

高等学校教材

无机化学

(第二版)

下 册

华南工学院无机化学教研室编

高等教育出版社

高等学校教材

无机化学

第二版

下册

华南工学院无机化学教研组编

高等教育出版社

高等学校教材
无机化学
第二版
下 册

华南工学院无机化学教研组编

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京顺义县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 11.75 字数 284,000
1979年10月第1版 1985年9月第2版 1985年10月第1次印刷
印数 00,001—5,780

书号 13010·01092 定价 2.40 元

目 录

第十章 氮、磷及其同族元素	411
§ 10-1 氮族元素的通性	411
§ 10-2 氮气	413
§ 10-3 氨和铵盐	417
(一) 氨分子结构	417
(二) 氨的性质	419
(三) 铵盐	422
(四) 价层电子对互斥理论(VSEPR 理论)	423
§ 10-4 酸碱的溶剂理论	428
§ 10-5 氮的氧化物、含氧酸及其盐	431
(一) 氮的氧化物	431
(二) 硝酸	433
(三) 硝酸盐	438
(四) 亚硝酸及其盐	439
(五) NO_2^- 和 NO_3^- 的鉴定反应	440
* § 10-6 氮化硼 等电子原理	440
* (一) 氮化硼(BN) _n	440
* (二) 等电子原理	442
§ 10-7 磷及其主要化合物	444
(一) 磷的单质	444
(二) 磷酐	445
(三) 磷酸及其盐	447
(四) 亚磷酸	451
(五) 磷的氯化物	451
§ 10-8 砷、锑、铋	453
(一) 砷、锑、铋单质	453
(二) 砷、锑、铋的氢化物	453

*(三) 砷、锑、铋的氧化物及其水合物	454
*(四) 砷、锑、铋的盐类	456
习题	458
第十一章 氧、硫及其同族元素	460
§ 11-1 氧族元素通性	460
§ 11-2 氧	462
(一) 氧分子结构和性质	462
(二) 臭氧的结构和性质	464
§ 11-3 氧化物	466
(一) 氧化物概述	466
(二) 过氧化氢的结构和性质	469
(三) 过氧化钠	471
§ 11-4 硫	471
§ 11-5 硫化氢和硫化物	473
(一) 硫化氢	473
(二) 金属硫化物	474
(三) 多硫化氢和多硫化物	478
§ 11-6 二氧化硫 亚硫酸及其盐	478
(一) 二氧化硫的结构和性质	478
(二) 亚硫酸及其盐	480
§ 11-7 三氧化硫 硫酸及其盐	481
(一) 三氧化硫	481
(二) 硫酸	482
(三) 硫酸盐	486
§ 11-8 硫的其他含氧酸盐	487
(一) 硫代硫酸钠	488
(二) 连二亚硫酸钠	489
(三) 过硫酸盐	489
§ 11-9 含硫废气的处理	490
习题	491
第十二章 氯及其同族元素	494
§ 12-1 卤素的通性	494
(一) 卤族元素的原子结构和性质	494

(二) 卤族单质的分子结构和物理性质	495
(三) 卤族单质的化学性质	497
(四) 卤素的制备	500
(五) 卤素的用途	502
§ 12-2 卤化氢和氢卤酸	503
(一) 卤化氢的分子结构和性质	503
* (二) 氢卤酸的制备	509
§ 12-3 卤素的含氧化合物	511
(一) 卤素的含氧化合物概述	511
(二) 氯的含氧化合物的主要类型	512
(三) 次氯酸及其盐	514
* (四) 亚氯酸及其盐	517
(五) 氯酸及其盐	517
(六) 高氯酸及其盐	519
(七) 溴、碘的含氧化合物简介	519
§ 12-4 拟卤素	521
(一) 拟卤素概念	521
(二) 氰、氰化氢和氰化物	522
(三) 氧氰、氰酸和氰酸盐	522
(四) 硫氰、硫氰酸和硫氰酸盐	523
* (五) 卤素互化物和多卤化物	523
习题	525
第十三章 金属通论	527
§ 13-1 金属晶体的密堆积	528
§ 13-2 金属键	530
(一) 金属键的改性共价键理论(自由电子理论)简介	530
* (二) 金属键的能带理论及其应用	531
§ 13-3 金属单质化学性质的概述	536
(一) 金属与氧(空气)的作用	536
(二) 金属与水的作用	537
(三) 金属与酸的作用	537
(四) 金属与强碱的作用	538
* § 13-4 金属的存在和制备	539

