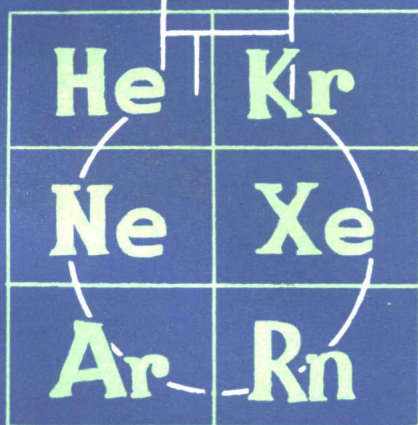


稀有气体化学

XIYOU QITI HUAXUE

冯光熙 黄祥玉 编



3.1

科学出版社

稀有气体化学

冯光照 黄祥玉 编

科学出版社

1981

内 容 简 介

稀有气体化学是六十年代以后发展起来的一门新的分支学科。本书系统地介绍了这门分支学科的发展情况，论述了稀有气体化合物的制备和性质、化学键理论和实际应用，试图反映这一学科的全貌。本书可供高等院校与化学专业有关的师生和化学、化工工作者参考。

稀 有 气 体 化 学

冯光熙 黄祥玉 编

责任编辑 赵世雄

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981年10月第一版 开本：787×1092 1/32

1981年10月第一次印刷 印张：8 3/4

印数：0001—6,300 字数：198,000

统一书号：13031·1671

本社书号：2294·13—4

定价：1.35 元

前 言

氦、氖、氩、氪、氙和氡等六种元素,早在 1894—1900 年就陆续被发现。但由于形而上学观点的束缚,把它们划为不参加化学反应的物质,并称之为“惰性元素”,一直把它们排拒于化学研究的范围之外。半个多世纪以来,有关这六种元素的化学研究停滞不前,未制成任何一种具有化学键的化合物,可以说没有什么进展。

1962 年首次合成了氙的化合物后,震惊了化学界,人为划定的“惰性元素”禁区被突破了。近十多年来,无论在新化合物的制备、化学键理论,还是在实际应用等方面都取得了丰硕的成果,填补了化学领域中旷日持久的空白,在化学学科内逐步形成了一门新的分支——稀有气体化学。

本书力图反映这门分支学科发展的全貌。但它毕竟还很年轻,正处于发展中,某些问题有争议,尚无定论。论述这样一门正在发展中的学科,在客观上是有困难的;再加之限于作者的学识和水平,对某些问题的见解可能欠妥,不一定能经受得住时间的考验。因此尽量引注有关参考文献,以便读者查考。书中有的数据由于所用化合物的纯度和测试方法不同而有差异,均一一列出,以供参考。

本书初稿承南京大学戴安邦教授、南开大学申泮文教授在百忙中惠予审阅,并提出许多宝贵意见,谨致谢忱。

冯光照 黄祥玉

于成都科学技术大学

目 录

引论.....	1
第一章 稀有气体单质简介、稀有气体化合物早期的 工作.....	5
§ 1-1 稀有气体的发现、起源和分布	5
§ 1-2 稀有气体的物理性质	16
§ 1-3 稀有气体化合物早期的工作	35
第二章 氙的复合氟化物.....	44
§ 2-1 第一个稀有气体化合物的合成	44
§ 2-2 $XcMF_6$ 型化合物	49
第三章 氙的卤素化合物.....	52
§ 3-1 氙-氟平衡体系	52
§ 3-2 四氟化氙	55
§ 3-3 二氟化氙	66
§ 3-4 六氟化氙	91
§ 3-5 氟化氙的比较和总结	99
§ 3-6 氙的氯化物和溴化物	106
第四章 氙的氧化物和氟氧化物.....	117
§ 4-1 三氧化氙	117
§ 4-2 四氧化氙	125
§ 4-3 四氟一氧化氙	126
§ 4-4 氙的其他氟氧化合物及氧化物	129
§ 4-5 氧化氙爆炸的防护	133
第五章 氙化合物的水溶液化学.....	138
§ 5-1 $Xe(II)$ 的水溶液	138

§ 5-2 Xe(IV) 的水溶液	144
§ 5-3 Xe(VI) 的水溶液	145
§ 5-4 Xe(VIII) 的水溶液	159
第六章 氙的复合物	176
§ 6-1 氟化氙的加合物	176
§ 6-2 氟氧化氙的加合物	194
§ 6-3 三氧化氙的加合物	199
§ 6-4 氙的其他复杂化合物	199
第七章 其他稀有气体化合物	217
§ 7-1 氦的化合物	217
§ 7-2 氖的化合物	225
§ 7-3 合成其他稀有气体化合物的可能性	229
第八章 稀有气体化合物中化学键的性质	234
§ 8-1 实验结果	234
§ 8-2 理论解释	238
§ 8-3 稀有气体化合物的合成与八隅律	250
第九章 稀有气体化合物的应用	254
§ 9-1 原子能	254
§ 9-2 化学及化学工业	257
§ 9-3 其他	263
主题索引	268
分子式索引	271

