



Inorganic Elemental Chemistry note

作者：廖夏 xia.liao.ac@outlook.com

组织：湖南大学化学化工学院

时间：2026年4月18日

版本： π



Consistency creates miracle!

Preface 前言

亲爱的读者：

你好！

很高兴你能打开这本笔记，我从未想过除了我自己以外还会有人打开她，这里有一个小彩蛋，看你能否找到。

无机化学是国内化学类专业本科“四大化学”中的第一门课，作为从高中到大学的一个飞跃、从通识转向专业的一个过渡，内容多而杂，很多内容的内在规律需要在后续的学习中不断巩固与领悟。为了更好的理解、记忆、梳理知识，我决定整理这本笔记。它将会包含《无机化学（第五版）》（宋天佑）、《无机化学（第三版）》（湖南大学化学化工学院编，科学出版社）以及课程 PPT（dxx）的几乎全部内容¹。每一章中都会包含 Introduction 的部分，作为回忆知识的脚手架，一些做题中遇到的易混淆的部分也会重点标记。同时，我也会将我遇到的一些典型的例题整理在其中。

另一方面，这也是我第一次正式用 \LaTeX 写一本完整的笔记，在高三暑假看到唐绍东的《Calculus note》后我便有学习 \LaTeX 并使用的想法。我想要借着这个项目，打磨自己的 \LaTeX 技能，同时给自己的青春留下宝贵的回忆，希望多年以后翻起，还能与现在这个朝气蓬勃的自己重逢。

最后，无论你是何时何地打开这本笔记，祝你学习进步，前程似锦！

廖夏

2026 年 4 月 18 日

长沙湖南大学天马学生公寓

¹由于时间匆忙，暂时只整理考试内容

目录

第一部分 基础知识	1	14.3 锗锡铅 Ge, Sn, Pb 单质及其化合物 . . .	13
第 12 章 碱金属和碱土金属	2	14.3.1 单质	13
12.1 分布	2	14.3.2 化合物	13
12.2 单质	2	第 14 章 练习	14
12.2.1 化学性质	2	第 15 章 氮族	15
12.2.2 制备: 熔盐电解法、热还原法	3	15.1 氮单质	15
12.3 氧化物	3	15.1.1 结构	15
12.4 氢氧化物	3	15.1.2 化学性质	15
12.5 盐	4	15.1.3 制备	15
12.5.1 盐与结晶水	4	15.1.4 氮的成键特点	15
12.5.2 热稳定性(常考)	4	15.2 氮的氢化物	16
12.6 杂项	4	15.2.1 氨	16
12.6.1 Li 的特殊性	5	15.2.2 氨盐	16
第 13 章 硼族	6	15.2.3 联氨	16
13.1 硼单质及其化合物	6	15.2.4 羟胺	17
13.1.1 硼单质	6	15.2.5 叠氮化氢	17
13.1.2 硼氢化合物	6	15.3 氮的含氧化合物	17
13.1.3 硼烷的性质	6	15.3.1 氮的氧化物	17
13.1.4 硼烷的结构	7	15.3.2 亚硝酸及其盐	18
13.1.5 硼的含氧化合物	7	15.3.3 硝酸及其盐	19
13.1.6 硼砂	8	15.3.4 硝酸的性质	19
13.2 硼的卤化物和硫化物	8	15.3.5 硝酸盐	20
13.2.1 卤化物	8	15.3.6 硝酸与亚硝酸盐的鉴别	20
13.2.2 硫化物	8	15.4 氮的卤化物和硫化物	20
13.3 铝单质及其化合物	8	15.4.1 重点: 水解	20
13.3.1 铝单质	8	15.5 磷单质及氢化物	20
13.3.2 铝的含氧化合物	8	15.5.1 单质	20
13.3.3 铝的三卤化物	9	15.5.2 氢化物	21
13.3.4 铝和铍的相似性	9	15.6 磷的含氧化合物	21
第 13 章 练习	9	15.6.1 各种磷酸	22
第 14 章 碳族	10	15.6.2 磷酸盐	22
14.1 碳单质及其化合物	10	15.7 磷的卤化物和硫化物	22
14.1.1 碳单质	10	15.7.1 PX_3	22
14.1.2 碳的氧化物	10	15.7.2 PCl_5	23
14.2 硅单质及其化合物	11	15.8 砷锑铋 As、Sb、Bi 单质及其化合物	23
14.2.1 硅单质	11	15.8.1 单质	23
14.2.2 硅的含氧化合物	12	15.8.2 氢化物	23
14.2.3 硅的氢化物	12	15.8.3 含氧化合物	23
14.2.4 硅的卤化物和硫化物	12	15.8.4 卤化物	24
		15.8.5 硫化物	24

第 16 章 氧族	25	19.2.1 锌副族元素的单质	36
16.1 氧及其化合物	25	19.2.2 锌和镉的化合物	37
16.1.1 氧的成键特征	25	19.2.3 汞的化合物	37
16.1.2 氧单质	25		
16.1.3 氧化物	26	第 21 章 铬锰副族	39
16.1.4 过氧化氢	26	21.1 铬单质	39
16.2 硫单质及硫化物	26	21.1.1 Cr(III) 的化合物	39
16.2.1 硫单质	26	21.1.2 Cr(VI) 的化合物	40
16.2.2 硫化氢	27	21.1.3 铈和钨	40
16.2.3 硫化物	27	21.2 锰副族元素	40
16.3 硫的氧化物	28	21.2.1 锰的单质	40
16.3.1 二氧化硫	28	21.2.2 锰的化合物	40
16.3.2 三氧化硫	28	第 21 章 练习	41
16.4 硫的含氧酸、含氧酸盐	28		
16.4.1 亚硫酸及其盐	28	第 22 章 铁系	42
16.4.2 硫酸及其盐	29	22.1 单质	42
16.4.3 焦硫酸及其盐	29	22.2 简单化合物	42
16.4.4 硫代硫酸及其盐	29	22.2.1 铁 Fe	42
16.4.5 硫的其他含氧酸及其盐	30	22.2.2 钴 Co	43
16.4.6 其他硫的氧化物	30	22.2.3 镍 Ni	43
第 16 章 练习	30	22.2.4 杂项	43
		22.3 配合化合物	43
第 17 章 卤素	31	22.3.1 Fe	43
17.1 单质	31	22.3.2 Co	43
17.1.1 物理性质	31	22.3.3 Ni	44
17.1.2 化学性质	31	22.3.4 定性分析中的颜色变化	44
17.1.3 单质的制备	31	22.3.5 杂项	44
17.2 卤化氢和氢卤酸	32		
17.2.1 物理性质	32	第 23 章 镧系和铜系	45
17.2.2 化学性质	32	23.1 镧系元素	45
17.2.3 卤化氢的制备	32	23.1.1 基本性质	46
17.3 卤化物和拟卤素	32	23.1.2 化合物	46
17.3.1 金属卤化物	32		
17.3.2 卤素互化物	33	第 24 章 元素化学的定性分析	47
17.3.3 拟卤素	33	24.1 阳离子的定性分析	47
17.4 卤素的含氧化合物	33	24.1.1 H ₂ S 系统分析	47
17.4.1 卤素的含氧酸及其盐	33	24.2 阴离子的鉴定	49
		24.3 两酸两碱法	50
		24.3.1 两酸两碱分组	50
第 19 章 铜锌副族	34	24.3.2 两酸两碱分组及鉴定有关反应方程式	50
19.1 铜副族元素	34		
19.1.1 铜副族元素单质	34	第二部分 考前速记	51
19.1.2 铜的化合物	34		
19.1.3 银的化合物	35	第 25 章 典型例题	52
19.1.4 金的化合物	36		
19.2 锌副族元素	36		

第 26 章 必背俗名与颜色	53	附录 A 其他资料	57
第 27 章 省流版表格/流程图	54	附录 B 参考文献	58

廖夏 | Xia.Liao.ac@outlook.com

第一部分

基础知识

廖夏 | Xia.liao.ac@outlook.com

第 12 章 碱金属和碱土金属

碱金属和碱土金属指的是元素周期表中第一主族和第二主族的元素。碱金属包括锂 (Li)、钠 (Na)、钾 (K)、铷 (Rb)、铯 (Cs) 和钫 (Fr)，而碱土金属包括铍 (Be)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba) 和镭 (Ra)。这些元素具有相似的化学性质，主要表现为它们在化学反应中倾向于失去电子形成阳离子。

1. s 区元素，金属原子有较大的半径；
2. 价电子容易失去，而转入化合态；
3. 单质在性质上表现为密度小、熔点低和化学活泼性极高；
4. 氧化态：碱金属 +1，碱土金属 +2；主要形成离子型化合物；
5. 氧化物水合物一般是强碱；碱和盐多是强电解质；同强酸形成的盐基本不水解 (Be 的化合物除外)；
6. 两族元素化合物溶解度的差异性：IA 族的碱和盐大多溶于水，而 IIA 族的碱和盐一般有较低的溶解度。

内容提要


- 碱金属的物理性质
- 与水、氨的反应
- 氧化物
- 氢氧化物
- 盐的溶解性、热稳定性

12.1 分布

在自然界中，碱金属和碱土金属通常以化合物的形式存在，而不是以纯元素的形式存在。

必背 (常考俗名)：

- 锂 (Li)：锂辉石 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ 、锂云母 $\text{KLiAl}(\text{SiO}_3)_2$ 、锂盐湖
- 钠 (Na)：钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、钠云母 $\text{KNaAl}(\text{SiO}_3)_2$ 、海水
- 钾 (K)：钾长石 KAlSi_3O_8 、钾云母 $\text{KAl}(\text{SiO}_3)_2$ 、海水
- 钙 (Ca)：方解石 CaCO_3 、石灰石 CaCO_3 、石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ 、海水
- 镁 (Mg)：白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、菱镁矿 MgCO_3 、泻盐 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、光卤石 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、海水

 **笔记** 有概率直接出填空题考察对于俗名的记忆

12.2 单质

物理性质：除了钡是银黄色的以外，其他碱金属和碱土金属都是银白色的金属。Cs 可以在手心融化，Li, Na, K 密度比水小，Li 是密度最小的金属。

12.2.1 化学性质

碱金属和碱土金属具有很强的还原性，容易失去电子形成阳离子。它们与水反应生成氢氧化物和氢气，与氧气反应生成氧化物、过氧化物、超氧化物、臭氧化物。

与 H_2O 作用：

- Na, K 与水反应剧烈，生成氢氧化物和氢气；
- Li, Ca, Sr, Ba 反应较差；
- 而 Be 不与水作用，Mg 需要热水。

与 NH_3 作用：

考试重点

碱金属和 Ca、Sr、Ba 可以溶于 $\text{NH}_3(\text{l})$, 生成蓝色的导电溶液, Be 和 Mg 不溶于 $\text{NH}_3(\text{l})$ 。 $\text{Na} + 2\text{NH}_3 = \text{Na}^+(\text{NH}_3) + \text{e}^-(\text{NH}_3)$


焰色试验:

元素	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba
火焰颜色	深红色	黄色	紫色	紫红色	蓝色	橙红色	洋红色	绿色

12.2.2 制备: 熔盐电解法、热还原法

Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba 等金属的工业制备方法是熔盐电解法。其中 CaCl_2 为助溶剂, 使得密度较小的 Na 浮在上面

$\text{KCl}(\text{l}) + \text{Na}(\text{l}) \longrightarrow \text{K}(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{l})$ 虽然 K 的活动性大于 Na, 但是 K 的沸点较低, 容易挥发出来, 因此可以通过热还原法制备 K。这个是热力学影响。

 笔记 生成 Mg 常用的是白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

12.3 氧化物

元素	产物
Li	Li_2O
Na	Na_2O_2
K	KO_2 、 KO_3
Rb	RbO_2 、 RbO_3
Cs	CsO_2 、 CsO_3
Be	BeO
Mg	MgO
Ca	CaO
Sr	SrO
Ba	过氧化物 BaO_2

与空气中的 O_2 反应

普通氧化物: 碱金属的普通氧化物可以由单质/叠氮化物与过氧化物反应得到, 颜色逐渐加深碱土金属的普通氧化物可以由碳酸盐、氢氧化物、硝酸盐、硫酸盐热分解得到, 颜色均为白色。普通氧化物与水反应生成氢氧化物。热稳定性和熔点从上到下逐渐降低, 碱土金属的热稳定性和熔点普遍高于碱金属。

过氧化物: 过氧化物与水反应生成 H_2O_2 、氢氧化物, 热稳定性和熔点从上到下逐渐降低, 碱土金属的热稳定性和熔点普遍高于碱金属; 可以与 CO_2 反应生成碳酸盐和氧气, 例如 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$ 。 BaO_2 可以用来制备 H_2O_2 。

超氧化物: 超氧化物与水反应生成 H_2O_2 、氢氧化物、氧气, Be、Mg 没有超氧化物:

12.4 氢氧化物

从上到下, 碱金属和碱土金属的氢氧化物的溶解性和碱性逐渐增强。记住魔法数字 0.22 和 0.32;

$$\Phi = \frac{Z}{r}$$

12.5 盐

对于碱金属盐，Li 是特殊的，Li 的强酸盐易溶于水，而弱酸盐难溶，比如 LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 等，其他的大都溶于水。

Na, K, Rb, Cs 的难溶盐和微溶盐		
碱金属	盐	化学式
Na	硝酸铀酰钠	$\text{NaUO}_2\text{AsO}_4$
	铋酸钠	$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
	六硝基合钴(III)酸铵钠	$\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
	醋酸铀酰锌钠	$\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{Ac})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
K	高氯酸钾	KClO_4
	高碘酸钾	KIO_4
	六氯合铂(IV)酸钾	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$
	六氟合铂(IV)酸钾	$\text{K}_2[\text{PtF}_6]$
	六氟合硅(IV)酸钾	$\text{K}_2[\text{SiF}_6]$
	酒石酸钾	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$
	六硝基合钴(III)酸钠钾	$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

碱金属	盐	化学式
Rb	高氯酸铷	RbClO_4
	高碘酸铷	RbIO_4
	六氯合铂(IV)酸铷	$\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$
	六氟合铂(IV)酸铷	$\text{Rb}_2[\text{PtF}_6]$
	六氟合硅(IV)酸铷	$\text{Rb}_2[\text{SiF}_6]$
	六硝基合钴(III)酸铷	$\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
Cs	高氯酸铯	CsClO_4
	高锰酸铯	CsMnO_4
	高碘酸铯	CsIO_4
	六氯合铂(IV)酸铯	$\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$
	六氟合铂(IV)酸铯	$\text{Cs}_2[\text{PtF}_6]$
	六氟合硅(IV)酸铯	$\text{Cs}_2[\text{SiF}_6]$
	氟硼酸铯	CsBF_4
六硝基合钴(III)酸铯	$\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	

对于碱土金属盐，其与负一价离子形成的盐大都溶于水，而高电荷的一般不溶于水（特例比如 BeSO_4 等可以使用“大大——小小”规则）。

12.5.1 盐与结晶水

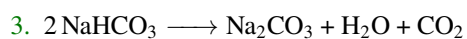
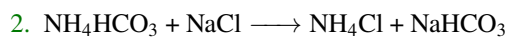
- 硝酸盐中，只有硝酸锂带结晶水
- 硫酸盐中，只有 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- 除了 Li_2CO_3 以外，碳酸盐中都带结晶水
- 钾盐不易潮解

12.5.2 热稳定性(常考)

热稳定性主要考察的是阳离子的极化力，极化力越大，热稳定性越差。因此，碱金属和碱土金属盐的热稳定性从上到下逐渐升高。碱土金属的热稳定性低于碱金属。

12.6 杂项

索维尔制碱法：



元明粉: Na_2SO_4 , 芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 生石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 熟石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

重晶石 BaSO_4

12.6.1 Li 的特殊性

- 氧气中燃烧的产物 (Li_2O 普通氧化物)
- 化合物的溶解性 (氟化物、碳酸盐、磷酸盐等难溶于水)
- 热分解产物 (金属、普通氧化物、二氧化氮、氧气)
- 可以直接与 N_2 反应, 而其他碱金属不可以 (其他的碱土金属是可以的!)

廖夏 | xia.liao.ac@outlook.com

第 13 章 硼族

硼族包括B, Al, Ga, In, Tl; 值得注意的是, 只有硼是非金属元素, 这个从元素的汉字偏旁也可以看出; 同时, 硼族也是缺电子体, 容易配位.

B, Al, Ga +3

In +1, +3 Tl +1

内容提要

- 硼的单质、氢化物、卤化物、氧化物
- Al 的两性
- 3c-2e 键、3c-4e 三中心四电子键
- BX_3 的水解和路易斯酸性
- 铝的两种氧化物
- 无机苯

13.1 硼单质及其化合物

硼的单质主要分为晶体硼和无定形硼, 晶体硼的化学性质没那么活泼, 而无定形硼的化学性质较为活泼。

- 无定形硼: 棕色粉末
- 晶体硼: 灰色, 高硬度, 高熔点

13.1.1 硼单质

13.1.1.1 晶体结构

晶体硼为正十二面体,

13.1.1.2 化学性质

硼是一种亲氧元素, 且缺电子, 还原性非常强因此有: $2B + 3F_2 \longrightarrow 2BF_3$

$4B + 3O_2 \longrightarrow 2B_2O_3$ (燃烧)

硼在空气中燃烧, 会生成BN; 硼在 $500^\circ C$ 下依然不与熔融的 NaOH 反应, 只有在有氧化剂的情况下与 NaOH 共融反应。 $2B + 3KNO_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaBO_2 + 3KNO_2 + H_2O$ 【易忘】

13.1.1.3 单质的制取

$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3 + Na_2SO_4$

$2H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta} B_2O_3 + 3H_2O$

$B_2O_3 + 3Mg \longrightarrow 2B + 3MgO$ (高温)

13.1.2 硼氢化合物

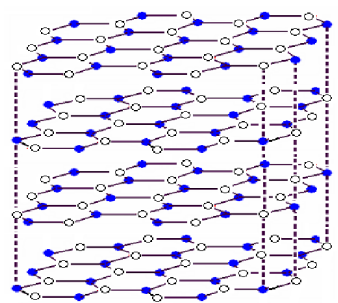
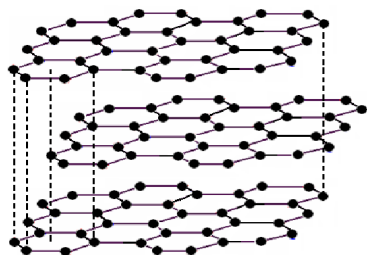
和碳烷一样, 还有硼烷, 目前已知的有 50 多种 【没有甲硼烷!!!!】 自然界没有天然硼烷, 只能通过人工合成得到, 而且硼烷不能通过硼和氢气反应得到。可以通过间接制备: $Mg_3B_2 + H_3PO_4 \longrightarrow B_2H_6$ (经硼烷混合物中间体)

13.1.3 硼烷的性质

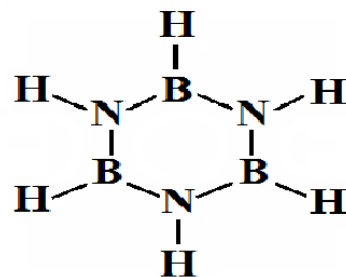
硼烷可以:

1. 自燃: $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
2. 水解: 可做水下火箭的燃料 $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 6\text{H}_2 \uparrow$
3. 加和: $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{CO} \longrightarrow 2\text{H}_3\text{BO} \leftarrow \text{CO}$
4. 氯化: $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{BCl}_3(\text{l}) + 6\text{HCl}(\text{g})$

乙硼烷和氨气反应可以得到六方氮化硼 $(\text{BN})_x$: $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3 \xrightarrow{873\text{K}} \text{BN} + 3\text{HCl}$ 它和石墨互为等电子体, 内部为六元环。每一对齐的原子都是 B,N 交替的

(BN)_x 层状结构

石墨



无机苯

无机苯是苯的等电子体

13.1.4 硼烷的结构

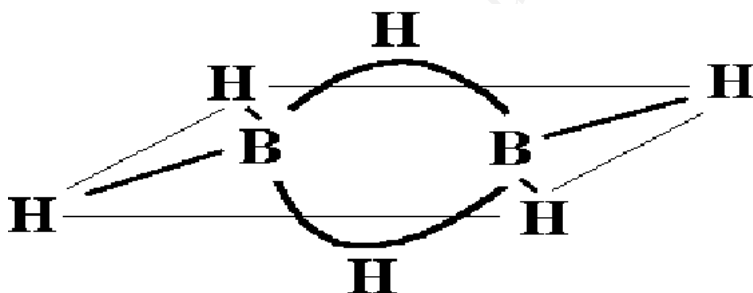


图 13.1: 乙硼烷的结构

乙硼烷用的 3c-2e 键是很重要的考点, 有可能出简答题让你画。氢桥键。对于一个 3c-2e 键, H 提供一个电子, 其中一个 B 提供另一个电子, 而另外一个 B 的电子进入另外一个 3c-2e 键。B 的杂化方式, 三中心两电子键、氢桥。键的强度只有正常共价键的一半。硼烷中的键有五种类型:

1. 硼氢键
2. 硼硼键
3. 开放的 3c-2e 键
4. 闭合的 3c-2e 键


 **笔记** 戊硼烷-14 的结构可以视为少了两个顶点的二十面体

13.1.5 硼的含氧化合物

自然界没有单质硼, 常见的硼的含氧化合物有 B_2O_3 , 其容易水解可以得到 H_3BO_3 , 非常喜欢水, 可以制作吸水剂, 水不够的时候可以得到 HBO_2

例题 13.1 如何分离 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$?

