

第一章 化学元素的自然资源

在本书的上册中 主要讨论了化学反应的原理、物质结构的基础理论以及几类主要化学物质的基本知识。下册将要系统介绍元素及其化合物，这是无机化学的中心内容。本章先综述化学元素在自然界的丰度、存在形态、元素的自然资源以及制取元素单质的一般方法。

学习本章的目的及要求为：

- (1) 了解元素在自然界的分布及存在形态。
- (2) 了解地球岩石圈及水圈中元素自然资源的情况。
- (3) 掌握制取金属及非金属元素单质的原理及一般方法。

§ 1-1 地壳内元素的分布及其存在形态

人类生活及生产活动中所需要的物质无不直接和间接来自自然。自然界中物质由分子、原子和离子所组成，或者说物质是由化学元素组成的。

已知的化学元素达 110 种^①。自然界存在的元素约为 90 种 其余都是人工合成的元素，它们数量少，稳定性差，只具有科学研究价值，一般难于形成生产能力。

我们生活的地球是一个半径约为 6370 公里的球体。分为地核、地幔和地壳三层 如图 1-1 所示。地核是以铁为主由铁、镍 可能还有硅) 的高温液态合金所组成，半径约为 3400 公里，平均密度很大 10 g/cm^3 左右)，占有整个地球质量的 90%。地幔厚度约为 2900 公里，由少数金属的硅酸盐所组成。地幔像安装窗玻璃使用的油灰，具有一定的柔韧及可塑性 它主要含有铁、镍、镁、硅等化学元素。

地球表面 30~40 公里厚的一薄层称为地壳。通常所指地壳除开由岩石组成的固态层而外 还包括海水及大气 分别称为岩石圈、水圈和大气圈。

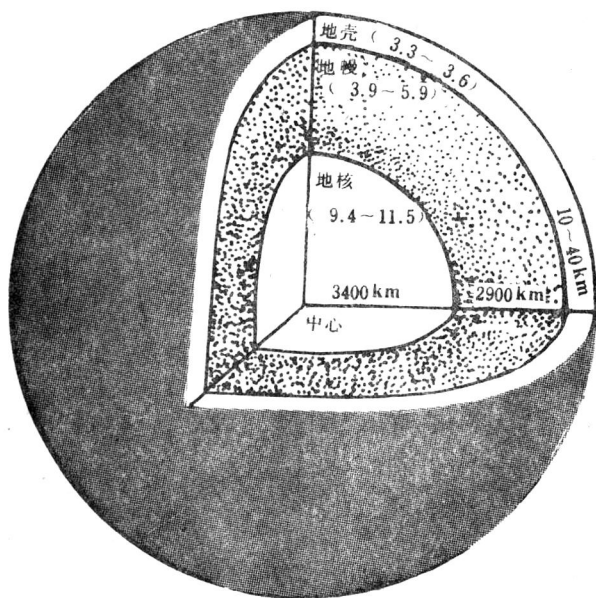


图 1-1 地球的内部构造 (括号内数字为平均密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

地球总质量为 600 万亿亿吨 这是人类的全部家底。虽然这是一个庞大的数字 但 99% 是

据报导，原子序数为 110 号的元素于 1987 年由苏联科学家通过核碰撞反应以人工方法合成。

目前人类无法利用的地核和地幔中的物质。人类赖以生存的地壳仅占地球总质量的 0.7%。然而其中却包含有约 90 种的全部天然元素。连同地表的湿度、温度、引力及液态水等有利因素，在地球表面发生了由简单到复杂的许许多多化学变化，使地球成为一个五光十色的世界，终至诞生了人类和今天高度的物质文明。

1-1 地壳中元素的丰度

地壳中天然元素的丰度很不相同，在上册绪论一章中我们曾介绍地壳元素丰度的原子百分数，在地质化学中称为元素的原子克拉克 (Clarke) 值。表 1-1 是地壳中元素的质量克拉克值。

表 1-1 地壳中元素的质量克拉克值 / %

元素	克拉克值	元素	克拉克值	元素	克拉克值	元素	克拉克值
氧	45.50	锌	0.0076	溴	2.5×10^{-4}	铂	1×10^{-6}
硅	27.20	铜	0.0068	铀	2.3×10^{-4}	铋	8×10^{-7}
铝	8.30	铈	0.0066	锡	2.1×10^{-4}	钼	5×10^{-7}
铁	6.20	钕	0.0040	铟	2.1×10^{-4}	氮	5×10^{-7}
钙	4.66	镧	0.0035	铍	2×10^{-4}	金	4×10^{-7}
镁	2.76	铈	0.0034	砷	1.8×10^{-4}	氦	3×10^{-7}
钠	2.27	钆	0.0029	氙	1.7×10^{-4}	铱	1×10^{-7}
钾	1.84	铈	0.0025	锆	1.5×10^{-4}	铈	1×10^{-7}
钛	0.632	铈	0.0020	钪	1.3×10^{-4}	铈	7×10^{-8}
氢	0.152	氮	0.0019	钼	1.2×10^{-4}	氦	2×10^{-8}
磷	0.112	铈	0.0019	钨	1.2×10^{-4}	钨	1×10^{-8}
锰	0.106	铈	0.0018	铈	1.2×10^{-4}	铈	1×10^{-8}
氟	0.0544	铅	0.0013	铈	7.5×10^{-5}	氦	2.4×10^{-9}
铈	0.0390	铈	0.00091	铈	7×10^{-5}	铈	1.3×10^{-10}
铈	0.0384	铈	0.00090	铈	5×10^{-5}	铈	8×10^{-11}
硫	0.0344	铈	0.00081	碘	4.6×10^{-5}	铈	3×10^{-14}
碳	0.0180	铈	0.00070	铈	2.4×10^{-5}	铈	3×10^{-14}
铈	0.0162	铈	0.00061	铈	2×10^{-5}	铈	6×10^{-16}
铈	0.0136	铈	0.00036	铈	1.6×10^{-5}	铈	7×10^{-23}
铈	0.0126	铈	0.00035	银	8×10^{-6}	铈	4×10^{-23}
铈	0.0122	铈	0.00031	汞	8×10^{-6}		
铈	0.0099	铈	0.00028	铈	5×10^{-6}		
铈	0.0078	铈	0.00026	铈	1.5×10^{-6}		

