

高等学校教材

无机化学

第二版/下册

武汉大学 吉林大学等校编
曹锡章 张畹蕙 杜尧国等修订

高等教育出版社

高等学校教材

无机化学

下册

(第二版)

武汉大学 吉林大学等校编
曹锡章 张晚蕙 杜尧国等修订



高等教育出版社

内 容 提 要

本书是无机化学编写组编写的《无机化学》第二版。全书分上、下两册,下册共12章,包括卤素,硫族元素,氮族元素,碳族元素,硼族元素,碱金属和碱土金属,铜、锌副族,配位化合物,过渡金属(I),过渡金属(II),镧系元素和锕系元素和原子核化学等。

本书可作为综合大学化学系无机化学课程的教材,亦可供其它各类高等院校化学、化工专业教学中参考。

3262/5910

高等学校教材

无 机 化 学

下 册

(第 二 版)

武汉大学 吉林大学等校编

曹锡章 张晚蕙 杜尧国等修订

*

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

上海中华印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 20.125 字数 484,000

1978年3月第1版

1983年12月第2版 1984年9月第1次印刷

印数 1,410,001—1,430,500

书号 13010-0956 定价 3.10 元

目 录

第十二章 卤素	1
§ 12-1 卤素的通性	1
1-1 原子和分子结构	1
1-2 卤素的成键特征	4
1-3 卤素的电势图	5
§ 12-2 单质	6
2-1 在自然界中的分布	6
2-2 卤素的物理化学性质	7
2-3 卤素的制备和用途	12
2-4 卤素的氧化态-自由能图	16
2-5 卤化物和卤素互化物	18
§ 12-3 氢化物	21
3-1 卤化氢的物理化学性质	21
3-2 氢卤酸的制法	25
§ 12-4 卤素含氧化合物	27
4-1 卤素氧化物	27
4-2 卤素含氧酸	29
§ 12-5 拟卤素	38
5-1 氰和氰化物	38
5-2 硫氰和硫氰化合物	39
§ 12-6 含氧酸的氧化还原性	40
6-1 含氧酸氧化还原性的周期性	41
6-2 影响含氧酸氧化能力强弱的因素	42
第十三章 硫族元素	48

§ 13-1 氧族元素的通性	48
§ 13-2 硫和它的化合物	51
2-1 单质硫	51
2-2 硫在形成化合物时的价键特征	53
2-3 硫的氧化态-自由能图	55
2-4 单质硫的制备、性质和用途	56
2-5 硫化氢和硫化物	56
(1) 硫化氢	56
(2) 硫化物和多硫化物	59
2-6 硫族元素的氧化物	62
(1) 一氧化物	62
(2) 二氧化物	62
(3) 三氧化物	64
2-7 硫族元素的含氧酸	66
(1) 硫的含氧酸	66
(2) 硒和碲的含氧酸	75
(3) 硒和碲的氧化态-自由能图	77
(4) 硫含氧酸的卤素衍生物	77
2-8 硫的卤化物	79
§ 13-3 无机酸强度的变化规律	80
3-1 影响无机酸强度的直接因素	80
3-2 氢化物酸性强弱的规律	81
3-3 含氧酸的酸性强弱的规律	84
(1) 含氧酸强度的定性描述	84
(2) 含氧酸强度的定量表示	86
第十四章 氮族元素	89
§ 14-1 氮族元素的通性	89
§ 14-2 氮和它的化合物	92
2-1 氮的成键特征和价键结构	92

