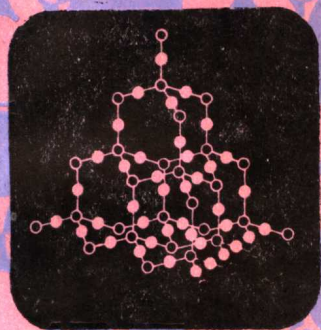


中学化学教学参考丛书



主族元素的化学

张国模 编著

上海教育出版社

中学化学教学参考丛书

主族元素的化学

张国模 编

上海教育出版社

内 容 提 要

本书是为中学化学教师写作的教学参考书。跟大专学校无机化学教材一样，本书比较注重物质的结构和性质的关系，只是为了便于教师自学，叙述得更通俗些。为了适应中学教学的需要，本书对中学化学课本中有些内容作了必要的说明，帮助读者理解教材内容，还增加一些历史资料(如元素的发现史)，以及物质的存在(着重介绍我国的矿产资源)和用途等资料。本书较多用表格归纳和比较元素、化合物的性质，便于读者学习。

本书供中学化学教师阅读，也可以供师范院校化学系师生和各教研室的教研员参考。

中学化学教学参考丛书

主族元素的化学

张 国 模 编

上海教育出版社出版发行

(上海永嘉路123号)

各地新华书店经销 宜兴南漕印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张11.25 字数244,000

1987年8月第1版 1987年8月第1次印刷

印数1—2,600本

统一书号: 7150·3854 定价: 2.20元

编者的话

元素化学是中学化学教学内容的重要组成部分。在我国现行中学化学课本中,元素化学的比重约占三分之一。教好元素化学,是提高中学化学教学质量的一个重要环节。主族元素的结构和性质很有规律,它是化学理论的物质基础,也是化学理论的最好说明。《中学化学教学参考丛书》(以下简称《丛书》)已经出版多册,大都介绍化学基础理论,本书是为了配套而写的。

元素化学应以化学理论为指导。本书力图应用物质结构理论的基础知识,分析物质的性质和变化。在《丛书》其他各册里讲到的理论内容,本书一般不再重复,只是着重于这些理论在元素化学中的应用。

作为《丛书》之一,本书读者的主要对象是中学化学教师。因此,本书内容应紧密结合中学化学教材,而又必须高于中学化学教材。应不同于一般高校无机化学,而在最后又必须达到高校无机化学水平。本书最好能写成为衔接中学并向高校无机过渡的一本自学读物。编者在编写过程中曾充分注意这一特点,但限于水平,可能仍未写好。

为了适应中学教学需要,本书增添了元素发现史的材料,使读者在掌握知识的同时,能够粗略地了解化学发展的过程。只有“把过程的活动和成果的知识,两方面有机的、内在的结合起来,才是科学”(B. A 什托夫)。

国外出版的图书,书末大都附有索引,国内现尚少见。本书最后编入了《人名中英文对照索引》和《名词中英文对照索引》两个附录,作为一种尝试。中英对照,便于了解原文;附以页码,可起索引作用。希望能对读者阅读本书或其他化学书籍有所助益。

1984年2月27日国务院发布了《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》(见附录三)。其中有些单位如温度采用开尔文,压强采用帕斯卡等,开始使用时可能不甚习惯。但是作为国家法令,是必须遵照执行的。因此,本书所用物理量的单位,一律使用法定计量单位。为了便于了解,必要时用脚注加以说明。

