

无机化学绝艺总纲

The Masterpiece of Inorganic Chemistry

喵小决 Kimariyb

2023 年 3 月 4 日



江西理工大学

JIANGXI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

喵小决

作品信息

- 标题：无机化学绝艺总纲: *The Masterpiece of Inorganic Chemistry*
- 作者：喵小决 Kimariyb
- 校对排版：喵小决 Kimariyb
- 出品时间：2023 年 3 月 4 日
- 总页数：21




前言

本作品是一名计算机跨考化学的湖大落榜生编写并排版的，虽然初试成绩不佳，但是还是认真学了复试的内容，并将其归纳整理。本作品大部分参考了明可化学竞赛网站中无机化学部分的总结，删除了一些格林伍德等比较难的无机部分，仅保留比较基础的知识。除此之外，还加上了一些无机常常用到的公式，希望能对大家带来些许帮助。

本作品依旧是使用 $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ 进行排版，使用了钱院学府的模板，在这里做出感谢。本作品的初衷是自己使用方便，没有其他想法。

本作品采用BY-NC-ND 4.0 协议进行许可。使用者可以在给出作者署名及资料来源的前提下对本作品进行转载，但不得对本作品进行修改，亦不得基于本作品进行二次创作，不得将本作品运用于商业用途。

由于本人并不是化学专业的科班出身，所以笔误、错漏等在所难免，如您在参考的过程中发现有任何错误之处，欢迎您通过下面的方式联系我们，帮助我们改进这份资料：

-  GitHub 平台论坛: <https://github.com/kimariyb/inorganic-chemistry/issues>
-  本人邮箱: 2420707848@qq.com
-  本人 QQ: 喵小决 2420707848

喵小决
2023 年 3 月 1 日

目录

第一章 常用公式.....	1
§1.1 物理化学、分析化学部分	1
1.1.1 气体、液体和溶液	1
1.1.2 化学热力学	2
1.1.3 电化学	4
1.1.4 化学动力学	5
§1.2 结构化学部分	6
1.2.1 原子、分子结构	6
1.2.2 配位化学	6
第二章 元素化学.....	7
§2.1 元素化学通论.....	7
2.1.1 含氧酸强度	7
2.1.2 含氧酸稳定性与氧化性	7
2.1.3 含氧酸盐的热稳定性规律	8
2.1.4 p 区元素的次级周期性	9
2.1.5 无机化合物的水解规律	10
2.1.6 无机物的酸解反应	10
2.1.7 非金属单质的碱歧化反应	11
2.1.8 含氧酸盐热分解的自身氧化还原规律	11
2.1.9 含氧酸盐热分解的歧化反应规律	12
2.1.10 金属元素高低价转化的规律	12
§2.2 单质的制取	14
2.2.1 热分解法	14
2.2.2 热还原法	14
2.2.3 电解法	14
2.2.4 单质提取方法的主要过程	15
§2.3 颜色	17
§2.4 鉴定与测定	19

第一章 常用公式

§1.1 物理化学、分析化学部分

由于初试中物理化学是作为主要考察对象，因此只列出比较重要的方程。

1.1.1 气体、液体和溶液

理想气体状态方程：

$$pV = nRT$$

式中， R 为气体摩尔常数，通常取 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， n 为物质的量， T 为热力学温度， p 为气体压强， V 为气体体积。该公式主要用来计算理想气体的相关状态。

Dalton 分压定律：

$$p_B = x_B p$$

式中， x_B 为气体 B 的摩尔分数， p_B 为气体 B 的分压， p 为总压强。

Graham 扩散定律：

$$\frac{t_A}{t_B} = \frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{\rho_A}{\rho_B}} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}$$

式中， v 称为缝流速率， M 为摩尔质量， ρ 为气体密度。

van der Waals 方程：

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

式中， a 、 b 称为 van der Waals 常数， a 用于校正压力， b 用于校正体积，其数值都是大于零的数。如果没有特殊说明，任何气体都可以当作理想气体。

Clausius-Clapeyron 方程：

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

式中， $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 是摩尔气化焓。用来计算不同温度下的饱和蒸气压。

Raoult 定律：

$$p_i = p_i^* x_i$$

式中， p_i^* 是纯溶剂的蒸气压， p_1 是蒸气压下降之后的蒸气压。只有难挥发的、非电解质溶液的蒸气压才能使用 Raoult 定律进行定量计算。其他的溶液虽然不满足 Raoult 定律，但依旧会造成蒸气压下降。

Henry 定律:

$$k_H = \frac{p}{x}$$

式中, k_H 为 Henry 常数, p 是被溶解气体的分压, x 是溶解气体在溶液中的物质的量分数。需要特别注意 Henry 常数的单位, 并且 Henry 定律只适用于稀溶液。

沸点升高公式:

$$\Delta T_b = k_b b$$

式中, k_b 是溶剂的沸点升高常数, b 为溶质的质量摩尔浓度。

凝固点降低公式:

$$\Delta T_f = k_f b$$

式中, k_f 是溶剂的凝固点降低常数, b 为溶质的质量摩尔浓度。

渗透压的计算:

$$\Pi V = nRT$$

式中, Π 为渗透压。上述公式只适用于非电解质稀溶液, 只有在半透膜的存在下, 才能表现出渗透压。

1.1.2 化学热力学

热力学第一定律:

$$\Delta U = Q + W$$

式中, ΔU 表示热力学能的改变量, W 表示功, Q 表示热。

化学反应中的焓变:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(g)RT$$

式中, ΔH 表示焓变。其定义为 $H = U + PV$ 。

生成焓计算反应焓:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物})$$

式中, $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示标准摩尔生成焓。其定义为在指定温度和标准压力下, 由最稳定单质生成 1 mol 物种的反应热。

燃烧焓计算反应焓:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_c H_m^\ominus(\text{反应物}) - \sum \Delta_c H_m^\ominus(\text{生成物})$$

式中, $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示标准摩尔燃烧焓。其定义为在指定温度和标准压力下, 1 mol 有机物完全燃烧时发生的热量变化。完全燃烧是指有机物中的 C 变为 $\text{CO}_2(\text{g})$, H 变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, S 变为 $\text{SO}_2(\text{g})$, N 变为 $\text{N}_2(\text{g})$, Cl 变为 $\text{HCl}(\text{aq})$ 。

标准熵计算反应熵:

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum S_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum S_m^\ominus(\text{反应物})$$

式中, S_m^\ominus 称为标准熵, 单质的标准熵不等于零, 温度对化学反应熵变的影响不大, 因此有时可以忽略。

Gibbs-Helmholtz 方程式:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

式中, ΔG 是 Gibbs 自由能, 在恒温、恒压下可以用来判断反应的进行方向, 使用时需要注意温度是否匹配。该方程可以用来求转向温度、判断反应方向等。

生成 Gibbs 自由能计算反应 Gibbs 自由能:

