

# 高等无机化学

中 册

[英] R. B. 赫斯洛普和 K. 琼斯著

北京工业学院无机化学教研组  
华东纺织工学院无机化学教研组 译  
华东化工学院无机化学教研组  
华南工学院无机化学教研组 校  
暨南大学无机化学教研组

人民教育出版社

391/507/109

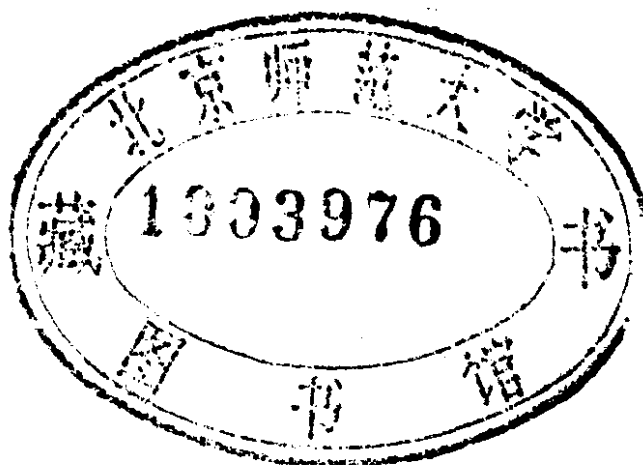
# 高等无机化学

中 册

[英] R. B. 赫斯洛普和K. 琼斯著

北京工业学院无机化学教研组  
华东纺织工学院无机化学教研组 译  
华东化工学院无机化学教研组

华南工学院无机化学教研组 校  
暨南大学无机化学教研组



人民教育出版社

## 内 容 简 介

本书是按照 R. B. Heslop 和 K. Jones 二氏 (The University of Manchester Institute of Science and Technology) 所著《高等无机化学》(1976) 译出的。

全书共 39 章, 分上、中、下三册译出, 上册(1—9 章)为基础理论部分、中册(10—26 章)为非过渡元素的化学、下册(27—39 章)为过渡元素的化学。本书可供大学理工科有关化学专业学生、研究生以及从事化学教学和科研人员参考。

R. B. Heslop, K. Jones  
Inorganic Chemistry  
A Guide to Advanced study  
Elsevier Scientific Publishing Company  
1976

## 高等无机化学

中 册

[英] R. B. 赫斯洛普和 K. 琼斯 著

北京工业学院无机化学教研组  
华东纺织工学院无机化学教研组 译  
华东化工学院无机化学教研组  
华南工学院无机化学教研组 校  
暨南大学无机化学教研组

\*

人民教育出版社出版  
新华书店北京发行所发行  
人民教育出版社印刷厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张 11.5 字数 270,000

1981 年 5 月第 1 版 1982 年 5 月第 1 次印刷

印数 00,001—12,500

书号 13012·0613 定价 1.05 元

# 中 册 目 录

第十章 氢	1
10.1. 存在和物理性质	1
10.2. <u>正氢</u> 和 <u>仲氢</u>	2
10.3. 氢的反应	4
10.4. 原子氢	5
10.5. 氘	6
10.6. 交换反应	8
10.7. 氚	9
10.8. 氢的工业生产和应用	10
进修读物	11
第十一章 氢化物	12
11.1. 氢化物的类型	12
11.2. 盐型氢化物	13
11.3. 金属型氢化物	14
11.4. 铍、镁、铝和锌的氢化物	16
11.5. 硼的氢化物(硼烷)	18
11.6. 碳、硅、锗和锡的氢化物	32
11.7. VB族元素的氢化物	35
11.8. VIB族元素的氢化物	41
11.9. VIIB族元素的氢化物	44
进修读物	47
第十二章 稀有气体(0族)	49
12.1. 元素	49
12.2. 氦	50
12.3. 从空气中分离稀有气体	51
12.4. 用途	52
12.5. 氡	53

12.6. 稀有气体的化合物.....	53
12.7. 氦和氖的化合物.....	62
12.8. 氙与氟以外的卤素的化合物.....	62
12.9. 稀有气体化合物的热化学.....	63
12.10. 稀有气体化合物的用途.....	64
进修读物.....	64
<b>第十三章 碱金属 (IA 族).....</b>	<b>65</b>
13.1. 元素.....	65
13.2. 卤化物.....	69
13.3. 氧化物.....	70
13.4. 硫化物.....	72
13.5. 含氧酸盐.....	72
13.6. 氮的化合物.....	74
13.7. 有机金属化合物.....	74
13.8. 络合物.....	76
13.9. 锂和镁的相似性.....	79
进修读物.....	79
<b>第十四章 铍、镁和碱土金属(IIA族).....</b>	<b>81</b>
14.1. 元素.....	81
14.2. 卤化物.....	86
14.3. 氧化物.....	88
14.4. 氮的化合物.....	89
14.5. 硫化物.....	90
14.6. 碳化物.....	91
14.7. 含氧酸盐.....	91
14.8. 有机金属化合物.....	93
14.9. 络合物.....	95
14.10. 铍和铝的相似性.....	96
进修读物.....	97
<b>第十五章 硼和铝 (III 族).....</b>	<b>98</b>
15.1. 引言.....	98

