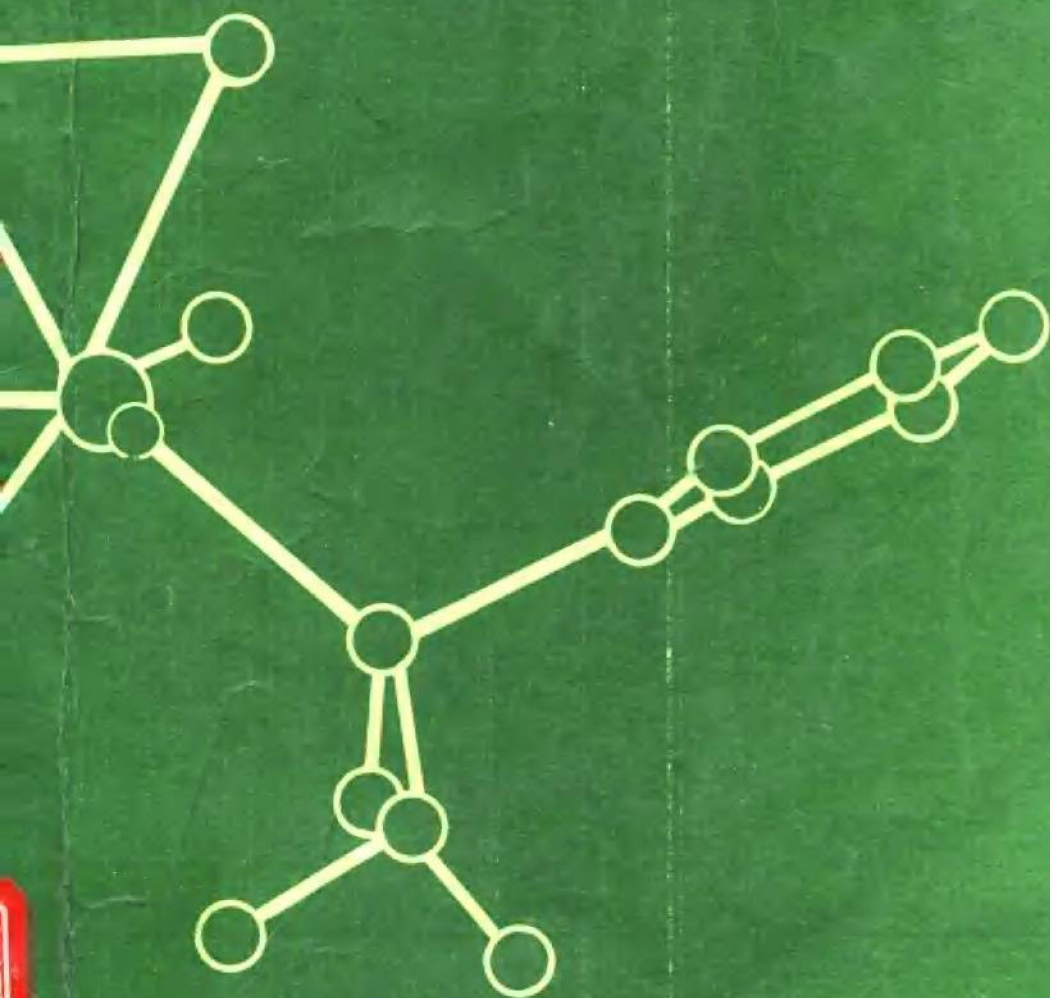


# 高等无机化学

赵继周



北京师范大学出版社

# 高等无机化学

赵继周

北京师范大学出版社

## 内 容 简 介

本书是编者前几年给青年教师、研究生讲课时所写的讲稿、讲义经修改而成。全书共14章。

本书的编写是以周期表为纲，分族讨论元素及其重要化合物，并结合具体物质讲述理论。目的在于理论联系实际，使无机化学知识系统化。第1—10章论述非过渡元素，第11—14章为过渡元素。

本书的特点是：在编写上注意了理论与实际知识的联系，而不是孤立地讲述理论或现象；注意了物质的性质、制备、反应与结构的关系；注意了物质变化间的异同点。本书既有无机化学基本知识的阐明，也有最新知识的介绍，特别是近几年来在无机化学领域中的新成就，如有机金属化合物的合成和应用等。书中采用了国家公布的SI制单位。