* (一) 金属的存在	539
* (二) 金属的制备	539
习题	544

第十四章 配位化合物.....546

§ 14-1 配合物的概念和组成	546
§ 14-2 配合物中的化学键	551
(一) 价键理论	552
(二) 晶体场理论概述	559
§ 14-3 配合物在溶液中的状况	569
(一) 配离子的离解平衡	569
(二) 利用不稳定常数进行有关计算的示例	574
§ 14-4 螯合物	575
(一) 螯合物的概念	575
(二) 配合物(包括螯合物)形成体在周期表中分布情况	579
(三) 螯合物的若干重要特性	579
§ 14-5 配离子的转化	580
(一) 配离子间的转化	580
(二) 配离子和难溶电解质间的转化	582
§ 14-6 配合物的重要性和应用示例	582
(一) 配合物的颜色和溶解度	582
(二) 降低金属离子浓度	586
(三) 配合物电极电位	587
§ 14-7 广义酸碱和软硬酸碱原理	589
(一) 酸碱的电子论	589
(二) 软硬酸碱原理及其应用示例	590
习题	593

第十五章 过渡元素(一).....595

§ 15-1 过渡元素概述	595
(一) 元素的原子结构和性质	595
(二) 过渡金属的性质	600
(三) 过渡元素化合物的一般性质	602
(四) 过渡元素形成配合物的倾向	607
(五) 过渡元素的顺磁性	607

§ 15-2 钛及其同族元素	608
(一) 钛的性质和用途	608
(二) 钛的重要化合物	609
* (三) 锆的性质和用途	611
§ 15-3 钒及其同族元素	611
(一) 五氧化二钒	612
(二) 钒酸及其盐	612
* (三) 铌和钽	614
§ 15-4 铬及其同族元素	615
(一) 铬的性质和用途	615
(二) 铬(III)的化合物	617
(三) 铬(VI)的化合物	620
* (四) 含铬污水的处理	624
* (五) 钼和钨	625
§ 15-5 锰及其重要化合物	626
(一) 锰的氧化物和氢氧化物	627
(二) 锰(II)的化合物	628
(三) 锰(IV)的化合物	629
(四) 锰酸盐	629
(五) 高锰酸盐	630
* (六) 锰的标准生成自由焓-氧化态图	632
§ 15-6 铁、钴、镍及其重要化合物	635
(一) 铁系元素的一般性质	635
(二) 铁的氧化物和氢氧化物	635
(三) 铁(II)盐和铁(III)盐及其相互转化	637
(四) 铁的配合物	641
(五) 钴和镍的重要化合物	642
* (六) 关于配合物稳定性进一步讨论	645
* § 15-7 羰基配合物的生成	647
§ 15-8 铂系金属	649
习题	650
第十六章 过渡元素(二)	654
§ 16-1 铜族元素通性	654

(一) 铜族元素的原子结构和性质	654
(二) 铜族单质的性质	654
§ 16-2 铜的化合物	658
(一) 铜的氧化物和氢氧化物	659
(二) 氯化铜和硫酸铜	660
(三) 铜的配合物	662
§ 16-3 银的化合物	664
(一) 氧化银	665
(二) 卤化银	665
(三) 硝酸银	666
(四) 银的配合物	666
§ 16-4 锌族元素的通性	669
(一) 锌族元素的原子结构和性质	669
(二) 锌族单质的性质	670
§ 16-5 锌的主要化合物	672
(一) 氧化锌和氢氧化锌	672
(二) 硫化锌	673
(三) 氯化锌	673
§ 16-6 汞的主要化合物	674
(一) 汞的氧化物	675
(二) 汞的氯化物	675
(三) 汞的硝酸盐	676
习题	677

第十七章 镧系元素和锕系元素.....679

§ 17-1 镧系元素的通性	679
(一) 氧化态的变化	681
(二) 离子的颜色	683
(三) 物质的磁性	684
(四) 化学活性	685
§ 17-2 稀土元素的重要化合物	686
§ 17-3 稀土元素的分离	690
* (一) 有机溶剂萃取法	691
* (二) 离子交换法	694

