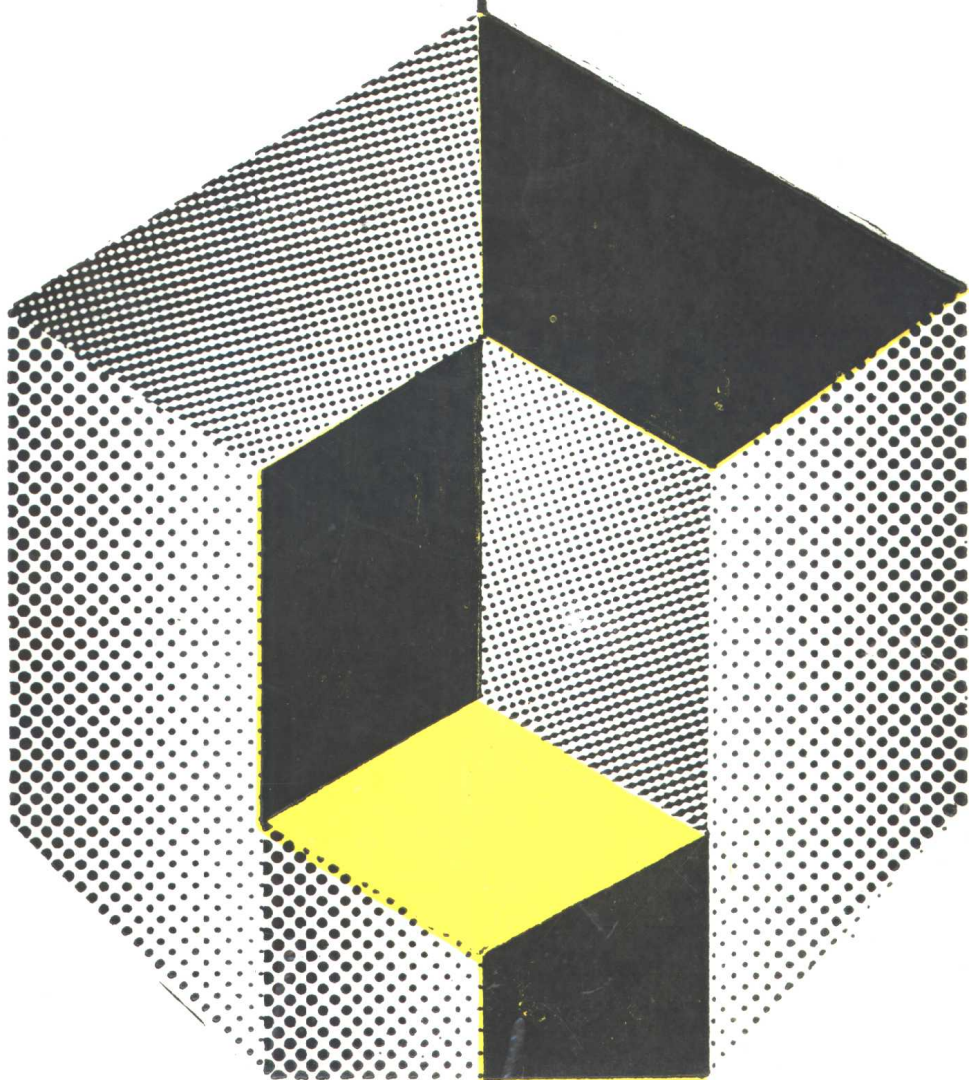




师范专科学校教材

无机 化学

·下册·杨德壬 主编



师范专科学校教材

无机化学

下册

杨德壬 主编

高等教育出版社

师范专科学校教材

无机化学

下 册

杨德玉 主编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 14.125 字数 340 000

19 89 年 月第 1 版 19 89 年 10 月第 1 次印刷

印数 0001—1 740

ISBN7-04-002389-X/O·809

定价 3.45 元

目 录

p 区元素概述(一)	1
一、周期表中 p 区元素的位置和原子结构.....	2
二、原子半径和离子半径.....	3
三、氧化数.....	4
四、电离能、电子亲和能和电负性.....	6
五、化学键的键型.....	7
第九章 卤族元素	8
第一节 通性.....	8
第二节 卤素单质.....	12
2-1 制备和用途.....	12
2-2 物理性质.....	15
2-3 化学性质.....	16
第三节 卤化氢和氢卤酸.....	23
3-1 性质.....	23
3-2 制备.....	27
第四节 卤化物.....	30
4-1 概述.....	30
4-2 性质.....	31
第五节 卤素的含氧酸及其盐类.....	33
5-1 概述.....	33
5-2 次卤酸及其盐.....	34
5-3 卤酸及其盐.....	38
5-4 高卤酸及其盐.....	40
5-5 卤素含氧酸的新进展.....	42
第六节 多卤化物、卤素互化物和类卤素.....	43
6-1 多卤负离子与多卤化物.....	43