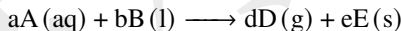
$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \Delta_f G_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物})$$

式中, $\Delta_f G_m^\ominus$ 称为标准 Gibbs 生成自由能, 它定义为在标态和指定温度下, 由稳定单质生成 1 mol 化合物的 Gibbs 自由能变。

van't Hoff 等温式:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$$

式中, Q 称为反应商, 其量纲为 1。该等温式可以用来计算非标准状态下的自由能变化。对于任一化学变化:



其反应商 Q 为:

$$Q = \frac{(p_D/p^\ominus)^d}{(c_A/c^\ominus)^a}$$

标准平衡常数与 Gibbs 自由能之间的关系:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

如果反应此时没有达到平衡状态, 则:

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln Q$$

式中, K^\ominus 为标准平衡常数, 其量纲为 1, 在计算时必须采用相对压力或相对浓度。

van't Hoff 方程:

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

van't Hoff 方程式可以求解不同温度下的标准平衡常数, 也可以根据标准平衡常数求解反应焓。使用这个方程的前提是, 默认反应焓随温度的影响不大。

一元弱酸和一元弱碱的近似公式：

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_a}{2} + \frac{K_a}{2} \sqrt{1 + \frac{4c_0}{K_a}} \approx \sqrt{K_a c_0}$$

式中， K_a 为一元弱酸的解离常数，要想近似成立，其必要条件为 $c_0/K_a > 400$ 。

Henderson-Hasselbach 方程式：

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

该方程式，可以用来计算一对缓冲溶液所提供的 pH 值。

缓冲溶液的有效缓冲范围：

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

任何一个缓冲溶液都有一个有效范围，如果超出这个量，缓冲溶液就会失去平衡而失效。

多元弱酸的电离规律：

- (1) 多元弱酸的氢离子浓度是按第一级电离平衡来计算的；
- (2) 二元弱酸的酸根离子浓度等于第二级电离常数；
- (3) 饱和 H_2S 的物质的量浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

弱碱弱酸盐水解的近似公式：

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_a \bar{K}_a \cdot c_0}{K_a + c_0}} \approx \sqrt{K_a \cdot \bar{K}_a}$$

式中， \bar{K}_a 称为共轭酸的电离常数。第一个近似要想成立，则需要满足 $c_0 \cdot \bar{K}_a \gg K_w$ 。第二个近似要想成立，需要在满足第一个近似成立的条件下，还需满足 $c_0 \gg K_a$ 。

1.1.3 电化学

电极电势与 Gibbs 自由能的关系：

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nF\varepsilon^\ominus$$

式中， F 为法拉第常数，值为 96500 C ； ε^\ominus 为标准电池电势。

Nernst 方程：

$$\varepsilon = \varepsilon^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Nernst 方程还有一种形式，对于 $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $p = p^\ominus$ ，则 Nernst 方程可以修改为：

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

使用电极的 nernst 方程需要注意的是 [Ox], [Red] 项要乘以与电极反应中 Ox 和 Red 物种前面系数相同的次方。如果电对中的某一物质是固体或液体, 则它们的浓度均为常数, 常认为是 1。电对中的某物质是气态, 则要用以大气压为单位的的气体分压数据。

1.1.4 化学动力学

化学速率的表示: 对于一个气相反应: $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2\text{F}(\text{g})$, 其反应速率表示为:

$$\text{rate} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{F}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt}$$

质量作用定律:

$$\text{rate} = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$$

仅适用于基元反应。式中, k 称为速率常数, 只和反应的性质和温度有关。

零级反应的反应速率方程:

$$[\text{A}]_t = [\text{A}]_0 - k_0 t$$

一级反应的速率方程:

$$\ln \frac{[\text{B}]_0}{[\text{B}]_t} = k_1 t$$

半衰期法求解反应级数:

$$n = 1 - \frac{\ln \frac{t'_{1/2}}{t_{1/2}}}{\ln \frac{[\text{A}]'_0}{[\text{A}]_0}}$$

Arrhenius 公式:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

式中, A 称为指前因子, E_a 为活化能, Arrhenius 公式还有另一种形式:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

该式可以用来计算不同温度的反应速率常数, 或者已知反应速率常数求解活化能。

§1.2 结构化学部分

1.2.1 原子、分子结构

Slater 规则:

$$E = -\frac{(Z - \sigma)^2}{n^2} \times 13.6 \text{ (eV)}$$

Slater 规则中的屏蔽因子的计算规则:

(1) 原子中的电子分在若干个轨道组中: (1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d) 等, 每个括号形成一个轨道组。

(2) 一个轨道组外面的轨道组上的电子对内轨道的电子的屏蔽系数 $\sigma = 0$ 。这说明屏蔽作用仅发生在内层电子对外层电子或同层电子之间。

(3) 同一轨道组内电子间屏蔽系数 $\sigma = 0.35$, 1s 轨道上的 2 个电子之间的屏蔽系数 $\sigma = 0.30$ 。

(4) 被屏蔽电子为 ns 或 np 轨道组上的电子时, 主量子数为 $(n-1)$ 的各轨道上的电子, 对 ns 或 np 轨道组上的电子的屏蔽系数 $\sigma = 0.85$, 而小于 $(n-1)$ 的各轨道上的电子, 对其屏蔽系数 $\sigma = 1.00$ 。

(5) 被屏蔽电子为 nd 或 nf 轨道组上的电子时, 则位于它左边各轨道组上的电子, 对 nd 或 nf 轨道组上电子的屏蔽系数 $\sigma = 1.00$ 。

分子轨道键级的计算:

$$\text{键级} = \frac{1}{2} \times (\text{成键轨道电子数} - \text{反键轨道电子数})$$

NO、NO⁺ 和 NO⁻ 的键级分别为 2.5、3 和 2。

1.2.2 配位化学

磁矩的计算:

$$\mu_s = \sqrt{n \cdot (n+2)} \text{ B.M.}$$

八面体场中分裂能的计算:

$$\Delta_o = E(e_g) - E(t_{2g})$$

八面体场中 CFSE 的计算:

$$(\text{CFSE})_o = (-4Dq) \times n(t_{2g}) + 6Dq \times n(e_g)$$

四面体场中分裂能的计算:

$$\Delta_t = E(t_{2g}) - E(e_g)$$

四面体场中 CFSE 的计算:

$$(\text{CFSE})_t = (-2.67Dq) \times n(e_g) + 1.78Dq \times n(t_{2g})$$

第二章 元素化学

§2.1 元素化学通论

2.1.1 含氧酸强度

R-O-H 规则 含氧酸在水溶液中的强度决定于酸分子中质子转移倾向的强弱，质子转移倾向越大，酸性越强，反之则越弱。而质子转移倾向的难易程度，又取决于酸分子中 R 吸引羟基氧原子的电子的能力，当 R 的半径较小，电负性越大，氧化数越高时，R 吸引羟基氧原子的能力强，能够有效的降低氧原子上的电子密度，使 O-H 键变弱，容易放出质子，表现出较强的酸性。

