

元素化学重点内容合集

—Made By 青蛙王子

目 录

元素化学通论	2
元素的存在	8
单质的制取	10
颜 色.....	14
鉴定与测定	18
重要化合物的制取	20
特殊性质.....	23
毒性物质及处理	26
无机化学命名中特定的词头的含义	28

元素化学通论

一、含氧酸强度

1, 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, 这一经验规律称为 R-O-H 规律。

1) 同一周期, 同种类型的含氧酸 (如 HnRO_4), 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: $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}$

2, 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 \rightarrow 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。

3, 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。

二、含氧酸稳定性

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, 氧化还原性:

1) 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: $\text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$, $\text{V}_2\text{O}_5 < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{MnO}_4^-$

2) 相应价态, 同一周期的主族元素的含氧酸氧化性大于副族元素。

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

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

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: $\text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_3\text{AsO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_6\text{TeO}_6$, $\text{HClO}_4 < \text{HBrO}_4 > \text{H}_5\text{IO}_6$;

低氧化态则自上而下有规律递减: $\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$

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。

3, 影响含氧酸 (盐) 氧化能力的因素:

1) 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。同一周期的元素, 自左往右, 电负性增大, 半径减小, 所以它们的最高氧化态含氧酸的氧化性依次递增。同一族元素, 从上至下, 电负性减小, 原子半径增大, 所以低氧化态含氧酸 (盐) 的氧化性依次递减。高氧化态氧化性锯齿形变化则是由于次级周期性引起的。

2) 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。

三、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： $Na_2CO_3 > NaHCO_3 > H_2CO_3$

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： $K_2CO_3 > CaCO_3 > ZnCO_3 > (NH_4)_2CO_3$

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： $BeCO_3 > MgCO_3 > CaCO_3 > SrCO_3 > BaCO_3$

4、同一成酸元素其高氧化态含氧酸盐比低价态稳定。

如： $KClO_4 > KClO_3 > KClO_2 > KClO$

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： $Hg_2(NO_3)_2 > Hg(NO_3)_2$

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：分解温度 $Na_3PO_4 > Na_2SO_4 > Na_2CO_3 > NaNO_3$

四、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。

1、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) 多数有生成重键的特性。

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（EA）反常地比第三周期同族元素的小。在形成化合键时，在键型、键数和键能等方面也有不同于同族元素的特殊性，影响到这些元素的单质和化合物的结构和性质。

2、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，此外成增加了 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→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”。最突出反常性质是这些元素最高氧化态化合物（如氯化物、含氧酸及其盐）的稳定性小，而氧化性则很强。如 VIIA 高溴酸（盐）氧化性比高氯酸（盐）、高碘酸（盐）强得多。VIA H_2SeO_4 的氧化性比 H_2SO_4 （稀）强，中等浓度的 H_2SeO_4 就能氧化 $Cl^- \rightarrow Cl_2$ ，而浓 H_2SO_4 和 NaCl 反应 $\rightarrow HCl$ ；VA H_2AsO_4 有氧化性，在酸性介质中能将 I^- 氧化为 I_2 ，而 H_3PO_4 基本上没有氧化性，浓 H_3PO_4 和 I^- 反应只生成 HI。

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 $3s^23p^63d^{10}$ ，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。

3, 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, Po 在化合物中的特征氧化态应依次为 +III, +IV, +V 和 +VI，但这四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), Po(IV) 的化合物最稳定。长期以来，学者们认为这是由于这四种元素存在 $6S^2$ 惰性电子对之故，这种现象为西奇威克最先注意到，并称之为“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。

五、无机化合物的水解性

无机物的水解是一类常见且十分重要的化学性质。在实践中我们有时利用他的水解性质（如制备氢氧化铁溶胶等），有时却又必须避免它的水解性质（如配置 $SnCl_2$ 溶液等）。

1, 影响水解的因素

1) 电荷和半径

从水解的本质可见：MA 溶于水后是否发生水解作用，主要决定于 M^+ 和 A^- 离子对配位水分子影响（极化作用）的大小，显然金属离子或阴离子具有高电荷和较小的离子半径时，他们对水分子有较强的极化作用，因此容易发生水解，反之低电荷和较大离子半径的离子在水中不易发生水解，如： $AlCl_3$, $SiCl_4$ 遇水都极易水解： $AlCl_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HCl$, $SiCl_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 4HCl$ ；相反， $NaCl$, $BaCl_2$ 在水中基本不发生水解。

2) 电子层结构

我们知道 Ca^{2+} , Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 等盐一般不发生水解，但是电荷相同的 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 等离子在水中却会水解，这种差异主要是电子层结构不同而引起的。 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 等离子是 $18e^-$ 离子，他们具有较高的有效核电荷，因而极化作用强，容易使配位水发生水解。而 Ca^{2+} , Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 等离子是 $8e^-$ 离子，它们具有较低有效核电荷和较大的离子半径，极化作用较弱，不易使配位水发生分解作用，即不易水解。

总之，离子的极化作用越强该离子在水中就越容易水解。此外还可以看到非稀有气体构型（ $18e^-$, $9-17e^-$, $18+2e^-$ ）的金属离子，他们的盐都容易发生水解。

3) 空轨道

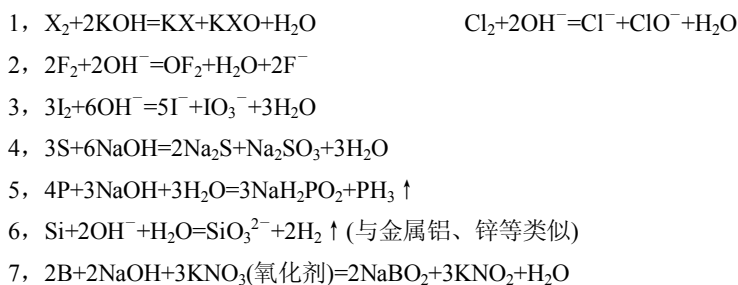
我们知道碳的卤化物如 CF_4 和 CCl_4 遇水不发生水解，但是比碳的原子半径大的硅其卤化物却易水解，如： $SiX_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 4HX$ ，对于四氟化硅来讲： $3SiF_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 4H^+ + 2SiF_6^{2-}$ 这种区别是因为碳原子只能利用 2s 和 2p 轨道成键，这就使其最大共价数限制在 4，并阻碍水分子中氧原子将电子对给予碳原子，所以碳的卤化物不水解。然而硅不仅有可利用的 3s 和 3p 轨道形成共价键，而且还有空的 3d 轨道，这样，当遇到水分子时，具有空的 3d 轨道的 Si^{4+} 接受水分子中氧原子的孤电子对，而形成配位键，同时使原有的键削弱，断裂。这就是卤化硅水解的实质，由于相同的理由，硅也容易形成包含 sp^3d^2 杂化轨道的 SiF_6^{2-} 配离子。

NF_3 不易水解， PF_3 却易水解也可以用同样的理由解释。硼原子虽然利用 2s 和 2p 轨道成键，但是因为成键后在 2p 轨道中还有空轨道存在，所以硼原子还有接受电子对形成配位键的可能，这就是硼的卤化物为什么会强烈水解的原因。

4) 除结构因素影响水解反应以外，增高温度往往使水解加强。

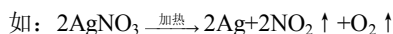
5) 由于水解反应是一个可逆平衡，所以溶液的酸度也会影响水解反应的进行。

七, 非金属单质的碱歧化反应:



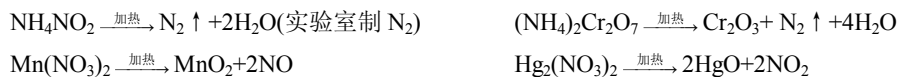
八, 含氧酸盐热分解的自身氧化还原规律

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,



1, 阴离子氧化阳离子反应:

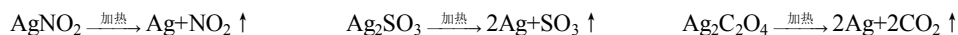
阴离子具有较强氧化性而阳离子又有较强还原性, 如 $NH_4NO_3, (NH_4)_2Cr_2O_7$ 等:



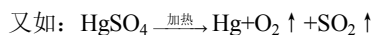
这几个反应都是酸根将 NH_4^+ 氧化成 N_2 或将低价的具有还原性的 Mn^{2+} , Hg_2^{2+} 氧化成 MnO_2 和 HgO

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:



这里是 Ag^+ 将 NO_2^- 、 SO_3^{2-} 、 $C_2O_4^{2-}$ 等离子氧化。



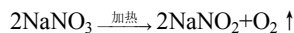
在盐热分解较多见主要是 Ag 和 Hg 的含氧酸盐易发生这种反应。

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。碱金属的第五、七族的最高价含氧酸盐特别是多数卤素含氧酸盐, 加热时通常按这种方式分解, 由于 CO_2 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 O_3 等分子比较稳定, 所以碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐等热分解时一般不放出氧气。

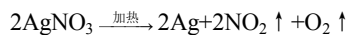
硝酸盐受热分解: 热分解产物因金属离子的性质不同而分为如下三类:

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氧气:



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: $2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{\text{加热}}, 2PbO+4NO_2 \uparrow +O_2 \uparrow$

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:



九, 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:



有的在水溶液中进行: $2\text{Cu}^+(\text{aq}) \xrightarrow{\text{加热}}, \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}$

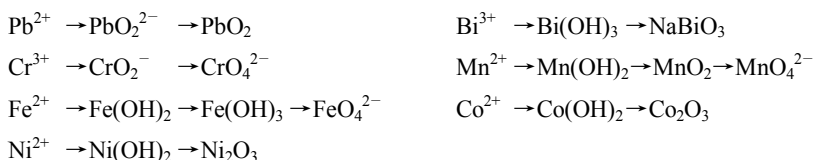
综上所述:在常见的含氧酸盐中磷酸盐、硼酸盐、硅酸盐都比较稳定,它们在加热时不分解,但易脱水缩合为多酸盐;硝酸盐及卤酸盐不稳定,由于它们的酸根离子具有氧化性,因此加热这类盐会发生不同形式的氧化还原反应,随金属阳离子的不同产物各异,如硝酸盐的几种类型;碳酸盐和硫酸盐等居中,且硫酸盐的分解温度高于碳酸盐,一般含氧酸盐的酸式盐不如正盐稳定。

