

目 录

第11章 氮	(1)
11.1 引言	(1)
11.2 元素	(5)
11.2.1 丰度和分布	(5)
11.2.2 氮的生产和用途	(8)
11.2.3 原子性质和物理性质	(9)
11.2.4 化学反应性	(11)
11.3 化合物	(19)
11.3.1 氮化物、叠氮化物和次氨基配合物	(19)
11.3.2 氨和铵盐	(23)
液氨作为一种溶剂	(29)
11.3.3 氮的其他氮化物	(33)
联氨(胛)	(33)
羟胺	(39)
叠氮酸	(42)
11.3.4 含氮物种之间的热力学关系	(43)
11.3.5 氮的卤化物及有关化合物	(50)
11.3.6 氮的氧化物	(58)
一氧化二氮 N_2O	(60)
一氧化氮 NO	(62)
三氧化二氮 N_2O_3	(74)
二氧化氮 NO_2 和四氧化二氮 N_2O_4	(76)
五氧化二氮 N_2O_5 和三氧化氮 NO_3	(81)
11.3.7 氮的含氧酸、含氧酸根离子和含氧酸盐	(82)
连二次硝酸和连二次硝酸盐	(82)

	亚硝酸和亚硝酸盐	(87)
	硝酸和硝酸盐	(92)
	正(原)硝酸盐 M_3NO_3	(105)
第12章	磷	(107)
12.1	引言	(107)
12.2	元素	(111)
12.2.1	丰度和分布	(111)
12.2.2	单质磷的生产 and 应用	(117)
12.2.3	磷的同素异形体	(117)
12.2.4	原子性质和物理性质	(123)
12.2.5	化学反应性	(123)
12.3	化合物	(128)
12.3.1	磷化物	(128)
12.3.2	磷化氢及有关化合物	(131)
12.3.3	磷的卤化物	(135)
	二卤化磷	(136)
	四卤化二磷	(139)
	五卤化磷	(140)
	磷(III)的拟卤化物	(144)
12.3.4	磷的卤氧化物和硫代卤化物	(146)
12.3.5	磷的氧化物、硫化物和硫氧化物	(148)
	氧化物	(149)
	硫化物	(153)
	硫氧化物	(157)
12.3.6	磷的含氧酸及其盐类	(159)
	次磷酸和次磷酸盐 $[H_2PO(OH)和H_2PO_2^-]$	(164)
	亚磷酸和亚磷酸盐 $[HPO(OH)_2和HPO_3^-]$	(166)
	连二磷酸($H_4P_2O_6$)和连二磷酸盐	(167)
	其他低氧化态的磷的含氧酸	(169)

	磷酸	(171)
	正磷酸盐	(179)
	链状多磷酸盐	(186)
	环—多磷酸和环—多磷酸盐	(197)
12.3.7	磷—氮化合物	(198)
	环磷氮烷	(200)
	磷氮烯	(202)
	聚磷氮烯	(205)
12.3.8	有机磷化合物	(215)
第13章	砷、锑、铋	(220)
13.1	引言	(220)
13.2	元素	(221)
13.2.1	元素的丰度、分布和提取	(221)
13.2.2	原子性质和物理性质	(225)
13.2.3	化学反应性及其同族递变	(229)
13.3	砷、锑、铋的化合物	(232)
13.3.1	金属间化合物及合金	(232)
13.3.2	砷、锑、铋的氧化物	(237)
13.3.3	卤化物及相关配合物	(238)
	三卤化物 MX_3	(239)
	五卤化物 MX_5	(244)
	混合卤化物及低卤化物	(246)
	M^{III} 及 M^{V} 的卤素配合物	(249)
	卤氧化物	(257)
13.3.4	氧化物及含氧化合物	(261)
	M^{III} 的含氧化合物	(261)
	混合价态的氧化物	(265)
	M^{V} 的含氧化合物	(266)
13.3.5	硫化物及相关的化合物	(269)

13.3.6	金属-金属键与原子簇	(275)
13.3.7	其他无机化合物	(289)
13.3.8	金属有机化合物	(290)
	有机As(III)化合物	(290)
	有机As(V)化合物	(293)
	含砷化合物的生理作用	(295)
	有机锑和有机铋化合物	(295)
第14章	氧	(301)
14.1	元素	(301)
14.1.1	引言	(301)
14.1.2	氧的存在	(304)
14.1.3	氧的制备	(306)
14.1.4	原子性质和物理性质	(309)
14.1.5	氧的其他形式	(313)
	臭氧	(313)
	原子氧	(321)
14.1.6	氧的化学性质	(322)
14.2	氧的化合物	(327)
14.2.1	配位化学: 双氧作配位体	(327)
14.2.2	水	(337)
	引言	(337)
	水的分布和可利用性	(338)
	物理性质和结构	(341)
	结晶、含水配合物及固态水合物中的水	(345)
	化学性质	(348)
	聚合水	(356)
14.2.3	过氧化氢	(357)
	物理性质	(359)
	化学性质	(361)

14.2.4	氧的氟化物	(365)
14.2.5	氧化物	(368)
	分类的各种方法	(368)
	非化学计量化学	(371)
第15章	硫	(376)
15.1	元素硫	(376)
15.1.1	引言	(376)
15.1.2	丰度和分布	(379)
15.1.3	单质硫的生产和应用	(383)
15.1.4	硫的同素异形体	(392)
15.1.5	原子性质和单质的物理性质	(405)
15.1.6	化学反应性	(407)
	多原子硫阳离子	(410)
	硫作为配位体	(412)
	硫作给体原子的其他配位体	(423)
15.2	硫的化合物	(428)
15.2.1	金属元素的硫化物	(428)
	金属硫化物通论	(428)
	金属硫化物的结构化学	(434)
	多硫化物阴离子	(437)
15.2.2	硫的氢化物(硫烷)	(439)
15.2.3	硫的卤化物	(442)
	硫的氟化物	(442)
	硫的氯化物、溴化物和碘化物	(450)
15.2.4	硫的卤氧化物	(458)
15.2.5	硫的氧化物	(460)
	低级氧化物	(460)
	二氧化硫SO ₂	(463)
	硫的氧化物配位体	(469)

	三氧化硫	(474)
	硫的较高级氧化物	(476)
15.2.6	硫的含氧酸	(477)
	硫酸 H_2SO_4	(481)
	过硫酸 H_2SO_5 和 $H_2S_2O_8$	(492)
	硫代硫酸 $H_2S_2O_4$	(493)
	连二硫酸 $H_2S_2O_6$	(496)
	连多硫酸 $H_2S_nO_6$	(496)
	亚硫酸 H_2SO_3	(498)
	焦亚硫酸 $H_2S_2O_5$	(501)
	连二亚硫酸 $H_2S_2O_4$	(502)
15.2.7	硫-氮化合物	(503)
	二元硫氮化合物	(505)
	硫-氮阳离子和阴离子	(515)
	硫亚胺 $S_n(NH)_n$	(522)
	其他环硫-氮化合物	(524)
	硫-氮-卤素化合物	(524)
	硫-氮-氧化合物	(530)
第16章	硒、碲、钋	(539)
16.1	元素	(539)
16.1.1	引言: 历史、丰度、分布	(539)
16.1.2	元素的生产 and 用途	(541)
16.1.3	同素异形现象	(545)
16.1.4	原子性质和物理性质	(548)
16.1.5	化学反应性和变化趋势	(550)
16.1.6	多原子阳离子 M_n^{+1}	(556)
16.2	硒、碲、钋的化合物	(560)
16.2.1	硒化物、碲化物和钋化物	(560)
16.2.2	氢化物	(562)

16.2.3	卤化物	(563)
	低卤化物	(566)
	四卤化物	(568)
	六卤化物	(572)
	卤化物配合物	(573)
16.2.4	卤氧化物和拟卤化物	(574)
16.2.5	氧化物	(577)
16.2.6	氢氧化物和含氧酸	(580)
16.2.7	其他无机化合物	(584)
16.2.8	有机化合物	(585)
第17章	卤素: 氟、氯、溴、碘、砹	(588)
17.1	元素	(588)
17.1.1	引言	(588)
	氟	(591)
	氯	(593)
	溴	(595)
	碘	(596)
	砹	(597)
17.1.2	元素的丰度和分布	(597)
17.1.3	单质的制备和用途	(600)
17.1.4	原子性质和物理性质	(607)
17.1.5	化学反应性和变化趋势	(613)
	通性和立体化学	(613)
	溶液和电荷转移配合物	(617)
17.2	氟、氯、溴、碘的化合物	(621)
17.2.1	卤化氢HX	(621)
	制备和用途	(621)
	卤化氢的物理性质	(626)
	卤化氢的化学活性	(628)

	非水溶剂中的卤化氢·····	(632)
17.2.2	元素的卤化物·····	(637)
	氟化物·····	(638)
	氯化物、溴化物和碘化物·····	(641)
17.2.3	卤素互化物·····	(644)
	双原子卤素互化物 XY_2 ·····	(645)
	四原子卤素互化物 XY_4 ·····	(650)
	六原子和八原子卤素互化物 MF_6 和 IF_8 ·····	(657)
17.2.4	多卤阴离子·····	(663)
17.2.5	多卤阳离子 XY_n^+ ·····	(669)
17.2.6	卤素阳离子·····	(673)
17.2.7	氯、溴和碘的氧化物·····	(675)
	氯的氧化物·····	(676)
	溴的氧化物·····	(685)
	碘的氧化物·····	(686)
17.2.8	含氧酸和含氧酸盐·····	(689)
	通论·····	(689)
	次卤酸 HOX 和次卤酸盐 XO^- ·····	(693)
	亚卤酸 $HOXO$ 和亚卤酸盐 XO_2^- ·····	(698)
	卤酸 $HOXO_2$ 和卤酸盐 XO_3^- ·····	(701)
	高卤酸和高卤酸盐·····	(707)
	高氯酸和高氯酸盐·····	(707)
	高溴酸和高溴酸盐·····	(715)
	高碘酸和高碘酸盐·····	(717)
17.2.9	卤素的氧氟化物及其有关化合物·····	(723)
	氯的氧氟化物·····	(723)
	溴的氧氟化物·····	(730)
	碘的氧氟化物·····	(732)
17.2.10	含氧酸的卤素衍生物·····	(736)

17.3	砷的化学	(739)
第18章	稀有气体：氦、氖、氩、氪、氙、氡	(742)
18.1	引言	(742)
18.2	元素	(744)
18.2.1	分布、制备及应用	(744)
18.2.2	元素的原子性质和物理性质	(745)
18.3	稀有气体化学	(748)
18.3.1	笼形包合物	(749)
18.3.2	氙的化合物	(750)
18.3.3	其他稀有气体的化合物	(764)

第 11 章

氮

11.1 引 言

氮是人们所知道的最丰富的、处于游离态的元素。它占大气体积的78.1% [即占78.3%(原子百分数)或75.5%(质量百分数)], 工业上每年从大气中生产数百万吨的氮。对一切有生命的物质来说, 呈化合状态的氮是必不可少的, 在蛋白质的组成中, 按质量计氮平均约占15%。目前许多国家用工业法大规模固氮, 将其用于农业肥料和其他化学制品的生产。全世界只有硫酸和石灰的产量超过所生产的无水液氨的吨数。事实上, 1980年美国所生产的产量最高的12种化工产品中, 四种含有氮(图11.1)¹。由于在所有人类近来对自然循环的干预中, 工业固氮得到了最大的发展, 这将对人类产生重大的影响, 受益是主要的, 但有时也有害。关于这方面的问题, 将在后面几节中进一步讨论。

人们通常认为是Daniel Rutherford在1772年发现了氮, 可是差不多同时, C. W. Scheele和H. Cavendish二人也分别分离出氮气²。Rutherford在他的老师Joseph Black(CO₂的发现者, 见§ 8.1)的启发下, 研究含碳物质在有限量的空气中燃烧后所留下的

¹ Top 50 Chemicals, *Chem. Eng. News* 9 June, 1980, 36. (See also *ibid.* 14 June, 1982, 33)

² M. E. Weeks, in H. M. Leicester (ed.), *Discovery of the Elements*, 6th edn., Journal of Chemical Education Publication, 1956: Nitrogen, pp. 205 -8; Rutherford, discoverer of nitrogen, pp. 235 -51; Old compounds of nitrogen, pp. 188 - 95.

残余“空气”的性质时，他用KOH除去CO₂，从而获得了氮。他认为这是从已燃烧的物质中吸收了燃素的普通空气。有些人不顾A. L. Lavoisier的研究成果，直到1840年还在争论关于氮气的基本性质。氮(nitrogen)这个名称，在1790年由Jean - Antoine - Claude Chaptal提出，是基于它是硝酸和硝酸盐的一个组分的考虑(希腊文νιτρον, 硝酸灵; γαγγύριον, 形成)。由于这种气体的窒息性, Lavoisier更喜欢用azote(氮)这个名称(希腊文ἄζωτικός, 无生命), 而且这个名称在法语中以诸如azo, diazo, azide等形式还在使用。德文名称stickstoff指的是相同的性质(sticken, 窒息或闷熄)。

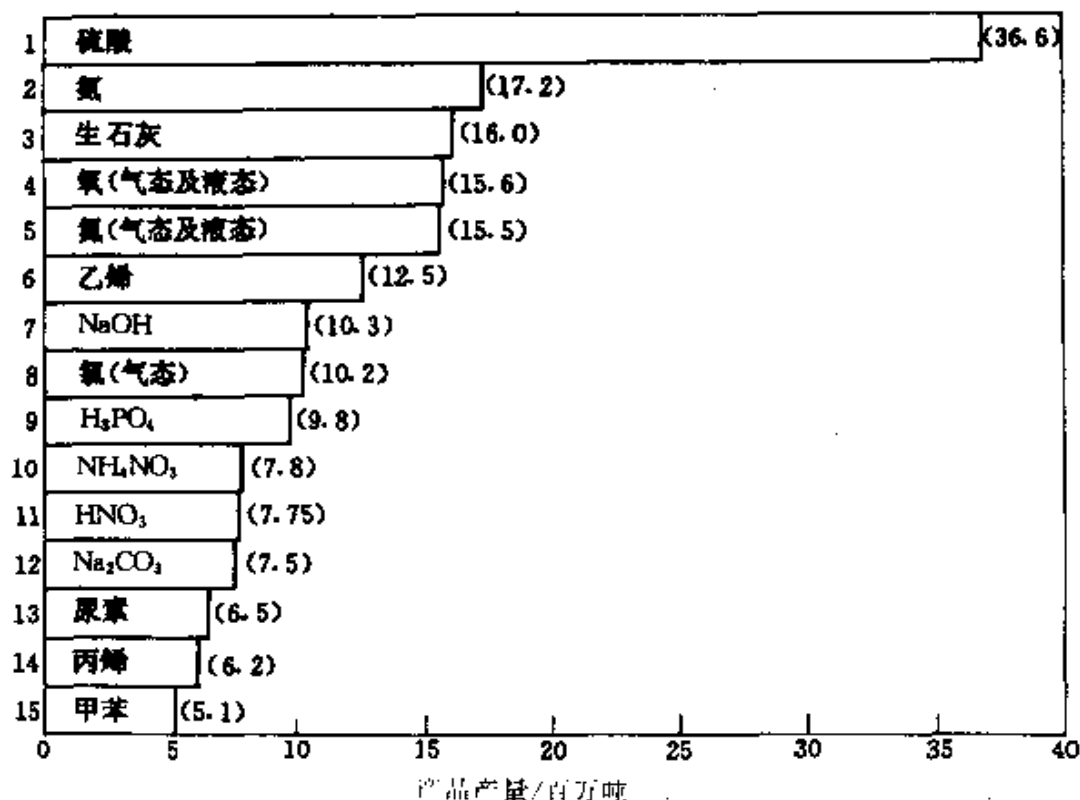


图 11.1 美国化工产品产量 (1980)。由于氮的分子量很小, 所生产的NH₃的摩尔数(1.01 × 10¹³)几乎是H₂SO₄摩尔数(0.37 × 10¹³)的三倍

氮的化合物有一段令人难忘的历史。Herodotus的历史上(公元前15世纪)首次提到氯化铵, 而铵盐以及硝酸盐, 硝酸和王水已

① “在利比亚的山丘上, 有大量的氯化铵, 生活在那里的亚美尼亚人(Ammonians)崇拜一个庙宇中的神阿门(Ammon), 此庙宇与Theban Jupiter的相似。”(希腊文Αμμων)为埃及的神Amun的名字, 氯化铵Salammoniac来自ἀμμωνιακόν, 属于阿门的意思。

为早期的炼丹士所熟知²。在“氮化学时间表”专栏中,按顺序列出了氮化学发展的一些重要年代。目前仍不断有令人兴奋的发现。实际上,在常温常压下,细菌固氮历程已被称为“化学中最引人注目的、挑战性的、未解决的问题之一”³。最近已出版若干有关这方面的综述、专题文章和论文集^{3a,3b,3c}。

氮化学时间表

- 1772年 D. Rutherford 分离出 N_2 气(同时C. W. Scheele和H. Cavendish 也分离出 N_2 气)。
- 1772年 J. Priestley 制得 N_2O , 并指出 N_2O 有助燃作用。
- 1774年 Priestley 用汞在集气槽中分离出 NH_3 气。
- 1809年 J. L. Gay Lussac制得第一个给予体-接受体加合物(配位化合物) $NH_3 \cdot BF_3$ (而A. Werner的理论是在1891—1895年期间才建立)。
- 1811年 P. L. Dulong制得 NCl_3 , 在研究 NCl_3 的性质时,他失去了一只眼睛和三个手指。
- 1828年 F. Wöhler由 NH_4CNO 制得尿素。
- 1832年 J. von Liebig 把 NH_3 或 NH_4Cl 和 PCl_5 一起加热,制得氯化磷氮(Phosphonitrilic chloride)($NPCL_2$)_x。
- 1835年 M. Gregory 首先制得 S_4N_4 。
- 1862年 认识到土壤中的N对农业的重要性(尽管有人强烈反对, von Liebig毫不动摇地坚持氮直接来自于大气)。
- 1864年 W. Weyl报导了液态 NH_3 有溶解金属形成有色溶液的能力。
- 1886年 证明大气中的 N_2 被某些根瘤菌中的有机体所“固定”。
- 1887年 T. Curtius 首先分离出胂(N_2H_4), 1890年他还第一个由 N_2H_4 制得了 HN_3 。

² F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd edn., p. 345, Interscience, 1972; see also K. J. Skinner, Nitrogen fixation, *Chem. Eng. News* 4 Oct. 1976, 22—35.

^{3a} R. L. Richards, Nitrogen fixation, *Educ. Chem.* 16, 66-69(1979).

^{3b} R. W. F. Hardy, F. Bottomley and R. C. Burns (eds.), *A Treatise on Dinitrogen Fixation*, Sections 1 and 2, Wiley, New York 1979, 812 pp.

^{3c} I. Chatt, L. M. da C. Pina, and R. L. Richards, *New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation*, Academic Press, London, 1980, 284 pp. (See also ref. 17a).

- 1895年 第一个有关大气氮的工业加工方法——Frank-Caro法制脒氯化钙问世。
- 1900年 Birkeland-Eyde法, 先将 N_2 氧化为NO, 再由NO制 HNO_3 (现已不用)。
- 1906年 F.Raschig首先制得晶状氨基磺酸 H_2NSO_3 。
- 1907年 Raschig法, 用次氯酸盐把 NH_3 氧化为 N_2H_4 的工业法问世。
- 1908年 W. Ostwald 把 NH_3 经过催化氧化以制取 HNO_3 (1901)的方法扩大为工业规模(由于他在催化方面的成就, 获得1909年诺贝尔化学奖)。
- 1909年 在1913年以前, F.Haber和C.Bosch合作, 把氮的催化合成扩大为大规模的工业过程(Haber因在“由氮和氢合成氨”方面的贡献, 而获得1918年诺贝尔化学奖, Bosch由于他对“化学高压法的发明和发展的贡献”而分享1931年诺贝尔奖, Haber法合成氨, 是第一个高压工业过程)。
- 1925年 A.Stock和E.Pohland制得与苯相似的环硼氮烷 $(HBNH)_3$ 。
- 1928年 在制得 NCl_3 (1811)117年之后, O.Ruff和E.Hanke首先制得 NF_3 。
- 1925-1935年 逐步分析研究了N原子光谱。
- 1929年 在这一年的早些时候, 有人发现O和C的同位素之后, S.M.Naudé发现氮的同位素 ^{15}N 。
- 1934年 首先观察到 NH_3 中的微波吸收(由于分子倒转)——这标志着微波光谱学的开始。
- 1950年 W.E.Proctor和F.C.Yu首次观察到含有 ^{14}N 和 ^{15}N 的化合物的核磁共振。
- 1957年 C.B.Colburn和A.Kennedy首先制得 N_2F_4 , 几年之后(1961)指出, 高于 $100^\circ C$ 时 N_2F_4 与顺磁性的 NF_2 处于离解平衡。
- 1958年 S.G.Shore和R.W.Parry制得与乙烷等电子的 $NH_3 \cdot BH_3(NH_3$ 和 B_2H_6 直接反应生成 $[BH_2(NH_3)_2]^+ [BH_4]^-$)。
- 1962年 遇到第一个“弯曲”的NO配合物, 即 $[Co(NO)(S_2CNMe_2)_2]$ (P.R.H.Alderman, P.G.Owston和J.M.Rowe)。
- 1965年 A.D.Allan和C.V.Senoff制得第一个 N_2 配体的配合物。
- 1966年 两个研究小组分别发现了 ONF_3 (与 CF_4 等电子)。
- 1968年 在 $[(NH_3)_5RuN_2Ru(NH_3)_5]^{4+}$ 中, N_2 当作成桥配体(D.F.Harrison, E.Weissbeger和H.Taube)。

1974年 J.Chatt和J.R.Dilworth分离出第一个硫代亚硝酰基(NS)配合物。

1975年 发现自1910年以来为人们所知的(SN)_x聚合物具有金属性(在温度低于0.33K时为超导体)。

11.2 元 素

11.2.1 丰度和分布

尽管由空气得到氮不难,但在地球外壳和土壤中氮的含量是比较少的。在丰度顺序中,它与元素Ga相同居第33位,皆为19ppm,与Nb(20ppm)和Li(18ppm)相近。氮的惟一主要的矿物是KNO₃(硝石、钾硝)和NaNO₃(天然硝石、智利硝石)。这两种物质分布广泛,通常少量以蒸发残渣的形式出现在干旱地区,一般是以风化的形式出现在地面或大山洞中。NaNO₃与方解石(§ 5.2.1)为同晶型,而KNO₃与文石(§ 5.2.1)是同晶型,这反映了NO₃⁻和CO₃²⁻大小相近以及K⁺明显地比Na⁺和Ca²⁺大的事实。印度有较多的KNO₃矿床,玻利维亚、意大利、西班牙和苏联^①有少量KNO₃矿石。智利北部的沙漠地区,有大量的NaNO₃矿床,它与其他蒸发残渣如NaCl、Na₂SO₄共存。而在智利海岸东部斜坡上,海拔1200—2500m处有KNO₃矿床。这些硝酸盐可能是植物和动物遗体的氧化分解产物或火山作用而造成的,可是它们集中在这个700km长、10—60km宽的非常有限的地带的详细过程仍然不清楚。矿床通常在砂质表土覆盖层下大约1m处,其厚度(0.2—4.3m)和NaNO₃的含量(10%—30%)皆不同。由于合成氨和硝酸工业的发展,这些大规模的矿床,不再是硝酸盐的主要来源,可是直到本世纪20年代,这些硝酸盐矿在农业上一直起着重要的作用(正如起过重要作用的鸟粪一样,这些鸟粪是一些岛上鸟排泄物的大量堆积物)。

大气和生物圈之间氮的不断地交换称为氮循环。对此,难以得

① 这里指前苏联,书中“民主德国”和“联邦德国”是德国统一前使用的名称,在此一并说明——译者注。

到全球氮的估计量,并且常常有区域性和局部的影响,这种影响使它与平均值相差很大。图11.2给出大气、陆地和海洋中氮的各种“储存库”大小的粗略数据,以及在这些不同的储存库之间估计的年转移率⁴⁻⁶。估计值经常有三倍或更多倍的偏差。通过生物作用(§ 23.3.8)、工业过程(§ 11.3.2)固定大气中的氮,并且在一定程度上通过燃烧、闪电以及其他产生NO_x的大气放电过程固氮。也有极少量的NO_x产物(全球范围内)来自内燃机和煤的燃烧,不过在一些城市中,NO_x的局部浓度可能很高,使人极不舒适^{7,8}。陆地和水中植物通过吸收已固定的氮,合成了蛋白质,再经死亡、腐烂、氧化、并被细菌脱氮以及其他的作用,最后使氮以N₂的形式返回到海洋和大气中。更迭顺序包括动物消化植物、合成动物蛋白质、排泄含氮物质、最后又死亡、腐烂和脱氮。图11.2表明,人类对循环最大的影响,是由Haber法工业固氮以及其他过程而造成的。工业固定的氮,大量用作对人类有益的肥料,但过量含氮物质的溶解,导致新鲜水系的过营养化,使生活用水含硝酸盐的浓度增大,这对人类健康是有害的⁹。然而毫无疑问,不适宜的应用所生产的含氮

⁴ C.C.Delwiche, The nitrogen cycle, Chap. 5 in C. L. Hamilton (ed.), *Chemistry in the Environment*, Readings from Scientific American, W. H. Freeman, San Francisco, 1973.

⁵ B. H. Svensson and R. Söderlund (eds.), *Nitrogen, Phosphorus, and Sulfur—Global Biogeochemical Cycles*, SCOPE Report No. 7, Sweden 1976, 170pp. Also available from the Swedish National Science Research Center, Wenner-Gren Center, Box 23136, S-10435, Stockholm, Sweden.

⁶ SCOPE Report No. 10, *Environmental Issues*, Wiley, New York, 1977, 220 pp.

⁷ J. Heicklen, *Atmospheric Chemistry*, Academic Press, 1976, 406 pp.

⁸ I. M. Campbell, *Energy and the Atmosphere*, The nitrogen cycle, pp. 198—202, Wiley, London, 1971.

⁹ Panel on Nitrates of The National Research Council Coordinating Committee For Scientific And Technical Assessments of Environmental Pollutants, *Nitrates: An Environmental Assessment*, National Academy of Sciences Printing and Publishing Office, Washington DC. 1978. 723 pp.

肥料,不能保证农业高产,而农业高产对维持现在世界人口是必要的。人们也关心如下问题,即在脱氮之后, N_2O 的含量增加,也许最终改善同温层中的臭氧层。这需要更多的数据资料,而且许多国际机构以及国家和地方政府和个别的科学家正在积极研究这方面的问题

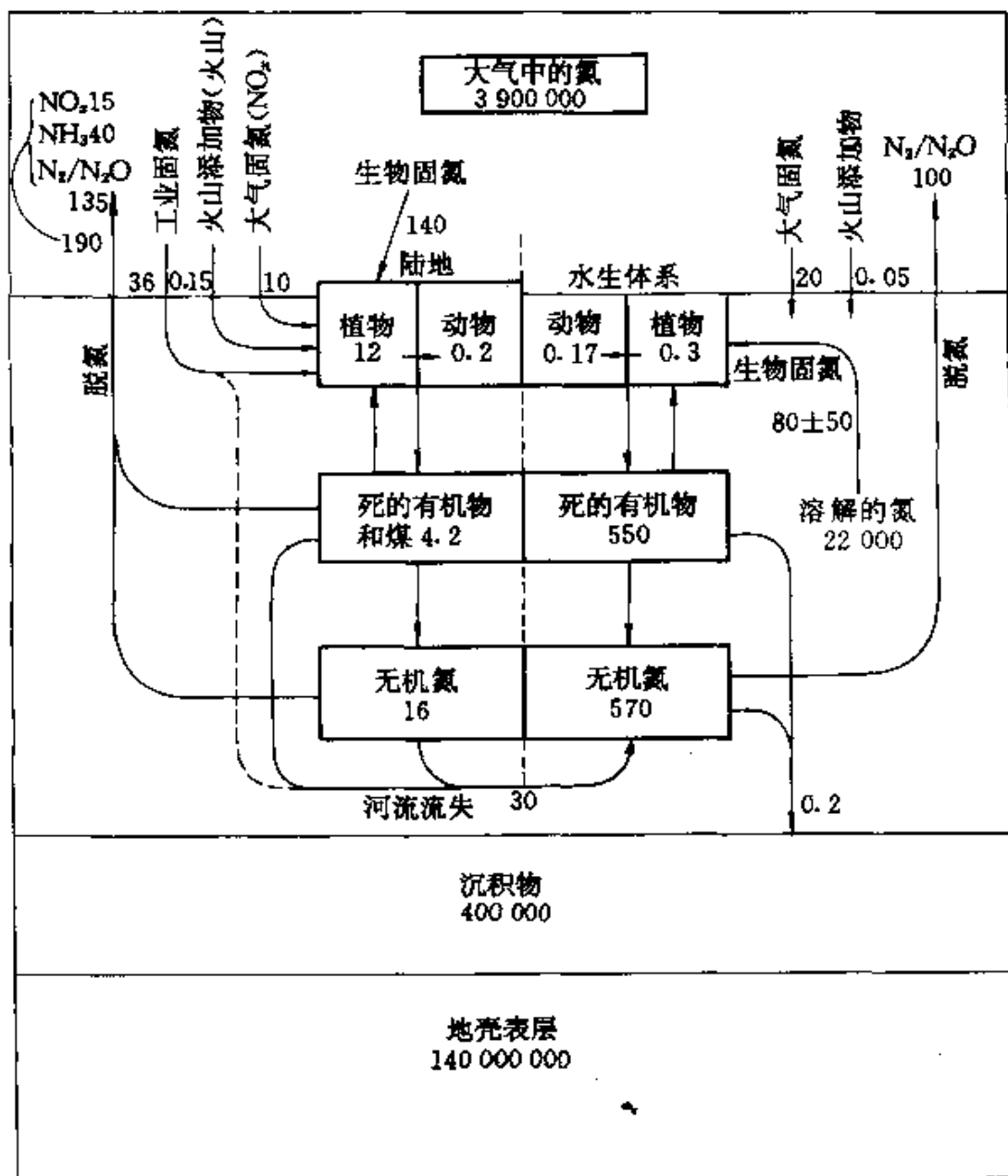


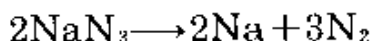
图 11.2 氮在生物界的分布和粗略估计的年转移率

注: 大气中氮的含量和工业固氮速率这两个数值是极可靠的。储存量(在方框中)以N的 10^9 吨表示;转移量(用箭头表示)以N的 10^6 吨表示。摘自参考文献4。最新的数据摘自参考文献5。

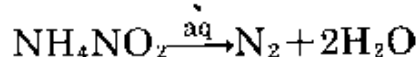
11.2.2 氮的生产和用途

大规模生产氮的唯一重要途径,是空气的液化和分级蒸馏⁹(见“由空气制取工业用氮气”专栏)。过去几年里氮的产量显著增加,其中部分原因是由于炼钢工业对制氮副产品O₂的需要量增大。例如美国在过去25年中,产量增加了250倍,1955年为12万吨,1980年增长到3000万吨¹⁰。1974年世界总产量为2350万吨(美国占34%;东欧23%;西欧20%;亚洲19%)。工业用氮为高纯产品,一般O₂含量小于20 ppm。特别纯的“无氧”N₂中O₂含量小于2 ppm,这种氮市场上可以买到。Ar含量小于10 ppm的“超纯”N₂(99.999%)每日产量达到数吨。

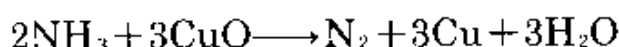
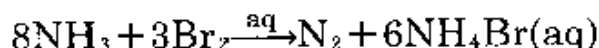
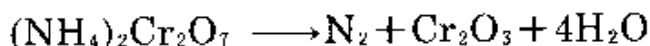
一般不需要通过实验室法制取高纯N₂。一个可行的方法是:300°C时,叠氮化钠在小心控制的条件下热分解:



亚硝酸铵的热水溶液分解也产生氮,可是也产生少量的NO和HNO₃(§ 11.3.4),必须用合适的吸收剂如硫酸水溶液中的重铬酸盐除去这些物质:



制取N₂的其他方法有:(NH₄)₂Cr₂O₇的热分解;NH₃和溴水反应;NH₃和CuO的高温反应,其反应方程式为:



由空气制取工业用氮气

空气是六种工业用气体N₂、O₂、Ne、Ar、Kr和Xe的来源。由于地球大气的质量大约为5×10¹¹万吨,所以其供应量是巨大的。虽然在工业上氮年产量很

⁹ W. J. Grant and S. L. Redfearn, Industrial gases, in R. Thompson(ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry*. Chem. Soc. Special Publ. 31, 273—301(1977).

¹⁰ W. F. Keyes, Nitrogen, in *Mineral Facts and Problems: Bicentennial Edition 1975*, US Bureau of Mines Bulletin No. 667, pp. 749—60; Nitrogen, *Chem. Eng. News* 4 Aug. 1980, 13.

大,但与其丰富的资源比较是微不足道的。低海拔处空气的组成是不变的,可变化的成分主要是水蒸气。对于热带丛林,其变化范围可达4%(体积百分数),而寒冷或干旱地带变化不大。其他较次要的局部变化是由火山活动或由人类活动所造成的。空气中主要不变部分具有如下的组成(体积百分数,圆括号中为沸点):

N ₂	78.03(77.2K)	CO ₂	0.033(194.7K)	He	0.0005(4.2K)
O ₂	20.99(90.1K)	Ne	0.0015(27.2K)	Kr	0.0001(119.6K)
Ar	0.93(87.2K)	H ₂	0.0010(20.2K)	Xe	0.000008(165.1K)

O₂(§ 14.1.3)和稀有气体(§ 18.2.1)的生产和用途,在后面有关章节中介绍。

工业生产的N₂,大约三分之二以气态的形式主要用管道输送,但也有在加压下用钢瓶供应和输送的。其余的三分之一为液态氮,因而这也是干燥气体一个很方便的来源。氮气的主要用途是作为钢铁工业和其他许多冶金及化工过程中的惰性气氛。在这些过程中,空气的存在可能引起着火或爆炸,或不容许产品发生氧化。因而氮气广泛用作石油化工反应器和其他化工设备的清洗剂、化学制品的惰性稀释剂以及在生产浮体玻璃过程中防止熔融的锡氧化(§ 10.2.2)。在电子工业及在已加工的食品和药品的包装中用作覆盖气体。氮气还用于密封电缆,电话线以及给可膨胀的橡胶轮胎加压等等。

生产的N₂大约10%用作致冷剂,主要用途包括:(a)通常软的或似橡胶物质的凝固磨碎,(b)低温加工橡胶,(c)工程技术部件的冷缩配合和安装,(d)生物标本,例如血液、精子等的保存,(e)作为恒低温浴(-196℃)等。为了方便起见,液态氮也常用在并不需要很低温度的地方,例如:(a)食物冷冻(以及汉堡牛排用肉的粉碎),(b)在运输中致冷,(c)给牲畜冷冻烙印号码,(d)在无阀门的情况下,为停止流动使管道冷冻,(e)在挖掘隧道或壕沟过程中用来冷冻土壤以及加固不坚定的地面。

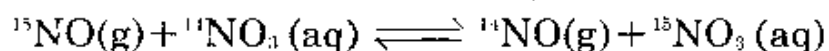
虽然把工厂维修和运输费用也包括在内,但N₂的价格像O₂的价格一样,主要取决于电费。1979年,美国批量液氮标准价格大约每吨40美元(运输费和管理费除外)。对于用量小、使用气瓶N₂的用户来说,氮的价格相应地更高一些。

11.2.3 原子性质和物理性质

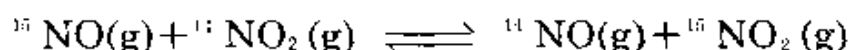
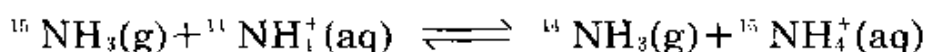
氮有两种稳定同位素¹⁴N(相对原子质量为14.00307,丰度99.634%)和¹⁵N(15.000,0.366%);它们的相对丰度(¹⁴N : ¹⁵N=272 : 1)

在大气资源中几乎是不变的,因而相当于原子量为14.0067。虽然在固定磁场中N的灵敏度仅为¹H的1/1000,但其两种同位素都有核自旋,可用NMR法进行实验¹¹。¹⁴N核的自旋量子数为1,其核磁共振谱因四极效应而被加宽。虽然¹⁵N的低丰度成为NMR实验的障碍,但它核自旋量子数为1/2,则此问题不存在^{11a}。有趣的是,NMR谱的第一个化学位移(作为¹⁴N磁矩中干扰模糊点)是1950年在NH₄NO₃水溶液中观察到的^{11b}。

通常用化学交换法富集¹⁵N,由如下二相平衡反应式所获得的样品含¹⁵N可达99.5%:



曾用过的其他交换反应还有:



NO的分级蒸馏提供另一个有效的方法,由于同时也富集氧的较重同位素,产物含有高浓度的¹⁵N¹⁸O。现在能大批供应许多重要的氮的化合物,例如N₂、NO、NO₂、NH₃、HNO₃和一些铵盐和硝酸盐,在这些化合物中带有富集达到5%、30%或95%的¹⁵N。幸而在示踪实验中这些化合物在通常条件下与大气中的氮并不发生交换,而使其应用简化;这和标记H、C和O的化合物时必须避免和大气湿气及CO₂接触形成明显的对照¹²。

¹¹ B. E. Mann, Nitrogen NMR, Chap. 4 in B. E. Mann and R. K. Harris (eds.), *NMR and the Periodic Table*, pp. 96—98, Academic Press, 1979; *Nitrogen NMR*, M. Witanowski and G. A. Webb, Plenum, New York, 1973, G. J. Martin, M. L. Martin, and J. P. Gouesnard, *NMR Volume 18: ¹⁵N NMR Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1981, 382pp.

^{11a} G. C. Levy and R. L. Lichter, *Nitrogen - 15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1979, 221 pp.

^{11b} W. G. Proctor and F. C. Yu, The dependence of a nuclear magnetic resonance frequency upon chemical compound, *Phys. Rev.* 77, 717 (1950).

¹² W. Spindel, in R. H. Herber (ed.), *Inorganic Isotopic Syntheses*, pp. 74—118, Benjamin, New York, 1962.

N原子的基态电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 有三个未成对的电子(4S)。N的电负性(~ 3.0)仅比F和O的电负性稍小些。正如所预期的那样, 其“单键”共价半径($\sim 70\text{pm}$)比B和C的单键共价半径稍小一些。氮化物离子 N^{3-} 更大一些, 并已确定其半径变化范围在 $140\text{—}170\text{pm}$ 之间, 和第V族其他的元素(P, As, Sb和Bi)电离能及其性质的比较在表13.2中列出。

分子 N_2 , 即双氮(见§ 3.2注), 熔点 -210°C , 沸点 -195.8°C , 是无色、无臭、无味的反磁性气体。原子间距短(109.76pm)且离解能很高($945.41\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 这都与其分子中存在多重键相一致。 $N_2 \rightleftharpoons 2N$ 平衡的自由能变为 $\Delta G = 911.13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此可知在正常条件下, 其离解常数 $K_p = [N]^2/[N_2]$ 小得可以忽略, 在 2000K 时 K_p 为 $1.6 \times 10^{-24}\text{atm}$, 4000K 时才仅为 $1.3 \times 10^{-12}\text{atm}$ 。一些参考资料中列有氮的其他物理性质的详述表¹³。

11.2.4 化学反应性

气态氮在室温下是相当不活泼的, 可能是因为 $N \equiv N$ 键非常强, 而且在最高被占据的分子轨道(HOMO)和最低未被占据的分子轨道(LUMO)二者之间的能级间距大。此外, 起作用的因素还有分子中非常对称的电子分布以及键没有极性——当这些因素改变时, 如像在等电子类似物 CO 、 CN^- 和 NO^+ 中那样, 反应性显著增强。在室温下氮与Li迅速反应(§ 4.2.5), 并且和许多过渡元素配合物发生反应(见下文)。

氮的反应性随温度升高而迅速增加, 并能和Be、碱土金属以及B、Al、Si和Ge直接化合生成氮化物(§ 11.3.1), 和氢反应生成氨(§ 11.3.2), 和焦炭一起加热到灼热时生成氰 $(CN)_2$ (§ 8.8)。氮和许多粉碎得很细的过渡金属在高温下也能直接反应, 生成通式为MN的氮化物($M = \text{Sc, Y, 镧系元素; Zr, Hf; V; Cr, Mo, W; Th,}$

¹³ B. R. Brown, Physical properties of nitrogen, in *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 8, Suppl. 1, *Nitrogen*, Part 1, pp.27—149, Longmans, London, 1964.

U, Pu)。虽然氮化物并不都能由 $N_2(g)$ 直接来制取,但许多其他的氮化物是为人们所知的 (§ 11.3.1)。氮化物实际上是一类化合物,在这类化合物中包括一些在整个化学中最稳定的化合物在内。氮和周期表中几乎所有的元素成键,唯一的例外显然是稀有气体(不包括Xe,参见 § 8.3.2)。已观察到大量各式各样的立体化学,表11.1列

表 11.1 氮的立体化学⁽¹⁴⁾

配位数		实 例
0		“活泼氮”中的N(g)
1		N_2 , NO, NNO, [NNN] ⁻ , HN ₃ , RC≡N, XC≡N (X 卤素), [OsO ₃ N]
2	直线形	[NO ₂] ⁺ , NNO, [NNN] ⁻ , HN ₃ ; η^1-N_2 配合物。例如 [Ru(N ₂)(NH ₃) ₅] ²⁺ ; η^1-NO 配合物,例如 [Fe(CN) ₅ (NO)] ²⁻ ; μ_2-N 配合物,例如 [(H ₂ O)Cl ₄ RuNRuCl ₄ (QH ₂)] ⁺ 和 [Cl ₅ WNWCl ₅] ²⁻ (见参考文献14a)
	弯曲形	NO ₂ , [NO ₂] ⁻ , [NH ₂] ⁺ , HN ₃ , H ₂ NCO, R ₂ NCO, XNCO,
		N_2F_2 , 环状- $\overline{CH_2NN}$, 环状-[NSF(O)] ₂
3	平面形	[NO ₃] ⁻ , N ₂ O ₄ , XNO ₂ , (HO)NO ₂ , K [ON(NO)(SO) ₃] ⁻ , K ₂ [ON(SO ₃) ₂] ⁻ (Fremy氏盐), N(SiH ₃) ₃ , N(GeH ₃) ₃ , N(PF ₂) ₃ , Si ₃ N ₄ 和Ge ₃ N ₄ (Be ₂ SiO ₄ 结构,见 § 9.3.5), μ_3-N 配合物,例如 [(H ₂ O)(SO ₄) ₂ Ir ₃ N] ⁺
	角锥形	NH ₃ , NF ₃ , NH ₂ F, NHF ₂ , (HO)NH ₂ , N ₂ H ₄ , N ₂ F ₄ , [N ₄ (CH ₂) ₆]
	T形	[Mo ₃ (μ_3-N)(O)($\eta^5-C_5H_5$) ₃ (CO) ₄] (见参考文献14b)

^{14a} F. Weller, W. Liebelt, and K. Dehnicke, [AsPh₄]₂ [W₂NCl₁₀], a μ -nitrido complex containing tungsten (V) and tungsten(VI), *Angew. Chem., Int. Edn.(Engl.)*, 19,220(1980). [The W—N—W linkage is linear and the interatomic distances are 166 pm(W^V—N) and 207 pm(W^{VI}—N).]

^{14b} N. D. Feasey, S. A. R. Knox, and A. G. Orpen, A new coordination mode for nitrogen in a nitrido metal cluster: X-ray crystal structure of [Mo₃(N)(O)(CO)₄($\eta^5-C_5H_5$)₃]. *JCS Chem. Comm.* 1982, 75—6.

续表

配位数		实 例
4	四面体形	$[\text{NH}_4]^+$, $[\text{NH}_3(\text{OH})]^+$, $[\text{NF}_4]^+$, H_3NBF_3 以及 NH_3 , NR_3 , en, edta 等等的无数其他的配位化合物, 包括 Me_3NO 和氨基磺酸 (H_3NSO_3), BN (层状结构和闪锌矿型), AlN (纤维锌矿型), $[\text{PhAlNPh}]_4$ (立方烷型) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_4(\mu_4-\text{N})^-$ (见参考文献14c, 14d)
	跷跷板形	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{H}(\mu_2-\text{N})]$ (见参考文献14d)
5	四方锥形	MN (具有 NaCl 或六方紧密堆积结构的间充氮化物, 例如
6	八面体形	M = Sc, La, Ce, Pr, Nd; Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta; Cr, Mo, W; Th, U), Ti_2N (反金红石 TiO_2 型), Cu_3N (ReO_3 型), Ca_3N_2 (反 Mn_2O_7 型) $[\text{NCo}_6(\text{CO})_{18}]^-$ (见参考文献14e)
	三角棱柱形	具有反 CaF_2 结构的三元氮化物, 例如 BeLi_3N , AlLi_3N_2 .
8	立方体形	TiLi_5N_3 , NbLi_7N_4 和 CrLi_5N_3

(a) 处于凝聚相的配位数为1, 2和3的化合物, 有时通过氢键 (§ 3.5) 使配位数增大, 例如 HCN , NH_2 , NH_3 , N_2H_4 , $\text{NH}_2(\text{OH})$, $\text{NO}_2(\text{OH})$.

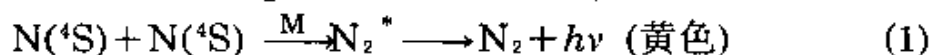
出了配位数为0, 1, 2, 3, 4, 5, 6和8的具有代表性的实例。

^{14c} D. E. Fjare and W. L. Gladfelter, Synthesis and characterization of a nitrosyl, a nitrido, and an imido carbonyl cluster, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1572—4(1981).

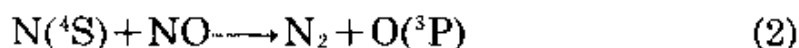
^{14d} M. T Achikawa, J. Stein, E. L. Muetterties, R. G. Teller, M. A. Beno, E. Gebert, and J. M. Williams, Metal clusters with exposed and low-coordinate nitride nitrogen atoms, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6648—9(1980).

^{14e} S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, B. T. Heaton, and J. Mason, Synthesis, and X-ray characterization of the $[\text{M}_6\text{N}(\mu-\text{CO})_6(\text{CO})_6]^-$ (M = Co, Rh) anions. A new class of metal carbonyl cluster compounds containing an interstitial nitrogen atom *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7095—7(1979).

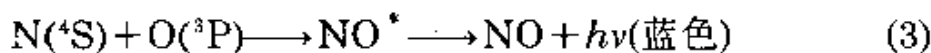
$N_2(g)$ 在0.1—2mmHg压力下,经过放电可得到氮的特殊活泼形式^{13,14}。此时形成原子氮,同时伴有桃黄色光辐射,这种辐射在放电停止后作为余辉而常常持续存在若干分钟。氮原子在其基态(4S)有较长的寿命,这是因为重新结合时需涉及到在容器壁上的三体碰撞(当压力低于 ~ 3 mmHg时为N的一级反应),或三分子均相缔合反应(压力高于 ~ 3 mmHg时为N的二级反应):



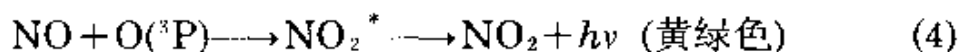
所形成的 N_2^* 分子处于激发态($B^3\Pi_g$),在返回到基态($A^3\Sigma_g^+$)时,产生 N_2 分子光谱的第一个正谱带系的辐射。“活泼氮”N原子的含量可通过它和NO原子团在流动系统中进行的极快反应来测定。随着NO流动速率的增大,颜色逐步由黄变紫、蓝、黑(N和NO浓度相等)黄绿。NO和 $N(^4S)$ 反应极快,并且当浓度相等时,可见光谱区的全部辐射熄灭:



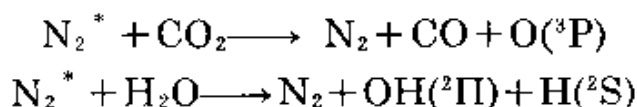
由于NO不足,所形成的O原子和过剩的N原子反应,形成激发态的NO分子,这种分子发射NO分子的 β 和 γ 谱带的蓝色光:



这种颜色,连同由反应式(1)同时辐射的桃黄色光一起产生紫色,可是靠近端点蓝色将占优势。由于NO过剩,所有的N原子通过反应(2)而迅速消失,而 $O(^3P)$ 和过剩的NO反应,形成激发态的 NO_2^* 分子,这种分子能发射黄绿色“气辉”:



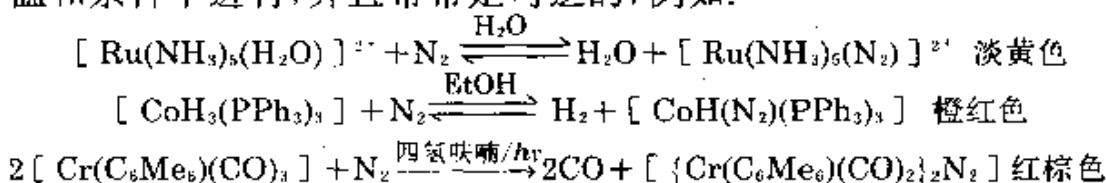
一些元素和活泼氮的N原子反应,形成氮化物。激发态的 N_2 分子也很活泼,它们能使那些和普通的 N_2 乃至N原子都不发生反应的分子离解,例如:



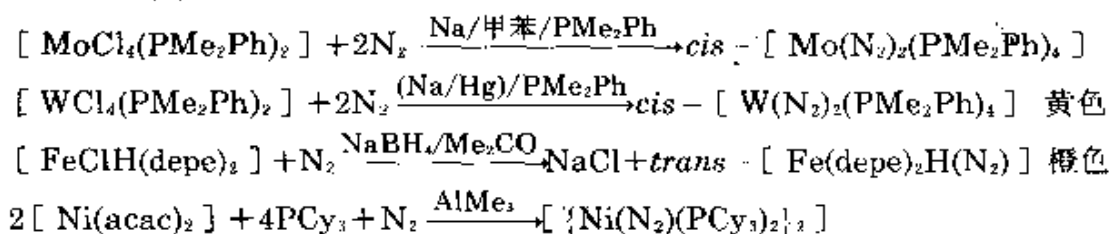
¹⁴ A. N. Wright and C. A. Winkler, *Active Nitrogen*, Academic Press, New York, 1968.

氮化学最惊人的新进展之一是1965年A. D. Allen和C. V. Senoff的发现, 他们二人用水溶液中的水合胼与水化的RuCl₃毫不费力地制得了双氮配合物¹⁵, 如 [Ru(NH₃)₅(N₂)]²⁺。此后, 事实上已发现所有过渡金属都能形成双氮配合物, 现在已对200多种这样的化合物作了鉴定^{16,17,17a}。有三种通用的制备双氮配合物的方法:

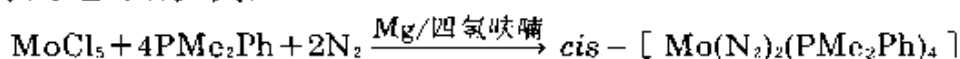
(a) 用N₂直接取代金属配合物中不稳定配位体。这种反应在温和条件下进行, 并且常常是可逆的, 例如:



(b) 有过量的适当共配体存在时, 在N₂中将金属配合物还原的反应。例如:



式中 depe = Et₂PCH₂CH₂PEt₂, acac = 3, 5-戊二酮, PCy₃ = 三(环己基)膦, 在某些体系中, Mg/四氢呋喃是比Na还要好的还原剂。例如:



(c) 把有N—N键的配位体转变为N₂, 在N₂配合物化学的早

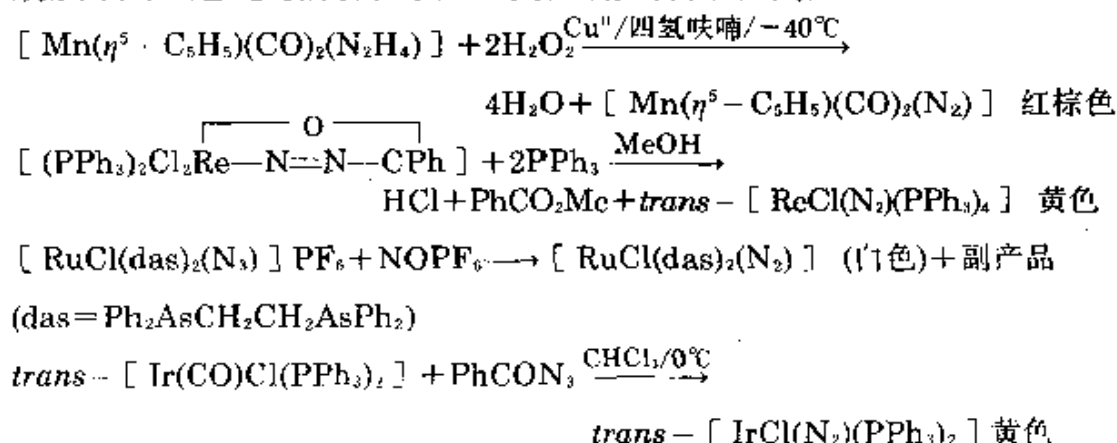
¹⁵ A. D. Allen and C. V. Senoff, Nitrogenopentammineruthenium(II) complexes, *Chem. Comm.* 1965. 621-2. See also H. Taube, The researches of A. D. Allen—an appreciation, *Coord. Chem. Rev.* **26**, 1-5(1978).

¹⁶ A. D. Allen, R. O. Harris, B. R. Loescher, J. R. Stevens, and R. N. Whiteley, Dinitrogen complexes of transition metals, *Chem. Revs.* **73**, 11-20(1973).

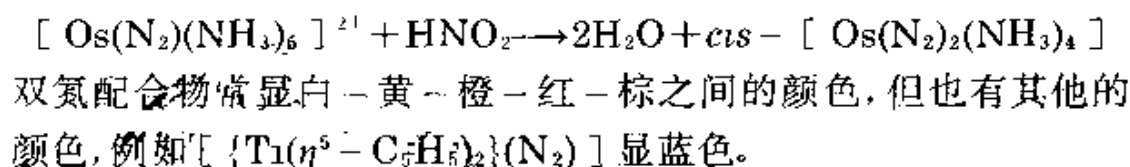
¹⁷ D. Sellmann, Dinitrogen-transition metal complexes: synthesis, properties, and significance, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)* **13**, 639-49(1974).

^{17a} J. Chatt, J. R. Dilworth, and R. L. Richards, Recent advances in the chemistry of nitrogen fixation, *Chem. Rev.* **78**, 589-625(1978).

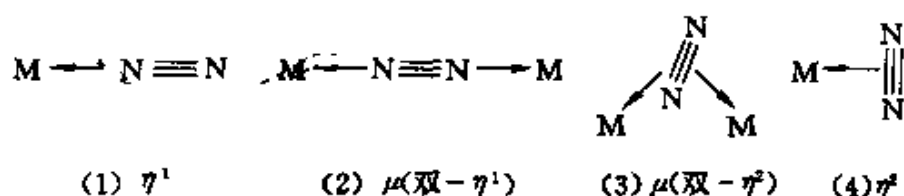
期发展中,这是最成功的和广泛应用的方法。例如:



在金属配合物中,偶尔也能形成三重键 $\text{N}\equiv\text{N}$,例如通过已配位的 NH_3 和 HNO_2 反应,但此法应用范围有限,例如:



双氮可能至少以四种方式与金属配位¹⁸。可是通过大量详细说明的实例证实,只有端基方式配位结构(1)和(2)为常见的成键方式:



已证实两种二镍配合物为侧基配位结构(3),这两种配合物具有极复杂的结构,其中还涉及与成桥 N_2 缔合的锂原子^{19a}。有一段时间曾

¹⁸ K.Jonas, D.J.Brauer, C.Krüger, P.J.Roberts, and Y.-H.Tsay, Side-on dinitrogen transition metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 74-81(1976). P.R.Hoffman, T.Yoshida, T.Okano, S.Otsuka, and J. Ibers, Crystal and molecular structure of hydrido(dinitrogen)bis[phenyl(di-tert-butyl)phosphine] rhodium(I), *Inorg. Chem.* **15**, 2462-6(1976).

^{19a} K.Krüger and Y. H.Tsay, Molecular structure of a μ -dinitrogen-nickel-lithium complex, *Angew. Chem., Int.Edn.(Engl.)* **12**, 998-9(1973).

把铑(I)配合物 $[\text{RhCl}(\text{N}_2)(\text{PPr}_3)_2]$ 当作“侧基” η^2 方式配位(结构(4))的例子,另一研究小组^{18b}重新研究了X-射线结构,结果证明了 N_2 配位体是以“端基”方式(1)配位的——原来这是根据X-射线作出错误结论的一个教训实例。根据Zr(III)配合物 $[\text{Zr}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2)\text{R}]$ 的¹⁵NNMR谱,认为它是侧基配位结构(4)¹⁹罕见的三重配位桥连方式($\mu_3-\text{N}_2$),通过X-射线结晶学最近也已证实^{19a}。

已知含有一个以上 N_2 配体的配合物,例如 $\text{cis}-[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ 和 $\text{trans}-[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{diphos})_2]$ ($\text{diphos}=\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)和一些不只一种成键方式为特征的某些配合物,例如²⁰:
 $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\eta^1-\text{N}_2)\text{Zr} \leftarrow \text{N} \equiv \text{N} \rightarrow \text{Zr}(\eta^1-\text{N}_2)(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$
X-射线结构研究表明:具有结构(1)的 N_2 的配合物,其M—N—N基团为直线形或接近直线形($172^\circ-180^\circ$),N—N核间距通常在110—113pm之间,仅比气态 N_2 (109.8pm)稍长一些。这种配合物在

^{18b} D.L.Thorn, T.H.Tulip, and A.L. Hoff, The structure of $\text{trans}-\text{chloro}(\text{dinitrogen})\text{bis}(\text{trisopropylphosphine})\text{rhenium(I)}$ and X-ray study of the structure in the solid state and a nuclear magnetic resonance study of the structure in solution *JCS Dalton*, 1979, 2022—5.