15.2. 单质的制备和性质	99
15.3. 卤化物	101
15.4. 氧化物	105
15.5. 硼酸、硼酸盐和烷醇铝	107
15.6. 铝的含氧化合物	109
15.7. 矾	109
15.8. 氮的化合物	110
15.9. 有机金属化合物	111
15.10. 硼化物	114
15.11. 络合物	115
进修读物	118
<b>第十六章 镓、铟和铊 (IIIB 族)</b>	<b>120</b>
16.1. 引言	120
16.2. 金属的制备和性质	121
16.3. 卤化物	122
16.4. 氧化物	124
16.5. 铊(I)盐	125
16.6. 其它化合物	125
16.7. 有机金属化合物	126
16.8. 络合物	127
进修读物	128
<b>第十七章 碳和硅 (IV族)</b>	<b>129</b>
17.1. 引言	129
17.2. 元素	130
17.3. 卤化物	134
17.4. 碳的氧化物	136
17.5. 硅的氧化物	142
17.6. 其它硅-氧化合物	143
17.7. 聚烷基硅氧(聚硅酮)	144
17.8. 硫化物	145
17.9. 氮的化合物	146

17.10. 石墨化合物	148
17.11. 碳化物	149
17.12. 金属羰基络合物	151
17.13. 金属羰基络合物的衍生物	158
17.14. 金属羰基络合物及其衍生物的红外光谱	160
进修读物	163
<b>第十八章 有机金属化合物</b>	<b>165</b>
18.1. 有机金属化合物的定义	165
18.2. 金属-碳键的类型	165
18.3. 非过渡元素的有机金属化合物	170
18.4. 过渡元素的有机金属化合物	175
进修读物	181
<b>第十九章 锗、锡和铅(IVB族)</b>	<b>182</b>
19.1. 引言	182
19.2. 元素的性质	183
19.3. 金属的制备	184
19.4. 金属的化学反应	186
19.5. 卤化物	187
19.6. 氧化物	190
19.7. 硫化物	191
19.8. 氮的化合物	192
19.9. 含氧酸盐	193
19.10. 有机金属化合物	194
进修读物	196
<b>第二十章 氮和磷(V族)</b>	<b>197</b>
20.1. 引言	197
20.2. 结构和键合	198
20.3. 氮和磷的各种氧化态的热力学稳定性	200
20.4. 单质的制备和性质	202
20.5. 卤化物	206
20.6. 氮的氧化物	211

20.7. 磷的氧化物	222
20.8. 磷的卤氧化物	223
20.9. 氮的含氧酸	224
20.10. 磷的含氧酸	228
20.11. 硫化物	234
20.12. 磷的卤硫化物	236
20.13. 氮化物	237
20.14. 磷化物	238
20.15. 氮的形式上的衍生物	239
20.16. 磷腈化合物	241
进修读物	243
<b>第二十一章 砷、锑和铋(VB 族)</b>	<b>245</b>
21.1. 引言	245
21.2. 不同氧化态的热力学稳定性	246
21.3. 元素	247
21.4. 卤化物	249
21.5. 氧化物	251
21.6. 硫化物	253
21.7. 铋的含氧酸盐	254
21.8. 有机金属化合物	255
进修读物	256
<b>第二十二章 氧、硫、硒、碲和钋(VIB 族)</b>	<b>257</b>
22.1. 引言	257
22.2. 元素的性质	258
22.3. 硫、硒、碲的氧化态	265
22.4. 立体化学	266
22.5. 卤化物	268
22.6. 氧化物	272
22.7. 含氧酸	275
进修读物	283
<b>第二十三章 氧化物</b>	<b>285</b>