十, 金属元素高低价转化的规律

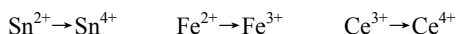
元素周期表中,除少数金属元素无变价外,其余均有变价。同一金属的多种不同价态在溶液中存在的形式不同,它们都以各自的最稳定状态而存在于溶液中。①处于低价态的金属离子一般以简单的阳离子形式存在于溶液中,如 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cr^{3+} 等;②处于中间价态的金属元素大都以氧化物、氧酰离子或相应价态的酸根离子形式存在于溶液中,如 MnO_2 、 PbO^+ 、 CrO_2^- 等;③处于高价态的金属元素常以复杂的含氧酸根形式存在,如 MnO_4^- 、 BiO_3^- 、 CrO_4^{2-} 、 FeO_4^{2-} 等。这主要是因为同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 $\text{O}-\text{H}$ 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^-

金属元素高低价态离子间的相互转化过程,实际上就是氧化还原的过程。有些氧化还原过程常伴有介质参加,而且介质可影响氧化还原产物。因此水溶液中金属元素的高低价相互转化过程与介质的酸碱性有关,而且存在普遍规律:

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:

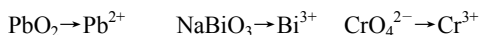


在碱性介质中能完成这种转化过程,有几点原因:①从电极电势来看在碱性介质中金属的电对较低,其还原态不稳定,还原性较强,易找合适的氧化剂将低价态氧化成高价态。②这些元素的高价态在酸性介质中极不稳定,只能在碱性中存在。如 Pb^{4+} 在酸性介质中不能稳定存在,只能在碱性中以 PbO_2 形式存在, Co^{3+} 、 Ni^{3+} 在酸中也不稳定,只在碱中以 Co_2O_3 、 Ni_2O_3 存在; Bi^{3+} 及 HBiO_3 不稳定,以 NaBiO_3 存在, MnO_4^{2-} 在碱中存在,酸中迅速歧化。因此,碱性条件是形成高价态化合物本身的要求。当然也有一些高价态在酸中稳定,不一定用碱,但只是少数,如:



再如 Mn^{2+} 转化成 MnO_4^- 在碱性介质较易转化,而在酸性溶液中则需很强的氧化剂(BiO_3^- 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 PbO_2 、 IO_4^- 等)才能进行。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。

元素的存在

	主要矿物的名称和组成
锂 Li	锂辉石 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, 锂云母 $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{21}(\text{OH}_2\text{F})_3$, 透锂长石 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$
钠 Na	盐湖和海水中的氯化钠 (每升海水约含 30gNaCl), 天然碱 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 硝石 NaNO_3 , 芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
钾 K	光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 钾长石 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, 盐湖 KCl, 海水中 KCl 的含量仅为 NaCl 的 1/40
铍 Be	绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, 硅铍石 Be_2SiO_4 , 铝铍石 $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
镁 Mg	菱镁矿 MgCO_3 , 光卤石, 白云石 $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$
钙 Ca	大理石, 方解石, 白垩, 石灰石 (CaCO_3) , 石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 萤石 CaF_2
锶 Sr	天青石 SrSO_4 , 碳酸锶矿 SrCO_3
钡 Ba	重晶石 BaSO_4 , 毒重石 BaCO_3
硼 B	硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 方硼石 $2\text{Mg}_3\text{B}_3\text{O}_{15} \cdot \text{MgCl}_2$, 硼镁矿 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 少量硼酸 H_3BO_3
铝 Al	铝矾土矿 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
镓 Ga	以杂质形式分散于铝矾土矿中
铟 In 铊 Tl	闪锌矿 ZnS 中含有少量的铟和铊
锗 Ge	与硫化物矿共生, 如硫银锗矿 $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$, 硫铅锗矿 $2\text{PbS} \cdot \text{GeS}_2$, 或以 GeO_2 的形式富集在烟道灰中
锡 Sn	锡石 SnO_2
铅 Pb	硫化物和碳酸盐, 如方铅矿 PbS , 白铅矿 PbCO_3
硅 Si	正长石 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, 白云母 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 高岭土 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 石棉 $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ 滑石 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 泡沸石 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
磷 P	磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 氟磷灰石 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$
砷 As	雄黄 As_4S_4
锑 Sb	辉锑矿 Sb_2S_3
铋 Bi	辉铋矿 Bi_2S_3
硒 Se 碲 Te	分散稀有元素, 以极微量存在于各种硫化物矿中
硫 S	黄铁矿 FeS_2 , 其他 PbS , CuFeS_2 , ZnS , CaSO_4 , BaSO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
氟 F	萤石 CaF_2 , 冰晶石 Na_3AlF_6
氯 Cl 溴 Br 碘 I	主要以钠、钾、钙、镁的无机盐形式存在于海水中, 其中氯化钠的含量最高, 某些海藻体内含有碘元素, 智利硝石 (NaNO_3) 中含有少量碘酸钠 (NaIO_3)
钛 Ti	钛铁矿 FeTiO_3 , 金红石 TiO_2
钒 V	分散存在, 四川攀枝花铁矿中含有丰富的钒和相当数量的钒
铬 Cr	铬铁矿 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$
钼 Mo	辉钼矿 MoS_2
钨 W	黑钨矿 MnFeWO_4 , 白钨矿 CaWO_4 (我国钨矿储量约占世界总储量的一半)
锰 Mn	软锰矿 $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 深海锰矿 “锰结核”
铁 Fe	赤铁矿 Fe_2O_3 , 磁铁矿 Fe_3O_4 , 黄铁矿 FeS_2 , 菱铁矿 FeCO_3
钴 Co	辉钴矿 CoAsS
镍 Ni	镍黄铁矿 $\text{NiS} \cdot \text{FeS}$

铜 Cu	辉铜矿 Cu_2S , 孔雀石 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
银 Ag	辉银矿 Ag_2S
金 Au	碲金矿 AuTe_2 , 金沙 (单质金与砂子的混合物)
稀 土 元 素 Rare Earths, 含 镧 系 元 素 及 钇 Y、镨 Lu	轻稀土元素 (La Ce Pr Nd Pm Sm Eu 钷组): 独居石 (磷铈镧矿, Ce, La 等的磷酸盐), 氟 碳铈镧矿 (Ce, La 等的氟碳酸盐) 重稀土元素 (Gd Tb Dy (Y) Ho Er Tm Yb Lu 铈组): 硅铈钇矿 ($\text{Y}_2\text{FeBe}_2\text{SiO}_{10}$), 磷酸钇矿 YPO_4 , 黑稀金矿 $[(\text{Y,Ce,La})(\text{No,Ta,Ti})_2\text{O}_6]$ 等 我国已探明稀土储量及工业储量均占世界总储量和世界工业储量的 80%左右
钍 Th	硅酸钍矿 ThSiO_4 , 独居石
铀 U	沥青铀矿 U_3O_8

单质的制取

工业上冶炼金属的一般方法

工业上的还原过程即称为冶炼，把金属从化合物中的还原成单质。由于金属的化学活泼性不同，需采取不同的冶炼方法，一种金属采用什么提炼方法与它们的化学性质、矿石的类型和经济效果等有关。金属的提炼方法与它们在周期表中的位置大致关系见下表。

	IA																			0		
1	¹ H 氢																				² He 氦	
2	³ Li 锂	⁴ Be 铍																				
3	¹¹ Na 钠	¹² Mg 镁																				
4	¹⁹ K 钾	²⁰ Ca 钙	²¹ Sc 钪	²² Ti 钛	²³ V 钒	²⁴ Cr 铬	²⁵ Mn 锰	²⁶ Fe 铁	²⁷ Co 钴	²⁸ Ni 镍	²⁹ Cu 铜	³⁰ Zn 锌	³¹ Ga 镓	³² Ge 锗	³³ As 砷	³⁴ Se 硒	³⁵ Br 溴	³⁶ Kr 氪				
5	³⁷ Rb 铷	³⁸ Sr 锶	³⁹ Y 钇	⁴⁰ Zr 锆	⁴¹ Nb 铌	⁴² Mo 钼	⁴³ Tc 锝	⁴⁴ Ru 钌	⁴⁵ Rh 铑	⁴⁶ Pd 钯	⁴⁷ Ag 银	⁴⁸ Cd 镉	⁴⁹ In 铟	⁵⁰ Sn 锡	⁵¹ Sb 锑	⁵² Te 碲	⁵³ I 碘	⁵⁴ Xe 氙				
6	⁵⁵ Cs 铯	⁵⁶ Ba 钡	⁵⁷⁻⁷¹ La-Lu 镧系	⁷² Hf 铪	⁷³ Ta 钽	⁷⁴ W 钨	⁷⁵ Re 铼	⁷⁶ Os 锇	⁷⁷ Ir 铱	⁷⁸ Pt 铂	⁷⁹ Au 金	⁸⁰ Hg 汞	⁸¹ Tl 铊	⁸² Pb 铅	⁸³ Bi 铋	⁸⁴ Po 钋	⁸⁵ At 砹	⁸⁶ Rn 氡				
7	1. 电解法		2. 电解法或 活泼金属还原				4. 热分解法						3. 热还原法									

金属提炼方法与周期表位置的关系

工业上提炼金属一般有下列几种方法：

一、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： $2\text{HgO} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2 \uparrow$

将辰砂(硫化汞)加热也可以得到汞： $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2 \uparrow$

二、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。

氧化物矿： $\text{SnO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Sn} + 2\text{CO}_2 \uparrow$ ， $\text{MgO} + \text{C} \rightarrow \text{Mg} + \text{CO} \uparrow$

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：先在空气中煅烧，使它变成氧化物，再用焦炭还原。如从方铅矿提取铅：



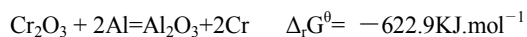
2. 氢热还原法

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（金属置换法）

选择哪一种金属(常用 Na、Mg、Ca、Al)做还原剂，除 $\Delta_r G^\theta$ 来判断外还要注意以下几方面情况：(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，等等。

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、钎、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：



