无机化合物性质的规律性

陈与德　章惠农　编著

·复旦大学出版社·

54.41/206

无机化合物性质的规律性

陈与德　章惠农　编著

(ZK516/33)
ZK516/05

复旦大学出版社

内 容 简 介

本书是一本无机与分析化学或普通化学的教学参考书，也是无机化学的基础读物。

作者根据量子化学基本原理讨论化学性质的规律性，同时，还根据量子化学中得出的原子参数及键参数，在大量实验数据的基础上，总结及归纳出无机化合物性质的规律性，其中也包含了作者多年来的科研成果。这些性质不但包括了络合物的稳定性、金属离子的水解能力、酸性和碱性的强弱及氧化还原能力大小等化学性质，而且还包括了熔点、沸点及颜色等物理性质，以及元素在地壳中分布的规律性等。

本书有较强的系统性，并在理论上有所创新，对于教学、科研及生产有一定指导作用，除可供高等院校师生作为教学参考书外，还可供科研人员及中学教师参考。

无机化合物性质的规律性

陈与德　章惠农　编著

复旦大学出版社出版

（上海国权路 579 号）

新华书店上海发行所发行　复旦大学印刷厂印刷

开本 850×1168　1/32　印张 4.125　插页 12　字数 129,000

1991 年 1 月第 1 版　1991 年 1 月第 1 次印刷

印数 1—3,000

ISBN7-309-00464-7/O・70

定价：1.15 元

前　言

化学系低年级学生和其它各系科学生在学习无机及分析化学或普通化学时，常常感到各族元素的性质难以掌握，为了帮助学生解决这个问题，作者根据自己的科研成果以及有关资料，特编写本书。

物质的性质是由物质的微观粒子运动状态决定的。掌握微观粒子运动状态的规律性有两种方法：一种是演绎法，即根据量子力学基本原理，研究微观粒子运动的规律性；另一种是归纳法，即根据量子化学得出的基本参数来总结物质性质的规律性。本书以后者为主，两者兼顾，试图总结无机化合物性质的一些规律性。

本书可作为大学理科化学系低年级学生的参考书，也可供师范大学化学系及其它系科大学生学习无机及分析化学或普通化学时参考，对中学化学教师也有参考价值。由于本书结合作者科研成果进行介绍，有的资料还是第一次发表，具有专著性质，因此也可供高等学校有关教师及科研人员参考。鉴于本书的特点，在无机及分析化学中已叙述的一些基本概念不作详细介绍，以便突出重点、节省篇幅。在书末还附有一些主要参考文献，以便读者进一步研读。

编写教学参考书对我们来说是一个新的尝试，祈望读者提出宝贵意见。

本书由陈与德（同济大学）及章惠农（复旦大学）编著，陈宏明协助编著。

41896

目　　录

前言
第一章　结构、参数与性能的关系 …… 1
第一节　无机化合物的结构与性能的关系 …… 1
第二节　原子参数与键参数 …… 3
第三节　离子极化理论及化学键类型的判别 …… 6

第二章　化学性质的规律性 …… 9
第一节　各族元素的氧化态 …… 9
第二节　络合物稳定性的规律 …… 12
第三节　金属离子的水解能力 …… 24
第四节　氢氧化物溶解度的计算 …… 27
第五节　影响溶解度大小的各种因素 …… 30
第六节　定性分析分组的理论基础 …… 33
第七节　萃取能力的分析 …… 36
第八节　含氧酸强弱的计算 …… 42
第九节　氢酸酸性强弱的归纳 …… 48
第十节　氧化还原能力的强弱 …… 50
第十一节　含氧酸盐的热稳定性 …… 56
第十二节　离子交换树脂上吸附能力的分析 …… 58
第十三节　催化作用的机理 …… 60

第三章　无机化合物物理性质及元素分布的规律性 …… 63
第一节　金属的物理性质 …… 63
第二节　无机化合物的熔点及沸点 …… 68
第三节　无机化合物颜色变化的规律 …… 71