利用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不溶于水, 而 $\text{B}(\text{OH})_3$ 微溶于水。

 **笔记** B_2O_3 可以与金属氧化物共融用于鉴定金属。铜: 蓝色; 铁 (III): 黄色

硼酸为白色层状物，易溶于水，层与层之间由分子间作用力结合在一起。硼酸受热易分解： $\text{H}_3\text{BO}_3 \longrightarrow \text{HBO}_2 \longrightarrow \text{B}_2\text{O}_3$

硼酸可以与甘油（多元醇）反应得到硼酸酯，因此在硼酸的水溶液中加入甘油可以增加硼酸的溶解度同时降低 PH.

硼酸遇到比他强的酸就会显碱性： $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{BPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

13.1.6 硼砂

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2[\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，又叫做硼砂，是一种重要的硼化合物，可以用来制取其他的硼化合物。

13.2 硼的卤化物和硫化物

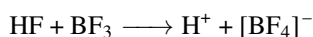
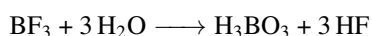
13.2.1 卤化物

$\text{BF}_3(\text{g})$ 、 $\text{BCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{BBr}_3(\text{l})$ 、 $\text{BI}_3(\text{s})$ ，都是三角平面的分子， BF_3 的键长最短， BI_3 的键长最长。

BF_3 是典型的 Lewis 酸，可以配位： $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$

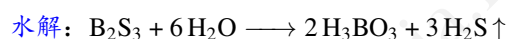
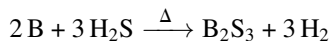
 **笔记** 注意， BX_3 的路易斯酸性和电负性的相反，即为 $\text{BI}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$ 。因为配位实际上要破坏其中的 $\text{p}\pi$

重点： BF_3 的水解和其他的 BX_3 不同，其水解生成的 HF 会和 BF_3 进一步反应得到 HBF_4 ，这个东西又会解离得到 H^+ 和 $[\text{BF}_4]^-$



13.2.2 硫化物


B_2S_3 是淡黄色的固体



13.3 铝单质及其化合物

13.3.1 铝单质

13.3.1.1 制备

 **笔记** 铝土矿 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 冰晶石 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ $2\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{通电、冰晶石}} 4\text{Al} + 3\text{O}_2$

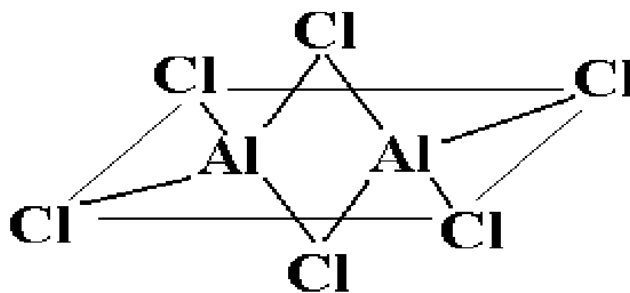
13.3.1.2 性质

物理性质：银白色的金属，具有很好的延展性

化学性质：虽然铝的化学性质比较活泼，但是由于其容易生成致密氧化膜，因此可以用来做器皿。铝也是一种典型的亲氧元素，可以用来制取其他金属（铝热反应）。 $(\text{AlH}_3)_n$ 白色聚合物， LiAlH_4 是重要的有机还原剂。

13.3.2 铝的含氧化合物

Al_2O_3 有两种的常见的类型：刚玉 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不溶于酸也不溶于碱、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，两性的 Al_2O_3 指的是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 13.2: AlCl_3 的二聚结构

13.3.3 铝的三卤化物

AlX_3 中也有着很重的结构结构内容: $3c-4e$ 三中心四电子键 (Cl: 1+2, B: 1)、 AlCl_3 的二聚

笔记 Al 二聚的原因是 $r(\text{Al})$ 与 $r(\text{Cl})$ 的半径较大, 难以和 BX_3 一样形成大 π 键来解决电子不够的问题; 值得注意的是, 以 AlCl_3 为代表, AlX_3 不是平面结构, Al 依然是 sp^3 杂化

AlCl_3 剧烈水解, 因此不能去掉结晶水来得到无水 AlCl_3 , 只能通过 $\text{Al} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{AlCl}_3$ 或 $2\text{Al} + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$ 等干法来得到无水 AlCl_3 。

笔记 小巧思: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}$

13.3.4 铝和铍的相似性

1. 单质: 它们的单质都具有两性, 都容易生成氧化膜, 溶于碱放出氢气
2. 卤化物: 它们的无水卤化物都是共价化合物, 熔点低且易升华, 并且都容易二聚, 但是区别在于 $(\text{BCl}_2)_2$ 是平面三角形的 sp^2 杂化, $(\text{AlCl}_3)_2$ 中的是四面体 sp^3 杂化。
3. 他们的氢氧化物都具有两性, 溶于酸和溶于碱

第 13 章 练习

1. 如何区分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_3$?
2. 写出硼酸三乙酸酯的化学式, 它的火焰是什么颜色的?
3. CuO , MnO , NiO , Cr_2O_3 的硼珠颜色分别是什么?
4. 硼酸的晶体是什么结构? 分子间以什么作用力结合在一起的?
5. 如何鉴定硼酸?
6. 现有两绿色物质, MnO 和 NiO , 如何区分它们?

第 14 章 碳族

内容提要

- 碳酸根作为沉淀剂对于不同的阳离子的沉淀规律
- Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的溶解度比较
- Pb(II), Pb(IV) 的硫化物、氧化物、卤化物性质
- Sn(II), Sn(IV) 的硫化物、氧化物、卤化物性质
- SiX_4 的水解

碳族元素包括 C, Si, Ge, Sn, Pb, 其中碳是非金属, 硅和锗是类金属, 锡和铅是金属。

表 14.1: 碳族元素常见价态与最大配位数

元素	C	Si	Ge	Sn	Pb
常见价态	-4, +2, +4	-4, +2, +4	+2, +4	+2, +4	+2, +4
最大配位数	4	6	6	6	6

位于化学元素周期表第 4, 5, 6 周期的 p 区元素 Ga, In, Tl; Ge, Sn, Pb; As, Sb, Bi 等, 有保留低价态, 不易形成最高价的倾向, 叫惰性电子对效应。

笔记 常见的碳单质有石墨和金刚石, 常见的化合物有白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; 石灰石、大理石、方解石说的都是 CaCO_3

1. 与 O_2 : 只与 Pb 作用, 会得到 PbO (红色/黄色)
2. 与 H_2O : $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{来自空气}) \longrightarrow 2\text{Pb}(\text{OH})_2$
3. 与酸作用:
 - $\text{Sn} + 2\text{HCl}(\text{浓}) \longrightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$
 - $\text{Pb} + 4\text{HCl}(\text{浓}) \longrightarrow \text{H}_2[\text{PbCl}_4] + \text{H}_2$

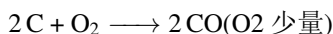
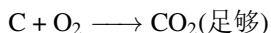
14.1 碳单质及其化合物

- 金刚石
- 石墨
- 碳簇

14.1.1 碳单质

值得注意的是, 石墨中存在 Π_n^n 的派键, 因此可以导电。C₆₀ 就是碳簇的代表

14.1.1.1 碳单质的还原性



笔记 艾林罕姆图: $\Delta_r G_m - T$ 图

14.1.2 碳的氧化物

14.1.2.1 一氧化碳

无色无味有毒

1. 配体
2. 还原剂, 可以利用这个做 CO 的鉴定 $\text{CO} + \text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pd}\downarrow + \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$

3. 剧毒

实验室制取: $\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{热浓硫酸}} \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) \xrightarrow{\text{热浓硫酸}} \text{CO}\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 在将 CO_2 用 NaOH 吸收即可

炉煤气: 空气丢入热碳层, 得到 $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$ 水煤气; 水蒸气加入热碳层, 得到 $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$

14.1.2.2 二氧化碳

CO_2 中为 Π_3^4 键, 键长较长 $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{CaO} + \text{CO}_2$

14.1.2.3 碳酸和盐

CO_3^{2-} 中有 Π_4^6 键, 键长较长

碱金属的碳酸盐 (Li 除外) 及碳酸铵易溶于水, 其他金属的碳酸盐难溶于水。但 NaHCO_3 , KHCO_3 和 NH_4HCO_3 的溶解度相对小些。原因可能是 HCO_3^- 分子间有氢键, 缔合成双聚酸根造成的。 CaCO_3 难溶, 而 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的溶解度比它大些。原因: CaCO_3 中 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 电荷高, 相互间的引力要大些, 故不易溶解。但 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 之间的引力相对小些, 是 +2 对 -1, 较易于溶解。

CO_3^{2-} 的溶液中存在两种沉淀剂: OH^- , CO_3^{2-} **重点(小测考过)**: 可以生成碳酸盐、碱式碳酸盐、氢氧化物沉淀

- 对于 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ag^+ 等 $K_{sp\text{碳酸}} \ll K_{sp\text{氢氧化物}}$, 所以先生成碳酸盐沉淀
- 对于 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等 $K_{sp\text{碳酸}} \gg K_{sp\text{氢氧化物}}$, 所以先生成氢氧化物沉淀
- Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Mg^{2+} 等 $K_{sp\text{碳酸}}$ 和 $K_{sp\text{氢氧化物}}$ 相近, 可能会同时生成碳酸盐和氢氧化物沉淀, 也就是碱式碳酸盐沉淀

 笔记

- 碳酸盐的热稳定性低于对应的硫酸盐和硅酸盐
- 碳酸氢盐的热稳定性低于碳酸正盐。
- 关于热稳定性的这些讨论, 均可由离子极化理论加以解释。

稳定性:

- $\text{H}_2\text{CO}_3 < \text{MHCO}_3 < \text{M}_2\text{CO}_3$ (M 为单价金属离子)
- 同一族金属的碳酸盐稳定性从上到下增加
- 过渡金属碳酸盐稳定性差

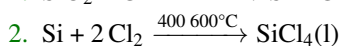
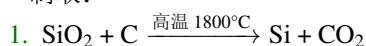
14.2 硅单质及其化合物

14.2.1 硅单质

单质硅呈灰黑色, 具有与金刚石类似的结构, 高硬度, 熔点高。相关反应:

- $\text{Si} + 2\text{F}_2 \longrightarrow \text{SiF}_4$
- $\text{Si} + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{SiO}_4^{4-} + 2\text{H}_2$
- $3\text{Si} + 18\text{HF} + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{H}_2\text{SiF}_6 + 4\text{NO}\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

制取:




与生产 B 的 B_2O_3 不同的是, SiO_2 是自然界的沙子, 到处都是。

14.2.2 硅的含氧化合物

14.2.2.1 二氧化硅

SiO₂ 为原子晶体

- $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \longrightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \longrightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$

 **笔记** 变色硅胶，无水蓝色，有水粉色

14.2.2.2 硅的含氧酸及其盐

硅酸其实有多种：

- H₄SiO₄ 原硅酸
- H₃SiO₄ 偏硅酸
- xSiO₂ · yH₂O 多硅酸
- 对于无限长的链状硅酸根，其硅氧原子比为 1 : 3。
- 石棉：有毒，纤维状硅酸盐
- 可溶性：Na₂SiO₃ (水玻璃)、K₂SiO₃
- 不溶性：大部分硅酸盐难溶于水，
- 且重金属盐有特征颜色：

CuSiO ₃ 蓝绿色	MnSiO ₃ 浅红色
NiSiO ₃ 翠绿色	Al ₂ (SiO ₃) ₃ 无色透明
CoSiO ₃ 紫色	Fe ₂ (SiO ₃) ₃ 红棕色

14.2.2.3 铝硅酸分子筛

自然界中存在的某些硅酸盐和铝硅酸盐具有笼形三维结构，可以有选择地吸附一定大小的分子，称为沸石分子筛。石油工业上广泛使用沸石分子筛作催化剂或催化剂载体。

14.2.3 硅的氢化物

最典型的是甲硅烷SiH₄，一种无色无臭气体。纯的SiH₄可以这样制备： $\text{SiCl}_4 + 4\text{LiAlH}_4 \longrightarrow \text{SiH}_4 + 4\text{LiCl} + 4\text{AlCl}_3$

硅烷与甲烷的对比：

1. 热稳定性：SiH₄ < CH₄， $\text{SiH}_4 \longrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$
2. 还原性：SiH₄ > CH₄，甲烷不能与KMnO₄反应，而甲硅烷可以被KMnO₄氧化成SiO₂， $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
3. 水解性：CH₄不能水解， $\text{SiH}_4 + (n+2)\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2 \uparrow$

14.2.4 硅的卤化物和硫化物

水解反应： $\text{SiX}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4 \downarrow + 4\text{HX} (\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$

$\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \longrightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiF}_4 + 2\text{HF} \longrightarrow \text{H}_2[\text{SiF}_6]$ (氟硅酸，二元强酸)，SiF₄的水解与BF₃类似。

表 14.2: 硅卤化物性质变化规律

化合物	SiF ₄	SiCl ₄	SiBr ₄	SiI ₄
聚集态	g	l	l	s
分子量	小		→ 大	
熔沸点	低		→ 高	

14.3 锗锡铅 Ge, Sn, Pb 单质及其化合物

内容提要

- 单质的物理性质
- 单质与酸反应 (非氧化性、氧化性)
- 单质与碱反应

14.3.1 单质

14.3.1.1 锗 (Ge)

锗是灰白色硬金属, 硬度较高, 熔点也较高; Ge 比 Si 活泼, 但是也没活泼多少, 不溶于 HCl 等酸, 需要上强氧化性酸 $\text{Ge} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) \longrightarrow \text{GeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 锗不溶于 NaOH 溶液中, 有 H₂O₂ 存在时, 与 NaOH 溶液反应生成锗酸盐。 $\text{Ge} + 4\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6] + 2\text{NaOH}$

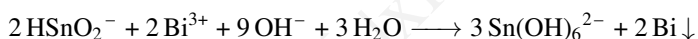
14.3.1.2 锡 (Sn)

灰锡 (α)、白锡 (β) 和脆锡 (γ)

白锡在 13°C 下变成灰锡, 自行毁坏。这种变化从一点变灰开始, 蔓延开来, 称为锡疫。



Sn 的金属性比 Ge 强, 可以与非氧化性酸反应, 如 $\text{Sn} + 2\text{HCl}(\text{浓}) \longrightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$, 而 Ge 不与 HCl 反应。且 Sn 可以与 NaOH 反应生成锡酸和氢气: $\text{Sn} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{H}_2$ $\text{Sn} + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 - \beta \downarrow + 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$



14.3.1.3 铅 (Pb)

Pb 的金属性更强, 可以与浓盐酸反应生成 $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$, 而 Ge 和 Sn 不与浓盐酸反应。但是由于惰性电子对效应, Pb(IV) 很难在一般的情况下被氧化出来 $\text{Pb} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) \longrightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 同样的 Pb 可以与 NaOH 反应放出氢气, 这也就说明它们都具有一定的两性。

14.3.2 化合物

14.3.2.1 含氧化合物

常见的有 MO 和 MO₂ 两种类型, 高价的 MO₂ 偏酸性一些, 因为高价更加亲 OH⁻。

- SnO 黑蓝色, PbO 红色/黄色
- SnO₂ 灰色, PbO₂ 棕黑色
- Pb₃O₄ 红色, 又名铅丹
- Pb₂O₃ 黄色

【重点】:

- Hg^{2+} 和 Sn^{2+} 的相互鉴定: $2\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{SnCl}_4 + 2\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{白})\downarrow + \text{H}_2\text{SnCl}_6$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{黑})\downarrow + \text{H}_2\text{SnCl}_6$
- Pb^{2+} 的鉴定: $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbCrO}_4\downarrow$, PbCrO_4 溶于过量的碱, 此与黄色 BaCrO_4 有别
- $\text{Pb}^{2+} \xleftarrow{\Delta} \text{PbCl}_2 \xrightarrow{\text{浓HCl}} \text{PbCl}_4^{2-}$
- $\text{PbSO}_4(\text{白}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓})} \text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$
- $\text{PbI}_2(\text{黄}) + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{PbI}_4^{2-}$
- $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} \longleftarrow \text{PbCrO}_4(\text{黄}) \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$

14.3.2.2 卤化物

MX_2 一般属离子型化合物, MX_4 属共价型化合物。 $\text{Pb}(\text{IV})$ 氧化性强, PbI_4 和 PbBr_4 不能稳定存在。易水解 $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}\downarrow + \text{HCl}$

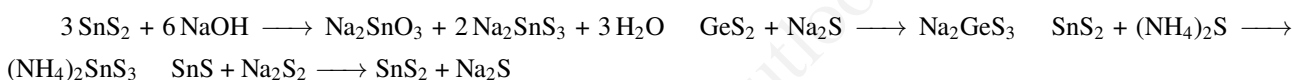
SnCl_4 溶于碱或低温水解得到 α -锡酸, 高温水解得到 β -锡酸。

α -锡酸溶于酸和碱, β -锡酸不溶于酸, 几乎不溶于碱

14.3.2.3 硫化物

SnS 灰褐色 (碱性), SnS_2 黄色 (酸性), PbS 黑色 (碱性), GeS_2 白色 (酸性)

酸性的硫化物, 溶于 NaOH , 也溶于 Na_2S



第 14 章 练习

1. 如何区分 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$?
2. 如何区分 PbCrO_4 和 BaCrO_4 ?
3. 写出 CO 通入二氯化钡溶液的方程式
4. 设计方案区分 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ba^{2+}
5. 重点: 为什么 NaHCO_3 的溶解度比 Na_2CO_3 小?
6. PbCl_2 , PbI_2 , SnS , SnS_2 , PbS , PbSO_4 , PbO , Pb_2O_3 , PbO_2 分别是什么颜色的?
7. 如何除去 CO_2 中的 CO , 如何除去 CO 中的 CO_2 ?
8. 什么情况下会得到 β -锡酸, 什么情况下会得到 α -锡酸?
9. CO_3^{2-} 作为沉淀剂时, 什么情况下会得到碳酸盐沉淀, 什么情况下会得到氢氧化物沉淀, 什么情况下会得到碱式碳酸盐沉淀?
10. $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + \text{CO}_2 \longrightarrow$
11. 如何用 PbS 为原料制备 PbO_2 、 PbO 、 Pb ?

