

第七·典藏版

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



科学出版社

无机化学丛书·典藏版

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

科学出版社

北京

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。

本书适合高等学校师生、研究生、科学研究人员及技术人员参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学丛书：典藏版/张青莲主编. —北京：科学出版社，2018.1
ISBN 978-7-03-056380-4

I. 无… II. 张… III. 无机化学—丛书 IV. O61-51

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 012426 号

责任编辑：胡华强 杨 震 / 责任校对：张凤琴
责任印制：徐晓晨 / 封面设计：王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 1 月第 一 版 开本：720 × 1000 B5

2018 年 1 月第一次印刷 印张：28 1/4

字数：551 000

定价：998.00 元 (全 10 册)

(如有印装质量问题，我社负责调换)

《无机化学丛书·典藏版》书目

- 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. 铜系 30. 铜系后元素

《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 唐任寰

《无机化学丛书》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。二十世纪中叶以来,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、拟定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

前 言

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

专题 1. 零族元素,对六种稀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. 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. 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。

作者

1982 年 9 月

目 录

《无机化学丛书》序
前言

1. 稀有气体

1.1 绪言	3
参考文献	5
1.2 单质	6
2.1 发现史	6
2.2 存在和分布	8
2.3 物理性质	13
2.4 分离方法	16
2.5 分析测定	22
2.6 稀有气体的主要用途	27
参考文献	29
1.3 氙的化合物	30
3.1 制备稀有气体化合物的早期工作	30
3.2 包合物	30
3.3 复合氟化物	33
3.4 卤化物	35
3.5 氧化物和氟氧化物	60
3.6 氙化合物的水溶液化学	68
3.7 氙的复杂化合物	83
参考文献	101
1.4 其他稀有气体化合物	103
4.1 包合物	103
4.2 氙的化合物	103
4.3 氪的化合物	108
4.4 合成其他稀有气体化合物的可能性	111
参考文献	112

1.5 稀有气体化合物中化学键的性质	113
5.1 实验结果	113
5.2 理论解释	115
参考文献	124
1.6 稀有气体化合物的应用	125
6.1 原子能	125
6.2 化学和化学工业	127
参考文献	133

2. 氢

2.1 引言	137
参考文献	138
2.2 单质氢	139
2.1 发现史	139
2.2 氢在自然界中的存在和分布	139
2.3 氢气的制备和生产	140
2.4 氢的物理性质	143
2.5 氢的化学性质	146
2.6 正氢和仲氢	153
2.3 氢原子和氢核	156
3.1 原子氢	156
3.2 氢原子的性质	157
3.3 氢的同位素	158
3.4 有关氢的核反应	161
2.4 氢化物	162
4.1 氢化物按周期系的分类	162
4.2 离子型氢化物	162
4.3 过渡金属氢化物和边界氢化物	169
参考文献	180
2.5 配位氢化物	181
5.1 金属铝氢化物	181
5.2 金属硼氢化物 MBH_4	193
5.3 过渡元素的氢配位化合物	207
参考文献	222

2.6 氢键	223
6.1 共价型氢化物中的氢键	224
6.2 氟化物	227
6.3 酸式盐	228
6.4 关于氢键的理论	228
参考文献	230

3. 碱 金 属

3.1 碱金属元素概论	233
参考文献	234
3.2 锂	235
2.1 发现史	235
2.2 存在和分布	235
2.3 锂的核性质	237
2.4 金属锂的性质	237
2.5 锂的提取工艺、金属锂的制备及应用	240
2.6 锂的重要化合物	245
2.7 锂的毒性	281
2.8 锂的分析	282
参考文献	283
3.3 钠、钾、铷、铯和钫	285
3.1 发现史	285
3.2 存在与分布	286
3.3 金属的冶炼、制备及应用	289
3.4 核性质	293
3.5 金属的性质	301
3.6 重要化合物	312
3.7 生物活性	433
3.8 分析化学	434
参考文献	435

1. 稀有气体

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”。

从二十世纪初以来,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,其重量克拉克值也仅达 $4 \times 10^{-4} \%$),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,不能认为是稀有的;氡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体。他仅承认氦、氩、氙和氡才是稀有气体。Moody 和 Thomas^[3]认为“惰性”不宜再用,但又提议继续称为“贵气体”。Фастовский^[4]则在 1972 年仍把这族元素叫做“惰性”气体。

