

无机化学

[日]长岛弘三 佐野博敏 富田功合著

郑录 徐殿樑 郭晓初 译

人民教育出版社

无机化学

[日] 长岛弘三 佐野博敏 富田功 合著
郑 录 徐殿樑 邬晓初 译

人民教育出版社

无机化学

长岛弘三 佐野博敏 富田功 共著

実教出版株式会社, 1974

无机化学

〔日〕长岛弘三 佐野博敏 富田功 合著

郑录 徐殿樑 邬晓初 译

*

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 8 字数 180,000

1981年3月第1版 1982年1月 第1次印刷

印数 00,001—15,500

书号 13012·0591 定价 0.76 元

译 者 的 话

本书能将化学的理论部分与无机化学的叙述性内容密切地联系起来。

全书共分三章。第一章叙述周期律的建立、发展和完备的过程,这不但有助于读者学习和运用周期律,去分析和掌握化学元素和化合物的性质,同时对了解科学发展的历程、启发认识思维也很有裨益。第二章讲解近代物质结构理论,并使之与无机物质的性质紧密连贯,同时将热力学的基本原理应用于水溶液的化学中,内容紧凑而精炼,广而不深,易为广大化学工作者所理解。第三章篇幅占全书的三分之二,专门讲授元素及化合物,不但阐述了元素及化合物的近代结构知识及其与重要化学性质间的关系,还着重介绍元素及化合物在自然界中存在的形式和分布情况,并用适当的篇幅介绍了饶有兴味的宇宙化学和地球化学知识,对不少物质的近代工业制备方法和重要应用也作了颇为广泛的介绍,这对于开发和利用资源有一定的参考价值。这部分内容在无机化学教材的处理方法上对我们或许有可借鉴之处。

本书可供高等学校师生作为无机化学课程的教学参考书,也可供化工、冶金、地质、天文等方面的工作人员参考。

本书的第一、二章由郑录译出,第三章由徐殿樑、邬晓初译出,全书由郑录校阅。徐延颢同志对译文曾提出某些修改意见,译者对此表示感谢。由于校译者水平的限制,缺点和错误在所难免,敬祈读者指正。

1979年6月

序 言

本书是为大学理、工、农、药系科的低年级学生撰写的无机化学教科书或参考书。也可供专科学校的学生参考之用。

如果把“物理化学”看成是化学最基础的理论,那么,“无机化学”和“有机化学”就可以看成是应用物理化学来研究物质及其变化并加以叙述的科学。对于物质的叙述,应选取哪些材料、省略哪些材料,这种取舍是一件很难的事。因为如果理论部分选得多些,学生当然会感到兴趣,但是这样就有可能偏离“化学是物质的科学”这一基本点,从而也就偏离了无机化学的立场。在本书的第三章中,如果不存在此种倾向,那就是很有幸的了。反之,如果采用很长的篇幅来叙述元素及化合物的话,那就有可能使读者感到枯燥无味。然而对于选学化学的学生来说,掌握一定分量的叙述性知识在实际中是必要的。因此,怎样扼要地阐述才能做到使学生获得无机化学的最必需的思考方法和知识,实在是最费脑筋之处。正由于此,以我们有限的的能力来介绍新的学问,不可避免会有疏漏之处,请读者予以指正。

