

氢化物化学导论

D. T. 赫尔德 原著

科学出版社

54.411
782

氢化物化学导论

D. T. 赫尔德 原著

燕 正 昭 译

金 松 寿 校

(ZK516/26)

ZK516/19

科



社

DALLAS T. HURD
AN INTRODUCTION TO THE
CHEMISTRY OF THE HYDRIDES
JOHN WILEY AND SONS, INC.,
NEW YORK
1952

內 容 介 紹

本书系根据 Л. Е. 别尔林(Берлин)的俄譯本翻譯的,譯成后曾照英文原本作过校正,原著第二章,原作者在涉及氢的金属鍵問題时,利用了荒謬的共振論这一專門術語,已按俄譯本进行刪改。最末一章“氢化物的命名”是譯者根据中文化学命名的特点和命名系統,参照原文改写的。

本书对于所有已知氢化物之結構、制法、性质和用途,作了比較全面的討論,对于某些毒性的、或对人体有伤害性的氢化物,还敘述了它們的操作規程。除此之外,对于有关氢化物之分子結構理論,亦有着簡要的敘述。

由于氢化物在科学研究方面以及在工业中的应用頗广,本书所涉及的面是相当广闊的,广泛适于工程技术人员及科学研究工作者之参考;对于从事氢化物化学之研究工作者,更是一本有价值的入門讀物。

氢 化 物 化 学 导 論

D. T. 赫尔德 原著

燕 正 曜 譯

金 松 寿 校

科学出版社出版 (北京朝陽門大街117号)

北京市书刊出版业营业許可證出字第361号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

1959年6月第一版 印数: 1771 册, 字数: 170,000

1959年6月第一次印刷 开本: 850×1168 1/32

(京) 0001—8,500

印张: 6 5/8

定价: (10) 1.10 元

原 序

近年来化学家日益感觉到真正需要一本系统地阐述氢化物化学这一广阔地扩展了的领域的书。某些氢化物在生命过程和在我们的经济生活中具有基本重要性,这是大家所公认的。在图书馆的藏书架上找得到许多描述水、烃类、氨和卤化氢的种种性质和反应的书。尽管如此,这些化合物作为氢化物而对于砷金属的类盐氢化物,镓、铟和铊的情况暧昧的氢化物,以及过渡元素的金属性氢化物等等的关系,往往是被忽视的。其实,很少一般种类的化合物能象氢化物那样足以显示出伴随着不同化学元素由于大小、化合价和电负性上的周期性变异而来的物理和化学性质的变异。

在目前提出一本有关氢化物的化学和应用的,尤其合适。氢化物化学这个部门正在学术研究和工业研究两方面经历着迅速的扩展。仅在几年以前不过当作实验室中的珍玩的一些氢化物,现在正在工业上大规模地生产。氢化物化学的理论 and 描述方面的突出进展正在大学实验室中进行着。令人兴奋的新研究途径正在开辟着。

本书编写的目的不在于成为一本“万应”的参考书。我的主要兴趣是对氢化物的理论、性质和反应作出对化学家有价值的、有批判性和系统性的陈述。我希望把这个具有异常丰富发掘可能性的领域的规模同样地表达给工业界和学术界的化学家。

我在可能范围以内,对氢化物化学各方面的论述尽量保持均衡。要在这本书里把水或氨这一类已经研究周详的氢化物的全部化学包罗无遗,显然是既行不通,也不合宜的,不过对于它们在氢

化物族中的地位 and 它們作为氢化物的作用加以討論，則是必不可少的。对于象硼的种种氢化物那样独特的氢化物体系所花費的篇幅，主要是由于它們的相对价值，而并不表示我个人的特殊兴趣。

D. T. 赫尔德

1952年6月于紐約州 Schenectady 市 The Knolls

俄 譯 本 序

氢化物化学，目前吸引着許多研究者的兴趣。这类特殊化合物的研究，对于分子結構和化学鍵理論的发展，給予了珍貴的資料。很多氢化物，是一系列有机合成中的珍貴的中間体。最后，某些氢化物，目前具有着重大的工业意义。

