

CHUANCANG HUAXUE JIANGZUO · WUJI HUAXUE BEILUN

无机化学各论

〔日〕 新村阳一 著

徐伯兴 沈鹤柏 译
方禹之 孙家俊

朝仓化学讲座 第15卷

上海教育出版社

[日] 新村阳一 著

朝仓化学讲座 15

无机化学各论

741178/22

徐伯兴	沈鹤柏	译 校
方禹之	孙家俊	
方禹之		

上海教育出版社

新村陽一 著
朝倉化学講座 15
無機化学各論
朝倉書店出版 1975 年 11 月第 3 版

〔日〕新村陽一 著
朝倉化学講座 15
无机化学各論
徐伯兴 沈鶴柏 译
方禹之 孙家俊
方禹之 校
上海教育出版社出版
(上海永福路 123 号)
新华书店上海发行所发行 江苏宜兴印刷厂印刷
开本 850×1156 1/32 印张 6.75 字数 148,000
1984 年 12 月第 1 版 1984 年 12 月第 1 次印刷
印数 1—6,750 本

统一书号: 7150·3195 定价: 0.76 元

代 序

鲍林 (Linus Pauling) 是活跃在本世纪前半期到后半期的一位最伟大的科学家。他真正开始钻研化学, 可以看做是在加利福尼亚工科大学的诺易斯 (A. A. Noyes) 指导下那段时间。这位前途有为的青年, 在这里最初的任务是解答诺易斯和薛利尔的名著《化学原理》(Noyes and Sherill "Chemistry Principles") 中的习题。该书的特点是解说少、习题多。据鲍林回忆, 他在 1922 年夏, 每晚都从事这项工作, 才解答完了所布置的全部习题。该书的习题都是经过精选的, 这些演算对他本身的提高也是很大的。

化学方法论只靠读书是学不到手的, 只有动手才能得到真正地理解。1920 年代的鲍林的情况似乎也能证实这一点。

英国著名的有机化学家鲁宾逊 (Sir Robert Robinson) 曾说, 从前的化学是叙述性的科学, 是靠记忆的学问。现在, 它已发展成为有完整体系的严密科学。所以, 化学也同物理一样, 解题是重要的。但是化学应该有与物理形式不同的习题, 尤其是有机化学的习题更有独特的风格。

特别重视解题是本讲座的特点。但本讲座里的习题不是象一般习题集里见到的那样, 单纯培养计算技能, 或者只为了整理教科书上的知识。化学的基本方法论, 目的是掌握最有用的方法论, 来学习飞速发展的化学科学。

本讲座是活跃在日本化学界第一线的代表性的各位科学家们

提出来的各专业领域里最重要的化学见解和研究方法。用头脑记忆的知识容易遗忘，而亲身体验过的知识才能长期保存下去。最后，希望各位读者利用这个讲座真正地学好化学。

编 者

1971 年 2 月

序 言

这本《无机化学各论》和《无机化学概论》(朝仓化学讲座第14卷)是一套姊妹丛书。两者一起是无机化学的简要补充教材,但在内容上又照顾到各自使用的独立性。我国历来使用的大学无机化学专业教材,概论往往偏重于物理化学,比较多地阐述高级理论。相反,有关各论的书理应把重点放在基本物质方面,因此在研究方面问题较多的化合物或者将来可能有而现在来讲只是很少见的化合物等的叙述似乎被省略了很多。从这点来考虑,所以《无机化学概论》决定用初级到中级理论来概述无机化学,而《无机化学各论》阐述中级到高级的化合物,来表示差别。

要想在200页所限制的篇幅里包括相当少见的化合物,必然削弱普通化学教科书里出现的有关基本物质的内容。而且对各元素的叙述也将出现明显详略不均情况。在叙述代表性元素或化合物以后,不得不大幅度地省略类似的事项。例如,在叙述硫以后大大简化硒的内容。但是,本书尽可能综合性地叙述各元素的性质,并从主要化合物出发,把氧化态、络合物、新型化合物等作为重点。按上述顺序编写本书,作者的本意并不是为了得到有关化合物的情报的索引而被使用。希望将本书一章接一章地学习,前面几章叙述得容易些,而在以后各章逐渐加深。

再对把本书作为教科书使用的老师们提出如下要求,希望根据学生的程度适当补充些符号和常数的物理意义。例如,标准氧

化还原电位、络合物稳定常数等,以及基本的晶格结构类型,有关分子、离子的电子对排斥规则等,是其中最重要的内容。作者认为只要有上述一些最低限度的基础知识,单是本书就能成为一本能单独使用的无机化学书。在各章章末虽然都附了一些练习题,但是有意地避开计算题。