6-2 卤素互化物	44
6-3 类卤素	45
摘要和自我评估	46
习题	48
选读材料(九) 卤素及其化合物的重要史料	52
第十章 氧族元素	54
第一节 通性	54
第二节 氧、臭氧和过氧化氢	57
2-1 氧	57
2-2 臭氧	60
2-3 过氧化氢	62
第三节 氧化物	68
3-1 氧化物的稳定性	68
3-2 氧化物的酸碱性	69
3-3 氧化物的键型与结构类型	70
第四节 硫、硫化氢和硫化物	72
4-1 硫	72
4-2 硫化氢	74
4-3 硫化物	75
第五节 硫的氧化物	79
5-1 二氧化硫	79
5-2 三氧化硫	80
第六节 硫的含氧酸及其盐	82
6-1 亚硫酸及其盐	82
6-2 硫酸及其盐	86
6-3 硫代硫酸及其盐	91
6-4 连硫酸和过硫酸	93
第七节 硫的一些其他化合物	95
7-1 硫的卤化物	95
7-2 亚硫酸和硫酸的几种氯取代物	95

第八节 硒和碲	97
摘要和自我评估	99
习题	101
选读材料(十) 大气污染	103
第十一章 氮族元素	107
第一节 通性	107
第二节 氮和磷的单质	110
2-1 组成与结构	110
2-2 制备和性质	111
第三节 氮和氢的化合物	114
3-1 氨的合成	114
3-2 氨的性质	115
3-3 铵盐	117
3-4 氨的衍生物	118
第四节 氮的氧化物和含氧酸	120
4-1 氮的氧化物	120
4-2 氮的含氧酸	124
第五节 磷的氢化物、卤化物和氧化物	134
5-1 磷的氢化物	134
5-2 磷的卤化物	135
5-3 磷的氧化物	137
第六节 磷的含氧酸及其盐	140
6-1 磷的简单含氧酸	140
6-2 多磷酸及其盐	142
第七节 含氮、磷的一些不常见化合物	145
7-1 磷氮化合物	145
7-2 硫氮化合物	146
7-3 硫磷化合物	147
第八节 砷分族元素	148
8-1 概述	148

8-2	氮化物	149
8-3	氧化物及其水合物	151
8-4	III、V 氧化态化合物的氧化还原性	152
8-5	硫化物和硫代酸盐	154
摘要和自我评估		155
习题		157
选读材料(十一) 新型无机材料		160
第十二章 碳族和硼族元素		161
第一节 通性		164
第二节 碳和碳的化合物		167
2-1	金刚石和石墨	167
2-2	碳的化学性质	170
2-3	碳的氧化物	170
2-4	碳酸及其盐	176
2-5	碳化物	178
2-6	石墨插入(或间充)化合物	180
第三节 硅和硅的化合物		181
3-1	硅的单质	182
3-2	硅烷	183
3-3	硅的卤化物	184
3-4	二氧化硅	186
3-5	硅酸和硅酸盐	187
3-6	氮化硅和聚硅氧烷	191
第四节 硼和硼的化合物		192
4-1	硼的单质	192
4-2	硼的氢化物——硼烷	193
4-3	硼的卤化物	196
4-4	硼酸及其盐	197
4-5	硼氮化合物	201
第五节 铝和铝的化合物		203
5-1	铝的性质和应用	203