尽管如此，但是所发表的关于氢化物化学的研究，其量是很有限的。关于闡述这一問題的书籍，值得注意者仅有美国1933年出版的斯托克的著名专論“硼和硅的氢化物化学”^{*}，而其内容只是关于此二元素的氢化物的知識。而所发表的評論，也只是少数元素的氢化物的闡述。

1952年美国所出版的赫尔德的一书中，包含了广泛的材料，綜述了关于所有已知氢化物的物理-化学性質、結構、制法和用途等大多数資料；关于此等化合物的工业用途的知識，-也是值得注意的。

本书的缺点，是其内容常有重复，以及对于个别問題的异常見解；特别是原作者对于氢化物的分类，与我們的文献中所采用的分类法不同。在闡述某些特別問題时，作者利用了荒謬的“共振論”的專門术语。

原作者沒有引用苏联化学家的、关于氢化物化学的研究，例如B. B. 涅克拉索夫关于硼氢化合物的結構的研究。

本书虽然有上述缺点，但是因为它給予了洞悉氢化物化学的可能性，对于各界专家，无疑还是很有价值的。

化学博士 A·Φ·伊加奇

^{*} A. E. Stock, Hydrides of boron and silicon, Ithaca, N. Y. 1933.

目 录

原 序	v
俄譯本序	vii
第一章 引言	1
第二章 化学鍵和氢化物的結構	6
第三章 离子氢化物的通性	21
第四章 硷金属的氢化物	25
氢化鋰	25
氢化鈉	28
氢化鉀	32
氢化鈷	33
氢化鋁	34
第五章 硷土金属的氢化物	37
氢化鈣	37
氢化鎂	42
氢化鋅	43
第六章 鋁及鎂的氢化物	46
氢化鋁	46
氢化鎂	47
第七章 共价氢化物的通性	49
第八章 III类主族元素的氢化物	61
通性	61
氢化硼	68
氢化鋁	87
氢化鎵	90
第九章 IV类主族元素的氢化物	93
通性	93
碳的氢化物	94
硅的氢化物	97

銻的氫化物	103
錫的氫化物	105
鉛的氫化物	107
第十章 V類主族元素的氫化物	109
通性	109
氮的氫化物	112
磷的氫化物	115
砷的氫化物	116
氫化銻	119
氫化鉍	120
第十一章 VI類主族元素的氫化物	123
通性	123
氧的氫化物	125
硫的氫化物	127
硒化氫	128
碲化氫	129
鉈化氫	130
第十二章 VII類主族元素 F, Cl, Br, I 的氫化物	133
第十三章 酸類與鹼類	135
第十四章 絡合氫化物	140
第十五章 過渡元素的氫化物	154
III類主族元素及希土金屬的氫化物	156
銣系元素——鈰和鎳——的氫化物	158
IV類副族元素——鈦、鎢、鈳——的氫化物	161
V類副族元素——釩、鉬(鈳)、鉕——的氫化物	165
VI類副族元素——鉻、鉕、鎢——的氫化物	166
VII類副族元素——錳、鎳、銻——的氫化物	167
VIII類元素——鈹、鈷、鎳——的氫化物	168
貴金屬的氫化物	169
第十六章 中間氫化物	172
氫化銅	173
氫化銀	174
氫化金	174
氫化鋅	175
氫化鎘	175

氢化汞	176
氢化钠	176
氢化铈	177
第十七章 氢化物的命名	178
附录	
A. 氟化物	186
B. 氢化物的毒性学	188
B. 挥发性化合物的真空操作	191
Г. 生产氢化物的公司	194
Д. 氢化硼的物理性质及热力学常数一览表	194
内容索引	196

第一章 引言

氢不仅是最轻的化学元素,而且按其化学行为来考虑,它确是最特殊的元素之一。氢与其它化学元素大不相同之处,在于它作为化学成分多样性,以及它在不同的化合物中所具有的各种性质。进而言之,氢几乎能与所有的已知化学元素相结合,因而能在大多数化合物中作为组分存在。