第 15 章 氮族

内容提要

□ 氮氧化物:

1. 价态的变化
2. 结构的变化
3. 氧化还原性的变化
4. 与水反应

□ 氮的含氧酸及其盐

1. 价态变化
2. 稳定性
3. 分解产物

□ 磷的氧化物的结构特点

□ 磷的含氧酸及其盐: 结构特点 (期中考试考过)、酸性、多聚磷酸的结构、酸碱性

□ 砷锑铋的氧化物: 酸碱性, 氧化还原性

□ 砷锑铋的硫化物: 酸碱性

□ 几种重要的鉴定反应:

1. 硝酸和亚硝酸的鉴别
2. 正磷酸 (H_3PO_4)、偏磷酸 (HPO_4)、焦磷酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) 的鉴别
3. 砷的鉴别
4. Mn^{2+}

氮族元素包括 N, P, As, Sb, Bi, 其中氮和磷是非金属, 砷和锑是类金属, 铋是金属。

氮族是主族元素中内容最多的章节之一

砷、锑、铋主要以硫化物的形式存在, 如雄黄 As_4S_4 , 雌黄 As_2S_3 , 辉锑矿 Sb_2S_3 , 辉铋矿 Bi_2S_3 等。

15.1 氮单质

常温、常压下, N_2 是无色、无臭、无毒的气体, 溶解度小。是已知的最稳定的双原子分子之一。

15.1.1 结构

15.1.2 化学性质

高温下, N_2 和 Mg, Ca, Sr, Ba 反应: $3\text{Mg} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$



15.1.3 制备

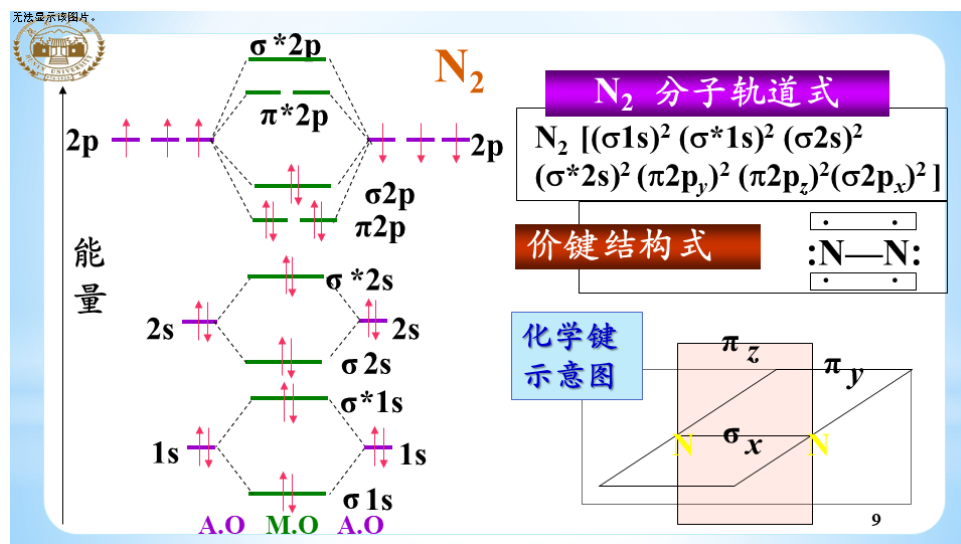
实验室制取: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2 \longrightarrow \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \uparrow$

15.1.4 氮的成键特点

- 离子
- 共价
- 配位

N 元素有较大的电负性, 同电负性较小的金属 Li, Ca, Mg 等形成二元氮化物时, 形成离子键。

N 原子同非金属形成化合物时, 总是以共价键同其它原子相结合。如 NH_3 , NCl_3 , N_2H_4 等分子中, N 原子采取 sp^3 杂化, 形成三个单键, 全是 σ 键。

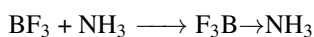
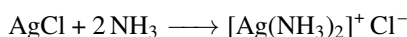


15.2 氮的氢化物

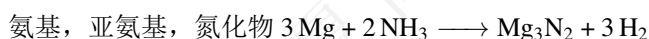
15.2.1 氨

实验室制取: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \uparrow$ 也可以氨化物水解: $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow$

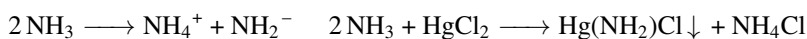
15.2.1.1 配位性



15.2.1.2 取代



15.2.1.3 氨解



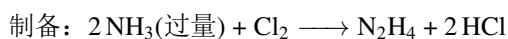
15.2.2 氨盐

大多为无色晶体, 溶于水。可以使用石蕊试纸和 Nessler 法检测。

另外一方面, 铵盐不稳定, 容易分解成氨和相应的酸, 如 $\text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$ 。而且如果酸根具有氧化性的化, 会被氧化为氮气等氮氧化物。

15.2.3 联氨

联氨, 肼, N_2H_4 , 无色油状液体, 具有强还原性。可以看成 N_2H_3 中有一个 H 被 $-\text{NH}_2$ 取代的产物。极性很大, 可以与水任意比例互溶。



性质:

1. 受热分解: $\text{N}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$
2. 水解: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$
3. 歧化(再 Ni 催化下): $3\text{N}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{NH}_3$
4. 配位: $\text{Co}^{2+} + 6\text{N}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_6^{2+}$
5. 在酸性介质中, 作为氧化剂) 动力学, 没有实际意义), 在碱性介质中作为强还原剂。

15.2.4 羟胺

NH_2OH , 视为 NH_3 中一个 H 被 $-\text{OH}$ 取代的产物。碱性弱于 N_2H_4

性质: 与 N_2H_4 类似, 可以与 $\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4$ 作用成盐: $\text{NH}_2\text{OH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$

- 还原性: $2\text{AgBr} + 2\text{NH}_2\text{OH} \longrightarrow 2\text{Ag} \downarrow + 2\text{HBr} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 稳定性: $3\text{NH}_2\text{OH} \xrightarrow{288\text{K}} \text{NH}_3 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

15.2.5 叠氮化氢

无色液体, 毒性大, 易爆炸。

制备: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{HN}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

实验室制备: $\text{NaNH}_2 + \text{NaNO}_3 \longrightarrow \text{NaN}_3 + \text{NH}_3 + 3\text{NaOH}$ 浓硫酸加与 NaN_3 混合, 制取 HN_3

结构: 其中有一个 Π_3^4 键, 和一个 π 键。 N_3^- 中有两个 Π_3^4 键。

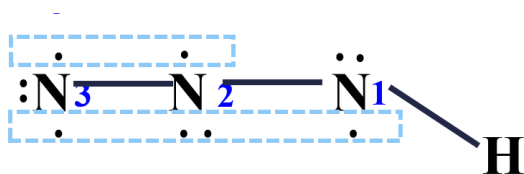


图 15.2: 叠氮化氢分子结构

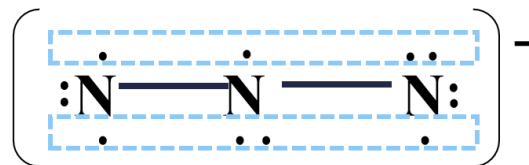


图 15.3: 叠氮根离子结构

纯 HN_3 是无色液体, 是一种爆炸物, 对热十分稳定, 但受撞击就爆炸, 常用于引爆剂。 HN_3 在水溶液中是稳定的, 用途: 用于有机合成及制造其他叠氮化物, 也用于制造雷管。

15.3 氮的含氧化合物

15.3.1 氮的氧化物

1. 一氧化氮 (NO): 无色气体。
2. 二氧化氮 (NO_2): 红棕色、有刺激性气味的气体。
3. 四氧化二氮 (N_2O_4): 无色气体或液体 (低温下), 但常温下极易与二氧化氮达成平衡, 因此通常观察到的是红棕色混合气体。
4. 三氧化二氮 (N_2O_3): 低温下为深蓝色液体, 常温下不稳定, 易分解。
5. 五氧化二氮 (N_2O_5): 无色晶体 (固态) 或无色气体 (气态)。
6. 一氧化二氮 (N_2O): 无色气体, 略带甜味。

N_2O :

可以又 NH_4NO_3 热分解得到: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

这个东西和 N_3^- 是等电子体, 有着两个 Π_3^4 键吸入 N_2O 时, 人的面部受麻醉抽搐而似呈笑状, 故有时称 N_2O 为笑气

NO :

制备: $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$

在空气中迅速被氧化成红棕色的 NO_2 。

N_2O_3 :

N_2O_3 是 NO 和 NO_2 加合得到的, N_2O_3 是 HNO_2 的酸酐, 273K 时 N_2O_3 为蓝色液体。



图 15.4: 一氧化二氮结构

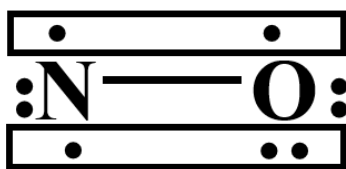


图 15.5: 一氧化氮结构

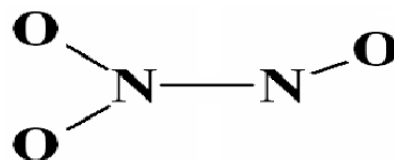


图 15.6: 三氧化二氮结构

NO_2 和 N_2O_4 :

NO_2 可以由 NO 在空气中被氧化得到, NO_2 是红棕色的气体, 具有刺激性气味。可以通过降低温度使 NO_2 二聚成 N_2O_4 , N_2O_4 是无色的。这个也是中学里认识化学平衡的经典例子。

某些硝酸盐也可以热分解得到, 如 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{PbO} + 2\text{NO}_2\uparrow + \frac{1}{2}\text{O}_2\uparrow$

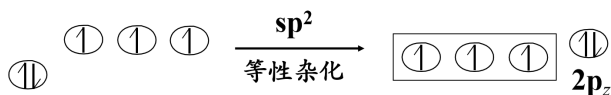


图 15.7: 二氧化氮的杂化

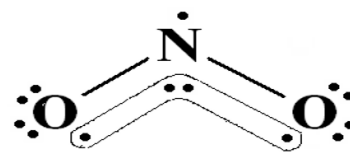


图 15.8: 二氧化氮的结构

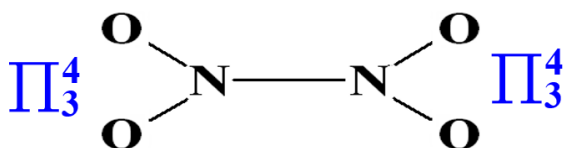


图 15.9: 四氧化二氮的结构

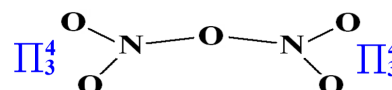


图 15.10: 五氧化二氮的结构

NO_2 的化学性质:

- 与水作用: $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
- 与碱作用: $2\text{NO}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

N_2O_5 :

N_2O_5 可以由 HNO_3 脱水得到, 是 HNO_3 的酸酐

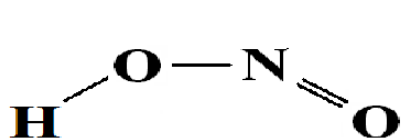
15.3.2 亚硝酸及其盐

制取: 金属热硝酸分解 $2\text{NaNO}_3 \longrightarrow 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2\uparrow$ 活着使用金属高温还原硝酸盐, $\text{Pb} + \text{NaNO}_3 \longrightarrow \text{PbO} + \text{NaNO}_2$

亚硝酸根中存在一个 Π_3^4 键

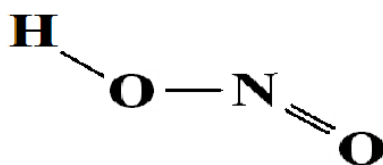
15.3.2.1 化学性质

亚硝酸的氧化性比硝酸要大, 同时还具有还原性, 同时稳定性也低于硝酸。



顺式

图 15.11: 亚硝酸顺式结构



反式

图 15.12: 亚硝酸反式结构

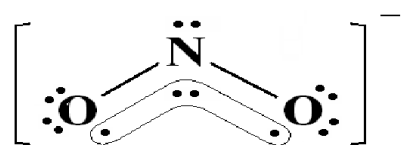


图 15.13: 亚硝酸根离子结构

1. IA 和 IIA 族元素的亚硝酸盐有较高的热稳定性。
2. 绝大部分无色，易溶于水，但重金属盐较难溶于水，如浅黄色的 AgNO_2 不易溶解。
3. NO_2^- 中 N 有孤电子对，配位能力较强，能与许多过渡金属离子生成配位化合物。

稳定性同样要考虑极化力 $2\text{AgNO}_3 \xrightarrow{\geq 140^\circ\text{C}} \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$

笔记 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 可以用来鉴定 K^+ ， $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 黄色沉淀；

tips: $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 酒石酸氢钾白色沉淀

15.3.3 硝酸及其盐

硝酸如何制备: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

硝酸具有一定的挥发性: $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3\uparrow$

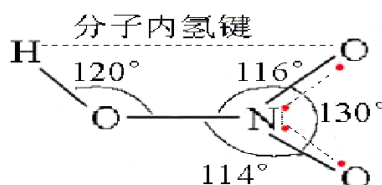


图 15.14: 硝酸分子结构

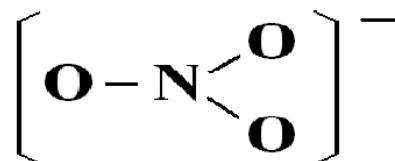


图 15.15: 硝酸根离子结构

15.3.4 硝酸的性质

纯硝酸：无色透明油状液体，密度为 $1.53\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和水互溶浓硝酸：含 HNO_3 69%，密度 $1.4\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 硝酸挥发而产生白烟——发烟硝酸，溶有过量 NO_2 的浓硝酸产生红烟，且硝酸常带黄色或红棕色。

不稳定性: $4\text{HNO}_3 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

硝酸与金属的作用有四种情况:

1. 遇酸不反应，如 Au、Pt、Rh、Ir；
2. 遇冷浓硝酸钝化，如 Fe、Al、Cr；
3. 遇硝酸反应，生成硝酸盐和氮的氧化物或铵盐，如 Cu、Zn；
4. 遇冷稀硝酸反应，生成硝酸盐和氢气（不纯），如 Mg、Zn。

1. 氧化性: HNO_3 越稀，金属越活泼，还原产物的氧化数就越低；还原产物可以从 NO_2 ， NO ， N_2O 到 N_2 ，以至于 NH_4^+ 。N 原子处于最高氧化数 +5；分子对称性差；分解产物 NO_2 、 O_2 促进氧化。

2. 热稳定性差: $4\text{HNO}_3 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

3. 有机的硝化反应: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$


笔记 王水: $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$ ，能溶解 Au、Pt 等金属 $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} \longrightarrow \text{AuCl}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ 王水中含有强氧化性的原子氯，氯化亚硝酰。王水中大量 Cl^- 与被氧化的金属离子形成配离子，提高了金属单质的还原能力。

$\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \longrightarrow \text{NOCl} + 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

15.3.5 硝酸盐

热分解的**重要性质**：

1. 热稳定性差
2. 活泼金属 (K-Mg) 盐分解为亚硝酸盐和O₂。 $2\text{NaNO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$
3. 电位序在 Mg-Cu 的金属盐一般分解为氧化物、NO₂ 和 O₂。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{PbO} + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$
4. 对于带结晶水的硝酸盐 (如 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，其热分解过程如下：若金属离子的极化能力较强，带结晶水的硝酸盐受热分解时，发生水解反应，可能伴随硝酸的分解反应：
 - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})\text{NO}_3 + \text{HNO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{Cu}(\text{OH})\text{NO}_3 + \text{HNO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Cu}(\text{OH})\text{NO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{CuO} + \text{HNO}_3$
 - $4\text{HNO}_3 \xrightarrow{\Delta} 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
5. 不活泼金属盐分解为金属、NO₂ 和 O₂。Cu 之后的金属： $2\text{AgNO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$

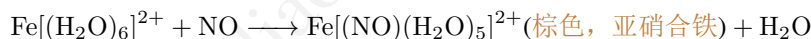
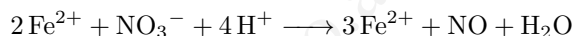
 **笔记** 硝酸盐的水溶液几乎没有氧化性，但固体硝酸盐都是强氧化剂，受热或撞击容易引起爆炸，使用时必须注意。

15.3.6 硝酸与亚硝酸盐的鉴别

- 酸性： $\text{HNO}_3 > \text{HNO}_2$
- 氧化性： $\text{HNO}_3 < \text{HNO}_2$
- 稳定性： $\text{HNO}_3 > \text{HNO}_2$

鉴别：

- 稀的HNO₃不能氧化I⁻。虽然热力学上HNO₂是可以的，可是动力学阻止了。
- 棕色环：亚硝酸->棕色环；硝酸->棕色

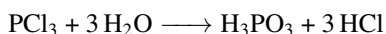
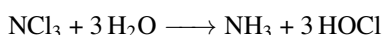


- 硝酸银法：NO₂⁻有黄色沉淀
- I⁻法：HNO₂能氧化I⁻，HNO₃不能。
- KMnO₄⁻法：HNO₂能被KMnO₄⁻氧化，HNO₃不能。
- Fe²⁺ (和棕色环法类似)：醋酸环境下，加入Fe²⁺，NO₂⁻可以得到棕色，NO₃⁻不能。

