



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

无机化学

下 册 第四版

北京师范大学

华中师范大学

南京师范大学

无机化学教研室 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

图书在版编目(CIP)数据

无机化学：下 / 北京师范大学无机化学教研室等编 . —4 版 .
—北京：高等教育出版社，2003
高等师范化学系本科教材
ISBN 7-04-011533-2

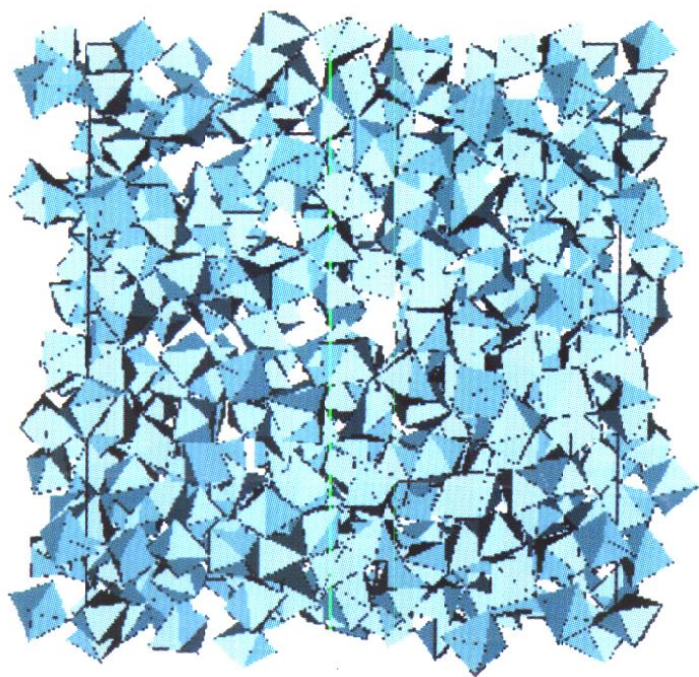
I. 无... II. ①北...②华...③南... III. 无机化
学—高等学校：师范学校—教材 IV.061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 093263 号

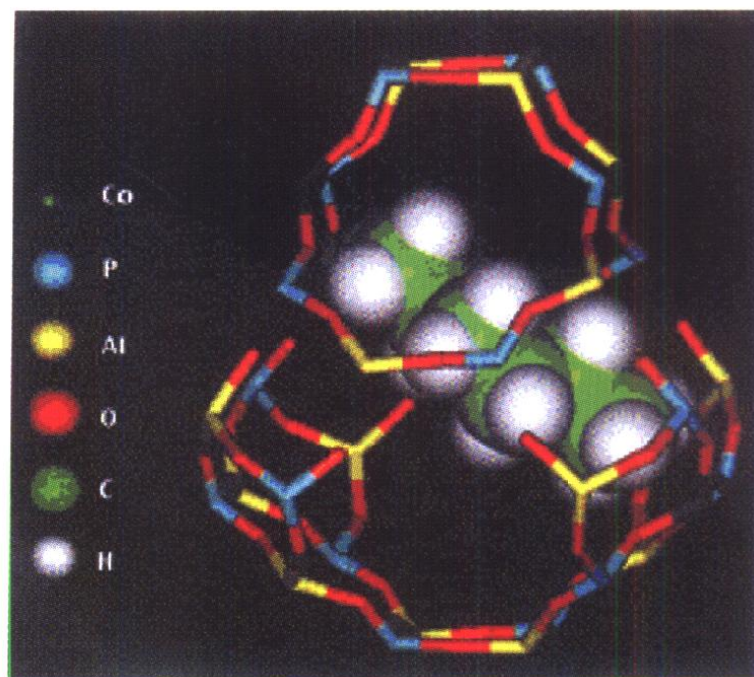
出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社 址	北京市东城区沙滩后街 55 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100009	网 址	http://www.hep.edu.cn
传 真	010-64014048		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷	北京外文印刷厂		
开 本	787×960 1/16	版 次	1981 年 12 月第 1 版
印 张	35.75		2003 年 1 月第 4 版
字 数	660 000	印 次	2003 年 1 月第 1 次印刷
插 页	1	定 价	37.20 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换。