23.1. 引言	285
23.2. 制备方法	286
23.3. 氧化物的结构	288
23.4. 氧化物和硫化物的比较	292
23.5. 氧化物的热化学	293
23.6. 非化学计量的化合物	294
进修读物	297
<b>第二十四章 过氧化物和过氧化物</b>	<b>298</b>
24.1. 过氧化氢	298
24.2. 过氧化氢的生产	300
24.3. 过氧化物	301
24.4. 超氧化物	302
24.5. 氢过氧化物	303
24.6. 过氧酸	303
24.7. 过渡金属的某些过氧化物	307
24.8. 过氧化氢合物	309
进修读物	309
<b>第二十五章 卤素(VIIB族)</b>	<b>311</b>
25.1. 引言	311
25.2. 氧化态	314
25.3. 络合物的立体化学	315
25.4. 元素的存在和分离	316
25.5. 卤素的反应	318
25.6. 卤素互化物	320
25.7. 氧化物	325
25.8. 含氧酸	329
25.9. 卤素和卤素互化阳离子	334
进修读物	335
<b>第二十六章 卤化物和类卤化物</b>	<b>336</b>
卤化物	336
26.1. 概述	336

26.2. 制备方法	338
26.3. 卤化物的结构	339
26.4. 含单分子的卤化物	342
26.5. 蒸气态中的卤化物分子	342
26.6. 生成焓	343
26.7. 卤化物的水解	346
26.8. 卤化物的颜色	348
26.9. 水合物	348
26.10. 含卤络合物	349
类卤素和类卤化物	351
26.11. 类卤化物	351
26.12. 类卤素	353
进修读物	354

## 上册目录

序言	1
第一章 现代无机化学	2
第二章 原子核: 元素的起源	20
第三章 原子的电子层结构、周期表	51
第四章 化学键的电子理论	97
第五章 非过渡元素化合物中的化学键和结构	152
第六章 过渡金属络合物中的化学键	175
第七章 固态	212
第八章 氧化-还原: 氧化还原反应	261
第九章 酸和碱	279

## 下 册 目 录

第二十七章	过渡金属	.....
第二十八章	络合物或配位化合物和络离子	.....
第二十九章	金属络合物的反应	.....
第三十章	镧系元素、铈和钇(IIIA族)	.....
第三十一章	钪系元素	.....
第三十二章	钛、锆和铪(IVA族)	.....
第三十三章	钒、铌和钽(VA族)	.....
第三十四章	铬、钼和钨(VIA族)	.....
第三十五章	锰、锝和铼(VIIA族)	.....
第三十六章	铁、钴和镍(VIII族的第一个三元素组)	.....
第三十七章	铂系金属	.....
第三十八章	铜、银和金(IB族)	.....
第三十九章	锌、镉和汞(II B族)	.....
习题		.....
习题答案		.....
附录		.....
索引		.....

# 第十章 氢

## 10.1. 存在和物理性质

在地球上除较高的大气层以外,氢几乎完全存在于化合物中,其中以水和碳氢化合物中的含量最为丰富。因为氢几乎能与其它各种元素化合,而且是一切生物的必要成分,所以它的重要意义远远超过了它在地球上的丰度(0.81%)所体现的重要性。氢是一种无色、无味的气体,密度小于其它任何气体,几乎不溶于水。

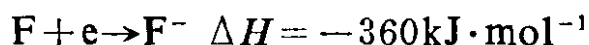
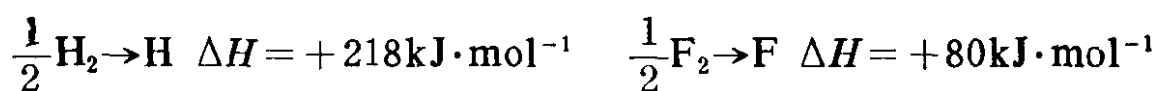
### 10.1.1. 同位素

氢有三种同位素,氘原子  ${}^2\text{H}$  的重量约为普通氢的两倍;氚  ${}^3\text{H}$  则为三倍。氢的同位素之间有特别大的质量比,致使它们化学性质的差异远远大于其它任何元素的同位素的差异。然而,在天然氢中氘和氚的存在量很小(重量组成分别为  $1.6 \times 10^{-4}$  和  $10^{-18}$ ),所以天然氢的性质实际上是  ${}^1\text{H}$  本身的性质。

### 10.1.2. 氢离子 $\text{H}^+$ 和 $\text{H}^-$

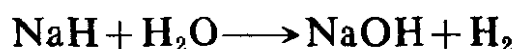
氢具有电子构型  $1s^1$ ,通常总是形成共价键,但已公认有正一价和负一价的氢离子。氢原子的电离能是  $1.31\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,失去电子后留下质子  $\text{H}^+$ ,质子具有很强的正电场,所以当易极化物质存在时,质子不可能单独存在。因而,“氢离子”在水中成为  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,在氨中成为  $\text{NH}_4^+$ ,质子通过孤对电子与分子结合(9.1)。