由表 1-1 可以看出，地壳中元素丰度悬殊很大，有些相差竟达十个数量级以上。最丰富的元素是氧，但就整个地球而论，铁是最多的元素。

数据来自 N. N. Greenwood and A. Earnshaw,《Chemistry of the Elements》(1985), p. 1496, 并略作补充。

1-2 地壳中元素存在的形态

天文学家认为 太阳系是由热的星云在逐渐冷却中凝聚形成的。在形成地球以前 星云中的元素既非单质态也非化合态,很可能是原子的等离子态。它们在冷却并形成地球时,逐渐形成成为单质和各种化合物。

自然界中以单质存在的元素只是少数。在 22 个非金属元素中 稀有气体虽然在实验室已获得 100 种以上的化合物,但在自然条件下由于原子的特殊稳定性使它们不能形成任何化合物 只能长期以单质状态存在。与此相反 卤素是众所周知的 活泼非金属 在自然界中没有它们的单质 它们主要以负离子 X^- 存在于各种活泼金属的卤化物中。氧族元素中 氧虽然能组成相对稳定的 O_2 分子,由于其活泼性,它能与许多金属及非金属组成稳定的氧化物及含氧酸盐。这是自然界中氧元素存在的主要形态。这些化合的金属和非金属称为亲石元素。同时,在大气圈与水圈和地表间存在着有动植物参加的单质氧和化合态氧的稳定循环,所以大气中存在着固定组成的氧单质 (21% 体积) 由于光化学作用及其所造成的平衡 大气中还存在一定量的臭氧,它是单质氧的另一形态。硫元素与许多金属和非金属具有特殊的亲和力,能生成十分稳定的硫化物存在于各种矿石中。这些金属和非金属元素在地质化学中称为亲硫元素。自然界也有部分硫酸盐 (主要是硫酸钙和硫酸镁) 另一方面 由于火山喷气中含硫化物的化学作用,在自然界也有不少单质硫的矿床 苏联、美国、意大利和日本都是盛产天然硫的国家。硒、碲都是极稀少的元素,常以少量金属化合物混存于硫化物矿中。

氮、磷、砷三个非金属元素中只有氮有部分单质态存在于空气中。一方面由于氮分子 N_2 十分稳定 使它与空气中的氧能长期共处 只有雷电能使 少量 氮(氧化合) 另一方面 与氧相似 在自然界存在着氮的循环 维持了单质态氮在空气中的固定比例 (78% 体积) 磷是亲石元素、砷是亲硫元素^①, 分别以磷酸盐及硫化物在地下形成矿石。

碳是稳定的元素也是亲石元素,地层中有碳的单质金刚石及石墨,也有大量碳酸盐矿体。此外,碳有独特的生成有机化合物的性质,所以碳又形成大量燃料矿产——石油、煤、天然气。硅和硼都是亲石元素,前者以二氧化硅和硅酸盐成为岩石和山脉的主体,后者以宝贵的硼砂矿存在于地层中。

金属元素中也有少数极不活泼的元素在自然界以单质形式存在。例如金及铂系六元素 (钌、铑、钯、铱、铕、铂) 银、汞也有少量游离态存在于自然界。还发现有天然铜和铁 后者是由陨石带来的。这些在自然界存在的金属称为天然金属。

其它金属全部以化合态存在于自然界,并大体上分为两类:一类是亲石元素,它们倾向于与氧形成氧化物或含氧酸盐^②;一类是亲硫元素,它们常以硫化物形式存在于地壳的矿体中。元素在自然界以这种或那种化合态形式存在完全决定于它们的结构特征和地球化学的特点。

现按周期系将亲石金属元素及亲硫金属元素 (含少量非金属) 汇列于下:

在地壳中有极少量天然砷发现。

陨铁中含有很高成分的单质铁,它是天外飞来之物。

在自然界,主要是硅酸盐、碳酸盐、磷酸盐、硫酸盐等。

亲石元素 碱金属 碱土金属 硼、铝及钪分族 稀土(碳、硅 钛分族(磷 钒分族 铬分族 钼除外)、锰、铁③、镓、锗、(H)、钨等；

亲硫元素 铜副族(金除外)、锌副族、镓副族、锗分族、砷分族、硫属元素(硫、硒、碲)、锰、铁、钴、镍、钼等。

专题资料：陨石及其化学成分

陨石是自宇宙空间突然降落至地球表面的石质或铁质物体。它们来到人间具有完全的偶然性。其大小不一，有成吨重的大块，也有毫米直径的碎屑。1976年我国吉林降过一次奇特的陨石雨，其中最大一块重达 1770 kg。目前美国收藏的世界最大陨石仅重 1079 kg。据研究，陨石与太阳系星球属于同一个祖先，是太阳系原始星云物质凝聚成行星过程中所余下的“散兵游勇”。所以，陨石也属太阳系物质。

分析陨石的化学成分表明，它几乎含有地球上的全部元素，但并无地球上不存在的“天外元素”。下面列出的是陨石中丰度最大的十种元素的 ppm 值(平均值)：

元 素	O	Fe	Si	Mg	S
丰度/ppm	346000	256000	178000	139000	20000
元 素	Ca	Ni	Al	Na	Cr
丰度/ppm	16000	14000	14000	7000	2500

从上表可以看出，陨石元素的丰度与地壳并不尽同。氧元素仍然占第一位，但占第二位的是铁而不是硅，镁的含量明显高于地壳，铝的含量比地壳低得多。此外，进入前十位的元素还有硫、镍、铬。

上面说的只是陨石元素的平均丰度，不同的陨石成分差别很大。一般将陨石分为铁陨石、石陨石及铁石陨石三大类。铁陨石主要由 Fe-Ni 金属相组成(占 98%)，含铁量为 70~93%。除开铁、镍而外，往往还含有 0.3~1% 的钴。这种单质金属相在地壳中并不存在，铁陨石的来到，才为地壳引入了铁(镍)的天然金属。

