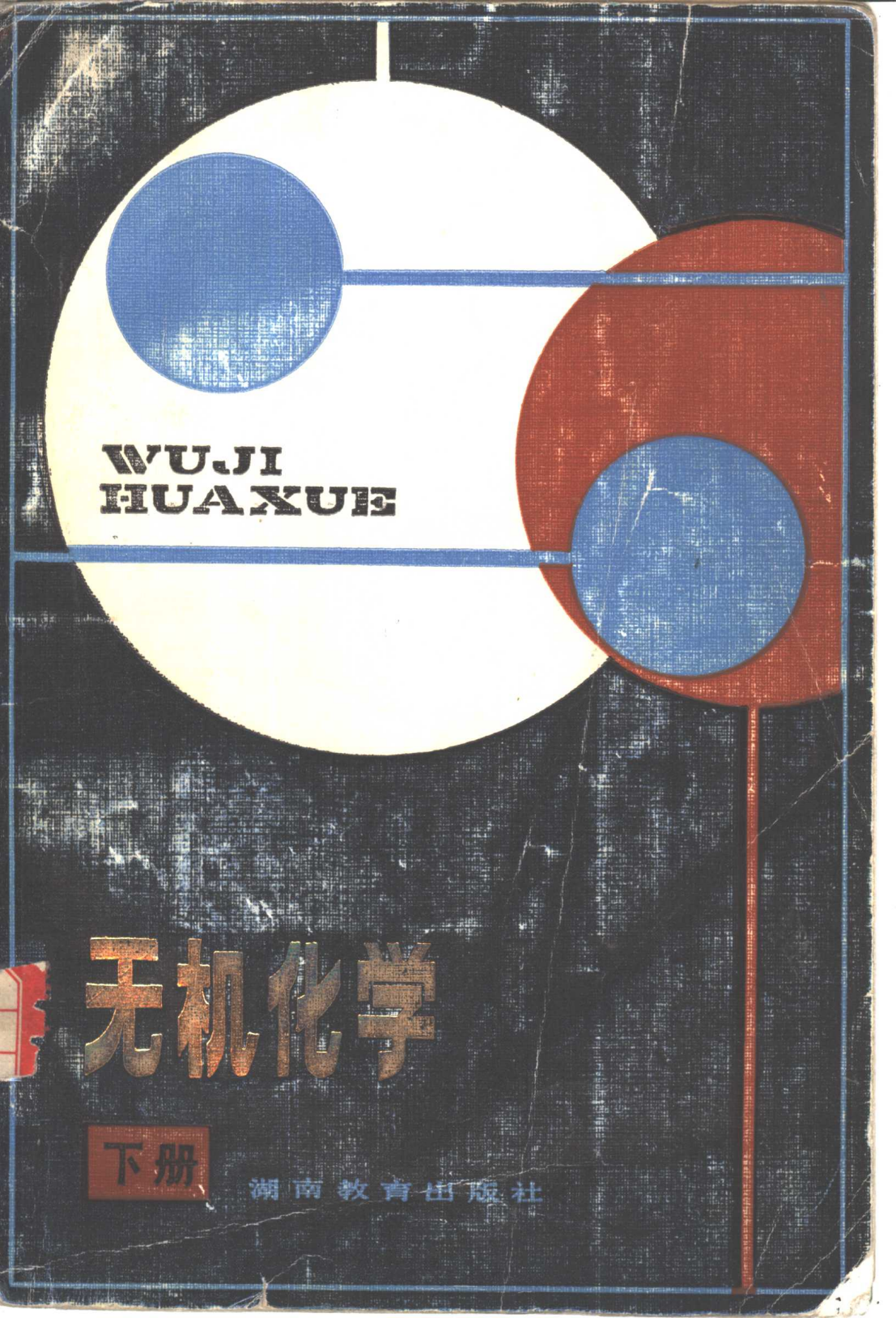


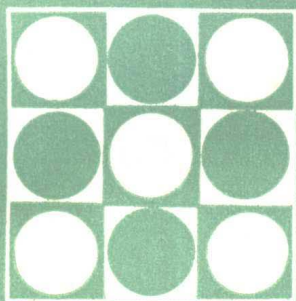


WUJI  
HUA XUE

无机化学

下册

湖南教育出版社



# 无机化学 下册

..... 张祥麟 • 主编 •••• 湖南教育出版社 ••

## 无机化学(下册)

张祥麟主编

责任编辑: 欣彬

\*

湖南教育出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

\*

1983年9月第1版第1次印刷

字数: 270,000 印张: 12.125 印数: 1—10,300

统一书号: 7284·258 定价: 1.40元

# 目 录

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 第十一章 卤族元素 .....         | 1  |
| § 11—1 卤素的单质 .....      | 2  |
| (一) 卤素单质的性质 .....       | 2  |
| (二) 卤素单质的用途 .....       | 4  |
| (三) 卤素单质的制法 .....       | 5  |
| § 11—2 卤化氢和氢卤酸 .....    | 6  |
| (一) 卤化氢和氢卤酸的性质 .....    | 6  |
| (二) 氢卤酸酸性强度的热力学分析 ..... | 8  |
| (三) 氢卤酸的用途 .....        | 9  |
| (四) 卤化氢和氢卤酸的制备 .....    | 10 |
| (五) 恒沸点混合物 .....        | 11 |
| § 11—3 卤化物 .....        | 12 |
| (一) 卤化物的键型和熔点、沸点 .....  | 13 |
| (二) 金属卤化物的对热稳定性 .....   | 16 |
| (三) 金属卤化物在水中的溶解性能 ..... | 16 |
| (四) 卤化物的制备 .....        | 19 |
| § 11—4 卤素的含氧酸及其盐 .....  | 22 |
| (一) 氯、溴、碘的单质与水的反应 ..... | 24 |
| (二) 次卤酸及其盐 .....        | 24 |
| (三) 亚卤酸及其盐 .....        | 26 |
