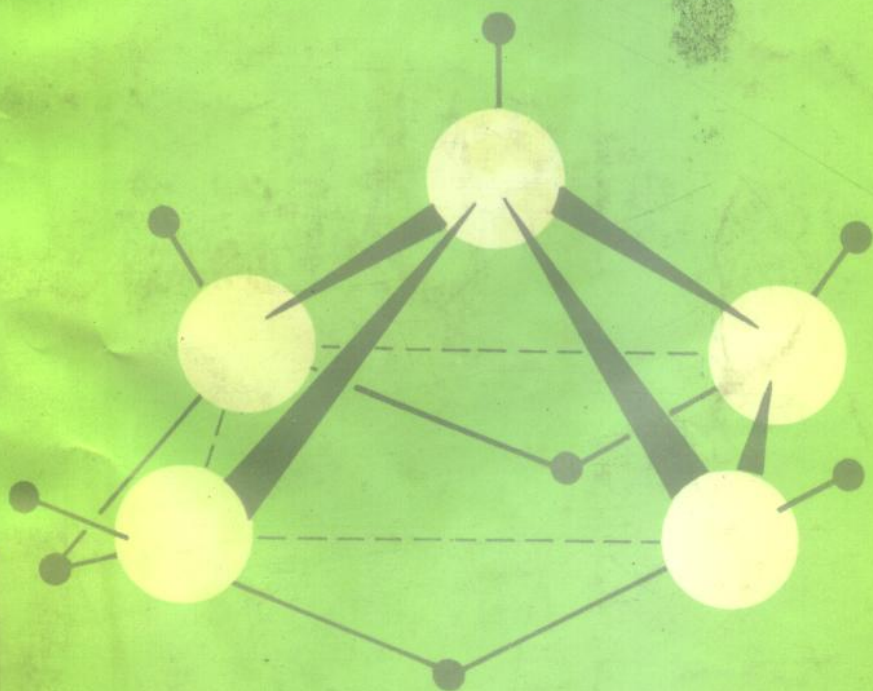


邵学俊 董平安 魏益海 编著

无机化学(下)

WUJI HUAXUE (XIA)



武汉大学出版社

WUHANDAXUECHUBANSHE

061
S35

100076

2

无机化学

(下册)

邵学俊 董平安 魏益海 编著



武汉大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学·下册/邵学俊等编著. —武汉: 武汉大学出版社,
1996. 12

ISBN 7-307-02179-x

I. 无…

II. 邵…

III. 无机化学

IV. O61

武汉大学出版社出版

(430072 武昌 珞珈山)

湖北省京山县印刷厂印刷

(431800 湖北省京山县新市京源大道 58 号)

新华书店湖北发行所发行

1996 年 12 月第 1 版 1996 年 12 月第 1 次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 13.625

字数: 351 千字 印数: 1—3000

ISBN 7-307-02179-x/O · 163 定价: 12.50 元

本书如有印装质量问题, 请寄印刷厂调换

目 录

第 12 章 氢、稀有气体	1
12.1 氢	1
12.2 稀有气体	11
习题	17
第 13 章 碱金属与碱土金属	18
13.1 金属单质	19
13.2 氧化物与氢氧化物	27
13.3 盐类	35
13.4 配位化合物和金属有机化合物	43
习题	47
第 14 章 卤族元素	49
14.1 卤素单质	51
14.2 卤化氢和氢卤酸、卤化物	58
14.3 卤素氧化物、含氧酸及其盐	66
14.4 卤素互化物和拟卤化物	76
习题	80
第 15 章 氧族元素	83
15.1 氧、臭氧	84
15.2 过氧化氢	97
15.3 硫的存在和同素异形体	102
15.4 硫化氢和金属硫化物	104
15.5 硫的氧化物、含氧酸及其盐	107
15.6 硒、碲简介	116

习题	119
第 16 章 氮族元素	121
16.1 氮	121
16.2 氮的氢化物、铵盐	126
16.3 氮的氧化物、含氧酸及其盐	134
16.4 磷	141
16.5 磷的氢化物和卤化物	145
16.6 磷的氧化物、含氧酸及其盐	149
16.7 砷、锑、铋	156
16.8 砷、锑、铋的化合物	157
习题	166
第 17 章 碳族元素	168
17.1 碳	170
17.2 碳的化合物	174
17.3 硅	180
17.4 硅的氢化物和卤化物	181
17.5 二氧化硅、硅酸和硅酸盐	183
17.6 锗、锡、铅	188
17.7 锡、铅的化合物	191
习题	197
第 18 章 硼族元素	199
18.1 硼	201
18.2 硼的氢化物和卤化物	204
18.3 硼的氧化物、硼酸和硼砂	208
18.4 铝	212
18.5 铝的化合物	214
18.6 镓、铟、铊	216
习题	219
第 19 章 铜族元素与锌族元素	220
19.1 铜、银、金	220
19.2 锌、镉、汞	237

