fe ()， Mn ()被还原 Mn ()。硅酸铁()显黄色，硅酸锰()呈紫色，黄色与紫色互为补色，即成无色。在油漆工业中，将 MnO_2 加入熬制的半干性油中，可以促进这些油在空气中的氧化作用，作催化剂。在化工上用于将苯胺氧化成氢醌等，并且 MnO_2 是催化剂(如催化 KClO_3 分解制氧气)和制造锰盐的原料。

8.5.2.4 锰()化合物

锰酸钾 K_2MnO_4 是最重要的 Mn ()化合物，它是由 MnO_2 在熔融碱中氧化而制得(见前 MnO_2)。

锰酸钾是无水深绿(近似于黑)色晶体。它溶于强碱溶液显绿色，但在酸性、中性及弱碱性介质中发生歧化反应

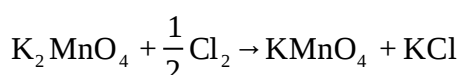


$$K \sim 10^{58}$$

锰酸盐是制备高锰酸盐的中间体。将锰酸盐转化为高锰酸盐有三种方法：

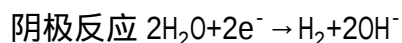
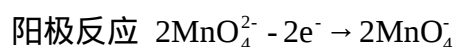
化反应，得到 KMnO_4 溶液和 MnO_2 沉淀，过滤、浓缩溶液得到 KMnO_4 晶体。这一方法只有 2/3 的 K_2MnO_4 转化为 KMnO_4 产率较低。

(2) 用氯化 K_2MnO_4 溶液，得到 KMnO_4 和 KCl 。



所得 KMnO_4 和 KCl 较难分离干净。

(3) 用电解氧化法制备 KMnO_4



以上三种制备方法中电解法最好，此法所得产品产率高、质量好。

8.5.2.5 锰()化合物

锰()化合物中最重要的是高锰酸钾 KMnO_4 ，它是深紫色晶体，极易溶于水，呈紫红色，固体在 473K 分解放出氧气，是实验室制备氧气的一个简便方法



高锰酸钾的溶液并不十分稳定，在酸性溶液中缓慢地、但明显地进行分解。

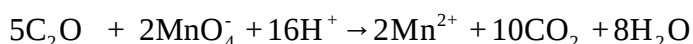
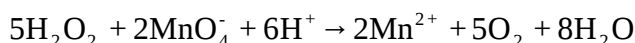
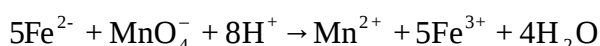


在中性或微碱性溶液中，这种分解的速度更慢。但是光对 KMnO_4 的分解起催化作用，因此 KMnO_4 溶液必须保存于棕色瓶中。

KMnO_4 是强氧化剂，它的还原产物因溶液酸度不同而异，例如和 SO_3^{2-} 的反应



在酸性溶液中， MnO_4^- 是很强的氧化剂。例如，它可以氧化 Fe^{2+} 、 H_2O_2 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 等反应用于定量测定 Fe、 H_2O_2 、草酸盐等。



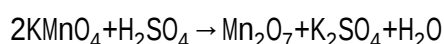
如果 MnO_4^- 过量，它可能和 Mn^{2+} 发生氧化还原反应而析出 MnO_2



因此当有过量 MnO_4^- 存在时，产物是 MnO_2 。同时在进行这些反应时，必须保证溶液有足够的酸度，否则也会有 MnO_2 生成。

高锰酸钾的世界年产量是3~4万吨，它主要用作氧化剂，特别是织物和油脂的漂白。医药上使用的灰锰洋即高锰酸钾也是因为它具有强氧化性为杀菌消毒剂。它被公认为良好的杀虫剂和调节空气装置用的防臭剂。在化工生产中用于生产苯甲酸、维生素C、糖精及烟酸等。

KMnO_4 （粉状）与冷的浓 H_2SO_4 作用，生成绿色油状的高锰酸酐 Mn_2O_7 。



在常温下 Mn_2O_7 会爆炸分解成 MnO_2 、 O_2 和 O_3 。它有强氧化性，遇有机物就发生燃烧。将 Mn_2O_7 溶于水就生成高锰酸 HMnO_4 。

8.5.3 锰的自由能—氧化态图

锰是多氧化态的元素，以上讨论了由 $\text{Mn}(\quad) \rightarrow \text{Mn}(\quad)$ 各种氧化态化合物的性质，现在通过锰的自由能—氧化态图来比较水溶液中（ $\text{pH}=0$ ）多种氧化态物种氧化还原性的相对强弱。

由图可知， $\text{Mn}(\quad)$ 位于最低点，表示它是最稳定的氧化态。半反应的 $G^\ominus$ 为负值（最大）。在图中的任何处于“峰点”的物种，即处于相邻两物种连线的上方的物种是热力学不稳定的，而任何处于“谷点”，即处于相邻两氧化态物种连线的下方的物种都是热力学稳定的。 Mn^{3+} 处于峰点，比（ $\text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_2$ ）有较高的 $G^\ominus$ ，因此不稳定，易发生歧化反应。

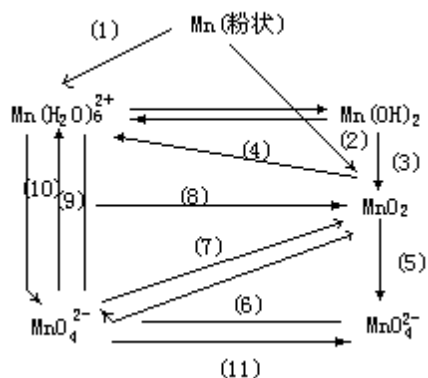
Mn^{2+} 处于谷点，比（ $\frac{1}{3}\text{Mn} + \frac{2}{3}\text{Mn}^{3+}$ ）有较低的 $G^\ominus$ ，因此它是稳定的，不发生歧化反应。

由锰的自由能—氧化态图可以清楚地看到： Mn^{3+} 和 MnO_4^{2-} 处于峰点是不稳定的，易发生歧化，所以一般的溶液中不存在，而 Mn^{2+} 和 MnO_2 处于谷点，是稳定的，不发生歧化。 MnO_2 相对于 Mn^{2+} 较不稳定。因它位于 Mn^{2+} 之上， $G^\ominus$ 为正值，是氧化剂。 MnO_4^- 处于最高点， $G^\ominus$ 为正值（最大），不稳定，是强氧化剂。总之，在锰的各种氧化态中， $\text{Mn}(\quad)$ 最稳定； $\text{Mn}(\quad)$ 、

Mn() 不稳定, 要发生歧化; Mn() 的稳定性介于 Mn() 和 Mn() 之间, 较 Mn() 不稳定, 较 Mn() 稳定; Mn() 相对于它们来说是不稳定的。

应当指出, 上述锰的自由能——氧化态图仅适用于 pH=0, 若 pH 改变, Mn 的存在形式发生改变, 锰的各氧化态的标准自由能就会有不同数值。上述图便不适用。因此在使用自由能——氧化态图时必须注意介质条件。

锰的各种价态相互转化图 (请按标号完成反应方程式)



8.5.4 锰的生物作用

锰是生物界必需元素。植物缺锰会引起缺绿症, 如小麦、玉米缺锰时叶子会出现红褐色斑点, 果树缺锰时叶子会变黄。原因在于植物的光合作用必需锰。光合作用的最后一步是将水氧化成氧气, 这可能是由 Mn() 来完成的。此外, 锰在一些酶的活动、维生素的转化上也起着十分重要的作用。尽管人体里的锰只含 0.2ppm, 体内库存的锰也只约 12—20mg, 但锰却是多种酶的核心组成部分。有的酶需要锰才能将其组成单元结合在一起, 否则酶分子就要散开从而失去活性。还有许多需要金属离子的酶可以被锰激活。在心脏、肾脏及神经系统里, 锰也起到举足轻重的作用。缺锰将导致畸形生长, 畸形生殖和脑惊厥。因为生长骨骼、牙齿等的有机基质缺锰就会发育不良。成年人每天约需吸收 3mg 的锰, 茶叶里含的锰较多, 常饮茶可以满足人体需锰量的 1/3 还多。

海洋浮游生物具有富集锰的能力, 它们吸收了海水里的金属后, 尸体沉积于海底, 天长日久形成“结核”。现在普遍认为, 1873 年美国深海调查船“挑战号”发现的“锰结核”就是这样形成的, 而且正以每年 1 千万吨的速度增长着。据估计, 3 万多亿吨的海底锰结核中, 包含锰 4000 亿吨, 镍 16 亿吨, 钴 98 亿吨, 铜 88 亿吨。此外, 还有钛和相当珍贵元素, 这些足以可供人类使用几千年。

锰的化合物是有毒的, 可以引起慢性中毒, 经常吸入锰化合物粉尘能引起神经错乱, 常年如此, 便疲竭而死。在生产场所的空气中, 锰化合物 (折算为 MnO_2) 粉尘的最高允许浓度为 $0.0003mg \cdot L^{-1}$ 。

8.6 铁系元素

铁系元素即第四周期的 族元素，它包括铁（Iron）、钴（Cobalt）、镍（Nickel）三种元素。

铁是仅次于铝的最丰富的元素，铁在地壳中的丰度为 62000ppm，占有元素的第四位，它主要以多种氧化物[例如赤铁矿（ Fe_2O_3 ），磁铁矿（天然磁石）（ Fe_3O_4 ）]和黄铁矿（ FeS_2 ）存在。游离的铁是在陨石中发现的。我国东北的鞍山、本溪、华北的包头、宣化、华中的大冶等地都有较好的铁矿。

钴相对地说是一种不常见的金属，但它分布很广，地壳中的丰度为 29ppm，它通常和硫或砷结合，如辉钴矿（ CoAsS ）。在生物学上，它存在于维生素 B^{12} 中，这是一种钴（ ）的配合物。

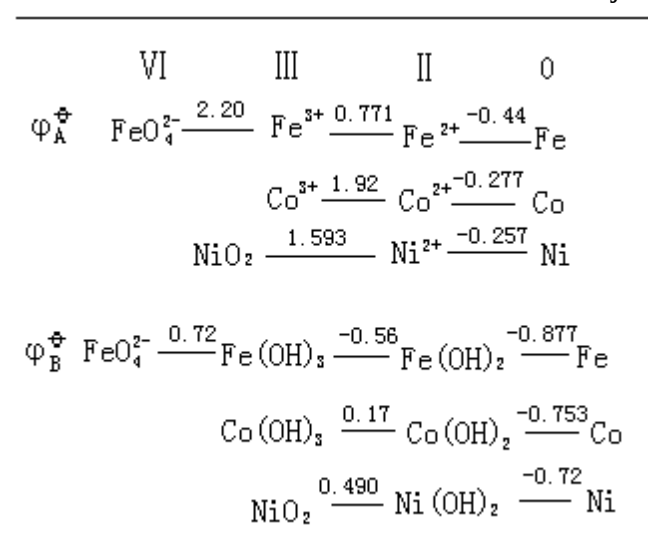
镍比钴更丰富地存在于自然界，地壳中的丰度为 99ppm，它主要与砷、锑和硫结合为针镍矿 NiS 等，在陨石中含有铁镍合金。

铁及其合金是最基本的金属结构材料，钢铁的年产量常作为一个国家工业化程度的标志之一。铁系元素都是很重要的合金材料，能形成多种性质优异的合金。例如，不锈钢（18%Cr、9%Ni）钴钢（15%Co、5.9%Cr、1%W）——可制永磁铁，白钢（25%Cr、20%Ni）——能抗高温、腐蚀及氢脆，镍铬钢（80%Ni、20%Cr）——可作电热丝，坡莫合金（Ni—Fe 合金）——能制作录音机磁头，超硬合金（77~88%W、6~15%Co）——可生产钻头、模具及高速刀具，等等。铁容易吸附氢，是一种氢化催化剂。镍还因其较稳定而作为金属镀层（镀镍）及制造熔碱坩埚。

8.6.1 铁系元素的性质

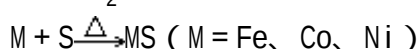
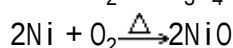
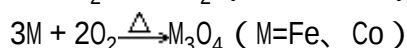
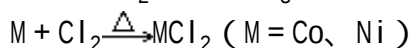
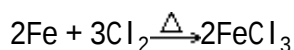
铁系元素电势图如下：

铁、钴、镍的元素电势图 $j^\oplus/\text{V}$

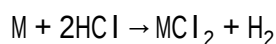


从电势图可知，在酸性溶液中，+2 氧化态是 Fe、Co、Ni 的稳定氧化态，高氧化态的 Co^{3+} 、 Ni^{3+} 有很强的氧化性， Fe^{3+} 有一定的氧化性，而 Fe（ ）是不稳定的，氧化性最强。

铁系元素的单质都是银白色的金属，熔点、沸点均较高，具有铁磁性。铁系元素在常温及无水的条件下均稳定，高温下才与卤素、氧、硫、氮、磷等非金属剧烈反应



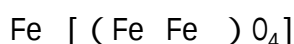
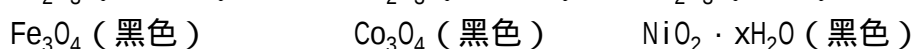
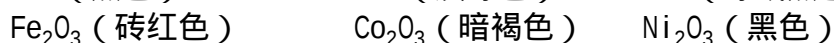
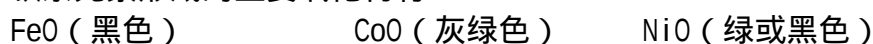
铁系元素都是活泼金属 ($\varphi^{\oplus} < 0$)，能从非氧化性酸中置换出氢气 (钴反应较慢)。



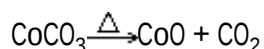
也能与氧化性酸作用，但冷浓 HNO_3 及 H_2SO_4 可使其“钝化”。Fe 与硝酸作用，若 Fe 过量，生成 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ；若 HNO_3 过量，则生成 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 。铁能形成 $\text{Fe}(\quad)$ 和 $\text{Fe}(\quad)$ 两类化合物。浓碱缓慢侵蚀铁，而钴、镍在浓碱中比较稳定，所以镍质容器可盛熔碱。

8.6.2 铁系元素的氧化物、氢氧化物

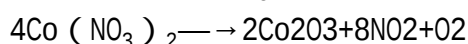
铁系元素形成的主要氧化物有：



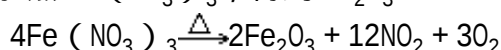
纯净铁、钴、镍氧化物常用热分解碳酸盐，硝酸盐或草酸制备。如 523K 加热 CoCO_3 得到 CoO



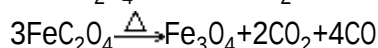
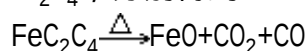
又如高于 373K 加热 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ，由于硝酸根的氧化作用，分解物为 Co_2O_3



高于 398K 加热 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ，得到 Fe_2O_3

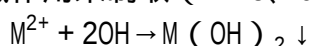


又如于 273K 或 433K 加热 FeC_2O_4 ，分别得到 FeO 或 Fe_3O_4

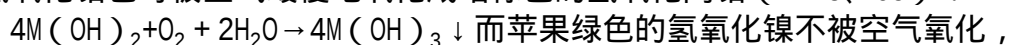


由于在较高温度下，空气中氧容易将低氧化态氧化物 MO 氧化为 M_2O_3 ，所以无论用它们的硝酸盐、碳酸盐或草酸盐在空气中热分解，制得的氧化物总含有高氧化态的氧化物。在惰气保护下热分解草酸盐 MC_2O_4 ，可得到较纯净的低氧化态氧化物 MO ，但热分解温度仍不宜过高，否则分解出的 CO_2 ，又将氧化 MO 为 M_2O_3 。

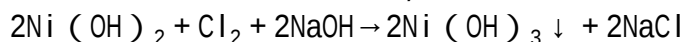
这些氧化物都难溶于水，故其水合物或氢氧化物都应由其相应的可溶盐与碱作用来制取 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)：



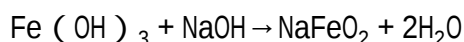
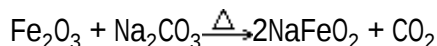
其中白色的氢氧化亚铁很易被空气氧化成红棕色的氢氧化铁，玫瑰红色的氢氧化钴也可被空气缓慢地氧化成暗棕色的氢氧化高钴 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$)：



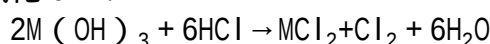
欲使其氧化为黑色高价氢氧化物，必需使用强氧化剂。例如：



铁系元素的氧化物及其水化物基本上都是碱性化合物，其中仅氧化铁及其水合物表现出微弱的酸性。例如氧化铁可与熔融的碳酸钠作用，新沉淀析出的氧化铁可溶于浓的强碱溶液，从而生成亚铁酸盐（ FeO_2^- ）：



由于铁系元素的氧化还原性不同，它们与盐酸作用时产物不同，氢氧化铁和盐酸进行酸碱中和反应， $\text{Fe}(\quad)$ 不能氧化 Cl^- ，而后两者（ $\text{M}=\text{Co}、\text{Ni}$ ）都可氧化 Cl^- ：

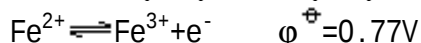


上述氢氧化物的性质可归纳如下：

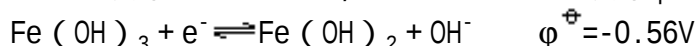
← 还原性增强		
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
白色	粉红色	绿色
难溶于水	难溶于水	难溶于水
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_3$	$\text{Ni}(\text{OH})_3$
棕红色	棕色	黑色
难溶于水	难溶于水	难溶于水
→ 氧化性增强		

8.6.3 铁的化合物

8.6.3.1 $\text{Fe}(\quad)$ 与 $\text{Fe}(\quad)$ 相互转化

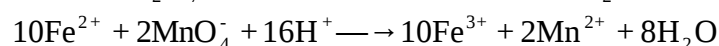
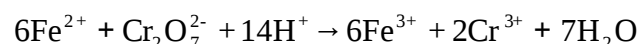
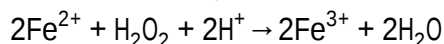


由以上电极电势值可以看出在水溶液中 Fe^{3+} 是中等强度氧化剂， Fe^{2+} 是中等强度还原剂，两离子在溶液中相互转化，表现很活跃。 $\text{Fe}(\quad)$ 在空气中不稳定，易被空气中的氧氧化成 $\text{Fe}(\quad)$ 盐。在酸性介质中， Fe^{2+} 较稳定，而在碱性介质中立即被氧化，这是由于碱性介质中 $\varphi^\ominus$ 值降低的缘故。

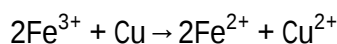
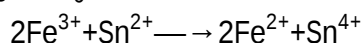


因此保存 Fe^{2+} 盐溶液时，应加入足够浓度的酸，因为酸性介质中 Fe^{2+} 被氧化趋势减小，而且被氧化速度也减小，必要时应加入几颗铁钉来防止氧化。

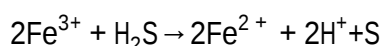
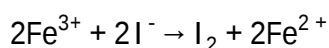
在酸性溶液中， Fe^{2+} 能被强氧化剂氧化至 Fe^{3+}



$\text{Fe}(\quad)$ 是中等强度氧化剂，能被一些还原剂如 Sn^{2+} 、 I^- 、 H_2S 、 Cu 等还原为 Fe^{2+} 。

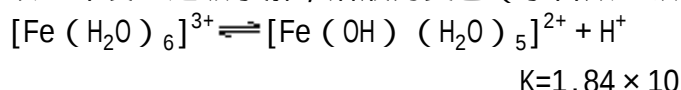


黑色沉淀为 $\text{Ni}(\quad)-\text{Ni}(\quad)$ 混合氧化态氢氧化物 $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ 即 $2\text{NiO} \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$

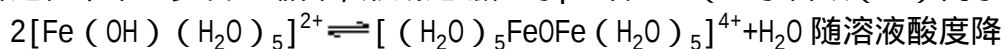


8.6.3.2 Fe()的水解

Fe()能与大多数阴离子(除还原性阴离子外)从溶液中析出浅紫色或近于无色的盐,例如 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9$ (或6) H_2O , 及 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。然而Fe()盐的水溶液却为黄色。这是由于Fe()在水溶液中的水解所造成的。Fe()水溶液中的水解状况是很复杂的,与溶液的pH有关。当 $\text{pH} < 1$, 完全以浅紫色的 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 存在,但pH在1以上即发生逐级水解,溶液为黄色(水合羰基铁离子),显酸性,



水解过程中第二步发生缩合,形成逆磁性的 μ -氧·二(五水合铁()离子



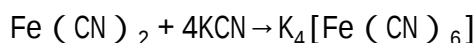
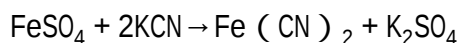
随溶液酸度降低, $\text{pH} > 2$, 缩合度可能增大,溶液由黄棕色逐渐变为红棕色,产生棕红色凝胶状水合氧化铁沉淀。

铁是多种物质中普遍含有的成份,利用加热促进水解,使 Fe^{3+} 生成水合氧化铁沉淀而除去,去除铁是制备多类无机试剂的中间步骤。

8.6.3.3 铁的配合物

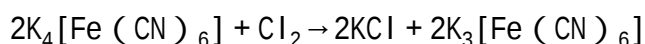
铁()、铁(),由于它们外电子层结构为 $3s^2 3p^6 3d^6$ 及 $3s^2 3p^6 3d^5$ 都有未充满的d轨道,因此能与许多离子例如: CN^- 、 F^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 SCN^- 、 Cl^- 等形成配合物,一般Fe()不易与氨配体形成配合物。

铁氰配合物Fe()和Fe()都能形成稳定的铁氰配合物,使亚铁盐与KCN溶液反应得 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 沉淀,KCN过量时沉淀溶解



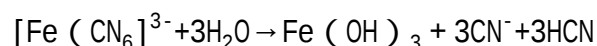
从溶液中析出的黄色晶体 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 称六氰合铁()酸钾或亚铁氰化钾,俗称黄血盐。

在黄血盐溶液中通入氯气(或用其它氧化剂)把 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,得到六氰合铁()酸钾(或铁氰化钾) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



它的晶体为深红色,俗称赤血盐。

$[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$ 在热力学上都是比较稳定的, $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ (K稳=1042) 虽比 $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$ (K稳=10³⁵) 稳定,但由于动力学上前者是活性的,后者是惰性的(即配体CN-很难与其它配体交换),前者在溶液中的离解反应远比后者迅速,例如在中性溶液里 $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ 可微弱地水解:



而 $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$ 不易水解,因此赤血盐的毒性比黄血盐大。

基于这个原因,在处理含 CN^- 废水时,常用 Fe^{2+} 使形成相当稳定的 $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$,能达到排放要求。

很早就知道 Fe^{3+} 离子和 $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$ 离子能生成蓝色沉淀，称普鲁士蓝（Prussian Blue）， Fe^{2+} 离子和 $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ 生成滕氏蓝沉淀（Turnbull's Blue）。经实验证明两者是同一种物质 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 六氰合亚铁酸铁（ ）。其结构如图 8—8 所示，都含有铁氰骨架，骨架由： $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}$ 为边围成的小立方体（不是晶胞），立方体边长约为 510pm，立方体中心有较大的孔穴，可容纳离子（如 K^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ ，……）或分子（ H_2O ），由于包含离子或分子的成分不同，普鲁士蓝和滕氏蓝实际上是一系列化合物的总称。

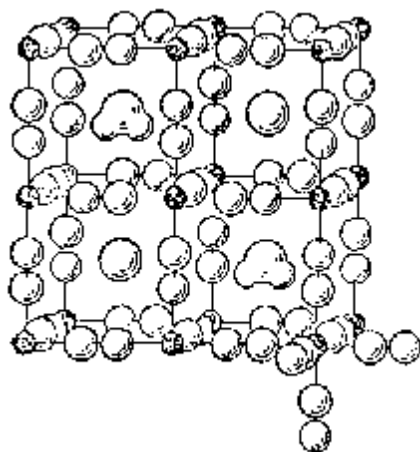
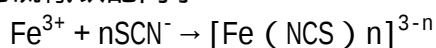


图 8-8 普鲁士蓝晶体的铁氰骨架

普鲁士蓝 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$) 的颜色特别深而重，这是由于这个物质中的同一元素 Fe 存在两种不同氧化态（Fe²⁺、Fe³⁺）的缘故。这种对光强烈吸收现象是与电子从存在着两种氧化态元素中的一个原子转移到另一个原子的价间吸收有关。由于价间吸收的能量较低，电子跃迁的几率较大，故颜色深而重，一般具有混合氧化态的物质都具有这种特性。

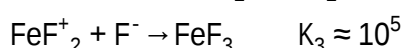
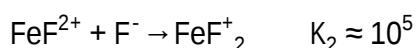
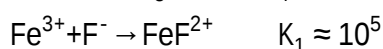
普蓝主要用作颜料、油漆和油墨工业，在分析化学上用于检定 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 离子。

铁硫氰配合物在 Fe^{3+} 离子溶液中，加入 KSCN 或 NH_4SCN ，溶液即出现血红色硫氰铁配离子



$n=1 \sim 6$ ，随 SCN^- 的浓度而异。这一反应非常灵敏，常用来检出 Fe^{3+} 和比色测定 Fe^{3+} 离子。反应需在酸性环境中进行，这配合物能溶于乙醚、异戊醇。当 Fe^{3+} 浓度很低时，就可用乙醚或异戊醇萃取，可得到较好的效果。

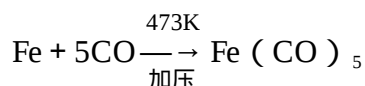
铁氟配合物 Fe^{3+} 与 F^- 有较强的亲力，易形成配离子，为 $[\text{FeF}]^{2+}$ 、 $[\text{FeF}_2]^+$ 、 $[\text{FeF}_3]$ 、 $[\text{FeF}_4]^-$ 、 $[\text{FeF}_5]^{2-}$ 、 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ，它们的 $K_{\text{稳}}$ 很大。



在很浓的盐酸中也能形成四面体形的 $[\text{FeCl}_4]^-$ ，形成 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 配离子常用在分

析化学上作掩蔽剂。

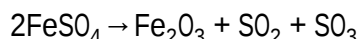
铁还能与 CO 作用形成羰基化合物，五羰基合铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ：



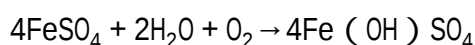
当加热至 523K，可逆地分解，工业上用于制高纯铁。

8.6.3.4 重要的铁盐

铁（ ）盐中，最重要的是硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，俗称绿矾。由铁和硫酸反应制得，它易溶于水，加热时它首先生成白色的无水盐 FeSO_4 ，然后分解



绿矾在空气中可逐渐失去一部分水，并且表面容易氧化为黄褐色碱式硫酸铁（ ） $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$

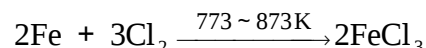


在酸性溶液中能被强氧化剂还原，如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 、 Cl_2 等，分析化学中经常用作还原剂。

绿矾与鞣酸反应可生成易溶的鞣酸亚铁，由于它在空气中被氧化成黑色的鞣酸铁，可用于制蓝黑墨水。 FeSO_4 的还原性还用作照相显影剂、纺织、染色，还可作除臭剂，木材防腐剂、农药。最近日本研究用 FeSO_4 作食物防腐，鲜度保持剂有较好的效果。

硫酸亚铁铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，它是通过有适当比例的两种单盐溶液的结晶得到的通式为 $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （M=碱金属或铵）的复盐，又称摩尔盐。由于它的酸性溶液被空气氧化的速度比单盐要慢得多，因此常用于容量分析中。

铁（ ）盐中，最重要的是三氯化铁。将铁屑和氯气在高温下直接作用可得到无水三氯化铁红褐色六方晶系晶体：



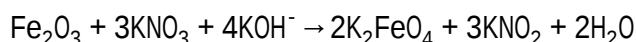
无水 FeCl_3 的熔点为 555K，沸点 588K，易溶于有机溶剂，它基本上属共价型化合物，它可以升华，常用升华法提纯 FeCl_3 。在 673K 在 FeCl_3 蒸气中有双聚分子 Fe_2Cl_6 存在，其结构和 Al_2Cl_6 相似，1023K 以上分解为单分子。无水 FeCl_3 在空气中易潮解，常见的三氯化铁为棕黄色 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水合晶体，它易潮解、易水解。

三氯化铁由于易水解生成的沉淀有强吸附性，用作净水的凝聚剂，可用于净化含硫、亚硫酸盐和硫化物的水，还可净化工业气体，以除去其中的硫化氢，并同时制得单质硫，在医药上利用其凝聚性作止血剂，因它可引起蛋白质迅速凝聚。在电子工业中，三氯化铁在印刷电路中用作铜板的侵蚀剂。三氯化铁是铜、银有机化合物的氯化剂等。

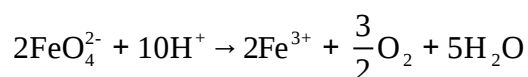
铁（ ）盐 M_2FeO_4 是 Fe 的唯一最高价态化合物（Fe 没有 +8 氧化态）。在强碱性溶液中，Fe（ ）化合物能被 NaClO 等强氧化剂氧化成高铁酸盐：



若将 Fe_2O_3 、 KNO_3 和 KOH 共融，则生成紫红色的高铁酸钾：



将溶液酸化时， FeO_4^{2-} 迅速分解而转化成 Fe^{3+} ：



由此可见， FeO_4^{2-} 和 MnO_4^{2-} 相似，在碱性介质中才能稳定存在。

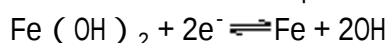
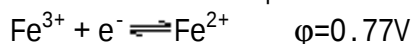
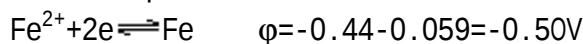
8.6.3.5 铁的 j—pH 图

电势—pH 图是 1946 年 Pourbaix 提出来的，是为解决体系中某种状态的稳定性和体系中任何反应（或定向合成）进行可能性的化学热力学依据，是化学工作者的重要工具。

上面已讨论了 $\text{Fe}(\quad)$ 和 $\text{Fe}(\quad)$ 化合物的酸碱性和氧化还原性，不同氧化态的化合物酸性、氧化还原性之间有什么关系， Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 各在什么 pH 范围内稳定存在，我们从 $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的 ϕ —pH 图来看是一目了然的。下面讨论 $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的 ϕ —pH 图。

$\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的 ϕ —pH 图的构成（图 8—9）：以 ϕ 为纵座标、pH 为横座标，图的左方为酸性溶液，右方为碱性溶液，上部为氧化介质，下部为还原介质。虚线（a）为氧线，虚线（b）为氢线。在二虚线之间为稳定区。图中的 —

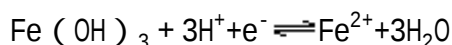
共七条线是铁在水溶液中可能发生的多种物种间的平衡。下面介绍这七条线的由来。根据一些有关电对的电势及 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 K_{sp} 、 K_{w} 数据，并设 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的起始浓度为 $10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，将有关的 $\phi^\ominus$ 和离子浓度代入能斯特公式计算得出五个电极反应（五条线）的 ϕ 值及 ϕ 与 pH 的关系式，另两条线通过 S—pH 关系式得出。



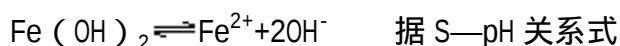
$$\phi = 0.88 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^2} = -0.05 - 0.059\text{pH}$$



$$\phi = -0.56 + 0.059 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]} = 0.27 - 0.059\text{pH}$$



$$\phi = 1.06 + 0.059 \lg \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1.18 - 0.18\text{pH}$$



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\lg K_{\text{sp}} - \lg [\text{Fe}^{2+}]) - \lg K_{\text{w}} = 7.45$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\lg K_{\text{sp}} - \lg [\text{Fe}^{3+}]) - \lg K_{\text{w}} = 2.20$$

其中 是没有 H^+ 参加的电化学平衡体系，在不生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的范围内和溶液的 pH 无关，是两条水平线。

从上图可见, Fe 在水中不稳定区, 线 $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ 在 (b) 线之下, 因此铁能从非氧化性酸溶液中置换出 H₂。而 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 处于水的稳定区, 它们能存在于水溶液体系中。

若向 $10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Fe}^{2+}$ 酸性溶液中加 OH^- , 当 $\text{pH} > 7$ 时生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀; 向 $10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Fe}^{3+}$ 溶液中加 OH^- , 当 $\text{pH} > 2.2$ 时生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

从图还可看出, 在酸性溶液中, Fe () 以 Fe^{2+} 存在。由于 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.77\text{V}$, 低于 (a) 线, 所以空气中的 O_2 可以把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。

在配制 Fe^{2+} 溶液时, 需加入金属铁。在碱性溶液中 $\varphi_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2}^{\ominus} = -0.56\text{V}$,

线在 (a) 线之下很多, 说明空气中的 O_2 氧化 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的反应是完全的, 实际上当向 Fe^{2+} 溶液中加 OH^- , 最初生成白色 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀, 随后迅速变为 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ 暗绿色化合物, 最后变成红棕色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

