

0

2

He

IIA

IVA

VA

VIA

VIIA

5

B

6

C

7

N

8

O

9

F

10

Ne

稀有气体

13

Al

14

Si

15

P

16

S

17

Cl

18

Ar

冯光熙 黄祥玉

28

Ni

29

Cu

30

Zn

31

Ga

32

Ge

33

As

34

Se

35

Br

36

Kr

氢

46

Pd

47

Ag

48

Cd

49

In

50

Sn

51

Sb

52

Te

53

I

54

Xe

申泮文 张靛华

碱金属

78

Pt

79

Au

80

Hg

81

Tl

82

Pb

83

Bi

84

Po

85

At

86

Rn

刘翊纶 任德厚

64

Gd

65

Tb

66

Dy

67

Ho

68

Er

69

Tm

70

Yb

71

Lu

ICS

96

Cm

97

Bk

98

Cf

99

Es

100

Fm

101

Md

102

No

103

Lr

科学出版社

《无机化学丛书》

第一卷

稀有气体
氢
碱金属

冯光熙	黄祥玉
申泮文	张靓华
刘翊纶	任德厚

061 33



斜

装

C399713

1984

《无机化学丛书》 编委会

顾 问

戴安邦 顾翼东

主 编

张青莲

副 主 编

申泮文

编 委

尹敬执 曹锡章 吕云阳

序

无机化学是化学科学的一个重要分支,也是最早发展起来的一门化学分支学科。无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物,不包括碳氢化合物及其衍生物。本世纪中叶以来,无机化学又进入了新的发展阶段。这是和许多新的科学技术领域,如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通讯和计算技术等兴起密切相关的。这些科技部门要求无机化学致力于探索和提供种种具有特殊性能的新材料、研究极端条件下物质的性质和反应机理、以及提出新的无机物的工艺流程。与此同时,现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程。

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础,因此无机化学人才培养得较少,科学研究工作的基础也比较薄弱。解放后我国无机化学虽有很大发展,但仍然比较落后。为了扭转这种局面,加速无机化学科学人员的培养和提高,促使教学和研究工作的迅速发展,以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题,有必要编辑出版一套中型的无机化学参考书。为此,科学出版社和中国化学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本丛书的编写

• • •

工作。经过多次讨论和协商,拟订了丛书的编辑计划和写作大纲。确定丛书分十八卷,共四十一个专题,从1982年起陆续出版。全丛书共约六百余万字,前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学若干重要领域的专论。

本丛书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和技术人员参阅。编委会竭诚欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见,以便在再版时加以修改。

《无机化学丛书》编委会

1982年9月

第一卷 前言

《无机化学丛书》第一卷包括三个专题：1. 希有气体，2. 氢，3. 碱金属。

专题1. 为零族元素，对六种希有气体作了概要介绍，主要讨论单质、化合物和它们的应用，特别对化合物及其结构的新知识作了较详细的叙述。本专题由成都科技大学冯光熙、黄祥玉两同志编写，初稿曾请戴安邦教授审阅。

专题2. 为氢，除单质氢外，着重介绍氢化物。至于氢的重同位素，将在专题40中详细讨论。本专题由南开大学申泮文和山西大学张靛华两同志编写。

专题3. 为碱金属，先单独叙述了锂，由西北大学任德厚同志执笔；然后综合论述钠等其他五种碱金属元素，由同校刘翊纶同志执笔。参加本专题编写工作的还有同校姜相武、何明安、陈立高、任友贤和马晋华等同志；陈运生教授对本专题初稿作了校阅。本专题在编写中较多地引用了 J. C. Bailar, Jr. 等编的“Comprehensive Inorganic Chemistry”一书的有关内容，兹向原作者致谢。

申泮文教授审阅和统校了本卷三个专题的全部文稿。

1982年9月

《无机化学丛书》 总目

第一卷	<u>1.</u> 稀有气体	<u>2.</u> 氢	<u>3.</u> 碱金属	
第二卷	<u>4.</u> 铍	<u>5.</u> 碱土金属	<u>6.</u> 硼	<u>7.</u> 铝
	<u>8.</u> 镓分族			
第三卷	<u>9.</u> 碳	<u>10.</u> 硅	<u>11.</u> 锗分族	
第四卷	<u>12.</u> 氮	<u>13.</u> 磷	<u>14.</u> 砷分族	
第五卷	<u>15.</u> 氧	<u>16.</u> 硫	<u>17.</u> 硒分族	
第六卷	<u>18.</u> 卤素	<u>19.</u> 铜分族	<u>20.</u> 锌分族	
第七卷	<u>21.</u> 钪	<u>22.</u> 希土元素		
第八卷	<u>23.</u> 钛分族	<u>24.</u> 钒分族	<u>25.</u> 铬分族	
第九卷	<u>26.</u> 锰分族	<u>27.</u> 铁系	<u>28.</u> 铂系	
第十卷	<u>29.</u> 钨系	<u>30.</u> 钨系后元素		
第十一卷	<u>31.</u> 无机结构化学			
第十二卷	<u>32.</u> 配位化学			
第十三卷	<u>33.</u> 无机物热力学	<u>34.</u> 无机物动力学		
第十四卷	<u>35.</u> 无机物相平衡			
第十五卷	<u>36.</u> 非整比化合物	<u>37.</u> 有机金属化合物		
	<u>38.</u> 生物无机化学			
第十六卷	<u>39.</u> 放射化学			
第十七卷	<u>40.</u> 稳定同位素化学			
第十八卷	<u>41.</u> 地球化学			

目 录

1. 希 有 气 体

1.1 绪言	1
参考文献	4
1.2 单质	5
2.1 发现史	5
2.2 存在和分布	8
2.3 物理性质	15
2.4 分离方法	15
2.4.1 从空气中提取稀有气体	21
2.4.2 从天然气中提取氦	23
2.4.3 从合成氨尾气中提取稀有气体	24
2.4.4 氦的提取和纯化	25
2.5 分析测定	25
2.5.1 质谱分析	26
2.5.2 色谱分析	29
2.5.3 其他分析方法	32
2.6 稀有气体的主要用途	32
2.6.1 氦	32
2.6.2 氖	34
2.6.3 氩	34
2.6.4 氙和氡	34
参考文献	35
1.3 氦的化合物	36
3.1 制备稀有气体化合物的早期工作	36
3.2 包合物	37

3.2.1	同水形成的包合物	37
3.2.2	同氢醌形成的包合物	39
3.2.3	同苯酚和氟代苯酚形成的包合物	39
3.2.4	其他包合物	40
3.3	复合氟化物	40
3.3.1	XePtF ₆	40
3.3.2	XeMF ₆ 型化合物	42
3.4	卤化物	43
3.4.1	氙-氟平衡体系	43
3.4.2	四氟化氙	45
3.4.3	二氟化氙	51
3.4.4	六氟化氙	61
3.4.5	氟化氙的比较和总结	67
3.4.6	氯化物和溴化物	72
3.5	氧化物和氟氧化物	75
3.5.1	三氧化氙	75
3.5.2	四氧化氙	80
3.5.3	四氟一氧化氙	81
3.5.4	其他氟氧化合物和氧化物	83
3.6	氙化合物的水溶液化学	86
3.6.1	Xe(II)的水溶液	86
3.6.2	Xe(IV)的水溶液	90
3.6.3	Xe(VI)的水溶液	91
3.6.4	Xe(VIII)的水溶液	99
3.7	氙的复杂化合物	105
3.7.1	氟化氙的加合物	105
3.7.2	氟氧化氙和氧化氙的加合物	116
3.7.3	氙的其他复杂化合物	119
	参考文献	128
1.4	其他稀有气体化合物	130
4.1	包合物	130
4.2	氙的化合物	130

4.2.1	二氟化氙	131
4.2.2	二氟化氙的加合物	135
4.2.3	氙的其他化合物	136
4.3	氙的化合物	137
4.3.1	氟化氙	138
4.3.2	氙的其他化合物	139
4.4	合成其他稀有气体化合物的可能性	140
4.4.1	氯化化合物	140
4.4.2	氙和氙的化合物	141
	参考文献	142
1.5	稀有气体化合物中化学键的性质	143
5.1	实验结果	143
5.1.1	分子的几何构型和晶体的性质	143
5.1.2	核磁共振谱	143
5.1.3	电子顺磁共振谱	144
5.1.4	Mössbauer 谱	145
5.1.5	升华热和其他数据	145
5.2	理论解释	146
5.2.1	杂化模型	146
5.2.2	相关效应模型	147
5.2.3	分子轨道法	148
5.2.4	价键法	152
5.2.5	目前的难点——XeF ₆ 的分子结构和价键性质	153
	参考文献	156
1.6	稀有气体化合物的应用	158
6.1	原子能	158
6.1.1	反应堆工艺	158
6.1.2	核燃料工业	159
6.1.3	放射性氙的处理和氙化合物的应用	160
6.2	化学和化学工业	161
6.2.1	分析试剂	161
6.2.2	化学反应和化工生产过程	164

6.2.3 其他	166
参考文献	168

2. 氢

2.1 前言	171
参考文献	172
2.2 单质氢	173
2.1 发现史	173
2.2 氢在自然界中的存在和分布	173
2.3 氢气的制备和生产	174
2.4 氢的物理性质	178
2.5 氢的化学性质	182
2.5.1 氢在形成化合物时的成键特征	182
2.5.2 氢同非金属的反应	184
2.5.3 氢同金属的反应	186
2.5.4 氢同氧化物的反应	186
2.5.5 氢同其他化合物的反应	188
2.5.6 氢气的分析	190
2.6 正氢和仲氢	191
2.3 氢原子和氢核	195
3.1 原子氢	195
3.2 氢原子的性质	196
3.3 氢的同位素	198
3.4 有关氢的核反应	201
2.4 氢化物	203
4.1 氢化物按周期系的分类	203
4.2 离子型氢化物	205
4.2.1 活泼金属氢化物的离子模型	205
4.2.2 离子型氢化物的制备	206
4.2.3 离子型氢化物的物理性质	207

4.2.4	化学性质、用途和安全操作	210
4.2.5	氢化铍和氢化镁	211
4.3	过渡金属氢化物和边界氢化物	212
4.3.1	概论	212
4.3.2	稀土金属氢化物	214
4.3.3	铜系元素氢化物	214
4.3.4	其他过渡元素氢化物	215
4.3.5	边界氢化物	218
4.3.6	过渡金属合金氢化物	218
	参考文献	226
2.5	配位氢化物	227
5.1	金属铝氢化物	227
5.1.1	历史发展	227
5.1.2	氢化铝锂(四氢合铝酸锂) LiAlH_4	229
5.1.3	氢化铝钠(四氢合铝酸钠) NaAlH_4	237
5.1.4	其他金属铝氢化物	239
5.1.5	配位铝氢化物的热分解	240
5.2	金属硼氢化物 MBH_4	243
5.2.1	碱金属硼氢化物	244
5.2.2	硼氢化铍和硼氢化铝	255
5.2.3	硼氢化铈和硼氢化钪	259
5.2.4	其他硼氢化物	259
5.2.5	金属硼氢化物的光谱性质	259
5.3	过渡元素的氢配位化合物	261
5.3.1	一般介绍	261
5.3.2	过渡金属氢配位化合物的一般制备方法	264
5.3.3	氢配位体的本性	267
5.3.4	过渡金属氢配位化合物的物理性质和结构研究	269
5.3.5	过渡金属氢配位化合物在催化中的作用	273
5.3.6	有各种烃类参与的催化反应举例	275
	参考文献	278
2.6	氢键	279

6.1 共价型氢化物中的氢键	281
6.2 氟化物	285
6.3 酸式盐	285
6.4 关于氢键的理论	286
参考文献	288

3. 碱 金 属

3.1 碱金属元素概论	289
参考文献	290
3.2 锂	291
2.1 发现史	291
2.2 存在和分布	292
2.3 锂的核性质	294
2.4 金属锂的性质	294
2.4.1 物理性质	294
2.4.2 化学性质	296
2.5 锂的提取工艺、金属锂的制备及应用	297
2.5.1 锂的提取工艺	297
2.5.2 金属锂的制备	300
2.5.3 金属锂的应用	302
2.6 锂的重要化合物	304
2.6.1 锂和其它金属所生成的化合物	307
2.6.2 氢化锂 LiH	308
2.6.3 卤化锂	311
2.6.4 锂的氧化物	318
2.6.5 氢氧化锂 LiOH	322
2.6.6 硫化锂、氮化锂和碳化锂	324
2.6.7 碳酸锂 Li_2CO_3	327
2.6.8 硫酸锂 Li_2SO_4	329
2.6.9 硝酸锂 LiNO_3	331
2.6.10 锂的磷酸盐	333

• x •

2.6.11	锂的若干其它含氧酸盐	334
2.6.12	氨基锂	337
2.6.13	锂的配位化合物	338
2.6.14	有机锂化合物	340
2.7	锂的毒性	349
2.8	锂的分析	350
	参考文献	351
3.3	钠、钾、铷、铯和钫	355
3.1	发现史	355
3.2	存在与分布	356
3.3	金属的冶炼、制备及应用	360
3.3.1	钠	360
3.3.2	钾	362
3.3.3	铷和铯	363
3.4	核性质	365
3.4.1	钠	365
3.4.2	钾	366
3.4.3	铷	367
3.4.4	铯	370
3.4.5	钫	373
3.5	金属的性质	375
3.5.1	物理性质	375
3.5.2	化学性质	378
3.6	重要化合物	388
3.6.1	金属间化合物	388
3.6.2	氢化物	393
3.6.3	卤化物	397
3.6.4	氰化物和氰酸盐	411
3.6.5	氧化物、过氧化物、超氧化物和臭氧化物	416
3.6.6	氢氧化物	422
3.6.7	硫族化物、氮族化物、碳族化物和硼化物	427
3.6.8	硼酸盐、碳酸盐、硅酸盐和铝硅酸盐	448

3.6.9 亚硝酸盐、硝酸盐和磷酸盐	469
3.6.10 硫酸盐、亚硫酸盐和硫代硫酸盐	497
3.6.11 次卤酸盐、亚卤酸盐、卤酸盐和高卤酸盐	513
3.6.12 碱金属的有机酸盐和金属有机化合物	525
3.6.13 配位化合物	536
3.7 生物活性	543
3.8 分析化学	544
参考文献	546
主题索引	549
分子式索引	557

1.1 绪 言

在元素周期表的右端，自上而下地排列着氦、氖、氩、氪、氙和氡等六个元素。对这族元素的命名，随着人们对它们认识的逐步深化而不断地在改变。现今文献中，常见的命名有下述几种：

(1) 在 1962 年以前，由于尚未制成这些元素的任何化合物，故确信它们的性质不活泼，不可能发生化学反应，于是将这族元素同其他元素区分开，把它们叫做“惰性元素”。这族元素在常温常压下都是气体，故又把它们叫做“惰性气体”。大概是由于它们的化学性质不活泼，它们之间以及它们同其他任何元素都不化合，好似贵族的“冷漠无情”，因此又广泛地俗称为“贵(族)气体”^[1]。

(2) 这六个元素是 1894—1900 年间陆续在大气和某些铀矿中发现的。当 1869 年 Менделеев 发现化学元素的周期律并排列出周期表时，这六个元素还没有被发现，所以周期表只有八族，恰好完美地解释了元素的化合价及其他性质。当发现了这六个元素以后，用各种化学试剂对这六个元素进行试验，发现它们都不发生化学反应，于是认为它们的化合价为零。因而将这六个元素叫做“零族元素”，排列在周期表的最右端，使周期表更加完整。

(3) 根据这六个元素在地壳(包括大气层、水层和岩石圈)中的含量稀少，所以又广泛地把它们叫做“稀有气体”。

(4) 这一族元素，自上而下来看，以氦为首，故也叫做“氦族元素”。

从本世纪初以来，在大量实验工作的基础上，原子结构理论逐步得到发展。人们开始认识到物质的化学性质一般决定于原子核外的最外层电子结构，建立了原子价的电子理论。而这六个元素的原子，其最外层电子恰好是饱和的，形成了稳定的结构。这对它们不易参加化学反应的特性，得到了一定程度的解释。

尽管这六种元素的原子具有较稳定的原子结构,但化学键的形成是多种多样的,化学反应性的强弱是相对而不是绝对的。从辩证的观点看,只要找到适当的条件,这六种元素还是可能生成化合物的。事实上,近三十年来,曾先后有人从理论上预料制成惰性元素化合物的可能性。遗憾的是,旧的传统观念束缚了很多人的思想,首先是在教学过程中,对学生灌注这种形而上学的绝对概念,硬把这六种元素从整个化学元素中分割出来,划为化学领域中不可逾越的禁区。对这族元素冠以“惰性”、“贵族”等称号,排除在化学研究的领域之外。如1954年苏联出版的《普通化学教程》^[2]就归结为“惰性气体相互之间或是同其他任何一种物质,都不起化学作用,这是和所有其余元素完全不同的,在周期系中它们形成了单独的零族”。类似这种形而上学的观点,因袭相传,严重阻碍了“惰性”元素化学的发展,使得从“惰性元素”发现以后的这六十多年中,关于这方面的化学研究停滞不前,几乎没有什么进展。

1962年6月,在加拿大工作的英国青年化学家 Bartlett 发表了合成 $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ 的简报,使化学界大为震惊,从此破除了这个人为划定的禁区,动摇和摧毁了化学中这个陈旧的传统概念,使“惰性元素化学”得到了飞跃的发展。“零族元素”和其他元素之间人为划定的鸿沟被填平了。近十多年来,在这方面已取得了重大的进展。

至今已合成了许多种“惰性元素化合物”,有的并不需要精密的实验设备和操作条件。例如只须使氙和氟受日光的照射,即可生成二氟化氙。很显然,继续把这一族元素叫做“惰性元素”或“贵族元素”已是不相宜的了。根据这族元素的克拉克值(即某种元素在地壳中存在的多寡)都很低微(只有氙稍高一点,其重量克拉克值也只达 $4 \times 10^{-4}\%$),因此可把这六种元素叫做稀有气体。Cook^[3]则强调在这族元素中,氙在大气中的含量(体积)几乎达到1%,随着空气液化分离工业的发展,氙的产量相当大,不能认为是希有的;氡在大气中虽含量很低,但在某些天然气中富集的程度仍很高,可达2%,个别地区达8%,产量很大,也不能认为是稀有气

体。他仅承认氦、氩、氙和氡才是稀有气体，Moody 和 Thomas^[3] 认为“惰性”不宜再用，但又提议继续称为“贵金属”。Фастовский^[4] 则在 1972 年仍把这族元素叫做“惰性”气体。

至于按它们在元素周期表中的归属来命名，如果说过去认为这族元素不能生成化合物，是因为没有价电子，其化合价为零，因而把它们叫做“零族元素”；那末，现在至少已制成了氙的低价 (XeF_2) 到高价 (XeO_4) 化合物，似乎不宜再叫做零族元素。我们认为在周期表中列为 VIII A 族^[5] 较为合理。或者按某些排法^[6]，也可称为 VIII B 族。Нейдинг^[7] 在 1965 年仍沿用旧的 Менделеев 周期表，继续把这六个元素叫做零族元素；1974 年他在一篇综述性论文中^[8]，又改称为惰性气体，这不仅名实不符，而且容易引起概念上的混乱。

Noyes^[9] 建议对这族元素另行命名。他鉴于前人根据第 VII 族元素系从海盐中制得，因而把它们叫做卤素；而本族的六个元素绝大多数都可以从空气中获得，因此可以把它们叫做“大气元素” (aerogen, 语源于希腊文 “αερος”)。我们认为这种提法也不很妥当，因为空气的主要组成是氧和氮，而氦、氩主要并不分布在空气中；此外，大气中也还含有 CO_2 、水蒸汽、尘埃等。氦在地壳（包括大气层、水层和岩石圈）中主要分布于天然气和铀矿里；而氩也是从放射性矿物中不断蜕变出来的。故“大气元素”也不足以表征出本族元素的本质和特点。所以这族元素的命名，至今仍相当混乱。

我们认为前述的几种命名，都没有本质地表征出本族元素的特点。透过元素周期表来观察，本族元素最本质的特征有两点：一是在整个元素周期表中，对比各族元素就可以发现，只有本族的全部单质在常温常压下都是气体；二是都以单原子分子而存在，这一点是同其他气态单质根本上相区别的。根据上述的这两项本质上的特点，我们建议对这族元素可称为“单原子气态元素” (monoatomic gaselements)，或简称为“单气素” (monogaselements)。这个建议是否恰当，还有待于讨论。为适应于习惯，暂且沿用“稀有气体”这一命名。

参 考 文 献

- [1] C. A. Cook (ed.), "Argon, Helium and the Noble Gases", Interscience, 1—4 (1961).
- [2] 涅克拉索夫 (В. В. Некрасов) 著, 北京大学无机化学教研室等译, «普通化学教程», 高教出版社, 37 (1956).
- [3] G. L. Moody, J. D. R. Thomas, "Noble Gases and Their Compounds", Pergamon Press (1964).
- [4] В. Г. Фастовский, А. Е. Ровинский, Ю. В. Петровский, "Инертные Газы", Атомиздат (1972).
- [5] 徐光宪, «物质结构简明教程», 附表 1, 高教出版社 (1965).
- [6] A. R. Hippe, *Science*, **138**, 91 (1962).
- [7] А. Б. Нейдинг, *Усп. хим.*, **32**, 501 (1963); **34**, 969 (1965).
- [8] А. Б. Нейдинг, В. Б. Соколов, *ibid.*, **43**, 2146 (1974).
- [9] R. M. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2202 (1963).

1.2 单 质

2.1 发 现 史^[1]

十九世纪中叶, 已确知各种化学元素有其相应的特征光谱。例如钠具有黄色的D线。在1868年的日全蚀观测中, 用分光镜从太阳的表面上, 观察到一条新的黄色谱线, 它的波长与钠的D线略有差异, 定名为D₃, 经过核对, 这条谱线并不属于任何已知元素。当时人们认为D₃这条新谱线仅属于太阳上的某个未知元素, 命名为氦(helium, 原字的意思就是太阳)。在此后的27年中, 都认为氦只有在太阳上才存在, 地球上从未见到过。

1888—1890年间, Hillebrand 用无机酸处理沥青铀矿时, 获得了一种不活泼的气体, 他误认为这是氮气。1895年 Ramsay 用光谱实验证实了这种气体就是27年以前从太阳上发现过的氦。从而结束了以为只有太阳上才有氦的误解。以后又陆续从其他矿石、大气、天然气中发现了氦。

氦的发现则经历了更为曲折的历程。

十七世纪七十年代只知道空气的固定组成是氮和氧。1785年 Cavendish 在技术还很不发达的条件下, 在氮、氧混合气体中进行火花放电。在当时, 电火花只能用摩擦起电的方法获得, 即依靠手摇起电机中的玻璃盘和毛皮摩擦而产生电火花。在电火花的作用下, 使氮和氧化合为橙红色的氧化氮气体, 生成的氧化氮随即被氢氧化钠溶液所吸收。由于手摇静电起电机所产生的电火花很微弱, 日夜不停地摇了三个星期, 才使氮化合完毕。余下的氧用“硫肝”(硫化钾与多硫化物的一种混合物)吸收后, 还残留下约为原体积1/120的微小气泡。他对这个现象很重视, 在实验记录中写道: “这个气泡是特殊的, 不像一般的氮, 因为不管什么样的火花

都不能使它同氧结合。”“这是由于某种原因没有跟氧化合而剩下来的氮。”这些实验记录载入了他的传记中，经过百余年后，1893年物理学家 Rayleigh 用精密天平重测氮的密度。一升由空气中获得的氮重 1.2565 g；而由氨分解出来的氮，每升的重量仅为 1.2507 g。他写道：“同样是氮，而空气中的氮是一个重量，氨中的氮又是一个重量；如果不是从空气，也不是从氨，而是从某一种其他物质中弄一些氮来比较一下，那又将会怎么样呢？”于是他又分别称量从氧化氮、硝酸铵、硝石、尿素中提出来的氮，每升也是重 1.2507 g。他从这个实验得到一个结论：空气中的氮比各种氮化合物中的氮每升重 5.8 mg。对此现象，他无法解释，于是写信给伦敦出版的科学刊物《自然》，征求读者给予解答，但始终未收到复信。他就此问题征询 Ramsay 的意见，Ramsay 重新翻阅 Cavendish 百多年前的实验记录时，思索那个“气泡”与空气氮反常重量的内在联系，产生了一种大胆的设想：Cavendish 的那个“气泡”，根本不是氮，而是一种尚未被查知的新气体。他们二人相约，各自独立地进行实验，把隐匿在空气中的新气体找出来。物理学家 Rayleigh 重复了 Cavendish 的实验，不过这时已是十九世纪末，已有从发电厂输来的强大电流。他用高压变压器以获取电火花，仅历时数小时就使几升的氮和氧全部化合，生成的氧化氮也用氢氧化钠溶液吸收掉，再用红热的铜丝去除过量的氧以后，就取得了与 Cavendish 实验相同的“气泡”了。化学家 Ramsay 则采用化学方法，将镁粒放在一根耐高温的玻璃管内，然后将此玻璃管放在管式电炉中加热。在高温下镁粒逐渐发红，这时用泵将从空气中取出来的氮，在玻璃管内来回抽动，氮和镁很快化合，也得到和 Cavendish 实验相同的“气泡”。这样，他们各自用不同的方法，分离和提纯了空气中的未知气体。经过各种实验，于 1894 年 8 月才断定这种气体是一种新元素。根据其化学性质极不活泼，命名为氩 (argon，原文含有懒惰的意思)。

经历了数十年甚至百余年的探索，才发现了氦和氩。而氦、氩、氙却都在很短的时间内，就顺利地空气中逐个地被发现和分

离出来!

氦、氩被发现以后, Ramsay 根据 Менделеев 周期表中化学元素排列的规律性及氦、氩二者的性质很近似, 设想它们属于另一新族, 应排列在周期表的最右端, 并预料氦、氩之间还存在着另一未知元素, 它的原子量约为 20; 并推测这一族还有两种未发现的新元素, 它们的原子量应高于氩, 这些预测也都很快被实验所证实。

Ramsay 和 Travers 最初用加热某些稀有矿物的方法, 去寻找这几种新元素, 但均告失败。1896 年他们才又转回来从空气中继续寻找这几种新元素。随着生产的发展, 这时已能制得液态空气, 并有了较精确的光谱实验装置, 他们将液态空气蒸发掉大部分, 然后用赤热的镁和铜除去残余物中的氮和氧。这时只剩下很少一点气体, 将这份气体封入与感应圈相连的低压充气放电管里, 通电激发并用分光镜观察它的光谱, 发现了一种新气体, 命名为氪 (krypton, “隐藏”的意思)。随后测出它的原子量为 80。这个新元素在周期表中的位置恰处在溴和铯之间。这次的光谱实验, 除发现氪以外, 还得到一个意外的收获, 测出了氦的 D_3 特征谱线, 从而确实了大气中也有氦。这说明氦不仅大量地存在于太阳上, 少量地存在于铀矿中, 也微量地存在于空气中。

Ramsay 等人本意在于寻找介于氦和氩之间的新元素, 却意外地发现了氖。后来他们又继续寻找介于氦氩之间的新元素, 考虑到这个元素比较轻, 有可能混杂在液态氩中, 于是在分馏液态氩时, 只收集其中最先逸出的部分。测定它的光谱, 得到一种深红色的强光, 确证是一新元素, 命名为氖 (neon, “新”的意思), 测定它的原子量果然是 20。他们预期的那个介于氦、氩之间的新元素终于被找到了。

接着他们用工业的大型空气液化机进行空气分离, 从大量空气中分离出氦和氖, 然后又从液态氖的分馏物中, 果然又找到了一种比氖的原子量更重的新元素, 取名为氙 (音仙, xenon, “陌生人”的意思)。

就这样，在 1898 年从 5 月 30 日至 7 月 12 日短短的时间内，从空气中发现了氡、氦、氩。从而使周期表最右端排列出包括氦、氦、氩、氩、氩等五个元素的一个族。这个族会不会有第六个元素呢？这是当时很令人关注的事情。

1900 年 Dorn 从镭的蜕变产物中，发现了一种放射性气体，最初命名为镭射气 (radium emanation, ^{222}Em)，后来缩取这两个字的首尾，简称为氡 (radon, ^{222}Rn)，半衰期为 3.82 日，这正是本族第六个元素。1903 年 Soddy 从氡的蜕变气体中发现有氦的 D_3 谱线，确证氡可蜕变成氦，氡是母体，氦是子体。搞清了它们之间的渊源关系。

科学的发生和发展不是孤立和偶然的。革命导师恩格斯指出：“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的。”* 稀有气体的发现史正体现了这一点。1783 年 Cavendish 已将氩从空气中分离出来，拿在手里了，但无法识别它。限于当时的机械工业水平，还不能制造精密天平，也就不可能测定出氩、氩比重的微小差别，从而揭示出氩的存在。要是没有近代化的气体液化工业，更不能设想将成吨的空气液化，从空气中分离出含量很微的氦、氩、氩；要是没有玻璃工业的发展，提供光学玻璃以制造光谱仪，即使从空气中分离出氦、氩、氩，也难以识别和鉴定它们。

2.2 存在和分布^[1]

稀有气体在地壳（包括大气层、水层和岩石圈）、太阳和其他星球上都有所分布。它们的分布量很不均衡，例如氦在地壳中的含量极为稀少，在 94 种天然元素中，按重量排列仅居第 75 位；但就整个宇宙而言，按质量计算，估计氦占 76%，氩占 23%，其他各种元素的总和仅为 1%。氩的含量很大，居第二位。

稀有气体在宇宙和地壳中的分布情况如表 1.1 所示。本表以

* 恩格斯，“自然辩证法”，人民出版社 162 (1971)。

硅作标准,将地壳和宇宙中硅元素的总储量都命定为 10^4 原子。根据地壳、宇宙中所含稀有气体的量同硅的储量相比,标示出稀有气体的相应原子数,用以代表稀有气体的相对含量。选定硅作标准的原因是: 硅的天然化合物既稳定又不挥发,即使地球发生演变,它的含量也不致发生变化。

表 1.1 稀有气体在宇宙和地壳中的自然丰度

元 素	地 壳	宇 宙	比值: $\frac{\text{地壳}}{\text{宇宙}}$
Si	命定标准 1.00×10^4	命定标准 1.00×10^4	1.00
He	2.16×10^{-3}	3.08×10^7	7.0×10^{-11}
Ne	2.68×10^{-4}	8.6×10^4	3.1×10^{-9}
^{40}Ar	9.42×10^{-2}	~ 0	—
Ar 的其他同位素	3.78×10^{-4}	1.5×10^3	2.52×10^{-7}
Kr	2.45×10^{-6}	0.513	4.8×10^{-6}
Xe	2.39×10^{-7}	0.040	6.0×10^{-6}
Rn	2×10^{-11}	无测定数据	—

表 1.2 列出稀有气体在地壳中的含量和丰度序号。其中以氦的含量为最高,但也只占地壳重量的百万分之几,在 94 种元素中居第 51 位;氡则居第 88 位,也是地壳中含量最微少的几种元素之一。表 1.2 同时列出了各种天然同位素在该元素中所占的相对丰度。前三种较轻的稀有气体,以其某一种同位素的丰度占绝对优势 ($>90\%$); 氦、氩的同位素种类既多,也不像氦、氖、氩那样,以其某一种同位素为主。氦有十多种同位素,以 ^{222}Rn 的半衰期最长,也仅为 3.825 日。其他同位素的半衰期都很短,对它们的丰度难以估定。

其他星球上稀有气体的含量,过去都只能间接测定。近几年来,载人宇宙飞船陆续在月球着陆,取回“月球灰”(月球表面的细土)、各种岩石、矿石等样品,供直接测定和研究。将这些样品加热时,释放出相当大量的稀有气体。样品的种类、取样深度、样品粒度等因素,都会影响稀有气体的含量。下面列举两项典型的数据来说明。

表 1.2 稀有气体在地壳中的丰度及天然同位素

稀有气体	核电荷	地壳中的重量 (%)	丰度序号	天然同位素	
				质 量 数	相对丰度(%)
He	2	3.0×10^{-7}	75	3	1.3×10^{-4}
				4 ¹⁾	99.9999
Ne	10	5.0×10^{-7}	73	20 ¹⁾	90.51
				21	0.28
				22	9.21
Ar	18	3.6×10^{-4}	51	36	0.307
				38	0.060
				40 ¹⁾	99.633
Kr	36	2.0×10^{-8}	82	78	0.342
				80	2.223
				82	11.50
				83	11.48
				84 ¹⁾	57.02
				86	17.43
Xe	54	2.4×10^{-6}	83	124	0.094
				126	0.088
				128	1.90
				129 ¹⁾	26.23
				130	4.07
				131	21.17
				132 ¹⁾	26.96
				134	10.54
Rn	86	6.0×10^{-16}	88	136	8.95
				222 ¹⁾	—

1) 丰度最大的同位素。

将月球岩石加热至 1000°C, 每克岩石释出 2.6—3.0 cm³ (标准情况下) 的气体, 含氦达 17.4% (表 1.3), 还含有 H₂O, NO, Ne 及其他少量成分。

月球灰、月球角砾岩放出稀有气体的组成, 特别是同位素丰度比值同地壳的情况截然不同 (表 1.4)。这一现象引起科学界的关注, 这说明月球上稀有气体的来源与地壳不同。表 1.4 中的数据不太平行, 这可能是由于每次实验所用的试样较少, 使得实验的误

表 1.3 月球岩石在加热下放出气体的组成^[1]

气 体 ¹⁾	cm ³ /g 矿 石	体 积 (%)
He	0.32	17.4
H ₂	1.03	34.4
CO	0.39	13.1
CO ₂	0.15	5.0
N ₂	0.106	3.5
Ar	0.0027	0.092

1) 只列出了一部分, 还有 H₂O, NO, Ne 等未列入。

表 1.4 月球灰、角砾岩释出稀有气体的组成
(10⁻⁸ cm³ 气体/g 样品)^[2]

样品及 编号	He		Ne			Ar			Kr	Xe
	⁴ He	$\frac{^4\text{He}}{^3\text{He}}$	²⁰ Ne	$\frac{^{20}\text{Ne}}{^{22}\text{Ne}}$	$\frac{^{22}\text{Ne}}{^{21}\text{Ne}}$	³⁶ Ar	$\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}$	$\frac{^{38}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}$		
月球灰										
10010	11,000,000	2430	200,000	12.4	31.6	35,000	1.1	5.20	21	10
10010	19,000,000	2540	313,000	12.8	29.4	34,000	1.2	5.17	20	4.1
角砾岩										
10018	24,000,000	2650	480,000	13.4	27.8	72,000	2.1	5.16	35	12
10021	37,000,000	3300	750,000	12.4	30.6	100,000	2.1	5.13	28	10
10023	25,000,000	2570	350,000	12.7	29.3	52,000	2.4	5.15	24	11
地壳	—	769000	—	9.8	32.9	—	324	5.35	—	—

差较大。Funkhouser 等^[3]认为月球上的稀有气体,是由月球上放射性元素蜕变后在日风、日焰、宇宙射线的影响下生成的。

根据对月球的直接考察,使我们在研究地球上稀有气体的生成与来源时,有了借鉴、对比和参照的资料,为进一步确定地球上稀有气体的生成和来源,提供了有利的条件。关于地壳上稀有气体的形成与来源,从根本上说,这同地球和其他星球的形成理论紧密相关。在这里对稀有气体的原始生成不拟讨论,而着重论述稀有气体现实生成的情况。现以大气层为例来加以说明(表 1.5)。

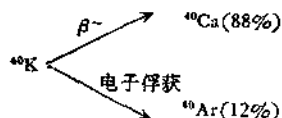
³He 由氦(T, 半衰期为 12.4 年)蜕变而来。氦可能是由宇宙射线的次级粒子(中子)轰击 ¹⁴N, 发生核反应 ¹⁴N(n, T)¹²C 或

表 1.5 大气层中稀有气体的主要来源⁽⁴⁾

^3He	氚 (^3H) 蜕变 $^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + \beta^-$
^4He	宇宙射线的初级 α 粒子; 岩石圈的某些放射性同位素蜕变出来的 α 粒子
Ne, Kr, Xe 及 Ar (^{40}Ar 除外)	主要来自原始生成, 岩石圈、小行星、陨石通过风化等作用, 将它们所含有的稀有气体放出来; 宇宙射线、其他高能粒子产生的核反应也可生成极少量
^{40}Ar	岩石圈中 ^{40}K 蜕变
Rn	岩石圈中镭蜕变

$^{14}\text{N}(n, T) 3\ ^3\text{He}$ 而产生的; 在岩石圈内可产生核反应 $^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$, 也产生了氚, 氚再蜕变为 ^3He , 估计每年由氚生成的 ^3He 达 3.1×10^{28} 原子。地壳中的铀、钍等放射性同位素, 也不断向大气中放出 α 粒子 ($^4\text{He}^{2+}$)。那末, 大气中氦的含量似应有所增加。但实际上大气中的氦约为一恒定值。这是由于氦和氢一样, 有足够大的速度, 可逃离地球的引力场。根据计算, ^3He 逃离出大气层的 $T_{1/2}$ 为 1.4×10^6 年, ^4He 则为 5×10^7 年。逃离的氦和蜕变增加的氦接近抵消, 故大气中的含氦量保持不变。

氩可由 ^{40}K 蜕变而来, ^{40}K 可发生两种蜕变



据估计, 大气中每年将增加 1.5×10^{30} 个 ^{40}Ar 原子, 而大气中氩的总原子数为 9.85×10^{41} 个。因此每年仅增加约 $1.5 \times 10^{-10}\%$, 对氩的含量几乎无影响。

概括起来, 大气中稀有气体的来源有三方面: 原始生成的并保留在地球上; 由各式各样的核反应产生出来; 由外层空间贯穿射入大气层。

从制取稀有气体的可能性来看, 最富有现实意义的资源, 莫过于空气和天然气。表 1.6 列出了干燥空气中各稀有气体的百分组

成。据估计地球大气层的总质量为 5×10^{21} g。按稀有气体在空气中所占的重量百分率，可以计算出大气层内各稀有气体的总储

表 1.6 干空气的成分及大气层稀有气体的总储量

气体	含 量		1000 m ³ 干空气中 的稀有气体含量(l)	大气层稀有气体总 储量 (kg $\times 10^{11}$)
	体 积 (%)	重 量 (%)		
氧	20.946	23.139	—	—
氮	78.084	75.521	—	—
氩	0.934	1.288	9340	6.44×10^3
二氧化碳	0.033	0.050	—	—
氖	1.818×10^{-3}	1.267×10^{-3}	18.18	633.5
氦	5.239×10^{-4}	0.724×10^{-4}	5.24	36.2
氪	1.14×10^{-4}	3.29×10^{-4}	1.14	164.5
氙	0.86×10^{-5}	0.39×10^{-4}	0.086	19.5

量是很大的。连含量最稀少的氙，总储量也达 1.95×10^{12} kg (19.5 亿吨)。按现有生产技术水平，一般来说，稀有气体是空分工业的副产物。由空分工业（包括合成氨工业中稀有气体受到富集的尾气）所制得的氩、氪等，基本上可以满足需要。随着若干近代技术的发展，对氖的需求量日益增加。如果仅靠空分工业提供的副产物，则产量太低。例如一个日产 1000 吨氧气的空分工厂，即使将相应空气中的氮全部回收，每日仅得 15 m³。远远供不应求，只有探寻新的资源。

在本世纪的二十年代就已广泛地普查了天然气中氮的含量。各地区天然气中的含氮量很不一致。有的含量较高，可达 1—2%；有的含量很低，仅万分之几；个别地区含量很高，如 1954 年在非洲阿扎尼亚的某天然气矿中，发现氮的含量竟达 8%（以上含量均为体积百分率）。若一个含氮量为 1—2% 的天然气矿，每日开采 10^6 m³，则可提取氮约 10^4 m³。目前总的说来，氮主要靠从天然气中获得，或从以天然气为原料的工业中回收，例如用天然气为原料的合成氨过程中，可从尾气中回收氮。天然气中含有的其他稀有气体都很少，某些天然气中所含其他稀有气体，甚至比空气中还要少，故天然气除回收氮外，对于生产其他稀有气体来说并没有实际

意义。

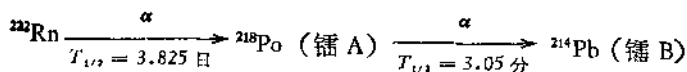
除天然气外，某些放射性矿物的含氦量也很高。将这些矿石加热即放出氦。如钍铀矿、褐钨钼矿、独居石等的含氦量为 $0.8-3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 矿；在方钍石中高达 $10 \text{ cm}^3/\text{g}$ 矿。但同天然气中氦的富集、提取方便程度相比较，目前还没有工业生产价值。

海水和其他水源中也含有稀有气体。每升海水含氦 $0.2-0.4 \text{ ml}$ ，含氦、氡共 $1.7 \times 10^{-4} \text{ ml}$ ，几乎不含氩和氙。故海水作为稀有气体的资源来说没有现实意义。

氦、氖、氩、氪、氙五种元素所有的天然同位素，都是稳定的，没有放射性同位素。但从空分工业获得的氪具有微量的放射性，这是由于铀蜕变出来的放射性 ^{86}Kr 进入大气所致。故使用氪时，应考虑放射性同位素 ^{86}Kr 混入后所产生的影响。

氡的所有天然同位素都有放射性，没有稳定同位素。氡是镭蜕变时的中间产物，凡有镭处必有氡；而镭又是铀系、钍系、锕系蜕变系统中的一个中间产物，所以由此产生的氡气源源不断地进入空气中。全世界各地区空气中含氡量的差异很大，但就整个大气圈而言，仅占大气的 $6 \times 10^{-14} \text{ ppm}$ 。由于氡的比重较大，随海拔高度增加而减少。氡有十多种放射性同位素，半衰期最长的仅 3.825 日 。可以设想：如果不继续向空气中补充氡，则不超过一个月，空气中的氡将绝迹。由于各种可产生镭的放射源，总是不断地向空气中提供氡，所以空气中保持一定的氡气量。氡在地壳中的丰度居第 88 位，含量极微，估计 ^{222}Rn 在地壳中的总量约为 115 吨。

氡除以极少量用于医疗外，目前还没有发现它有什么更多的用途。相反地，氡是严重的公害之一。由于氡是以气体形式存在的，一旦被吸入人畜体内，氡连续在体内产生放射性蜕变，形成了所谓的“内放射”：



镭 B 还要继续蜕变下去，放出 α 、 β 射线。由于射线在机体内“内

放射”，对组织器官产生严重的损伤，因此应尽量避免吸入氦气。如果用作建筑物的混凝土和砖含有铀或钍，则铀-钍体系的氦，不断在室内逸出。据认为，建筑材料中的平均含铀量应低于0.004%，以免氦气对人体的危害。

2.3 物理性质

本世纪以来，已对稀有气体的物理性质作过相当全面的研究。稀有气体的主要物理常数见表1.7，这些数据定量地反映了稀有气体物理性质的概貌。对于考虑稀有气体的分离提纯、分析鉴定、实际应用、化学反应等方面，都有着极为重要的意义。例如通过测定稀有气体的密度、折射率和导热率，可准确地检验它们的纯度；通过对比各稀有气体的物理常数，可以总结和揭示这族元素原子序数与物理常数的依赖关系和规律性。

同一元素各同位素的物理常数往往有差异。本表中所列的数据，除氡系半衰期最长的一种同位素 ^{222}Rn 表示以外，其他五个元素都是天然产物，即都各自含有表1.2所列的各同位素，并保持着各同位素相对丰度的比例。本表实际上是表征了各天然同位素混合物（按固定的相对丰度比例混合）的性质。可以推想，月球和其他星球稀有气体各同位素的丰度比与表1.2所列的不同，所以其它星球同地球上的稀有气体的物理常数应有差异。随着空间技术的发展，将会日益证实这一点。

2.4 分离方法

氦、氖、氩、氙几乎全部是依靠空气的液化、精馏而提取的。氦因为在空气中的含量很微少，主要从含氦的天然气中获得。某些国家无天然气资源，或有天然气，但其中不含氦。在国际上把氦看作是战备物资，往往有限制出口的情况或规定。因此不得不从空气中提取微量的氦，或从含氦矿物中提取。

表 1.7 稀有气体的某些物理性质

序号	物 理 性 质	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
1	原子序数	2	10	18	36	54	86
2	原子量	4.003	20.183	39.944	83.80	131.30	(222)
3	原子半径 (Å)	2.7	2.8	3.42	3.6	4.05	—
4	颜色	无色	无色	无色	无色	无色	无色
5	封入放电管内, 放电时的颜色	黄色	红色	红色或蓝色	黄-绿色	蓝-绿色	—
6	密度 (g/cm ³)	0.17847	0.89994	1.78403	3.7493	5.8971	9.73
7	介电常数, latm, 25°C	1.0000639	1.0001229	1.0005085	1.000768	1.001238	—
8	热容量 C_p (cal/mol), 25°C, latm	4.9680	4.9680	4.9680	4.9680	4.9680	4.9680
9	热容商 r (C_p/C_v), 0-20°C	1.63	1.642	1.667	1.689	1.666	—
10	磁化率 (10^{-6} cgs/mol)	-1.9	-7.2	-19.4	-28	-43	—
11	折光指数, 5893 Å, latm, 0°C	1.000035	1.000067	1.000284	1.000427	1.000702	—
12	声速 (m/sec), latm, 0°C	969.9	435	307.88	213	168	—
13	热导率 (cal/sec · cm · °C), 1 atm	33.90×10^{-5}	11.00×10^{-5}	3.92×10^{-5}	2.09×10^{-5}	1.21×10^{-5}	—
14	粘度 (μp), latm, 20°C	196.14	313.81	222.86	249.55	227.40	229.0
15	在水中的溶解度 (ml/kg H ₂ O), 分压为 latm						
	0°C	9.78	14.0	52.4	99.1	203.2	510
	20°C	8.61	10.5	33.6	59.4	108.1	230
	30°C	8.42	9.89	28.5	48.8	85.4	169
16	液态的沸点 (°C), latm	-268.935	-246.08	-185.88	-153.35	-108.10	-62
17	液态的密度 (g/cm ³), 沸点时	0.1249	1.207	1.3998	2.413	3.057	4.4
18	固态的密度 (g/cm ³), 20K	0.361	1.446	1.764	3.190	—	—
19	气/液体积比	700.3	1341.1	784.0	643.6	518.9	452

20	液态在饱和蒸气压力下的热容 C_p (cal/mol · K)	3.45 (4K)	8.64 (25.7 K)	10.15 (86-89K)	10.7 (117-123 K)	10.65 (163-166 K)	-
21	固态的热容 (cal/mol)	-	(23.5 K)	(80 K)	(113 K)	(158 K)	-
22	C_p	-	5.83	7.72	8.38	8.50	-
23	液体的蒸发潜热(cal/mol · K), 在标准沸点下 固态熔化时的潜热 (cal/mol · K)	-	4.69	5.74	5.98	5.06	-
	三相点时	19.4	414	1557.5	2158	3020	4325
24	3.5 K, 1atm	5	80.1	280.8	390.7	548.5	776
25	升华潜热 (cal/mol) 0 K	12	450	1850	2680	3780	-
26	熔点 (K), 1atm	2.173	-	-	见 28 项	-	-
27	熔点的声速 (m/sec)	1.00	-	见 28 项	-	-	-
28	气-液-固三相点 (K)	180(4.2 K)	-	85(87 K)	-	-	-
	三相点时的蒸气压 (torr)	无	24.55	83.76	115.95	161.30	202.1
	三相点时的密度 (g/cm ³)	-	324	516	548	612	2500
29	三相点时的热导率(cal/sec · cm · K), 在标准沸点下	-	1.444	1.623	2.826	3.540	-
30	蒸气压 (torr)	7.5 × 10 ⁻³	31 × 10 ⁻³	28.8 × 10 ⁻³	21.3 × 10 ⁻³	17.5 × 10 ⁻³	-
	-195.76°C	-	-	206(6)	-	-	-
31	-182.97°C	-	-	1020(1)	18.5(1)	-	-
32	液态的表面张力, 在标准沸点 (dynes/cm)	0.096	4.77	11.0	-	-	-
33	液态粘度, 在标准沸点 (cp)	30	-	25.3	-	-	-
	临界常数	-	-	-	-	-	-
	密度 (g/cm ³)	0.0093	0.484	0.536	0.908	1.100	62
	压力 (atm)	0.0093	26.9	48.3	54.3	57.64	378.1
	温度 (K)	0.0093	44.5	150.85	209.35	289.74	-
34	Debye 温度, 10 K 时	64	64	80	63	55	-

在合成氨工业中,将氮-氢原料气合成为氨之后,稀有气体留在尾气中,经不断循环后得到富集,比进入时原始气体的含量高几倍至十几倍;如果合成氨时是以含氮的天然气为原料,则氮也得到富集。用这种尾气提取稀有气体,比直接从空气中提取要经济得多。

从空气、天然气、合成氨尾气中提取稀有气体,都要采用气体液化、精馏等措施,以达到从原料气中分离出单个稀有气体的目的。为此首先要掌握原料中各组分同稀有气体、以及稀有气体彼此之间的溶解度和相平衡关系。至今已对二元体系(如甲烷-氩、甲烷-氩、氩-氧、氩-氮、氩-氮……)和三元体系(如氩-氮-氧等)的相平衡进行过深入的研究,为稀有气体的工业生产提供了理论基础和设计的依据,寻找出了最佳的分离条件。

随着科学技术的发展,对稀有气体的纯度日益提出更高的要求。例如英国生产的各种等级稀有气体的纯度如表 1.8 所示。我国尚未制订出统一的标准。为了获得高纯度的稀有气体,可用化学方法或物理方法去除其中所含有的杂质:前者用化学活性物质去同杂质反应;后者则利用稀有气体及其杂质在吸附性能上的差异。

1. 化学方法^[5]

(1) 氧

可用某些金属及其氧化物同氧反应。通常使用由粒状氧化铜还原而得的活性铜,在 450—500℃ 同氧反应生成氧化铜,温度不可超过 500℃,否则氧化铜要分解出氧。如反应完全,1kg 铜可除去 1761(标准情况下)的氧。将稀有气体中的氧降至 ppm 级。

除活性铜以外,也可用一氧化锰(通常使用软锰矿)来脱氧,生成中间化合物 Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , 最后生成 MnO_2 , 再经氢气还原为一氧化锰而能循环使用。

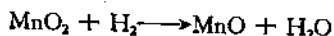
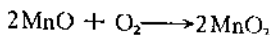


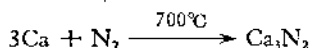
表 1.8 英国市售稀有气体规格 (1972)¹⁾

气体	纯度 (%)	杂质含量 (ppm)										
		He	Ne	Ar	Kr	Xe	N ₂	O ₂	H ₂	CO ₂	烃	H ₂ O
He A级 化学纯 研究用	99.995	—	<10	<1	—	—	<30	<8	<5	>1 ¹⁾	>5 ¹⁾	<7
	99.999	—	<5	<1	—	—	<5	<2	<1	<1	<2	<5
	99.9995	—	<2	<1	—	—	<1	<1	<0.5	<0.5	<1	<2
Ne 69/31 化学纯 研究用	69 ± 1	31%	—	—	—	—	<100	<10	<10	—	—	<10
	99.995	<20	—	—	—	—	<20	<5	<2	<1	<1	<5
	99.999	<5	—	—	—	—	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ar 高纯 研究用	99.998	—	—	—	—	—	—	<4	<1	<1	<1	<4
	99.9995	—	—	—	—	—	—	<2	<1	<1	<1	<5
	不低于 99.9	—	—	—	—	<50	<200	<5	<2	<2	<2	<5
Kr 研究用 Xe 粗 研究用	不低于 95	—	—	—	5%	—	—	<10	—	—	—	—
	99.993	—	—	<5	<50	—	—	<5	<2	<2	<2	<5

1) 原文献如此, 可能有错误, 似应为“<”。

(2) 氮

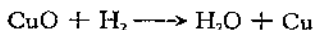
氮比氧较难于除去,须用活性更强的金属在高温下反应,例如用金属钙来脱氮:



锂-钠、钙-钠合金或钛也可作为脱氮剂。如有氧存在,这些金属将首先同氧剧烈反应。

(3) 氢

用 CuO 在 $350-400^\circ\text{C}$ 下同氢化合生成水



如全部转化,1kg CuO 可脱氢 322 l (标准情况下),在工业生产中如 CuO 过量 30%,很容易将稀有气体中的含氢量降低到 1ppm。

(4) 二氧化碳

将稀有气体通过氢氧化钠或乙醇胺 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$),可将二氧化碳脱掉。如果二氧化碳的含量甚低,也可用固体氢氧化钠来吸收。

2. 物理-化学方法

利用个别稀有气体及其杂质沸点的差异或选择吸附性质,可以使稀有气体得到纯化。例如活性炭在低温下对稀有气体有良好的选择吸附性。越容易液化的稀有气体越容易被吸附;在不同的低温下活性炭对它们的吸附能力也不同。在 -180°C 时,氙、氪、氙容易被吸附而能同氦、氖分开;氦、氖的分离,可在低温下使氖凝结;或在液态空气温度下,利用氖被碳吸附的特性而分离出来。在活性炭上吸附的氙、氪、氙,可在不同的特定温度下解吸。通过在活性炭上反复进行吸附和解吸,便可达到分离和纯化的目的。

稀有气体中的杂质可用“分子筛”去除。例如令氙-氧混合物通过铝硅酸钠沸石分子筛,则氧被吸附而让氙通过。分子筛还可去除二氧化碳和某些碳氢化合物。为了得到良好的分离效果,往往降低吸附的温度,如在液氮温度下,用分子筛去除氧、氮、甲烷等。稀有气体中的水分可用硅胶等干燥剂去除。

近几年利用某些薄膜的特殊穿透性来分离稀有气体,取得了显著的进展^[6,7],但目前仍处于研究试验阶段,可望在不久的将来进入工业生产规模。薄膜有两种:一种是选择性渗透薄膜,利用高分子薄膜对各种气体的溶解度和扩散系数的差别而分离气体,设 C_1 、 C_2 为膜内气体浓度, D_1 、 D_2 为膜内气体的扩散系数,则分离因子同 $C_2 \cdot D_2 / C_1 \cdot D_1$ 成正比;另一种是多孔性隔膜,分离气体的原理同气体扩散法分离同位素相似,即利用不同气体具有不同的扩散速度,设 M_1 、 M_2 为气体的分子量,其分离因子只同气体分子量有关,即与 $\sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$ 成正比。

提取稀有气体的主要原料是空气、天然气及合成氨的尾气,现分别简述于下。

2.4.1 从空气中提取稀有气体

从空气中分离稀有气体主要是根据它们物理性质的差异。如表 1.7 所示,稀有气体的沸点随原子序数的增加而降低。利用这种性质上的差异性,可以从液体空气中将它们逐个分离出来。

1. 氩

氩的沸点 (-185.88°C) 同氮和氦的沸点相距较远,但介于氮 (-195.80°C)、氧 (-182.97°C) 之间。三者的沸点接近,分馏很难将氮、氩和氧很好地分开。蒸发液态空气时,可除去大部分的氮,余下的氧含有氩和少量的氮。经过分馏可从氧中分离出氩和氮来,其中的二氧化碳可用氢氧化钠吸收,这样就得到粗氩。粗氩中还含有氧和氮,氧易于用化学方法去除。其中所含微量的氮较难除尽,可用化学方法和物理方法联合进行分离。

(1) 化学方法

将粗氩通过赤热的镁、钙、铝或钡等金属,可将氮转变为氮化合物,这个过程进行得比较缓慢,须反复进行;若用金属钛则效果较好,但不经济,现多采用物理方法。

(2) 物理方法

可用硅胶或沸石分子筛（如铝硅酸钠或钙硅酸钠）吸附，使氩中甲烷和氮的总量小于 5 ppm。氩则穿过氟石的孔隙，纯度可达 99.999 %。

2. 氖、氦

从空气分离装置中分离出来的轻质馏分中，氦中含有氖，可在低温下使氖冷凝或用吸附法而使氖纯化。

(1) 冷凝法

氖的凝固点较氦的凝固点高。选择适当的低温使氖凝结为固体而同氦分离。氖的三相点为 24.56 K，液态氖的沸点为 20.4 K，用液氢为冷冻剂，可使氖冻结，氦则留在气相中，从而得到纯氖。但氖在气相中的蒸气压高达 37.7 torr，氖还未得到纯化，而且氖的分离效率也不高。为了降低气相中的氖含量，必须进一步降低冷冻温度。若将液氢进行真空减压蒸发，则可达到 14 K 的低温，在这样温度下，氖在气相中的蒸气压可以降低到 10^{-3} torr，这样一来氖也得到纯化了。

将氦-氖混合物压缩，利用 Joule-Thomson 节流效应，氦-氖混合物便自身降低温度而使氖凝结分离。这样就无须用液氢作冷冻剂了。

(2) 吸附法

在低温下用活性炭处理氦-氖混合物，氖优先被吸附，然后采取分馏解吸的方法，反复进行多次，可使氦、氖得到彻底分离，从而获得高纯度的氖。

3. 氙、氡

如表 1.6 所示，氙、氡在空气中的含量是很少的。每 1000 m³ 的空气中仅含 1140 cm³ 的氙和 86 cm³ 的氡。但是从大型空分装置所获得的氙和氡副产品仍是很可观的。氙和氡是质量重的稀有气体。氙和氡的沸点分别是 -153.4 和 -108.1℃，比氧的沸点

(-183°C)和氮的沸点(-195.8°C)都高得多。由于氮和氩的含量很微少,经分馏而得到的氮和氩粗制品中,除含有碳氢化合物外,还含有大量的氧,用普通的方法难以将氧除尽。传统脱氧的方法是通入氢气使它同氧燃烧成水,这个反应过程在充有 Cu-CuO 的炉内进行。当氧气过剩时,铜被氧化;当氢气过剩时,氧化铜被还原。生成的水则在充填五氧化二磷的塔内除掉。

由于氮和氩的沸点相差较大,它们的混合气体在液氮的冷冻下,氩冻结为固体而分离出来。或将液态的氮和氩混合物精馏,将它们分离。最后的纯化可用活性碳进行选择性吸附,在固定温度下氩被吸附在活性碳上,而氮则被分离出来。然后升高温度,氩即从活性碳上解吸而释放出来。

二甲基硅橡胶膜对氮和氩有良好的分离效果,氩容易透过这种胶膜;乙酸纤维膜则正好相反,氩几乎不能透过它,而氮极容易透过,这种方法特别适合于分离氩和氮。

2.4.2 从天然气中提取氮

空气含氮很微少,主要靠从含氮天然气中提取。天然气中的主要成分是甲烷和氮。氮的沸点同天然气中其他组分的沸点相差很大,当前都基本上采取深度冷冻分离法。一般经过原料气预处理、提取粗氮、粗氮精制等三个阶段。原料气预处理过程首先是经过乙醇胺吸收,然后经过分子筛和活性氧化铝床进行吸附,以除去原料气中的二氧化碳和水分,每 m^3 的含水量应低于 0.000032g ,以免影响天然气的压缩液化。经过预处理后的原料气在 30 atm 下通过逐级冷冻,节流膨胀和冷冻分离,将烃类逐步液化分离出来。在选择分离条件时,氮在液态甲烷中的溶解度是一个重要参数。溶解度随温度和压力的变化而异(见表 1.9)。为了达到分离的目的,力求选择氮在甲烷中溶解度为最低的条件。

烃类液化后,不冷凝的气体中氮的浓度可达约 30% ,这就是粗氮。再进入粗氮分馏塔中进一步提浓,使离开塔顶的粗氮浓度达到 $70-80\%$ 。粗氮中含氢,粗氮的净化首先是脱氢,为此首先

表 1.9 氦在液态甲烷中的溶解度^[8]

$T = 90.3 \text{ K}$		$T = 106.0 \text{ K}$	
压力 (atm)	溶解度 (mol%)	压力 (atm)	溶解度 (mol%)
30	0.13	26	0.19
78	0.27	61	0.39
98	0.32	100	0.63
116	0.37	149	0.90
139	0.46	160	0.97
162	0.52	—	—

通入适量的空气，使氢同氧化合成水，生成的水分经干燥除去后，将粗氦加压至 190 atm，经换热、液氮冷冻，温度降到 -208°C ，使粗氦中的氮和微量的烃类冷凝分离，此时氦的纯度达到 99.5%，然后在低温下用活性碳吸附残余的氮、氢等杂质，便可得到 99.995% 的纯氦。

2.4.3 从合成氨尾气中提取稀有气体

在合成氨过程中，进入体系的空气中的稀有气体经反复循环得到富集，可提浓几倍到十几倍。例如合成氨尾气中的典型组成为 H_2 , 44%; N_2 , 22%; Ar, 16%; 甲烷, 18%^[9]。如果所用原料天然气中含有氦，则氦也得到富集，一般可提浓几倍到十倍。从某种意义上说，由合成氨的尾气中提取稀有气体，比直接从空气和天然气中提取稀有气体更为经济合理。目前在生产中已普遍采用。

释放出来的尾气经冷冻后，令所含的 H_2 和 N_2 再回到合成氨的原料气中。剩下部分主要含氦和甲烷，经冷冻分离和各种物理、化学方法处理即可得到纯氦。

尾气组分在液氮中的溶解度次序是 $\text{H}_2 < \text{N}_2 < \text{Ar} < \text{CH}_4$ ，在 $0-100^{\circ}\text{C}$ 的范围内，溶解度随温度而增加。用液氮吸收法的装置较简单，可使氦很快被提浓，氢、氮和甲烷则返回到合成氨的原料气中^[9]。

2.4.4 氦的提取和纯化

氦是镭的裂变产物，镭是提取氦的唯一原料。固态的镭强烈地吸留它放出的氦气，所以只宜从镭盐的水溶液提取。镭不断地放出氦，镭-氦约需 30 日才达到平衡，1 g 镭达到平衡时可放出 0.64 mm^3 (标准情况下) 的氦。

镭及其蜕变物的射线，使水辐射分解而生成氢和氧，1 g 氯化镭的水溶液，每日要生成 20—50 ml 的氢、氧混合物。此外，镭-氦体系不断地进行 α 蜕变而放出氦。所以从镭盐水溶液上抽吸出来的气体含有氦、氢、氧、氮。为了获得纯氦，必须将混合气体纯化分离，其具体步骤如下：

- 1) 从镭盐溶液上抽吸出气体。
- 2) 将上述抽吸出来的气体进行火花放电，使其中的氢同氧化合。这时混合气体的体积大为缩小。
- 3) 用适当的吸收剂去除二氧化碳和水气。
- 4) 用液氮冷冻，使氮在冷凝阱中冷凝，然后抽去其余的气体。
- 5) 将冷凝的氮加热至室温，然后封装入容器内。

2.5 分 析 测 定

稀有气体的发现和鉴定主要是通过发射光谱而实现的。早期分析稀有气体基本上都是用发射光谱仪，后来逐步为质谱分析和色谱分析所代替。氦则通过测定其放射性来确定其含量。

除稀有气体自身外，经常要分析稀有气体中的不纯物，如氧、氮、二氧化碳、甲烷等。对于高纯度的稀有气体，测定稀有气体自身的含量很困难。可分析其中所含的杂质，扣除这些杂质的总含量就可得出稀有气体的纯度。杂质的含量很微少时，则需要用各种超纯分析方法。

结合稀有气体的应用而有某些特殊的分析方法。例如在电光源中充氦和氖，不仅可显著增长灯泡的寿命，而且还可提高发光

率。若氦和氩的纯度不够,混有微量的氧和水蒸汽,则会同灯泡的钨丝起化学反应,使灯泡寿命缩短和内壁发暗。为了表示特定的纯度要求,对氦和氩提出了“灯泡纯”级的规格。检验的方法就是将氦、氩通入特制的灯泡中,观察通电后钨丝和灯泡内壁颜色的情况来判断氦、氩的纯度。这种灯泡实际上就成为检验氦、氩纯度的仪器了。

目前分析稀有气体主要用质谱法和色谱法,现简介于下:

2.5.1 质谱分析

1. 基本原理

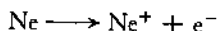
气体(或固体、液体的蒸气)经过细小的毛细孔,进入一低压容器,气态分子A被电子束轰击失去电子而变为正离子



然后令离子束穿过电场和磁场。在穿过电场时,正离子流受到加速,以直线向前运动;接着正离子束在外加的强磁场中受到偏转。根据正离子束的质量 m 和所带正电荷 e 的比值 m/e ,分为若干离子束。重离子束所受的偏转小;轻离子束所受的偏转大。各离子束到达与静电计相连接的收集器,通过直流放大器、电流计,在示波器上显示出各离子束产生的电流强度。某离子束的离子数越多,则流经电流计的电流强度也越大,便可得到各质荷比 m/e 的离子束的电流强度曲线。可用自动描绘仪加以记录。

2. 定性分析

天然的氦、氖、氩、氪和氙的各种同位素都是稳定的(无放射性)。例如氖共有三种同位素(见表1.2): ^{20}Ne , ^{21}Ne 和 ^{22}Ne 。当氖受到电子束轰击时



Ne^{+} 的电荷为1, ^{20}Ne , ^{21}Ne 和 ^{22}Ne 的质荷比分别为20, 21, 22。天然氖在质谱仪的磁场中分为三个离子束,它的电流强度-质荷比曲线,共有三个峰(图1.1)。其中以同位素 ^{20}Ne 的峰最高(为了便于

图示,将该峰缩小 10 倍,对该峰标以“ $\times 10$ ”,表示该峰的实际高度为图示高度的 10 倍),说明 ^{20}Ne 在氖的三种同位素中的相对丰度最高,达 90.51%。根据在各 m/e 处出现的波峰,对照表 1.2,即可检出各种稀有气体。

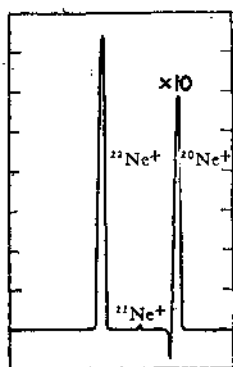


图 1.1 大气中氖的质谱图

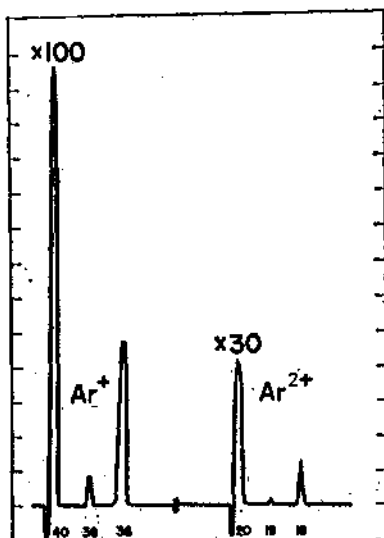


图 1.2 大气中氩的质谱图

天然的氩也有三种同位素 ^{36}Ar , ^{38}Ar , ^{40}Ar , 在电子轰击下,除生成 Ar^+ 外,也可以脱出 2 个电子生成 Ar^{2+} 。它的质谱图见图 1.2。

Ar^{2+} 的质荷比 m/e 为 $40/2$, 恰好和 Ne^+ 相同, 这样, Ar^{2+} 和 Ne^+ 发生重叠, 但这种情况并不多, 稀有气体稳定同位素中只有三组相重叠(表 1.10)。这种重叠不至使分析无法进行, 因为各稀有气体都具有几种同位素, 发生重叠的只是其中一种同位素。如氖、氩发生重叠的仅是 ^{20}Ne 和 ^{40}Ar 。其余的 ^{22}Ne , ^{36}Ar , ^{38}Ar 并不发生重叠。

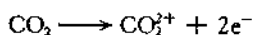
表 1.10 稀有气体稳定同位素质谱分析时峰的重叠

m/e	离子
20	Ne^+ , Ar^{2+}
40	Ar^+ , Kr^{2+}
43	Kr^{2+} , Xe^{2+}

3. 定量分析

质谱峰的高度表征该质荷比离子束的强度, 即该同位素的含量. 峰高同样品的气压和操作条件有关. 若固定样品的气压和操作条件, 即在相同气压和操作条件下测定试样和标准样品的质谱峰高度, 并加以对比, 就可以得出试样中该稀有气体的含量.

一般来说, 稀有气体彼此之间的干扰不大. 如表 1.10 所示, 若试样中氩的含量远远超过氖时, Ar^{2+} ($m/e = 20$) 要干扰 Ne^+ ($m/e = 20$) 的测定. 可选用 ^{20}Ne 的峰, 以免 Ar^{2+} 的干扰; 若试样中同时含有 CO_2 , 在电子轰击下,



CO_2 的 $m/e = 44/2 = 22$, 干扰 ^{20}Ne 的测定, 必要时可用化学方法先除去 CO_2 .

各类质谱仪的构造虽不同, 操作方法也各有差异, 但操作过程都应包括:

(1) 先将试样用 Orsat 气体分析器或质谱仪、色谱仪进行定性分析.

(2) 在定性分析中如发现试样中有严重的干扰物质时, 可用物理方法或化学方法除去; 如果被检成分的浓度太低时, 应先加以浓缩.

(3) 在相同条件下, 测得试样的质谱峰高 L_1 和标准样品 (单个稀有气体) 的质谱峰高 L_2 . p_1 、 p_2 分别为试样和标准样品的气压. 则试样中某稀有气体含量的粗计算值 C' 如下:

$$C' = [L_1/L_2][p_2/p_1] \times 100 \text{ mol}\%$$

精确值 C' 如下:

$$C = 100C'/M \text{ mol}\%$$

M 是样品中各个组分 C' 的总和, M 值应在 90—110 之间. 如果超出了这个范围, 应检查试样中是否遗漏了组分以及实验操作和计算有无错误.

现举一个实例来加以说明: 如表 1.11 所示, 测定氖、氩、氦混

表 1.11 希有气体质谱分析的实例

气体	m/e	波 峰 高 度			含量 (mol %)	
		标准样品	被 测 试 样		C'	C
			未 校 正	校 正 后		
Ne	22	1220	238	238	19.51	19.4
Ar	40	75900	35000	34925	46.01	45.9
Kr	40	216		75	—	—
Kr	80	22190	7720	7720	34.79	34.7
合 计					100.31	100.0

合气体的质谱, $p_1 = p_2$, 选择 m/e 为 22, 40, 84 处的波峰高度。22 和 84 处没有干扰;但在 40 处, Ar^+ 同 Kr^{2+} 重叠,但可以校正。

根据纯氩(标准样品)的峰高在 $m/e = 84$ 处为 22190;
 $m/e = 40$ 处为 216。则 Kr^{2+} 对 Ar^+ 峰的掺杂为

$$(216/22190) \times 7720 = 75$$

Ar^+ 在 $m/e = 40$ 处的实际峰高应为

$$35000 - 75 = 34925$$

然后按前式计算出 C' 和 C 值。除上述定量分析方法外,还可以用稳定同位素稀释法测定希有气体的含量。稳定同位素稀释法和放射性同位素稀释法在原理上完全相同。只不过前者用质谱仪测定加进去的稳定示踪同位素;后者用放射性探测器测定加进去的放射性示踪同位素。

2.5.2 色谱分析

由于气相色谱分析具有操作简便、快速、灵敏、样品用量少和成本低廉等优点,已广泛地用于希有气体及所含不纯物的分析中。在很大程度上已取代了发射光谱和质谱分析。但并不是完全排斥了发射光谱和质谱分析方法。事实上,这三种方法互为补充,当色谱分析遇到疑难时,往往要借助于发射光谱和质谱分析以进行校核。

1. 基本原理

在讨论稀有气体的分离提纯时曾提到，吸附剂对各种稀有气体的吸附有良好的选择性，越容易液化的气体越容易被吸附。利用吸附剂对它们吸附力强弱的差别，反复地进行吸附、解吸而达到分离纯化的目的。色谱分析就是利用这个原理将稀有气体和所含不纯物分离后，用物理方法对单个组分进行鉴定和测定。色谱分析过程大致可分为色层分离和检验两个部分。

(1) 色层分离

选用适当的吸附剂装入吸附柱中，然后将待测气体同载气(如二氧化碳、氮、氦、氩等)混合并通过吸附柱，被测气体经选择吸附而逐个地被分离。氮、氩作载气有许多优越性，但只有试样中不需要测定氮、氩时才可以使使用。

为了在吸附柱上使混合气体中各个组分得到分离，可以改变吸附柱的温度。如果逐次地适当提高吸附柱的温度，可使被吸附较牢的气体逐个地解吸出来。

(2) 检验

被分离后的单个气体被引入检验小池中，用物理方法测定。对稀有气体通常用测定热导率的方法。气体不断流经检验小池，

在其中只停留短暂时间，被称为“保留时间”。在某一“保留时间”，热导仪自动记录下该保留时间小池内气体的热导率，从而得到自动记录下来的热导率-保留时间曲线。各个组分显示一个相应的波峰。图 1.3 是氮、氦、氩混合物的色谱图。

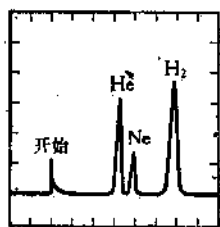


图 1.3 氮、氦、氩混合物的色谱图

热导率测定法的灵敏度可检出 10 ppm。若要进一步提高灵敏度，可用电离法：以氮(或氦、氩)作载气，使它同被检的单个气体一起引入检验小池中，用放射源或电火花先将载气激发到介稳态。

处于介稳态的载气将能量传递给被测组分使它电离；然后测定电离电流而得出被测组分的含量。例如用氩作碳氢化合物的载气，采用上述方法可检出 0.03 ppb 的丙烷。

如试样中含有可燃组分和氧时，可测定它们的燃烧热而得出该组分的含量。

2. 定性分析

用相同的操作条件测出试样和标准样品的色谱图，根据标准样品的“保留时间”进行对照，就可以检出各种稀有气体和所含的不纯物。

“保留时间”只是一个相对量，随仪器的结构和操作条件（例如吸附剂特性、吸附柱长度、吸附柱温度、气体的流速和压力等）而变化。某些气体（例如氧和氩）的保留时间相同。为了避免错误，最好用质谱分析或发射光谱分析对照和校核。

3. 定量分析

根据试样中某一组分色谱波形所包括的面积和标准样品色谱波形所包括的面积，按下式就可以求出被测组分的含量

$$C = p'V'A'C'/pVA \text{ mol\%}$$

C' 是标准样品的含量； p 和 p' 分别是试样和标准样品的压力； V 和 V' 分别是试样和标准样品的体积； A 和 A' 分别是试样和标准样品波形包括的面积，可以用几何近似法求积，或用自动积分器求积，也可将记录纸上的面积剪下来称重。

如果遇到有各组分的波形发生重叠时，应控制操作条件，例如减少样品用量、减少载气的流速、降低吸附柱的温度、增加吸附柱的长度等，借以保证各组分的波形不发生重叠。

为了提高灵敏度和准确性，可将色谱分析和质谱分析联用。从吸附柱分离出来的单个组分直接通往扫描质谱仪中进行测定。也可以通过质谱分析检查吸附柱的分离效果，以便及时改善吸附柱分离的操作条件，提高色谱分析的灵敏度和准确度。

2.5.3 其他分析方法

稀有气体和所含不纯物的分析,还有许多方法。有如折射率分析、密度法、声速法、磁导率法、X光荧光光谱分析、中子活化分析、氦的放射性分析、不纯物的化学分析、电极去极化分析等等。对这些方法这里就不一一讨论了,有需要时可以参考有关的专著^[4,8]。

2.6 稀有气体的主要用途

2.6.1 氦

氦的生产量和消耗量是很大的,1975年全世界的产量为 $890 \times 10^6 \text{ ft}^3$,其中美国的产量占80%。氦的主要用途如下。

1. 核反应堆的冷却剂

原子能反应堆需要用适当的液体和气体作冷却剂和导热的介质。氦是一种理想的冷却剂,这是由于它有许多优点,例如它的中子吸收截面很小,不生成放射性同位素;它的导热率高,因而冷却和传热的效率高;它的质量轻,抽送泵的动力消耗小;它的光学透明性好,便于操作;它还不侵蚀反应堆的结构材料,不像氢气具有向金属扩散引起金属变脆、二氧化碳在高温下和石墨反应生成一氧化碳等缺点。所以氦已成功地用作大型反应堆的冷却剂。

2. 潜水用的呼吸气

潜水员在水下工作时,如果用空气作呼吸气,在深水下由于压力很大,氮在血液中有较高的溶解度,当潜水员骤然浮出水面时,外界压力减小,氮气从血液中逸出要产生致命的“气塞病”。为了解决这个问题,最初是让潜水员以很缓慢的速度由水下上升,待氮气慢慢从血液中逸出,但这样太费时间,工作效率低。用氦和氧气配制“呼吸气”,供潜水员在水下使用,潜水员可迅速浮出水面不致

出现气塞病。但氮的导热率高,使潜水员体内的热量损失增大;氮对声音的传播速度也很高(达 969.9 m/sec , 见表 1.7), 使声音失真,给通讯联系带来困难。用氦代替氮,可克服这些缺点,但氦-氧呼吸气的成本过高。目前大多使用氮-氦-氧呼吸气,成本不很高,又能满足实际需要。随着大陆架的开发,特别是海底石油的开采,呼吸气的消耗量日益增加。

3. 飞船的浮升气体

在本世纪的二、三十年代,飞船是唯一的航空工具。最初飞船的浮升气体用氢气,氢气的密度最小,浮举力最大,但易引起燃烧爆炸。氮的密度仅略大于氢,浮举力只比氢小 8%,但不着火。当时由于飞船设计和操纵技术有缺点,抗风暴的能力很差,致使几艘巨大的飞船都毁于风暴。从此飞船就中断了发展,被飞机所取代。

到七十年代,石油的价格猛涨,而飞船所需的功率仅为飞机的 $1/20$, 对燃料的消耗比飞机少得多;还由于在某些特定条件下,飞船能起其他交通工具不能起到的作用。因此近几年对飞船又重新引起了相当的重视。飞船的速度虽比飞机慢,但燃料消耗少,载重大,噪音小。运输成本只相当于飞机的 $1/5$, 或载重汽车的 $1/3$ 。特别适用于地形崎岖和交通不便地区的开发和建设,尤其适于成套工业设备的短途吊运,无须拆装。例如用飞船吊运整套油田钻井架、整座预制房屋等等,可给生产和建设带来许多方便。在林区集运木材不致损坏山林的自然面貌。由于飞船能够担负现有各种交通运输工具无法完成的任务,现已有载重 200 吨以上的飞船。采用金属外壳结构,同时配备现代航空和无线电设备,增加了抗风暴能力,保证了飞船的安全。所以充氮飞船有良好的发展前景。国外有人估计到本世纪末,民用航空的 80% 将由飞船承担。飞船将成为氮的主要用户,氮气的需求量将大幅度增加。

4. 其他

氮还用作焊接的保护气氛,用于宇宙开发(火箭燃料的压缩

剂)、超导发电,超高真空及超低压工程以及气相色谱的载气等。

2.6.2 氦

如前所述,氦-氧呼吸气有热导率太高和传声失真等缺点。氦的热导率($11.00 \times 10^{-5} \text{ cal/sec} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$)比氮低,声速(435m/sec)也比氮低。故氦-氧混合物是理想的深水呼吸气。氦早就用于霓虹灯和电子工业中作为充气介质,现在又用作激光工作物质。液氦的沸点(20.07 K)同液氢接近,但它的密度大,蒸发潜热高,又不易蒸发,而且不着火,比液氢安全,所以液氦是很好的低温冷冻剂。

2.6.3 氩

氩过去主要在铌、钼、钨等难熔金属的冶炼中作为保护气。铝、铝合金和不锈钢的电弧焊接以及半导体材料单晶成长时也要用氩作保护气。近年发展起来的氩-氧炼钢,可以把钢水中的氢、氮等杂质吹除干净,增加钢材的耐氧化性、抗腐蚀性,同时提高了钢材的机械强度并降低了炼钢的成本。氩-氧混合脱碳法炼钢经过二十多年的研究,现已投入工业生产,被列为第七种基本冶炼方法,仅欧洲每年已用这种新方法炼钢数百万吨^[10]。这样一来,氩的需求量就急剧地增加起来了。例如日本在1975年炼钢用氩达840万标准 m^3 ,比1970年增加4.2倍。

此外,氩早就用作白炽灯的充填气体,用以减弱钨丝的挥发和热的散失,从而提高发光率和延长灯丝的寿命。氩还用作电子管的充填气体和大型色谱的载气。

2.6.4 氮和氙

氮的热导率比氩还低,更适宜作电光源的充填气体。氮和氙都具有几乎是连续的光谱,故在高压电弧放电下,产生极为明亮、类似日光的光线,被叫做“小太阳”。除用于特殊照明外,主要用作固体激光器的激励光源。例如用弧长75mm的石英氮弧灯激励掺

Nd^{3+} 的钕铝石榴石激光器, 可获得 100 W 以上的连续输出。

氦、氙本身又是激光工作物质。在基础科学研究中, 它们早就用作核探测仪器中的充填气体, 或用液氙作探测基本粒子的气泡室工作液。氦和氙具有标准的球形对称结构, 可用它们作为标准物质以测定其他物质的偶极矩。氦容易被吸附, 氦是理想的球形粒子, 因此用它来测定固体的表面积。

氙在医药中是性能极好的麻醉气体。氙-氧混合气体可产生深度麻醉, 具有副作用小、诱导和恢复期都很短等优点。但由于氙的价格昂贵, 难于普遍使用。

参 考 文 献

- [1] 冯光熙、黄祥玉, 《稀有气体化学》, 科学出版社 (1981)。
- [2] H. Hintenberger, H. W. Weber, H. Voshage, H. Wäntse, F. Begemann, E. Viescek, F. Wlotzka, *Science*, **167**, 543 (1970)。
- [3] J. G. Funkhouser, O. A. Schaeffer, D. D. Bogard, J. Zähringer, *Science*, **167**, 561 (1970)。
- [4] C. A. Cook (ed.), "Argon, Helium and the Noble Gases", Interscience (1961)。
- [5] J. C. Bailar Jr. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon press, vol. 1 (1973)。
- [6] M. Ohno, *Radiochem. Radio-Anal. Letters*, **27**, 299 (1976)。
- [7] 日本特許公報, 昭 51—12031。
- [8] В. Г. Фастовский, А. Е. Ровянский, Ю. В. Петровский, "Инертные газы", Атомиздат, 77 (1964)。
- [9] S. Lynu, C. Alesandrini, *Ammonia Plant Safety and Related Facilities*, **16**, 80 (1974)。
- [10] A. L. Hodge, *Tech. Moderne*, **67**(12), 37 (1975)。

1.3 氙的化合物^[3]

3.1 制备稀有气体化合物的早期工作

自上世纪末和本世纪初发现稀有气体后，曾用各种化学试剂进行过试验，但未发现有化学反应。于是将这族元素叫做“惰性”气体。尽管如此，仍有少数人试图合成稀有气体的化合物，在文献中不时有这方面的报道，现概括如下。

在1932年 Antropoff 报道，将氙同氯或溴用放电法反应，在液态空气冷冻捕集器内，得到比氯更容易挥发的暗红色物质。他认为这是氙的卤化物。随后有人采用这个方法，试图将氙同氟、氙同氟合成化合物，未能成功。这时 Antropoff 又重申坚信他们已合成了氙的卤化物。但不久又自我否定了他们原来的报道，认为前述氙的卤化物实际上是氧化氙和卤化氙，并未合成到氙的卤化物。

Yost 受到 Antropoff 第一次报道的启示，而当代著名化学家 Pauling 在1933年又从离子半径的计算，预言可制成 XeF_6 ， KrF_6 ，氟酸及其盐。于是 Yost 用紫外线照射法和放电法试图合成氯化氙和氟化氙，但也都没有成功。放电法合成氟化氙的具体方法，是将氟(600 torr)和氙(30 torr)混合后，在铜电极间施以30kV的电压进行火花放电。但未检验出有氟化氙的生成。

令人很感兴趣的是，事隔30年以后，在1963年却由 Kirshenbaum 用放电法成功地合成了四氟化氙。如果 Yost 在当时继续这项研究，是很有可能在那时就突破这一领域，而不致延误达30年之久。Yost 在1963年的一次关于稀有气体化合物的国际会议上致词，遗憾地回顾了1933年用放电法未能合成氟化氙的情景。这个事实在科学史上表明了一个值得吸取的教训。

自 1932—1933 年试图合成稀有气体的卤素化合物遭到失败，在其后的 30 年中，很少再有人作这方面的尝试，而转向于研究稀有气体的分子化合物了。

3.2 包 含 物^[2]

两种不同的分子互相结合在一起成为一种组成一定的化合物，叫做分子化合物。包合物是分子化合物中的一种。往往是以大分子（“主体分子”）包容着小分子（“客体分子”），靠分子间的 van der Waals 力结合起来。能否形成包合物还主要决定于主体分子和客体分子间的几何因素是否合适。根据主体分子所构成的形状，包合物又可以分为管状包合物和笼状包合物。稀有气体基本上都是被包容在笼状的主体分子内。即主体分子构成笼状晶格，把稀有气体包藏在笼中。它们的分子式可写成为 $nH \cdot mG$ ，其中 H 是主体分子， G 是客体分子， n 是每一个笼体单元所含有的主体分子数， m 是每一笼体单元内包藏客体分子的最大数目。

稀有气体的包合物在近几十年内曾被广泛地研究过。由于这种包合物有可能用于储存稀有气体而引起了人们的兴趣，至今在文献中还不时有新的报道。现按主体分子的种类对氩及其他稀有气体所形成的包合物，选择其中主要的介绍于后。研究包合物时，往往是对各种稀有气体同时进行，因此将氩、氦和氙的包合物放在一起讨论。

3.2.1 同水形成的包合物

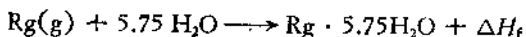
冰是以氢键而结合的笼状晶体，在低温和高压下，稀有气体充填在笼体空间内而形成包合物。迄今已确定氩、氦、氙、氡都能同水生成包合物。氦和氦即使在高压下也不能生成这种包合物。稀有气体 (R_g) 同水生成包合物的分子式为 $46 H_2O \cdot 0.8 R_g$ ，按理论计算，当水分子形成的笼体结构所包藏的 R_g 达到最大限度时，同每一稀有气体原子相对应的水分子数为 5.75。

各种稀有气体水分子包合物的性质如表 1.12 所示。它们的 van der Waals 键能可表示出包合物的稳定程度。由于水变成冰时要放热，因此包合物分子的生成热减去水变成冰所放出的热能，才是包合物的 van der Waals 键能。

表 1.12 稀有气体水分子包合物的性质

气体	H ₂ O				D ₂ O (重水)
	1 大气压下的 分解温度 (°C)	0 °C 时的 解离压力 (atm)	Rg · 5.75 H ₂ O 的生成热 (kcal/mol)	van der Waals 键 能 (kcal/mol)	1 大气压下的 分解温度 (°C)
Ar	-42.8	105	—	—	—
Kr	-27.8	14.5	13.9	5.65	-25.1
Xe	-3.4	1.5	16.7	8.45	-3.2
Rn	—	1	—	—	—

包合物分子的生成热 ΔH_f 可按下式计算



5.75 mol H₂O 变成冰时放出的热量为

$$5.75 \text{ mol} \times 0.0797 \text{ kcal/g} \times 18 \text{ g/mol} = 8.25 \text{ kcal}$$

因而包合物中每 mol 氙的 van der Waals 键能是：

$$13.9 - 8.25 = 5.65 \text{ kcal}$$

这样计算出来的 van der Waals 键能只是近似值。实际上，水变成普通的冰与水变成笼形晶体的冰时所放出的热量并不完全相等。

从表 1.12 还可以看出，这些包合物的稳定性是随稀有气体原子序数的递增而增大的。

氙同水形成的包合物可以用作麻醉剂，Pauling^[3] 曾对这类包合物的结构进行过探讨。除稀有气体水分子包合物外，1960 年制成了一系列（共 12 种）的稀有气体同水分子和有机分子共同结合的包合物。其分子式为 $\text{Or} \cdot 2\text{Rg} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 。Or 为丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳，Rg 为氙、氪和氙。这 12 种包合物中，以氙的包合物较为稳定，其中又以 $\text{CCl}_4 \cdot 2\text{Xe} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 为最稳

定。它在 1 atm 下到 13.7℃ 时才分解。最不稳定的是 $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot 2\text{Ar} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (1 大气压下在 -8℃ 时即分解)。

3.2.2 同氢醌形成的包合物

三个分子的氢醌可以通过分子间的氢键形成环状结构，每两个环状结构，一正一反，又构成一个笼体。将稀有气体填充其间就形成一种包合物。氢醌有三种可以互变的晶形，其中以 β -氢醌所形成的包合物最稳定，但纯 β -氢醌的笼状结构并不能牢固地包容稀有气体，必须在笼中嵌入其他大小适当的分子（如甲醇、水），才能使稀有气体包合物稳定。制备这种包合物时，必须给稀有气体保持相当大的压力，但一经形成包合物以后，就比较稳定了。例如氙-氢醌包合物，在 1 atm 的空气中放置数周，氙的损失不超过 10%。现已制成了氙、氦和氩的包合物。它们的性质列示在表 1.13 中。至今还没有得到过氦的氢醌包合物。氦须在 160 atm 下才能生成包合物。

表 1.13 稀有气体-氢醌包合物的性质

	形成包合物时的 气压 (atm) ¹⁾	分 子 式	包合物所含稀有 气体的重量(%)
Ar	40	$[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]_2 \cdot 0.8 \text{ Ar}$	8.8
Kr	30	$[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]_2 \cdot 0.74 \text{ Kr}$	15.8
Xe	14	$[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]_2 \cdot 0.88 \text{ Xe}$	26.0

1) 有水存在下。

3.2.3 同苯酚和氟代苯酚形成的包合物

氙、氦和氩同固态或熔化态（熔点 40℃）的苯酚可以生成包合物，它们的分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_{12} \cdot m\text{Rg}$ ， m 值和性质见表 1.14。

反应堆中的 ^{235}U 裂变时，要放出放射性的氙和氙，处理不当，要造成公害。过去采用先储存、待其放射性降低后，通过高烟囱向空中排放的办法来处理^[4]。如果用生成包合物的方法将氙和氙分离，是具有一定现实意义的，至今已对苯酚及其衍生物和稀有气

表 1.14 稀有气体-苯酚包合物的性质

	分解压力 (atm)			m (峰值)		0—40℃间的生成热 (kcal/mol 气体)
	0℃	25℃	40℃	固态苯酚	熔化苯酚	
Ar	33	136	335	2.92	—	—9.85
Kr	6	20	55	2.14	2.92	—8.97
Xe	1	3	6.5	4.0	4.0	—8.8

体所生成的包合物进行了广泛的研究。从大量实验结果总结出一条规律：凡衍生物的分子长度超过甲酚的（如硝基酚、氯代酚、溴代酚），就不能同稀有气体生成包合物；反之，衍生物的分子长度小于甲酚的（如氟代酚），则都能同稀有气体生成包合物。近年来，根据氟代苯酚-氙的二元体系相图，确证了对-氟代苯酚、邻-氟代苯酚同氙生成的包合物，它们的分子式为 $(\text{FC}_6\text{H}_4\text{OH})_6 \cdot \text{Xe}$ 。

3.2.4 其他包合物

4, 对-羟基苯-2, 2, 4-三甲基色满同氙生成包合物，分子式为 $(\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2)_6\text{Ar}$ 。给这个包合物加热时，放出气体的体积为包合物体积的 15 倍以上。

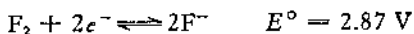
此外，稀有气体“包藏”在泡沸石的情形同包合物很相似。但泡沸石同稀有气体没有固定的定量组成关系，不能看作是包合物。泡沸石包藏稀有气体可以认为是一种吸附过程。

3.3 复合氟化物

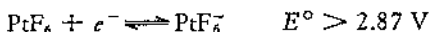
3.3.1 XePtF_6

1962 年 6 月，在加拿大工作的英国青年化学家 Bartlett 发表了制成六氟合铂酸氙的简报^[5]，震惊了化学界。Bartlett 原来从事无机氟化物方面的研究工作，自 1960 年以来，文献上报了几种新的铂族金属氟化物，其中有一种是铂的高价氟化物 PtF_6 。它是一种极强的氧化剂，氟化能力比单质氟还强。氟的标准电势为

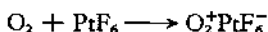
2.87V:



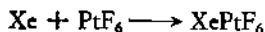
而 PtF_6 的标准电极电势为:



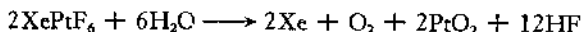
即较氟的标准电极电势更高。 PtF_6 的电子亲合力达 170 kcal/mol, 这也表明它的氧化本领是异常强烈的。 Bartlett 等在一次实验中, 将铂 (或铂盐) 同氟在玻璃或石英仪器中进行反应时, 意外地得到一种深红色的固体, 能在低于 100℃ 的真空中升华。 经过各种分析, 终于证明这种红色物质的化学组成为 PtO_2F_6 。 他为了验证并合成这种化合物, 按照它的化学组成, 用 PtF_6 的蒸气同氧气按等 mol 比在 21℃ 时混合, 果然也得到深红色固体, 经 X 光衍射和其他实验, 确定此化合物的分子式应为 $\text{O}_2^+\text{PtF}_6^-$, 其反应式为



这是第一次制成含二氧基阳离子 O_2^+ 的盐。 他考虑到氧分子的第一电离势为 12.2 eV。 既然 PtF_6 都可将氧分子氧化为 O_2^+ , 而氙的第一电离势仅为 12.13 eV, 比氧的第一电离势还略低, 那么氙也应有可能被 PtF_6 氧化。 他同时计算了晶格能。 如果生成 XePtF_6 , 它的晶格能应比 O_2PtF_6 的晶格能还要小 10 kcal/mol。 从上述两点推测得出结论: 用 PtF_6 和氙反应, 完全有可能合成 XePtF_6 。 他于是仿照合成 O_2PtF_6 的方法, 将六氟化铂的蒸气同氙按等 mol 比在室温下混合, 果然立即生成了橙黄色的固体, 其分子式为 XePtF_6 。



就这样, 合成了具有历史意义的第一个含有化学键的“惰性”气体化合物。 它在室温下是稳定的, 它的蒸气压低到可以忽略不计。 它的粉末发粘, 甚至在低温下也难磨细。 它不溶于非极性的四氯化碳中, 这意味着它可能是一种离子型化合物。 遇水则迅速分解, 并放出气体



实验证明, 随着 Xe 与 PtF_6 用量的不同, 氟铂酸氙的组成可在一定

范围内变动, $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_x$ 中的 x 值介于 1—2 之间。

3.3.2 XeMF_6 型化合物

除 XePtF_6 以外, 某些金属或非金属的六氟化物 MF_6 也可以同氙生成 XeMF_6 型化合物。但不一定从 MF_6 出发, 可以用 MF_5 同氙和过量的氟作用, 也可用 MF_5 同氟化氙反应而生成。

将氙、氟和固体的 PF_5 混合, 并进行辉光放电, 即生成不稳定的 XePF_6 。在这个放电过程中, 氙和氟能同玻璃仪器反应并生成固体的 Xe_2SiF_6 。

XeF_2 同某些金属的五氟化物也可以生成 XeMF_6 型的化合物, 例如将 XeF_2 溶解在无色液态的 SbF_5 中, 生成一种绿色溶液。从绿色溶液中可以分出一种黄色固体, 它的化学组成为 $\text{Xe}(\text{SbF}_6)_2$, 熔点为 60°C , 在室温下没有可察觉的蒸气压, 在玻璃器皿里放置数月之久也不发生变化, 这都说明它很稳定。根据它的熔点和沸点都不太高, 推测它有可能是一种分子加合物。它的红外光谱在 600 cm^{-1} 处有吸收峰, 和 SbF_6^- 相符, 说明它是一种离子型的分子加合物。 XeF_2 和熔融的 TaF_5 反应, 也得到灰黄色固体 $\text{Xe}(\text{TaF}_6)_2$ 。通过对 $\text{Xe}(\text{SbF}_6)_2$, $\text{Xe}(\text{TaF}_6)_2$ 的研究, 更进一步明确了 XeMF_6 型化合物实质上是氟化氙的分子加合物。从这里得到启发, 以后陆续制成了数以百计的氟化氙加合物。

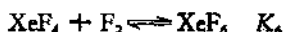
仿照合成 XePtF_6 的方法, 也合成了 $\text{Xe}(\text{RuF}_6)_2$ 。当氙同六氟化钌的用量为 1:3 时, 所得产物的外形很不均匀, 似乎还有一些被还原出来的 RuF_5 , 说明有副反应存在, 即同时发生了一种氧化还原过程。从这里得到一个重要的启示: 至少有一部分 RuF_6 和氙生成了氟化氙, RuF_6 实际上起着氟载体的作用。于是他们用氟直接同氙反应, 制成了氟化氙。从某种意义上说, XeMF_6 型化合物在历史上起到了通向制成氟化氙的桥梁作用。

3.4 卤化物

3.4.1 氙-氟平衡体系

从氙和六氟化钨的反应过程中,发现氟可以同氙起化学反应,于是用氟直接同氙化合,先后制成了 XeF_4 、 XeF_2 和 XeF_6 。最初停留于研制各别的氟化氙。后来发现 XeF_4 很难提纯,总是含有 XeF_2 和 XeF_6 。这就促使人们去研究氙-氟二元体系,弄清了氙、氟化合时的反应过程。

氙-氟二元体系在加热下,只生成 $n = 2, 4, 6$ 的 XeF_n ; 即使在高压下,也未生成 $n > 6$ 的 XeF_n 。反应如下:



平衡常数如表 1.15 所示。从平衡常数可以看出: 这三种氟化氙在室温下都很稳定; 只要选择适当的反应条件, 就可以制得很纯的 XeF_2 或 XeF_6 。但 XeF_4 中往往要掺杂 XeF_2 、 XeF_6 ; 平衡常数随温度降低而增高, 似乎低温对于反应有利; 但温度过低, 反应速度太

表 1.15 氙-氟平衡体系的平衡常数

$\begin{array}{c} K \\ \hline ^\circ\text{C} \end{array}$	$K_2 = \frac{[\text{XeF}_2]}{[\text{Xe}][\text{F}_2]}$	$K_4 = \frac{[\text{XeF}_4]}{[\text{XeF}_2][\text{F}_2]}$	$K_6 = \frac{[\text{XeF}_6]}{[\text{XeF}_4][\text{F}_2]}$
25	<u>$1.23 \times 10^{13.15}$</u>	<u>1.34×10^{11}</u>	<u>8.6×10^8</u>
250	<u>8.79×10^4</u>	<u>1.43×10^3</u>	<u>0.944</u>
300	<u>1.02×10^4</u>	<u>1.55×10^3</u>	<u>0.211</u>
350	<u>1.67×10^3</u>	<u>27.2</u>	<u>0.0558</u>
400	<u>3.59×10^2</u>	<u>4.86</u>	<u>0.0182</u>
501	<u>29.8</u>	<u>0.50</u>	<u>3.3×10^{-3}</u>

1) 数字下有横线者为计算值。

慢, 没有实际意义。例如将氙、氟混合物加热, 须在温度高于 120°C 时, 才发生可以察觉的反应。当反应温度超过 250°C 时, 反应则迅速达到平衡。从实用的观点出发, 250°C 被认为是氙和氟加热合

成氟化氙的最低极限值。

除反应温度外，氙和氟的比值以及初始压力对氟化氙的生成也有很大的影响。从图 1.4 可以看出，用加热法不可能得到很纯的某一种氟化氙，产物总是一种混合物^[6]。

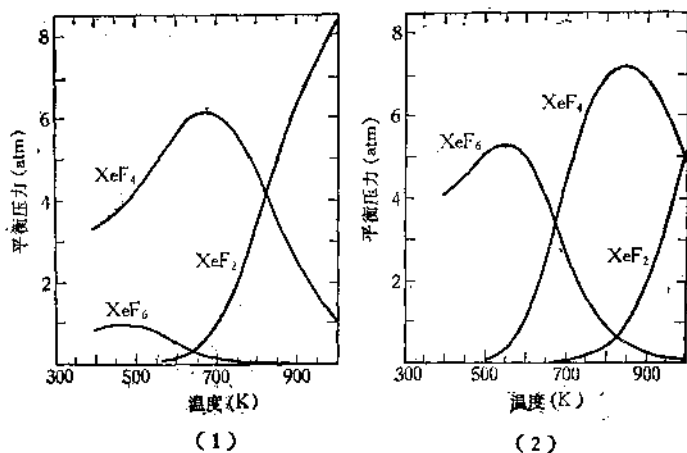


图 1.4 温度和压力对 XeF_2 , XeF_4 生成的影响

(1) 初始条件：每 1000 ml 含 125 mmol 的 Xe 和 275 mmol 的 F_2 。

(2) 初始条件：每 1000 ml 含 125 mmol Xe 和 1225 mmol 的 F_2 。

催化剂对氟化氙的合成有重要作用。镍、钴、钙的氟化物可显著地增加氙、氟的反应速度， Ag_2O 和 Ni_2O_3 更为突出，它们甚至在零度下可引起氙同氟的爆炸反应。某些化合物还显示出选择性催化的性质，例如用 MgF_2 作催化剂， $\text{Xe}:\text{F}_2 = 1:10$ ，在 120°C 实际上只生成 XeF_2 ；而在相同条件下，若用 NiF_2 作催化剂，则只生成 XeF_6 ，甚至当 $\text{Xe}:\text{F}_2 = 1:5$ 时也是如此。为了使氙-氟体系迅速反应，达到平衡并生成某种预想的氟化氙，可以选择适当的催化剂。

氙-氟体系反应的产物迄今只得到 XeF_2 ， XeF_4 和 XeF_6 。含奇数氟的氟化氙以及 XeF_8 还没有被确证过。 XeF 自由基是一个瞬时存在的粒子，它的半衰期是 $20\mu\text{sec}$ 。

3.4.2 四氟化氙

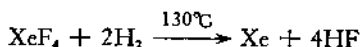
1. 制备

制备 XeF_4 可以用加热法、放电法、光化学法、高能辐射等方法。其中以加热法为最简单,光化学法可以连续进行,而且氙同氟按定量关系全部反应,不须用过量的氟。现只着重介绍加热法。

将体积比为一份氙和 5 份氟的原料气输入镍反应器内,在 400°C 下保持 1 小时,然后用水将反应器迅速冷却至室温。再将反应器放入 -78°C 的冷冻浴内,抽去未反应的氟,就得到一种无色固体。根据反应中氙和氟的消耗量计算,这个化合物中 F/Xe (原子比) 近于 4。当氟过量时,氙全部反应。为了进一步确证这

图 1.5 XeF_4 晶体,在直径为 22 mm 的石英小池中拍摄。

个化合物的组成,称取一定量的固体产物,用过量的氢在 130℃ 下还原,得到氙和氟化氢。用氢氧化钠溶液吸收氟化氢,然后用盐酸进行反滴定,从下列反应式证明产物是 XeF_4 :



XeF_4 是一种无色的单斜晶体,在室温下稳定。图 1.5 是在石英小池中(室温下)拍摄的照片;图 1.6 是 XeF_4 单晶放大后的照片。

这样就合成了第一个简单的二元稀有气体化合物。在这种加热合成方法中,氙同氟的反应是一种静态反应。也可以将氙和氟通入管道内在流动下加热生成 XeF_4 。最初合成 XeF_4 用的是单质氟,单质氟不仅制备困难,还由于它的剧毒和危险性,操作和使用都不方便。因而后来人们研究用性质较温和的含氟化合物来代替单质氟。在这方面的的工作已取得了进展,载入了有关的专利文献中^[7]。

用 N_2F_2 和氙在低于 200℃ 的温度下加热,可生成氟化氙(主要成分为 XeF_4 , 并混杂少量的 XeF_2 和 XeF_6); 如 N_2F_2 过量时,则

生成的 XeF_6 较多。为了制备含 XeF_4 为主的氟化氙，1 mol 氙至少需要 2 mol 的 N_2F_2 ，加热至 80—130℃，然后在低温下抽去未反应的气体和副产物，便可得到含 XeF_4 较高的氟化氙。将 CF_2Cl_2 同氙相混合，在高频放电下也能生成含 XeF_4 较多的氟化氙。未反应的气体经反复循环，可使 CF_2Cl_2 同氙达到定量反应。

制备 XeF_4 除上述加热法外，其他方法见表 1.16。

表 1.16 合成 XeF_4 的各种方法^[17]

放电合成法	将 1 体积的氙同 2 体积的氟通入反应器（浸在 -78℃ 的冷却槽内），放电条件为 1100 V、31 mA 至 2800 V、12 mA，历时 3 小时，反应产物主要是 XeF_4 ；若用 30 kV 电源火花放电，氙和氟发生燃烧反应，氙、氟之比为等分子时，生成 XeF_4 和 XeF_2 ，若氟过量，则主要生成 XeF_4 。
光化学合成法	在近紫外光照射下，氙同氟先生成 XeF_2 ， XeF_2 同氟在紫外光下继续照射，即获得 XeF_4 。控制适当的条件，所得 XeF_4 的纯度较高。
高能辐射合成法	用 ^{60}Co 的 γ 射线或 1.5 MeV 的电子流照射氙、氟混合物，在室温下即生成 XeF_4 和 XeF_2 的混合物。

XeF_4 中常含有 XeF_2 ，为了制取纯的 XeF_4 ，可在 XeF_4 - XeF_2 混合物中加入二氟化钴进行氧化反应，将 XeF_2 进一步氧化成为 XeF_4 。也可以将 XeF_6 热解来制备纯的 XeF_4 ：在 XeF_6 中加入氟化钠，mol 比为 $\text{NaF}:\text{XeF}_6 = 1:6.7$ ，然后进行热解，就可以得到很纯的 XeF_4 。也可以将 SnF_4 加入 XeF_2 和 XeF_4 的混合物中， XeF_4 在室温下同 SnF_4 生成复盐，然后在 50—100℃ 下热解，就可以得到纯的 XeF_4 。

2. 物理性质

XeF_4 是一种无色固体（液体和蒸气也是无色的），在室温下容易升华，升华热为 $14.5 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ ，升华后得到大而透明的晶体，熔点为 117.1℃。25℃ 时的蒸气压为 2.5 torr，2—117℃ 之间的蒸气压可用下述实验方程式表示：

$$\log p(\text{torr}) = \frac{3226.21}{T} - 0.4343 \log T + 12.3017$$

XeF_4 略溶于无水氟化氢中并不发生电离作用。它不溶于正 C_7F_{16} 中, 但略溶于 $\text{NOF} \cdot 3\text{HF}$ 中。

用 X 射线衍射法测定了 XeF_4 单晶的结构常数, 也用中子衍射

法测定了它的晶体结构和分子的几何形状。两种方法测得的分子结构都是平面正方形。 $\text{Xe}-\text{F}$ 键长经 X 射线衍射法测定为 $1.91 \pm 0.2 \text{ \AA}$, (图 1.7); 中子衍射法测定的 $\text{Xe}-\text{F}$ 键长为 $1.95 \text{ \AA}$, 键角为 90.0° XeF_4 是一种体心单斜晶体, 晶体结构和原子间的距离见图 1.8。

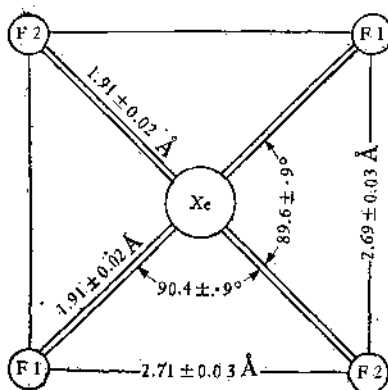


图 1.7 XeF_4 的几何构型

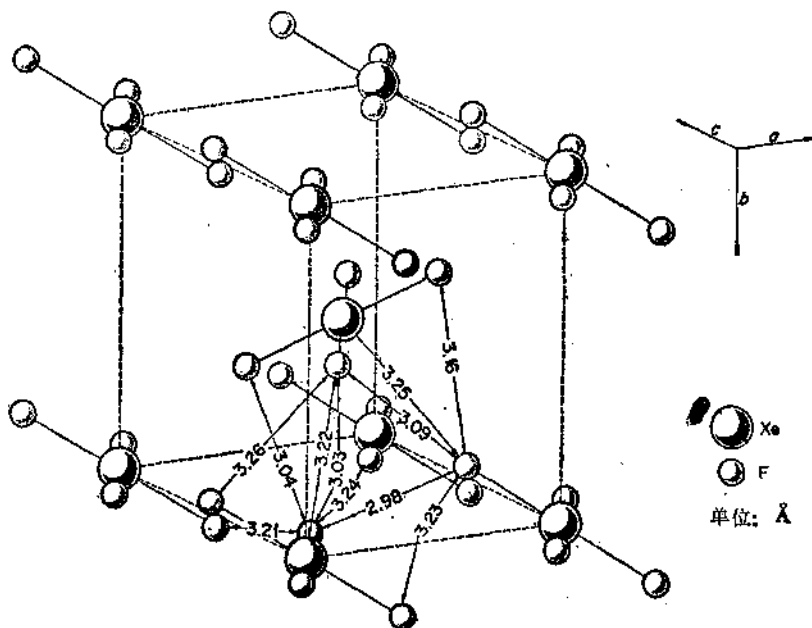
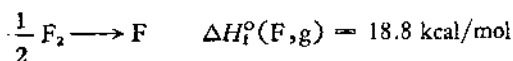


图 1.8 XeF_4 的晶体结构及原子间的性质

气态 XeF_4 的生成热经测定为 -51.5kcal/mol ，而



故可计算出 XeF_4 的平均热化学键能 ($E_{\text{Xe-F}}$) 为 31.7kcal/mol ^[6]。研究这些化合物中化学键的性质具有很重要的意义。下面汇集了一些实验结果。

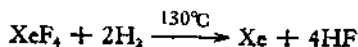
从 XeF_4 的核磁共振谱，得出屏蔽常数、化学位移值和偶合常数。这些数据都是核外电子密度的函数。可以反映出氟化氙的核外电子在氙、氟原子周围的排布情况。例如 XeF_4 的 ^{19}F 的化学位移表征 XeF_4 中氟原子核外电子密度同 $^{19}\text{F}_2$ 电子密度的差异，从而可判断出 XeF_4 的化学性质。 XeF_4 固体以及 XeF_4 溶解在无水氟化氢所测得 ^{19}F 的化学位移为 450×10^{-6} (正值)，这说明氙的电子密度往氟原子方面转移，相应计算出来的电荷分布 $q_{\text{F}} = -0.55$ ， $q_{\text{Xe}} = +2.2$ 。 XeF_4 的 ^{129}Xe 的化学位移值测得为 -5785×10^{-6} (负值)，也说明氙的电子密度往氟原子方面转移。从核磁共振谱的精细结构测出 $^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}$ 的偶合常数为 3860 Hz ，与 TeF_6 、 BrF_3 、 IF_5 相近似。从上述实验结果可肯定 XeF_4 中的化学键具有一定离子键的性质。

XeF_4 电子密度的分布还可用 Mössbauer 谱仪测定，结果与核磁共振一致。此外，还测定了 XeF_4 的红外吸收光谱和 Raman 光谱。根据振动光谱的基本振动频率，计算出的力常数 ($\text{m dyne/\AA}$)： $K = 3.00$ ； $K_{\text{rr}} = 0.12$ ； $K'_{\text{rr}} = 0.06$ 。

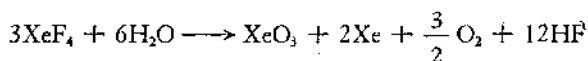
3. 化学性质

XeF_4 是一种稳定的化合物，可长期储放在镍容器中。只要不含水和氟化氢，也可长期放置在石英和硬质玻璃容器中。 XeF_4 的化学性质很活泼，是一种很强的氧化剂和氟化剂。

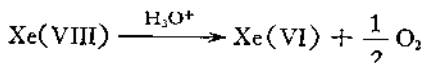
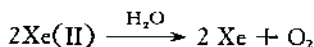
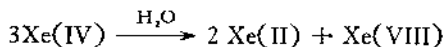
(1) XeF_4 被氢还原，定量地生成氙和氟化氢，这个反应可用于分析鉴定 XeF_4 ：



(2) XeF_4 同水反应, 将水氧化而放出氧:

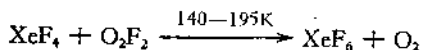
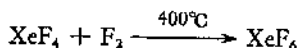
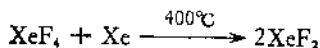


这个反应的机理很复杂, 首先是 Xe(IV) 产生歧化反应, 生成 Xe(II) 和 Xe(VIII) , 然后再各自同水反应:



氧化数为 +8 的氙化合物在酸性溶液中迅速释出氧, 在稀的碱性溶液中也释出氧, 但反应速度很慢。

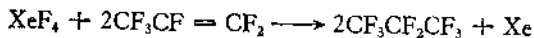
(3) XeF_4 在氙-氟平衡体系中是一个居中的化合物。同过量的氙反应, 可被还原为 XeF_2 ; 同过量的氟或 O_2F_2 反应时, 则被氧化为 XeF_6 ,



(4) XeF_4 是一种较强的氟化剂。例如令铂同 XeF_4 的无水氟化氢溶液反应, 铂便被氟化成为四氟化铂,



XeF_4 可使各种化合物氟化-氧化。例如可将希土的三氟化物氟化-氧化为四氟化物, 还可将 SF_4 氟化-氧化为 SF_6 , 但反应速度较慢。 XeF_4 可将全氟丙烯氟化成全氟丙烷:



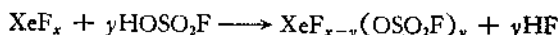
XeF_4 同芳香族化合物主要发生取代反应, 例如可将苯氟化成氟代苯, 甲苯则被氟化为对、邻、间三种氟代甲苯; 氟代苯会进一步被氟化为二氟代苯; 六氟代苯可被氟化为全氟代环己烷。

(5) XeF_4 在撞击或爆炸震动下都是稳定的, 不会发生爆炸性

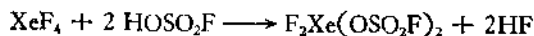
分解。但 XeF_4 同某些有机物接触时，由于产生剧烈的放热反应，可引起着火或爆炸。例如同四氢呋喃、二氧杂环己烷、丙酮、乙烯等作用时，因剧烈放热而自发着火。有人建议根据 XeF_4 同液态乙醇或丙酮反应时着火的现象，可用这种现象作为检验 XeF_4 的简易方法。如果 XeF_4 同丙酮或乙醇进行气相反应，则可引起爆炸。

(6) XeF_4 同氟磺酸的反应

氟磺酸中的 $-\text{OSO}_2\text{F}$ 是电负性很强的基团，可用它去取代氟化氙中的氟，生成氟化氙的衍生物。



Eisenberg 等^[8]用 XeF_4 同氟磺酸反应，得到 $\text{F}_2\text{Xe}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ ，



$\text{F}_2\text{Xe}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ 在 22°C 时是一种黄绿色液体，冷冻至 -78°C 时是一种白色固体，它较不稳定，在室温下经两周后就分解为 XeF_4 和 $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ 。另一组工作者^[9]重复这个实验，只得到含 $\text{Xe}(\text{II})$ 的 $\text{Xe}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ 和 FXeOSO_2F ，这两个化合物都是低熔点的固体或液体，加热即分解。他们认为上述实验不正确，可能是由于所用的 XeF_4 不纯，实际上生成了以 $\text{F}_2\text{XeOSO}_2\text{F}$ 为主的一种混合物。

3.4.3 二氟化氙

1. 制备

在合成 XeF_4 的过程中，从质谱仪中观察到有低价的氟化氙存在。后来，用质谱仪进一步研究氙、氟在加热下的反应产物，肯定了 XeF_2 的存在。现在可以用多种方法制备 XeF_2 ，在此着重介绍光化学法和加热法。

(1) 光化学合成法

这是一种合成 XeF_2 的有效方法，可以获得很纯的产品。这种合成方法早在 1962 年就报道过，以后经校核后，载于《无机合成》丛书中^[10]。实验装置如图 1.9 所示。

氟在紫外区的吸收谱带为 $2500-3500\text{Å}$ ，最大吸收值在 2900Å 处。于是采用 1000W 高压汞弧灯的紫外光作光源，经硫

酸钴和硫酸镍溶液滤光后,波长为 $2700 \text{ \AA}$ 的光线占 75%,将这种光线由石英透镜聚焦后,透过蓝宝石小窗射入反应室。在反应室内已装好分压各为 50mm 汞柱的氙和氟。在紫外光的照射下,氙

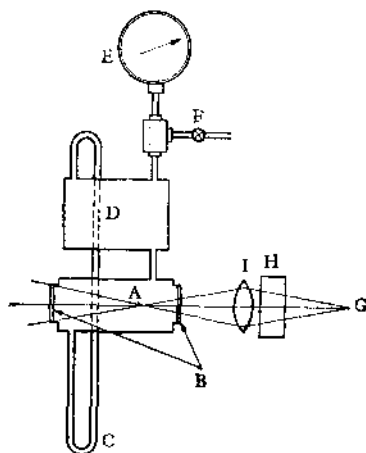
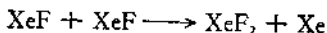
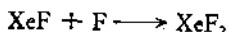
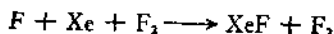
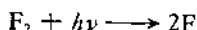


图 1.9 光化学法合成 XeF_2 的装置示意图

A. 镍反应室 B. 蓝宝石窗 C. 镍管,其下端浸在 Dewar 瓶内,保持 -78°C
D. 备用圆筒(也可以不用) E. 气压计 F. 开关,输入氙和氟,并同真空系统相连
G. 光源 H. 滤光池(内盛硫酸铅和硫酸镍溶液) I. 石英透镜,作聚光用

即同氟化合成 XeF_2 ,主要的反应据认为如下(未列出副反应):



反应结束后,将开关 F 同真空系统相连,将未反应的氙和氟抽去, XeF_2 留在被冷冻的 U 形管内,经加热分馏,即可得到纯度达 99% (含 $\text{XeF}_4 < 1\%$) 的 XeF_2 。

在日光照射下,也可使氙同氟化合成二氟化氙。将强烈的日光直射氙和氟的混合物,2 小时后就会出现无色晶体的 XeF_2 ;如果用白昼的漫射光,则需要 2 天后才能出现 XeF_2 晶体;同时在暗室内作对照实验,氙同氟在暗处不发生反应。

(2) 加热合成法

将分压为 60torr 的氟和 200torr 的氙通入一支镍反应管中, 加热至约 400℃, 即生成白色粉末状的 XeF_2 。催化剂对合成 XeF_2 有重大的影响。实验结果表明, 钯、镍和其他可生成离子键氟化物的金属(如钴、铜、铝), 对反应起催化作用, 在这些金属的表面上形成一薄层具有离子键的氟化物。而那些只能生成共价键氟化物的金属(如钛、铅、铝、钼、钨、铈、铌、铁、铬、钒、铈、铂) 则对反应没有催化作用。

在这些催化剂中, 以镍和钯研究得比较充分。在合成二氟化氙的反应中, 当氟和氙的分压各超过 60torr 时, 则合成反应是一个零级反应, 即反应速度同氟和氙的压力无关。这说明氟和氙被催化剂强烈地吸附, 并立即在催化剂表面上合成 XeF_2 。为了进一步弄清这个催化过程的机理, 用放射性示踪法证实了催化剂在氙

表 1.17 合成 XeF_2 的各种方法^[11]

-
1. 加热合成法 如上所述
 2. 光化学合成法 如上所述
 3. 放电合成法 氙氟混合物通过感应线圈放电电极, 在冷冻的指形管内(-78℃) 捕集产物
 4. 流动法 用氧或空气为载气, 反应温度 250—400℃, 产率为 60—70%
 5. γ -辐射法 高强度 ^{60}Co γ -射线照射 $\text{Xe}-\text{F}_2$ 混合物
 6. 电子束照射法 用 van de Graaff 加速器高能电子束照射 $\text{Xe}-\text{F}_2$ 混合物
 7.
$$\text{Xe} + 2\text{CF}_4 \xrightarrow{\text{放电}} \text{XeF}_2 + \text{C}_2\text{F}_6$$
$$\text{Xe} + 2\text{SiF}_4 \xrightarrow{\text{放电}} \text{XeF}_2 + \text{Si}_2\text{F}_6$$
 8. $\text{Xe} + \text{CrF}_3 \longrightarrow \text{XeF}_2 + \text{CrF}_3$
 9. $\text{Xe} + \text{CF}_3\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{XeF}_2$ (通过放电管)
 10. $\text{Xe} + \text{CF}_3\text{OF} \longrightarrow \text{XeF}_2$ (250 atm, 500 K)
 $\text{Xe} + \text{FSO}_3\text{F} \longrightarrow \text{XeF}_2$ (150 atm, 450 K)
 11. $\text{Xe} + \text{O}_2\text{F}_2 \longrightarrow \text{XeF}_2 + \text{O}_2$
 12. 通过 CsI 窗孔紫外光照射 $\text{Xe}-\text{F}_2$ 混合物, 20K
 13. 室温下日光照射 $\text{Xe}-\text{F}_2$ 混合物(氟过量, 硬质玻璃容器)
 14. $\text{XeF}_4 + \text{Xe} \longrightarrow 2\text{XeF}_2$ (高压下)
 15. N_2F_2 (过量) + $\text{Xe} \longrightarrow \text{Xe}$ 的氟化物混合物 (80—150℃)
-

和氙的混合物中,系先将氙吸附在催化剂的表面上,并就在吸附状态下,氙同氟化合成成为 XeF_2 。在氙和氟的 mol 比为 1:10 的原料气体中,加入具有高比表面的氟化镁或氟化镍作催化剂,在较低温度 (120°C) 下就能完成反应。用氟化镁作催化剂时生成 XeF_2 , 若用氟化镍作催化剂则仅生成 XeF_6 , 甚至当原料气体的氙、氟比为 1:5 时, 仍生成 XeF_6 。这说明这类选择性催化反应的特性是很突出的。

在特制的高压脉冲放电室内, 氙和氟(初始压力为 6atm) 也可以合成为 XeF_2 。这个反应的反应机理是在高压脉冲放电时, 产生的局部高温使气体受热, 从而引发合成反应, 放电室内的压力随即下降。在反应室的壁上生成了二氟化氙晶体。

(3) 其他合成方法^[11]

除上述两种合成方法外, 还有许多种合成 XeF_2 的方法(见表 1.17)。合成的要点在于应从系统中迅速地将生成的 XeF_2 移出, 以防止它继续反应而生成 XeF_4 。

2. 物理性质

XeF_2 是一种无色固体, 在室温下容易升华而形成大的透明晶体。在 25°C 时, 固体的蒸气压为 4.6 torr。0— 115°C 的蒸气压可用下述公式表示:

$$\log p(\text{torr}) = \frac{-3057}{T} - 1.2352 \log T + 13.9697$$

XeF_2 的熔点最初测定为 140°C 。后来经许多人重测, 并根据 5—350 K 的热容及有关热力学数据, 确定它的熔点为 129°C 。 XeF_2 的蒸气也是无色的, 具有令人发呕的恶臭。 XeF_2 易溶于无水氟化氢、 $\text{NOF} \cdot 3\text{HF}$ 和 IF_5 中, 并不发生电离。在 $\text{NOF} \cdot 3\text{HF}$ 中的溶解度很大, 16°C 时为 73.2%, 80°C 时达 83.8%。

固体 XeF_2 晶体属体心四方晶系(图 3.10), $a = 4.315 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 6.990 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $\text{Xe}-\text{F}$ 键长为 $2.00 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 。 XeF_2 气态分子是一种直线状的对称分子, 对称群为 $D_{\infty h}$, 它的

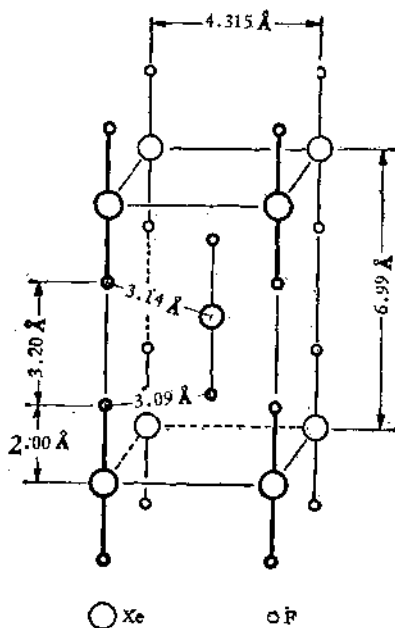


图 1.10 XeF₂ 的晶体结构和原子间的距离

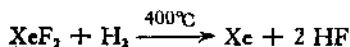
Xe—F 键长,用高分辨率的红外光谱仪测得为 $1.9773 \pm 0.0015 \text{ \AA}$, 比固体 XeF₂ 的键长略短。从 XeF₂ 的核磁共振谱测得了屏蔽常数和化学位移。从这些结果推断出 XeF₂ 的电子排布情况同 XeF₄ 相似, XeF₂ 中的 Xe—F 键也具有一定离子键的性质。

3. 化学性质

XeF₂ 是一个稳定的化合物,可长期储放在镍制容器中或干燥的石英和玻璃器皿中而不发生变化。同其他氟化氙相比较, XeF₂ 是一种温和的氟化剂和氧化剂,可生成多种氙化合物。因此对 XeF₂ 的化学性质研究得比较详细,现将它的主要化学反应讨论如下。

(1) 基本反应

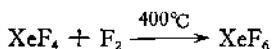
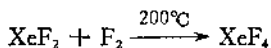
1) 同氢反应



在反应中定量地放出氙和生成氟化氢，通常用这个反应来分析 XeF_2 。

2) 同氟的反应

XeF_2 可进一步同单质氟反应生成 XeF_4 和 XeF_6 ：



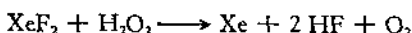
O_2F_2 也可以将 XeF_2 进一步氟化成为 XeF_4 和 XeF_6 。

3) 水解反应

XeF_2 的水解过程很复杂，将在本专题 3.6.1 中详细地讨论。

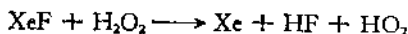
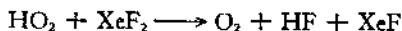
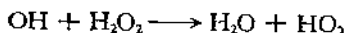
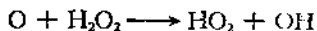
4) 同 H_2O_2 的反应

将 XeF_2 加入到室温下的 H_2O_2 水溶液中，其总反应如下：



$$-\frac{d[\text{XeF}_2]}{dt} = k[\text{XeF}_2]^{1.5}, \quad k = 0.12 \text{ M}^{-0.5} (\text{pH} = 2-4)$$

据研究，这个反应的机理如下：



反应中出现了自由基 O 、 OH 、 XeF ；并生成了 HO_2 。 HO_2 是水溶液辐射化学的重要产物之一。它是通过 H 同 O_2 相结合而成，而在这里是通过 O 、 OH 、 XeF 等自由基同 H_2O_2 生成的。实际上 XeF_2 水解时本来就是要生成过氧化氢的（参阅本专题 3.6.1）。 XeF_2 的水解过程显示出高能化学反应的某些特点，这方面的工作可能有广阔的前景。

(2) 同无机物的反应

1) 不生成氙化合物

XeF_2 是一种具有氧化性的氟化剂，往往会同时发生氟化和氧

化反应。XeF₂ 被还原时放出氙，但不生成氙化合物。作为氟化剂来说，无论从热力学或动力学的观点，XeF₂ 的氟化本领不如单质氟或某些氟化物。对比它们的氟化-氧化能力，活动顺序如下：



XeF₂ 的位次靠后，显示出有一定的钝性，也正因为如此，用 XeF₂ 作氟化剂比较安全和操作方便。此外，XeF₂ 在反应后，氙一般不会进入到产物中，释出的氟可以循环使用。所以它是一种很好的氟化剂。它可以氟化许多无机化合物。Burn 等^[2] 复核了已发表过的 XeF₂ 对各种无机物氟化的实验结果，归纳出氟化时的某些规律，总结出 XeF₂ 是一种选择性很好的无机物氟化剂。必须指出，XeF₂ 只有在气相和非水溶液中才具有氟化性质，它在水溶液中只能起氧化剂的作用(参阅本专题 3.6.1)。

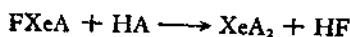
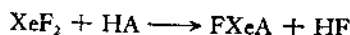
2) 生成氙化合物

XeF₂ 中的氟可被电负性较强的基团取代，生成氟化氙的衍生物。这是目前制取氙化合物的重要途径之一。表 1.18 列出了部

表 1.18 XeF₂ 中的氟被某些基团取代所生成的氙化合物

反 应 物 HA	生 成 的 氙 化 合 物	
	一 取 代 物 XeA	二 取 代 物 XeA ₂
HOSO ₂ F	FXeOSO ₂ F 无色固体	Xe(OSO ₂ F) ₂ 灰黄色固体
HOClO ₂	FXeOClO ₂ 无色物(熔点 16.5°C)	Xe(OClO ₂) ₂ , >0°C 为红色液体并分解
HOTeF ₄	FXeOTeF ₄ 灰黄色液体	Xe(OTeF ₄) ₂ 无色固体
HOSeF ₄	FXeOSeF ₄ 浅黄色液体	Xe(OSeF ₄) ₂ 晶体
HOSO ₂ CF ₃	FXeOSO ₂ CF ₃ , <0°C 为无色固体	—
HOSO ₂ CH ₃	FXeOSO ₂ CH ₃ , <0°C 为无色固体	—
无水 HNO ₃	FXeNO ₃ 红棕色	Xe(NO ₃) ₂ 红棕色
HOPOF ₄	FXeOPOF ₄ 灰黄色固体	Xe(OPOF ₄) ₂ 灰黄色固体
HN(SO ₂ F) ₂	FXeN(SO ₂ F) ₂	—

分的这类氙化合物。反应通式为：



其中 HA 是反应物, A 是电负性较强的基团。

这些氙化合物的热稳定性都不如 XeF_4 , 只有 HOTeF_5 和 HOSeF_5 生成的氙化合物较为稳定, 它们的二取代物在 100°C 时开始分解, 130°C 时则大量分解。 HNO_3 所生成的氙化合物还来不及鉴定就已经分解了, 所以还不能肯定相应化合物的存在。 这类氙化合物都能同水反应, 生成氙、氧和相应的酸。 $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ 同水的作用很缓慢, 但在碱性溶液中则反应很剧烈。

对这类化合物的结构和化学键的性质曾进行过某些探讨。 经核磁共振谱和 Raman 光谱证实了 $\text{FXeN}(\text{SO}_3\text{F})_2$ 中 $\text{Xe}-\text{N}$ 键的存在。 FXeOSO_3F 经 X 光结构分析, 确证 Xe 形成两个共价键, 一端同 F、一端同 SO_3F 基团中的氧相联结。 $\text{O}-\text{Xe}-\text{F}$ 键是直线形的 (图 1.11)。

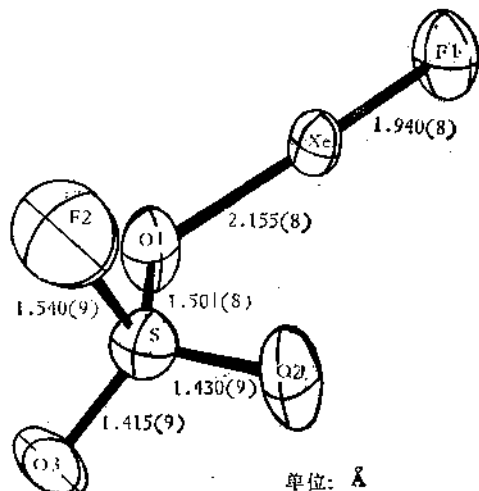


图 1.11 FXeOSO_3F 的分子结构

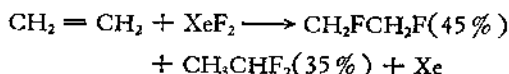
(3) 同有机物的氟化反应

有机化合物的氟化是近代化学中的重要课题。用单质氟作氟化剂, 由于技术和安全方面的困难, 受到很大限制, 反应剧烈不易控制, 可引起有机化合物的断链, 或者一直进行到生成为全氟化合物。利用其他氟化剂, 如 HF 、某些金属氟化物、卤素氟化物, 虽然

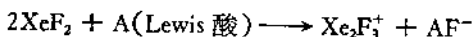
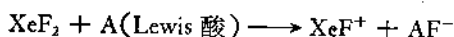
也可以同有机物发生氟化取代反应,但反应物的产率一般都较低,选择性也较差。氟化氙的出现随即引起了重视,开始探索利用它作氟化剂的可能性。 XeF_4 和 XeF_6 同水易生成具有爆炸性的 XeO_3 , XeF_6 的氟化-氧化性质太强,可引起有机物的断链。唯独 XeF_2 的氟化性比较温和,又比较稳定,操作比较安全,而且反应物的产率和氟化选择性也都比较好。在近几年内,二氟化氙对有机物氟化的研究已取得了很大的进展。

1) 非环化合物

烯烃的直接加氟反应比较难于控制,容易发生取代反应和断链。用 XeF_2 作氟化剂可以使烯烃的氟化反应得到一定的改善。气相氟化反应在室温下按下式进行



XeF_2 能溶于纯乙腈(CH_3CN)中,在室温下只是单纯溶解,不发生化学反应;当升高温度到乙腈的沸点时, XeF_2 就对乙腈发生氟化。 XeF_2 能溶于 BrF_3 、 HF 、 IF_5 、 SO_2 等之中,起初也不发生化学反应,但只要有痕量的Lewis酸*存在时, XeF_2 就会同这些溶剂发生氟化-氧化反应。对于Lewis酸在这里所起的作用,有人提出如下解释: XeF_2 被溶解在这些溶剂中时呈分子状态,没有发生电离;当加入Lewis酸时, XeF_2 电离而产生 XeF^+ :

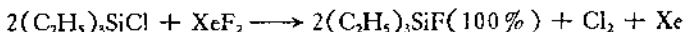
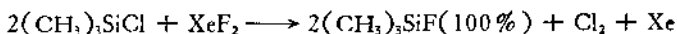


XeF^+ 和 Xe_2F_3^+ 的反应能力比 XeF_2 强得多,所以在 XeF_2 的乙腈溶液中只要有痕量的Lewis酸(如 BrF_3 、 AsF_5 、 PF_5 或 TiF_4)存在时, XeF_2 就会同乙腈发生反应而放出氙。

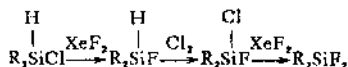
氟代硅烷是有实际意义的化合物。 XeF_2 对硅烷(以乙腈为溶剂)的氟化有下述规律:含 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键的硅烷同 XeF_2 反应时只需几分钟,就能完成氟同氯之间的交换反应,生成氟代硅烷;但 XeF_2

* 1938年 G. N. Lewis 提出广义的酸碱定义:凡能提供电子对以形成键的物质叫做碱,即电子对“给予体”;凡能接受电子对的(电子对“接受体”)叫做酸。

不同 Si—C, Si—O 键反应.



XeF_2 对仅含 Si—H 键的硅烷不能直接发生氟化反应, 但如果硅烷中同时含有 Si—Cl 键时, 则能很快完成氟化反应. 反应机理是 XeF_2 首先同 Si—Cl 键反应, 释放出的氯随即将 Si—H 键转化为 Si—Cl 键. 这样, XeF_2 就能将它进一步氟化成为二氟代硅烷了.

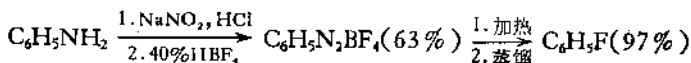


2) 碳环化合物

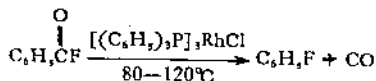
由于 XeF_2 对碳环化合物具有优良的选择性氟化的性能, 比传统的氟化过程简便, 在这方面的成果较多, 下面只举几个例子来加以说明.

苯的氟化

由苯和它的同系物直接氟化制取一氟代苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$), 用传统的氟化剂有许多困难. 用间接氟化法往往要经历很曲折的反应. 例如用经典的 Balz-Schieman 反应, 需先将苯胺偶氮化, 然后加热、蒸馏.



或从 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}$ 出发, 用特殊催化剂脱去 $-\text{C}=\text{O}-$ 基:

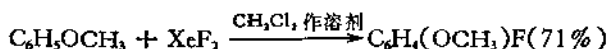


XeF_2 对苯直接进行氟化制取氟代苯有良好的效果, 以四氯化碳为溶剂, 生成 68% 的氟代苯. 反应机理为自由基反应. 除氟代苯外, 还生成了少量的联苯. 苯的同系物甲苯、氯苯等同 XeF_2 反应, 也生成少量的联苯. 体系的电子顺磁共振谱表明有对位 $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{R}^+$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}, \text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$) 自由基存在. XeF_2 可将电极电势较高的化合物变为阳离子自由基, 起到 $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{R}^+$ 自

由基生成剂的作用,有很重要的实际意义。

含苯氧基的化合物

含苯氧基 (C_6H_5O) 的氟化合物是有价值的药物,用传统的氟化方法合成时流程较长。利用 XeF_2 的选择性氟化性能,直接对苯环进行氟化,只须一步反应就可完成,例如:

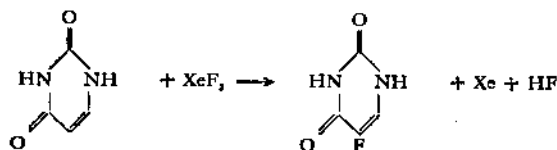


稠合苯环

苯的氟化物有重要的实际意义,用传统方法合成 1,4-二氟代萘很困难,一般都用间接氟化法,需要经历很曲折的反应。用 XeF_2 直接对萘进行氟化,除得到 1-氟代萘 (45%) 及 2-氟代萘 (9%) 之外,还得到 15% 的 1,4-二氟代萘。用 GLC (气液色谱) 法可分离出高纯的 1,4-二氟代萘。蒽、苊也可以被 XeF_2 直接氟化成为氟代蒽和氟代苊。

3) 杂环化合物

5-氟代尿嘧啶是一种有价值的药物,有可能用来抗癌。在生物化学方面,它是同核酸有关的一类化合物。在室温下尿嘧啶可以被 XeF_2 一步直接氟化成为 5-氟代尿嘧啶:



3.4.4 六氟化氙

1. 制备

当先后制成 XeF_4 和 XeF_2 以后,预料若用大量过剩的氟,可以生成氧化态更高的氟化氙。其后不久就制成了 XeF_6 。制备方法与 XeF_4 , XeF_2 的相似,但只能用单质氟而不能含氟化合物。根据氙-氟体系的平衡常数,除增加氙/氟比中的氟用量外,要控制反应在适当的温度和压力下进行。反应的最佳条件是: F/Xe 比为

20、250℃和 50 atm, XeF_6 的产率可达 95% 以上(这个方法经重复实验和校核后, 已载入《无机合成》丛书^[13])。如果用 NiF_2 作催化剂, 氙/氟比只要 1:5、200℃, 便可获得高纯的 XeF_6 。

除加热合成法外, 还可采用其他方法来合成 XeF_6 (表 1.19)。

表 1.19 合成 XeF_6 的各种方法^[13]

1. 将 F_2 和 Xe 的混合物放在不锈钢容器中外冷至约 -115°C 或 $80^\circ\text{C}^{(1)}$, 用镍网内电热至 $350-450^\circ\text{C}$
2. 放电合成法 (Xe/F_2 比为 1:3)
3. 在 NaF 存在下将 $\text{Xe}-\text{F}_2$ 混合物在镍反应器中加热至 250°C , 150 小时
4. $\text{XeF}_4 + \text{O}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_6 (-133^\circ\text{C} \text{ 至 } -78^\circ\text{C})$

⁽¹⁾ 根据 XeF_4 的熔点 (49.5°C) 和沸点 (75.5°C), 原文献——E. E. Weaver *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 111(1963)——所述的外冷温度 80°C 可能有误, 似应为 -80°C 。

用各种方法制备的 XeF_6 中往往混杂有少量的 XeF_4 , 由于这两个化合物的蒸气压很相近, 用分馏法很难加以分离。但可利用 XeF_6 容易同 NaF 生成加合物的性质来提纯 XeF_6 。 XeF_6 迅速同 NaF 生成加合物, 而 XeF_4 和 XeF_2 在相同条件下, 几乎不同 NaF 生成加合物。据此可将加合物 $\text{XeF}_6 \cdot \text{NaF}$ 同 XeF_4 分离, 然后再将 $\text{XeF}_6 \cdot \text{NaF}$ 热解, 就可以得到纯净的 XeF_6 。

制备过程中要严防水分进入反应体系。如有水分参与反应时, 不仅使产品中混杂有 XeOF_4 , 更严重的是, XeF_6 会同水生成具有猛烈爆炸性的 XeO_3 。为了预防发生事故, 要求制备 XeF_6 的镍反应器能承受 400atm (室温下) 的压力。操作时并应设置防护屏。

2. 物理性质

XeF_6 在室温下是一种无色固体, 熔点 49.5°C , 在 25°C 时的蒸气压为 28.9 torr, 蒸气是黄色的。在精确测定 XeF_6 4—350K 的蒸气压和热容时, 发现了一种异常现象。在温度为 253.8 和 298.8K 时的热容量显示最高值。这说明在这两个温度下, XeF_6 的结构可能发生了变化。 XeF_6 在各个温度范围内的蒸气压可用下述方程式来表示:

固体 XeF_6 , 253—292K

$$\log p \text{ (torr)} = \frac{-3313.5}{T} + 12.5923$$

固体 XeF_6 , 292—322.63K

$$\log p \text{ (torr)} = \frac{-3093.9}{T} + 11.8379$$

液态 XeF_6 , 322.63—350K

$$\log p \text{ (torr)} = \frac{-6170.8}{T} - 23.6781 \log T + 80.7777$$

XeF_6 在25℃时的蒸气压仅为 28.9 torr, 这个现象是令人惊讶的, 因为现有的 16 种金属和非金属的氟化物的蒸气压都远较 XeF_6 为高, 何况 XeF_6 还是气体氙同氟生成的化合物呢? 现列出几种金属和非金属六氟化物的蒸气压 (表 1.20)。为了便于对比, 作者根据上式计算了 XeF_6 达到各蒸气压值所需的温度。很显然, 为达

表 1.20 某些六氟化物的蒸气压¹⁾及熔点^[14]

温度 (°C) 化合物	蒸气压 (torr)						熔点 (°C)
	1	10	40	100	400	700	
MoF_6	-65.5	-40.8	-22.1	-8.0	17.2	36.0	17.0
SeF_6	-118.6	-98.9	-84.7	-73.9	-55.2	-45.8	-34.7
SF_6	-132.7	-114.7	-101.5	-90.9	-72.6	-63.5	-50.2
TeF_6	-111.3	-92.4	-78.4	-67.9	-48.2	-38.6	-37.8
WF_6	-71.4	-49.2	-33.0	-20.3	1.2	17.3	-0.5
UF_6	-38.8	-13.8	4.4	18.2	42.7	55.7	55.7
XeF_6 ²⁾	-10.0	12.0	29.0	41.3	—	—	49.5

1) 本表和一般蒸气压表的排列方式不同, 表中所列数值系达到各指定蒸气压时所需的温度。

2) XeF_6 的数据是作者按公式计算的。

到某相同的蒸气压值, XeF_6 比其他六氟化物所需要的温度都高, 这也就是说, 在相同温度下, XeF_6 的蒸气压值比其他六氟化物都低得多。为了解释这一现象, 人们进行了各种推测和实验, 现已确定 XeF_6 在沸点 (348.7 K) 时的气化焓高达 32.72 cal/mol · deg, 并根据 XeF_6 液体的热容量急剧升高的现象, 可推测 XeF_6 在液态

下有缔合和聚合的现象。现已确证在低温下它以 Xe_4F_{24} 的聚合状态存在。气态 XeF_6 分子的聚集状态同液态 XeF_6 显然不同。根据实验结果,得知 XeF_6 气态分子的第二 virial 系数,可推断 XeF_6 处于单分子状态。

固态 XeF_6 的结构和价键性质的研究也取得了进展。从 XeF_6 的核磁共振谱得知 ^{19}F 的化学位移为 300×10^{-6} 。相应计算出来的电荷分布 $q_{\text{F}} = -0.4, q_{\text{Xe}} = +2.4$, 价键的性质同 XeF_4 和 XeF_2 相似,也具有一定离子键的性质。

XeF_6 的几何构型是一个长期争论未解决的问题。在合成 XeF_6 以后,鉴于已有的15种六氟化物都是正八面体结构,因而预料 XeF_6 也应该是正八面体的。分子轨道法计算的结果也同这种判定相吻合。但出乎意料的是,电子衍射法测定表明, XeF_6 的对称性并不那么好,说明它的几何构型不是正八面体的,而是略为被扭曲或畸变的八面体。Gillespie 用价电子对互斥理论计算,认为 XeF_6 却应是变形的八面体,但变形的程度却远远超过了实验数据。这样一来,原有的理论不能很好地解释实验结果,给理论提出了新课题。Bartlett 等提出 XeF_6 的几何构型有三种可以互变的异构体(图 1.12)^[15]。

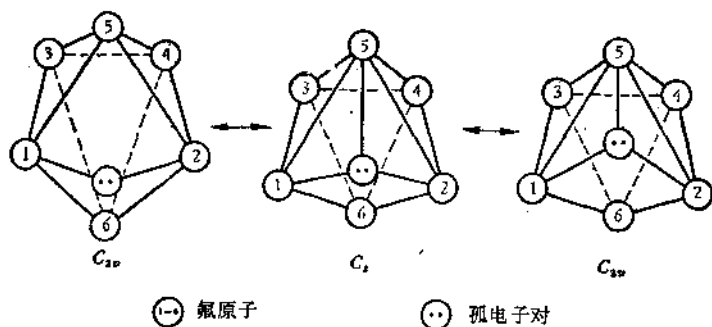


图 1.12 XeF_6 的几何构型

这三种异构体的能级略有差异,氙的未共用孤电子对在这三种异构体中所处的位置各不相同, C_{3v} 中的孤电子对位于一个平面的中心。Gavin 等对 XeF_6 的电子衍射图详加分析,确认 XeF_6 是非 O_h

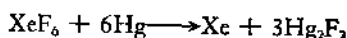
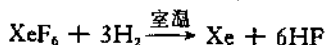
对称,它能迅速地发生分子重排,存在着几种电子排列的异构体。在不同温度下测定了 XeF_6 的 Raman、紫外和可见光谱。这些光谱是温度的函数,据此推测 XeF_6 确可能有上述三种电子排布不同的异构体。

电子衍射法测得 XeF_6 中的 $\text{Xe}-\text{F}$ 键长为 $1.890 \text{ \AA}$ 。它在 $103-301\text{K}$ 时属于体心立方晶系,在 -80°C 时的 $a_0 = 25.06 \text{ \AA}$; 温度高于 301K 时为单斜晶系, $a_0 = 9.33 \text{ \AA}$, $b_0 = 10.96 \text{ \AA}$, $c_0 = 8.95 \text{ \AA}$, $\beta = 91.9^\circ$ 。

3. 化学性质

XeF_6 是一种热力学稳定的化合物,可长期贮放于干燥的镍或镍合金的容器中;但即使在很干燥的情况下,也不能储放在玻璃或石英容器中,因为 XeF_6 在室温下能同 SiO_2 反应。它的化学性质较 XeF_2 和 XeF_4 活泼,是一种很强的氧化剂和氟化剂。

(1) 同氢和汞的作用

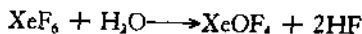


这两个反应都是定量的,可用来分析测定 XeF_6 。

(2) 同氙反应,被氙还原为 XeF_4

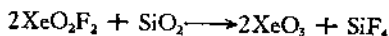
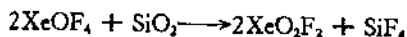
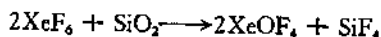


(3) 水解反应,同等分子的水生成 XeOF_4 ;同大量的水反应则直接生成 XeO_3 。

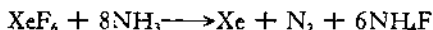
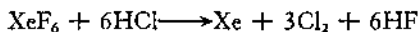


XeF_6 的水解反应随 pH 值不同而各异,详细过程见本专题 3.6.3。

(4) 同二氧化硅的反应,最终生成具有爆炸性的 XeO_3



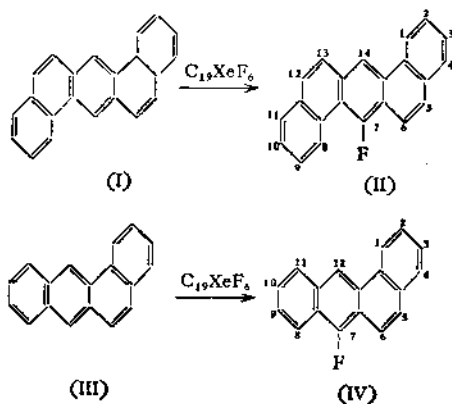
(5) 同氯化氢和氨的作用, XeF_6 被还原而放出氙



(6) 对有机物的氟化反应,由于 XeF_6 的氟化性能太猛烈,往往使碳链断裂,例如可将全氟丙烯氟化成为 CF_4 和 C_2F_6 。选择性氟化的性能较差,并在水溶液中生成易爆炸的 XeO_3 。因而一般地说, XeF_6 不宜于作为有机化合物的氟化剂。但 XeF_6 经过改性之后,又成为有前途的氟化剂了。

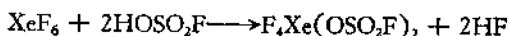
1976 年 Selig 等^[26]受到某些氟化物(如 $\text{IF}_7, \text{AsF}_5$) 同石墨生成“叠层化合物”(在石墨层中夹入了外来物种而形成的化合物)的启发,用 XeF_6 同石墨反应,也生成了叠层化合物,从而将 XeF_6 变成一种性质温和并易于操作的氟化剂。石墨同过量的 XeF_6 在密封的容器内长期反应后,只放出少量的氙。在室温下抽去未反应的 XeF_6 ,直到恒重时为止。剩留的产物经化学分析为 $\text{C}_{19\pm0.2}\text{XeF}_6$, 它的性质远较 XeF_6 为稳定,室温下放置在开口容器内达一周之久,也没有发现可察觉的变化,受震击时亦不会爆炸,并有较高的热稳定性。加热到 80°C 时只略失重,到 450°C 才较快地分解,到 575°C 时才分解完全。

叠合物 $\text{C}_{19}\text{XeF}_6$ 对致癌物质二苯[a,h]蒽(I)、苯[a]蒽(III)的氟化反应显示了良好的选择性,都在 7 位上进行取代氟化。反应方程式如下:

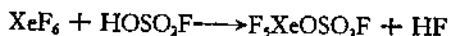


在敞口的聚乙烯容器中,用 CH_2Cl_2 作为溶剂,在无水 and 不用氟化氢引发的条件下,生成了 17% 的 7-氟代二苯 [a,h] 蒽 (II). 用其他氟化剂进行 (I) 的氟化时,氟化部位不在 7 处,生成 (II) 比较困难. 用 XeF_2 氟化 (I) 时,虽可得到 22% 的 (II),但同时生成 7,14-二氟代二苯 [a,h] 蒽. 用 $\text{C}_{10}\text{XeF}_6$ 氟化 (III),也是在 7 位上发生取代氟化,生成 22% 的 (IV). 用 XeF_2 氟化 (III) 虽然可以生成 31% 的 (IV),但同时生成 12-氟代苯 [a] 蒽. 从氟化选择性来看, $\text{C}_{10}\text{XeF}_6$ 比 XeF_2 更好用.