习题	256
第 20 章 过渡元素	258
20.1 过渡元素的通性	259
20.2 过渡金属单质的制备	274
20.3 钛副族	285
20.4 钒副族	290
20.5 铬副族	296
20.6 锰副族	315
20.7 铁系元素	324
20.8 铂系元素	344
习题	353
第 21 章 镧系元素和锕系元素	359
21.1 镧系元素的性质	359
21.2 镧系元素的化合物	365
21.3 镧系元素的提取与应用	371
21.4 锕系元素	377
习题	384
第 22 章 元素化学概论	385
22.1 周期表和元素化学	385
22.2 水合物和水合金属阳离子	391
22.3 混合价化合物	396
22.4 无机物的颜色	399
22.5 生物体中的元素化学	405
习题	410
第 23 章 新型无机材料	411
23.1 概述	411
23.2 新型无机结构材料	414
23.3 功能材料	419
习题	428

第 12 章 氢、稀有气体

12.1 氢

12.1.1 概述

氢是周期系中的第一种元素，其原子结构最简单，原子核外只有一个电子，基态时这唯一的电子就处于其 $1s$ 价电子轨道上。由于周期系的第一周期仅有氢和氦两种元素，从而使得氢成为一种性质非常特别的元素，氢属于 $I A$ 族，但与碱金属的性质有很大的差别。在多数化合物中氢的氧化态为 $+1$ ，也可以形成 H^+ 离子，这是与碱金属相似的。氢原子也可以接受一个电子，形成负离子 H^- ，这又与卤素有些相似，所以也有将氢放在周期系的 $VI A$ 族的。另外，氢的价电子层为半充满状态，可以同其它元素形成极性范围很宽的共价键，这是碱金属和卤素都不具有的性质。氢的电离能比碱金属元素高得多，其电子亲合能又比卤族元素低得多。因此可以说，氢在周期系中处于特殊的位置，是一种特殊的元素。

氢是宇宙中最丰富的元素，在太阳和许多恒星的大气中含有大量的氢。在地球上，氢的含量也相当丰富，约占地壳质量的 1% 。地球上的氢几乎全部以化合态存在，主要存在于水（包括各种形态的水）和有机化合物中，大气中含有极微量的氢气，天然气和煤矿气中也含有少量单质氢。

氢有三种同位素：氕 ${}^1\text{H}$ 、氘 ${}^2\text{H}$ 和氚 ${}^3\text{H}$ 。氕的原子核为一个质子，天然丰度为 99.98%，氘也称为重氢，原子核中含有 1 个质子和一个中子，用符号 D 表示，天然丰度为 0.02%，氚的原子核中含有一个质子和 2 个中子，它的天然丰度仅为 $10^{-17}\%$ ，是一个半衰期为 12.4 年的放射性同位素。氢的三个同位素的质量数差别很大，使得它们之间的物理性质有着显著的差别。例如， H_2 的沸点为 20.38K，而 D_2 的沸点则为 23.59K。它们的化学性质基本相同，可能在反应速率和化学平衡方面有一些差别。

氢分子具有两种形态，分别称为正氢和仲氢。这两种形态是因氢分子的两原子核具有两种不同的自旋偶合方式而产生的，因而称为自旋异构体。现在认为氢分子中的两个核是在与分子相垂直的平面上进行自旋的，正氢分子中的两个核是自旋平行的，而仲氢分子中的两个核是自旋反平行的。这两种氢分子的化学性质相同而物理性质稍有差别。普通氢气是正氢和仲氢的平衡混合物，在温度不同时，平衡混合物的组成不同。仲氢是低温下比较稳定的形式，在 20K 时，平衡混合物中仲氢含量达 99.8%；而在较高温度下，正氢含量升高；室温下正氢和仲氢的组成比约为 3 : 1；但正氢的含量不会超过 75%。