本书是无机化学、有机化学、分析化学和结构化学的后续课程教材，可供大专院校高年级学生、有关化学化工的各类研究生使用，中学、中专和高等院校从事无机化学教学的教师以及工程技术人员参考。

## 前 言

近些年来，由于科学技术的要求，在无机化学理论上和实用上的研究，都非常活跃，发表的论文和综述，也日益增多。可是，着重扩大加深元素化学知识，根据周期系按次序编排各族元素分论，并结合有关理论予以较深入阐明的专著，尚不多见。编者有鉴于此，在以往的教学基础上，冒昧地写成了这本书。

为了达到本书的编写目的，在编写时，注意了理论和实际知识的联系，注意了物质的性质、制备、反应与结构的关系，注意了物质变化的异同点。另外，还适当地介绍了元素化学的近代进展。

本书的编排是由第一章到第十章论述非过渡元素，第十一章到第十四章为过渡元素。书后附索引，其顺序是按汉语拼音字母先后排列的。

由于编者学术水平和教学经验所限，书中定有不少缺点和错误，诚恳地希望读者惠予批评指正。

福建师范大学化学系陈案教授对本书惠予仔细审阅并提出宝贵意见，在此深表谢意。并向帮助出版本书的陈伯涛副教授，为协助编排索引的孟庆珍、孔繁荣、程泉寿、胡鼎文和为我抄写原稿的王彦莉、赵克平等同志致以真挚的感谢。

1985.5.

# 目 录

第一章 氢 .....	1
§ 1-1 概述 .....	1
一、氢在周期表中的位置 .....	1
二、一般化学 .....	1
§ 1-2 氢原子 .....	2
一、氢的同位素 .....	2
二、原子氢 .....	2
§ 1-3 质子 .....	3
一、在水溶液中的质子 .....	3
二、水合氢离子 .....	4
§ 1-4 质子酸 .....	5
一、质子酸的类型 .....	5
二、简单无机酸的结构 .....	6
三、简单无机酸的强度 .....	6
四、纯酸和相对强度 .....	9
§ 1-5 氢桥 .....	10
一、氢桥 .....	10
二、含有氢键的化合物的物理性质 .....	13
§ 1-6 分子氢——正氢和仲氢 .....	17
§ 1-7 水 .....	18
一、水的酸碱性 .....	18
二、冰与液态水的结构 .....	18
三、结晶水 .....	20
四、重氢与轻氢的比较 .....	21
五、零点能和重氢的化学活泼性 .....	23
六、重氢及其化合物的制备 .....	24
七、正重氢和仲重氢 .....	26
八、氘 .....	26
§ 1-8 氢化物 .....	27
一、氢化物的分类 .....	27
二、 $H^-$ 离子、类盐氢化物 .....	28
三、共价型氢化物 .....	29
四、过渡金属氢化物 .....	30
第二章 碱金属 .....	32
§ 2-1 概 述 .....	32
一、引言 .....	32
二、单质的制备和性质 .....	34

三、碱金属在液态氨和其它溶剂中的溶液 .....	37
§ 2-2 碱金属化合物 .....	39
一、氧化物和氢氧化物 .....	39
二、离子性盐类 .....	40
三、水溶液中的碱金属离子 .....	41
四、碱金属氢化物 .....	41
五、碳氢化合物的碱金属衍生物 .....	43
六、碱金属络合物 .....	46
第三章 铍和 II A 族元素 .....	48
§ 3-1 概 述 .....	48
一、本族元素性质概况 .....	48
二、低氧化态 .....	52
§ 3-2 铍 .....	52
一、共价键的形成、立体化学、C.N. ....	52
二、铍和铝的相似性 .....	53
三、单质铍 .....	54
四、铍的化合物 .....	54
五、铍的络合物化学 .....	57
六、有机铍化合物(烷基和芳基化合物) .....	58
§ 3-3 镁、钙、锶、钡、镭 .....	58
一、单质 .....	58
二、II A 族元素的化合物 .....	59
第四章 硼族元素 .....	62
§ 4-1 概述 .....	62
§ 4-2 硼 .....	66
一、电子层结构、成键作用、接受体行为 .....	66
二、存在、分离和性质 .....	68
三、硼的化合物 .....	69
§ 4-3 铝、镓、铟、铊 .....	87
§ 4-4 三价态化合物 .....	88
一、含氧化合物 .....	88
二、卤化物 .....	89
三、其它二元化合物 .....	90
四、水合离子、含氧酸盐、水溶液化学 .....	90
五、络合物和加合物 .....	91
六、有机金属化合物 .....	96
§ 4-5 低价态化合物 .....	97
一、铝与镓 .....	97
二、铟 .....	98
三、铊(I) .....	99
第五章 碳族元素 .....	101