¹⁹ M.J.S.Gynane, J.Jeffrey, and M.F.Lappert, Organozirconium(III)—dinitrogen complexes: evidence for $(\eta^2-\text{N}_2)$ -metal bonding in $[\text{Zr}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{N}_2)(\text{R})]$ [$\text{R}=(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$]. *JCS Chem. Comm.* 1978, 34—36.

^{19a} G.P.Pcz, P.Apgar, and R.K.Crissey, Reactivity of $[\mu-(\eta^1:\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)](\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}_2$ with dinitrogen. Structure of a titanium complex with a triply-coordinated N_2 ligand, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 482—90(1982).

²⁰ R.D.Sanner, J.M.Manriquez, R.E.Marsh, and J.E.Bercaw, Structure of μ -dinitrogen-bis(bispentamethylcyclopentadienyl)dinitrogenzirconium(II). $[\{(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{N}_2)\}_2\text{N}_2]$, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 8351—7(1976).

1 900—2 200 cm^{-1} 的范围内有强的、明显的红外吸收,与游离 N_2 在2 331 cm^{-1} 处的Raman活性谱带相对应。同样,在具有结构(2)的配合物中,当两个过渡金属都具有封闭 d 壳层时, N—N 距离降低到112—120 pm 之间,且 $\nu(\text{N—N})$ 常常在靠近2 100 cm^{-1} 处出现,即与结构(1)对应的配合物的吸收谱带稍有不同。另一方面,如果 M 之一为具有封闭 d 壳层结构的过渡金属,而另一个是主族金属,如 AlMe_3 中的 Al ,或者是开壳结构的过渡金属,如 MoCl_4 中的 Mo ,则 N—N 键大大加长,并且 N—N 拉伸振动频率甚至降到1 600 cm^{-1} 。具有结构(3)的配合物, N—N 间距大约为134—136 pm 。 N—N 间距显著变长的原因是和结构中 Li 原子的相互作用有关^{18a}。

如上所示, N_2 与 CO 及 C_2H_2 是等电子的,虽然轨道能量的详细顺序有些不同,但结构(1)—(4)中成键的详情和早已指出的(§ 8.9.1和§ 8.9.2)十分相似。已获得的结晶和振动光谱数据表明, N_2 的 σ -给予体和 π -接受体的功能都比 CO 弱。理论研究指出:对于形成 M—N 键, σ 给予作用比 π 反馈作用更重要,反馈的主要贡献是减弱 N—N 键,而且端基(η^1)给予比侧基(η^2)更有利^{20a}。

为了结束本节对氮的化学反应性的讨论,把氮与横向邻近元素 C 和 O 以及 VB 族中的较重元素 P 、 As 、 Sb 和 Bi 作简要的比较将是有益的。 N 和 Si 的对角线关系是不明显的。氮的电负性、形成氢键的能力(§ 3.5)以及用其孤对电子形成配合物的能力(§ 6.7.1)等方面与氧相似。与 C 能形成长链相比, N 的连接较有限,至今已报导的最长的链是 $\text{PhN}=\text{N—N}(\text{Ph})=\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{Ph})=\text{N}=\text{NPh}$ 中的 N_6 单元。

N 与 C 及 O 都有与另一个 N 原子或与一个 C 或 O 原子通过 $p_x - p_x$ 相互作用形成多重键的倾向,这和 VB 族其他元素明显不同。这

^{20a} T.Yamabe, K.Hori, T.Minato, and K.Fukui, Theoretical study on the bonding nature of transition-metal complexes of molecular nitrogen, *Inorg. Chem.*19, 2154—9(1980).

些同族元素没有类似于氮的一些化合物, 这些化合物包括: 氮的氧化物、亚硝酸盐、硝酸盐、硝基、亚硝基、偶氮和重氮化合物、叠氮化物、腈、氰酸盐、硫氰酸盐或亚氨基衍生物。相反, 氮没有像磷的各种含氧酸盐(§ 12.3.6)的类似物。

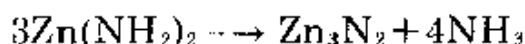
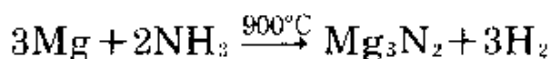
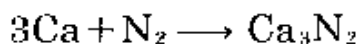
N是第V族非典型元素的另一个理由, 是它的共价最大为4。当然, 已知在延伸结构中N的配位数为6或8(表11.1), 但在共价分子和有限的配合物中, 无处于低能级的 d 轨道, 因而不能形成与 PF_5 、 PF_6 等类似的具有较高配位数的化合物。不过最近制得的簇状配合物 $[\text{NFe}_5(\text{CO})_{11}\text{H}]^{146}$ 和 $[\text{NCo}_6(\mu-\text{CO})_9(\text{CO})_6]^{146}$, 以其引人注目的例外而著名。

11.3 化 合 物

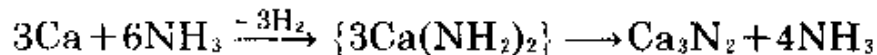
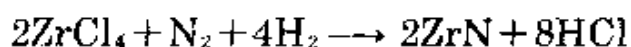
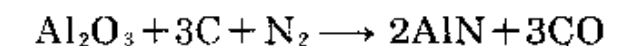
本节论述氮与金属形成的二元化合物, 然后叙述氮化物、卤化物、拟卤化物、氧化物以及氮的含氧酸。P—N化合物推迟到第12章(§ 12.3.7)。S—N化合物在第15章(§ 15.2.7)讨论。N和B的化合物(§ 6.9)以及和C的化合物(§ 8.8)早已论述过。

11.3.1 氮化物、叠氮化物和次氨基配合物

氮和周期表中几乎所有的元素形成二元化合物。而且和许多元素能形成若干化学计量化合物, 例如 MnN 、 Mn_6N_5 、 Mn_3N_2 、 Mn_2N 、 Mn_4N 和 Mn_xN ($9.2 < x < 25.3$)。常把氮化物分为四类: “似盐型”、共价型、“类金刚石型”和金属型(或“间充型”)。§ 3.6关于这种分类的局限性的评论在这里也是恰当的。氮化物的制备方法主要有两种: 金属与 N_2 或 NH_3 (常在高温下)直接反应和金属氨基化物的热分解。例如:



常见的其他制备氮化物的方法包括: 在有 N_2 存在时还原金属氧化物或卤化物; 在液氨中形成中间产物——金属氨基化物:



向合适的金属盐的液氨溶液中加入 KNH_2 ，也可制得金属氮化物，此时氮化物从溶液中析出。例如 Cu_3N 、 Hg_3N_2 、 AlN 、 Tl_3N 和 BiN 。

可用 Li_3N （熔点 548°C ，分解）和 M_3N_2 （ $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ）作为“似盐型”氮化物的例子。虽然在这些化合物中不大可能有完全的电荷分离，尤其是I B族和II B族对应的化合物，即 Cu_3N 、 Ag_3N 和 M_3N_2 （ $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ），但用 N^{3-} 物种书写这些化合物的离子表示式是可以接受的。规定的 N^{3-} 离子半径为 146pm ，比等电子离子 O^{2-} （ 140pm ）和 F^- （ 133pm ）稍大，同预期的结果一样。氮化物的稳定性差异很大，例如 Be_3N_2 在 2200°C 熔化，而 Mg_3N_2 高于 271°C 即分解。 Na_3N 的存在是令人怀疑的。较重的碱金属，大概由于空间的原因（§ 4.2.5），看来似乎不能形成类似的化合物。叠氮化物 NaN_3 、 KN_3 等为无色晶状盐，可熔化而几乎不分解，如同 $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 一样，皆以对称直线形 N_3^- 基团为特征。对应的B族金属叠氮化物如 AgN_3 、 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 和 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 皆对震动敏感并易爆炸。它们不是离子化合物，并且结构复杂²¹。关于叠氮化物的进一步讨论在§ 11.3.3。其他化学计量化合物如 Ca_2N （*anti*- CdCl_2 层状结构）、 Ca_3N_4 和 Ca_{11}N_8 也是为人所知的。

共价型二元氮化物，在适当的元素标题下讨论更方便。这些化合物包括氰 $(\text{CN})_2$ （§ 8.8）、 P_3N_5 （§ 12.3.7）、 As_4N_4 （§ 13.3.5）、 S_2N_2 和 S_4N_4 （§ 15.2.7）。第III族氮化物 MN （ $\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ）为特殊情况，因为它们与石墨、金刚石、 SiC 等是等电子的。这些氮化物在结构上相近（§ 7.3.5），它们的物理性质表明，随着原子序数的增加，键型逐渐从共价型、部分离子型到基本上是金属型。已知 Si_3N_4

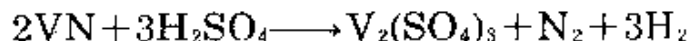
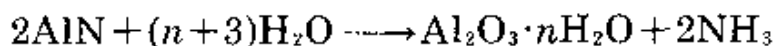
²¹ A.F.Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., Oxford University Press, Oxford, 1975, 649 pp.

和 Ge_3N_4 具有硅铍石(Be_2SiO_4)型结构。特别是 Si_3N_4 ，最近几年作为陶瓷材料而引起人们的很大兴趣，这种材料具有非常令人满意的性质，如高强度、耐磨损、分解温度高、抗氧化、极好的热冲击(急冷急热)性、耐腐蚀性、低的摩擦系数等。不幸的是制备 Si_3N_4 以及把它烧结成合适形状的零件都是十分困难的。人们已花了相当大的力量研制出含氮陶瓷，例如利用 Si_3N_4 和 Al_2O_3 形成固体溶液产生“sialons”(SiAlON)，其通式为 $\text{Si}_{6-0.75x}\text{Al}_{0.67x}\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ ($0 < x < 6$)^{22,23}。

氮化物中最大的一类是通式为 MN 、 M_2N 以及 M_4N 的金属型氮化物。在这些氮化物中，N原子占据一部分或全部在立方或六方紧密堆积金属晶格中的空隙(表11.1中有实例)。这些化合物通常是不透明、极硬、化学性质不活泼、具有金属光泽并且导电的耐火物质。它们有时具有可变组成。与硼化物(§ 6.3)、碳化物(§ 8.4)的相似性是值得注意的。典型的熔点($^{\circ}\text{C}$)为：

TiN	ZrN	HfN	VN	NbN	TaN	CrN	ThN	UN
2 950	2 980	2 700	2 050	2 300	3 090	di 770	2 630	2 800

这类氮化物的Mohs硬度常高于8，有时接近10(金刚石为10)。由于金属型氮化物的这些性质，可用作坩埚、高温反应器、热电偶护套以及与上述用途有关的其他方面的应用。某些金属氮化物也用作非均相催化剂，著名的铁的氮化物，在Fischer-Tropsch碳基氢化过程中作催化剂。对金属氮化物的化学反应研究得不多，其最主要的特性是水解产生氨或氮(经常极慢，但有时快)：



氮化物离子 N^3- 是极好的配体，特别是对第二和第三过渡系金属²⁴。人们认为 N^{3-} 是已知最强的 π 给予体，其次为等电子物种 O^{2-} 。

²² K.H.Jack, Nitrogen ceramics, *Trans. J.Br.Ceram. Soc.* **72**, 376-384(1973)

²³ F.L.Riley(ed), *Nitrogen Ceramics*, Noordhoff-Leyden, 1977, 694 pp.

次氨基配合物通常由叠氮化物(例如 V^V 、 W^VI 、 Ru^{VI} 、 Re^V 的磷配合物)的热分解或 NH_3 的去质子化(例如 $[OsO_4 \rightarrow OsO_3N]^-$)而制得。这种配合物大多数有端基 $\{=N\}^{3-}$ 基团, 如在 $[VCl_3N]^-$ 、 $[MoO_3N]^-$ 、 $[WCl_5N]^{2-}$ 、 $[ReN(PR_3)_3X_2]$ 以及 $[RuN(OH_2)X_4]^-$ 中皆有 $\{=N\}^{3-}$ 基团。M—N距离比“正常”的 σ -(M—N)距离短很多(约40—50pm), 这与强的多重键合一致。其他的成键方式, 有直线形对称桥连, 例如 $[(H_2O)Cl_4Ru-N-RuCl_4(OH_2)]^{2-}$; 三角平面形 μ_3 桥连, 例如 $[\{(H_2O)(SO_4)_2Ir\}_3N]^{4-}$; 四面体配位, 例如 $[(MeHg)_4N]^+$ (图11.3)。

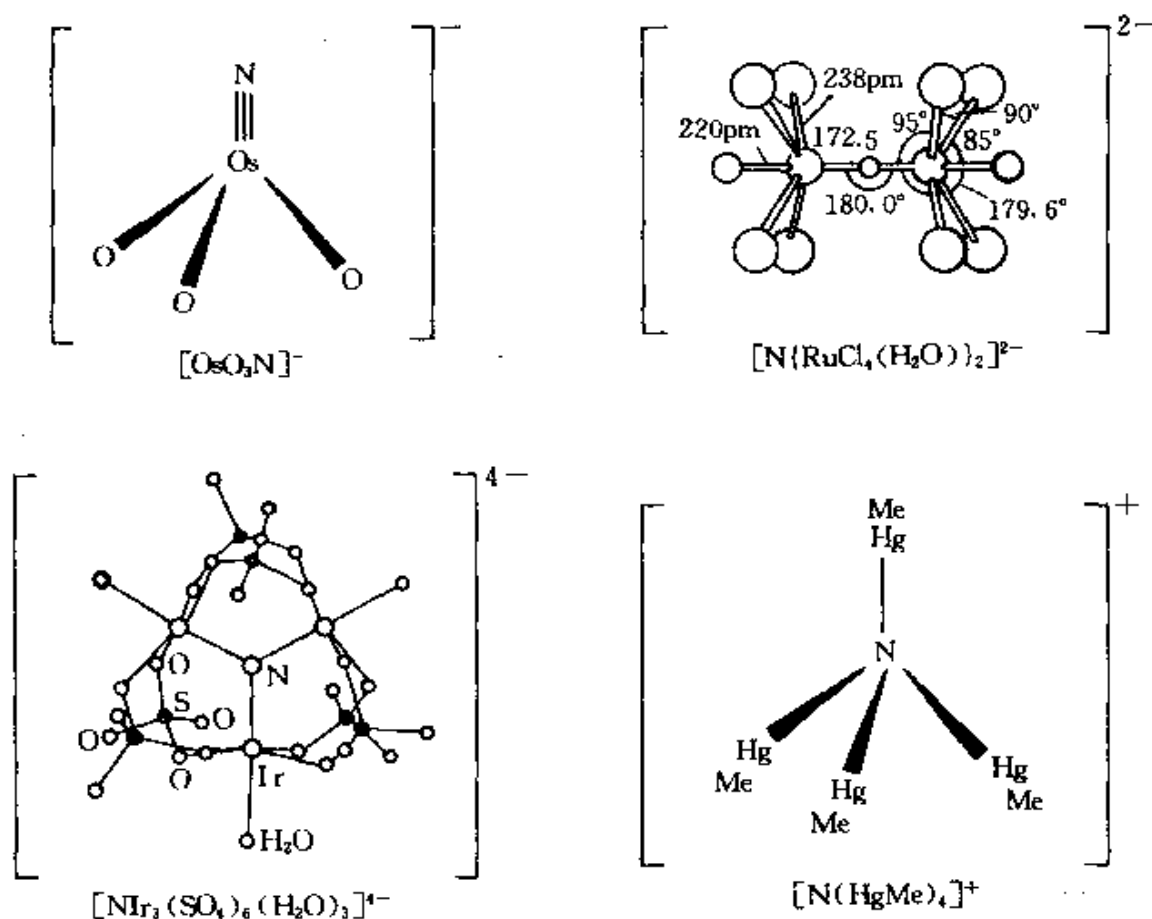
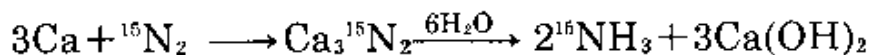


图 11.3 次氨基配合物的结构²⁴

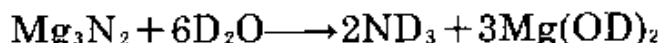
²⁴ W. P. Griffith, Transition-metal nitrido-complexes, *Coord. Chem. Revs.* 8, 369—96(1972).

11.3.2 氨和铵盐

NH₃是无色的碱性气体,它是唯一在浓度约20—50ppm时,可首先散发出警告气味的气体。当浓度约为100—200ppm时,对眼睛以及鼻孔呼吸道有显著刺激。更高的浓度对人类是危险的²⁶。用工业法所生产的NH₃的量(摩尔数)比其他任何一个化合物都大(图11.1)合成氨的生产对一些工业极为重要(见“合成氨的工业生产”专栏)。除了需要富集的同位素物种如¹⁵NH₃或ND₃之外,在实验室中NH₃通常由钢瓶提供。纯的干燥的¹⁵NH₃是用过量KOH处理富集¹⁵NH₄⁺盐,并在金属Na上干燥气体产物而制得。在碱溶液中,用Devarda氏合金(50%Cu, 45%Al, 5%Zn)还原¹⁵NO₃⁻或¹⁵NO₂⁻,如同氮化物水解那样,提供另一个制取¹⁵NH₃的方法,例如:



用D₂O代替H₂O,可制取ND₃,例如:



合成氨的工业生产^{25, 27}

氨的工业生产始于1913年,在德意志联邦共和国的路德维希港—奥波(Ludwigshaven—Oppau)BASF工厂。这个设计能力为每日生产30吨的工厂,采用全新的工艺流程;它是以Haber—Bosch高压催化、用H₂还原N₂为基础,而H₂是由电解水而得。现代的方法使用相同的原理合成氨,但氢的来源、催化剂的效率以及生产规模方面有显著的差异。现在许多工厂的生产能力,

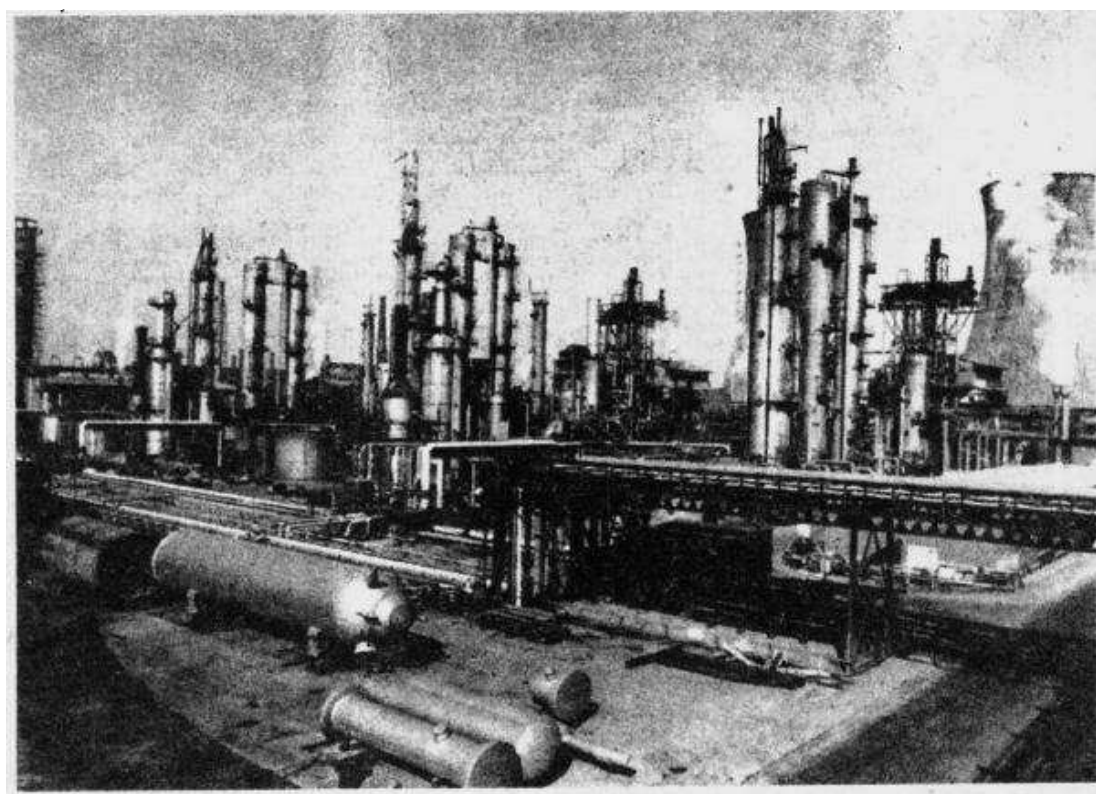
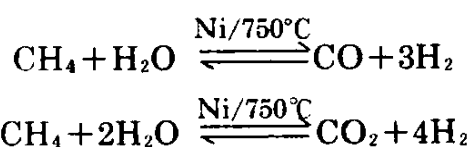
²⁶ J. R. LeBlanc, S. Madhavan, and R. E. Porter, *Ammonia*, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Vol. 2, pp. 470—516, Wiley, New York, 1978.

²⁷ S.P.S. Andrew, Modern processes for the production of ammonia, nitric acid, and ammonium nitrate, in R. Thompson(ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, pp. 201—31, The Chemical Society, London, 1977. See also *Ammonia in Inorganic Chemicals*, pp. 3—13, ICI Educational Publication, Kynoch Press, London, 1978.

²⁸ S. D. Lyon, Development of the modern ammonia industry, *Chem. Ind.* 1975, 731—9.

为日产1650吨或更多。不仅在工厂发展方面,而且在把基础热力学应用于选择合适的化学过程方面,也表现出巨大的创造性。除了在那些电是极便宜的地方外,用电解水所制得氢的还原作用,现已被焦炭/ H_2O 所取代,新近则被天然气(基本上为 CH_4)或石脑油(原油中一种挥发的类似汽油的脂肪族馏分)所取代。通过比较具有类似投资费用的工厂可知,现代碳氢化合物还原方法,比以焦炭为基础的工艺过程好,其主要的优点是:前者只占据1/3的土地面积,使用一半的动力和1/10的人力,而生产 NH_3 的吨数为后一种方法的4倍。

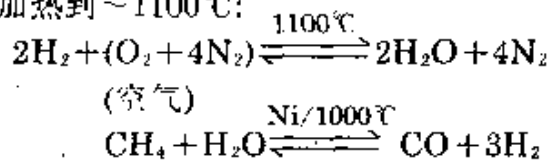
以天然气为基础的大的合成氨工厂的生产(图片11.1)涉及一些精巧的平衡反应。天然气首先脱硫以除去可使金属催化剂中毒的化合物,然后被压缩到 $\sim 30\text{atm}$,进入初级蒸气转化炉中,于 750°C 在镍催化剂上面与水蒸气反应,产生 H_2 和碳的氧化物:



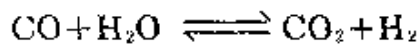
图片 11.1 三个日产1 000吨合成氨车间鸟瞰

在每个有初级和二级转化炉装置的车间近处为 CO_2 脱除工段,背景为变换炉(见正文),在此条件下,出来的气体含有大约9%未反应的甲烷;用压缩机压入足够的空

气,使其最后组成 $N_2 : H_2$ 为1 : 3,并使空气在氢气中燃烧,借此在第二级转化炉中,把气体加热到 $\sim 1100^\circ C$:



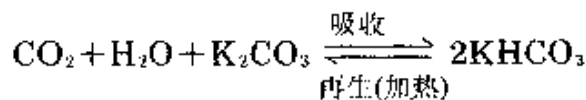
所形成的仅含有0.25% CH_4 的出口气体,在热交换炉中被冷却。同时此热交换炉中产生高压水蒸气,供叶轮压缩机用作动力,然后进入初级蒸气转化炉中作为反应物使用。接着使降温后的转化气通过变换炉,将其中两级转化所生成的CO变换为 CO_2 ,同时产生更多的 H_2 :



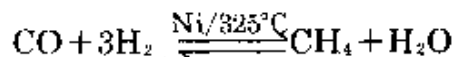
根据平衡,在最低的允许温度下有最大的转化,所以反应在两个催化剂床上连续进行:

- (a) 铁的氧化物($400^\circ C$),它可将CO浓度从11%降到3%;
- (b) 铜催化剂($200^\circ C$),它将CO含量降到0.3%。

CO_2 ($\sim 18\%$)的脱除在洗涤器中进行,其中有浓的 K_2CO_3 或胺(如乙醇胺)的碱性溶液:



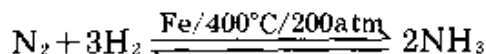
把由洗涤器而来的潮湿气体在 $325^\circ C$ 由甲烷化Ni催化剂上通过,使残余的微量CO(当氨合成时,能使铁催化剂中毒)反转化为 CH_4 :



这个反应是初级转化炉中所发生反应的逆反应,此时合成气体的近似组成为:

H_2 74.3%, N_2 24.7%, CH_4 0.8%, Ar 0.3%, CO 1—2ppm.

气体经三级压缩从25atm压到 ~ 200 atm,然后,在 $380—450^\circ C$ 通过铁助催化剂:



离开催化床的气体,含有大约15%的 NH_3 ,用致冷器将其冷凝,剩余的气体与新进入的合成气混合后循环使用。在最后的反应中,合成压力、合成温度、气体组成、气体流动速率,催化剂组成及颗粒大小是可变的。由于最早期的铁“助”催化剂是通过在一个带有KOH的平板上,在有少量难熔氧化物如 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 混合物存在的情况下,熔化磁铁矿(Fe_3O_4)而制得。将固化的薄片粉碎为5—10mm的碎块,然后这些碎块在氨合成交换器中被还原,产生活性催化剂。这种催化剂是由Fe的微晶所组成。这些微晶被无定形难熔氧化物分开,并部分地被碱性助催化剂所覆盖,而碱性助催化剂可将Fe催化剂

① 流动速率通常指的是“空间速度”,即在标准状态下,气体体积流量与催化剂体积之比;一般数值是在 $8000—60\ 000h^{-1}$ 之间。

的活性增加至少一个数量级。

在过去的50年中,合成氨的世界产量惊人地增长,并仍在继续上升。1950年产量稍高于100万吨,与同期大多数其他化合物的产量相比是巨大的,可是与当今每年达10 000万吨的产率^①相比,却显得很少。现在液氨通常储存在 -33.5°C (104.7kPa)的冷冻罐中;这种罐1956年首先在美国安装,而现在它广泛地被较小的隔热Horton球(275kPa)取代了。冷冻罐的容量可达36 000吨。无水 NH_3 用运货汽车(可达 30m^3)、油罐车(可达 130m^3 ,即34 000美国加仑)、驳船或管道来运输,有些管道有数千公里长(例如从路易斯安那州(Louisiana)的南部到印第安那州(Indiana)、伊利诺伊州(Illinois)和内布拉斯加州(Nebraska)的北部)。

氨的应用主要(80%以上的氨)是用作各种形式的肥料,其中最常见的是直接应用 NH_3 (27.1%),其次是 NH_4NO_3 (18.9%)、尿素(13.9%)、磷酸铵(8.8%)、N溶液和混合肥料(8.2%)以及 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3.5%)。氨在工业上的应用包括:(a)工业用炸药(5%)——如 NH_4NO_3 、硝化甘油、TNT和硝化纤维,它们都是由 NH_3 经 HNO_3 而制得;(b)生产纤维或塑料(10%),例如用于制造己内酰胺(生产尼龙-6的原料)、六亚甲基二胺(生产尼龙-66的原料)、聚酰胺、人造纤维和聚氨酯。其他的用途(~5%)包括在冷冻机、制木浆、金属碎屑除锡以及防腐蚀等方面的应用。氨也用作橡胶稳定剂、pH值控制剂以及生产家用洗涤剂;在食品和饮料工业、生产成药、水的净化过程中也应用氨,氨也用来生产大量有机和无机化学药品。对大多数无机含氮化合物的工业生产,合成氨确实是关键,如示意图A所示:

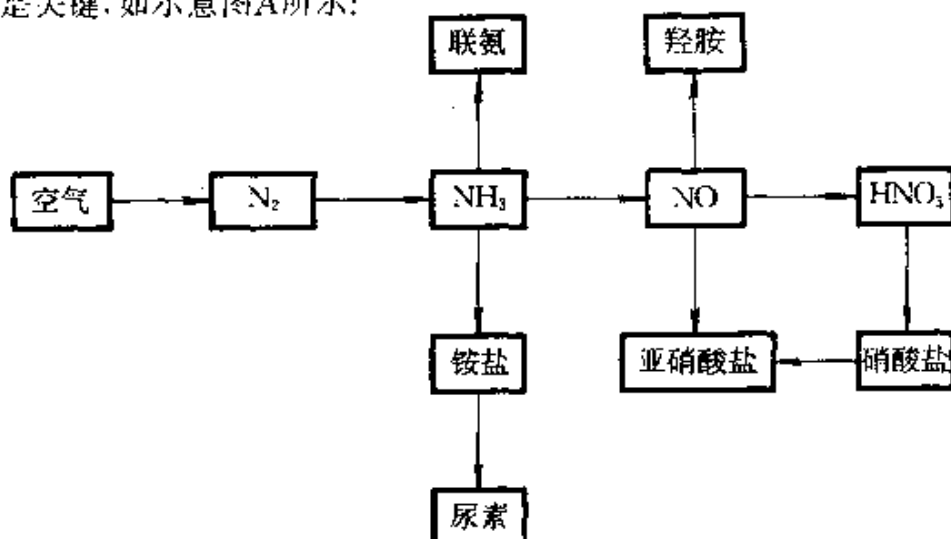


示意图 A

① 例如1975年全世界的产量估计为8 450万吨,分布如下:东欧和苏联27.9%,亚洲25.7%,北美21.4%,西欧21.4%,中美3.9%,非洲2.1%,大洋洲0.2%。

1973年NH₃的平均价格(美国)每吨100美元,1975年涨到300美元(原因何在?),但自1976年以后降到大约150—200美元。1982年价格为每吨160—190美元。

表 11.2 氨的某些性质

物 理 性 质		分 子 性 质	
熔点/K	195.42	对称性	C _{3v} (角锥形)
沸点/K	239.74	N—H距离/pm	101.7
密度(l;239K)/g·cm ⁻³	0.6826	H—N—H角	107.8°
密度(g;相对密度,空气=1)	0.5963	锥体高度/pm	36.7
粘度(239.5K)/cP ^(a)	0.254	偶极矩μ/D ^(b)	1.46
相对介电常数ε _r (239K)	22	倒转位垒/kJ·mol ⁻¹	24.7
电导率(234.3K)/Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹	1.97×10 ⁻⁷	倒转频率/GHz ^(c)	23.79
ΔH _f ⁰ (298K)/kJ·mol ⁻¹	-46.1	D(H—NH ₂)/kJ·mol ⁻¹	435
ΔG _f ⁰ (298K)/kJ·mol ⁻¹	-16.5	电离能/kJ·mol ⁻¹	979.7
S _f ⁰ (298K)/J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	192.3	质子亲和能(气态)/kJ·mol ⁻¹	841

(a) 1cP=10⁻³kg·m⁻¹·s⁻¹. (b) 1D=3.33564×10⁻³⁰C·m. (c) 1GHz=10⁹s⁻¹.

表11.2给出氨的物理和分子的性质。氢键对沸点和和其他性质的影响早已提及(§3.5.1)。估计当熔化时,NH₃中26%的氢键断裂,从熔点加热到沸点的过程中,7%的氢键断裂。液氨的密度、粘度及导电性均很低,但具有很高的介电常数,液氨的这些性质是值得注意的。液氨是极好的溶剂,并且也是化学反应的重要介质。它有高的汽化热(在沸点时为23.35kJ·mol⁻¹),使其比较容易在简单的真空瓶(杜瓦瓶)中贮运。除了指出随着迅速的倒转频率N原子穿过由三个H原子组成的平面运动,对分子的振动光谱有显著影响之外,不需要对NH₃分子的性质再作进一步的说明。倒转本身出现在光谱的微波区域23.79GHz(即1.260cm⁻¹,或0.793cm⁻¹)处。事实上这是检测到的第一个微波吸收光谱(C.E.Cleeton和N.H.Williams,

1934)。ND₃在频率为1.591GHz处也出现倒转，即比NH₃的1/14.95还要小。通过把压力增大到~2atm，可使NH₃中的倒转停止，而对于ND₃，相应的压力约为90mmHg(即仍然比NH₃的1/15小)。

氨易被水吸收同时放出大量的热(~37.1kJ·(mol NH₃(g))⁻¹)。水溶液由于下列平衡而显弱碱性：

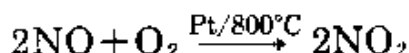
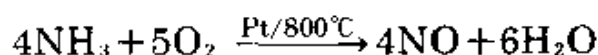
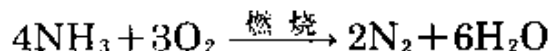


$$K(298.2\text{K}) = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3] = 1.81 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

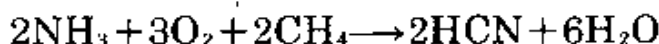
在室温下，平衡常数相当于pK_b = 4.74。这意味着1 mol·L⁻¹ NH₃水溶液中仅含有4.25mmol·L⁻¹的NH₄⁺(或OH⁻)。虽然在低温下已分离出弱键合的水合物，但这种溶液不含有未离解的NH₄OH“分子”。

NH₃·H₂O(熔点194.15K)和2NH₃·H₂O(熔点194.32K)这些水合物不是按离子方式离解，但含有H₂O分子链，这种链通过NH₃分子交联为三维氢键键合的网络。

氨在空气中很难燃烧，可燃极限是16%—25%(体积)。通常燃烧产生氮。但当Pt或Pt/Rh催化剂存在时，在750—900℃，反应继续进行形成在热力学上不很有利的产物NO和N₂：



这些反应在HNO₃的工业生产中(§ 11.3.7)是很重要的。利用Andrussow法工业生产HCN(§ 8.8)也存在氨的氧化：



气体NH₃在F₂(或ClF₃)中燃烧，形成NF₃(§ 11.3.5)同时有黄绿色火焰。在氯气中燃烧，由于条件不同，可形成若干产物：NH₄Cl、NH₂Cl、NHCl₂、NCl₃、NCl₃·NH₃、N₂和极少量的N₂H₄。形成氯胺NH₂Cl的反应，在城市和家庭用水的净化系统中是重要的²⁵。氨和其他非金属及其卤化物或氧化物的反应是相当复杂的，且形成种类繁多的化合物，其中有些在其他章节中论述

(§ 12.3.3, § 12.3.5, § 12.3.7, § 15.2.7)。NH₃和红热的碳反应形成NH₄CN和H₂；和磷反应产生PH₃和N₂；和硫反应产生H₂S和N₄S₄。在高温下金属与NH₃反应常形成氮化物(§ 11.3.1)。特别重要的是在室温下有氧(空气)存在时对Cu的侵蚀。由于这个原因，在运输液氨或氨气时，不能使用金属Cu和它的合金作为管道和阀门。潮湿的NH₃-空气混合物以及被空气饱和的NH₃水溶液，对铜和黄铜的腐蚀也是迅速的。由于相同的理由，应当避免与Ni以及与聚氯乙烯塑料接触。

液氨作为一种溶剂^{28-30,30a}

液氨是人们最熟悉的，研究得最充分的非水离子化溶剂。液氨最突出的性质，是它的溶解碱金属形成鲜艳颜色的能力，形成含有溶剂化电子的导电溶液和令人感兴趣的物理性质，这些溶液的综合利用早已讨论过(§ 4.2.6)。除了这些值得注意的溶液外，液氨化学的许多方面可利用与水溶液中有关反应的相似性而将其分类。我们主要依次研究溶解度关系、复分解反应、酸-碱反应、两性现象、溶剂化物和溶剂解、氧化还原反应以及非正常氧化态化合物的制备。比较液氨的物理性质(表11.2)与H₂O的物理性质(表14.8)可知：NH₃有较低的熔点、沸点、密度、粘度、介电常数和电导率。这至少

²⁸ W.L.Jolly and C.J.Hallada, Liquid ammonia, Chap.1 in T.C. Waddington(ed.), *Non-Aqueous Solvent Systems*, pp.1-45, Academic Press, London, 1965.

²⁹ G.W.A.Fowles, Inorganic reactions in liquid ammonia, Chap. 7, in C.B.Colburn(ed.), *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, pp. 522-76, Elsevier, Amsterdam, 1966.

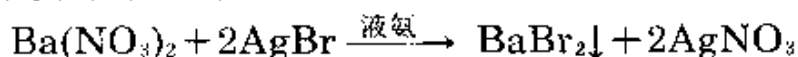
³⁰ J.J.Lagowski and G.A.Moczygemba, Liquid ammonia, Chap. 7 in J.J.Lagowski(ed.), *The Chemistry of Non-aqueous Solvents*, Vol.2, pp. 320-71, Academic Press, 1967.

^{30a} D. Nicholls, *Inorganic Chemistry in Liquid Ammonia: Topics in Inorganic and General Chemistry*, Monograph 17, Elsevier, Amsterdam, 1979, 238pp.

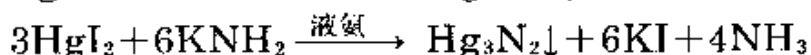
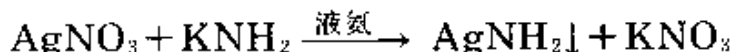
在某种程度上是由于NH₃中氢键较弱,并且这种键不能形成交联网络,因为每个NH₃分子仅有一对孤对电子,而水分子有两对。-50°C时液氨自身离解常数约为10⁻³³ mol⁻²·L²。

大多数铵盐像许多硝酸盐、亚硝酸盐、氰化物和硫氰酸盐那样易溶于液氨。卤化物的溶解度从氟化物到碘化物趋于增加,高价离子的溶解度一般是低的,这表明(如像在水溶液体系那样)晶格能和熵效应超过溶剂化能。氢键形成率也影响溶解度。25°C时一些代表性的(以克·(100克溶剂)⁻¹来表示)溶解度如下: NH₄OAc 253.2, NH₄NO₃ 389.6, LiNO₃ 243.7, NaNO₃ 97.6, KNO₃ 10.4, NaF 0.35, NaCl 3.0, NaBr 138.0, NaI 161.9, NaSCN 205.5。尤其是当用每10mol NH₃所溶解的溶质的摩尔数表示时,其中一些化合物的溶解度惊人的高。例如NH₄NO₃ 8.3, LiNO₃ 6.1, NaSCN 4.3。在25°C或其他温度下更多的数据可参考文献³¹。

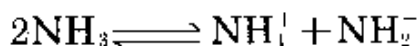
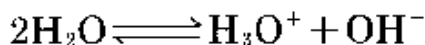
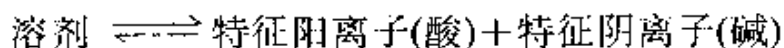
由于溶解度关系不同,在液氨中的复分解反应有时与水溶液体系中的复分解反应是反向的。例如,由于AgBr在液氨中形成[Ag(NH₃)₂]⁺配离子,因而易溶于液氨,而BaBr₂则不能溶解,并会从液氨中沉淀出来:



和从水溶液中沉淀AgOH及难溶氧化物的类似反应为:

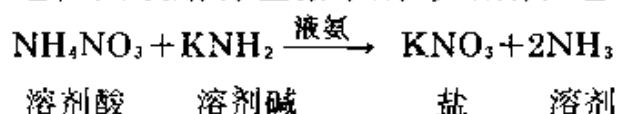


可根据溶剂的特征阳离子和阴离子来考虑许多溶剂体系中的酸-碱反应(也可看§17.2.3)。

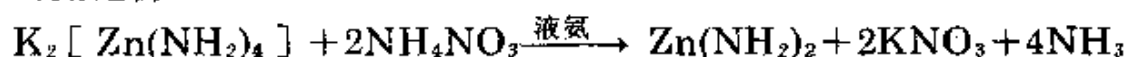


³¹ K.Jones, Nitrogen, Chap.19 in *Comprehensive Inorganic Chemistry* Vol.2, pp. 147-388, Pergamon Press, Oxford, 1973.

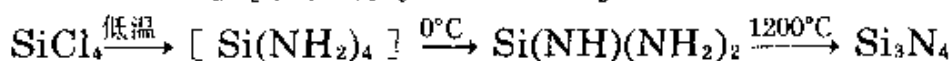
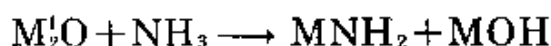
据此把 NH_4^+ 盐当作液氨中的溶剂酸, 氨化物当作液氨中的溶剂碱, 可利用电导法、电位法或用有色指示剂, 如酚酞, 进行中和反应:



此外还观察到两性行为, 例如 $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ 难溶于液氨(与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 难溶于 H_2O 类似), 但当加溶剂碱 KNH_2 后, $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ 由于形成 $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ 而溶于液氨, 继而被 NH_4^+ 盐(溶剂酸)分解, 同时沉出氨化物。



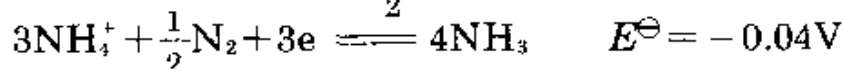
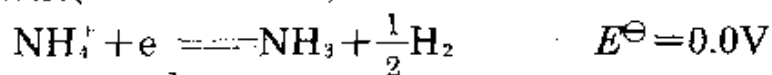
由液氨溶液制取的溶剂化物大概不如从水溶液体系中沉淀出的水合物普遍, 但已知有大量的氨合物, 并且对它们的研究形成了配位化合物的Werner(维尔纳)理论的基础。可是经常发生溶剂解(氨解, 参看水解)²⁹, 例如:



氨化物是许多种能形成大量配合物的配位体之一, 最近已对金属和非金属的氨化物作了多方面的评述^{31a}。

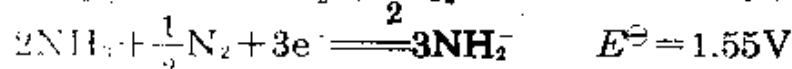
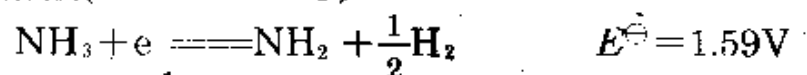
特别有启发的是氧化还原反应。如果在液氨中所有热力学允许的反应在动力学上是迅速的, 则这个溶剂中不存在比 N_2 更强的氧化剂以及比 H_2 更强的还原剂。溶液在 25°C 时有关的电位数值如下²⁸:

酸性溶液($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4^+$)

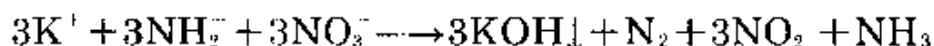


^{31a} M.F.Lappert, P.P.Power, A.R.Sanger, and R.C.Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1980, 847pp.(approximately 3000 references).

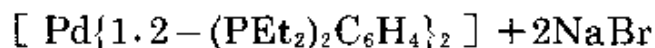
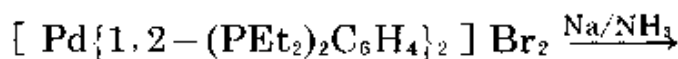
碱性溶液(1mol·L⁻¹ NH₃)



显然, 仅仅对应于0.04V的电位范围, 热力学上稳定的物种是极少的。但氢电对和氮电对通常都有大约1V的“超电位”, 以致在酸性溶液中, 溶液的实际电位范围是从+1.0V到-1.0V。与酸性溶液中的情况类似, 在碱性溶液中, 实际电位范围由2.6V到0.6V。因此用极强的还原剂(如碱金属)以及用极强的氧化剂(如高锰酸盐、超氧化物和臭氧化物 § 14.1.5), 在液氨中可能起作用。由于类似的理由, 在酸性溶液中, NO₃⁻离子对于NH₃实际上是惰性的, 但在碱性溶液中缓慢放出N₂:

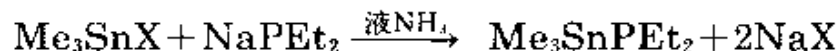
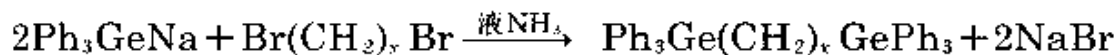


利用液氨制备元素的低氧化态化合物, 可用下例说明: 有过量CN⁻存在时, 用Na/Hg作还原剂, 逐步还原K₂[Ni(CN)₄], 首先形成暗红色Ni^I的二聚配合物K₄[Ni₂(CN)₆], 此化合物可被进一步还原, 形成黄色Ni⁰配合物K₄[Ni(CN)₄]。对应的配合物[Pd(CN)₄]⁴⁻和[Pt(CN)₄]⁴⁻用类似的方法也可制得, 然而在这些体系中无证据证明有M^I二聚物。已制得Pd⁰的二叔膦配合物:

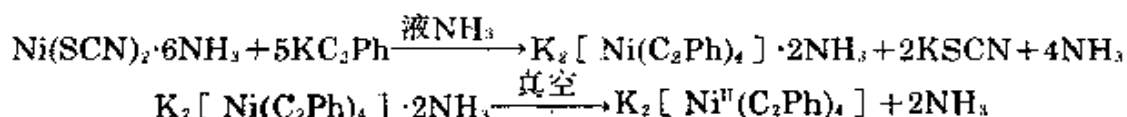


[Co^{III}(CN)₆]³⁻形成浅黄色配合物[Co^I(CN)₄]³⁻和棕紫色配合物[Co⁰(CN)₈]⁴⁻(与二聚羰基合物[Co₂(CO)₈]对照)。

液氨也广泛用作制备化合物的介质, 这些化合物在水溶液中不稳定, 例如:



向碱金属的液氨溶液中通C₂H₂或C₂HR, 制得碱金属的乙炔化物M₂C₂、MCCH和MCCR。这些化合物可用于合成大量过渡元素的乙炔化物³²。例如:



其他的例子有橙红色的 $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{H})_6]$ 、淡红色的 $\text{Na}_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{Me})_4]$ 、暗绿色的 $\text{Na}_4[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{Me})_6]$ 、橙色的 $\text{K}_4[\text{Ni}^0(\text{C}_2\text{H})_4]$ 、黄色的 $\text{K}_6[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{Ph})_6]$ 。这些化合物易爆炸，然而 Cu^{I} 和 Zn^{II} 的类似化合物如黄色的 $\text{Na}[\text{Cu}(\text{C}_2\text{Me})_2]$ 、无色的 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H})_3]$ 和无色的 $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4]$ 却无爆炸性。

11.3.3 氮的其他氢化物

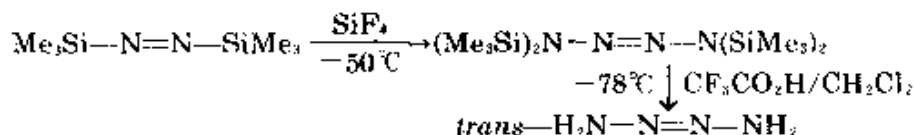
氮和氢至少形成七种氢化物：氨 (§ 11.3.2)、联氨 N_2H_4 、叠氮酸 HN_3 、叠氮化铵 NH_4N_3 (即 N_4H_4)、叠氮化铍 $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$ (即 N_5H_5)以及不稳定的二氮烯(偶氮) N_2H_2 和四氮烯($\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$ 、即 N_4H_4)^{22a}。未知有氯化铵(NH_5)。羟胺 $\text{NH}_2(\text{OH})$ 在结构和性质上与氨 $\text{NH}_3(\text{H})$ 和联氨 $\text{NH}_2(\text{NH}_2)$ 都密切相关，在本节讨论此化合物也是合适的。

联氨(胂)

无水联氨为无色发烟液体，并带有微弱氨的气味，可检测的浓度为70—80ppm。它的许多物理性质(表11.3)与水十分相近(表14.8)。和 NH_3 (表11.2)、 H_2O_2 (表14.11)的性质进行比较也是有启

²² R. Nast and coworkers; 详细的参考文献和结果的摘要见参考文献29的568—71页。

① 只是在最近才对最后两个氢化物加以说明(见 *Ann. Rept.* 73A, 146—147, 1976的参考文献)。 N_2H_2 在 -196°C 时是极不稳定的黄色固体，可利用取代的碱金属胂(例如 $\text{H}_2\text{NN}(\text{Ar})\text{Li}$)的热分解制得反式异构体 $\text{HN}=\text{NH}$ 。对顺式异构体还没有说明，但已制得不稳定的异二氮烯 $\text{H}_2\text{N}=\text{N}$ (单线态)^{22a}。四氮烯比较稳定，高于 0°C 才分解，或通过歧化反应变为 N_2 和 N_2H_4 (75%)，或通过异构化作用变为叠氮化铵(15%)。通过下面的低温反应步骤可制得四氮烯：



^{22a} N. Wiberg, G. Fischer, and H. Bachhuber, Diazene and other dinitrogen hydrides: heats of formation, dissociation energies, appearance potentials, and proton affinities, *Z. Naturforsch.* 34b, 1385—90(1979)and references therein.

发性的,而且氢键的影响是明显的。

表 11.3 联氨的一些物理和热力学性质

熔点/°C	2.0	相对介电常数(25°C) ϵ_r	51.7
沸点/°C	113.5	$\kappa(25^\circ\text{C})/\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sim 2.5 \times 10^{-6}$
密度(-5°C时固体)/g·cm ⁻³	1.146	$\Delta H_f^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	148.635
密度(25°C时的液体)/g·cm ⁻³	1.00	$\Delta H_f^\ominus(25^\circ\text{C})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	50.6
粘度(25°C)/cP	0.9	$\Delta G_f^\ominus(25^\circ\text{C})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	149.2
折光率 n_D^{20}	1.470	$S_f^\ominus(25^\circ\text{C})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	121.2

在气相可能有四种构象异构体(图11.4),但大的偶极矩($6.17 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$)显然排除交错反式构象,而且电子衍射数据(和红外光谱)表明,歪扭构象有一个与重叠构象位置成 90° — 95° 的旋转角。

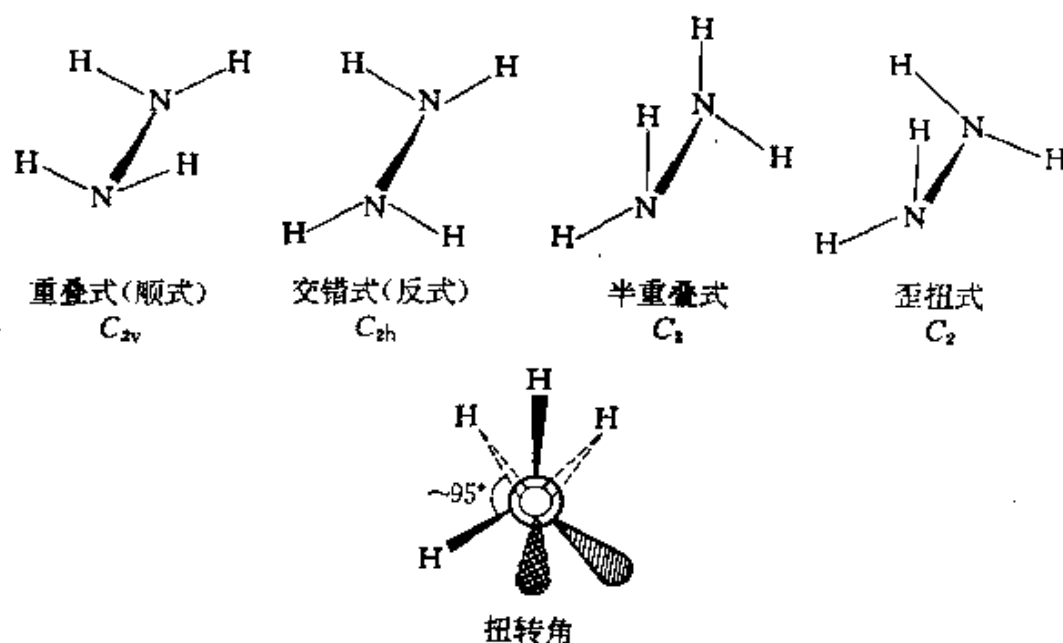
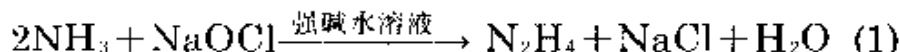


图 11.4 具有角锥形N的 N_2H_4 的可能构象

联氨采取歪扭式, $\text{N}-\text{N}$ 145pm, $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 108° , 扭转角约 95° , 如下方的图解所示。

最有用的制备联氨方法仍是以1907年F·Raschig介绍的流程为基础: 即当有明胶或动物胶存在时, 氨与次氯酸钠的碱性溶液

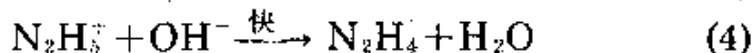
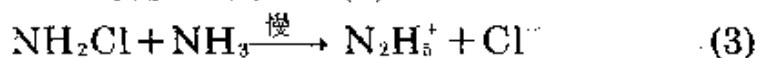
反应,可把总反应写作:



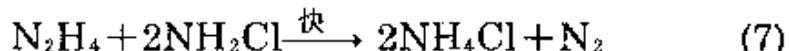
但此反应分两个主要步骤进行。首先迅速形成氯胺,甚至在低温下反应也很完全:



然后氯胺进一步通过以下两种途径形成联氨 N_2H_4 ;利用 NH_3 缓慢的亲核反应(3),随后又迅速中和(4);或预先迅速形成氯氨化物离子(5),紧接着利用 NH_3 的缓慢亲核反应(6):

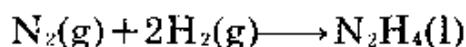


此外,还有更快的和氯胺有关的反应存在,这个反应不是我们所期望的,因为它破坏所产生的联氨:



微量重金属离子如 Cu^{II} 可加速此反应。明胶的用途是通过螯合(隐蔽)金属离子而抑制反应(7),可能明胶也可以一种未被完全了解的方式加速氨和氯胺二者形成联氨的反应。 N_2H_4 的工业制备和应用总结在“联氨的工业生产和用途”专栏中。

尽管 N_2H_4 的吸热性质及其正的自由焓,室温下纯的 N_2H_4 及其水溶液除了分解作用之外,具有动力学稳定性。

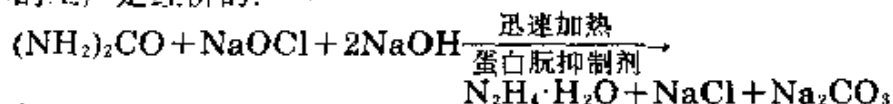


$$\Delta H_f^\ominus = 50.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta G_f^\ominus = 149.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

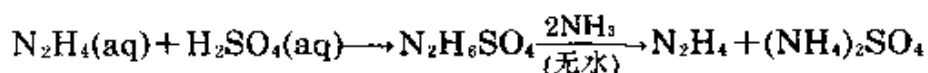
联氨的工业生产和用途

联氨通常用连续方法而制得,此法是以Raschig反应为基础,氨和次氯酸钠(30:1)的水溶液在冷却状态下和明胶溶液混合,然后在一定压力下,150℃时迅速通过反应器(停留时间1秒),结果次氯酸盐转化60%,形成0.5%(质量)的 N_2H_4 溶液,分级除去过量的 NH_3 和水蒸气,最后蒸馏溶液,可得纯联氨水合物 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (熔点-51.7℃,沸点118.5℃,21℃时密度为1.0305 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。Olin Mathieson对此过程加以修改,由 $\text{NH}_3 + \text{NaOCl}$ (3:1)预先形成 NH_2Cl ,然后

注入无水NH₃到比值大约为30:1的比率;同时增加反应器的温度和压力²³。用尿素代替过程中的NH₃的另一个工业路线与Raschig氏反应十分相似。此路线对较小的工厂是经济的:



联氨水合物含有64%(质量)的N₂H₄,且比纯化合物好,这不仅是因为它比较便宜,而且也由于它的熔点更低,避免了固化问题。无水N₂H₄可在有脱水剂如固体NaOH或KOH存在时,蒸馏浓水溶液而获得。或者用稀H₂SO₄从稀的水溶液中沉出硫酸肼,然后用液氨处理沉淀,则释放出联氨:



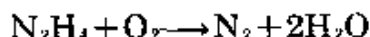
难于获得联氨的产量数字,部分原因是由于无水N₂H₄应用范围广,以及它的甲基衍生物作为火箭燃料,美国年产量看来很可能超过10 000吨,英国、联邦德国和日本的年产量各为2 000吨。

N₂H₄及其甲基衍生物MeNHNH₂和Me₂NNH₂主要的非商业用途是作为导弹、宇宙飞船、月球飞行等的火箭燃料。例如阿波罗登月舱着陆时的减速和回程发射的动力,是利用液体N₂O₄对MeNHNH₂和Me₂NNH₂ 1:1混合物的氧化作用。着陆大约需要3吨燃料和4.5吨氧化剂,再发射大约需要此量的1/3,所用的其他氧化剂有O₂、H₂O₂、HNO₃甚至F₂。

在美国联氨主要的商业用途是作为发泡剂(~10%)、农药(~5%)、药物(~2%)以及处理锅炉用水(这方面的用途日益增长)。在其他国家,特别是那些有比较小的导弹和空间项目的国家,上述这些用途消耗所生产联氨的比例更大。

N₂H₄的水溶液是通用的有吸引力的还原剂,并长时间用于制造银(和铜)镜,将许多元素(如铂系金属)从其化合物的溶液中沉淀出来,以及其他分析方面的应用。目前主要的用途是处理高压锅炉用水,大约在1945年首先在德国介绍这种用途,而美国是在1951年。大多数发电站和其他大的蒸汽锅炉设备现在使用N₂H₄而不是先前的Na₂SO₃,因为有以下优点:

(a) N₂H₄完全和水互混并与溶解的O₂反应只产生N₂和H₂O:



(b) N₂H₄不会使溶解的固体量增加(与Na₂SO₃作比较),因为N₂H₄本身

²³ L. A. Raphaelian, Hydrazine and its derivatives, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd edn., pp. 164-96, 1966.