表 12-1

氢的一般性质

原子序数	1	电负性	2.1
价层电子结构	$1s^1$	H_2	
原子半径/pm	32	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	436
H^+ 离子半径/pm	10^{-3}	键长/pm	74
H^- 离子半径/pm	208	熔点/K	13.95
电离能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	1312	沸点/K	20.38
电子亲和能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	72.9	临界温度/K	33.19

氢气是无色、无味、无臭的易燃气体，是一种最轻的气体，其密度仅为空气的 1/14.5。氢气几乎不溶于水。氢气也是一种极难液化的气体，其临界温度为 33.19K。氢气具有很高的导热性，用

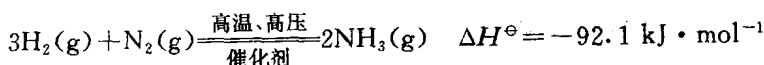
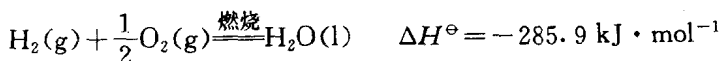
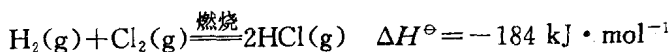
氢气使热物体冷却的速度比用空气冷却的速度要快得多。在高压下，人们已经观察到了金属氢，并且有人对金属氢的晶格参数进行了理论计算。氢的一些重要性质列在表 12-1 中。

12.1.2 氢气的性质与应用

1. 氢气的化学性质

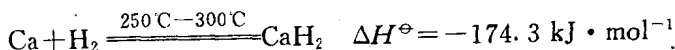
氢分子中的 H—H 键能 ($436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 比一般单键键能高得多 (Cl_2 中 Cl—Cl 键能为 $239 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，所以在常温下氢气具有一定的惰性 (除单质氟能与氢气快速反应外)。但在适当的反应条件下，氢能同许多元素发生化学反应，氢气的主要反应如下：

(1) 同非金属元素直接反应生成相应的氢化物。例如卤素、氧、氮都能与氢气反应：



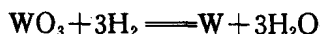
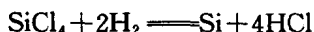
硫、硒、碳及其它一些非金属单质也可以在加热或高温的条件下，直接同氢气发生反应生成氢化物。

(2) 许多金属元素在高温下可直接同氢气反应生成离子型氢化物或金属型氢化物。碱金属及钙、锶、钡在高温下与氢直接化合成离子型氢化物，例如：

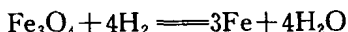


许多过渡金属及内过渡金属在高压和中等高的温度下，可以与氢生成金属型氢化物。

(3) 氢气具有较强的还原性。许多元素的氧化物或卤化物在高温下同氢气反应而被还原为单质。例如：

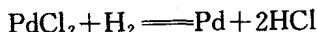


铁的氧化物被氢气还原的过程受到人们的重视，这一过程在铁系催化剂的应用及氧化铁磁记录材料的生产中有着重要的意义。用氢还原氧化铁时可发生如下反应：



在温度不是很高（300℃—400℃）和 H_2 的浓度适当时，还原产物是具有催化活性的 Fe_3O_4 ，而当温度较高，或氢气浓度较大时，则可能生成 FeO 或 Fe 。

在室温下，氢气的还原能力并不强，只有很少的化合物可以被其直接还原，例如，氯化钯可以在常温下被氢气还原成金属钯。

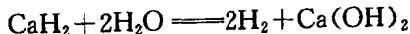
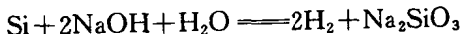


这一反应可以用来检查氢气的存在。

(4) 氢气可以参与一些重要的有机化学反应。例如，在合适的温度、压力、催化剂的条件下， H_2 可与 CO 反应合成一系列的有机化合物，如甲醇、烃类等。不饱和碳氢化合物通过加氢可以形成饱和碳氢化合物，在石油化工、油脂加工、有机合成等工业部门都要用到此类反应。

2. 氢气的制备

在实验室及在特定条件下可以用下述反应发生少量的氢气：



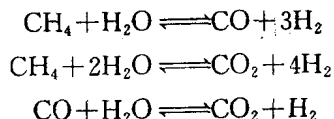
在工业上大规模生产氢气主要有如下方法：

(1) 电解水制氢

用镀镍的铁电极电解 NaOH 或 KOH 的水溶液，在阴极产生氢气，在阳极产生氧气。电解水制得的氢气纯度较高，可达 99.9%，但耗电量较大。用这种方法生产的氢气一般用于电子工业部门和一些有机合成工艺中。在氯碱工业中，电解饱和 NaCl 水溶液时，产生大量的氢气，这种氢气主要用于合成盐酸和其它化工生产中。