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com

第四节　化学元素的毒性……80
第五节　无机化合物的导电能力……82
第六节　金属及其化合物的磁性质……83
第七节　原子核的稳定性变化……86
第八节　地壳中化学元素的分布……89
第九节　矿物分布规律……93
第十节　元素在海水中的分布及提取……96

第四章　各类化合物性质的典型分析……99
第一节　氢化物性质分析……99
第二节　氧化物的行为……102
第三节　卤化物的化学……105
第四节　EDTA 络合物……111
第五节　制备方法综论……119

主要参考资料……124

第一章　结构、参数与性能的关系

第一节　无机化合物的结构与性能的关系

元素与化合物的性质是由原子与分子的结构决定的，以元素性质为例，Li、Na、K、Rb、Cs 活性最强，Be、Mg、Ca、Sr、Ba 活性稍差，He、Ne、Ar、Kr、Xe 惰性十足，这都是由原子结构决定的。Li、Na、K、Rb、Cs 的最外层有一个 s 电子，它很容易失去这一个 s 电子，变成闭壳层构型，因此碱金属在所有金属中最为活泼。Be、Mg、Ca、Sr、Ba 最外层有两个 s 电子，失去第二个电子比第一个电子难，第二电离能的数值比第一电离能大，所以碱土金属的性质与碱金属相比，其活性稍差。至于 He、Ne、Ar、Kr、Xe 因其原子具有闭壳层结构，故而惰性十足。在化合物性质方面也是如此，化合物的性质都是由其分子结构决定的。例如 NaCl 由 Na^+ 及 Cl^- 组成，是典型的离子化合物，于是 NaCl 在水中电离为 Na^+ 和 Cl^-，在熔盐中有较高的导电能力，具有较高的水溶性，也具有离子晶体所普遍具有的高熔点及高沸点等等。又如 H_2、O_2、N_2 等双原子分子具有典型的共价键，分子之间的范德华力都很小，因此它们都是气体，也难于溶解于水，并且导电能力很小。再如橡胶分子具有弯曲的结构，在外力作用下可将其分子拉直，一旦失去外加作用力，仍恢复成弯曲的结构，因此橡胶分子具有弹性。金属铜中由于存在自由电子，因而具有较大的导电能力。仅从上述一些例子就能说明，物质的性质由物质的微观结构所决定，因此要了解物质性质的规律性，必须对物质的结构进行深入研究。

在中学阶段，往往根据八隅律来掌握物质的结构，八隅律认为最外层轨道占有 8 个电子的原子是稳定的。但实际上每种理论都有局限性，八隅律虽然简单明了，但与实际情况不符之处甚多，特别对过渡元素的行为难以解释。例如二价钴离子的最外层有 7 个电子，按照八隅

律 Co^{2+} 应该是不稳定的，再得到一个电子成 Co^{+} 后才稳定。但事实正好相反，Co^{2+} 是稳定的，Co^{+} 却不能在溶液中存在。正由于原有规律的局限性，要求发展新的理论，在量子力学发展的基础上，对微观粒子运动的规律性有了新的认识。在量子力学计算氢原子的过程中发现电子的运动状态能用4个量子数加以描述，周期表上所有元素的原子其核外电子排布各不相同，因此根据核外电子的排布可以掌握周期系中各元素的内在联系，从而了解元素的性质是随着核电荷数的递增而呈现出周期性的变化的。但是必须注意的是量子化学的计算，除了对单电子氢原子等极少数几个体系可以求出严格的解以外，其它含两个以上电子的原子，只能作近似计算，因此在讨论元素性质时也有例外情况发生。例如 Cu^{+} 的电子组态是 $[Ar]3d^{10}$，按理应比 Cu^{2+} 更稳定，而实际上却是 Cu^{2+} 比 Cu^{+} 更稳定。因此，在确认这些理论可靠性时，也应该认识这些理论的局限性。在讨论分子结构时，共价键的理论主要有价键理论及分子轨道理论，以 H_2 的形成为例，根据价键理论，在氢分子中两个氢原子各用一个电子配对形成化学键。根据分子轨道理论，氢分子波函数由氢原子波函数线性组合而成，氢分子具有两个分子轨道，一个是成键轨道，它的能级较氢原子轨道低；另一个是反键轨道，它的能级较氢原子轨道能级高，由于两个氢原子共含有两个电子，这两个电子进入成键轨道后，整个体系的能量降低，因而形成化学键。在这两种化学键理论中，价键理论比较直观，容易被人们所理解；但从理论的基础及完善性来说，分子轨道理论较优。近代计算机技术的发展，已可以对含有几十个电子的分子进行近似计算，因此近来发展较快。

