

趣谈 化学元素

(二)
硼、碳、氮、氧、氟、氖、钠

			III A	(II V)			VIA	VII A	2 He 氦 4.002602
			5 B 硼 10.81	6 C 碳 12.011	7 N 氮 14.0067	8 O 氧 15.9994	9 F 氟 18.9984	10 Ne 氖 20.179	
			13 Al 铝 26.9815	14 Si 硅 28.086	15 P 磷 30.9738	16 S 硫 32.06	17 Cl 氯 35.453	18 Ar 氩 39.948	
28 Ni 镍 58.71	29 Cu 铜 63.546	30 Zn 锌 65.37	31 Ga 镓 69.72	32 Ge 锗 72.59	33 As 砷 74.9216	34 Se 硒 78.96	35 Br 溴 79.904	36 Kr 氪 83.80	
46 Pd 钯 106.4	47 Ag 银 107.8682	48 Cd 镉 112.40	49 In 铟 114.82	50 Sn 锡 118.69	51 Sb 锑 121.75	52 Te 碲 127.6	53 I 碘 126.9045	54 Xe 氙 131.30	
78 Pt 铂 195.08	79 Au 金 196.9665	80 Hg 汞 200.59	81 Tl 铊 204.37	82 Pb 铅 207.2	83 Bi 铋 208.9804	84 Po 钋 (209)	85 At 砹 (210)	86 Rn 氡 (222)	

613

71

冶金工业出版社

趣谈化学元素

—(二)—

硼、碳、氮、氧、氟、氖、钠

刘崇志 编译

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷33号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×960 1/32 印张3 1/4 字数58千字

1991年4月第一版 1991年4月第一次印刷

印数00,001~1,600册

ISBN 7-5024-0818-5

TQ·36 定价1.40元

前 言

科学是在生产实践的基础上产生和发展起来的，因而同生产实践的参加者——人民群众有着很密切的关系。人民群众的文化素质自然也成了科学与生产发展的关键因素了，然而，由于知识水平的层次不同，某些高深的科学似乎神秘，不易简明地理解。如果采用类似讲故事或分类讲叙方式，将现代科学的发现和知识解释清楚，把科学技术从神秘的“象牙之塔”中解放出来，让更多的人，尤其是青少年更好地理解和掌握，将科学技术知识化为群众同心合力建设具有中国特色的四个现代化事业的有利“工具”，这应是一项很有意义的工作。这样，科普工作就显得十分重要，各行各业都有必要注意开拓这方面的工作。

为此，我们试着以苏联科学出版社1983年出版的《Популярная библиотека химических элементов》（第三版）为蓝本，并参阅了近年来国内外出版的有关书刊中谈论化学元素知识的新内容，编译成这套《趣谈化学元素》。

《趣谈化学元素》以分册形式成书陆续出版，依照元素周期表中各元素的顺序在每分册中收入3~5个元素的内容，约5~6万字。各分册出齐即为一套普及全部化学元素科技知识的书籍。

由于参阅的资料还不十分广泛，编译者水平也有限，书中可能存在不妥之处，欢迎读者指正，以利再版时加以修正。

编译者

1989年10月

目 录

前 言

硼(第5号元素)	1
碳(第6号元素)	15
氮(第7号元素)	34
氧(第8号元素)	49
氟(第9号元素)	63
氖(第10号元素)	79
钠(第11号元素)	89

硼



硼是周期系第ⅢA族（土族）元素，它的原子量为10.81，密度为2.34克/厘米³。纯硼（无定形硼）是一种外观似铁锈的深棕色粉末，非常耐高温，熔点为2300℃，沸点为2550℃。纯硼和铝一起加热熔融，冷却后得到晶态硼。结晶硼色黑灰，为单斜针状或六角片状晶体。

过去，对5号元素硼的了解实际上并不是很全面的，但在一段时期却以为了解了硼的一切，认为大部分场合都不需要硼，因此，对硼工业不感兴趣。

只是近十几年来，硼成为十分重要的元素，因为原子技术、火箭技术、冶金、化学工业和许多其它领域都需要5号元素及其化合物。目前，有不少研究实验室在研究硼及其化合物（这种兴趣未必是一时之热），但对硼仍迷离莫测。