(2) 烃类水蒸气转化法

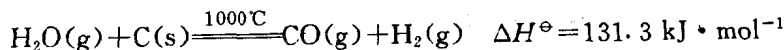
气态烃经水蒸气催化转化是现代工业中大规模制氢的主要方法。天然气、石油裂化气中含有大量甲烷及各种低碳烃类，是生产氢的主要原料。石脑油（泛指精制、半精制或未经精制的轻质石油产品）也可以用作烃类蒸气转化的原料。以甲烷蒸气转化为例，其基本反应为：



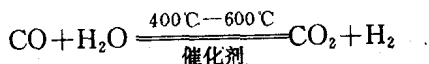
反应温度一般控制在 800℃ 左右，以金属镍为催化剂。

(3) 水煤气法

将水蒸气通入炽热的焦炭层或煤层可以发生如下反应：



这种使固体燃料气化的方法称为水煤气法。上述气化反应是一吸热过程，为了保持炉内有较高的温度，在实际生产中常交替地通入空气和水蒸气。水煤气中的 CO 可通过下述反应进一步转化为氢气：



3. 氢气的用途

大量的氢气用于合成氨。氨是一种极其重要的基本无机化工原料，是生产尿素等各种氮肥、生产硝酸等的原料。烃类水蒸气

转化法及水煤气法所制得的氢，主要用于合成氨。氢气还用于盐酸的合成及各种有机化工产品的合成和加工过程中。在石油的化学加工过程中，既有氢气产生，也需消耗氢气，所消耗的氢气直接由产生的氢气供给。

利用氢气的还原性可以从某些氧化物或氯化物中制取高纯度的单质。例如，用来生产半导体材料的超纯硅，就是用氢气还原 SiCl_4 或 SiHCl_3 而制得的。

将氢气流引入电弧，或在低气压时进行高压放电，可以产生原子氢。原子氢仅能存在半秒钟左右，很快就重新结合成氢分子，并放出大量的热。原子氢气流撞击在金属板上，则原子氢结合成分子氢的反应热足以使钨等高熔点金属很快熔化。人们就利用原子氢焰来熔焊一些高熔点金属和合金。原子氢是一种极强的还原剂，在室温下它可以将 $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Bi}(\text{III})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{Hg}(\text{I})$ 的氧化物或氯化物还原成金属。

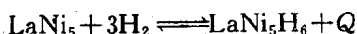
4. 氢能源

氢气燃烧时放出大量的热，单位质量氢气燃烧所放出的热量比单位质量的碳、烃类、硼烷燃烧所放出的热量都要多，可见氢气是一种高能燃料。氢气的燃烧产物是 H_2O ，不会像石油、煤等燃料那样给环境造成污染。所以氢是一种理想的新型能源。能源是当今世界上普遍关注的重大问题，能源短缺及能源生产过程中的污染问题是制约经济发展的重要因素之一。氢能源的开发和利用理所当然地受到科技界的重视。

氢能源的开发涉及氢气的产生、氢气的储存及利用三个方面的问题。而如何生产出廉价的氢气及找到安全方便的储存和运输方式是必须首先要解决的两个问题。

利用太阳能来分解水而产生氢气是一种最理想的途径，如果能在工业装置中实现太阳能光解水的过程，将是氢能源开发的重大突破。目前的研究是寻找光解水的高效催化剂，虽然有一定的进展，但研究水平还远未达到工业生产的要求。

目前氢气的储存和运输一般是使用高压钢瓶，这种储存方式既不方便也不够安全。现在人们正在寻找合适的储氢材料。储氢材料是一种具有可逆地吸收和放出氢气的性质的材料。一些金属或合金能与氢形成金属型氢化物，利用这种氢化物的形成和分解就可以实现储氢和放氢。五镍化镧 LaNi_5 是一种比较好的储氢材料，它同氢气存在如下平衡：



在室温下达到平衡时的氢压为 200—300 kPa。在温度较低条件下，适当加压 LaNi_5 就可以吸收氢气，而达到储氢的目的。当压力减少时，储存的氢气又可逆地放出。由于吸氢为放热过程，放氢为吸热过程，所以在放氢过程中，为了维持一定的放氢压力，常常必须供给一定的热量。