根据这两个理论可以解释许多事实，例如：NH_3 中的氮与3个氢原子经电子配对后，尚有1对弧对电子，它能给予金属离子而形成络合物，因此氨与许多过渡元素易形成络合物；而 CH_4 中却没有这对弧对电子，因此 CH_4 难以与金属元素形成络合物。又如在光谱中发现 H_2^{+} 在瞬时间是可以存在的，这是由于一个电子进入成键轨道使整个体系的能量较电子进入原子轨道低，因此它是可以存在的。但由于在分子的成键轨道中再进入一个电子，体系更趋稳定，因此 H_2^{+} 只能瞬间存在，很快吸收电子而形成稳定的 H_2。

由上述可知，掌握化学键理论对于了解物质性质的规律性大有裨益。

第二节　原子参数与键参数

根据量子化学计算，可以了解微观粒子运动状态的规律性，从而了解物质性质的规律性，这似乎是很严格的，但实际上还是有一定的局限性。一方面是由于计算方法本身的近似性，量子化学计算单电子原子或分子的结果较准确，但即使计算像 H_2 这样的分子，已经只能是近似计算，复杂分子的计算误差更大；另一方面，量子化学的计算较复杂，虽然，随着电子计算机的发展，开拓了一些新的计算方法，减少了计算的困难，但计算含电子数目较多的分子时仍有困难。除了上述演绎法外，还可以有另一种方法，就是采用归纳法来研究物质性质的规律性，它看上去似乎不及演绎法严格，但仍不失为一种科学方法。选择适当的量子化学中得到的参数，总结物质性质的规律性，也可以有效地掌握物质性质的规律性，由于目前已掌握了许多实验数据，利用归纳法也能有效地解决这些问题。

在归纳法中须用一些量子化学中得出的参数，这些参数通常可分为原子参数及键参数两类。原子参数是表征原子性质的某些物理量，如电荷、半径、周期数、族数、电离能、电子亲合能、电负性等。键参数是表征化学键性质的物理量，如键型、键能、键角、键长、键的极性等等。不论原子参数或者键参数都能说明某些化合物性质，由于这些参数在无机化学中已作了介绍，这里仅对常用参数 z^2/r 及电负性作重点介绍。

一、离子半径与电荷平方半径比

对于同族元素来说，周期数增加使电子壳层数增加，因而其离子半径随之而增加，例如碱金属离子半径次序为 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Fr^+$。对于同一周期元素来说，随着核电荷的增加，核对电子引力增加；若电子壳层数相同，则金属离子的离子半径随着核电荷升高而

降低，例如 $Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$。根据同样的道理，若电子壳层数相同，负离子半径较正离子半径大。同价过渡元素的离子半径变化较小，例如从第一过渡系 Fe^{2+} 至 Zn^{2+} 5 种金属离子的离子半径基本相同。一些离子的离子半径列于表 1-1。