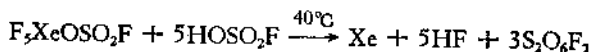
(7) 同氟磺酸的反应,与 XeF_4 相似.



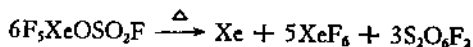
含 $\text{Xe}(\text{VI})$ 的 $\text{F}_4\text{Xe}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ 在 22°C 时是一种黄绿色液体,冷冻到 -78°C 时是一种白色固体. 它很不稳定,加热即分解. 不过有人复核上述实验得到了另外的结果. XeF_6 同 HOSO_2F 在 -22°C 时,定量地按下式反应:



若提高反应温度, $\text{F}_3\text{XeOSO}_2\text{F}$ 能进一步同氟磺酸反应:



$\text{F}_3\text{XeOSO}_2\text{F}$ 是一种白色晶体,在室温下稳定,经红外光谱及核磁共振谱鉴定,确定是一种新化合物. Raman 光谱证明这个化合物是离子型的 $\text{F}_3\text{Xe}^+\text{SO}_3\text{F}^-$. 它在 73°C 时熔化并分解,在 80°C 时分解完全,分解反应式如下:



3.4.5 氟化氙的比较和总结

对上述 XeF_n ($n = 2, 4, 6$) 的大量实验材料加以对比,归纳和综合,可以找出它们的一些内在联系和规律性.

1. 制备

虽然可用多种方法制备氟化氙,但最有意义的还是加热合成

法。根据氙-氟平衡体系的平衡常数，适当地控制氙和氟的比例、反应温度、反应时的压力和反应时间，便可制备出所要求的某种氟化氙。一般说来，合成氧化态高的氟化氙时应提高反应体系的温度和压力。实际上，对这几个参数，仅需更动其中某一个参数，便可达到制备某种氟化氙的目的。例如固定氙/氟比为1:10、总压力约为33 atm，当控制反应温度分别为120°、150°和200℃时，便可分别获得XeF₂、XeF₄和XeF₆。

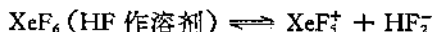
早期制备氟化氙一般都用单质氟。单质氟不仅制取困难，操作也不甚安全。采用性质较温和的含氟化合物代替单质氟，则具有一定的实际意义。但像OF₂、FSO₃F这样的氟化剂，仅能从单质氟制得，仍等于使用单质，故不如用其他含氟化合物。迄今用含氟化合物只能合成XeF₂和XeF₄，而对于XeF₆则只能用单质氟合成。

表 1.21 氟化氙的某些物理性质

性 质	XeF ₂	XeF ₄	XeF ₆
固、液态的颜色	无色	无色	无色
气态的颜色	无色	无色	黄色
蒸气压 (torr), 25℃	4.6	2.5	28.9
固态密度 (g/cm ³), 25℃	4.32	4.04	3.56
熔点(℃)	129	117.1	49.5
生成热 ΔH_f° (kcal/mol), 25℃			
气态	-25.9	-51.5	-70.4
液态	-38.90±0.21	-63.84±0.21	-80.82±0.55
升华热 (kcal/mol), 25℃	13.2±0.2	14.5±0.2	14.13
键能 (kcal/mol)	31.0	30.9	29.7
键长(Å)	1.9773±0.0015	1.953±0.002	1.890±0.005
分子构型	线状对称分子	平面正方形	畸变的八面体
晶 系	体心四方体	体心单斜晶体	体心立方体
化学位移 (°F, ×10 ⁶)	629	450	310
电荷分布			
q _{Xe}	+1.4	+2.2	+2.4
q _F	-0.7	-0.55	-0.4
在 H ₂ F 中的溶解度 (mol/1000g)	9.88(29.95℃)	0.26(27℃)	11.2(28.5℃)

2. 物理性质

这三种氟化氙的某些物理性质如上页表 1.21 所示。密度、熔点、键能、键长、化学位移等均随 XeF_n 中的 n 值增大而减小；某些性质的数据则显示出两头大，中间小。例如在无水氟化氢中的溶解度： XeF_2 和 XeF_6 都能大量溶解，唯独 XeF_4 难溶。分别测定这三种氟化氙在 HF 溶液中的电导，仅 XeF_6 显示出有电离作用：



XeF_2 和 XeF_4 在 HF 中均未显示出有电离作用。对于 XeF_6 在 HF 溶液中的这些现象还没有圆满的解释。

3. 化学性质

表 1.22 列举了氟化氙的某些化学反应，现通过下述化学反应，对比这三种氟化氙化学性质的差异。

(1) 同氢和水的反应

氟化氙都是氧化剂。 XeF_2 、 XeF_4 和 XeF_6 同氢反应所需的温度分别为 400° 、 130° 和 25°C 。从这里可以看出它们氧化能力的差异。 XeF_n 随 n 值递增，其氧化能力相应地增大。

XeF_4 和 XeF_6 都同水反应生成 XeO_3 ；唯独 XeF_2 仅溶解在水中，在 0°C 时的溶解度为 0.15M 。

(2) 同全氟丙烯的反应

氟化氙也都是氟化剂。它们的氟化性质的强弱同它们的氧化性质是一致的，即随 XeF_n 的 n 值变大时，其氟化能力递增。表 1.23 可充分说明这一点。

(3) 同二氧化硅的反应

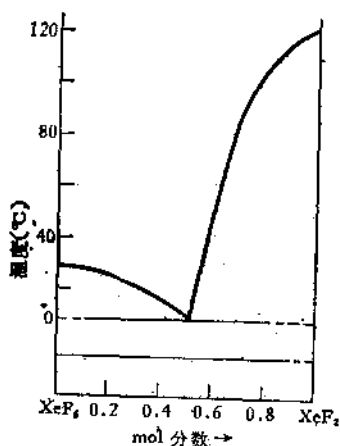
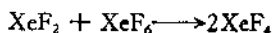
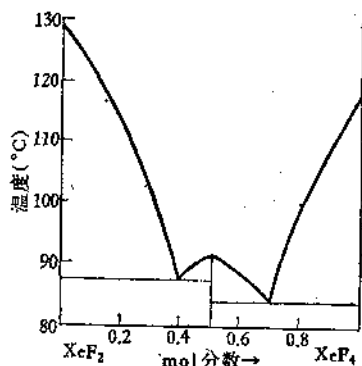
XeF_2 和 XeF_4 在室温下不同 SiO_2 发生化学反应。所以 XeF_2 和 XeF_4 可贮放在石英或硬质玻璃容器中。而 XeF_6 在室温下就能同 SiO_2 反应，生成 XeOF_4 、 XeO_2F_2 ，并最终生成 XeO_3 。这表明 XeF_6 的化学性质比 XeF_2 和 XeF_4 活泼。

(4) 氟化氙的相图

表 1.23 XeF₄与全氟丙烯的反应

XeF _n	产 物	备 注
XeF ₆	CF ₄ , C ₂ F ₄ , Xe	引起碳链断裂
XeF ₄	CF ₃ CF ₂ CF ₃ , Xe	定量反应, 1分子 XeF ₄ 氟化 2 分子全氟丙烯
XeF ₂	6 天后, 仍无可察觉的反应	无氟化作用

至今仅研究过 XeF₂-XeF₆、XeF₂-XeF₄ 二元体系。从 XeF₂-XeF₆ 二元体系相图(图 1.13)可以看出, 并未生成加合物; 甚至加热到 160°C, 也不生成 XeF₄。从而否定了下述反应的可能性:

图 1.13 XeF₂-XeF₆ 二元体系相图图 1.14 XeF₂-XeF₄ 二元体系相图⁽¹⁾表 1.24 XeF₂-XeF₄ 体系的熔点

组成 (mol%)		熔点(°C)	备 注
XeF ₂	XeF ₄		
—	100	117	低共熔点 生成了分子化合物 低共熔点
35	65	83.5	
50	50	91	
60	40	87	
100	—	129.03	

1) 未见到原始文献, 本图系作者根据 C. A., 77, No. 24036 (1973) 的数据描绘的。

根据 $\text{XeF}_2\text{-XeF}_4$ 二元体系的熔点数据^[17] (见表 1.24), 可绘制出图 1.14. 由图可见在 91°C , 生成了分子化合物.

3.4.6 氟化物和溴化物

至今只制得了二氯化氙; 并用蜕变法得到了四氯化氙和二溴化氙, 证明了它们的存在.

1. 二氯化氙

在氙和氯的混合物中进行微波放电, 将产物收集在 20K 的冷阱中, 随即对产物作红外吸收光谱测定, 在 313cm^{-1} 处显示出一个吸收峰. 如果假定 XeCl_2 分子的几何构型是直线形的, 计算出来的红外光谱吸收曲线同实验所得的曲线接近重合. 计算出来的吸收峰在 341.1cm^{-1} 处, 也同实验结果相吻合, 说明这个吸收峰相应于直线形分子 XeCl_2 的 ν_3 振动. 从而证实微波放电后的产物确实是 XeCl_2 . 此外, 用氙和氯的同位素在微波放电下合成了 $^{136}\text{Xe}^{35}\text{Cl}_2$, 随即进行红外及 Raman 光谱鉴定, 也确证产物是二氯化氙. 曾有人试图在激光下令 Xe, Cl_2 及 BCl_3 (分子比为 5:1:1) 反应来合成 $\text{Cl}_2\text{Xe}\cdot\text{BCl}_3$, 但未能成功, 在这个过程中仅生成了 XeCl_2 .

用含放射性 ^{129}I 的化合物 KICl_2 , 经 β 蜕变后, 得到了 XeCl_2 , 根据它的 Mössbauer 谱, 得出 XeCl_2 核外电荷的分布为 $q_{\text{Xe}} = +1.0$ 和 $q_{\text{Cl}} = -0.5$, 进一步确证了 XeCl_2 的存在和它的化学键的性质.

2. 四氯化氙

现在还不能用化学反应制取 XeCl_4 . 仅可通过 ^{129}I 蜕变的方法获得微量的 XeCl_4 . 含 ^{129}I 的 KICl_4 经 β 蜕变, 得到 XeCl_4 , 它的 Mössbauer 谱表明 XeCl_4 的电荷分布为 $q_{\text{Xe}} = +1.9$. XeCl_4 分子的几何形状同 XeF_4 相似, 是平面四方形的.

3. 二溴化氙

XeBr_2 也不能用化学方法来制备, 只能用含 ^{129}I 的 KIBr_2 蜕变

而来。从它的 Mössbauer 谱得出它的电荷分布为 $q_{\text{Xe}} = 0.8$ 。XeBr₂ 极不稳定,它存在的时间仅约为 $3.5 \times 10^{-10}\text{sec}$ 。氙和溴的混合气体在电子束激发下,生成了 0.3% 的 XeBr*,可发射激光,它只能瞬时存在。

4. 理论探讨

上述几种化合物实际上只不过证明它们的存在而已。对它们的研究还很不充分。至于其他稀有气体的卤化物是否存在,通过什么途径来制备,都还有待探讨。

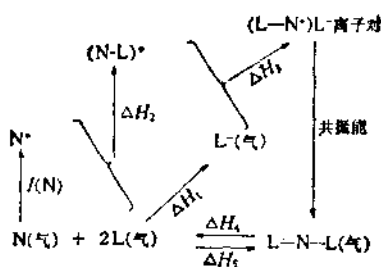
对比几种卤化氙的 Mössbauer 谱数据(表 1.25),假定氙仅 5p

表 1.25 卤化氙的 Mössbauer 谱数据

化合物	四 极 分 裂 (mm/sec)	5p 电子的转移	电荷转移量/键
XeF ₄	41.04 ± 0.07	3.00	0.75
XeF ₂	39.0 ± 0.1	1.43	0.72
XeCl ₄	25.6 ± 0.1	1.88	0.47
XeCl ₂	28.2 ± 0.1	1.03	0.52
XeBr ₂	22.2 ± 0.4	0.81	0.41

电子参与成键,则每一键的电荷转移量越大,化合物的稳定性也较高。Bartlett^[13] 从能量的角度考虑,根据稀有气体二卤化物 NL₂ (N 表示稀有气体, L 表示卤素)的热化学循环(图 1.15),可以计算出 XL₂ 离解为原子所需的能量,用以解释 NL₂ 的稳定度和推测制备各种 NL₂ 的可能性。表 1.26 列出 NL₂ 的热化学及有关数据。

稀有气体原子电离时要消耗能量 $I(N)$ 。而 ΔH_1 、 ΔH_2 、 ΔH_3 和共振能四项都是放热的。 $I(N)$ 可以从这四项放出的能量得到补偿。 $I(N)$ 值随原子序数的减少而增加。所以轻稀有气体比重稀有气难于生成化合物。例如试图合成 ArF₂,虽然氙离子的半径较小,Ar—F 间的距离略减,相应的静电引力能 ΔH_2 增加为 195 kcal/mol。但氙的电离能高达 342 kcal/mol,增加的 ΔH_3 不足以补偿电离能的增高部分。加之 ΔH_2 又略减。故 ΔH_1 仅为 23 kcal/mol,显著地比 XeF₂ 的 65 kcal/mol 低,所以 ArF₂ 远比 XeF₂ 难于制备。



- $I(N)$ 稀有气体的电离能, $N \rightarrow N^+ + e$
 ΔH_1 电子亲和能, $L + e \rightarrow L^-$
 ΔH_2 电子对键合能, $N^+ + L \rightarrow (N-L)^+$
 ΔH_3 静电引力能, $\frac{e^2}{r}$ (r 为 $N-L$ 间的距离)
 ΔH_4 解离为原子所需的能, $NL_3 \rightarrow N + 2L$
 ΔH_5 键能, $2 \times N-L$

图 1.15 NL_3 的热化学循环

表 1.26 NL_3 的热化学循环数据 (能量单位均为 kcal/mol)

分子	$I(N)$	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	共振能, 假定为常数	ΔH_4		伸缩力常数(k_r) (m dyne/Å)
						计算值	实验值	
XeF ₃	280	-80	-47	-166	-52	65	65	2.6
KrF ₃	312	-80	-37	-178	-52	33	23	1.317
ArF ₃	342	-80	-38	-196	-52	23	—	—
XeCl ₃	280	-83	-40	-138	-52	33	—	1.3

$XeCl_3$ 由于氯离子的半径较氟离子大, 因而 $Xe-Cl$ 间的距离 (约 $2.4 \text{ \AA}$) 也较 $Xe-F$ 间的距离 ($2.0 \text{ \AA}$) 大. $XeCl_3$ 的静电引力能减为 138 kcal/mol , 相应的 ΔH_4 为 32 kcal/mol , 仅为 XeF_3 的一半. 这就说明了为什么 $XeCl_3$ 不像 XeF_3 那样稳定. $XeCl_4$ 的 ΔH_4 还没有实验值, 但可借助于它们的伸缩力常数来说明. 表 1.26 同时附列了它们的伸缩力常数 k_r . $XeCl_2$ 的 k_r 为 $1.3 \text{ m dyne/\AA}$, 也仅有 $k_r(XeF_2)$ 的一半. k_r 和 ΔH_4 具有一致性. 总的说来, 上述结果

和其他卤化物的情况也是一致的,如 $\text{I}-\text{Cl}$ 和 $\text{I}-\text{F}$ 的键能各为 58 和 67 kcal/mol, 也是氟化合物比氯化物稳定。

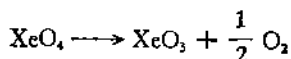
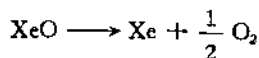
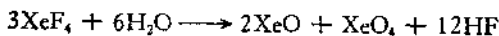
3.5 氧化物和氟氧化物

氙的氧化物现在还不能由单质氙和氧直接化合来制备, 只能通过氟化氙的转化来制备。氙的氟氧化物也是靠氟化氙的转化而获得的。例如 XeO_3 、 XeOF_4 和 XeO_2F_2 都是由 XeF_6 转化而来; XeO_4 和 XeO_3F_2 则是由 XeF_4 或 XeF_6 水解生成高氙酸之后再转化而成。从某种意义上说, 氙的氧化物和氟氧化物都可看成是氟化氙的衍生物。

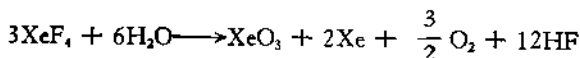
3.5.1 三氧化氙

1. 制备

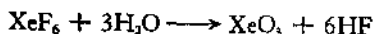
XeF_6 水解时发生歧化反应, 这个反应的历程如下:



总反应式是:



XeF_6 水解也生成 XeO_3 , 不发生歧化反应:



对比 XeF_4 和 XeF_6 的水解结果可以看出, XeF_6 水解时, Xe(VI) 全部变成 XeO_3 , 转化率最高; XeF_4 由于有歧化反应, Xe(IV) 只有三分之一转化成 XeO_3 , 所以制备 XeO_3 以 XeF_6 的水解为最适宜。这两种氟化氙的水解反应都很剧烈, 并且容易引起爆炸。为了减慢和便于控制反应速度, 可先用液氮将氟化氙冷冻, 然后加入水, 这时形成了凝冻状物, 逐渐升温使反应缓慢进行, 直到升至室温。

水解完毕后,小心地蒸发掉氟化氢和过量的水,便可得到潮湿的白色 XeO_3 固体。

2. 物理性质

XeO_3 是一种无色透明的晶体,吸湿的能力很强。它的晶体形状显著地受湿度的影响:在湿度较低时呈针状晶体;若相对湿度增加,但在 20% 以内,主要呈树脂状晶体;如湿度更高,则结晶性质不显著;当湿度超过 25%, XeO_3 潮解并生成气泡,同时发生分解作用。它在室温下的蒸气压很低,在真空下 70°C 时即升华,同时显著地发生分解作用和引起爆炸。

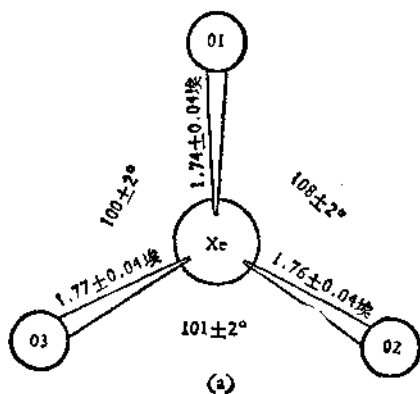
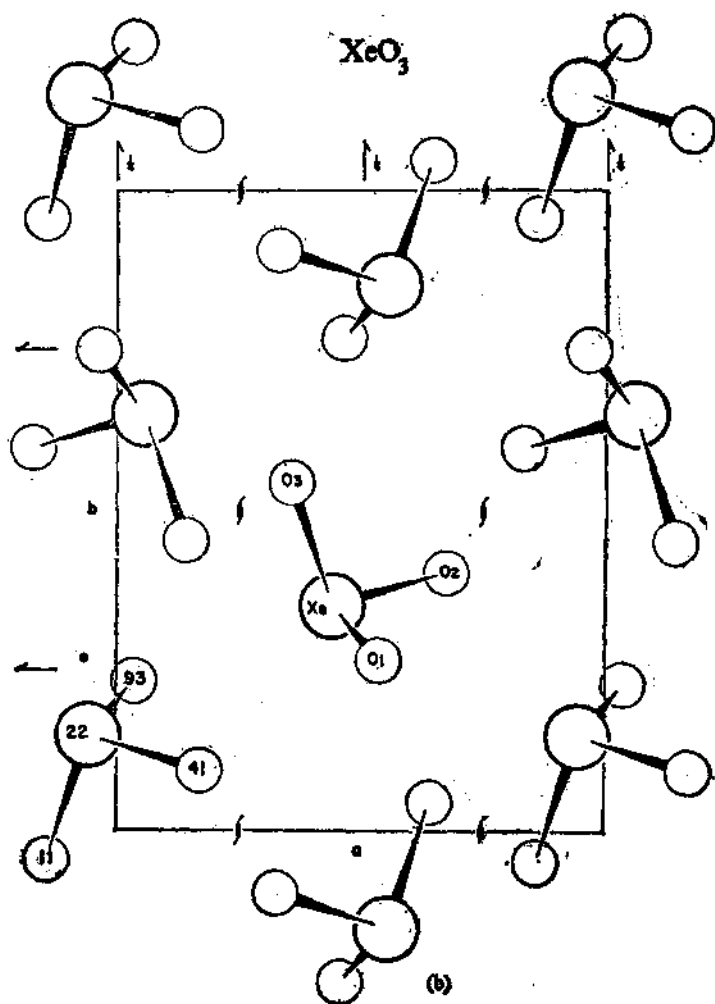


图 1.16 (a) XeO_3 的分子构型



(b) XeO_3 的晶体结构

XeO_3 的某些物理质见表 1.27。它的分子构型见图 1.16(a)，晶体结构见图 1.16(b)，晶体结构的有关数据列于表 1.27 中。

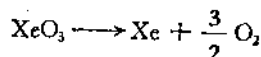
表 1.27 XeO_3 的某些物理性质

升华热 $\Delta H_f, 30 \pm 10 (\text{kcal/mol})$	
生成热 $\Delta H_f(s, 298.15\text{K}) 96 \pm 2 (\text{kcal/mol})^{(61)}; 99.94 \pm 0.24 (\text{kcal/mol})^{(11)}$	
平均热化学键能 $27.5 - \frac{\Delta H_f}{3} = 17.5 \pm 4 \text{kcal}$	
熵 $S^\circ(g) 68.69 (\text{cal/mol} \cdot \text{deg})$	
折光指数 $n 1.79$	
密度 $D = 4.55 (\text{g/cm}^3)$	
晶体结构(用 X 光测得):	斜方晶系
$a = 6.163 \pm 0.008 \text{\AA}$	$Z = 4$
$b = 8.115 \pm 0.010 \text{\AA}$	$V = 262 \text{\AA}^3$
$c = 5.234 \pm 0.008 \text{\AA}$	$V_{\text{mol}} = 39.4 \text{cm}^3$
空间群 $F2_12_12_1$	
键长 $\text{Xe}-\text{O} 1.74 \pm 0.003 \text{\AA}, 1.76 \pm 0.003 \text{\AA}, 1.7 \pm 0.03 \text{\AA}$; 平均 $1.76 \text{\AA}$	
键角 $\angle \text{OXeO} 108 \pm 2^\circ, 100 \pm 2^\circ, 101 \pm 2^\circ$; 平均 103°	

3. 化学性质

(1) 爆炸和热解

爆炸性是三氧化氙最突出的化学性质。它的爆炸力很强。3mg 就足以使玻璃仪器炸毁；少于 1mg 也能将红外光谱仪测定槽的 KBr 小窗炸裂。猛烈的爆炸性使得实验难于进行。摩擦、挤压或微微加热都能引起爆炸。但它在干燥的空气中较稳定，当湿度低于 20% 时很安全。在湿度较高的空气中很容易爆炸，爆炸时伴随着发生蓝色的闪光，反应式如下：

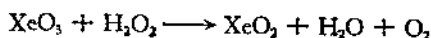
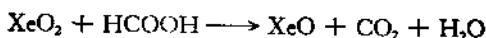
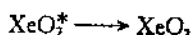
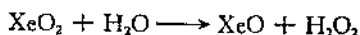
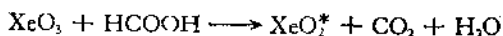


但在缓慢而均匀的加热（每小时升温 60°C ）下， XeO_3 并不爆炸，从 40°C 开始分解，到 140°C 时分解完毕，反应进行得很平稳。在这样加热的条件下，在 $50-106^\circ\text{C}$ 之间，测出 XeO_3 的热分解为一级反应，活化能为 31.4kcal/mol 。根据各温度下的热解常数外推， XeO_3 在室温下的半衰期为 4.4 年，说明它是很稳定的。

(2) 氧化性

XeO_3 是一种强氧化剂。最初估计 XeO_3 在酸性溶液中的标准电势 $\text{Xe}-\text{Xe}(\text{VI})$ 约为 1.8V, $\text{Xe}(\text{VI})-\text{Xe}(\text{VIII})$ 约为 2.3V。后来精确计算出 $\text{Xe}-\text{XeO}_3$ 在酸性溶液中的电势为 $2.10 \pm 0.10\text{V}$; $\text{Xe}-\text{HXeO}_4^-$ 在碱性溶液中的电势为 $1.24 \pm 0.01\text{V}$ 。所以 XeO_3 在酸性溶液中的氧化能力较强, 可以将碘离子氧化成为单质碘; 在碱性溶液中这个反应进行得很慢。

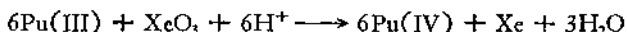
XeO_3 可以将甲酸氧化成二氧化碳和水, XeO_3 则被还原成氙。氙的氧化数由 +6 变为零, $\text{Xe}(\text{VI})$ 得到 6 个电子。看来, 这六个电子并不是一次就获得的, 而是分几次进行。由于氙的氧化数为奇数的化合物是不存在的, 所以每次只得到一个电子的可能性很小, 推测的反应历程如下:



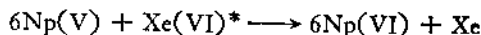
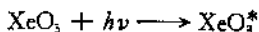
XeO_3 水溶液在酸性或中性介质中能将伯醇、仲醇、一元羧酸、二元羧酸氧化为二氧化碳和水。这个性质可用来分析这些有机物的含量, 操作方法很简便。用已知浓度的 XeO_3 水溶液将这些有机物氧化成为二氧化碳和水, 然后用碘量法滴定过剩的 XeO_3 。这样, 便可准确地测出这些有机物的含量(微量或大量)。醇的含量为 $100\mu\text{g}$ 时, 相对误差为 1%。特别是对于那些难以氧化的羧酸(如乙酸、琥珀酸), XeO_3 氧化法更显示出优越性, 比传统的铈量法和钒量法既简便又准确。

铀、钚、镅的分离是核燃料工艺学中的重要课题, 主要是利用它们氧化还原性质的差别而逐个加以分离。如果用 XeO_3 作氧化剂, 反应后生成氙气逸出, 不会给溶液体系添加任何新的杂质, 因而具有很大的优越性。从 XeO_3 和 $\text{Pu}(\text{III})$ 的反应机理推断, XeO_3

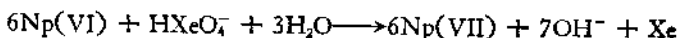
可以同 Pu(III) 发生一个电子的得失而生成 Pu(IV), 或发生两个电子的得失生成 Pu(V), 反应中不生成 PuO_2^+ 。



XeO_3 可以将 Np(V) 氧化为 Np(VI), 在光照下, 反应进行得很快, 否则进行得很慢, 说明这是一个光化学反应



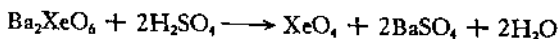
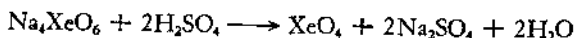
在 KOH 溶液中, XeO_3 还可以将 Np(VI) 定量地氧化到更高氧化态 Np(VII)。



3.5.2 四氧化氙

1. 制备

将高铈酸盐放入一只带支管的玻璃仪器内, 在室温下缓慢滴入 -5°C 的浓硫酸, 将生成的 XeO_4 气体收集在液氮冷阱中, 得到一种黄色固体。然后进行真空升华, 即得到纯的四氧化氙。高铈酸盐同浓硫酸的反应如下:



高铈酸钡的反应较为缓慢, 生成的 XeO_4 分解较少。所以在上述二反应中以钡盐为原料的 XeO_4 产率高。如果滴加硫酸的速度过快, 生成的 XeO_4 会立即分解, 同时伴有闪光或火花, 这样就使 XeO_4 的产率显著降低。

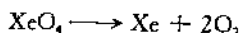
2. 性质

XeO_4 的主要物理性质见表 1.28。它在低温下是一种黄色固体, 它很容易分解。它的平均热化学键能为 21.2 kcal , 比 XeO_3 的值略高。

XeO_4 极不稳定, 固体 XeO_4 甚至在 -40°C 也会发生爆炸, 反应式如下:

表 1.28 XeO₄ 的主要物理性质

蒸气压 (torr) 3(-35°C); 10(-16°C); 25(0°C)	
生成热 $\Delta H_f^\circ, 298.15K$ 153.5kcal	
平均热化学键能 21.1 kcal	
分子构型 四面体	
Xe—O 键长	$1.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$ (红外光谱测得)
	$1.736 \pm 0.002 \text{ \AA}$ (电子衍射法测得)
O—O 距离	$2.832 \pm 0.009 \text{ \AA}$ (电子衍射法测得)

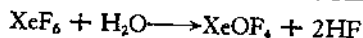


气态的 XeO₄ 反而较为稳定, 在室温或稍高于室温的温度下, 缓慢地分解为 XeO₃。XeO₄ 的氧化性比 XeO₃ 强。XeO₃ 在酸性溶液中反应快速, 在碱性溶液中反应缓慢; 而 XeO₄ 不论在酸性或碱性溶液中都能迅速反应。由于 XeO₄ 的不稳定性, 目前对它的化学性质研究得很少。

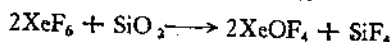
3.5.3 四氟一氧化氙

1. 制备

1963 年在质谱仪中研究 XeF₄ 同氟 (氟中混杂有千分之几的氧) 的反应时, 就观察到有 XeOF₄。这是由于 XeF₄ 中混有微量的 XeF₆, 而 XeF₆ 遇到少量水分时, 如果水解不完全, 便会生成 XeOF₄:



在红外光谱仪的吸收槽内, 控制 XeF₆ 同被水蒸汽饱和过的空气反应, 有 80% 的 XeF₆ 转化为 XeOF₄。把 XeF₆ 封装在石英容器中, XeF₆ 同 SiO₂ 缓慢地反应, 也能生成 XeOF₄:



使用上述两个反应制备 XeOF₄ 时, 应立即将生成的 XeOF₄ 分离出来, 否则会进一步反应变为 XeO₃。如果利用 XeF₆ 的不完全水解来制备 XeOF₄, 可向体系中加入 NaF, 使它同未反应的 XeF₆ 结合为加合物, 从而将未反应的 XeF₆ 分离。

将氟、氙和氧的混合物 (Xe:F₂ = 1:4, O₂:F₂ = 2.25) 加热到 235°C, 所得产物为 XeF₄ 和 XeOF₄, 在 0°C 下真空蒸馏, 可以得到

纯净的 XeOF_4 液体。

2. 物理性质

XeOF_4 在室温下是一种无色透明和易流动的液体。它的主要物理性质见表 1.29。未成键的孤电子对从底面伸出(图 1.17), $\text{Xe}-\text{O}$

表 1.29 XeOF_4 的主要物理性质

熔点	$-46.2(^{\circ}\text{C})$
蒸气压 (torr)	8(0°C); 29(23°C)
密度 $D(\text{g}/\text{cm}^3)$	$3.168 - 0.0032T (T = ^{\circ}\text{C})$
分子构型	四方锥(微波法测定)
$\text{Xe}-\text{O}$	$1.703 \pm 0.015 \text{ \AA}$
$\text{Xe}-\text{F}$	$1.900 \pm 0.005 \text{ \AA}$
$\angle \text{OXeF}$	$91.8 \pm 0.5^{\circ}$
电导率	$1.03 \times 10^{-5} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
偶极矩	$0.65 \pm 0.09 (D)$

较键的弹力常数很高, 为 $7.10 \text{ m dyne}/\text{\AA}$ 。似乎 $\text{Xe}-\text{O}$ 键具有明显的双键性质。但高分辨率的光电子光谱表明, 氙把孤电子对给予氧, 属于半离子键性质, 但不是双键。

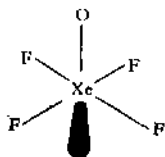


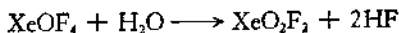
图 1.17 XeOF_4 分子的几何构型

XeOF_4 在 24°C 时的电导率为 $1.03 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 说明 XeOF_4 液体已有部分电离。在 XeOF_4 中加入 CsF 或 RbF , 可使电导率剧烈增大。当 CsF 在 XeOF_4 中的浓度为 0.29 M 时, 电导率为 $8.5 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 XeOF_4 在 25°C 时的介电常数为 24.6, 介于 IF_5 与 BrF_5 的介电常数之间。

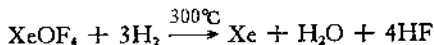
3. 化学性质

在氙的氟氧化合物中, XeOF_4 是属于比较稳定的化合物之列, 可以长期储存在镍容器中, 但不能用石英或玻璃仪器储存, 因为它要同 SiO_2 反应。

XeOF_4 是 XeF_6 水解的中间产物, 它可进一步水解为 XeO_2F_2 , 最终生成 XeO_3 :



XeOF_4 可被过量的氢在 300°C 时还原为氙, 这是一个定量反应, 可以用这个方法分析 XeOF_4 :

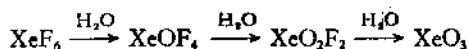


3.5.4 其他氟氧化合物和氧化物

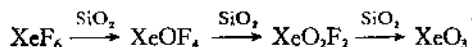
氙的氟氧化物和氧化物除前述的 XeOF_4 、 XeO_2 和 XeO_3 外, 还有下列数种, 但都不甚稳定。

1. 二氟二氧化氙

XeF_6 水解过程所生成的中间产物中, 用质谱分析确证有 XeO_2F_2 存在:



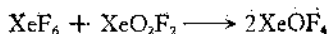
XeF_6 同 SiO_2 反应时, 也可得到中间产物 XeO_2F_2



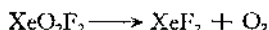
XeO_2F_2 在上述两个反应中都是中间产物。如果想用上述反应来制备 XeO_2F_2 , 由于反应进程很难控制, 实际上只能得到反应的最终产物 XeO_3 。后来改用 XeO_3 同 XeOF_4 反应, 才制得了 XeO_2F_2 。制备过程如下:

将 XeO_3 固体溶解在过量的 XeOF_4 (为防止 XeO_3 爆炸, 用干冰冷冻反应容器), 就得到了液态的 XeO_2F_2 , XeOF_4 和 XeF_2 的混合物。这三种物质挥发性的差异较大。 XeOF_4 很容易挥发, XeF_2 很难挥发。经过分馏和升华, 就可以得到较纯的 XeO_2F_2 。

XeO_2F_2 在室温下是一种无色晶体, 熔点为 30.8°C 。熔化后成为一种无色液体。蒸气也是无色的, 未见类似 XeF_6 熔化后发生变色的现象。它在潮湿空气中迅速水解变成 XeO_3 。 XeO_2F_2 的蒸气压介于 XeO_3 和 XeOF_4 之间, 生成热 $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ 为 56 kcal/mol 。它同 XeF_6 反应生成 XeOF_4 :



XeO_2F_2 不稳定, 会分解成 XeF_2 和氧:



价电子对互斥理论的奠基者 Gillespie^[20] 根据他的学说, 预言

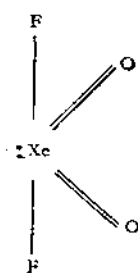


图 1.18 XeO_2F_2 分子的几何构型

XeO_2F_2 的分子构型是一个三角双锥体 (图 1.18), 两个氟原子处在直立轴的两端, 孤电子对和二氧原子排列在平伏位置上。振动光谱的测定结果证实了这个预言。Raman 光谱和红外光谱也证实了 $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$ 接近在一条直线上。但 Gillespie 的另一假定则被实验所否定, 他预料 XeO_2F_2 会通过 $\text{Xe}-\text{O}-\text{Xe}$ 桥而发生聚合作用, 如果真是这样的话, 那末 XeO_2F_2 的熔点应该比较高和难于挥发。事实上这个化合物的熔点并不高, 看来, 在 XeO_2F_2 分子之间并未发生聚合作用。

XeO_2F_2 的晶体结构和分子的对称性同中子衍射和光谱测定的结果相吻合, 它的结构为三角双锥体和具有 C_{2v} 对称, 键长和键角 (表 1.30) 同 Gillespie 预先计算的结果相近, $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$ 的键角为 174.7° , 接近在一条直线上。

表 1.30 XeO_2F_2 的键长和键角

键 长 (Å)				键 角		
Xe—O		Xe—F		$\angle\text{OXeF}$ $\angle\text{OXeO}$ $\angle\text{FXeF}$		
实 验	计算 ^[20]	实 验	计算 ^[20]			
1.714	1.75	1.899	1.93	91.6°	105.7°	174.7°

2. 二氟三氧化氙

XeO_3F_2 是氙的八价化合物。最初是由 XeF_6 同 Na_4XeO_6 在室温下反应生成的, 经质谱分析确证为 XeO_3F_2 。用这个方法制备 XeO_3F_2 的产率太低, 没有实际意义。后来改用 XeO_4 代替 Na_4XeO_6 ,

产率才得到提高。 XeO_3F_2 如果同 XeF_6 接触, 则生成 XeOF_4 , 所以制备 XeO_3F_2 时, XeF_6 不能过量。

XeO_3F_2 不稳定, 挥发性很强, 甚至在 -78°C 时挥发出来的气体就可供质谱分析之用, 它远较 XeO_2F_2 易于挥发, 同 XeO_4 的挥发性相近。这说明它的对称性很高, 可能是一种非极性分子。它的分子构型据 Gillespie 推测, 也是一种三角双锥体(图 1.19)。两个氟原子居于直立轴的两端, 三个氧原子排列在平伏位置上。

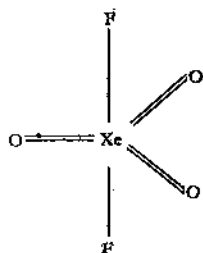


图 1.19 XeO_3F_2 分子的几何构型

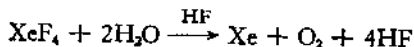
3. 四氟二氧化氙

XeO_2F_4 也是氙的八价化合物。Gillespie 早在 1963 年就预言了 XeO_2F_4 的分子构型是八面体, 有很高的对称性 (D_{4h}), 它是非极性分子, 很容易挥发。但这个化合物是迟到 1971 才首次制成的。

XeO_2F_4 的合成很困难, 至今只能用 XeF_6 将 XeO_3F_2 氟化而生成少量的产品, 产率很低。它很不稳定, 在过量 XeF_6 的存在下, 随即分解为 XeOF_4 和氧。如果用 XeOF_4 为溶剂将 XeO_2F_4 溶解, 它的稳定性可以稍好一些。

4. 二氟一氧化氙

XeOF_2 是氙的四价化合物, 也是最低氧化态的氟氧化物。它是否存在曾是一个长期争议的问题。1966 年在研究水蒸汽雾滴同 XeF_4 的反应时, 根据红外光谱吸收带证实红外光谱仪碘化铯槽的壁上 (-80°C) 生成了 XeOF_2 。但它的制备问题直到 1976 年才得到解决。用控制 XeF_4 水解的方法制得了 XeOF_2 [21]。鉴于 XeF_4 在氟化氢存在下水解时会放出氙和氧:

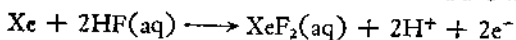


为了避免上述反应, 将 XeF_4 和水在 -196°C 下先用泵抽除氟化氢, 然后升温到 -63°C (24 小时), 再升温到 -47°C (1 小时)。这时就

衰期约为 7 小时。

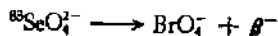
上述这些性质使人想到 XeF_2 在水溶剂中, 会不会是以分子状态存在? 经过各种研究证实, XeF_2 在水中确实呈分子状态。 XeF_2 水溶液的紫外吸收光谱在 $242 \text{ m}\mu$ 处有最大吸收, 摩尔消光系数为 $82 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$, 这同 XeF_2 气体的紫外吸收光谱相似, XeF_2 水溶液的最大吸收仅向长波方向移动约 $12 \text{ m}\mu$; 质谱分析也得到同样的结果; 根据 XeF_2 溶液的电导, 也确定 XeF_2 在水溶剂中有 97% 以上处于分子状态。 此外, 还发现 XeF_2 水溶液中, XeF_2 中的 ^{19}F 同外加的 $^{18}\text{F}^-$ 发生交换的速度很慢, 而且 XeF_2 在水中不同 $^{18}\text{F}^-$ 结合为 XeF_2^{2-} 。 从以上各种实验结果可以确证 XeF_2 在水溶液中是以分子形式存在。

XeF_2 在水和 CCl_4 间的分配系数为 2.3, 所以 XeF_2 是亲水性的, 这同 XeF_2 的价键性质相符。 本专题 3.6.1 曾提到 XeF_2 在气相和非水溶液中是一种具有温和氧化性的氟化剂, 而 XeF_2 的水溶液则只起氧化剂的作用, 不发生氟化反应。 它的氧化能力可由 XeF_2 水溶液的电极电势表征出来, XeF_2 水溶液中的电极反应如下:



根据 $\text{XeF}_2(\text{aq})$ 的生成自由能, 便可得出上述反应的电极电势。 $\text{XeF}_2(\text{aq})$ 的生成自由能经计算为 -20.35 kcal/mol 。 从而求得 $\text{XeF}_2(\text{aq})$ 的电极电势为 2.64 V 。 因此 XeF_2 水溶液可以将 HCl 氧化成 Cl_2 , 将 H_2O 氧化成 O_2 , 将 Ce(III) 、 Co(II) 和 Ag(I) 分别氧化成 Ce(IV) 、 Co(III) 和 Ag(II) ; 还可以将碘酸盐和溴酸盐分别氧化成高碘酸盐和高溴酸盐。 XeF_2 的 NaOH 溶液或在 HClO_4 中的溶液可以将铈和铋分别氧化到最高氧化态。

高溴酸和它的盐的制备是一百多年来悬而未决的课题, 经各种努力都告失败, 因此长期以来曾认为高溴酸和它的盐不存在。 随着结构化学的发展, 从理论计算断定它们应该存在。 但一直未找到适宜的制备方法。 Appelman 通过放射性同位素的蜕变果然证明 BrO_4^- 确实存在

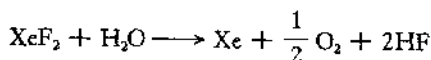


Appelman 从 1963 年以来就从事稀有气体化学方面的研究工作。1968 年他用 0.14 M XeF_2 溶液同 0.24 M NaBrO_3 的溶液反应,待从溶液中检出 HF 时,证明 XeF_2 已水解,测出溶液中果然有 0.01 M 的 BrO_4^- 生成;用 0.14 M XeF_2 同 1.5 M LiBrO_3 的溶液反应,也得到含 0.018 M BrO_4^- 的溶液。这是历史上第一次把 BrO_3^- 氧化成为 BrO_4^- ,从而打破了氧化数为 +7 的溴化物不存在的概念。这可以说是随着稀有气体化学的发展所引起的“链锁性突破”。

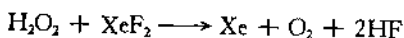
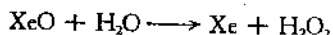
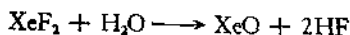
Appelman 在这个实验结果的启发下,于次年(1969)在碱性溶液中用单质氟氧化溴酸盐,一次就得到了含 24 克 BrO_4^- 的溶液。其后,他又仔细研究了 XeF_2 水溶液将 BrO_3^- 和 IO_3^- 分别氧化成为 BrO_4^- 和 IO_4^- 的反应机理。

2. XeF_2 同水反应的机理和催化效应

用各种方法测定 XeF_2 同水反应的速度常数 k ,所得的结果大致相同,介于 $4.2-4.5 \times 10^{-4}\text{ sec}^{-1}$ 。由于参加反应的溶剂(水)是大量的,所以反应后浓度几乎不变。 XeF_2 同水的反应是一级反应,反应式如下:



当仔细观察反应中出现的各种现象时,发现反应后有 $6 \times 10^{-7}-3 \times 10^{-6}\text{ M}$ 的 H_2O_2 剩余物;同时还注意到 XeF_2 同水反应时,出现的中间产物可以将苯磺酸氧化。为了弄清楚这个反应过程,将 XeF_2 和 H_2O_2 分别同苯磺酸作用,确定 XeF_2 同水反应时,除生成 H_2O_2 外,还生成了中间产物 XeO 。 XeO 自由基再将苯磺酸氧化:



XeF_2 同水的反应可被 NaOH , 某些金属离子和它们的氧化物所催化,催化效果有如表 1.31 所示。强碱 NaOH 的催化效应最显

著，速度常数可达 $505 \times 10^{-4}/\text{sec}$ ；而一般广义的碱，例如 F^- ， HCO_3^- ， CO_3^{2-} 等的催化能力则较弱。某些金属离子如 Th^{4+} ， Zr^{4+} ，

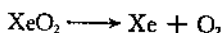
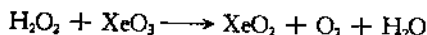
表 1.31 某些物质对 XeF_2 与水反应的影响(25℃)

反 应 条 件	速度常数 k (10^{-4}sec^{-1})及催化效果
不加其他物质	4.2
0.0068M NaOH	505
0.0094M $\text{Th}(\text{ClO}_4)_4$	203
1.98M HClO_4	8.2
HF ， F^- ， HCO_3^- ， CO_3^{2-}	催化力弱
H_2PO_4^- ， HPO_4^{2-} ， PO_4^{3-}	催化力弱
Zr^{4+} ， La^{3+} ， Be^{2+} ， ZrO_2	催化力较强
KNO_3 ， NaClO_4	有抑制作用

La^{3+} 和 Be^{2+} 以及它们的氧化物(如 ZrO_2)也有显著的催化作用。这可能是由于它们对氟化物有极强的亲合力，同 XeF_2 形成了活性的 $(\text{F}-\text{Xe}-\text{F}-\text{M})^{++}$ 类型的中间复合物，或者是这些金属离子从 XeF_2 中获得 F^- 形成 MF^{++} 型复合物，并放出了活性的 XeF^+ ，从而加速了反应速度。 H^+ 对反应的催化作用较弱。 XeF_2 同水反应时，所生成的氟化氢有自催化效应，这和 XeF_2 同苯反应时受氟化氢自催化的情形相似，可能是由于 HF 从 XeF_2 中获得 F^- 而形成了 HF_2^- 型复合物的缘故。 KNO_3 和 NaClO_4 则对反应起抑制作用。

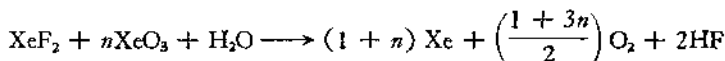
3. XeF_2 水溶液同 XeO_3 的反应

XeF_2 的碱性溶液可将 Xe(VI) 氧化成为 Xe(VIII) ；但在 XeF_2 的稀酸性溶液中加入 XeO_3 时，则 Xe(VI) 不是被氧化，而是被还原。由反应机理可知， XeO_3 同 XeF_2 水溶液的反应，不是 XeO_3 直接同 XeF_2 作用，而是同 XeF_2 和水生成的中间产物 H_2O_2 作用，反应如下：



从上述可见， XeF_2 和 XeO_3 都能被 H_2O_2 还原为氙。但这两个氟化物同 H_2O_2 的反应速度不同。实验证明： XeO_3 同 H_2O_2 的反应速度

比 XeF_2 与 H_2O_2 的反应速度大 1—2 倍。所以随着 XeO_3 的加入， XeF_2 的消失速度就降低。 XeO_3 和 XeF_2 同水作用的反应式如下：



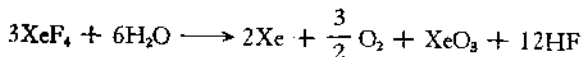
定量分析结果表明， n 是一个不定的数值，它随 XeO_3 初始浓度 $[\text{XeO}_3]_0$ 同 XeF_2 初始浓度 $[\text{XeF}_2]_0$ 的比值而变化，变化的范围从 0 到 1。当 $[\text{XeO}_3]_0/[\text{XeF}_2]_0$ 的值很小时， n 趋近于零；当比值很大时， n 趋近于 1。这是最大和最小的极限情况。通常 n 都在 0 到 1 之间，这就是说 XeO_3 只能是部分地被还原为单质氙。催化剂对 XeO_3 被还原为单质氙有影响，不过能催化 XeF_2 同水反应的物质，对 XeO_3 被还原为单质氙的反应并没有作用。

3.6.2 Xe (IV) 的水溶液

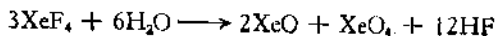
XeF_4 和 XeF_2 一样，也能氧化水而自身被还原为氙。最初仅从反应产物氟化氢的分析，误认为 XeF_4 同水的反应式为



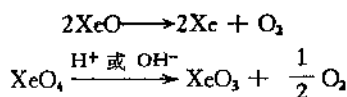
由上式可见，反应后放出的氙、氧的摩尔比应为 1 : 1，这同实验结果不符。同时还观察到 XeF_4 同水反应时，有一种停留不长的黄色固体物质出现，在中性或酸性溶液中它即溶解生成透明的黄色溶液。很显然，按上述反应式，生成物应该都是无色的，不应有黄色出现。这些现象说明本反应绝不是如上式所述的一种简单氧化还原反应。反应的机理是很复杂的。为了弄清楚这个反应过程，精确地测定了反应后放出的氙和氧，确证 XeF_4 只有 50% 用于氧化水，而其余的 50% 则发生了歧化反应，生成氙和 XeO_3 ，总反应式如下：



不仅在酸性和中性溶液中是如此，在碱性溶液中也这样。反应历程的第一步是 XeF_4 水解时的歧化作用：



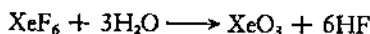
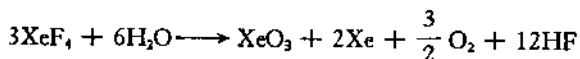
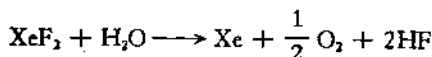
然后是歧化反应产物很快地发生分解作用:



关于反应过程中出现的黄色中间产物,经仔细观察,发现它是 XeF_4 同水刚一接触时在 XeF_4 同水的界面上出现的。这个黄色固体随即溶解,并放出气泡。黄色固体的组成至今还没有查明,早期认为是由 XeO 和 XeO_4 所产生的中间化合物。后来,令 XeF_4 在 -80°C 时同水反应,经红外光谱鉴定,认为这个黄色中间产物是 XeOF_2 ,但也未得到进一步的证实。所以 XeF_4 同水反应的机理,目前仍没有完全弄清楚。

3.6.3 Xe(VI) 的水溶液

现将 XeF_2 、 XeF_4 和 XeF_6 水解的反应式一并列出,通过对比,可以看出 XeF_6 水解的特点。



比较上列三个反应式可以看出, XeF_2 和 XeF_4 同水反应时都要放出氙和氧。 XeF_6 则完全不同,它同水反应不放出气体,而是定量地生成 XeO_3 。因此, XeF_6 的水溶液实际上是 XeO_3 的水溶液。根据国际命名法原则,把含 Xe(VI) 的水溶液叫做氙酸。

1. XeO_3 溶液的制备

氙和氧不能直接化合成 XeO_3 。氙和氧在水溶剂中也不能生成 XeO_3 的水溶液, XeO_3 只能由氟化氙水解而来。用这种方法制备的 XeO_3 溶液含有氟化氢,为了获得纯的 XeO_3 溶液,可以将溶液蒸发至近于干涸以除去氟化氢,然后再将 XeO_3 溶解。如果要制取纯度极高的 XeO_3 溶液,可以将 XeO_3 再升华后再溶解在水中。上述两

种方法在纯化 XeO_3 的过程中,容易发生爆炸。后来改为从六氟化铀的水解溶液中直接除去氟化氢来制备纯的 XeO_3 溶液,操作过程如下。

向六氟化铀的水解溶液中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 MgO 将 F^- 沉淀出来,然后将溶液通过无水磷酸锆和氧化锆的离子交换柱除去少量的 MgO 和微量的氟离子,便可以得到高纯度的 XeO_3 溶液。

2. XeO_3 溶液的性质

(1) 物理性质和一般化学性质

XeO_3 的某些物理性质见表 1.32。 XeO_3 溶液无色无味。将 XeO_3 溶液进行真空蒸馏,当已蒸馏出 90% 的溶液后,馏出液中 XeO_3 的

表 1.32 XeO_3 水溶液的某些物质性质

溶解度 $\geq 2M$	
热力学性质	
ΔH_f°	$3.9 \pm 0.2 \text{ (kcal/mol)}$
$\Delta H_f^\circ (\text{XeO}_3 \cdot \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15\text{K})$	$99.94 \pm 0.24 \text{ (kcal/mol)}$
ΔS_f°	$-70 \pm 4 \text{ (cal/deg} \cdot \text{mol)}$
$\Delta G_f^\circ (\text{XeO}_3 \cdot \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15\text{K})$	$120.8 \pm 1.2 \text{ (kcal/mol)}$
Xe/XeO_3 的电极电位	
酸性溶液 $E_A^\circ [\text{Xe}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{XeO}_3(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^-]$	$= 2.10 \pm 0.01\text{V}$
碱性溶液 $E_B^\circ [\text{Xe}(\text{g}) + 7\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{HXeO}_4^-(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6\text{e}^-]$	$= 1.24 \pm 0.01\text{V}$
平衡常数 $[\text{HXeO}_4^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{XeO}_3(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})]$	$= (6.7 \pm 0.5) \times 10^{-4}$
电导率 摩尔电导 (0.02M $\text{Xe}(\text{VI})$ 溶液)	$< 0.04 (25^\circ\text{C})$
摩尔冰点下降 $1.95 \pm 0.15 (^\circ\text{C})$	

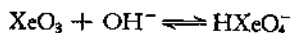
1) 溶解热。

含量还不到 0.01%, 这说明 XeO_3 是很难挥发的。 XeO_3 溶液在铝矾土、无水氧化锆、磷酸锆或强碱型苯乙烯离子交换树脂上的常量及放射性示踪量的色谱,也确证 XeO_3 在溶液中是不挥发的分子。从 Raman 光谱以及 XeO_3 的中性和酸性溶液的导电性很差,都足以说明 XeO_3 在一定 pH 范围内的水溶液是以分子状态存在的。

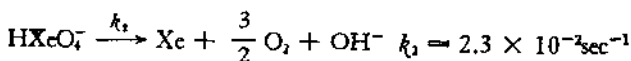
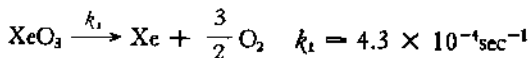
XeO_3 在水溶液中的稳定性同溶液的 pH 值很有关系。它在中性和微酸性溶液中很稳定,甚至在 3M 的 H_2SO_4 溶液中煮沸 5 分

钟亦没有可察觉的变化;但 XeO_3 在碱性溶液中不稳定,除分解外,还要发生歧化反应。

实验证明, XeO_3 在水溶液中的状态取决于溶液的 pH 值,在中性及微酸性溶液中,主要以分子状态存在;当 $\text{pH} > 10.5$ 时,紫外光谱和电位滴定的结果都证明它主要以 HXeO_4^- 形式存在,并同 XeO_3 处于平衡状态。



XeO_3 和 HXeO_4^- 的分解速度常数有很大的差异:



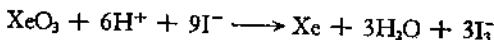
k_2 比 k_1 约大 50 倍,所以在碱性溶液中 XeO_3 是很不稳定的,它以 HXeO_4^- 的形式而迅速分解。

为了弄清楚 XeO_3 分子在水溶液中的水合作用,观察了 XeO_3 同 H_2^{18}O 之间氧同素的交换情况,15 分钟交换达 90%。这证明 XeO_3 同水分子发生水合作用,但真实的水合程度还没有得到确定。

(2) XeO_3 水溶液的氧化作用

从表 1.32 可知,在酸性溶液中 $\text{Xe}-\text{XeO}_3$ 的电极电势为 $2.10 \pm 0.01 \text{ V}$,在碱性溶液中 $\text{Xe}-\text{HXeO}_4^-$ 的电极电势为 $1.24 \pm 0.01 \text{ V}$ 。所以 XeO_3 的水溶液是一种较强的氧化剂,由于不存在稳定的低价氧化氙,所以还原产物总是氙气。 XeO_3 溶液在滴汞电极上还原时的极谱图也说明,反应是一个一步直接还原为氙的不可逆过程。

在稀酸溶液中, XeO_3 同过量 I^- 的反应如下:

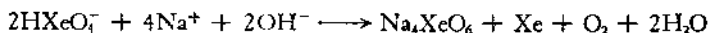
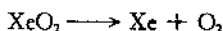
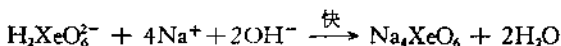
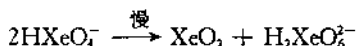


生成的 I_2 可用标准硫代硫酸钠溶液准确地滴定,所以上述反应是分析 XeO_3 最简便的方法。

可以利用 XeO_3 溶液的氧化性质来分析某些物质,比传统的分析方法优越(参阅本专题 3.5.1 及 6.2.1)。

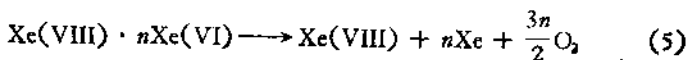
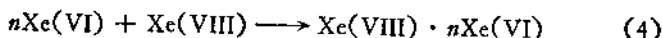
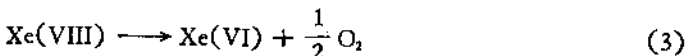
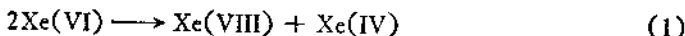
(3) XeO_3 的歧化作用

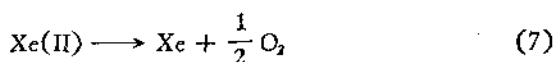
XeO_3 溶液随 pH 值的增大, 稳定性降低, 当强碱浓度大于 0.1 N 时就发生歧化作用, 生成 Xe(VIII) 的盐、单质氙和氧。碱的浓度越高, 歧化反应速度越快, 反应式如下:



强碱的浓度不仅影响歧化速度, 而且影响 Na_4XeO_6 (高氙酸钠) 的产率, 碱的浓度较高时, 产率可大于 50%。随着强碱种类的不同, XeO_3 歧化所生成高氙酸盐的性质也有差异。 XeO_3 在 NaOH 或 LiOH 溶液中歧化, 生成的高氙酸钠或高氙酸锂是不溶性的; 若在 KOH 溶液中歧化, 当 KOH 浓度较低时, 所生成的高氙酸钾是易溶的。如果 KOH 浓度较高, 则生成混合氧化态的复盐, 分子式为 $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{XeO}_3$ (黄色沉淀)。如果所用的强碱是 CsOH 或 RbOH , 也会形成相应的复盐。

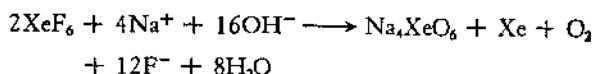
XeO_3 在 Ca(OH)_2 或 Ba(OH)_2 溶液中歧化, 生成难溶的高氙酸钙或高氙酸钡。在室温下 XeO_3 同 M(OH)_2 (M 表示碱金属或碱土金属) 歧化作用的“半衰期”(即 XeO_3 减少一半所需的时间), 介于 8—80 小时之间, 没有发现什么规律性。 XeO_3 在强碱溶液中歧化作用的机理比较复杂。 Xe(VI) 的歧化和 Xe(IV) 的分解是整个反应过程中的两个主要阶段, 反应历程推测如下:





反应(1)—(3)解释了 XeO_3 在中性和弱碱性溶液中的不稳定性,发生了歧化反应;反应(3)—(5)说明当碱的浓度较低时, XeO_3 的歧化产物 Xe(VIII) 的溶解度增大,所以 XeO_3 同 KOH 生成易溶的高氙酸钾。如果是在很强的碱性溶液中,反应(3)—(5)就不重要了。这时以反应(6)、(7)为主,即 Xe(VI) 和 Xe(IV) 相互作用,使高氙酸盐的产率高于 50%。

除 XeO_3 在碱性溶液中产生歧化作用外, XeF_6 在强碱溶液中,也有类似性质。



值得指出的是, XeF_6 的歧化反应速度比 XeO_3 的歧化反应速度要快得多。歧化反应的半衰期仅为 2—20 小时。这二种歧化速度相差的原因现在还不完全清楚。有人认为 XeF_6 歧化速度快的原因可能是由于 F^- 的影响。于是在 XeO_3 溶液中模拟加入 NaF , 然后在 NaOH 溶液中反应, XeO_3 的歧化速度并未见增加,说明不是 F^- 的作用。现推测 XeF_6 在 NaOH 溶液中歧化时,生成了中间产物——氙的氟氧化物,这种中间产物能催化歧化反应,所以加速了歧化速度。

3. 氙酸盐和卤代氙酸盐

(1) 氙酸盐

将 XeO_3 溶液同碱金属氢氧化物严格按照 1:1 的配比混合,将它们冷冻和干燥,就可以获得氙酸钠、氙酸钾、氙酸铷和氙酸铯的固体粉末。前两个化合物是白色的,后两个略带黄色。氙酸钠的实验式是 $\text{NaHXeO}_4 \cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$, 氙酸铯是 CsHXeO_4 , 氙酸锂不稳定,它是否存在,尚待证实。

在 F^- 存在下,令 XeO_3 同 $CsOH$ 溶液反应,可以获得晶状的 $CsHXeO_4$; 但用同样的方法不能得到 $RbHXeO_4$, 而是生成由氙酸盐和高氙酸盐组成的混合复盐。

碱金属氙酸盐比较稳定,在干燥的情况下,温度高达 $150-160^\circ C$ 时也不分解。但受到机械震动时就会发生爆炸。它能溶于水,不溶于无水乙醇、叔丁醇、氯仿和四氯化碳中。

(2) 卤代氙酸盐

现已制成的主要是碱金属的卤代氙酸盐,其中又以氟代氙酸盐(通式为 $MXeO_3F$, M 表示碱金属)为主。现分述如下。

将 $CsXeOF_5$ 或 $CsXeF_7$ 在潮湿空气中缓慢地水解,制成了第一个 $MXeO_3F$ 型化合物—— $CsXeO_3F$ 。后来,将 XeO_3 溶液同碱金属氟化物溶液混合,滴入氢氟酸,使溶液呈酸性,经蒸发后,也得到了 $CsXeO_3F$ 、 $RbXeO_3F$ 和 $KXeO_3F$ 。由于 $NaXeO_3F$ 有较高的溶解度,所以不能用上述方法来制备。

$MXeO_3F$ 的溶解度随碱金属原子量的增加而降低,例如 $KXeO_3F$

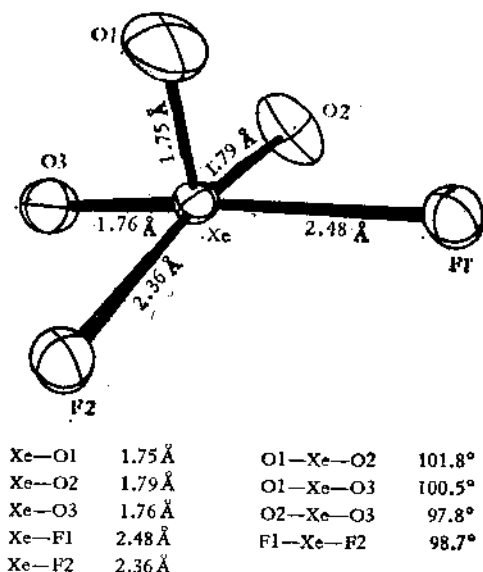


图 1.20 $KXeO_3F$ 的分子结构

的溶解度比 RbXeO_3F 的溶解度大三倍。在 22°C 时，饱和 KXeO_3F 溶液的浓度为 0.22 M 。

根据 MXeO_3F 的 X 射线分析，确证它不是 $\text{M}^+\text{F}^- \cdot \text{XeO}_3$ 型的加合物，而是由氟代氙酸根 $[\text{XeO}_3\text{F}]^-$ 通过 F 桥形成的聚合物—— $n\text{M}^+[\text{XeO}_3\text{F}]_n^-$ 。现以 KXeO_3F 为例来加以说明。 KXeO_3F 的晶体属于斜方晶系，空间群为 $\text{C}_{2v}^2-Pn2_1a$ ，每个单元晶胞中有四个 KXeO_3F 分子，晶胞的 $a = 7.345$ 、 $b = 6.811$ 、 $c = 8.186\text{ \AA}$ ，计算密度为 3.835 g/cm^3 。 KXeO_3F 分子的几何构型如图 1.20、1.21 所示。

由图 1.20 可知， KXeO_3F 分子中的 XeO_3 部分的几何构型同 XeO_3 分子的结构很相似，三个 $\text{Xe}-\text{O}$ 距离为 1.75 、 1.76 和 $1.79\text{ \AA}$ ；

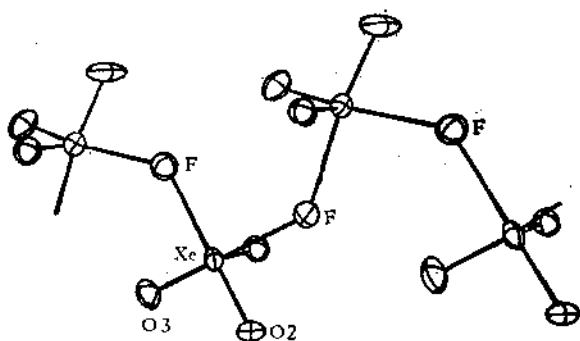


图 1.21 $n\text{K}[\text{XeO}_3\text{F}]_n$ 的链式结构

两个 $\text{Xe}-\text{F}$ 的距离分别为 2.36 和 $2.48\text{ \AA}$ 。很明显，如果 KXeO_3F 是 $\text{K}^+\text{F}^- \cdot \text{XeO}_3$ 型的加合物，则 Xe 原子和 F^- 并未成键，分子间主要靠 van der Waals 力的作用而连结起来， Xe 和 F^- 之间最紧密接触时的距离，应等于 Xe 原子和 F^- 的 van der Waals 半径之和，即为 $3.54\text{ \AA}$ （因为 van der Waals 半径 Xe 原子为 $2.18\text{ \AA}$ ， F^- 为 $1.36\text{ \AA}$ ）。这个计算值比图 1.20 中两个 $\text{Xe}-\text{F}$ 距离（ 2.48 、 $2.36\text{ \AA}$ ）要大得多，说明在 KXeO_3F 中， $\text{Xe}-\text{F}$ 间是成了键的，但它们之间的键长值，又比 XeF_4 和 XeF_2 的键长值大（ XeF_4 中的键长为 $1.953\text{ \AA}$ ， XeF_2 中的键长为 $2.00\text{ \AA}$ ）。这种差别的产生，可能是由于 XeF_4 和 XeF_2 是简单分子，而 KXeO_3F 是聚合物所造成的。图 1.21 清楚地说明，

$nK^+[XeO_3F]_n^-$ 聚合物是由一个 $K[XeO_3F]$ 分子中的 Xe 与另一个 $K[XeO_3F]$ 分子中的 F^- , 通过氟桥彼此连接而成。

碱金属氟代氙酸盐具有惊人的稳定性,它比 XeO_3 稳定得多。 XeO_3 受到机械震动时会发生爆炸,而 $MXeO_3F$ 不论机械摩擦、震动以及潮湿空气,对它都没有影响; XeO_3 同甲醇产生爆炸反应,而 $MXeO_3F$ 则不同甲醇或乙醇作用。根据 Na_4XeO_6 和 $RbXeO_3F$ 的热解分析,说明 $MXeO_3F$ 不仅比 XeO_3 稳定,而且超过了 Na_4XeO_6 的稳定性。 Na_4XeO_6 约在 $200^\circ C$ 时即剧烈分解,而 $RbXeO_3F$ 在这个温度下仍然没有变化,直到 $300^\circ C$ 才开始发生分解。分解后的残渣是氟化铷。

关于其他的卤代酸盐(如氯代氙酸盐和溴代氙酸盐),现仅制得了 $CsXeO_3Cl$ 和 $CsXeO_3Br$ 。对它们的研究还很不充分。制备 $CsXeO_3Cl$ 的方法很简单,在 $0^\circ C$ 时将 $CsCl$ 和 XeO_3 溶液混合,就会析出 $CsXeO_3Cl$ 晶体。唯一要注意的是,必须控制在微碱性的介质中进行反应,否则氯化物会受到氧化,生成具有高度爆炸性的氯氧化物。如果令 $CsCl$ 和 XeO_3 溶液在含水的乙腈中反应,可以生成 $CsXeO_3Cl$ 沉淀。在这种介质中, pH 值的影响不大,氯化物不容易被氧化成具有爆炸性的氯氧化物,因而对溶液的 pH 值不要求严格控制。

$CsXeO_3Cl$ 也比 XeO_3 稳定。大约在 $150^\circ C$ 时开始分解,放出氙和氧。在 $190^\circ C$ 时分解加速。真空中在 $205^\circ C$ 时就会发生爆炸性分解。分解后的残渣是 $CsCl$ 。 $CsXeO_3Cl$ 不如 $CsXeO_3F$ 稳定,同浓硫酸作用时发生分解作用。产物是氙、氧、氯和氯氧化物。它受震动时会发生爆炸,操作时要小心。

$CsXeO_3Cl$ 的红外光谱在 818 和 793 cm^{-1} 处有最强吸收,在 $766, 749$ 和 400 cm^{-1} 有中等强度吸收,在 663 cm^{-1} 处有较弱吸收。处同 $CsXeO_3F$ 相比较,它的最强谱带为 818 和 793 cm^{-1} 同 $CsXeO_3F$ 的最强谱带 807 和 757 cm^{-1} 接近。说明两者的结构相似。

在 $0^\circ C$ 时,将饱和的 $CsBr$ 溶液同 XeO_3 溶液相混合,调节溶液的 $pH = 9$, 则可以得到 $CsXeO_3Br$ 晶体,但它很不稳定,以至操

作和制备都感到困难。

综上所述, 卤代氙酸盐的稳定性和制备的难易程度同卤素的原子量有关, 随着卤素原子量的减小, 卤代氙酸盐的稳定性增加, 制备也比较容易, 稳定次序为 $\text{CsXeO}_3\text{F} > \text{CsXeO}_3\text{Cl} > \text{CsXeO}_3\text{Br}$ 。

3.6.4 Xe(VIII) 的水溶液

XeF_6 和 XeO_3 在大于 0.1N 的强碱性溶液中发生歧化反应时, 生成含 Xe(VIII) 的高氙酸盐, 通式为 M_xXeO_6 (参阅 3.6.3)。如果用 O_3 氧化 XeO_3 的强碱性溶液, 则 M_xXeO_6 的产率会更高。尽管高氙酸非常不稳定, 但它的某些盐却是相当稳定的。现分别对高氙酸盐的性质、结构和 Xe(VIII) 水溶液的性质进行一些讨论。

1. 高氙酸盐

(1) 碱金属高氙酸盐

1) 高氙酸钠

将臭氧通入 XeO_3 的浓 NaOH 溶液中, 即可得到纯度较高的高氙酸钠。它是一种白色粉末, 通常含有六个或八个结晶水。逐步进行干燥就变成 $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。放置在盛有 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 的真空干燥器中脱水, 就可以得到 $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。在高于 100°C

时烘干, 就可以获得无水的高氙酸钠。它在 $200\text{--}360^\circ\text{C}$ 时才分解。六水或八水合高氙酸钠的稳定性都比较高; 含八水的盐比含六水的盐更稳定。干燥后的高氙酸钠在水中的溶解度为 0.025 M (25°C), 它的溶解度随 pH 值的增高而降低: 在 0.1 M 的 NaOH 中为 0.003 M ; 而在 0.5 M NaOH 中则降为 0.0005 M 。

高氙酸钠的 X 射线结构分析证明, 不论是含六水或八水的盐, XeO_6^{4-} 都是对称的八面体。但晶格常数不大一致, $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构见图 1.22。

XeF_6 在 NaOH 溶液中水解时, 生成一个组成为 $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 2.5\text{ NaF}$ 的无水盐。它比任何形式的 Na_4XeO_6 都稳定, 分解温度高达

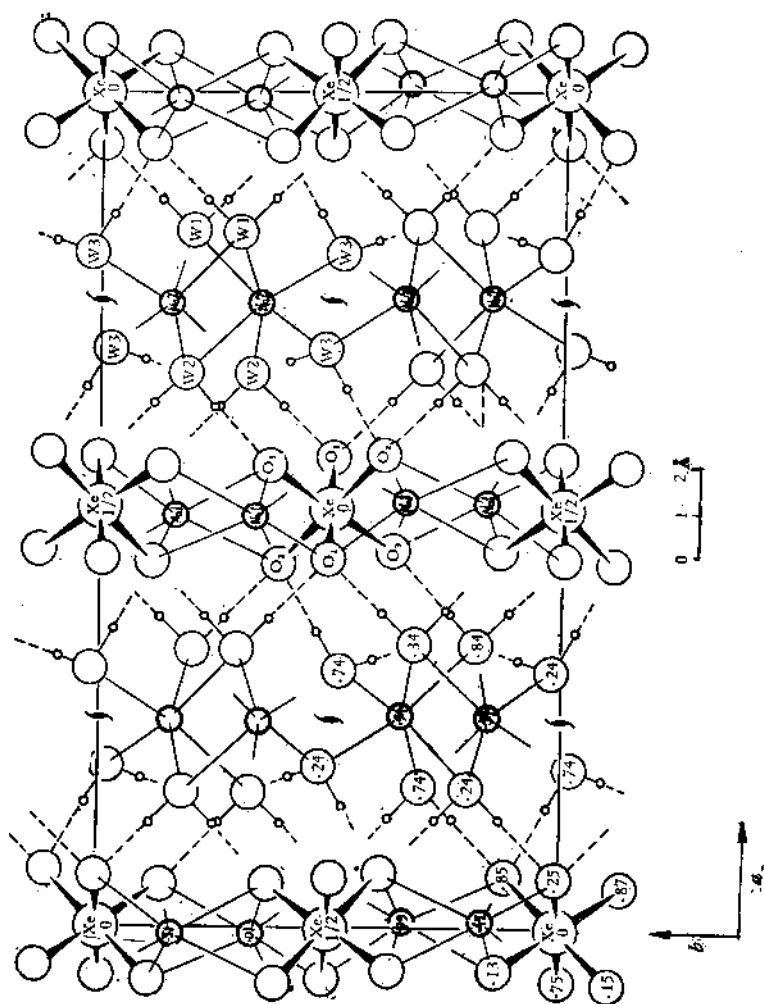


图 1.22 $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构

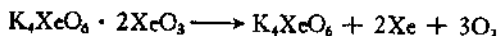
480—500℃.

2) 高铈酸钾

将少量固体 KMnO_4 加入浓 KOH 溶液中, 并在 70°C 保持三天, 直到紫色褪去为止. 将经过这样处理后的 KOH 溶液同 XeO_3 溶液在 0°C 时混合, 并将这个溶液进行真空蒸馏, 蒸去约一半的水后, 再往溶液中加入 XeO_3 溶液, 并缓慢冷却到 5°C , 就可以析出一种无色透明的晶体, 经鉴定为 $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. 如果采用前述制备 $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的方法(即令 XeF_6 在 $1-5\text{ M}$ KOH 溶液中水解, 或用 O_3 氧化 XeO_3 的 KOH 溶液), 不能得到 K_4XeO_6 , 而只能得到一个含 Xe(VI) 、 Xe(VIII) 混合氧化态的沉淀, 它的化学式为 $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{XeO}_3$.

$\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 是一种无色透明的晶体, 它的稳定性比 $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 差, 但比 $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为稳定. 它的溶解度比高铈酸钠大. $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的空间群为 $Pbc2_1(C_{2v}^2)$, 斜方系晶胞常数 $a = 9.049$, $b = 10.924$, $c = 15.606 \text{ \AA}$; $\text{Xe}-\text{O}$ 的平均距离为 $1.86 \text{ \AA}$, 同 Na_4XeO_6 中的 $\text{Xe}-\text{O}$ 距离很一致. $\text{O}-\text{Xe}-\text{O}$ 键角为 $88.8-91.2^\circ$, 计算密度为 2.35 g/cm^3 .

$\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{XeO}_3$ 是一种黄色粉末, 具有很高的爆炸性. 这个盐几乎不含结晶水, 即使在湿度很高的条件下也不吸潮. 它的热稳定性高于 XeO_3 . XeO_3 在 110°C 时分解, 而 $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{XeO}_3$ 缓慢加热到 201°C 时也不分解, 超过这个温度, 则按下式而分解:



分解产物除氙和氧外, 还生成不含结晶水的白色 K_4XeO_6 . $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{XeO}_3$ 的溶解度约为 0.01 M Xe , 其中三分之二为 Xe(VI) , 三分之一为 Xe(VIII) . 在冷的酸性溶液中它能很快地将 Mn^{2+} 氧化成为 MnO_4^- .

根据红外、X 射线及热稳定性的研究, 确定了 $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{XeO}_3$ 是由其中的 XeO_6^{4-} (八面体), 通过双氧桥同 XeO_3 (四面体) 相连接而成的晶体. 它的化学式可写为 $\text{K}_4\text{Xe}_3\text{O}_{12}$. 正因为 $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{XeO}_3$ 中存在着双氧桥, 所以它比 XeO_3 稳定.

3) 其他碱金属高铈酸盐

令 Xe(VI) 溶液分别同 LiOH 、 RbOH 和 CsOH 溶液相混合, 然后用 O_3 进行氧化, 可生成高铈酸锂、高铈酸铷和高铈酸铯。这几个化合物也可由高铈酸钠转化得来。

将高铈酸钠加入到 $\text{LiOH-Li}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 然后通入臭氧和氧, 即会析出一种沉淀物。将它过滤、用水洗涤、沉淀并烘干至恒重。得到一种白色凝胶状粉末的 $\text{Li}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 纯度可以达到 97—98%。它的热稳定性较高, 在 40—120°C 时失去结晶水, 在 294—300°C 时分解为氧化锂、铈和氧。

高铈酸铯的制备和上述方法略有不同。将 XeO_3 溶液缓慢加入到 CsOH 溶液中, 并通入臭氧, 就可以析出 $\text{Cs}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。在真空下加热到 100—140°C, 它就失去二个或四个结晶水。

碱金属的氢氧化物 MOH 同 Xe(VI) 直接作用后, 若不用臭氧氧化, 则生成混合氧化态的 $\text{M}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{XeO}_3$ 复盐。

(2) 碱土金属的高铈酸盐

Xe(VI) 溶液在碱土金属氢氧化物溶液中歧化, 生成碱土金属的高铈酸盐。已制成的有 Ca_2XeO_6 、 Ba_2XeO_6 和 Sr_2XeO_6 。钡盐是一种白色粉末, 含 1.5 个结晶水。将它加热时则会逐渐失去结晶水, 并伴有少量的分解, 到 280°C 时分解作用才显著起来。这三种盐都难溶于水, 钡盐的溶解度仅为 $2.3 \times 10^{-5}\text{M}$ 。

(3) 其他高铈酸盐

重金属高铈酸盐的制备, 与上述碱金属或碱土金属高铈酸盐的制法不同。它不是通过 Xe(VI) 溶液在重金属氢氧化物的存在下发生歧化作用来制备的, 而是由重金属盐的溶液同高铈酸钠溶液直接反应生成的。不过在多数情况下, 相应的重金属也同时受到氧化作用。

现已制得 Cu 、 Ag 、 Pb 、 La 、 Zn 、 Th 和 UO_2^{2+} 的高铈酸盐。其中 Cu 、 Pb 和 Ag 在它们高铈酸盐中的氧化态还没有确定。对所有上述重金属高铈酸盐的鉴定工作还做得不够充分, 仅作过 Ag 、 Pb 和 UO_2^{2+} 的高铈酸盐热稳定性的比较, 以高铈酸银的热稳定性

为最低,在低于 150℃ 时即已完全分解;而 Pb 和 UO_2^{2+} 的高铈酸盐在 150℃ 时才开始分解,但它们的稳定性都甚低于高铈酸钠。

也已经制成高铈酸镱和高铈酸铈。前者的制备较为特殊,将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_4XeO_6 放在 LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3 的低共熔体中反应得到高铈酸镱;而高铈酸铈的制备是一种溶液反应,将 Na_4XeO_6 溶液加入到 $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$ 的溶液中,立即生成高铈酸铈橙色沉淀,干燥后具有黄褐色,水合能力很强,可含 40 个结晶水,实验式为 $\text{Am}_4(\text{XeO}_6)_3 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ 。在 23℃ 时高铈酸铈在水中的溶解度为 $4.6 \times 10^{-5} \text{M}$ 。在酸性溶液中 Am(III) 会被氧化成 Am(V) 和 Am(VI)。

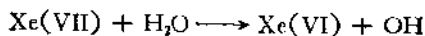
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 和 Na_4XeO_6 在碱性溶液中发生反应,生成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{XeO}_6)_3$, 这个盐是一种棕色沉淀,可能含有结晶水。干燥数天后,有部分的 Xe(VIII) 同配位的 NH_3 反应,被还原成为 Xe(VI)。

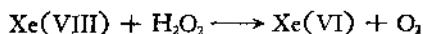
稀土金属能生成复杂的高铈酸盐,通式为 $\text{M}_m\text{Ln}_n(\text{XeO}_6) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M 表示碱金属; Ln 表示 Ho, Eu, Dy, Pr, La, Nd 和 Y; $2 < x < 4$)。Th(IV)、U(VI), Np(VI) 和 Pu(VI) 也生成类似的高铈酸盐,例如 $(\text{UO}_2)_2\text{XeO}_6 \cdot 5\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (这个化合物较稳定,在 100℃ 时不起变化)。

2.Xe(VIII) 溶液的性质

(1) 同水的反应

固体的高铈酸盐比较稳定,但它们的水溶液会发生分解作用,分解的速度显著受溶液 pH 值的影响。例如 Na_4XeO_6 溶液在 $\text{pH} = 11.5$ 时,每小时仅分解约 1%;在 $\text{pH} < 7$ 时,分解作用几乎在瞬间就完成。分解后的产物为 Xe(VI) 和氧,这就意味着 Na_4XeO_6 溶液的分解在本质上是一个氧化还原反应。在酸性溶液中, Na_4XeO_6 氧化水的机理如下:





从上述反应可见,高铈酸盐同水作用时,最初的反应产物是 OH 自由基,最终的产物为 Xe(VI) 和氧。如果溶液中还存在其他过量的还原剂,则 Xe(VI) 可进一步被还原为 Xe,但这步反应通常都进行得很缓慢。

(2) 高铈酸钠同其他物质的氧化还原反应

高铈酸钠在酸性溶液中的电极电势 ($\text{H}_4\text{XeO}_6\text{--XeO}_3$) 为 2.36V, 在碱性溶液中 ($\text{HXeO}_6^{3-}\text{--HXeO}_4^-$) 为 0.94 V, 所以它是一种很强的氧化剂。它可以将 I^- 氧化成为 I_2 , 将 IO_3^- 氧化成为 IO_4^- , 将 Am^{3+}

表 1.33 高铈酸钠与某些还原剂的反应

还 原 剂	反 应 条 件	反 应 速 度	反 应 产 物
I^-	1 M NaOH	很快	I_2
Br^-	pH < 9	瞬时	Br_2
Cl^-	稀酸	很快	Cl_2
卤素	Na_4XeO_6 过量	—	次卤酸盐、卤酸盐
IO_3^-	酸性或碱性	快	IO_4^-
ClO_3^-	酸性	不完全	ClO_4^-
Co^{2+}	酸性或碱性	很快	Co^{3+}
Ni^{2+}	—	—	Ni^{3+}
Cu^{2+}	—	—	Cu^{2+}
Ag^+	1M HClO_4	瞬时	Ag^{2+} , Ag^{3+}
Mn^{2+}	酸性	很快	MnO_4^-
Cr^{3+}	酸性	很快	CrO_4^{2-}
	碱性	很快	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Ce^{3+}	酸性	很快	Ce^{4+}
$\text{Am}(\text{OH})_3$	4M NaOH	—	$\text{Am}(\text{OH})_3$
Pu^{3+}	酸性	—	Pu^{4+}
Np^{4+}	KOH 溶液中	—	Np^{7+}
$\text{Np}(\text{OH})_4$	中性或碱性	—	$\text{Np}(\text{OH})_3$
Bk(III)	酸性, $\text{Ce}(\text{III})$ 为载体	—	Bk(IV)
$\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_2$	pH > 7	—	N_2
CH_3OH	酸性	慢	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	酸性	慢	—

氧化成为 Am^{6+} , 还可以把极难氧化的 Ag^+ 氧化成为 Ag^{2+} 或 Ag^{3+} 。

Na_4XeO_6 氧化各种物质的情况见表 1.33. 由这个表可以看出, Na_4XeO_6 可将卤酸盐氧化成高卤酸盐: $\text{IO}_3^- \longrightarrow \text{IO}_4^-$, $\text{ClO}_3^- \longrightarrow \text{ClO}_4^-$.

高铈酸钠是一个独特的氧化剂, 不仅氧化力强, 可以定量地氧化各种物质, 而且同还原剂反应后, 分解出铈和氧, 给体系仅带来很少的 Na^+ , 对被分析的物质干扰很小, 使操作简便. 因此它是一种理想的分析化学试剂, 已有人尝试用它来分析测定 Ce^{3+} , Cr^{3+} 和 $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$ 等物质.

甲醇、乙醇、二噁烷和甲苯磺酸等有机物通常不被阴离子氧化剂所氧化, 但 XeO_6^{4-} 阴离子是例外, 它可以有效地氧化这些有机物. 据推测, 它们之间不是直接反应, 而是通过 Na_4XeO_6 水解的中间产物 OH 自由基, 自由基 OH 的氧化能力很强, 可以氧化上述物质.

3.7 铈的复杂化合物

现已制成了数百种铈的复杂化合物. 其中绝大部分是加合物, 由铈化合物同其它某些简单化合物依一定化学配比结合而成. 事实上, XeMF_6 型化合物也可以看作是加合物. 因为 XeMF_6 型化合物在稀有气体化学领域里具有开创性意义, 所以首先对它们进行讨论.

3.7.1 氟化铈的加合物

氟化铈可以同 Lewis 酸和某些碱金属的氟化物形成加合物. 制备加合物的方法是多种多样的: 可以将氟化铈同加合体直接混合, 加热到熔融状态, 使它们充分反应, 然后缓慢冷却, 便会析出加合物的晶体; 也可以将氟化铈和加合体溶解在适当的溶剂中来形成加合物; 也可以不用氟化铈而用单质铈, 例如铈和氟同 AsF_5 在日光下反应, 就可以合成出加合物 $\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_5$.

至今已制成了数以百计的氟化铈的加合物, 并用各种实验方法测定和研究了它们的结构, 确证氟化铈是氟离子的给予体, 对应

的 Lewis 酸则为氟离子接受体, 生成了离子型晶体 $[\text{Xe}_m\text{F}_n]^+ \cdot [\text{MaFb}]^-$. 按一般推测, 氟化氙中氙原子上有效正电荷越多, 则释放出氟离子的倾向应越小, 释放氟离子能力的次序似乎应该是 $\text{XeF}_2 > \text{XeF}_4 > \text{XeF}_6$; 但大量实验结果证明, 实际的次序是 $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_2 \gg \text{XeF}_4$, XeF_4 最不容易生成加合物. 前面已讲过, XeF_2 、 XeF_4 和 XeF_6 往往互相混杂, 很难制得纯化合物, 尤其是 XeF_4 , 它总是同时混杂有 XeF_2 和 XeF_6 . 而 XeF_4 又恰好居于这两种氟化物的中间, 只要有办法能定量分离出 XeF_4 , 便可以通过蒸馏法将 XeF_2 和 XeF_6 分开. 利用 XeF_4 不易于生成加合物的这个特点, 现在已可以圆满地解决各别氟化氙的分离提纯问题了.

各种加合物性质的差异很大. 对同一种加合体而言, XeF_6 同它生成的加合物的稳定性次序, 基本上也是 $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_2 > \text{XeF}_4$. 值得注意的是, 这些加合物的性质, 随制备方法的不同而显示出差异, 例如 XeF_2 同 SbF_5 生成的加合物 $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$, 在 60°C 以下就能升华; 但如果令氙、氟和 SbF_5 在镍容器中直接反应生成加合物, 它的组成虽然同前者相同, 但到 100°C 时也不会升华. 可惜还没有对这两种方法所得到的加合物晶体结构进行过研究. 看来, 可能是它们的晶体结构存在着差别.

1. XeF_2 的加合物

XeF_2 可以同 MF_3 ($\text{M} = \text{Sb}, \text{As}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Os}$ 和 Pr) 等生成加合物 $n\text{XeF}_2 \cdot m\text{MF}_3$ (表 1.34). $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ 中 Xe 同 Sb_2F_{11} 中的氟相连. 它的化学式可写成 $[\text{XeF}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$, $\text{Xe}-\text{F}$ 间的距离为 $2.35 \text{ \AA}$, 比 $\text{Xe}-\text{F}$ 的 van der Waals 半径 $3.5 \text{ \AA}$ 短得多. 从这一点考虑, 可以认为这个化合物本质上是一种共价键分子.

用 X 射线研究了 $\text{XeF}_2 \cdot \text{RuF}_5$ 的晶体结构, 它的分子构型为 $[\text{FXe}]^+[\text{FRuF}_5]^-$ (108 页图 1.23), 其中含阳离子 FXe^+ , FXe^+ 中 $\text{Xe}-\text{F}$ 与 XeF_2 的键长不同. XeF_2 的分子构型是直线形对称的, $\text{Xe}-\text{F}$ 键长为 $1.9773 \text{ \AA}$; 形成加合物后, XeF^+ 中 $\text{Xe}-\text{F}$ 的键长变短了, 仅为 $1.872 \text{ \AA}$; Xe 同 RuF_5^- 中氟的距离变为 $2.182 \text{ \AA}$. RuF_5^- 中的

Ru—F 平均距离为 $1.81 \text{ \AA}$, 最长的 Ru—F2 (F2 是图 1.23 中的第 2 号氟原子) 可达 $1.91 \text{ \AA}$. RuF_6^- 略被扭曲了, 这主要是由于 RuF_6^- 同 XeF^+ 之间相互作用而引起的。根据 $[\text{XeF}]^+[\text{RuF}_6]^-$ 间 Xe—F₂ 的

表 1.34 XeF_2 的加合物

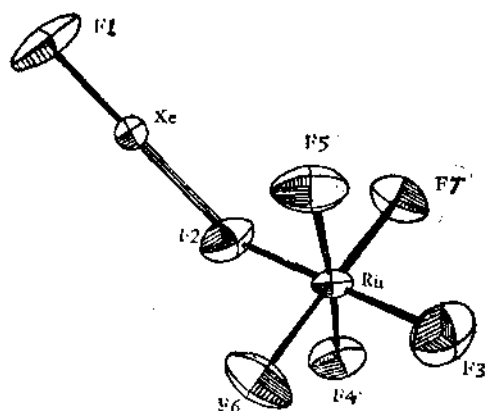
加 合 体	加 合 物	性 质
SbF_5	$\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$	黄色晶体, 熔点 $79-80^\circ\text{C}$
	$\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$	芥子色晶体, 熔点 161°C
	$\text{XeF}_2 \cdot 1.5\text{SbF}_5$	芥子色晶体, 熔点 86.5°C
	$\text{XeF}_2 \cdot 6\text{SbF}_5$	芥子色晶体, 熔点 34°C
AsF_5	$2\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_5$	白色粉末, 熔点 $75-80^\circ\text{C}$, 熔化后为黄色液体
	$\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_5$	不稳定, 0°C 以上即失去 AsF_5 , 变为 $2\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_5$
TaF_5	$\text{XeF}_2 \cdot \text{TaF}_5$	灰黄色固体, 熔点 $52-53^\circ\text{C}$
	$\text{XeF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$	灰黄色固体, 熔点 $82-83^\circ\text{C}$
NbF_5	$\text{XeF}_2 \cdot \text{NbF}_5$	灰黄色固体, 熔点 $30-35^\circ\text{C}$
	$\text{XeF}_2 \cdot 2\text{NbF}_5$	灰黄色固体, 熔点 $42-47^\circ\text{C}$
RuF_4	$\text{XeF}_2 \cdot \text{RuF}_4$	灰黄-绿色晶体, 熔点 $110-111^\circ\text{C}$
	$\text{XeF}_2 \cdot 2\text{RuF}_4$	亮绿色晶体, 熔点 $49-50^\circ\text{C}$
	$2\text{XeF}_2 \cdot \text{RuF}_4$	灰黄-绿色晶体, 熔点 $98-99^\circ\text{C}$
IrF_3	$\text{XeF}_2 \cdot \text{IrF}_3$	黄绿色晶体, 熔点 $152-153^\circ\text{C}$
	$\text{XeF}_2 \cdot 2\text{IrF}_3$	橙色晶体, 熔点 $69-70^\circ\text{C}$
	$2\text{XeF}_2 \cdot \text{IrF}_3$	灰黄-绿色晶体, 熔点 $92-93^\circ\text{C}$
OsF_5	$\text{XeF}_2 \cdot \text{OsF}_5$	棕色晶体, 20°C 即缓慢分解为 $(\text{XeF}_2)_2 \cdot \text{OsF}_5$
	$2\text{XeF}_2 \cdot \text{OsF}_5$	灰黄-棕色晶体
PtF_4	$\text{XeF}_2 \cdot \text{PtF}_4$	橙红色晶体, 熔点 $82-83^\circ\text{C}$

距离, 也可以认为这个化合物具有共价性。若考虑到它们之间的极化和相互作用, 以及 XeF^+ 还有三对孤电子对的影响因素, 则它们之间主要还是离子键性质。由此看来, 它们之间的键至少是具有强极性的共价键, 即本质上是共价键, 但又具有部分离子键性质。

通过 XeF_2 各种加合物的 Raman 光谱, 进一步确定了 XeF^+ (或 Xe_2F_3^+) 和阴离子之间存在着氟桥 $\text{FXe}^+ \cdots \cdots \text{FM}^-$, 并已推测出各种情况下的氟桥模式^[23]。

2. XeF_4 的加合物

XeF_4 很难生成加合物, 经过多次失败之后, Gillespie 等^[24] 将

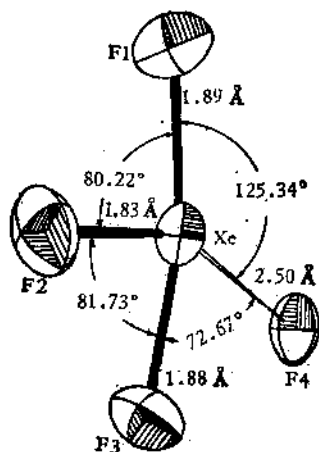


键 长 (Å)		键 角	
Xe—F1	1.872(17) ¹⁾	∠F1—Xe—F2	117.08°(123) ¹⁾
Xe—F2	2.182(15)	∠Xe—F2—Ru	137.19°(46)
Ru—F2	1.919(13)	∠F2—Ru—F4	85.65°(76)
Ru—F3	1.778(16)	∠F2—Ru—F5	89.36°(98)
Ru—F4	1.781(12)	∠F2—Ru—F6	91.30°(105)
Ru—F5	1.789(13)	∠F2—Ru—F7	89.21°(98)
Ru—F6	1.820(14)	∠F3—Ru—F4	94.27°(121)
Ru—F7	1.835(13)	∠F3—Ru—F5	90.73°(93)
		∠F3—Ru—F6	88.22°(109)
		∠F3—Ru—F7	91.28°(113)
		∠F4—Ru—F6	91.25°(104)
		∠F4—Ru—F7	90.77°(82)
		∠F5—Ru—F6	89.08°(123)
		∠F5—Ru—F7	88.93°(86)

1) 括号内的数字为标准误差, 117.08°(123) 即 117.08°(1.23), 137.19°(46) 即 137.19°(0.46).

图 1.23 XeF₄ · RuF₆ 的分子构型

XeF₄ 和 SbF₅ 放在一起熔融, 冷却后得到 XeF₄ · 2SbF₅. Raman 光谱和核磁共振谱的测定结果推断它的化学式为 [XeF₃]⁺[Sb₂F₁₁]⁻. 从 XeF₃⁺ 的结构(图 1.24)可以看出, XeF₄ 实际上是氟离子的给予体, Sb₂F₁₁ 为氟离子的接受体. XeF₃⁺ 中的 Xe 同三个 F 的距离介



Σ 角度 = 359.9°

键	长 (Å)	键	角
Xe—F1	1.89(1) ¹⁾	$\angle$ F1—Xe—F2	80.22°(30)
Xe—F2	1.83(1)	$\angle$ F2—Xe—F3	81.73°(30)
Xe—F3	1.88(1)	$\angle$ F3—Xe—F4	72.67°(27)
Xe—F4	2.50(1)	$\angle$ F4—Xe—F1	125.34°(31)

1) 括号内的数字为标准误差

图 1.24 XeF₄ 的结构

于 1.83—1.89 Å 之间, Xe 同 Sb₂F₁₁ 中的一个 F 的距离则为 2.50 Å. 它本质上是一个离子键化合物.

XeF₄ 的加合物至今只得到三种, 即 XeF₄ · 2SbF₅、XeF₄ · SbF₅ 和 XeF₄ · XeF₂. 后者可由等摩尔的 XeF₂ 和 XeF₄ 放在一起混熔而成; 也可由氙、氟直接一步合成: 在高压釜内令适当比例的氙、氟反应生成 XeF₄ · XeF₂.

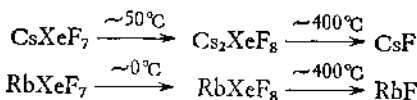
3. XeF₄ 的加合物

在三种氟化氙中, 以 XeF₄ 给予氟离子的能力为最强, 因而它生成加合物的种类最多, 有数十种之多(见表 1.35). 它同碱金属(除锂以外)氟化物生成的加合物, 稳定性随碱金属的原子序数递

表 1.35 XeF₆ 的加合物

加 合 体	加 合 物	性 质
CsF	CsXeF ₇ Cs ₂ XeF ₈	浅黄色固体, 约 50°C 开始分解为 Cs ₂ XeF ₈ 奶油色固体, 至 400°C 完全分解为 CsF
RbF	RbXeF ₇ Rb ₂ XeF ₈	白色固体, 0°C 开始分解为 Rb ₂ XeF ₈ 白色固体, 400°C 完全分解为 RbF
KF	K ₂ XeF ₈	白色固体, 不到 250°C, 已完全分解为 KF
NaF	Na ₂ XeF ₈	同 上
BF ₃	XeF ₆ · BF ₃	白色固体, 90°C 熔化为灰黄色的粘性液体
SnF ₄	4XeF ₆ · SnF ₄	白色固体, 100°C 分解
GeF ₄	4XeF ₆ · GeF ₄ 2XeF ₆ · GeF ₄ XeF ₆ · GeF ₄	白色固体, 不稳定 白色固体, 熔点 98°C 白色固体, 熔点 135°C
PF ₅	2XeF ₆ · PF ₅	白色固体, 不稳定
AsF ₅	2XeF ₆ · AsF ₅ XeF ₆ · AsF ₅	白色固体, 熔点 110°C 白色固体, 熔点 130.5°C
SbF ₅	2XeF ₆ · SbF ₅ XeF ₆ · SbF ₅ XeF ₆ · 2SbF ₅	白色固体, 快速加热至 160°C 未熔化 白色固体, 快速加热至 205°C 未熔化 白色固体, 熔点 108 ± 1°C
AuF ₃	2XeF ₆ · AuF ₃	灰黄-绿色晶体, 熔点 145—150°C
RuF ₄	XeRuF ₁₁	晶体, 熔点 152°C
PdF ₄	2XeF ₆ · PdF ₄ 4XeF ₆ · PdF ₄	黄色针状晶体
VF ₅	2XeF ₆ · VF ₅	固体, 不稳定
IrF ₅	2XeF ₆ · IrF ₅ XeF ₆ · IrF ₅	晶体, 熔点 135°C 晶体, 熔点 116°C
UF ₆	XeF ₆ · UF ₆ 2XeF ₆ · UF ₆	灰黄色晶体, 热解得 βUF ₆ 及 XeF ₄ 灰黄色晶体, 70°C 热解得 UF ₆ , XeF ₄ 和 XeF ₂

增而增高。其中 RbF 和 CsF 各生成两种加合物 MXeF₇、M₂XeF₈, 后一种化合物较为稳定。



NaF 和 KF 仅各生成一种加合物 M₂XeF₈, 分解温度低于 100°C, 不到 250°C 时即已全部分解为 NaF、KF。LiF 则不生成加合物。

周期表第二族元素仅报道过可能生成了 XeF₆ · BaF₂, 但没有

最后确定。周期表第三族元素也只有 BF_3 能同 XeF_6 生成加合物 $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$ 。它在室温下是一种白色固体,在 90°C 时熔化成为一种灰黄色粘稠液体,比较稳定。周期表第四族元素仅确定 GeF_4 和 SnF_4 可以同 XeF_6 生成加合物。

在周期表第五族元素中已证实 MF_5 ($M = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) 可以同 XeF_6 生成加合物。其中以 SbF_5 的加合物最稳定, PF_5 的加合物最不稳定。 $2\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_5$ 的熔点范围较大,在 $125-132^\circ\text{C}$ 之间。在干燥的氮气氛下,加热到 110°C 时,加合物仍存在为固体状态,但在固体上出现灰黄色蒸气,可能是有 XeF_6 分解出来;到 125°C 时大部分固体熔化为一种粘稠液体;到 132°C 时仍有部分固体未熔化。这可以从两方面加以解释:加合物腐蚀玻璃仪器后掺入了杂质;另外,当加热到 125°C 时,加合物已分解出相当数量的 XeF_6 ,相应地转化为另一种加合物 $\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_5$ (熔点 130.5°C),这时实际上已是 $2\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_5$ 和 $\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_5$ 的混合物,这两种加合物的相对比例随着继续加热而不断在变化,所以熔点的范围较宽。

现已探明有很多种过渡金属的氟化物可以同 XeF_6 生成稳定的加合物。制备这类加合物时,可以利用氟化氙的氧化性,在生成加合物的同时将过渡金属氧化。实际上并不需要直接使用高价态的 XeF_6 ,而可以用 XeF_2 同 F_2 的反应来完成加合物的制备。例如加合物 $2\text{XeF}_6 \cdot \text{AuF}_5$ 并不是由 XeF_6 同 AuF_5 反应制得的,而是将 AuF_3 和 XeF_2 同 F_2 一起加热到 400°C 时生成的,反应结果是低氧化态的 AuF_3 和 XeF_2 同时被氟化-氧化而生成了加合物。为了确证加合物中金的氧化态,可以用 CsF 同加合物反应(110°C 、氮气氛下)



CsAuF_6 中金的氧化数是 +5,从而证明加合物中金的氧化态也是 +5。

$2\text{XeF}_6 \cdot \text{AuF}_5$ 的分子结构比较复杂,可以作为这类复杂分子 $2\text{XeF}_6 \cdot \text{MF}_5$ 的一个例子(图 1.25)。阴离子 AuF_6^- 基本上是八面体的,阳离子则是由两个底部近乎正方形的锥体所组成,这两个 XeF_6 ,

基团通过 F₇ 相连。阳离子两个锥体中各有一个氙原子同阴离子中的一个氟原子相连。值得注意的是 F₇ 同每一个锥体中的 XeF₆ 轴所形成的角度近乎 146°。这同其他加合物 [XeF₆]₂⁺[PdF₆]₂⁻、[XeF₅]⁺·[RuF₆]⁻ 和 [XeF₅]⁺[AsF₆]⁻ 的情况相近。

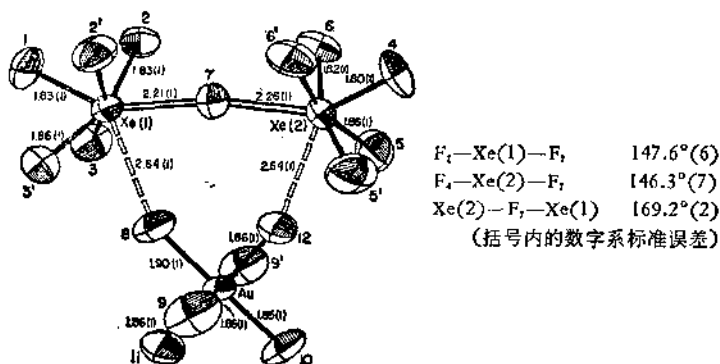
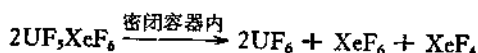
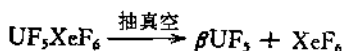
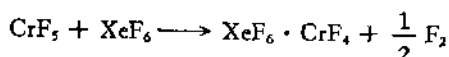


图 1.25 $2XeF_6 \cdot AuF_3$ 的分子结构

XeF_6 可以同 UF_5 生成加合物。(在三种氟化氙中, 只有 XeF_6 能同 UF_5 生成加合物, 而 XeF_2 和 XeF_4 只各能将 UF_5 氧化成 UF_6 , 并且不生成加合物。)可以令 UF_5 直接同 XeF_6 作用生成 $XeF_6 \cdot UF_5$ 或 $XeF_6 \cdot 2UF_5$ 。也可以不用 UF_5 , 而从 UF_4 出发, 利用氟化氙先将 UF_4 氧化成 UF_5 , 然后再同 XeF_6 生成加合物。 $UF_5 \cdot XeF_6$ 在 50℃ 时随热解条件的不同, 发生不同的反应:



CrF_3 同过量的 XeF_6 在 120℃ 时反应, 生成了 $XeF_6 \cdot CrF_3$ 。用 CrF_5 代替 CrF_3 , 仍得到产物 $XeF_6 \cdot CrF_3$, 并放出氟, 反应式如下:



XeF_6 同钴或铁的三氟化物共热, 不能生成加合物。但 XeF_6 同

二氟化钴共热时,可以生成 $\text{XeF}_6 \cdot \text{CoF}_3$ (有部分 XeF_6 将 CoF_2 氧化后变为 XeF_4); 将 XeF_6 同 FeF_2 共热, XeF_6 不能将 FeF_2 全部氟化成 FeF_3 , 最后生成了一种含 Fe(II) 和 Fe(III) 的不纯加合物。为了制备纯的加合物,用 $\text{N}_2\text{H}_6\text{FeF}_5$ 或 $\text{N}_2\text{H}_6\text{CoF}_5$ 在室温下同 XeF_6 作用即能完成反应,得到 $\text{XeF}_6 \cdot \text{FeF}_3$ (白色固体)和 $\text{XeF}_6 \cdot \text{CoF}_3$ (蓝色固体),这两个化合物在室温下没有可察觉的蒸气压,在 80°C 时即分解。

令 TiF_4 同过量的 XeF_6 在室温下作用,可以生成 $4\text{XeF}_6 \cdot \text{TiF}_4$, 它在真空中在 40°C 时分解为 $\text{XeF}_6 \cdot \text{TiF}_4$, 到 65°C 时(抽真空)继续分解为 $\text{XeF}_6 \cdot 2\text{TiF}_4$ 。同钴或铁氟化物的加合物不同,如果用 $\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{TiF}_6$ 代替 TiF_4 , 生成加合物所需的温度反而较高(60°C)。

早期曾用 MnF_3 为催化剂,使氙和氟在 120°C 时反应生成氟化氙。在 50°C 长时间地抽真空除去挥发性物质后,剩下一一种红葡萄酒色的固体,它的组成为 XeMnF_5 。实际上这就是氟化氙同氟化锰所形成的加合物,但很不纯。不能用这种方法来制备加合物。现在利用 XeF_6 的氟化作用,用 MnF_2 作起始材料,在摄氏零度时 XeF_6 就能将 MnF_2 氧化成 MnF_4 , 同时生成了 $4\text{XeF}_6 \cdot \text{MnF}_4$ 加合物,加热时这个加合物逐级分解为 $2\text{XeF}_6 \cdot \text{MnF}_4$ 、 $\text{XeF}_6 \cdot \text{MnF}_4$ 和 $\text{XeF}_6 \cdot 2\text{MnF}_6$ 。后面一个产物是最稳定的。

XeF_6 还可以同 NOF 和 NO_2F 作用分别生成 $2\text{NOF} \cdot \text{XeF}_6$ 和 $\text{NO}_2\text{F} \cdot \text{XeF}_6$, 这两个加合物都是白色固体。根据红外和 Raman 光谱鉴定,前一个加合物是 $[(\text{NO}_2)^{2+}[\text{XeF}_6]^{2-}]$, 后面一个是 $\text{NO}_2^+ \cdot \text{XeF}_7^-$ 。在这里 NOF 和 NO_2F 是氟离子的给予体, XeF_6 反倒成为氟离子的接受体了。可以认为构成加合物的两种氟化物组分都有得失氟离子的可能性,究竟是哪一种氟化物充当氟离子接受体或给予体,这就要取决于二者得失氟离子能力的相对强弱。在它们之间就通过氟离子的转移而生成了加合物。

4. XeF_6 加合物的对比和小结

从上述的大量实验结果可以看出,氟化氙生成加合物的本质

就在于氟化氙能给出氟离子,加合体接受了氟离子,生成加合物的可能性和稳定性主要决定于氟化氙同加合体之间给、受氟离子的情况。在三种氟化氙中, XeF_4 几乎不生成加合物, XeF_6 生成加合物的能力最强,当令几种氟化氙同时同某一加合体相混合时,就会显示出生成加合物的“竞争性”作用。例如将 XeF_6 和 XeF_2 同 AsF_3 按1:1:1的配比相混合,仅 XeF_6 生成加合物 $\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_3$, XeF_2 则不起反应(但 XeF_2 单独存在时却可以同 AsF_3 生成加合物)。

对比三种氟化氙加合物的熔点(表 1.36)可以看出,尽管氟化氙的熔点 $\text{XeF}_2 > \text{XeF}_4 > \text{XeF}_6$ 。但氟化氙加合物的熔点则基本上颠倒过来了,即 $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_2 > \text{XeF}_4$ (也有例外,因为熔点还同其他因素有关)。

表 1.36 XeF_x 加合物的熔点(°C)

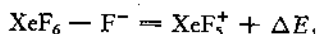
加合体 \ XeF_x	XeF_4 117.1	XeF_2 129	XeF_6 47.7
AsF_3	—	$\text{XeF}_4 \cdot \text{AsF}_3$ 0 分解 $2\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_3$ 75—80	$\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_3$ 130.5 $2\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_3$ 125
SbF_3	$\text{XeF}_4 \cdot \text{SbF}_3$ 109—113 $\text{XeF}_4 \cdot 2\text{SbF}_3$ 81—83	$\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_3$ 165 $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3$ 63	$\text{XeF}_6 \cdot \text{SbF}_3$ >205 $\text{XeF}_6 \cdot 2\text{SbF}_3$ 108

利用 XeF_2 , XeF_4 和 XeF_6 在生成加合物能力上的差别,可以提纯各别的氟化氙。例如可通过下述操作提纯 XeF_4 :将三种氟化氙的混合物溶解在 BrF_3 溶剂中,然后加入过量的 AsF_3 ,这时仅 XeF_2 和 XeF_6 生成加合物,在0°C时抽真空以除去 BrF_3 和过量的 AsF_3 ,剩下 XeF_2 和 XeF_6 同 AsF_3 生成的加合物和未反应的 XeF_4 ,在20°C进行升华,就可以得到纯净的 XeF_4 ,熔点117°C,经鉴定其中不含杂质。 XeF_6 也可用类似的方法来提纯:利用三种氟化氙中仅 XeF_6 能同 NaF 生成加合物的性质,首先将 NaF 在500°C时灼烧除去挥发性不纯物,然后令它同等重量的粗制 XeF_6 混合,加热到50°C并保温2小时,冷却至室温后放置过夜,这时 XeF_6 已生成

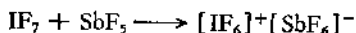
了加合物 Na_2XeF_8 。然后进行分馏，分别收取室温、50—55℃和 125℃三个温度下的馏出物。室温下的馏分主要是 XeOF_4 。在 50℃时则主要馏出 XeF_2 、 XeF_4 和少量的 XeOF_4 。 Na_2XeF_8 在高于 100℃时才开始分解，在 250℃时分解完毕。因此在 125℃时的馏分是纯的 XeF_6 ，熔点 $47.7 \pm 0.2^\circ\text{C}$ ，经红外光谱鉴定其中不含 XeF_2 ， XeF_4 和 XeOF_4 等杂质。

XeF_6 生成加合物能力（即给出氟离子的倾向）的次序是 $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_2 > \text{XeF}_4$ 。如果从氙原子上有效正电荷的多少（见表 1.44）考虑，则给出氟离子的倾向似乎应该是 $\text{XeF}_2 > \text{XeF}_4 > \text{XeF}_6$ ，而实际上却是 $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_2 \gg \text{XeF}_4$ 。很显然， XeF_6 最容易给出氟离子的性质是由其他因素所引起的，现讨论如下。

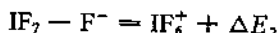
可以从 XeF_6 和 XeF_5^+ 的能量差来考虑。 XeF_6 的结构是变形八面体，而 XeF_5^+ 是正八面体。 XeF_5^+ 显然比 XeF_6 稳定，假定这两个物种的势能差是 ΔE_1 ，于是



ΔE_1 是难于直接测定的，但从另一相似情况作对比和旁证。例如 IF_7 是非八面体，如果它给出一个 F^- ，就变成为 IF_6^+ （八面体），两个物种的势能差为 ΔE_2 ；又 IOF_5 本来就近乎八面体，照此推测，它给出氟离子能力的倾向应很小。实验完全证明了这一假定。若令 IF_7 和 IOF_5 分别同氟离子接受体 SbF_5 反应，仅 IF_7 生成了盐：



这是由于



很显然， XeF_6 和 IF_7 都是给出氟离子以后，结构由非八面体变成八面体，或由非正八面体变成为正八面体，并分别放出能量 ΔE_2 和 ΔE_1 。现在进一步用实验对比 ΔE_1 和 ΔE_2 的大小。

令 $[\text{XeF}_5]^+[\text{MF}_6]^-$ 同过量数倍的 IF_7 反应，如果 $\Delta E_2 > \Delta E_1$ ，则 IF_7 应能参加置换反应，生成新加合物 $[\text{IF}_6]^+[\text{MF}_6]^-$ 。但实验结果表明并未能发生这种置换反应，说明 $\Delta E_1 > \Delta E_2$ 。从这里可

以说明 XeF_6 给出氟离子的能力是相当强的,超过了 IF_7 。

当 XeF_6 变为 XeF_5^+ 时,几何构型改变了,能量有所降低, XeF_5^+ 显然比 XeF_6 稳定,所以 XeF_6 给出 F^- 的能力很强。

所有各种氟化氙的加合物,不论它们的稳定程度如何,只要一同水接触,就会立即发生氟化氙自身的水解反应,生成氙化合物的水溶液。甚至空气中的水分也会引起某些加合物的水解。例如 $\text{CsF} \cdot \text{XeF}_6$ 在潮湿空气中水解成为 $\text{CsF} \cdot \text{XeOF}_4$ 或 $\text{CsF} \cdot \text{XeO}_3$ 。为了防止水解,储放氟化氙加合物时应考虑防潮措施。

3.7.2 氟氧化氙和氧化氙的加合物

1. 氟氧化氙的加合物

氟氧化氙中以 XeOF_4 为最稳定,它同 XeF_6 相仿,也能生成多种加合物(见表 1.37)。但 XeOF_4 给出氟离子的能力比 XeF_6 小,不过同 Lewis 酸作用时,仍能给出氟离子,生成离子型加合物 $[\text{XeO} \cdot \text{F}_3]^+[\text{MF}_{n+1}]^-$; 令人注意的是当碱金属氟化物或 NOF 同 XeOF_4 生

表 1.37 氟氧化氙的加合物

加 合 体	加 合 物	性 质
KF	$3\text{KF} \cdot \text{XeOF}_4$	白色无定形固体,250℃完全分解
RbF	$3\text{RbF} \cdot \text{XeOF}_4$	白色无定形固体,400℃完全分解
CsF	$\text{CsF} \cdot \text{XeOF}_4$	同上
SbF ₅	$\text{XeOF}_4 \cdot 2\text{SbF}_5$	白色固体,熔点 70℃
	$\text{XeOF}_4 \cdot \text{SbF}_5$	白色固体,熔点 104—105℃
VF ₅	$2\text{XeOF}_4 \cdot \text{VF}_5$	0°时为无色液体,熔点约为 -37, -50℃为黄色固体
SbF ₅	$\text{XeO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$	黄色固体,溶于 SbF_5 ,放出氧

成加合物时,却是前两个化合物给出氟离子,而 XeOF_4 反倒成为氟离子的接受体了,并也生成离子型加合物 $\text{M}^+[\text{XeOF}_3]^-$ 。 XeOF_4 同 VF_5 生成的加合物则属于分子型加合物。

XeOF_4 同 Lewis 酸 SbF_5 生成两种加合物($\text{XeOF}_4 \cdot \text{SbF}_5$ 及 $\text{XeOF}_4 \cdot 2\text{SbF}_5$)。它们都是白色固体。在 $\text{XeOF}_4 \cdot 2\text{SbF}_5$ 的 Raman 光谱中不仅能观测到 Sb_2F_{11} 的谱带,也能观察到 $\text{Xe}=\text{O}$ 伸缩振动频率的

谱带(924 cm^{-1}), 确证它是一种离子型加合物 $[\text{XeOF}_3]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$. 并测出 XeOF_3^+ 的几何结构是一个三角双锥体, 同 IOF_3 的结构相似, 属 AX_3E 类型. 两个氟原子处于直立轴的两端, O, F 和孤对电子则分别占据在三角双锥体的平伏位置上[图 1.26(1)].

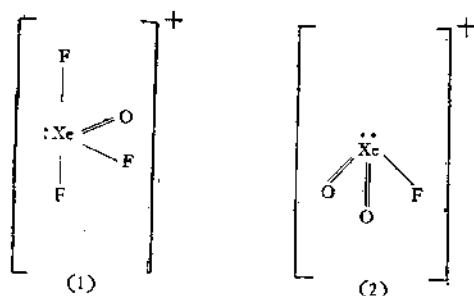


图 1.26 (1) XeOF_3^+ 和 (2) XeO_2F_2^+ 的构型

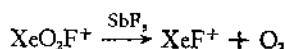
XeOF_4 同 AsF_5 在 -78°C 时生成加合物, 但不稳定, 超过 -25°C 时即分解. Raman 光谱证明它也是一个离子型加合物 $[\text{XeOF}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$, 但 AsF_6^- 的谱带不强. XeOF_4 和 VF_5 也可生成不稳定的加合物 $2\text{XeOF}_4 \cdot \text{VF}_5$, 它在 0°C 时是一种无色液体, 密度 3.67 g/cm^3 , 熔点约为 -37°C , 到 -50°C 时变成为一种黄色固体. 在它的 Raman 光谱中没有观察到 VF_5 的谱带, 仅显示原组物 XeOF_4 和 VF_5 的谱带, 这说明它是一种分子型加合物. XeOF_4 同 XeF_2 生成的 1:1 加合物也是这样, 仅观察到 XeF_2 和 XeOF_4 单个组分相重叠的谱带, 而没有生成新的离子, 也是属于分子型加合物.

XeOF_4 不同 LiF 或 NaF 作用, 而仅能同重碱金属氟化物 CsF , RbF 和 KF 生成加合物. 固体 $\text{CsF} \cdot \text{XeOF}_4$ 的 Raman 光谱在 880 cm^{-1} 处 ($\text{Xe}-\text{O}$ 伸缩振动频率) 显有一个高谱峰, 说明 CsF 给出了氟离子, 而 XeOF_4 接受了 F^- 生成为 XeOF_5^- .

$\text{XeOF}_4 \cdot \text{NOF}$ 同 $\text{XeF}_4 \cdot \text{NOF}$ 一样, 它的 Raman 光谱明显地出现了 NO^+ 的谱带, 说明 NOF 是 F^- 的给予体, 形成的加合物是离子型加合物 $[\text{NO}]^+[\text{XeOF}_3]^-$. XeOF_4 同 NO_2F 也生成类似的加合

物。

另一种氟氧化氙 XeO_2F_2 也可以同 SbF_5 生成加合物。将 XeO_2F_2 (无色结晶, 熔点 30.8°C) 在低温下同 SbF_5 (油状无色液体, 熔点 7°C) 混合, 然后令它们在室温下反应并抽真空以除去过量的 SbF_5 , 直到恒重时为止, 就得到一种黄色固体, 它的化学组成为 $\text{XeO}_2\text{F}_2 \cdot 1.8\text{SbF}_5$ 。它的核磁共振谱显示有 XeO_2F^+ 存在, 在 Raman 光谱中观察到 Sb_2F_{11} 的谱带。从而确证这个加合物是 $[\text{XeO}_2\text{F}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$, XeO_2F_2 是氟离子的给予体, XeO_2F^+ 的结构同 XeO_3 相似, 是一个三角锥(图 1.26(2))。这个加合物在室温下易溶于 SbF_5 中成为一种黄色溶液, 并缓慢地放出氧气泡, 降温到 5°C 时就停止发生气泡, 同时溶液变为暗绿色。核磁共振谱显示出很强的 XeF^+ 谱线, 推测有如下反应发生:



2. 氟化氙的加合物

由于 XeO_4 不稳定, 对它的加合物没有作过研究。 XeO_3 至今也只发现了它同碱金属氟化物所生成的加合物。它们实际上也属于氟代氙酸盐, 这已在本专题 3.6.3 中讨论过了。这类加合物突出的特点是对爆炸稳定性和对热稳定性比较好, 远比 XeO_3 为稳定。 XeO_3 在 100°C 左右就会发生爆炸, 而 $\text{MF} \cdot \text{XeO}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 要到 $260\text{—}300^\circ\text{C}$ 时才分解, 超过 300°C 以上时才会爆炸。不仅如此, 这类加合物的水溶液也显有某种稳定性。例如 CsF 或 XeO_3 的吸湿性都很强, CsF 容易吸收氟化氢; 而加合物 $\text{CsF} \cdot \text{XeO}_3$ 却不吸湿, 也不吸收氟化氢。这说明 $\text{CsF} \cdot \text{XeO}_3$ 的结合是比较牢固的。甚至在水溶液中可能仍保持着加合物的结构, 并没有完全离解。促使这类加合物呈显稳定的原因可认为有二: $\text{MF} \cdot \text{XeO}_3$ 的分子构型近乎八面体, 而八面体是比较稳定的; X 射线衍射图证明 $\text{KF} \cdot \text{XeO}_3$ 是一种聚合物, 即 $n\text{K}^+[\text{XeO}_3\text{F}]_n^-$ 。 $\text{RbF} \cdot \text{XeO}_3$ 和 $\text{CsF} \cdot \text{XeO}_3$ 也具有类似结构。

3.7.3 氙的其他复杂化合物

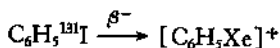
1. 有机化合物

自合成氙的无机化合物以后,人们也期望能得到含氙的有机化合物,但通过各种努力,都没有成功。虽然不能合成得到,但已通过放射性同位素蜕变的方法,证明含氙的有机化合物是存在的,问题是还没有找到合适的合成途径。还有人强调认为 XeF_6 同石墨生成的“叠层化合物” $\text{C}_{19}\text{XeF}_6$ 是有机化合物。现分述如下:

(1) 放射性同位素蜕变法证实含氙有机化合物的存在

在不能用化学方法合成某种化合物以前,常利用含放射性元素化合物的蜕变来探索和证明某种化合物是否存在。 ^{131}I 、 ^{133}I 经 β^- 蜕变成 ^{131}Xe 、 ^{133}Xe 。但含 ^{131}I 的无机碘化物经蜕变后并没有得到氙化合物,只得到单质氙。至于含 ^{131}I 的有机物 $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, 还在第一个希有气体化合物合成以前(1961年12月),就已用特殊的质谱仪研究过 $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ 的蜕变过程,观察到有 70% 转化为 CH_3Xe^+ , 但这个物种很不稳定,随即分解出单质氙。可惜在 $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ 蜕变时,没有加入稳定剂,配给适当的阴离子,以观察 CH_3Xe^+ 能否组合在这类设想的化合物中。另一种含 ^{131}I 的有机物 $\text{C}_6\text{H}_5^{131}\text{IO}_2$ 在水、HAc 或 HClO_4 的溶液中,只得到转化率不高的 XeO_3 , 并未得到氙的有机化合物。

根据过去的实践,含周期表第四、五两族放射性同位素的化合物经 β^- 蜕变可得到相应的镭离子* 化合物,它们的转化率是比较高的,而 Несмеев 曾预测周期表第 5—8 族(8 族即希有气体)均有可能生成镭离子化合物。果然,碘代苯 $\text{C}_6\text{H}_5^{131}\text{I}$ 经 β^- 蜕变后,成为含氙阳离子:



* 镭 (onium) 指 $\text{R} \cdot \text{XH}_y$ (R 为烷基、芳香基等基团, X 为 N , P , C 等, y 为正整数) 型有机衍生物的名称中阳离子所用的词尾。镭化合物指含有一个有机阳离子的化合物。氙镭离子即含氙的有机阳离子。铵和取代铵离子都是氮镭离子; 磷和取代磷离子是磷镭离子; 锑和取代锑离子都是锑镭离子, 等等。

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{Xe}]^+$ 不稳定, 随即分解出单质氙. 为了使它稳定, 必须配给适当的阴离子使它成为分子. 各种阴离子所结合成的相应化合物的稳定性是有差别的 (表 1.38), 稳定性顺序为 $\text{ClO}_4^- > \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^- > \text{BF}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. 如果不加稳定剂, 就不能生成氙化合物.

表 1.38 反应条件对 $\text{C}_6\text{H}_5^{131}\text{I}$ 转化为氙化合物的影响

反 应 条 件	氙化合物的分子式	氙化合物转化率(%)
$\text{C}_6\text{H}_5^{131}\text{I}$ 自然衰变, 不加任何介质	未生成氙化合物	0
$\text{C}_6\text{H}_5^{131}\text{I}$ 溶于苯(0.1%)	未生成氙化合物	0
$\text{C}_6\text{H}_5^{131}\text{I}$ 溶于氯仿(0.1%)	未生成氙化合物	0
0.1ml 的 $\text{C}_6\text{H}_5^{131}\text{I}$ 载于 0.4g 下述各种盐上的反应:		
KClO_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{XeClO}_4$	30 ± 3
$\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{XeB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	17 ± 1
KBF_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{XeBF}_4$	8 ± 1
K_2SO_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{XeSO}_4$	4 ± 1
KNO_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{XeNO}_3$	4 ± 1
KCl	未生成氙化合物	0

含放射性碘的各种二苯化合物 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IA}$ (A 为阴离子) 和前述的 $\text{C}_6\text{H}_5^{131}\text{I}$ 不同, 它本身就含有阴离子, 经 β 蜕变后, 就转变成成为含氙的化合物. 所有的含碘二苯化合物经 β 蜕变后, 也只得到单核苯氙化合物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{XeA}$. 而且在蜕变过程中, 若不加入相应的酸 HA, 则得不到氙化合物, 所有的氙都将分解出来. 阴离子能显著地影响氙化合物的转化率 (见表 1.39), 顺序依次是 $\text{ClO}_4^- > \text{BF}_4^- >$

表 1.39 反应条件对 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IA}$ 转化为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{XeA}$ 的影响

含放射性碘的化合物	介 质	氙化合物转化率(%)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IClO}_4$	0.1N HClO_4	35 ± 3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IBF}_4$	0.1N HBF_4	22 ± 3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IHSO}_4$	0.1N H_2SO_4	10 ± 2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{INO}_3$	0.1N HNO_3	6 ± 2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ICl}$	0.1N HCl	0
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ICl}$	水	0

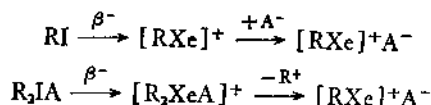
$\text{HSO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, 同表 1.38 的规律性一致。此外, HA 的浓度或介质的 pH 值也会影响氙化合物的转化率。例如 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IClO}_4$ 在酸性溶液中生成的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{XeClO}_4$ 就比较稳定, 因而转化率比较高。当 $\text{pH} \geq 7$ 时, 则得不到氙化合物, 氙全部被分解出来(见表 1.40)。在水溶液中, $\text{C}_6\text{H}_5\text{XeClO}_4$ 的转化率 $< 40\%$, 大量的氙化合物分解为氙, 这可能是由于下述原因引起的: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IClO}_4$ 在水溶液中呈

表 1.40 介质对 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IClO}_4$ 转变为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{XeClO}_4$ 的影响

介 质	转 化 率 (%)
10% HClO_4	39 ± 6
3N HClO_4	35 ± 1
1N HClO_4	36 ± 2
0.1N HClO_4	36 ± 3
$\text{pH} = 1-2$	35 ± 4
$\text{pH} = 3$	26 ± 5
$\text{pH} = 4-5$	16 ± 2
$\text{pH} = 6$	9 ± 2
$\text{pH} = 7-12$	0

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}]^+$ 状态, 经 β 蜕变后, 这个离子变成为不稳定的正二价离子 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Xe}]^{2+}$, 它随即分解出氙来; 在水溶液中虽然生成了 $\text{C}_6\text{H}_5\text{XeClO}_4$, 但它水解为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{XeOH}$, 这个水解产物很不稳定, 容易分解为氙。

概括起来, 如果用 R 代表苯基 C_6H_5 , 上述两种反应过程可简写为:



色谱分析和电泳实验完全证实了上述反应过程。色谱分析说明两种反应过程的生成物是一样的, 都是 $[\text{RXe}]^+$; 电泳实验观察到氙是在阳离子 $[\text{RXe}]^+$ 内, 它向阴极移动。通过这两项实验, 进一步肯定氙苯阳离子(氙苯鎓)化合物的存在。估计氙的有机化合物是完全可能合成的。

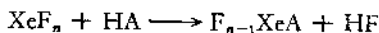
(2) “叠层化合物” $C_{19}XeF_6$

Selig 等^[16] 强调 $C_{19}XeF_{16}$ 和一般的叠合物不同。例如 IF_7 同石墨生成的叠合物 $C_{8,7}IF_7$ ，当加热到 $80^\circ C$ 时就会热解出 IF_7 ； $C_{19}XeF_6$ 在 $450-575^\circ C$ 时才热解为氙、 CF_4 和 C_2F_6 ，并未放出 XeF_6 ，而且氙也未全部放出，还有少部分保留在石墨内。对比三种物质（石墨、 $C_{19}XeF_6$ 和它的热解后残留物）的 X 射线图：石墨的强谱线出现在 $3.35 \text{ \AA}$ ； $C_{19}XeF_6$ 的在 $3.35 \text{ \AA}$ 处的强谱线消失，但在 3.97 和 $4.55 \text{ \AA}$ 为中心的区域，出现了新的宽谱线； $C_{19}XeF_6$ 热解后残留物的强谱线出现在 $3.48 \text{ \AA}$ 处，这说明石墨晶格发生了膨胀。根据这些特征，Selig 等认为 $C_{19}XeF_6$ 还难以确定是单纯的叠层化合物。

Kern^[25] 根据氟化氙同石墨反应时的动力学数据，判断反应是一个零级反应。看来，氟化氙同石墨未生成具有化学键的化合物。想通过这个途径来合成氙的有机化合物是不可能的。

2. 氟化氙的衍生物

氟化氙中的氟被电负性较强的基团取代所生成的氙化合物，已在本专题 3.4 中提到过了。这类化合物实际上是氟化氙的衍生物。 XeF_n ($n = 2, 4, 6$) 同 HA (A 是电负性较强的基团，也可用 OR 表示) 反应时，生成了氟化氢，它的生成热为 $-64.92 \pm 0.12 \text{ kcal/mol}(298K)$ 。从热化学考虑，这对于正反应的进行很有利，促使生成氙化合物。



只要适当控制 XeF_n 同 HA 的比例和反应温度，并及时移去 HF，便可得到预期的产物。 XeF_2 有两个氟原子，可被一个或两个 A 基团取代； XeF_4 虽有六个氟原子，但迄今只得到被一个 A 基团取代的化合物； XeF_6 被 A 基团取代后所得的化合物与 XeF_2 的情况相同。现按 HA 的种类分述如下：

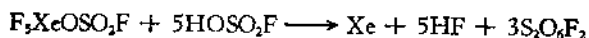
(1) 氟磺酸 ($HOSO_2F$) 和高氯酸 ($HOClO_3$)

XeF_n 同 $HOSO_2F$ 的反应见表 1.41。 XeF_2 生成一取代物和二取代物； XeF_4 也生成含 Xe(IV) 的二取代物； XeF_6 无论在各种比

表 1.41 XeF₄ 与 HOSO₂F 的反应

反应物 (m mol)		反应条件		主要产物
XeF ₄	HOSO ₂ F	温度(°C)	时间(日)	A 表示 OSO ₂ F 基团, B表示 S ₂ O ₆ F ₂
1.44	1.44	-22至-5	3	F ₃ XeA, HF
1.47	2.99	-22至-5	3	F ₃ XeA, HF-B, HA
1.22	4.76	25	3	F ₃ XeA, HF-B, HA
		40至50	5	F ₃ XeA, HF-B, HA, Xe
XeF ₂	HOSO ₂ F	—	—	A 表示 OSO ₂ F 基团, B表示 S ₂ O ₆ F ₂ 基团
2.01	2.00	-22至5	3	FXeA-XeF ₄ , HF-B, Xe
1.30	2.56	-22至5	5	FXeA-XeA ₂ -XeF ₄ , HF-B, Xe
1.50	6.03	-22至5	2	XeA ₂ , HF-B

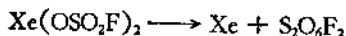
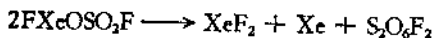
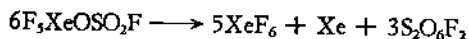
例和反应温度以及反应时间下, 都只得到一取代物。试图使一取代物同 HOSO₂F 进一步反应以生成多取代物, 不仅没有成功, 反而使一取代物也分解成氙。



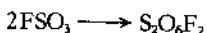
F₃XeOSO₂F 很稳定, Raman 光谱证明它是一种离子键化合物 F₃Xe⁺·SO₃F⁻, 其中 F₃Xe⁺ 具有 C_{4v} 对称。

XeF₄ 同 HOSO₂F 的反应产物同它们的比例有关, 当 HOSO₂F 同 XeF₄ 的分子比为 1 时, 只生成一取代物; 如果 HOSO₂F: XeF₄ 约为 2 时, 同时生成一取代物和二取代物; 如果 HOSO₂F 过量 4 倍时, 则仅生成二取代物。

概括起来, 氟磺酸同氟化氙可以生成三种氙化合物, 它们的稳定性顺序是 F₃XeA > FXeA > XeA₂。这三种化合物热分解时都生成 S₂O₆F₂。



热解过程中首先是生成自由基 FSO₃, 然后再转变为 S₂O₆F₂,

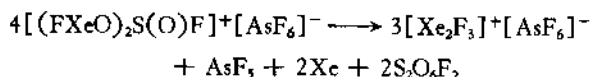


XeA₂ 热解时, 放出氙后剩下很纯的 S₂O₆F₂。利用这个反应可

制得高纯度的 $S_2O_6F_2$ 。

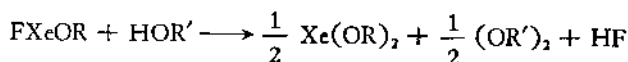
一取代物的分子构型见图 1.11。Xe 的一端同 F 相连，另一端同 OSO_2F 中的氧相连，形成两个共价键。二取代物则按 $R-O-Xe-O-R$ 排列，Xe 同两个取代基中的两个氧相连接。一取代物中同氙相连接的氟可离解成 F^- ，和 XeF_n 一样，也有给出 F^- 的倾向，同 F^- 的接受体生成加合物，但不能同 MF_5 ($M = Ru, As, Sb$) 生成 $[XeOSO]^+[MF_6]^-$ 型的加合物。现已确证只有多增加一个分子 XeF_2 参与反应，才能获得另一种新加合物^[18]：

$2XeF_2 + HOSO_2F + AsF_5 \longrightarrow [(FXeO)_2S(O)F]^+[AsF_6]^- + HF$
这个加合物是一种无色固体，在真空下在 $20^\circ C$ 即升华，在 $64^\circ C$ 时分解



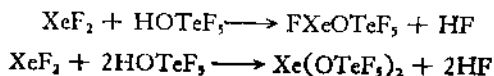
$HOSO_2F$ 同 XeF_2^+ 反应，生成 $(FXe)_2SO_3F^+$ ，可以制得 $[(FXe)_2SO_3F]^+[AsF_6]^-$ 。

高氯酸 $HOClO_3$ 同 XeF_2 也可生成一取代物和二取代物，这两种化合物都不稳定，它们的性质见表 1.42。曾有人试图用两种不同的取代基团同时分别取代 XeF_2 中的氟来形成 $ROXeOR'$ 型的化合物，但都没有成功。将 $HOClO_3$ 在 $-60^\circ C$ 时加入到 $FXeOSO_2F$ 中（或将 $HOSO_2F$ 加入到 $FXeOClO_3$ 中），就生成无色的 HF 溶液，蒸除 HF 之后，得到了一种黄色固体，它很不稳定，甚至在 $< 0^\circ C$ 时就会分解。分析结果说明并未生成 $O_3ClOXeOSO_2F$ ，只得到了 $Xe(OCIO_3)_2$ 和 $Xe(OSO_2F)_2$ 的混合物：

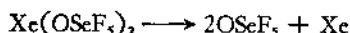


(2) 五氟碲酸 ($HOTeF_5$) 和五氟硒酸 ($HOSeF_5$)

这两种酸都可以同 XeF_2 生成取代物，控制反应物的比例，可以得到一取代物和二取代物：



这两种酸所生成的取代物都很稳定，例如它们的二取代物 $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ 和 $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$ 都分别在 $100-130^\circ\text{C}$ 时分解，比氟磺酸和高氯酸所生成的取代物稳定得多，并且是这类化合物中热稳定性最高的。热解过程中也会生成自由基，例如 $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$ 受热或光照射时，反应如下：



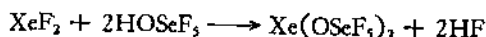
两个 OSeF_5 自由基变成为 $\text{F}_3\text{SeOSeF}_5$ ，然后分解为 $(\text{F}_3\text{Se})_2\text{O}$ 、 SeF_4 、 SeF_6 和氧。

一取代物 FXeOTeF_5 中还有一个氟未被取代，可给出氟离子而同 AsF_5 生成加合物：

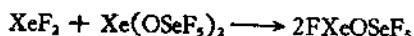


FXeOTeF_5 和 $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ 同水的反应较缓慢，后一化合物仅微溶在水中。但在强碱性水溶液中，它们都会迅速分解，在数秒钟内就可以反应完毕，主要产物都是氙、氧和 HOTeF_5 。 $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ 溶解在 CCl_4 或 CH_3CN 中时都相当稳定，但同乙醇、丙酮或苯接触时会发生剧烈反应，甚至爆炸。

HOSeF_5 和 HOTeF_5 的情况相似：



不过 FXeOSeF_5 是通过二取代物同 XeF_2 反应而生成的，这是它的独特之处。



(3) 二氟磷酸 (HOPOF_2) 和无水硝酸 (HNO_3)

这两种酸同 XeF_2 反应可以生成取代物，但都很不稳定。二氟磷酸同 XeF_2 反应时，由于副反应太多，氙化合物的转化率和纯度都很低。如果不用二氟磷酸而用它的酸酐 ($\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_4$) 就可克服这些缺点。无水 HNO_3 同 XeF_2 反应生成的棕红色物质，可能是 FXeNO_3 或 $\text{Xe}(\text{NO}_3)_2$ ，但都很不稳定，来不及鉴定就已经分解了，所以不能肯定。

(4) 甲基磺酸 ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) 和三氟甲基磺酸 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)

XeF_2 同略过量 (超过 1:1) 的 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 在无水 HF 中反应，

表 1.42

反 应 物	生 成 物	生成的氟化合物	性 质
HOSO ₂ F	XeF ₂ (或XeF ₄)	FXeOSO ₂ F	无色斜方晶体, 20°C下抽真空时全部挥发, 但不分解。熔点 36.6°C, 熔化为灰黄色液体, 并缓慢分解
		{ Xe(OSO ₂ F) ₂	2FXeOSO ₂ F → XeF ₂ + Xe + S ₂ O ₄ F ₂
	XeF ₄	F ₂ XeOSO ₂ F	灰黄色单斜晶体, 20°C下抽真空即分解。熔点 43—45°C, 熔化为黄色液体并分解 Xe(OSO ₂ F) ₂ → Xe + S ₂ O ₄ F ₂ 白色结晶, 室温下很稳定, 73—80°C熔化并分解 6F ₂ XeOSO ₂ F → 5XeF ₆ + Xe + 3S ₂ O ₄ F ₂
HOClO ₃	XeF ₂	FXeOCIO ₃ Xe(OCIO ₃) ₂	< 16.5°C 为无色固体, 16.5°C 熔化为黄-红色液体, 并分解为 Xe、Cl ₂ O ₇ 、ClO ₂ 等 < 0°C 为黄色固体, 0°C 时熔化为红色液体, 并分解为 Xe、O ₃ 、Cl ₂ O ₇ 等
HOTeF ₃	XeF ₂	FXeOTeF ₃ Xe(OTeF ₃) ₂	灰黄色液体, 熔点 -24°C, 沸点 53°C, 较稳定, 在玻璃仪器内真空蒸馏亦不分解 无色固体, 熔点 40.5°C 热稳定性良好 (100—130°C 分解)
HOSeF ₃	XeF ₂	FXeOSeF ₃ Xe(OSeF ₃) ₂	浅黄色液体, 熔点 -13°C, 极易水解 稳定的结晶体, 熔点 69°C, 100—130°C 分解
HOPOF ₂ (或 P ₂ O ₅ F ₄)		FXeOPOF ₂	二者均系灰黄色固体, 22°C 即缓慢分解, 经数日后才分解完毕
	XeF ₂	Xe(OPOF ₂) ₂	FXeOPOF ₂ → [PO ₂ F] ₂ + XeF ₂ → Xe + $\frac{1}{2}$ O ₂ + POF ₃ Xe(OrOF) ₂ → Xe + $\frac{1}{2}$ O ₂ + P ₂ O ₅ F ₄
HOSO ₂ CF ₃	XeF ₂	FXeOSO ₂ CF ₃	无色固体, 熔点 > 60°C, 但 0°C 即开始分解, 40—60°C 分解速度增快, 主要分解为 CF ₄ 、Xe
HOSO ₂ CH ₃	XeF ₂	FXeOSO ₂ CH ₃	无色固体, 极不稳定, 加热至室温即爆炸

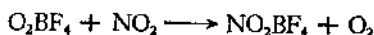
在 0℃ 时生成了无色固体。从振动光谱推断它是 $\text{FXeOSO}_2\text{CF}_3$ 。它在 60℃ 时未熔化,但在 0℃ 时即缓慢分解出 CF_4 和氙,在 40—60℃ 时则迅速分解。反应过程中若 XeF_2 过量时,所生成的固体很不稳定,在 0℃ 时分解出 CF_4 、氙和 SO_2F_2 ,加热到室温时就会发生爆炸。

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{OH}$ 同 XeF_2 反应也生成无色固体,但更不稳定,加热到室温时也会爆炸。

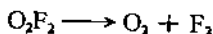
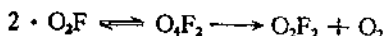
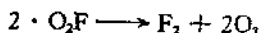
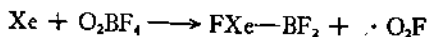
为了便于对比和考查,现将上述各种氟化氙的衍生物和它们的性质列在表 1.42 中。

3. 氙的氟硼化合物 (FXe—BF_2)^[26]

理论计算结果表明,氙的硼化合物是有可能存在的。又根据 O_2^+F_2^- 同 NO_2 的反应,可以生成 NO_2BF_4 :



从这里得到一个启示, $\text{O}_2^+\text{BF}_4^-$ 中的 O_2^+ 可同电离电势比它低的物质作用。而氙的电离电势 (12.13eV) 比氧的电离电势 (12.2 eV) 还略低。另一方面,据推测如果 Xe^+BF_4^- 能够存在,它的热稳定性应该较高,分解温度可能 $> 150^\circ\text{C}$ 。于是有人用 O_2BF_4 同氙反应,试图制备 XeBF_4 。将 O_2BF_4 同液态氙混合,在 163K 经数小时还没有可察觉的反应。当略为升高温度到 173K 时,反应物即由白色变为紫色,随着氧气的逸出又变为白色。然后在 195K 时抽真空除去氧和氙 (无 BF_3),剩下一种白色固体。经化学分析其组成为 F_3XeB , 而不是 XeBF_4 。推测其反应式为:



O_2BF_4 中的 $\cdot \text{OF}_2$ 自由基被氙置换出来, $\cdot \text{OF}_2$ 最终分解为氙和氧。

F_3XeB 的热稳定性很差,当加热到 243K 时就分解成等分子的氙和三氟化硼。那末用氙和 BF_3 可否直接化合成 F_3XeB 呢?

氙和 BF_3 在非激发态下不反应。于是又将 Xe 和 BF_3 用高能

辐射源激发,也不发生反应。但往混合物中加入1—2%的氟,在辐照下即生成大量的 F_3XeB 和少量的 XeF_2 。这可能是在氟的作用下,生成了自由基 $\cdot XeF$,促进了 F_3XeB 的生成。至于 XeF_2 仅同 BF_3 生成加合物 $XeF_2 \cdot BF_3$,不能生成 F_3XeB 。

这个化合物的红外光谱表明不含 BF_4^- 基团,排除了有 $XeBF_4$ 的可能性。根据红外和Raman光谱中的振动光谱推测它的结构是 $FXe-BF_2$, $Xe-B$ 之间的键是共价键,这个化合物绝不是 $Xe-BF_3$,也不是加合物 $XeF_2 \cdot BF_3$ 。

参 考 文 献

- [1] 冯光熙、黄祥玉,《稀有气体化学》,科学出版社(1981)。
- [2] C. A. Cook (ed.), "Argon, Helium and the Noble Gases", Interscience (1961)。
- [3] L. Pauling, *Science*, **134**, 15(1961)。
- [4] 黄祥玉、冯光熙,化学世界, **20**, 103 (1966)。
- [5] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 218。
- [6] J. C. Bailar Jr. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Vol. I (1973)。
- [7] U. S. Pat., 3,326,638 (1967); 3,377,136 (1968); Brit. Pat., 1,058,657 (1967)。
- [8] M. Eisenberg, D. D. DesMariseau, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4759(1970)。
- [9] D. D. DesMariseau, M. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **11**, 2641 (1971)。
- [10] H. F. Holtzclaw, Jr. (ed.), "Inorganic Syntheses", McGraw-Hill, vol. VIII, 260(1966), 中译本《无机合成》第八卷,科学出版社(1977)。
- [11] 申泮文,《惰性气体化学的十年》,山西大学(1973)。
- [12] R. C. Burns, I. D. MacLeod, T. A. O'Donnell, T. E. Peel, K. A. Phillips, A. B. Waugh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1737(1977)。
- [13] Henry F. Holtzclaw, Jr. (ed.), "Inorganic Syntheses", McGraw-Hill, vol. VIII, 258(1966), 中译本同[10]。
- [14] И. И. Малетина, В. В. Орда, Н. Н. Алеиников, Б. Л. Корсунский, Л. М. Ягупольский, *Ж. Орг. Хим.*, **12**, 1371 (1976)。
- [15] N. Bartlett, R. D. Burbank, *J. Chem. Soc.- Chem. Commun.*, **1968**, 645。
- [16] H. Selig, M. Rabinovitz, Israel Agranat, Chun-Hsu Lin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 1601(1976)。
- [17] T. Ogrin, M. Bohiric, Inst. Josef Stefan Report-614 (1972); *C. A.*, **79**, No. 24036(1973)。
- [18] M. Weschberg, P. A. Bulliner, F. O. Sladky, R. Mews, N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, **11**, 3063(1972)。

- [19] P. A. G. O'Hare, G. K. Johnson, E. V. Appelman., *ibid.*, **9**, 332(1970).
- [20] R. J. Gillespie, "Noble-Gas Compounds", Univ. of Chicago Press, 333(1963).
- [21] E. Jacob. R. Opferkuch, *Angew. Chem.*, International Ed., **15**, 158 (1976).
- [22] N. Bartlett, *Endevour*, **31**, 107(1972).
- [23] R. J. Gillespie, B. Landa, *Inorg. Chem.*, **12**, 1383(1973).
- [24] R. J. Gillespie, B. Landa, G. Schrobilgen, *Chem. Commun.* **1971**, 1543.
- [25] R. Kern, G. Lealay, *J. Phys. (Paris)*, **1977**(4), 155; **88**, No. 55357 (1978).
- [26] C. T. Goetschel, K. R. Loos, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 3018(1972).