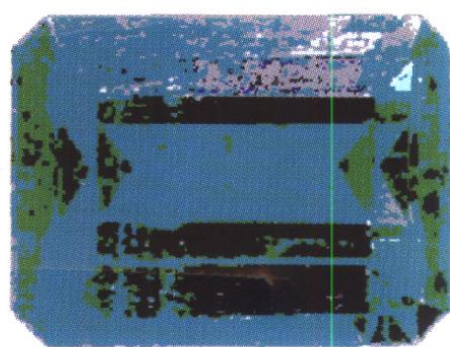
版权所有 侵权必究



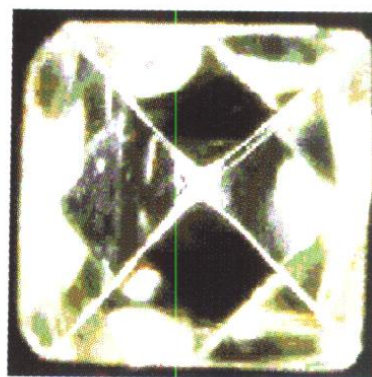
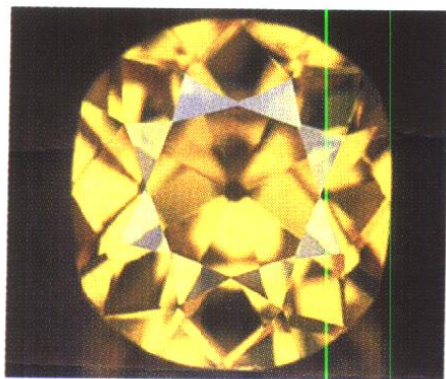
彩图 4 氟化物玻璃结构模型



