

高等学校教学用书

无机化学教程

下 册

戴安邦 尹敬执 編著
严志弦 張青蓮

高等教育出版社

高等学校教学用书



无机化学教程

下册

戴安邦 尹敬执 編 著
严志弦 張青蓮

高等教育出版社

本書系根據前高等教育部 1956 年審定的綜合大學化學系無機化學教學大綱的內容編寫的。適用於綜合大學化學系一年級無機化學課程的教學，亦適用於其他院校對無機化學有同等要求的專業，並可供中學教師和有關的業余讀者自修或參考之用。

本書分上下兩冊出版，由戴安邦（主編）、尹敬執、嚴志弦、張青蓮等同志編著。

無 機 化 學 教 程

下 冊

戴安邦 尹敬執 嚴志弦 張青蓮編著

高等教育出版社出版（北京宣武門內康惠寺 7 號）

（北京市書刊出版業營業許可證出字第 054 號）

京華印書局印裝 新華書店發行

統一書號 13010·515 開本 850×1168 1/32 印張 18

字數 443,000 印數 35001—52000 定價（G）每 1.70

1958 年 12 月第 1 版 1970 年 1 月北京第 7 次印刷

下册目录

第十五章 氮族元素 氮、磷、砷、锑、铋	491
15-1. 通性.....	491
氮	495
15-2. 氮的存在和制备.....	495
15-3. 氮的性质.....	495
15-4. 氮氢化合物.....	496
1. 氨 2. 氨的衍生物	
15-5. 氮卤化合物.....	507
1. NX_3 型化合物 2. 氮的低级氟化物	
15-6. 氮的氧化物.....	508
1. 氧化二氮 2. 氧化氮 3. 三氧化二氮 4. 二氧化氮 5. 五氧化二氮	
15-7. 氮的含氧酸和含氧酸盐.....	515
1. 连二亚硝酸 2. 亚硝酸 3. 硝酸 4. 硝酸盐	
15-8. 氮在自然界中的循环.....	526
磷	527
15-9. 磷的存在和制备.....	528
15-10. 磷的性质.....	528
1. 白磷 2. 紫磷 3. 黑磷	
15-11. 磷-氢化合物.....	530
1. 磷 2. 联磷	
15-12. 磷的卤化物.....	532
1. 三氯化磷 2. 五氯化磷	
15-13. 磷的氧化物.....	534
1. 三氧化二磷 2. 五氧化二磷	
15-14. 磷的含氧酸和含氧酸盐.....	536
1. 次磷酸 2. 亚磷酸 3. 连二磷酸 4. 磷酸	
砷、锑、铋	545
15-15. 存在、提炼和用途.....	545
15-16. 砷、锑、铋的性质.....	546
1. 固态的变体 2. 砷的固态的变体和性质 3. 锑的固态的变体和性质	
4. 铋的性质	
15-17. 氢化物.....	549
1. 制备 2. 性质	

15-18. 卤化物	551
1. 卤化物的形成 2. 卤化物的性质	
15-19. 氯化物和含氧酸	555
1. 砷的氯化物和含氧酸 2. 锑的氯化物和含氧酸 3. 铋的氯化物、氢氯化物和含氧酸	
15-20. 硫化物	559
1. 磷的硫化物 2. 砷的硫化物 3. 锑的硫化物 4. 铋的硫化物	
习题	562
第十六章 碳族元素 碳、硅、锗、锡、铅	565
16-1. 通性	565
碳	569
16-2. 碳的存在	569
16-3. 碳的变体和性质	570
1. 金刚石 2. 石墨 3. 黑碳	
16-4. 吸附作用	574
碳的化合物	576
16-5. 碳和氢的化合物	576
1. 甲烷系烃 2. 乙烯 3. 乙炔	
16-6. 碳的卤素化合物	583
1. 四氟化碳 2. 四氯化碳 3. 四溴化碳 4. 四碘化碳	
16-7. 碳的氧化物	584
1. 二氧化碳 2. 一氧化碳 3. 发生燃气和水煤气 4. 煤的地下气化	
16-8. 碳的含氧酸和含氧酸盐	589
1. 碳酸和碳酸盐 2. 甲酸和甲酸盐 3. 乙酸和乙酸盐	
16-9. 碳的硫化物	592
1. 二硫化碳 2. 一硫化碳 3. 硫氧化碳(或碳酰硫)	
16-10. 碳化物	594
1. 离子型碳化物 2. 共价型碳化物 3. 金属型(或间充)碳化物	
硅	596
16-11. 硅的制备和性质	596
1. 制备 2. 性质	
硅的化合物	598
16-12. 硅化物	599
16-13. 硅的氢化物	599
16-14. 硅的卤化物	600
1. 四氯化硅 2. 氯硅酸和氟硅酸盐 3. 四氯化硅	
16-15. 硅的氧化物	603