总之, Fe () 在酸性和碱性溶液中都有还原性, 而以碱性中更强。Fe () 在酸性和碱性溶液中都较稳定。 Fe^{3+} 在酸性溶液中有中等氧化能力。

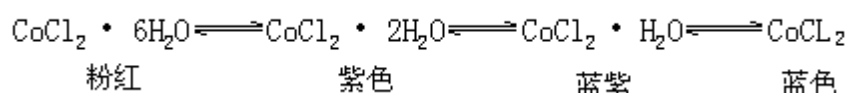
8.6.4 钴的化合物

8.6.4.1 Co () 盐

Co 能形成 Co ()、Co () 两种氧化态的化合物。

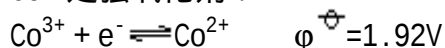
Co () 盐在某些方面与 Fe () 盐相似, 例如可溶盐有相同结晶水 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 水合离子有颜色。 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 为桃红色, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 浅绿色。然而 Co () 水合离子还原性比 Fe () 弱, 在水溶液中稳定存在。在碱性介质中能被空气氧化。

常见的 Co () 盐是 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 由于化合物所含结晶水的数目不同而呈现多种不同颜色



这个性质用于指示硅胶干燥剂吸水情况。当干燥硅胶吸水后, 逐渐由蓝变为粉红色。再生时可在烘箱中受热。又失水由粉红色变为蓝色, 可重复使用。

Co^{3+} 是强氧化剂:



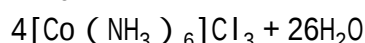
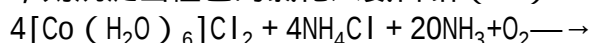
在水溶液中极不稳定, 易转变为 Co^{2+} , 所以 Co () 只存在于固态和配合物中。固体 Co () 化合物有 CoF_3 、 Co_2O_3 、 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 等。重要的 Co () 配合物有 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 。

8.6.4.2 钴的配合物

Co () 的简单盐很稳定, 但它的配合物却不如 Co () 稳定, 例如

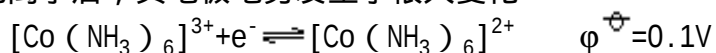
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 溶液很容易被空气中氧氧化为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 。如

果氯化钴 () 在氨存在下被空气氧化, 同时加入氯化氨以提供所需要的阳离子, 则沉淀出橙色的氯化六氨合钴 ():



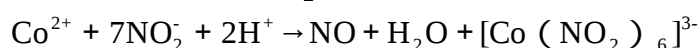
对这个反应来说，活性炭为催化剂，如果没有催化剂，而用过氧化氢作氧化剂，则生成一水五氨合钴（ ）氯化物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ 。

在氨存在下通过 $\text{Co}(\quad)$ 氧化容易得到 $\text{Co}(\quad)$ 配合物，是因为当它形成配离子后，其电极电势发生了很大变化



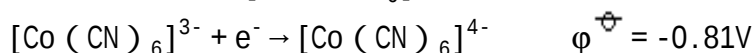
即由配位前的 $\varphi^{\ominus} = 1.92\text{V}$ 降至配位后的 $\varphi^{\ominus} = 0.1\text{V}$ ，这说明氧化态为+3的钴由于形成氨配合物而变得相当稳定，以致空气中氧就能把 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 氧化成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 。

亚硝酸根 NO_2^- 作为配体存在时， $\text{Co}(\quad)$ 也容易氧化。例如在醋酸存在下，如果加入过量的 NaNO_2 到 $\text{Co}(\quad)$ 中，则发生如下反应：

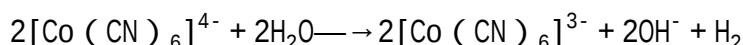


这里， Co^{2+} 实际上是被 NO_2^- 离子所氧化，而后者（过量时）同时又起配体作用，生成六硝基钴（ ）酸根配离子。

CN^- 离子存在下， $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的还原性大大增强

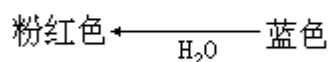
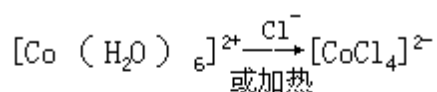


极不稳定，实际上在水溶液中能把水还原为氢， $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 转化为 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 稳定配离子。



由此可见， $\text{Co}(\quad)$ 配合物的稳定性大于 $\text{Co}(\quad)$ 配合物，一般配位体配位能力越强， $\text{Co}(\quad)$ 配合物越稳定，由于 CN^- 的配位能力强，因此 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ （ $K_{\text{稳}} = 1 \times 10^{64}$ ）的稳定性大于 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ （ $K_{\text{稳}} = 1.4 \times 10^{35}$ ）。

$\text{Co}(\quad)$ 配合物有两种常见的类型，八面体的粉红色配合物和四面体的蓝色配合物。如果氯化钴（ ）溶解在水溶液中，则主要的配合物是六水合离子 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ （粉红色）。如果加热这一溶液，它变为蓝色，而如果加入过量的氯离子也可观察到同样的结果。这种颜色改变是与下述变化相联系的。



（八面体型） （四面体型）

介于两者之间的配离子也能存在于溶液中。

$\text{Co}(\quad)$ 能与 SCN^- 生成蓝色的 $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 配离子，它在水溶液中易离解成简单离子



但 $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 可溶于丙酮或戊醇，在有机溶剂中比较稳定，可用于比色分析。

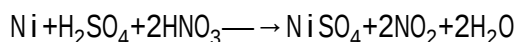
一个有趣的现象是一般 $\text{Co}(\quad)$ 八面体配合物都是红色，四面体配合物

都是蓝色。这说明了颜色和立体化学环境有关。

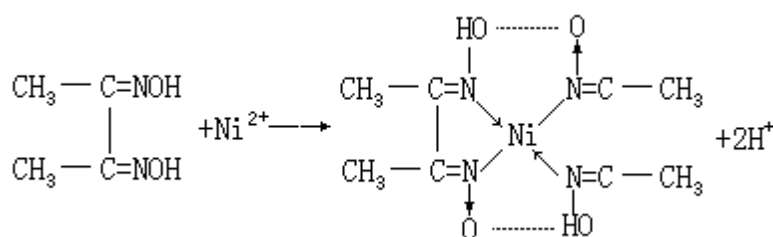
8.6.5 镍的化合物

常见的 Ni () 盐有：黄绿色 $\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和绿色的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，以及复盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

将金属镍溶于 H_2SO_4 或 HNO_3 可制得相应的盐。制备 NiSO_4 时，为了加快反应速度，常加入一些氧化剂 HNO_3 或 H_2O_2



Ni () 能形成许多配合物，简单的水合离子 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 是八面体，把过量浓氨水加入 Ni () 盐溶液中，由于配位体的取代得到蓝紫色的八面体形配合物 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ，它与一些阴离子如 Br^- 生成微溶性盐。当将丁二酮污加入镍 () 溶液中时，生成腥红色螯合物



这一反应在定性分析中用于鉴定 Ni^{2+} 。

如果将氰化镍 () $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 溶于过量的氰化钾中，能结晶出橙—红色配合物 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，它是平面四方构型。

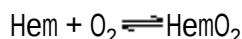
金属镍与 CO 作用生成四羰基镍 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，Ni 的氧化态为 0，它是一种易挥发的有毒液体（沸点 315K），具有正四面体构型，受热时能分解出金属 Ni 和 CO，故可用于制纯镍。

8.6.6 铁系元素的生物作用

大家知道，植物的叶子多是绿色的，而动物的血液多是红色的，原因在于植物叶子多含叶绿素，而动物的血液中多含血红素。这两种重要的生命色素都具有相似的卟啉环结构，不同的在于前者是镁的复杂配合物，而后者是铁的复杂配合物。

在过渡元素中，铁的生物作用最重要，植物缺铁会得萎黄病，人体缺铁会患贫血症。一个成年人平均含铁量在 4g 以上，但每天只需吸收约 1mg 铁就足以补充和维持人体内铁的平衡。人体中的铁约 $\frac{3}{4}$ 在血红素（血红蛋白）

中，它是体内运载氧的工具，如以 Hem 代表血红素，则动物体内吸氧和供氧过程可用下列平衡表示：



所谓煤气中毒，就是 CO 取代了氧分子的位置，造成缺氧症状。人体中其余 $\frac{1}{4}$ 的铁贮存在肝、脾、骨髓里，以维持铁在体内的平衡。研究表明，铁主要是在十二指肠里被吸收的，而且铁若形成不带电或带负电的配合物时，所吸收的数量要比简单铁盐多得多，长期大量的服用铁剂，会得铁沉着病，在肝和肾中会有大量的铁沉积。

钴的生物作用一直到 1948 年才认识到。长期以来，人们知道食用生肝可治疗人的贫血，后来从数以吨计的肝里分离出其中的抗贫血因子，并将它称为维生素 B_{12} 。维生素 B_{12} 是一种含钴的配合物。人体平均约含 2—5mg 维生素 B_{12} （及其衍生物）。正常人每天饮食里约含 5 ~ 15 μg 维生素 B_{12} ，但只能吸收 5 μg 。维生素 B_{12} 有多种功能，主要是促使红细胞成熟，此外还参与蛋白质的合成、叶酸的储存、硫醇酶的活化、髓磷脂的形成等。缺少维生素 B_{12} ，就不能长成正常的红细胞，在血液中会产生一种特殊的没有细胞核的巨红细胞，即出现“恶性贫血”。用维生素 B_{12} 治疗恶性贫血，具有“立杆见影”的功效。虽然维生素 B_{12} 具有十分重要的作用，但钴离子生物功能研究得较少，而且大量的无机钴盐是有毒的，它会引起贫血、气喘、脱毛、脊髓病及甲状腺肿大等，严重时导致进行性心力衰竭。另一方面无机钴盐是常用的钴肥，它对植物的繁殖器官的作用影响很大。试验表明，用钴盐处理大麦种子，可增产 45.6 ~ 66.8%。

人们对镍的生物作用了解得比较少。1974 年证实了镍是动物和人必需的微量元素，成人每天摄入量为 0.3 ~ 0.5mg。镍与体内许多酶的活性有关，缺镍可使淀粉酶与肝中脱氢酶的活性降低，其中淀粉酶活性降低 57%。苹果酸脱氢酶活性降低 29%，葡萄糖—6—磷酸脱氢酶降低 56%，使碳水化合物代谢发生紊乱，造成能量供应不足，同时缺镍也影响氨基酸代谢。已经发现镍大量存在于 DNA（脱氧核糖核酸）和 RNA（核糖核酸）中，适量的镍对 DNA 和 RNA 发挥正常生理功能是必需而且是有益的。1933 年就已发现镍对人类的致癌作用，目前国内外一致认为镍是一种致癌性很强的元素。

铁的重要化学反应图

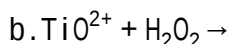
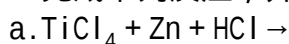
请按标号完成反应式

习 题

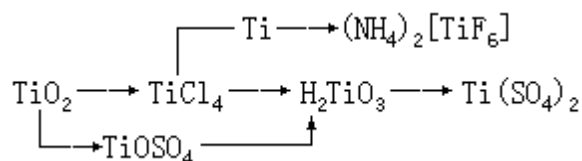
1. 根据下列实验写出有关的反应方程式：

一瓶开口的四氧化钛，它与空气接触时就发烟。向其中加入浓盐酸时生成无色的络离子溶液。加入金属 Zn 时，生成紫色溶液，缓慢地加入 NaOH 溶液，直至溶液变成碱性，于是出现紫色沉淀。过滤沉淀后，先用硝酸，后用稀碱处理，有白色固体生成，干燥后将它与等摩尔质量的氧化镁熔融。

2. 完成下列反应，并注明反应条件：



c.



3. 钒在溶液中各种氧化态的存在形式为 V^{2+} 、 V^{3+} 、 VO^{2+} 、 VO_2^+ 在酸性介质中

$$\varphi_{\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}}^\ominus = -1.2\text{V}, \quad \varphi_{\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}}^\ominus = -0.25\text{V}$$

$$\varphi_{\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}}^\ominus = 0.36\text{V}, \quad \varphi_{\text{V}_2^{3+}/\text{V}_2^{2+}}^\ominus = 1.0\text{V}$$

$$\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2}^\ominus = 0.17\text{V}, \quad \varphi_{\text{SO}_2/\text{S}}^\ominus = 0.45\text{V}$$

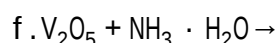
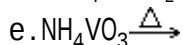
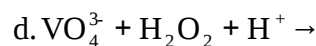
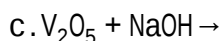
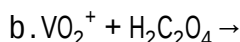
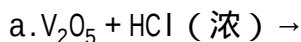
问：a. 用 1mol 盐酸溶解钒粉生成什么产物？

b. 用 SO_2 还原 VO_2^+ 溶液生成什么产物？显何色？

4. 钒(V) 在强碱性溶液和强酸性溶液中各以何种形式存在？随着酸度逐渐增大，其酸根中钒与氧原子数比值变化有何规律？

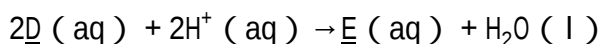
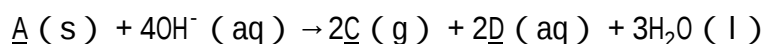
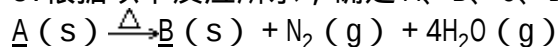
5. 过氧化氢在钛、钒定量分析上有何作用？写出有关方程式。若钛、钒共存时，又如何鉴定？

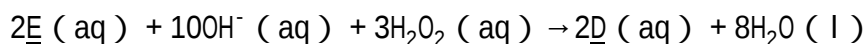
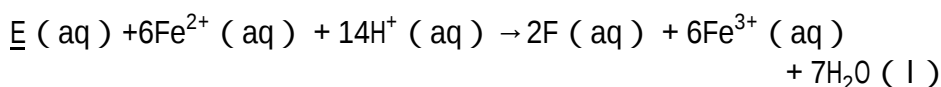
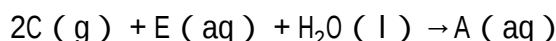
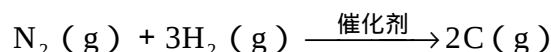
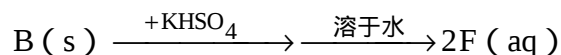
6. 完成下列反应方程式：



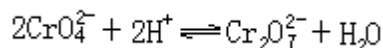
7. 怎样从铬铁矿中提取铬？写出有关反应式并说明铬的主要用途。

8. 根据以下反应所示，确定 A、B、C、D、E 及 F 的分子式和颜色。





9. 下列平衡：

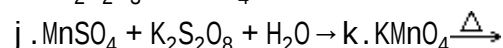
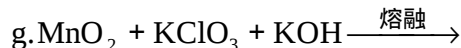
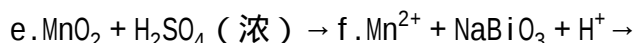
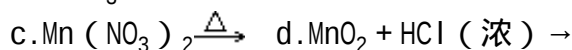
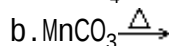


a. 要使平衡向生成 CrO_4^{2-} 离子方向移动，可采取哪些方法？

b. 当 $\text{pH} = 14$ 时， $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ 极小几乎可以忽略，当将该溶液调至 pH 等于7时，建立新的平衡。问该 pH 值下 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ 等于多大。（已知 $K = 1.2 \times 10^{14}$ ）。

10. 以软锰矿（ MnO_2 ）为原料制备（1）锰酸钾（2）高锰酸钾（3）二氧化锰（4）锰。说明步骤，并以方程式表示所发生的反应。

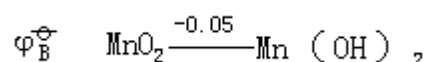
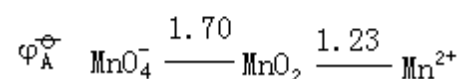
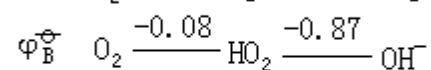
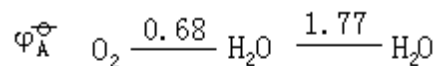
11. 完成并配平下列方程式：



12. 用标准电极电势分析下述实验现象，写出反应式，并计算每一反应的平衡常数：

在过氧化氢的碱性溶液中加入 MnSO_4 溶液，有棕色沉淀生成，将所得沉淀的上清液倾出去，以稀硫酸酸化后，再加 H_2O_2 溶液，有大量气体生成，棕色沉淀消失。

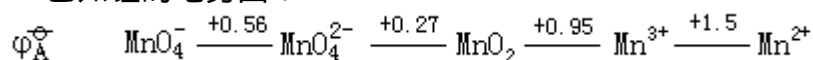
已知：



13. 有肉色溶液A，当与 NaOH 反应生成肉色不溶于水的沉淀B，在空气中慢慢变成棕色沉淀C，C不溶于碱，当它与浓盐酸反应生成黄绿色气体D，D

能使淀粉碘化钾试纸变蓝。将 C 与 KClO_3 和碱共熔得绿色化合物 E, 将 D 氧化 E 又得红色物质 F, 将 F 溶液与 H_2O_2 溶液反应又会放出氧气, 问 A、B、C、D、E、F 各为什么物质, 写出化学式和中文名称, 并写出有关反应方程式。

14. 已知锰的电势图:



试指出哪些氧化态能发生歧化反应, 写出歧化反应式并计算歧化反应的趋势即 K 值为多大?

15. 如何完成下列制备? 写出反应式

- 从 FeS_2 制 $\text{Fe}(\text{CO})_5$
- 从 FeSO_4 制无水 FeCl_3
- 从金属铁制 BaFeO_4
- 从亚铁铵钒 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 制黄血盐, 赤血盐
- 从 CoCl_2 制 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

16. 回答下列问题

- 众所周知, 铁能跟氯发生反应, 但另一方面氯又可用钢瓶运输和保存。在不存在第三种反应物时, 氯和铁反应的必要条件是什么?
- 在高温 (约 973K) 下铁和气态氯化氢作用的反应产物是什么?
- 在隔绝空气的条件下令铁跟盐酸作用并蒸发所得溶液至开始结晶, 问得到的晶体的组成是什么?
- 在氯化铁 () 溶液里加入如下物质, 写出生成物的化学式
(a) 过量盐酸; (b) 氟离子; (c) 氨
- 水龙头上经常出现锈斑, 它是由什么组成? 是怎样生成的? 试用总反应式写出生成过程。

17. 下面为第一过渡系列某个元素化合物的反应图 根据图中所示的实验现象及提示, 推断标号 A 至 F 配合物的组成, 写出分子式 (G 为离子式) 与反应方程式。

提示: a. 该元素的配合物八面体构型大多为红色, 四面体构型大多为蓝色。
b. F 的元素分析值: M 24.29%,
M 20.77%, C 25.35%, O 29.57%,
B 的元素分析值: M 22.03%,
H 6.78%, Cl 38.76%, N 31.43%

18. 现有金属镍 (含杂质铁、铜) 欲制试剂硫酸镍铵

已知: 溶解度数据 g/100g H_2O

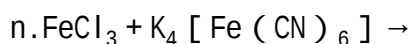
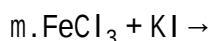
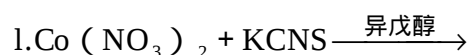
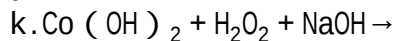
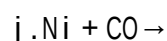
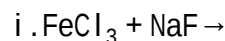
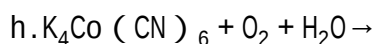
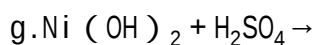
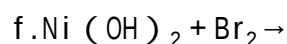
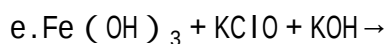
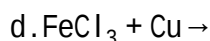
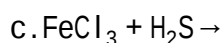
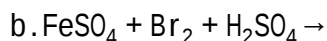
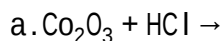
	0 °	20 °	40 °	60 °	80 °	100 °
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	70.6	75.4	81.0	88.0	95.3	103.3
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	27.2	37.9	45.3	52.0	61.8	76.9
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.9	11.4	16.6	28.5		
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	79.5	96.4	121.2	157		338 (95 °)

a. 当用金属镍与硫酸作用制取 NiSO_4 时, 为什么要加入少量硝酸, 在产品中是否会引入 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 杂质? 写出反应式, 说明理由。

b. 在提纯 NiSO_4 时, 如何去除铁, 铜杂质? 是先除去铜还是先除去铁? 为什么? 简述方法和原因?

c. 如何由硫酸镍制硫酸镍铵, 写出反应方程式, 说明所依据的原理。

19. 完成下列反应式:



20. 试设计一最佳方案, 将 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 离子混合液进行分离。用图表示分离步骤, 并写出反应方程式。

小资料

奇异的元素钒 钒之谜

钒是 1830 年瑞典的化学家塞夫斯特姆 (Sefstron) 发现的。由于钒的各种氧化态的化合物都有美丽的颜色, 故以瑞典美丽的女神凡纳第斯 (Vanadis) 命名为钒 (Vanadium), 元素符号为 V。位于周期系 VB 族, 原子序数 23, 原子量 50.9415。钒虽称为稀有元素, 其实并不稀有, 在地壳中的丰度 (质量%) 0.015, 占有元素第 23 位, 钒在自然界分布很广, 在我们周围的环境中都有钒, 沉积岩中的钒比铜、铅、汞、铋多。一般土壤中平均 10~300ppm ($=\mu\text{g/g}$), 海洋中较低为 2~35ppb ($=\text{ng/ml}$), 其中 50% 以有机钒化合物存在。从古代起就知道石油中含有钒, 有趣的是钒以卟啉化合物出现, 其原因目前尚不清楚更奇怪的是原油的产地不同, 含钒量悬殊很大。据日本统计, 在日本每年消耗 1.2 亿公升石油可生成 2 万吨 V_2O_5 , 可以考虑从环境中回收积累的钒。

钒素以钒钢的弹性好, 强度大著称, 是汽车工业的基础。它的氧化物 V_2O_5 是硫酸工业不可缺少的催化剂。最近人们发现钒能治糖尿病。据医疗实验证明患者服用含 NaVO_3 (0.8mg/ml) 和 80mmol/LNaCl 的饮用水, 4 天后血液中的含糖量即可恢复正常。(见图)

图钒酸对患糖尿病鼠血液中葡萄糖浓度的影响

(虚线为正常鼠血液中葡萄糖的浓度, 四天后的曲线为食用纯水的)

由此可见, 钒可代替胰岛素治疗糖尿病。那么为什么原子量 51 的钒与含 51 个氨基酸分子量为 6000 的胰岛素有相同的作用呢? 这个问题已引起人们极大的兴趣。

钒不同于铁、铜和钴是研究得不多的生命元素。钒在人体中含 15mg, 1971 年才确定钒为人体所必需的微量元素, 若缺乏这个元素, 动物的生长迟缓, 生殖机能低下。1977 年, 美国 L. C. Jr. cantley 偶然发现钒 (V) 酸能阻碍 Na^+ 、 K^+ —ATP (Na^+ 、 K^+ —三磷酸腺苷) 酶反应, 是这类酶反应的强抑制剂。以上种种都反映了钒与生物体密切有关, 但它的生物化学作用的机制目前还是个谜。

海洋生物中的钒

钒虽在 70 年代才被确定为人体必需微量元素, 但实际上钒与生物体的关系早已有报导。在 1911 年报导过海洋生物如海鞘蠕虫的血球里, 钒高达 1900ppm, 还有一种海藻的血球细胞中钒的浓度竟高达 14500ppm。实际上这些海洋生物起了浓缩海水中钒的作用称为生物富矿。这种浓缩钒的作用, 使血球细胞中含钒量重达 $60\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 相当于海水中浓度 100 万倍以上。这样高的浓缩系数在生理体系的浓缩例子中是罕见的。

最近 Carlson 等研究认为生物体海鞘类的血球细胞内的钒是以 V ()

$[V(SO_4)(H_2O)_{4-5}]^+$ 和小于 5%的 $V()VO^{2+}$ 存在的。用 1H NMR 光谱证实 $V()$ 有 5 个配位水，血球细胞的酸性 ($pH=1.8 \pm 1$) 是由于 $V()$ 被空气氧化为 $()$ 而产生的，原始不被氧化的 pH 为 6.5 是中性的。若把钒酸盐投入动物饲料中，则在动物体内的抗坏血酸氧化酶，谷胱甘肽 ($C_{10}H_{17}N_3O_6S$) 等能还原钒酸，故体内 60%的钒为还原型。由海鞘类生物的血液因含钒的血绿蛋白而呈绿色。也可说明钒是以低价钒 $()$ 存在 ($V()$ 水合离子为绿色)。

钒酸盐的生物重要性

钒酸盐明显地有与磷酸盐相似的生物作用。它们分别为周期系 B 及 A 族元素，氧化数都是最高族价 (+5)。钒酸盐对各种酶的功能有重要作用。在生物体内钒酸盐能自动与羟基发生酯化作用，然后可以作为酶基质代替普通的磷酸盐基质，这个功能在对葡萄糖-6-磷酸盐脱氢活性中已充分显示出来，葡萄糖和钒酸盐作为产生葡萄糖酸的基质。

钒酸盐阴离子是非常复杂的，由于 pH 和浓度的影响，溶液中能存在多种缩合形式。当与醇结合自动形成环状和无环化合物。有趣的是钒的立体几何构型能迅速改变，在无环情况下是四面体构型，而在环状化合物中则是三角双锥和八面体构型。如已用中子和 X-衍射研究过钒酸盐/尿苷/核糖酸酶配合物有三角双锥构型，由 $^{51}VNMR$ 光谱已证实钒酸盐与乳酸或草酸结合形成八面体构型化合物。各种钒酸酯所以能形成和较稳定就是借助于钒酸盐能采取不同的几何配位，这是钒的生物重要性的来源。

钒的固氮作用

钒与钼都是 d 区过渡元素，有化学上的相似性，都是多变价元素。钼是生物固氮的主要元素，而钒能代替钼作为土壤中细菌固氮 (棕色固氮菌 (酶) *Azotobacter Vinelandii*) 的必需微量元素，这是早在 50 年前 Baertels 已报导过的。最近 Robsen 等从另外的固氮菌 (*Azotobacter Chroocum*) 中也发现了钒固氮酶，钒固氮酶在缺钼的条件下可进行 N_2 分子的活化，而且可能含有与钼相似的活性中心。由于在体系中钒，钼相互制约，要分离出钒固氮酶很不容易，只有在缺钼条件下才能得到，并且证明合成这种固氮酶需要一定化学计量的钒。钼固氮酶配合物有两类蛋白质组分都含有 Fe-S 簇，一类是含铁蛋白质，另一类是含有铁和钼的蛋白质 (铁、钼蛋白质)。而钒固氮酶有非常相似的结构，钒可取代铁、钼蛋白质中的钼，组成铁和钒原子比为 13:1 的铁、钒蛋白质。最近研究指出钼固氮酶中含有类似于 $Mo-Fe-S$ 原子簇 $MoFe_3S_4$ ，而钒与钼相似也能形成 $V-Fe-S$ 原子簇 VFe_3S_4 ， $[MoFe_3S_4]^{3+}$ 与 $[VFe_3S_4]^{2+}$ 为等电子体。同时钒与钼有以相似低的氧化还原电势进行氧化还原反应。因此现在已合成的能催化双氮还原为氨的反应模型化合物虽大多数是钼的配合物，但钒的类似化合物同样也是有效的。这种结构和反应的相似性具有深远的意义，人们已经开始研究固氮酶中钒的作用，为人工模拟生物固氮开辟了新的广阔的前景。

尽管元素钒早在 18 世纪初就已发现，它的优异的物理化学性质也早为人

所共知。但对钒在生物体中神奇的生物化学作用的认识并不很清楚，许多方面还是个谜。目前对它的研究仅仅是开始，还有待于我们更深入探索，并进一步去开发它的新功能以造福于人类。（黄佩丽）

第九章 第二、三过渡系列元素

The diagram shows a simplified periodic table. The main body is a grid of 18 columns and 4 rows. The first two rows represent the first two periods. The third and fourth rows represent the third and fourth periods. The fifth and sixth rows represent the fifth and sixth periods. The seventh row represents the seventh period. The eighth row represents the eighth period. The ninth row represents the ninth period. The tenth row represents the tenth period. The eleventh row represents the eleventh period. The twelfth row represents the twelfth period. The thirteenth row represents the thirteenth period. The fourteenth row represents the fourteenth period. The fifteenth row represents the fifteenth period. The sixteenth row represents the sixteenth period. The seventeenth row represents the seventeenth period. The eighteenth row represents the eighteenth period. The nineteenth row represents the nineteenth period. The twentieth row represents the twentieth period. The twenty-first row represents the twenty-first period. The twenty-second row represents the twenty-second period. The twenty-third row represents the twenty-third period. The twenty-fourth row represents the twenty-fourth period. The twenty-fifth row represents the twenty-fifth period. The twenty-sixth row represents the twenty-sixth period. The twenty-seventh row represents the twenty-seventh period. The twenty-eighth row represents the twenty-eighth period. The twenty-ninth row represents the twenty-ninth period. The thirtieth row represents the thirtieth period. The thirty-first row represents the thirty-first period. The thirty-second row represents the thirty-second period. The thirty-third row represents the thirty-third period. The thirty-fourth row represents the thirty-fourth period. The thirty-fifth row represents the thirty-fifth period. The thirty-sixth row represents the thirty-sixth period. The thirty-seventh row represents the thirty-seventh period. The thirty-eighth row represents the thirty-eighth period. The thirty-ninth row represents the thirty-ninth period. The fortieth row represents the fortieth period. The forty-first row represents the forty-first period. The forty-second row represents the forty-second period. The forty-third row represents the forty-third period. The forty-fourth row represents the forty-fourth period. The forty-fifth row represents the forty-fifth period. The forty-sixth row represents the forty-sixth period. The forty-seventh row represents the forty-seventh period. The forty-eighth row represents the forty-eighth period. The forty-ninth row represents the forty-ninth period. The fiftieth row represents the fiftieth period. The fifty-first row represents the fifty-first period. The fifty-second row represents the fifty-second period. The fifty-third row represents the fifty-third period. The fifty-fourth row represents the fifty-fourth period. The fifty-fifth row represents the fifty-fifth period. The fifty-sixth row represents the fifty-sixth period. The fifty-seventh row represents the fifty-seventh period. The fifty-eighth row represents the fifty-eighth period. The fifty-ninth row represents the fifty-ninth period. The sixtieth row represents the sixtieth period. The sixty-first row represents the sixty-first period. The sixty-second row represents the sixty-second period. The sixty-third row represents the sixty-third period. The sixty-fourth row represents the sixty-fourth period. The sixty-fifth row represents the sixty-fifth period. The sixty-sixth row represents the sixty-sixth period. The sixty-seventh row represents the sixty-seventh period. The sixty-eighth row represents the sixty-eighth period. The sixty-ninth row represents the sixty-ninth period. The seventieth row represents the seventieth period. The seventy-first row represents the seventy-first period. The seventy-second row represents the seventy-second period. The seventy-third row represents the seventy-third period. The seventy-fourth row represents the seventy-fourth period. The seventy-fifth row represents the seventy-fifth period. The seventy-sixth row represents the seventy-sixth period. The seventy-seventh row represents the seventy-seventh period. The seventy-eighth row represents the seventy-eighth period. The seventy-ninth row represents the seventy-ninth period. The eightieth row represents the eightieth period. The eighty-first row represents the eighty-first period. The eighty-second row represents the eighty-second period. The eighty-third row represents the eighty-third period. The eighty-fourth row represents the eighty-fourth period. The eighty-fifth row represents the eighty-fifth period. The eighty-sixth row represents the eighty-sixth period. The eighty-seventh row represents the eighty-seventh period. The eighty-eighth row represents the eighty-eighth period. The eighty-ninth row represents the eighty-ninth period. The ninetieth row represents the ninetieth period. The hundredth row represents the hundredth period. The hundred and first row represents the hundred and first period. The hundred and second row represents the hundred and second period. The hundred and third row represents the hundred and third period. The hundred and fourth row represents the hundred and fourth period. The hundred and fifth row represents the hundred and fifth period. The hundred and sixth row represents the hundred and sixth period. The hundred and seventh row represents the hundred and seventh period. The hundred and eighth row represents the hundred and eighth period. The hundred and ninth row represents the hundred and ninth period. The hundred and tenth row represents the hundred and tenth period. The hundred and eleventh row represents the hundred and eleventh period. The hundred and twelfth row represents the hundred and twelfth period. The hundred and thirteenth row represents the hundred and thirteenth period. The hundred and fourteenth row represents the hundred and fourteenth period. The hundred and fifteenth row represents the hundred and fifteenth period. The hundred and sixteenth row represents the hundred and sixteenth period. The hundred and seventeenth row represents the hundred and seventeenth period. The hundred and eighteenth row represents the hundred and eighteenth period. The hundred and nineteenth row represents the hundred and nineteenth period. The hundred and twentieth row represents the hundred and twentieth period. The hundred and twenty-first row represents the hundred and twenty-first period. The hundred and twenty-second row represents the hundred and twenty-second period. The hundred and twenty-third row represents the hundred and twenty-third period. The hundred and twenty-fourth row represents the hundred and twenty-fourth period. The hundred and twenty-fifth row represents the hundred and twenty-fifth period. The hundred and twenty-sixth row represents the hundred and twenty-sixth period. The hundred and twenty-seventh row represents the hundred and twenty-seventh period. The hundred and twenty-eighth row represents the hundred and twenty-eighth period. The hundred and twenty-ninth row represents the hundred and twenty-ninth period. The hundred and thirtieth row represents the hundred and thirtieth period. The hundred and thirty-first row represents the hundred and thirty-first period. The hundred and thirty-second row represents the hundred and thirty-second period. The hundred and thirty-third row represents the hundred and thirty-third period. The hundred and thirty-fourth row represents the hundred and thirty-fourth period. The hundred and thirty-fifth row represents the hundred and thirty-fifth period. The hundred and thirty-sixth row represents the hundred and thirty-sixth period. The hundred and thirty-seventh row represents the hundred and thirty-seventh period. The hundred and thirty-eighth row represents the hundred and thirty-eighth period. The hundred and thirty-ninth row represents the hundred and thirty-ninth period. The hundred and fortieth row represents the hundred and fortieth period. The hundred and forty-first row represents the hundred and forty-first period. The hundred and forty-second row represents the hundred and forty-second period. The hundred and forty-third row represents the hundred and forty-third period. The hundred and forty-fourth row represents the hundred and forty-fourth period. The hundred and forty-fifth row represents the hundred and forty-fifth period. The hundred and forty-sixth row represents the hundred and forty-sixth period. The hundred and forty-seventh row represents the hundred and forty-seventh period. The hundred and forty-eighth row represents the hundred and forty-eighth period. The hundred and forty-ninth row represents the hundred and forty-ninth period. The hundred and fiftieth row represents the hundred and fiftieth period. The hundred and fifty-first row represents the hundred and fifty-first period. The hundred and fifty-second row represents the hundred and fifty-second period. The hundred and fifty-third row represents the hundred and fifty-third period. The hundred and fifty-fourth row represents the hundred and fifty-fourth period. The hundred and fifty-fifth row represents the hundred and fifty-fifth period. The hundred and fifty-sixth row represents the hundred and fifty-sixth period. The hundred and fifty-seventh row represents the hundred and fifty-seventh period. The hundred and fifty-eighth row represents the hundred and fifty-eighth period. The hundred and fifty-ninth row represents the hundred and fifty-ninth period. The hundred and sixtieth row represents the hundred and sixtieth period. The hundred and sixty-first row represents the hundred and sixty-first period. The hundred and sixty-second row represents the hundred and sixty-second period. The hundred and sixty-third row represents the hundred and sixty-third period. The hundred and sixty-fourth row represents the hundred and sixty-fourth period. The hundred and sixty-fifth row represents the hundred and sixty-fifth period. The hundred and sixty-sixth row represents the hundred and sixty-sixth period. The hundred and sixty-seventh row represents the hundred and sixty-seventh period. The hundred and sixty-eighth row represents the hundred and sixty-eighth period. The hundred and sixty-ninth row represents the hundred and sixty-ninth period. The hundred and seventieth row represents the hundred and seventieth period. The hundred and seventy-first row represents the hundred and seventy-first period. The hundred and seventy-second row represents the hundred and seventy-second period. The hundred and seventy-third row represents the hundred and seventy-third period. The hundred and seventy-fourth row represents the hundred and seventy-fourth period. The hundred and seventy-fifth row represents the hundred and seventy-fifth period. The hundred and seventy-sixth row represents the hundred and seventy-sixth period. The hundred and seventy-seventh row represents the hundred and seventy-seventh period. The hundred and seventy-eighth row represents the hundred and seventy-eighth period. The hundred and seventy-ninth row represents the hundred and seventy-ninth period. The hundred and eightieth row represents the hundred and eightieth period. The hundred and eighty-first row represents the hundred and eighty-first period. The hundred and eighty-second row represents the hundred and eighty-second period. The hundred and eighty-third row represents the hundred and eighty-third period. The hundred and eighty-fourth row represents the hundred and eighty-fourth period. The hundred and eighty-fifth row represents the hundred and eighty-fifth period. The hundred and eighty-sixth row represents the hundred and eighty-sixth period. The hundred and eighty-seventh row represents the hundred and eighty-seventh period. The hundred and eighty-eighth row represents the hundred and eighty-eighth period. The hundred and eighty-ninth row represents the hundred and eighty-ninth period. The hundred and ninetieth row represents the hundred and ninetieth period. The hundred and ninety-first row represents the hundred and ninety-first period. The hundred and ninety-second row represents the hundred and ninety-second period. The hundred and ninety-third row represents the hundred and ninety-third period. The hundred and ninety-fourth row represents the hundred and ninety-fourth period. The hundred and ninety-fifth row represents the hundred and ninety-fifth period. The hundred and ninety-sixth row represents the hundred and ninety-sixth period. The hundred and ninety-seventh row represents the hundred and ninety-seventh period. The hundred and ninety-eighth row represents the hundred and ninety-eighth period. The hundred and ninety-ninth row represents the hundred and ninety-ninth period. The hundredth row represents the hundredth period.