和所有它的反应物及分解产物都是挥发性的。

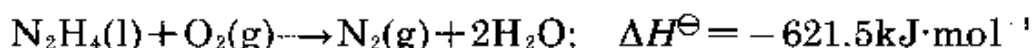
(c) 这些产物是碱性(像 N_2H_4)或中性,而绝不是酸性。

(d) N_2H_4 是腐蚀抑制剂(将 Fe_2O_3 还原为坚固而有粘附性的 Fe_3O_4),因此可用于备用和闲置锅炉。

由于 N_2H_4 和 O_2 具有相同的摩尔质量,用1kg N_2H_4 可除去1kg所溶解的 O_2 (而 Na_2SO_3 要8kg)。在锅炉给水中通常 O_2 的浓度约0.01ppm,即使考虑到超过两倍,1kg N_2H_4 也足够处理50 000吨锅炉给水(大约相应于每小时500吨流速的4天的供水量)。

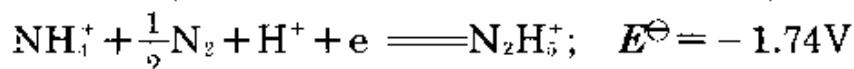
在生物活性材料、染料中间体及其他的有机衍生物的合成过程中,联氨及其衍生物有重要的用途。例如异烟肼($C_5H_4NCONHNH_2$)是一种抗结核菌药,马来酰肼($NHCOCH=CHCONH$)和 β -羟基乙烯联氨($HOCH_2CH_2NHNH_2$)是植物生长调节剂,1,4-二苯基半卡巴肼($PhNHCONHNHPh$)是杀虫剂,其他的衍生物都是除藻剂和杀真菌剂。和醛反应形成酰肼($RCH=NNH_2$)和连氮($RCH=NN=CHR$),在有机化学中对此已充分的了解,如同在合成杂环化合物时应用联氨及其衍生物那样。

当点燃时, N_2H_4 在空气中迅速而完全燃烧并放出大量热(见“联氨的工业生产和用途”专栏):

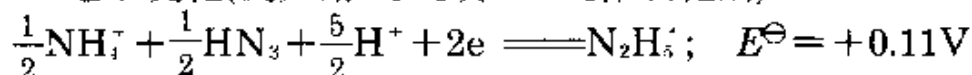


在溶液中, N_2H_4 可被许多氧化剂(包括 O_2)氧化,由于 N_2H_4 能发生多种化学反应,它可作为通用还原剂。 N_2H_4 的还原能力取决于它是发生1-,2-还是4-电子氧化作用,还与是在酸性或是碱性溶液中有关。在酸性溶液中代表性的例子如下^①:

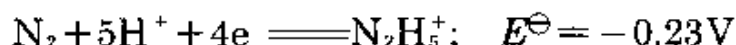
1-电子变化(例如用 Fe^{III} 、 Ce^{IV} 或 MnO_4^- 作氧化剂):



2-电子变化(例如用 H_2O_2 或 HNO_2 作氧化剂):

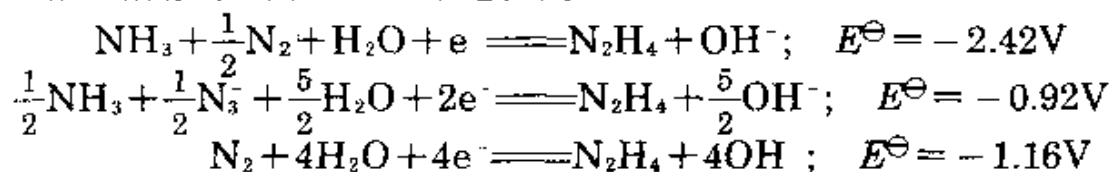


4-电子变化(例如用 IO_3^- 或 I_2 作氧化剂):

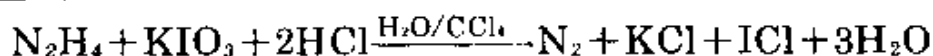


① 标准电极电位及其应用在后面专栏中进行讨论。通常把半反应写作: (氧化态) + ne = (还原态)。由于在单位活度时 $\Delta G^\ominus = -nE^\ominus F$, 则 E^\ominus 为负值时,反应将自发地向所写反应的逆方向进行,即联氨被所列的试剂氧化。

在碱性溶液中,相应的还原电位为:

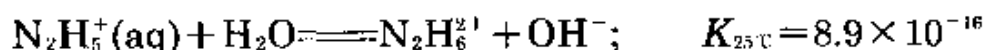
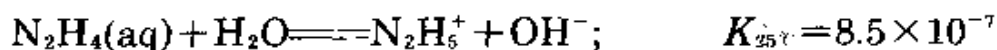


酸化的 N_2H_4 变成 N_2 的4-电子氧化反应,通过应用富集同位素 ^{15}N 的 N_2H_4 ,表明每个 N_2 分子的两个N原子,皆来源于同一个 N_2H_4 分子。这个反应也是在稀的水溶液中分析测定 N_2H_4 的最普遍使用方法的基础:



IO_3^- 离子首先被还原为 I_2 , I_2 接着被补充的 IO_3^- 氧化为 ICl ;利用 CCl_4 相中 I_2 颜色的完全消失来测定终点。

正如所料,在水溶液中 N_2H_4 的碱性比氨还弱些:



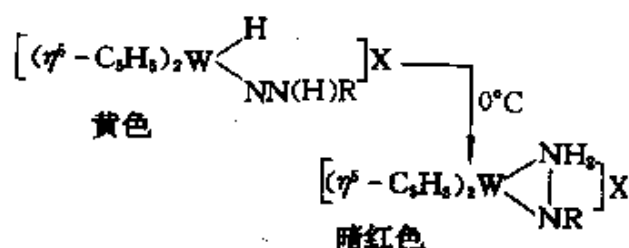
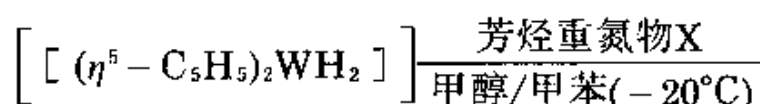
水合物 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是以H键合的分子加合物,它不能离解为离子。已知有两系列的盐,例如 $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 和 $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ (注意 N_2H_5^+ 和乙烷是等电子的)。氢键常影响晶体结构,这种影响在 $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$ 中特别显著。 $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$ 的结构与 CdI_2 相似为层状晶格,但其结构更松散一些,氟离子不是紧密堆积³⁴。 N_2H_4 与硫酸形成三种盐, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n = \frac{1}{2}, 1, 2$),即 $[\text{N}_2\text{H}_5]_2\text{SO}_4$ 、 $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{SO}_4$ 和 $[\text{N}_2\text{H}_6][\text{HSO}_4]_2$ 。

用浓HX溶液使二氮配合物质子化,并通过配位体交换制得Mo和W的酰肼基(2-)配合物^{34a}。例如已对数十种通式为 $[\text{MX}_2(\text{NNH}_2)\text{L}_3]$ 和 $\text{trans}-[\text{MX}(\text{NNH}_2)\text{L}_4]$ 的配合物作了

³⁴ Ref. 21, pp. 309--10, 645.

^{34a} J. Chatt, A. J. Pearman, and R. L. Richards, Hydrazido(2-)-complexes of molybdenum and tungsten formed from dinitrogen complexes by protonation and ligand exchange, *JCS Dalton* 1978, 1766—76.

描述, $M = Mo$, $X =$ 卤素; $L =$ 磷或杂环N给予体。用类似的方法在硼硅酸盐玻璃容器中, 用HF/MeOH处理 $cis - [W(N_2)_2(PMePh)_4]$ 时, 形成 $trans - [WF(NNH_2)(PMePh)_4][BF_4]$ 。已证实在化合物中如暗红色的 $[W(\eta^5 - C_5H_5)_2(\eta^2 - H_2NNPh)][BF_4]$ ^{34b}, 有苯基酰肼基(1-)配位体的侧基配位作用。这些化合物通过先形成黄色 η^1 -芳基酰肼基(2-)钨的氢化物配合物, 然后在高于 $-20^\circ C$ 时迅速异构化而制得($X = BF_4, PF_6$):



在这些反应中, $R = Ph, p - MeOC_6H_4, p - MeC_6H_4$, 或 $p - FC_6H_4$ 其他的成键方式有异二氮烯(即 $M \leftarrow N = NMe_2$ 而不是 $M = N - NMe_2$)^{34c} 以及桥连二亚氨基($M = N - N = M$)^{34d}。

羟胺

^{34b} J. A. Carroll, D. Sutton, M. Cowie, and M. D. Gauthier, Side-on coordination of a phenylhydrazido ligand: synthesis and X-ray structure determination of $[(\eta^5 - C_5H_5)_2W(\eta^2 - H_2NNPh)][BF_4]$, *JCS Chem. Comm.* 1979, 1058-9.

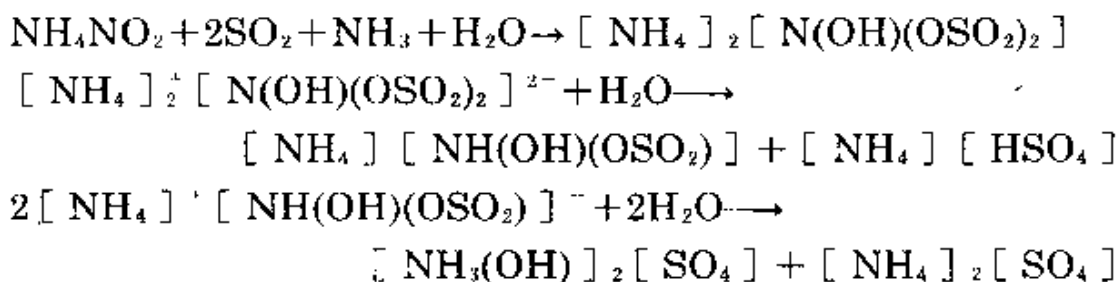
^{34c} J. R. Dilworth, J. Zubieta, and J. R. Hyde, Preparation and crystal structure of $[Mo_3S_8(NNMe_2)_2]^{2-}$, a trinuclear sulfido-bridged molybdenum anion with coordinated isodiazene ligands, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 365-7(1982).

^{34d} M. R. Churchill and H. J. Wasserman, Crystal structure of $[Ta(=CHCMe_3)(CH_2CMe_3)(PMe_3)_2]_2(\mu - N_2)$, a molecule with a dinitrogen ligand behaving as a diimido group in a $Ta = NN = Ta$ bridge, *Inorg. Chem.* 20, 2899-904(1981).

无水羟胺 NH_2OH 为无色、对热不稳定的吸湿化合物, 通常使用其水溶液或它的一种盐。纯化合物(熔点 32.05°C , 33°C 时密度为 $1.204\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)有很高的相对介电常数(77.63—77.85), 在 47.2°C 时蒸气压为 10mmHg 。可以把羟胺当作是一个H被电负性较强的 NH_2 基取代的水, 或看作是一个H被OH取代的 NH_3 。羟胺水溶液的碱性比氨或联氨弱:

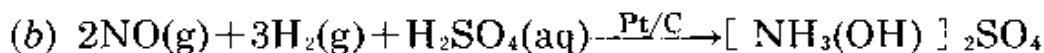
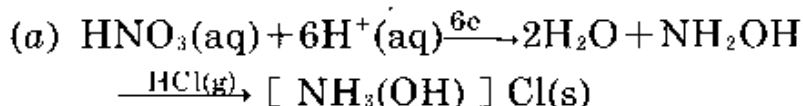


羟胺可通过许多反应而制得, 如亚硝酸盐、硝酸或NO的还原反应, 或硝基烷烃的酸解等。用普通的Raschig法合成, 在 0°C 时用 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_2$ 还原 NH_4NO_2 的水溶液, 产生羟酰胺基-N,N-二硫酸盐阴离子, 然后此阴离子逐步水解为硫酸羟铵:

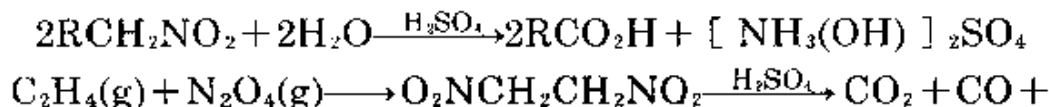


通过离子交换得到 NH_2OH 水溶液, 或利用液氨进行氨解而得无水化合物; 过滤除去难溶的硫酸铵, 并减小压力除去过量的 NH_3 而留下固体 NH_2OH 。

可通过下面两种方法之一制取羟铵盐: (a) 当有 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$ 存在时, 用汞齐化的铅电极电解还原硝酸水溶液, 或(b)利用Pt/木炭催化剂在酸性溶液中进行一氧化氮的氢化作用:

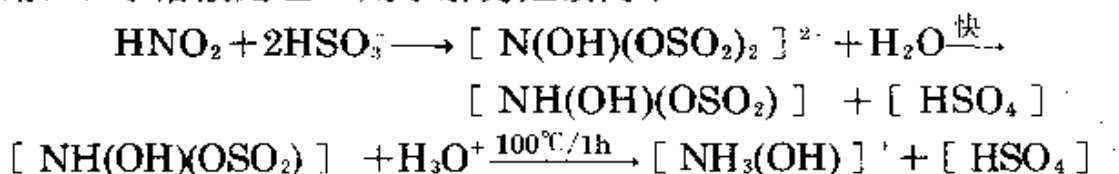


利用强无机酸回馏, 伯硝基烷烃剧烈地水解, 也可制得硫酸羟铵, 虽然机理不清楚, 但在工业上也是可行的:

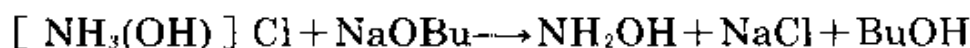




常用的实验室法是用酸式亚硫酸盐,在小心控制的条件下,还原亚硝酸或其钾盐的水溶液。首先形成羟酰胺二硫酸盐,虽然它在碱性溶液中稳定,但在酸性溶液中迅速水解为单硫酸盐,然后在100°C用HCl水溶液处理1h则水解为羟铵离子:



无水 NH_2OH 可用 NaOBu 处理氯化羟铵在丁醇中的悬浮体而制得:



过滤除去 NaCl ,加 Et_2O 并冷却,则析出 NH_2OH 。

NH_2OH 以两种构象异构体(顺式和反式)和大量中间的歪扭构象形式存在,如图11.5所示。在晶体中,氢键似乎有利于以反式

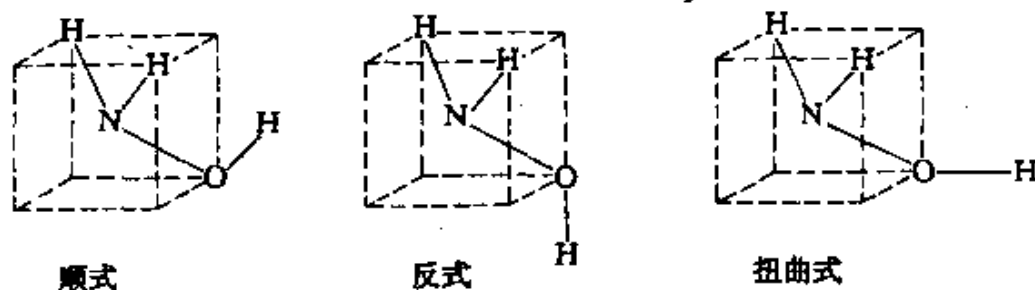


图 11.5 NH_2OH 的构型

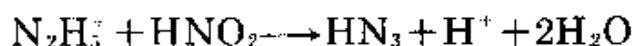
构象堆积。 $\text{N}-\text{O}$ 距离为147pm,这与其以单键形式表达一致。高于室温时,由于内部的氧化还原反应而分解(有时发生爆炸)为 N_2 、 NH_3 、 N_2O 和 H_2O 的复杂混合物。 NH_2OH 的水溶液十分稳定,特别是在酸性溶液中,此时 NH_2OH 质子化形成 $[\text{NH}_3(\text{OH})]^+$ 。这种溶液可作为氧化剂,尤其是当酸化时,但更普遍的是将其作为还原剂,例如作为胶片显影剂的抗氧化剂、单体稳定剂以及在丙烯酸纤维染色过程中将 Cu^{II} 还原为 Cu^I 。将 H_2O_2 和 N_2H_4 的氧化还原化

学进行比较也是有益的(参考文献31中的272—293页)。在适宜条件下(例如以硫酸盐的形式吸附在硅胶上), NH_2OH 能和 N_2O 、 NO 以及 N_2O_4 反应,因而在燃烧分析中用作吸收剂,由于 NH_2OH 能和醛类和酮类形成肟,其另一个重要用途是用以制取己内酰胺,此化合物是生产聚酰胺纤维如尼龙的重要中间体。

硫酸羟基酰胺的大量化学反应将在讨论其他 H—N—O—S 化合物时再讨论(§ 15.2.7)。

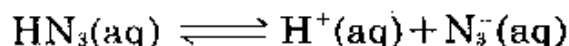
叠氮酸

1890年由T. Curtius用亚硝酸氧化含水肼首先制得 HN_3 的水溶液:



也可用其他氧化剂如硝酸、过氧化氢、过氧二硫酸盐、氯酸盐和过氧钒酰离子。无水 HN_3 具有极强的爆炸性,甚至认为其稀溶液具有潜在危险。小心把 H_2SO_4 加到 NaN_3 中可制得纯 HN_3 。 HN_3 是无色液体或气体(熔点 -80°C ,估计沸点 35.7°C , 0°C 时密度为 $1.126\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。它的标准生成焓和生成自由能皆为正值,并且数值大,这就使得它的固有的不稳定性显得突出。 $\Delta H_f^\circ(1,298\text{K})$ 为 $269.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ(1,298\text{K})$ 为 $327.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 HN_3 有令人厌恶、具有强烈刺激的气味,且是一种致死的(虽然是不积累的)毒药。在空气中甚至当浓度小于1ppm时也是危险的。正如所预期的16价电子物种那样,在气相中三个N原子是在同一直线上, H—N—N 角为 112° ,两个 N—N 距离明显不同, HN—N_2 为 124pm ,而 $\text{HN}_2—\text{N}$ 为 113pm 。有机叠氮化物(如 MeN_3)两个 N—N 距离也有类似的差异。在离子型叠氮化物中(§ 11.3.1), N_3^- 离子中的两个 N—N 键是直线形并且对称(N—N 距离都是 116pm)。作为16电子物种与 CO_2 是等电子的(同时与氰代氮化物 N—C—N^{2-} 、氰酸根离子 N—C—O^- 、雷酸根离子 C—N—O^- 以及硝鎓离子 NO_2^+ 相对照)。

HN_3 的水溶液的酸性与醋酸相近:

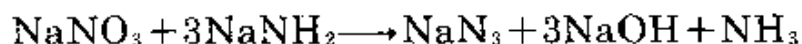


298K时

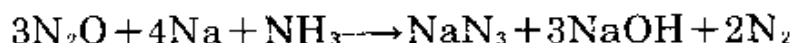
$$K_a = 1.8 \times 10^{-5}, \quad pK_a = 4.77$$

已对大量的金属叠氮化物作了描述 (§ 11.3.1), 用 NaN_3 或 HN_3 水溶液通过简单的复分解, 很易制得非金属的共价衍生物^{35,36}, 在这些化合物中, N_3 基相当于拟卤素 (§ 8.8), 并且确实已知有不稳定的化合物 FN_3 、 ClN_3 、 BrN_3 、 IN_3 和 NCN_3 , 可是未分离出氮的可能的同素异形体, 如像 N_3-N_3 (和 Cl_2 类似)和 $\text{N}(\text{N}_3)_3$ (和 NCl_3 类似)。然而确证有更复杂的杂环化合物如氰尿叠氮化物 $\{-\text{NC}(\text{N}_3)-\}_3$, B, B, B -三叠氮基环硼氮烷 $\{-\text{NB}(\text{N}_3)-\}_3$ 和叠氮基磷氮烯的衍生物 $\{-\text{NP}(\text{N}_3)_2-\}_3$ 。

大多数制取 HN_3 及其衍生物的方法, 都要用 NaN_3 , 因为它相当稳定, 而且在市场上可以买到。 NaN_3 可利用以下方法制备: 在 175°C 时把 NaNO_3 粉末加到熔化的 NaNH_2 中, 或在 190°C 向此熔融的氮化物中通 N_2O :



前一反应用液氨作为溶剂大规模进行生产; 而改用 Na/NH_3 , 则无需分离 NaNH_2 :



无机叠氮化物的主要用途取决于重金属叠氮化物的爆炸性, 特别是 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, 由于它的可靠性(尤其是在潮湿条件下)而广泛地用作引爆剂。可由 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaN_3 在水溶液中的复分解来制取 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 。

11.3.4 含氮物种之间的热力学关系

氮在其化合物中至少存在十种不同的氧化态, 从-3到+5, 这势必造成一些热力学和机理方面的问题, 需要作系统论述。例如在-

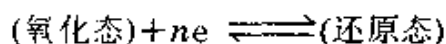
³⁵ Ref.31, pp.276-93.

³⁶ A.D.Yoffe. The inorganic azides, Chap.2 in C.B.Colburn(ed.), *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Vol.1, pp. 72-149, Elsevier, Amsterdam, 1966.

些化合物中,氮以一种以上氧化态存在,如 $[\text{N}^{\text{III}}\text{H}_4]^+ [\text{N}^{\text{III}}\text{O}_2]^-$, $[\text{N}^{\text{III}}\text{H}_4]^+ [\text{N}^{\text{V}}\text{O}_3]^-$, $[\text{N}_2^{\text{II}}\text{H}_5]^+ [\text{N}^{\text{V}}\text{O}_3]^-$, $[\text{N}^{\text{III}}\text{H}_4]^+ [\text{N}_3^{\text{I}}]^-$ 等等。此外,我们已知 (§ 11.3.2) 在适宜条件下 O_2 可将 NH_3 氧化而形成 N_2 、 NO 或 NO_2 , 而用 OCl^- 氧化 NH_3 产生 N_2H_4 (§ 11.3.3)。用合适的试剂可将 N_2H_4 氧化为 N_2 或 HN_3 (在 HN_3 中 N 的平均氧化数为 $-\frac{1}{3}$)。通过各种含氮的氢化物和氧化物的标准还原电位,可精确表示它们之间的热力学关系,采用每个物种的“当量伏特”概念,又可以图表示(见“标准电极电位和当量伏特”专栏)。

标准还原电位和当量伏特

在形式上经常用两个或更多的“半反应”的总和来表示化学反应,在“半反应”中,电子从一个物种转移到另一个物种。按惯例这几乎总是表示平衡状态,且正向反应是还原反应(得电子):



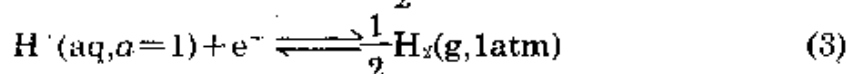
上述平衡状态的电化学还原电位(E , 单位: V)可由下式而得:

$$E = E^\ominus - \frac{2.3026RT}{nF} \lg \frac{a(\text{还原态})}{a(\text{氧化态})} \quad (1)$$

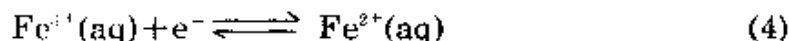
E^\ominus ——单位活度 a 时的标准还原电位, R ——气体常数, T ——绝对温度, F ——法拉第常数 ($96485 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$), 2.3026 是把自然对数转换为以 10 为底对数所需要的常数。在 298.15K (25°C) 时, 系数 $2.3026RT/F$ 数值为 0.05916V, 用浓度代替活度, 则可近似表示为:

$$E = E^\ominus - \frac{0.05916}{n} \lg \frac{[\text{还原态}]}{[\text{氧化态}]} \quad (2)$$

根据惯例, 把半反应(3)的 E^\ominus 作为 0, 即 $E^\ominus(\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2) = 0.0\text{V}$;

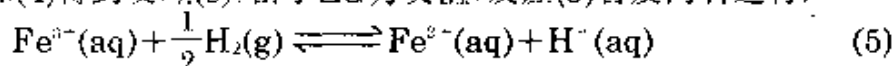


我们已知 $\Delta G = -nEF$, 于是半反应的标准自由能变化为 $\Delta G^\ominus = -nE^\ominus F$, 例如:



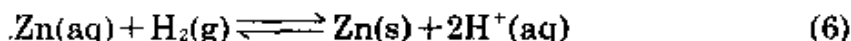
$$E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}, \quad \Delta G^\ominus = -74.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

联结半反应(3)和(4)得到反应(5), 由于 ΔG 为负值, 反应(5)自发向右进行:



$$E^\ominus = 0.771\text{V}, \quad \Delta G^\ominus = -74.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又如 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{V}$, 则反应(6)自发朝相反方向进行:



$$E^{\ominus} = -0.763\text{V}, \quad \Delta G^{\ominus} = +147.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (注意系数 } n \text{ 为 } 2\text{)}.$$

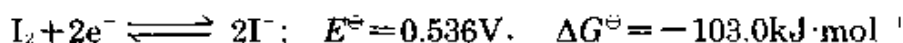
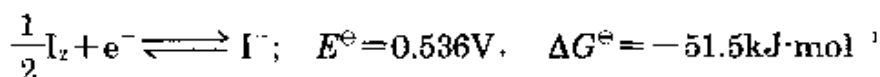
总之, 在pH值为0时, 如果 $E^{\ominus} > 0$, 则反应自发地从左向右进行, 若 $E^{\ominus} < 0$, 则自发地朝相反方向进行. 在其他的氢离子浓度时, 表示氢电极电位的方程式(2)为:

$$E = 0.05916 \lg \frac{\{p_{\text{H}_2}/\text{atm}\}^{1/2}}{\{[\text{H}^+(\text{aq})]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\}} \quad \text{V}$$

通常任何半反应的电位随所涉及物种的浓度而变化, 根据奈斯特方程式(7):

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.05916}{n} \lg Q \quad (7)$$

Q 的形式与平衡常数相同, 但它是反应物和产物的实际活度的函数, 而不是平衡状态时活度的函数. 同时要注意: 电位与半反应的系数无关, 而自由能 ΔG 与系数成正比, 例如:



必须记着, 当加、减半反应时, 不应当加、减对应的 E^{\ominus} 值, 而是加、减 nE^{\ominus} (我们将在后面再讨论这个问题).

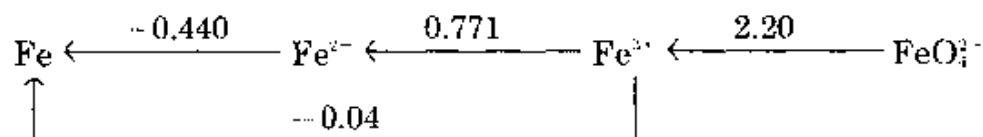
许多书籍和手册给出标准还原电位表³⁷, 本教科书中自始至终大量引用这些数据. 现在几乎所有的表皆用上面所使用的IUPAC符号规定, 不过一些较早的美国书籍(令人遗憾的是还包括早期经典的关于这个问题的教科书³⁸)使用相反的符号. 当标准还原电位从最负到最正按顺序列表时, 最强的还原剂是在表的顶部. 原则上, 一个还原剂应当能还原表中位于其下的所有氧化剂, 而氧化剂是按氧化能力增加的次序排列, 并且一个给定的氧化剂, 应当能氧化表中位于其上方的所有还原剂. 这种表是总结概括大量预言性知识的一个十分简洁的方式. 例如, 有100个独立的还原电位的表, 能计算

³⁷ G. Charlot, A. Collumean, and M. J. Marchon, *Selected Constants: Oxidation-Reduction Potentials of Inorganic Substances in Aqueous Solution*, Butterworths, London, 1971, 73pp. G. Milazzo and S. Carroll, *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley, New York, 1978, 421pp.

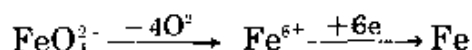
³⁸ W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potential in Aqueous Solutions*, 2nd edn., Prentice-Hall, New York, 1952, 392pp.

100×99/2=4950个反应的自由能变化,并能指出反应方向,按此方向在适宜条件下(包括可能使用催化剂)能够发生一个假定的反应。

当一种元素能以若干氧化态存在时,通过图解法表示不同的还原电位和在标准状态下对应的半反应,有时是方便的。例如在酸性溶液中:



注意 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.04\text{V}$, 此数值对应于 $\{(2 \times (-0.44) + 0.77)\}/3$ 。因为在计算过程中使用 nE^\ominus 数值(而不是 E^\ominus)。这便于给物种的“当量伏特”下定义: 一个化合物或离子的当量伏特是指与某元素有关的物种,在其标准状态下的还原电位乘以该元素在这个化合物中的氧化态(包括其符号)。元素的氧化态指当将其化合物(离子)中所有其他原子以“正常”离子形式去掉时,为了重新获得电中性,必须加到这个元素原子上的电子数。例如,在 FeO_4^{2-} 中 Fe 的氧化态为 +6:



由此可见,在上面的例子中, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的当量伏特分别为 -0.88V 和 -0.11V , 而 FeO_4^{2-} 为 $+5.49\text{V}$ {即 $2 \times (-0.44) + 0.77 + (3 \times 2.20)$ }, 这就使 $E^\ominus(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}) = +0.91\text{V}$ 。

本节以氮为例,用图解说明元素氧化还原化学的许多不同的概念。其他元素的标准电极电位,以及当量伏特对氧化态的关系曲线在以后各章中介绍。

表11.4给出酸性溶液中的标准还原电位,图11.6用图解法表示这些数值,在此图中也有在碱性溶液中对应的电位数据。将此还原电位乘以相应的氧化态,即转换为当量伏特。图11.7画出当量伏特对氧化态的关系曲线,此图特别重要,因为它能给出元素氧化还原化学一个直观形象化的表示。它是根据“当量伏特”的定义,任何电对的还原电位,是连接两点的直线的斜率;正的斜率越大,氧化态的氧化能力越强;负的斜率越大,还原态的还原能力越强。可连接任意一对点。例如在酸性溶液中 N_2H_4 是一个比 H_2 强的还原剂(连接线的斜率是 -0.23V), 而 NH_2OH 是比 H_2 更强的还原剂(斜率为 -1.87V)。对比起来,电对 $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3\text{OH}^+$ 的还原能力实际

表 11.4 在酸性溶液中含氮物种^(a)的标准还原电位

(pH=0, 298K)

电 对	E^\ominus/V	对应的半反应
N_2/HN_3	-3.09	$\frac{3}{2}N_2 + H^+(aq) + e \rightarrow HN_3(aq)$
$N_2/N_2H_5^+$	-0.23	$N_2 + 5H^+ + 4e \rightarrow N_2H_5^+$
$H_2N_2O_2/NH_3OH^+$	+0.387	$H_2N_2O_2 + 6H^+ + 4e \rightarrow 2NH_3OH^+$
HN_3/NH_4^+	+0.695	$HN_3 + 11H^+ + 8e \rightarrow 3NH_4^+$
$NO/H_2N_2O_2$	+0.712	$2NO + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2N_2O_2$
NO_2/N_2O_4	+0.803	$2NO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow N_2O_4 + 2H_2O$
$HNO_2/H_2N_2O_2$	+0.86	$2HNO_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow H_2N_2O_2 + 2H_2O$
NO_3/HNO_2	+0.94	$NO_3 + 3H^+ + 2e \rightarrow HNO_2 + H_2O$
NO_3/NO	+0.957	$NO_3 + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$
HNO_3/NO	+0.983	$HNO_3 + H^+ + e \rightarrow NO + 2H_2O$
N_2O_4/NO	+1.035	$N_2O_4 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2NO + 2H_2O$
N_2O_4/HNO_2	+1.065	$N_2O_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2HNO_2$
$N_2H_5^+/NH_4^+$	+1.275	$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e \rightarrow 2NH_4^+$
HNO_2/N_2O	+1.29	$2HNO_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow N_2O + 3H_2O$
NH_3OH^+/NH_4^+	+1.35	$NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e \rightarrow NH_4^+ + H_2O$
$NH_3OH^+/N_2H_5^+$	+1.42	$2NH_3OH^+ + H^+ + 2e \rightarrow N_2H_5^+ + 2H_2O$
HN_3/NH_4^+	+1.96	$HN_3 + 3H^+ + 2e \rightarrow NH_4^+ + N_2$
$H_2N_2O_2/N_2$	+2.65	$H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow N_2 + 2H_2O$

(a) 列在此表中的所有半反应, 在其左边只有氧化态物种、 H^+ 和 e^- 。其他的如像 N_2/NH_3OH^+ 为 $-1.87V$ (即 $N_2 + 2H_2O + 4H^+ + 2e \rightarrow 2NH_3OH^+$) 通过适当的组合, 很易计算出来(例如在此情况下为 $N_2/N_2H_5^+ - NH_3OH^+/N_2H_5^+$)。有简单的加电子反应, 如 NO_3^-/NO , $E^\ominus = +1.46V$ (即 $NO_3^- + e \rightarrow NO$) 以及比较复杂的加电子反应, 如 $NO_3^-/NO/NO_2$, $E^\ominus = +0.49V$ (即 $NO_3^- + NO + e \rightarrow 2NO_2$) 等等。

上和 H_2 的相同(斜率为 $-0.05V$)。

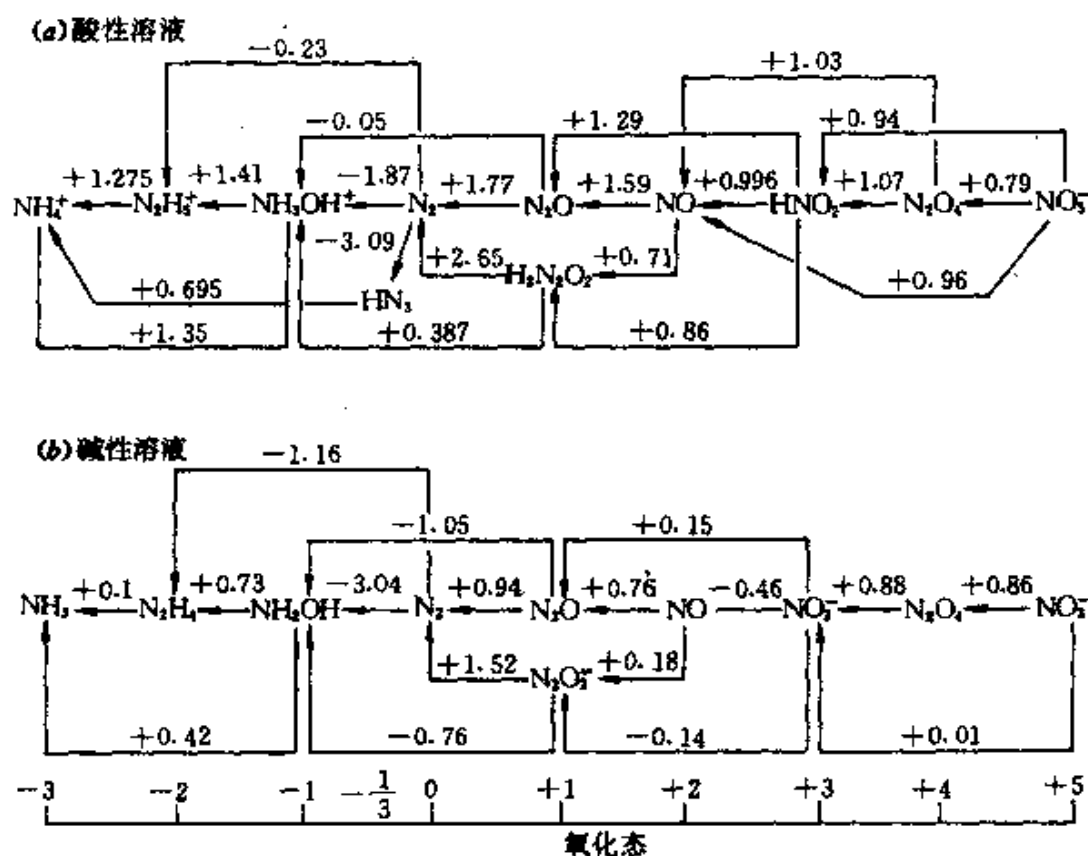


图 11.6 氮的电位图(标准还原电位以伏特表示)
 (a) 在酸性溶液中pH=0, (b) 在碱性溶液中pH=14.

也可由此得出, 在伏特-当量图中, 当三个(或更多)氧化态几乎位于同一直线上时, 它们趋于形成平衡混合物而不是完全反应(以达到热力学平衡、动力学上无阻碍为条件)。这是由于连接一些点的斜率几乎是相同的, 以致不同电对的 E^\ominus (以及 ΔG^\ominus)是相同的, 因此在这些物种之间, 自由能的变化近似为0, 并维持平衡状态。伏特-当量图实际上是自由能与氧化态的关系曲线图(如图11.7中右侧所示)。

从上述一般原理可得出另外两点:

(a) 如果某元素的化合物位于连接以较高和较低氧化态存在的两个化合物的直线之上, 它将趋于歧化为一个较高的和一个较低的氧化态, 即歧化反应伴随着自由能的降低, 如果在动力学上无

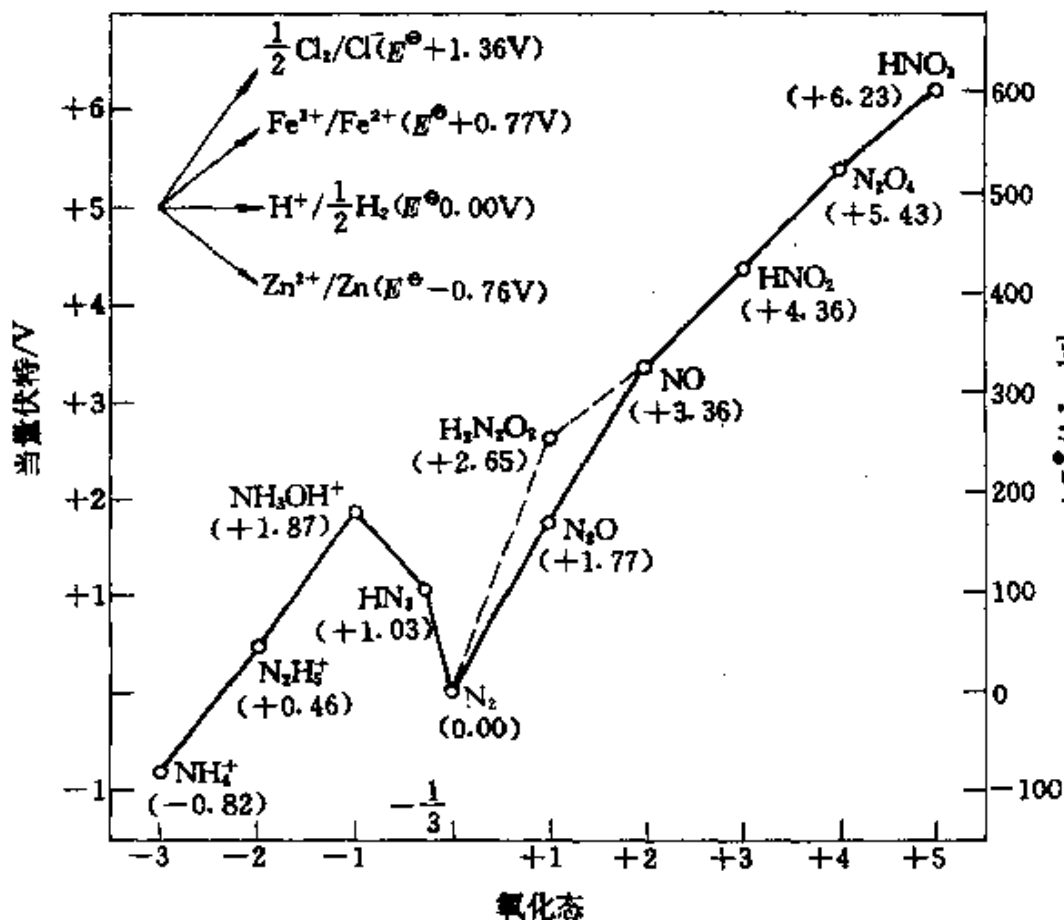
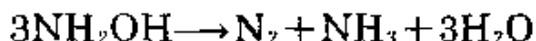
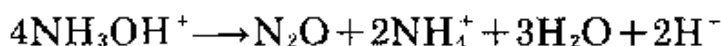


图 11.7 酸性溶液中, 含N的各种化合物或离子的当量伏特与氧化态曲线图除了用每摩尔N原子和每摩尔N₂之外, 把N₂的-ΔG⁰值作为标准(零), 用(氧化态)+ne →(还原态)方向的反应来表示, 为了比较, 图中还包括一些普通的氧化剂和还原剂相对应的斜率

障碍, 反应将趋于自发地进行。例如, 在酸性溶液中(慢)和碱性溶液中(快)羟胺的歧化反应:



(b) 相反, 如果某元素的化合物位于连接以该元素较高氧化态和较低氧化态存在的两个化合物的直线之下, 则这两个化合物通过反歧化反应形成一种化合物。一个特别重要的例子是通过N₂⁺H₅⁺和HN₃⁺O₂ (§ 11.3.3)反应生成HN₃^{1/3}。要注意在酸性溶液中HN₃的还原电位(-3.09V)比任何其他还原剂更负, 因此在这样

的介质中,利用还原 N_2 或氮的任何化合物来合成 HN_3 ,在热力学上是不可能的,除非还原剂本身含有N(如像联氨)。

在碱性溶液中,得到一组不同的氧化还原平衡,而且必须应用一组不同的还原电位,如下所示。

例如:	E^\ominus/V
$N_2 + 4H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_2OH + 2OH^-$	-3.04
$N_2 + 4H_2O + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_4 + 4OH^-$	-1.16
$N_2O + 5H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2NH_2OH + 4OH^-$	-1.05
$N_2O_2^{2-} + 6H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2NH_2OH + 6OH^-$	-0.73
$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	+0.01
$N_2H_4 + 4H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_4^+ + 4OH^-$	+0.11
$2NH_2OH + 2e^- \rightleftharpoons N_2H_4 + 2OH^-$	+0.73

图11.6概括得更加完全。应用这些数据,推导在碱性溶液中当量伏特与氧化态的关系图,并且与在酸性溶液中的图11.7作比较,对我们是有益的。

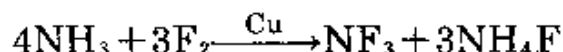
11.3.5 氮的卤化物及有关化合物³¹

1811年P.L.Dulong制得 NCl_3 (在研究 NCl_3 的性质时,他失去了三个手指和一只眼睛),但令人费解的是,在制得极不稳定的 NCl_3 115年之后,直到1928年才制得氮的最稳定的二元卤化物 NF_3 。纯 NBr_3 甚至在 $-100^\circ C$ 时也爆炸,直到1975年才分离出纯 NBr_3 ³⁹。 NI_3 尚未制得,可是爆炸性加合物 $NI_3 \cdot NH_3$ 在1813年由B.Courtois首先制得,并且已知一些其他的氮合物。总计现在有5种氮的二元氟化物(NF_3 、 N_2F_4 、*cis*-和*trans*- N_2F_2 以及 N_3F),本节将讨论这些氟化物以及各种混合卤化物、卤素氢化物和含氧卤化物。

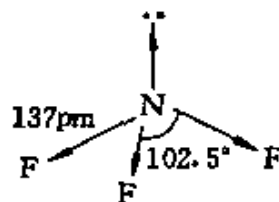
NF_3 首先由德国Otto Ruff小组利用电解 NH_4F/HF 熔融物而制得,这个方法仍在大量地应用。另一个可采用的方法是在金属

³⁹ J.Lander, J.Knackmuss, and K.-U.Thiedemann, Preparation and isolation of NBr_3 and NBr_2I , *Z.Naturforsch.* **B30**, 464-5(1975).

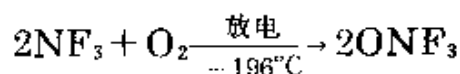
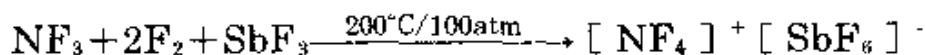
Cu催化剂上控制NH₃的氟化:



NF₃是无色无臭的稳定气体(熔点-206.8°C、沸点-129.0°C、 $\Delta G_{\text{f}}^\circ = -83.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。NF₃分子是角锥形, F—N—F角为102.5°, 但其偶极矩($0.78 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$)仅仅是NH₃($4.9 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$)的六分之一, 大概是因为N—F键矩作用与孤对电子矩方向相反。



NF₃气体是很不活泼的(如同CF₄), 不受水、稀酸或稀碱的影响。当升高温度时NF₃作为氟化剂, 在连续反应器中与Cu、As、Sb或Bi反应产生N₂F₄($2\text{NF}_3 + 2\text{Cu} \rightarrow \text{N}_2\text{F}_4 + 2\text{CuF}$)。也许正像预期的那样, NF₃作为配位体的倾向极小, 可是已知有NF₄⁺^{39a}和出人意料稳定的等电子物种ONF₃(熔点-160°C、沸点-87.6°C):

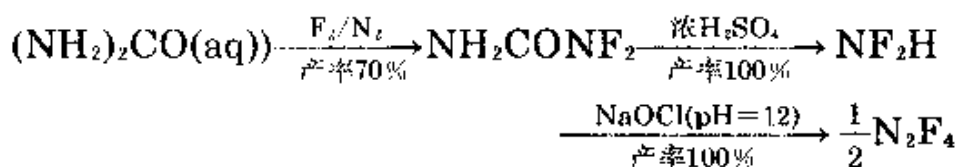


1966年两个研究小组分别发现了ONF₃。虽然它与BF₃、CF₄、NF₃是等电子的, 但由于短的N—O键距(115.8pm), 这意味着某种多重键合, 和相当长的N—F键距(143.1pm)而使人产生极大的兴趣。同样, 还假定在Cs[OCF₃]⁻中的类似离子[OCF₃]⁻, 其C和O之间

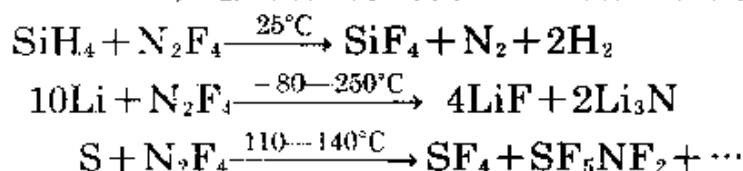
^{39a} K.O.Christe, C.H.Schack, and R.D.Wilson, Synthesis and characterization of (NF₄)₂SnF₆ and (NF₄)₂SbF₅. *Inorg. Chem.*16,849—54(1977), and references therein. See also K.O.Christe, R.D.Wilson, and I.R.Goldberg, Formation and decomposition mechanism of NF₄⁺ salts, *Inorg. Chem.*18,2572—7(1979). K.O.Christe, R.D.Wilson and C.J.Schack, Synthesis and properties of NF₄⁺SO₃F⁻, *Inorg. Chem.*19, 3046—9(1980).

有部分双重键, C和F之间有强极性键^{39b}。

四氟化二氮 N_2F_4 是氟化联氨的类似物, 显然它以交错式(反式) C_{2h} 和歪扭式 C_2 两种构型存在。1957年发现 N_2F_4 , 现在通过 NF_3 部分脱氟(见上)或用碱金属次氯酸盐定量氧化 NF_2H 来制取 N_2F_4 :



N_2F_4 为无色活泼气体(熔点 $-164.5^\circ C$ 、沸点 $-73^\circ C$ 、 $\Delta G^\circ = +81.2 kJ \cdot mol^{-1}$), 它可作许多物质的强氟化剂, 例如:

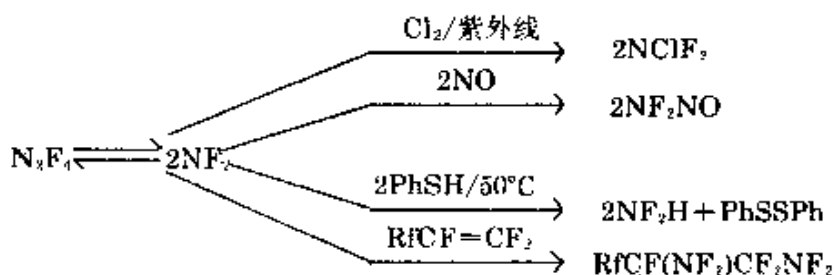


N_2F_4 和强的氟离子受体如 AsF_5 形成加合物, 此加合物可用像盐一样的式子表示, 如 $[N_2F_3]^+ [AsF_5]^-$ 。然而最使人感兴趣的性质是在室温或高于室温时, 它能离解产生 NF_2 自由基。例如, 当 N_2F_4 在较低压力下, 由热的气体冻结时所形成的固体为暗蓝色, 而当其在中等压力下, 由冷的气体冻结时, 则得到无色固体。在 $150^\circ C$ 时离解反应 $N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$ 的平衡常数 $K = 0.03 atm$, 离解焓为 $83.2 kJ \cdot mol^{-1}$ ⁴⁰。这种离解作用能解释 N_2F_4 化学的许多反应⁴¹。这使人想起 N_2O_4 的性质(§ 11.3.6), 但在 N_2H_4 化学中是没有的:

^{39b} K.O.Christe, E.C.Curtis, and C.J.Schack, The CF_3O^- anion: vibrational spectrum of an unusual CF_3 compound, *Spectrochim. Acta* **31A**, 1035—8(1975).

⁴⁰ F.H.Johnson and C.B.Colburn, The tetrafluorohydrazine-difluoroamino radical equilibrium, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3043—7 (1961).

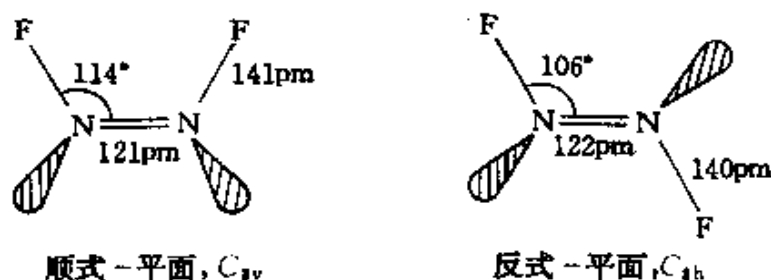
⁴¹ C.L.Baumgardner and E.L.Lawton, Photofluoroamination and atomic fluorine reactions, *Acc. Chem. Res.* **7**, 14—20(1974).



二氟化二氮(N_2F_2)1952年作为叠氮化物 N_3F 热分解产物首次被鉴别,当电解 $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ 时以及 NF_3 和 Hg 反应,或在 Cu 反应器中用 NF_3 的反应,可产生少量 N_2F_2 。 NaN_3 的氟化作用在小规模时可得高的产率,但最好的制备 N_2F_2 的方法,是通过如下的反应步骤:



所有这些方法得到的是顺式和反式异构体的混合物;它们是热互变的,但通过低温分馏可将它们分离。反式在热力学上不如顺式稳定,但它可以储存在玻璃容器中,而顺式在两周内完全反应产生 SiF_4 和 N_2O 。可通过低温下 N_2F_4 与 AlCl_3 或 MCl_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Sn}$)反应,形成不含顺式的反式- N_2F_2 。在 $70\text{—}100^\circ\text{C}$ 时,反式- N_2F_2 的热异构化作用产生含有约90%顺式- N_2F_2 ($\Delta H_{\text{异构化}} = 12.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)的混合物。用 AsF_5 通过选择配位作用,可获得纯的顺式- N_2F_2 ;只有顺式- N_2F_2 在室温下反应产生 $[\text{N}_2\text{F}]^+[\text{AsF}_6]^-$,当这个产物用 NaF/HF 处理时,产生纯的顺式- N_2F_2 。 N_2F_2 的一些特性列于下表:

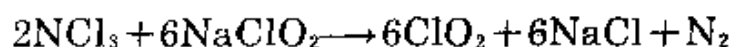


已知一些氮的混合卤化物和氮卤化物,但它们往往不稳定,难于分离出纯态,而且人们对这些化合物的兴趣很小。这两类化合物

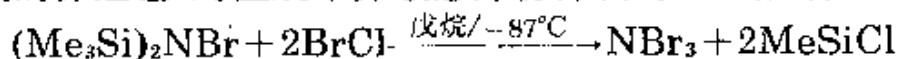
异构体	熔点/°C	沸点/°C	$\Delta H_f^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	μ/D
<i>cis</i> -N ₂ F ₂	< -195	-105.7	69.5	0.18
<i>trans</i> -N ₂ F ₂	-172	-111.4	82.0	0.00

的例子有NClF₂、NCl₂F、NBrF₂、NF₂H、NCl₂H和NClH₂³¹。

最熟悉的化合物NCl₃是挥发性的且易爆炸的浓稠液体(熔点-40°C、沸点70°C、 $d(20^\circ\text{C})1.65\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 μ 为0.6D),其物理性质常与CCl₄相似(§ 8.5)。作为一种稀薄气体,它的危险性较小。实际上在工业生产中它大规模地用于面粉的漂白和杀菌;目前在pH为4时电解NH₄Cl的酸性溶液来制取NCl₃,并用空气流把气体产物带出电解槽而直接使用。NCl₃在湿气中易水解,在碱性溶液中用于制取ClO₂:



通过用BrCl低温溴化双(三甲基甲硅烷基)胺,终于制得难以捉摸的深红色、对温度十分敏感并易挥发的NBr₃固体:



-87°C时在CH₂Cl₂溶液中,NBr₃立刻与NH₃反应形成暗紫色NBrH₂固体,在类似的条件下和I₂反应,形成红棕色NBr₂I固体。

还未分离出纯的NI₃,但最近已阐明著名的对震动敏感的NI₃和NH₃加合物结构,这在技术上是相当精湛的成果³²。它不同于易挥发的、可溶的分子固体NCl₃,难挥发且难溶的化合物[NI₃·NH₃],具有聚合结构,在此结构中四面体NI₄单元以角连为无限

³² J.Jander, Recent chemistry and structure investigation of NI₃, NBr₃, NCl₃ and related compounds, *Adv.Inorg. Chem. Radiochem.* **19**, 1-63(1976).