本书的第一章由长岛执笔,第二章由佐野,第三章由长岛、富田分别执笔。在写作中,曾相互交换并研究原稿,所以无法严格地区分彼此。

本书出版之际,谨对实教出版公司,以桥本正之先生为首的各位先生的援助,表示感谢。

长岛弘三 1973年12月

目 录

1. 周期律

1-1 门捷列夫以前·····	1
1-2 从门捷列夫到莫斯莱·····	7
1-3 莫斯莱定律·····	9
1-4 各种周期表·····	13

2. 原子结构与无机化学

2-1 原子结构理论的发展·····	18
2-2 原子结构和周期表·····	22
2-2-1 玻尔模型与电子轨道·····	22
2-2-2 测不准原理与量子力学·····	25
2-2-3 多电子原子的电子排布·····	30
2-2-4 构成原理·····	33
2-2-5 元素的电离能·····	38
2-2-6 元素的电负性·····	43
2-3 无机化合物的化学键·····	44
2-3-1 离子键·····	45
2-3-2 共价键·····	46
2-3-3 键的离子性和共价性·····	53
2-3-4 配位键·····	55
2-3-5 氢键·····	56
2-3-6 金属键·····	56
2-4 周期表与元素的性质·····	58
2-4-1 主族元素与过渡元素·····	58
2-4-2 过渡元素的配位场理论·····	59
2-4-3 同族元素的性质及其变化·····	64
2-4-4 周期表上元素的斜线相似·····	66
2-5 固体和水溶液的性质·····	67

2-5-1	离子晶体	67
2-5-2	共价晶体	72
2-6	水溶液的化学	73
2-6-1	电解质水溶液	73
2-6-2	水溶液中离子的状态	75
2-6-3	水溶液中的氧化还原反应	78
2-6-4	氧化还原电位	81

3. 各 论

3-1	宇宙及地球的元素	85
3-1-1	宇宙中有哪些元素	85
3-1-2	元素的形成	88
3-1-3	地球的结构和组成	91
3-2	氢	100
3-3	稀有气体(零族)	104
3-4	碱金属(第 I A 族)	109
3-5	碱土金属(第 IIA 族)	118
3-6	硼、铝、镓、铟、铊(第 IIIA 族)	125
3-6-1	硼的化合物	127
3-6-2	铝的化合物	129
3-6-3	镓、铟、铊	131
3-7	碳、硅、锗、锡、铅(第 IVA 族)	131
3-7-1	碳	131
3-7-2	硅	141
3-7-3	锗	147
3-7-4	锡	148
3-7-5	铅	149
3-8	氮、磷、砷、锑、铋(第 VA 族)	150
3-8-1	氮	151
3-8-2	磷	158
3-8-3	砷、锑、铋	163
3-9	氧、硫、硒、碲、钋(第 VIA 族)	165
3-9-1	氧	166

3-9-2 硫·····	169
3-9-3 硒、碲、钋·····	173
3-10 卤族元素(第VIIA族)·····	175
3-11 过渡元素的通性·····	185
3-12 钪、钇、镧系和锕系元素(第IIIB族)·····	187
3-12-1 钪、钇、镧系元素·····	188
3-12-2 锕系元素·····	194
3-13 钛、锆、铪(第IVB族)·····	203
3-14 钒、铌、钽(第VB族)·····	205
3-15 铬、钼、钨(第VIB族)·····	209
3-16 锰、锝、铼(第VIIB族)·····	213
3-17 铁、钴、镍(第VIII族, 第4周期)·····	215
3-18 铂族元素(第VIII族, 第5、6周期)·····	225
3-19 铜、银、金(第IB族)·····	229
3-19-1 铜·····	233
3-19-2 银·····	235
3-19-3 金·····	236
3-20 锌、镉、汞(第IIB族)·····	237
索引·····	241
原子量表·····	246

1 周期律

1-1 门捷列夫以前

翻开世界地图, 可以看到地震多发地带与多火山的地方相重叠, 可是翻开日本地图, 却不十分重叠。从自然现象中发现一种普遍事实和规律, 必须进行切实的观察、实验以及深入地运用思维能力。

中世纪的炼金术士把硫、汞、食盐看做元素。硫代表可燃性、汞代表金属性、食盐则代表不挥发性和不可燃性。气体定律的发现者波义耳(Boyle, 英国)早在 17 世纪前半期就已摒弃了炼金术士的元素观, 他把用化学分析方法不能再分的物质认为是元素。在他以后, 进入燃素学说时代, 通过许多化学家的努力, 化学的内容逐渐丰富起来了。