三、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。

	提取方法的主要过程
锂	450℃下电解 55%LiCl 和 45%KCl 的熔融混合物。
钠	580℃下电解熔融的 40%NaCl 和 60%CaCl ₂ 的混合物。
钾	850℃下，用金属钠还原氯化钾： $\text{KCl} + \text{Na} \rightarrow \text{NaCl} + \text{K}$
铷 铯	13Pa, 800℃下，用钙还原氯化铯： $2\text{CsCl} + \text{Ca} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{Cs}$
铍	350℃~400℃下，电解 NaCl 和 BeCl ₂ 的熔融盐；或采用镁还原氟化铍： $\text{BeF}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{Be} + \text{MgF}_2$
镁	电解水合氯化镁（含 20%CaCl ₂ ，60%NaCl）：先脱去其中的水，再电解得到镁和氯气， $\text{MgCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} + (\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}) \xrightarrow[\text{熔融}]{700 \sim 720^\circ\text{C}} \text{MgCl}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \xrightarrow{\text{电解}} \text{Mg} + \text{Cl}_2$ 还可采用硅热还原法： $2(\text{MgO} \cdot \text{CaO}) + \text{FeSi} \rightarrow 2\text{Mg} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Fe}$
钙	(780~800)℃下，电解 CaCl ₂ 与 KCl 的混合物； 铝热法： $6\text{CaO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Ca} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
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 CO ₂ 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 B ₂ O ₃ ，最后用镁等活泼金属将其还原得到单质硼； 制备高纯度的硼可以采用碘化硼 BI ₃ 热分解的方法。
铝	铝矾土(Al ₂ O ₃)加压碱融得到 Na[Al(OH) ₄]，经沉降、过滤后，在溶液中通入 CO ₂ 生成 Al(OH) ₃ 沉淀，过滤后将沉淀干燥灼烧得到 Al ₂ O ₃ ，最后将 Al ₂ O ₃ 和冰晶石 Na ₃ AlF ₆ 的熔融液在 1300K 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%
碳	石墨在高温（2000℃）高压（500MPa）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℃ 保持 24h 可得石墨： $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{CO} + \text{SiC} \rightarrow \text{C}(\text{石墨}) + \text{Si} + 2\text{CO}$ ； 于惰性气氛下电弧蒸发石墨可合成 C ₆₀

硅	工业用晶形硅可按如下步骤得到： $\text{SiO}_2 \xrightarrow[\text{电炉}]{\text{C}} \text{Si} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{SiCl}_4 \xrightarrow{\text{蒸馏}} \text{纯 SiCl}_4 \xrightarrow[\text{还原}]{\text{H}_2} \text{Si}$
锗	锗矿石用硫酸和硝酸的混合酸处理后转化为 GeO_2 ，然后溶解于盐酸中生成 GeCl_4 ，经水解生成纯的 GeO_2 ，再用 H_2 还原得到金属锗。
锡	$\text{SnO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Sn} + 2\text{CO}$
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： $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$, $\text{PbO} + \text{C} \rightarrow \text{Pb} + \text{CO}$
氮气	工业：空气液化分馏；实验室： NH_4Cl 与 NaNO_2 的混合溶液加热。
磷	将磷酸钙、砂子和焦炭在电炉中加热到 1500°C 可得白磷： $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaSiO}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10}$, $\text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{C} \rightarrow \text{P}_4(\text{白磷}) + 10\text{CO}$; 白磷隔绝空气加热至 400°C 可得到红磷： $\text{P}_4(\text{白磷}) \rightarrow 4\text{P}(\text{红磷})$; 白磷在高压和较高温度下可转变为黑磷。
砷锑铋	硫化物矿焙烧后用碳还原： $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Sb} + 3\text{CO}$
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。
氟	电解三份 KHF_2 与二份无水氟化氢的熔融混合物制取： $2\text{HF} \xrightarrow[373\text{K}]{\text{电解}} \text{F}_2 + \text{H}_2$
氯气	工业上通过电解氯化钠水溶液制取： $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$; 实验室用 MnO_2 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。
溴	工业上于海水或卤水中制取：先通入氯气将 Br^- 氧化为 Br_2 ： $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$, 然后用空气在 pH 为 3.5 左右时将生成的 Br_2 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： $3\text{Br}_2 + 3\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 3\text{CO}_2$, 然后将溶液浓缩后用硫酸酸化可得液溴： $5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
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 ： $\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$, $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$, 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： $2\text{IO}_3^- + 5\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$
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；从天然气中分离氩也可以采用液化的方法。 稀有气体之间的分离是利用低温下活性炭对这些气体的选择性吸附来进行的，由于色散力的差异，相同温度下分子量大的气体被吸附的多些，吸附后的活性炭在低温下经过分级解吸可得到各种稀有气体。

稀土元素	<p>1, 以独居石为例的稀土元素提取方法:</p> <p>①NaOH 分解法: $(RE)PO_4 + \text{浓 NaOH} \xrightarrow{(130\sim 150)^\circ\text{C}} (RE)(OH)_3(s) + Na_3PO_4$, 矿石中的钍(Th)和铀(U)以 $Th(OH)_4$ 和 $Na_2U_2O_7$ 的形式和 $(RE)(OH)_3$ 共同沉淀出来, 用水浸出 Na_3PO_4 后, 在沉淀中加入硝酸使沉淀都以硝酸盐的形式转入溶液中: $(RE)(OH)_3 + 3HNO_3 \rightarrow (RE)(NO_3)_3 + 3H_2O$, $Th(OH)_4 + 4HNO_3 \rightarrow Th(NO_3)_4 + 4H_2O$, $Na_2U_2O_7 + 6HNO_3 \rightarrow 2UO_2(NO_3)_2 + 2NaNO_3 + 3H_2O$, Th 和 U 可在随后的萃取过程中与其他稀土元素分离;</p> <p>②H_2SO_4 分解法: $2(RE)PO_4 + 3H_2SO_4(\text{浓}) \xrightarrow{(200\sim 250)^\circ\text{C}} (RE)_2(SO_4)_3(s) + 2H_3PO_4$, Th 成为 $Th(SO_4)_2$, 用冷水浸出后, 加 $Na_4P_2O_7$ 到浸出液中, ThP_2O_7 生成沉淀, 其他镧系元素可以向溶液中加入草酸生成草酸盐沉淀得以分离, 草酸盐经过灼烧后可以得到 $(RE)_2O_3$;</p> <p>③氯-碳分解法: 将独居石与碳混合加热并通入氯气: $2(RE)PO_4 + 3C + 6Cl_2 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} 2(RE)Cl_3 + 2POCl_3 + 3CO_2$, 其他杂质也生成氯化物, 如 UCl_4, $ThCl_4$, $TiCl_4$, $FeCl_3$ 等, 但由于沸点不同, 杂质可以与稀土元素分开, $(RE)Cl_3$ 则以液态形式流出。</p> <p>2, 稀土元素的分离: 分级结晶法, 分级沉淀法, 氧化还原法等曾是过去使用的主要分离方法, 目前更常用的是离子交换法和溶剂萃取法。</p> <p>①离子交换法: 分离稀土元素时一般用磺酸型聚苯乙烯树脂作为阳离子交换树脂。根据离子交换能力大小的差异, 以及离子与淋洗剂结合后所生成化合物的稳定性不同, 可以利用离子交换树脂来分离各种元素。在离子交换柱上进行着多次的“吸附”和“脱附”(淋洗)的过程, 使性质十分相似的元素都能分开。原子序数较大的元素最先被淋洗出来, 如用 2-羟基丁酸做淋洗剂从离子交换柱上淋洗重镧系离子时的出峰先后顺序: $Lu > Yb > Tm > Er > Ho > Dy > Tb > Gd > Eu$</p> <p>②溶剂萃取法: 萃取过程就是利用一种溶剂(常用有机溶剂)去提取另一溶剂(通常为水)中某一溶质的过程, 以达到分离或浓缩这一物质的目的。这种萃取方法在工业上和实验室里被广泛应用于分离化学性质极相近的元素, 如锆与铪, 铌与钽, 稀土元素等。分离能力用 2 种溶质分配系数的比值来衡量。</p> <p>3, 稀土金属的制备:</p> <p>①金属热还原法: 热还原法所得的金属都不同程度的含有各种杂质, 需要进一步纯化。稀土元素中的 Sm, Eu, Yb 等单质可用此法制备。例如用 Ca 做还原剂: $3Ca + 2(RE)F_3 \xrightarrow{(1450\sim 1750)^\circ\text{C}} 3CaF_2 + 2RE$; 也可以用 Li 做还原剂与 $(RE)Cl_3$ 反应, 用 Li 做还原剂所得金属纯度较高, 但成本稍高。</p> <p>②熔盐电解法: 熔盐电解法对轻稀土元素更为适用, 生产成本低且可连续生产, 但产品纯度较差。氯化物熔盐系统是在 $(RE)Cl_3$ 中加入碱金属或碱土金属氯化物以降低熔点。氧化物-氟化物熔盐电解系统则是在 $(RE)_2O_3$ 中加入 LiF 或 CaF_2, 电解时 RE 在阴极析出。</p>
钍	1000℃下用金属钙还原 ThO_2 可制得金属钍。
铀	沥青铀矿经酸或碱处理后用沉淀法、溶剂萃取法或离子交换法可得到 $UO_2(NO_3)_2$, 再经还原可得 UO_2 , UO_2 在 HF 中加热得 UF_4 , 用 Mg 还原 UF_4 可得 U 和 MgF_2 。

颜 色

S 区元素的火焰颜色								
元素	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba
颜色	深红	黄	紫	红紫	蓝	橙红	深红	绿
波长/ μm	670.8	589.2	766.5	780.0	455.5	714.9	687.8	553.5

Li_2O 白色, Na_2O 白色, K_2O 淡黄, Rb_2O 亮黄, Cs_2O 橙红, Na_2O_2 淡黄色颗粒状, 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。

无定形硼为棕色粉末, 晶形硼呈黑灰色。

自然界结晶形态的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 成为刚玉, 红宝石由于含有极微量的铬的氧化物如 Cr_2O_3 而呈红色, 蓝宝石由于含有铁和钛的氧化物而呈蓝色。

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

连氨 (胂) N_2H_4 为在空气中强烈发烟的无色液体, 燃烧时呈紫色火焰。

硫化铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 无色或黄色晶体, 与空气接触很快变黄, 形成部分多硫化物和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$

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

部分金属硫化物的颜色和溶解性						
硫化物	颜色	溶解性	硫化物	颜色	溶解性	溶 度 积 从 上 到 下 依 次 减 小
Na_2S	白色	溶于水或微溶于水	SnS	棕色	溶于浓盐酸 $[\text{MCl}_4]^{2-}$	
K_2S	黄棕色		CdS	黄色		
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	溶液无色(微黄)		PbS	黑色		
CaS	无色		CuS	黑色	溶于硝酸	
BaS	无色	Hg_2S	黑色			
MnS	肉红色	溶于稀酸 0.3mol/L HCl	Cu_2S	黑色	溶于王水	
FeS	黑色		$\text{Ag}_2\text{S}(\alpha)$	黑色		
$\text{NiS}(\alpha)$	黑色		HgS	黑色		
$\text{CoS}(\alpha)$	黑色		Sb_2S_3	橙色		
$\text{ZnS}(\alpha)$	白色		Bi_2S_3	黑色		

