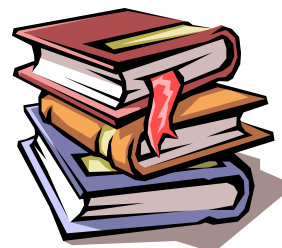


## 第 13 章 $p$ 区元素 (一)



### Chapter 13 $p$ Block (1)

#### 教学要求

1. 了解  $p$  区元素的特点;
2. 了解  $p$  区元素的存在、制备及用途;
3. 掌握重点元素硼、铝、碳、硅、氮和磷的单质及其化合物的性质, 会用结构理论和热力学解释它们的某些化学现象;
4. 从正硼烷的结构了解缺电子键和硼烷结构;
5. 了解一些无机材料的制备和用途;
6. 了解惰性电子对效应概念及其应用。

#### 课时分配 (9 学时)

1. 概述: (1 学时)
2. 天然资源、单质的提取和用途: (1 学时)
3. 硼的单质和化合物: (1 学时)
4. 金属铝及其化合物: (1 学时)
5. 碳的单质及其化合物: (1 学时)
6. 硅及其化合物: (1 学时)
7. 氮及其化合物: (1 学时)
8. 磷及其化合物: (1 学时)
9. 长周期元素和惰性电子对效应: (1 学时)

					He
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	114		116		118
$p$ block					

$p$  区包括第 13 至第 18 共六族元素, 加上新近合成的 114 号、116 号和 118 号在内, 元素总数共 34 种。该区的 12 个短周期元素(硼、碳、氮、氧、氟、氖和铝、硅、磷、硫、氯、氩)与  $s$  区的 4 个短周期元素(锂、铍、钠、镁)一起被叫作为典型元素; 包括尚未发现的 3 个元素( $Z=113, 115, 117$ )在内的 24 个长周期元素又叫过渡后元素。

$p$  区元素价电子组态为  $ns^2 np^{1-6}$ 。最高氧化态为 +3 至 +8, 不再与 IUPAC 推荐的族序号相一致。

### P区元素的化学以其多样性为特点:

- 唯一同时包括金属和非金属元素的一个区
- 包括“不活泼的单原子气体—稀有气体”
- 无机非金属材料库: C—C 复合材料, 人造金刚石, 半导体硅, 分子筛 (铝硅酸盐), 高能燃料 ( $N_2H_4$ )
- 有毒的小元素群
- 多有同素异形体
- 成键的多样性: 如乙硼烷的  $3c2e$  键等

## 13.1 第 13、第 14 和第 15 族概述

本节介绍硼族、碳族和氮族元素的重要物理和化学特征。

Some properties of group 13 to group 15 elements

Element	First ionization energy	Electronegativity <sup>a</sup>	Covalent radius	Ionic radius	
	$I_1/kJ \cdot mol^{-1}$	$\chi$	$r_{cov}/pm$	$r_{ion}/pm$	Oxidation state <sup>b</sup>
B	899	2.04	85	—	<b>+3</b>
Al	578	1.61	143	54	<b>+3</b>
Ga	579	1.84	153	62	<b>+3, +1</b>
In	558	1.78	167	80	<b>+3, +1</b>
Tl	589	2.04	171	89	<b>+3, +1</b>
C	1086	2.55	77	—	<b>(+4, +2)<sup>c</sup></b>
Si	786	1.90	117	40	<b>+4</b>
Ge	760	2.01	122	53	<b>+4, +2</b>
Sn	708	1.96	140	69	<b>+4, +2</b>
Pb	715	2.33	175	92	<b>+4, +2</b>
N	1410	3.04	75	—	<b>+5, +4, +3, +2, +1, -3</b>
P	1020	2.06	110	—	<b>+5, +3, -3</b>
As	953	2.18	122	—	<b>+5, +3</b>
Sb	840	2.05	143	—	<b>+5, +3</b>
Bi	710	2.02	152	—	<b>+5, +3</b>

a in Pauling scale. b Oxidation numbers in bold type indicate the most stable state(s)..

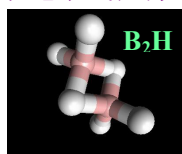
c for inorganic compounds of carbon.

周期表中即包括非金属元素又包括金属元素的族只有硼族、碳族和氮族。

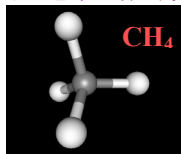
★ **金属性:** 总的变化规律是由上而下逐渐增强

- ★ **氧化态:** 三族中 15 个元素都可达到各自的族氧化态, 但出现了惰性电子对效应
- ★ **氢化物的类型:** 根据 Lewis 结构式中价电子数与形成的化学键数之间的关系, 三族的分子型二元氢化物可分三类:

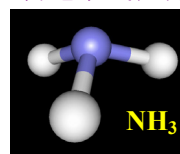
缺电子氢化物



足电子氢化物

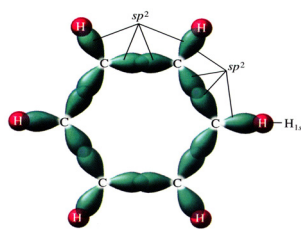


富电子氢化物

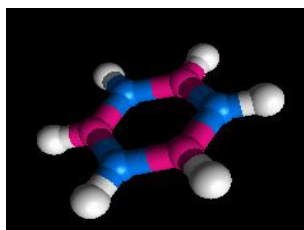


- ★ **半导体性质:** 周期表中 7 种半导体元素 B, Si, Ge, As, Sb, Se 和 Te 全在 *p* 区。特别需要提醒的是: 不能以导电能力判断一种物质是否属于半导体, 用作判据的只能是禁带的宽度。
- ★ **等电子物种的相关性**

- 同样有着 12 个电子的 BN 单元可以起到 CC 单元类似的作用:

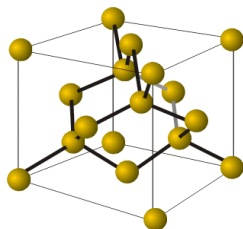


$C_6H_6$  (有机苯)

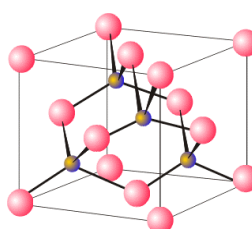


$B_3N_3H_6$  (无机苯)

- 立方氮化硼与金刚石之间具有类似的替代关系, 类似的结构导致了类似的性质. 它硬度接近金刚石, 也是一种有效的磨料, 特别是用于不适宜用金刚石磨料的场合.

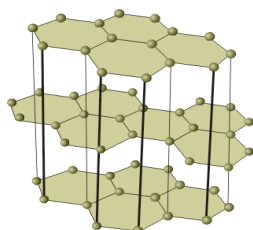


金刚石

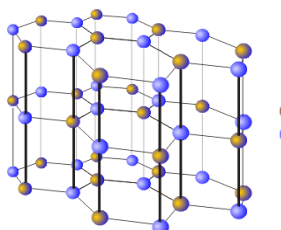


立方氮化硼

- 石墨和六方氮化硼均为层状结构, 两种物质均具有油腻感并用作润滑剂, 但石墨是电的良导体而后者是绝缘体.



石墨

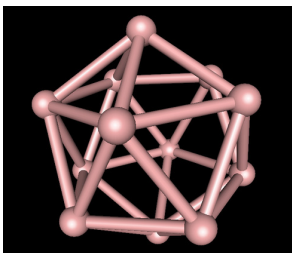


六方氮化硼

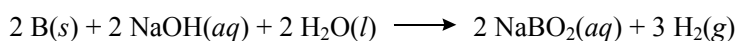
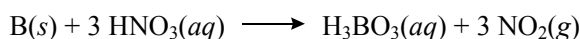
## 13.2 硼

### 13.2.1 单质硼

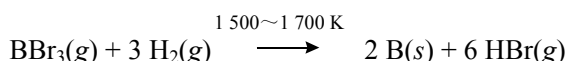
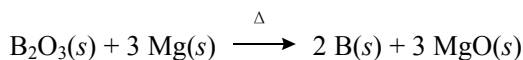
★ **结构** 单质硼有多种同素异形体，而基本结构单元则是  $B_{12}$  二十面体。各种不同类型的晶形硼，其差别仅在于二十面体连接方式的不同。



★ **性质** 无定形硼比较活泼，室温下即与  $F_2$  反应，与  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $O_2$ ,  $S$  等反应则需加热。浓  $HNO_3$  或浓  $H_2SO_4$  都可以将硼氧化为  $H_3BO_3$ ，硼与碱反应生成偏硼酸盐放出  $H_2$ ：



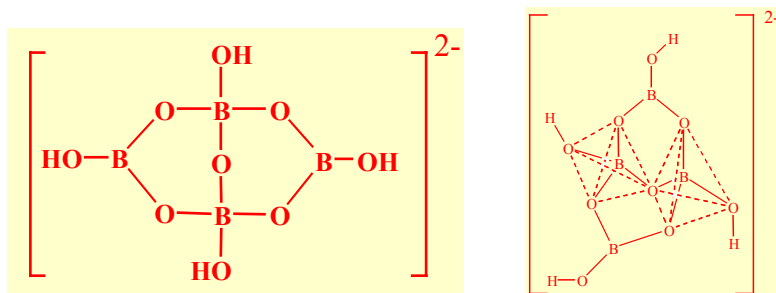
★ **制备** 用镁还原  $B_2O_3$  可制得单质硼；将  $H_2$  与  $BBr_3$ (或  $BCl_3$ )的混合气体通过 1 500~1 700 K 的钨丝(或钼丝)可以制得高纯度硼：



★ **用途** 无定形硼可用于生产硼钢。硼钢主要用于制造喷气发动机和核反应堆的控制棒。前一种用途基于其优良的抗冲击性能，后一种用途基于硼吸收中子的能力。

### 13.2.2 硼酸盐和硼酸

工业上最重要的硼酸盐是四硼酸钠，它的十水合物( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ )叫硼砂。硼酸钠盐的年耗量约占总硼消耗量的 80%，其中一半以上用于玻璃、陶瓷和搪瓷工业，其他应用领域包括洗涤剂组分(过硼酸盐)、微量元素肥料、金属焊剂和纤维素材质的阻燃剂。



硼砂溶于水，水解使溶液呈强碱性，化学分析中用作标定标准酸溶液的基准物。滴定反应为：

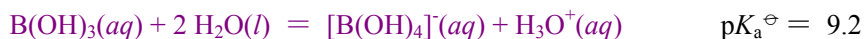


熔化了硼砂能与某些金属氧化物反应，生成金属的偏硼酸盐(习惯上叫作硼砂珠)。不同金属氧化物使硼砂珠显示出不同的颜色，分析化学应用该性质定性鉴定金属离子。例如：

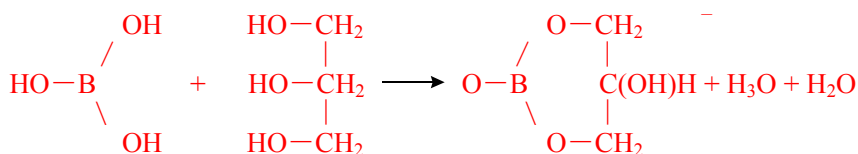




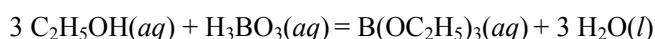
与化学式  $\text{H}_3\text{BO}_3$  所暗示的不同, 硼酸在水中是个一元酸。这是因为在  $\text{H}_3\text{BO}_3$  分子中, 未满 8 电子结构的 B 原子能接受  $\text{H}_2\text{O}$  分子中 O 原子的孤对电子形成配位键, 同时将这个  $\text{H}_2\text{O}$  分子的一个质子转移给一个溶剂  $\text{H}_2\text{O}$  分子:



$\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$  值表明  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的酸性极弱, 用  $\text{NaOH}$  直接滴定时很难观察到滴定终点. 如果滴定前加入多羟基化合物(如甘露醇、甘油),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  则与这类化合物反应生成稳定的配合物, 并将  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  电离出来, 从而使滴定法可用于测定硼含量.



有浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  存在时,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  与甲醇或乙醇反应生成挥发性硼酸酯. 硼酸酯燃烧发出的绿色火焰用来鉴定硼酸根的存在.