石陨石主要是镁、铁等金属的硅酸盐所组成，如顽火辉石 $Mg_2(Si_2O_6)$ 、紫苏辉石 $(Mg, Fe)_2Si_2O_6$ 、橄榄石 $(Mg, Fe)_2SiO_4$ 等。其中往往含有 Fe-Ni 金属相的细小包裹体。氧在石陨石中丰度最大，含量在 31.5~45.5% 之间。硅、镁也是石陨石的主要成分。

铁石陨石兼有铁陨石和石陨石两者的成分，一半是铁、镍金属相，一半是硅酸盐。

据统计，坠落的陨石中，石陨石占 93.5%，铁陨石占 5%，而铁石陨石仅占 1.5%。

有趣的是，个别陨石中含有金刚砂(SiC)甚至金刚石。还发现有的陨石中含有有机物。例如，吉林陨石中含 C 0.125%，含氨基酸 2.87 ppm。这就排除了只有地球上才能孕育有机物的说法。由有机物，特别是氨基酸演变而成的生物起源于何处，是科学上早已久悬的问题。在地球之外去寻找生命，对人类是最富于吸引力的课题之一。陨石和星际间发现有机物，为人们增加了更多的浮想。

研究陨石的成分，还有助于了解 45 亿年以前形成太阳系原始星云的物质组成。

碱金属也部分地以卤化物存在。

碱土金属也部分地以卤化物存在。

有少数元素既亲石又亲硫。例如铁在自然界既有赤铁矿、磁铁矿(氧化物)，又有硫铁矿(FeS_2)。

思 考 题

1. 什么叫地壳元素的克拉克值？
2. 同一元素的原子克拉克值与质量克拉克值为什么不相同？氢元素在这两种克拉克值排队中位次各如何？何以差别特别大？
3. 什么叫亲石元素？什么叫亲硫元素？各举数例。
4. 天然金属有哪些？有哪些非金属元素在自然界有单质态存在？它们都是不活泼的元素吗？

§ 1-2 元素的自然资源

上面介绍了元素在自然界的分布及其存在形态。本节将进一步讨论元素的自然资源。元素作为物资资源很早即为人所利用，有的竟成为历史时代的标志，例如“铜器时代”、“铁器时代”。社会的进步与元素资源的利用息息相关。没有钢铁，人类的近代文明是不可想像的。没有硅、锗的开发利用，也就没有以半导体为前导的电子时代。

2-1 元素自然资源的分类

元素资源就其存在空间可以分为地下矿产资源、海水资源和大气资源。就其应用可以分为能源资源和材料资源。通常又将元素资源分为金属和非金属两大类：

(一) 金属资源

1. 能源金属：如铀、钍、锂。

2. 材料金属：

结构材料：如黑色金属（铁、铬、锰、钒等）、铝、钛。

功能材料：如记忆金属钛镍合金、光电材料铍、铷、铯、超导材料钇、钡、锶、氧、氟等。

(二) 非金属资源。

一般作为原材料。如：

化肥原料：氮、氢、磷矿、硝石、钾盐等。

化工原料：食盐、硫磺、硼砂、苏打、芒硝、天青石、朱砂、萤石等。

建筑材料：如石英、石膏、石棉、石灰石以及某些硅酸盐等。

应当指出，金属资源多数情况下是使用金属单质，非金属资源则与此相反，常常使用它们的某种化合物。

2-2 元素资源的可用性及其远景估计

根据元素的丰度及地壳的总质量推算几乎任何一种元素的总量都是很大的。可以达到取之不尽用之不竭的程度。但是，作为具有商业开采价值的元素资源来说，其矿石中元素含量往往比地壳中的平均含量要高出许多倍才具有可用性。这种富集的含量叫开采品位（或工业品位）。表 1-2 是一些元素在地壳中的平均浓度和矿石开采品位的比较。

由表中 b/a 值可以看出具有可用性的矿石一般要富集几十几百倍，甚至达到成千上万倍。并且这种矿石要连成一片形成较大的矿床和矿区，才具有开采的价值成为可用性资源。所以

表 1-2 一些金属元素地壳平均浓度与可用性矿石开采品位的比较

元 素	地壳浓度 (ppm) a	开采品位 (ppm) b	富集倍率 b/a	资源丰富度 a/b
铝	83000	208000	2.5	0.40
铁	62000	300000	4.8	0.20
钛	6320	100000	16	0.063
铜	68	3500	51	0.020
镍	99	9000	91	0.011
锌	76	35000	460	0.0020
铀	2.3	5000	2200	0.00045
锰	1060	250000	230	0.0043
铅	13	40000	3100	0.00032
铬	122	230000	1900	0.00053
金	4×10^{-3}	5	1250	0.0008
汞	8×10^{-2}	1000	12500	0.00008

元素资源远非是取之不尽的。

表中 a/b 的值表示该种元素资源的丰富度，数值越大表示资源丰富度越大。如果 a/b 值较小，则当现有矿石资源枯竭时，该元素的资源也随之告竭。下面我们会看到，银、汞就是这样的元素。因为元素资源的开采品位会随着技术的进步、经济效益的提高而降低的， a/b 值太小，新矿出现的可能性及可用性矿产资源的扩大都受到极大限制。

元素的矿产资源是不可再生的一次性资源，不像动植物资源可以再生再长。随着人类的开发利用，矿产资源只会越来越少。根据已探明的元素可用性资源的储量和目前的开采速度和社会的需求量分析，许多元素资源将会濒于枯竭。表 1-3 是全世界主要元素矿产资源已探明储量与需要量的对比。

由表 1-3 可以看出，有些元素的可用性资源按不变的储量和每年需求量推算，十几年或几十年后便告枯竭。银、铋、汞等金属元素显得尤为突出。

能源、信息、材料是现代文明的三大支柱，而它们的发展又极大地依赖于元素资源。元素可用性资源的枯竭已向人类文明提出严重挑战。目前，人们一方面在努力寻找代用品（如扩大塑料的应用范围以代替部分金属）和回收废料；另一方面大力研究利用低品位矿石的新工艺，并探索海洋中元素资源的利用，我们将在下节介绍这方面的远景情况。

