

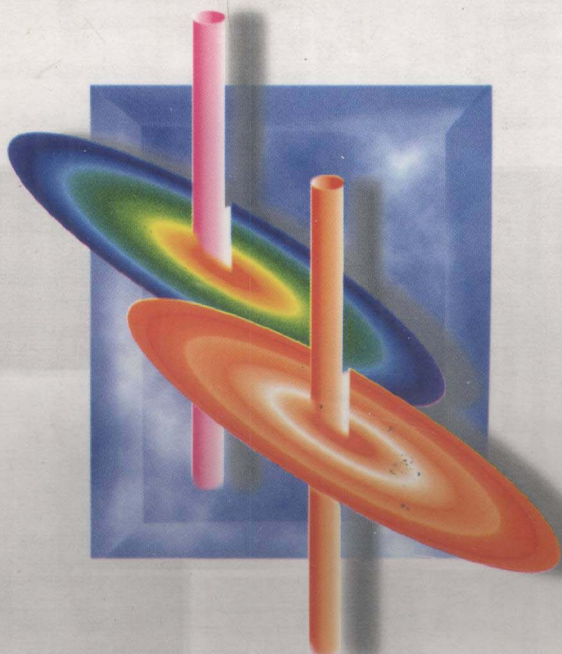
无机化学丛书 第一卷

稀有气体 氢 碱金属

冯光熙 黄祥玉

申泮文 张靓华

刘翊纶 任德厚



科学出版社

〈无机化学丛书〉

第 一 卷

稀有气体
氢
碱金属

冯光熙 黄祥玉

申泮文 张靓华

刘翊纶 任德厚

科 学 出 版 社

1998

内 容 简 介

《无机化学丛书》为一部中型参考书,共十八卷,分为41个专题。前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学各重要领域专论。第一卷包括三个专题:1. 稀有气体;2. 氢, 3. 碱金属。系统介绍单质及其化合物的制备、物理及化学性质、结构与用途等,适合高等学校师生、研究生、科学研究人员及技术人员参阅。

《无机化学丛书》

第 一 卷

稀有气体	冯光熙	黄祥玉
氢	申泮文	张靓华
碱金属	刘翊纶	任德厚

责任编辑 胡华强

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100017

新蕾印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984年5月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1998年10月第二次印刷 印张: 18 1/4

印数: 3151-4650 字数: 473 000

ISBN 7-03-006738-X/O · 1013

定 价: 36.50 元

(如有缺页倒装,本社负责掉换。〈新欣〉)

《无机化学丛书》 总目

第一卷	1. 稀有气体	2. 氢	3. 碱金属
第二卷	4. 铍	5. 碱土金属	6. 硼
	7. 铝	8. 镓分族	
第三卷	9. 碳	10. 硅	11. 锗分族
第四卷	12. 氮	13. 磷	14. 砷分族
第五卷	15. 氧	16. 硫	17. 硒分族
第六卷	18. 卤素	19. 铜分族	20. 锌分族
第七卷	21. 钪	22. 稀土元素	
第八卷	23. 钛分族	24. 钒分族	25. 铬分族
第九卷	26. 锰分族	27. 铁系	28. 铂系
第十卷	29. 钨系	30. 钨系后元素	
第十一卷	31. 无机结构化学		
第十二卷	32. 配位化学		
第十三卷	33. 无机物热力学	34. 无机物动力学	
第十四卷	35. 无机物相平衡		
第十五卷	36. 非整比化合物	37. 有机金属化合物	
	38. 生物无机化学		
第十六卷	39. 放射化学		
第十七卷	40. 稳定同位素化学		
第十八卷	41. 地球化学		

《无机化学丛书》 编委会

顾 问

戴安邦 顾翼东

主 编

张青莲

副 主 编

申泮文

编 委

尹敬执 曹锡章 吕云阳

序

无机化学是化学科学的一个重要分支,也是最早发展起来的一门化学分支学科.无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物,不包括碳氢化合物及其衍生物.本世纪中叶以来,无机化学又进入了新的发展阶段.这是和许多新的科学技术领域,如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通信和计算技术等兴起密切相关的.这些科技部门要求人们利用无机化学的理论去探索和研制种种具有特殊性能的新材料,研究极端条件下物质的性质和反应机理,以及提出新的无机物生产的工艺流程.与此同时,现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程.