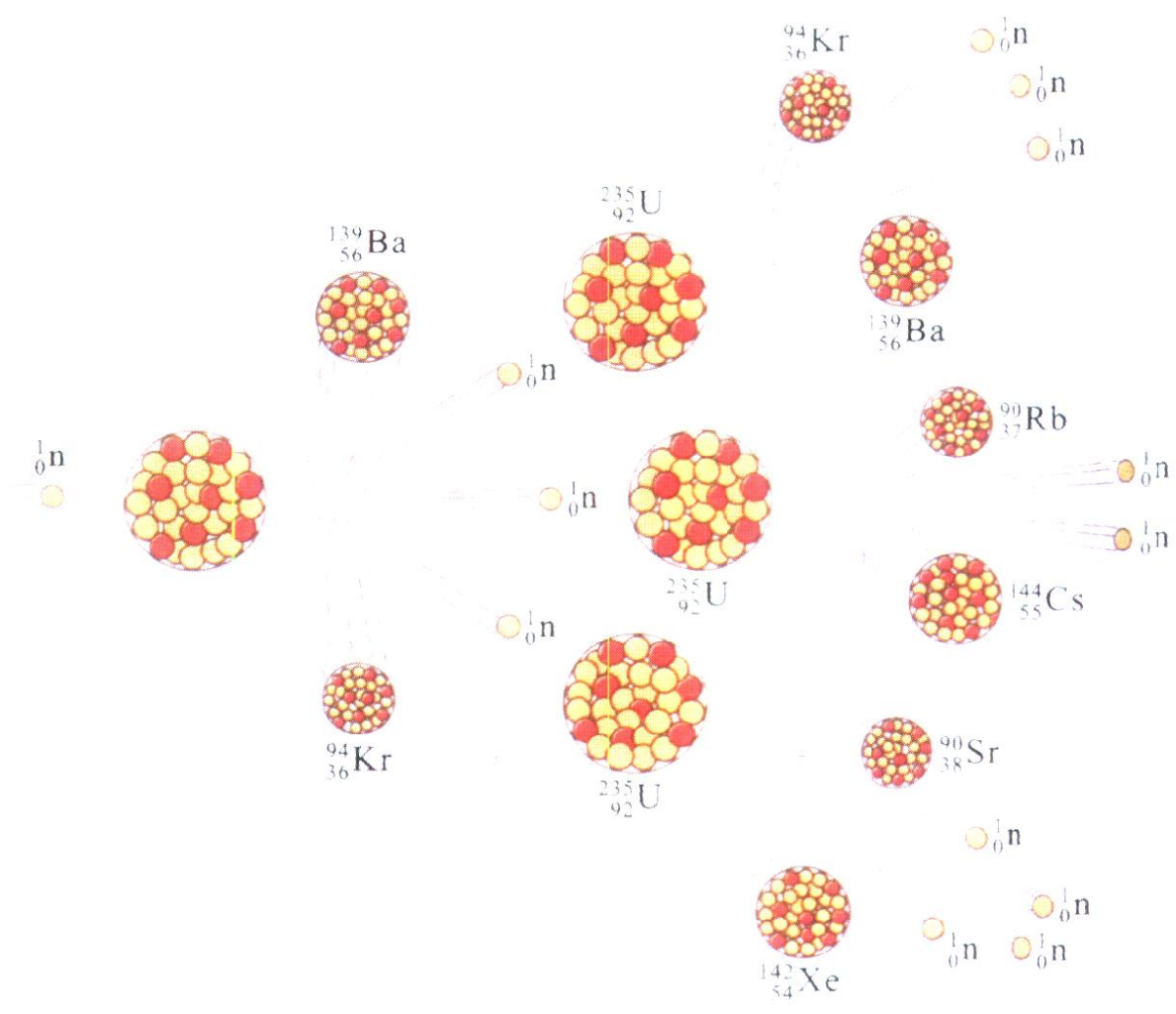
彩图 7 含钴磷酸铝沸石催化氧化
正己烷直接得到己二酸



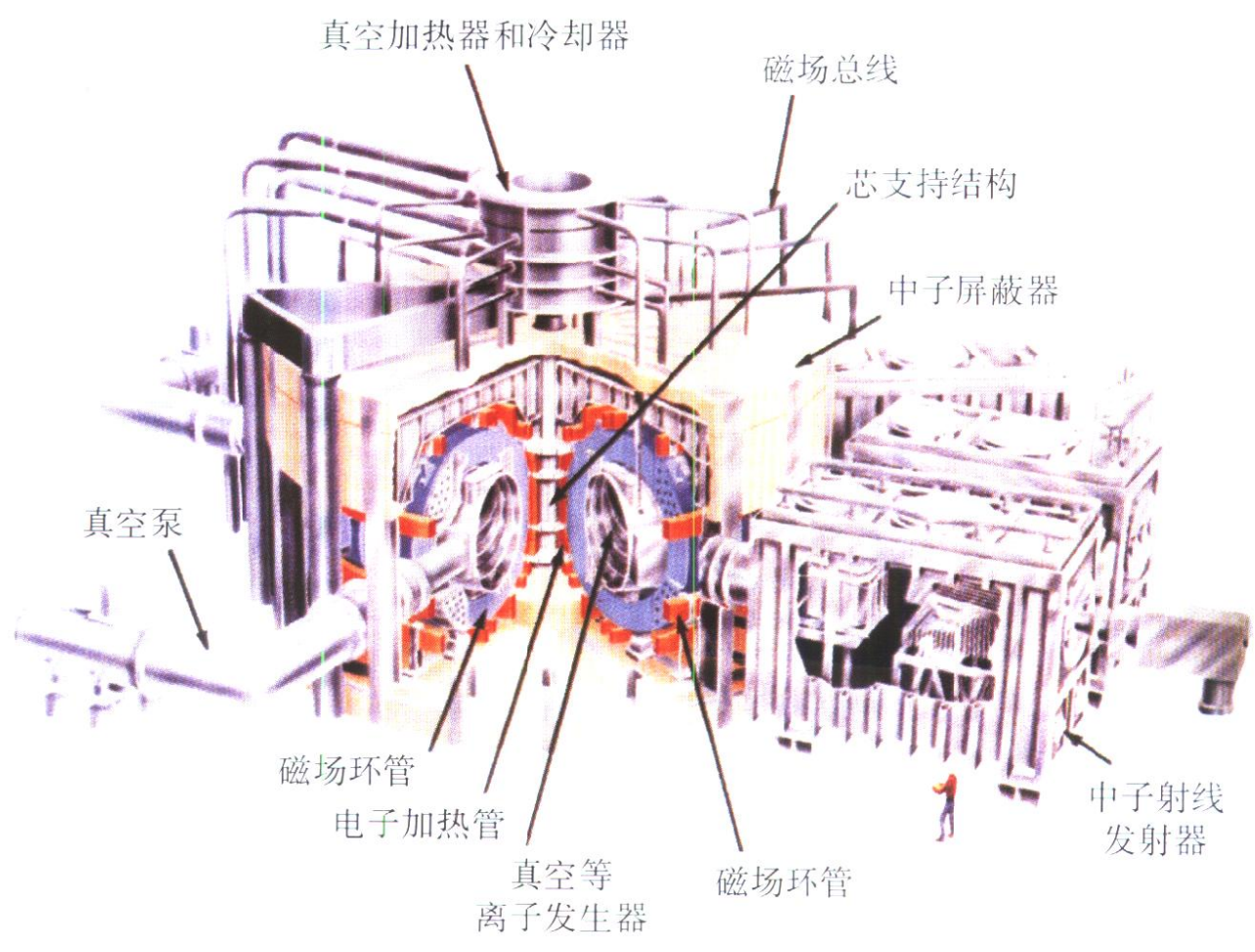
彩图 5 红宝石、祖母绿和变石的颜色



彩图 6 掺杂代换致色及色心致色荧光钻石



彩图 8 链式裂变



彩图 9 可控聚变反应堆

目 录

第四篇 元素化学(一) 非金属

第 13 章 氢和稀有气体	439
13-1 氢	439
13-1-1 氢的存在和物理性质	439
13-1-2 氢的化学性质和氢化物	440
[阅读材料] 氢能源	442
13-2 稀有气体	443
13-2-1 稀有气体发现简史	443
13-2-2 稀有气体的存在、性质、制备和应用	444
13-2-3 稀有气体化合物	447
习题	452
第 14 章 卤素	453
14-1 卤素的通性	453
14-1-1 卤素原子的物理性质	453
14-1-2 卤素的存在	454
14-1-3 卤素的电势图	455
14-2 卤素单质	455
14-2-1 卤素单质的物理性质	455
14-2-2 卤素单质的化学性质	456
14-2-3 卤素的制备和用途	459
14-3 氟氯溴碘的化合物	462
14-3-1 卤化氢和氢卤酸	462
14-3-2 卤化物 卤素互化物 多卤化物	467
14-3-3 拟卤素	471
14-3-4 卤素氧化物和含氧酸及其盐	473
14-4 碲的化学	481
习题	482
第 15 章 氧族元素	484
15-1 氧族元素的通性	484
15-1-1 氧族存在	484
15-1-2 氧族元素的基本性质	485

15-1-3 氧族元素的电势图	486
15-2 氧及其化合物	487
15-2-1 氧气单质	487
15-2-2 氧化物	489
15-2-3 臭氧	490
15-2-4 过氧化氢	493
15-3 硫及其化合物	496
15-3-1 硫的同素异形体	496
15-3-2 硫化物和多硫化物	497
15-3-3 硫的含氧化合物	499
15-3-4 硫的其它化合物	509
15-4 硒和碲	511
习题	513
第16章 氮 磷 砷	516
16-1 元素的基本性质	516
16-2 氮和氮的化合物	518
16-2-1 氮	518
[阅读材料] 化学模拟生物固氮	519