根据玻恩(Born)方程式，离子水合能可表示为

$$-\Delta G = \frac{z^2}{r}\left(1-\frac{1}{D}\right) \qquad (1\text{-}1)$$

其中 D 为水的介电常数，从式(1-1)可见电荷平方半径比 z^2/r 是反映静电位能的重要参数，对于 MO_m^{n+} 类型的金属离子，z 选用 $n+\frac{1}{2}m$ 代替 n。z^2/r 值大小大致分下列三类：

1. $z^2/r<2$ Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+、Ag^+、Cu^+、Tl^+ 等一价金属离子属于此类，它们的 z^2/r 值较小；

2. $7>z^2/r>2$ Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}、Pb^{2+}、Sn^{2+}、Mn^{2+}、Cr^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+} 等具有居中的 z^2/r 值，绝大多数 2 价离子属于此类。其中 Mg^{2+}、Mn^{2+}、Cr^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+} 等 2 价过渡金属的 z^2/r 值非常接近；

3. $z^2/r>7$ Fe^{3+}、Co^{3+}、Sc^{3+}、Y^{3+}、RE^{3+}（稀土离子）、Al^{3+}、Be^{2+}、UO_2^{2+}、VO^{2+}、TiO^{2+}、Zr^{4+}、Hf^{4+}、Pu^{4+}、U^{4+}、NP^{4+}、Th^{4+}、Ce^{4+} 等皆属于此类，除 Be^{2+} 及 MO_m^{2+} 等是 2 价离子外其余皆为 3 价及 4 价金属离子。这些离子的 z^2/r 值都较大，特别是 4 价金属离子的 z^2/r 值更大，可以再将这些金属离子细分为三小类：

(1) $10>z^2/r>7$：包括 Y^{3+}、3 价镧系离子、3 价锕系离子等；

(2) $15>z^2/r>10$：包括 Be^{2+}、Al^{3+}、UO_2^{2+}、PuO_2^{2+}、VO^{2+}、TiO^{2+}、Sc^{3+}、Fe^{3+}、Co^{3+}、In^{3+}、Ga^{3+} 等；

(3) $z^2/r>15$：包括 4 价的 Zr^{4+}、Hf^{4+}、U^{4+}、Pu^{4+} 等。

二、电负性

电负性表征原子在分子中吸引电子的能力。首先提出这个概念的鲍林(Pauling)以氟的电负性为 4.0，依次对比而求出其它元素的电负

性，因此这是一个相对的数值。

从电负性的数值来看(见表1-1，在书末)，周期表右上角的元素最大，左下角的元素最小，这反映了它们吸引电子的能力。在非金属元素中电负性大小的次序是 F>O>Cl>N>Br>I>S>C。在金属元素中电负性的大小大致可区分为以下三类：

1．周期表的左下区，包括碱金属、除铍以外的碱土金属、稀土、锕系及锆、铪，它们的电负性都很小；

2．第一过渡系元素及镉、铟、铅等金属，它们有居间的电负性；

3．具有18电子外层的金属，主要是第二、第三过渡系的金属，它们具有较高的电负性，包括 Pd^{2+}、Pt^{2+}、Rh^{2+}、Au^{+}、Ag^{+}、Cu^{+}、Hg^{2+}、Hg_2^{2+}，Tl^{3+}、等。

三、参数之间的关系

由于这些参数可关联化合物的性质，某些参数之间的关系较为密切，在原子参数与原子参数之间、原子参数与键参数之间、键参数与键参数之间常存在一定的关系。由于相互之间关系的研究工作很多，这里仅举例说明之：