氢原子的电子亲和能为  $68\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,它获取一个电子则生成负氢离子  $\text{H}^-$ 。在考虑金属氢化物生成热时,氢的电子亲和能的数值和氢分子的离解能  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ ,即  $\Delta H = 436\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  都是重要的,这些数据可与氟相比较:

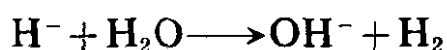


由于  $\text{H}^-$  离子的大小可与  $\text{F}^-$  离子相比拟, 离子型氢化物和同结构类型氟化物的晶格能必然相近。应用波恩-哈伯(Born-Haber)循环可以看出, 形成离子型氟化物所放出的能量远大于形成离子型氢化物所放出的能量。然而,  $\text{H}^-$  离子存在于碱金属氢化物中。因为电子的相互排斥抵销了核对电子的吸引力, 所以负氢离子是大的, 但因较松散电子云易被极化, 负氢离子的大小有所不同(从  $\text{LiH}$  中的 126pm 到  $\text{CsH}$  中的 154pm)。

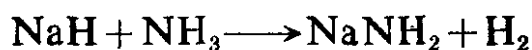
$\text{H}^-$  离子是一种极强的碱, 当反应



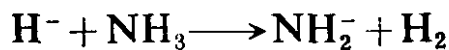
表示为



时, 说明在水溶液中  $\text{H}^-$  是比  $\text{OH}^-$  较强的碱。同样地



或



说明在液氨中  $\text{H}^-$  是比  $\text{NH}_2^-$  较强的碱。

表 10.1 氢的物理性质

<i>b. p.</i> / K	<i>m. p.</i> / K	临界温度 / K
20.4	14.0	33.2

## 10.2. 正氢和仲氢

### 10.2.1. 两种型态的解释

两个氢原子化合形成很稳定的氢分子  $2\text{H}(1s^1) \rightarrow \text{H}_2(\sigma 1s^2)$ 。但是海森堡(Heisenberg)指出: 在考虑到核的自旋时, 实际上可

观察到两种“同分异构体”。由核自旋平行偶合结果有三种可能的量子态；由核自旋反平行偶合所得到的只是一种量子态。在室温时不同量子态的存在可能性大致相等，而它们之间自发地转变可能性很小，可以忽略。所以普通氢好象呈现着由 3 个体积正氢(自旋平行) 和 1 个体积仲氢(自旋反平行)的混合物的性质。但由于它的对称性，就整个分子旋转所允许的状态而言，有两种不同的情况。 $p$ (仲)型的最低能态略低于  $o$ (正)型的。因此，在很低温度下，当达到真正热力学平衡时，分子趋向于它们的最低量子态，也即是仲氢的比例趋向于 100%。然而，从一种核自旋状态转变为另一种状态的速度极慢(室温时，碰撞“半衰期”是几年)，所以冷却时，在亚稳平衡下保持着 3:1 的比例。这些结论为电导和比热的测定所证实， $p$ 型的电导和比热显然比  $o$ 型大(与此相反  $p$ 型的  $b.p.$  和  $m.p.$  比  $o$ 型略低)。在任何温度有下列催化剂存在时，可以达到真正的平衡：①低温时用活性炭或室温时用过渡金属，②原子氢，③顺磁性物质如  $O_2$  或  $NO$ 。因此，在 20K 有活性炭存在时，得到 99.7% 纯仲氢。另一方面，正氢的浓度不可能超过 75%，表中正氢的性质就是从混合物所推断的。

### 10.2.2. 型态的转化及其应用

正氢转化为仲氢时放热，转化的机理包含着分子的离解和原子的重新结合。在重新结合时，核自旋按平衡时的比例平行或反平行地再偶合。这种转化可能通过碰撞而发生(高温机理)，也可能通过化学吸附来完成。当原子进入吸附剂晶格的不同位置时，就彼此分离，然后核自旋相反的原子再重新结合起来。

氢分子的两种型态的知识在工业上已得到应用。如前所述，正氢转变为仲氢( $o-H_2 \rightarrow p-H_2$ )是放热的，但转变极慢，正常的 25%  $p$ 型液氢转化为 90%  $p$ 型液氢大约要进行一个月。转化所放出的能量足够蒸发掉 64% 的原液。因此为保存液态氢不致损失就必

须不断地冷冻。然而，业已发现一种迅速有效的催化剂，水合氧化铁(III)，它能使普通氢在液化过程中转化为 99% *p* 氢。这种变化，对液氢的储藏大为有利，因为它不需冷却就可防止因沸腾而造成的损失。

