

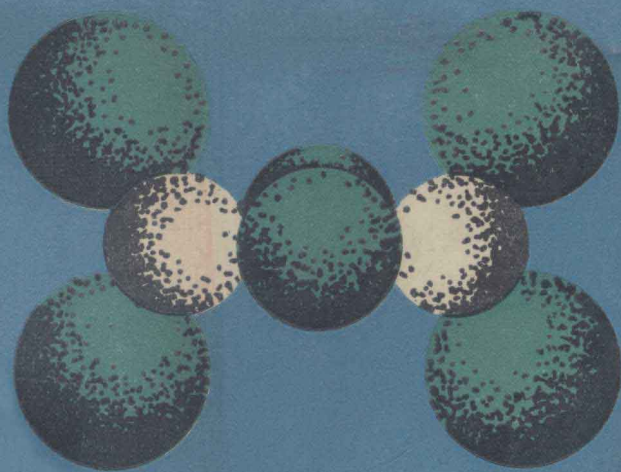
高等学校教材

无机化学

(第二版)

下册

天津大学无机化学教研室 编



高等教育出版社

高等学校教材

无机化学

(第二版)

下册

江苏工业学院图书馆
藏书章

天津大学无机化学教研室 编

高等教育出版社

(京)112号

高等学校教材

无机化学

(第二版)

下册

天津大学无机化学教研室 编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

中国科学院印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张11 字数280 000

1984年1月第1版 1992年10月第2版 1993年7月第3次印刷

印数 285 48—38 555

ISBN 7-04-003971-0/O·1161

定价 4.20 元

目 录

第八章 氢 稀有气体	315
8-1 元素概述	315
8-1-1 元素的自然资源	315
8-1-2 元素的分类	318
8-1-3 单质的制取方法	319
*8-1-4 埃灵罕姆图及其应用	320
8-2 氢	322
8-2-1 氢原子的性质及其成键特征	322
8-2-2 氢的制备和性质	323
8-2-3 氢化物	326
8-2-4 氢能源	328
8-3 稀有气体	330
8-3-1 稀有气体的发现	330
8-3-2 稀有气体的原子结构、性质和用途	331
8-3-3 稀有气体化合物	333
*8-3-4 稀有气体化合物的结构举例	335
复习、思考题	336
习题	337
第九章 卤素	338
9-1 卤素的通性	338
9-2 卤素单质	340
9-2-1 物理性质	340
9-2-2 化学性质	342
9-2-3 卤素的制备和用途	344
9-3 卤化氢和氢卤酸	346
9-3-1 制备	346

9-3-2 性质	347
9-4 卤化物	350
9-4-1 同周期元素卤化物的性质和键型	351
9-4-2 <i>p</i> 区同族元素卤化物的性质和键型	351
9-4-3 同一金属不同卤化物的性质和键型	352
9-4-4 同一金属不同氧化值卤化物的性质和键型	352
9-4-5 金属卤化物的制备举例	353
9-5 卤素的含氧酸及其盐	355
9-5-1 概述	355
9-5-2 次氯酸及其盐	357
9-5-3 氯酸及其盐	358
9-5-4 高氯酸及其盐	359
9-5-5 氯的含氧酸及其盐的性质递变规律	360
9-5-6 溴和碘的含氧酸及其盐	361
9-6 拟卤素	363
复习、思考题	365
习题	366
第十章 氧族元素	369
10-1 氧族元素的通性	369
10-2 氧 臭氧 过氧化氢	370
10-2-1 氧	370
10-2-2 臭氧	371
10-2-3 过氧化氢	373
10-3 硫及其重要化合物	377
10-3-1 单质硫	377
10-3-2 硫化氢和硫化物	378
10-3-3 硫的氧化物、含氧酸及其盐	382
复习、思考题	395
习题	396
第十一章 氮族元素	399
11-1 氮族元素的通性	399