12.1.3 氢化物

氢与其它元素形成的二元化合物称为氢化物，除稀有气体外，几乎所有元素都可形成氢化物。按成键特征可将氢化物分为离子型氢化物、共价型氢化物和金属型氢化物。还有一些氢化物的性质介于两类氢化物之间，称之为过渡型氢化物，这些氢化物在周期系中的分布如表 12-2 所示。

表 12-2 氢化物在周期系中的分布

Li	Be										B	C	N	O	F		
Na*	Mg										Al	Si	P	S	Cl		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	(Mn)	(Fe)	(Co)	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	(Mo)	(Tc)	(Ru)	(Rh)	Pd	(Ag)	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	(W)	(Re)	(Os)	(Ir)	(Pt)	(Au)	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
(Fr)	(Ra)	Ac**															
离子型 氢化物		金属型氢化物								过渡型 氢化物		共价型 氢化物					

* 镧系

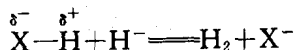
** 锕系

1. 离子型氢化物

离子型氢化物也称为盐型氢化物。氢原子通过获得一个电子而形成 H^- 离子, 这种负氢离子存在于氢化物晶体的晶格之中。由于氢的电子亲合能小, 且 $\text{H}-\text{H}$ 键能较高, H^- 离子的形成比卤素负离子 X^- 的形成要难得多, 只有最活泼的金属元素(碱金属与碱土金属)才能同氢形成离子型氢化物。在加热的条件下, 氢气与金属直接反应可以制得离子型氢化物, 反应的温度一般在 $300^\circ\text{C}-700^\circ\text{C}$ 的范围内。所有离子型氢化物都是白色固体, 其结构与相应的卤化物类似。碱金属氢化物都具有 NaCl 型的立方晶格, 而 CaH_2 、 SrH_2 和 BaH_2 则具有与 CaCl_2 极为相似的晶体结构。

熔融的 LiH 具有离子化合物的导电性, 将这种熔体进行电解时, 在阳极上放出氢气。其它的离子型氢化物在熔化前已发生分解, 它们可以溶于碱金属卤化物的熔体中, 电解这种熔体时, 在阳极上也放出氢气。这就证明在这些氢化物中含有 H^- 离子。

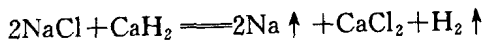
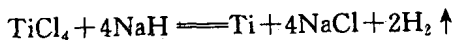
离子型氢化物同水及其它含有酸性氢的任何物质都会发生剧烈的反应, 其反应可以表示如下:



如 NaH 与水反应极为剧烈, 反应放出的热能使产生的氢气燃烧起来。



CaH_2 与水的反应比较平稳, 可以用它来发生少量氢气供实验室使用。离子型氢化物都具有很强的还原性, 例如:



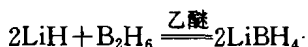
LiH 、 NaH 常用于有机合成中来还原一些有机化合物。 CaH_2 也是常用的重要还原剂。

离子型氢化物的一个重要反应是在非水溶剂中与硼、铝等的缺电子化合物反应形成配位氢化物。例如, 在乙醚中用氢化锂与

无水三氯化铝反应，可以生成氢化铝锂（四氢合铝酸锂）：



在乙醚中用氢化锂与乙硼烷反应可以生成硼氢化锂：



最重要的硼氢化物是硼氢化钠，工业上生产硼氢化钠的方法是用氢化钠与硼酸三甲酯反应：



配位氢化物是极为有用的还原剂，在有机合成反应中用得较多，它们能将许多有机功能团还原，包括将醛或酮还原为醇，将腈还原为胺，将硝基还原为氨基等。 NaBH_4 还是制备硼的氢化物的的重要原料。

离子型氢化物的热稳定性有相当大的差异，一般来说碱土金属的氢化物比碱金属的氢化物热稳定性高。碱金属氢化物中以氢化锂的热稳定性最高，其分解温度在 900°C 以上，而其它碱金属氢化物的分解温度均不超过 450°C 。

2. 共价型氢化物

氢原子通过共价键与其它原子结合而形成的二元化合物称为共价型氢化物。电负性为 1.5 以上的元素可以形成共价型氢化物。氢的电负性为 2.1，这样在共价型氢化物中键的极性范围很大，从氢一端为强正电性的卤化氢 ($\overset{\delta-}{\text{X}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$) 到氢一端为负的氢化物 ($\overset{\delta+}{\text{Y}}-\overset{\delta-}{\text{H}}$) 都存在。