$\text{H}_3\text{BO}_3$  在冷水中溶解度很小, 在热水中却是易溶的。这意味着, 可通过水溶液中重结晶的方法提纯, 也说明它含有氢键。

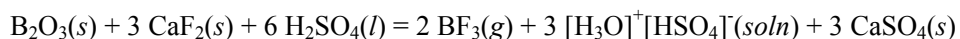
### 13.2.3 硼的三卤化物

三卤化硼是一类非常重要的化合物。作为有代表性的路易斯酸, 我们曾经介绍过  $\text{BF}_3$  这个重要的有机反应催化剂。三卤化硼都是熔点、沸点较低的共价化合物。  $\text{BF}_3$  和  $\text{BCl}_3$  在通常条件下是气体,  $\text{BBr}_3$  和  $\text{BI}_3$  分别是挥发性液体和固体, 性质的这种变化趋势与分子间色散力的变化趋势相一致。

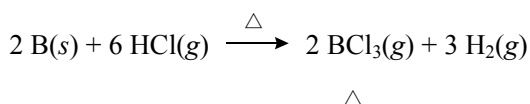
Some properties of boron halides,  $\text{BX}_3$

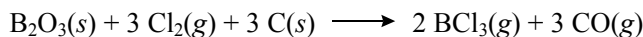
$\text{BX}_3$	melting point, $t/^{\circ}\text{C}$	boiling point, $t/^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{BF}_3$	-127	-100	-1112
$\text{BCl}_3$	-107	12	-339
$\text{BBr}_3$	-46	91	-232
$\text{BI}_3$	49	210	21

由表可知, 除  $\text{BI}_3$  以外, 其余  $\text{BX}_3$  的  $\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}$  值均为负值. 这意味着, 这三种  $\text{BX}_3$  可由卤素与元素硼直接合成. 不过,  $\text{BF}_3$  的制备更多采用下述反应:

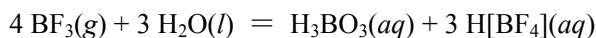


制备  $\text{BCl}_3$  可采用元素硼与氯化氢的反应, 或者在还原剂存在下以  $\text{B}_2\text{O}_3$  为起始物的氯化反应:

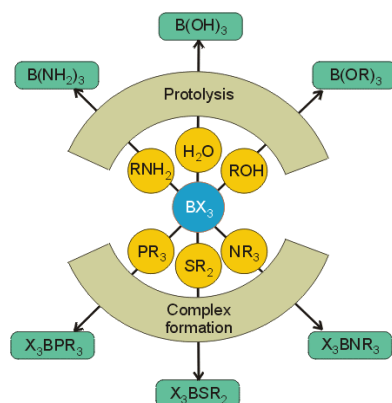
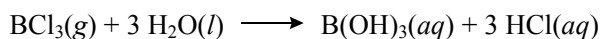




与本族其他元素的卤化物(例如  $\text{AlCl}_3$ , 见后)不同,  $\text{BX}_3$  在气态、液态和固态都不形成二聚体。 $\text{BF}_3$  在潮湿空气中发烟, 在水中只发生部分水解:

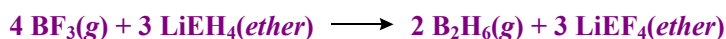


$\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$  和  $\text{BI}_3$  遇  $\text{H}_2\text{O}$  完全水解, 以  $\text{BCl}_3$  为例, 其水解反应为:



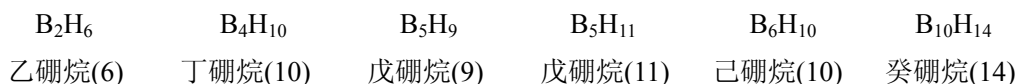
### 13.2.4 硼氢化合物

**1. 简单硼氢化合物的性质和反应** 硼氢化合物又叫**硼烷(Borane)**。硼与氢不能直接化合。斯托克(Stock A)通过硼化镁与酸的反应最先制备了硼氢化合物, 不过, 这种方法已被产率更高的其他方法所代替。例如, 在乙醚溶液中用三卤化硼与  $\text{LiEH}_4(\text{E}=\text{B}, \text{Al})$  反应制备乙硼烷:



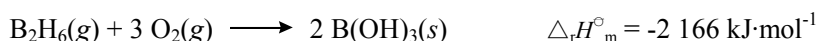
这种方法叫**氢负离子置换法**, 卤化硼中的卤素负离子(X)与  $\text{LiEH}_4$  中的氢负离子(H)交换了位置。  $\text{NaBH}_4$  和  $\text{KBH}_4$  与  $\text{LiBH}_4$  同样都是非常有用的实验室试剂, 常用作温和的负氢离子源、还原剂和制备许多硼氢化合物的前体。

斯托克当时只制备出 6 个硼氢化合物, 其组成或者符合通式  $\text{B}_n\text{H}_{n+4}$ , 或者符合通式  $\text{B}_n\text{H}_{n+6}$ :



中译名中的“乙”、“丁”等表示硼原子的数目, 括号中的数字表示 H 原子的数目。

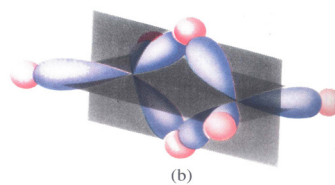
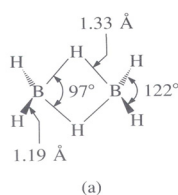
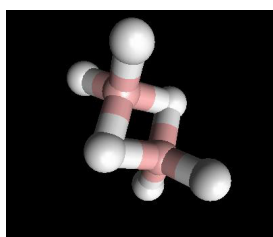
所有的硼烷都可燃, 相对分子质量较小的硼烷在空气中自燃并发出绿色闪光, 最终反应产物为硼的水合氧化物:



由于反应中放出大量热, 人们曾指望将硼烷用作火箭燃料。但由于多种原因, 这一设想未能成为现实。

**2. 三中心二电子键** 克里斯托弗·朗古特-希金斯(Christopher Longuet-Higgins)提出的**三中心二电子键**(“3c-2e 键”)概念, 为  $\text{B}_2\text{H}_6$  提出了结构图, 其中 4 个 H 原子为端 H 原子, 另外两个为桥 H 原子. 12 个键电子(6 个来自 B 原子, 6 个来自 H 原子)的分配方式为: 4 个 B-H 端键用去

8个；每个桥H原子与两个B原子共用2个电子，形成一个三中心二电子键， $B_2H_6$ 中含两个3c-2e键。



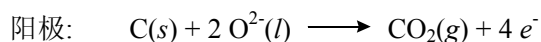
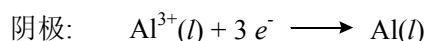
	氢 键	氢 桥
结合力的类型	主要是静电作用	共价键（三中心二电子键）
键 能	小（与分子间力相近）	较大（小于正常共价键）
H 连接的原子	电负性大，半径小的原子，主要是F、O、N	缺电子原子，主要是B
与H相连的原子的对称性	不对称（除对称氢键外）	对 称

## 13.3 铝

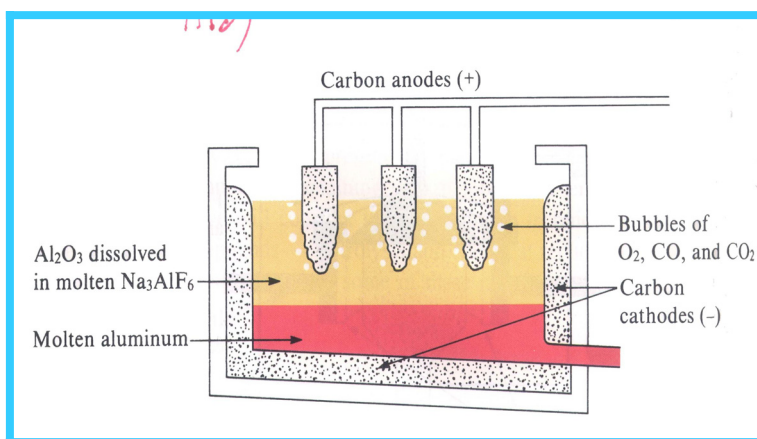
### 13.3.1 单质的提取、性质和用途

铝是地壳中丰度最大的元素之一，仅次于氧和硅排第三位。最有工业价值的矿物是铝土矿，铝土矿是氧化铝的水合物( $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ )。

从产量和耗量而言，铝最重要的有色金属。全世界每年生产的金属铝(不包括回收部分)在 $1.5 \times 10^7$  t以上。工业上用电解  $Al_2O_3$  的方法生产金属铝。电解槽的阳极和阴极都使用石墨材料， $Al^{3+}$ 离子在阴极放电生成金属铝， $O^{2-}$ 离子在阳极放电生成的  $O_2$ ，使石墨燃烧放出  $CO$  或  $CO_2$ 。电解反应如下：



电解在  $940^\circ\text{C} \sim 980^\circ\text{C}$  的温度下进行。无水氧化铝的熔点在  $2000^\circ\text{C}$  以上，不宜直接用作电解质。通常是将提纯了的  $Al_2O_3$  溶解在冰晶石( $Na_3AlF_6$ )中。此外，还加入多种金属氟化物(如  $AlF_3$ ,  $CaF_2$ ,  $LiF$  和  $MgF_2$ )以增加熔体的导电性、提高电流效率并减少氟向环境的飞逸。下图为电解槽示意图，由于液态铝的密度大于电解质熔体的密度，生成的金属收集在电解槽底部。

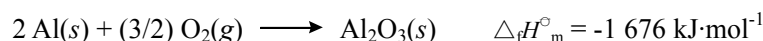


金属铝电解池

电解法制铝是炼铝工艺上的一次突破,这次突破使铝由实验室珍品成为航空工业和建材工业中重要的结构金属。近些年来,电解工艺的改进使生产 1 kg 铝的能耗降至 13~16 kW·h,但无疑仍属高能耗工业。

★ 铝是相当活泼的金属,在适当条件下可与许多非金属单质(如  $O_2$ , 卤素, S,  $N_2$ , P, C 等)以及与水、酸和碱起反应。

★ 铝与氧的亲合力很高,氧化铝的生成热比一般金属氧化物大得多:



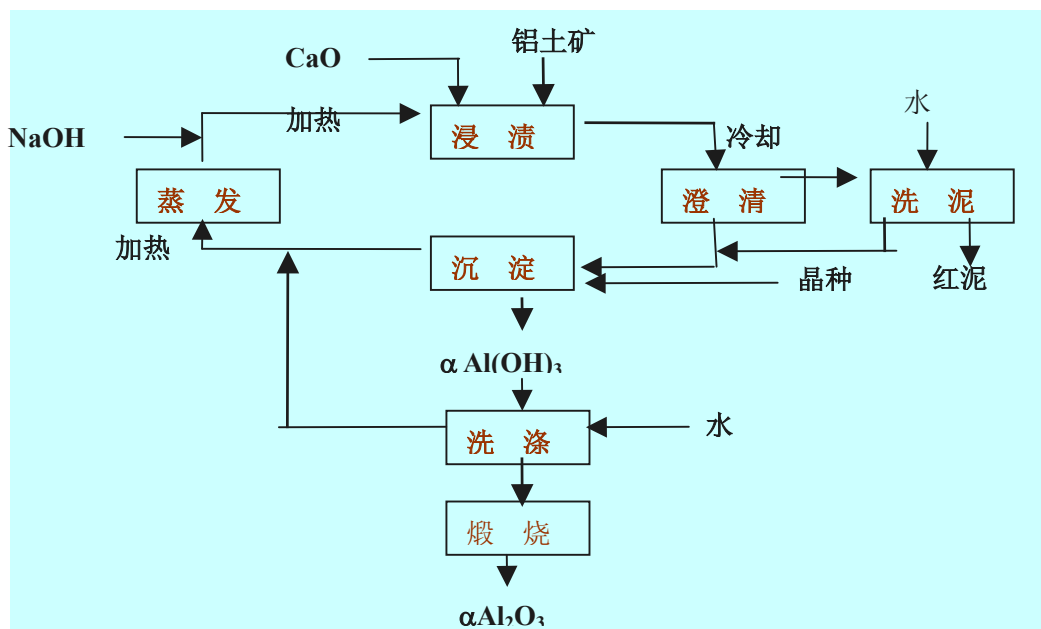
铝的这一性质被用于冶金工业,例如,将块铝加入钢水可以脱除其中的氧。作为还原剂,铝在高温下可将许多金属氧化物还原为金属。

★ 铝的活泼性因某些动力学因素而受到限制,例如金属铝表面在空气中形成保护性氧化膜。如果没有这种保护膜,铝的应用领域将会小得多。

### 13.3.2 铝的化合物

如果不考虑陶瓷和粘土产品(主要成分为铝硅酸盐),氧化铝及其水合物当算最重要的铝化合物了。其他重要铝化合物有硫酸铝、氯化铝、偏铝酸钠、氟化铝和冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )。氧化铝及其水合物主要用于电解生产金属铝;约 10%的总产量用于耐火材料、玻璃、搪瓷、塑料工业(阻燃剂)以及磨料和抛光剂;活性氧化铝用作吸附剂、催化剂和催化剂载体。无水  $\text{AlCl}_3$  主要用作有机化学工业的催化剂。硫酸铝总产量的一半用于造纸工业,几乎同样的量消耗于水的净化(絮凝剂)。