指出燃素学说的错误并确立正确的燃烧理论的是法国人拉瓦锡(Lavoisier), 他在 1789 年编著的化学教科书, 对当时已知的三十多种元素进行下述分类。

- 1) 动物、植物、矿物三界的共同元素: 光、热、氧、氮、氢。
- 2) 非金属元素: 硫、磷、碳、氯酸根、氟酸根、硼酸根。
- 3) 土类元素: 石灰、苦土、矾土、石英。
- 4) 金属元素: 锌、镉、金、银、钴、汞、锡、钨、铁、铜、铅、镍、铂、铋、砷、锰、钼。

土类元素是属于当时很难还原为单质的物质。他提出了燃烧是物质和氧的化合作用。根据他的假定, 非金属元素必须和氧化合之后才能变成酸, 所以应认为在盐酸、氢氟酸中都含有氧, 于是

他提出了氯酸根(是和氧化合而形成盐酸的元素), 氟酸根等假设。

继拉瓦锡之后, 道尔顿(Dalton, 英国)在 1803 年提出了原子学说, 奠定了化学的新基础。此后, 柏济利乌斯(Berzlius, 瑞典)于 19 世纪前半期, 用十多年时间, 合成并精制了由四十多种元素所组成的约二千多种化合物, 经研究提出了分析方法, 求出分子式, 定出原子量, 从而完成了拉瓦锡-道尔顿的化学体系。随着确

表 1-1 道尔顿、柏济利乌斯原子量(O=16)

	道尔顿(1808)	柏济利乌斯(1826)	现在值(1972)
H	1	1.00	1.01
N	5	14.05	14.01
O	7	16.00	15.9994
S	13	32.18	32.06
Cl	未知	35.14	35.45
K	未知	39.19	39.10

* 道尔顿以 H=1 为标准, 柏济利乌斯以 O=100 为标准来表示原子量。本表采用斯塔斯(Stas, 1850)以 O=16 为标准来表示。

定可靠的原子量的增多, 自然就展开了将原子量与元素的性质联系起来进行比较的种种试验。1829 年, 杜柏莱纳 (Döbereiner, 法国)把性质相似的元素加以组合得到以三个元素为一组的多个三素组: Ca、Sr、Ba; S、Se、Te; Li、Na、K; Cl、Br、I。并指出第一个三素组中元素的原子量数值为(1)Ca40、Sr88、Ba137, 它们之间存在着等差级数的关系, 而(2)Fe56、Co59、Ni59, 三元素的原子量几乎相等。分别相当于现代分类中的主族元素和过渡元素(参看 P. 58)。他进一步发展了三素组中三个元素之间在性质上存在着相似性的观点。

法国人德·强考道伊斯(de Chancourtois, 1862)提出了“螺旋”模型。他沿着圆柱的纵轴作 16 条平行线, 每两根平行线之间

通过 45° 角度的斜线联结起来，然后按原子量顺序把各元素写在交点上，发现性质相似的元素就会出现在同一条平行线上。他用此方法将从氢到铕的此种关系表示出来。

英国的纽兰兹(Newlands, 1864), 提出八音律规则, 发表了一张表。他按原子量顺序将元素排列起来, 发现每隔 7 个元素就出现性质相似的元素。当时尚未发现稀有气体, 所以在原子量小的元素中是会呈现这种规律的。但是过渡元素就不具有这种规律性。因而纽兰兹就把两个过渡元素放在同一位置, 化费了许多苦心进行研究(元素数目的周期为 2-8-8-18-18-32...)。