2-2 氮元素的氧化态-自由能图	94
2-3 氮在自然界中的分布和单质氮	95
2-4 氮的氢化物	98
(1) 氨	98
(2) 联氨、羟氨	106
2-5 氮的含氧化合物	111
(1) 氮的氧化物	111
(2) 亚硝酸及其盐	111
(3) 硝酸	115
(4) 王水	118
(5) 硝酸盐	120
2-6 氮的卤化物	121
§ 14-3 磷和它的化合物	121
3-1 磷原子的成键特征和价键结构	121
3-2 磷元素的氧化态-自由能图	124
3-3 磷在自然界中的分布和单质磷	125
3-4 磷化氢	128
3-5 磷的含氧化合物	130
(1) 氧化物	130
(2) 磷的含氧酸	132
3-6 磷的硫化物	141
3-7 磷的卤化物	141
(1) 三卤化磷	142
(2) 五卤化磷	143
(3) 卤氧化磷	144
§ 14-4 砷、锑、铋	145
4-1 砷、锑、铋的成键特征	145
4-2 砷、锑、铋的氧化态-自由能图	147
4-3 砷、锑、铋的单质	147

4-4 砷、锑、铋的氢化物	149
4-5 砷、锑、铋的氧化物	151
4-6 砷、锑、铋的三卤化物	155
4-7 砷、锑、铋的硫化物	156
§ 14-5 盐类的热分解	159
5-1 无机含氧酸盐热分解的类型和规律	159
5-2 无机含氧酸盐热分解的本质和对某些规律的解释	168
第十五章 碳族元素	179
§ 15-1 通性	179
§ 15-2 单质	182
2-1 性质和用途	183
(1) 碳的同素异形体	183
(2) 硅、锗、锡、铅	187
2-2 制备、冶炼和提纯	190
(1) 人造金刚石的制备和提纯	190
(2) 高纯硅和高纯锗的制备	191
(3) 锡和铅的冶炼	191
2-3 金刚石合成的理论分析	192
§ 15-3 氧化物	194
3-1 二氧化碳和一氧化碳	194
3-2 二氧化硅	197
3-3 锡和铅的氧化物	198
§ 15-4 含氧酸及其盐	199
4-1 碳酸和碳酸盐	199
4-2 硅酸和硅酸盐	201
4-3 分子筛——合成铝硅酸盐	204
4-4 锡、铅的氢氧化物及含氧酸盐	206
§ 15-5 卤化物和硫化物	209

5-1 硅、锡、铅的卤化物	209
5-2 锡、铅的硫化物	210
§ 15-6 无机化合物的水解性	211
6-1 影响水解的因素	211
6-2 水解产物的类型	215
第十六章 硼族元素	221
§ 16-1 通性	221
§ 16-2 单质	224
2-1 性质和用途	224
(1) 硼的同素异形体	224
(2) 金属铝	227
(3) 镓、铟、铊	228
2-2 提取和冶炼	229
(1) 硼的提取和单质硼的制备	229
(2) 铝的提取和冶炼	229
(3) 镓的提取和冶炼	230
2-3 惰性电子对效应	231
§ 16-3 硼的氢化物(硼烷)	233
§ 16-4 卤化物	237
4-1 硼、铝的三卤化物	237
4-2 硼族元素卤化物的比较	239
§ 16-5 硼、铝的含氧化合物	240
5-1 B_2O_3 和 Al_2O_3	240
5-2 硼酸和硼酸盐	242
5-3 硼族元素含氧化合物的比较	245
5-4 周期表中的斜线关系	246
第十七章 碱金属和碱土金属	250
§ 17-1 碱金属和碱土金属的通性	250

§ 17-2 碱金属和碱土金属的单质	252
2-1 物理性质和化学性质	252
2-2 一般制备方法	255
§ 17-3 化合物	257
3-1 M^+ 和 M^{2+} 离子的特征	257
3-2 氧化物	258
3-3 氢氧化物	262
3-4 盐类	265
§ 17-4 离子晶体盐类的溶解性	270
第十八章 铜、锌副族	278
§ 18-1 铜族元素	278
1-1 通性	278
1-2 单质的物理性质和化学性质	282
1-3 铜族元素的存在和冶炼	283
(1) 铜的存在和冶炼	283
(2) 银、金的存在和冶炼	286
1-4 铜族元素的重要化合物	287
(1) 氧化数为+1 的化合物	287
(2) 氧化数为+2 的化合物	293
(3) 氧化数为+3 的化合物	298
1-5 IB 族元素和 IA 族元素性质的对比	299
§ 18-2 锌族元素	300
2-1 通性	300
2-2 单质的物理性质和化学性质	303
2-3 锌、汞的存在和冶炼	306
2-4 锌族元素的重要化合物	307
(1) 氧化数为+2 的化合物	307
(2) 氧化数为+1 的化合物	311