1.4 其他稀有气体化合物^[1]

4.1 包合物*

4.2 氙的化合物

自合成氙的化合物以后,人们自然就联想到如何合成氟化氙的问题。当用加热法和紫外光辐照法首次合成氟化氙以后,立即用同样的方法试图合成氟化氙,但没有成功。Bartlett 也摹仿他制备 XePtF_6 的方法,将 PtF_6 或 RhF_6 的蒸气同氙混合,也未能得到相应的氟化合物 KrPtF_6 。

后来采用适合于制备热不稳定化合物(如 O_3F_2 , O_4F_2) 的放电法,才首次制成了氟化氙,所用的仪器装置如图 1.27 所示。反应器的容积约为 650 cm^3 ,铜电极表面的直径为 2 cm ,相距 7 cm 。反

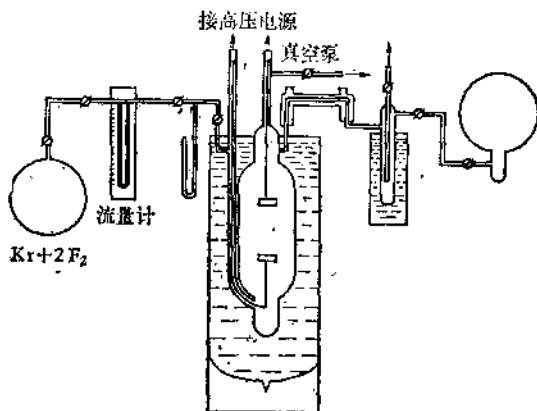


图 1.27 放电法合成氟化氙的装置

应器放在温度为 $84-86\text{ K}$ 的冷冻槽中。将 1 体积的氙和 2 体积的氟通入,压力为 $7-12\text{ torr}$,相应于标准情况下 500 cm^3 的气体混合物,在电压为 $700-2200\text{ V}$ 和电流为 $24-37\text{ mA}$ 的条件下放

* 参阅本专题 3.2 包合物部分。

电 4 小时,得到 1.15g 的固体物质,放大后的照片见图 1.28. 根据产物所消耗的氮和氟的量,以及对产物的热分析,肯定它是氟化氮. 关于它的组成,最初误定为 KrF_4 , 随后经重复实验和鉴定,

发现用上述方法制备的是 KrF_2 ; 核磁共振谱和电子衍射实验,也都证实产物是 KrF_2 .

氮的化合物至今只有 KrF_2 和它的加合物. 氮的(如 KrO_3 , BaKrO_4) 等,尚未最后肯定下来.

4.2.1 二氟化氮

1. 制备

(1) 底质析离法

KrF_2 的热稳定较差,它的合成经历了许多困难.



的存在,采用适合于制备不稳定化合物的底质析离法,制成很少量的 KrF_2 , 仅供红外光谱鉴定之用. 这里所谓的底质析离法,是选定一种化学钝性物质作为底质,同反应物混合,在很低的温度下用汞灯照射. KrF_2 的合成是以氩为底质,将反应物氙和氟同它混合,反应物同底质的 mmol 比为 $\text{F}_2:\text{Kr}:\text{Ar}=1:70:200$, 在 20K 时用聚焦的中压汞灯辐照 3 小时,立即测定红外光谱,得到两个吸收带. 最强的一个在 580cm^{-1} 处;另一个在 236cm^{-1} 处. 确证生成了二氟化氙.

(2) 高能辐射法

底质析离法制得的 KrF_2 太少,只能供红外光谱鉴定之用. 首次制得可称量的 KrF_2 ,是在 -150°C 时用能量为 1.5MeV 的电子流照射氙和氟的混合物,得到一种白色晶体. 如果改用能量为 10MeV 的质子流,在 -60°C 时辐照氙和氟的气体混合物达 1 小时,可得到约 1g 的二氟化氙.

(3) 放电合成法

除前述的首次合成氟化氙的放电合成法外,另一组工作者在低温(-183°C)、低压(约 20 torr)下,用放电法将氙和氟也合成为 KrF_2 . 这个方法很简单,但产率不高. 由于单质氟有剧毒性,操作不安全,因而改用含氟化合物(如 CF_2Cl_2),在高频放电下同氙反应,也制成了 KrF_2 . 如果反应过程采用循环法,产率可显著提高. 据测定,在某特定放电合成的情况下,电能的最大产额为 $50\text{mg KrF}_2/\text{W} \cdot \text{hr}$.

(4) 光化学合成法

在 1962 年 Weeks 等在 -60°C 时用紫外光照射氙和氟的混合物,没有得到氟化氙. 在 1966 年 Streng 将氙和氟(或 F_2O)按 $1:1$ 装入一只硬质玻璃容器中,在常温常压下,用日光照射 5 个星期,也没有生成氟化氙. 这样一来,光化学法制备二氟化氙就被搁置下来. 到 1975 年南斯拉夫的一组研究人员将反应温度降低到 -196°C , 在一只 100ml 的硬质玻璃反应器内,用紫外光照射氙和氟的混合液体 48 小时,确证获得了 4.7g 的 KrF_2 . 实验证明温度

对反应有很显著的影响。温度稍高时就不能合成得到 KrF_2 。例如在 -78°C 时, 氪和氟的混合物在紫外光 ($2000\text{--}4700\text{ \AA}$) 的照射下不能生成氟化氪。这也就说明了早期用光化学法合成氟化氪为什么失败, 因早期合成时的温度为 -60°C 和室温, 高于 -78°C , 所以不能生成二氟化氪。

光化学法合成 KrF_2 的机理, 首先是分子氟受激发分解为原子氟, 原子氟再同氪生成 KrF 自由基, 然后 KrF 同 KrF 或氟原子碰撞生成 KrF_2 。因而光源的波长对量子产额 (KrF_2 的产量 $/W \cdot \text{hr}$ 时) 有很大的影响。例如当辐射光波长为 $3100\text{ \AA}$ 时的量子产额最大, 因为氟分子的吸收带恰好在 $2500\text{--}3000\text{ \AA}$ 区间, 有利于氟分子受激发分解为原子氟。体系中的杂质对量子产额的影响也很大, 例如 $\text{Kr}(s)\text{--F}_2(g)$ 体系中, 如含氧 $10\text{--}15\%$, 则量子产额降低 $1\text{--}2$ 倍; 氙的影响更大, 当体系中含氙 5% 时, 实际上不能生成可察觉的 KrF_2 , 这时主要生成了 XeF_2 。加入 BF_3 时可使量子产额增加一倍, 这可能是 BF_3 同 KrF 自由基反应, 生成了 KrBF_4 , 有利于 KrF 的稳定和不致分解; 另一方面, BF_3 同 KrF_2 结合为 $\text{KrF}_2 \cdot \text{BF}_3$, 可免于 KrF_2 的光化分解。

2. 性质

(1) 物理性质

KrF_2 的主要物理性质见表 1.43。 KrF_2 的分子构型和晶体结构都同 XeF_2 相似。值得注意的是, KrF_2 的 f_{rr} (对称伸缩力常数) 为负值。同 XeF_2 的 f_{rr} 相比较 (XeF_2 的 f_{rr} 值为 $0.13\text{m dyn}/\text{\AA}$) 显得很特殊。这可能是由于 Kr 的电离电势和 KrF_2 分子中氟原子上净电荷的影响, 使非键结构成分增大, 所以 f_{rr} 为负值。还有人认为这是由于缺乏 Fermi 共振所致。

(2) 化学性质

KrF_2 在室温下可自发分解为氪和氟, 在 93°C 时的分解速度很快。它仅在低于 -30°C 时才是稳定的, 在干冰温度 (-78°C) 下可以长期贮放。它的热解机理为自由基链式反应, 分解出原子氟和

自由基 KrF ，所以 KrF_2 可以作为产生原子氟和 KrF 的中间体。值得特别注意的是， KrF_2 的生成热为正值 (14.4 kcal/mol)，即吸热反应。至今所知由单质氟合成的各种氟化合物中， KrF_2 是唯一通过吸热反应而生成的。这一点具有极为重要的意义，它意味着

表 1.43 KrF_2 的主要物理性质^[2]

无色固体，具有挥发性。其蒸气压 (torr) 为：1.5(-40°C)；10±1(-10°C)；29±2(0°C)；73±3(15°C)				
热力学数据				
$\Delta H_{f, \text{Kr}, 298.15 \text{K}}^\circ$	14.4±0.8 kcal/mol			
平均热化学键能	11.7 kcal/mol			
ΔH_s	~9.9 kcal/mol			
溶解度				
1000g 的无水氟化氢，约溶解 16mol 的 KrF_2 (20°C)				
红外及 Raman 光谱数据				
红外 (cm^{-1})	232.65	580; 596 (最强) 1032 (中强)		
Raman (cm^{-1})	449(g)	462.3(s)		
	ν_2	ν_1	ν_3	$\nu_1 + \nu_3$
基本谱带 (cm^{-1})	232.6	449	588	
力常数 (in dyne/Å) $f_{r,2}, 46f_{rr,1}, \sim 0.20 f_{\sigma,0,21}$				
分子构型				
线状分子， $D_{\infty h}$ 对称。Kr—F 键长 1.889±0.01 Å				
晶体结构				
四方晶系，* 晶胞常数 $a = 6.533, c = 5.831 \text{ Å}$ ； $V = 248.9 \text{ Å}^3$ ； $Z = 4$ ； $D_{\text{计算}} = 3.24 \text{ g/cm}^3$				

KrF_2 是一种氧化能力比单质氟更强的物质。甚至在测定它的红外光谱时，它将吸收槽的 AgCl 中的 Cl^- 氧化为 ClF_3 和 ClF_5 ，说明它是一种异常强烈的氧化剂。它的氟化-氧化能力超过了氟化铈、卤素氟化物和氟氧化物。 KrF_2 可顺利地将 PrF_3 (在 CeF_3 同时存在下) 氟化成 PrF_4 ，产率为 56%；对于 Pr_6O_{11} 则可以 100% 地氟化为 PrF_4 。 KrF_2 的加合物也具有极强的氟化-氧化本领。

KrF_2 能溶于无水氟化氢中，在 0°C 时在 HF 介质中测得它的核磁共振谱，化学屏蔽值为 $3.62-3.74 \times 10^{-4}$ ；计算值为 3.56×10^{-4} 。实验值和计算值相符，这说明 KrF_2 中两个氟原子是对等的。还发现 KrF_2 中的 F 不会同溶剂 HF 中的 F 发生交换。

XeF_2 只在碱性溶液中水解,在酸性溶液中尚稳定,可保持一定时间不发生变化; KrF_2 则不同,它无论在碱性或酸性溶液中都迅速水解,水解产物是氪和氟。放射分析证明, $^{85}\text{KrF}_2$ 水解后,溶液中没有放射性的 ^{85}Kr ,因而证明在溶液中没有留下任何氪化合物。

4.2.2 二氟化氪的加合物

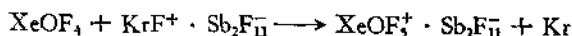
二氟化氪的加合物种类繁多,但加合配体基本上都是氟化物。 KrF_2 在 -20°C 时同 SbF_5 生成加合物,它的组成为 $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ (白色固体),这个加合物比 KrF_2 稳定得多,蒸气压也比二氟化氪的低。它的熔点约为 50°C ,熔化后的液体很快分解为氪、氟和 SbF_5 。 KrF_2 在 BrF_5 溶剂内,在 -40°C 时同固体的 $\text{BrF}_4^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 发生反应,生成另一种加合物 $2\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$,这个加合物在 -30°C 时抽真空即分解为在室温下稳定的 $\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ 。

将 KrF_2 和 XeF_6 溶解在 20°C 的 BrF_5 中,生成无色固体 $\text{KrF}_2 \cdot \text{XeF}_6$,熔点 41°C 。当 KrF_2 、 XeF_6 和 SbF_5 按 1:1:1 加入到 0°C 的 BrF_5 中,仅得到 $\text{XeF}_6 \cdot \text{SbF}_5$, KrF_2 不进入加合物。可以认为 KrF_2 本来同 SbF_5 生成了加合物,但 KrF_2 被 XeF_6 所取代,因为 KrF_2 给出氟离子的能力弱于 XeF_6 ,并也弱于 XeF_2 。给出氟离子能力的次序为 $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_2 > \text{KrF}_2 > \text{XeF}_4$ 。 KrF_2 生成加合物的机理与 XeF_2 相同,也是 F^- 离子的给予体。 KrF_2 同 SbF_5 作用时,将 F^- 给予 SbF_5 ,因而 $\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ 实际上是 $\text{KrF}^+ \cdot \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 类型的盐。测定它的红外光谱,得出 KrF^+ 中 $\text{Kr}-\text{F}$ 键的伸缩振动频率为 626 cm^{-1} ,这同理论计算值很吻合。用同样的方法可以证明 $\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ 的结构为 $\text{KrF}^+ \cdot \text{SbF}_6^-$ 。可见加合物的形成,是由于 F^- 离子的给予和转移, KrF_2 给予 F^- 离子的能力弱于 XeF_6 ,所以 XeF_6 可以从加合物中取代 KrF_2 。

KrF_2 的加合物还很多。 KrF_2 在无水氟化氢或 BrF_5 溶剂中可以同各种加合配体生成 $\text{KrF}_2 \cdot \text{TaF}_5$ 、 $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$ 、 $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{NbF}_5$ 、 $2\text{KrF}_2 \cdot \text{SnF}_4$ 、 $2\text{KrF}_2 \cdot \text{TiF}_4$ 等加合物。这些加合物在非水溶剂中的稳定性还不如它们的固体状态的稳定性。 KrF_2 同 VF_5 生成一种

含 $\text{KrF}_2 \cdot \text{VF}_5$ 的无色液体。 KrF_2 同氟化金生成 $\text{KrF}^+ \cdot \text{AuF}_6^-$, KrF_2 同 PtF_5 在 0°C 下生成 $\text{KrF}_2 \cdot \text{PtF}_5$ 。 AsF_5 也能同 KrF_2 生成加合物。核磁共振谱和 Raman 光谱证实, 这类化合物除 $\text{KrF}^+ \text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Pt}$) 和 $\text{Kr}_2\text{F}_3^+ \text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) 以外, 还有一种更复杂的加合物 $\text{Kr}_2\text{F}_3^+ \text{MF}_6^- \cdot n\text{KrF}_2$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$)。

Kr_2F_3^+ 或 KrF^+ 都是极强的氧化剂, 它们可将 BrF_3 氧化为 BrF_4^+ (BrF_4^+ 又可将 O_2 氧化为 O_2^+), 还可以将 Xe 氧化为 XeF^+ 。 Kr_2F_3^+ 和 KrF^+ 的强氧化性是由于它们的电子亲合力很强。 $\text{KrF}^+ \cdot \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 不仅可以 将 IF_5 氧化成为 IF_6^+ , 而且还能氧化 XeOF_4 。 早期曾认为这类加合物可将 XeOF_4 氧化为 XeOF_5^+



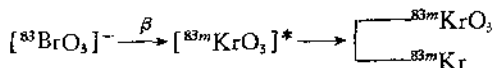
后来经过复核, 实际上是生成了 XeF_5^+ 和 O_2^+ 的盐。 $\text{KrF} \cdot \text{Sb}_2\text{F}_{11}$ 在微酸性或碱性溶液中水解, 除生成氟和氧外, 还生成了少量的 FO_2 。

4.2.3 氟的其他化合物

将初期合成的“ KrF_4 ” (实际上是 KrF_2) 在 $-30-0^\circ\text{C}$ 时缓慢地水解, 所得到的溶液有一定的氧化性, 在酸性溶液中可以将 I^- 转变成 I_2 , 经分析在溶液中生成了 2—3% 的氟酸 ($\text{KrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)。若令“ KrF_4 ” 在 0.35 N Ba(OH)_2 溶液 中在 $0-5^\circ\text{C}$ 时水解, 据称生成了白色晶体“氟酸钡”, 产率为 7%。 这些实验结果是不可信的, 因 KrF_4 本身是否存在都不肯定, 所以氟酸和氟酸盐存在的真实性很令人怀疑。

氟同电负性很强的氟生成了二氟化氟。 氟能否同电负性稍低于氟的氧结合成为氧化氟呢? 这个问题引起了人们的关注。 本来在很早以前就制得了氟同氢醌 (HQ) 的包合物 Kr-HQ , 这个包合物在常温常压下是稳定的, 放置四年之久也没有明显的氟分解出来。 因此可以认为生成这种包合物的活化能较高, 怀疑包合物 Kr-HQ 中可能存在 Kr-O 键。 Kr-HQ 在 80K 时的 Mössbauer 谱证明其中果然有 Kr-O 键的存在。 虽然至今还未制成氧化氟。 曾有人设想通过放射性化合物的衰变来探索氧化氟是否存在。 于是

用含有 ^{83}Br 的溴酸盐为母体，试图通过它的 β 衰变，使它变为 KrO_3 。预料这个衰变过程如下：



^{83m}Kr 是 ^{83}Kr 的同质异能素，它比基态 ^{83}Kr 的能量高。但实验结果并不是这样，用放射性示踪法和 Mössbauer 谱仪测定 $\text{K}^{83}\text{BrO}_3$ 的衰变产物，都没有证实有 KrO_3 存在。后来用含有 ^{83}Se 的 SeO_2 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_2$ 为母体，通过 ^{83}Se 的 β 衰变为 ^{83}Kr ($^{83}\text{Se} \longrightarrow ^{83}\text{Br} \longrightarrow ^{83}\text{Kr}$)，然后用 Mössbauer 谱仪测定衰变产物，在 $^{83}\text{SeO}_2$ 的衰变产物中确证有 $\text{Kr}-\text{O}$ 键存在。这说明氧化氙是有可能存在的。问题是还没有找到合成氧化氙的途径。

4.3 氙的化合物

氙是稀有气体中原子序数最大的元素，它的第一电离电势最低，仅为 10.69eV ，按理应该容易生成化合物。由于氙的所有同位素都具有很强的放射性，即使是微克级的氙，放射性也相当强，这就给实验工作带来困难；另一方面，由于氙的半衰期较短，半衰期最长的 ^{222}Rn 也只有 3.8 天，氙原子核本身很不稳定，很快就衰变为其他物质，这就更增加了研究氙化合物性质时的难度。判断氙是否生成了化合物，主要是根据单质氙和氙化合物挥发性的差异。单质氙的挥发性较大，而氙化合物的挥发性很小。一般在干冰温度 (-78°C) 下进行真空蒸馏，如氙已转变为化合物，则不能被蒸馏出来，这样可以判定氙是否已生成了化合物。

氙的分析测定是利用氙及其衰变体系自身的放射性，用放射性探测仪来加以测定。 ^{222}Rn 发生的 α 粒子不容易穿透重金属容器的器壁，故无法直接测定。通常都是测定氙衰变时的子体 ^{214}Bi 放出的 γ 射线 (能量为 1.8MeV)， γ 射线的贯穿能力很强，可用计数管在容器的壁外探测，判定氙是否已被蒸馏出来。

4.3.1 氟化氢

首次合成痕量氟化氢的实验装置如图 1.29 所示,令从氯化镭

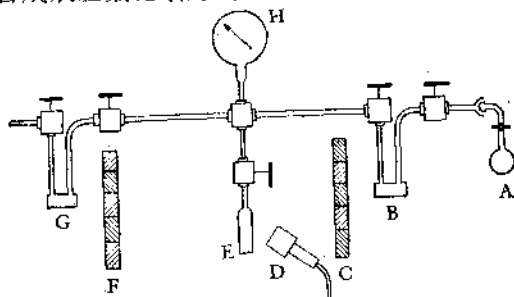


图 1.29 加热法合成氟化氢的装置

A. 氢贮气瓶 C, F. 铅砖 B, G. 冷凝阱
E. 反应容器 D. γ 射线计数管 H. 气压表

水溶液上面搜集的氡气(^{222}Rn)通过一支盛有高氯酸镁的干燥管(这些装置在图 1.29 未绘出),然后进入一只预先用氟处理过的贮气瓶 A, 氢贮气瓶同一套金属真空系统相连, 氡气由贮气瓶进入温度为 -195°C 的冷阱(B)经冷冻后, 升温到 -78°C , 再抽入镍反应器(E)中。将压力为 300 torr 的氟也抽入反应器(E)中。这时将反应器加热到 400°C 达 30 分钟, 使氡和氟化合。然后将反应器(E)冷冻到 -78°C , 通过冷阱(G)抽去未反应的氟。反应器(E)中的氡经与氟共热后, 挥发性显著降低。缓慢加热反应器 E 至 150°C 并抽真空(10^{-5} — 10^{-6} torr), 氡仍保留在反应器内, 这说明已生成了氟化氡。再将反应器加热至 230 — 250°C , 一部分氟化氡才逸出, 凝聚在温度约为 100°C 的气阀处。

若将氟的用量增大 100 倍, 压力增高到 100 大气压, 只需加热到 300°C , 氡和氟就可以发生反应。关于氟化氡的组成, 根据在同样条件下, 氙和氟生成了 XeF_6 , 所以推测在这样条件下氡和氟也生成了 RnF_6 。

如上所述, 氡和单质氟需在加热下才能生成氟化氡。但氡同某些含氟化合物在低温或室温下就可以生成氟化氡。例如在室温下, 氡可被液态的 BrF_3 、 BrF_5 或 ClF_3 氧化, 生成不挥发的

氟化氙。蒸干后得到固体产物，这个产物水解时放出氙气。这个固体据认为可能是 RnF_2 ，因它同 XeF_2 、 XeF_4 或 $XeF^+Sb_3F_{11}^-$ 共沉淀时仅进入 XeF_2^- 和 $XeF^+Sb_3F_{11}^-$ 的晶格中而不同 XeF_4 共沉淀，这说明氟化氙中氙的氧化数为 +2。

在室温下氙可以被氟化氙或氟化氙氟化，生成氟化氙。不过，氙同这些物质作用时，构成反应容器的材料对氟化氙的挥发性有较大的影响。例如分别在聚三氟氯乙烯、透明石英或金属容器中得到的氟化氙在挥发性上是有差别的，不同容器中产物的挥发性顺序是三氟氯乙烯 > 透明石英 > 金属，即金属容器中制备的氟化氙的挥发性最小。

氙在低温下可以同某些氟化剂生成氟化氙。例如令氙气同液态氟和固态 ClF_3 在 -195°C 时反应，可获得不挥发性的氟化氙；氙在 -160°C 到 -40°C 的低温下可以被 O_2F_2 氟化为氟化氙，经 X 射线分析，确定产物除了 RnF_2 外，还有微量的 RnF_4 。

若不考虑氙气的蜕变，则氟化氙的稳定性相对很高，比氟化氙稳定得多。 XeF_2 、 XeF_4 和 XeF_6 被氢还原的温度分别为 400°C 、 130°C 和室温，而氟化氙要在 500°C 时才能被氢还原为单质氙。

氟化氙在酸性或碱性溶液中均能水解并放出全部的氙气，在溶液中不留下任何氙化合物。即使在 XeF_6 水解时形成 XeO_3 溶液或高氙酸盐的那些条件下，溶液中也沒有任何氙化合物存在，这是和氟化氙迥然不同的。

4.3.2 氙的其他化合物

根据理论计算， $RnCl_2$ 、 RnF_2 和 RnF_4 的生成热分别为 -7.6 、 -75 和 -86 kcal/mol。预料还应该有 RnO_3 、 $RnOF_4$ 、 Na_4RnO_6 、 Ag_4RnO_6 等的存在。因而在制成氟化氙以后，人们试图采用一般放电、微波放电、紫外光辐照和加热等方法令氙同 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 O_2 或 O_3 等反应，希望分别制得氯化氙、溴化氙和三氧化氙等，但都没有成功。据报道，将含有氯化镭的溶液用过硫酸钾、过氧化氢或高锰酸钾进行氧化，部分地生成了不挥发性的氧化合物。这个

新的“氢化合物”不能被正己烷萃取,也不能被离子交换剂交换,它的性质同 XeO_3 相似,因而认为这个化合物可能是 RnO_3 。随后其他工作者重复了上述实验,观察到用过硫酸钾等同氢反应后,生成的不挥发性氢,总是和同它处于平衡状态的母体镭共存,而且很容易用离心机分离开。这说明氢并没有真正受到氧化而生成氢化合物,而是由于母体镭同溶液中的固体悬浮物共沉淀时,氢被机械地俘集在固体物质中,以致氢既不能挥发出来,也不能被正己烷所萃取。于是就否定了制成 RnO_3 的报道。这同早先指出的氢在水溶液中不存在化合物的结果是相符的。

综上所述,至今已制成的氢化合物,实际上仅有氟化氢,而且对它的分析鉴定也不够充分,在质谱仪中未观察到氟化氢的粒子。这主要是由于氢原子核不稳定和它的强放射性,给实验工作带来很大的困难。不过氟化氢的制成是肯定的,不容置疑。

4.4 合成其他稀有气体化合物的可能性

到目前已经制成了数以百计的稀有气体化合物,但都仅限于原子序数较大的重稀有气体氡、氙和氙。对于原子序数较小的三种轻稀有气体氦、氖和氩则仍没有制成化合物。但从理论上预料有制成某些化合物的可能性,并且有人设想了制备的途径,现讨论如下。

4.4.1 氢化合物

Pimental 等根据 HeF_2 的电子排布同稳定的 HF_2^- 相似,提出了利用核转变制备 HeF_2 的三种方法。

1. 氦的 β 衰变法

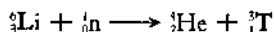
氦经过 β 衰变后应变成氢。这样,氟化合物经 β 衰变后,就有可能成为氢化合物。为了便于进行反应,首先通过氦和氢的同位素交换,将氦固定在 KHF_2 的固体晶格中。俘集在晶格中的 TF_2^- 发生核反应后,便会生成 HeF_2



氟在衰变过程中的反冲能量,不致使新生成的二氟化氦断链。氟衰变的半衰期为 12.25 年,估计 10Ci 的氟,经 4—5 个月,仅能生成 $10\mu\text{mol}$ 的 HeF_2 。

2. 热中子辐照法

用热中子辐照 LiF 来产生核反应



$\text{Li}(\text{n},\alpha)$ 反应后,生成的氦核同母体晶格中的 F^- 相结合而生成 HeF_2 。

3. 直接用 α 粒子轰击固态氟来制备 HeF_2

看来,这三种方法中,以第一种方法制成 HeF_2 的可能性最大,但至今还没有见到已制成的报告。Malm 等认为 HeF_2 和 HF_2^- 的电子排布虽然相似,但 HF_2^- 是 H^- 同两个 F 原子相作用而生成化合物, H^- 的电离势仅为 0.7eV ,而氦的电离势高达 25eV ,因此对 HeF_2 是否存在是值得怀疑的。

此外,在特定条件下可以观察到瞬间存在的氟化氦离子。例如将氦和氟、氦和 BF_3 或氦和 RuF_5 分别按 1:1 的比例混合,在电磁分离器的作用下,可观察到较稳定的 He_2F_2^+ 。质谱分析证明,若用氦和氟的混合物作为离子源,可产生 HeF^+ 和 HeF_2^+ 离子;氦同 BF_3 能生成 HeF_2^+ 和 HeF^+ ,而 He 同 RuF_5 仅生成 HeF_2^+ 。

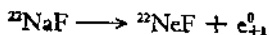
4.4.2 氟和氦的化合物

关于氟和氦能否生成化合物,同样作了许多理论上的推测。理论上预料氟化氟、氧化氟、氟化氦和氧化氦都应该是稳定的化合物,完全有制成的可能。有人根据周期表第 IVB 族至 VIIB 族诸元素同氟(或氧)相结合的键能,外推出稀有气体同氟(或氧)相结合的键能。对比这些数据可以看出: $\text{Ar}-\text{F}$ 键的稳定性同 $\text{Kr}-\text{F}$ 键相似; $\text{Ar}-\text{O}$ 键比 $\text{Kr}-\text{O}$ 键还要稳定些。从热力学稳定性考虑,氟化氦和氧化氦分别与氟化氟和氧化氟相同。氦同氧反应和氦同氟反应的活化势垒大致相当。但它们相应化合物的分解机理有差别,所以氟化氦未制成功的原因,应从化学反应动力学方面来加以

考虑。

从理论上不仅已证明 ArF^+ 有足够的稳定性,而且预料还可以合成 ArFPtF_6 。Bartlett 认为制成 NL^+ (N 代表稀有气体, L 代表卤素)的盐是很有希望的,并有可能合成 ArF^+ 的盐。制备 NL^+ 盐的主要困难在于:要合成 NL^+ 盐,首先要选择能同 NL^+ 相匹配的阴离子,这个阴离子要能够经受得起阳离子的强大电子亲合力。寻求这样的阴离子是还有待解决的问题。

根据稀有气体的电负性,氖似乎有可能生成 HNe^+ 、 CF_3Ne^+ 、 BF_3Ne^+ 等分子离子。也有人设想通过 ^{22}NaF 的 β^+ 衰变来得到氟化氖:



参 考 文 献

- [1] 冯光熙、黄祥玉,《稀有气体化学》,科学出版社(1981)。
- [2] J. C. Bailar, Jr. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1, Pergamon, 248 (1973)。

1.5 稀有气体化合物中化学键的性质^[1]

自从陆续制成稀有气体化合物以后, 这些化合物中化学键的构成及其性质引起许多研究者的重视, 对这些化合物的结构常数以及同化学键密切有关的特性进行了测定. 在这些基础上提出了各种理论模型, 借以探讨它们化学键的性质, 然后根据实验结果检验这些理论模型是否适用. 实验是一切化学键理论的依据和检验标准. 必须强调的是, 这方面的实验工作和理论工作还都正在发展之中, 还都不够成熟, 很多问题还没有定论. 因此本文将对各个学派的工作都加以介绍和评价.

5.1 实验结果

5.1.1 分子的几何构型和晶体的性质

各种稀有气体化合物的几何构型和晶体性质, 已经在讨论各别化合物的物理性质时提到过了, 在这里不再加以重复. 几何构型和晶体结构在探讨键的性质和检验理论模型是否正确具有重要的意义. 例如 XeF_6 的几何构型经实验测定为变形的八面体; 而根据简单分子轨道法计算, XeF_6 应为正八面体. 在这一点上分子轨道法不能圆满地解释实验结果.

5.1.2 核磁共振谱

自制成稀有气体化合物以后, 在核磁共振方面作了很多工作. 测定了各种化合物的化学位移和偶合常数, 部分数据见表 1.44. 根据化学位移数据, 可以计算出这些化合物中各原子核周围的电荷分布值 q_F 、 q_{Xe} 、 q_{Kr} , 及氙在这些化合物中的表观电负性. 根据这些数据, 可以判断在这些化合物中的键是具有一定离子键性

表 1.44 稀有气体化合物的核磁共振数据

化合物	化学位移 $\sigma \times 10^6$		偶合常数 (Hz)	根据实验结果计算出来的 电荷分布及电负性		
	σ_F (对于液体 HF 或 F_2)	σ_{Xe} (对于原子 Xe)		q_F	q_{Xe}	χ_{Xe}
XeF ₂	629	-3930	J_{Xe-F} 5690	-0.7	+1.4	2.65
XeF ₄	450	-3785	J_{Xe-F} 5894	-0.55	+2.2	2.85
XeF ₆	310	—	—	-0.4	+2.4	3.05
KrF ₂	374	—	—	—	—	—
XeOF ₄	317	—	$J_{Xe-^{17}O}$ 692	-0.4	—	3.05

质的,属于极性共价键。XeF₂和XeF₄中氟原子上分布的负电荷大于0.5,这就意味着氙的5p轨道和两个氟原子的2p轨道按 $p\sigma$ 方式沿一条直线成键。另一方面从偶合常数可推测出氙的5s也同氟的2p轨道参与了成键,只是贡献很小而已。从表1.44还可以看出,化学位移值 $\sigma_F(\text{XeF}_2) > \sigma_F(\text{XeF}_4) > \sigma_F(\text{XeF}_6)$; $\sigma_{Xe}(\text{XeF}_2) > \sigma_{Xe}(\text{XeF}_4)$ 。这就证明随着氙的氧化数升高,氙往氟原子上转移电荷的倾向减小,这和氙的表现电负性也是一致的。

5.1.3 电子顺磁共振谱

用 γ 射线辐照XeF₄,在XeF₄晶格中可捕集到XeF自由基,测定其电子顺磁共振谱,确定了单电子轨道的性质。将超精细结构分为两个分量:各向同性分量 $A_F = 1243\text{MHz}$, $A_{Xe} = 1065\text{MHz}$,各向异性分量 $B_F = 703\text{MHz}$, $B_{Xe} = 382\text{MHz}$ 。各向同性分量可表征成单电子在该原子核上的自旋密度

$$A_F = \frac{8\pi g\beta\gamma}{3h} |U_{F2s}(o)|^2 C_{F2s}^2 = 47,000 C_{F2s}^2 \text{MHz}$$

$$A_{Xe} = \frac{8\pi g\beta\gamma}{3h} |U_{Xe5s}(o)|^2 C_{Xe5s}^2 = 33,030 C_{Xe5s}^2 \text{MHz}$$

β 是波尔磁子, γ 是原子核的旋磁比, C_{F2s}^2 和 C_{Xe5s}^2 是F(2s)和Xe(5s)在未偶合的分子轨道上的分布, $|U(o)|^2$ 是原子自旋密度。解出 $C_{F2s}^2 = 0.026$ 和 $C_{Xe5s}^2 = 0.049$,并求出各向异性分量的 $C_{Xe5p}^2 = 0.36$ 和 $C_{F2p}^2 = 0.47$ 。根据这些结果可以判断XeF自由基

中的单电子占据在主要是由 $F_{2p\sigma}$ 和 $Xe_{5p\sigma}$ 所组成的反键道轨中。

$$\sigma = a(F_{2p\sigma}) - b(Xe_{5p\sigma}) \quad a^2/b^2 \sim 1.3$$

这就肯定了单电子所占轨道的 s - 含量是很小的, 这个结论同核磁共振谱的结果是一致的。

5.1.4 Mössbauer 谱

Mössbauer 效应是 1958 年底才发表的。现已卓有成效地用于各门科学, 在化学研究中也得到应用, 它是研究化学键的有力工具。希有气体化合物合成以后, 用 Mössbauer 谱仪测定氙化合物基态的电荷分布(见表 1.25), 表明氙原子上的电荷往氟原子转移, 具有一定的离子键性质。

用 ^{129}NaI 作放射源, 测定了另外几种氙化合物的 Mössbauer 谱。 $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、氙-对苯二酚包合物只有在速度(放射源和吸收体作相对运动, 以 mm/sec 表示)接近于零时才发生吸收, 即没有四极分裂; 而 XeF_2 和 XeF_4 的吸收谱在 0°C 时有较大的位移, 说明有较大的四极分裂, 对这两个化合物都没有观察到同质异能位移。根据这些实验结果可以断定氙-对苯二酚包合物是靠色散力而相结合的, 而高氙酸根是立方系晶体, 所以没有四极分裂。此外还观察到 XeO_4 也没有四极分裂, 这说明 XeO_4 也可能是立方系晶体, XeO_3 的四极分裂为 $11.6 \pm 0.6 \text{ mm/sec}$, 经计算可知从氙的 $5p$ 轨道有约 50% 的电荷转移到氧原子上去了。

5.1.5 升华热和其他数据

氟化氙的升华热很高, 以 kcal/mol 计: $\text{XeF}_2 = 12.3$ 、 $\text{XeF}_4 = 15.3$ 、 $\text{XeF}_6 = 10.6$ 。按希有气体的色散能和排斥力对升华热的贡献仅约为 2 kcal/mol 。而氟化氙的升华热如此之高, 很显然其主要贡献系来自氟化氙的静电稳定能。固体的静电稳定能

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\text{electro}} = 45.2 q_F^2$$

根据分子轨道法半经验处理的计算, XeF_2 中的 $q_F = -0.5$, 代入上式

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\text{electro}} = 45.2 \times (-0.5)^2 = 11.31 \text{ kcal/mol}$$

再加上色散能和排斥力的贡献

$$\Delta H_{\text{sub 计算}} = 13.31 \text{ kcal/mol}$$

和实验值 $12.3 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ 相近。

此外还测定和计算过它们的其他热数据。也测定过氟化氙的磁化率和偶极矩。例如 XeF_4 的磁化率为 $-50 \times 10^6 \text{ e.m.u./mol}$ (300°C)，说明它是抗磁性物质。

5.2 理论解释

在掌握了希有气体化合物的性质，尤其是同分子结构密切有关的数据以后，根据这些实验结果，可以从理论上阐明它们化学键的性质。鉴于目前只有氟化氙的数据积累得较多，而氙、氟二元化合物又比较简单，容易从理论上处理和计算，所以目前在讨论希有气体化合物的化学键时，多以氟化氙为例，并用已有的各种理论模型来处理，取得了一些结果，现选择一些重要的讨论如下。

5.2.1 杂化模型

SF_6 和 XeF_4 是等电子体，为了解释 XeF_4 的几何构型是平面正方形，借用了 SF_6 的 sp^3d^2 杂化模型。即氙原子提供外层全部的 8 个价电子，而每一个氟原子提供一个电子，总共 12 个价电子，形成 6 个电子对，其中四对在平面成键，另两对为孤电子对。根据 Sidgwick 等的价电子对互斥理论，孤对电子应占据在直立对称轴的两端，它们之间的距离应保持最远。按上述解释虽然同 XeF_4 几何形状的实验结果相符合，但又产生了新的矛盾，和另外的实验结果不一致。主要是杂化时所需的激发能太高，假定采取最简单的 pd 杂化，即 $5s^25p^6 \rightarrow 5s^25p^55d^1$ ，以 $p_z \pm dz^2$ 方式，可以满足沿同轴重合，但由 $5p$ 激发到 $5d$ 需要的能量高达 10eV ，生成 XeF_4 分子所产生的能量不足以补偿这份激发能；如果采取 sp^3d^2 杂化方式，则需要激发两个电子到 d 轨道，消耗的能量更大。所以这两种杂化

方式应该都是不能实现的.即使这样的杂化可以实现,也只能适用于说明 XeF_4 和 XeF_2 ; 对 XeF_6 则无法解释. 同 SF_6 相比较, 由于硫原子在价层上仅有 6 个电子, 同氟原子提供的 6 个电子配对, 恰好得到满足, 不存在类似 XeF_6 的困难. 为了解释 XeF_6 存在的矛盾, 也可以设想 $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$ 系沿 z 轴以 $p_z \pm dz^2$ 而成键, 另外的则以 $p_x \pm dx^2$ 沿 x 轴和 $p_y \pm dy^2$ 沿 y 轴而成键; 但这样组成的 6 个杂化轨道也不完全正交, 所需的能量太大, 也是不可能实现的.

也可以考虑采取激发能量较低的 sp 对角线杂化, 即氙原子中 $5s^2 5p^5 \rightarrow 5s^2 5p^3 6s$, 激发能为 8.25 eV. 但这样的杂化又不能得到 4 个或 6 个等性的杂化轨道, 只有耗能量较多的 $sp^3 d^2$ 杂化才有这种可能. 所以无论用何种杂化方式都无法圆满地解释 XeF_6 的结构. 可以认为, 用杂化模型处理氟化氙中的化学键是不适合的.

5.2.2 相关效应模型

用分子轨道法处理分子结构时, 要进行精确的计算, 通常用 Hartree-Fock-Roothann 方程, 即假定每个电子是独立地在分子中其他所有电子组成的平均场中运动, 并未包括电子之间瞬时排斥所参与的贡献. 根据量子力学中的相关效应, 对于原子和分子体系, 有两种相关, 即径向相关和角度相关. 非相对论总能量和 Hartree-Fock 近似法能量之差叫做“相关能”, 每一电子对约为 1—2 eV, Allen^[2] 试图用这一概念来解释稀有气体化合物中键的本质, 他认为反平行电子对之间的径向相关效应, 可使稀有气体原子外层 p 轨道产生足够的能级分裂, 使总能量降低约 1 eV, 从而有利于同氟原子的成单电子 p 轨道产生较大的重叠, 所以容易成键. 他十分强调相关效应的重要性, 他甚至认为近 45 年来, 稀有气体化合物的研究之所以失败, 似乎应归因于没有采用相关效应. Michels^[3] 支持 Allen 的学说, 也作了一些计算工作. 但他们从大量数值计算所得的结果, 并不能本质地说明稀有气体化合物中成键的原因. Coulson^[4] 和 Malm 等^[5] 认为电子相关效应是存在的, 但目前的计算结果缺乏物理意义, 无助于阐明成键的本质. 而且有矛盾,

例如按照他们的计算结果,形成分子时的相关能似乎同组成分子的原子大小无关,如果是这样,就应该有更多稳定的稀有气体化合物存在,并且 XeCl_4 等也应该是稳定的,这同实验结果是不相符的。

5.2.3 分子轨道法

迄今已用分子轨道法对氟化氙进行过大量的处理和计算工作。为了便于了解所得到的结果,现将处理和计算的过程扼要地加以说明。当用 LCAO (原子轨道的线性组合)法处理,分子轨道波函数如下:

$$\psi_r = \sum_i C_{ri} \mu_i$$

μ_i 是原子轨道波函数, C_{ri} 表示适当的系数,这些系数能满足以下方程组

$$(\alpha_i - E_r)C_{ri} + \sum_{j \neq i} (\beta_{ij} - E_r S_{ij})C_{rj} = 0$$

$$\alpha_i = \int \mu_i h \mu_i d\tau$$

$$\beta_{ij} = \int \mu_i h \mu_j d\tau$$

$$S_{ij} = \int \mu_i \mu_j d\tau$$

α_i 是 Coulomb 积分,大约相当于以原子轨道 μ_i 所规定的状态而运动的电子的能量; β_{ij} 为相应于原子核 i, j 的交换积分,是电子运动于原子核 i 与 j 间的键能; S_{ij} 是重叠积分。

总的轨道能量为:

$$e = \sum_r m_r E_r$$

m_r 是排布在第 r 分子轨道上的电子数目, E_r 近似地表示在该轨道上的电子电离时所需要的能量。当无限分离时,则原子的能量为:

$$I_a = \sum_i m_i \alpha_i$$

m_i 是处于基态原子中第 i 原子轨道排布的电子数目,如分子体系

中共有 N 个键, 则每个键的平均结合能为:

$$\Delta E = \frac{I_s - e}{N}$$

上式是用近似法导出的, 实际上轨道能量的总和同用 Hartree 自洽势场法处理原子或分子体系的总能量是不相等的。主要是由于忽略了电子间的 Coulomb 排斥能 $\sum_{r>s} J_{rs}$ 和核间排斥能 V_{nn} , 如果将这两项也考虑进去, 则上式应为:

$$\Delta E = \frac{1}{N} \left(I_s - e + \sum_{r>s} J_{rs} - V_{nn} \right)$$

但后两项可以近似地互相抵消, 从而得到了前式。

此外, 从分子轨道波函数可以推测出分子中各原子核周围的电荷分布, 考虑到原子轨道的非正交性, 则 ϕ_r 的归一化条件应为:

$$\sum_{ij} S_{ij} C_{ri} C_{rj} = 1$$

重叠积分可以看作是由分子轨道系数所确定的空间中的度量张量的分量, 考虑这些分量, 即

$$d_{ri} = \sum_j S_{ij} C_{rj}$$

于是在 i 原子核周围的电荷为:

$$q_i = \sum_r m_r C_{ri} d_{ri}$$

下面汇列出根据这些公式进行数值计算的结果, 并同各种实验数据进行了对比, 借以判断这些理论模型是否符合实际。

1. Coulomb 积分

用分子轨道近似法计算出来的氟化氙的 Coulomb 积分值见表 1.45。Coulomb 积分可近似地当作原子的电离电势。根据分子轨道法成键基本条件之一的“能量近似条件”, 原子轨道 ϕ_a 和 ϕ_b 的能量之差 $|E_a - E_b|$ 越小, ϕ_a 和 ϕ_b 才越能最有效地组成分子轨道, 从表 1.46 可以看出 Xe($5p$) 同 F($2p$) 的能量近似, 所以主要由 Xe($5p$) 同 F($2p$) 成键。这和电子顺磁共振与核磁共振的实验结果相吻合。

表 1.45 用分子轨道近似法计算氟化氙的 Coulomb 积分

原子轨道	Xe					F	
	6s	5d	5p	5s	4d	2p	2s
Coulomb 积分 (eV)	-2.5	-2.0	-12.1	-23.0	-25.0	-17.4	-40.0 ¹⁾
			-15.0	-30.0	-25.0	-17.4	-31.4 ²⁾

1) 见文献[6]

2) 见文献[7].

2. 重叠积分

重叠积分同交换积分成正比:

$$\beta(i, j) = K(i, j)S(i, j)$$

$K(i, j)$ 是比例参数, 可按处理芳香族分子或过渡金属化合物的方法求出 K 的值, 从而计算出 XeF_2 和 XeF_4 的重叠积分值(表 1.46). 根据分子轨道法中另一成键基本条件“电子云最大重叠条件”, 即

表 1.46 XeF_2 与 XeF_4 的重叠积分(用分子轨道法计算)¹⁾

积	分	$R(\text{a.u.})^{2)}$	S (重叠积分)
$S(\text{Xe}p\sigma_x, \text{F}p\sigma_{1x})$		3.78	0.1675
$S(\text{Xe}p\pi_x, \text{F}p\pi_{1y})$		3.78	0.04696
$S(\text{Xe}p\sigma_{1x}, \text{F}p\sigma_{2y})$		5.34	0.01157
$S(\text{Xe}p\sigma_{1x}, \text{F}p\sigma_{2x})$		5.34	0.01771

1) 关于相的命名见文献[8]之图 2.

2) R 是核间距离(原子单位).

电子云 ψ_a 与 ψ_b 的重叠程度在可能范围内越大越好. 表 1.46 中的数据足以说明氟化氙主要是以 $p\sigma$ 轨道成键(重叠程度最大). 而 Xe 的 $5s$ 、 $4d$ 、 $6s$ 和 $5d$ 对成键的贡献都很微小. 这和核磁共振实验的结果相吻合. 这就意味着氙原子中的 s - $p\sigma$ 或 $d\sigma$ - $p\sigma$ 型杂化在总重叠分布中的贡献可以忽略不计.

3. 分子中的电荷分布

Jornter 等人^[6] 用分子轨道法 ω 方法处理和计算所得的结果见表 1.47, 氟原子上所带的负电荷量 q_F 同核磁共振实验的结果相近. 根据电荷的分布情况, 可以认为氟化氙中的化学键具有一定的离子键性质, 属于极性共价键. 计算所得的结果还说明无论在

成键轨道或反键轨道上的电荷转移, π 轨道都没有参与。

表 1.47 XeF_2 和 XeF_4 中氟原子上分布之负电荷

	q_F	
	XeF_2	XeF_4
分子轨道法计算值	0.629	0.491
实验值	0.70	0.55

4、分子构型和键长

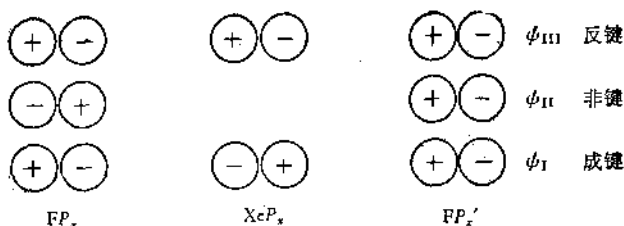
分子轨道法对 XeF_2 和 XeF_4 处理计算的部分结果见表 1.48。用简单分子轨道法处理, 得知在 XeF_2 中存在着三中心四电子键。Xe 有两个 $5p_x$ 电子, 每个 F 原子有一个未成对的 $2p_x$ 电子,

表 1.48 XeF_2 和 XeF_4 的几何构型及键长

化合物	假定原子轨道的组合情况	对 称 性	键长($\text{\AA}$)		键能计算值 (eV)
			计算值	实验值	
XeF_2	① $F_{2s, 2p}$; $\text{Xe}_{5s, 5p, 5d}$ ② 仅用 $p\sigma$ 轨道	D_{∞} (线状)	2.4	2.0	3.3
			1.9		5.6
XeF_4	① $F_{1s, 2s}$; $\text{Xe}_{5s, 5p, 5d}$ ② 仅用 $p\sigma$ 轨道	D_{4h} (正方平面)	2.4	1.95	3.4
			1.85		5.7

共有四个价电子。当形成三中心键时, 两个电子在成键轨道中, 另两个电子在非键轨道中(图 1.30), 使能量有所降低, 因此形成了 XeF_2 分子。从表 1.48 可以看出, 当只有用 $p\sigma$ 轨道计算时, 键长的计算值才同实验值一致。这说明 Xe 原子中主要是 $5p$ 轨道参与成键。这和 XeF_2 和 XeF_4 的穆斯保尔数据 (见表 1.25, XeF_2 、 XeF_4 中 $5p$ 电子的转移分别为 3.00 和 1.43) 也很吻合。这样, 分子轨道法计算的结果完全得到证实, 在 XeF_4 和 XeF_2 中, Xe($5p$) 同 F($2p$) 以 $p\sigma$ 轨道成键。

三中心四电子键是在 1931 年在对 π 电子共轭体系和芳香族分子的研究中提出来的, 1945—1950 年才用于 σ 电子体系 (硼氢缺电子化合物), 而现在又首次用于富电子的氟化氙, 这就使多中心键的内容更加丰富了。



$$MO\phi_{III} = \phi_F(2p_x) + \lambda\phi_{Xe}(5p_x) + \phi_{F'}(2p_x)$$

$$MO\phi_{II} = \phi_F(2p_x) - \phi_{F'}(2p_x)$$

$$MO\phi_I = \phi_F(2p_x) - \lambda\phi_{Xe}(5p_x) + \phi_{F'}(2p_x)$$

图 1.30 XeF₂ 的 3c—4e 键示意图

5.2.4 价键法

价键法中的分子波函数是由各原子的波函数组成的，氙原子也可由它的杂化轨道同 F2p 形成 σ 键。Bersohn^[9] 以价键法处理 XeF₂ 时，氙采取 p^3d^2s 杂化，由于这种杂化形式所需的激发能太高，不可能实现，并同实验结果不符。Xe 的 5s、5p 轨道在键合中的贡献很小。Bilham^[10] 鉴于激发 p 电子所需的能量太高，因而只可能是以 p 轨道成键。他在处理 XeF₂ 时，考虑到参与成键的四个电子是分属于两个 F2p_x 及 Xe5p_x 轨道。三个原子处于一条直线上，用近似法处理时，对其他原子轨道可忽略不计。按价键法理论，这三个轨道有下述独立的构型：

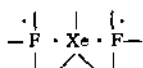
- (1) $\overline{FXeF}$ $\phi_1 = (abbc) + (cbba)$
- (2) $F^-Xe^+F^-$ $\phi_2 = (abcc) + (bacc) + (aabc) + (aacb)$
- (3) F^+XeF^- $\phi_3 = (aabb) + (bbcc)$
- (4) $F^-Xe^2+F^-$ $\phi_4 = (aacc)$

a、b、c 表示 F、Xe、F 三个原子上的 p 轨道，用近似法处理，得到函数

$$\phi_{VB} = 0.223\phi_1 + 0.270\phi_2 + 0.039\phi_3 + 0.547\phi_4$$

计算所得的能量为 -161.73 eV，同分子轨道法计算值 (-161.07 eV) 和 Heitler-London 键轨函数计算值 (-160.43 eV) 相近。根据

处理所得的结果,说明 XeF_2 的构型为



在 $\text{F}^-\text{Xe}^+\text{F}$ 中, Xe^+F^- 产生的静电能为:

$$I_{(\text{Xe})} - E_{(\text{F})} - \frac{e^2}{R} = 12.1 - 3.6 - 6.8 = 1.7\text{eV}$$

$I_{(\text{Xe})}$ 是氙的第一电离能, $E_{(\text{F})}$ 是氟原子的电子亲和能, R 是氙、氟的核间距离, Xe^+F^- 的静电能恰好够生成另一半分子 $\text{F}-\text{Xe}^+$ 的需要。Coulson^[4] 曾试图用这个模型来解释为什么在氟化氙中,偶数氟原子较奇数氟原子的化合物稳定。

用价键法处理所得的结论,在很多方面和很大程度上都同分子轨道法所得的结果相似,但价键法在解释激发态方面的困难较多,不如分子轨道法的结果那样圆满。

5.2.5 目前的难点—— XeF_6 的分子结构和价键性质

用前述的四种理论模型处理 XeF_2 和 XeF_4 , 分子轨道法和价键法可在相当程度上说明它们的化学键的本质。但对于 XeF_6 来说,用各种理论模型处理,都遇到了困难。至今尚未得到圆满的解决,现将概况介绍于下。

根据已知的 15 种六氟化物的分子构型都是正八面体,因此推测 XeF_6 也应该是正八面体;用简单的分子轨道法处理 XeF_6 , 计算的结果表明,它的确也应该是正八面体。但实验的数据否定了上述的推测和理论计算的结果。由于凝聚相的 XeF_6 有聚合现象存在,因此在液态或固态的 XeF_6 中无法准确地测定它的分子结构。用电子衍射法测定 XeF_6 的蒸气,确定 XeF_6 分子的几何构型是略为变形的八面体。Gillespie 根据价电子对互斥理论曾正确地预言了各种稀有气体化合物分子的几何形状。他预料 XeF_6 是一个变形的八面体,但预言变形的程度却显著地超过了电子衍射法测定的结果。

XeF_6 的分子为什么不是正八面体,而要发生有限的变形呢?

和已知的其他 15 种六氟化物比较, 显而易见是由于 XeF_6 还有一对孤电子的缘故. 从分子最外层的电子结构来看, XeF_6 同 TeF_6 的差异就在于 TeF_6 没有孤电子对, 所以它是正八面体的. 那末, XeF_6 中的孤电子是怎样地使分子结构发生变形的呢? Bartell 和 Gavin^[11] 以图 1.31 形象地表示出这种变形关系来. 孤电子对伸向一个棱边的中点(图 1.31 左)或一个面的中心(图 1.31 右), 未成键的

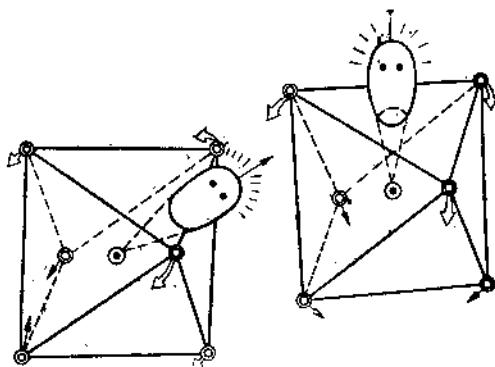


图 1.31 XeF_6 分子中孤电子对引起八面体变形的示意图

孤电子对同其他成键电子对产生排斥作用, 离孤电子对越近, 受到的排斥力越大, 因而使正八面体发生变形. 左图和右图这两种方式产生的变形程度相差很小, $\text{Xe}-\text{F}$ 键长相差约 $0.008 \text{ \AA}$, 键角相差约 5 或 10° .

过渡金属络合物的分子和晶体中的八面体也有变形的现象, 可用 Jahn-Teller 效应予以解释. 这个效应认为, 在对称的非线性分子中, 系统不可能在简并状态下保持稳定, 而必然要发生变形并使得一个轨道能级降低, 这就消除了这种简并性, 使整个系统的能量下降, 从而增加了稳定性. 这种变形叫做“Jahn-Teller 变形”.

Bartell 和 Gavin 利用了 Jahn-Teller 效应来解释 XeF_6 分子的变形, 如图 1.32 所示, Xe 原子的 $5s$ 、 $5p$ 和 $5d$ 各有 1、3 和 5 个轨道, 6 个氟原子各有一个 $2p$ 轨道, 每个轨道用一条短横线表示. 假定 Xe 的 $5d$ 参与成键, 由于氟配位场的作用, 消除了 $5d$ 的简并状态, 与氟原子的 $2p$ 轨道组成为 e_g 和 e_g^* .

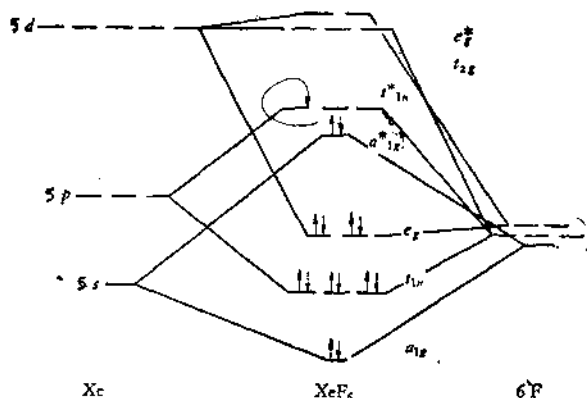


图 1.32 $\text{XeF}_6(\text{O}_h \text{ 分子})$ 的分子轨道能级相关图

XeF_6 分子外层共有 14 个电子，其中 6 对分别占据成键轨道 a_{1g} 、 t_{1u} 和 e_g ，孤电子对占据反键轨道 a_{1g}^* ，假定 a_{1g}^* 与三重简并态 t_{1u}^* 的能级很接近，可以认为 a_{1g}^* 上的孤电子对可跃迁到 t_{1u}^* ，产生了基态和激发态的混合。由于孤电子对的跃迁，使正八面体略为变形。这种现象叫做“假 Jahn-Teller 效应”，相应的变形叫做“假 Jahn-Teller 变形”。

从图 1.32 可以看出，如果 XeF_6 没有孤电子对 (a_{1g}^*)²，则这种低能的 $t_{1u}^* \leftarrow a_{1g}^*$ 跃迁不复存在，也就不会有假 Jahn-Teller 效应和变形发生。事实上 XeF_6 没有孤电子对时，它就是 TeF_6 的等电子体，它的分子构型应为正八面体。可见孤电子对是产生变形的根本原因。

从理论计算的结果表明，孤电子对引起的假 Jahn-Teller 变形同电子衍射的实验结果一致。乍看起来问题似乎已经解决了，但又产生了新的矛盾。 XeF_6 分子中究竟有无这种假 Jahn-Teller 效应？还应通过其他的实验结果来检验，假定果真有所谓的假 Jahn-Teller 效应存在。那末，当孤电子对由 a_{1g}^* 跃迁到 t_{1u}^* 后， XeF_6 的磁化率应能表征出这一变化，即理应为顺磁性的。但实验结果恰好相反， XeF_6 的磁化率 (77—325K) 是抗磁性的；它的分子束在不均匀磁场中的偏转实验表明，气态 XeF_6 在室温下所含的顺磁

性粒子还不到 XeF_6 总粒子的 1%，这可能是由于孤电子自旋轨道偶合能力很强，难于产生假 Jahn-Teller 效应的那种跃迁。根据这两项实验结果，实际上就否定了假 Jahn-Teller 效应的存在。

从 1962 年合成得到 XeF_6 以来，针对 XeF_6 的分子构型，用各种理论模型都不能圆满地加以解释。简单分子轨道法说明它应该是正八面体，这同电子衍射法实测的结果（略为变形的八面体）不符；假 Jahn-Teller 效应倒是可以解释略为变形的问题，但又同 XeF_6 的磁化率实测结果有矛盾，这种效应是否存在尚属可疑。根据 XeF_6 分子束在不均匀电场中的偏转实验，测出它的电偶极矩仅为 0.03 D，这一结果给 Gillespie 的电子对互斥理论也带来了困难。

Bartlett 等提出 XeF_6 有三种可以互变的异构体（参阅本专题 3.4.4），试图用这个说法来解释 XeF_6 分子的几何构型；并似乎得到一定实验结果的支持，但尚未最后肯定。

实践是检验一切理论是否正确的唯一标准。用实验结果检验上述几种理论模型可以看出：杂化和相关理论都不甚适用；分子轨道法和价键法可在相当程度上阐明稀有气体化合物中化学键的本质。尤其以分子轨道法的结果较能令人满意，但也存在着困难：由于处理时是采用半经验的近似方法，将 $\sum_{r>s} J_{rs}$ 和 V_{nn} 两项对消，这就使得不能对分子结合能和稳定性作出有效的预测。此外，它不能圆满地解释 XeF_6 分子的几何构型等问题。尽管有这些缺点，但不能否认分子轨道法在处理稀有气体化合物的卓越成就。至于出现这些矛盾，不仅不会阻碍它的发展，相反地，这些矛盾正是推动分子轨道法向前发展的动力。

参 考 文 献

- [1] 冯光熙、黄祥玉，《稀有气体化学》，科学出版社（1981）。
- [2] L. C. Allen, in H. H. Hyman (ed.), "Noble-Gas Compounds", Univ. of Chicago Press, 317(1963).
- [3] H. H. Michels, *ibid.*, 329(1963).
- [4] C. A. Coulson, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1442.
- [5] J. C. Malm, H. Selig, J. Jortner, S. A. Rice, *Chem. Rev.*, 65, 199(1965).

- [6] J. Jortner, S. A. Rice, E. G. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2302(1963).
- [7] L. L. Lohr, W. N. Lipscomb, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 240(1963).
- [8] J. Jortner, E. G. Wilson, S. A. Rice, in H. H. Hyman (ed.), "Noble-Gas Compounds", Univ. of Chicago Press, 358(1963).
- [9] R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2913(1963).
- [10] J. Bilham, J. W. Linnett, *Nature*, **201**, 1323(1964).
- [11] L. S. Bartell, R. M. Gavin, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2466(1968).

1.6 稀有气体化合物的应用^[1]

稀有气体化合物的制成,不仅在理论上具有重大意义,而且在实际应用上还有很大的可能性,这从一开始就引起了人们的注意.至今已提出了许多种实际应用,但大都处于试验阶段,有的则属于推测和建议.由于实际应用将涉及各有关的科学技术领域,首先要根据这些化合物的特性来加以考虑.而目前制成的化合物种类还不够多,对这些化合物性质的研究还不够深入.但可以预期,稀有气体化合物实际应用的前景是很广阔的.

6.1 原子能

6.1.1 反应堆工艺

1. 放射性氙、氙的处理和分离

^{235}U 在反应堆中裂变时,要生成多种裂变产物.除固体外,还有气体,其中有氙和氙的放射性同位素.过去无法使它们生成化合物而被除去,又不能立即向大气中排放,只得用专门的容器储存,让短寿命的放射性同位素“死”掉.例如在核辐射固定氮的生产过程中,只得将 ^{133}Xe 储存起来,待其放射性显著降低后,通过特别设计的高烟囱向大气中排放.这不仅增加了工艺过程中的设备,延长了生产时间,而且仍然对环境造成一定的污染.现在已可用生成氟化氙的方法而除去放射性氙,小型试验已经成功.

根据氙和氙同氟化合能力的差异性,利用氙比氙易于生成氟化物的特点,将裂变产物中的氙和氙分离出来,作为放射性同位素供实际应用.这个方法已在处理反应堆裂变产物的工艺中试验过,达到了预期的分离效果.

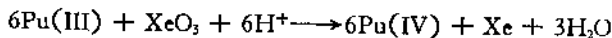
2. $^{135}\text{XeF}_4$ 作减速剂

^{235}U 在反应堆中裂变时生成氙, 其中 ^{135}Xe 的热中子俘获截面很大(达 10^6b), 随着它的聚集, 反应堆中的热中子就大量被这些“毒物”俘获, 影响到反应堆的正常运转, 所以要及时将 ^{135}Xe 这类“毒物”分离出来。另一方面, ^{135}Xe 热中子俘获截面很大的这个特性, 又可用来作效率极高的减速剂, 用以控制反应堆的正常运转。用单质 ^{135}Xe 作减速剂, 由于氙是气态, 体积很大; 若用化合物 $^{135}\text{XeF}_4$, 根据 XeF_4 的密度, 可以计算出 XeF_4 中所含的氙, 相当于 500 atm 下的单质氙, 使用起来可能很方便。但 XeF_4 的辐射稳定性不够高, 能否实际应用, 还有待于实践。

6.1.2 核燃料工业

1. 铀、钚和镅的分离

铀、钚和镅的分离提纯, 在核燃料工业中占有重要的地位。主要是从大量铀中分离钚和镅, 根据它们不同氧化态在稳定性上的差别而进行分离。为此必须使用相当的氧化剂或还原剂, 进行选择性的氧化和还原, 然后用沉淀法或其他方法进行分离。氟化铀或氧化铀有很强的氧化性, 当其完成氧化作用后就放出氙, 对体系不产生杂质干扰, 使以后的处理过程大为简化。例如 XeO_3 可将 Pu(III) 氧化:



XeO_3 在光照下, 可以迅速地将 Np 的氧化数由 +5 提高到 +6, XeF_4 或 XeO_3 在 KOH 溶液中还可以将 Np(VI) 进一步氧化为 Np(VII) 。此外, 可以利用氟化合物能同 PuF_6 反应而不同 UF_6 。反应的这个性质, 简化铀与钚的分离问题。可以预期, 在核燃料工业中, 有可能使用氟化合物来提高铀、钚和镅分离提纯的效率。

2. 六氟化铀的生产

从天然铀中分离出含量约为 0.7% 的 ^{235}U , 是原子能工业中的

重要课题。成熟的方法之一是将铀化合物先转变成易于挥发的 UF_6 ，然后用气体扩散法将 ^{235}U 同 ^{238}U 分离开。用 XeF_2 作氟化剂有较大的优越性。在 $20-50^\circ\text{C}$ 时， XeF_2 在密闭的反应器内可将 UO_2 或 U_3O_8 氟化成为 UF_6 。反应过程不须使用催化剂，也不致产生液体的放射性污染物。 XeF_2 可以定量地（按理论量的 100%）反应， XeF_2 将氧化铀氟化后，自身分解为氙，同反应产物 UF_6 混在一起，通过 -70°C 的冷阱， UF_6 被冷凝而分离出来。氙则可以通回氟化器中再氟化为 XeF_2 ，循环使用。

6.1.3 放射性氙的处理和氧化合物的应用

所有的氙天然同位素都具有放射性，半衰期都很短，而且放射性很强。氙又是以气体形式存在，一旦被吸人人畜体内，对机体组织有严重损害作用，特别是在某些原子能厂矿或其他场所，空气中氙的含量很高时，必须采取措施，使大气中氙的含量降低到容许的限度以内，以保证安全。有一篇报告^[2]指出，空气中的氙气可通过氟化剂处理，使氙变为氟化氙固体，从而将大气中的氙除掉。为此首先将含氙的空气干燥，除去水蒸汽后，然后通过氟化剂（如 ClF 、 ClF_3 、 ClF_5 、 BrF_3 、 BrF_5 、 IF_7 、 K_2NiF_6 或 K_3NiF_6 ），将氙及其子体 ^{214}Pb 、 ^{214}Bi 氧化为氟化物，并溶解在氟化剂内。例如在一次小型试验中，0.69 l 的干燥空气中含有 3.08 mCi 的 ^{222}Rn ，通过两支相连的管子，管内各盛有 4 毫升 BrF_3 。从第二管出来的空气再经过液氮阱冷冻，如氙在第一、二两管中未被完全转化为氟化物，则在液氮阱内会被凝冻出来。试验结果仅在第一管内发现氙及其子体，根本未进入第二管，说明 BrF_3 氧化氙气的效率很高，只须通过一支管子即可将氙及其子体全部转化为固体的氟化氙，从而将氙从空气中消除掉。这种方法适宜于处理铀矿中含氙及其子体的空气。将干燥后的空气在 $0-35^\circ\text{C}$ 通过氟化剂，就可使铀矿井内的空气得到净化。

氙气早就用于医学中作辐射治疗，通常是将与镭溶液相平衡的氙气，抽入针状玻璃安瓿或金属管内密封，用于治疗患处，如密

封不良则容易漏氨。现改用不挥发性的氟化氢，则更为安全和方便。

氨-铍混合物装置早就用作中子源。如果用固体氟化氢代替氨气，在操作使用方面可能更为简便，并可提高质量。

6.2 化学和化学工业

6.2.1 分析试剂

铈化合物具有很强的氧化性。铈的氟化物或氧化物在氧化其他物质时，自身被还原为铈而逸出，不给体系增加杂质。所以用铈化合物作为氧化的分析试剂，具有很优异的性能，现举例说明如下。

1. XeF_2

XeF_2 水溶液可用来测定 I^- 和 Cr^{3+} ，在微酸性溶液中可以分别氧化为 IO_3^- 和 Cr(VI) 。测定铬时先将铬合金溶解，溶液中含有相当于 1—20 mg 的铬，调节溶液的 $\text{pH} = 1.65$ ，加入 10—20mg 的 XeF_2 进行氧化，然后用碘量法滴定，此法的误差较大；若用光度法，则所得的结果较好。取试液 1—4 ml，内含相当于 1—100ng* 的铬，在 pH 为 1.65 下用 0.1mg 的 XeF_2 氧化为 CrO_4^{2-} ，加入 10ml 2N 硫酸酸化，再加入 4ml 0.15% 的二苯卡巴肼乙醇溶液。然后将溶液倒入测定小池内，入射光的波长为 $540\text{m}\mu$ ，测定吸收率。对于标准铬溶液（含铬 831.9ng/ml），用这种方法测得的铬含量为 $830 \pm 50\text{ng/ml}$ 。

XeF_2 用于气相反应色谱，以测定周期表第六族元素硫、硒和碲。 XeF_2 起氟化剂的作用，可将 ZnS 、 ZnSO_4 、 SeO_2 、 $2\text{TeO} \cdot \text{HNO}_3$ 分别氟化为挥发性的硫、硒和碲的氟化物。由于氟化反应很剧烈，为了减缓反应速度，须用氮气稀释。这个方法可用来测定微量的硫、硒和碲。

*ng 纳克 ($1\text{ng} = 10^{-9}\text{g}$)。

XeF_2 还可用于有机物的元素分析。利用 XeF_2 的强氧化性, 在室温下便可使有机物分解。这样一来, 可使元素有机分析的过程大为简化。

2. XeO_3

在讨论 XeO_3 的氧化性质时(参阅本专题 3.5.1), 已谈到 XeO_3 用于分析某些醇类或羧酸, 比过去习用的传统方法优越。此外, XeO_3 还可用于精确测定微量或痕量的 H_2O_2 。测定方法有催化法、滴定法和分光光度滴定法等, 得到较好的结果^[3]。现简述如下。

(1) 催化法

XeO_3 水溶液不能氧化叔丁醇, 若加入 H_2O_2 , 由于 H_2O_2 起催化作用而引发反应, 引发时间的长短同 H_2O_2 的浓度有关。根据工作曲线, 可由引发时间得出 H_2O_2 的浓度。这个方法的灵敏度极高, 最低极限可测到 $0.9\mu\text{g}$ 或 36ppb。

(2) 滴定法

最初用 XeO_3 溶液直接测定 H_2O_2 , 以溴甲酚红紫为指示剂, 由于 XeO_3 的氧化性太强, 将指示剂破坏, 以致误差太大, 结果不平行。直接滴定法尚待探寻抗 XeO_3 氧化的指示剂。

采用间接滴定法得到较好的效果。先用过量已知浓度的 XeO_3 使它同 H_2O_2 反应, 并预先测定完成反应所需的时间 t (当 $\text{pH} = 1$, $t = 5\text{min}$; $\text{pH} = 10$, $t = 1\text{min}$ 。 XeO_3 过量越多, 反应时间越短), 以供正式测定时参考。待 XeO_3 和 H_2O_2 反应完毕后, 即测定溶液中剩余的 XeO_3 , 先加入高氯酸酸化, 再加入碘化钠, 用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定释出的碘。 H_2O_2 所消耗的 XeO_3 可由空白实验 (同样操作条件下, 无 H_2O_2 时所需的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量) 同有 H_2O_2 时的差值而求得, 从而可计算出试样中 H_2O_2 的含量。间接滴定法远比直接滴定法为优越, 测定的最低极限值可以达到 $50\mu\text{g}$, 相对标准误差为 4%; 若含量为 $200\mu\text{g}$ 时, 误差减至 1%。

(3) 分光光度滴定法

这个方法实际上就是用 XeO_3 直接滴定 H_2O_2 , 不过是用波长

为 $200\text{m}\mu$ 的人射光测定吸收率以判明等当点。在等当点时的吸收率最低(图 1.33); XeO_3 过量以后,吸收率又增加。溶液先用高氯酸化(参考吸收小池内也加入同量的高氯酸)使 $\text{pH} < 1$, 反应时间为 30 秒。若 $\text{pH} > 1$ 则反应太慢。这个方法的测定极限值为 $50\mu\text{g}$ 或 20ppm , 误差为 4%; 当 H_2O_2 的含量超过 $120\mu\text{g}$ 时,误差为 2%。灵敏度与误差同上述的间接碘量法相近。这三种方法以催化法的灵敏度为最高。

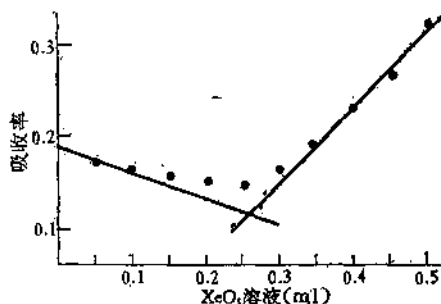
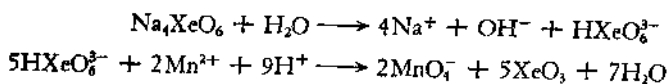


图1.33 XeO_3 - H_2O_2 分光光度滴定

3. Na_4XeO_6

在 3.6.4 已谈到 Na_4XeO_6 是氙最高氧化态的化合物,氧化性极强,甚至可将极难氧化的 Ag^+ 氧化为 Ag^{2+} 或 Ag^{3+} ; 对各种难于氧化的有机物也能发生反应。而且它在氧化其他物质时,自身被分解为氙而逸出,仅给体系引入少量干扰作用不大的 Na^+ , 因此它很有可能成为一个独特的、性质优异的分析试剂。制备这种分析试剂的方法很简单,将纯 XeF_4 在 0°C 时加入到 NaOH 溶液中并不断搅拌,生成的 $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot \frac{5}{2} \text{NaF}$ 溶液即可供分析试剂之用。

高氯酸钠用于分析锰、铈和铬等元素,显示有突出的优越性。例如高氯酸钠能将 Mn(II) 氧化成为 MnO_4^- , 在室温下瞬时即完成,既不须加催化剂,亦不须加热,反应式如下:



当 Mn^{2+} 被氧化为 MnO_4^- 后,可以用分光光度计进行比色测定。测定锰不受铁、铬、镍的干扰,因此不须进行繁冗的分离程序。

在铁、铬、镍的存在下，可测定含量为 $0-0.25\mu\text{g/ml}$ 范围内的锰。即使溶液中铁、铬、镍比锰多 20 倍的情况下，亦可准确地测定 $0.5\mu\text{g/ml}$ 的锰，精确度同通常的分光光度法相似。测过锰以后的溶液，可分成两份：在一份中加入二苯卡巴肼来测定铬；在另一份中加入 1,10-二氮杂菲 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) 以测定铁。用高铈酸钠作试剂测定锰，比过去习用的试剂如高碘酸盐或过二硫酸盐要优越得多，氧化反应进行的很快速，不必加热到近于沸腾，然后又等待冷却至室温。可大为缩短操作时间和简化操作步骤，尤其适合于钢铁合金的分析。

高铈酸钠用来测定其他物质中的铬，灵敏度、误差和快速性也很令人满意。例如测定金属铈中的铬， Cr(III) 被氧化为 CrO_4^{2-} 后，加入二苯卡巴肼并用分光光度法测定，可测出含量为 $0-200\text{ppm}$ 的铬。

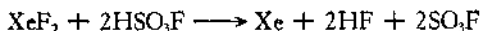
高铈酸钠在室温下，可将 $0.1-0.2N$ H_2SO_4 溶液中的 Ce^{3+} 迅速氧化为 Ce^{4+} 。利用 Ce^{4+} 自身的颜色，用光度法在 $330\text{m}\mu$ 处进行测定，当液槽厚 1cm ，可测出 $0.5-20\mu\text{g/ml}$ 的铈。此外，高铈酸钠可用于测定 As_2O_3 、硫酸肼和 $\text{N}_2\text{H}_4\text{UF}_5$ 等物质。

Na_4XeO_6 和 XeO_3 还可同时用来测定空气中的二氧化氮。将一定体积的空气通过改进的 Hochheiser 溶液（内含 $0.05-0.25M$ NaOH 、 OsO_4 、 XeO_3 和 Na_4XeO_6 ），氮化合物可促进对 NO_2 的吸收，比原来的 Hochheiser 溶液的吸收率大为增加。 NO_2 被吸收后即转变为 NO_2^- 或 NO_3^- ，然后在镉汞合金池中全部被还原为 NO_2^- ，再加入磺胺酸和萘乙二胺，使 NO_2^- 变为重氮染料而显色，随即进行比色测定。由于 XeO_3 、 Na_4XeO_6 改善了 NO_2 的吸收，故提高了测定空气中 NO_2 的精确度。

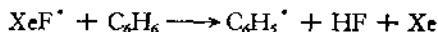
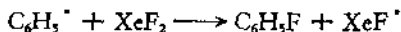
6.2.2 化学反应和化工生产过程

氟化氙无疑是很有发展前途的一种氟化剂，对有机物和无机物都有良好的氟化性能。在反应过程中，氟化氙实际上成为一种自由基源，为反应体系提供自由基，例如 XeF_2 同 HSO_3F 反应生成

SO₃F 自由基



又例如 XeF₂ 同苯反应生成苯自由基 C₆H₅·, 它继续同 XeF₂ 反应生成氟代苯



在上述各种反应中, 氟化合物被还原为单质氟以后, 即由体系中逸出。逸出的氟可循环使用, 使它变为氟化氙后, 再进入体系内反应。这样, 氟化氙就成为一种自由基源, 给体系不断地补充自由基, 使反应继续进行下去。

XeF_n (n = 2, 4, 6) 中以 XeF₂ 作氟化剂为最有前途。这是因为 XeF₂ 的氟化选择性较好, 氟化性质温和, 不像 XeF₆ 那样能使有机物断链。更重要的是, XeF₂ 的水解率较低, 即使在水溶液中水解后, 也不致生成具有爆炸性的 XeO₃, 故使用安全。加合物 XeF₂·XeF₄ 用作氟化剂的效果也很好。这种加合物可直接由适当比例的氙、氟混合物直接加热合成。

氟化氙还可作实验室用的“载氟剂”, 加热氟化氙, 即分解出氟, 氙则循环使用, 这对于储存和使用都较方便。二氟化氙已用作烯类不饱和化合物的聚合引发剂, 各种树脂的交联剂或熟化剂。它还成功地用于引发四氟乙烯的聚合, 在 -80 至 100℃ 和 100atm 下, 用 XeF₂ 和紫外光引发 C₂F₄ 的聚合反应, 即生成聚四氟乙烯^[4]。氟化氙还可引发各种单体的聚合, 例如乙烯、丙烯、丁二烯、2,3-二甲基丁二烯-1,3、苯乙烯、醋酸乙烯、氟乙烯、氯乙烯、全氟丙烯、甲基乙烯酯、丙烯酸(或甲基丙烯酸)及其酯或酰胺等单体, 加入为单体重量的 0.001—2% 的氟化氙, 在 0—30℃ 下就能引发聚合, 并获得良好的结果^[5]。

此外, 氙早已用作光敏过程中的敏化剂。后来发现, 例如氙在 C₂F₆ 的光解过程中, 不仅起能量的传递作用, 而且还参加中间反应, 生成了 XeF₂, 使氟在反应产物间重新分配。在这种反应中还

可直接使用固体的二氟化氙。

6.2.3 其他

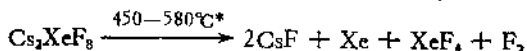
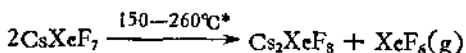
(1) 激光

稀有气体单质早已作为激光工作物质。近几年来发现稀有气体的卤化物,具有优质激光材料的性能。当氙(或氪)和卤素(或卤化物)注入激光器内激发时,稀有气体和卤素(或卤化物)即反应生成稀有气体的卤化物,可发射出大功率及特定波长的激光。这方面的工作进展很快。对氟化氙、氟化氪或溴化氙等在不同气压下,都曾以各种激发方式进行过试验。例如将 Ar:Xe:NF₃ 按 250:2.5:1 注入激光器内,总量为 1.7atm,激发时即生成 XeF,发射出波长为 351.1 及 353.1nm 的大功率(峰值达 0.5MW)激光光束。

(2) 特殊光学玻璃^[6]

现已研制出一种含 Xe(VI) 的光学玻璃,它具有奇特的光学、磁学和电学性质,可用来作为激光材料及其他用途。这项工作具有重要的现实意义,不过目前还处于开创阶段。

要想制造含氙化合物的玻璃,首先要解决两个问题:一是选择具有热稳定性较高的氙化合物;二是选择一种熔点较低的玻璃底质,以适应氙化合物热稳定性较差(易于热分解)的特点。在目前制成的氙化合物中,以 Cs₂XeF₈ 和 Rb₂XeF₈ 的热稳定性较高。前者的分解温度高于 400℃:



作为玻璃的组分而言,希望组分中阳离子的体积较大, Rb⁺、Cs⁺ 正好满足这一点,故选择 Cs₂XeF₈ 为加入玻璃内的氙化合物是很适合的。低熔点玻璃底质选用含 BeF₂ 和其他氟化物的二元、三元或四元体系(表 1.49)。这几种底质中,以含氟化铯体系的熔点为

* 此系快速升温时的分解温度,和表 1.35 所列的数据有差别。可能是由于二者的实验条件不同。

最低(350—550℃),其余各种组分底质的熔点均为 500 至 600℃。

表 1.49 含 Xe(VI) 玻璃的基质组分(mol%)

二元体系	RbF - BeF ₂ 20—40 60—80	C ₂ F - BeF ₂ 20—40 60—80	
三元体系	CsF-RbF -BeF ₂ 10—20 80—90	CsF ~ AlF ₃ - BeF ₂ 10—50 5—15 40—80	CsF - CaF ₂ - BeF ₂ 20—40 5—15 50—80
四元体系	CaF ₂ -AlF ₃ - CsF - BeF ₂ 5—15 5—15 10—40 40—80	RF(RHF ₂) ¹⁾ -TlF(TlHF ₂) ¹⁾ -BeF ₂ 15—35 15—30 45—70	

1) R 表示 Na⁺ 或 Li⁺, 括号内的物质可以分别和括号前面的物质混用, 也可以单独使用。

将氙化合物加入到玻璃底质内形成 Xe(VI) 玻璃的方法有三种: 1) 将玻璃底质各组分混匀熔融, 然后冷却、研磨成粉末, 同 Cs₂XeF₈ 混合并再熔融和冷却; 2) 将熔融的玻璃底质倒入已加热至高温(其温度低于底质玻璃的熔点)的 Cs₂XeF₈ 中, 然后冷却为玻璃; 3) 将 Cs₂XeF₈ 复盖在已成熔融态玻璃底质的上面, 再在氙化合物上面复盖一层熔融的玻璃底质, 使氙化合物夹在熔融的玻璃底质当中, 然后冷却为玻璃。

由于 Xe(VI) 具有很强的氧化性, 为了避免同杂质发生化学反应, 对玻璃底质各种组成要求比较纯净, 最好用化学试剂。在熔融过程中并须用氮和氩作保护性气氛。熔炼的容器用铂或蒙铜合金坩埚。

NaHF₂ (25%) - TlHF₂ (25%) - BeF₂ (50%) 底质的熔点为 350℃, 加入 Cs₂XeF₈ 后, 在温度低于 300℃ 时的流动性仍很好, 很有利于生成含氙玻璃。这种含氙玻璃在 100℃ 时开始软化, 退火温度为 60℃, 在空气和室温下稳定。玻璃成品可用碘量法测定, 按重量百分率计, 含 XeF₆ 达 10%。

(3) 高能燃料和炸药

XeO₃ 对震动很敏感, 产生效能很高的爆炸, 又不遗留固体碎

片或腐蚀性气体,可考虑将 XeO_3 用于特定条件下的“微型”炸药。若将 XeO_3 同现有常规炸药的性能相比较,尤其是考虑到经济方面,要想把 XeO_3 作为一种大量使用的炸药是不现实的,但根据氟化合物和氟化合物的强氧化性,人们已考虑将稀有气体的氟化物用作火箭推进剂的可能性。

(4) 金属及合金的精炼^[7]

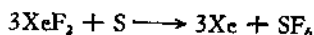
在精炼液体金属及合金时,加入固体的 XeF_2 或 XeF_4 , 有助于去除金属或合金中所含的气体及非金属夹杂物。

(5) 延长白炽灯的寿命^[8]

往钨丝白炽灯泡内注入 XeF_2 、 XeF_4 或 XeF_6 , 可延长灯丝的使用时间。

(6) 宇航飞行器的消融猝灭剂^[9]

宇航飞行器从外层空间返回地球时,外壳同大气层发生摩擦而产生高温,若不用消融剂,飞行器会熔化掉。消融剂应具有两方面的作用:吸热降温,并结合等离子体火焰中的电子而使其猝灭。稀有气体的氟化物可作为消融猝灭剂的组分,在高温下它们分解出电子亲和力极强的 XeF^+ 和 KrF^+ , 通过它们同等离子体中的电子结合而起到猝灭剂的作用。也可以将稀有气体的氟化物同硫混合,在高温下生成 SF_6 气体,它也是效率很高的猝灭剂。例如 XeF_2 和硫反应:



将稀有气体的氟化物(或掺入硫)加入到液体状态的树脂预聚物(如酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、苯硅烷树脂等)中,充分搅拌均匀,并加入增强剂(如石英、碳、石棉等),然后倒入所需形状的模具中并加温,使之聚合固化。脱模即得到特定形状含氟化物的聚合物,供安装在宇航飞行器上。

参 考 文 献

- [1] 冯光熙、黄祥玉,《稀有气体化学》,科学出版社(1981)。
- [2] U. S. Pat., 3,778,499 (1973)。

- [3] R. H. Kruger, J. P. Warriner, B. Jaselskis, *Talanta*, 15, 741 (1968).
- [4] Avr. sv. CCCP, 447,415 (1974).
- [5] U. S. Pat., 3,326,874 (1967).
- [6] U. S. Pat., 3,650,779 (1972).
- [7] Avr. sv. CCCP, 443, 917 (1974).
- [8] Fr. Pat., 1,461,750 (1966).
- [9] U. S. Pat., 3,725,282 (1973).

2. 氢 [1,2]

2.1 前言

氢在元素周期表中占有一个独特的位置，它既不能完全归属于第 IA 族，也不能完全归属于第 VIIA 族。周期系第 IA 族以活泼金属元素为主体，它们的原子主要以容易失去价电子成为具有稀有气体稳定结构的 +1 价离子为特征，但氢原子在形成 +1 价化合物时却主要形成共价键。虽然氢也能象卤素那样可以获得 1 个电子形成负氢离子 H^- 而同强电正性元素生成化合物，但这类化合物有很强的反应活性，对水或水蒸气十分敏感，会立即水解产生氢气，不会有水合的 -1 价氢离子。这一点使氢完全有别于第 VIIA 族的卤族元素。不过一般来说，氢的 +1 价氧化态 H^+ 比较重要。读者应随时注意到 H^+ 这个符号在一般化学中并不代表一个单独的质子，它总是同一种“氢离子载体”相结合在一起的，例如在水溶液中它总是以水合离子 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O})$ 的形式存在，在液氨中的形式以氨合离子 $\text{NH}_4^+(\text{H}^+ + \text{NH}_3)$ 存在，等等。这表明，由于质子有很小的半径 ($\sim 10^{-13}\text{cm}$) 而有很强的正电场，它对别的原子或分子有很强的初级相互作用力而联结到一起，成为能起化学作用的一个独立个体。从这一个体将质子转移给另一个体的作用就成为 Brønsted 和 Lowry 酸碱反应理论的基础。

由于氢原子是一个最简单的原子，氢分子 H_2 是一种最简单的共价分子，在其中的电子体系也都是最简单的，对它们最容易进行理论处理，因而它们成为创建近代量子理论的原子结构理论和共价分子结构理论的物质基础。事实上把量子力学理论计算应用于比较复杂的电子体系(比氢更复杂的原子体系或分子体系)所求得的结果往往都是由氢体系出发经过大量理论推导而求得的结果。所以氢原子和氢分子的结构概念在近代结构化学理论中占有基本重要的位置。

近三十年来氢在宇宙中的独特作用以及它在天体中各种能量释放过程中的作用已逐渐被人们弄清楚。氢弹的爆炸代表人们在地球上实现的通过氢核聚变而完成的能量释放过程。可以预期,在不久的将来氢将成为一种无污染的廉价能源以解决地球上石油和煤炭资源日益枯竭而带来的危机。

氢还有一项值得注意的特点,即它有重的同位素氘(D)和氚(T),它们的质量数分别是2和3。同位素在原子质量上成倍地相差,也是其他元素所没有的,所以在同位素的化学和物理学中氢同位素也占有独特的重要地位。

总之,在现有的化学元素中,氢是一种具有独特性质的重要元素,在近代科学技术中它的化学也是具有丰富内容的。本专题力图用较少的篇幅对氢的化学作一比较概括的论述。

参 考 文 献

- [1] M. C. Sneed, J. L. Maynard, R. C. Brasted, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. VI, Van Nostrand (1957).
- [2] J. C. Bailar, Jr. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. I, Pergamon, 1—138(1973).

2.2 单 质 氢

2.1 发 现 史

关于氢的最早的记载,大概要追溯到十六世纪,当时 Paracelsus (瑞士人, 1493—1541, 为十六世纪把化学从点金术统治下解放出来的最有名望的一位医药化学家) 发现铁同酸作用所产生的“空气”是可燃的。后来在十七世纪中有许多化学家对这种可燃空气进行了实验观察,这些人中包括 Boyle (英国化学和物理学家, 1627—1691), van Helmont 和 Turquet de Mayerne 等人。但一直到了 1766 年才由 Cavendish (英国人, 1731—1810, 著名化学家) 第一次分离得到纯净的氢气, 并通过实验证明了氢气同其他可燃性气体的区别。在 1784 年 Cavendish 又通过实验证明氢气在氧气中燃烧生成水, 后几年又用电流把水分解成氢和氧。后来 Lavoisier (法国著名化学家, 1743—1794) 给它命名为 hydrogen (水素, 即氢)。Lavoisier 是通过水蒸气对赤热铁的作用而制得氢的。

2.2 氢在自然界中的存在和分布

在地壳中氢的丰度是比较高的, 在地壳的 1km 范围内(包括海洋和大气), 化合态氢的重量组成约占 1%, 原子组成约占 15.4%。在宇宙中氢自然是最富饶的一种元素, 并且是星球中一切聚变过程的根源。化合态氢的最常见形式是水和有机物(如石油和煤炭、天然气、生命体等)。在较少的情况中, 在火山气和矿泉水中出现为同氮、硫或卤素的化合物。

自由态的氢气单质较为稀少, 在大气中仅约占 10^{-7} 分之一。它常存在于火山气中, 有时夹藏在矿物中, 有时出现在天然气中和少

数某些绝氧发酵过程中，由于氢气分子有很高的平均扩散速度(1.84 km/sec)，所以氢气会很快地从大气圈中逃逸到外层空间。

在火山爆发时喷发出来的气体含有相当大量的氢气，打深井时有时也会有氢气喷出，在冰岛已发现几处地方有氢气自由地从地球深处向地面喷出。因此有一位苏联地质科学家提出了地核结构的新假说，他认为氢是组成地球的最广泛的元素，地核是由金属氢化物组成的。在高压下金属能够允许氢掺入，掺入的氢气体积可以超过金属本身体积的几百倍到几千倍，不仅形成了金属氢化物，而且在地核的超高压下氢化物又金属化，成为超高密度和高导电性的金属相(参见本章 2.4 氢的物理性质)。

温度和压力同氢化物的形成有关。加大压力有利于氢化物的合成，升高温度有利于氢化物的分解。在地核中压力占主导地位，有利于保存氢化物。在地核和地幔的边缘，温度居主导地位，有利于氢化物分解，这样分解出来的氢气会通过地幔向地表渗透。

地下氢把氧排到地幔上部，形成硅酸盐和氧化物。地球深部岩石中氧含量明显下降，氢含量上升，这个事实支持了上述假说。

上述的假说还对地球的运动做出了说明：氢气由地球深部逸出是不均匀的，氢气漏泄冲出的地方就会收缩，形成地壳下降；氢气膨胀的地方就会隆起造山。地球由于被地核溢出的氢气在缓慢地吹大，因而其自转正在减慢。

如果这个地核模型得到证实，地球上的能源将永远不会枯竭！

2.3 氢气的制备和生产

氢气有许多实验室制备方法，但除了为实验和演示的目的外，这些方法很少应用于实际。在工业上则有一些大规模的产生廉价氢气的方法。这些方法大致可以分为三大类：溶剂合质子的还原反应(金属同水或酸的作用，碳同水蒸气的作用等)；氢化物或络合氢化物的氧化反应；含氢化合物的分解反应(如烃类和水的分解)。

比较方便的实验室制备方法叙述如下。

1. 活泼金属同水的作用

用金属钠或钠汞齐,最好用金属钙,同水反应,产生金属氢氧化物和氢气。镁可以同热水反应快速地放出氢气,在特定的情况下这也可以成为发生氢气的一种有用的途径。

2. 金属同酸的反应

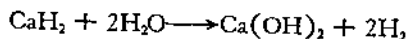
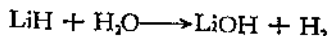
在金属中锌是最方便的一种,在历史上则常用铁来同酸反应。在酸中用盐酸最好,但也常用稀硫酸(由于价廉)。如果在反应的金属中含有杂质,则会同时产生磷化氢、砷化氢或硫化氢,它们有毒性,应予注意。金属纯度越高,同酸的反应越慢,所以用纯锌同酸反应时,可在酸中加入少许铜盐,生成的锌铜偶有利于加速释放氢气的反应速度。

3. 金属同强碱溶液的作用

最方便的反应是用铝或硅(或硅铁)同氢氧化钠溶液的作用。也可以用其他的两性金属。

4. 金属氢化物同水的作用

可以用氢化锂 LiH 、氢化钙 CaH_2 或氢化铝锂 LiAlH_4 同控制量的水作用来发生氢气。这个方法成本较为昂贵,但产生的氢气则比较纯净,另外在这类反应中发生的氢气有一半是从水里来的,所以从单位重量的氢化物可以得到大量的氢气。这在野外工作中是有其优点的,例如在野外充填气象观测气球。氢化物同水的反应表示如下式:



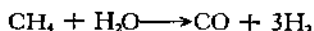
在工业中大规模生产氢气主要有如下方法:

5. 水的电解

在工业上常用镀镍的铁电极电解 15% KOH 水溶液来生产氢气。这样发生的氢气较为纯净，一般用在电子工艺中和有机合成工艺中。氯碱工业中，电解食盐水的过程也发生大量氢气，用于化学工业生产中(例如合成盐酸)。

6. 从天然气或裂解石油气制氢气

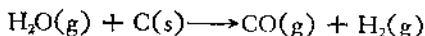
从含烃类的天然气或裂解石油气制造氢气是现时大规模工业制氢的主要方法。虽然上述两种原料都可以通过热分解而产生氢气，但最常用的是它们同水蒸气的反应，因为这类反应可以在较低的温度(1100℃)下进行：



这个反应是吸热的， $\Delta H = 48.9 \text{ kcal/mol}$ 。这份热量一般是利用 CH_4 在空气中燃烧生成 CO_2 和 H_2O 来提供的(CH_4 的燃烧为放热反应， $\Delta H = -191.8 \text{ kcal/mol}$)。所得气体产物可以按照下述水煤气法进行提纯。

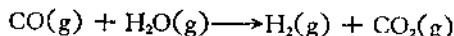
7. 从焦炭或白煤制氢气(水煤气法)

令过热水蒸气在高于 1000℃ 的温度通过赤热的焦炭，即发生著名的水煤气反应：



这个反应是吸热的，在实际生产中常是交替地向发生炉中通入空气使焦炭燃烧生成 CO_2 和 N_2 (发生炉煤气) 来产生足够的炉温，然后通入水蒸气。

令水煤气和水蒸气一起通过装填有氧化铁钴催化剂的变换炉(400—600℃)，将 CO 变换成氢气和 CO_2 ：



在加压下用水洗除 CO_2 ，然后经过铜洗塔用氯化亚铜的氨水溶液洗除最后痕量的 CO 和 CO_2 。这样得到的氢气中含有来自空气中

的氮气,所以主要用于合成氨工业中作为原料气。

将上述气体产物用液态空气冷冻,可除去氮、CO 和 CO₂ 而得到纯氢气。产物中的 CO 可用碱石灰吸收(生成甲酸钠)。这样得到的氢气可以用于油脂的氢化。

焦炉煤气经过分级液化也可分出其中的氢气。

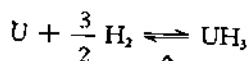
8. 氢气的提纯和用途

在科学技术工作中有时需要使用高纯氢气。制取高纯氢气一般有如下几种方法:通过金属钯的扩散,氢化钯或氢化铈的热分解以及过渡金属合金氢化物的可逆吸放氢等。

在温度超过 200℃ 时,氢气可以穿过薄的金属钯片。可以令含有杂质气体的氢气通入一支一端封闭的高温薄壁钯管,透过的气体就是高纯氢。不过这种钯管使用日久会变形,因而在钯中发生 α -钯(氢在钯中固溶体)至 β -钯(氢化钯)的相变。改用钯银合金可以在很大程度上减少变形的性质。

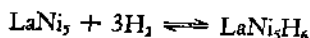
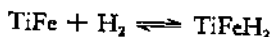
在高温下令钯充分吸收氢气(每一体积金属钯可最多吸收 700 体积氢气),然后令氢化钯在氢气中冷却。用真空泵抽除残留的杂质气体,再加热时就可以由氢化钯放出超纯氢气。

金属铈或钛都能可逆地吸放氢,通过氢化物的热分解,也可以得到超纯氢,例如:



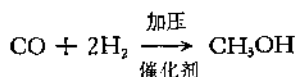
在 250℃ 左右,金属铈吸收氢气变成氢化铈,把杂质抽除,把氢化铈加热到 300℃,它就分解而放出超纯氢。

一些过渡金属合金或互化物也有可逆吸收氢的特性,例如钛铁合金 TiFe、镧镍金属互化物 LaNi₅:



反应的逆过程也可用于产生超纯氢。这些材料已在氢能源研究中用作储氢材料(见本专题过渡金属合金氢化物节)。

氢气的最大量用途是合成氨，其次是在钴催化剂作用下合成醇类，例如



氢气又常用于植物油的氢化来合成人造脂肪和人造黄油。在无机化学工业中如合成盐酸、金属氢化物的生产以及由金属氧化物还原金属等，也都要消耗一定数量的氢气。其他的用途还有在有机合成工作中对不饱和键的催化加氢、氢氧焰等。在宇航技术中已用液氢作高能燃料。目前在世界科技界对于使用氢气作为一种无污染的未來能源寄以甚大的希望，并且已开展了广泛的研究工作。

2.4 氢的物理性质

自然界存在的氢主要是最轻的同位素 ^1H ，其丰度占99.985%；重同位素 ^2H 仅占0.015%，因此在本节中讨论的性质基本上是由轻同位素组成的氢的性质。较重同位素的性质见本专题3.4节，但关于氢同位素的详细讨论请参看本丛书第十七卷专题40《稳定同位素化学》。

氢气是一种无色无味无臭的气体，在常况下密度为0.08988 g/l，约为空气密度的十三分之一。用液态空气对氢气进行冷冻，或将高压氢气通过绝热膨胀，都可以将氢气液化。在减压下令液氢蒸发，可以将氢冻成固体。氢气在常见溶剂中的溶解度很低，典型的溶解度数据(25℃)如下：

溶剂	溶解度(ml 氢气/l 溶剂)
水	19.9
乙醇	89.4
丙酮	76.4
苯	75.6

有一些金属能够吸收氢气而不改变金属的结构，但另一些金属则会同氢化合生成结构完全不同的氢化物，这将在本专题2.4章中详细讨论。

具有天然组成的氢的一些性质汇列在表 2.1 中。氢气的导热率约为空气的 5 倍,在常见气体中氢气的导热率是最高的。

表 2.1 氢的物理性质

熔点	$-259.23^{\circ}\text{C} \approx 13.92\text{ K}$ (三相点, 54 torr)
熔化热, ΔH_m	28.0 cal/mol (三相点)
熔化熵, ΔS_m	2.0 cal/deg · mol
沸点	$-252.77^{\circ}\text{C} \approx 20.38\text{ K}$
气化热, ΔH_v	216 cal/mol
气化熵, ΔS_v	10.6 cal/deg · mol
升华热, ΔH_s	245.8 cal/mol (13.96 K)
蒸气压	
液态	$\log P(\text{atm}) = -\frac{56.605}{T} + 3.8015 - 0.10458T$ (低于临界点) $+ 0.003321T^2 - 0.00003219T^3$
固态	$\log P(\text{torr}) = 4.56488 - \frac{47.2059}{T} + 0.03939T$
临界点	$T_c = 33.19\text{ K}$ $P_c = 12.98\text{ atm}$ $V_c = 66.95\text{ cm}^3/\text{mol}$
密度, D	
气体	0.08988 g/l
液体	70.6 g/l (-253°C)
固体	70.8 g/l (-262°C)
临界密度, D_c	335, $P_c V_c / RT_c = 0.3191$
生成热, ΔH_f° (kcal/mol)	$\text{H}_2(\text{g}) \quad \text{H}(\text{g}) \quad \text{H}^+(\text{g}) \quad \text{H}^-(\text{g}) \quad \text{H}_2^+(\text{g})$
在 0 K 时	0.000 51.620 365.138 35.066 355.67
在 25°C 时	0.000 52.089 367.088 34.054 357.15
在 25°C 的生成自由能(kcal/mol)	$\text{H}_2(\text{g}) \quad \text{H}(\text{g})$ 0.000 48.575
在 25°C 的 S° (cal/deg · mol)	31.210 27.392
在 25°C 的 C_p° (cal/deg · mol)	6.892 4.968
H 原子电离势	13.59 eV
H—H 键	
键能	104.2 kcal
键长	0.7414 Å
键力常数	5.73 (dyne/cm) $\times 10^3$
H 原子电子亲和势	0.715 eV

溶解度(在 1g 水中)	温度(°C)	0	10	20	50
(H ₂ , 压力=760torr)	在 N. T. P. 下 H ₂ (cm ³)	0.0214	0.0195	0.0182	0.0161
电负性, X	2.1 (Pauling 标度)				
介电常数, ϵ					
气体 (20°C)	1.000265(1 atm); 1.00500, (20 atm)				
液体	1.225(20.33°C); 1.241(14.64°C)				
固体	1.2188(14.0°C); 1.224(13.5°C)				
磁化率, χ_m	-1.97×10^{-6} c g s				
气体的粘度, $\eta^{(1)}$	温度 (K)	$\eta(p)$			
	10	5.10×10^{-4}			
	20	1.093×10^{-3}			
	50	2.489×10^{-3}			
	100	4.211×10^{-3}			
	200	6.814×10^{-3}			
	300	8.960×10^{-3}			
	500	1.264×10^{-2}			
	1000	2.013×10^{-2}			
导热率, $\kappa^{(2)}$	温度 (K)	$\kappa(\text{cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{deg})$			
	10	1.43×10^{-3}			
	20	3.46×10^{-3}			
	100	1.613×10^{-2}			
	200	3.154×10^{-2}			
	273.16	4.12×10^{-2}			
	300	4.463×10^{-2}			

$$1) \text{ 实验计算式: } \eta = \frac{85.558 \times 10^{-7} T^{3/2}}{T + 19.55} \times \frac{T + 650.39}{T + 1175.9} p$$

$$2) \text{ 实验计算式: } \kappa = [1.8341 - 0.004458T + (1.1308 + 0.0008973T)C_p^0] \\ \times \eta / M \left(\frac{1}{1 + \frac{3.2}{T}} \right)$$

式中 C_p^0 的单位为 cal/mol · deg, T 的单位为 K, η 为 p, M 为分子量。

关于氢的热力学性质可以参阅“Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties”, National Bureau of Standards, Circular 600, Washington (1952)。现把常况氢的重要热力学函数汇列在表 2.2 中。

固态氢的结构曾经成为许多研究工作的主题。H₂ 往往冻结成六方系紧堆结构的晶体, 晶格参数为 $a_0 = 3.761 \text{ \AA}$, $c_0 = 6.105 \text{ \AA}$, 但在有金薄存在下它会转变成一种四方紧堆的变体。在 3K 时经 X 射线结构研究, 发现在六方紧堆衍射图中掺杂着四方晶系的衍

表 2.2 正常氢的热力学函数

$T(K)$	S° (cal/mol · deg)	$H^\circ - E_0^\circ$ (cal/mol)	$-(H^\circ - E_0^\circ)/T$ (cal/mol · deg)	C_p° (cal/deg)
10	15.607	303.67	-14.760	4.968
20	19.050	353.34	1.382	4.968
20.39	19.146	355.28	1.721	4.968
50	23.063	502.43	13.554	4.978
100	27.142	758.92	19.55	5.393
200	31.275	1361.6	24.45	6.518
298.16	33.963	2028.3	27.18	6.891
500	37.561	3429.5	30.70	6.993
1000	42.455	6966.2	35.49	7.219

射线, 表明在这个温度下正常氢的六方系结构是一种介稳状态。

氢在 20.38 K 液化, 在 13.92 K 凝固, 但无论是在气态、液态或固态, 氢都是绝缘体。但是有人想到, 氢属于 IA 族, 本族的其它元素的单质都是金属, 提出了使氢金属化的问题。近几十年来人们对这个问题进行了很多理论计算工作和一系列实验探索工作, 并且已经取得了一定进展。根据理论计算, 在超高压下金属氢将会有很高的密度, 可能是固态氢密度的几倍, 因而它有很高的氢贮存量, 可作为体积和重量都很小的火箭高能燃料。金属氢的密度也高, 可用于制造体积更小和威力更大的热核武器。受控热核聚变如果实现, 又可用金属氢作价廉而无污染的能源。在金属氢中储藏的能量是同重量 TNT 炸药所储能量的 $25\sqrt{P_T}$ 倍 (P_T 是以兆巴计的氢金属化转变压力), 可以作为一种高储能材料。

由于金属氢的 Debye 温度特别高, 它可能具有很高的超导转变温度 (200—300 K, 即接近室温)。目前各种超导材料都必须在液氮 (沸点为 4.2 K) 冷冻下使用, 这样苛刻的低温条件, 使超导

的推广应用受到了障碍。如果金属氢真能成为一种高温超导材料，必将大大推动超导技术的发展，使电力工业发生革命性的变化。

金属氢的结构可能是体心立方结构（其他碱金属均具有体心立方结构）。但也有理论计算认为金属氢是六方紧堆结构。

近几年来，由于超高压技术的发展，国际上的金属氢研究已取得重要进展。美国、苏联和日本已先后报道了用动态高压和静态高压的方法观察到了金属氢的转变。这在人类获得金属氢的道路上迈开了可喜的一步。

目前，虽在高压下已经观察到金属氢的转变，但卸除压力后，并没有得到金属氢。从目前的理论计算和实际研究工作来看，可能金属氢在室温下不稳定。今后，金属氢研究工作中要解决的主要问题有金属氢的稳定性问题；在高压下对获得的金属氢的物理性质进行测试；发展大体积的超高压技术等。此外，有人提出可以进行从金属氢化物得到金属氢的尝试，例如已有人建议在不太高的压力下在氟氢化锂 LiH_2F 的晶体中形成稳定的金属氢晶格。关于金属氢工作的任何进展都值得我们予以密切的注意。

2.5 氢的化学性质

2.5.1 氢在形成化合物时的成键特征

氢原子的价键表现可以有如下几种情况。

1. 失去价电子

氢原子失去它的 $1s$ 电子就成为 H^+ 离子，实际上就是氢原子核或质子。质子的半径 ($\sim 1.5 \times 10^{-13}\text{cm}$) 比氢原子半径 ($\sim 0.5 \times 10^{-8}\text{cm}$) 要小许多倍，使质子有相对很强的正电场，能使同它相邻的原子或分子强烈地变形。因此，除了气态的质子流外，并不存在自由的质子。它总是同别的原子或分子结合在一起而存在。例如在酸性水溶液中的氢离子永远是水合离子 H_3O^+ 等等。

2. 结合一个电子

氢原子可以结合 1 个电子而取得氦原子的 $1s^2$ 结构, 形成负氢离子 H^- . 这是氢同最活泼金属相化合形成盐型氢化物时的价键特点. 由于这个离子有较大的半径 ($2.08 \text{ \AA}$) 而容易变形, 它仅存在于离子型氢化物的晶体中, 而不能成为水溶液中的水合离子 (水解产生 H_2).

3. 形成共用电子对

氢原子同其他非金属元素 (除了稀有气体) 直接或间接地化合, 共用电子对而形成共价型氢化物 (常叫做某化氢). 这样, 氢原子也取得了 He 原子的 $1s^2$ 结构. 这种键可以是非极性的, 如 $H:H$, 但大多数情况是形成极性共价键, 例如 HCl .

4. 形成氢键

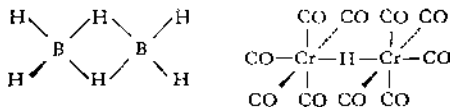
在氢的极性化合物中, 依相化合原子的电负性, 氢原子上可以有多余的正电荷. 这个氢原子便会吸引邻近的高电负性原子上的孤电子对, 形成分子间或分子内的额外相互吸引, 叫做氢键. 氢键能造成含氢化合物的分子间的许多特殊结合形式.

5. 负氢离子作为配位体的配位化合物的形成

负氢离子 H^- 可以作为配位体而同过渡金属离子结合生成为数众多的过渡金属负氢离子络合物. 在这类化合物中, 例如 $HMn(CO)_5$ 和 $H_2Fe(CO)_4$, 金属同氢 $M-H$ 键基本上是共价的, 不能看成是盐型氢化物中的离子型负氢离子, 但在氧化数计算中仍把这个氢的氧化数计成 -1 .

6. 形成氢桥键

在缺电子化合物例如硼烷类化合物或过渡金属配位化合物中, 氢原子可以形成氢桥, 例如



硼氢桥将在本丛书第二卷专题 6 中讨论。关于过渡金属氢配位化合物中的氢桥问题见本专题 5.3 节。

2.5.2 氢同非金属的反应

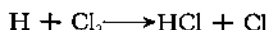
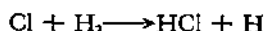
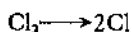
氢分子中 $H-H$ 键的离解能 (104.2 kcal/mol) 比一般单键高得多(例如 Cl_2 的离解能为 57.2 kcal/mol)，而同双键的离解能不相上下(例如 O_2 的离解能为 117 kcal/mol)。因此在常温下分子氢相对来说具有一定程度的惰性。它同单质氟能快速地反应，甚至在暗处也能迅速反应，在温度低至 -250°C 也能同液态或固态氟反应。但在低温下同其他卤素或氧则不发生反应。

氢气同卤素或氧的混合物经引燃或光照都会猛烈地互相化合。这些反应都是放热的[在 25°C 由 H_2 和 $\frac{1}{2} O_2$ 生成水(l)时放出的热量为 68.35 kcal/mol ；由 H_2 和 Cl_2 生成 $HCl(g)$ 放出的热量为 22.0 kcal/mol]，并在某些浓度和温度下会发生爆炸性化合反应。氢气和氧气体积比为 2:1 的混合物会猛烈地爆炸并燃烧。含氢量在 6—67% 的氢气和空气的混合物都是爆炸性混合物。在不见光的暗处氢气同氯或溴的混合物在高于 400°C 时会发生爆炸性化合反应，而氢同碘则要在高于 500°C 时才化合。在室温下，在强的光照下氢-氯的混合物很容易引爆。这些反应都很复杂，但基本上都是通过氢原子、卤原子而传播的链式反应。这些反应会被许多材料催化，所以这些反应往往会在较低的温度下意外地爆发。化合反应一经开始，反应热就足以使混合气体继续燃烧。

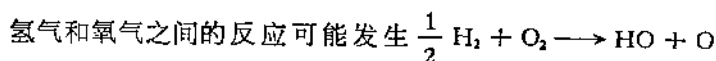
氢气在氧气或空气中燃烧时，火焰可以达到 3000°C 左右。令这个燃烧的混合气迅速冷却，例如将氢氧焰射向冰块，发现其中除了氢、氧和水外，还有 H 、 O 、 OH 和 H_2O_2 。氢氧焰用于焊接和切割金属。

氢同硫或硒可在 250℃ 时直接化合，但氢同其他非金属和半金属单质发生高温下的直接反应。氢气同氮气仅在在有催化剂存在下或电弧放电情况下才能互相化合。令石墨电极在氢气中发生电弧时可以产生烃类化合物。

气态的氢气和非金属单质之间的许多化学反应的动力学和反应机理都已被详细地研究过。氢和氯的反应是由光化学或热解生成的 Cl 原子引发的，并通过原子取代的链式反应而进行：



在这种光化学反应中光量子产率竟达到 10^6 ，表明反应链很长。只有当原子在反应器壁上再结合成分子，或原子同体系中的杂质相结合时，反应链才有可能中断。所以这类极长链反应程序对杂质极为敏感。氢同溴也能发生类似的链式反应，但不同的是 $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$ 这一步反应是吸热的（约 17 kcal/mol），因而这个反应的链较短。这个反应特点对 $\text{H}_2 + \text{I}_2$ 体系来说更为显著，因为 $\text{I} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{H}$ 要吸收更多的热（33 kcal/mol），所以在 $\text{H}_2 + \text{I}_2$ 体系中反应并不以链式机理而进行。人们一般认为 $\text{H}_2 + \text{I}_2$ 反应是一种双分子反应，最近又有人指出此反应可能是一种三分子反应 $\text{H}_2 + \text{I} + \text{I}$ 。 $\text{H}_2 + \text{F}_2$ 的反应较难研究。



两个支链，每一个原子可引发出两个链载体，以致反应最后导致爆炸。在气压很低时，链载体在器壁上反应而可能在发生爆炸之前使反应链终止，而在高压气体混合物中，气相中的三分子反应可能将链载体销毁。因而氢氧混合物的爆炸范围有高压和低压的极限。这个体系比较难于研究，特别是在爆炸范围内就更难研究，不过对此仍然发表了许多研究结果，有兴趣的读者可以参阅 C. N. Hinshelwood, "The Kinetics of Chemical Change", Oxford (1940); A.

F. Trotman-Dickenson, "Gas Kinetics", Butterworths (1955); B. H. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, АН СССР (1957); 中译本: 刘巽俊译, 《气体化学反应动力学》, 科学出版社(1963)。

2.5.3 氢同金属的反应

许多金属可以在高温下直接同氢气作用生成金属氢化物。这些金属包括碱金属、碱土金属(除去铍和镁)、某些稀土金属、第 IVA 族金属(除去硅), 以及钇、铈、铀和钚等。此外, 铁、镍、铬和铂系金属都能依确定的化学配比而吸收氢气。

在室温下氢气可以同某些微细分散的高纯金属直接反应生成氢化物。例如将氢化钒热分解得到的粉末状金属钒会在室温和常压下直接同氢气反应, 并放出热量, 生成氢化钒 VH 。发生这类反应的必要条件大概是在金属的表面上没有氧化物膜或其他化合物, 氢气被吸附到金属的表面上, 为 $\text{H}-\text{H}$ 键的离解提供了活化条件。

氢气通过加热、光照或放电等措施活化而含有一些原子氢时, 将很容易同许多金属生成氢化物。除铬、镉、铁、汞、钇、钨和锌之外, 大多数能形成氢化物的金属都曾经通过同原子氢的反应而合成过它们的氢化物。

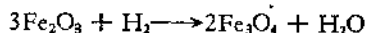
2.5.4 氢同氧化物的反应

当锰的氧化物 (MnO) 以及在活泼性顺序中在锰之后的金属的氧化物, 在适当温度加热下同分子氢反应时, 它们能被还原成金属。在金属活泼性顺序中在锰前面的金属的氧化物, 或生成热大于 MnO 生成热的金属氧化物, 都不能被氢还原。要想用氢还原后述的一类氧化物, 至少需要 2500°C 的高温, 但对其他氧化物来说, 生成热越小的便越容易被还原。在平衡体系 $\text{MO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{M} + \text{H}_2\text{O}$ 中, 如果水的生成热超过金属氧化物的生成热越多, 则平衡点将越靠近生成金属的一边。用氢还原氧化物所需的高温往往

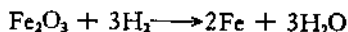
要比理论计算的可行温度要高得多。例如根据反应自由能的计算,氧化铜(II)可以在相当低的温度下被氢还原成金属,但实际上它在室温下是不能被还原的。只有在适当的高温下氧化铜(II)才能被氢还原成金属。另外,CuO以及许多其他氧化物被氢气还原的反应速度似乎还决定于生成氧化物的方式。从碱性溶液中沉淀出来的深棕色氧化铜会很快地被氢气还原,而由金属的空气氧化产生的氧化铜则极缓慢地被氢气还原。

铁的氧化物的还原过程多年来一直受到重视,因为它同冶金过程密切相关。氧化铁(III)被氢气还原的过程是如下进行的:

1) 在温度低于 325℃ 时, Fe_2O_3 被氢气还原成磁性氧化铁 Fe_3O_4 , 反应式如下:



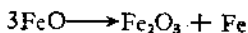
2) 在温度高于 325℃ 时 Fe_2O_3 被氢气直接还原成金属铁。



3) 在还原过程 2) 中既不生成 Fe_3O_4 , 也不生成 FeO 作为中间产物。

4) 在温度高于 325℃ 时 Fe_3O_4 直接被 H_2 还原成金属铁, 中间不生成 FeO 。

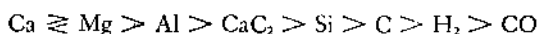
通过热力学计算,指出在 350—600℃ FeO 可以很快地被还原成金属铁。不过对铁平衡系的研究表明 FeO 在低于 570℃ 时就自发歧化分解了:



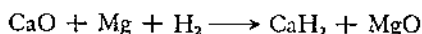
实际工作证明氢气对 Fe_3O_4 的还原效果优于一氧化碳和氢的混合气,也优于单独的一氧化碳气。有人报道说最佳的温度是 600℃。在还原赤铁矿 Fe_3O_4 时,加大氢气的比率和将温度升高到 1000℃ 可以加大还原速度。在氢气流速超过 26.05 l/min 时,还原效率似乎同铁矿石的粒度和气体流速无关了。不过也有人报道在 600℃ 时用氢还原 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 时,最低反应速度同矿石的微孔结构有关。

已经给金属氧化物建立了一个低于 1800 K 的还原剂顺序,氢

的还原本领介乎碳和一氧化碳之间,这个顺序如下:



氢气同某些氧化物作用可以生成氢化物。例如 $\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{LaH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。如果一种氧化物不能被氢气还原,向这个氧化物加入一种还原性金属(这个金属本身不能同氢化合成成为氢化物),则也可以生成前一种金属的氢化物。镁和铝可以做这种还原性金属。例如可以从氧化钙制备氢化钙:

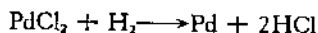


对 ZnO 、 Cr_2O_3 和 Mn_2O_3 氢还原反应的研究指出,在反应中包括了许多中间阶段,在其间生成了氢氧化物,它们再分解生成金属的低价氧化物。

如前所述, CuO 还原过程的难易决定于该氧化物的生成条件和预处理的情况。在不同温度下用氢气还原 WO_3 时,还原反应速度决定于 WO_3 的煅烧温度和预处理的条件。还原反应的中间阶段生成各种低价氧化物,最后得到金属。在 $300-800^\circ\text{C}$ 煅烧过的 WO_3 ,还原温度为 550°C ;而在 1000°C 煅烧过的 WO_3 ,还原温度为 670°C 。

2.5.5 氢同其他化合物的反应

在室温条件下只有很少的化合物可以直接被氢气还原,例如氯化钯可以在常温下被氢气还原成金属钯:



使用 1% 的氯化钯水溶液,可以利用这个反应来检查氢气的存在(一氧化碳也会发生这个反应!),并且这个反应还可用于定量测定氢气。

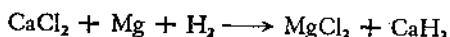
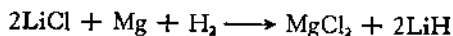
氢气同其他化合物进行反应时,反应行为和它同单质的反应类似。绝大部分反应须在加热条件下进行,但反应一经开始,还原反应的反应热就会使反应顺利地进行。

许多金属的卤化物或其他盐都能被氢气还原。例如铁、银和钯的氯化物很容易被氢气还原生成金属和氯化氢。在 100°C 将氢

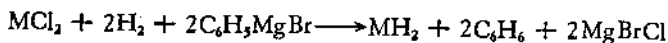
气通入于铂、钨、铈、铈或金的盐溶液时,可以完全还原到金属。在温度达 200℃ 和压力高到 600atm 时,有许多盐都可以被还原成金属。

在 125℃ 将氢气通入于 VCl_4 , 然后将 $\text{H}_2\text{-VCl}_4$ 混合物加入到一只预热到 700℃ 的反应室中,可以得到纯度为 99%、粒度为 0.2 至 0.3 μm 的金属钒(1% 杂质为氢,真空加热至 580—850℃ 即可除去)。

不能被氢还原的卤化物,如果其中的金属可以生成氢化物,那么就可以用一种不生成氢化物的还原性金属作还原剂,来产生前一金属的氢化物,例如:

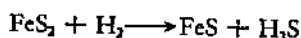


一类有意思的反应是在格氏试剂的存在下氢气同金属卤化物的反应。 Cr 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 W 或 Mo 的不稳定整比氢化物都曾经通过这个方法而制得。反应的通式如下:



用这个方法给金属 Fe 、 Co 和 Ni 各制得了两种氢化物,它们是 FeH_2 、 FeH_3 、 CoH 、 CoH_2 、 NiH 和 NiH_3 。

许多硫化物可以被氢还原成金属。对于黄铁矿 FeS_2 来说,温度低于 900℃ 时,还原反应如下:



而在 900℃ 或高于 900℃ 时,还原产物是金属铁和 H_2S 。

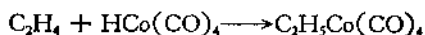
催化剂如微细分散的镍、钨和铂,都能够将氢分子活化,而使许多氢化还原反应可以在适中的温度下进行。最主要的反应是有机化合物的许多加氢反应。在一些重要工业氢化反应中,催化剂也起重要作用,例如在醇类合成工作中要用钴催化剂,在合成氨工业中要用铁催化剂,等等。

在对过渡金属的负氢离子配位化合物的研究中已使人们对这类催化剂的作用获得比较深入的认识,并引导人们走向均相氢化催化剂的研究,均相催化剂有可能使氢化反应在比较温和的条件

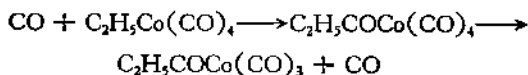
下进行。例如在钴催化的氢化合成醇的反应中已发现活性物质是 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ，并已把此物质分离出来加以研究了。研究结果认为这个催化反应过程是在钴的存在下，加压的 H_2 和 CO 将一种烯烃转化成醛的过程，反应程序如下：

1) H_2 分子被钴催化剂活化，生成中间物种 $\text{H}-\text{Co}(\text{CO})_4$ ；

2) $\text{H}-\text{Co}$ 键向双键加成，例如



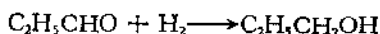
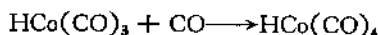
3) CO 插入于 $\text{C}-\text{Co}$ 之间：



4) 酰基钴配位化合物被氢化：

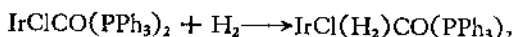


5) 三烷基钴再同 CO 加成再生成四羰基配位化合物，同时醛被加氢成为醇：



中间过程也可能会包括一种氢羰基合二钴的中间物种，不过这个加氢反应的主要特点是分子氢对活性的酰基-钴键的作用。

分子氢也可以在温和条件下在一种氧化加成反应中向低价配位化合物加成，例如



这个反应在 25°C 就可以进行。在此反应中 $\text{Ir}(\text{I})$ 被氧化到 $\text{Ir}(\text{III})$ 。

2.5.6 氢气的分析

在氢的分析中使用 PdCl_2 在前面已经提到了。在一般分析工作中，常先将氢气通过分级凝聚同其他挥发性氢化物分离，然后令氢气通过加热的氧化铜将它转化成水，并对生成的水进行测定。另一种代替办法是使用氧化银，它在温和加热下仅能被氢气还原（产生水），但不会被烃类还原。若没有其他可燃气体共存时，氢气可以在很大过量的氧气存在下，通过燃烧-量气的办法进行测量。

2.6 正氢和仲氢

分子氢有两种同素异构变体，叫做正氢和仲氢。这种异构现象是由于分子中两个原子的核自旋有两种可能的偶合而引起的。现在认为两个核是在与分子轴相垂直的平面上进行自旋的。在正氢分子中两个核的自旋是平行的，而在仲氢分子中两个核的自旋是反平行的。在正氢中由于核自旋的偶合使自旋量子数 J 相当于奇数值，而仲氢的 J 值相当于偶数值。

平常的氢气是正氢和仲氢的互变异构混合物，它的组成遵从化学平衡定律。在不同温度下氢气的平衡组成见表 2.3。由表可见，在温度为 273 K 和高于此温度时正氢和仲氢的组成比约为 3:1，并且正氢所占的百分比不会超过 75%。不过如果改变氢气的温度，平衡自行调节得很慢，组成不能很快地达到应有的平衡值。在一只玻璃容器中装盛的纯仲氢在室温下放置三周，其组成

表 2.3 在不同温度下氢气的平衡组成

温度 (K)	仲氢 (%)	温度 (K)	仲氢 (%)
0	100.00	95	40.48
20	99.82	100	38.51
25	99.01	105	36.82
30	96.98	110	35.30
35	93.45	115	34.00
40	88.61	120	32.87
45	82.91	130	31.03
50	76.86	140	29.62
55	70.96	150	28.54
60	65.39	170	27.09
65	60.33	190	26.23
70	55.83	210	25.72
75	51.86	230	25.42
80	48.39	250	25.24
85	45.37	273	25.13
90	42.75	∞	25.00

也没有出现可觉察的变化, 它的半衰期约为三年。

如果把氢气冷冻到极低温度, 氢分子倾向于进入可能的最低能态。对于仲氢分子来说这个状态相当于 $J = 0$, 而对于正氢分子来说这个状态相当于 $J = 1$ 。因而仲氢在低温下是较为稳定的形式, 正氢分子倾向于转化成仲氢分子。在实验工作中曾发现: 如果将氢气长时间地保持于低温, 然后把它加热至常温, 其光谱表明, 仅有与 J 值为偶数值的变化相对应的谱线, 而没有与 J 值为奇数值的变化相对应的谱线。这个结果证实了: 1) 从仲氢到平衡混合物的变化速度是极端缓慢的; 2) 在低温下的稳定物种确为仲氢。为了使氢的一种变体能以正常的速度转化成另一种变体, 可以用原子氢来使氢气活化, 或使用催化剂。将分子氢放在火花放电之下或将分子氢加热到 800°C 都可以向分子氢中引入原子氢。如果向富于仲氢的氢气 (在液态空气的沸点时用木炭处理氢气而获得的) 混入含有原子氢的氢气, 就会发生仲氢-正氢平衡混合物的部分转化。在不同温度下进行这个反应:



已经求出这个反应的活化能为 7.250 kcal 。高温有利于促进仲氢的转化为平衡混合物, 这或许是由于分子氢在高温热离解为氢原子而导致的结果。

无论是均相催化或多相催化都会促进仲氢-正氢平衡。已经发现顺磁性物质是最有效的催化剂。顺磁性气体如 NO 和 NO_2 都

表 2.4 顺磁性离子对于仲氢转化成平衡混合物的速度的影响

离 子	磁 矩 (B.M.)	反应速度常数, K ($1/\text{mol} \cdot \text{min}$)
Zn^{2+}	0	0
Cu^{2+}	1.9	1.15
Ni^{2+}	3.2	1.95
Co^{2+}	5.1	5.56
Fe^{2+}	5.3	6.05
Mn^{2+}	5.8	8.05

是有效的, 而反磁性气体 N_2 、 N_2O 、 CO_2 、 NH_3 、 HI 、 SO_2 则都是无效的。在溶液中的顺磁性离子也会促进平衡的转化, 并且变化速度同离子的磁矩有关, 例见表 2.4。

木炭是一种良好的催化剂, 它可以将一份已在室温下达成平衡的混合物较快地在液态空气的温度下达成平衡, 但如果再将这个混合物升温至室温, 木炭就不能再帮助这个混合物恢复平衡状态了, 这是因为木炭仅在低温才对气体有最高的吸收效率。铂黑的催化效能恰好与木炭相反, 铂黑可以使已在低温下达成平衡的正氢-仲氢混合物在室温下较快地达到平衡, 但在液态空气的低温下却是无效的。可能它只能促进由仲氢到正氢的单方向转化。对各种氧化物催化活性的研究表明, 在 86 K 顺磁性氧化物的催化活性最强。

仲氢、“正常氢”和正氢平衡混合物的物理性质对比在表 2.5 中。

表 2.5 仲氢、正常氢和正氢的性质对比
(蒸气压, 沸点和三相点)

温度 (K)	蒸 气 压		
	仲 氢 ¹⁾	“正常氢” ²⁾	正 氢 ³⁾
10	1.93 (固态)	1.73 (固态)	—
13	30.2 (固态)	27.9 (固态)	—
13.81,	52.8 (三相点)	49.1 (固态)	—
13.95,	57.4 (液态)	54.0 (三相点)	—
14.05	60.5 (液态)	57.0 (液态)	55.1 (三相点)
15	100.4 (液态)	95.0 (液态)	92.2 (液态)
18	360.6 (液态)	345.9 (液态)	337.8 (液态)
20	700.3 (液态)	675.7 (液态)	662.6 (液态)
20.27,	760 (沸点)	733.9 (液态)	720.0 (液态)
20.39,	786.8	760 (沸点)	747.7 (液态)
20.45,	801.7	774.4	760 (沸点)

1) 在 20.4 K 时为平衡混合物, 含正氢 0.21%。

2) 含 75% 正氢。

3) 根据差值外推至 100% 正氢。

仲氢分子的磁矩为零,因为反平行的自旋彼此互相抵消了。正氢分子的磁矩为质子磁矩的两倍。正氢和仲氢的导热率是不同的。已经发现仲氢在正氢/仲氢混合物的百分比同此混合物的导热率有直线关系。可以利用这个关系来测定一给定氢气样品的仲氢含量。

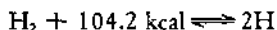
仲氢转化到平衡混合物的速度曾用于测量在一份氢气样品中自由氢原子的浓度,特别是用于测量光化反应中氢原子的静态浓度。

关于仲氢和正氢的进一步讨论,请参阅本丛书第十七卷专题40。

2.3 氢原子和氢核

3.1 原 子 氢

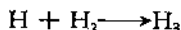
氢分子有很高的热稳定性，仅在很高的温度下它才会有较大的离解度：



有人曾计算过，在2000 K时氢分子的离解度仅为0.12%；在3000 K时为9.03%；在4000 K时为62.3%和在5000 K时为94.2%。

当将一注氢气流吹向电弧时，即在空气中燃烧，产生非常炽热的火焰。如在电弧后面放置一块金属板或某种氧化物（如二氧化钍），氢原子撞击到金属板或氧化物上面，会促进氢原子再结合成氢分子。例如在上述氢焰中放入一根钨棒，它会很快熔断，因为氢原子再结合成氢分子所释放出的热集中在金属的局部表面上，而能使金属熔化。从分子氢生成1 mol液态水时，其生成热为68.317 kcal；而从原子氢生成1 mol液态水时，其生成热却可以高达172.117 kcal。原子氢焰在熔焊金属方面很重要，由于原子氢火焰有强的还原性，熔焊金属不需焊药，在熔合金时也不会发生表面氧化。

已知原子氢可以同氢分子结合生成一种配位分子 H_3 。 H_3 分子的能量为 -43.539eV 。根据这个数值进行计算，可以求得反应：



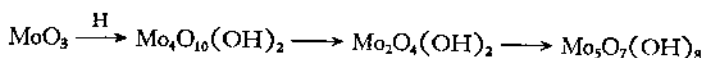
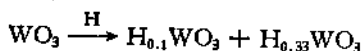
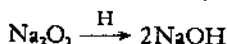
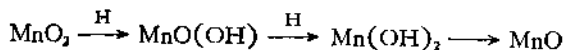
的活化能为8.76 kcal（估算的实验值为5—10 kcal）。

令氢气以低气压通入高电压放电管时，也可以产生原子氢，另外，光化学过程也能用来产生原子氢。用汞蒸气冷弧灯的紫外光（2537 Å）在室温下向氢气和汞蒸气的混合物进行辐照时，氢气便会发生相当大程度的离解，产生的含原子氢的气体可以很容易地

将氧化铜(II)还原。

原子氢是氢的一种最有反应活性的形式。它的半寿命约为 0.3 sec。原子氢同碱金属蒸气以及同汞蒸气能产生荧光,并能使许多荧光体发光。它同碳(炭黑)在 100℃ 时作用可产生 CH 自由基,在光谱中在 4317 Å 处显有吸收峰。

原子氢是一种极强的还原剂。在室温下它可以将 Cu(II)、Cu(I)、Pb(II)、Bi(III)、Ag(I)、Hg(II) 和 Hg(I) 的氧化物或氯化物还原成金属。可以将无水 SnCl₂ 还原成 Sn、HCl 和 SnH₄。某些金属硫化物如 CuS、HgS 和 CdS 也能被原子氢还原成金属。碱金属的硝酸盐、亚硝酸盐、氰化物、硫氰酸盐、氮化物以及叠氮化物都能被原子氢还原成金属,但硫酸盐、磷酸盐和卤化物则不发生变化。硫酸铜和硝酸银可被还原成金属, P₄O₁₀ 被还原成 PH₃。在许多还原过程中,金属氧化物是通过氢氧化物而被还原的,例如:



原子氢同 Na、K、Li 等金属在室温下发生放热反应而产生金属氢化物,而原子氢同单质硫、磷、砷和锑则分别产生 H₂S、PH₃、AsH₃ 和 SbH₃,还有许多其它金属可以同原子氢生成它们的氢化物。原子氢同氧作用则生成过氧化氢。

3.2 氢原子的性质

氢原子的一些物理性质汇列在表 2.6 中。

由于从 H₂ 生成 H 原子需要较大的生成热,以及氢原子有较小的电子亲合势(氢原子结合一个电子生成 H⁻ 是放热的),使 H⁻ 的生成热比卤离子的生成热(均为吸热反应)要多出 70kcal/mol (原子)。因而离子型氢化物 MH_n 的生成热(放出热量)要低于相应卤

化物的生成热,并且这种氢化物的种类要比卤化物的种类少得多。

表 2.6 氢原子和离子的性质

原子量(正常氢)	1.0079
生成热	
25°C	52.089 kcal/g-atom
0K	51.620 kcal/g-atom
生成自由能, 25°C	48.575 kcal/g-atom
生成焓, 25°C	27.392 cal/deg · g-atom
电离势, $H \rightarrow H^+ + e^-$	13.59 eV = 312 kcal
电子亲和势, $H + e^- \rightarrow H^-$	0.752 eV = 17.37 kcal
H 原子半径	
Bohr 半径	0.528 Å
共价半径	0.28 Å (Pauling)
$\frac{1}{2}$ (H—H) 键长	0.371 Å
van der Waals 半径	1.2 Å
H ⁻ 离子半径	
自由离子	2.08 Å (计算值)
在离子型氢化物中	1.3—1.5 Å
H ⁺ 离子半径	10 ⁻⁵ Å
原子磁矩	1.73 B. M. (玻尔磁子)
核磁矩	2.79270 N. M. (核磁子)
核自旋	$\frac{1}{2} \hbar$

氢所有的原子半径和离子半径都是可变的,其中 H 和 H⁻ 的半径特别容易受所在环境的影响。值得注意的是氢原子的共价半径比氢分子核间距的一半要小得多。负氢离子的半径特别容易受所在环境的影响。表中的计算值(2.08 Å)是根据一个孤立的 H⁻ 离子界面的 90% 而求得的,这个半径在晶体中将会受到很大的压缩而变小。这个大的计算值在过去曾使许多工作者怀疑在氢化物——如 LiH——中是否存在有负氢离子。现已弄清,在共价的或离子型环境中 H⁻ 离子有很小的半径是合理的。关于氢半径问题的另一个特点是阳离子 H⁺ 是一个赤裸裸的氢原子核,即质子,它的半径是任何一种其他化学物种的半径的 10⁻⁵ 倍,而它的电荷密度则要高出 10¹⁵ 倍,因此在任何凝聚相中这个赤裸裸的质子是不

能存在的。它同任何环境介质都有很强的作用力，例如 H^+ 的水合能为 $260.7 \pm 2.7 \text{ kcal/mol}$ 。

对氢原子光谱的观测和理论说明对于量子理论的发展起着重要的作用。根据 Balmer 的原始工作，在氢吸收光谱线的波长上存在着简单的数字关系，它们遵守如下通式：

$$\bar{\nu} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

式中 $\bar{\nu}$ 是谱线所在位置的波数； R_{H} 是 Rydberg 常数，它等于 $109,677.76 \text{ cm}^{-1}$ ； m 、 n 均为正整数。对于每一系的谱线， m 是一个定值，而 n 则为自 $(m-1)$ 至无限大的任何值。各系谱线都以它们的发现者命名：

Lyman 系 $m=1$ Balmer 系 $m=2$ Paschen 系 $m=3$

Brackett 系 $m=4$ Pfund 系 $m=5$

在上面的各光谱系中，Lyman 系为紫外光区，最后三个系为红外区。

这些规律性很容易用量子理论来加以解释。每一个线系的产生是由于电子由量子数为 m 的低能态向量子数为 n 的高能态的跃迁而来的。氢原子的电离相当于电子向极限值 $n = \infty$ 的跃迁。如果跃迁是从基态算起的，则 $m=1$ ，跃迁的能量等于 R_{H} ，这相当于氢原子的电离势。用不同方法测量的结果所得的这个数值都很一致。

3.3 氢的同位素

关于氢同位素的详细讨论，请见本丛书专题 40 的 3.2 节。这里只作简要介绍。

在 1929 年对氧的研究发现它有同位素 ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O ，经过原子量标准的变迁，现在普通氧的原子量为 15.9994，是三种同位素原子质量的平均值。根据氧原子量求得的氢的化学原子量大于质谱法测得的氢原子量，因而人们猜测在普通氢中可能含有 $1/5000$ 的质量数为 2 的同位素，即 ^2H 。后来果然发现了 ^2H ，被命

名为氘 (deuterium) 或重氢, 符号为 D. 另一同位素 ^1H 被命名为氕 (protium), 符号为 H. 在天然水中 H 对 D 的比例约为 6000 比 1.

在 1934 年对富于氘的氢气样品进行了质谱研究, 发现在自然界还有一种氢同位素氚, ^3H (tritium) 或超重氢, 符号为 T. 在普通水中它的含量估计每 10^{17} 份中有 7 份, 在普通氢中每 10^{17} 个原子中还不到一个原子氚.

1. 重氢 D 的制备

在 1932 年人们发现对普通水进行电解时, ^1H 优先在电极上放出, 因而在连续进行电解时氘便富集在电解液中, 用适当的方法电解老电解槽中水溶液即可得到纯 D.

由于原子能技术的发展, 在用铀的反应堆中要用重水作为中子减速剂, 促进了浓缩氘的研究工作, 发展起来两种主要的方法. 第一种方法是水的分级蒸馏. 重水和轻水在沸点上有少许差别 (重水沸点 $101.42^\circ\text{C}/760\text{mm}$), 需要进行深度蒸馏, 需用的水蒸气量特别大, 所以这个方法成本高昂. 第二种方法是普通水同氢气进行催化交换, 可使水中的氘浓度超过氢气中的氘浓度约 3 倍. 可以任何一种从水中制氢气的方法从重水 D_2O 中获得 D.

2. 物理性质

氘的一些物理性质汇列在表 2.7 中, 为了进行对比, 表中也列入了氕的性质.

表 2.7 氘和氕的一些性质

性 质	D	^1H
熔化热 (cal/mol)	52.3	28.0
三相点 (K)	18.71	13.92
沸点 (K)	23.59	20.38
原子质量	2.014102 ± 0.000005	1.007825 ± 0.0000027
蒸气压 (mm, 在 H ₂ 沸点时)	250	760
零点能	4387	6176

3. 化学性质

氢的两种同位素 ^1H 和 ^2H 在化学性质上是类似的,氘可以在任何一种含氢化合物中代替氢原子而形成一种相等当的化合物。不过由于很大的质量比(2:1)和零点能的差值,使这两种同位素在反应速度上和平衡点位置上有较大的差异。在某些表面上 D_2 和 H_2 的吸附速度常常是很不同的,但在催化反应中反应速度却相差不大。

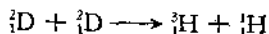
用氢气和氙气还原氯化铜(I)时, 反应速度常数的比值约为2, 这大概是由于零点能的差异造成的。

分子氘一般说来不大容易参加交换反应，但在加氢催化剂的存在下，它能够参加交换反应。氘原子和 D_3O^+ 离子不会同含氢化合物发生交换。在常温下氘同水的交换仅在催化剂如铂黑的存在下才能进行。将氨或铵盐溶解在重水中时，会发生交换产生含氘的氨或铵盐。使用金属的含氘氢化物可以有利于交换过程的进行。

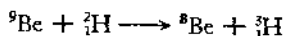
在研究许多化学反应机理的工作中常常使用氘作为示踪原子。

在实际工作中,氙是通过核反应来制备的,即用基本粒子轰击轻元素.

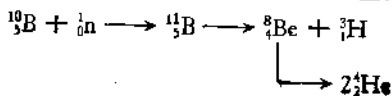
用氘核轰击含氘化合物, 如 D_3PO_4 、 ND_4Cl 和 $(ND_4)_2SO_4$, 可以生成氚, 例如:

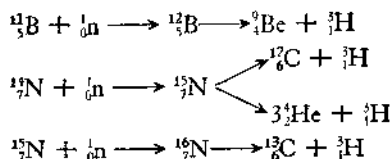


用氦核轰击铍可以得到氘, 反应式如下:

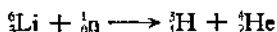


用中子轰击硼和氮，也都可以得到氟。饱和的硼酸溶液或 NH_4NO_3 溶液在快中子的作用下可以发生四种反应：





慢中子可以从锂产生 ${}^3_1\text{H}$ ：



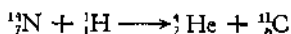
氚是一种放射性同位素，为 β^- 放射体。从氚放出的 β^- 射线在常压氩中的最大射程仅为 $13 \pm 1\text{mm}$ ， β^- 粒子的能量为 $15 \pm 3\text{keV}$ 。氚的半衰期为 12.32 ± 0.02 年。氚的原子质量为 3.01605 (${}^1_1\text{H} = 1.007825$ ， ${}^{12}_6\text{C} = 12$)。氚核的磁矩(相对于质子)为 $2.982947 \pm 0.000006 \text{ N. M.}$ ，自旋为 $\frac{1}{2}$ 。

氢的这个同位素可在化学、医药或生物体系中用为人工放射性示踪原子。

3.4 有关氢的核反应

在核反应中常用质子 ${}^1_1\text{H}$ 作为轰击粒子和靶核，并且也是核转化的产物。用质子轰击各种靶核产生的物种选录如下：

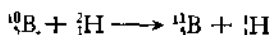
- 1) 产生 α 粒子和原子序数为 $Z - 1$ 的核：



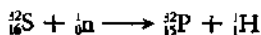
- 2) 产生一个中子和同量素 $Z + 1$ 。
- 3) 放出能量并产生 $Z + 1$ ， $A + 1$ 的核，例如 ${}^{13}_6\text{C}(p, \gamma){}^{14}_6\text{C}$ 。
- 4) 产生一个质子和一个激发态核。
- 5) 产生两个质子和一种 $Z - 1$ 的产物，例如 ${}^{10}_5\text{B}(p, 2p){}^9_4\text{Be}$ 。

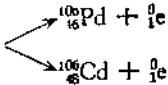
产生质子的核转化反应选录如下：

- 1) 用氘轰击核产生 $A + 1$ 的同位素：



- 2) 用中子为轰击粒子产生 $Z - 1$ 同量素：

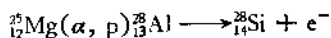


类似的核反应有 ${}_{13}^{27}\text{Al}(n, p){}_{12}^{27}\text{Mg}$ 或 ${}_{48}^{106}\text{Cd}(n, p){}_{47}^{106}\text{Ag}$ 

3) 用 α 为轰击核:



类似的核反应有 ${}^{14}_7\text{N}(\alpha, p){}^{17}_8\text{O}$, ${}^{28}_{14}\text{Si}(\alpha, p){}^{31}_{15}\text{P}$ 或



4) γ -吸收, 例如 ${}^4_2\text{He}(\gamma, p){}^3_1\text{He}$ 或 ${}^{16}_8\text{O}(\gamma, p){}^{15}_7\text{N}$.