硼砂和硼酸

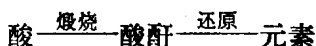
人类早在数千年前就知道硼化合物之一：硼砂——四硼酸钠 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。据传说，远在公元800年，这种白色晶体物质就用作助熔剂。硼

砂被炼丹术者使用。随着炼丹术，硼砂由阿拉伯人传到欧洲。硼砂的拉丁文为：borax。

自然界分布的另一种硼化合物——硼酸，它的“工龄”不长。1777年在自然界发现它，而在75年前才会用硼砂制取硼酸，可以说硼砂和硼酸是5号元素最早的化合物。如今，它们的用途很广泛：医药、搪瓷产品、制取其它硼化合物的原料。当然，科技领域当前对硼注目不是由于硼砂和硼酸而决定的，然而这两种物质为人类立下了汗马功劳，因为后来，恰好是从这两种已知物质中发现了未知成分硼。

发现史与谬误

1808年发现了硼。两位知名的法国科学家罗傑尔·给吕萨克和路易·田纳尔脱除硼酸中的水，用金属钾同制得的氧化物作用。新的物质完全不同于原来的产物，化学反应历程显然是：



这两位科学家以充分的理由阐明了新元素的发现。

过了几个月后，再次发现了硼。英国伟大化学家汉弗莱·戴维在电解熔融的硼酸酐时，得到硼。

关于5号元素发现史的介绍似乎可以到此结束，但是把首次发现者和现代科学家得出的元素硼的定量特性对比，出现的一种差异情况就不能认为是结束。定量值差异之大，似乎是不同的而且很不相似的两物质，从而对1808年发现硼的可靠性产

生怀疑。

上世纪的一些伟大科学家在某些方面肯定是正确的，但是他们所发现的物质无论如何也不能叫做元素硼。由于硼对许多元素（首先是氧）的亲合力大，那么给吕萨克和田纳尔得到的产物不可能含60~70%以上的硼。戴维得到的产物也是如此。19世纪下半叶，法国杰出的化学家安林·莫桑证明了这一点。他在1892年提出镁热法制取硼，反应如下：



除去氧化镁后，留下的深褐色粉末，莫桑认为是元素硼。然而，事实证明了 this 硼远远不是元素硼，因为其中的硼含量不大于90%。德国冶金学家V.克劳利改进了莫桑法，但也未能将最终产品的纯度提高到93~94%以上。

除此之外，为再证实硼而伤透了许多知名科学家的脑筋。1855年，F.维勒尔和A.圣克雷尔·第维尔查明，这个元素存在两种变体：类似金刚石的晶体和类似石墨的非晶体。这个论点很快被公认，并载入专著和教科书。

在1876年，德国化学家V.干培发表了文章，文中断言用维勒尔和圣克雷尔的方法制得的似金刚石晶体硼并不是元素硼，而是组成为 AlB_{12} 的硼化铝。又过了7年，似石墨非晶体硼也是如此下场，法国人K.若利查明了它的分子式为 $\text{B}_{12}\text{C}_2\text{Al}$ 。当然，干培和若利的研究结果都受到同人的怀疑。

那时候还不知道硼原子不仅能形成离子键，而

且能形成共价键，从而各原子之间能彼此以链、骨架、网的形式相结合，也能在形成硼化物时若干类型化学键好象“叠加”起来。已知硼对氧、碳、铝有亲和性，但这种亲和性却大到不可推测的程度。

1908年，美国的研究者I.文特莱勃验证了晶体硼的奇怪分子式 AlB_{12} 。次年，他将氯化硼在电弧中用氢还原，首次制得99%纯度的硼。

但是，如今有关硼“外观”问题的说法大有出入。例如，《简明化学百科全书》*中写道：“晶体硼为黑灰色粉末”，而在B.B.涅克拉索夫著的《普通化学基础》*这本化学知识百科全书中写道：“硼为深褐色粉末”，还指出：“很纯的硼无色”。

真相何在？毫不奇怪，因为即使0.1~0.01%的杂质对元素硼的性质也影响极大。使用硼化氢热解法、赤热钽网还原法、电弧还原法制得所谓元素硼，但既未能抑制硼对其它元素的高度亲和性，也未能避免“外来杂质”污染。因此，从一本权威著作中得知，元素硼的熔点为2075℃，而另一本权威著作中为2300℃。硼的沸点也如此，从一本手册中查到为2550℃，而另一本手册中为3860℃。