11-2 氮及其重要化合物	400
11-2-1 氮气的制备和化学模拟生物固氮	400
11-2-2 氨和铵盐	401
11-2-3 氮的氧化物、含氧酸及其盐	406
11-3 磷及其重要化合物	415
11-3-1 磷的同素异形体	415
*11-3-2 磷的氢化物	416
11-3-3 磷的氧化物、含氧酸及其盐	416
11-3-4 磷的氯化物	422
11-4 砷、锑、铋及其重要化合物	423
11-4-1 砷、锑、铋的单质	423
*11-4-2 砷、锑、铋的氢化物	424
11-4-3 砷、锑、铋的氧化物及其水合物	424
11-4-4 砷、锑、铋的盐	427
11-5 含砷废水的治理	429
复习、思考题	430
习题	431
第十二章 碳族和硼族元素	434
12-1 碳族和硼族元素的通性	434
12-2 碳的重要化合物	436
12-2-1 碳的氧化物	436
12-2-2 碳酸及其盐	438
12-3 硅及其重要化合物	444
12-3-1 单质硅	444
12-3-2 硅的重要化合物	444
12-4 锡、铅及其重要化合物	451
12-4-1 锡、铅的性质和用途	451
12-4-2 锡和铅的氧化物和氢氧化物	453
12-4-3 锡和铅的盐类	454
12-4-4 锡和铅的硫化物	457
12-5 硼及其重要化合物	457

12-5-1	单质硼	457
12-5-2	硼的氢化物	458
12-5-3	硼的含氧化合物	460
12-5-4	硼的卤化物	465
12-6	硼和硅的类似性——对角关系	466
12-7	铝的重要化合物	467
12-7-1	氧化铝和氢氧化铝	467
12-7-2	铝盐	468
12-8	新型无机材料	470
12-8-1	高温结构材料	471
12-8-2	高强度、高硬度材料	471
12-8-3	碳纤维材料	472
	复习、思考题	472
	习题	473

第十三章 碱金属和碱土金属

13-1	碱金属与碱土金属元素的通性	477
13-2	氢化物	480
13-3	氧化物	481
13-3-1	正常氧化物	482
13-3-2	过氧化物和超氧化物	483
13-4	氢氧化物	484
13-5	盐类	486
13-5-1	盐类的性质	486
13-5-2	K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} 的鉴定	488
13-6	锂与镁, 铍与铝的相似性	488
13-6-1	锂与镁的相似性	489
13-6-2	铍与铝的相似性	489
	复习、思考题	489
	习题	490

第十四章 主族元素综述

14-1	单质	492
------	----------	-----

14-1-1	单质的晶体结构类型	492
14-1-2	单质的化学性质	495
14-2	共价型氢化物	496
14-2-1	热稳定性	497
14-2-2	还原性	497
14-2-3	水溶液的酸碱性	498
14-3	卤化物	498
14-3-1	热稳定性	498
14-3-2	水解性	499
14-4	氧化物	499
14-4-1	键型和结构	499
14-4-2	性质	500
14-5	氢氧化物和含氧酸	502
14-5-1	氧化物水合物的酸碱性	502
*14-5-2	含氧酸的酸性强度——鲍林规则	503
14-5-3	缩合酸	505
14-5-4	简单含氧酸的结构	506
14-5-5	碱的分类和性质	507
14-6	非金属含氧酸盐的某些性质	507
14-6-1	溶解性	507
14-6-2	热稳定性	508
14-6-3	氧化还原性	509
复习、思考题		511
习题		512
第十五章	配位化合物	514
15-1	配合物的基本概念	514
15-1-1	配合物的定义	514
15-1-2	配合物的组成	515
15-1-3	配合物的化学式及命名	518
15-2	配合物的化学键理论	519
15-2-1	价键理论	520

*15-2-2 晶体场理论	526
15-3 配合物在水溶液中的稳定性	538
15-3-1 配离子的解离平衡	538
15-3-2 配离子的稳定常数	539
15-3-3 配离子稳定常数的应用	540
15-4 螯合物	543
15-4-1 螯合物的概念	543
15-4-2 螯合剂	544
15-4-3 螯合物的特性	545
15-4-4 配合物形成体和配位原子在周期表中的分布	547
15-5 配合物的应用	548
15-5-1 在分析化学中的应用	548
15-5-2 在冶金工业中的应用	550
复习、思考题	552
习题	555
第十六章 过渡元素(一)	559
16-1 过渡元素的通性	560
16-1-1 原子的电子层结构	560
16-1-2 原子半径	560
16-1-3 氧化值	561
16-1-4 金属活泼性	563
16-1-5 离子的颜色	564
16-1-6 配合性	565
16-1-7 催化性	566
16-1-8 磁性	566
*16-1-9 非整比化合物	566
*16-2 钛及其重要化合物	567
16-2-1 钛的性质和用途	567
16-2-2 钛的重要化合物	568
*16-3 钒的重要化合物	571
16-3-1 五氧化二钒	571