2.4 氢化物^[1,2]

氢化物是一大类化合物，一般说来只包括氢同金属互相结合
的化合物，而不包括氢同非金属的二元化合物，如水、氨、烃类等。

4.1 氢化物按周期系的分类

氢化物可以方便地按照相结合元素在周期系中的位置以及
氢化物在物理性质和化学性质上的广泛差异而划分成五类(表
2.8)。

1) 离子型氢化物。它们是类盐型的化合物，具有较高的熔
点、较高的稳定性和较高的生成热。在结构上类似于相应的卤化
物。

2) 共价型氢化物。包括所有非金属(稀有气体除外)和一些
半金属元素的氢化物。它们一般是气体、液体或固态聚合物。在
结构上价键属于共用电子对型、并且都是在化学配比上为整比的
化合物。非金属的氢化物常常叫做“某化氢”而不是“氢化某”，在
本文中将不予讨论，请参阅有关的各专题。

3) 过渡金属氢化物。元素周期系中的 IIIB、VIB、VB、VIB、
VIIB 和 VIIIB 族金属以及它们的合金同氢生成很大的一类氢化
物。这些氢化物在性质上也有很大范围的变化。这些金属有的不
生成氢化物，有的生成部分氢化物，有的生成确定的整比氢化物。
过渡金属合金的氢化物研究是近十年来金属氢化物化学的特点。

4) 边界氢化物。这类氢化物的性质介于共价型氢化物和过
渡金属氢化物之间，一般说来它们在室温下是不稳定的。目前还
比较缺乏这类氢化物的性质的报道。

5) 配位氢化物。这是一大类重要氢化物，其中仅碱金属同硼

表 2.8 氢化物按周期系的分类

IA	IIA																	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O							
H	Li	Be																	B	C	N	O	F	He						
			Na	Mg																					Al	Si	P	S	Cl	Ne
K	Ca		III B	IV B	V B	V B	VII B	VIII	IB	II B											Ga	Ge	As	Sb	Te	I	Br	Kr		
			Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn																		
			Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd																		
			La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg																		
			Ac**	104	105	106																								
Fr	Ra																		In	Sn	Pb	Bi	Po	At	Rn					
离子型 氢化物			过渡金属 氢化物																边界 氢化物					共价型 氢化物						

* 镧系元素	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
** 锕系元素	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

或铝的配位氢化物在工业上和科学技术中具有重要的作用。

4.2 离子型氢化物

在本节中讨论碱金属和碱土金属(铍和镁除外)元素的氢化物,它们都是白色固体,在温度超过 500°C 时熔化或分解。一般来说它们多少类似于卤化物。

在这些化合物中,我们把 MgH_2 和 BeH_2 排除在外,因为 MgH_2 在性质上介于离子型和共价型氢化物之间,而 BeH_2 则全然是共价化合物。在镧系元素的氢化物中 EuH_2 和 YbH_2 在结构和性质上类似于碱土金属二氢化物。

4.2.1 活泼金属氢化物的离子模型

在 1920 年 Moers 首先观察到 LiH 的离子型化合物特征,他发现当给 LiH 加热至熔化时,它的导电率立即增大。其他碱金属氢化物在熔化之前就以离子形式存在,并且同大多数电离溶剂发生反应。不过它们可以溶解在碱金属卤化物熔体中,对这种互溶体进行电解时,在阳极上放出氢气。碱土金属的氢化物也有同上的表现。

当初人们对这些氢化物的离子型本性是有所怀疑的,主要是由于 H^- 离子的计算半径为 $2.08 \text{ \AA}$ 而引起的,这个半径几乎等于 LiH 的核间距。另外,对双原子的 LiH 分子进行理论计算时,发现 LiH 应该是一种共价型分子。不过后来,从离子键模型出发,从理论上计算了碱金属氢化物的晶格能,结果与实验测得值能很好地一致。在 1966 年又有人对 LiH 分子进行了新的计算,发现在 Li 上的电子密度同 LiF 中 Li 上的电子密度是类似的。这表明 LiH 是离子型的,不过 Li^+ 对 H^- 有很强的极化作用。在同一年,又有人从理论上阐明 LiH 是由 Li^+ 离子和极化的 H^- 离子组成的,剩余的电子密度则几乎均等地分布在两个核上。现在虽然对 LiH 的结构模型还没有一个很好的一致意见,但至少是所有的工作都

对固态 LiH 之有离子键模型起了支持作用。最新的实验结果表明在 LiH 中 Li 电荷的 7/10 至全部已转移给 H, 而用中子散射实验证明有 0.88 的电子电荷已从锂转移给氢, 而最后阐明了 LiH 的离子模型。不过由于在 Li^+ 和 H^- 离子间有较大的电子云重叠, 在它们之间的电荷密度不会降低为零。

由于在碱金属元素系列中, Li^+ 最小而有最强的极化作用, 因而 LiH 的离子键程度在碱金属氢化物系列中应该是最小的。所以上述的对 LiH 的工作也证明离子模型也适用于其他碱金属氢化物。虽然对碱土金属氢化物的工作较少, 但电解和对晶格能的计算和实验测定等工作都是支持离子型结构的。

自由 H^- 离子有较大的计算半径, 表明这个离子在晶体的环境中有很大的压缩性。从表 2-11 的数据可以看出在所有的离子型氢化物中 H^- 半径都是改变的, 这表示 H^- 对环境的敏感性。在不同氢化物中, 如给各阳离子采取标准的离子半径值, 则 H^- 的半径从 1.25 Å 变到 1.55 Å。这意味着氢的核电荷对两个电子的吸引力是相对较弱的。

4.2.2 离子型氢化物的制备

所有的离子型氢化物都是通过金属同氢的直接化合反应来制备的, 合成的温度在 300—700°C 范围内, 氢气的压力一般为 1 atm。在合成钠和重金属的氢化物时存在着一个问题, 即在金属表面上会生成一层粘附很紧的氢化物膜层而阻碍了反应的继续进行, 为了克服这个困难, 常常使用金属在矿油中的分散液作原料, 或采用表面活性剂, 这样制得的氢化物在纯度上就不能从高要求。

在图 2.1 中绘示了金属氢化物 MH_2 的 H_2 气压对氢化物组成的变化关系图。在压力-组成曲线开始上升的部分相当于氢在未改变的金属晶格中的溶解过程。这时产生的物相(溶解了氢气的金属)叫做 α -相。当继续吸收氢时, 开始产生金属氢化物, 分离出 MH_2 而生成一种金属-金属氢化物两相的固体。在这个两相区间, 氢气压力不随组成而变化, 水平线段称为吸氢平台。最后当

所有的金属都接近变成氢化物时，所生成的氢原子略有不足的氢化物需要加大的氢气压力才能达到化学计算配比，于是随着组成的变化，压力增大，曲线陡然上升。给体系升高温度时，反应速度加快，但需要较高的 H_2 压力，所以图中在较高温度 T_2 和 T_3 时，吸氢平台较高和线段较短。对每一个金属氢化物体系来说，需要通过实验寻找温度和压力组合的最优条件。

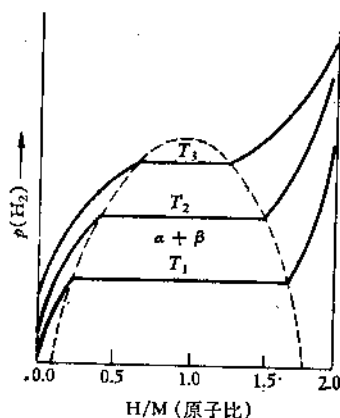


图 2.1 金属氢化物 MH_x 的压力-组成简图

如上所述，温度升高时，两相区变短，最后两相区消失。图中的虚线就代表了金属/金属氢化物的相图。 β -相相当于金属氢化物的相。如果在体系中有不止一种金属或氢化物相时，则会得到一个复杂的相图，但图的各段则都同图 2.1 的曲线类似。在平台区，氢气的压力服从下式的关系：

$$\log p = -\frac{A}{T} + B$$

通过压力同温度的变化关系可以求出氢化物的生成热。不过严格地讲，求得的是由氢饱和的金属生成有缺陷氢化物的生成热，只是在工作温度下等温线两端陡升部分较短，这样求得的生成热同用量热法测得的结果往往很接近。已经对许多金属氢化物做过压力-组成等温线测量，一些典型结果汇列在表 2.9 中。

所有的离子型氢化物都是白色或无色晶体。但不纯净的产物往往是淡灰色至黑色的，如果产物中有过量的金属，则往往呈蓝色至紫色。所有的离子型氢化物的密度都比相应金属的密度大。

4.2.3 离子型氢化物的物理性质

离子型氢化物的热力学数据：生成热、生成自由能和熵汇列

表 2.9 离子型氢化物的离解压

	A	B	温度范围(°C)
LiH	9600	11.23	500—650
	8224	9.93	700—800
NaH	6100	11.66	100—415
	5960	10.47	500—600
KH	6175	11.69	289—415
	6300	11.86	350—415
RbH	5680	11.80	246—350
	4930	9.51	400—450
CsH	5900	11.79	245—378
	4410	9.25	340—440
CaH ₂	9610	7.35	600—780
SrH ₂	10400	11.10	—
BaH ₂	4000	6.86	500—1000

在表 2.10 中, 经最新测量实验证明, 这些生成热数据都是可靠的, 仅 RbH 和 SrH₂ 的稍有问题, 因为当时获得样品的纯度是可疑的。

表 2.10 固体氢化物在 25°C 的热力学函数

	ΔH_f° (kcal/mol)	ΔG_f° (kcal/mol)	$-\Delta S^\circ$ (cal/deg · mol)
LiH	-21,790±0.290	-16.16	18.9
NaH	-13,487±0.020	- 9.0	15
KH	-13,819±0.011	- 9.8	16
RbH	(-12.98)	- 7.3	19
CsH	-11.92	- 7.3	15
CaH ₂	-41.65	-32.61	30.4
SrH ₂	(-42.3)	-33.1	31
BaH ₂	-45.44±0.09	-36.6	30

这些生成热数值都比相应的卤化物的生成热小 (比碱金属卤化物约小 100 kcal/mol), 这主要是由于氢原子的电子亲合势比卤原子小, 而 H₂ 的离解能又比单质卤素 X₂ 离解能大的缘故。碱土金属氢化物同碱金属氢化物相比有较高的晶格能, 这同对应的卤

化物变化是平行的。

在碱金属氢化物中,在 LiH 和其他重碱金属氢化物之间,生成热有一个突跃的变化,在表 2.11 中汇列的结构参数也表现出与此平行的变化。这些差异看来是由于 Li^+ 离子的小半径和它对 H^- 离子有较强相互作用而造成的。

表 2.11 离子型氢化物的结构性质

	单 元 晶 胞 (Å)	M—H 核间距 (Å)	H^- 半径 (Å)	晶格能 (kcal/mol)		密 度 (g/cm ³)
				计算值	实验值	
LiH	4.083	2.043	1.37	222	217.8	0.772
NaH	4.879	2.445	1.46	191	192.7	1.363
KH	5.708	2.856	1.52	169	170.1	1.430
RbH	6.037	3.025	1.54	161	154.4	2.595
CsH	6.376	3.195	1.52	155	166.1	3.410
CaH_2	$a = 6.851$ $b = 5.948$ $c = 3.607$ 在 780°C 时转化成 β 相	短 2.32 长 2.85	1.38	600	580	1.902
SrH_2	$a = 7.358$ $b = 6.377$ $c = 3.882$ 在 855°C 时转化成 β 相	短 2.49 长 3.06	1.39	542	540	3.269
BaH_2	$a = 7.845$ $b = 6.801$ $c = 4.175$ 在 598°C 时转化成 β 相	短 2.67 长 3.28	1.38	522	518	4.156

离子型氢化物在结构上类似于相应的卤化物。所有的碱金属氢化物晶体呈立方系的 NaCl 结构,而 CaH_2 、 SrH_2 和 BaH_2 晶体呈斜方晶系的 $Pnma$ 结构,类似于 BaCl_2 的结构,并同 PbCl_2 和 CaCl_2 的结构极近似。在高温下碱土金属氢化物转化成立方系的 β 型结构,并已确定为氟化钙的面心立方结构。在高温下碱土金属卤化物也有这种从斜方系转为立方系的变化。

离子型氢化物的结构参数汇列在表 2.11 中,在表中的负氢离

子半径是由核间距减去阳离子的 Goldschmidt 半径而求得的。在 LiH 和其他碱金属氢化物的结构参数之间再一次表现出突跃的变化。另外,在碱土金属氢化物中的 H⁻半径几乎和 LiH 中的 H⁻半径一样大小。晶格能的计算值是用 Born-Meyer 方程式求得的。

氢化锂的熔点为 $692 \pm 2^\circ\text{C}$, 熔化热为 5.095 kcal/mol , 热容为 $8.3 \text{ cal/deg} \cdot \text{mol}$, 分解反应 $\text{LiH} \longrightarrow \text{Li} + \frac{1}{2} \text{H}_2$ 的反应热为 6.3 ± 2.5

kcal/mol (温度范围 $25\text{—}250^\circ\text{C}$); 而氢化钠的分解-生成平衡在 $100\text{—}140^\circ\text{C}$ 的活化能为 24.9 kcal/mol (分解反应) 和 11.0 kcal/mol (生成反应), 故相应的反应热为 13.9 kcal/mol , 比 LiH 的较大。

4.2.4 化学性质、用途和安全操作

离子型氢化物的反应活性在很大程度上决定于样品的状态、纯度和分散度。反应活性由锂到铯、钙到钡而增大。氢化钙的活泼性远不如氢化锂。 CaH_2 与水温和地反应放出氢气, LiH、 SrH_2 和 BaH_2 则猛烈地反应, 而 NaH 到 CsH 则极为剧烈地反应。NaH 与水反应放出大量热而能使产生的氢气燃烧起来, RbH 和 CsH 甚至可以在干燥空气中燃烧。在使用碱金属氢化物时, 头脑中应有一种警惕性, 知道这种微细分散的氢化物样品会同氧化剂极剧烈地反应, 碰到强氧化剂时甚至有发生爆炸的危险。曾经有过这样一次经验, 有人将一份 K_3AlH_6 样品放在手套箱中放置了一段时间, 后来用药匙触碰了一下样品, 立即发生了爆炸。人们认为这种剧烈反应的发生是由于在氢化物表层上生成了一层超氧化物, 触动时超氧化物同氢化物发生了反应而导致爆炸。十分可能 KH 也会发生类似的作用。能生成超氧化物的 K、Rb 和 Cs 的氢化物如果略受氧化, 便有可能发生这种爆炸的危险。

最有实用价值的离子型氢化物是 LiH、NaH 和 CaH_2 。氢化钙是其中最稳定的一种, 它用于发生氢气、作为干燥剂和工业中用于制备硼、钛、钒和其他单质的还原反应中。它的优点是在使用时操作方便, 产生的 CaO 、未反应的 CaH_2 以及其他副产物都能

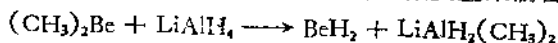
很容易地用水洗除。

氢化锂有许多重要用途,因为它微溶于乙醚和类似的溶剂中。因此它常用于无机和有机的还原反应中,可以用它来制备许多共价型的二元氢化物。它是制备氢化铝锂 LiAlH_4 的原料(见本专题 5.1 节)。

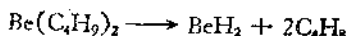
氢化钠有更广的用途,因为它比较价廉,并且它又是比金属钠较为温和的还原试剂。例如在乙酰乙酸酯合成中可以用氢化钠代替醇钠。氢化钠在 $100-150^\circ\text{C}$ 的温度范围内是一种良好的还原剂。 NaH 的一些较新用途如下:同 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 在约 275°C 反应以合成 NaBH_4 和 $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_3\text{H}$, 将 SiCl_4 还原以制备 SiH_4 (用锌化合物为催化剂)以及参加许多有机还原反应等。规模最大的一种用途是将氢化钠溶化在熔融的氢氧化钠中作为钢铁的脱锈剂。已有专利文献指出,在一种卤化物的存在下对金属钠进行氢化可以安全地大规模制备氢化钠在卤化物中的固溶体。

4.2.5 氢化铍和氢化镁

氢化铍曾通过 LiAlH_4 对铍化合物的还原反应来制备:



在实际工作中从上述反应中得到的氢化铍是一种乙醚合物。通过烷基铍的热分解也可以得到氢化铍:



不过得到的产物纯度很低,而且成本较高。一切铍化物都是有毒的,应该在惰性气氛中进行操作。从单质直接合成氢化铍的工作一直没有成功。

用氢化铝锂还原法制得的氢化铍即使在低温 -196°C 下也能猛烈地同水或甲醇反应。当将氢化铍加热到 125°C 时,它就迅速解放出氢气。在另一方面,由热分解法得到的氢化铍仅在 $190-200^\circ\text{C}$ 才缓慢地放出氢气,即使在 50°C 时同水也不能完全反应。

氢化镁 MgH_2 的密度为 1.42 g/cm^3 , 加热到未熔化前即分解,生成热 -18.2 kcal/mol 。氢化镁曾通过氢化铝锂对镁化合物的还

原作用来制备,也曾用烷基镁的热分解法来制备。现在工业上已可以从单质直接合成氢化镁。合成方法是在高温球磨机中进行氢化,连续地供给镁的新鲜表面和严格控制温度(380—400℃),氢气压力为 140.6 kg/cm²。产品纯度可达 97%。

从单质合成得到的 MgH₂ 是一种灰色粉末,有很高的热稳定性,它极缓慢地同水反应,不溶于常见有机溶剂中。它是一种具有惰性的氢化物,不能用它代替氢化钙来做氢气供源或干燥剂。它也不能代替氢化钠在有机反应中做碱性缩合剂,因为它的碱性过于弱了。

由氢化铝锂还原法得到的氢化镁却是不稳定的,并有很高的反应活性。氢化镁的性质同合成方法有密切关系的这个特点很类似于氢化铍。

4.3 过渡金属氢化物和边界氢化物

4.3.1 概论

过渡金属的钪族、钛族、钒族、以及铬、镍、钯,所有的镧系和镧系元素都生成确定的二元氢化物。这些化合物是深色的或有金属外貌,大多数是脆性的固体,但也有一些如 UH₃ 是深色的粉末。除了镧系的氢化物和 UH₃ 外,所有这些化合物都有金属的电传导性和显有其他金属性质如磁性。大部分的这类氢化物是用单质直接化合的方法来制备的,影响合成反应的因素与离子型氢化物相同,重要的一点是要想得到含氢量最高的产物则必须用极纯的金属样品做原料。一些高氢含量的相,以及靠后的过渡金属的氢化物,则往往需要高到数个大气压的氢气才能制得。CuH 和 Zn 族氢化物则是通过间接的化学反应来制备的。

过去曾认为这些氢化物是氢在金属中的固溶体,或氢间充在晶格空隙中,但现在已经弄清楚这些氢化物都有很明确的物相,它们的结构完全不同于母体金属的结构。另外,过去的研究工作已在文献中造成了一种印象,即这些氢化物都是典型的非整比化合

物,近年来使用纯金属材料所进行的研究表明非整比并不是这些氢化物的基本性质,只有氢化钫至今仍证明是非整比的。同离子型化合物相比,在过渡金属氢化物的压力-组成图中,氢在金属中溶解和非整比氢化物两个区域(氢压陡峭上升部分)倾向于成为主要变化,而吸氢平台区则按比例缩小。最突出的非整比例子是氢化钫,理想的氢化物相应该是 PdH ,但迄今为止报道的最高含氢量仅达到 $\text{PdH}_{0.8}$ 。在镧系和铜系二氢化物相 MH_2 中也有若干非整比的例子。

对于过渡金属氢化物的成键理论曾有过详细的论述。这里只做简单介绍。已有三种不同的理论模型:1)氢以原子状态存在于金属晶格中;2)氢以 H^+ 存在于氢化物中,氢将它的价电子供入氢化物的导带中;3)氢以 H^- 形式存在,每个氢原子从导带取得一个电子。模型1)意味着金属的晶格没有发生变化,并且金属对H原子的作用很小,这就不能说明独立的氢化物相的生成,但它对于说明图2.1的 α 相区是有用的。

对于氢化物相,质子模型和负氢离子模型都有不同程度的应用。虽然有的工作者只采用一种模型,其实这类氢化物的某些性质既可用质子模型解释,也可用负氢离子模型来解释。例如在镧系氢化物中,当氢含量向着 LnH_3 增大时,导电性随之递降。对于这个现象质子模型的解释是由 Ln^{3+} 和 3H^+ 向导带中供入了6个电子,氢含量增大时,导带趋向于成为满带,故导电性递降。而负氢离子模型则认为形成负氢离子时,从导带中拿走电子,越接近 LnH_3 , 3H^- 将全部取走由 Ln^{3+} 供入导带的电子,使它成为空带,也导致导电性的降低。其他的实验现象也可以有类似的两个方面的解释,并也都能同实验结果相一致。现在还没有统一的结论。

过渡金属吸氢后往往发生晶格的膨胀,生成氢化物的密度比母体金属的密度小些。在过渡金属氢化物中仅氢化钛和氢化锆在工业上是大批量生产的。其它的过渡金属氢化物例如镧系和铜系元素的氢化物也都被研究过,但由于价格昂贵,实用价值不大。最近十年来由于注意力集中于氢作为能源的研究,过渡金属

合金的氢化物作为能可逆储放氢的储氢材料,开展了广泛的研究工作,成为现时氢化物研究的一个特点。

4.3.2 希土金属氢化物

希土金属能同氢气直接反应。镧和铈如果先经加热到 300 °C 进行活化后,便可以在室温下直接吸收氢气。

氢化镧 LaH_3 , 密度 5.14 g/cm³, 生成热 -49.7 kcal/mol.

氢化铈 CeH_3 , 密度 5.4 g/cm³, 生成热 -42.26 kcal/mol.

氢化镧和氢化铈都是黑色粉末,能在空气中自燃,组成是可变的,它们的化学性质都很活泼。新制成的样品在室温下能同氮气反应。在 0°C 时也能猛烈地同水反应产生氢氧化物。

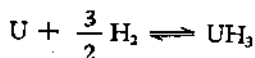
镨、钐、铈、钆和铈等都能在高温下生成组成可变的氢化物,极限组成为 LnH_3 , 但也能生成确定的 LnH_2 相。

4.3.3 铜系元素氢化物

在铜系元素氢化物中,仅铀和钍的氢化物被详细研究过。其他铜系元素氢化物仅以小量被制备过。单质金属同氢气之间的直接反应是强放热的,生成的产物是易自燃的粉末。

1. 氢化铀 UH_3

密度 10.92 g/cm³; 熔化前分解; 生成热 -30.35 kcal/mol. 制备氢化铀的最好方法是将金属铀在 225—250°C 在 1atm 的氢中加热, 氢化反应进行得很快。氢化铀的一个重要特性是能可逆地放出氢。在形成氢化铀后,对它抽空,排除杂质气体,然后在 200—300°C 范围内加热,它就分解放出氢气,利用这个可逆的吸放氢循环:



可以供给超纯氢气。由于氢化铀与金属铀有不同的结构,经数次氢化-脱氢循环后,金属铀变成为微细分散状态,并且处于活化状态,在较低温度下也容易同氢气直接化合。可通过氢化铀的生成来

提纯氢气。对于氢化铀的一切操作都应在氮气或氢气氛中进行。
氢化铀曾被用为合成其他化合物(如卤化物)的中间体。

2. 氢化钍 Th_2H_{11}

密度 8.24 g/cm^3 , 立方晶系, $a_0 = 9.11 \text{ \AA}$, $\text{M}-\text{H}$ 核间距 $2.46 \text{ \AA}$ 。
制备方法类似于氢化铀, 在约 350°C 时直接氢化。吸氢过程是放热的, 并且密度有很大的缩减。它是一种能自燃的黑色粉末, 同空气和水能剧烈反应放出氢气。钍合金系统的氢化物也曾经成为储氢材料而被研究过, 但实用意义不大。

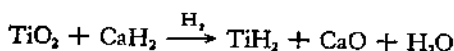
4.3.4 其他过渡元素氢化物

1. IVB 族的氢化物

钛、锆、钪的单质金属在高温和常压下可以直接氢化, 生成确定的整比氢化物 MH_2 。氢化钛和氢化锆已有一些工业应用, 所以被详细研究过。

(1) 氢化钛 TiH_2

密度 3.8 g/cm^3 , 在熔化前分解, 生成热为 -34.5 kcal/mol 。它的合成方法如下: 1) 在约 200°C 时直接将金属钛氢化, 然后在氢气中冷却; 2) 在氢气中用氢化钙还原二氧化钛:



用酸沥取除去氧化物, 得到微细分散的高纯氢化钛。商品氢化钛是经过筛分的并以不同粒度而供应的。氢化钛有较高的化学稳定性, 它对空气、水和多种酸呈惰性, 不过它容易同强氧化剂反应。它在 400°C 时缓慢分解。真空中在 $600-800^\circ\text{C}$ 时能够完全脱氢。

氢化钛在电真空工艺(如制造电子管、显象管)中用作吸气剂, 在制造泡沫金属时用作氢源, 并用作高纯氢的供源, 它也应用于金属-陶瓷封接中和粉末冶金中向合金粉末中供给钛。

(2) 氢化锆 ZrH_2

密度 5.6 g/cm^3 , 熔化前分解; 生成热为 -39.7 kcal/mol 。它的

制备方法同氢化钛，氢化反应往往是在 900°C 时进行的。它是一种稳定的粉末，在正常情况下对空气和水是稳定的。它能猛烈地同氧化剂和强酸反应，将它引燃时能平稳地燃烧。在真空中它在 300°C 时开始分解，在 $500-700^{\circ}\text{C}$ 时几乎完全分解。

氢化锆在工业上用于焰火、熔剂和引燃剂，在核反应堆中用为减速剂，在真空电子管工业中用作吸气剂，也用在金属-陶瓷封接中。

氢化钛和氢化锆在工业上已成吨生产和供应，但主要用于军事用途。

(3) 氢化铪

密度为 11.37 g/cm^3 ，熔化前分解。它是以实验室规模生产的，在 $700-800^{\circ}\text{C}$ 以加压的氢对金属铪进行氢化，将产物在氢气中冷却以便得到氢含量相当于 $\text{HfH}_{1.98}$ 的产物。它对空气和水是稳定的，但能同氧化剂和强酸反应。纯的氢化铪是一种灰黑色粉末，容易粉碎。在商品中它以小批量供研究用。

2. 第 VB 族氢化物

钒、铌、钽都能吸收氢并放出热量，但它们都不生成有确定化学整比的氢化物。它们的氢化物的生成热都相对地较低。为了使这些氢化物能达到最高含氢量，需要使用特殊技术(例如用球磨机进行氢化)。

(1) 氢化钒 $\text{VH}_{1.8}$

它是通过金属钒的直接氢化或用氢化钙还原氧化钒来制备的。不过，如果没有采用特殊氢化技术，化合物的最高比值相当于 $\text{VH}_{0.7}$ 。在 1000°C 时采用球磨机和改变氢气压力，可以把比值提高到 $\text{VH}_{0.9}$ 。用碘化物法制备的高纯钒经过氢化可以得到最高比值的氢化钒。钒吸收了氢之后，晶体发生膨胀，使密度依氢含量降低了 6—10%。它在室温下同空气缓慢地反应，生成一层氧化物盖层。它同水和稀酸不发生反应。

(2) 氢化铌 NbH (NbH_2)

密度 6.63 g/cm^3 , 熔化前分解, 生成热 -23.3 kcal/mol . 它的制备方法类似于氢化钒. 将金属铌在氢气中高温活化, 随后用真空处理, 再采用球磨技术, 可以达到最高比值 $\text{NbH}_{0.94}$. 有报道说, 用稀氢氟酸处理金属铌后曾制得过 NbH_2 . 一氢化铌是一种脆性的灰黑色粉末, 它对水和酸都是稳定的, 并且也是热稳定的. 二氢化铌在室温下缓慢分解成一氢化铌.

(3) 氢化钽 TaH

密度 15.1 g/cm^3 , 熔化前分解. 它的制法与氢化钒类似. 最高比值为 $\text{TaH}_{0.7}$, 与前述氢化物类似, 在氢化过程中晶格发生膨胀. 它是一种灰黑色的脆性粉末, 在高温下可以将氢化钽中的氢完全真空抽除. 用 HF 处理低比值的氢化物可以得到较高比值的氢化钽.

3. 第 VIB、VIIB 和 VIII 族元素的氢化物

这些元素——第 VIB 族的铬、钼、钨; 第 VIIB 族的锰、锝、铼; 第 VIII 族的铁、钴、镍——都不生成氢化物, 个别的只能吸收少量氢. 虽然在文献中有过不同的报道, 但这些元素是否有真正的氢化物仍是可疑的.

较新的报道说仅铬能生成两个氢化物相, CrH 和 CrH_2 , 它们是在电解铬酸时生成的. CrH 为六方晶系的, 每个 Cr 原子有 6 个配位氢原子, CrH_2 属面心立方晶系.

铂系金属中最值得提起的是钯的氢化物. 在钯氢体系中有两个氢化物相, 在其中的钯原子都处于立方紧堆的相对位置. 在 α -相中, 晶格常数接近于金属钯的晶格, 可以把这个相看成是溶液相, 即氢在钯中的固溶体, 在室温下含氢量约为 3% H, 而在约 200°C 时可以达到 10% H. 另一氢化物相—— β -相的单元晶胞较大, 最高氢含量可达 $\text{PdH}_{0.85}$. 通过中子衍射研究, 发现在氢化钯中氢原子以八面体位置配位在钯原子周围, 使晶体结构成为有缺陷的氯化钠结构. 晶格常数外推至配比为 PdH 时, $a = 4.11 \text{ \AA}$.

氢气通过金属钯的扩散是提供高纯氢的重要方法之一, 此外,

氢化钡在燃料电池中用为氢电极也是很重要的。将金属钡加热到 200℃ 就可以达成氢气同金属中氢之间的平衡。但将钡加热高于 300℃ 时,独立的氢化物相即行消失。

4.3.5 边界氢化物

周期表中第 IB 族, IIB 族和部分 IIIA 族 (In, Tl) 金属的氢化物被划分为边界氢化物。虽然已知有氢化物 $\text{CuH}_{0.5}$ 和 InH_3 , 但这些元素的氢化物都不能认为是具有足够稳定性的真氢化物, 并且也没有实用价值。曾有人报道说在液氮温度下曾制得了氢化汞和在干冰的温度下制得了氢化镉。

4.3.6 过渡金属合金氢化物^[3]

近十年来, 由于对未来能源的需求, 在许多国家里开展了大规模的新能源探索工作。其中氢作为最简单和完全无污染的人工燃料, 受到了广泛注意。但由于气态氢是能量密度低的燃料, 不便于储存和运输, 难以在运载工具和燃料电池等方面应用。如果能提高氢的能量密度以解决储存和运输问题, 氢将是一种理想燃料。近年来由于发现了过渡金属合金或金属互化物能够大量吸收和释放氢气, 使问题的解决有了光辉的前景, 并使过渡金属氢化物的研究成为近十年来金属氢化物化学发展的特点。在 1969 年 H. Zijlstra 等发现钐钴合金 SmCo_5 在室温和 20 atm 下每摩尔能吸收 2.5 mol H_2 , 即生成氢化物 $\text{SmCo}_5\text{H}_{2.5}$, 在压力降到 1 atm 时, 又会将氢气释放出来。经过近十多年来的大量研究工作, 用过渡金属合金或金属互化物来储存氢气 (叫做储氢材料) 已经成为一种切实可行的方法。用这种方法储氢, 不仅氢的密度高 (最高可达 $6-7 \times 10^{22} \text{ H atom/cm}^3$, 超过了液氢的密度 $4.2 \times 10^{22} \text{ H atom/cm}^3$), 而且还有许多其他优点, 例如不需要液氢的低温和氢气钢瓶的高压, 可以在室温附近和几个大气压下工作, 可以循环使用, 爆炸和燃烧的危险性小等。

现在已经研究了许多种过渡金属合金体系, 典型示例见表 2.12。

表 2.12 若干典型过渡金属合金及其氢化物

类 别	化学式	晶 系	晶 格 参 数 ($\text{\AA}$)	吸氢后组成
镍钴合金	LaNi	斜方系	$a = 3.91$ $b = 10.80$ $c = 4.39$	LaNiH _{3.0}
	LaNi ₂	斜方系	$a = 5.114$ $b = 7.891$ $c = 9.715$	LaNi ₂ H ₂
	LaNi ₃	立方系	MgCu ₂ 型, $a = 7.387$	LaNi ₃ H ₂
	LaNi ₃	六方系	$a = 5.083$ $c = 25.09$	LaNi ₃ H _{4.1}
	La ₂ Ni ₇	六方系	Co ₂ Ni ₇ 型, $a = 5.085$ $c = 24.71$	La ₂ Ni ₇ H _{11.5}
	LaNi ₅	六方系	CaCu ₅ 型, $a = 5.017$ $c = 3.987$	LaNi ₅ H ₆
镧 镁	La ₂ Mg ₁₇	六方系	$a = 10.36$ $c = 10.24$	La ₂ Mg ₁₇ H _{2.10}
钛系合金	TiFe	立方系	$a = 6.61$	TiFeH _{1.5}
	TiV _{1.4}	—	—	TiV _{1.4} H _{4.6}
	TiV ₆	—	—	TiV ₆ H ₈
	Ti ₂ Ni	立方系	$a = 11.896$	Ti ₂ NiH ₃
	Ti ₂ Pd	四方系	—	Ti ₂ PdH _{1.42}
	Ti ₂ Pt	立方系	—	Ti ₂ PtH _{1.05}
	Ti ₃ Pt	立方系	$a = 5.224$	Ti ₃ PtH ₃
锆系合金	Zr _{97.5} Ti _{2.5}	—	—	Zr _{97.5} Ti _{2.5} H _{2.21}
	Zr _{71.6} Ti _{28.4}	—	—	Zr _{71.6} Ti _{28.4} H _{2.75}
	ZrV ₂	立方系	$a = 7.900 \text{\AA}$	ZrV ₂ H ₂

对于储氢材料的基本要求是：有较高的吸放氢能力，适当的平衡氢压，易于活化，脱氢速度大，对空气以及合金中的杂质较不敏感，有较高的吸氢量-重量比，以及价值低廉等。

目前，最有希望获得实际使用的过渡金属互化物是具有 CaCu₂ 结构的 LaNi₃ 和具有 CsCl 结构的 FeTi。它们形成氢化物 (LaNi₃H₆ 和 TiFeH_{1.95}) 后，单位重量和单位体积的含氢量同液氢以及其他氢化物对比在表 2.13 中。

表 2.13 若干氢化物含氢量的对比

含 氢 的 化 合 物	存在状态	密 度 (g/cm ³)	每 g 承载的 氢重 (g)	每 g 储存的标 准氢体积 (l)	每 m ³ 储存 的氢重 (kg)
氢 气	气 体	0.00008988	1	11.2	0.08988
液 氢	液 体	0.0706	1	11.2	70.6
水(H ₂ O)	液 体	1	0.11	1.2	110
氯化锂(LiH)	固 体	0.772	0.125	1.4	96.5
氯化钙(CaH ₂)	固 体	1.902	0.05	0.56	90.6
氢化铝锂 (LiAlH ₄)	固 体	0.917	0.105	1.18	96.5
液氨(NH ₃)	液 体	0.725	0.177	1.904	106
镧镍氢 (LaNi ₅ H ₆)	固 体	6.43	0.014	0.157	88
钛铁氢 (TiFeH _{1.0})	固 体	5.47	0.0185	0.207	101.2

在图 2.2 中绘示了若干种过渡金属及合金氢化物的氢分解平衡压力和温度的关系。例如 TiFe-H 在室温下约同 5atm 的氢气处于平衡状态。如果温度和气压条件处在这条直线的上侧，则体系向吸收氢(氢化)的方向进行，反之，如果温度和压力条件在这条直线的下侧，则反应向氢化物分解(脱氢)的方向进行。

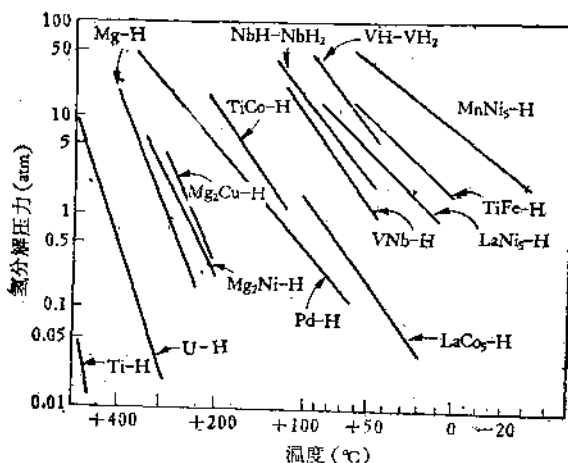


图 2.2 各种金属氢化物的氢分解压力

1. LaNi₅ 和 TiFe 及其氢化物的性质

(1) LaNi₅ 及其氢化物

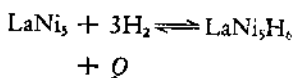
文献上报道的 LaNi₅ 的吸氢能力略有差别,从 6 到 7.2 mol H/mol LaNi₅, 这可能是所用氢气及合金纯度不同或脱氢温度不同引起的。

图 2.3 为 LaNi₅ 在恒温下的氢压-含氢量图(即 $P-x-T$ 曲线)。它的常温平台压力为 2.5 atm, 对于作氢源来说是很方便的。平台压力和温度的关系可以表示为下式:

$$\ln(P_{H_2})_{\text{平台}} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

在形成金属氢化物时的焓变和熵变分别为 $\Delta H = -7.6 \text{ kcal/mol H}_2$ 和 $\Delta S = -26 \text{ cal/deg} \cdot \text{mol H}_2$ 。

有实用价值的储氢材料一般在吸氢时显为放热反应,放氢时为吸热反应,反应可表示如下:



当 LaNi₅ 形成氢化物时,它的结构并不变化,但晶格参数发生显著的改变,晶胞体积约膨胀 27%。

LaNi₅H₆ 的脱氢速度随温度的升高而增大,这部分是由于平台压力升高的结果。由于脱氢是吸热反应,为了使脱氢反应继续进行,必须补充必要的热量,否则会因温度降低而停止脱氢。图 2.4 是 LaNi₅H 的脱氢曲线。

在过去, LaNi₅ 是通过纯金属按照既定配比进行真空熔炼来制备的。最近,南开大学无机合成研究室创造了金属合金的化学

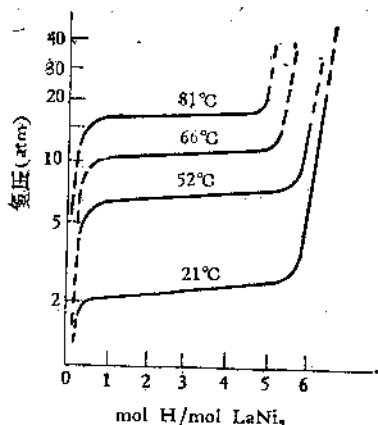


图 2.3 LaNi₅ 的 $P-x-T$ 图

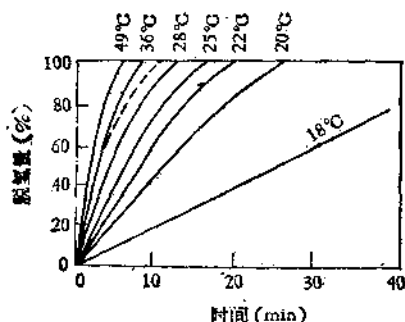
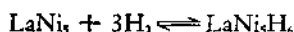
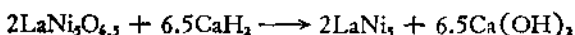
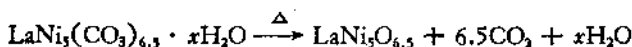
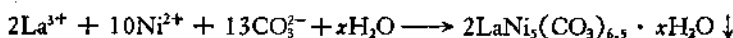


图 2.4 LaNi_5H_6 的脱氢曲线

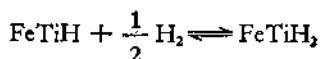
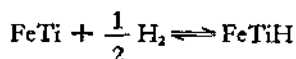
合成法，即用一种沉淀剂（草酸根、碳酸根等离子）把溶液中的 $(\text{La}^{3+} + 5\text{Ni}^{2+})$ 离子共沉淀为难溶化合物（草酸盐或碳酸盐），然后干燥并煅烧成为活性氧化物。最后用氢化钙在高温下进行还原，即得到活性很高的五镍化镧，反应如下：



此法不仅可用于合成储氢材料，也可用于合成其他合金或金属互化物体系。此外，这个方法也能推广应用于非水溶液体系。

(2) 钛铁 FeTi 及其氢化物

FeTi 是一种有希望的储氢材料，它的价格比较低廉，储氢的重量可达 1.92%（略高于 LaNi_5 ），吸氢和脱氢的速度也比较快。 FeTi 同氢的相互作用如下：



钛铁氢体系的 $P-x-T$ 曲线绘示在图 2.5 中。 FeTi 的吸氢平台压力如下，当 $x < 1.0$ 时：

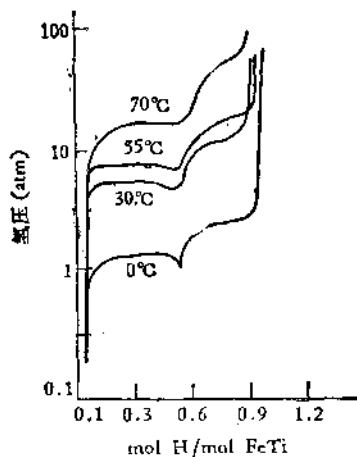


图 2.5 FeTi 的 P - x - T 图

$$\ln(P_H)_{\text{平台}} = -\frac{3383}{T} + 12.76$$

当 $x = 1.0$ 至 1.6 时:

$$\ln(P_H)_{\text{平台}} = -\frac{4020}{T} + 15.66$$

依 FeTi 和氢气的纯度不同, P - x - T 曲线和吸氢能力会有所不同, 一般吸氢量可以达到 $\text{FeTiH}_{1.8}$. FeTi 吸氢时放出 1.7 kcal/mol H_2 的热量. 脱氢时要吸收同样数量的热.

FeTi 的吸氢能力会受到杂质特别是氧的影响. 氢气中如含有 1 % 的氧会使 FeTi 的吸氢能力降低 25 %, 这是由于生成了富氧三元相如 $\text{Ti}_{10}\text{Fe}_7\text{O}_3$ 相而引起的. 氢气中如含 3 % 体积的空气也能使 FeTi 的吸氢能力降低 25 %.

有人用 Mn 部分地取代铁, 可以降低 FeTi 的平台压力, 并使合金更易活化, 从而降低了成本. $\text{TiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$ 最有希望代替 FeTi.

2. 其他储氢材料

为了寻求性能好、重量轻、价格低的储氢材料以及科学研究的要求, 近年来已对 RT_2 型 (R: 希土元素; T: 过渡元素)、 RT_3 型及

AB₂型金属间化合物以及其他类型的合金化合物进行了广泛研究,并已发现吸氢能力和平台压力能够以可控的方式而加以改变。

RT₂型化合物除了具有较高的吸氢能力之外还具有吸氢脱氢不需要高温高压、较易活化和对杂质不很敏感等优点。LaNi₅就属于这一类化合物。这一类化合物的相应氢化物的稳定性(表现为平台压力),随R原子序数的增大而减小。在RT₂中R可以是任何镧系元素或混合稀土,T常是Ni或Co。

RT₃型化合物也有很高的吸氢能力,如GdCo₃可以形成氢化物GdCo₃H_{4.3},氢密度达到 6.2×10^{22} H atom/cm³,因而也是较有希望的一类储氢材料。在RT₃中R常是重稀土元素(Gd至Er),而T常是铁系元素(Fe、Co、Ni)。

AB₂型合金化合物主要是含锆的金属体系,例如ZrV₂、ZrCr₂和ZrMn₂,它们有较强的吸氢能力,分别生成氢化物ZrV₂H_{3.3}、ZrCr₂H₄和ZrMn₂H_{3.6},但它们的平台压力太低(≤ 1 atm),例如上述三个氢化物的平台压力分别是 10^{-3} 、0.012和0.07 atm。不过人们发现,如果用其他过渡金属(如Fe、Co)代替一部分B原子形成以AB₂为基底的假二元系,则可以将平台压力提高到需要的水平。例如Zr(Fe_{0.75}V_{0.25})₂、Zr(Fe_{0.75}Cr_{0.25})₂和Zr(Co_{0.5}Mn_{0.5})₂的平台压力分别是0.25、5.5和1.2 atm。这类化合物吸氢前一般不需活化,这比FeTi或LaNi₅是有优点的,又由于这些金属价格较低,有可能在技术上获得应用。

其他已研究过的合金体系尚有镁-铜、镁-镍、镧-镁、钛-锰、以及V、Nb等。

3. 过渡金属合金氢化物的储氢模型

过渡金属合金是以氢化物的形式储存氢的,它们形成氢化物需要具备两个基本条件:1)四面体孔穴的空间半径大于0.46 Å;2)氢同金属以共价键结合,即同金属的电负性等化学因素密切相关。换句话说,在合金中一定孔穴位置被氢占有的状况主要决定于孔穴周围原子的电子分布状况。

当 A 和 B 两种金属形成合金化合物时, A、B 各原子周围不再是同类原子而是异类原子了。由于化学性质、电负性以及电子密度的差异使电子向电负性大的金属原子迁移, 从而使一种原子变小, 另一种原子膨胀。吸氢后, 氢原子优先同易吸氢的 A 原子作用, 使 A 原子和 B 原子不再直接接触, 而是出现了 A-H 和 B-H 界面。于是氢化物的生成焓可以表示为:

$$\Delta H(AB_nH_{2m}) = \Delta H(AH_m) + \Delta H(BH_m) - \Delta H(AB_n)$$

这个关系式建立了金属间化合物的稳定性和它们氢化物稳定性之间的关系, 即二元化合物越稳定, 三元氢化物就越不稳定。这个“可逆稳定性原则”已被大量实验事实所证明。这样就有可能根据这个原则来选择室温下具有合适平台压力的储氢材料。对已选定的基底成分也可以用置换部分元素的办法来改变金属互化物的稳定性, 从而达到控制平台压力的目的。

不同的金属互化物有不同的结构。它们形成氢化物后, 氢原子占入晶体的四面体孔穴或八面体孔穴里, 造成了晶格的膨胀, 有的不改变原晶格的晶系, 有的则会发生晶系的转变。

LaNi₅ 和 LaCo₅ 都属于六方系的 CaCu₅ 结构。在每一个晶胞里, 在 $z = 0$ 和 $z = c$ 的两个平面上各有 1 个 A 原子和 2 个 B 原子。在 $z = 0$ 的平面上, 它们的坐标分别是: A(0, 0, 0); B($\frac{1}{3}$,

表 2.14 LaNi₅ 和 LaCo₅ 吸氢后的晶格膨胀

化合物	结构	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\frac{a}{\sqrt{3}b}$	晶胞体积 $V(\text{\AA}^3)$	$\Delta V/H \text{ atom}$
LaNi ₅	六方系	5.017	—	3.982	1.0	86.80	—
LaNi ₅ H ₆	六方系	5.440	—	4.310	1.0	110.50	3.53
LaCo ₅	六方系	8.849	5.019	3.970	1.0	179.48	—
β^1 -LaCo ₅ H _{3.4}	四方系	8.973	5.413	4.088	0.957	198.56	2.85
γ -LaCo ₅ H _{4.1}	四方系	9.495	5.381	3.966	1.013	202.63	2.76

$\frac{2}{3}, 0$) 和 $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ 。由一个 A 原子和三个 B 原子组成一个四面体, 在这个四面体内同 4 个原子接触的空间球半径 r_s 可以由晶

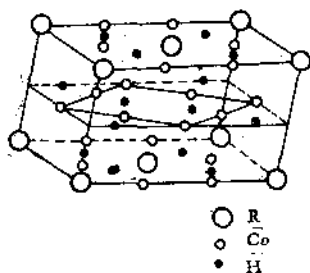


图 2.6 $RCoH_4$ 的晶胞结构

个稀土原子、10 个钴原子和 8 个氢原子。其中 $z = 0$ 、 $z = c$ 两个平面上共有 4 个氢原子，在 $z = \frac{c}{2}$ 的平面上有 4 个氢原子。

4. 储氢材料的实际应用

储氢材料不仅可用于储存和运输氢，还可以利用它们的可逆吸放氢反应把它们应用于许多其他科技用途上。例如可用于平衡电站负荷：在非高峰负荷时，利用多余电力分解水产生氢气，储存在储氢器里。在高峰负荷时，令储氢器中的氢化物分解，放出氢气供给燃料电池发生电能，以补偿高峰负荷时的电能的不足。储氢材料可用为燃料电池的电极，向燃料电池供给氢。在镍-氢电池中利用 $LaNi_5$ 储氢材料来吸放氢，可以降低电池的工作压力，使镍-氢电池获得了更为广泛的使用前景。储氢材料可以在升温下供给高压氢，应用为高压氢泵。利用储氢材料吸放氢时的热效应可以贮热和致冷，应用于空调。也可以利用吸氢材料对氢的选择性吸收来提供超纯氢，此外，吸氢材料对氢和氘的吸收速率不同，有可能应用于分离氢的同位素，等等。过渡金属合金氢化物的研究已为新能源和一系列其他新科学技术问题带来了奇异的前景。

参 考 文 献

- [1] Hurd, "An Introduction to the Chemistry of the Hydrides", John Wiley & Sons (1952).
- [2] Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", revised 2nd Ed., Vol. 11(1972).
- [3] 戚震中、吕受祺、熊良斌，稀有金属，1989(1)，61—71。

2.5 配位氢化物^[1,2,3]

配位氢化物是一大类在工业上和许多不同化学领域中有重要用途的化合物。氢化铝锂 LiAlH_4 、氢化铝钠 NaAlH_4 、硼氢化锂 LiBH_4 、硼氢化钠 NaBH_4 和硼氢化钾 KBH_4 都已有市售品。已经合成了许多其他的铝氢化物和硼氢化物。形成这类络合氢化物的结构基础是 IIIA 族元素的氢化物 BH_3 (不能独立存在的基团) 和 AlH_3 (也以聚合形式存在) 的单体是缺电子物种(其中还包括 GaH_3 和 InH_3)，它们倾向于成为负氢离子 H^- 的电子对接受体，生成 MH_4^- 型的正四面体离子。它们的碱金属盐是离子型的。电正性较小的元素则同 MH_4^- 离子生成共价型的化合物，例如 $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ 和 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ ，它们都是含有共价氢桥的物种。硼还能生成许多更复杂的硼氢阴离子如 B_2H_7^- ，这已不属本专题的讨论范围了(见本丛书第二卷专题 6)。

国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 对上述两类配位氢化物建议的国际命名是“四氢铝酸盐”和“四氢硼酸盐”，但这种命名目前还不很通用。

5.1 金属铝氢化物

本节介绍重点为铝氢化锂 LiAlH_4 (常用名为氢化铝锂) 和铝氢化钠 NaAlH_4 (常用名为氢化铝钠)，不过还有好几种铝氢化物都是早已制得的化合物。配位铝氢化物的物理性质见表 2.15。目前已成为商品的只有 LiAlH_4 和 NaAlH_4 两种。

5.1.1 历史发展

配位金属铝氢化物是在简单金属氢化物化学的基础上发展起

表 2.15 配位铝氢化物的物理性质¹⁾

氢化物	溶解度(25°C, g/100g 溶剂)			热稳定性 (分解温度°C)	密度 (g/cm ³)
	Et ₂ O	THF	DMC		
LiAlH ₄	30—35	13	10	120	0.917
NaAlH ₄	不溶	20	15	183	1.28
KAlH ₄	不溶	微溶	溶解	>200	1.33
CsAlH ₄	不溶	不溶	溶解	—	2.84
Be(AlH ₄) ₂	分解	溶解	—	—	—
Ca(AlH ₄) ₂	—	溶解	—	—	—

1) Et₂O 为乙醚, THF 为四氢呋喃, DMC 为乙二醇二甲醚。

来的。在 1939 年, H. I. Schlessinger, H. C. Brown 和 A. E. Finholt 等人合成了第一个配位氢化物 Al[BH₄]₃。这个集体在 1930—1950 年间继续合成出来我们现在已经知道的大多数稳定的配位硼氢化物和铝氢化物。例如在 1939 年报道了硼氢化铍的合成, 在 1947 年报道了氢化铝锂的合成。氢化铝钠的合成虽然是在 1951 年才报道的, 但实际上它的制成比氢化铝锂早了好几年。只是由于氢化铝锂的合成方法比较简单和对它的性质研究得比较透彻, 因而它的报道较早。

在五十年代末期, 金属氢化物工作创始人 A. Stock 的学生 E. Wiberg 对配位金属氢化物做了系统研究, 对本领域的发展做出了积极的贡献。Wiberg 和他的学生们按着周期系统研究了氢化铝锂的反应, 较全面地提供了对金属铝氢化物的认识, 并且发现了一些新的配位氢化物。例如第一个三元金属氢化物就是由这个集体首先报道的。

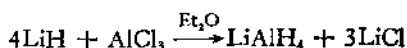
1960 年以后, E. C. Ashby 及合作者在前人的工作基础上, 创造性地完成了由单质直接高压合成金属铝氢化物的工作, 为金属铝氢化物的合成开辟了一条新的途径。近年来关于金属铝氢化物实际应用的工作报道较多, 在合成工作方面未见有新的发展。Ashby 有一篇关于金属铝氢化物化学的全面评述: E. C. Ashby, The Chemistry of Complex Aluminohydrides, in H. J. Emeleus

and A. G. Sharpe (ed.), "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol. 8, Academic Press (1966), 可供参考。

5.1.2 氢化铝锂(四氢合铝酸锂) LiAlH_4

1. 制备

Finholt, Brown 和 Schlessinger 合成氢化铝锂的方法是令氢化锂同无水三氯化铝在乙醚中进行反应:



这个反应一般称为 Schlessinger 反应,其氢化铝锂产率(按 AlCl_3 计算)为 86%。合成操作是将无水三氯化铝的乙醚溶液滴加到回流并搅拌着的氢化锂(过量)在乙醚中的悬浮液中。反应开始后,氯化锂从反应混合物中沉淀出来,生成的 LiAlH_4 留在乙醚溶液中。反应完毕后,过滤(或抽出清液)分离氯化锂和未反应的氢化锂。然后在乙醚溶液中加入苯或甲苯进行蒸馏,蒸出部分乙醚后就可以析出 LiAlH_4 白色晶体。这个合成的反应速度决定于氢化锂的粒度和做为引发剂的 LiAlH_4 的加入量。如果不加引发剂,则反应要经历一段诱导期而后才开始反应,并且反应一旦开始会以猛烈的速度进行,可能失去控制而造成事故(绝对要避开明火和水气!)。经实验证明在开始时需要加入少量氢化铝锂作为引发剂,则反应可以从一开始就能以一定速度平稳地进行。在这种情况下就可以用三氯化铝乙醚溶液的滴加速度来控制反应的进程。在反应中沉积出来的氯化锂会覆盖在氢化锂颗粒的表面上而抑制反应的继续进行,所以在正常反应中要求氢化锂粉碎到细于 200 目,粒度越细,反应时间越短,一般可在几小时内完成。

到目前为止, Schlessinger 法仍然是工业合成氢化铝锂的唯一通用的合成路线。合成的工艺流程绘示在图 2.7 中。在这个反应中, 1) 需要用引发剂; 2) 氢化锂要求过量 and 高度粉细。这两个因素似乎都是合理进行反应的障碍。所以在文献中曾出现过许多文章和专利试图改进这个方法。例如, Wiberg 在 1952 年提出用

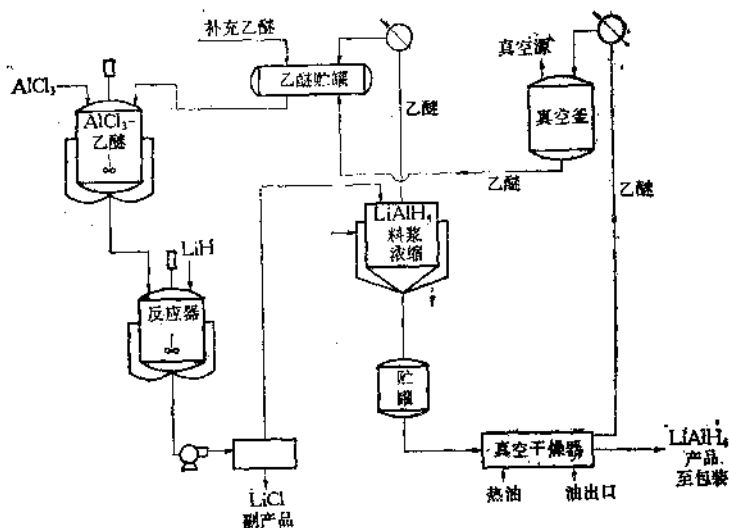
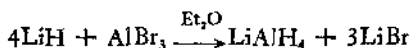


图 2.7 LiAlH_4 的现代生产工艺流程图

AlBr_3 代替 AlCl_3 ，在反应中就不必使用引发剂和粉碎的氢化锂（黄豆大小的粒度就行）：

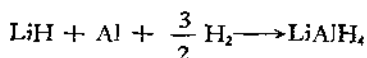


这个反应之所以能平稳进行，是因为副产物溴化锂能溶于乙醚，不会干扰氢化锂的继续反应。不过这个成功之点也正是本反应的缺点，在分离 LiAlH_4 时， AlBr_3 一起析出，使产品中夹带着无用的杂质。但也有报道含 AlBr_3 的氢化铝锂在还原反应中反而更好用。

虽然在 1952—1960 年间，对 Schlessinger 法曾提出过许多的改进建议，但都未能应用于工业生产。在有机和无机还原反应中推广使用氢化铝锂的主要障碍是用 Schlessinger 法合成的氢化铝锂价格高昂，原因是：1) 金属锂是一种稀缺的价昂的金属，需要用它开始制备原料氢化锂；2) 反应中有 $3/4$ 的氢化锂转化为价廉的副产物 LiCl 。

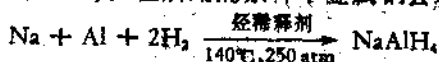
1960 年以后出现了 Ashby 及合作者的单质直接高压合成法，这个方法也可用于合成其他复合氢化物。方法的要点是用一种碱

金属(或它的氢化物)同铝和高压氢在烃或醚溶剂中进行反应。在 140℃ 和 200—250 atm 下,用四氢呋喃为溶剂,反应在球磨高压釜中进行,下列反应经 5 小时,可以得到 96% 产率的 LiAlH_4 :

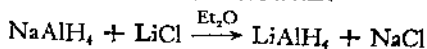


同 Schlessinger 反应相比,这个直接合成法对每摩尔产物仅用 1 摩尔的 LiH ,铝的来源是金属铝粉而不是三氯化铝,而且稀释剂可以用烃(如甲苯)而不必用醚。在这个高压合成法中用少量三乙基铝作催化剂,既减免了诱发期,又增高了产率。Ashby 等人对温度、压力、溶剂、铝的来源等合成条件都做过充分的研究。

由于金属锂的熔点为 180℃,相当高于 LiAlH_4 的分解温度(120℃),因此在高压合成法中要用氢化锂而不用金属锂。不过对于合成氢化铝钠来说(分解温度 185℃),用金属钠做起始材料就比较有利(熔点 95℃),在所用的条件下金属钠会迅速地被氢化:



此外,金属钠比金属锂价格低得多(钠,6 元/公斤;锂 150 元/公斤)。用直接合成法来制备 NaAlH_4 在成本上是经济合算的。制得氢化铝钠后,可以用 Asbby、Robinson 及合作者,Clasen,以及 Nørth 等人报道的方法从 NaAlH_4 制备氢化铝锂:



虽然 NaAlH_4 和 LiCl 在乙醚中都是不溶的,但在以少量 LiAlH_4 作为引发剂的情况下,上述反应可在室温下平稳而迅速地进行。滤去不溶的氯化钠,照常法从乙醚溶剂中回收 LiAlH_4 。这样在成本核算上也是有利的,因为按 LiCl 中的锂含量计算,锂的成本比用金属锂价格低得多。

不过由于需要高压,以及球磨高压釜动力消耗较大, Ashby 的方法还没有能够工业化。

2. 性质和结构

氢化铝锂是一种白色晶状固体,在室温和干燥空气中是相对

稳定的,但它对湿气和含质子溶剂极为敏感,迅即反应放出氢气。它的密度为 0.917 g/cm^3 ,熔点高于 140°C ,但在熔化前即已分解。生成热 $\Delta H_{298}^\circ = -25.74 \text{ kcal/mol}$ 。

LiAlH_4 在醚类溶剂中有较高的溶解度,关于它在一些典型醚类的溶解度汇列在表 2.16 中。

表 2.16 在 25°C 时 LiAlH_4 的溶解度
(g/100g 溶剂)

溶 剂	溶 解 度	溶 剂	溶 解 度
乙 醚	30—35 ¹⁾	二丁醚	2
四氢呋喃	13	二噁烷	0.1
二甲基乙二醇醚	10	—	—

1) 为了达到这个浓度,需要将稀溶液蒸发浓缩。

一般来说, LiAlH_4 在这些溶剂中在室温下放置数月也是稳定的。若长时间放置,或它的乙醚溶液经长时间放置,则常会发生分解作用而变成灰色。如果在产品中含有痕量的微分散金属,如钛、硅、铁、铜、铝、硼、汞或银等,则会加速 LiAlH_4 的分解作用。如果向 LiAlH_4 或它的溶液中加入少量的 1, 4-二噁烷、低烷基乙二醇醚、三烷基胺或氢化锂时,则能增加 LiAlH_4 的稳定性。当在乙醚中进行合成时,有时也会发生悬浮液变灰的分解现象,这时若加入一些过量的氢化锂并适当降低合成温度,则可以抑制它的分解作用。

固体 LiAlH_4 在常压下加热到 100°C 时就开始分解,报道的分解温度为 120°C 。关于 LiAlH_4 的热分解问题将在后面作专门讨论。

经测定, AlH_4^- 离子具有四面体结构。在 LiAlH_4 中,锂离子桥联于一对 AlH_4^- 离子之间, Li-H 的距离较短,有三个为 $1.88-2.0 \text{ \AA}$, 一个为 $2.16 \text{ \AA}$, 与氢化锂中的 Li-H 核间距 $2.04 \text{ \AA}$ 相比有些差别,表明有 $\text{H}\cdots\text{Li}$ 之间的相互作用。在 AlH_4^- 四面体中 Al-H 的平均键长为 $1.55 \text{ \AA}$ 。

关于 LiAlH_4 在乙醚溶液中的结构, E. R. Lippincott 曾研究了 LiAlH_4 乙醚溶液 ($1.28M$) 的红外光谱和喇曼光谱,发现它有

两个强吸收谱带,波峰分别为 764 和 1740 cm^{-1} ; 并且 $\text{Al}-\text{H}$ 谱带的宽度同其他化合物如 HAlCl_2 、 H_2AlCl 的不同,所以认为有锂离子和 AlH_4^- 离子的存在,并提出了 AlH_4^- 的正四面体模型. Wiberg 等人根据 X 射线衍射法测定了 LiBH_4 的结构,断定它是由 Li^+ 离子和正四面体 BH_4^- 离子组成的. 在此基础上对比了 20°C 时 0.7 M 的 LiBH_4 和 LiAlH_4 乙醚溶液中的电导,发现 LiBH_4 溶液的比电导为 $3 \times 10^{-6}\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而 LiAlH_4 溶液的比电导为 $6.6 \times 10^{-5}\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. 由此看来,在乙醚溶液中, LiAlH_4 比 LiBH_4 有较大的电离程度.

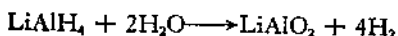
用沸点升高法测定乙醚溶液中 LiAlH_4 的分子量,发现当浓度为 0.08 M 时, LiAlH_4 的表观分子量为计算值的 2 倍,而当浓度为 0.8 M 时,测得 LiAlH_4 的表观分子量为计算值的 3 倍. 这个现象表明, LiAlH_4 在乙醚溶液中由于有氢桥键而以缔合分子的形式存在.

3. 氢化铝锂的化学反应

氢化铝锂是一种很活泼的化学试剂,可用它来制备多种金属和非金属氢化物,络合金属氢化物和有机化合物,特别是氢化铝锂对有机物是一种选择性的官能团还原剂. 现把氢化铝锂的一些重要化学反应讨论如下:

(1) 水解反应

LiAlH_4 遇水立即发生爆发性的猛烈反应并放出氢气:



和



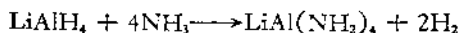
由于从 LiAlH_4 水解放出的氢是定量的,所以常利用水解反应放出的氢气来测定 LiAlH_4 的纯度(在常压下测定氢气的体积或在恒容条件下测定氢气的压力). 也可以用过量的 LiAlH_4 来测定有机溶剂中的微量水分. 为了减缓反应的猛烈程度,在进行测定反应时可加入一些二噁烷、二甲基乙二醇醚或四氢呋喃做稀释剂. 如果所测烃类中的含水量约为 0.1% , 那么用 LiAlH_4 的二甲基乙二

(2) 加氨分解反应(氨解)

LiAlH_4 的乙醚(或四氢呋喃)溶液能同氨猛烈地作用并放出氢气:



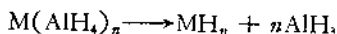
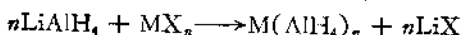
当氨的量不足以达到上式的比值时,则发生如下的反应:



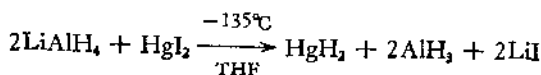
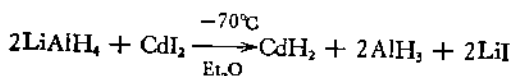
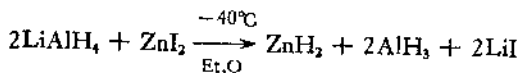
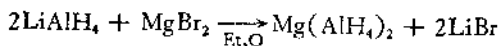
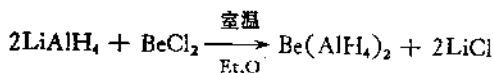
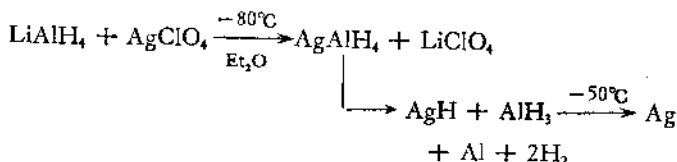
当氨与 LiAlH_4 的比值更低时,氨中所有的三个氢都能被取代,

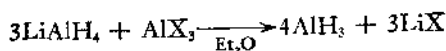
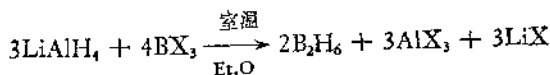
(3)同金属卤化物或非金属卤化物的交换反应

LiAlH_4 同目前能得到的每一种卤化物几乎都能发生反应生成相应的配位铝氢化物。如果生成的配位铝氢化物不稳定, 它就会分解成为简单氧化物和氯化铝:

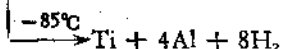
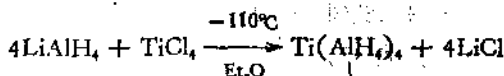
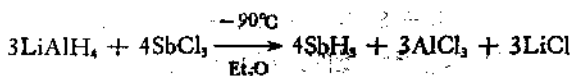
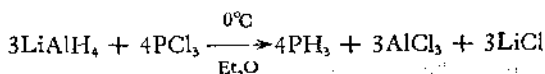
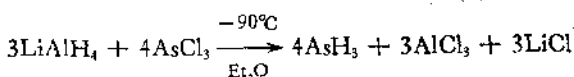
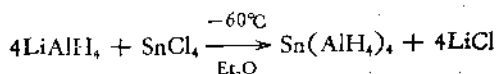
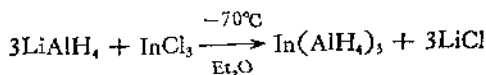


这类反应已经成为制备一些氢化物和配位铝氢化物的基础。现将主要反应汇列如下。

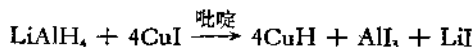




(以上X = 卤素)



此外, LiAlH_4 在乙醚中同氯化铜反应时, 产物是金属铜和氯化锂; 但如果 LiAlH_4 在乙醚中同碘化亚铜反应时, 则产物为 $\text{CuH}_0.5$; 而在吡啶中的反应则生成氢化铜 (I) CuH :



AlI_3 从吡啶中沉淀析出, CuH 能溶于吡啶, 而在乙醚中的溶解度很低。利用这些性质可以把 CuH 进一步提纯。

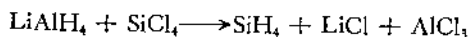
(4) LiAlH_4 的还原作用

由于 LiAlH_4 是一个强还原剂, 可以对许多无机物和有机物发生还原作用。在进行这样或那样的还原反应之前, 首先需要选用一种合适的溶剂来配制 LiAlH_4 的溶液。在大多数情况中常用乙醚或四氢呋喃。在反应之后, 又常利用乙醇来破坏掉过量的氢化

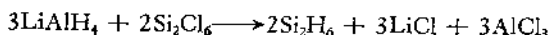
铝锂。有时加入乙酸乙酯,当乙酸乙酯被还原成乙醇时,它就可以把过量的 LiAlH_4 消耗掉。前一种方法放出氢气,后一种方法不放出氢气而且反应平稳。在 1953 年 Gaylord 曾统计过能被 LiAlH_4 还原的官能团有五十多种之多。目前虽然没有再做这种统计,但可以肯定的一点是, LiAlH_4 不仅可以还原大多数需要还原的官能团,而且还可以控制反应的进程,在需要停止反应时“刹车”,使反应停止在指定的中间阶段。并且还可以用 LiAlH_4 进行具有一定空间选择性的反应。

1) 用 LiAlH_4 将卤代烃还原成烃,这类反应在乙醚中的反应速度较慢,而在较高温度时在四氢呋喃或二丁醚中则会较快地进行。一般说来,一卤代物比二卤代物要活泼些,在苛刻条件下三取代物可以被还原成烯烃。反应活性依 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ 的顺序递降。

2) LiAlH_4 同四氯化硅在乙醚溶液中的反应如下:



甲硅烷的产率基本上是定量的。 LiAlH_4 同 Si_2Cl_6 的反应如下:



乙硅烷的产率可以达到 87%。在当前,用 LiAlH_4 还原 SiCl_4 制备甲硅烷的反应用于工业规模生产半导体材料纯硅。

四氯化锗同 LiAlH_4 的反应与四氯化硅同 LiAlH_4 的反应很相似,不过产率较低,因为在反应中生成了副产物 GeCl_2 和 Ge 。

用 LiAlH_4 将锡的有机卤化物还原成有机锡烷的反应可以在乙醚中顺利进行。由于有机锡烷比锡烷有较高的稳定性,所以这个反应有较大的实用价值。

3) 羰基化合物很容易被 LiAlH_4 还原成羟基化合物,这类反应可以在室温条件下在乙醚中平稳地和当量地进行。

4) 羧酸可以被 LiAlH_4 还原成伯醇,并且在反应过程中释放出酸性氢。 LiAlH_4 还可以更有效地将酯还原成醇。

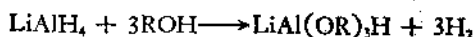
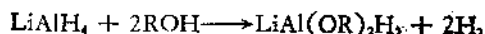
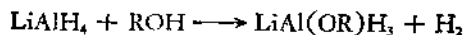
5) 酰胺和酰亚胺可以被 LiAlH_4 还原成碳原子数相同的胺,反应可给出较高的产率。N, N- 取代的酰胺比一取代或未取代的衍生物反应要快得多,并且 LiAlH_4 的用量较少,这是因为酰胺或

酰亚胺有较好的溶解度和分子上有酸性氢的缘故。一般说来这个反应没有什么副反应。

6) 腈类同 LiAlH_4 作用能以高产率转化成伯胺, 而且最终产物中不含仲胺和叔胺。

(5) 氢化铝锂与醇的反应

向 LiAlH_4 的乙醚溶液中加入计算量的醇, 可以得到烷氧基氢化铝锂, 例如:

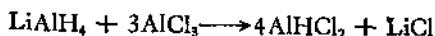
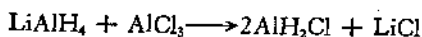


在这些烷氧基氢化物中最有用的是二乙氧基、三乙氧基和三叔丁氧基衍生物。

一般说来, $\text{LiAl(OR)}_3\text{H}$ 主要用于将腈还原成醛, 用它来还原芳香腈可以得到较高的产率。

$\text{LiAl(OR)}_2\text{H}_2$ 是将酰胺还原成醛的适宜试剂。 $\text{LiAl(o-叔丁基)}_2\text{H}$ 是将酰氯还原成醛的适宜试剂, 它具有良好的空间选择性, 在将酮类还原成醇类方面有广泛的用途。

综上所述, 可见 LiAlH_4 及其衍生物是一类很强的还原剂。近来又发现在 LiAlH_4 中加入 AlCl_3 可以使 LiAlH_4 的还原能力进一步提高。 LiAlH_4 可以同 AlCl_3 按不同的配比作用:



所得产物(氢化铝的氯衍生物)的还原能力各有不同。

氢化铝锂还能同一些烷基金属作用生成金属氢化物; 同卤酸的季胺盐反应生成胺合氢化铝; 同烯烃反应可以促使烯烃聚合, 有的则生成 LiAlR_x 化合物, 等等。

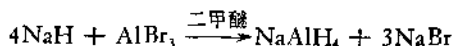
5.1.3 氢化铝钠(四氢合铝酸钠) NaAlH_4

与氢化铝锂相比, 氢化锂钠的资料要少得多, 这可能是由于从

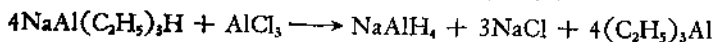
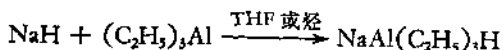
NaH 和 AlCl_3 合成 NaAlH_4 比从 LiH 和 AlCl_3 合成 LiAlH_4 要困难的缘故。NaAlH₄ 作为商品正式出现是比较晚的。另外，由于 NaAlH₄ 不溶于乙醚，用作还原剂不如 LiAlH₄ 那样方便。六十年代以后，由于合成 NaAlH₄ 的方法得到了发展，它的应用也逐步得到发展。

氢化铝钠是一种白色晶状固体，密度为 1.2 g/cm^3 ，在 180°C 时分解，生成热 $\Delta H_{298}^\circ = -27.0 \text{ kcal/mol}$ 在室温下在干燥空气中是稳定的，它对湿气和含质子溶剂极为敏感，不溶于乙醚，但易溶于四氢呋喃和乙二醇二甲醚中。

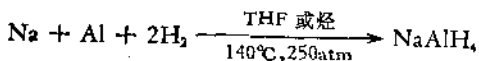
早在 1951 年 Schlessinger 和 Finholt 第一次制得了 NaAlH₄，所用的方法如下：



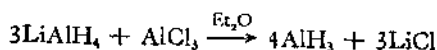
反应后滤出 NaBr，蒸除二甲醚，即得到固体的 NaAlH₄。后来一些工作者用矿物油-四氢呋喃作溶剂，从 NaH 和 AlCl_3 制得了 NaAlH₄，产率还比较高，不过反应进行得比较缓慢，因为 NaH 在所用介质中是不溶的，此外副产物 NaCl 由介质中析出，沉积到 NaH 表面上，阻碍了反应的继续进行。后来有人利用三乙基铝做催化剂，通过中间产物 $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ 来促进 NaH 的溶解：

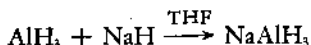


上一节已经讲到，Ashby 在 140°C 通过单质高压合成，用四氢呋喃或烃类做反应介质，三乙基铝作催化剂，可以得到产率为 99% 的 NaAlH₄：

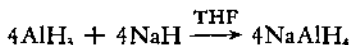
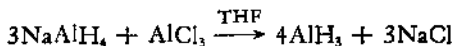


其他的合成方法，虽然在成本上不如高压直接合成法，但在不具备高压条件的实验室中则仍然具有优越性。例如可从 LiAlH₄ 开始制备 NaAlH₄：



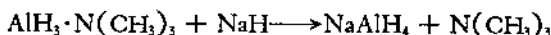


这个方法的产率较高,并能得到高纯度产品。在这个基础上,Finholt 提出了循环合成法:



这个方法产率可达 98%。在生产过程中可将 75% 的产物循环使用,每一次循环增益出 25% 的产品。

由氢化铝的胺合物出发也可以合成 NaAlH_4 :



这个方法不仅适用于合成 NaAlH_4 ,而且可用于合成一些其他配位氢化物。

氢化铝钠的反应性能同氢化铝锂相似,反应产物的产率也接近,所以不再详加讨论了。仅由于溶解性质的不同,有些地方限制了氢化铝钠的应用。 NaAlH_4 在 160°C 、在庚烷中同 NaH 作用曾得到 Na_3AlH_6 :

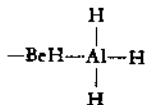


这个产物在一般溶剂中都不溶解,所以目前很缺乏关于它的研究报告。

5.1.4 其他金属铝氢化物

已经报道过的其他金属铝氢化物有氢化铝钾 KAlH_4 、氢化铝铯 CsAlH_4 、氢化铝铍 $\text{Be}(\text{AlH}_4)_2$ 、氢化铝镁 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 和氢化铝钙 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ 。它们的一些物理性质汇列在表 2.17 中。

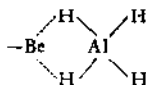
氢化铝铍的结构仍有待讨论,它可能是离子型的 $\text{Be}^{2+}(\text{AlH}_4)_2^-$ 结构,或共价型的双氢桥键结构:



或也可能是共价型的双氢桥结构:

表 2.17 MAlH_4 的一些物理性质

MAlH_4	$-\Delta H_f^\circ, 25^\circ\text{C}$ (kcal/mol)	$-G_f^\circ, 25^\circ\text{C}$ (kcal/mol)	ΔS° (cal/deg·mol)	晶格参数 (Å)
LiAlH_4	28.5	12.9	23.5	$a = 4.845$ $b = 7.826$ $c = 7.917$ (单斜晶系)
NaAlH_4	27.0	11.6	29.6	$a = 7.47$ $c = 9.31$ (四方晶系)
KAlH_4	39.8	23.8	30.8	$a = 5.02$ $c = 11.31$ (四方晶系)
CsAlH_4	39.4	23.5	36.0	—



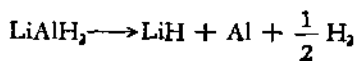
$\text{Be}(\text{AlH}_4)_2$ 可以利用 LiAlH_4 同 BeCl_2 在乙醚溶液中的反应来制备。

5.1.5 配位铝氢化物的热分解^[4]

关于氢化铝锂受热分解问题，文献中曾有过不少的讨论。在 1952 年 W. E. Garner 等人最先发现，若将 LiAlH_4 在加热时放出氢气的量对时间作图，可以发现分解作用是分三个阶段进行的。放氢的初始阶段先是颗粒表面上的反应，紧接着样品以氢气形式放出它的一半的负氢离子。这时反应速度达到高峰。随后发生一段缓慢的分解反应，样品放出它的第三个氢。前面放出样品 50% 氢的反应发生在 100°C ，根据这个事实，人们设想可能发生了如下反应过程：



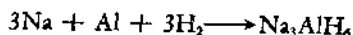
第二步分解反应似乎是



几年后 Mikheeva 及合作者使用联合差热分析 (DTA) 和放气分析 (EGA) 发现, LiAlH_4 的热分解在 $154-161^\circ\text{C}$ 之间有一个吸热效应, 同时放出一半的氢; 在 $197-227^\circ\text{C}$ 之间发生第二个吸热效应并放出 $\frac{1}{4}$ 的氢; 最后在 $580-586^\circ\text{C}$ 之间放出剩下的氢。

Block 和 Gray 用差示扫描量热法证实了 Mikheeva 报道的三个吸热效应, 同时还发现两个放热效应。第一个放热效应相应于 Garner 等人观察到的表面反应, 第二个放热效应则同 1mole LiAlH_4 放出 1mole H_2 时的 EGA 峰相符合。这一步实际上是一个可逆的相变过程。由上述实验结果来看, LiAlH_4 的热分解是通过中间体 LiAlH_2 的生成而进行的这种假设似乎是合理的, 但遗憾的是至今还没有人能够分离和鉴定过这个分解产物。

Ashby 和 Kobetz 在进行 NaAlH_4 的控制热分解时, 得到了缩合产物 Na_3AlH_6 。另外他们也通过单质的加压合成直接得到了 Na_3AlH_6 :



因此, 他们认为 NaAlH_4 的热分解作用是通过如下的中间过程而进行的:



这个过程恰好是放出了样品中的一半氢, 相当于 1mol NaAlH_4 放出 1mol H_2 。

对比 NaAlH_4 的这个分解过程, 以及后来确已合成得到 Li_3AlH_6 , Ashby 对 LiAlH_4 的全热分解过程作出了合理的解释。Ashby 和 Dilts 所做的 LiAlH_4 的热重分析 (TGA) 和差热分析 (DTA) 以及 Li_3AlH_6 的差热分析 DTA 结果绘示在图 2.8 中。

从图上可以清楚地看出, 在 DTA 曲线 B 上有三个吸热相变。第一个吸热效应同 TGA 曲线 A 上的一份失重相对应, 这相当于 LiAlH_4 脱失 50% 氢的分解反应 ($154-161^\circ\text{C}$):



第二个吸热效应 ($197-227^\circ\text{C}$) 相当于 Li_3AlH_6 的热分解:

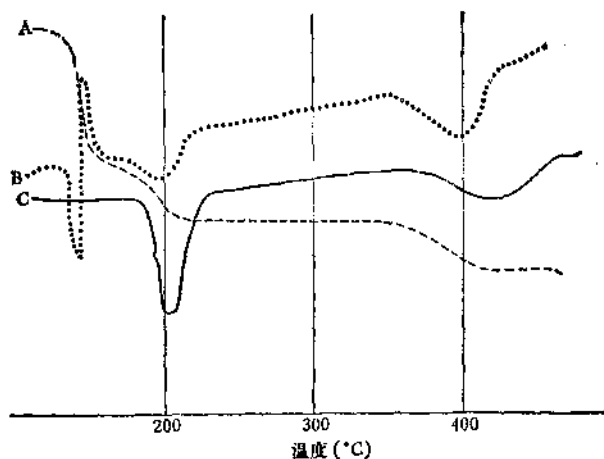
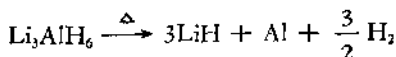


图 2.8 LiAlH_4 和 Li_3AlH_6 的热分析结果
A---TGA, LiAlH_4 ; B.....DTA, LiAlH_4 ; C——DTA, Li_3AlH_6



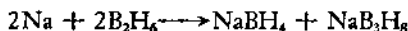
将 DTA 曲线 B 和 C 进行对比,可见从这一分解阶段前后起到以后的变化, B 和 C 完全是平行的,这可以确证 LiAlH_4 在 154—161°C 的分解作用果然生成了 Li_3AlH_6 。在 400°C 左右的吸热效应相当于 LiH 的分解,放出最后的一部分氢。不过由 LiAlH_4 分解出来的 LiH 其分解温度低于由 Li_3AlH_6 来的 LiH 的分解温度,这表明单质铝的存在量对 LiH 的分解作用有影响,可能存在着 LiH 和 Al 之间的固态反应。在 LiAlH_4 的分解过程中,分解出的铝相对较多 ($\text{LiH}:\text{Al} = 1:1$),所以 LiH 的分解温度较低;而在 Li_3AlH_6 的情况下,铝含量相对较少与锂的原子比为 1/3,铝的作用较小,所以分解温度滞后了。

对部分分解的 LiAlH_4 样品进行 X 射线粉末衍射研究也完全证实了对上述分解过程的解释。

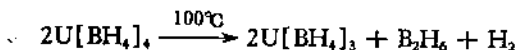
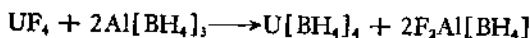
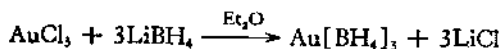
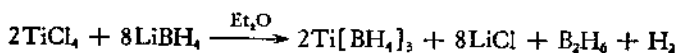
络合铝氢化物热分解研究的重要性在于氢化铝锂是一种火箭燃料添加剂,了解它的分解过程,对于理解燃烧机理是有意义的。

5.2 金属硼氢化物 MBH_4 [1,3]

在 Stock 及其合作者们的硼烷研究工作中,曾研究过乙硼烷同钠汞齐在室温下的反应,后来的工作证明反应中生成了硼氢化钠 NaBH_4 .



(关于多元硼烷阴离子如 B_3H_8^- 、 $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ 等的化合物留在专题 6 中讨论,在本专题中仅讨论四氢硼酸盐 MBH_4 ,简称金属硼氢化物,因为它们是铝氢化物的同类化合物——配位氢化物)。在本世纪四十年代 Schlessinger 等人继续了这类硼氢化物的工作并报道了第一批金属硼氢化物,其中包括 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 、 $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ 和 LiBH_4 。后来发现,通过交换反应可以从碱金属硼氢化物制备许多其他金属元素的硼氢化物,例如:



等等。能生成硼氢化物的元素在周期系中的位置绘示在表 2.18 中。

金属硼氢化物 $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ 的稳定性同金属原子的电负性有关。如果 M 的电负性大于硼的电负性,那么它的硼氢化物将是不稳定的或不存在的,例如 $\text{Si}[\text{BH}_4]_4$ 、 $\text{P}[\text{BH}_4]_3$ 都是不存在的。制备这类化合物的尝试都以生成相应氢化物 SiH_4 和 PH_3 而告终,因为这类高电负性的元素同 BH_3 相比能够更有力地争夺负氢离子 H^- 。在过渡金属系列中,随着系列中元素电负性的增高,硼氢化物的稳定性降低。例如钛、锆、铪的硼氢化物都是已知的化合物,而镍和铜的硼氢化物仅在强配位体同金属原子配位(降低了金属原子的

表 2.18 能生成硼氧化物的元素¹⁾

<u>Li</u>	<u>Be</u>								
<u>Na</u>	<u>Mg</u>							<u>Al</u>	
<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Ti(III)</u>	Cr [Mn] [Fe] [Co] Ni [Cu] * Zn					<u>Ga</u>	
<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Zr(IV)</u>		[Ag] * [Cd]				<u>In</u>	
<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	<u>Hf(IV)</u>		Au				<u>Tl(I)</u>	
	<u>La</u>		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er Tm Yb Lu
		<u>U</u>	<u>Np</u>						

1) 下面划线的元素能够生成稳定的简单硼氢化物 $M[BH_4]_n$; 未划线的其硼氢化物同其他族化合物一起分离得到; 带括号的元素生成在室温下不稳定的硼氢化物, 但可能在低温下分离得到; 带*号的元素可以生成被膦或取代膦稳定化的硼氢化物。

电负性)的情况下,才能生成在常温下稳定的硼氢化物。因此也可以预期铂系金属的硼氢化物应该是不稳定的。

金属硼氢化物的稳定性也可以同它们的键的离子性百分率联系起来。键的离子性百分率越高,例如碱金属的硼氢化物,将有较高的稳定性,而接近共价型的硼氢化物将是不稳定的。

四氢硼酸根离子 BH_4^- 是一个正四面体离子(在 KBH_4 中 $\text{B}-\text{H} = 1.260 \text{ \AA}$), 它的极化率 ($3.94 \text{ \AA}^3$) 同溴离子的极化率 ($4.16 \text{ \AA}^3$) 相近。因此硼氢化物的键性从碱金属硼氢化物的盐型化合物(仅缓慢地水解)过渡到典型的共价型挥发性化合物如 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 和 $\text{Zr}[\text{BH}_4]_4$, (它们表现有同乙硼烷类似的性质, 在空气中爆炸性地反应和迅速地发生水解作用)。共价型硼氢化物的这种特殊性是由于在这类化合物中存在着金属与硼原子之间的氢桥——它们是缺电子化合物, 在结构上类似于乙硼烷。

在金属硼氢化合物中, 离子型化合物以碱金属硼氢化物为最典型, 而共价型化合物则以硼氢化铍和硼氢化铝为最典型、分别简介如下:

5.2.1 碱金属硼氢化物

第一个碱金属硼氢化物 LiBH_4 是 Schlessinger 和 Brown 在

1940 年提出来的,他们通过乙基锂和乙硼烷的反应合成了这个化合物。不过有如前述,Stock 等人早已经得到过 NaBH_4 。

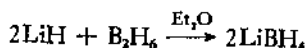
所有的碱金属硼氢化物在空气中都会缓慢地水解。固态化合物的红外光谱和在液氨中的喇曼光谱证明,在碱金属硼氢化物中都存在着四面体的 BH_4^- 离子,不过在固态晶格中这个离子的四面体对称性略有些变形。碱金属硼氢化物的一些物理性质汇列在表 2.19 中。

表 2.19 碱金属硼氢化物的一般性质

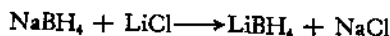
性 质	LiBH_4	NaBH_4	KBH_4	RbBH_4	CsBH_4
熔点(°C)	268	505	585	—	—
分解温度(°C)	380	315	584	600	600
密度(g/cm^3)	0.68	1.08	1.17	1.71	2.40
折光指数	—	1.547	1.490	1.487	1.498
晶格能(kcal/mol)	189.3	166.7	157	155	150.6
生成热 $\Delta H_{f,298.15}^\circ$ (kcal/mol)	-44.1	-43.8	-58	-59	-63
熵 S_{298}° (kcal/mol)	-30.75	-30.19	-38.7	-43.0	-46.0
晶 系	斜 方	面心立方	面心立方	面心立方	面心立方
空 间 群	$Pcmm$	$Fm3m$	$Fm3m$	$Fm3m$	$Fm3m$
M—B距离(Å)	2.47	3.06	3.36	3.52	3.72

1. 硼氢化锂 LiBH_4

硼氢化锂可以通过氢化锂和乙硼烷在乙醚中的反应来制备:



不过在工业上它总是通过硼氢化钠和氯化锂的交换反应来合成的:



异丙胺是这个反应的最合适溶剂。除去了异丙胺之后用乙醚进行一次萃取,即得到产率为 75% 和纯度为 97—98% 的硼氢化锂。

硼氢化锂是一种吸潮的白色晶体粉末。它在熔点时会缓慢地

分解而放出氢气，但在低于熔点的温度下它是稳定的，它能溶解在正脂肪醚、环醚和多元醇醚中，并且同这些醚类生成醚合物(类似于卤化锂的性质)。

硼氢化锂也易溶于胺类和液氨中，它也极容易溶解在含质子溶剂如水或醇中并发生反应，硼氢化锂在各种溶剂中的溶解度汇列在表 2.20 中。

表 2.20 硼氢化锂的溶解度

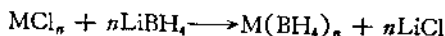
溶 剂	温 度 (°C)	溶解度, g/100g 溶剂
乙 醚	25	4.28
四 氢 呋 喃	25	22.2
甲 基 乙 二 醇	25	12.1
二 甲 基 乙 二 醇	25	16.2
异 丙 胺	10	7.5, 8.7
乙 醇	10	44(发生反应)
腈	10	15.6
液 氨	25	77
水	10	20.9(发生反应)

虽然硼氢化锂受潮时会自燃，但将它溶解在冰水中时却只有很缓慢的分解作用，在有酸或钴(II)离子存在时可以加速它的水解作用，通过这种反应，1 g 硼氢化锂可以发生超过 4 l (标准状况)的氢气：



硼氢化锂同氯化氢、氯化铵和氰化氢反应分别生成乙硼烷、硼氮六环 (HBNH)₃ 和四氰硼酸锂，硼氢化锂同 CO_2 反应生成甲酸和甲醇，这同氯化铝锂的性质是类似的。

无机卤化物同硼氢化锂反应生成相应金属的硼氢化物，例如 CuBH_4 、 $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ 、 $\text{Zn}[\text{BH}_4]_2$ 、 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 、 $\text{Ti}[\text{BH}_4]_3$ 等，利用这个交换反应



已曾制得一百多种硼氢化物，硼氢化铜(I)是在 -20°C 时从

Cu_2Cl_2 制备的,因为硼氢化铜(I)在 0°C 时分解为氢化铜(I)和乙硼烷,以及单质硼和氢气。这个 CuBH_4 溶液可因加入吡啶而被稳定,并生成一种浅绿色的络合物。氯化铜(II)乙醚溶液在 -45°C 时同硼氢化锂反应得到硼氢化铜(I)而不是硼氢化铜(II)。

氯化锌和氯化镉同硼氢化锂乙醚溶液反应分别生成硼氢化锌和硼氢化镉。在反应中依配比不同还可以生成硼氢氯化锌 $\text{ZnCl} \cdot \text{BH}_4$ 和硼氢氯化镉 CdClBH_4 。从四氯化钛可以制备硼氢化钛(III)。从高氯酸银可以制得硼氢化银 AgBH_4 。

硼氢化锂和硼氢化钠相比是一种较强的还原剂,但同氢化铝锂相比则又是一种较弱的还原剂。它能溶于乙醚,但大多数反应是在四氢呋喃中进行的。有机化合物中许多基团可以被硼氢化锂还原,不过能够被 LiBH_4 还原的基团和不能被还原的基团之间的差别往往不能清楚地加以区分,而且基团的可被还原性往往同化合物的组成、结构和反应条件有关。羰基化合物一般在室温下就能迅速地被 LiBH_4 还原,而醚类则只能在回流的条件下缓慢地被还原。在室温下 LiBH_4 可将酮基酯有选择性地还原成羟基酯。在另一方面,羧酸和芳香硝基则一般抗拒 LiBH_4 的还原作用,经长时间的回流仅可以部分地被还原。

硼氢化锂一般只用于研究工作中,在工业上没有实际用途,所以它的生产批量很小。

2. 硼氢化钠 NaBH_4

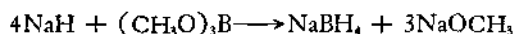
硼氢化钠是最重要的一种硼氢化物,它以工业规模生产,在有机工业中有较多的应用。

(1) 合成方法

硼氢化钠在工业上是利用氢化钠和硼酸三甲酯的反应来生产的。工艺过程有如流程图 2.9 所示。在这个图中还绘出了由硼氢化钠制备硼氢化钾的过程。

在氢气氛中将金属钠分散在矿物油中生成油液分散氢化钠。将这个油液转移到一只贮存罐中并加以搅拌。从这里再把油分散

液输入到另一只搅拌着的反应器中,同硼酸三甲酯反应:



要严格控制温度。(250 °C) 以免生成三甲氧基硼氢化钠 $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ 。温度过低时这个化合物是主要产物,但温度过高时硼氢化钠又会分解。

将反应产物(存放在一只搅拌着的贮存罐中)加到水中,得到两个液层。产物中的甲醇钠转化成甲醇和氢氧化钠:

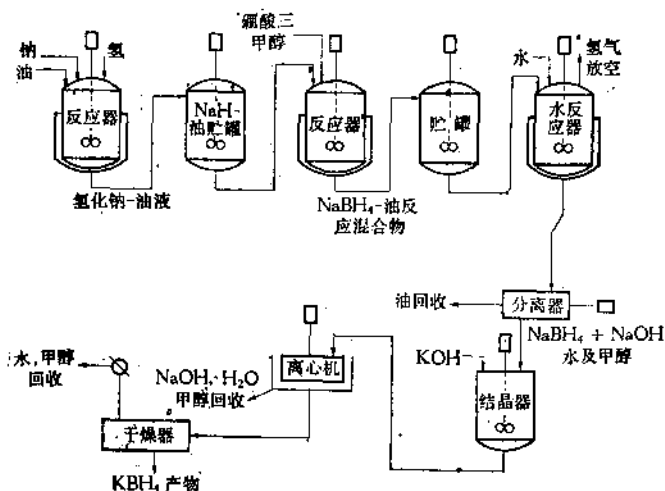
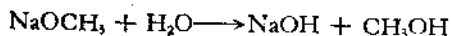
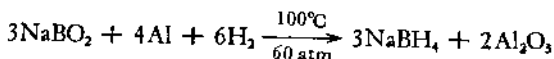


图 2.9 硼氢化钾和硼氢化钠生产流程图



将液层分离,油液经清洗干燥后循环使用。将甲醇快速蒸馏,剩下硼氢化钠和氢氧化钠的水溶液。用异丙胺进行萃取并干燥,得到产率高于90%、纯度高于98%的产物 NaBH_4 。

据报道硼氢化钠有如下合成方法:令偏硼酸钠、氢气和金属铝在高压容器中进行反应,



此法要求严格控制温度和压力,但操作细节不详。

(2) 性质

硼氢化钠是一种白色晶状固体，具有良好的热稳定性。它有吸湿性并能生成一种二水合物。它能溶于许多不同的溶剂中，包括水、醚类、胺类和多元醚中。

硼氢化钠在不同温度下在水中的溶解度已被详细测定过。图 2.10 中的溶解度曲线绘示出两种晶体的平衡温度。低于 36.4℃ 的曲线代表二水合物的溶解度，高于 36.4℃ 的曲线表示无水 NaBH_4 的溶解度。

硼氢化钠和硼氢化钾在不同溶剂中的溶解度也都被精确测定过。总而言之，硼氢化钠能溶在含羟基和胺基的极性化合物中。表 2.21 汇列了 NaBH_4 和 KBH_4 的一些溶解度

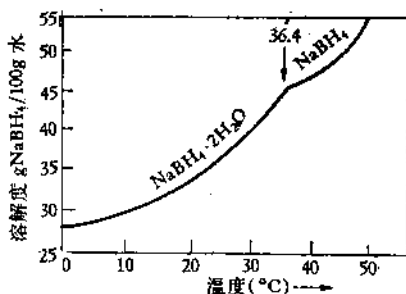


图 2.10 硼氢化钠在不同温度下在水中的溶解度

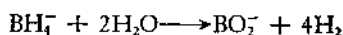
表 2.21 硼氢化钠和硼氢化钾的溶解度

溶 剂	温 度	溶解度 (g/100g 溶剂)	
		NaBH_4	KBH_4
水	0	25.0	—
	25	55.0	19.0
	60	88.5	—
液 氨	33.3 (高于)	104.0	20.0
正 丙 胺	28	9.7	—
异 丙 胺	28	6.0	—
一 乙 醇 胺	25	7.7	—
二甲替甲酰胺	25	25.5	15.0
乙 二 胺	75	22.0	3.9
甲 醇	20	16.4 (反应)	0.7
乙 醇	20	4.0 (缓慢反应)	—
异 丙 醇	25	0.37	—
乙二醇二甲醚	25	16.7	—

数据。

硼氢化钠和硼氢化钾都是热稳定的,它们在高于 400℃ 时(在真空中或氢气氛中)会缓慢地分解。硼氢化钠可以从潮湿空气中迅速地吸收水分,生成二水合物。这个水合物在空气中缓慢地分解产生氢气和偏硼酸钠。它在空气中的水解作用依赖于温度和湿度。

硼氢化钠和硼氢化锂在水溶液中的稳定性决定于溶液的温度和 pH。在一般情况下水解反应进行得比较缓慢,但随着温度升高和 pH 降低,水解便会加速进行:



由于硼氢化物在水溶液中显碱性,溶液中的碱浓度越高,溶液便会越稳定。表 2.22 列出了不同浓度硼氢化钠水溶液的 pH。

表 2.22 NaBH_4 溶液在 24℃ 时的 pH

NaBH_4 浓度	pH
1.000M	10.48 ± 0.02
0.100M	10.05 ± 0.02
0.010M	9.56 ± 0.02

硼氢化钠在水中水解时造成 pH 升高,分解速度便会逐渐变慢。加入氢氧化钠可以稳定硼氢化钠的水溶液。图 2.11 表示出

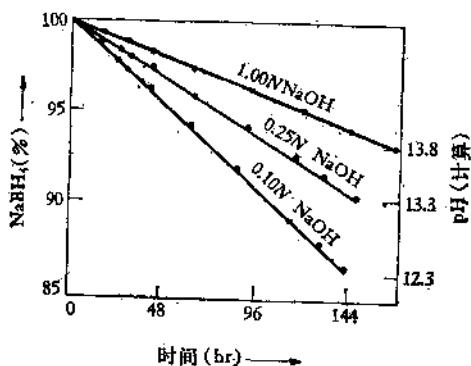


图 2.11 加入 NaOH 可以稳定 NaBH_4 溶液

硼氢化钠在不同浓度碱溶液中的稳定性随时间的变化关系。在高 pH 时，此 NaBH_4 溶液在贮存时基本上没有水解作用。但若升高温度，则稳定性降低，有如图 2.12 所示。加入过多的碱或加大 NaBH_4 的浓度可以补偿升高温度所造成的水解效应。

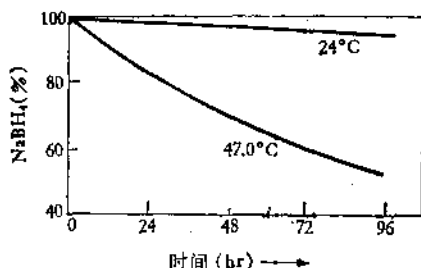


图 2.12 NaBH_4 (0.10M) 的碱性溶液 (1.00M NaOH) 在 24°C 时的稳定性

硼氢化钠在甲醇和乙醇中都是不稳定的，但在高级醇如 2-丙醇、叔丁醇和 2-乙基己醇中即使是在高温下也是无限稳定的。

有人报道说硼氢化钠在 2-丙醇或叔丁醇中在温度高于 60°C 时也没有分解作用。脂肪醇的分子量越高，可在其中使用 NaBH_4 的温度越高。

同水溶液的情形一样，在低级醇中的不稳定性可因加入碱而得到克服。举例来说，有人报道， NaBH_4 在含 2N 氢氧化钠的乙醇中在 24°C 经过 144 hr 后仅损耗了 5.7%。在 2-乙基己醇中经过 144 hr 后未发现 NaBH_4 有什么损耗。

硼氢化钠在 24°C 或 60°C 时在吡啶、二噁烷、二甲替甲酰胺或多员醇醚的溶液中经 336 hr 后都未能检查出它有任何变化。硼氢化钠在有机溶剂中的溶液的稳定性决定于可能发生水解的程度。在溶剂如吡啶和二噁烷中硼氢化钠没有水解的机会，因而它是无限稳定的。但如果在上述溶剂中一有足够的水分存在时，它将会发生水解作用而影响到稳定性。

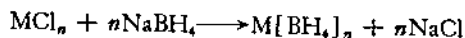
在有些情况中，硼氢化钠可以在无溶剂的情况下发生反应，在这类反应中一般需要加入少量的水或乙醇来引发反应的进行。一般而言，如果没有其他溶剂存在，对每一份硼氢化钠约需加入一份，

水。如有其他溶剂存在,加入的水量可以减少。这种技术对于提纯以氧化法合成的醇来说特别有效(用来还原痕量的醛)。不过应该首先检查在此过程中液相的含水量,如果液相中已有足够的水,就不需再加水来引发反应了。

(3) 硼氢化钠的反应

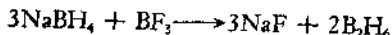
硼氢化钠完全水解时,每克 NaBH_4 可以产生 2.37 l 的氢气(标准状况)。向稳定的冷水溶液中加入酸时可以释放出理论量的氢气。不加酸时,开始释放氢气的速度经过一段短暂时间就减慢下来,因为水解产生的偏硼酸钠使溶液的 pH 升高了。因此,将硼氢化钠溶解在微碱性溶液中可以抑制释放氢的作用,使我们可以用水溶液中的硼氢化钠作为还原剂。当需要用硼氢化钠作为氢气发生剂时,常使用由 NaBH_4 和一些促进剂所组成的一种药丸。这种氢气发生剂药丸一投入水中立即发生快速的但可控制的释放氢气的反应。这种药丸中所含的酸性组分可以有硼酸、草酸、氯化铝、氧化磷(V)和金属盐如 CoCl_2 、 NiCl_2 、 FeCl_2 和 CuCl_2 等。这些金属盐都是 NaBH_4 水解放氢的有效促进剂。

许多种无机卤化物同硼氢化钠发生交换反应生成相应的金属硼氢化物:



这些硼氢化物多数在室温下是不稳定的,因此反应往往需要在低温下进行。 NaBH_4 曾用于制备 $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ 、 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 、 LiBH_4 和 KBH_4 。

硼氢化钠同三氟化硼乙醚溶液反应定量地释放出乙硼烷:



在水溶液中硼氢化钠是一种强还原剂,它同金属离子的反应有四种可能趋势:1)还原成低价态的但可溶的离子,下述离子可按照这个方式进行反应: Ce(IV) 、 Cr(VI) 、 Tl(III) 、 Hg(II) 、 V(V) 和 Fe(III) ;2)还原成单质金属而从溶液中沉淀出来,例如 Ag^+ 、 Bi^{3+} 、 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Al^{3+} 和 Se^{4+} ;3)沉淀出金属硼氢化物,例如 Ni(II) 、 Co(II) 、 Mn(II) 、 Fe(II) 和 Cu(II) ;4)生成挥发性的氢化

物,例如锡烷、砷化氢和铋化氢。

(4) 硼氢化钠的应用

硼氢化钠的主要用途是作为有机化合物的还原剂。含有一定官能团的有空间位阻的化合物可以容易地被硼氢化钠所还原,在一般情况下可以免于发生副反应,并且可以得到定量的产率。用硼氢化钠的还原反应可以在水、甲醇、二噁烷、四氢呋喃、二乙二醇二甲醚以及三乙二醇等溶剂中进行。

硼氢化钠所能还原的官能团要比氢化铝锂所能还原的少得多。这种较低的还原活性有利于选择性还原。例如,在可以被氢化铝锂还原但不能被硼氢化钠还原的基团存在时,可以用硼氢化钠有选择地还原羰基或酰氯等基团。在正常的情况下硼氢化钠对一些有机官能团的还原作用汇列在表 2.23 中。

表 2.23 硼氢化钠的还原作用

官 能 团	还 原 产 物	在正常情况下不能 被还原的官能团
醛	伯 醇	羧 酸
酮	仲 醇	酸 酐
酰 氯	伯 醇	酯
内 酯	二 醇	酰 胺
过氧氧基	醇	酰 亚 胺
吡 啶 盐	邻羟基衍生物	乙 缩 醛
亚 砷	硫 醇	腈
		芳香硝基
		卤 代 物
		双 键

在硼氢化钠的四氢呋喃(或二乙二醇二甲醚或三乙二醇二甲醚)溶液中加入某些金属卤化物时,可以加强硼氢化钠的还原本领,使它能容易地还原某些有机官能团(这些基团原来不能单独地被硼氢化钠还原)。有这种效用的金属卤化物包括氯化铝、溴化锂、氯化锂、碘化钙、氯化钙等。在不同金属卤化物的存在下能被硼氢化钠还原的有机基团包括:醛类、酮类、环氧化物、羧酸和酰

氯、酯类、酸酐、内酯、腈类、二硫化物、苄基卤等。

3. 硼氢化钾

经中子衍射研究, 硼氢化钾 KBH_4 在 90K 时具有面心立方结构, 其中的 BH_4^- 为四面体结构, B—H 键长 1.260 Å。晶格结构如图 2.13 所示。

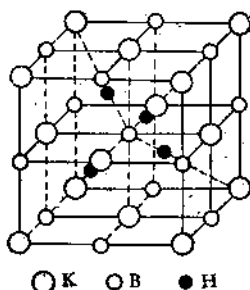
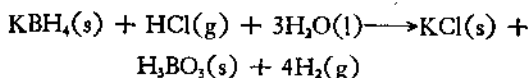


图 2.13 KBH_4 的晶体结构

(1) 性质

KBH_4 是一种白色的晶状固体, 它在空气中仅极缓慢地分解。一份样品经放置 48 天后, 根据完全水解总放氢量计算, 硼氢化钾从 98.4% 降低到 96.7%。它在低于 500℃ 下是稳定的, 在 500℃ 时缓慢地放出氢气, 到 700℃ 时就将全部的氢放出。它能溶于液氨, 适中地能溶于水(每 100 g 水能溶 19 g KBH_4 , 25℃)和乙醇中, 基本上不溶于异丙胺、苯、己烷、乙醚、二噁烷、四氢呋喃和乙腈中。下列水解反应



的反应热 $\Delta H = -84.62 \pm 0.44 \text{ kcal/mol}$ 。 KBH_4 的生成热 ΔH_f° 为 $-54.70 \pm 0.55 \text{ kcal/mol}$ 。

在硼氢化钾-水体系中查出有如下的固体物相: 冰· $\text{KBH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KBH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 KBH_4 。在 -10℃ 时生成冰和 $\text{KBH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的低共熔混合物(含 KBH_4 11.04%), 而在 7.3℃ 时发生三水合物至一水合物的转化:



温度高于 37.5℃ 时则仅有无水盐存在。 KBH_4 和它的水合物在水中的溶解度都会因溶液中加入氢氧化钾而降低。

(2) 制备

KBH_4 的最简单制备方法是用钾盐水溶液处理硼氢化钠水溶

液(图 2.9),溶液冷却时, KBH_4 就从溶液中结晶析出。

(3) 反应和用途

硼氢化钾的反应和用途类似于硼氢化钠,但由于它的溶解度性质不及硼氢化钠,因而它的实用价值略逊于硼氢化钠

5.2.2 硼氢化铍和硼氢化铝

硼氢化铍 $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ 和硼氢化铝 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 都是通过硼氢化锂或硼氢化钠同相应金属卤化物(BeCl_2 和 AlCl_3) 的交换反应来制备的。这两种化合物都是典型的共价分子,在图 2.14 中绘示了气态 $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ 的分子结构。

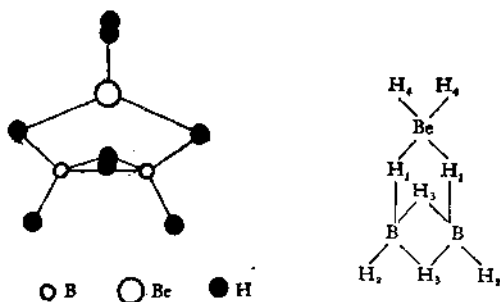


图 2.14 $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ 的分子结构

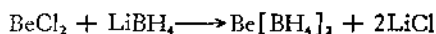
上图中核间距与键角的数据如下:

$\text{Be} \cdots \text{B}$	1.85 Å	$\text{B}-\text{H}_2$	1.15 Å
$\text{B} \cdots \text{B}$	1.74 Å	$\text{Be}-\text{H}_4$	1.65 Å
$\text{Be}-\text{H}_1$	1.89 Å	$\text{Be} \cdots \text{H}_3$	2.04 Å
$\text{B}-\text{H}_1$	1.36 Å	$\angle \text{H}_4\text{BeH}_4$	$= 106.2^\circ$
$\text{B}-\text{H}_3$	1.30 Å	$\angle \text{H}_2\text{BH}_1$	$= 103^\circ$

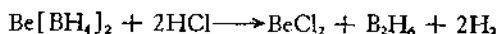
蒸气密度测量表明 $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ 在气相中是单分子的。它的固体在 123°C 未经熔化即分解,在 $16.9-69^\circ\text{C}$ 区间的蒸气压可表示为 $P_{\text{mm}} = 11.772 - \frac{3240}{T}$, 计算的升华温度为 91.3°C 和气化热为

14.87 kcal/mol. 固态 $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ 为白色晶体, 属四方晶系, 在每个单元晶胞中有 16 个分子, 晶格参数为 $a = 13.59 \text{ \AA}$ 和 $c = 9.92 \text{ \AA}$.

Schlessinger 等人报道的硼氢化铍最方便的制备方法是将硼氢化锂和氯化铍放在一起在 $90-140^\circ\text{C}$ 共热, 并在 -80°C 捕集这个挥发性化合物:



$\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ 同水猛烈地作用放出氢气. 它在空气中会自燃. 在 -80°C 时同干燥氯化氢发生反应产生氢、乙硼烷和氯代硼烷. 在 100°C 时在过量氯化氢中则发生完全反应:



由于 $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ 在结构上部分地同乙硼烷有类似性(主要是缺电子化合物, 可以预期 $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ 将能同配位体分子相作用生成加合物. 已报道的一些加合物汇列在表 2.24 中.

表 2.24 硼氢化铍生成的配位化合物

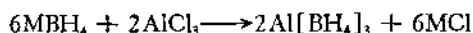
配 位 体	加 合 物	性 质
乙 醚	$\text{BeB}_2\text{H}_6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	粘稠液体 ¹⁾
THF	$\text{BeB}_2\text{H}_6(\text{THF})_4$ 或 $[\text{Be}(\text{THF})_4](\text{B}_2\text{H}_6)$	晶 态
1,2-二甲氧基乙烷	$\text{BeB}_2\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_{1.5}$ (近似 $\text{Be}:\text{O} = 1:3$)	晶 态
异 丁 胺	$\text{BeB}_2\text{H}_6(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_4$ 或 $[\text{Be}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_2]_2\text{B}_2\text{H}_6$	无色固体
二 甲 胺	$\text{BeB}_2\text{H}_6(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	液 态 ¹⁾
三 甲 胺	$\text{BeB}_2\text{H}_6(\text{CH}_3)_3\text{N}$	液 态 ¹⁾
三苯基膦	$\text{BeB}_2\text{H}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	晶 态 ¹⁾
三甲基膦	$\text{BeB}_2\text{H}_6(\text{CH}_3)_3\text{P}$	液 态 ¹⁾
二甲基膦	$\text{BeB}_2\text{H}_6(\text{CH}_3)_2\text{PH}$	液 态 ¹⁾
三乙基膦	$\text{BeB}_2\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$	液 态 ¹⁾

(在 0.01 mm, 沸点 68°C)

1) 在苯溶液中为单分子的.

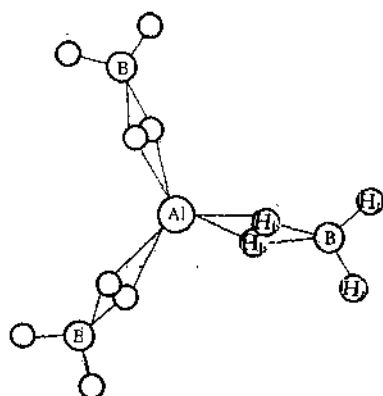
硼氢化铝 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 的最方便实验室制备方法是硼氢化锂或

硼氢化钠同氯化铝的反应。反应在 100—150℃ 在无溶剂的情况下进行：



在式中 $\text{M}=\text{Li}$ 或 Na 。以氯化钾作用于硼氢化铝生成了硼氢化钾，证明了上述反应的可逆性。若将有挥发性的硼氢化铝在生成之后立即从反应混合物中将它分离，可以得到最高产率的产物。

硼氢化铝气态样品的电子衍射研究表明，在 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 中含有乙硼烷的双氢桥结构，结构式有如图 2.15 中所示。图中 H_b 代表



键长和键角数据：

$\text{Al}-\text{B}$ 2.14 Å

$\text{Al}-\text{H}_b$ 1.80 Å

$\text{B}-\text{H}_b$ 1.28 Å

$\text{B}-\text{H}_a$ 1.20 Å

$\angle \text{H}_b\text{AlH}_b$ 73°

$\angle \text{H}_b\text{BH}_b$ 114°

$\angle \text{H}_a\text{BH}_b$ 116°

图 2.15 硼氢化铝的分子结构

成桥氢原子， H_a 代表端梢氢原子。在 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 分子中有一个由 $\text{Al}-\text{B}_3$ 组成的平面，每个 B 原子被 4 个氢原子所包围，并通过氢桥键而同铝原子相连接。分子的对称群或者是 D_{3h} ，以 6 个氢桥原子组成一个三角棱柱包围在铝原子周围，或者是变形的 D_3 对称群，在这种对称群中三个四氢硼酸根可以依 $\text{Al}-\text{B}$ 轴而旋转。总之， $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 是一种典型的共价分子结构。

硼氢化铝是一种无色液体，它在空气中会爆炸，但在 25℃ 时在真空中放置则仅缓慢地分解。这个化合物在气相中是单分子的，其他性质请参看表 2.25。

在 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 分子中，Al 原子被三个 B 原子包围，Al 处在三角

表 2.25 硼氢化铝的一些物理性质

性 质	数 值	性 质	数 值
熔点(°C)	-64.5	摩尔体积(cm ³ /mol)	131.3
沸点(°C)	44.5	ΔH_f (kcal/mol)	-72.1
蒸气压(mm/0°C)	119.5	$\Delta H_{\text{水解}}$ (kcal/mol)	-989.1
蒸发热(kcal/mol)	7.2	$\Delta H_{\text{晶解}}$ (kcal/mol)	-196.2
Trounton 常数	22.5	$S^\circ(1)$ (cal/deg·mol)	69.1
密度(g/cm ³)	0.569/274 K		

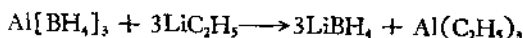
形的中心,类似于单分子 AlX_3 中的 Al 原子,可以预期 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 能同配位体分子形成 1:1 的加合物,使 Al 原子可以四面体形式被 3 个 B 原子和一个配位原子所包围。另外每个硼原子又都有双氢桥结构 $\text{Al}-\text{H}_2-\text{B}$, 类似于乙硼烷 $\text{B}-\text{H}_2-\text{B}$ 的结构,因此可以预期 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 有许多类似于乙硼烷的反应。 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 的反应可以划分为如下:

1) 热分解反应。 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 在 -60°C 时分解作用很慢,但在 150°C 时则分解放出氢,分解产物是一种尚未查明的固体。有铝盐或铜盐存在时分解反应速度增大。

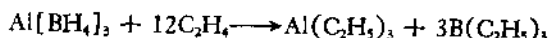
2) 交换反应。 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 可以同乙硼烷交换硼和氢原子,也能同氢气交换氢原子。

3) 不生成配位化合物的反应。硼氢化铝能参与许多有特性的反应,例如:

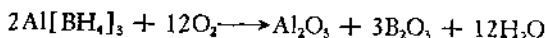
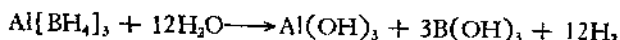
同烷基锂的反应:



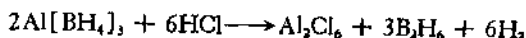
同烯烃的反应:



在潮湿空气中发生爆炸:



在 -180°C 时同 HCl 反应:

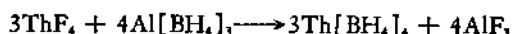
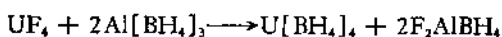


以上的反应都说明硼氢化铝有很强的反应活性，可以在若干合成反应中加以利用。

4) 生成配位化合物的反应。硼氢化铝能同多种给予体分子(包括含氮、磷、砷、氧等配位原子)生成配位化合物，化学配比为 1:1, 1:2 和 1:6，典型的例子如 $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 、 $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2 \cdot \text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 和 $[\text{H}_3\text{N}]_6 \cdot \text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 等。最常见的是 1:1 加合物。同某些配位体会发生进一步的反应，例如 $\text{Al}-\text{H}_2-\text{B}$ 桥的断裂或消去氢的反应，这类反应都同乙硼烷的反应相平行。

5.2.3 硼氢化铀和硼氢化钍

通过一些双分解反应可以制得铀和钍的硼氢化物：



硼氢化铀是一种绿色固体，在温度高于 30℃ 时是能挥发的，在 100℃ 时分解生成一种不挥发的能自燃固体，可能是三硼氢化物 $\text{U}[\text{BH}_4]_3$ ，并在 150℃ 进一步分解成 UB_3 和氢气。

硼氢化钍是一种白色固体，熔点 203℃，蒸气压为 0.2mm/150℃。它在 300℃ 时分解成 ThB_3 ， $\text{Th}[\text{BH}_4]_4$ 能溶于乙醚和四氢呋喃中，可能生成了二醚合物。

硼氢化铀和硼氢化钍是同晶形的。

5.2.4 其他硼氢化物

有如前面表 2.18 所示，还有许多金属元素可以生成金属硼氢化物，其中大部分是通过相应金属氯化物同硼氢化锂在乙醚溶液中的反应来制备的。合成反应中需要用低温，因为它们一般具有较低的稳定性。一般没有特殊用途，不过从前面介绍过的几种化合物来看，硼氢化物是一类具有独特性质的化合物，值得加以注意。

5.2.5 金属硼氢化物的光谱性质

对范围很广的金属硼氢化物系统的红外光谱都已有过详细的

报道。通过红外光谱的考查已能判断硼氢基团 BH_4^- 是独立的离子还是同金属原子以氢桥键相结合的。例如在硼氢化钠的红外光谱中, 在 2270 和 1080 cm^{-1} 处的两个吸收峰分别归因于正四面体 BH_4^- 离子的 $\text{B}-\text{H}$ 键的拉伸振动和 BH_4^- 的变形振动。

乙硼烷 B_2H_6 有 8 个红外活跃的振动频率, 这些振动都已查明了。在硼氢吸收区中在 ~ 2500 和 1175 cm^{-1} 的吸收峰分别归因于端梢 BH_2 基团的拉伸振动和变形。在 1840 和 1600 cm^{-1} 处的额外吸收峰归因于 BH_2B 成桥系统的振动, 即分别是桥键间向平面外的扩张振动和在平面内的对称拉伸。乙硼烷的红外数据可作为判断金属硼氢化物结构的参比标准。

作为对比, 硼氢化铝的红外光谱在 2500 和 1100 cm^{-1} 的同样区域内有吸收峰, 但成桥氢原子的有关振动频率则由 1860 移向 2050 cm^{-1} 和由 1600 移向 1400 cm^{-1} 。这种移动据认为是由于在 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 中的 BH_4^- 离子和乙硼烷的硼氢基团相比具有较强的离子性而造成的。不同的是在 $\text{Zr}[\text{BH}_4]_4$ 的红外光谱中在 $2500-1100\text{ cm}^{-1}$ 区间仅有三个吸收峰, 因为不存在端梢 BH_2 基团的变形振动。

在一些含有其他基团的硼氢化物系统, 例如 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\cdot\text{CuBH}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$ 等化合物的红外光谱中, 在 $1500-1100\text{ cm}^{-1}$ 区间的某些吸收峰可能分辨不清楚, 因为它们会同外来取代基或配位体的谱峰重叠起来。不过, 一般说来, 在 2000 cm^{-1} 区域的吸收峰仍然是检查金属原子与硼原子间存在氢桥键的灵敏标记。若干金属硼氢化物的红外光谱对比在表 2.26 中。

硼氢离子 BH_4^- 的质子核磁共振谱包括一组由于质子同自旋量子数 $I = \frac{3}{2}$ 的 ^{11}B 核的偶合而产生的四重谱峰 (相对强度为 $1:1:1:1$) 和一组由 ^{10}B 核 ($I = 3$) 引起的低强度的七重谱峰。曾有人指出, 乙硼烷的 NMR 谱包含有来自端梢质子的相似信号和来自两个成桥质子的另一个信号, 据此也可以判定在金属硼氢化物的 NMR 谱中应能观察到两种不同的共振信号。不过一直到目前

表 2.26 在某些硼氢化物中硼氢基团的振动频率

化 合 物	频率 (cm^{-1})			
	B—H, 拉伸 (不对称)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ 变 形	桥 拉 伸 (扩 张)	桥 拉 伸 (对 称)
LiBH_4	2290	1094	—	—
NaBH_4	2290	1120	—	—
KBH_4	2280	1115	—	—
RbBH_4	2270	1110	—	—
CsBH_4	2280	1100	—	—
TlBH_4	2180	1050	—	—
B_2H_6	2614	1175	1850	1600
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	2549	1116	2154	1521
$\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$	2584	—	2198	1223
$\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$	2581	—	2207	1228

为止已考查的所有的金属硼氢化物系统，其中的质子在实验条件下进行着快速的交换作用而使成桥质子同端梢质子成为互相等当的而不能加以区分。

5.3 过渡元素的氢配位化合物^[5]

5.3.1 一般介绍

过渡元素的氢配位化合物一般都是单分子体系，在分子中含有一个或多个氢原子，通过共价键而直接同金属原子相联结。

在 1930—1950 年期间，已知的这种氢配位化合物为数不多，当时对这类化合物的存在很不理解，甚至认为它们是奇怪的化合物，但目前它们已经成为一大类化合物，在科学研究工作中以及工业应用上都有一定的重要性。

过渡金属氢配位化合物能够参与范围很广的多种多样的化学反应，并且常常在有机化学反应中出现为催化中间体，特别是在氢化反应、异构化反应、醛化反应等类型的有机反应中。这类化合物的催化活性，以及它们有可能是固氮催化剂，使它们在科学技术上

表 2.27 一些典型的过渡金属氢配位化合物

化 合 物 类 别	典 型 化 合 物	示 例
含三取代磷的 氢配位化合物	$\text{WH}_4[\text{P}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, $\text{CoH}(\text{PF}_3)_3\text{PPh}_3$, $\text{MnH}(\text{PF}_3)_2$, $\text{CoH}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{ReH}(\text{PF}_3)_3$, $\text{RhHX}_3(\text{PPh}_3)_3$, $\text{ReH}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, $\text{IrH}_3(\text{PEt}_3)_3$, K_3ReH_3 , $\text{IrH}_4(\text{PEt}_3)_2$	$(\text{R}_3\text{P})_3\text{NiHCl}$ $[\text{NiH}(\text{Ph}_3\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3)_2]^+\text{AlCl}_4^-$ <i>trans</i> - $\text{PtH}_2(\text{PPh}_3)_4$ <i>trans</i> - $\text{PtH}_2(\text{PPh}_3)_2$ <i>trans</i> -(Et_3P) $_3\text{HPr}(\text{PPh}_3)_2\text{PtH}(\text{Et}_3\text{P})_2$
含羰基的氢 配位化合物 (羟基氢化物)	$\text{VH}(\text{CO})_6$, $[\text{FeH}(\text{CO})_5]\text{PF}_6$, $\text{CrH}_2(\text{CO})_3$, $\text{Fe}_3\text{H}_2(\text{CO})_{11}$, $[\text{Mo}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]^-$, $\text{RuH}_2(\text{CO})_4$, $[\text{W}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]^-$, <i>cis</i> - $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$, $\text{MnH}(\text{CO})_5$, <i>cis</i> - $\text{OsHMe}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}_2\text{H}_2(\text{CO})_8$, $\text{OsHCl}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$, $\text{TeH}(\text{CO})_5$, $\text{CoH}(\text{CO})_4$, $\text{ReH}(\text{CO})_5$, $\text{CoH}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$	$\text{Rh}(\text{CO})_5\text{H}$ $[\text{Rh}_5\text{H}(\text{CO})_{16}]^+$ $\text{Ir}(\text{CO})_4\text{H}$ $[\text{IrHCl}_2(\text{CO})_2]_2$ $\text{Ir}_2\text{H}_2(\text{CO})_{11}$ $\text{Ni}_3\text{H}_2(\text{CO})_8 \cdot 4\text{NH}_3$ $[\text{Ni}_4\text{H}(\text{CO})_6]^-$ 盐 $\text{Ni}_2\text{H}_2(\text{CO})_6$
环戊二烯基	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_2$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{NbH}_2\text{BH}_4$	$\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$

氢化物	$[(\pi-C_5H_5)_2ZrH_2]_2$ $(\pi-C_5H_5)_2FeH(CO)_2$ $(\pi-C_5H_5)_2ReH$ $(\pi-C_5H_5)_2MH(CO)_2$, $M = Cr, Mo, W$
含氰基的氢配位化合物	$[HCr(CN)_3]^{3-}$ $[HMo(CN)_3]^{3-}$ $[HFe(CN)_5]^{4-}$ $[HCo(CN)_5]^{3-}$ $[HNi(CN)_5]^{2-}$ $[HMo(CN)_5]^{4-}$ $[HTe(CN)_3]^{3-}$ $[HRu(CN)_5]^{3-}$ $[HRh(CN)_5]^{3-}$ $[HPd(CN)_5]^{4-}$ $[HW(CN)_5]^{4-}$ $[HRe(CN)_5]^{3-}$ $[HOs(CN)_5]^{4-}$ $[HIr(CN)_5]^{3-}$ $[HPt(CN)_5]^{2-}$ $[HPt(CN)_5]^{2-}$
硼氢桥配位化合物 (氢在金属原子与硼之间成桥)	$Ti(BH_4)_4$ $(\pi-C_5H_5)_2TiBH_4$ $Zr(BH_4)_4$ $(\pi-C_5H_5)_2ZrH(BH_4)$ $(\pi-C_5H_5)_2ZrH(AlH_4)$ $Hf(BH_4)_4$ $(\pi-C_5H_5)_2Hf(BH_4)_2$ $(\pi-C_5H_5)_2NbBH_4$ $[(CO)_4CrB_2H_4]^{2-}$ $[(CO)_4MoB_2H_4]^{2-}$ $[(CO)_4WB_2H_4]^{2-}$ $(CO)_2Mn_2B_2H_7$ $py_2(dmf)Cl_2RhBH_4$ $trans-(R_3P)_2PdH(BH_4)$ $(PPh_3)_2CuBH_4$ $(PR_3)_2AgBH_4$ $(\pi-C_5H_5)_2UBH_4$ $(\pi-C_5H_5)_2ThBH_4$

应用的可能性受到极大的重视。另外,由于氢是一个最简单的配位体,有利于研究过渡金属-配位体之间的络合键。

过渡金属氢配位化合物可以存在为中性分子、阳离子和阴离子。在周期表中 d -区元素中除了铪之外已知都能形成含端梢 $M-H$ 键的化合物。在这类配位化合物中,除了氢配位体之外,还可以有其他配位体,例如膦、羰基、环戊二烯基、氰离子、氨、硼氢离子、芳烃、烯烃等配位体,以致过渡金属氢配位化合物的化学具有十分丰富的内容,本文限于篇幅,只能对这类化合物的化学作概要的介绍。

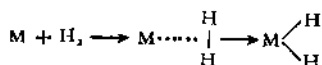
在上页表 2.27 中选定了一些典型化合物,借以显示过渡金属氢络合物的复杂性和范围之宽广。

5.3.2 过渡金属氢配位化合物的一般制备方法

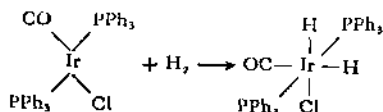
1. 从分子氢制备

分子氢同过渡金属体系以几种不同的方式发生反应生成氢配位化合物。在所有的情况中大致是氢分子先直接同金属原子发生作用,可以有三种极端的情况。

第一种情况是氢分子对称地同金属原子相作用,一般式如下:

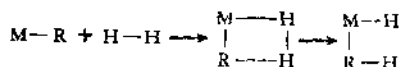


生成的二氢衍生物采取顺式结构,如果生成的配位化合物是易变的,则可能再转化成反式结构,例如:

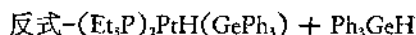
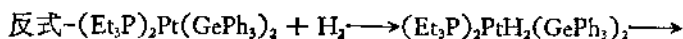


这种反应对于 Rh 和 Ir 配位化合物是最常见的。

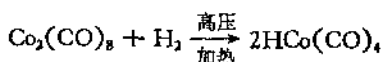
第二种情况是氢分子向金属-配位体键加成,一般式可写为:



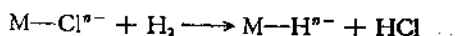
这类反应最常出现于金属酰基化合物或金属烷基化合物的加氢分解反应中。例如:



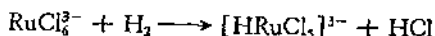
八羰合二钴在醛化反应中生成四羰基氢化钴的催化中间反应可以认为是这类反应的一个重要实例:



第三种情况是氢分子向金属配位化合物取代一个阴离子配位体,一般式为:

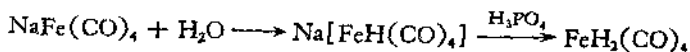


实例如下:

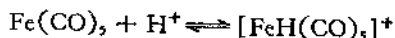


2. 从质子酸和有关的体系制备

金属配位化合物阴离子,特别是含羰基的阴离子往往是强碱而能加合质子生成氢配位化合物。质子的供源可以是无机酸的水溶液,甚至可以是水,例如:

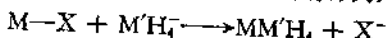


有时中性金属配位化合物含有孤电子对(或经重排生成孤电子对),因而能加合质子,例如:

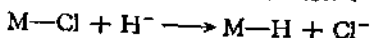


3. 从共价型金属或非金属氢化物制备

IIIA 族元素的氢配位化合物如 NaBH_4 或 LiAlH_4 可以同过渡金属体系生成金属-氢衍生物,这是一种极常见的实验室制备方法。在形式上这类反应可以看成是负氢离子 H^- 的进攻反应,不过在许多例子中发现生成了氢配位化合物体系,例如

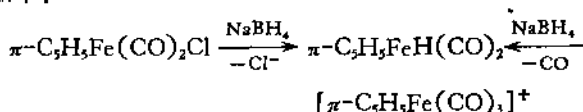


式中 $\text{M}' = \text{B}$ 或 Al , 通过这种反应生成过渡金属氢配位化合物的反应机理可能是十分复杂的。典型反应的一般式可写成:

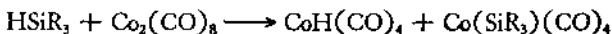




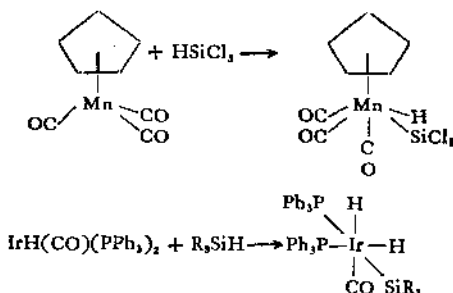
举例如下:



IVA 族的氢化物例如甲硅烷的衍生物可以同过渡金属配位化合物发生加成反应,生成氢配位化合物,例如:



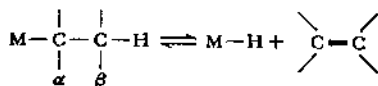
其他的例子有如下:



以上的生成氢配位化合物的反应常常是催化反应的一个组成部分,请参见本专题 5.3.4 节。

4. 从烷基、芳基配位体或有关反应制备

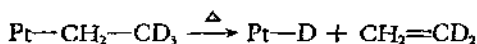
在许多金属有机化合物的反应中,从烷基配位体上消去 β -碳原子上的氢往往是常见的重要反应步骤:



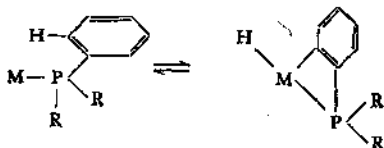
这个反应的逆过程,即将金属-氢体系向烯烃或炔烃加成,当然也是常见的重要反应。

这类反应是过渡金属-烷基配位化合物的非常典型和范围很广的反应,而且在大多数情况中这类反应都是在很温和的反应条件下进行的。在许多体系中这类反应的能垒都较低,一般认为

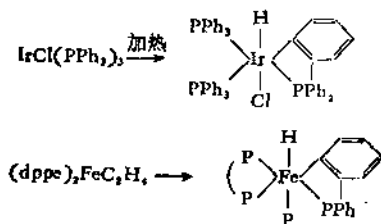
这是由于在体系中有非键电子,主要是由金属伸展出来并与 β -碳原子体系作用的 d 电子。例如,用氘作示踪原子已查明了下列反应的机理:



在三取代膦的配位化合物中,常发现膦上的一个苯基可以把氢转移给金属,同时生成了金属-苯基和金属-氢的体系,一般式如下:



实例如下:



$\text{dppe} = 1,2\text{-双苯基膦基乙烷 } \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, 式中用 $\text{P} \text{---} \text{P}$ 代表。

5.3.3 氢配位体的本性

氢作为配位体是一个单电子配位体,可以从一个中等的 σ -给予体变到一个中强的 σ -接受体。在大多数情况中氢配位体能同金属生成相当强的键,并且由于氢配位体特别小,因而金属在这类配位化合物中可以取得最高的或较高的共价。举例来说,在配位化合物 $\text{WH}_6(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ 和 K_2ReH_9 中 W 和 Re 分别取得了最高的共价态,它们的配位数都是 9。在溶液中的过渡金属氢配位化合物可以是酸性的、中性的或碱性的;大部分看来是中性的。这或许是由于金属-氢键的极性从 $\text{M}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ 到 $\text{M}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ 有很大范围的变化造成的。这个键的极性将很大程度地依赖于同金属相联结的其他配位体的极性。

大部分过渡金属氢配位化合物相对于氧化作用来说是热力学不稳定的，甚至在动力学上也多数是不稳定的。在高于 180—200℃ 的温度下能够表现热稳定的过渡金属氢配位化合物是少见的。有许多这类化合物在室温下就分解了，特别是一些简单的羰基氢化物。

同其他配位体相比，氢配位体似乎是在中心原子的表面上有很大的游动性，这可能是由于它的半径特别小造成的，另外，由于质子是一个基本粒子，它可能在中心原子上进行“隧道钻穿”而发生分子内重排。

氢在配位化合物中不仅出现为端梢配位体 $M-H$ ，而且可成为成桥配位体，既可以是曲折的成桥基团 $\begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ M \qquad M \end{array}$ ，也可以是直线形的成桥基团 $M-H-M$ 。前者可用三中心分子轨道来加以说明(图 2.16)。

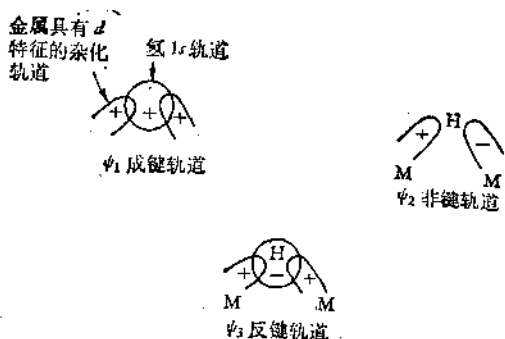
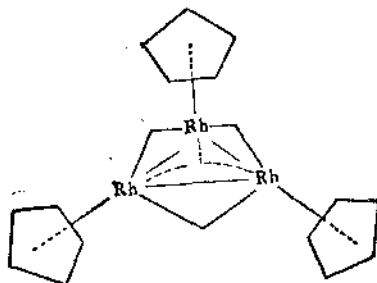


图 2.16 氢原子成桥基团 $\begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ M \qquad M \end{array}$ 的分子轨道示意图

也还知道氢在三个金属原子间形成三向桥的情况，例如配位化合物 $(\eta-C_5H_5)_4Rh_3H$ ，这个氢原子在顺磁共振谱中在 $\tau 22.47$ 处 ($J_{Rh-H} = 26.5\text{Hz}$) 显有一个四重信号，经判定它在分子的结构中处在三个铑原子平面的当中或上面 (^{101}Rh 的自旋为 $\frac{1}{2}$)。



5.3.4 过渡金属氢配位化合物的物理性质和结构研究

过渡金属氢配位化合物都是用最常见的物理方法研究的。这些方法提供的数据能够为氢配位体的存在、氢配位体的数目和配位化合物的结构提供信息。通过相对配位场强度、反位效应等半经验规律也可以推出氢配位体的性质。

1. 氢配位体的检出和鉴定

通过元素分析来确定过渡金属氢配位化合物的化学配比几乎是很困难甚至是不可能的。这主要由于氢配位体在配位化合物中所占的重量比太小了，并且在分解反应中也很少能观察到有定量放出氢(气)的情况。很显然，在一个很大的分子中(例如维生素 B_{12} 类化合物)，很难检出和确定分子中是否有氢配位体。

在许多情况中物理方法能为金属-氢键的检出提供最可信的和可实用的方法。对于几乎所有的反磁性过渡金属氢配位化合物来说，最清楚的实验证据是在核磁共振谱中的高场位移。共振信号出现在 $\tau > 11$ 处，最常出现的范围为 τ 18—30，有时可以高到 τ 45。其他的体系在这个区域内出现氢共振的情况是极少见的(包括卟啉类化合物和一些顺磁性分子)。如果能得到好的谱图，通过积分的方法测定谱峰的强度则可以求出存在的氢配位体的数目。此外，由于氢配位体同分子中其他核的偶合作用而造成谱峰的多重性也能准确地为氢配位体的数目提供无可争议的证据。举例来

说,在配位化合物 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ 中, π -环戊二烯上的等当氢原子同两个等当氢原子的偶合出现为一个1:2:1的三重峰,证明有两个同金属原子直接相联结的氢配位体。核磁共振法常常由于氢配位化合物的低溶解度而受到限制。长的弛豫时间也会造成检出的困难。

大多数的过渡金属氢配位化合物的红外光谱在1700—2200 cm^{-1} 范围内显有来自金属-氢拉伸振动的谱峰。在氘取代的类似化合物的红外光谱中没有这个谱峰,以及在频率比值 $\nu_{\text{M-H}}/\nu_{\text{M-D}}$ 近似为1.3—1.4的相应位置上出现谱峰时,就为金属-氢基团的存在提供了很强的证据。不过由于金属-氢键的拉伸频率在很大程度上是可变的,在许多确知的氢配位化合物中这个频率甚至是检查不出来的,因此没有谱峰并不能证明没有M—H键。此外,那些基本上具有叁键的配位体如 N_2 、CO和其他基团也可能在上述区间出现强的谱峰,并且由于在这个区间也会出现谐振峰和组合峰,因此在这个区间出现谱峰也可能引致误解,或者使真正的金属-氢键拉伸振动变得模糊难辨。因此对红外实验结果的处理必须十分小心。红外数据不能为氢配位体数目提供信息,因为即使是谱峰的多重性可能来自于异构现象、晶格影响等因素,因而不能提供任何有效的实证材料。金属-氢的变形振动频率出现在650—850 cm^{-1} 区间。

在质谱测定中,在有利的情况下,如果能出现强母体离子的峰,则能为配位化合物的配比提供可信的证据。这个方法对于微溶的但挥发的多核羰基氢化物特别有利(它在金属-氢红外区有大的复杂 $\text{C}\equiv\text{O}$ 拉伸频率)。在这些情况中,即使观察不到母体离子峰,仍然可以得到有关氢配位化合物配比的信息。举例来说, α -和 $\beta\text{-Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ 的质谱中显出的第一个峰来自于 $[\text{Ru}_4\text{H}_2(\text{CO})_{12}]^+$,而在低质量碎片中出现了 H_3Ru^+ 物种。事实上,利用一个场发射源,可以观察到 $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ 分子的母体离子峰。

2. 结构研究

关于过渡金属氢络合物的结构和金属-氢键的键长的最可靠

数据来自于X射线和中子衍射的联合研究。单用X射线衍射法在正常情况下往往不够准确，在许多情况中由于氢原子靠重金属原子太近而无法检出。已报道的金属-氢键长汇列在表 2.28 中。

表 2.28 过渡金属-氢键的键长

化 合 物	M—H (Å)
$K_2[ReH_9]$	1.68
$MnH(CO)_5$	1.601
$[Cr_2H(CO)_{10}]^-$	3.41 (Cr—H—Cr)
$Re_2MnH(CO)_{14}$	3.392 (Re—H—Re)
$FeH_2[PPh(OR)_2]_4$	1.46
$RuH(MeCO)_2(PPh_3)_3$	1.7
RuH (蔡基) $(dmpe)_2^1$	1.7
$RuHCl(PPh_3)_3$	1.7
$RhH(CO)(PPh_3)_3$	1.60
<i>trans</i> - $NiHCl(PPh_3)_2$	1.4

1) $dmpe = Me_2PCH_2CH_2PMe_2$.

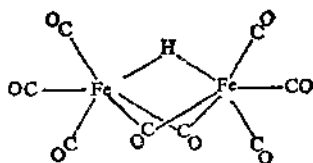
所有的晶体结构研究指出，氢在金属原子上占有正常的配位位置，由于常常观察到其他的配位体会稍为向氢配位体偏移，这表明氢配位体是相当小的。

从纯粹的实验观点来看，质谱研究可以为羰基氢化物提供有效的结构证据，具有端梢氢配位体的分子往往会从母体离子上失去氢，而成桥氢原子则仅在失去了一些羰基配位体之后才能失去氢。例如， $Re_3H(CO)_{14}$ 在失去了 12 个 CO 基团之后才会失去 H，观察到的离子碎片有 $Re_3H(CO)_2^+$ 、 $Re_3H(CO)^+$ 和 Re_3H^+ 。

在结构研究工作中也曾使用过 Raman 光谱，例如液态氢化物 $MnH(CO)_5$ 和 $ReH(CO)_5$ 的 Raman 光谱表明它们具有 C_{4v} 对称，因而指出氢原子坐落在四重轴上。反式 $-PtHCl(PEt_3)_2$ 的单晶 Raman 光谱研究表明所有的 Pt—H 键都处在 (010) 平面上。

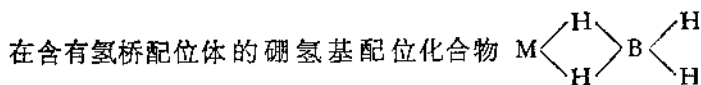
Mössbauer 谱也曾用于研究羰基氢化铁的结构，它可以确定配位化合物中的铁原子是否互相等当。例如 Mössbauer 谱证明 $[Fe_2H(CO)_8]^-$ 阴离子中的两个铁原子是互相等当的，因而给这个配位

化合物提出了如下的对称氢桥结构:



3. 氢配位体的易变性

在室温下在分子体系中发生分子内重排的现象在无机化合物中是比较普遍的。在含有 π 键有机配位体的配位化合物中这种现象更为常见。在过渡金属氢配位化合物中,分子内重排实际上也十分常见,质子核磁共振为检出和研究这种重排提供了最方便的手段,特别是对于配位数为 6 以外的配位化合物。例如, $[\text{ReH}_9]^{2-}$ 给出一个单峰共振信号; $\text{WH}_6(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ 、 $\text{ReH}_5(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ 、 $\text{OsH}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ 和 $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\text{H}]^+$ 的金属-氢共振为 1:3:3:1 的四重峰;以及 $\text{ReH}_7(\text{PR}_3)_2$ 、 $\text{OsH}_6(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ 和 $\text{IrH}_5(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ 的 M—H 共振信号为 1:2:1 的三重峰,等等。与此相反,六配位的铪配位化合物 IrH_3L_3 [$\text{L}=\text{P}(\text{OEt})_3$ 或 $\text{P}(\text{OEt})_3\text{Ph}$] 的 ^1H 核磁共振谱表明它具有坚实的结构,在室温下异构体之间的重排交换速度极慢。同样,顺式的 OsH_2L_4 具有复杂的 ^1H 核磁共振谱图,并表明它具有不变的顺式构型。不过较轻的铁类似物 H_2FeL_4 和有关的化合物在室温下的核磁共振谱中却显有一组 1:4:6:4:1 的五重峰。冷冻至 -50°C 时则显有一组更复杂的谱图,表明在该化合物中存在着顺式和反式异构体。因此人们认为在这类化合物中易变的氢配位体通过“隧道钻穿”而导致了快速的分子内重排。作为极一般的观察结果,络合物中在金属原子上的氢原子越多,在室温下发生重排的可能性越大。在同一族中心原子中,中心原子越轻,氢配位体的易变性显得越大,这可能是由于对较轻原子来说,配位场分裂较小的缘故。配位化合物 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{LH}$ (式中 $\text{M}=\text{Mo}$ 、 W , $\text{L}=\text{CO}$ 或 PR_3) 的核磁共振谱证明,在此配位化合物中也存在着顺-反异构体的重排平衡。



中也存在着快速的分子内重排, 因为 ^1H 核磁共振谱显有一组 1:1:1:1 的四重峰, 表明成桥氢原子同端梢氢原子是互相等当的, 与 ^{11}B 核发生等当的偶合作用。所以人们认为在这类氢配位化合物中 BH_2 基团在进行着快速的旋转运动。

大多数的光谱研究表明, 对于许多过渡金属氢配位化合物来说, 氢配位体是一个强场配位体, 同金属原子生成了一个强的 $\sigma M-H$ 键。不过对铑氢配位化合物的研究中, 发现了一个例外情况, 在这类配位化合物中, 氢好像是一个场力颇弱的配位体。

动力学研究发现氢配位体具有相当强的反位效应, 与 CO 、 R_3P 或 $SnCl_3$ 不相上下。红外光谱和晶体结构研究都表明, 与氢配位体处于反位的配位体, 其配位体-金属键长都相当长。所以对反位效应的研究也能给氢配位化合物的结构和氢配位体的性质带来一定的启示。

5.3.5 过渡金属氢配位化合物在催化中的作用

金属有机化学的发展是十九世纪七十年代化学进展的特点之一, 它把传统的独立分支学科无机化学和有机化学联系到一起了。过渡金属化合物对有机反应的催化作用范围很广, 这个领域中的工作已远远超过了传统的无机化学范围, 它已通过有机化合物的工业合成而扩展到生物化学体系, 例如维生素 B_{12} 、黄质氧化酶、铁红蛋白等的合成。因此在本专题中有必要讨论一下过渡金属氢配位化合物在催化中的作用。

对于过渡金属氢配位化合物催化的反应如不饱和烃的异构化反应、氢化反应、二聚反应、齐聚反应、多聚反应以及氮的固定反应等已经进行过大量的研究工作。本节将对这些反应有共性的一般原理作一些初步介绍和提供一些了解得比较清楚的实际例子。

有过渡金属氢配位化合物参与的催化反应有共性的基本步骤

可以简要归纳如下:

1. 生成金属-氢体系

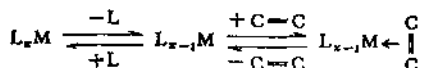
第一步是通过各种途径生成一种过渡金属氢配位化合物(参阅本专题5.3.2节),包括有分子氢参与的反应在工业上是最有用的。

2. 生成不饱和烃同过渡金属的 π - 结合体系

我们已经知道,烯烃、炔烃和许多不饱和烃可以同过渡金属相结合。生成这种体系的主要条件是在金属原子上有可用的空配位位置,而生成一种所谓 π - 配位化合物的体系:

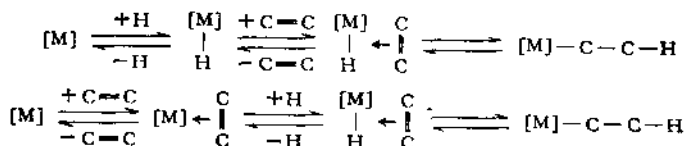


式中 $[M]$ 代表一个已配位的过渡金属体系,在这个金属体系中应具有适宜对称性和能量的被占用金属 d 轨道,它可以向不饱和烃体系反馈电子。这些轨道的能量不仅决定于金属原子,而且也决定于配位体的性质。空配位位置的出现可能是由于在配位化合物中配位数和价态的不饱和造成的,例如一个 16 电子的平面四边形配位化合物可以加合某种配位体而生成 18 电子的六配位中间体,它也可以可逆地离解出它的配位体,例如:



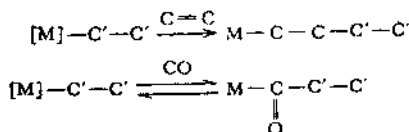
3. 金属-氢向不饱和烃的可逆加成

这种加成可以通过两种不同的程序而进行:



4. 将不饱和体系插入于金属-碳 σ 键中

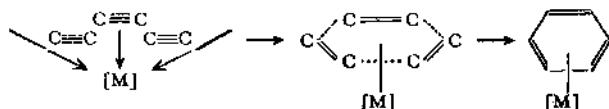
常见的例子是烯烃或一氧化碳的插入反应:



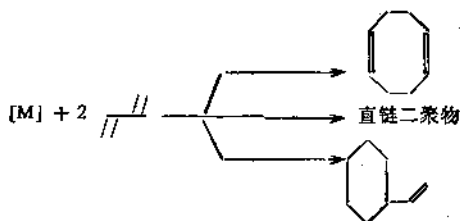
一氧化碳的加成常常是可逆的，而烯烃的插入在正常情况下是不可逆的。

5. 在催化中间体内的电子重排

当有两个或多个不饱和烃配位体同时和一个金属原子相连接时，它们可以通过电子在金属轨道中运动的一种低活化能过程而彼此互相结合起来，例如乙炔的三聚合变成苯的过程可以在一个合适的金属体系上进行，过程可表示如下：



在目前，许多这种中间体的立体化学甚至化学组成都是不清楚的。不过已经知道二聚反应或较高的齐聚反应要显著地决定于金属原子和同它们相连的配位体的性质。举例来说，丁二烯的二聚合可因金属或其配位体的不同而生成环辛二烯-1,5、乙烯基环己烷或直链二聚物：



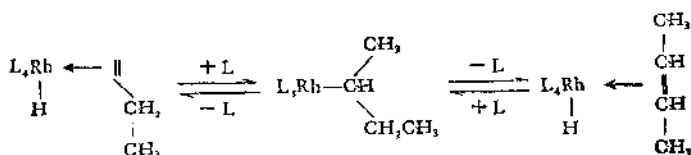
各种有关的实例将在下节中予以介绍。

5.3.6 有各种烃类参与的催化反应举例

1. 异构化反应

对不饱和烃类的异构化反应机理曾做过许多细致研究，它们常常涉及到烯烃对一种金属-氢体系的加成。举例来说，丁烯-1

的异构化反应可以表示为如下的简化反应程序:

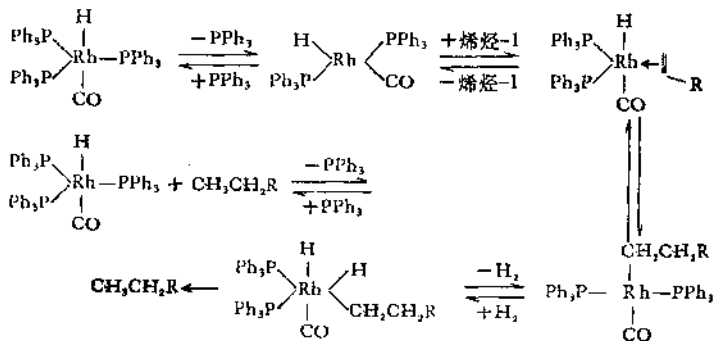


能够促成烃类异构化的催化剂有: $\text{CoH}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{NiBr} \cdot (\text{PPh}_3)_2$, $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 的水溶液和 PdCl_2 的水溶液等。

2. 加氢反应

氢配位化合物在均相加氢反应中的作用可以通过下面介绍的铑化学来加以说明。

铑的催化反应: 铑配位化合物 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 对于端稍烯烃和共轭烯烃能起选择性的均相加氢催化剂的作用。一般机理如下:



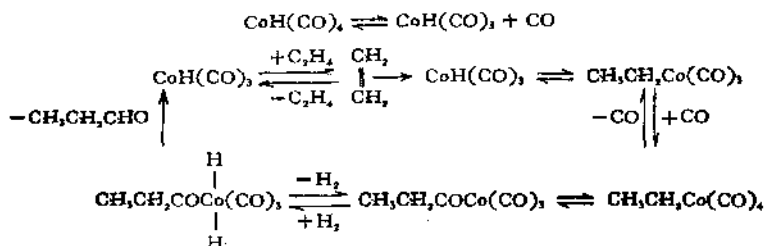
能够作为加氢催化剂的配位化合物有:

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$, $[\text{CoH}(\text{CN})_5]^{3-}$, $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$, $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{IrCl}(\text{H}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, $\text{IrHCl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_3$, $\text{Py}_2(\text{dmf})\text{RhCl}_2\text{BH}_4^*$, $\text{Mo}_2(\text{CO}_2\text{Me})_4/\text{HBF}_4/\text{PPh}_3$, 氯化钨(II) 等。

* dmf = 二甲替甲酰胺。

3. 醛化反应

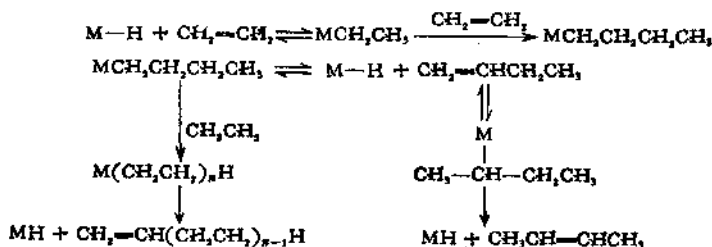
乙烯通过氢配位化合物 $\text{CoH}(\text{CO})_4$ 的醛化反应生成丙醛的典型反应程序如下:



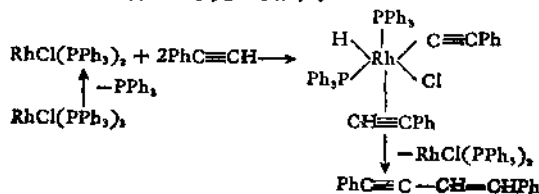
如果用 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 作催化剂, 烯烃-1 的醛化反应转化率可以达到 98%, 生成直链的醛, 反应机理一般与上列程序相似, 不过作用平衡的步骤可能多些。

4. 二聚和齐聚反应

乙烯的二聚和齐聚反应据认为是按照如下机理进行的,在这些过程中都涉及到金属-氢体系向烯烃的加成:



$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 能催化 α -羟基乙炔的二聚作用和苯乙炔的齐聚与多聚作用。二聚作用的机理如下:



能作为烯烃二聚合催化剂的有如下络合物。乙烯聚合为丁烯-1: RhCl_3 的水溶液, PdCl_2 , $\text{CoH}(\text{dppe})_2^*$, 和 $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$ 等。乙烯加丁二烯生成己二烯: RhCl_3 的水溶液、 RuCl_3 的水溶液。丁二烯的齐聚: $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3/\text{PPh}_3^{**}$ 。

5. 催化固氮

过渡金属氢配位化合物化学最有吸引力的一个方面是催化固氮问题。有许多过渡金属氢配位化合物能够同分子氮直接反应, 而且反应是可逆的。已有一些实验结果表明在这类反应中可以生成氨。由于这些工作涉及范围很广的过渡金属氮分子配位化合物, 本专题限于篇幅, 只能从略。

参 考 文 献

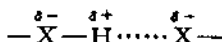
- [1] Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", revised 2nd Ed., Vol 11 (1972).
- [2] E. C. Ashby, "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Academic Press, Vol. 8 (1966).
- [3] B. D. James, "Progress in Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, Vol. 11 (1970).
- [4] J. A. Dilts, E. C. Ashby, AD Reports, 705113 (1970).
- [5] J. C. Bailar, Jr. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Vol. 4, pp. 355—452 (1973).