氢的某些化合物,特别是氢与其它元素的二元化合物,以氢化物而被知晓,它们就是本书的主题。氢化物一词之意义甚广;严格地说,氢化物仅只应该用于那些为数不多、其中氢以荷负电的离子(氢化物离子 гидрид-ион, hydride ion)存在的化合物。某些从事氢化物化学的权威人士,觉得氢化物一词,仅可用于氢与金属元素化学结合时的这样一些化合物。这个规律,显然把氮、氧、硫和卤素等非金属元素的氢化合物撇开了;而且关于金属的定义,也发生了问题。然而如果我们不把非金属元素的氢化合物及金属元素的氢化合物作为一个整体来考虑(至少简略地考虑一下),那就不能对于氢化物化学获得完整的概念与理解。因此,把氢化物一词,作为含有氢与别一元素的任何二元化合物之总称,则是最方便的。再为了方便起见,我们还要应用氢化物一词,来称呼某些二元氢化物的复合衍生物。此等化合物,可称为复合氢化物或派生氢化物(вторичный гидрид, secondary hydride),以区别简单氢化物或二元氢化物。在讨论氢化物时,与氢化合的元素,我们将称为“母体元素”(первичный элемента, parent element)。

氢化物的分类 氢的二元化合物,按其结构、物理性质及化学行为之显著差异,可分为三大类。

1. **离子氢化物**: 离子氢化物(ионный гидрид, ionic hydride)是似盐化合物,其中氢以荷负电的氢化物离子 H^- 存在。此种离子包

合与一个电子对相联的氢原子核，在形式上与卤化物离子相似。因为氢具有一个价电子，它可看作是最轻的碱金属成员；又因为氢的价壳层可由加入一个额外电子所饱和，它也可看作是最轻的卤素成员。在氢与碱金属或碱土金属等强电正性元素相化合时，氢是电负性的，因而起着象假卤化物离子(pseudohalide ion)的作用。所以，强电正性的碱金属或碱土金属的离子氢化物，是典型的离子晶体；这种离子晶体，按其结构和物理性质来说，都与卤素的离子化合物十分相似。这些化合物都具有高的熔点、高的生成热和高的热稳定性，并且在熔融时具有导电性。

在氢与卤素等强电负性元素相化合时，氢在性质上是相对正性的。可是氢原子的电性质，比较相似于卤素的性质，而不太相似于碱金属的性质。含正氢离子的似盐化合物，迄今尚未发现，虽然在个别反应中，氢的作用也好像正离子一样。

2. 共价氢化物：共价氢化物(ковалентный гидрид, covalent hydride)是挥发性的气态或液态物质，在少数情形下也有是固体物质的，其化学键基本上是属于非极性的、电子对共有的类型。大多数已知的氢化物均属于这一类。在共价氢化物之间，其化学性质有着显著的差异，而在物理性质方面，则有着很多的共同点。共价氢化物在很多方面与金属的有机化合物相似，而氢就起着最简单的(或标准的)有机基的作用。

3. 过渡金属的氢化物：如所周知，那些当原子序数增加、而其内部未完成的电子壳层逐渐被电子填满的元素，称为过渡金属。若将门捷列夫周期表作长式排列(图1)，则此等元素位于周期表的中部。过渡金属的氢化物在性质上的差异很悬殊，主要为了方便起见而考虑把它们当作一类。有几个过渡金属氢化物，其中所含的分子氢，只是借物理力吸附在金属结构的破坏处或裂缝中。另外有些过渡金属氢化物，看来在形式上相似于合金，那就是说，其中氢的作用与金属相似。它在金属晶格构造中占有确定的位置，而且这种“化合物”仍然具有金属的性质。

某些过渡金属氢化物在很大程度上与离子氢化物相似。这些

化合物具有高的生成热以及独特的晶体结构，而这种结构与生成该氢化物的元素的结构是大不相同的。在此等氢化物的生成中，元素的金属特性已经消失，而且此等氢化物看来的是化学化合物，然而它们的化学组成，则是随着制备的方法而改变的；而且其中氢的含量，很少有达到化学计算含量的。有些过渡金属的氢化物迄今尚未发现。