2-5 IIB 族元素和 IIA 族元素性质的对比	313
第十九章 配位化合物	317
§ 19-1 配位化合物的基本概念	318
1-1 配位化合物的定义	318
1-2 配位化合物的组成	319
1-3 配位化合物的命名	325
1-4 配位化合物的类型	326
1-5 空间结构与异构现象	328
§ 19-2 配位化合物的化学键理论	334
2-1 价键理论	335
2-2 晶体场理论	342
§ 19-3 配位化合物的稳定性	356
3-1 配位化合物的稳定常数	356
3-2 影响配位化合物稳定性的因素	361
3-3 络合平衡的移动	370
§ 19-4 配位化合物的重要性	376
4-1 在无机化学方面的应用	376
4-2 在分析化学方面的应用	377
4-3 配合催化	379
4-4 生物化学中的配位化合物	381
第二十章 过渡金属 (I)	386
§ 20-1 引言	386
§ 20-2 钛副族	387
2-1 钛副族概述	387
2-2 钛的重要化合物	390
2-3 锆和铪的化合物	395
§ 20-3 钒副族	397
3-1 钒副族概述	397

3-2 钒的重要化合物	400
3-3 铌和钽的化合物	403
§ 20-4 铬副族	405
4-1 铬副族概述	405
4-2 铬的重要化合物	411
(1) 氧化数为+6 的铬的化合物	412
(2) 氧化数为+3 的铬的化合物	417
4-3 钼和钨的重要化合物	423
§ 20-5 锰副族	429
5-1 锰副族概述	429
5-2 氧化数为+7 的锰的化合物	435
5-3 氧化数为+4 的锰的化合物	438
5-4 氧化数为+2 的锰的化合物	439
§ 20-6 生产实例分析—重铬酸钠的生产	442
第二十一章 过渡金属(II)	452
§ 21-1 铁系元素	452
1-1 铁系元素概述	452
1-2 铁	456
(1) 氧化数为+2 的铁的化合物	456
(2) 氧化数为+3 的铁的化合物	460
(3) 氧化数为+6 的铁的化合物	466
1-3 钴和镍	467
(1) 氧化数为+2、+3 的钴和镍的化合物	467
(2) 铁、钴、镍的低氧化态配位化合物	474
§ 21-2 铂系元素	477
2-1 铂系元素概述	477
2-2 铂和钯的重要化合物	482
§ 21-3 过渡金属的通性	486

3-1	过渡金属单质的某些物理性质	486
3-2	过渡金属的电离势	489
3-3	过渡金属的氧化态及其稳定性	491
3-4	过渡金属及其化合物的磁性	500
3-5	过渡金属离子和化合物的颜色	502
3-6	配位场效应对过渡金属离子半径以及热力学性质的影响	509
3-7	含有金属-金属键的过渡金属化合物	513
第二十二章 镧系元素和铜系元素		520
§ 22-1	引言	520
§ 22-2	镧系元素的电子层结构和通性	521
2-1	镧系元素在周期表中的位置及其电子层结构	521
2-2	镧系收缩	523
2-3	镧系元素的氧化态	527
2-4	镧系元素离子和化合物的颜色	529
2-5	镧系元素离子和化合物的磁性	531
§ 22-3	镧系元素的重要化合物和镧系金属	532
3-1	氧化数为+3的化合物	532
3-2	氧化数为+4和+2的化合物	539
3-3	配位化合物	541
3-4	镧系金属	543
§ 22-4	铜系元素的电子层结构和通性	546
4-1	铜系元素在周期表中的位置及其电子层结构	546
4-2	铜系元素的离子半径	548
4-3	铜系元素的氧化态	549
4-4	铜系元素离子的颜色	552
4-5	铜系元素离子的磁性	552
§ 22-5	钍和铀的化合物	553
5-1	钍的化合物	553
5-2	铀的化合物	554