第二、三过渡系列（4d、5d 过渡系列）又称重过渡元素。它们为 B-族的第五、六周期元素。包括：锆（Zirconium）、铌（Niobium）、钼（Molybdenum）、锝（Technetium）、钌（Ruthenium）、铑（Rhodium）、钯（Palladium）、铪（Hafnium）、钽（Tantalum）、钨（Tungsten）、铼（Rhenium）、锇（Osmium）、铱（Iridium）、铂（Platinum）。其中锝是放射性元素。由于有的在自然界含量较少，有的含量虽不太少，但炼制纯金属较难，故都称为稀有元素（或稀有金属）。B 族镧系、锕系元素另设专章讨论。

9.1 第二、三过渡系元素与
第一过渡系元素的比较

第二、三过渡系与第一过渡系元素相似，由于电子构型、半径相近（见表 9-1，9-2），存在着水平相似性，即同一过渡系元素的物理化学性质很相似。然而同族第二、三过渡系与第一过渡系元素之间由于内在结构不同，性质差异较大，概括起来有以下几方面：

1. 化学反应性 第二、三过渡系元素的化学反应性较差，第一过渡系元素大都是活泼金属，而相应的二、三过渡系元素则较不活泼，同族由上至下活泼性降低，特别是 5d 系列金属更为惰性，有的称为惰性金属，这可由图 9-1 第一电离势自上至下增大来说明（钪副族，4d 系列的 Tc、Ru、Rh、Ag、Cd 例外）（数据见表 9-3）。这种同族自上至下第一（第二）电离能增大的原因，是由于失去的是 s 电子而不是 d 电子，s 电子的钻穿效应较大，这种效应有时会被 4d 电子的屏蔽所抵消（即 4d 金属和 3d 金属电离能相差不大）。但对 5d 金属来说，由于增加 14 个镧系元素，4f 电子屏蔽作用小，有效核电荷增大得多，因此核对 5d 金属 s 电子的吸引力增加得多，所以电离能比 3d 金属、4d 金属更大。

表 9-1 第二过渡系列元素某些性质

性质	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
原子序数	39	40	41	42	43	44	45	46
电子构型	$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 4s^1$	$4d^6 5s^1$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$
氧化态	+3	+2、+3、+3、+5 +4		+2、+6	+4、+7	+2、+3、+2、+3、+2、+4 +4、+6	+4	
金属半径/pm	181	160	142.9	136.2	135.8	132.5	134.5	137.6
熔点/K	1770	2120	2690	2880	2410	2570	2240	1820
沸点/K	3200	3850	5170	5830	4870	3970	4000	3400
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	4.43	6.49	8.58	10.22	11.5	12.43	12.42	12.03
原子化焓 /kJ · mol ⁻¹ (Δ atH .298K)	423	609	726	658	677	643	556	378

表 9-2 第三过渡系列元素某些性质

性质	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
原子序数	57	72	73	74	75	76	77	78
电子构型	$5d^1 6s^2$	$5d^2 6s^2$	$5d^3 6s^2$	$5d^4 6s^2$	$5d^5 6s^2$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^1$	$5d^9 6s^1$
氧化态	+3	+3、+4	+5	+2- +6	+2- +7	+2、+3 +4、+6	+2 +3、+4	+2、+4 +5、+6
金属半径/pm	187.8	156.4	143	137	137	134	135.7	138
熔点/K	1190	2270	3270	3860	3450	3270	2720	2040
沸点/K	3740	5670	5700	6200	5900	5770	4770	4100
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	6.19	13.3	16.69	19.10	13.50	22.7	22.6	19.32
原子化焓/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	423	619	782	849	770	791	665	565
(atH · 298K)								

2. 氧化态 第二、三过渡系元素高氧化态较第一过渡系元素稳定，例如， MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} ， TcO_4^- ， ReO_4^- 很稳定，而与之相应的第一过渡系的 CrO_4^{2-} ， MnO_4^- 却为强氧化剂。二、三过渡系元素能形成最高氧化态合物，如Ru、Os能形成氧化态为+8的化合物 RuO_4 、 OsO_4 ，而相应的第一过渡系元素Fe，只能形成+6的 FeO_4^{2-} ；又如，W和Pt能形成 WCl_6 、 PtF_6 ；而相应的第一过渡系元素则不能形成类似的化合物。考察过渡元素的电离势（ I_3 、 I_4 、 I_5 ）值

表 9—3 过渡金属元素的电离势（ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）

3d 金属	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
I ₁	631	658	650	652.7	717.4	759.3	760	736.7	745.4	906.4
I ₂	1235	1310	1414	1592	1509.0	1561	1646	1753.0	1958	1733.3
I ₃	2389	2652	2828	2987	3248.4	2957	3232	3393	3554	3832.6
I ₄	7089	4175	4507	4740	4940	5290	4950	5300	5326	5730
I ₅	8844	9573	6294	6690	6990	7240	7670	7280	7709	7970
4d 金属	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
I ₁	616	660	664	685.0	702	711	720	805	731.0	867.6
I ₂	1181	1267	1382	1558	1472	1617	1744	1875	2073	1631
I ₃	1980	2218	2416	2621	2850	2747	2997	3177	3361	3616
I ₄	5963	3313	3695	4480	(4100)	(4500)	(4400)	(4700)	(5000)	(5300)
I ₅	7430	7876	4877	5900	(5700)	(6100)	(6500)	(6300)	(6700)	(7000)
5d 金属	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
I ₁	538.1	642	761	770	760	840	880	870	890.1	1007.0
I ₂	1067	1440	(1500)	(1700)	1260	(1600)	(1680)	1791	1980	1809.7
I ₃	1850	2250	(2100)	(2300)	2510	(2400)	(2600)	(2800)	(2900)	3300
I ₄	4819	3216	3200	(2400)	3640	(3900)	(3800)	(3900)	(4200)	(4400)
I ₅	(6400)		(4300)	(4600)	(4900)	(5200)	(5500)	(5300)	(5600)	(5900)

注：有括号者，数据可靠性稍差，数据摘自：John Emsley, The Elements, Oxford, 1989

(见表 9—3)，可以发现，同族元素自上至下降低，这说明自上至下 d 电子易失去，即二、三过渡系元素易呈现高氧化态。这是由于 4d、5d 电子云较分散，受有效核电荷的作用小，5d 电子更易失去，致使高氧化态稳定。

值得注意的是，第一过渡系元素都能呈现稳定的+2 氧化态，但对二、三过渡元素来说，只有 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 比较稳定。一般来说，低氧化态 (+2) 或中间氧化态 (+3) 的水合离子迄今是研究得很少的。

3. 半径 第三过渡系元素的原子和离子半径由于镧系收缩的影响而与第二过渡系同族元素原子和同氧化态离子的半径相接近，但与较轻的第一过渡系元素的原子和离子半径有较大的差别，因而决定了第二、三过渡系元素在性质上的相似性。例如 Zr 与 Hf、Nb 与 Ta 在自然界矿物中共生，形成共生元素对，难于分离。其它如晶格能、溶剂化能、配合物生成常数等也很相近。

表 9—4 及图 9—2 表示三个过渡系元素的原子半径和离子半径的比较

表 9-4 一些过渡元素最高氧化态离子的半径* (pm)

B	B	B	B	B
Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}	Cr^{6+}	Mn^{7+}
73.2	68	59	52	46
Y^{3+}	Zr^{4+}	Nb^{5+}	Mo^{6+}	Tc^{7+}
89.3	79	69	62	—
La^{3+}	Hf^{4+}	Ta^{5+}	W^{6+}	Re^{7+}
106.1	78	68	62	56

*数据摘自：West/R.C 《Handbook of Chemistry and Physics》 69th Ed.F-164 (1988-1989)

4. 第二、三过渡系元素较广泛地倾向于形成强的金属键(M-M)。第一过渡系元素大多在羰基化合物中存在M-M键,而二、三过渡系元素则普遍地存在。例如,Nb、Ta能形成 $M_6X_{12}^{2+}$ 离子,而V则不能;又如Tc、Re能形成 $Tc_2Cl_8^{2-}$ 和 $Re_2Cl_8^{2-}$ 离子而Mn则没有类似的离子。

5. 第二、三过渡系比第一过渡系金属的熔、沸点高,硬度大(见表9-1, 9-2, 8-3)。这是由于4d, 5d轨道空间的伸展范围增大,参与成键的能力增强所造成。它们的原子化焓大,金属键强,因而原子能紧密结合在一起,不容易分开。

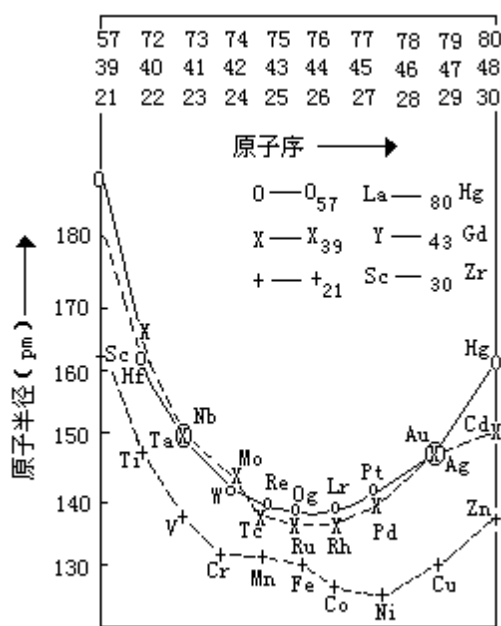


图9—2过渡元素的原子半径

6. 磁性 第二、三过渡系元素都有磁性,且其磁性不象3d系列那样符合磁矩与未成对电子数的关系,它的化合物的磁性是较复杂的。

第二、三过渡系元素倾向于形成低自旋化合物,其原因两个:(1)4d, 5d轨道的空间大于3d轨道,2个电子占一个轨道排斥力小;(2)相同的一组配位原子对5d轨道产生的分裂能大于4d轨道,而5d、4d轨道的分裂能又大于3d轨道,因此有利于形成低自旋化合物。

7. 第二、三过渡系元素形成含氧多阴离子倾向大于第一过渡系列。含氧多阴离子较多地存在于Nb、Ta、Mo、W等元素中。例如,Cr能形成为数不多的同多阴离子 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 $Cr_3O_{10}^{2-}$ 、 $Cr_4O_{12}^{2-}$,而无杂多阴离子;而Mo和W能形成非常多的同多和杂多阴离子(如 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 、 $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ 等)。这主要是由于重元素的半径较大,使金属离子的极化力降低,从而使阳离子与阴离子间的排斥能降低,这是有助于形成高配位数的含氧多阴离子的重要原因。

8. 配合物 第一过渡系元素一般易与N、O、F配体形成稳定的配合物,且配位数大于6的较少;而二、三过渡系元素,一般易与P、S及重卤素配体形成较稳定的配合物,且配位数为7,8的较普遍。

9.生物功能 第一过渡元素迄今为止，除 Ti 外，都是人体必需的微量生命元素。而二、三过渡系元素中，钼是唯一的微量生命元素。经研究，已知 Ru、Rh、Ir、Pd、Pt 是具抗癌性的元素。除 Pt、Pd、Ta 外都有不同程度的毒性。

9.2 锆与铪

9.2.1 单质的性质和用途

锆和铪位于周期系第四副族，电子构型分别为 $4d^25s^2$ 、 $5d^26s^2$ ，由于“镧系收缩”，使锆与铪的性质非常相似。

锆是具有浅钢灰色的可煅金属，铪是银白色，可煅的柔软性金属。致密锆在空气中是稳定的，加热到 $673 \sim 873\text{K}$ 时，其表面形成氧化物保护膜，在更高的温度下，锆的氧化速度增大，并同时发现有氧溶解在锆中，溶解的氧即使在真空中加热也不能除去。粉状的锆在空气中加热到 $453 \sim 558\text{K}$ ，开始着火燃烧。锆与氧的亲力很强，高温时能夺氧化镁、氧化铍和氧化钽等坩埚材料中的氧，所以锆只能在金属坩埚中熔融，锆强烈吸收氢气，在 $573 \sim 673\text{K}$ 时能很好生成一系列氢化物： Zr_2H 、 ZrH 、 ZrH_2 。在真空中加热到 $1273 \sim 1473\text{K}$ 时，氢气几乎可以全部排出。锆在高温下与炭及含碳的气体（ CO 、 CH_4 ）作用生成熔点达 $3448 \pm 50\text{K}$ 坚硬的碳化锆，与硼作用生成熔点达 3673K 的硼化锆（ ZrB_2 ）。在 1173K 以上猛烈吸收氮形成固熔体和氮化锆。锆的化学抗腐蚀性强，优于钛和不锈钢，接近于钽。在 373K 以下，锆能抵抗各种浓度的盐酸和硝酸以及浓度低于 50% 硫酸的作用。锆不与碱液作用，但可溶于氢氟酸、浓硫酸和王水中，也可被熔融碱所侵蚀。

铪类似于锆，在高温下会生成氧化物薄膜，其氧化速度稍低于锆，也可吸收氢气，也能生成氮化铪（熔点 3583K ）碳化铪（熔点 $4163 \pm 50\text{K}$ ）和硼化铪（熔点 3523K ）等金属陶瓷材料。铪的抗腐蚀性稍弱于锆，能抵抗冷稀酸和碱液的侵蚀，但可溶于硫酸中。

锆和铪主要用于原子能工业上，锆主要用作核反应堆中核燃料的包套材料（ Hf 含量 $< 0.01\%$ ）。铪吸收热中子能力特别强，用作原子反应堆的控制棒，主要用于军舰和潜艇的反应堆。锆的合金（与 Nb 、 Cu 、 Mo 等合金）强度大，宜作反应堆的结构材料。铪的合金特别难熔，具有抗氧化性，用作火箭喷嘴、发动机、宇宙飞行器等。锆不与人体的血液骨骼及各组织发生作用，已用作外科和牙科医疗器械，并能强化和代替骨骼。还可用于化工设备及电子管的吸气剂等。

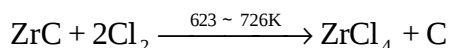
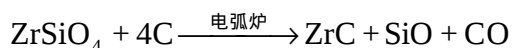
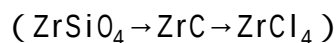
9.2.2 锆、铪的提取与分离

锆在地壳中的含量为 162ppm ，海水中为 $2.6 \times 10^{-5}\text{ppm}$ ，比铜、锌和铅的总量还多，但分布非常分散。主要矿物为斜锆石（ ZrO_2 ）和锆英石（ ZrSiO_4 ）。铪在地壳中的含量为 2.8ppm ，海水中 $< 0.008\text{ppm}$ ，没有独自の矿物，在自然界中常与锆共生，存在于锆矿石中，铪与锆原子比为 0.02 。

锆、铪的化学性质与钛相似，在高温下极易与氧、氮等非金属元素化合，而且锆与铪的性质又极为相似，因此纯金属的制取较困难。由于原子能工业的需要，对它们的提取和分离曾进行过许多研究，方法较多，工业上通常采用与制金属钛相似的克鲁尔（Kroll）法，即用氯化物的镁还原法制得粗金属。再用碘化物热分解法制纯金属。氯化物一般从锆英石（ ZrSiO_4 ）或斜锆石（ ZrO_2 ）中提取。由锆矿石制取金属锆可分为以下三个步骤：

1. 由矿石提取 ZrCl_4

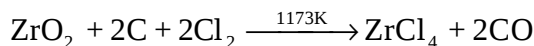
用炭还原熔炼锆英石，然后氯化制 ZrCl_4 ：



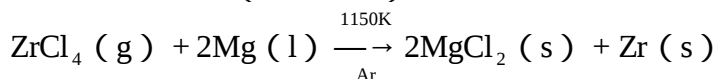
$$rH = -836\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

该反应在较低温度下进行，放出的热量足以使反应自发进行。

斜锆石与炭、氯化制 ZrCl_4



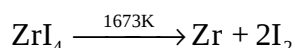
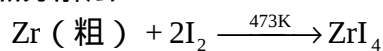
2. 镁还原制粗锆 (Kroll 法)



$$rH = -329\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (1150\text{K})$$

产物于 1198K 真空蒸馏去除 MgCl_2 及剩余 Mg，冷却得粗海绵锆。

3. 纯化——碘化物热分解法

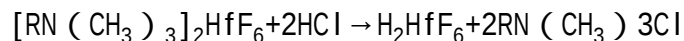
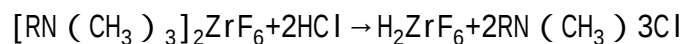
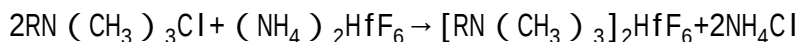
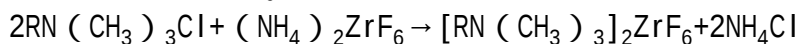


铪总是存在所有的锆矿中，伴随在制取锆的各种步骤中，因原子半径很相近，化学分离非常困难。早期的分离方法是分步结晶法，利用 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ 溶解度差异或 K_2ZrF_6 和 K_2HfF_6 在 HF 中溶解度的差异进行分离（见表 9—5）

表 9—5 锆和铪的氟配合物在 20 时的溶解度（克/100 克溶剂）

溶剂	配合物	Zr	Hf	Hf/Zr
$0.125\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HF}$	K_2MF_6	1.86	3.74	2.01
$5.89\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HF}$	K_2MF_6	3.68	7.20	1.96
H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{MF}_6$	25.33	46.83	1.85
H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{MF}_6$	15.34	21.50	1.40

目前改用离子交换法或溶剂萃取法，例如利用强碱型酚醛树脂 $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ 阴离子交换剂，Zr 和 Hf 的六氟阴离子与阴离子树脂进行吸附交换，由于它们与阴离子树脂结合能力不同，用 HF 和 HCl 混合溶液洗提，这两阴离子先后被淋洗下来。



此法可达到满意的分离效果。

溶剂萃取法是利用 Zr、Hf 的 HNO_3 溶液以磷酸三丁酯或三辛胺 (N_{235}) 的甲基异丁基酮溶液萃取，由于锆的配位能力比铪强，比较易进入有机溶剂相中。

9.2.3 重要化合物

锆、铪的主要氧化态是+4，在水溶液中的化学反应较简单，由于 M()

是 d^0 结构，因此化合物都为无色。它们的元素电势图如下

锆、铪的元素电势图 $\varphi^\ominus / V$

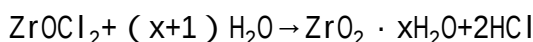
IV		0
Zr ⁴⁺	$\xrightarrow{-1.55}$	Zr
Hf ⁴⁺	$\xrightarrow{-0.170}$	Hf
HfO ₂	$\xrightarrow{-1.57}$	Hf

由电势图可见，锆、铪是活泼金属，但由于它们的抗腐性强，常温不易被酸、碱侵蚀。它们的氧化态为+4 的含氧化合物是非常稳定的，广泛存在于自然界中。

9.2.3.1. 氧化物

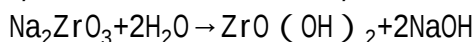
二氧化锆 (ZrO_2) 和二氧化铪 (HfO_2) 可由分别加热它们的水合氧化物脱水制取。 ZrO_2 和 HfO_2 都是白色固体，不溶于水。单斜晶体 (斜锆石) 与一种 HfO_2 是同晶型的。在它们结构中的金属原子为七配位的 (图 9—3)。它们具有两性，难溶于碱易溶于酸。当将氧化物强热，即变为难熔物，它们不溶于酸 (氢氟酸除外) 和碱。难熔二氧化物用作高温绝热体。 ZrO_2 由于生成热和燃烧热很大，可制照相用闪光灯炮，导火剂，还可用作炉衬，制造坩埚。 ZrO_2 是高质量的耐火材料，优良高温陶瓷。

二氧化锆水合物 $ZrO_2 \cdot xH_2O$ 可由氯化氧锆水解制得：



得到的二氧化锆水合物 $ZrO_2 \cdot xH_2O$ 是一种白色凝胶，含水量不定。也称为 α 型锆酸，它可溶解在稀酸中，并容易生成溶胶，即被所吸附的酸或碱所胶溶。在加热下沉淀下来的叫做 β 型锆酸。它具较少的水含量，并难溶于水中，这些情况和钛酸的两种构型相似。

二氧化锆水合物 $ZrO_2 \cdot xH_2O$ 既能与酸反应呈碱性，又能与碱作用，呈现弱酸性，它的酸性比 $TiO_2 \cdot xH_2O$ 更弱。它和强碱熔融时，生成晶状的偏锆酸盐 $M_{12}ZrO_3$ ，同时也能生成正锆酸盐 $M_{14}ZrO_4$ 。碱金属锆酸盐在水中的溶解度很小，和其它的弱酸盐一样，它们在水溶液中也容易水解：



在浓的强碱中加入锆盐，并不生成组成固定的锆酸盐，所得到的是吸附了碱金属氢氧化物的二氧化锆水合物沉淀。

9.2.3.2 卤化物

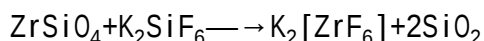
四氯化锆是制备金属锆的重要原料。四氯化锆为白色晶体粉末，在 604K 升华，密度 2.8，在潮湿空气中产生盐酸烟雾，遇水剧烈水解：



水解所得的产物是水合氯化锆酰，难溶于冷浓盐酸中，但能溶于水，从溶液中析出的是四方形棱晶或针状晶体的 $ZrCl_2 \cdot 8H_2O$ ，可用于鉴定锆和提纯锆。在 $ZrCl_2 \cdot 8H_2O$ 晶体中含有 $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ 离子。它的结构式为 $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}] Cl_8 \cdot 12H_2O$ ，其组成与 $4(ZrOCl_2 \cdot 8H_2O)$ 相符。

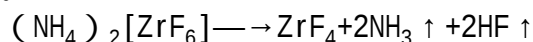
当 HCl 浓度小于 $8 \sim 9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度与 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 相同，但 HCl 的浓度大于 $8 \sim 9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，则锆盐的溶解度比铪盐大。因此，可以利用两盐在浓盐酸中的溶解度差别来分离锆和铪。四氯化锆和碱金属氯化物配位，可以生成 $\text{M}_{12}\text{ZrCl}_6$ 型配合物。

四氟化锆是一种具有强折射的无色单斜晶体，密度 4.6，几乎不溶于水，它与碱金属氟化物作用生成 $\text{M}_{12}\text{ZrF}_6$ 型配合物，其中最重要的为 $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ ，它在热水中的溶解度比在冷水中大得多，化学性质稳定，冶炼中利用 $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ 的可溶性，将锆英石 ZrSiO_4 与氟硅酸钾烧结，以氯化钾为填充剂，在 $923 \sim 973\text{K}$ 发生下列反应：



用 1% 的盐酸在 85°C 左右进行沥取，沥取液冷却便结晶析出氟锆酸钾。

六氟锆酸铵 $(\text{NH}_4)_2[\text{ZrF}_6]$ 在稍加热下分解，释出 NH_3 和 HF ，留下四氟化锆。



四氟化锆在 873K 开始升华，可利用于将锆与铁及其它杂质分离。也可利用锆和铪的含氟配合物的溶解度差别来分离锆与铪。

9.3 铌与钽

9.3.1 单质的性质与制取

铌、钽位于周期系第五副族 B 族。这两种金属的原子和离子半径基本相同，所以化学性质极相似。

铌、钽都是钢灰色的金属，但略带蓝色。铌在一般温度下不与空气中的氧发生反应。有人把铌放在空气中搁置 15 年，放在浓、热硝酸里两个月，放在王水中六个月，基本没被腐蚀。钽对酸也有特殊的稳定性，是所有金属中最耐腐蚀的。钽不但不怕硝酸、盐酸和王水，即使加热到 1200K 左右的高温，在熔融的钠、钾的金属中也不受腐蚀。铌、钽在冶金工业中有广泛的应用。

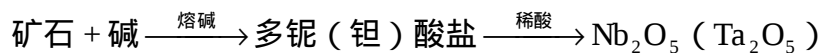
铌、钽的重要性质是具有吸收氧、氢、氮等气体的能力。以铌为例，在常温下，1 克铌可吸收 100cm³ 氢气，这种性能在生产高真空度的电子管时大有用途。

铌、钽的另一重要性质是对人的肌肉和细胞没有任何不良影响，而细胞却可在其上面生长发育，如用钽片可以弥补头盖骨的损伤，钽丝可以缝合神经和肌腱，钽条可代替骨头，它是亲生物金属，在医学上有重要作用。

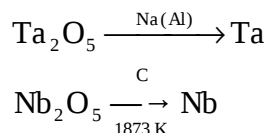
目前约有一半以上的钽用来生产大容量、小体积、高稳定性的固体电解电容器，工作温度范围大，使用寿命长，已广泛用于电子计算机、雷达、导弹、彩电等电子线路中。

铌、钽都溶于氢氟酸中，特别溶在氢氟酸和硝酸的热混合液中，在熔融碱中被氧化为铌酸盐或钽酸盐。

铌、钽在自然界中共生，但比例不总是相同的。铌、钽的矿物可以通式 $\text{Fe}(\text{MO}_3)_2$ 表示，若 M 以铌为主，称为铌铁矿，若 M 以钽为主，称为钽铁矿，铌、钽的提取过程可表示如下：



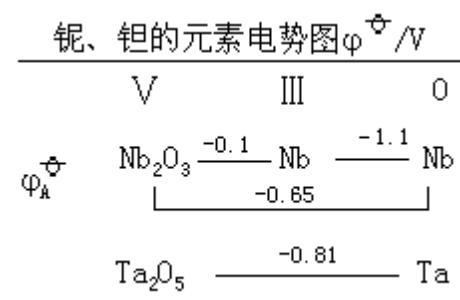
以活泼金属或炭还原 M_2O_5 或电解熔融的氟配合物 $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ 均可获得金属 Nb 和 Ta



利用 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 溶于 $\text{KF}+\text{HF}$ 溶液时生成 $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$ 和 $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ 。前者的溶解度大于后者，可以分离出 $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ 。目前采用的分离方法是多级萃取法，萃取剂为甲基异丁基酮。

9.3.2 重要化合物

铌和钽最稳定的氧化态为+5，它们的低氧化态不稳定。它们的元素电势图如下：



把铌（ ）化合物放在酸溶液中，用锌还原，得到铌（ ）化合物的溶液，其中 Nb^{3+} 离子呈蓝色，它容易被氧化。在同样条件下，钽不发生这种作用。

铌、钽有极大的耐腐蚀性，对酸有特殊稳定性，而 M（ ）化合物也是较稳定的。

9.3.2.1 铌（ ）和钽（ ）含氧化合物

Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 是重的白色粉末，它们具有化学惰性。除浓氢氟酸外，一切酸都不能侵蚀它们，但它们和熔融碱金属硫酸氢盐，碱金属碳酸盐或苛性碱作用。它们是通过水合氧化物（所谓的“铌酸”和“钽酸”）脱水，或通过过量氧气中灼烧其它某些化合物来制得。具有可变水量的水合氧化物是胶状白色沉淀，可由中和 Nb （ ）和 Ta （ ）的卤化物的酸性溶液得到。 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 不同，在加热时，它不被氯化氢或溴化氢所侵蚀，在真空中热至红热会分解为 Ta 和 O_2 。当在氢气中加热还原 Ta_2O_5 时，它不生成二氧化物，这也与 Nb_2O_5 不同。 Ta_2O_5 相能在 $\text{Ta}_2\text{O}_{2.0}$ 到 $\text{Ta}_2\text{O}_{2.5}$ 范围内作为间充物的多余 Ta 原子一同存在，因而它有金属导体性质。

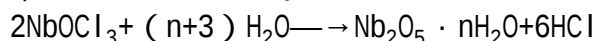
将五氧化物与过量苛性碱或碱金属碳酸盐共熔，并将熔体溶于水，则得到同多铌酸根和同多钽酸根阴离子。这些溶液仅在较高 pH 稳定，铌酸盐在 $\text{pH} \sim 7$ 和钽酸盐在 ~ 10 以下，就生成沉淀了。看来存在于溶液中的唯一物种是 $[\text{HxM}_6\text{O}_{19}]^{(8-x)-}$ 离子（ $x=0, 1$ 或 2 ）。

除少数不溶性镧系铌酸盐和钽酸盐，例如 ScNbO_4 ，它含单个的，四面体 MO_4^{3-} 离子外， Nb （ ）和 Ta （ ）相同，氧的配位数基本上总是 6。各种不同的“铌酸盐”和“钽酸盐”实际是混合氧化物。

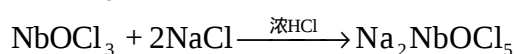
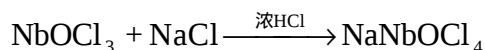
9.3.2.2 铌（ ）与钽（ ）的卤化物