* $\text{dppe} = 1,2\text{-双二苯膦基乙烷}$ 。

** $\text{acac} = \text{乙酰丙酮基}$ 。

2.6 氢 键^[1]

质子在化学上的另一特征是能形成氢键，这和共价氢原子上的部分正电荷是紧密相关的。当氢原子同另一元素形成共价键时，在氢原子核成键方向的对侧可以认为是相对地缺少电子的屏蔽。如果同氢原子相结合的元素有较高的电负性，例如氟、氧和氮，生成的键是强极性的，偶极的正端 (H) 将会强烈地同其他共价饱和的电负性原子 (仍为氟、氧和氮) 相互作用，这就会生成如下一般型式的键力：



这种键的强度介于 van der Waals 作用力 (约 4 kJ/mol) 和正常化学键 (约 40 kJ/mol) 之间，称为氢键。

物质的许多物理性质可以为这种氢键的存在提供强有力的定性证据。举例来说，在下面图 2.17 中绘示的若干共价型氢化物的

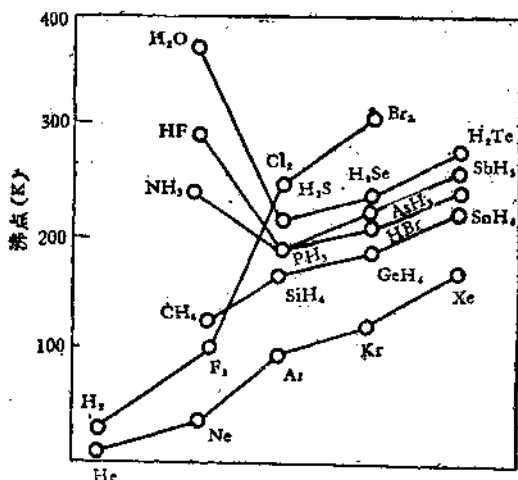
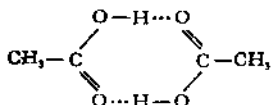


图 2.17 稀有气体和简单氢化物的沸点

沸点与分子量的变化关系图中，清楚地表示出水、氟化氢和氨沸点的异常变化。在一般情况下，这类共价分子的沸点是随着分子量的增大而升高的，也就是沸点随分子间 van der Waals 力的增大而升高。H₂O、HF 和 NH₃ 的反常沸点表现意味着在液态中分子间有着反常强大的相互作用力，并且在气相中这种作用力也是存在的。有很有力的证据表明氟化氢在蒸气相中是聚合的，环状的六聚物看来是主要的聚合物，但也可能存在别样的聚合物种。红外测量也证明在水和氨蒸气中也存在着聚合分子。对于羧酸来说，例如乙酸，对蒸气的精确分子量测定也肯定地证明有双聚分子存在。已经测得在蒸气相中乙酸的缔合焓 $\Delta H^\circ = -3.4 \pm 0.2$ kJ/mol。红外和喇曼光谱研究给出乙酸二聚分子的结构如下：



用凝固点降低法和沸点升高法测定分子量也都证明羧酸在惰性溶剂如苯中的溶液里也存在着类似型式的聚合物。在能自身生成氢键配位化合物的溶剂中，羧酸则同溶剂分子结合到一起，而不是本身缔合，因而在很低的浓度下测得的分子量便是正常的分子量了。

有机化合物的溶解度和一般性质往往能够为分子间或分子内生成氢键提供证据。在电子对给予体溶剂如水、醇、吡啶等溶液中，生成分子间氢键有利于加大溶解度，而在非极性溶剂如苯或四氯化碳中有利于分子内氢键化合物的溶解。化合物的挥发性也有类似的表现：在分子间生成氢键的化合物有利于挥发性减弱，而有分子内氢键的化合物往往有较高的挥发性。一个熟知的例子是邻硝基苯酚，由于它生成了分子内氢键，它同间位和对位异构体相比就有特别高的挥发性。能够生成氢键的溶剂对于盐类的阴离子有特殊的溶剂化作用，而使这些盐在这类溶剂中有较高的溶解度和反应活性，而在极性的不含质子的溶剂中则有所不同。

光谱数据可以为氢键形成提供最直接的物理证据。当 X—H 组合生成了氢键时，X—H 的拉伸频率变低和变宽了。举例来说，

在羧酸单体中羧基在 2380 cm^{-1} 处有一个锋锐的吸收峰,但通过氢键生成双聚分子时,这个谱峰变为一个由 3330 到 2380 cm^{-1} 的宽谱带。从定量数据来看,波数的移动范围可以宽达 $100\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ 。在固体状态下常存在着很强的氢键,并曾通过 X 射线、中子和电子衍射等技术进行过详细的研究。在早期的 X 射线研究中是无法测定氢原子位置的,但例如在甲醇中测得分子间有反常较短的 $\text{O}\cdots\text{O}$ 间距离,并且直链连接的二个甲醇分子之间肯定应有居于中间位置的氢原子,这都证明氢键的存在。氢键可以被限制于生成有限数目分子所形成的集团,例如 HF_2 和羧酸双聚体,或者生成无限的长链,例如在碳酸氢钠中的 HCO_3^- 离子;或者无限的片层,如硼酸;或三维网格结构,如冰。在无机物晶体中生成氢键的最熟知的例子是共价氢化物、氟化物和酸式盐,它们能够很好地说明在固态中形成氢键的结构系列。

6.1 共价型氢化物中的氢键

1. 水

在水(无论固态或液态)中存在的氢键是最典型的。在常温下水是一种液体,而在周期表中与氧相邻的其他元素的氢化物则都是气体。水的许多反常性质都可以从它的结构找到自然的答案。冰在熔化时体积要收缩 8.3% ,液态水进一步升温到 4°C 时还要再收缩 0.012% ,水在 4°C 时的密度最大。这些现象表明由冰到 4°C 水发生了由冰的敞开结构过渡到比较紧密排列的结构。经计算,如果水分子在液态中具有紧密堆积的结构的话,它的密度应为 1.84 g/cm^3 ,而实际上水的密度比此要小得多($1\text{ g/cm}^3, 4^\circ\text{C}$),这表明液态水在结构上仍在很大程度上类似于冰的结构。如果水具有紧密堆积结构,每个水分子应该特征地有 12 个最近邻的其他水分子,但在 $0\text{--}80^\circ\text{C}$ 范围内 X-射线研究表明每个水分子只有 $4.4\text{--}4.9$ 个最近邻的水分子。在低频率下液态水的介电常数基本上与冰的相同。冰的敞开结构绘示在图 2.18 中。

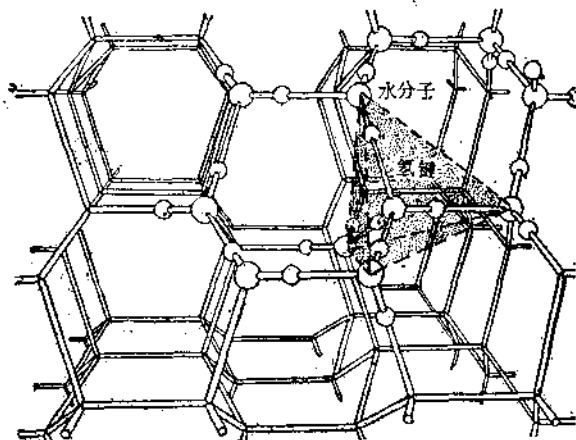
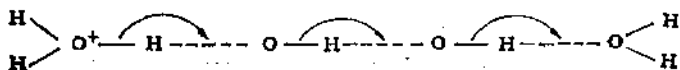


图 2.18 冰的敞开结构

如果考虑到水分子在它的价电子层(氧原子)中有 4 对电子, 它们分别指向一个正四面体的 4 个角顶上, 其中有两对电子为共价结合的两个氢原子所共用, 另外两对电子就为生成氢键给相邻水分子提供了配位位置。在相邻两个氧原子间氢原子的位置并不是对称的。在冰中每个氢原子距一个氧原子为 $0.95 \text{ \AA}$, 而距另一个氧原子为 $1.91 \text{ \AA}$, 也就是说, 就每个氧原子来说, 它有两个较近的相邻氢原子和两个较远的相邻氢原子。

冰和水的这种氢键结构导致了一个非常有趣的结果, 即氢离子和氢氧根离子在冰和水中具有反常的高运动速度, 由于在冰和水中, 氢键结构是无限连续的, 这给电荷提供了一种特殊的转移形式。例如, 质子电荷可以通过一种“分程传递机理”而进行转移, 而无须传输单个的 H_3O^+ 离子, 其传递形式如下:



2. 水合物

当离子型化合物溶解在水中时, 离子的水合作用对于溶液化

学是十分重要的。在结晶水合物中，除了离子-偶极吸引作用之外，氢键也是一种重要的作用力。在离子化合物中，阳离子和阴离子可能有不相称的大小，水分子正好充入空隙中而把异号离子结合到一起，使之成为一种稳定的固态结构。例如 $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 都是具有确定结构的晶体，但没有得到过它们的无水盐。这可能是由于在这两种化合物中的高电荷大阴离子彼此排斥得很厉害，如果没有水分子，它们就不能形成稳定的晶格。一般而言，有些水分子是直接同阳离子配位的，有的不是。所有的水分子要么是通过氢键同阴离子相结合，要么就是通过氢键而同别的水分子相结合。

在有些情况中，中性分子也能生成水合物。这种类型化合物的极限化学式是 $6X \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ ，式中 $X = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Cl}_2, \text{CH}_4$ 等等。它们的基本结构单元是由 20 个水分子组成的 12 面体（图 2.19），每个水分子通过氢键而同其他三个水分子相连接。有半数的氧原子其第四个配位位置由氢原子占据而同相邻的多面体以氢键相联；另外一半的氧原子在它们的第四位置上各有一对孤电子对，它们从邻近的多面体接受氢键。当这些多面体堆积在一起形

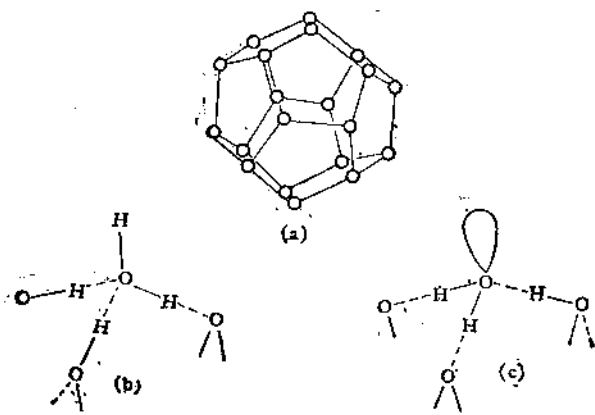


图 2.19 (a) 20 个水分子通过氢键形成的五方十二面体，(b) 十二面体的一个角顶上有向外伸出的氢原子能同相邻的多面体生成氢键，(c) 十二面体的一个角顶有孤电子对可以向相邻多面体接受氢键。

成大的单位时,在结构中形成了相当大的孔穴,就在这个空间里容纳了客体分子X。在这种气体水合物中,客体分子并不是同水化学结合在一起的,而是被宿主包藏在结构里面的,因而把它们叫做包合物(笼形化合物)。由于结构中的孔穴可能不会完全充满,所以化学式 $6X \cdot 46H_2O$ 只能看成是极限化学式,在实际情况中很少能达到这个组成。

包合物并不完全都是水合物。对氢醌、苯酚和类似的有机化合物都能通过氢键结合成宿主晶格。也知道有非氢键结合的宿主结构,主要是由配位聚合物组成的三维晶格。在这类聚合物中,笼体结构往往是通过一些配位体如 CN^- 和 SCN^- 而形成的,因为它们的两端都能同金属原子配位。这类包合物的最好的例子或许是 $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot M$ 型的化合物,其中的M是苯、噻吩、呋喃、吡咯、苯胺或苯酚。

还有一些化合物,它们介于真包合物和氢键结合的水合物之间。例如六水合六次甲基四胺 $(CH_2)_6N_4 \cdot 6H_2O$, 在这种化合物中,六次甲基四胺被捕集在一个由水分子组成的笼体中。与上述

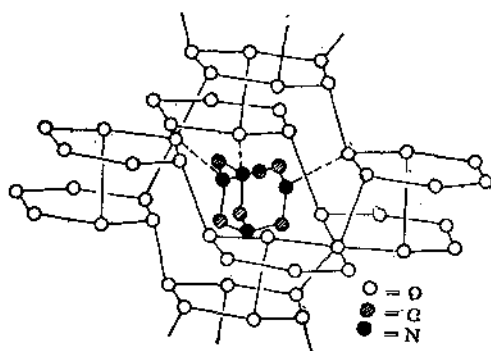


图 2.20 六次甲基四胺的六水合物

气体水合物不同的地方是,六次甲基四胺是通过氮原子而同水分子形成氢键而被捕集在笼子里的。可能由气体水合物的“纯粹”无键结合主-客体关系到离子水合物的紧密结合关系之间存在着一个完整的过渡系列。

对于 HF 来说,通过氢键可以形成两种可能结构,一种是无限的长链,另一种是闭合的环状结构(出现在蒸气中)。固体 HF 是由平面状的锯齿形长链组成的,其中 $F\cdots F\cdots F$ 键角为 120° 。在固态氨中,每个氮原子有 6 个相距 $3.4\text{ \AA}$ 的近邻氨分子,有 6 个相距 $3.9\text{ \AA}$ 的相邻氨分子。这种 6 + 6 配位表明生成了 6 个较弱的氢键。

6.2 氟化物

氟化物生成氢键的特性可以用氟化铵作为例子来加以说明。其他的卤化铵在结构上类似于碱金属卤化物(离子晶格),而氟化铵则不同,它是冰的等电子体,它的结构基本上与冰的结构相同。铵离子和氟离子的配位数都是 4。在二氟化铍中,结构单元 $N_2H_5^+$ 和 F^- 离子通过氢键而结合成层状结构。在碱金属氟氢化物中含有 HF_2^- 离子,氢原子在两个氟离子间处于对称位置并有很强的氢键。质子的这种对称位置已为核磁共振所证实。氟氢化钾和氟氢化铵具有类似的晶体结构,不同点在于,在 KHF_2 中每个 K^+ 离子有 8 个最近邻的 HF_2^- 离子,而在 NH_4HF_2 中,每个铵离子有 4 个较近的相邻 HF_2^- 离子,另有 4 个稍远些的相邻 HF_2^- 离子。这种配置关系都是由氢键造成的。

6.3 酸式盐

在碳酸氢钠 $NaHCO_3$ 中,平面形的 CO_3 基团通过氢键连接成无限的长链,这些链再通过钠离子而结合起来。在 $KHSO_4$ 中,有一半的硫酸氢离子结合成有两个氢桥的双聚体,其余的一半则生成无限的长链。其他的酸式盐例如 KH_2PO_4 , 则能生成三维网络结构。含氧酸本身也因为生成氢键而在性质上受到强烈的影响。其他如氢氧化物、许多有机化合物等也都会由于生成氢键而发生结构上的影响。

6.4 关于氢键的理论

虽然人们一般满足于如下的理解：氢键不过是偶极-偶极或离子-偶极相互作用的一种极端表现，但是迄今为止对于氢键力的本性还没有普遍一致的完好说明。当前关于氢键的定义可以记述如下：当一个氢原子同时和两个或多个其他原子相联结时，其间就存在着氢键。这个定义表明，氢键不可能是一种正常的共价键，因为氢原子只能有一个用于成键的低能轨道(1s)。

前面已经讲过，从物质的宏观现象，例如 NH_3 、 H_2O 和 HF 的反常熔点和沸点表现，可以间接理解氢键的存在。另一方面，从微观的分子数据也能判定氢键的形成，因为氢键的存在会在很大程度上缩短原子之间的距离：有氢键的原子间距离将小于它们的 van der Waals 距离(即两个原子 van der Waals 半径之和)。这已成为区别有否形成氢键的一种实用方法。在表 2.29 中对比了氢键系统的键距和有关原子之间的 van der Waals 距离。设氢键系统的简式为 $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ ，有氢键存在时，由 A 到 B 原子的距离

表 2.29 一些常见氢键的实测距离(pm)同 van der Waals 距离的比较

键 型 $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$	$\text{A}\cdots\text{B}$ 距离 (计算值 ¹⁾)	$\text{A}\cdots\text{B}$ 距离 (实测值)	$\text{H}\cdots\text{B}$ 距离 (计算值 ¹⁾)	$\text{H}\cdots\text{B}$ 距离 (实测值)
$\text{F}-\text{H}-\text{F}$	270	240	260	120
$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$	280	270	260	170
$\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$	280	270	260	170
$\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$	290	280	270	190
$\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$	320	310	300	220
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$	290	290	260	200
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$	290	280	260	190
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$	330	330	300	240
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$	300	310	270	220
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$	340	340	310	240
$\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$	300	320	260	230

1) 根据 Pauling 的 van der Waals 半径计算的。

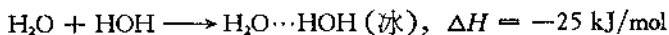
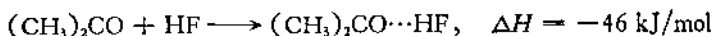
将小于从A到B的 van der Waals 距离。更特征的一点是H和B原子之间的距离也要甚小于它们之间的 van der Waals 距离,也就是说,B原子的电子云被氢核穿透(或压缩)了。

在最典型的氢键情况中,氢原子同时和两个电负性极强的元素相连接着。这个系统往往是直线形的,氢原子靠一个核近些,靠另一个核远些。在表 2.29 的大多情况下假定氢原子同A原子通过一个短的“正常”共价键相连接,又通过一个较长的和较弱的“氢键”同B原子相连接。有时即使A和B是相同的元素,也会有相同的状况。不过有少数重要的例外,即在 $M^+HA_2^-$ 型的酸式盐中,其中A是 F^- 离子或某些有机酸(如乙酸或苯甲酸)的阴离子,在 AHA^- 中的两个键距是相等的,这一类型的氢键可以叫做对称氢键,前述的常见氢键则可以叫做不对称氢键。对称氢键的特点是这种氢键很强,例如在 FHF^- 离子和某些 AHF^- 离子中的氢键是短而强的对称氢键,而其他情况的氢键则是长而弱的不对称氢键。

虽然人们对于对称氢键和不对称氢键曾给以很多的注意,但对这两类键的形成因素还没有足够深入的理解。可以肯定的一点是,对于长而弱的氢键(不对称)来说,可以假定氢原子是以共价键同一个原子相联结,而同另一个原子的关系是静电吸引。显然它同共价结合原子的距离要近些,而同“偶极吸引”原子的距离要远些。但对于如 FHF^- 离子的情况中为什么会生成对称氢键,似乎是较不容易理解的问题。但如果把这种氢键结合情况同乙硼烷中的氢桥键 $B-H-B$ 做一对比,看来问题也并不十分复杂,也可以把 FHF^- 中的键看成是氢桥键,所不同的是在 BHB 中的氢桥键可以描述为三中心二电子键 ($3c2e$),而 FHF^- 中的氢桥键则可以描述为三中心四电子键 ($3c4e$)。另外,由于立体化学因素,在乙硼烷中 $B-H-B$ 夹角为 83.5° ,而在 FHF^- 中为了使二个 F^- 离子的排斥力为最小, $F-H-F^-$ 是直线形的。这样的理论解释似乎是可以接受的。

热力学数据也可以说明当氢原子同电负性最强元素相结合时

可以生成最强的氢键:



L. C. Allen 在 *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6921(1975)中曾对氢键提出了一个简单理论模型, 借以理解氢键的本性和计算氢键的强度. 这个模型包括三个变数: 1) 键的偶极矩 $\mu_{\text{H}-\text{A}}$, 通过它可以求出氢原子上的部分正电荷; 2) 从氢原子接受体分子夺取电子的容易程度 ΔI (假定希有气体原子生成氢键的本领为 0, 氢键的键能应同给体原子的电离能 I_{A} 和最邻近希有气体原子电离势 I_{X} 的差值 $\Delta I = I_{\text{X}} - I_{\text{A}}$ 成正比); 3) 氢键的长度 R . 利用这些数据可以估算氢键的键能:

$$E = \frac{K\mu_{\text{A-H}}\Delta I}{R}$$

式中的 $K = 2.44 \times 10^{18} \text{C}^{-1}$. 关于此模型的进一步讨论建议读者参阅 Allen 的原文. 氢键不但在物理和化学中是重要的, 而且在生命界也是重要的, 例如氢键在 DNA (脱氧核糖核酸) 中碱对的形成也起着重要作用, 这都值得我们对氢键问题予以应有的注意.

参 考 文 献

- [1] J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity", Happer and Row (1979).

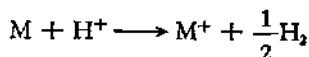
3.1 碱金属元素概论

周期系的 IA 族包括锂、钠、钾、铷、铯和钫六种元素,因为它们的主要成员——钠和钾的氢氧化物是长期以来为人们所熟知的强碱,所以把它们统称为碱金属元素。

碱金属元素是周期性表现得最鲜明和最规则的一族元素。碱金属的原子都有一个能量较高的 ns 态电子,它与核结合得很不牢固,在某种试剂的作用下,甚至在光的辐照下很容易失掉,形成 +1 价的离子。从锂到钫随着原子半径的逐渐增大,失去这个电子的趋势也越来越大。碱金属元素原子的第二电离势很大,失去第二个电子非常困难,所以碱金属元素除在气态单质分子 M 及 M_2 中呈 0 价态外,在化合物中多呈 +1 价氧化态。

碱金属单质都具有银白色金属光泽,都是热和电的良好导体。因为在碱金属单质的晶体中每一个原子只有一个电子参与金属键的形成,原子间的作用力较弱,所以碱金属单质的比重和硬度都特别小,熔点和沸点都比较低。

碱金属的化学性质非常活泼,在常温下就能同卤素、氧气等作用,加热时能同氢气反应形成离子型的化合物 M^+H^- 。碱金属的标准电极电势有很高的负值,能与 H^+ 激烈地反应:



从非氧化性的酸中置换出氢。还能由水,甚至由氢离子浓度很低的碱性水溶液中置换出氢。

碱金属元素的绝大多数盐都能很好地溶解于水中,由于水解作用,其弱酸盐的水溶液都呈碱性。

锂是碱金属元素中原子量最小的一个。因为 Li^+ 离子的半径特别小,电荷密度很高,所以锂的化学同其它五种碱金属元素的化

学有显著的差别。例如，其它碱金属在氧气或空气中燃烧时的主要产物是 M_2O_2 或 MO_2 ，而锂的主要产物却是 Li_2O ；锂最易于同氮气反应生成 Li_3N ；在碱金属中锂和其它元素原子间的化学键共价成分最为显著；氢氧化锂的碱性远比同一族中其他元素氢氧化物的碱性弱；碳酸锂、氟化锂和磷酸锂比其它碱金属元素相应盐的溶解度小得多，等等。锂的这些性质同周期表中处在它右下方的镁比较相近，这是普遍存在于周期系中的对角关系之一。

由于以上原因，本专题将把锂同其它碱金属元素分开，单独讨论。其它五种元素则合在一起讨论，以便进行比较，在归纳其共性的同时指出不同元素的个性，因为两种元素无论它们如何相似，在它们之间总会存在一些差异。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, Jr. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1, Pergamon (1973).

3.2 锂

锂是碱金属元素中最轻的一种元素,它的原子序数为3,原子量为6.94^[1]。锂的原子核周围有三个电子,两个位于K层,一个位于L层,L层的电子是价电子。锂常呈0和+1氧化态(锂的-1氧化态尚未证实)^[2],很明显它是一个碱金属。但是锂和它的化合物总不象其它碱金属那样典型。锂离子具有大的电荷密度和非常稳定的氦型双电子层结构,因而使它具有极化其它离子和分子的巨大能力,但被其它离子极化的可能性却非常小。这一点就大大地影响到锂的化合物的稳定性,也影响着它和其它元素原子、离子和原子团间化学键的类型,这一切都使锂和其它碱金属有显著的差别。

2.1 发现史

Jose de Andrada 于1790—1800年间在瑞典乌托岛(Utö Island)发现了含锂的矿物:透锂长石(petalite)和锂辉石(spodumene)^[3]。J. A. Arfvedson 1817年在透锂长石矿物中发现了新的碱金属——锂。他指出碳酸锂在水中的溶解度很小,氢氧化锂比其它碱金属氢氧化物的溶解度也小得多,还指出锂的化合物和碱土金属的化合物很相似。不久,J. A. Arfvedson又在锂辉石和锂云母中发现了锂。Berzelius在欧洲某些矿泉水中发现了锂,后来(十九世纪)在植物和动物的机体中也发现有锂。

由于这种新元素首先是在矿物中发现的,所以把这个新元素叫做锂(按希腊文原意,锂“*λίθος*”就是“岩石”)。

在1818年Brandé和Davy两人利用电解的方法从氯化锂中制得了少量的金属锂。Bunsen和Matiessen于1855年应用电解氯

化锂的方法制备了足够量的金属锂来研究它的性质。近几十年来,锂在科学技术工作中有了越来越重要的应用,因而它得到了更广泛的研究。

2.2 存在和分布

锂是丰度较大的元素之一。它在地壳中以重量计估计为 $5 \times 10^{-3}\%$ 。锂仅以化合物的形式广泛地分布于自然界中。在很多岩石、土壤、盐湖、海水和动植物机体等之中都发现有锂。但锂的含量都很微少,所以把锂划入稀有元素之列。锂的矿物已知的有 30 多种。其中只有两类矿物——锂的硅酸盐和磷酸盐——是具有实际意义的。锂也以少量杂质的形式存在于许多其它的矿物中。

工业上四种重要的锂资源矿物是:锂辉石、锂云母 (lepidolite)、透锂长石以及磷铝石 (amblygonite)。矿泉和盐湖也是锂的重要来源。已知的天然卤水中含有浓度高达万分之几的有工业价值的锂。例如美国加利福尼亚州的西尔斯湖 (Searles Lake) 就是一个很大的锂源。

1. 锂辉石

锂辉石在目前是锂化学制品的主要工业原料,也是锂的上述四种矿物中储量最丰富的一种。它比锂云母或透锂长石的锂含量都高。锂辉石的化学式为 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ 。它的理论含锂量为 3.75% (8.04% 氧化锂)。锂辉石通常多与其它矿物共生,需要富集,用浮选法富集后,可得到含锂 2.8—3.3% 的精矿 (6—7% 氧化锂)。在美国、加拿大、巴西和扎伊尔等国家都有大量的锂辉石矿藏。

锂辉石是一种单斜系的辉石,具有与 Li^+ 和 Al^{3+} 离子相结合在一起的链状结构硅酸根 $-\text{SiO}_3-$ ^[4]。常常可见到很大的晶体 (长达 16 米)。锂辉石可呈灰色、绿灰色、黄灰色、玫瑰色、黄绿色、淡紫玫瑰色;偶然呈浅蓝色或无色透明。宝石绿色的锂辉石叫做翠绿锂辉石。紫色透明的锂辉石叫做紫锂辉石。锂辉石的晶体在

加热或用紫外线照射时会改变颜色,在阳光作用下也会失去光泽。天然矿物 α - 锂辉石加热到 1000°C 左右会发生可逆的相转变,产生 β -锂辉石^[5]。相转变时体积剧烈地膨胀。 α - 锂辉石的密度约为 3.2 g/cm^3 , 而 β -锂辉石的密度为 2.4 g/cm^3 。

2. 锂云母

锂云母是一种希有的云母。其组成近似于 $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{24}(\text{OH}, \text{F})_3$, 属单斜晶系。晶形呈板状和假六方状。没有生长良好的晶体。通常呈玫瑰红色、淡紫色,有时呈桃红色、白色。含锂约 2% ($4.2\text{—}4.5\%$ 氧化锂)。该矿物常含有一些铷和铯。密度为 $2.5\text{—}3.3\text{ g/cm}^3$ 。它仅在熔化以后才能被酸分解。在津巴布韦、西南非洲和加拿大有较多的锂云母矿。由于锂辉石对锂是一种更为合适的原料,因而锂云母不再作为制备锂化学制品的矿石而被开采了。然而这种矿物仍被用作为陶瓷工业中提供锂素的原料。

3. 透锂长石

透锂长石的化学式为 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, 属单斜晶系。它通常呈灰色和暗灰色,较少呈黄色和无色,有时呈红色或绿色。密度介于 $2.39\text{—}2.46\text{ g/cm}^3$ 之间,它不易同酸起反应。理论上透锂长石含有 2.27% 的锂 ($3.5\text{—}4.5\%$ 氧化锂)。这种矿物在瑞典、西南非洲和南津巴布韦都有发现。透锂长石目前用作玻璃工业中锂的原料,也用作耐火材料中膨胀性低的填充剂。

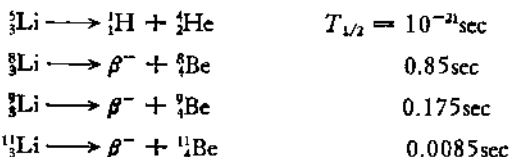
4. 磷铝石

磷铝石的化学组成为 $\text{LiAl}(\text{F}, \text{OH})\text{PO}_4$ 。密度介于 $2.98\text{—}3.15\text{ g/cm}^3$ (随着其中 OH 根含量的增加而降低)。它在硫酸中能完全溶解。氟取代的磷铝石中锂含量为 4.69% (10.1% 氧化锂)。虽然磷铝石的锂含量比其它三种主要矿物都高,但因矿藏很少,目前还不能作为化学用锂的原料。

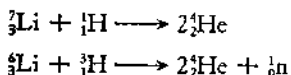
2.3 锂的核性质

天然锂是由两种同位素 ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 组成的。 ${}^6\text{Li}$ 的丰度为 7.42%， ${}^7\text{Li}$ 的为 92.58%。这两种同位素都是非放射性的。 ${}^6\text{Li}$ 的热中子俘获截面为 910 bar； ${}^7\text{Li}$ 的为 0.33 bar。

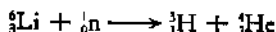
已经用不同的核反应人工制得了锂的四种放射性同位素， ${}^8\text{Li}$ 、 ${}^9\text{Li}$ 、 ${}^{10}\text{Li}$ 和 ${}^{11}\text{Li}$ 。它们的衰变方式^[6]如下：



锂的同位素发生以下的热核反应，放出大量的能量。



按照以下反应可以从 ${}^6\text{Li}$ 制备热核反应中所需要的原料氘。



2.4 金属锂的性质

2.4.1 物理性质

金属锂的一些性质汇列在表 3.1 中。最有趣的性质之一，是它的非常小的密度， 0.534 g/cm^3 。在常温下，是非气态单质中密度最小的一个。在碱金属元素中锂的原子半径最小，所以金属锂的晶格最为坚固，同其它的碱金属相比，它的压缩性最小、硬度最大、熔点最高。

在温度高于 -117°C 时，金属锂具有碱金属的典型体心立方晶体结构。冷冻至 -201°C 时，开始转变为面心立方结构。进一步冷冻会引起更大程度的转变，但是转变不会完全。在略高的温度下，冷加工也能引起由体心立方结构向面心立方结构的转变

在 20℃ 时的晶格常数为 $3.50 \text{ \AA}^{[7]}$ 。电导约为银的五分之一。

表 3.1 金属锂的性质

原子序数	3
原子量	6.94,
原子体积	$13.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$
电子结构	$1s^2 2s^1$
电离势	
第一	124 kcal/mol
第二	1743 kcal/mol
第三	2822 kcal/mol
电子亲和势	12.5 kcal/mol
晶体结构	体心立方结构
晶格常数	$3.50 \text{ \AA}$
原子半径	$1.45 \text{ \AA}$
密度	0.534 g/cm^3
压缩系数	$8.8 \times 10^{-6}/\text{bar}$
热传导系数	0.17
电阻系数	8.6
比磁化率(18–20℃) ^[1]	0.50×10^{-6}
极化系数 ^[1]	1.7
被极化系数 ^[1]	0.075
定压热容, $C_p^\circ(298\text{K})$	$5.887 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$
熵, $S^\circ(298\text{K})$	$6.594 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$
熔点	179℃
熔化热, ΔH_m	$0.7171 \pm 0.0037 \text{ kcal/mol}$
升华热, ΔH_s	
单原子气体	$38.41 \pm 0.40 \text{ kcal/mol}$
双原子气体	$50.41 \pm 0.90 \text{ kcal/mol}$
沸点	
总气体混合物, 1atm	1347℃
单原子气体, 1atm	1365℃
蒸发热, ΔH_v	35.16 kcal/mol
离解热, $\Delta H_d(0\text{K})$	$25.76 \pm 0.10 \text{ kcal/mol}$

锂不大容易挥发。其蒸气压随温度变化的情况可用公式 $\lg P_{\text{mm}} = 12.9992 - \frac{8442.53}{T} - 1.64038 \lg T + 2.5968 \cdot 10^{-4}T$ 来表示, 表 3.2 为按该式计算所得结果^[8]。在蒸发时形成单原子分子和双原子分子的平衡混合物。锂蒸气能使火焰呈红色。锂能很好地溶解在汞中; 但溶解度较其它碱金属差一些。随着温度的升

表 3.2 不同温度下锂的蒸气压

温 度 (°C)	蒸气压 (mmHg)
180.7	$1.41 \cdot 10^{-10}$
402	$1.06 \cdot 10^{-4}$
502	$3.68 \cdot 10^{-3}$
602	0.0562
702	0.488
802	2.82
902	12.1
952	22.8
1022	41.0
1052	70.5
1077	91.0

高,锂在汞中的溶解度也随着增大。除铁以外,锂几乎容易同所有的金属熔合在一起^[5]。

2.4.2 化学性质

金属锂是非常活泼的。在合适的条件下,它能同稀有气体以外的大多数非金属及许多金属发生反应。锂能同卤素反应生成卤化锂,不过反应不象其它碱金属那样容易。很纯的锂在室温下不易同干燥的氧反应。但是在 100℃ 或更高的温度下,它同氧反应生成 Li_2O 。在类似的条件下,钠却生成过氧化物。氧族其它元素的单质在较高的温度下能同锂反应形成相应的化合物。在高温下锂同碳反应生成碳化锂 Li_2C_2 。在接近锂的熔点时,锂同氢很容易发生反应生成氢化锂 LiH 。从热力学上看,该化合物比其它碱金属的氢化物更稳定。

锂的新切开断面有金属光泽,但暴露在湿空气中时,会迅速地失去光泽。表面开始变黑,更长时间暴露于空气中则变成白色。生成的化合物是氮化锂、氢氧化锂、一水合氢氧化锂,最终生成碳酸锂^[9]。锂在高温下在空气中燃烧,发出浅蓝色的火焰。反应进行极其猛烈和危险,并且一旦着火难于熄灭。反应放出浓厚的白烟,其中可能含有锂的氧化物。

块状的金属锂也能迅速同水反应，放出氢气并形成氢氧化锂的溶液。其反应不象钠同水的反应那样剧烈，这可能是因为锂不象钠那样在反应过程中熔化的缘故。象其它碱金属一样，粉末状的锂同水发生爆炸性反应。

盐酸、硝酸和稀硫酸能猛烈地同锂反应，锂同浓硫酸仅能缓慢地反应。

锂能同有机化合物及其卤素衍生物反应，生成相应的锂的有机化合物。这些化合物在有机合成上有着重要的意义。

2.5 锂的提取工艺、金属锂的制备及应用

锂矿的特点是含锂量不高，化学分解过程又很复杂，因此就需要预先经过选矿加以富集。

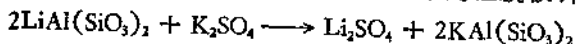
在工业中，已有多种锂矿石的选矿方法，如拣选、热选、重悬浮液选、磁选和浮选等方法。在近代的选矿工艺中常把几种选矿方法联合使用，譬如采用重悬浮液选结合浮选，拣选结合热选等。采用综合流程，不仅有利于提高提取率，而且也有利于原料的综合利用。

2.5.1 锂的提取工艺

制取锂的原料，主要的是天然的复合硅酸盐，它们都是一些比较稳固和很难分解的化合物。分解这些硅酸盐的方法有几十种之多。这些方法都是以能够选择性提取锂为基础的。下面提及的是一些较为普遍采用的方法。

1. 硫酸盐法^[4]

将锂辉石同硫酸钾一起烧结。这时矿石中的锂就被钾置换。



反应的结果使锂辉石中的锂转变成可溶于水的硫酸锂，其它成分与钾一起生成新的硅酸盐矿物——白榴石， $\text{KAl}(\text{SiO}_3)_2$ 。

要使上述反应得以顺利进行,温度应不低于 1000℃。一般是在 1100℃ 的温度下进行烧结,并需不断地搅拌炉料。

硫酸钾与锂辉石的反应是可逆的,要达到烧结的目的,必须用过量的硫酸钾,而硫酸钾是比较昂贵的。曾研究过用廉价的硫酸钠代替硫酸钾的问题,发现单用硫酸钠时温度升到 900℃ 以上炉料就熔融了,硫酸钠变成“锂辉石玻璃”,提取工艺无法继续进行。但如果用硫酸钾和硫酸钠的混合物 (1:1),则既不降低分解的程度,还可以把烧结的温度降低到 950—1000℃。

将上述烧结块用水提取。由于硫酸锂的溶解度是随着温度的升高而降低的,因此,用冷水进行浸取比较好。

浸取时, Mg、Al、Fe 及其它杂质也同硫酸锂、硫酸钠及硫酸钾一起进入溶液。可以加入少量的 NaOH 或 K_2CO_3 使这些杂质沉淀出来。

蒸发锂、钠、钾的硫酸盐溶液,使硫酸钾在冷却时由溶液中结晶出来。将硫酸钾与溶液分离,这部分硫酸钾可用于下次烧结工艺中。然后在沸热的滤液中加入饱和 Na_2CO_3 溶液使碳酸锂沉淀出来。但沉淀得并不完全,部分的锂仍留在溶液中。这部分锂可用两种方法回收。一种方法是蒸发溶液,把所得钠、钾、锂的硫酸盐混合物再合并到烧结过程中去。但是这种方法会使硫酸钠逐渐积累起来,而这种积累应该是有一定限度的。另一种方法是在溶液中加入氟化钠使留在溶液中的锂以氟化物的形式沉淀出来。为了把氟化锂处理成碳酸锂,可以将氟化锂与碳酸钠一起熔融:

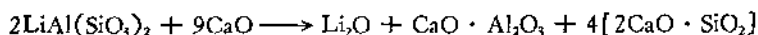


然后用热水浸取氟化物。硫酸盐分解法在很长一段历史时间内曾是处理含锂原料的唯一工业方法。这不仅适用于锂辉石,而且也可以用于处理锂云母等。

2. 石灰法

将含锂的矿石同石灰或石灰石一起烧结,然后用水分解烧结块。浸取液经过多次蒸发,即可从溶液中结晶出氢氧化锂。锂辉

石与氧化钙在 1000℃ 时的反应可用下列反应式来表示^[5]:

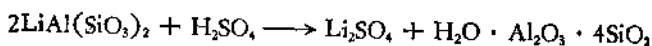


石灰法的主要优点是适用性很强,因为它可用来分解几乎所有的锂矿石。石灰法的反应过程不需要稀缺的物料。其缺点是要求精矿中锂的含量很高,因为在烧结时,石灰会使精矿贫化;在浸取烧结块时得到的是氢氧化锂的稀溶液,因而蒸发时就需要体积庞大的设备,并且要消耗大量的热和花费大量的时间。

美国福特公司提取锂的工艺就是将 α - 锂辉石与 3.7 倍重量的石灰石混合进行煅烧。将所得的烧结块经粉碎、浸取、蒸发和结晶等一系列处理,从净化的溶液里制得一水合氢氧化锂。

3. 硫酸法

首先提出用硫酸分解锂辉石的是 R. B. Ellestad 和 K. M. Leute^[5], 这种方法的原理是在温度 250—300℃ 下按以下反应式用硫酸分解 β - 锂辉石:



在反应中,锂辉石中的铝硅酸盐同硫酸发生离子交换,使锂辉石中的锂被氢置换,而矿物的结构实际上并未被破坏,所得的化合物 $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 也不溶于水中。可用水浸取反应混合物,再用碳酸钠从浸取溶液中把锂以碳酸盐的形式沉淀出来。上述置换只对 β - 锂辉石是可能的,而 α - 锂辉石则与硫酸实际上不起作用。用硫酸直接分解未煅烧过的锂辉石时,转入溶液中的锂只占矿石中含锂量的 4%^[5]。硫酸能够分解 β - 锂辉石是因为锂辉石转变成 β - 变体时,化学活性剧烈地增加了。显然这与锂辉石在上述转变中晶体结构的变化直接有关。

美国锂业公司就是用硫酸法从锂辉石中提取锂的。硫酸法也可应用于锂云母。一种更新的方法是将锂云母和硫酸的混合物加热至恰好低于锂云母的熔点,然后用水浸取混合物以获取硫酸锂的溶液。

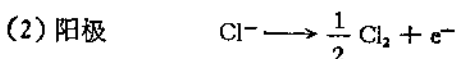
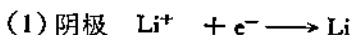
4. 天然卤水中锂的提取

天然卤水和某些盐湖水都可成为锂的工业原料。例如美国加利福尼亚州的西尔斯湖就是一个很大的锂源，湖水中锂的浓度低于 100ppm。一般并不是单独为了制取锂而加工卤水的，从卤水中还可制取硼砂、碳酸钾、氯化钠、硫酸钠和氯化镁等，在加工过程中使溶液中的锂得到浓集，将锂沉淀为 Li_2NaPO_4 ，再将混合磷酸盐转变成碳酸锂，即可作为制备其它锂化合物的原料。

应该指出有人提出采用溶剂萃取法来提取锂的可能，因为萃取法具有选择性高、工序短、生产连续化，易于实现自动化控制等优点。

2.5.2 金属锂的制备

Davy 和 Brandé 各自独立地在 1818 年利用电解氯化锂的方法制备了少量的金属锂。Bunsen 和 Mattiessen 在 1855 年用电解氯化锂的方法制出了大量的金属锂。Guntz 首先建议用电解熔融的氯化锂-氯化钾混合物的方法来制备金属锂^[10]。这也是现代工业中采用的主要方法。电解过程的半电池反应为：

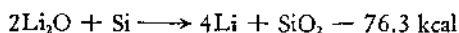
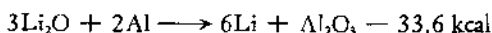


产生的锂和氯的重量比为 1.00:5.11。

制备金属锂的电解槽用低碳钢作外壳，外壳本身既是盛熔融盐的容器，也是电解槽的阴极，槽内插有石墨阳极。一开始在电解槽中装入约 55% 氯化锂和 45% 氯化钾的混合物。电解质混合物约在 400℃ 熔化，该温度大大地低于单独氯化锂的熔点 (610℃)。为使初装入的电解质熔化，可采用辅助加热器。熔体开始导电后，由电解槽内阻所产生的热量就足以使电解质维持熔化状态。在阴极上析出的锂，飘浮到电解质的表面上，可连续取出。氯气在阳极上导出。可继续补充氯化锂。在正常的情况下，无需停车检修，电

解槽可连续运转几个月。槽压为 6.0—6.5V。

由于用熔盐进行工作时经常会碰到困难,因此,人们不止一次地尝试用电解氯化物非水溶液的方法来制备金属锂^[9],但这种方法并未应用到工业上。近几年来,制备金属锂的热还原法很引人注意,可以用铝或硅来还原锂的氧化物,



氧化锂的还原作用是吸热反应,而锂又是一个十分活泼的金属,因此,这个反应只能在高温和高真空的条件下进行。

用电解法或其它方法制得的金属锂,往往都含有机械夹杂物和杂质(Na、K、Mg、Ca、Fe、Si和Al等)。因此,常常需要将粗制金属锂精炼。根据对最终产品纯度的不同要求,可以采用不同的精炼方法。

为了除去机械杂质,可将粗锂再熔化,借比重不同除去机械杂质。熔化金属锂时通常采用铁坩锅。为了熔炼出特别纯的锂,有人建议采用内部衬有氟化锂(LiF的熔点为848.1℃,它在低于800℃时对熔态锂是稳定的)的氧化锆坩锅^[10]。为了防止空气对熔融金属锂的作用,可以在它的表面覆盖上一层石蜡油,或者在惰气氛中熔炼。

除去金属锂中的钾和钠是比较困难的,因为它们的化学性质很相近。常用的方法是氢化法。因为氢化钾和氢化钠在425—500℃即分解,而氢化锂在500℃下的离解压却只有0.07mmHg,所以在700—800℃用氢气可将金属锂氢化为熔融的氢化锂(熔点686.5℃),而杂质钾和钠则呈蒸气逸出,这样就把钾和钠清除掉了。然后在真空中加热(1000℃)分解氢化锂,即得更纯的锂^[11]。

在低压下用蒸发的方法精制锂也有很大的实际意义。由于大部分杂质如钠、钾等的蒸气压比锂的蒸气压大得多^[8]。所以用这种方法几乎能使这些杂质全部除去。

值得注意的是使氧化钙同锂辉石在高温下作用生成氧化锂,并在高温、高真空下进行还原(用硅或硅铁),可以直接自锂辉石制

得金属锂⁽¹³⁾。

2.5.3 金属锂的应用

随着对锂各种性能的进一步研究，金属锂的应用范围日益扩大。

1. 用作原料

在许多反应中锂用作原料或化学中间产物。锂的无机化合物可以用金属锂同单质直接化合来制备，如果要求非常纯的产品时，可以用锂同气态化合物的反应来制备，例如用锂和硫化氢制备硫化锂等。

2. 用作还原剂

金属锂溶于液氨和乙醇的混合溶剂中可用来还原含芳环的有机化合物（Birch 还原）。象甾族化合物那样贵重的有机化合物就是利用这样的方法来还原的。虽然应用金属锂成本很高，但是，在某些情况下，由于锂比钠可以使许多贵重的产物有更高的产率，所以在这些情况下用金属锂还是合算的。

3. 金属锂可用作聚合反应的催化剂

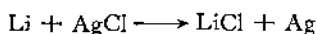
金属锂，通常以分散相的形式用于聚合丁二烯、异戊二烯、苯乙烯和丙烯酸酯这样的单体。它还应用于生产共聚物。

4. 锂化学电池

近十多年来，在研究把金属锂应用于化学电池中作为阳极材料方面出现了很多的工作。由于锂的当量很小，因此用锂为阳极的电池具有较高的能量密度。锂化学电池能够在低于室温或高温下使用。

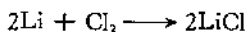
在低温下使用的锂化学电池中，所用的阴极材料在大多数情况下是金属卤化物，电解质一般是有机液体，其中含有一些可溶性

的盐以增加导电性。曾经使用过的几种盐有高氯酸锂、六氟磷酸锂、六氟砷酸锂和硫化锂。例如,锂-氯化银电池,它的总电池反应如下:



在这个电池中用氯化银作阴极。电解质是含有氯化锂和氯化铝的碳酸丙烯酯。在这种型式的电池中,阴极材料一般不是导体,所以要同一种惰性导体如石墨混合起来,并把这样的混合物压结在一个金属网上。

高温电池以熔盐作为电解质,所以它必须在高于电解质熔点的温度下工作。例如锂-氯二级电池,它的总反应如下:



用渗有氯气的多孔石墨作为阴极,电解质是熔融的氯化锂和氯化钾。

5. 锂的合金

最初,锂的工业应用是作为制备合金的原料。曾用锂和其它金属来生产一种铅合金(0.4%Li, 0.7%Cu, 0.6%Na, 其余部分为Pb)以增加铅的硬度,这种合金曾应用于制造火车机车的轴承。

锂几乎能同所有的金属熔合。含锂25—65%、比重为1—1.5的超轻锂铍合金尤为重要。这种超轻合金的特点是既有很高的硬度又有很高的耐蚀性,并且在加入铝和锌后,这些特性更有所加强。

现在,锂用来生产一种叫做X2020的铝合金(1.1%Li, 4.5%Cu, 0.5%Mn, 0.2%Cd, 其余部分为Al)。这种合金具有高的强度和低的密度。同标准的飞机铝合金相比,它在更高的温度下仍能保持较高的强度。

一种牌号为LA141的锂镁合金含14%Li、1%Al和85%Mg。在镁中加入足够量的锂,会使镁的正常六方型晶体结构转变成体心立方型结构。这种合金与镁比较起来具有更好的延展性和更容

易加工。它具有很高的强度和很低的密度(1.35)，常用于航空机件和宇宙航行器中，也有限地用来作某些军车上的装甲板。

新近有人报道了一种含锂的液态半导体合金 Li-Pb^[4]。

6. 其它应用

锂在有色金属合金和黑色金属合金的冶炼中，用作一种重要的脱氧剂、脱硫剂和除气剂。金属锂还可用来清除稀有气体氦和氩中的痕量氮。近十多年来，锂在新的技术部门——核能的生产和转化方面得到了越来越广泛的应用。锂的热容量较大，在宽广的温度范围(179—1336℃)内为液体状态，导热率较高，液态锂的粘度小和比重小，以及在反应堆的工作温度(500℃)下，锂的蒸汽压只有千分之几毫米汞柱^[6]等，这些性能对于锂作为反应堆的载热剂来说都是很有利的。

2.6 锂的重要化合物

从表 3.3 所列的数据可以看出锂和其它碱金属在性质上有较大的差异。这种性质上的差异也反映在锂与其它碱金属的化合物上。

表 3.3 碱金属的性质

	Li	Na	K	Rb	Cs
原子序数	3	11	19	37	55
原子量 ^[1]	6.941	22.98977	39.0983	85.4678	132.9054
原子半径 ^[12] (Å)	1.45	1.858	2.272	2.475	2.655
离子半径(Å)	0.590	0.99	1.37	1.52	1.67
电负性 ^[16]	0.97	1.01	0.91	0.89	0.86
电离势(kcal/mol)	124	118	100	96	90
熔点 ^[13] (℃)	179	97.81	63.65	38.89	28.5
沸点 ^[13] (℃)	1347	892	774	688	690

在碱金属中锂离子半径最小，所以它的电荷密度最高，这是锂区别于其它碱金属元素的一个重要因素。

离子型锂化合物的晶格能较其它碱金属相应的化合物为高。含有小阴离子的锂化合物同其它碱金属的同类物相比有着更高的生成热。

表 3.4 汇列了根据 Born-Haber 循环求得的碱金属卤化物的热力学数据。数据表明在碱金属中,锂具有最大的升华热和电离势,这两者都使锂化合物的生成热减小。但是,晶格能是最重要的贡献因素。在卤素相同的卤化物系列中,由于锂离子的半径最小,因而锂盐的晶格能最大。氟化锂的晶格能大到使它有最大的生成热。但是,氯化锂、溴化锂和碘化锂的生成热在相应的同类卤化物中为最低。这种和氟化物相反的情况是由两个因素引起的:第一

表 3.4 碱金属的卤化物的热力学数据¹⁾

卤化物	Li $S = 38.4$ $I = 124$	Na $S = 25.8$ $I = 118$	K $S = 21.3$ $I = 100$	Rb $S = 20.5$ $I = 96$	Cs $S = 18.8$ $I = 90$
氟化物					
$\frac{1}{2}D = 18.9$	$Q = 146.2$	$Q = 135.8$	$Q = 134.3$	$Q = 131.1$	$Q = 126.8$
$E = 83.5$	$U = 244$	$U = 215$	$U = 191$	$U = 183$	$U = 171$
氯化物					
$\frac{1}{2}D = 28.9$	$Q = 98.0$	$Q = 97.6$	$Q = 104.1$	$Q = 102.9$	$Q = 103.6$
$E = 87.3$	$U = 202$	$U = 183$	$U = 167$	$U = 161$	$U = 154$
溴化物					
$\frac{1}{2}D = 26.7$	$Q = 83.9$	$Q = 86.5$	$Q = 94.0$	$Q = 92.8$	$Q = 94.5$
$E = 82.0$	$U = 191$	$U = 175$	$U = 160$	$U = 154$	$U = 148$
碘化物					
$\frac{1}{2}D = 25.5$	$Q = 64.8$	$Q = 68.4$	$Q = 77.9$	$Q = 78.7$	$Q = 80.4$
$E = 75.7$	$U = 177$	$U = 162$	$U = 149$	$U = 145$	$U = 139$

1) S ——升华热; I ——电离势; $\frac{1}{2}D$ ——离解能; E ——电子亲和势; Q ——生成热; U ——晶格能, 所有能值均以 kcal/mol 为单位。

个因素,对于氯、溴、碘这些较重的卤原子来说,其单原子气体的生

成热较大；第二个因素，也是非常重要的因素，在卤化锂系列中，由于氯、溴、碘等阴离子的半径较大，使得这些卤化锂的晶格能大大低于氟化锂的晶格能。

由表 3.5 汇列的数据可以看出，锂在碱金属中具有最大负值的标准电极电势。正象晶格能是支配碱金属卤化物生成热的最重要因素一样，水合能是决定标准电极电势的最重要因素。

表 3.5 碱金属元素的标准电极电势 ($M = M^+ + e^-$)

元 素	E^0 (V)
Li	-3.045
Na	-2.714
K	-2.925
Rb	-2.925
Cs	-2.923

表 3.4 的数据指出，锂的电离势和升华热都是最大的，这本应使锂的标准电极电势有最小的负值。但是由于锂离子的半径最小，以至它的水合能非常大足以抵消其它因素的影响。

锂离子的水合能很高，这也是一些锂的可溶性化合物有较高溶解度的部分原因。现将碱金属氯化物的摩尔溶解度比较在表 3.6 中。

表 3.6 25℃碱金属氯化物在水中的溶解度⁽¹⁷⁾

氯化物	Li	Na	K	Rb	Cs
溶解度 (mol/l)	10.8	4.52	3.54	4.00	3.89

由于锂离子的高水合能，同其它碱金属化合物相比，在固相中锂化合物应当具有形成稳定水合物的较大趋势。实际情况确是如此，锂的氯化物、溴化物、碘化物以及其它一些化合物较普遍地能以水合物的形式存在。

由于锂离子半径小，电荷密度大，所以在某些情况下，锂化合物中的化学键要比其它碱金属相应化合物中的化学键有更显著的共价性。

2.6.1 锂和其它金属所生成的化合物

由于锂具有很高的电正性，它能和许多非过渡金属形成一系列的化合物。这些金属间化合物既硬且脆，并且一般地讲，它们的熔点都比金属锂本身的熔点高。当然这些化合物比金属锂要不活泼得多。大多数金属间化合物会慢慢地同空气反应直到化合物被作用完。金属间化合物可以用熔化适当化学计量比的组分金属来制备。不过反应可能很激烈，在实验中可能会有一定的危险性。锂的一些二元金属间化合物汇列在表 3.7 中。

表 3.7 含锂的二元金属间化合物

体系与化合物	相 转 变	温 度 (°C)
Li-Al 体系		
LiAl	熔 化	718
Li ₂ Al	固液异组成	522
Li-Bi 体系		
Li ₃ Bi	熔 化	1145
LiBi	晶 形 转 变	400
	固液异组成	415
Li-Ca 体系		
Li ₂ Ca	固液异组成	231
Li-Pb 体系		
Li ₂ Pb ₃	固液异组成	~650
Li ₂ Pb ₂	熔 化	726
Li ₃ Pb	固液异组成	658
Li ₄ Pb ₃	固液异组成	642
LiPb	熔 化	482
Li-Hg 体系		
LiHg ₃	固液异组成	235—240
LiHg ₂	固液异组成	339
LiHg	熔 化	595±5
Li ₂ Hg	固液异组成	373
Li ₃ Hg	熔 化	~375
Li ₅ Hg	固液异组成	165

续表 3.7

体系与化合物	相 转 变	温 度 (°C)
Li-Si 体系		
Li ₄ Si	晶 形 转 变	540
	固液异组成	635
Li ₃ Si	熔 化	760
Li-Sr 体系		
Li ₂₃ Sr ₆	固液异组成	152
Li ₂ Sr ₃	固液异组成	198
LiSr ₇	在 510°C 以上安定	
	熔 化	583
LiSr ₄	晶 形 转 变	197
	固液异组成	497
Li-Tl 体系		
Li ₄ Tl	固液异组成	381
Li ₃ Tl	熔 化	447
Li ₄ Tl ₂	熔 化	448
Li ₂ Tl	固 相 分 解	381
LiTl	熔 化	~510
Li-Sn 体系		
Li ₂₂ Sn ₃	熔 化	765
Li ₇ Sn ₂	熔 化	783
Li ₉ Sn ₂	固液异组成	720
Li ₂ Sn	固液异组成	502
LiSn	熔 化	485
LiSn ₂	固液异组成	326

2.6.2 氢化锂 LiH

在工业上和实验室制备氢化锂的方法，都是令仔细净化过的氢气同熔融的金属锂在高温下直接作用。在工业上是先把金属加热到它开始与氢气反应，反应一旦开始之后，就不需再加热，因为反应热已足以维持反应继续进行所需的高温了。在实验室里，少量的氢化锂可以在铁容器里于 600—700°C 进行金属锂的氢化来制备^[18]。如果在原料中有杂质存在，则在反应过程中有引起爆鸣和燃烧的可能。产物应当在惰性气氛下处理以避免沾污和着火。

将粒度很小的金属锂在石蜡中的悬浮体进行氢化，也可以制备氢化锂。反应进行完毕以后，使石蜡凝固，在这种状态下氢化锂可以保存很长的时间^[4]。

1. 物理和化学性质

氢化锂的性质汇列在表 3.8 中。氢化锂是一种由锂离子和氢阴离子组成的典型离子型化合物。晶体属面心立方系，每四个

表 3.8 氢化锂的一些性质

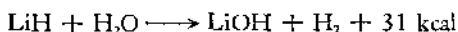
熔点	686.5°C
熔化热, ΔH_m	7.0 ± 2.0 kcal/mol
分解温度	$\sim 972^\circ\text{C}$
定压热容, C_p° (298K)	6.689 cal/mol · deg
熵, S° (298K)	4.788 cal/mol · deg
生成热, ΔH_f° (298K)	-21.666 ± 0.026 kcal/mol
生成自由能, ΔG_f° (298K)	-16.368 kcal/mol
晶格能(实验), U	219.9 kcal/mol
密度(20°C)	~ 0.77 g/cm ³
式量	7.948

LiH 组成一个单胞，晶格常数为 $4.1 \text{ \AA}$ 。其晶体外形随着制备条件的不同，可以是白色的晶体粉末，可以是具有结晶断面的玻璃乳光体，也可以是针状结晶体。电解熔融的氢化锂时，在阴极上析出金属锂，阳极上放出氢气。氢化锂与水反应，能放出氢气，这也证明在氢化锂中氢是带负电荷的。分子轨道理论关于 LiH 的计算表明在氢原子上确有过剩的负电荷^[19]。在碱金属氢化物中，以氢化锂的类盐性最强。

氢化锂是碱金属和碱土金属氢化物中最稳定的。氢化锂在室温下，在干燥空气或者氧中都是稳定的；但是在潮湿的空气中，它能被大气的水分慢慢地分解。当空气的湿度很高时，粉末状的氢化锂会自燃。

氢化锂是一种很强的碱。如同其它的强碱一样，氢化锂会侵蚀皮肤，应当小心操作，避免接触。氢化锂不溶于一般有机溶剂中。氢化锂按照典型的方式同质子溶剂反应，产生氢气以及溶剂

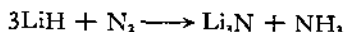
本身电离形成的共轭碱，氢化锂与水按下式而非常猛烈地反应：



生成氢氧化锂的溶液；与氨按 $\text{NH}_3 + \text{LiH} \longrightarrow \text{LiNH}_2 + \text{H}_2\uparrow$ 反应生成氨基锂的溶液；与醇按 $\text{ROH} + \text{LiH} \longrightarrow \text{ROLi} + \text{H}_2\uparrow$ 反应生成烷氧基锂溶液。

如果把氢化锂曝置在太阳光下，则它的颜色将发生变化，起初形成玫瑰色，接着变成灰色，最后变成天蓝色。在紫外线的作用下，氢化锂也会变成天蓝色，看来这是由于氢化锂部分地分解生成胶态锂所引起的^[9]。

氢化锂同氧在常温不起反应，只有在赤热温度下才起反应。氢化锂与氮一起加热时，生成锂的氮化物：

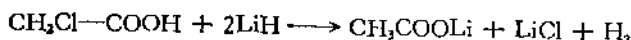
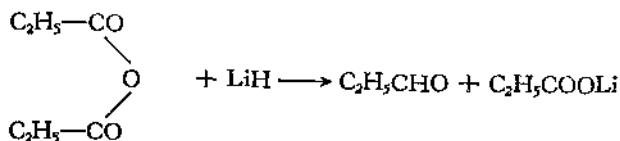
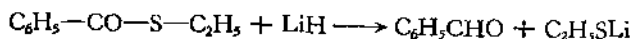
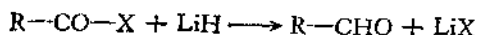


氢化锂能同许多无机卤化物发生置换反应，而生成锂的卤化物和新的氢化物。



氢化锂也有形成复合氢化物的倾向。例如，氢化锂与氯化铝在乙醚或四氢呋喃中相互作用生成氢化铝锂 (LiAlH_4)： $4\text{LiH} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{LiAlH}_4 + 3\text{LiCl}$ 。

氢化锂和氢化铝锂都是很强的有机官能团还原剂，能进行以下一些反应^[20]：



在上面的反应方程式中，R 为脂肪族或芳香族的有机基，X 为氯原子或溴原子。

在不发生氧化还原反应的情况下，氢化锂可表现出典型的强

碱性能。它能催化有机体系中酮和烯醇的互变异构反应，并且能引起如乙醛、丙酮和一些酯的缩合作用。

2. 应用

氢化锂在军事上和其它方面用作高效的氢源，因为 7.95 克氢化锂与水反应即可得到 22.4 升氢气(标准状况下)。氢化锂在工业上用于制备氢化铝锂，氢化锂也用于制备硼氢化锂 LiBH_4 。硼氢化锂也是一个强还原剂。氢化锂还可用于制备合成维生素 A 的中间体。

2.6.3 卤化锂

1. 氟化锂 LiF

在工业上和实验室中，氟化锂都是用氢氧化锂或碳酸锂同氢氟酸反应来制备的。

氟化锂的性质汇列在表 3.9 中。氟化锂是一种白色晶体，具有氯化钠型的晶体结构，单胞是由四个 LiF 分子组成的。在 LiF 的晶体中 Li 原子和 F 原子的核间距相当好地遵循加合定则。两原子半径的和为 $1.50 \text{ \AA} + 0.67 \text{ \AA} = 2.17 \text{ \AA}$ ；由实验测得的核间距是 $2.05 \text{ \AA}$ 。

表 3.9 氟化锂的性质

熔点	848.1°C		
熔化热, ΔH_m	$6.474 \pm 0.005 \text{ kcal/mol}$		
沸点	1693°C		
定压热容, C_p	9.994 cal/mol · deg		
熵, S°	$8.523 \pm 0.005 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$		
生成热, $\Delta H_f^\circ (298\text{K})$	$-146.5 \pm 0.6 \text{ kcal/mol}$		
生成自由能, $\Delta G_f^\circ (298\text{K})$	-139.7 kcal/mol		
晶格能, U	$\sim 245.1 \text{ kcal/mol}$		
密度	2.64 g/cm^3		
式量	25.94		
晶体结构	氯化钠型结构		
溶解度 (mol/1000gH ₂ O)	0.0464 (0°C)	0.0513 (25°C)	0.0522 (35°C)

氟化锂是碱金属氟化物中最难溶的一种，在这一点上氟化锂与碱土金属的氟化物颇为相似。由表 3.9 可见氟化锂在水中的溶解度随着温度升高而稍有增大^[5]。

氟化锂不生成水合晶体。有氨存在时，其溶解度会显著地降低，当水和氨的比为 1:1 时，其溶解度约减少一半左右。加入氢氟酸会增大氟化锂在水中的溶解度。这是由于氟离子转变成氟氢离子 HF_2^- ，而使固体氟化锂进一步溶解的缘故。

氟化锂几乎不溶于盐酸，易溶于硝酸和硫酸。它不溶于乙醇、丙酮、吡啶、乙酸甲酯，难溶于乙酸乙酯。

氟化锂是碱金属氟化物中最稳定的，在氟化锂的蒸气中存在有 LiF 、 Li_2F_2 和 Li_3F_3 。 Li_2F_2 和 Li_3F_3 可能呈环状结构^[21]。

氟化锂应用于搪瓷、釉料、玻璃和陶瓷材料中。氟化锂也用作焊条涂层中的助熔剂。把氟化锂加入冶铝的电解槽中，可以增大熔体的导电性，提高电流效率，从而加快铝的生产和降低生产成本。由于氟化锂的晶体能让波长达 1000 Å 的紫外线透过，并且在整个可见光域内，它的色散情况是几乎不变的，所以氟化锂的单晶体可用于生产特殊的光学仪器。

2. 氯化锂 LiCl

在工业上和实验室中，都可以用盐酸同碳酸锂或者氢氧化锂反应来制备氯化锂。在干燥氯化锂时，为了防止氯化锂在高温下水解，可把氯化锂放在氯化氢气流中加热^[22]。

表 3.10 汇列了氯化锂的一些性质。氯化锂是一种白色易潮解的晶体。氯化锂在水中的溶解度比其它碱金属氯化物的溶解度都大得多。（见表 3.11 和图 3.1）^[2,324] 由 $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ 的相图可清楚地看出氯化锂有 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiCl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等水合物，结晶水的分子数目取决于结晶时的温度。温度愈低，水合度愈高。

氯化锂的水溶液呈碱性。与氯化钠和氯化钾不同，向氯化锂溶液中通入氯化氢气或加入浓盐酸时并不会析出氯化锂，因为锂

表 3.10 氯化锂的一些性质

熔点	610°C
熔化热, ΔH_m	4.74 ± 0.10 kcal/mol
沸点	
单分子气体	1428°C
平衡混合物	1383°C
蒸发热, ΔH_v	38.8 kcal/mol
定压热容, C_p°	11.497 cal/mol · deg
熵, S° (298K)	14.173 ± 0.015 cal/mol · deg
生成热, ΔH_f° (298K)	-97.578 ± 0.273 kcal/mol
生成自由能, ΔG_f° (298K)	91.786 kcal/mol
晶格能, U	201.1 kcal/mol
密度	2.068 g/cm ³ (25°C)
式量	42.39
晶体结构	氯化钠型结构

表 3.11 不同温度下氯化锂在水中的溶解度

温 度 (°C)	溶解度 (g LiCl/100g 溶液)
1.05	40.90
10.05	42.71
15.70	44.06
18.25	44.86
24.15	45.47
40.05	47.09
50.20	48.23
64.05	50.26
80.85	52.94
89.55	54.82
95.15	55.83
100.2	56.3
120.2	56.9
140.3	57.6
155.6	58.3

离子有强烈的水合作用。氨在氯化锂水溶液中的溶解度比在纯水
中的溶解度要大得多, 因为锂离子能同氨生成 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ 型的
络离子。

氯化锂分子中的价键并不是典型的离子键，因此它能溶于很多有机溶剂中。这一性质被用于分析化学中从其它碱金属氯化物中分离氯化锂。蒸发氯化锂的乙醇溶液时，析出组成为 $\text{LiCl} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的无色透明晶体，蒸发其甲醇溶液时，则生成 $\text{LiCl} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ 。氯化锂容易吸收胺类的气体生成相应的化合物，并能同很多的有机试剂起反应。

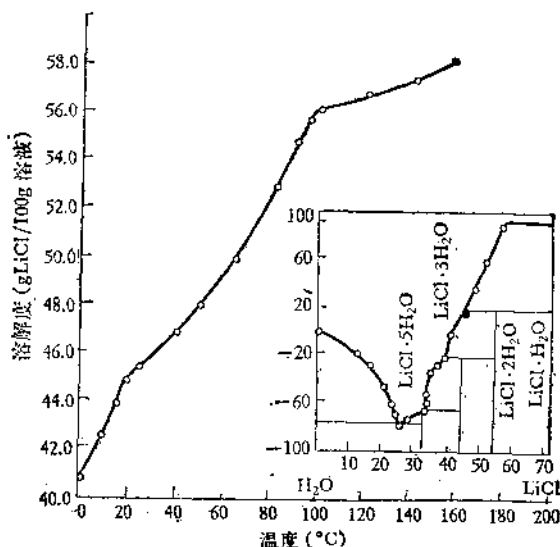


图 3.1 氯化锂在水中的溶解度曲线和 $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的相图

氯化锂溶液常在空调系统中用为除潮剂，因为氯化锂水溶液上面的平衡水蒸气压很低。溶液吸潮后，可以加热蒸发再生。氯化锂经常用于降低熔盐电解槽的工作温度。例如在电解制备钛时，可以将 TiCl_3 加入到 60mol% LiCl 和 40mol% KCl 的低共熔混合物中，这种混合物在 343°C 熔化。 $\text{KCl}-\text{LiCl}-\text{AlCl}_3$ 和 $\text{KCl}-\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{AlCl}_3$ 体系可用于电解生产金属铝。

3. 溴化锂 LiBr

溴化锂可以用金属锂与溴直接化合的方法来制备，该反应较

锂与氯的反应缓和。工业上的制法是将碳酸锂或一水合氢氧化锂溶解在新制备的氢溴酸中。如果需要的话，可以蒸发此溶液以得到无水溴化锂。在实验室中也是用氢溴酸同碳酸锂或一水合氢氧化锂反应来制备溴化锂的。蒸发所得的溴化锂溶液，冷却后结晶出溴化锂的水合物，其水合度与最后的温度有关。滤出的晶体，须小心地在真空干燥器中加热干燥，以避免水合物熔融。溴化锂的水合物比氯化锂的水合物更为稳定。脱水问题是制备无水溴化锂的主要困难。

表 3.12 中汇列了溴化锂的一些性质。它是一种白色晶体，易于潮解。在空气中强热时，会显著地分解而析出溴。在空气中加热时，由于会生成痕量的碳酸锂和氧化锂而呈碱性反应。熔融状态的溴化锂能强烈地腐蚀玻璃、瓷器和铂。

表 3.12 溴化锂的若干性质

熔点	550°C	生成热, $\Delta H_f^\circ(298K)$	-83.72 kcal/mol
熔化热, ΔH_m	4.22 kcal/mol	生成自由能, $\Delta G_f^\circ(298K)$	-80.993 kcal/mol
沸点	1282°C	晶格能, U	-189.9 kcal/mol
蒸发热, ΔH_v	27.0 kcal/mol	密度	3.463 g/cm ³
定压热容, C_p°	12.4 cal/mol·deg	式量	86.85
熵, $S^\circ(298K)$	16.0 cal/mol·deg	晶体结构	氯化钠型结构

溴化锂在水中的溶解度较氯化锂的溶解度要大(见表 3.13 和图 3.2 中)^[7]。溴化锂的水溶液具有非常低的水蒸气压。它形成如下的水合物: $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。所有水合物都是固液异组成的。浓的溴化锂水溶液能显著地溶解赛璐璐等极性有机物质。

表 3.13 溴化锂在水中的溶解度

温度(°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
溶解度(gLiBr/100gH ₂ O)	146	166	178.5	191	204	214	224	234.5	245.5

和氯化锂一样，溴化锂也能溶解在甲醇、乙醇、戊醇、甘油、乙二醇、丙酮、许多有机酸和酯类等有机溶剂中。它不溶于液态溴

中,因此不能生成多溴化物。

气态氨与干燥的纯溴化锂作用时,生成组成为 $\text{LiBr} \cdot n\text{NH}_3$ 的配位化合物。氨分子的数目与反应的温度有关: $n = 1$: 95°C ; $n = 2$: $87-95^\circ\text{C}$; $n = 3$: $71.5-87^\circ\text{C}$; $n = 4$: 18°C 左右。

含有 50% 以上溴化锂的水溶液在空调设备中用为吸水剂,它也用于酸气和石油的脱水。溴化锂还少量地用于制药工业中从有机化合物中脱去溴化氢而制备烯烃。

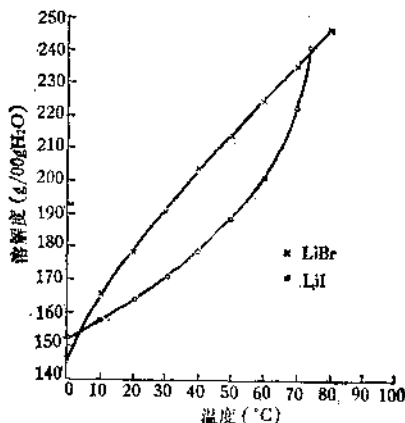
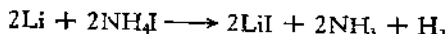


图 3.2 溴化锂与碘化锂在水中的溶解度曲线

4. 碘化锂 LiI

在工业上和实验室中制备碘化锂都是把碳酸锂或一水合氢氧化锂溶解在新制备的氢碘酸中,然后将溶液蒸发浓缩取得固体盐。也可以用碘化铵同金属锂在液氨中的下述反应来制备。



为了制备 99.8% 的无水 LiI , 需要将结晶水合物放在碘化氢的气氛中进行干燥,并在熔融盐上通以干燥的氢气,以除去由于碘化氢的分解而生成的碘。也可以把结晶水合物放在真空中加热脱水,然后升华。碘化锂或它的水合物都必须仔细地在惰气氛中操作,以免碘离子被空气氧化成单质碘。

碘化锂的一些性质见表 3.14。碘化锂是一种易潮解的白色

晶体。它易于被空气氧化生成单质碘而使晶体变色。

表 3.14 碘化锂的性质

熔点	469°C	生成热, $\Delta H_f^\circ(298K)$	-64.79 kcal/mol
熔化热, ΔH_m	3.50 kcal/mol	生成自由能, $\Delta G_f^\circ(298K)$	-63.8 kcal/mol
沸点	1,142°C	晶格能, U	176.2 kcal/mol
蒸发热, ΔH_v	26.4 kcal/mol	式量	133.84
定压热容, C_p	13.027 cal/mol·deg	晶体结构	氯化钠型结构
嫡, $S^\circ(298K)$	17.5 cal/mol·deg		

碘化锂极易溶于水中(见表 3.15 和图 3.2)^[7]。从水溶液中常以结晶水合物的形式析出。已知的水合物有: $LiI \cdot 0.5H_2O$; $LiI \cdot H_2O$; $LiI \cdot 2H_2O$ 和 $LiI \cdot 3H_2O$ 。 $LiI-H_2O$ 与 $LiBr-H_2O$ 体系的相图比较在图 3.3 中^[7]。从图可以明显地看出, 碘化锂的水合物与氯化

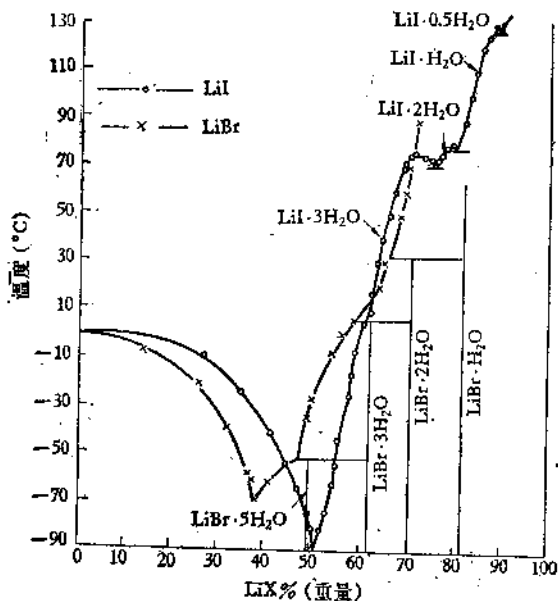


图 3.3 $LiBr-H_2O$ 与 $LiI-H_2O$ 体系的相图

锂和溴化锂的水合物不同。碘化锂的水合物都是稳定的(熔化时液相的组成和化合物的组成一致而不发生分解)。

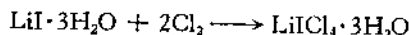
表 3.15 碘化锂在水中的溶解度

温度 (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	74
溶解度 (gLiI/100gH ₂ O)	152	158	164	171	179	189	201	222	240

与氯化锂或溴化锂相比, 碘化锂更易溶于甲醇、乙醇、丙醇以及酯类等有机溶剂中。

用盐酸、硫酸或硝酸酸化碘化锂溶液时能析出碘, 特别是在阳光的作用下更是如此。析出的碘量与溶液的浓度和照射的时间成正比。

无水碘化锂与碘作用时生成 LiI_n ($n = 3$ 至 9) 型的多碘化物。把碘化锂保持在氯气流中时可以发生以下反应, 生成混合多卤化物。



在一般情况下, 多卤化物的配位数等于 4, 但在某些情况下, 因为配位质点能配置两层, 因此配位数可以达到 8。

无水碘化锂与液氨作用时, 生成 $\text{LiI} \cdot n\text{NH}_3$ 型配位化合物, 其中 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 5.5, 7$ 。当温度低于 0°C 时, LiI 与二氧化硫气体反应生成 $\text{LiI} \cdot n\text{SO}_2$ 型的配位化合物 ($n = 1, 2, 4$)。

碘化锂通常是以其溶液或三水合物的形式应用的。能用于烃类的催化脱氢。经氧化所生成的碘能与烃类反应生成有机碘化物。碘化物再脱去碘化氢即可得烯类。例如, 丁烷就可以用这种方法转变成丁二烯。

2.6.4 锂的氧化物

1. 氧化锂 Li_2O

在氢气氛中将锂的碳酸盐、硝酸盐或氢氧化物加热到 800°C 可以制得氧化锂。分解硝酸锂时, 用铜作催化剂。这些反应都是在铂舟中进行的。在氢气流中把过氧化锂加热到 450°C 时, 它就转变成氧化锂和氧^[25]。

氧化锂是一种白色晶体, 属面心格子, 每个单胞由四个 Li_2O

组成。表 3.16 汇列了氧化锂的一些物理和化学性质。

氧化锂具有耐热性,非常难熔。在 1000℃ 以上开始升华,但在真空中,甚至当温度为 1000—1040℃ 时,它的蒸气压仍不很高。从表 3.17 可以看出,当有水蒸气存在时,氧化锂的挥发性却会显著地增强^[5]。据认为发生了下列反应:

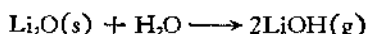


表 3.16 氧化锂的性质

熔点	1570℃
熔化热, ΔH_m	14 kcal/mol
定压热容, $C_p(298\text{K})$	12.927 cal/mol·deg
熵, $S^\circ(298\text{K})$	9.056 cal/mol·deg
生成热, $\Delta H_f^\circ(298\text{K})$	-143.1 ± 0.5 kcal/mol
生成自由能, $\Delta G_f^\circ(298\text{K})$	-134.3 kcal/mol
晶格能, U	692 kcal/mol
式量	29.88
晶体结构	萤石型结构

表 3.17 氧化锂的挥发性与水蒸气压的关系

在氧化锂上空的水蒸气压 (mmHg)	保持时间 (小时)	减重 (%)	温度 (°C)
系统被抽真空	2.5	3.3	1000
10^{-4}	2.0	3.2	1000
10^{-4}	2.5	6.4	1000
10^{-3}	2.0	12.2	1000
10^{-2}	0.5	18.4	1000

氧化锂同水反应生成氢氧化锂的溶液,同酸性气体或酸性液体反应生成相应的锂盐。

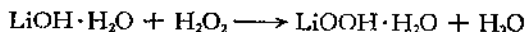
在高温下,氧化锂能同许多固态非金属氧化物(如 SiO_2 , B_2O_3 等)和金属氧化物(如 Al_2O_3 , Fe_2O_3 等)反应。这种高温反应是氧化锂、氢氧化锂和碳酸锂助熔作用的基础。在高温下必须小心避免氧化锂与反应容器发生反应。

氧化锂非常广泛地用作玻璃的成分,含氧化锂 16% 的玻璃制成的电极,可在 pH 值很高(11—13)的情况下进行 H^+ 离子浓

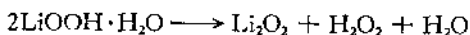
度的测量。一般的钠玻璃电极在这样的 pH 范围就不能用来测定氢离子浓度，而呈现出与溶液中碱金属离子的可逆金属电极的功能。氧化锂与钒的氧化物形成的一系列化合物： $5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ ； $9\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 23\text{V}_2\text{O}_5$ ； $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ 可作为半导体材料。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{NiO}$ 和 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}$ 型的半导体在某些氧化反应中用作催化剂。不过目前还没有大量使用氧化锂的工业。

2. 过氧化锂 Li_2O_2

我们知道，由于锂离子有非常强的极化能力，在锂与氧直接作用时，得到的主要产物是氧化锂，只生成微量的过氧化锂。所以过氧化锂都是用间接的方法制得的。工业上用一水合氢氧化锂与过氧化氢作用，先生成过氧化氢锂的一水合物，



再在真空下加热脱去过氧化氢和水就制得过氧化锂：



有人提出利用 LiOH 与过氧化氢在水溶液中反应可以制得纯度 97% 的过氧化锂^[26]。该法经一定手续制得含过氧化锂的混合物后，加入甲醇，将混合物加压过滤，用甲醇再次搅匀、过滤，用戊烷洗涤，再过滤，并在 30—55℃ 真空干燥两小时，得到纯度为 97.2% 的 Li_2O_2 。

将 30% 的过氧化氢加到氢氧化锂的浓溶液中，再用酒精稀释，就会析出组成为 $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的固态盐，将这个盐放在真空中，在五氧化二磷上进行干燥，也可以获得无水过氧化锂^[27]。

实验室制备过氧化锂的一种方法，是先使金属锂与乙醇反应制得乙氧基锂的悬浮液。用 30% 的 H_2O_2 处理这一悬浮液生成过氧化氢锂的一水合物料浆。在真空干燥器中用五氧化二磷进行干燥，即可得到过氧化锂^[28]。

实验室制备过氧化锂的另一种方法是用氢氧化锂的一水合物同 30% 的 HO_2 反应生成过氧化氢锂的一水合物。从反应混合物中滤出这一水合物，进行真空干燥即得过氧化锂。但是，由于温度

和所用试剂的浓度不同,也可能从反应混合物中分出其它的固相。

过氧化锂的一些性质汇列在表 3.18 中。过氧化锂是一种白色晶体,在室温下它在热力学上是稳定的,曾经认为过氧化锂的晶体属于四方晶系,但经研究证明^[23]它属于六方晶系,其晶格常数为 $a = 6.305 \text{ \AA}$, $c = 7.710 \text{ \AA}$ 。过氧化锂加热时不稳定,会分解生成氧化锂和氧。这是制备氧化锂的一种方法的基础。

表 3.18 过氧化锂的一些性质

定压热容, $C_p^\circ(298\text{K})$	16.9 cal/mol. deg
熵, S°	13.5 ± 1 cal/mol. deg
生成热, $\Delta H_f^\circ(298\text{K})$	-151.2 ± 2.0 kcal/mol
生成自由能, $\Delta G_f^\circ(298\text{K})$	-136.5 kcal/mol
密度	2.297 g/cm^3
式量	45.88
晶体结构	六方晶系

表 3.19 中列出了不同温度下过氧化锂的分解压^[7]。高纯的过氧化锂可以长期贮存而没有显著的分解作用。

表 3.19 过氧化锂的离解压

温度 ($^\circ\text{C}$)	43	54	87	93	116	127	148	181	198
离解压 (mmHg)	5	12	47	66	122	184	271	497	790

过氧化锂在空气中放置时会逐渐变成成为碳酸锂。

过氧化锂溶于水时,生成含锂离子和过氧氢离子的碱性溶液,在加热和催化剂存在下,溶液分解放出氧气。过氧化锂在水中的溶解度随着温度升高而降低。

3. 超氧化锂 LiO_2

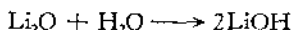
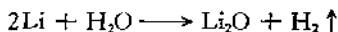
将水合过氧化锂 $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $100-129^\circ\text{C}$ 下进行真空干燥,可得含有 9% LiO_2 的固体^[27]。在 -65°C 用臭氧处理 Li_2O_2 在氟里昂 $-12(\text{CCl}_2\text{F}_2)$ 中的悬浮液,曾经得到含 LiO_2 47% 的固体^[24]。但是纯的 LiO_2 尚未制得。

4. 臭氧化锂

臭氧化锂目前尚未制得，仅已制得臭氧化锂的四氨合物， $\text{LiO}_3 \cdot 4\text{NH}_3^{[29]}$ 。

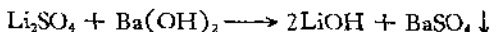
2.6.5 氢氧化锂 LiOH

水同金属锂按照下式反应可以生成氢氧化锂。



但锂的这两个反应比其它碱金属同水的反应要缓慢得多。

除了前面已经提到的由锂辉石制取一水合氢氧化锂的方法外，用硫酸锂或碳酸锂与适当的金属氢氧化物作用制氢氧化锂：



滤去沉淀，蒸发溶液即得一水合氢氧化锂。用这种方法可以制备纯度很高的氢氧化锂。

将一水合氢氧化锂在控温真空烘箱中直接进行真空干燥可以制得无水氢氧化锂^[11,30]。为了避免形成烧结状的无水物，必须在保持高真空的情况下缓慢地进行加热。用这种方法可以避免同空气接触，并能减少生成碳酸锂的机会。

表 3.20 和表 3.21 中分别列出了氢氧化锂和一水合氢氧化锂的一些性质。无水氢氧化锂和一水合氢氧化锂在室温下都是无色晶体。它们都是强碱，操作时必须小心以免烧伤。

表 3.20 无水氢氧化锂的性质

熔点	471°C
熔化热, ΔH_m	4.991 kcal/mol
定压热容, C_p°	11.869 cal/mol · deg
熵, S°	10.232 cal/mol · deg.
生成热, ΔH_f° (298K)	-116.6 ± 0.4 kcal/mol
生成自由能, ΔG_f° (298K)	-105.619 kcal/mol
式量	23.95
密度	1.46 g/cm ³
晶体结构	层状结构, Li 以四面体形式被四个氢氧根离子包围着

表 3.21 一水合氢氧化锂的一些性质

熔点	分解成 LiOH 和 H_2O
焓, S°	22 cal/mol · deg
生成热, ΔH_f° (298K)	-188.77 kcal/mol
生成自由能, ΔG_f° (298K)	-164.8 kcal/mol
密度	1.51 g/cm ³
式量	41.96

一水合氢氧化锂受热时容易分解成无水氢氧化锂, 在 20°C 时它的平衡蒸气压为 4mmHg, 在 40°C 时为 12mmHg. 无水氢氧化锂的分解蒸气压与温度的关系如表 3.22 所示^[5].

表 3.22 无水氢氧化锂的分解蒸气压

温度 (°C)	520	610	670	724	812	924
H_2O 蒸气压 (mmHg)	2	23	61	121	322	760

氢氧化锂在水中的溶解度, 比其它碱金属氢氧化物要小得多^[31](见表 3.23 和图 3.4).

表 3.23 不同温度下氢氧化锂在水中的溶解度

温度 (°C)	0	10	20	25	30	40	50	60	80
溶解度 (gLiOH/100gH ₂ O)	12.7	12.7	12.8	12.9	12.9	13.0	13.3	13.8	15.3

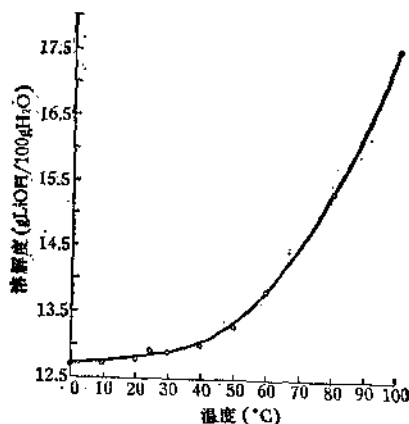


图 3.4 氢氧化锂在水中的溶解度曲线

氢氧化锂在水溶液中同强酸和弱酸都能完全反应生成相应的锂盐。

无水氢氧化锂和一水合氢氧化锂在空气中都易于吸收二氧化碳而生成碳酸锂。它们都能同酸性气体如 SO_2 、 HCl 、 HCN 和 SO_3 等反应。但由于这些反应常很难进行到完全，所以它们都不能作为合适的制备反应。

氢氧化锂被广泛地用作制备其它锂化合物的原料，例如制备氯化锂、氟化锂、溴化锂及碘化锂。由于这些物质是在水溶液中制备的，所以制备时不需要用无水氢氧化锂。锂的其它弱酸盐和强酸盐也可以用氢氧化锂作原料来制备。

一水合氢氧化锂主要用来制备脂肪酸的锂盐(锂皂)。用脂肪酸锂盐和矿物油以及其它添加物来配制锂基润滑脂。这种润滑脂在技术性能上比以其它金属皂类为基质的润滑脂优越。这种润滑脂的使用温度范围很宽广(温度范围从 -40° 到 $+150^\circ\text{C}$)。由于锂皂的水溶性低，所以这类润滑脂能抵抗由水引起的变质作用。

无水氢氧化锂在水下和空间作业(指潜水艇和太空仓)中被用作二氧化碳的有效吸收剂。

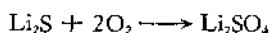
氢氧化锂是碱性蓄电池电解质中的一种常用添加剂。它能够增加蓄电池的蓄电量。人们也常在裂解催化剂中加入氢氧化锂以改变催化剂的选择性。

2.6.6 硫化锂、氟化锂和碳化锂

1. 硫化锂 Li_2S

过去曾将单质锂与硫在一起加热，使它们相互作用而生成硫化锂；也可以在加热的条件下用碳或氢气还原硫酸锂来制备硫化锂。后来有人提出用锂与硫在液氨中作用，或用乙氧基锂分解硫氢化锂的乙醇加合物来制备硫化锂^[32,33]。五十年代间有人用戊氧基锂与硫化氢反应先制得硫氢化锂，然后在真空中加热分解硫氢化锂来制备硫化锂。如果细心排除水分，在四氢呋喃中使金属锂与硫化氢反应可以制得高质量的无水硫化锂。

硫化锂具有 CaF_2 型的晶体结构；它的密度为 1.63 克/厘米^3 。在很高的温度下氢对硫化锂也不起作用。在 300°C 时，硫化锂可按照下式被氧气氧化，但并不放出二氧化硫。



硫化锂也能同氯酸钾、二氧化铅、过氧化氢等氧化剂发生类似的反应。

盐酸在冷时就能分解硫化锂放出硫化氢。氢溴酸和氢碘酸只在加热的情况下才能将硫化锂分解，放出硫化氢并析出单质溴和碘。硫化锂同硝酸能非常猛烈地反应。硫化锂同浓硫酸的反应很缓慢，但同稀硫酸则剧烈地反应而放出硫化氢。

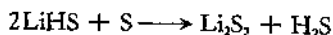
硫化锂易溶于水中并按下式发生水解。



空气中的水分也能引起这种水解反应。

在微加热时硫化锂同水气作用放出硫化氢。 Li_2S 能溶解在酒精中，但比酸式盐 LiHS 的溶解度要小些。

锂能生成多硫化物。可以将硫化锂同过量硫的酒精溶液在氢气流中一起煮沸来制备多硫化锂 Li_2S_x 。



经过浓缩、冷却和干燥后可以得到灰黄色粉末状的二硫化锂。

2. 氮化锂 Li_3N

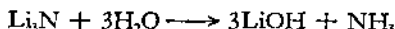
锂和氮在潮湿的空气中在常温下就能反应生成氮化锂。锂在氮气流中发生的反应，要比在空气中反应快 10—15 倍，这时锂全

表 3.24 氮化锂的若干性质

熔点	845°C
热容, C_p	$18 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$
熵, S°	$9 \pm 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$
生成热, $\Delta H_f^\circ (298\text{K})$	$-47.5 \pm 2 \text{ kcal/mol}$
生成自由能, $\Delta G_f^\circ (298\text{K})$	-37.1 kcal/mol
密度	1.38 g/cm^3
式量	34.82

部转化成为氮化锂。表 3.24 中汇列了氮化锂的若干性质。

氮化锂是一种红色晶状物质。在反射光下显浅绿色金属光泽，在透射光中呈红宝石色。在空气中会最终变成碳酸锂。氮化锂按下式与水反应生成氢氧化锂和氨：



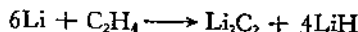
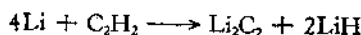
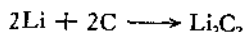
氮化锂，特别是细粉状的氮化锂，在空气中能够起火燃烧。因此，氮化锂必须在惰性气氛（例如氮气）中储存和处理。

氮化锂在氢气气氛中加热时能转变成氢化锂，并放出氨。反过来，如果把氢化锂放在氮气气氛中强热，又可以得到氮化锂。不论上述反应向哪个方向进行，氨基锂（ LiNH_2 ）和亚氨基锂（ Li_2NH ）总是反应的中间产物。

氮化锂的反应性能很强，加热到 800°C 时尤为显著，它能腐蚀铁、镍、铜、铂、石英和陶瓷等。

3. 碳化锂 Li_2C_2

按照以下反应都可制得碳化锂：



也可以用金属锂和乙炔在液氨中反应来制备碳化锂，这时首先生成 $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ ，然后分解成碳化锂。但是向碳化物的转变并不完全^[11]。向丁基锂的己烷溶液中通入乙炔是实验室制备碳化锂的一种简便的方法。沉淀出的碳化锂可以从反应液中过滤出来，洗涤并干燥。

碳化锂是一种离子型无色晶体，质脆。表 3.25 列出了碳化锂的一些性质。

碳化锂是一种很强的还原剂。在冷时它能在气态氟和氯中燃烧；微加热时，它能在溴和碘的蒸气中燃烧；强热时，它在氧、硫、硒的气氛中也会着火；在磷的蒸气中加热时生成磷化物。碳化锂在

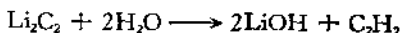
表 3.25 碳化锂的一些性质

定压热容, C_p°	17 cal/mol · deg
熵, S°	14 cal/mol · deg
生成热, $\Delta H_f^\circ(298\text{K})$	-14.2 ± 2 kcal/mol
生成自由能, $\Delta G_f^\circ(298\text{K})$	-13.4 kcal/mol
式量	37.90

赤热温度下能同砷起反应；加热到熔点时它被氯酸钾或硝酸钾氧化。同氢氧化钾一起熔融时，它发生分解反应并放出热量。浓酸能缓慢地同碳化锂反应。

碳化锂同氯化钾和氯化钠一起熔融时，有碳析出。如果在上述混合物中加入氢化锂，则碳化锂会溶解于其中而不分解。电解此熔融体时，在阳极上有碳析出，在阴极上有等当量的氢析出，也就是说，显然碳化锂全部分解成为离子。

碳化锂与水作用时，生成乙炔和氢氧化锂。



如果将锂的液氨溶液在 -40℃ 时用乙炔饱和，则会有美丽透明的菱形晶体析出。在放大镜下观察时，这种晶体类似于冰洲石，其组成为 $\text{Li}_2\text{C}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 。它与水或氯相接触时，会燃烧成黑色残渣；它能在二氧化碳和二氧化硫的气氛中燃烧；在氢气流中易离解生成氢化锂。

2.6.7 碳酸锂 Li_2CO_3

由于碳酸锂的溶解度很小，因此可以用碳酸根离子沉淀溶液中的锂离子来制备碳酸锂，例如用碳酸钠同各种锂盐溶液作用以制备碳酸锂。而且从硝酸锂和氯化锂溶液中析出碳酸锂的作用最为完全。

碳酸锂在实验室常用重结晶的方法来提纯，详见《无机合成》第一卷^[34]。

碳酸锂的一些性质汇列在表 3.26 中。

碳酸锂是一种白色单斜系晶体。从溶液中析出时不含结晶水；加热到熔点后，进一步加热时，便开始按以下反应式发生分解

表 3.26 碳酸锂的一些性质

熔点	720°C
定压热容, C_p	23.23 cal/mol · deg
熵, S	21.60 cal/mol · deg
生成热, ΔH_f° (298K)	-290.54 kcal/mol
生成自由能, ΔG_f° (298K)	-270.66 kcal/mol
密度	2.10 g/cm ³
式量	73.89

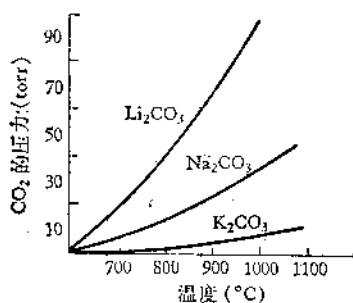
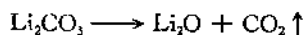


图 3.5 碱金属碳酸盐不同温度下的离解压

作用:



由于锂离子具有非常强的极化力, 因此碳酸锂的热稳定性比其它碱金属碳酸盐的热稳定性要差一些 (见图 3.5)。不同温度下碳酸锂的离解压如表 3.27 所示^[5]。

在碱金属碳酸盐中, 碳酸锂在水中的溶解度最小。溶解

表 3.27 碳酸锂的离解压

温 度 (°C)	610	723	810	888	965	1270
CO ₂ 的压力 (mmHg)	1	4	15	32	63	760

度随温度的升高而降低^[13], 见表 3.28 与图 3.6。

表 3.28 碳酸锂在水中的溶解度

温 度 (°C)	溶解度 (gLi ₂ CO ₃ /100gH ₂ O)
0	1.54
10	1.43
20	1.33
25	1.29
30	1.25
40	1.17
50	1.08
60	1.01
80	0.85
100	0.72

碳酸锂不会潮解,在空气中是稳定的。事实上,许多锂的化合物曝置于空气中时往往最后都会转化成碳酸锂。

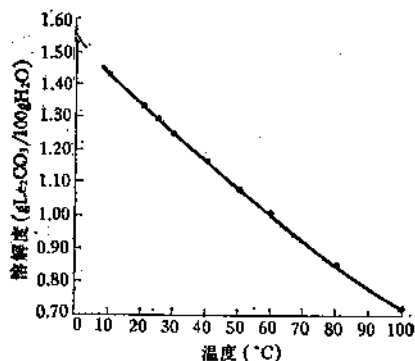


图 3.6 碳酸锂在水中的溶解度曲线

如果把二氧化碳通入碳酸锂的水悬浮液中,碳酸锂即转变成酸式碳酸锂而溶解。加热酸式碳酸锂的溶液时则放出二氧化碳,碳酸锂又重新沉淀出来。用这种方法可以除掉碳酸锂中的杂质。

当将碳酸锂的水溶液煮沸时,会发生水解作用。按照电离反应式计算出来的水解度等于 42.53%。水解度之所以这样高,可以用碳酸锂有转变成更易溶解的酸式碳酸锂的倾向来解释。其水解常数等于 4.347×10^{-11} 。

在工业上碳酸锂用于制备其它锂盐,如氯化锂和溴化锂等。碳酸锂可用作瓷釉、搪瓷、玻璃和陶瓷中氧化锂的原料,如在制造陶瓷的物料中加入碳酸锂可以缩短制品灼烧的时间,降低其热膨胀系数,以及改善成品的化学稳定性等。把碳酸锂加入到制备金属铝的电解槽中,可以增加电流效率和降低电解槽的内阻及槽温。从而使得铝的成本降低和产量增加。近来,碳酸锂已用于医学上以治疗精神病忧郁症。

2.6.8 硫酸锂 Li_2SO_4

硫酸锂可以用硫酸同单质锂或碳酸锂作用来制备。通常从溶液中析出的是含一个结晶水的盐;在低于 232.8°C (26.7 atm)时,

一水合硫酸锂是同液相平衡的稳定固相。在 232.8°C 和 26.7atm 的条件下，硫酸锂和一水合硫酸锂同时与液相平衡^[35]。用硫酸同氢氧化锂或碳酸锂反应制得硫酸锂的溶液，然后蒸发，即析出一水合硫酸锂。在稍高于 100°C 的温度下对一水合硫酸锂进行干燥，可以得到无水硫酸锂。

无水硫酸锂和一水合硫酸锂都是白色晶体，它们都易于吸收空气中的水分。无水硫酸锂存在有三种晶型：在一般温度下为单斜晶系的 α -型；低于 500°C 时，为六方晶系或斜方晶系的 β -型；高于 500°C 时为立方晶系的 γ -型。无水硫酸锂和一水合硫酸锂的一些性质分别汇列在表 3.29 和表 3.30 中。

表 3.29 无水硫酸锂的性质

熔点	859°C
熔化热, ΔH_m	3.0 kcal/mol
转变温度	575°C
相变热, ΔH	6.5 kcal/mol
生成热, ΔH_f° (298K)	-342.83 kcal/mol
密度	2.008g/cm ³ (在熔点); 1.794g/cm ³ (在沸点)
式量	109.94

表 3.30 一水合硫酸锂的一些性质

熔点	880°C
生成热, ΔH_f° (298K)	-414.20 kcal/mol
蒸气压, P_{H_2O}	60°C, 22 mmHg 100°C, 184 mmHg
式量	127.95

硫酸锂易溶于水中，但比氯化锂或硝酸锂的溶解度要小一些。从表 3.31 的数据可以看出，随着温度的升高，其溶解度显著地降低^[35]。

表 3.31 硫酸锂在水中的溶解度

温度 (°C)	-20	0	20	40	60	80	100
溶解度(%)	18.4	26.2	25.7	24.5	24.0	23.1	22.8

和其它碱金属的硫酸盐相似，在氢气流或氨气流中加热，可以把硫酸锂还原为硫化锂。

和硫酸钠或硫酸钾不同，硫酸锂并不生成矾类。硫酸锂不溶于乙醇、丙酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯以及吡啶中。

虽然在锂云母-硫酸工艺中，作为中间产物制得了大量的硫酸锂的溶液，但纯硫酸锂的工业用途却很有限。硫酸锂可用来强化玻璃，就是把一般的钠玻璃浸入含硫酸锂(或其它锂化合物)的熔盐浴中，让锂离子和玻璃表面的钠离子在玻璃转变点的温度下发生交换，在玻璃的表面生成一个含锂压缩层而使玻璃的强度增加。如果经过适当的热处理还可以使含锂压缩层晶化而得到更高的强度。也可以把硫酸锂(或其它锂的化合物)配在生产玻璃的物料中制造玻璃，再经过适当的热处理，在整个玻璃中引起象锂辉石那样的晶化过程以提高玻璃的强度和耐热性。用这样的玻璃可以制造强度高和热膨胀系数小的炊事用具及其它制品。

2.6.9 硝酸锂 LiNO_3

在工业上和实验室中用氢氧化锂同硝酸作用来制备硝酸锂。蒸发所得的溶液并进行干燥就得到无水硝酸锂。

硝酸锂的若干性质汇列在表 3.32 中。硝酸锂是一种无色透明的菱形晶体，吸湿性很强。

表 3.32 硝酸锂的若干性质

熔点	254°C
熔化热, ΔH_m	6.1 kcal/mol
生成热, $\Delta H_f^\circ(298\text{K})$	-115.279 kcal/mol
密度	2.4 g/cm ³
式量	68.94

硝酸锂加热到 600°C 时开始分解并放出氧气和氮的氧化物。硝酸锂在水中的溶解度曾被许多人用不同的方法测定过^[36,37]。最初提出硝酸锂共有三种水合度不同的晶体： LiNO_3 ， $\text{LiNO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。后来也有人提出异议，认为 $\text{LiNO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 是不存在的。有人再次测定 $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的溶解度^[38]，指出：硝酸

锂的溶解度曲线是由两条支线组成的，一条支线相当于三水合硝酸锂晶体的溶解度，另一条支线相当于无水盐的溶解度，并未发现半水合物的存在。三水合硝酸锂的熔点，亦即溶解度曲线上的极大点为 30.1℃。表 3.33 列出硝酸锂在水中的溶解度，并将其结果表示在图 3.7 中。

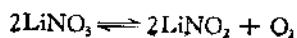
表 3.33 二元体系 $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 的溶解度

LiNO_3		$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
温度(℃)	溶解度(LiNO_3 的重量%)	温度(℃)	溶解度(LiNO_3 的重量%)
75	67.00	30	61.71
70	66.27	29.5 ¹⁾	61.67
65	65.49	28 ²⁾	61.52
63	65.28	27 ²⁾	61.45
	65.14 ¹⁾	28 ²⁾	61.92
58 ¹⁾	64.77	28.5	61.22
56 ¹⁾	64.57	29 ¹⁾	60.56
54	64.29	29.5 ¹⁾	59.23
50	63.88	29.7 ¹⁾	58.79
45	63.36	29.8 ¹⁾	58.34
40	62.64	30.1	57.05
39 ¹⁾	62.58		56.01
37 ¹⁾	62.37	30 ¹⁾	55.38
35	62.43	29.8 ²⁾	54.36
		29.7 ¹⁾	53.91
		29.5 ¹⁾	53.20
		28.9	52.00
		28.5	51.03
		27 ¹⁾	49.56
		25 ¹⁾	47.21
		20 ¹⁾	43.45
		0	32.85

1) 平衡是从下方达到的，即温度由低到高，未加标注者均从上方达到，即温度由高到低。

2) 系介稳平衡，均由上方达到。

在一定温度下，硝酸锂可以转变成亚硝酸锂，反应是可逆的。



硝酸锂易溶于液氨和很多有机溶剂中。

硝酸锂用于烟火装置中产生红色火焰。军事上用以制造信号火箭和信号枪用子弹。在冷藏设备中应用硝酸锂作为氨冷冻设备中液氨的稳定剂^[39]。硝酸锂也可以同其它盐在一起，特别是同其它硝酸盐一起组成低熔点的熔融盐混合物。

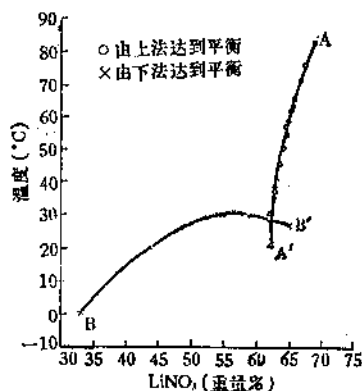


图 3.7 二元体系 $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 的溶解度图

A—A': LiNO_3 , B—B': $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2.6.10 锂的磷酸盐

锂与磷酸能生成酸式盐、正盐和碱式盐。

1. 磷酸锂 Li_3PO_4

它是一种白色的斜方系晶体，密度为 2.41g/cm^3 ，很难溶于水中，是最难溶的锂盐之一。磷酸锂在氨水中的溶解度较在纯水中的溶解度要小得多，但是有铵盐存在时，溶解度有所增大。在常温下，从溶液中得到的磷酸锂是二水合物 $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。这种水合物在 60°C 经过多天的干燥以后，便失去部分结晶水转变成成为半水合物 $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。

磷酸锂同磷酸铵和碱金属的磷酸盐可以结合成各种复盐，这些复盐在水中的溶解度一般都比磷酸锂在水中的溶解度要大一些。

2. 磷酸一氢锂 Li_2HPO_4

在常温下它不能同溶液呈平衡而存在^[40]，所以未曾得到过固体的磷酸一氢锂。

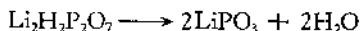
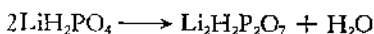
以酚酞作指示剂，用 0.2N LiOH 滴定 $0.2\text{N H}_3\text{PO}_4$ 溶液时，转

变点很明显地指出有 Li_2HPO_4 生成。

3. 磷酸二氢锂 LiH_2PO_4

将 Li_3PO_4 溶解在尽量少的盐酸或硝酸中，然后将溶液蒸干，并除去游离酸，即可得 LiH_2PO_4 。用化学计量比的磷酸同碳酸锂或氢氧化锂反应，并蒸发所得的溶液也可以得到这个盐。它可以用重结晶法提纯。

磷酸二氢锂易溶于水中，有很强的吸湿性。加热时磷酸二氢锂脱水，依次生成焦磷酸盐和偏磷酸盐^[7]。



最近有人报道制得了组成为 $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \text{LiH}_2\text{PO}_4$ 的化合物。其脱水的最终产物为 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ^[41]。

如果用过量的氢氧化锂来中和磷酸时，可以同时生成碱式磷酸锂 $\text{LiOH} \cdot 2\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和磷酸锂。

4. 应用

磷酸锂可以用作某些有机反应的催化剂，如在 230—270℃ 把 2,3-环氧丙烷转变成烯醇的工艺中就用磷酸锂作为催化剂。把不饱和烃类氧化成二羧酸酐时应用磷酸锂和五氧化二钒的混合物作为催化剂。

2.6.11 锂的若干其它含氧酸盐

1. 锂的氯氧酸盐

(1) 次氯酸锂 LiClO

次氯酸锂是一种类似于次氯酸钙的白色固体，很不稳定。在工业上用硫酸-锂辉石回收锂的工艺中所得到的含有锂、钠、钾、氢氧根和硫酸根等离子的净化溶液加以氯化来制备次氯酸锂。蒸发、干燥后所得的固体物质，便得到含有效氯为 35—40% 的不纯的次氯酸锂。近来，有人对次氯酸锂的生产过程作了进一步的讨

论^[42]。次氯酸锂可用作漂白剂和消毒剂，特别是用于室内游泳池中的消毒剂。

(2) 亚氯酸锂 LiClO_2

用硫酸锂同亚氯酸钡的复分解反应可以制得亚氯酸锂。亚氯酸锂的晶体在空气中潮解，与空气中的二氧化碳作用可转变为碳酸锂。

(3) 氯酸锂 LiClO_3

用氯酸同碳酸锂作用可以制得氯酸锂。氯酸锂有晶态和非晶态两种同素异性体。晶态的是针状晶体，极易潮解。 $\text{LiClO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 在 55°C 脱水。

氯酸锂易溶于水和醇中，在 18°C 时的饱和溶液中含 LiClO_3 可达 75.8%。

(4) 高氯酸锂 LiClO_4

高氯酸同碳酸锂、氧化锂或氯化锂作用都可以得到高氯酸锂。高氯酸锂为无色晶体，熔点 236°C ，在 400°C 按下式分解放出氧气：



痕量铁或粉尘对上述反应有强烈的催化作用。

高氯酸锂易溶于水和许多有机溶剂中。在常温下从水溶液中析出的是三水合物 $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，它在 100°C 失去两个结晶水，在 130°C 转变为无水盐。

2. 锂的硅酸盐

(1) 偏硅酸盐 Li_2SiO_3

在 500°C 用苛性钠分解锂云母时，即可得到偏硅酸锂。将 $2\text{LiO} + 5\text{SiO}_2$ 的混合物与氯化锂一起在赤热的温度下加热六小时，可以制得纯净的 Li_2SiO_3 晶体。随着制备方法的不同，偏硅酸锂可以是长的六面斜方柱体，可以是云母状的晶体，也可以是非晶态的物质。其晶体的密度为 2.52 g/cm^3 。

偏硅酸锂能被冷水缓慢地分解，加热时反应过程加快得不太

显著。强酸能分解偏硅酸锂析出硅酸沉淀。在浓盐酸作用下能生成晶状的硅酸沉淀。偏硅酸锂不溶于乙酸甲酯或乙酸乙酯及吡啶中。

(2) 硅酸锂 Li_4SiO_4

将适当化学计量比的碳酸锂和二氧化硅放在铂坩埚中熔融，即可得到 Li_4SiO_4 。如果将得到的熔融体缓慢地冷却，则有晶态硅酸锂析出。如果很快地冷却，则得到玻璃态的物质。晶态的硅酸锂是无色透明或黄色的斜方伪六角棱柱体。

硅酸锂能被热水分解，生成硅酸沉淀，甚至能被最弱的酸所分解。熔融的硅酸锂能吸收各种气体，凝固时，又重新把气体放出来。快速冷却则可以防止气体析出。

除了就地用于陶瓷材料的制备中之外，锂的硅酸盐在工业上并不重要。硅酸锂的水溶液可用作许多材料的涂料，这是因为它在涂料干了以后，很难再溶解。

3. 锂的铝硅酸盐

一些主要的铝硅酸盐矿物，如锂辉石 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 和透锂长石 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 作为锂的工业原料，已在前面讨论过了。锂霞石也是很有趣的，高温型的 β -锂霞石具有负的热膨胀系数。

4. 锂的硼酸盐

锂形成三种不同的硼酸盐，这部分地决定于体系的化学计量比。每种硼酸盐均能形成水合物^[43]。

把适当化学计量比的氢氧化锂或碳酸锂同硼酸熔融可以制取偏硼酸锂。在室温下由水中重结晶生成偏硼酸锂的八水合物， $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。干燥八水合物得到二水合物 $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或半水合物 $\text{LiBO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。

将氢氧化锂与硼酸一起熔融还可以制得四硼酸锂。从 $\text{Li}:\text{B}$ 比为 0.5 的碳酸锂和硼酸的水溶液中获得四硼酸锂三水合物 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

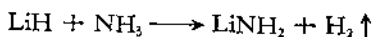
五硼酸锂形成一种水合物, $\text{LiB}_5\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。加热 $\text{LiB}_5\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 时,可以得到中间状态的化合物。

硼酸锂有限地应用于陶瓷材料的制造中。

2.6.12 氨基锂

1. 氨基锂 LiNH_2

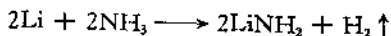
氨基锂可以认为是水系统中的氢氧化锂在氨系统中的相应化合物。由氢化锂或金属锂与氨反应可以制备氨基锂。工业上就是用氢化锂作原料,与氨按以下反应式制备氨基锂的。



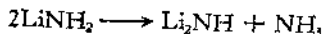
将磨细的氢化锂在料盘上摊成薄层,然后放在反应炉内,在氨气氛中加热就可容易地进行上述反应,并能进行到底。反应析出的氢气,可设法回收利用或在炉子的出口处点火烧掉。

用金属锂同氨气制备氨基锂的反应在 400°C 左右进行^[1]。

氨基锂与其它碱金属的氨基化物一样,也可以用电解卤化锂的氨溶液,或用铁作催化剂使液氨同锂反应的方法来制备^[2]。



氨基锂是一种白色晶体,属四方晶系,晶格常数为: $a = 5.016 \text{ \AA}$, $c = 10.22 \text{ \AA}$ 。每个单元晶胞由八个 LiNH_2 组成。氨基锂的熔点为 $373\text{—}375^\circ\text{C}$ 。熔融的氨基锂呈绿色,冷却时又转变为白色。在空气中氨基锂会缓慢地分解,强热时,分解反应很猛烈,但不发生燃烧,加热到 450°C 时,分解过程按下列反应式进行:



由于氨基离子是氨系统中可能存在的最强的碱,所以氨基锂是一种强碱。它难溶于液氨中。氨基锂能平稳地溶解于冷水中,溶液呈碱性;在热水中水解生成氢氧化锂和氨。

氨基锂容易同硫和硒发生反应,也容易被氧化。例如它可被二氧化氮氧化成叠氮化锂。碱金属的氨基化物一般都必须防止空气氧化以避免生成爆炸性的物质。

将氨基锂溶于盐酸时,生成氯化铵和氯化锂。晶体氨基锂与

浓盐酸反应时能析出游离的氨。

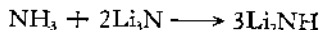
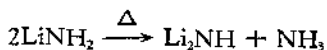
氨基锂对玻璃有轻微的腐蚀作用。它稍溶于酒精，加热时其溶解度增大，并有氨析出。

2. 亚氨基锂 Li_2NH

它是一种白色贝壳状晶体，表面上局部呈金属光泽。在阳光的作用下会转变成砖红色，这是由于它转变成氨基锂和氯化锂的缘故。



将此混合物在真空中加热到赤热温度时，其颜色又消失，并重新形成亚氨基锂：



亚氨基锂与氧化锂类质同晶，晶格常数为 $5.04 \text{ \AA}$ 。亚氨基锂的密度为 1.48 g/cm^3 ，它能同乙醇、戊醇、吡啶、苯胺及喹啉反应，能使氯仿分解。它不溶于甲苯、苯和乙醚中。

2.6.13 锂的配位化合物

锂盐的水合物的水分子数很少有多于四个的，例外的一些情况可能是由于阴离子的水合作用。这些水合物就是一种最常见的配位化合物。在它们的晶体中，四个水分子在锂离子周围以正四面体形式排布着。在水溶液中，锂离子除了这四个水分子形成第一水合层外，还有更多的水分子形成第二水合层。对于碱金属离子来说，形成第二水合层的程度显然同“裸”离子的大小成反比，这使锂离子在水溶液中具有最大的水合半径。

锂盐与其它溶剂例如氨、伯胺、仲胺、叔胺、醇或 SO_2 等也能形成一系列的配位化合物。但是它们与水接触时都能转变成 $\text{Li}(\text{OH}_2)_4^+$ 配位离子。按照软硬酸碱理论， Li^+ 是一个硬酸，理应与含氧配位体形成稳定的配位化合物。

A. R. Hands 和 A. J. H. Mercer 研究了碱金属的碘化物、高

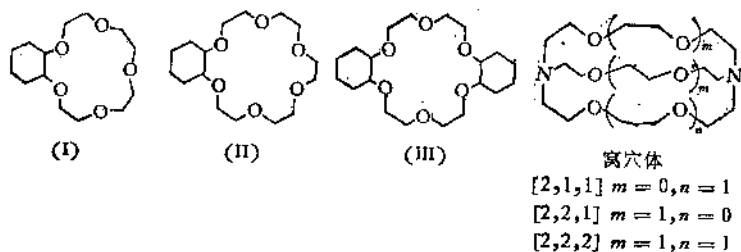
氯酸盐和硝酸盐等盐类（这些盐的阴离子都比较大）与三苯基膦氧间的配位作用^[44]。指出在这些配位化合物中，四个三苯基膦氧 Ph_3PO 的分子通过四个氧原子以四面体形式配位于 Li^+ 离子周围。这些配位化合物仅能很慢地被水分解，这可能是锂与一齿配位体形成的最稳定的配位化合物。

在锂和冠醚或窝穴体所形成的配位化合物中，和在其它金属的同类化合物中一样，金属离子同多元醚环上的氧原子都是通过离子-偶极静电作用力结合起来的。研究工作证明，阳离子与配位体孔穴的相对大小，是影响配位化合物稳定性的一个重要因素^[45,46]。锂离子同一些冠醚和窝穴体所成配位化合物的配位常数汇列在表 3.34^[47,48] 中。

表 3.34 $\text{Li}^+ + \text{L} \xrightleftharpoons{K_s} \text{LiL}^+$

配 位 体	$\lg K_s$ (在水中)
环己并-15-冠醚-5 (I)	<1.0
环己并-18-冠醚-6 (II)	<0.7
二环己并-18-冠醚-6 (III) (异构体 A)	0.7
窝穴体 [2,1,1]	4.30
窝穴体 [2,2,1]	2.50
窝穴体 [2,2,2]	<2.0

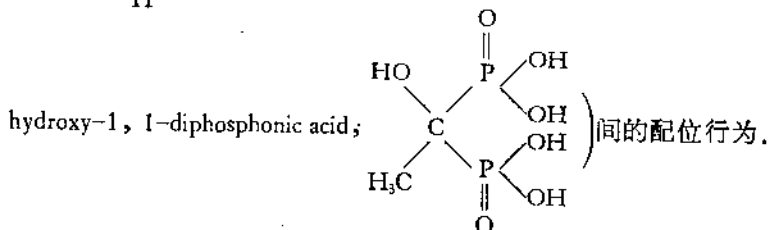
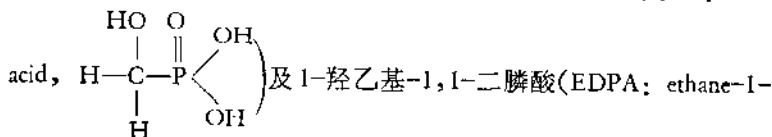
表中配位体的结构如下：



碱金属离子还能同 β -二酮类、硝基苯酚类及 1-亚硝基-2-苯

酚等形成螯合物^[49,50]。同 β -二酮类形成的螯合物,特别是同那些氟取代的配位体如六氟乙酰丙酮所成的螯合物相当稳定,可在200℃时升华。无水的碱金属 β -二酮螯合物一般都不溶于有机溶剂中,这表明它们之间的键是离子型的。但是,有另外的配体(包括水在内)存在时,它们甚至可以溶于烃类溶剂中。利用这种性质发展了一种溶剂萃取碱金属的方法。例如锂不仅能以二苯甲酰甲基锂的三辛基磷氧加合物 $\text{Li}(\text{PhCOCHCOPh}) [\text{OP}(\text{Octyl})_3]_2$ 的形式由水溶液中萃取到对二甲苯或十二碳烷中,而且还可同其它碱金属分开^[51]。

还应指出 H. Wada 和 Q. Fernands^[52] 应用电位滴定法研究了 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等与羟甲基磷酸 (MPA, hydroxymethylphosphonic



对于第一种配位体 (MPA),即使在金属离子十分过量的情况下,也只能形成 1:1 的配位化合物。而对于第二种配位体 (EDPA),在过量金属离子存在时,还能形成双核配位化合物。

因为 ^7Li (92.7%) 给出的核磁共振信号同 ^1H 给出的核磁共振信号不相上下,所以锂在水溶液中的配位行为可以用核磁共振方法进行。应用这种方法发现: 氮三乙酸 (NTA) 在溶液中可能形成 $[\text{Li}(\text{NTA})_2]^{5-}$ 配位离子^[53]。

2.6.14 有机锂化合物^[54]

金属锂能生成很多有机锂化合物。这一特征为锂在有机合成

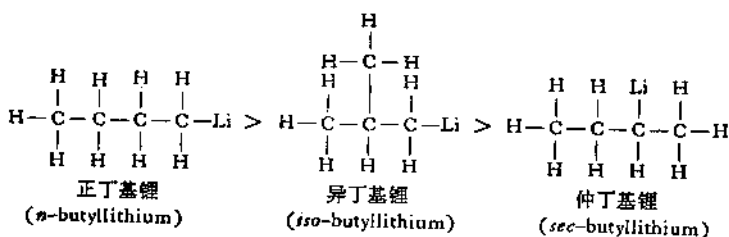
中的应用开拓了广阔的前景。近年来,有机锂化合物的研究工作发展非常迅速,应用相当广泛^[55,56]。它在精细有机合成、基本有机合成和分子合成的理论和实践方面起着很重要的作用。例如,烷基锂能使异戊二烯聚合得到含94%顺-1,4-聚异戊二烯橡胶,又如由有机锂化合物可以产生具有高度活性的脱氢苯、卡宾等中间体。此外,有机锂化合物还兼具有容易制备,能溶于惰性溶剂中等优点,因此应用价值不断提高,使用范围越来越广。

1. 有机锂化合物的性质

一般地讲,有机锂化合物都是液体或低熔点固体。虽然它们是很活泼的,例如都能同氧迅速地反应,在空气中常会自燃,同水强烈反应生成氢氧化锂和烃并放出大量热,但相对而言在碱金属有机化合物中它们却是最稳定的。

同其它碱金属有机化合物相反,有机锂化合物一般都能溶于有机溶剂中。实际上大多数烷基锂化合物能够同烃类溶剂混溶。

烷基锂化合物是热不稳定的,大多数在室温或高于室温时放置便会慢慢分解为氢化锂和烯烃。分解速度由结构、浓度、纯度、温度及溶剂等因素决定。例如丁基锂各异构体的稳定性按以下次序变化:



在25℃叔丁基锂(*t*-butyllithium)以可忽略的速率分解,但12%的仲丁基锂的己烷溶液,却以每天0.1%的速率分解。又分解速率随丁基锂浓度的增加而变大,其反应级数大于1。烷氧基锂的存在对这类分解作用有催化效应。烷氧基锂或由烷基锂溶液吸收

氧而形成，或在制备时因原料中混有醇而产生。烷氧基锂的浓度加倍时，分解速率加大一倍多。这种效应随着烷基锂和烷氧基的不同而略有差异。

温度每升高 10℃ 烷基锂分解反应的速率约增加两倍。这种规律适用于像环己基锂、环戊基锂和各种丁基锂等（甲基锂和苯基锂却不按此方式分解）。

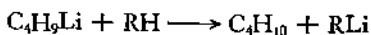
烷基锂的分解速率在芳烃溶剂中较在脂肪烃溶剂中大。丁基锂在苯溶液中的分解速率约为环己烷溶液中的两倍。

由于有机锂化合物非常活泼，大多数纯净的锂有机化合物容易起火燃烧，因此，一般要在溶液中处理，并且为了维持它们的纯度和保障工作人员的安全，还必须在惰性气氛中进行操作。

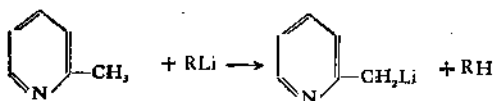
锂离子的极化能力高并且体积小，这使锂—碳键的离子性比所有其它碱金属—碳键的离子性都小，因此锂—碳键不是离子键而是强极性共价键。上面所提到的性质和下面的许多反应都是同锂—碳键的这一基本性质相吻合的。

(1) 金属化反应

金属化反应是烃和金属有机化合物作用，烃中的氢原子被金属取代的反应：

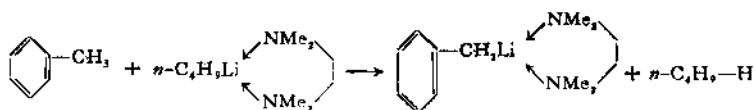


金属化反应可以看作是一种 Lewis 酸碱反应，它的反应方向一般是朝较强的 Lewis 酸置换出较弱的 Lewis 酸的方向进行^[57]。J. M. Mallan 和 R. L. Bebb 对用有机锂化合物的金属化反应作过一篇详细的综合性评述^[58]，金属化反应也是合成有机锂化合物的一条重要合成路线，例如吡啶甲基锂（picolylithium）的合成：



尽管甲苯的酸性比丁烷强，但丁基锂和甲苯在一般的条件下，并不容易发发生金属化反应。这是由于丁基锂这时为聚集集体，“缔

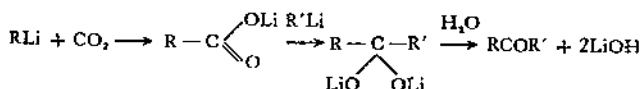
合”降低了反应活性,只有将聚集体分解之后,反应才能顺利进行。分解聚集体的方法是加入一定量的较强的 Lewis 碱^[59]。因为有机锂化合物的聚集体可以被看作酸碱配位化合物,其中烃基是碱,锂离子是酸,加入一个比烃基更强的碱自然会将聚集体分解。例如,在正丁基锂的四氢呋喃溶液里加入 N,N,N',N'-四甲基乙撑二胺 (TMEDA),正丁基锂聚集体即分解为单个分子。TMEDA 同它螯合,单个分子的正丁基锂就变成一个较强的金属化试剂,使上述反应进行得十分顺利。



据报道,异丁烯、苯基丙二烯 ($\text{PhCH}=\text{C}=\text{CH}_2$)、共轭的烯炔 ($\text{RC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHMe}$)、非共轭的 1,4-烯炔以及二炔烃都可发生金属化反应。

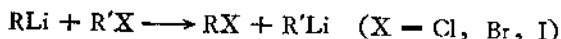
(2) 同不饱和键的加成反应

有机锂化合物可以同二氧化碳、醛、酮、羧酸盐、酯、腈、烯等化合物的双键 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$ 等) 发生加成反应。当在以双键结合的异原子上加成时,其有机基团加到电负性较小的原子上,而锂原子则加到电负性较大的原子上。例如同二氧化碳的加成反应,



(3) 金属-卤素交换反应

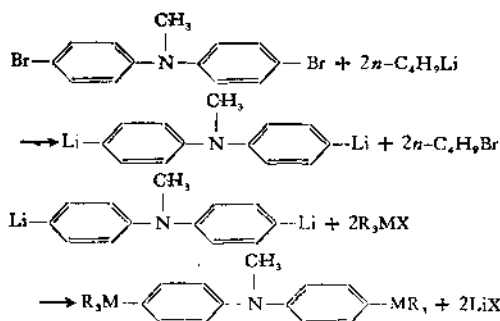
金属-卤素交换反应,早在三十多年前就发现了:



至今在合成化学领域中仍起着相当重要的作用。尤其是当金属锂和卤代烃不能直接反应得到有机锂化合物时,这个方法更显得有用。在交换反应中,通常使用的“锂源”是丁基锂。反应的结果是

锂连接到比丁基电负性更大的有机基团上。苯基锂虽然能同卤代芳烃进行交换反应，但丁基锂同卤代芳烃的交换反应进行得更完全。显然这是由于丁基的电负性比芳基的小的缘故。甲基锂不易发生金属-卤素交换反应。

利用金属-卤素交换反应，可以得到高产率的双锂衍生物，它同某些单金属有机卤代物发生交换反应，能得到一系列双金属有机衍生物^[60]：



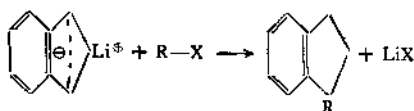
其中：M = Si, Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br; R = Me, Ph。由卤代杂环发生金属-卤素交换反应而得到的杂环有机锂化合物已有效地用于制备杂环衍生物。

(4) 烃基化反应

过去经过几步反应才能得到的 1-烷基茚，现在可以简便地通

过烃基化反应制得。例如采用反滴加法，将茚基锂()

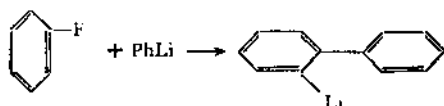
的己烷-乙醚溶液加到卤代烷的乙醚溶液中，即可得到 1-烷基茚：



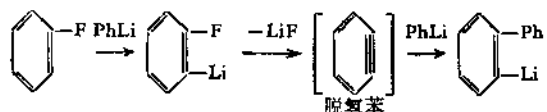
(5) 产生活性中间体

对化学活性很强的中间体如脱氢苯(苯炔, benzyne)、卡宾等的研究不仅有理论意义而且也有一定的实际意义。有机锂化合物

同某些化合物的反应过程就是通过这类中间体的生成而完成的。例如氟代苯和苯基锂反应最终产物是2-锂(代)联苯：



由于2-锂(代)联苯不能由联苯和苯基锂作用制得，因此有人建议，上述反应中一定发生了金属化并从而形成中间物——脱氢苯：



后来，用同位素示踪法证实了中间物——脱氢苯的生成。

(6)催化反应

五十年代，对定向聚合进行了较广泛的研究，在烷基锂的引发下，异戊二烯能进行定向聚合，得到与天然橡胶结构和性能极为相似的聚合物，即所谓“合成天然橡胶”。研究指出，在聚合反应中键的增长是通过单体连续地嵌入到金属—碳键之间进行的。当单体靠近 C—Li 键时，形成六员环过渡态配位化合物，结果使 C—Li 键伸长而最后断裂，并生成 C—C 共价键和新的极性 C—Li 键。

2. 有机锂化合物的结构

晶体状态和溶液里的有机锂化合物一般都是以不同缔合度的聚集体存在。用 X 射线和分子量的测定可以确定缔合度及聚集体的立体结构。表 3.35 列出某些有机锂化合物的缔合度^[55,59]。

表 3.35 有机锂化合物的缔合度

化 合 物	缔 合 度	溶 剂
MeLi	4	Et ₂ O
EtLi	6	C ₆ H ₆ , 环己烷
n-C ₄ H ₉ Li	4	环己烷
Me ₃ SiCH ₂ Li	4	环己烷, 己烷

用 X 射线测定了有机锂化合物的结构。甲基锂的结构如图 3.8 所示^[39]。由图 3.8 可见，在晶体中甲基锂以四聚集体而存在，

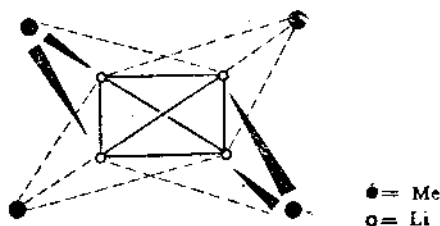


图 3.8 甲基锂的晶体结构

四个锂原子形成一个四面体，每个锂原子占据一个顶点，每一个面的三个锂原子又和一个甲基碳原子组成一个四面体，聚集体主要是通过 $\text{Li}-\text{C}-\text{Li}$ 键而不是通过 $\text{Li}-\text{Li}$ 键而形成的，但是否真没有一点 $\text{Li}-\text{Li}$ 键存在，仍是一个有争议的问题^[16]。

此外，有机锂化合物的缔合度和立体结构往往受溶剂的性质和溶液的浓度的影响。在一般情况下，它随溶液浓度的提高而增大。有些有机锂化合物往往同溶剂一起形成有一定立体结构的长链分子。

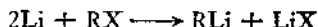
3. 有机锂化合物的制备方法

与 Grignard 试剂的制备方法类似，制备有机锂化合物的原料一般是金属锂和有机物。金属锂常以棒状储存在“石油冻”或其它惰性油中。用前，取出锂棒，切去表面的氧化物和碳酸盐，用乙醚或己烷等溶剂洗掉粘附的“石油冻”或其它保护油。然后称取一定量的洁净金属锂，在用于反应的一种溶剂内切成小片，迅速地投入盛有溶剂的反应瓶内。另一种方法是將锂棒放在惰性溶剂内，將其熔化后迅速搅拌，冷却，即得粒度很小的“锂砂”。然后用有机溶剂洗涤“锂砂”，洗净后，替换成反应用的溶剂。这种方法比前法更好。但由于熔化的锂会腐蚀一般的金属，所以必须用耐腐蚀的铝

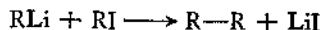
丝做搅拌器。当然无论哪种方法都必须在净化的惰性气氛下进行。金属锂和有机锂化合物都容易同空气中的氧、二氧化碳及水蒸气发生作用。尤其是在后一方法中，最好用惰性气体氮或氩而不用氮，这是因为氮同熔化的金属锂（特别是含钠的金属锂）能起反应。而制备反应一经完成之后，氮才是合适的惰性气氛。

(1) 用锂同卤代烃的反应制备

金属锂同卤代烃反应是制备烷基锂最常用的一种方法。反应一般在乙醚、四氢呋喃、戊烷、苯和石油醚等惰性溶剂中进行，



在脂肪族系列中，氯代物一般比溴代物好。除碘甲烷以外，碘代物一般不适用。因为碘代物同生成的烷基锂迅速反应，产率很低：



这种偶联副反应，芳基锂比烷基锂更为严重，在极性溶剂如醚类中比在非极性的烃类溶剂中更为严重。在有机锂化合物的制备过程中，锂中含有千分之几的钠时，反应会显著地加快。因此，通常使用含有1%钠的金属锂分散体系、有机氯代物和烃类溶剂。应用氯代烷时，反应常难于开始，但是，一旦开始，常能获得高产率的烷基锂化合物。

在芳香族系列中，由于卤代芳烃活性低，一般用溴代物或碘代物。因为芳基锂不溶于烃类中，所以芳基锂的制备需要有醚类存在。

(2) 用锂同烷基汞的反应制备

为了得到纯的有机锂化合物，最好用金属锂同蒸馏过的有机汞化合物反应，产生有机锂化合物和易于分离的金属汞，

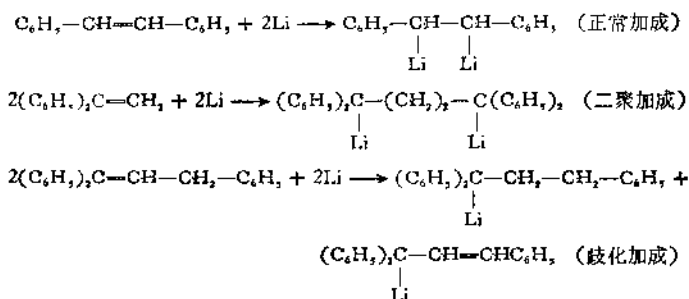


为了使有机汞化合物反应完全，从而保证除产物外不再存在任何其它可溶的物质，应当使用过量的金属锂。

(3) 用锂同烯烃的加成制备

金属锂能够同烯烃的双键发生加成反应，尤其是当碳=碳双键处在同芳核或不饱和体系共轭的情况下，更容易发生加成反应，

制得一系列有机锂化合物。锂对碳=碳双键一般有所谓“正常的”、“二聚的”和“歧化的”三种类型的加成反应：



加成反应的实验技术相当简便。一般程序是把不饱和烃溶于无水乙醚，加入过量的锂，然后用氮气排代空气，在室温下放置，进行反应。根据不饱和烃的活性大小，反应需要几小时或几天才能完成。

至于由一种有机锂化合物制备另一种有机锂化合物的方法，在前面的性质部分中已有详细介绍。

4. 几种重要的有机锂化合物

(1) 丁基锂 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$

工业上使1-氯丁烷同分散在不同烃类溶剂中的金属锂进行反应来生产正丁基锂。最常用的溶剂是己烷。为了降低丁基锂的成本和增加分散体系的活性，可用钠代替一半以上的锂。反应在低于溶剂沸点的温度下进行。

实验室的制法基本上与工业法相同，不过采用了两种更普通的溶剂（戊烷和乙醚）^[61]。在醚中制备时，反应可以在较低的温度下平稳地进行，但是产物必须立即使用或冷藏，因为正丁基锂能迅速地使醚裂解。

正丁基锂是一种无色晶状固体。由于它有很高的反应活性和极大的溶解度，甚至能溶于它的杂质中，因此人们常以为它是一种粘稠性液体。

在工业上和实验室中它是一种最常用的有机锂试剂。六十年代的短短十年中,它的世界产量由每年几磅猛增至近一百万磅。

仲丁基锂是用 2-氯丁烷同分散在烃类溶剂中的金属锂反应来制备的。它较正丁基锂活泼,所以虽然比正丁基锂贵一些,仍相当广泛地用作工业上聚合反应的催化剂。

至于叔丁基锂还没有工业用途,主要在实验室中用作聚合反应引发剂和金属化试剂。

(2) 苯基锂 C_6H_5Li

在实验室中,苯基锂通常由溴苯和金属锂在乙醚中反应来制备。由于苯基锂可使醚裂解,所以它的溶液必须在一天内用完或冷藏。工业上,它是由氯苯与分散在苯-乙醚混合物中的金属锂反应来制备的。一种可用而且经济的方法是,在二叔胺类存在下用正丁基锂使苯金属化^[62]。

苯基锂是一种无色晶体,可溶于如醚类、叔胺类等极性溶剂中,但不溶于烃类中。挥发性溶剂的浓缩溶液易于起火,但在惰性气氛中可安全操作。

苯基锂在合成中可用于向一个化合物引入苯基或使一个化合物金属化。它可起典型的 Grignard 反应。

2.7 锂的毒性^[23]

锂虽然是一种稀有元素,但是它广泛地分布在土壤中,所以在许多植物中都有锂。这也使得锂广泛地存在于许多动物体内,对许多动物灰分的研究说明了这一点。近年来,由于生物化学、生理学及药理学的进展,日益探明了锂离子对生物及人体的药理作用,认为锂离子改变体内电解质平衡,它的减少可引起中枢—肾上腺素和神经末梢的胺量降低。这些工作开辟了锂盐在医学方面的应用。

口服锂盐可以预防或减小躁狂症患者的躁动。一个病人的日服碳酸锂量为 600—1800 毫克。也可服用其它锂盐。用锂治疗的初期,某些患者会出现肌肉软弱、胃肠炎症及头晕、头昏等,但在—

剂左右后，这些症状就可消失。用药过久可致患者手指颤动。此外偶尔会引起甲状腺肿。此时若中断用药，则甲状腺肿可以缩小或消失。

锂离子在体内不断进行代谢，它不与蛋白质或血浆结合，但与其它盐类保持动力学平衡。锂离子主要由肾脏排泄。

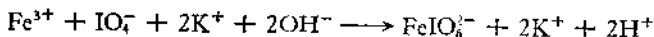
同其它碱金属元素相比，锂略为有毒。但当由于某种原因不宜进食钠盐时，一般认为可注射少量的锂离子以代替钠离子。锂盐服用过多会引起中毒。中毒的前驱表现是迟钝、倦怠、昏睡、肌肉抽搐、语词不清、食欲降低以及吐泻等。锂中毒主要影响中枢神经系统。这种中毒可由测定血清中的锂来判断。动脉硬化病患者中一些人的死亡，被认为是由于锂而引起的。对于锂中毒还没有特效解毒药。主要的治疗措施是保持呼吸通畅，防止呼吸道感染。还未发现锂中毒成瘾的情况，停止服药后也不会发生后遗症^[63]。

2.8 锂 的 分 析

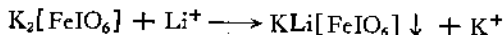
锂的定性和定量测定在分析化学中是比较困难的。这主要是因为锂和其它碱金属的化学性质很相近，以及对于锂又缺乏一种可靠的选择性试剂而引起的。

1. 锂的定性检出^[64]

将氢氧化铁溶解在含有碘酸钾的溶液中，生成高碘酸络铁离子 FeIO_6^{3-} ：



FeIO_6^{3-} 可与钾离子结合成钾盐，该盐与锂盐作用时，其中一个钾离子被锂离子置换，即得黄色的复盐沉淀：



这是鉴定锂的一个非常灵敏的反应。反应在大量钾、铷、铯及少量钠存在下是特效的。

将样品放在银坩埚中用氢氧化钾进行熔融，用水提取熔融物，

所得的清液即可进行鉴定,少量钠盐可以促使上述复盐沉淀,但需要作空白试验,并必须严格按照规定的条件进行实验。

2. 锂的定量测定

锂的定量分析方法有:重量法、容量法、比色法、火焰光度法和光谱法等。但是无论用重量法、容量法或比色法测定锂时,大多需要在测定之前用繁冗的分离操作把锂和其它金属以及其它碱金属分离,操作相当费时、麻烦,而且严格的定量分离也有困难。

目前,极为广泛地应用发射或吸收火焰分光光度法来测定锂^[1,2]。主要的发射谱线为 670.8; 610.4; 460.3 和 323.3nm,但是,在火焰光度分析中一般应用的只是 670.8nm 的谱线。正像对于碱金属是典型的情况一样,激发锂也采用比较低的火焰温度。通常用火焰分光光度法测定锂,这个方法是以比较未知溶液与具有已知锂浓度的相似组成溶液(光谱缓冲剂或光谱缓冲液)的火焰光密度为基础的。这可以减小溶液中能被火焰原子化的其它成分的干扰。燃烧试液中仅含有百万分之几的锂,因此,必须精确地稀释样品,并细心地操作,以防夹入杂质。用火焰分光光度法测定锂的准确度,一般高于较老的分析方法。

光谱法也是测定锂的比较简单且准确度较高的方法^[4]。微量锂的光谱测定,一般都是用线色散率足够高的摄谱仪进行工作的,并应用红外光谱或可见光谱区域的最灵敏线 670.8nm 以及较灵敏线 610.4nm 等作为分析线。测定含量较高的锂时,一般都用锂的较弱谱线 323.3nm 作分析线。

采用合适的技术和现代化仪器,测定的误差可达锂浓度的 $\pm 1\%$ 左右。

参 考 文 献

- [1] 北京大学化学系,《元素周期表》,科学出版社 (1981).
- [2] J. L. Dye, *J. Chem. Educ.*, 54(6) 332(1977).
- [3] M. E. Weeks, *ibid.*, 35(2) 70(1958).
- [4] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 3rd Ed., Clarendon

Press (1962).