§ 5-1 概 述 .....	101
§ 5-2 碳 .....	105
一、碳的一般化学 .....	105
二、单质 .....	107
三、碳的同素异性体：金刚石、石墨 .....	107
四、石墨的层状化合物 .....	109
五、碳化物 .....	109
§ 5-3 简单分子化合物 .....	110
一、卤化碳 .....	111
二、碳的氧化物 .....	112
三、其它化合物 .....	117
§ 5-4 有机金属化合物 .....	121
§ 5-5 硅、锗、锡、铅 .....	123
一、单质的存在、分离和性质 .....	123
二、同素异性体 .....	124
§ 5-6 IV A族元素的化合物 .....	124
一、氢化物 .....	124
二、卤化物 .....	125
三、氧化物 .....	126
四、硅酸盐 .....	127
五、络合物 .....	131
六、其它化合物 .....	132
七、二价态 .....	132
八、IV A族元素的有机化合物 .....	134
第六章 氮族元素 .....	137
§ 6-1 概 述 .....	137
§ 6-2 氮 .....	142
一、存在和性质 .....	142
二、氮的成键特征和立体化学 .....	143
§ 6-3 氮的化合物 .....	145
一、氮化物 .....	145
二、氮氢化合物 .....	146
三、氮的氧化物 .....	152
四、氮的含氧酸 .....	157
五、氮的含卤化合物 .....	162
§ 6-4 磷、砷、锑、铋 .....	164
§ 6-5 二元化合物 .....	166
一、磷化物、砷化物、锑化物 .....	166
二、氢化物 .....	167
三、卤化物 .....	167
四、卤络合物 .....	170
五、氧化物 .....	172

六、硫化物 .....	175
§ 6-6 其它化合物 .....	176
一、卤氧化物和卤硫化物 .....	176
二、磷的化合物 .....	177
三、磷-氮化合物 .....	178
四、有机衍生物 .....	180
五、水溶液中阳离子的化学 .....	181
§ 6-7 含氧酸 .....	182
一、磷的含氧酸和含氧阴离子 .....	182
二、砷、锑、铋的含氧酸和阴离子 .....	189
第七章 氧族元素 .....	193
§ 7-1 概述 .....	193
§ 7-2 氧 .....	195
一、存在、性质和同素异性体 .....	195
二、氧在化合物中的成键特征 .....	203
§ 7-3 化合物 .....	206
一、氧化物 .....	206
二、氟化氧: $\text{OF}_2$ 、 $\text{O}_2\text{F}_2$ 、 $\text{O}_3\text{F}_2$ 和 $\text{O}_4\text{F}_2$ .....	207
三、二氧基阳离子 .....	208
四、过氧化氢 .....	208
五、离子型过氧化物、过氧化合物、超氧化物和臭氧化物 .....	211
§ 7-4 硫、硒、碲、钋 .....	216
一、存在 .....	216
二、单质硫的结构与同素异性体 .....	216
三、单质硒、碲、钋的结构 .....	218
四、硫、硒、碲、钋的反应 .....	218
§ 7-5 化合物 .....	219
一、硫族元素的成键特征 .....	219
二、氢化物 .....	220
三、金属硫属化物 .....	221
四、其它二元硫化物 .....	221
五、卤化物 .....	222
六、氧化物 .....	224
§ 7-6 含氧酸 .....	227
一、概述 .....	227
二、亚硫酸、亚硒酸、亚碲酸 .....	228
三、硫酸、硒酸、碲酸 .....	230
四、过氧酸 .....	232
五、硫代硫酸 .....	233
六、连二亚硫酸 .....	233
七、连二硫酸和连多硫酸 .....	234
§ 7-7 卤氧化物和卤氧酸 .....	238