引 论

众所周知，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。对这族元素的称呼，随着人们对它们认识的逐步深化而不断地改变。现今文献中，常见的称呼有下述几种：

(一) 在 1962 年以前，由于尚未制成这些元素的任何一种化合物，确信它们的性质不活泼，不可能发生化学反应，于是将这族元素特别区分开来，称之为“惰性元素”。这族元素在常温常压下均呈气态，故又称之为“惰性气体”。从它们的化学性质不活泼、它们之间以及它们和其他任何元素均不化合来看，好似贵族阶级的“冷漠无情”，因此又广泛地俗称为“贵(族)气体”^[1]。

(二) 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 年门捷列夫发现化学元素的周期性并排列成周期表时，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，均不发生化学反应，于是认为它们的化合价为零。因而将这六个元素称为“零族元素”，排列在周期表的最右端，使周期表更加完整。

(三) 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，又广泛地称之为“稀有气体”。

(四) 这一族元素，自上而下来看，以氦为首，故也称为“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由原子核外的最外层电子所决定,建立了原子价的电子理论,而这六个元素的原子,其最外电子层恰好饱和,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,近三十年中,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割裂出来,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,排拒于化学研究的领域以外。如1954年出版的一本高等学校化学教科书中^[2]就归纳为“惰性气体相互之间或是和其他任何一种物质,均不起化学作用,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^[3]发表了合成 $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ 的简报,使科学界大为震惊,从此打破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观念,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成果,形成了一门新的化学学科的分支。

至今已合成了许多种“惰性”元素化合物,其中有的并不需要精密的实验设备和操作条件。例如只需将氙和氟放在日光照射下,即可生成二氟化氙。很显然,继续对这一族元素称为“惰性”、“贵族”是不相宜的。某些人^[4,5,6]主张称为“稀有气体”,这个建议已被普遍采用。根据这族元素的克拉克含量(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,其重量克拉克百分比也只达 4×10^{-4} ,因此将这族元素一般地称为稀有气体是合适的。Cook^[1] 则强调这族元素中,氙在大气中的含量几乎达到 1%,随着空气液化分离工业的发展,氙的产量相当大,不能视为稀有;氡在大气中虽含量甚微,但在某些天然气中富集的程度很高,可达 2%,个别地区达 8%,产量很大,不能认为是稀有气体。他仅承认氦、氩和氪才是稀有气体。Moody 等人^[7]则认为“惰性”不宜再用,但又提议继续称为“贵气体”。Фастовский^[8] 在 1972 年仍对这族元素称为“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,因而称之为“零族元素”;那末,现在至少已制成了氙的低价(XeF_2)到高价(XeO_4)化合物,似不宜再称为零族元素。我们认为在周期表中列为 VIIA 族^[9]较为合理。或者按某些排法^[10],也可称为 VIIB 族。Нейдинг^[11] 在 1965 年仍沿用旧的元素周期表,继续称这六个元素为零族元素;1974 年他在一篇综述性论文中^[12],又改称为惰性气体。这不仅名实不符,而且容易引起概念混乱。

Noyes^[13] 建议对这族元素另行命名。他鉴于第 VIIA 族元素系从海盐中制得,故称为卤素;而这族的六个元素绝大多数都可以从空气中获得,因此可称为“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。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。故“大气元素”不足以表征出本族元素的本质和特点。对这族元素的称呼,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呈气态;二是不仅全部都呈气态,而且都呈单原子状态,这一点是和其他气态单质根本上不相同的。根据上述的这两个特点,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)。这个建议是否合适,还有待于讨论。为适应于习惯,暂且沿用“稀有气体”这一名称。

参 考 文 献

- [1] Cook, C. A. (editor), "Argon, Helium and the Noble Gases", Interscience Publishers (1961).
- [2] 涅克拉索夫著,北京大学无机化学教研室等译,《普通化学教程》,高教出版社, 87(1956).
- [3] Bartlett, N., *Proc. Chem. Soc.*, 1962, 218.
- [4] 严志弦编,“无机化学”,高教出版社, 58(1965).
- [5] Chernick, C.L., *Record Chem. Progress*, 24, 139(1963).
- [6] Moody, G.L., Thomas, J.D.R., *J. Roy. Inst. Chem.*, 88, 31(1964)
- [7] *Idem.*, "Noble Gases and Their Compounds", Pergaman Press (1964).
- [8] Фастовский, В. Г. и др., "Инертные газы", Атомиздат, Москва (1972).
- [9] 徐光宪,“物质结构简明教程”,高教出版社,附表 1(1965).
- [10] Hippel, A.R., *Science*, 138, 91(1962).
- [11] Нейдинг, А. Б., *Усп. хим.*, 32, 501 (1963); 34, 969 (1965).
- [12] Нейдинг, А. Б., Соколов, В. Б., *там же*, 43, 2146 (1974).
- [13] Noyes, R.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 2202(1963).