铌和钽在加热时，同所有的卤素反应生成五卤化物。它们的氧化物同过量四氯化碳在隔绝空气条件下作用，即得 NbCl_5 （黄色固体）。

五氯化铌在氧气氛中加热分解为氯氧化铌 NbOCl_3 ，它是白色丝光针状晶体，约在 673K 时升华。易水解：



三氯氧铌能生成两种类型配合物：



五氯化钽与五氯化铌不同，五氯化钽在氧气氛中加热不生成 TaOCl_3 ，此外五氯化钽没有生成配合物的倾向。五氯化钽被水分解时，直接生成钽酸凝胶 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

铌（ ）和钽（ ）的氧化物与液态氟化氢作用生成 NbF_5 和 TaF_5 。与 TaF_5 不同， NbF_5 在弱酸溶液中（如 HF 浓度低于 7% 时）会发生水解作用，而生成氧氟化物 NbOF_3 和相应地铌氧氟氢酸 $\text{H}_2[\text{NbOF}_5]$ 这两个氟化物形成配合物的倾向是铌和钽的卤化物中最大的，不仅五氟化铌可以根据氢氟酸的量和浓度的不同而生成铌氟酸盐 M_2NbF_7 或氟氧铌酸盐 M_2NbOF_5 ；五氟化钽也可以生成 M_2TaF_7 。 K_2TaF_7 溶解度比 $\text{M}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解度小得多，此一性质的差异被应用于铌钽分离中。

9.4 钼与钨

钼和钨是周期系 B 族元素，地壳中的丰度均为 1.2ppm。18 世纪前，一直误将辉钼矿 (MoS_2) 和石墨混同于铅。1782 年瑞典耶尔姆制得金属钼。最重要的矿物是辉钼矿，还有钼酸钙矿 (CaMoO_4)、钼酸铁矿 ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。钨的主要矿物是黑钨矿 ($(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$)，白钨矿 (CaWO_4)。钼与钨是我国的丰产元素，其储量占世界首位，辽宁杨家杖子的辉钼矿闻名于世。钨的储量占世界总量的 50% 以上，以江西省的大庾岭等地最为丰富。

9.4.1 金属的性质与用途

钼和钨是银白色高熔点金属，在常温下很不活泼，与大多数非金属 (F_2 除外) 不作用。在高温下易与氧、硫、卤素、炭及氢反应。钼和钨不被普通酸所侵蚀或溶解，但浓硝酸或热浓硫酸可侵蚀钼。这两种金属都溶于王水或 HF 和 HNO_3 的混合物。它们不被碱溶液侵蚀，但被熔融的碱性氧化剂迅速腐蚀，如 KNO_3 。它们的主要反应见图 9—4。

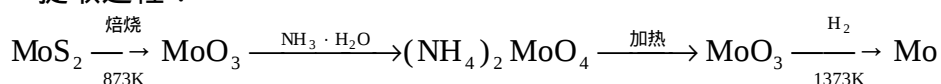
钼和钨大量用于制合金钢，可提高钢的耐高温强度，耐磨性、耐腐蚀性等。在机械工业中，钼钢和钨钢可做刀具、钻头等各种机器零件；钼和金属的合金在武器制造，以及导弹火箭等尖端领域里有重要地位。此外，钨丝用于制作灯丝，高温电炉的发热元件。金属钼易加工成丝、带、片、棒等，在电子工业中有广泛应用。钼丝用作支撑电灯泡中加热丝的小钩，电子管的栅极等。

9.4.2 钼、钨的制取

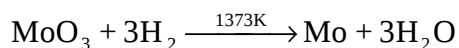
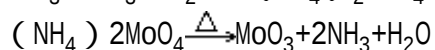
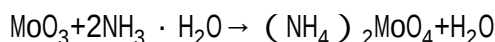
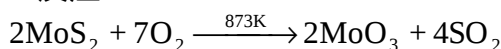
钼、钨在自然界有独立的矿物，提取和分离要容易得多，可由辉钼矿和黑钨矿提取制金属。其提炼过程及反应如下：

1. 钼的提取过程与反应

提取过程：

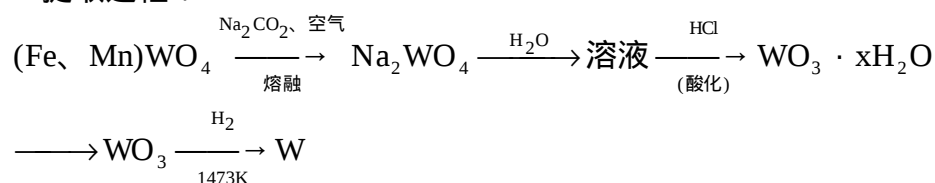


反应：

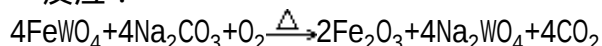


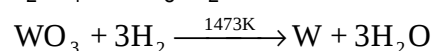
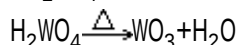
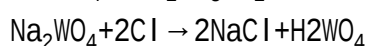
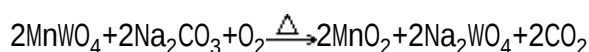
2. 钨的提取过程与反应

提取过程：



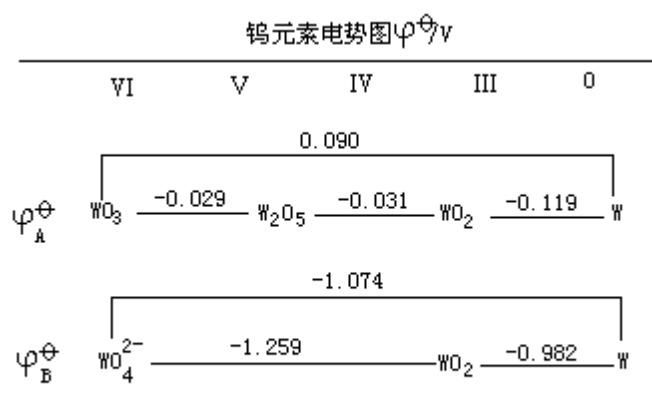
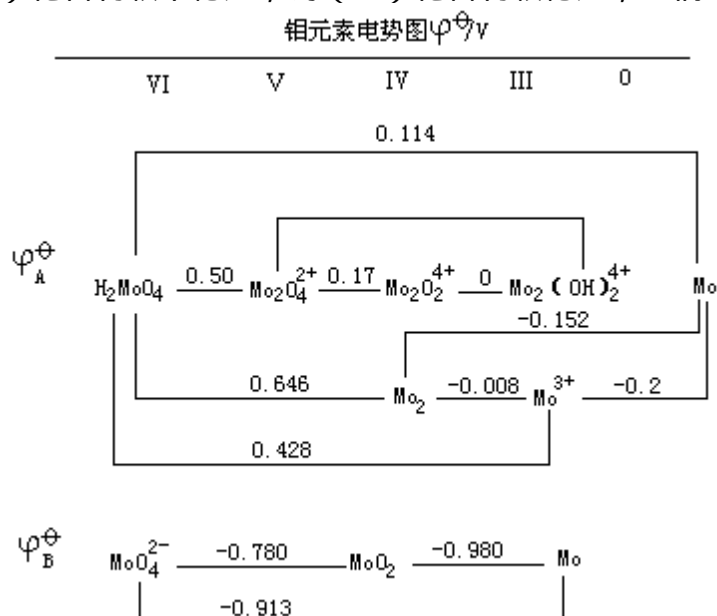
反应：





9.4.3 钼、钨的重要化合物

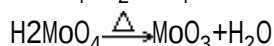
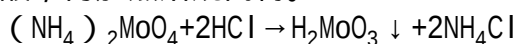
钼和钨在化合物中的氧化态可以表现为+2到+6，其中最稳定的氧化态为+6，例如三氧化钼 MoO_3 和三氧化钨 WO_3 、钼酸、钨酸及其相应的盐。钼（ ）化合物则有二硫化钼 MoS_2 （辉钼矿）和 MoO_2 ，它们存在于自然界中，而钨（ ）化合物较不稳定，钨（ ）化合物较稳定，它们的元素电势图如下：



9.4.3.1 三氧化钼与三氧化钨

三氧化钼 MoO_3 白色粉末，加热时变黄，熔点为 1068K，沸点为 1428K，即使在低于熔点的情况下，它也有显著的升华现象。三氧化钨为淡黄色粉末，加热时变为橙黄色，熔点为 1746K，沸点为 2023K，它们都不溶于水，能溶于氨水和强碱。

MoO₃ 虽可由钼或 MoS₂ 在空气中灼烧得到，但通常是由往钼酸铵中加盐酸，析出钼酸，再加热焙烧而得。

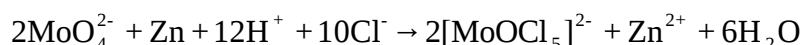
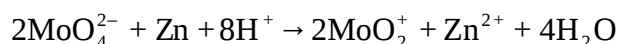


同样，WO₃ 也可由往钨酸钠溶液中加入盐酸，析出钨酸，再加热脱水而得。

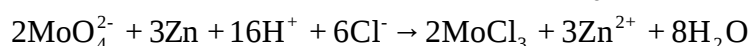
9.4.3.2 钼酸盐与钨酸盐

将钼和钨的三氧化物溶于碱金属氢氧化物，可结晶出简单（或正）钼酸盐和钨酸盐，通式为 MMoO₄ 和 MWO₄，其中的阴离子是简单的四面体形 MoO₄²⁻ 和 WO₄²⁻ 离子。其它许多金属的含氧

酸盐都可用复分解反应制得。碱金属、铵、镁和亚铊盐都溶于水，但其它金属盐皆不溶。钼酸盐、钨酸盐与铬酸盐不同，它们的氧化性很弱。在酸性溶液中，只能用强还原剂才能将 Mo（ ）还原为 Mo³⁺。例如向 (NH₄)₂MoO₄ 溶液中加入浓盐酸，再用金属锌还原，溶液最初显蓝色（钼蓝、为 Mo（ ）、Mo（ ）混合氧化态化合物），然后还原为红棕色的 Mo（ ）MoO₂⁺，若 HCl 浓度很大会出现翡翠绿色物种 [MoOCl₅]²⁻



继续还原最终黑棕色物种为 Mo（ ）MoCl₃



钨酸盐的氧化性就更弱了。

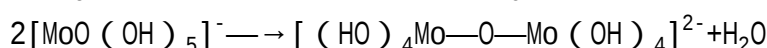
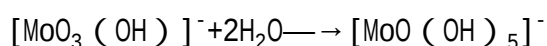
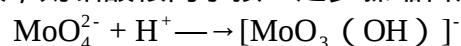
使钼酸盐溶液呈强酸性时，往往得到称为钼酸和钨酸的物质，它们都是三氧化物的水合物，在水中的溶解度很小，例如，在浓的硝酸溶液中，钼酸盐可转化为黄色的水合钼酸 MoO₃·2H₂O，加热脱水变为白色的钼酸 MoO₃·H₂O。在正钨酸盐的热溶液中加入强酸，析出黄色的钨酸 WO₃·H₂O，在冷的溶液中加入过量的酸，则析出白色的胶体钨酸 WO₃·xH₂O，白色的钨酸经长时间煮沸后，就转变为黄色。

钼酸根和钨酸根离子中的氧原子可被硫原子取代而生成硫代钼酸根和硫代钨酸根离子，它们在碱金属盐如 K₂MoO₄ 中与 SO₂-4 同类型。

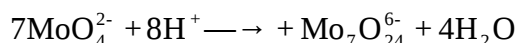
9.4.3.3 钼、钨的含氧多阴离子

钼酸盐和钨酸盐在弱酸性溶液中有强烈的缩合倾向，能形成重钼（钨）酸、三钼（钨）酸等较为复杂的多酸及其盐。钼（钨）的多酸盐是较容易得到的，最常见到的试剂钼酸铵（由 MoO₃ 溶于稀氨水，蒸发、结晶所得）实际上是一种多钼酸盐 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O，为区别于正钼酸盐称为仲钼酸铵。

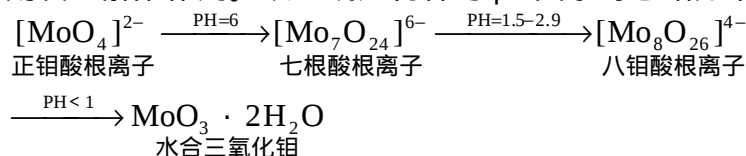
7MoO₃+6NH₃·H₂O→(NH₄)₆[Mo₇O₂₄]+3H₂O 这种多钼酸盐的形成是与溶液的 pH 值有关，当酸化一个只含有 MoO₄²⁻ 和碱金属或铵离子的碱性溶液，则钼酸根离子按一定步骤缩合形成一系列多钼酸根离子：



当 pH 下降至 6 时主要形成仲钼酸根离子



在更强的酸性溶液中则生成八钼酸根离子 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ ，在很强的酸性溶液中，则发生解聚作用。以上确定物种与 pH 关系可总结如下：



一般溶液中含成的钼酸铵 pH 为 6 左右，符合形成七钼酸根离子的条件，即以缩合多钼酸盐形式存在。因此所谓钼酸铵仅是习惯叫法而已。所有多阴离子都含有 MoO_6 八面体结构单元，由 X—射线测定，证明钼位于氧原子八面体心(图 9—5)。这些含氧多阴离子是由 MoO_6 八面体以公用棱边和公用角(但不公用面)的方式构成。在 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中是由 7 个 MoO_6 八面体公用边和角构成七钼酸根离子 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ，其结构如图 9—6：

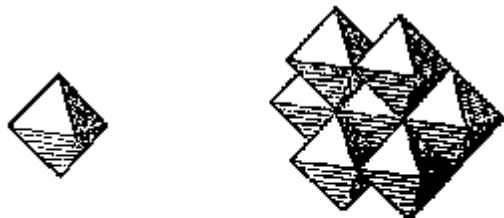
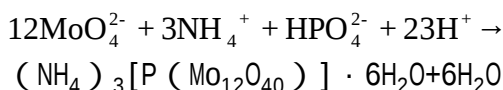


图9—5 MoO_6 的结构单元 图9—6 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 离子的结构

在某些多酸中，除了由同一种酸酐组成的同多酸外，也可以由不同的酸酐组成多酸，称为杂多酸。例如，十二钼硅酸 $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]$ 、十二钨硼酸 $\text{H}_5[\text{B}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})]$ ，相应的盐称为杂多酸盐。例如，向磷酸钠的热溶液中加入 WO_3 达到饱和，就析出 12—钨磷酸钠，它的化学式为 $\text{Na}_3[\text{P}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})]$ 或 $3\text{Na}_{20} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$ ，其中 $\text{P} : \text{W} = 1 : 12$ ，又如，把用硝酸酸化的钼酸铵溶液加热到约 323K，加入 Na_2HPO_4 溶液，可得到黄色晶状沉淀 12—钼磷酸铵：



总之，当酸化正钼酸盐或钨酸盐碱性溶液时，如存在 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 SiO_4^{4-} 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 IO_4^- 或 FeO_4^{2-} 离子，都能形成钼、钨的杂多酸盐。上面所述钼、钨和磷的杂多酸及其盐常用于分析化学上检定 MoO_4^{2-} 或 PO_4^{3-} 离子。在这些杂多酸盐中，磷()是中心原子， $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 和 $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 是配位体。在多酸中能作为中心原子的元素很多，最重要的有 V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 等过渡元素和 Si、P 等非金属元素。

多酸及其盐具有优异的性能。有广泛的应用前景。例如，杂多酸具有酸性和氧化还原性以及在水溶液和固体中具有稳定均一的确定结构，从而显示出良好的催化性能，用于有机合成反应中，还可用作新颖树脂交换剂。最近发现一些杂多化合物具有较好的抗病毒、抗癌作用。如曾报导 $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}$ 和 $(\text{NH}_4)_{16}[\text{Sb}_8\text{W}_{20}\text{O}_{88}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 具有这种性质。

9.4.3.4 硫化物

已知的硫化物中重要的有 MS_2 、 MS_3 ，其它氧化态的硫化物是很少见的。

MoS_2 在自然界的辉钼矿存在，在实验室中可用单质直接合成。也可用 MoO_3 在 H_2S 中加热或 MoO_3 与 S 粉和 K_2CO_3 一同加热制得。在高温下它是钼的硫化物中最稳定的，其它硫化物在真空中受热都转变为 MoS_2 ，但强热时，则分解为其组成元素。它是逆磁性的，约在 473K，其晶体有金属导电性。在化学性质上，它十分惰性，仅溶于象王水和煮沸的浓硫酸这样的强氧化性酸中。

MoS_2 是层型结构的化合物，在两层位置相同的 S 的密堆积层中，形成许多三方棱柱体孔隙，钼原子处在由六个硫原子形成的三方棱柱配位体空隙中，这种三棱柱配位体数为钼原子数的一倍，所以钼原子仅占据其中的一半，由于层型分子堆积的不同，有多种型式，通常的六方 MoS_2 的结构为沿 C 轴按 AbABaB.....方式堆积重复的周期是两个层型分子，它的结构示于图 9—7 中。由于层间的结合力弱，层间分子在受到外力时易滑动。有类似石墨的润滑性。经测定表明：如在汽车底盘的润滑油中加 3% MoS_2 ，可使理想行车的距离从 1500 千米提高到 6000 千米，它在加压或高速旋转情况下摩擦力反而减小，故是一种高效固体润滑剂。

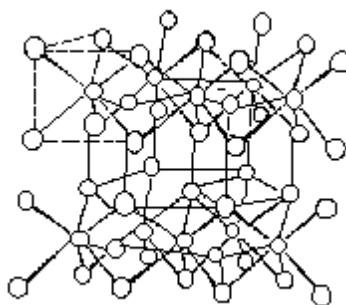
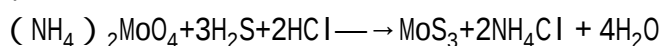


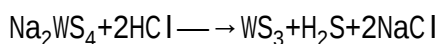
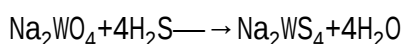
图 9-7 六方 MoS_2 的结构

MoS_3 是以 H_2S 通于钼酸盐微酸性溶液中得棕色的水合硫化物后，经脱水得到：



这种水合硫化物沉淀，溶于过量硫化碱溶液，生成硫代钼酸盐。

WS_3 不能用上述制 MoS_3 的方法得到，而在钨酸钠中通 H_2S ，首先生成硫代钨酸盐 (Na_2WS_4)，它在酸性溶液中分解生成亮棕色 Ws_3 沉淀。

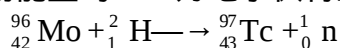


9.5 锝与铼

锝 (Tc) 和铼 (Re) B 族元素, 电子构型分别为 $4d_55s_2$ 、 $5d_56s_2$ 。锝是过渡金属中唯一的人造元素。锝和铼的性质很相似, 与锰不同, 实际上不形成 +2 氧化态的化合物, 而 +3 (铼)、+4、+6、+7 氧化态化合物是普遍的。TcO₄⁻ 和 ReO₄⁻ 离子较 MnO₄⁻ 离子的氧化性弱得多。

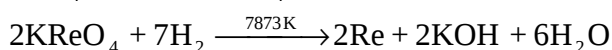
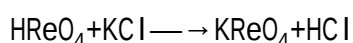
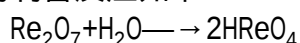
9.5.1 单质

锝在自然界不存在, 是用人工方法制备的第一个元素, 锝的希腊文的原意是“人工制造”的意思。1937 年美国加利福尼亚州立大学的意大利教授 B. Segere 和 C. Perrier, 用能量约 500 万电子伏特的氘核轰击 Mo 而制得。

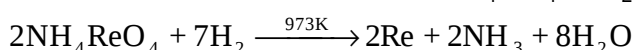
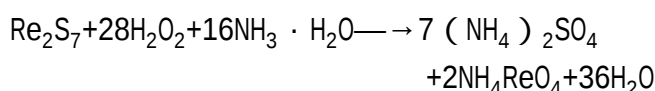
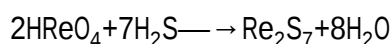
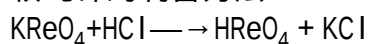


现在从 ²³⁵U 的裂变产物中取得较多的 ⁹⁷Tc (β - 放射性, 半衰期是 2.12×10^5 年)。

铼是稀有金属, 直到 1925 年才发现。铼在地壳中的丰度 0.0007ppm, 主要从焙烧辉钼矿 (MoS₂) 的烟道灰中提取。铼是以 Re₂O₇ 存在于烟道灰中, 它的制备反应如下:

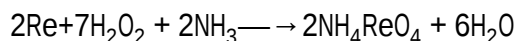


较纯铼的制备方法:



所制得的铼纯度为 99.98%。

锝、铼都是银白色金属, 粉末是灰色的, 铼的熔点很高, 仅次于钨、锇。铼在空气中失去金属光泽, 缓慢氧化, 当温度高于 673K 时, 在氧气中燃烧生成能升华的 M₂O₇, 溶于浓硝酸和浓硫酸中, 但不溶于氢氟酸和盐酸中, 铼和锝不同的是它可溶于过氧化氢的氨溶液中生成含氧酸盐, 而锝不溶解。



锝已成为产量以公斤计的人造化学元素。金属锝有较好的抗腐蚀性能, 并不易吸收中子, 因而是建造核反应堆防腐层的理想材料, 锝及其合金是超导体, 短寿命的锝 99 的同质异能素锝 ^{99m}Tc (半衰期 6 小时) 具有良好的 γ 放射性能, 是公认最优良的显象核素, 用于诊断各种疾病。

铼是一种活性大的催化剂, 选择性好, 抗毒能力强, 广泛用于石化工业, 铂铼催化剂性能优于纯铂。铼及铼合金 (特别是铼钨合金) 在电子管中用作加热灯丝、阳极、阴极、栅极及结构材料。

9.5.2. 锝、铼的氧化物和含氧酸盐

锝、铼的氧化物有 M₂O₇、MO₃ 和 MO₂。M₂O₇ 为易挥发的黄色固体。Tc₂O₇ 是由 2 个 TcO₄ 四面体共用一个氧原子, Tc—O—Tc 是线形的, 见图 9—8, 而

Re_2O_7 却与它不同， $\text{Re}(\quad)$ 具有不同的配位数，它是由配位数为 6 变形八面体与配位数为 4 的四面体，彼此共角无限交替地排列，结构见图 9—9。

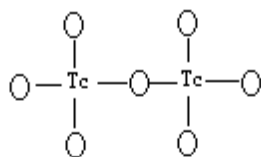


图9—8 Tc_2O_7 的结构

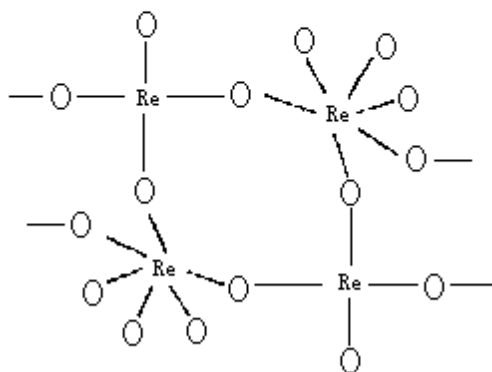
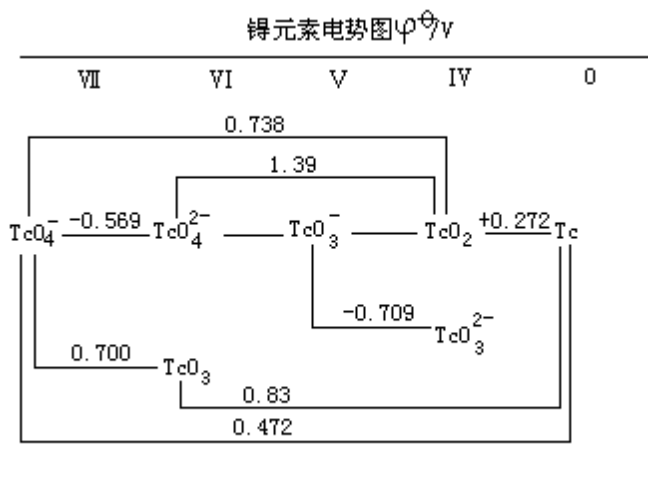


图9—9 Re_2O_7

Tc_2O_7 和 Re_2O_7 是将金属在空气或氧气中加热时生成的黄色固体。前者的熔点为 393K，后者为 493K，这两种氧化物都能溶解在水中生成无色的高锝酸 HTcO_4 和高铼酸 HReO_4 。在水溶液中 HTcO_4 、 HReO_4 都是强酸。高铼酸盐的溶解度类似于高氯酸盐。 TcO_4^- 、 ReO_4^- 与 MnO_4^- 一样都是四面体结构， MnO_4^- 是强氧化剂。而 TcO_4^- 、 ReO_4^- 却是弱得多的氧化剂。 MnO_4^- 离子在强碱性溶液中不稳定，但 TcO_4^- 和 ReO_4^- 离子却是相当稳定的。微量浓度 ($6\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 TcO_4^- 能抑制介质对钢的腐蚀，用于原子反应堆作缓蚀剂。

较稳定的 MO_2 ，可用锌和盐酸还原 $\text{M}(\quad)\text{MO}_4^-$ 得到相应的二氧化物的水合物，然后脱水生成 TcO_2 和 ReO_2 。 TcO_2 不溶于强碱中，但 ReO_2 能与熔融碱作用生成亚铼酸盐 ReO_3^{2-} ，这两种氧化物含有强金属—金属键的变形金红石结构。 MO_3 中，仅已知有红色的 ReO_3 存在， TcO_3 的存在是不肯定的。



9.6 铂系元素

9.6.1 概述

铂系元素包括 族中的钌、铑、钯和锇、铱、铂六种元素。根据它们的密度可分为两组，钌、铑、钯的密度约为 $12\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，称为轻铂系元素；锇、铱和铂的密度约为 $22\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，称为重铂系元素。但由于这两组元素在性质上很相似，并在自然界里也常共生存在，因此统称为铂系元素。它们都是稀有元素，地壳中的丰度 (ppm) 分别为：

钌 Ru	铑 Rh	钯 Pd
0.0001	0.0001	0.015
锇 Os	铱 Ir	铂 Pt
0.005	0.001	0.01

在自然界能以游离态存在，如天然铂矿和锇铱矿等，也可共生于铜和镍的硫化物中，因此在电解精炼铜和镍后，铂系金属及银、金常以阳极泥形式存在于电解槽中。

铂族元素气态原子的电子构型特例较多，除锇、铱的 ns 为 2 以外，其余都是 1 或 0。一般说来， $4d$ 与 $5s$ 以及 $5d$ 与 $6s$ 轨道能级差比 $3d$ 与 $4s$ 轨道能级差小，因此出现 $(n+1)s$ 与 nd 能级交错的情况就更多些，即铂系元素原子的最外层电子有从 ns 层填入 $(n-1)d$ 层的强烈趋势，而且这种趋势在三元素组里随原子序数的增高而增强。它们的氧化态变化和铁、钴、镍相似，即每一个三元素组形成高氧化态的倾向，都是从左到右逐渐降低，重铂系元素形成高氧化态的倾向比轻铂系相应各元素大。

铂系元素的主要氧化态及其稳定性的递变规律如下：

Ru	Rh	Pd	高氧化态稳定性增加 ↓
+4	+3	+2	
Os	Ir	Pt	
+8	+3、+4	+2、+4	
高氧化态稳定性降低 →			

9.6.2 单质

铂系金属的颜色除锇 (Os) 是蓝灰色外，其余都是银白色的。熔沸点很高，密度很大。除钌和锇硬而脆外，其余都有延展性。其中特别是纯净的金属铂有高度的可塑性，可以冷轧制成厚度为 0.0025mm 的箔。

大多数的铂系金属能吸收气体，特别是氢气、氧气，钯吸收氢气的能力最大，一体积的钯能溶解 700 体积以上的氢气。铂吸收氧气的能力最大，一体积的铂能溶解 70 体积的氧气。由于铂系金属具有吸收气体的特性，因而具有高度的催化活性，是优良的催化剂。如铂是烯烃和炔烃氧化作用的催化剂，又是氨氧化制硝酸的催化剂。钌是苯氢化作用的催化剂等。

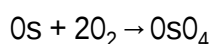
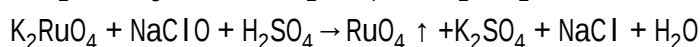
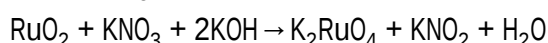
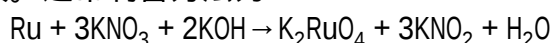
铂系金属的化学稳定性很高。在常温下和氧、氟、氮等非金属都不起作用。许多铂系金属都是抗腐蚀的。Ru、Rh、Ir 和块状的 Os 不溶于王水、Pd 和 Pt 较活泼，能溶于王水。Pd 能溶于浓硝酸和浓硫酸中。在有氧化剂如 KNO_3 、 KClO_3 等存在时，铂系金属与碱共熔，可转变成可溶性化合物。如 Ru 和 KNO_3 和 KOH 共熔，可转变为 $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

铂系金属除用作催化剂外，还有许多实际的用途。铂可做坩埚、蒸发皿及电极。由铂或铂铑合金制成的热电偶可测量高温。铂铱合金可制成金笔的笔尖和国际标准米尺。顺-Pt(NH₃)₂Cl₂是抗癌药物。据报导{[Pt(NH₃)₄][PtCl₄]}_n和[Pd(NH₃)₂Cl₂][Pd(NH₃)₂Cl₄]}_n是很有发展前途的半导体材料。Pd除应用于电子工业外，还可制成银白色装饰品等等。

9.6.3 氧化物和含氧酸盐

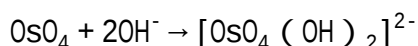
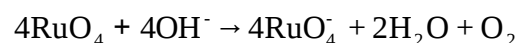
铂系金属的氧化物主要有RuO₂、RuO₄、OsO₄、OsO₂、RhO₂、Rh₂O₃、IrO₂、Ir₂O₃、PdO和PtO₂。

RuO₄和OsO₄都是低熔点(RuO₄298K，OsO₄313K)易挥发并有强氧化性的物质。通常制备方法为：



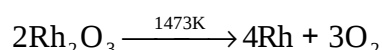
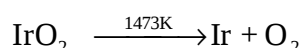
值得注意的是，RuO₄和OsO₄是有刺激性，类似于臭氧气味的有毒物质。OsO₄的蒸气没有颜色，对呼吸道有剧毒，尤其有害于眼睛，会造成暂时失明。

RuO₄和OsO₄微溶于水，极易溶于CCl₄中，OsO₄比RuO₄稳定。如：

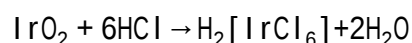


由于RuO₄、OsO₄具有很大的挥发性，故常用此方法使Ru和Os与其它铂系分离。

将金属铑在空气中燃烧，可制得Rh₂O₃，将金属铱在空气中燃烧生成IrO₂，但高温时氧化物又发生分解：



IrO₂不溶于水，将IrO₂溶于浓HCl，则生成六氯铱酸：



六氯铱酸易被还原，不稳定，通常保持在硝酸的氧化气氛中。

9.6.4 卤化物

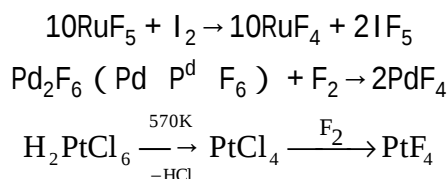
除钯外，所有铂系元素的六氟化物都是已知的，其中以PtF₆研究最多，并最有实际用途。

PtF₆(沸点342.1K，气态和液态呈红色，固态几乎呈黑色。为八面体结构，PtF₆的化学反应性很高，在室温甚至干燥时会与硬质玻璃和石英容器反应而慢慢分解，但在镍容器中是稳定的。PtF₆

是已知最强氧化剂之一，它能从O₂和Xe中夺取电子生成O₂⁺、PtF₆⁻、Xe + PtF₆⁻、Xe[PtF₆]_x(x=1~2)为橙红色固体，它的生成，结束了把稀有气体看作惰性气体的历史。PtF₆不稳定，迅速被水分解。

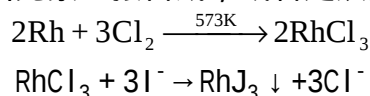
五氟化物，如 PtF_5 、 OsF_5 等，通常具有四聚体结构，在这些化合物中，八面体配位的金属原子是通过 M—F—M 桥连接的。五氟化物也很活泼，易水解。

四氟化物可通过以下的反应来制取：



四氟化物遇水后激烈地水解。铂的四溴化物或四碘化物为深褐色，均是通过元素直接合成的。

大多数三卤化物是由元素直接合成，或者是从溶液中析出沉淀。如：



RhCl_3 是铑的最常见的化合物，是红色的固体，1073K 时挥发。其结构类似于 AlCl_3 层状结构，以 Cl 为桥联基，配位数为 6，化学惰性，通常不溶于水。将 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在干燥 HCl 中，于 435K 脱水可得很活泼的红色 RhCl_3 。此时， RhCl_3 可溶于水，若继续加热到 573K 以上又失去了这种性质。