一、卤氧化物 .....	238
二、卤氧化 .....	242
三、硫酸的含氮衍生物 .....	244
四、硫、硒、碲的有机化合物 .....	246
第八章 卤素 .....	250
§ 8-1 概述 .....	250
一、电子层结构和化合价 .....	250
二、卤素的化学性质 .....	251
§ 8-2 单质 .....	253
一、氟 .....	254
二、氯 .....	256
三、溴 .....	256
四、碘 .....	257
五、砹 .....	257
六、卤素的电荷化合物 .....	257
§ 8-3 卤化物 .....	258
一、无水卤化物的制备 .....	259
二、卤化物的通性 .....	260
三、二元离子型卤化物 .....	261
四、分子型卤化物 .....	262
五、卤络合物 .....	265
§ 8-4 氧化物、含氧酸和其盐 .....	266
一、氧化物 .....	266
二、含氧酸及其盐 .....	269
§ 8-5 卤素间化合物及其离子 .....	275
一、概况 .....	275
二、卤素氟化物 .....	277
三、其它卤素间离子 .....	278
四、碘(Ⅶ)的化合物 .....	281
第九章 稀有气体 .....	282
§ 9-1 本族趋势 .....	282
§ 9-2 氙的化学 .....	282
§ 9-3 其它稀有气体的化学 .....	285
§ 9-4 稀有气体化合物的立体化学 .....	285
§ 9-5 在氙的化合物中的成键作用 .....	289
第十章 锌、镉、汞 .....	291
§ 10-1 概述 .....	291
一、电子层结构 .....	291
二、本族趋势 .....	292
三、立体化学 .....	292
§ 10-2 单质 .....	293

一、存在、分离和性质 .....	293
二、一价状态 .....	293
§ 10-3 二价锌、镉的化合物 .....	294
一、氧化物和氢氧化物 .....	294
二、硫化物、硒化物、碲化物 .....	294
三、卤化物 .....	295
四、含氧酸盐和水合离子 .....	295
五、锌和镉的络合物 .....	296
§ 10-4 汞的化合物 .....	297
一、亚汞离子、亚汞-汞平衡和亚汞化合物 .....	297
二、二价汞化合物 .....	299
三、二价汞与氮形成的化合物 .....	300
§ 10-5 有机金属化合物 .....	301
一、有机锌和有机镉化合物 .....	301
二、有机汞化合物 .....	301
第十一章 过渡元素引论 .....	303
§ 11-1 定义、电子层结构和一般性质 .....	303
§ 11-2 化学物质的磁性 .....	304
一、磁性在过渡元素化学中的重要性 .....	304
二、顺磁矩的来源 .....	305
三、抗磁性 .....	306
四、磁化率 .....	307
五、从磁化率求磁矩 .....	307
六、Gouy法测磁化率 .....	308
七、金属-金属键和金属原子簇 .....	310
§ 11-3 络合物 .....	310
一、络合物中的成键理论 .....	310
二、 $\pi$ -接受体( $\pi$ -酸)配位体的络合物 .....	329
§ 11-4 过渡金属的有机金属化合物 .....	340
一、概述 .....	340
二、烯烃和炔烃络合物 .....	341
三、“夹心”键化合物 .....	347
四、均匀催化反应中的有机金属化合物 .....	352
第十二章 第一过渡系元素 .....	359
§ 12-1 概述 .....	359
§ 12-2 钛 .....	361
一、单质 .....	362
二、钛的化合物 .....	362
§ 12-3 钒 .....	367
一、单质 .....	368
二、钒的化合物 .....	369

§ 12-4 铬 .....	375
一、单质 .....	376
二、铬的化合物 .....	376
§ 12-5 锰 .....	383
一、单质 .....	383
二、锰的化合物 .....	384
§ 12-6 铁 .....	388
一、单质 .....	388
二、铁的化合物 .....	389
§ 12-7 钴 .....	396
一、单质 .....	397
二、钴的化合物 .....	397
§ 12-8 镍 .....	403
一、单质 .....	403
二、镍的化合物 .....	404
§ 12-9 铜 .....	409
一、单质 .....	409
二、铜的化合物 .....	410
<b>第十三章 第二、三过渡系元素 .....</b>	<b>418</b>
§ 13-1 锆和铪 .....	420
一、单质 .....	420
二、锆和铪的化合物 .....	421
§ 13-2 铌和钽 .....	423
一、单质 .....	423
二、铌和钽的化合物 .....	424
§ 13-3 钼和钨 .....	429
一、单质 .....	429
二、钼和钨的化合物 .....	431
§ 13-4 镨和铈 .....	443
一、单质 .....	443
二、镨和铈的化合物 .....	444
三、络合物 .....	448
§ 13-5 钇和镱 .....	450
一、单质 .....	451
二、钇和镱的化合物 .....	451
§ 13-6 铽和铷 .....	453
一、单质 .....	453
二、铽和铷的化合物 .....	454
§ 13-7 钇和铈 .....	455
一、单质 .....	456
二、钇和铈的化合物 .....	456