本书是有关各论的概论书,所以要更进一步详细地研究各论的事项,就需要更大量的书。以下推荐一些现在容易得到的书。这些书,在作者编写本书时也不断地被利用,在此一并致谢。其中仅仅是无机化学各论的书,概论的书不包括在内。

柴田雄次,《无机化学 I、II、III》修订版,岩波书店(1962、1963、1969)。

内海誓一郎,《无机化学各论(前编)、(后编)》,技报堂(1970)。

中原胜俨译,《Cotton Wilkinson 无机化学(上)、(下)》,培风馆(1972、1973)。

槻山良一、桐山秀子,《结构无机化学 I、II》修订版,共立出版(1964、1966)。

千谷利三,《无机化学(上卷)、(中卷)、(下卷)》,新版,产业图书(1959, 1959, 1960)。

F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Interscience Pub (1972)。

A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 3rd ed. Oxford Univ. Press (1962)。

N. V. Sidgwick, "The Chemical Elements and Their Compounds. Vol. I & II," Oxford Univ. Press (1950)。

另外,在本书中涉及不多的元素发现史、产生及有关同位素的事项,金属和非金属的单体的制法、用途等,可参考下面两本书。

井口洋夫,《元素和周期律》,裳华房(1969)。

三角省三,《无机化学概论》,培风馆(1962).

在本书中各种平衡常数都用 K 来表示,其中酸离解常数值用负对数值 pK_n 表示. 络合物的逐级稳定常数的值用常用对数值 $\log K_n$ 表示. 溶度积用 pK_{sp} 表示, 络合物总稳定常数用 $\log \beta_n$ 表示. 这些常数的测定条件和温度不能都表示在书上,因此尽量采用 25°C 的值. 有关标准氧化还原电位的 E° 、 E_A° 、 E_B° 也一样. 这里下角的 A 表示氢离子活度是 1, B 表示氢氧根离子的活度是 1. 有关各种平衡常数的详细数据,能从下书得到.

“Stability Constants of Metal-ion Complexes”, & “Supplement No. 1”, The Chemical Society (London) Special Publication No. 17 (1964) & No. 25 (1971).

最后,让我们对在本书的编写和出版的时候始终帮助我们的朝仓书店编辑部的各位先生表示感谢.

新村阳一

1973 年 3 月

目 录

第1章 氢 氧 稀有气体	1
§ 1. 氢	1
§ 2. 氢化物	4
§ 3. 氧	5
§ 4. 氧化物	7
§ 5. 水	8
§ 6. 水合物	9
§ 7. 氢氧化物	10
§ 8. 过氧化物	11
§ 9. 稀有气体	12
§ 10. 氙的化合物	14
练习题	15

第2章 卤素	16
§ 11. 单质	16
§ 12. 卤化氢	18
§ 13. 卤化物	19
§ 14. 卤素跟氧的化合物	21
§ 15. 含氧酸及其衍生物	22
§ 16. 卤素互化物	24

§ 17. 多卤化物和多卤素阳离子	26
§ 18. 类卤素和类卤化物	27
练习题	29
第3章 硫、硒、碲、钋	31
§ 19. 单质硫	31
§ 20. 硫化氢和硫化物	33
§ 21. 硫的氧化物和含氧酸	35
§ 22. 硫的卤化物和氧卤化物	39
§ 23. S和N的化合物及其衍生物	40
§ 24. 硒	42
§ 25. 碲	42
§ 26. 钋	43
练习题	43
第4章 第V族典型元素	44
§ 27. 单质氮和氮化物	44
§ 28. 氨、肼、羟胺	45
§ 29. 氮的氧化物和含氧酸	49
§ 30. 氮的卤化物和卤氧化物	52
§ 31. 单质磷、磷化氢	54
§ 32. 磷的氧化物、硫化物	56
§ 33. 磷的卤化物、卤氧化物等	57
§ 34. 磷的含氧酸	60
§ 35. 磷和氮的化合物	63
§ 36. 砷	64
§ 37. 锑	65

§ 38. 铋	67
练习题	68

第5章 第IV族典型元素

69

§ 39. 碳	69
§ 40. 有机金属化合物和类似物质	73
§ 41. 氨基氰和尿素	76
§ 42. 硅	78
§ 43. 硅酸盐和二氧化硅	80
§ 44. 锗	83
§ 45. 锡	84
§ 46. 铅	86
练习题	88

第6章 第III族主族元素

89

§ 47. 硼酸及其盐	89
§ 48. 氢化硼及其离子	90
§ 49. 碳硼烷及其衍生物	93
§ 50. 单质硼和金属硼化物	95
§ 51. 硼和卤素、硫、氮等的化合物	96
§ 52. 铝	99
§ 53. 镓和铟	104
§ 54. 铊	105
练习题	106