长的 $\text{---N---I---N---I---N---}$ 链(215pm和230pm), 如图11.8所示。这些链又通过 I---I 相互作用(336pm)在 c 方向连成片, 另外每个 NI_4 单元的一个 I 也松弛地连在一个 NH_3 上(253pm), 该 NH_3 在片和四面体之间的空隙中, 此结构与链状硅酸盐中连结的 SiO_4 单元类似。更有趣的特点是存在直线型或几乎是直线型组合 $\text{N(1)---I(1')---N(1')}$ 、 $\text{N(1)---I(2)---N(2)}$ 和 $\text{N(1)---I(3)---I(2)}$ (邻近的链), 这意味着多卤化物和氩卤化物一样, 有 δ 中心4电子键(图3.6)的特征(§ 18.3.2)。

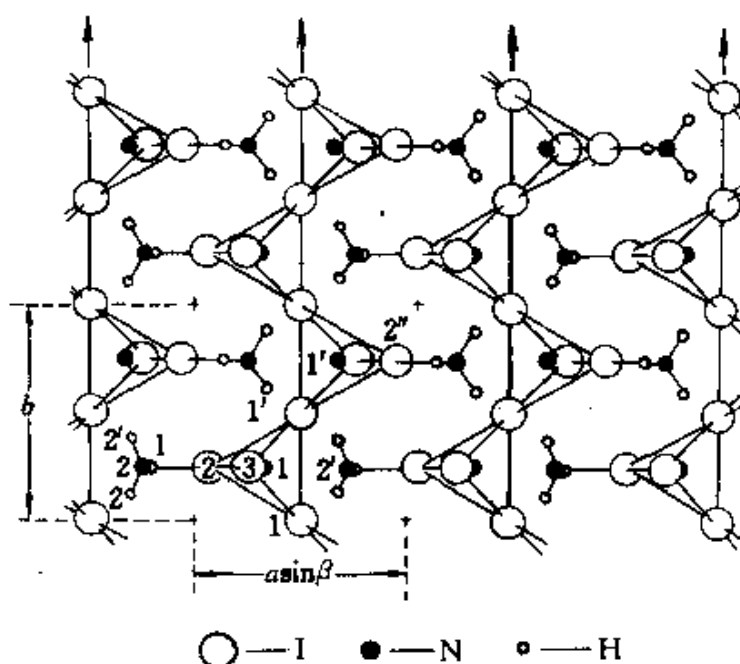
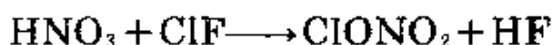
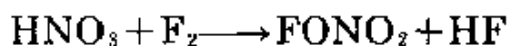


图 11.8 投射在(001)平面的 $\text{NI}_4 \cdot \text{NH}_3$ 聚合结构

(a) NI_4 四面体链包括 I(1)(I') , (b) 通过沿着 c 轴的链之间的 I(3)---I(2) (相邻链)连接(336pm)成的链构成片(垂直于纸面)。 (c) $[\text{NI}_4]$ 稍变形, 其中 N(1)---I(1) 和 N(1)---I(1') 为230pm, N(1)---I(2) 和 N(1)---I(3) 约215pm。 (d) NH_3 连接为 I(2)---N(2) 253pm。 (e) 直线形 N---I---N 组合为 $\text{N(1)---I(1')---N(1')}$ 和 $\text{N(1)---I(2)---N(2)}$ 以及 $\text{N(1)---I(3)---N(2)}$ 相邻的链, 根据这些对称性表明在四面体内和四面体之间 N---I 连接并没有差别

氮形成两系列氧卤化物——亚硝酰卤化物 XNO 和硝酰卤化物 XNO_2 , 此外还有两个卤素硝酸盐 FONO_2 (沸点 -46°C)和 ClONO_2 (沸点 22.3°C), 但它们不含有 N---X 键, 可把它们看作是硝

酸的十分活泼的衍生物. 由 HNO_3 通过直接卤化作用, 可制得这两种化合物:



亚硝酰卤化物都是活泼气体, 为弯曲形分子, 可用 X_2 直接卤化 NO 而制得, 也可用 AgF_2 卤化 NO 制取 FNO 。比较方便的制取 ClNO 的方法, 是在潮湿 KCl 上通 N_2O_4 :

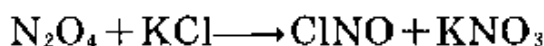
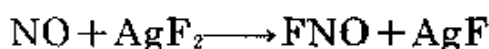
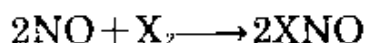


表11.5列出了亚硝酰卤化物的某些物理性质。 FNO 为无色、 ClNO 为橙黄色, 而 BrNO 为红色。这些化合物虽然一般不如母体卤素活泼, 但仍然是十分活泼的试剂。例如, FNO 氟化许多金属($n\text{FNO} + \text{M} \longrightarrow \text{MF}_n + n\text{NO}$), 并和许多氟化物反应形成似盐型加合物, 如 NOAsF_6 、 NOVF_6 和 NOBF_4 。

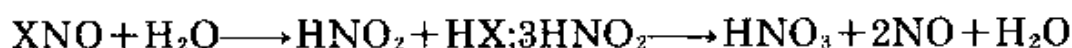
表 11.5 XNO的某些物理性质^(a)

性 质	FNO	ClNO	BrNO
熔点/°C	-132.5	-59.6	-56
沸点/°C	-59.9	-6.4	~0
ΔH_f^\ominus (298K)/kJ·mol ⁻¹	-66.5	+51.7	+82.2
ΔG_f^\ominus (298K)/kJ·mol ⁻¹	-51.1	+66.0	+82.4
X - N - O角	110°	113°	117°
N - O距离/pm	113	114	115
N - X距离/pm	152	198	214
偶极矩 μ /D	1.81	0.42	—

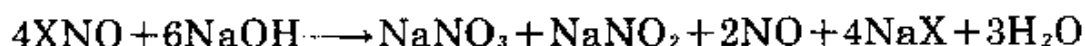
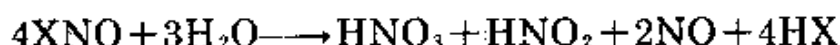
(a) BrNO 可逆地离解为 NO 和 Br 。室温及1atm下离解度大约为7%。高温下 ClNO 等有类似的可逆离解作用。

ClNO 和 FNO 类似, 可用作离子化溶剂来制备配合物, 如

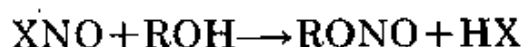
NOAlCl_4 , NOFeCl_4 , NOSbCl_6 和 $(\text{NO})_2\text{SnCl}_6$ ⁴⁹。XNO的水溶液是对金属特别强的溶剂(如同王水 HNO_3/HCl)，由于最初形成的 HNO_2 反应产生 HNO_3 ：



碱溶液含有类似的混合物：



但是和醇的反应，停止在亚硝酸盐阶段：



硝酰氟化物和氯化物 XNO_2 ，如同它的亚硝酰类似物，都是活泼气体；它们皆为平面形，和等电子的硝酸根 NO_3^- 类似。表11.6列出了 XNO_2 的一些物理性质。利用 F_2 和 NO_2 或 NaNO_2 直接反应，或在 300°C 时用 CoF_3 氟化 NO_2 可制得 FNO_2 。 ClNO_2 不能用 NO_2 的直接氯化来制取，但在 0°C 时，通过无水硝酸和氯代硫酸反应，可方便地以高产率合成 ClNO_2 ：



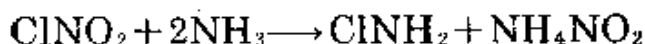
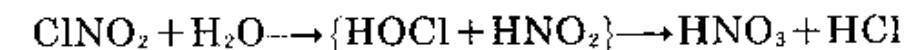
表 11.6 XNO_2 的某些物理性质

性 质	FNO_2	ClNO_2	性 质	FNO_2	ClNO_2
熔点/ $^\circ\text{C}$	-166	-145	X—N—O角	118°	115°
沸点/ $^\circ\text{C}$	72.5	-15.9	N—O距离/pm	123	120
$\Delta H_f^\circ(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-80	+13	N—X距离/pm	135	184
$\Delta G_f^\circ(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-37.2	+54.4	偶极矩/D	0.47	0.42

XNO_2 的反应常常与XNO的反应类似；例如 FNO_2 可迅速氟化许多金属，并和非金属氟化物反应产生硝酰“盐”，如 NO_2BF_4 、 NO_2PF_6 。

⁴⁹ V. Gutmann(ed.), in *Halogen Chemistry*, Vol. 2, p. 399, Academic Press, London, 1967; and V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Nonaqueous Solutions*, Springer-Verlag, New York, 1968.

等等, 同样ClNO₂在液氯中和许多氯化物反应生成配合物如NO₂SbCl₆。ClNO₂水解生成硝酸和氢氯酸的水溶液, 而在液氨中氨解生成氯胺和亚硝酸铵:



11.3.6 氮的氧化物

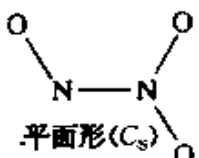
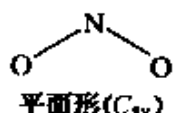


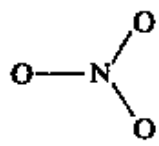
在众多的元素中间, 氮是唯一的能形成多达7种氧化物分子的元素, 其中三种是顺磁性的, 并且所有的氮的氧化物在热力学上都是不稳定的, 可分解为N₂和O₂。此外, 证明有短暂的易消失的物种, 如亚硝酰叠氮化物N₃NO和硝酰叠氮化物N₃NO₂, 但低于室温即迅速分解⁴⁴, 此处对它们不作进一步研究。对三种氮的氧化物(N₂O、NO和NO₂)的认识已有200多年的历史, 事实上它们是属于首批被分离和鉴定的气体化合物之列 (18世纪70年代J. Priestley和其他人的工作)。N₂O(笑气、麻醉剂)和NO₂(辛辣的腐蚀性气体)的生理作用, 早期就为人们所知, 由汽车排出的“NO_x”气体的环境污染问题, 以及作为光化学烟雾的一个组分, 在所有工业国家是众所周知的⁴⁵。在硝酸 (§ 11.3.7)和硝酸盐肥料的工业生产中, NO和NO₂也是重要的。最近N₂O₄已广泛用作空间飞行火箭燃料中的氧化剂 (§ 11.3.3)。

氮的氧化物的举例说明Dalton倍比定律方面起重要的作用, 该定律在1803—1808年期间逐渐导致有系统的阐述他的原子理论, 并且在成键理论中对这些化合物仍然提出一些吸引人的问题。表11.7概括总结了它们的化学式、分子结构及物理状态, 并在下面几节依次讨论每种化合物。

⁴⁴ M. P. Doyle, J. J. Maciejko, and S. C. Busman, Reaction between azide and nitronium ions. Formation and decomposition of nitril azide. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 952—3(1973).

⁴⁵ S. D. Lee(ed.), *Nitrogen Oxides and their Effects on Health*, Ann Arbor Publishers. Michigan, 1980, 382pp.

表 11.7 氮的氧化物

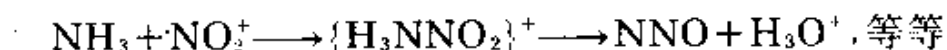
化学式	名称	结构	说明
N_2O	一氧化二氮 (氧化亚氮)	$N-N-O$ 直线形($C_{\infty v}$)	无色气体(沸点 $-88.5^{\circ}C$)(与等电子的 CO_2 、 NO_3^- 、 N_3 作比较)
NO	一氧化氮	$N-O$	无色顺磁性气体(沸点 $-151.8^{\circ}C$)。纯 NO 液态和固态也是无色的
N_2O_3	三氧化二氮	 平面形(C_s)	蓝色固体(熔点 $-100.7^{\circ}C$)。在气相可逆地离解为 NO 和 NO_2
NO_2	二氧化氮	 平面形(C_{2v})	棕色顺磁性气体。可逆地二聚为 N_2O_4
N_2O_4	四氧化二氮	 平面形 D_{2h} $[NO_2]^+ [NO_2]^-$	无色液体(熔点 $-11.2^{\circ}C$)。在气相可逆地离解为 NO_2
N_2O_5	五氧化二氮	 平面形 C_{2v} ($\sim D_{2h}$)	无色离子型固体。 $32.4^{\circ}C$ 升华变为不稳定的分子气体 ($N-O-N$ 角约 180°)
NO_3	三氧化氮	 平面形(D_{3h})	不稳定的顺磁性原子团

一氧化二氮 N_2O

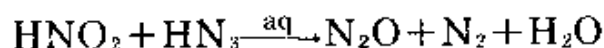
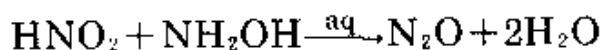
在大约 250°C 时小心地使熔融的 NH_4NO_3 热分解,可制得一氧化二氮:



虽然此反应有总的化学计量脱水作用,但它比这个反应式更复杂,并且涉及 N^{III} 和 N^V 之间的相互氧化还原反应。这根据图11.7的当量伏特曲线图可立刻解释说明,该图也可解释为什么 NO 和 N_2 作为副产物而同时形成。其反应历程可能是 NH_4NO_3 离解为 NH_3 和 HNO_3 ,接着通过 HNO_3 的自动质子迁移作用产生重要的中间物 NO_2^+ :



按照这个反应历程,由 $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ 可制得 ^{15}NNO ,由 $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ 可制得 N^{15}NO 。此外有两种可采用的制备 N_2O 的路线:用羟胺或叠氮酸还原亚硝酸水溶液:



也可利用硝酰胺 H_2NNO_2 或连二次硝酸 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (二者的实验式皆为 $\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$)的热分解。这些反应的历程以及其他含有 N 的简单无机化合物的反应已有评述^{44b}。虽然可用这种方法制取 N_2O ,但未把 N_2O 看作是连二次硝酸的酸酐,因为 N_2O 溶于水时不能形成 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (这与 CO 不能作为甲酸酸酐的情况类似)。

氧化亚氮是一种中等不活泼的气体,为线形不对称分子,如所预期的16电子三原子物种一样。根据轨道力能学排除 $\text{N}-\text{O}-\text{N}$ 对称结构。表11.8给出 N_2O 的某些物理性质。由此可见 $\text{N}-\text{N}$ 和 $\text{N}-\text{O}$ 距离都短,最近计算得到键级 $\text{N}=\text{N}$ 为2.73、 $\text{N}-\text{O}$ 为1.61⁴⁵。 N_2O

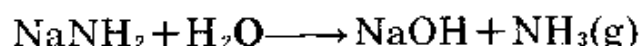
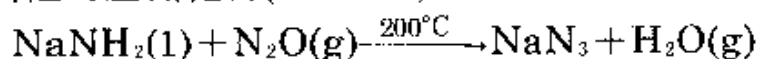
^{44b} G. Stedman, Reaction mechanisms of inorganic nitrogen compounds, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **22**, 114—70(1979).

⁴⁵ K. Jug, Bond order orbitals and eigenvalues, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6581—6(1978).

表 11.8 N₂O的某些物理性质

熔点/°C	90.86	偶极矩/D	0.166
沸点/°C	-88.48	N—N距离/pm	112.6
$\Delta H_f^\circ(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	82.0	N—O距离/pm	118.6
$\Delta G_f^\circ(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	104.2		

在热力学上是不稳定的,当加热到高于600°C时,通过较弱键的分解作用($\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$)而离解。可是反应比写出的简单方程式要复杂得多,并且过程包括“禁阻”的单重态—三重态转变,在这种转变中电子的自旋没有保持不变⁴⁶。过程的活化能高($\sim 250\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。室温下N₂O较不活泼,例如它不能和卤素、碱金属甚至臭氧反应。在较高温度时反应性明显增强,和H₂反应形成N₂和H₂O;和许多其他的非金属(以及某些金属)反应形成氧化物,并且N₂O气体可助燃。也许N₂O最值得注意的反应是和熔融的碱金属氮化物形成叠氮化物,与NaNH₂的反应是工业生产NaN₃的方法,并由此制备所有其他的叠氮化物(§ 11.3.3):



也注意到N₂O(像N₂本身)也可作为配体,从水合配合物 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 中取代水⁴⁷:

⁴⁶ I. R. Beattie, Nitrous Oxide, Section 24 in *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 8, pp. 189-215, Supplement 2, *Nitrogen (Part 2)*, Longmans, London, 1967.

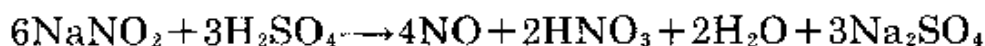
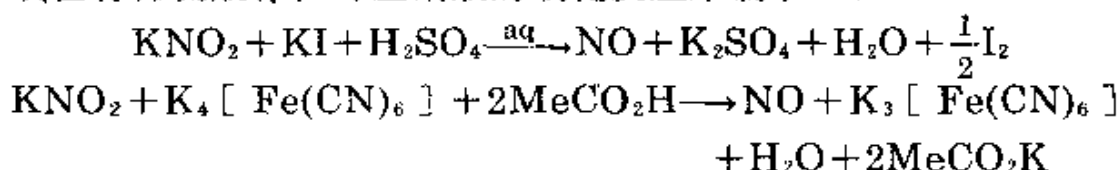
⁴⁷ J.N. Armor and H. Taube, Formation and reactions of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2\text{O})]^{2+}$, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6874-6(1969). A.A. Diamantis and G.J. Sparrow, Nitrous oxide complexes: the isolation of pentammine-(dinitrogen oxide) ruthenium(II) tetrafluoroborate, *JCS Chem. Comm.* 1970, 819-20. J.N. Armor and H. Taube Evidence of a binuclear nitrous oxide complex of ruthenium, *JCS Chem. Comm.* 1971, 287-8.

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + \text{N}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2\text{O})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2\text{O})]^{2+}$ 的生成常数 K 为 $7.0 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ 的生成常数 K 为 $3.3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ 。

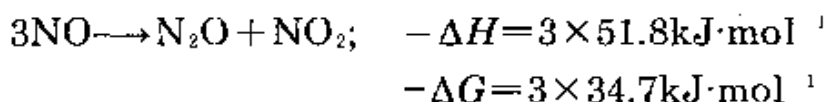
尽管 N_2O 的化学反应是吸引人的, 但记着以下几点是有好处的, 它的最大的工业应用是作为火箭推进剂和“搅打起泡”冰淇淋的充气剂, 这是依靠在压力下 N_2O 在植物油中的溶解度, 以及它在低浓度时无毒性、无味道。 N_2O 也大量用作麻醉剂。

一氧化氮 NO

一氧化氮是已知最简单的、对热不稳定的奇电子分子, 因此对它的电子结构和反应化学进行了很彻底的研究⁴⁸。在硝酸生产过程中, NO 是中间产物, 在工业上它是利用氨的催化氧化而制得。在实验室中是用碘化物或亚铁氰化物轻度还原酸化的亚硝酸盐溶液, 或在有稀硫酸存在时亚硝酸的歧化反应来制取 NO:



干燥的 NO 气体可用 Cr(III) 氧化物直接还原亚硝酸盐和硝酸盐的固体混合物来制取 ($3\text{KNO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{NO} + 2\text{K}_2\text{CrO}_4$), 但现在是更方便地从钢瓶得到 NO。一氧化氮是无色、单分子顺磁性气体, 其熔沸点皆低 (见表 11.9)。NO 在热力学上是不稳定的, 在高温时 ($1100\text{—}1200^\circ\text{C}$) 分解为氮和氧, 实际上这不利于由 N_2 和 O_2 直接合成 NO。在高压及温和的温度下 ($\sim 50^\circ\text{C}$), NO 迅速发生歧化反应:

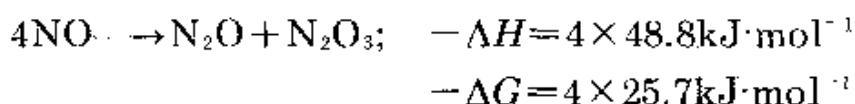


然而, 当用沸石吸收 NO 气体时, 歧化反应的方向则不同:

⁴⁸ Ref. 31, pp. 323—5.

表 11.9 NO的某些物理性质

熔点/°C	-163.6	偶极矩/D	0.15
沸点/°C	-151.8	N—O距离/pm	115
$\Delta H_f^\ominus(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	90.2	电离能/eV	9.23
$\Delta G_f^\ominus(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	86.6	电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	890.6



在NO中成键分子轨道的描述与N₂或CO的(图8.20)类似,但在 π^* 反键轨道的一个轨道上多了一个电子。键级由3显著地降到约2.5^①,这也是造成N—O原子间距离(115pm)是在三重键合的NO⁺(106pm)和典型的双重键合的NO物种(~120pm)的数值之间的原因。这也解释了NO分子很低的电离能(9.25eV,而N₂为15.6eV,CO为14.0eV,O₂为12.1eV)。同样,NO很难聚合为二聚物,这与在整个分子中未成对电子的几何分布及二聚为O=N—N=O时总的键级不改变(2×2.5=5)这两种因素有关。当NO冷凝为液体时,发生部分二聚作用,顺式比反式更稳定。纯NO液体是无色的,而不是有时所说的蓝色:蓝色样品是由于含有微量有强烈显色的N₂O₃而引起的^{48a},纯的晶状NO也是无色(而不是蓝色)^{48a},根据弱的缔合作用成为二聚体,可最好地解释X—射线衍

① 例如最近得出⁴⁹:

物种	总键级	σ_e	π_e	π_v
N ₂	3.000	1.000	1.000	1.000
NO	2.417	0.982	0.966	0.469
NO ⁺	2.929	0.977	0.976	0.976
CO	2.760	0.908	0.926	0.926

^{48a} J. Mason, Textbook errors, 122. The nitric oxide dimer—blue with rectangular molecules? *J. Chem. Educ.* **52**, 445—7(1975).

射数据。二聚物似乎可能是顺式-(C_{2v})结构⁴⁹, 而不是曾经受欢迎的矩形 C_{2h} 结构^{49a}, 即:



在两种结构中不论哪一种情况, 每种二聚物有两种可能的取向, 并且在它们之间的任意无序, 是造成晶体的剩余熵($6.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 二聚物)的原因。最近⁵⁰, 已对不对称的二聚物 $\text{O}=\text{N}-\text{O}=\text{N}$ 进行说明; 当在有极性分子如 HCl 或 SO_2 , 或者路易斯酸如 BX_3 , SiF_4 , SnCl_4 或 TiCl_4 存在时冷凝 NO , 则得到红色不对称的二聚物种。

人们已对 NO 与原子、自由基和其他的顺磁性物种的反应进行了很多研究, 前面已提到它和原子 N 和原子 O 的化学发光反应(§ 11.2.4)。 NO 和分子 O_2 迅速反应形成棕色 NO_2 , 如果在空气中制备 NO , 则 NO_2 成为制备反应的正常产物。其氧化反应符合罕见的三级反应动力学, 而且实际上是这种反应的经典例子(M. Bodenstein, 1918)。这个反应有负的温度系数也是异常的, 即在较高温度下反应速率逐渐变慢。例如, 与室温时相比, 200°C 时的反应速率下降到原来的 $1/2$ 。这可通过下述假定来说明: 即假设反应历

⁴⁹ W. N. Lipscomb, F. E. Wang, W. R. May, and E. L. Lippert, Comments on the structures of 1,2-dichloroethane and of N_2O_2 , *Acta Cryst.* **14**, 1100—01(1961).

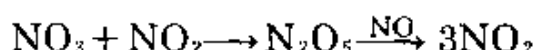
^{49a} W. J. Dulmage, E. A. Meyers, and W. N. Lipscomb, On the crystal and molecular structure of N_2O_2 , *Acta Cryst.* **6**, 760—4(1953).

⁵⁰ J. R. Olsen and J. Laane, Characterization of the asymmetric nitric oxide dimer $\text{O}=\text{N}-\text{O}=\text{N}$ by resonance Raman and infrared spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6948—55(1978).

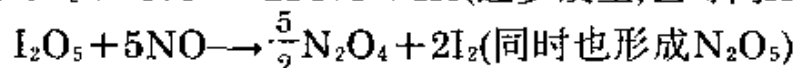
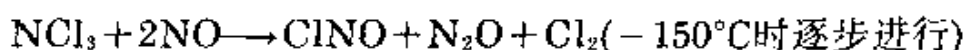
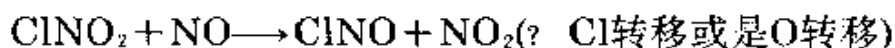
程包括最初的不稳定的二聚物形成反应的平衡, 然后此二聚物和氧反应:



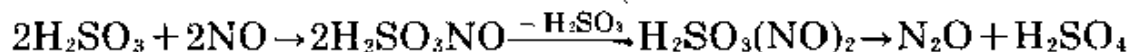
由于 N_2O_2 平衡浓度随温度的升高而迅速降低, 可解释反应速率减小。可是也提出过其他可能的反应历程, 例如⁴⁶:



一氧化氮与卤素反应形成 XNO (§ 11.3.5)。一些其他的易进行的反应列在下面:



NO 和硫化物、多硫化物、硫的氧化物以及硫的含氧酸反应是复杂的, 而且产物明显地与反应条件有关。例如:

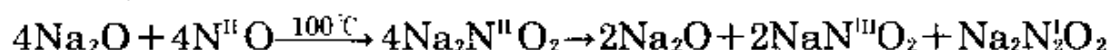


自由基阴离子

NO

白色结晶

在碱性条件下, 歧化反应起主要作用, 例如 NO 和 Na_2O 反应, 首先形成次硝酸盐(II), 然后歧化为对应的亚硝酸盐(III)和连二次硝酸盐(I):



和碱金属氢氧化物反应, 除了有亚硝酸盐生成外, 还形成 N_2O 和 N_2 :



一氧化氮的配合物: NO 易和许多过渡金属化合物反应形成

亚硝酰配合物, 而且在其他的含有氧-氮物种的反应中也经常形成这类配合物。经典的例子是对硝酸盐进行定性试验时, 所形成的“棕色环”配合物 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ 、Roussin红和黑色盐 (§ 25.3.4) 以及亚硝基五氰合铁(III)酸钠 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。已对一氧化氮的配合物作了广泛的讨论⁵¹⁻⁵⁵, 此处仅需概述其突出的特征。可采用多种方法制取亚硝酰配合物。(见“NO配合物的合成方法”专栏)。大多数亚硝酰配合物有鲜艳的颜色——深红、棕、紫乃至黑色。除了对这些配合物的结构和化学键的兴趣之外, 目前更大的兴趣在于它们可能用作各种化学反应的均相催化剂。

NO显示种类繁多的配位几何结构(直线形、弯曲形、双桥形和三桥形), 并且在相同的配合物中有时有一种以上的几何形状。NO比CO多一个电子, 并经常作为三电子给予体, 通过以下等电子化合物种可很好地说明。在这些化合物中, CO逐步被NO取代, 并使中心金属原子序数相应减小而得到均衡:

$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}]$	$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$	$[\text{MnCO}(\text{NO})_3]$	$[\text{Cr}(\text{NO})_4]$
-25°C(熔点)	-11°C(熔点)	+18.4°C(熔点)	+27°C(熔点)	高于室温分解
(无色)	(红色)	(深红色)	(暗绿色)	(红黑色)

⁵¹ B. F. G. Johnson and J. A. McCleverty, Nitric oxide compounds of transition metals, *Progr. Inorg. Chem.* **7**, 277—359(1966).

⁵² W. P. Griffith, Organometallic nitrosyls. *Adv. Organometallic Chem.* **7**, 211—39(1968).

⁵³ J. H. Enemark and R. D. Feltham, Principles of structure, bonding, and reactivity for metal nitrosyl complexes, *Coord. Chem. Revs.* **13**, 339—406(1974).

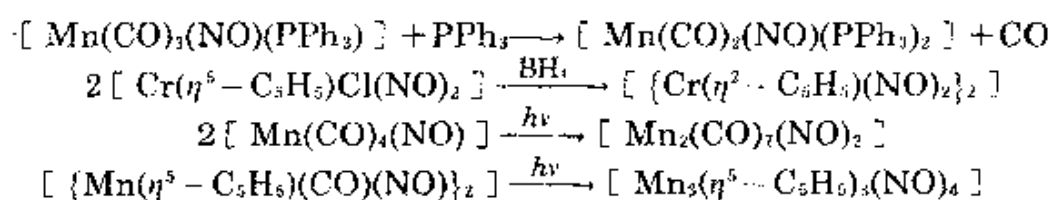
⁵⁴ K. G. Caulton, Synthetic methods in transition metal nitrosyl-chemistry, *Coord. Chem. Revs.* **14**, 317—55(1975).

⁵⁵ J. A. McCleverty, The reactions of nitric oxide coordinated to transition metals, *Chem. Rev.* **79**, 53—76(1979).

⁵⁶ R. Eisenberg and C. D. Meyer, The coordination chemistry of nitric oxide, *Acc. Chem. Res.* **8**, 26—34(1975).

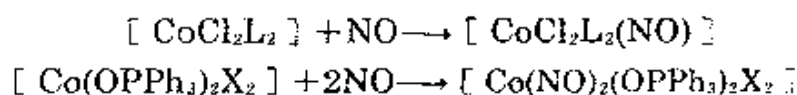
NO配合物的合成方法⁵⁴

常常把NO的配位化学和CO的配位化学作对比,但是羰基合物经常是在高温高压下,利用有CO参加的反应来制备。这种方法对亚硝酰配合物不可行,这是由于NO的热力学不稳定性,在这样的条件下倾向于歧化或分解。亚硝酰配合物有时通过预先存在的NO配合物的转变而制得。例如通过配位体的取代、氧化加成、还原消去或缩合(还原缩合、热缩合或光分解缩合)。典型的例子如下:



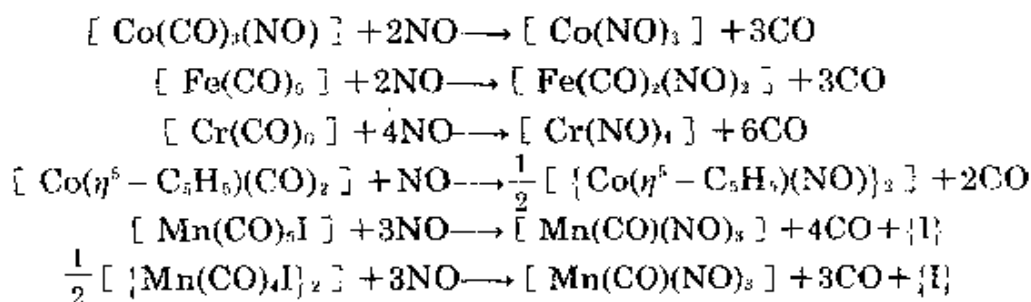
增加已配位的NO分子数的合成方法可分为十几种类型,其中只有前三种应用游离NO气体。

1. NO对配位不饱和配合物的加成作用:

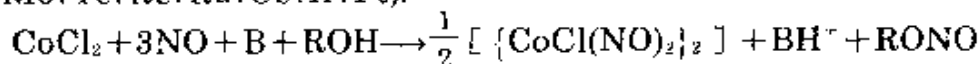


2. 置换反应(配位体取代反应)

在此类反应中,经常是2个NO取代3个CO,或者1个NO取代2个CO同时形成金属-金属键,或者1个NO取代CO和1个卤原子:



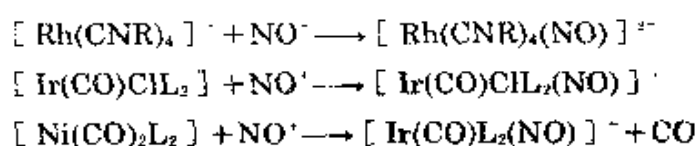
3. 还原性的亚硝酰化作用(参看 $\text{MF}_6 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}^+ + \text{MF}_5^-$, $\text{M} = \text{Mo, Tc, Re, Ru, Os, Ir, Pt}$):

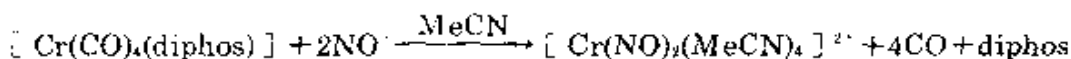


反应式中的B为质子接受体,如醇盐(酚盐)或胺。

4. NO⁻的加成或置换反应:

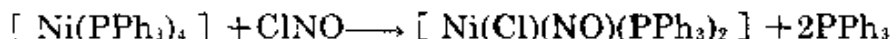
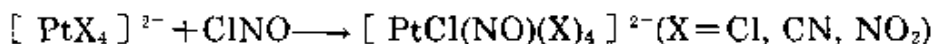
此法是在MeOH或MeCN中应用NOBF₄, NOPF₆或NO[HSO₄],例如:



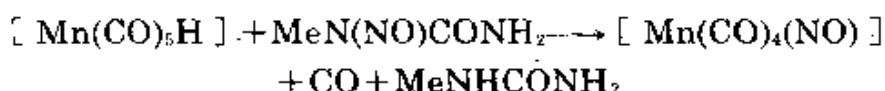


5. XNO的氧化加成

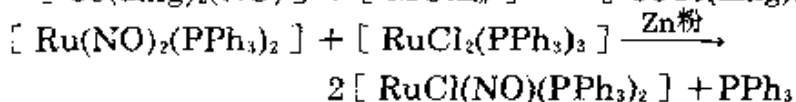
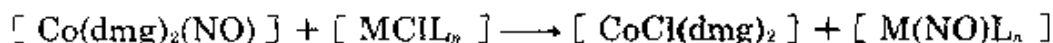
用XNO和配位不饱和或饱和的配合物反应:



6. 金属氢化物配合物和N-亚硝基酰胺例如N-甲基-N-亚硝基脒的反应:



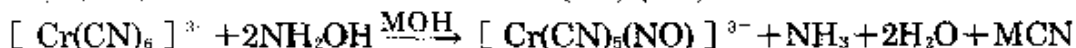
7. 已配位的NO的转移(特别是从二甲基乙二脒(dmeg)配合物):



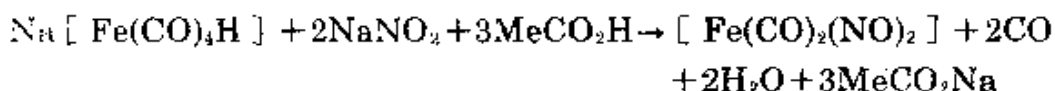
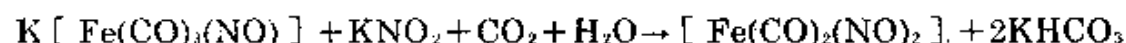
8. 在碱性溶液中利用NH₂OH(特别是对氰基配合物)其净转变可认为是NO取代CN⁻或X⁻. 反应通常可表示为:



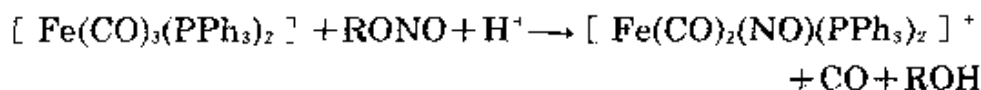
例如:



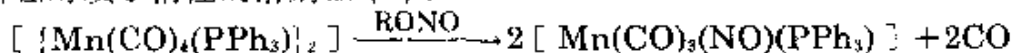
9. 应用酸化的亚硝酸盐(即NO₂⁻ + 2H⁺ → NO⁺ + H₂O), 例如:



10. 应用酸化的亚硝酸酯RONO, 即: RONO + H⁺ ⇌ NO⁺ + ROH, 例如:

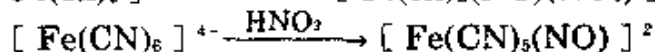
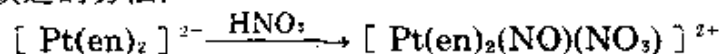


或者在对质子惰性的溶剂如苯中:

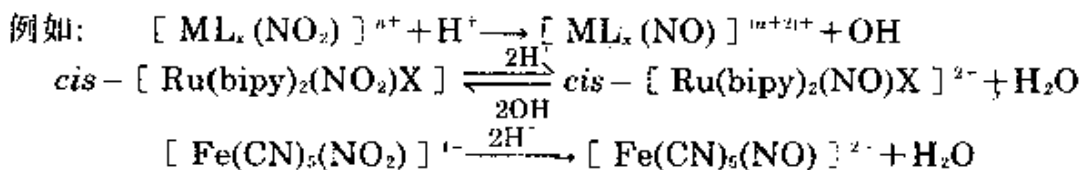


11. 应用浓硝酸(即2HNO₃ ⇌ NO⁺ + NO₃⁻ + H₂O)

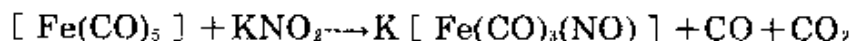
一些这类反应本质上是引起NO⁺NO₃⁻对配位不饱和的金属中心的氧化加成, 或NO⁺取代其他的配位体——这是制备“硝普盐”即一亚硝基五氰合铁(II)酸根的受欢迎的方法:



12. 从配位的NO₂中除去氧化物离子, 即:

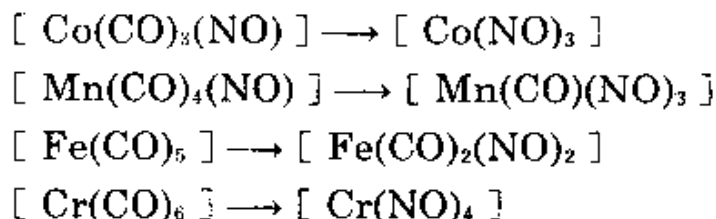


13. 氧原子的除去:



已设计出许多改进这些合成路线的方法, 而且这个领域仍在活跃的发展中。关于NO对过渡金属的配位反应最近已有评述^{55a}。

由于相同的原因2个NO可取代3个CO, 例如:



在这些化合物以及类似的化合物中, M—N—O基团是直线形或接近直线形, M—N和N—O距离皆短, N—O红外伸展通常的数值出现在1650—1900cm⁻¹区域内。在这种化合物中的键合有时可表示如下: 先由NO转移一个电子到金属, 然后NO⁺作为“2电子σ给予体, 2电子π接受体”配位于被还原的中心金属, 这和CO类似(图8.21)。虽然这种形式上的描述在强调NO⁺, CO和CN⁻的配位过程的类似性和趋势时有好处, 但不要将电子就据此“定案”。因为这样会错误地导致认为: 这些共价配合物中有明显的电荷分离, 且许多金属处于别扭的低氧化态, 如[Cr(NO)₄]中的Cr(-IV)、[Mn(CO)(NO)₃]中的Mn(-III)等等, 这些都是不可令人接受的。许多物理方法(如光电子能谱分析、Mössbauer谱等)都证明电荷分布是十分均匀的, 并且按照分子轨道能级图来研究直线形NO配合物的趋势正不断增长。这种研究方法认为: 几乎中性的NO借助于σ轨道和π轨道对称, 把3个电子贡献给成键体系^{55a}。

^{55a} H. W. Chen and W. L. Jolly, An XPS study of the relative π-acceptor abilities of the nitrosyl and carbonyl ligands. *Inorg. Chem.* 18, 2548—51(1979).

{M—N·O}基团名义上是直线形的化合物, 往往具有稍弯曲的配位几何构型, 经常遇到的M—N—O键角为 $165\text{---}180^\circ$ 。但是现在已知另一组化合物, 其M—N—O键角接近 120° , 第一个例子是 $[\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe})_2]$, 此化合物1962年问世⁵⁶, 可是推敲其结构有些问题。第二个例子是在1968年当得知阳离子配合物 $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ 有一个键角为 124° (图11.9)时发现的⁵⁷, 自那时以来, 已知键角在 $120\text{---}140^\circ$ 范围内的有若干其他化合物(见后面表11.10)。相近的配合物 $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$, 其中CO配体已被第二个NO分子取代, 有趣的是该配合物有直线形和弯曲形两种情况; 正如在图11.9中所看到的, 非直线形配位作用伴随Ru—N和N—O距离的加长, 这和这些键的减弱相一致。值得注意的是, 这些化合物的N—O红外伸展数值与那些直线配位的NO($1650\text{---}1900\text{cm}^{-1}$)相比, 往往出现在较低的波数(1525---

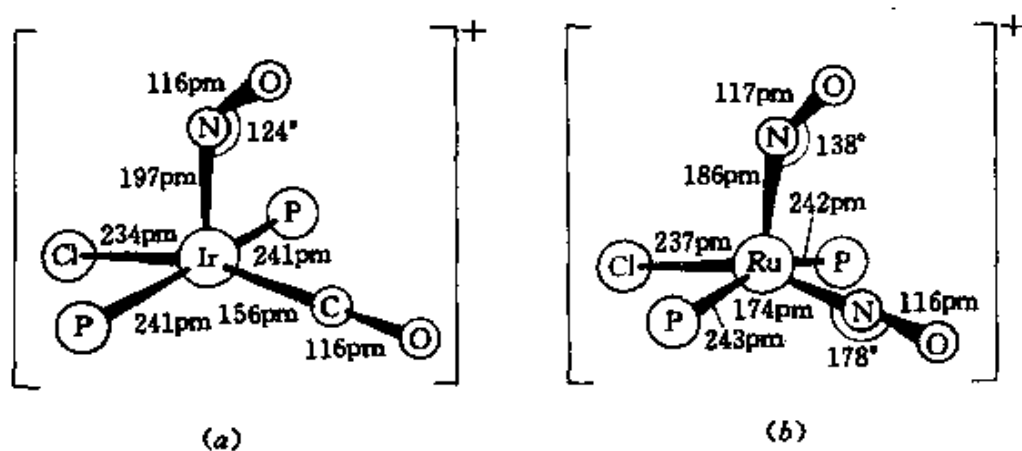


图 11.9 含有弯曲NO基团的配合物, (a) $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$,
(b) $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$, 后一配合物还有一个直线形配位的NO基团
此图只表示围绕金属的配位几何形状, 并且为了清楚起见, 略去苯基

⁵⁶ P. R. H. Alderman, P. G. Owston, and J. M. Rowe, The crystal structure of $[\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$, *J. Chem. Soc.* 668--73(1962).

⁵⁷ D. J. Hodgson and J. A. Ibers, The crystal and molecular structure of $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, *Inorg. Chem.* 7, 2345--52(1968); see also *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4486--8(1968).

表 11.10 NO的“直线形”和“弯曲形”配位的某些实例

化 合 物	M-N-O角	$\nu(\text{N-O})/\text{cm}^{-1}$
直线形		
[Co(en) ₃] [Cr(CN) ₅ (NO)] · 2H ₂ O	176°	1630
[Cr(<i>η</i> ⁵ -C ₅ H ₅)Cl(NO)]	171°, 166°	1823, 1715
K ₂ [Mn(CN) ₅ (NO)] · 2H ₂ O	174°	1700
[Mn(CO) ₂ (NO)(PPh ₃) ₂]	178°	1661
[Fe(NO)(mnt) ₂]	180°	1867
[Fe(NO)(mnt) ₂]	165°	1645
[Fe(NO)(S ₂ CNMe ₂) ₂]	170°	1690
Na ₂ [Fe(CN) ₅ (NO)] · 2H ₂ O	178°	1935
[Co(diars)(NO)] ⁺	179°	1852
[CoCl ₂ (NO)(PMePh ₂) ₂]	165°	1735, 1630
Na ₂ [Ru(NO)(NO ₂) ₄ (OH)] · 2H ₂ O	180°	1893
[RuH(NO)(PPh ₃) ₃]	176°	1645
[Ru(diphos) ₂ (NO)] ⁺	174°	1673
[Os(CO) ₂ (NO)(PPh ₃) ₂] ⁺	177°	1750
[IrH(NO)(PPh ₃) ₃]	175°	1715
弯曲形		
[CoCl(en) ₂ (NO)] ClO ₄ ⁻	124°	1611
[Co(NH ₃) ₅ NO] ²⁺	119°	1610
[Co(NO)(S ₂ CNMe ₂) ₂] ³⁺	~135°	1626
[RhCl ₂ (NO)(PPh ₃) ₂]	125°	1620
[IrCl ₂ (NO)(PPh ₃) ₂]	123°	1560
[Ir(CO)Cl(NO)(PPh ₃) ₂] BF ₄	124°	1680
[Ir(CO)I(NO)(PPh ₃) ₂] BF ₄ · C ₆ H ₆	124°	1720
[Ir(CH ₃)I(NO)(PPh ₃) ₂]	120°	1525
直线和弯曲形		
[RuCl(NO) ₂ (PPh ₃) ₂] ⁺	178°, 138°	1845, 1687
[Os(NO) ₂ (OH)(PPh ₃) ₂] ⁺	~180°, 127°	1842, 1632
[Ir(<i>η</i> ⁵ -C ₅ H ₅)(NO)(PPh ₃) ₂] ⁺	~180°, 129°	1763, 1631

注: mnt=顺丁烯腈二硫代酸根

diars=1,2-双(二甲胂基)苯

diphos=1,2-双(二苯膦基)乙烷

(a) 由于晶体的孪晶作用,数值不精确(见参考文献56)。

1690 cm^{-1})。在这种体系中,可把中性NO当作1电子给予体,如同在类似的(弯曲形)亚硝酰卤化物XNO中那样,没有必要把配体当作NO⁻ 2电子给予体。这意味着NO的其他电子对基本上是位于N的非键轨道(近似说成是 sp^2 杂化),而不是像在直线形3电子给予体形式中那样给予金属(图11.10)。与此一致,通常观察到NO和较后的过渡元素的非直线形配位作用,这些元素的低能级轨道早已被填满,而NO和较前的过渡元素趋于发生直线形配位作用,这些元素更易接纳由配体提供的较多数目的电子。然而力能学经常最终要平衡,因此还必须考虑其他因素。图11.11示出由两个等电子配合物所提供的好例子:尽管在周期表中Co和Ir在同一族, $[\text{Co}(\text{diars})_2(\text{NO})]^{2+}$ 有一个直线形NO在赤道上与三角双锥体的Co原子配位,而 $[\text{IrCl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 有一个弯曲的NO,垂直地与四方锥形的Ir原子配位。实际上配合物阳离子 $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ 在直线形和弯曲形NO配位方式之间易达到平衡状态(在 CH_2Cl_2 或 MeCN 溶液中),用合适的相反的阴离子可结晶出直线形-NO(浅棕)或弯曲形-NO(红棕)异构体^{57a},表11.10中列

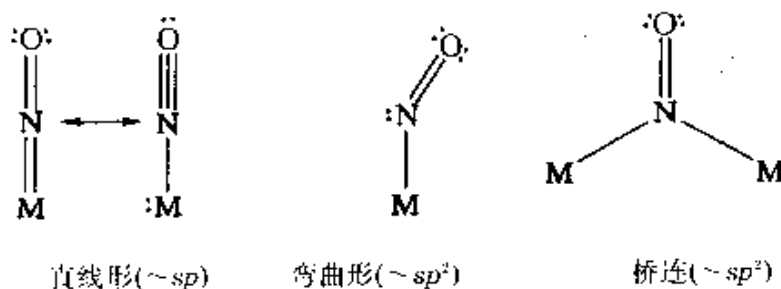


图 11.10 直线形、弯曲形和成桥NO配合物的键合示意图。

注意:应当由中心金属取走一对电子到N原子上而成键,从而创造一个空的配位点,这可能是这种配合物有催化活性的重要因素⁵⁸⁻⁶⁰。

^{57a} M.W.Schoonover, E.C.Baker, and R.Eisenberg, Ligand dynamics of $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$. A facile linear bent nitrosyl equilibrium, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1880—2(1979).

⁵⁸ J.P.Coilman, N.W.Hoffman, and D.E.Morris, Oxidative addition and catalysis of olefin hydrogenation by $[\text{Rh}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]$, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5659—60(1969).

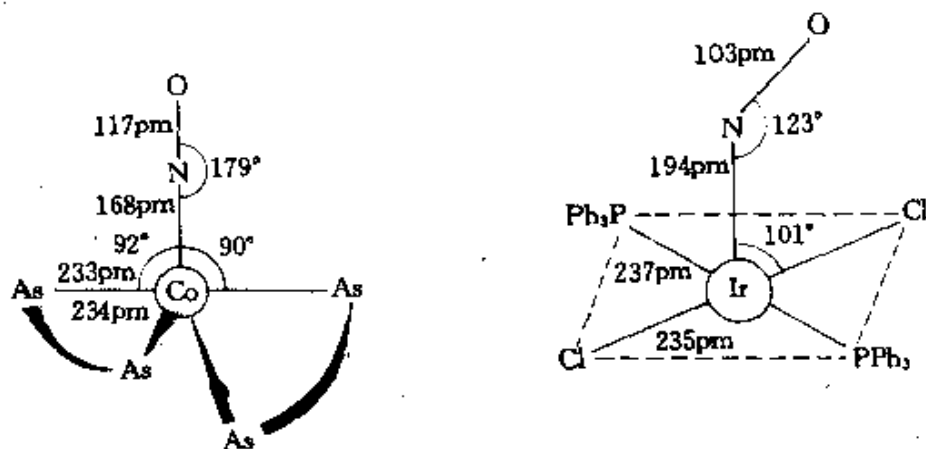


图 11.11 $[\text{Co}(\text{diars})_2(\text{NO})]^+$ 和 $[\text{IrCl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 配位几何构型的比较, diars = 1,2-双(二甲胂基)苯

出了有两种配位几何构型的更多的例子。

如同CO, 在2个或3个金属原子之间, 一氧化氮也可以作为成桥配位体。例如图 11.12 中的 Cr 和 Mn 的配合物。在 $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\mu_2\text{-NO})\}_2]$ 中, 直线形终端NO的红外光谱带在 1672cm^{-1} 处, 而双桥NO的振动降到 1505cm^{-1} 。在这两种几何构型中, 可把NO当作3电子给予体, 因此Cr—Cr键使每一个Cr原子周围成为18电子构型。在 $[\text{Mn}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_2\text{-NO})_3]$

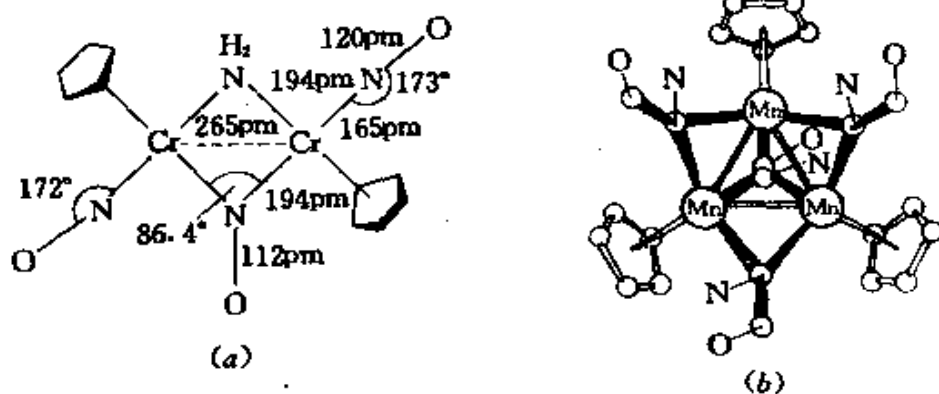


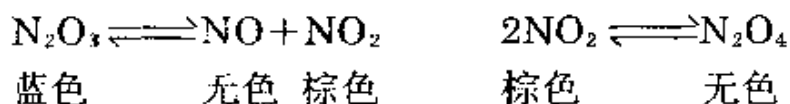
图 11.12 多核亚硝酰配合物的结构. (a) $[\{\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})_2(\mu_2\text{-NH}_5)(\mu_2\text{-NO})\}]$ 有直线末端和双桥连NO; (b) $[\text{Mn}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_2\text{-NO})_3]$ 有双重和三重桥连NO. 分子具有假想的 C_{3h} 对称性. Mn—Mn 平均距离为 250 pm (在 247—257 pm 范围内)

(μ_3 -NO)]中,3个Mn形成一个等边三角形,此三角形的每个边是通过一个NO基桥连(ν 1543, 1481 cm^{-1});第四个NO垂直于 Mn_3 平面,并桥连全部3个Mn形成一个三角锥形;N—O拉伸振动移向更低的波数(1328 cm^{-1})。此外,如果每个金属原子和它的两个邻近的金属原子形成Mn—Mn键,并且每个NO都是一个3电子给予体,则每个金属原子都有18个价电子。

NO有大量已经制得并鉴定的配合物,与此相反,对硫代亚硝酰基配体(NS)所形成的配合物,正像它本身作为自由配体一样,实际上了解得很少。第一个这种配合物[Mo(NS)(S₂CNMe₂)₃]是在回馏加热MeCN的条件下,用硫磺处理[MoN(S₂CNMe₂)₃]而制得,它是一个橙红色对空气稳定的晶体。后经研究知M—N—S角为172.1°^{58a}。最近用S₃N₃Cl₃和Na[Cr(η^5 -C₅H₅)(CO)₃]反应制得[Cr(η^5 -C₅H₅)(CO)₂(NS)]。并发现NS基团基本上采取直线配位,Cr—N—S角为176.8°^{58b}。

三氧化二氮N₂O₃

纯的N₂O₃只能在低温下获得,因为高于其熔点(-100.1°C),它越易按下列平衡离解:



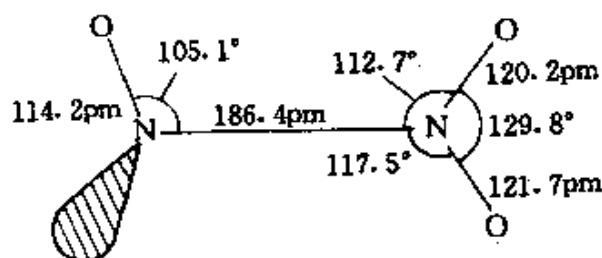
N₂O₃固体为浅蓝色;在低温下为深蓝色液体,但在较高温度时,由

^{58a} J. Chatt and J. R. Dilworth, Thionitrosyl complexes of molybdenum. *JCS Chem. Comm.* 1974, 508; crystal structure by M. B. Hursthouse and M. Montevalli quoted by J. Chatt in *Pure Appl. Chem.* **49**, 815-26(1977). See also M. W. Bishop, J. Chatt, and J. R. Dilworth, Thionitrosyl complexes of Mo, Re, and Os, *JCS Dalton* 1979, 1-5.

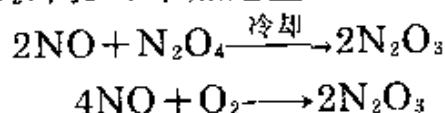
^{58b} T. J. Greenough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, and J. Trotter, Thionitrosyl ligand; X-ray molecular structure of dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)thionitrosylchromium, *JCS Chem. Comm.* 1978, 1036-7.