1．电负性与第一电离能、电子亲合能之间的关系：

根据密立根(Mulliken)的电负性定义，$x=0.18(I+Y)$，其中 x 代表电负性，I 及 Y 分别代表原子第一电离能与电子亲合能。

2．电负性与有效电荷半径比：

哥特(Gordy) 认为，电负性与有效电荷 (Z^*) 半径比存在线性关系，即

$$x=a\frac{Z^*}{r}+b \tag{1-2}$$

式中 a 与 b 皆为常数。

3．电负性与键能之间的关系：

鲍林提出 AB 分子的键能 E_{A-B} 计算公式为

$$E_{A-B}=\frac{1}{2}(E_{A-A}+E_{B-B})+23(x_- - x_+)^2 \tag{1-3}$$

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com

式中 E_{A-A} 及 E_{B-B} 分别为分子 AA 及 BB 的键能，x_- 及 x_+ 分别代表荷负电 B 及荷正电 A 的电负性。式(1-3)也可改写为

$$E_{A-B}=\frac{1}{2}(E_{A-A}+E_{A-B})+23(\Delta x)^2 \qquad (1\text{-}4)$$

其中电负性之差 Δx 等于 $x_- - x_+$。

4．键的离子性百分率：

鲍林的离子性百分率计算式为

$$i=1-e^{-(\Delta x)^2/4} \qquad (1\text{-}5)$$

威尔姆休斯特 (Wilmshurst) 以电负性分数差代替 Δx，用下列方程式计算离子性百分率

$$i=\frac{x_- - x_+}{x_- + x_+} \qquad (1\text{-}6)$$

从上述介绍可见，某些参数之间有一定关系。因此当化合物性质与第一种参数之间存在关系的同时，有时该项性质与第二种参数之间也存在一定的关系。但在另外一些参数之间却不存在这种关系，某些化合物性质需同时与两个参数甚至多个参数相关联。

第三节　离子极化理论及化学键类型的判别

化合物的性质与化学键的类型密切有关，根据离子极化理论可以判别化学键的类型。

经典的静电理论已对离子键的形成作了解释，但它将离子看成“点电荷”，想象为“不可变形的刚球”，没有看到正负离子间相互作用下的变形性，只能适用于比较典型的离子键，而大多数化学键都具有共价键的成分，仅考虑静电作用将会引起很大的偏差。应考虑在电荷相反的离子互相接近时产生的相互极化作用，阳离子吸引阴离子的电子，阴离子排斥阳离子的电子。即在相反离子的极化作用下，离子会发生变形，从而缩短了核间距离，加强了离子间的结合能力，这反映了化学键中的部分共价性，因此离子极化理论比单纯的静电理论更接近于实际。

离子极化概念最早是法扬斯(Pajans)提出的，他认为极化作用的

大小一方面由形成电场起极化作用的离子的极化能力所决定，另一方面由被极化离子的可变形性所决定。其中起极化作用的离子的极化能力由三个因素决定：一是离子价数 Z，Z 愈大离子的极化能力也愈大；二是离子半径 r，r 愈小离子的极化能力愈大；三是原子结构，过渡金属含有 d 电子，比具有惰性气体结构的离子具有较大的极化能力。被极化离子的变形性由两个因素决定，其中主要因素是离子半径，离子半径大的离子具有较大的变形性；其次是原子结构，具有 d 电子结构的离子有较大的变形性。由于阳离子的离子半径较小，一些过渡金属离子又具有 d 电子，因此阳离子比阴离子具有较大的极化能力，而体积较大的阴离子却有较大的变形性，于是在多数情况下，只须考虑阳离子对阴离子的极化作用。若阳离子的极化能力大，阴离子的变形性大，那么离子极化作用就大，极化的结果使离子变形，键型从离子键转向共价键；反之，如果阳离子极化能力小，阴离子变形性小，则离子仍可视作不可变形的刚体，键型是离子键。