2-3 我国的元素资源

我国矿产资源经地质工作者 30 多年的努力，先后发现了 140 余种矿产，世界总共 160 多

例如，可用于炼铝的铝矾土矿（含水 Al_2O_3 仅占地壳铝总含量的十亿分之一。

表 1-3 世界主要矿产探明储量与需求对比表

矿 种	已探明储量	目前储量与需求量的对比	到 2000 年储量与需求量的对比
铁	3500 亿吨	177	4.5
铜	4.08 亿吨	62	1.3
铅	1.5 亿吨	49	1.2
锌	1.35 亿吨	41	1.1
铝	206.9 亿吨	>200	4.0
锡	1014 万吨	44	1.3
钛	9435 万吨	>300	4.4
钛铁矿	2.46 亿吨		
铬铁矿	28 亿吨	>200	5.7
锰	18.27 亿吨	197	4.9
钼	826 万吨	65	1.4
镍	1.1 亿吨	77	2.1
钽	6.8 万吨	49	1.1
钨	557 万吨	46	1.2
钒	970 万吨	>300	7.5
铋	11.34 万吨	22	0.5
汞	16.99 万吨	21	0.7
银	18.66 万吨	16	0.4
铂	0.9 万吨	110	31
石棉	1.45 亿吨	35	0.9

《地质与勘探》1980年,4期 第27页。

种)具有开采价值的矿区达10000余处。其中黑色金属铁、锰的储量均居世界前列,完全可以满足年产一亿吨钢铁工业建设的需要。但铁矿石中富矿不多,锰矿的质量也不高。铬铁矿有一定储量,有利于冶炼优质钢。有色金属中钨、钼、锑我国储量均居世界第一。其中钨的储量占世界的75%,锑占44%。锡、铅、汞也是我国特殊富有的矿藏,经多年开采,储量已退居世界第

应当特别提到我国稀土金属的矿产资源,总储量占世界的80%,世界最大的稀土矿区在我国内蒙的白云鄂博。大家知道,稀土在工业、农业及军事上都有广泛用途。近几年又发现稀土钇、镧、铈、镨、钕等是高温超导材料的成分,现已成为国际上重要的战略物资。稀土资源是我国宝贵的物质财富,但我们还没有充分开发利用它们。

美联社1989年1月26日报道,东京大学研究人员在英国《自然》周刊上发表文章说,他们研制成的超导材料含铜、氧和铈以及镧、钕和钐这三种元素之一。

轻金属锂既是重要的结构材料(超轻合金)又是著名的能源材料(受控热核聚变、新兴高能电池)。我国的锂矿储量近年探明居世界之首。

铝、铜、镍等常用金属的矿石在我国也有相当储量,但是贵金属(金、银及铂系金属)在我国储量不多,钴矿也特别稀少。

我国非金属矿产资源在很多方面也具有一定优势。重要化工原料磷矿、硫矿和硼矿在我国的储量不少,磷矿居世界第二位,硼矿居世界第一位。硼是原子能工业的常用材料,它的化合物是重要的化工原料。但是,钾盐和天然碱我国已查明的储量都不多。

非金属矿产菱镁矿、萤石、白云岩和石灰岩等是重要冶金辅助原料,在我国分布广泛,质地优良,其中菱镁矿储量居世界之首。耐火粘土和硅石也不少。

非金属建筑材料的矿产如大理石、石棉、滑石、膨润土、水泥原料、珍珠岩等的储量,可供我国四化建设需要,有的还可开发出口。

我国石墨矿产甚丰,但金刚石资源不足。

应当提到,我国元素矿产资源还具有潜在优势,地质工作尚需进一步努力,以做到比较完全地摸清自己的“家底”,为四化宏图提供可靠的物质基础。另一方面,我国采矿和冶金工业虽有巨大发展,但远未能充分利用我们的自然资源。例如,上面提到,我国稀土资源富甲天下,但开发多属初级产品(混合稀土),每年为国家创汇不多。又如,我国拥有400亿吨铁矿,10亿吨铝矾土矿、铅、锌矿,以及大约5000万吨铜矿,尽管资源丰富,但我国需要这一类金属的很大部分目前仍靠进口(仅钢铁进口,每年达50亿美元),因此,我们要大力发展采矿和冶金工业,为充分开发和利用我国元素的矿产资源作进一步的努力。

思考题

- 1.元素的自然资源如何分类?能源金属有哪些?
- 2.非金属原料资源分哪几类?举例说明。
- 3.元素在地壳中的平均浓度与其开采品位很不一致,为什么?什么叫元素的可用性资源?
- 4.有些元素的矿产资源将濒于枯竭,人类采取了哪些对策?
- 5.我国哪些元素资源具有优势?哪些比较贫乏?

§ 1-3 海水及大气的元素资源

3-1 海水中的元素资源

地球表面的72%为水所覆盖。海水平均深度为3.8公里,总体积约14亿立方公里,相当于高出海平面的陆地、山脉及高原总体积的14倍。地球上总水量的97%储于大海中,质量约为 1.4×10^{18} 吨。这虽是一个天文数字,却只占地球总质量的0.024%。

海水除含有巨大的能量资源和生物资源外,还含有十分丰富的化学元素资源。海水中元素含量列于表1-4中。

表 1-4 海水中主要元素的平均含量 / 克·吨⁻¹

O	858900	Rb	0.2	Se	1×10^{-3}
H	108200	N	0.17	Th	5×10^{-4}
Cl	18980	Li	0.12	Mo	5×10^{-4}
Na	10560	Al	0.1	Ce	4×10^{-4}
Mg	1270	P	0.05	Ag	3×10^{-4}
S	880	I	0.05	V	3×10^{-4}
Ca	400	As	0.015	La	3×10^{-4}
K	380	Ba	0.01	Y	3×10^{-4}
Br	65	Zn	5×10^{-3}	Cu	2×10^{-4}
C	28	Mn	5×10^{-3}	Ni	1×10^{-4}
Sr	13	Pb	4×10^{-3}	Sc	4×10^{-5}
B	4.8	Fe	2×10^{-3}	Hg	3×10^{-5}
Si	2.0	Cs	2×10^{-3}	Au	4×10^{-8}
F	1.4	U	1.5×10^{-3}	Ra	7×10^{-11}