| (四) 卤酸及其盐 .....         | 26 |

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| (五) 高卤酸及其盐 .....            | 27 |
| (六) 含氧酸的酸性规律 .....          | 29 |
| § 11—5 元素的电位图 .....         | 31 |
| § 11—6 氰化物和硫氰酸盐 .....       | 35 |
| (一) 氢氰酸和氰化物 .....           | 35 |
| (二) 硫氰酸及其盐 .....            | 37 |
| 习题 .....                    | 37 |
| <b>第十二章 氧族元素</b> .....      | 39 |
| § 12—1 氧的单质 .....           | 40 |
| (一) 氧气 .....                | 40 |
| (二) 臭氧 .....                | 41 |
| (三) 臭氧分子的结构、大 $\pi$ 键 ..... | 42 |
| § 12—2 氧化物 .....            | 43 |
| (一) 氧化物的化学键和晶体类型 .....      | 43 |
| (二) 氧化物及其水合物的酸碱性 .....      | 45 |
| (三) 氧化物的制备 .....            | 47 |
| § 12—3 过氧化氢和过氧化钠 .....      | 48 |
| (一) 过氧化氢 .....              | 48 |
| (二) 过氧化钠 .....              | 50 |
| § 12—4 硫的含氧化合物 .....        | 50 |
| (一) 二氧化硫、亚硫酸及其盐 .....       | 51 |
| (二) 三氧化硫、硫酸及其盐 .....        | 55 |
| (三) 硫代硫酸及其盐 .....           | 61 |
| (四) 过硫酸及其盐 .....            | 64 |
| § 12—5 亚硫酸酐、硫酰氯和氯磺酸 .....   | 65 |
| § 12—6 硫化氢和金属硫化物 .....      | 65 |