1.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  铝土矿中含有  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  等杂质,用电解法生产金属铝时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  必须预先提纯。

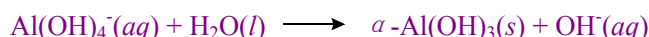


在高压釜或连续式管式反应器中以  $\text{NaOH}$  溶液( $c=3\sim6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $120\sim250^\circ\text{C}$ )浸渍铝土矿,水合氧化铝在浸渍过程中溶解生成铝酸钠。






澄清后分离并洗涤含氧化铁的“红泥”，得到的滤液中比值  $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  约为 1.5~1.8。将滤液搅拌、冷却并加入大量  $\text{Al}(\text{OH})_3$  晶种，大部分氢氧化物以  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$  形式沉淀出来：



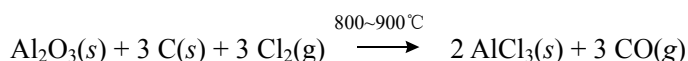
分离  $\text{Al}(\text{OH})_3$  后得到的滤液经蒸发浓缩后返回铝土矿浸渍设备。

在特定条件下将  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$  加热得到  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ，后者具有很高的比表面，从而显示良好的吸附性能和催化性能。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  低温、快速下加热 →  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

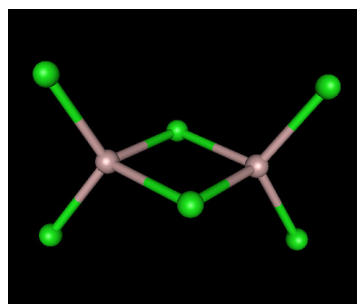
<p>刚玉，硬度大，不溶于水、酸、碱</p>		<p>活性氧化铝，可溶于酸、碱，可作为催化剂载体，有些氧化铝晶体透明，因含有杂质而呈现鲜明颜色。</p>
<p>红宝石(<math>\text{Cr}^{3+}</math>)    蓝宝石(<math>\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}</math>)    黄玉/黄晶(<math>\text{Fe}^{3+}</math>)</p>		

**2. 铝的卤化物** 无水氯化铝的生产主要采用金属直接氯化法。这种方法是将液态铝与氯气在 600~700℃ 温度下在陶瓷衬内的反应器中反应。近些年，人们开始采用氧化铝的还原氯化法，这种方法的能耗比金属直接氯化法低得多。



F 离子体积小， $\text{AlF}_3$  的熔点和升华焓较其他卤化物高得多。较高的晶格焓还导致了  $\text{AlF}_3$  在大多数溶剂中具有较低的溶解度。

与氟化物不同，铝的其他卤化物易溶于多种极性溶剂，而且都是良好的路易斯酸。水  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{AlBr}_3$  用作有机化学反应的催化剂，主要基于其路易斯酸性。 $\text{AlCl}_3$  以双聚分子  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  形式存在。



## 13.4 碳

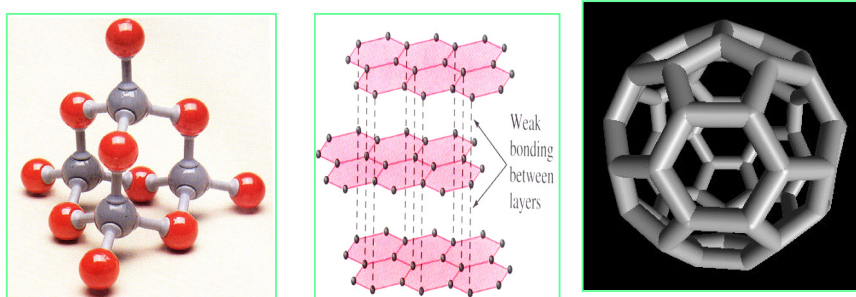
碳与氧、氢形成的化合物构成生物圈的主体。自然界虽然存在着碳的单质，但其主要形式则是包括煤在内的化合物(煤是一种以碳为主体的复杂化合物)。

### 13.4.1 碳的三种同素异形体

#### 1. 结构

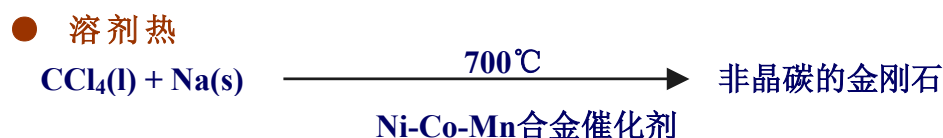
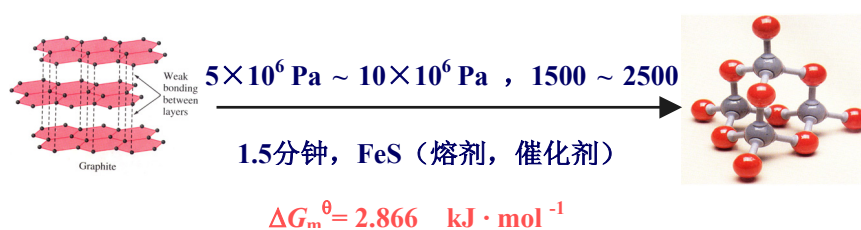
富勒烯是美国的柯尔(Curl R F)和斯莫利(Smalley R E)以及英国的克罗托(Kroto H W)三位教授于 1985 年发现的新同素异形体，他们因此而获得 1996 年诺贝尔化学奖。现富勒烯引起的轰动曾经持续了好多年，除了学术价值和应用前景方面的原因外，造成轰动的部分原因还在于人们本

未指望在非常熟悉的单质碳上再有重大新发现。不同于无限个原子组成的金刚石和石墨，**富勒烯是确定数目碳原子组成的聚集体**。富勒烯中以 60 个碳原子组成得  $C_{60}$  最稳定，其笼状结构酷似足球，相当于一个由二十面体截顶而得的三十二面体。32 个面中包括 12 个五边形面和 20 个六边形面，每个五边形均与 5 个六边形共边，而六边形则将 12 个五边形彼此隔开。与石墨相似， $C_{60}$  分子中每个 C 原子与周围三个 C 原子形成 3 个  $\sigma$  键，剩余的 60 条轨道和电子共同组成离域  $\pi$  键。三位科学家关于  $C_{60}$  结构的设想受建筑学家富勒·布基明斯特为 1967 年蒙特利尔世界博览会设计的薄壳建筑物(也由 12 个五边形和 20 个六边形构成)的启发，因而将包括  $C_{60}$  在内的这类碳笼分子叫作**富勒烯**(fullerenes)，有时也叫**布基球**(buckyballs)。



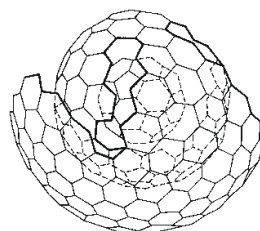
性 质	金刚石	石 墨	$C_{60}$
C原子构型	四面体	三角形平面	近似球面
C-C-C键角/( $^{\circ}$ )	109.5	120	116(平均)
杂化轨道形式	$Sp^3$	$Sp^2$	$Sp^{2.28}$
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	3.514	2.266	1.678
C-C键长/pm	154.4	141.8	139.1(6/6); 145.5(6/5)

### 金刚石的合成



## 低结晶度碳

- 炭黑(年产超过  $8 \times 10^6$  t , 94 % 用于橡胶制品的填料)
- 活性炭(高比表面积:  $400 \sim 2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
- 碳纤维(每架波音-767飞机需用 1 t 碳纤维材料)



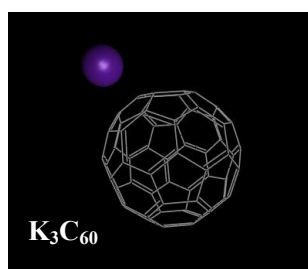
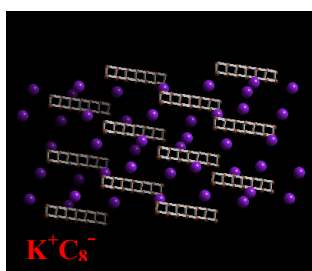
建议的碳黑的结



碳-碳复合材料  
(隐形飞机)

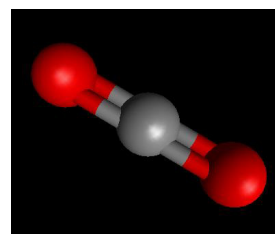
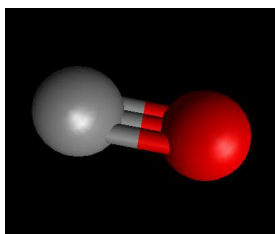
**2. 性质** ★ 金刚石是电绝缘体，而石墨则是良导体。★ 石墨导电显示各向异性：在平行于六边形平面的方向上， $25^\circ\text{C}$ 的导电率为  $3 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，并随温度升高而下降；垂直于该方向的导电率低得多( $5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )，且随温度升高而上升。电导率随温度的变化模式表明，平行方向为金属性导电，垂直方向则是半导体导电。★ 研究表明， $\text{C}_{60}$ 室温下为分子晶体(面心立方结构)，算得的能隙为  $1.5 \text{ eV}$ ，这意味着固体  $\text{C}_{60}$  为半导体。

金刚石的化学性质极稳定，迄今未见报导保留其碳骨架的化合物。石墨表现出一定程度的化学活性，能形成某种类型的化合物。例如，与金属钾反应生成  $\text{K}^+\text{C}_8^-$  或  $\text{K}^+\text{C}_{16}^-$ 。化合物保持了石墨的碳骨架， $\text{K}^+$ 离子穿插在层间，人们将其称之为嵌入型化合物。富勒烯的化学活性则要高得多，在发现  $\text{C}_{60}$  的短短的 20 年内，人们已经制备出碳骨架保持完整的许多种化合物。

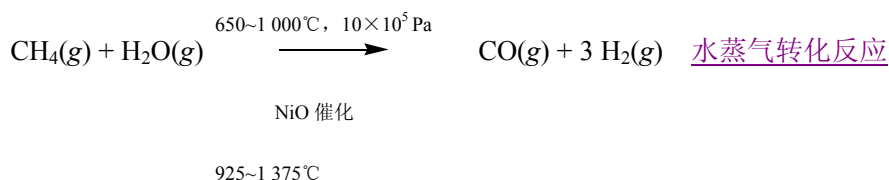


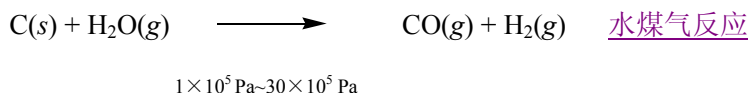
## 13.4.2 电负性高于碳的元素与碳形成的某些无机化合物

### 1. 一氧化碳和二氧化碳



**制备** 用甲烷或其他含碳的天然资源(如煤或焦炭)大规模制备合成气(synthesis gas)，合成气是由  $\text{CO}$  与  $\text{H}_2$  组成的混合气体。



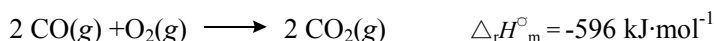


纯 CO 气体装在钢瓶中出售，实验室制备少量 CO 采用浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与甲酸或草酸的反应：

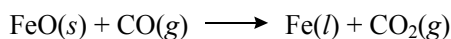
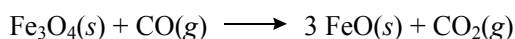
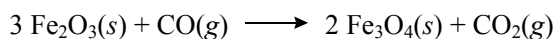


使产生的气体流经固体 NaOH，以除去其中的 CO<sub>2</sub> 和水分。

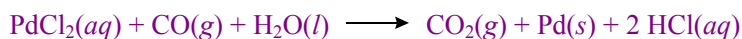
**性质** 重要的性质是可燃性、还原性、加合性和毒性。为一种优良的气体燃料(管道煤气、水煤气和半水煤气的主要成分之一)，在空气中燃烧时发出蓝色火焰，同时放出大量热：



CO 是冶金工业的重要还原剂，高炉炼铁中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分步还原都涉及 CO：