二卤化物以 Pt 和 Pd 较多。在红热的条件下，金属钯直接氯化得二氯化钯。823K 以上得到不稳定的 $\alpha\text{-PdCl}_2$ ，823K 以下转变为 $\beta\text{-PdCl}_2$ 。 $\alpha\text{-PdCl}_2$ 的结构呈扁平的链状（图 9—10）， $\beta\text{-PdCl}_2$ 的分子结构以 $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ 为单元（图 9—11）。在 $\alpha\text{-PdCl}_2$ 和 $\beta\text{-PdCl}_2$ 这两种结构中，钯（●）都具有正方形配位的特征，二氯化钯通常用 PtCl_4 热分解制得。铂、钯的二氯化物都是抗磁性物质。氯化亚钯和氯化亚铂可溶解在盐酸中形成 H_2MCl_4 （ M 为 Pd 和 Pt ）

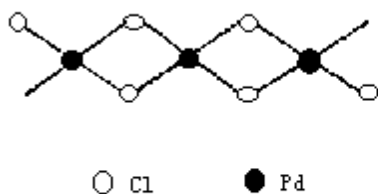


图9-10 $\alpha\text{-PdCl}_2$ 的结构

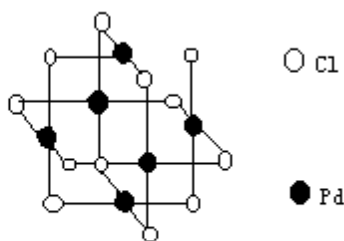
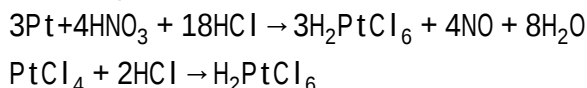


图9-11 $\beta\text{-PdCl}_2$ 结构

9.6.5 配合物

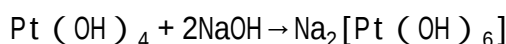
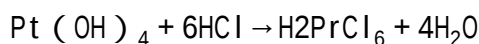
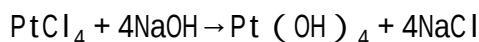
铂系元素能形成许多种配合物。如卤配合物、含氮和氮氧的配合物、含磷的配合物、羰基配合物及与有机配体形成的许多金属有机化合物。这是铂系元素的重要特性。本节主要介绍铂的卤配合物。

大多数铂系元素都能生成卤配合物，其中以氯配合物为最常见，尤为重要的是 H_2PtCl_6 及其盐。将金属铂溶于王水中或将四氯化铂溶于盐酸，都可生成氯铂酸，反应式如下：

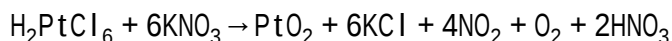


在 Pt （ ）化合物中加碱可以得到两性的氢氧化铂，它溶于盐酸得氯铂

酸，溶于碱得铂酸盐：



氯铂酸 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为橙红色晶体，易溶于水和酒精。将固体氯铂酸与硝酸钾灼烧，可得 PtO_2 ：

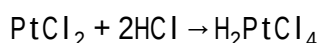


将氯化铵加到氯铂酸中生成氯铂酸铵。加热分解得海绵状铂：



除氯化铵外，氯铂酸和碱金属氯化物作用生成相应的氯铂酸盐。氯铂酸钠 Na_2PtCl_6 是橙红色的三斜晶体，极易溶于水和酒精。氯铂酸的铵盐、钾盐、铷盐、铯盐等则都是难溶于水的黄色八面体晶体。因此在分析化学上，有时可用 H_2PtCl_6 来检验 NH_4^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等离子。工业上常利用氯铂酸铵溶解度小，且易分解，用来分离提纯铂。铂氯酸溶液在镀铂时用作电镀液。

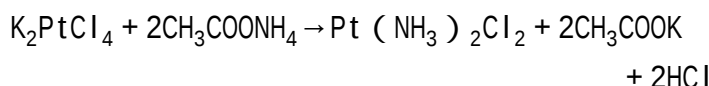
将 PtCl_2 溶于 HCl 溶液中得深红色的氯亚铂酸溶液：



在铂黑催化下，用草酸钾、二氧化硫等还原剂与氯铂酸盐反应，可生成氯亚铂酸盐：

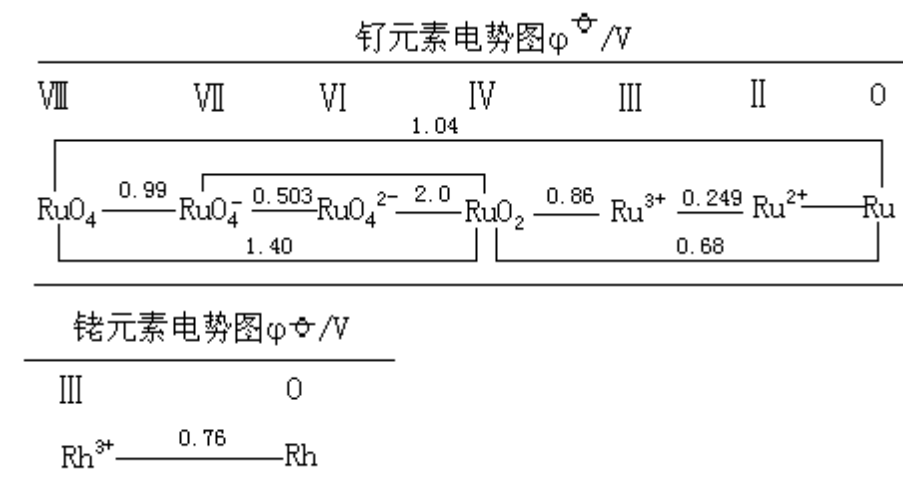


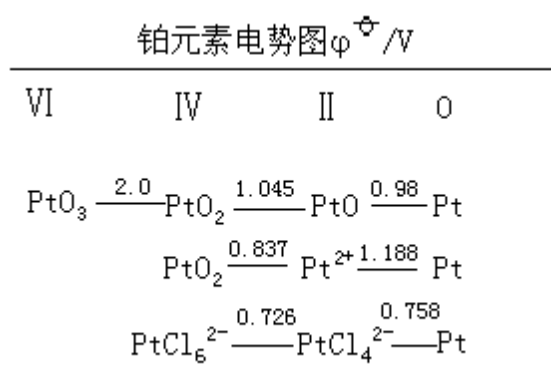
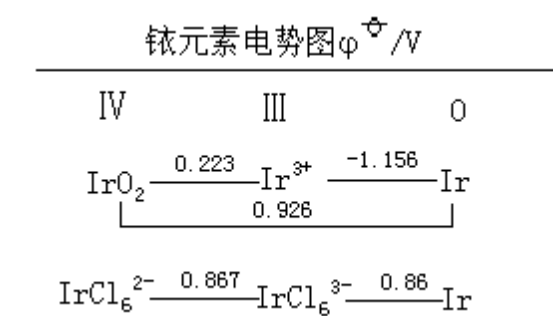
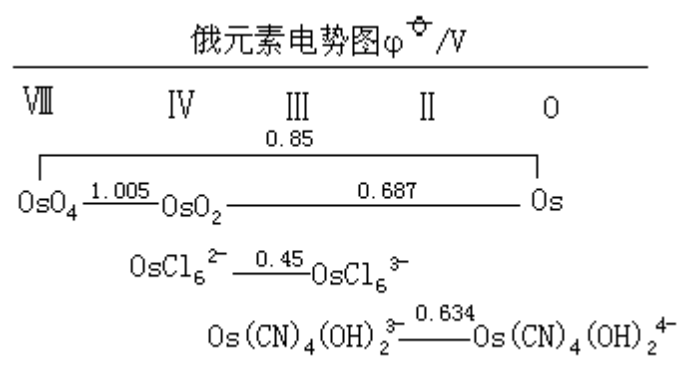
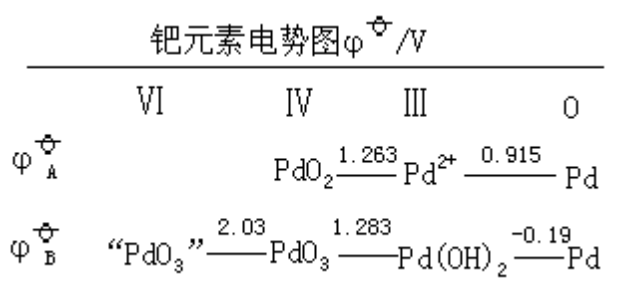
将 K_2PtCl_4 与醋酸铵作用可得顺式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ：



顺式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 通常表示 $\text{Cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ，药名叫“顺铂”。

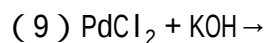
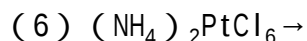
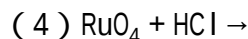
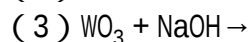
铂系元素电势图





习题

1. 第二、三过渡系元素与第一过渡系元素相比有何特性？2. 完成并配平下列反应式



3. 制备下列物质

(1) 由锆英石制取金属锆

(2) 由黑钨矿制取金属钨

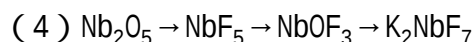
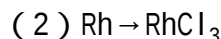
(3) 由辉钼矿制取金属钼

4. MoS_2 有什么特性？与什么物质相似？为什么？

5. 何谓同多酸，杂多酸？以 B 族钼、钨为例说明？

6. 比较铂系元素与铁系元素的异同。

7. 完成下列转变，写出反应式



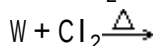
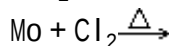
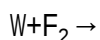
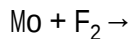
8. MoS_2 、 MoS_3 的制取（各举出两种制法）

9. 简述 Zr、Hf 的分离方法及用途

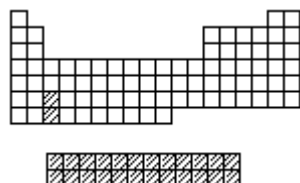
10. Tc_2O_7 与 Re_2O_7 的结构有何不同？

11. 为什么锆和铪、铌和钽化合物的性质如此相似？

12. 完成并配平下列反应



第十章 镧系元素与锕系元素



周期表中的钪副族有 32 种元素。它们除钪、钇、镧、锕外，还包括由镧和锕分别代表的继它们之后的各其它 14 种（58~71 号和 90~103）号元素。当原子序数增加时，镧系和锕系分别代表的各 14 种元素，依次新增加的电子都填入原子的外数第三层 f 轨道，故将这些元素统称为内过渡元素。内过渡元素中，又由于新增加的电子分别填入 4f 和 5f 轨道，故又称为 4f 系和 5f 系。4f 系称为镧系元素（Lanthanides），用 Ln 表示。而把 5f 系称为锕系元素（Actinide Elements）用 An 表示。钪、钪和镧一起称为稀土元素（Rare earth Elements 缩写符号 RE），稀土元素分为两组：轻稀土组包括：镧、铈、镨、钆、铽、钇、铕。重稀土组为钆、铽、镱、铥、镱、铪、铌、钽和钷。钪与稀土元素性质不甚相似。

10.1 镧系元素

10.1.1 镧系元素的电子构型

镧系元素的电子构型如表 10—1 所示

表 10—1 镧系元素的电子构型

原子序数	元素	元素符号	电子构型			
			M	M ²⁺	M ³⁺	M ⁴⁺
57	镧	La	5d ¹ 6s ²		4f ⁰	
58	铈	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[4f ²]	4f ¹	4f ⁰
59	镨	Pr	4f ³ 6s ²		4f ²	4f ¹
60	钕 Nd		4f ⁴ 6s ²	[4f ⁴]	4f ³	[4f ²]
61	钐	Pm	4f ⁵ 6s ²		4f ⁴	
62	铕	Sm	4f ⁶ 6s ²	[4f ⁶]	4f ⁵	
63	铈	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ³	
64	钆	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		4f ⁷	
65	铽	Tb	4f ⁹ 6s ² 或 4f ⁸ 5d ¹ 6s ²		4f ⁸	[4f ⁷]
66	镝	Dy	4f ¹⁰ 6s ²		4f ⁹	[4f ⁸]
67	钬	Ho	4f ¹¹ 6s ²		4f ¹⁰	
68	铒	Er	4f ¹² 6s ²		4f ¹¹	
69	铥	Tm	4f ¹³ 6s ²	[4f ¹³]	4f ¹²	
70	镱	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³	
71	镥 Lu		4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴		

*括号内为仅存在于固体状态的稳定氧化态的电子构型。

[] 为不常见氧化态的电子构型。

从表 10—1 可见，镧系元素电子构型的通式为 $4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$ 。由于 4f 和 5d 的能级比较接近，因而使镧系元素的光谱异常复杂，所以确切地指出镧系元素价电子层中 d 电子和 f 电子的数目是较困难的。表 10—1 所示是目前实验所获得的最好结果。由表 10—1 可知，镧系元素属 f—过渡元素，其外层和次外层的构型基本相同，f 轨道是充满或未充满。因此，镧系元素及其离子的物理和化学性质十分相似。另一方面，镧系元素随核电荷增加和 4f 电子数目不同所引起的半径变化，使它们的性质略有差异，是镧系元素得以分离的基础。

根据镧系元素价电子层结构，目前有人提出，镧系元素应指镧以后的 14 个元素（不包括镧）。理由是元素镧（La）的基态不存在 f 电子。但由于镧及其以后的 14 种元素在性质上极为相似，所以习惯上还把镧包括在内，统称为镧系元素。

10.1.2 镧系元素的氧化态

+3 氧化态是所有镧系元素在固体化合物、水溶液或其它溶剂中的特性。由于镧系金属在气态时，失去 2 个 s 电子和 1 个 d 电子或 2 个 s 电子和 1 个 f 电子所需电离能比较低，所以一般能形成稳定的 +3 氧化态化合物。但有些元素表现出非 +3 氧化态，即 +2 或 +4 氧化态是稳定的（见表 10—1）。少数 +4 氧化态的固体化合物已经制得，但只有 Ce（ ）能存在于溶液中，是很强的氧化剂。虽然已经制得一些镧系元素 +2 氧化态的固体化合物，但溶于水很快

氧化为+3 氧化态，只有 Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 离子存在于溶液中，都是强还原剂。

由表 10—1 可见，Ce、Pr、Tb、Dy 存在+4 氧化态，而 Sm、Eu、Yb 存在+2 氧化态。从 4f 电子层结构来看，当 4f 层保持或接近全空，半满或全充满的状态时比较稳定。所以 Ce、Pr、Tb、Dy 常呈现出+4 氧化态，如 $\text{Ce}(4f^0)$ 、 $\text{Pr}(4f^1)$ 、 $\text{Tb}(4f^7)$ 、 $\text{Dy}(4f^8)$ ，而 Sm、Eu、Tm 则常呈现+2 氧化态，如 $\text{Sm}(4f^6)$ 、 $\text{Eu}(4f^7)$ 、 $\text{Tm}(4f^{13})$ 、 $\text{Yb}(4f^{14})$ ，此外，Ce、Nb 还存在+2 氧化态 $\text{Ce}(4f^2)$ 、 $\text{Nb}(4f^4)$ 。Nb 还存在+4 氧化态 $\text{Nb}(4f^2)$ 。但这些都不是很常见氧化态。

10.1.3 镧系收缩

镧系元素的原子和离子半径见表 10—2

表 10—2 镧系元素的原子半径和离子半径

原子序数	符号	原子半径 / pm* (金属半径)	离子半径 / pm**		
			M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}
21	Sc	164.06		73.2	
39	Y	180.12		89.3	
57	La	187.91		106.1	
58	Ce	182.47	103.4	92.0	
59	Pr	182.79		101.3	90.0
60	Nb	182.14		99.5	
61	Pm	(181.1)		(97.9)	
62	Sm	180.41	111.0	96.4	
63	Eu	204.18	109.0	95.0	
64	Gd	180.13		93.8	84.0
65	Tb	178.33		92.3	84.0
66	Dy	177.40		90.8	
67	Ho	176.61		98.4	
68	Hr	175.66		88.1	
69	Tm	174.62	94.0	86.9	
70	Yb	193.92	93.0	85.8	
71	Lu	173.49		84.8	

*原子半径 (配位数 12) 数据摘自：张岩华、稀土元素化学，P.40.天津科学出版社 (1987)

**离子半径 (配位数 6) 数据摘自，T. Moeller，Inorganic Chemistry，A Modren Introduction，p.114，John Wiley & Soms (1982)

从表中数据可以看出从 Sc 经 Y 到 La，原子半径和三价离子半径渐增大，但从 La 到 Lu 则逐渐减小。这种镧系元素的原子半径和离子半径随着原子序数的增加而逐渐减小的现象称为镧系收缩。镧系元素中，原子核每增加一个质子，相应的一个电子进入 4f 层，而 4f 电子对核的屏蔽不如内层电子，因而随原子序数增加，有效核电荷增加，核对最外层电子的吸引增强，使原子半径，离子半径逐渐减小，在原子半径总的收缩趋势中，Eu 和 Yb 出现反常现象 (见图 10—1)，它们的原子半径比相邻元素的原子半径大得多。这是因为在 Eu 和 Yb 的电子构型中分别有半充满的 $4f^7$ 和全充满的 $4f^{14}$ 的缘故。这种具备半充满和全充满的 4f 层是比效稳定的。对原子核有较大的屏蔽作

用。在金属晶体中它们可能仅仅给出 2 个电子形成金属键。原子之间的结合力不象其它镧系元素那样强。所以金属铈和镱的密度较低，熔点也较低（见图 10—2）。原子化焓比相邻的元素低。

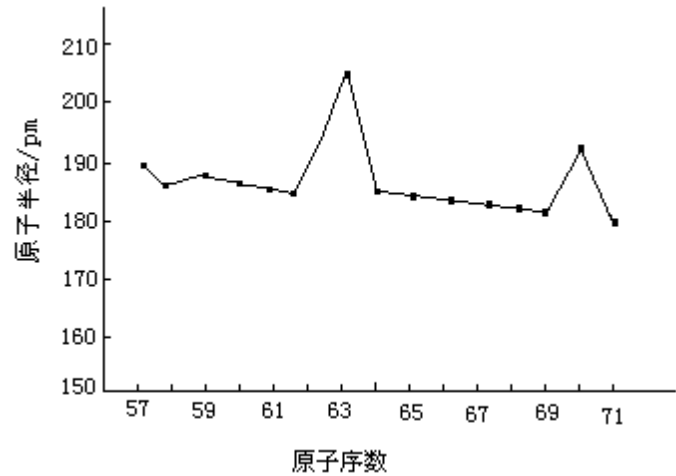


图 10-1 镧系元素的原子半径与原子序数的关系

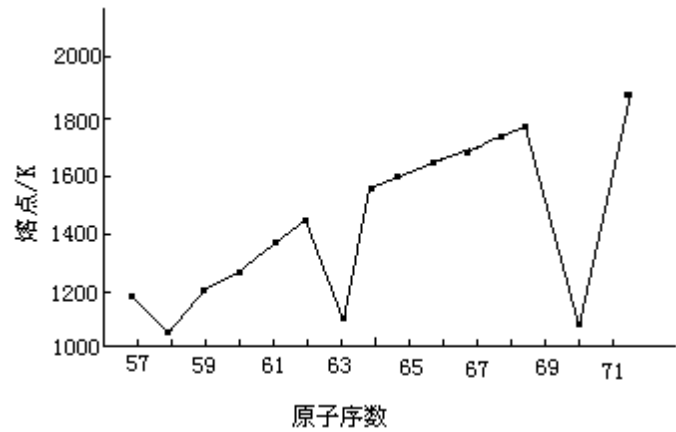


图 10-2 镧系金属的熔点与原子序数的关系

镧系收缩是无机化学中的一个重要现象。由于镧系收缩，使钇的离子（ Y^{3+} ）半径与 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 的离子半径相近，导致钇在矿物中与镧系元素共生。其次镧系收缩也使镧系后面的元素 Hf、Ta、W 的离子半径与同族上一周期的 Zr、Nb、Mo 几乎相等，造成这三对元素性质非常相似，形成共生元素对，给分离工作带来困难。

10.1.4. 离子的颜色和磁性

+3 氧化态镧系元素离子多数有颜色，如果阴离子为无色，在结晶盐和水溶液中都保持 Ln^{3+} 的特征颜色（表 10—3）。

离子的颜色似乎决定于 f 层中的未成对的电子数。由表 10—3 可见，当三价离子具有 f^n 和 f^{14-n} 电子构型时，它们的颜色是相同相近的。若以 Gd^{3+} 离子为中心，从 Gd^{3+} 到 La^{3+} 的颜色变化规律又在从 Gd^{3+} 到 Lu^{3+} 的过程中重演。这就是 Ln^{3+} 离子颜色的周期性变化。

表 10—3 Ln^{3+} 离子的颜色

离子	未成对电子数	颜色	未成对电子数	离子
La ³⁺	0 (4f ⁰)	无色	0 (4f ¹⁴)	Lu ³⁺
Ce ³⁺	1 (4f ¹)	无色	1 (4f ¹³)	Yb ³⁺
Pr ³⁺	2 (4f ²)	绿色	2 (4f ¹²)	Tm ³⁺
Nd ³⁺	3 (4f ³)	淡紫色	3 (4f ¹¹)	Er ³⁺
Pm ³⁺	4 (4f ⁴)	粉红色	4 (4f ¹⁰)	Ho ³⁺
Sm ³⁺	5 (4f ⁵)	黄色	5 (4f ⁹)	Dy ³⁺
Eu ³⁺	6 (4f ⁶)	无色	6 (4f ⁸)	Tb ³⁺
Gd ³⁺	7 (4f ⁷)	无色	7 (4f ⁷)	Gd ³⁺

除 La³⁺、Ce⁴⁺ (f⁰) 和 Lu³⁺ (f¹⁴) 没有未成对电子，呈现逆磁性外，其它都含有不成对的 f 电子，因而都是顺磁性的，镧系元素的磁性较复杂，不同于 d 区过渡元素。由于稀土元素有很好的磁性能是重要的永磁材料，它是用作电子设备和机械电子化的心脏部分的基本材料。自第一代的 Sm—Co 永磁体发展为第二、第三代的 RE₂ (FeCo)₁₇，Nd₂Fe₁₄B 化合物，向低成本，小型化发展，有广阔的发展前途。

10.1.5 镧系金属

稀土元素是典型的金属元素，为银白色金属，较软，有延展性，它们的活性仅次于碱金属，碱土金属。因此稀土金属要保存在煤油里，否则与潮湿空气接触就被氧化而变色。金属活泼顺序由钪—钇—镧递增；由镧—镱递减；即镧最活泼。见镧系元素标准电极电势 (表 10—4)。

表 10-4 标准电极电势 $j^\ominus / V$

符号	$Ln^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ln^*$	$Ln^{3+} + e \rightleftharpoons Ln^{2+}$	$Ln^{4+} + e \rightleftharpoons Ln^{3+}$
La	-2.522		
Ce	-2.483		+1.61
Pr	-2.462		+2.28
Nb	-2.431		
Pm	-2.423		
Sm	-2.414	-1.15	
Eu	-2.407	-0.429	
Gd	-2.397		
Tb	-2.391		
Dy	-2.353		
Ho	-2.319		
Er	-2.296		
Tm	-2.278		
Yb	-2.267	-1.21	
Lu	-2.255		

*数据摘自：J. E. Huheey，Inorganic Chemistry：Principles of structure and Reactivity，3rd.ed.A-45，Harper & Row (1983)

镧系金属化学性质相当活泼，其电极电势为 -2.25 ~ -2.52V，能与大多数元素发生反应，室温下与卤素生成卤化物 LnX₃，约在 473K 时，反应激烈进

行，并迅速燃烧。在 1273K 时，与氮气反应生成 LnN 。与沸腾的硫反应生成 Ln_2S_3 ，与氢气反应生成 LnH_2 、 LnH_3 等非整比化合物。在高温下生成碳化物 LnC_2 、 Ln_2O_3 和硼化物 LnB_4 和 LnB_6 等，稀土金属能与水反应生成不溶于水的氢氧化物或水合氧化物并放出氢气，在冷水中反应缓慢，热水中较快。

镧系金属燃点低，如 Ce 为 438K，Pr 为 563K，Nd 为 543K 等，燃烧时放出大量的热量，因此以 Ce 为主体的混合轻稀土长期被用于制民用打火石和军用发火合金。如 Ce 为 50%，La 和 Nd 为 44%，Fe、Al、Ca、C、Si 等为 6% 的稀土引火合金可用于制造子弹的引信和点火装置。

稀土金属及其合金有吸收大量气体的能力，因此可用作电子工业中的吸气材料。它们对氢的吸收能力最大，1 公斤的 LaNi_5 合金在室温和 $2.53 \times 10^5 \text{Pa}$ 下，可以吸收相当于标准状况下 170 升的氢气，同时稀土金属吸收氢气和放出氢气的过程是可逆的，因此可作为氢能源中的储氢材料。

稀土金属本身的机械性能较差，但由于它们形成的合金，则具有优良的性能，能使钢的强度增强，能使镁在高温时的强度和蠕动性大大增强。镍铬合金中添加稀土金属，能使器件寿命延长。

稀土元素独特的物理和化学性质，为稀土元素的广泛应用提供了基础。目前稀土金属和化合物已成为发展现代科学技术不可缺少的特殊材料。

10.1.6. +3 氧化态化合物

10.1.6.1 氧化物

将所有的镧系金属在加热（ $> 453\text{K}$ ）下直接氧化或者将氢氧化物、草酸盐、硝酸盐、硫酸盐热分解都可以得到 Ln_2O_3 氧化物。但 Ce、Pr、Tb 除外，它们分别生成 CeO_2 ， Pr_6O_{11} 、 Tb_4O_7 。若将这些较高氧化态的氧化物还原，则得 Ce、Pr、Tb 的+3 氧化态氧化物。

Ln_2O_3 熔点高，难溶于水和碱性介质中，易溶于强酸中，但高温灼烧过的氧化物活性低而较难溶解于酸中。

由表 10—5 某些稀土（镧系）金属氧化物生成焓值可以看到 Ln_2O_3 的稳定性很高。因此氧化物常被用作稀土元素重量分析中的称重形式或保存形式。由于稀土金属的生成焓比 Al_2O_3 更大，因此混合稀土金属是比铝更好的还原剂。

表 10—5 某些稀土氧化物与氧化铝的标准生成焓

氧化物	$\Delta_f H^\ominus$ (kJ · mol ⁻¹)	氧化物	$\Delta_f H^\ominus$ (kJ · mol ⁻¹)
Y_2O_3	1905.8	Sm_2O_3	1815.4
La_2O_3	1793.3	Gd_2O_3	1815.4
Ce_2O_3	1820.0	Tb_2O_3	1827.6
Pr_2O_3	1827.6	Dy_2O_3	1865.2
Nd_2O_3	1807.9	Al_2O_3	1869.8

稀土元素不仅可以自身形成混合氧化态的氧化物，如 Pr_6O_{11} ， Tb_4O_7 ，而且还能与一些普通元素形成混合氧化物，如掺钕的钇铝石榴石晶体（ $\text{Nd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）可用于激光发射，锆英石晶体（ RENbO_4 ）可用作介电陶瓷材料等。

10.1.6.2 氢氧化物

Ln () 盐溶液中加入氨水，可得到氢氧化物沉淀。镧系元素氢氧化物的碱性随着离子半径的递减而有规律地减弱，因此从 La 至 Lu，镧系元素氢氧化物开始沉淀的 pH 值随碱性减弱而减小，见表 10—6。

Ln (OH)₃ 是难溶的，并且溶解度随温度升高而降低，表 10—6 列出了稀土元素氢氧化物的溶度积常数。通过测定不同条件下的溶解度实验，发现：镧系元素离子浓度与氢氧根离子浓度间不是简单的 1 3，这表明镧系元素氢氧化物在溶液中可能不是以 Ln (OH)₃ 的单一形式存在，因此它们的溶度积常数只有相对比较意义。

在镧系元素的盐溶液中，加入 NaOH 溶液可得 Ln (OH)₃ 沉淀。其中大多数 Ln (OH)₃ 不溶于过量的碱中。但只有 Yb (OH)₃ 和 Lu (OH)₃ 在高压釜中加热可溶于浓 NaOH 生成 Na₃Yb (OH)₆ 和 Na₃Lu (OH)₆。

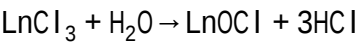
表 10—6 镧系元素氢氧化物的 Ksp 和开始沉淀的 pH 值*

Ln ³⁺	开始沉淀 pH	Ksp	Ln ³⁺	开始沉淀 pH	Ksp
La ³⁺	7.82	1.0 × 10 ⁻¹⁹	Tb ³⁺	/	2.0 × 10 ⁻²²
Ce ³⁺	7.60	1.5 × 10 ⁻²⁰	Dy ³⁺	/	1.4 × 10 ⁻²²
Pr ³⁺	7.35	2.7 × 10 ⁻²²	Ho ³⁺	/	5 × 10 ⁻²³
Nd ³⁺	7.31	1.9 × 10 ⁻²¹	Er ³⁺	6.76	1.3 × 10 ⁻²³
Sm ³⁺	6.92	6.8 × 10 ⁻²²	Tm ³⁺	6.40	3.3 × 10 ⁻²⁴
Eu ³⁺	6.91	3.4 × 10 ⁻²²	Yb ³⁺	6.30	2.9 × 10 ⁻²⁴
Gd ³⁺	6.84	2.1 × 10 ⁻²²	Lu ³⁺	6.30	2.5 × 10 ⁻²⁴

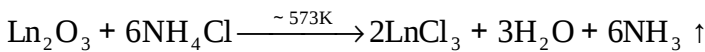
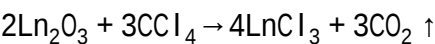
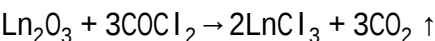
*该数据在 298K，硝酸体系中，用电位滴定法测定。以 0.1mol · L⁻¹NaOH 滴定 40ml0.1mol · L⁻¹Ln³⁺ 溶液而得到的。

10.1.6.3 卤化物

镧系元素卤化物中，比较重要的是氟化物和氯化物。自然界中有几种稀土氟化物矿，如氟碳铈矿 [Ce (CO₃) F]。氟化物与其它卤化物明显不同是溶解度极小，即使在含 3mol · L⁻¹HNO₃ 的 Ln³⁺ 盐溶液中加入氢氟酸或 F⁻ 离子，也可得到氟化物的沉淀。这是镧系元素离子的特性检验方法。氯化物易溶于水，在水溶液中结晶出水合物。在水溶液中，La，Ce，Pr 常结晶出七水合氯化物，而 Nd 至 Lu (包括 Y) 常结晶出六水合氯化物。氯化物是典型离子型化合物，具有高熔点、高沸点、易溶于水，易潮解等性质。并且水合氯化物的溶解度随温度的升高而剧烈地增加。无水氯化物不能从加热水合物得到，因为加热时发生水解生成氯氧化物 (除 CeCl₃ 外，其水解产物为 CeO₂)



制备无水氯化物最好是将氧化物在 COCl₂ 或 CCl₄ 蒸气中加热，或将氧化物与 NH₄Cl 反应制得，如：



溴化物、碘化物与氯化物相似

10.1.6.4 含氧酸盐

镧系元素可以形成多种含氧酸盐。已知重要的含氧酸盐有硝酸盐，硫酸盐、草酸盐、碳酸盐和磷酸盐。其中硝酸盐，硫酸盐能与 NH_4^+ ， K^+ ， Na^+ 的相应盐形成复盐。在含氧酸盐中，除硝酸盐和硫酸盐有一定的溶解性外，其余草酸盐，碳酸盐和磷酸盐均是难溶的。

草酸盐 $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 是最重要的镧系盐类之一。因为它们在酸性溶液中的难溶性，使镧系元素离子能以草酸盐形式析出而同其它许多金属离子分离。所以在重量法测定镧系元素和用各种方法使镧系元素分离时，总是使之先转化为草酸盐，经过灼烧而得氧化物。

硫酸盐是将镧系元素的氧化物或氢氧化物溶于硫酸中生成的。由溶液中可结晶出八水合物 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。硫酸铈还有九水合物。无水硫酸盐可从水合物脱水而制得。

镧系元素硫酸盐的溶解度随温度升高而减小，它们能生成很多硫酸复盐，特别是钠盐，如 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，利用此性质可把镧系元素分离。复盐的通式为 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M 为 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+) 复盐的溶解度与镧系元素有关，又与所含的组分有关，通常从 La 至 Lu 随离子半径的减小，溶解度依次增大，同时又依 $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ 顺序而减小，此外硫酸复盐的溶解度规律不遵从一般固体物质溶解度的规律，其溶解度随温度升高而减小。

硝酸复盐中，轻稀土因碱性较大，易形成 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{MNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M 为 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ti^+) 和 $2\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (M 为 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+}) 两类复盐，并且轻稀土复盐溶解度随原子序数增大而增大，而重稀土几乎不形成硝酸复盐。

以上复盐溶解度的特性均可用于稀土元素的分离。

10.1.7 +4 与+2 氧化态化合物

10.1.7.1 +4 氧化态化合物

铈、镨、钆、铽、镱都可以形成+4 氧化态化合物，只有+4 氧化态的 Ce^{4+} 离子既能在水溶液中，又能在固体中稳定存在。纯 CeO_2 为白色固体，不溶于酸和碱，只有在还原剂存在的条件下才能溶于酸生成 Ce^{3+} 溶液。在 $\text{Ce}(\quad)$ 溶液中加入碱，析出黄色胶状的水合二氧化铈沉淀 ($\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)， $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 能溶于酸。