§ 17-4 稀土元素的应用	696
§ 17-5 铜系元素的通性	697
§ 17-6 放射性同位素	700
* § 17-7 原子核反应	702
* (一) 放射性元素的蜕变	703
* (二) 粒子轰击原子核	703
* (三) 核裂变反应	703
* (四) 热核反应	704
* (五) 核反应中质和能的关系	704
习题	705
第十八章 无机化合物主要类型概述	707
§ 18-1 氢化物	707
(一) 离子型氢化物	707
(二) 共价型氢化物(分子型氢化物)	708
(三) 金属型氢化物	711
(四) 聚合型氢化物	711
§ 18-2 卤化物	712
(一) 卤化物的组成	712
(二) 卤化物的分类和结构	713
(三) 卤化物的性质	714
§ 18-3 氧化物	719
(一) 氧化物的组成和结构	719
(二) 氧化物的性质	720
§ 18-4 氢氧化物和含氧酸	723
(一) 碱式电离和酸式电离	723
(二) 酸、碱的强弱比较	725
(三) 碱的分类和性质	726
(四) 含氧酸的分类	727
(五) 简单含氧酸的结构	728
(六) 含氧酸的性质	729
§ 18-5 含氧酸盐	731
(一) 含氧酸盐的组成	731
(二) 含氧酸盐的性质	733

习题	735
附录 VII 无机物的化学键主要类型概述	737
附录 VIII 晶体的主要类型概述	741
附录 IX 几个简单分子和多原子分子的电子云和价键表示式	744
索引	748

第十章 氮、磷及其同族元素

本章主要介绍氮、磷及其重要化合物的基本性质和结构,穿插讲解价层电子对互斥理论、不等性杂化、 sp^3d 杂化、 $(p-d)\pi$ 键和等电子原理等结构方面的内容,在介绍氮的性质时,穿插讲解酸碱溶剂理论。对砷、锑、铋只着重介绍它们的通性和性质的变化规律。

§ 10-1 氮族元素的通性

氮族元素包括氮、磷、砷、锑和铋。它们的一些性质列于表 10-1。

本族元素的原子结构特点是,最外电子层上有 5 个价电子,即 ns^2np^3 。随着核电荷数的增加,本族元素的原子半径和电负性呈现出规律性的变化,即原子半径递增,电负性递减。因此,本族元素的性质递变比较明显,从原子半径较小的非金属元素氮和磷,经过介于非金属与金属之间的砷和锑,过渡到金属元素铋。这体现了周期表中,主族元素的非金属性从上至下逐渐减弱,金属性逐渐增强的一般规律,并显示出从非金属元素到金属元素的完整过渡。

本族元素的化合价主要是 3 价和 5 价。它们和电负性比较大的元素(如氟、氯、氧等)结合时,氧化数主要为 +3 和 +5。氮的原子半径小,又是第 2 周期元素,价层只有 $2s$ 、 $2p$ 轨道,氮只能生成三卤化物而无五卤化物,这是氮与本族其它元素不同点之一。氮与氧结合时形成多种形式的大 π 键,它的 5 个价电子,可以全

表 10-1 氮族元素及其单质的一些性质

	氮(N)	磷(P)	砷(As)	锑(Sb)	铋(Bi)
核电荷数	7	15	33	51	83
电子层结构	[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
原子半径/pm	74	110	125	143	155
离子半径/pm					
M ³⁺	171	212	222	245	—
M ⁵⁺ (MO ₅)	11	34	47	62	74
第一电离势/kJ·mol ⁻¹	1399.25	1013.25	945.70	823.9	704.45
电负性(Pauling)	3.04	2.19	2.18	2.05	2.02
主要氧化数	-3, +1, +2, +3, +4, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	+3, +5	+3, +5
熔点/K	63.1	317.2	1090(3.6MPa)	903	544
沸点/K	77.3	553.6	889(升华)	1908	1553

部参与价键的形成，所以氮有氧化数 +5 的含氧化合物。当它们的氧化数为 +3 时，原子的最外层还剩下一对 s 电子，对砷、锑、铋来讲，这对 s 电子的稳定性随着元素的原子序数的增加而增高。产生这种现象的内在原因，已在 §8-1 和 §8-5 中讨论过。因此，由砷到铋，元素形成 +3 氧化数的趋势依次增强；相反，元素形成 +5 氧化数的趋势则逐渐减弱。本族元素形成 -3 氧化数的趋势从氮到铋减弱，乃至铋不形成 -3 氧化数的稳定化合物。例如，氢化物中 NH_3 是十分稳定的，而铋化氢(胍)则在室温下就自动地分解。

本族元素形成 M^{5+} 所需的电离能都很高，至今未发现有 M^{5+} 的离子化合物。 N 、 P 、 As 的第一、二、三电离能之和还高，也不能形成 M^{3+} 化合物，而 Sb 和 Bi 的第一、二、三电离能之和恰好低到能与电负性最大的 F 结合形成 F_3 。 SbF_3 、 BiF_3 离子化合物只存在于固态，在水中迅速水解成 SbO^+ 、 BiO^+ 。