至于按它们在元素周期表中的归属来命名,如果说过去认为这族元素不能生成化合物,是因为没有价电子,其化合价为零,因而把它们叫做“零族元素”;那么,现在至少已制成了氙的低价(XeF_2)到高价(XeO_4)化合物,似乎不宜再叫做零族元素。我们认为在周期表中列为 VIII A 族^[5]较为合理。或者按某些排法^[6],也可称为 VIII B 族。Нейдинг^[7]在 1965 年仍沿用旧的 Менделеев 周期表,继续把这六个元素叫做零族元素;1974 年他在一篇综述性论文中^[8],又改称为惰性气体,这不仅名实不符,而且容易引起概念上的混乱。

Noyes^[9]建议对这族元素另行命名。他鉴于前人根据第 VII 族元素系从海盐中制得,因而把它们叫做卤素;而本族的六个元素绝大多数都可以从空气中获得,因此可以把它叫做“大气元素”(aerogen, 语源于希腊文“αερος”)。我们认为这种提法也不很妥当,因为空气的主要组成是氧和氮,而氦、氩主要并不分布在空气中;此外,大气中也还含有 CO_2 、水蒸气、尘埃等。氦在地壳(包括大气层、水层和岩石圈)中主要分布于天然气和铀矿里;而氩也是从放射性矿物中不断蜕变出来的。故“大气元素”也不足以表征出本族元素的本质和特点。所以这族元素的命名,至今仍相当混乱。

我们认为前述的几种命名,都没有本质地表征出本族元素的特点。透过元素

周期表来观察,本族元素最本质的特征有两点:一是在整个元素周期表中,对比各族元素就可以发现,只有本族的全部单质在常温常压下都是气体;二是都以单原子分子而存在,这一点是同其他气态单质根本上相区别的。根据上述的这两项本质上的特点,我们建议对这族元素可称为“单原子气态元素”(monoatomic gaselements),或简称为“单气素”(monogaselements)。这个建议是否恰当,还有待于讨论。为适应于习惯,暂且沿用“稀有气体”这一命名。

参 考 文 献

- [1] C. A. Cook(ed.),“Argon, Helium and the Noble Gases”, Interscience, 1—4(1961).
- [2] 涅克拉索夫(В. В. Некрасов)著,北京大学无机化学教研室等译,《普通化学教程》,高教出版社, 37 (1956).
- [3] G. L. Moody, J. D. R. Thomas, “Noble Gases and Their Compounds”, Pergamon Press (1964).
- [4] В. Г. Фастовский, А. Е. Ровинский, Ю. В. Петровский, “Инертные Газы”, Атомиздат(1972).
- [5] 徐光宪,《物质结构简明教程》,附表 1,高教出版社(1965).
- [6] A. R. Hippel, Science, 138, 91(1962).
- [7] А. В. Нейдинг, Усп. Хим. , 32, 501(1963); 34, 969(1965).
- [8] А. В. Нейдинг, В. В. Соколов, ibid. , 43, 2146(1974).
- [9] R. M. Noyes, J. Amer. Chem. Soc. , 85, 2202(1963).

1.2 单 质

2.1 发 现 史^[1]

十九世纪中叶,已确知各种化学元素有其相应的特征光谱。例如钠具有黄色的 D 线。在 1868 年的日全蚀观测中,用分光镜从太阳的表面上,观察到一条新的黄色谱线,它的波长与钠的 D 线略有差异,定名为 D_3 ,经过核对,这条谱线并不属于任何已知元素。当时人们认为 D_3 这条新谱线仅属于太阳上的某个未知元素,命名为氦(helium,原字的意思就是太阳)。在此后的 27 年中,都认为氦只有在太阳上才存在,地球上从未见到过。

1888—1890 年间,Hillebrand 用无机酸处理沥青铀矿时,获得了一种不活泼的气体,他误认为这是氮气。1895 年 Ramsay 用光谱实验证实了这种气体就是 27 年以前从太阳上发现过的氦。从而结束了以为只有太阳上才有氦的误解。以后又陆续从其他矿石、大气、天然气中发现了氦。