并有NO₂存在,其颜色逐渐消失并变为浅绿色。这种离解作用也使精确测定该化合物的物理性质受到限制。25℃时在气相中的离解平衡,可用下面的热力学数据来说明:

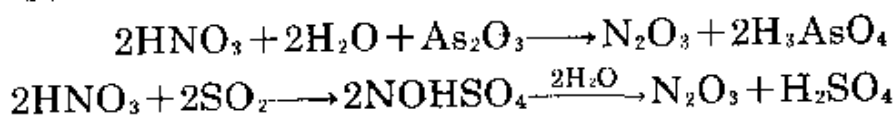
$\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}); \Delta H^\ominus = 40.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta G^\ominus = -1.59 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S^\ominus = 139 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 平衡常数 $K(25^\circ\text{C}) = 1.91 \text{atm}$ 。N₂O₃分子是平面形C_s对称结构。结构数据在图中;这些数据由低温下气体的微波光谱得到的,长的(弱的)N—N键是值得注意的(对照联氨中N—N键长145pm,图11.4),N₂O₃与N₂O₄相似。



制取N₂O₃的最好方法,是在-20℃冷凝等摩尔的NO和NO₂,或为了就地合成NO₂,向NO中加适量的O₂:

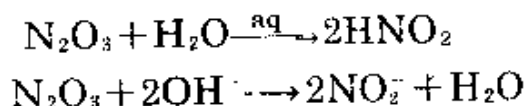


也可在70℃时用As₂O₃还原1:1的HNO₃,或用SO₂还原发烟HNO₃,接着通过水解来制备N₂O₃:



然而这些方法都不能生成完全无水产物,并且证明脱水是困难的。

对N₂O₃化学活性的研究,由于它大量离解为活泼的NO和NO₂而复杂化。和水反应时N₂O₃作为亚硝酸形式上的酸酐,在碱性溶液中它基本上定量地转变为亚硝酸盐:



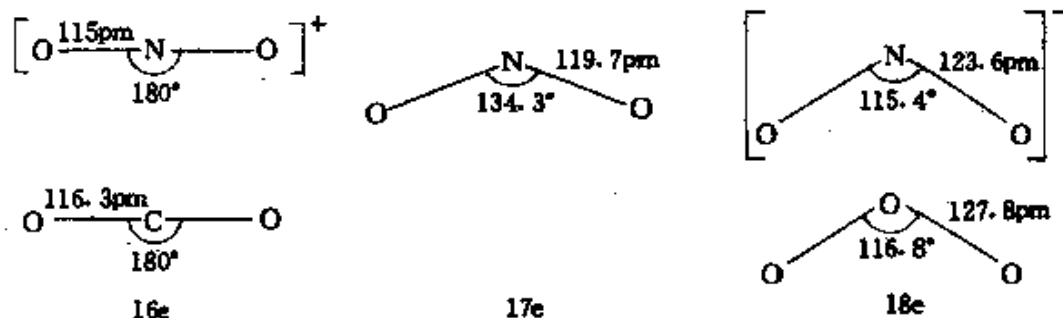
和浓酸反应可制取亚硝酰盐,如NO[HSO₄]、NO[HSeO₄]、

NO [ClO₄] 和 NO [BF₄] 等, 例如:



二氧化氮 NO₂ 和四氧化二氮 N₂O₄

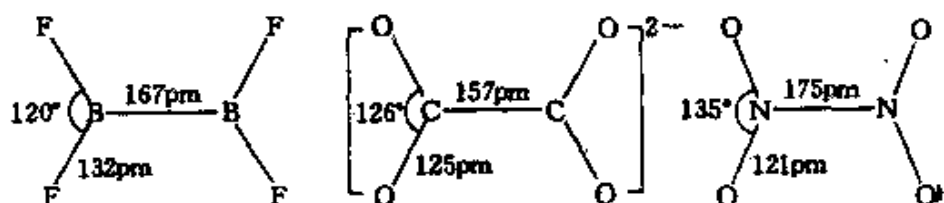
虽然可以常常测定平衡混合物中各个物种“分子”的物理性质, 但由于 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 很易达到平衡状态, 因而在温度从 -10°C 到 +140°C 的范围内, 不可能研究纯的单独的化合物, 当温度低于凝固点 (-11.2°C) 时, 固体完全由 N₂O₄ 分子组成, 但在 -11.2°C 时的液体中含有 0.01% NO₂. 在沸点温度 (21.5°C) 下液体含有 0.1% NO₂. 但在此温度下气体更大量的离解, 并含有 15.9% 的 NO₂. 在 135°C 时 NO₂ 的含量为 99%. 离解作用的增强和 NO₂ 含量的增加, 而使棕色迅速加深, 并且顺磁性增强; 25°C 时 N₂O₄ 离解的热力学数据为: $\Delta H^\ominus = 57.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta G^\ominus = 4.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ominus = 175.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. NO₂ 中未成对电子比 NO 中的未成对电子似乎更定域在 N 原子上, 这可以解释 NO₂ 易发生二聚作用. NO₂ 也易电离; 通过失去一个电子 (9.91 eV) 形成硝酰阳离子 NO₂⁺ (与 CO₂ 等电子), 或获得一个电子形成亚硝酸根离子 NO₂⁻ (与 O₃ 等电子). 随着价电子数由 16 增加到 18, 键角明显地缩小, 而 N—O 距离增大。



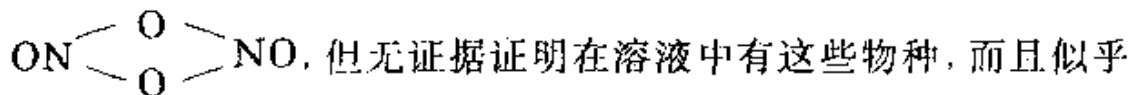
气相 N₂O₄ 结构为平面形 (D_{2h}), 有一个相当长的 N—N 键。这些特征在接近熔点的单斜晶体和低温下更稳定的立方晶体中都仍然存在。下面的示意图中, 有单斜型以及它的等电子物种 B₂F₄ 和草

① 气相的数据是类似的, 但在立方晶体中(圆括号中的数据)有明显的收缩. N—N 175 pm(164 pm), N—O 118 pm(117 pm), O—N—O 角 133.7° (126°). 此外, 对从低温基质中分离出的游离 N₂O₄, 在液氮温度下 (-196°C) 红外光谱研究, 可以用扭曲的(非平面的) O₂N—NO₂ 分子来解释, 在液氮温度 (-269°C) 时的类似实验, 可用不稳定的氧桥连物种 ONONO₂ 来解释。

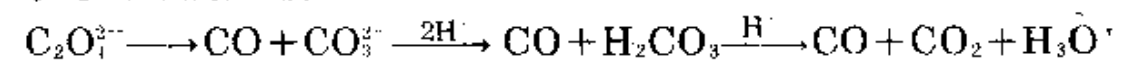
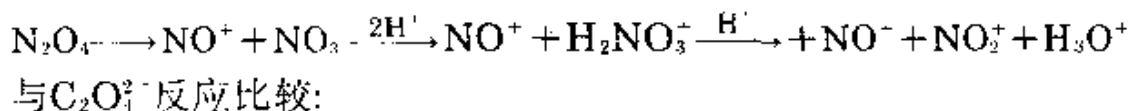
酸根离子 $C_2O_4^{2-}$ 的数据。键角和端键距离的趋势是清楚的,但在 N_2O_4 中长的中心键与其他两个分子不一致,在 B_2F_4 和 $C_2O_4^{2-}$ 中B—B距离和C—C距离是正常的。然而在 B_2Cl_4 中B—B键也长(175pm)。



除了 N_2O_4 正常地均裂离解为 $2NO_2$ 外, N_2O_4 有时好像是发生非均裂反应: $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_2^-$ 。而且在介电常数高的介质中, N_2O_4 常常似乎按照 $N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$ 平衡而发生离解。往往认为这是由于在液体 N_2O_4 中有O桥连物种如 $ONONO_2$ 甚至



没有必要产生这些物种,因为草酸根离子也发生类似反应:

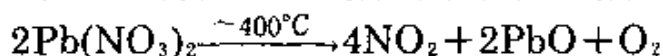


纯 N_2O_4 无明显离解为离子的趋势,并且液体的电导率极低($1.3 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, $0^\circ C$ 时), N_2O_4 的物理性质总结在表11.11中:

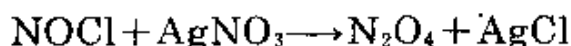
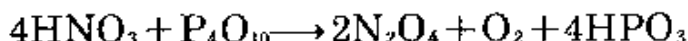
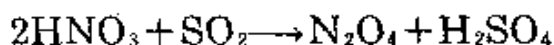
表 11.11 N_2O_4 的某些物理性质

熔点/ $^\circ C$	-11.2	密度($-195^\circ C$)/ $g \cdot cm^{-3}$	1.979(s)
沸点/ $^\circ C$	+21.15	密度($0^\circ C$)/ $g \cdot cm^{-3}$	1.4927(l)
$\Delta H_f^\ominus(298K)/kJ \cdot mol^{-1}$	9.16	粘度($0^\circ C$)/cP	52.7
$\Delta G_f^\ominus(298K)/kJ \cdot mol^{-1}$	97.83	电导率($0^\circ C$)/ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	1.3×10^{-13}
$S_f^\ominus(298K)/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	304.2	相对介电常数 ϵ_r	2.42

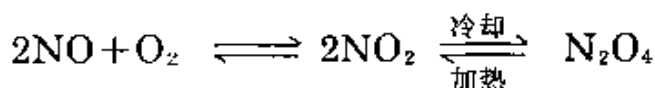
制取 N_2O_4 最好的方法,是先使严格干燥的 $Pb(NO_3)_2$ 在钢制反应容器中热分解,然后将流出的气体冷凝再分级蒸馏:



其他制备 N_2O_4 的方法(这些方法或者较慢或较贵)有:硝酸和 SO_2 或 P_4O_{10} 的反应,以及氯化亚硝酰和 $AgNO_3$ 的反应:



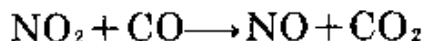
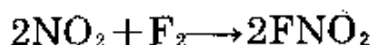
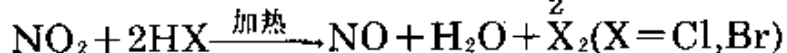
当 NO 和氧反应时也形成 N_2O_4 :



上述平衡限制了能研究 N_2O_4 和 NO_2 反应的温度范围,因为高于室温时, N_2O_4 大量离解为 NO_2 ,在 $140^\circ C$ 以前实际上离解完全,而 NO_2 分解为 NO 和 O_2 的反应在 $150^\circ C$ 以上才显著,并在大约 $600^\circ C$ 时则完全分解。

N_2O_4/NO_2 与水反应形成硝酸,因而潮湿的气体具有强的腐蚀性:

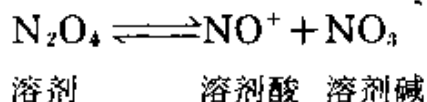
$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$; $3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$
 NO_2 的氧化作用举例如下:



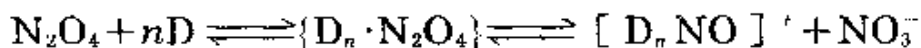
对 N_2O_4 作为非水溶剂体系已作了大量而广泛的研究⁵⁹,它的

⁵⁹ C.C.Addison, Chemistry in liquid dinitrogen tetroxide, in G.Jander, H.Spandau, and C.C.Addison(eds.), *Chemistry in Non-aqueous Ionizing Solvents*, Vol.3, Part1, pp.1-78, Pergamon Press, London, 1967. C.C.Addison, Dinitrogen tetroxide, nitric acid, and their mixtures as media for inorganic reactions, *Chem. Rev.* 80, 21-39 (1980).

唯一独特的应用是制取无水金属硝酸盐和硝酸基配合物 (§ 11.3.7), 按照与液氨中 (§ 11.3.2) 情况相似的自身电离平衡, 能合理地说明液体 N_2O_4 的许多化学问题:

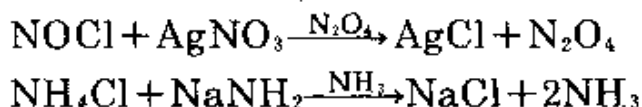


正如上面所提到的, 在纯 N_2O_4 中上述平衡没有实际证据, 但 N_2O_4 液体与一高介电常数的溶剂如硝基甲烷 ($\epsilon_r = 37$) 混合时, 其电导率显著增大。此外与给予体溶剂 (用 D 表示) 如 $MeCO_2Et$ 、 Et_2O 、 Me_2SO 或 Et_2NNO (二乙基亚硝酸胺) 混合时, 也有类似现象:

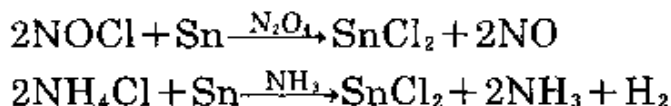


现将具有代表性的溶剂体系反应, 以及液氨溶剂体系中的类似反应概括如下:

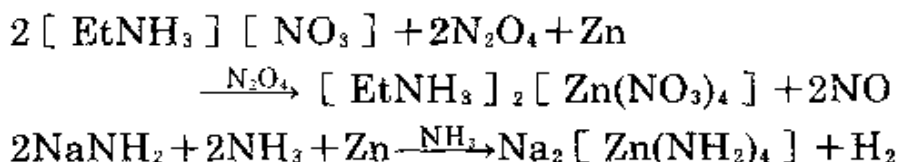
“中和作用”



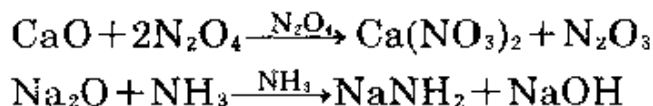
“酸”



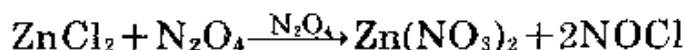
“碱/两性现象”



“溶剂分解”

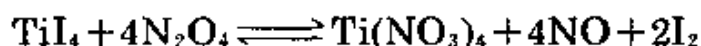


同样



这类反应提供一个极好的制取无水硝酸盐的方法, 特别是当用金属溴化物或碘化物时, 由于亚硝酸酰卤化物分解, 这就防止可能形成

亚硝酰化合物, 例如:



许多羰合物反应与之类似, 例如:



在这些不同的反应中常常形成溶剂化物, 例如:



这些溶剂化物中, 某些可能含有未离解的溶剂分子 N_2O_4 , 但结构研究已揭示这种“溶剂化物”实际上常常是亚硝酰离子硝酸基配合物。例如 $[\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4]$ 已证明⁶⁰实际上是 $[\text{NO}]^{\ddagger}[\text{Sc}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ 。与之类似, X-射线结晶学揭示⁶¹ $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4]$ 是 $[\text{NO}]^{\ddagger}[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]_2[\text{NO}_3]^-$ 。在此化合物中, 有3个 NO^+ 基十分接近未配位的硝酸根离子, 形成化学计量 $[\text{N}_4\text{O}_6]^{3-}$ 的结构单元(同时参看图11.21)。

与 N_2O_4 趋向于表现为 NO^+NO_3^- 的许多反应相比, 以另一种非均裂离解为 $\text{NO}_2^+\text{NO}_2^-$ 为基础的反应只有很少的资料。但 N_2O_4 与强路易斯酸 BF_3 反应, 形成稳定的白色化学计量配合物 $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{BF}_3$ 和 $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{BF}_3$, 并有大量证据指出它们的组成分别为 $[\text{NO}_2]^+[\text{ON OBF}_3]^-$ 和 $[\text{NO}_2]^+[\text{F}_3\text{BONOBF}_3]^-$ ⁶²。相近的加合物 $\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BF}_3$

⁶⁰ C.C.Addison, A.J.Greenwood, M.J.Haley, and N.Logan, Novel coordination numbers in scandium (III) and yttrium(III) nitrate complexes, X-ray crystal structures of $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$ and $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$, *JCS Chem. Comm.* 1978, 580—1.

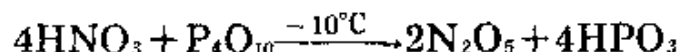
⁶¹ L.J.Blackwell, E.K.Nunn and S.C.Wallwork, Crystal structure of anhydrous nitrates and their complexes. Part VII.1.5 dinitrogen tetroxide solvate of iron(III) nitrate, *JCS Dalton* 1975, 2068—72.

⁶² R.W.Sprague A.B.Garrett, and H.H.Sisler, Reactions of some oxides of nitrogen with boron trifluoride, *J.Am. Chem. Soc.* 82,1059—64(1960).

和 $N_2O_5 \cdot BF_3$, 可类似地用 $[NO]^+[F_3BONOBF_3]^-$ 和 $[NO_2]^+[O_2NOBF_3]^-$ 表示。

五氧化二氮 N_2O_5 和三氧化氮 NO_2

N_2O_5 是硝酸的酸酐, 可通过在低温下用 P_4O_{10} 小心地使浓硝酸脱水而制得。在此条件下所制得的 N_2O_5 为极易潮解、对光敏感的无色晶状固体:

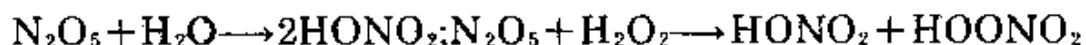


在 $7.5^\circ C$ 时此固体的蒸气压为 100 mm Hg , 在 $32.4^\circ C$ 时升华(101 kPa)。但高于室温时固态和气态 N_2O_5 对热皆不稳定。 $25^\circ C$ 时的热力学数据如下:

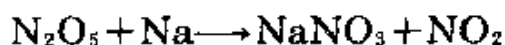
	$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
N_2O_5 (晶态)	-43.1	113.8	178.2
N_2O_5 (气态)	11.3	115.1	355.6

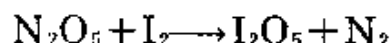
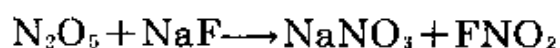
X-射线衍射研究证明, 固体 N_2O_5 是由一系列直线形 NO_2^+ 离子($N-O$ 115.4pm)和平面形 NO_3^- ($N-O$ 124pm)组成。在气相和溶液(CCl_4 、 $CHCl_3$ 、 $OPCl_3$)中, N_2O_5 为分子, 其结构还未完全确定, 可能是 $O_2N-O-NO_2$, 其中心 $N-O-N$ 角接近 180° , 通过迅速骤冷 N_2O_5 气体到 $-180^\circ C$, 也可得到 N_2O_5 分子型固体。但当加热到 $-70^\circ C$ 时, N_2O_5 分子型固体迅速恢复到比较稳定的离子型 [参看离子型和共价型的 $BF_3 \cdot 2H_2O$ (§ 6.7.1)、 $AlCl_3$ (§ 7.3.2)、 PCl_5 (§ 12.3.3)、 PBr_5 (§ 12.3.3)等等]。

N_2O_5 易水合形成 HNO_3 , 而与 H_2O_2 反应除形成 HNO_3 外, 还形成副产物过硝酸:

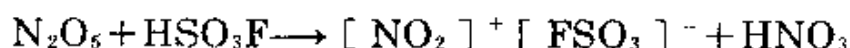


N_2O_5 作为许多金属、非金属以及有机物质的氧化剂, 可与它们发生猛烈反应, 例如:

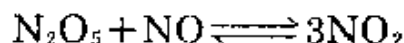




与 N_2O_4 类似, N_2O_5 在强的无水酸如 HNO_3 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 HSO_3F 和 HClO_4 中离解为离子, 这给硝鎓离子提供了一个方便的来源, 并由此制取硝鎓盐, 例如:



以气相存在的 N_2O_5 按一级速率定律分解, 可根据下面的反应过程来解释: N_2O_5 离解反应达平衡后, 接着极快地发生如下反应:



短暂的、顺磁性物种 $\{\text{NO}_3\}$ 的浓度可以足够高, 能把它的吸收光谱记录下来, 建立了 NO_3 作为独立的化学物种的确证。它还与 N_2O_5 催化使 O_3 分解的几个气相反应有牵连。由于环境方面的原因, 这些反应现在是令人感兴趣的重要课题。 NO_3 可能有对称平面结构(像 NO_3^-), 但至今未分离出纯的 NO_3 。

11.3.7 氮的含氧酸、含氧酸根离子和含氧酸盐

氮形成许多含氧酸, 可是有些在游离状态是不稳定的, 并且已知仅存在于水溶液中或以盐的形式存在。表11.12概括了主要物种, 其中最稳定的是硝酸。硝酸及其盐是化学工业主要产品。

连二次硝酸和连二次硝酸盐⁶³

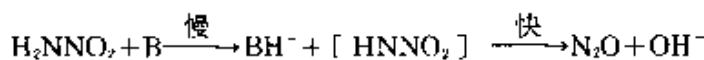
从乙醚中结晶出来的连二次硝酸为无色晶体, 此晶体易分解(受热爆炸)。其结构还未确定, 但分子量表明是化学式 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$; 即 $\text{HON}=\text{NOH}$, 这和该化合物被 H_2SO_4 分解形成 N_2O 以及当被还原时形成联氨一致。在乙醚溶液中, 用无水 HCl 处理 $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 可得游离酸, 连二次硝酸为二元弱酸 $\text{p}K_1 = 6.9$ 、 $\text{p}K_2 = 11.6$, pH

⁶³ M. N. Hughes, Hyponitrites, *Q. Rev.* **22**, 1--13(1968).

表 11.12 氮的含氧酸及其有关物种

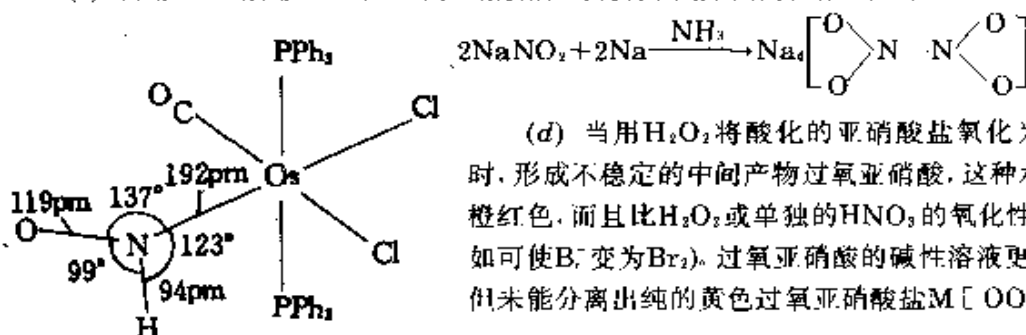
化学式	名称	注释
$H_7N_3O_2$	连二次硝酸	弱酸, $HON=NOH$, 与硝酰胺 H_2N-NO 是异构体, 已知有连二次硝酸盐
$\{HNO\}$	次硝酸	反应中间产物 ⁹⁹ , 已知有其盐
$H_2N_2O_2$	氧化连二次硝酸	已知在水溶液中存在, 还以盐的形式存在, 例如 Angeli's 盐 $Na_2[ON=NO_2]$
$H_4N_2O_4$	连二亚硝酸	有爆炸性, 已知其钠盐 $Na_4[O_2NNO_2]$ ¹⁰⁰
HNO_2	亚硝酸	不稳定的弱酸, $HONO$, 已知其盐(亚硝酸盐)稳定。
$HOONO$	过氧亚硝酸	不稳定, 与硝酸是异构体, 某些盐更稳定 ¹⁰¹ 。
HNO_3	硝酸	稳定的强酸 $HONO_2$; 已知其许多稳定的盐(硝酸盐)
HNO_4	过氧硝酸	不稳定, 爆炸性晶体 $HOONO_2$, 已知无固体盐(有所谓“原硝酸盐” NO_3^+ , 是指未知的原硝酸 H_2NO_4 的盐)。

(a) 硝酰胺的结构如右图所示, 在 NH_2 和 NNO_2 之间的双面夹角为 52° 。硝酰胺为弱酸 $pK = 6.6$ ($K_1 = 2.6 \times 10^{-7}$)。通过碱催化历程分解为 N_2O 和 H_2O :



(b) 最近通过把 HCl 加到 $[Os^I(CO)Cl_2(NO)(PPh_3)_2]$ 中制得 HNO 稳定的配合物; 配位体是已成键的 N , 它基本上和 $[Os_2(CO)Cl_2]$ 基共平面^{99a}。

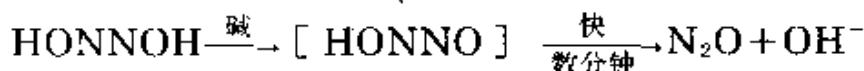
(c) 利用 Na 在液态 NH_3 中还原亚硝酸盐, 可得深黄色次硝酸钠固体, 即:



(d) 当用 H_2O_2 将酸化的亚硝酸盐氧化为硝酸盐时, 形成不稳定的中间产物过氧亚硝酸, 这种水溶液为橙红色, 而且比 H_2O_2 或单独的 HNO_3 的氧化性还强(例如可使 Br^- 变为 Br_2)。过氧亚硝酸的碱性溶液更为稳定, 但未能分离出纯的黄色过氧亚硝酸盐 $M[OONO]$ 。

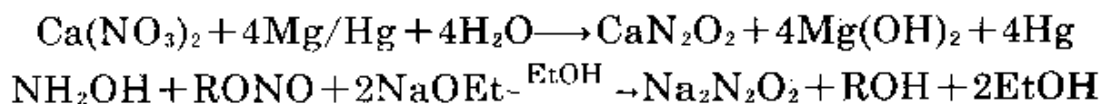
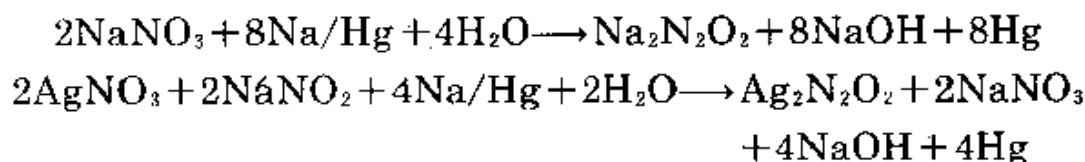
^{99a} R. D. Wilson and J. A. Ibers, Coordinated nitrosyl hydride: structural and spectroscopic study of $[Os(CO)Cl_2(HNO)(PPh_3)_2]$, *Inorg. Chem.* 18, 336-43(1979).

在4—14之间, 由于通过酸式—连二次硝酸根离子的碱催化分解, 其水溶液不稳定:



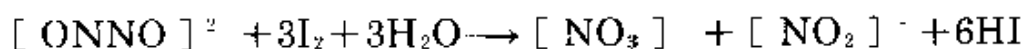
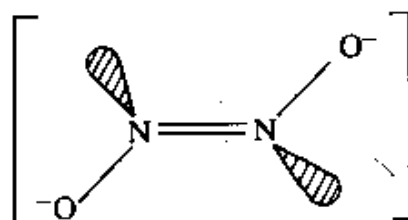
在较高酸度(较低pH)时, 分解较慢($t_{1/2}$ 为数日或数周), 而且途径复杂。

可通过许多方法来制取连二次硝酸盐, 但产率低, 其中最常用的方法, 是用钠(或镁)汞齐还原亚硝酸盐水溶液, 以及在NaOEt/EtOH中有机亚硝酸盐与羟胺的缩合作用:



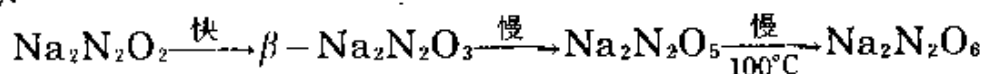
振动光谱表明, 在上面的盐中连二次硝酸根离子具有反式-(C_{2h})构型:

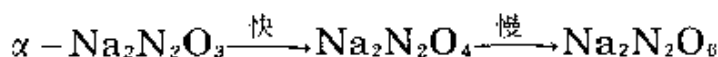
虽然在某些条件下连二次硝酸盐可被还原, 但根据所用的制取方法可知, 通常它对还原剂是稳定的, 更经常的是连二次硝酸盐本身作为还原剂而被氧化, 例如和碘的反应, 此反应在分析上是有用的:



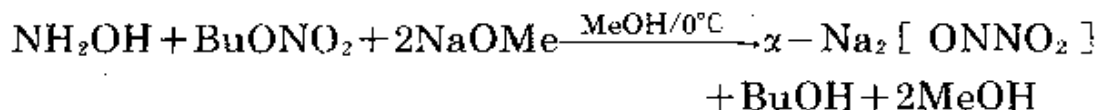
连二次硝酸的氧化作用对现在的环境也有很大的影响, 因为在氮循环的一个重要步骤即氨氧化为亚硝酸盐的过程中 (§ 12.2.1) 涉及到它。尤其可能是从氨经过羟胺和连二次硝酸氧化到亚硝酸盐(或 N_2O)。

用液体 N_2O_4 使连二次硝酸盐逐步氧化, 形成 $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_x$ ($x=3$ —6):

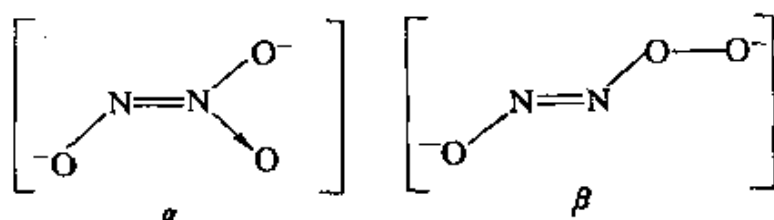




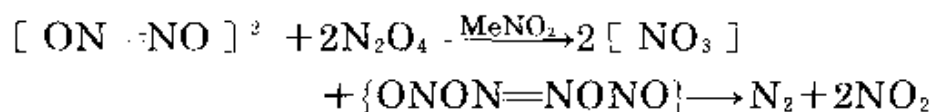
$\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ 的 α -异构体(即氧化连二次硝酸钠)可通过在冷的甲醇中的下列反应而制得:



由振动光谱推断 α -异构体的结构(如下所示),它与 β -异构体不同,后者的特点是具有O—O键合:



和在液体 N_2O_4 中连二次硝酸钠的逐步氧化相比,在高介电常数的惰性溶剂如硝基甲烷中,其氧化为硝酸根离子的反应进行得很快:



最近发现在成桥或螯合形式中,连二次硝酸根离子可作为双齿配位体。例如通过X射线结晶学研究,已解决了关于亚硝酰五氨合钴(III)配合物的黑色和红色异构体性质的争论。经研究表明,黑色氯化物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}] \text{Cl}_2$ 含有一个单核八面体的 $\text{Co}(\text{III})$ 阳离子,并且带有一个直线形 $\text{Co}-\text{N}-\text{O}$ 基团;而以硝酸盐-溴化物混合形式存在的红色异构体是双核结构,并带一个桥连顺式连二次硝酸根基团,如图11.13所示⁶⁴。由于空间的原因,可能采取顺式构型,因为这是允许通过 ONNO 基桥连两个 $\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \}$,而在它们之间无空间阻碍的唯一构型。对空气敏感黄色结晶配合物

⁶⁴ B.F.Hoskins, F.D.Whillans, D.H.Dale, and D.C.Hodgkin, The structure of the red nitrosylpenta-aminecobalt(III) cation, *JCS Chem. Comm.*, 1969, 69—70.

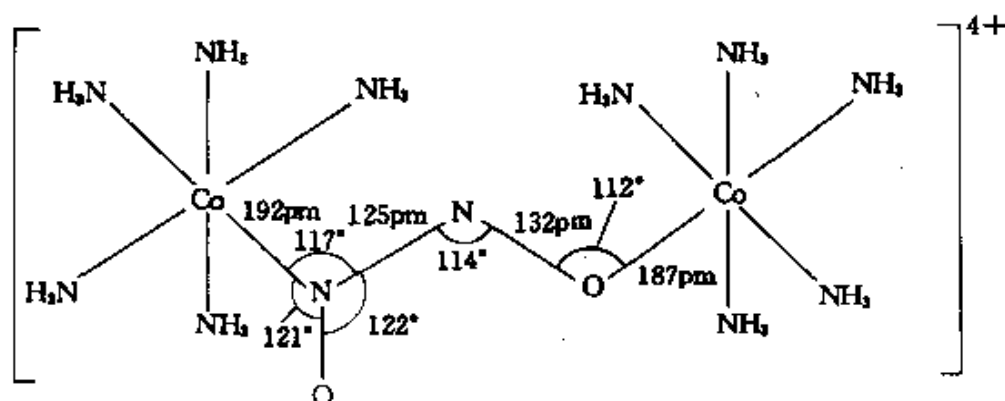


图 11.13 红色异构体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]_2^+$ $(\text{Br})_{4.5}(\text{NO}_3)_{1.5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中双核阳离子结构 $\text{Co}-\text{NH}_3$ 平均距离为 $194 \pm 2\text{pm}$, 平均键角为 $90^\circ \pm 4^\circ$

$[\text{Pt}(\text{O}_2\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ 为螯合形式, 它可由 NO 与 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ 或 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ 作用而制得⁶⁵。此化合物不是双亚硝酰构型 (20 电子 Pt 物种), 而是具有 (18 电子)

如图 11.14 所示的结构。在这些配合物中, 顺式构型的存在引起人们思考, 在简单的连二次硝酸盐中, 顺式 $-\text{[ON-NO]}^-$ 是否也能存在。结果看来像是用 NO 与 Na/NH_3 反应所制得的“碱金属亚硝酰” MNO 一样;

根据红外数据认为它们并不是 $\text{M}^+[\text{NO}]^-$, 也许确实含有顺式一连二次硝酸根离子。因而它们不是 HNO 的盐, 而常假定这是放出 N_2O 气体反应的中间产物, 而 N_2O 气体是众所周知的。通过原子 H 或 HI 与 NO 反应可制得 HNO , 它分解为 N_2O 和 H_2O 。正如

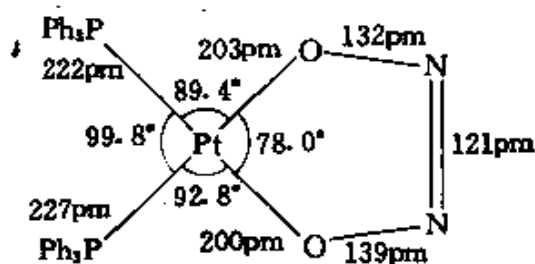


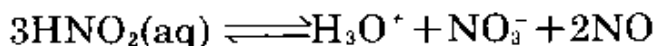
图 11.14 平面正方形铂的配合物 $[\text{Pt}(\text{O}_2\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ 的结构。结构中有顺式螯合 ONNO 基和短的 $\text{N}-\text{N}$ 距离

⁶⁵ S. Bhaduri, B. F. G. Johnson, A. Pickard, P. R. Raithby, G. M. Sheldrick, and C. I. Zuccaro, Nitrosyl coupling in transition-metal complexes: the molecular structure of $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{O}_2)]$, *JCS Chem. Comm.* 1977, 354—5.

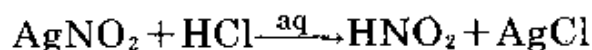
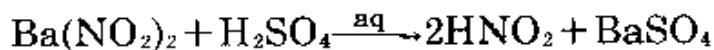
所预期的,其分子是弯曲的(H—N=O角109°).

亚硝酸和亚硝酸盐

未分离出纯的亚硝酸HNO₂,但它是众所周知的水溶液中的重要试剂,并在气相平衡中作为一个组分被研究.酸化冷的亚硝酸盐溶液可迅速得到游离酸的水溶液,但甚至在室温下歧化反应也是显著的:



亚硝酸是颇弱的酸,18°C时p*K*_a为3.35,在25°C时其强度在醋酸(4.75)和氯乙酸(2.85)二者之间,与甲酸(3.75)和对氨基苯磺酸(3.23)很接近.不含盐的HNO₂水溶液可选用能形成难溶盐的试剂相化合而制得,例如:



若溶液中有盐存在也无关紧要时,更有用的制法是在低于0°C时用盐酸酸化NaNO₂即可.

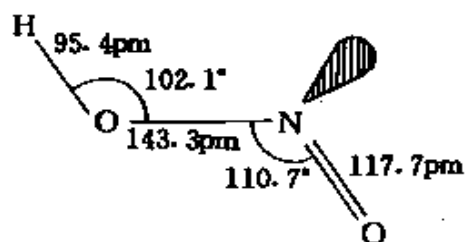
混合等摩尔H₂O、NO和NO₂,在气相可建立形成HNO₂反应的平衡体系:



$$\Delta H^\ominus(298\text{K}) = 38\text{kJ}/(2\text{mol HNO}_2)$$

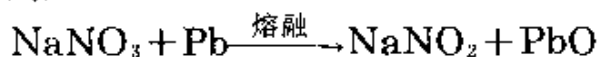
$$K_p(298\text{K}) = 8.0 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2} (7.9\text{atm})$$

微波光谱表明,气体化合物主要具有已标出尺寸的反式平面(C_s)构型,两个N—O距离有显著的差别.尽管中间键形式上有单键特性,旋转位垒为45.2kJ·mol⁻¹.红外数据显示室温下反式比顺式更稳定,Δ*G*[⊖]相差约2.3kJ·mol⁻¹.



亚硝酸盐通常是在缓慢升高温度时,用C、Fe或Pb将硝酸盐轻

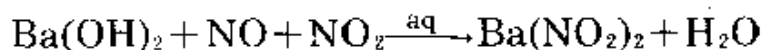
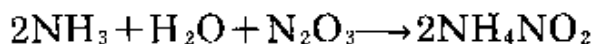
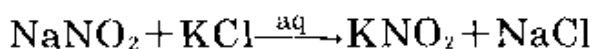
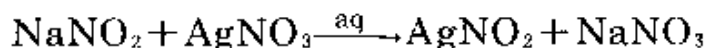
度还原而制得, 例如:



在工业上不纯的 NaNO_2 是用强碱或碳酸盐水溶液吸收“亚硝烟”, 然后把产物结晶而制得:

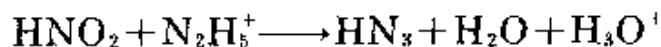


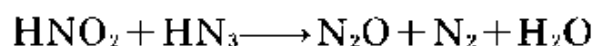
利用复分解反应可制得微溶的 AgNO_2 。单纯改变反应物可生产其他可溶的亚硝酸盐, 例如:



许多稳定的金属亚硝酸盐(Li 、 Na 、 K 、 Cs 、 Ag 、 Tl 、 NH_4 、 Ba)含有弯曲的 $[\text{O}-\text{N}-\text{O}]$ 阴离子(表11.1), 其 $\text{N}-\text{O}$ 距离在113—123pm之间, $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 键角为 $116^\circ-132^\circ$ 。碱性较弱的金属亚硝酸盐如 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Hg}(\text{II})$ 常常有鲜艳的颜色, 且可能基本上为共价结合。各种亚硝酸盐的溶解度($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$, 25°C)相差很大, 例如 AgNO_2 为0.41, NaNO_2 (吸湿)为85.5, KNO_2 (潮解)为314。亚硝酸盐的热稳定性也相差很大, 例如碱金属亚硝酸盐熔化而不分解(熔点: NaNO_2 284°C , KNO_2 441°C), 而 $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ 当加热到高于 220°C 时即分解, AgNO_2 高于 140°C 分解, $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ 高于 75°C 也分解。这种趋势是含氧酸盐的通性(§ 17.2.8)。 NH_4NO_2 能爆炸性分解。

对亚硝酸和亚硝酸盐的水溶液化学已进行了大量的研究, 表11.4已给出涉及这些物种的还原电位, 这可作为它们的氧化还原反应有用的总结。用高锰酸盐可定量地把亚硝酸盐氧化为硝酸盐, 此反应用于滴定分析。亚硝酸盐(以及 HNO_2)易被 SO_2 还原为 NO 和 N_2O , 被 $\text{Sn}(\text{II})$ 还原为 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, 被 H_2S 还原为 NH_3 。亚硝酸与铍盐反应产生叠氮化物, 此化合物进一步和 HNO_2 反应:

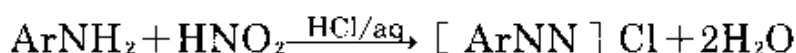




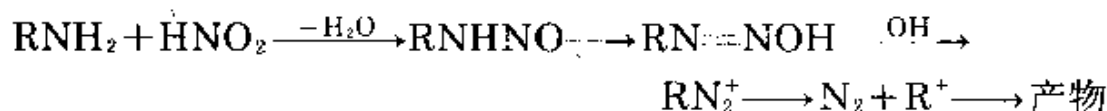
后一反应是极罕见的,在此反应中,同时有以四种不同氧化态存在的N元素。应用富集 ^{15}N 试剂证明 HNO_2 所有的N定量地变成 N_2O 中的N⁶⁶。



NaNO_2 有弱毒性(允许剂量极限每日约100mg/kg体重;即对人类4--8克/天)。它常用于处理肉类。 NaNO_2 大量地用于工业合成羟胺以及在酸性溶液中芳伯胺的重氮化作用:



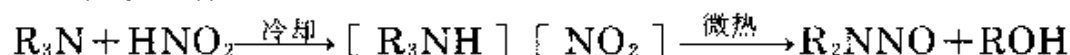
所形成的重氮试剂经历各种不同的化学反应,包括那些制造重氮染料和医药的重要反应。用脂肪伯胺时,反应的历程则不同,此时定量地放出 N_2 并得到醇:



一般认为有中间产物碳镡离子,但仍有若干费解的细节⁶⁷。脂肪仲胺形成亚硝酸胺而不放出 N_2 :



脂肪叔胺在冷却下反应形成亚硝酸盐,当受热时,所形成的亚硝酸盐分解为亚硝酸胺和醇:

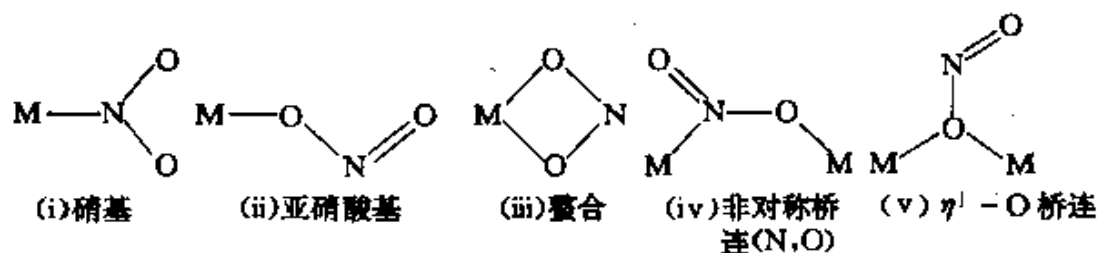


除了在有机合成方面的一般应用之外,应用 $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ 经过不同的反应还提供了把 ^{15}N 引进有机化合物的主要方法。

亚硝酸根离子 NO_2^- 是一个通用的配位体,至少能以五种不同的方式配位(i)---(v):

⁶⁶ K. Clusius and H. Knopf, Reactions with ^{15}N . Part 22. The decomposition of azide with nitrous acid and the formation of azide from nitrous oxide and sodium amide, *Chem. Ber.* **89**, 681—5(1956).

⁶⁷ C. J. Collins, Reactions of primary aliphatic amines with nitrous acid, *Acc. Chem. Res.* **4**, 315—22(1971).



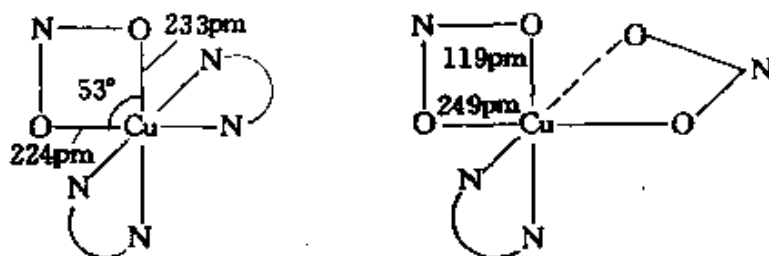
硝基-亚硝酸基异构现象(i,ii), 于1894—1899年由S. M. Jørgensen发现, 在著名的A. Werner实验中进行过大量研究 (§ 19.3), 异构体通常有极不相同的颜色, 例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ 为黄色、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$ 为红色。以亚硝酸基形式存在的异构体稳定性较弱, 并倾向于异构化为硝基形式。增加压力也可引起异构化, 因为硝基形式有较高的密度。例如在126°C应用20kbar的压力可引起异构化, 把紫色的亚硝酸基配合物 $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{ONO})_2]$ 转变为红色的硝基配合物 $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]$ 。所以在大气压力下当从室温加热配合物时, 可由硝基形式逆向转变为亚硝酸基形式⁶⁸。对Co(III)配合物用加热的方法可诱发亚硝酸基到硝基的异构化作用, 以及用光化学法诱发硝基到亚硝酸基异构化作用。X-射线研究证明, 在分子内部通过NO₂基在它本身平面内的旋转, 来实现上述两种异构化作用, 或许经过7配位的Co作中间体^{69a}。与之类似, $[\text{M}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$ (M=Co, Rh, Ir)的碱催化由亚硝酸基到硝基的异构化作用是在分子内部发生, 配位的ONO⁻与H¹⁸₂O, ¹⁸OH⁻或“游离的”N¹⁸O₂之间

⁶⁸ J. R. Ferraro and L. Fabbrizzi, Effect of pressure on the nitro-nitrito linkage isomerism in solid $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]$, *Inorg. Chim. Acta* **26**, L15—L17(1978).

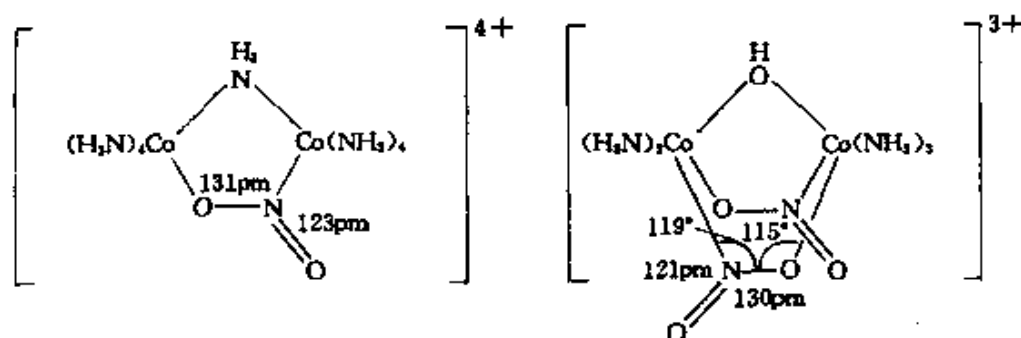
^{69a} I. Grenthe and E. Nordin, Nitrito-nitro linkage isomerization in the solid state. Part 1. X-ray crystallographic studies of *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})(\text{ONO})]\text{X}$ and $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})(\text{NO}_2)]\text{X}$ (X=ClO₄, I), *Inorg. Chem.* **18**, 1109—16(1979). Part 2. A comparative study of the structures of nitrito- and nitro-pentaamminecobalt(III) dichloride, *Inorg. Chem.* **18**, 1869—74(1979).

无 ^{18}O 交换^{68b}。然而将特殊标记的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(^{17}\text{ONO})]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ON}^{17}\text{O})]^{2+}$ 用精细的 ^{17}O NMR研究证实, 在亚硝酸基配位体中, 自发地发生分子内部的O到O交换, 其速率和自发的O到N异构化作用速率不相上下^{68c}。

在硝基配合物中N—O距离典型值为124pm, 而在亚硝酸基配合物中终端N—O(121pm)距离比内部N—O(M)的距离($\sim 129\text{pm}$)短一些。在双齿螯合形式(iii)中, 两个M—O距离也许是十分相近如像在 $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{O}_2\text{N})]\text{NO}_3$ 中, 或极不相同如像在 $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{O}_2\text{N})_2]\text{NO}_3$ 中:



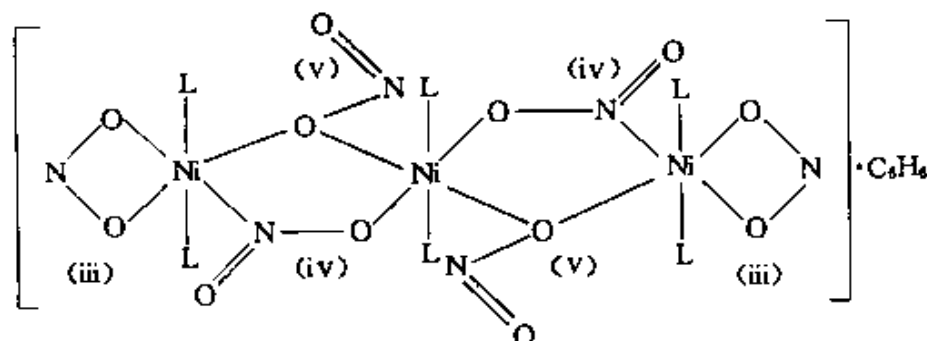
不对称桥连方式(iv)的例子是:



^{68b} W. G. Jackson, G. A. Lawrence, P. A. Lay, and A. N. Sargeson, Base-catalysed nitrito to nitro linkage isomerization of cobalt(III), rhodium(III), and iridium(III)pentaammine complexes. *Inorg. Chem.* **19**, 904—10(1980).

^{68c} W. G. Jackson, G. A. Lawrence, P. A. Lay, and A. M. Sargeson, Oxygen-17 nmr study of linkage isomerization in nitropentaamminecobalt(III): Evidence for intramolecular oxygen exchange, *JCS Chem. Comm.* 1982, 70—2.

氧桥连方式(v)不普遍,但在下面的中心对称三聚Ni的配合物以及有关的化合物中,(v)、(iii)和(iv)同时存在⁶⁹。



在某些配合物如 $\text{Rb}_3\text{Ni}(\text{NO}_2)_5$ 中可能存在第六种(对称桥连)方式 $\text{M}-\text{O}-\text{N}-\text{O}-\text{M}$, 但还未完全证实。也可能存在非对称的桥连方式,这种方式具有金属原子的反式构型,即 $\text{M} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{N}-\text{O}-\text{M} \end{matrix}$ [与(iv)比较]。

硝酸和硝酸盐

硝酸是现代化学工业中三大重要酸之一,自从13世纪炼丹术时代以来,便知它是许多金属的腐蚀性溶剂^{70,71}。现在制造硝酸全是通过氨的催化氧化以加速NO的生成,而不产生热力学上更有利的产物 N_2 或 N_2O (§ 11.3.2)。然而NO进一步被氧化为 NO_2 ,用 H_2O 吸收气体形成 HNO_3 的浓的水溶液。大量生产则需要所有反应条

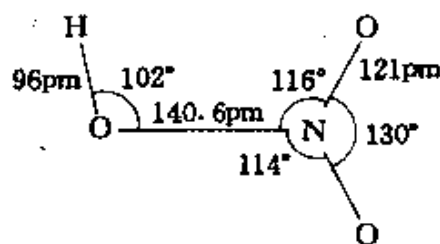
⁶⁹ D.M.L.Goodgame, M.A.Hitchman, D.F.Marsham, P.Phavan-antha, and D.Rogers, The crystal structure of $[\text{Ni}(\beta\text{-picoline})_2(\text{NO}_2)_2]_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$: a linear trimer with a novel nitrite bridge, *Chem. Comm.* 1969, 1383-4; see also *J.Chem. Soc. A*, 1971, 159-264.

⁷⁰ J.W.Mellor, Nitric acid—history and occurrence, in *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 8, pp. 558-8, Longmans, Green, London, 1928.

⁷¹ T. K. Derry and T. I. Williams, *A Short History of Technology from the Earliest Times to AD 1900*, Oxford University Press, Oxford, 1960, 782pp.

件的最佳化,并且现代的生产是以复杂的热力学相互作用、现代催化技术、先进的反应器设计,以及化工过程各方面的控制(见“硝酸的生产和用途”专栏)为基础。现在仅美国年产量就超过700万吨,其中大部分用于生产硝酸盐,并将其用于肥料、炸药以及其他方面。

通过用全玻璃无润滑脂的设备,在黑暗的条件下,有 P_4O_{10} 或无水 H_2SO_4 存在时,低压蒸馏硝酸的浓水溶液,可获得无水 HNO_3 。气相 HNO_3 分子是平面形,其大小(由微波光谱得出)已



在右图中标明。 HNO_3 的显著特征是:在N—O距离上有不同, NO_2 基不能自由旋转,基平面与含H原子的面倾斜 2° 。固态结构也基本相同,但所列举的数据不可靠。表11.13列出了 HNO_3 的物理性质。尽管在热力学上十分稳定(就元素而言),但仅能获得纯 HNO_3 固体,在气相和液相 HNO_3 自发分解为 NO_2 ,在日光下分解更迅速(这可以说明当酸放置时出现褐色的原因):

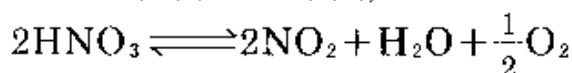


表 11.13 25°C时无水液态 HNO_3 的某些物理性质

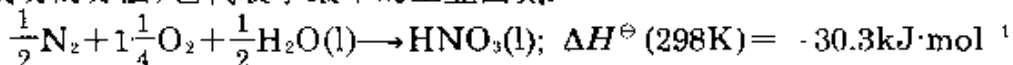
熔点/ $^\circ C$	-41.6	蒸汽压/mmHg	57
沸点/ $^\circ C$	82.6	密度/ $g \cdot cm^{-3}$	1.504
$\Delta H_f^\ominus / kJ \cdot mol^{-1}$	-174.1	粘度/cP	7.46
$\Delta G_f^\ominus / kJ \cdot mol^{-1}$	-80.8	电导率/ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ (20°C)	3.72×10^{-3}
$S^\ominus / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	155.6	相对介电常数(14°C)	50+10

硝酸的生产^{26,72}和用途

1900年以前,大规模生产硝酸完全是以浓硫酸与 $NaNO_3$ 和 KNO_3 反应

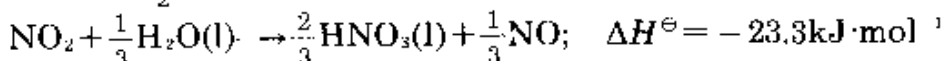
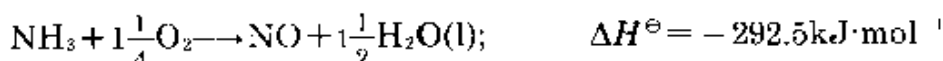
⁷² S.Strelzoff and D.J.Newman, Nitric acid, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd edn., Vol.13, pp 796—814, 1967.(See also 3rd edn., Vol.15, pp.853—871,1981).