Pauling 规则 含氧酸的通式是 $\text{RO}_n(\text{OH})_m$ ， n 为非氢键合的氧原子数（非羟基氧）， n 值越大酸性越强，并根据 n 值把含氧酸分为弱酸（ $n = 0$ ），中强酸（ $n = 1$ ），强酸（ $n = 2$ ），极强酸（ $n = 3$ ）四类。因为酸分子中非羟基氧原子数越大，表示分子中 R-O 配键越多，R 的还原性越强，多羟基中氧原子的电子吸引作用越大，使氧原子上的电子密度减小的越多，O-H 键越弱，酸性也就越强。注意：应用此规则时，只能使用结构式判断，而不能使用最简式。

含氧酸脱水“缩合”后，酸分子内的非氢键合的氧原子数会增加，导致其酸性增强，多酸的酸性比原来的酸性强。

(1) 同一周期，同种类型的含氧酸，其酸性自左向右依次增强：

如： $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_4\text{SiO}_4$

(2) 同一族中同种类型的含氧酸，其酸性自上而下依次减弱：

如： $\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$

(3) 同一元素不同氧化态的含氧酸，高氧化态含氧酸的酸性较强，低氧化态含氧酸的酸性较弱：

如： $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}$

注意：也有例外情况，例如酸性 $\text{H}_3\text{PO}_2 > \text{H}_3\text{PO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4$ 。

2.1.2 含氧酸稳定性与氧化性

(1) 同一元素的含氧酸，高氧化态的酸比低氧化态的酸稳定：

如： $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}$

(2) 同一周期主族元素和过渡元素最高价含氧酸氧化性随原子序数递增而增强：

如： $\text{BrO}_4^- > \text{MnO}_4^-$ ， $\text{V}_2\text{O}_5 < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

(3) 同一元素不同氧化态的含氧酸中，低氧化态的氧化性较强：

如: $\text{HClO} > \text{HClO}_2 > \text{HClO}_3$

(4) 同一主族中, 各元素的最高氧化态含氧酸的氧化性, 大多随原子序数增加呈锯齿形升高:

如: $\text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_3\text{AsO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_6\text{TeO}_6$

低氧化态则自上而下有规律递减:

如: $\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$

5) 浓酸的含氧酸氧化性比稀酸强, 含氧酸的氧化性一般比相应盐的氧化性强, 同一种含氧酸盐在酸性介质中比在碱性介质中氧化性强。

笔记

影响含氧酸(盐)氧化能力的因素:

- ▶ 中心原子结合电子的能力: 若中心原子半径小, 电负性大, 获得电子的能力强, 其含氧酸(盐)的氧化性也就强, 反之, 氧化性则弱。高氧化态氧化性锯齿形变化则是由于次级周期性引起的。
- ▶ 含氧酸分子的稳定性: 含氧酸的氧化态和分子的稳定性有关, 一般来说, 如果含氧酸分子中的中心原子 R 多变价, 分子又不稳定, 其氧化性越强。稳定的多变价元素的含氧酸氧化性很弱, 甚至没有氧化性。低氧化态含氧酸氧化性强还和它的酸性弱有关, 因为在弱酸分子中存在着带正电性的氢原子, 对酸分子中的 R 原子有反极化作用, 使 R-O 键易于断裂。
- ▶ 同理可以解释: (1) 为什么浓酸的氧化性比稀酸强? 因为在浓酸溶液中存在着自由的酸分子, 有反极化作用。(2) 为什么含氧酸的氧化性比含氧酸盐强? 因为含氧酸盐中 M^{n+} 反极化作用比 H^+ 弱, 含氧酸盐比含氧酸稳定。

2.1.3 含氧酸盐的热稳定性规律

(1) 同一盐及其酸稳定性次序是: 正盐 > 酸式盐 > 酸:

如: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{H}_2\text{CO}_3$

(2) 同一酸根不同金属的含氧酸盐, 热稳定性次序是: 碱金属 > 碱土金属 > 过渡金属 > 铵盐:

如: $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{ZnCO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

(3) 同一酸根同族金属离子盐, 热稳定性从上到下一次递增:

如: $\text{BeCO}_3 > \text{MgCO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{SrCO}_3 > \text{BaCO}_3$

(4) 同一成酸元素其高氧化态含氧酸盐比低价态稳定:

如: $\text{KClO}_4 > \text{KClO}_3 > \text{KClO}_2 > \text{KClO}$

(5) 不同价态的同一金属离子的含氧酸盐，其低价态比高价态稳定：

如： $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 > \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

(6) 酸不稳定，其盐也不稳定，酸越稳定，其盐也较稳定。碳酸盐，硝酸盐，亚硫酸盐，卤酸盐的稳定性都较差，较易分解；硫酸盐，磷酸盐较稳定，其酸也较稳定，难分解。这是由于金属离子的反极化作用越大，该盐的热稳定性就越差。

如： $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaNO}_3$

2.1.4 p 区元素的次级周期性

次级周期性是指元素周期表中，各族元素的物理化学性质，从上向下并非单调的直线式递变，而是呈现起伏的“锯齿形”变化，对于 p 区元素，主要是指第二，第四，第六周期元素的正氧化态，尤其是最高氧化态的化合物所表现的特殊性。

第二周期 p 区元素的特殊性

1) N、O、F 的含氢化合物容易形成氢键，离子性较强。

2) 它们的最高配位数为 4，而第 3 周期和以后几个周期的元素可以超过 4。

3) 与同族元素相比，除稀有气体外，B、C、N、O、F 内层电子少，只有 $1s^2$ ，原子半径特别小（同一族中，从第二周期到第三周期原子半径增加幅度最大），价轨道没有 d 轨道等特点，所以第二周期元素的电子亲和能 A 反常地比第三周期同族元素的小。

第四周期 p 区元素的不规则性

最突出的反常性质是最高氧化态化合物（如氧化物，含氧酸及其盐）的稳定性小，而氧化性则很强。第四周期 p 区元素，经过 d 区长周期中的元素，内层增加了 10 个 d 电子，次外层结构是 $3s^2 3p^6 3d^{10}$ ，由于 d 电子屏蔽核电荷能力比同层的 s、p 电子的要小，这就使从 Ga 到 Br，最外层电子感受到有效核电荷 Z^* 比不插入 10 个 d 电子时要大，导致这些元素的原子半径和第三周期同族元素相比，增加幅度不大。由原子半径引起的这些元素的金属性（非金属性）、电负性、氢氧化物酸碱性、最高氧化态含氧酸（盐）的氧化性等性质都出现反常现象，即所谓“不规则性”。