类	I	II											III	IV	V	VI	VII	0
週期 I	H																	
週期 II	Li	Be											B	C	N	O	F	He
週期 III	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ne
副族	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VB	VIB	VIIA	Ar	
週期 IV	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	0
週期 V	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Kr
週期 VI	Cs	Ba	57—71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Xe
週期 VII	Fr	Ra	89—96											中間氢化物	共价氢化物		Rn	
	离子氢化物		过渡金属氢化物															

元素 57—71 (稀土元素): La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu.

元素 89—96 (锕系元素): Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Cf, Bkr.

图 1 氢化物的分类(按照各元素在长式週期表中的地位)

除了上述三大类氢化物之外，还存在着可称为中间氢化物的一组氢化物。此等化合物只是暂时的(至多也是相对不稳定的)化合物，看来它们具有共价氢化物和过渡金属氢化物的中间性质。

观察一下上述各类氢化物之间的关系是有趣的。图 1 所示出的各化学元素的长式週期排列，是按照每一元素生成氢化物的类型描繪的、必須強調指出，在各类氢化物之間，除了在每週期末端有一惰性气体以外，并无明显界限。

应该注意，每一元素的正负性；对于确定该元素所生成的氢化物的类型，起着重大的作用。在週期系的每一横列中，各元素氢化物的类型逐渐轉移，这是显而易見的，虽然在有些地方，这种轉移可能稍有含糊和混淆。

在氢与第一、二族强电正性金属相化合时，相对地说氢是强电负性的；其氢化物主要是离子性的，并具有确定的晶体结构，以及高的生成热和较高的分解温度。在第二、三週期中，没有过渡元素。这两週期中，镁及铍的氢化物具有离子氢化物和共价氢化物的中间性质，而形成此两类化合物之间的“桥梁”。

在以后各週期中，可以看到氢化物类型从离子氢化物向过渡金属氢化物第一族的转移，其中也包括希土元素的氢化物。这族氢化物是相当稳定的固体化合物，具有确定的晶体结构和高的正生成热。在某些方面，这些化合物与镨金属和镨土金属的离子氢化物是有区别的。在生成这类氢化物时，单位晶胞的体积，与原来金属单位晶胞的体积比起来是增大了；可是在第一、二类金属的情况下，单位晶胞的体积却是缩小，这些过渡金属的氢化物且没有确定的分子式，那就是说，它们的组成不是固定而是变更的。

快到各过渡系列終了的时候，过渡金属氢化物的组成更不固定了，它们不大象通常意义下的化合物，而象合金或氢在金属晶格中的间充溶液 (interstitial solution)。在极端情形下，氢的吸附仅限于表面、裂隙或金属结构破坏处的物理吸附。

最后的过渡金属氢化物和最前的共价氢化物之间的空隙，借比较不稳定的週期系 I 类副族和 II 类副族元素的中间氢化物 (промежуточный гидрид, borderline hydride) 架成桥梁。既然这两族元素价电子层以内的电子壳层已经完整，所以它们多方面的性质比较接近于镨金属，胜过于接近过渡金属。然而，由这些元素生成化学键时，电子可以从填满了的内层转移到价层来。因此，这些元素在其化合物中的性质，可能相似于邻近的过渡元素的性质。虽然按这种分类法把中间氢化物归为一族，实际上应把它们分为两个副族：

(1) 铜和锌的氢化物，在性质上，它们是共价氢化物和镨金属或镨土金属氢化物的中间物。

(2) 其它元素 (金、银、铂、汞)，按其生成氢化物的倾向来看，它们的作用比较象过渡金属。在这一类中，或许还应该包括铟和

鉈.