### 10.2.3. 正氘和仲氘

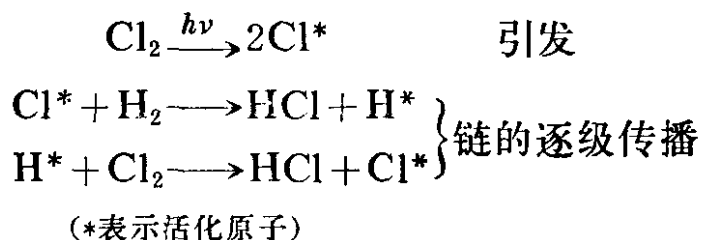
氘也存在正型和仲型，但低温时正型更稳定。升高温度，平衡时的混合物中含 33.3% 仲氘。

由于正氢和正氘二者的核自旋方向相同，因而它们都有小的磁矩，但仲型则没有磁矩。然而，氢实际上是逆磁性的，这是因为它没有未成对的电子，而且核的磁矩比电子的磁矩要小得多。

严格地说，并不是只有氢和氘有正型和仲型存在，在讨论其它分子时也应该考虑核的自旋。只有核的转动惯量较低时，它们的转动能态才有足够大的差别，使一种型态占优势。这仅在低温下才能如此。在很低温度下已能区别出正型和仲型的  $F_2$ 、 $Cl_2$  和  $N_2$ ，但通常的“高温”混合物是指所有易达到的温度时的平衡型态。因此可以不考虑核的自旋。

## 10.3. 氢 的 反 应

氢在常温下比较不活泼。除了氟在黑暗中能和氢自发地爆炸以外，其它电负性很大的元素仅在加热或辐射下才能与氢反应。在光或热的引发下，氢与氯的化合是一种简单的链锁反应：



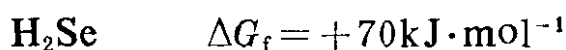
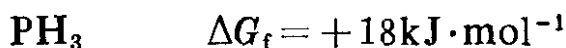
氢与溴或与氧的链锁反应则更为复杂。

氢与氮的化合反应以及气态碳氢化合物的加氢作用系在表面



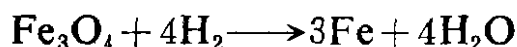
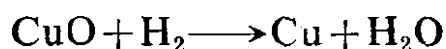
催化剂上发生。氢的反应只有少数是包括  $H_2$  分子的, 这些反应的活化能( $E_A$ )约等于键能总和的 25~30%, 它是这类反应的通常数值。

无催化剂时, 氢比较不活泼, 主要由于 H—H 键较强, 这也是许多氢化物的热稳定性所以低的原因, 例如,



对金属来说, 在适当条件下, 第 IA、IIA、IIIA、IVA 和 VA 族金属的绝大多数, 还有镧系和锕系元素与氢化合时都放热。

在适当温度时, 氢能使许多金属氧化物还原为金属:

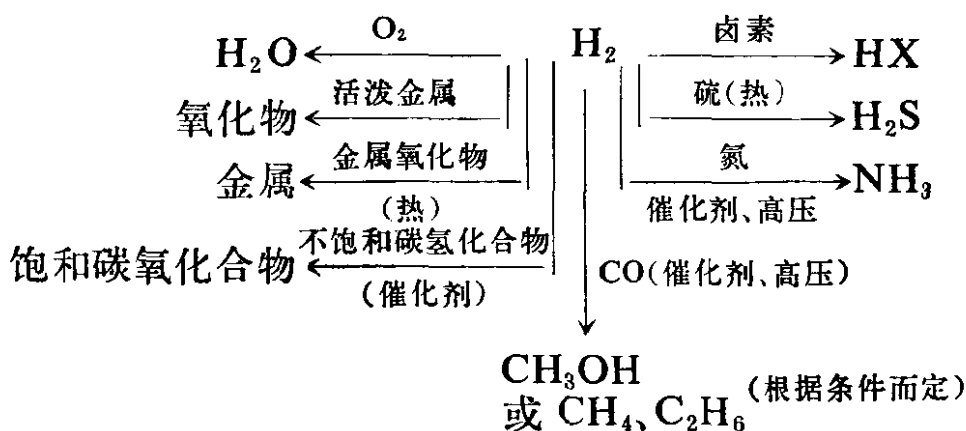


但在高温时, 氢不象碳那样可作为有效的还原剂。

氢与一氧化碳反应根据条件不同而得到各种不同的产物, 在这些反应中最重要的是用于甲醇生产的反应:



氢的反应



## 10.4. 原子氢

将氢分子加热, 或经过一定波长的辐射或进行低压放电都能使它离解为原子。这些氢原子在碰撞时不会化合, 因为释放出