随着原子序数增加, 颜色加深, 这主要是硫化物中共享的离域键增加。

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。

氯的氧化物的 颜色及性状	一氧化二氯 Cl_2O	黄棕色气体
	二氧化氯 ClO_2	黄绿色气体
	六氧化二氯 Cl_2O_6	深红色液体
	七氧化二氯 Cl_2O_7	无色油状液体

工业用 30% 盐酸因含杂质（主要是 $[\text{FeCl}_4]^-$ ）而带黄色。

HBrO_4 艳黄色，硫氰 $(\text{SCN})_2$ 黄色液体， XePtF_6 红色晶体

卤素互化物的颜色及结构								
类型	化合物	颜色	类型	价层电子对数	分子构型	X 杂化方式	化合物	颜色
XX'	$\text{ClF}(\text{g})$	无色	XX'_3	5	T 形	$\text{sp}3\text{d}$	$\text{ClF}_3(\text{g})$	浅绿
	$\text{BrF}(\text{g})$	红棕					$\text{BrF}_3(\text{l})$	无色
	$\text{BrCl}(\text{g})$	红棕					$\text{ICl}_3(\text{s})$	橙色
	$\text{ICl}(\text{g})$	红棕	XX'_5	6	四方锥形	$\text{sp}3\text{d}^2$	$\text{BrF}_5(\text{l})$	无色
$\text{IBr}(\text{s})$	深红	$\text{IF}_5(\text{l})$					无色	
			XX'_7	7	五角锥形	$\text{sp}3\text{d}^3$	$\text{IF}_7(\text{g})$	无色

第一过渡系金属水合离子的颜色					
d 电子数	水合离子	水合离子颜色	d 电子数	水合离子	水合离子颜色
d0	$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	无色（溶液）	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			

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， VF_4 绿色固体， VCl_4 暗棕色液体， VBr_4 洋红色液体（ -23°C 以上不稳定）， V_2O_3 灰黑色固体， V_2S_3 棕黑色固体

pH	>12.6	12~9	9~7	7~6.5	6.5~2.2	2.2~1	<1
V(V) 离子颜色	VO_4^{3-}	$\text{V}_2\text{O}_6(\text{OH})^{3-}$	$\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} \square \text{VO}^{2+}$	VO^{2+}
	淡黄色(或无色)		→ 红棕色		橙棕色	→ 淡黄色	

在 NH_4VO_3 的盐酸溶液中加入 Zn，会依次看到生成蓝色的 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O}_5)]^{2+}$ ，绿色的 $[\text{VCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ，最后生成紫色的 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

在酸性溶液中钒的各种离子				
离子	$\text{VO}_2^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 简写为 VO_2^+	$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 简写为 VO^{2+}	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 简写为 V^{3+}	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 简写为 V^{2+}
d 电子数	0	1	2	3
氧化值	+5	+4	+3	+2
颜色	淡黄色	蓝色	绿色	紫色
E^0/V	1.0(V/IV)	0.337(IV/III)	0.25(III/II)	-1.2(II/0)
生成方法	钒酸盐加足量酸	V_2O_5 用 SO_2 在酸性溶液中还原	V_2O_3 溶于酸	VO 溶于酸
与 OH^- 反应产物	V_2O_5	$\text{VO}(\text{OH})_2$	V_2O_3	$\text{V}(\text{OH})_2$

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

CrCl₃·H₂O 紫色晶体, Cr(OH)₃ 灰绿色, 铬酸钾 K₂CrO₄ 黄色晶体, BaCrO₄ 淡黄色, PbCrO₄ 黄色, Ag₂CrO₄ 砖红色, 重铬酸钾 K₂Cr₂O₇ (红矾) 橙红色晶体, 硫酸钾铬 (铬钾矾) KCr(SO₄)₂·12H₂O 暗紫色八面晶体, 氯化铬酐 CrO₂Cl₂ 深红色易挥发液体, Cr₂(Ac)₄·2H₂O 粉红色

水溶液中铬的各种离子					
离子	Cr ₂ O ₇ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ (或 Cr ³⁺)	[Cr(OH) ₄] ⁻	[Cr(H ₂ O) ₆] ²⁺ (或 Cr ²⁺)
d 电子数	0	0	3	3	4
氧化值	+6	+6	+3	+3	+2
颜色	橙红色	黄色	紫色	亮绿色	蓝色
存在时的 pH	<2	>6	酸性	过量强碱溶液中 (在固态化合物中 以 CrO ₂ ⁻ 存在)	酸性
构型	两个四面体共 用一个 O	正四面体	八面体		八面体

三氧化钨 WO₃ 黄色粉末, 钨酸 H₂WO₄ 黄色沉淀, 钨蓝 (W(VI)和 W(V)氧化物的混合物) WO_{2.67}(OH)_{0.33}
钼酸 H₂MoO₄ 白色沉淀, (四缩)七钼酸六铵 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·24H₂O 无色或淡绿色晶体, 磷钼酸铵
(NH₄)₃PO₄·12MoO₃·6H₂O 黄色沉淀, 磷钼酸 H₃[P(Mo₃O₁₀)₄]·12H₂O 黄色闪光晶体 (见光分解, 储
于黑色磨口瓶中)

高锰酸钾 KMnO₄ 紫红色近乎黑色晶体, 锰酸钾 K₂MnO₄ 暗绿色晶体, 二氧化锰 MnO₂ 黑色无定形粉末, 硫酸
锰 MnSO₄·7H₂O 肉红色晶体, 氯化锰 MnCl₂·4H₂O 肉红色晶体, 七氧化二锰 (高锰酸酐) Mn₂O₇
黄绿色油状液体, 氧化锰 MnO 绿色粉末, MnO₂·xH₂O 棕褐色, MnS 肉色, MnCO₃ 白色, Mn(NH₄)PO₄
肉色, [MnF₆]³⁻ 红色

水溶液中锰的各种离子及其性质				
离子	MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ²⁻	[Mn(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺
d 电子数	0	1	4	5
氧化值	+7	+6	+3	+2
颜色	紫红色	暗绿色	红色	淡红色
存在于溶液中的条件	中性溶液中稳定	在 pH>13.5 的碱性 溶液中稳定	很容易歧化为 MnO ₂ 和 Mn ²⁺	酸性溶液中稳定

Fe₂O₃ 红棕色, FeO 黑色, Fe₃O₄ 黑色, FeCl₃ 黑褐色层状晶体, Fe(NO₃)₃·9H₂O 淡紫色晶体, FeCl₂·4H₂O
透明淡蓝色晶体, FeSO₄·7H₂O 淡绿色晶体, 硫酸亚铁铵 (Mohr 盐) (NH₄)₂FeSO₄)₂·6H₂O 绿色晶体,
Fe(OH)₃ 红棕色, FeO₄²⁻ 紫红色, 五氰亚硝酰合铁 (II) 酸钠 Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O 红色晶体, [Fe(phen)₃]²⁺
深红色, [Fe(phen)₃]³⁺ 蓝色

Co₂O₃·xH₂O 暗褐色, Ni₂O₃·2H₂O 灰黑色, CoO 灰绿色, NiO 绿色, CoF₃ 淡棕色粉末, CoCl₂ 蓝色, CoCl₂·H₂O
蓝紫色, CoCl₂·2H₂O 紫红色, CoCl₂·6H₂O 粉红色晶体, CoSO₄·7H₂O 淡紫色晶体, Co(OH)₂ 粉
红色, 碱式碳酸钴 Co₂(OH)₂CO₃²⁻ 蓝色, CoCl₄²⁻ 天蓝色, [Co(NH₃)₆]²⁺ 土黄色, [Co(NH₃)₆]³⁺ 红色, NiCl₂·6H₂O
草绿色晶体, NiSO₄·7H₂O 暗绿色晶体, Ni(NO₃)₂·6H₂O 青绿色晶体, Ni(CN)₂ 绿色, [Ni(CN)₄]²⁻ 黄
色, [Ni(NH₃)₆]²⁺ 蓝色, Ni(OH)Cl 绿色, Ni(OH)₂ 苹果绿色, NiO(OH) 黑色

羰基簇合物: Fe₂(CO)₉ 褐色, Fe₃(CO)₁₂ 墨绿色, Co₂(CO)₈ 橙红色, Co₄(CO)₁₂ 黑色, Rh₂(CO)₈ 橙色, Rh₄(CO)₁₂
红色, Rh₆(CO)₁₆ 黑色

第一过渡系代表性的羰合物						
	VB	VIB	VII B	VIII		
	V(CO) ₆	Cr(CO) ₆	Mn ₂ (CO) ₁₀	Fe(CO) ₅	Co ₂ (CO) ₈	Ni(CO) ₄
颜色	黑色	无色	金黄色	黄色	橙色	无色
常温下状态	固体	固体	固体	液体	固体	液体

氧化铜 CuO 棕黑色粉末, 氧化亚铜 Cu₂O 暗红色粉末, 硫酸铜(胆矾)CuSO₄ · 5H₂O 蓝色晶体, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 蓝色晶体, CuCl₂ · 2H₂O 绿色晶体, 氯化亚铜 CuCl 白色四面体晶体(吸湿后变绿), Cu(OH)₂ 浅蓝色, [Cu(OH)₄]²⁻ 深蓝色,

Ag₂O 暗棕色粉末, AgNO₃ 无色菱形片状晶体(混入有机物时见光变黑), Ag₂SO₄ 白色晶体, AgBr 淡黄色, AgI 黄色, Ag₂CrO₄ 砖红色固体, Ag₂SO₃ 白色固体

Au₂Cl₆ 深红色吸水性固体(溶于少量水中呈红棕色, 在大量水中呈红黄色, 在酸性溶液中稳定, 中性溶液中析出 Au)

把锌和镉在空气中加热到足够高的温度时能燃烧起来, 分别产生蓝色和红色的火焰, 生成 ZnO 和 CdO。ZnO 为白色粉末, 加热时变黄, 冷却后又变白。Zn₃[Fe(CN)₆]₂ 黄褐色固体。

氧化汞 HgO 有鲜红色[1:20500(水)]和黄色[1:19500(水)]两种, 高于 400℃ 分解为 Hg 和 O₂, 细心加热颜色变黑, 冷却又恢复原色。Hg₂O 棕褐色(也有人认为这是 HgO 和 Hg 混合物的颜色), Hg₂I₂ 绿色, HgI₂ 金红色