十八世纪六十年代末, 俄国门捷列夫(Mendeleev)和德国人迈尔(Meyer)分别发现了周期律, 发表了周期表。迈尔研究了

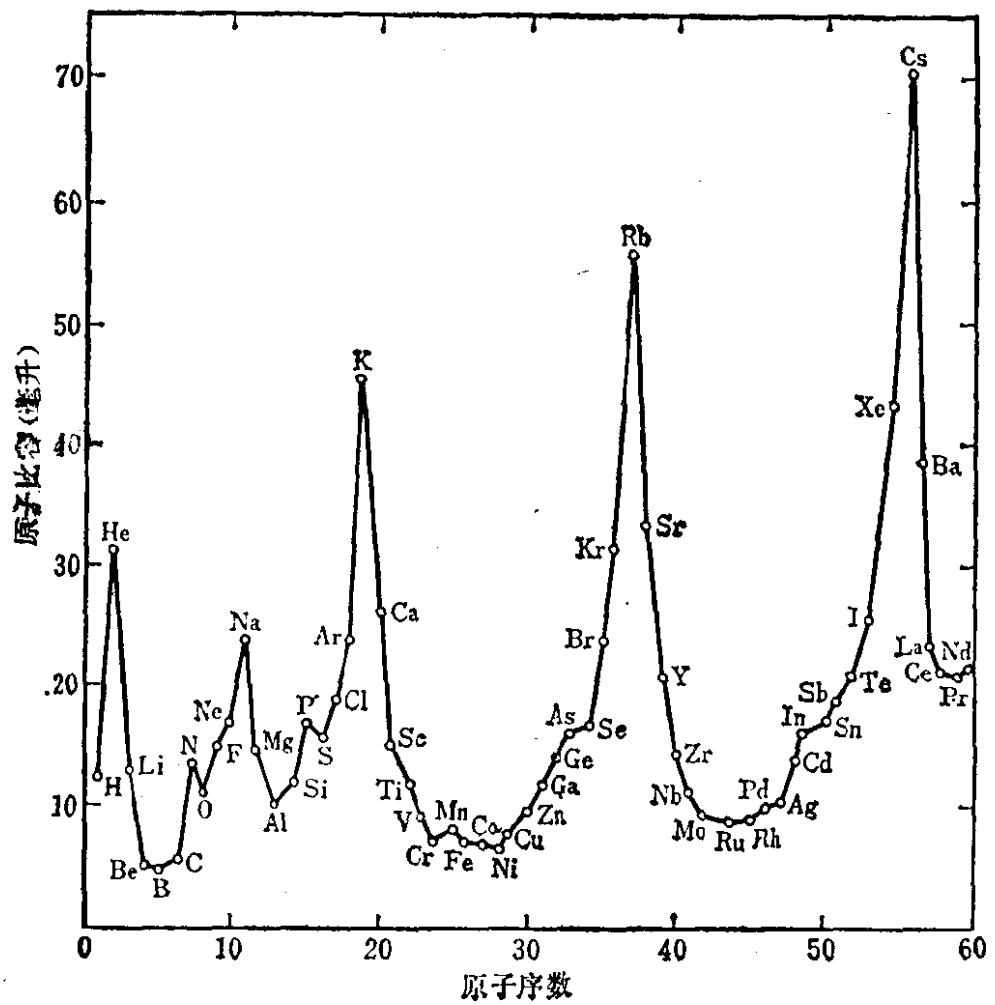


图 1-1 原子比容曲线

元素的原子量与性质的相互关系,即与原子比容(1克原子的体积,原子量/密度)、熔点、延展性、原子价等的相互关系,其中最著名的是原子比容曲线(门捷列夫比迈尔稍早些发表了原子比容曲线)。图 1-1 是根据现代的数据所作的曲线。碱金属占最高点,呈现了很好的周期性。此外,1869 年,迈尔将 55 种元素进行分类并制作了周期表。他的工作和下面讲述的门捷列夫所进行的工作是相同的,但是,门捷列夫的研究工作更为深入,他将当时的全部元素进行了分类,并预言当时尚未发现的元素的存在,博得了广泛的信赖,一提起周期律和周期表,人们就会追慕门捷列夫所作的巨大贡献。

门捷列夫于 1869 年在俄罗斯化学会志的第一卷发表了“元素的性质与原子量之间的关系”的论文,确立了周期律,即元素的性质随原子量的增加而呈现周期性变化的规律。他把当时已知的 63 种元素(当时也已发现了铯,但未列入他的表中)进行分类,并制定