§ 13-8 银和金	458
一、单质	458
二、银和金的化合物	459
第十四章 f-区元素, 铈和钇	464
§ 14-1 镧系元素、铈和钇	464
一、概述	464
二、氧化态	464
三、镧系收缩	465
四、磁性	465
五、盐类的溶解性和分类	467
六、颜色和光谱	467
七、产源和分离	467
八、游离金属	470
§ 14-2 三价态	471
一、二元化合物	471
二、含氧酸盐	472
三、络合物	472
§ 14-3 非三价态	475
一、氧化态 (IV)	475
二、氧化态 (II)	476
§ 14-4 铈	478
一、产源、性质、提炼	478
二、铈的化合物	478
§ 14-5 镧系元素	479
一、存在与制取	479
二、电子层结构和在周期表中的位置	481
三、离子半径和磁性	482
四、单质金属	482
五、氧化态	483
六、络合物	484
七、化合物	484
索引	490
附录	516

# 第一章 氢

## § 1—1 概 述

### 一、氢在周期表中的位置

氢原子象碱金属原子一样，价层上仅有一个电子，它能形成 $H^+$ 离子，所以有人把氢放在周期表的IA族。由于氢原子能结合一个电子，可以形成 $H^-$ 离子，又由于它是非金属，所以也有人把它放于VIIA族。但是，它不象碱金属和卤素的地方更多，所以又有人把它放在周期表之外，而列于表之顶上。过去国外，最近国内，也有人认为它更似碳，例如价层半满等，所以提议把它放在IVA族。

氢在周期表中的位置，不管放在哪里，都有道理，但却不充分，所以这是值得讨论的问题。

的确，氢在所有元素中，是特殊的，无论由原子结构上看，还是由性质上看，都是如此。

### 二、一般化学

氢在正常条件下是气体，固态的氢是六方密堆积结构。

氢存在于大气中，但百万体积中只有1体积，不过由于在大气湿度下，分子的运动速度足够它从地球引力场中逃逸。供实验室用的纯氢，是用Ni电极电解 $Ba(OH)_2$ 溶液制取的。其中的微量氧气可通过加热的白金网除去，所生成的水再用 $P_2O_5$ 吸收。更纯的氢在室温可用Pd吸收，再在373K减压得到。

氢的化学很特殊，它只有核和一个电子(1s)。但它的电离势却很高。尽管它比除氦、氩以外的任何稀有气体的第一电离势都低：

元 素	H	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
第一电离势 ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	1310	2372	2079	1519	1351	1172	1038

氢原子在任何化学反应中都不失去电子，因而它不象碱金属那样容易失去s电子而成阳离子。

氢是没有电正性的非金属元素，它与电负性小的其它原子反应时，可获得电子，或者形成 $H^-$ ，或者与其它原子共用。这是与碱金属不同的，碱金属不形成象 $H^-$ 这样的阴离子，尽管有报导说Na可形成 $Na^-$ 。

氢与许多元素形成二元化合物。它与碱金属以及Ca、Sr、Ba直接化合形成如LiH和CaH<sub>2</sub>型的类盐型氢化物。H不与Zn、Cd、Hg及第III族任何元素直接化合。如果碳电极在氢气氛中放电时，氢可与碳在电弧中直接化合，主要生成乙炔，但不与IVA族任何其它元素化合。它与

第ⅦA、ⅥA和ⅤA族所有元素都能直接形成氢化物。这些氢化物是气体或挥发性液体，其化学式为 $XH_{8-G}$ 。X是该元素的一个原子，G是该元素所在族数。在共价氢化物中，氢原子往往用 $\sigma$ 二中心键与其它原子相结合，但在少数场合，如在 $B_2H_6$ 中，是三中心键。

氢溶于ⅣB与ⅤB族金属，形成间充化合物，在ⅥB、ⅦB，Ⅷ族金属中，只有轻微溶解作用，可是，在Ni、Pd、Pt中，特别是Pd，则溶解得很多。氢在I B元素中的溶解度，并不大于它在ⅥB、ⅦB以及Ⅷ族元素中的溶解度。

由于氢与氧和卤素的亲力，往往认为氢是还原剂。但是，在电子传递反应中，它起催化剂而不是起还原剂的作用。象在CuO的还原作用中，它所起的作用是去掉 $Cu^{2+}$ 离子被 $O^{2-}$ 离子还原之后的氧原子：