- [5] 奥斯特罗什科等(Ю. И. Остроушко и др.)著, 曾华疏译,《锂的化学与工艺学》, 中国工业出版社(1965).
- [6] 核素图编制组,《核素图》, 原子能出版社(1976).
- [7] "Gmelins Handbuch der anorganische Chemie", Lithium Ergänzungsband, System-Nummer 20, Verlag Chemie (1960).
- [8] A. N. Nesmeyanov, "Vapour Pressure of the Chemical Elements". Elsevier Publishing Company (1963).
- [9] M. M. Markowitz, D. A. Boryta, *J. Chem. Eng. Data.*, **1962**(7), 536.
- [10] M. E. Weeks, *J. Chem. Educ.*, **33**, 487(1956).
- [11] G. Brauer (ed.). "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", Vol. 1, Academic, 973—4 (1962).
- [12] Г. Брауера, "Руководство по пропаративной неорганической химии" Изд. Иностран. Литературы, 450 (1956).
- [13] R. Stauffer, *Metals Technol.*, **14**(6), 1(1947).
- [14] J. E. Enderby, *Can. J. Chem.*, **55**(11), 1961(1977).
- [15] 南京大学化学系编, 元素周期表, 南京大学出版(1975).
- [16] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Ed., Interscience (1972).
- [17] W. F. Linke, "Solubilities", Vol. I, Van Nostrand (1958); "Solubilities", Vol. I, American Chemical Society (1965).
- [18] 赫尔德(D. T. Hurd), 燕正曜译,《氧化物化学导论》, 科学出版社, 25—27 (1959).
- [19] 默雷尔等(J. N. Murrell, et al.)著, 文振翼等译,《原子价理论》, 科学出版社, 170 (1978).
- [20] P. Brandt, *Acta. Chem. Scand.*, **1949**(3), 1050—57.
- [21] A. Snellson, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3652(1967).
- [22] H. A. Laitinen, U. S. Ferguson, R. A. Osteryoung, *J. Electro. Chem. Soc.*, **104**, 516(1957).
- [23] J. W. Mellor, "Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. I, Longmans (1961).
- [24] H. E. Moran Jr., *J. Phys. Chem.*, **60**, 1666(1956).
- [25] T. Moeller (ed.), "Inorganic Syntheses", Vol. 5, McGraw-Hill, 2 (1957); 申泮文译,《无机合成》, 第五卷, 科学出版社, 1 (1963).
- [26] R. O. Bach and W. W. Boardman, Jr., *C. A.* **63**(4), 3926e (1965) [或 US Patent, 3,185,546, May 26(1965)].
- [27] 《无机化学》编写组,《无机化学》(下册), 人民教育出版社, 10 (1978).
- [28] И. И. Вольнов, С. А. Токарева, В. Н. Белевский, В. И. Климанов, *Изв. АН СССР, Отд. Хим. Н.*, **1967** (7), 1411.
- [29] A. K. Kakmarcek, J. M. McDounough, I. J. Solomon, *Inorg. Chem.*, **1**(3), 659(1962).
- [30] J. Kleinberg (ed.), "Inorganic Syntheses", Vol. 7, McGraw-Hill, 2(1963). 张观华等译, 申泮文校,《无机合成》, 第七卷, 科学出版社, 1 (1974).

- [31] D. A. Seidell, "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", Van Nostrand, 929(1953).
- [32] R. Juza, P. Lauer, *Z. anorg. Chem.*, **275**, 79(1954).
- [33] *Ibid.*, **287**, 113(1956).
- [34] 布恩 (H. S. Booth) 编, 龚毅生、申泮文译, 《无机合成》, 第一卷, 科学出版社, 1 (1959).
- [35] A.N. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2268(1943).
- [36] F. G. Donnan, B. C. Burt, *J. Chem. Soc.*, **83**, 335(1903).
- [37] A. N. Campbell, E. M. Kartzmark, *Can. J. Chem.*, **34**, 1405(1956); *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2680(1942).
- [38] 陈运生, 郭志箴, 姜相武, 王振昇, 《教育部直属高等学校无机化学论文报告会论文集》, 5 (1963).
- [39] 高世扬, 化学通报, **1964** (10), 41—43.
- [40] J. R. Vanwaber, "Phosphorus and its Compounds", Vol. I, Interscience, 491(1958).
- [41] Е. Д. Дзюба, Р. Я. Мельникова, Е. Е. Борисова, Р. А. Дунад, *Ж.Н.Х.*, **23** (9) 2308 (1978).
- [42] И. Г. Корженяк, А. А. Фурман, Б. Г. Рабовский, *Хим. пром.*, **1978** (10), 769—711.
- [43] R. M. Adams (ed.), "Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes", Interscience, 114(1964).
- [44] A. R. Hands, A. J. H. Mercer, *J. Chem. Soc., A*, **1968**(2), 449.
- [45] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017(1967).
- [46] 黄枢, 谢明贵, 化学通报, **1979** (2), 45.
- [47] J. J. Christensen, D. T. Eitongh, R. M. Izatt, *Chem. Rev.*, **74**, 351 (1974).
- [48] P. N. Kapoor, R. C. Mehrotra, *Coord. Chem. Rev.*, **14**(1), 1—23 (1974).
- [49] A. J. Layton, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc., A*, **1970**(11), 1894.
- [50] R. Belcher, A. W. Dudeney, W. J. Stephen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 625(1969).
- [51] D. A. Lee, W. L. Tayton, W. J. McDowell, J. S. Drury, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2807(1968).
- [52] H. Wada, Q. Fernando, *Anal. Chem.*, **44**, 1640(1972).
- [53] J. W. Akitt, M. Parekh, *J. Chem. Soc., A*, **1968**(5), 2195.
- [54] 宋礼成, 化学通报, **1976** (1), 23—29.
- [55] G. Willamb, et al., *Organometal. Chem. Rev.*, **B 8**, 253(1971).
- [56] J. H. Harword, "Industrial Application of the Organometallic Compounds", Chapman and Hall (1963).
- [57] Ю. Рохов и др., "Химия металлоорганических соединений", 69—70 (1963).
- [58] J. M. Mallan, R. L. Bebb, *Chem. Rev.*, **69**, 693(1963).
- [59] J. M. Brown, *Chem. and Ind. (London)*, **1972**(11), 454.
- [60] B. R. Laliberte, et al., *J. Organometal. Chem.*, **37**(2), 209(1972).

- [61] H. F. Holtzclaw, Jr. (ed.), "Inorganic Syntheses", Vol. 8, McGraw-Hill, 20(1966); 马维译, 申泮文校, 《无机合成》, 第八卷, 科学出版社, 15 (1977).
- [62] G. G. Eberhardt, W. A. Butte, *J. Org. Chem.*, **29**, 2987(1964).
- [63] M. Schou. *Acta. Psychiat. Scand.*, Suppl., **207**, 49(1969).
- [64] 史慧明, 李玲颖等, 《稀有元素分析化学》, 人民教育出版社, 21 (1962).
- [65] I. M. Kolthoff, P. J. Ewing, E. B. Sandell (ed.), "Treatise on Analytical Chemistry", Vol. 1, Part. 2, Interscience, 301—460(1961).

3.3 钠、钾、铷、铯和钫

3.1 发现史

人们很早就知道了碱金属中的钠和钾，并且很早就已经在用它们的一些化合物了。最初，人们曾把钠和钾的碳酸盐看成是同样的物质，直到 1702 年，德国化学家 Stahl 才首次指出天然碱(Na_2CO_3)与钾灰(浸取草木灰获得的 K_2CO_3)有区别。Duhamel de Monceau 于 1736 年又用实验证明它们是两种不同的碱。Marggraf 在 1758 年发现借火焰颜色可以识别钠和钾的化合物，而在 1797 年 Klaproth 认为钾也存在于自然界的矿物中。

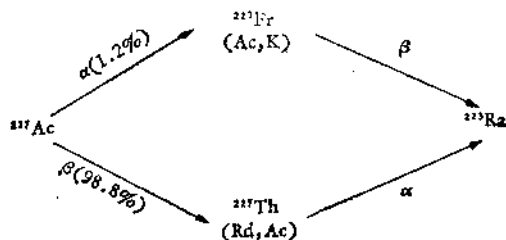
钠和钾的单质是在 1807 年同一年内由 Humphry Davy 利用电解的方法制得的。在该年内 Davy 首先电解 KOH 熔体获得金属钾；几天以后，他又电解 NaOH 熔体获得金属钠。这年 11 月 19 日在伦敦举行的皇家学会上，Davy 正式宣布他成功地制备出金属钠和金属钾的消息。1921 年，Downs 采用电解熔融氯化钠和氯化钙混合盐的方法，实现了工业制备金属钠的愿望，直到今天工业上仍然采用这种方法。

由于铷和铯在自然界比钠和钾要稀少得多，加以它们单质的性质又非常活泼，因此这两种元素发现得比较晚。直到 19 世纪 60 年代初，才由德国化学家 Bunsen 和物理学家 Kirchhoff 共同发现了它们。1860 年，他们在研究德国 Dürkheim 矿泉水时，首先加热浓缩了大量的矿泉水，再用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 除去碱土金属和锂，在残渣的光谱中，发现了一些新的蓝色亮线，他们认为这是由一种新元素产生的，便命名此新元素为铯(caesium)，此字来自拉丁字 *caesius*，

意思是天蓝色。1861年，他们在研究锂云母样品的光谱时，在暗红色区域发现了一些新线，并认为这是由另一种新元素产生的，后来命名此新元素为铷 (rubidium)，此字来自拉丁字 *rubidus*，意思是暗红色。

Bunsen 在发现这两种新元素后，还制备了铷和铯的碳酸盐和其它盐，研究了这些盐的性质，然后利用碳还原酒石酸氢铷和电解熔融氯化铷两种不同的方法，成功地制备出了金属铷。稍后，Setterberg 于 1882 年采用电解熔融铯和钡的氰化物混合盐的方法制得了金属铯。

重碱金属钫是一种放射性元素，由法国科学家 M. Perey 在 1939 年发现。她在自然界中发现了钫的重要同位素 $^{223}\text{Fr}^{[1]}$ ，她指出铀、镭放射系中的 ^{227}Ac 主要进行 β^- 衰变，但也有 1.2% 进行 α -衰变，后者的产物就是 ^{223}Fr ：



她将 ^{223}Fr 分离出来，并对它的性质进行了研究，发现 ^{223}Fr 表现出预期的碱金属的性质。为了纪念她的祖国法兰西，她建议把该元素命名为钫 (francium)。

^{223}Fr 的半衰期为 22 分钟，在自然界至今还没有发现过钫的长寿命同位素。

3.2 存在与分布

由于碱金属单质的性质非常活泼，它们很容易氧化，所以没有发现任何一种碱金属元素以单质的形式存在于自然界中。

这些元素的地壳丰度和地球丰度^[2]是：

	Na	K	Rb	Cs
地壳丰度(%)	2.83	2.59	0.0034	0.00007
地球丰度(g/t)	4900	830	1.8	0.09

从表中丰度的数据可以看出, 无论就地壳局部或者就地球整体来说, 钠和钾都是属于自然界中比较丰富的元素。

钠和钾的矿物很多, 有些是简单盐, 更多的是复盐, 表 3.36 列出的是一些常见的矿物。

表 3.36 钠和钾的矿物^[4]

分 类		矿 物 的 名 称 及 组 成
氯化物	简单盐	石盐 (halite), NaCl
		冰盐 (hydrohylite), NaCl·2H ₂ O
		钾盐 (sylvine), KCl
	复 盐	光 卤 石 (carnallite), KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O 钾盐镁矾 (kainite), KCl·MgSO ₄ ·3H ₂ O 绿钾铁盐 (douglasite), 2KCl·FeCl ₂ ·2H ₂ O 红钾铁盐 (erythrosiderite), 2KCl·FeCl ₃ ·H ₂ O
氟 化 物 复 盐		冰 晶 石 (cryolite), Na ₃ AlF ₆ 锥冰晶石 (chiolite), 5NaF·3AlF ₃ 氟硅钾石 (hieratite), K ₂ SiF ₆ 霜 晶 石 (pachnolite), NaCaAlF ₆ ·H ₂ O 硫 卤 石 (sulfahalite), NaF, NaCl·2Na ₂ SO ₄
硫酸盐	简单盐	无水芒硝 (thenardite), Na ₂ SO ₄ 芒 硝 (glauber salt), Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 单钾芒硝 (arcanite), K ₂ SO ₄
	复 盐	钙芒硝 (glauberite), Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ 钾芒硝 (glaserite) Na ₂ SO ₄ ·3K ₂ SO ₄ 钠 矾 (sodium alum) NaAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O 四水钠镁矾 (bloedite), Na ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4H ₂ O 二倍半水钠镁矾 (loewite), Na ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·2 $\frac{1}{2}$ H ₂ O 无水钠镁矾 (vanthoffite), 3Na ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ 钠铁矾 (natrojarosite), Na (FeO) ₂ (SO ₄) ₂ ·3H ₂ O

续表 3.36

分 类		矿 物 的 名 称 及 组 成
硫酸盐	复 盐	钾 矾 (potash alum), $KAl(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ 明 矾 石 (alunite), $K(AlO)_3(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ 软钾镁矾 (schoenite), $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 无水钾镁矾 (langbeinite), $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ 杂 卤 石 (polyhalite), $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 钾 石 膏 (syngenite), $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ 黄钾铁矾 (jarosite), $K(FeO)_3(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$
	简单盐	智 利 硝 (chile saltpeter), $NaNO_3$ 硝 石 (saltpeter), KNO_3
硝酸盐	复 盐	硫钠硝石 (darapskite), $NaNO_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot H_2O$
碳酸盐	简单盐	苏 打 (soda), $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 苏 打 石 (nahcolite), $NaHCO_3$
	复 盐	天然碱石 (trona), $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ 钙 水 碱 (pirssonite), $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$ 钠方解石 (natrocalcite), $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 5H_2O$ 丝钠铝石 (dawsonite), $Na_2CO_3 \cdot [Al(OH)_3]_2 \cdot CO_3$
硅 酸 盐		钠 长 石 (sodafelspar), $Na[AlSi_3O_8]$ 钾 长 石 (potashfelspar), $K[AlSi_3O_8]$ 霞 石 (nepheline), $Na[AlSi_3O_8]$ 硬 玉 (jadeite), $NaAl[Si_2O_6]$ 白 榴 石 (leucite), $K[AlSi_2O_6]$ 方 钠 石 (sodalite), $Na_3[Al_3Si_3O_{12}] \cdot NaCl$ 鼻 方 石 (nosean), $Na_3[Al_3Si_3O_{12}] \cdot Na_2SO_4$ 蓝 方 石 (hauyne), $Na_3[Al_3Si_3O_{12}] \cdot (Na, Ca)[SO_4]$ 天 青 石 (lazurite), $Na_3[Al_3Si_3O_{12}] \cdot Na_2S_7$ 白 云 母 (muscovite), $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ 黑 云 母 (biotite), $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ 金 云 母 (phlogopite), $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ 钠 云 母 (paragonite), $NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ 霓 石 (aegirine), $NaFe[Si_2O_6]$ 钠 闪 石 (riebeckite), $Na_2Fe_3^{II}Fe_3^{III}[Si_3O_{12}](OH)_2$ 钠 沸 石 (natrolite), $Na_2[Al_2Si_2O_{10}] \cdot 2H_2O$
硼酸盐	简单盐	硼 砂 (borax), $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
	复 盐	钠硼解石 (boronatrocalcite), $NaCaB_4O_{10} \cdot 6H_2O$ 硼钙钠石 (franklandite), $Na_4CaB_4O_{11} \cdot 7H_2O$

氯化钠和氯化钾是钠和钾的最重要天然来源，它们都有巨大的矿床，这些矿床都是古代海洋长期蒸发和结晶的结果。不少钠和钾的矿物是由于其中含有高价值的阴离子而受到重视的，例如硼砂是重要的硼矿物，智利硝是常用的氮肥。

海水中含有氯化钠，但不同的海水含氯化钠的量也不同，例如：

海 名	波罗的海	北 海	地 中 海	红 海	死 海
NaCl (%)	0.6—1.7	2.5	3	3.5	20

由于死海属于内陆海，所以含盐量特别高。海水中也含有氯化钾，但比 NaCl 含量要小，通常是 NaCl 含量的 1/40。这是因为土壤强烈地吸附钾，故钾不能象钠那样容易地转入海水中。相反土壤中的钾容易进入植物的组织中，所以在植物灰中多含碳酸钾。正是由于此种原因，在陆地生长的植物含钠量小，而海生植物含钠量却显著地高。

铷和铯在地壳丰度表中分别是第 22 号和第 45 号元素，它们既不丰富，又不稀少。这两种元素都是典型的分散元素，尤其是铷，很少形成独立的矿物，这种情况是由于铷、铯在性质上同丰度很大的元素钾非常相近而造成的。铷和铯在自然界中经常是作为钾的共生元素而存在的。光卤石中含有少量的铷和铯，其中铷量不超过 0.04%，但由于这类矿床十分巨大，所以光卤石仍是铷的重要原料。

已知铯有两种不同的矿物^[4]，一种是铯榴石 (pallucite)，它是一种组成为 $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 的水合铝硅酸盐。另一种是铷铯铷矿 (rhodizite)，它是一种组成为 $(\text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs})_2\text{O} \cdot \text{BeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 的水合铝、铍、钠、铷和铯的硼酸盐。在我国发现有铯榴石矿以及其它丰富的铷、铯资源。国外著名的矿产区有：铯榴石分布在加拿大的曼尼托巴省 (Manitoba)，美国的缅因州 (Maine) 和南达柯达州 (South Dakota)，意大利的厄尔巴岛 (Elba)，苏联的东哈萨克斯坦 (восточный Казахстан) 和瑞典的瓦鲁特列斯克

(Varuträsk) 等地；铯铷矿出现在马尔加什共和国的马达加斯加岛 (Madagascar) 和苏联的乌拉尔 (Урал) 等地。其中铯铷矿比较罕见，铯榴石是提取铯的主要矿产原料。一些地区所产铯榴石中铯和铷的含量汇列在表 3.37 中。

表 3.37 某些地区的铯榴石中铷和铯的含量

矿 石 产 地	Cs ₂ O%	Rb ₂ O%
美国缅因州	36.77	—
美国南达柯达州	23.46	—
瑞典瓦鲁特列斯克	30.77	1.6
加拿大曼尼托巴省	28	—
西南非洲	29.20	3.73
意大利厄尔巴岛	34.30	—

目前提取铷的主要原料是锂云母。

如前所述钷在自然界仅以短寿命放射性元素的形式存在。但由于 ^{223}Fr 是 ^{235}U 的子体之一，所以必须承认钷在自然界还是存在的。

3.3 金属的冶炼、制备及应用

3.3.1 钠

制备金属钠的原料是食盐，目前各国多采用电解熔融氯化钠的方法，此法于 1921 年由 H. Downs 提出。Downs 电解槽见图 3.9，外壳是钢，内部衬以耐火砖。槽中有石墨阳极和铸钢阴极，电极间隔约 4 厘米。电解液约含 40% NaCl 和 60% CaCl₂，电解槽的操作温度为 600℃ 左右。氯在阳极释出，而金属钠在阴极生成，电极间的铁网隔膜阻止电解产物再化合。从阳极产生的氯气在微抽空下从顶部逸出进入收集器，然后输送到氯的净化 and 储存系统。阴极产物是钙的液钠溶液，它浮在融盐浴上，并经垂直管上升流入收集器。当此溶液在管中上升时，即被冷却到金属钙能结晶的温度，结晶了的钙回落到电解槽，又与电解质反应。在 105—110℃ 过滤

液钠除去少量金属钙、氧化物和氯化物后就可得到纯钠产品。

金属钠的最大用途是生产汽油防震剂四乙基铅和四甲基铅。先用钠与铅制成钠铅合金，再在热压釜中令钠铅合金与适当的烷基氯化物反应生成四烷基铅化合物。此种工业所需的金属钠约占世界年产量的80%。不过由于汽油中掺加铅制剂造成环境污染，钠在这一方面的应用近年来已趋向于减少。钠的年产量约

10% 用来还原四氯化钛以制备金属钛，剩余的约10% 用在生产如氢化钠、钠酚盐和过氧化钠等化合物，以及用作增殖反应堆的热交换液等。

在钠的化合物中氯化钠是应用得最广和最重要的一种。因为它是最丰富、最易获得、并且是最廉价的化合物，所以它就成为大多数其它含钠化学产品的原料。其它钠化合物的应用如表3.38所示，此表以美国的应用为基础。

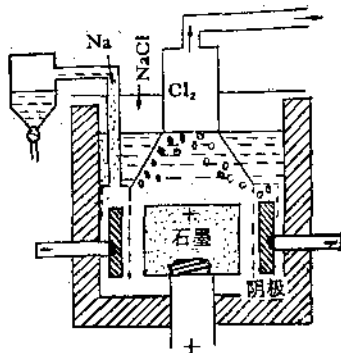


图 3.9 Downs 电解槽

表 3.38 钠化合物的应用

(以硫酸氢钠的消耗量定为1)

化 合 物	相对消耗量	化 合 物	相对消耗量
碳 酸 钠	230	十二烷基苯磺酸钠	7.3
氢 氧 化 钠	220	碳 酸 氢 钠	6
硫 酸 钠	50	氯 酸 钠	5.5
钠 铅 合 金	47	重 铬 酸 钠	5
三聚磷酸钠	35	硫 化 钠	1.2
硅 酸 钠	22	硫代硫酸钠	1
四硼酸钠	16	硫 氢 化 钠	1
亚硫酸钠	8		

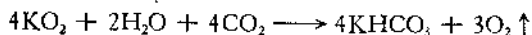
3.3.2 钾

工业上一般不采用电解熔融氯化物的方法制备金属钾。这是因为金属钾极易溶在熔融的氯化物中,以致于很难使它分出来;金属钾蒸气也易从电解槽中逸出,增加不安全因素,并造成危险的环境;此外在电解槽中容易生成超氧化钾,此化合物与金属钾有爆炸性反应。因此,工业上多采用热还原方法制备金属钾,在 850℃ 用金属钠来还原熔融的氯化钾。将熔融氯化钾送入装有不锈钢环填料的分馏塔的钢容器的中部,钠在底部蒸发并对熔融的氯化钾逆向上升,钠与氯化钾按下列平衡表示式进行反应:



虽然就热力学观点看反应向左进行似乎有利,但钾蒸气的逸出却使反应向右进行。在钾蒸气冷凝后得到的产品中,常含有 1% 左右的以金属钠为主的杂质,可再分馏纯制,得到纯度为 99.99% 的金属钾。

金属钾与金属钠的性质相似,它们的应用自然就非常相近。但是生产金属钾比生产金属钠的困难更大些,它的成本也就更要昂贵些,作为工业化学品的用途相对地也就次要些。确实,它的工业应用极大地被限制在某些狭小的范围内。例如,当钾燃烧时极易生成超氧化钾,它可用为呼吸面罩中的供氧剂,目前广泛用在矿井、潜水艇、宇宙飞船、医院等特殊需要上。在呼气中放出的 CO_2 和 H_2O 与超氧化钾反应生成酸式碳酸钾并释放出氧气:



只要使超氧化钾保持干燥就能够长期有效地作为一种供氧的紧急备用品。

用钾制成的钠钾合金,可以用作增殖反应堆中的热交换液,由于这种合金在室温下是液体,它能够象钠一样作为载热体,但不会固化。

钾之所以受到重视,还因为钾盐是肥料的必需成分。钾与磷、氮在一起,构成植物生长所必需的三种主要营养元素。钾化合物

还有其它一些用途,例如碳酸钾用来制造陶瓷和玻璃,硫酸钾与硫酸钙合用可以控制石膏水泥的凝固速度和增加其强度,氢氧化钾用作碱性蓄电池的电解质等。

3.3.3 铷和铯

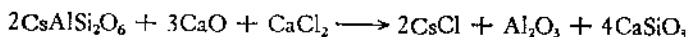
由于铷和铯是分散元素,它们的性质又十分相似,所以从矿石中提取并分离铷和铯的工艺比较复杂。

1. 自铯榴石中提取铯^[5]

铯榴石是含铯量很高的矿石,关于从铯榴石中提取铯的工艺,已经进行了大量的研究。归纳起来有矿石的直接还原法、氯化焙烧法和酸分解法三类。

从铯榴石中直接还原得到金属铯,这是一种很引人注意的方法。使用的还原剂以钙和镁较好,反应在 700—800℃ 下进行,首先得到合金,再经过蒸馏得到纯铯。

铯榴石也可以和 CaO 与 CaCl₂ 一起烧结,在进行烧结时发生的反应是:



为了不使 CsCl 挥发掉,烧结温度不能超过 800—900℃。

酸分解法中以盐酸法应用最普遍,用浓盐酸分解铯榴石,浸出率可以达到 97%。将磨细的铯榴石精矿,放在带有回流冷凝器并盛放浓盐酸的耐酸槽中,于沸腾温度下不断搅拌进行矿石分解。

2. 自光卤石中提取铷和铯

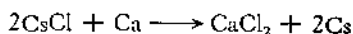
天然光卤石 (KCl·MgCl₂·6H₂O) 是一种复盐,铷和铯在光卤石中的含量并不多,其中铷的含量不超过 0.04%,铯的含量又仅为铷的 2%。当往光卤石内加水时,它就分解。这时氯化镁进入溶液,而大部分氯化钾留在沉淀中。蒸发这样得到的溶液时,“人工光卤石”就会结晶出来,铷和铯在人工光卤石里聚积。光卤石经过数次循环处理后,可将铷富集到 10%,调整溶液的 pH 值为

2—3, 向此溶液中加入过量的 50% 的钼磷酸铵粉末, 于常温下充分搅拌, 铷即以杂多酸盐 $\text{RbH}_2[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的形式沉淀出来. 用 $9\text{M}\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液洗涤沉淀, 铷又从钼磷酸铷中转入溶液. 将富集有 RbNO_3 的溶液蒸发至干, 于 $300-350^\circ\text{C}$ 灼烧除去铵盐, 可获得纯度为 80% 的硝酸铷, 还可以进一步回收铯.

3. 自锂云母中提取铷和铯

锂云母中除含锂外, 还含有铷和铯, 在提取锂的同时, 应该回收其中的铷和铯. 用硫酸分解锂云母精矿后, 得到锂、铷和铯的硫酸盐. 将这些硫酸盐分步结晶分离锂盐后, 加入盐酸使铷、铯转化为氯化物, 然后加入 40% 的三氯化铋盐酸溶液, 析出 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ 沉淀, 铷和钾留在母液中.

金属热还原法是制备金属铷和金属铯的常用方法^[6]. 例如, 将无水氯化铯装入干燥的不锈钢反应器中, 然后加入纯钙粉并混合均匀, 抽真空至 10^{-1}mmHg 后, 开始缓慢升温到 800°C , 使下述反应进行完全:



金属铷的制备方法与上述相同. 将还原得到的金属在真空中于 300°C 蒸馏, 可以得到高纯度的金属铷或金属铯.

铷和铯具有优良的光电特性及强烈的化学活性, 使它们在各种技术领域中有非常独特的用途. 铷和铯是制造光电管和光电倍增管的最好材料, 铷和铯又是红外技术的必需材料. 由于铷、铯的辐射能频率具有长时间的稳定性, 铷、铯可以作为频率标准和时间标准, 铯原子钟的误差可小至 $5\text{ sec}/300\text{ yr}$. 铷和铯及其混合金属或合金可作为电子管中痕量气体的脱气剂. 目前铯的应用优先于铷, 这是因为铯和铷比较起来, 铯的化学活性更强, 光电效应的临阈波长值更大, 因而电子脱出功更小的缘故. 此外, 铯有独立的矿物铯榴石而便于冶炼.

铷和铯在离子技术的应用上, 近年来有重要的发展^[7], 对离子

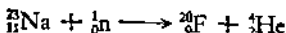
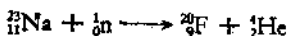
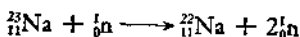
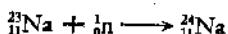
推进火箭、磁流体发电机、热电换能器等作了大量的研究工作，正引起人们极大的注意。当前发射的以铷和铯作为材料的离子推进火箭，运行速度已达到 $16 \times 10^4 \text{ km/hr}$ 。用铷、铯及其化合物作为发电材料的磁流发电机 (MHD)，已接近工业化阶段。用铷、铯制作的热电换能器，如与原子反应堆联用，可实现热离子热核发电。铷、铯的这些新用途，开辟了铷、铯应用的广阔前景。

3.4 核 性 质

钠或钠钾合金能在增殖反应堆中用作热交换液，这就涉及到这两种元素的中子俘获截面，以及在反应堆的高通量中子流中照射而产生的人工放射性同位素等问题，因此人们对钠和钾的核性质的研究，已有相当长的时间和相当多的工作。

3.4.1 钠

钠在自然界仅有一种稳定的核素 ^{23}Na 。当 ^{23}Na 俘获中子后能够生成 ^{24}Na ， ^{24}Na 除了这种简单的中子俘获外，还能进行 $(n, 2n)$ 、 (n, p) 和 (n, α) 等反应：



这些反应需要能量大的中子，通常仅可以在快反应堆中进行。

钠的中子俘获截面对 0.025eV 以下的中子是 0.53b，总截面为 3.9b。直到中子能量为 2.85keV，总截面均保持在 3b 左右，而在 2.85keV 时由于强烈的散射共振使其增加到约 370b。

钠的核素近年来已扩展到二十多种^[8]，表 3.39 中列出了其中 14 种^[9]。

表 3.39 钠 的 核 素¹⁾

核 素	半 衰 期	辐 射 方 式	能 量 (MeV)
²⁰ Na	0.445sec	β^+ (~100) (α) γ	11.24, 5.45 6.45, 5.55 1.633 (80)
²¹ Na	22.55sec	β^+ (100) γ	2.53, 2.18 0.347(2.3)
²² Na	2.60yr	β^+ (90.55) s (9.45) γ	0.545, 1.82 — 1.275(~100)
²³ Na			
²⁴ Na	15.020hr	β^- (100) γ	1.39 1.369(100), 2.754, 3.867
²⁵ Na	59.6sec	β^- (100) γ	3.86, 2.68 0.975(15), 0.390, 0.585
²⁶ Na	1.00sec	β^- (100) γ	7.55, 9.36 1.808(~90)
²⁷ Na	0.295sec	β^- (100)	7.6
²⁸ Na	0.0357sec	β^-	—
²⁹ Na	0.0486sec	β^-	—
³⁰ Na	0.055sec	β^-	—
³¹ Na	0.0177sec	β^-	—
³² Na	0.0145sec	β^-	—
³³ Na	0.020sec	β^-	—

1) 表中所用符号解释(适用于表 3.39 至表 3.43):

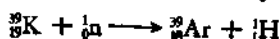
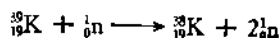
β^+ : 正电子, γ : γ 射线, (α): 缓发 α 粒子, $\beta^+(100)$: β^+ 衰变(分支比100%),

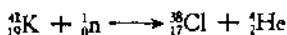
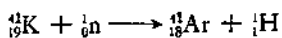
β^- : 负电子, α : α 粒子, s : 电子俘获, 1.633(80): 能量 1.633MeV (强度80%).

3.4.2 钾

钾有三种天然同位素: ³⁹K(93.3%)、⁴⁰K(0.018%)和⁴¹K(6.7%), 其中⁴⁰K是半衰期为 1.26×10^9 yr的天然放射性核素。

钾也可以进行类似于钠的中子反应:





钾的中子俘获截面在中子能量等于 0.025eV 以下时是 2.1b, 总截面约为 4.36b.

钾的核素共有 12 种, 如表 3.40 所示.

表 3.40 钾的核素

核 素	半 衰 期	辐 射 方 式	能 量 (MeV)
^{40}K	0.341sec	$\beta^+(100)$ γ	5.53 1.970(79), 2.454, 2.208
^{41}K	1.23sec	$\beta^+(100)$ γ	5.13, 2.33 2.796(2), 1.386, 3.603
^{42}K	7.636sec	$\beta^-(100)$ γ	2.73, 0.96 2.168(99), 3.937, 1.769
^{43}K	0.9292sec	$\beta^+(100)$	5.03
^{44}K	$1.26 \times 10^9 \text{yr}$	$\beta^+(0.001)$ $e(10.67)$ $\beta^-(89.33)$ γ	0.483 — 1.31 1.461(11)
^{46}K	12.36hr	$\beta^-(100)$ γ	3.52, 1.99 1.525(18), 0.313, 1.923
^{47}K	22.3hr	$\beta^-(100)$ γ	0.83, 1.22 0.373, 0.618, 0.397
^{48}K	22.15min	$\beta^-(100)$ γ	5.66, 2.35 1.157(58), 2.151, 2.519
^{49}K	20min	$\beta^-(100)$ γ	2.31, 1.84 0.374, 1.706, 2.354
^{50}K	115sec	$\beta^-(100)$ γ	6.36, 2.66 1.347, 3.700, 3.015
^{51}K	18sec	$\beta^-(100)$ γ	4.1 2.013, 0.565, 0.586

3.4.3 铷

天然铷由两种同位素组成, 一种是稳定的 ^{85}Rb (72.17%), 另

一种是放射性的 ^{87}Rb (27.83%)。

^{87}Rb 是一种半衰期为 $4.7 \times 10^{10}\text{yr}$ 的 β^- 辐射体，核反应 $^{87}\text{Rb} \longrightarrow ^{87}\text{Sr} + \beta^-$ 有时用来测定含铷矿物的年代。大约世界上有 1% 的铯是由 ^{87}Rb 衰变生成的，所以测定 $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ 的比值，就可以计算出矿物的地质年龄。人们认为这是目前测定古矿物年代的一种好方法，已经应用这种方法测定了某些美国岩石的地质年龄为 $2100 \times 10^6\text{yr}$ 。

铷的热中子俘获截面是 0.73b，从 ^{85}Rb 到 ^{88}Rb 已知铷的核素有 25 种，参看表 3.41。低于质量数 85 的核素大都以 β^+ 辐射衰变，高于质量数 85 的核素主要以 β^- 辐射衰变。

表 3.41 铷的核素¹⁾

核 素	半 衰 期	辐 射 方 式	能 量 (MeV)
^{85}Rb	21sec	$[\beta^+], [\epsilon]$	—
^{86}Rb	1.5min	$[\beta^+], \epsilon$	—
		γ	0.172—0.256
^{87}Rb	3.9min	$\epsilon, [\beta^+]$	—
		γ	0.067, 0.179, 0.294
^{88}Rb	17.5min	$\epsilon, [\beta^+]$	—
		γ	0.455, 0.664
	6min	$\epsilon[\text{IT}]$	—
		γ	0.455, 0.664, 1.110
^{89}Rb	23min	$\beta^+(\sim 85)$	1.87, 2.41
		$\epsilon(\sim 15)$	—
		γ	0.688(24), 0.183, 0.505
^{90}Rb	34sec	$\beta^+(98)$	3.5, 4.1
		$\epsilon(22)$	—
		γ	0.616(40)
^{91}Rb	4.580hr	$\beta^+(30.52)$	1.05
		$\epsilon(68.96)$	—
		γ	0.190(65), 0.446
	31min	β^+	1.4
		IT	0.085(5)
^{92}Rb	1.25min	$\beta^+(94)$	3.15
		$\epsilon(\sim 6)$	—

续表 3.41

核 素	半 衰 期	辐 射 方 式	能 量 (MeV)
^{87}Rb	6.4hr	γ	0.777(13), 1.395
		$\beta^+(24)$	0.80
		$s(76)$	—
		γ	0.777(83), 0.554
^{88}Rb	86.2day	$s(100)$	—
		γ	0.520(47), 0.530, 0.553
^{90}Rb	33day	$\beta^-(3.3)$	0.88
		$\beta^+(21.2)$	0.78
		$s(75.5)$	—
		γ	0.882(73), 1.898
^{91}Rb	20.4min	IT(100)	0.248(65), 0.215, 0.464
^{92}Rb	18.66day	$\beta^-(100)$	1.77
		$s(0.0052)$	—
^{93}Rb	1.018min	γ	1.079(8.8)
		$\beta^-(<0.3)$	—
		IT(~ 100)	0.556(98)
^{94}Rb	$4.7 \times 10^{10}\text{yr}$	$\beta^-(100)$	0.27
^{95}Rb	17.8min	$\beta^-(100)$	5.2, 2.5
		γ	1.836(23), 0.898, 2.678
^{96}Rb	15.60min	$\beta^-(100)$	2.21, 1.26
		γ	1.032(64), 1.248, 2.196
^{97}Rb	154sec	β^-	6.34
		γ	0.832, 1.061, 4.366
		β^-, IT	—
^{98}Rb	66.6sec	γ	0.832, 1.061, 4.366
		β^-	4.6
^{99}Rb	4.53sec	γ	0.093(38), 2.564, 3.600
		$\beta^-(100)$	8.18, 7.37
		(n)	(0.012)
^{100}Rb	5.89sec	γ	0.815(4.1), 2.821, 0.570
		β^-	—
		(n)(1.6)	0.138—0.674
^{101}Rb	2.71sec	γ	0.433, 0.214, 0.220
		β^-	9.3
		n(11.1)	6.86

续表 3.41

核 素	半 衰 期	辐 射 方 式	能 量 (MeV)
^{87}Rb	0.36sec	γ β^- (n) (7.10)	0.837, 1.578, 1.089 — —
^{86}Rb	0.209sec	γ β^- (n) (12.7)	[0.36] — —
^{87}Rb	0.176sec	γ β^- (n) (>20)	0.813 — —
^{88}Rb	0.136sec	$[\beta^-], [(n)]$	—
^{89}Rb	0.076sec	$\beta^-, [(n)]$	—

- 1) 方括号[]内的内容或数据是假定的或可疑的; ^{117}Tl 同核异能跃迁; (n) 缓发中子; ^{85}Rb ? 可能但未肯定的核素。

3.4.4 铯

铷和铯的放射性同位素是铀的裂变产物,如 Cs^{137} 就是较常见的。在放射性废物处理上铯是很麻烦的元素,因此铯的核性质也研究得比较广泛。

铯的唯一的天然核素是稳定的 Cs^{133} 。碱金属元素中以铯的核素为最多,目前已知的有 31 种,质量数从 116 到 146。质量数低于 133 的核素倾向于 β^+ 辐射衰变,超过 133 的核素主要为 β^- 辐射衰变。铯的热中子俘获截面是 29b,铯的核素汇列在表 3.42 中。

表 3.42 铯的核素

核 素	半 衰 期	辐 射 方 式	能 量 (MeV)
^{116}Cs	3.9sec	$\beta^+, (p)^{11}$	—
^{117}Cs	8sec	β^+	—
^{118}Cs	16.4sec	$\beta^+, (p)$	—
^{119}Cs	37.7sec	β^+	—
^{120}Cs	61.3sec	$[\beta^+], [e]$	—
^{121}Cs	2.09min	γ $[\beta^+], [e]$ γ	0.322, 0.473 — 0.154, 0.180, 0.195

续表 3.42

核 素	半 衰 期	辐 射 方 式	能 量 (MeV)
^{122}Cs	23sec	$\beta^+(\sim 100)$	~ 5.0
		[8]	—
		γ	0.331
^{123}Cs	4.2min	β^+, s	≥ 5.8
		γ	0.331, 0.479, 0.638
		$\beta^+(50)$	~ 3.1
^{124}Cs	5.87min	$s(50)$	—
		γ	0.098(15)
		[β^+], [s], [17]	—
^{126}Cs	1.60sec	γ	0.096, 0.063
		$\beta^+(92)$	4.88, 4.52
		$s(8)$	—
^{128}Cs	26.5sec	γ	0.354, 0.916, 0.493
		$\beta^+(39.06)$	2.05, 1.52
		$s(59.4)$	—
^{129}Cs	45min	γ	0.526(25), 0.111, 0.412
		$\beta^+(\leq 96)$	3.80, 3.40
		$s(\leq 17)$	—
^{130}Cs	1.64min	γ	0.386(38), 0.489
		$\beta^+(3.7)$	1.07, 0.66
		$s(96.3)$	—
^{131}Cs	6.2hr	γ	0.411(64), 0.125, 0.462
		$\beta^+(68)$	2.89, 2.45
		$s(32)$	—
^{132}Cs	3.9min	γ	0.443(35), 0.527, 1.140
		$s(100)$	—
		γ	0.372(32), 0.411, 0.094
^{134}Cs	29.9min	$\beta^-(1.6)$	—
		$\beta^+(44.0)$	1.99
		$s(54.4)$	—
^{136}Cs	9.7day	γ	0.536, 0.586, 0.894
		$s(100)$	—
^{137}Cs	6.47day	$\beta^-(2.2)$	0.24, 0.16
		$s(97.2)$	—
		$\beta^+(0.6)$	0.40
		γ	0.668(100), 0.465, 0.630

续表 3.42

核 素	半 衰 期	辐 射 方 式	能 量 (MeV)
^{133}Cs	—	—	—
^{134}Cs	2.062yr	$\beta^-(100)$	0.66
		$\beta^+, e(3 \times 10^{-4})$	—
		γ	0.605(98), 0.796
	2.90hr	$\beta^-(1)$	0.55
		IT(99)	—
		γ	0.127(14)
^{135}Cs	$2.3 \times 10^6\text{yr}$	$\beta^-(100)$	0.21
	53min	IT(100)	0.781(100), 0.840
^{136}Cs	13.00day	$\beta^-(100)$	0.34, 0.068
		γ	0.819(100), 1.048, 0.341
^{137}Cs	30.174yr	$\beta^-(100)$	0.51, 1.18
		γ	0.662(85)
^{138}Cs	33.41min	β^-	2.34, 3.40
		γ	1.436(75), 1.010, 0.463
	290min	$\beta^-(25)$	2.70
		IT(75)	—
		γ	1.436(25), 0.463
^{139}Cs	9.4min	$\beta^-(100)$	4.29, 3.01
		γ	1.283, 0.621, 2.606
^{140}Cs	67.9sec	β^-	5.1, 3.92, 2.50
		[(n)](≤ 0.1)	—
		γ	0.602, 0.908, 1.853
^{141}Cs	24.9sec	$\beta^-(\sim 100)$	4.98, 1.44
		γ	1.194, 0.589, 0.555
^{142}Cs	1.67sec	β^-	5.55—3.37
		(n) (0.27)	—
		γ	0.360, 0.967, 1.326
^{143}Cs	1.68sec	β^-	—
		(n) (1.13)	—
^{144}Cs	1.02sec	β^-	—
		(n) (1.10)	—
		γ	0.200—0.758
^{145}Cs	0.563sec	β^-	—
		[(n)]	—
		γ	0.113, 0.175, 0.159
^{146}Cs	0.189sec	β^-	—
		(n) (1.42)	—

1) (p) 缓发质子。

3.4.5 钫

钫,它是碱金属中最重的元素,主要核素由铀的 α -衰变产生。在 ^{227}Ac 衰变时,其98.8%以 β -辐射方式进行,而1.2%以 α -辐射方式进行。 α -衰变的子体原为AcK,它就是钫的一种同位素 ^{223}Fr ,这是目前已知钫的同位素中寿命最长的一个,它的半衰期是22 min。

钫的其它同位素,可用100MeV的质子轰击铀或钍;或用回旋加速器或特殊线形加速器加速到100MeV的重离子去轰击较轻的靶元素而产生。低于质量数215的核素就是用后一种技术,由靶核,如Pb、Tl和Au与轰击核,如B、C、O、W、Ne等完全熔合而形成的。

在没有核子加速器的实验室中,要研究钫就必须以铀的衰变作为钫的来源。在这种情况下需要掌握某些快速分离技术,以便从复杂的混合物中分出短寿命(22min)的 ^{223}Fr 。一种方法是从铀的母体中首先分去 ^{227}Th 和 ^{223}Ra 子体,然后再从三价铀中分离一价钫。

已知钫的核素共27种,列在表3.43中。

表 3.43 钫的核素

核 素	半 衰 期	辐 射 方 式	能 量 (MeV)
^{223}Fr	0.7sec	α	7.132
^{224}Fr	3.3sec	α	6.975
	2.2sec	α	7.028
^{225}Fr	3.7sec	α	6.919
^{226}Fr	16sec	α, β	6.794
		γ	0.156—0.665
^{227}Fr	15sec	α	6.774
^{228}Fr	59sec	α	6.648
^{229}Fr	54Sec	α	6.648
^{230}Fr	3.18min	α	6.542

续表 3.43

核 素	半 衰 期	辐 射 方 式	能 量 (MeV)
^{211}Fr	3.1min	α	6.534
^{212}Fr	19.3min	$\alpha(44)$ $\beta(56)$ γ	6.28(18), 6.383 1.272, 0.228, 1.184
^{213}Fr	34sec	$\alpha(99.5)$ $\beta(\sim 0.55)$	6.774(99.5) —
^{214}Fr	$5.0 \times 10^{-3}\text{sec}$ $3.4 \times 10^{-3}\text{sec}$	α α	8.42(95), 8.36 8.55(51), 8.48
^{215}Fr	$<5 \times 10^{-7}\text{sec}$	α	~ 9.36
^{216}Fr	$7.0 \times 10^{-7}\text{sec}$	α	9.01
^{217}Fr	$2.2 \times 10^{-5}\text{sec}$	$\alpha(\sim 100)$	8.315(~ 100)
^{218}Fr	$\sim 0.005\text{sec}$	$\alpha(100)$ [β]	7.85(93), 7.55 —
^{219}Fr	0.021 sec	α γ	7.30(98.4), 6.95 0.163 $\sim$ 0.530
^{220}Fr	27.5sec	$\alpha(\sim 100)$ $\beta^-(0.35)$ [β]	6.686(61), 6.642 — —
^{221}Fr	4.8min	γ $\alpha(\sim 100)$ $\beta^-(<0.1)$	0.045, 0.106, 0.162 6.340(83), 6.126 —
^{222}Fr	15min	γ $\alpha(<0.1)$ $\beta^-(\sim 100)$	0.218(12), 0.409, 0.099 — —
^{223}Fr (AcK)	22min	$\alpha(0.005)$ $\beta^-(>99)$ γ	5.35 1.15 0.050(40), 0.080, 0.235
^{224}Fr	2.7min	$\beta^-(100)$ γ	— 0.126, 0.131, 0.837
$^{225}\text{Fr}?$	3.9min	β^-	—
^{226}Fr	48sec	β^-	—
^{227}Fr	2.4min		
^{218}Fr	39sec		
^{219}Fr	50sec		

3.5 金属的性质

3.5.1 物理性质

长期以来,关于金属物理性质的研究,主要集中在一些作为结构材料的金属上。但是近年来情况发生了一些变化,对碱金属物理性质的研究,突然变得比一般结构金属的研究还要广泛,其主要原因就是钠和钾被用在增殖反应堆中作为热交换液,铷、铯在离子技术上的三大发展(离子推进火箭、磁流体发电机和热电换能器)中有潜在用途,对人们产生了巨大吸引力的缘故。

碱金属单质的洁净表面,具有银白色金属光泽,铯是唯一的例外,它纯净时显金黄色。这些金属的熔点较低,金属铯在常温下是液体,它们还易形成液态合金,例如钠钾合金(76.7%K和23.3%Na)的熔点为 -12.5°C 。碱金属硬度小,具有很高的柔软性和可塑性,金属钠的硬度和白磷相近,金属铷象蜡一样软,而金属铯比铷还软。另外,碱金属还以密度小为特征,都属于轻金属。

碱金属单质的导电性和导热性比较高。能够产生光电效应是铷和铯的特性,特别是铯,它们的光电临阈波长比其它金属都长。在周期表所有元素中,这些金属的电离势最低,由于含有不成对的 s 电子,碱金属单质都是顺磁性物质。

应当指出,每个碱金属原子只有一个价电子,而且固体中原子体积比较大,所以金属键较弱,这是碱金属的单质密度小、质地软、熔点和沸点低的根本原因。

这些金属的化合物是以相当高的熔点和沸点为特征。碱金属离子无颜色。它们的简单化合物一般也是无色的。一些钠、钾、铷和铯的有色化合物其所以有色多半是由它们的阴离子引起的,例如铬酸盐(黄色)和高锰酸盐(紫色)等。但少数化合物,如超氧化物和臭氧化物,其颜色可能是由于离子间相互极化和变形产生的。

钠、钾、铷和铯等金属单质、原子和离子的一些物理性质汇列在表 3.44 中。

表 3.44 Na、K、Rb 和 Cs 的物理性质

性 质	Na	K	Rb	Cs
原子序数	11	19	37	55
原子量 ¹⁾	22.98977	39.098,	85.467 ₄	132.9054
晶形 ²⁾	体心立方	体心立方	体心立方	体心立方
熔点(°C) ²⁾	97.81	63.65	38.89	28.5
原子半径(Å) ²⁾	1.858	2.272	2.475	2.655
离子半径(Å) ²⁾	0.97	1.33	1.47	1.67
原子体积(cm ³ /mol)	23.7	45.3	55.9	70.0
晶格常数(Å), -173°C	4.24	5.31	5.62	6.05
电离势(eV) ²⁾	5.138	4.339	4.176	3.893
电子脱出功(eV)	2.28	2.24	2.09	1.81
还原电势(V) ²⁾	-2.7109	-2.924	-2.925	-2.923
电子发射波长(M)	0.60	0.65	0.73	0.80
电子电阻率(μΩ·cm)				
0—25°C ²⁾	4.2	6.15	12.5	20
近熔点, 液体	9.64	15.31	19.6	36.6
磁化率, $\chi_m(\text{cgs} \times 10^6)$	+16.0	+20.8	+17.0(30°C)	+29.0
密度(g/cm ³)				
固体, 20°C ²⁾	0.97	0.86	1.532	1.8785
液体, 熔点	0.927	~0.82	1.475	1.84
液体, 300°C	0.880	0.771	—	—
液体, 500°C	0.833	0.723	—	—
热导率(cal/sec·°C·cm)				
熔点	0.205	0.23(21°C)	0.075	0.44
200°C	0.193	0.1073	—	—
400°C	0.170	0.0956	—	—
比热(cal/°C·g)				
0°C	—	0.176	0.080	—
25°C	0.292	0.180	0.0860	0.0575
50—100°C	0.330	0.200	0.0907	0.058
熔化热(cal/g)	27.05	14.17	6.1	3.766
蒸发热(cal/g, 沸点)	925.6	496	212	146
熔化时体积膨胀(%)	2.17	2.41	2.54	2.66
临界温度(K)	2373	2223	2100	2050
临界压力(atm)	350	160	—	—

续表 3.44

性 质	Na	K	Rb	Cs
一定蒸气压(mmHg)下 的沸点(°C) ³⁾				
1	440	—	294	278
10	546	—	390	373
100	700	590	527	513
400	830	710	640	624
760	883	774	688	678
表面张力(dyne/cm)				
熔点	191.6	116.6	84.7	70.3
100°C	—	113.9	80	67
550°C	146.4	80.7	51	41.0
沸点	113.2	65.4	46.8(632°C)	34.6(642°C)
硬度(Mohs) ⁴⁾	0.4	0.5	0.3	0.2
光电效应阈值(mμ) ⁴⁾	0.6	0.65	0.73	0.86
粘度(cp, 液体)				
熔点	0.690	0.515	0.673	0.630
100°C	0.682	0.428	0.484	0.475
200°C	0.387	0.258	0.323(220°C)	0.343(210°C)
特征谱线(Å)				
	5889.95	4044.14	4201.85	4555.36
	5895.92	7664.91	4215.56	4593.18
	8194.81	7698.98	7800.23	8521.10
			7947.60	8943.50

1) 北京大学化学系,元素周期表,科学出版社(1978).

2) 南京大学化学系,元素周期表,南京大学化学系(1974).

3) 蒸气压方程式:

$$\text{Na} \quad \log P = 6.354 - \frac{5567}{T} - 0.5 \log T$$

$$\text{K} \quad \log P = 11.410 - \frac{22,210}{4.575T} - 1.275 \log T$$

$$\text{Rb} \quad \log P = 7.05 - \frac{4010}{T}$$

$$\text{Cs} \quad \log P = 6.88 - \frac{3750}{T}$$

4) 李铭谦,《国外铯、铷、铊工业》,中国工业出版社,128(1965).

3.5.2 化学性质

碱金属元素钠、钾、铷、铯和钫的单质及其化合物的化学性质，一般地说，是容易用原子的电子结构(汇列在表 3.45 中)加以说明的。

表 3.45 金属钠、钾、铷、铯的电子结构

电子层	Na	K	Rb	Cs	Fr
K					
L	[Ne] $\begin{cases} 1s^1 \\ 2s^2 \\ 2p^6 \end{cases}$	[Ar] $\begin{cases} 1s^1 \\ 2s^2 \\ 2p^6 \\ 3s^2 \\ 3p^6 \end{cases}$	[Kr] $\begin{cases} 1s^1 \\ 2s^2 \\ 2p^6 \\ 3s^2 \\ 3p^6 \\ 3d^{10} \\ 4s^2 \\ 4p^6 \end{cases}$	[Xe] $\begin{cases} 1s^2 \\ 2s^2 \\ 2p^6 \\ 3s^2 \\ 3p^6 \\ 3d^{12} \\ 4s^1 \\ 4p^6 \\ 4d^{10} \end{cases}$	[Rn] $\begin{cases} 1s^2 \\ 2s^2 \\ 2p^6 \\ 3s^2 \\ 3p^6 \\ 3d^{10} \\ 4f^{14} \\ 5s^2 \\ 5p^6 \\ 5d^{10} \end{cases}$
M					
N					
O					
P					
Q					

从表中可以看出，这些元素的共同特征是它们的原子最外层都有一个同核联系比较弱的 ns 价电子，以及具有稀有气体原子结构的内电子层。

从这些元素的物理性质数据了解到，它们都具有低的电子脱出功、大的原子体积、小的电离势和高的电极电势。这说明它们的价电子是很容易释放出去的。例如，铷和铯有强烈的光敏性，普通光线的能量已经足够使这两种元素的价电子电离了。

它们在所有元素中电正性最大，这就决定了这些元素在金属态和化合态时的化学反应性能。在金属态时，它们都是最强的还原剂，极易与其它物质发生反应，生成离子键成分很高的化合物；

在化合态时,这些元素的离子又是所有阳离子中最稳定的。

碱金属元素的原子也可以共价键结合成分子,例如 Na_2 等碱金属单质的双原子分子就是共价分子。在一些螯合物和有机化合物中的 $\text{M}-\text{O}$ 、 $\text{M}-\text{N}$ 和 $\text{M}-\text{C}$ 键 (M 为碱金属元素),也包含着共价性质。

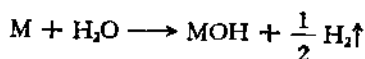
碱金属原子的电子结构不允许它们的化学键发生杂化,因为在反应时涉及到的只是其中唯一的 s 电子,而在生成的化合物中,碱金属只表现为 $+1$ 价(-1 价态只表现在很特殊的情况中)。

碱金属与酸反应是爆炸性的。就是与酸性微弱的化合物如水、乙醇或乙炔等,也很容易发生反应,放出氢气。甚至遇到象 NH_3 这样的酸性极弱的化合物也能反应,并放出氢气。这说明碱金属单质是很强的还原剂。

1. 与酸性氢化合物的反应

(1) 水

碱金属与水激烈反应,生成氢氧化物并释放出氢气。下面列出的是简化了的总反应方程式:



式中 M 代表 Na 、 K 、 Rb 、和 Cs 。同一碱金属同液态水反应比同水蒸气反应更加激烈。不同碱金属同水反应,随着原子序数的增加而加剧。

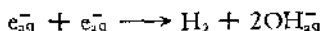
因为钠、钾或钠钾合金用作反应堆的热交换液时存在着很大的危险性;还因为在核潜艇或舰艇中使用钠冷反应器和使用钠-水蒸气发动机时,都有可能因为钠管道偶然断裂钠与水接触,以致造成巨大危险,(连初学化学的人都知道,钠同水的剧烈反应能引起强烈的爆炸),因此人们对碱金属同水的反应进行了深入、广泛的研究。现在已经弄清了碱金属同水的反应比上述简化了的反应方程式要复杂得多。

钠同水之间发生其它反应也是可能的,这取决于温度和反应

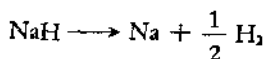
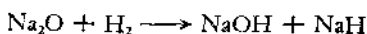
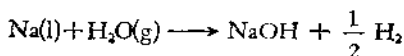
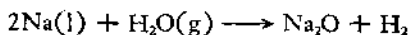
物的状态。有人认为金属钠在液态水中溶解时会按下式反应生成钠离子和溶剂化电子,就好像钠和其它金属在液氨中溶解时一样:



水合电子迅速按下列反应生成氢气:



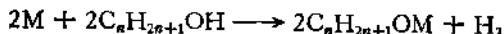
这同在液氨中的氨合电子有显著的不同。有人认为钠同水蒸气反应将按照下列各反应方程式进行:



自然其它碱金属同水的反应也属同一类型。但是所有这些复杂的反应,可以概括为:碱金属从水中在释放氢气的同时生成的另一产物,在低温时是金属氢氧化物,在高温时是金属氧化物。

(2) 醇

碱金属与醇类反应,按照下列反应方程式进行,释放氢气并生成相应的金属烷氧化物:



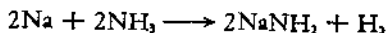
式中M代表Na、K、Rb和Cs。

这类反应的反应速度同醇的分子量成反比,也就是醇的酸性越大反应越快。低分子量的一元醇同碱金属的反应是快速的,如果曝置在空气中,重碱金属的反应快得足以使醇燃烧;而仲醇、叔醇和高分子量的伯醇同碱金属反应则很慢,有时尚需加热或采用其它方法才能完成。显然,在金属表面形成的金属烷氧化物必须在醇中易溶解,以便不断暴露出金属的新鲜表面,才有利于反应的

继续进行。高沸点醇同碱金属反应生成的金属烷氧化物在醇中特别难于溶解，而在金属表面上形成了一种保护层，阻碍了金属与醇更好地接触，这就是高沸点醇反应慢的原因。可以用加热或形成金属分散态以增大其表面等方法来克服此种困难。

(3) 氨

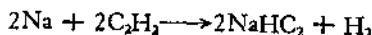
虽然通常并不认为氨是一种酸性物质，但是碱金属的碱性却是如此之强，甚至能从氨中将氢释放出来。碱金属同氨的这类反应，可以在加热下进行，也可以在催化剂存在下发生。金属钠同气态氨的反应在300—350℃时进行，要十分注意在反应前将氨干燥，并使反应始终保持高于250℃的温度。新切得的钠片在硝酸铁催化剂存在的情况下，同液氨即可发生反应，它们的反应可表示为：



同气态氨反应获得氨基化物的纯度比在液氨中得到的高，这是因为同液氨反应时加有催化剂，会使产物沾污。

(4) 乙炔和其它酸性烃

如同上述醇的反应一样，在加热或增加金属表面积条件下，乙炔和其它烃如环戊二烯中的酸性氢原子也容易被碱金属置换。通常总是利用碱金属的液氨溶液，这样可以增加反应速度和反应完全的程度，这是一种比较好的实验室方法。乙炔同钠的液氨溶液按照下式反应：

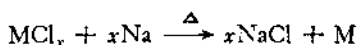


如果将钠和环戊二烯二聚物的混合物加热到二聚物解聚成单体的温度，同时快速搅拌，使熔化的钠分散，钠同环戊二烯的反应就能顺利进行。

2. 与金属卤化物的反应

碱金属单质的重要工业用途之一，就是用碱金属同难熔金属卤化物反应来制备难熔金属单质。最早，曾经用钠还原氯化铝来制备金属铝，以后由于电解熔融氧化铝的方法成功，就不再用电解法来制备金属铝了。但是目前仍采用相似的操作方法生产钛、锆和其

它难熔金属,其反应如下:

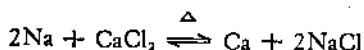


式中的 M 代表 Ti、Zr 等金属元素,此类反应是当前钠的很有发展前途的用途之一。

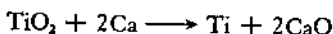
氯化钠同其它金属氯化物比较,由于氯化钠的生成热很高,所以这些反应大多数在热力学上是有利的,它们易于进行,并且是自发的。但这些反应有时并不能像热化学计算指出的那样而进行反应,因为还会有动力学的因素。例如,用分散的钠还原一些金属卤化物时,在室温下反应并未进行,但当将体系加热到一定温度时,反应就激烈地进行,甚至要爆炸。此种温度界限,随金属卤化物的不同而不同,某些溶剂,例如醚的存在也会有影响。可以设想,这种情况如果不是钠的活性受到某种影响,就是金属卤化物部分地溶解了。

一种碱金属同其它碱金属卤化物或碱土金属卤化物间的反应都是一些高温平衡,因为这些金属的电正性都很大。如前所述,金属钠与氯化钾间的平衡在工业上用于生产金属钾,同样,金属钠同氯化钙反应也可以用于生产金属钙。从高温下迅速冷却金属钠、金属钙和氯化钙的平衡混合物,此混合物就会分为两层,在一适当的温度下,金属溶液可以从固化盐混合物中倾析出来,然后可以用钠同水合甲醇的选择性反应来分离钙。

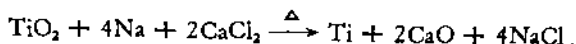
如果一种难熔金属氧化物如 TiO_2 , 进入了下述金属钠-氯化钙体系,此体系的高温平衡是:



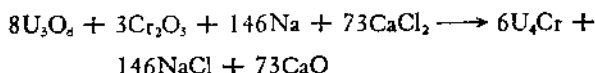
由于金属钙与氧化物可以按照下述反应



而向右移动,总反应可以写成:



这个反应也可用来对金属氧化物的混合物进行共同还原,例如

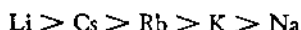


用这个反应可以制备 U_4Cr 。

3. 碱金属的液氨溶液

钠、钾、铷和铯显示出的最奇异性性质，也许就是它们溶解在液氨中能形成深蓝色的溶液。这种现象曾经是很多科学研究工作和学术论文的主题。

碱金属在液氨中都有适量的溶解度^[11]，各金属溶解度递减的次序是：

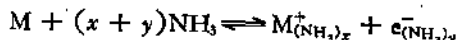


其中，以钠的溶解度为最小。溶解度数据汇列在表 3.46。

表 3.46 碱金属在液氨中的溶解度
(-35°C)

金 属	溶 解 度 (M)
Li	15.7
Na	10.8
K	11.8
Rb	12.5
Cs	13.0

碱金属液氨稀溶液的主要组分是溶剂合碱金属阳离子和溶剂合电子，如下式所示：

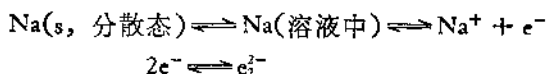


这种溶剂合电子在水中的寿命是很短的^[12]，而在纯液氨中，它的寿命可能是十分长的，每天分解不超过 1%，所有碱金属在液氨的稀溶液中都显深蓝色，这些溶液的吸收光谱差不多是一样的，由一条极大值在 15000 Å 处的宽谱带所组成，这说明溶液的颜色同碱金属离子关系不大，该美丽的蓝色是由溶剂合电子引起的。

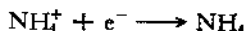
碱金属液氨溶液中溶剂合电子存在的形式，目前的理论认为是由 4 或 6 个 NH_3 分子集合在一起形成一个空穴，电子处于空穴

的中心^[13], 如右图所示:

空穴的概念是建立在实验基础上的, 钠的液氨溶液比纯溶剂密度小, 溶液所占体积比金属和液氨体积的总和还大。另外, 在液氨中随着碱金属浓度的增加, 顺磁性减少, 设想这是因为有的电子缔合成反磁性电子对的结果:



溶剂合电子和液氨中的 NH_4^+ 离子可以反应生成铵自由基 $\text{NH}_4^{\cdot}$ ^[14]:



铵自由基是一种有效的还原剂, 例如在液氨中可以用 Na/EtOH 来还原苯。

碱金属液氨溶液的电导比任何其它电解质在任何溶剂中的电导都高。例如, 钠在液氨中的饱和溶液比电导为 $50.47(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 而钾溶液的相应值为 $45.69(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 这些数值接近各金属本身的电导值。如果溶液逐渐变稀, 电导将降低, 直到出现一个最低值, 当溶液变得更稀时, 电导又回升, 直到出现一个高值。电导与浓度

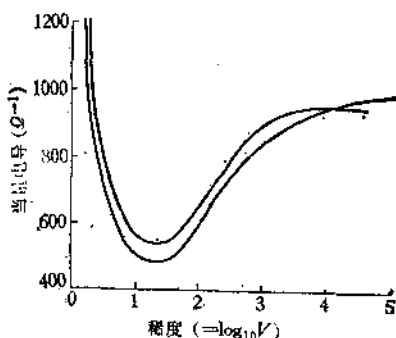
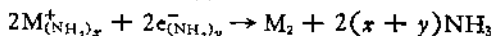
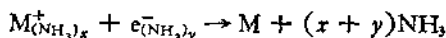


图 3.10 在 -33.5°C 液氨中钠、钾的当量电导
 $V = 1 \text{ 液氨/mol 金属}$

的关系见图 3.10^[55]。这种现象,可用金属原子电离后,自由电子再发生溶剂化作用来加以说明。在稀溶液(<0.001M)中,阳离子和氨合电子是相互独立的。但是在中等浓度的溶液(~0.01M)中,阳离子和氨合电子借 Coulomb 引力结合起来生成聚集体,如下式所示:



此时导电个体的数目减少了,所以电导出现低值。在很浓的溶液内,电子没有完全氨合,故能表现出如同金属一样的电导。图 3.11 是 Na-NH₃ 体系的相图^[56]。A 为淡蓝色液相区, B 为青铜色与深

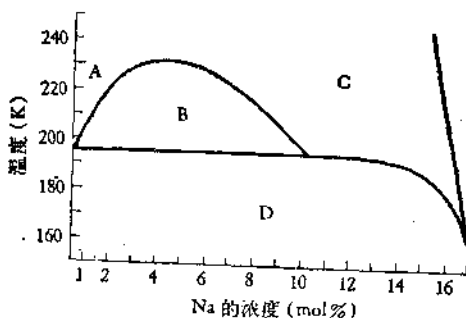
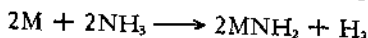


图 3.11 Na-NH₃ 体系的温度-组成相图

蓝色两个液相分层的二相区, C 为青铜色的液相区, D 表示温度低于 195K 的二相区。虽然还没有关于钾、铷、铯与氨所成体系的相图的详细报道,但有理由相信它们与图 3.41 是相类似的。

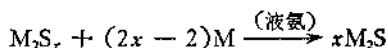
碱金属的液氨溶液可以采用蒸发方法回收金属。如果此溶液中混以烃或醚,当氨蒸发后,碱金属就以金属分散物的形式沉淀出来。在液氨中碱金属同氨也有生成氨基化物的慢反应:



式中 M 代表 Na、K、Rb 和 Cs。如果在体系中存在过渡金属盐和铁盐,这类反应将会十分快速地进行。

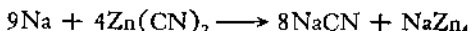
一般说来,钠、钾、铷和铯的液氨溶液均具有与金属本身相同

的化学反应,所以不需要讨论。然而,有少数反应显得特殊。例如曾用碱金属的液氨溶液对碱金属的多硫化物进行过定量滴定,并描绘其滴定曲线。这些曲线相应于下述反应:



式中 M 代表 Na、K、Rb 和 Cs。

在用碱金属的液氨溶液还原其它金属盐的某些情况中,副产品还可能是金属间化合物,例如:



用氢氧化钠的液氨溶液第一次证明了超氧化钠的存在。

4. 在碱金属中的溶解度

依据 Hume-Rothery 规则,不能期望钠、钾、铷和铯生成很宽范围的固溶体。该规则认为:如果两种金属的原子半径差小于15%,以及由于高电化学因素的原因,很少有希望生成化合物时,这两种金属间才有可能生成固溶体。该规则还假定低价金属容易溶解在高价金属中。由于重碱金属在所有元素中有最大的原子半径,而在所有元素中有最大的电正性,根据上述规则判断它们不容易生成固溶体。事实上,如果从原子半径的大小为标准来加以衡量的话,仅钠同其它族的金属有生成固溶体的趋向。尽管在这个领域中实验数据尚不够完全,但上述认识与报告结果一般是非常一致的。在十种只含碱金属的可能的二元体系中,只有三对碱金属原子半径差值小于15%,这就是钾-铷(6%),铷-铯(8%)和钾-铯(14%),这三种体系中每种都能生成遍及整个组成范围的固溶体。而所有其它七种体系,原子半径差值均大于20%,在固态下的溶解度都是十分有限的。

如果就这些金属的低熔点来看,寻找碱金属成员间生成液态合金的兴趣自然是相当浓厚的。相图指出本族的全部成员都能生成凝固点低于0℃的低共熔体。例如具有组成为12%Na、40%K和41%Cs的三元体系在-78℃凝固,这是金属体系中已知熔点最

低材料。表 3.47 汇列出碱金属成员间生成的其它低共熔体。

表 3.47 碱金属间的一些低共熔体

低共熔体的组成(重量%)	凝固点 (°C)
8% Na-92% Rb	- 5.2
23.3% Na-76.7% K	-12.5
5.5% Na-94.5% Cs	-29
15% K-85% Rb	-34
22% K-78% Cs	-45
13% Rb-87% Cs	-39

在增殖反应堆中用钠作热交换液时,遇到了液态钠或 NaK 合金对管道结构金属(或合金)的溶解作用,这就迫使人们对其它金属在钠中的溶解度进行了研究。下面汇集了一些单质在液态钠中的溶解度方程式,见表 3.48。

表 3.48 一些金属在钠中的溶解度⁽¹⁾

金 属	方 程 式	温度范围
铈	$W = -7.1 + 0.0730t$	高达 700°C
镭	$W = 36.5 + 0.410t$	高达 250°C
钙	$\log_{10} W = 2.5929 - 1545.6/T$	高达 700°C
碳	$\ln S = 4.96 - 6.21 \times 10^3/T$ 在 0.004% Na ₂ O	—
铯	$W = 223 - 2.29t$	高达 80°C
钴	ppm = 0.028 至 1.00	325—525°C
金	$\log_{10}(1 - W/100) = 2.5094 - 930.25/T$	82°C—熔点
铁	ppm = 0.5 + 0.0122F	400—1000°F
铅	$W = -25.6 + 0.262t$	高达 250°C
镉	$W = -0.27 + 0.002775t$	高达 700°C
汞	$\log_{10}(1 - W/100) = 1.5642 - 579.85/T$	21.5°C以上
铋	$W = 1.2 \times 10^{-9} + 1.75 \times 10^{-11}t$	—
钯	(2.8% Pd, 低于 Na 的熔点 0.4°C)	—
铂	痕量	—
钾	$W = 57.1 - 0.586t$	高于 7°C
铷	$W = 132.2 - 1.356t$	高于 61°C
硒	$W = -8.4 + 0.0858t$	高达 680°C
银	$W = -2.4 + 0.0180t + 7.007 \times 10^{-4}t^2$	高达 650°C

续表 3.48

金 属	方 程 式	温 度 范 围
钽	$\text{ppm} = 0.032 \text{ 至 } 0.29$	325—525℃
铈	$W = -8.1 + 0.083t$	高达700℃
铊	$\log_{10}(1 - W/100) = 2.2917 - 8495/t$	高于 64℃
锡	$W = 7.9 - 0.141t + 6.16 \times 10^{-4}t^2$	—
锌	认为不溶	—

1) 表中 S 为溶解度; W = 钠中金属的重量百分数; t = °C; T = K.

钠的溶解性的有趣的用途是它(或它的低熔点合金)可作为反应介质或某些结晶过程中的溶剂。利用这种性质可制备与其它溶剂会发生反应的活泼金属的晶体。例如, 大块金属钙在适当高温下能够溶解在液态钠中, 然后随着体系温度的下降, 钙再结晶成树枝晶。同样, 将适量的金属溶解在液态钠中, 然后令体系冷却, 可从体系中结晶出合金的粉末。用此法已制得一些金属间化合物, 如 Al_2Ca 和 Mg_2Ca 。

3.6 重 要 化 合 物

3.6.1 金属间化合物

1. 与碱金属

由于碱金属元素都具有高的电正性, 或者说都具有非常低的电负性, 所以碱金属元素相互之间不能生成很多的金属间化合物。由 Na-K 体系的相图(图 3.12)看出, Na_2K 是仅有的一个确定的金属间化合物; 在 Na-Rb 体系中, 似乎还有一个 Na_2Rb 相的生成; 而在 Na-Cs 体系中(图 3.13), 虽已报道过化合物 Na_2Cs , 但它的存在还是成问题的。

最近有人报道^[17], 在 K-Cs 体系中, 在 -90℃ 时, 存在有金属间化合物, 即 K_2Cs 和 K_7Cs_6 。 K_2Cs 与六方系的 Laves 相的 Na_2K 同型, K_7Cs_6 形成六方系的晶体。

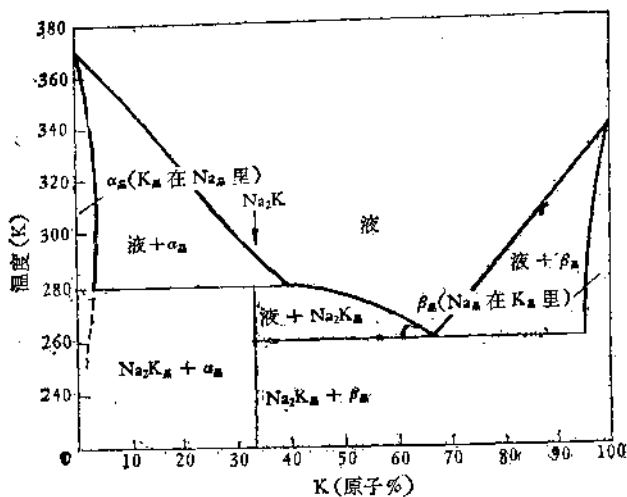


图 3.12 Na-K 相图

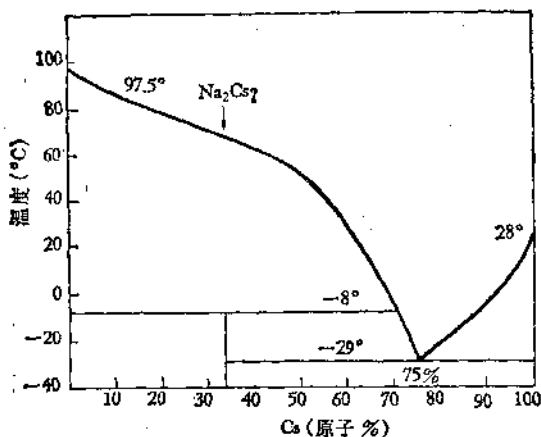


图 3.13 Na-Cs 相图

2. 与 IB 族元素

各种碱金属同铜都不生成金属间化合物，而碱金属中仅钠与银生成一种化合物 NaAg_2 。全部碱金属都能与金生成金属间化合物，其中多数能生成好几个不同原子比的化合物，如 NaAu_2 、

NaAu 、 Na_2Au 、 KAu_5 、 KAu_2 、 KAu 、 K_2Au 、 RbAu_5 、 RbAu_2 、 RbAu 、 CsAu 和可能的 Cs_3Au 等。图 3.14 是 Na-Au 体系的相图。

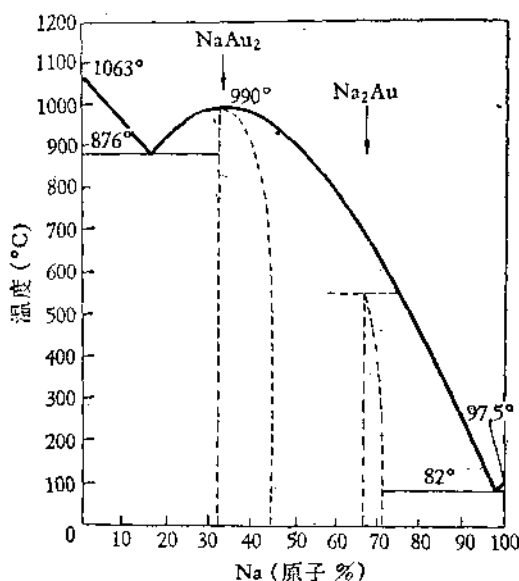


图 3.14 Na-Au 相图

等原子化合物 CsAu 和 RbAu ，以具有部分离子键的 CsCl 立方结构形式而存在，且显示有 n -型半导体的性质； KAu 和 NaAu 表现更多的金属性。 NaAg_2 、 NaAu_2 和 KAu_2 化合物是 Laves 相，由于随碱金属原子的收缩伴随着体积的收缩，所以 Goldschmidt 半径比 1.33 (NaAg_2 和 NaAu_2) 和 1.65 (KAu_2) 粗略地减少为 1.225。

3. 与 IIA 族元素

钠同钡生成几个金属间化合物 NaBa 、 Na_4Ba 、 Na_6Ba 和 Na_{12}Ba ；它同锶也生成一个还没有完全确认的化合物，但 X 射线证实其组成约为 NaSr_9 。钠同钙、镁不生成化合物，虽然钙和镁都能部分溶解在钠中，并可在钠中进行重结晶。关于 IIA 族金属同钾、铷或铯所成体系的数据还未见报道。

4. 与 IIB 族元素

每种碱金属同汞至少生成六个金属间化合物，例如在 Na-Hg 体系(图 3.15)中就有 7 个化合物。每种碱金属同镉至少生成一个金属间化合物。钠和钾同锌生成 AB_{13} ，正如钾、铷和铯同镉生成 AB_{13} 化合物一样。

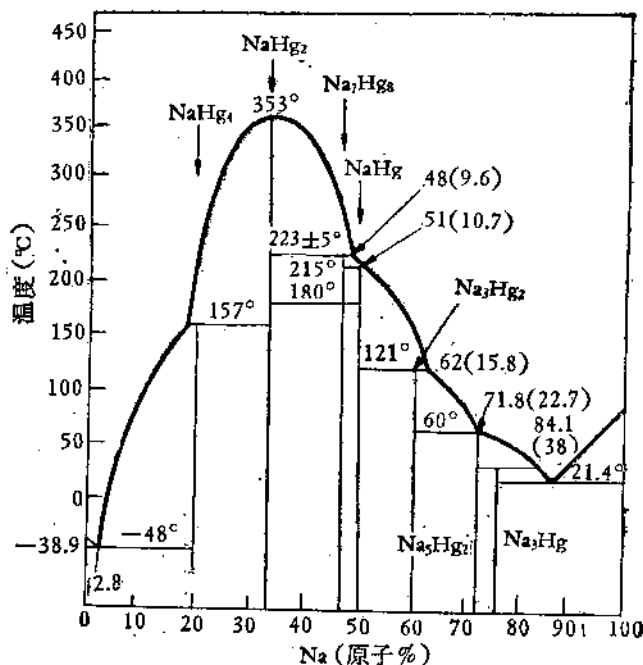


图 3.15 Na-Hg 相图

5. 与 IIIA 族元素

除了没有获得铯化合物外，其它碱金属元素同镓、铟、铊都可生成金属间化合物。在镓、铟、铊这些元素中，以铊同碱金属生成的化合物为最多。已知的化合物有 A_2B 、 AB 、 A_3B_5 、 A_5B_8 、 AB_2 和 AB_4 等，但以 A_5B_8 和 AB_4 两种类型的化合物为最多，例如

Na_5Ga_8 , K_5Ga_8 , K_5In_8 , K_5Tl_8 , NaGa_4 , KGa_4 , KIn_4 和 RbIn_4 。据信这些化合物都是类质同晶的,但尚未获得证实。

6. 与 IVA 族元素

根据已有实验材料,碱金属同 IVA 族元素可以生成许多金属间化合物,而且从铯到钠和从硅到铅生成化合物的倾向增加。所有可能的 AB 型化合物都生成了,NaPb 当作合金被用在四乙基铅的工业生产中,在碱金属中这是耗用量最大的一种用途。事实上,正是由于这些合金可以用来制造工业上有用的锡和铅的有机金属衍生物,人们对它们进行了大量的研究工作。AB 化合物是最稳定的相,在 16 种化合物中,有 14 种具有复杂的立方结构。在这种结构中,有四个第 IVA 族原子所成的四面体围绕在以碱金属原子为中心的四面体的四个角顶上。生成的其它化合物还有钠、钾、锡和铅的 A_2B 和 AB_2 型及所有碱金属的 AB_4 型。图 3.16 是 Na-Pb 体系的相图。

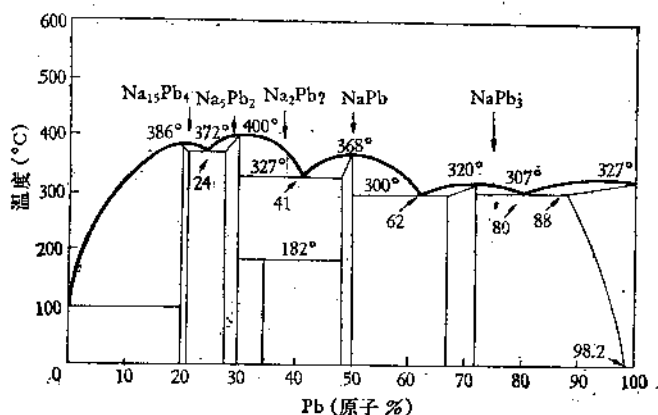


图 3.16 Na-Pb 相图

7. 与 VA 族元素

每种碱金属与每种 VA 族金属都可以生成最普遍型式的化合

物 A_3B ($Cs-As$ 体系的数据尚未见报道)。每个体系的 A_3B 型的化合物均在液相线最高点熔融，它们中大多数具有 Na_3As 型的六方系结构。所有 A_3B 型铋化物都是半导体。生成的其它化合物还有：与 K 、 Rb 和 Cs 生成的 A_3B_4 型铋化物，与所有四种碱金属生成的 AB 型铋化物，和与钠以外的碱金属生成的 AB_2 型砷化物及铋化物。

8. 与 VIA 族元素

甚至 VIA 族的重元素也能同碱金属生成与硫化物相似的化合物。因此把这些化合物看成是硫属化合物比看成是金属间化合物更合适一些。本族中所有元素都能生成与 Na_2S 或 Na_2O 相似的 A_2B 型化合物。钠和钾还能与 VIA 族元素生成 AB 、 A_2B_3 和 AB_2 等类型的化合物。

9. 与其它金属

碱金属还有少数其它金属间化合物，例如， Na_4Th 、 KRe 和 $NaPt_2$ 等。

钠、钾、铷和铯生成的合金和金属间化合物都是活泼的物质，但比纯碱金属自身的活泼性要弱些。它们易被氧化，并同水、稀酸、氧、卤素等反应。例如，用钠铝合金同氯乙烷反应可以生成四乙基铅；用钠锡合金同烷基或芳基卤化物发生类似的反应可以制备各种有机锡化合物；目前 $NaOH$ 和 KOH 都是通过稀的钠汞齐或钾汞齐的水解而生产的。钠、钾、铷和铯同其它金属形成的金属间化合物比纯组分本身的展延性一般都要差一些。例如，钠铝合金是十分脆的，虽然这两种金属都有较好的展延性。

3.6.2 氢化物

从原子的外层电子结构来看，氢原子和碱金属原子有相似性，可以认为碱金属氢化物类似于金属间合金。这样，熔化的钠、钾、铷或铯吸收氢生成类盐型氢化物的过程，就可以看作是一种合金

化的过程。关于碱金属氢化物的生成作用,人们有下述两种看法:
(1)认为是一种氧化还原平衡,如 $2M + H_2 \rightleftharpoons 2M^+H^-$ ($M = Na, K, Rb$ 或 Cs), 此时氢气的压力必须超过碱金属氢化物的分解压力;
(2)认为是一种气体溶解现象,开始时氢在熔化的金属中溶解,当体系被氢饱和后碱金属氢化物再沉淀出来。实际上,这两种观点并不矛盾,这两种过程在反应中必然是同时发生的。

1. 制备

如果 H_2 是干燥的,熔化的钠在 $100-110^\circ C$ 时开始吸收氢,虽然直到大约 $200^\circ C$ 仍没有发生明显反应,但在 $300-400^\circ C$ 时吸收氢的作用便会变得快速起来。由于在钠的表面上生成一层氢化钠,它阻碍着碱金属与氢的接触,要使吸收容易进行,就得使用一些确保钠-氢在活性表面上继续接触的方法。在实际生产中常是把钠分散在一种高沸点的烃中,或者将钠同干燥固体如 NaH 、 $NaCl$ 等混合,然后再进行氢化;在这些情况下,钠的表面积就足够使它同氢发生迅速而又完全的反应。在熔融钠中添加少量脂肪酸皂作为分散剂,可以使氢化反应在较低的温度下顺利进行。

在低浓度下氢在钠中的溶解度同压力的平方根成正比,这与 Sievert 定律是一致的。所以在一定温度下,如果溶液为氢所饱和, NaH 即沉淀出来,在有两个凝聚相同时存在时,压力就变成恒值了。与已知浓度的 NaH 的钠溶液相平衡时氢压力变化绘在图 3.17 中。

在图 3.17 中表示的温度下,在熔融钠中 H_2 的溶解度如下:

温 度 ($^\circ C$)	250	300	315	330
H_2 的溶解度 (重量%)	0.00041	0.0022	0.0052	0.0104

液态钾大约在 $200^\circ C$ 时开始吸收氢,而在 $300-400^\circ C$ 时对氢的吸收变得快速起来,氢被吸收的体积约为金属钾体积的 125 倍。液态铷直到 $300^\circ C$ 还不吸收氢,而在 $620-680^\circ C$ 时,吸收反应可在 48 小时内完成 90%。生成氢化铯比生成其它碱金属氢化物更

为困难些, 在 580—620°C, 在氢中经过 26hr 后大约有 48% 的铯起了反应。

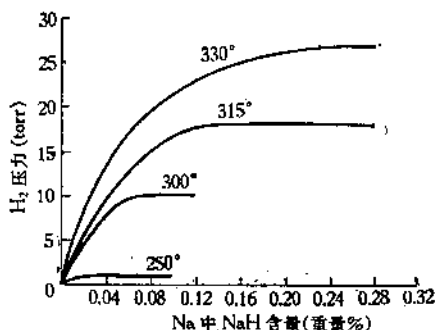


图 3.17 体系 Na-NaH 的氢压组成图

在较高温度下, 逆反应, 亦即金属氢化物的分解作用占优势, 钠、钾、铷和铯的氢化物的分解压随温度变化的情况见图 3.18。

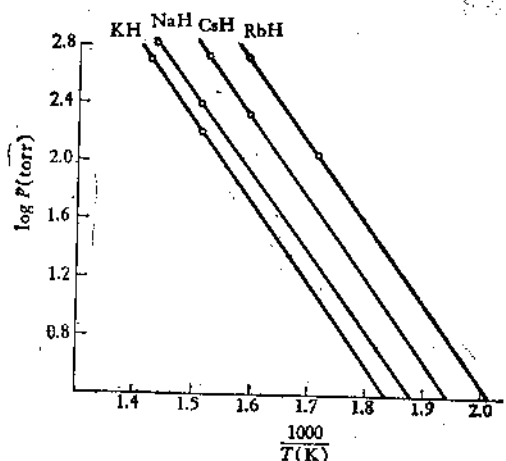


图 3.18 碱金属氢化物的分解压

同氢化物比较, 相应的碱金属氧化物不容易生成, 而且也不稳定, 在指定的温度下氧化物的分解作用比相应的氢化物常大一些。这可以由表 3.49 所给的碱金属氢化物和氧化物的分解压方程式来加以说明。

表 3.49 碱金属的氢化物和氬化物的分解压

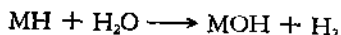
化 合 物	分 解 压 方 程 式
NaD	$\log P = 13.1994 - 6915.00(1/T)$
NaH	$\log P = 11.9250 - 6318.41(1/T)$
KD	$\log P = 12.1977 - 6318.68(1/T)$
KH	$\log P = 11.6535 - 6185.57(1/T)$
RbD	$\log P = 6.07 - 2664.0(1/T)$
RbH	$\log P = 9.20 - 4533.5(1/T)$
CsD	$\log P = 8.68 - 2695.5(1/T)$
CsH	$\log P = 7.50 - 3475.5(1/T)$

尽管在类盐型氢化物生成过程中, 关于氢存在的形式有分歧意见, 但 NaH、KH、RbH 和 CsH 的晶体结构同氯化钠相似, 即晶体是由金属阳离子和氢阴离子组成的面心立方晶格。

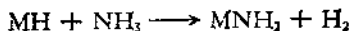
2. 化学性质

比较稳定的碱金属氢化物可以溶解在非氧化性融盐中, 例如可以溶解在熔化的碱金属卤化物或氢氧化物中。在这类体系中氢化物是电离的, 对此体系进行电解时在阳极释放出氢气。在这些体系中的氢化物能将许多金属氧化物还原成金属单质, 应用工业上叫做氢化物除锈; 例如, 把钢制产品浸入在一种溶有约 2% 氢氧化钠的氢氧化钠融盐浴中, 铁的氧化物即被还原而脱锈。氢化物除锈浴一般是先把金属钠溶解在熔化的氢氧化钠中, 然后再将熔融混合物进行氢化来制备的。

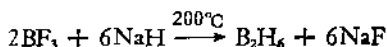
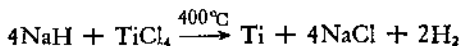
碱金属氢化物同相应的碱金属本身一样, 也能同许多分子反应, 在这种意义上, 氢化物就很象合金或金属间化合物。例如, 氢化物同水、醇和其它极性溶剂按照下列方程式进行反应, 产生氢气:



在上式中, M = Na, K, Rb 或 Cs; R = 烷基、芳基等。向加热的氢化物通入气态氨或乙炔, 产生下述反应:



类似地，氢化物能将许多金属卤化物还原成金属单质或相应的氢化物。例如



碱金属氢化物同氧或硫反应，释放出氢气并生成相应的金属氧化物或硫化物；氢化物与 SO_2 反应生成连二亚硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ，如果同液态 SO_2 反应则会进行得更快。碱金属氢化物同 CO_2 反应时，在低温下生成甲酸盐，而在高温下则生成碳酸盐和氢。

在一般情况下，碱金属氢化物的活泼性随着金属元素的原子序数增加而增强。

碱金属氢化物在有机化学上是常用的强还原剂；例如，氢化钠在大约 150°C 下可将某些酯和其它羰基衍生物还原成醇类。然而，在有机化合物的还原作用中，在所有金属氢化物中，适应性最大和最有用的大概要算复合氢化物——碱金属硼氢化物 MBH_4 和碱金属铝氢化物 MAIH_4 了。关于这方面的知识在本卷的专题 2 氢中已经做过介绍，这里就不再赘述了。

3. 物理性质(表 3.50)

碱金属氢化物和碱金属复合氢化物都是白色晶体。一般熔化时都发生分解作用，不过近年来的热分析指出 NaAlH_4 在分解前 178°C 熔化。所有的简单氢化物都成面心立方晶格，而 NaBH_4 (可能还有其它碱金属硼氢化物) 也生成由金属阳离子和四面体型的硼氢阴离子组成的面心立方晶格，每个单元晶胞含有四个钠原子和四个硼原子， $a = 6.14 \text{ \AA}$ 。

3.6.3 卤化物

在钠、钾、铷和铯的化合物中，大概以卤化物的研究为最多，这

表 3.50 碱金属氢化物的物理性质

性 质	NaH	KH	RbH	CsH
生成热 (kcal/mol), 25°C	-13.8	-14.5	-12.0	-19.9
分解温度(°C) (H ₂ 压力 1atm)	425	420—428 ¹⁾	360	389
晶格能 (kcal/mol)	202.0	177.2	168.6	162.0
密度 (g/cm ³)	1.40	1.43	2.59	3.42
在 M 上电荷	0.50	0.55	0.56	0.57
在 H 上电荷	-0.50	-0.55	-0.56	-0.57
键距(Å, 晶体)	2.44	2.85	3.02	3.19
键距(Å, 气体)	1.89	2.22	2.37	2.49
晶格常数(Å)	4.880	5.700	6.037	6.376

1) Т. Н. Дымова и др., Ж. Н. Х., 14, 3190—3195 (1969).

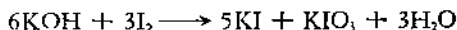
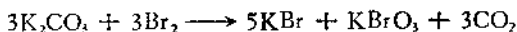
是因为它们是元素和化合物周期性的一种典型。就族的整体比较,碱金属电负性最小,卤素电负性又最大,故碱金属卤化物是离子性最大的一类化合物。它们都生成为正立方晶体,正一价碱离子和负一价卤离子分布在晶格结点上。

1. 制备

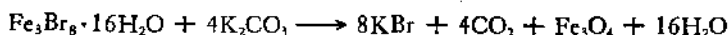
氯化钠和氯化钾是最常见的碱金属卤化物,世界各地都有巨大的天然矿床存在,并用采矿技术生产。这两种高纯度的盐都可用简单的结晶法生产,但钾盐一般是先经浮选与原矿中的其它成分分离,然后再用结晶法提纯。由于铷和铯在矿物中含量很小,通常以氯锡酸盐、矾、亚铁氰酸盐或氯铂酸盐等形式沉淀出来,然后用适当的方法将它们转变为简单氯化物。例如用铁粉还原氯锡酸盐;加热使矾分解生成简单硫酸盐,再以离子交换技术转变为氯化物;或用空气氧化亚铁氰酸盐生成碳酸盐,然后同盐酸反应转变为氯化物。

虽然发现了一些溴化钠和溴化钾的天然矿床,但是钠和钾的溴化物主要还是靠合成的方法生产的。碱金属溴化物是用溴同相应的碱金属碳酸盐直接反应或用 HBr 同碱金属氢氧化物或碳酸盐反应来制备的。碱金属碘化物也常用单质碘作原料来制备,制

备方法与溴化物类似。溴和碘同碱金属碳酸盐或氢氧化物反应结果生成卤化物和卤酸盐，例如：



这种卤酸盐是难溶的，沉淀后用过滤方法分离，剩余的卤酸盐可采用化学还原或加热分解的方法转换成卤化物。另外一种避免生成卤酸盐的手续，是让铁屑同单质卤素反应生成 Fe_3X_8 （式中 $X=Br$ 或 I ），然后令这种铁的卤化物同沸热的碳酸钾溶液反应生成卤化物：



制备溴化铯也可以采用一种特殊的方法，即利用它在液态溴中具有较高溶解度的性质，先用热的氢溴酸把铯从铯榴石中提取出来，然后再用液态溴萃取使溴化铯浓缩。

碱金属氟化物最方便的制备方法是使用 HF 同相应的碱金属碳酸盐或氢氧化物反应。

2. 化学性质

碱金属卤化物的溶解度-温度关系以曲线表示在图 3.19—3.22 中。

所有的碱金属卤化物在溶液中所起的反应多为离子间的反

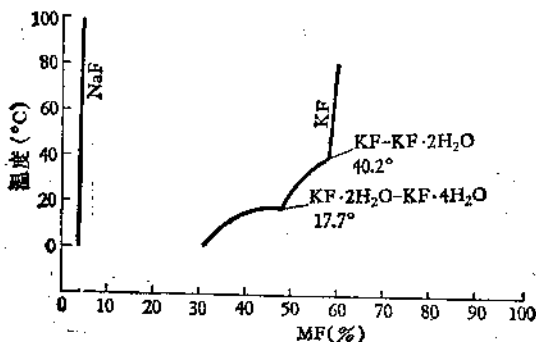
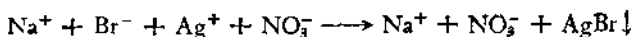


图 3.19 碱金属氟化物在水中的溶解度

应。例如



反应所涉及的原理均属物理化学的范畴，在这里就无需赘述了。可以在任何一本物理化学教科书或手册中，查阅有关溶度积、溶解度和相图等丰富材料。

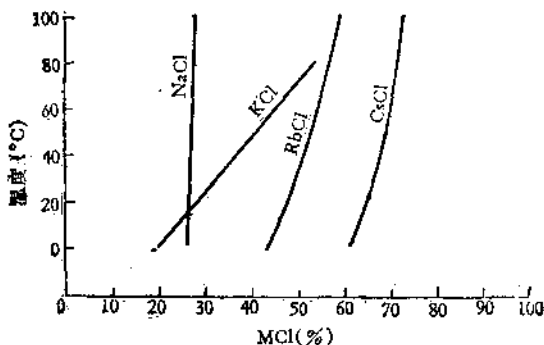


图 3.20 碱金属氯化物在水中的溶解度

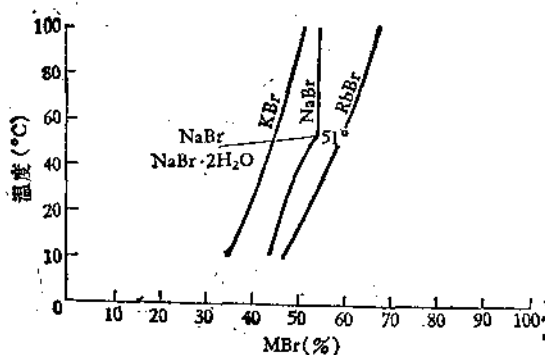


图 3.21 碱金属溴化物在水中的溶解度

钠、钾、铷和铯的卤化物在水中的溶解度数据^[18]汇列在表 3.51 中。

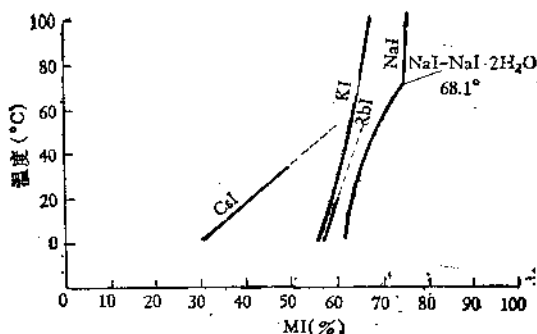


图 3.22 碱金属碘化物在水中的溶解度

表 3.51 碱金属卤化物在水中的溶解度 (mol/l, 20°C)

离 子	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
F ⁻	1.1	15.9	12.5	24.2
Cl ⁻	5.8	4.5	7.2	10.9
Br ⁻	8.6	5.4	6.5	5.6
I ⁻	11.8	8.6	7.2	2.8

从表中看出，在每种碱金属的不同卤化物中溶解度最小的正是那些阳离子半径与阴离子半径的比值十分接近的卤化物(见下表)。

	CsI	RbBr	KCl	NaF
$R_{阳}$	1.67	1.47	1.33	0.97
$R_{阴}$	2.20	1.90	1.81	1.33
$R_{阳/阴}$	0.76	0.77	0.73	0.73

这些难溶的盐在表 3.51 中是恰好处在一条对角线上，它们的 $R_{阳}/R_{阴}$ 平均值是 0.75。

碱金属卤化物在非水溶剂中的溶解度，多数也是从氯化物到碘化物增大，在许多情况下生成同水合物相似的溶剂合物，如氯化钠在液氨中生成 $\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$ 。特别是碘化物同氨、乙二胺、二氧化硫和其它非水溶剂更倾向于生成溶剂合物，如 NaI 与二氧化硫生成二溶剂合物 $\text{NaI} \cdot 2\text{SO}_2$ 和四溶剂合物 $\text{NaI} \cdot 4\text{SO}_2$ ；钾、铷和铯

的碘化物也能生成 SO_2 的溶剂合物。所有碱金属卤化物在液氨中都有某种程度的溶解,见表 3.52,其中碘化物溶解度最为突出。

表 3.52 碱金属卤化物在液氨中的溶解度(重量%)

盐	温 度		
	-35℃	0℃	25℃
氟化钠	—	—	0.35
氯化钠	4.0(-30℃)	11.5	5.3(20℃)
溴化钠	16	41.5	58.0
碘化钠	64.1	56.88	59.40
氟化钾	0.193	0.132	0.089(31.2℃)
溴化钾	22.08	15.25	10.7
碘化钾	55.6(-25℃)	64.3	64.3
氟化铷	—	0.289	—
溴化铷	—	18.23	—
碘化铷	—	65.15	—
氟化铯	—	0.381	—

表 3.53 碱金属卤化物在有机溶剂中的溶解度(重量%)

盐	溶 剂 (25℃)		
	甲 醇	丙 酮	甲 酸
氟化钠	0.03	0.001	—
氯化钠	1.38	0.0003	4.95
溴化钠	14.82	0.122	16.25
碘化钠	43.35	28.6	36.20
氟化钾	9.26	2.2(18℃)	—
氯化钾	0.52	8.7(18℃)	16.10
溴化钾	2.05	0.036(18℃)	18.50
碘化钾	14.53	2.84	26.09
氟化铷	1.32	0.0002	36.26
溴化铷	2.46	0.005	33.60
碘化铷	10.00	0.492	32.16
氟化铯	2.92	0.04	56.62
溴化铯	2.20	0.0004	41.76
碘化铯	3.65	0.20	22.78

在甲醇和其它有机溶剂中，许多碱金属卤化物是十分易溶的（上页表 3.53）。

碱金属卤化物在水中的平衡相图，尤其是包含钾盐和钠盐的那些体系，曾经是一些化学家们的研究课题。最早引起人们研究兴趣的是如何从含有钾的钠、钙、镁卤化物和硫酸盐矿物中分离出能用作肥料的钾盐。详细讨论这些问题将超出本书的范围，但由于从水盐体系中结晶分离碱金属卤化物有巨大的工业重要性，还是值得在这里扼要地加以讨论。

海水中含有钠、钾、钙、镁等元素的氯化物和硫酸盐，当内陆海中的海水不断蒸发接近干涸时，氯化钠首先由于有低的溶解度而分离出来，所以岩盐（NaCl）层一般在较深的地层下发现。最上层是易溶的钾、钙和镁的盐的沉淀。钾矿常常以简单的盐如钾盐（KCl）矿而出现，或是以复盐如光卤石（ $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、钾镁矾（ $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）的形式出现。光卤石中还含有少量的铷和

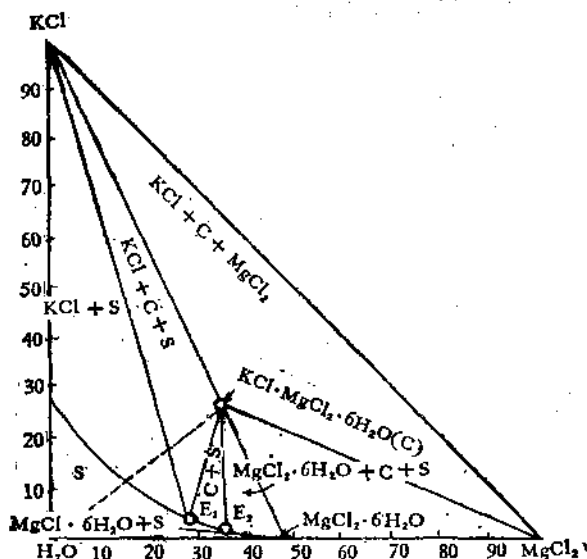


图 3.23 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系的溶解度图(25°C)

E_1 转变点 E_2 双饱和点 C 光卤石 S 溶液

铯。如何从其中分离钾盐和镁盐,并回收铷盐和铯盐,这就需要研究它们的水溶液平衡相图,利用相图知识设计工艺流程。上页图 3.23 为 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系的溶解度图^[19]。

从图 3.23 看出,加水时天然光卤石分解,这时氯化镁进入溶液,而大部分氯化钾留在沉淀中。如果加水适量,可以把溶液的组成控制在转变点 E_1 上。蒸发这样的溶液时,“人工光卤石”就会结晶出来,直至溶液的组成达到双饱和点 E_2 为止。“人工光卤石”再经同样的方法进行处理。可以从溶液中把氯化镁提取出来,并可以回收铷盐和铯盐。

3. 碱金属卤化物的化学反应

碱金属卤化物的最普通反应之一就是它们相互间,同其它金属卤化物或同卤素生成复杂的卤化物。这类化合物的典型就是复盐光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。碱金属卤化物生成复盐的倾向随碱金属元素原子量的增大而增加,到铷和铯时变得尤为明显,例如铷光卤石 $\text{RbCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和铯光卤石 $\text{CsCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 在自然界中同钾光卤石伴生。铷和铯的光卤石与钾光卤石不同,如上所述,钾光卤石溶于水时析出 KCl , 铷和铯的光卤石则是一致溶解的,溶解度也比较小,特别是铷光卤石。人们便利用这些光卤石在溶解度上的差别而从天然光卤石中提取铷和铯。铷和铯的氯化物还可以生成许多其它复盐,例如同氯化钴生成蓝色的复盐 $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{MCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}; n=1, 2, 3$)。复盐 $3\text{CsCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$ 难溶于水,常应用于从其它碱金属中分离铯。如在含有钾、铷和铯的水溶液中,加入约含 40% SbCl_3 的盐酸溶液,便析出复盐 $3\text{CsCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$, 而铷和钾则大部分留在母液中。将此复盐加入到 10 倍重量的沸水中,搅拌加热约 30 分钟,复盐水解为 SbOCl 沉淀,除去铯后,将溶液浓缩并冷却,便可得到氯化铯产品。

由于结晶化学上的原因,碱金属卤化物可以互溶而生成固溶体。氟化铯和钠、钾、铷的全部卤化物都有金属离子和卤素离子交互排列的面心立方晶格,其它铯的卤化物是体心立方晶格,铯离子

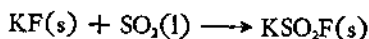
在立方体的中心，卤离子在立方体的角顶。大的 Cs^+ 离子能够适应八个卤离子，而小的 Na^+ 、 K^+ 和 Rb^+ 离子只能适应六个卤离子。立方体的大小如表 3.54 所示。

表 3.54 碱金属卤化物的晶格常数($\text{\AA}$)

	Na	K	Rb	Cs
F	4.62	5.33	5.66	6.01
Cl	5.63	6.28	6.53	4.12
Br	5.94	6.57	6.84	4.29
I	6.46	7.05	7.31	4.56

碱金属卤化物同其它金属卤化物也能生成许多配位化合物，在其中外来金属阳离子同卤素阴离子结合生成配位阴离子。例如，冰晶石 Na_3AlF_6 可以认为是一种 NaF 和 AlF_3 的复盐 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ，或者认为是一种六氟铝酸配位离子的钠盐 Na_3AlF_6 。同样，可以认为碱金属氟硅酸盐是 $2\text{MF} \cdot \text{SiF}_4$ 或 M_2SiF_6 ；碱金属氯铂酸盐是 $2\text{MCl} \cdot \text{PtCl}_4$ 或 M_2PtCl_6 ；碱金属氯锡酸盐是 $2\text{MCl} \cdot \text{SnCl}_4$ 或 M_2SnCl_6 等等。

与此相似，本节前面叙述过的 KSO_3F 化合物也可以认为是 KF 在液态 SO_2 中生成的一种溶剂合物。如果让 KF 同液态 SO_2 接触，并在加压下放置数日， KF 将按照下列反应式完全转变成 KSO_3F ：



氟亚硫酸钾 KSO_3F 可以代替无水 HF 用作氟化剂。它是一种无色固体，在 $77-82^\circ\text{C}$ 时分解，并且可以在水中水解。

钠和钾也可以生成许多其它的配位氟化物，最常见和最有用的—类化合物就是氟氢化物 KHF_2 或 NaHF_2 。它们的生产，可用 KOH 或 K_2CO_3 溶液同 HF 进行中和反应，或用 HF 同 NaF 反应。后一反应应用在工业上能从特定的废气中清除 HF 以减少空气的污染。使废气通过装有 NaF 的反应塔，在塔内生成 NaHF_2 后 HF 即被除去；将 NaHF_2 加热又可驱出 HF 回收 NaF 。钾和铷的

氟化物还可以同 HF 生成其它类型的配位氟化物, 其中 H 原子对碱金属原子的比例大于 1, 例如 KH_2F_3 和 RbH_3F_4 .

钠和钾生成的其它配位氟化物包括有:

六氟碘酸钾: $\text{KF} + \text{IF}_5 \longrightarrow \text{KIF}_6$

六氟磷(V)酸钾:

$\text{PCl}_4 \cdot \text{PF}_6 + 7\text{KOH} \longrightarrow \text{KPF}_6 + \text{K}_2\text{HPO}_4 + 4\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$

六氟锗酸钾:

$\text{GeO}_2 + 6\text{HF} + 2\text{KCl} \longrightarrow \text{K}_2\text{GeF}_6 + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

氟硼酸钠:

$2\text{H}_3\text{BO}_3 + 8\text{HF} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 2\text{NaBF}_4 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

氟硼酸钾: $\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{HF} + \text{KOH} \longrightarrow \text{KBF}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

七氟铌酸钾: $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 6\text{HF} + 4\text{KHF}_2 \longrightarrow 2\text{K}_2\text{NbF}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$

四氟铜(II)酸钾^[20]: $\text{CuF}_2 + 2\text{KF} \longrightarrow \text{K}_2\text{CuF}_4$

四氟银(II)酸盐^[21]: $\text{AgF}_2 + 2\text{MF} \longrightarrow \text{M}_2\text{AgF}_4$

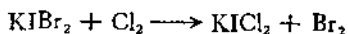
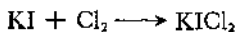
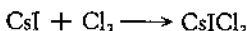
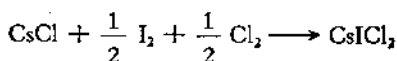
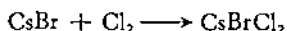
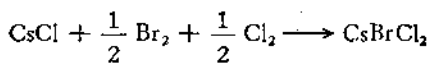
式中 M 代表 K, Rb 或 Cs.

碱金属卤化物同卤素相互作用可生成多卤化物, 这是碱金属配位卤化物中最普通的一类化合物, 例如碘在 KI 溶液中由于生成多碘化物而溶解, 从这种溶液中已经制得多碘化钾的水合物, 即 $\text{KI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KI}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 当向 NaI、RbI 或 CsI 的水溶液上加碘时, 也可以生成各种类型的多碘化物, 如 $\text{NaI}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 RbI_3 、 CsI_3 、 CsI_4 等. 在所有这些化合物中, 金属阳离子是正一价的, 阴离子是一种负一价的配位阴离子, 可以认为是卤素离子同卤素分子相结合而生成的, 例如 $\text{I}_2 \cdot \text{I}^-$ 或 $3\text{I}_2 \cdot \text{I}^-$. 具有偶数原子的多卤阴离子, 可能是一种混合物, 例如 NaI_2 , 可能是 NaI 和 NaI_3 的混合物.

碱金属和卤素原子的体积越大, 越有利于生成稳定的多卤化物^[22]. 因此, 铯和碘能形成最稳定的多卤化物, 而钠的多卤化物就比较少. 多卤化物常能溶解在高介电常数的液体, 如水、醇和酮中. 水合物及其它溶剂化合物的生成, 显然使多卤化物更加稳定化. 因此在 KI_3 溶液中, 能够分离出带一定数目水分子的多碘化钾如 $\text{KI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、但是无水盐 KI_3 却一直没有分离出来. $\text{KI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在温

度低于 298K 条件下是稳定的,当脱水时就失去碘。

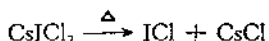
向碘化钾溶液中加入氯或溴就生成 KICl_2 或 KIBr_2 。氯也能同 CsBr 反应生成 CsBrCl_2 , 或与 NaI 反应生成 NaICl_2 。一些反应及产物如下:



从上述最后一个反应可以看到,多卤离子中电负性最小的卤素是阴离子的配位中心,一般情况下,这个原子不能被电负性较大的原子所取代,后者只能取代同它配位的其它卤原子。其它多卤化物还有 RbFICl_3 、 CsFICl_3 、 KICl_4 、 RbBrCl_2 、 RbClBr_2 、 RbICl_2 、 RbIBr_2 、 CsIBr_2 等。有趣的是碱金属碘化物水溶液的凝固点并不由于碘的溶解而降低,这就使人们认为将碘加入到碘离子溶液后,生成了配位阴离子,如 I_3^- 和简单的碱金属一价的阳离子,微粒数目并没有增加,所以凝固点也就没有变化。

碱金属配位碘化物的苯加合物是碱金属多卤化物中很有兴趣的一类化合物,包括 $\text{KI} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 、 $\text{KI} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ 、 $\text{RbI} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_6$ 和 $\text{RbI}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_6$ 等。

大多数多卤化物是相当稳定的,从溶液中易沉淀出具有各种颜色的晶体,从轻卤素的淡色化合物,经过黄色的氯溴化物,到黑色的多碘化物。给多卤化物加热时,电负性最小的卤素将先被驱出,残留下的应是一种电负性最大的卤素的白色简单卤化物。例如橙黄色 CsICl_2 晶体,经多次重结晶,最后在 500°C 下分解放出 ICl_2 ;



用这个方法可以制得 99.99% 的高纯 CsCl 产品。

4. 物理性质

碱金属卤化物在无水体系中的物理性质是化学周期性的生动例子。表 3.55—3.58 汇集了这些化合物的物理性质，由表可以看出熔点、沸点等随阴、阳离子的离子量的增加而有规则变化的情况。

表 3.55 碱金属氟化物的物理性质¹⁾

性 质	NaF	KF	RbF	CsF
生成热(kcal/mol), 25°C	-136.0	-136.46	-131.28	-126.9
熔点(°C)	995	856	775	682
离解热(kcal/mol), 25°C ¹⁾	114.0	117.6	116.1	119.6
熔化热(kcal/mol)	7.8	6.8	4.13	2.45
蒸发热(kcal/mol) ¹⁾	50	41.275	39.51	34.33
一定蒸气压下的沸点(°C)				
1mm	1077	885	921	712
10mm	1240	1039	1016	844
40mm	1263	1156	1096	947
100mm	1455	1245	1168	1025
400mm	1617	1411	1322	1170
760mm	1704	1502	1408	1251
比热(cal/g) ¹⁾	0.258	0.199	0.115(10°C)	0.076(10°C)
密度(g/cm ³)	2.79	2.48	2.88	3.586
溶解度(g/100g H ₂ O), 18°C	4.22	92.3	130.6	—
晶格能(kcal/mol)	216.0	191.5	183.6	171.0
在 M 上电荷	0.75	0.79	0.80	0.82
在 F 上电荷	-0.75	-0.79	-0.80	-0.82
晶体键长(Å) ⁴⁾	2.30	2.66	2.80	3.00
晶格常数(Å)	4.62	5.33	5.63	6.01
磁化率χ _m (cgs × 10 ⁶)	-16.4	-23.6	-31.9	-44.5

1—4) 参看 411 页表 3.58 的注释。

表 3.56 碱金属氯化物的物理性质

性 质	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
生成热(kcal/mol), 25°C	-98.23	-104.18	-102.91	-103.5
熔点(°C)	808	772	717	685
熔化热(kcal/mol)	6.8	6.1	4.4	3.6
离解热(kcal/mol), 25°C ¹⁾	97.5	101.3	100.7	106.2
蒸发热(kcal/mol) ²⁾	40.81	38.84	36.92	35.69
一定蒸气压下的沸点(°C)				
1mm	865	821	792	744
10mm	1017	968	937	884
40mm	1131	1078	1047	989
100mm	1220	1164	1164	1069
400mm	1379	1322	1294	1217
760mm	1465	1407	1381	1300
临界温度(计算)(°C)	2568	2614	2595	2421
比热(cal/g) ³⁾	0.204	0.162	0.101	0.0746
密度(g/cm ³)	2.16	1.99	2.76	3.97
溶解度(g/100g H ₂ O)				
0°C	35.7	27.6	77	161.4
100°C	39.8	56.7	139	270.5
晶格能(kcal/mol)	183.5	167.9	162.0	153.1
在M上电荷	0.67	0.71	0.72	0.73
在Cl上电荷	-0.67	-0.71	-0.72	-0.73
键长(Å) ⁴⁾				
晶体	2.78	3.14	3.28	3.48
蒸气	2.36	2.67	2.79	2.91
晶格常数(Å)	5.627	6.28	6.571	4.110
磁化率 χ_m (cgs $\times 10^6$)	30.2	38.8	46.4	56.7

1—4) 参看表 3.58 的注释.

表 3.57 碱金属溴化物的物理性质

性 质	NaBr	KBr	RbBr	CsBr
生成热(kcal/mol), 25°C	-86.03	-93.73	-93.03	-94.3
熔点(°C)	755	748	682	636
离解热(kcal/mol), 25°C ¹⁾	86.7	90.9	90.4	96.5
蒸发热(kcal/mol) ²⁾	37.95	37.06	37.12	35.99

性 质	NaBr	KBr	RbBr	CsBr
一定蒸气压下的沸点(°C)				
1mm	806	795	781	748
10mm	952	982	923	887
40mm	1063	1050	1031	993
100mm	1148	1137	1114	1072
400mm	1304	1297	1267	1221
760mm	1392	1383	1352	1300
临界温度(计算)(°C)	2581	2575	2500	2433
比热(cal/g) ²⁾	0.118	0.104	0.0743(10°C)	0.0581(10°C)
密度(g/cm ³)	3.20	2.75	3.35	4.43
溶解度(g/100g H ₂ O)				
0°C	79.5	53.5	89.5	123(25°C)
100°C	121	104	205	—
晶格能(kcal/mol)	175.5	161.3	156.1	149.6
在M上电荷	0.62	0.66	0.67	0.69
在Br上电荷	-0.62	-0.66	-0.67	-0.69
键长(Å) ⁴⁾				
晶体	2.93	3.29	3.43	3.63
蒸气	2.50	2.82	2.94	—
晶格常数(Å)	5.94	6.578	6.868	4.287
磁化率 χ_m (cgs × 10 ⁶)	41.1	49.2	56.4	67.2

1—4) 参看表 3.58 的注释.

表 3.58 碱金属碘化物的物理性质

性 质	NaI	KI	RbI	CsI
生成热(kcal/mol), 25°C	-68.84	-78.31	-78.5	-80.5
熔点(°C)	661	681	647	626
离解热(kcal/mol), 25°C	72.7	76.8	76.7	82.4
蒸发热(kcal/mol) ²⁾	—	34.691	35.96	35.93
一定蒸气压下的沸点(°C)				
1mm	767	745	748	738
10mm	903	887	884	873
40mm	1005	995	991	976
100mm	1083	1080	1072	1055
400mm	1225	1238	1223	1200
760mm	1304	1330	1300	1280
临界温度(计算)(°C)	2435	2468	2444	2407

续表 3.58

性 质	NaI	KI	RbI	CsI
比热(cal/g) ³⁾	0.829	—	0.0581	0.0478
密度(g/cm ³)	3.66	3.12	3.55	4.51
溶解度(g/100gH ₂ O)				
0℃	160	137.5	137.5(7℃)	44
100℃	302	208	163(25℃)	160(60℃)
晶格能(kcal/mol)	164.3	152.4	148.0	142.5
在M上电荷	0.54	0.58	0.59	0.61
在I上电荷	-0.54	-0.58	-0.59	-0.61
键长 (Å) ⁴⁾				
晶体	3.17	3.53	3.67	3.87
蒸气	2.71	3.05	—	—
晶格常数(Å)	6.46	7.052	7.325	4.562
磁化率 χ_m (cgs×10 ⁶)	-57.0	-63.8	-72.2	-82.6

1) L. Brewer, E. Brackett, *Chem. Rev.*, **61** (4), 425 (1961).

2) J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 11th Ed., McGraw-Hill.

3) *Ibid.*, 9-120—9-142, 9-72—9-84(1973).

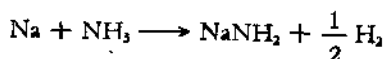
4) 南京大学化学系, 元素周期表(1974).

3.6.4 氰化物和氰酸盐

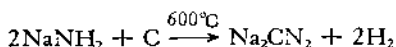
1. 制备

从 1782 年 Scheele 首次制出 KCN 以来, 碱金属氰化物就在无机化学的发展中显示出一定的作用。但只是到了十九世纪晚期, 为了从低品位矿石中提取金和银, 开始采用 NaCN 作为配位化合物形成剂之后, 碱金属氰化物在工业上才变得十分重要。

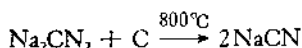
早期制备碱金属氰化物的一种方法是 Beilby 法。该法是将碳、氨、K₂CO₃ 和 Na₂CO₃ 的混合物加热生产 KCN 和 NaCN 的混合物。当 Castner 提出了以金属钠、碳和氨为基础的新方法后, Beilby 法就被取代了。Castner 法首先用金属钠同氨反应, 以制备氨基化钠:



同时,将赤热的碳加到熔融的氨基化钠中,在 600°C 下生成氨基氰化钠:



在 800°C 下,氨基氰化钠同过量的碳反应生成氰化钠:

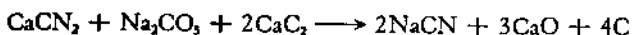
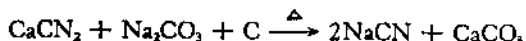


Castner 法已经成为工业上生产碱金属氰化物的主要方法。

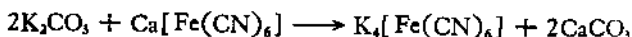
氰化钠的生产受到人们重视,是由十九世纪末提取金和银的需要开始的,并且一直延续到二十世纪,此外,也用在电镀和钢的热处理上。不过目前主要是用来制备作为尼龙生产中间体的己二腈(adiponitrile)。随着尼龙和其它高聚物如丙烯酸酯产量的大大增长,近年来用廉价的 HCN 代替 NaCN 的工艺受到了很大的重视,因而工业上 NaCN 的需要量大幅度下降,许多市场以前供应的 NaCN,现在都被可以用更便宜的直接合成路线生产的 HCN 代替了。因为有廉价的 HCN 可用,故生产 NaCN 的 Castner 法也基本上被 HCN 中和碱金属氢氧化物的新方法代替了。

其它制备碱金属氰化物的方法还有:

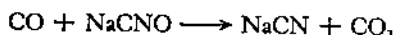
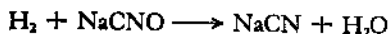
(1) 用氨基氰化钙、纯碱和碳或碳化钙,按照下列反应方程式制得氰化钠:



(2) 用 K_2CO_3 同 $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 反应,令产物 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 在 435°C 以上进行热分解,也可以制得 KCN:



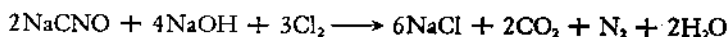
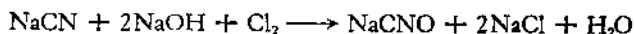
(3) 用氢或一氧化碳还原氰酸钠以制得氰化钠:



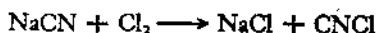
RbCN 和 CsCN 可以用 HCN 同相应的金属氢氧化物在乙醇或乙醚中反应,或者同相应的金属在无水乙醚或苯中起反应来制备。

2. 化学反应和性质

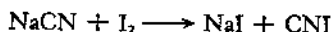
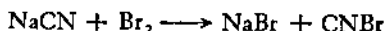
熔融态的碱金属氰化物是一种强还原剂，高温时它很快被氧化，在强氧化剂如硝酸盐或氯酸盐的存在下，反应极为剧烈，可能是爆炸性的。在 370℃ 时空气或氧气可以把 KCN 氧化成硝酸盐，但在更高的温度下可以生成氰酸钾 KCNO 与碳酸钾。KCN 的氧化反应可用过渡金属如银、镍或铜作催化剂，例如在铜盐的存在下 PbO₂ 或 KMnO₄ 可以定量地将 KCN 氧化成为 KCNO。在工业废水处理中，从电镀车间放出的含氰废水，可用臭氧或氯气将氰化物氧化为氰酸盐的方法来进行处理，以除去有毒的氰化物。用氯气氧化氰化物，在 pH 高于 8.5 时，可能按下列反应方程式进行：



在低于 pH8.5 时，能产生下列反应：



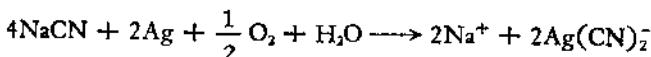
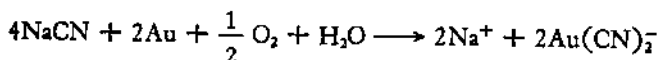
或同溴或碘反应：



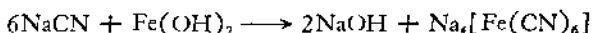
熔融态的碱金属氰化物也能同硫反应生成硫代氰酸盐，例如



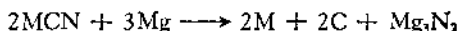
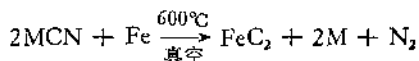
在空气存在下碱金属氰化物同金、银等贵金属生成可溶性配位化合物的反应是 Forrest-MacArthur 溶金法的基础，这些反应按下列反应方程式进行：



氢氧化亚铁和碱金属氰化物反应生成碱金属亚铁氰化物：



碱金属氰化物在高温下被强还原剂还原为碱金属单质:



式中 $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$.

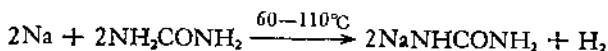
熔融态的氰化钾或氰化钠能被电解,在阴极得到钾或钠,在阳极得到氰 $[(\text{CN})_2]$.

氰化钠生成两种水合物 $\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaCN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. 温度低于 -31°C 时,在液氨中生成一种氨合物 $\text{NaCN} \cdot 0.5\text{NH}_3$. 二水合物在低于 34.7°C 时是稳定的,在高过此温度时,同饱和溶液共存的固相是无水盐. 氰化钾不生成二水合物.

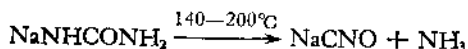
钠和钾氰化物的溶解度如下:

KCN : $71.6\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ (25°C) 和 $4.91\text{g}/100\text{g CH}_3\text{OH}$ (19.5°C); NaCN : $45\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ (35°C) 和 $6.05\text{g}/100\text{g CH}_3\text{OH}$ (15°C); $\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $32.5\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ (10°C).

在碱金属氰酸盐的制备中,脲同钠分散液作用,生成 N -脲钠的反应是一个较好的实验室方法:



然后 N -脲钠释放出氨并生成氰酸盐:



这种方法同氰化物的氧化法相比,能够得到较纯的产品,并且还能利用钠和硫脲反应生成 NaCNS .

3. 物理性质

碱金属氰化物在室温下是具有立方面心结构的白色晶体,但在低温下转变成正交晶型. 所有碱金属氰化物都是毒性极大且易溶于水的化合物. 氰化物很容易水解,且具有确定的水解常数. 氰化铯有很强的吸湿性,而氰化钾也易潮解. 氰化钾和氰化钠都中

等程度地能溶于液氨,并且能从液氨中结晶出来,在实际工作中这是提纯氰化物的较好方法。

碱金属氰化物的物理性质汇列在表 3.59 中。

表 3.59 碱金属氰化物的物理性质

性 质	NaCN	KCN	RbCN	CsCN
生成热(kcal/mol), 25°C	-21.46	-26.90	25	27
熔点(°C)	563.7	634.5	—	—
熔化热(kcal/mol)	3.7	3.5	—	—
沸点(°C)	1500	—	—	—
蒸发热(kcal/mol)	37.3	—	—	—
密度(g/cm ³)				
立方	1.60	1.56	2.32	2.93
正交	1.62—1.64	1.62(-60°C)	—	—
液体	1.22(700°C)	—	—	—
蒸气压(mmHg)				
800°C	0.76	—	—	—
900°C	3.34	—	—	—
1000°C	12.4	—	—	—
比热(cal/g)	0.33	0.24	—	—
溶解热(kcal/mol)	0.36	2.8	—	—
K_{sp} , 25°C	2.51×10^{-3}	2.54×10^{-3}	—	—
立方-正交转变温度(°C)	15.3	-60	—	—
比电导($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 液体	1.17(700°C)	—	—	—
晶格能(kcal/mol)	170.2	156.3	150.3	142.4

碱金属氰酸盐和硫氰酸盐是白色晶体,它们极易溶于水,温度-溶解度关系曲线相当陡。硫氰酸盐在水和乙醇中也是特别易溶的。

碱金属氰酸盐的物理性质见表 3.60, 碱金属硫氰酸盐的物理性质见表 3.61。

表 3.60 碱金属氰酸盐的物理性质

性 质	NaCNO	KCNO	RbCNO	CsCNO
生成热(kcal/mol)	-95.6	-98.5	-95	-96
密度(g/cm ³)	1.937	2.056	—	—
晶格能(kcal/mol)	169	153	147	140

表 3.61 碱金属硫氰酸盐的物理性质

性 质	NaCNS	KCNS	RbCNS	CsCNS
生成热(kcal/mol)	-41.73	-48.62	-54.0	-50
熔点(°C)	287	173.2	—	—
密度(g/cm ³)	—	1.886	—	—
晶格能(kcal/mol)	173	156.5	150	144
在水中的溶解度(重量%)				
0°C	53.0(10°C)	63.9	—	—
25°C	58.8	70.5	—	—
100°C	69.3	87.0	—	—

3.6.5 氧化物、过氧化物、超氧化物和臭氧化物

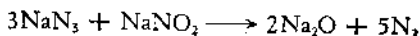
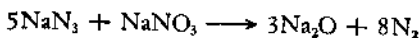
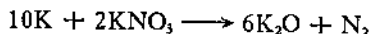
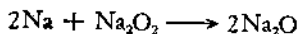
碱金属同氧的二元化合物是非常典型的一类化合物，除氧化物 M_2O 外，还有过氧化物 M_2O_2 、超氧化物 MO_2 和臭氧化物 MO_3 等(M代表 Na, K, Rb 和 Cs)。

1. 氧化物

碱金属单质在过量的干燥氧气中燃烧时，得到的产物是很不相同的。钠的燃烧产物是过氧化物，钾、铷和铯的燃烧产物都是超氧化物。

尽管在含氧量有限的空气中，可以制得钠、钾、铷和铯的氧化物，但是这些金属的纯氧化物不能用这种方法来制备，因为条件不易控制，往往氧化连续进行，得到的产物中仍然含有过氧化物或超氧化物。

制备氧化物一般可以用碱金属单质或叠氮化物还原其过氧化物、硝酸盐或亚硝酸盐：



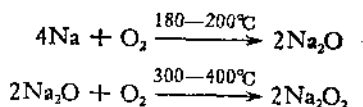
碱金属氧化物的物理性质见表 3.62。

表 3.62 碱金属氧化物的物理性质

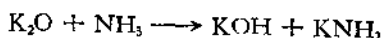
性 质	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
颜色	白	淡黄	亮黄	橙红
生成热(kcal/mol), 25℃	-99.4	-86.4	-79.0	-76.0
熔点(℃)	920	>490	>567	490
沸点(℃)	1275升华	—	—	—
密度(g/cm ³)	2.27	2.32	3.72	4.36
晶格能(kcal/mol)	601.7	532.8	513.0	—

2. 过氧化物

虽然 Na₂O₂ 是燃烧钠的主要产物,但在工业上制备 Na₂O₂ 需要控制一定的条件。其方法是将钠加热至熔化,通入一定量的除去 CO₂ 的干燥空气,维持温度在 180—200℃ 之间,钠就被氧化为 Na₂O; 进而增加空气流量并迅速提高温度至 300—400℃,即可制得 Na₂O₂:



钾、铷和铯的过氧化物可以用精确计量的空气或一氧化氮小心控制金属的氧化过程而制得,但是采用这种方法制备它们的纯过氧化物是困难的,因为这些过氧化物很容易氧化为超氧化物。可以用计量的氧小心地氧化碱金属的液氨溶液而制得它们的过氧化物,例如通氧气于金属钾的液氨溶液(-50 到 -60℃)可以制得 K₂O₂。然而在较高的温度下,首先生成氧化物,然后按下式同氨反应:



这样就得不到 K₂O₂ 了。还可以用超氧化物在真空的条件下加热分解而制得过氧化物,例如在 400℃ 时在真空中分解 KO₂ 而制得 K₂O₂。

过氧化钠是一种黄色粉末,易潮解,加热至 500℃ 时仍很稳定。它可以生成一些水合物,例如在 15℃ 时使 30% H₂O₂ 与 NaOH

反应,或在 20℃ 时让 Na_2O_2 与压强稍大于 1.70mmHg 的水蒸气反应,均可生成八水合过氧化钠 $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。

过氧化钠和过氧化钾也可以生成二水合物 $\text{M}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。将无水 Na_2O_2 或 $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在 25℃ 下贮存在水蒸气分压为 0.3—1.5 mmHg 的湿空气中,可以制得 $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。也可以在 40℃ 时将无水 Na_2O_2 和 $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 按化学整比混压在一起制备 $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。由于 $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 不如 $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 稳定,所以 $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 必须在低温下将化学计量的水加入 K_2O_2 在液氨中的悬浮液中来制备;如果加入上述水量的一半,还可制得 $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

钠和钾的过氧化物与过氧化氢也可以生成类似于 $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ 或 NaHF_2 类型的加合物。通常是将过氧化氢加到碱金属氢氧化物溶液中,或用过氧化氢或醇处理无水过氧化物来制备。用通常的方法可以制得 NaHO_2 、 $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、

表 3.63 碱金属过氧化物的物理性质

性 质	Na_2O_2	K_2O_2	Rb_2O_2	Cs_2O_2
生成热(kcal/mol), 25℃	-120.6	-118.0	-101.7	-96.2
熔点(℃)	~675	~490	~570	~590
$\Delta H[2\text{M}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{M}_2\text{O}_2](\text{kcal})$	-38.1	-44.0	-48.2	-50.0
上述反应的 O_2 压				
$\log P_{\text{O}_2} = \frac{A}{4.57T} + B$				
A	38	53	48	41
B	7	8	8	8
密度(g/cm ³)	2.61	2.40	3.80	4.74
M 上电荷 ¹⁾	0.7	—	—	—
O 上电荷	-0.7	—	—	—
M—O 键长(Å)	2.32—2.46	2.66—2.74	2.84—2.85	2.95—3.09
晶格常数(Å)				
a	6.208	6.736	4.201	4.322
b	6.208	7.001	7.075	7.517
c	4.469	6.479	5.983	6.430

1) M 代表 Na, K, Rb 和 Cs。

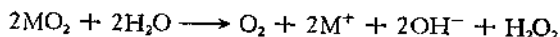
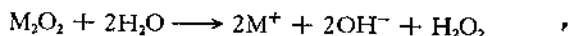
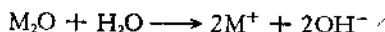
$K_2H_2(O_2)_2$ 、 $RbHO_2 \cdot H_2O_2$ 、 $KHO_2 \cdot H_2O_2$ 和 $CsHO_2 \cdot H_2O_2$ 等化合物。在一般情况下它们都是不稳定的化合物。

碱金属过氧化物的物理性质见表 3.63。

3. 超氧化物

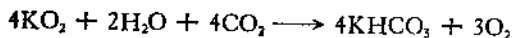
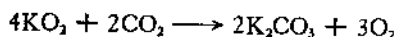
令接近一个大气压的氧气同 K、Rb 或 Cs 作用时，可以制得黄色到橙色的超氧化物晶体。在早期的文献中曾经提出过的所谓四氧化物，如 K_2O_4 ，只不过是写成二聚物分子式的超氧化物。其所以这样写也许是为了使 M_2O 、 M_2O_2 、 M_2O_3 、 M_2O_4 系列完整些，其中每种分子都包括两个碱金属原子。然而磁化率的测量和晶体结构的测定已经表明，超氧化钾是由 K^+ 离子和 O_2^- 离子组成，它是一种顺磁性物质。所有的超氧化物中都包含 O_2^- 离子，因此碱金属超氧化物的正确化学式现在都认为是 MO_2 而不是 M_2O_4 。

碱金属的氧化物、过氧化物和超氧化物遇水时都易水解，它们的水解反应^[23]如下：



超氧化物在水、酸或其它质子溶剂存在下发生水解形成过氧化氢、氢氧化物和氧气，或者在高温下分解为过氧化物和氧气，所以碱金属超氧化物的一个重要用途就是用做氧气源。

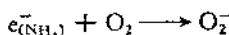
由于 RbO_2 和 CsO_2 太昂贵，而 NaO_2 制备成功又为时很晚，所以呼吸面罩中早期使用 KO_2 。当戴上呼吸面罩时，佩戴者呼出的二氧化碳气通过 KO_2 ，就发生下面的反应：



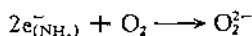
这些反应释放出氧气，供佩戴者呼吸。呼气与吸气反复循环一直进行到面罩中的 KO_2 被消耗尽为止。这种呼吸面罩在医院、水下、矿井、高山、高空飞行等缺氧情况下使用是非常适合的。

1948 年，首次用氧气与溶解在液氮中的金属钠反应制得了

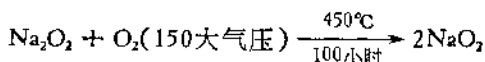
NaO₂, 反应的机理已经用氨合电子与 O₂ 分子的反应加以解释:



这种解释也适用于同一体系中过氧化物的形成:



1949 年, 在高压釜中使用 Na₂O₂ 和氧气在高温高压条件下反应制得了高产率的 NaO₂:



该反应提供了一种质轻价廉的氧源, 一般可在应急呼吸面罩中大量使用。

在碱金属超氧化物中, LiO₂ 是不稳定的, 但重碱金属的超氧化物都是比较稳定的。例如低于 0℃ 时 KO₂ 的分解速度是很小的, 在 1 大气压 O₂ 中 RbO₂ 于 540℃ 熔化而不分解^[4]

在早期的文献中提出过碱金属倍半氧化物 M₂O₃, 没有证据说明其中存在有 O₃²⁻ 离子, 事实上它是过氧化物和超氧化物的组合物, 通常可以描述为二超氧过氧化物, 用化学式 2MO₂·M₂O₂ 或

表 3.64 碱金属超氧化物的物理性质

性 质	NaO ₂	KO ₂	RbO ₂	CsO ₂
生成热(kcal/mol), 25℃	-62.1	-67.6	-68.8	-70.5
熔点(℃)	—	380	412	432
密度(g/cm ³)	2.21	2.14	3.06	3.80
晶格能(kcal/mol)	—	168	162	156
M 上电荷	—	1.00	1.00	1.00
O 上电荷	—	-0.50	-0.50	-0.50
磁化率, χ _m , (cgs × 10 ⁻⁶), 20℃	+1820	+1450	+1530	+1530
M—O 键长(Å) ¹⁾	2.44—2.39	2.71—2.92	2.88—3.07	3.00—3.21
晶格常数(Å)				
a	4.26(正交)	4.033(四方)	4.25	4.45
b	5.54	—	—	—
c	3.44	6.699	7.04	7.28

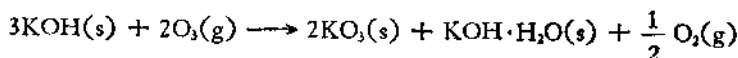
1) M 代表 Na, K, Rb 和 Cs.