1. 一氧化硅 2. 二氧化硅	
16-16. 硅酸和硅酸盐	605
1. 硅酸 2. 硅酸溶胶和凝胶 3. 碱金属的硅酸盐	
16-17. 天然硅酸盐的结构	607
1. 单个阴离子 2. 链式或片式阴离子 3. 三向网络结构	
16-18. 玻璃	613
锗、锡、铅	614
16-19. 锗分族元素的存在和制备	614
1. 存在和制备 2. 性质	
16-20. 锗分族元素的氢化物	617
16-21. 锗分族元素的卤化物	618
1. 四卤化物 2. 二卤化物	
16-22. 锗分族元素的氧化物	622
1. 锗的氧化物和氢氧化物 2. 锡的氧化物和氢氧化物 3. 铅的氧化物和氢氧化物	
16-23. 锗分族元素的硫化物	627
1. 锗的硫化物 2. 锡的硫化物 3. 铅的硫化物	
习题	629
第十七章 硼族元素 硼、铝、镓、铟、铊	630
17-1. 通性	631
硼	635
17-2. 硼的存在、制备和性质	635
1. 存在 2. 制备 3. 性质	
17-3. 硼的氢化物	636
1. 性质 2. 结构	
17-4. 硼的卤化物	640
1. 三氟化硼和氟硼酸 2. 三氯化硼	
17-5. 硼的含氧化合物	641
1. 三氧化二硼 2. 硼酸及硼酸盐	
17-6. 硼化物	646
铝	647
17-7. 铝的存在和制备	647
1. 存在 2. 制造	
17-8. 铝的性质	649
17-9. 铝的卤化物	650
1. 氟化铝和氟铝酸盐 2. 氯化铝	
17-10. 铝的含氧化合物	654
1. 氧化铝 2. 氢氧化铝和水合氧化铝 3. 铝酸盐	

17-11. 含氧酸的铝盐	637
1. 硫酸铝 2. 磷酸铝 3. 乙酸铝	
镱、铟、铊	653
17-12. 镱分族元素的存在、制备和性质	659
17-13. 三价镱、铟、铊的化合物	660
1. 卤化物 2. 氧化物和氢氧化物 3. 硫化物	
17-14. 一价镱、铟、铊的化合物	662
1. 一价镱的化合物 2. 一价铟的化合物 3. 一价铊的化合物	
17-15. 二价镱、铟、铊的化合物	636
1. 二价镱的化合物 2. 二价铟的化合物	
习题	637
第十八章 金属概论	668
18-1. 金属的性质和在周期系中的位置	638
18-2. 金属晶体	639
18-3. 金属结构和金属键	672
18-4. 金属分类和金属矿石	674
18-5. 金属的冶炼	675
1. 选矿 2. 冶炼	
18-6. 金属的腐蚀	677
1. 腐蚀作用的性质 2. 影响腐蚀作用的因素 3. 腐蚀作用的防止	
18-7. 合金	680
1. 金属混合物 2. 金属固溶体 3. 金属互化物	
18-8. 物理化学分析	683
习题	687
第十九章 络合物	687
19-1. 分子间化合物	687
19-2. 维尔纳配位学说	691
19-3. 配位化合物中化学键的本质	694
19-4. 络合物的结构体系和异构现象	699
19-5. 内络合物	702
19-6. 络合物的稳定性和它在溶液中的溶解平衡	704
19-7. 络合物的命名法	703
19-8. 络合物在化学上的意义	709
习题	709
第二十章 碱金属、锂、钠、钾、铷、铯、钫	710
20-1. 碱金属的通性	711
20-2. 碱金属的存在和提炼	711