Ln ³⁺ 水溶液中离子的颜色								
原子序数	离子	4f 亚层电子构型	颜色	未成对电子数	颜色	4f 电子	离子	原子序数
57	La ³⁺	0	无	0	(无)	14	Lu ³⁺	71
58	Ce ³⁺	1	无	1	无	13	Yb ³⁺	70
59	Pr ³⁺	2	黄绿	2	浅绿	12	Tm ³⁺	69
60	Nd ³⁺	3	红紫	3	淡红	11	Er ³⁺	68
61	Pm ³⁺	4	粉红	4	淡黄	10	Ho ³⁺	67
62	Sm ³⁺	5	淡黄	5	浅黄绿	9	Dy ³⁺	66
63	Eu ³⁺	6	浅粉红	6	微淡粉红	8	Tb ³⁺	65
64	Gd ³⁺	7	无	7	无	7	Gd ³⁺	64

Pr₂O₃ 深蓝色, Nd₂O₃ 浅蓝色, Er₂O₃ 粉红色, Ce(OH)₃ 黄色, CeO₂ · nH₂O 黄色胶状沉淀

Ln(OH) ₃ 的颜色			
氢氧化物	颜色	氢氧化物	颜色
La(OH) ₃	白		
Ce(OH) ₃	白	Yb(OH) ₃	白
Pr(OH) ₃	浅绿	Tm(OH) ₃	绿
Nd(OH) ₃	紫红	Er(OH) ₃	浅红
Pm(OH) ₃	—	Ho(OH) ₃	黄
Sm(OH) ₃	黄	Dy(OH) ₃	黄
Eu(OH) ₃	白	Tb(OH) ₃	白
Gd(OH) ₃	白	Gd(OH) ₃	白

铀黄, 在 UO₂²⁺ 的水溶液中加入碱, 有黄色的 Na₂U₂O₇ · 6H₂O 析出, 将其加热脱水所得无水盐叫做铀黄, 作为黄色颜料被广泛应用于瓷釉或玻璃工业中。

鉴定与测定

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;

或用四苯基硼酸钠与钾盐作用, 生成 $K[B(C_6H_5)_4]$ 白色沉淀。

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:

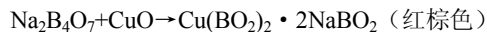
$NaAc \cdot ZnAc_2 \cdot 3UO_2Ac_2 \cdot 9H_2O$; 或者可利用生成 $Na[Sb(OH)_6]$ 沉淀进行鉴定。

鉴定 Ca^{2+} : 利用生成 CaC_2O_4 白色沉淀或碳酸盐、磷酸盐沉淀。

鉴定 Ba^{2+} : 利用生成 $BaSO_4$ 白色沉淀或 $BaCrO_4$ 黄色沉淀。

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。

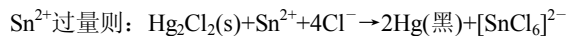
硼砂珠试验: 熔融的硼砂可以溶解许多金属氧化物, 形成不同颜色的偏硼酸复盐:



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: $Al(OH)_3 + 3C_{14}H_6O_2(OH)_2 \rightarrow Al(C_{14}H_6O_4)_3 \text{ (红)} + 3H_2O$, 反应灵敏度高。

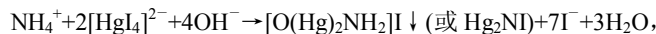
鉴定 Bi^{3+} : $3[Sn(OH)_4]^{2-} + 2Bi^{3+} + 6OH^- \rightarrow 3[Sn(OH)_6]^{2-} + 2Bi \downarrow \text{ (黑)}$

鉴定 Sn^{2+} 和 Hg^{2+} : $2HgCl_2 + Sn^{2+} + 4Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow \text{ (白)} + [SnCl_6]^{2-}$



鉴定 Pb^{2+} 和 CrO_4^{2-} : $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4 \downarrow \text{ (黄)}$, $PbCrO_4$ 可溶于过量的碱生成 $[Pb(OH)_3]^-$, 可利用这一性质将 $PbCrO_4$ 与其他黄色铬酸盐沉淀 (如 $BaSO_4$) 区别开来。

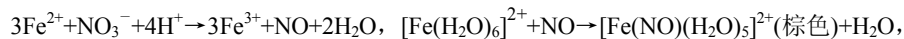
鉴定 NH_4^+ : 用 Nessler 试剂 ($K_2[HgI_4]$ 的 KOH 溶液) 可以鉴定试液中的 NH_4^+ :



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 Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ 和 S^{2-} 等的干扰, 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。

鉴定 NO_3^- 和 NO_2^- : 在放有 Fe^{2+} ($FeSO_4$) 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; 鉴定 NO_2^- 时改用醋酸, 生成的棕色物质也是 $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$ 。

此配合物不稳定, 微热或振荡溶液, “棕色环”即消失。

证实硝基化合物存在 (有机化学): 用 Ti^{3+} 可将硝基还原为氨基: $RNO_2 + 6Ti^{3+} + 4H_2O \rightarrow RNH_2 + 6TiO^{2+} + 6H^+$

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: $PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ + 3NH_4^+ \rightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O \downarrow \text{ (黄)} + 6H_2O$

鉴定砷 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”: $2AsH_3 \xrightarrow{\text{加热}} 2As(s) + 3H_2$

②古氏试砷法: 利用砷的强还原性: $2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O \rightarrow As_2O_3 + 12HNO_3 + 12Ag(s)$

鉴定 H_2O_2 或 $CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-}$: $4H_2O_2 + Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2CrO_5 \text{ (蓝色过氧化铬)} + 5H_2O$

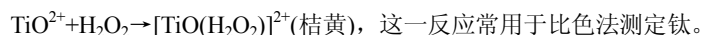
鉴定 SO_4^{2-} : 用 $BaCl_2$ 等可溶性钡盐与其生成不溶于酸的 $BaSO_4$, $BaSO_3$ 溶于盐酸。

鉴定 $S_2O_3^{2-}$: 在中性介质中, 和过量的 $AgNO_3$ 作用, 得到沉淀颜色由白 \rightarrow 黄 \rightarrow 棕 \rightarrow 黑:



鉴定 S^{2-} : 在溶液中, S^{2-} 与 $[Fe(CN)NO]^{2-}$ 作用时, 生成紫红色的 $[Fe(CN)_5NOS]^{4-}$

测定钛: 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 $[TiO(H_2O_2)]^{2+}$:



测定钒：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 $5\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_4^- \rightarrow 5\text{VO}_2^+ + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}^+$

鉴定 Ag^+ ： $4\text{Ag}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow (\text{砖红色}) + 2\text{H}^+$

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。

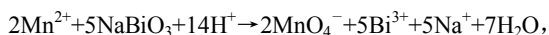
鉴定 Cr(III) ： $2[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$ ，可初步鉴定是否有 Cr(III) ，再在溶液中加入 Ba^{2+} 或 Pb^{2+} 生成黄色的 BaCrO_4 或 PbCrO_4 沉淀以进一步确认。

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+})： $2\text{MoO}_4^{2-} + 3\text{Zn} + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mo}^{3+} + 3\text{Zn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ ，溶液中若有 NCS^- 存在时，因形成 $[\text{Mo}(\text{NCS})_6]^{3-}$ 而呈红色。

鉴定 MoO_4^{2-} 或 PO_4^{3-} ：用硝酸酸化的钼酸铵溶液，加热至 50°C ，再加入 Na_2HPO_4 溶液，



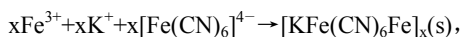
鉴定 Mn^{2+} ：在硝酸溶液中，铋酸钠 NaBiO_3 或二氧化铅 PbO_2 等强氧化剂能把 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- ，



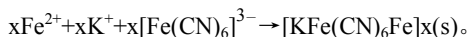
由于生成了 MnO_4^- 而使溶液呈紫红色，是 Mn^{2+} 的特征反应，可用来检验溶液中微量的 Mn^{2+} 。但当溶液中有 Cl^- 时，紫红色生成后会立即褪去，这是由于 MnO_4^- 被 Cl^- 还原的缘故；当 Mn^{2+} 过多时，也会在紫红色出现后立即消失，因为 MnO_4^- 被过量的 Mn^{2+} 还原，生成 MnO_2

鉴定 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} ：在 Fe^{2+} 的溶液中，加入 KCN 溶液，首先生成白色的氰化亚铁 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 沉淀，当 KCN 过量时， $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 溶液生成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ，用氯气氧化 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 时，生成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ，利用上述反应，可分别得到黄血盐 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和赤血盐 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ；

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：



实验已经证明 Prussian 蓝和 Turnbull's 蓝的组成都是 $[\text{KFe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{II}}]_x$

鉴定 Fe^{3+} ： KSCN 与 Fe^{3+} 反应生成血红色配离子： $\text{Fe}^{3+} + x\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{NCS})_x]_{3-x}$ ($x=1\sim6$)

比色法测定 Fe^{3+} ： Fe^{3+} 与螯合剂磺基水杨酸 $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})\text{SO}_3\text{H}]$ 反应，形成紫红色的螯合物 $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COO})\text{SO}_3)_3]^{3-}$ ($\text{pH} \leq 4$)，可用于比色法测定。

测定 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： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

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 $\text{KSCN}(\text{s})$ 及丙酮，生成蓝色的 $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ ： $\text{Co}^{2+} + 4\text{NCS}^- \xrightarrow{\text{丙酮}} [\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (蓝色)

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)，简称为 $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ ，配位原子为 N

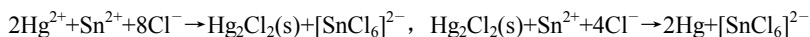
鉴定羰基： PdCl_2 容易被甲醛等还原成金属钯，利用 PdCl_2 与 CO 作用生成黑色金属钯的反应可以鉴定 CO 的存在并估计 CO 的含量。

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。

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。

比色法测定 Zn^{2+} ：当带有某些基团（如 $-\text{N}=\text{N}-$ ）的螯合剂与 Zn^{2+} 反应时，能生成有色的配合物。例如二苯硫脲 $[\text{C}_6\text{H}_5-(\text{NH})_2-\text{CS}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5]$ 与 Zn^{2+} 反应时，生成粉红色的内配盐沉淀，此配盐能溶于 CCl_4 中，常用其 CCl_4 溶液来比色测定 Zn^{2+} 的含量。