共价型氢化物可分为两组。碳族、氮族、氧族和卤族元素的氢化物为一组，在这一组氢化物中，氢与成键原子间所形成的共价键全部为正常的电子对键，中心原子的外电子层满足八电子结构。第二组则是铍、硼、铝、镓的氢化物，在这类氢化物中，电子数不能满足所有氢原子都能与中心原子形成正常的单键，而能使它们形成一种缺电子的氢桥键，中心原子也不能满足八电子结构，这类氢化物也称为缺电子氢化物。缺电子氢化物以硼的氢化

物最为典型，人们对硼的氢化物研究得最多。共价型氢化物的共同特点是具有低的熔点和沸点，在通常的条件下，许多这类氢化物为气体，有的则为挥发性液体或固体。共价型氢化物将在以后的有关章节中分别作详细的介绍。

3. 金属型氢化物

金属型氢化物虽然大多数都有理想的化学式，但在通常的条件下所制得的常常是缺氢的非整比化合物。所谓非整比化合物是指化合物中各类原子的相对数目不能用几个小的整数比表示的化合物。前面介绍的离子型、共价型氢化物都是整比化合物，过去我们接触的绝大多数化合物也都是整比化合物。非整比化合物因制备的条件不同其组成可在一定范围内变动。除金属型氢化物常出现非整比化合物外，过渡金属的硼化物、碳化物、氮化物、氧化物也常出现非整比化合物。

过渡金属及大多数内过渡金属元素与氢形成金属型氢化物。金属型氢化物大多数为脆性固体，具有深色或类似于金属的外貌，都具有类似于金属的导电性和磁性等。由于这类氢化物大多为非整比化合物，所以过去曾认为这类氢化物是氢溶在金属中形成的固溶体，或氢间充于金属晶体中的间隙位置而形成的间充化合物。现已弄清，这些金属型氢化物都有明确的物相，它们的晶体结构与原金属的晶体结构是完全不同的。

关于金属型氢化物的成键模型已有各种论述。一种理论认为金属形成 M^{n+} 阳离子，每个金属离子有 n 个电子在完全离域的轨道上，然后氢原子进入晶格，每个氢用一个这种离域的电子形成 H^- 离子，这样形成的金属型氢化物 MH_x 含有 x 个 H^- 离子和 $n-x$ 个离域电子。金属离子 M^{n+} 和氢离子 H^- 的相对数量和离子尺寸决定了氢化物的结构，而剩下的 $n-x$ 个离域电子就使得氢化物具有金属的一些性质。

过渡金属的氢化物常常在加压和中等高的温度条件下直接与金属与氢气化合而成，温度再升高则会发生分解。利用这种可逆

反应可以制备出非常纯净的氢气。在加压的条件下生成氢化物,然后将生成的氢化物适当加热,就可以很方便地产生出纯净的氢气。金属型氢化物的一个十分有意义的潜在应用就是作为轻便和相对安全的储氢材料。

大多数过渡型氢化物的性质是界于金属型氢化物和共价型氢化物之间的, MgH_2 的性质则是介于离子型氢化物与共价型氢化物之间的。一般来说,过渡型氢化物都极不稳定,对这类氢化物的性质目前研究得还不够充分。

12.2 稀有气体

12.2.1 稀有气体的发现

周期系的零族元素包括氦、氖、氩、氪、氙、氡六种元素。这些元素由于化学性质极不活泼,过去曾被叫做惰性气体。后来人们陆续制备出了不少这些元素的化合物,称这些元素为惰性气体显然是不合适的,现在改称这一族元素为稀有气体。

稀有气体元素是在 1894—1900 年间陆续发现的。早在 1785 年卡文迪什 (H. Cavendish) 用空气同氧进行火花放电实验时,发现余下原体积的约 $1/120$ 的微小气泡不管用什么样的火花都不能使之同氧作用。一百余年之后,1893 年瑞利 (L. Rayleigh) 用精密天平测量氮的密度时发现,一升由空气中获得的氮重 1.2565g ,而由氨分解出来的氮,每升的重量为 1.2507g 。从氧化氮、硝酸铵、硝石等分解出的氮每升也是 1.2507g 。这两个数据的差别引起了他的重视,使他联想起一百余年前卡文迪什的实验,并对此实验进行了重复。后来经瑞利和莱姆赛 (Ramsay) 的反复精确实验,终于发现了空气中存在的氩。1895 年莱姆赛又发现了过去认为只有太阳上才存在的氦也存在于地球上的矿物和大气之中。