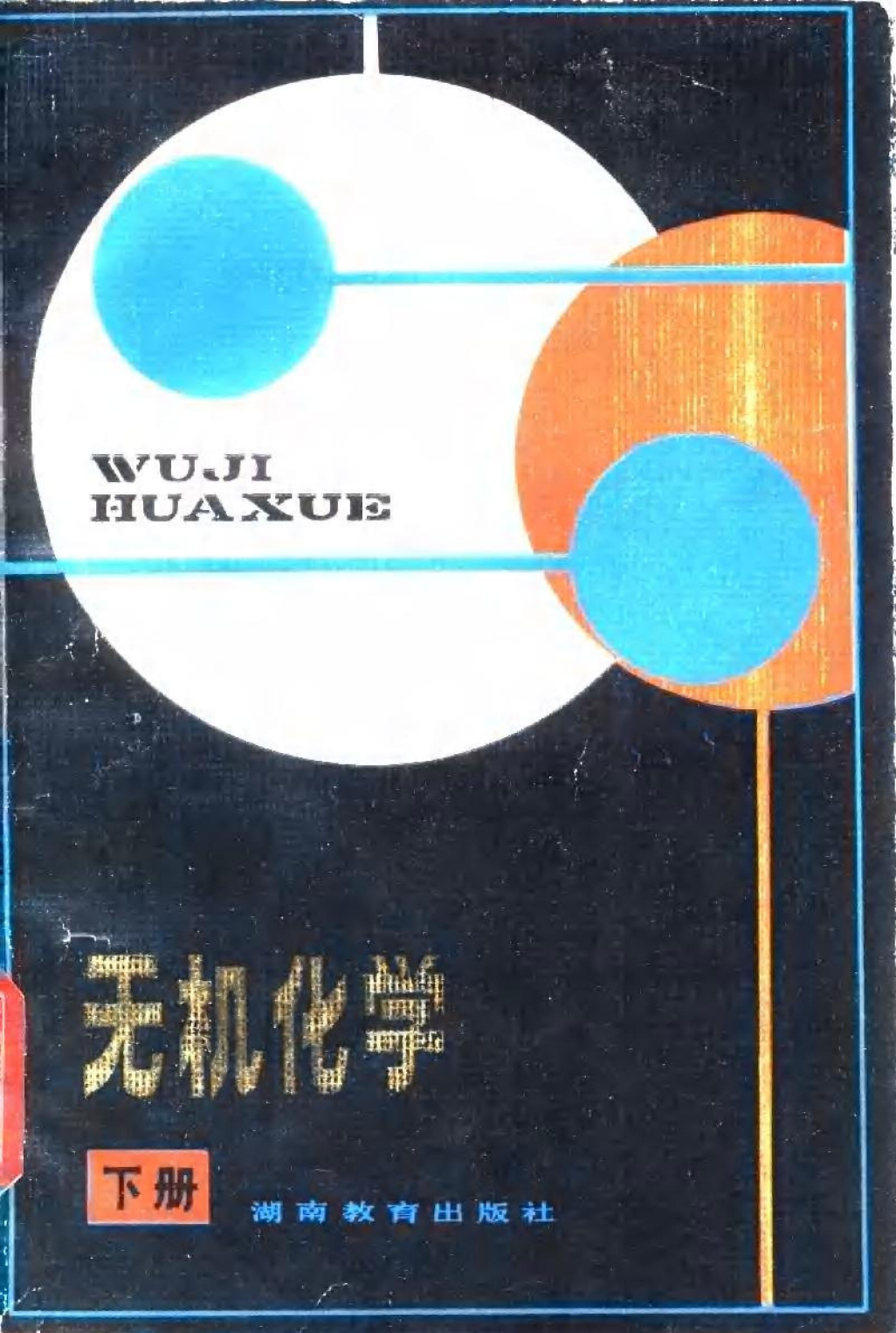


The cover features a black background with a large white circle on the left and a textured orange circle on the right. A horizontal blue line passes through both circles. Inside the white circle is a solid blue circle, and inside the orange circle is a solid blue circle. A thin vertical orange line extends from the bottom of the orange circle.