第一章 稀有气体单质简介、稀有气体化合物早期的工作

§ 1-1 稀有气体的发现、起源和分布

一、稀有气体的发现^[1,2]

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。1868年用分光镜从太阳的表面上观测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D₃。经过核对，这条谱线并不属于任何已知元素。当时认为D₃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25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氧和氮。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既微弱又不连续，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，还残留下一个约为原体积 $1/120$ 的微小气泡。他对这个现象很注意，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化合。”“这是由于某种原因没有跟氧化合而剩下来的氮”。这一现象在当时没有被引起重视，但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 1.2565 克；而由氨分解出来的氮，每升的重量仅为 1.2507 克。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 1.2507 克。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 58 毫克。Rayleigh 无法解释，于是写信给伦敦出版的科学刊物《自然》，遍请读者解答，但他始终未收到复信。他就此问题征询 Ramsay 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，这种未知气体，大概就是使一升空气氮比一升氮化合物氮超重 58 毫克的那种物质了。

Rayleigh 与 Ramsay 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，就剩下和 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，然后将此玻璃管插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，也得到了和 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的特点，命名为氩 (Argon，原文含有懒惰的意思)。

经历了数十年、百余年之久的探索，才发现了氮和氩。而氮、氦、氩却仅在很短的时间内，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 根据门捷列夫周期表中化学元素排列的规律性，氮、氩二者的性质很近似，设想氮、氩属于另一新族，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，其原子量约为 20；并推测这一族还有两种未发现的新元素，其原子量应大于氩。这些预料和推测很快就被实验所证实。

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。1898 年他们又才转回来从空气中继续找寻这几种新元素。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，他们将液体空气蒸发掉大部分，然后用赤热的镁和铜移去残余物中的氮和氧，这时只剩下很少的一点气体，将此气体封入与感应圈相连的 Plücker 管（即低压充气放电管）里，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)，随即测出其原子量为 80。这个新元素在周期表中的位置恰

居于溴、铷之间。这次的光谱实验，除发现氦以外，还得到一个意外的收获，测出了氦的 D_3 特征谱线，从而确证大气中也有氦。这说明氦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氦、氩之间的新元素，却意外地发现了氦。尔后，他们又继续寻找介于氦、氩间的新元素，考虑到这个元素比较轻，有可能混杂在液体氩中，于是在分馏液态氩时，只收集其最先逸出的部分。测定其光谱，得到深红色的强光，确证为一新的元素，命名为氖（Neon，“新”的意思），测定其原子量果然为 20。这样，他们预期的那个介于氦、氩之间的新元素，终于被找到了。

接着他们用工业上的大型空气液化机，从空气中分离出大量的氦和氖。然后又从液态氩的分馏物中，果然找到了比氩的原子量更重的新元素，取名为氙（音仙，Xenon，“陌生人”的意思）。

就这样，在 1898 年从 5 月 30 日至 7 月 12 日短短的几十天内，从空气中发现了氦、氖、氩。从而使周期表最右端排列了氦、氖、氩、氪、氙等五个元素。会不会有第六个元素呢？这是当时很令人关注的事情。

1900 年 Dorn 从镭的蜕变物中，发现了一种放射性气体，最初命名为镭射气（Radium Emanation, ^{222}Em ），后来缩取这两个字的首尾，简称为氡（Radon, ^{222}Rn ），半衰期为 3.82 日，这正是本族第六个元素。1903 年 Soddy 从氡的蜕变气体中发现氡的 D_3 谱线，确证氡可蜕变出氦，氡是母体，氦是子体，搞清了它们之间的渊源关系。

科学的发生和发展不是孤立和偶然的。革命导师恩格斯指出：“科学的发生及其发展过程，归根到底是由生产所决定的。”稀有气体的发现史正体现了这一点。1783 年 Cavendish

已将氩从空气中分离出来,拿在手里了,但无法识别它。限于当时的机械工业水平,还不能制造精密天平,也就不可能发现氩、氦比重的微小差别,从而揭示出氩的存在;要是没有近代化的气体液化工业,更不能设想将成吨的空气液化,从空气中分离出含量很微的氦、氩、氙;要是没有玻璃工业的发展,提供光学玻璃以制造光谱仪,即使从空气中分离出氦、氩、氙,也难以识别和鉴定它们。