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 ：

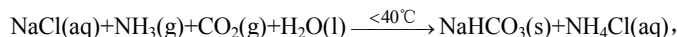


重要化合物的制取

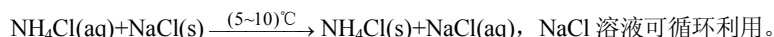
碳酸锂 Li_2CO_3 : $2\text{LiAlSi}_2\text{O}_6(\text{s})+\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})\rightarrow\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})+2\text{NaAlSi}_2\text{O}_6(\text{s})$,

在上述反应系统中不断通入 CO_2 , 使难溶的 Li_2CO_3 转化为可溶的 LiHCO_3 , 从而与难溶的硅酸盐分离开: $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})+\text{CO}_2(\text{g})+\text{H}_2\text{O}(\text{l})\rightarrow 2\text{LiHCO}_3(\text{aq})$

碳酸钠(纯碱、苏打) Na_2CO_3 : 联碱法(侯氏制碱法): 将 CO_2 通入含有 NH_3 的 NaCl 饱和溶液中:



NaHCO_3 溶解度较小, 从溶液中析出, 经分离后在 200°C 煅烧分解为 Na_2CO_3 。在析出 NaHCO_3 的母液中, 加入 NaCl , 利用低温下 NH_4Cl 的溶解度比 NaCl 小及同离子效应, 使 NH_4Cl 从母液中析出:



氯化钾 KCl : 根据热水中 NaCl 的溶解度较小, 利用 KCl 和 NaNO_3 溶液进行复分解反应。

三氯化铝 AlCl_3 : 铝盐溶解于盐酸中, 分离出的是无色吸潮的水合晶体 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 在红热的 Al_2O_3 及炭的混合物中通入氯气或在氯气或氯化氢气流中加热金属铝可得无水 AlCl_3 ;

矾: $\text{M}^{(1)}\text{M}^{(m)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 铝钾矾(明矾) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 铬钾矾 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 这几种组成相似晶体形状完全相同的物质, 被称作类质同晶物质。这种现象叫做类质同晶现象。

一氧化碳 CO : 实验室可用浓硫酸从甲酸中脱水制备少量的 CO ; 工业上则由水煤气制得。

氨 NH_3 : 实验室一般用铵盐与强碱共热来制取氨; 工业采用合成法。

NO : 实验室用 Cu 与稀硝酸反应制取; 工业用氨的铂催化氧化法制取。

亚硝酸盐: 碱吸收等物质的量的 NO 和 NO_2 可得; 工业用碳或铁高温还原硝酸盐制取。

硝酸: 工业采用氨催化氧化法制取, 将氨和空气的混合物通过灼热 (800°C) 的铂铑丝网(催化剂), 氨可以相当完全的被氧化为 NO : $4\text{NH}_3(\text{g})+5\text{O}_2(\text{g})\rightarrow 4\text{NO}(\text{g})+6\text{H}_2\text{O}(\text{g}), K^\theta(298\text{K})=10^{168}$,

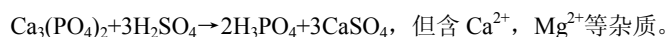
生成的 NO 被 O_2 氧化为 NO_2 , 后者再与水发生歧化反应生成硝酸和 NO : $3\text{NO}_2+\text{H}_2\text{O}\rightarrow 2\text{HNO}_3+\text{NO}$, 生成的 NO 再经过氧化吸收, 最后可得到 47%~50% 的稀硝酸, 加入硝酸镁做脱水剂蒸馏可制得浓硝酸。

用硫酸与硝石 NaNO_3 共热也可制得硝酸: $\text{NaNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4\rightarrow\text{NaHSO}_4+\text{HNO}_3$

磷 PH_3 : 纯净的磷可以用水或 KOH 与碘化磷作用制取: $\text{PH}_4\text{I}+\text{KOH}\rightarrow\text{PH}_3+\text{KI}+\text{H}_2\text{O}$,

某些活泼金属的磷化物水解也可得到磷: $\text{Mg}_3\text{P}_2+6\text{H}_2\text{O}\rightarrow 3\text{Mg}(\text{OH})_2+2\text{PH}_3(\text{g})$ 。

磷酸 H_3PO_4 : 磷燃烧成 P_4O_{10} , 再与水化合: $\text{P}_4\text{O}_{10}+6\text{H}_2\text{O}(\text{热})\rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$; 工业上用硫酸分解磷灰石制取:



磷肥: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2+2\text{H}_2\text{SO}_4+4\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2+2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 所得混合物称过磷酸钙。

氧气 O_2 : 工业用液态空气分馏或电解法制取; 实验室利用氯酸钾热分解制备。

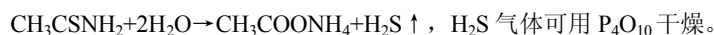
臭氧 O_3 : 实验室可借助无声放电的方法制备浓度达百分之几的臭氧; 复印机工作时也有臭氧产生; 大雷雨天气, 空气中的氧气在电火花作用下可部分转化为臭氧。

过氧化氢 H_2O_2 : 工业电解法: 电解 NH_4HSO_4 溶液生成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 加入硫酸氢钾析出 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 将其在酸性溶液中水解可得到 H_2O_2 , 经减压蒸馏可得 30% 左右 H_2O_2 , 此法能耗大, 已逐渐被淘汰; 蒽醌法: 在重芳烃和磷酸三辛酯的混合溶液中, 2-乙基蒽醌在钯催化下用氢气还原得到 2-乙基蒽酚, 再用氧气氧化即得 H_2O_2 , 第二步生成的 2-乙基蒽醌可以循环使用。用水抽取, 减压蒸馏可得到高浓度的 H_2O_2

硫化氢 H_2S : 通常用金属硫化物和非氧化性酸作用制取:



实验室可用硫代乙酰胺水溶液加热水解的方法制取:



二氧化硫 SO_2 : 工业焙烧硫化物矿制取: $3\text{FeS}_2+8\text{O}_2\rightarrow\text{Fe}_3\text{O}_4+6\text{SO}_2$;

实验室用亚硫酸盐与酸反应制取少量 SO_2 , 也可以用铜和浓硫酸共同加热制取。

硫酸 H_2SO_4 : 工业接触法, 由黄铁矿(或硫黄)在空气中焙烧得到 SO_2 和空气的混合物, 在 450°C 左右的

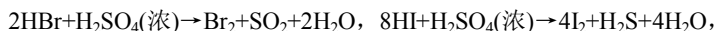
温度下通过催化剂 V_2O_5 , SO_2 氧化为 SO_3 , 再用浓硫酸吸收生成的 SO_3

硫代硫酸钠 (海波, 大苏打) $Na_2S_2O_3$: 在 Na_2S 和 Na_2CO_3 的混合溶液 (物质的量比为 2:1) 中通入 SO_2 :

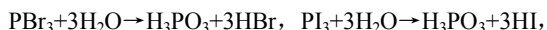


盐酸 HCl : 工业上使氢气在氯气中燃烧, 用水吸收生成的氯化氢, 得到合成盐酸。

溴化氢和碘化氢有较显著的还原性, 能与浓硫酸反应:

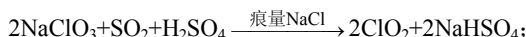


可改用无氧化性的高沸点酸浓磷酸制取。一般用非金属卤化物水解制取:

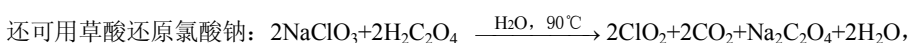


PX_3 不需预制, 把溴逐滴加在磷和少许水的混合物上, 或把水逐滴加在磷和碘的混合物上即可。

ClO_2 : 工业用稀硫酸和二氧化硫处理氯酸钠制取:

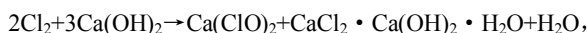


当 ClO_2 的分压超过 6.6kPa 时会发生爆炸, 较安全的方法是将经干燥空气稀释的氯气通入添有固体亚氯酸盐的柱内: $2NaClO_2+Cl_2\rightarrow 2ClO_2+2NaCl$;



此法优点是生成的 ClO_2 可被 CO_2 稀释。

漂白粉: 次氯酸钙、氯化钙和氢氧化钙的混合物。利用氯的歧化反应制取:



氯酸钾 $KClO_3$: 氯酸钡和稀硫酸作用可制得氯酸 $Ba(ClO_3)_2+H_2SO_4\rightarrow BaSO_4+2HClO_3$; 工业上采用无隔膜槽电解 $NaCl$ 水溶液, 产生的 Cl_2 在槽中与热的 $NaOH$ 溶液作用而生成 $NaClO_3$, 然后将所制得的 $NaClO_3$ 溶液与等量的 KCl 进行复分解反应制得 $KClO_3$:



高氯酸钾 $KClO_4$: 工业上用电解 $KClO_3$ 的水溶液的方法制取。

高氯酸 $HClO_4$: 高氯酸盐和浓硫酸反应, 经减压蒸馏可以制得高氯酸; 工业上采用电解氧化法, 电解盐酸时, 在阳极区生成高氯酸: $Cl^-+4H_2O\rightarrow ClO_4^-+8H^++8e^-$,

减压蒸馏后可制得 60% 的高氯酸; 电解氯酸盐, 经酸化后也能制得高氯酸。

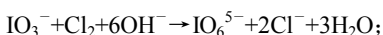
溴酸, 碘酸: 将氯气通入溴水中可制得溴酸: $Br_2+5Cl_2+6H_2O\rightarrow 2HBrO_3+10HCl$;

同样的方法可以制得碘酸; 也可以用硝酸氧化单质碘制得碘酸: $3I_2+10HNO_3\rightarrow 6HIO_3+10NO+2H_2O$

高溴酸 $HBrO_4$ 、高碘酸 H_5IO_6 及其盐 (HIO_4 为偏高碘酸): 在碱性溶液中用氟气氧化溴酸钠可以得到高溴酸钠: $NaBrO_3+F_2+2NaOH\rightarrow NaBrO_4+2NaF+H_2O$;

低温下用 XeF_2 氧化 BrO_3^- 也可以制备高溴酸盐: $XeF_2+BrO_3^-+H_2O\rightarrow Xe+BrO_4^-+2HF$;

电解碘酸盐溶液可得高碘酸盐; 或在碱性条件下用氯气氧化碘酸盐:



利用高碘酸钡和硫酸反应可制取有利的高碘酸: $Ba_5(IO_6)_2+5H_2SO_4\rightarrow 5BaSO_4+2H_5IO_6$

拟卤素及其盐: 溶液中用 Cu^{2+} 氧化 CN^- 可得氰 $(CN)_2$: $2Cu^{2+}+6CN^-\rightarrow 2[Cu(CN)_2]^-+(CN)_2$;