(这一反应可与 $Hg_2O$ 、 $Ag_2O$ 单独受热时的还原作用相比)。在氢分子和水分子中，每个H原子都是共用一个电子对，它的结合形式在这一反应中并未改变。

## § 1—2 氢 原 子

### 一、氢的同位素

氢有三种同位素：

普通氢或质子：氕或 $^1H$ ，原子量为1.007277

重 氢： 氘或 $^2H$ ，原子量为2.01472

氚： T或 $^3H$ ，原子量为3.0171

这三种同位素中，只有前两种在自然界可测量出来，其相对丰度分别为99.9844%和0.015%。氚是不稳定物种，它在核嬗变中产生出来，因而在自然界由于宇宙线的作用，在大气上层不断形成。所以在自然界中有氚存在，只不过其量极少，认为轻氢与氚之比，其数量级是 $10^{17-18}:1$ 。氢分子是双原子分子，所以氢分子可能是 $H_2$ 、 $D_2$ 、 $T_2$ 、HD、HT和DT。

### 二、原子氢

氢分子吸收能量，便可分解形成原子氢：



所以在氢气中，原子氢的浓度是小的。在2273K一气压时，在氢气中只有1%原子氢；在3273K约有9%。但是一旦形成，在低压时，氢原子便不迅速重新结合，这是因为它们结合时所放出的能，又即刻使之分离的缘故。氢原子的半衰期在0.2mm压力时约为1秒。在高压或有稀有气体存在时，则迅速重新结合。这种重新结合作用，在某些金属存在时也能迅速进行。

如果分子氢的喷射流经过在氢气氛中的钨电极间发生的电弧，则有相当量的原子氢出现于气流中。在此气流中的钨可以熔化(m.p.3673K)，因为氢原子重新结合所放出的能，足以达到钨的熔点。铁及其含有Cr、Al、Ag或Mn的合金可以用此方法熔化而在表面上不进行氧化作用。这种方法可用于焊接。

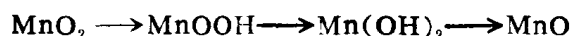
考虑在引起氢离子的重新结合作用中所起的影响，与金属的超电压有关。超电压高的金属其影响最小，Sigdwick引证了金属的下列催化效果：

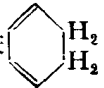


沿此顺序的金属催化活性增加时，其超电压平稳地降低下来。原子氢可用上述解离分子氢的方法来制得，也可用：

1. 在低压 (0.01mm以下) 下，使氢气通过加热到1273—2273K的W、Pt、Pd丝；
2. 在放电的长管中，通过25mm压力的稀有气体和1气压的氢气的混合物；
3. 用慢电子 (10—20eV) 轰击分子氢。

原子氢有强还原性，例如它可将氧转化为过氧化氢，乙炔为乙烷；它引发氢与氢的爆炸性化合作用；它在水溶液中还原过氧化氢为水；还原AgNO<sub>3</sub>、HgCl<sub>2</sub>和Cu(Ac)<sub>2</sub>水溶液为金属；它还原铬酸盐为Cr<sup>3+</sup>盐，MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>为Mn<sup>2+</sup>盐；还原碘为HI。它转化Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为NaOH；还原AgO、Ag<sub>2</sub>O、CuO、PbO<sub>2</sub>和HgO为金属；GeO<sub>2</sub>为金属锗和GeH<sub>4</sub>，它在容器壁上分解。它也转化Ti、V、Nb、Cr、Mo、W和Mn的高级氧化物为不确定的氢氧化物，其第一步反应可能是加合作用，生成过氧化物，而后分解，例如：

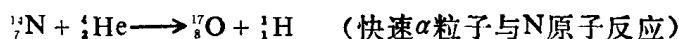


在93K，压力为0.5 mmHg时，用含60%原子氢的氢气还原苯，则生成二氢苯 ，按相似方法处理Hg蒸气，则生成HgH，它在173K以下分解。

### § 1—3 质 子

质子—氢原子的核，质量为1.007277，其半径为10<sup>-13</sup>cm数量级。在普通条件下寿命极短，与电子结合为氢原子。它可用下法产生：

- (1) 用电弧使分子氢电离；
- (2) 用中子或氘核轰击固体石蜡；
- (3) 人工使某些核破裂，如：



#### 一、在水溶液中的质子

这种阳离子在中性或酸性水溶液中，为了简便往往写为H<sup>+</sup>，所以常误认为H<sup>+</sup>是Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>的相似物。但它与一价金属离子相差很远，因为：