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础,因此无机化学人才培养得较少,科学研究工作的基础也比较薄弱.解放后我国无机化学虽然有了很大发展,但仍比较落后.为了扭转这种局面,加速无机化学科学人员的培养和提高,促使教学和研究工作的迅速发展,以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题,有必要编辑出版一套中型的无机化学参考书.为此,科学出版社和中国化学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本丛书的编写工作.经过多次讨论和协商、拟订了丛书的编辑计划和写作大纲,确定丛书分十八卷,共四十一个专题,从1982年起陆续出版.全丛书共约六百余万字,前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学若干重要领域的专论.

本丛书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和工程技术人员参阅.编委会竭诚欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见,以便在再版时加以修改.

《无机化学丛书》编委会

1982年9月

第一卷 前言

《无机化学丛书》第一卷包括三个专题：1. 希有气体，2. 氢，3. 碱金属。

专题1. 为零族元素，对六种希有气体作了概要介绍，主要讨论单质、化合物和它们的应用，特别对化合物及其结构的新知识作了较详细的叙述。本专题由成都科技大学冯光熙、黄祥玉两同志编写，初稿曾请戴安邦教授审阅。

专题2. 为氢，除单质氢外，着重介绍氢化物。至于氢的重同位素，将在专题40 中详细讨论。本专题由南开大学申泮文和山西大学张靓华两同志编写。

专题3. 为碱金属，先单独叙述了锂，由西北大学任德厚同志执笔；然后综合论述钠等其他五种碱金属元素，由同校刘翊纶同志执笔。参加本专题编写工作的还有同校姜相武、何明安、陈立高、任友贤和马晋华等同志；陈运生教授对本专题初稿作了校阅。本专题在编写中较多地引用了 J. C. Bailar, Jr. 等编的“Comprehensive Inorganic Chemistry”一书的有关内容，兹向原作者致谢。

申泮文教授审阅和统校了本卷三个专题的全部文稿。

1982 年 9 月

目 录

1. 希 有 气 体

1.1 绪言	1
参考文献	4
1.2 单质	5
2.1 发现史	5
2.2 存在和分布	8
2.3 物理性质	15
2.4 分离方法	15
2.4.1 从空气中提取稀有气体	21
2.4.2 从天然气中提取氦	23
2.4.3 从合成氨尾气中提取稀有气体	24
2.4.4 氦的提取和纯化	25
2.5 分析测定	25
2.5.1 质谱分析	26
2.5.2 色谱分析	29
2.5.3 其他分析方法	32
2.6 稀有气体的主要用途	32
2.6.1 氦	32
2.6.2 氖	34
2.6.3 氩	34
2.6.4 氪和氙	34
参考文献	35
1.3 氙的化合物	36
3.1 制备稀有气体化合物的早期工作	36
3.2 包合物	37

3.2.1	同水形成的包合物	37
3.2.2	同氢醌形成的包合物	39
3.2.3	同苯酚和氟代苯酚形成的包合物	39
3.2.4	其他包合物	40
3.3	复合氟化物	40
3.3.1	XePtF_6	40
3.3.2	XeMF_6 型化合物	42
3.4	卤化物	43
3.4.1	氙-氟平衡体系	43
3.4.2	四氟化氙	45
3.4.3	二氟化氙	51
3.4.4	六氟化氙	61
3.4.5	氟化氙的比较和总结	67
3.4.6	氯化物和溴化物	72
3.5	氧化物和氟氧化物	75
3.5.1	三氧化氙	75
3.5.2	四氧化氙	80
3.5.3	四氟一氧化氙	81
3.5.4	其他氟氧化合物和氧化物	83
3.6	氙化合物的水溶液化学	86
3.6.1	Xe(II) 的水溶液	86
3.6.2	Xe(IV) 的水溶液	90
3.6.3	Xe(VI) 的水溶液	91
3.6.4	Xe(VIII) 的水溶液	99
3.7	氙的复杂化合物	105
3.7.1	氟化氙的加合物	105
3.7.2	氟氧化氙和氧化氙的加合物	116
3.7.3	氙的其他复杂化合物	119
	参考文献	128
1.4	其他稀有气体化合物	130
4.1	包合物	130
4.2	氙的化合物	130