氰与碱反应生成氰酸盐和氧化物: $(CN)_2+2KOH\rightarrow KCN+KOCN+H_2O$;

将硫氰酸银悬浮于乙醚中, 用碘或溴处理可得到硫氰: $2AgSCN+I_2\rightarrow 2AgI+(NCS)_2$;

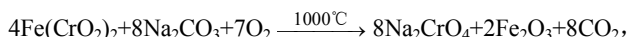
氰化钾与硫共熔制硫氰酸钾: $KCN+S\rightarrow KSCN$;

硫氰酸钾与硫酸氢钾制硫氰酸: $KSCN+KHSO_4\rightarrow HSCN+K_2SO_4$;

电解氰酸钾 $KOCN$ 时, 在阳极上得到氧氰 $(OCN)_2$: $2OCN^-\xrightarrow{\text{电解}}(OCN)_2+2e^-$;

氰酸盐的制法: $KCN+PbO\rightarrow KOCN+Pb$, 然后用酒精萃取可得到无色的 $KOCN$

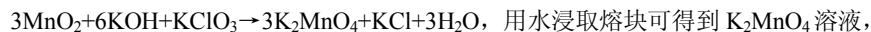
铬的化合物: 碱熔法, 把铬铁矿和碳酸钠混合, 并在空气中煅烧:



用水浸取煅烧后的熔体, 铬酸盐进到溶液中, 再经浓缩, 可得到黄色的 Na_2CrO_4 晶体; 在 Na_2CrO_4 溶液中加入适量的 H_2SO_4 可转化为 $Na_2Cr_2O_7$: $2Na_2CrO_4+H_2SO_4\rightarrow Na_2Cr_2O_7+Na_2SO_4+H_2O$;

将 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 KCl 或 K_2SO_4 进行复分解反应可得 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 再以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为原料可制取三氧化铬 CrO_3 , 氯化铬酰 CrO_2Cl_2 , 铬钾矾 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 三氯化铬 CrCl_3 等。

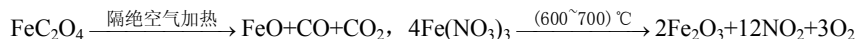
高锰酸钾: 以软锰矿为原料, 先将 MnO_2 , KOH , KClO_3 的混合物加热熔融制得锰酸钾:



用水浸取熔块可得到 K_2MnO_4 溶液, 利用氯气氧化 K_2MnO_4 溶液可得 KMnO_4 : $2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KCl}$,

工业上用电解法从 K_2MnO_4 制取 KMnO_4 : $2\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{MnO}_4^- + 2\text{OH}^- + \text{H}_2$

铁的氧化物: FeO 和 Fe_2O_3 的实验室制法:



CuCl : 工业或实验室制法: 利用 CuSO_4 或 CuCl_2 溶液与浓盐酸和铜屑混合, 在加热条件下来制取 $[\text{CuCl}_2]^-$ 溶液: $\text{CuSO}_4 + 4\text{HCl} + \text{Cu} \xrightarrow{\Delta} 2\text{H}[\text{CuCl}_2] + \text{H}_2\text{SO}_4$, 将制得的溶液倒入大量水中稀释时, 会有白色的氯化

亚铜 CuCl 沉淀析出: $[\text{CuCl}_2]^- \xrightarrow{\text{稀释}} \text{CuCl}(\text{s}) + \text{Cl}^-$

ZnO : 工业上常用燃烧锌的方法来制取 ZnO

锌钡白 (立德粉): 在 ZnSO_4 溶液中加入 BaS 时, 生成 ZnS 和 BaSO_4 的白色混合沉淀物 $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$, 此沉淀是一种较好的白色颜料, 没有毒性, 在空气中较稳定。

特殊性质

金属单质中：熔点最高的是钨，最低的是汞，铯和镓熔点比人的体温低；硬度最大的金属是铬；导电性最好的是银，其次是铜和金；非银灰色金属有铯（蓝灰色）；主族熔沸点差别最大的是锡和镓。

S 区元素形成的含氧二元化合物	阴离子	直接形成	间接形成
正常氧化物	O^{2-}	Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba	I A, II A 所有元素
过氧化物	O_2^{2-}	Na, Ba	除 Be 外的所有元素
超氧化物	O_2^-	(Na), K, Rb, Cs	除 Be, Mg, Li 外的所有元素

碱金属在空气中极易形成 M_2CO_3 的覆盖层，因此要保存在无水煤油中，锂的密度小于煤油，故保存在液体石蜡中。

碱土金属氧化物中除了 BeO 是六方 ZnS 型晶体，其余皆是 $NaCl$ 型晶体。

$LiOH$, $Mg(OH)_2$ 为中强碱， $Be(OH)_2$ 为两性化合物。

单质硼有无定形硼和晶形硼等多种同素异形体，在单质中硬度仅次于金刚石，硼具有较高的吸收中子的能力，可用于核反应堆的中子吸收剂。

硼能把铜、锡、铅、铋、铁、钴的氧化物还原为金属单质。

铝能将大多数金属氧化物还原为单质，放出大量的热，铝热剂 $Al+Fe_3O_4$ 温度可达 $3000^\circ C$

AlF_3 气态为单分子， $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 AlI_3 气相时为双聚分子。

AlN 是不挥发的共价型氮化物，具有金刚石结构的立方晶形。

白锡银白色，较软，有延展性，低温下其转变为粉末状的灰锡的速度大大加快，锡制品长期处于低温自行

毁坏的现象称为锡疫。灰锡 (α 锡) $\begin{matrix} 13.2^\circ C \\ \square\square\square\square\square\square \end{matrix}$ 白锡 (β 锡) $\begin{matrix} 161^\circ C \\ \square\square\square\square\square\square \end{matrix}$ 脆锡。

马口铁：表面镀锡的薄铁皮。

镁燃烧时不能用 CO_2 扑灭，因为 Mg 可以在 CO_2 中燃烧： $2Mg+CO_2 \rightarrow 2MgO+C$

难溶碳酸盐相应的酸式盐溶解度较大，而易溶碳酸盐相应的酸式盐由于 HCO_3^- 之间以氢键相连形成二聚离子或多聚链状离子导致其酸式盐溶解度较碳酸盐小。

$SnCl_2$ 水解生成白色的 $Sn(OH)Cl$ 沉淀： $Sn^{2+}+H_2O+Cl^- \rightarrow Sn(OH)Cl+H^+$

$SbCl_3$ 和 $BiCl_3$ 水解产物为 $SbOCl$ 和 $BiOCl$

$PbCl_2$ 在冷水中溶解度小，但溶于热水中， $PbCl_2$ 由于生成 $[PbCl_4]^{2-}$ 配离子而溶于盐酸溶液

$PbSO_4$ 能溶于浓硫酸生成 $Pb(HSO_4)_2$ ，也能溶于醋酸铵溶液生成 $Pb(Ac)_2$

SnS , PbS , SnS_2 均不溶于水和稀酸，与浓盐酸作用生成配合物 $[MCl_4]^{2-}$ 而溶解； SnS_2 能溶于 Na_2S 或 $(NH_4)_2S$ 溶液中生成硫代锡酸盐 SnS_3^{2-} ，遇酸分解为 SnS_2+H_2S ； SnS_2 和碱作用生成硫代锡酸盐和锡酸盐： $3SnS_2+6OH^- \rightarrow 2SnS_3^{2-}+[Sn(OH)_6]^{2-}$ ，低氧化值的 SnS 和 PbS 不溶于碱。

白磷极易氧化，在空气中可自燃，故保存在水中。

硝酸作为氧化剂时主要还原成下列物质： NO_2 , HNO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 ；浓硝酸主要还原成 NO_2 ，稀硝酸通常被还原成 NO ，当较稀的硝酸与活泼金属作用时，可得到 N_2O ，若硝酸很稀时，则可被还原成 NH_4^+ 。

王水：浓硝酸与浓盐酸的混合物（体积比为 1: 3）。反应： $HNO_3+3HCl \rightarrow Cl_2+NOCl+2H_2O$

含多种氧化剂，可溶解金，铂： $Au+HNO_3+4HCl \rightarrow HAuCl_4+NO+2H_2O$ 。王水中大量的 Cl^- 可与 Au^{3+} 形成 $[AuCl_4]^-$ ，降低金属电对的电极电势，增加了金属的还原性。

浓硝酸与氢氟酸的混合液也具有强氧化性和配位作用，可溶解铌和钽。

磷在充足的空气中燃烧生成 P_4O_{10} ，若氧气不充足则生成 P_4O_6 。

PO_4^{3-} 和 HPO_4^{2-} 能与 Fe^{3+} 形成无色的 $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$, $\text{H}[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]$, 可用作 Fe^{3+} 的掩蔽剂。

过氧化氢 H_2O_2 光照分解速度加快, 应贮存在棕色瓶中, 置于阴凉处。

浓硫酸加热条件下做氧化剂, 通常被还原成 SO_2 , 若金属较活泼 (如 Zn), 也可以将浓硫酸还原为 S 或 H_2S ;

冷浓硫酸可使铁表面钝化, 可用钢罐贮装和运输浓硫酸 (80%~90%)

硫代硫酸钠具有配位能力, 可与 Ag^+ , Cd^{2+} 等形成稳定的配离子, 可用作照相的定影剂, 底片上未感光的溴化银在定影液中形成 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 而溶解。

保险粉: 连二亚硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 无氧条件下用锌粉还原亚硫酸钠获得, 为白色粉末状固体, 是强还原剂, 能将 I_2 , Cu^{2+} , Ag^+ 等还原, 能把硝基化合物还原为氨基化合物, 可被空气中的氧氧化。

氟可使水剧烈分解放出氧气, $2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HF} + \text{O}_2$

卤素在水溶液中的歧化反应: $\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{X}^- + \text{HXO}$, 碱性溶液中 $3\text{OX}^- \rightarrow 2\text{X}^- + \text{XO}_3^-$