关于硼的许多情况迄今仍然未知。关于元素硼的变体实际上存在一种、两种、多种……的问题，科学家们的回答各不相同。

* 均系俄文书，前者为《Краткой химической энциклопедии》(ТОМ I, с.451)，后者为《Основах общей химии》

——编译注。

然而，上述种种都不会妨碍硼和它的许多化合物进入现代技术中最重要材料的行列，这是由于5号元素的有益性质能独特配合的结果。

原子、核子、原子反应堆

硼原子结构很简单，核中有5个质子、5个或6个中子（分别为硼-10和硼-11两种同位素）。5个电子围绕核旋转：两个电子位于靠近核的壳层，三个电子位于外层。由于硼的这三个外层电子的关系，一般显示为三正价。

我们还要讲电子层结构，现在说一说硼的原子核和硼在原子技术中的用途。

天然硼只由两种同位素组成。天然混合物中的轻质硼-10只占大约19%，其余为重质硼-11。在不同的出版物中这些数字稍有出入。某些科学家认为， $^{11}\text{B} : ^{10}\text{B} = 81 : 19$ 的比例不是恒定的，还认为，在地球内部硼同位素部分离析并再分配。根据另一些科学家的见解，同位素组成的偏差是由于使用不同的仪器和方法，然而在这一组科学家的著作中写道，从海水中分离出的硼比从矿物中得到的硼重2%。大家一致的意见是硼在地球中移动，但是硼同位素部分离解并再分配的过程如何，这个问题迄今没有作出同义的答案。

从不同样品得出的硼同位素组成的偏差，另一种解释是正确的：其实质是在质子作用下一部分硼-10转化为铍-7，而铍-7经过一系列核转化之后，转化成氢-4。

关于5号元素同位素组成问题远非空谈。根据原子技术的最重要特性之一——热中子俘获截面来看，硼同位素彼此很不相同。

俘获截面是核子俘获慢中子（热中子）的能力，慢中子是链锁核反应的活化剂和扩展剂。利用俘获截面大的物质能调节链锁反应进程，必要时能制止该反应。用这些物质制做原子反应堆的控制芯棒。

当然，这些物质不适宜作为“炽热区”的结构材料。相反，俘获截面大的元素（包括硼）制做原子技术的结构材料必须仔细提纯。这里需要俘获截面最小的材料，中子从该截面碰回来就像豌豆从墙壁弹回来那样。

按热中子俘获截面大小来分，硼的轻同位素在各元素中占首位，而重同位素占最末位。这就意味着，以5号元素的两种同位素为基础的材料对反应堆结构极有利，对原子技术的其它领域也是如此。有利之点是增强硼及其许多化合物的物理-机械性能：强度、耐热性、硬度。例如，在硬度方面，晶体硼（ AlB_{12} ）在全部元素中占第二位，仅次于金刚石形式的碳。

在许多国家已能将天然硼分离成几种同位素，并能制取同位素组成比例不同的硼。当然，分离的不是元素硼，而是一种硼化合物，多半是在常态条件下的气态三氟化硼。 BF_3 在大约 -100°C 成为液体。研究查明，组成中含硼-11的三氟化硼分子的活动性比含硼-10的三氟化硼分子稍大，因为 $^{11}\text{BF}_3$ 从液

态三氟化硼蒸发比 $^{10}\text{BF}_3$ 稍容易、稍快一些。利用性质上的这种最小差别来分离分馏塔中的硼同位素。分离过程复杂而费时间，单一同位素的氟化硼性质上这种差别很小。

当然，不能用氟化硼制做控制芯棒，否则氟化硼的同位素组成会改变。但是，将 BF_3 转化成元素硼或碳化硼比分离同位素简单得多，用单纯的化学方法就能完成。利用硼易俘获中子的特性来防护中子辐射。中子的硼计数器已广泛使用。