15.4 氮的卤化物和硫化物

氮的卤化物只有NF₃、NBr₃、NCl₃三种，都是不稳定的，NF₃是无色气体，NCl₃是黄色液体，具有强烈的刺激性气味，容易爆炸。

15.4.1 重点：水解



15.5 磷单质及氢化物

15.5.1 单质

磷单质有白磷、红磷和黑磷三种同素异形体，其中白磷活性最高，红磷次之，黑磷最稳定。

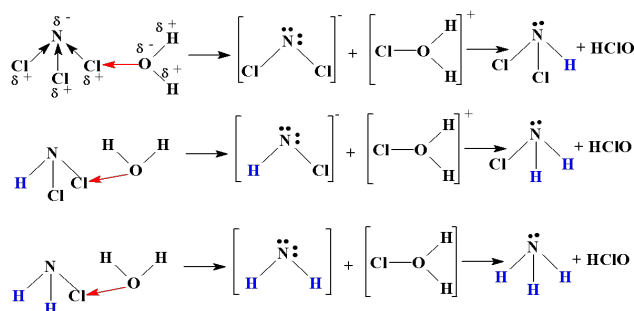


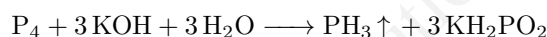
图 15.16: 氮三氯的水解

15.5.1.1 白磷

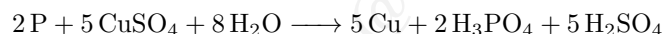
白磷属于分子晶体，易溶于非极性溶剂。不论在溶液中还是在蒸气状态，磷分子都以 P_4 形式存在。 P_4 分子呈正四面体构型，键角约为 60° ， $P-P$ 键较易断裂，因此白磷化学活性较高。

- 见光逐渐变黄，故又称黄磷；
- 剧毒，误食少量即可致命；
- 不溶于水，易溶于 CS_2 ；
- 易自燃，通常储存在水中隔绝空气。

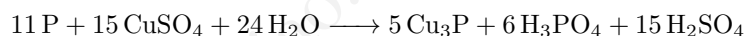
白磷与强氧化剂反应剧烈，在 Cl_2 中可自燃，遇液氧或液溴可发生爆炸。在碱热浓碱液中发生歧化反应：



白磷还原性较强：



生成的Cu可继续与P化合得到 Cu_3P ，总反应：



15.5.1.2 红磷

白磷隔绝空气加热到 533 K 可转变为无定形红磷。红磷为暗红色粉末，不溶于水、碱和 CS_2 ，基本无毒。红磷化学性质较稳定，虽可与 Cl_2 、 HNO_3 反应，但不如白磷剧烈；空气中不自燃，加热至 673 K 左右才着火。

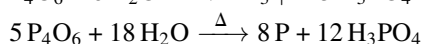
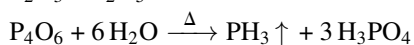
15.5.2 氢化物

磷的氢化物有 PH_3 ，具有剧毒，大蒜味；又水解得到，类似 Mg_3N_2 得到， $Ca_3P_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3 \uparrow$ $PH_4I + NaOH \longrightarrow NaI + H_2O + PH_3 \uparrow$ 直接由P与NaOH反应得到： $P_4 + 3NaOH + 3H_2O \longrightarrow PH_3 \uparrow + 3NaH_2PO_2$

- 配位
- 碱性
- 还原性

15.6 磷的含氧化合物

P_2O_3 、 P_2O_5



15.6.1 各种磷酸

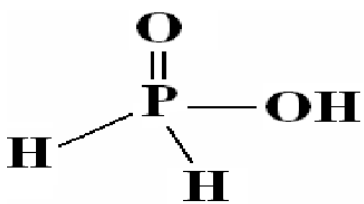


图 15.17: 次磷酸分子结构

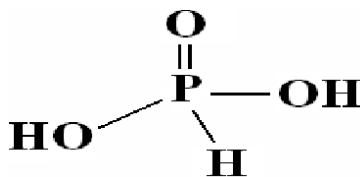


图 15.18: 亚磷酸分子结构

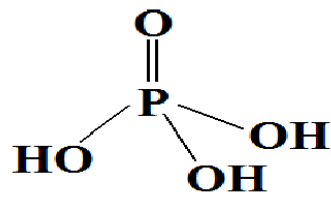
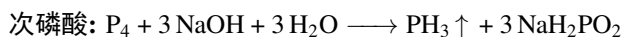


图 15.19: 磷酸分子结构



15.6.2 磷酸盐

15.6.2.1 磷酸盐、偏磷酸盐、焦磷酸盐的鉴别

使用 AgNO_3 : $\text{PO}_4^{3-} + 3 \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4$ (黄色) \downarrow $\text{PO}_3^- + \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{AgPO}_3$ (白色) \downarrow $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + 4 \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (白色) \downarrow ;

加入 HAc 和蛋清, 能使得蛋清溶液聚沉的是 PO_3^- , PO_4^{3-} 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 不能。而亚磷酸可以使用钼酸铵鉴别: $\text{PO}_3^- + 12 \text{MoO}_4^{2-} + 24 \text{H}^+ \longrightarrow \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-} + 12 \text{H}_2\text{O}$, 生成的 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 是黄色的;

PO_4^{3-} 与 MgCl_2 、 NH_4Cl 、氨水, 混合会得到白色的磷酸铵镁: $\text{PO}_4^{3-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$

磷的含氧酸的酸性大小次序 $(\text{HPO}_3)_n > \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 > \text{H}_3\text{PO}_2 > \text{H}_3\text{PO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4$

15.7 磷的卤化物和硫化物

磷的卤化物有两种 PCl_3 和 PCl_5 , PX_3 到 PX_5 , 随分子体积的增大由气态到液态, 再到固态。 PF_3 (气) PCl_3 (液) PBr_3 (液) PI_3 (红、固) PF_5 (气) PCl_5 (固) PBr_5 (黄、固)

15.7.1 PX_3

1. 制备: $\text{P}_4 + 6 \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{燃烧}} 4 \text{PCl}_3$
2. 配位: $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$
3. 还原性: $2 \text{PCl}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温催化剂}} 2 \text{POCl}_3$
4. (重要性质) 水解: $\text{PCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{HCl}$, 水解非常彻底

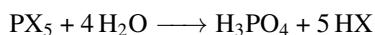
磷酸盐	正盐	酸式盐	
	M_3^1PO_4	M_2^1HPO_4	$\text{M}^1\text{H}_2\text{PO}_4$
溶解性	大多数难溶 (除 K^+ , Na^+ , NH_4^+)		大多数易溶
水溶液 酸碱性	Na_3PO_4	Na_2HPO_4	NaH_2PO_4
	$\text{pH} > 7$	$\text{pH} > 7$	$\text{pH} < 7$
	水解为主	水解 > 解离	水解 < 解离
稳定性	稳定	相对不稳定	

图 15.20: 磷酸盐

15.7.2 PCl₅

气态 PCl₅ 和 PBr₅ 分子属于 AB_n 型分子, 根据价层电子对互斥理论, 为三角双锥结构。固态 PF₅ 为分子晶体, 保持三角双锥结构; 但固态的 PCl₅ 和 PBr₅ 都不具有三角双锥结构, 是离子晶体。

PCl₅ 的离子晶体中存在 [PCl₄]⁺ 和 [PCl₆]⁻ 离子, 分别为 sp³ 和 sp³d² 杂化; 而在 PBr₅ 中为 [PBr₄]⁺ 和 [PBr₆]⁻ 离子。



15.8 砷锑铋 As、Sb、Bi 单质及其化合物

15.8.1 单质

砷、锑、铋原子有较强的极化作用和较大的变形性, 都是亲硫元素, 自然界中常以硫化物形式存在。

砷和锑是准金属, 而铋是金属。

随着半径的增大, 熔点降低, 这是金属键减弱的缘故。

相关内容:

1. 砷和锑与稀硝酸作用可以得到 H₃AsO₃ 和 H₃SbO₃, 若为浓硝酸, 可以得到 V 价的 H₃AsO₄ 和 H[Sb(OH)₆], 而铋与硝酸作用只能得到 Bi(NO₃)₃。

2.

黄砷、黑砷、灰砷;

黄锑、黑锑、灰锑; 铋没有同素异形体。

3. 稳定性: 不与水和空气反应

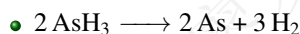
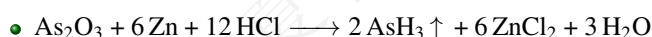
4. 氧化还原: 能与硝酸、王水等氧化性酸反应; 高温下能与多种非金属作用。

5. 能生成合金

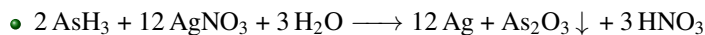
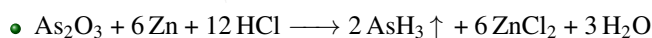
15.8.2 氢化物

【重点】: 两种试砷法

1. 马氏试砷法: 将锌、盐酸和试样混在一起, 将生成的气体导入热玻璃管。如试样中有 As₂O₃ (砒霜) 存在, 玻璃管壁生成黑亮的“砷镜”



2. 古氏试砷法: 第一步和马氏试砷法一样,



15.8.3 含氧化合物

15.8.3.1 III 价

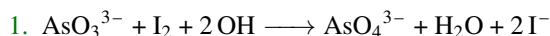
As₂O₃、Sb₂O₃ 都是白色固体, 具有两性; 而 Bi₂O₃ 是黄色固体, 具有碱性, 仅有一点点微弱的酸性。



但是 Bi 要偏碱一点, 需要很浓的 OH⁻ 才能溶解 $\text{Sb(OH)}_3 + 3\text{H}^+ \longrightarrow \text{Sb}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sb(OH)}_3 + 3\text{OH}^- \longrightarrow$

[Sb(OH)₄]⁻

从左到右 As, Sb, Bi 氧化性增强、还原性减弱:



- $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^- + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \longrightarrow [\text{Sb}(\text{OH})_6]^- + 4\text{NH}_3 + 2\text{Ag} \downarrow$
- $\text{Na}^+ + \text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{NaBiO}_3(\text{黄, s}) + 3\text{HCl}$

15.8.3.2 V 价

当切仅当在酸性介质中才能表现氧化性:

- $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] + 2\text{I}^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Sb}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$
- $\text{NaBiO}_3 + 6\text{HCl}(\text{浓}) \longrightarrow \text{NaCl} + \text{BiCl}_6 + \text{Cl}_2 \uparrow$
- Mn^{2+} 的鉴定反应: $5\text{NaBiO}_3 + 2\text{Mn}^{2+} + 14\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{Na}^+ + 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Bi}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

15.8.4 卤化物

水解能力: $\text{PCl}_3 > \text{AsCl}_3 > \text{SbCl}_3 > \text{BiCl}_3$

- $\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{HCl}$
 - $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SbOCl} + 2\text{HCl}$
 - $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BiOCl} + 3\text{HCl}$
- AsF_5 为气体, SbF_5 为液体, BiF_5 为固体。

15.8.5 硫化物

- As_2S_3 和 As_2S_5 黄色
- Sb_2S_3 和 Sb_2S_5 橙色
- Bi_2S_3 黑色; 没有 Bi_2S_5 !

15.8.5.1 酸碱性

As_2S_3 和 As_2S_5 酸性; Sb_2S_3 和 Sb_2S_5 两性; 溶于碱性溶液, 如 Na_2S 、 $(\text{NH}_3)_2\text{S}$ 、 NaOH 。
 Bi_2S_3 碱性, 溶于浓盐酸

15.8.5.2 其他性质

配位性: 虽然不溶于稀酸, 但是可以配位溶解于浓 HCl : $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 12\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2[\text{SbCl}_6]^{3-} + 3\text{H}_2\text{S}$ $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 8\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2[\text{BiCl}_4]^- + 3\text{H}_2\text{S}$ $\text{Sb}_2\text{S}_5 + 12\text{Cl}^- + 10\text{H}^+ \longrightarrow 2[\text{SbCl}_6]^- + 5\text{H}_2\text{S}$

As_2S_3 , As_2S_5 不溶于非氧化性酸, 但是溶于硝酸, 值得一提的是 Hg_xS 需要上王水。

前面提到过的一样, As, Sb 的 III、V 价硫化物都溶于碱和 Na_2S 。同时, 值得注意的是, As_2S_3 、 Sb_2S_3 溶于 Na_2S_2 , 氧化性溶解。

第 16 章 氧族

内容提要

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| ❑ 臭氧与氧气的对比 | 解离、漂白性) |
| ❑ 氧化物的分类与性质 | ❑ 亚硫酸及其盐 |
| ❑ 过氧化氢的性质 (不稳定性、氧化性、还原性、酸性)、实验室制法 | ❑ 硫酸的四种性质 (高沸点、酸性、脱水性和吸水性、氧化性)、硫酸盐的性质 |
| ❑ 硫化氢的性质 (弱酸性、还原性)、制备 | ❑ 硫酰氯的性质 |
| ❑ 二氧化硫的四种性质 (还原性、氧化性、自耦 | |

氧在地球上可谓是到处都是，地壳中主要以硅酸盐、氧化物、含氧酸盐的形式存在；硫主要以单质、硫化物、硫酸盐的形式存在；硒和碲主要和硫共生。

黄铁矿 FeS_2 ，方铅矿 PbS ，闪锌矿 ZnS ，石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，重晶石 BaSO_4 ，黄铜矿 CuFeS_2

氧的主要氧化态有 -2、-1，硫的主要氧化态有很多从 -2 到 +6，硒和碲的氧化态也比较多， $pm2,+4,+6$ 都有。氧族元素主要表现非金属性，氧和硫是经典的非金属元素，硒和碲属于准金属，而钋是放射性金属元素。


电负性： $\text{O} (3.4) > \text{S} (2.6) > \text{Se} (2.6) > \text{Te} (2.1) > \text{Po} (2.0)$

16.1 氧及其化合物

16.1.1 氧的成键特征

氧可以形成的“键”有很多，包含了我们学过的大部分作用力（包括氢键）：离子键、共价键、 π 键，配位键。常见的含大 π 键的含氧物质有：

- Π_3^4 的 O_3 ， SO_2 、 NO_2 、 NO_2^-
- Π_4^6 的 SO_3 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^-
- Π_5^5 的 ClO_2

 **笔记** 二氧基阳离子化合物，如 $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6^-]$

16.1.2 氧单质

16.1.2.1 氧气 O_2

- 金属氧化物热分解： $2\text{HgO} \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$
- 过氧化物热分解： $2\text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2$
- 硝酸盐： $2\text{NaNO}_3 \longrightarrow 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$ $2\text{KClO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 \uparrow$

物理性质：氧气是无色无味无臭的气体，淡蓝色液体、淡蓝色固体，顺磁性，非极性分子，因此在相似相溶上不溶于水，但是由于氢键的存在，可以一定程度的溶于水，形成水和氧分子。

化学性质：在常温下，氧气并不活泼，只能与一些还原性较强的物质如 SnCl_2 反应。但是在高温下可以与大多数金属与非金属反应。**重点**：氧气在酸性条件下的氧化性 > 碱性条件下的氧化性

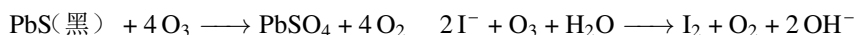
16.1.2.2 臭氧

臭氧是比较重要的分子之一，一个原因是其中的 Π_3^4 键，值得注意的是，这个大派键的键级是 1，因为三个氧原子之间的原子轨道组合得到的分子轨道分为三部分：成键轨道、非键轨道、反键轨道。另一个值得注意的是， O_3 、 NO_2^- 、 SO_2 互为等电子体。那么如何计算 O_3 中的 O-O 键的键级： $\sigma + \frac{1}{2}\Pi = 1 + \frac{1}{2} \times 1 = 1.5$

笔记 O_3 是单质中唯一 $\mu \neq 0$ 的分子，但是值得注意的是因为分子轨道中没有单电子，所以其为抗磁性。

物理性质：淡蓝色气体、鱼腥味、在水中的溶解度大于氧气（因为极性）、熔沸点大于氧（因为 M 大）、深蓝色液体、黑色晶体。

化学性质：很强的氧化性，但是不稳定，容易分解为氧气，无论是酸性介质中还是碱性介质中都比氧气的氧化性更强，与氧一样，酸性的氧化性大于碱性的氧化性。



16.1.3 氧化物

我们中学就学过，氧化物分为酸性氧化性、碱性氧化性、两性氧化物。除了中学典型的 Al_2O_3 ，我们还要知道 ZnO 、 BeO 、 Ga_2O_3 、 Cr_2O_3 、 IO_2 、 TeO_2 也是两性氧化物。

16.1.3.1 氧化物的形成

若氧气充足，可以得到常态氧化物，若氧气不足，可能会得到低价的氧化物或混合价氧化物。

- 氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐的分解： $Cu(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} CuO + H_2O$
- 高价热分解得到低价： $4CuO \xrightarrow{\Delta} 2Cu_2O + O_2$

16.1.4 过氧化氢

过氧化氢的结构是立体的，这个中学就学过，但是依然很重要。

16.1.4.1 实验室制备

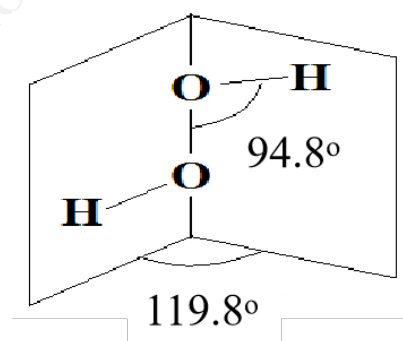
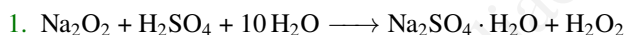


图 16.1: 过氧化氢的结构

16.1.4.2 性质

纯的 H_2O_2 是淡蓝色液体，存在比 H_2O 更强的缔合作用。

1. 氧化还原性：

- 在酸性中还原性不强，但可与强还原剂反应： $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$
- 在酸性中氧化性较强： $H_2O_2 + 2Fe^{2+} + 2H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$
- **定性检测：** $H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2H_2O$
- 油画放久了含 PbS ， $PbS + 4H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4 + 4H_2O$
- 在碱性环境下也具有一定的氧化性： $2Cr(OH)_4^- + 3H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$
- 工业上用 H_2O_2 除氯： $H_2O_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + O_2$

2. 弱酸性： $H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$ ， $H_2O_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaO_2 + 2H_2O$

16.2 硫单质及硫化物

16.2.1 硫单质

硫的单质主要分为单斜硫与正交硫、弹性硫；温度存在温度从低到高为正交、单斜、弹性。

硫的可以来源于黄铁矿和其他非铁硫矿： $3\text{FeS}_2 + 12\text{C} + 8\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{S} + 12\text{CO}$

- 硫可以与几乎所有金属，直接化合： $\text{S} + \text{Fe} \xrightarrow{\Delta} \text{FeS}$
- 硫可以与一些非金属直接化合： $\text{S} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_2$ $\text{C} + 2\text{S} \longrightarrow \text{CS}_2$
- 与氧化性酸反应： $2\text{HNO}_3(\text{浓}) + \text{S} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}\uparrow$ $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} \longrightarrow 3\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- 与碱反应： $3\text{S} + 6\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $3\text{S} + 6\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

16.2.2 硫化氢

制备： $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{FeSO}_4$ $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$

性质：

- 弱酸性：比碳酸、醋酸都弱
- 无论在酸性还是碱性条件下还原性都比较强
- 与 O_2 反应： $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 如果氧化剂的氧化性中等，只能得到 S ，如果氧化性较强，可以得到 SO_2 ，如果氧化性很强，可以得到 H_2SO_4 。

16.2.3 硫化物

16.2.3.1 普通硫化物

值得记忆颜色的硫化物有： SnS 灰色、 SnS_2 黄色、 As_2S_3 和 As_2S_5 黄色、 Sb_2S_3 和 Sb_2S_5 橙色、 MnS 粉色、 ZnS 白色、 CdS 黄色。硫化物的溶解性表 27。