16-2-2 氮的氢化物	520
16-2-3 氮的含氧化合物	524
16-2-4 氮的其它化合物	534
16-3 磷及其化合物	535
16-3-1 单质磷	535
16-3-2 磷的氢化物、卤化物和硫化物	537
16-3-3 磷的含氧化合物	540
16-4 砷	547
16-4-1 单质	547
16-4-2 砷的化合物	548
习题	552
第17章 碳 硅 硼	555
17-1 通性	555
17-1-1 元素的基本性质	555
17-1-2 电子构型和成键性质	556
17-1-3 自然存在和丰度	557
17-2 碳	557
17-2-1 单质	557
17-2-2 碳的氧化物、含氧酸及其盐	563
17-2-3 碳的硫化物和卤化物	570

17-3 硅	571
17-3-1 单质硅的性质、制备和用途	571
17-3-2 硅烷	573
17-3-3 硅的卤化物和氟硅酸盐	574
17-3-4 硅的含氧化合物	576
17-4 硼	582
17-4-1 硼原子的成键特征	582
17-4-2 单质硼	583
17-4-3 硼的氢化物(硼烷)和硼氢配合物	586
17-4-4 硼的卤化物和氟硼酸	590
17-4-5 硼的含氧化合物	591
17-5 碳化物、硅化物和硼化物	597
17-5-1 离子型化合物	597
17-5-2 共价型化合物	597
17-5-3 间隙型(金属型)化合物	598
习题	599
第 18 章 非金属元素小结	602
18-1 非金属单质的结构和性质	603
18-1-1 非金属单质的结构和物理性质	603
18-1-2 非金属单质的化学反应	603
18-2 分子型氢化物	605
18-2-1 热稳定性	606
18-2-2 还原性	607
18-2-3 水溶液酸碱性和无氧酸的强度	608
18-3 含氧酸	611
18-3-1 最高氧化态氢氧化物的酸性	611
18-3-2 含氧酸及其酸根(含氧酸阴离子)的结构	613
18-3-3 含氧酸的强度	615
18-4 非金属含氧酸盐的某些性质	617
18-4-1 溶解性	617
18-4-2 水解性	620
18-4-3 热稳定性	622
18-4-4 含氧酸及其盐的氧化还原性	624
18-5 p 区元素的次级周期性	627
18-5-1 第二周期 p 区元素的特殊性	627
18-5-2 第四周期 p 区元素的不规则性	629
习题	630