表 1-2 门捷列夫的周期表(1871)

行	I 族 R_2O	II 族 KO	III 族 R_2O_3	IV 族 RO_2	V 族 R_2O_5	VI 族 RO_3	VII 族 R_2O_7	VIII 族 RO_4
1	H1	—	—	—	—	—	—	—
2	Li7	Be9.4	B11	C12	N14	O16	F19	—
3	Na23	Mg24	Al27.3	Si24	P31	S32	Cl35.5	—
4	K39	Ca40	①(44)	Ti48	V51	Cr52	Mn55	Fe56 Co59 Ni59 Cu63
5	(Cu63)	Zn65	②(68)	③(72)	As75	Se75	Br80	—
6	Rb85	Sr87	Yt _? 88	Zr90	Nb94	Mo96	—(100)	Ru101 Rh104 Pd106 Ag108
7	(Ag108)	Cd112	In113	Sn118	Sb122	Te125	I127	—
8	Cs133	Ba137	Di _? 138	Ce _? 140	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	Er _? 178	La _? 180	Ta182	W184	—	Os195 Ir197 Pt198 Au199
11	(Au199)	Hg200	Tl204	Pb207	Bi208	—	—	—
12	—	—	—	Th232	—	U240	—	—

了周期表。1871年，将表的形式改制成今天所习用的横排形式(表1-2)。在制定此周期表时，他做了大胆的假设，推断有很多元素尚有待发现，同时根据原子量来排列已知元素时，如果与周期性有矛盾，他认为这是由于原子量的数值错误所致。对一些元素来说，用化学方法求得的价值仅为该元素的当量，用当量乘原子价就可以求得原子量。门捷列夫还指出，如果把原子价的推断值搞错了，那么，原子量也就错了。原子价是由化合物的化学式来决定的，而化学式是采用结晶的同形法则和其他经验方法来决定的^①。

当时认为铍的原子量为13.5，铍的当量为4.5，由于铍的性质与铝相似(参看周期表的斜线相似性，比如氢氧化铍与氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 都同样是两性化合物)，所以把铍误定为3价($4.5 \times 3 = 13.5$)。如果铍的原子量是13.5，则应处于碳和氮之间，这样，在周期表中就找不到它的席位。因此，门捷列夫对此进行了研究，提出氧化铍的性质与氧化镁相似的报告，取铍的原子价为2。将铍的原子量改成 $4.5 \times 2 = 9$ ，将它归于第II族。此种变更原子量的做法似乎是很随便，但其正确性在数年后通过实验方法都得到了证实。就这样，门捷列夫将铍、铟、铀、钍、钷、镧、铈、铷、铯(以后分清了鐳和钷)等的原子量加以修订，并将它们正确地排列于周期表中。

门捷列夫还根据周围元素的性质推测了周期表空位中应出现的未知元素的原子量和性质。他对类硼^①、类铝^②、类硅^③(^{①②③}是表1-2中的记号)的性质做出预言。1875年发现镓，1879年发现钪，1885年发现锗，这些都证实了门捷列夫的预言是多么巧妙

^① 在决定原子量时，也可以利用杜隆-柏替(Dulong-Petit 1818)定律：“固体元素的比热与原子量的乘积，即原子比热约为6.4卡/度”。当时认为稀土元素为2价，故原子量也被估算小了。门捷列夫在1871年的表中认为La是4价，故将它排入第IV族，以后根据比热测定法将La改3价，再确定为第III族(稀土元素的3价是根据比热测定值和化合物的结晶同形关系，而于1870~1880年间确定的)。