1. 水解性： $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$
2. 配位溶解： As 、 Sb 、 Bi 、 Pb 、 Cd 都可以配位溶解（浓 HCl ）
3. 氧化性酸溶解： $\text{CuS} + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
4. 氧化配位溶解： $\text{HgS} + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
5. 碱溶： As 、 Sb 、 Sn 都溶于碱性溶液（ NaOH 、 Na_2S ）
6. 氧化碱溶： Na_2S_2 溶解， SnS 、 Sb_2S_3 、 As_2S_3 ，溶解得到硫代酸

16.2.3.2 多硫化物

制备： $\text{Na}_2\text{S} + (\text{x}-1)\text{S} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_x$ ，轻金属硫化物易生成多硫化物， x 越大，颜色越深。

S_x^- 的性质：

1. 氧化还原性： $\text{SnS} + \text{Na}_2\text{S}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SnS}_3$
2. 遇酸分解： $\text{S}_2^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{S}\downarrow$

例题 16.1 Zn-Pb 硫化物分离 题目：通入 H_2S 至含 $0.10\text{ mol dm}^{-3}\text{Zn}^{2+}$ 和 $0.10\text{ mol dm}^{-3}\text{Pb}^{2+}$ 的混合溶液中，能否实现 Zn^{2+} 与 Pb^{2+} 的分离？应如何控制 $[\text{H}^+]$ ？

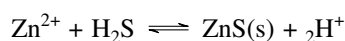
已知：

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) &= 1.2 \times 10^{-23}, \\ K_{\text{sp}}(\text{PbS}) &= 3.4 \times 10^{-28}, \\ K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{S}) &= 1.3 \times 10^{-7}, \quad K_{\text{a}2}(\text{HS}^-) = 7.1 \times 10^{-15}. \end{aligned}$$

解：

(1) 防止 ZnS 沉淀的最大允许 $[\text{H}^+]$

反应：



平衡常数:

$$K = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{sp}(\text{ZnS})} = \frac{1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15}}{1.2 \times 10^{-23}} \approx 76.9$$

由

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{0.10 \times 0.10} = 76.9 \Rightarrow [\text{H}^+] \approx 0.88 \text{ mol dm}^{-3}$$

故当 $[\text{H}^+] > 0.88$ 时, Zn^{2+} 不沉淀。

(2) Pb^{2+} 沉淀完全时的最小 $[\text{H}^+]$

沉淀完全判据: $[\text{Pb}^{2+}] \leq 1.0 \times 10^{-5}$

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{(1.0 \times 10^{-5})(0.10)} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{sp}(\text{PbS})} = \frac{1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15}}{3.4 \times 10^{-28}} \approx 9.2 \times 10^6$$

解得:

$$[\text{H}^+] \approx 3.0 \text{ mol dm}^{-3}$$

结论: 应控制氢离子浓度范围为

$$0.88 \text{ mol dm}^{-3} < [\text{H}^+] < 3.0 \text{ mol dm}^{-3}$$

即可实现 Pb^{2+} 沉淀完全, 而 Zn^{2+} 留在溶液中。

16.3 硫的氧化物

16.3.1 二氧化硫

SO_2 是 O_3 的等电子体。可以发生类似 H_2O 的自耦解离: $2\text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{SO}^{2+}$; 还原性很强, 但是也具有一定的氧化性。

还原性:

- $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$
- $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$
- $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5, 723\text{K}} 2\text{SO}_3$

氧化性:

- $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \longrightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{SO}_2 + 2\text{CO} \xrightarrow{\text{铝矾土}, 773\text{K}} \text{S} + 2\text{CO}_2$

漂白作用: SO_2 具有漂白性, 可以漂白各种有机物, 比如品红。

16.3.2 三氧化硫

SO_3 可以由 SO_2 与氧气化合得到。 SO_3 中存在 Π_4^+ 。 SO_3 喜欢 H_2O , 可以形成 $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 即硫酸, 甚至 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$, 发烟硫酸

16.4 硫的含氧酸、含氧酸盐

16.4.1 亚硫酸及其盐

H_2SO_3 实为 $\text{SO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

- 酸性: 是一种二元中强酸
- 氧化还原性: 以还原性为主, 值得注意的是还原性 $\text{SO}_2 < \text{H}_2\text{SO}_3 < \text{M}_2\text{SO}_3$

- 不稳定性: $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$

16.4.2 硫酸及其盐

16.4.2.1 硫酸的结构

硫酸的结构是平面的，硫原子位于中心，四个氧原子位于四个顶点，形成一个正四面体。其中两个氧原子与硫原子之间形成双键，另外两个氧原子与硫原子之间形成单键，并且这两个单键的氧原子上各有一个氢原子。硫酸中有两个 d-p π 配键，这个形式很重要。

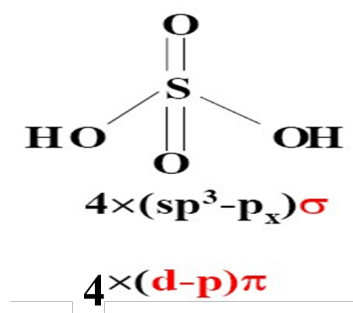


图 16.2: 硫酸的结构

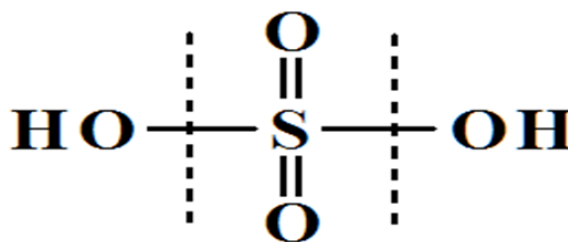


图 16.3: 硫酸的氧化性结构解析

16.4.2.2 硫酸的性质

1. 高沸点: 硫酸中存在氢键, 因此沸点很高, 可以将挥发性酸制出来, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3 \uparrow$
2. 酸性, 无机经典二元强酸
3. 脱水性和吸水性: 经典的黑面包实验
4. 氧化性 (解释, H 的极化作用使得 S=O 键不稳定) 16.3
 - 与活泼金属反应: $3\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{ZnSO}_4 + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
 - 与不活泼金属反应: $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 - 与非金属反应: $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

16.4.2.3 硫酸盐

1. 溶解性
2. 易带结晶水: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
3. 复盐: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
4. 热分解: 依然要考虑离子极化作用
 - 碱金属 > 碱土金属
 - 硫酸盐 > 碳酸盐

16.4.3 焦硫酸及其盐

焦硫酸是发烟硫酸的特例, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$ 中, 当 $x=1$ 是为焦硫酸。焦硫酸的矿溶作用十分重要, 其可以溶解一些金属氧化物矿。

16.4.4 硫代硫酸及其盐

硫代硫酸钠的制备: 工业上是一个很有意思的过程, $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{S} = 1:2$

- $\text{Na}_2\text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S}$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$
- $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \longrightarrow 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- 总反应: $2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{SO}_2 \longrightarrow 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$

硫代硫酸钠的性质:

1. 遇酸分解: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
2. 配位: $\text{AgBr} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{Br}^-$
3. 氧化还原: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ 【碘量法】

16.4.4.1 过硫酸及其盐

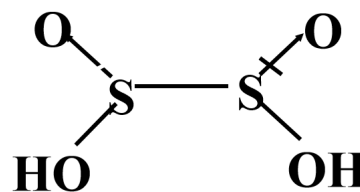
视为磺基取代了 H_2O_2 中的氢, 一个氢就是 H_2SO_5 , 两个氢就是 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。

1. 强氧化性: $5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\text{SO}_4^{2-}$
2. 不稳定性: $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \xrightarrow{\Delta} 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$

16.4.5 硫的其他含氧酸及其盐

连硫酸、连亚硫酸及其盐, $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ 。俗名: 保险粉 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 碱性条件下还原性很强, 可以把 $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Bi}(\text{III})$, $\text{Sb}(\text{III})$ 等还原为单质。但是很不稳定, 遇水即分解为亚硫酸和硫代硫酸。

各种硫酸的转化图见图 27.1。



16.4.6 其他硫的氧化物

16.4.6.1 亚硫酸酐

水解: $\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_2 + 2\text{HCl}$

16.4.6.2 硫酸酐

水解: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$

第 16 章 练习

1. 向各离子浓度均为 0.1M 的 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 溶液中分别通入 H_2S 气体, 可以被沉淀的离子有?
2. 下列化合物的颜色是? ZnS 、 MnS 、 CdS 、 SnS 、 As_2S_3 、 As_2S_5 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 、 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 PbS_2O_3
3. 化合物 O_3 、 K_2O_2 、 KO_3 、 $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$, 按照 O-O 键的长度从大到小排序
4. 向下对溶液中分别通入 H_2S 气体, 得到预期的硫化物沉淀的是?
 - A. SbCl_5 、 SnCl_4
 - B. SnCl_4 、 FeCl_3
 - C. FeCl_3 、 CdCl_2
 - D. SnCl_4 、 CdCl_2

第 17 章 卤素

卤素也是很重要的，很经典的无机化学内容。萤石 CaF_2 、冰晶石 NaAlF_6 、氟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

17.1 单质

17.1.1 物理性质

F_2 : 淡黄色气体, Cl_2 黄绿色气体、 Br_2 红棕色液体, I_2 黑色固体

17.1.2 化学性质

17.1.2.1 与水反应

F_2 的 ϕ^\ominus 非常大, 是最强的氧化剂, 能和水反应生成氢氟酸和氧气。 Cl_2 的 ϕ^\ominus 也很大, 热力学上是可以将氧气氧化出来, 但是动力学上不太可能, 因此常温下 Cl_2 与水反应得到的是盐酸和次氯酸。但是由于 $\phi^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) - \phi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$ 非常大, 碘也是如此, 因此 Br_2 和 I_2 与水反应得到的都是 +4 价和 -1 价。

虽然我们讨论了这么多卤素与水的反应, 但是实际上他们与水反应的 K^\ominus 都非常小, 因此在水中他们的浓度都非常小, 卤水的主要成分其实是 X_2 。另一个值得注意的是 $\text{I}_2 + \text{KI} \longrightarrow \text{KI}_3$ 。

17.1.2.2 与金属反应

F_2 : 可以与所有金属反应, 但是对于 Cu , Ni , Mg 会生成保护膜而阻止反应。 Cl_2 不与干燥的 Fe 反应。

17.1.2.3 与 H_2 反应

F_2 与 H_2 剧烈反应, 而 Cl_2 与氢气需要光照启动链式反应, Br_2 和 I_2 需要催化剂。

17.1.2.4 杂项

$\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$ 可以与 H_2S 反应生成 $\text{HX} + \text{S}$ 。

17.1.3 单质的制备

F_2 : 电解 $\text{KF} \cdot \text{KHF}_2$ 的熔融盐, 同时加入 LiF , AlF_3 降低熔点。

Cl_2 : 电解 NaCl 的熔融盐, 或者电解饱和食盐水。考点实验室制法: $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 同时 HCl 可以用 NaCl 和浓盐酸代替。最简单的方法是 $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}$, 直接滴加即可。

Br_2 , 海水提溴; 实验室制法: $\text{MnO}_2 + 4\text{HBr} \longrightarrow \text{MnBr}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 同时 HBr 可以用 NaBr 和浓盐酸代替。由于 Br_2 的氧化性一般, 实际上还可以由 H_2SO_4 氧化 NaBr 得到。

I_2 : 海水提碘, 加入 AgNO_3 沉淀 AgI , 然后加入 Fe 还原得到 FeI_2 , 最后用氯气氧化出来。实验室制备的方法和 Br_2 类似, $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 即可。

17.2 卤化氢和氢卤酸

17.2.1 物理性质

需要注意的是HF中存在氢键，因此HF的沸点比HCl还高。但是之后的就是按照分子量递增的规律了。另一个值得注意的就是恒沸溶液。

还有就是热稳定性，HF的热稳定性最高，但是代价是酸性低。

HF在无机圈的实力非常强劲，与HNO₃配合可以得到比王水更强的混酸，能溶解王水都不能溶解的钨等金属。同时HF可以腐蚀SiO₂，一个原因是SiF₄是气体，热力学趋势很大。

17.2.2 化学性质

- 酸性：HF是弱酸，HCl、HBr、HI都是强酸且酸性增强。
- 还原性：HI的还原性较强，可以被氧气氧化成I₂，HBr的还原性较弱，HCl和HF的还原性更弱。HF不能被氧化。
- 热稳定性：HF > HCl > HBr > HI，HF的热稳定性最高，但是代价是酸性低。

17.2.3 卤化氢的制备

HF: $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$, $\text{NaF} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HF}$, $\text{NaHF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HF}$ 。但是Br₂, I₂的制备都是采用的H₂SO₄，因此HBr和HI的制备可以采用H₃PO₄。卤素与H₂直接化合，但是实际上只有HCl是这样得到的。

17.3 卤化物和拟卤素

17.3.1 金属卤化物

电子构型相同，半径相近的金属离子：

- 电荷高，极化能力强，卤化物共价性大；
- 电荷低，极化能力弱，卤化物离子性强。

随着卤素离子半径增大，变形性增大，离子极化增强，金属卤化物表现出较多的共价化合物的性质。

- 氟化物的电负性大，半径小，变形性小，离子性强；
- 碘的电负性小，半径相对较大，变形性大，共价性强。

NaCl, CaF₂, BaCl₂, FeCl₂, CeCl₃等均为典型的离子型金属卤化物。AlCl₃, SnCl₄, FeCl₃, TiCl₄均为典型的共价型金属卤化物。

17.3.1.1 溶解性

注意Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺, Cu²⁺, Tl⁺, Pt²⁺的卤化物(Cl, Br, I)难溶。氟化物只有钠钾铷铯铍的氟化物难溶于水，原因是F的半径小，氟化物的晶格能大，与变形性小的阳离子组合，难溶于水；但是Ag⁺的变形性大，AgF溶于水。FeF₂绿, MnF₂红、CuF红、CuF₂蓝、ZnF₂白也难溶于水。

17.3.1.2 配合物

CuCl₄²⁻ 深黄色, PbCl₄²⁻ 无色, HgI₂ 橘红, HgI₄²⁻ 无色

17.3.2 卤素互化物

卤素互化物易水解，值得注意的是这个过程中氧化数不发生变化。

17.3.3 拟卤素

1. 酸性: HCN
2. 氧化还原: $(\text{CN})_2$ 等具有一定的氧化性
3. 配位: $\text{AgCN}, \text{Pb}(\text{CN})_2 \cdots$, 重金属氰化物难溶于水 $\text{AgCN} + \text{CN}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$

17.4 卤素的含氧化合物

17.4.1 卤素的含氧酸及其盐

随着非羟基氧原子数的增加，卤素的氧化数增加，酸性增强。还有 $pK_a = 7 - 5m$ 规则 HXO_n 中 n 越小氧化性越强。

17.4.1.1 次卤酸及其盐

弱酸性, $\text{HClO} < \text{HBrO} < \text{HIO}$.

稳定性: $\text{HOF} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ $2\text{HClO} \longrightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$ $3\text{HClO} \longrightarrow \text{HClO}_3 + 2\text{HCl}$

氧化性: 氧化性很强

稳定性: 次氯酸盐 > 次氯酸

17.4.1.2 亚卤酸及其盐

亚卤酸很不稳定，容易分解。

17.4.1.3 卤酸及其盐

酸性: 按照电负性递减。

稳定性: 容易分解, $3\text{KClO}_3 \longrightarrow \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{ClO}_2$

稳定性: $\text{HIO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HClO}_3$, 盐 > 酸

氧化性: 和电负性排序不一样, 是 $\text{HBrO}_3 > \text{HClO}_3 > \text{HIO}_3$

【重点】 碘钟实验: $2\text{HIO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + 5\text{O}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$

盐的溶解性: 氯酸盐 > 溴酸盐 > 碘酸盐

17.4.1.4 高卤酸及其盐

酸性依然根据电负性递减，氧化性为 $\text{HBrO}_4 > \text{H}_5\text{IO}_6 > \text{HClO}_4$

第 19 章 铜锌副族

Cu (+1, +2), Ag (+1), Au (+1, +3); Zn (+2), Cd (+2), Hg (+1, +2).

19.1 铜副族元素

19.1.1 铜副族元素单质

19.1.1.1 物理性质

导电性和导热性都很强, 银最强。具有良好的延展性、容易形成合金。


单看第一电离能, $Ag > Au > Cu$, 但考虑水和热等因素, 综合起来还是 $Cu > Ag > Au$ 。

神奇的 Cu(III) 物质: $KCuO_2$ (铜酸钾)

与主族元素不同的是, 铜副族元素的金属性随着原子序数的增加而减弱, 例如: $2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Cu_2(OH)_2CO_3$ 而 Ag, Au 不能发生这个反应。值得注意的是, Cu, Ag, Au 都不能置换出 H^+ , 但是如果产物是难溶盐和配合物的话, 还原性会得到增强

- $2Ag + H_2S \longrightarrow Ag_2S + H_2 \uparrow$
- $2Ag + 2H^+ + 4I^- \longrightarrow 2AgI_2^- + H_2 \uparrow$
- $2Cu + 4CS(NH_2)_2 + 2H^+ \longrightarrow 2Cu[CS(NH_2)_2]_2^+ + H_2 \uparrow$

他们都可以溶于氧化性酸, 比如浓硝酸和浓硫酸。

 **笔记** 值得注意的是, Cu^+ 和 Ag^+ 中为 d^0 , 没有 d-d 跃迁, 使得其配合物无色。

著名的银镜反应: $2[Ag(NH_3)_2]^+ + RCHO + 3OH^- \longrightarrow 2Ag + 4NH_3 + RCOO^- + 2H_2O$

$4M + O_2 + 2H_2O + 8CN^- \longrightarrow 4[M(CN)_2]^- + 4OH^-$ ($M = Cu, Ag, Au$)

19.1.2 铜的化合物

Cu 的冶炼: $2CuFeS_2 + O_2 \longrightarrow Cu_2O + 2FeS + 2SO_2$ (Cu 和 O_2 同时作为氧化剂) 进一步反应: $2FeS + 3O_2 \longrightarrow FeO + 2SO_2$

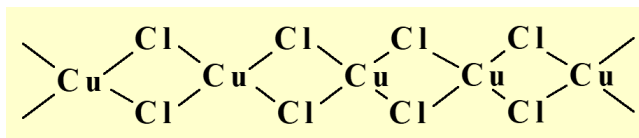
19.1.2.1 Cu(I)

19.1.2.1.1 氧化物和氢氧化物 在碱性介质中还原 Cu(II) 可以得到 Cu(I), 其中一个著名的反应就是葡萄糖与 $Cu(OH)_4^-$, 还有就是菲林试剂, 是用来鉴定醛基的实验。

CuO 热分解: $4CuO \longrightarrow 2Cu_2O + O_2 \uparrow$, 或者碱性溶液的还原: $4Cu^{2+} + 8OH^- + N_2H_2 \longrightarrow 2Cu_2O + N_2 \uparrow + 6H_2O$

Cu_2O 的性质:

- 共价化合物, 不溶于水
- 呈弱碱性, 溶于酸: $Cu_2O + H_2SO_4 \longrightarrow Cu_2SO_4 + H_2O$, $Cu_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + Cu$, $Cu_2O + 2HCl \longrightarrow 2CuCl \downarrow + H_2O$
- 热稳定性: 在 $1235^\circ C$ 都不分解, 只是融化。
- 氨配: 氨配之后在水溶液中的稳定性大大提升: $Cu_2O + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow 2[Cu(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$
- 重要“序”(类似 Ag 序): $CuCl$ 白 $\xrightarrow{OH^-} CuOH$ 黄 $\longrightarrow Cu_2O$ 红 $\xrightarrow{H^+} Cu^{2+} + Cu$

图 19.1: CuCl₂ 的晶体结构

19.1.2.1.2 卤化物 CuCl 白, CuBr 白, CuI 白/淡黄, 溶解度降低。

制备: $\text{Cu} + \text{CuCl}_2 \longrightarrow 2\text{CuCl}$, 利用 Cu(II) 的氧化物: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \longrightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$, $\text{CuI} + \text{I}^- \longrightarrow \text{Cu}$

有意思的是, CuCl 不溶于酸也不溶于碱, 但是可以配位溶解于氨水, 浓盐酸以及浓的 Cl⁻ 溶液

笔记 Cu₂S 溶于氧化性酸, 如与 HNO₃ 反应得到 S、NO、Cu²⁺, 还可以配位溶解

19.1.2.2 Cu(II)

19.1.2.2.1 氧化物和氢氧化物 生产: $\text{CuCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{CuO} + \text{CO}_2 \uparrow$, $\text{Cu(OH)}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$

热稳定性: $4\text{CuO} \longrightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$

具有轻微的两性, 可以溶于浓碱 $\text{Cu(OH)}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2[\text{Cu(OH)}_4]$

19.1.2.2.2 卤化物 $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{\text{Cl}^-} \text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{Cl}^-} \text{CuCl}_4^{2-}$ (黄) $\xrightarrow{\text{稀释, H}_2\text{O}} [\text{Cu(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$ (浅蓝色)

- 共价化合物
- 无水晶体为棕黄色
- 浓溶液为绿色 ($\text{CuCl}_4^{2-} + [\text{Cu(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$)
- 很浓的溶液为黄色 (CuCl_4^{2-})

19.1.2.2.3 含氧酸的铜盐 波尔多液: CuSO₄ + 石灰乳。

Cu²⁺ 的鉴定: $2\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe(CN)}_6]^{4-} \longrightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe} \cdot (\text{CN})_6]$ (红棕色) ↓

19.1.2.3 Cu(I) 和 Cu(II) 的相互转化

在水溶液中 $2\text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$, 但是有配合剂的时候, Cu⁺ 是可以稳定存在的。同时高温状态下, Cu(I) 要更稳定。

19.1.3 银的化合物

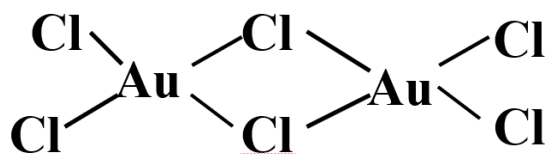
Ag 可以由 CN⁻ 配位然后使用 Zn 还原得到。

AgOH 只有在 228K 和乙醇溶液中才能得到, Ag₂O 和 Cu₂O 的对比:

- Ag₂O 中强碱性, Cu₂O 弱碱性
- Ag₂O 在 300°C 分解, Cu₂O 在 1235°C 依然不分解
- Ag(I) 实际上是 Ag 的稳定价态, 而 Cu(I) 是 Cu 的亚稳态
- 都会氨配 $[\text{Ag(NH}_3)_2]^+$, 但 $[\text{Cu(NH}_3)_2]^+$

19.1.3.1 AgX

虽然 AgX (Cl, Br, I) 都不溶于水, 但 AgF 是离子化合物, 易溶于水。AgX 感光分解 $2\text{AgX} \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{X}_2$ 利用这个可以做显影剂, 然后使用 S₂O₃²⁻ 定影。

图 19.2: AuCl₃ 的晶体结构

19.1.4 金的化合物

Au 可以使用汞齐法和氰齐法得到，或者电解[Au(CN)₂]⁻。


AuCl₃ 具有氯桥结构

于 Cu 类似 Au⁺ 容易歧化 $3 \text{Au}^+ \longrightarrow 2 \text{Au} + \text{Au}^{3+}$ 。

19.2 锌副族元素

ZnS 闪锌矿，ZnCO₃ 菱锌矿，黄铜 Zn-Cu

锌副族的一个特点就是熔沸点较低，原因在于半径较大，同时 d 轨道充满，不参与形成金属键，Hg 是室温下唯一的液态金属。

 **笔记** 参考数据：Cs(28.4°C)，Ga(29.8°C)。室温（25°C）时不是液态。

Hg 容易形成合金，Au-Hg，Na-Hg，Ag-Hg。由于其 6s² 电子很稳定，在气态的时候依然是单原子分子。

活泼性表：Zn > Cd > H > Cu > Hg > Ag > Au。

19.2.1 锌副族元素的单质

从 Cu (s¹)、Zn (s²) 来看，虽然 Zn 的第一电离能虽然要大一点，但是 Zn 比 Cu 要活泼，这是因为：我们要考虑金属单质与水相反应的过程： $\text{M}(\text{s}) \xrightarrow{\text{原子化热 } A} \text{M}(\text{g}) \xrightarrow{\text{电离能 } I_1 + I_2} \text{M}^{2+}(\text{g}) \xrightarrow{\text{水合热 } \Delta H} \text{M}^{2+}(\text{aq})$;

经典反应：

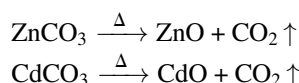
- 与 O₂：
 - $2 \text{Zn} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ZnO}$ (白色)
 - $2 \text{Cd} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CdO}$ (红棕色)
 - $2 \text{Hg} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{HgO}$ (红色，黄色)
- 与 S：
 - $\text{Zn} + \text{S} \longrightarrow \text{ZnS}$ (白色)
 - $\text{Cd} + \text{S} \longrightarrow \text{CdS}$ (黄色)
 - $\text{Hg} + \text{S} \longrightarrow \text{HgS}$ (红色，黑色)
- 溶解度：HgO 只溶于 HCl 和浓 HNO₃；HgS 只溶于王水、Na₂S、KI
 - $3 \text{HgS} + 2 \text{HNO}_3 + 12 \text{HCl} \longrightarrow 3 \text{H}_2[\text{HgCl}_4] + 2 \text{NO} \uparrow + 3 \text{S} \downarrow + 4 \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{HgS} + \text{S}^{2-} \longrightarrow [\text{HgS}_2]^{2-}$
 - $\text{HgS} + 2 \text{H}^+ + 4 \text{I}^- \longrightarrow [\text{HgI}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$
- Zn、Cd 可以与稀酸直接反应，而 Hg 需要上氧化性酸
 - $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
 - $\text{Cd} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{CdCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
- 两性反应：
 - $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$
 - $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{H}_2 \uparrow$
 - $4 \text{Zn} + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{ZnCO}_3 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2$



19.2.2 锌和镉的化合物

Zn 和 Cd 的化合物都具有抗磁性, 因为 d^{10} 满电子, 同时也不存在 d-d 跃迁, 所以 Zn 和 Cd 的化合物都是无色的。与 Hg_2^{2+} 类似, Zn 和 Cd 也可以形成 Zn_2^{2+} 和 Cd_2^{2+} , 但不稳定, 在水溶液中立即歧化 $2\text{Zn}^+ \longrightarrow \text{Zn} + \text{Zn}^{2+}$, $2\text{Cd}^+ \longrightarrow \text{Cd} + \text{Cd}^{2+}$ 。

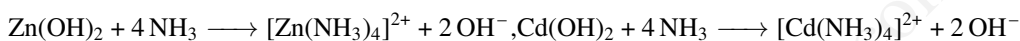
19.2.2.1 氧化物和氢氧化物



ZnO 为锌白, 加热时为黄色; CdO 的颜色与晶型有关, Cd 与 O_2 加热得到的是褐色的 CdO, 而 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 加热得到的是绿色的 CdO。


热稳定性: ZnO (两性) > CdO (碱性) > HgO 。

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 具有两性, 而 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 只有在浓的碱中才能溶解, 同时 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 可以氨配。



19.2.2.2 其他化合物

ZnX_2 : ZnF_2 离子晶体, ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnI_2 共价化合物, 易溶于水。

 **笔记** ZnCl_2 常用于焊接金属前, 清除金属表面氧化物。 $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}[\text{ZnCl}_2(\text{OH})]$ (配合酸), $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}[\text{ZnCl}_2(\text{OH})] \longrightarrow 2\text{Fe}[\text{ZnCl}_2(\text{OH})]_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

19.2.2.3 Zn^{2+} 的鉴定

使用二苯硫脲, 在 CCl_4 层中显棕色。

19.2.3 汞的化合物

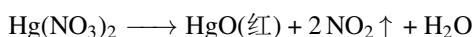
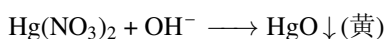
19.2.3.1 Hg(I)

Hg_2^{2+} 的化合物: Hg_2Cl_2 (氯化亚汞, 白色), 俗称甘汞, 因为尝起来是甜的。

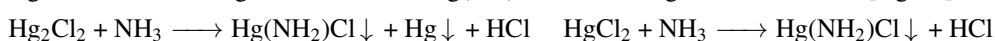
重要反应:

- $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{HgCl}_2 + \text{Hg} \uparrow$
- $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
- $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl} \downarrow (\text{白}) + \text{Hg}(\text{黑}) + \text{HCl}$

19.2.3.2 Hg(II)



19.2.3.2.1 卤化物 HgCl_2 升汞, 直线型共价分子, 易升华; HgF_2 离子化合物, HgBr_2 和 HgI_2 共价化合物。



【易忘】: HgCl_2 可以氨配, 但是需要过量氨水才行。 $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

另一组重要的反应： $2\text{Hg}^{2+} + \text{NO}_3^- + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NH}_2)_2\text{NO}_3$ (白, s) + 3NH_4^+ $2\text{Hg}_2^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NH}_2)_2\text{NO}_3 + 2\text{Hg} + 3\text{NH}_4^+$

$\text{Hg} + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{HgI}_2$ (s, 橙红色) $\text{HgI}_2 + 2\text{I}^- \longrightarrow [\text{HgI}_4]^{2-}$ (溶于 KI 溶液中, 无色)

同时 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 是 Nessler 试剂的成分。

重要反应： $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow$ (草绿色) $\longrightarrow \text{HgI}_2 \downarrow$ (橙红色) + $\text{Hg} \downarrow$

加 I^- 也可以得到 $[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{Hg}$

19.2.3.3 Hg(I) 和 Hg(II) 的相互转化

- $\text{Hg} + \text{Hg}^{2+} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}$
- $\text{Hg}_2^{2+} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{HgS} \downarrow + \text{Hg}^{2+}$
- $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{HgO} + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$

廖夏/xia.liao.ac@outlook.com

第 21 章 铬锰副族

内容提要

- ❑ 铬族元素常见价态
- ❑ 铬的三价化合物的性质
- ❑ 铬的六价化合物的性质
- ❑ 铬的鉴定
- ❑ 铬图 27.3
- ❑ 钼和钨的性质
- ❑ 锰图 27.4

铬族：铬 Cr (+3, +6), 钼 Mo (+6), 钨 W (+6) 锰族：锰 Mn (+2), 锝 Tc (+7), 铼 Re (+7)
铬主要的存在形式是铬铁矿 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$; 钼：辉钼矿 MoS_2 ; 黑钨矿 $(\text{Fe}, \text{Mo})\text{WO}_4$; 软锰矿 MnO_2 ; 黑锰矿 MnO .

21.1 铬单质

铬的单电子很多，因此硬度很大，最常见的价态其实是 +3，可以与 X_2 、 O_2 、C、 N_2 作用的到 Cr(III) 化合物。可以溶于稀酸得到蓝色的 Cr^{2+} ，然后很快被 O_2 氧化为 Cr^{3+}

- 灰白色金属
- 易形成钝化膜
- 无膜可与酸反应得到 II 价离子 $\text{Cr} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}^{2+}$ (蓝)
- 蓝色的 Cr^{2+} 很不稳定，容易被氧化为 Cr^{3+} (绿)

21.1.1 Cr^{III} 的化合物

在酸性介质中， Cr^{III} 的离子是绿色的，可以稳定存在。

21.1.1.1 铬绿 Cr_2O_3

Cr_2O_3 铬绿： $2\text{Cr} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3$; 两性： $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$

21.1.1.2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$

灰蓝色的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ，两性： $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \longrightarrow \text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 蓝色， $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 绿色。


既然 Cr^{3+} 具有两性，水解性也比较强： $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ ，因此 Cr^{3+} 的水溶液呈现酸性。同时也可以发生双水解： $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{S}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$ $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{CO}_2\uparrow$

同时在碱性条件下 Cr(III) 具有很强的还原性，因此可以通过碱性条件下制备 CrO_4^{2-} 。 Cr^{3+} 也具有一定的氧化性， $2\text{Cr}^{3+} + \text{Zn} \longrightarrow 2\text{Cr}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ 。

$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 黄， $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 紫

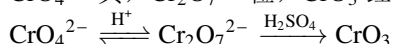
21.1.1.3 $\text{Cr}(\text{III})$ 的鉴定

$\text{Cr}^{3+} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{Cr}(\text{OH})_4^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{CrO}_4^{2-} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \xrightarrow[\text{戊醇/乙醚}]{\text{H}_2\text{O}_2} 2\text{CrO}(\text{O}_2)$ 蓝色

 **笔记** CrO_5 不稳定，在酸性条件下易分解： $4\text{CrO}_5 + 12\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2\uparrow$

21.1.2 Cr^{VI} 的化合物

CrO₄²⁻ 黄, Cr₂O₇²⁻ 橙, CrO₃ 红, CrO₂Cl₂ 深红



K₂CrO₄ 黄色晶体, K₂Cr₂O₇ 橙红色晶体。

Ag₂CrO₄ 砖红, BaCrO₄ 柠檬黄, PbCrO₄ 黄→铅黄


Cr₂O₇²⁻ 的氧化性较强, $\phi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33\text{V}$

著名的火山实验: (NH₄)₂CrO₇ → N₂↑ + Cr₂O₃ + H₂O

铬酐: CrO₃, 有毒, 对热不稳定, 与有机物反应有可能爆炸。K₂CrO₄ + H₂SO₄(浓) → 2CrO₃(红, 针状) ↓ + H₂O + K₂SO₄

21.1.3 钼和钨

MoO₃ 是浅黄色粉末, WO₃ 是黄色粉末; 可以由低价氧化物/硫化物被氧气氧化得到 2MoS₂ + 7O₂ → 2MoO₃ + 4SO₂, MoO₃ + 2NH₃ + H₂O → (NH₄)₂MoO₄ + H₂O

 **笔记** 钼是目前已发现的第二、第三过渡系列元素中唯一的生物体必需的微量元素

21.2 锰副族元素

软锰矿MnO₂, 黑锰矿Mn₃O₄, 水锰矿MnO(OH), 方锰矿MnO

21.2.1 锰的单质

锰单质是银白色的, 粉末状的锰是灰色的。可以由铝热反应制备 3MnO₂ + 4Al → 2Al₂O₃ + 3Mn

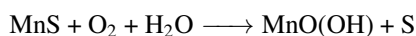
- 银白色
- 活泼金属
- 可以与氧, 卤素等非金属反应
 - 3Mn + 2O₂ → Mn₃O₄
 - Mn + X₂ → MnX₂
 - Mn + F → MnF₃ / MnF₄

21.2.2 锰的化合物

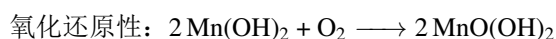
锰的常见价态从-2到+7, 最常见的是+2、+4、+7价态。

MnO 绿, MnO₂ 棕, Mn₂O₃ 黑, Mn₂O₇ 绿。随着氧化数的增加, 酸性增强。

21.2.2.1 Mn(II)



Mn(OH)₂:



21.2.2.2 MnO₂

- 热稳定性: MnO₂ → Mn₃O₄ + O₂↑
- 氧化性: 可以制氯气, 2MnO₂ + 2H₂SO₄(浓) → 2MnSO₄ + O₂↑ + 2H₂O
- 还原性: MnO₂ + MnO₄⁻ + 4OH⁻ → 2MnO₄²⁻ + 2H₂O

21.2.2.3 Mn(III) 价化合物

Mn^{3+} 在水溶液中不稳定，会分解，可以用 CN^- 配位使其稳定

21.2.2.4 Mn(VII)

KMnO_4 ，重要的考点，在酸性条件下会得到 Mn^{2+} ，在碱性条件下会得到 MnO_4^{2-} ，在中性条件下会得到 MnO_2 。同时具有不稳定性：

- 遇酸/见光分解： $4\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ \longrightarrow 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - 浓碱： $4\text{MnO}_4^- + 4\text{OH}^- \longrightarrow 4\text{MnO}_4^{2-} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - 加热： $2\text{KMnO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_2 + \text{MnO}_2(\text{s})$
- 虽然 MnO_4^- 中， d^0 ，但是 Mn-O 中存在电荷迁移效益。

✎ 本章习题：写出方程式 ✎

1. 金属铬缓慢地溶于盐酸。
2. 三氧化二铬与氯酸钾共熔。
3. 三氧化二铬与硫酸氢钾共熔。
4. 三氧化铬受热分解。
5. 向 +3 价铬离子溶液中加入硫化钠溶液。
6. 将重铬酸钾加到氢溴酸中。
7. 重铬酸钾与氯化钾混合后，滴加浓硫酸并加热。
8. 单质锰与热水反应。
9. 硫化锰沉淀在空气中放置。
10. 硫酸锰晶体受热分解。
11. 硫酸锰溶液与高锰酸钾溶液混合并充分反应。
12. 将二氧化锰、氢氧化钾、氯酸钾混合后高温共熔。
13. 锰酸钾在酸性溶液中发生歧化反应。
14. 高锰酸钾晶体在 200°C 下分解。
15. 高锰酸根在碱性溶液中与亚硫酸盐作用。
16. 用高锰酸钾溶液标定草酸溶液。
17. 在酸性介质中用 KMnO_4 氧化 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 。
18. 将 Cr_2O_3 与 Al 粉混合后加热。
19. MnCO_3 受热分解。
20. 将 MnO_2 与浓硫酸混合后水浴加热。
21. 在酸性介质中用 NaBiO_3 氧化 Mn^{2+} 。
22. 向酸性 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中加入 H_2O_2 溶液。
23. 高锰酸钾晶体与浓硫酸作用。
24. 室温下用浓盐酸处理二氧化锰。
25. 在稀硫酸中二氧化锰与过氧化氢作用。
26. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 受热分解。
27. 三氧化钼溶于热的浓氨水。

第 22 章 铁系

铁系元素指的是元素周期表中第八、九、十列（VIII 族）的元素，包括铁（Fe）、钴（Co）和镍（Ni）。这些元素具有相似的化学性质，主要表现为它们在化学反应中倾向于形成过渡金属化合物。

内容提要

- | | |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| <input type="checkbox"/> 铁系元素的物理性质 | <input type="checkbox"/> 单质 |
| <input type="checkbox"/> 铁系元素化合物的溶解性 | <input type="checkbox"/> 简单化合物 |
| <input type="checkbox"/> 铁系元素化合物的热稳定性 | <input type="checkbox"/> 配位化合物 |