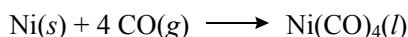


CO 的还原性主要表现在高温，但常温下可将溶液中的 Pd<sup>2+</sup> 离子还原为金属 Pd：



该反应可以用以检出微量 CO 的存在。

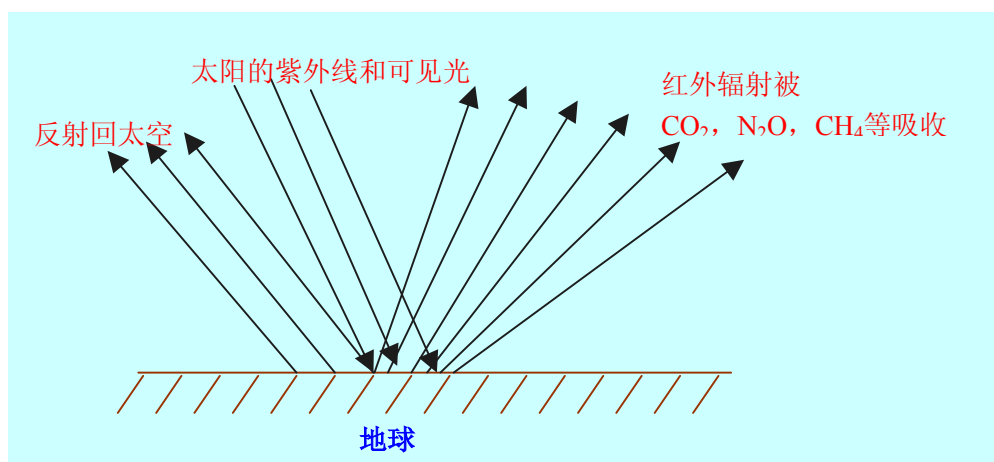
CO 也显示加合性。能够说明加合性的一个实例是，它能与低氧化态金属形成一类叫作金属羰基化合物的无机化合物：



煤气中毒实际上是指 CO 中毒。血液中血红蛋白(Hb)的正常功能是在肺部结合 O<sub>2</sub> 形成氧合血红蛋白 HbO<sub>2</sub>，HbO<sub>2</sub> 经血液循环至全身细胞并在那里放出 O<sub>2</sub>，同时拣起 CO<sub>2</sub> 返回肺部后排至体外。O 与 Hb 中的 Fe(II)原子的结合力比 O<sub>2</sub> 高出 300 倍，一定浓度的 CO 可使血红蛋白失去结合 O<sub>2</sub> 的能力，从而导致头痛、眩晕甚至死亡。

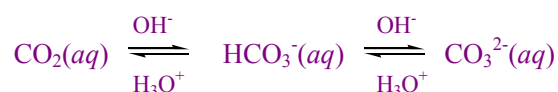
## 温室效应 (Greenhouse)

所谓“温室效应”，它是由包括 CO<sub>2</sub> 分子在内的某些多原子分子（其他如 N<sub>2</sub>O，CH<sub>4</sub>，氟氯烃）在大气中含量的上升造成的。在过去，大气中 CO<sub>2</sub> 浓度大体保持着平衡，随着工业化的进程，CO<sub>2</sub> 增加的速度大于渗入海洋深处与 Ca<sup>2+</sup> 结合成 CaCO<sub>3</sub> 沉淀的速度。太阳的可见光和紫外光穿过大气层射至地球表面，在地球表面产生的红外辐射却被这类多原子分子吸收而无法迅速逸散到外层空间去，使到地球变暖。但是，要确定地球是否变暖并非易事，长期和短期的气候变化可能掩盖了温室效应产生的结果。另外，现在的问题是地球是否在变暖？



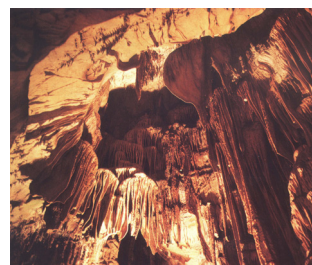
CO<sub>2</sub>不具有CO表现的可燃性和还原性，而且加合性也不显著。CO有毒，而CO<sub>2</sub>却用于制造各种碳酸饮料。

CO<sub>2</sub>，HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>在水溶液中的平衡以及各自存在的酸度范围如下：



PH:    2~3                      8~9                      11~12

天然水中溶解的CO<sub>2</sub>可使某些难溶碳酸盐转化为可溶性酸式碳酸盐。自然界‘穴柱’景观的形成与难溶碳酸盐的溶解、转移以及随后发生的酸式碳酸盐的分解过程有关。地下洞穴大多出现在地球上富藏石灰石沉积的区域，溶解有CO<sub>2</sub>的天然水流过这种沉积使石灰石转化为可溶性的酸式碳酸钙，并随水流一起转移。酸式碳酸钙只在溶液中稳定，从洞穴滴落时水分蒸发重新分解为碳酸钙，即形成从洞穴顶部向下生长的钟乳石和从地面向上生长的石笋。钟乳石和石笋的色彩产生于某些痕量过渡金属在可见光区发生的电子跃迁，给游人一种‘世界真奇妙’的感受。

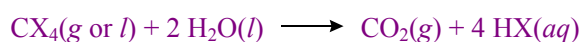


**2. 碳与硫、氮和卤素形成的化合物**    碳与氧的同族元素硫形成对应于CO和CO<sub>2</sub>的化合物CS和CS<sub>2</sub>，但硫化合物不如氧化合物那样稳定。游离CS只能瞬间存在，CS<sub>2</sub>则是个吸能化合物(Δ<sub>f</sub>G<sup>o</sup><sub>m</sub> = +65 kJ·mol<sup>-1</sup>)。CS<sub>2</sub>易燃、易挥发，是个优良的溶剂，在碱性溶液中发生水解，生成CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>离子和三硫代碳酸根离子CS<sub>3</sub><sup>2-</sup>的混合物。

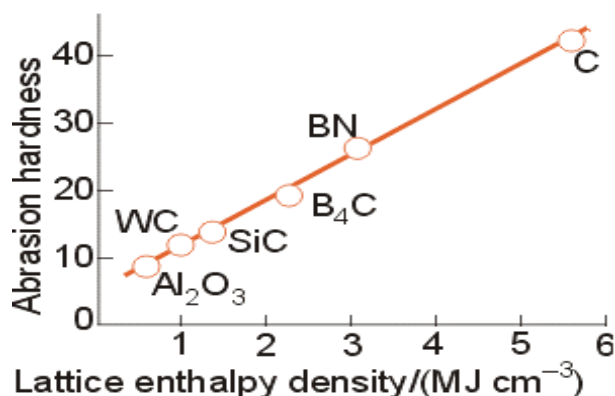
Some properties of carbon halides, CX<sub>4</sub>

CX <sub>4</sub>	melting point, t/°C	boiling point, t/°C	Δ <sub>f</sub> G <sup>o</sup> <sub>m</sub> /kJ·mol <sup>-1</sup>
CF <sub>4</sub>	-187	-128	-879(g)
CCl <sub>4</sub>	-23	77	-65.2(l)
CBr <sub>4</sub>	90	190	+47.5(s)
CI <sub>4</sub>	171(decomposition)	~130(sublimation)	> 0

从热力学因素考虑，所有四种卤化物都能发生水解：







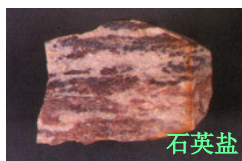
## 13.5 硅

### 13.5.1 存在、提取和用途

#### ★ 存在

二氧化硅—硅石  
(silicon dioxide)

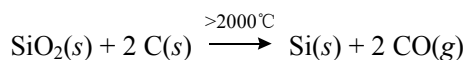
无定型体：石英玻璃，硅藻土，燧石  
晶体：天然为石英(原子晶体)  
纯石英：水晶  
含有杂质的石英：玛瑙



硅在地壳中的丰度仅次于氧，但主要和铝一起分布在铝硅酸盐矿物中。最有工业价值的矿物是石英砂(SiO<sub>2</sub>)。

#### ★ 提取

在 2000℃ 以上的电弧炉中以焦炭还原石英砂(纯度要求 SiO<sub>2</sub>>98%)制得的硅是冶金级硅, 纯度约 98.5%~99.7%):

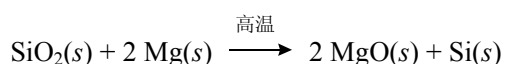


#### ★ 用途

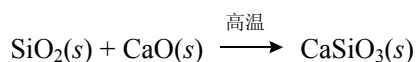
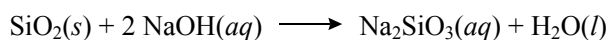
冶金级硅的世界年产量约  $5 \times 10^5$  t, 硅铁的年产量约为这个数字的 10 倍。冶金级硅的 65% 用于制造合金, 约 30% 用于制造硅橡胶, 约 4% 用于制造半导体和高分散度的二氧化硅。大量硅铁被用作炼钢过程的除氧剂。

### 13.5.2 二氧化硅、硅酸盐和硅酸

自然界的 SiO<sub>2</sub> 分晶态(如石英)和无定形(如硅藻土)两大类。晶态 SiO<sub>2</sub> 是以 SiO<sub>4</sub> 四面体为基本结构单元组成的巨型共价分子, 处于四面体顶端的氧原子均被周围的四面体共用。这种结构导致其化学性质很稳定, 只有在高温下才能被 Mg、Al 等活泼金属还原:

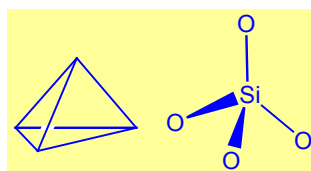


$\text{SiO}_2$  不溶于水，其酸性主要表现在与热的浓碱、熔融的碱或碱性氧化物的反应中：

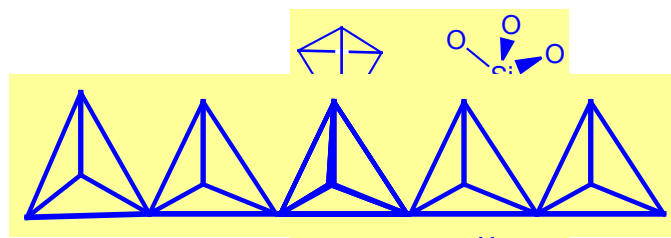


硅酸盐结构较复杂，但可将其看作  $\text{SiO}_4$  四面体单元共享顶点、棱边或三角面(后两种情况不多见)得到的。例如：

☆ 不共享顶点的正硅酸根离子  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ；

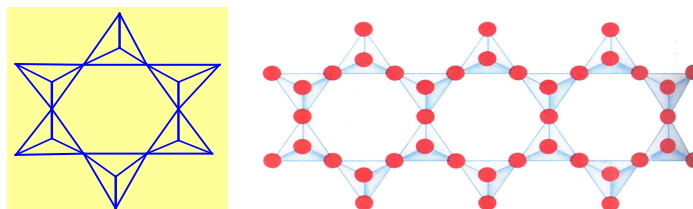


☆ 共享一个顶点的二硅酸根离子  $[\text{O}_3\text{SiOSi}_3]^{6-}$ ；



☆ 翡翠  $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$  中共享两个顶点的链状偏硅酸根离子；

☆ 绿柱石中共享两个顶点的环状偏硅酸根离子  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ ；



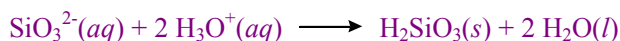
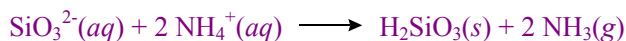
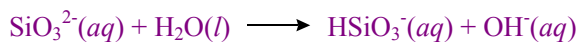
如果四个顶点全部被共享，那就是石英  $\text{SiO}_2$  的结构了。

各种硅酸盐中只有碱金属硅酸盐溶于水。石英砂与纯碱(或  $\text{NaOH}$ )在  $1\ 300\sim 1\ 500^\circ\text{C}$  反应可以制得硅酸钠。工业硅酸钠产品具有各种不同的  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Na}_2\text{O})$  比值，将比值  $\geq 2$  的硅酸钠在加压(约  $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ )和加热(约  $150^\circ\text{C}$ )条件下溶于水制得水玻璃。



碱金属硅酸盐大量用于制造洗涤剂，用作制造橡胶、塑料工业中的  $\text{SiO}_2$  填料和石油裂解催化剂的起始物，也用于合成分子筛和硅胶。

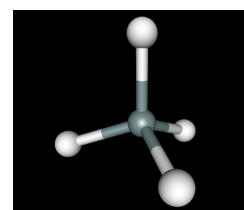
碱金属硅酸盐水解使溶液显碱性，酸或铵盐促进水解使之沉淀出硅酸：



通常所谓的硅酸，是指通式为  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  的二氧化硅水合物。将溶液中沉淀出来的硅酸凝胶经过特殊处理得到多孔硅胶，它是一种用途广泛的吸附剂。

### 13.5.2 卤化物和氢化物

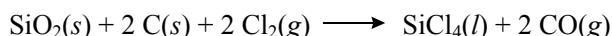
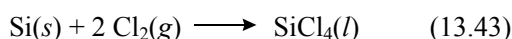
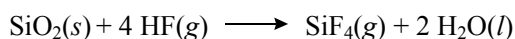
通式为  $\text{SiX}_4$  的四种卤化物均已制得，它们都是挥发性的分子化合物：