$\text{M}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2$ 来表示。在 590°C 和 300mmHg 的氧压下加热过氧化钾,或在 600°C 和同上氧压下加热超氧化钾,制得一种黑色熔体,冷却时给出橙红色固体 $2\text{KO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}_2^{[25]}$ 。

碱金属超氧化物的物理性质见表 3.64。

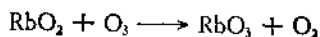
4. 臭氧化物

当将干燥的钠、钾、铷和铯的氢氧化物固体曝置在臭氧化(含 $8-9\% \text{O}_3$) 空气之中时,可以生成臭氧化物。例如

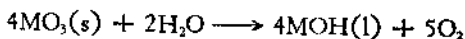


在液氨中重结晶,可以得到桔红色晶体 KO_3 。在固态氢氧化物表面形成的臭氧化物是发亮的有色化合物,它能够阻止氢氧化物同臭氧进一步接触。因此,臭氧化物的分离、纯化和鉴定,在它们在液氨中的溶解性被发现之前是很难实现的。 NaO_3 不溶于液氨,对钠的液氨溶液进行臭氧化可以生成 NaO_3 。

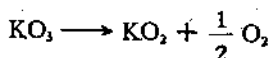
在 -78 至 20°C 温度范围内,用臭氧处理超氧化铷,发现 RbO_2 易与 O_3 分子反应生成臭氧化铷,而不是与氧原子反应生成臭氧化铷^[24]:



碱金属臭氧化物同水按下式激烈反应:



碱金属臭氧化物水解并不生成过氧化物,在室温下放置,即会缓慢分解,生成超氧化物和氧气。例如,桔红色晶体 KO_3 按下式分解:



当 H_2O_2 在碱性溶液中分解时,已证明在中间产物中有 O_3^- 离子存在。 O_3^- 离子含有单电子,故显顺磁性^[27]。

从 $\text{K}-\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}-\text{Rb}_2\text{O}$ 和 $\text{Cs}-\text{Cs}_2\text{O}$ 的相图可以知道,目前还没有证据说明钾有低氧化物存在,而铷和铯的一系列低氧化物的制备、结构和性质则已见报道^[28]。铷、铯的低氧化物^[29-31] 有 Rb_2O

(组成为 $[\text{Rb}_9\text{O}_2]\text{Rb}_3$)、 Rb_9O_2 、 Cs_7O (组成为 $[\text{Cs}_{11}\text{O}_3]\text{Cs}_{10}$)、 Cs_9O (组成为 $[\text{Cs}_{11}\text{O}_3]\text{Cs}$)、 Cs_{11}O_3 等。这些低氧化物如 Cs_7O ，它的 X 射线衍射图表明不同于 Cs_2O 或 Cs ，也可能是由金属铯和氧化铯组成的某种类型的固溶体。

3.6.6 氢氧化物

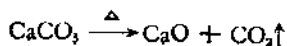
碱金属的氢氧化物是极重要的一类化合物。由于在全部金属中以碱金属的电正性为最大，所以碱金属氢氧化物在所有氢氧化物中碱性为最强。各个碱金属氢氧化物的碱性随着离子体积的增大而增强，由于铯的离子半径最大，因而铯阳离子与氢氧根阴离子中氧之间的核间距也最大，所以 CsOH 是本族元素中最强的碱。

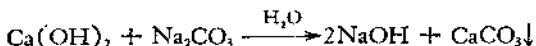
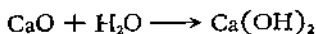
钠、钾、铷和铯的氢氧化物是很稳定的，同其它氢氧化物相比，熔点较低，加热时熔化而不分解。开始加热时并不失水而是以氢氧化物的形式挥发，在 $350-400^\circ\text{C}$ 的温度范围内，蒸气主要是二聚物 $(\text{MOH})_2$ ，在更高的温度下才以氧化物形式挥发。它们的沸点随着碱金属元素原子量的增大而降低。氢氧化物的热稳定性大致地同它们的碱性成正比，即金属元素的原子量越大，氢氧化物的热稳定性也越大。

1. 制备

长期以来已逐渐形成两种制备氢氧化物的方法。第一种方法是用碱金属碳酸盐或硫酸盐同氢氧化钙或氢氧化钡进行反应，这是历史上最先采用的方法；第二种方法是电解碱金属氯化物的近代工业方法，有的在隔膜电解槽中进行，在阴极区形成氢氧化物；有的在汞槽中进行，先产生碱金属汞齐，再水解生成相应的氢氧化物。

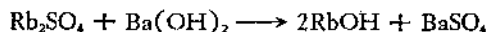
在过去常用苏打石灰法制备氢氧化钠，此法包含 CaCO_3 热分解为 CaO ， CaO 与水作用得到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，然后 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 Na_2CO_3 进行复分解反应：





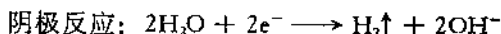
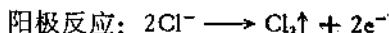
从氢氧化钠溶液中将 CaCO_3 分出并回收, 加热分解成 CaO 后还可再用; 将碱液蒸发浓缩制得固体碱 NaOH 。

与上述方法相似, 只是用硫酸盐代替碳酸盐, 用氢氧化钡代替氢氧化钙, 可以用来制备铷和铯的氢氧化物。例如, 氢氧化铷可按下列反应制备:



遗憾的是这两种反应都是可逆的, 所以都不能用来生产纯的氢氧化物。当需要纯度高的产品时, 可将不纯的氢氧化物溶解在乙醇中, 分离出硫酸盐或碳酸盐后, 从乙醇中得到纯的氢氧化物。

隔膜电解槽是以石墨阳极和铁网阴极构成的, 当电解碱金属氯化物时, 氯离子在阳极上放电产生氯气, 而水分子在阴极上放电产生氢气和碱。电极反应如下:

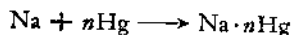
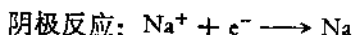
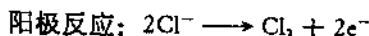


电解过程中, 阳极区和阴极区用隔膜分开, 这样氯气就不能同氢氧化物反应而生成不需要的氯酸盐和次氯酸盐, 否则不仅使产品的质量降低, 而且还会消耗一部分电能。此外, 如果不将电解生成的氯气和氢气隔开, 它们混在一起还可能引起爆炸 (氯中含氢量在 3.5—97% 之间都可能发生爆炸)。隔膜材料选用苛化的石棉纤维, 它在碱液中和电解条件下具有很好的化学稳定性。在隔膜电解槽中, 用隔膜将阳极区与阴极区分开, 隔膜上有足够多的微孔, 只允许带电离子穿过, 而不允许从阳极产生的氯气穿过, 从而防止了阴极区的 MOH 浓度的下降。但两种阴离子 OH^- 和 Cl^- 离子都传导电流, 且 OH^- 比 Cl^- 离子移动得还快, 因而能够传导较多的电流, 氢氧离子到阳极后会被氧化放出氧气而不放出氯, 故为保证电解有最大的效率, OH^- 导电必须减低到最小程度。钾离子比钠离子的离子迁移率大, 且接近氯离子, 因此采用此法时, 从 KCl 生产 KOH 就比从 NaCl 生产 NaOH 的效率 high。

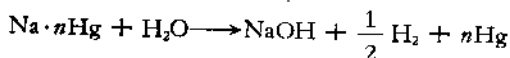
在电解制备 NaOH 和 KOH 的过程中,当金属氢氧化物的浓度分别达到 10% (NaOH) 和 15% (KOH) 左右,而金属氯化物的浓度分别约为 15% (NaOH 槽) 和 10% (KOH 槽) 时,即可放出阴极液,使隔膜槽的效率最大。未转化的金属氯化物在碱液中溶解度降低,可以从溶液中结晶出来。例如电解法生产 KOH 时,从含 KOH 的母液中,分离掉沉淀出来的 KCl,然后将母液蒸发浓缩。在大约 400℃ 时,连续蒸发母液,可以制得固体 KOH。在隔膜槽中生产 NaOH 与上述方法相似,只是在具体的细节上有些不同。

隔膜电解槽中的石墨阳极,在电解过程中腐蚀严重,掉下的炭粒堵塞隔膜。为了延长阳极和隔膜的使用寿命,提高产品的产量和质量,近年来迅速发展起来的以金属钛为基体外部涂以氧化钽等金属氧化物的金属阳极正逐渐地取代了石墨阳极^[35]。

汞电解槽由电解室和解汞室两部分构成,它的电解液和最终产品与隔膜电解槽相同,不同的是用汞代替铁网作阴极而不用隔膜。由于阴极材料变成能溶解钠和钾的液态汞,致使阴极上的电极反应发生了变化,从而很好地解决了上述 OH⁻ 导电的问题。以电解 NaCl 水溶液为例,当电解时 Cl⁻ 离子在石墨阳极上放电产生氯气,Na⁺ 离子在汞阴极上放电生成金属钠,钠与汞形成钠汞齐。这样,电解室中的电极反应便是:



由于钠汞齐同盐水作用极为缓慢,所以它能够安全地流入解汞室。在解汞室里,钠汞齐同热水反应,生成 NaOH 和 H₂,同时留下汞循环使用:



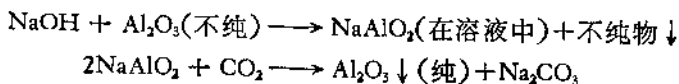
得到碱液的浓度既很大(比隔膜法约大 3—5 倍)而纯度也很高(与隔膜法比较,基本上不含 NaCl),因而无需蒸发浓缩就可直接使用,特别适用于需要高质量烧碱的合成纤维等工业部门。

2. 化学反应

一般来说,碱金属氢氧化物的化学反应是强碱的反应。在水溶液中,它们甚至能同很弱的酸反应生成该酸的碱金属盐。例如,它们同碳酸 H_2CO_3 或二氧化碳反应生成碱金属碳酸盐或碳酸氢盐。它们也同乙醇反应生成金属烷氧化物,以及同硫化氢反应生成碱金属硫化物或硫氢化物。上述反应在工业上既被用来制备碳酸盐和硫化物,又可用来吸收 CO_2 或 H_2S 。硫化氢以及它的某些有机衍生物(例如硫醇)在工业上可以从石油产品中用 NaOH 或 KOH 溶液萃取除去。

碱金属氢氧化物同两性氧化物反应能生成许多强碱弱酸盐。例如,锌、铅、锡、铝、锰等的氧化物同碱金属氢氧化物反应可分别生成碱金属的锌酸盐、铅酸盐、锡酸盐、铝酸盐、锰酸盐等。也可同二氧化硅反应,因而很容易腐蚀硅酸盐玻璃。同臭氧反应生成臭氧化物,已在 3.6.5 节讨论过。

氢氧化钠和氢氧化钾是重要的商品,而且遍及全世界,并以巨大的吨位生产,特别是 NaOH , 其产量的大约 25% 用于生产有机化学产品,大约 10% 用于生产其它无机化学产品。人造丝和赛璐珞、纸浆和造纸工业、纺织工业和许多其它工业也都消耗巨大吨位的氢氧化钠。炼铝工业则是以 Bayer 法用 NaOH 提纯铝土矿从而为电解铝工业生产纯氧化铝奠定了基础,其反应如下:



氢氧化钾用于制造肥皂、磷酸盐洗涤剂。

在水溶液体系中,碱金属氢氧化物生成许多水合物。其中某些水合物,连同它们的一些物理常数汇列在表 3.65 中。它们的溶解度曲线绘示在图 3.24 中。

碱金属氢氧化物极易溶解在低分子量的醇中,如表 3.66 所示。

表 3.65 碱金属氢氧化物的水合物

水 合 物	熔点(°C)	生成热 (kcal/mol)	三相点(°C)	溶解度 (g/100g溶液)	其 它 固 相
NaOH · H ₂ O	64.3	-173.24	+61.8	69.0	NaOH
NaOH · 2H ₂ O	—	—	+12	50.7	NaOH · H ₂ O
NaOH · 3H ₂ O	15.5	—	+ 5	45.5	NaOH · 2H ₂ O
NaOH · 4H ₂ O	—	—	+ 5	32.2	NaOH · 3.5H ₂ O
NaOH · 5H ₂ O	—	—	-17.7	24.5	NaOH · 4H ₂ O
NaOH · 7H ₂ O	—	—	-24	19.0	NaOH · 5H ₂ O
KOH · H ₂ O	143	—	+99	87	KOH
KOH · 2H ₂ O	—	—	+32.5	57.44	KOH · H ₂ O
KOH · 4H ₂ O	-33.7	—	-33	44.4	KOH · 2H ₂ O
RbOH · H ₂ O	145	-177.8	+95	90.6	RbOH · $\frac{1}{2}$ H ₂ O
RbOH · 2H ₂ O	—	-250.8	+47	73.8	RbOH · H ₂ O
RbOH · 4H ₂ O	—	—	-525	55.9	RbOH · 2H ₂ O
CsOH · H ₂ O	—	-114.2	—	—	—

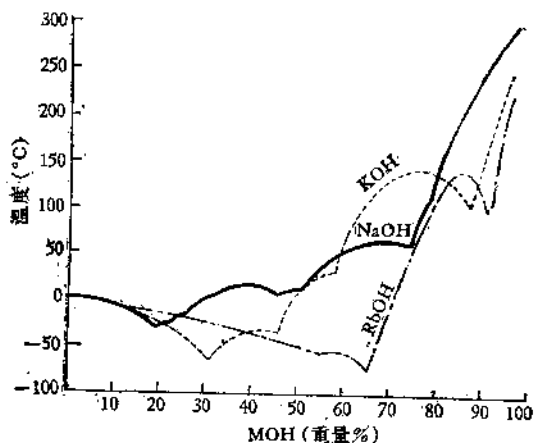


图 3.24 NaOH、KOH、和 RbOH 在水中的溶解度

表 3.66 碱金属氢氧化化物在醇中的溶解度

溶 剂	温 度	NaOH	KOH
甲醇 (100g)	28	30.8g	55g
乙醇 (100g)	28	7.2g	38.6g

3. 物理性质

所有碱金属氢氧化物都是白色固体，在热力学上是十分稳定的。在相当低的温度下它们就熔化了，并且挥发而不分解。在水中溶解是一个强烈的放热过程，碱金属氢氧化物的物理性质汇列在表 3.67 中。

表 3.67 碱金属氢氧化物的物理性质

性 质	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
生成热(kcal/mol)	-101.99	-101.78	-98.9	-97.2
熔点(°C)	318.4	360.4	300	272.3
熔化热(kcal/mol)	40.0	28.6	25.8	19.8
一定蒸气压下的沸点(°C)				
1mm	739	719	—	—
10mm	897	803	—	—
40mm	1017	976	—	—
100mm	1111	1064	—	—
400mm	1286	1233	—	—
760mm	1378	1327	—	—
晶格能(kcal/mol)	196.1	172.7	165.7	156.6
密度(g/cm ³)	2.130	2.044	3.203	3.675
溶解热(kcal/mol), 15—25°C	+13.30	+12.95	+14.27	+16.4

3.6.7 硫族化物、氮族化物、碳族化物和硼化物

1. 硫化物、硒化物和碲化物

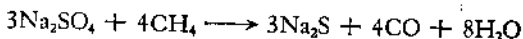
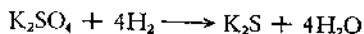
碱金属的硫化物、硒化物和碲化物同碱金属的氧化物有较多的共性，这是由于 VIA 族元素的外层电子构型相同的缘故。本族元素的金属性随着原子量的增大而增强，但主要区别还在于各元素所显示的自联(catenation)的程度上。钠、钾、铷和铯的硫、硒、碲化合物，都可用金属同非金属单质的直接反应来制备。正象氧帮助碱金属燃烧能形成氧化物一样，硫同样能帮助碱金属燃烧形成碱金属硫化物。实际上，金属钠(或钾)同硫黄粉的混合物隔绝空气加热，反应进行的情况几乎同碱金属在干燥空气中燃烧一样猛

烈。然而,即使是制备实验室用量的碱金属硫化物,也不常用此种方法,因为特别当硫过量时很容易生成多硫化物,这一点也类似于碱金属同氧的反应。

(1) 硫化物

用单质硫同碱金属的液氨溶液反应,这是获得实验室用量的碱金属硫化物的一个常用的好方法。此种方法可以用来制高纯度的 Na_2S 和 K_2S , 在反应中要使用准确称量的反应物, 否则任何过量的硫都会导致多硫化物的生成。欲制备铷和铯的硫化物时, 用 HgS 同碱金属单质反应较好, 因为在这种情况下不会生成多硫化物, 而留下的汞和过量的铷和铯都容易挥发而从硫化物中分离。

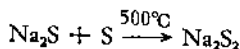
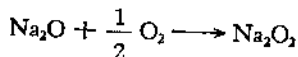
制备 Na_2S 和 K_2S 的工业方法, 一般多用干法。主要是用碳、一氧化碳、氢气或天然气等物质作为还原剂在高温下还原钠或钾的硫酸盐来制备:



这些反应在 $750-1000^\circ\text{C}$ 温度范围内进行, 如果温度太高, 硫酸钠就会同硫化钠作用产生二氧化硫。由于甲烷的分解温度就在硫酸盐被还原的温度范围内, 所以可以认为天然气的还原作用包括两个阶段, 首先是甲烷热分解为碳和氢, 然后是碳、氢或一氧化碳还原硫酸盐。硫化钠还可在 $250-350^\circ\text{C}$ 时用高压氢还原硫代硫酸钠和氢氧化钠的水溶液来制得。

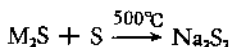
(2) 多硫化物

从形式上看, 与碱金属氧化物所显示的情况相类似, 碱金属硫化物也能同硫反应生成多硫化物。例如:

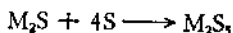
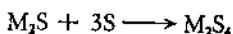
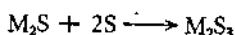


尽管在化学整比上多硫化物与过氧化物表现出相似性, 然而一般

认为多硫化物与多卤化物的相似性胜过与过氧化物的相似性。在碱金属与氧的二元化合物中,包含十分明确的 O^{2-} 、 O_2^{2-} 、 O_3^{2-} 和 O_4^{2-} 阴离子,而多硫化物中除硫化物和二硫化物含有 S^{2-} 和 S_2^{2-} 离子外并不包含与上述类似的阴离子。即使是 M_2O_2 和 M_2S_2 两类化合物所表现出的相似性也必须看作是表面的,因为硫原子形成的键是单键组成的,而氧原子则不同;另一方面多卤化物,如多碘化物也可形成单键链,碘分子与碘阴离子成键形成配位离子 I_3^- 、 I_5^- 等,这些离子类似于多硫化物中 S_2^{2-} 、 S_3^{2-} 、 S_4^{2-} 等离子,并可能具有相同的结构。其次,和多卤化物的表现一样,多硫化物的生成和稳定性也是随着阳离子体积的增加而增大。铯比原子量较小的碱金属更容易形成多硫化物。还有,正如本族中只有钠生成过氧化物作为它的最稳定的氧化物,而钾、铷和铯生成超氧化物作为它们的最稳定的氧化物一样,钠的四硫化物 (Na_2S_4) 是钠的最稳定的多硫化物,而钾、铷和铯的五硫化物 (M_2S_5) 是它们最稳定的多硫化物。在完全隔绝空气的情况下,使其硫化物与化学计量的硫共熔可以生成所有这些金属的稳定的二硫化物,如下式所示:



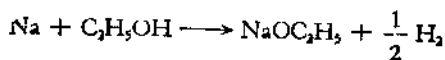
其它桔红色的多硫化物也可用类似的方法用化学计量的硫同钠、钾、铷和铯的硫化物作用来制备:

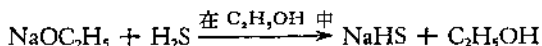


用氢还原相应的硫酸盐,也可以制得铷和铯的多硫化物,温度范围分别是 $620-720^\circ C$ 和 $720-800^\circ C$ 。

(3) 硫氢化物

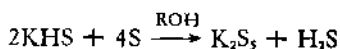
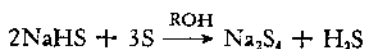
碱金属也能生成完全确定的硫氢化物或酸式硫化物 MHS , 它可以转变为多硫化物。首先用金属和乙醇反应生成烷氧化物,然后在乙醇介质中令烷氧化物同 H_2S 反应生成碱金属硫氢化物:



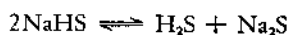


硫氢化钠易溶于酒精，并可以在乙醚中用重结晶法进行提纯。同法也可制备其它碱金属的硫氢化物。

碱金属硫氢化物可用来制备碱金属的多硫化物，在方法上很类似于用硫化物制备多硫化物，亦即硫氢化物同硫按下式反应：



碱金属硫氢化物也能按下式建立分解平衡：



因此很明显，硫同碱金属硫氢化物生成多硫化物的反应基本上和硫同硫化物的反应相同。

(4) 硫化物的化学性质

碱金属多硫化物的生成，可以用相图来说明，以 Na_2S -S 体系的相图（图 3.25）为例，可以看出有 Na_2S 、 Na_2S_2 、 Na_2S_4 、 Na_2S_5 等

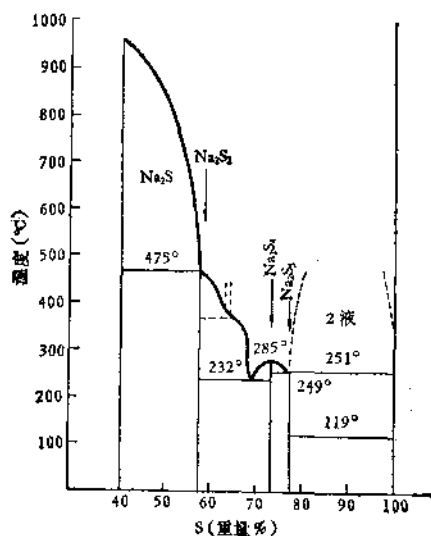


图 3.25 Na_2S -S 相图

多种化合物生成。

碱金属硫化物都是还原剂,容易被氧化为硫的含氧酸盐,如亚硫酸盐、硫酸盐、硫代硫酸盐等。淡黄色的 Rb_2S_2 有强烈的吸湿性并易溶于水。

碱金属硫化物的水溶液由于有强烈的水解作用而显强碱性。硫化物和多硫化物都可以生成水合物,以硫化钠为例,如图 3.26^[36] 所示,有几种水合物,室温下稳定的是九水合物,即 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

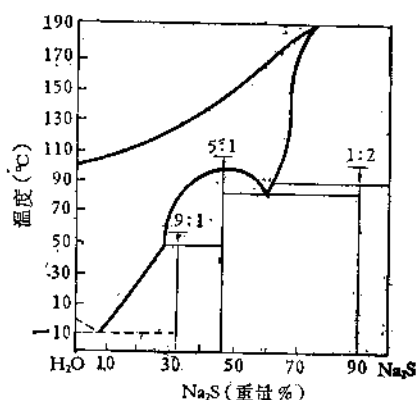


图 3.26 $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 体系溶解度图

表 3.68 碱金属硫化物、硫氢化物和多硫化物水合物的性质¹⁾

水合物	生成热(kcal/mol)	熔点(°C)	密度(g/cm ³)	溶解热(kcal/mol)
$\text{NaHS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-199.8	分解	—	-1.53
$\text{NaHS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	22	—	—
$\text{KHS} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-80.29	—	—	+0.765
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	-417.9	—	—	-5.02
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-453.8	—	—	-6.69
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-737.4	920°C, 分解	1.427	-16.7
$\text{K}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-243.49	—	—	+3.82
$\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-457.59	60	在150°C时失去 3H ₂ O	-5.26
$\text{K}_2\text{S}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—
$\text{K}_2\text{S}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-151.3	—	—	-2.20

1) $\text{K}_2\text{S}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Cs}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之数据尚未获得。

已知还有 $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。有如这些化学式所表示的,在水合物体系中,硫化物和多硫化物结合的水分子数,随着碱金属元素原子量的增大而倾向于减少,但是有如表 3.68 所示,这种规律性仅反映一般情况。

表 3.69 无水碱金属硫化物、硫氢化物和 polysulfides 的物理性质

无水化合物	生成热 (kcal/mol)	熔点(°C)	密度(g/cm ³)	溶解热, 0°C (kcal/mol)	磁化率 χ_m (cgs $\times 10^6$)
NaHS	-56.76	350	1.79	+3.8	—
KHS	-63.31	455	1.68—1.70	+0.1	—
RbHS	-62.4	—	—	0.0	—
CsHS	-62.9	—	—	-0.4	—
Na ₂ S	-89.2	1180	1.856	+15.5	-39.0
K ₂ S	-100	840	1.805	+22.5	-60.0
Rb ₂ S	-83.2	530, 分解	2.912	+24.61	-80.0
Cs ₂ S	-81.1	510, 分解	—	+27.24	-104.0
Na ₂ S ₂	-105.62(水合)	445	—	—	-53.0
K ₂ S ₂	—	470	1.973	—	-71.0
Rb ₂ S ₂	—	450	2.79	—	-90.0
Cs ₂ S ₂	—	460	3.83	—	—
Na ₂ S ₃	-107.3(水合)	275	—	—	-68.0
K ₂ S ₃	—	252	2.102	—	-80.0
Rb ₂ S ₃	—	210	2.68	—	—
Cs ₂ S ₃	—	217	3.47	—	—
Na ₂ S ₄	-98.4	285	2.08	+9.80	-84.0
K ₂ S ₄	-113.0	145	—	+1.2	-89.0
Cs ₂ S ₄	—	160, 分解	—	—	—
Na ₂ S ₅	—	253	2.08	—	-99.0
K ₂ S ₅	—	206	—	—	-98.0
Rb ₂ S ₅	—	230 ⁻¹	—	—	—
Cs ₂ S ₅	—	211	—	—	—
K ₂ S ₆	—	196	2.02	—	—
Rb ₂ S ₆	—	201	—	—	—
Cs ₂ S ₆	—	186	—	—	—

(5) 硫化物的物理性质

表 3.69 汇列了无水碱金属硫化物、硫氢化物和多硫化物的物理性质。从不同研究者得到的多硫化物的物理性质数据有相当大的差异，这是由于多硫化物具有分解的倾向。硫的相对的部分电荷从 $-0.66(\text{Na}_2\text{S})$ 变化到 $-0.72(\text{Cs}_2\text{S})$ ，这与碱金属具有高的电正性相一致。

(6) 硒化物和碲化物

一般说来，钠、钾、铷、铯的硒化物和碲化物与硫化物非常相似。第 VIA 族各元素的金属性随着原子量的增大而变强，因此包含碲和碱金属的体系十分类似于合金体系。如图 3.27 Na-Se 相图和图 3.28 Na-Te 相图所示，在这些体系中都能生成多种化合物，其它碱金属的行为与此相同。

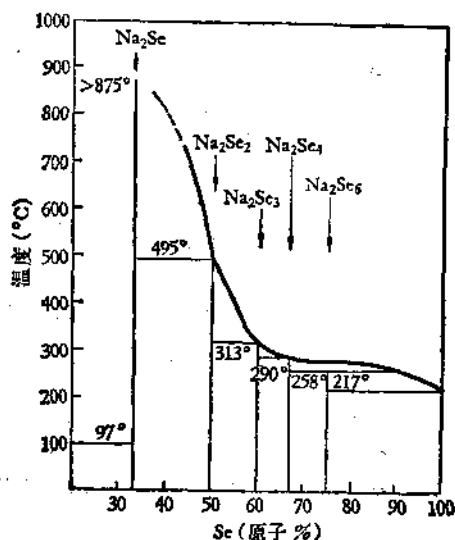


图 3.27 Na-Se 相图

1) 制备。上述相图表明，碱金属的各种硒化物和碲化物都可以由单质直接化合来制备；不过最好是用相似于制备硫化物的方

法来制备。碱金属硒化物一般可用硒化氢作用于碱金属烷氧化

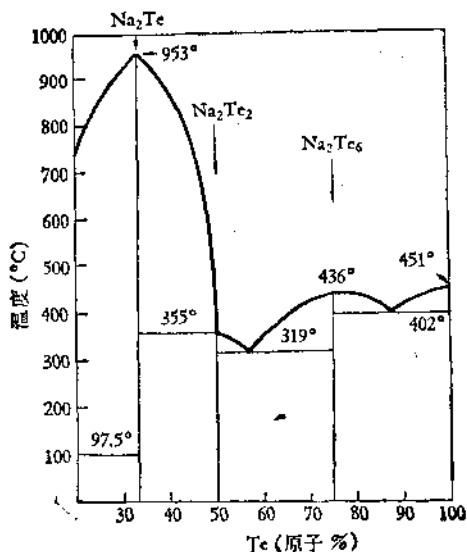
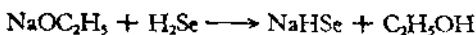
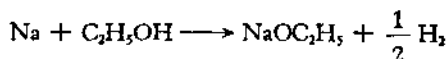


图 3.28 Na-Te 相图

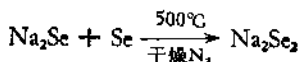
物来制备:



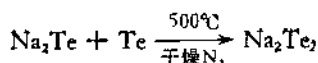
碱金属硒化物和碲化物最好用硒或碲同碱金属的液氨溶液反应来制备:



多硒化物和多碲化物也可用 Se 或 Te 同碱金属硒化物或碲化物反应来制备。例如,可在 500°C 时用 Se 和 Na₂Se 在一种惰性气氛中反应来制备 Na₂Se₂:



二碲化钠可用相似的反应制备:



制备碱金属硒化物和碲化物的另一个好方法是用氨还原相应的碱金属硒酸盐和碲酸盐。

2) 性质。碱金属硒化物和碲化物能溶于水,并且可以从溶液中结晶出来;然而,它们有较强的水解倾向,释放出的 H_2Se 和 H_2Te 被氧化后可生成游离的单质。碱金属硒化物和碲化物都是还原剂,它们也是半导体。

一些碱金属硒化物和碲化物的物理性质汇列在表 3.70 中。

表 3.70 碱金属硒化物和碲化物的物理性质

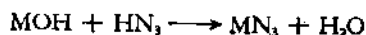
化合物	生成热(kcal/mol)	熔点(°C)	密度(g/cm ³)	溶解热(kcal/mol)
NaHSe	- 27.8	—	—	—
Na_2Se	- 63.0	>875	2.625	+18.59
K_2Se	- 79.3	—	2.29	+ 8.60
CsHSe	- 36.7	—	—	—
Na_2Te	—	953	2.90	—
K_2Te	—	—	2.52	—
$\text{Na}_2\text{Se} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	-398.2	—	—	—
$\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-709.1	—	—	—
$\text{Na}_2\text{Se} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-1199.4	—	—	—

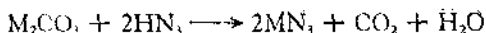
2. 叠氮化物、氮化物、磷化物和氨基化物

钠、钾、铷和铯同第 VA 族元素生成的二元化合物通常具有水解不稳定的特征。除叠氮化物外,可以认为它们是 NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 、 SbH_3 和 BiH_3 中的氢被碱金属取代而生成的产物;叠氮化物则可认为是氢叠氮酸(HN_3)的盐。

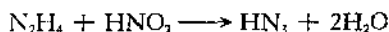
(1) 叠氮化物

1) 制备。各种碱金属叠氮化物都可以采用相应的碱金属氢氧化物或碳酸盐中和氢叠氮酸来制备。反应如下:

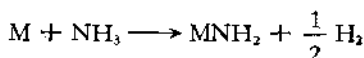




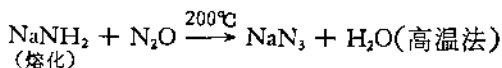
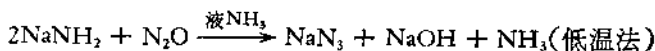
式中 M 代表 Na, K, Rb 和 Cs. 而氢叠氮酸是通过联氨同亚硝酸的反应来制备的:



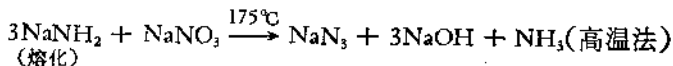
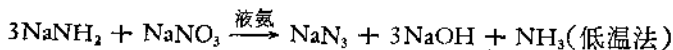
另外制备碱金属叠氮化物的方法是先令碱金属同氨反应生成碱金属氨基化物:



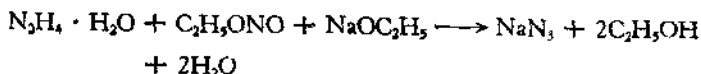
式中, M 代表 Na, K, Rb 和 Cs. 然后令碱金属氨基化物同 N_2O 反应来制备叠氮化物:



也可令氨基化钠同碱金属硝酸盐反应来制备叠氮化物:

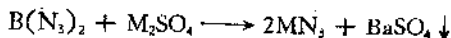


制备叠氮化物的一种常用的实验室方法是以亚硝酸乙酯和水合肼代替氨基化物和硝酸盐, 并用乙醇中的碱金属氢氧化物或碱金属烷氧化物作为碱金属离子的来源. 实质上, 这个反应把制备氢叠氮酸的过程同中和氢叠氮酸的过程结合起来了. 总反应如下:



这个反应需在乙醇或乙醚中进行.

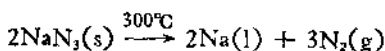
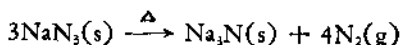
如果能得到叠氮化钡, 令它同碱金属硫酸盐在水溶液中进行复分解反应, 生成 $BaSO_4$ 沉淀并且得到碱金属叠氮化物的溶液:



式中的 M 代表 Na, K, Rb 和 Cs.

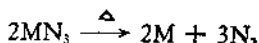
另一种方法可以用来制备较少量的叠氮化物，即令碱金属同通过放电区域(类似于一个臭氧发生器)的氮气发生反应。在生成叠氮化物的同时，也产生小量的碱金属氮化物 M_3N 。

2) 化学反应。碱金属叠氮化物在加热时容易分解生成碱金属氮化物和氮气或游离的金属和氮气，如下列反应方程式所示：



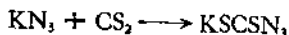
也可用此种方法制备金属铷和铯，一部分叠氮化物将转变为氮化物。 RbN_3 的分解须在 $500^\circ C$ 和高真空下进行。由于形成氮化物， Rb 的产率从未超过 60%； CsN_3 在 $200^\circ C$ 开始分解，并获得 90% 的产率。

碱金属叠氮化物不象重金属叠氮化物那样有爆炸性，一般认为在纯度很高时它们不是爆炸物，但是在空气中迅速加热时，它们都能很猛烈地分解。反应如下：

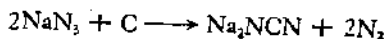
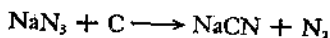


碱金属叠氮化物也可按此式进行光化分解。铷和铯的叠氮化物，特别是 RbN_3 ，在一定的条件下可以转变为雷酸铷 $RbCNO$ ，这个化合物具有爆炸性^[27]。当碱金属叠氮化物的晶体用紫外线、电子束、X 射线等在低温下照射时，会形成带色中心；例如在 $-176^\circ C$ 下用紫外线照射时 KN_3 变成淡紫色，在 $77^\circ C$ 下以 2MeV 的电子束照射时 NaN_3 变成蓝色。当温度升高时，上述两种颜色都会发生转变。

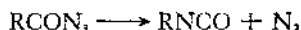
碱金属叠氮化物同二硫化碳反应时生成叠氮基二硫代碳酸盐 (azidodithiocarbonate)，例如：



同碳反应生成氰化物或氰氨化物，例如：



或同酰氯反应生成异氰酸盐，例如：



如果将叠氮化钠的水溶液同 NaOCl 的 CCl_4 溶液混合后酸化, 就会生成高爆炸性的叠氮化氯 ClN_3 。

3) 物理性质。钠、钾、铷和铯的叠氮化物都是白色固体, 能溶解在水中但不溶于乙醚中。在水中的溶解度绘示在图 3.29 中。

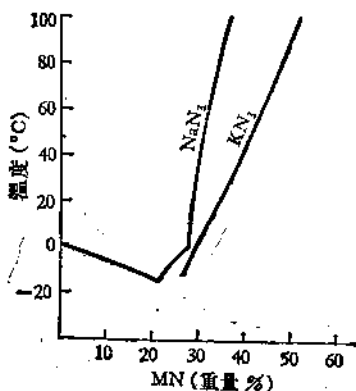
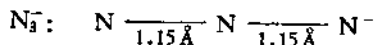


图 3.29 碱金属叠氮化物的溶解度

虽然所有碱金属叠氮化物在加热时都分解, 但是只有叠氮化钠是这一系列中在达到熔点前就分解的唯一成员。

在所有碱金属的叠氮化物中, 叠氮离子 N_3^- 是线型的, 如下图所示, 这同早期文献中提出的环形结构是完全不同的。



在 N_3^- 离子中, 结构是对称的, $\text{N}-\text{N}$ 间距离平均约为 $1.15 \text{ \AA}$ 。 NaN_3 是在单元晶胞中有一个分子的体心菱形结构, Na^+ 离子处在晶胞的角顶, N_3^- 离子沿晶胞的对角线排列, 配位数是 6。

碱金属叠氮化物的一些物理性质汇列在表 3.71 中。

表 3.71 碱金属叠氮化物的物理性质

性 质	NaN ₃	KN ₃	RbN ₃	CsN ₃
生成热(kcal/mol)	5.1	-0.3	-0.1	-2.4
熔点(°C)	分解	343	321	326
分解温度(°C)	275	355	395	390
密度 (g/cm ³)	1.846	2.045	2.788	—
在水中的溶解度(g/100g)				
0°C	—	41.1	—	224.0
17°C	41.7	49.6	107.1	307.4
100°C	—	105.7	—	—
在 C ₂ H ₅ OH 中的溶解度(g/100g), 16°C	0.315	0.137	0.182	1.037
晶格能(kcal/mol)	173	155	149.5	143.5
磁化率, χ_m (cgs $\times 10^6$)	-17	-25	—	—
M—N 键长(Å)	2.48	2.96	3.11	3.34
晶格常数(Å)				
a_0	5.488	6.094	6.36	6.72
c_0	—	7.056	7.41	8.04

(2) 氮化物

如前所述,碱金属同无声放电条件下的氮气起反应,生成叠氮化物和氮化物,在高温下氮化物占优势,在低温下叠氮化物占优势,用这种方法制备的氮化物,纯度不高,且产率很低。另外碱金属叠氮化物同碱金属,特别是溶解在液氨中的碱金属反应也能生成氮化物。由铷和铯的叠氮化物加热分解制取金属时,也可生成大量的 Rb₃N 和 Cs₃N。

Na₃N 是红色固体,高于 150°C 时分解,易水解生成 NaOH 和 NH₃,在氧气中加热时燃烧,其它碱金属氮化物的性质与此类似。

氮的相对部分电荷从 -0.72(Na₃N) 变到 -0.78(Cs₃N)。

(3) 磷化物、砷化物、锑化物和铋化物

1) 制备。磷化物(M₂P₃、M₃P)、砷化物(M₃As)、锑化物(M₃Sb)和铋化物(M₃Bi)可用单质直接合成。在氩气气氛中用化学整比的金属钠和红磷熔融即生成钠的磷化物 Na₃P 或 Na₂P₃; 钾、铷和铯的磷化物也可用同法制得,但是仅生成 M₂P₃ 型的化合物。砷化

钠 Na_3As 是使 $350\text{—}450^\circ\text{C}$ 的钠蒸气通过加热到 $180\text{—}200^\circ\text{C}$ 的砷粉而制得,在高真空中将产物加热到 450°C 可从棕紫色的 Na_3As 中除去过量的钠。其它如砷化钾和钠、钾的铋化物及铟化物、都可用化学整比的试剂置严格密封的容器中在氩气气氛下熔融来制备。

所有的 M_2P_3 、 M_3P 、 M_3As 、 M_3Sb 和 M_3Bi 等化合物都是十分脆的,显有金属光泽,比电正性金属和电负性非金属生成的化合物更具有金属间化合物的特征。研究 Na_3Sb 和 Na_3Bi 在 $\text{NaCl}\text{--}\text{NaI}$ 、 NaI 或 KI 的融盐体系中的凝固点指出,在熔体中存在着 Sb^{3-} 、 Sb_3^{3-} 和 Bi^{3-} 离子。

在制备铋-铯光电池时,铋化铯 Cs_3Sb 在光阴极表面生成,它有光敏性。

2) 物理性质。钠和钾的磷、砷、铋、铟化合物的某些物理性质分别列在表 3.72 和表 3.73 中。

表 3.72 钠化合物的物理性质

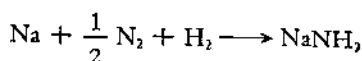
性 质	Na_3P	Na_3As	Na_3Sb	Na_3Bi
熔点($^\circ\text{C}$)	—	—	856	775
密度(g/cm^3)	1.74	2.36	2.67	3.70
颜色	红	棕紫	蓝灰	紫灰

表 3.73 钾化合物的物理性质

性 质	K_3P	K_3As	K_3Sb	K_3Bi
熔点($^\circ\text{C}$)	~ 650	—	812	671
密度(g/cm^3)	~ 2	2.14	2.35	2.98
颜色	红棕	绿	黄绿	黄绿

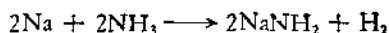
(4) 氨基化物

1) 制备。在加热($350\text{—}450^\circ\text{C}$)和加压($30\text{—}50$ 大气压)的条件下,由单质直接合成的反应如下^[38]:



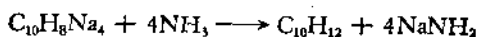
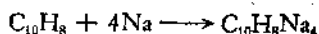
常用的制备方法是用碱金属同氨反应,在生成氨基化物的同时释

放出氢气:

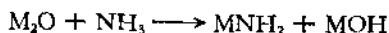


具体的操作方法和实验条件很不相同。金属钠、钾、铷和铯在适当催化剂存在下在低温时同液氨反应生成相应的金属氨基化物;在室温下,用氨处理分散在矿物油中的碱金属,也可以生成碱金属的氨基化物;将气态氨通过在镍容器中的熔融碱金属表面也可制备氨基化物,对铷和铯来说适宜的反应温度分别是 200 和 120℃。

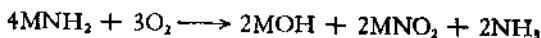
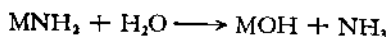
碱金属的氨基化物常是碱金属在液氨中对有机化合物起还原作用的产物:



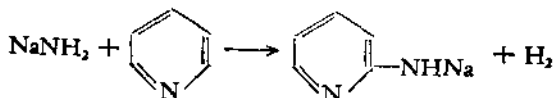
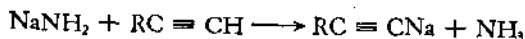
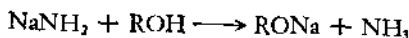
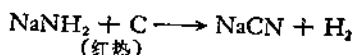
它们也是碱金属氧化物同氨反应的产物:



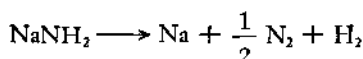
2) 反应。碱金属氨基化物对于水解和氧化是很敏感的,其反应如下:



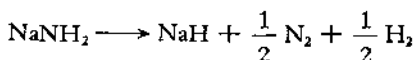
氨基化物常用来制备碱金属的某些化合物,例如:



碱金属氨基化物在热分解时,将生成金属或金属氢化物、氮气和氢气。例如 NaNH_2 在温度高于 2250℃ 时 $\text{NaNH}_2 \longrightarrow \text{Na} + \text{NH}_3$



如果氢的分压超过氢化钠的分解压力,则按下式反应,分解生成氢化钠、氮气和氢气:



3) 物理性质. 碱金属氨基化物都是白色固体,熔融时仍不分解. 它们的某些物理性质如表 3.74 所示.

表 3.74 碱金属氨基化物的物理性质

性 质	NaNH_2	KNH_2	RbNH_2	CsNH_2
生成热(kcal/mol)	-28.4	-28.3	-25.7	-25.4
熔点(°C)	208	338	309	362
分解温度(°C)	>335	—	—	—
密度(g/cm ³)	1.39	1.64	2.58	3.43
溶解热(kcal/mol)	61.4	64.9	66.4	67
液氨中溶解度(g/100g), -33°C	0.17	3.6	—	—

同碱金属氨基化物相对应的磷化合物的分子式为 MPH_2 , 叫做一碱代磷. 例如一钠代磷 NaPH_2 和一钾代磷 KPH_2 . 它们是以磷化氢同烷基钠或烷基钾在醚中反应来制备的. 也可用磷化氢同溶于液氨中的碱金属反应来制备,但在液氨中反应时,易于生成混合的 N-P 化合物如 Na_2PNH_4 . 用 AsH_3 替换 PH_3 也发生类似的反应.

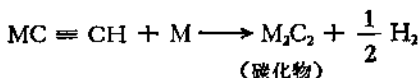
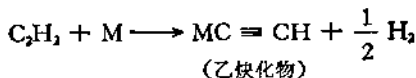
3. 碳化物、硅化物、锗化物和锡化物

(1) 碳化物

碱金属的钠、钾、铷和铯不能生成和其它金属碳化物相应的碳化物,却能生成与其它碳化物相似的两类化合物,这就是碱金属-石墨二取代乙炔化合物和叠层化合物(intercalation compounds). 这种相似性如果说不是在结构上和化学性质上有所体现,至少也是在化学整比上体现出来.

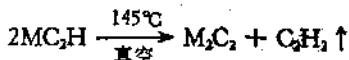
1) 二取代乙炔化合物。

它们可由与乙炔按下列反应来制备:



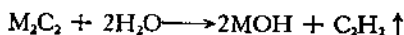
因此,可以把钠、钾、铷和铯(即式中的 M) 的碳化物看作是乙炔的衍生物,其中两个氢原子被金属取代;在这种意义上它们同碱土、稀土和许多过渡金属的碳化物相类似。

碱金属二取代乙炔化合物最好的制备的方法是用乙炔同碱金属单质反应,碱金属可以溶解在液氨中,或分散在烃中,或作为薄的覆盖层分散在分得很细的惰性固体表面上。反应先生成一代乙炔 MC_2H , 然后将它在真空中加热到约 145°C 失去乙炔:



铷和铯的乙炔化物 RbC_2H 和 CsC_2H 要在真空中加热到 300°C 才转变为 Rb_2C_2 和 Cs_2C_2 。

碱金属碳化物同许多其它金属的高熔点碳化物很不相同,前者容易水解产生乙炔和碱金属氢氧化物:



式中 M 代表 Na, K, Rb 和 Cs。

碱金属乙炔化物同二氧化碳反应生成丙炔酸或乙炔二羧酸的金属盐,或同烷基卤化物反应生成烷基乙炔衍生物。

这类化合物都是白色易吸潮的固体,通常含有杂质一代乙炔化物, Na_2C_2 的密度是 1.575。

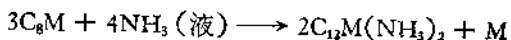
2) 碱金属-石墨叠层化合物。大多数其它金属的碳化物都是在高温下令金属和碳直接结合而生成。不过如果金属的沸点低于发生直接反应的温度,那么就不能采用这种制备方法。在高温下当液态钾、铷和铯同石墨接触时,就会发生一种不同于生成一般金

属碳化物的反应,而生成一类叫做碱金属-石墨化合物的产品。化合物有不同的颜色,从青铜色或铜红色到深蓝色或黑色,颜色依赖于反应的温度和石墨和碱金属相对比值。

钾、铷和铯的石墨化合物的形成过程可以分为五个独立的反应阶段或化学整比阶段。第1阶段在300℃发生,只要有足够的化学整比的碱金属存在,并用真空蒸馏的方法除去过量碱金属时,反应产物就是青铜色固体、化学式为 C_8M (式中 $M = K, Rb$ 和 Cs)。如果将产物 M_8C 在真空中加热到约360℃,较多的碱金属被蒸出直至达到第2阶段,生成钢蓝色化合物,其化学式为 $C_{24}M$ (式中 $M = K, Rb$ 和 Cs)。继续在真空中加热到更高的温度,就到达第3、4、5阶段,产生从深蓝到黑色的产物,相应的化学式分别为 $C_{36}M$ 、 $C_{48}M$ 和 $C_{60}M$ 。最后全部的碱金属都可在真空下强烈地和连续地加热抽除。在300—400℃间适当的温度下加热化学整比量的反应物,也可以制得 $C_{24}M$ 、 $C_{36}M$ 、 $C_{48}M$ 或 $C_{60}M$ 化合物。

最初认为钠同石墨不生成重碱金属-石墨化合物那样的化合物,因为所有制备此种类型化合物的尝试都失败了。首次获得成功是用石墨同钠-铯合金反应而完成的,后来的工作表明,石墨同大约3%的钠在400℃加热产生深紫色的产物,其组成在 $C_{60}Na$ 和 $C_{68}Na$ 之间。X射线粉末图显示出此产物与石墨完全不同。到目前为止,没有制备出别的石墨和钠的化合物。应该指出钠和重碱金属之间在同石墨的反应方面存在着根本的区别。

碱金属-石墨化合物在性质上同碱金属碳化物不同,它们是很活泼的,但是在水解时不产生任何的烃如乙炔或甲烷。它们在空气中能自燃,并且能同水发生爆炸性反应,产生氢气、碱金属氢氧化物和石墨。它们能被乙醇和其它弱酸分解。汞能溶解碱金属-石墨化合物中的碱金属生成汞齐,而保留着石墨的晶格。液氮还能从 C_8M 中萃取三分之一的碱金属,并向化合物中引入两分子的氮;反应按下列方程式进行:



式中 M 代表 K, Rb ,和 Cs 。

石墨同钠、钾、铷和铯的液氨溶液反应也可产生石墨化合物的氨合物。如果碱金属过量，就会生成深蓝色的化合物，化学式为 $C_{12}M(NH_3)_2$ (阶段1)；如果石墨过量就生成黑色或蓝黑色的固体，组成约为 $C_{26.7}M(NH_3)_2$ (阶段2)。

碱金属-石墨化合物的氨合物对空气和湿气是十分活泼的，但是它们并不像碱金属-石墨化合物那样可以自燃。它们在水解时产生氢气、氨、石墨和碱金属氢氧化物；在高温下它们分解，释放氢气，并生成碱金属氨基化物。在室温下，它们也可以保存在密封的除去空气和湿气的管子中而能多年不分解。

结构研究表明，碱金属-石墨化合物是叠层化合物，碱金属原子以层状排列在碳原子的平面之间，如图 3.30 所示。碱金属原子引入石墨晶格，增加了碳原子平面间的距离；分别引入钾、铷、铯时，这个距离相

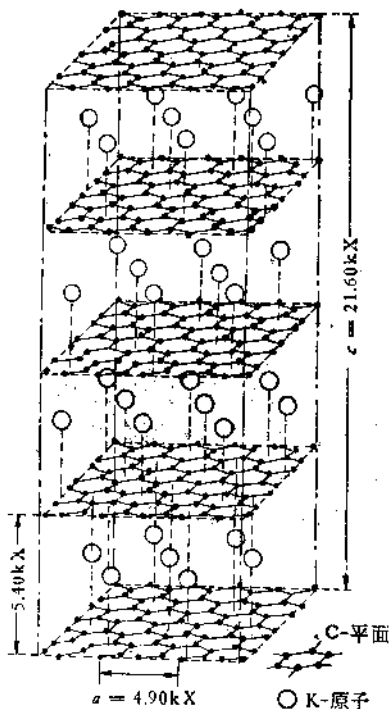
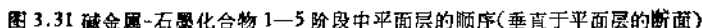


图 3.30 C_8K 的晶格

应为 5.41, 5.61, 5.95 Å。在 C_8M 中，碱金属平面内原子排成三角形网格，边长 4.91 Å，为六角形碳网的 a 轴的二倍。在第 1 阶段产物的排列中，碱金属原子和碳原子形成交替的平面。在第 2 及以后的阶段中，碱金属原子大大减少，在 $C_{24}M$ (阶段2) 每隔两层碳原子有一层碱金属原子形成的六角形平面网，在 $C_{36}M$ 、 $C_{48}M$ 和 $C_{60}M$ 中，分别每隔三层、四层和五层碳原子有一层碱金属原子形成六角形平面网。如图 3.31 所示。



对于这些叠层化合物的键型还缺少明确的说明。它们具有金属间化合物,特别是强电正性金属(如碱金属)和贵金属(在现在的情况下相当于碳)之间生成的那些金属间化合物的许多特征。在这种结合中,碱金属倾向于生成 M^+ 离子,而石墨有剩余的负电荷;因此,可以预期这些叠层化合物是有极性的。测定钾-石墨的电导表明,钾把电子给予了石墨的导带。进一步测定磁性表明, C_8K 具有随温度变化不大的顺磁性,并且从阶段 1 到阶段 5 顺磁性减弱;这些数值的变化是,对钾-石墨化合物来说,从阶段 1 到阶段 5, $\chi_{mol} = 10 \times 10^{-6}$ 到 4×10^{-6} cgs; 对铯-石墨化合物来说,从阶段 1 到阶段 5, $\chi_{mol} = 5 \times 10^{-6}$ 到 3.7×10^{-6} cgs; 对氢的反磁性进行校正后,氢化合物有同样的磁化率。

碱金属-石墨化合物的性质如表 3.75 所示。

表 3.75 碱金属-石墨化合物的性质

性 质 化合物	生成热 (kcal/mol)	磁化率 χ_{g-atom} (cgs $\times 10^{-4}$)	晶格常数(Å)	密度(g/cm ³)	
				在 C ₈ M 中	纯
C ₈ K	-7.8	+10.0	5.4	1.51	0.86
C ₈ Rb	-11.6	+5.0	5.65	2.94	1.53
C ₈ Cs	-20.2	—	5.94	—	—
C ₁₆ K	-16.6	+8.7	8.75	1.005	0.86
C ₁₆ Rb	—	+5.1	9.02	1.96	1.53
C ₁₆ Cs	—	—	—	—	—
C ₃₂ K	—	+8.5	12.10	—	—
C ₃₂ Rb	—	+5.6	12.34	—	—
C ₃₂ Cs	—	—	—	—	—
C ₄₈ K	—	+5.7	15.46	—	—
C ₄₈ Rb	—	+6.2	15.75	—	—
C ₄₈ Cs	—	—	—	—	—
C ₆₀ K	—	+4.0	18.80	—	—
C ₆₀ Rb	—	+3.7	19.08	—	—
C ₆₀ Cs	—	—	—	—	—
C _{15,7} K(NH ₃) ₄	—	+5.68	6.6	—	—
C _{15,7} Rb(NH ₃) ₄	—	+8.0	—	—	—

(2) 硅化物和锗化物

钠、钾、铷和铯的硅化物和锗化物同相应的碳化物相比有许多同样的特性。第 IVA 族的所有元素同碱金属都能生成金属间化合物，化合物活泼的程度随着第 IVA 族元素原子量的增大而减小。碱金属锗化物对湿气和空气是敏感的，但是比硅化物敏感性小些，而碱金属的锡和铅的合金则比锗化物更加稳定。

1) 制备。硅化物 MSi 和锗化物 MGe (式中 M 代表 Na、K、Rb 和 Cs) 可以在 600—700℃ 的温度下在氩气氛中由单质直接合成。将反应物同很大过量的碱金属放在密封体系中仔细地混合在一起，然后放在钢弹中加热。NaSi 的反应周期为 1—2 天，KSi 为 4—5 天。反应完成以后，在 150—130℃ 下真空蒸馏数天以除去过量的碱金属。

2) 反应和性质。所有 1-1 型碱金属硅化物同水或稀酸接触

时发生爆炸性的燃烧。在高真空中将 NaSi 加热到 420°C 或者将 KSi、RbSi 和 CsSi 加热到 360°C ，它们就分解了。NaSi 分解为单质钠和硅；1-1 型重碱金属硅化物在真空加热时分解为单质金属和 1-8 型的化合物 KSi_8 、 RbSi_8 和 CsSi_8 。硅化铷是一种黑色晶体，硅化铯是一种铜红色晶体。

锗化物对湿气也是敏感的，并且在水、稀酸或稀碱中容易分解，但仅偶尔发生燃烧现象。它们在空气中分解为碱金属氢氧化物和棕色的一氢化锗 $(\text{GeH})_x$ 。它们在高真空中加热时也分解，分解温度随碱金属元素原子量递增的顺序逐渐降低，NaGe 为 480°C ，KGe 为 $400-420^{\circ}\text{C}$ ，RbGe 和 CsGe 为 $390-410^{\circ}\text{C}$ 。NaGe 的热分解产物为游离的单质，但重碱金属锗化物加热分解为游离的碱金属和 1-4 型的金属间化合物 KGe_4 、 RbGe_4 和 CsGe_4 。锗化铷晶体显铜红色，锗化铯晶体显黑色。

(3) 硼化物

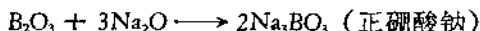
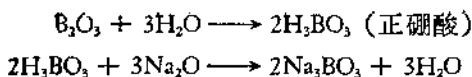
钠、钾、铷和铯的硼化物在许多方面相似于碳化物、硅化物和锗化物。它们都是强电正性的金属同一种准金属元素相互结合的产物。它们可由电解熔融的硼酸盐和氟化物来制备，电解时常加一些其它金属的硼化物作为稳定剂，产品的化学式是 MB_6 和 M_3B (M 代表 Na、K、Rb 和 Cs)。

3.6.8 硼酸盐、碳酸盐、硅酸盐和铝硅酸盐

1. 硼酸盐

碱金属硼酸盐，既可以认为是各种硼酸如正硼酸 H_3BO_3 、偏硼酸 HBO_2 和四硼酸 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的碱金属盐，也可以认为是由碱金属氧化物 M_2O 和三氧化二硼 B_2O_3 以不同比例组成的复杂氧化物体系和它们的水合物。为了使命名系统基本保持一致，凡 1 分子 B_2O_3 同 3、1 或 $\frac{1}{2}$ 分子 H_2O 结合成的硼含氧酸，都叫做硼酸。

例如 1 分子 B_2O_3 和 3 分子 H_2O 结合形成的化合物就是正硼酸：



正硼酸的钠盐就叫做正硼酸钠。

如果就 M_2O 和 B_2O_3 两种氧化物之比而言,最普通的碱金属硼酸盐是 1:1 的偏硼酸盐 $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 1:2 的四硼酸盐 $\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。在自然界中最常见的硼酸盐,也是最重要的含硼化合物,就是四硼酸钠盐 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 习惯上把它的化学式写为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 这就是人们熟知的硼砂。将金属氧化物和四硼酸盐共热生成氧化物比为 3:1 (即 $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) 的正硼酸盐,如:



同碱金属多磷酸盐一样,如果同 1 分子 M_2O 相结合的 B_2O_3 分子数为 2 或大于 2 时,则生成的硼酸盐统称做多硼酸盐。因此,例如五硼酸盐 $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{O}_{18}$ (即 $\text{M}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$)、六硼酸盐 $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{O}_{19}$ (即 $\text{M}_2\text{O} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$) 和四硼酸盐都应认为是多硼酸盐。

从水溶液中制得的碱金属硼酸盐,每 1 个硼酸盐分子常带有不同数目的结晶水分子;例如,按习惯化学式硼砂就含有结合得十分牢固的 10 个水分子,需要在 60.8°C 时加热才能转变为下一个水合物——五水合物。碱金属五硼酸盐 $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}$ 随碱金属(M)不同,水合的水分子数为 7—10 个不等,如 $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (见表 3.76)。通常偏硼酸盐存在着不同的水合物,它们的组成随碱金属和温度的不同而变化;例如,偏硼酸钠生成四水合物,它在 52°C 左右失去 2 分子水。硼酸钠也能从甲醇中结晶出含有结晶甲醇的溶剂合物。

(1) 制备

在温度 $680\text{—}950^\circ\text{C}$ 之间,将 B_2O_3 和 Na_2CO_3 熔融,可以按下列反应方程式制得硼酸钠 Na_3BO_3 :

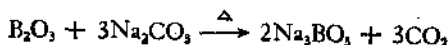


表 3.76 碱金属硼酸盐的溶解度(无水盐,重量%)

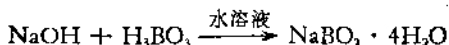
化 合 物	温 度 (°C)											
	0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
Na ₂ O·5B ₂ O ₃ ·10H ₂ O	6.28	8.10	10.55	12.20	13.75	17.40	21.80	26.90	32.25	37.84	43.80	50.30
Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·10H ₂ O	1.18	1.76	2.58	3.13	3.85	6.00	9.55	15.00	—	—	—	—
Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·5H ₂ O ¹⁾	—	—	—	—	—	—	—	16.40	19.49	23.38	28.37	34.63
Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·4H ₂ O ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	14.82	17.12	19.88	23.31	28.22
Na ₂ O·B ₂ O ₃ ·8H ₂ O ³⁾	14.5	17.0	20.0	21.7	23.6	27.9	34.1	—	—	—	—	—
Na ₂ O·B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	38.3	40.7	43.7	47.4	52.4
K ₂ O·5B ₂ O ₃ ·8H ₂ O	1.56	2.11	2.82	3.28	3.80	5.12	6.88	9.05	11.7	14.7	18.3	22.3
K ₂ O·2B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	—	9.02	12.1	13.6	15.6	19.4	24.0	28.4	33.3	38.2	43.2	48.4
K ₂ O·B ₂ O ₃ ·2.5H ₂ O	—	42.3	43.0	43.3	44.0	45.0	46.1	47.2	48.2	49.3	50.3	—
Rb ₂ O·5B ₂ O ₃ ·8H ₂ O	1.58	2.0	2.67	3.10	3.58	4.82	6.52	8.69	11.4	14.3	18.1	23.75 ⁴⁾
Cs ₂ O·5B ₂ O ₃ ·8H ₂ O	1.6	1.85	2.5	2.97	3.52	4.8	6.4	8.31	10.5	13.8	18.0	23.45 ⁵⁾
Cs ₂ O·B ₂ O ₃ ·7H ₂ O	—	—	36.8(18°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1) 转为十水合物的转变点: 60.7°C, 16.6% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.2) 转为十水合物的转变点: 58.2°C, 14.55% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.3) 转为四水合物的转变点: 53.6°C, 36.19% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

4) 在102°C.

5) 在101.65°C.

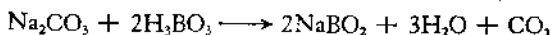
用不含碳酸盐的 50% 氢氧化钠溶液,按下列反应方程式所示的化学整比中和硼酸,可以制得偏硼酸钠四水合物:



偏硼酸盐二水合物可在真空干燥器中或用适当干燥剂等温干燥四水合物来制备,或采用极为准确配比的硼砂同不含碳酸盐的氢氧化钠溶液反应来制备。在高于 54℃ 时会沉淀出二水合物晶体:

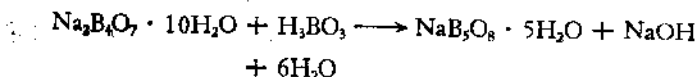


无水偏硼酸钠可在真空中并在 P_2O_{10} 上将二水合物加热到 200℃ 来制备,或熔融 Na_2CO_3 和 H_3BO_3 的化学整比混合物来制备:



四硼酸钠盐有几种形式,最重要的一种形式是硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,在我国西藏地区的一些湖泊中产有硼砂。天然硼砂的开采量不能满足工业需要,通常将其它的硼酸盐矿物在纯碱溶液中加热处理加工成硼砂。用纯碱或氢氧化钠同硼酸作用可以容易地制得硼砂,并且可以用重结晶法精制。四硼酸钠五水合物可在天然沉积物中找到,慢慢地蒸发饱和的硼砂溶液也可人工制得五水合物。如向热的饱和硼砂溶液 (65—70℃) 中通入干燥空气数日,就可沉淀出五水合物 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。四硼酸钠四水合物以天然矿物的形式出现,叫做斜方硼砂 (kernite)。将等量的五水合四硼酸钠和硼砂混合起来,在密闭容器中加热至部分熔融 (约 130℃),并保持在此温度 20hr 以上,从熔融的部分中就会慢慢地结晶出光泽鲜艳的人工斜方硼砂。将硼砂在约 600℃ 长时间加热可以制得无水四硼酸钠。

将相应量的硼酸和氢氧化钠溶解在尽量少的水中,并慢慢冷却可以制得五硼酸钠五水合物,它也可以用等摩尔的硼酸和硼砂按照下列反应方程式进行作用来合成:



但是这个反应的情况比较复杂^[39],有时从溶液中结晶出来的不是

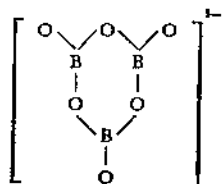
五硼酸钠,而是硼酸与硼砂的混合物,这是因为五硼酸钠在室温下是一种介稳型的化合物。

其它碱金属的相应硼酸盐可以用类似的方法来制备,但要适当地考虑到不同碱金属间的差异。例如,钾、铷和铯的五硼酸盐在水中比五硼酸钠难溶解,它们的溶解度随碱金属元素原子量的增加而减小。

(2) 化学性质

就一般而言,碱金属硼酸盐易溶于水中,特别是在热水中。硼砂在 10°C 时每 100 份水中仅溶解 1.76 份,但是在 50°C 时增加到 9.55 份,在 100°C 时增加到 52.5 份。四硼酸盐和其它硼酸盐的溶解度汇列在表 3.76 中。

从结构上看,无水碱金属硼酸盐中的硼酸根常是由硼氧基团通过氧原子结合起来的聚离子。例如,偏硼酸钾 $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$ 是一个三聚体,其中 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 离子形成是如下图所揭示的硼和氧原子相互交替的六元环:



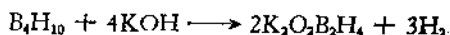
当 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}$ 比偏高的碱金属硼酸盐熔体冷却时,往往生成玻璃体,这表明硼氧基团有互相结合成连续聚合体型结构的倾向。

根据它们的性质,各种碱金属硼酸盐有很多商业用途。普通的硼砂不仅是制备其它硼酸盐的原料,它还大量用在家用洗涤剂和去污粉中。五水合四硼酸钠被用作防冻溶液的腐蚀阻化剂,以及某些含硼玻璃和陶瓷的原料。无水硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 是又一种重要商业产品,它被用在高质量的玻璃和瓷釉中,还可用作高质量非铁金属和合金的助熔剂及其它用途。硼酸钾用作焊剂的组分或在需要高水溶性硼酸盐的地方代替硼酸钠。

在硼砂的强碱性溶液中加入过氧化氢,并在室温下静置一段

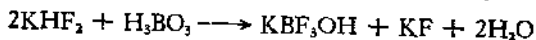
时间, 就会慢慢地析出碱金属过硼酸盐晶体。历史上曾把它们看作是碱金属偏硼酸盐同过氧化氢的加合物, 这种加合物可以表示为通式 $MBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot nH_2O$ 。不过最近人们认为它是真正的过氧化合物, 因此把化学式写成 $MBO_3 \cdot nH_2O$ 似乎更恰当一些。以前把过硼酸钠写成 $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, 现在也应改写为 $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ 。此化合物在贮存时非常稳定, 因此它已成为一种工业产品, 并已作为固体家用漂白剂使用。过硼酸盐比过碳酸盐稳定得多, 而且难溶于水; 过硼酸钠是如此地难溶, 以至在 0°C 时, 在 0.5% H_2O_2 水溶液中的大部分 H_2O_2 都可以结合成过硼酸钠而沉淀出来。

当 B_2H_6 或 B_4H_{10} 同固体氢氧化钾或氢氧化钠相接触时, 按下列反应方程式生成钾或钠的连二硼酸盐:



当 B_4H_{10} 溶解在 KOH 水溶液中时, 也可发生这样的反应, 但是 B_2H_6 水解生成 B_2O_3 和 H_2 的反应进行得非常迅速, 因而只有 B_2H_6 同固体碱金属氢氧化物作用才能生成连二硼酸盐。电导测量表明此化合物应该具有的化学式是 $K_2O_2B_2H_4$, 而不是 $KOBH_2$ 。

碱金属氟硼酸盐可看作是碱金属卤化物的配位化合物, 它们同碱金属硼酸盐和碱金属硼氢化物都有着密切的关系。例如, $NaBF_4$ 既可看成是 $NaBH_4$ 中的氢被氟所置换, 也可看成是 $NaBO_2$ 中的氧被氟置换。在 580°C 加热 KBF_4 时生成 $K_2B_4F_{16}$, 这个反应也类似于碱金属硼酸盐的一些高温反应。以前认为 KHF_2 同硼酸反应生成 $K_2B_4F_{16} \cdot \frac{3}{2} H_2O$; 不过现在人们认为此反应是按下列反应方程式进行的, 产物是羟基氟硼酸钾 KBF_3OH :



氟硼酸盐也可用氟硼酸作用于相应的碱金属氯化物来制备, 这些盐在水中的溶解度随碱金属元素原子量的增加而减小。

(3) 物理性质

可以预期, 所有碱金属硼酸盐都是白色固体, 它们具有形成玻

璃体的强烈倾向,因而常常很难得到晶态的无水盐。

各种钠、钾、铷和铯的硼酸盐的一些物理性质汇集在表 3.77 中。

表 3.77 碱金属硼酸盐的物理性质

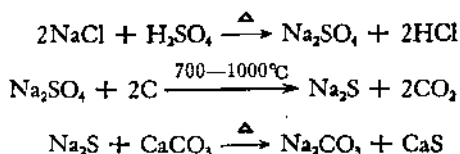
化 合 物	熔点(°C)	密度(g/cm ³)	晶型	生成热(kcal/mol)
Na ₂ O·5B ₂ O ₃ ·10H ₂ O	80(-H ₂ O)	1.71	三斜	—
Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·10H ₂ O	60.7(分解)	1.715	单斜	-1497.2
Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·5H ₂ O	120(-H ₂ O)	1.81	六方	-1143.5
Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	58.2(分解)	1.908	单斜	-1072.9
Na ₂ O·B ₂ O ₃ ·8H ₂ O	53.6	1.743	三斜	-504.8
Na ₂ O·B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	90—95	1.905	三斜	—
K ₂ O·5B ₂ O ₃ ·8H ₂ O	—	—	正交	—
K ₂ O·2B ₂ O ₃ ·8H ₂ O	30(分解)	—	单斜	—
K ₂ O·B ₂ O ₃ ·2.5H ₂ O	—	—	—	—
Rb ₂ O·5B ₂ O ₃ ·8H ₂ O	—	—	正交	—
Cs ₂ O·5B ₂ O ₃ ·8H ₂ O	—	—	正交	—
Na ₂ O·B ₂ O ₃ ·2H ₂ O·6H ₂ O	63	—	单斜	—
Na ₂ O·2B ₂ O ₃ , β	664	2.75	三斜	-786.4
Na ₂ O·2B ₂ O ₃ , α	742.5	2.28	正交	—
2Na ₂ O·B ₂ O ₃	625	—	—	—
Na ₂ O·B ₂ O ₃	966	2.464	六方	-253
Na ₂ O·3B ₂ O ₃ (I)	766	—	—	—
Na ₂ O·3B ₂ O ₃ (II)	728	—	—	—
Na ₂ O·4B ₂ O ₃	816	—	—	—
K ₂ O·B ₂ O ₃	950	—	单斜	—
K ₂ O·2B ₂ O ₃	815	1.74	—	—
K ₂ O·3B ₂ O ₃	825	—	—	—
K ₂ O·4B ₂ O ₃	857	—	—	—
K ₂ O·5B ₂ O ₃ (I)	780	—	—	—
K ₂ O·5B ₂ O ₃ (II)	760	—	—	—

2. 碳酸盐

在很早以前,人们就开始使用纯碱于洗濯和制造玻璃。但早期用碱的来源,不外是植物灰和碱湖水中的天然碱,而当时天然碱的产量和纯度,都不能满足工业的需要。

碳酸钠的工业制法,最早是 1791 年法国人 N. Leblanc 提出

的^[40],其反应如下:

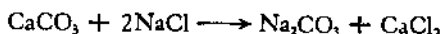


这种方法通常叫做硫酸钠法或 Leblanc 法。由于主要过程在固相中进行,故生产成本低,产品质量差。

后来,1866 年比利时人 E. Solvay 提出了新的制碱方法,通常叫做氨碱法或 Solvay 法。由于这种方法的主要生产过程是在气、液两相或气、液、固三相之间进行的,可以连续生产,故生产能力大,原料利用率高,产品质量好,到本世纪初几乎完全取代了 Leblanc 法,成为近代制碱工业的基础。

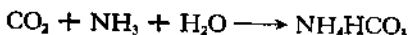
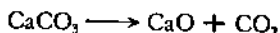
(1) 制备

Solvay 法的全部化学反应,可以归纳为下列反应方程式所表示的食盐和石灰石的复分解反应:

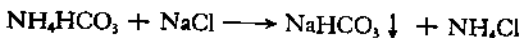


这个反应在实际上是很难实现的,并且相反,要由右向左进行,即将 CaCl_2 加入到 Na_2CO_3 溶液中时,可以得到 CaCO_3 沉淀和 NaCl 溶液。因此 Solvay 法的实质,就是通过迂回曲折的途径来实现上面设想的反应,就是使食盐中的钠离子同石灰石中的碳酸根离子结合生成碳酸钠的一种工业方法。

Solvay 法可以分成若干步骤。首先由高温煅烧石灰石中得到二氧化碳,令 CO_2 同氨水反应生成碳酸氢铵:

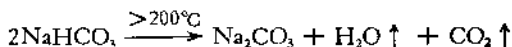


然后再令碳酸氢铵同食盐溶液发生复分解反应,析出难溶于氯化铵溶液的碳酸氢钠晶体:



反应温度不能过高,控制在低于 40°C ,否则 NH_3 在盐水中的溶解度减小, NaHCO_3 还会分解,都对生产不利;另外: NaHCO_3 在

较低的温度下更易于析出晶体，使反应能继续进行。最后，将含 NaHCO_3 晶体的溶液真空抽滤，并在高于 200°C 的温度下煅烧， NaHCO_3 即分解生成 Na_2CO_3 ：



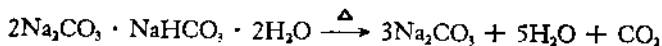
用石灰处理中间产品氯化铵，可以回收氨，循环使用：



碳酸盐和碳酸氢盐可以晶态复盐的形式从溶液中析出。最熟知的复盐是天然碱 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，它也是 Solvay 法的副产品。

生产中产生的 NH_3 和 CO_2 可以回收利用，这是 Solvay 法的优点；但副产品 CaCl_2 的用途不大，同时 NaCl 利用率只有 70% 左右，约有 30% 的 NaCl 留在 NH_4Cl 母液中，这是本法的缺点。我国制碱专家侯德榜克服了这种方法的缺点，提出了 Solvay 法的改进方案，通常也叫做侯氏联碱法^[41]。联碱法就是指把制碱与合成氨组合成联合企业，这样一方面可以充分利用合成氨副产品 CO_2 ，另一方面革除用石灰窑生产 CO_2 这一环节，简化生产设备。联碱法的最大特点是：滤去 NaHCO_3 晶体后的母液是含有大量 NH_4Cl 的碳酸氢钠饱和溶液，这时不用石灰回收氨，而是加入食盐使母液中的 NH_4Cl 结晶出来作为一种产品（氮肥），并将最后留下的含有 NaCl 的母液循环使用再来制碱，把用途较少、产值较小的副产品 CaCl_2 改换成为比较有用的主产品 NH_4Cl ，同时又提高了原料食盐的利用率。但联碱法用氨量较大，又是它的缺点，需要因地制宜选择制碱方法，确定采用氨碱法还是联碱法。

近年来工业上已经大规模开发天然碱，产品可以直接使用，也可把它们加热转变成碳酸钠来使用：

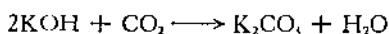


这种方法制得的纯碱价格低廉，不过有时运输成本较高，因为天然碱湖往往分布在交通不便的地区。

Solvay 法不能用来制备碳酸钾，这是因为 KHCO_3 在氯化铵

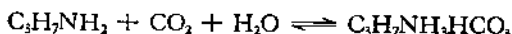
溶液中有较大的溶解度。若在溶液中加入乙醇，就可以得到碳酸钾。碳酸钾的工业产品是从 5℃ 含 85% 的乙醇溶液中得到的。

目前工业上生产碳酸钾，多采用氢氧化钾同 CO_2 作用：



或将 CO_2 通入碳酸镁在氯化钾或硫酸钾的水悬浮液中来制取，形成微溶性的复盐 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Engel 盐)，加热此复盐水溶液，易分解成碳酸钾溶液、碳酸镁沉淀和二氧化碳。

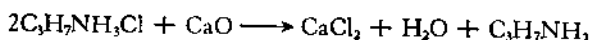
在制备碳酸钾的其它方法中，有一种以胺代替氨的类似于 Solvay 法的反应过程。例如，如果用异丙胺，首先生成酸式碳酸盐：



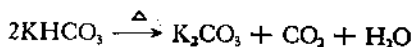
然后令这个盐同氯化钾反应生成盐酸胺和较难溶解的碳酸氢钾：



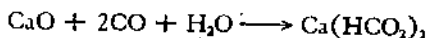
除去碳酸氢钾晶体以后，再令盐酸胺同石灰反应使胺再生，同时生成副产品 CaCl_2 ：



将碳酸氢钾加热分解即得到碳酸钾：



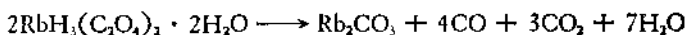
还有一种制备碳酸钾的方法，在 200℃ 温度下，CO 的压力为 30atm，采用 CaO 、CO 和水反应得到甲酸钙：



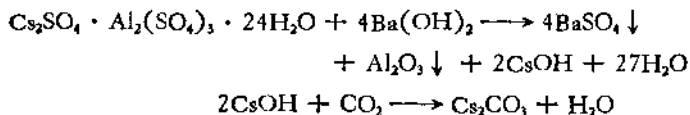
再令甲酸钙同硫酸钾或钾镁矾 ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$) 反应得到甲酸钾。将甲酸盐氧化即得到碳酸盐。有趣的是，碱金属碳酸盐也能利用催化加氢还原成甲酸盐，例如将 KHCO_3 的水溶液用钨黑作催化剂进行氢化，可得到产量为 70% 的甲酸钾。

最新的生产碳酸钾的方法是令氯化钾和碳酸钠在离子交换树脂上进行交换。这个方法已大量投入生产。

为了制备铷和铯的碳酸盐，可采用以酸式草酸盐或酸式酒石酸盐加热分解为基础的类似方法。例如



铷和铯的碳酸盐也可用干法制备：先令硫酸盐或矾类〔与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 形成的硫酸复盐〕同氢氧化钡反应，然后再同碳酸铵或 CO_2 反应生成碳酸盐。例如



在后一反应中，任何过量的氢氧化钡都将同 CO_2 反应生成不溶的碳酸盐。

(2) 化学性质

碳酸盐、酸式碳酸盐和水之间的相互关系已经研究得十分详细，并且获得了各种体系的许多相图。如图3.32和图3.33所示。碳

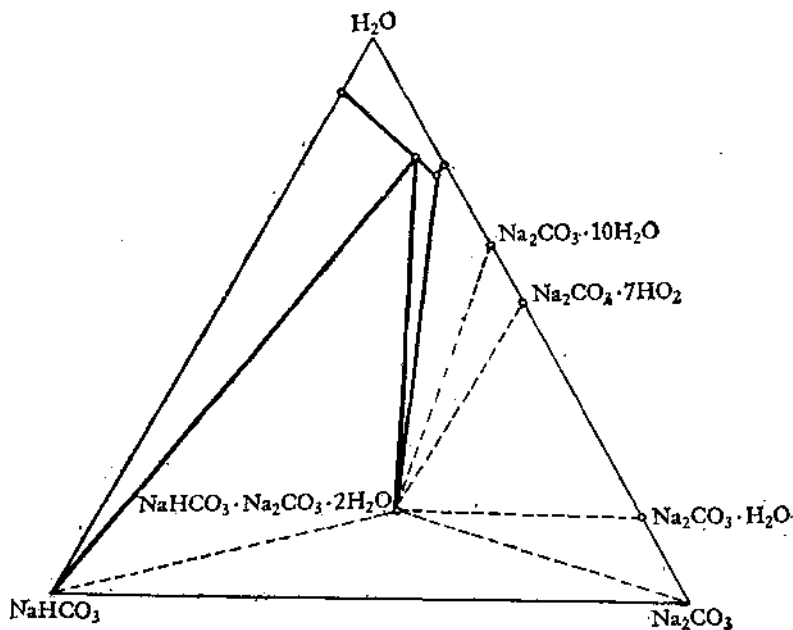


图 3.32 Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O 体系的相图(25°C)

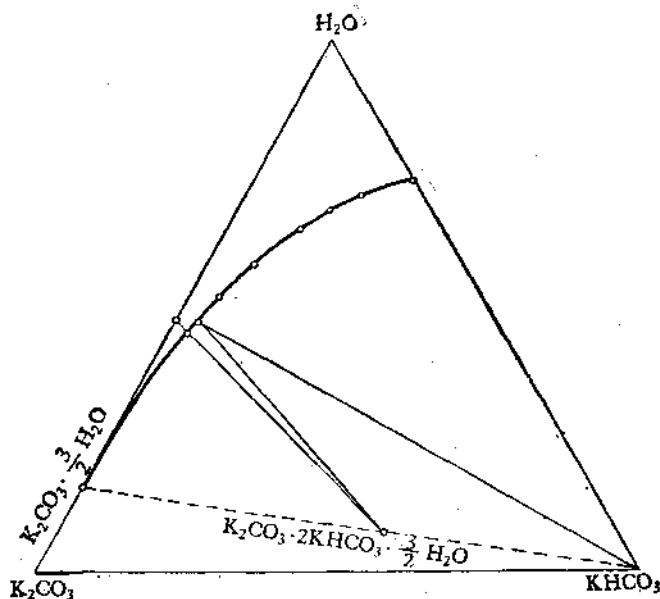


图 3.33 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的相图 (25°C)

酸钠和碳酸钾同各自的酸式碳酸盐生成复盐。在钾盐体系中也有一种天然碱的对应物碳酸钾-碳酸氢钾复盐；类似的铷盐 $3\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{RbHCO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 也曾经报道过。

钠盐体系的三维相图表示在图 3.34 中，其走向指出了相面随温度倾斜的情况。

复盐 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在含碳酸根离子、钠离子和钾离子的水溶液体系中，在很宽的温度范围内生成；已经报道过至少有两种水合物，即 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。同样，在包含钠、钾两种阳离子和 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 两种阴离子的体系中，在相当宽的温度范围内，也能生成化学整比类似天然碱的 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。但当在 25°C 蒸发钠和钾的碳酸盐水溶液时，首先生成碳酸钠。其它混合碱金属碳酸盐还有碳酸锂钾 KLiCO_3 、碳酸银钾 KAgCO_3 、碳酸钴钾 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{CoCO}_3$ 。

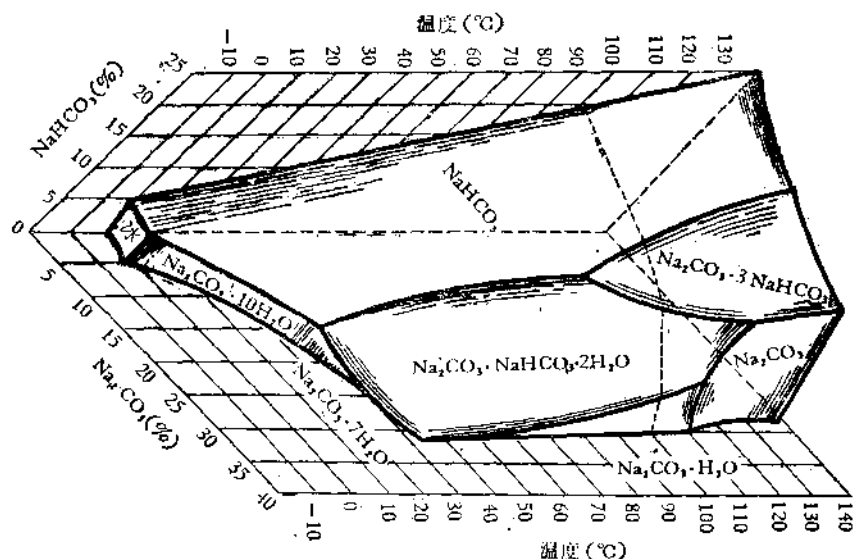
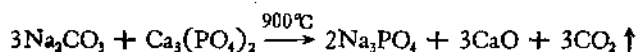


图 3.34 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 的三维相图

$4\text{H}_2\text{O}$ 、碳酸钠镁 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 等。

虽然碱金属酸式碳酸盐对热相对地不稳定，在干态下低于 200°C 或在水溶液中低于 50°C ，它将分解生成碳酸盐、二氧化碳和水；但是碱金属碳酸盐在高温下却是相当稳定的。碳酸铯在 620°C 开始分解，碳酸铷在 900°C 才明显地分解。另一方面如表 3.78 所示，碳酸钾升温至 1000°C 还不发生显著的分解，而碳酸钠直到 950°C 却一点也不分解。

不过，碳酸盐在高温下熔化，能像在高温下的苛性碱一样起作用。例如，熔融的碳酸钠同磷酸钙反应生成磷酸钠、氧化钙和二氧化碳：



前已提及在 950°C Na_2CO_3 单独存在时并不分解，而上述反应在此温度下之所以能够进行，大概是因为开始发生了复分解反应：

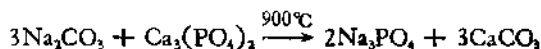


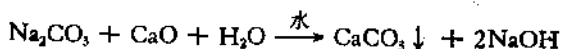
表 3.78 碱金属碳酸盐的分解

温度(°C)	离解压 (mmHg)			
	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	Rb ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃
900	0.0	0.0	—	—
1000	1.5	2.1	—	—
1200	14.0	10.3	60	95
1400	66.0	35.6	—	—

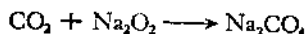
反应生成的碳酸钙随即分解。在高温下 Na₂CO₃ 的表现似乎同 Na₂O 一样。

碱金属碳酸盐高温反应的另一个典型例子，是大家熟知的碳酸钠同石英熔融生成硅酸钠的反应。另外，高温下碳酸钠还同 V₂O₅ 反应生成钒酸盐，或同 Al₂O₃ 反应生成铝酸盐，以及同其它任何能同强碱反应的酸性或两性氧化物作用生成相应的碱金属盐。

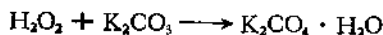
碱金属碳酸盐可以同碱土金属氧化物在溶液或水的悬浮液中反应，这是在工业上由碳酸盐生产碱金属氢氧化物的反应基础。例如



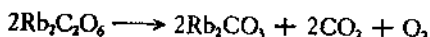
碱金属还能生成两种类型的过氧碳酸盐衍生物：1) M₂C₂O₆ 型过氧碳酸盐(M 代表碱金属)，它可用氟使碳酸盐转化或由碱金属碳酸盐溶液的阳极氧化来制备；2) M₂CO₄ 型的过氧碳酸盐，它可由 CO₂ 或 COCl₂ 同碱金属过氧化物的反应来制备，例如



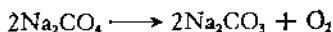
或由过氧化氢同碱金属碳酸盐反应来制备，例如



M₂C₂O₆ 在加热时则分解为碳酸盐、二氧化碳和氧气，例如



而 M₂CO₄ 在加热时则分解为碳酸盐和氧气，例如

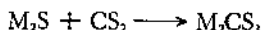


当用过氧化氢来制备过氧碳酸盐时，产物可能是 H_2O_2 溶剂加合的简单碳酸盐，即过氧化氢合碳酸盐（家用漂白剂的工业品即为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}_2$ ）。但另一方面，又有事实表明似乎是真

正的过氧碳酸盐，因为它们能够脱水而又不失去氧化能力，所以它们必然是过氧碳酸盐的水合物 $\text{M}_2\text{CO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 而不是碳酸盐的过氧化氢合物 $\text{M}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$ ，因为后者如果失去溶剂合的 H_2O_2 分子就将不再保持氧化能力了。不过在 $\text{M}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{M}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 两种形式的化合物之间完全可能发生重排。

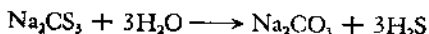
除上述过氧碳酸盐的水合物外，还有一些过氧碳酸盐同水和过氧化氢两类分子的溶剂合物，例如 $\text{Rb}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cs}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。如果将这些化合物悬浮在醇中，并在 10°C 用 CO_2 处理，就能生成如 RbHCO_4 和 $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 这类化合物。

用 CS_2 代替 CO_2 时，在 M_2S 和 CS_2 之间就将发生下列反应方程式所表示的一些有趣的变化：

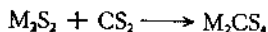


新生成的盐 M_2CS_3 和碳酸盐 M_2CO_3 比较，可以看成是碳酸盐中的氧原子被硫原子所取代的产物，所以就把它叫做三硫代碳酸盐。显然，部分取代也是可能的，例如一硫代碳酸盐 $\text{M}_2\text{CO}_2\text{S}$ 和二硫代碳酸盐 M_2COS_2 。

碱金属三硫代碳酸盐是一类亮黄色固体，它们易溶于水形成浅红色溶液，它们在干燥不含 CO_2 的气氛中一般是稳定的，不过在溶液中容易水解，即



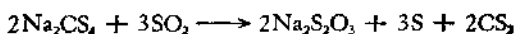
如果让碱金属的二硫化物同 CS_2 反应，会发生一种与生成碱金属过碳酸盐相类似的反应；它的产物就是碱金属过硫代碳酸盐：



式中 M 是 Na ， K ， Rb 和 Cs 。

碱金属过硫代碳酸盐是一类黄色晶体，它同 SO_2 反应生成硫

代硫酸盐和单质硫,例如



(3) 物理性质

碱金属碳酸盐和酸式碳酸盐是一类结晶得良好的白色固体,它们易溶于水,并能生成多种完全确定的水合物。铷和铯的碳酸盐特别易溶于水;例如,在 25℃ 时,碳酸铷的饱和溶液含有 72.34% 无水盐。如果向铷和铯的碳酸盐溶液中通入 CO_2 ,就生成稍溶的酸式碳酸盐 $\text{RbHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CsHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;在 20℃,酸式碳酸铯的溶解度为 40.4% 无水盐。虽然碳酸钾和碳酸铷在乙醇中几乎一点都不溶解,但是碳酸铯在 20℃ 在绝对酒精中的溶解度却达 10%。碱金属碳酸盐和酸式碳酸盐在水中的溶解度,以及它们随温度的变化和水合物的生成,均表示在图 3.35 中。

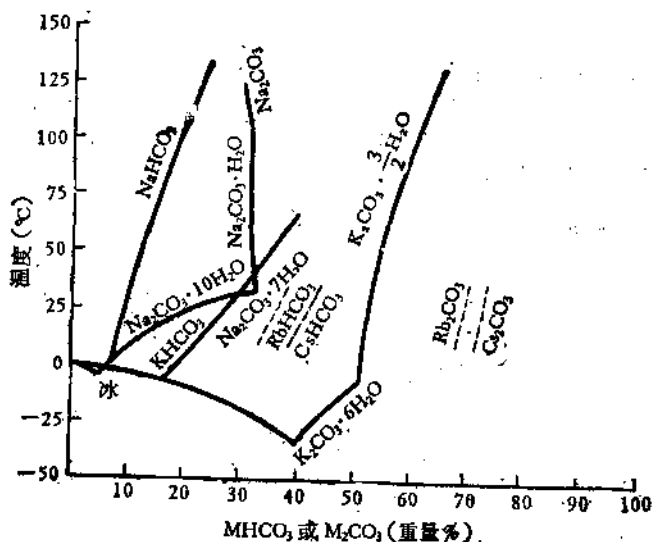


图 3.35 碱金属碳酸盐和酸式碳酸盐的溶解度

碱金属碳酸盐是一类白色固体,它们在高温下分解成 CO_2 和碱金属氧化物;酸式碳酸盐在较低温度下即能分解成 CO_2 、 H_2O 和碳酸盐。碱金属碳酸盐和酸式碳酸盐的物理性质列在表 3.79 中。

表 3.79 碱金属碳酸盐和酸式碳酸盐的物理性质

化 学 式	生 成 热 (kcal/mol)	熔 点(°C)	密 度 (g/cm ³)	晶 型	溶 解 度(g/100 ml H ₂ O) 15—20°C
NaHCO ₃	-226.5	270(分解)	2.159	单斜	6.9(0°C)
KHCO ₃	-229.3	100—200(分解)	2.17	—	22.4
RbHCO ₃	-228.5	175(分解)	—	正交	53.73
CsHCO ₃	-228.4	175(分解)	—	正交	209.3
Na ₂ CO ₃	-270.3	851	2.532	—	7.1(0°C)
Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	-341.3	—H ₂ O, 100	2.25	正交	33
Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O	-765.1	—H ₂ O, 32	1.51	正交, 双锥	16.90
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	-975.6	32.5—34.5	1.44	单斜	21.52(0°C)
K ₂ CO ₃	-273.93	891	2.428	单斜	112
K ₂ CO ₃ ·½H ₂ O	-210.43	—	—	—	—
K ₂ CO ₃ ·1½H ₂ O	-283.40	—	2.043	单斜	129.4
Rb ₂ CO ₃	-269.6	837	—	—	53.73
Rb ₂ CO ₃ ·H ₂ O	-344.2	—	—	—	—
Rb ₂ CO ₃ ·1½H ₂ O	-381.5	—	—	—	—
Rb ₂ CO ₃ ·3½H ₂ O	-521.7	—	—	—	—
Cs ₂ CO ₃	-277.4	610(分解)	—	—	260.5
Cs ₂ CO ₃ ·3½H ₂ O	-522.3	—	—	—	—

3. 硅酸盐

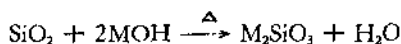
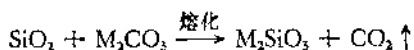
碱金属硅酸盐体系也很复杂。当把化合物组成写成氧化物形式 $nM_2O \cdot mSiO_2$ 时, 可以有各种 n/m 的比值; 例如, 偏硅酸盐 $M_2O \cdot SiO_2$ (或 M_2SiO_3)、正硅酸盐 $2M_2O \cdot SiO_2$ (或 M_4SiO_4) 和二硅酸盐 $M_2O \cdot 2SiO_2$ (或 $M_2Si_2O_5$)。

在碱金属硅酸盐中, 最常见的是 Na_2SiO_3 , 它的水溶液叫做水玻璃(工业上又叫泡花碱)。水玻璃的用途非常广, 工业上用它作防腐剂、洗涤剂以及防火、防水的涂料等, 农业上用它作杀虫剂及肥料。硅酸钾在工业上用作粘合剂, 铷和铯的硅酸盐尚未以工业规模生产。

(1) 制备

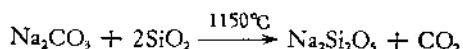
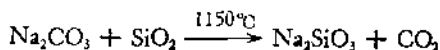
由二氧化硅和碱金属碳酸盐或氢氧化物共熔可以生成碱金属

硅酸盐:



式中 M 是 Na, K, Rb 和 Cs, 或把硅酸溶解在碱金属氢氧化物浓溶液中来制备。大多数碱金属硅酸盐混合物, 特别是那些不按化学整比的或简单的混合物, 都是难于结晶的, 且常是完全不能结晶的, 即倾向于生成玻璃体, 此倾向随碱金属原子量的减小而增大, 并随二氧化硅含量的增加而增大。偏硅酸盐通常要比二硅酸盐或多硅酸盐结晶快速得多。当将不同的碱金属硅酸盐共熔时可以生成混合硅酸盐, 例如在 Li_2SiO_3 - Na_2SiO_3 体系中, 就能生成化合物 NaLiSiO_3 。

偏硅酸钠和二硅酸钠可按下式来制备:



为了得到晶态产品, 必须把玻璃状产品在约 700°C 长时间放置。

(2) 性质

一般说来, 氧化物玻璃体都是具有高软化温度的很稳定的材料, 因为它们生成了一种以氧原子全部桥联起来的网络结构; 不过增大碱金属离子的含量会减少交联键, 并降低其软化温度, 因为它们同未桥联的氧原子形成了弱的离子键。由于碱金属氧化物含量的增加, 粘度、表面张力和溶解速度都迅速增大; 而密度、膨胀系数和折光指数虽然也有所增加, 但是增加得比较缓慢。碱金属-氧键的强度随金属元素原子量的增加而减弱, 这倾向于降低软化温度并增大溶解速度和水合能力。不过并非总是如此, 硅酸钾玻璃就比相应的硅酸钠玻璃有较高的软化温度, 例如具有 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 3.9 和 3.3 的硅酸钠玻璃, 软化点分别为 665 和 655°C , 而相应的钾玻璃则在 690 — 740°C 。

按照上述制备碱金属硅酸盐的方法得到的产品，往往不是纯粹的一种单一硅酸盐，实际上得到的常常是碱金属硅酸盐的复杂混合物。当这些混合物中碱金属含量高时，产物是易溶于水的，但当碱金属含量降低时，产物就变得十分难溶于水。可以设想后者含有大量的聚合阴离子。

可溶性硅酸盐在很多方面(如粘合剂，涂料等)都是以水溶液的形式使用的，所以需要考虑它们的溶解度。如表 3.80 所示，碱金属离子的水合程度，随着碱金属元素原子量的增大而减低；相反，离子淌度却随着水合半径的减小而增加。

表 3.80 碱金属离子的水合特性

特 性	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
晶体半径(Å)	0.95	1.33	1.48	1.69
水合半径(近似, Å)	2.76	2.32	2.28	2.28
近似的水合分子数	16.6	10.5	10.0	9.9
水合能(kcal/mol)	9.7	7.7	7.0	6.3
离子淌度(无限稀释, 18°C)	43.5	64.6	67.5	68

因此，在碱金属硅酸盐的稳定溶液中，SiO₂/M₂O 的比随碱金属元素原子量的减小而增大。具体说，在 SiO₂/M₂O 比更高的胶态溶液中，钠盐比铯盐要稳定。

碱金属硅酸盐溶液具有胶态溶液的一切特征，特别是当 SiO₂/M₂O 比值超过 2 时，碱金属离子能使带负电荷的含聚合分子的离子(常称为胶粒)稳定化。根据 Raman 光谱测定，硅酸钠水溶液中含有阴离子 [SiO₂(OH)₂]²⁻，但是依赖于溶液的 pH 及浓度的变化，也存在其它的聚合离子。例如二聚体 Si₂O₆⁴⁻、三聚体 Si₃O₉⁶⁻ 或更高聚的多硅酸盐。

因为硅酸是极弱的酸，所以碱金属硅酸盐溶于水后就水解生成碱性很强的溶液；不过如上所述，这类溶液通常显得混浊不清，这是由于水解而析出很细小的 SiO₂ 胶态粒子的缘故。碱金属硅酸盐溶液同二氧化碳反应生成碳酸钠和二氧化硅：



碱金属硅酸盐倾向于生成多种水合物，例如偏硅酸钠的各种水合物： $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。将水玻璃溶解在足能提供准确化学整比的氢氧化钠溶液中，用乙醇从一部分溶液中析出晶体，再用这些晶体作为籽晶，并令体系静置数小时，即可以生成水合物 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

化学整比的碱金属硅酸盐的物理性质汇列在表 3.81 中。

4. 铝硅酸盐

碱金属元素也能生成复杂的铝硅酸盐，它们不仅在自然界中出现，而且也可以人工合成。例如，群青（ultramarine）就是一种含硫的铝硅酸钠，它的确切结构还没有弄清楚，而近似结构看来好象是具有碱金属离子被取代的铝硅酸盐骨架。其中的硫可以被硒或碲代替，这大概是群青带有颜色的原因，因为同类化合物方钠石 $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ 是白色的。

在自然界中存在的一类著名的碱金属铝硅酸盐是沸石类，它们是可以用作软化水的离子交换剂的矿物材料。它们是一类含结晶水的材料，在适中的温度时很容易放出部分水分子，但将它们曝置在湿空气中时，它们又会重新吸收水分。现在人工制成了一种类似的碱金属铝硅酸盐，其组成为 $2\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ；这种物质叫做“人造沸石”，通常以钠作为其碱金属 M，可以将硫酸铝加到可溶性硅酸钠溶液中，或令铝酸钠同硅酸钠结合来制备。有钙、铁或其它阳离子存在时，钠离子可以被重金属离子置换，因而人造沸石能用来从溶液中除去这些重金属离子，例如消除硬水的硬度或“软化”水。用浓的氯化钠溶液处理用过的人造沸石能够使它们再生，即用钠离子再将钙、铁或其它阳离子从沸石上置换下来。近年来叫做“分子筛”的合成沸石广泛用作吸附剂、干燥剂、催化剂和催化剂载体，在工业上有重要的应用。在这些碱金属铝硅酸盐中，结构孔隙的大小可以由所用碱金属阳离子来决定。

碱金属铝硅酸盐的一些物理性质汇列在表 3.82 中。

表 3.81 碱金属硅酸盐晶体的物理性质

名 称	化 学 式	熔点(°C)	密度 (g/ml)	生 成 热 (kcal/mol, 25°C)	折 光 指 数	
					α	β
正 硅 酸 钠	Na_2SiO_3 ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)	1118 ¹⁾	2.5	- 497.8	1.524	1.537
偏 硅 酸 钠	Na_2SiO_3 ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)	1122 ¹⁾	2.96	- 856.3	1.524	1.529
五水倍半硅酸钠	$\text{Na}_4\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_4\text{HSiO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	88	—	- 1648.0	1.510	1.524
偏 硅 酸 钠	Na_2SiO_3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)	1089	2.614	- 364.7	1.49	1.51
五水偏硅酸钠	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	72.2	1.749	- 722.1	1.447	1.467
六水偏硅酸钠	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$	70 ²⁾	1.807	- 792.6	1.488 ³⁾	1.495 ³⁾
八水偏硅酸钠	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	62.9 ³⁾	1.672	- 934.8	1.465 ³⁾	1.485 ³⁾
九水偏硅酸钠	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	48.35	—	—	1.457	1.465
九水偏硅酸钠	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$	47.85	1.646	- 1005.1	1.451	1.460
二 硅 酸 钠	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	—	2.496	- 576.1	1.500	1.518
三 硅 酸 钠	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$	874	2.47	—	1.471 ²⁾	1.503
“四 硅 酸 钠”	$\text{Na}_4\text{Si}_2\text{O}_7$ ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$)	808 ¹⁾	1.13 ²⁾	—	1.459 ³⁾	1.485 ²⁾
偏 硅 酸 钾	$\text{Na}_4\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$)	—	—	—	1.520	1.487 ¹⁾
偏 硅 酸 钾	K_2SiO_3 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)	976	—	—	—	1.528
半水偏硅酸钾	$\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)	>600	—	—	1.50	—
一水偏硅酸钾	$\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	370 ¹⁾	—	—	1.503	1.513
二 硅 酸 钾	$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)	1045	—	—	1.50	—
一水二硅酸钾	$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	405 ¹⁾	—	—	1.477	1.482
四 硅 酸 钾	$\text{K}_4\text{Si}_4\text{O}_{13}$ ($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$)	770	2.335	- 999.2	1.477	1.482
一水四硅酸钾	$\text{K}_4\text{Si}_4\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$	515	2.417	—	1.495	1.535

1) 转变或转换。 2) α -型。 3) β -型。

表 3.82 碱金属铝硅酸盐的物理性质

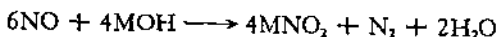
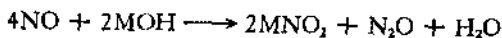
名 称	化 学 式	生成热 (kcal/mol)	熔点(°C)	密 度 (g/cm ³)
三硅酸铝钠(钠长石)	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	—	1100	2.61
偏硅酸铝钠(硬玉)	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	-1393.3	1000—1060	3.3
钠沸石	$\text{Na}_4\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	-1205.2	—	—
正硅酸铝钠(霞石)	$\text{Na}_4\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	—	1526	2.62
正长石	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	-1842	~1200	2.56
微斜长石	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	-1816	1140—1300	2.54—2.7
白云母	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	分解	2.76—2.80
偏硅酸铝钾(白榴石)	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	-1404.4	1686	2.47
正硅酸铝钾(钾霞石)	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	—	~1800	2.5
铯榴石	$\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	—	—	2.68—2.98

3.6.9 亚硝酸盐、硝酸盐和磷酸盐

1. 亚硝酸盐

(1) 制备

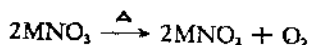
碱金属亚硝酸盐可用一氧化氮同碱金属氢氧化物作用来制备:



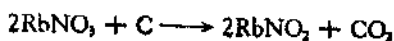
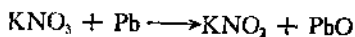
式中 M 代表 Na, K, Rb 和 Cs.

上述反应的速度随碱金属氢氧化物碱度的增加而增大, 所以生成亚硝酸铯的反应速度要比亚硝酸钠大。当反应温度升高时, 产生 N_2 的反应要比产生 N_2O 的反应更快些。

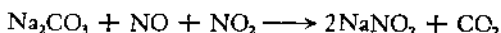
碱金属亚硝酸盐也是相应硝酸盐热分解的产物, 例如



如果有还原剂存在时, 该反应就会进行得更完全, 如下列反应方程式所示:



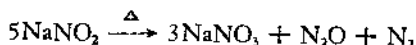
不过工业上生产亚硝酸钠多是向碳酸钠溶液中通入氮的氧化物来制备的,反应如下:



在硝酸生产中,在含硝尾气里含有 NO 和 NO_2 , 用 Na_2CO_3 溶液洗涤这种气体就会得到 NaNO_2 和 NaNO_3 . 因而亚硝酸钠可作为制造硝酸的副产物.

(2) 性质

碱金属亚硝酸盐是一类白色固体,通常从溶液中制得的常是小晶体,它既易溶于水,又易潮解,但是一般不含结晶水. 它们可以生成亚硝酸复盐,如 $\text{Cs}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$ 、 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 、 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 等. 它们都是还原剂,当在空气中加热时,它们易被氧化为硝酸盐. 如果在隔绝空气中加热,就会发生歧化反应生成氧化二氮、氮气和硝酸盐,反应如下:



亚硝酸钠常用于偶氮染料和在其它有机含氮化合物的生产中用作抗蚀剂,过去用于肉类的保藏,但近年来发现亚硝酸盐是一种致癌物质,现已禁止把它们用于食品中. 亚硝酸盐还可用于金属的热处理,以及作为传热介质(与碱金属硝酸盐混合使用)等.

NaNO_2 和 KNO_2 的溶解度如图 3.36 所示. NaNO_2 和 KNO_2 的物理性质汇列在表 3.83 中.

表 3.83 碱金属亚硝酸盐的物理性质

性 质	NaNO_2	KNO_2
生成热 (kcal/mol)	-85.9	-88.5
熔 点 ($^{\circ}\text{C}$)	271	440
分解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	320	—
密 度 (g/cm^3)	2.168	—
磁 化 率, $\chi_m (\text{cgs} \times 10^6)$	-14.5	-23.3
熔融液的表面张力 (dyn/cm)	120.2(291 $^{\circ}\text{C}$)	106.7(445 $^{\circ}\text{C}$)

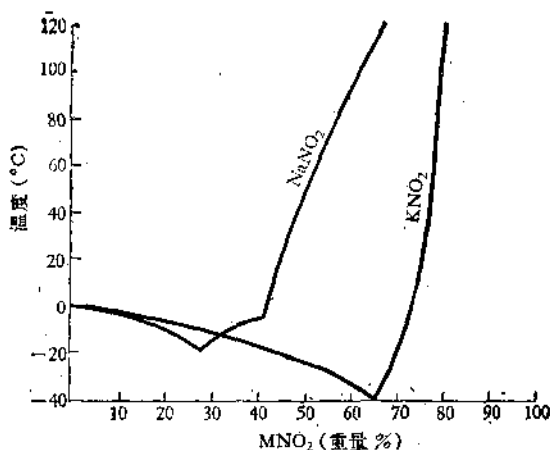


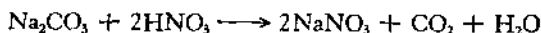
图 3.36 碱金属亚硝酸盐的溶解度

2. 硝酸盐

(1) 制备

硝酸钠在自然界中以矿物形式存在，最重要的产地是南美洲的智利，因此硝酸钠也叫“智利硝”。这种矿床是由于复杂的细菌作用和化学过程而形成的，它的形成需要具备如下的条件：有含氮有机物分解后的产物，土壤中含有碱或是碱性土质，同大量的空气和水分接触和适宜的温度等。在一定的条件下，细菌的作用可能依次导致 NH_3 、 HNO_2 和 HNO_3 的生成，然后同氯化钠反应生成硝酸钠。在 1914 年以前大多数国家都以智利硝为唯一的硝酸钠的来源，随着合成氨生产的发展，现在已经广泛采用人工合成的方法来生产硝酸钠了。

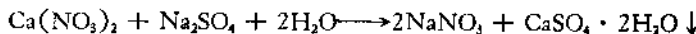
硝酸钠可用硝酸中和碳酸钠或氢氧化钠来制备：



硝酸钠溶液经浓缩、结晶和干燥等手续后就可制得硝酸钠成品。这种方法不够经济，工业上已不常用。

在工业上广泛采用的方法是用碳酸钠或氢氧化钠来吸收硝酸

生产中的含硝尾气，将制得的亚硝酸钠-硝酸钠溶液用硝酸处理，使其中亚硝酸钠转化成硝酸钠，农业上对硝酸钠需要量在不断地增长，迫使人们去寻找以廉价原料为基础的新方法，例如用硝酸钙和天然硫酸钠的复分解反应来制备硝酸钠：



温度对这个反应的速度的影响颇为有趣，由图 3.37 可以看出，反应的速度在 70℃ 时比在 50℃ 时低得多^[42]。

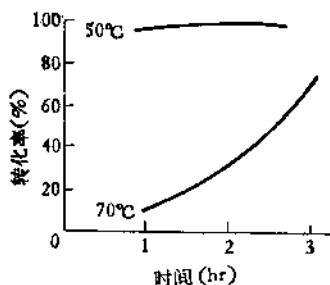


图 3.37 硝酸钙和硫酸钠之间反应速度的曲线图

在工农业中硝酸钠的需要量很大，主要用作肥料，硝酸钠对于酸性土壤最为适用，为量不大的硝酸钠可用于制造炸药，以及制造玻璃和清洗金属等，多年来也是生产其它碱金属硝酸盐的主要工业资源，例如，所有碱金属硝酸盐都易溶于水，但硝酸钠最易潮解，这个性质对于用作火药特别不利，因而常用较少潮解的硝酸钾代替它。硝酸钾是利用硝酸钠和氯化钾的复分解反应来制备的，如下列反应方程式所示：



在此平衡反应中的四个盐，氯化钠有最低的溶解度，而且具有相当平坦的溶解度-温度曲线；因而将热的硝酸钠饱和溶液和热的氯化钾饱和溶液混合时，氯化钠将首先沉淀出来。过滤分离氯化钠后，由于硝酸钾的溶解度-温度曲线比硝酸钠的曲线陡峭（见图 3.39），所以令溶液冷却时，硝酸钾就析出结晶。

包括在这一复分解反应中的物相关系，同其它水溶性盐对一

样，在研究所谓交互盐对体系的四组分相图时已经很详细地被研究过。这是从某一盐对（如 NaNO_3 和 KCl ）形成另一盐对（如 KNO_3 和 NaCl ）的一类体系，图 3.38 是体系 $\text{KCl}-\text{NaNO}_3$ 的 Jänecke 相图。

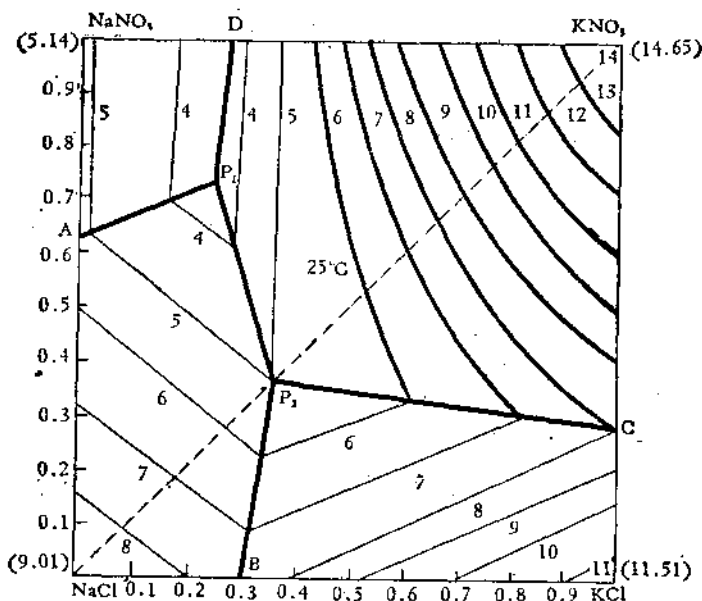


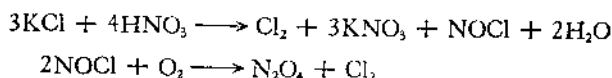
图 3.38 四元交互体系 $\text{KCl}-\text{NaNO}_3$ 的等温投影

图中细线表示等水线，四个角顶代表纯盐，括弧内的数字是纯盐的溶解度，以 25°C 时溶解 1mol 盐所需水的摩尔数表示。 P_1 点和 P_2 点代表溶液同三个固相间的平衡； P_1 点的固相是 NaCl 、 KNO_3 和 NaNO_3 ，而溶液的组成为： K 0.26， Na 0.74， NO_3 0.74， Cl 0.26 和 H_2O 3.54； P_2 点的固相是 NaCl 、 KNO_3 和 KCl ，而溶液的组成为： K 0.36， Na 0.64， NO_3 0.36， Cl 0.64 和 H_2O 5.01。同 NaCl 和 KNO_3 平衡的四元溶液表示在 P_1P_2 线上， P_1 点和 P_2 点都表示同成分的饱和溶液。

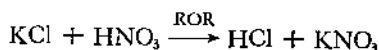
由图 3.38 可以确定从硝酸钠和氯化钾生产硝酸钾的适宜条件，发现在下述条件下得到的硝酸钾产率最高：在 100°C 时混合

0.80mol NaNO_3 、0.62 mol KCl 和 1.81 mol 的水，滤去氯化钠沉淀(0.42 mol)，然后加入 0.371mol 的 H_2O 以防 NaCl 和 NaNO_3 结晶析出，在 5°C 时将析出 0.563mol KNO_3 结晶。将 KNO_3 从溶液中滤出后，溶液中尚含有 K 0.057， Na 0.38， NO_3 0.24， Cl 0.20 和 $2.18\text{H}_2\text{O}$ 。然后再把此溶液加热到 100°C ，再加入 0.563mol KCl 和 0.563mol NaNO_3 ，并保持在该温度下直到蒸发掉 0.371mol H_2O 为止。如此就可以将此循环反复进行下去。

现有几种以硝酸或硝酸铵为原料的生产硝酸钾的新工艺。例如，用硝酸和浓氯化钾反应生产氯气，同时制得副产品硝酸钾和具有腐蚀性的中间产物氯化亚硝酰：

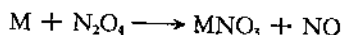


如果所用的硝酸比较稀(30—40%)，温度也不太高($60-80^\circ\text{C}$)，则生成的氯化亚硝酰数量就较少。又例如，用固态氯化钾同有机溶剂(如丁醇，戊醇或乙醚)中的硝酸稀溶液反应，则在有机溶剂中将发生如下的复分解反应：



式中 ROR 可以是醇或醚， KNO_3 从体系中沉淀出来，同时生成作为副产品的盐酸稀溶液。

实验室制备无水碱金属硝酸盐的其它方法，可用碱金属同 N_2O_5 或 N_2O_4 反应。例如：



硝酸钾不仅是黑色火药的组分，而且也是一种重要化肥。例如种植烟草需要大量钾肥，但是不能象其它作物那样用氯化钾做化肥，因为氯离子对烟草是有害的。在这种情况下就必须用硝酸钾给烟草施肥。硝酸钾除了能供给钾素外，还能供给氮素，因而对烟草是有利而无害的。

(2) 化学性质

碱金属硝酸盐是熔点较低的盐类，只要温度不超过分解温度，

常可用它作融盐浴和传热介质。碱金属硝酸盐之所以具有低的熔点，一般认为与硝酸根离子的非球形结构有关，此种结构使碱金属硝酸盐晶体内部有较大的自由空间，离子间的堆积情况不如球形离子堆积的那样紧密，以致离子在晶体中结合较弱的缘故。

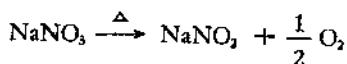
如表 3.84 所示，不同碱金属硝酸盐可以互相组成低共熔混合物。这样的低共熔体系一般可以比较方便地在实验室里用硬质玻

表 3.84 碱金属硝酸盐的低共熔混合物

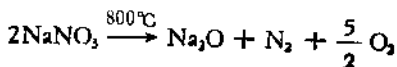
混 合 物 (mol%)	熔 点 (°C)
45NaNO ₃ —55KNO ₃	226
45NaNO ₃ —55RbNO ₃	178
33KNO ₃ —67RbNO ₃	292
32LiNO ₃ —68RbNO ₃	154
57LiNO ₃ —43CsNO ₃	174

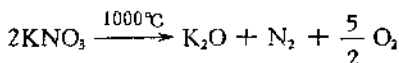
璃容器来处理。如同碱金属卤化物和碱金属氢氧化物一样，碱金属硝酸盐熔融混合物已经广泛用为反应介质或熔剂。除了某些氧化还原反应易受熔剂硝酸盐作用外，有相当多的反应能够在熔融的碱金属硝酸盐中顺利地进行，因此对熔融的碱金属硝酸盐及其混合物的物理性质进行研究是很有必要的。

如477 页表 3.85 所示，纯碱金属硝酸盐的熔点和它们的分解温度之间大约有 200°C 的温度间隔。熔点和分解温度都随碱金属元素原子量的增加而升高，因此重碱金属硝酸盐有较大的热稳定性。碱金属硝酸盐最初分解产物是亚硝酸盐和氧气，例如



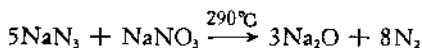
在温度高于 800°C 时，NaNO₃ 迅速分解成氧化物，但 KNO₃ 直到 1000°C 左右还不会迅速地分解成 K₂O，到了 1200°C 分解仍不完全：





在高温下分解时则生成过氧化物，这可能是由于氧化物又被空气氧化了的缘故。例如，当将 NaNO_3 加热到 750°C 时可以检查出过氧化钠，而 KNO_3 直至 850°C 还检查不出过氧化钾。这个例子也说明， KNO_3 比 NaNO_3 有较高的热稳定性。

在加热下硝酸钠同叠氮化钠反应也可生成氧化物，例如



如前所述，在足够高的温度下，单独的 NaNO_3 也能分解为氧化物。因而在碱金属氧化物(或氢氧化物)同硅酸盐或磷酸盐之间的某些熔融反应中，可用碱金属硝酸盐来代替碱金属氧化物，例如

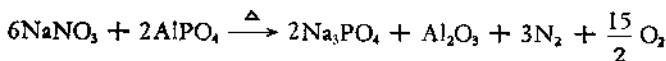
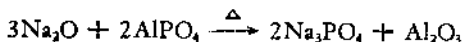


图 3.39 表示碱金属硝酸盐的溶解度。

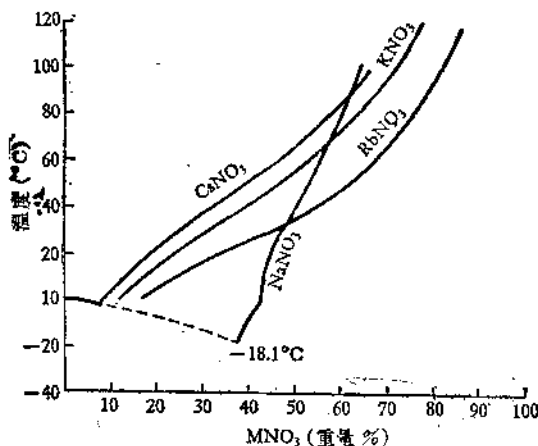


图 3.39 碱金属硝酸盐的溶解度

由图 3.39 可知，碱金属硝酸盐的另一个重要特性，就是它们在水中有较高的溶解度，它们都有比较陡峭的溶解度-温度曲线。

钠、钾、铷和铯的硝酸盐不生成水合物，但能同其它硝酸盐生成复合物。例如， RbNO_3 同 LiNO_3 生成一种 1:1 的复合物，即 $\text{RbNO}_3 \cdot \text{LiNO}_3$ (熔点 191°C)。铷和铯的硝酸盐也能同硝酸生成溶剂合物，例如四方晶型的 $\text{RbNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ (熔点 62°C) 和 $\text{RbNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ (熔点 45°C)、八面体的 $\text{CsNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ (熔点 100°C) 和 $\text{CsNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ (熔点 $32-36^\circ\text{C}$)。还有一种硝酸钡钾 $\text{K}_2[\text{Ba}(\text{NO}_3)_4]$ 也是已知的。

(3) 物理性质

近年来关于碱金属硝酸盐物理性质方面的一个有趣的报道就是人们发现碱金属硝酸盐能够被减压蒸馏。由于它们是离子型化合物，过去人们认为碱金属硝酸盐不可能存在为气态分子；但在压力为 0.005mmHg 下加热时，每种碱金属硝酸盐都能蒸发，并能收集到它们的冷凝物，这种事实表明碱金属硝酸盐的气态分子是存在的。

碱金属硝酸盐的一些物理性质汇列在表 3.85 中。

表 3.85 碱金属硝酸盐的物理性质

性 质	NaNO_3	KNO_3	RbNO_3	CsNO_3
生成热(kcal/mol)	-111.54	-117.76	-117.04	-118.11
熔点($^\circ\text{C}$)	308	334	306	414
初分解温度($^\circ\text{C}$)	380	400	—	600
正常分解温度($^\circ\text{C}$) ¹⁾	529	533	549	584
极化力 (e/r')	1.0	0.57	0.46	0.36
G 值(r 辐射)	0.16	1.38	—	1.44
晶格能(kcal/mol)	176	159	155	145
活化能(kcal/mol)	2.97	3.65	3.48	2.97
摩尔电导($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	55	45	33	46
比电导($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	1.29	0.83	0.64	0.59
	(387°C)	(405°C)	(409°C)	(447°C)
熔点表面张力(dyn/cm)	116.6	110.8	109.0	92.5
生成自由能(kcal/mol)	-87.45	-93.96	—	—
恒压热容(cal/deg · mol)	22.24	23.01	—	—

1) 分解气压为 1 atm 的温度。

从表 3.85 中列出的性质可以看出,碱金属硝酸盐的热稳定性随着碱金属元素原子量的增大而增加。这种规律性可以用“阳离子极化力 (e/r^2)”加以解释,式中 e 是离子电荷, r 是离子半径。硝酸根离子中的电子分布会受到高极化力的小阳离子的影响而变形,因此小阳离子硝酸盐在较低的温度下分解。

碱金属硝酸盐稳定性的另一个有趣的方面是辐射分解。虽然反应机理是比较复杂的,但是在大多数情况下最终产物仍然是氧气和亚硝酸盐。如表 3.85 中 G 值(每吸收 100eV 的 γ 辐射能量所分解的分子数)所表示的,硝酸钠对辐射分解最稳定,而硝酸铯对辐射分解最不稳定。这是由于硝酸钠有最小的自由空间,也即堆积结构最紧密,所以它有最小的 G 值。从上述讨论可以看出,碱金属硝酸盐的热稳定性和辐射稳定性顺序是相反的,也就是说硝酸铯有最高的热稳定性和最低的辐射稳定性。

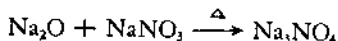
3. 其它的碱金属氮含氧酸盐

(1) 正硝酸盐

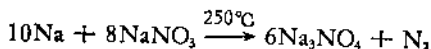
好像磷酸盐、硼酸盐和硅酸盐一样,碱金属硝酸盐也能以所谓正酸盐 M_3NO_4 的形式存在。例如,如同碱金属氧化物同碱金属偏磷酸盐反应生成碱金属正磷酸盐一样:



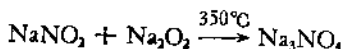
小心地将碱金属硝酸盐同碱金属氧化物共熔,也能发生类似的变化生成碱金属正硝酸盐:



或在 250°C,小心加热 $NaNO_3$ 和金属钠混合物:

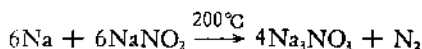


或在 350°C,加热过氧化钠和亚硝酸钠的混合物:



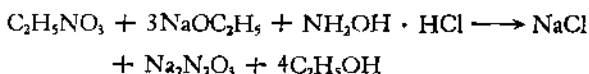
如果这种类比是恰当的话,那么 MNO_3 就应该叫做偏硝酸盐了(但实际上并不如此)。

当将硝酸钠和过氧化钠一起加热时就会生成过氧硝酸钠 Na_3NO_5 。同样在 200°C 金属钠作用于 NaNO_2 ，可以生成正亚硝酸钠 Na_3NO_3 ：



(2) 连二硝酸盐

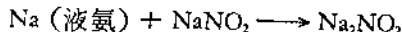
碱金属连二硝酸盐 $\text{M}_2\text{N}_2\text{O}_3$ 是用金属烷氧化物、硝酸乙酯和盐酸羟氨反应来制备的。例如



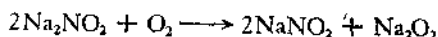
令 NaOC_2H_5 同 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 先进行反应，除去 NaCl 之后，加入硝酸乙酯，即沉淀出白色的连二硝酸钠晶体。将此晶体过滤，并用 H_2SO_4 进行干燥即得产品。

(3) 次硝酸盐

令碱金属亚硝酸盐同溶解在液氨中的碱金属作用，可以制得碱金属次硝酸盐或硝酰化物 M_2NO_2 。例如



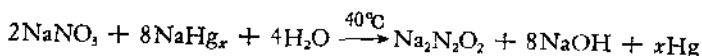
也可电解亚硝酸钠的液氨溶液来制备，在阴极产生次硝酸钠。次硝酸钠是一种黄色固体，在隔绝空气或水蒸气的情况下，加热到 100°C 还是稳定的。但在高于这个温度时则剧烈分解。它对湿气和氧气很敏感，例如



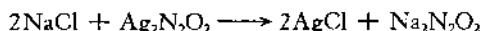
它同卤素反应生成碱金属亚硝酸盐和碱金属卤化物，同吡啶反应生成红色不稳定的加成化合物。

(4) 连二次硝酸盐

令碱金属的汞齐同碱金属硝酸盐在水溶液中反应，可以制得碱金属连二次硝酸盐 $\text{M}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 。例如

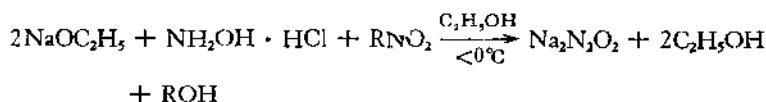


它也可以用 NO 作用于吡啶·钠加成化合物或用 NaCl 同连二次硝酸银反应来制备，例如



如果将新切的钠在 150—180℃ 放在干燥氧化氮(II)中加热,即生成化学式为 NaNO 的产物,它可以叫做亚硝酸钠。它同水反应生成 N_2O , 用乙酸酸化后同 AgNO_3 作用生成 $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 。NO 同钠的液氨溶液反应也可生成类似的产品。

连二次硝酸钠也能用烷氧化钠同盐酸羟氨和烷基亚硝酸盐在无水乙醇中反应来制备:



连二次硝酸钠是一种密度为 $1.728\text{g}/\text{cm}^3$ 的白色晶体,在 300℃ 分解为 Na_2O 、 NaNO_2 和 N_2 。像其它所有碱金属连二次硝酸盐一样,它从水溶液中以水合物的形式 $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 结晶出来,在真空下可以失去它的结晶水。

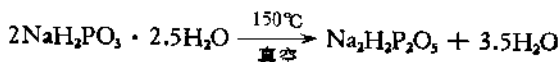
4. 亚磷酸盐

已知亚磷酸 H_3PO_3 是一种二元酸,它的三个氢原子中只有两个能被碱金属原子取代。因此只知道一碱金属正亚磷酸盐 MH_2PO_3 和二碱金属正亚磷酸盐 M_2HPO_3 , 有时它们的化学式也可写成 $\text{MH}(\text{O}_3\text{PH})$ 和 $\text{M}_2(\text{O}_3\text{PH})$, 用以强调亚磷酸的二元酸特征,并表示在分子中存在着一个 $\text{P}-\text{H}$ 单键。

(1) 制备

碱金属正亚磷酸盐可用适当的碱金属氢氧化物来中和亚磷酸而制得。

在真空下将碱金属正亚磷酸盐加热脱水可以制得碱金属焦亚磷酸盐。例如,将正亚磷酸一钠水合物在 150℃ 真空加热即可生成焦亚磷酸钠:



(2) 性质

碱金属亚磷酸盐是一种能溶于水的晶态盐，它们容易被氧化剂氧化成磷酸盐。亚磷酸盐不像次磷酸盐那样能同强碱溶液反应放出氢，但它们仍然是一种强还原剂。将亚磷酸盐加热到约250℃就分解生成磷酸盐和磷化氢。与焦磷酸盐和正磷酸盐不同，亚磷酸盐是有毒的，亚磷酸盐的一些物理性质汇列在表 3.86 中。

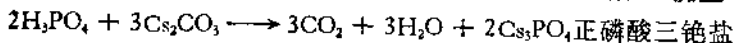
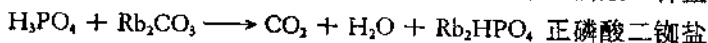
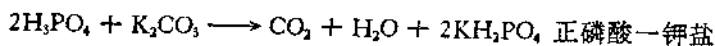
表 3.86 一些低氧化态的磷含氧酸盐的物理性质

盐	生成热 (kcal/mol)	熔点 (°C)	密度 (g/cm ³)	溶解度(g/100cm ³ H ₂ O)	
				25°C	100°C
KH ₂ PO ₄	—	分解	—	220(20°C)	—
NaH ₂ PO ₄ ·2.5H ₂ O	-454.8	42	—	56(0°C)	193(42°C)
NaH ₂ PO ₄	-289.4	—	—	—	—
Na ₂ HPO ₄ ·5H ₂ O	-684.2	200—250, 分解	—	—	—
Na ₂ HPO ₄	-338.0	—	—	454	—
Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	-505.6	—	—	—	—
Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	—	分解	1.823	1.49	5.46(60°C)
Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O	—	250(无水)	1.849	2.35	25

5. 正磷酸盐

磷的最稳定氧化态是+5，最稳定的磷含氧酸盐是磷(V)酸盐。与亚磷酸盐一样，磷酸盐也可分为碱金属正磷酸盐、焦磷酸盐和偏磷酸盐。

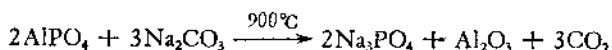
正磷酸是一种三元酸，可依下列反应方程式依次生成一、二或三取代的碱金属盐，例如



上述反应方程式都代表典型的反应，可以用这些反应以实验室规模或工业规模来制备各种碱金属磷酸盐。碱金属磷酸盐中只有钠和钾的磷酸盐有大规模工业生产，其中钠盐比钾盐的生产规模更

大些。正磷酸的三钠盐和一钠盐常用作水的软化剂、洗涤剂、金属除垢剂等；不过碱金属磷酸盐在工业上主要是用来生产多聚磷酸盐，例如三聚磷酸钠。

磷酸三钠也可以用磷酸铝或磷灰石同碱金属的碳酸盐、氢氧化物或硝酸盐在高温下的反应来制备，反应在熔融的条件下进行，可用下列反应方程式表示：



用X射线衍射法研究此晶体后指出，它同商品“磷酸三钠”并不是同一材料，据推测后者可能是 Na_3PO_4 和 NaOH 的复盐，而前者可能是纯 Na_3PO_4 。

碱金属正磷酸盐极易溶于水中，钾盐一般比相应的钠盐有更高的溶解度，但是 KH_2PO_4 却比 NaH_2PO_4 更难溶解一些；另外反常的是 K_2HPO_4 在乙醇中的溶解度很大，而其它钠和钾的正磷酸盐却不具有这种性质。

部分取代的正磷酸盐失去组成水时就生成各种缩合的多磷酸盐，这将在后面再行讨论。如图 3.40 和图 3.41 所示，它们也能生

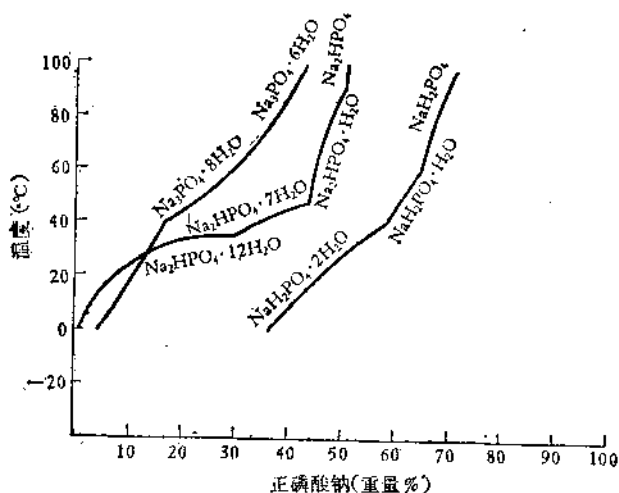


图 3.40 正磷酸钠的溶解度

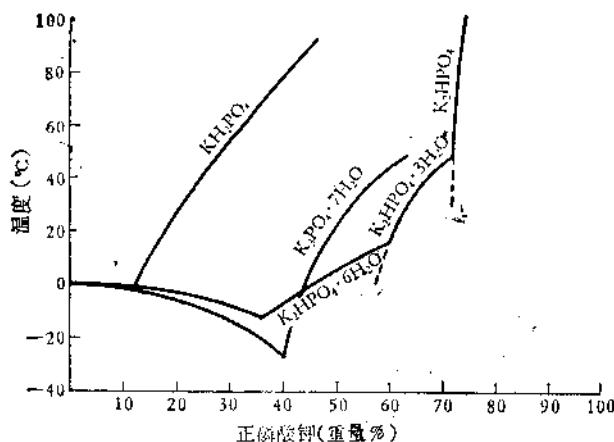
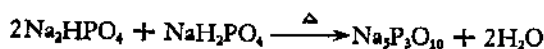
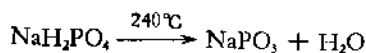
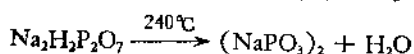
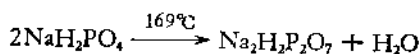
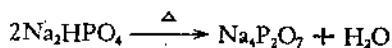


图 3.41 正磷酸钾的溶解度

成若干水合物。它们同 H_2O_2 生成溶剂合物，也能同 BF_3 这样的物质生成加合物。它们还能同其它金属的磷酸盐生成大量的复合磷酸盐。

碱金属一代正磷酸盐 KH_2PO_4 、 RbH_2PO_4 和 CsH_2PO_4 是铁电晶体，其 Curie 点都低于室温。在 Curie 点时 (KH_2PO_4 , -151°C)，介电常数会突然地上升到不正常的高值。人们认为这是在 Curie 点发生了结构从四方晶系到正交晶系的转变。这些晶体都具有压电性，也就是说对晶体施加压力就会产生电流。

当将部分取代的碱金属正磷酸盐加热除去组成水时，会得到多聚磷酸盐，反应按下列简化的反应方程式进行：



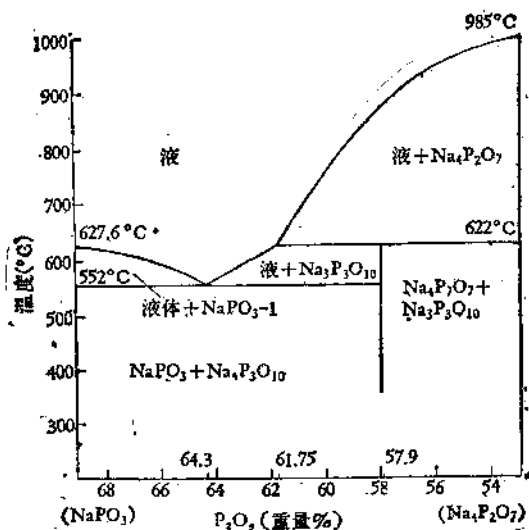


图 3.42 NaPO_3 - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 体系的相图

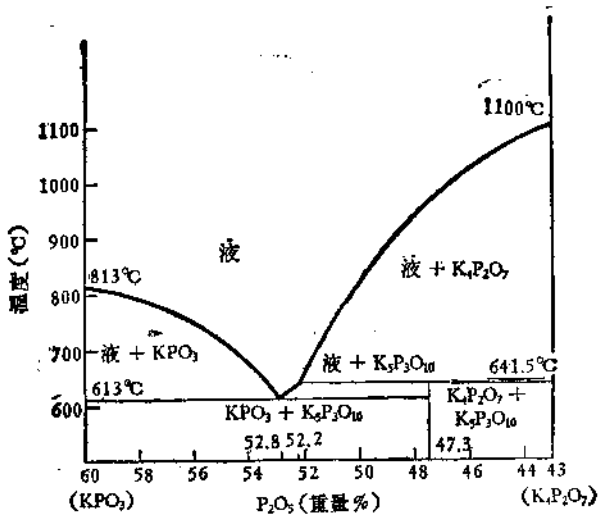


图 3.43 KPO_3 - $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 体系的相图

表 3.87 碱金属正磷酸盐的物理性质

化 学 式	生 成 热 (kcal/mol)	熔 点 (°C)	密 度 (g/cm ³)	空间群及 晶 型	单 胞			
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>z</i>
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	60	1.91	正交	—	—	—	—
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	100(— H_2O)	2.040	正交	—	—	—	—
NaH_2PO_4	—	204(分解)	—	—	—	—	—	—
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	—1266.4	35.1(— $5\text{H}_2\text{O}$)	1.52	正交	—	—	—	—
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—913.3	48.1(— $5\text{H}_2\text{O}$)	1.679	单斜	—	—	—	—
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—560.2	95(— $2\text{H}_2\text{O}$)	2.066	$P2_12_12_1$	10.34	13.64	16.98	16
Na_2HPO_4	—417.4	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	—1309.0	73.3—76.7(分解)	1.62	$P3C1$	12.02	—	12.66	—
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	—	100	—	八面体	—	—	—	—
Na_3PO_4	—460	—	2.536	—	—	—	—	—
KH_2PO_4	—362.7	252.6	2.338	$F42d$	10.534	—	6.959	8
K_2HPO_4	—425.6	—	—	—	—	—	—	—
$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	—	45.1	—	—	—	—	—	—
K_3PO_4	—	1340	2.564	正交	—	—	—	—
RbH_2PO_4	—	—	—	$F42d$	7.58	—	7.28	4
CsH_2PO_4	—	—	—	$B2mm$	4.80	6.25	14.65	4

这些反应的生成物依次叫做焦磷酸四钠、焦磷酸二钠(或酸式焦磷酸钠)、偏磷酸钠和三聚磷酸钠(或三磷酸钠)。这些反应的复杂性将在后面详细地加以讨论。钠和钾的多聚磷酸盐间的相互关系绘示于图 3.42 和图 3.43 中。混合的钠-钾多聚磷酸盐体系的类似相图也已被研究过。

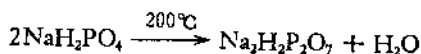
碱金属二取代正磷酸盐在有氟化物或铬酸盐存在下进行低温阳极氧化也能生成过氧磷酸盐。已得到两种类型的化合物 M_2HPO_5 和 $M_4P_2O_8$ ，在高 pH 值条件下有利于生成后一类化合物。 $K_4P_2O_8$ 、 $Rb_4P_2O_8$ 、 $Cs_4P_2O_8$ 和 K_2HPO_5 的制备产率颇高， Cs_2HPO_5 较不稳定，钠盐不生成过氧磷酸盐。

碱金属正磷酸盐的物理性质汇列在表 3.87 中。

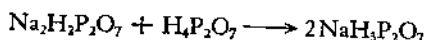
6. 焦磷酸盐

历史上制得的第一个最简单的多聚磷酸盐是焦磷酸四钠，它是将正磷酸二钠加热脱水而制得的。常见的低温态焦磷酸四钠有时被叫做 $Na_4P_2O_7$ -V，在 410°C 可以转变成另一种形式， $Na_4P_2O_7$ -III，在 520°C 又转变为一种新的形式， $Na_4P_2O_7$ -I，这后一种形式在低于熔点 985°C 时是安定的。所有以上的转变都是可逆的，只有 $Na_4P_2O_7$ -V 出现在 410°C 以下(可以参看图 3.44)。

用碱部分中和焦磷酸时可以生成几种其它焦磷酸盐；例如，在 200°C 左右使正磷酸一钠小心地脱水可以制得焦磷酸二氢二钠：



$Na_2H_2P_2O_7$ 同 $H_4P_2O_7$ 反应可以制得焦磷酸一钠。



单独分离出这个化合物是困难的，因为它极易溶解于水，并且还因为无论是水或甲醇都可以使它又变成二钠盐。

焦磷酸三钠能生成无水盐 $Na_3HP_2O_7$ 、一水合物 $Na_3HP_2O_7 \cdot$

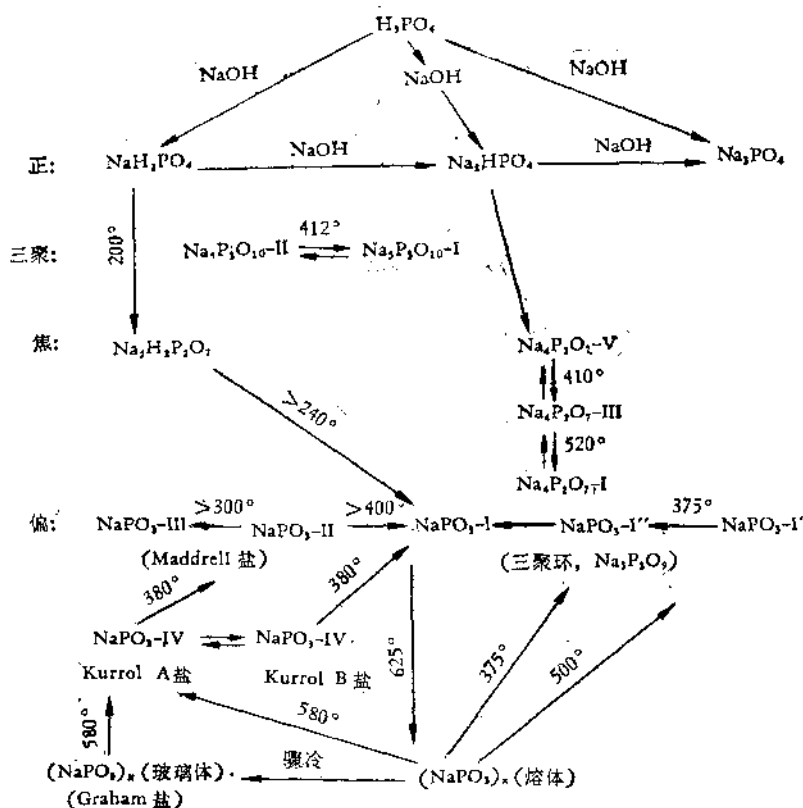
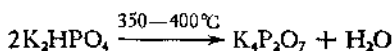


图 3.44 无水磷酸钠间的转化
(摄氏温标)

H_2O 或九水合物 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。而焦磷酸四钠只生成一种十水合物 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，焦磷酸二氢二钠也只生成一种六水合物 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

对应的焦磷酸钾是已知的，但常需用不同的方法来制备。工业上重要的焦磷酸四钾可令 K_2HPO_4 在 $350\text{—}400^\circ\text{C}$ 脱水来制备：



不过与用来制备钠盐的方法不同，焦磷酸二氢二钾一般不能用 KH_2PO_4 小心脱水的方法来制备，因为 $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 会很快地转变成偏磷酸钾(KPO_3)。要制备焦磷酸二氢二钾时，一般先将 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液酸化至 $\text{pH}4.5$ ，¹⁸ 然后加入酒精可使 $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 以一水合物的形式沉淀出来。如果将 $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 于 155°C 加热就会转变成无水盐。在浓 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液中加入酒精是析出焦磷酸四钾三水合物 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的最好方法。

除了以上介绍的水合物外，焦磷酸四碱金属盐还能同过氧化氢生成溶剂合物，常见的是 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 。

铷和铯的焦磷酸盐可以用通常的方法来制备。将正磷酸二氢铯在 $250-270^\circ\text{C}$ 脱水可制得焦磷酸二氢二铯。将乙醇加到 $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的乙酸溶液中也制得焦磷酸二氢二铯。焦磷酸四铷和焦磷酸四铯可以采用加热相应的正磷酸二氢盐的方法来制备。

碱金属焦磷酸盐都是水溶性的盐，其溶解度随温度变化的关系绘示在图 3.45 中。焦磷酸四钾特别易溶，因而常被选作液体清洁剂用的磷酸盐。

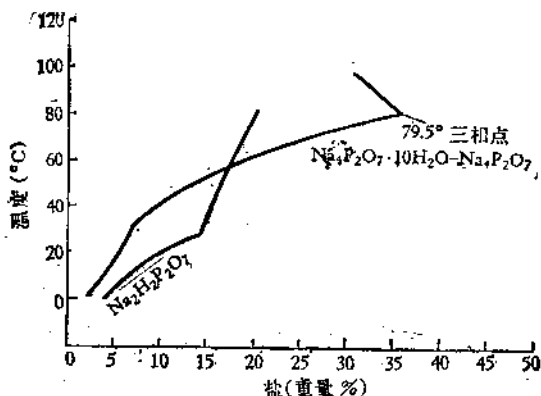


图 3.45 碱金属焦磷酸盐的溶解度

碱金属焦磷酸盐的物理性质汇列在表 3.88 中。

表 3.88 碱金属焦磷酸盐的物理性质

化 学 式	生 成 热 (kcal/mol)	熔 点 (°C)	密 度(g/cm ³)	单 胞				
				空间群	z	a	b	c
NaH ₂ P ₂ O ₇ ·H ₂ O	- 670.6	—	—	—	—	—	—	—
NaH ₃ P ₂ O ₇	- 602.7	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O	- 1085.5	220(-H ₂ O)	1.85	C2/c	4	14.11	7.03	13.50
Na ₄ H ₂ P ₂ O ₇	- 663.4	—	—	—	—	—	—	—
Na ₄ HP ₂ O ₇ ·9H ₂ O	- 1135.7	—	—	P2 ₁ /a	4	8.59	31.65	6.13
Na ₃ HP ₂ O ₇ ·H ₂ O	- 788.2	—	—	—	—	—	—	—
Na ₃ HP ₂ O ₇	- 711.4	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	- 1468.2	93.8(-H ₂ O)	1.815—1.836	I2/c	4	17.93	6.96	14.85
Na ₄ P ₂ O ₇	- 760.8	880	2.534	—	—	—	—	—
K ₂ H ₂ P ₂ O ₇ ·0.5H ₂ O	—	—	—	C2/c	8	17.92	7.01	14.27
K ₂ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	—	180(-2H ₂ O)	2.33	—	—	—	—	—

7. 偏磷酸盐

正磷酸二氢钠脱水可以生成偏磷酸钠。不过如图 3.44 所示,碱金属偏磷酸盐的复杂性在于由脱水生成产品的类型严格地取决于所采用的条件,这是在 1833 年由 Graham 和后来 Maddrell 发现的。他们指出,不溶性的偏磷酸钠是在比较低的温度,即 500°C 以下脱水的产物;如果在高温下熔融 NaH_2PO_4 ,使它脱水后骤冷,就会生成具有吸湿性和水溶性的偏磷酸盐玻璃体。易溶性的偏磷酸盐常叫做 Graham 盐,而不溶性的偏磷酸盐则常叫做 Maddrell 盐。如果把熔融物在 $550\text{--}650^{\circ}\text{C}$ 保持一段时间,并用偏磷酸盐的晶粒作籽晶来引发结晶作用,则偏磷酸盐即从它的过冷状态固化,形成在水中有限溶解的纤维状物质,这种类型的偏磷酸盐常叫做 Kurrol 盐。一般说, Kurrol 钾盐的制法比相应的钠盐要简单些,因为把正磷酸一钾简单地加热到 150°C 就可以制得。 KH_2PO_4 在约 200°C 时相当快地失水,在 258°C 时加速地失水。在高于 150°C 时任何可能生成的 $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 都会被转化成 Kurrol 钾盐,这个转化过程在 230°C 时进行得十分快速。

在图 3.44 中,写为 $\text{NaPO}_3\text{-II}$ 和 $\text{NaPO}_3\text{-III}$ 的化合物是 Maddrell 盐的两种不同形式,它们是微晶体或非晶态固体。 $\text{NaPO}_3\text{-III}$ 是低温型的 Maddrell 盐,而 $\text{NaPO}_3\text{-II}$ 是高温型的 Maddrell 盐。图 3.44 中的 $\text{NaPO}_3\text{-IV}$ 是 Kurrol 盐。所有这些化合物都难溶于水,或者说得更恰当一些,它们在水中的溶解速度都很慢。

X 射线研究指出,钠、钾、铷和铯的 Kurrol 盐都是单斜系晶体,并且都是以 PO_4 四面体通过共用氧原子而联结起来的长 P--O--P 聚合链所组成的。Maddrell 盐的结构与此相类似,但在链的重复方式上有所区别。实际上 Kurrol 盐是由两个沿着螺旋轴反向缠绕的链组成的,而 Maddrell 盐的链却不是螺旋状的。

各碱金属偏磷酸盐的熔化热顺序^[43]如下:



其中 NaPO_3 、 RbPO_3 和 CsPO_3 的熔化热及熔化温度数据见表

3.89. 表 3.90 汇列了一些碱金属偏磷酸盐的结构性质。

表 3.89 碱金属偏磷酸盐的熔化热和熔化温度

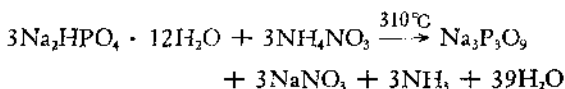
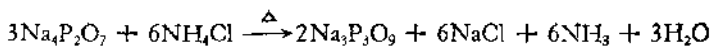
盐	熔化热(kcal/mol)	熔化温度(°C)
NaPO ₃	4.13	627
RbPO ₃	0.765	810
CsPO ₃	1.96	736

表 3.90 碱金属偏磷酸盐和多聚磷酸盐的结构性质

化 学 式	晶 格 常 数							角 P O P (°)
	空间群	z	β (°)	a	b	c	形式	
(NaPO ₃) _n Maddrell 盐	$P2_1/n$	12	93.3	15.30	6.96	7.05	三 链	—
(NaPO ₃) _n Kurrol A 盐	$P2_1/n$	8	92	12.12	6.20	6.99	螺旋形	124, 136
(NaPO ₃) _n Kurrol B 盐	$P2_1/n$	8	85.7	11.37	6.01	7.63	螺旋形	137
Na ₃ P ₃ O ₉ · 6H ₂ O	PT	2	91.0	9.50	11.03	7.98	—	—
Na ₃ P ₃ O ₉ · 1.5H ₂ O	$A2_122$	8	—	11.05	20.70	8.01	—	—
Na ₃ P ₃ O ₉ · H ₂ O	$Pmcn$	4	—	8.53	13.21	7.58	—	123
Na ₃ P ₃ O ₉	$Pmcn$	4	—	7.93	13.14	7.75	—	127
(Na ₂ HP ₃ O ₇)	$P\bar{1}$	2	—	7.72	6.76	7.11	—	131
Na ₄ P ₄ O ₁₃ · 4H ₂ O(单斜)	$P2_1/a$	2	92.3	9.67	12.36	6.17	—	133
Na ₄ P ₄ O ₁₃ · 4H ₂ O(三斜)	$P\bar{1}$	1	107.0	6.652	9.579	6.320	—	138
Na ₂ H ₂ P ₄ O ₁₁	$P1$	8	90.0	18.74	14.79	7.03	—	—
(KPO ₃) _n	$P2_1/a$	8	78.5	14.02	4.54	10.28	双 链	131
(RbPO ₃) _n	$P2_1/n$	4	96.3	12.12	4.23	6.48	双 链	129
(CsPO ₃) _n	$P2_1/n$	4	83	12.71	4.32	6.83	双 链	—
Na ₃ P ₃ O ₉ -I	$C2/c$	4	112	9.61	5.34	19.73	短 链	121.8
Na ₃ P ₃ O ₉ -II	$C2/c$	4	93.0	16.00	5.24	11.25	短 链	121.5

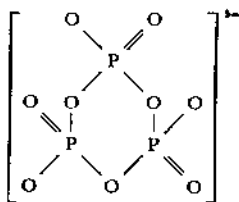
8. 三偏磷酸盐

将 Graham 盐在 520—530°C 加热数小时, 就生成一种结晶很好的易溶于水的偏磷酸钠, 这就是人们熟悉的商品三偏磷酸钠 Na₃P₃O₉, 在工业上它是由 NaH₂PO₄ 在 500—600°C 脱水制得的, 也可以加热焦磷酸钠和氯化铵或磷酸氢二钠和硝酸铵的混合物来制备三偏磷酸钠。反应方程式如下:



三偏磷酸钠易溶于水，并且以六水合物的形式 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 由水溶液中重结晶。已制得钾、铷和铯的三偏磷酸盐。

X-射线分析、核磁共振、电导测定、分子量测量以及其它实验证明，三偏磷酸钠是一个环状的三聚物，其中含有三个正一价的钠离子和一个负三价的磷、氧原子交替排列的六元环状三偏磷酸根离子：



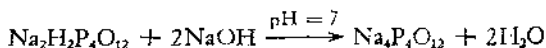
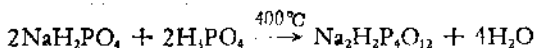
如图 3.44 所示，三偏磷酸钠 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 有三种晶型。所有这三种晶型，都可从水中生成六水合物或一水合物晶体，或者脱水生成无水盐晶体。将其溶液在 30°C 蒸发，可得倍半水合物 $2\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。也曾制得过化学式为 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 的过氧化氢溶剂合物。

除了不同形式的 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 外，小心蒸发 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比例合适的正磷酸盐溶液，可以制得三偏磷酸氢二钠 $\text{Na}_2\text{HP}_3\text{O}_9$ 。也曾制得过一种混合的钠钾三偏磷酸盐 $\text{Na}_9\text{K}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_4$ ，以及一种碱金属三偏磷酸盐同另一种金属三偏磷酸盐的许多复盐。

表 3-90 汇列了三偏磷酸盐的结构性质。

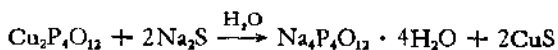
9. 四偏磷酸盐

如果把等摩尔的磷酸二氢钠和磷酸在 400°C 加热，并把熔体慢慢冷却，就生成了化学式为 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ 的晶体，这就是四偏磷酸二氢二钠，令它同 NaOH 溶液反应，可以转变成四偏磷酸四钠：



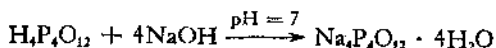
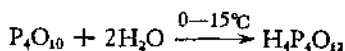
可以用 NaCl 将四偏磷酸四钠从溶液中盐析出来。

制备四偏磷酸四钠的经典方法,是先将 CuO 同稍微过量的磷酸在 400°C 加热,制备出四偏磷酸铜,然后令它同以脱氧的水配成的 Na_2S 溶液反应:



将溶液加热浓缩,再加入乙醇或丙酮,就可以沉淀出四水合四偏磷酸四钠。

另一个工业制法是,在温度不超过 150°C 时,将 P_4O_{10} 小心溶解在水中,得到四偏磷酸,然后用 NaOH 中和到 pH 为 7。反应方程式如下:



可用 NaCl 将四水合四偏磷酸四钠 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 由溶液中盐析出来。

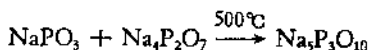
同碱金属的三偏磷酸盐相似,碱金属的四偏磷酸盐也具有环状结构,其中阴离子是磷原子和氧原子交替排列构成的八元环。已知四偏磷酸盐有两种不同的结晶形式,类似于环状有机分子所具有两种构象:椅型和船型。由铜盐制得的 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 是椅型的,而由 P_4O_{10} 低温水解然后中和而制得的 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 是船型的。 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和无水的 $\text{K}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 都有这两种构象,但无水的 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 只有椅型的。在水溶液中,船型会慢慢地转变为椅型。碱金属四偏磷酸盐体系中还有 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等其它水合物。

1953 年有人报道了一种二维纸上层析分离法。用来区别链状磷酸盐和环状磷酸盐。这种技术同离子交换淋析技术联合起来,已查明有比四偏磷酸盐聚合度还高的大环七偏磷酸盐和八偏

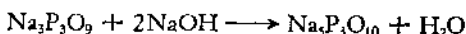
磷酸盐。

10. 三聚磷酸盐

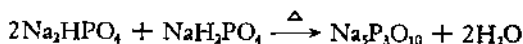
自从 Graham 观察到偏磷酸钠 60 多年以后, 又制得了一种新的磷酸盐。它是把 Graham 偏磷酸钠和焦磷酸四钠放在一起熔融后再使熔体慢慢冷却而制得的。这种新磷酸盐就是三聚磷酸钠(或简称三磷酸钠), 由于广泛用作锅炉水处理剂、钻井泥浆分散剂等, 故它是迄今工业生产中最重要碱金属磷酸盐; 它的化学式是 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$, 其产量在当前国际市场上碱金属磷酸盐中约占 70%。该盐是按下列反应方程式生产的:



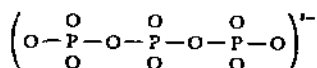
或令 NaOH 同三偏磷酸钠反应:



令磷酸氢二钠同磷酸二氢钠的混合物加热脱水, 也可得到三磷酸钠:



三磷酸钠是含有下列阴离子的链状磷酸盐:



它有两种无水的晶态盐, I 型(高温变体)和 II 型(低温变体)。另外还有一种六水合物 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。这些化合物的生成也已在图 3.44 中表示出来了, 表 3.90 也已汇列了多聚磷酸盐的结构性质。

11. 取代磷酸盐

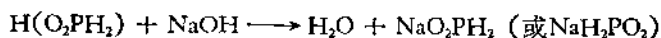
在磷酸盐结构中的氧原子可被其它电负性原子如氟或硫所取代。例如用 PSCl_3 或 P_2S_5 同 NaOH 溶液反应可以制得一硫代磷酸钠 $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$, 在 P_2S_5 — NaOH 反应的适当条件下可得 $\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2$ 。在同 P_2S_5 的反应中用 NaHS 代替 NaOH , 可以生成三硫代磷酸钠 Na_3POS_3 ; P_2S_5 同 Na_2S 反应可制得全硫取代的四硫代磷

酸钠 Na_4PS_4 。所有碱金属硫代磷酸盐都容易水解，生成碱金属磷酸盐和 H_2S 。

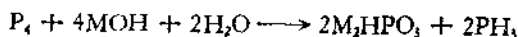
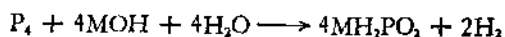
也可以用氟原子取代磷酸盐结构中的氧原子，从一氟磷酸钠 $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ 到六氟磷酸铯 CsPF_6 的碱金属氟磷酸盐都是已知的化合物。

12. 次磷酸盐和连二磷酸盐

用碱金属氢氧化物或碳酸盐中和次磷酸 H_3PO_2 时，若只有一个氢原子被取代，就生成次磷酸盐：



碱金属次磷酸盐通常可用单质磷同碱金属氢氧化物溶液的反应来制备。这个反应也可以生成碱金属亚磷酸盐和磷化氢。用反应方程式表示如下：

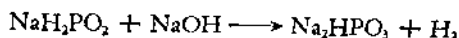


所有次磷酸盐都是比较无毒、易溶于水和乙二醇的白色晶状物质，如表 3.91 所示。

表 3.91 碱金属次磷酸盐的溶解度

溶 剂	温度(°C)	溶解度 (g/100g 溶剂)	
		NaH_2PO_2	KH_2PO_2
水	25	100.0	200
	100	667.0	330
乙二醇	25	33.01	—
丙二醇	25	9.70	—

碱金属次磷酸盐很容易被氧化，也就是说，它们都是很好的还原剂。加热时它们会分解生成磷化氢、磷、亚磷酸盐、磷酸盐等。它们也能被氢氧根离子所分解：



因此，用单质磷同碱金属氢氧化物反应来制备碱金属次磷酸盐时

产率总是很低的。

虽然碱金属次磷酸盐在一些时期曾被用作药物，但它的最有希望的工业用途是在“化学镀镍”中用作还原剂，它们能把水溶液中的镍盐还原成金属镍而沉积在对此还原反应有催化作用的金属的表面上，形成坚实无孔的镀层。这些镀层有高的含磷量，这种化学镀镍可应用于镀铁、铝以及其它一些有选择性的金属。例如，曾用于大的罐体内壁镀镍。