16-3-2	钒酸及其盐	572
16-4	铬、钼、钨及其重要化合物	573
16-4-1	铬、钼、钨的性质和用途	573
16-4-2	铬的电势图	574
16-4-3	铬的重要化合物	574
*16-4-4	钼和钨的重要化合物	581
16-5	锰的重要化合物	583
16-5-1	锰的电势图	584
16-5-2	锰的重要化合物	584
16-6	铁、钴、镍的重要化合物	589
16-6-1	氧化物和氢氧化物	590
16-6-2	盐类	592
16-6-3	配合物	595
	复习、思考题	600
	习题	603
第十七章	过渡元素(二)	608
17-1	铜族元素和锌族元素的通性	608
17-2	铜和银的重要化合物	609
17-2-1	氧化物和氢氧化物	609
17-2-2	盐类	611
17-2-3	配合物	614
17-2-4	铜(Ⅰ)和铜(Ⅱ)的相互转化	616
17-3	锌族元素的重要化合物	617
17-3-1	氧化物和氢氧化物	617
17-3-2	盐类	618
17-3-3	配合物	622
17-3-4	汞(Ⅱ)和汞(Ⅰ)的相互转化	623
*17-3-5	金属有机化合物	625
17-3-6	含镉废水的处理	625
17-3-7	汞的污染和防治	626
	复习、思考题	627

习题	629
第十八章 镧系元素和铈系元素	633
18-1 镧系元素的通性	633
18-1-1 价层电子结构	634
18-1-2 氧化值	635
18-1-3 原子半径和离子半径	636
18-1-4 离子的颜色	639
18-1-5 金属活泼性	640
18-2 镧系元素的重要化合物	640
18-2-1 Ln(III) 的化合物	640
18-2-2 Ln(IV) 的化合物	642
18-3 稀土元素的分离	642
18-3-1 有机溶剂萃取法	642
18-3-2 离子交换法	643
18-4 铈系元素的通性	643
*18-5 钍和铀的重要化合物	645
18-5-1 钍的重要化合物	645
18-5-2 铀的重要化合物	645
18-6 镧系和铈系元素的用途	647
18-6-1 镧系元素的用途	647
18-6-2 铈系元素的用途	647
复习、思考题	648
附录：参考书及课外读物	649
习题答案	650

第八章 氢 希有气体

元素化学是无机化学的主体部分。本书下册将介绍由元素组成的单质和化合物的组成、结构、制备、性质及其变化规律的有关知识。本章除含元素概述外，主要介绍氢和希有气体。

8-1 元素概述

8-1-1 元素的自然资源

迄今为止，在我们人类可能探测的宇宙范围内，已经发现的元素和人工合成的 10 多种元素加在一起，共有 110 种^①，其中地球上天然存在的元素有 90 多种。元素在地壳中的含量称为丰度，丰度可用质量百分数或原子百分数^②来表示。地壳中元素分布的原子百分数如图 8-1 所示，其中分布最广的 10 种元素的原子百分数为：

O	H	Si	Al	Na
52.32 %	16.95 %	16.67 %	5.53 %	1.95 %
Fe	Ca	Mg	K	Ti
1.50 %	1.48 %	1.39 %	1.08 %	0.22 %

从以上数据可以看出，在组成地壳的原子总数中，这 10 种元素约占 99%，而其余所有元素的含量总共不超过 1%，可见大多数元素的丰度是很小的。元素的丰度虽然不同，但它们随着核电荷

① 1987 年苏联科学家人工合成了 110 号元素。

② 原子百分数又称克拉克 (Clark) 值。其求法为：用相对原子质量来除每种元素的质量百分数，所得的商称为该元素的原子因数，把所有地壳元素的原子因数总和作为 100，每种元素原子因数所占的百分数就是该元素的原子百分数。