粗略地估算，自一立方公里海水中可以得到：

NaCl	26800000 吨	Br ₂	65000 吨
MgCl ₂	3600000 吨	I ₂	50 吨
MgSO ₄	1800000 吨	Ag	300 公斤
CaSO ₄	1360000 吨	Au	4 公斤
K ₂ SO ₄	847000 吨		

若乘以海水总体积 可以看出 许多元素资源是大得惊人的。例如 每千吨海水中含铀 1.5 克，大海中含铀总量达 20 亿吨以上。这种宝贵的能源元素大陆上探明的储量不过 200 万吨。所以海洋称得上是元素资源的聚宝盆。

近年 海洋探测发现 某些深海底堆积着大量锰结核矿。它是由 10 余种金属组成的。其中某些元素的含量很高。例如，太平洋底的锰结核含锰 30%、铁 8%、镍 1.25%、铜 2.5%、钴 0.25%。对照表 1-2 可以看出 其中锰、镍、铜的含量均大大超过大陆同种金属的开采品位。据初步探测，仅太平洋底锰结核的储量即达数千万吨。

可以估算 海洋中许多元素资源的储量要比大陆多。其中铜 (88 亿吨) 比大陆多 150 倍，镍 (164 亿吨) 多 1500 倍，锰 (4000 亿吨) 多 4000 倍，而钽 58 亿吨 要多 5000 余倍。在大陆元素枯竭之际 开发海洋元素资源委实充满魅力。但是 大海是波涛汹涌之地 许多元素的平均浓度又非常低，无论是采掘锰结核或自海水中分离和提取元素都需要高技术。然而，在未来的新技术革命时代，开发海洋元素资源必将是关键性的产业。

3-2 大气的元素资源

地球表面约有 100 公里厚的大气 总重量为 5×10^{15} 吨。它是游离氧、氮和稀有气体的大本营 其平均成分如表 1-5。

自 1895 年林德 (Linde) 创建大规模生产液态空气的工厂以后 人们即开始向大气索取元素资源 先是氧气和氮气 随后又是稀有气体。目前美国、日本等工业先进国每年自空气中分离

的氧、氮都在几十亿立方米以上。自空气提取稀有气体的数量也在逐年增加。

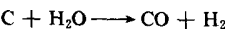
顺便提到，月球上没有大气。据研究，太阳系其它星球多数有大气，但成分与地球很不一样。

表 1-5 大气的平均成分

气 体	体积组成/ 10^{-6}	质量组成/ 10^{-6}	总质量/ 10^{14} 吨
N ₂	780 900	755 100	38. 648
O ₂	209 500	231 500	11. 841
Ar	9 300	12 800	0. 655
CO ₂	300	460	0. 2333
Ne	18	12. 5	0. 000636
He	5. 2	0. 72	0. 000037
CH ₄	2. 2	1. 2	0. 000062
Kr	1	2. 9	0. 000146
N ₂ O	1	1. 5	0. 000077
H ₂	0. 5	0. 03	0. 000002
Xe	0. 08	0. 36	0. 000018
O ₃	0. 01	0. 36	0. 000031

专题资料：太阳系星球的大气

太阳系共有九大行星。上面介绍了地球大气层的组成。其实 地球形成之初 (45 亿年前 并无大气。地球的大气圈是在地球形成之后由冷变热时产生的。最早大气的主要成分是 S、CH₄、NH₄Cl 等 但没有氧气。大约距今 20 亿年以前 地球上出现大量植物以后 由于植物叶绿素的光合作用才产生了游离氧 部分氧气也来自水的光解作用。大气中的 CO₂ 也是次生的，是由岩石中的碳与高温、高压的水作用产生的。



另一方面地幔中冒出的 CH₄ 经氧化也产生 CO₂。大气中最初的氮气是由地壳中硝酸盐分解所产生。

太阳内层温度达几千万度 表层是 5000~6000℃。实际上太阳是一个气体星球。太阳表层的大气几乎含有地球上的一切元素 但以 H、He 为主 (参见上册表 0-1)。元素的原子基本上处于等离子态，只有外层太阳气中含有简单的分子和自由基。如 C₂、O₂、OH、CH、SH、MgH、CaH、AlO、MgO、TiO、MgF 等等。

水星上基本没有大气。水星质量只有地球的 5% 引力很小 另一方面 水星离太阳较近 表面温度高 (平均 177℃，日照面 350℃)。所以水星上不能存留如地球表面上的大气分子。

金星表面温度很低 (-38℃) 它上面存有密度较大的大气，其大气压力约为地球大气压力的 90 倍。金星大气成分主要是 CO₂ (97% 及少量水和稀有气体。

火星上有大气 但很稀薄 其压力只有 500~700 Pa 是地球大气压力的 1/200 左右。火星大气的 95% 是 CO₂ 其余是 N (2~3%)、Ar (1~2%) 以及 O 和 H₂O 蒸气。

木星比地球大 300 倍，是一个巨大的星球。它的大气是由 CH₄ 及 NH₃ 组成 也有少量 H₂、H₂O 和 H₂S 气，

未列入水蒸气，因其含量不定。此外，自本世纪 30 年代工业革命以来 大气中已增加了 CO₂、CH₄ 及 N₂O 等气体的含量。

其上层可能还有 NH_3 气。

土星、天王星、海王星它们的大气主要是 H_2 及 CH_4 ，但没有 NH_3 气。可能由于这些星球温度较低 (-180°C 以下)， NH_3 处于冻结状态。

冥王星表面是冷冻成固体的 CH_4 ，尚不清楚它有无大气。

应当指出，大气的分子是自由分布在大气空间里的，所以星球的大气层与星际空间之间并无鲜明界限。譬如地球大气层厚度有说 100 公里，也有说 500 乃至 1000 公里。实际 1000 公里以上仍有极稀薄的大气分子。现代天文学发现，星际空间尚存有星际分子，并非绝对真空。