此后，徐光宪提出将静电势能 z^2/r 及 d 电子存在与否作为阳离子极化能力的标度，对无机化合物的性质作了一些定性的分析。有人采用有效电荷平方半径比 Z^{*2}/r 与 Z^2/r 两个参数作为离子极化能力的标度，取得的效果比一个参数好，但 Z^{*2}/r 与电负性之差 Δx 之间有一定的函数关系，因此两者具有一致性。在另一方面，鲍林在式(1-5)中用 Δx 来判别键型，但常有例外。威尔姆休斯特用电负性分数差 δ(等于式(1-6)中的 i)代替 Δx 对键的离子性百分率进行计算，其效果比式(1-5)好，其中 $\delta=\frac{x_- - x_+}{x_- + x_+}$。例如在表 1-2 所示的 4 种化合物中，LiBr、LiI 具有典型的离子键，而 Al_2O_3、BF_3 则显出部分共价性。用 Δx 难以对这 4 种化合物进行判别，而用 δ 却可以明显地对它们进行判别，因此 δ 应该是离子极化作用的更好标度。当然 Z^2/r 反映了静电势能的大小，静电势能的增加也附加增强了阳离子的极化能力，因此 Z^2/r 值也是阳离子极化能力的标度。在这两个标度中，δ 愈小、Z^2/r 愈大，极化作用就愈大，使得离子键向共价键转化，因此从这两个标度应该可以判别键型，其中 δ 值的大小是极化作用的主要标度。图 1-1

表 1-2　键型的判别

化　合　物	Δx	δ
BF_3	1.94	0.32
LiBr	1.98	0.50
LiI	1.84	0.53
Al_2O_3	1.83	0.36

所示的结果表明，它们确实能判别键型，其分界线是比较明显的，分界线为 $Z^2/r=80\delta-11$，当 $Z^2/r>80\delta-11$ 时是共价键，反之为离子键，交界处为过渡键型。

在上述判别键型的基础上，我们将在下面章节中，对一系列无机化合物性质的规律性进行探讨。

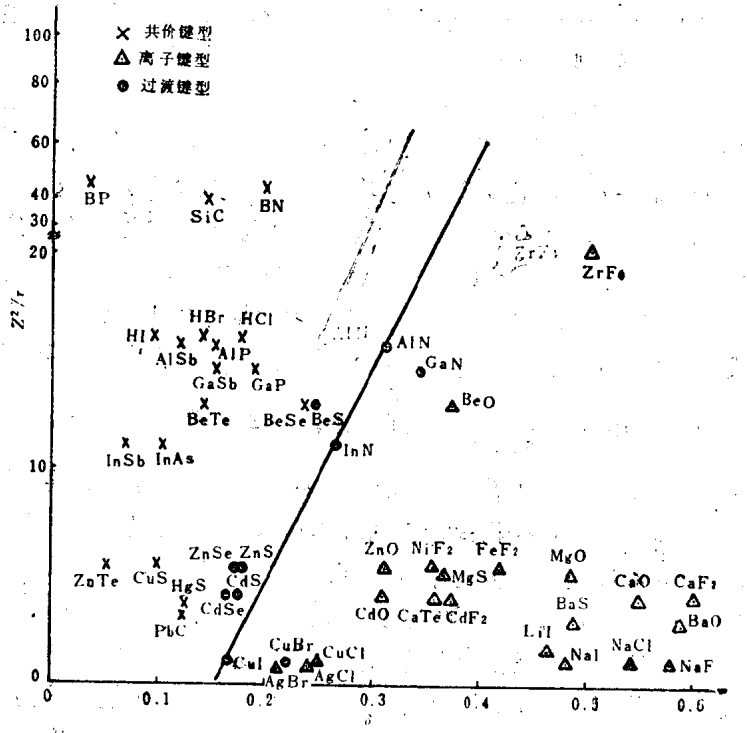

图 1-1　Z^2/r 及 δ 对键型的判别

第二章　化学性质的规律性

第一节　各族元素的氧化态

各族元素的氧化态决定于核外电子的排布。对于惰性气体氦、氖、氩、氪、氙与氡，由于其有闭壳层的原子结构，因此这些元素的氧化数为零，它们并不形成化合物。但惰性气体在特殊情况下也能形成化合物。例如：Xe 与 F_2 能形成化合物 XeF_2，因氙虽具有闭壳层结构，但由于其原子半径较大，它的第一电离能(1170 kJ/mol)比氧的第一电离能(1180 kJ/mol)为小，因此它能与活性很强的氟形成化合物，此时氙的氧化数不是零而是 +2。碱金属及碱土金属分别占据周期表的 I*A* 及 II*A* 族·元素最外层电子结构是 s^1 及 s^2，它们的氧化数分别为 1 及 2·III*B* 族中钪、钇的氧化数亦与族数相同。