5-2 铝的卤化物	205
5-3 铝的氧化物和氢氧化物	207
5-4 铝的冶炼	209
5-5 铝的其他化合物	209
第六节 锺分族和镓分族元素	211
6-1 锺分族元素	211
6-2 镓分族元素概述	219
摘要和自我评估	220
习题	222
选读材料(十二) III-V 族化合物半导体	224
p 区元素概述(二)	228
一、 <i>d</i> 区和 <i>f</i> 区收缩	228
二、非金属单质的分子结构	230
三、分子型氢化物概述	231
四、卤化物的制备	232
五、“惰性 <i>s</i> -电子对效应”	234
六、酸性强弱的递变规律	235
s 区和 <i>ds</i> 区元素概述	239
一、 <i>s</i> 区元素	239
二、 <i>ds</i> 区元素	242
第十三章 碱金属和碱土金属	246
第一节 单质	246
1-1 物理性质	246
1-2 化学性质	247
1-3 存在与制备	248
第二节 化合物	249
2-1 氢化物	249
2-2 氧化物	250
2-3 氢氧化物	252
2-4 盐类	256

第三节 锂、铍的特性·····	258
第四节 硬水及其软化·····	260
4-1 硬水及其危害性·····	260
4-2 硬水的软化·····	260
摘要和自我评估·····	262
习题·····	263
选读材料(十三) NaOH 和 Na_2CO_3 的工业制备·····	265
第十四章 配位化合物概论 ·····	271
第一节 配位化合物的基本概念·····	271
1-1 配合物的定义·····	271
1-2 配合物的组成·····	274
1-3 配合物的命名·····	278
1-4 配合物的类型·····	279
第二节 配合物的化学键理论·····	281
2-1 价键理论的基本要点·····	282
2-2 配离子的空间构型·····	287
第三节 配合平衡·····	290
3-1 配合平衡及平衡常数·····	290
3-2 稳定常数的应用·····	294
3-3 影响配合物稳定性的因素·····	298
第四节 配合物形成时的特征·····	300
第五节 螯合物·····	302
第六节 配合物的应用·····	305
摘要和自我评估·····	309
习题·····	310
选读材料(十四) 关于化学模拟生物固氮·····	313
第十五章 铜族和锌族元素 ·····	316
第一节 铜族元素·····	317
1-1 单质·····	317
1-2 重要化合物·····	321

第二节 锌族元素	328
2-1 单质	328
2-2 重要化合物	332
摘要和自我评估	339
习题	340
选读材料(十五) 关于照相化学	343
d 区和 f 区元素概述	347
一、d 区元素概述	348
二、f 区元素概述	353
第十六章 过渡元素	362
第一节 钛	362
1-1 钛的性质和用途	362
1-2 钛的重要化合物	363
1-3 钛的制法	365
1-4 锆、铪简介	365
第二节 钒	366
2-1 钒的性质和用途	366
2-2 钒的重要化合物	367
第三节 铬	369
3-1 铬的性质和用途	369
3-2 铬的重要化合物	370
3-3 重铬酸钾的制取	374
3-4 钼、钨简介	375
第四节 锰	377
4-1 锰的性质和用途	377
4-2 锰的重要化合物	379
第五节 铁 钴 镍	382
5-1 铁、钴、镍的性质和用途	382
5-2 铁、钴、镍的重要化合物	384
第六节 铂系金属简介	392

6-1 性质和用途	392
6-2 重要化合物	393
摘要和自我评估	394
习题	396
选读材料(十六) 生物无机化学简介	399
第十七章 镧系和锕系元素	404
第一节 镧系元素	404
1-1 稀土元素的存在和性质	404
1-2 稀土化合物	405
1-3 铈的特性	408
1-4 稀土金属的用途	408
第二节 锕系元素	410
2-1 钍和铀	410
2-2 核反应	412
摘要和自我评估	421
习题	422
选读材料(十七) 元素周期系展望	423
第十八章 稀有气体	427
第一节 概述	427
1-1 稀有气体的原子结构和性质	427
1-2 稀有气体的存在和用途	429
第二节 稀有气体化合物	431
2-1 氙的化合物	432
2-2 稀有气体化合物的空间构型	434
2-3 稀有气体化合物的应用	434
摘要和自我评估	436
习题	436
选读材料(十八) 几种稀有气体的发现	437
习题(部分)答案	440

p 区元素概述(一)

本教材的上册内容,主要是理论性知识,下册则侧重于描述性知识。在下册中,我们将按照元素周期系,分区分族讨论重要元素及其化合物的组成、结构、性质以及变化规律等方面的知识。

讨论描述性知识时,我们将遵循如下原则:

1. 分清主次,着重掌握知识的主要部分,即借以能举一反三的代表性知识 例如,每族中典型(代表性)元素和一般元素中,典型元素(如卤族中的氯)是主要的;典型化合物和一般化合物中,典型化合物(如次卤酸中的次氯酸)是主要的;讨论物质的性质、制法、存在、用途等方面,性质则是主要的,尤其是物质的酸碱性、氧化还原性和热稳定性,以及它的物理性状和溶解性。