週期系中其余元素(III—VII和III类主族—VII类主族)均生成挥发性的共价氢化物,从其主要的物理性质来看,它们彼此是很相似的。甚至共价氢化物中极性最强的氟化氢,在常态下其性质也和共价氢化物相似。所以,就物理性质来说,共价氢化物可以独立地归为一类。各个共价氢化物的化学性质,与母体元素的原子量和原子体积有关,而且也与它们在週期表中的位置有关。

应当指出,对于大多数化学元素来说,除了普通氢化物之外,也还看到特殊类型的氢化合物。它们是不稳定的分子,通常为MH型(M为母体元素的原子);这类不稳定的分子,在放电条件的高温下,可以从它们的光谱来发现。这样的氢化物,在行星系形成时所进行的宇宙发生的过程中,可能占有着或曾经占有过重要的地位。在研究分子结构物理时,例如在确定原子间的距离时,也具有着重大的意义。

参 考 文 献

- [1] Emeléus, Anderson, Modern Aspects of Inorganic Chemistry, Rout ledge, London, 1938.
- [2] Sidgwick, Chemical Elements and Their Compounds, Oxford, London, 1950.
- [3] Эфραίим, Неорганическая химия, Госхимиздат, Л., 1932.

第二章 化学鍵和氢化物的結構

为欲理解与解释与各种化学元素反应时氢的行为以及氢与此等元素所生成的化合物的性质，必須熟悉化学鍵及原子价的基本理論。这些問題的詳細闡明，不是本书的任务；对化学鍵这方面的問題有兴趣的讀者，可参考專門文献[1—5]。然而在研究氢及其所生成的鍵的性质时，把化学鍵的各种类型作一簡略地概述，以及研究一下某些因素(如原子的大小及其电子亲合力等)对于化合物化学性质的影响，还是很适合的。

化学鍵的机构 用原子軌道和分子軌道来叙述化学鍵，是很方便的。各种化学元素的原子，都具有一定数目的軌道或能級，此等軌道或能級可被电子或电子对所占据。这些軌道可分組成为若干主能級，此等主能級通常称为电子壳层 (электронная оболочка, electron shell)。如果我們由一个剥去了电子的原子核开始，然后逐步地加入电子，則我們看到，空軌道的填充程序是，首先一个电子，再就是一对，这个过程要释放能量，一直到加入的电子数恰够平衡原子核的正电荷为止。在这样加入电子的过程中，首先填入能量較低的能級，然后填入能量較高的能級，一直填到价壳层。在正常被填滿了的最高主能級中，其电子构型(即原子的价壳层)与价壳层的各个副能級有关。对于大多数自由原子來說，在价壳层中可能既有未配对的电子，又有空的或部分占据的軌道。

当原子核的正电荷一被平衡，則負电荷的相互排斥将会妨碍进一步地加入电子到空軌道中去。对于大多数元素來說，这个过程所需消耗的能量，要比填充空軌道和电子配对时所放出的能量来得大。但是，如果电子的电荷可用任何其它方式所平衡，則当額外的电子添加到空軌道中时，还可以释放相当数量的能。那就是說，假如可用一些其他方法原子能够获得額外的电子(以与价壳层

中的未偶电子形成电子对或填充空的轨道),那么原子就会这样做,因为这个过程是释放能量的。电子不仅可以占据一个原子的轨道,而且可以占据几个原子的轨道;并且一个原子的未填满的轨道,也可以由别的原子的电子来填充。这个现象,是原子间生成化学键的基础*。

主能级的数目,自然是由原子的本质来决定的。在氢和氦原子中,正常的电子构型仅含一个这样的能级,并且最多是两个电子。在由锂到氖的第二周期各元素的原子中,就进行填充第二主能级的(或第二电子壳层的)四个轨道,一直到达八个电子(四对)为最大值;在由钠到氩的第三周期各元素中,第三电子壳层就逐渐地被填充。在以后的各周期中,轨道的填充程序就更为复杂了。在重元素的复杂的电子构型中,能量的相互关系允许电子壳层的部分重迭。价壳层的某些轨道,可以在内部壳层尚未被完全填满之前,就先被电子占据了。显然,价电子和价轨道为数较少的轻元素,与重元素比较起来,在它们的化学行为上是颇受限制的,因为重元素的原子具有许多的、能量相差甚微的外部轨道,以及许多的、能参与形成化学键的电子。电子壳层的能级的重迭,反映在重