第五篇 元素化学(二) 金属

第 19 章 金属通论	633
19-1 概述	633
19-2 金属的提炼	636
19-2-1 金属还原过程的热力学	636
19-2-2 工业上冶炼金属的一般方法	638
19-2-3 金属的精炼	640
19-3 金属的物理性质和化学性质	641
19-3-1 金属的物理性质	641
[阅读材料] 超导材料	642
19-3-2 金属的化学性质	642
19-4 合金	644
19-4-1 低共熔混合物(低共熔合金)	644
19-4-2 金属固溶体(金属固态溶液)	645
19-4-3 金属化合物(金属互化物)	645
思考题	645
习题	646
第 20 章 s 区金属(碱金属与碱土金属)	647
20-1 碱金属和碱土金属的通性	647
20-2 碱金属和碱土金属的单质	649
20-2-1 单质的物理性质、化学性质及用途	649
[阅读材料] 锂电池简介	650
20-2-2 单质的制备	652
20-3 碱金属和碱土金属的化合物	654
20-3-1 氧化物	654
20-3-2 氢氧化物	656
20-3-3 氢化物	658
20-3-4 盐类	659
20-3-5 配合物	663
[阅读材料] 氨碱法和联合制碱法	664
思考题	665
习题	666
第 21 章 p 区金属	668
21-1 p 区金属概述	668
21-2 铝 镓分族	669
21-2-1 铝及其化合物	669
[阅读材料] 铝的冶炼小史	670

21-2-2	周期表中的对角线关系	675
21-2-3	镓分族	676
21-3	锗分族	677
21-3-1	锗、锡、铅的存在和冶炼	677
21-3-2	锗、锡、铅的单质	678
21-3-3	锗、锡、铅的化合物	681
21-4	铟和铊	687
21-4-1	铟、铊的单质	687
21-4-2	铟、铊的化合物	688
21-5	钋	692
21-6	p 区金属 $6s^2$ 电子的稳定性	693
	思考题	694
	习题	695
第 22 章	ds 区金属	698
22-1	铜族元素	698
22-1-1	铜族元素的通性	698
22-1-2	铜、银、金的单质	700
22-1-3	铜族元素的重要化合物	704
22-1-4	IB 族元素和 IA 族元素性质的对比	717
22-2	锌族元素	718
22-2-1	锌族元素概述	718
22-2-2	锌族元素的重要化合物	721
22-2-3	锌的生物作用和含镉、汞废水的处理	727
22-2-4	锌族元素与碱土金属的对比	729
	习题	730
第 23 章	d 区金属(一)第四周期 d 区金属	733
23-1	引言	733
23-2	第一过渡系元素的基本性质	734
23-2-1	金属的性质	734
23-2-2	氧化态	736
23-2-3	最高氧化态氧化物及其水合氧化物的酸碱性	737
23-2-4	氧化还原稳定性	738
23-2-5	配位性	738
23-2-6	水合离子的颜色和含氧酸根颜色	738
23-2-7	磁性及催化性	739
23-3	钪	740
23-4	钛	741
23-4-1	概述	741

23-4-2 钛的重要化合物	743
23-5 钒	747
23-5-1 概述	747
23-5-2 钒的重要化合物	748
23-6 铬	753
23-6-1 概述	753
23-6-2 铬的重要化合物	754
23-6-3 含铬废水的处理	759
23-7 锰	760
23-7-1 概述	760
23-7-2 锰的重要化合物	763
23-8 铁 钴 镍	768
23-8-1 铁系元素的基本性质	768
23-8-2 铁	770
23-8-3 钴和镍	778
习题	784
第 24 章 d 区金属(二)第五、第六周期 d 区金属	788
24-1 基本特征	788
24-2 锆和铪	791
24-2-1 存在、制备与分离	791
24-2-2 性质和用途	792
24-2-3 重要化合物	792
24-3 铌和钽	794
24-3-1 存在、性质与用途	794
24-3-2 制备和分离	795
24-3-3 重要化合物	795
24-4 钼和钨	797
24-4-1 存在和冶炼	797
24-4-2 性质、反应和用途	798
24-4-3 重要化合物	799
24-4-4 钼的生物活性和固氮作用	802
24-5 铼和镱	802
24-5-1 单质	802
24-5-2 氧化物和含氧酸盐	803
24-5-3 铼和镱的配合物	804
24-6 铂系金属简介	805
24-6-1 铂系元素的通性	805
24-6-2 单质	806