本书在编写过程中,出版社的同志曾提出过许多宝贵的和有指导性的意见。全稿承我系梁光甫老师审阅,作了不少修正和补充。谨此致谢。

由于编者水平所限,错误和不当之处,欢迎读者批评指正。

张国模

一九八五年五月

目 录

元素概念的历史发展(代绪论)	1
一、元素的自然哲学概念	1
二、波义耳的元素概念	4
三、化学元素的原子论概念	8
四、化学元素的现代概念	9
第一章 概论	12
1. 主族元素	12
2. 主族元素的立体化学	19
第二章 氢元素的化学	25
1. 氢元素的发现史	25
2. 氢在元素周期表里的位置	27
3. 氢的单质——氢气	29
一、氢元素在自然界中的存在和制取	29
二、氢的性质和用途	31
三、氢的同素异形体——正氢和仲氢	36
4. 氢键	37
5. 氢的同位素	42
一、重氢	42
二、超重氢	43
6. 氢化物	44
一、离子型氢化物(或盐型氢化物)	44
二、共价型氢化物	45
三、间隙型氢化物	46

第三章 第一主族(IA) 元素的化学48

1. 碱金属元素的发现史48

2. 单质51

一、碱金属元素在自然界的存在和冶炼51

二、碱金属的性质和用途53

3. 碱金属的化合物59

一、氢化物59

二、氮化物63

三、氧化物、过氧化物、超氧化物和臭氧化物63

四、氢氧化物65

五、盐类68

六、锂元素的特殊性质76

七、碱金属离子的分析检验77

4. 钫77

第四章 第二主族(IIA) 元素的化学.....79

1. 碱土金属元素的发现史79

2. 单质82

一、碱土金属元素在自然界的存在和冶炼82

二、碱土金属的性质和用途84

3. 铍元素的化学87

一、铍的化合物87

二、铍的其他络合物89

三、铍和铝的相似性91

4. 镁、钙、锶、钡的化合物.....92

一、氢化物92

二、氮化物93

三、氧化物和氢氧化物93

四、卤化物94

五、碳酸盐	95
六、硫酸盐	97
七、络合物	99
八、金属有机化合物	100
九、碱土金属的分离	103
第五章 第三主族(IIIA)元素的化学	104
1. 硼族元素的发现史	104
2. 单质	106
一、硼族元素在自然界的存在和冶炼	106
二、硼族元素的性质和用途	108
3. 硼元素的化学	112
一、硼氧化物	112
二、硼卤化合物	120
三、金属硼氢化物	121
四、硼烷和有关化合物	123
4. 铝元素的化学	127
一、氧化物	130
二、氢氧化铝	130
三、卤化物	131
四、铝盐	133
五、有机铝化合物	135
5. 镓、铟、铊的化学	135
第六章 第四主族(IVA)元素的化学	138
1. 碳族元素的发现史	138
2. 单质	140
一、碳族元素在自然界的存在和冶炼	140
二、碳族元素的性质和用途	143
3. 无机碳化合物的化学	149
一、碳化物	150

二、石墨化合物	152
三、碳的二元卤化物	153
四、碳的氧化物	154
五、碳酸、碳酸盐和酸式碳酸盐	159
六、碳的硫化物	161
七、氰化氢、氰化物和氰	161
4. 硅、锗、锡、铅的化合物	163
一、氢化物	163
二、卤化物	164
三、氧化物和氢氧化物	167
四、有机元素化合物	172
5. 硅石和硅酸盐	175
一、硅石	175
二、硅酸盐	176
三、铝硅酸盐	179
第七章 第五主族(VA)元素的化学	183
1. 氮族元素的发现史	183
2. 单质	186
一、氮族元素在自然界的存在和冶炼	186
二、氮族元素的性质和用途	188
3. 氮的化合物	196
一、元素的氮化物	196
二、叠氮化物和叠氮酸	197
三、氨、肼和羟氨	198
四、氮的二元卤化物	203
五、氮的氧化物	208
六、氮的含氧酸	209
4. 磷、砷、锑、铋的化合物	215
一、氢化物	215