4.2.1	二氟化氦	131
4.2.2	二氟化氦的加合物	135
4.2.3	氦的其他化合物	136
4.3	氦的化合物	137
4.3.1	氟化氦	138
4.3.2	氦的其他化合物	139
4.4	合成其他稀有气体化合物的可能性	140
4.4.1	氦化合物	140
4.4.2	氖和氩的化合物	141
	参考文献	142
1.5	稀有气体化合物中化学键的性质	143
5.1	实验结果	143
5.1.1	分子的几何构型和晶体的性质	143
5.1.2	核磁共振谱	143
5.1.3	电子顺磁共振谱	144
5.1.4	Mössbauer 谱	145
5.1.5	升华热和其他数据	145
5.2	理论解释	146
5.2.1	杂化模型	146
5.2.2	相关效应模型	147
5.2.3	分子轨道法	148
5.2.4	价键法	152
5.2.5	目前的难点——XeF ₆ 的分子结构和价键性质	153
	参考文献	156
1.6	稀有气体化合物的应用	158
6.1	原子能	158
6.1.1	反应堆工艺	158
6.1.2	核燃料工业	159
6.1.3	放射性氦的处理和氦化合物的应用	160
6.2	化学和化学工业	161
6.2.1	分析试剂	161
6.2.2	化学反应和化工生产过程	164

6.2.3 其他	166
参考文献	168

2. 氢

2.1 前言	171
参考文献	172
2.2 单质氢	173
2.1 发现史	173
2.2 氢在自然界中的存在和分布	173
2.3 氢气的制备和生产	174
2.4 氢的物理性质	178
2.5 氢的化学性质	182
2.5.1 氢在形成化合物时的成键特征	182
2.5.2 氢同非金属的反应	184
2.5.3 氢同金属的反应	186
2.5.4 氢同氧化物的反应	186
2.5.5 氢同其他化合物的反应	188
2.5.6 氢气的分析	190
2.6 正氢和仲氢	191
2.3 氢原子和氢核	195
3.1 原子氢	195
3.2 氢原子的性质	196
3.3 氢的同位素	198
3.4 有关氢的核反应	201
2.4 氢化物	203
4.1 氢化物按周期系的分类	203
4.2 离子型氢化物	205
4.2.1 活泼金属氢化物的离子模型	205
4.2.2 离子型氢化物的制备	206
4.2.3 离子型氢化物的物理性质	207

4.2.4	化学性质、用途和安全操作	210
4.2.5	氢化铍和氢化镁	211
4.3	过渡金属氢化物和边界氢化物	212
4.3.1	概论	212
4.3.2	稀土金属氢化物	214
4.3.3	铜系元素氢化物	214
4.3.4	其他过渡元素氢化物	215
4.3.5	边界氢化物	218
4.3.6	过渡金属合金氢化物	218
	参考文献	226
2.5	配位氢化物	227
~		
5.1	金属铝氢化物	227
5.1.1	历史发展	227
5.1.2	氢化铝锂(四氢合铝酸锂) LiAlH_4	229
5.1.3	氢化铝钠(四氢合铝酸钠) NaAlH_4	237
5.1.4	其他金属铝氢化物	239
5.1.5	配位铝氢化物的热分解	240
5.2	金属硼氢化物 MBH_4	243
5.2.1	碱金属硼氢化物	244
5.2.2	硼氢化铍和硼氢化铝	255
5.2.3	硼氢化铀和硼氢化钍	259
5.2.4	其他硼氢化物	259
5.2.5	金属硼氢化物的光谱性质	259
5.3	过渡元素的氢配位化合物	261
5.3.1	一般介绍	261
5.3.2	过渡金属氢配位化合物的一般制备方法	264
5.3.3	氢配位体的本性	267
5.3.4	过渡金属氢配位化合物的物理性质和结构研究	269
5.3.5	过渡金属氢配位化合物在催化中的作用	273
5.3.6	有各种烃类参与的催化反应举例	275
	参考文献	278
2.6	氢键	279
~		