本族元素电负性不大，获得 3 个电子形成 M^{3-} 的可能性很小。电负性较大的氮，形成 M^{3-} 需要 $2125\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量。所以氮也只限于与电离能低的金属反应，而且生成晶格能高的氮化物(Li_3N 、 Be_3N_2 、 Mg_3N_2 、 Ca_3N_2)。 N^{3-} 也只存在于固态，遇水强烈水解放出氨。

本族元素形成的化合物大多数是共价型的。在二元卤化物中，随着本族元素的原子半径增大，共价键中的离子性逐渐有所增强。例如



§ 10-2 氮 气

氮气是空气的主要成分，约占 78% (体积)。工业上制取氮气是从液态空气分离而得。通常在 150atm 下把氮气装入钢瓶，以

便运输和使用。

氮气的分子是双原子分子，它的价键结构已在第三章阐述过，可表示为 $\text{N}\equiv\text{N}:$ 。现在第八章阐述分子轨道的基础上，进一步讨论 N_2 分子轨道结构。前面已经指出，由于 N 原子 $2s$ 和 $2p$ 的原子轨道能级相近，它们的相互作用使得组成的分子轨道能级 $\sigma_{2p} < \pi_{2p}$ 。这种相互作用，我们可进一步理解成 $2s$ 原子轨道和 1 个 $2p$ 原子轨道进行不等性 sp 杂化，然后由杂化轨道组合成分子轨道。这样，在表示分子轨道时，通常不是在符号的右下角标出其组合的杂化轨道，而是标出轨道对键轴的中心对称性，并在符号前面冠以 1、2、3、... 数字。这些数字表示同类型分子轨道能级由低到高的顺序。例如， $1\sigma_g < 2\sigma_g < 3\sigma_g$ ； $1\sigma_u < 2\sigma_u < 3\sigma_u$ 。下标符号“g”、“u”分别表示其分子轨道对键轴中心的对称性不同，“g”表示中心对称，“u”表示中心反对称。对 σ 键来说，成键分子轨道是中心对称，反键则是中心反对称，而对 π 键来说，成键分子轨道是中心反对称，反键则是中心对称，两者对称性恰好相反。

判断分子轨道对键轴中心的对称性，可在分子轨道上任取一点（例如图 10-1 中的 C 点）与键轴中心相连，并在其延长线上取与其相等的另一点（例如图 10-1 中的 C' 点），如果此点波函数值

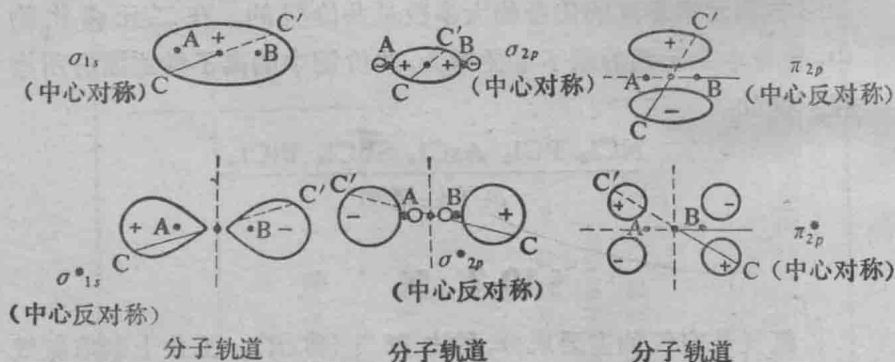


图 10-1 σ 、 π 分子轨道对键轴中心对称性的示意说明图

与前一点相等且符号相同,为中心对称;反之,如符号相反则为中心反对称。由此可知,成键 σ 分子轨道和反键 π^* 分子轨道是中心对称,而反键 σ^* 分子轨道和成键 π 分子轨道则是中心反对称。

现把同核双原子分子的两种分子轨道符号的对应关系列于下表:

σ_{1s}	σ_{1s}^*	σ_{2s}	σ_{2s}^*	σ_{2p}	σ_{2p}^*	π_{2p}	π_{2p}^*
$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$3\sigma_g$	$3\sigma_u$	$1\pi_u$	$1\pi_g$