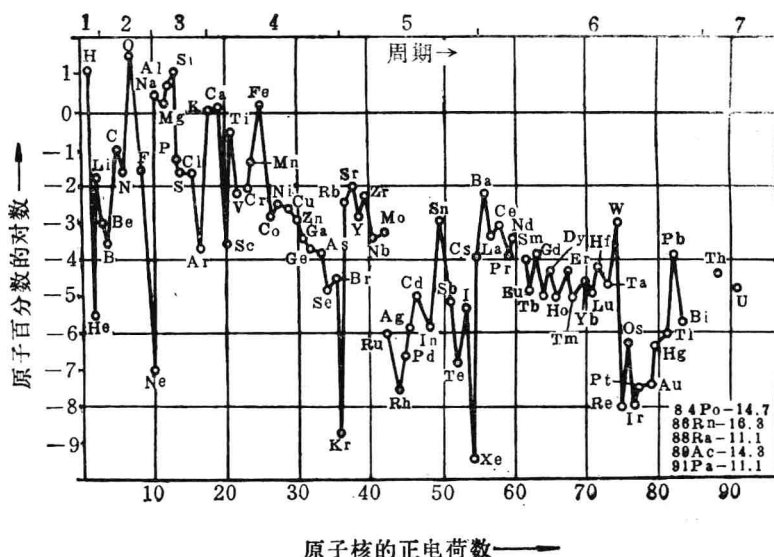


图8-1 地壳中元素分布的原子百分数

的增加呈现周期性变化的规律：一般来说，较轻元素含量较多，较重元素含量较少；相邻元素中，原子序数为偶数的元素含量较多，奇数元素则较少。有趣的是，地壳中分布较多的一些元素，一般也是人体内含量最多的元素，如C，O，H，N，K，Na，Mg，Ca，Fe等。

我国矿产资源比较丰富。铁、铝、锑、稀土（钐、铈、镧系等）、锡、铅、汞、锌、锂、锰、磷、硼、钨、铀等的储量均居世界前列，其中钨、锂、锑、锌、硼、稀土居世界之首。但铁矿、磷矿多为贫矿，钾、钴等的储量不多，金、银、铂等贵金属更为稀少。

海水里除组成水的H、O外，主要元素的含量见表8-1。除表中所列元素外，海水中还含有微量的Zn，Cu，Mn，Ag，Au，U，Ra等共约50余种元素。海洋中的元素大多数以离子形式存

表8-1 海水中元素含量 (未计入溶解气体)

元 素	质量分数/%	元 素	质量分数/%
Cl	1.8980	B	0.00046
Na	1.0561	Si	~0.0004
Mg	0.1272	C(有机)	~0.0003
S	0.0884	Al	~0.00019
Ca	0.0400	F	0.00014
K	0.0380	N(硝酸盐)	~0.00007
Br	0.0065	N(有机物)	~0.00002
C(无机)	0.0028	Rb	0.00002
Sr	0.0013	Li	0.00001
		I	0.000005

在于海水中，也有些沉积在海底，如太平洋海底的锰结核矿就多达数千万吨。由于海水总体积比大陆大得多，可以想象许多元素资源在海洋里的储量比大陆多，例如海洋里锰的储量多达4000亿吨，为大陆储量的4000倍，可见海洋是元素资源的巨大宝库。我国海岸线长达18000多公里，这对开发、利用海洋资源极为有利。

此外，在地球表面周围还有约100公里厚、总重量达 5×10^6 亿吨的大气层，其主要成分见表8-2。

表8-2 大气的成分 (未计入水蒸气)

气 体	体积分数/%	质量分数/%	气 体	体积分数/%	质量分数/%
N ₂	78.09	75.51	CH ₄	0.00022	0.00012
O ₂	20.95	23.15	Kr	0.0001	0.00029
Ar	0.93	1.28	N ₂ O	0.0001	0.00015
CO ₂	0.03	0.046	H ₂	0.00005	0.000003
Ne	0.0018	0.00125	Xe	0.000008	0.000036
He	0.00052	0.000072	Os	0.000001	0.000036

由表8-2可看出，大气中的主要成分是N₂、O₂和稀有气体。其中N₂多达 3.8648×10^6 亿吨，所以大气层也是元素资源的一个巨大的宝库。目前世界各国每年从大气中提取数以百万吨计的

O₂、N₂ 及稀有气体等物质。

8-1-2 元素的分类

110 种元素按其性质可以分为金属元素和非金属元素，其中金属元素 88 种，非金属元素 22 种，金属元素占元素总数的 4/5。它们在长式周期表中的位置可以通过硼-硅-砷-碲-铋和铝-锗-铟-铊之间的对角线来划分，位于这条对角线左下方的单质都是金属，右上方的都是非金属。这条对角线附近的锗、砷、铟、碲等称为准金属。所谓准金属是指性质介于金属和非金属之间的单质。准金属大多数可作半导体。

在化学上将元素区分为普通元素和稀有元素。所谓稀有元素一般指在自然界中含量少或分布稀疏；被人们发现较晚；难从原料中提取的或在工业上制备和应用较晚的元素。通常稀有元素分为如下几类：