金刚石的竞争者

前面已讲到碳化硼 B_4C ——制做控制芯棒用的材料之一。安林·莫桑首先制得的这种物质不只是原子技术需要。用它加工硬质合金已经许多年，因为碳化硼的硬度几乎超过其它一切晶体，仅次于金刚石。

这种黑亮的晶体耐热，它的性质随着温度的升高几乎不变，只是在 2350°C 熔化。此外，在 1000°C 以下，这种物质具有优异的化学稳定性：在这种条件下既不同氧作用也不同氯反应。这就意味着，碳化硼工具可以在高温在氧化介质中工作。

这种物质出色的物理-机械性质与化学性质结合的原因，可以用硼原子结构和碳化硼的晶体结构来解释。为了阐明，再回来讲5号元素的电子结构。

上文提到，硼原子中5个电子围绕原子核旋转，其中3个电子在外层。这3个电子不平衡，两

个成对，而第三个不成对，因此特别“横行无忌”。

根据量子力学定律，未成对的电子总是力图寻找与之自旋*方向相反的电子成对，然而只能在别种原子中找到。结果形成量子键，这时两个或若干个原子的电子形成整体电子云。

共价键是各种化学键中最简单的。在聚合分子中，全部“骨架”的原子就是这样结合的，因此，聚合物中的键难以破坏。既然硼晶体中的原子正是以这种键结合，那么可以把5号元素的任何晶粒都看作是聚合物（无机聚合物）分子。

碳化硼也是聚合物。它的正确分子式不是 B_4C ，而是 $(B_{12}C_3)_n$ 。这种晶体的单位晶格为菱面形，它的骨架由12个坚固、密集的硼原子共价键合而成。这个骨架内部排有一列彼此结合的三个碳原子。碳原子与硼原子之间也发生共价键合。因此，结构坚固程度之大，以致任何作用都很难破坏它。所以，碳化硼既坚硬又坚固，热稳定、化学性极稳定。

许多硼化物的晶体也类似上述，有时硼原子与金属也是共价键结合。全部硼化物中耐热性最大的是二硼化铪 HfB_2 ，它只在 $3250^{\circ}C$ 才熔化。化学稳定性“创记录者”是二硼化钽 TaB_2 ，任何一种酸，甚至王水都对它不起作用。

最后谈一下硼和氮的化合物。特点是5号元素和7号元素的结合在实质上复现与6号元素的结

* 基本粒子动量本征力矩叫做自旋。

合。已知一种物质环硼氮烷 $B_3N_3H_6^*$ ，有时把它叫做无机苯是有道理的。苯和环硼氮烷的结构差不多相同，物理性质、化学性质都近似（只是在大多数反应中环硼氮烷比苯活泼），不仅这两种物质本身，就连它们的衍生物也都相似。

往往叫做白石墨的氮化硼的组成也如此。它的制法是在氨气氛中煅烧工业硼或氧化硼。这种像滑石粉的白色粉末只是外表像滑石粉，但颗粒比滑石粉粗大，非晶体氮化硼更类似石墨，这两种物质的晶格结构相同，都成功地用作高温固体润滑剂。

此外，在超高压和高温条件下已能改变石墨的晶格，并得到人造金刚石，对白石墨也能进行这种作业。进行试验的成功条件是：温度 $1350^{\circ}C$ ，压力62000大气压。从高压釜中拉出颜色不分明的晶体，外观并不诱人。这种晶体能划刻金刚石，当然金刚石不服软，在氮化硼晶体上也留下划痕。

这种物质叫做硼宗(Боразон**)。虽然金刚石和硼宗的硬度相同，但硼宗在技术性能上有两个很有意义的优点。第一，硼宗耐热，在 $2000^{\circ}C$ 以上才分解，而金刚石在 $700\sim 800^{\circ}C$ 就燃烧。第二，硼宗比金刚石性能好，能经受冲击负荷，因为它不太脆。

苏联以工业规模生产高硬度和超硬度晶体氮化硼基材料——埃尔硼(Эльбор)、立方晶氮化硼

* 俗名硼嗟——编译注。

** 英文为borazon——编译注。

(Кубонит)、六方晶氮化硼P (Гексанит P) 等等。

不只是硼和氮的化合物，硼本身就类似碳，这不当感到奇怪。在门捷列夫周期表中，硼和碳相邻，这两种元素都是非金属，它们的原子和离子大小稍有区别。这种相似，主要导致硼烷化学迅速发展，据许多科学家的见解，硼烷化学将来可能成为“新有机化学”。大家都知道有机化学实质上就是烃及其衍生物化学。