$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ 的电极电势值 $\varphi_A^\ominus = 1.70\text{V}$ ($1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HClO}_4$) 所以 Ce^{4+} 具有强氧化性，在氧化还原过程中， Ce^{4+} 直接转变为 Ce^{3+} 而没有中间产物，反应快速，直接，容易达到定量反应，故硫酸铈 ($\quad$) 常用于定量分析，也可用于铈的分离以及用作有机反应的氧化剂。

Ce^{4+} 离子能形成复盐，如 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ 等。铈的复盐比普通盐稳定得多，硝酸复盐经研究是一个配合物 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 常用作定量分析的基准试剂。

10.1.7.2 +2 氧化态化合物

Sm、Eu、Yb、Tm 和 Nd 能形成+2 氧化态化合物，但 Tm 和 Nd 的+2 氧化态化合物非常不稳定，因而罕见。

Eu^{2+} 离子最稳定，在溶液中是中等强度还原剂（ $\varphi_{\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}}^{\ominus} = -0.43\text{V}$ ），其盐的结构类似于 Ba，Sr 相应的化合物。 EuSO_4 同 BaSO_4 结构相同， EuBr_2 和 SrBr_2 结构相同。

Yb^{2+} 是一个强还原剂（ $\varphi_{\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}}^{\ominus} = -1.20\text{V}$ ），其化合物在隔绝空气和水的情况下是稳定的。

Sm^{2+} 是一个很强的还原剂（ $\varphi_{\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}}^{\ominus} = -1.55\text{V}$ ）。各种化合物（氧化物、氢氧化物、卤化物以及含氧酸盐）和 Ba、Sr 相应化合物在结构和化学性质上都很相似。在工业生产中常利用 Eu^{2+} 、 Sm^{2+} 、 Yb^{2+} 的还原性与其它镧系元素分离。

10.1.8 配合物

镧系元素所形成的配合物无论在类型上和数目上比 d 过渡元素要少得多。这是由于镧系元素 M^{3+} 离子的 4f 电子居于内层，被外层 $5s^2 5p^6$ 封闭壳型有效地屏蔽起来，实际成为一种希有气体型结构的离子，所以不易参与成键，形成配离子的能力很弱。同时由于 Ln^{3+} 离子半径较大，对配体的吸引力较弱，配合物稳定性较差。 Ln^{3+} 离子同碱土金属离子相似，与配位体之间的作用力很弱，主要通过静电作用。

现将镧系元素 M^{3+} 离子与 d 轨道过渡元素离子的成键情况与配位性质对比于表 10—7。

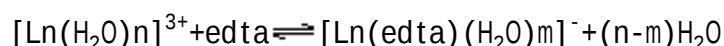
当镧系元素 Ln^{3+} 离子同某些强配位体作用时也能形成非常稳定的螯合物。如 Ln^{3+} 同 β —二酮形成的螯合物有 LnL_3 ， $\text{LnL}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ （ $\text{X} = 1, 2, 3$ ）、 $\text{M}^+ \text{LnL}_4^-$

表 10—7 4f 和 3d 金属离子的对比

	镧系离子	第一过渡系金属离子
金属离子价轨道	4f	3d
离子半径 pm	106 ~ 85	75 ~ 60
常见配位数	6, 7, 8, 9, 10, 12	4, 6
典型的几何构型	三角棱柱体	平面正方形
	四方反棱柱体	四面体
	十二面体	八面体
成键	金属—配位体间的轨道	金属—配位体间的轨道
	作用很弱，为离子型键	作用很强，通常为共价键
键的强度顺序 (强 → 弱)	F^- 、 OH^- 、 H_2O 、 NO_3^- 、 Cl^-	CN^- 、 NH_2^- 、 H_2O 、 OH^- 、 F^-
与 CO 的作用	难形成羰基配合物	易形成羰基配合物
取代反应	配位体交换快	配位体交换慢

($\text{L} = \text{R} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^-}{\text{C}}} - \text{CH} = \overset{\text{O}^-}{\text{C}} - \text{R}'$)。此外， Ln^{3+} 还能与氨羧配位剂—乙二发四乙

酸盐 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \end{array} \right]^{4-}$ 简称 edta, 形成螯合物, 反应如下:



这种配离子的稳定性随 Ln^{3+} 离子碱度的减弱而增强。

由于 Ln^{3+} 为硬酸, 所以它们易与含氧、氮等配位原子的硬配位体, 如上所述 β -一二酮、乙二胺、edta 等配位; 而 CO 、 CN^- 、 PR_3 等为软碱, 所以 Ln^{3+} 难以与 CO 、 CN^- 、 PR_3 等配位。

另外, Ln^{3+} 配合物中配位键的离子性, 所以配合物在溶液中多为活性配合物, 易于发生取代反应。由于 Ln^{3+} 离子半径大, 配位数高, 因此配合物的几何构型也变得更为复杂。

10.1.9 镧系元素的分离

由于镧系元素的性质十分相似, 它们在自然界中广泛共生, 而且在矿物中伴生的杂质元素较多, 给分离和提纯工作带来很大困难。目前用于分离单一镧系元素的方法有: 分级结晶法, 分级沉淀法, 选择性氧化还原法, 离子交换法, 溶剂萃取法等。下面分别作简单介绍。

1. 分级结晶法:

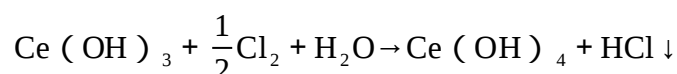
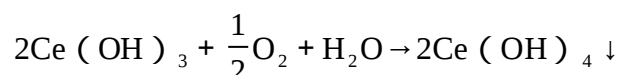
这是利用某些复盐溶解度的差别, 通过晶体的溶解, 结晶和溶液的蒸发结晶, 多次重复操作, 使不同盐类分离的一种方法。例如, 使用硝酸锰的复盐 $[\text{2Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{3Mn}(\text{NO}_3)_2]$ 的分级结晶法能有效地分离铈组元素。使用溴酸盐 $[\text{Ln}(\text{BrO}_3)_3 \cdot \text{9H}_2\text{O}]$ 适合于铈组元素的分离, 使用硝酸铵的复盐 $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{2NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{4H}_2\text{O}]$ 可用于镧的回收。分级结晶的操作技术虽不复杂, 但要得到高纯度的产品常需要进行几十次至几百次的结晶过程, 所以较麻烦。

2. 分级沉淀法:

这也是利用盐类溶解度的差异, 通过添加一种化学试剂生成一种新的难溶化合物, 使其从溶液中沉淀出来, 然后溶解再沉淀, 多次操作, 使不同盐类分离的一种方法, 如镧系元素的草酸盐能与 edta、氨三乙酸 (NTA) 形成可溶性配合物, 然后在溶液中加入酸, 使溶液酸化, 则可溶性配合物又分解出草酸盐沉淀。镧系元素配合物的稳定性从 La 到 Lu 递增, 所以通过多次沉淀溶解再沉淀, 即可首先析出草酸镧沉淀。此法能得到分离镧的良好效果。

3. 选择性氧化—还原法

对于易被氧化或易被还原的 Ln^{3+} 离子可用适当的氧化剂或还原剂去改变它们的氧化态, 使形成在性质上跟其它离子有明显区别的化合物, 从而达到分离的目的。例如, 铈的选择氧化, 首先用空气, 氯气或其它氧化剂将 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 氧化成 $\text{Ce}(\text{OH})_4$:



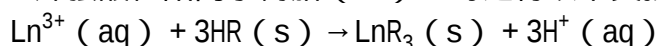
而 Ce^{4+} 易从酸性溶液中沉淀出来。 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 沉淀的 pH 值为 1.7~3.0, 远低于其它 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 的沉淀 pH 值 (6.3~7.8), 生产上控制 pH=3~3.5, 则

Ce(OH)₄ 形成沉淀，从而达到与其它镧系元素分离的目的。

也可用还原剂钠汞齐(Na—Hg)，锌汞齐等将 Sm³⁺、Eu³⁺、Yb³⁺等离子还原成+2 氧化态离子，Eu²⁺离子最稳定，它可以在水溶液中稳定存在，因此可以利用锌汞齐(Zn—Hg)还原 Eu³⁺为 Eu²⁺，并用 H₂SO₄ 将 Eu²⁺从水溶液中沉淀出来，达到与其它镧系离子分离的目的。而 Sm²⁺、Yb²⁺在水溶液中不稳定，能将水还原为 H₂，所以这种方法实际上只对 Ce、Eu 等少数几种镧系离子有效。

4. 离子交换法

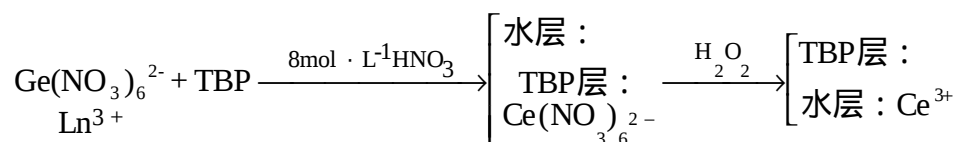
离子交换法是利用 Ln³⁺离子在阳离子交换树脂上吸附强弱的不同，例如在磺酸基聚苯乙烯强酸性阳离子树脂(HR)上可进行以下交换过程：



Ln³⁺在树脂上的吸附次序是 La - Lu 逐渐减弱，这是由于水化离子半径由 La—Lu 逐渐增加之故。因此最先吸附的是 La，最后吸附的是 Lu。然后使用某种配位剂如柠檬酸铵或乙二胺四乙酸钠盐溶液淋洗。由于 Ln—edta 的稳定性是从 La→Lu 逐渐增加的，因此淋洗的顺序是 Lu³⁺→La³⁺，即最先淋洗下来的是 Lu³⁺，最后淋洗下来的是 La³⁺，离子交换法是一种有效的分离镧系离子的方法，控制合适的条件，利用一根较长的柱子，可以将单一的镧系离子提纯到 99.9%的纯度。但它的周期长，产率低和成本高，很不经济。因此单一稀土的生产工艺已为萃取法所取代。

5. 溶剂萃取法

利用不同物质在特定两种溶剂中浓度的不同，以分离混合物中某组分的方法叫萃取法。用萃取法分离镧系元素是使原先溶于水中的 Ln³⁺和萃取剂生成可溶于特定溶剂的化合物，从而和其它离子分离。一般萃取法包括两个步骤：即先使被萃取物生成可溶于特定溶剂的化合物(萃取)，然后改变条件使被萃物成为不溶于特定溶剂的化合物，称为反萃取。如用磷酸三丁酯(TBP)在 8mol·L⁻¹HNO₃ 介质中萃取提铈的过程如下：



在 8mol·L⁻¹HNO₃ 的水溶液中进行萃取，铈以配合物 H₂Ce(NO₂)₆ 进入 TBP 层而和其它 Ln³⁺分离。然后往 TBP 层中加 H₂O₂ 水溶液，将 Ce() 还原为 Ce() 进行反萃取，Ce³⁺进入水层。溶剂萃取法已有 40 多年历史，目前已研究出许多有效萃取剂，如 N₂₆₃(氯化二烷基甲胺)，P₅₀₇[2—乙基己基磷酸 2—(乙基己基)酯]等，是目前最广泛使用的方法。

10.1.10 镧系元素的存在和提取

10.1.10.1 存在

镧系元素中除放射性元素 ¹⁴⁷Pm (β-衰变，半衰期为 2.5 年) 外，镧系元素均以氧化态为+3 的化合物存在于自然界中，且彼此共生。已知镧系元素的矿物多至 250 种，能用作工业原料的矿物也有十余种。例如含铈组元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu)的矿物有独居石(Ce、La)PO₄，氟碳铈矿(Ce、La)(CO₃)F。含钇组元素的矿物有磷酸钇矿(YPO₄)、褐钇铋矿(YNbO₂)

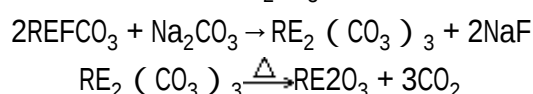
以及硅铍钇矿 ($\text{Y}_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$) 等。我国稀土资源极为丰富, 包头白云鄂博轻稀土的储量超过国外储量好几倍。江西的离子吸附型重稀土矿是世界上未曾发现的矿种。此外, 全国半数以上省区都已探明含有各种类型的矿床。据报导我国稀土资源储量达 3700 万吨, 居世界首位, 而世界许多国储量还不及我国的 1/5。

钕在一般稀土矿中含量特别少。由于它易形成+2 氧化态, 故往往富集共生在碱土金属矿或铅矿中。在国外稀土矿的主要产地有美国、印度、巴西、澳大利亚和苏联等国。

10.1.10.3 矿物分解

从矿物中提取镧系元素可分三步: 精矿的分解、化合物的分离和纯化、镧系金属的制备。

分解稀土矿物的方法有火法和湿法两种。火法分解又包括碳酸钠熔烧法和氯化法。例如, 氟碳铈矿就可与 Na_2CO_3 在 873K ~ 923K 下进行反应:



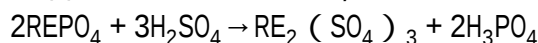
用酸溶解氧化物将稀土浸出。

湿法分解又可分为酸法和碱法两种。例如, 独居石的氢氧化钠溶液分解法, 是以浓 NaOH 溶液在 408 ~ 413K 下与矿物反应的方法:



稀土元素留在固相中, 磷酸根进入溶液中。

独居石也可用硫酸分解, 分解温度为 503 ~ 523K, 反应:



硫酸分解产物用冷水浸出, 然后用形成硫酸复盐的方法将稀土元素分离。

10.1.10.3 镧系金属的制备

镧系金属是活泼的金属, 因此制纯金属较困难。通常采用熔融盐电解法和金属热还原法。

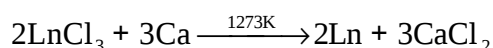
1. 熔融盐电解法

该法在工业上用于生产混合稀土金属, 其中主要是铈和铈组金属。例如: 在 1093 ~ 1113K 时, 电解熔融的 CeCl_3 —NaCl—KCl 制取铈。在 873K 时, 电解熔融 PrCl_3 (55%)—NaCl (27%)—KCl (18%) 制取镨。但钆组金属, 除铈外, 都具有很高的熔点 (1723 ~ 1973K), 要在这样高温下进行电解, 使金属呈液态在阴极上析出, 实际上是不可能的。为了使这些金属在槽温不超过 1373K 下能呈液态析出, 采用液态镉阴极或液态锌阴极以获得稀土金属与阴极金属的合金, 然后在真空下进行蒸馏, 使镉或锌与稀土金属分开。如 La、Sm、Eu、Gd、Dy 等就是用此法制取的。

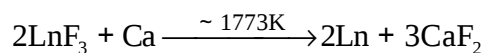
2. 金属热还原法

用金属热还原法, 可得比熔融盐电解法更纯的镧系金属。

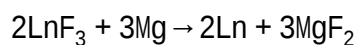
对于氯化物最适宜的还原剂是钠和钙, 对氟化物是钙和镁。但以钠还原氯化物时, 不能得到和渣很好分离的镧系金属。因此, 制低熔点的镧系金属 (La、Ce、Pr、Nd、Gd 熔点在 1073 ~ 1323K 范围内), 是用 Ca 还原无水镧系氯化物得到:



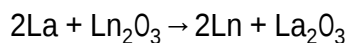
制取高熔点的镧系金属 (Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu) 用钙还原氟化物在氟气氮的钽坩埚中进行：



也可用 Mg 还原，即：



但 Sm、Eu、Yb 不能用上法制得，因为它们的卤化物只能还原到 + 2 氧化态，为了获得 Sm、Eu、Yb 可用 La 还原其氧化物：



然后进行蒸馏。因为镧的蒸气压比 Sm、Eu、Yb 的要低，故可使之与镧分离。也可用铈或稀土混合物金属代替镧作还原剂。

10.2 锕系元素

锕系元素是指原子序数 89 ~ 103 的 15 个元素。它们都具有放射性，称放射性元素。在铀以后的 11 个元素（原子序数 93 ~ 103）均是在 1940 ~ 1962 年用人工核反应制得的，通常又称超铀元素。

锕系元素的电子是否填充在 5f 电子层上，其性质是否与镧系元素相似，这些问题在历史上有过争论。1944 年，当 96 号元素锔（Cm）人工合成之后，美国化学家西博格（Seaberg）提出锕系理论，认为锕以后的元素应组成类似于镧系的另一个过渡系列，称锕系元素。90 号钍（Th）和 92 号铀（U）并不属于 B 和 B 族元素。锕系元素增加电子依次填充在 5f 电子亚层上。而当时有人持不同意见，认为钍的氧化态为+4，与 Zr、Hf 相似。铀的氧化态为+6，与 Mo、W 相似。直到 104 号元素于 1964 年合成后，并证实其性质与 Hf 相似，锕系理论才得到证实。

10.2.1 锕系元素的电子构型

锕系元素由于原子核的不稳定性，使确定基态价电子结构遇到很大的困难。当锕系理论提出后，确认锕系元素的电子填充在 5f 电子层上，但是 5f 和 6d 的能量要比 4f 和 5d 能量更为接近，而常见锕呈+3 氧化态，Th 呈+4 氧化态，U 呈+6 氧化态，所以究竟哪个元素开始填充 5f 电子，至今并不清楚，目前公认最可能的结构列于表 10—8。由表 10—8 可知：锕系元素原子的价电子层结构与镧十分相似，锕系元素的电子构型 $5f^{0-14} \cdot 6d^{0-2} \cdot 7s^2$ ，而镧系为 $4f^{0-14} \cdot 5d^{0-1} \cdot 6s^2$ 。它们的主要差别是 5f 轨道的能量和在空间的伸展范围都比 4f 轨道大，因而造成了 5f 和 6d 的能量更接近，而 4f 和 5d 的能量则相差较大。锕系的前一半元素中 Th—Bk 和 f 电子从 5f → 6d 跃迁所需能量比镧系中 4f → 5d 跃迁所需的能量要小，从而使 5f 电子可以参与成键；也使锕系元素中前面的元素原子（从 Th → Np）具有保持 d 电子的强烈倾向，而 Np 以后的锕系元素的价电子层结构与镧系元素相似。

表 10—8 锕系元素的电子构型和氧化态

原子序数	元素	符号	电子构型	氧化态
89	锕	Ac	$6d^1 7s^2$	<u>3</u>
90	钍	Th	$6d^2 7s^2$	(3) , 4
91	镤	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	3 , 4 , 5
92	铀	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	3 , <u>4</u> , 5 , <u>6</u>
93	镎	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	3 , 4 , 5 , 6 , 7
94	钚	Pu	$5f^6 7s^2$	3 , <u>4</u> , 5 , 6 , (7)
95	镅	Am	$5f^7 7s^2$	(2) , <u>3</u> , 4 , 5 , 6
96	锔	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	3 , 4
97	锫	Bk	$5f^8 7s^2$	<u>3</u> , 4
98	锪	Cf	$5f^{10} 7s^3$	<u>3</u>
99	■	Es	$5f^{11} 7s^2$	3
100	镱	Fm	$5f^{12} 7s^2$	<u>3</u>
101	镈	Md	$5f^{13} 7s^2$	2 , <u>3</u>
102	镎	No	$5f^{14} 7s^2$	2 , 3
103	铹	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	<u>3</u>

注：() 内者仅存在于固体中，画“—”底线者为最稳定

10.2.2. 彩缤纷 镧系元素的氧化态

镧系元素的已知氧化态列于表 10—8 中。

镧系元素的特征氧化态是+3，而镧系中前面一部分元素 (Th→Bk) 却存在多种氧化态，只是在 Bk 之后的元素，稳定的氧化态才是+3。这是因为在镧系中的前面元素 Ac→Np，在成键过程中比较容易地使用 5f 电子，因而可以给出 7s、6s 和 5f 电子，呈现最高氧化态。并象第一过渡系元素一样，镧系元素当达到最高+7 氧化态 (Np^{7+}) 后，便表现为氧化态降低。这说明它们使用 5f 电子变得越来越困难。如 Cm 和 Bk 的最高氧化态是+4，其后的元素实际上只有+2 和+3。

表 10—9 镧系元素的原子半径和离子半径 (单位：pm)

元素	r_M^0	r_M^{2+}	r_M^{3+}	r_M^{4+}	r_M^{5+}	r_M^{6+}
Ac	189.8		111			
Th	179.8		108	99		
Pa	164.2		105	96	90	83
U	154.2		103	93	89	82
Np	150.3		101	92	88	81
Pu	152.3		100	90	87	80
Am	173.0		99	89	86	
Cm	174.3		98.6	88		
Bk	170.4		98.1	87		
Cf	169.4		97.6			
Es	169		97			
Fm	194		97			
Md	194		96			
No	194		95			
Lr	171		94			

10.2.3 镧系收缩

由于 5f 电子与 4f 电子一样，屏蔽能力较差，所以从镧到铪有效核电荷逐渐增加。相应地其原子半径和离子半径也逐渐减小。这就是类似于镧系收缩的镧系收缩现象（见表 10—9），但镧系收缩一般比镧系收缩得大一些，尤其是前几个元素（Ac、Th、Pa、U）更为显著。

10.2.4 离子的颜色和磁性

镧系元素不同类型的离子在水溶液中的颜色，列入表 10—10，除少数离子（ Ac^{3+} 、 Cm^{3+} 、 Th^{3+} 、 Pa^{4+} 和 PaO_2^+ ）为无色外，其余离子都是显色的。与镧系相同构型的离子相比，颜色的变化规律相似， Ce^{3+} （4f¹）和 Pa^{4+} （5f¹）， Gd^{3+} （4f⁷）和 Cm^{3+} （5f⁷）， La^{3+} （4f⁰）和 Ac^{3+} （5f⁰）都是无色的。 Nd^{3+} （4f³）和 U^{3+} （5f³）呈浅红色。

表 10—10 An^{n+} 离子在水溶液中的颜色

	An_0^{3+}	An^{4+}	AnO_2^+	AnO_2^{2+}
Ac	无色	—	—	—
Th	—	无色	—	—
Pa	—	无色	无色	—
U	粉红	绿	—	黄
Np	紫	黄绿	绿	粉红
Pu	深蓝	黄褐	红紫	橙
Am	粉红	粉红	黄	棕
Cm	无色			

现只初步知道镧系元素中的一些超铀元素离子的顺磁性与镧系元素相应的离子的顺磁性是非常相似的。但它们的磁矩值是有差别的。超铀离子磁矩的实验值低于理论计算值，这是由于 5f 轨道与 4f 轨道差别所致。

10.2.5 锕系金属

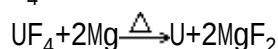
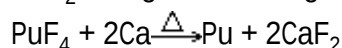
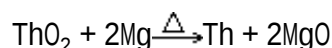
10.2.5.1 锕系金属的性质

锕系金属具有银白色光泽，是有放射性的金属，在暗处遇到荧光物质能发光。它的熔点很高，比镧系金属稍高，但比d—过渡系金属低，密度大($10 \sim 20 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)，有多变体。锕系象镧系一样是活泼的金属。在 $473 \sim 573\text{K}$ 就很易与氢反应生成氢化物。氢化物是化学计量的，其理想化学式为 MH_2 和 MH_3 。氧极快地将这些金属氧化成相应的氧化物，在空气中易失去光泽，其中有一些如 Th 和 Pa 的金属粉末会自燃。但是金属表面几乎总是形成牢固附着的氧化层，以阻止进一步的腐蚀。与沸水作用，生成氧化物与氢氧化物的混合物。也易与卤素、酸作用，但不与碱作用。与氮在常温下不起作用，在高温下也只缓慢地起反应。

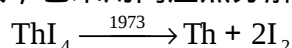
10.2.5.2 锕系金属的制备

锕系金属是活泼金属，目前能制得的锕系金属有铀、钍、镤、钆、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱十种，镱以后的元素的金属均未制得。因为这些元素的半衰期很短，不易得到单质，化合物来源也很困难，而且有很强的放射性。所以能大批量生产的只有钍、铀和钆，可以公斤计。

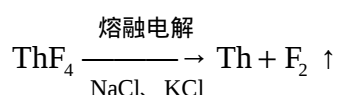
制备锕系金属通常只能用高温熔融冶金法，而不能用水冶法。工业上采用钙、钡，实验室采用镁、锂来还原锕系的无水氟化物、氯化物或氧化物以制备锕系金属。如：



其次，也采用高温热分解法制取，如：



偶然也用电解法，如：



10.2.6 钍及其化合物

钍在自然界主要存在于独居石中。从独居石提取稀土元素时，可分离出 $\text{Th}(\text{OH})_4$ ，这是钍的重要来源之一。经分离后，还可利用 TBP 萃取进一步提纯。金属钍可由钙在 1200K 时于氩气氛中还原 ThO_2 制得。钍主要用于原子能工业，因为钍—232 为中子照射后可蜕变为裂变原料铀—233，此外，金属钍还可用于制合金。由于钍有良好的发射性能，故用于放电管和光电管中。钍的特征氧化态为 +4、+3，在水溶液中， $\text{Th}^{4+}(\text{aq})$ 能稳定存在， Th^{4+} 离子较其它离子难水解，钍的重要化合物有：

1. 二氧化钍： ThO_2 为白色粉末，不溶于水，仅溶于硝酸和氢氟酸的混合酸中，呈化学惰性。通常灼烧氢氧化钍，硝酸钍制得二氧化钍。含有 $1\% \text{CeO}_2$ 的二氧化钍受热时强烈发光，可用于制造汽灯纱罩。在石油工业中用作催化剂，是制造钨丝的添加剂。

2. 硝酸钍：最重要的钍盐是硝酸钍 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。二氧化钍溶于硝

酸即可得硝酸钍。它易溶于水、醇、酮和酯中。在钍盐中加入不同试剂可析出不同的沉淀，最重要的沉淀有氢氧化物，过氧化物、氟化物、碘酸盐、草酸盐和磷酸盐。后四种盐，即使在 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 强酸性溶液中也不溶解。因此可用于分离钍和其它有相同性质的+3 和+4 氧化态的阳离子。

Th^{4+} 在 pH 大于 3 时发生剧烈水解，形成的产物是配离子，随溶液的 pH 值、浓度和阴离子的性质、配离子的组成有所不同。在高氯酸溶液中主要离子为、 $[\text{Th}(\text{OH})]^{3+}$ 、 $[\text{Th}(\text{OH})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Th}_2(\text{OH})_2]^{6+}$ 、 $[\text{Th}_4(\text{OH})_8]^{8+}$ ，最后产物为六聚物 $[\text{Th}_6(\text{OH})_{15}]^{9+}$ 。

10.2.7 铀及其化合物

铀是重要的核燃料，自 1939 年铀核裂变发现以来，引起人们对铀化学的深入研究，并导致超铀元素的发现。

天然存在的铀含有三种同位素，99.3%的 ^{238}U ，0.7%的 ^{235}U 和痕量 ^{234}U ， ^{235}U 受到热（慢）中子的辐射，核裂变释放出原子能



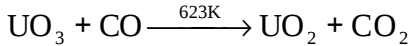
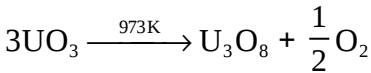
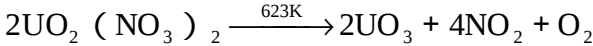
铀在自然界主要存在于沥青铀矿，其主要成分为 U_3O_8 。提炼方法很多且很复杂。

铀是一种活泼金属，在空气中，其表面迅速氧化变成黄色而后成为黑色的非保护膜。粉末状的铀能自燃。它能同氧、卤素、氢等反应，并溶于酸中。

铀能形成多种氧化态（+3、+4、+5、+6）的化合物，其中以+6 氧化态的化合物最为重要。铀的主要化合物有：

1. 氧化物

铀的氧化物很复杂，铀有四种热稳定性高的氧化物（ UO_2 、 U_4O_9 、 U_3O_8 、 UO_3 ），有两种不稳定氧化物（ U_3O_7 、 U_2O_3 ），其中以 UO_2 、 U_3O_8 ， UO_3 最为重要。它们可以从以下反应来制备：



所有氧化物都易溶于硝酸生成 UO_2^{2+} 盐。表10—11列出了铀的重要氧化物的性质。

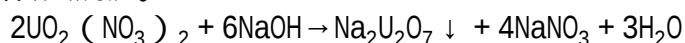
表 10—11 铀的重要氧化物的性质

氧化物	熔点（K）	颜色	酸碱性	溶解性
UO_2	3073	暗棕色	碱性	酸溶
U_3O_8	1573（分解）	暗绿色	两性	水不溶、酸溶
UO_3	分解	橙黄色	两性	酸碱均溶

2. 硝酸铀酰（或硝酸铀氧基）

将铀的氧化物溶于硝酸，由溶液可析出柠檬黄色的六水合硝酸铀酰晶体（ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ），它带黄色绿色荧光，在潮湿空气中变潮。它易溶于水，醇和醚， UO_2 离子在强酸中是稳定的，当 $\text{pH} > 3$ 时，在溶液中水解，在 298K 时其水解产物为 UO_2OH^+ 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 和 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^+$ 。

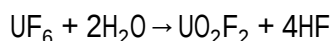
在硝酸铀酰中加碱，即生成黄色，难溶于水的重铀酸钠，常用这个性质使铀转入沉淀。



$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加热脱水得无水盐，称铀黄，它是玻璃和瓷釉生产中宝贵的黄色颜料。

2. 六氟化铀

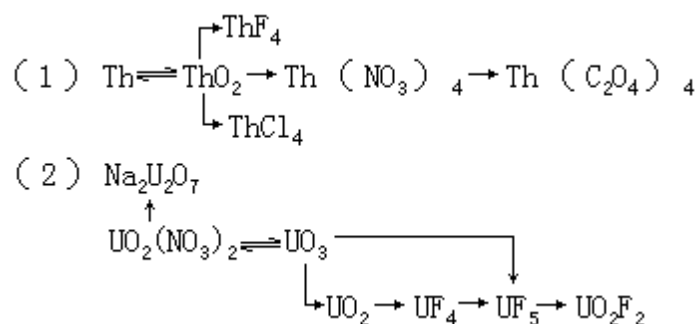
铀的氟化物很多，有 UF_3 、 UF_4 、 UF_5 、 UF_6 其中以 UF_6 最为重要。 UF_6 可以从低价氟化物氟化而制得。它是无色晶体，熔点 337K，在干燥空气中稳定，但遇水蒸气即水解：



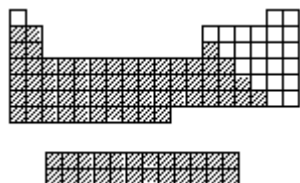
六氟化铀是具有挥发性的铀化合物，利用 $^{238}\text{UF}_6$ 和 $^{235}\text{UF}_6$ 蒸气扩散速度的差别，使 ^{235}U 和 ^{238}U 分离，而得到纯 U—235 核燃料。因此 UF_6 是最重要的铀的化合物。

习题

1. 什么叫镧系元素？什么叫稀土元素？什么叫内过渡元素？
2. 镧系元素的氧化态与它们的电子层结构有什么关系？
3. 什么是镧系收缩？为什么镧系元素中，铈、镱的原子半径大而铈的原子半径较小？
4. 如何制备下列镧系金属？La、Dy 和 Sm、Eu、Yb
5. 完成并配平下列反应：
 - (1) $\text{EuCl}_2 + \text{FeCl}_3 \rightarrow$ (2) $\text{CeO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - (3) $\text{EuSO}_4 + \text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ (4) $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow$
 - (5) $\text{LaCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ (6) $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{\Delta}$
6. 简述目前使用的分离稀土元素的方法所依据的原理？
7. 锕系元素在哪些方面类似于镧系元素？哪些方面类似于 d 过渡元素？
8. 5f 轨道与 4f 轨道有何差异？
9. 哪些锕系元素是自然界存在的？哪些是人工合成的？
10. 指出铀的 (a) 最稳定氧化态；(b) 适合作核燃料的同位素；(c) 最常见的铀；() 卤化物；(d) 实验室中最常见的盐。
11. 简述锕系金属的制备方法
12. 完成下列反应式



第十一章 金属元素概要



金属材料是当代新技术革命的支柱之一。迄今为止，已发现的 110 种元素中，绝大部分为金属元素。在周期表中，除右上三角区的 22 种非金属元素外，其余 88 种均为金属元素，它们分属于五个区域，即 s 区、d 区、ds 区、p 区和 f 区，s 区和 p 区为主族金属元素，其余为副族金属元素。在冶金上称铁、锰和铬为黑色金属，此外均为有色金属。在有色金属中，有的在自然界分布稀少分散，有的化学性质活泼，冶炼纯金属不易，故又有分散金属、稀有金属、稀土金属之称。