二、稀有气体的分布和起源

稀有气体在地壳、太阳、星球上均有分布。其分布量是很不均衡的,如氦在地壳中的含量极为稀少,在 94 种天然元素中,按重量排列,居第 75 位;就整个宇宙而言,按质量计算,估计氢占 76%,氦占 23%,其他各种元素的总和仅为 1%,氦的含量很大,居第二位^[1]。

表 1-1 稀有气体在宇宙和地壳中的自然丰度

元 素	地 壳	宇 宙	比值: 地壳/宇宙
Si	命定标准 1.00×10^4	命定标准 1.00×10^4	1.00
He	2.16×10^{-3}	3.08×10^7	7.0×10^{-11}
Ne	2.68×10^{-4}	8.6×10^4	3.1×10^{-9}
⁴⁰ Ar	9.42×10^{-2}	~0	—
Ar 的其他同位素	3.78×10^{-4}	1.5×10^3	2.52×10^{-7}
Kr	2.45×10^{-6}	0.513	4.8×10^{-6}
Xe	2.39×10^{-7}	0.040	6.0×10^{-6}
Rn	2×10^{-15}	无测定数据	—

稀有气体在宇宙和地壳中的分布情况如表 1-1 所示。本表以硅作标准,将地壳和宇宙中硅元素的总储量均命定为 10^4 个原子。根据地壳、宇宙中所含稀有气体的量与硅储量相比,标示出稀有气体的相应原子数,用以代表稀有气体的相对含

量。为什么要选定硅作标准呢？这是因为硅的天然化合物既稳定又不挥发，即使地球发生演变，也不会发生变化。

表 1-2 列出稀有气体在地壳中的含量及丰度序号。其中以氦的含量最高，但也仅占地壳重量的百万分之几，在 94 种元素中居第 51 位。氡则居第 88 位，也是地壳中含量最微少的

表 1-2 稀有气体在地壳中的丰度及天然同位素

稀有气体	核 电 荷	地壳中的 重 量 %	丰度序号	天 然 同 位 素	
				质 量 数	相对丰度%
He	2	3.0×10^{-7}	75	3	1.3×10^{-4}
				4①	99.9999
Ne	10	5.0×10^{-7}	73	20①	90.51
				21	0.28
				22	9.21
Ar	18	3.6×10^{-4}	51	36	0.307
				38	0.060
				40①	99.633
Kr	36	2.0×10^{-8}	82	78	0.342
				80	2.223
				82	11.50
				83	11.48
				84①	57.02
Xe	54	2.4×10^{-9}	83	86	17.43
				124	0.094
				126	0.088
				128	1.90
				129①	26.23
				130	4.07
				131	21.17
				132②	26.96
Rn	86	6.0×10^{-16}	88	134	10.54
				136	8.95
				222②	

① 丰度最大的同位素。

几种元素之一。表 1-2 同时列出了各种天然同位素在该元素中所占的相对丰度。前三种较轻的稀有气体,以某一种同位素的丰度占绝对优势($>90\%$);氦、氩的同位素种类既多,也不像氦、氩、氩那样,以某一种同位素为主;氡有十多种同位素,以 ^{222}Rn 的半衰期最长,也仅为 3.825 天,其他同位素的半衰期均很短,对它们的丰度难以估定。

其他星球上稀有气体的含量,过去都只能间接测定。近几年来,载人宇宙飞船陆续在月球着陆,取回月球灰(月球表面的细土)、各种岩石、矿石等样品,供直接测定和研究。将这些样品加热时,释放出相当大量的稀有气体。样品的种类、取样深度、样品粒度等因素均影响稀有气体的含量。下面举两项典型的数据来说明。

将月球岩石加热至 1000°C , 每克岩石释出 2.6—3.0 厘米³(标准情况下)的气体,含氦达 17.4%(表 1-3),还含有 H_2O 、 NO 、 Ne 及其他少量成分。

表 1-3 月球岩石在加热下放出气体的组成^[3]

气 体	厘米 ³ /克 矿 石	体 积 %
He	0.52	17.4
H ₂	1.03	34.4
CO	0.39	13.1
CO ₂	0.15	5.0
N ₂	0.106	3.5
Ar	0.0027	0.092

月球灰、月球角砾岩释出稀有气体的组成,特别是同位素丰度比值与地壳的情况截然不同(表 1-4)。这一现象引起科学界的关注。这说明月球上稀有气体的来源与地壳不同。表 1-4 中的数据不太平行,这可能是由于每次实验所用的试样较少,使得实验误差较大。Funkhouser 等^[4]认为月球上的稀