思 考 题

1. 你如何理解海水是巨大的元素资源宝库？估算一下海水中所含黄金、白银的总量是多少？
2. 锰结核矿是什么？它含有哪些元素？为什么说它是很好的可用性元素资源？
3. 大气中元素资源有哪些？它们是否会枯竭？

§ 1-4 金属单质的制法

金属在工业中大量作为结构材料使用，近年来作为功能材料的金属消耗量也在逐年增加。金属的有用化合物往往以金属单质为原料来制取它们。在本章第一节里我们已经了解自然界的金属绝大多数以化合态存在，例如氧化物、硫化物、碳酸盐等。把它们变为单质金属实为客观的需要。这种过程叫做冶金。早在 3000 多年前，我们的祖先已经掌握铜的冶炼了。几千年来，人类在冶金技术及理论两方面不断开拓前进，为社会进步作出了巨大贡献。在今天，冶金仍然是充满活力的工业部门。

从地下掘出的金属矿砂往往含有大量杂质，一般是二氧化硅、硅酸盐、石灰石等，称为脉石。必须经过选矿，除去大量杂质，得到比较富集的精矿才能作为冶金的原料。选矿一般是把矿砂粉碎以后，用物理方法及化学方法把矿石和脉石分开，本书对它不作进一步的讨论。下面介绍冶金的方法及原理。

4-1 天然金属的提取

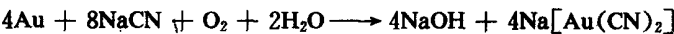
在自然界只有少数极不活泼的金属，如金、铂系金属以及部分的银和铜能以游离态存在。这些天然金属往往以极细微粒混存于大量砂石之中。一般利用它们与杂质在物理性质如密度、熔点、沸点、溶解性等方面的差异来提取它们。

黄金是人类最早使用的金属之一。它以细粒存在于某些岩石之中。提取它时，一般是将含金矿石粉碎，放于特制盘中以水冲洗，利用金的密度比砂粒密度大的性质，使砂粒被冲走，反复多次，最后可以得到纯金。由表 1-2 可见，金的开采品位是百万分之五，金的含量极微。同时金粒很细，也可能被水冲走些，所以淘金方法是相当艰苦又效率不高的方法。但是，包括我国在内，至今人们还在大量使用这种原始方法提取黄金。

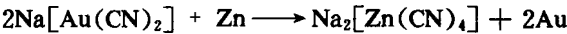
有一种改进的方法，是在淘金圆盘的底部铺一层水银，黄金易溶于汞中，杂质则不溶。最后取出富含黄金的水银蒸馏，汞易变为蒸气（导出冷凝后回收重复使用），余下便是黄金了。这种方法可以大幅度提高黄金采收率。但是，汞及其蒸气都是毒性很强的物质，在人体内不能自然

排出 有积累作用 容易引起中毒和环境污染。铂也是天然金属，分离铂时不能用汞，因为铂不溶于汞。

提取黄金有时也用化学法。将矿石研细后加水和石灰使成碱性，然后加氰化钠（ NaCN ）的稀溶液 含量为 $0.03\sim 0.08\%$ ）。在碱性溶液中金被氧化成配合物二氰合金酸钠 $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 而被溶解：



然后滤出不溶砂粒 加入金属锌 金即被置换出来：



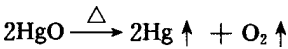
此法效率很高，只要矿石中含金在百万分之 0.3 以上 即有开采的经济价值。此法称为氰化法。可见即使是天然金属 有时也用化学法冶炼。上述方法又属于湿法冶金。但遗憾的是 氰化钠是剧毒物质 对人畜生命及环境威胁极大 务必注意技安和环保)使氰化法受到很大限制。

4-2 由化合物制取金属

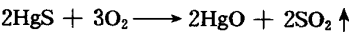
金属元素绝大多数以化合物存在于自然界的矿石中。因为金属原子容易失去电子 在化合物中它们总处于正的氧化态。所以，金属冶炼，从本质上说是金属正离子的还原过程。根据金属元素性质的不同，常常采用不同的还原剂或还原手段。

(一) 热分解法

某些不活泼金属的氧化物如 Ag_2O 、 HgO 等 热稳定性很差 直接加热即可分解成为金属单质。例如，由 HgO 可以用加热方法制取金属汞：



实际上汞的矿石是朱砂 (HgS)，一般应将朱砂矿先在空气中灼热便成氧化汞：



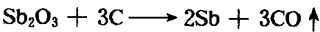
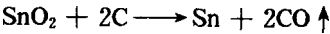
再用上述热分解法制取汞。应当指出，热分解也是还原金属正离子成为金属单质的过程。本例中是氧离子 O^{2-} 还原汞离子 (Hg^{2+})。制取高纯钛 采用 TiI_4 热分解的方法 则是以碘离子 (I^-) 作为还原剂还原 Ti^{4+} 离子。

(二) 热还原法

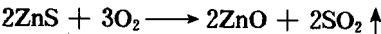
中等活泼性的金属，它们化合物的热稳定性很高，不宜使用热分解法制取。须采用合适还原剂在高温下进行冶炼，称为热还原法。通常使用的还原剂有下列几类。

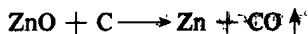
1. 碳或一氧化碳作还原剂

冶金上一般使用焦炭作还原剂。它质地较纯 价格便宜 反应产生的 CO 还是进一步的还原剂 燃烧生成 CO_2 的发热量很大 所以用焦炭冶金很普遍。例如 锡、锑冶炼反应如下：



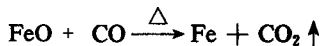
如果是金属硫化物矿，则须先在空气中焙烧成氧化物，再以焦炭还原。例如，闪锌矿 (ZnS) 的冶炼：





反应产生的 SO_2 回收制取硫酸 并可以避免污染空气。我国利用 SO_2 废气制取硫酸每年达数十万吨。

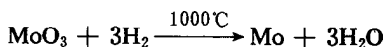
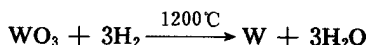
应当指出 焦炭氧化产生的 CO 是更强的还原剂。例如 炼铁的高炉中 生成铁的反应是：