2. 注意相关知识之间的联系,找出异同点 例如,当讨论到族与族(相邻主族,相邻副族,同类主、副族)之间,周期与周期(长、短周期,第二与第三周期,第四、第五与第六周期)之间,元素与元素(如 B 与 Si, C 与 Si, Zr 与 Hf 等)之间的相互联系时,应注意找出它们的相似和相异之处。

3. 处理好认识一般和认识个别的关系 例如,既要认识某族元素的通性,又要认识个别元素的个性。研究某一类化合物(如卤化物、硫化物)时,既要认识该类化合物的通性,又要剖析若干具体化合物。对通性的认识能指导对个别物质的认识,而认识了个别物质,又能丰富对通性的认识。这就是一般和个别相结合的认识方法。

4. 处理好描述与推理的关系 讨论描述性知识时,应当充分发挥理论的指导作用。通常比较多见的是,运用物质结构的观

点从微观上推理，或运用能量的观点从宏观上分析。然而，由于受到人们认识的局限和一定阶段知识水平的限制，不必对事实材料都要求作理论上的阐明。

我们的讨论将从 p 区元素开始，继而转到 s (以及 ds) 区元素，最后是 d 和 f 区(镧系和 锕系)元素。稀有气体虽亦属 p 区，但由于它的特殊性，将在最后列章讨论。

一、周期表中 p 区元素的位置和原子结构

虽然所有的元素中大部分是金属，但非金属元素却集中地(除 H 外)分布在周期表的 p 区里(表 1)，尤其是在这个区域的右上方。自然界天然存在的，以及生产上常用到的一些无机盐类、氧化物、酸和碱，几乎都包含有 p 区元素，涉及的范围非常广泛。

表1 p 区元素

		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
周 期	二	5 B(硼) $2s^2 2p^1$	6 C(碳) $2s^2 2p^2$	7 N(氮) $2s^2 2p^3$	8 O(氧) $2s^2 2p^4$	9 F(氟) $2s^2 2p^5$
	三	13 Al(铝) $3s^2 3p^1$	14 Si(硅) $3s^2 3p^2$	15 P(磷) $3s^2 3p^3$	16 S(硫) $3s^2 3p^4$	17 Cl(氯) $3s^2 3p^5$
	四	31 Ga(镓) $4s^2 4p^1$	32 Ge(锗) $4s^2 4p^2$	33 As(砷) $4s^2 4p^3$	34 Se(硒) $4s^2 4p^4$	35 Br(溴) $4s^2 4p^5$
	五	49 In(铟) $5s^2 5p^1$	50 Sn(锡) $5s^2 5p^2$	51 Sb(锑) $5s^2 5p^3$	52 Te(碲) $5s^2 5p^4$	53 I(碘) $5s^2 5p^5$
	六	81 Tl(铊) $6s^2 6p^1$	82 Pb(铅) $6s^2 6p^2$	83 Bi(铋) $6s^2 6p^3$	84 Po(钋) $6s^2 6p^4$	85 At(砹) $6s^2 6p^5$

若在 p 区左上角硼至右下角砹划一条斜线，它大致就是金属和非金属元素的交界线。在斜线上方的元素是非金属，斜线下方

则是金属元素，它们连同 IIB 族一起，常称为低熔点合金元素。

从表 1 可见，处在任一周期中的 p 区元素，它们原子的外电子层构型均从 IIIA 族的 ns^2np^1 有规律地递变为 VIIA 族的 ns^2np^5 。还应指出，第二周期元素原子的次外层上仅 2 个电子 ($1s^2$)，第三周期元素原子的次外层上有 8 个电子 ($2s^22p^6$)，而第四周期(及往后)的 p 区元素，由于原子次外层上已填满了 10 个 d 电子，故共有 18 个电子 ($ns^2np^6nd^{10}$)。电子构型的这种差异将会导致它们性质方面的差别。

二、原子半径和离子半径

元素原子半径和离子半径在周期表中的纵横递变规律，已在第六章、第七章中分别阐明。 p 区元素也呈现这种规律，如表 2

表2 p 区元素的原子半径和离子半径 (pm)