导致第四周期 p 区元素性质不规则性的本质因素是因为第三周期过渡到第四周期，次外层电子从 $2s^2 2p^6$ 变为 $3s^2 3p^6 3d^{10}$ ，第一次出现了 d 电子，导致有效核电荷 Z^* 增加得多，使最外层的 4s 电子能级变低，比较稳定。

p 区金属 $6s^2$ 电子的稳定性

周期表中 p 区下方的金属元素，即第六周期的 Tl, Pb, Bi 在化合物中的特征氧化态应依次为 +III, +IV 和 +V，但这三种元素的氧化态表现反常，它们的低氧化态化合物，既 Tl(I), Pb(II), Bi(III)，的化合物最稳定。这种现象称之为“惰性电子对效应”。

产生惰性电子对效应，原因是多方面的，仅从结构上考虑主要有：从第四周期过渡到第五周期，原子的次外层结构相同，所以同族元素相应的化合物性质改变

较有规律。从第五到第六周期，次外电子层虽相同，但倒数第三层电子结构发生改变，第一次出现了 4f 电子，由于 f 电子对核电荷的屏蔽作用比 d 电子更小，以使有效电荷 Z^* 也增加得多， $6s^2$ 也变得稳定，所以第六周期 p 区元素和第五周期元素相比，又表现出一些特殊性。

2.1.5 无机化合物的水解规律

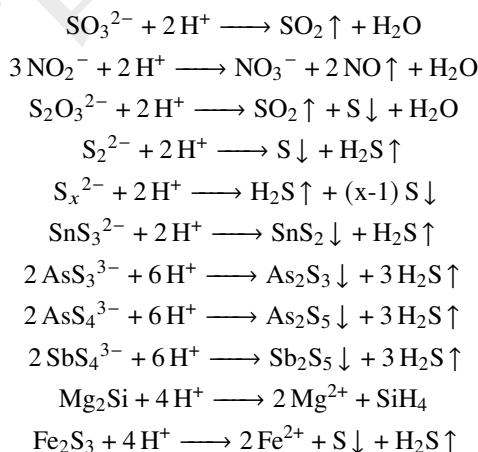
(1) 随正，负离子极化作用的增强，水解反应加剧，这包括水解度的增大和水解反应的深化。离子电荷，有效核电荷，离子半径是影响离子极化作用强弱的主要内在因素，电荷高，半径小的离子，其极化作用强。由 18 电子（如 Cu^+ ， Hg^{2+} 等），18+2 电子（如 Sn^{2+} ， Bi^{3+} ）以及 2 电子（ Li^+ ， Be^{2+} ）的构型过度到 9-17 电子（如 Fe^{3+} ， Co^{2+} ）构型，8 电子构型时，离子极化作用依次减弱。共价型化合物水解的必要条件是电正性原子要有空轨道。

(2) 温度对水解反应的影响较大，是主要的外因，温度升高时水解加剧。

(3) 水解产物不外乎碱式盐，氢氧化物，含水氧化物和酸四种，这个产物顺序与正离子的极化作用增强顺序是一致的。低价金属离子水解的产物一般为碱式盐，高价金属离子水解的产物一般为氢氧化物或含水氧化物。在估计共价型化合物的水解产物时，首先要判断清楚元素的正负氧化态，判断依据就是它们的电负性。在 P，S，Br，Cl，N，F 这系列中，元素在相互化合时，处于右位的为负性。负氧化态的非金属的水解产物一般为氢化物，正氧化态的非金属元素的水解产物一般为含氧酸。

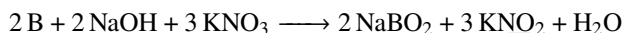
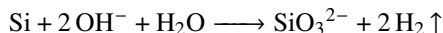
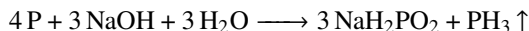
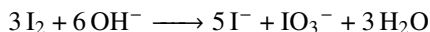
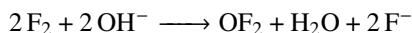
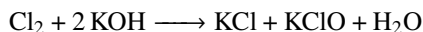
2.1.6 无机物的酸解反应

反应方程式



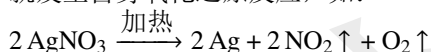
2.1.7 非金属单质的碱歧化反应

反应方程式



2.1.8 含氧酸盐热分解的自身氧化还原规律

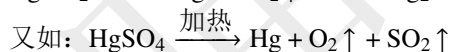
含氧酸盐受热分解，如果有电子转移，而且这种转移是在含氧酸盐内部进行的话，就发生自身氧化还原反应，如：



(1) 阴离子氧化阳离子反应：阴离子具有较强氧化性而阳离子又有较强还原性，如 NH_4NO_3 ， $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等。



(2) 阳离子氧化阴离子的反应：如果含氧酸盐中阳离子具有强氧化性，而阴离子具有强的还原性，则受热后可能在阴阳离子之间发生氧化还原反应，如：



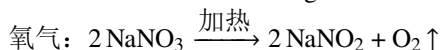
在盐热分解较多见主要是 Ag 和 Hg 的含氧酸盐易发生这种反应。

(3) 阴离子自身氧化还原反应：如果含氧酸盐中阳离子稳定，阴离子不稳定 (ClO_4^- 、 NO_3^- 、 MnO_4^-)，而且相应的酸性氧化物 (Cl_2O_7 、 N_2O_5 、 Mn_2O_7) 也不稳定时，则它们受热时，只能在阴离子内部不同元素之间发生电子的转移而使化合物分解，通常为阴离子自身氧化还原反应，分解时，通常有氧气放出。

注记

硝酸盐受热分解：热分解产物因金属离子的性质不同而分为如下三类：

(1) 最活泼的金属（比 Mg 活泼的金属）的硝酸盐受热分解产生亚硝酸盐和



(2) 活泼性较差的金属（活泼性位于 Mg 和 Cu 之间的金属）的硝酸盐受热分

解为氧气、二氧化氮和相应的金属氧化物： $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\text{加热}} 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$

(3) 不活泼金属（比 Cu 更不活泼的金属）的硝酸盐受热分解为氧气，二氧化氮和金属单质： $2\text{AgNO}_3 \xrightarrow{\text{加热}} 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$

2.1.9 含氧酸盐热分解的歧化反应规律

这种类型热分解虽也属氧化还原反应，但其氧化还原反应是发生在同一元素上，结果使该元素的氧化数一部分变高，另一部分则变低，如 NaClO 、 Na_2SO_3 、 Cu_2SO_4 等。