氦的发现则经历了更为曲折的历程。

十七世纪七十年代只知道空气的固定组成是氮和氧。1785 年 Cavendish 在技术还很不发达的条件下,在氮、氧混合气体中进行火花放电。在当时,电火花只能用摩擦起电的方法获得,即依靠手摇起电机中的玻璃盘和毛皮摩擦而产生电火花。在电火花的作用下,使氮和氧化合为橙红色的氧化氮气体。生成的氧化氮随即被氢氧化钠溶液所吸收。由于手摇静电起电机所产生的电火花很微弱,日夜不停地摇了三个星期,才使氮化合完毕。余下的氧用“硫肝”(硫化钾与多硫化物的一种混合物)吸收后,还残留下约为原体积 1/120 的微小气泡。他对这个现象很重视,在实验记录中写道:“这个气泡是特殊的。不像一般的氮,因为不管什么样的火花都不能使它同氧结合。”“这是由于某种原因没有跟氧化合而剩下来的氮。”这些实验记录载入了他的传记中,经过百余年后,1893 年物理学家 Rayleigh 用精密天平重测氮的密度。一升由空气中获得的氮重 1.2565g;而由氨分解出来的氮,每升的重量仅为 1.2507g。他写道:“同样是氮,而空气中的氮是一个重量,氨中的氮又是一个重量;如果不是从空气,也不是从氨,而是从某一种其他物质中弄一些氮来比较一下,那又将会怎么样呢?”于是他又分别称量从氧化氮、硝酸铵、硝石、尿素中提出来的氮,每升也是重 1.2507g。他从这个实验得到一个结论:空气中的氮比各种氮化合物中的氮每升重 5.8mg。对此现象,他无法解释,于是写信给伦敦出版的科学刊物《自然》,征求读者给予解答,但始终未收到复信。他就此问题征询 Ram-

say 的意见, Ramsay 重新翻阅 Cavendish 百多年前的实验记录时, 思索那个“气泡”与空气氮反常重量的内在联系, 产生了一种大胆的设想: Cavendish 的那个“气泡”, 根本不是氮, 而是一种尚未被查知的新气体。他们二人相约, 各自独立地进行实验, 把隐匿在空气中的新气体找出来。物理学家 Rayleigh 重复了 Cavendish 的实验, 不过这时已是十九世纪末, 已有从发电厂输来的强大电流。他用高压变压器以获取电火花, 仅历时数小时就使几升的氮和氧全部化合, 生成的氧化氮也用氢氧化钠溶液吸收掉, 再用红热的铜丝去除过量的氧以后, 就取得了与 Cavendish 实验相同的“气泡”了。化学家 Ramsay 则采用化学方法, 将镁粒放在一根耐高温的玻璃管内, 然后将此玻璃管放在管式电炉中加热。在高温下镁粒逐渐发红, 这时用泵将从空气中取出来的氮, 在玻璃管内来回抽动, 氮和镁很快化合, 也得到和 Cavendish 实验相同的“气泡”。这样, 他们各自用不同的方法, 分离和提纯了空气中的未知气体。经过各种实验, 于 1894 年 8 月才断定这种气体是一种新元素。根据其化学性质极不活泼, 命名为氩(argon, 原文含有懒惰的意思)。

经历了数十年甚至百余年的探索, 才发现了氮和氩。而氮、氦、氙却都在很短的时间内, 就顺利地空气中逐个地被发现和分离出来!

氮、氩被发现以后, Ramsay 根据 Менделеев 周期表中化学元素排列的规律性及氮、氩二者的性质很近似, 设想它们属于另一新族, 应排列在周期表的最右端。并预料氮、氩之间还存在着另一未知元素, 它的原子量约为 20; 并推测这一族还有两种未发现的新元素。它们的原子量应高于氩, 这些预测也都很快被实验所证实。

Ramsay 和 Travers 最初用加热某些稀有矿物的方法, 去寻找这几种新元素。但均告失败。1896 年他们才又转回来从空气中继续寻找这几种新元素。随着生产的发展, 这时已能制得液态空气, 并有了较精确的光谱实验装置, 他们将液态空气蒸发掉大部分, 然后用赤热的镁和铜除去残余物中的氮和氧。这时只剩下很少一点气体, 将这份气体封入与感应圈相连的低压充气放电管里, 通电激发并用分光镜观察它的光谱, 发现了一种新气体, 命名为氪(krypton, “隐藏”的意思)。随后测出它的原子量为 80。这个新元素在周期表中的位置恰处在溴和铷之间。这次的光谱实验, 除发现氪以外, 还得到一个意外的收获, 测出了氪的 D_3 特征谱线, 从而确实了大气中也有氪。这说明氪不仅大量地存在于太阳上, 少量地存在于铀矿中, 也微量地存在于空气中。

Ramsay 等人本意在于寻找介于氮和氩之间的新元素, 却意外地发现了氪。后来他们又继续寻找介于氪氩之间的新元素, 考虑到这个元素比较轻, 有可能混杂在液态氩中, 于是在分馏液态氩时, 只收集其中最先逸出的部分。测定它的光谱, 得到一种深红色的强光, 确证是一新元素, 命名为氖(neon, “新”的意思), 测定它的原子量果然是 20。他们预期的那个介于氮、氩之间的新元素终于被找到了。

接着他们用工业的大型空气液化机进行空气分离, 从大量空气中分离出氮和