第二十三章 原子核化学	559
§ 23-1 历史的回顾	559
§ 23-2 核结构	562
2-1 核模型	562
2-2 核力	563
2-3 核的稳定性	565
2-4 质能联系, 核的结合能	566
§ 23-3 核反应	569
3-1 核衰变	569
3-2 诱导核反应	574
§ 23-4 核能的释放	579
4-1 核裂变能	579
4-2 核聚变能	582
§ 23-5 核化学成就的重要意义	583
5-1 揭示了合成新元素的可能性, 发展了周期系	583
5-2 为获得新能源指明了方向	588
附录	590

第十二章 卤素

§ 12-1 卤素的通性

周期系第 VIIA 族元素包括氟、氯、溴、碘和砹五个元素, 统称为卤素。卤素是成盐的意思。这族元素表现了典型的非金属性质, 与碱金属元素化合成盐。由于它们的外层电子结构类似, 所以元素的性质十分相似, 并有规律性的变化。卤素中砹是人工合成元素, 在自然界中, 砹仅以微量而短暂地存在于镭、铀或钍的蜕变产物中。对它的性质研究得不多, 但已确定它与碘十分相似。

1-1 原子和分子结构

卤素原子的一些基本性质列于表 12-1 中。

卤素原子最外层电子结构是 $ns^2 np^5$, 与稀有气体原子外层的八电子稳定结构相比较仅缺少一个电子, 因此卤素原子都有获得一个电子成为卤离子 X^- 的强烈倾向。卤素中氯的电子亲和能最大, 按 Cl、Br、I 顺序依次减小。卤素的原子半径随原子序数增加而依次增大, 但与同周期元素相比较, 则原子半径较小, 因此卤素都有比较大的电负性。卤素的第一电离能都比较大, 说明它们失电子的倾向比较小。随原子序数增加卤素电离能依次降低。氯、溴和碘的第一电离能比氢的电离能 ($1311 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 低。但是为什么有 H^+ 离子存在却没有简单的 X^+ 离子生成呢? 这是因为 H^+ 离子体积很小, 在水溶液中生成水合离子时可以释放出较多的水合热, 因而氢所需电离能可以从这些能量中得到补偿。而 X^+ 离子体积较大, 在生成水合离子时释放的水合热比较小。因此, 相比之下卤素原子失去电子成为 +1 价的离子只有电负性较小原子半

径较大的碘才有可能。 I^+ 离子在络合物中是比较稳定的:

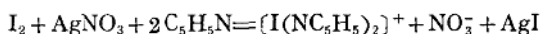


表 12-1 卤素的性质

性 质	氟	氯	溴	碘
元素符号	F	Cl	Br	I
原子序数	9	17	35	53
原子量	18.998	35.453	79.904	126.905
价电子层结构	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
主要氧化数	-1, 0	-1, 0, +1, +3, +4, +5, +7	-1, 0, +1, +3, +5, +7	-1, 0, +1, +3, +5, +7
共价半径 (pm)	71	99	114	133
x^- 离子半径 (pm)	136	181	195	216
电子亲和能 ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-322	-348.7	-324.5	-295
第一电离能 ($kJ \cdot mol^{-1}$)	1681	1251	1140	1008
x^- 水合热 ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-515	-381	-347	-305
分子离解能 ($kJ \cdot mol^{-1}$)	155	240	190	149
电负性 (Pauling)	3.98	3.16	2.96	2.66

氯、溴和碘的原子最外层电子结构中都有着空 nd 轨道。当这些元素与电负性更大的元素相化合时, 它们的 nd 轨道可以参加成键, 原来成对的 p 电子拆开进入 nd 轨道中, 因此这些元素可以表现更高的氧化态。