碱金属连二磷酸盐是用碱金属氢氧化物中和磷酸或用氧化剂如亚氯酸钠、次氯酸钠、高锰酸盐、过氧化物等的水溶液氧化单质磷来制备的。钠盐 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 因有较低的溶解度而沉淀出来。连二磷酸四钠是用 Na_2CO_3 中和连二磷酸二氢二钠来制备的，它以十水合物 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的形式从溶液中析出。其它碱金属连二磷酸盐还有一取代盐、三取代盐和二聚物 $\text{M}_3\text{H}_5(\text{P}_2\text{O}_6)_2$ 以及不同碱金属或碱金属与其它金属生成的混合连二磷酸盐，如 $\text{Na}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{K}_2\text{CoP}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{K}_6\text{CoH}_8(\text{P}_2\text{O}_6)_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{K}_3\text{NiP}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_6\text{NiH}_8(\text{P}_2\text{O}_6)_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 等。

如图 3.46 所示，连二磷酸钠在冷水中是不易溶解的；如果是连二磷酸四钠，在热水中溶解度也增加不大。另一方面，如表 3.92 所示，在水中连二磷酸钾却比连二磷酸钠易溶得多。

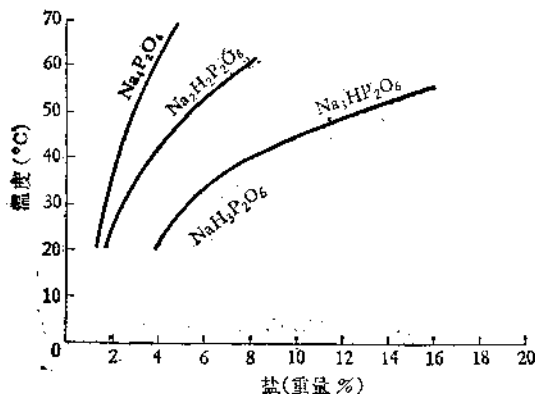


图 3.46 连二磷酸钠的溶解度

表 3.92 连二磷酸钾的溶解度

盐	温度(°C)	溶解度 (g/100gH ₂ O + 盐)
K ₂ P ₂ O ₆	20	80.0
K ₂ HP ₂ O ₆	20	66.7
K ₂ H ₂ P ₂ O ₆	20	24.8
	热	50.0
KH ₂ P ₂ O ₆	20	40.0
	热	66.7
K ₃ H ₂ (P ₂ O ₆) ₂	20	28.6
	热	55.6

碱金属连二磷酸盐很难被氧化, 只有重铬酸盐或高锰酸盐能将它们氧化。另一方面, 它们在酸性溶液中很容易水解成相应的亚磷酸盐和磷酸盐。

碱金属连二磷酸盐具有对称结构, 其中有一个 P—P 键而没有 P—H 或 P—O—P 键, 它的结构类似于碱金属连二硫酸盐。

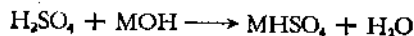
3.6.10 硫酸盐、亚硫酸盐和硫代硫酸盐

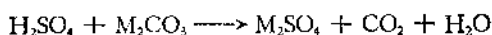
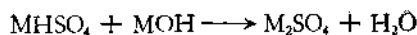
钠、钾、铷和铯的硫酸盐构成了在种数上能同磷酸盐不相上下的一类化合物。由于硫和氧是周期表中的同族元素, 它们在许多化合物中可以互相取代, 因而可能生成的阴离子在种数上就大大增加了。

1. 碱金属硫酸盐和酸式硫酸盐

碱金属的硫酸盐有两类: 一类是中性硫酸盐 M₂SO₄, 其水溶液呈中性; 还有一类是酸式硫酸盐 MHSO₄, 因为 HSO₄⁻ 有较大的电离常数 (HSO₄⁻ ⇌ H⁺ + SO₄²⁻, K = 1.2 × 10⁻²), 故溶液呈强酸性。

可以用多种方法来生成碱金属硫酸盐, 其中最简单的方法是用硫酸来中和一种碱金属氢氧化物或碳酸盐:





式中M代表 Na、K、Rb 或 Cs。

碱金属的酸式硫酸盐都是易溶于水的，但图 3.47 中只列出了 KHSO_4 的曲线。

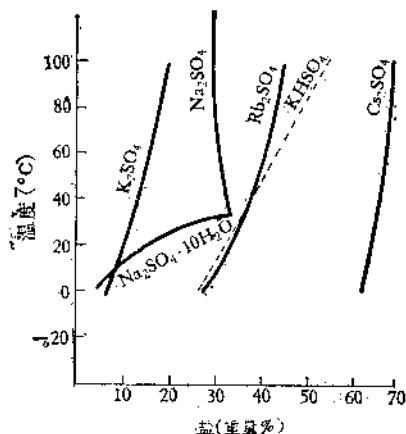
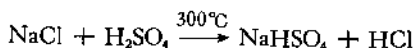
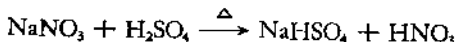


图 3.47 碱金属硫酸盐的溶解度

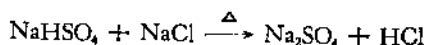
如前所述，硫酸同碱金属氯化物在高温下反应产生 HCl ，副产物是该金属的酸式硫酸盐。例如将浓硫酸同 NaCl 混合，在适当的温度下加热，第一步反应是：



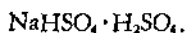
过去曾用硫酸同 NaNO_3 在加热下的反应来制备 HNO_3 ：



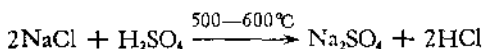
副产物 NaHSO_4 可用来同 NaCl 在强热下发生第二步反应，产生 HCl ，并转变成正盐 Na_2SO_4 ：



从溶液中结晶出碱金属酸式硫酸盐时，溶液的酸性必须很强。析出盐的性质同硫酸的浓度有关，例如 NaHSO_4 是从 65% 的硫酸溶液中析出的，而从浓度高于 85% 的硫酸溶液中析出的却是



将上述两步反应合并,可用下面生成 Na_2SO_4 的总反应方程式来表示:



这就是在工业上生产 HCl 的基本反应。在温度为 500—600℃ 时,将硫酸滴加在松散铺开的 NaCl 上,热 HCl 气体从反应炉中导出,可用水淋洗吸收,以生成盐酸,也可以导入使用 HCl 的反应器中,令参加反应。剩下的硫酸钠冷却结块,常叫做“盐饼”。其它碱金属硫酸盐 K_2SO_4 、 Rb_2SO_4 和 Cs_2SO_4 , 也可以用硫酸作用于碱金属氯化物的方法来制备。

在 HCl 的工业生产中,由于热 HCl 气体的强腐蚀性,需要使用高度抗腐蚀的管道和阀门,因此在碱金属硫酸盐的生产中,其它的生产方法更加引人注意。在自然界中有不少的碱金属硫酸盐矿物,从这些矿物中分离硫酸钠或硫酸钾的方法,将随各种矿物的性质不同而异。例如,从钙芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$) 或钾石膏 ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 矿物中分离碱金属硫酸盐时,只用水浸取就可以同难溶的 CaSO_4 分离,获得可溶性硫酸盐 Na_2SO_4 或 K_2SO_4 的晶体。对于其它一些矿物,为了分离碱金属硫酸盐,需要根据有关的相图来决定操作方法,包括分级结晶或复分解反应。

如表 3.93 所示^[43], K_2SO_4 、 Rb_2SO_4 和 Cs_2SO_4 在水中的溶解度,随着碱金属元素原子量的增大而增加。

表 3.93 K_2SO_4 、 Rb_2SO_4 和 Cs_2SO_4 的溶解度(重量%)

盐	温 度 (°C)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
K_2SO_4	6.95	—	—	11.6	13.3	14.62	15.81	17.45	18.75	19.15	19.50
Rb_2SO_4	26.7	29.9	32.5	34.8	36.9	38.7	40.25	41.65	42.85	44.10	45.05
Cs_2SO_4	62.5	63.4	64.1	64.8	65.4	66.1	66.75	67.25	67.80	68.25	68.80

对于硫酸钠同其水合物 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的体系来说,存在着十分有趣的溶解度关系。在温度高于精确的转变点

32.384℃时，硫酸钠常以无水盐的形式结晶出来，无水硫酸钠的溶解度具有负的温度系数，从35℃时的49.4g/100g水降至100℃的42.7g/100g水；而十水合硫酸钠的溶解度却有正的温度系数，从0℃时的5g/100g水升至30℃时的40g/100g水，这就是在图3.47中在转变点硫酸钠具有最大溶解度的原因。硫酸钠七水合物是一种介稳型盐，其溶解度（在图3.47中用虚线表示）从0℃的19.6g/100g水增加到20℃的54.7g/100g水。七水合物与无水盐的两条溶解度曲线在24.4℃处相交，高于这个温度时七水合物可以转变成无水盐，低于24.4℃时七水合物只能转变成十水合物。

同高温时分解的碱土金属硫酸盐相比，碱金属硫酸盐的热稳定性是比较高的。例如，硫酸钠在884℃熔化，硫酸钾在1069℃熔化，这两种硫酸盐加热至高温时都挥发而不分解； Rb_2SO_4 在1200℃加热两小时，失重6.29%， Cs_2SO_4 在同样条件下失重13.89%。

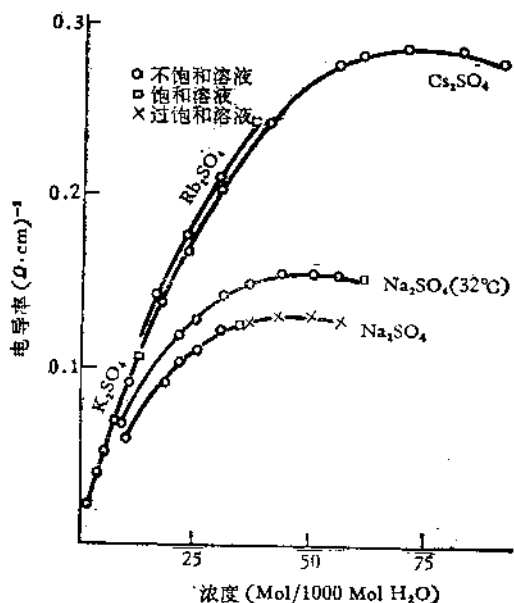


图 3.48 碱金属硫酸盐溶液导电性的等温线

碱金属硫酸盐浓溶液的导电性(25℃)绘示在图 3.48^[44] 中。
碱金属硫酸盐的物理性质汇列在表 3.94 中。

表 3.94 碱金属硫酸盐的物理性质

化学式 ^①	生成热 (kcal/mol)	熔点(℃)	密度 (g/cm ³)	磁化率 $\chi(\text{cgs} \times 10^6)$	晶型
NaHSO ₄ ·H ₂ O	- 339.2	58.5	2.103	—	单斜
NaHSO ₄	- 269.2	>315	2.435	—	三斜
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	-1033.48	32.38 ¹⁾	1.464	-184.0	单斜
Na ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	—	24.4 ¹⁾	—	—	正交或四面体
Na ₂ SO ₄	- 330.9	884	2.68	- 52.0	正交
KHSO ₄	- 276.8	214	2.322	- 49.8	正交
K ₂ SO ₄	- 342.7	1069	2.662	- 67.0	六方或正交
RbHSO ₄	- 273.7	—	2.892	—	正交
Rb ₂ SO ₄	- 340.5	1060	3.613	- 88.4	正交或六方
CsHSO ₄	- 274.0	分解	3.352	—	正交
Cs ₂ SO ₄	- 339.4	1010	4.243	-116.0	正交或六方

1) 转变点。

2. 复合硫酸盐

从前述碱金属硫酸盐的矿物可以看出, 碱金属硫酸盐有同其它硫酸盐生成复盐的强烈倾向。首先, 硫酸钾和硫酸钠都能生成许多含有溶剂合 H₂SO₄ 分子的化合物: 如 3K₂SO₄·H₂SO₄, 5K₂SO₄·3H₂SO₄, 4K₂SO₄·3H₂SO₄, 3Na₂SO₄·H₂SO₄, Na₂SO₄·2H₂SO₄, Na₂SO₄·3H₂SO₄ 和 2Na₂SO₄·9H₂SO₄ 等, 这类复盐同酸式盐是很难区分的。碱金属硫酸盐和碱土金属硫酸盐之间的各种复盐是海生盐类矿物的典型矿物。有一类复盐叫做矾, 它是由碱金属硫酸盐和 +3 价离子如 Al³⁺、Fe³⁺ 等金属的硫酸盐在一起结晶而生成的, 矾的化学式为 M^IM^{III}(SO₄)₂·12H₂O。比较典型的矾有 KAl(SO₄)₂·12H₂O、NaCr(SO₄)₂·12H₂O、RbFe(SO₄)₂·12H₂O 等。矾可以取代硫生成硒矾, 即 KAl(SeO₄)₂·12H₂O; 其中一个硫酸根离子也可被其它酸根离子取代, 例如 K₂BeF₄·Al₂(SO₄)₃·24H₂O。

矾类有形成规则的立方大块晶体的倾向, 这些矾都是同晶

表 3.95 矾在水中的溶解度

矾	溶解度 (g/100gH ₂ O)			
	0℃	30℃	60℃	熔 点
KAl(SO ₄) ₂	2.87	7.74	19.85	54.45(92.5℃)
RbAl(SO ₄) ₂	0.71	2.12	6.89	58.5(109℃)
CsAl(SO ₄) ₂	0.21	0.60	1.96	62.0(122℃)

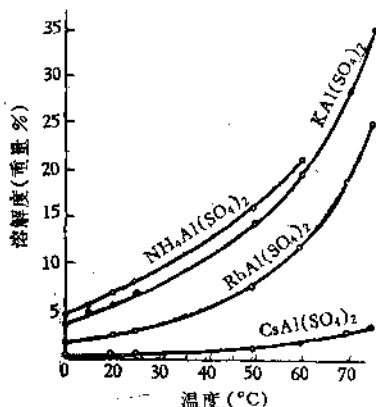


图 3.49 矾在水中的溶解度

型的, 如表 3.95 和图 3.49 所示, 钾矾、铷矾和铯矾相比, 它们在水中的溶解度随碱金属元素原子量的增大而递减, 利用这个性质可以从铷和钾中分离铯。

表 3.95 中的熔点也是矾的转变点, 矾的熔点随碱金属元素原子量的增大而升高, 另外, 矾的熔点还随 +3 价金属离子不同而变化, 铝矾是最稳定的。表 3.96 给出

各种铯矾具有 300mmHg 蒸气压时的离解温度。

表 3.96 铯矾的离解温度

铯 矾	Al	Ti	V	Cr	Fe
原子体积	10.2	9.3	8.8	7.7	7.1
蒸气压为 300mmHg 时的离解温度(℃)	99.52	92	85	84	76.5

如表 3.96 所示, 矾的稳定性似乎同 +3 价金属的原子体积有关系, 金属的原子体积愈大所形成的铯矾愈稳定。

虽然所有的矾都是立方晶系的, 但是围绕 +3 价离子的水分子的排列却随着 +1 价离子的大小而变化, 根据这种变化把矾类分

成 α -型、 β -型 或 γ -型。 α -型矾是由中等大小的 +1 价金属离子, 如钾和铷形成的。12 个水分子中的 6 个水分子聚集在铝原子周围, 形成八面体离子 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 另外 6 个水分子把八面体离子 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、四面体离子 SO_4^{2-} 和一价碱金属离子联结起来, 每个水分子按键的四面体排布而同两个氧原子、一个碱金属离子和一个铝离子相联结。

较大的碱金属离子, 如铯离子形成 β -型矾, 其中围绕铯离子的水分子同其它基团的距离较 α -型矾为近, 而硫酸根离子又比其它基团更接近于铯离子。钠离子形成 γ -型矾, 围绕钠离子的水分子同其它基团的距离较 α -型矾为远, 而硫酸根离子同钠离子的距离则更缩短了。

碱金属还可以形成同矾类近似的另一系列硫酸复盐, 其中含有一个 +2 价的金属离子, 通式为 $\text{M}_2\text{M}''(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 这些化合物中为人们所熟悉的为软钾镁矾 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。还有以 Na、K、Rb 和 Cs 作为 +1 价阳离子和 Ni、Co、Fe、Cu、Mn、Zn、V、Cd 等作为 +2 价阳离子所形成的一系列复盐, 都是同软钾镁矾为同晶的单斜系晶体。在这类复盐中的一些化合物具有鲜艳的颜

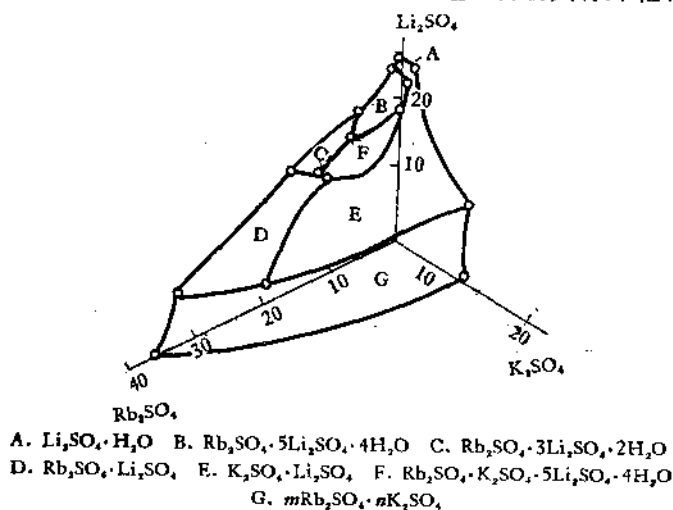


图 3.50 25°C, Li_2SO_4 - K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2O 体系的溶解度图

色, 例如 $\text{Rb}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 呈橙色, $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 呈红色, $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 呈淡蓝色, $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 呈绿色等。这类复盐易溶于水, 并像矾类一样, 在水中完全离解。

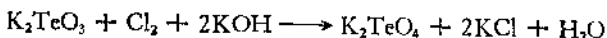
还有其它类型的复盐, 例如 $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 式中 M 代表 Rb 或 Cs^[45]。研究了 25℃ 时的 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--Rb}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ 体系^[46], 它的溶解度图如上页图 3.50 所示。在这个体系中, 能够生成许多种复盐, 其中最复杂的一种复盐是 $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

3. 硒酸盐和碲酸盐

由于硒和碲与硫是同族元素, 碱金属硒酸盐和碲酸盐十分类似于碱金属硫酸盐。

硒酸 H_2SeO_4 能形成碱金属的硒酸盐 M_2SeO_4 和酸式硒酸盐 MHSeO_4 。硒酸盐具有同硫酸盐相似的结构, 硒酸钠像硫酸钠一样也可形成十水合物 $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

在水溶液中用碱金属氢氧化物中和碲酸 $\text{Te}(\text{OH})_6$, 可以制得碱金属碲酸盐 $\text{M}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ ^[47]。在碲酸中全部氢原子被碱金属原子置换的盐是不易制得的, 不过已有人报道过制得了全取代的银盐 Ag_6TeO_6 。化学式类似于硫酸盐和硒酸盐的碲酸盐, 可以在碱性溶液中用氯气氧化亚碲酸盐来制备:



K_2TeO_4 同相应的硫酸盐和硒酸盐具有类似的结构, 但它的水合物 $\text{K}_2\text{TeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 很可能是 $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。碱金属碲酸盐还可以用干燥的 TeO_2 同碱金属碳酸盐共熔来制备, 如果隔绝空气, 就形成亚碲酸盐, 而在空气存在下亚碲酸盐易被氧化成为碲酸盐。

碱金属硒酸盐和碲酸盐, 如图 3.51 所示, 都易溶于水。

所有的碱金属硒酸盐都形成正交系晶体, 它们的密度如下: Na_2SeO_4 , 3.21; K_2SeO_4 , 3.07; Rb_2SeO_4 , 3.90; Cs_2SeO_4 , 4.45 g/cm³。纯碲酸 $\text{Te}(\text{OH})_6$ 约在 140℃ 时熔化, 并失水生成一种含有多聚碲酸的浆状物。已经分离出多聚碲酸的盐, 如 $\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和

$K_2Te_4O_{13} \cdot 4H_2O$, 有关这些碲酸盐的结构, 现在还知道得不多。

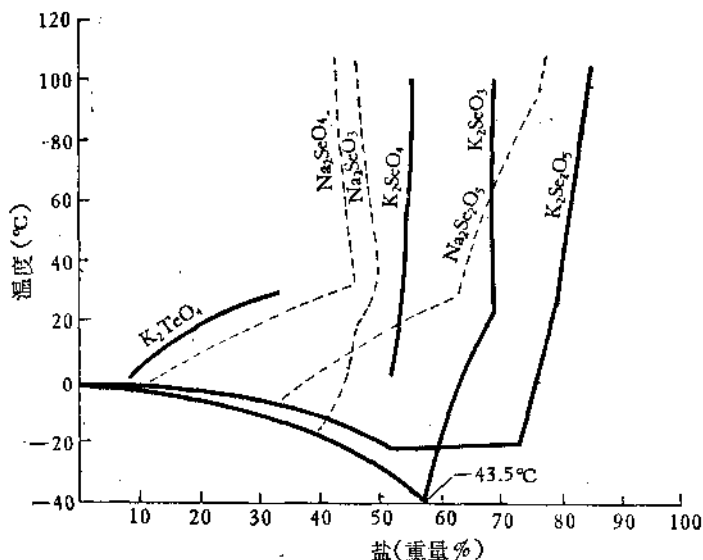
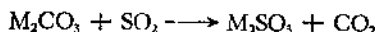
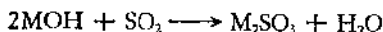
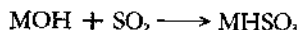


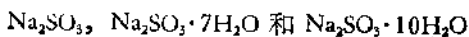
图 3.51 碱金属硒酸盐与碲酸盐的溶解度

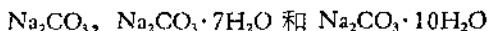
4. 亚硫酸盐、亚硒酸盐和亚碲酸盐

碱金属硫酸盐中硫的氧化态为 +6 价; 碱金属亚硫酸盐中硫的氧化态为 +4 价。碱金属亚硫酸盐颇易氧化成为碱金属硫酸盐, 所以亚硫酸盐都是很好的还原剂。碱金属亚硫酸盐是用 SO_2 同碱金属氢氧化物或碳酸盐在水溶液中的相互作用来制备的:



式中 M 代表 Na, K, Rb 和 Cs。如式中所指出的, 部分中和亚硫酸将生成碱金属的酸式亚硫酸盐, 因此这类似于碱金属碳酸盐-酸式碳酸盐体系。事实上, 在亚硫酸盐和碳酸盐之间就发现有许多互成同晶的例子。其水合物体系也具有相似之处:





虽然亚硫酸比碳酸略强, SO_2 能从碳酸盐水溶液中置换出 CO_2 ; 但亚硫酸毕竟仍是一种弱酸, 它的碱金属正盐在水溶液中水解仍呈碱性反应。如图 3.52 所示, 一切碱金属亚硫酸盐和酸式亚硫酸盐都是易溶于水的。

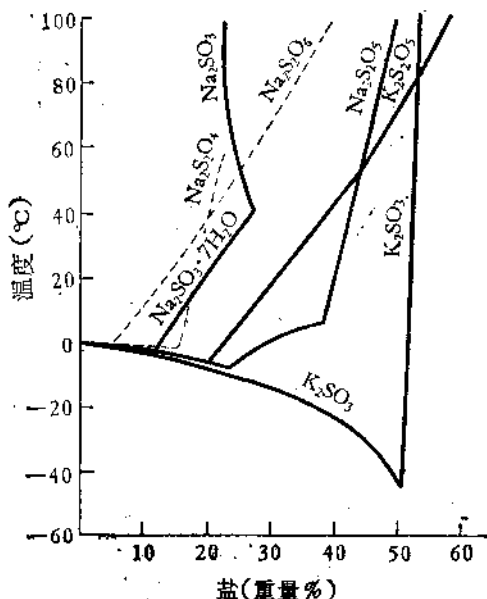


图 3.52 碱金属硫含氧酸盐的溶解度

除无水盐外, 亚硫酸钾还生成一水合物和二水合物。当向 50% Rb_2CO_3 或 Cs_2CO_3 溶液中通入 SO_2 , 并冷却至 20°C 时, 都能得到组成为 $\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的盐。已经证明这类沉积物是酸式亚硫酸盐 RbHSO_3 和 CsHSO_3 , 或一水合焦亚硫酸盐 $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。实际上它们是相同的:



这类化合物有时叫做酸式偏亚硫酸盐。给碱金属酸式亚硫酸盐溶液加热, 常可析出碱金属亚硫酸盐。

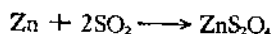
当向碱金属氢氧化物或碳酸盐的溶液中, 分别加入二氧化硒

SeO₂ 和二氧化碲 TeO₂ 时, 就生成相应的碱金属亚硒酸盐 M₂SeO₃ 和亚碲酸盐 M₂TeO₃。如果是部分中和, 就生成酸式亚硒酸盐 MHSeO₃ 和酸式亚碲酸盐 MHTeO₃。它们与可溶性酸式亚硫酸盐不同, 碱金属酸式亚硒酸盐和酸式亚碲酸盐都仅微溶于水。碱金属亚硒酸盐和亚碲酸盐比亚硫酸盐更易水解, 其水溶液倾向于分解而析出 SeO₂ 和 TeO₂ 沉淀。

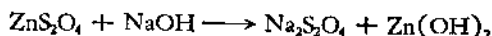
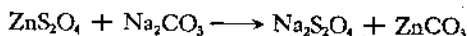
5. 连二亚硫酸盐

碱金属亚硫酸盐、亚硒酸盐和亚碲酸盐可被氧化剂如卤素、高锰酸盐、过氧化物等氧化成为硫酸盐、硒酸盐和碲酸盐, 它们都是作为还原剂而起作用的。但是, 锌粉或钠汞齐能把亚硫酸钠或酸式亚硫酸钠还原成为连二亚硫酸钠 Na₂S₂O₄; 在这种情况下, 碱金属亚硫酸盐又是作为一种氧化剂而起作用了。

连二亚硫酸钠, 商品叫做保险粉, 它是染料工业中需用的一种重要还原剂。常用的生产方法是把 SO₂ 通入于锌粉的悬浮液中发生反应, 生成连二亚硫酸锌, 随后令它同碳酸钠或氢氧化钠进行复分解反应, 生成连二亚硫酸钠:

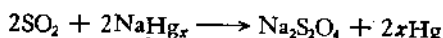


或

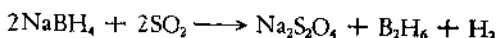
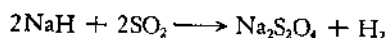


从水溶液中沉淀或结晶得到的是二水合物, 它极不稳定。为了提高稳定性, 必须转变为无水盐的形式。在实验室里, 用无水乙醇洗涤晶体, 并在真空下干燥, 即得无水盐。

工业上也用 SO₂ 作用于钠汞齐, 来生产连二亚硫酸钠:



实验室中还可利用 SO₂ 或亚硫酸钠同氢化钠或硼氢化钠反应, 来制备连二亚硫酸钠:



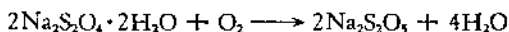
——有趣的是, 当 NaH 同 SO₂ 反应生成 Na₂S₂O₄ 时, 液态 SO₂ 的反应

要比气态 SO_2 的反应快速得多,即使采用高压的 SO_2 ,也是如此。 NaBH_4 同亚硫酸钠反应制备连二亚硫酸钠的收率较高,但 NaBH_4 同液态 SO_2 的反应是产生乙硼烷的一种剧烈反应。

连二亚硫酸钠容易发生歧化反应,生成焦亚硫酸盐和硫代硫酸盐:



二水合连二亚硫酸钠极易同氧反应,生成焦亚硫酸盐:



在实验室工作中常用二水合连二亚硫酸钠作为一种“吸氧剂”,用以代替碱性苯三酚(焦性没食子酸)溶液。

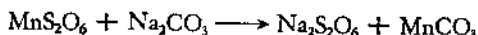
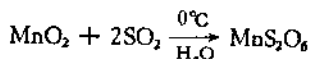
在图 3.52 中也绘出了连二亚硫酸钠的溶解度曲线。

6. 连多硫酸盐

碱金属连多硫酸盐的通式是 $\text{M}_2\text{S}_x\text{O}_6 (x = 2-6; \text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})$, 在这些化合物中硫以长链硫的结构存在。

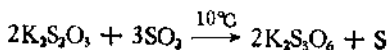
(1) 制备

当将碱金属亚硫酸盐还原为连二亚硫酸盐时,硫的氧化态从 +4 价降低到 +3 价;如果用某种氧化剂把亚硫酸盐中的硫从 +4 价氧化到 +5 价,它的产物就是碱金属连二硫酸盐 $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 。例如,用 MnO_2 同 SO_2 反应生成连二硫酸锰,然后令它同钠盐进行复分解反应,即生成连二硫酸钠:

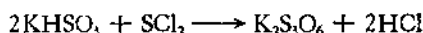


产物是二水合连二硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 其它的水合物还有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。电解亚硫酸钠溶液也能生成连二硫酸钠。

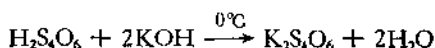
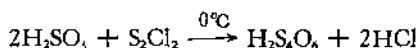
用 SO_2 同碱金属硫代硫酸盐溶液反应可以生成碱金属连三硫酸盐。例如,用 SO_2 同 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在 10°C 时反应,可以生成 $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$:



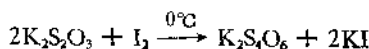
把粗制产品溶解在水中,首先滤去游离硫,然后加入乙醇,即可得到纯的闪光针状晶体 $K_2S_3O_6$ 。连三硫酸钾也可以用 SCl_2 同 $KHSO_3$ 在 $-5^\circ C$ 时的反应来制备:



连四硫酸钾 $K_2S_4O_6$ 是用类似的反应制备的,首先令 S_2Cl_2 同亚硫酸反应,然后用 KOH 中和,反应方程式如下:

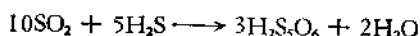


也有用碘同 $K_2S_2O_3$ 反应来制备 $K_2S_4O_6$ 的:

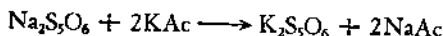
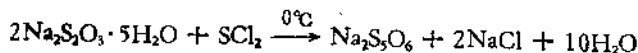


反应是在 $K_2S_4O_6$ 不溶于其中的乙醇-水的混合介质中进行的, $K_2S_4O_6$ 可以无色闪光片状的晶体析出。

向 SO_2 水溶液中通入 H_2S ,直到全部反应为止,在此混合溶液中加入 KOH ,然后慢慢地蒸发掉溶剂,就会析出连五硫酸钾 $K_2S_5O_6$ 。反应方程式如下:



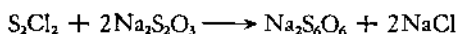
也可以令 SCl_2 同 $Na_2S_2O_3$ 反应来制备连五硫酸钠,然后再同乙酸钾进行复分解反应,可以得到连五硫酸钾的倍半水合物 $[K_2S_5O_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ 或 $(2K_2S_5O_6) \cdot 3H_2O]$,反应方程式如下:



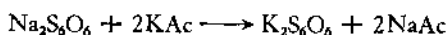
或在 $-10^\circ C$ 的盐酸溶液中令亚砷酸钠同碱金属硫代硫酸盐反应,在这里盐酸的作用是使 Na^+ 离子成为 $NaCl$ 而沉淀和分离 As_2S_3 ,在溶液中得到 $Na_2S_5O_6$,可用适当的方法回收,或加入乙酸钾进行复分解反应,生成 $K_2S_5O_6$,再用乙醇将 $K_2S_5O_6$ 沉淀析出。

连六硫酸盐 $M_2S_6O_6$ 的制备方法如下,令相应碱金属的硫代硫酸盐和亚硝酸盐在浓盐酸中反应,放出气态的氮的氧化物,并析出

碱金属氯化物，过滤后得到碱金属连六硫酸盐的溶液。连六硫酸盐也可用类似于制备连五硫酸盐的反应来制备，即用 S_2Cl_2 同硫代硫酸盐作用。将 S_2Cl_2 溶于 CCl_4 中，并令它同 $Na_2S_2O_3$ 在浓盐酸中的冷溶液相混合。然后加入稀的 $FeCl_3$ 溶液，将得到的 $Na_2S_6O_6$ 溶液在真空中浓缩，从溶液中直接分离 $Na_2S_6O_6$ 。

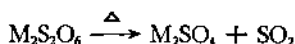


也可以令 $Na_2S_6O_6$ 同乙酸钾起复分解反应，转变成为钾盐：



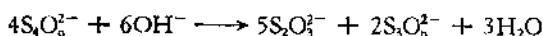
(2) 性质

碱金属连二硫酸盐对热很不稳定，加热时将按照下列反应方程式分解，放出 SO_2 ：

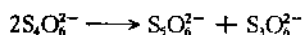


式中 M 代表 Na, K, Rb 和 Cs。各种碱金属连二硫酸盐失去 SO_2 的温度是不相同的，无水连二硫酸钠在 267°C 时失去 SO_2 ，而钾盐在 258°C 时失去 SO_2 。

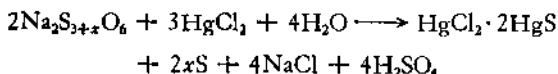
连四硫酸钾在碱性溶液中立刻水解：



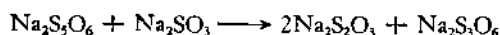
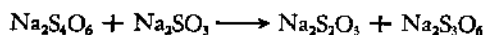
在中性溶液中它是稳定的，但硫代硫酸盐将促使它歧化为连五硫酸盐和连三硫酸盐：



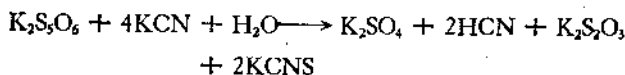
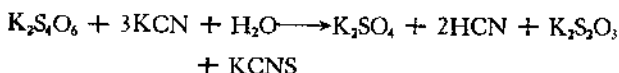
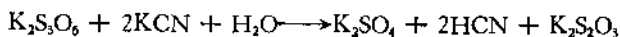
各种碱金属连多硫酸盐同氯化汞的反应如下：



氧化连多硫酸盐时可以生成硫酸盐；还原剂可以把连四硫酸盐转变成硫代硫酸盐。沸热的碱金属氢氧化物也能将连多硫酸盐转变成硫代硫酸盐。碱金属硫化物同样能把连三硫酸盐转变成硫代硫酸盐，以及把连四硫酸盐和连五硫酸盐转变成硫代硫酸盐和硫。亚硫酸钠同连四硫酸盐和连五硫酸盐按下列反应方程式进行反应，生成硫代硫酸盐和连三硫酸盐：



氰化钾同碱金属连多硫酸盐按下列反应方程式进行作用:

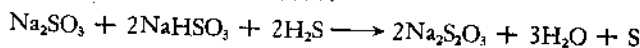


连多硫酸盐有正盐而没有酸式盐, 这些盐对应的酸也是很少见的. 连多硫酸盐都比较易溶于水, 这些盐或它们的酸溶液都会缓慢地析出硫.

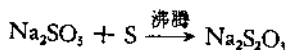
7. 其它的碱金属硫含氧化合物

(1) 硫代硫酸盐

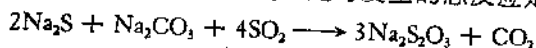
硫代硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 是重要的化学商品, 它的五水合物 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 就是用在照相中的海波 (hypo). 可用 H_2S 同亚硫酸钠和亚硫酸氢钠溶液反应来制备:



在制备过程中必须仔细控制溶液的氢离子浓度, 以防止连多硫酸钠的生成和硫的析出. 也可用硫粉同亚硫酸钠溶液在沸腾温度下反应, 生成硫代硫酸钠:

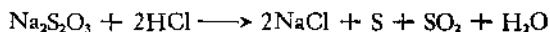


这个反应在高于 60°C 时是容易进行的, 并且过量的硫可以加速这个反应. 制备硫代硫酸钠的另一方法是将 Na_2S 和 Na_2CO_3 以 2:1 的摩尔比配成溶液, 然后通入 SO_2 , 此时发生的总反应是:



将溶液蒸发浓缩后, 冷却至 $20-30^\circ\text{C}$, 就析出五水合物晶体 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 利用这种方法制得的硫代硫酸钠中常含有一些硫酸钠和亚硫酸钠杂质.

硫代硫酸钠在碱性溶液中是稳定的，但在酸性溶液中却迅速分解：



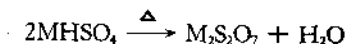
因此在硫代硫酸钠的生产中，溶液必须控制在碱性范围，否则硫代硫酸钠将分解而析出硫，使产品变黄。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在 48.5°C 熔化，它在水溶液中极易构成过冷溶液，这种介稳状态可以长期保持。硫代硫酸钠在 310°C 分解生成硫和 Na_2SO_3 ，在高于 400°C 时产物为 Na_2SO_4 和 Na_2S 。它在溶液中吸收 SO_2 生成硫酸钠和硫：



硫代硫酸钠生成许多水合物，它们的溶解度关系是十分复杂的。

(2) 焦硫酸盐

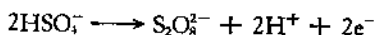
当碱金属酸式硫酸盐加热脱水时就生成碱金属焦硫酸盐 $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ：



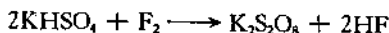
在闭管中将 M_2SO_4 同 SO_3 加热或从热的浓硫酸中重结晶硫酸盐和酸式硫酸盐时，都可以生成焦硫酸盐。碱金属焦硫酸盐易溶于水并且生成正硫酸盐，它们比正硫酸盐更易熔化，强热时则放出 SO_3 。

(3) 过硫酸盐

当电解酸式硫酸钾的稀硫酸溶液时，在阳极附近生成了过二硫酸离子：



电解的最适宜温度是 10°C ， $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 可从溶液中结晶出来。也可以用单质氟作用于 KHSO_4 的冷饱和水溶液来生成 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ：



$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在完全干燥时是十分稳定的，但在潮湿空气中或在溶液中放置时，它将分解生成 KHSO_4 和氧气。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在 95°C 时开始分解，而 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在 125°C 时开始分解。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在 100g 水中的溶解度如下： 0°C ， 1.62g ； 20°C ， 4.49g ； 30°C ， 7.19g 。

碱金属过二硫酸盐是一种强氧化剂，它同金属如铜、锌、钴、铁等反应，能生成硫酸复盐。例如，锌粉同过硫酸钾剧烈反应，就可

以生成 $K_2[Zn(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ 。

一些碱金属硫含氧化化合物的物理性质汇列在表 3.97 中。

表 3.97 碱金属硫含氧化化合物的一些物理性质

化 学 式	生 成 热 (kcal/mol)	熔 点 (°C)	密 度 (g/cm ³)	晶 型
$NaHSO_3$	—	分解	1.48	单斜
$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	-753.4	150(-7H ₂ O)	1.539	单斜
Na_2SO_3	-260.6	—	2.633	六方
$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$	—	52(分解)	—	单斜
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	-621.89	40—45	1.729	单斜
$Na_2S_2O_3$	-267.0	—	1.667	单斜
$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$	-542.5	110(-2H ₂ O)	2.189	正交
$KHSO_3$	—	190(分解)	—	—
K_2SO_3	-266.9	—	—	六方
$K_2S_2O_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	—	200(-H ₂ O)	2.23	单斜
$K_2S_2O_4$	-413.6	分解	2.276	三方
$K_2S_2O_4$	—	30—40(分解)	2.304	正交
$K_2S_2O_5$	-422	—	2.296	单斜
$K_2S_2O_5 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	—	分解	2.112	正交
$K_2S_2O_8$	-458.3	<100(分解)	2.477	三斜
$K_2S_2O_8$	—	190(分解)	2.34	单斜
$K_4S_2O_6$	—	>300	2.512	—
$Na_2S_2O_8$	—	400.9	2.658	—
$Na_2S_2O_8$	-349.1	>150(分解)	1.4	—

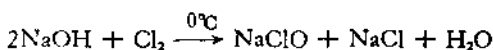
3.6.11 次卤酸盐、亚卤酸盐、卤酸盐和高卤酸盐

碱金属卤含氧酸盐,通常分为四类:即次卤酸盐 MXO 、亚卤酸盐 MXO_2 、卤酸盐 MXO_3 和高卤酸盐 MXO_4 , 式中 $M = Na, K, Rb$ 和 Cs ; $X = Cl, Br$ 和 I 。

1 次卤酸盐

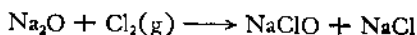
(1) 制备

单质卤素同碱金属氢氧化物的冷溶液作用,生成碱金属次卤酸盐和相应的碱金属卤化物。例如



当溶液用 Cl_2 饱和以后, 可滤去 NaCl . 在工业上电解 NaCl 溶液时, 如果令两种电极产物相互混合, 也能生成次氯酸钠溶液, 可以直接供漂白之用. 当把此溶液冷却到 -40°C 约 30 分钟, 然后令温度回升至 -5°C , 用冷滤法即可滤出五水合次氯酸钠 $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体. 五水合物在 18°C 时熔化, 在低温下可以真空脱水. 无水盐有爆炸分解的倾向.

曾有人企图对干燥的 Na_2O 进行氯化来制备无水盐 NaClO , 但结果却没有得到下列预期的反应:



而 Na_2O 同 Cl_2 接触后立即开始燃烧, 发生生成 Na_2O_2 的反应:



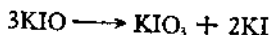
热化学计算表明, 这是一个优先进行的反应.

在 -5°C 时向碱金属氢氧化物的浓溶液中加入液态溴, 可以制得五水合次溴酸钠 $\text{NaBrO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和三水合次溴酸钾 $\text{KBrO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 在此反应中应严格控制温度以避免生成溴酸盐. 碱金属溴化物首先从溶液中沉淀出来, 然后把溶液冷却到 -40 — -50°C , 并以相应的次溴酸盐的籽晶接种, 过滤, 即得到黄色的碱金属次溴酸盐水合晶体:

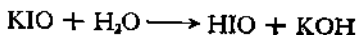


可将次溴酸盐在低于 -20°C 的温度下贮存, 如果超过此温度, 将会发生分解作用, 生成溴化物和溴酸盐.

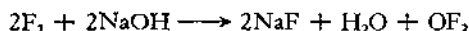
碘同碱金属氢氧化物溶液反应, 生成碱金属次碘酸盐 MIO , 但是次碘酸盐不如次溴酸盐和次氯酸盐稳定; 它们极易发生歧化反应, 生成碘化物和碘酸盐. 例如



次碘酸钾也容易水解, 它的水解反应是:



向氢氧化钠溶液中通入单质氟,将发生下列反应:



生成的产物是二氟化氧,而得不到次氟酸钠。近年来曾有过报道^[48],将氟通过冰的表面,并将气流低温冷冻,得到了无色化合物 FOH,它的熔点是一117℃,对热极不稳定,室温下易分解,在25℃时它的半寿命低于一小时。对这个化合物的性质和结构还没有弄清楚,因此次氟酸盐的存在还需要有进一步的证明。

(2) 性质

在次卤酸盐中特别是次氯酸盐,由于它们的氧化作用;常用做漂白剂。如图 3.53 所示,NaClO 有两种水合物,极易溶解于水中。

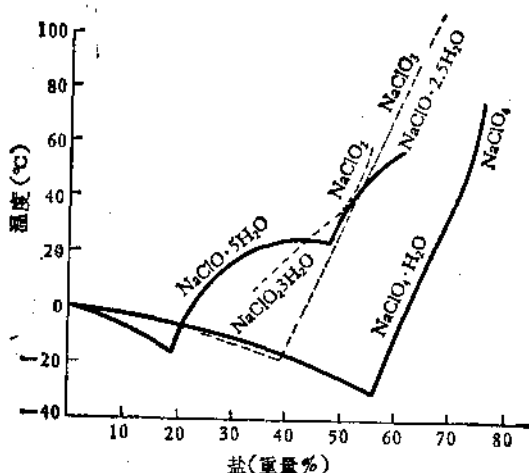
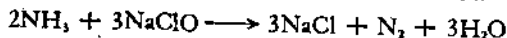
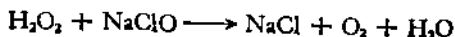


图 3.53 钠的氯含氧化合物的溶解度

次氯酸钠同氨、脲和其它含 NH_2^- 的分子生成单质氮:



它同过氧化氢反应,则释放出氧气:



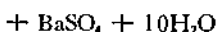
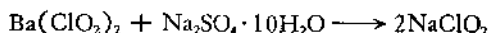
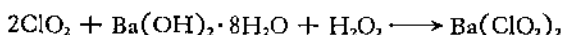
2. 亚卤酸盐

(1) 制备

当二氧化氯 ClO_2 同碱金属氢氧化物或过氧化物反应时,生成相应的亚卤酸盐。例如



实验室制备三水合亚氯酸钠的方法,是先在过氧化氢的存在下,令二氧化氯同氢氧化钡反应,随后同硫酸钠进行复分解:



滤去 BaSO_4 , 将滤液蒸发,直到出现 $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体,可将它放在干燥器中脱水。

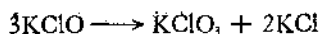
(2) 性质

碱金属亚氯酸盐对纤维素材料如木浆是有效的漂白剂。固体亚氯酸钠是稳定的,易溶于水。如图 3.53 所示,钠的氯含氧化合物的溶解度是随着氯的氧化态的升高而增大。亚氯酸钠水溶液也是稳定的,但它的碱性溶液在沸腾时会发生歧化反应,生成氯酸盐和氯化物。碱金属亚氯酸盐同氯反应,则得到氯化物和二氧化氯,无水亚氯酸盐很不稳定,受到撞击就会发生爆炸。

3. 卤酸盐

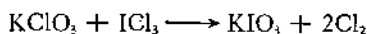
(1) 制备

在制备碱金属的次卤酸盐时,升高温度,会引起歧化反应,生成卤酸盐和卤化物。实质上,这就是工业制备氯酸钠或氯酸钾的原理。当电解无隔膜的 KCl 热溶液时,令阳极生成的氯同阴极生成的热 KOH 溶液相混合,首先生成次氯酸钾,再发生歧化反应,生成氯酸钾和氯化钾:



即使不电解,令单质氯同碱金属氢氧化物的热溶液反应,也总是得到同样的产物。

向碱金属氢氧化物的热溶液中加入溴或碘,或令氯酸盐同溴或碘反应,都可以生成碱金属的溴酸盐或碘酸盐。铷或铯的溴酸盐可用 RbOH 或 CsOH 中和 HBrO_3 来制备;碘酸盐可用对碱金属碘化物和碱金属氢氧化物的混合溶液进行氧化的方法来制备。用高锰酸盐、中性铬酸盐或发烟硝酸来进行氧化,也可将碘转化成碱金属碘酸盐;用碱金属氯酸盐来氧化三氯化碘也可生成碱金属碘酸盐:



(2) 性质

固态碱金属氯酸盐都是强氧化剂,它们能将氨氧化成硝酸:

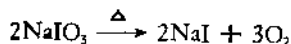
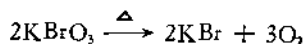


又例如,当从铀矿中提取铀时,工业上常采用氯酸钠作氧化剂,在酸性溶液中将铀(IV)盐氧化为铀(VI)盐,由于前者比后者有较高的溶解度,当将铀(IV)氧化为铀(VI)时,回收率就会提高很多。

大多数碱金属卤酸盐熔融而不分解,仅当温度高于熔点时才分解。碱金属氯酸盐的分解方式有两种:当温度不太高时进行歧化分解;而当温度比较高时进行脱氧分解。两种分解方式的反应方程式如下:



用 MnO_2 作催化剂在 200°C 左右加热,氯酸盐将按脱氧方式进行分解。碱金属溴酸盐和碘酸盐主要按脱氧方式进行分解:



不过溴酸盐和碘酸盐的热分解,也可随条件不同而能得到不同的分解产物,有时甚至可能得到金属氧化物和卤素单质。

卤酸盐和卤酸不同，在溶液中没有明显的氧化性。在固态的卤酸盐中，特别是氯酸钾是强氧化剂。在某些情况下从碱金属氯酸盐中释放氧气是自发的和爆炸性的。在氯酸盐的熔化温度下， MnO_2 晶体和一些固体细粒会加快放氧速度。如果将一些还原剂如硫、磷、碳或某些有机化合物(如糖)同碱金属氯酸盐共热或受震击，则发生的氧化作用也常是爆炸性的，因此氯酸钾常用于制造火柴、炸药、焰火和信号弹等。碱金属溴酸盐也是强氧化剂，但它的氧化性不如氯酸盐强；碱金属碘酸盐也是氧化剂，但较氯酸盐和溴酸盐要稳定得多。

如图 3.54 和图 3.55 所示，碱金属卤酸盐能溶于水，其溶解度随卤素和碱金属元素的原子量减小而增大。与通常的碱金属盐类溶解度的规律性相反，氯酸钠和溴酸钠比相应的重碱金属卤酸盐易溶得多。为比较起见，在图 3.54 中还列出了 NaClO_3 的溶解度曲线，从中可以明显地看到卤酸钠的溶解度是随着卤素原子量的减小而急剧增大。

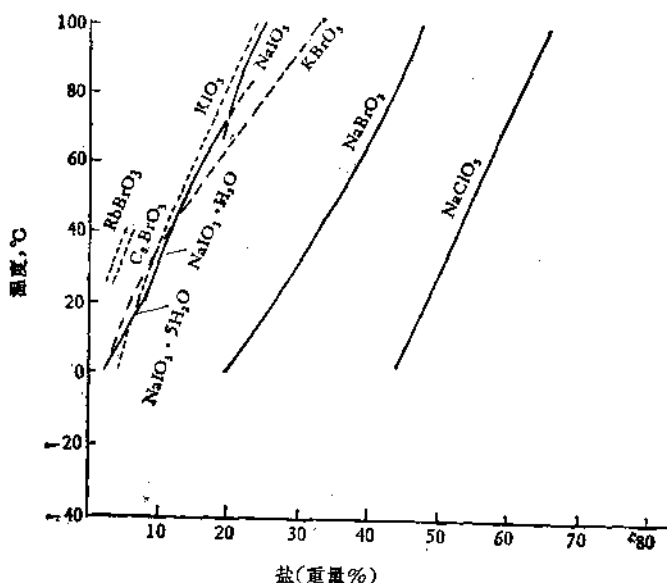


图 3.54 碱金属溴酸盐和碘酸盐的溶解度

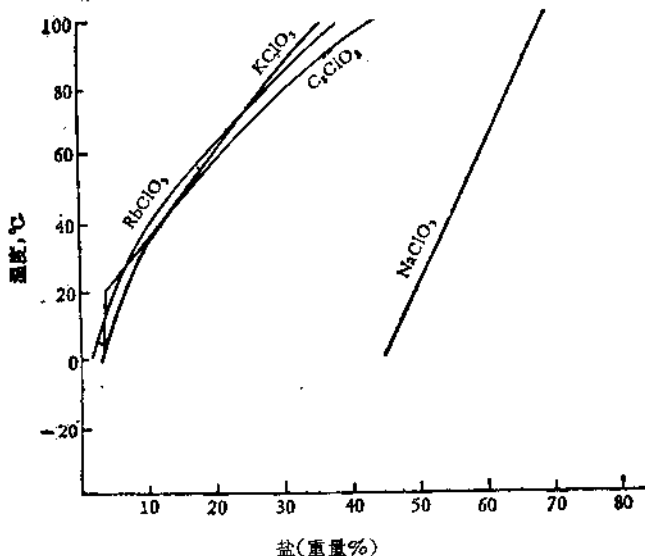


图 3.55 碱金属高氯酸盐的溶解度

碱金属亚卤酸盐和卤酸盐的物理性质汇列在表 3.98 中。

4. 高卤酸盐

(1) 高氯酸盐

碱金属高氯酸盐加热至适当高温,也会发生歧化反应,按照下列反应方程式生成氯化物和高氯酸盐:



由于高氯酸钾微溶于水,可以比较容易地同氯化钾分离。最通用的工业方法,是用高电压和高电流密度对氯化物的冷溶液进行阳极氧化。另外,也可用碱金属氢氧化物中和高氯酸或用高氯酸铵同碱金属硫酸盐进行复分解的方法来制备高氯酸盐。

高氯酸钠可生成一水合物和四水合物,而高氯酸钾不生成水合物或氨合物。如图 3-56 所示,高氯酸钾微溶于水,在乙醇中的溶解度也很低,所以这个化合物用于钾的某些定量测定。在碱金属的高氯酸盐中,钠盐在水中的溶解度显著地高于重碱金属盐;而

表 3.98 碱金属亚卤酸盐和卤酸盐的一些物理性质

化合物	生成热 (kcal/mol)	磁化率 $\chi_m \times 10^6$	熔点 (°C)	密度 (g/cm ³)	溶解度 (g/100cm ³ H ₂ O)	晶型
NaClO ₂ ·5H ₂ O	—	—	24.5	—	29.3(0°C)	—
NaClO ₂	-72.65	—	180—200, 分解	—	39.0(17°C)	—
NaClO ₃	-85.73	-34.7	248	2.490	79.0(0°C)	立方或三方
KClO ₃	-93.50	-42.8	368	2.32	7.1(20°C)	单斜
RbClO ₃	-93.8	—	—	3.19	5.0(20°C)	正交
CsClO ₃	—	-65.0	—	3.57	6.28(20°C)	—
NaBrO ₃	—	-44.2	381	3.339	27.5(25°C)	立方
KBrO ₃	-79.4	-52.6	434	3.27	13.3(40°C)	三方
RbBrO ₃	—	—	430	3.68	2.93(25°C)	立方
CsBrO ₃	—	-75.1	420, 分解	4.109	3.66(25°C)	六方
NaIO ₃	—	-53.0	分解	4.244	9.0(20°C)	正交
KIO ₃	-121.5	-63.1	560	3.93	4.74(0°C)	单斜
RbIO ₃	—	—	分解	4.33	2.1(25°C)	单斜或立方
CsIO ₃	—	-83.1	—	4.85	2.6(25°C)	单斜
KIO ₃ ·HIO ₃	-180.7	—	—	—	1.33(15°C)	单斜

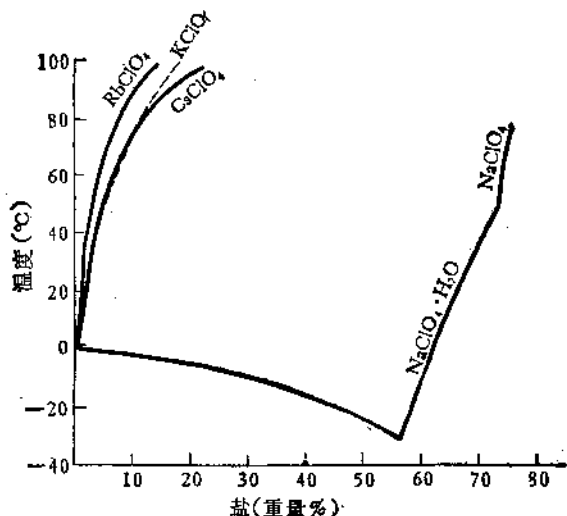
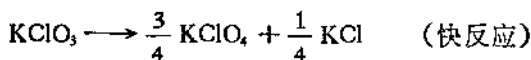
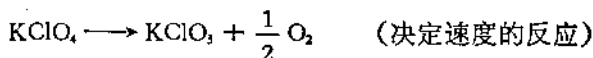


图 3.56 碱金属高氯酸盐的溶解度

在溶解度小的重碱金属盐中，铷盐比钾盐和铯盐更难溶解。在有机溶剂中高氯酸钠的溶解度同样高于重碱金属高氯酸盐。

高氯酸钾已经用作固体火箭推进剂的氧化剂，这是由于它的含氧量较高，没有水合物，分解 ($\text{KClO}_4 \longrightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$) 时所需的能量又较低。对它的热分解已进行过大量的研究，无论在固相或在液相，高氯酸钾均在 580°C 开始以对高氯酸盐来说为一级的反应而分解，曾提出以下的机理：



碱金属高氯酸盐的物理性质汇列在表 3.99 中。

(2) 高溴酸盐

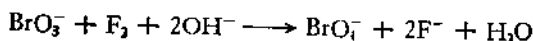
在十几年以前，曾有许多工作^[49]企图从理论上证明高溴酸盐是不能存在的，但目前所有碱金属的高溴酸盐都已被制备出来

也可以用 XeF_2 或单质氟来氧化强碱性溶液中的 BrO_3^- 。比较通用的方法是在 5M NaOH 溶液中用单质氟氧化 BrO_3^- ：

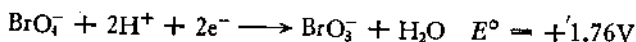
表 3.99 碱金属高氯酸盐的物理性质

性 质	NaClO_4	KClO_4	RbClO_4	CsClO_4
生成热 (kcal/mol)	-92.18	-103.6	-103.87	-103.86
生成自由能 (kcal/mol)	—	-72.7	-73.19	-73.28
生成焓 (kcal/mol·deg)	—	36.1	38.4	41.29
恒压热容 (kcal/mol·deg)	24.1	26.33	—	25.71
熔点(°C)	482, 分解	510, 分解	—	250, 分解
密度 (g/cm ³)	2.5357	2.5298	2.9	3.327
正交-立方转变温度(°C)	308	300	279	219
磁化率 $\chi(\text{cgs} \times 10^6)$	-37.6	-47.4	—	-69.9
折光指数	1.4606	1.4717	1.4701	1.4752
	1.4617	1.4724	—	1.4788
	1.4731	1.476	—	1.4804
克分子折光度	13.58	15.37	—	—
溶解度 (g/100g 溶剂, 25°C)				
CH_3OH	51.355	0.1051	0.060	0.093
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	14.705	0.012	0.009	0.011
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	4.88	0.010	0.006	0.006
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	51.745	0.1552	0.092	0.150

了^[50]。高溴酸盐的制备方法,既可以用电解的方法将 BrO_3^- 氧化,



高溴酸盐和高氯酸盐、高碘酸盐 (MIO_4) 同样都含有四面体结构的 XO_4^- 离子,它的标准电极电势是:

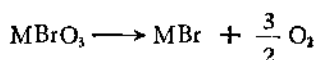
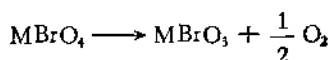


这个电极电势比 $\text{ClO}_4^- (+1.23\text{V})$ 和 $\text{IO}_4^- (+1.64\text{V})$ 的都高,因而高溴酸盐是高卤酸盐中最强的氧化剂。但是用臭氧 ($+2.07\text{V}$) 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} (+2.01\text{V})$ 来氧化 BrO_3^- 则是失败的,这大概是由于动力学方面的原因。

在室温时高溴酸盐的稀水溶液是一种缓慢的氧化剂,可以被

I⁻ 或 Br⁻ 还原, 但不能被 Cl⁻ 还原。然而, 12M 的高溴酸可以氧化 Cl⁻, 并且同薄纸接触时会立即爆炸。

碱金属高溴酸盐加热分解生成溴酸盐, 并放出氧气:



式中 $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ 和 Cs 。它们的分解温度^[52]列在表 3.100 中。由该表可以看出, 碱金属的高溴酸盐的热稳定性, 随着碱金属元素原子量的增大而增高, 以 CsBrO_4 为最稳定。

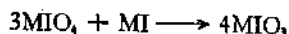
表 3.100 碱金属高溴酸盐的分解温度

高 溴 酸 盐	分解温度 (°C)
$\text{NaBrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	266 ± 10
KBrO_4	271 ± 5
RbBrO_4	291 ± 5
CsBrO_4	302 ± 5

KBrO_4 的标准生成热是 -68.74 kcal/mol , 密度为 3.08 g/cm^3 , 在 25°C 时的溶解度为每 100 毫升水中约 1.84g。

(3) 高碘酸盐

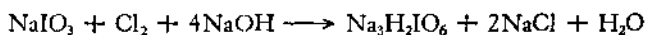
碱金属高碘酸盐 MIO_4 与高氯酸盐的差别很大, 尽管它们都是强氧化剂, 能将 MnO_2 氧化成高锰酸盐。但是将碘酸盐加热, 并不生成高碘酸盐。相反, 将高碘酸盐加热至约 300°C 时却会分解生成碘酸盐和氧气。也可以利用高碘酸盐和碘化物之间的反应来制备碘酸盐:



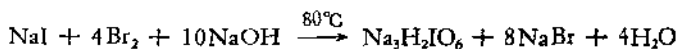
式中 M 代表 Na, K, Rb 和 Cs。

与高氯酸和高溴酸相应的高碘酸 HIO_4 , 也叫偏高碘酸, 而正高碘酸是一种五元酸 H_5IO_6 ; 因此高碘酸盐 MIO_4 也就可以叫做偏高碘酸盐, 而正高碘酸的盐为 M_2IO_6 。正是由于正高碘酸是一种

五元酸，所以正高碘酸除有正盐外，还有一系列的酸式盐，例如 $\text{NaH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ 和 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ 。正高碘酸的酸式盐可以按下列反应方程式生成：

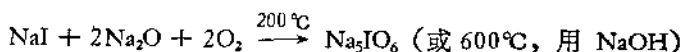


这个酸式盐也可用溴和 NaI 在 NaOH 溶液中的反应来制备：



$\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ 同稀硝酸反应，产生偏高碘酸钠 NaIO_4 。将 Cl_2 通入于 I_2 和 KOH 的稀热溶液时，可直接生成偏高碘酸钾 KIO_4 ；但是，在类似的反应条件下，在 NaOH 溶液中却生成 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ 。向正高碘酸溶液中加入 CsOH ，可以析出偏高碘酸铯 CsIO_4 沉淀。

在氧气中加热碘化钠和氧化钠的混合物，则在 200°C 开始作用，生成正高碘酸钠：



Na_5IO_6 加热至 800°C 尚不分解，它也可在氢氧化钠的存在下，在温度高达 700°C 时，用硝酸钠氧化碘化钠来制备。碱金属正碘酸盐 M_2IO_6 还可以用过氧化钠和碱金属碘化物共熔的方法来制备。

在碱性溶液中， IO_4^- 离子可以二聚合^[52]：

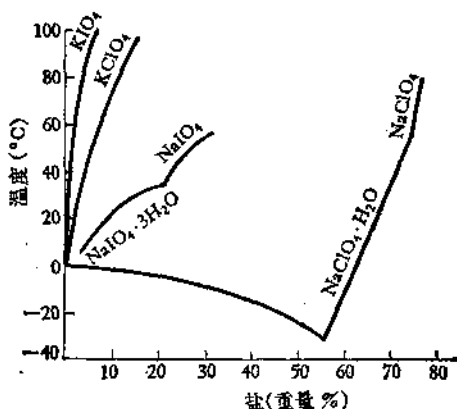
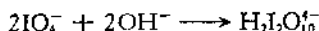


图 3.57 碱金属高碘酸盐的溶解度



在溶液中的二聚离子 $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$ ，可以设想它的结构同存在于 $\text{K}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体中的 $\{(\text{OH})\text{O}_3\text{IO}_3\text{IO}_3(\text{OH})\}^{4-}$ 离子一样。将 CsIO_4 同过量的 CsOH 一起加热，则生成 $\text{Cs}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}$ ，在 60°C 它脱水转变成 $\text{Cs}_4\text{I}_2\text{O}_9$ 。

碱金属高碘酸盐和高锰酸盐一样，都可被 H_2O_2 还原，而析出氧，在水溶液中也可是被 H_2S 或 SO_2 还原。

在图 3.57 中绘示了高碘酸盐的溶解度曲线。为了比较起见，还列出了与高碘酸盐对应的高氯酸盐的溶解度曲线。

碱金属高碘酸盐的物理性质汇列在表 3.101 中。

表 3.101 碱金属高碘酸盐的物理性质

化合物	生成热 (kcal/mol)	熔 点 ($^\circ\text{C}$)	密 度 (g/cm^3)	25 $^\circ\text{C}$ 溶解度 ($\text{g}/100\text{ml H}_2\text{O}$)	晶 型
$\text{NaIO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	34.5(分解)	3.219	18.78	正交
NaIO_4	—	300—400(分解)	3.865	14.44	四方
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_6$	—	800(分解)	—	—	六方
KIO_4	-119.46	300(分解)	3.618	0.51	四方
RbIO_4	—	—	3.918	0.65(18°C)	四方
CsIO_4	—	—	4.259	2.15(18°C)	正交

3.6.12 碱金属的有机酸盐和金属有机化合物

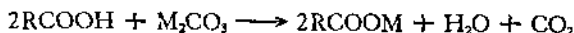
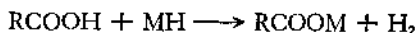
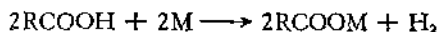
1. 碱金属的有机酸盐

由于钠、钾、铷和铯都是高电正性的元素，以及它们的氢氧化物都是强碱，这都说明，即使是很弱的酸也能同碱金属反应，生成相应的盐，不过这些反应的速度明显地同有机酸中氢原子被置换的难易程度有密切关系。由于碱金属有机酸盐有生成水合物、溶剂合物和酸式盐的倾向，所以在精确测定这些盐的物理性质时就发生了困难。此外，碱金属皂容易构成多种晶型，因此加热时可能引起相间转变而不是真正的熔化。因此在表 3.102 中能够列出的只是少数几种大家熟悉的有机酸盐的物理性质数据，就是在这些

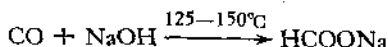
盐中有些盐仍然没有清晰的熔点。

(1) 一元羧酸盐

1) 制备。所有一元羧酸能够同金属钠、钾、铷、铯，以及同它们的氢氧化物、氢化物或碳酸盐反应，按下列反应方程式生成该酸的碱金属盐：

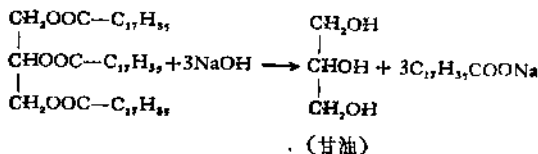


式中M代表Na, K, Rb和Cs。一般说来，这些反应都是制备大多数碱金属一元羧酸盐惯用的方法。但是一元羧酸盐中最简单的甲酸盐，在工业上却是用7 kg/cm²压力下的CO同碱金属氢氧化物的热溶液反应来制备的，例如



在脂肪酸盐中最常见的是乙酸钠CH₃COONa，通常遇到的多是它的三水合物CH₃COONa·3H₂O；因为它的水溶液显微碱性，因此常把它用来作为一种弱碱使用。

在工业上制造肥皂的过程中常常产生一些长链的脂肪酸盐。普通的肥皂就是软脂酸钠C₁₅H₃₁COONa、硬脂酸钠C₁₇H₃₅COONa和不饱和的油酸钠C₁₇H₃₃COONa的混合物。它们是用碱来水解脂肪酸甘油酯(即脂肪)而生成的，如



所有碱金属氢氧化物都能水解这类脂肪酸甘油酯，生成相应的碱金属脂肪酸盐；在实验室中用氢氧化钾水解脂肪酸甘油酯，就是测定羧酸酯的一种分析方法。

2) 化学性质。碱金属一元羧酸盐有两类，就是正盐和所谓的

酸式盐，其化学式分别为 RCOOM 和 $\text{RCOOM} \cdot \text{RCOOH}$ 。当一元羧酸完全被中和时就可以生成正盐，而酸式盐是由正盐部分水解或在醇溶液中部分中和脂肪酸而生成的。当然，像二元羧酸酸式盐那样的真正的一元羧酸酸式盐是不存在的；举例来说，例如钾的“酸式”丁酸盐、“酸式”戊酸盐和“酸式”辛酸盐，向它们的醇溶液中加入乙醚时就转变成正盐和游离酸。在另一方面，长链脂肪酸的酸式盐在加入醚时则不受影响。“酸式”十一烷酸钾被沸腾的苯转变成正盐和游离酸，但是当溶液冷却时却又生成酸式盐。

碱金属的高级脂肪酸盐能以多种晶型存在，因此在熔化前往往要发生几种相转变。它们在水中的溶解度是有限的，并能形成与肥皂浓度有关的两类溶液。在低浓度时，溶液的性质与普通电解质溶液相似；但当超过某一浓度时，溶液的性质就不同于正常的电解质溶液了。发生偏离正常电解质溶液行为的浓度是胶粒形成的临界浓度，这时溶液由缔合离子和缔合分子组成。在临界浓度时，在一些性质如密度、粘度、折光指数、凝固点降低等的性质曲线上，都会突然出现拐点；形成胶粒的临界浓度随着脂肪酸分子量的增大而降低。

3) 物理性质。如图 3.58 和图 3.59 所示，碱金属甲酸盐和乙

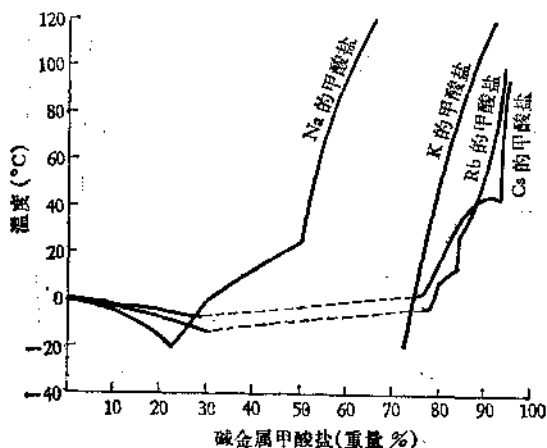


图 3.58 碱金属甲酸盐在水中的溶解度

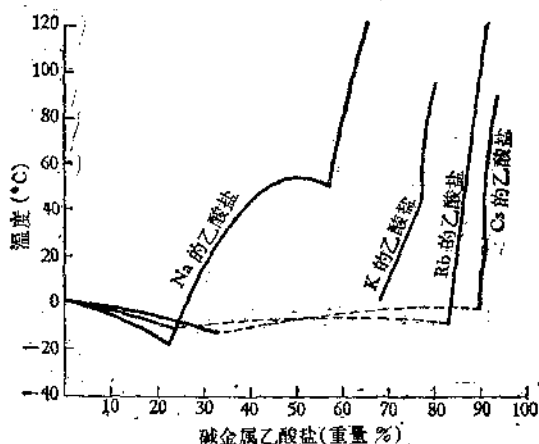


图 3.59 碱金属乙酸盐在水中的溶解度

表 3.102 碱金属一元羧酸盐的物理性质

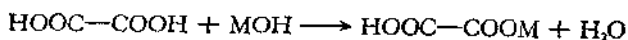
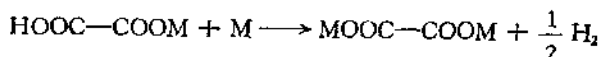
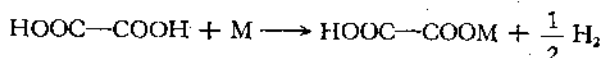
盐	化 学 式	生 成 热 (kcal/mol)	熔 点(°C)	密 度 (g/cm ³)
甲酸钠	HCOONa	-155.0	253	1.92
甲酸钾 (酸式)	KH(HCOO) ₂	-158.0	167.5	1.91
甲酸铯	HCOOCs	—	265	—
乙酸钠	CH ₃ COONa	-169.8	324	1.528
乙酸钠(三水合物)	CH ₃ COONa·3H ₂ O	-383.5	58	1.45
乙酸钾	CH ₃ COOK	—	292	1.57
乙酸钾 (酸式)	KH(CH ₃ COO) ₂	-173.2	148	—
乙酸铷	CH ₃ COORb	—	246	—
乙酸铯	CH ₃ COOCs	—	194	—
月桂酸钠	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COONa	—	255—260	—
月桂酸钾 (酸式)	KH[CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COO] ₂	—	160	—
软脂酸钠	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COONa	—	270	—
软脂酸钾 (酸式)	KH[CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COO] ₂	—	138	—
硬脂酸钠	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COONa	—	255—272	—
硬脂酸钾 (酸式)	KH[CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COO] ₂	—	153	—
油酸钠	C ₁₇ H ₃₃ COONa	—	232—235	—
油酸钾 (酸式)	KH[C ₁₇ H ₃₃ COO] ₂	—	95	—

酸盐在水中的溶解度是随着碱金属元素的原子量的增加而增大的。

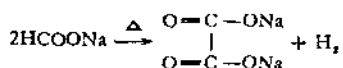
所有碱金属脂肪酸盐都是白色固体，要得到足够的纯产品以测定可靠的熔点，是十分困难的。少数几个碱金属脂肪酸盐的物理性质汇列在上页表 3.102 中。

(2) 二元羧酸盐和其它有机酸盐

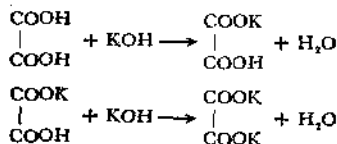
碱金属能够生成二元羧酸的酸式盐和正盐。令二元羧酸同碱金属单质、氧化物、氢氧化物或碳酸盐反应，可以生成碱金属二元羧酸盐。例如



虽然大多数碱金属二元羧酸盐是采用中和酸的方法来制备的，但是草酸盐是一个例外。1929 年 Gay-Lussac 发现氢氧化钠同锯末一起共熔，能生成草酸钠，这个反应长期以来作为生产草酸钠的工业方法。目前已经改用加热甲酸钠的方法以工业规模来生产草酸钠：



同其它二元羧酸一样，草酸也能生成正盐和酸式盐：

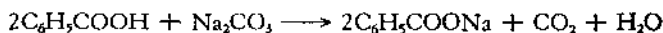


酸式草酸钾和二水合草酸还能生成二水合二草酸三氢钾晶体，化学式是 $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。二元羧酸盐在加热时，往往在没有熔化前就先热分解而放出 CO_2 。

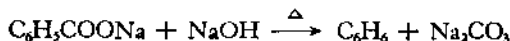
在各种碱金属的其它有机酸盐中，有一种叫谷氨酸（氨基戊二

羧酸)的钠盐 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CHNH}_2\text{COONa}$, 由于它具有独特的性质而成为一种重要化合物。它可以用作调料, 具有增进许多食品鲜味的特性, 它就是通常所说的味精。

将苯甲酸溶解在碳酸钠溶液中生成苯甲酸钠, 并放出 CO_2 :



当苯甲酸钠同氢氧化钠一起加热时, 它就脱去羧基而生成苯:



2. 金属有机化合物

金属有机化合物是指含有金属—碳键的有机化合物, 这类键的本性将决定于有机部分相对的电负性和金属的电正性。在全部元素中以碱金属的电正性为最大, 所以碱金属有机化合物中包含的金属—碳键的离子性也最强。如表 3.103 所示, 碱金属 (M)—碳键的离子性程度将随碱金属元素原子量(也即它们的电正性)的增大而增加。在表 3.103 中列出的 M—C 键的离子性数据在金属—碳键中算是最大的了, 与此相比, C—H 键的离子性为 4%, C—Cl 键为 6%, 甚至在 Grignard 试剂中具有很强反应活性的 Mg—C 键也仅有 34%。

表 3.103 M—C 键的特性

M—C 键	离子性 (%)
Na—C	47
K—C	52
Rb—C	52
Cs—C	57

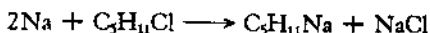
钠、钾、铷和铯的金属有机化合物都是具有高度反应活性的化合物, 可以非常迅速地被氧化或水解。在大多数的情况下, 碱金属有机化合物曝置在空气中或同水接触时可以引起燃烧, 它们甚至比碱金属单质或碱金属氢化物更为活泼。

碱金属有机化合物通常可以分为两类：1) 强极性不溶于有机溶剂的无色简单烷基或芳基金属化合物；2) 碱金属同直接连在芳环上的碳原子或重键体系中的碳原子相结合的有色碱金属有机化合物。

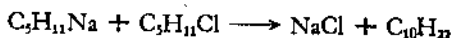
(1) 制备

如上所述，由于碱金属有机化合物具有高度的反应活性，因此所有制备工作都要求隔绝空气或湿气，并在干燥的氮、氩等惰性气氛中进行。一般地说，钠、钾、铷和铯的金属有机化合物的制备方法有三类。

第一类制备方法是使用碱金属单质同含有活性卤素或活性氢的有机化合物进行反应。例如，金属钠同卤代烷的反应：

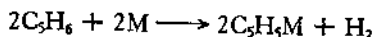
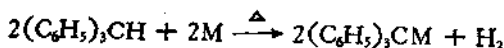
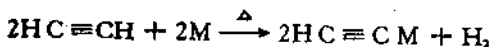


此反应可用来制备烷基碱金属，通常在苯或石油醚中进行。但是，烷基碱金属和金属卤化物都不溶于上述有机溶剂中，因此两种产物的分离是比较困难的。然而，如果烷基金属是用于其它制备中，则这种混合物无需分离就可以直接应用。烷基金属和卤代烷之间还可以进一步发生作用：



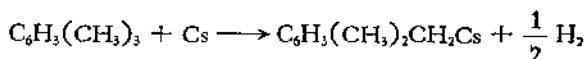
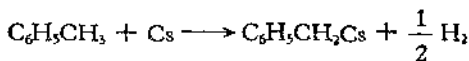
这一步不仅完成了 Wurtz-Fittig 的偶联反应，同时还说明了用这类反应制备烷基金属（特别是低分子量的烷基金属）时产率低的原因。

当碱金属单质同乙炔、三苯甲烷、环戊二烯等的酸性氢相接触时，碱金属将置换氢原子。各种反应可以用下列反应方程式说明：

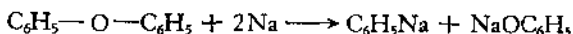


式中M代表Na, K, Rb和Cs。这些反应进行的难易程度将随氢原子的酸度和碱金属的电正性而发生变化。通常用钠反应的体系需要加热，并且要用微细分散形式的钠；而铯同苯、甲苯、二甲苯及

其它芳烃仅在适中的温度下即能开始反应，生成红棕色的铯有机化合物。例如：

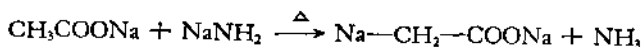


不涉及置换卤素或氢的另一类反应是用碱金属裂解某些醚类的反应。例如，在高温时用钠裂解二苯醚生成苯基钠和酚钠：

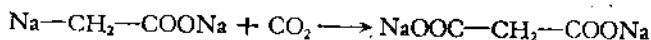


在这类反应中，常生成联二芳基副产物，因此可以认为在反应过程中有游离基中间体生成。

廿世纪五十年代初 D. O. Depree 发现了一类引人注意的置换反应，他指出在适当条件下，氨基化钠可以从乙酸钠和某些其它有机酸盐中置换氢，如：

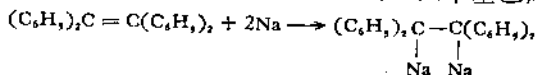


所得产物是 α -钠代乙酸钠，它同 CO_2 反应生成丙二酸二钠盐：

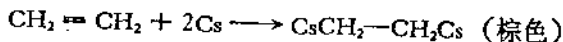


或同 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ 反应生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 。

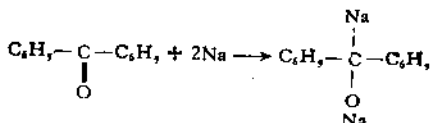
第二类制备方法是用碱金属单质同某些具有共轭键的有机化合物进行加成反应。例如，金属钠同 1,1,2,2-四苯基乙烯的反应：



又如在 50°C 时金属铯同乙烯的反应：

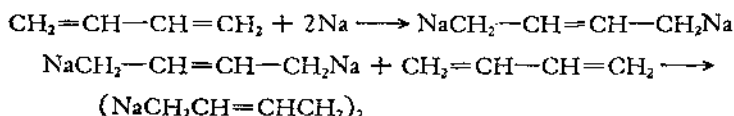


或令碱金属同羰基加成，例如钠同二苯酮的反应：



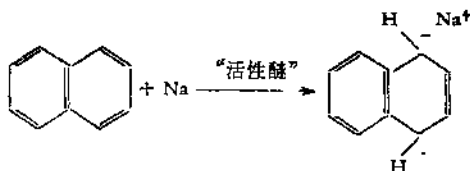
在金属钠过量的条件下，金属钠能催化丁二烯的二聚作用，并生成

二钠代辛二烯，二钠代辛二烯又能同 CO_2 反应生成十碳二元酸的钠盐；在反应的最初阶段是生成二钠代丁烯：

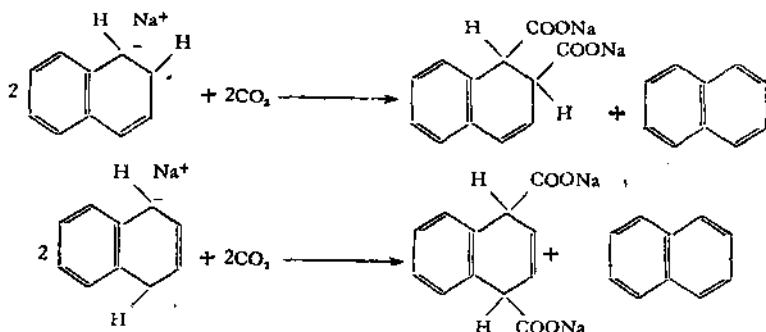


在这个反应过程中，要用微细分散形式的钠。

在某些类型的“活性”醚、特别是二甲醚、1, 2-二甲氧基乙烷和四氢呋喃等的存在下发生的加成反应是烃类同碱金属发生的反应中为人们所熟知的另一种。例如，在这些特定醚类的存在下，新切开的钠能同萘、菲、蒽、苯并蒽和其它稠环烃加成，产生深色（绿色）的加成化合物。这些化合物具有高度的反应活性，可以被羧化成羧酸盐，被水解成部分饱和的环以及烷基化等。为了解释它们高度的顺磁性和电导性，常把这些活性的“金属加成物”描述为阴离子，例如：



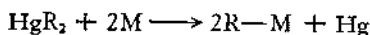
萘钠加成物中的单电子可以存在于邻位和对位，故它能同 CO_2 、 ROH 或 RX 反应，得到的产物总是混合物：



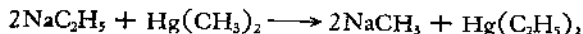
由于这些化合物有明显的顺磁性，可以认为这些体系类似于

碱金属的液氨溶液。因此，把它们描述为简单的加成物比描述为真正的金属有机化合物要更妥当些。尽管如此，现在仍把它们叫做金属有机化合物。

第三类制备方法是利用碱金属单质从另一金属有机化合物中置换电正性小的金属或用电负性大的有机基团从碱金属有机化合物中置换电负性小的有机基团，这是制备碱金属有机化合物更为普遍的方法。例如，碱金属单质可从烷基汞中将汞置换出来：

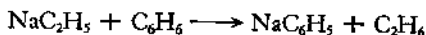


式中M代表 Na, K, Rb 和 Cs。由于碱金属有机化合物的难溶性，对产物进行分离提纯是困难的。类似地，利用两种烷基金属之间的反应还可以制备碱金属的特殊烷基衍生物。例如



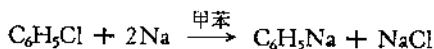
可以利用热力学原理来说明这类反应的进行趋向：电正性大的金属同电负性大的有机基团的结合，有利于体系总自由能的降低。

用一种酸性较强的有机基团去置换另一种酸性较弱的有机基团，也可能制备出某些特殊的碱金属有机化合物。例如，用乙基钠同苯反应，可以生成苯基钠：

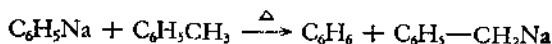


这类反应已用于测定烃类的相对酸度。

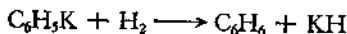
在室温下，若将分散于甲苯中的钠同氯苯混合，反应开始生成苯基钠：



如果以后再将混合物加热，则甲苯从苯基钠中置换出苯：



在室温下，氢能从苯基钾中置换出苯：



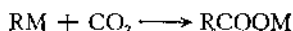
(2) 性质和反应

如前所述，钠、钾、铷和铯的多数有机化合物不溶于有机溶剂。但是，萘和其它稠环烃的深色加成化合物却能溶于所谓

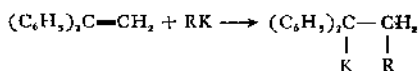
“活性”醚中，深色的苯甲基钠和三苯基甲基钠也属于这类醚溶性的金属有机化合物之列。

钠、钾、铷和铯的金属有机化合物受热时常分解为金属氢化物和烃，同空气或其它氧化剂接触时会发生非常快速的反应，常常起火燃烧，同水反应生成碱金属氢氧化物和烃。

碱金属有机化合物同 CO_2 反应生成羧酸盐：



式中 M 代表 Na, K, Rb 和 Cs; R 是有机基团, 如烷基、芳基等。碱金属有机化合物可以在烯烃的双键上加成, 有如下列反应方程式所示:



式中 R 代表烷基或芳基, 如异丙基或苯基。

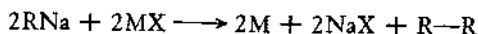
如前所述的 Wurtz-Fittig 反应那样, 碱金属有机化合物能同卤代烷反应, 生成金属卤化物和烃:



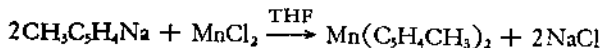
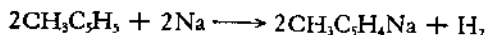
它们还能同金属卤化物反应, 生成电正性较小金属的金属有机化合物, 如果后者很不稳定, 就会生成金属单质。例如:



或



这个反应已经用于工业合成三烷基甲基环戊二烯锰。首先令甲基环戊二烯同钠反应生成甲基环戊二烯钠, 然后令后者同二氯化锰在 THF 中反应生成甲基环戊二烯锰:



最后, 用 CO 对二(甲基环戊二烯)锰进行羰基化反应, 即得到三烷基甲基环戊二烯锰 $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ 。

钠、钾、铷和铯的深色苯乙炔衍生物同苯腈反应, 反应速度随碱金属元素原子量的增大而增加。利用过量的苯腈测定碱金属有

机化合物脱色所需时间, 可以确定碱金属有机化合物系列的相对活性, 实验结果表明反应速度从钠到铯而增大: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CNa}$, 6.8hr; $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CK}$, 4.4 hr; $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CRb}$, 3.9hr; $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCs}$, 2.9hr.

大多数烷基碱金属溶于二乙基锌形成导电溶液, 因为在体系中生成了一些复合有机金属化合物, 例如 $\text{NaZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{KZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{RbZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和 $\text{CsZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. 这些化合物一般是低熔点固体, 它们可以溶于过量的二乙基锌和苯等其它的溶剂中. 使人感兴趣的是生成这类烷基碱金属-锌化合物时的性质变化, 例如, 当弱导电的烷基锌和难熔化的烷基碱金属互相化合之后, 生成的烷基碱金属-锌化合物却是易熔的导电材料. 它们的熔点和摩尔电导列在表 3.104 中.

表 3.104 烷基碱金属-锌化合物的物理性质

性 质	$\text{NaZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{KZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{RbZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{CsZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
熔点(°C)	27	68—71	70—75	37
摩尔电导 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (50°C. 在二乙基锌中)	4.01	6.49	9.39	—

3.6.13 配位化合物

在金属离子中, 钠、钾、铷和铯离子都是体积较大的一类离子, 而且碱金属离子还都是低电荷的 +1 价阳离子, 所以它们生成 Werner 型配位化合物的倾向最小. 另一方面, 碱金属离子常常作为同配位阴离子相结合的阳离子出现而成为配位分子的组成部分. 例如, 象 RbI_3 、 KIBr_2 、 CsBrCl_2 等配位卤化物, 以及 $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ 和 $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 等氰配位化合物都是人们所熟悉的. 在这些化合物中碱金属只不过起着简单的 +1 价阳离子的作用, 仅仅阴离子部分才是实质上的配位化合物. 像这样的“配位化合物”其种类

是繁多的。在本丛书的专题 32 中将会分别加以介绍,所以这里不予赘述,仅在表 3.105 及图 3.60 中举例介绍一些碱金属离子同配位阴离子所形成的难溶化合物,因为这类化合物对于分离、提纯与

表 3.105 重碱金属氯铂酸盐在 100g 水中的溶解度

温度(°C)	$K_2PtCl_6(g)$	$Rb_2PtCl_6(g)$	$Cs_2PtCl_6(g)$
0	0.70	0.0137	0.0047
20	1.07	0.0282	0.0086
50	2.16	0.0737	0.0212
100	4.96	0.3328	0.0915

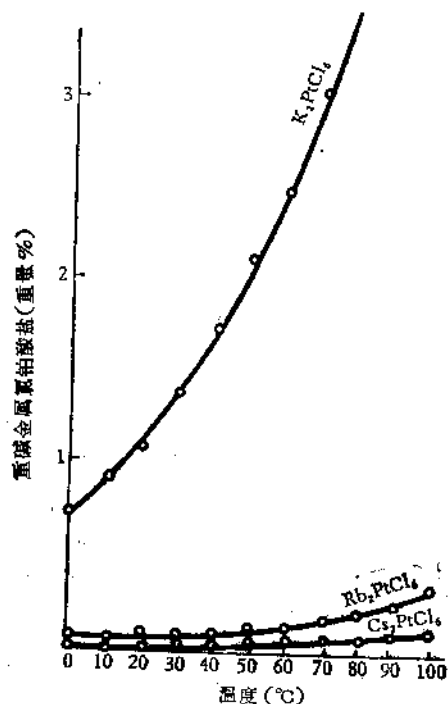


图 3.60 重碱金属氯铂酸盐在水中的溶解度

分析测定碱金属化合物起着重要的作用。

如表 3.105 和图 3.60 所示, Rb_2PtCl_6 和 Cs_2PtCl_6 在水中的溶解度很小, 这种性质常利用来从溶液中将铷和铯沉淀出来。

碱金属氯锡酸盐 M_2SnCl_6 和碱金属氯铂酸盐 M_2PtCl_6 在溶解度上很类似, 都可用来分离铷和铯。以氯锡酸盐为例, 具体的操作方法是先用盐酸将碱金属化合物转变为氯化物, 然后向溶液中加入 SnCl_4 , 就可以得到铷和铯的氯锡酸盐沉淀。为了防止沉淀的水解, 溶液必须保持酸性。将分离出的氯锡酸盐沉淀, 加热分解为难挥发的碱金属氯化物和易挥发的 SnCl_4 。这样就可以从混合物中制得铷和铯的氯化物, 挥发的 SnCl_4 还可以循环使用。

在酒精和盐酸的混合溶剂中, 如表 3.106 所示, Rb_2SnCl_6 的溶解度是很小的。然而在盐酸中, 如表 3.107 所示, 铯盐 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ 的溶解度却是很小的。

表 3.106 Rb_2SnCl_6 在 100 毫升酒精和盐酸混合溶剂中的溶解度 (25°C)⁽¹⁾

溶剂的组成	盐的溶解度 (g)
2 体积 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
+ 1 体积 HCl	0.100
+ 10% H_2O	0.120
+ 20% H_2O	0.150
+ 25% H_2O	0.220
+ 50% H_2O	0.580

表 3.107 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ 在盐酸中的溶解度 (25°C)

HCl 浓度 (M)	2.086	2.953	4.027	4.896	6.875	9.957	12.920	16.200
溶解度 (g/100g 溶液)	1.702	1.365	1.221	1.164	1.101	1.071	1.081	1.121

上述两盐溶解度的性质, 已用在铷和铯的分析和分离上。

铷和铯还有一些复杂的化合物, 或者说还有一些特殊的配位化合物, 它们在水中或酸中的溶解度也是使人们很感兴趣的。表

3.108 和表 3.109 分别汇列了杂多酸盐在硫酸中及复合的亚铁氰酸盐在水中的溶解度。

表 3.108 铷和铯杂多酸盐在硫酸中的溶解度 (25℃)

溶解度 (g/100g 溶液)	H ₂ SO ₄ 的浓度 (%)	0	10	20	25	30	40
化 合 物							
1.54Cs ₄ O·SiO ₂ ·11.5MoO ₃ ·6.8H ₂ O		0.123	0.00615	0.00383	0.0050	—	—
1.8Cs ₄ O·GeO ₂ ·11.5MoO ₃ ·6H ₂ O		0.0518	0.0474	0.0279	0.0230	—	—
1.6Rb ₄ O·SiO ₂ ·12.2MoO ₃ ·8H ₂ O		0.475	0.43	0.25	0.86	—	0.0173
2Rb ₄ O·GeO ₂ ·12MoO ₃ ·9H ₂ O		0.90	0.66	0.54	0.48	0.364	—

表 3.109 铷和铯复合亚铁氰酸盐在水中的溶解度 (25℃)

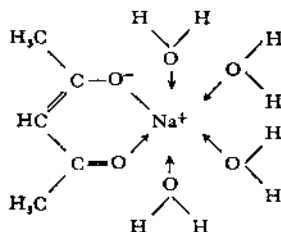
化 合 物	溶解度 (g/l)
3Rb ₄ [Fe(CN) ₆]·4Mg ₂ [Fe(CN) ₆]·12H ₂ O	0.22
3Cs ₄ [Fe(CN) ₆]·4Mg ₂ [Fe(CN) ₆]·12H ₂ O	0.10
Cs ₄ [Fe(CN) ₆]·2Mg ₂ [Fe(CN) ₆]·10H ₂ O	0.25
Rb ₄ [Fe(CN) ₆]·Ca ₂ [Fe(CN) ₆]·nH ₂ O	0.18
Cs ₄ [Fe(CN) ₆]·Ca ₂ [Fe(CN) ₆]·nH ₂ O	0.038
Rb ₄ [Fe(CN) ₆]·Sr ₂ [Fe(CN) ₆]·nH ₂ O	23.96
Cs ₄ [Fe(CN) ₆]·Sr ₂ [Fe(CN) ₆]·nH ₂ O	1.3
Rb ₄ [Fe(CN) ₆]·Ba ₂ [Fe(CN) ₆]·nH ₂ O	4.2
Cs ₄ [Fe(CN) ₆]·Ba ₂ [Fe(CN) ₆]·nH ₂ O	2.5
Cs ₄ [Fe(CN) ₆]·5Be ₂ [Fe(CN) ₆]·9H ₂ O	0.28
Rb ₄ I[Fe(CN) ₆]·2H ₂ O	0.78
Rb ₄ Cl[Fe(CN) ₆]·2H ₂ O	0.034
Cs ₄ I[Fe(CN) ₆]·2H ₂ O	0.025
Cs ₄ Cl[Fe(CN) ₆]·2H ₂ O	0.005

从表 3.108 中可以看出, 铷和铯的这些杂多酸盐在硫酸溶液中是难溶解的, 一般情况是随着硫酸浓度的增大而盐的溶解度减小。从表 3.109 中列出的数据来看, 其中有些复合的亚铁氰酸盐

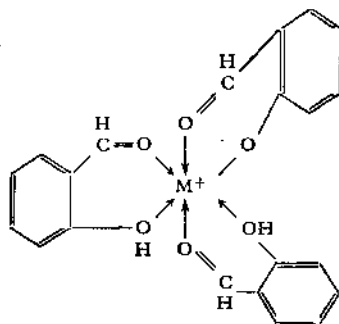
在水中也是难溶的。

还有一些难溶的配位化合物将在后面分析化学一节讨论。

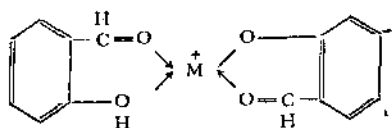
由于近年来螯合物以及大环配位化合物化学的发展，人们发现碱金属离子也可作为形成体而生成配位化合物。比锂重的碱金属在生成配位化合物时，一般配位数比较高。例如，钠、钾、和铷的碘化物在无水条件下可以生成稳定的氨合物，每个氨合物分子中含有 6 个氨分子，化学式应该写成 $MI \cdot 6NH_3$ 。又例如，乙酰丙酮钠生成四水合物，其中 6 个氧原子以八面体围绕钠离子：



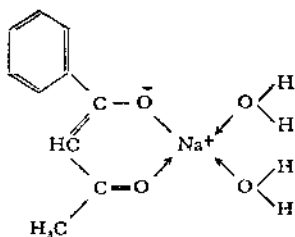
再如，水杨醛和钾、铷和铯生成配位化合物，这些碱金属离子要求氧原子以八面体配位，化学式应该是 $M^+OC_6H_4-CHO \cdot 2HOC_6H_4-CHO$ 。其中一个水杨醛分子转变为阴离子，另外两个水杨醛分子仍保持完整的分子形式：



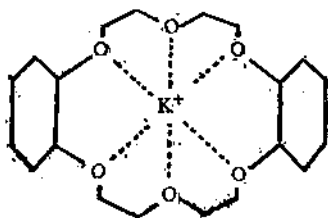
除上述配位数为 6 的配位化合物外，还可生成低配位数的配位化合物。例如， NaI 也可生成一种配位数为 4 的氨合物 $NaI \cdot 4NH_3$ ；又例如，所有的碱金属都可同水杨醛生成配位数为 4 的配位化合物：



再如,从 96% 的乙醇中结晶时,苯酰丙酮钠盐可以生成一种能溶于甲苯的二水合物:

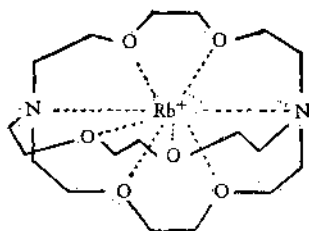


大环多元醚是 1967 年以后出现的一大类中性化合物。其中,大的单环多元醚叫冠醚(crown ether),而含桥头氮原子的大二环多元醚叫窝穴体(cryptand)。大环多元醚的最重要特性是,它们能作为主体分子,与作为客体的多种金属离子(包括碱金属离子在内)形成具有一定稳定性的主-客体配位化合物^[54]。阳离子被配位在大环多元醚的腔孔中之后,由于作为外壳的链段有亲脂性,所以生成的配位化合物能溶解在非极性有机溶剂中。例如,在二环己基-18-冠-6(DC-18-C-6)存在下,氢氧化钾、叔丁醇钾、高锰酸钾、氯铂酸钾等都能溶于苯中。因而能用 DC-18-C-6 从盐水中萃取 K^+ 离子等。



二环己基-18-冠-6与 K^+ 离子形成的 1:1 的配位化合物

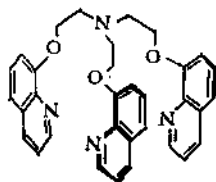
又例如,窝穴体(2,2,2)同铷离子也可以形成 1:1 的配位化合物:



窝穴体 (2, 2, 2) 与 Rb^+ 离子形成的 1:1 的配位化合物

这种配位化合物是由阳离子与多元醚环上带负电的氧原子间通过离子-偶极静电作用力而形成的。氧和氮原子上的孤电子对向着环的内侧，同阳离子保持均等距离，因此对于生成配位化合物的熵变是有利的。

NaNCS 、 KNCS 或 RbI 与下述无环窝穴体，也可生成配位化合物^[59]。



碱金属单质在冠醚或窝穴体的存在下，也能提高它们在有机溶剂中的溶解度。例如单质钠基本上不溶于纯乙胺中，但如果有窝穴体 (2, 2, 2) 存在，每升溶剂中便能溶解数克钠，溶解度至少增加了 40 万倍。当金属过量时，除部分阳离子被窝穴体截留外，多余的碱金属原子就会同电子结合生成碱金属阴离子，例如已经应用核磁共振确定了在上述溶液中 Na^- 离子的存在。在乙胺溶液中，有窝穴体存在的条件下，已经制得了一种含 Na^- 离子的盐^[60]，可以下式表示： $[\text{NaC}]^+\text{Na}^-$ (C 是窝穴体)。晶体的颜色与温度有关， -190°C 时显金色、 $+40^\circ\text{C}$ 时显青铜色、 $+83^\circ\text{C}$ 时显暗棕色。此晶体的熔点为 83°C ，比纯窝穴体分子的熔点高 15°C ，熔化时就分解成为金属钠和游离的窝穴体了。

3.7 生物活性

钠和钾这两种碱金属元素对于生物的生长和正常发育是绝对需要的。钾对于几乎所有的生命形式都是需要的，而钠主要对高级动物才是需要的。对高级动物来说，钠是它们组织中细胞外液的主要阳离子。钠/钾比值在细胞内液中和细胞外液中是大不相同的，这就决定了高级动物的各种电生理功能——神经脉冲的传递、隔膜端电压和这些隔膜之间离子的迁移、渗透压的调节等。由于钠在高级动物细胞外液中的浓度高于钾的浓度，因此人们认为对动物来说钠是较重要的碱金属元素，而对植物来说钾是较重要的碱金属元素。

以对食盐的需要为例，人们在很早以前就认识到了钠在人类营养中的重要性。主要依靠果实、谷类和蔬菜为生的人和动物，可以从这些食物中吸收适量的钾，但还需要补充食盐，如果得不到足量的食盐，就会患缺钠症。另一方面，也以肉、奶和来源于动物的其它食物为生的人和动物，就可以从这些食物中吸收钠而不太需要补充食盐了。当由于过度出汗和其它体液的过多消耗，造成钠离子的损失而又得不到及时的补充时，仍会患缺钠症，此时就会发生口渴、恶心、肌肉痉挛、神经紊乱等症状，甚至会引起死亡。

植物对钾的需要同高级动物对钠的需要一样。钾是植物生长的一种必需成分，这早在 1840 年 Leibig 就认识到了。以后，又认识到在动物生长中钾也有重要的作用。无论植物或动物都有可能患缺钾症。对于动物，例如对人来说，钾、钠在体内的平衡需要一般是用钾/钠比值来描述的。神经细胞、心肌和其它重要器官功能都肯定地需要钾。某些内脏，如肝脏、脾脏等比较富于钾，看来钾在动物体内的生物功能方面可能有重要的作用。人依靠正常的饮食、特别是蔬菜和植物性食物，可以保持摄入适量的钾。成年动物的器官中含有的钾通常多于钠（按重量计），相反在动物的胚胎中则钠多于钾，而且胚胎中的钠/钾比值与海水十分接近，这个事实

被一些科学家引为陆上动物起源于海生有机体的直接证明。

植物体通过根系从土壤中将钾吸收到体内。钾在植物体内作用的机理虽然没有完全确定，但已肯定钾同光合作用和呼吸作用有关。植物体对钾选择性地吸收，大大超过对土壤中的钠、钙或镁等阳离子的吸收。植物中缺少钾时会引起如叶片收缩、叶片发黄或出现棕褐色斑点等症状，并会强烈地延缓根系的生长。因而钾肥对于像马铃薯和甜萝卜这类农作物特别重要。

在植物或动物的生长过程中，对于铷和铯没有类似钠或钾的那种需要。尽管在肌肉内铷和铯的积累量大于钾，但未证实铷或铯在控制生命的代谢过程中可以代替钠或钾。动物试验表明，以大量的铷或铯代替钾会引起超敏性痉挛和最后死亡。但不应当由此得出大量的铷或铯离子对人体是十分有毒的结论，因为上述试验是以低含量的钾配以高剂量的铷和铯为其条件的。据说^[26]，无钾存在时，铯对大多数植物还是有毒的。

3.8 分析化学

钠、钾、铷、铯和钫的盐类，通常物理性质相似，溶解度又很大，因此这些元素的分析化学是复杂的。但仍有一些配位阴离子和碱金属阳离子可以生成适合于分析目的的难溶化合物。

用乙酸铷酞锌作为钠的沉淀剂，既可以重量法，也可以比色法来分析钠。

多年来，广泛应用六亚硝酸基钴(III)酸阴离子的沉淀作用鉴定钾，沉淀的组成决定于钠离子浓度、沉淀时的温度和沉淀介质中醇含量等条件，可从 $K_3[Co(NO_2)_6]$ 变到 $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ 。此阴离子的铷盐和铯盐远较钠盐难溶于水，故可用这种试剂来富集铷和铯。与用六亚硝酸基钴(III)酸盐相似，四苯基硼衍生物已成为碱金属的一种重要分析手段。四苯基硼钠是可溶性的，而它的钾、铷和铯衍生物则是十分难溶的。这种试剂在分析上已经用于重量法、容量法或电导法来测定钾。

虽然铷、铯和钾在它们的一般化合物性质上极为相似,但是也有区别。和钾比较起来,铷和铯的一个最大特点就是具有容易生成复盐及络合物的倾向。它们的卤化物,特别是氯化物,能同许多重金属相应的盐生成配位化合物。这些配位化合物由于本身很稳定,在水中以及其它溶剂中的溶解度又很小,因此在分析化学上起着重要的作用。知道最早的配位化合物是氯铂酸铷 Rb_2PtCl_6 和氯铂酸铯 Cs_2PtCl_6 。在组成上这两种化合物同氯铂酸钾完全相似,但是它们的溶解度却只是钾盐的百分之一左右,其中以氯铂酸铯的溶解度为最小。过去,人们曾根据这种性质,用氯铂酸 H_2PtCl_6 把铷、铯两元素同钾分开,也可以进行铷和铯的相互分离。氯锡酸盐和氯铂酸盐在组成上虽然也很相像,但是氯锡酸盐却易溶于水而难溶于浓酒精的盐酸溶液,利用这种性质可分离铷、铯与铊。由于铂盐价格比较昂贵,对氯锡酸盐一类化合物的研究,从经济观点考虑很有实际意义。

有些铷和铯的配位化合物的溶解度差别较大,利用这种性质很容易把这两种元素分开。例如在含有铷和铯的水溶液中,氯化铯同三氯化铋或碘化铋生成难溶的配位化合物 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ 或 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, 几乎能使铯完全沉淀下来,如果在酒精溶液中则沉淀更为完全;但相应铷盐的溶解度却很大,它将留在溶液中而与铯分离。亮红色的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 晶体,还可用于铯的定性分析和定量分析,铷的存在不发生干扰。例如,用重量法测定铯榴石中所含的铯时^[28],首先将矿样研细,用浓盐酸在水浴上溶解,加热脱水除去硅酸后;再在冰乙酸溶液中加入 KBiI_4 溶液,析出亮红色晶体 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 而使铯同其它碱金属分离;在玻璃坩埚中将沉淀过滤,烘干后称量,就可以测得矿样中铯的含量。黑色的晶体 $\text{Rb}_2\text{AuPdCl}_7$, 可以用于铷的定性分析,但铯的存在会发生干扰。

苯酚磺酸树脂一类的合成树脂、杂多酸盐或某些天然矿物,也可用来分离碱金属。例如用天然矿物斜发沸石从其它放射性衰变产物中选择性地除去放射性铯。

碱金属分析的某些更有趣的进展,同碱金属本身杂质的测定

有着紧密的联系。例如，用做核反应器的热交换液体中的金属钠或钠-钾合金，由于在输送这些液体金属时，其中所含氧、碳、氢和氮等杂质对结构材料有腐蚀性，故需要发展测定含在碱金属中这些杂质的准确方法。

已经取得进展的一些方法，大多数是用汞萃取、真空蒸馏或溴丁烷选择反应的方法使基质碱金属同杂质分离。例如，一种常用的方法是，先令碱金属汞齐化，再用标准的方法分析不溶解的杂质，包括各种氧化物、氢氧化物、碳酸盐、氢化物、碳化物和氮化物等。这些标准的方法是：以酸化法使碳转变成 CO_2 的形式，可以很方便地测定杂质碳；可以用标准的 Kjeldahl 法测定杂质氮；碱金属中其它金属杂质可以用光谱法加以测定。

近年来，碱金属的主要分析方法多是采用火焰光度法和光谱法。在光谱法中，用的是原子吸收光谱或发射光谱。原子吸收是一种特别有用的技术，灵敏度可达几分之一 ppm。例如，由阿波罗号飞船从月球上采得的土壤和岩石的样品，其中钠的分析就是用原子吸收法，而钾、铷和铯的分析则用质谱法。

参 考 文 献

- [1] K. W. Bagnall, "Chemistry of the Rare Radioelements", Butterworths, 102 (1957).
- [2] 黎彤, 地球化学, 1976 (3), 167-174.
- [3] H. Remy, "Treatise on Inorganic Chemistry", Vol. 1, Elsevier, 162-163 (1956).
- [4] 郭承基, 《稀有元素矿物化学》, 科学出版社, 143, 156 (1965).
- [5] 《稀有金属知识》编写组, 《锂、铯、铷》, 冶金工业出版社, 30-53 (1974).
- [6] 日本化学会编, 董万堂译, 《稀有金属制取》, 中国工业出版社, 182-186 (1963).
- [7] 《稀有金属应用》编写组, 《稀有金属应用》, 上册, 冶金出版社, 60-62 (1974).
- [8] 杨福家, 自然杂志, 1(7), 413-420 (1978).
- [9] 《核素图》编制组, 《核素图》, 原子能出版社 (1976).
- [10] J. L. Dye, *Angew. Chem.*, 91(8), 613-625 (1979).
- [11] G. Lepoutre, M. J. Sienko, "Solutions M  tal Ammoniac Propri  t  s Physicochimiques", *Memoires et Travaux*, 57(1964).
- [12] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry", John

- Wiley, 219(1976).
- [13] 张曼维, 自然杂志, 1(5), 284—289 (1978).
 - [14] H. J. Emeléus, "Inorganic Chemistry", Series two, Vol. 1, Butterworths, 7(1975).
 - [15] W. L. Jolly, "The Inorganic Chemistry of Nitrogen", Benjamin, 33(1964).
 - [16] J. J. Lagowski, "Modern Inorganic Chemistry", Marcel Dekker, 216 (1973).
 - [17] A. Simon, et al., *Z. anorg. allg. Chem.*, 419, 253—274(1976).
 - [18] Ю. И. Остраушко и др., "Литий, его химия и технология", Атомиздат, 37 (1960).
 - [19] П. И. 费多洛夫 (Федоров), 徐克敏、唐孝炎、苏勉曾译, "稀有元素化学", 高等教育出版社, 52 (1959).
 - [20] R. Haegeler, et al., *Z. anorg. allg. Chem.*, 409, 11—22 (1974).
 - [21] R. H. Odenthal, et al., *ibid.*, 407, 144—150 (1974).
 - [22] J. F. Suttle, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. VI, Van Nostrand, 108(1957).
 - [23] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry", John Wiley, 220(1976).
 - [24] H. J. Emeléus, "Inorganic Chemistry", Series One, Vol. 1, Butterworths, 10(1972).
 - [25] H. J. Emeléus, "Inorganic Chemistry", Series two, Vol. 1, Butterworths, 9(1975).
 - [26] 郭承基, 《稀有元素矿物化学》, 科学出版社, 112 (1965).
 - [27] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience publishers, 418(1972).
 - [28] 史慧明等, 《稀有元素分析化学》, 上册, 人民教育出版社, 33 (1962).
 - [29] A. Simon, et al., *Z. anorg. allg. Chem.*, 431, 5—16 (1977).
 - [30] A. Simon, et al., *ibid.*, 428, 187—198 (1977).
 - [31] A. Simon, et al., *ibid.*, 423, 203—211 (1976).
 - [32] A. Simon, et al., *ibid.*, 422, 208—218 (1976).
 - [33] A. Simon, *ibid.*, 395, 301—319 (1973).
 - [34] A. Simon, *J. Solid State Chem.*, 27(1), 87—97 (1979).
 - [35] 《无机化学》编写组, 《无机化学》, 下册, 人民教育出版社, 14(1978).
 - [36] Н. И. Колылов, Ж. Н. Х., 13(2), 529—532 (1968).
 - [37] Ф. М. Перельман, "Рубидий и цезий", Издательство АН СССР, 29 (1960).
 - [38] W. L. Jolly, "The Inorganic Chemistry of Nitrogen", Benjamin, 34—36 (1964).
 - [39] А. Д. 克山 (Кеман) 著, 成思危译, 《硼酸盐在水溶液中的合成及其研究》, 科学出版社, 72 (1962).
 - [40] 华东工学院等, 《纯碱与烧碱》, 中国工业出版社, 15(1961).
 - [41] 魏云昌, 《纯碱及苛化烧碱工业》, 中国工业出版社, 85—104 (1964).

- [42] М. А. Минювич (Минювич)著, 史启泰、史耀曾译, «硝酸盐», 化学工业出版社, 73(1956).
- [43] И. Б. Маркина и др., *Ж. Н. Х.*, **18**(9), 2329—2335 (1973).
- [44] В. М. Валяшко и др., *Ж. Н. Х.*, **19**(11), 2978—2983 (1974).
- [45] Ф. М. Перельман, “Рубидий и цезий”, Издательство АН СССР, 54 (1960).
- [46] И. Н. Лепешков и др., *Ж. Н. Х.*, **17**(12), 3341—3347, (1972).
- [47] J. J. Lagowski, “Modern Inorganic Chemistry”, Marcel Dekker, 495 (1973).
- [48] M. H. Studier, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**(9) 2349—2351 (1971).
- [49] W. C. Jones, et al., *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1849—1852.
- [50] E. H. Appelman, *Inorg. Chem.*, **8**(2), 223—227 (1969).
- [51] В. К. Исупов и др., *Ж. Н. Х.*, **20**(6), 1492—1501 (1975).
- [52] R. M. Krep, et al., *Inorg. Chem.*, **7**(3) 446—451 (1968).
- [53] Ф. М. Перельман, “Рубидий и цезий”, Издательство АН СССР, 58 (1960).
- [54] 黄枢, 谢明贵, 化学通报, **1979**(2), 140—147; **1979**(3) 245—250.
- [55] N. S. Poonia, et al., *Chem. Rev.*, **79**(5), 389—445 (1979).

主 题 索 引

二 至 五 画

人造沸石 467
三中心四电子键 151
大气元素 3
分子轨道法 309, 148
月球灰 9
电子顺磁共振谱 144

六 画

矽 34, 141
分布及起源 9
分析 25
分离 22
化合物 141
发现史 7
用途 34
物理常数 16
色谱分析 29

七 画

氟 36
一氧化氟 86
二氟一氧化氟 85
二氟二氧化氟 83
加合物 118
二氟三氧化氟 84
二氟化氟 51, 164
水溶液化学 86
加合物 106
二溴化氟 72
二氯化氟 72
三氧化氟 75
水溶液化学 91
加合物 118
分布及起源 9
分析 25
分离 22

五氟化氟磺酸氟 (VI) 65, 123, 126
六氟化氟 61

水溶液化学 91
加合物 109
叠层化合物 122

六氟钨酸氟 42
六氟铂酸氟 40
六氟钽酸氟 42
六氟硅酸氟 42
六氟锑酸氟 42
六氟磷酸氟 42
包合物 37
发现史 9
用途 34

四氟一氧化氟 81
加合物 116

四氟二氧化氟 85
四氯化氟 45
水溶液化学 90
加合物 107

四氧化氟 80

四氯化氟 72

氟酸钠 95

氟酸钾 95

氟酸铈 95

氟酸铈 95

物理常数 16

含氟 (VI) 玻璃 166

氟化三氟甲基磺酸氟 (II) 57, 125, 126

氟化甲基磺酸氟 (II) 57, 125, 126
氟化氟 43

平衡常数 43

总结和对比 67

加合物的对比 113

氟化氟硼酸氟 57, 124, 126

氟化氟磺酸氟 57, 123, 126

氟化氟硼酸氟 127

氟化氟碲酸氙 57,125,126
氟化硝酸氙 57,125
氟化氯酸氙 57,124,126
氟氙酸钠 96
氟氙酸钾 97
氟氙酸铷 96
氟氙酸铯 96
氟碲酸氙 57,124,126
氟碲酸氙 57,124,126
氟碲酸氙 57,122,126
氟磷酸氙 57,125
高氙酸钠 99
高氙酸钙 102
高氙酸钾 101
高氙酸铷 102
高氙酸铯铷盐 103
高氙酸铷 102
高氙酸铯 102
高氙酸钡 102
高氙酸铊 102
高氙酸铋 102
高氙酸镉 103
高氙酸汞 103
高氯酸氙苯 120
硝酸氙 57,125
硝酸氙苯 120
溴氙酸铯 98
氯氙酸铯 98
叠层化合物 122

八 画

单原子气态元素 3

九 画

钠 355

天然碱 358,456
水玻璃 464
用途 361
芒硝 357,499
矿物 357
制备 360
苯甲酸盐 530
软脂酸盐 526
油酸盐 526

保险粉 507

海波 511

核素 365

硬脂酸盐 526

硼砂 358,450

钆 355

发现史 356

核素 373

电子结构 378

氢 137

二氟化氢 138

分布及起源 12,14

分离 25

四氟化氢 139

发现史 8

物理常数 16

氢 171

氘 198

四氢铝酸盐 227

四氢硼酸盐 243

过渡元素的氢配位化合物 261

在催化中的作用 273

含三取代磷的氢配位化合物

含氟基的配位化合物 261

含碳基的氢配位化合物 261

环戊二烯基氢化物

物理性质和结构 269

制备方法

氢配位体的本性 267

硼氢桥配位化合物

催化反应举例 273

概述 261

氘 198

负氢离子 205

氦 198

单质氢 173

分布 173

化学性质 182

正氢和仲氢 190

物理性质 178

制备和生产 174

氢气的分析 190

氢在形成化合物时的成键特征

182

氢同非金属的反应 184
氢同金属的反应 186
氢同其他化合物的反应 188
氢同氧化物的反应 186
金属氢 181
金属铝氢化物 227
 历史发展 227
 氢化铝钠 228,237
 氢化铝钾 228
 氢化铝铍 239
 氢化铝钙 220,239
 氢化铝铈 228,240
 氢化铝锂 228,229
 氢化铝镁 228
 烷基基铝氢化物 237
 热分解 240
金属硼氢化物 243
 光谱性质 259
 硼氢化钪 259
 硼氢化钛 244
 硼氢化钠 244
 硼氢化钾 244
 硼氢化铍 255
 硼氢化铈 259
 硼氢化铝 255
 硼氢化铜(I) 244
 硼氢化银 244
 硼氢化锌 244
 硼氢化锂 244
碱金属硼氢化物 243
氢化物 203
 边界氢化物 203,212,218
 过渡金属合金氢化物 218
 过渡金属氢化物 212
 共价型氢化物 203
 按周期系的分类 203
 氢化汞 218
 氢化钪 215
 氢化钒 216
 氢化钠 209
 氢化钡 209
 氢化钛 215
 氢化铍 211
 氢化铈 214

氢化铈 216
氢化钽 217
氢化钙 209
氢化铈 214
氢化铈 216
氢化铈 215
氢化锂 209
氢化镁 211
氢化镧 214
氢化镨 218
钛铁氢 222
离子型氢化物 206
镧镨氢 218
氢原子 195
 氢的同位素 198
 性质 196
 原子氢 195
 核反应 201
氢桥键 182,287
氢键 183
 不对称氢键 279,287
 包合物 284
 对称氢键 287
 共价型氢化物中的氢键 183,
 281
 氟化物 281
 氟化铵 281
 理论 286
 酸式盐 280
氟代二苯基 67
氟代比 61
氟代苯 61
相关效应 147

十 画

氮 140
 分布及起源 8
 分析 25
 化合物 140
 天然气中分离 23
 发现史 5
 用途 32
 物理常数 16
氮 141

分布及起源 9
分析 25
化合物 141
分离 21,24
发现史 5
用途 34
物理常数 16
钾 355
发现史 355
用途 362
光卤石 357,363,403
矿物 357
制备 362
冠醚配位化合物 541
核素 366
氨碱法 455
高溴酸钠 88,521
高碘酸钠 88,523
核磁共振谱 143
消融剂 168

十 一 画

氮
二氟化氮 131
加合物 135
分布及起源 9
分析 25
分离 22
包合物 37
发现史 7
用途 34
物理常数 16
铯 355
发现史 355
用途 364
冶炼 363
矿物 359
核素 370
铯榴石 359,363
假 Jahn-Teller 效应 155
铷 355
发现史 356
用途 364
冶炼 363

核素 367
窝穴体配位化合物 541

十二 画

锂 291
分析 350
化学性质 296
发现史 291
存在 292
同位素 294
过氧化锂 320
制备 320
性质 321
次氯酸锂 334
亚氯酸锂 335
亚氨基锂 338
有机化合物 340
丁基锂 341,348
加成反应 343
交换反应 343
制备 346
性质 341
金属化反应 342
苯基锂 349
烃基化反应 344
结构 345
脱氢苯 345
催化反应 345
应用 302
矿物 292
锂云母 293
锂辉石 292
制备 300
物理性质 294
金属间化合物 307
选矿 297
氯化锂 205,308
应用 210,312
制备 206,308
性质 207,309
氢氧化锂 322
应用 324
制备 322
性质 322

毒性 349
氟化锂 311
 应用 312
 制备 311
 性质 311
 溶解度 312
配位化合物 338
 三苯基磷氧配位化合物 339
 冠醚配位化合物 339
 羟甲基膦酸配位化合物 339
 1-羟乙基-1, 1-二膦酸配位化合物 339
 氮三乙酸配位化合物 339
 穴穴体配位化合物 338
 螯合物 339
氧化物 318
 应用 319
 制备 318
 性质 319
臭氧化锂 322
氨基锂 337
脂肪酸锂 (锂皂) 324
高氯酸锂 335
偏硅酸锂 335
硅酸锂 336
超氧化锂 321
提取工艺 297
硫化锂 324
硫酸锂 329
 应用 331
 制备 329
 性质 330
 溶解度 330
氮化锂 325
硝酸锂 331
 应用 333
 制备 331
 性质 331
 溶解度 332
氯化锂 312
 应用 314
 制备 312

性质 312
溶解度 313
氯酸锂 335
溴化锂 314
 应用 316
 制备 314
 性质 315
 溶解度 315
碘化锂 316
 应用 318
 制备 316
 性质 316
 溶解度 318
硼酸锂 336
四硼酸锂 336
五硼酸锂 337
偏硼酸锂 336
碳化锂 326
碳酸锂 327
 应用 329
 制备 327
 性质 327
 高压 328
 溶解度 328
磷酸锂 335
联碱法 456

十四画

碱石灰法 422
碱金属* 355
 乙酸盐 526
 物理性质 528
 溶解度 528
分析 544
反应 379
化学性质 378
电子结构 378
发现史 355
生物活性 543
用途 361, 362
正硝酸盐 478
正磷酸盐 481

* 在本索引中碱金属只代表 Na, K, Rb 和 Cs.

甲酸盐 526
 制备 526
 性质 528
 溶解度 527
石墨化合物 443
 制备 443
 性质 444, 447
 结构 445
 氮合物 444
存在 356
有机酸盐 525
 一元羧酸盐 526
 二元羧酸盐 529
次卤酸盐 513
 制备 513
 性质 515
 溶解度 515
次硝酸盐 479
次磷酸盐 495
多卤化物 406
多硫化物 428
过氧化物 417
 制备 417
 性质 418
过氧碳酸盐 462
过硫酸盐 512
过硼酸盐 453
亚卤酸盐 516
亚硒酸盐 507
亚硫酸盐 505
亚硝酸盐 469
 制备 469
 性质 470
 溶解度 470
亚砷酸盐 507
亚磷酸盐 480
冶炼 363
卤化物 397
 反应 404
 化学性质 399
 制备 398
 物理性质 408
 配位化合物 405
 溶解度 399

卤酸盐 516
 制备 516
 性质 517
 溶解度 518
连二次硝酸盐 479
连二亚硫酸盐 507
连二硝酸盐 479
连二硼酸盐 453
连二磷酸盐 495
连多硫酸盐 508
 制备 508
 性质 510
低熔点共熔体 386
金属有机化合物 530
 制备 531
 性质和反应 534
金属间化合物 388
物理性质 375
氢化物 393
 化学性质 396
 分解 395
 制备 394
 物理性质 397
氢氧化物 422
 水合物 426
 反应 425
 用途 425
 制备 422
 物理性质 427
 溶解度 426
氟亚硫酸钾 405
氟硅酸盐 405
氟硼酸盐 406
配位化合物 436
 大环多元醚配位化合物 541
 含碱金属阴离子(M^{-1})的盐 542
 复盐 539
 氯铂酸盐 537
 氯锡酸盐 538
 螯合物 540
砷化物 439
铋化物 439
氧化物 416
 化学性质 416

制备 416
物理性质 417
核性质 365
臭氧化物 421
氨基化物 440
反应 441
制备 440
物理性质 442
高卤酸盐 519
高氯酸盐 519
高溴酸盐 521
高碘酸盐 523
硅化物 447
硅酸盐 464
制备 464
性质 465
硒化物 433
硒酸盐 504
铝氢化物 227, 397
铝硅酸盐 467
离子水合性质 466
氟化物 411
反应 413
制备 411
物理性质 414
氟酸盐 415
硫化物 427
制备 428
性质 428
硫氢化物 429
硫含氧酸盐 497, 511
过硫酸盐 512
硫代硫酸盐 511
焦硫酸盐 512
硫氰酸盐 416
硫酸盐 447
制备 447
性质 498
复盐 501
溶解度 498
氮化物 439
聚含氧酸盐 469, 478
正硝酸盐 478
次硝酸盐 479

连二次硝酸盐 479
连二硝酸盐 479
焦硫酸盐 512
焦磷酸盐 486
硝酸盐 471
化学性质 474
用途 474
低共熔混合物 475
制备 471
物理性质 477
相图 473
溶解度 476
铈化物 439
超氧化物 419
硼化物 448
硼氢化物 397
硼酸盐 448
化学性质 452
用途 452
制备 449
物理性质 454
溶解度 450
铈化物 447
叠氮化物 435
反应 437
用途 437
制备 435
物理性质 439
结构 438
溶解度 398
溶解度 383
在液氨中 383
在碱金属中 386
碲化物 433
碲酸盐 504
酸式硫酸盐 497
酸式碳酸盐 458
碳化物 443
碳酸盐 454
化学性质 458
分解 461
制备 455
物理性质 463
相图 458

溶解度 463
磷化物 439
磷酸盐 480
 三偏磷酸盐 491
 三聚磷酸盐 494
 四偏磷酸盐 492
 用途 482
 正磷酸盐 481
 次磷酸盐 495
 连二磷酸盐 495
 制备 481
 性质 487
 结构 485
 相图 484
 偏磷酸盐 490
 焦磷酸盐 486

十五画

镉离子 119

十六画

激光 166

其他

Balz-Schieman 反应 60

Beilby 法 411
Birch 还原 302
Bohn-Haber 循环 305
Castner 法 411
Downs 电解槽 360
Forrest-MacArthur 法 413
Goldschmidt 半径 390
Graham 盐 490,491,494
Grignard 试剂 530
Engel 盐 457
Hume-Rothery 规则 386
Jahn-Teller 效应 154
Jänecke 相图 473
Kjeldahl 法 546
Kurrol 盐 490
Laves 相 388
Leblanc 法 454
Lewis 酸 59
Maddrell 盐 490
Mössbauer 谱 145
Sievert 定律 394
Solvay 法 455
Werner 型配位化合物 536
Wurtz-Fittig 反应 531

分子式索引

A

Ag^{+} 104
 AgAlH_4 234
 AgBH_4 247
 $\text{AgBH}_4(\text{PR}_3)$ 263
 AgH 218
 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 255, 246, 261
 AlBH_4F 259
 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 259
 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{P}]$ 259
 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot (\text{NH}_3)_x$ 259
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 258
 Al_2Cl_6 258
 AlHCl_2 237
 AlH_2Cl 237
 $\text{Am}_x(\text{XeO}_6)_x$ 103
 Ar 5, 9, 21, 24, 34
 AsH_3 235
 $\text{Au}[\text{BH}_4]_3$ 244

B

$\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 258
 $(\text{BHNH})_2$ 246
 BH_3 227
 B_2H_6 235, 243
 BaH_2 208-209
 Ba_xXeO_6 102
 $\text{Be}(\text{AlH}_4)_2$ 234, 239
 $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ 255, 227, 246
 $\text{BeB}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 256
 $\text{BeB}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 256
 $\text{BeB}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2$ 256
 $\text{BeB}_2\text{H}_3(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5\text{OCH}_3)_2$ 256
 $\text{BeB}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}$ 256
 $\text{BeB}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ 256
 $\text{BeB}_2\text{H}_3\text{Et}_2\text{O}$ 256
 $[\text{Be}(\text{THF})_4]_2\text{B}_2\text{H}_6$ 256

C

$(\text{CH}_3)_4\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 284
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Xe})^+$ 120

$\text{C}_6\text{H}_5\text{XeB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 120
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{XeClO}_4$ 120
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{XeNO}_3$ 120
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{XeSO}_4$ 120
 C_7XeF_6 122
 $\text{C}_{10}\text{XeF}_6$ 66, 122
 $\text{C}_{10}\text{XeF}_6$ 122
 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ 239
 CaH_2 188, 189, 208-210
 Ca_2XeO_6 102
 CdClBH_4 247
 CeH_3 214
 CoH 189
 CoH_2 189
 $\text{CoH}(\text{dppe})_2$
 $\text{dppe}=\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ 278
 $[\text{CoH}(\text{CN})_4]^{3-}$ 276
 $\text{CoH}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ 262
 $\text{CoH}(\text{CO})_4$ 262, 266, 276
 $\text{CoHN}_3(\text{PPh}_3)_2$ 278
 $\text{CoH}(\text{PF}_3)_2\text{PPh}_3$ 262
 $\text{CoH}(\text{PPh}_3)_2$ 262
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{XeO}_6)_2$ 103
 $[\text{CrB}_2\text{H}_3(\text{CO})_4]^-$ 263
 CrH 217
 CrH_2 217
 $[\text{CrH}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ 263
 $\text{CrH}_2(\text{CO})_4$ 262
 Cs 355, 363, 370, 376
 $\text{Cs}[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]$ 470
 CsAlH_4 239
 $\text{CsAl}(\text{SiO}_3)_2$ 359, 363
 CsBH_4 245, 261
 $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 449
 $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{I}_6$ 545
 $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 504
 $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 462
 CsFICl_2 407
 CsH 393
 $\text{CsHO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 418
 CsHXeO_4 95

CsI_3 406
 CsI_4 406
 CsPF_6 495
 $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 506
 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_7$ 364, 404, 538, 545
 CsXeF_7 110, 116
 Cs_2XeF_8 110, 116
 CsXeO_3Br 98
 CsXeO_3Cl 98
 CsXeO_3F 96
 Cs_2XeO_6 102
 CuBH_4 246, 247
 $\text{CuBH}_4(\text{PPh}_3)_2$ 263
 CuH 235, 218

D

D 199

E

EuH_2 214

F

FXeBF_4 127
 FXeNO 57, 125
 FXeOClO_4 57, 122, 126
 FXeOPOF_4 57, 125
 $\text{FXeOSO}_2\text{CF}_3$ 57, 125
 $\text{FXeOSO}_2\text{CH}_3$ 57, 125
 FXeOSO_2F 57, 122, 126
 FXeOSeF_4 57, 124, 126
 FXeOTeF_4 57, 124, 126
 $\text{F}_2\text{Xe}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ 51
 $\text{F}_4\text{Xe}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ 67
 $\text{F}_2\text{XeOSO}_2\text{F}$ 67, 123, 126
 $[(\text{FXeO})_2\text{S}(\text{O})\text{F}]^+[\text{AsF}_6]^-$ 124
 $[(\text{FXe})_2\text{SO}_3\text{F}]^+[\text{AsF}_6]^-$ 124
 FeH 189
 FeH_2 189
 $[\text{FeH}(\text{CN})_5]^{4-}$ 263
 $\text{FeH}_2(\text{CO})_2$ 265
 $\text{Fe}_3\text{H}_2(\text{CO})_{11}$ 262
 $\text{FeH}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)$ 263
 $[\text{FeH}(\text{CO})_2]\text{PF}_6$ 262
 FeH_2L_4

$\text{L} = \text{P}(\text{OEt})_3, \text{P}(\text{OEt})_2\text{Ph}$ 272

• 558 •

$\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 283
 Fr 373

G

GaH_3 227
 $\text{GdCo}_3\text{H}_{4.3}$ 224

H

He 8, 23, 25, 32, 201
 $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ 261, 263
 $\text{Hf}(\text{BH}_4)_3(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2$ 263
 $\text{HfH}_{1.88}$ 216
 HgH_2 234

I

$\text{In}(\text{AlH}_4)_3$ 235
 InH_3 218
 $[\text{IrH}(\text{CN})_5]^{3-}$ 263
 $\text{IrH}(\text{CO})_4$ 262
 $[\text{IrH}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 262
 $\text{Ir}_4\text{H}_2(\text{CO})_{11}$ 262
 IrH_3L_4
 $\text{I} \rightarrow \text{P}(\text{OEt})_3, \text{P}(\text{OEt})_2\text{Ph}$ 272
 $\text{IrH}_3(\text{PET}_3)_2$ 262
 $\text{IrH}_3(\text{PET}_3)_2$ 262
 $\text{IrH}_3(\text{PET}_3\text{Ph})_2$ 272
 $\text{IrCl}(\text{H})_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2$ 190, 276

K

K 355, 357, 362, 366, 376
 KAgCO 459
 KAlH_4 228, 240
 K_2AlH_6 210
 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 501
 $\text{KAl}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 501
 $\text{KBF}_4(\text{OH})$ 453
 KBH_4 244, 254, 261
 $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 451
 $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 449
 $\text{K}_2[\text{Ba}(\text{NO}_3)_4]$ 477
 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 357, 363, 403
 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 459
 $\text{K}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 461
 KCS_2N_3 437

K_2CuF_4 406
 K_2GeF_6 406
 KH 393
 $KHCO_3 \cdot CoCO_3 \cdot 4H_2O$ 459
 KHF 405
 $K_4H_2O_{10} \cdot 8H_2O$ 525
 $K_4H_2TeO_6 \cdot 3H_2O$ 504
 $KHSO_4$ 498
 KH_2PO_4 485
 $KHXeO_4$ 95
 $KI_3 \cdot H_2O$ 406
 $KI_3 \cdot H_2O$ 406
 $KI_3 \cdot C_6H_6$ 407
 KIF_6 406
 $KLiCO_3$ 459
 K_2NbF_7 406
 $K_6NiH_4(P_2O_6)_4 \cdot 15H_2O$ 496
 $K_2O_3B_2H_4$ 453
 $2KO_2 \cdot K_2O_3$ 419
 KSO_2F 405
 $K_2Te_2O_7 \cdot 4H_2O$ 505
 K_2ReH_4 262
 $KXeO_4F$ 97
 K_2XeF_6 110
 $K_4XeO_6 \cdot 2XeO_3$ 101
 Kr 7,9,22,25,34
 KrF_2 131

L

$\beta^1-LaCoH_{11.6}$ 225
 $\gamma-LaCo_2H_{11.2}$ 225
 LaH_3 214
 $LaMg_{17}H_{210}$ 219
 $LaNiH_6$ 219
 $LaNi_2H_4$ 219
 $LaNi_3H_{11.2}$ 219
 $LaNi_5H_4$ 177,219,221
 $La_2Ni_3H_{11.3}$ 219
 Li 219
 $LiAlH_4$ 310,227,229,231,235,238
 $[LiAlH(NH_2)_2]_2NH$ 234
 $LiAl(NH_2)_2$ 234
 $LiAl(OR)H$ 237
 $LiAl(OR)_2H$ 237

$LiAl(OR)_3H$ 237
 $LiAl(SiO_3)_2$ 245,261
 $LiBH_4$ 311
 $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ 336
 $Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$ 336
 $LiB_2O_4 \cdot H_2O$ 337
 $LiBr$ 314
 Li_2C_2 326
 LiC_4H_8 341,348
 LiC_6H_8 349
 $LiCl$ 312
 $LiClO$ 334
 $LiClO_2$ 335
 $LiClO_3$ 335
 $LiClO_4$ 335
 Li_2CO_3 327
 LiF 311
 LiH 189,210,308
 $LiHF$ 312
 LiH_2PO_4 334
 Li_2HPO_4 333
 $Li_2H_2P_2O_7$ 334
 LiI 316
 LiI_n $n = 3-9$ 318
 $LiK[FeIO_4]$ 350
 Li_3N 325
 $LiNH_2$ 338
 Li_2NH 337
 $LiNO_3$ 331
 $LiNO_2$ 332
 Li_2O 318
 Li_2O_2 320
 Li_2O_3 321
 $Li_2O_3 \cdot 4NH_3$ 322
 $LiOH$ 322
 $LiOH \cdot 2Li_2PO_4$ 334
 $LiPO_3$ 334
 Li_3PO_4 333
 Li_2S 324
 Li_2S_2 325
 Li_2SO_4 329
 Li_2SiO_3 335
 Li_4SiO_4 336
 Li_4XeO_6 102

M

M_2AgF_4 * 406
 $MAIH_4$ 397
 M_3As 393, 439
 MB_4 448
 MB_7 448
 MBF_4 406
 MBH_4 397
 M_2BO_3 449
 $MBO_3 \cdot nH_2O$ 453
 $M_2B_{10}O_{14}$ 449
 $M_2B_{12}O_{22}$ 449
 M_2Bi 439
 MBr 398
 $MBrO$ 513
 $MBrO_2$ 516
 $MBrO_3$ 519
 M_2C_2 443
 MC_n $n = 8, 24, 36, 48, 60$ 443
 MCH_3COO 525
 MCN 411
 $MCNO$ 413
 $MCNS$ 413
 M_2CO_3 454
 $M_2CO_3 \cdot nH_2O$ 462
 M_2CS_2 462
 M_2CS_4 462
 MCl 398
 $MClO$ 513
 $MClO_2$ 516
 $MClO_3$ 516
 $MClO_4$ 519
 MD 395
 MF 398
 MGe 447
 MH 393
 $MH(CO)_4(\pi-C_5H_7)$
 $M = Cr, Mo, W$ 263
 $MH_2(\pi-C_5H_7)_2$
 $M = Mo, W$ 262
 $MHCOO$ 525

$MHCO_3$ 458
 MH_2PO_4 481
 M_2HPO_4 481
 MH_2PO_4 495
 MH_2PO_4 481
 M_2HPO_4 481
 $MH_2P_2O_7$ 486
 $M_2H_2P_2O_7$ 483, 486
 $M_2HP_2O_7$ 486
 M_2HPO_4 486
 MHS 429
 $MHSO_4$ 497
 $M_2H_4TeO_6$ 504
 MI 398
 MIO_3 516
 M_2IO_6 523
 $M^I[M^{III}(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$ 501
 MN_3 435
 M_2N 439
 MNH_2 381, 440
 MNO_2 469
 MNO_3 471
 M_2NO_4 478
 $M_2N_2O_5$ 479
 M_2NO_3 479
 $M_2N_2O_5$ 479
 M_2O 416
 M_2O_2 417
 MO 419
 MO_2 421
 MOH 422
 M_2P_4 439
 M_2P 439
 MPO 490
 M_2PO_4 480
 M_2PO_4 481
 $M_2P_2O_7$ 486
 $M_4P_2O_7$
 $M_2P_2O_7$ 495
 M_2PtCl_6 405
 M_2S 428
 M_2S_n $n = 2-6$ 428

* 凡未注明的M均代表 Na, K, Rb, Cs.

M_2SO_4 505
 M_2SO_4 497
 $M_2S_2O_7$ 511
 $M_2S_2O_8$ 507
 $M_2S_2O_7$ 512
 $M_2S_2O_8$ 512
 $M_2S_xO_6$ $x = 2-6$ 508
 M_2Sb 439
 M_2Se 433
 M_2SeO_3 507
 M_2SeO_4 504
 MSi 447
 M_2SiF_6 405
 M_4SiO_4 464
 M_2SiO_3 464
 M_2SnCl_4 405
 M_2Te 433
 M_2TeO_3 507
 M_2TeO_4 504
 $Mg(AlH_4)_2$ 234
 MgH_2 205,212
 $Mn_3B_2H_7(CO)_{10}$ 263
 $MnH(CO)_4$ 262
 $MnH(CO)_5$ 271
 $Mn_3H_2(CO)_6$ 262
 $MnH(PF_3)_3$ 262
 $[MnH(CN)_5]^{2-}$ 263
 $[MoB_3H_8(CO)_4]^-$ 263
 $[MoC_6H_5(PMe_2Ph)_3H]^+$ 272
 $[Mo_3H(CO)_{10}]^-$ 262
 $MoH_2(\pi-C_5H_5)_2$ 262
 $[MoH(CN)_5]^{4-}$ 263

N

Na 355,357,360,365,376
 Na_3AlF_6 405
 $NaAlH_4$ 237,238
 Na_3AlH_6 239,241,242
 $NaBH_4$ 243,261,453,507
 $NaB(OCH_3)_3H$
 $NaBO_2 \cdot 2H_2O$ 451
 $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ 453
 $Na_2B_4O_7(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 449
 $Na_2B_{10}O_{16} \cdot 10H_2O$ 449

$NaBrO_4$ 88,521
 NaC_6H_5 532
 NaC_6H_5COO 530
 $NaC_{11}H_7COO$ 528
 $NaC_{17}H_{33}COO$ 528
 $NaC_{17}H_{33}COO$ 528
 Na_2CO_3 461
 $Na_2C_2O_4$ 429
 $Na_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O$ 462
 $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ 358,456
 $NaCl \cdot 5NH_3$ 401
 $Na_4[Fe(CN)_6]$ 414
 $Na[FeH(CO)_4]$ 265
 NaH 393
 $NaHCO_3$ 458
 $NaHF$ 405
 $NaH_2IO_6 \cdot H_2O$ 524
 $Na_3H_2IO_6$ 524
 $Na_3H_2IO_6$ 524
 $Na_3H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ 496
 $Na_3H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ 487
 $NaHXeO_4$ 95
 $NaI \cdot 3H_2O$ 406
 $NaIO_3$ 88,523
 $Na_2K_2P_2O_6 \cdot 9H_2O$ 496
 $NaNHCONH_2$ 414
 $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ 418
 $NaPH_2$ 442
 $Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O$ 496
 $Na_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ 488
 $Na_3P_3O_{11} \cdot 6H_2O$ 492
 $Na_4P_4O_{13} \cdot 4H_2O$ 493
 $Na_3P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ 494
 Na_2Rb 388
 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 431
 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 499
 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 511
 $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ 507
 Na_2XeF_8 110
 $NaXeO_3F$ 96
 Na_2XeO_6 99
 $NbBH_4(\pi-C_5H_5)_2$ 263
 NbH 216

NbH_2 , 216, 217
 $\text{NbH}_2\text{BH}_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, 262
 Ne 9, 7, 22, 25, 34
 NH_3HF , 285
 NiH 189
 NiH_2 , 189
 $[\text{NiH}(\text{CN})_3]^{2-}$ 263
 $[\text{NiH}(\text{CN})_3]^{4-}$ 263
 $[\text{Ni}_2\text{H}(\text{CO})_6]^{2-}$ 262
 $\text{Ni}_2\text{H}_2(\text{CO})_6 \cdot 4\text{NH}_3$, 262
 $\text{Ni}_2\text{H}_2(\text{CO})_6$, 262
trans- $\text{NiHCl}(\text{PPh}_3)_2$, 271
 $\text{NiHCl}(\text{R}_3\text{P})$, 262
 $[\text{NiH}(\text{Ph}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+\text{AlCl}_4^-$ 262
 Ni_2XeO_6 , 103

O

O_2PtF_6 , 41
 $[\text{OsH}(\text{CN})_5]^{4-}$ 263
cis- $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$, 262
cis- $\text{OsHMe}(\text{CO})_4$, 262
 $\text{OsH}(\text{CO})_5\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, 262
 OsH_2I_2
 $\text{I}=\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3\text{Ph}$ 272
 $\text{OsH}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$, 272
 $\text{OsH}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$, 272

P

PH_3 , 196, 235
 PdH 217
trans- $\text{PdH}(\text{BH}_3)(\text{R}_3\text{P})$, 263
 $[\text{PdH}(\text{CN})_3]^{2-}$ 263
 $[\text{PtH}(\text{CN})_3]^{2-}$ 263
 $[\text{PtH}(\text{CN})_3]^{4-}$ 263
 $\text{PtH}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{GePh}_3)$, 265
trans- $\text{PtH}_2(\text{PPh}_3)_2$, 262
trans- $\text{PtH}_2(\text{PPh}_3)_4$, 262
trans- $\text{PtH}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{PPh}_3)\text{PtH}(\text{Et}_3\text{P})$, 262

R

Rb 355, 363, 376, 376
 $\text{Rb}_2\text{AuPdCl}_4$, 545
 RbBH_4 , 245, 261
 $\text{Rb}_2\text{Cl}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 539

RbH 393
 $\text{RbH}_2[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_6)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 364
 RbHXeO_4 , 95
 $\text{RbI} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_6$, 407
 $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 506
 $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 504
 $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 504
 RbXeF , 110
 Rb_2XeF_6 , 110, 166
 RbXeO_3Br , 98
 RbXeO_3Cl , 98
 RbXeO_3F , 102
 Rb_2XeO_6 , 102
 $\text{ReH}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, 263
 $[\text{ReH}(\text{CN})_5]^{3-}$ 263
 $\text{ReH}(\text{CO})_5$, 262, 271
 $\text{Re}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$, 271
 $\text{ReH}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$, 272
 $\text{Re}_2\text{H}_2\text{Mn}(\text{CO})_{14}$, 271
 $\text{ReH}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, 262
 $\text{ReH}(\text{PF}_3)_2$, 262
 $\text{ReH}(\text{PR}_3)_2$, 262, 272
 $\text{RbBH}_4\text{Py}_2(\text{dmf})\text{Cl}$, 263
 $\text{Rh}_2\text{H}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, 268
 $[\text{RhH}(\text{CN})_5]^{3-}$ 263
 $[\text{Rh}_2\text{H}(\text{CO})_6]^{4+}$ 262
 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, 271, 277
 $\text{RhHX}_2(\text{PPh}_3)_2$, 262
 Ru 8, 12, 14, 25
 RuF_4 , 138
 RuF_6 , 139
 $[\text{RuH}(\text{CN})_5]^{4-}$ 263
 $\text{RuH}_2(\text{CO})_4$, 262
 $\text{Ru}_2\text{H}_2(\text{CO})_{12}$, 270
 $[\text{RuHCl}_2]^{3-}$ 265
 $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_2$, 271, 276
 $\text{RuH}(\text{MeCO}_2)(\text{PPh}_3)_2$, 271

S

SbH_3 , 235
 SiH_4 , 236
 Si_2H_6 , 236
 SmCoH_{11} , 218
 $\text{Sn}(\text{AlH}_4)_2$, 235

SrH₂, 208—209

Sr₂XeO₆, 102

T

T 199

TaH 217

[TeH(CN)₃]⁺ 263

TeH(CO)₂, 262

ThBH₄(π -C₆H₅)₂ 263

Th[BH₄]₄, 259

Th₄H₁₂, 215

Ti(AlH₃)₄, 235

Ti(BH₄)₃, 243, 246

Ti(BH₄)₄, 263

TiBH₄(π -C₆H₅)₂, 263

TiFeH_{1.9}, 219

TiFeH₂, 177

TiH₂, 215

Ti₂NiH₂, 219

Ti₂PdH_{1.4}, 219

Ti₂PtH_{1.6}, 219

Ti₂PtH₂, 219

TiV_{1.4}H_{4.4}, 219

TiV₄H₄, 219

TlBH₄, 261

U

U(BH₄)₃, 243

U(BH₄)₄, 243, 259

UBH₄(π -C₆H₅)₂, 263

UH₃, 214

(UO₂)₂XeO₆·5Na₂XeO₆, 103

V

VH(CO)₅, 262

W

[WB₃H₃(CO)₄]⁻ 263

[W₂H(CO)₁₀]⁻ 262

WH₃[P(CH₃)₃]₂C₆H₅]₂, 262

X

Xe 9, 22, 25, 34

XeBr₂, 72

XeCl₂, 72

XeCl₄, 72

XeF₂, 51, 86, 106, 164

XeF₄, 45, 90, 107

XeF₆, 61, 91, 109

XeF₈, 67

Xe(NO₃)₂, 57, 125

XeO 86

XeO₂, 75, 91, 118

XeO₃, 80

XeOF₂, 85

XeOF₄, 81

XeO₂F₂, 83, 118

XeO₃F₂, 85

XeO₃F₄, 84

Xe(OCIO₃)₂, 57, 122, 126

Xe(OPOF₂)₂, 57, 125, 126

Xe(OSO₂F)₂, 57, 122, 126

Xe(SeF₆)₂, 57, 124, 126

Xe(OTeF₅)₂, 57, 124, 126

XePF₆, 42

XePtF₆, 40

XeRuF₆, 42

Xe(SbF₆)₂, 42

Xe₂SiF₆, 42

Xe(TaF₆)₂, 42

Y

YbH₂, 214

Z

Zn[BH₄]₂, 246

ZnBH₄Cl, 247

ZnH₂, 234

Zr(AlH₃)₂H(π -C₆H₅)₂, 263

Zr(BH₄)₃, 244, 261, 263

Zr(BH₄)₂H(π -C₆H₅)₂, 263

ZrCl₂H₂, 224

ZrH₂, 215

[ZrH₂(π -C₆H₅)₂]₂, 263

ZrMn₂H₃, 224

Zr₇, Ti_{1.1}H_{1.1}, 219

Zr_{7.6}Ti_{1.6}H_{1.6}, 219

ZrV₂H₂, 219

内 容 简 介

《无机化学丛书》为一部中型参考书，共十八卷，分为41个专题，前十卷为各族元素分论，后八卷为无机化学各重要领域专论。第一卷包括三个专题：1. 稀有气体，2. 氢，3. 碱金属。系统介绍单质及其化合物的制备、物理及化学性质、结构与用途等。适合高等学校师生、研究生、科学研究人员及技术人员参阅。

《无 机 化 学 丛 书》

第 一 卷

稀有气体 冯光熙 黄祥玉

氢 申泮文 张靛华

碱金属 刘翊纶 任德厚

责任编辑 王丽云 赵世雄

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984年5月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1984年5月第一次印刷 印张：28 1/4

印数：精1—3,050 插页：插2

平1—3,150 字数：473,000

统一书号：13031·2390

社书号：3268·13—4

定价：布脊精装 4.10 元
平 装 3.40 元