为基础。1903年挪威的E. Birkeland和S. Eyde设计出直接从 N_2 和 O_2 制取硝酸的成功的方法,它代表了最早的工业固氮:

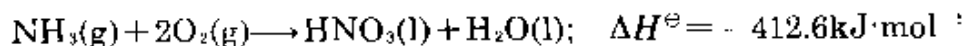


总反应是放热的,但需要用电弧炉生产,即使用比较便宜的水力发电,也使制法十分昂贵。活化能势垒很大,虽然在经济上是令人遗憾的,但事实上它对生命是最重要的,因为假使没有这个势垒,则空气中所有的氧将迅速消耗掉,而海洋将变成硝酸及其盐的稀溶液。[在 $25^\circ C$ 时 HNO_3 (液)稀释为 HNO_3 (水溶液)放出 $33.3kJ \cdot mol^{-1}$ 的热量]。

现代制取硝酸的工艺过程是靠热的Pt上使 NH_3 发生催化氧化,形成NO而优先于其他在热力学上更有利的产物。1901年W. Ostwald(1909年获诺贝尔奖)首先系统地研究了上述反应,到1908年,在德国靠近波恩的一个化工厂日产硝酸3吨。不过生产上重要的发展是依靠Haber-Bosch法(§ 11.3.2)合成氨的经济可用性。所发生的反应及 $25^\circ C$ 时每摩尔N原子的焓变为:

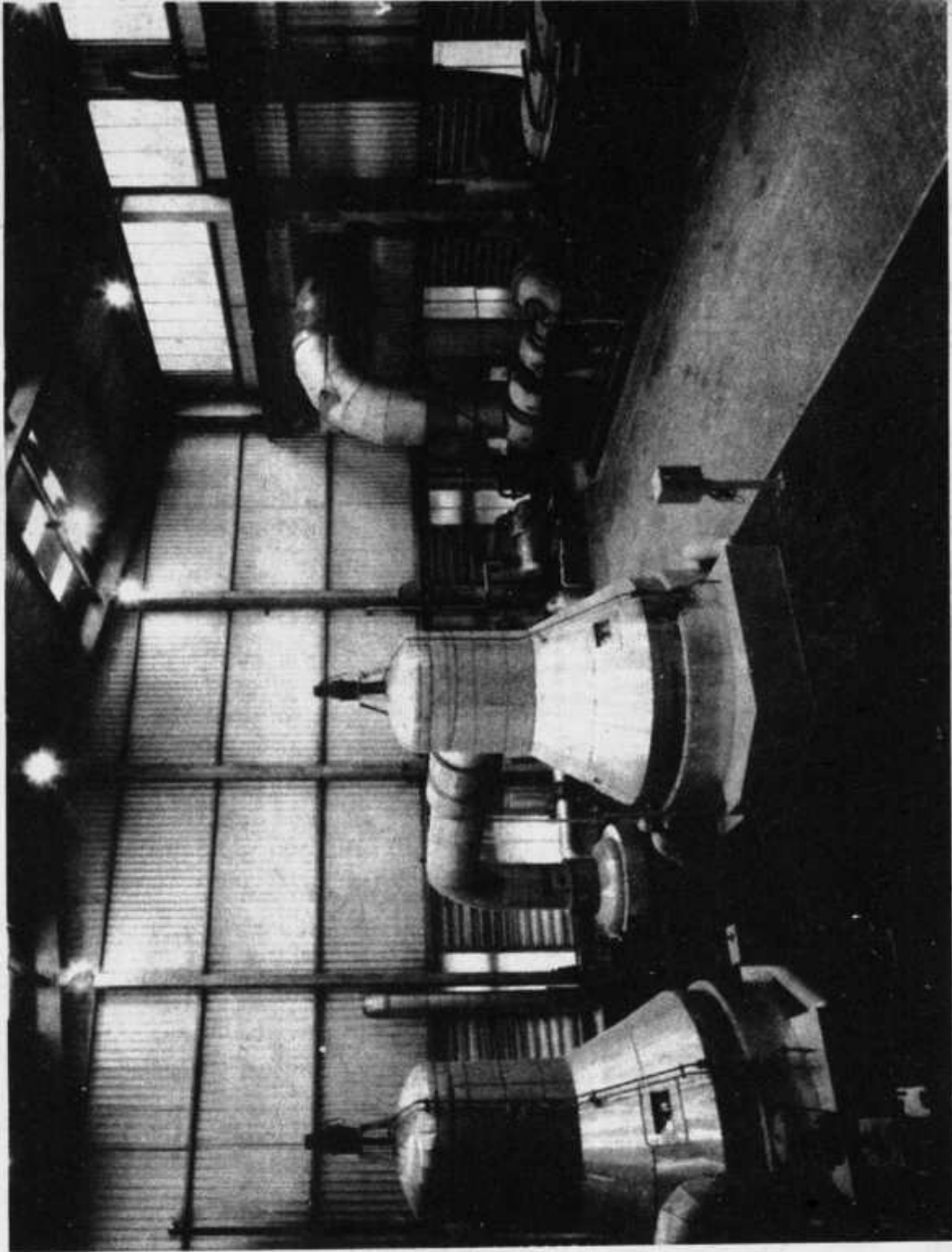


第二、第三个反应式同乘以 $3/2$,然后把三个反应式相加则得:

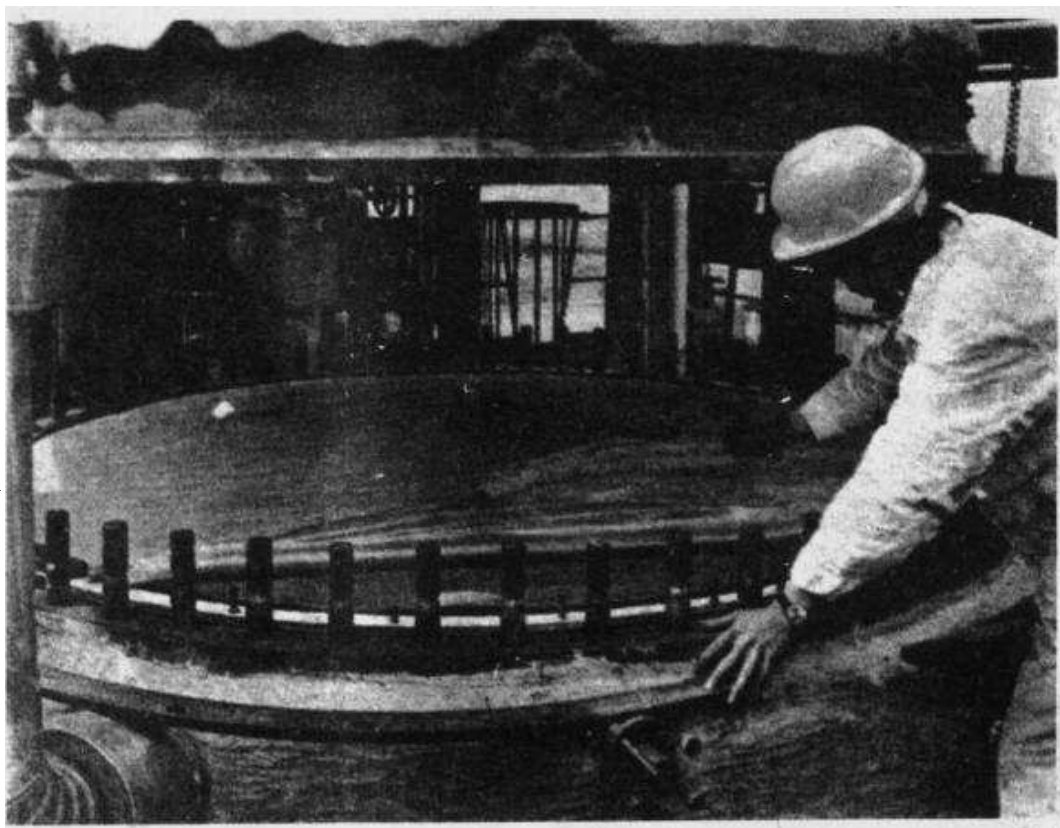


在典型的工业设备中,把空气和10%(体积) NH_3 的混合物在约 $850^\circ C$ 、5个大气压下十分迅速地通过一系列的网(Pt, 10%Rh);为了将不希望的副反应减到最低程度,气体混合物与催化剂接触时间限制在 $\sim 1ms$,转化效率大约为96%(是已知的效率最高的工业催化反应之一);然后使流出的气体通过吸收塔,在大约 $40^\circ C$ 时产生浓度为60%的硝酸水溶液。图片11.2(a)为一个工厂的两个燃烧锅炉装置。此工厂每天生产60%的硝酸520吨。图片11.2(b)为另一个工厂中的Pt/Rh催化剂网层。将Pt与Rh形成合金,可减少在操作条件下催化剂中铂金属的损失。铂的损失随着压力的升高趋于增加。在大气压力下生产每吨 HNO_3 大约损失50-100mg,在10个大气压下损失为每吨250mg,虽然这不是成本的主要部分,但由于这个原因,英国每年将损失大约0.5吨的Pt,而美国每年损失的Pt是此量的两倍多。

在最现代化的氨燃烧工厂,通过蒸馏将生产的60%硝酸水溶液浓缩,但由于在最高沸点有恒沸物($122^\circ C$)形成,使 HNO_3 浓度只能达到68.5%(质量)。用浓 H_2SO_4 逆流脱水或由浓 $Mg(NO_3)_2$ 溶液中蒸馏可使其进一步浓缩到98%。另一个方法是由氨氧化后用理论量的空气和水,在 $70^\circ C$ 和50个大气压下,对

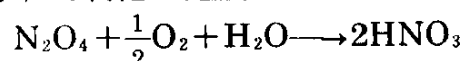


图片 11.2(a) 英国ICI伯灵翰(Billingham)第10号硝酸工厂中的两个燃烧炉/锅炉



图片 11.2(b) 英国润翰(Rainham), 托马斯氮(Thames Nitrogen)的氨化工厂中的Pt/Rh催化剂网。六个网已被卷回, 而露出紧靠着它们下面的一叠网

N_2O_4 进行4小时以上的末级氧化, 可直接得到99%的纯 HNO_3 :



硝酸最大的用途是制取硝酸铵 NH_4NO_3 肥料, 约占用硝酸总产量的80%。许多工厂具有生产2 000吨/日或更多的能力, 必须重视生产容易运输的 NH_4NO_3 (例如使其变成直径大约为3mm的颗粒); 通常加入大约1%的“调节剂”来改善贮存和运输性质。 NH_4NO_3 对热不稳定, 分解时能发生爆炸。由于这个原因, 中和阶段的温度限制在140℃, 并且严格控制pH值。许多无机物如氯化物、铬酸盐、次磷酸盐、硫代硫酸盐以及粉末状的金属(如Cu、Zn、Hg)可加速 NH_4NO_3 的分解。在中和时也必须严格除去有机物(油、纸、纤维、木屑等等)。因为这些物质的氧化释放额外的热量。实际上, 自50年代中期以来, 将燃料油和 NH_4NO_3 粉末混合在采矿和采石场施工中大量用作直接炸药。现在用于此目的的 NH_4NO_3 占产量的15%。

大约5%—10%的HNO₃用于制取环己酮,这是制己二酸和ε-己内酰胺的原料,它们分别是尼龙-6.6和尼龙-6的单体。另外5%—10%的HNO₃用于其他的有机硝化反应形成硝化甘油、硝化纤维素、三硝基甲苯以及大量其他的有机中间体。次要的用途(仍然消耗大量的酸)包括不锈钢的酸浸洗、金属的酸洗以及用作火箭燃料中的氧化剂。在欧洲处理磷酸盐矿石过程中有时用硝酸,形成硝基磷酸盐肥料,其理想的化学方程式为:



另一个重要的用途是制取硝酸盐(非NH₄NO₃)而用于炸药、火箭燃料以及烟火制造,典型的例子有:

炸药: 黑色火药, KNO₃/S/C粉(经常用Si粉增加其效力)

白色烟剂: ZnO/CaSi₂/KNO₃/C₂Cl₆

燃烧剂: Al/NaNO₃/甲基丙烯酸甲酯/苯

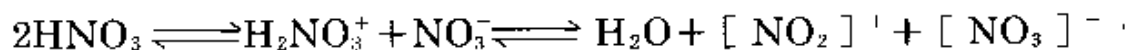
局部热源: Al/Fe₂O₃/Ba(NO₃)₂; Mg/Sr(NO₃)₂/SrC₂O₄/聚硫橡胶

照相闪光灯: Mg/NaNO₃

照明弹(照明可长达10分钟): Mg/NaNO₃/CaC₂O₄/聚氯乙烯/清漆;
Ti/NaNO₃/熟炼过的亚麻油。

有色照明弹: Mg/Sr(NO₃)₂/氯化橡胶(红); Mg/Ba(NO₃)₂/氯化橡胶(绿)。

此外,液体HNO₃发生自身离子化离解,其离解程度比任何其他名义上共价的纯液体(参看BF₃·2H₂O § 6.7.1)都大;最初发生自动质子迁移,继而迅速失去水,而H₂O又能和更多的HNO₃分子反应:



这些平衡状态引起各物种之间N原子的迅速交换,并且在HNO₃、[NO₂]⁺和[NO₃]⁻的加权平衡位置仅能看见一个单一的¹⁵NNMR信号。这些平衡也是造成“纯”(化学计量)液体高电导率的原因(表11.13),并且在硝酸以及它的非水溶液的化学反应中也是一个重要的因素。

HNO₃-H₂O相图表明有两种水合物。HNO₃·H₂O熔

点 -37.68°C 和 $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 熔点 -18.47°C 。从硝酸的 $6-16\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液中, 可把半水合物 $2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 萃取到苯或甲苯中, 并已知有二聚体水合物 $2\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 可是还不能把它们结晶出来。正如所料, 两种水合物的晶状结构受氢键控制, 例如一水合物是 $[\text{H}_3\text{O}]^+ [\text{NO}_3]^-$, 图11.15表示的结构中的皱纹层, 包括锥形 $[\text{H}_3\text{O}]^+$, 用氢键与 $[\text{NO}_3]^-$ 平面结合, 致使每个离子有三个氢键。三水合物形成更复杂的三维氢键键合的骨架结构(也可参看下面酸式硝酸盐的结构)。

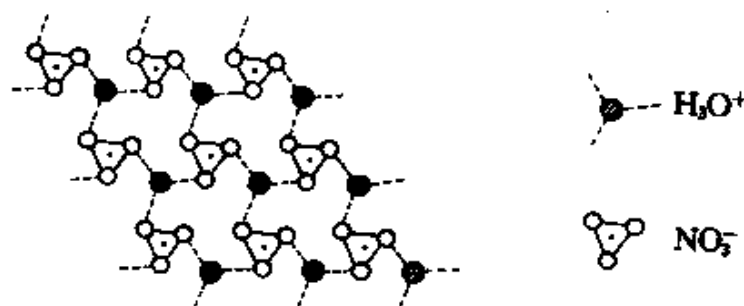
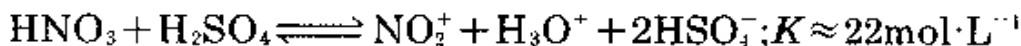


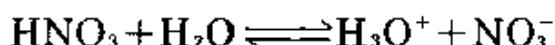
图 11.15 硝酸一水合物的皱纹层状结构, 此图表示出锥形 H_3O^+ 与 NO_3^- 平面用氢键结合

硝酸的溶液化学是十分多变的, 其氧化还原数据列于表11.4和图11.7中。在稀溶液中($<2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 硝酸大量地离解为离子, 并在它和金属、氧化物、碳酸盐等等的反应中表现为强酸。较浓的水溶液是强氧化剂, 除了Au、Pt、Rh和Ir以外, 能侵蚀大多数金属。可是有些金属在较低浓度下反应变成钝态, 可能因为形成氧化物薄膜(例如Al、Cr、Fe、Cu)。王水(浓盐酸和浓硝酸按体积大约为3:1的混合物)更具有腐蚀性, 由于形成游离的 Cl_2 和 ClNO 以及有较强配合能力的 Cl^- , 长期以来已知它能溶解金和铂两种金属而得名。在浓硫酸中硝酸化学是由亚硝鎓离子的存在所控制:



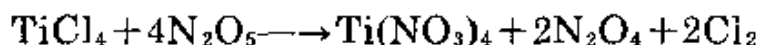
这样的溶液在重有机化工中广泛地用于芳族硝化。

曾研究过用无水硝酸作为非水离子化溶剂, 如果不产生 NO_2^+ 或 NO_3^- 离子⁷³, 盐类在其中就会相当难溶。向硝酸中加水, 最初因抑制前面已提到的自动质子迁移反应会使其电导率减小。例如, 在 -10°C 、1kg HNO_3 中加水1.75摩尔(82.8% N_2O_5)时, 电导率由 $3.67 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 减小到最小值 $1.08 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。再加水电导率又升高, 这是由于根据酸、碱平衡:



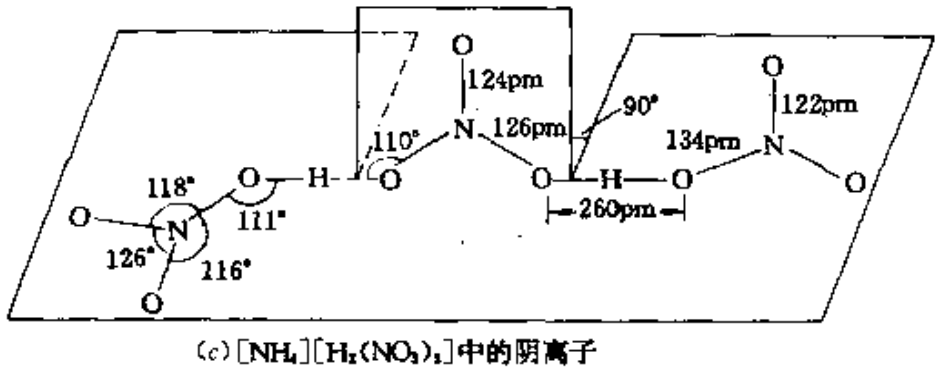
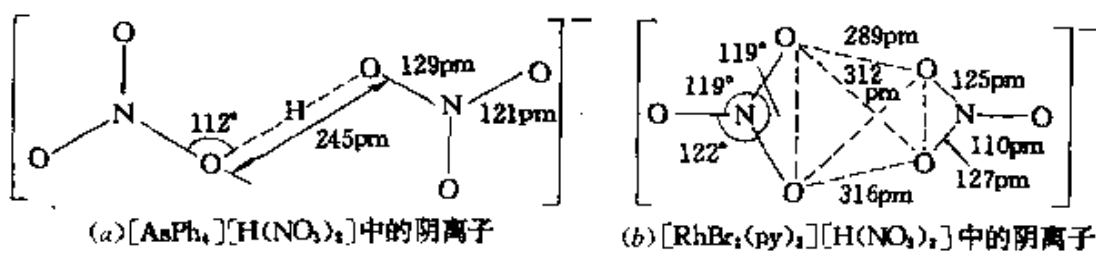
增加了水合氢离子。在无水 HNO_3 中, Raman光谱和电导率的测定表明, N_2O_4 几乎完全电离形成 NO^+ 和 NO_3^- 。这样的溶液无证据表明有 N_2O_4 、 NO_2^+ 或 NO_2 物种⁶⁹。 N_2O_5 也极易溶于无水硝酸, 并完全电离为 $\text{NO}_2^+ \text{NO}_3^-$ 。

硝酸盐可通过酸的适当中和作用而制得, 可是有时它是从水溶液中结晶出来的水合物。无水硝酸盐和硝基配合物最好的制法常常是用含有 N_2O_4 的给予体溶剂(§ 11.3.6)。液体 N_2O_5 和金属氧化物及氯化物的反应也可制取无水硝酸盐, 例如:



许多硝酸盐是主要的商业物资, 都放在适当的金属标题下(如 NaNO_3 、 KNO_3 、 NH_4NO_3 等)论述。此外, 已知各种化学式为 $\text{M}[\text{H}(\text{NO}_3)_2]$ 和 $\text{M}[\text{H}_2(\text{NO}_3)_3]$ 的二硝酸一氢盐和三硝酸二氢盐, M 为大的阳离子如 K Rb Cs NH_4 或 AsPh_4 。在 $[\text{AsPh}_4][\text{H}(\text{NO}_3)_2]$ 中, 两个同一平面的 NO_3^- 由一个短的氢键键合, 如下图(a)所示, 而 $[\textit{trans}-\text{RhBr}_2(\text{py})_4][\text{H}(\text{NO}_3)_2]$ 以4个氧原子组成的稍变形的四面体为特征, 在四面体中 H 原子的位置不清楚(结构b)。 $[\text{NH}_4][\text{H}_2(\text{NO}_3)_3]$ 中有一个更大的氢键体系, 在该体系中由一个 NO_3^- 离子以直角对称的方式把两个在同一平面的 HNO_3 分子桥连在一起, 如图(c)所示。

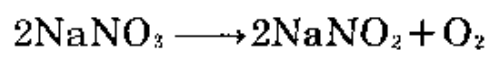
⁷³ W.H.Lee, Nitric acid, Chap. 4 in J.J.Lagowski(ed.), *The Chemistry of Non-aqueous Solvents*, Vol.2, pp. 151—89, Academic Press, New York, 1967.



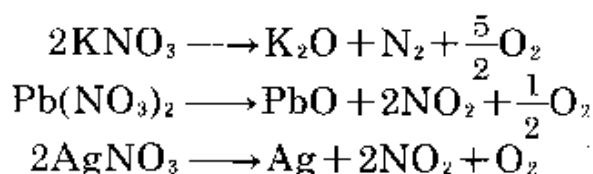
如同其他的含氧酸盐那样，硝酸盐的热稳定性随金属的碱性而显著变化，且热分解产物也各不相同⁷⁴。例如IA族和IIA族金属的硝酸盐由于它们的热稳定性和低熔点(特别是混合物)可用作熔融的盐浴。代表性的熔点数值和分解温度(分解出的O₂的压力达到1atm时的温度T_d)如下：

M	Li	Na	K	Rb	Cs	Ag	Tl
MNO ₃ 的熔点/°C	255	307	333	310	414	212	206
T _d /°C	474	525	533	548	584	—	—

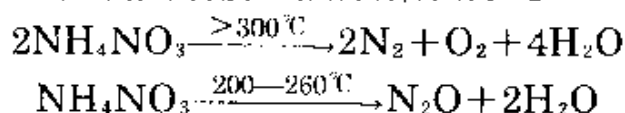
如果硝酸盐在所用温度下是不稳定的，则热分解产物或是亚硝酸盐或是氧化物(如果氧化物也不稳定则热分解产物为金属)：



⁷⁴ B.O.Field and C.J.Hardy, Inorganic nitrates and nitrate-compounds. *Q.Rev.*18, 361—88(1964).



正如前面几节中所指出的, NH_4NO_3 在高温下或使用引爆剂时能猛烈爆炸, 但也可控制其缓慢地热分解形成 N_2O :



有机物或其他能还原的物质存在, 也显著影响硝酸盐的热稳定性, KNO_3 用于火药已有若干世纪的历史 (§ 15.1.1)。

硝酸根基像亚硝酸根基是通用的配位体, 已知有许多配位方式的硝酸基配合物⁷⁵。“非配位的” NO_3^- 离子(与 BF_3 、 BO_3^{3-} 、 CO_3^{2-} 等为等电子体)为平面形, 其 N—O 距离接近 122 pm; 在 AgNO_3 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 中 N—O 距离分别增加到 126 pm 和 127 pm。最常见的配位方式是对称双齿配位(图 11.16(a)), 可是也有非对称双齿配位(b), 在极限情况下, 也有单齿配位(c)。成桥方式有顺式—顺式构型(d)(以及反式—反式类似物), 此外还有一个 O 原子桥连 2 个甚至 3 个金属原子的几何构型(e), (f)。有时同一化合物有一个以上的配位方式。

在有 1—6 个硝酸根离子配位于中心金属的配合物中, 已观察到对称双齿配位(a), 例如 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ 、 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ 、 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{OPMe}_3)_2]$ 、 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$, 其中 6 个配位氧原子几乎是有规则的八面体形(图 11.17(a))。 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{bipy})_2]$ 、 $[\text{Ti}(\text{NO}_3)_4]$ 、 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$ 和 $[\text{Sn}(\text{NO}_3)_4]$ 中存在围绕金属的十二面体配位; $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ 中 5 个双齿硝酸根基为三角双锥形, 使铈的配位数为 10(图 11.17(b))。

⁷⁵ C. C. Addison, N. Logan, S. C. Wallwork, and C. D. Garner, Structural aspects of coordinated nitrate groups, *Q. Rev.* 25, 289—322 (1971).

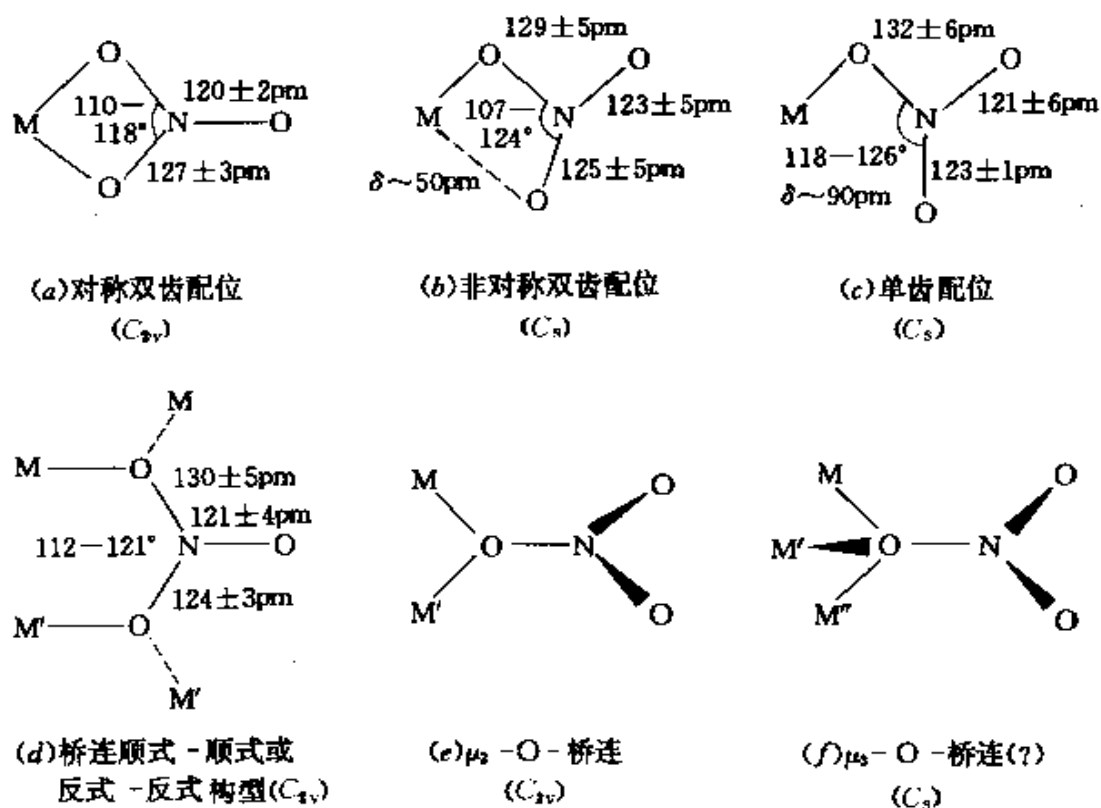


图 11.16 硝酸根基的配位几何构型。图中表示出原子间距离和角度, 更多的结构细节在参考文献75中可查到

$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ 和 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ 以及许多镧系元素和铀酰 $[\text{UO}_2]^{2+}$ 配合物, 其形状接近正二十面体形配位(图6.1), 由12个O原子围绕金属。因此中心金属大小似乎不一定是主要因素。

注意到在高自旋 d^7 配合物 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 中(图11.17(c))为非对称双齿配位(图11.16(b)), 在 $[\text{SnMe}_2(\text{NO}_3)_2]$ 以及某些 Cu^{II} 的化学式为 $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ 的配合物中, 也是非对称双齿配位, L为 MeCN , H_2O , py 或 $2\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N}$ (α -吡考啉)。 $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ 为单齿配位的例子(见图11.18), 属于单齿配位的例子还有 $\text{cis}-[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{OSMe}_2)_2]$ 、 $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{NO}_3)]$ 、 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 、 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 以及某些 Cu^{II} 配合物如 $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$, L为吡啶N-氧化物或1,4-二氮杂环庚烷。在这些高度配位的后

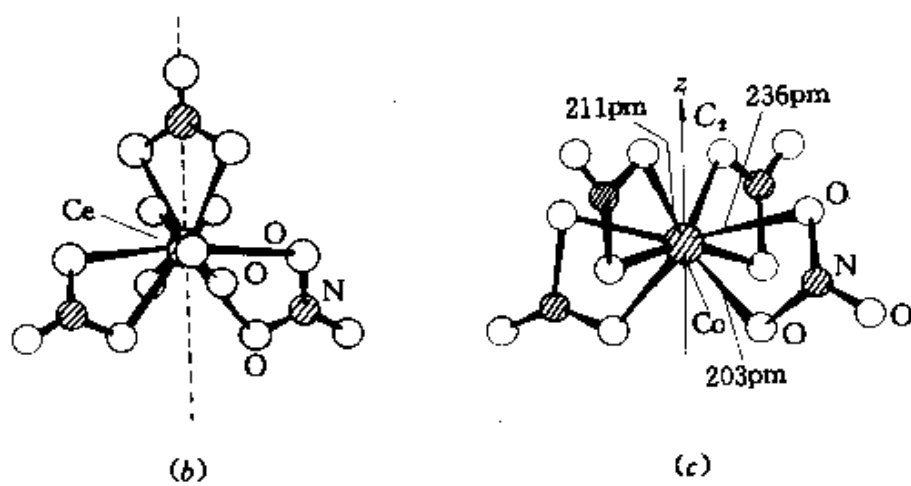
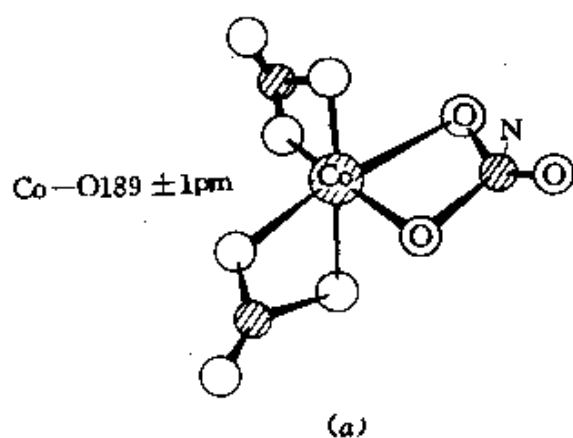


图 11.17 (a) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, (b) $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, (c) $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_8]^{2-}$ 的结构

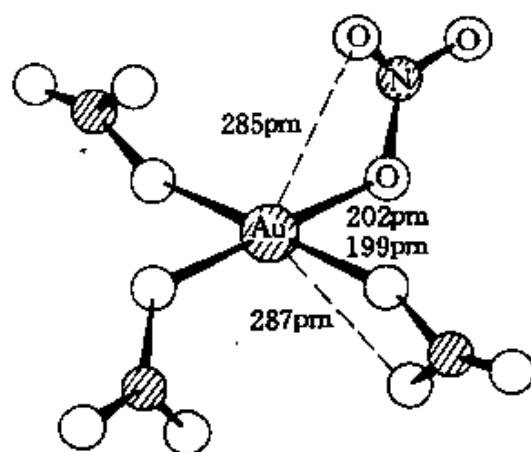


图 11.18 $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ 的结构

过渡金属配合物中,看来是由于位阻效应和配位位置的有限利用率,把每个硝酸根基限制在一个配位位置上。当有较多的配位位置可利用时,如像在 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 和 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 中,或当其配位体体积较小时,如像在 $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ 中,L为 H_2O 、 MeCN 或 MeNO_2 ,硝酸根基则变为双齿桥连(图11.16方式(d))。双齿桥连的例子还有 $\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$,在此配合物中形成更大的桥连硝酸根基的网络,如图11.19所示。有单个氧原子桥连方式(e)出现在 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{py})_2]$ 中(图11.20),在 $[\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6]$ 中

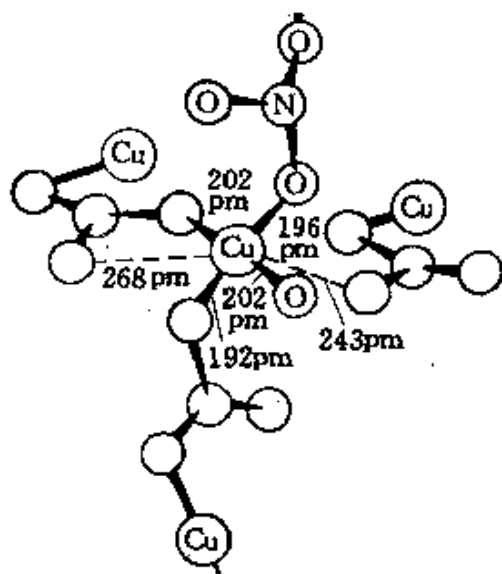


图 11.19 $\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的结构

可能有三重桥(f),不过这种结构有些不可靠,有待更精确些。最后已证明⁹¹独特的化学式为 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4]$ 的黄色溶剂化物实际上是 $[\text{N}_4\text{O}_6]^{2+}[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]_2^-$ 。每个阴离子有4个对称的双齿配体 NO_3 基,其中配位O原子位于三角十二面体的角上,像通常在四硝酸根基物种中所遇到的一样(N—O, 120pm, N—O(Fe)127pm; O—N—O角 113.4° , O—Fe—O角 60.0°)。 $[\text{N}_4\text{O}_6]^{2+}$ 阳离子是由3个NO基以241到278pm(图11.21)的距离围绕着中心平面形的硝酸根基(N—O 123pm)构成;在NO基中原子间距离是很短的

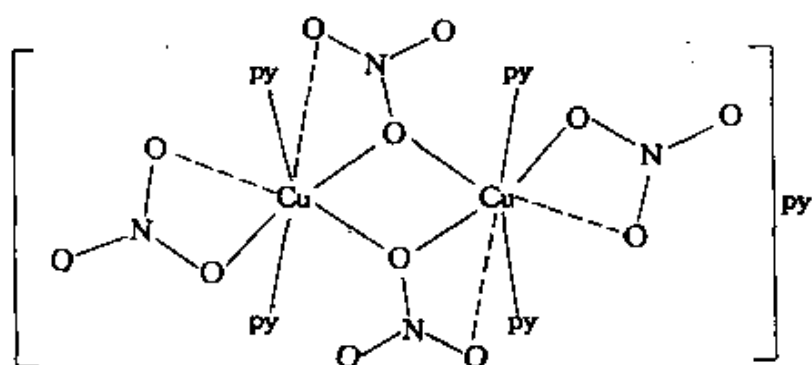


图 11.20 $[Cu(NO_3)_4(py)_4] py$ 的中心对称二聚物示意图。两个桥连硝酸根基分别通过单个O原子与2个Cu原子配位；二聚物在每个Cu上还有一个不对称双齿硝酸根基

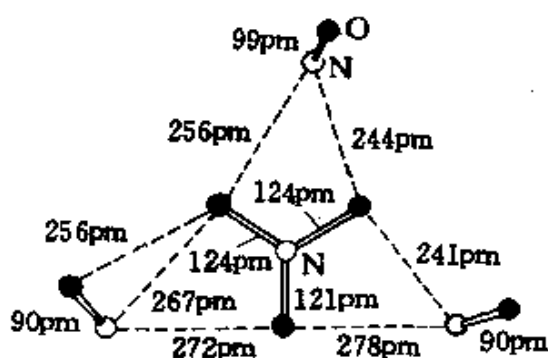


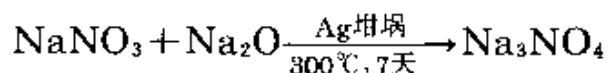
图 11.21 $[N_4O_6]^{2+}$ 阳离子结构

(90—99pm), 这意味着是 NO^+ , 而它们到中心 NO_3 基的距离稍小于N和O的van der Waals半径的总和。

正(原)硝酸盐 M_3NO_4

没有和正磷酸 H_3PO_4 (§ 12.3.6)相似的游离酸 H_3NO_4 , 但最近通过在高温下的直接反应而制得了碱金属正硝酸盐 Na_3NO_4 和 K_3NO_4 , 例如⁷⁶:

⁷⁶ M. Jansen, Crystal structure of Na_3NO_4 , *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **18**, 698(1979). For prep. see M. Jansen, *ibid.* **16**, 534(1977).



此化合物为白色晶体,对大气潮气和 CO_2 十分敏感:



X-射线结构分析证明: NO_4^{3-} 离子为规则 T_d 对称构型, N—O 距离 (139pm) 出人意料的小。这表明显著的极性相互作用叠加在 N—O 单键上, 因为 N 的 d_x 轨道能量太高, 以致不能对多重共价键有真正的贡献。这进一步表明在解释它与等电子的含氧酸根离子 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 中原子间距短的事实时, 也不必要援引 $d_x - p_x$ 相互作用来说明。

第 12 章

磷

12.1 引 言

磷化学的范围极广,已超越了传统的无机化学界限,这不仅是因为它有形成无数共价“有机磷”化合物的倾向,而且也由于在所有有生命物质的生物化学中,磷起着许多关键作用。1669年由炼丹士Hennig Brandt首次分离出磷。他先使尿腐败若干天,然后将其浓缩为糊状物,在上述过程中,有令人不愉快的难闻气味。接着再将糊状物在高温下减压蒸馏,在水下冷凝蒸气,得到白色蜡状的单质磷。将它暴露在空气中在暗处会发光¹。1680年Robert Boyle把上述方法加以改进,并在此后的数年中制得了磷的氧化物和磷酸。他把磷元素称之为“空气夜光虫”,但不久普遍地接受磷这个名称(希腊文 $\phi\omega\varsigma$ phos, 光;希腊文 $\phi\omega\rho\omicron\varsigma$ phoros, 带来)。正如“磷化学时间表”专栏所表明的,磷可能是元素中唯一的首先从动物(人类)尿中,然后从植物中分离出来的元素,而在一个世纪之后才在矿石中辨认出磷。

磷化学的许多方面与氮的关系如同硫相对于氧所处的状态。例如, N_2 和 O_2 是双原子气体,而P和S有许多同素异形体,这反映它们采取不同的连接方式。另一方面,尽管P和S有与C、N和O形成多重键的能力,但不如N那样容易生成(§ 11.2.4),而形成延续—P

¹ M.E.Weeks, *Discovery of the Elements*, Journal of Chemical Education Publ., Easton, Pa., 1956; Phosphorus, pp.109—39.

—O—P—O—网络和—S—O—S—O—键的能力较大,把N和P的

6 C	7 N	8 O
14 Si	15 P	16 S
32 Ge	33 As	34 Se

氧化物和含氧阴离子进行比较,可充分说明上述情况。虽然已知有些化合物中N的形式氧化态为+5,但由于未制得与 PF_5 和 PCl_5 类似的简单的“单键”物种 NF_5 和 NCl_5 ,则“价扩大”是周期表中第一和第二周期元素之间的另一不同点。这对P(和S)但不是对N(或O)成键可利用3d轨道找到了解释。对烯烃合成最重要的Wittig反应(§ 12.3.8)是这种性质的另一种表现形式。关于更大范围的主族趋向的讨论,其中包括N和P与其他第V族元素As、Sb、Bi的比较,推迟到下一章(§ 13.2.3)。

磷化学时间表

磷化学时间表

- 1669年 H.Brandt 从尿中分离出磷。
- 1680年 R.Boyle改进分离磷的方法,同时他提出磷的磷光现象必须要有空气存在。
- 1688年 B.Albino首先从植物界检测出磷。
- 1694年 R.Boyle首先制得 P_4O_{10} 和 H_3PO_4 。
- 1769年 J.G.Gahn和C.W.Scheele证明磷是人类和动物骨骼的必不可少的组成部分,从而揭示肥料的丰富来源。
- 1779年 J.G.Gahn首先在矿物(磷氯铅矿——铅的磷酸盐)中发现磷;接着T.Bergman和J.L.Proust在含磷更多的磷灰石中发现磷。
- 1783年 P.Gengembre首先制得 PH_3 (1786年R.Kirwan也独立地制得了 PH_3)。
- 1808年 J.L.Gay Lussac和L.J.Thenard(以及H.Davy)制得 PCl_3 和 PCl_5 。
- 1811年 N.L.Vauquelin从脑髓脂肪中分离出第一个有机磷化合物(Lecthucin),在1850年Gobbley把它称为磷脂。
- 1816年 P.L.Dulong首先清楚地证明存在两种P的氧化物。
- 1820年 J.L.Lassaigne第一个合成有机磷化合物,他从 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{ROH}$ 制得烷基亚磷酸盐。
- 1833年 在J.J.Berzelius通过加热制得焦磷酸之后,T.Graham把磷酸盐分为三类——正、焦和偏,不久,他成为化学会第一任主席。

- 1834年 F.Wöhler和J.von Liebig制得 $(\text{PNCl}_2)_n$ (原先用 $\text{P}_3\text{N}_2\text{Cl}_5$ 式子表示)。
- 1843年 J.Murray取得生产“超磷酸盐”肥料的专利(他创造这个名称是由于它是 H_2SO_4 作用在磷酸盐矿石上的产物)。
- 1844年 A.Albright开始在英格兰生产用于火柴的单质磷;1844年产量为0.75吨,1851年为26.5吨。
- 1845年 T.Fleitmann和W.Henneberg制得多磷酸。
- 1848年 A.Schrö tter发现红(无定形)磷。
- 1850年 首次用“湿法”大量生产磷酸。
- 1868年 E.F.Hoppe Seyler和F.Miescher从兔子细胞中分离出第一个核酸“核素”。
- 1880年 A.Glatzel提出四偏磷酸根阴离子现代环状结构式(1937年L.Pauling和J.Sherman明确证实了偏磷酸盐的环状结构)。
- 1888年 J.B.Readman(Edinburgh)提出制取P的电热法。
- 1898年 H.Sevene和E.D.Cahen在法国发明“在任何地方都擦得着的”火柴(在此以前Lundström兄弟于1855年展出“安全火柴”,1812年F.Derosne发明了第一个含P摩擦火柴)。
- 1929年 C.H.Fiske和Y.Subbarow发现在肌肉纤维中的三磷酸腺甙(ATP)。大约20年之后才由A.Todd(获得1957年诺贝尔奖)和其他人合成ATP。
- 1932年 G.Embden和O.Meyerhof解释糖原酵解过程,紧接着在1937年A.Krebs阐明葡萄糖氧化过程,此二过程证实P化合物直接参与许多生物化学反应。
- 1935年 通过 ^{32}P 的(n,p)反应制得具有放射性的 ^{32}P 。
- ~1940年 高聚磷酸酯(核酸)存在于所有细胞中,并认为是染色体的基本组成部分。
- 1951年 W.C.Dickinson测得第一个 ^{31}P NMR化学位移(POCl_3 、 PCl_3 和 PBr_3 以 H_3PO_4 水溶液为基准)。
- 1952年 在美国用多磷酸盐作洗涤剂全面取代作为主要洗涤剂的肥皂(1955年采用带有多磷酸盐的高效液体洗涤剂)。
- 1953年 F.H.C.Crick, J.B.Watson和M.H.F.Wilkins(以及Rosalind Franklin)证实核酸的双螺旋形结构(获1962年诺贝尔奖)。
- 1960年 R.S.Berry引入“假旋转”概念来解释三角双锥形 PF_5 (以及 SF_4 、 ClF_3)立体化学的非刚性。由于经过四方锥形中间物的相互转

换,5个F原子是等效的(1953)。

- 1961年 A.B.Burg制得第一个2配位的P化合物($\text{Me}_3\text{P}=\text{PCF}_3$)。
T.E.Gier制得第一个1配位的P化合物($\text{HC}\equiv\text{P}$)。
- 1966年 G.Märk制得第一个杂环芳香族吡啶类似物($\text{Ph}_3\text{C}_5\text{H}_2\text{P}$),1971年A.J.Ashe制得起始化合物 $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$ 。
- 1979年 G.Wittig由于他的Wittig反应的产生而分享诺贝尔化学奖(1953年与G.Geissler首先发表)。

由于在化学工业中磷及其化合物十分重要,关于它们的制备和应用的一些书和评论是可以利用的^{2-6d}。它们的某些用途反映如

² J.Emsley and D.Hall, *The Chemistry of phosphorus*, Harper & Row, London 1976, 534 pp.

³ A.D.F.Toy, *phosphorus Compounds in Everyday Living*, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1976, 238 pp.

⁴ H.Harnish New developments in the field of the preparation and uses of inorganic phosphorus products, *pure Appl. Chem.* **44**, 439—57(1975)(in German).

^{4a} V.I.Kosyakov and I.G.Vasileva, Phosphorus rings, clusters, chains, and layers, *Russian Chem. Rev.***48**, 153—61(1979).

⁵ D.E.C.Corbridge, *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry, and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1978, 464 pp.;2nd edn., 560 pp.,1980.

⁶ A.F.Childs, Phosphorus, phosphoric acid, and inorganic phosphates, in *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, (R.Thompson, ed.),pp.375—401, The Chemical Society, London, 1977.

^{6a} *Proceedings of the First International Congress on Phosphorus Compounds and their Non fertilizer Applications, 17-21 October 1977 Rabat, Morocco*, IMPHOS(Institut Mondial du phosphat), Rabat, 1978, 767 pp.

^{6b} L.D.Quin and J.D.Verkaide (eds.), *Phosphorus Chemistry: Proceedings of the 1981 International Conference*, ACS Symposium Series No. 171, 1981, 640 pp.

^{6c} E.C.Alyea and D.W.Meek (eds.), *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes*, ACS Symposium Serles No. 196, 1982, 421 pp.

^{6d} H.Goldwhite, *Introduction to phosphorus Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1981, 113 pp.

下事实,即对所有的植物和动物的生长和发育,P是一个极其主要的成分,因而是许多肥料的重要组分。能量传递过程(如光合作用)(§ 5.3.4)、新陈代谢、神经功能和肌肉动作、遗传(借助于DNA, § 12.3.6)以及骨骼和牙齿的形成都和P的化合物有关^{7,7a}。

12.2 元 素

12.2.1 丰度和分布

在地球外壳岩石中,按照丰度顺序排列P是第七位元素,有的地方P含量可达约1120ppm(对照H~1520ppm, Mn~1060ppm),虽然还原性的磷化物矿石磷酸镍陨石(Fe, Ni)₃P出现在大多数铁陨石中,但所有已知的地球上的矿石都是偏磷酸盐。已对大约200种晶状磷酸盐矿石进行了描述,但最大量的P是以简单矿物系磷灰石的形式存在,并且这类矿石在工业上是重要的一类,其他类型的矿石则是少见的。磷灰石(§ 12.3.6)理想化的通式为 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$,也就是 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$,常见的是氟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$,氯磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 和羟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 。此外还有大量无定形磷酸盐矿石——磷钙石,其成分与氟磷灰石相近⁷。这些矿床如表12.1所指出的广泛分布遍及世界,并且储量足够使用几个世纪。利用现代技术,工业用磷酸盐矿石中磷酸盐的含量普遍地降到(72±10)% BPL[即“bone phosphate of lime”, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$],相当于(33±5)% P_4O_{10} 或12%—17% P。美国是主要生产国,1975年佛罗里达矿独自生产世界总产量的三分之一。摩洛哥是最大的输出

⁷ J.R.van Wazer (ed.), *phosphorus and its Compounds*, Vol. 2, *Technology, Biological Functions and Applications*, Interscience, New York, 1961, 2046 pp.

^{7a} F.H.Portugal and J.S.Cohen, *A Century of DNA. A History of the Discovery of the Structure and Function of the Genetic Substance*, MIT Press, Littleton, Mass., 1977, 384 pp.

国, 主要输出到英国和那些已没有足够储量的欧洲大陆^①。每年磷酸盐矿石的世界产量在11 000万吨上下, 这相当于大约1 500万吨的P (§ 12.2.3)。

表 12.1 磷酸盐矿石估计储量(按所含P的十亿吨计)^②

洲 名	主 要 区 域	储量/10 ⁹ 吨P
非 洲	摩洛哥、塞内加尔、突尼斯、阿尔及利亚、撒哈拉、埃及、多哥、安哥拉、南非	3.5
北美洲	美国(佛罗里达、佐治亚、卡罗来那、田纳西、爱达荷、蒙大拿、犹他、怀俄明)、墨西哥	1.4
南美洲	秘鲁、巴西、智利、哥伦比亚	0.2
亚洲/中东	苏联(科拉半岛、哈萨克斯坦、西伯利亚)、约旦、以色列、沙特阿拉伯、印度、土耳其	0.4
大洋洲	昆士兰、瑙鲁、马卡蒂(Makatea)	2
总 计		5.7

磷也存在于所有有生命的物质中, 当前对磷酸盐循环, 包括磷肥的大量应用, 人们有很大的兴趣^{8-10, 10a}。通过环境的磷迁移不同于其他生命所必需的非金属(H、C、N、O和S)的迁移。因为它没有

① 摩洛哥磷酸盐矿石价格稳定在每吨12美元(70%—72% BPL)已有几年, 1973年7月急剧上升到每吨40美元, 到1975年前达到每吨65美元, 但接着明显下跌, 因而在欧洲磷化合物的经济状况好转。

⁸ B.H.Svensson and R.Söderlund(eds.), *Nitrogen, Phosphorus, and Sulfur—Global Biogeochemical Cycles*, SCOPE Report, No.7, Sweden 1976, 170 pp.; also SCOPE Report No. 10 on Environmental Issues, Wiley, New York, 1977, 220 pp.

⁹ J. Emsley, Phosphate Cycles, *Chem. Br.* 13, 459—63, 1977.

¹⁰ E.J.Griffith, A.Beeton, J.M.Spencer, and D.T.Mitchell (eds.), *Environmental Phosphorus Handbook*, Wiley, New York, 1973, 718 pp.

^{10a} Ciba Foundation Symposium 57 (New Series), *Phosphorus in the Environment: Its Chemistry and Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1978, 320 pp.

能经由大气循环的挥发性化合物,而是经过两个迅速的生物循环(数周或数年)加到一个更慢的初级无机循环(数百万年)上,如图12.1所示:

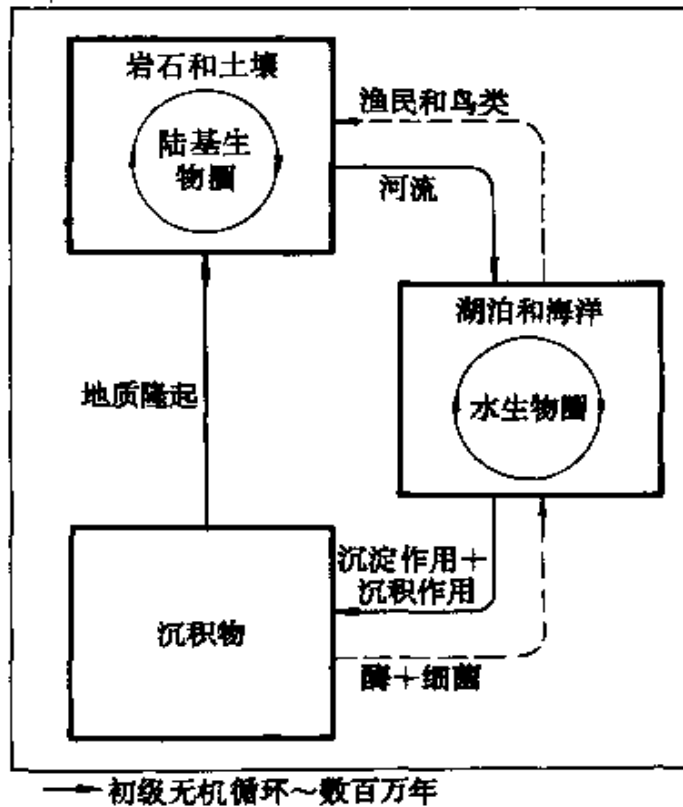


图 12.1 磷循环

在无机循环中,磷酸盐通过风化作用由火成岩或沉积岩中缓慢地浸出,通过河流迁移到湖泊和海洋,并以难溶金属磷酸盐的形式沉降或加入水生动物食物链。金属磷酸盐的溶解度显然依赖pH、含盐量、温度等等,但在中性溶液中 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (溶度积约为 $10^{-29} \text{mol}^5 \cdot \text{L}^{-9}$)可能首先沉出,然后逐渐变为更难溶解的羟基磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$,最后转变为最难溶解的氟代磷灰石(溶度积 $\sim 10^{-60} \text{mol}^9 \cdot \text{L}^{-9}$)。接着发生沉积作用,最终以地质年代的速度上升形成新的陆地。某些关于所涉及的实际浓度的概念,也许是根据以下事实而得到的,即在海水中每一百万个水分子有一个磷酸根;在含盐量为3.3%、pH为8和 22°C 时,87%的无机磷酸盐

以 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 形式存在, 12% 以 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 形式存在, 1% 以 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 形式存在。而 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 物种中99.6% 与非 Na^+ 阳离子配合¹¹。

第二个生物循环是由在所有生命过程中起关键作用的磷酸盐, 尤其是有机磷酸盐引起的。例如有机磷酸盐并入骨骼的DNA和控制细胞再生过程的RNA(§ 12.3.6)结构中。在许多新陈代谢和能量传递过程中, 有机磷酸盐是以三磷酸腺苷(ATP)或其他类似的化合物的形式存在。另一个作用仅限于较高的生命形式, 即磷酸钙用于构成骨骼和牙齿。牙齿的珐琅质几乎是纯的羟基磷酸钙, 并且它的抗齿龋的能力通过 F^- (氟化作用)取代 OH^- 形成更坚固、更难溶的 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ 而增强。虽然许多结晶学家赞成骨骼是以羟基磷酸钙和碳酸盐——磷灰石无机碳酸磷灰石 $[(\text{Na}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})]$ 的同晶型溶液作为主要结晶物相, 带有极少或没有无定形物质; 但一般认为骨骼中主要的无机相是羟基磷灰石和无定形磷酸盐。未成熟的骨骼中还含有透钙磷石 $[\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 和水合磷酸八钙 $[\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 这种磷酸盐基本上是由磷灰石与(001)平行取向的水交替层构成的¹¹。

陆基磷酸盐循环如图12.2所示⁹, 在无名称的土壤中, 磷酸盐的量通常很小, 且保持相当稳定, 因为它是以 Ca^{II} 、 Fe^{III} 和 Al^{III} 难溶盐的形式存在。为了能被植物所利用, 磷酸盐必须释放可溶的 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 阴离子, 此种形式可被植物的根吸收。虽然酸性土壤环境便于磷酸盐的吸收, 但磷作为养分, 对于正在生长的植物常供应不足, 所开采的磷酸盐大部分预定作为肥料, 在技术先进的国家, 占磷酸盐矿石的75%, 在较落后的以农业为基础的国家可超过90%。不过所有的事物都要有节制: 由于在排放的水中含洗涤剂 and 未处理的污水会使天然水过肥, 导致藻类和较高级植物的过度

¹¹ E.T.Degens Molecular mechanisms on carbonate, phosphate, and silica deposition in the living cell, *Topics in Current Chem.* **64**, 1—112(1976).

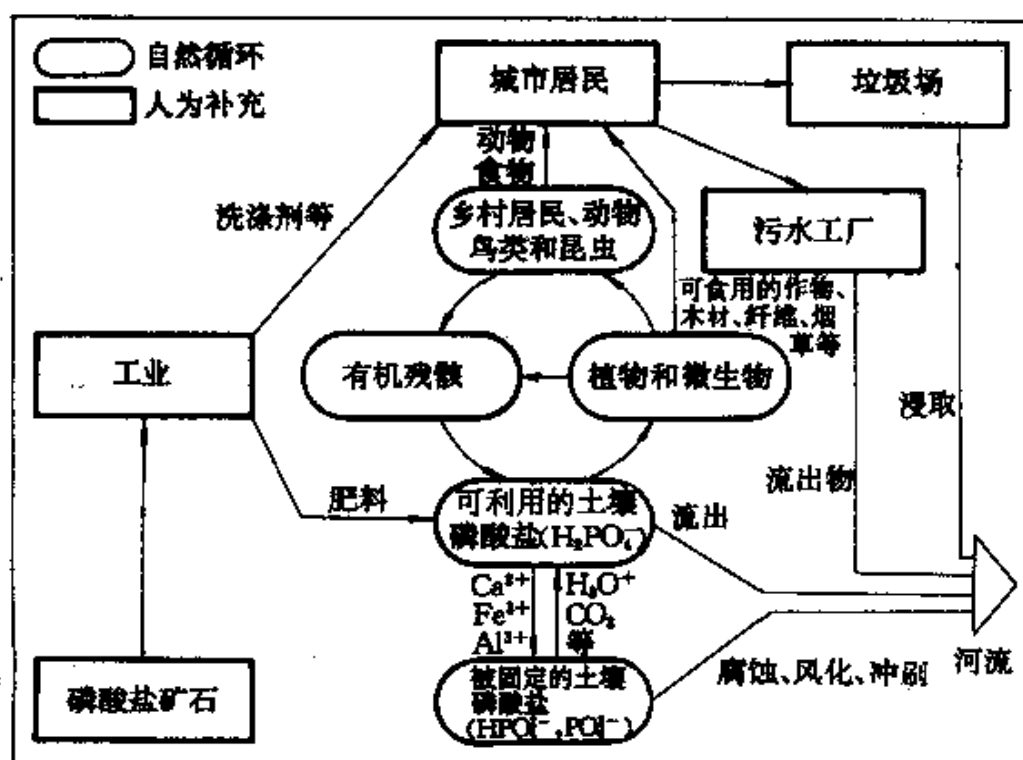


图 12.2 陆基磷酸盐循环

生长, 以致缺乏溶解氧的水, 从而杀死鱼类和其他水生生物, 并妨碍了改造利用湖泊等等。这种无意识地过度施肥及其后果称之为过肥作用(希腊文 $\epsilon\delta\epsilon\upsilon$, 充分地; $\tau\rho\epsilon\phi\epsilon\tau\upsilon$, *trephein*, 给以营养), 它是一些国家现行环境立法的主题¹²。使过肥湖再生的最好方法是加可溶的 Al^{III} 盐使磷酸盐沉出。

正如刚才所指出的, 陆基磷酸盐循环经由河流及污水管和水基循环相连接, 估计全世界每年大约有二百万吨磷酸盐由天然过程被冲刷进入海洋, 而由于人类的活动排出的磷酸盐比这还多。例如英国每年大约20万吨磷酸盐进入污水管: 其中10万吨来自洗涤剂、7.5万吨来自人类排泄物、2.5万吨来自工业过程。接着发生的水

¹² G.F.Lee, Eutrophication, in *Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd edn., pp.315—38, Supplement Volume, 1971.

基磷酸盐循环细节用图解表示于图12.3中。水基循环是三个磷酸

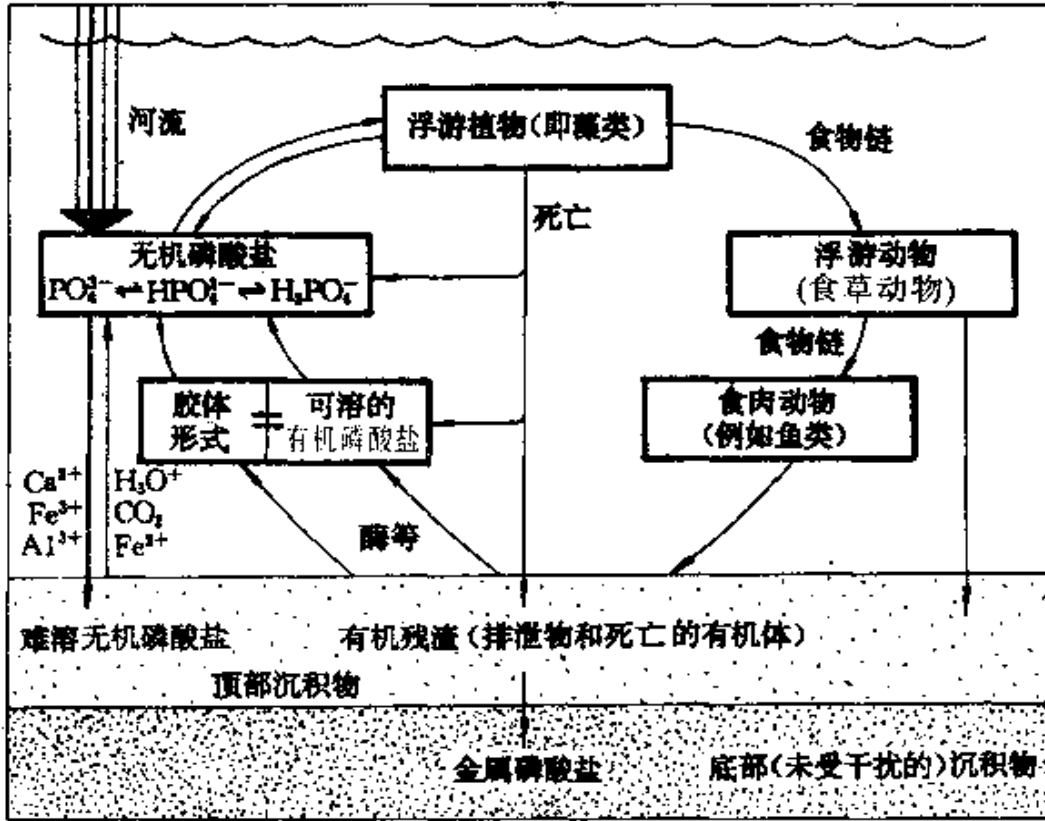
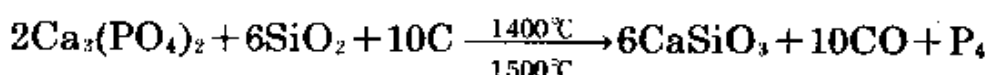


图 12.3 水基磷酸盐循环

盐循环中最快的一个,可在数周(甚至数日)内完成。食物链的第一个成员是藻类,用放射性 ^{32}P (§ 12.2.4)实验表明,在进入水循环的数分钟内,无机磷酸盐被藻类和细菌所吸收(1分钟内吸收50%,3分钟内吸收80%)。在海洋中各种磷酸根阴离子形成难溶的无机磷酸盐,它们逐渐下降到海底。因而磷酸盐的浓度随深度而增加(深到大约100m后浓度相当稳定);而在食物链中初级光合作用所必需的日光在海洋表面最强,并随深度而迅速减弱。值得注意的是在那些较深的富磷酸盐海水上升到表面的海洋区域,供养着世界上密集度最大的鱼群。这样的区域有中太平洋、美国太平洋海岸、阿拉伯半岛和南极洲,上述区域总共仅占海水表面的0.1%,但供养着50%的世界鱼群。

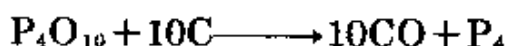
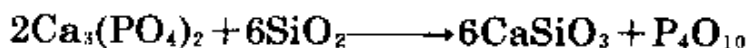
12.2.2 单质磷的生产和应用

发现磷之后的一个世纪,磷的唯一来源是尿。现在所用的把磷酸盐矿石和砂子、焦炭一起加热来制取磷的方法,是在1867年由E. Auberun和L. Boblique提出的,并由于J. B. Readman加以改进,他提出了使用电炉。目前仍未完全了解所发生的反应,但总的过程可通过理想化的方程式表示:

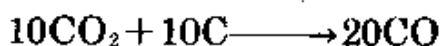
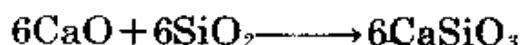
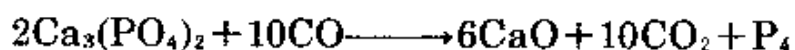


$$\Delta H = -3060\text{kJ}\cdot(\text{molP}_4)^{-1}$$

Robert Boyle在其很早的实验中富有理解力的提出,二氧化硅的存在,能形成对大规模工业生产极其重要的熔渣。已提出两种看来能被接受的机理,这两种历程都可能存在。第一个机理认为磷酸盐矿石和熔融的 SiO_2 反应形成溶渣和 P_4O_{10} ,然后 P_4O_{10} 被碳还原:



第二个可能的反应历程认为磷酸盐矿石直接被CO还原,并因此形成CaO,然后它与二氧化硅反应形成熔渣:



不管是哪种说明,过程显然是需要能量的,甚至在90%效率时,每吨磷需要约15兆瓦小时(见“磷的生产”)。

12.2.3 磷的同素异形体¹⁵

磷(如同C和S)有许多同素异形体,这些同素异形体反映各种不同的连接方式,现知至少有五种晶状多晶物,同时还有几种“无定形”或玻璃态结构(见图12.4)。然而所有的结构熔化后形成相同

¹⁵ D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1974, 542pp.