氟化氢和氢氟酸都能与二氧化硅作用生成挥发性的四氟化硅 SiF_4 和水, 故用塑料瓶贮存

高氯酸根离子的配位作用很弱, 故高氯酸盐常在金属配合物的研究中用作惰性盐, 以保持一定的离子强度。

高卤酸中, HBrO_4 的氧化性最强。

拟卤素与卤素的对照				
	分子	酸	盐	相似性
卤素	X_2 : X - X :	HX H-X	KX	1, 游离态都易挥发 2, 皆能与金属化合成盐, 且银、汞(I)、铅的盐都不溶于水 3, 皆与氢形成氢酸。氢氰酸是弱酸, 解离常数 = 5.8×10^{-10} , HSCN 和 HOCN 的分别为 0.14 和 2×10^{-4}
氰	$(\text{CN})_2$:N≡C-C≡N:	HCN H-C≡N:	KCN	4, 皆能作为配体形成配合物, 如 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_4]$
硫氰	$(\text{SCN})_2$:N≡C-S-S-C≡N:	HSCN H-S-C≡N:	KSCN	5, 与卤素类似, 拟卤素离子也具有还原性, 如: $\text{MnO}_2 + 2\text{SCN}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + (\text{SCN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 这一反应和 MnO_2 与浓盐酸的反应相似
氧氰	$(\text{OCN})_2$:N≡C-O-O-C≡N:	HOCN H-O-C≡N:	KOCN	

氦的临界温度最低, 为 5.25K, 是所有气体中最难液化的。液化后温度降到 2.178K 时, 液氦 He I 转变为 He II, 这个温度称为 λ 点, λ 点随压力不同而异, 在 λ 点以下的 He II 具有许多反常的性质, 是超流体, 表面张力很小, 粘度小到氢气的千分之一, 可沿敞口容器内壁向上流动, 甚至超过器壁向外流出产生超流效应, 导热性为铜的 600 倍, 电阻接近为 0。氦是唯一没有气-液-固三相平衡点的物质, 常压下不能固化。

某些氙化合物分子 (或离子) 的构型				
化合物	价层电子对数	成键电子对数	孤对电子对数	分子(或离子)的空间构型
XeF_2	5	2	3	直线形
XeF_4	6	4	2	平面正方形
XeF_6	7	6	1	变形八面体
XeOF_4	6	5	1	四方锥形
XeO_3	4	3	1	三角锥形
XeO_4	4	4	0	四面体形
XeO_6^{4-}	6	6	0	八面体形

毒性物质及处理

CO 与血液中的血红蛋白结合形成稳定的配合物，是血红蛋白失去输送氧气的功能。空气中含量达 0.1% (体积分数) 就会引起中毒，导致缺氧症，甚至引起心肌坏死。含 CO 的废气排放前，常用 O₂ 进行催化氧化，将其转化为 CO₂，所用的催化剂有 Pt, Pd 或 Mn、Cu 的氧化物或稀土氧化物等。

锂盐食用过多会引起中毒。

铍的化合物是有毒的，与砷一样能与核酸生成配合物，积聚过多时可导致癌变。

钡盐除 BaSO₄ 皆有毒，可刺激肌肉，能引起心室的纤维性抖动，对心脏的毒害很重，BaCl₂ 的致命量为 (0.1~1.0)g

硼烷毒性极大，可与氰化氢和光气相比，空气中 B₂H₆ 最高允许含量为 0.1 μg · g⁻¹

铅和可溶性铅盐皆有毒。

所有亚硝酸盐都是剧毒的，还是致癌物质。

硝酸工厂的尾气中含有 NO，可用空气部分氧化成 NO₂，再用 Na₂CO₃ 溶液吸收此混合气体得到 NaNO₂ (有时混有 NaNO₃)。

磷 PH₃ 是无色气体，有似大蒜的臭味，有剧毒。

砷、锑、铋的氢化物都是极毒的，砷 AsH₃ 有大蒜的刺激气味，砷的化合物都是有毒的。

三氧化二砷 As₂O₃，俗名砒霜，为白色粉末状的剧毒物，0.1g 致死。

三氯化锑 SbCl₃，在空气中发烟，有强烈吸湿性，对皮肤有腐蚀性。

微量臭氧有利与人体健康，但其含量高于 1mL/m³ 时，会引起头疼等症状，对人体有害。

硫化氢 H₂S 是无色剧毒的气体，空气中含量达 0.05% 时即可闻到其腐蛋臭味，工业上允许空气中 H₂S 的含量不超过 0.01mg/L，中毒原理是与血红素中的 Fe²⁺ 作用生成 FeS 沉淀。

SO₂ 无色有强烈刺激性气味的气体，从烟道气分离回收硫 SO₂+2CO→500℃ 铝矾土 2CO₂+S

卤素单质都具有毒性，从氟到碘减弱。强烈刺激眼、鼻、气管等器官的粘膜，吸入较多的卤素蒸汽会导致严重中毒甚至死亡，液溴会使皮肤严重灼伤而难以治愈。

氟化氢 HF 是无色有刺激性气味并具有强腐蚀性的有毒气体，氢氟酸的蒸汽有毒，当皮肤接触 HF 时会引起不易痊愈的灼伤。

氰(CN)₂ 为无色气体，有苦杏仁味，有剧毒！氰化氢 HCN 为无色液体，有剧毒！氢氰酸的盐又叫做氰化物，也有剧毒。

钒的化合物都有毒。

羰合物在受热时分解出金属和 CO，因此，这类化合物都是有毒的。

镉能被水底贝类动物或植物吸收，Cd²⁺ 能代换骨骼中的 Ca²⁺，会引起骨质疏松和骨质软化。

Cr(VI) 的毒性比 Cr(III) 要大的多，还被认为是致癌物质。含铬废水中的铬通常以 Cr(VI) 化合物的形式存在。

汞及其化合物能通过气体、饮水和食物进入人体，极易在中枢神经、肝脏及肾脏内蓄积。当不慎把汞撒在地上无法收集时，可把硫粉撒在有汞的地方，并适当搅拌或研磨，使硫与汞化合成 HgS，可防止有毒的汞蒸汽进入空气中。在室温下，汞的蒸汽与碘的蒸汽相遇时，能生成 HgI₂，因此可以把碘升华为气体，以除去空气中的汞蒸汽。

易溶于水的汞的化合物都是有毒的。氯化汞 (升汞) HgCl₂ 有剧毒，硝酸汞 Hg(NO₃)₂ · 1/2H₂O 剧毒，硝酸亚汞 Hg₂(NO₃)₂ · 2H₂O 剧毒，氯化亚汞 (甘汞) Hg₂Cl₂ 长时间光照析出 Hg

处理有害废水的方法:

1, 沉淀法

在含有害金属离子的废水中加入沉淀剂,使有害金属离子生成难溶于水的沉淀而除去。这种方法既经济又有效,是除去水中有害金属离子的常用方法。

2, 氧化还原法

利用氧化还原反应将废水中的有害物质转变为无害物质、难溶物质或易于除去物质,这是废水处理中的重要方法之一。

处理含有害金属离子废水常常综合应用氧化还原法和沉淀法。

3, 离子交换法

离子交换法是借助于离子交换树脂进行的废水处理方法。离子交换树脂是一类人工合成的不溶于水的高分子化合物,分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。两者分别含有能与溶液中阳离子和阴离子发生交换反应的离子。含汞、镉、铅等有害金属离子的废水可以用阳离子交换树脂进行处理;含 Cr(VI)废水可以用阴离子交换树脂进行处理。

离子交换法设备较复杂,操作亦较复杂,投产成本比较高。

处理含有害金属离子废水的方法还有电解法,活性炭吸附法,反渗透法,电渗析法,生化法等。

工业废水中有害金属的排放标准				
有害金属元素	汞	镉	铬	铅
主要存在形式	$\text{Hg}^{2+}, \text{CH}_3\text{Hg}^+$	Cd^{2+}	$\text{CrO}_4^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Pb^{2+}
最高允许排放浓度 mg/L	0.05	0.1	0.5	1.0

无机化学命名中特定的词头的含义

一、正

在由两种元素组成的二元化合物中，如果带正荷的金属元素出现两种化合价时，把呈现比较常见化合价者，在名称中用词头“正”表示，“正”字一般均可省略。在简单含氧酸分子中，将其在自由状态下较为常见者定名为“(正)某酸”。例如： CuCl_2 氯化铜， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 硫酸铁， CoSO_4 硫酸钴， PbSO_4 硫酸铅， H_3PO_4 磷酸， HClO_3 氯酸， H_2MnO_4 锰酸。

二、高

在二元化合物中，金属元素的化合价高于常见化合价时，用词头“高”表示。在含氧酸中，成酸元素（除氧、氢元素外的另一种元素）的化合价较正酸高时，用词头“高”表示。例如： $\text{CO}_2(\text{SO}_4)_3$ 硫酸高钴， PbO_2 氧化高铅， HClO_4 高氯酸， HMnO_4 高锰酸。

三、亚

在二元化合物中，金属元素的化合价低于常见化合价时，用词头“亚”表示。在含氧酸中，如果成酸元素的化合价比正酸低，则称为“亚某酸”。例如： FeSO_4 硫酸亚铁， H_3PO_3 亚磷酸， HClO_2 亚氯酸。

四、次

在含氧酸中，如果成酸元素的化合价比“亚某酸”还低，则称为“次某酸”。例如： HClO 次氯酸， H_3PO_2 次磷酸。

五、偏

自一分子正酸缩去一分子水而形成的酸，命名为偏酸，也可以称做一缩某酸。正酸和偏酸分子中，成酸元素的化合价相同。例如： HPO_3 偏磷酸(一缩磷酸)。

六、原

含氧酸分子中羟基(—OH)的数目与成酸元素的化合价相等时，可用词头“原”来表示，称为“原某酸”。例如： H_2SiO_3 硅酸， H_4SiO_4 原硅酸， H_2TeO_4 碲酸， H_6TeO_4 原碲酸。

七、焦(重)

由两个相同含氧酸分子缩去一分子水所形成的酸，可以用词头“焦”来表示，称做“焦某酸”，有些也采用“重”字，称做“重某酸”，也可以称做“一缩二某酸”。例如： $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 焦硫酸， $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 重铬酸。

八、过

如果在二元化合物或含氧酸中含有过氧基(—O—O—)，常用词头“过”来表示，称做“过氧化某”或“过某酸”。例如： H_2O_2 过氧化氢。

九、连

如果含氧酸分子中成酸元素的原子不止一个，且各成酸元素的原子之间又直接相连时，可用词头“连”表示，根据直接相连的成酸元素的原子数目，称做“连几某酸”。例如： $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 连二硫酸。

十、硫代

如果含氧酸分子中的氧原子被硫原子取代，可用词头“硫代”表示，根据被硫原子取代的氧原子的数目，分别称做“几硫代某酸”，但“一”字可以省略。例如： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 硫代硫酸钠。