20-3. 碱金屬的性質和用途	714
20-4. 碱金屬的化合物	717
1. 氫化物 2. 氧化物 3. 氫氧化物 4. 鹵化物 5. 硫酸鹽 6. 硝酸鹽 7. 碳酸鹽 8. 其他化合物 9. 不溶性的碱金屬鹽	
20-5. 鈉	730
習題	730
第二十一章 銅分族 銅、銀、金	731
21-1. 銅分族的通性	731
銅	734
21-2. 銅的存在和冶煉	734
21-3. 銅的性質和用途	736
21-4. 銅的化合物	737
1. 一价銅化合物 2. 二价銅化合物 3. 不溶的銅鹽	
銀	744
21-5. 銀的存在和冶煉	744
21-6. 銀的性質和用途	746
21-7. 銀的化合物	746
1. 一价銀化合物 2. 二价銀化合物	
金	750
21-8. 金的存在和冶煉	750
21-9. 金的性質和用途	751
21-10. 金的化合物	752
1. 一价金化合物 2. 三价金化合物	
習題	755
第二十二章 碱土金屬 鈣、鎂、鈣、鋇、銀、鎳	756
22-1. 碱土金屬的通性	758
22-2. 碱土金屬的存在和冶煉	758
22-3. 碱土金屬的性質和用途	759
22-4. 碱土金屬的化合物	762
1. 氫化物 2. 氧化物和氫氧化物 3. 鹵化物 4. 硫酸鹽 5. 碳酸鹽 6. 碳酸鹽 7. 硫化物 8. 其他不溶性鹽	
22-5. 鎂	774
習題	776
第二十三章 鋅分族 鋅、鎘、汞	777
23-1. 鋅分族的通性	777
鋅	780

23-2. 鋅的存在和冶煉	780
23-3. 鋅的性質和用途	781
23-4. 鋅的化合物	783
1. 氧化鋅和氫氧化鋅 2. 鹵化鋅 3. 硫酸鋅 4. 碳酸鋅 5. 硫化鋅	
6. 鉍化鋅	
鋇	788
23-5. 鋇的存在和冶煉	788
23-6. 鋇的性質和用途	788
23-7. 鋇的化合物	789
1. 氧化鋇和氫氧化鋇 2. 鹵化鋇 3. 硫酸鋇 4. 碳酸鋇 5. 硫化鋇 6. 鉍化鋇	
汞	792
23-8. 汞的存在和冶煉	792
23-9. 汞的性質和用途	793
23-10. 汞的化合物	794
1. 一價化合物 2. 二價化合物	
習題	800
第二十四章 銦分族 鐳系及錒系元素	801
24-1. 銦分族的通性	801
銦	802
24-2. 簡史及產源	802
24-3. 銦的提煉和性質	803
24-4. 銦化合物	803
1. 氧化物 2. 氫氧化物 3. 鹵化物 4. 硫酸鹽 5. 硝酸鹽 6. 硫	
酸鹽 7. 碳酸鹽 8. 醋酸鹽 9. 草酸鹽	
釷和鐳系元素	803
24-5. 釷和鐳系元素的簡史和產源	803
24-6. 稀土元素的提煉、鉅	808
24-7. 稀土金屬的性質和用途	809
24-8. 鐳系元素的電子結構和原子價	811
24-9. 鐳系收縮和稀土元素的分類	812
24-10. 稀土元素化合物	815
1. 氫氧化物 2. 過氧化物 3. 氧化物 4. 鹵化物 5. 鹽類 6. 硝酸	
鹽 7. 硫酸鹽 8. 溴酸鹽 9. 碳酸鹽 10. 草酸鹽	
24-11. 四價鈾化合物	819
1. 氧化物及其水合物 2. 氟化物 3. 硝酸鹽 4. 硫酸鹽	
24-12. 稀土元素的二價化合物	821
1. 二價鈣化合物 2. 二價鎂化合物 3. 二價鋅化合物	