为了预测象金属、卤素以及周期表中头两周期的大多数元素等比较简单的元素的某些化学性质和原子价,我们常常应用“电子成双或八隅体”法则。简单地说,该法则预示:在化合物的生成中,原子力求如此地获得或拿出电子,以使得它的价壳层的结构,与最邻近的惰性气体的原子的稳定的电子构型(конфигурация, configuration)最为相似。对于周期表头两周期的元素来说,最外电子层的稳定构型,相当于氦原子(两个电子)或氖原子(八个电子)的最外壳层中的电子配置。例如,在氟化锂的生成中,锂原子就失去唯一的价电子,而暴露出下一层的、在封闭壳层中的二电子构造;而锂离子就具有着与惰性气体氦一样的电子构型。氟原子就获得锂原子所失去的电子并把它补充到自己的、由七个电子所构成的不完整的价壳层。这样所生成的氟离子,就具有着与惰性气体氖原子相似的、完整的电子八隅体。从这样的见解出发,就可以想到:氢原子或者可以失去它唯一的电子,而成为与硷金属离子相似的正离子,或者可以获得一个电子,而具有氦原子的电子壳层,并成为与卤素离子相似的负离子。

可是我们知道,“电子成双或八隅体”法则是过于简单的,它只在个别情况下才是正确的,并且有着许多的例外。例如,硫能生成很稳定的化合物—— SF_6 ;在 SF_6 中,硫原子的价壳层显然有十二个电子。这个法则,如果把它用于价壳层可以有各色各样价构造的原子,如过渡元素的原子,也会遭到失败的。

元素的化学性质方面；它们之中的许多元素，都可以有几个不同的价状态，以及相应的不同类型的化合物。基于重元素的电子构型和化学性质的差异，可以把它们分为几个不同的组，例如，分为过渡金属和稀土金属。

一原子从其它原子中取得电子和保有过剩电子的相对能力，称为该原子的电负性。电负性的大小，与原子的电子亲和力（即一个电子加入到价壳层的自由轨道所放出的能量）有关；可是它也与别的因素有关，例如，与原子的大小，以及与围绕原子核的电子云在其它原子的影响下可被变形的难易程度等有关。电负性是确定一元素及其化合物的化学性质极其重要的因素。在进一步地叙述中，我们还要多次地利用这个概念。

化学键的基本类型 在形成化学键时，原子可用下列几种方式来获得额外电子：（1）完全由别的一个原子或几个原子中取得电子；（2）与别的一个原子或几个原子互相共有 一个或几个电子；（3）分享别的一个原子或几个原子的电子对*。

在离子键的条件下，电子从一个原子完全转移到另一个原子（至少在理论上是如此）。一个电子、最多两个电子能在原子间作这样的转移；而且只有当原子的电负性的差值甚为悬殊时，这个过程才能够发生。例如，在氯化钠中，当加入的电子在氯原子的价壳层中成为电子对而生成 Cl^- 时，其所放出的能量，不仅足以抵偿钠原子拿出它唯一的价电子而生成正钠离子的能量，而且比后者还要大；因此，钠与氯化合而生成氯化钠时，是放出能量的，不过这并不意味着钠原子不能保持自己的价电子，更不意味着钠原子力求给出这个电子，而只是说，钠原子保住价电子的能力，比氯原子获得额外电子的能力要弱些。其次对这个过程，我们更详细地来

* 从理论上可以指出：两个原子可借占据每一原子的自由轨道的一个电子来联系，即借单电子键（одно-электронная связь, one electron bond）来联系。然而，必须两原子的电负性的数值彼此很接近，才有可能形成这种单电子键；所以，这种类型的键通常只能出现于相似原子之间。我们知道的仅仅几个例子，其中单电子键的存在是显然的。氢分子离子 H_2^+ ，便是其中之一。单电子键比一般的、由电子对所生成的键，无疑的是要微弱得多。