配合本章教学的媒体为：

CAI 计算机辅助教学软件

第九章金属元素小结

11.1 金属元素的电子构型和氧化态

11.1.1. 金属元素的电子构型

金属元素原子与离子的电子构型如表 11—1

表 11—1 金属元素原子与离子的电子构型（不包括 f 区）

分区		s		d							ds		p						
		I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B		I B	II B	III A	IV A	V A				
原子		s ¹	s ²	d ¹ s ²	d ² s ²	d ³ s ²	d ⁵ s ¹ 或 d ⁴ s ²	d ⁵ s ²	d ⁶ s ²	d ⁷ s ²	d ⁸ s ² 或 d ¹⁰ s ⁰	d ¹⁰ s	d ¹⁰ s	d ¹⁰ s	d ¹⁰ s	d ¹⁰ s			
离子	+1	s ² p ⁶		s²p⁶dⁿ (n=族序数-离子电荷数)							d ¹⁰		d ¹⁰ s ²						
	+2		s ² p ⁶										d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰		d ¹⁰ s ²	
	+3								s ² p ⁶				d ⁶	d ⁷	d ⁸		d ¹⁰		d ¹⁰ s ²
	+4									s ² p ⁶								d ¹⁰	
	+5										s ² p ⁶								d ¹⁰
	+6											s ² p ⁶							
	+7												s ² p ⁶						
	+8													s ² p ⁶					

1

11.1.2 金属元素的氧化态

11.1.2.1 金属元素的可变氧化态

金属元素只有 s 区元素没有可变氧化态，其它各区元素大多数有可变氧化态，例外的极少。

d 区元素氧化态变化是连续的，由最低+2 至所在族氧化态，p 区金属元素氧化态的变化是不连续的，它们的低氧化态是失去 p 电子而致的（此时形成呈 $18+2$ 电子构型的离子），高氧化态是连续失去电子而致（此时形成呈 18 电子构型的离子）。

ds 区可变氧化态很特殊，它的铜族元素（Cu、Ag、Au）与 d 区相同，氧化态变化是连续的（有+1、+2、+3），而锌族（Zn、Cd、Hg）只有 Hg 常表现可变氧化态（+1、+2），而锌、镉则无可变氧化态（ Cd_2^{2+} 极不稳定）。

11.1.2.2 金属元素氧化态变化规律

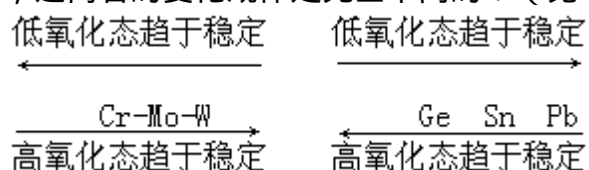
金属元素高低氧化态稳定性的变化趋势是很有规律的。

d 区元素随原子序数增加（同周期），氧化态先逐渐升高，后逐渐降低。稳定性变化：由左至右氧化态由低→高→低稳定性增大。

d 区元素同族从上至下，高氧化态趋于稳定，即重元素的高氧化态较轻元素稳定，而 p 区金属元素（过渡后元素）（A—A）从上至下低氧化态趋于稳定，即重过渡后元素低氧化态较轻元素稳定。有许多事实可以说明这个规律。例如，B 族中 Cr（ ）是最稳定的，而 Mo（ ）、W（ ）是强还原剂； CrO_3 是强氧化剂能使酒精着火，而 MoO_3 、 WO_3 氧化性很弱，

是很稳定的。在 B 族中， MnO_4^- 是强氧化剂，而 ReO_4^- 不是氧化剂； Mn_2O_7 在 273K 分解， Tc_2O_7 ，在 392.5K 熔化， Re_2O_7 则在 493K 熔化，并且升华而不

失氧，在 族中，Fe 无+8 氧化态，而 Ru、Os 却有+8 氧化态。然而在 A—A 中，Tl、Pb、Bi 低氧化态（+1、+2、+3）稳定，高氧化态（+3、+4、+5）不稳定，故 Tl（ ）、Pb（ ）Bi（ ）化合物才是最常见的稳定化合物，这两者的变化规律是完全不同的：（见下页）



这种不同是由于 p 区金属元素的电子构型和过渡元素不同的缘故。p 区金属元素价电子层的 ns^2 电子从上至下表现为惰性电子对效应增强， $6s^2$ 电子受有效核电荷的吸引力大，因此不易失去，低氧化态趋于稳定，重过渡元素高氧化态稳定，是由于从上至下，半径增大，4d、5d 系列的过渡金属元素的 d 电子云分散，受有效核电荷的作用较小，5d 电子更易失去，故易电离为高氧化态。

11.2 金属的性质

11.2.1 金属的物理性质

由金属键和金属的紧密堆积的结构所决定，金属不同于非金属。金属在常温下除汞外都是固体，一般密度较大，有金属光泽，能导电、导热、大多数有延展性，硬度较大，但当我们仔细考察它们的物理性质时，发现位于周期表不同区的金属之间的差别很大，从表 11—2 数据可知：金属的密度只有锂、钠、钾比水轻，大多数密度较大，尤其是过渡金属中的钨最重；金属的硬度以铬最硬、碱金属、钠、钾最软；金属的熔点、钨最高、最易熔的是汞和铯、铷，汞在常温下是液体，铯和铷在手上受热就能熔化。金属元素熔沸点的变化是较为有趣的。由图 11—1、图 11—2 可知，d 区过渡元素金属的熔点比 s 区、p 区、ds 区的金属高。它们与原子化焓有相应的关系，原子化焓大者，熔点高；原子化焓小者，熔点低，其变化趋势与原子化焓的变化相一致，呈现一定的规律性。

表 11—2 金属的某些性质

元素	密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	熔点 K	沸点 K	硬度 (莫氏)	σ_{H}	ϕ Mn+/M
Li	0.534	453.69	1620	0.6	159.37	-3.04
Na	0.971	370.96	1156.1	0.4	109	-2.71
K	0.862	336.80	1047	0.5	90	-2.92
Rb	0.532	312.2	961	0.3	80.88	-2.92
Cs	1.875	301.5	951.6	0.2	76	-2.92
Be	1.847	1551	3243	—	324.6	-1.97
Mg	1.738	922.0	1363	0.2	148	-2.37
Ca	1.550	1112	1757	1.5	178	-2.87
Sr	2.540	1042	1657	1.8	164.4	-2.89
Ba	3.594	1082	1910	—	180	-2.92
Al	2.702	933.5	2740	2 ~ 2.9	326	-1.706
Ga	5.9	302	2672	1.5 ~ 2.5	286	-0.56
In	7.3	429.8	2353	1.2	243	-0.338
Tl	11.8	576.7	1730	1.2 ~ 1.3	182	+ 0.72
Sn	7.285	505.0	2533	1.5 ~ 1.8	302	-0.136
Pb	11.34	600.7	2013	1.5	196	-0.126
Sb	6.7	903	1910	—	262	+ 0.21
Bi	9.8	545	1832	—	207	+0.32
Sc	3.20	1673	2750	—	378	-2.0
Ti	4.50	1950	3550	4	470	-1.63
V	6.00	2190	3650	—	514	-1.13
Cr	7.1	2176	2915	9	397	-0.90
Mn	7.4	1517	2314	6	281	-1.18
Fe	7.90	1812	3160	4.5	418	-0.44
Co	8.70	1768	3150	5.5	425	-0.277
Ni	8.90	1728	3110	4	430	-0.257
Cu	8.96	1356.4	2840	2.5 ~ 3	338	+ 0.34
Zn	7.133	692	1180	—	131	-0.76
Y	4.43	1770	3200	—	423	-2.37 (Y^{3+}/Y)
Zr	6.49	2120	3850	4.5	609	- 1.55(Zr^{4+}/Zr)

续表 11—2

Nb	8.58	2690	5170	-	726	-0.65(Nb ₂ O ₅ /Nb)
Mo	10.22	2880	5830	6	658	-0.2(Mo ³⁺ /Mo)
Tc	11.5	2410	4870	-	677	+0.272(TcO ₂ /Tc)
Ru	12.43	2570	3970	6.5	643	+0.68(RuO ₂ /Ru)
Rh	12.42	2240	4000	-	556	+0.76(Rh ³⁺ /Rh)
Pd	12.03	1820	3400	4.8	378	+0.915
Ag	10.50	1230	2480	2.5 ~ 4	284	+0.799(Ag ⁺ /Ag)
Cd	8.65	594	2040	-	112	-0.026
La	6.19	1190	3740	-	432	-2.522(La ³⁺ /La)
Hf	13.3	2270	5670	-	619	-1.70(Hf ⁴⁺ /Hf)
Ta	16.69	3270	5700	7	782	-0.81(Ta ₂ O ₅ /Ta)
W	19.10	3860	6200	7	849	-0.11(W ³⁺ /W)
Re	13.50	3450	5900	-	770	+0.22(ReO ₂ /Re)
Os	22.7	3270	5770	7	791	+0.85(O ₅ O ₄ /O ₃)
Ir	22.6	2720	4770	6.5	665	+1.156(Ir ³⁺ /Ir)
Pt	19.32	2040	4100	4.5	565	+1.188
Au	18.88	1340	3240	2.5 ~ 3	366	+0.142(Au ³⁺ /Au)
Hg	13.546	234.15	629.58	-	61	+0.851

注： $\phi^\ominus$ 值，主族金属 M^{n+} 为族价，过渡金属不注明者 M^{n+} 为 M^{n+} 。

原子化焓是直接量度固态金属中原子间结合能大小，即金属键的强弱。它与原子的半径，价电子数和原子的电子构型有关。因此熔点的高低实际上反映了金属键的强弱。

d 区过渡元素金属高熔点及密度、硬度大是由于有较多可用于成键的价电子（d 电子），而 s 区，p 区金属的电子构型与 d 区不同，没有 d 电子可参与成键，故较轻、软、熔点低。ds 区金属由于它们的 d⁵ 稳定构型，参与成键的价电子数少，对原子化焓贡献较少，故熔点也低，尤其 Zn、Cd、Hg。由图 11—1 可见，除碱金属、碱土金属外，低熔点金属都集中在 p 区，ds 区的 B 族，故称为低熔点金属，其中 p 区的 Sn、Pb、Bi 为重要的低熔点合金元素。同样，d 区的 Mn、Tc、Re 的熔点较低（相对于其它 d 区金属）也是由于 d⁵ 构型较稳定所致。

另外，从图 11—1 可见，同族 s 区、p 区自上至下熔点升高，故高熔点金属 W、Re 等集中在第三过渡系列中。由于 s 区、p 区金属元素当原子序数增大，价层轨道增加，较集中在核附近，因此 s、p 轨道重叠下降，尤其 6p 金属中，6s 电子非常集中在核附近。故对金属键无贡献，即金属原子间结合力下降。故熔点下降。

在 d 区金属中，由于 d 电子参与形成金属键，自上至下 d 轨道增大，4d、5d 轨道较扩散，轨道重叠增大，d 电子对原子化焓贡献增大，因此熔点升高。

11.2.2 金属的化学性质

11.2.2.1 金属的化学活性

由表 11—2 $\phi^\ominus$ 值可看出，主族金属（s、p 区）中 A、A 族金属 $\phi^\ominus$ 负值最大，最活泼（A 金属保存在煤油中），其次为铝，锡、铅的 $\phi^\ominus$ 负值很小，不是很活泼金属，能与稀酸作用置换出氢。而锑、铋是不活泼的重金属，

不能与稀酸作用。ds 区 B、B 金属中，锌最活泼，镉次之，其余都是不活泼金属，金与汞是惰性金属。

在 d 区金属中，第一过渡系列都是活泼金属，而二、三过渡系列大多是不活泼的金属。由它们的自由能—氧化态图可以看出它们的不同。图 11—3 为第一过渡系列元素自由能—氧化态图。从图中

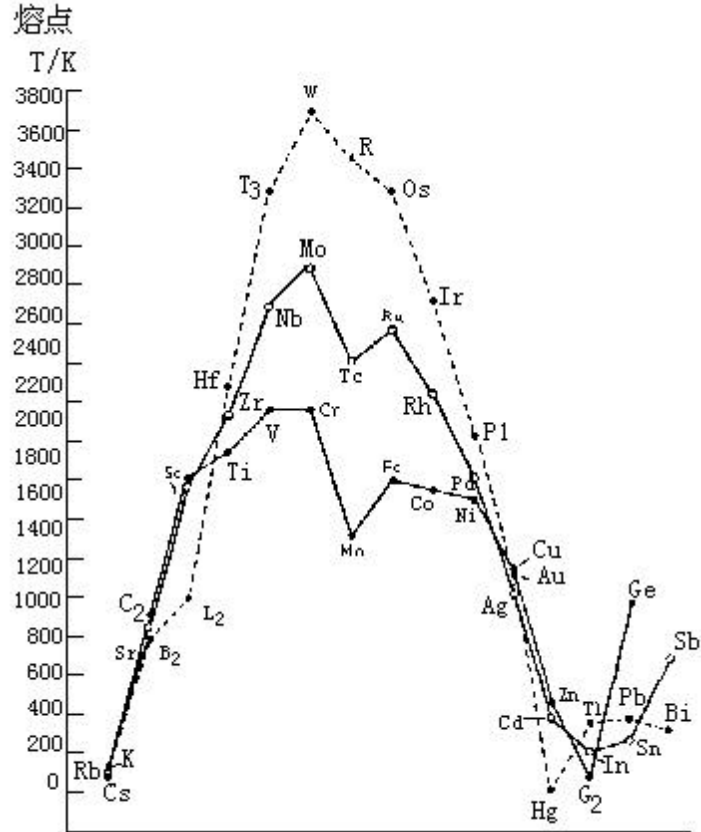


图 11-1 金属元素的熔点

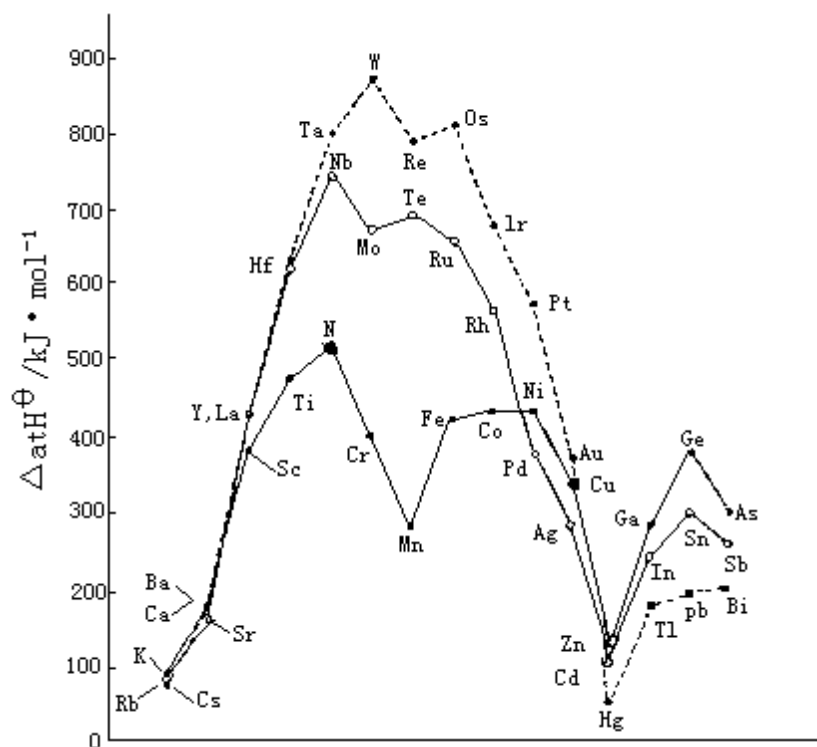


图 11-2 金属元素的原子化焓

可见，第一过渡系 (M^{2+}/M) 均为负值，而它们的 $\phi^\ominus$ 值随原子序数增加，呈有规律的增加趋势 (Mn 例外)，而从图 11—4，图 11—5 可知，二、三过渡系列大多数元素不活泼，它们的 (M^{2+}/M 、 M^{3+}/M) 都为正值，只有 B、B、B 元素为负值。另外还可看出它们与第一过渡系列不同，它们的 +2 氧化态既不普遍又不稳定。在三个过渡系列中，有些金属，虽然它们的 (M^{n+}/M) 为负值，但由于钝态，极耐腐蚀，如 B、B、B 金属及铁。

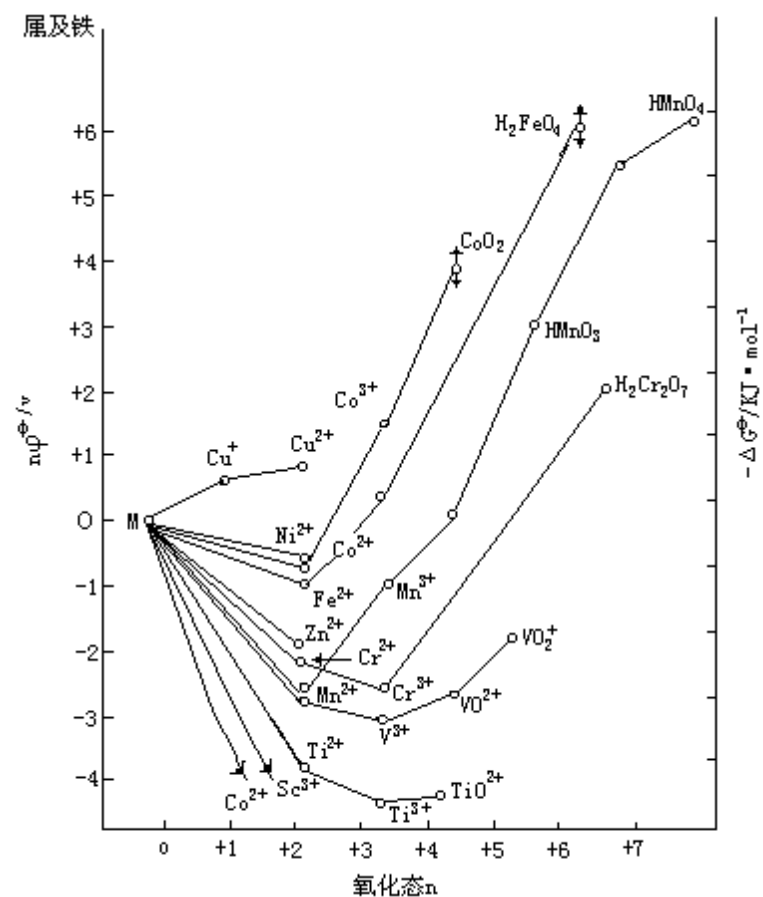


图 11—3 第一过渡系列元素的自由能—氧化态图 (pH=0)

11.2.2.2. 金属与碱的反应

一般说来，电正性高的金属，即电负性小于 1.5 能与水形成

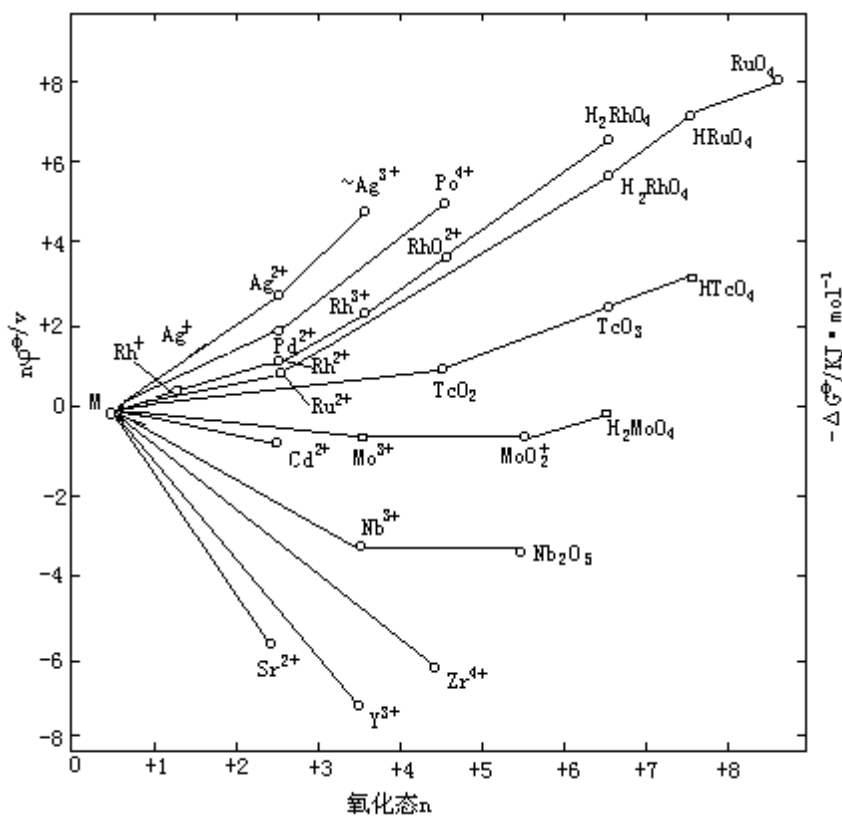


图 11-4 第二过渡系列元素的自由能—氧化态图 (PH=0)

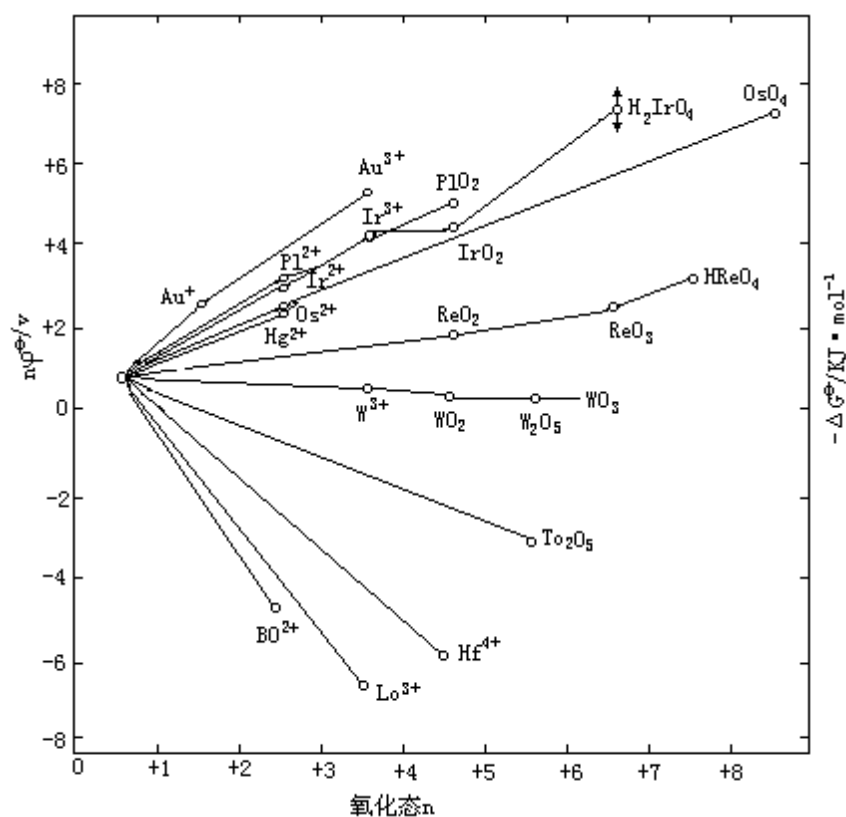
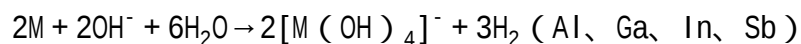
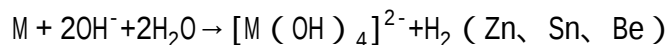


图 11—5 第三过渡系列元素的自由能—氧化态图 (PH=0)

MOH, 存在于碱溶液中, 例如铝、钠、钾、镧等。元素的电负性在 1.5 ~ 2.0 之间的金属能与碱作用放出氢气。如铝、锌、镉、镓、铟、锡、锑等。



既能与酸又能与碱反应的称为两性金属。

11.3 金属的提取与纯制

金属元素在自然界大多以化合物形式存在，如 Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Cd、Hg、Pb、Sb、Bi 等均以硫化物存在，其余主要以氧化物存在，如 TiO_2 、 Al_2O_3 等，少数金属以卤化物存在，如 CaF_2 、 NaCl 等。极少数贵金属以游离态存在，如金、钯、铂系金属，从天然矿石提取金属是个复杂的过程，要经过许多步骤，提取的方法很多，主要根据金属元素的性质采取不同的方法，现从提取金属最后阶段所用的化学反应来分类。

11.3.1 提取金属的化学反应分类

方法	提取元素的存 在形式	提取金属
1. 还原		
(1) 用炭	氧化物	Fe、Cu、Zn、Sn、Pb、Sb、Nb、Cr、Mn、Ni
(2) 水溶液电解	水合离子	Cr、Co、Ni、Zn、Cd、Ge、In、Bi
(3) 用氢	氧化物	Mo、W、Re、Os、Ir
(4) 用金属	盐类水溶液	Ag、Au (Zn)、In、Tl (Al)、
	固体氧化物	V、U (Ca)、Cr (Al)、
	卤化物	Be、稀土元素 Zr、Hf
		Ni、Ti (Mg)、Ta (Na)
(5) 熔盐电解	卤化物	碱金属、碱土金属、稀土元素、Tl、In
2. 热分解	氧化物	Al
	硫化物	Hg
	氧化物	Ag

注：括号内为还原剂

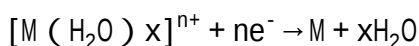
11.3.1.1 还原反应：

由于金属大部分以正氧化态存在，故用还原法制取，根据金属活泼性不同，采用不同的还原手段和还原剂。

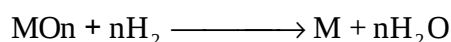
1. 炭还原



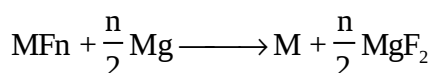
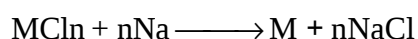
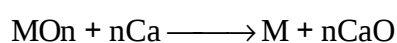
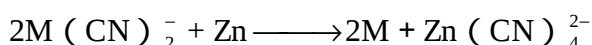
2. 水溶液电解



3. 氢还原



4. 金属还原

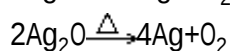
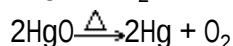
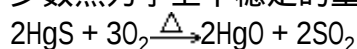


5. 熔盐电解



11.3.1.2 热分解反应：

少数热力学上不稳定的重金属氧化物、硫化物可用热分解法制取



由上可知，提取金属的反应主要有两类：一是水溶液中进行的还原反应，可以依据 $\varphi^{\ominus}$ 选择合适的还原剂；另一是固相热还原反应和热分解反应，它们可以根据艾林汉（Eillingham）图来判断反应的方向和趋势的大小。

11.3.2 艾林汉（Eillingham）图简介

艾林汉在 1944 年首先将氧化物的标准生成自由能对温度作图，后又对硫化物、氯化物、氟化物等作类似图，这种 $rG^{\ominus}-T$ 关系图称为艾林汉图。用这种图可知任何一类化合物中哪些金属化合物稳定，可比较直观地从图上判断反应能否进行，以及该过程倾向的大小。故在冶金上有重要应用。

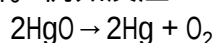
图 11—6 是用消耗 1mol O_2 生成氧化物过程的自由能变化对温度作图的。根据

$$rG^{\ominus} = rH^{\ominus} - T rS^{\ominus}$$

的关系，只要 $rS^{\ominus}$ 不等于零，则 $rG^{\ominus}$ 将随温度的改变而改变。假如 $rH^{\ominus}$ 和 $T rS^{\ominus}$ 为定值，则 $rG^{\ominus}$ 对绝对温度作图便得一直线，直线的斜率等于熵变。在 0K 时， $rG^{\ominus} = rH^{\ominus}$ ，此时直线与纵座标的截距即为 $rH^{\ominus}$ 近似值，只要反应物或生成物不发生相变（熔化、气化相转变） $rG^{\ominus}$ 对 T 作图都是直线。因为如有相变，必定会有熵变，由于熵变是直线的斜率。所以当发生相变时，直线斜率将会改变。

图 11—6 由氧化物的 $rG^{\ominus}-T$ 图可以得到一些金属还原反应的规律：

1. 一个反应要能进行，其 $rG^{\ominus}$ 必须为负值，从图可看出，凡 $rG^{\ominus}$ 为负值区域内的金属都能自动被氧气氧化，凡在这个区域以上的金属则不能，例如银。某些金属随温度的升高， $rG^{\ominus}$ 负值减小，当直线与 $rG^{\ominus}=0$ 的水平线相交超过这一水平线时，表明 $rG^{\ominus} \geq 0$ ，这意味着超过这个反应温度时，氧化不能自发进行。在 $rG^{\ominus} \geq 0$ 的区域内氧化物是不稳定的，会自发分解。例如反应：



在 773K 以上就可以分解得到金属汞。

2. 氧化物的稳定性和其 $rG^{\ominus}$ 值大小直接有关，稳定性差的氧化物 $rG^{\ominus}$ 负值小， $rG^{\ominus}-T$ 直线位于图上方，例如 Ag_2O 、 HgO 。稳定性高的氧化物 $rG^{\ominus}$ 负值大， $rG^{\ominus}-T$ 直线位于图下方，如 MgO 、 CaO 。在 $rG^{\ominus}-T$ 图中，一种氧化物能被位于其下面的那些金属所还原，因为这个反应的 $rG^{\ominus} < 0$ ，例如在 1073K 时， Cr_2O_3 能被铝还原，而 Al_2O_3 就不能被铬还原。

3. 图中 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 的直线几乎是水平的，即其斜率 ≈ 0 ，这个反应实际上没有熵变，因反应开始和终了气体分子数不变，固体熵变可以忽略。

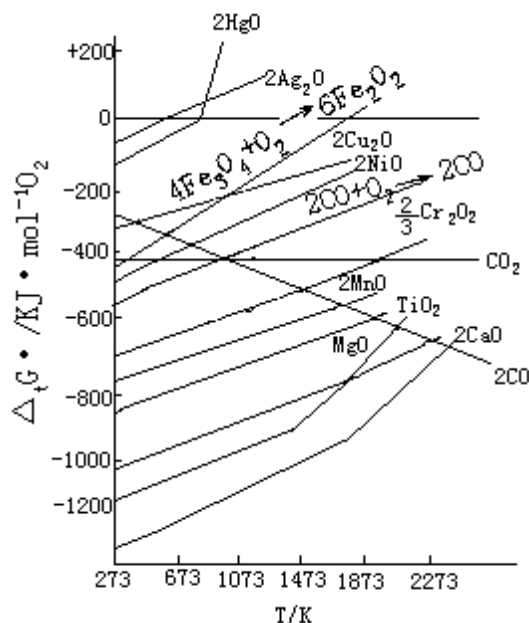


图 11-6 氧化物的 $rG^\ominus$ -T 图

反应 $2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$ 的直线向下倾斜，即具有负的斜率，这是因为 1 体积的 O_2 生成了 2 体积的 CO ，气体分子数增加，熵增加很大，故温度升高， $rG^\ominus$ 变得更负。

反应 $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ 的直线因熵变为负值，所以温度越高，反应的 $rG^\ominus$ 增大，直线从左向右向上倾斜。三直线交于 983K。高于此温度， $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ 的反应倾向大，低于此温度， $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ 的反应倾向更大。

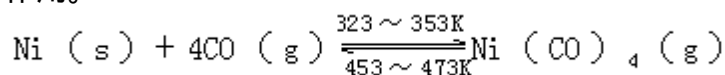
生成 CO 的直线向下倾斜对于火法冶金有很大实际意义，这使得几乎所有金属的 $rG^\ominus$ -T 直线在高温下都能与 $C-CO$ 直线相交。这表明许多金属氧化物在高温下能被炭还原，使炭成为一种优良的还原剂。但实际上由于高温时设备困难和易生成碳化物，使它的应用受到限制，最后应指出，用 $rG^\ominus$ 判断反应方向只考虑平衡态，并不涉及动力学问题，实际上选择还原剂时，需对问题作全面、具体的分析，才能得出正确的结论。

11.3.3 高纯金属的制备

现代科学技术需要特别高纯度金属，如半导体材料，十亿个锗原子中不能有多于一个杂原子 (P, As, Sb)，原子能工业用的锗不能含有铅。火箭用耐热和机械强度高的材料，不能含有少量的铅和硫，极微量杂质的存在，将使金属失去优异的性能，因此金属的高度纯化具有很大的实际意义。

11.3.3.1 金属挥发性化合物的热分解（化学气相输运法）

最重要常用的是羰基化合物提纯镍和铁。将一氧化碳和被纯化物质镍在容器一端加热至 t_1 (323 ~ 353K) 形成挥发性羰基化合物，并且靠羰基化合物的扩散作用转移至反应容器的不同温度 t_2 (453 ~ 473K) 一端发生反向的分解作用。

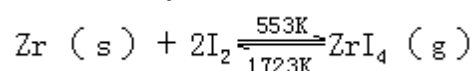


此时析出的镍纯度可达 99.998%，也可用此法制高纯铁。

这种在高温下呈挥发性化合物转移物质的反应叫化学气相输运反应，这

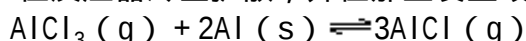
种反应广泛用于金属的纯化及合成，单晶的生长等方面。

在上述反应中 CO 是输运剂，此时卤素，卤化物也可用作化学输运剂，特别是碘。因为无机碘化物高温有挥发性，易分解，是理想的输运剂，例如锆只有用这种方法才能制得高纯锆。锆与碘蒸气在不太高的温度区形成挥发性碘化锆，然后气态 ZrI_4 在高温区（赤热的钨丝上）分解得到高纯有延展性的金属锆，约长几米，直径为几厘米。