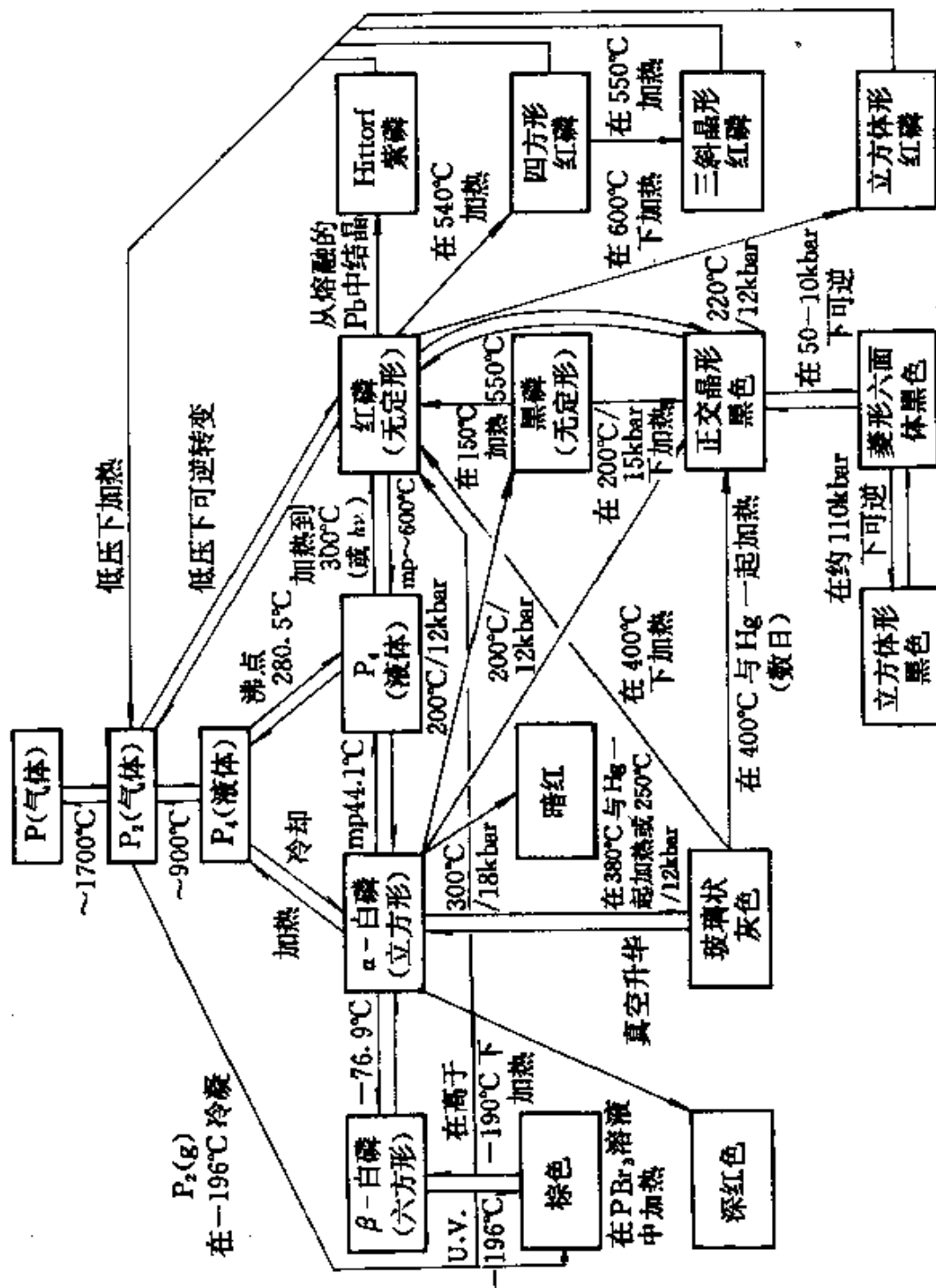


图 12.4 单质磷各种形式的相互转变(1kbar = 10⁵Pa = 987.2atm)

的液体,此液体由对称的 P_4 四面体分子组成, $P-P$ 为225pm。在气相中存在相同的分子形式($P-P$ 221pm),但在高温(高于 $\sim 800^\circ C$)和低压下, P_4 与双原子分子 $P=P$ (189.5pm)处于平衡状态。在大气压力下,在 $\sim 1800^\circ C$ 时, P_4 离解为 $2P_2$ 达50%,在 $\sim 2800^\circ C$ 时 P_2 离解为 $2P$ 达50%。

磷的最普通的结构通常是由气态或液态冷凝而形成的一种,它是蜡状、立方形的白色 $\alpha-P_4$ 型($20^\circ C$ 时密度 d 为 $1.8232g\cdot cm^{-3}$)。似乎矛盾的是,这也是最易挥发的、活泼的固体形式,并且在热力学上最不稳定。 $\alpha-P_4$ 最特征的性质是在形成白磷晶体上方的蒸气发生缓慢的磷光氧化作用^①。在 $-76.9^\circ C$ 及大气压力下, α -型转变为极相似的白色六方形 β -型(d 为 $1.88g\cdot cm^{-3}$),这可能是由于旋转无序的损失: $\Delta H(\alpha\rightarrow\beta)=-15.9\text{ kJ}\cdot(\text{mol}P_4)^{-1}$ 。白磷难溶于水,但极易溶于(以 P_4 形式) CS_2 ($\sim 880g\cdot(100gCS_2)^{-1}$, $10^\circ C$)。白磷也极易溶于 PCl_3 、 $POCl_3$ 、液体 SO_2 、液氨和苯。而在许多其他的有机溶剂中溶解得稍少一些。 β -型在压力为11600atm下,直到 $64.4^\circ C$ 能保持为固体,而 α -型在 $44.1^\circ C$ 熔化。白磷剧毒,必须避免吸入或皮肤接触;当被吸收到人体内部时,其致死剂量大约为50毫克。

磷的生产^②

标准的现代磷加热炉(直径为12米)每小时能生产大约4吨磷并消耗60—70兆瓦(即在500伏时为140000安),通过每个重60吨的三个电极导入电流。制取1吨白磷所需的原料数量取决于它们的纯度,但一般是8吨磷酸盐矿石、2吨二氧化硅、1.5吨焦炭和0.4吨石墨电极。磷蒸气和CO及一些 H_2 一起由加热炉顶部排出,使其通过一个热的电力除尘器以除去灰尘,然后在大约 $70^\circ C$ 时喷水雾使其冷凝(P_4 在 $44.1^\circ C$ 熔化),副产品CO用来补充加热。

由于大部分磷酸盐矿石的组成接近氟磷灰石 $[Ca_5(PO_4)_3F]$,它含有3%—4%质量的F。在反应中形成有毒的和腐蚀性气体 SiF_4 ,必须由流出物中除去。磷酸盐矿的计量化学可以认为每生成3摩尔 P_4 则形成1摩尔 SiF_4 ,但仅约

① 由 P_4 的氧化作用发射黄绿光是最早纪录的化学发光实例之一,但仍未完全理解反应历程的细节,光谱可见光区最初的发射物种可能是 $(PO)_2$ 和 HPO ;并且也有激发态 PO 的紫外发射。

20%的氟以这种形式反应,其余的留在熔渣中。然而由于一个标准加热炉每年能生产3万吨以上的磷,这是对可能有用的副产品的一个相当大的浪费(每年每个熔炉约5 000吨 SiF_4)。在某些工厂利用水和苏打粉(Na_2CO_3)处理,形成可用于饮水氟化的 Na_2SiF_6 来回收 SiF_4 。

在磷酸盐矿中另一个讨厌的杂质(1%—5%)是 Fe_2O_3 ,在加热炉中它被还原为“磷铁”,即不纯的 Fe_2P 。在反应温度下, Fe_2P 为稠的液体,它下沉在炉渣的底下不时被排出。由于每吨磷铁含有约0.25吨P,所以这是主要的损失,但不可避免,因为还没有经济方法能予先将 Fe_2O_3 除去。磷铁少数的应用是基于它的高密度(约 $6.6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。它能和甘油炸药混合用于爆破,或用作高密度混凝土中的填料和核反应堆辐射防护罩。它也用于制造特种钢和铸铁,特别用于制造无火花铁路列车制动块。其他的大量副产品 CaSiO_3 炉渣具有极小的经济使用价值,作为硬填充料而出售,用于填充道路或混凝土骨料。每生产10吨磷大约形成7—9吨 CaSiO_3 。

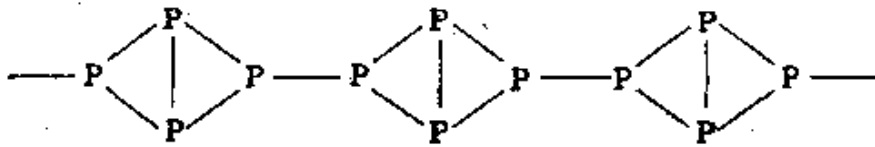
世界生产单质磷的能力为每年约12万吨,其中一半为美国所生产。1976年的一些数字如下:

国 家	美国	苏联	荷兰	加拿大	联邦德国	法国
千吨/年	528	250	90	85	80	39
国 家	中国	日本	民主德国	印度	南非	
千吨/年	35	20	15	6	6	

大约80%—90%所生产的单质磷重新被氧化为(纯的)磷酸(§ 12.3.6)。其余的用于制造磷的硫化物(§ 12.3.5),磷的氯化物和氧氯化物(§ 12.3.3)以及有机磷化合物。批发价格(美国1981年)每千克大约为1.50—1.75美元。

1848年利用在隔绝空气情况下将白磷加热数日,首次制得无定形红磷。而现在用类似的过程,在270—300°C 批量生产红磷。红磷密度(约 $2.16\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)比白磷大,有更高的熔点(约600°C),但不如白磷活泼,因此它更安全、更易保管。红磷基本无毒。通过适当地加热处理,如图12.4的右边所概括的,无定形物质可转变为各种晶状红色变体。似乎所有的形式都是高度聚合的并含有三维网络。这种网络是通过下述方式构成的:每个 P_4 四面体中断裂一个P—P键,然后连接剩余的 P_4 单元而形成P原子的链或环,而每个P原子呈角锥形并且是3配位的,如图所示(见下页):

用Hittorf的紫色单斜同素异形体($d, 2.35\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)的晶体结构,可



图解说明上述网络。1865年利用磷在熔融的铅中结晶,首次制得了这种同素异形体,其结构极其复杂¹⁴,它是由P₅和P₉基被一对P原子交替连接,形成横截面为五角形的管状,每个重复单元具有21个P原子(图12.5),这些管状复杂的链又平行堆成片(无直接共价键)层,但与邻近的平行层中类似的链是通过P—P键在直角方向相连接的,这

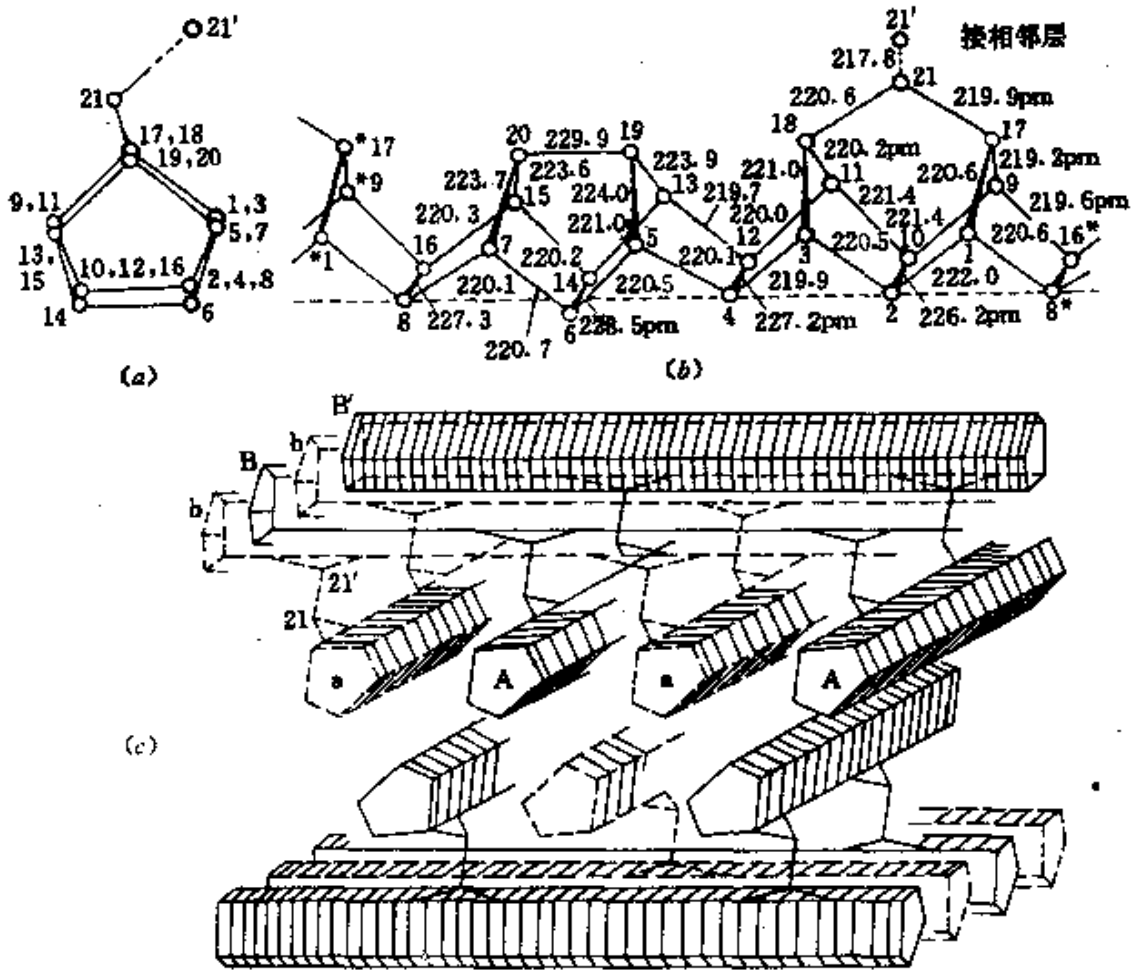


图 12.5 Hittorf的紫色单斜磷的结构。(a) 一个五角形管的端视图。(b) 一个单管(单位为pm)的侧视图。(c) 在晶体结构中许多管堆积的示意图

¹⁴ von H. Thurn and H. Krebs, The crystal structure of Hittorf's phosphorus, *Acta Cryst.* B25, 125—35 (1969)(in German).

些成对的复合平行的片状物, 堆积形成晶体. P—P平均距离为222pm (基本与 P_4 中P—P距离相同), 但P—P—P角度平均为 101° (而不是 60°).

黑磷是单质热力学最稳定的形式, 已制得其三种晶体和一种无定形体, 它比红磷有更高的聚合度, 并且其相应的密度较高(正交晶形 $2.69\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、菱形六面体 $3.56\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、立方体形 $3.88\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). 黑磷(正交晶形)最初是将白磷在12 000atm压力下加热到 200°C 而制得(P.N.Bridgman, 1916). 更高压力下可连续转变为菱形六面体和立方体型(图12.4). 正交晶型的黑磷(熔点约 610°C)具有层状结构, 此结构以3配位的磷原子成折叠的六角形网为基础, 三个P原子间的角度2个为 102° , 一个为 96.5° (P—P223pm). 图12.6表明这些

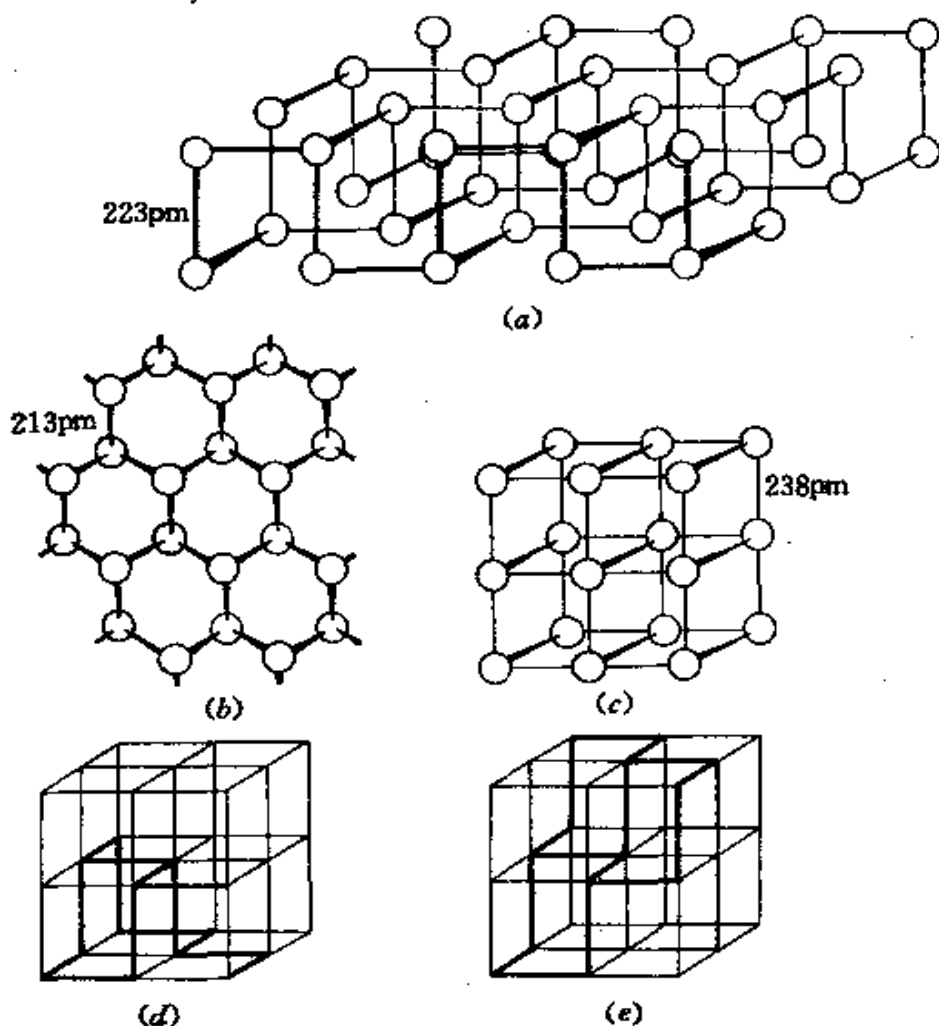


图 12.6 黑磷的结构. (a) 菱形正交晶型的一层中的一部分(理想化的). (b) 菱形六面体型, 六角形层的一部分. (c) 立方体型. 4个晶胞. (d) (a) 向立方体型的变形. (e) (b) 向立方体型的变形

形式与菱形(六面)体和立方体型的关系。与As、Sb、Bi的菱形体形式对比,有利于显示出向金属性增强和八面体配位的趋势(§ 13.2.2)。黑磷具有半导体性,但在制备期间所引入的杂质可能大大地影响它的电性质。

12.2.4 原子性质和物理性质¹⁵

磷只有一种稳定同位素³¹P,所以其原子量(§ 1.5.1)30.97376具有极高的准确性。已知有六种放射性同位素,其中³²P是最重要的,几千克规模的³²P,是在核反应堆中通过中子辐射³²S(n,p)或³¹P(n,γ)制得。³²P是纯的β-发射体,其半衰期为14.28天, $E_{\beta\text{最大}} = 1.709\text{MeV}$, $E_{\gamma\text{均}} = 0.69\text{MeV}$ 。它广泛用于示踪原子和机理研究。

稳定同位素³¹P核自旋量子数为 $\frac{1}{2}$,常用于NMR光谱¹⁶,化学位移和偶合常数都是用于测定结构的判断性数据。

在基态,P的电子构型为[Ne]3s²3p¹3d⁰,有3个未成对电子,这些未成对电子加上可利用的低能级空轨道3d是造成磷化学中主要氧化态为III和V的原因。P与N、As、Sb和Bi的电离能、电负性和原子半径的比较在表13.2中列出。白磷(α-P₄)熔点为44.1°C(或当超纯时为44.25°C),沸点为280.5°C,在40°C时的蒸气压为0.122 mmHg。它是绝缘体,在11°C时其电阻率约为10¹¹ Ω·cm,20°C时相对介电常数为4.1,折射率(29.2°C) $n_D = 1.8244$ 。P₄形成P₄O₁₀的燃烧焓为-2971 kJ·mol⁻¹,转变为无定形红磷的转化焓为-29 kJ·(mol P₄)⁻¹。

12.2.5 化学反应性

白磷与潮湿空气自发的化学发光反应是所观察到的该元素的

¹⁵ Mellor's *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 8, Suppl. 3, *Phosphorus*, Longman, London, 1971, 1467 pp.

¹⁶ P.S.Pregosin and L.M.Venanzi, Multinuclear nmr and the preparative coordination chemist, *Chem. in Br.* 14, 276-81(1978).

最重要的性质，也是它的名称的由来。它在空气中的自燃温度约为35℃。我们前面已谈到磷的反应性明显地取决于所研究的是哪种同素异形体，而且红色、黑色聚合物随着链接越长，则反应性和溶解度显著地降低。磷优先形成这些形式而不是气体形式的P₂，这是P和N最显著的区别，可根据两种元素的三重键和单键相对强度而合理地说明。很难获得可靠的数值，但一般认可的数值如下：

$E(\text{N}\equiv\text{N})/\text{kJ}\cdot(\text{molN})^{-1}$	946	$E(\text{P}\equiv\text{P})/\text{kJ}\cdot(\text{molP})^{-1}$	490
$E(\text{N}=\text{N}=\text{N})/\text{kJ}\cdot(\text{molN})^{-1}$	159(或296)	$E(\text{P}=\text{P}=\text{P})/\text{kJ}\cdot(\text{molP})^{-1}$	200
比值	5.95(或3.20)	比值	2.45

显然，氮倾向于形成三重键，因为它比单键键能大三倍；而磷的三重键键能不到单键键能的三倍。因此每个P原子具有三个单键的同素异形体比三重键的同素异形体更稳定。

除Sb、Bi和惰性气体以外，磷和其他所有的元素能形成二元化合物。在室温下磷自发地与O₂和卤素反应，混合物迅速达到白热。当加热时硫和碱金属也与磷猛烈地反应。磷与所有的金属(除于Bi、Hg、Pb)直接结合，经常伴有白热(例如Fe、Ni、Cu、Pt)。白磷(而不是红磷)也迅速与加热的水溶液反应形成各种产物(§ 12.3.2和§ 12.3.6)，并和许多其他含水或不含水的试剂发生反应。

P的化学计量学和成键情况都十分多变，正如在以后几节中将要明显地看到的那样：已知P元素的配位数可达9，至少有14种配位几何构型，可是最常遇到的配位数是3、4、5和6。表12.2和图12.7总结说明了一些典型的配位几何构型，这些化合物中的多数将在后面几节更充分地讨论。

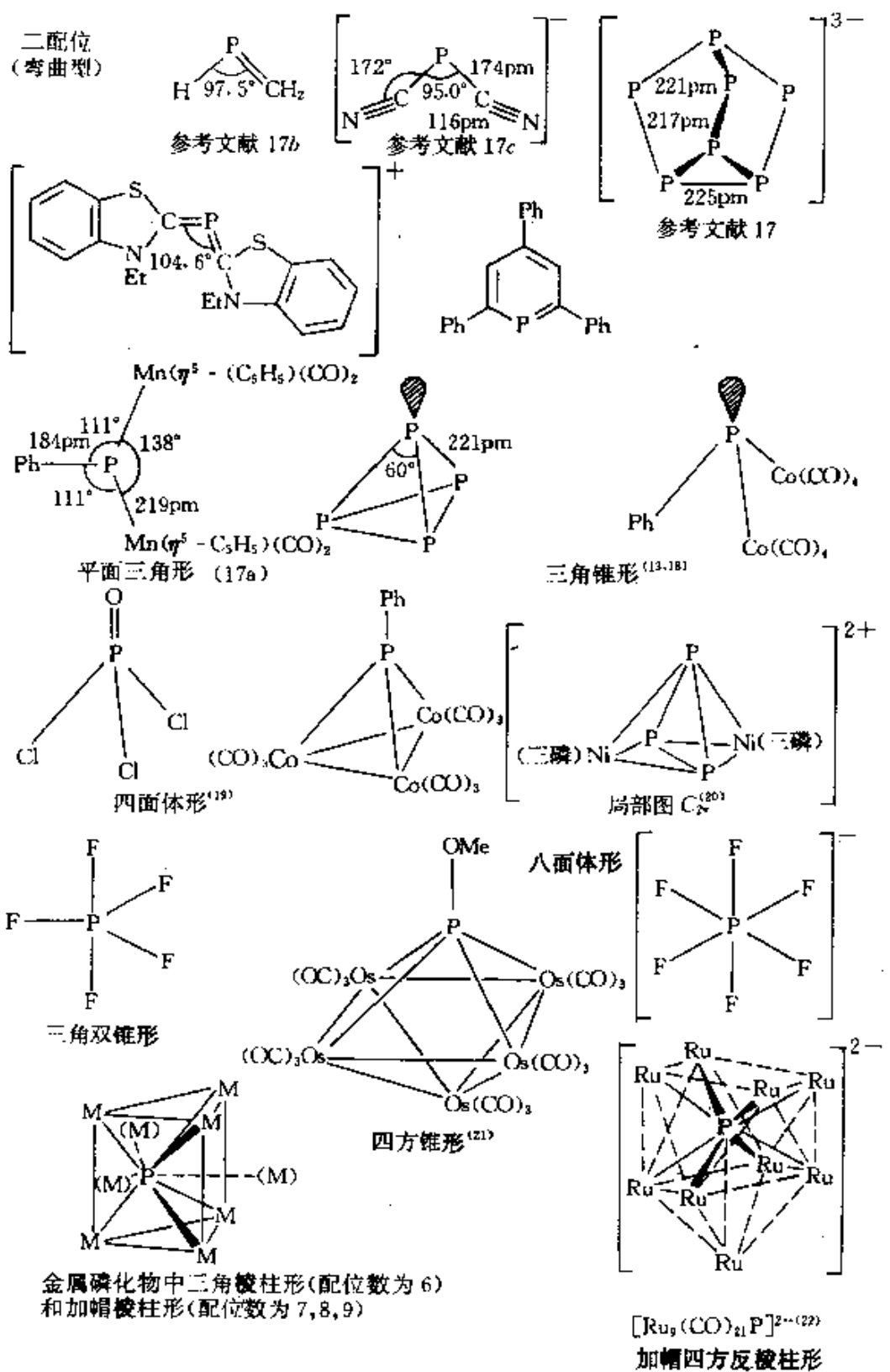


图 12.7 磷的一些配位几何构型示意图

表 12.2 磷的立体化学

配位数	几何构型	实 例
0	—	$P(g)$ 与 $P_2(g)$ 高于 2200°C 时处于平衡状态
1	—	$P_2(g)$ 与 $P_4(g)$ 高于 800°C 时处于平衡状态; $HC\equiv P$; $FC\equiv P$; $MeC\equiv P$ (§ 12.3.8)
2	弯曲形 ^{16a}	$HP=CH_2$ ^{16a} , $[P(CN)_2]^-$, ^{17a} $[\{C_6H_4S(NR)C\}_2P]^+X^-$, 环状 $-C_5H_5P$, 2, 4, 6- $Ph_3C_5H_2P$; $Me_2P\equiv PCF_3$; Sr_3P_{14} 中的 P_3^{3-} 阴离子 ¹⁷ (与 P_4S_3 等电子); Na_3P_{11} 中的 P_3^{3-} 阴离子; 磷二唑 ^{17a}
3	平面形 角锥形	$[PhP\{Mn(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2\}_2]^{18a}$ P_4 , PH_3 , PX_3 , P_4O_6 , $[PhP\{Co(CO)_4\}_2]^{18a}$
4	四面体形	PH_4^+ , Cl_3PO , P_4O_{10} , PO_4^{3-} , 多磷酸盐, MP (闪锌矿型, $M=B, Al, Ga, In$), $[Co_3(CO)_9(\mu_3-PPh)]^{19}$, $[(P_4)Ni\{(Ph_2PCH_2CH_2)_3N\}]^{19a}$; 具有金属中心原子的许多 PR_3 的配合物等.
	局部 C_{2v}	PBr_3 , $[PBr_2(CN)_2]^{18a}$, $[\mu(\eta^3-P_2)\{Ni(triphos)\}_2]^{2+20}$
5	三角双锥形 四方锥形	PF_5 , PPh_5 $[Co_4(CO)_8(\mu-CO)_2(\mu-PPh)_2]$, $[Os_5(CO)_8(\mu_4-POMe)]^{21}$.
6	八面体形 三角棱柱形 不规则形(4+2)	PF_6^- , PCl_6^- , MP (NaCl型, $M=La, Sm, Th, U$ 等) Ph_4P_3 , Hf_3P_2 (也包括P被金属以7和8重配位) $[Co_3(CO)_4(\mu-CO)_2P]^{22}$
7	双帽三角棱柱形	Ta_3P , Hf_3P (包括P被金属以7, 8和9重配位)
8	立方体形	M_3P (反萤石型(图5.2), $M=Ir, Rh$)
9	三帽三角棱柱形	M_3P ($M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zr, Nb, Ta$) M_2P ($PbCl_2$ 型, $M=Fe, Co, Ru$)
	单帽四方反棱柱形	$[Rh_9(CO)_2P]^{23}$

^{16a} E. Flack, Compounds of phosphorus with coordination number 2, *Topics in Phosphorus Chemistry* 10, 193—284(1980).

¹⁷ W. Dahlmann and H. C. von Schnering, Sr_3P_{14} . A phosphide with isolated P_3^{3-} groups, *Naturwissenschaften* 59, 420(1972). See also W. Wichelhaus and H. G. von Schnering, Na_3P_{11} . A phosphide with isolated P_3^{3-} groups, *ibid.* 60, 104(1973).

^{18a} G. Huttner, H. D. Müller, A. Frank, and H. Lorenz, $[PhP\{Mn(C_5H_5)(CO)_2\}_2]$, a phosphinidene complex with trigonal planar coordinated phosphorus, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 14,

705—6(1975).

^{17b} H. W. Kroto, J. F. Nixon, K. Ohno, and N. P. C. Simmons, The microwave spectrum of phosphathene, $HP=CH_2$, *JCS Chem. Comm.* 1980, 709.

^{17c} W. S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka, and A. Schmidpeter, Structure of the dicyanophosphide ion in a crown-ether sodium salt, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 18, 934—5 (1979).

^{17d} J. H. Weinmaier, A. Schmidpeter, *et al.*, Diazaphospholes, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 18, 412(1979); *Chem. Ber.* 113, 2278—90(1980); *J. Organometallic Chem.* 185, 53—68(1980).

^{17e} P. Dapporto, S. Midollini, and L. Sacconi, Tetrahedro-tetraphosphorus as a monodentate ligand in a nickel (0) complex, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 18, 469(1979).

¹⁸ J. C. Burt and G. Schmid, Synthesis of μ -phenylphosphine-diyl-bis(tetracarbonylcobalt) and 1,1,1,2,2,2,3,3,3-nona-carbonyl- μ_3 -phenylphosphinediyl-triangulo-dicobaltiron, *JCS Dalton* 1978, 1385—7.

¹⁹ L. Markó and B. Markó, Paramagnetic phosphido cobalt carbonyl clusters, *Inorg. Chim. Acta* 14, L39 (1975).

^{19a} W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K. B. Dillon, A. W. G. Platt, and T. C. Wadclington, The structures of hypervalent phosphorus(III) anions $P(CN)_4^-$, Br^- . Transition from ψ -trigonal-bipyramidal to ψ -octahedral coordination and deviation from valence shell electron pair repulsion theory, *JCS Dalton* 1981, 413—18; see also *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 18, 935—6 (1979).

²⁰ M. Di Vaira, S. Midollini, and L. Sacconi, *cyclo*-Triphosphorus and *cyclo*-triarsenic as ligands in "double sandwich" complexes of cobalt and nickel. *J. Am. Chem. Soc.* 101, 1757—63(1979). For analogous complexes in which μ -(η^3 - P_3)bridges RhCo, RhNi, IrCo, and RhRh, see C. Bianchini, M. Di Vaira, A. Meli, and L. Sacconi, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 19, 405—6 (1980).

²¹ J. M. Fernandez, B. F. G. Johnson, J. Lewis, and P. R. Raithby, Synthesis and molecular structure of $[Os_5(CO)_{15}(POMe)]$, *JCS Chem. Comm.* 1978, 1015—16.

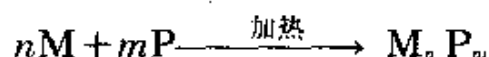
²² J. L. Vidal, W. E. Walker, R. L. Pruett, and R. C. Schoening, $[Rh_3P(CO)_{21}]^3-$, Example of encapsulation of phosphorus by transition-metal-carbonyl clusters, *Inorg. Chem.* 18, 129—36(1979).

12.3 化 合 物

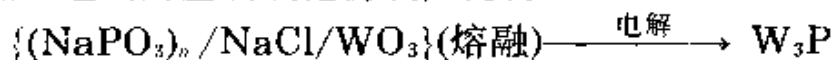
12.3.1 磷化物²⁵

磷和周期表中几乎所有的元素形成稳定的二元化合物,与金属形成的二元化合物叫做磷化物。已知磷化物像硼化物(§ 6.3)那样,有迷惑人的、大量的化学计量学,典型的化学式为 M_4P , M_3P , $M_{12}P_5$, M_7P_3 , M_2P , M_7P_4 , M_5P_3 , M_3P_2 , M_4P_3 , M_5P_4 , M_6P_5 , MP , M_3P_4 , M_2P_3 , MP_2 , M_2P_5 , MP_3 , M_3P_{11} , M_3P_{14} , MP_5 , MP_7 , 和 MP_{15} 。许多金属(例如Ti, Ta, W, Rh)形成5种或6种磷化物,而Ni至少有8种(Ni_3P , Ni_5P_2 , $Ni_{12}P_5$, NiP_2 , Ni_5P_4 , NiP , NiP_2 和 NiP_3)。同时已知有三元或更复杂的金属磷化物。

制取磷化物最普通的方法(Faraday法),是在高温下,在惰性气氛或真空密封管中,将金属和适量的红P加热:

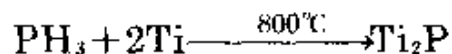


另一种方法(Andrieux法)是熔融盐电解,如熔融的碱金属磷酸盐,向其中加入适当的金属氧化物或卤化物:



电流、电压和电解质组成的变化,常导致形成不同化学计量的磷化物。比较少见的方法(然而在特殊情况下十分有价值)包括:

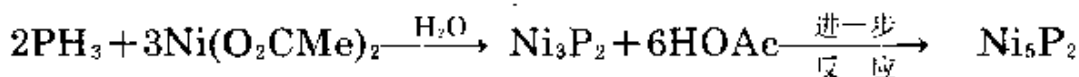
(a) 用金属、金属卤化物或硫化物还原 PH_3 , 例如:



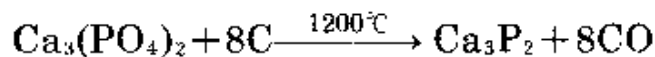
²⁵ A. Wilson, The metal phosphides, Chap. 3(pp. 289---363) in ref. 15; see also p. 256.

²⁶ A. D. F. Toy, "Phosphorus", Chap. 20 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, pp. 389---545, Pergamon Press, Oxford, 1973 (Section 20.2, Phosphides, pp. 406---14).

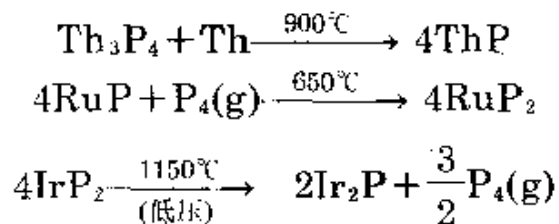
²⁷ Ref. 13, Chap. 3, "Phosphides", pp. 25---64.



(b) 在高温下用C还原磷酸盐如磷灰石, 例如:



(c) 用更多的金属或磷还原金属磷化物, 形成不同化学计量的产物, 例如:



磷化物在许多方面类似于硼化物 (§ 6.3)、碳化物 (§ 8.9) 和氮化物 (§ 11.3.1), 在所形成键的分类和叙述方面存在相同的困难。按照化学计量学分类也许是引起争论最少的方法, 即 (a) 富金属磷化物 ($M/P > 1$), (b) 单磷化物 ($M/P = 1$) 和 (c) 富磷磷化物 ($M/P < 1$):

(a) 富金属磷化物通常是硬而脆的难熔物质, 具有金属光泽, 导热导电率高, 热稳定性强且一般具有化学惰性。在三角棱柱配位作用中常常被6个金属原子M或被7、8或9个M所包围(见图6.7和图12.7)。许多 M_2P 的反萤石结构也以8个M配位(立方体形)为特征。体积效应对在各种情况下所采取的特定结构细节的影响起主导作用。

(b) 单磷化物采取多种结构, 这些结构看来受体积和电子效应二者的影响。例如ⅢA族磷化物MP采取闪锌矿型结构(图29.1)具有P的四面体配位, 而SnP为NaCl型结构(图7.10)具有P的八面体配位。VP为六方形NiAs型结构(图13.4), 与P原子配位的V呈三角棱柱形。MoP为六方WC型结构 (§ 8.4), 在此结构中Mo和P二者皆被其他种类的原子呈三角棱柱形配位。也遇到过更复杂的排列, 例如²⁵:

TiP, ZrP, HfP: 一半P为三角棱柱形, 另一半为八面体形; MP

($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ru, W}$): P被M变形的三角棱柱形配位, 加上两个与相邻的三角棱柱体中的P原子相当短的连接, 从而构成P原子的连续链; NiP 是这种结构的变形, 其中P原子组合成对而不是成链(或孤立, 如在 VP 中那样)。

(c) 富磷磷化物与单磷化物或富金属磷化物相比, 具有较低的熔点和更低的热稳定性, 它们常常是半导体而不是像金属的导体, 并且以增加P原子的连接为特征(参看富硼硼化物, § 6.3.3)。在 FeP_2 , RuP_2 和 OsP_2 (白铁矿型, § 15.2.1)中有 P_2 单元。在 PtP_2 (黄铁矿型, § 15.2.1)中, P—P距离为217pm。在若干 MP_3 ($M = \text{Co, Ni, Rh, Pd, Ir}$)中, 有平面 P_4 环(正方形或矩形)。在 RhP_3 四方环中, P—P距离为223pm。也已知在一些结构中P原子形成链(PdP_2 , NiP_2 , CdP_2 , BaP_3), 双链(ZnPbP_{14} , CdPbP_{14} , HgPbP_{14})或层(CuP_2 , AgP_2 , CdP_4), 在最后三种磷化物中, 层是由折叠的P原子十元环和在空隙中的金属原子有规则的结合而构成的。 MPbP_{14} 的双链结构与紫磷结构十分相近(图12.5)。

此外, IA、IIA族电正性元素的磷化物中, 镧系元素形成的磷化物带有某种程度的离子键性质, Na_3P_{11} 和 Sr_3P_{14} 早已提到过(表12.2), 其他的多少有点离子型的磷化物为 M_3P ($M = \text{Li, Na}$), M_3P_2 ($M = \text{Be, Mg, Zn, Cd}$), Mp ($M = \text{La, Ce}$)和 Th_3P_4 。然而不要错误地把这些化合物当作完全离子化的 P^{3-} 的化合物, 在固体中有着广泛的金属性的或其价性的相互作用。这样的化合物的特点在于它们易被水或稀酸水解形成 PH_3 。

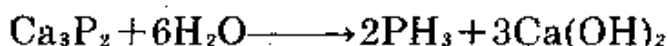
至今已知磷化物有极少的工业用途。“磷铁”作为制备 P_4 的副产品而大量生产, 它的应用前已提到过, 磷也常用作铁和钢中的合金元素, 并用来改善Cu的可加工性。IIIA族单磷化物是重要的半导体; Ca_3P_2 是海军用的一些海上信号装置中的重要组分, 因为它和水反应会自动释放出易燃的磷氢化物。而Nb、Ta和W的磷化物由于它们的化学惰性, 在很高温度下也具有抗氧化作用, 可是它们易被氧化性的酸或过氧化物所侵蚀。

12.3.2 磷化氢及有关化合物

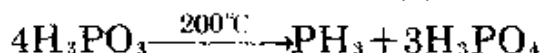
P的最稳定氢化物是磷化氢(磷烷) PH_3 ,它是 P_nH_{n+2} ($n=1-6$)系列的第一个化合物,这些同系物热稳定性依次迅速减弱,不过已分离出纯的 P_2H_4 和 P_3H_5 。其他的(不稳定的)系列是 P_nH_n ($n=2-9$), P_nH_{n-2} ($n=4-7$)和 P_nH_{n-4} ($n=6-8$)。所有这些化合物有断开链结构而形成环状和稠缩多磷烷的倾向。尽管进行了大量的努力,仍未制得正磷 PH_5 ,甚至也未发现它的存在。

PH_3 是剧毒的、十分活泼的无色气体。当浓度超过2ppm(体积)时具有微弱的大蒜气味。其热稳定性处于 NH_3 (§ 11.3.2)和 AsH_3 (§ 13.3.2)之间。可利用若干方便的方法来制取 PH_3 :

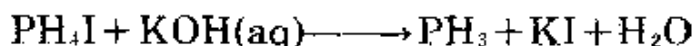
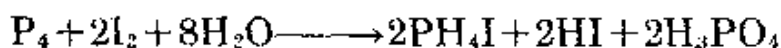
1. 金属磷化物例如 AlP 或 Ca_3P_2 的水解,即使达到10mol的规模此法也是可用的,并且几乎能定量地制成 PH_3 :



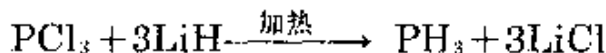
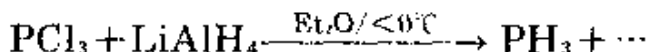
2. 在205—210°C亚磷酸热分解,虽然在较高温度下,反应比较复杂(表12.7),但在此条件下 PH_3 的产率为97%:



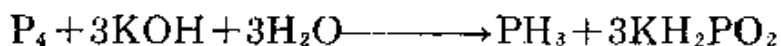
3. PH_4I 的碱解(可制得很纯的磷化氢)



4. 用 LiAlH_4 或 LiH 还原 PCl_3 :



5. 白磷的碱解(工业法制磷化氢):



同预期的一样,磷化氢具有角锥形结构, $\text{P}-\text{H}$ 142pm, $\text{H}-\text{P}-\text{H}$ 角 93.6° (表13.5)。其他的物理性质为:熔点 -133.5°C 、沸点 -87.7°C 、偶极矩0.58D、生成焓 $\Delta H_f^\circ -9.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (不准确)。

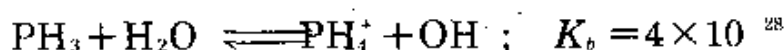
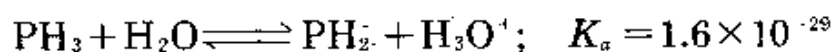
$\text{P}-\text{H}$ 键平均键能为 $320\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。25°C时, $\frac{1}{4}\text{P}_4$ (α -白

磷) + $\frac{3}{2}$ H₂(g) = PH₃(g) 反应的自由能变化为 -13.1 kJ·mol⁻¹, 意味着两元素有结合的倾向, 可是反应几乎不能发生, 除非用光分解的方法或通过强电弧使 H₂ 活化。PH₃ 的倒反频率约为 NH₃ (§ 11.3.2) 的 1/4000, 事实上这反映了 PH₃ 的倒反有较高的能垒, 能垒计算值约为 155 kJ·mol⁻¹, 而 NH₃ 为 24.7 kJ·mol⁻¹。

在大气压力下, 磷化氢几乎不溶于水, 但较易溶解于有机液体中, 特别易溶于 CS₂ 和 CCl₃CO₂H 中, 一些有代表性的溶解度数值为:

溶剂(t)	H ₂ O(17°C)	CH ₃ CO ₂ H(20°C)	C ₆ H ₆ (22°C)	CS ₂ (21°C)	CCl ₃ CO ₂ H
溶解度[mLPH ₃ (g) (100mL溶剂) ²⁸]	26	319	726	1025	1590

PH₃ 的水溶液为中性, PH₃ 的加质子或去质子倾向很小²⁸:



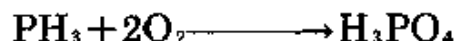
然而在液氨中, 磷化氢溶解形成 NH₄⁺PH₂⁻, 和 K 在相同的溶剂中反应生成 KPH₂。此外, 磷化氢和液体 HCl 反应形成微溶的 PH₄⁺Cl⁻, 进一步与 BCl₃ 反应形成 PH₄BCl₄。已知有对应的溴化物和 PH₄I。磷化氢对大量的路易斯酸更易起配位作用, 有代表性的配合物是 [BH₃(PH₃)], [BF₃(PH₃)], [AlCl₃(PH₃)], [Cr(CO)₂(PH₃)₄], [Cr(CO)₃(PH₃)₃], [Co(CO)₂(NO)(PH₃)], [Ni(PF₃)₂(PH₃)₂], 和 [CuCl(PH₃)], 更多的细节见“磷化氢及其衍生物作配位体”专栏, PH₃ 化学其他方面已有大量的评述^{28a}。

磷化氢也是一个强的还原剂, 可将许多金属盐还原为金属, 把

²⁸ R. E. Weston and J. Bigeleisen, Kinetics of the exchange of hydrogen between phosphine and water: a kinetic estimate of the acid and base strengths of phosphine, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3074—5(1954).

^{28a} E. Fluck, Chemistry of phosphine, *Topics in Current Chem.* **35**, 1—64(1973). A review with 493 references.

PCl₅还原为PCl₃。纯PH₃气体在空气中当温度大约为150℃时着火,但被微量P₂H₄污染时,则能自动燃烧:



当PH₃与硫一起加热时,产生H₂S和磷的硫化物的混合物。在工业上最重要的反应可能是在盐酸水溶液中甲醛的氢化磷酸化作用:



所形成的氯化四羟甲基磷(磷脲)和脲甲醛或三聚氰胺-甲醛树脂是使棉布永久耐火的主要成分。

磷的其他氢化物中,对二磷烷(双磷化氢)P₂H₄研究得较多。P₂H₄最好的制取方法(产率为30%—50%)是在5—10kV条件下使PH₃放电。一个较古老的方法是将Ca₃P₂水解产物通过一个冷阱,但产率较低。P₂H₄为无色挥发性的液体(熔点-99℃),高于室温时对热不稳定并能被水缓慢分解。0℃时它的蒸气压为70.2mmHg,由于部分分解妨碍精确测定沸点(推知为63.5℃)。对气体的电子衍射测定证实为歪扭式-C₂构型(图11.4),其P—P为222pm, P—H145pm, H—P—H角91.3°。不过根据振动光谱认为固相是反式-C_{2h}构型,这些结果可与卤化物P₂X₄(§ 12.3.3)进行比较。

磷化氢及其衍生物作为配位体^{27,28,29a,29b}

²⁷ Chapter 5 in ref. 2, Phosphorus(III)ligands in transition-metal complexes, pp. 177—207.

²⁸ C. A. McAuliffe and W. Levason, *Phosphine, Arsine, and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1979, 546 pp. A review with over 2700 references, mainly to literature since 1971. Earlier work was comprehensively reviewed in C. A. McAuliffe(ed.), *Transition-Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic, and Antimony Donor Ligands*. Macmillan, London, 1972.

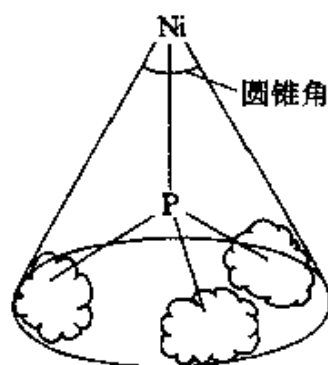
^{29a} O. Stelzer, Transition metal complexes of phosphorus ligands, *Topics in Phosphorus Chemistry*, 9, 1—229(1977). An extensive review with over 1700 references arranged element-by element and technique-by-technique but with no assessment or generalizations.

^{29b} R. Mason and D. W. Meek, The versatility of tertiary phosphine ligands in coordination and organometallic chemistry, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)*, 17, 183—94(1978).

已知许多3配位的磷(III)化合物。由于它们在增进我们对许多配合物的稳定性和反应性的理解方面的重要性,把这些化合物作为配位体作了广泛的研究。在这些配位体中,研究得最多的是 PH_3 、 PF_3 、 PCl_3 、 PR_3 ($\text{R}=\text{烷基}$)、 PPh_3 和 P(OR)_3 等等,大量的混合配体,例如 Me_2NPF_2 、 PMePh_2 等等,以及许多多齿(螯合)配位体,例如 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ 等等。

在它们的许多配合物中 PF_3 和 PPh_3 像 CO (§ 8.9.1),这曾经促使人们相信它们的成键能力不仅取决于能影响 $\sigma\text{P} \rightarrow \text{M}$ 键稳定性的因素,而且也受协同 π 反馈键的影响。 $\sigma\text{P} \rightarrow \text{M}$ 作用是由 P^{III} 上的孤对电子和 M 上的一个空轨道相互作用,协同 π 反馈键是 M 中的非键合 d_z 电子对施入 P 上的“空” $3d_z$ 轨道。 σ 和 π 键彼此相互加强²⁸,然而影响到什么程度还不大清楚。最近的描述是基于MO法,采用了磷化氢和含金属的一半分子中所有对称性合适的(σ 和 π)轨道。将 σ 键、 π 键和位阻效应对金属-磷键稳定性影响的程度分别考虑,公认的影响次序如下:

σ 键	$\text{PBu}_3 > \text{P(OR)}_3 > \text{PR}_3 \approx \text{PPh}_3 > \text{PH}_3 > \text{PF}_3 > \text{P(OPh)}_3$
π 键	$\text{PF}_3 > \text{P(OPh)}_3 > \text{PH}_3 > \text{P(OR)}_3 > \text{PPh}_3 \approx \text{PR}_3 > \text{PBu}_3$
位阻干扰	$\text{PBu}_3 > \text{PPh}_3 > \text{P(OPh)}_3 > \text{PMe}_3 > \text{P(OR)}_3 > \text{PF}_3 > \text{PH}_3$



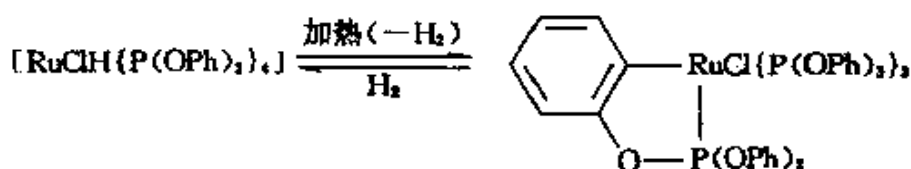
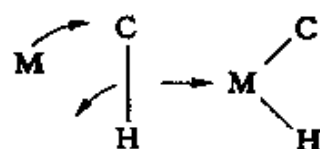
位阻效应常常是主要的,尤其是当用体积庞大的配位体时,位阻对许多反应的影响是至关重要的。迄今为止配位体“大小”的一个量度是C. A. Tolman圆锥角(1970),它是以金属原子为锥形顶点,以与 P 所连接的基团的van der Waals半径所扫过的角度。可用下图说明:

当然,它将由 M 和 P 二者实际的原子间距所决定。对 Ni 而言,采用 $\text{Ni}-\text{P}$ 的标准数值228pm,则圆锥角计算值为:

配位体	PH_3	PF_3	P(OMe)_3	P(OEt)_3	PMe_3	P(OPh)_3
圆锥角	87°	104°	107°	109°	118°	121°
配位体	PCl_3	PEt_3	PPh_3	PPr_3	PBu_3	
圆锥角	125°	132°	145°	160°	182°	

²⁸ A.J.Carty, N.J.Taylor, A.W.Coleman, and M.F.Lappert, The chromium-heavy Group 5 donor bond: a comparison of structural changes within the series $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{XPh}_3)]$ ($\text{X}=\text{P, As, Sb, or Bi}$) via their X ray crystal structures, *JCS Chem. Comm.* 1979,639—40.

当体积庞大的叔膦形成配合物时,产生位阻和电子的双重影响(因为P上的取代物体积增大则将使键角增大,这可以认为是P上孤对电子的“*p*-特征”增加)。例如二叔丁基膦 PBu_2R ($\text{R}=\text{烷基或芳基}$)对空间需求大,在中心金属配位不饱和的情况下,会促进对空间需求小的结合方式,譬如形成氢化物或甚至使反常氧化态如 Ir^{II} 稳定化。由于相同的理由,它们也有利于内部的C—或O—金属取代反应。实际上配位叔膦的C—P键、C—H键的金属取代可当作分子内氧化加成的实例,这对在均相催化和非均相催化机理上的应用具有重要的作用^{29a},可能的机理是通过协同的3中心加成作用:其他值得注意的例子是芳香基膦(PAr_3)的配合物,特别是芳香亚磷酸酯 $\text{P}(\text{OAr})_3$ 和铂系金属的配合物的邻位金属取代(邻位苯基化)反应,例如:



12.3.3 磷的卤化物

磷形成三个系列卤化物: P_2X_4 、 PX_3 和 PX_5 , 现在12种化合物全部已知, 最近增加的化合物是 P_2Br_4 (1973)和 PI_5 (1978), 也已知许多混合卤化物 PX_2Y 和 PX_2Y_3 , 以及各种拟卤化物, 例如 $\text{P}(\text{CN})_3$ 、 $\text{P}(\text{CNO})_3$ 、 $\text{P}(\text{CNS})_3$ 和相应的混合拟卤化物。这些化合物形成十分有用的系列, 用它们可观察逐步取代对各种性质的影响, 五卤化磷在观测“离子—共价”边界时有特别意义。五卤化物可以不同的结构类型存在, 这取决于卤素的本性、聚集态或溶剂的极性。对一些不寻常的多卤化物例如 PBr_7 和 PBr_{11} 也已进行了鉴定。二元卤化物的某些物理性质总结于表12.3中。三元(混合)卤化物的性质往往介于其母体二元卤化物之间。

^{29a} G.Parshall, Homogeneous catalytic activation of C—H bonds, *Acc. Chem. Res.* 8, 113—17(1975).

表 12.3 二元卤化磷的某些物理性质

化合物	25℃时的 物理状态	熔点/℃	沸点/℃	P—X/pm	X—P—X角
PF ₃	无色气体	-151.5	-101.8	156	96.3°
PCl ₃	无色液体	-93.6	76.1	204	100°
PBr ₃	无色液体	-41.5	173.2	222	101°
PI ₃	红色六方晶体	61.2	>200℃分解	243	102°
P ₂ F ₄	无色气体	-86.5	-6.2	159 (P—P228)	99.1° (F—P—P95.4°)
P ₂ Cl ₄	无色油状液体	-28	~180(分解)	—	—
P ₂ Br ₄	?	—	—	—	—
P ₂ I ₄	红色三斜针状晶体	125.5	分解	248 (P—P221)	102.3° (I—P—P94.0°)
PF ₅	无色气体	-93.7	-84.5	153(赤道) 158(轴向)	120°(赤道—赤道) 90°(赤道—轴向)
PCl ₅	灰白色四方晶体	167	160(升华)	—	见正文
PBr ₅	浅红黄色菱形晶体	<100(分解)	106(分解)	—	见正文
PI ₅	棕黑色晶体	41	—	—	—

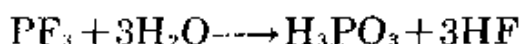
三卤化磷

全部四种三卤化物皆为易挥发的、易反应的化合物，其分子为角锥形。制取氟化物的最好方法是通过CaF₂、ZnF₂或AsF₃与PCl₃起反应，但其他的三卤化物则利用单质直接卤化而形成。PF₃无色、无臭，在空气中不发烟，但由于它与血液中的血红蛋白(参看CO § 25.3.5)形成配合物，因而它是非常危险的。PF₃的毒性差不多和COCl₂一样。J.Chatt³⁰第一个提出PF₃作为配位体时和CO有相似

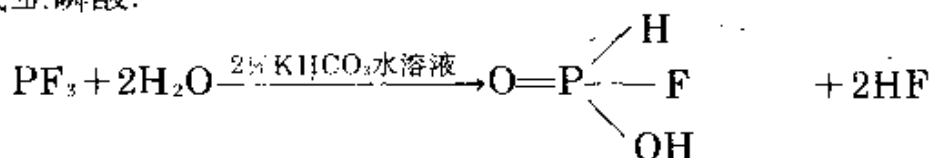
³⁰ J.Chatt, The coordinate link in chemistry, *Nature* 165, 637-8(1950); J.Chatt and A.A.Williams, Complex formation by phosphorus trifluoride, *J.Chem. Soc.*, 1951, 3061--7.

性, 现在已知道 PF_3 和过渡金属的许多配合物³¹, 例如 $[\text{Ni}(\text{CO})_n(\text{PF}_3)_{4-n}]$ ($n=0-4$), $[\text{Pd}(\text{PF}_3)_4]$, $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_4]$, $[\text{CoH}(\text{PF}_3)_4]$, $[\text{Co}_2(\mu-\text{PF}_2)_2(\text{PF}_3)_6]$, 等等。这些可通过配位体取代反应、 PCl_3 配合物的氟化作用、 PF_3 与金属盐直接反应、以至在高温高压下使 PF_3 与金属盐直接反应来制取。

与磷的其他三卤化物不同, PF_3 仅缓慢水解, 产物为亚磷酸和 HF :



在碱性溶液中反应更迅速, 在稀 KHCO_3 水溶液中形成中间产物——氟代亚磷酸:



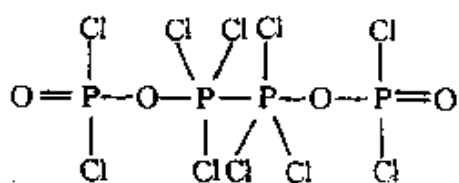
PCl_3 是本族中最重要的化合物, 在工业上将P悬浮于先放入反应器的 PCl_3 中, 采用直接氯化法大规模制取 PCl_3 ³²。此反应是在回馏过程中不断地除去所形成的 PCl_3 的条件下实现。如图所示, PCl_3 进行许多取代反应, 并且是有机磷化物的主要来源, 特别值得注意的是 PR_3 、 $\text{PR}_n\text{Cl}_{3-n}$ 、 $\text{PR}_n(\text{OR})_{3-n}$ 、 $(\text{PhO})_3\text{PO}$ 和 $(\text{RO})_3\text{PS}$ 。这些化合物的多数以每年1000吨的规模制取, 其主要用途是作为油的添加剂、增塑剂、阻燃剂、燃料添加剂以及制取杀虫剂的中间体³²。 PCl_3 也易被氧化为重要的磷(V)衍生物 PCl_5 、 POCl_3

① 世界产量每年超过25万吨, 其中美国每年生产~15万吨, 英国和欧洲每年生产9万吨, 日本每年生产3.3万吨。

³¹ T. Kruck, Trifluorophosphine complexes of transition metals, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **6**, 53-67(1967); J. F. Nixon, Recent progress in the chemistry of fluorophosphines, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **13**, 363-469(1970); R. J. Clarke and M. A. Busch, Stereochemical studies of metal carbonyl-phosphorus trifluoride complexes, *Acc. Chem. Res.* **6**, 246-52(1973).