(1) 阴离子的歧化反应需要具备如下三个条件：

1、成酸元素的氧化态处于中间价态；

2、酸根阴离子必须是不稳定的，而且歧化后元素的价态是稳定的，例如 ClO_3^- 可歧化为 Cl^- 和 ClO_4^- ；

3、含氧酸盐中阳离子必须稳定，它们都是碱金属和少数活泼的碱土金属离子等，如：



应注意这三个条件必须同时具备，否则不发生这类反应，如亚硝酸钾 KNO_2 和亚硝酸银 AgNO_2 中，氮原子处中间价态，但由于硝酸根不如亚硝酸根稳定，因此受热时不会发生这种类型的反应。

(2) 阳离子歧化反应：含氧酸盐中，若阳离子不稳定时，加热也可能发生歧化分解，如：



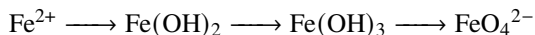
综上所述：在常见的含氧酸盐中磷酸盐、硼酸盐、硅酸盐都比较稳定，它们在加热时不分解，但易脱水缩合为多酸盐；硝酸盐及卤酸盐不稳定，由于它们的酸根离子具有氧化性，因此加热这类盐会发生不同形式的氧化还原反应，随金属阳离子的不同产物各异，如硝酸盐的几种类型；碳酸盐和硫酸盐等居中，且硫酸盐的分解温度高于碳酸盐，一般含氧酸盐的酸式盐不如正盐稳定。

2.1.10 金属元素高低价转化的规律

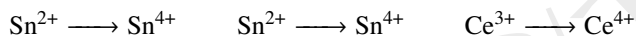
同一金属的多种不同价态在溶液中存在的形式不同，它们都以各自的最稳定状态而存在于溶液中。处于低价态的金属离子一般以简单的阳离子形式存在于溶液中，如 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cr^{3+} 等；处于中间价态的金属元素大都以氧化物、氧酰离子或相应价态的酸根离子形式存在于溶液中，如 MnO_2 、 PbO^+ 、 CrO_2^- 等；

处于高价态的金属元素常以复杂的含氧酸根形式存在，如 MnO_4^- 、 BiO_3^- 、 CrO_4^{2-} 、 FeO_4^{2-} 等；这主要是因为同一金属元素离子价态越高，半径就越小，离子电荷与半径的比值越大的离子，对水分子的极化力大。由于极化，使 O-H 键电子密度减少，易断键，结果，由水配位的金属离子转化为羟基配位的金属离子，进一步转化为氧配位的配合阴离子如 MnO_4^- 。

(1) 由低价态化合物转化到高价态化合物，需在碱性介质中用氧化剂氧化低价态的离子，如：

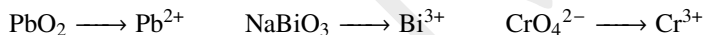


在碱性介质中能完成这种转化过程，有几点原因：从电极电势来看在碱性介质中金属的电对较低，其还原态不稳定，还原性较强，易找合适的氧化剂将低价态氧化成高价态。这些元素的高价态在酸性介质中极不稳定，只能在碱性中存在。当然也有一些高价态在酸中稳定，不一定用碱，但只是少数，如：



绝大多数金属由低价态转化到高价态需在碱性介质中进行，是主要的制备原则（碱性介质加上强氧化剂是制备高价态的一个原则）。

(2) 由高价态向低价态转化需在酸性介质条件下，用强还原剂将高价化合物还原，如：

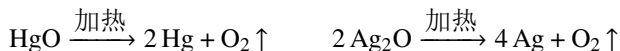


在酸性介质中，电对的值增大，其高价态的氧化性增强，在强还原剂的作用下可以转化为低价态的金属离子。

§2.2 单质的制取

2.2.1 热分解法

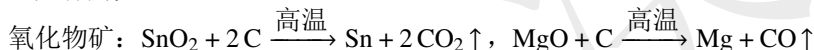
在金属活动顺序中，在氢后面的金属其氧化物受热就容易分解，如 HgO 和 Ag_2O 加热发生下列分解反应：



2.2.2 热还原法

大量的冶金过程属于这种方法。焦炭、一氧化碳、氢和活泼金属等都是良好的还原剂。

(1) 炭热还原法：反应需要高温，常在高炉和电炉中进行。所以这种冶炼金属的方法又称为火法冶金。



碳酸盐矿：一般重金属的碳酸盐受热时都能分解为氧化物，再用焦炭还原。

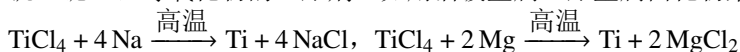
硫化物矿：先在空气中锻烧，使它变成氧化物，再用焦炭还原。如从方铅矿提取铅： $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{PbO} + \text{SO}_2 \uparrow, \text{PbO} + \text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Pb} + \text{CO} \uparrow$

(2) 氢热还原法：工业上要制取不含炭的金属常用氢还原法。生成热较小的氧化物，例如，氧化铜、氧化铁等，容易被氢还原成金属。而具有很大生成热的氧化物，例如，氧化铝、氧化镁等，基本上不能被氢还原成金属。用高纯氢和纯的金属氧化物为原料，可以制得很纯的金属。

(3) 金属热还原法：铝是最常用的还原剂即铝热法。



铝容易和许多金属生成合金。可采用调节反应物配比来尽量使铝完全反应而不残留在生成的金属中。钙、镁一般不和各种金属生成合金，因此可用作钛、锆、钪、钒、铌、钽等氧化物的还原剂。如用活泼金属还原金属卤化物来制备钛：



选择哪一种金属（常用 Na 、 Mg 、 Ca 、 Al ）做还原剂，除 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来判断外还要注意下几方面情况：(1) 还原力强；(2) 容易处理；(3) 不和产品金属生成合金；(4) 可以得到高纯度的金属；(5) 其它产物容易和生成金属分离；(6) 成本尽可能低。

2.2.3 电解法

排在铝前面的几种活泼金属，不能用一般还原剂使它们从化合物中还原出来。这些金属用电解法制取最适宜，电解是最强的氧化还原手段。电解法有水溶液电解和熔盐电解法两种。活泼的金属如铝、镁、钙、钠等用熔融化合物电解法制备。