24-13. 稀土元素的分离	822
1. 分級結晶 2. 离子交換 3. 分离时純度的控制	
鋼系元素	824
24-14. 鋼系元素的簡史和存在	825
24-15. 鋼系元素的电子結構和原子价	826
鈾和鎂	827
24-16. 鈾及其化合物	827
1. 氟化物 2. 氯化物 3. 氧化物 4. 磷酸鹽 5. 硫酸鈾 6. 草酸鈾	
24-17. 鎂及其化合物	829
1. 氫化物 2. 氯化物 3. 碳化物 4. 氧化鎂水合物 5. 鎂的氧化物	
6. 氟化物 7. 氮化物	
鈦	830
24-18. 鈦的提煉、性質和用途	830
24-19. 鈦化合物	831
1. 氧化物 2. 氫氧化鈦 3. 氯化鈦 4. 氟化鈦 5. 硝酸鈦 6. 硫酸	
鹽 7. 草酸鈦 8. 碳酸基鈦酸鹽 9. 磷酸鈦	
鈷	834
24-20. 鈷的提煉、性質和用途	834
24-21. 鈷化合物	836
1. 氟化物 2. 氯化物 3. 氧化物 4. 过氧化物 5. 鈷氧基鹽 6. 鈷	
酸鹽 7. 四价鈷化合物	
超鈷元素	840
24-22. 超鈷元素的化合物	840
1. 三价化合物 2. 四价化合物 3. 五价化合物 4. 六价化合物	
24-23. 銻及其化合物	841
1. 氟化物 2. 氯化物 3. 氧化物 4. 銻酸鹽 5. 硫酸鹽 6. 草酸鹽	
7. 醋酸鹽	
24-24. 銻及其化合物	843
1. 氟化物 2. 氯化物 3. 氧化物 4. 硫酸鹽 5. 硝酸鹽 6. 草酸鹽	
24-25. 銻、銻、銻的分离原理	845
24-26. 超銻元素	846
1. 鋁及其化合物 2. 鋁及其化合物 3. 鋁 4. 鋁 5. 鋼系收縮	
習題	843
第二十五章 鈷分族 鈷、銻、鉛	848
鈷	849
25-1. 簡史及产源	849

25-2. 鈦的提取	850
25-3. 鈦的特性及用途	851
25-4. 鈦化合物	852
1. 四价鈦化合物 2. 三价鈦化合物 3. 二价鈦化合物	
鋇和鉛	857
25-5. 簡史及产源	857
25-6. 鋇和鉛的提取	857
25-7. 金屬鋇、鉛的性質及用途	858
25-8. 鋇和鉛的化合物	859
1. 四价鋇化合物 2. 低价鋇化合物 3. 鉛化合物	
25-9. 鋇和鉛的分离	865
1. 分級結晶 2. 分級沉淀 3. 分級分解 4. 分級蒸餾 5. 溶剂抽提	
6. 离子交換 7. 分級吸附	
習題	868
第二十六章 釷分族 釷、鈾、錒	868
釷	870
26-1. 簡史及产源	870
26-2. 釷的提煉	870
26-3. 釷的性質和用途	871
26-4. 釷化合物	872
1. 五价釷化合物 2. 四价釷化合物 3. 三价釷化合物 4. 二价釷化合物	
5. 一价和零价釷絡合物	
鈾和錒	880
26-5. 簡史及产源	880
26-6. 鈾和錒的提煉	880
26-7. 鈾和錒的性質及用途	881
26-8. 鈾和錒的化合物	882
1. 五价鈾化合物 2. 鈾的低价化合物 3. 五价錒化合物 4. 低价錒化合物	
習題	888
第二十七章 鐳分族 鐳、錒、鐳	889
27-1. 鐳分族的通性	889
鐳	891
27-2. 鐳的存在和提煉	891
27-3. 鐳的性質和用途	892
27-4. 鐳的化合物	893
1. 二价鐳的化合物 2. 三价鐳的化合物 3. 六价鐳的化合物	