1. 从原子生成它时的电离势非常高 (13.59eV，即1310kJmol<sup>-1</sup>)，比Li、Na的第一电离势要高，后者分别是527.2kJmol<sup>-1</sup>和502.1kJmol<sup>-1</sup>。

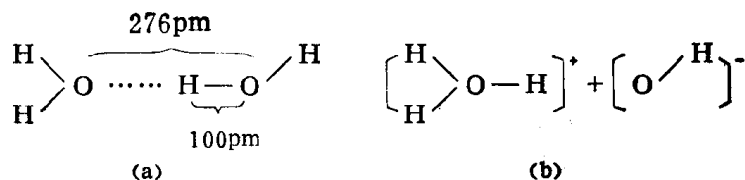
2. H<sup>+</sup>离子的半径只有Li<sup>+</sup>半径的  $\frac{1}{50,000}$ 。

3. H<sup>+</sup>离子的边界的场强 ( $e/r^2$ ， $r$  = 离子半径， $+e$  = 电荷) 是Li<sup>+</sup>的2.5 × 10<sup>9</sup>倍，而Li<sup>+</sup>在碱金属中电负性最大。

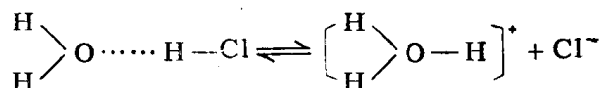
所以，质子与其它原子结合时总是呈共价态。

在中性或酸性水溶液中，这种阳离子实际是H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (水合离子)。

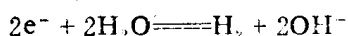
它是氧的络合物而不是水合质子，正象甲醛不是水合碳一样。水合离子是直接由水分子形成的，而水则是H<sub>2</sub>O分子通过羟基键合成的多聚体。氢原子在羟基键中占据在两个氧原子之间相距为100pm的最低能量位置上。如果氢原子由 (a) 中移到 (b) 中，则解离为H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>和OH<sup>-</sup>。



当HCl溶于水时，它的电离，也可能按相似方法进行：



有人认为当水电解时(在碱性或弱酸性溶液中)，在电极上是水分子而不是水合离子被还原：

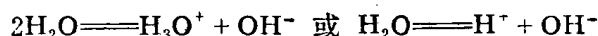


但是，许多书中都认为它是水合的，而且氢，只有当含氢化合物溶于能溶剂化质子的介质中，才能形成氢离子。由此可见， $\text{H}^+$ 不能存在于凝聚相中，只能以溶剂化合物如 $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{R}_2\text{OH}^+$ ……产生。 $\text{H}^+$ 离子在水中的溶剂化反应为：

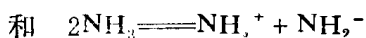
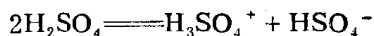


在适当极性溶剂如水中，能提供溶剂化氢离子的化合物是质子酸。

水本身也是弱电离的：



其它能自电离的化合物，如



它们都是质子酸。

在水溶液中，氢离子浓度往往用pH表示，它定义为： $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ (这里 $[\text{H}^+]$  = 氢离子活度)。在极稀溶液中，它可认为近似于 $\text{H}^+$ 离子的体积摩尔浓度。

在298K，水的离子积是：

$$K_w \rightleftharpoons [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

这个数值显著地取决于温度。

## 二、水合氢离子

在强酸的晶态水合物中，不仅发现有 $\text{H}_3\text{O}^+$ 存在，而且有 $\text{H}_5\text{O}_2^+$ 和其它重的水合离子，如下表：