镧系元素原子基态的电子组态列于表 2-1。根据洪特规则，全充满、半充满或全空的轨道是比较稳定的，因此虽然这些元素的主要氧化数仍是 3，但某些元素的氧化数却是 2 或 4。例如 Ce^{4+} 的 f 轨道处于全空状态，因此 Ce^{4+} 也有一定的稳定性，同理 Tb^{4+}、Eu^{2+}、Yb^{2+} 也能存在。此外，$4f$ 轨道还有一种接近全充满、半充满或全空的倾向，因此 Pr^{4+}、Dy^{4+}、Sm^{2+} 及 Tm^{2+} 虽在溶液中难以存在，但仍能存在于固体中。

锕系元素的电子结构是逐渐填满 $5f$ 层，它们比镧系元素的结构多一壳层，$5f$ 与 $6d$ 轨道能级比 $4f$ 与 $5d$ 轨道能级更为接近，其氧化态的变化比镧系元素复杂。一般除了失去 2 个 s 电子及 1 个 d 电子外，还可失去 f 电子。从锕到铀最稳定的氧化数逐渐增加，然后从铀到锔又逐步降低。但在锔以后与镧系元素相似，最稳定的氧化数都是 3，但锘(No)是例外，No^{2+} 具有全充满电子构型，成为最稳定价态，而且还发现有 Md^{+} 存在。必须注意的是氧化数较高的金属离子在水溶液中

表 2-1 镧系和锕系元素原子基态的电子组态及氧化态

原子序数	元　素	电子组态	氧化态
57	镧 La	$[Xe]5d^16s^2$	3
58	铈 Ce	$[Xe]4f^15d^16s^2$	3, 4
59	镨 Pr	$[Xe]4f^36s^2$	3, (4)
60	钕 Nd	$[Xe]4f^46s^2$	3
61	钷 Pm	$[Xe]4f^56s^2$	3
62	钐 Sm	$[Xe]4f^66s^2$	(2), 3
63	铕 Eu	$[Xe]4f^76s^2$	2, 3
64	钆 Gd	$[Xe]4f^75d^16s^2$	3
65	铽 Tb	$[Xe]4f^96s^2$	3, 4
66	镝 Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	3, (4)
67	钬 Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$	3
68	铒 Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$	3
69	铥 Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$	(2), 3
70	镱 Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	2, 3
71	镥 Lu	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	3
89	锕 Ac	$[Rn]6d^17s^2$	3
90	钍 Th	$[Rn]6d^27s^2$	(3), 4
91	镤 Pa	$[Rn]5f^26d^17s^2$	(3), 4, 5
92	铀 U	$[Rn]5f^36d^17s^2$	3, 4, 5, 6
93	镎 Np	$[Rn]5f^46d^17s^2$	3, 4, 5, 6, 7
94	钚 Pu	$[Rn]5f^67s^2$	3, 4, 5, 6, (7)
95	镅 Am	$[Rn]5f^77s^2$	(2), 3, 4, 5, 6, (7)
96	锔 Cm	$[Rn]5f^76d^17s^2$	(2), 3, 4
97	锫 Bk	$[Rn]5f^86d^17s^2$ 或 $[Rn]5f^97s^2$	3, 4
98	锎 Cf	$[Rn]5f^{10}7s^2$	(2), 3, 4, (5)
99	锿 Es	$[Rn]5f^{11}7s^2$	(2), 3
100	镄 Fm	$[Rn]5f^{12}7s^2$	(2), 3
101	钔 Md	$[Rn]5f^{13}7s^2$	(1), 2, 3
102	锘 No	$[Rn]5f^{14}7s^2$	2, 3
103	铹 Lr	$[Rn]5f^{14}6d^17s^2$	3