鋁	901
27-5. 鋁的存在和治療	901
27-6. 鋁的性質和用途	902
27-7. 鋁的化合物	902
1. 氧化物 2. 鹵化物 3. 鋁酸和鋁酸鹽	
鎢	906
27-8. 鎢的存在和治療	906
27-9. 鎢的性質和用途	907
27-10. 鎢的化合物	907
1. 氧化物 2. 鹵化物 3. 鎢酸和鎢酸鹽	
習題	910
第二十八章 錳分族 錳、鈹、鎳	911
28-1. 錳分族的通性	911
錳	912
28-2. 錳的存在和治療	912
28-3. 錳的性質和用途	913
28-4. 錳的化合物	914
1. 氧化物和錳氧化物 2. 二價錳鹽 3. 三價錳鹽 4. 四價錳鹽 5. 錳酸鹽 6. 高錳酸鹽	
鎳	921
28-5. 鎳的合成及其化學	921
鈹	922
28-6. 鈹的存在和治療	922
28-7. 鈹的性質和用途	923
28-8. 鈹的化合物	923
1. 氧化物和含氧酸 2. 鹵化物 3. 硫化物	
習題	927
第二十九章 鐵系元素 鐵、鈷、鎳	928
29-1. 鐵系元素的通性	928
鐵	930
29-2. 鐵的存在和治療	930
29-3. 鐵的性質和用途	935
29-4. 鐵的化合物	936
1. 氧化物和氫氧化物 2. 二價鐵的鹽 3. 三價鐵的鹽 4. 六價鐵的化合物 5. 鐵的絡合物	
鈷和鎳	943

29-5. 鈷和鎳的存在和冶煉	943
29-6. 鈷和鎳的性質和用途	943
29-7. 鈷和鎳的化合物	944
1. 氧化物和氫氧化物 2. 二价鈷和鎳的鹽 3. 三价鈷鹽 4. 鈷和鎳的絡合物	
習題	948
第三十章 鉑系元素 鈱、銨、銻、鉍、鉑	949
30-1. 鉑系元素的通性	949
30-2. 鉑系元素的存在和用途	952
30-3. 鈱和銨的化合物	954
30-4. 銻和鉍的化合物	956
30-5. 鉑和鉑的化合物	957
30-6. 鉑系金屬的絡合物	959
習題	960
第三十一章 原子核	961
天然放射性	961
31-1. 元素的放射性及其研究法	961
31-2. 放射性單位和放射性操作	965
31-3. 放射性基本定律、放射性常数和半衰期	966
31-4. 位移定律	967
31-5. 天然放射系	969
31-6. 放射性平衡	972
31-7. 天然放射性元素	973
31-8. 射綫的化学作用	975
同位素	977
31-9. 穩定同位素和質譜仪	977
31-10. 同位素質量	979
31-11. 穩定同位素的分离	980
1. 精溜 2. 同位素交換法 3. 電解法 4. 擴散法 5. 熱擴散法	
6. 离心擴散 7. 電磁分离 8. 其他方法	
31-12. 氘及重水	985
原子核結構	988
31-13. 質量亏损	988
31-14. 原子核的結合能	989
31-15. 原子核結構模型	990
人工核反应和人工放射性	991
31-16. 人工核反应的發現	991