和正确! 从此, 他的周期律的声誉就变得更高了。表 1-3 和 1-4 分别对锗与门捷列夫类硅(Es)、镓与类铝(Ea)的性质进行了比较。

表 1-3 类硅和锗

	类 硅 (Es)	锗 (Ge)
原子量	72	72.5
密度(g/ml)	5.5	5.469
氧化物(密度)	EsO ₂ (4.5)	GeO ₂ (4.703)
氯化物(密度, 沸点)	EsCl ₄ (1.9, 100°C以下)	GeCl ₄ (1.887, 86°C)
四乙基化物	Es(C ₂ H ₅) ₄ , 沸点160°C	Ge(C ₂ H ₅) ₄ , 沸点160°C
氟化物	EsF ₄	GeF ₄ ·3H ₂ O

表 1-4 类铝和镓

	类 铝	镓 (Ga)
原子量	68	69.72
密度(g/ml)	6.0	5.9(20°C); 6.1(30°C液体)
性质	熔点低, 稳定, 能形成矾	29.75°C(熔点), 稳定, 能形成矾
氧化物(密度)	Ea ₂ O ₃ (5.5)	Ga ₂ O ₃ (6.48)
氯化物(沸点)	EaCl ₃ (沸点比 ZnCl ₂ 低)	GaCl ₃ (220°C) (ZnCl ₂ 沸点 730°C)

门捷列夫制定周期表时, 对于“族”仅处理到第 VIII 族为止。第 VIII 族采用 4 个元素一组(Cu、Ag、Au 也可排入第 I 族内, 这样, 第 VIII 族就成为 3 个元素一组), 直到现在仍沿用三素组来表现第 VIII 族。门捷列夫周期表与现在所用周期表稍有不同之处在于现在增加了很多稀土元素, 发现了许多原子量较大的放射性元素, 以及增加了零族元素, 但大部分几乎是相同的, 因此应该说门捷列夫周期表的成就是非常卓越的。表 1-2 是门捷列夫于 1871 年制定的短式周期表, 第 I 族左侧为碱金属, 右侧为铜族元素。1877 年, 他也曾采用过现在我们称为长式的周期表, 如表 1-7。当时门捷列夫担任彼得堡大学的普通化学教授, 为了著写化学教科书而

费尽苦心才发现了周期律。如表 1-3、1-4 所示，门捷列夫注意了元素的化学性质、物理性质方面的相似性而将元素进行了分类，其中特别注意到原子价变化这一事实。

至于原子价和族之间的关系，用现代的说法就是最高正价等于元素所处的族数，而负价等于 $8 - \text{族数}$ 。以第 3 周期元素为例，如表 1-5 所示。

表 1-5 族与原子价

族	I	II	III	IV	V	VI	VII
最高正原子价	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
最高氧化物	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
负原子价				-4	-3	-2	-1
氢化物	NaH*	CaH ₂ *	AlH ₃ *	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl

* NaH 是由 Na⁺ 与 H⁻ 组成的。SiH₄ 或 PH₃ 中的氢既不能认为带正电，也不能认为是负原子价来写成 -1。

1-2 从门捷列夫到莫斯莱

门捷列夫根据当时已知的 64 种元素的性质发现了周期律，并制出周期表。周期表对以后发现新元素起了很大的作用。当时在发现新元素中起着重大作用的另一个方面是本生(Bunsen)和克希霍夫(Kirchhoff)所首创的(1860 年左右)分光分析法。铷(因其色红而得名)，铯(因其色蓝而得名)，铊(因其色嫩绿而得名)等都是用分光分析的方法而发现的新元素，并以谱线颜色而命名的。分光学的进步是与氢原子谱线波长的测定、光谱系列的发现以及玻尔(Bohr)的氢原子模型和其它原子结构理论等联系在一起的。由于原子结构理论的发展，周期律就更臻完备。在这些发展的基础上，又发现了铅，这表明在科学的发展中，各种不同的研究都是相互联系相互渗透的。