2.2.4 单质提取方法的主要过程

1. 锂：450 °C 下电解 55% LiCl 和 45% KCl 的熔融混合物。
2. 钠：580 °C 下电解熔融的 40% NaCl 和 60% CaCl₂ 的混合物。
3. 钾：850 °C 下，用金属钠还原氯化钾： $\text{KCl} + \text{Na} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{K}$ 。
4. 铷、铯：13 Pa，800 °C 下，用钙还原氯化铯： $2\text{CsCl} + \text{Ca} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{Cs}$ 。
5. 铍 350~400 °C 下，电解 NaCl 和 BeCl₂ 的熔融盐。
6. 镁：电解水合氯化镁，先脱去其中的水，再电解得到镁和氯气
7. 钙：780~800 °C 下，电解 CaCl₂ 与 KCl 的混合物。
8. 硼：浓碱溶液分解硼镁矿，先得到偏硼酸钠晶体，再将其溶于水，通入 CO₂ 调节溶液的 pH 值，经浓缩后可得到硼砂。硼砂溶于水后经硫酸酸化可析出硼酸，再加热脱水生成 B₂O₃，最后用镁等活泼金属将其还原得到单质硼。
9. 铝：铝矾土 Al₂O₃ 加压碱融得到 Na[Al(OH)₄]，经沉降、过滤后，在溶液中通入 CO₂ 生成 Al(OH)₃ 沉淀，过滤后将沉淀干燥灼烧得到 Al₂O₃，最后将 Al₂O₃ 和冰晶石 Na₃AlF₆ 的熔融液在 1300 K 左右的高温下电解，在阴极上得到熔融的金属铝，纯度可达 99%。
10. 碳：石墨在高温（2000 °C）高压（500 MPa）催化剂（如 Fe，Cr，Pt）存在的条件下合成金刚石；用砂石、焦炭在电炉中加热至 3500 °C 保持 24 h 可得石墨。
11. 硅： $\text{SiO}_2 \xrightarrow{\text{C}} \text{Si} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{SiCl}_4 \xrightarrow{\text{蒸馏}} \text{纯SiCl}_4 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{Si}$
12. 锗：锗矿石用硫酸和硝酸的混合酸处理后转化为 GeO₂，然后溶解于盐酸中生成 GeCl₄，经水解生成纯的 GeO₂，再用 H₂ 还原得到金属锗。
13. 锡： $\text{SnO}_2 + 2\text{C} \longrightarrow \text{Sn} + 2\text{CO}$
14. 铅：先将方铅矿矿石焙烧转化为相应的氧化物，然后用碳还原得到铅： $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$ ， $\text{PbO} + \text{C} \longrightarrow \text{Pb} + \text{CO}$ 。
15. 氮：工业：空气液化分馏；实验室：NH₄Cl 与 NaNO₂ 的混合溶液加热。
16. 磷：将磷酸钙、砂子和焦炭在电炉中加热到 1500 °C 可得白磷： $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 \longrightarrow 3\text{CaSiO}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10}$ ， $\text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{C} \longrightarrow \text{P}_4 + 10\text{CO}$ 。
17. 砷、锑、铋：硫化物矿焙烧后用碳还原： $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$ ， $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \longrightarrow 2\text{Sb} + 3\text{CO}$ 。
18. 硒、碲：可从硫化物矿焙烧的烟道气中除尘时回收，或从电解精炼铜的阳极泥中回收。
19. 氟：电解三份 KHF₂ 与二份无水氟化氢的熔融混合物制取
20. 氯：工业上通过电解氯化钠水溶液制取，实验室用 MnO₂ 和浓盐酸反应制取，也可用浓盐酸与高锰酸钾或重铬酸钾制取。
21. 溴：工业上于海水或卤水中制取：先通入氯气将 Br⁻ 氧化为 Br₂： $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$ ，然后用空气在 pH 为 3.5 左右时将生成的 Br₂ 从溶液中吹出，并用

碳酸钠溶液吸收，生成溴化钠和溴酸钠而与空气分离开： $3\text{Br}_2 + 3\text{CO}_3^{2-} \longrightarrow 5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 3\text{CO}_2$ ，然后将溶液浓缩后用硫酸酸化可得液溴： $5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

22. **碘：**用水浸取海藻后，将所得溶液用适量的氯气氧化 I^- 为 I_2 ： $\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$ ， $\text{I}_2 + \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_3^-$ ；可用离子交换法对所得溶液加以浓缩（若氯气过量，会将 I_2 氧化为 IO_3^- ）；也可用 MnO_2 在酸性溶液中氧化制取 I_2 ，加热使碘升华以分离提纯；还可以采用亚硫酸氢钠还原法从智利硝石所含的碘酸钠制取： $2\text{IO}_3^- + 5\text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ 。
23. **稀有气体：**将液态空气分级蒸馏，首先蒸馏出氮，再继续分馏，得到含少量氮的以氩为主的稀有气体混合物，将此气体通过 NaOH 除去 CO_2 ，再通过赤热的铜丝除去微量的氧，最后通过灼热的镁屑除去氮，余下的气体便是以氩气为主的稀有气体混合物；

§2.3 颜色

表 2.1 常见金属元素的焰色反应颜色

元素	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba	Cu
颜色	深红	黄	紫	红紫	蓝	砖红	洋红	黄绿	绿

Li_2O 白色, Na_2O 白色, K_2O 淡黄, Rb_2O 亮黄, Cs_2O 橙红, 碱土金属氧化物皆为难溶于水的白色粉末, 碱金属和碱土金属的氢氧化物皆为白色固体。

表 2.2 常用碱金属与碱土金属含氧化合物的颜色

氧化物	Na_2O 白色	K_2O 白色		
过氧化物	Na_2O_2 浅黄	K_2O_2 黄色	MgO_2 白色	CaO_2 白色
超氧化物	NaO_2 橙黄	KO_2 橙黄		
臭氧化物		KO_3 橘红		

SnO_2 白色, 氧化亚锡 SnO 黑色, 氧化高铅 PbO_2 暗褐色粉末, 氧化铅 PbO 橙黄色, 四氧化三铅 (俗称铅丹) Pb_3O_4 鲜红色, Pb_2O_3 橙色, SnS 棕色, PbS 黑色, SnS_2 黄色。

NO_2 红棕色气体, N_2O_3 淡蓝色。亚硝酸银 AgNO_2 淡黄色, 难溶于水, 亚硝酸铵 NH_4NO_2 浅黄色晶体。五氧化二磷 P_2O_5 雪白色絮状晶体, 三氧化二铋 Bi_2O_3 黄色粉末加热变为红棕色 Bi_2O_5 , 五氧化二锑 Sb_2O_5 淡黄色粉末, As_2S_3 黄色, Sb_2S_3 橙色, Bi_2S_3 黑色, As_2S_5 黄色, Sb_2S_5 橙色。

表 2.3 常见硫化物的颜色

硫化物	颜色	溶解性	硫化物	颜色	溶解性
Na_2S	白色	溶于水或微溶于水	SnS	棕色	溶于浓盐酸
K_2S	黄棕色	溶于水或微溶于水	CdS	黄色	溶于浓盐酸
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	溶液无色	溶于水或微溶于水	PbS	黑色	溶于浓盐酸
CaS	无色	溶于水或微溶于水	CuS	黑色	溶于硝酸
BaS	无色	溶于水或微溶于水	Hg_2S	黑色	溶于硝酸
MnS	肉红色	溶于稀酸	Cu_2S	黑色	溶于硝酸
FeS	黑色	溶于稀酸	Ag_2S	黑色	溶于硝酸
NiS	黑色	溶于稀酸	HgS	黑色	溶于王水
CoS	黑色	溶于稀酸	Sb_2S_3	橙色	溶于王水
ZnS	白色	溶于稀酸	Bi_2S_3	黑色	溶于王水