31-17. 人工放射性	992
31-18. 基本粒子	993
31-19. 人工核反应的实现	993
1. 回旋加速器 2. 中子源	
31-20. 原子核反应的类型	994
1. 中子射击 2. 氘核射击	
31-21. 原子核反应中的能量关系	995
31-22. 标记原子	996
1. 常用的同位素 2. 同位素在研究化学反应历程中的应用 3. 同位素交换和化学结构	
31-23. 合成元素	1000
1. 超铀元素的合成 2. 镭放射系	
原子能	1003
31-24. 原子核的裂变	1004
1. 裂变的能量 2. 减速剂和中子吸收截面 3. 中肯质量	
31-25. 铀堆	1006
1. 铀堆的类型 2. 铀堆的作用原理	
31-26. 原子能的和平利用	1009
1. 发电、同位素、射线 2. 苏联援助我国建立原子能科学	
31-27. 热核反应	1010
习题	1012
第三十二章 元素周期系的概观	1013
32-1. 元素的原子半径和离子半径	1013
32-2. 元素熔点和沸点变化的周期性	1016
32-3. 元素的第一电离势	1017
32-4. 元素的原子价	1019
32-5. 化学键类型改变的周期性	1020
32-6. 氢化物	1021
32-7. 卤化物	1024
32-8. 氧化物	1028
32-9. 周期性在原子核性质上的表现	1031
32-10. 地球在不同深度的结构	1032
32-11. 地壳中化学元素的分布	1033
32-12. 周期律是现代化学的纲领和化学研究的指南	1037
习题	1038
附录一 化学元素的相对丰度	1039
附录二 天然存在的同位素的特性	1040
编后记	1050

第十五章 氮族元素

氮、磷、砷、锑、铋

本族元素在地壳内的丰度为氮 0.0046%，磷 0.118%，砷 $5 \times 10^{-4}\%$ ，锑 $1 \times 10^{-4}\%$ ，铋 $2 \times 10^{-5}\%$ 。这些元素除磷而外虽然皆为量不多，但都是比较熟悉的元素。氮在地壳岩石内虽然含量很低，但在空气的含量则达 78.09% 体积，取之不尽，用之不竭。氮也是生物蛋白质的主要成分，是合成肥田粉、炸药、若干种高聚合物等所不可缺少的元素。磷有富集的矿，它和它的化合物也有广泛的用途。砷、锑、铋有富集的矿，它们的化合物容易分离和还原为元素状态，而且有多样的用途。

15-1 通性

表 15-1 中彙列了氮族元素的重要特性常数。由表可见，随着原子量和原子序的增加，各元素单质的密度、原子体积、熔点（锑和铋例外）、沸点、共价半径和离子半径等皆作相应的增加。由于锑和铋具有显著的金属特性，所以上述性质变迁不象 VII 族和 VI 族元素之有规则，因为这两族元素虽然电负性随着原子量的增高而减小，但较重的元素除钋外基本上还是非金属。本族元素性质的变迁就比较完全，从典型的非金属氮到近乎典型的金属铋，这两种不同类型物质的特性有若干的变迁是不一致的，其中熔点就是一例。