|                           |    |
|---------------------------|----|
| (一) 硫化氢和氢硫酸 .....         | 65 |
| (二) 金属硫化物在水中的溶解情况 .....   | 66 |
| (三) 金属硫化物的还原性 .....       | 68 |
| (四) 金属硫化物的键型和晶体结构概况 ..... | 68 |
| (五) 金属硫化物的制备 .....        | 69 |
| (六) 硫化钠和硫化铵 .....         | 69 |
| (七) 金属多硫化物 .....          | 70 |
| § 12—7 硫的单质 .....         | 71 |
| 习题 .....                  | 74 |
| <b>第十三章 氮族元素</b> .....    | 76 |
| § 13—1 氮的含氧化合物 .....      | 77 |
| (一) 氮的氧化物 .....           | 77 |
| (二) 硝酸 .....              | 79 |
| (三) 硝酸盐 .....             | 86 |
| (四) 亚硝酸及其盐 .....          | 85 |
| § 13—2 氨和铵盐 .....         | 86 |
| (一) 氨 .....               | 86 |
| (二) 氨水 .....              | 87 |
| (三) 铵盐 .....              | 88 |
| (四) 氨的衍生物 .....           | 90 |
| (五) 酸碱的溶剂理论 .....         | 92 |
| § 13—3 氮的单质 .....         | 93 |
| § 13—4 磷的单质和化合物 .....     | 95 |
| (一) 磷的单质 .....            | 95 |
| (二) 五氧化二磷和三氧化二磷 .....     | 96 |
| (三) 磷酸和简单磷酸盐 .....        | 97 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| (四) 缩合磷酸盐 .....           | 101 |
| (五) 亚磷酸和次磷酸 .....         | 103 |
| (六) 五硫化二磷和三硫化四磷 .....     | 104 |
| (七) 磷的氯化物 .....           | 105 |
| (八) 磷化氢 .....             | 106 |
| (九) $p-p$ $\pi$ 键 .....   | 106 |
| § 13—5 砷、锑、铋的单质和化合物 ..... | 107 |
| (一) 砷、锑、铋的单质 .....        | 107 |
| (二) 砷、锑、铋的氧化物及其水合物 .....  | 108 |
| (三) 砷、锑、铋的盐 .....         | 110 |
| (四) 砷、锑、铋的硫化物 .....       | 112 |
| (五) 砷、锑、铋的氢化物 .....       | 112 |
| 习题 .....                  | 113 |

## 第十四章 碳族元素 .....

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| § 14—1 碳的单质 .....       | 116 |
| § 14—2 碳的含氧化合物 .....    | 118 |
| (一) 一氧化碳 .....          | 118 |
| (二) 二氧化碳和碳酸 .....       | 122 |
| (三) 碳酸盐概论 .....         | 124 |
| (四) 碳酸盐的对热稳定性的规律性 ..... | 125 |
| (五) 碳酸钠 .....           | 126 |
| § 14—3 二硫化碳 .....       | 128 |
| § 14—4 碳化物 .....        | 129 |
| (一) 离子型碳化物 .....        | 129 |
| (二) 共价型碳化物 .....        | 130 |
| (三) 金属型碳化物 .....        | 130 |