CO 是气体 具有很高的扩散性 可以说无孔不入 所以能与矿石充分地接触。反应速度理论中曾指出，多相反应中反应物间的接触面大小是影响反应速度极重要的因素。基于此 CO 作还原剂，常能使冶金过程大大缩短。

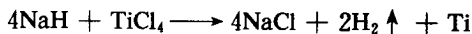
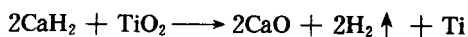
2. 氢或金属氢化物作还原剂

氢作还原剂具有 CO 同样的有利条件 它的还原性也很强。在某些金属不宜用焦炭作还原剂时常使用氢冶炼。例如 钨、钼在高温下溶解碳 甚至进一步生成金属碳化物 影响金属的用途。所以钨、钼的冶炼常用氢气作还原剂：



还原出来的钨、钼成粉末状 常进一步热压成块状金属 故把氢气冶金又叫做粉末冶金法。

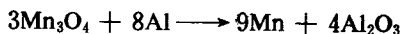
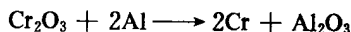
有时也用活泼金属的氢化物作为冶炼某些金属的还原剂。例如，



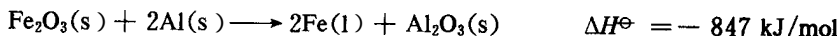
可见，在某种条件下，金属卤化物也可作冶金原料。

3. 活泼金属作还原剂

当某些金属不易为碳、氢、一氧化碳等所还原时 可采用活泼金属铝、镁、钠等作还原剂。例如，铬、锰的矿石先经处理成简单氧化物，再用金属铝还原它们：



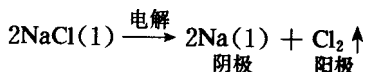
因为 Al_2O_3 的生成焓负值很大 ($\Delta H_f^\ominus = -1669.8 \text{ kJ/mol}$) 所以上述反应放热很多 系统的温度很高 初还原出的金属都是液体。通称这种方法为铝热法。焊接铁轨用的铝热剂 实际是用铝还原氧化铁：



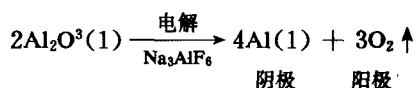
铝比铁贵 不能提倡用铝炼铁。这里是利用反应产生高热获得液态铁 便于在野外焊接铁轨。

4. 电解法

类似上述那些金属还原剂本身的制取，常常由于不能找到更强的还原剂而采用电解的方法。例如 电解融熔氯化钠制取金属钠：



同样 工业上用电解融熔 Al_2O_3 的方法制取金属铝：



电解质不能是水溶液，而是采用融熔的盐或氧化物。生产中把如何降低这些盐或氧化物的熔点视为改善工艺的关键。例如， Al_2O_3 的熔点高达 2045°C 加入冰晶石 Na_3AlF_6 和萤石 (CaF_2) 后可使 Al_2O_3 的熔点下降至 1000°C 左右。又如 NaCl 的熔点为 801°C 加入适量 CaCl_2 、 BaCl_2 等之后 熔点可以降至 600°C 以下 这就大大改善了生产工艺 从而淘汰了电解 NaOH 制取金属钠的旧方法。这些都是上册中学过的凝固点下降原理的实际应用。

思 考 题

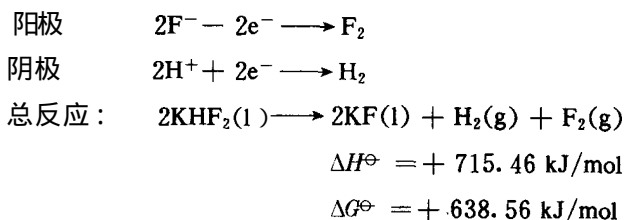
1. 简述黄金在自然界的存在状态及提取方法。
2. 什么样的金属矿石可以直接用热分解法制取？简述由朱砂 (HgS) 制取水银的化学过程。
3. 试比较用 C 、 CO 、 H_2 作还原剂冶金的优缺点，并各举一例。什么叫粉末冶金？
4. 试简述用闪锌矿 (ZnS) 冶炼锌的化学过程。
5. 什么叫铝热法冶金 举一例说明。
6. 什么样的金属必须使用电解法来制取？它们在电解槽的哪一极析出？为什么电解质不能使用它们盐的水溶液？
7. 你怎样理解电解法制取金属钠时须要在氯化钠中加入少量氯化钙、氯化钡等。加入氯化铜可以吗？

§ 1-5 非金属单质的制取

非金属与金属不同 它们在化合物中有正的氧化态也有负的氧化态。制取非金属单质既用到还原剂也要用氧化剂。有时还要使用强力的电解手段。

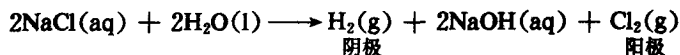
5-1 电解法

例如 由氟化物制取非金属氟时 由于氟是最活泼的非金属 目前还未找到更强的氧化剂来氧化氟化物中的 F^- 只能采取电解法 在铜制电解槽 兼作阴极 及未经石墨化的碳棒作阳极的装备中电解融熔的 KHF_2 ：



反应是强烈吸热的 $\Delta G^\ominus$ 是一个很大的正值。为什么反应还能进行呢？实际上反应不是自发进行，而是在外加的电力下发生的。

工业上制取氯气是用电解饱和食盐水的方法：



$$\Delta H^\ominus = + 446.7 \text{ kJ/mol}$$

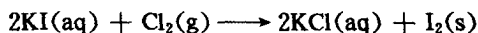
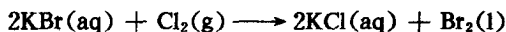
$$\Delta G^\ominus = + 405.0 \text{ kJ/mol}$$