		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
周 期	二	80 B 20(+3)	77 C 15(+4)	74 N 171(-3) 11(+5)	74 O 140(-2) 9(+6)	72(原子半径) F 136(-1) (离子半径)
	三	125 Al 50(+3)	117 Si 41(+4)	110 P 212(-3) 34(+5)	104 S 184(-2) 29(+6)	99 Cl 181(-1)
	四	125 Ga 62(+3)	122 Ge 53(+4)	121 As 222(-3) 47(+5)	117 Se 198(-2) 42(+6)	114 Br 195(-1)
	五	150 In 81(+3)	140 Sn 71(+4)	141 Sb 245(-3) 62(+5)	137 Te 221(-2) 56(+6)	133 I 216(-1)
	六	155 Tl 95(+3)	154 Pb 84(+4)	152 Bi 120(-3) 74(+5)	Po	140 At

所示(表中括号内为氧化数)。

由表 2 可见,除表现出同周期的元素自左而右原子半径减小,同族自上而下半径增大这种基本趋势外,还有两点值得注意:

1. 各族中第一个元素的原子半径特别小。如 VA 族的氮、VIA 族中的氧、VIIA 族的氟等。除氢外,氟的原子半径是所有元素中最小的。

2. 各族中从第三到第四周期元素的原子半径增大幅度减小。这种现象在 *p* 区的左侧各族表现尤为明显。

三、氧化数

金属元素以具有正氧化数为特征,而非金属元素则可有不同的正负氧化数。

由于周期表中元素电负性自左而右、或自上而下地增大,故 *p* 区元素呈现负氧化数趋势也是自左而右、或自上而下地增加。VIIA、VIA 族以及 VA 族中的上部元素均可呈现负氧化态。它们在同活泼金属构成的离子型化合物中,以及在同电负性较大金属或电负性较它为小的非金属构成的极性化合物中,可分别呈现 -I、-II 或 -III 的氧化数。

表 3 列出 *p* 区元素(按原子序数排列)的一些主要氧化数。

由于氟和氧的电负性最大,在化合物中,氟总是呈 -I,氧总是呈 -II 的氧化数(氧和氟的化合物及过氧化物为例外)。通常,非金属呈正氧化数的,只是它们的氧化物、含氧酸(及其盐)、以及一些卤化物。

p 区元素原子的外电子层构型为 ns^2np^{1-5} ,成键时既可利用外层全部价电子,也可只利用部分价电子。因此,非金属元素中除氟、氧、硼等少数几种外,多数均有可变的正氧化数。

表3 p 区元素的主要氧化数

	B	C	N	O	F	Al	Si	P	S	Cl	Ga	Ge	As	Se	Br	In	Sn	Sb	Te	Tl	Pb	Bi	Po	At	
+VI																									
+V																									
+IV																									
+III																									
+II																									
+I																									
0																									
-I																									
-II																									
-III																									

四、电离能、电子亲和能和电负性

表4 列出 p 区元素的电离能、电子亲和能和电负性数据。

表4 p 区元素的电离能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、电子亲和能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
和电负性

	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
周 期	799 -29 B 2.0	1090 -120 C 2.5	1400 -3 N 3.0	1310 -142 O 3.5	1680 (第一电离能) -348 (电子亲和能) F 4.0(电负性)
	577 Al 1.5	786 -180 Si 1.8	1060 -70 P 2.1	1000 -200 S 2.5	1260 -364 Cl 3.0
	577 Ga 1.6	762 Ge 1.8	966 As 2.0	941 Se 2.4	1140 -342 Br 2.8
	556 In 1.7	707 Sn 1.8	833 Sb 1.9	870 Te 2.1	1010 -314 I 2.5
	590 Tl 1.8	716 Pb 1.8	703 Bi 1.9	812 Po 2.0	920 At 2.2

由表4可见, p 区元素自左而右, 自下而上, 随着元素非金属性增强, 总的趋势表现为电离能增大, 电负性也增大, 在 p 区右侧各族这种规律性比较明显。电子亲和能值难以测定, 表中数据既不完整, 也并不很有规则, 但总的趋势也是以右上角的元素为较大。

应该指出, 氟的电离能(除稀有气体)和电负性最大, 它的原子半径又是最小, 这些特征对它的特殊性质将产生很大影响, 但氟的电子亲和能并不如预期那样最大(比氯小)。

p 区左下角元素已呈金属性, 故电离能和电负性都比较小。