二、卤化物	218
三、氧化物和含氧酸	220
第八章 第六主族(VIA)元素的化学	227
1. 氧族元素的发现史	227
2. 单质	229
一、氧族元素在自然界的存在和冶炼	229
二、氧族元素的性质和用途	231
三、用途	237
3. 氧的化合物	238
一、元素的氧化物	238
二、氢化物——水和过氧化氢	241
4. 硫、硒、碲的化合物	246
一、氢化物	246
二、元素的硫化物	248
三、氧化物	249
四、含氧酸	253
五、卤氧化物	265
六、硫酰胺和氨基磺酸	267
七、二元卤化物	268
5. 钋	271
第九章 第七主族(VIIA)元素的化学	272
1. 卤族元素的发现史	272
2. 单质	275
一、卤族元素在自然界的存在和冶炼	275
二、卤族元素的性质和用途	277
3. 卤素的化合物	282
一、卤化氢和氢卤酸	282
二、金属卤化物	285
三、卤素的含氧化合物	286

四、卤素互化物	293
五、多卤化物和多卤离子	296
六、类卤素	297
4. 砷	299
第十章 零族元素的化学	300
1. 零族元素的发现史	300
2. 单质	304
一、稀有气体元素在自然界的存在和制取	304
二、稀有气体的性质和用途	305
3. 稀有气体的化合物	308
一、 XeMF_6 型化合物 ($M = \text{Pt}, \text{Ru}, \text{Rh}$)	309
二、氟化物	310
三、氧化物和氟氧化物	311
4. 稀有气体化合物的分子结构	312
附录	315
一、主族元素原子的数据性质	315
二、主族元素名称表	322
三、中华人民共和国法定计量单位(1984 年 2 月 27 日公布)	323
四、名词中英文对照索引	326
五、人名中英文对照索引	344

元素概念的历史发展

(代 绪 论)

元素是中学化学中最重要的基本概念之一。它是一个既古老又新鲜的概念,远在二千多年前的古希腊时代就有了,随着化学科学的发展,它的含义不断更新。了解这一概念的历史发展,将使我们更清楚、更深刻地认识元素和单质、元素和原子、元素和同位素、同位素和核素、原子量和核素量等化学基本概念之间的区别和联系。本书是讲元素(主族元素)化学的,在本文前简单地回顾一下元素概念的历史发展,代作绪论,可能对读者会有一点帮助。

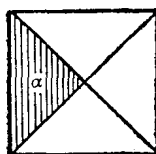
一、元素的自然哲学概念

在古代,自然科学是包括在哲学之内的,叫做自然哲学。

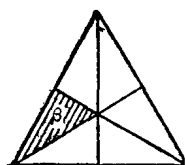
古希腊和我国古代的哲学家,对世界万物的本原有过许多直觉的猜测。早在 2000 多年前,古希腊哲学家恩培多克勒曾提出四“根”(roots, 希腊文 rhizomata)学说,认为世界万物都是由火、气、水、土四“根”组成的,他没有用元素这个词。

元素(希腊文 stoicheion)这个词最早是由古希腊哲学家柏拉图开始使用的。它的原意可能是“形式”(shape)或“理念”(idea),他把恩培多克勒的四“根”改称为 4 种元素。认为这些元素的微粒具有特定平面组成的几何形状,它们是由两种柏拉图三角形(Platonic triangle)组成的。一种是等腰直角三角形,它是从一个正方形通过两条对角线截取出来的,

叫做 α 三角形。另一种是一边边长等于它斜边长一半的直角三角形，它是从一个等边三角形通过三条中线截取出来的，叫做 β 三角形。



α 三角形



β 三角形

柏拉图认为，土元素的微粒是由正方形（由两个 α 三角形拼成）平面组成的立方体，这是一种不能重新组成其他形状的固定形状，因此土有坚实稳固的性质。火是穿透性很强的元素。火的微粒是由 β 三角形组成的四面体，这种形状有最锋利的尖端，因此穿透力最强。气元素的微粒是由 β 三角形组成的八面体。水元素的微粒是由 β 三角形组成的二十面体。这些元素（火、气、水）能分解成柏拉图三角形，再重新组合，因而相互转变。柏拉图把物质元素归结为抽象的“形式”和“理念”，背离了唯物主义路线，使元素概念神秘化了。但他最早提出元素可以相互转变的思想，为后来欧洲炼金术的产生埋下了种子。