24-6-3	氧化物和含氧酸盐	807
24-6-4	卤化物	809
24-6-5	配合物	811
习题		812
第 25 章	f 区金属 镧系与锕系金属	814
25-1	镧系元素	814
25-1-1	镧系元素的通性	814
25-1-2	镧系金属	819
25-1-3	镧系元素的重要化合物	821
25-2	稀土元素	824
25-2-1	稀土元素的分布、矿源及分组	825
25-2-2	稀土元素的分离	825
25-2-3	稀土金属配合物	828
25-2-4	稀土元素及其化合物的应用	830
25-3	锕系元素	833
25-3-1	锕系元素的通性	833
25-3-2	锕系金属	835
25-3-3	钍及其化合物	836
25-3-4	铀及其化合物	837
习题		838

第六篇 无机化学选论

第 26 章	无机合成化学简介	839
26-1	绪论	839
26-1-1	无机合成研究的内容	839
26-1-2	无机合成中的实验方法、分离技术及物质的表征方法	839
26-1-3	对“三废”的治理	840
26-2	常规制备物质的典型方法	841
26-2-1	制备金属和非金属单质	841
26-2-2	制备卤化物	842
26-2-3	制备硫化物和硒化物	844
26-2-4	制备氮化物	845
26-2-5	制备碳化物	846
26-2-6	热分解法制备氧化物	846
26-2-7	水合晶体的脱水	847
26-2-8	水溶液中制备盐	847
26-3	特种条件下的合成方法	848
26-3-1	高温合成	848

26-3-2	低温合成	849
26-3-3	真空条件下的合成	850
26-3-4	水热合成	850
26-3-5	高压合成	852
26-3-6	光化学合成	852
26-3-7	等离子体合成	854
26-4	由矿物制取纯化合物简介	855
26-4-1	分解精矿	855
26-4-2	分离和纯制	855
26-4-3	工艺流程简介	857
习题		857
第 27 章	特殊类型的无机化合物	858
27-1	金属有机化合物	858
27-1-1	金属有机化合物的定义	858
27-1-2	过渡金属有机配合物	859
27-1-3	金属羰基化合物	859
27-1-4	烯烃、炔烃金属有机化合物	865
27-1-5	夹心型配合物	867
27-2	簇状化合物	870
27-2-1	羰基金属簇状化合物	870
27-2-2	卤素金属簇状配合物	875
27-2-3	簇状配合物的结构特点	877
27-3	硼烷及其衍生物	878
27-3-1	硼烷的结构和化学键	879
27-3-2	硼烷的合成与反应	883
27-3-3	碳硼烷	886
习题		889
第 28 章	生物无机化学简介	891
28-1	生命元素及其生物功能	891
28-1-1	生命元素	891
28-1-2	生命元素的生物功能	892
28-1-3	污染元素	894
28-2	血红蛋白和肌红蛋白	894
28-2-1	血红蛋白和肌红蛋白的结构	894
28-2-2	血红蛋白和肌红蛋白的氧合作用	898
28-3	金属酶	901
28-3-1	酶的概述	901
28-3-2	羧肽酶	902