注：— 最稳定态；— 在溶液中存在；（ ）不稳定态。

不会以 M^{n+} 形式存在，而是以 MO_m^{n+} 形式存在，以此形式存在的有：UO_2^{2+}、UO_2^+、VO_2^+、VO_3^-、NbO^{3+}、TaO^{3+}、CrO_4^-、MnO_4^- 等。

过渡元素的电子结构是 s^2d^x，它们在电离时失去2个 s 电子和数目不等的 d 电子，因此在钛分族至铜分族中，氧化态可说是变化多端。其中钛分族的锆、铪最为简单，它们以4价形式稳定存在，钛却以2、3、4价形式存在。钒的氧化数可以是2、3、4、5；铬的氧化数分别是2、3、6；锰的氧化数可以是2、3、4、6、7。从钴至铜皆能以2价离子形式存在，但 Fe^{3+} 的电子组态是 $[Ar]3d^5$，因此它也有足够的稳定性。与之相反，Co^{3+} 是不稳定的，但 Co^{3+} 与 NH_3 形成 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 络合物后，Co^{3+} 的六个 d 电子挤入3个 d 轨道，形成 d^2sp^3 杂化轨道，它具有闭壳层的结构，因此3价钴的络合物是稳定的。而3价镍不论是否形成络合物，它都不能稳定存在。铜族及锌族元素的电子结构是 $d^{10}s^x$，x 等于1或2，它们的 s 电子可以失去，分别成为1价及2价；但铜族元素也可再失去1至2个 d 电子，变成较高的氧化态，例如 Cu^{2+}、Au^{3+}。

在 IIIA 到 VIIA 族的 P 区元素中，硼族元素通常以3价形式存在，但 In^+、Tl^+ 可以存在，特别是 Tl^+ 可以稳定存在。这可用惰性 s 电子对进行说明，铝的电子组态是 $[Ne]3s^23p^1$，铊的电子组态是 $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$，后者具有 $4f$ 及 $5d$ 电子，由于 $6s$ 轨道能级与 $4f$ 或 $5d$ 轨道能级接近，铊的一对 $6s$ 电子具有惰性，不像铝的 s 电子没有惰性，因此 Tl^+ 能稳定存在，而 Al^+ 却不能存在。这在铟、铊以后几个元素亦如此，Sn^{2+}、Pb^{2+}、Sb^{3+}、Bi^{3+} 等皆能稳定存在。

非金属元素之间的化学键是共价键，由于电子配对的形式多样化、以及与其成键原子的电负性大小各异，因此非金属元素的氧化态更为多样化。以氮为例，氮原子的电子组态是 $[He]2s^22p^3$，它与3个氢原子的电子配对时，因氢的电负性较氮小，氮的氧化数是 -3；但在形成联氨 $NH_2—NH_2$ 时，氮的氧化数却是 -2；形成羟氨 NH_2OH 时，由于羟基的氧化数是 -1，这时氮的氧化数也是 -1。在分子氮中，每个氮原子的3个 p 电子与另一个氮原子的 p 电子配对，氧化数为零；但氮原子的电子与氧原子的电子配对时，氮的氧化数为正值；氮原子的电子还能参加大 π 键，故它的氧化态更是多样化。当氮与氧分别形成 N_2O、NO、N_2O_3、NO_2 及 N_2O_5 时，氮的氧化数分别是1、2、3、4及5。同样磷的氧化数为 -3、$+1$、$+3$ 及 $+5$；硫、硒、碲的氧化数是 -2、0、$+2$、$+4$、

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com