F_2 浅黄色, Cl_2 黄绿色, Br_2 红棕色, I_2 紫色, 固态碘呈紫黑色, 并带有金属光泽。自然界的金红石 TiO_2 由于含有少量的铁、铌、钽、钒等呈红色或黄色, TiCl_3

紫色晶体。 CrO_4^{2-} 黄色, MnO_4^- 紫色, V_2O_5 橙黄色晶体, 偏矾酸铵 NH_4VO_3 微黄色晶体, 偏矾酸钠 NaVO_3 黄色晶体, VO_2 蓝色固体, V_2O_3 灰黑色固体, V_2S_3 棕黑色固体。

表 2.4 第一过渡系金属水合离子的颜色

d 电子数	水合离子	颜色	d 电子数	水合离子	颜色
d0	$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	无色	d5	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	淡紫色
d1	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	紫色	d6	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	淡绿色
d2	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	绿色	d6	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	蓝色
d3	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	紫色	d7	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	粉红色
d3	$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	紫色	d8	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	绿色
d4	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	蓝色	d9	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	蓝色
d4	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	红色	d10	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	无色
d5	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	淡红色			

三氧化铬(铬酐) CrO_3 暗红色晶体, 三氧化二铬(铬绿) Cr_2O_3 绿色粉末, 过氧化铬 CrO_5 蓝色, 三氯化铬 $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 紫色晶体, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 灰绿色, 铬酸钾 K_2CrO_4 黄色晶体, BaCrO_4 淡黄色, PbCrO_4 黄色, Ag_2CrO_4 砖红色, 重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (红矾) 橙红色晶体, 氯化铬酰 CrO_2Cl_2 深红色易挥发液体。

三氧化钨 WO_3 黄色粉末, 钨酸 H_2WO_4 黄色沉淀, 钼酸 H_2MoO_4 白色沉淀。

高锰酸钾 KMnO_4 紫红色近乎黑色晶体, 锰酸钾 K_2MnO_4 暗绿色晶体, 二氧化锰 MnO_2 黑色无定形粉末, 硫酸锰 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 肉红色晶体, 氯化锰 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 肉红色晶体, 七氧化二锰(高锰酸酐) Mn_2O_7 黄绿色油状液体, 氧化锰 MnO 绿色粉末, MnS 肉色, MnCO_3 白色。

Fe_2O_3 红棕色, FeO 黑色, Fe_3O_4 黑色, FeCl_3 黑褐色层状晶体, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 淡紫色晶体, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 透明淡蓝色晶体, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 淡绿色晶体, 硫酸亚铁铵(Mohr 盐) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 绿色晶体, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 红棕色, FeO_4^{2-} 紫红色。

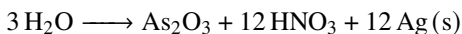
$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 暗褐色, $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 灰黑色, CoO 灰绿色, NiO 绿色, CoCl_2 蓝色, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 蓝紫色, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 紫红色, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉红色晶体, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 淡紫色晶体, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉红色, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 草绿色晶体, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 暗绿色晶体, $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 绿色, $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ 绿色, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 苹果绿色, $\text{NiO}(\text{OH})$ 黑色。

氧化铜 CuO 棕黑色粉末, 氧化亚铜 Cu_2O 暗红色粉末, 硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 蓝色晶体, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 绿色晶体, 氯化亚铜 CuCl 白色四面体晶体(吸湿后变绿), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 浅蓝色, Ag_2O 暗棕色粉末, AgNO_3 无色菱形片状晶体(混入有机物时见光变黑), Ag_2SO_4 白色晶体, AgBr 淡黄色, AgI 黄色, Ag_2CrO_4 砖红色固体, Ag_2SO_3 白色固体。

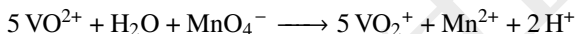
§2.4 鉴定与测定

1. 鉴定 K^+ : $Na_3[Co(NO_2)_6]$ 与钾盐作用, 生成 $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ 亮黄色沉淀;
2. 鉴定 Na^+ : 用醋酸铀酰锌 $ZnAc_2 \cdot 3UO_2Ac_2$ 与钠盐作用, 可以生成淡黄色多面体形晶体: $NaAc \cdot ZnAc_2 \cdot 3UO_2Ac_2 \cdot 9H_2O$;
3. 鉴定 Ca^{2+} : 利用生成 CaC_2O_4 白色沉淀或碳酸盐、磷酸盐沉淀。
4. 鉴定 Ba^{2+} : 利用生成 $BaSO_4$ 白色沉淀或 $BaCrO_4$ 黄色沉淀。
5. 鉴定硼: 硼酸和单元醇反应生成硼酸酯, 硼酸酯可挥发且易燃, 燃烧时火焰呈绿色。
6. 硼砂珠试验: 熔融的硼砂可以溶解许多金属氧化物, 形成不同颜色的偏硼酸复盐: $Na_2B_4O_7 + CoO \longrightarrow Co(BO_2)_2 \cdot 2NaBO_2$ (蓝色)
7. 鉴定 Al^{3+} : 在 Al^{3+} 溶液中加入茜素的氨溶液, 生成红色沉淀, Al^{3+} 先与 NH_3 生成 $Al(OH)_3$, 然后与茜素作用: $Al(OH)_3 + 3Cl_4H_6O_2(OH)_2 \longrightarrow Al(Cl_4H_7O_4)_3 + 3H_2O$, 反应灵敏度高。
8. 鉴定 Bi^{3+} : $3[Sn(OH)_4]^{2-} + 2Bi^{3+} + 6OH^- \longrightarrow 3[Sn(OH)_6]^{2-} + 2Bi \downarrow$, Bi 单质为黑色物质。
9. 鉴定 Sn^{2+} : $2HgCl_2 + Sn^{2+} + 4Cl^- \longrightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow + [SnCl_6]^{2-}$, Hg_2Cl_2 是白色物质。如果 Sn^{2+} 过量则, $Hg_2Cl_2 + Sn^{2+} + 4Cl^- \longrightarrow 2Hg \downarrow + [SnCl_6]^{2-}$ 。
10. 鉴定 Pb^{2+} : $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow PbCrO_4 \downarrow$, $PbCrO_4$ 可以溶于过量的碱生成 $[Pb(OH)_3]^-$, 可利用这一性质将 $PbCrO_4$ 与其他黄色铬酸盐沉淀 (如 $BaCrO_4$) 区别开来。
11. 鉴定 NH_4^+ : 用 Nessler 试剂 ($K_2[HgI_4]$ 的 KOH 溶液) 可以鉴定试液中的 NH_4^+ 。因 NH_4^+ 的含量和 Nessler 试剂的量不同, 生成的沉淀颜色从红棕到深褐色有所不同。为防止试液中其他离子的干扰, 可在试液中加碱, 使逸出的氨与滴在滤纸条上的 Nessler 试剂反应进行鉴定。
12. 鉴定 NO_2^- 和 NO_3^- : 在放有 $FeSO_4$ 和硝酸盐的混合溶液的试管中, 小心的加入浓硫酸, 在浓硫酸与溶液的界面处出现“棕色环”, 这是由于生成了配合物 $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$ 而呈现的颜色。这一反应用来鉴定 NO_3^- 的存在; 如果是 NO_2^- 则只会出现棕色溶液, 而不是棕色环。
13. 鉴定 PO_4^{3-} : 磷酸盐与过量的钼酸铵及适量浓硝酸混合后加热, 可慢慢生成黄色的磷钼酸铵沉淀:

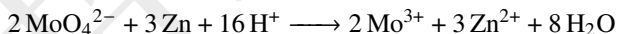
$$PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ + 3NH_4^+ \longrightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O \downarrow + 6H_2O$$
14. 鉴定 As : (1) 马氏试砷法: 将试样、锌和盐酸混合在一起, 反应生成的气体导入热玻璃管中, 如果试样中含有砷的化合物, 则因锌的还原而生成砷 AsH_3 , 砷在玻璃管受热部分分解, 生成的砷沉积在管壁上形成亮黑色的“砷镜”: $2AsH_3 \longrightarrow 2As(s) + 3H_2$ 。(2) 古氏试砷法: 利用砷的强还原性: $2AsH_3 + 12AgNO_3 +$



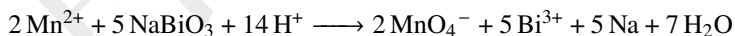
15. 鉴定 H_2O_2 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $4 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{CrO}_5 + 5 \text{H}_2\text{O}$ 。生成的 CrO_5 是蓝色的。
16. 鉴定 SO_4^{2-} : 用 BaCl_2 等可溶性钡盐与其生成不溶于酸的 BaSO_4 , BaSO_3 溶于盐酸。
17. 鉴定 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: 在中性介质中, 和过量的 AgNO_3 作用, 得到沉淀颜色由白到黄到棕到黑: $2 \text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 。
18. 鉴定钛: 在中等酸度的钛 (IV) 盐溶液中加入 H_2O_2 , 生成桔黄色的配合物 $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ 。
19. 鉴定钒: 用 KMnO_4 溶液可以将 VO^{2+} (蓝) 氧化为 VO_2^+ (淡黄), 此反应由于颜色变化明显, 在分析化学中常用来测定溶液中的钒。



20. 鉴定 Ag^+ : $4 \text{Ag}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \downarrow + 2 \text{H}^+$, 生成砖红色沉淀。
21. 鉴定 Cr(VI) : 在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的溶液中, 加入 H_2O_2 和乙醚时, 有蓝色的过氧化物 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 生成。
22. 鉴定 Cr(III) : $2 [\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 3 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}_2\text{O}$, 可初步鉴定是否有 Cr(III) , 再在溶液中加入 Ba^{2+} 或 Pb^{2+} 生成黄色的 BaCrO_4 或 PbCrO_4 沉淀以进一步确认。
23. 鉴定 Mo^{3+} : 在以盐酸酸化的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液中, 加入 Zn 或 SnCl_2 , 则 Mo(VI) 被还原为 Mo^{3+} , 溶液最初变为蓝色, 然后变为绿色, 最后变为棕色 (Mo^{3+}):

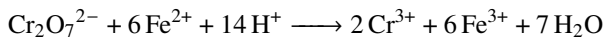


24. 鉴定 Mn^{2+} : 在硝酸溶液中, 铋酸钠 NaBiO_3 或二氧化铅 PbO_2 等强氧化剂能把 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- :



由于生成了 MnO_4^- 而使溶液呈紫红色, 是 Mn^{2+} 的特征反应, 可用来检验溶液中微量的 Mn^{2+} 。但当溶液中有 Cl^- 时, 紫红色生成后会立即褪去, 这是由于 MnO_4^- 被 Cl^- 还原的缘故; 当 Mn^{2+} 过多时, 也会在紫红色出现后立即消失, 因为 MnO_4^- 被过量的 Mn^{2+} 还原, 生成 MnO_2 。

25. 鉴定 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} : 在 Fe^{3+} 的溶液中加入 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液, 生成蓝色沉淀, 称为 Prussian 蓝; 在 Fe^{2+} 的溶液中加入 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液, 也生成蓝色沉淀, 称为 Turnbull's 蓝。
26. 鉴定 Fe^{3+} : KSCN 与 Fe^{3+} 反应生成血红色配离子 $[\text{Fe}(\text{NCS})_x]_{3-x}$ 。
27. 鉴定 Fe^{2+} : 在酸性溶液中, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 可以把 Fe^{2+} , SO_3^{2-} , H_2S , I^- 等氧化, 可用于分析化学中 Fe^{2+} 等含量的测定:



28. 鉴定 Co^{2+} : Co(II) 的配合物在水溶液中稳定性较差, 在丙酮或乙醚中则较稳定。在 Co^{2+} 的溶液中加入 KSCN(s) 及丙酮, 生成蓝色的 $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 。
29. 鉴定 Ni^{2+} : 1 分子 Ni^{2+} 与 2 分子丁二肟在弱碱性条件下生成难溶于水的鲜红色螯合物沉淀二丁二肟合镍 (II), 简写为 Ni(DMG)_2 , 配位原子为 N。
30. 鉴定 Cu^{2+} : 在中性或弱酸性溶液中, Cu^{2+} 与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 反应, 生成红棕色沉淀 $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 可用来鉴定微量的 Cu^{2+} ; 深蓝色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 较稳定, 可根据它的颜色来鉴定 Cu^{2+} 的存在。
31. 鉴定 Cd^{2+} : 在含有 Cd^{2+} 的溶液中通入 H_2S 时, 有不溶于稀酸的 CdS 黄色沉淀析出。
32. 鉴定 Hg^{2+} : 在 Hg^{2+} 的溶液中加入 SnCl_2 溶液时, 首先有白色丝光状的 Hg_2Cl_2 沉淀生成, 再加入过量 SnCl_2 溶液时, Hg_2Cl_2 可被 Sn^{2+} 还原为 Hg 。