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| § 14—5 硅的含氧化合物 .....              | 131 |
| (一) 二氧化硅 .....                    | 132 |
| (二) 硅酸和硅胶 .....                   | 133 |
| (三) 可溶性硅酸盐、水玻璃 .....              | 134 |
| (四) 天然硅酸盐的晶体结构 .....              | 135 |
| (五) 分子筛 .....                     | 138 |
| § 14—6 硅的卤化物 .....                | 139 |
| (一) 四氯化硅、氟硅酸及其盐 .....             | 139 |
| (二) 四氯化硅和三氯氢硅 .....               | 140 |
| § 14—7 硅的单质 .....                 | 141 |
| § 14—8 锡和铅的含氧化合物 .....            | 142 |
| (一) 锡和铅的氢氧化物 .....                | 142 |
| (二) 锡和铅的氧化物 .....                 | 144 |
| § 14—9 锡和铅的其他化合物 .....            | 145 |
| (一) 锡和铅的卤化物 .....                 | 146 |
| (二) 锡和铅的硫化物 .....                 | 146 |
| (三) 铅(II)盐 .....                  | 147 |
| § 14—10 锡(II)的还原性和铅(IV)的氧化性 ..... | 147 |
| (一) Sn(II)的还原性 .....              | 148 |
| (二) Pb(IV)的氧化性 .....              | 148 |
| § 14—11 锡和铅的单质 .....              | 149 |
| 习题 .....                          | 150 |
| <b>第十五章 硼族元素</b> .....            | 152 |
| § 15—1 硼的含氧化合物 .....              | 154 |
| (一) 硼酸和氧化硼 .....                  | 154 |
| (二) 硼酸盐 .....                     | 155 |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| § 15—2 硼的卤化物 .....             | 157 |
| (一) 三氯化硼和氟硼酸 .....             | 157 |
| (二) 三氯化硼 .....                 | 158 |
| § 15—3 硼烷 .....                | 158 |
| § 15—4 硼的单质 .....              | 160 |
| § 15—5 非金属元素的单质 .....          | 161 |
| (一) 非金属元素在地壳中的存在 .....         | 161 |
| (二) 非金属单质的制备 .....             | 162 |
| (三) 非金属单质的某些性质 .....           | 163 |
| § 15—6 铝的含氧化合物 .....           | 166 |
| (一) 氢氧化铝 .....                 | 166 |
| (二) 氧化铝 .....                  | 166 |
| (三) 铝酸盐 .....                  | 167 |
| § 15—7 铝盐 .....                | 168 |
| (一) 水合铝盐 .....                 | 168 |
| (二) 无水氯化铝 .....                | 168 |
| § 15—8 复合氢化物 .....             | 170 |
| § 15—9 铝的单质 .....              | 171 |
| 习题 .....                       | 172 |
| <b>第十六章 碱金属元素和碱土金属元素</b> ..... | 174 |
| § 16—1 碱金属元素的化合物 .....         | 175 |
| (一) 碱金属元素的化合物的一般情况 .....       | 175 |
| (二) 碱金属元素与氧元素形成的化合物 .....      | 176 |
| (三) 氧离子、勒克斯-福勒特酸碱理论 .....      | 178 |
| (四) 酸碱的正负理论 .....              | 178 |
| (五) 碱金属元素的氢氧化物 .....           | 179 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| (六) 锂的特殊性 .....            | 180 |
| (七) 钠和钾的化合物 .....          | 181 |
| (八) 水溶性小的碱金属元素的盐 .....     | 181 |
| § 16—2 碱土金属元素的化合物 .....    | 182 |
| (一) 碱土金属元素的化合物的一般情况 .....  | 182 |
| (二) 碱土金属元素的氢氧化物 .....      | 182 |
| (三) 碱土金属元素与氧元素形成的化合物 ..... | 183 |
| (四) 碱土金属元素的盐类 .....        | 185 |
| § 16—3 碱金属和碱土金属单质 .....    | 186 |
| (一) 碱金属单质 .....            | 186 |
| (二) 碱土金属单质 .....           | 189 |
| § 16—4 结晶水合物、风化和潮解 .....   | 190 |
| (一) 结晶水合物 .....            | 190 |
| (二) 风化 .....               | 192 |
| (三) 潮解 .....               | 192 |
| § 16—5 斜线关系 .....          | 193 |
| 习题 .....                   | 195 |
| <b>第十七章 配位化学</b> .....     | 196 |
| § 17—1 配位化学基础知识 .....      | 196 |
| (一) 什么是配合物 .....           | 196 |
| (二) 配合物的组成、配位理论 .....      | 198 |
| (三) 配合物命名的简单介绍 .....       | 201 |
| § 17—2 配离子在溶液中的稳定性 .....   | 203 |
| (一) 配离子的不稳定常数 .....        | 204 |
| (二) 配离子的稳定常数 .....         | 205 |
| § 17—3 应用稳定常数的计算 .....     | 207 |