物理性质:

- (1) 铁系元素的熔、沸点随原子序数的增加而降低，这可能是因为 3d 轨道中成单电子数依次减少，金属晶体中自由电子数减少，金属键减弱的缘故；
- (2) 它们都具有金属光泽，都是铁磁性物质；
- (3) 密度随原子序数的增大而增大，这是由于铁系元素的原子半径随原子序数的增大而变小的缘故。

化合物的溶解性

- 铁系金属的二价强酸盐几乎都溶于水，如硫酸盐、硝酸盐和氯化物。
- 铁系元素的碳酸盐、磷酸盐及硫化物等弱酸盐在水中都是难溶的。
- 铁系元素的氢氧化物和氧化物不溶于水。Co(OH)₂ 溶于 NH₄Cl

22.1 单质

纯的 Fe 单质是银白色的，但常见的是灰色，Co 单质就是灰色的，而 Ni 单质也是银白色的。铁单质一般来自于铁的氧化物，而 Co 和 Ni 还需要电解。铁锈的发生需要水、氧气、电解质。而 Co, Ni 与空气作用会形成致密的氧化膜。

由于 Fe³⁺ 和 Co³⁺ 的强氧化性，不存在 FeI₃，且除了 F₂ 以外，Co 与 X₂ 反应只能得到 CoX₂。 $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$ Fe, Co, Ni 对碱很稳定，几乎不与碱反应。

22.2 简单化合物

铁系元素常常形成二价和三价的化合物。


22.2.1 铁 Fe

- 黑色 FeO
- 红色 Fe₂O₃
- 黑色 Fe₃O₄

Fe(OH)₂ 极其微弱的溶于浓碱，但是不称其有两性

Fe(H₂O)₆²⁺ 是浅绿色的，Fe(H₂O)₆³⁺ 是淡紫色的。但是 Fe(H₂O)₆³⁺ 会水解为 Fe(OH)(H₂O)₅²⁺

Fe₃⁺ 的氧化性 $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow 2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl} + \text{S} \downarrow$

 **笔记** Fe₃⁺ 常常用于污水处理，生成 FeO(OH)，可以沉淀重金属和聚沉悬浮物

绿矾: FeSO₄·7H₂O 莫尔盐: (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·7H₂O

22.2.2 钴 Co

- 灰色 CoO
- 黑色 Co₃O₄
- 蓝色 α-Co(OH)₂, 粉红色 β-Co(OH)₂
- 无水 CoF₂ 红色
- 蓝色 CoBr₂
- 水合盐一般都是粉红色

Co(OH)₂ 具有两性: $\text{Co(OH)}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2[\text{Co(OH)}_4]$


$\text{Co(OH)}_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ 是粉红色的, $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ 是蓝色的。

Co³⁺ 的氧化性: $\text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} \longrightarrow 3\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Co(OH)}_3 + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$

22.2.3 镍 Ni

- 绿色 NiO
- 绿色 Ni(OH)₂
- 黑色 NiO(OH) (羟基氧化镍)

$2\text{NiO(OH)} + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{NiCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$

 **笔记** Ni²⁺ 的水合物一般为绿色, Ni³⁺ 可以将水氧化

22.2.4 杂项

1. Co(OH)₂、Ni(OH)₂ 可以氨配, 而 Fe^{2+/3+} 不能氨配。
2. FeS、Fe₂S₃、CoS、NiS 可以溶于稀盐酸

22.3 配合化合物

22.3.1 Fe

1. 卤素: 黄色 FeCl_4^- ; $\text{Fe(PO}_4)_3^{6-}$ and $\text{Fe(HPO}_4)_3^{3-}$ 是无色的, FeF_6^{3-} 也是无色的, 且稳定常数很大, 常常作为遮蔽剂
2. CN⁻: 黄血盐 $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和赤血盐 $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ 分别是淡黄色和红色的, 互相鉴定会分别得到普鲁士蓝和腾氏蓝, 但是他们的结构都是一样的 $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x = 14-16)
3. SCN⁻ 血红色物质: Fe(SCN)_6^{3-}
4. phen、NO
5. C₅H₅⁻ 二茂铁
6. CO

22.3.2 Co

1. 卤素: CoCl_4^{2-} 是蓝色的, 可以有 $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ 的平衡
2. SCN⁻: 蓝色的 Co(SCN)_6^{3-} , 但是稳定常数不大, 需要通过乙醚或者戊醇萃取才能看到
3. $\text{Co}^{2+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{Co(OH)}_2$ (蓝绿) $\xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{Co(NH}_3)_2^{2+}$ (棕黄色 (黄色)) $\xrightarrow{\text{O}_2} \text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ (橙黄色)
4. 黄色的 $\text{K}_3[\text{Co(NO}_2)_6]$ 微溶于水, 可以用 $\text{Na}_3[\text{Co(NO}_2)_6]$ 来鉴定 K⁺ 【重点: 实验做过】

22.3.3 Ni

1. $\text{Ni}_2^+ \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{绿色}) \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{蓝色})$
2. $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 绿色沉淀、 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 蓝色的配离子、 $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$ 红色的配离子
3. 丁二酮肟：鲜红色的沉淀，二丁二酮肟合镍 **【Ni²⁺ 鉴定实验】**

22.3.4 定性分析中的颜色变化

22.3.4.1 铁 Fe

- Fe^{2+} 一般呈浅绿色，加 OH^- 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ (白)，再被 O_2 氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ (红棕)；加入浓 HCl 后又可回到 Fe^{3+} 。
- $\text{Fe}^{2+} + 2\text{CN}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_2(\text{s})$ ，继续加入 CN^- 后可生成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (黄色)。
- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 在碱性条件下可分解为 $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ 和 CN^- ， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 在碱性条件下可分解为 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 和 CN^- 。
- $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$ 为血红色配合物。

22.3.4.2 钴 Co

- Co^{2+} (氯化物体系，粉红) 加 OH^- 生成 $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$ (粉红)；再经 NaClO 氧化为 $\text{Co}(\text{OH})_3(\text{s})$ (红棕)；加入浓 HCl 后可转化为蓝色的 CoCl_4^{2-} 。
- Co^{2+} 在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作用下可生成 $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}(\text{s})$ (蓝)，继续作用可得到 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ (黄)，再被 O_2 氧化为 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (橙黄)。
- $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ 呈天蓝色，常借助丙酮等有机溶剂萃取后观察。

22.3.4.3 镍 Ni

- Ni^{2+} (硫酸盐体系，淡绿) 加 OH^- 生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ (黑绿)；再被 NaClO 氧化为 $\text{NiO}(\text{OH})(\text{s})$ (黑)；加入浓 HCl 后又回到 Ni^{2+} 。
- Ni^{2+} 在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作用下可生成 $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ (浅绿)，继续配位可得到 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ (蓝)。
- $\text{Ni}(\text{DMG})_2(\text{s})$ 为鲜红色沉淀，是 Ni^{2+} 的经典鉴定反应。

22.3.4.4 离子鉴定 (补充)

- Cu^{2+} (弱酸性)： $2\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \longrightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{s})$ ，生成红棕色沉淀。
- S^{2-} ：先将 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 在酸性硝酸盐条件下转化为 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (亚硝酰铁氰化物，常称硝普酸根)；随后 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} + \text{S}^{2-} \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ ，显红紫色。
- K^+ ： $3\text{K}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \longrightarrow \text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6](\text{s})$ ，生成黄色沉淀 (六亚硝酸合钴 (III) 酸钾)。

22.3.5 杂项

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 是因为 18e 规则。

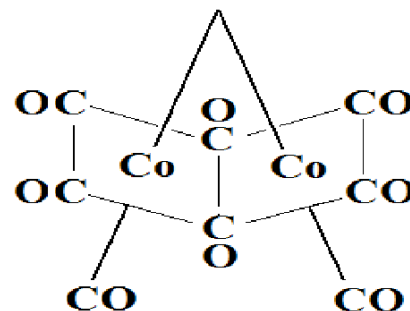



图 22.1: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的结构示意图

第 23 章 镧系和锕系

原子序数	元素名称	化学符号	标准拼音 (带声调)
57	镧	La	lán
58	铈	Ce	shì
59	镨	Pr	pǔ
60	钕	Nd	nǚ
61	钷	Pm	pǒ
62	钐	Sm	shān
63	铕	Eu	yǒu
64	钆	Gd	gá
65	铽	Tb	tè
66	镝	Dy	dī
67	钬	Ho	huǒ
68	铒	Er	ěr
69	铥	Tm	diū
70	镱	Yb	yì
71	镱	Lu	lǚ

原子序数	元素名称	化学符号	标准拼音 (带声调)
89	锕	Ac	ā
90	钍	Th	tǔ
91	镤	Pa	pú
92	铀	U	yóu
93	镎	Np	ná
94	钚	Pu	bù
95	镅	Am	méi
96	锔	Cm	jú
97	锿	Bk	péi
98	镉	Cf	kāi
99	镱	Es	āi
100	镆	Fm	fèi
101	钔	Md	mén
102	锘	No	nuò
103	铹	Lr	láo

23.1 镧系元素

 **笔记** 15 种镧系元素加上 Yttrium (钇)、Sc 钪被称为稀土元素，用 RE 表示。

Eu 钕之前的元素被称为轻稀土 (包含 Eu)，Eu 钕之后的元素被称为重稀土。

重要概念: 镧系收缩，镧系元素的半径随着原子序数增大而减小的现象。原因在于 f 电子的屏蔽常数小，使得有效电荷增加，原子半径减小。不过，镧系收缩的幅度不如主族元素显著。

镧系收缩的结果 (简答题):

1. 收缩缓慢: 镧系元素相邻半径接近，使得镧系元素难以分离。

- 使得 Y 钇的半径和镧系元素接近，因此 Y 钇也被归类为稀土元素。
- 加剧了 6s 轨道的收缩，使得镧系后元素的原子半径与上一周期同族元素非常接近。
 钷断效应：Gd³⁺ 中的 4f⁷ 电子的屏蔽能力有所增加，使得离子半径减小得没那么多。
 双峰效应：Eu 和 Yb 的 4f⁷ 和 4f¹⁴ 电子的屏蔽能力更强，使得它们的原子半径大。


23.1.1 基本性质

23.1.1.1 单质

银白色，质地软，延展性好。

活泼性很好，仅次于碱金属和碱土金属。容易形成 +3 价，可能与 fⁿ 电子的稳定构型有关。

氧化还原性：均为强还原剂。

 **笔记** 比较水合热可以从三个方面比较：

- 离子半径：半径越小，水合热越大。
- 电荷：电荷越大，水合热越大。
- 电子构型：电子构型越复杂，水合热越大。

颜色：

离子	未成对电子数	颜色	未成对电子数	离子
La ³⁺	0 (4f ⁰)	无色	0 (4f ¹⁴)	Lu ³⁺
Ce ³⁺	1 (4f ¹)	无色	1 (4f ¹³)	Yb ³⁺
Pr ³⁺	2 (4f ²)	绿	2 (4f ¹²)	Tm ³⁺
Nd ³⁺	3 (4f ³)	淡紫	3 (4f ¹¹)	Er ³⁺
Pm ³⁺	4 (4f ⁴)	粉红、黄	4 (4f ¹⁰)	Ho ³⁺
Sm ³⁺	5 (4f ⁵)	黄	5 (4f ⁹)	Dy ³⁺
Eu ³⁺	6 (4f ⁶)	无色	6 (4f ⁸)	Tb ³⁺
Gd ³⁺	7 (4f ⁷)	无色	7 (4f ⁷)	Gd ³⁺

镧系元素可以制作上转化材料，同时也可以制作永磁体。

23.1.2 化合物

23.1.2.1 +3 价化合物

由于具有较强的还原性，在空气中，除了 Ce, Pr, Tb 以外，都可以形成碱性氧化物 Ln₂O₃。和 Al₂O₃ 不同的是，经过灼烧依然溶于强酸。

氢氧化物：在氨水环境下就沉淀，碱性解决碱土金属氢氧化物，但是溶解度比其小得多。

表 24.1: 阳离子分组依据与组试剂 (H₂S 系统)

分组根据的特性	硫化物不溶于水			硫化物溶于水		
	在稀酸中生成硫化物沉淀			在稀酸中不生成硫化物沉淀	碳酸盐不溶于水	碳酸盐溶于水
	氯化物不溶于热水	氯化物溶于热水, 且硫化物不溶于Na ₂ S	氯化物溶于热水, 且硫化物溶于Na ₂ S			
包括离子	Ag ⁺ Hg ₂ ²⁺ Pb ²⁺ (可能不算)	Pb ²⁺ Bi ³⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺	Hg ²⁺ As(III,V) Sb(III,V) Sn ⁴⁺	Fe ³⁺ Fe ²⁺ Al ³⁺ Mn ²⁺ Cr ³⁺ Zn ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺	Ca ²⁺ Sr ²⁺ Ba ²⁺	Mg ²⁺ K ⁺ Na ⁺ (NH ₄ ⁺)**
组的名称	I 组 银组 盐酸组	IIA 组	IIB 组	III 组 铁组 硫化铵组	IV 组 钙组 碳酸铵组	V 组 钠组 可溶组
组试剂	HCl	II 组 铜锡组 硫化氢组 ~0.3 M HCl H ₂ S		NH ₃ + NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ S	NH ₃ + NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ CO ₃	—

* Pb²⁺ 浓度较大时部分沉淀; ** 系统分析中需要加入铵盐, 故NH₄⁺ 需另行检出。

第 24 章 元素化学的定性分析

内容提要

□ H₂S 系统分析

- 盐酸
- 铜锡
- 铁组
- 钙组

□ 其他系统分析

- 碱-过氧化物法
- 氨法
- 阴离子分析
- 两酸两碱法

这一章宋天佑上没有, 但是却是很重要的考点, 在《无机化学 (第三版)》(科学出版社, 湖南大学化学化工学院编) 中是第十六章的内容, 在《无机化学 AII》的课程中作为最后一次课程的内容, 因此放到了笔记的最后部分。


24.1 阳离子的定性分析

我们讨论的是: Ag⁺、Hg₂²⁺、Hg²⁺、Pb²⁺、Bi³⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、As^{III/IV}、Sb^{III/IV}、Sn^{II/IV}、Fe^{III}、Al^{III}、Cr^{III}、Fe^{II}、Mn^{II}、Zn^{II}、Co^{II}、Ni^{II}、Ba^{II}、Sr^{II}、Ca^{II}

24.1.1 H₂S 系统分析

H₂S 系统可以分析几乎所有的离子, 但是由于过于麻烦, 以此一般会考虑使用其他的方法, 但是这个是最为重要的方法之一。可以看到, 在H₂S 系统中, 阳离子被分成了五组, 分别是 I 组、IIA 组、IIB 组、III 组和 IV 组, V 组则是可溶组。每一组都有对应的组试剂, 可以通过加入不同的试剂来区分不同的离子。

- I 组: Ag⁺、Hg₂²⁺ 也被称为银组或盐酸组, 因为它们在加入HCl 后会形成沉淀。
- IIA 组: Pb²⁺、Bi³⁺、Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 也被称为硫化氢组, 因为它们在加入H₂S 后会形成沉淀。
- IIB 组: Hg²⁺、As(III,V)、Sb(III,V) 和 Sn⁴⁺ 也被称为硫化氢组, 因为它们在加入H₂S 后会形成沉淀。
- III 组: Fe³⁺、Fe²⁺、Al³⁺、Mn²⁺、Cr³⁺、Zn²⁺、Co²⁺ 和 Ni²⁺ 也被称为铁组或硫化铵组, 因为它们在加入NH₃ + NH₄Cl 或(NH₄)₂S 后会形成沉淀。
- IV 组: Ca²⁺、Sr²⁺ 和 Ba²⁺ 也被称为钙组或碳酸铵组, 因为它们在加入NH₃ + NH₄Cl 或(NH₄)₂CO₃ 后会形成沉淀。
- V 组: Mg²⁺、K⁺、Na⁺ 和 (NH₄⁺) 也被称为钠组或可溶组, 因为它们在加入任何试剂后都不会形成沉淀。

 **笔记** II 组被称为铜锡组

下面是常见的规律, 非常重要, 算是前面所有元素性质在分离检出定性分析中的一个总结。

1. 绝大多数金属的氯化物易溶于水, 只有AgCl、Hg₂Cl₂、PbCl₂难溶。AgCl可溶于NH₃·H₂O; PbCl₂的溶解度较大, 并易溶于热水, 在Pb²⁺浓度大时才析出沉淀。
2. 绝大多数硫酸盐易溶于水, 只有Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Pb²⁺、Hg₂²⁺的硫酸盐难溶于水。CaSO₄的溶解度较大, 只有当Ca²⁺浓度很大时才析出沉淀; PbSO₄可溶于NH₄Ac。
3. 能形成两性氢氧化物的金属离子有Al³⁺、Cr³⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Sb³⁺、Sn²⁺、Sn⁴⁺、Cu²⁺; 在这些离子的溶液中加入适量NaOH时, 出现相应的氢氧化物沉淀; 加入过量NaOH后它们又会溶解成多羟基配离子。
4. 除Ag⁺、Hg²⁺、Hg₂²⁺离子加入NaOH后生成氧化物沉淀外, 其余均生成相应的氢氧化物沉淀。值得注意的是, Fe(OH)₂和Mn(OH)₂的还原性很强, 在空气中极易被氧化成Fe(OH)₃和MnO(OH)₂。
5. 绝大多数金属的碳酸盐难溶于水, 只有Na⁺、K⁺、NH₄⁺的碳酸盐易溶于水。
6. 在Ag⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Ni²⁺溶液中加入适量NH₃·H₂O时, 形成相应的碱式盐或氢氧化物(Ag⁺形成氧化物)沉淀, 它们全都溶于过量NH₃·H₂O, 生成相应的氨配离子;
7. 其中[Co(NH₃)₆]²⁺易被空气氧化成[Co(NH₃)₆]³⁺。其他的金属离子, 除HgCl₂生成HgNH₂Cl, Hg₂Cl₂生成HgNH₂Cl和Hg外, 绝大多数在加入氨水时生成相应的氢氧化物沉淀, 并且不会溶于过量NH₃·H₂O。

24.1.1.1 HCl 组的进一步分离与检出

1. 加入热水溶解沉淀, PbCl₂会溶解, 而AgCl和Hg₂Cl₂仍然沉淀。
2. 向沉淀中加入NH₃·H₂O, AgCl会溶解, 而Hg₂Cl₂会转化为Hg₂(NH₂)Cl和Hg(黑)。
3. 进一步的, 对于AgCl溶解得到的[Ag(NH₃)₂]⁺, 可以加入HNO₃使其重新沉淀为AgCl, 或者加入H₂S使其沉淀为Ag₂S。

24.1.1.2 II 组 (铜锡组/H₂S 组) 的进一步分离与检出

本组包括Sn^{IV} Pb²⁺ Sb^{III,V} Bi³⁺ Cu²⁺ Cd²⁺ Hg²⁺ As^{III,V}

得到它们的硫化物沉淀后:

1. (需要将Sn²⁺转化为Sn⁴⁺, As⁵⁺转化为As³⁺)加入Na₂S, Sn^{IV}, As, Sb, Hg²⁺的硫化物会溶解, 而Pb²⁺, Bi³⁺, Cd²⁺, Cu²⁺的硫化物仍然沉淀, 溶解的是IIA组, 不溶的是IIB组。
2. 对于剩下的PbS, Bi₂S₃, CuS, CdS, 可以加入HNO₃, 注意会生成S沉淀, 别漏了; 得到Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺
3. 下面对于IIA进一步分离:
 - 加入甘油 NaOH 1:1
 - 得到白色的Cd(OH)₂沉淀
 - 加入3M的HCl, Cd(OH)₂沉淀会溶解, 得到Cd²⁺
 - 加入H₂S, 得到黄色的CdS沉淀
 - 可以直接利用Cu²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺的特征反应
 - 加入K₄[Fe(CN)₆]红棕色沉淀Cu₂[Fe(CN)₆]
 - 加入K₂CrO₄得到黄色沉淀PbCrO₄
 - 加入Na₂SnO₂得到黑色沉淀Bi
4. 下面对于IIB进一步分离:
 - 加入3M的HCl, HgS²⁻、AsS₃³⁻、SbS₃³⁻、SnS₄²⁻会回到硫化物沉淀, 放出H₂S
 - 加入浓HCl, HgS、As₂S₃不溶解, 而Sb和Sn会得到SbCl₆⁻和SnCl₆⁻离子
 - 对于HgS和As₂S₃
 - 加入12%的(NH₄)₂CO₃
 - As₂S₃会溶解为AsS₃³⁻, 加入3M的HCl后会得到黄色沉淀As₂S₃, 而HgS仍然沉淀
 - 往HgS中加入王水, Hg溶解为HgCl₄⁻, 进一步的加入SnCl₂得到黑色沉淀Hg。

24.1.1.3 铁组Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni

也被称为硫化铵组。

24.1.1.3.1 铁组分析步骤 (氨法) 按流程图可整理为如下文字步骤:

1. 取III组试液, 先另取试样鉴定Mn²⁺、Co²⁺。

表 24.2: 铁组离子在不同存在形式时的颜色

元素存在形式	Fe	Al	Cr	Mn	Zn	Co	Ni
水合离子	Fe ²⁺ (淡绿) Fe ³⁺ (棕黄)	Al ³⁺ (无色)	Cr ³⁺ (灰绿)	Mn ²⁺ (浅粉)	Zn ²⁺ (无色)	Co ²⁺ (粉红)	Ni ²⁺ (翠绿)
氯合离子 (有特征颜色者)	FeCl ₂ ⁺ (黄)		CrCl ₂ ⁺ (绿) CrCl ₂ ⁺ (绿)			CoCl ₄ ²⁻ (蓝)	
含氧酸根		AlO ₂ ⁻ (无色)	CrO ₄ ²⁻ (黄) Cr ₂ O ₇ ²⁻ (橙)	MnO ₄ ²⁻ (绿) MnO ₄ ⁻ (紫红)	ZnO ₂ ²⁻ (无色)		

- 在主试液中加入NH₄Cl并使NH₃过量,分为两部分:
 - 沉淀相: Fe(OH)₃、Al(OH)₃、Cr(OH)₃。
 - 溶液相: Mn²⁺、Zn(NH₃)₄²⁺、Co(NH₃)₆²⁺、Ni(NH₃)₆²⁺。
- 对沉淀相加入过量NaOH,再加H₂O₂并加热,分离后:
 - Fe(OH)₃ (通常取原试样鉴定,此处略)。
 - 含AlO₂⁻、CrO₄²⁻的溶液分成两份:
 - 一份用铝试剂鉴定Al³⁺。
 - 一份用过氧化铬法鉴定Cr³⁺。
- 对溶液相:
 - 取部分溶液,用二酮肟鉴定Ni²⁺。
 - 其余大部分溶液调节酸度约为0.01 mol·L⁻¹,通H₂S,生成白色ZnS沉淀,鉴定Zn²⁺。

24.1.1.3.2 铁组分析步骤(碱-过氧化物法) 按流程图可整理为如下文字步骤:

- 取III组试液,加入过量NaOH、H₂O₂并加热。
- 反应后分成两部分:
 - 沉淀相: Fe(OH)₃、MnO(OH)₂、Co(OH)₃、Ni(OH)₂。
 - 溶液相: AlO₂⁻、CrO₄²⁻、ZnO₂²⁻。
- 对沉淀相用HNO₃、KNO₂处理后,可按下列方法检出:
 - 用二酮肟鉴定Ni²⁺。
 - 用NH₄SCN鉴定Co²⁺。
 - 用NaBiO₃鉴定Mn²⁺。
 - Fe³⁺、Fe²⁺常取原试样鉴定。
- 对溶液相(AlO₂⁻、CrO₄²⁻、ZnO₂²⁻)分成三份:
 - 用铝试剂或茜素S鉴定Al³⁺。
 - 用过氧化铬法鉴定Cr³⁺。
 - 用(NH₄)₂Hg(SCN)₄鉴定Zn²⁺。

24.2 阴离子的鉴定

- SO₄²⁻: SO₄²⁻ + Ba²⁺ → BaSO₄↓
- SiO₃²⁻: SiO₃²⁻ + 2NH₄⁺ → H₂SiO₃↓ + 2NH₃
- PO₄³⁻: PO₄³⁻ + (NH₄)₂MoO₄ → (NH₄)₃[PMo₁₂O₄₀]↓
- S₂⁻、S₂O₃²⁻、SO₃²⁻:
 - S²⁻的鉴定: S²⁻ + Na₂[Fe(CN)₅(NO)] → Na₄[Fe(CN)₅NOS]紫色络合物
 - S²⁻的除去: S²⁻ + CdCO₃ → CdS↓ + CO₂ + 2e⁻
 - S₂O₃²⁻的鉴定: 加入H⁺溶液出现白色浑浊
 - SO₃²⁻可以通过加入H⁺得到SO₂,在将气体通入IO₃⁻溶液中,出现I₂,I₂又被还原为I⁻,溶液变蓝。

- Cl^- , Br^- , I^- : 加入 AgNO_3 , 分别得到白色 AgCl 、淡黄色 AgBr 、黄色 AgI 沉淀。
 - 加入 12% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, AgCl 溶解, AgBr 和 AgI 不溶。
 - 加入锌粉、水、加热, Br^- , I^-
 - 滴加氯水、 CCl_4 , 出现紫红色、褪去、棕黄色/黄色

24.3 两酸两碱法

24.3.1 两酸两碱分组

以混合离子 Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 K^+ 为例, 可按下列流程分离与鉴定:

1. 取待测液, 加入 4 滴 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$, 振摇后离心。
 - 沉淀: AgCl (白色)。
 - 上清液: 主要含 Ba^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 K^+ 。
2. 对 AgCl 沉淀:
 - 用含 HCl 的水洗涤一次, 加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解, 得 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 Cl^- 。
 - 以 HNO_3 酸化, 重新出现 AgCl 白色沉淀, 示 Ag^+ 存在。
3. 对上清液加 4 滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 振摇、离心。
 - 沉淀: BaSO_4 (白色), 洗涤后做焰色反应, 现黄绿色, 示 Ba^{2+} 存在。
 - 上清液: Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 K^+ 。
4. 向 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 K^+ 溶液加数滴 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 待有明显氨臭后加热, 振摇、离心。
 - 沉淀: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (红棕色)。加 HCl 溶解后取 1 滴于白瓷点滴板, 加 1 滴 NH_4SCN , 出现血红色 $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(n-3)-}$ ($n=1-6$), 示 Fe^{3+} 存在。
 - 上清液: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 K^+ (深蓝色)。
5. 对 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 K^+ 溶液:
 - 酸化后加 NaOH 至沉淀完全并离心, 分出 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (浅蓝色) 并弃去。
 - 对含 K^+ 上清液加 HAc 至微酸性, 取 1 滴于白瓷点滴板, 加 1 滴 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 。
 - 生成黄色沉淀 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, 示 K^+ 存在。

24.3.2 两酸两碱分组及鉴定有关反应方程式

1. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow$
2. $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$
4. $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$
5. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Fe}^{3+} + n \text{SCN}^- \longrightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(n-3)-}$
7. $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
8. $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$
9. $2 \text{K}^+ + \text{Na}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \longrightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$

第二部分

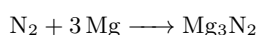
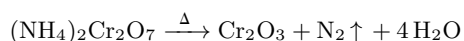
考前速记

廖夏 | xia.liao.ac@outlook.com

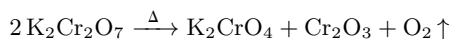
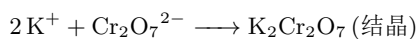
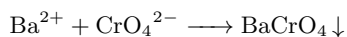
第 25 章 典型例题

例题 25.1 橙红色固体 (A) 受热后生成深绿色固体 (B) 和无色气体 (C), 加热时 (C) 能与镁反应生成黄色固体 (D)。固体 (B) 与 NaOH 共熔后溶于水生成绿色溶液 (E), 在 (E) 中加适量 H_2O_2 生成黄色溶液 (F)。将 (F) 酸化变为橙色溶液 (G), 在 (G) 中加 BaCl_2 溶液, 得黄色沉淀 (H)。在 (G) 的浓溶液中加入 KCl 固体, 反应完全后蒸发、浓缩后冷却有橙红色晶体 (I) 析出。(I) 受强热得到的固体产物中有 (B), 同时得到能支持燃烧的气体 (J)。试给出 (A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(I) 和 (J) 所代表的物质的化学式, 并用化学反应方程式表示各过程。

解: (A) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; (B) Cr_2O_3 ; (C) N_2 ; (D) Mg_3N_2 ; (E) 含铬(III)的碱性溶液(如 $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, 绿色); (F) 含 CrO_4^{2-} 的铬酸盐溶液(黄色); (G) 含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的重铬酸根溶液(橙色); (H) BaCrO_4 (黄色沉淀); (I) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (橙红色晶体); (J) O_2 。
主要反应式:



(B 与 NaOH 共熔溶解, 生成含 Cr(III) 的碱性溶液 E; 加入 H_2O_2 将铬(III) 氧化为铬(VI))



第 26 章 必背俗名与颜色

锂辉石: $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 、磷铝石 $\text{LiAl}(\text{F}, \text{OH})\text{PO}_4$ 、钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、钾长石 KAlSi_3O_8 、岩盐 NaCl 、硝石 NaNO_3 、光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、钾长石 KAlSi_3O_8 、方解石 CaCO_3 、生石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、熟石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 、重晶石 BaSO_4 、毒重石 BaCO_3 石英 SiO_2 、绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 、磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 、保险粉 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 紫; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 绿; $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 绿; Cr_2O_3 暗绿; CrO_3 暗红; CrO_5 蓝; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 灰蓝;
 CrO_2Cl_2 深红; BaCrO_4 黄; PbCrO_4 黄; Ag_2CrO_4 砖红; $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 浅红; K_2MnO_4 绿; KMnO_4 紫黑; $\text{Mn}(\text{OH})_2$
白; MnO_2 棕黑。

廖夏 | xia.liao.ac@outlook.com

第 27 章 省流版表格/流程图

元素	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba
火焰颜色	深红色	黄色	紫色	紫红色	蓝色	橙红色	洋红色	绿色

硫化物的溶解性表：

表 27.1: 硫化物在不同酸中的溶解性

易溶于水	难溶于水			
	溶于 0.3 mol · L ⁻¹ 盐酸	难溶于稀盐酸		
		溶于浓盐酸	难溶于浓盐酸	
			溶于浓 HNO ₃	溶于王水
(NH ₄) ₂ S(白色) Na ₂ S(白色) K ₂ S(白色) MgS(白色) CaS(白色) SrS(白色) BaS(白色)	Al ₂ S ₃ [*] (白色) Cr ₂ S ₃ [*] (黑色) MnS(浅粉) ZnS(白色) Fe ₂ S ₃ (黑色) FeS(黑色) CoS(黑色) NiS(黑色)	SnS(灰褐色) SnS ₂ (黄色) PbS(黑色) Sb ₂ S ₃ (橙色) Sb ₂ S ₅ (橙色) Bi ₂ S ₃ (暗棕) CdS(黄色)	CuS(黑色) Cu ₂ S(黑色) Ag ₂ S(黑色) As ₂ S ₃ (浅黄) As ₂ S ₅ (浅黄)	HgS(黑色) Hg ₂ S(黑色)

表 27.2: 阳离子分组依据与组试剂 (H₂S 系统)

分组根据 的特性	硫化物不溶于水			硫化物溶于水		
	在稀酸中生成硫化物沉淀			在稀酸中 不生成 硫化物沉淀	碳酸盐 不溶于水	碳酸盐 溶于水
	氯化物不 溶于热水	氯化物溶于热水, 且硫化物不溶于Na ₂ S	氯化物溶于热水, 且硫化物溶于Na ₂ S			
包括 离子	Ag ⁺ Hg ₂ ²⁺ Pb ²⁺ (可能不算)	Pb ²⁺ Bi ³⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺	Hg ²⁺ As(III,V) Sb(III,V) Sn ⁴⁺	Fe ³⁺ Fe ²⁺ Al ³⁺ Mn ²⁺ Cr ³⁺ Zn ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺	Ca ²⁺ Sr ²⁺ Ba ²⁺	Mg ²⁺ K ⁺ Na ⁺ (NH ₄ ⁺) ^{**}
组的 名称	I 组 银组 盐酸组	II 组 铜锡组 硫化氢组		III 组 铁组 硫化铵组	IV 组 钙组 碳酸铵组	V 组 钠组 可溶组
组试剂	HCl	~0.3 M HCl H ₂ S		NH ₃ + NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ S	NH ₃ + NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ CO ₃	—

* Pb²⁺ 浓度较大时部分沉淀; ** 系统分析中需要加入铵盐, 故NH₄⁺ 需另行检出。

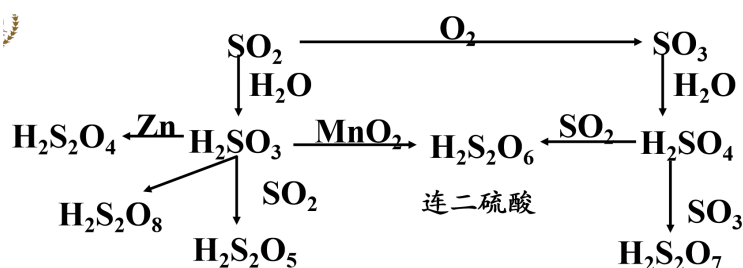


图 27.1: 各种硫酸的结构示意图

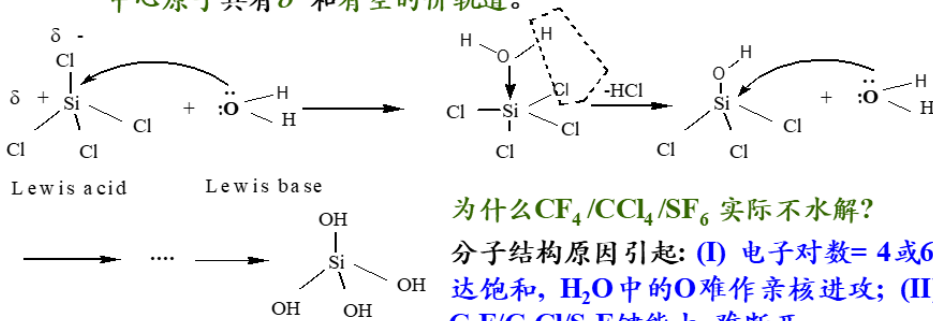


非金属卤化物的水解机理:

① 亲核水解



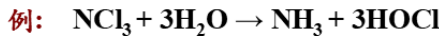
水解反应实质: Lewis酸、碱的互相作用。发生亲核水解的结构条件: 中心原子具有 δ^+ 和有空的价轨道。



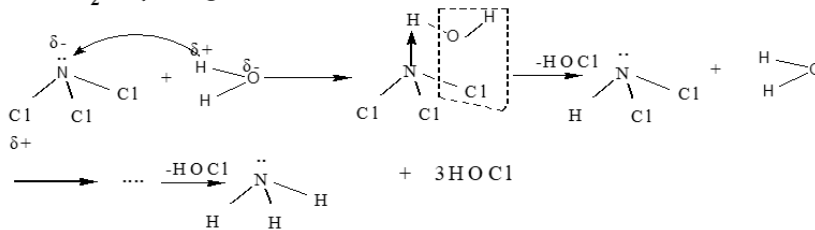
71



② 亲电水解



发生亲电水解的结构条件: 中心原子有孤对电子, 可作Lewis碱。接受 H_2O 的 H^+ 进攻。



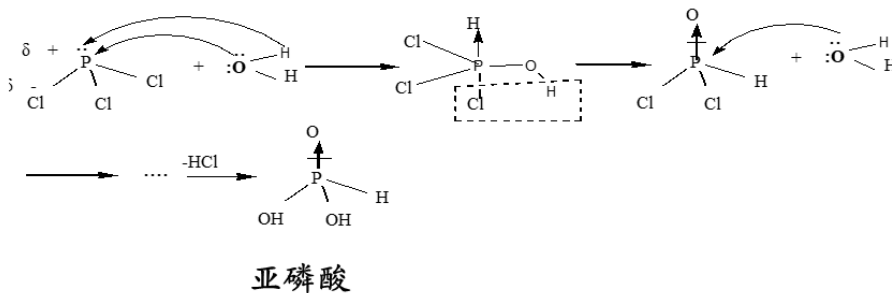
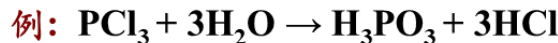
为什么 NF_3 不水解?

- (I) N有4个价轨道, 均被占据, 不能发生亲核水解;
- (II) 电负性 $\text{F} > \text{N}$, N为 δ^+ , 不接受 H_2O 的 H^+ 进攻, 不发生亲电水解;
- (III) N-F键能大, 难断开: N-F 283 kJ/mol^1 , N-Cl 201 kJ/mol^1 .

72



③ “亲电+亲核”水解



73

图 27.2: 各种水解的示意图

附录 A 其他资料

在编写这本笔记的过程中，我遇到了一本最后一次编辑于 2010 年的资料，作者除了留下一个“青蛙王子”的昵称以外没有留下任何其他信息，向前辈致敬！可以在本笔记的 [GitHub](#) 页面上查看 注：本资料仅作学习参考，版权归原作者所有。

同时推荐 [3]，这本书的内容非常全面，与《无机化学》宋天佑配套，适合考前复习。另一个值得参考的是《无机化学考研复习指导》，其中的考点总结具有特色，章节测试很有帮助。

廖夏 | xia.liao.ac@outlook.com

附录 B 参考文献

- [1] Catherine E. Housecroft and Alan G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*. 5th ed. Pearson, 2018. ISBN: 978-1-292-13414-7.
- [2] 张丽荣 et al. 无机化学（第五版）上册. 北京: 高等教育出版社, 2024. ISBN: 978-7-04-062041-2.
- [3] 徐家宁 et al. 无机化学例题与习题（第五版）. 北京: 高等教育出版社, 2024. ISBN: 978-7-04-062984-2.
- [4] 湖南大学化学化工学院. 无机化学（第三版）. 北京: 科学出版社, 2019. ISBN: 9787030639257.
- [5] 王莉 et al. 无机化学（第五版）下册. 北京: 高等教育出版社, 2024. ISBN: 978-7-04-062138-9.

廖夏 | xia.liao.ac@outlook.com