Some properties of silicon halides,  $\text{SiX}_4$

$\text{SiX}_4$	melting point, $t/^\circ\text{C}$	boiling point, $t/^\circ\text{C}$	Appearance at $25^\circ\text{C}$
$\text{SiF}_4$	-90	-86	Colourless, gas, fumes in air
$\text{SiCl}_4$	-70	58	Colourless, fuming liquid
$\text{SiBr}_4$	5.5	154	Colourless, fuming liquid
$\text{SiI}_4$	120.5	287.5	Colourless solid

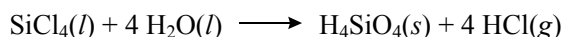
卤化物中以四氟化硅  $\text{SiF}_4$  和  $\text{SiCl}_4$  最重要，前者可由  $\text{SiO}_2$  与氢氟酸作用制备，后者或由元素硅在加热条件下直接氯化，或由  $\text{SiO}_2$  的还原氯化法制备：



$\text{SiF}_4$  是一种无色带刺激性臭味的气体、易溶于水并水解生成正硅酸和氟硅酸，**氟硅酸酸性比  $\text{H}_2\text{SO}_4$  还强的**。



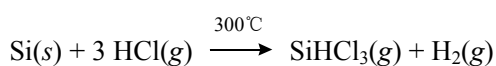
室温下  $\text{SiCl}_4$  为无色液体，有强烈的刺激性，在潮湿空气中水解产生白色的烟雾：



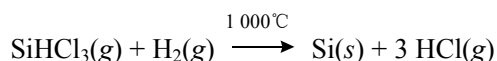
**硅的饱和氢化物称为硅烷。** 与众多的碳烷物种形成对照，迄今制得的硅烷只有  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  等为数不多的物种。

$\text{Si}-\text{Si}$  键和  $\text{Si}-\text{H}$  键显著弱于对应的  $\text{C}-\text{C}$  键和  $\text{C}-\text{H}$  键。硅烷的热稳定性比较差，化学性质也活泼得多。例如，与甲烷不同， $\text{SiH}_4$  在空气中能自燃，并可被  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{AgNO}_3$  等氧化。

硅烷的衍生物三氯硅烷  $\text{SiHCl}_3$  是一个重要的化合物，工业上以冶金级硅为原料，先制得三氧硅烷，然后制造半导体所需要的高纯硅：



产物  $\text{SiHCl}_3$  经分馏提纯, 再通过该反应的逆反应于  $1\ 000^\circ\text{C}$  下在硅棒上沉积出高纯硅:

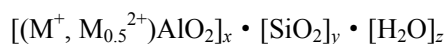


### 13.5.3 铝硅酸盐材料: 沸石

沸石(Zeolite)是一类结晶铝硅酸盐材料。“Zeolite”这个名字来自希腊字,意为“boiling stone”(地质学家发现,某些岩石放在喷管火焰中似乎处于沸腾状态)。迄今已知的沸石达 150 多种,其中约 40 种存在于自然界。

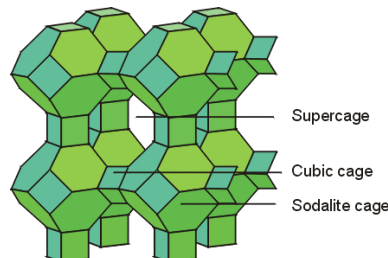
沸石具有分子那般大小的孔径,能够捕获小于其孔径的分子,从而与大于其孔径的分子分离,人们形象地将其称之为分子筛(molecular sieves)。富有想像力的化学合成、测定结构的巧妙方法和重要的实用价值,使分子筛成为近代固体化学(solid state chemistry)的一大成就。

**1. 沸石的组成和结构** 沸石骨架由顶角相连的  $\text{SiO}_4$  四面体和  $\text{AlO}_4$  四面体组成。表示其组成的通式为:



通式中的  $\text{M}^+$  和  $\text{M}^{2+}$  分别代表碱金属和碱土金属阳离子。

沸石具有多种不同的笼结构,阴离子骨架中的硅/铝比是影响沸石结构和性质的重要参数。例如,工业上最重要的合成沸石 zeolite A(A 型分子筛)的硅/铝比为 1,另两种重要的合成沸石 zeolite X(X 型分子筛)和 zeolite Y(Y 型分子筛)则为 1.5~3.0。分子筛的耐酸能力和热稳定性随硅/铝比的增大而提高。Zeolite A 的组成为  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ :



**2 分子筛的功能和用途** 分子筛的用途基于以下四方面的功能:

**离子交换功能** 例如 zeolite A 中的  $\text{Na}^+$  可被天然水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子交换。洗衣粉中的三聚磷酸盐造成对生态环境的破坏,人们开始用分子筛部分代替这种成分。

**吸附功能** 分子筛对能穿过其微孔的小分子具有极强的吸附力,特别是对水分子和其他极性(或可被极化的)小分子,这是分子筛用作气体干燥剂和气体净化剂的基础。

**分离功能** 用  $\text{Ca}^{2+}$  离子交换了  $\text{Na}^+$  离子的 A 型和 X 型分子筛的空腔存在较高的静电场,空气中的  $\text{N}_2$  分子(易被极化)比  $\text{O}_2$  分子更易被吸附。通过多级吸附和解吸附过程可能使  $\text{N}_2$  与  $\text{O}_2$  分离,以获得富氧空气。利用同一原理亦可分离烷烃的各种异构体。

**催化功能** ZSM-5 型分子筛的组成为  $\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 可用作合成邻二甲苯的催化剂。间二甲苯和对二甲苯因体积较大而无法穿越通道进入笼内,从而使生成这两种产物的副反应受到抑制。在美国,95%的石油催化裂解装置中使用吸附有镧系元素阳离子的 zeolite X 型和 zeolite Y 型分子筛。

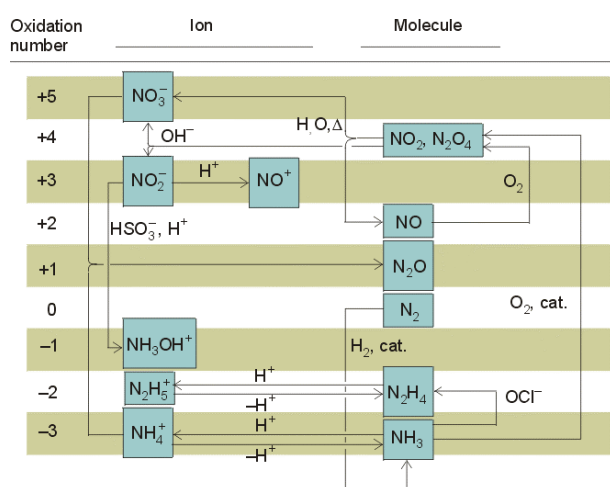
## 13.6 氮

氮是氧化态变化最多的元素之一，而且几乎所有氧化态都存在稳定物种：

-3	-2	-1	-1/3	0	+1	+2	+3	+4	+5
NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	NH <sub>2</sub> OH	HN <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NO	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

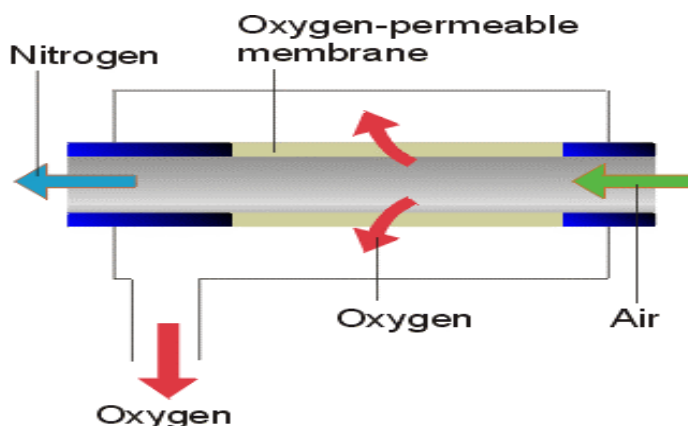
氮原子主要形成共价键，但与低电负性金属元素也形成离子键化合物(如 Li<sub>3</sub>N, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)。与氮族其他元素形成明显对照，化合物中 N 原子的配位数很少超过 4(文献报道，配位数为 5 的含氮物种已经被表征)。

氮化合物的氧化还原行为相当复杂，一些重要物种之间的转化关系图中所示的那样，由 N<sub>2</sub> 合成含氮化合物时，总是先将其还原为最低氧化态的 NH<sub>3</sub>，高于-3 氧化态化合物的合成总是采取迂回路线而不是直接从 N<sub>2</sub> 开始的。



### 13.6.1 存在、分离和用途

大气中 N<sub>2</sub> 的总量估计约达 4×10<sup>15</sup> t，自然界以双原子分子形式存在的元素只有氮和氧。利用氮和氧沸点(N<sub>2</sub>: -196℃; O<sub>2</sub>: -183℃)的不同，工业上通过精馏分离液态空气的方法大规模制备 N<sub>2</sub>。这样制得的 N<sub>2</sub> 价格不算高，但因需求量太大，仍然促使人们谋求建立某种成本更低的制工艺。目前正探寻具有实用价值的膜材料，这种材料对 O<sub>2</sub> 的渗透性大于 N<sub>2</sub>。

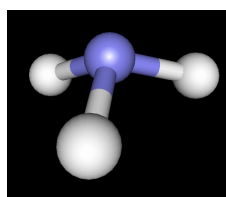


氮-氧膜分离器示意图

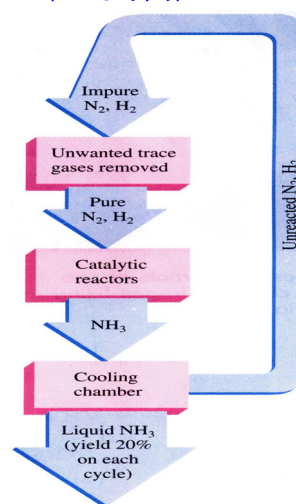
氮气主要用于制备氮肥和其他含氮化合物。实验室用  $N_2$ 、Ar、He 等气体提供惰性气氛以操作对空气敏感的化合物。氮是这类保护气体中最廉价易得的一种，市场上有高压氮气和高纯液氮供应。



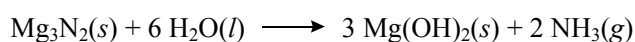
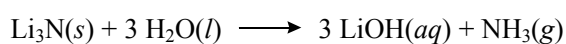
### 13.6.2 氮的负氧化态化合物



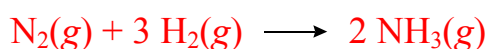
惰性气氛手套



**1.  $NH_3$  的合成和氮的固定** 将大气中的游离  $N_2$  转化为  $NH_3$  过程叫氮的固定(nitrogen fixation)。氮在常温下与金属锂和高温下与金属镁反应的产物发生水解都能得到  $NH_3$ ：



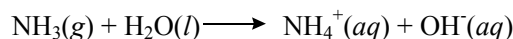
尽管这些活泼金属可以固氮，但显然不能用于工业上大规模合成氨。氮的工业合成仍沿用哈伯法，这项 1913 年的发明获 1918 年诺贝尔化学奖。



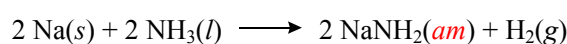
该反应在高温、高压和催化剂存在的条件下进行，昂贵的设备促使人们探求更为经济的代替方案。常温常压固氮问题是对人类智慧的一次挑战，几十年来一直吸引着世界范围内一大批杰出科学家的注意力。

#### 2. $NH_3$ 的性质

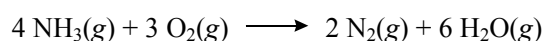
★ 加合反应



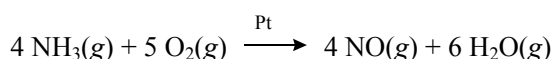
★ 取代反应

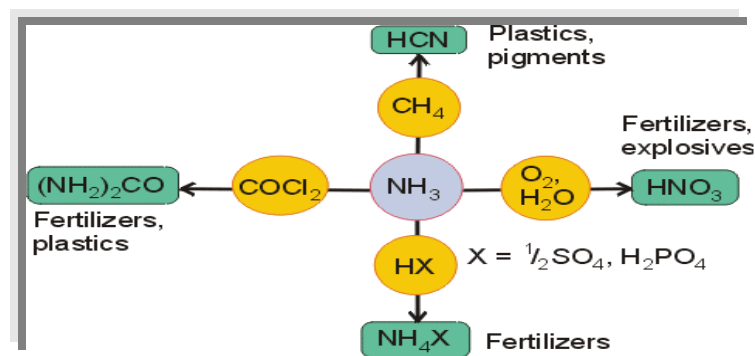


★ 氧化反应

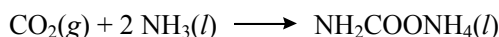


工业上合成硝酸的一个重要步骤是在高温下将  $NH_3$  氧化为  $NO$ ，该反应需要铂催化：

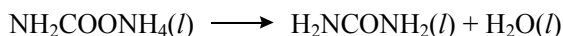




**3. 生产尿素的反应和工艺流程** 工业上生产尿素以  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  为原料。由于  $\text{CO}_2$  是由原油或天然气生产合成氨的原料气( $\text{H}_2$ )的副产物，尿素厂往往与合成氨厂合建。生产尿素有两步主要反应：第一步由  $\text{NH}_3$  与  $\text{CO}_2$  反应得到氨基甲酸铵：