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| (一) 溶液中配离子的形成使作为中心原子的金属离子浓度的减小 ..... | 208 |
| (二) 配离子间的转化 .....                    | 209 |
| (三) 配合物转化为沉淀 .....                   | 210 |
| (四) 难溶电解质转化为配离子而溶解 .....             | 212 |
| § 17—4 配合物的价键理论 .....                | 214 |
| (一) 配离子中配位键的形成 .....                 | 214 |
| (二) 内轨配离子和外轨配离子 .....                | 215 |
| (三) 杂化轨道和配离子的几何构型 .....              | 218 |
| (四) 配合物的轨型和磁性 .....                  | 218 |
| § 17—5 螯合物 .....                     | 220 |
| (一) 螯合物的形成 .....                     | 220 |
| (二) 螯合物的特殊稳定性 .....                  | 222 |
| (三) 内配盐 .....                        | 223 |
| (四) 配合物的形成与元素周期表的关系 .....            | 225 |
| § 17—6 配合物的晶体场理论 .....               | 225 |
| (一) 中心原子 $d$ 轨道能级的分裂 .....           | 226 |
| (二) 影响分离能的因素 .....                   | 229 |
| (三) 低自旋配离子和高自旋配离子 .....              | 230 |
| (四) 晶体场稳定化能 .....                    | 232 |
| (五) $d-d$ 光谱与配合物的颜色 .....            | 234 |
| § 17—7 配合物的形成对某些性质的影响 .....          | 236 |
| (一) 形成配合物时颜色的改变 .....                | 236 |
| (二) 因形成配合物而改变溶解性能 .....              | 237 |
| (三) 利用配合物的形成以隐蔽金属离子 .....            | 237 |
| (四) 形成配合物后金属元素氧化-还原性的改变 .....        | 238 |
| § 17—8 软硬酸碱 .....                    | 240 |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| (一) 酸碱的电子对理论 .....                    | 240 |
| (二) 软硬酸碱的分类 .....                     | 241 |
| (三) 软硬酸碱规则 .....                      | 243 |
| 习题 .....                              | 244 |
| <b>第十八章 <math>ds</math> 区元素</b> ..... | 247 |
| § 18—1 铜 .....                        | 248 |
| (一) 铜的氧化物和氢氧化物 .....                  | 248 |
| (二) 铜(II) 盐 .....                     | 249 |
| (三) 铜(II) 的配合物 .....                  | 251 |
| (四) 铜(I) 的盐类和配合物 .....                | 251 |
| (五) 铜的单质 .....                        | 253 |
| § 18—2 银 .....                        | 254 |
| (一) 氧化银 .....                         | 254 |
| (二) 硝酸银 .....                         | 255 |
| (三) 银的卤化物和配合物 .....                   | 255 |
| (四) 硫化银 .....                         | 257 |
| (五) 银的单质 .....                        | 257 |
| § 18—3 金 .....                        | 257 |
| (一) 金的化合物 .....                       | 257 |
| (二) 金的单质 .....                        | 258 |
| § 18—4 锌(II)、镉(II)、汞(II) 的化合物 .....   | 259 |
| (一) 氧化物和氢氧化物 .....                    | 260 |
| (二) 硫化物 .....                         | 262 |
| (三) 卤化物 .....                         | 263 |
| (四) 硫酸盐和硝酸盐 .....                     | 265 |
| § 18—5 汞(I) 化合物 .....                 | 267 |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| § 18—6 汞化合物与氨水的反应 .....               | 269 |
| § 18—7 锌、镉、汞的单质 .....                 | 270 |
| (一) 物理性质和用途 .....                     | 270 |
| (二) 化学性质 .....                        | 272 |
| 习题 .....                              | 273 |
| <b>第十九章 d区元素 (I)</b> .....            | 276 |
| § 19—1 钛 .....                        | 276 |
| (一) 钛 (IV) 的含氧化合物 .....               | 276 |
| (二) 钛 (IV) 的卤化物 .....                 | 278 |
| (三) 钛 (III) 化合物 .....                 | 278 |
| (四) 钛的单质 .....                        | 278 |
| § 19—2 钒 .....                        | 279 |
| (一) 钒的含氧化合物 .....                     | 280 |
| (二) 同多酸及其盐 .....                      | 282 |
| (三) 钒的单质 .....                        | 283 |
| § 19—3 铬 .....                        | 284 |
| (一) 铬 (III) 化合物 .....                 | 284 |
| (二) 铬 (VI) 化合物 .....                  | 285 |
| (三) 铬 (VI) 化合物和铬 (III) 化合物之间的转化 ..... | 287 |
| (四) 铬的单质 .....                        | 289 |
| § 19—4 锰 .....                        | 290 |
| (一) 锰 (II) 化合物 .....                  | 290 |
| (二) 锰 (IV) 和锰 (VI) 化合物 .....          | 291 |
| (三) 锰 (VII) 化合物 .....                 | 292 |
| (四) 锰的单质 .....                        | 294 |
| § 19—5 铁 .....                        | 295 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| (一) 铁的氢氧化物 .....                | 295 |
| (二) 金属氢氧化物的沉淀和溶解 .....          | 296 |
| (三) 铁的氧化物 .....                 | 299 |
| (四) 铁(II) 和铁(III) 盐 .....       | 300 |
| (五) 铁(II) 和铁(III) 的配合物 .....    | 303 |
| (六) 铁的单质 .....                  | 304 |
| § 19—6 钴和镍 .....                | 305 |
| (一) 钴和镍的氢氧化物 .....              | 305 |
| (二) 钴和镍的氧化物 .....               | 307 |
| (三) 钴和镍的盐类 .....                | 308 |
| (四) 钴和镍的配合物 .....               | 309 |
| (五) 羰基配合物 .....                 | 311 |
| (六) 钴和镍的单质 .....                | 311 |
| 习题 .....                        | 312 |
| <b>第二十章 d 区元素(II)</b> .....     | 316 |
| § 20—1 副族元素概观 .....             | 316 |
| (一) 副族元素的氧化态 .....              | 316 |
| (二) 副族元素的单质的化学活泼性的递变情况 .....    | 318 |
| (三) 副族元素同一纵行第五、六周期两元素的类似性 ..... | 319 |
| (四) 副族元素氧化物及其水合物的酸碱性 .....      | 320 |
| (五) 副族元素水合简单离子的颜色 .....         | 321 |
| (六) 过渡元素 .....                  | 322 |
| § 20—2 金属单质 .....               | 323 |
| (一) 金属单质的制备 .....               | 325 |
| (二) 金属单质的几种性质 .....             | 332 |
| § 20—3 锆和铪 .....                | 337 |