本族元素原子的最外层电子的排列比惰性气体的原子结构皆短少三个电子。虽然各元素原子具有获得三个电子以达到稳定结

表 15-1. 氮族元素的性質

性 質	氮	磷	砷	锑	铋
符 号	N	P	As	Sb	Bi
原 子 序	7	15	33	51	83
原 子 量	14.008	30.98	74.975	121.76	209.00
外 层 电 子 构 型	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
主 要 原 子 价	I, II, III, IV, V	I, III, IV, V	III, V	III, V	III, V
气 体 分 子 式	N_2	$P_4 \rightleftharpoons P_2$	$As_4 \rightleftharpoons As_2$	$Sb_4 \rightleftharpoons Sb_2$	$Bi_2 \rightleftharpoons Bi$
固 体 密 度, 克/立方厘米	0.8792 (-210°C)	1.823(白) 2.84(紫) 2.699(黑)	5.7(金屬) 3.9(黃)	6.58(金屬) 5.3(黃)	9.8
固 体 原 子 体 积, 立方厘米	15.95	16.9(白) 11.5(黑)	13.13(金屬)	18.50(金屬)	21.32
熔 点, °C	-219	44.1(白) 592.5(紫) 587.5(黑)	814.5 (36大气压)	630.5	271
沸 点, °C	-195.8	280.5(白)	610(升华)	1380	1450
临 界 温 度, °C	-147.1	695	—	—	—
熔 化 热, 千卡/克分子	0.1732	—	—	—	—
汽 化 热, 千卡/克分子	1.3329	—	—	—	—
共 价 半 径, Å	0.74	1.10	1.21	1.41	1.52
电 离 势, eV	14.54	11.0	10±	8.64	8±
电 负 性	3.0	2.1	2.0	1.8	—
結 晶 半 径, Å					
Z^{-3}	1.71	2.12	2.22	2.45	—
Z^{+3}	—	—	0.69	0.90	1.20
Z^{+5} (在 ZO_3^- 内)	0.11	0.34	0.47	0.62	0.74
$E_{2,9,8}^0, ZH_3 \rightleftharpoons Z +$ $+ 3H^+ + 3e^-$, 伏	0.27	-0.03	-0.54	-0.51	-約0.8
$E_{2,9,8}^0, Z + 3H_2O \rightleftharpoons$ $HZO_2 +$ $3H^+ + 3e^-$, 伏	1.44 (HNO_2)	-0.49	0.25 ($HAsO_2$)	0.21 (SbO^+)	0.32 (BiO^+)

磷的趋势,但由于所需得到的电子数畢竟多了,所以帶三个陰电荷的离子,除掉原子半徑最小、电負性最高的氮而外,是不存在的。本族元素自氮以下电負性减小很多,虽与电正性很高的金屬元素相化合,而所成的鍵主要还是共价的。本族元素的这种負三价的共价化合物是很普通的,其中研究得最充分的是簡單的氢化物。从随着原子量增高而降低的电負性数值和 $Z(-III)-Z(0)$ 电偶的标准电位数值可以看出,形成負三价共价化合物的趋势是从氮到鉍逐漸减小。原子間共享电子,借以形成双原子或多原子分子,乃是本族元素达到稳定結構的主要方式。

以上是叙述本族元素負性氧化价变迁的情况。这些元素的正性氧化态也可从它們的电負性和表 15-1 所列的有关数据看出来。本族較重的元素,它們的电負性較小,在与电負性較高的元素化合而形成的化合物內就表现为正氧化态。然而它們的电正性畢竟很小,只有在与电負性最高的元素氟化合时,才有可能形成离子型的鍵,在与其他元素化合所成的鍵主要为共价型。当然,本族元素的原子愈小,形成共价型鍵的趋势也愈高。

根据价电子的構型 ns^2np^3 , 可以推知,本族元素的主要正性氧化态为 +3 和 +5。在它們氧化态为 +3 的化合物內,化合鍵只包括 3 个 p 电子,氧化态为 +5 的,則包括 s 和 p 电子。这种推测是与事实符合的。元素表现为 +3 价时,未与其他原子共享的孤独的 s 电子对是有重要作用的。元素的原子量增加,这对电子的稳定性即随之增高,因此,由磷到鉍表现为 +3 价的特性逐漸增强。正三价的鉍化合物虽在固态时所表现的离子性不多,但在極性溶剂的溶液內則可产生各种离子。这种趋势由鉍到磷逐漸减弱。本族所有元素在三价态时,因有一对未共享的 s 电子,故皆可成为电子給予体。但这种性質只有氮原子才表现突出,氮在三价态时不能再接受电子,因为 L 層的最高容量是八个电子。