氟原子的外层电子结构是 $2s^2 2p^5$, 价层没有空 d 轨道, 但具有

最小的原子半径,因此在卤素性质中氟表现出反常的变化规律。氟的电子亲和能出乎意外地反较氯为低,这是因为氟原子半径很小,核周围的电子云密度较大,当它接受一个外来电子时引起电子之间较大的斥力,部分的抵消了氟原子获得一个电子成为氟离子 F^- 时所放出的能量。从表 12-1 可以看到氟的电负性最大,因此氟有最强的氧化性,易获得一个电子成为稳定结构,氟呈现 -1 价态。

卤素分子是双原子分子。根据分子轨道理论,在卤素分子中成键轨道(σ_{np^2} , π_{np^4})上有六个电子,反键轨道($\pi^*_{np^4}$)上有四个电子。例如氟分子的成键情况如图 12-1 所示。卤素分子中原子之间结合力相当于一个单键,随着卤素原子序数增加和原子半径的

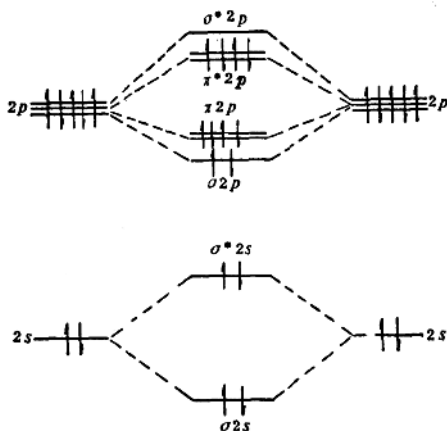


图 12-1 氟分子轨道能级图

增大,原子轨道有效重叠程度减少,因此卤素分子的离解能依次降低。在卤素分子中氟具有较低的离解能 ($155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),这是因为: ①氟的原子半径很小,孤电子对之间有较大的排斥作用; ②氟原子价层没有空的 d 轨道,它不能形成 $d_{\pi}-p_{\pi}$ 键,所以 $F-F$ 键

较弱。在第二周期其它元素中，也有类似的情况，例如在 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ 和 $\text{HO}-\text{OH}$ 分子中的 $\text{N}-\text{N}$ 键和 $\text{O}-\text{O}$ 键的键能比相应的 $\text{P}-\text{P}$ 键和 $\text{S}-\text{S}$ 键弱。

1-2 卤素的成键特征

根据卤素原子结构的特点和电负性大小，卤素在生成化合物时的价键特征有如下几点：

(1) 卤素原子的价电子层中有一个成单 p 电子，在形成单质分子时可组成一个非极性共价键。卤素单质是非极性双原子分子。

(2) 卤素原子结合一个电子可以生成氧化数为 -1 的化合物，在这种情况下成键有三种形式：卤素与活泼金属化合生成离子型盐，其中卤素以 X^- 离子存在，键是离子键；卤素与电负性较小的非金属元素化合时，卤素的氧化数为 -1 ，键是极性共价键；在络合物中，氧化态为 -1 的卤素离子可以作为电子对给予体而与中心离子配位，组成络合物的内界成为配位阴离子，如 $[\text{AgCl}_2]^-$ 、 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 等，其中卤素与金属离子之间的键是配位键。

(3) 除氟外，氯、溴和碘可显正氧化态 ($+1, +3, +5, +7$)，在卤素显正氧化态的化合物中，键是极性共价键，这一类化合物主要是卤素含氧化合物和卤素互化物。在生成这类化合物时卤素的原子轨道通常要发生杂化，在含氧化合物中卤素原子一般发生 sp^3 杂化态，卤素原子中的成单电子与氧原子之间形成单键，卤素原子中的成对电子也可以与氧原子之间生成双键。在卤素互化物中，往往是原子半径大的卤素原子显正氧化态，原子半径小的卤素原子显负氧化态，显正氧化态的卤素原子可以拆开已有成对价电子进入 nd 轨道，采用有 d 轨道参加的杂化态，与负氧化态的卤素原子 (奇数) 形成极性键。在卤素互化合物中，原子半径大的卤素原子作为中心原子在成键时提供杂化轨道，围绕中心原子周围的则