WUJI
HUAXUE

无机化学

下册

湖南教育出版社

无机化学 下册

..... 高等教育出版社

刊1/237/19

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
第十二章 氧族元素	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 π 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、硫酸酐和氯磺酸	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
第十三章 氮族元素	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	84
(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) $p-p$ π 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	115
§ 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) 四氟化硅、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
第十五章 硼族元素	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) 无水卤化铝	168
§ 15—8 复合氢化物	170
§ 15—9 铝的单质	171
习题	172
第十六章 碱金属元素和碱土金属元素	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
第十七章 配位化学	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-还原性能的改变	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
第十八章 ds 区元素	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
第十九章 d区元素 (I)	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
第二十章 d 区元素(II)	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 铈和钪	337

§ 20—4	铌和钽	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	铼	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	镧系元素和锕系元素	349
§ 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	锕系元素的特点	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

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(CaF_2)、冰晶石(Na_3AlF_6)和氟磷灰石 $[\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6]$ 。氯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 Na^+ 和 Cl^- 外，还有 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Br^- 等)，但含量比氯少得多。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干物体的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。氯、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。

§ 11-1 卤素的单质

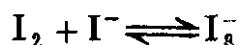
Elemental Halogens

(一) 卤素单质的性质

在平常的温度和压力下，氟、氯、溴、碘四种单质分别为淡黄色气体、黄绿色气体、红棕色液体、紫黑色固体。值得注意的是，由于固态碘的蒸气压相当大，将它加热时，它升华为紫色的蒸气，只有在封闭的容器中加热使其蒸气压超过90毫米汞柱时，才能得到液态的碘。

氟、溴、碘在水中稍能溶解，其溶解度以溴为最大、碘为最小〔参看 § 11-4 的(一)〕。它们较易溶于二硫化碳(CS_2)、四氯化碳(CCl_4)、苯(C_6H_6)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、乙醚($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)等有机溶剂中。氯的溶液呈淡黄绿色。溴的溶液的颜色可由黄色到红棕色，取决于溶液的浓度。碘溶于二硫化碳，四氯化碳或三氯甲烷等溶剂中生成的溶液显紫色。在这样的溶液中碘以分子状态(I_2)存在，溶液的紫色与碘蒸气的颜色相同，因为碘蒸气中的碘也是以分子状态(I_2)存在的。碘溶于水、乙醇、乙醚等溶剂中形成的溶液显棕色，这反映了碘与这些溶剂形成了溶剂合物。

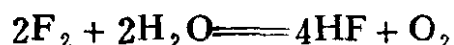
由于碘在水中的溶解度很小，所以在配制碘的水溶液时，一般往水中同时溶入一些碘化钾KI(或碘化钠NaI)；碘在KI(或NaI)的水溶液中溶得较多。在这样的水溶液中生成了三碘离子 I_3^- ，而有下一平衡存在：



溶液内随时有 I_2 供应，因此这样的溶液仍能表现出 I_2 的性质（同

时也表现出 I^- 的性质)。溴和氯也有类似的性质。不过 Br^- 不及 I^- 稳定；而 Cl^- 极不稳定，以致在溶液中的存在量往往微不足道。

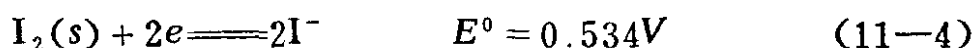
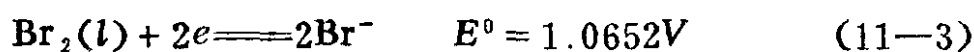
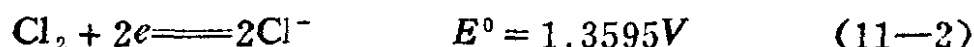
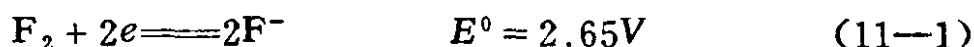
氟遇到水就发生激烈的反应，生成氟氢酸和氧气：



同时还可生成少量臭氧(O_3)和过氧化氢(H_2O_2)。

卤素单质最典型的化学性质是氧化性。它们是强氧化剂。卤素单质使其他物质氧化时，自身被还原为负一价的卤素离子，即氟离子 F^- 、氯离子 Cl^- 、溴离子 Br^- 和碘离子 I^- ，或其中卤素的氧化数为 -1 的化合物。

卤素单质及其负离子间形成的电对的标准电极电位为



卤素单质的氧化性（即得电子能力）依氟、氯、溴、碘的次序减弱，而卤素离子的还原性（即失电子能力）则依 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的次序增强。因此，依氟、氯、溴、碘的顺序，前面的卤素单质可把后面的卤素单质从它们的金属卤化物的溶液中置换出来。例如氯能从溴化钠 $NaBr$ 或碘化钠 NaI 溶液中置换出溴或碘，而溴能从 NaI 溶液中置换出碘。

氟的化学性质极为活泼。例如，它可与一切金属单质及大多数非金属单质反应。不过某些金属如金和铂要在高温时才能与氟化合，而铜、镍、镁等与氟反应时在金属表面形成的一薄层氟化物可以保护各该金属不再进一步与氟反应。非金属单质中甚至象稀有气体氙和氪都可在特定的条件下与氟化合。只有轻稀有气体和氧气等非金属单质还未被发现能与氟气反应。