第7章 碱金属和碱土金属

107

§ 55. 碱土元素	107
------------------	-----

§ 56. 碱金属元素	111
§ 57. 铵离子	115
练习题	116

第 8 章 第 IV、V、VI、VII 族过渡元素.....117

§ 58. 钛	117
§ 59. 锆和铪	120
§ 60. 钒	122
§ 61. 铌和钽	125
§ 62. 铬	128
§ 63. 钼和钨	132
§ 64. 杂多酸及其盐	136
§ 65. 锰	138
§ 66. 钴	140
§ 67. 镍	141
练习题	143

第 9 章 第 VIII 族过渡元素144

§ 68. 金属铁	144
§ 69. 铁的化合物	145
§ 70. 钨和钼	150
§ 71. 钴	152
§ 72. 钴(III)络盐	154
§ 73. 铑和钌	158
§ 74. 镍	160
§ 75. 钯	162
§ 76. 铂	163

练习题	166
第 10 章 第 I 和第 II 族过渡元素	167
§ 77. 铜	167
§ 78. 银	171
§ 79. 金	173
§ 80. 锌和镉	175
§ 81. 汞	176
练习题	179
第 11 章 第 III 族过渡元素	180
§ 82. 钪和钇	180
§ 83. 镧和镧系元素	181
§ 84. 铪和铪系元素	184
练习题	188
练习题略解	189
周期表	194
原子量表	195

第 1 章 氢 氧 稀有气体

§ 1. 氢

在宇宙中大量存在的 10 种元素是 H、He、O、N、O、Ne、Mg、Si、S 和 Fe，其中氢的原子数最多。在地球上，从整个地球来看，Fe、O、Si 和 Mg 等元素是大量存在的，而氢只有很少量。只限于地壳的岩石看，氢的含量按重量算，就上升到第十位。在大气圈和水圈的地球表面（大约相当于地球总质量的 0.7%），表示元素重量百分数的克拉克数，氢是 0.87，占第九位，将它换算成原子百分数是 13.5，仅次于 O 和 Si，占第 3 位。从人体的成份来看，以重量百分数计，O 是 62.8%，C 是 19.4%，H 是 9.3%，N 是 5.1%，Ca 是 1.4%，其他成份大约是 2%。

氢原子是最简单的原子，在通常条件下不稳定，只有用特殊方法才能得到浓度很高的氢原子气体。一个熟知的方法是把大约 0.5 mmHg 的 H_2 气体装在长的放电管里使它放电。在管的中部显示很纯的巴尔麦 (Balmer) 系谱线，表示这部分含有氢原子。氢原子光谱系的辉线的波长 λ 是 $1/\lambda = R_\infty (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$ 。当 $n_1 = 1$ 时是在紫外区的赖曼 (Lyman) 系谱线， $n_1 = 2$ 时是在可见光区附近的巴尔麦系谱线， $n_1 = 3, 4, 5$ 时分别是在红外区的帕邢 (Paschen) 系谱线、布喇开 (Brackett) 系谱线和芬德 (Hund) 系谱线。 R_∞ 是里德伯 (Rydberg) 常数。对于巴尔麦系谱线来说

$n_2=3$	H_α 线	红色	656.28 nm
$n_2=4$	H_β 线	绿色	486.13 nm
$n_2=5$	H_γ 线	蓝色	434.05 nm
$n_2=6$	H_δ 线	紫色	410.17 nm

.....

这系列谱线在紫外区的 364.5 nm ($n_2=\infty$) 处密集在一起. 还有夫琅和费 (Fraunhofer) 谱线的 C 和 F 相当于 H_α 和 H_β . 在各种光谱学测定时经常作为光源用的氢放电管, 在管内有大面积金属筒阳极, 提高氢原子重新结合成氢分子的效率, 发现在 500~168 nm 间有强的 H_2 连续光谱, 它的能量在 245 nm 附近最大. 在通常情况下, $2H \rightarrow H_2$ 的半衰期是 0.3 秒. 在放电管中也发现 H_2^+ 离子, 它是含有单电子键的最典型的化学物质 ($H-H=1.06 \text{ \AA}$).

氢的单体通常的存在形态是氢分子 H_2 , 它是最简单的双原子分子. 它的键能是 104.2 千卡/摩, $H-H$ 的键长是 $0.75 \text{ \AA}$, 它的一半 $0.37 \text{ \AA}$, 大致可以看作氢的共价半径. 在其他很多氢化物 XH_n 中, 从 $X-H$ 键长算出的氢的共价半径的平均值是 $0.30 \text{ \AA}$. H 的范德华半径是 $1.2 \text{ \AA}$. 氢分子在高温下解离成原子, 它在 1 个大气压下的解离度, 在 2000 K 是 0.12%, 在 3000 K 是 9.1%, 在 4000 K 是 62.5%.