根据 N_2 分子的光电子光谱, N_2 分子轨道能级如图 10-2 所示。它的能级顺序是 $1\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_g, 2\sigma_u, 1\pi_u, 3\sigma_g, 1\pi_g, 3\sigma_u$ 。 N_2 分子有 14 个电子,其电子分布为: $(1\sigma_g)^2, (1\sigma_u)^2, (2\sigma_g)^2, (2\sigma_u)^2, (1\pi_u)^4, (3\sigma_g)^2$, 其中成键 $(1\sigma_g)^2$ 与反键 $(1\sigma_u)^2$ 能量上抵消,即还原成原来的原子轨道;因 $3\sigma_g$ 和 $2\sigma_u$ 的能级位于原来组合它们的原子轨道 $2s$ 和 $2p$ 能级之间,成键的 $(3\sigma_g)^2$ 与反键的 $(2\sigma_u)^2$ 能量上近似抵消,即描述为相当于价键理论中两对孤电子对占据的轨

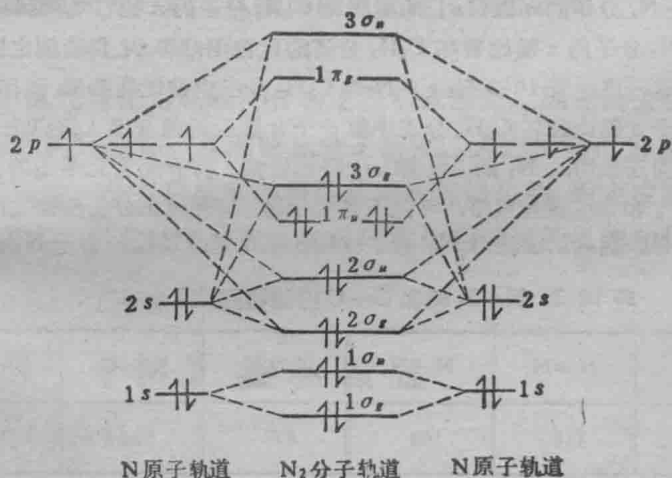


图 10-2 N_2 分子的分子轨道能级图

道；因 $2\sigma_g$ 和 $1\pi_u$ 的能级分别位于原来组合它们的原子轨道 $2s$ 和 $2p$ 能级之下，故成键的 $(2\sigma_g)^2$ 和 $(1\pi_u)^4$ 分别描述为一个 σ 键和二一个 π 键，即三重键。由此可见，分子轨道和价键理论对 N_2 分子结构的描述是一致的。根据分子轨道理论， N_2 分子中有 6 个净成键电子，键级为 $\frac{6}{2} = 3$ ，键级越大，成键两原子结合得越牢。因此， N_2 分子特别稳定，键解能很高，为 $946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，比一般双原子分子如 H_2 、 Cl_2 、 O_2 都高。

表 10-2 列出了 $N \equiv N$ 和 $HC \equiv CH$ 分子的轨道能级数据。

表 10-2 N_2 分子与 C_2H_2 分子的轨道能级 (eV)

	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_g$	$3\sigma_u$
$N \equiv N$	$(-38.67)^*$	-18.78	-16.73	-15.59	(8.17)	(30.64)
$HC \equiv CH$	-28.34	-18.42	-11.40	-16.44	(6.83)	(9.60)

* 括号内数据为量子化学计算值。

可以看出： N_2 分子的 π 键 ($1\pi_u$) 的能级比 C_2H_2 分子的 π 键 ($1\pi_u$) 低得多。因此，破坏 N_2 分子的 π 键比破坏 C_2H_2 分子的 π 键困难得多。实验测定键能完全证实了这一点。表 10-3 列出了 N_2 和 C_2H_2 分子中键能的数据。破坏 N_2 分子中第一个 π 键比破坏 C_2H_2 分子中第一个 π 键所需能量多 1 倍以上。光电子光谱数据还表明， N_2 的 $2\sigma_g$ 和 $1\pi_u$ 谱带较宽，符合通常化学键的谱带性质；而 $2\sigma_u$ 和 $3\sigma_g$ 谱带很窄，可能不是化学键，与理论上分析所描述的孤电子对相符合。因此，上述对 N_2 分子结构的描述是正确的。由于 N_2 分子的

表 10-3 $N-N$ 键和 $C-C$ 键的键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$N \equiv N$	$N = N$	$N - N$	$C \equiv C$	$C = C$	$C - C$
946	418	160	813	598	356
$\Delta_1 = 528$		$\Delta_2 = 258$	$\Delta_1 = 215$		$\Delta_2 = 242$