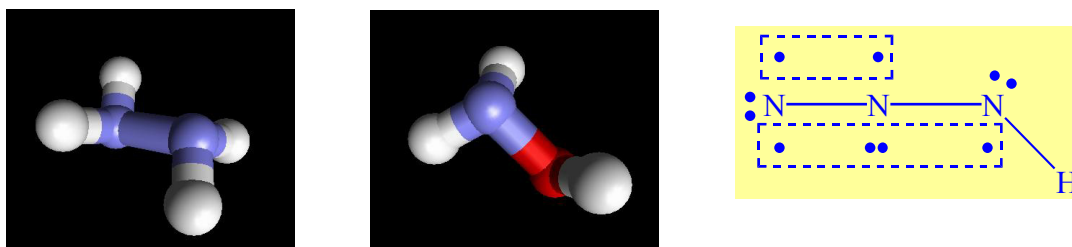


第二步将氨基甲酸铵转化为尿素：

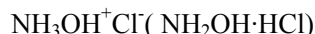


反应得到由尿素的水溶液、未转化的氨基甲酸铵、未反应的  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  组成的混合体系，各种流程的差异主要表现在如何使未反应的  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  得到分离，并使之再循环。现代化流程实行  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  的全循环， $\text{NH}_3$  的收率可达 98.6%~99.5%，实际上也许更高些。

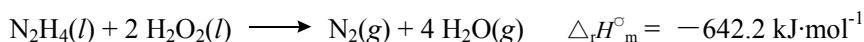
**4. 胍、羟氨和叠氮化物** 胍( $\text{N}_2\text{H}_4$ ，又叫联氨)、羟氨( $\text{NH}_2\text{OH}$ )和叠氮酸( $\text{HN}_3$ )中氮的氧化态分别为-2，-1 和-1/3。



$\text{N}_2\text{H}_4$  和  $\text{NH}_2\text{OH}$  形式上分别相当于  $\text{NH}_3$  中的一个 H 原子被氨基( $-\text{NH}_2$ )或羟基( $-\text{OH}$ )所取代。实验室的羟氨试剂往往制成盐酸羟氨的形式，后者与  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  生成的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  相类似：

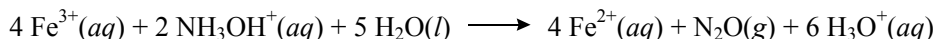
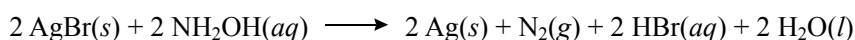


胍和羟氨更多地用作还原剂。例如，胍与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ：



这类反应放出大量热，使胍及其衍生物用作火箭推进剂。

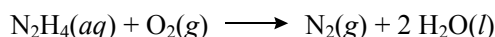
羟氨可使某些金属离子还原为低氧化态，例如：



用作还原剂时，胍和羟氨的氧化产物(如  $\text{N}_2$ ， $\text{N}_2\text{O}$ )可以离开反应体系，不给反应溶液中带入杂质。

高温锅炉将水转化为蒸汽，水中的溶存氧会加快锅炉钢铁制件的腐蚀过程。将适量的胍加

入锅炉水中可以除氧, 从而阻滞腐蚀过程:



肼的衍生物加热时生成  $\text{N}_2$  和自由基。由于生成  $\text{N}_2$ , 这些衍生物被用于泡沫塑料和橡胶生产中的起泡剂; 由于生成自由基, 它们被用作自由基聚合反应的引发剂。羟氨年产量的 97% 用于制造己内酰胺, 后者是制造尼龙-6 的前体。

叠氮离子  $\text{N}_3^-$  是个布朗斯特碱, 其共轭酸是叠氮酸  $\text{HN}_3$ 。  $\text{N}_3^-$  离子与重金属形成的化合物不稳定, 例如, 叠氮化铅  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  和叠氮化汞  $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$  对震动十分敏感, 常被用作引爆剂(制雷管)。叠氮化钠  $\text{NaN}_3$  同样在热力学上不稳定, 加热或电火花可引发分解:



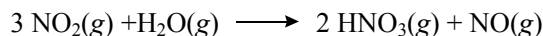
但它显示出动力学稳定性, 室温下操作不发生危险。

### 13.6.3 氮的正氧化态化合物

1. 氮的氧化物 重要的氮氧化物的名称、化学式和性质如下:

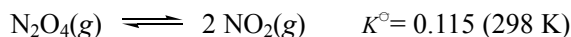
名称	氧化二氮	一氧化氮	三氧化二氮	二氧化氮	四氧化二氮	五氧化二氮
化学式	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{NO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{N}_2\text{O}_5$
氮的氧化态	+1	+2	+3	+4	+4	+5

$\text{N}_2\text{O}_3$  和  $\text{N}_2\text{O}_5$  分别是亚硝酸和硝酸的酸酐。溶于水生成各自的酸。 $\text{NO}_2$  为红棕色气体, 溶于水生成硝酸并放出  $\text{NO}$ :



该反应是生产硝酸的重要反应之一。

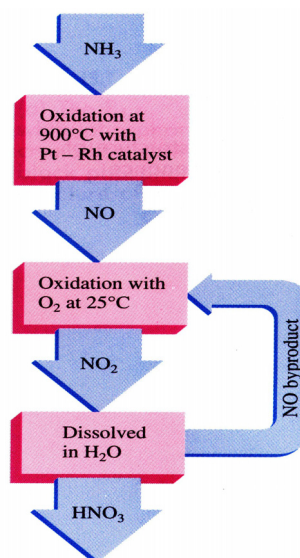
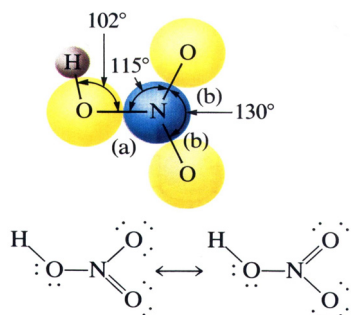
$\text{NO}_2$  是单电子化合物, 因而显示顺磁性。与单电子结构有关的一个现象是, 它容易发生聚合形成无色气体  $\text{N}_2\text{O}_4$ 。



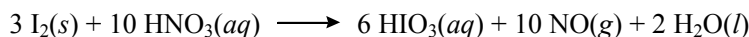
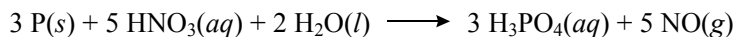
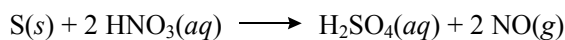
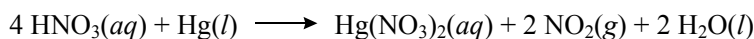
$\text{NO}$  是无色气体, 遇空气则被氧化为  $\text{NO}_2$ 。  $\text{NO}$  也是个单电子化合物, 有证据显示, 它也能形成二聚体( $\text{N}_2\text{O}_2$ ), 但极不稳定。

2. 硝酸和硝酸盐 硝酸是重要的工业三酸之一, 是制炸药、染料、硝酸盐和许多种其他化学品的重要原料。硝酸的工业制备涉及以下重要步骤:

- ★  $\text{NH}_3$  的催化氧化;
- ★ 空气氧化  $\text{NO}$ , 使之转化为  $\text{NO}_2$ ;
- ★ 用水吸收  $\text{NO}_2$  制硝酸。

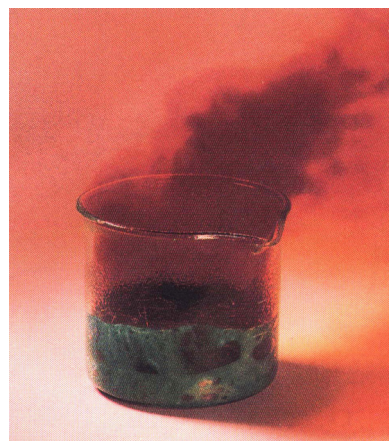
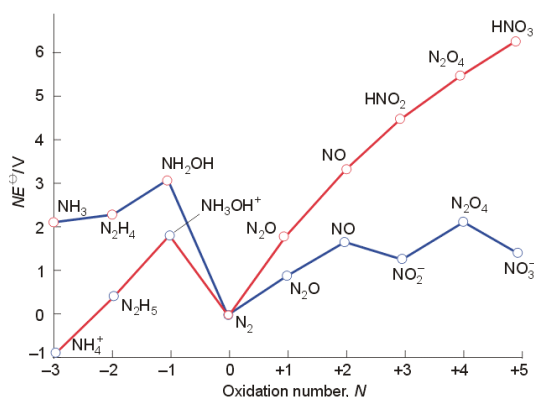


硝酸是个强氧化剂，可以氧化许多金属和非金属。例如：

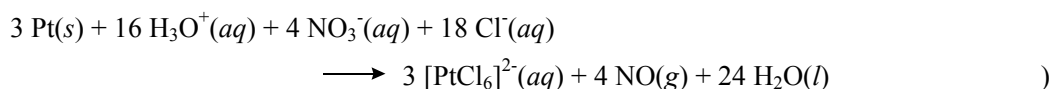
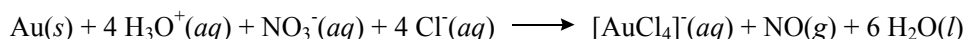


作为氧化剂， $\text{HNO}_3$  本身的还原产物受多种因素影响，但最常见的还原产物为  $\text{NO}_2$  或  $\text{NO}$ 。浓  $\text{HNO}_3$  的氧化性强于稀硝酸，其氧化反应速率也要快得多。人们用  $\text{NO}_3^-$  的质子化程度对此作解释： $\text{NO}_3^-$  中氧原子的质子化有利于 N—O 键断裂。浓  $\text{HNO}_3$  中质子化程度比较大，而稀硝酸中  $\text{HNO}_3$  分子可能主要以  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{H}_3\text{O}^+$  的形式存在。这种观点也可解释水溶液中的硝酸盐为什么基本不显氧化性，尽管 N 原子也处于它的最高氧化态。

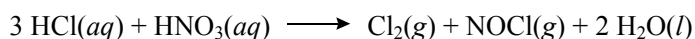
浓  $\text{HNO}_3$  的反应速率快，生成的  $\text{NO}_2$  来不及与还原剂反应即离开体系；而稀硝酸则不然，反应中生成的  $\text{NO}_2$  来得及与还原剂进一步反应转化为  $\text{NO}$ 。浓  $\text{HNO}_3$  的不稳定性也是强氧化性的一种表现：



**王水(aqua regia)**是浓  $\text{HCl}$  和浓  $\text{HNO}_3$  按体积比 3 : 1 混合得到的，它是溶解金和铂的一种古老而有效的试剂。王水溶解  $\text{Au}$  和  $\text{Pt}$  的功能来自两方面： $\text{HNO}_3$  使金属氧化的功能； $\text{Cl}^-$  离子与金属离子配位的功能。两种功能都促进下述反应右移：



通常认为，溶液中起氧化作用的活性物种是  $\text{Cl}_2$  和亚硝酰氯  $\text{NOCl}$ ，它们产生于下述反应：



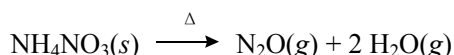
硝酸盐在高温下显示氧化性，所有金属的硝酸盐加热分解都产生  $\text{O}_2$ ：





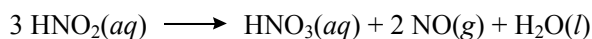
上述 3 例代表了三种分解反应类型：电位序中 Mg 之前(包括 Mg)和 Cu 之后(不包括 Cu)的金属元素的硝酸盐分别按第一类和第三类反应分解，而居中的元素则按第二类反应分解。可以认为，采取何种分解方式，与分解温度下相应亚硝酸盐和氧化物的热稳定性有关。在分解温度下，第一类反应的产物亚硝酸盐仍是稳定的；对第二类反应而言，亚硝酸盐不再稳定，而氧化物仍稳定。对第三类反应而言，亚硝酸盐和氧化物都不再稳定。