新有机化学

硼和氢的化合物是P. 约翰逊和L. 泰勒在1881年首先制得的，但很长时间内，从事这些化合物研究的人员却不多。硼化氢（硼烷）不稳定、有毒、气味难闻，主要特点是结构奇特。试计算 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 $B_{10}H_{14}$ 这些化合物中硼显示为几价？

某些硼化氢的结构，可以解释为硼原子形成聚合链，这样，这些化合物应当具有很大的稳定性，然而相反，受很小的作用便分解。所以，需要另做解释。

只是在本世纪40年代末到50年代初，才初具眉目。许多国家开始加紧研究硼化氢化学的原因之一，就是军事部门对这种物质感兴趣。

飞行器飞行持续时间和速度多是取决于所用燃料的燃烧热。用热值较大的元素代替碳，能制得能量大的燃料。硼的燃烧热比碳差不多大1倍。计算

可知，若用硼烷燃料代替烃燃料，那么喷气航空事业可以获得很大效益。第一，在一定的飞行持续时间内可以减小飞机的外形尺寸，从而增加了速度；第二，可以提高有效载重量；第三，可以缩短起飞滑跑距离。

当然，关于硼化氢燃料的最新情报是保密的，因此只限于十年以前的一些实例。在60年代中期，就知道美国的氢化硼燃料HEF。这是一种硼化氢衍生物，其中一些氢原子被有机基（乙基、丁基等）取代。这些种物质的燃烧热比纯硼烷低，然而毒性小，稳定性大。

首批硼化氢燃料试验不很顺利。燃烧产生固体残渣的燃料对任何技术都是危险的，尤其是火箭，因为可能堵塞送风管，有爆炸危险。由于液体燃料未及时燃烧的不稳定性而形成固体物质，那么就可能破坏供燃料系统和发动机其它部件。在试验台上试验使用硼化氢燃料的涡轮火箭发动机发现，氧化硼沉积在涡轮的定子和转子上、推力室的全部零件上和排气管内。没有爆炸，但能够爆炸。

在可控导弹用的空气喷气发动机中试验硼化氢燃料比较成功。换用新燃料，这种导弹飞行技术数据有很大改善。

可以推测，在上述试验以后的年代里，那时候的诸多困难已顺利克服。硼化氢及其衍生物化学正在迅速发展。特别是，近些年合成了巴兰（Барен）和新巴兰（Необарен）——组成为 $B_{10}H_{10}(CH_2)_2$ 的物质。两者彼此区别是组成它们的原子相互排列

不同。与硼烷相比，巴兰的热稳定性和化学稳定性很大。巴兰能经受 500°C 热度，不溶于碱和乙醇，在大多数氧化剂作用下不氧化。

当然，对硼化氢及其衍生物感兴趣不仅仅是它们能用作燃料。苏联科学院通讯院士B.B.涅克拉索夫断言：“硼化氢及其衍生物化学在其特性上和合成可能性的大小上都近似有机化学”。许多专家也持这种见解。

“新有机化学”，以硼为基础的有机化学，仅仅是开始。这再一次证明5号元素前途无量。

奇特的独立性

硼不属于地壳中分布最普遍的元素，只占 $3 \times 10^{-4}\%$ （重量）。虽然如此，已知80多种硼的固有矿物，几乎没有非固有矿物。硼的这种独立性首先是因为它的络合阴离子（硼就是以阴离子形式包含在大部分矿物中的）没有足够普遍的类似物。令人注目的是，几乎全部矿物中，硼都同氧结合，而含氟化合物的硼矿物甚少。硼的主要矿物有：硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、斜方硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、天然硼酸，以及硼硅酸盐硅钙硼石。硼原料的最大矿产地在苏联（西伯利亚、哈萨克斯坦）、美国（加利福尼亚州）、秘鲁、阿根廷、土耳其。

硼 肥

硼对许多生物体都是极重要的元素，它和锰、铜、钼、锌一起为5种最重要的微量元素。土壤中