6.1 共价型氢化物中的氢键	281
6.2 氟化物	285
6.3 酸式盐	285
6.4 关于氢键的理论	286
参考文献.....	288

3. 碱 金 属

3.1 碱金属元素概论	289
参考文献.....	290
3.2 锂	291
2.1 发现史	291
2.2 存在和分布	292
2.3 锂的核性质	294
2.4 金属锂的性质	294
2.4.1 物理性质	294
2.4.2 化学性质	296
2.5 锂的提取工艺、金属锂的制备及应用	297
2.5.1 锂的提取工艺	297
2.5.2 金属锂的制备	300
2.5.3 金属锂的应用	302
2.6 锂的重要化合物	304
2.6.1 锂和其它金属所生成的化合物	307
2.6.2 氢化锂 LiH	308
2.6.3 卤化锂	311
2.6.4 锂的氧化物	318
2.6.5 氢氧化锂 LiOH	322
2.6.6 硫化锂、氮化锂和碳化锂	324
2.6.7 碳酸锂 Li_2CO_3	327
2.6.8 硫酸锂 Li_2SO_4	329
2.6.9 硝酸锂 LiNO_3	331
2.6.10 锂的磷酸盐	333

2.6.11	锂的若干其它含氧酸盐	334
2.6.12	氨基锂	337
2.6.13	锂的配位化合物	338
2.6.14	有机锂化合物	340
2.7	锂的毒性	349
2.8	锂的分析	350
	参考文献	351
3.3	钠、钾、铷、铯和钫	355
3.1	发现史	355
3.2	存在与分布	356
3.3	金属的冶炼、制备及应用	360
3.3.1	钠	360
3.3.2	钾	362
3.3.3	铷和铯	363
3.4	核性质	365
3.4.1	钠	365
3.4.2	钾	366
3.4.3	铷	367
3.4.4	铯	370
3.4.5	钫	373
3.5	金属的性质	375
3.5.1	物理性质	375
3.5.2	化学性质	378
3.6	重要化合物	388
3.6.1	金属间化合物	388
3.6.2	氢化物	393
3.6.3	卤化物	397
3.6.4	氟化物和氟酸盐	411
3.6.5	氧化物、过氧化物、超氧化物和臭氧化物	416
3.6.6	氢氧化物	422
3.6.7	硫族化物、氮族化物、碳族化物和硼化物	427
3.6.8	硼酸盐、碳酸盐、硅酸盐和铝硅酸盐	448

3.6.9 亚硝酸盐、硝酸盐和磷酸盐	469
3.6.10 硫酸盐、亚硫酸盐和硫代硫酸盐	497
3.6.11 次卤酸盐、亚卤酸盐、卤酸盐和高卤酸盐	513
3.6.12 碱金属的有机酸盐和金属有机化合物	525
3.6.13 配位化合物	536
3.7 生物活性	543
3.8 分析化学	544
参考文献	546
主题索引	549
分子式索引	557

1.1 绪 言

在元素周期表的右端，自上而下地排列着氦、氖、氩、氪、氙和氡等六个元素。对这族元素的命名，随着人们对它们认识的逐步深化而不断地在改变。现今文献中，常见的命名有下述几种：