到了公元前四世纪，柏拉图的学生亚里士多德总结和发展过去哲学家有关元素的思想，认为物质的一切性质可以最终归结为热(hot)、冷(cold)、干(dry)、湿(moist)4种原始性质(简称原性, elementary quality)，它们两两结合，形成6个对子。但是，冷和热、干和湿是对立的，不能相互结合。因此实际上只有4个对子，它们互相结合而变成4种元素，即

火(fire)、气(air)、土(earth)、水(water)。就是：

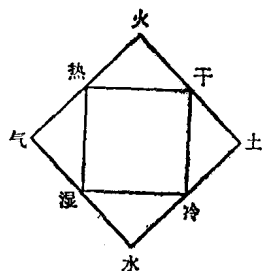
热 + 干 = 火

热 + 湿 = 气(蒸气)

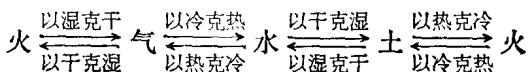
冷 + 干 = 土

冷 + 湿 = 水

他用右图表示这种结合。



亚里士多德师承柏拉图的思想，认为4种元素能相互转变。例如，水和气都有湿的性质，只要以冷克热，气(蒸气)就变成水。反之亦然。气和火都有热的性质，只要以干克湿，气就变成火。



亚里士多德首次给元素下了定义：“元素是这样一种物质，它真实地(actually)或潜在地(potentially)包含于某些物体中，这些物体可以分解产生它，但它自己不能分割成其他物体”。什么叫做潜在地呢？亚里士多德自己也说不清楚，他说：“这是难以言传的”(it is difficult to say which)。亚里士多德的这个定义有合理的一面，但它带有浓厚的神秘色彩，不能认为是科学的元素的定义。而且他把元素人为地规定为4种，只是一种猜测，没有任何科学根据。

亚里士多德把万物统一到某种或某几种具有固定形式的东西，“在这里已经完全是一种原始的、自发的唯物主义了”。(恩格斯：《自然辩证法》第35页，人民出版社出版，1984年10月第1版)但是，他把元素看做是质的负载体，通过质的成分改变，一种元素能变成别种元素。这种观点后来成为欧洲炼金术的理论基础。亚里士多德的学说在整个中世纪的欧洲，

被奉为不可悖逆的神圣教条，统治人们思想达 2000 年之久，使化学的发展走了一段很长的弯路。

二、波义耳的元素概念

最先对亚里士多德的四元素学说表示怀疑的是比利时化学家范海尔蒙特。他认为真正的元素是空气和水。这 2 种元素不能相互转变，也不能变成更简单的物质。火和土都不能算是元素。因为火根本没有物质的固定的外形，土能由水生成（他把水蒸发至干，发现有残渣，误认为水生成土）。他用 5 年时间做了化学史上有名的柳树实验，证明“所有植物都只由元素水生出”。但是，他没有对元素这个概念提出什么新见解。

最早给元素下清楚定义的是英国物理学家和化学家罗伯特·波义耳。

波义耳在 1627 年出生于英国爱尔兰，幼年时就显出非凡的记忆力和语言才能。1635—1638 年在伊顿 (Eton) 学院学习。1639—1644 年在法国、瑞典、意大利旅行学习，被当时意大利的文艺复兴运动和伽利略反对经院哲学的斗争深深感动。他在 1644 年英国资产阶级革命的高潮中回到英国，开始从事自然科学的研究。1663 年被选为伦敦皇家学会会员，1680 年又被选为该会主席，但他谢绝就职。

波义耳对当时化学“只知道如何去泡制药物和改变金属，几乎没有观点”的情况极为不满，决心从一个哲学家的立场来研究这门科学。经过十多年的收集材料和实验准备，通过 1661 年匿名发表的《怀疑派的化学家》这部著作，对当时流行的各种陈旧观点作了全面的、系统的批判。

