

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

无机化学

第五版

编者：李景宁 主编：李景宁
副主编：李景宁、周志斌、周志斌

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 张毓蕙 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。

(京) 112 号

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 张婉蕙 杜尧国等修订

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

四川省金堂新华印刷厂印装

开本 850×1163 1/32 印张 20.125 字数 484 000

1978年3月第1版

1983年12月第2版 1993年2月第10次印刷

印数 1 475 979—1 482 101

ISBN 7-04-001830-6/O·643

定价 7.35 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	116
	(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	IB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、锕或钍的蜕变产物中。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:

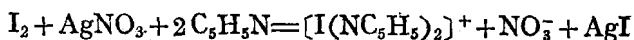


表 12-1 卤素的性质

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·mol ⁻¹)	322	348.7	324.5	295
第一电离能 (kJ·mol ⁻¹)	1681	1251	1140	1008
x ⁻ 水合热 (kJ·mol ⁻¹)	-515	-381	-347	-305
分子离解能 (kJ·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存在着空 *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 2s²2p⁵，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($\sigma_{np^2}, \pi_{np^4}$)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

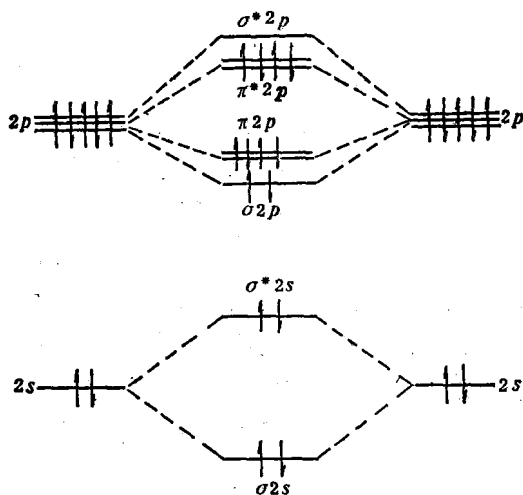


图 12-1 氟分子轨道能级图

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