|                      |     |
|----------------------|-----|
| § 20—4 铈和钇 .....     | 338 |
| § 20—5 钼和钨 .....     | 339 |
| (一) 钼和钨的化合物 .....    | 340 |
| (二) 钼和钨的单质 .....     | 343 |
| § 20—6 铍 .....       | 344 |
| § 20—7 铂系元素 .....    | 345 |
| (一) 铂系元素的单质 .....    | 345 |
| (二) 铂系元素的化合物简介 ..... | 347 |
| 习题 .....             | 347 |

## 第二十一章 镧系元素和铜系元素 .....

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| § 21—1 镧系元素原子和离子的几种性质 ..... | 349 |
| (一) 价电子层结构和主要氧化态 .....      | 350 |
| (二) 原子半径和离子半径 .....         | 350 |
| (三) 离子的颜色 .....             | 352 |
| § 21—2 稀土元素的单质 .....        | 353 |
| § 21—3 稀土元素的化合物 .....       | 356 |
| (一) 氧化物 .....               | 356 |
| (二) 氢氧化物 .....              | 357 |
| (三) 盐类 .....                | 358 |
| (四) 配合物 .....               | 360 |
| (五) 铈(IV)化合物 .....          | 361 |
| § 21—4 铜系元素的特点 .....        | 362 |
| § 21—5 钍和铀的化合物 .....        | 364 |
| (一) 钍的化合物 .....             | 364 |
| (二) 铀的化合物 .....             | 366 |
| § 21—6 原子核反应 .....          | 367 |

|                  |     |
|------------------|-----|
| (一) 核反应的特点 ..... | 367 |
| (二) 核反应的类型 ..... | 368 |
| 习题 .....         | 372 |
| 习题答案 .....       | 373 |

## 第十一章 卤族元素

### The Halogens

周期表中第七主族元素包括氟F、氯Cl、溴Br、碘I、砹At五种元素，总称卤族元素，简称卤素。卤素都能与活泼的金属元素如钠、钾、钙等结合而生成典型的盐类，例如氯化钠。卤素就是“成盐元素”的意思。

卤素以化合物的状态存在于自然界中。氟的主要矿物是萤石( $\text{CaF}_2$ )、冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )和氟磷灰石 $[\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6]$ 。氟的最重要的天然化合物是氯化钠。海水中约含2.8%的氯化钠。井盐、湖盐、岩盐等也提供大量的氯化钠。溴也主要存在于海水中(海水中除含大量的 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 外，还有 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Br}^-$ 等)，但含量比氟少得多。海水中也含有碘的化合物，不过含量极小。有些海藻能富集碘化合物于自己的组织内。这些海藻是制取单质碘及其化合物的重要原料。人体的甲状腺中含有碘元素达于物体的0.2%；缺少碘时会导致甲状腺肿大，间常吃一些海带可避免这种疾病。砹是一种放射性元素，在自然界中只有极微量存在，但可利用核反应制得少量。在本课程中不讨论砹。

卤素属p区元素，其原子的最外电子层中有七个电子。氟、溴、碘在化合物中的主要氧化数有-1、+1、+3、+5、+7等；氟是所有元素中电负性最大的，它在化合物中的氧化数是-1，而没有正的氧化数。