在氢中有质量数是 1 (H 叫氢或氕)、2 (D 叫氘)、3 (T 叫氚) 的三种同位素. 天然存在的重量比是 $H:D=99.9844:0.0156$. 氚是在大气圈的上层被宇宙线引起的核反应生成的, 它的 β 衰变的半衰期是 12.3 年, 在地表面的重量比是 $H:T=1:10^{-17} \sim 10^{-18}$. 氢分子由于同位素的存在, 性质有差异. 在表 1 中将三种容易得到的氢分子进行比较. 氢分子是由两个氢原子组成的, 氢原子有核自旋, 因此生成两个核自旋同向的分子和两个核自旋异向的分

表1 三种氢分子的比较

分子式	原子间距 [Å]	三 相 点		沸 点 T[K]	正氢·仲氢平衡 (气体)	
		T[K]	P[mmHg]		极低温稳定型	常温以上 ($\sigma:p$)
H ₂	0.75088	13.96	53.8	20.39	仲 氢	3:1
HD	0.74978	16.60	93.6	22.13	—	—
D ₂	0.74813	18.73	128.6	23.67	正 氢	2:1

子。前者叫做正氢,后者叫做仲氢。正氢和仲氢的互变反应是很慢的,然而某些金属表面或顺磁性盐共存时起催化剂作用,能迅速达到平衡状态。在表1中的值是两者的平衡比和显著温度变化时的平衡比,这是有非零核自旋原子组成的同核双原子分子分子的量子统计力学的特有举动。有关这方面的问题请参看物理化学书籍*。正氢和仲氢,它们的比热和温度变化有显著差异,沸点等也稍有差异。容易提纯的仲氢,沸点是20.26 K。在表1中氢和氘的三相点,作为沸点表示的,是跟常温有相同混合比时的值(有关非平衡混合物的值)。H、D、T的三种氢化物,化学性质通常没有显著的差别。尽管这样,²H 氘(D)和³H 氚(T),还公开使用各自的名称和符号,有下面的道理。有些化合物中的H被D和T取代时,它的物理性质有微妙的变化,有效地利用这种变化的研究方法,在实践中正起着使化学发展的重大作用。这种方法,在一般光谱学测定中是常用的方法。另外在生物化学方面也正在开辟这方面的研究。不用说,还采用示踪原子来追踪反应时氢原子的方法。

制取氢单质的方法很多,如用活泼金属分解水或酸,两性金属跟碱的水溶液的反应,金属氢化物跟水的反应,稀酸或稀碱水溶液的电解,水煤气的分离,天然气或石油的分解等。氢单质是较不活泼的气体,即使在液态氢温度下能跟氟作用而生成HF,跟氯的等摩尔气体(氯爆鸣气)在紫外线照射下爆炸而化合,2H₂+O₂的混

* 例如本讲座11,妹尾 学著:《化学热力学I》,第172~181页。

合气(爆鸣气)在约 550°C 时爆炸而化合。由于哈伯(Haber)和博施(Bosch)的天才,把反应 $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$ 应用在工业生产上。氢气极容易吸藏在钚等金属中,加热钚壁,氢就呈原子态扩散出来,所以用这种方法能制得高纯度的氢。 D_2 是从重水中制得的,氚是用低速中子轰击锂(Li)等的核反应制得的。

§2. 氢 化 物

正象氯跟电负性较小的元素化合所形成的化合物叫做氯化物,氢化物正确地说,是氢跟电负性小的元素形成的化合物。氢的电负性是2.1,所以严格地说氢化物只限于大部分金属氢化物。然而一般都将氢化物跟氢的化合物作为同义词来使用,把含有非金属元素的氢的化合物也叫做氢化物。这是广义的氢化物,根据它们的性质可以分成下面三类。

第一类是分子型氢化物,它以非金属元素的氢化物为代表。然而锗和锡(电负性都是1.8)等金属元素制得的氢化物也是分子型氢化物。甲烷 CH_4 、硅烷 SiH_4 、锗烷 GeH_4 和锡烷 SnH_4 是典型的分子型氢化物,它们的熔点、沸点低,熔点分别是91、89、107和123 K,沸点分别是112、162、185和221 K。但是, HF 、 H_2O 和 NH_3 的熔点和沸点,比各自的同族氢化物高。它们不论在固态或液态,都有分子间强的氢键,这是很容易理解的证据。这些强的氢键的氢化物,使键的离子性相当强。以 HF 为例可表示为 H^+F^- ,严格地说,把它叫做氢化物是不妥当的。

第二类是真正意义的氢化物,叫做盐型氢化物,其中典型的是由金属阳离子和 H^- 离子组成的离子晶体。 LiH 和 CaH_2 等是它的例子,可以由金属在氢气流中加热制得。 LiH 的熔点是 675°C ,使它熔融后电解,在阳极得到氢气。在盐型氢化物中氢的氧化数是