第 VII 族卤素与第 I 族碱金属的性质截然不同，这就使得人们设想在它们之间还应该存在着某种元素，1894 年，拉姆齐 (Ramsay) 和瑞利 (Rayleigh) 终于发现了氩 (Ar)。在其后数年中，由于空气液化装置得到实用之后，发现了空气中存在着一系列稀有气体，因而又追加了零族。从那时起到 1960 年，根本没有发现稀有气体的化合物。各种稀有气体元素的证实也使用了分光分析方法 (用氙信号低压放电法使之发光)。稀有气体属于单原子分子是根据比热测定而得出的结论 (根据恒压比热和恒容比热两者的比值可以知道构成分子的原子数目)。在发现稀有气体之初，似乎动摇了原先的周期律，但其结果却使周期表更为完整了。

门捷列夫以后，周期表的最大难题是对稀土元素的排列。虽然门捷列夫所制作的表中第 8、9、10 行还有一些空位，但他本人对稀土元素的处理也颇感困难。自 1870 年到 20 世纪初这段时间里，从发现镧到 1905 年发现镱，稀土元素逐渐被发现。除了早经证实的 61 号元素外，总共发现了 14 个 (有数以百计的关于发现稀土元素的报告)。稀土元素总共应该有多少？(1895 年，根据汤姆逊 (Thomsen)-玻尔型周期表，汤姆逊曾做过正确的推测，但终究是一种缺乏实践的假定)。稀土元素应该放在周期表中的什么位置上？对此，门捷列夫的朋友——捷克人庞纳 (Brauner, 1901 年) 建议，把稀土元素统统放在周期表中的一个格子里就可以了。从 19 世纪末到 20 世纪初，除了出现金字塔型、螺旋型等周期表以外，还出现了人们所能想像到的各种形式的周期表。

1896 年，发现了铀具有放射性。接着又发现钍、钷等也具有放射性。1898 年居里夫妇从沥青铀矿中发现钋和镭，此后连续发现了许多放射性元素，但是它们大部分在周期表中还没有应占的位置。

此外，这些放射性元素的大多数在化学性质上与某些已知放

射性元素是十分相似的。例如新钍-1(MsTh_1 , 现在记为 ^{228}Ra), 钍-X(ThX , ^{224}Ra), 镭-X(AcX , ^{223}Ra)等只在放射性半衰期方面与镭不同, 而化学性质是完全相同的, 无法将它们分离开。1910年英国人索迪(Soddy)引入了同位素的概念, 这个问题才有了结论。他认为: 原子量不同但在周期表中占同一位置的元素可以称为同位素。为什么原子量(质量数)不同而能在周期表上占有相同位置?他认为只要它们在周期表上的顺序(即原子序数)相同, 原子量有差异也可以占同一位置。

如将元素按原子量顺序排列, 可以发现少数元素性质的变化与在周期表中位置的变化是不一致的, 有三个地方似应按原子量顺序颠倒一下才行。那就是氩(原子序数 18)和钾(19), 钴(27)和镍(28), 碲(52)和碘(53)。例如, 碲的原子量为 127.6, 而碘的原子量却为 126.9, 碘的原子量较小, 似应放在碲前面, 也就是说, 应该将碘放在碲的下面, 碲应该放在溴的下面, 这样就搅乱了周期表。1913 年, 莫斯莱弄清了特征 X 射线的波长与原子序数的关系, 测出了以往只是简单地用来“排列次序”但不知其性质的原子序数的确实数值后, 上述问题才从根本上获得解决。由于同位素的发现和质谱分析法的建立(阿斯頓 Aston, 1919年), 使上述元素排列中的“倒反”现象的原因就得到了解释。

1-3 莫斯莱定律

1912 年, 英国人卢瑟福(Rutherford)用铝箔遮盖 α 射线(氦原子核 $^4\text{He}^{2+}$ 流), 根据硫化锌荧光屏所显示的闪光情况研究了 α 粒子的行为, 发现大部分 α 粒子能笔直通过铝箔, 极少数 α 粒子有折射现象。据此, 卢瑟福认为: 原子的中心是一个几乎集中了整个原子质量并带正电荷的原子核, 电子宛如行星绕太阳那样围绕着原子核而旋转。根据 α 粒子的折射情况, 可以计算原子核所带