此法适用于高熔点金属 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Th, U 的纯化，制备高纯金属。

铝的纯化是用 $AlCl_3$ 作为输运剂，在高温区铝和氯化铝反应生成 $AlCl$ ， $AlCl$ 在反应器冷区扩散，并在那里发生歧化分解：



此法得到的铝纯度很高。

这类气相输运反应，可根据反应的焓变确定物质的输运方向。

11.3.3.2 区域熔炼和真空蒸馏

区域熔炼和真空蒸馏是根据它们物理性质上的差异，来提纯的。

区域熔炼是提纯材料的常用方法，它是根据杂质在固相中溶解度的差别，将棒状材料上一段窄的熔区，由一端缓慢地推向另一端，并重复多次，使固体中的杂质集中在棒的一端（或两端），可以用以纯化易熔金属如 Sn、Pb、Sb、Bi、Cd 等，也可制易熔金属的单晶（Sb、Bi、Pb、Sn 等等）。例如区域熔炼可制得 99.9999% 高纯 Pb。

真空蒸馏是以被纯化金属和其中所含杂质的挥发性不同为基础的，原料金属被装在联有真空泵的特种器皿中，然后在器皿下部加热。在蒸馏过程中，在器皿的冷却部位沉积出来的或者杂质（如果它们比基本金属容易挥发的话），或者是提纯的金属（如果杂质较难挥发的话）过程是在不断地抽出空气的情况下进行的。因为至少少量氧的存在也能引起熔融金属的表面的氧化，因而抑制蒸发过程的进行。

11.4 金属元素在水溶液中的反应类型

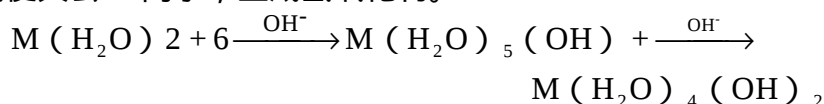
无机反应基本上可分为两大类：酸碱反应和氧化还原反应。广义的酸碱反应为不发生电子转移的反应，如沉淀反应，水解反应，配位反应，缩合反应。另一类氧化还原反应则为电子发生转移的反应，现将各类反应及其反应规律进行概要的总结。

11.4.1 金属离子的沉淀反应

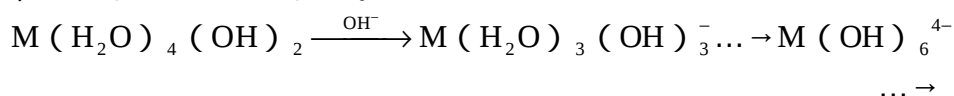
金属离子与许多阴离子能生成难溶物沉淀，除单纯的沉淀反应（如 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ ），它的生成与溶解由 K_{sp} 决定外，许多难溶物的生成与溶解都与 pH 有关。如氢氧化物沉淀，弱酸盐沉淀。也与溶液中配位剂，氧化剂的存在有关。

11.4.1.1 金属离子与碱反应

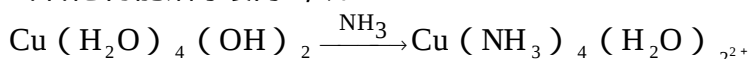
金属离子在溶液中强烈水化形成水合离子，作为弱酸，如加入 OH^- 离子，它们便失去 H^+ 离子，生成氢氧化物。



最后得到不带电荷的四水合二氢氧化物（ H_2O 分子以很弱的偶极相连）它们通常是沉淀（简化为 $\text{M}(\text{OH})_2$ ）。有些氢氧化物沉淀可进一步溶于过量碱中，变为带负电荷的配离子。



有些氢氧化物能溶于氨水，如



按周期表中金属阳离子与氢氧化钠溶液或氨水反应生成氢氧化物可分成下面几组；（图 11—7）

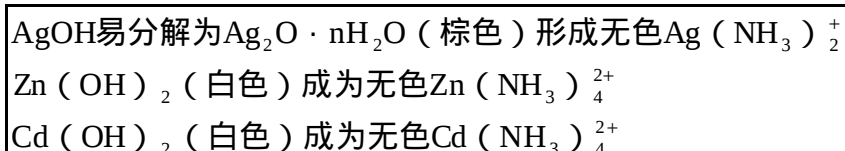
A 组：H、IA 族、Ba 的氢氧化物可溶。

B 组：Ca、Sr 形成白色较难溶的氢氧化物，生成的沉淀较少，且较慢。

C 组：Mg, Sc, Ti, V, Bi 形成白色不溶氢氧化物（除 $\text{V}(\text{OH})_3$ 绿色外）， $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Sc}(\text{OH})_3$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$

D 组：Cr、Mn、Fe、Co 形成不溶氢氧化物，低氧化态在空气中转化为高氧化态， $\text{Cr}(\text{OH})_2$ （黄—棕）变为绿色 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ （见 F 组）； $\text{Mn}(\text{OH})_2$ （粉色）变为棕色 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ； $\text{Fe}(\text{OH})_2$ （浅绿）变为暗棕色 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ； $\text{Co}(\text{OH})_2$ （红色）变为棕色 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

E 组：形成不溶氢氧化物，溶于过量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中形成配合物，除 Zn, Cu, Co 外，不溶于过量碱， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ （绿色）形成蓝色 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ； $\text{Cu}(\text{OH})_2$ （天蓝）形成深蓝 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$



F 组：白色不溶氢氧化物（除 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 灰绿色），溶于过量氢氧化物成无色溶液，除 Zn 外，本组不溶于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

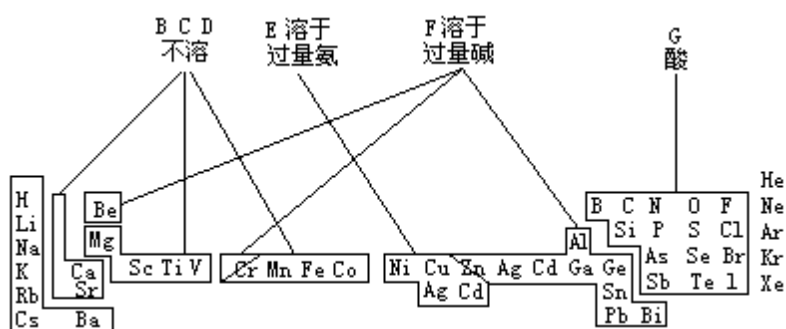
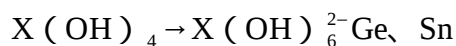
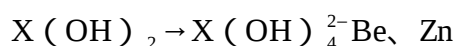


图 11-7 氢氧化溶解度和周期表

由上可知，除碱金属及钡的氢氧化物为可溶外，其余均难溶。Be, Zn, Al, Ga, Cr, Ge, Sn, Pb, Sb, Cu 的氢氧化物有两性，它们的酸性较明显，易溶于稀的强碱，而 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的酸性较弱，只能在很强的浓碱里才显著溶解，即它们溶于碱的 pH 值不同，例如酸性较强的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 pH10.6 时已开始溶解，而酸性微弱的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 只能在浓度为 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱里才显著溶解，大多数如上所示有明显两性的氢氧化物也只在 pH 值超过 13 时才溶解，这一性质可用于离子分离，应当注意的是：组成两性氢氧化物的金属元素为两性元素，因此，它们在水溶液中存在的形式除阳离子 (Mn^+) 外，还有含氧阴离子（羟基酸根或含氧酸根阴离子）。由于两性氢氧化物都是弱酸，所以作为它们对应的盐（羟基酸盐）都是易水解的。

11.4.1.2 金属离子与硫化氢反应

碱、碱土金属硫化物是可溶的，溶液中强烈水解。 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 的硫化物在水中完全水解形成氢氧化物沉淀。其余金属硫化物都难溶，绝大多数有颜色。由于它们的溶解度不同 (K_{sp} 不同)，故各种金属阳离子与 H_2S 作用，生成硫化物的反应完全程度不同。

表 11—3 M^{2+} 和 H_2S ($K_1=9.1 \times 10^{-8}$, $K_2=1.1 \times 10^{-12}$) 的反应 K 值

硫化物	MnS	FeS	ZnS	CdS	CuS	HgS
KSP	1.4×10^{-15}	4×10^{-19}	2×10^{-22}	8×10^{-27}	6×10^{-36}	4×10^{-52}
$K_1K_2K_{\text{SP}}$	7.15×10^{-5}	2.5×10^{-1}	5.1×10^2	1.2×10^7	1.6×10^{16}	2.5×10^{32}

由上表数据可知，生成 CuS、CdS、HgS 的反应极为完全，而生成 ZnS 的反应不完全，生成 MnS、FeS 的反应较难发生。ZnS、MnS、FeS 它们溶于稀酸，需在微碱性介质中才能反应完全，而 CuS、CdS、HgS 不溶于稀酸，反应完全，它们溶于氧化性酸。利用沉淀硫化物 pH 的不同，可以分离去除重金属杂质离子。

其它难溶弱酸盐也可用弱酸的解离常数和溶度积常数的关系式 $K=K_1K_2(H_2A)/K_{sp}(MA)$ ，(式中 H_2A 为弱酸， MA 为弱酸盐) 来判断沉淀的生成和溶解。

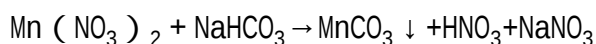
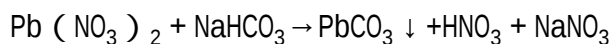
11.4.1.3 金属离子与碳酸盐反应

金属离子和 Na_2CO_3 反应或生成正盐沉淀，或生成碱式盐沉淀，或生成氢氧化物沉淀。究竟生成什么？按理可根据它们的溶度积来判断，但由于碱式盐的溶度积，目前很难找到，我们可以根据氢氧化物和溶度积值作大致判断。设取 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}Na_2CO_3$ 和等体积 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}MCl_2$ 溶液混合，混合后（产生沉淀前） Na_2CO_3 、 MCl_2 的浓度均降为 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}Na_2CO_3$ 溶液中 $[CO_3^{2-}] \approx 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $[OH^-] = 4.5 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ （水解计算从略），此时溶液中

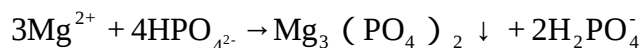
$$[M^{2+}][OH^-]^2 = 2.0 \times 10^{-6}$$

$$[M^{2+}][CO_3^{2-}] = 10^{-2}$$

若 MCO_3 的 $K_{sp} \ll 10^{-2}$ ，而 $M(OH)_2$ 的 $K_{sp} > 10^{-6}$ ，则生成 MCO_3 。周期表中 A、A（除 Li、Be、Mg）族金属离子在溶液中不水解，大多数氢氧化物易溶，溶解度较小的氢氧化物的 $K_{sp} > 10^{-6}$ ，因此生成碳酸盐沉淀，如 $CaCO_3$ 等。若 MCO_3 的 $K_{sp} \ll 10^{-2}$ ， $M(OH)_2$ 的 $K_{sp} > 10^{-6}$ ，则生成碱式碳酸盐沉淀。除 A、A 的 Ca、Sr、Ba 外，大多数金属元素 Be、Mg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Hg、Tl、Pb、Bi 等，它们的阳离子有水解性，氢氧化物均难溶， $K_{sp} \ll 10^{-6}$ ，故都生成碱式碳酸盐沉淀，如 $Mg(OH)_2CO_3$ ， $Cu(OH)_2CO_3$ 。若欲在溶液中制正盐，例如 $PbCO_3$ ， $MnCO_3$ ，则可用酸式盐作沉淀剂，用 $NaHCO_3$ 代替 Na_2CO_3 。



因为 $PbCO_3$ 的溶解度 ($3.9 \times 10^{-7}\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$) 比 $Pb(OH)_2$ 的溶解度 ($5.5 \times 10^{-5}\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$) 小，故可用 $NaHCO_3$ 控制溶液 pH 值，使析出 $PbCO_3$ 正盐， $MnCO_3$ 与 $PbCO_3$ 相同。但应指出不是所有的这类金属离子的碳酸盐都可用 $NaHCO_3$ 作沉淀剂制得。这种情况也适用于 Mn^{2+} 和 Na_3PO_4 反应，由于 Na_3PO_4 溶液中 $[OH^-]$ 较大，所以也容易生成碱式磷酸盐，因此欲制备正磷盐时，常用 Na_2HPO_4 作沉淀剂。如：

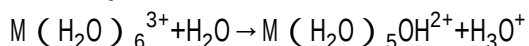


此外，若 $M(OH)_n$ 的 K_{sp} 非常小，则生成氢氧化物沉淀，如 $Al(OH)_3$ 、 $Cr(OH)_3$ 、 $Fe(OH)_3$ 等。

11.4.2 金属离子的水解反应

11.4.2.1 金属阳离子的水解趋势

水合金属离子吸引水中的 OH^- ，形成羟基离子释放出 H^+ ，使溶液呈酸性程称为水解。



各种金属离子水解能力是不同的，影响离子水解因素是多方面的：其一，

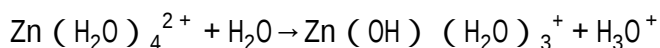
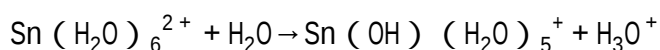
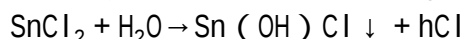
是离子的电荷和半径，阳离子具有高电荷和较小的离子半径时，它们对配位水分子有较强的极化作用，因此易发生水解。例如 Al^{3+} 极易水解。其二，是离子的电子构型。例如 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等盐一般不水解，但电荷相同的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等离子在水中却会水解，这种差异主要是由于电子构型不同所引起的。后者为 18e 电子构型。它们有较高的有效核电荷和较小的离子半径，因而极化作用较强，易使配位水分解。其三，是与阳离子的配位数有关。例如 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} ，它们的电子构型电荷相同， Hg^{2+} 半径较大，然而 Hg^{2+} 离子水溶液的酸性却很强，大于 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} ($\text{pK}_a 3.7$)。这是因为 Hg^{2+} 有形成配位数为 2 的化合物的强烈倾向，一般配位数小的中心离子的电子吸引性强，因此 Hg^{2+} 水合离子易解离出 H^+ ，金属离子的水解常数见表 11—4。

由上表可知，各种金属离子发生水解的 pH 值是不同的，有些高氧化态的水合离子在 pH 很小的酸性溶液里就水解。如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Sn^{2+} 等。在试剂生产中广泛利用这种性质去除试剂中的杂质铁等。

11.4.2.2. 金属阳离子水解产物

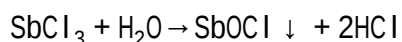
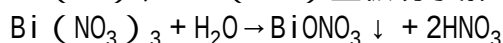
金属阳离子水解的产物是很复杂的，一般有以下几类：

1. 水解产物为碱式盐或羟基阳离子



2. 水解产物为金属氧基盐

$\text{Sb}(\quad)$ 、 $\text{Bi}(\quad)$ 盐极易水解，在酸性溶液中强烈水解



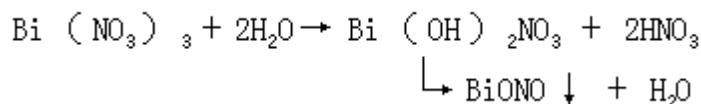
表达 11-1 金属离子的水解常数

$\frac{Z^2}{r}$	pKh			
	稀有气体型金属离子和镧系离子	轻的非稀有气体型金属离子	重的非稀有气体型金属离子	
2.2* 0.87**	Na ⁺ =14.48		Ag ⁺ =6.9	水解性随 $\frac{Z^2}{r}$ 的增大而增加
3.5 1.35	Li ⁺ =13.82			
7.6 2.94	Ba ²⁺ =13.82		Sn ²⁺ =4.30	
8.4 3.28			Pb ²⁺ =7.78	
8.7 3.39				
8.8 3.45	Sr ²⁺ =13.18			
10.1 3.92			Hg ²⁺ =3.70	
10.3 4.00	Ca ²⁺ =12.70	Cd ²⁺ =11.70		
10.8 4.21		Mn ²⁺ =10.70		
12.5 4.89		Fe ²⁺ =10.1		
13.5 5.19		Zn ²⁺ =9.60		
13.7 5.35		Co ²⁺ =9.6		
13.9 5.40		Cu ²⁺ =7.53		
14.1 5.48				
14.3 5.56	Mg ²⁺ =11.42			
14.7 5.71		Ni ²⁺ =9.40		
14.7 5.71				
21.8 8.49	La ³⁺ =10.70		Pu ³⁺ =6.95	
22.6 8.82	·		Bi ³⁺ =1.58	
26.3 10.23	· La系离子		Tl ³⁺ =1.15	
27.2 10.59	· Lu ³⁺		In ³⁺ =3.70	
29.2 11.39				
36.1 12.33		Sc ³⁺ =4.6		
33.1 12.90	Be ²⁺ =6.50			
35.5 13.85		Fe ²⁺ =2.19		
36.1 14.06		V ³⁺ =2.92		
37.3 14.52		Cr ³⁺ =4.01		
38.7 15.09		Ca ³⁺ =3.40	Th ³⁺ =3.89	
41.1 16.00			U ³⁺ =1.50	
43.6 16.98	Al ³⁺ =5.14		Pu ⁴⁺ =1.6	
51.3 20.00			Zr ⁴⁺ =0.22	
57.0 22.22			Hf ⁴⁺ =0.22	
57.8 22.54				
水解性因电子构型的变化而增加				

* 单位为 SI 制的 $C^2 \cdot m^{-1} \times 10^{28}$

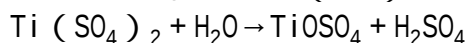
**单位为 e2A-1 本表取自 Huheey, J, E, Inorg, Chem;p, 266,2-nd, ed, Harper &. Row(1978)

Sb、Bi 氧基盐（酰基盐）可看成羟基盐脱水产物，它不溶于水



实际上在 $\text{Bi}(\quad)$ 盐溶液中不存在单个 $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ，水解产物是很复杂的，中性溶液中主要是 $[\text{Bi}_6\text{O}_6]^{6+}$ 或它的水合物 $[\text{Bi}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ 多聚形式存在，而不存在简单 BiO^+ 离子。

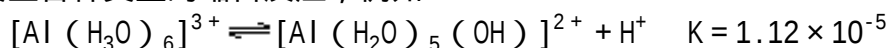
在高价金属离子 $\text{Ti}(\quad)$ 盐水解时也形成钛氧基离子：



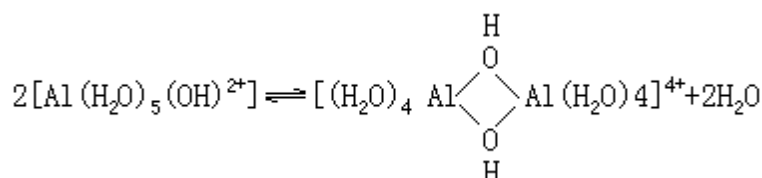
钛氧基为链状多聚体 $(\text{TiO})_n^{2n+}$ ，这是因为它们的电荷半径比值（即 z/r ）大，极化力大的缘故。

3. 水解产物本身发生缩合作用

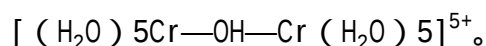
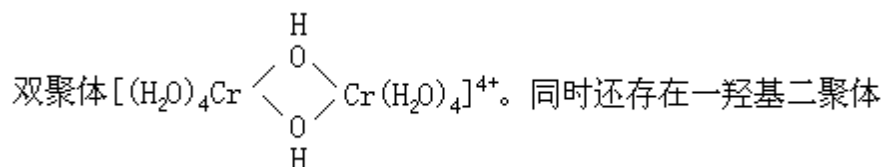
水溶液中 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 的水解行为极为相似，它们的各级水解产物同时发生各种类型的缩合反应，例如：



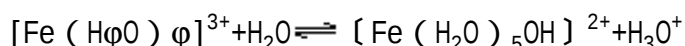
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ 缩合趋势较大，广泛存在的羟桥连接的双聚体（多核配合物）：



同样，在 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的水溶液中也存在 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ 和

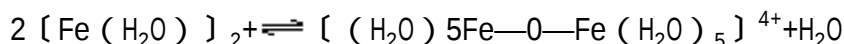


在 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 水溶液中，在较低浓度时主要以 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 存在



$$K = 1.84 \times 10^{-3}$$

同时还存在由 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ 缩合而形成以氧桥连接的一氧双聚体：



当浓度稍大时尚有其它类型的含氧物种。

由此可见，金属阳离子的水解产物往往不是单一的，而是一个多种物种共存的复杂体系。因此它们水解的逆反应的动力学过程较慢，一般用加酸来抑止金属离子水解时，溶液往往不能立即变为清亮。

表达 11-5 金属元素常见的配离子

	OH-	F-	Cl-	I-	CN-	NH ₃
Be ²⁺	4	4	-	-	-	-
Al ³⁺	4	6	-	-	-	-
Cu ⁺	-	-	2*	2*	4	2
Cu ²⁺	4*	-	4*	4*	4	4
Ag ⁺	-	-	2*	2*	2	2
Zn ²⁺	4	-	-	-	4	4
(Cd ²⁺)	4*	-	-	-	4	4
Hg ²⁺	-	-	4*	4	4	Δ
B ³⁺	4	4	-	-	-	-
Si ⁴⁺	4	6	-	-	-	-
Mn ²⁺	-	-	-	4	-	-
(Mn ³⁺)	-	-	-	-	6	-
Fe ²⁺	-	-	-	-	6	-
Fe ³⁺	-	6	4*	-	6	-
Co ²⁺	4*	-	4*	-	6	6*
Co ³⁺	-	-	-	-	6	6
Ni ²⁺	-	-	-	-6	6*	-
Sn ²⁺	4	-	4*	-	Δ	-
Sn ⁴⁺	6	-	6*	-	Δ	-
Pb ²⁺	3	-	4*	3*	Δ	-
(Bi ³⁺)	-	-	4	-	-	-

说明：1 表中标出的数字是形成配离子的配位数，应当指出，以上所得配离子都系指水溶液中金属离子与所列配位剂直接结合的产物。不考虑通过复杂途径得出的配合物。2. *——不稳定，一般不能在稀溶液中存在。——不常见或难以制取或组成复杂。（）——不是本课的重点离子。

11.4.3 金属元素的配位反应

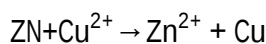
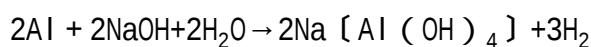
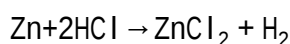
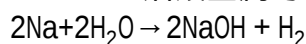
金属离子是路易斯酸能与路易斯碱反应生成配合物。配合物的形成与金属离子的电子构型有关，一般 s 区金属离子除与少数螯合剂形成的配合物外，很少形成稳定的配合物。其它许多金属离子都能形成稳定的配合物，尤以 d 区 ds 区的金属离子的配位能力较强，形成众多的配合物，现将常见金属元素的配离子列于表 11—5。（见上页）

11.4.4. 金属元素的氧化还原反应

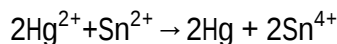
许多金属元素有可变氧化态，故氧化还原反应是它们的重要特征。同一元素不同氧化态化合物，有的用作氧化剂，有的用作还原剂，有的既可作氧化剂，也可作还原剂。它们的标准电极电势值见表 11—2，一般认为（在酸性介质中） $\varphi^{\ominus}$ 为 0.5 ~ 0.7V 是氧化剂，还原剂的分界值， $\varphi^{\ominus} > 0.5 \sim 0.7V$ 的电对，通常其氧化型被用作氧化剂， $\varphi^{\ominus} < 0.5 \sim 0.7V$ 的电对，通常其还原型被用作还原剂。金属元素的氧化还原反应很多，除简单的氧化还原反应外，许多反应是与溶液 pH 值，沉淀剂，络合剂有关的复杂反应，现将反应及反应的一般规律总结如下：

11. 4. 4.1 金属单质 $\rightleftharpoons$ 金属离子 + ne⁻

$M^0 \rightarrow M^{n+}$: 活泼金属与水、酸、碱、氧化剂反应

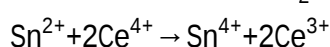
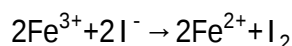


$M^{n+} \rightarrow M^0$: 金属离子的氧化性



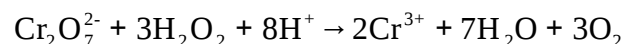
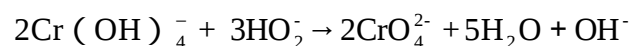
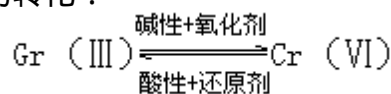
11. 4.4.2 高氧化态离子 + ne⁻ $\rightleftharpoons$ 低氧化态离子

1. 简单金属离子的反应

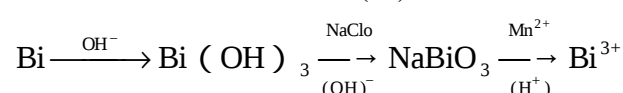
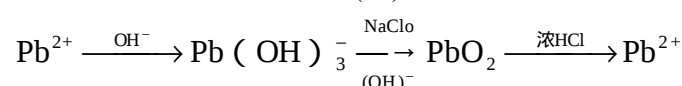
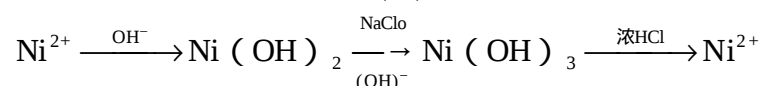
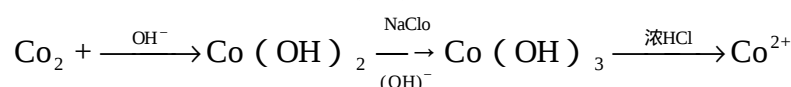
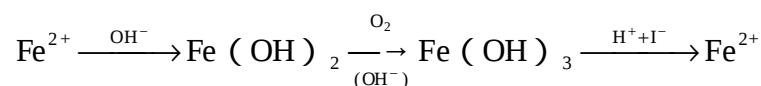
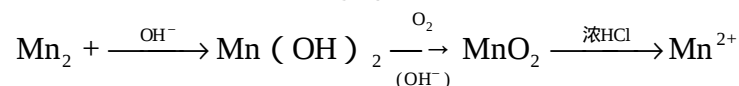


2. 与 pH 有关的反应

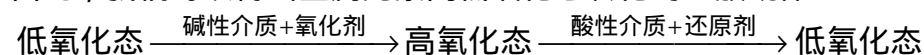
高氧化态金属离子大多以含氧酸根，羟基酸根，氢氧化物，氧化物形式存在，它们的氧化还原反应，高低氧化态间的转化强烈受介质的影响。一般它们作为氧化剂参与反应需要酸性介质。因为酸性介质中它们的氧化性增强（由 $\varphi_A^\ominus$ 可知），另外，从动力学上看，在酸性介质中，含氧酸氧化反应速度加快。而在碱性介质中低氧化态离子的还原性增强（由 $\varphi_B^\ominus$ 可知）。例如 Cr () 与 Gr () 的转化：



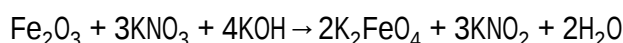
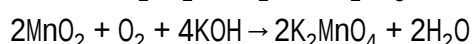
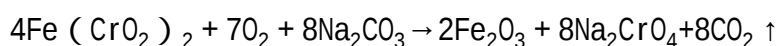
这种情况在其它金属元素中也存在：



由此，我们可以得出金属元素高低氧化态转化的一般规律：

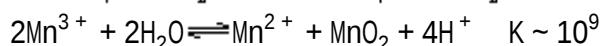
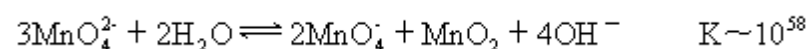
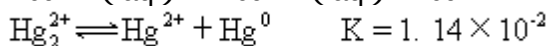
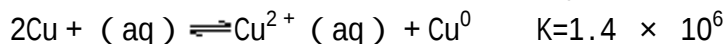


这个规律同样也适用于熔融体系，例如，由铬铁矿制铬酸钠，由软锰矿制锰酸钾，由三氧化二铁制铁酸钾等。



11.4.4.3. 中间氧化态 $\rightleftharpoons$ 较低氧化态 (包括单质) + 较高氧化态

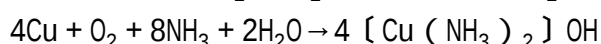
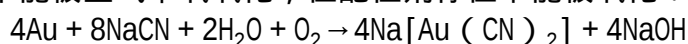
此类反应实际上是歧化与反歧化的反应, 常见的有以下几种金属元素:



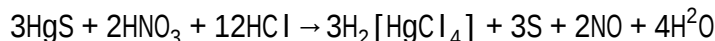
由上可见, 这三种金属元素中 MnO_4^{2-} 、 Mn^{3+} 最不稳定, 歧化趋势很大, 故在一般水溶液中不能存在。 Hg_2^{2+} 的歧化趋势最小, 而反歧化反应即 Hg_2^{2+} 与 Hg^0 生成 Hg_2^{2+} 的反应容易进行。 Cu^+ 在水溶液中也是易歧化的。

11.4.4.4 与配位、沉淀反应有关的氧化还原反应。

经常由于沉淀剂及配位剂的存在影响氧化还原反应的进行。这是由于影响了氧化剂或还原剂的电极电势, 使原来不能进行的反应得以进行。如 Au、Cu 不能被空气中氧氧化, 在配位剂存在下能被氧化:

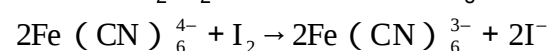
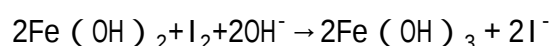
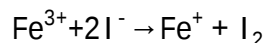


又如溶度积极小的 HgS ($K_{sp} 10^{-50}$) 溶于王水, 也是形成配合物之故:

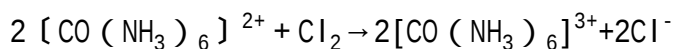
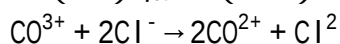


也有使某些反应逆向进行. 如:

$\text{Fe}(\quad)$ 和 (---) :



$\text{Co}(\quad)$ 和 $\text{Cl}(\text{---I})$:



综上所述, 金属元素及其化合物的性质变化是有一定的内在规律性, 我们应用比较归纳方法掌握它们的共性和特性。

习 题

1. 制备金属有哪几种主要方法？
2. a. 估计氧化锰用炭作为还原剂的温度
b. 哪些金属氧化物可用 Ca、Mg 作还原剂
c. 用氢作还原剂可以还原哪些金属氧化物中的金属？
3. 不用其它试剂，仅用下列几种溶液能否将它们区分开？
 AgNO_3 K_2CrO_4 CoCl_2 FeCl_3 NiSO_4 NaOH
 KMnO_4 NH_4CNS SnCl_2
4. 一固体混合物可能含下列物质：
 NaI 、 NaCl 、 AgNO_3 、 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaNO_3 加水后得一白色沉淀及无色溶液，沉淀溶于过量氨水。问上述物质中哪些存在，哪些不存在？
5. 今有六瓶无色溶液，只能知道它们是 K_2SO_4 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 SnCl_2 、 SnCl_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液，怎样用简便方法来鉴别它们？写出实验现象和有关的反应方程式。
6. 如何区分下列各对金属？写出有关方程式。
a. 铜与金 b. 银与铂 c. 铬与铝 d. 锌与铁 e. 镍与铅
f. 锰与铁
7. Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等离子的稀溶液（ $\sim 0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ）在 pH 值分别为 3、7、14 时，它们各以什么形式存在？
8. 写出下列常用合金的主要成分
a. 青铜 b. 焊锡 c. 不锈钢 d. 黄铜 e. 活字铅
f. 保险丝（武德合金）
9. 写出下列物质的化学式
a. 金粉 b. 银粉 c. 雄黄 d. 雌黄 e. 铅丹 f. 密陀僧
g. 辰砂 h. 铜绿 i. 镉黄 j. 红矾钾 k. 甘汞 l. 金红石
m. 黄血盐 n. 普鲁士蓝 o. 铬钾矾 p. 铬黄 q. 铬绿
r. 灰锰氧 s. 铬铁矿 t. 软锰矿 u. 钛铁矿 v. 白钨矿
10. 请回答下列“金属之最”
熔点最高..... ()
熔点最低..... ()
沸点最高..... ()
沸点最低..... ()
密度最大..... ()
密度最小..... ()
硬度最大..... ()
硬度最小..... ()

电负性最大..... ()
电负性最小..... ()
第一电离能最大..... ()
第一电离能最小..... ()
12. 如何从钛铁矿、铬铁矿、黄铜矿、方铅矿中提取钛、铬、铜、铅金属？
13. 用 30% HNO_3 溶解含有杂质（铁、铜）的金属铋时，发生的反应有哪

些？如何制备试剂级的硝酸铋？试设计一简便可行的方案（分离步骤和反应式）。

已知：三种阳离子 ($0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 生成碱式盐、氢氧化物沉淀的 pH 值：

沉淀生成的 pH 值	
BiOCl	1 ~ 2
BiONO_3	1 ~ 2
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	5.0
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2.2