(1) 在 1962 年以前，由于尚未制成这些元素的任何化合物，故确信它们的性质不活泼，不可能发生化学反应，于是将这族元素同其他元素区分开，把它们叫做“惰性元素”。这族元素在常温常压下都是气体，故又把它们叫做“惰性气体”。大概是由于它们的化学性质不活泼，它们之间以及它们同其他任何元素都不化合，好似贵族的“冷漠无情”，因此又广泛地俗称为“贵(族)气体”^[1]。

(2) 这六个元素是 1894—1900 年间陆续在大气和某些铀矿中发现的。当 1869 年 Менделеев 发现化学元素的周期律并排列出周期表时，这六个元素还没有被发现，所以周期表只有八族，恰好完美地解释了元素的化合价及其他性质。当发现了这六个元素以后，用各种化学试剂对这六个元素进行试验，发现它们都不发生化学反应，于是认为它们的化合价为零。因而将这六个元素叫做“零族元素”，排列在周期表的最右端，使周期表更加完整。

(3) 根据这六个元素在地壳（包括大气层、水层和岩石圈）中的含量稀少，所以又广泛地把它们叫做“稀有气体”。

(4) 这一族元素，自上而下来看，以氦为首，故也叫做“氦族元素”。

从本世纪初以来，在大量实验工作的基础上，原子结构理论逐步得到发展。人们开始认识到物质的化学性质一般决定于原子核外的最外层电子结构，建立了原子价的电子理论。而这六个元素的原子，其最外层电子恰好是饱和的，形成了稳定的结构。这对它们不易参加化学反应的特性，得到了一定程度的解释。

尽管这六种元素的原子具有较稳定的原子结构，但化学键的形成是多种多样的，化学反应性的强弱是相对而不是绝对的。从辩证的观点看，只要找到适当的条件，这六种元素还是可能生成化合物的。事实上，近三十年来，曾先后有人从理论上预料制成惰性元素化合物的可能性。遗憾的是，旧的传统观念束缚了很多人的思想，首先是在教学过程中，对学生灌注这种形而上学的绝对概念，硬把这六种元素从整个化学元素中分割出来，划为化学领域中不可逾越的禁区。对这族元素冠以“惰性”、“贵族”等称号，排除在化学研究的领域之外。如1954年苏联出版的《普通化学教程》^[2]就归结为“惰性气体相互之间或是同其他任何一种物质，都不起化学作用，这是和所有其余元素完全不同的，在周期系中它们形成了单独的零族”。类似这种形而上学的观点，因袭相传，严重阻碍了“惰性”元素化学的发展，使得从“惰性元素”发现以后的这六十多年中，关于这方面的化学研究停滞不前，几乎没有什么进展。

1962年6月，在加拿大工作的英国青年化学家 Bartlett 发表了合成 $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ 的简报，使化学界大为震惊，从此破除了这个人为划定的禁区，动摇和摧毁了化学中这个陈旧的传统概念，使“惰性元素化学”得到了飞跃的发展。“零族元素”和其他元素之间人为划定的鸿沟被填平了。近十多年来，在这方面已取得了重大的进展。

至今已合成了许多种“惰性元素化合物”，有的并不需要精密的实验设备和操作条件。例如只须使氙和氟受日光的照射，即可生成二氟化氙。很显然，继续把这一族元素叫做“惰性元素”或“贵族元素”已是不相宜的了。根据这族元素的克拉克值（即某种元素在地壳中存在的多寡）都很低微（只有氙稍高一点，其重量克拉克值也只达 $4 \times 10^{-4}\%$ ），因此可把这六种元素叫做稀有气体。Cook^[1] 则强调在这族元素中，氙在大气中的含量（体积）几乎达到1%，随着空气液化分离工业的发展，氙的产量相当大，不能认为是希有的；氦在大气中虽含量很低，但在某些天然气中富集的程度仍很高，可达2%，个别地区达8%，产量很大，也不能认为是稀有气