轻稀有元素：锂 (Li)、铷 (Rb)、铯 (Cs)、铍 (Be)；

分散性稀有元素：镓 (Ga)、铟 (In)、铊 (Tl)、锗 (Ge)、硒 (Se)、碲 (Te)；

高熔点稀有元素：钛 (Ti)、锆 (Zr)、铪 (Hf)、钒 (V)、铌 (Nb)、钽 (Ta)、钼 (Mo)、钨 (W)；

铂系元素：钌 (Ru)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、锇 (Os)、铱 (Ir)、铂 (Pt)；

稀土元素：钪 (Sc)、钇 (Y)、镧 (La) 及镧系元素；

放射性稀有元素：锕 (Ac) 及锕系元素、钫 (Fr)、镭 (Ra)、锝 (Tc)、钋 (Po)、砹 (At) 等；

稀有气体：氦 (He)、氖 (Ne)、氩 (Ar)、氪 (Kr)、氙 (Xe)、氡 (Rn)。

随着稀有元素的应用日益广泛，新矿源的开发和研究工作的进展，稀有元素与普通元素之间有些界限已越来越不明显。

8-1-3 单质的制取方法

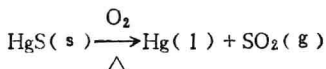
单质的制备大致有五种方法：物理分离法、热分解法、化学还原法、电解法及化学氧化法。

1. 物理分离法

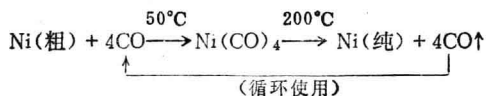
物理分离法适用于分离、提取那些以单质状态存在，与其杂质在某些物理性质（如密度、沸点等）上有显著差异的元素。如淘洗黄金是利用金密度大的性质将金提取出来；又如氧气、氮气则是根据液氧、液氮沸点的不同将液态空气分馏而制得。

2. 热分解法

热稳定性差的某些金属化合物（如 Ag_2O , Au_2O_3 , HgO , ZrI_4 , $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 等）受热易分解为金属单质。此法主要用于过渡元素单质的制备。例如：



又如，精制 Ni 就是利用 CO 和粗 Ni 反应生成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，然后加热分解得到纯 Ni，其反应式为



3. 电解法

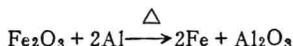
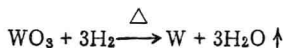
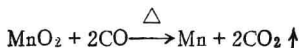
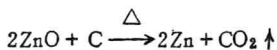
活泼金属和非金属单质的制备，可采用电解法。如电解饱和 NaCl 水溶液制取 H_2 和 Cl_2 ，电解金属熔融盐制备 Li, Na, Mg, Al 等金属：



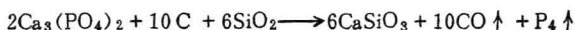
4. 化学还原法

使用还原剂还原化合物（如氧化物、硫化物等）来制取单质

的方法，称为化学还原法。一般常用焦炭、CO、H₂、活泼金属等作为还原剂，还原金属氧化物以制取金属单质。例如：

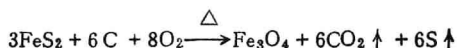


用此法也可制取非金属单质。例如，在高温下用碳作还原剂，由磷矿制取单质磷：



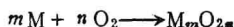
5. 化学氧化法

使用氧化剂氧化化合物来制取单质的方法，称为化学氧化法。例如，用空气氧化法从黄铁矿中提取硫：

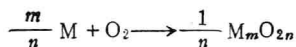


*8-1-4 埃灵罕姆图及其应用

假设某金属M与O₂反应形成氧化物M_mO_{2n}：



全式除以n：



若以 ΔG_T° 表示每消耗1 mol O₂，并生成 $\frac{1}{n}$ mol M_mO_{2n}的吉布斯自由能变，以 ΔG_T° 对T作图，可得到埃灵罕姆（Ellingham）图。图中各条直线折点对应的温度为该金属的沸点。

借助各种氧化物的埃灵罕姆图，可选择把某一金属从其氧化物中还原出来所需的还原剂和反应温度条件。

根据热力学原理，在图8-2中， ΔG_T° 值越小的直线所对应的氧化物越稳定， $\Delta G_T^\circ < 0$ 以下各直线的位置越低，表示对应金属