波义耳工作的指导思想，他自称是微粒哲学 (corpuscular philosophy)。他认为构成自然界一切物体的材料是一些细小、致密、用物理方法不可分割的微小粒子。他把空气粒子

比作小弹簧，并把空气产生的压强解释为粒子的运动。他在1660年出版的以研究气体为内容的《关于空气弹性的物理机械新实验》中公布了他研究气体体积和压强关系的成果，这就是我们现在大家都熟知的波义耳定律。

波义耳是一位出色的实验家，他做了许多燃烧和煅烧的实验。在他所写的《关于火焰与空气的关系的新实验》(1673年)和《使火焰稳定并可称重量的新实验》(1673年)两篇著名的论文中，提出对后来化学发展有巨大作用的一些新思想和新概念。例如，1673年波义耳在密闭容器内煅烧金属铜、铁、锡、铅等，定量地研究它们在煅烧后增加重量的情况。他从他的微粒哲学出发，认为火是由有重量的火微粒(fiery corpuscles)构成的物质元素。金属煅烧时，从燃料中散发出来的火微粒，穿过容器的玻璃壁，钻进金属，跟金属结合，形成比金属更重的金属煅灰。即

金属 + 火微粒 = 金属煅灰

波义耳把燃烧(或煅烧)认作是化合(当时普遍认为燃烧是一种分解)，这在当时无疑是一个进步。

1672年波义耳做过一系列燃烧实验。他本想让硫黄(当时硫被炼金术士认为是可燃性的化身)在真空中燃烧，结果没有成功。由此他得出结论：燃烧必须要有空气。

波义耳被誉为“把化学确立为科学”的人，主要有三方面的原因。

第一，他认识到化学应该为自身的目的去研究，而不仅从属于医药学或作为炼金术去研究。这就是说，化学有它特有的研究对象，即研究物质的组成和变化，而不局限于炼金(把贱金属炼制成贵金属)和制药。

第二，他把严密的实验方法引入到化学中来。他认为“没

有实验,任何东西都不能深知”。他在研究化学时建立一套科学的实验方法。他认为:“要有所发现,有所贡献于世界,就要勤于在实验上用下功夫”。他提出一切要从实验中来,“空谈无济于事,实验决定一切”。“化学是实验的科学,没有大量的实验事实,化学就不能发展成为一门科学”。

第三,尤其重要的是,他在1661年匿名出版的《怀疑派的化学家》这本书里,深刻地批判了禁锢人们思想的亚里士多德的四元素学说和后来炼金术士以及医药化学家提出的有关元素的理论,给元素下了一个清楚的、科学的定义。

波义耳说:“为了避免发生误解,我必须向大家声明,我所说的元素就是那些化学家们讲得非常清楚的要素(principles),即某种原初的、简单的和完全没有搀杂的物体。元素不由其他任何物体所构成,它们是构成一切所谓完全混合物体(perfectly mixed body)*的成分,而且也是这些完全混合物体最终分解出来的物体”。最后他强调说:“对于那些不均匀而且能够进一步分解成为各种不同物质的任何物体,我都不认为是真正的元素”。波义耳给元素所下的这个定义是清楚的、具体的和科学的,完全没有过去四元素学说以及后来炼金术士和医药化学家的元素概念的含糊性、神秘性和抽象性。这对化学发展成为一门真正的科学是一项巨大的贡献,为科学地研究物质组成提出了正确的方向,可以说是化学发展史上的一个伟大的转折。因此,恩格斯给予很高的评价:“波义耳把化学确立为科学”。(《自然辩证法》第28页)

当然,波义耳也不能不受到时代的局限,因此它的元素概念是不完善的。波义耳生活在17世纪的欧洲,当时自然科学

* 波义耳所说的完全混合物体,是指区别于机械混合物体(即现在所说的混合物)的化合物。