可以判定 如果没有外加电力作用 反应也不会自发进行。

纯的 H_2 及 O_2 也用电解法制取 通常是电解15%的 KOH 水溶液。

5-2 一般氧化法

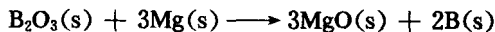
处于负氧化态的非金属，如果活泼性稍差也可用一般氧化剂来制取它们。例如：



这两个反应，无论用吉布斯自由能变化 $\Delta G^\ominus$ 或由电化学的电动势 读者自行计算 去考察均可自发进行。

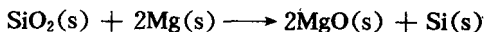
5-3 一般还原法

有些处于正氧化态的非金属可用一般还原剂来制取它们。例如 由硼、硅的氧化物来制取它们的单质常用镁作还原剂：



$$\Delta H^\ominus = - 541.82 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\ominus = - 524.67 \text{ kJ/mol}$$

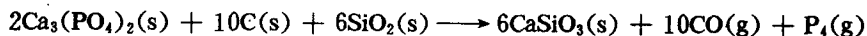


$$\Delta H^\ominus = - 344.34 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\ominus = - 326.77 \text{ kJ/mol}$$

上述两个反应的 $\Delta G^\ominus$ 都是较大的负值，应该可以自发进行。但反应要在高热下方能顺利进行，这是因为反应活化能太大 常温下反应太慢 实际不能发生。加热是解决反应的动力学矛盾。

在由磷矿（含磷酸钙）制磷时 是在高温下用碳作还原剂 反应如下：



$$\Delta H^\ominus = + 3919 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ominus = 2215 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta G^\ominus = + 3259 \text{ kJ/mol}$$

反应产生的磷蒸气 导入冷水即得白磷。这个反应也需高温才能进行。原因与上例完全不同。此处反应的 $\Delta G^\ominus$ 是一极大正值 常温下没有自发条件。但由于反应的 $\Delta S^\ominus$ 是一个正值 根据公式

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_T^\ominus - T\Delta S^\ominus$$

在一定的低温下 $\Delta G^\ominus$ 可以变为负值 例如 在1727℃ 时 $\Delta G^\ominus = -511 \text{ kJ/mol}$ 反应便可自发进行。实际生产中使用电弧炉 炉内温度可达2000℃ 以上。

最后要提到在自然界以单质存在的非金属是如何制取的。例如 空气中的氧和氮以及稀有气体 还有矿层中的天然硫等。一般是采用机械分离方法来提取它们。

例如，开采地下的天然硫矿时，利用硫的熔点较低（113℃）以夹套钢管插入地下 通入过

热蒸气使硫熔化 经压力压出地面。但这种天然硫往往不纯 须进一步蒸馏提纯 即可得纯净的硫华。全部过程都是物理方法。

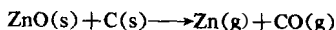
我们已提到过自空气制取氧、氮的方法 也是采用物理法分离。先将空气液化 然后蒸发, 氮的沸点比氧更低 先逸出氮 然后才是氧。这样可以得到纯度为 99% 的氧和氮。由于氧和氮的用途越来越广, 年消耗量很大, 是目前最重要的工业气体。许多国家的空气分离工业都很兴旺发达。例如, 1985 年日本生产了 73.88 亿米³ 氧气, 62.12 亿米³ 的氮气以及 1.53 亿米³ 的氩气。美国 1986 年生产了 109 亿米³ 氧、187 亿米³ 氮。1986 年美国一家液化空气公司宣布它能成吨生产 6N(99.9999%) 的高纯氧 以往用电解法制取 4N 氧气也非易事。此外, 国外已出现不经液化直接从空气中提取氮的工艺。它是利用特制的吸附剂和分子筛自空气直接取氮, 纯度可达 97~99.7% 成本只有液体空气分离法的 1/3~1/6。

思考题

1. 举例说明用电解法制取非金属单质的化学过程。
2. 由氯化钠水溶液制取氯气的反应 从热力学观点看 反应是否是自发的 为什么它能进行?
3. 由 B_2O_3 和 Mg 共热制取非金属硼的反应, 从热力学观点看, 常温下是否可以自发进行? 反应开始时何以需要加热?
4. 由磷矿石与碳及二氧化硅作用以制取非金属磷的反应, 从热力学观点看, 常温下是否可以自发进行? 为什么要在高温下进行呢?
5. 从空气中分别提取氧气和氮气 利用它们何种性质的差异呢 让液体空气中的氧、氮挥发后 最后可以余下氮吗?

练习题

1. 地壳是指地球的什么部分? 为什么元素丰度是对地壳而言?
2. 磷是亲硫元素还是亲氧元素? 你分析它在自然界可能以什么形式存在?
3. 试计算大气中氙的总量 并与表 1-5 所给数据进行对比。
4. 由于人类使用矿物燃料等原因, 每年约有 50 亿吨碳进入大气 设想它全以 CO_2 的形式加入到大气中, 问目前每年大气中 CO_2 增加的速率是多少?
[0.0786% / 年]
5. 若每年自海水中取出 1 亿吨镁 问 1 万年后, 海水中镁的浓度减少多少?
[0.56%]
6. 用热力学公式 $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$ 计算 HgO 的理论分解温度, 说明用热分解法由 HgO 制 Hg 是可行的(注 汞的沸点为 357°C 提示 理论分解温度即 $\Delta G^\ominus = 0$ 时的温度)
[461°C]
7. 计算下列反应:

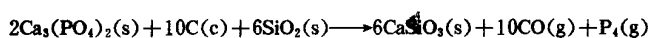


在常温(25°C)下能否自发进行 需要多高温以上方能用碳还原氧化锌?

$$[\Delta G^\ominus(298) = 273.18 \text{ kJ/mol} > 0]$$

$$[883.5^\circ\text{C}]$$

8. 试计算由磷矿石制磷的反应：



的 $\Delta G^\ominus$ (1600)、 $\Delta G^\ominus$ (2273)，说明其中哪一种情况反应可以自发进行？（注 利用教材上数据）

[375 kJ/mol, -1115.7 kJ/mol]

9. 能否用热分解法自 MgO 、 CaO 制取镁和钙？何故？

10. 根据电极电势，说明下列反应在标准态时能自发的原因：