28-4 维生素 B ₁₂ 和 B ₁₂ 辅酶	905
[阅读材料] 微量元素与疾病	908
习题	909
第 29 章 无机固体化学简介	911
29-1 非晶态	911
29-2 拟晶	913
29-3 实际晶体	914
29-4 合金	920
29-4-1 固溶体合金	920
29-4-2 金属化合物合金	921
29-4-3 间隙相合金	923
[阅读材料] 钢铁	924
29-5 非金属固体材料 陶瓷	925
29-5-1 概述	925
29-5-2 固体电解质	927
29-5-3 高温超导陶瓷	932
29-5-4 生物陶瓷	935
29-5-5 热电致冷材料	935
29-6 沸石和分子筛	937
29-6-1 概述	937
29-6-2 A 型沸石	938
29-6-3 磷酸铝沸石	940
29-7 纳米化学	941
29-7-1 概述	941
29-7-2 纳米材料的制备	942
习题	946
第 30 章 核化学	948
30-1 放射性和元素衰变及天然衰变系	948
30-1-1 放射性	948
30-1-2 元素衰变	949
30-1-3 半衰期	950
30-1-4 天然放射系	951
30-2 人工核反应和人造放射性同位素的应用	953
30-2-1 人工核反应	953
30-2-2 人造放射性同位素的应用	954
30-3 裂变与聚变	956
30-3-1 裂变	956
30-3-2 聚变	957

30-4 核稳定性理论.....	957
30-4-1 幻数和稳定核的质子中子比以及衰变一般规律	957
30-4-2 结合能	959
30-5 超铀元素 锕系元素 超镭元素简介.....	963
30-5-1 超铀元素、锕系元素、超镭元素的发展简史	963
30-5-2 锕系元素简介	964
30-5-3 超镭元素简介	971
习题	977
习题答案	980
人名索引	982
主题词索引	984
后记	997

第四篇 元素化学(一) 非金属

第 13 章 氢和稀有气体

内 容 提 要

本章包括氢和稀有气体两部分内容。

本章要求:

1. 氢及氢化物的物理和化学性质。
2. 了解稀有气体的发现简史,单质、化合物的性质及用途。
3. 应掌握用 VSEPR 理论来判断稀有气体化合物的结构。

13 - 1 氢

13 - 1 - 1 氢的存在和物理性质

早在 16 世纪巴拉塞尔斯(Paracelsus)就发现硫酸与铁反应时,有一种能燃烧的气体产生。直到 1766 年英国科学家凯文迪西(H. Cavendish, 1731—1810)才确认这是与空气不同的一种易燃的新物质。他曾称之为“易燃空气”,甚至误认为这种气体就是燃素,直到 1787 年拉瓦锡(A. L. Lavoisier)才命名这种气体为氢,希腊文原意为“水之素”。

氢是宇宙中最丰富的元素,为一切元素之源。在地壳和海洋中,化合形式的氢若以质量计,氢在丰度序列中占第九位(0.9%)。含氢化合物的种类是极其丰富的,水、生命物质、化石燃料(煤、石油、天然气)等均含有化合态氢。

已知氢有三种同位素,它们是普通氢或氕(用 ${}^1_1\text{H}$ 或 H 表示)、重氢或氘(${}^2_1\text{H}$ 或 D)和氚(${}^3_1\text{H}$ 或 T)。存在于自然界中所有氢原子的 99.98% 是 ${}^1_1\text{H}$, 大约 0.02% 是 ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$ 的存在是极少的,大约 10^7 个普通氢原子才有 1 个氚原子。氢的同位素之间由于电子结构相同,故化学性质基本相同,但是由于它们含有的中

子数不同,从而引起物理性质如放射性等方面的差异。由它们所形成的双原子分子的熔点、沸点也不相同, H_2 的沸点为 20.4 K,熔点为 14.0 K,而 D_2 的沸点为 23.5 K,熔点为 18.65 K。氘的重要性在于它与原子反应堆中的重水有关,并广泛地应用于反应机理的研究和光谱分析。氚的重要性在于和核聚变反应有关,也可用做示踪原子。

H_2 是无色、无嗅、无味的可燃性气体,它比空气轻 14.38 倍,具有很大的扩散速度和很好的导热性,氢在水中的溶解度很小,273 K 时 1 体积水仅能溶解 0.02 体积的氢。

氢气容易被镍、钨、铂等金属吸附,以钨对氢的吸附最显著,室温下 1 体积粉状的钨大约吸附 900 体积的氢气。被吸附的氢气有很强的化学活泼性。例如,在此状态下的氢气同氧气能迅速化合。

当用液态空气冷却普通的氢气,并用活性炭吸附分离,可得到氢分子的两变体,即正氢和仲氢。两者的区别在于分子内两个氢原子核自旋方向的不同。正氢的两核自旋方向相同,仲氢的两核自旋方向相反。普通氢在室温下含 75% 的正氢和 25% 的仲氢。低温时,氢内含仲氢较多,在 20 K 时,可达 99.7%。正氢和仲氢的化学性质相同,但物理性质如熔点、沸点,则稍有差异。