表 1-1 晶态酸水合物的组成

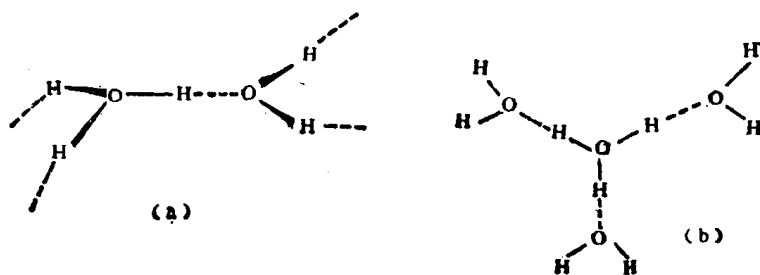
$\text{H}_3\text{O}^+$		$\text{H}_5\text{O}_2^+$		其 它	
化学式	物 种	化学式	物 种	化学式	物 种
$\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+\text{F}^-$	$\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{O}_2^+, \text{Cl}^-$	$\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_7\text{O}_3^+, \text{H}_9\text{O}_4^+$
$\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$	$\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{O}_2^+, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}^-$		$2\text{Br}^-, \text{H}_2\text{O}$
$\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$	$\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{O}_2^+, \text{ClO}_4^-$		
$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$	$\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{O}_2^+, \text{AuCl}_4^-, 2\text{H}_2\text{O}$		
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+\text{HSO}_4^-$				
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_3\text{O}^+\text{SO}_4^{2-}$				
$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_3\text{O}^+\text{PtCl}_6^{2-}$				



在晶体中,  $\text{H}_3\text{O}^+$  的结构作用往往很象  $\text{NH}_4^+$ , 如  $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^-$  和  $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$  是类质同晶, 两者的主要区别是含  $\text{H}_3\text{O}^+$  及其它水合氢离子的化合物的熔点一般比  $\text{NH}_4^+$  盐的要低得多。

$\text{H}_3\text{O}^+$  离子的结构是  $\angle\text{HOH}$  为  $115^\circ$  的比较扁平的角锥体  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]^+$ 。

$\text{H}_5\text{O}_2^+$  中的  $\text{O}-\text{H}-\text{O}$  键长为  $242-257\text{pm}$ , 较一般的  $\text{O}-\text{H}-\text{O}$  ( $276\text{pm}$ ) 短。在一些情况下, 中心原子  $\text{H}$  实际上是在中心呢? 还是无序的呢? 并不肯定。在  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  中, 它肯定是无序的。这种离子有顺式、反式和邻位交叉式。在  $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$  和反式  $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]^+\text{H}_5\text{O}_2^+2\text{Cl}^-$  中,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  离子是反式, 如下图 (a); 但在反式  $[\text{Co}(1-\text{pn})_2\text{Cl}_2]^+\text{H}_5\text{O}_2^+2\text{Cl}^-$  中, 是顺式; 而在  $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{Cl}^-$  和一些其它物种中, 又是邻位交叉式。



有很充足证据证明, 除  $\text{H}_3\text{O}^+$  存在于水溶液中外, 其它水合离子也存在于水溶液中。曾用  $\text{H}_5\text{O}_4^+$  图 (b) 解释酸性水溶液的许多性质, 如把金属离子萃取到有机溶剂中 (例如把  $\text{AuCl}_4^-$  从盐酸溶液萃取到含有磷酸三丁酯的苯中)。

## § 1—4 质 子 酸

### 一、质子酸的类型

从组成来说, 有下列几种类型:

1. 简单酸类 (氢酸)  $\text{H}_m\text{X}_n$  如氢卤酸,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{HN}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  (也可属于 2. 类)。
2. 简单含氧酸  $\text{H}_m\text{XO}_n$  含有单核  $\text{XO}_n$  基, 其中  $\text{O}$  原子分别直接连接于单核  $\text{X}$ 。它们可再分为:
  - (1) 羟基酸  $\text{X}(\text{OH})_m$  如  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ 。从结构观点看, 它们可归于氢氧化物, 因为  $\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{B}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_6\text{TeO}_6 = \text{Te}(\text{OH})_6$ 。
  - (2) 其它简单含氧酸 如  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ ……。
3. 连酸 这类酸往往是有两个核直接相连的含氧酸, 如连二亚硝酸,  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , 连多硫酸  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_6\text{O}_{18}$ 。
4. 焦酸 这类酸是由  $\text{XO}_n$  基缩合并共用  $\text{O}$  原子而成, 其形式为  $\text{X}-\text{O}-\text{X}$ 。焦酸这一术语往往只限于含有两个中心原子的含氧酸 (如  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ……), 但可以延伸用于所谓的同多酸及杂多酸 (常见的是  $\text{W}$  及  $\text{Mo}$ , 见 § 13—3)。
5. 过酸 在酸中含有过氧基  $\text{O}-\text{O}$ 。其中又有下列类型:
  - (1) 过一酸 形式为  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{X}$ , 如  $\text{H}_3\text{PO}_5$  (过磷酸) 和  $\text{H}_2\text{SO}_5$  (过硫酸)。它们