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  可用作炸药，其热分解属氮自身的低氧化态物种( $\text{NH}_4^+$ )与高氧化态物种( $\text{NO}_3^-$ )之间的氧化还原反应：



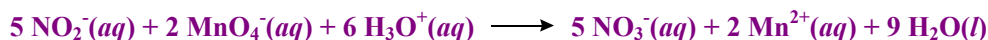
**2. 亚硝酸和亚硝酸盐** 与  $\text{HNO}_3$  相比， $\text{HNO}_2$  的酸性弱得多(与 HAc 相近)，而且也很不稳定。它的氧化性不如  $\text{HNO}_3$  强，但用作氧化剂时反应速率比较快。与  $\text{HNO}_3$  不同， $\text{HNO}_2$  是个还原剂。

$\text{HNO}_2$  实际上只能存在于水溶液中，而且易发生歧化反应：



正是由于这个原因， $\text{NO}_2$  在酸性水溶液中歧化至 N(+5)和 N(+2)物种(参见反应 3.71)。

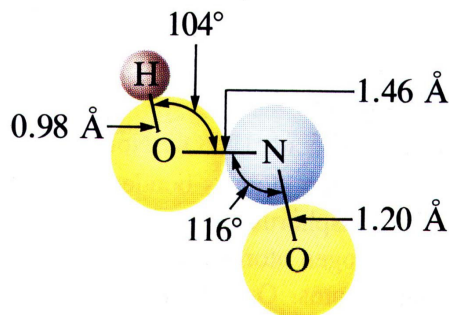
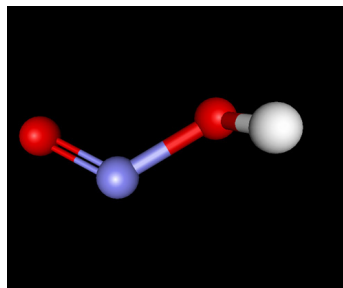
$\text{HNO}_2$  用作氧化剂和还原剂的两个具有代表性的例子是：



前一反应中将  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ ，后一反应中将  $\text{MnO}_4^-$  还原为  $\text{Mn}^{2+}$ 。在酸性溶液中，两个反应都可以定量进行，分析化学中用以测定亚硝酸盐的含量。

尽管亚硝酸既是氧化剂又是还原剂，但更多的场合是用作氧化剂。这是因为，作为氧化剂的反应速率比较快。

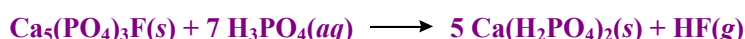
与亚硝酸不同，大多数亚硝酸盐是稳定的。绝大多数亚硝酸盐易溶于水，白色结晶状的  $\text{NaNO}_2$  大量用于染料工业和有机合成工业中。亚硝酸盐一般有毒，而且是致癌物质。





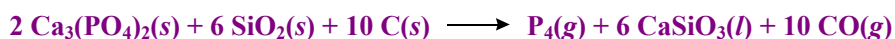
## 13.7 磷

磷的主要矿物是磷灰石  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ，式中的 F 可被 OH 基或 Cl 所取代。被 OH 基或 Cl 取代的磷灰石分别叫羟基磷灰石和氯磷灰石，但以氟磷灰石最重要。全世界磷灰石的储量在  $6.7 \times 10^9 \text{ t}$  以上，人们至少在很长一段时期内不必为磷资源短缺而犯愁。磷是植物的重要营养元素，每年开采的磷酸盐矿物中，大约 90% 用来生产含磷肥料。磷灰石本身难溶于水，不能直接被植物吸收。用浓硫酸处理得到可溶性的过磷酸盐肥料，这种肥料是混有大量硫酸钙和其它硫酸盐的  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。如果用磷酸代替硫酸处理磷矿石，则得到三倍过磷酸盐(triple superphosphate)肥料，其主要成分为  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。磷酸铵肥料(如  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_n$ )深受农民欢迎，不但为植物提供磷，而且提供氮。生产三倍过磷酸钙的反应为：

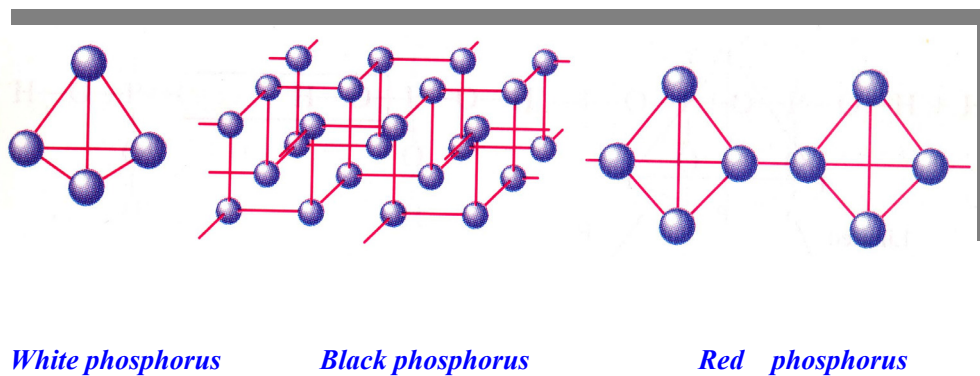


### 13.7.1 单质磷

工业上最重要的元素磷是白磷，它是由磷灰石热还原法生产的。磷酸钙(磷灰石的主成分)、石英砂和碳的混合物在电弧炉中发生的反应如下：

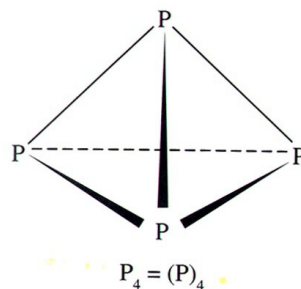
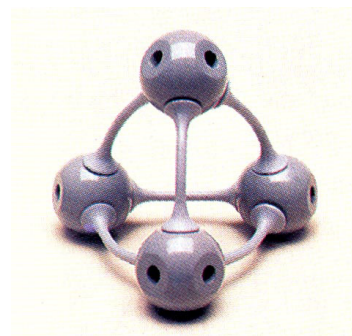


反应温度为  $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ ，生成的磷蒸气( $\text{P}_4$  和  $\text{P}_2$  分子)通入水中冷却得白磷。碳还原磷酸钙需要很高的反应温度，加入的  $\text{SiO}_2$  与生成的  $\text{CaO}$  发生强放热反应生成  $\text{CaSiO}_3$ ，从而大大降低了反应温度。

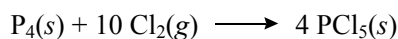
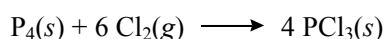
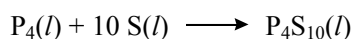
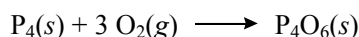
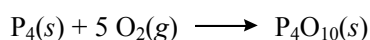


单质磷有白磷、红磷、黑磷等多种同素异形体，其中以前两种最常见。磷蒸气在隔绝空气条件下迅速冷却得白磷，将白磷在  $300^\circ\text{C}$  下于惰性气氛中加热数天即可得红磷。白磷不是最稳定的同素异形体，但还是指定它的生成热为零。这是因为，白磷比其他同素异形体表征得更完全。

白磷分子具有四面体结构。尽管因键角  $\angle\text{PPP}$  较小而存在张力，但蒸气中的  $\text{P}_4$  分子在  $800^\circ\text{C}$  以下仍是稳定的。只是在更高温度下，才存在  $\text{P}_4$  与  $\text{P}_2$  之间的平衡。白磷为无色透明晶体，遇光逐渐变黄因而又叫黄磷。红磷无毒，白磷则有剧毒(包括与皮肤接触造成的吸收中毒)，成人服  $0.1\text{g}$  即可致命。



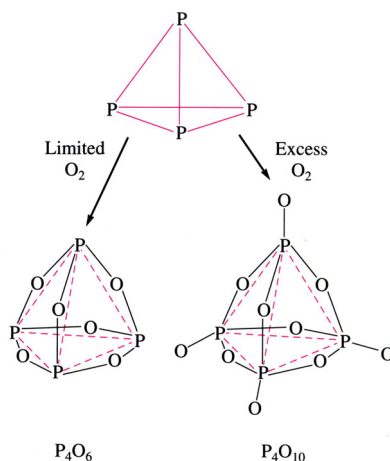
白磷化学性质活泼。它在空气中会缓慢氧化，表面聚积的热使温度上升至燃点(313K)时即自燃，因而应保存在水面之下。空气充足条件下的燃烧产物为  $P_4O_{10}$ ；空气不足条件下的燃烧产物则为  $P_4O_6$ ；与硫的反应在加热熔融的条件下进行，生成与  $P_4O_{10}$  对应的  $P_4S_{10}$ ；与氯反应生成  $PCl_3$  或  $PCl_5$ 。



上述介绍白磷性质的反应也是相关磷化合物的制备反应。事实上，不少无机磷化合物的制备以单质磷为起始物。这里涉及两种显而易见的原因，一是单质磷性质活泼；二是易于通过升华的方法将其提纯。

### 13.7.2 磷的氧化物、含氧酸和含氧酸盐

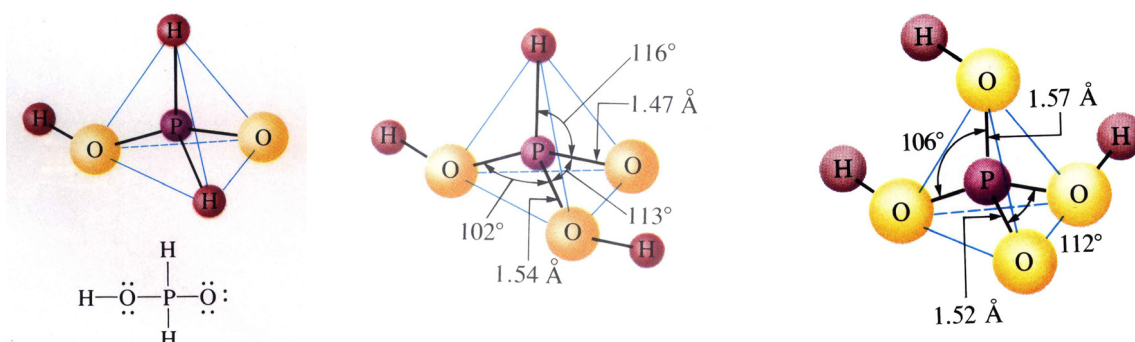
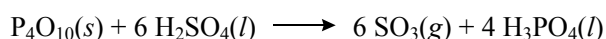
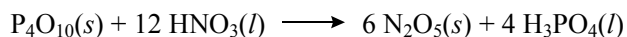
$P_4O_6$  和  $P_4O_{10}$  均为白色固体，分别为亚磷酸和磷酸的酸酐。



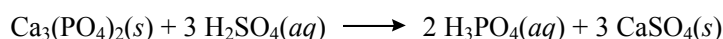
$P_4O_{10}$  是一种高效率的干燥剂。下面一组数据给出几种常用干燥剂的干燥效率，数值表示 298K 时  $1 m^3$  被干燥了的空气中，以 g 为单位的水蒸气含量：

$CaCl_2$	$CaO$	$NaOH$	浓 $H_2SO_4$	$Mg(ClO_4)_2$	硅胶	$P_4O_{10}$
0.34	0.20	0.16	0.003	$2 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-5}$

$P_4O_{10}$  甚至可以夺取化合态的  $H_2O$ ，例如，使  $HNO_3$  和  $H_2SO_4$  脱水得到各自的酸酐：

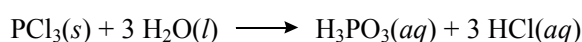


磷酸是最重要的无机磷化合物, 可由  $\text{H}_2\text{SO}_4$  分解磷酸钙(磷灰石的有效成分)制得:



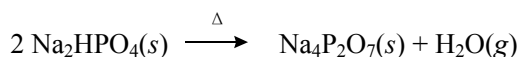
这样制得的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  叫湿法磷酸。湿法磷酸含杂质较高, 主要用于生产磷肥。纯度较高的磷酸由白磷燃烧得到  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , 然后与  $\text{H}_2\text{O}$  反应来制备。这样制得的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  叫炉法磷酸。

$\text{P}_4\text{O}_6$  与冷水反应生成亚磷酸的反应很缓慢, 工业上制备亚磷酸主要经由  $\text{PCl}_3$  的水解反应:

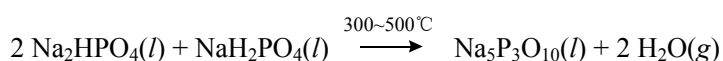


亚磷酸主要用于制备碱式亚磷酸铅, 产品用作聚氯乙烯的稳定剂。

正磷酸与  $\text{NaOH}$  反应生成  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  三种钠盐,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  加热脱水的产物为二聚磷酸钠, 又叫焦磷酸钠:



三聚磷酸钠(STPP)是钠的最重要的磷酸盐, 工业上用磷酸氢二钠和磷酸二氢钠加热脱水的方法制备:



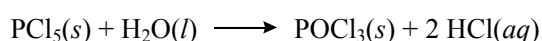
### 13.7.3 磷的卤化物

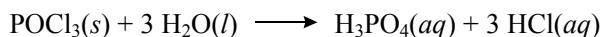
磷形成  $\text{PX}_3$  和  $\text{PX}_5$  两个系列的卤化物:

Some properties of  $\text{PX}_3$  and  $\text{PX}_5$

compound	m. p., $t/^\circ\text{C}$	b. p., $t/^\circ\text{C}$	compound	m. p., $t/^\circ\text{C}$	b. p., $t/^\circ\text{C}$
$\text{PF}_3$	-151.5	-101.5	$\text{PF}_5$	-83	-75
$\text{PCl}_3$	-111.8	76	$\text{PCl}_5$	—	160(sub.)
$\text{PBr}_3$	-40	173	$\text{PBr}_5$	100	dec.
$\text{PI}_3$	61	—	$\text{PI}_5$	—	unknow

$\text{PCl}_5$  是个十分重要的化合物, 广泛用做实验室合成和工业合成的起始物. 例如, 与  $\text{H}_2\text{O}$  反应水解生成  $\text{POCl}_3$ , 后者进一步水解得  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :





## 13.8 长周期元素的重要化学现象及重要反应

### 13.8.1 长周期元素的两个重要化学现象

**1. 生成特征硫化物** 三族元素的族氧化态具有 18 电子组态, 而比族氧化态低 2 的氧化态则具有(18+2)电子组态。两种组态的离子主要显示“软酸”的性质, 因而与  $\text{S}^{2-}$ (软碱)形成的化合物比与  $\text{O}^{2-}$ (硬碱)形成的化合物更特征。于各自的盐溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体(或加入可溶性硫化物), 可得到不同颜色的硫化物沉淀:

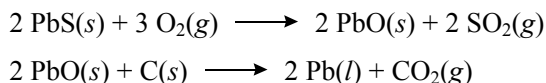


$\text{Pb(IV)}$ 和  $\text{Bi(V)}$ 的强氧化性和  $\text{S}^{2-}$ 的还原性导致  $\text{PbS}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{S}_5$  难以稳定存在

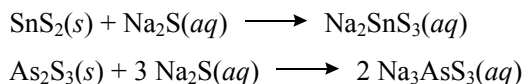
这一特征导致的一个重要结果是, 这些长周期元素大都属于自然界的“亲硫元素”, 虽然三族中的典型元素(B、Al、C、Si、N、P)属“亲石元素”(节 5.2.2)。一些重要的矿物的名称和组成如下:



为了提取这类元素, 通常先将硫化物矿转化为氧化物, 然后再用适当的方法还原。例如, 由方铅矿提取铅时, 先将  $\text{PbS}$  在空气中焙烧使之转化为  $\text{PbO}$ , 然后在反射炉中用焦炭还原:

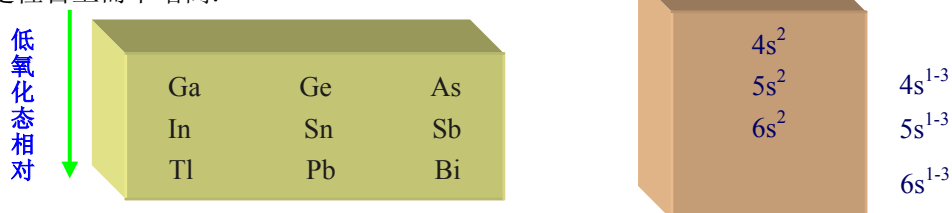


所有上述八种硫化物均难溶于水和稀酸, 但有些则能溶于  $\text{Na}_2\text{S}$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  的水溶液, 生成适当的硫代酸盐。三族氧化态硫化物( $\text{SnS}_2$ 、 $\text{As}_2\text{S}_5$  和  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ )在反应中分别生成硫代锡酸盐、硫代砷酸盐和硫代锑酸盐, 而两种低氧化态硫化物( $\text{As}_2\text{S}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )则生成硫代亚砷酸盐和硫代亚锑酸盐。



**2. 惰性电子对效应** 长周期的三族元素都可达到各自的族氧化态(+3, +4 和+5); 还能显示出具有一定稳定性的、较族氧化态低 2 的氧化态(+1, +2 和+3)。在同一族中, 低氧化态的相对稳

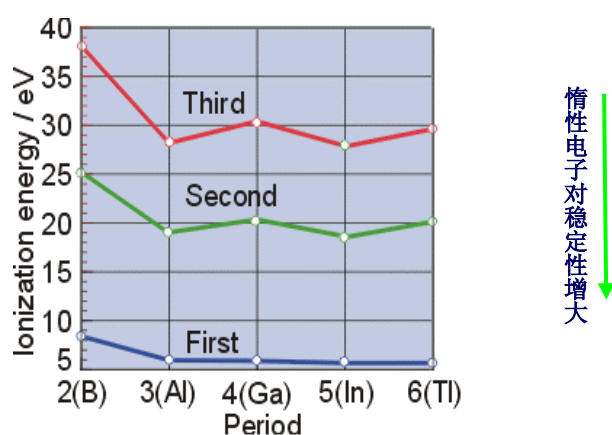
定性自上而下增高:



长期以来,一直沿用惰性电子对效应(Inert-pair effect)解释这一化学现象,即,自上而下,价层 ns 电子对越来越不易参与成键。

惰性电子对效应影响着这里讨论的 9 个元素的氧化还原性. 第 6 周期的三个元素(Tl, Pb, Bi)的族氧化态化合物往往不稳定,要么是极强的氧化剂(如  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NaBiO}_3$ ),要么难以制备出来(如  $\text{Bi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{PbS}_2$ ). 第 4 周期的三个元素(Ga, Ge, As)形成稳定的族氧化态,而 Ga(I), Ge(II), As(III)的化合物则是还原剂(如  $\text{AsO}_3^{3-}$ ).

惰性电子对效应解释了过渡后 p 区元素(特别是 p 区第 13/III 至第 15/V 族元素)这一特有的化学现象,但并不意味着这种解释必然是对的。化学家的质疑产生于对电离能数据的分析。图中的曲线表明, Tl 的第二、第三电离能与 Ga 基本相同,甚至还稍低些! 如果 Tl 的 6s 电子对的惰性更大,其第二、第三电离能本应明显地高于 Ga。



更靠得住的一种观点是,像对其他化学过程能量关系的分析一样,这里也应考虑影响成键的全部因素. 以 Ga 和 Tl 为例,由零氧化态形成+3 氧化态所消耗的能量无疑高于形成+1 氧化态的能量,如果消耗的能量可由三价离子形成晶体时释放的能量补偿有余,  $\text{Ga}^{3+}$  和  $\text{Tl}^{3+}$  化合物都将是稳定的。如果由于  $\text{Tl}^{3+}$  离子的半径大使能量得不到补偿,形成  $\text{Tl}^{+}$  化合物的可能性就大了. 考虑到 Tl, Pb, Bi 的 6s 电子对表现的相对惰性毕竟是一种事实,保留“惰性电子对效应”的观点也无妨。不过,将其看作各种能量关系的体现,也许比看作原因更好些. 也就是说,惰性电子对效应在更大程度上是离子半径影响成键能力的一种反映,较小程度上才是单个原子的性质。

### 13.8.2 其他重要化合物和重要反应

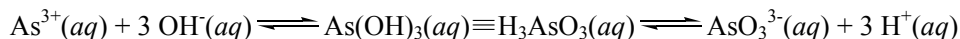
所讨论的 5 个元素都能形成两个系列的氧化物: 族氧化态的氧化物和氧化态为族序减 2 的氧化物:



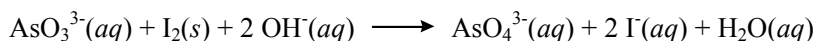
铅还有另外两种重要的氧化物  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ (橙色)和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ (红色,俗名“铅丹”或“红铅”),前者中 Pb 的氧化态为+3,后者中 Pb 的氧化态为+8/3.

$\text{As}_2\text{O}_3$  为白色粉末状,是最重要的砷氧化物,有剧毒,俗名砒霜,主要用于制造杀虫药剂、除

草剂和含砷的药物。As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是亚砷酸的酸酐，微溶于水，在热水中溶解度稍大，在水中既可按酸式电离，也可按碱式电离：

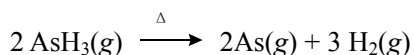
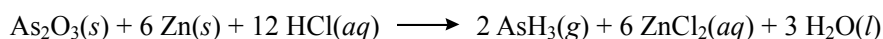


加酸时平衡左移生成三价砷盐，加碱时平衡右移生成亚砷酸盐。碱性溶液中的亚砷酸盐是个还原剂，能将碘这样的弱氧化剂还原为 I<sup>-</sup>：

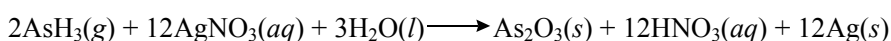


该反应在强酸性溶液中向相反方向进行，即砷酸将 I<sup>-</sup> 氧化为 I<sub>2</sub>。这里遇到介质酸碱性影响氧化还原电势的一个典型实例。

三价砷的氢化物 AsH<sub>3</sub> 是无色气体，与 NH<sub>3</sub> 分子和 PH<sub>3</sub> 分子一样，都具有锥形结构。基于 AsH<sub>3</sub> 的热不稳定性检验砷毒的方法叫 **马氏试砷法**。将含有砷毒的样品、锌和盐酸反应放出 AsH<sub>3</sub> 气体，AsH<sub>3</sub> 在无氧条件下通过加热的玻管形成亮黑色“砷镜”：

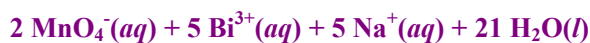
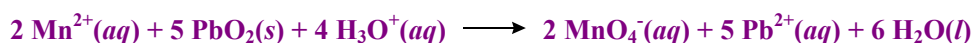


AsH<sub>3</sub> 是强还原剂，不仅能将高锰酸钾、重铬酸钾等还原，还能将某些重金属离子还原为金属。基于还原 AgNO<sub>3</sub> 而检验砷毒的方法叫 **古氏试砷法**：

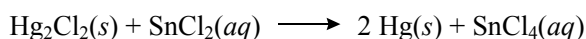
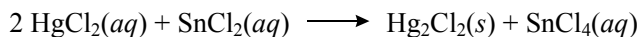


As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 是砷酸的酸酐，溶于水生成 H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>。H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> 是 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的类似物，磷酸盐是动植物生长必需的营养，而砷酸盐却能使动物中毒。一种解释是：AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 与 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 相似，同样都能进入动物细胞里。不同的是，AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的氧化性大大强于 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>，或者说它更容易被还原。AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 在细胞里部被还原为有毒的 As(III) 物种，毒性即产生于 As(III) 这个软原子与蛋白质中的 S 原子(也是软原子)的亲合力，使蛋白质失去其正常功能。

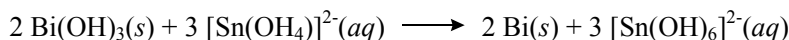
固体 PbO<sub>2</sub> 和 NaBiO<sub>3</sub> 是两个极强的氧化剂。例如在酸性溶液中，它们都可将 Mn<sup>2+</sup> 离子氧化为 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子：



氯化亚锡(SnCl<sub>2</sub>)和亚锡酸盐(例如 Na<sub>2</sub>Sn(OH)<sub>4</sub>)都具有较强的还原性。例如，SnCl<sub>2</sub> 能将 Hg<sup>2+</sup> 还原为亚汞盐，还原剂过量时可继续还原至金属汞：

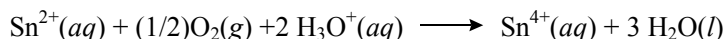


生成的 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和 Hg 分别为白色和黑色沉淀，用于定性检验 Hg<sup>2+</sup> 离子或 Sn<sup>2+</sup> 离子。碱性介质中的 [Sn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 可将 Bi(OH)<sub>3</sub> 还原为黑色金属铋：



该反应用来鉴定溶液中是否存在 Bi<sup>3+</sup> 离子。

作为实验室非常有用的还原剂，**配制二价锡盐水溶液时必须加酸以防水解。配成的溶液或者与锡粒保持接触，或者在惰性气氛下保存，否则将迅速被空气氧化：**



end