13-1-2 氢的化学性质和氢化物

氢在化学反应中有以下几种成键情况:

(1) 氢原子失去 1 s 电子成为 H^+ 离子(即质子)。但是,除了气态的质子流外, H^+ 总是与其它的原子或分子相结合。如酸类水溶液中的 H^+ 是以 H_3O^+ 形式而存在。

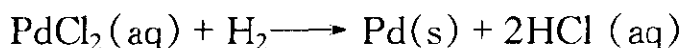
(2) 氢原子得到 1 个电子形成 H^- 离子,主要存在于氢和 I A、II A 中(除 Be 外)的金属所形成的离子型氢化物的晶体中。对这种 $H^- (1 s^2)$ 来说,由于单个质子周围的电子对很容易变形,其半径随金属的性质差异而明显的改变,典型数据如下:

化合物	MgH ₂	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	自由 H(计算值)
$r(H^-)/pm$	130	137	146	152	154	152	208

(3) 氢原子和其它电负性不大的非金属原子通过共用电子对结合,形成共价型氢化物。此外,与电负性极强的元素(如氟、氧等)相结合的氢原子易与电负性极强的其它原子形成氢键,以及在缺电子化合物(如乙硼烷)中存在的氢桥键(见第 17 章)。

H_2 分子在常温下不太活泼,解离能 $D_0 = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。但 H_2 同氟即使在

暗处也能化合,而且 H_2 能迅速还原 PdCl_2 水溶液:

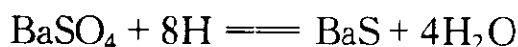
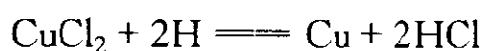
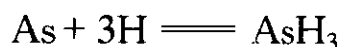


该反应可用做 H_2 的灵敏检验反应。在较高的温度下, H_2 与许多金属和非金属剧烈反应,得到相应的氢化物,还能将高价金属氧化物还原为低价,直至得到金属单质。氢的活性也可以用多相催化剂(Raney 镍、Pd 或 Pt 等)或用均相加氢催化剂 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ 等或光照得到诱发。氢的重要工业应用包括使许多有机化合物加氢还原,可将植物油液体变为固体,或由烯加氢酰化形成醛或醇:



另一个例子是由氮和氢合成氨。

将氢分子加热,或经过一定波长的辐射或进行低压放电都能使它解离为原子。这种原子氢是比 H_2 还强的还原剂,它能与 Ge、Sn、As、Sb 等直接化合,还能把某些金属氧化物或氯化物还原为金属,并能使固体化合物中某些含氧的阴离子还原:



即使在常压下,氢通过钨电极间的电弧时也有部分解离为原子。但所得的原子氢仅能存在半秒钟,随后重新结合成氢分子。利用原子氢化合生成氢分子时释放热能所产生的高温焊接金属,而且在焊接时起到防止焊接金属表面被氧化的作用。

除了上述通常的共价型氢化物和离子型氢化物外,还有过渡金属与氢生成的金属型氢化物(或间充型氢化物),以及氢做配体的含氢配合物。在金属型氢化物中,氢原子填充在金属的晶格间隙,其组成不固定,通常是非化学计量的。例如,在室温下用吸氢所制得的氢化钯中,氢的最大含量可用化学式 $\text{PdH}_{0.8}$ 表示。又如 $\text{LaH}_{2.76}$ 、 $\text{CeH}_{2.69}$ 、 $\text{PrH}_{2.85}$ 、 $\text{TiH}_{1.73}$ 、 $\text{ZrH}_{1.98}$ 、 $\text{TaH}_{0.78}$ 等。这种特殊的方式仅表示氢化物中两种原子数的比值,如 $\text{ZrH}_{1.98}$ 表示锆和氢的原子数为 100:198。该类氢化物的一个显著特性是氢原子在稍高温度下能在固体中快速扩散。氢的高流动性和氢化物组成的可变性使得金属型氢化物成为潜在的储氢材料。

金属含氢配合物如 NaBH_4 、 LiAlH_4 以及以氢做单齿或双齿配体的过渡金属配合物如 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2]$ 、 $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$ 、 $[\text{ReH}_9]^{2-}$ 和 $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]^-$ 等,这类配合物的数量正日益增多,结构类型多样,在均相催化中的作用引人注目。

需要指出的是,不同种类氢化物之间在性质和键型上没有明显的界限,存在