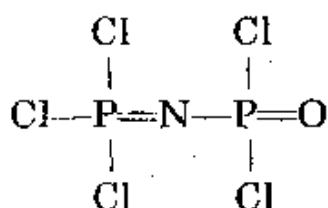
³² D. H. Chadwick and R. S. Watt, Manufacture of phosphate esters and organic phosphorus compounds, Chap. 19 in ref. 7, pp. 1221-79.

和 PSCl_3 。它会被 As_2O_3 氧化形成 P_2O_5 ，不过这不是生产 P_2O_5 的工业方法 (§ 12.3.5)。 PCl_3 在潮气中发烟并且比 PF_3 易被水水解(和



氧化)。它和冷的 N_2O_4 (-10°C)发生不寻常的氧化偶合反应，形成 $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$ ；熔点 35.5°C ；此化合物先前曾以化学式 $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ 表示，如图：

但现已证明是：

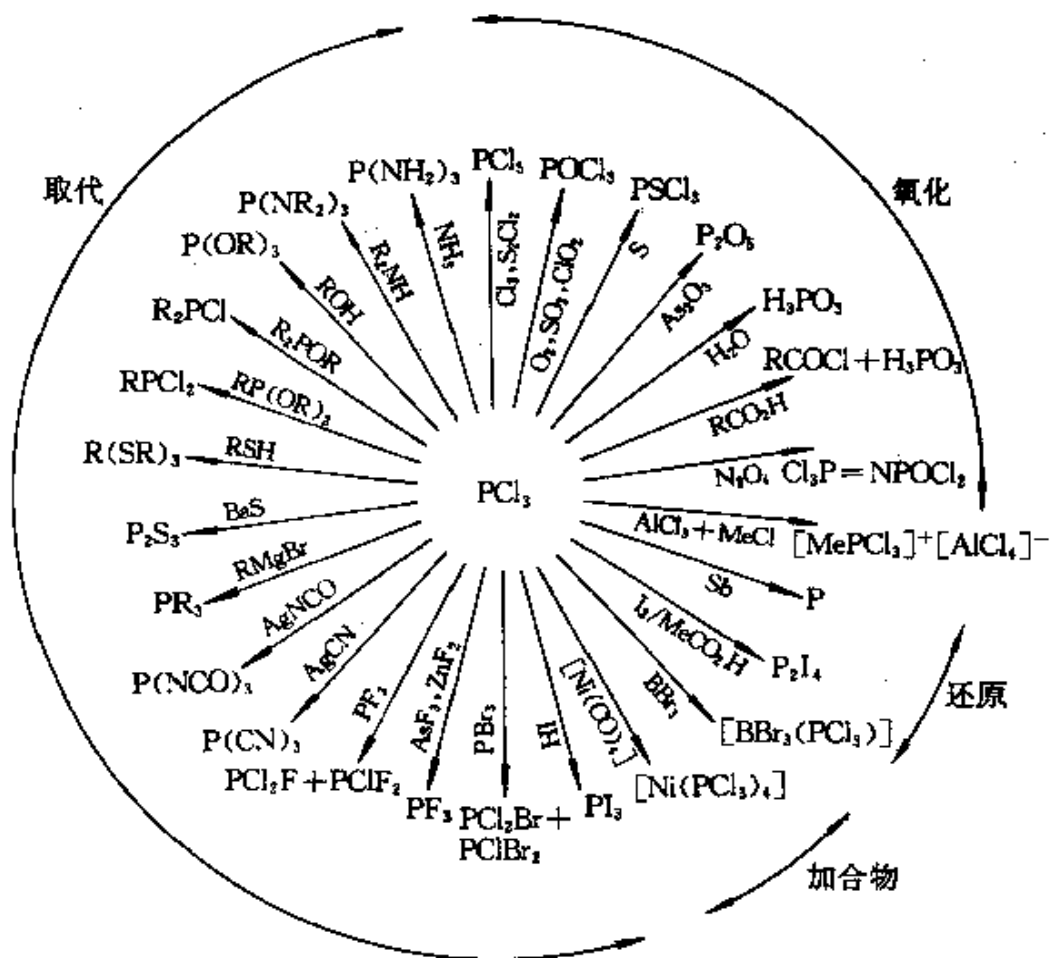


利用 ^{31}P NMR和其他技术³³已证明它有两个不同的4-配位的 $\text{P}^{(V)}$ 原子。其他值得注意的反应是 PCl_3 广泛用于把醇转变为 RCl 和把羧酸转变为 RCOCl ，被碘还原为 P_2I_4 ，以及它和路易斯酸如 BX_3 和 $\text{Ni}^{(0)}$ 形成配位化合物的能力。

PI_3 可作为强的通用的脱氧剂³⁴。例如 PI_3 在 CH_2Cl_2 的溶液中于室温或低于室温时能把亚砷($\text{RR}'\text{SO}$)转变为两个有机硫化物，把硒亚砷($\text{RR}'\text{SeO}$)转变为硒化物，把醛肟($\text{RCH}=\text{NOH}$)转变为腈，把伯硝基烷(RCH_2NO_2)转变为腈，这些转变反应产率都很高(75%—95%)。在最后两个形成腈 RCN 的反应中，除 PI_3 外，需要有三乙胺。

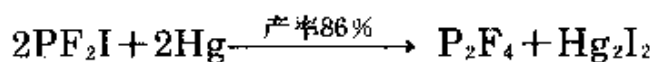
³³ M. Becke - Goehring, A. Debo, E. Fluck, and W. Goetze, Concerning trichlorophosphornitrido - phosphoryldichloride and the reaction between phosphorus trichloride and dinitrogen tetroxide, *Chem. Ber.* 94, 1383—7(1961).

³⁴ J. N. Denis and A. Krief, Phosphorus triiodide (PI_3), a powerful deoxygenating agent, *JCS Chem. Comm.* 1980, 544—5.



四卤化二磷

P_2X_4 的物理性质就目前已知的情况, 将概括在表12.3中。1966年在室温及减压下用非常有效地偶合两个 PF_2 基的方法首次大量制得 P_2F_4 :

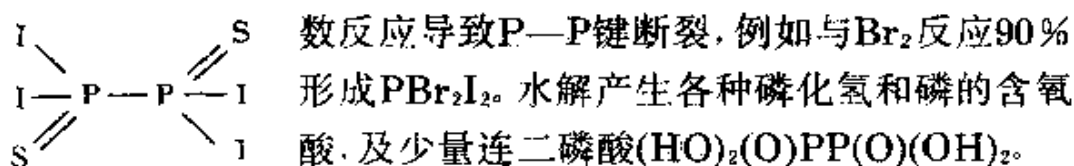


P_2F_4 水解得 F_2POPF_2 , 该化合物也可利用 O_2 与 P_2F_4 的直接反应(产率67%)而制得。

利用 PCl_3 和 H_2 的混合物在减压下通过放电, 或在1—5mmHg压力下通过 PCl_3 微波放电可制得 P_2Cl_4 (产率低)。 P_2Cl_4 在室温下缓慢分解为 PCl_3 和不挥发的固体。在碱性溶液中水解形成 P_2H_4 和

$P_2(OH)_4$ 的等摩尔混合物。

对 P_2Br_4 了解很少，据说是利用在 $C_2H_4-PBr_3-Al_2Br_6$ 体系中不清楚的反应来制取 P_2Br_4 ³⁴。相比之下， P_2I_4 是最稳定的，也是4种卤化物中最易制得的。在180°C时红磷与 I_2 直接反应或 I_2 和 CS_2 溶液中的白磷反应皆生成 P_2I_4 。也可用红磷还原 PI_3 ，或用 I_2 还原 PCl_3 来制取 P_2I_4 。其X-射线晶体结构证明 P_2I_4 分子采取反式-中心对称(C_{2h})的形式(见 N_2H_4 ，图11.4; N_2F_4 ，§ 11.3.5)。 P_2I_4 和 CS_2 中的硫反应形成 $P_2I_4S_2$ ，它可能具有对称结构：但 P_2I_4 的大多



五卤化磷

人们对五卤化磷的理论和立体化学有很大的兴趣，这是由于它们采取多种结构。例如， PF_5 是分子并且在立体化学上是非刚性的， PCl_5 在气相中是分子，在结晶相是离子 $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ ，而在溶液中根据溶剂性质或成分子或离解为离子， PCl_5 还是一个重要的化学中间体。 PBr_5 在固态也是离子性的，但以 $[PBr_4]^+[Br]^-$ 形式而不是以 $[PBr_4]^+[PBr_6]^-$ 形式存在。碘化物1978年才首次制得(用 HI 、 LiI 、 NaI 或 KI 与溶解在 MeI 中的 PCl_5 反应)，至少在溶液中它看来也好像是 $[PI_4]^+[I]^-$ ³⁵。

³⁴ R. I. Pyrkín, Ya. A. Levin, and E. I. Goldfarb, Reactions in the system ethylene-phosphorus tribromide-aluminium bromide; *J. Gen. Chem. USSR* **43**, 1690—6(1973). See also A. Hinke, W. Kuchen, and J. Kutter, Stabilization of diphosphorus tetrabromide as the bis(pentacarbonylchromium) complex, *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)* **20**, 1060(1981).

³⁵ N. G. Feshchenko, V. G. Kostina, and A. V. Kirsanov, Synthesis of PI_5 , *J. Gen. Chem. USSR* **48**, 195—6 (1978).

· PF_5 是活泼气体, 对热稳定。可用 AsF_3 (或 CaF_2) 氟化 PCl_5 , 也可利用 NaPF_6 、 $\text{Ba}(\text{PF}_6)_2$ 或其对应的重氮盐的热分解来制取 PF_5 。在早期不正确的结论之后, 用电子衍射可靠地证实了分子结构为三角双锥形, 其轴向 $\text{P}-\text{F}$ 键 (158 pm) 比赤道面 $\text{P}-\text{F}$ 键 (153 pm) 长些。正如通过以极快的 (“瞬时的”) 时标监测结构技术所获得的结果那样, 这意味着 “静态” 结构包括两个几何学上不同类型的 F 原子。但 ^{19}F NMR 光谱记录直到 -100°C , 只有一个单一的氟共振峰 (被 $^{31}\text{P}-^{19}\text{F}$ 偶合分裂为双重线), 这意味着在较长时间内 (毫秒) 所有的 5 个 F 原子是等同的。如果轴向和赤道的 F 原子交换它们的位置来得比被 R. S. Berry (1960) 称为 “假转动” 的过程快, 这就可以解释了。 PF_5 实际上是第一个显示这个效应的化合物³⁶。图 12.8 具体说明所提出的历程, 在参考文献 37 中有更充分的讨论。

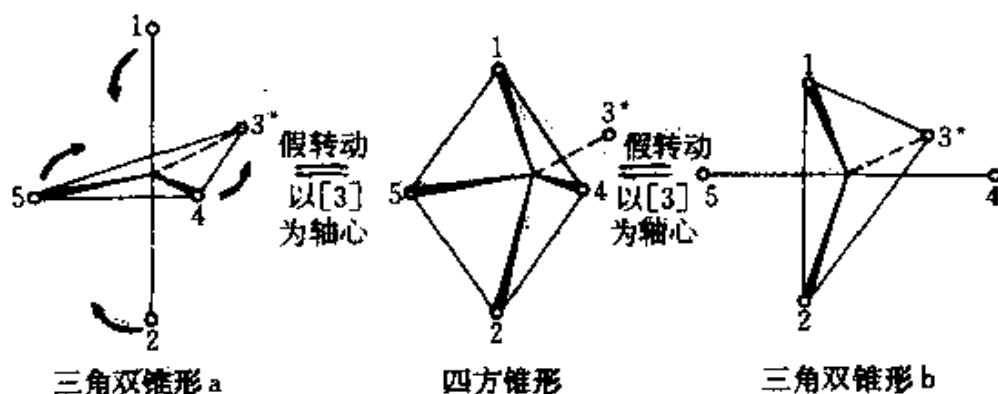


图 12.8 根据Berry假转动(BPR), 轴向和赤道位置的交换

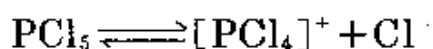
混合氯氟化物 PCl_4F (熔点 -59°C 、沸点 $+67^\circ\text{C}$) 和 PCl_3F_2 (熔点 -63°C) 也是具有轴向氟原子的三角锥体; 而 PCl_2F_3 (熔点 -125°C 、沸点 $+7.1^\circ\text{C}$) 有两个轴向 F 原子, 一个赤道 F 原子, 而

³⁶ R. S. Berry, Correlation of rates of intramolecular tunnelling processes with application to some group V compounds, *J. Chem. Phys.* 32, 933-8(1960).

³⁷ R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinate Phosphorus and Related Elements*, G. Thieme, Stuttgart, 1973, 259 pp.

PCl₄F₂(熔点-132℃、沸点-43.4℃)轴向两个位置皆被F原子占据。这些化合物可利用向适当的磷(III)氯化物中加卤素来获得,但如果在极性溶剂中氯化PCl₅,则形成离子型异构体,例如[PCl₄]⁺[PCl₄F₂]⁻(无色晶体,175℃升华)和[PCl₄]⁺[PF₆]⁻(白色晶体,135℃升华并分解)。也已发现有晶状半氟化物[PCl₄]⁺[PCl₅F]⁻。对共价型和离子型溴氯化物的类似系列的描述较少,但已知PBr₂F₃可以是不稳定的分子型液体(15℃分解),也可以是白色晶体粉末[PBr₄]⁺[PF₆]⁻(135℃升华并分解)。

PCl₅甚至比PF₅更接近离子-共价边界线,离子型固体[PCl₄]⁺[PCl₆]⁻熔化(或升华)形成共价分子液体(或气体)。而当溶解于非极性溶剂如CCl₄或苯中时,PCl₅为单个的分子,而在离子化溶剂如MeCN、MeNO₂和PhNO₂中有两个处于竞争的电离平衡³⁸:



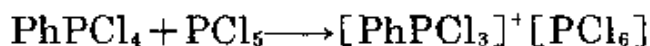
正如所料,PCl₅浓度较高时(大于0.03mol·L⁻¹)前一平衡起主导作用,而当PCl₅浓度低于0.03mol·L⁻¹时,后一平衡占优势。在这些不同物种中P—Cl距离(pm)分别为:PCl₅ 214(轴向)、202(赤道);[PCl₄]⁺ 197;[PCl₆]⁻ 208。除[PCl₄]⁺[PCl₆]⁻以外,已知还有离子型异构体存在,另一个(亚稳的)组成为[PCl₄]₂⁺[PCl₆]⁻Cl⁻的晶相可利用高压或从含有Br₂或SCl₂的二氯甲烷溶液中使PCl₅结晶而形成³⁹。当PCl₅气体(与PCl₃+Cl₂处于平衡状态)骤冷到15K

³⁸ R. W. Suter, H. C. Knachel, V. P. Petro, J. H. Howatson, and S. G. Shore, Nature of phosphorus(V) chloride in ionizing and non-ionizing solvents, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1474—9(1973).

³⁹ A. Finch, P. N. Gates, H. D. B. Jenkins, and K. P. Thakur, Ionic isomerism in phosphorus (V) chloride, *JCS Chem. Comm.* 1980, 579—80.

时,三角双锥形分子结构保持不变,当加热到~130K时,则形成有序分子晶格,但进一步加热到室温时引起氯离子转移形成 $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ ^{38b}。

在离子型和共价型二者之间敏感的平衡不仅受聚集状态(固态、液态、气态)或溶剂性质的影响,而且也受取代物的影响。例如 PhPCl_4 的分子是Ph在赤道上,而其相应的甲基衍生物是离子型 $[\text{MePCl}_3]^+\text{Cl}^-$ 。尽管如此,仍已知有 $[\text{PhPCl}_3]^+$,并可利用 PhPCl_4 和一个氯离子接受体(例如 BCl_3 、 SbCl_5 乃至 PCl_5 本身)反应而迅速形成 $[\text{PhPCl}_3]^+$ ³⁹:



同样,晶状 Ph_2PCl_3 是分子型,而相应的甲基(Me)和乙基(Et)衍生物为离子型 $[\text{R}_2\text{PCl}_2]^+\text{Cl}^-$,然而所有三个三有机磷的二卤化物都是离子型,即 $[\text{R}_3\text{PCl}]^+\text{Cl}^-$ ($\text{R}=\text{Ph}, \text{Me}, \text{Et}$)。淡黄色晶状混合卤化物 P_2BrCl_9 看来是 $[\text{PCl}_4]^+ [\text{PCl}_3\text{Br}]_2^+ [\text{PCl}_6]^-_4 [\text{Br}]^-_4$ (即 $\text{P}_{12}\text{Br}_6\text{Cl}_{54}$)^{39a}。

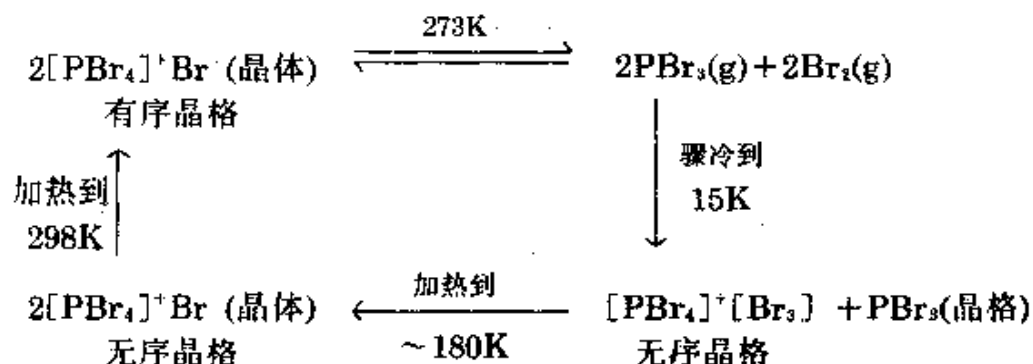
五溴化磷稍微有些不同,晶状固体是 $[\text{Br}_4]^+[\text{Br}]^-$,但在蒸气相好象是完全离解为 PBr_3 和 Br_2 ;迅速冷却此蒸气到15K,形成 PBr_3 和 PBr_7 (即 $[\text{PBr}_4]^+[\text{Br}_3]^-$)的无序晶格,而当加热到180K

^{38b} A. Finch, P. N. Gates, and A. S. Muir, Variable-temperature Raman spectra of phosphorus (V) chloride and bromide deposited at 15 K. *JCS Chem. Comm.* 1981, 812—4. See also H. D. B. Jenkins, K. P. Thakur, A. Finch, and P. N. Gates, Ionic isomerism. 2. Calculations of thermodynamic properties of phosphorus(V) chloride isomers: $\Delta H_f^\circ(\text{PCl}_4^+(\text{g}))$ and $\Delta H_f^\circ(\text{PCl}_6^-(\text{g}))$, *Inorg. Chem.* 21, 423—6(1982).

³⁹ K. B. Dillon, R. J. Lynch, R. N. Reeve, and T. C. Waddington, Solid-state ³¹P nmr and ³⁵Cl nmr studies of some alkyl- and aryl-chlorophosphoranes and their addition compounds with Lewis acids, *J. Chem. Soc. (Dalton)* 1976, 1243—8.

^{39a} F. F. Bentley, A. Finch, P. N. Gates, F. J. Ryan, and K. B. Dillon, The structure of $\text{P}_2\text{Cl}_9\text{Br}$, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36, 457—9 (1974). See also *JCS Dalton* 1973, 1863—6.

时,上述混合物复原为 $[\text{PBr}_4]^+ \text{Br}^-$ ^{38b}。



在工业上利用 Cl_2 和溶解于等体积 CCl_4 中的 PCl_3 发生反应而大规模制取 PCl_5 , 每年世界产量可能超过2万吨, 在实验室中利用向 PCl_3 直接通氯气(或液氯)来制取 PCl_5 。 PCl_5 与水反应猛烈并形成 HCl 和 H_3PO_4 , 但在等摩尔时反应减慢形成 POCl_3 :



PCl_5 可把醇氯化为烷基氯化物, 把羧酸变为 RCOCl 。当与 NH_4Cl 一起加热时, 得到氯化磷腈 (§ 12.3.7)。这些反应和其他有关反应都概括在示意图中。磷酸、次磷酸和酯的氯化作用是相当重要的。 PCl_5 也能作为路易斯酸形成6配位P的配合物, 例如 pyPCl_5 和 pyzPCl_5 。 $\text{py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (吡啶), $\text{pyz} =$ 环状-1,4- $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ (对二氮杂苯)^{39b}。

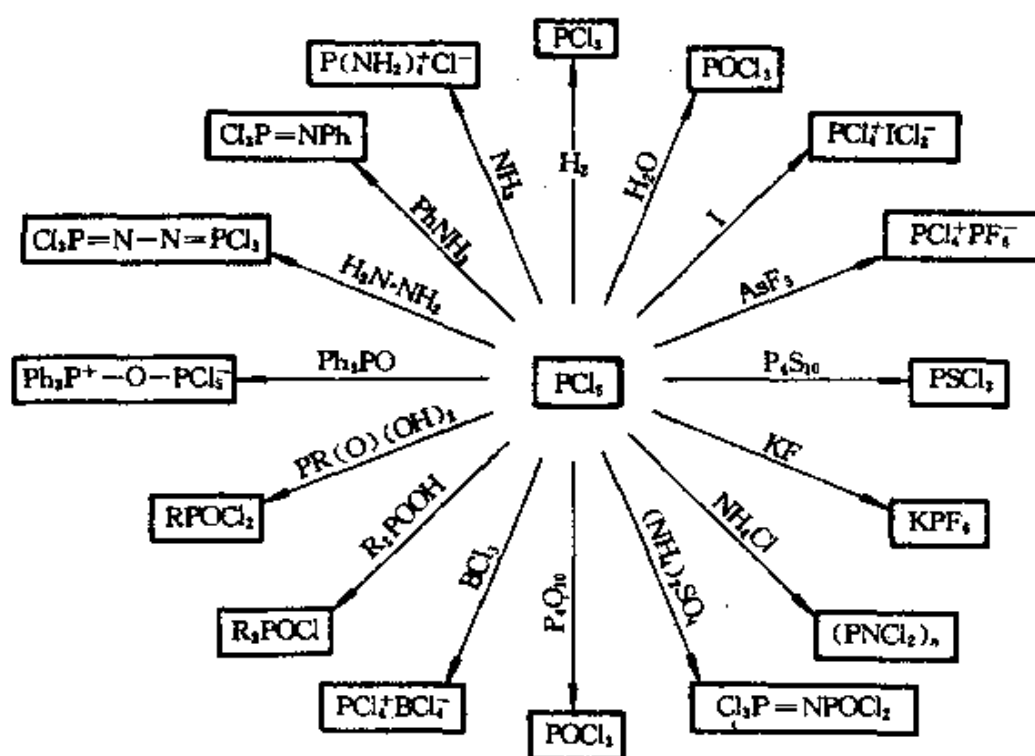
磷(III)的拟卤化物⁴⁰

和各种三卤化磷类似的还有大量的拟卤化物和混合的拟卤化物-卤化物, 其中了解最多的可能是各种异氰酸、盐和异硫氰酸盐。它们大多数为挥发性液体, 例如:

^{38b} B.N.Meyer, J.N.Ishley, A.V.Fratini, and H.C.Knachel, Addition compounds of phosphorus(V) chloride and aromatic nitrogen bases. Crystal structure and ^1H nmr and Raman spectra of pyrazine-phosphorus(V)chloride, *Inorg. Chem.* **19**, 2324—7 (1980) and references therein.

⁴⁰ A.F.Childs, "Phosphorus pseudohalides", Section 19 of ref. 15, pp.582—95.

化合物	$P(NCO)_3$	$PF(NCO)_2$	$PF_2(NCO)$	$PCl(NCO)_2$
熔点/°C	-2	-55	~-108	-50
沸点/°C	169.3	98.7	12.3	134.6
化合物	$PCl_2(NCO)$	$P(NCS)_3$	$PF_2(NCS)$	$PCl_2(NCS)$
熔点/°C	-99	-4	-95	-76
沸点/°C	104.5	~120/1mmHg	90.3	148
				(分解)



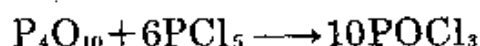
五氯化磷的一些反应

也知道相应的磷酰基和硫代磷酰基拟卤化物，即 $PO(NCO)_3$ 、 $PS(NCO)_3$ 等等。可利用标准程序制取，例如在 PCl_5 反应示意图中的那些反应。正如在图中所指出的，也可制得 $P(CN)_3$ ，它是十分活泼的白色晶体，熔点 $203^\circ C$ ，它和水猛烈反应，主要形成亚磷酸和

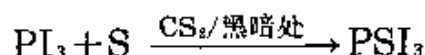
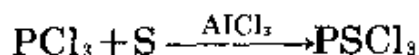
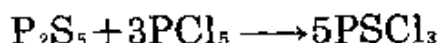
HCN.

12.3.4 磷的卤氧化物和硫代卤化物

磷(III)化合物可再形成一个附加P=O键而有被氧化为磷(V)的倾向, 很易用三卤化物转变为它们的磷酰基类似物POX₃来说明。例如在室温下或稍高于室温时PCl₃迅速与纯O₂反应(与空气反应较慢), 在工业上用此反应生产POCl₃。又如将P₄O₁₀在PCl₃中的悬浮液氯化, 所形成的PCl₅与P₄O₁₀可立即反应:



POBr₃可用类似的方法制取, 但POF₃通常是用金属氟化物(例如M=Na, Mg, Zn, Pb, Ag等等)氟化POCl₃而制得。1973年用LiI碘化POCl₃首次制得POI₃, 也可用ROPI₂与I₂反应(ROPI₂+I₂→RI+POI₃)来制取POI₃⁴¹。混合磷酰基卤化物POX_nY_{3-n}和拟卤化物(例如X=NCO, NCS)以及硫代磷酰基卤化物PSX₃都是已知的, 例如:



大多数磷酰基和硫代磷酰基化合物是无色气体或易挥发的液体, 可是PSBr₃形成黄色晶体, 熔点37.8°C, POI₃为暗紫色晶体, 熔点53°C, PSI₃为红棕色晶体, 熔点48°C。它们都是单个四面体(C_{3v})或假四面体。它们的一些物理性质列在表12.4中。在这些化合物中P—O原子间距逐渐降到154—158pm, 这样小的数值与明显的“双键特征”一致。同样P—S距离也是比较短的(185—194pm)。

⁴¹ A.V.Kirsanov, Zh.K.Gorbatenko, and N.G.Feshchenko, Chemistry of phosphorus iodides, *Pure Appl. Chem.* 44, 125—39(1975).

表 12.4 硫代磷酰基卤化物和拟卤化物的某些物理性质

化合物	熔点/°C	沸点/°C	化合物	熔点/°C	沸点/°C
POF ₃	-39.1	-39.7	POF ₂ Cl	-96.4	3.1
POCl ₃	1.25	105.1	POFCl ₂	-80.1	52.9
POBr ₃	55	191.7	POF ₂ Br	-84.8	31.6
POI ₃	53	—	POFBr ₂	-117.2	110.1
PO(NCO) ₃	5.0	193.1	POCl ₂ Br	11	52/3mmHg
PO(NCS) ₃	13.8	300.1	POClBr ₂	31	49/12mmHg
PSF ₃	-148.8	-52.2	PSF ₂ Cl	-155.2	6.3
PSCl ₃	35	-125	PSFCl ₂	-96.0	64.7
PSBr ₃	37.8	212(分解)	PSF ₂ Br	-136.9	35.5
PSI ₃	48	分解	PSFBr ₂	-75.2	125.3
PS(NCO) ₃	8.8	215	PO(NCO)FCl	—	103
PS(NCS) ₃	—	123/0.3mmHg	PS(NCS)F ₂	—	90

磷酰基和硫代磷酰基卤化物都是活性化合物,与水接触时迅速水解。它们和路易斯酸形成加合物,并经历各种取代反应而形成大量的有机磷衍生物和磷酰酯。例如和醇逐步形成 $(RO)POCl_2$ 、 $(RO)_2POCl$ 和 $(RO)_3PO$;和酚的反应类似但更慢,同样也与胺反应产生 $(RNH)POCl_2$ 、 $(RNH)_2POCl$ 和 $(RNH)_3PO$,而和Grignard试剂反应产生 R_nPOCl_{3-n} ($n=1-3$)。许多这类化合物广泛用作油添加剂、杀虫剂、增塑剂、表面活性剂或阻燃剂,并以数千吨的规模生产。

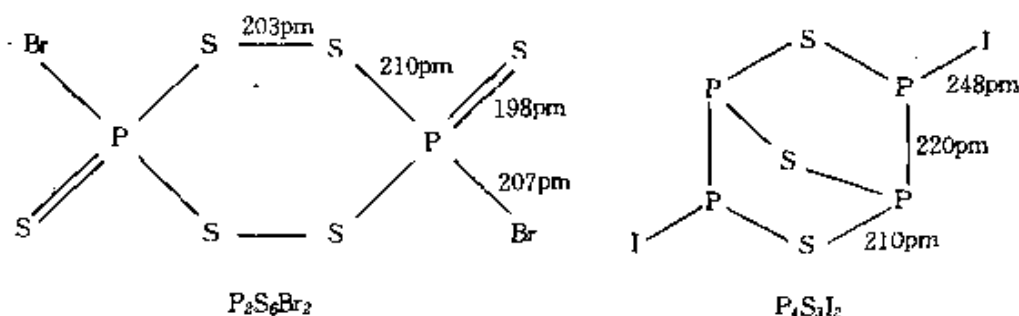
除了上面讨论的单磷的磷酰基和硫代磷酰基化合物以外,已鉴定出若干多磷酰基和多硫代磷酰基卤化物。在 $-70^\circ C$ 通过把等摩尔 PF_3 和 O_2 的混合物经受静电放电处理,而获得焦磷酰基氟化物 $O=PF_2-O-P(=O)F_2$ (熔点 $-0.1^\circ C$,沸点 $72^\circ C$ (推断值))和白色晶状环形四聚物 $[O=P(F)-O]_4$ 。把 Cl_2 通到沸腾的用 CCl_4 稀释

的 P_4O_{10} 和 PCl_3 悬浮液中,可方便地制得焦磷酸基氯化物 $O=P(Cl)_2-O-P(=O)Cl_2$:



$P_2O_3Cl_4$ 是无色、无臭、不冒烟的油状液体,熔点 $-16.5^\circ C$ 、沸点 $215^\circ C$ (分解)。其反应与 $POCl_3$ 的反应类似,在 $200-230^\circ C$ 时 P_4O_{10} 和 $POCl_3$ 在密封试管中反应形成高度稠合的环状和开链多磷酸基氯化物。 $P_2S_4F_4$ 的结构稍微不同,可利用以下方法获得 $P_2S_4F_4$:用碱金属氟化物将 P_4S_{10} 氟化形成阴离子 $[S_2PF_2]^-$,然后用溴将其氧化为 $P_2S_4F_4$ (沸点在10mmHg时为 $60^\circ C$)。振动光谱和NMR谱符合 $F_2(S)PSSP(S)F_2$ 结构。

在冷的 CS_2 中 P_4O_7 的溴化作用除产生 PBr_3 和 $PSBr_3$ 外,还有两个硫代溴化物 $P_2S_6Br_2$ (熔点 $118^\circ C$ 分解)和 $P_2S_5Br_4$ (熔点 $90^\circ C$ 分解)。前一个化合物具有环状结构,并证明此环采取扭曲的船形构型。桔黄色化合物 $P_4S_3I_2$ (熔点 $120^\circ C$ 分解)为更复杂的双环结构,当等原子数量的P、S和I反应时形成此化合物(连同若干其他的产物)。P和S原子排列成两个五元环,两个环具有一个共用的P—S—P基团,如图所示。每个环中有一个P—P基团,并且I原子以顺式构型,键合到非两环共用的P原子上。关于橙色化合物 $P_2S_2F_4$ (熔点 $94^\circ C$)在四卤化二磷一节中已提到过。



12.3.5 磷的氧化物、硫化物和硫氧化物

磷的氧化物和硫化物是属于P元素最重要的化合物之列。已知至少6个二元氧化物和6个完全清楚的硫化物,以及若干含氧硫化

物。宜于首先讨论每类化合物的制备和结构,然后在已知范围内叙述比较重要成员的化学反应。

氧化物

在75% O₂和25% N₂的气氛中,在90mmHg和~50°C时控制P₄的氧化作用,然后从混合物中蒸馏可获得P₄O₁₀。如果要获得高产率,必须采取保护措施⁴²。P₄O₁₀为白色晶体,熔点23.8°C、沸点175.4°C,可溶于许多有机溶剂,其分子为四面体形对称结构,并有4个六元P₃O₃稠杂环,每一个环具有椅式构型,如图12.9所示^{43a}。当P₄O₆在密封真空管中加热到200—400°C时,它歧化为红磷和固溶体,此固溶体的组成为P₄O_n,n的大小随条件而定。α相的组成范围为P₄O_{8.0}—P₄O_{9.2},并构成氧化物固溶体,其中在P₄O₁₀的一个或两个“外部”O原子被除去。β相的组成范围为P₄O_{8.0}—P₄O_{7.7},似乎是P₄O₈和P₄O₇的固溶体,后一化合物只有一个氧原子在P₄O₆簇(C_{3v}对称)之外。现在P₄O₇最好的制取方法,是用Ph₃PO作为催化剂(不是氧化剂),在室温下从溶解在四氢呋喃中的P₄O₆而制得。P₄O₇分子结构和大小在图12.9中给出。由此图显而易见,P—O距离按P^v—O_t < P^v—O_μ < Pⁱⁱⁱ—O_μ顺序逐渐加长。图12.9所表明的P₄O_{6+n}系列其他成员的大小,显然有类似的倾向^{42a}。此外,正如所料,在P上的环角(96—103°)总小于在O上的环角(122—132°)。

· P₄O₆在冷水中水解产生H₃PO₃(即H—P $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$);由P₄O₆的结构来看这是有趣的,这意味着P—OH到P $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$ 的氧化重排。当在空

⁴² D.Heinze, Chemistry of phosphorus(III) oxide, *Pure Appl. Chem.* **44**, 141—72(1975).

^{42a} M.Jansen and M.Voss, Crystal structure of P₄O₇, *Angew. Chem. Int. Ed.(Engl.)* **20**, 100—01(1981), and references therein to crystal structure determinations on the other members of the series P₄O_{6+n}.

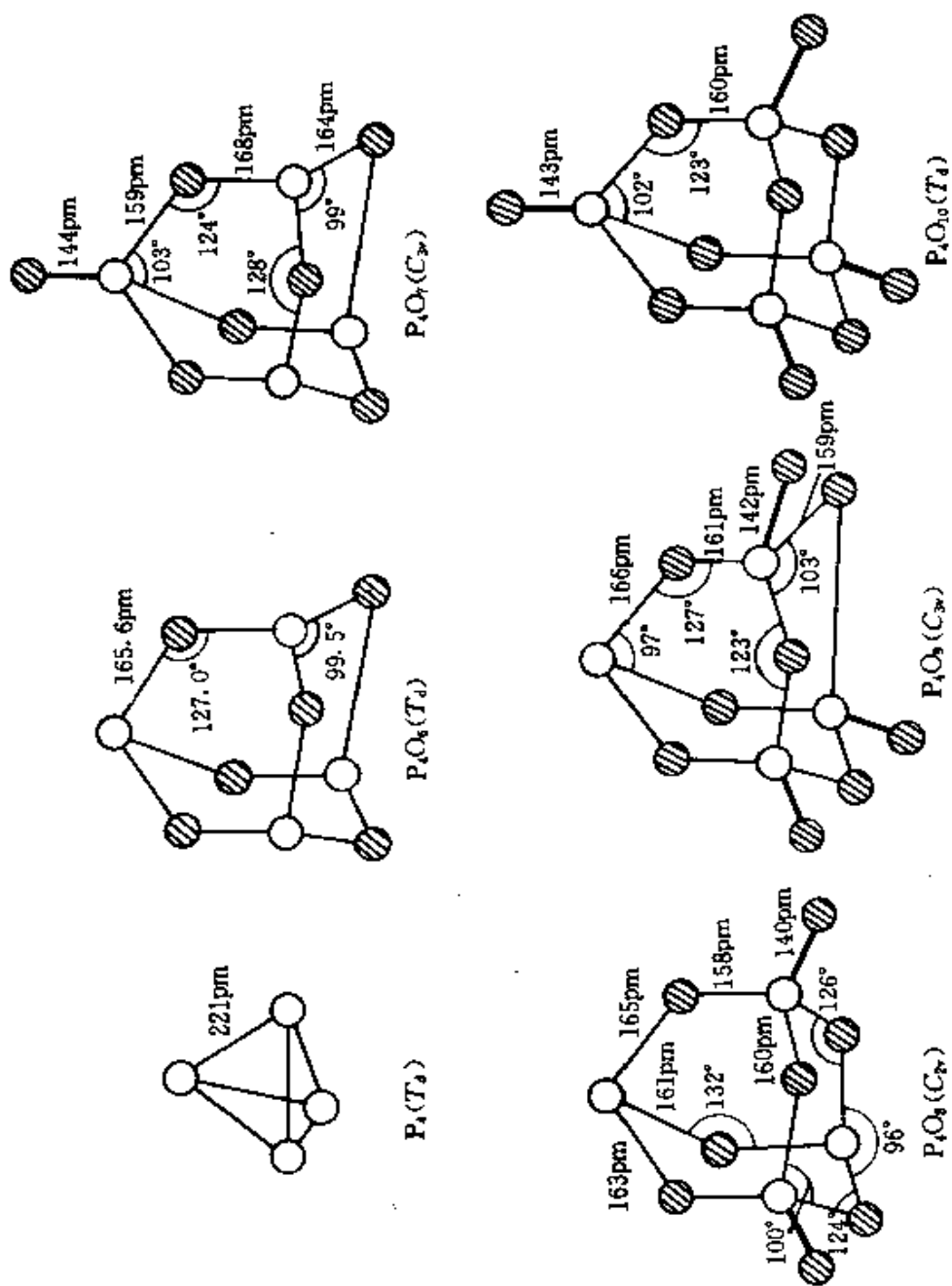


图 12.9 与 α - P_4 相比,五种 P_4O_{6+2n} 氧化物($n=0, 1, 2, 3, 4$)的分子结构、对称性和大小,氧化物中 $P \cdots P$ 距离为 $\sim 280-290$ pm,即基本上不成键

气中加热时,氧化物本身着火并燃烧,反应过程受氧化物的纯度和所使用的条件影响很大,当氧化物中有微量单质磷存在时,甚至在室温下反应能自发进行。 P_4O_6 易和许多简单的无机和有机化合物反应(经常是猛烈的),但直到最近,对其产物进行分离和表征的报导还很罕见⁴²。 P_4O_6 可以起配位体的作用,并逐步从 $[Ni(CO)_4]$ 中置换出CO形成象 $[P_4O_6\{Ni(CO)_3\}_4]$ 、 $[Ni(CO)_2(P_4O_6)_2]$ 和 $[Ni(CO)(P_4O_6)_3]$ 之类的化合物。与二硼烷的加合物也已制得,化学式为 $[P_4O_6(BH_3)_n]$ ($n=1-3$)。

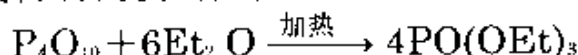
“五氧化二磷” P_4O_{10} 是磷的最常见的和最重要的氧化物。当磷在空气中燃烧时,可形成细颗粒的白色烟雾或粉末,当由气态迅速冷凝时,获得H(六方晶体)型,它是由如图12.9所示的四面体形分子组成的。对 P_4O_{10} 和其他磷的氧化物,我们首先把 $\{PO_4\}$ 基团当作结构单元,这个基团在大部分磷化学中占支配地位,并在本章以下部分多次重提。普通六方晶型的 P_4O_{10} 事实上是亚稳态,通过适当的热处理或高压处理,可转变为其他变体。亚稳的斜方晶型(O),可采用在 $400^\circ C$ 适当地加热六方晶型2小时而获得;而稳定的斜方晶型(O')需在 $450^\circ C$ 加热24小时以后方能得到。两者都是由广延片状聚合物构成,这种聚合物以稠缩 $\{PO_4\}$ 基团组成的杂环相互连结而成。此外还有高压型和玻璃态,它可能是由已键合的 $\{PO_4\}$ 四面体的不规则三维网络组成的。这些聚合型都是硬而脆的,由于P—O—P键贯穿晶格,并且正如所料,它们比不太细密的分子组成的六方型较难挥发、反应性也较小。例如普通的六方晶型猛烈地几乎是爆炸性地水解,同时放出较多的热,而聚合型缓慢地与水反应最后形成 H_3PO_4 。表12.5对几种同质多晶体的一些性质进行了比较。通过迅速加热六方型所获得的清彻液体,含有 P_4O_{10} 分子,但这些分子迅速聚合,并重排为层状或三维聚合型,同时伴有蒸气压下降和粘度及沸点的升高。

由于 P_4O_{10} 对水的亲合力,它广泛用作脱水剂,但由于水解产物形成硬的表面膜,而使它作为干燥剂的效力大大削弱,除非把它

表 12.5 晶状P₂O₅多晶型物的某些性质

多晶型物	密度/g·cm ⁻³	熔点/°C	三相点压力/mmHg	ΔH _融 /kJ·(molP ₄ O ₁₀) ⁻¹
H:六方型P ₄ O ₁₀	2.30	420	3600	95
O:亚稳(P ₂ O ₅) _n	2.72	562	437	152
O':稳定(P ₂ O ₅) _n	2.74—3.05	580	555	142

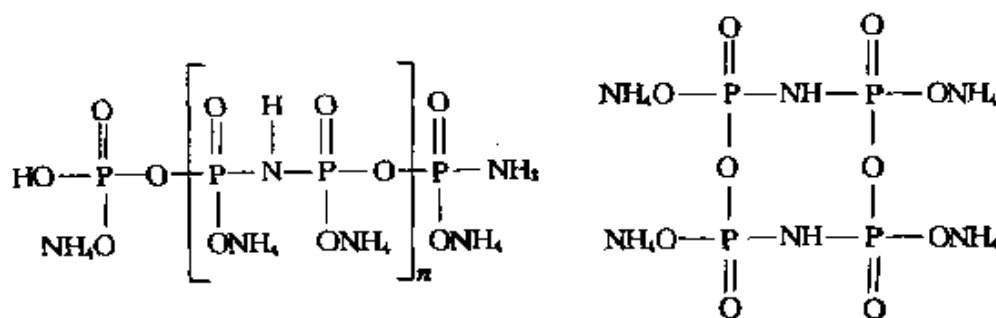
的细粉撒在玻璃毛上。P₄O₁₀的最大用途是工业上生产正磷酸和多磷酸(§ 12.3.6专栏),但它也是磷酸酯生产过程中的中间物。例如三乙基磷酸酯是利用P₄O₁₀和二乙醚反应形成乙基多磷酸酯,接着热解和蒸馏而制得所需要的产品:



P₄O₁₀和醇直接反应,由于P—O—P键的断裂而产生混合的单烷基或二烷基磷酸:



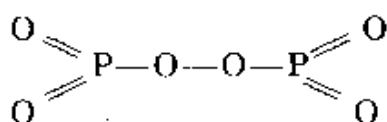
在较少控制的条件下,P₄O₁₀使乙醇脱水为乙烯,使甲基芳基醇脱水为相应的苯乙烯,使H₂SO₄脱水为SO₃,使HNO₃形成N₂O₅,并使酰胺(RCONH₂)形成腈(RCN)。上述各反应中,偏磷酸HPO₃是主要的含P产物。P₄O₁₀与湿的或干燥的NH₃猛烈反应,形成一系列无定形聚合粉状物质。此物质在工业上用于水的软化,因为它是Ca²⁺离子的螯合剂。此物质的组成显然与所使用的制备条件有关,但大多数的工业产品好像是综合的线形或环状酰氨基多磷酸盐,可用下面的化学式表示:



虽然对磷的其他氧化物缺少充分地表征,但低氧化物PO和过氧化物P₂O₆似乎是确定的化合物。当0℃时,在两个Pt电极之间使无水POCl₃中的Et₃NHCl饱和溶液电解时,得到棕色阴极沉积物PO。或者在回馏条件下利用POBr₃和Mg在Et₂O中的反应而制得PO:



PO的结构还不清楚,但据推测可能是以P—O—P连接的聚合网络为基础。它与水反应形成PH₃,在300℃时被氧定量地氧化为P₂O₅。当在低压下把P₄O₁₀和O₂通过热的放电管时得到紫色固体,过氧化物P₂O₆被认为是这个固体的活泼成分。未制得纯的P₂O₆,但它可使KI水溶液析出I₂,水解为过氧磷酸,当在减压条件下将P₂O₆加热到130℃则放出O₂。其结构可能为:



考虑到产物的组成可变,它也许是P₄O₁₀中的P—O—P键被P—O—O—P键置换所获得的P₄O₁₁和P₄O₁₂的混合物。

硫化物^{22b}

磷的硫化物形成一个令人感兴趣的化合物系列,这些化合物呈现出令人费解的结构和特征。P₄S₁₀、P₄S₉、P₄S₇、P₄S₅、α-P₄S₄、β-P₄S₄和P₄S₃化合物皆以P₄四面体为基础,但只有P₄S₁₀(也可能有P₄S₉)在结构上与氧化物相似,并且由于无P₄S₆而引起人们的注意。结构数据总结于图12.10中,一些物理性质总结于表12.6中。

表 12.6 某些硫化磷的物理性质

性质	P ₄ S ₃	α-P ₄ S ₄	P ₄ S ₅	P ₄ S ₇	P ₄ S ₁₀
颜色	黄色	淡黄	亮黄	极浅黄	黄
熔点/℃	174	230(d)	170-220(d)	308	288
沸点/℃	408		--	523	514
密度/g·cm ⁻³	2.03	2.22	2.17	2.19	2.09
溶解度(在CS ₂ 中,17℃) (g/100gCS ₂)	100	sol	0.5	0.029	0.222

^{22b} H.Hoffmann and M.Becke-Goehring, Phosphorus Sulfides, *Topics in Phosphorus Chemistry* 8.193-271(1976),对磷的各种硫化物,就其历史、相平衡、制备、性质和应用方面作了极好的现代评述。(附有466篇参考文献)。

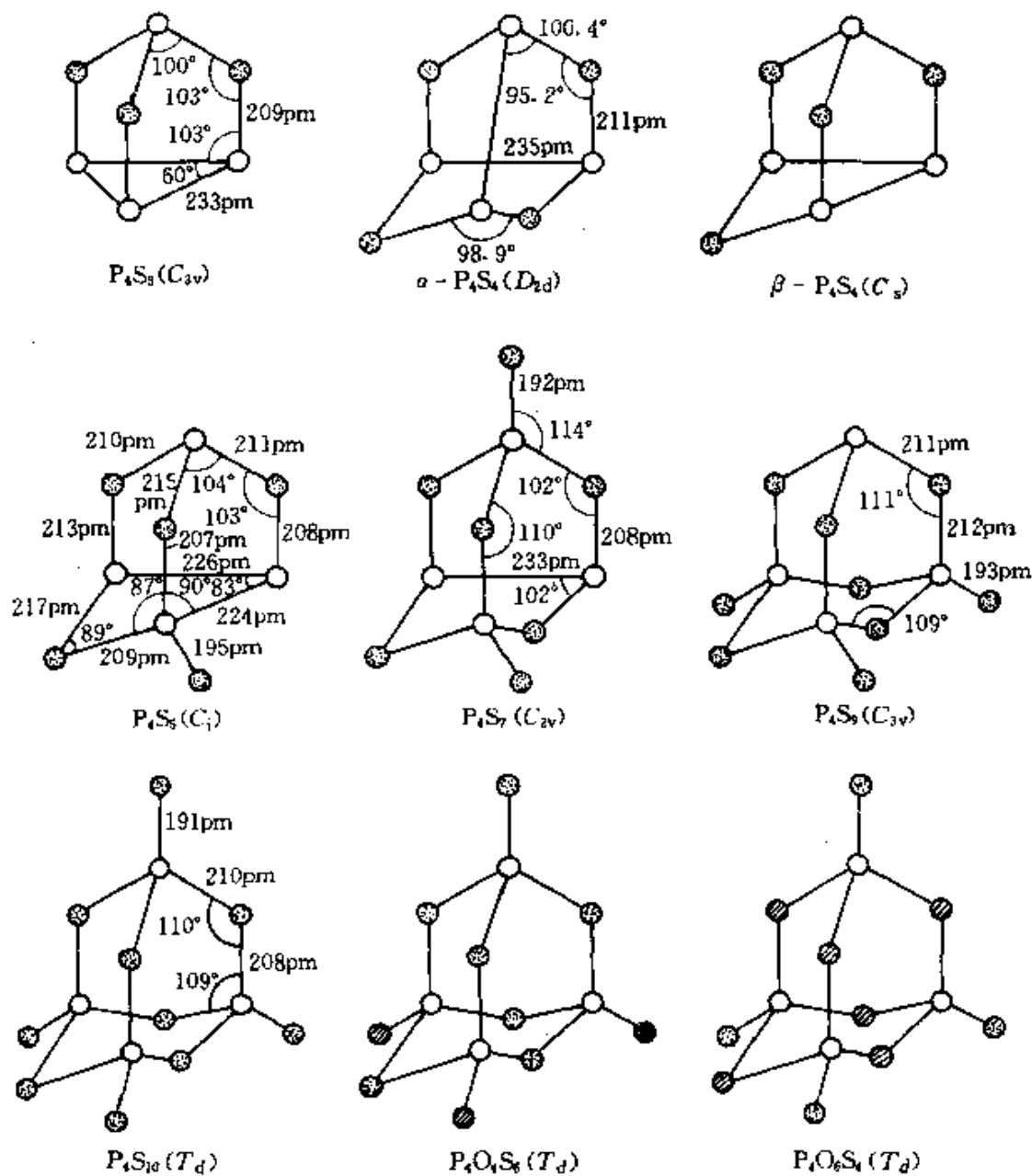
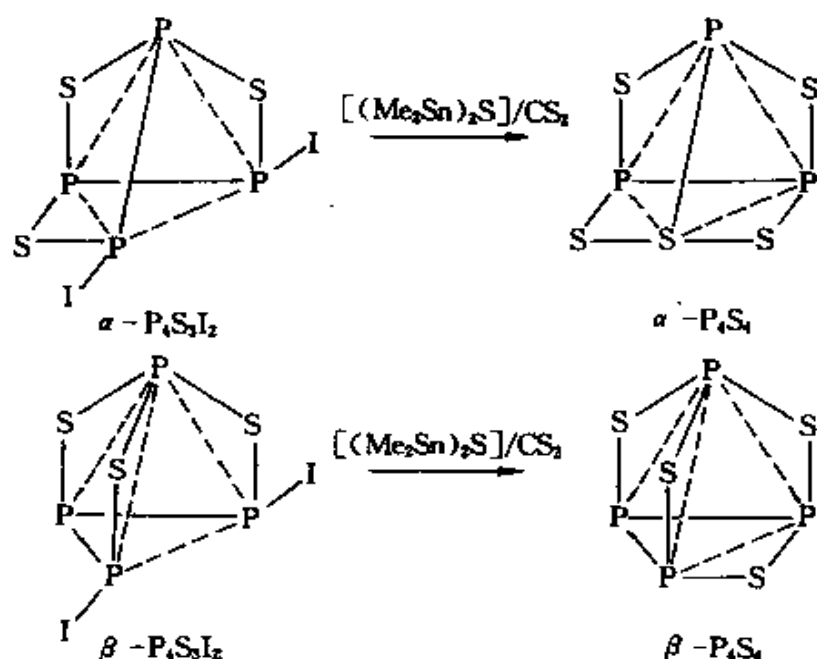


图 12.10 磷的硫化物和含氧硫化物结构示意图

P_4S_3 在系列中是最稳定的化合物，它可利用如下方法制得：首先在惰性气氛中将所需量的红磷和硫加热到高于 180°C ，然后在

420°C用蒸馏法或用甲苯重结晶的方法提纯产物^①。在P₄S₃结构中保存一个P₃环是值得注意的。它的反应和在火柴工业中的应用留在专栏中讨论。

P₄S₄是最近被分离和鉴定的硫化物(1976),它在结构上有两种截然不同的形式^{46,49},每种形式皆能通过P₄S₃I₂的合适异构体和[(Me₂Sn)₂S]在CS₂溶液中的反应而定量制得:



① 在磷、硫以及它们的二元化合物之间的不寻常的关系是值得注意的,因为P₄和S₈都是稳定的分子。如果在低于100°C研究其相图,仅显示简单低共熔点10°C(75%原子P)。如果把混合物加热到200°C以上,由于单质发生反应而得到完全不同的相图;只有最稳定的化合物P₄S₃、P₄S₄和P₄S₆同成分地熔化,这三种作为化合物出现并与熔融物处于平衡状态。为了测定包括P₄S₃、P₄S₄(甚至可能也包括P₄S₂)⁴⁸的转熔平衡,必须在较低温度下小心地工作。值得注意的是这些化合物通常是将2S分别对P₄S₃以及P₄S₃的低温加成反应而制得。同样,在相图上没有P₄S₄的标志,从而声称能用这种方法测定出P₄S₄的,已被证明是不正确的⁴⁸。

⁴⁸ H.Vincent, Phosphorus-sulfur phase diagram, *Bull.Soc.Chim. France* 1972,4517—21; R.Förthmann and A.Schneider, The system sulfur-phosphorus, *Z.Phys. Chem.(NF)*49,22—37(1966).

⁴⁹ H.Vincent and C.Vincent-Forat, Phosphorus sulfides P₄S₃, P₄S₄, and P₄S₂, *Bull.Soc.Chim.France* 1973,499—502.

⁴⁶ A.M.Griffin, P.C.Minshall, and G.M.Sheldrick, Two new molecular phosphorus sulfides: $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ and $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$: X-ray crystal structure of $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$, *JCS Chem.Comm.*1976,809—10.

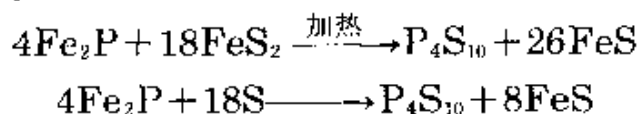
⁴⁷ C.-C.Chang, R.C.Haltiwanger, and A.D.Norman, Synthesis of new phenylimido- and sulfido-tetraphosphorus ring and cage compounds, *Inorg.Chem.*17, 2056—62(1978).

正如由图12.10所看到的, α - P_4S_4 的结构和 As_4S_4 (§ 13.3.5)相似, 而与 N_4S_4 (§ 15.2.7)不同。4个P原子是以四面体形排列, 而4个S原子形成一个稍变形的正方形。当 α - P_4S_4 中的P—P距离和对应的 P_4S_5 (225pm)或 P_4 本身(221pm)相比时, 前者是长的(在 P_4S_3 和 P_4S_7 中P—P距离也是如此)。 β - P_4S_4 的结构未能利用X—射线结晶学确定, 但光谱数据表明没有P=S基团。图12.10中所表明的 C_s 结构, 是这种组成(P_4S_4)的3配位P的唯一另一种可能的结构。

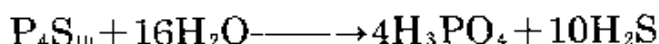
P_4S_5 低于其熔点时会发生歧化($2P_4S_5 \rightleftharpoons P_4S_3 + P_4S_7$), 因此不能用熔融体直接得到 P_4S_5 。最好的制取方法是通过用痕量碘作催化剂, 辐照在 CS_2 溶液中的 P_4S_3 和S。 P_4S_5 的结构与预期的大不相同, 而是以单个的环外P=S基和三个分别含有4、5和6个原子的稠杂环为特征, 有两个短的P—P键, 而且 P_3S_4 元环几乎是平面正方形。

P_4S_7 是第二位最稳定的硫化物(次于 P_4S_3), 利用P和S直接反应可制得 P_4S_7 。也许令人惊奇的是其结构保留一个P—P键, 并且有两个环外P=S基团。加热 $P_4S_7 + 2P_4S_{10}$ 可逆地形成 P_4S_9 , 其结构如图12.10所示。

P_4S_{10} 是P在工业上最重要的硫化物。可利用液态白磷与稍过量的硫, 在高于 $300^\circ C$ 时直接反应生成 P_4S_{10} 。它也可由副产品磷铁(合金)而制得:



P_4S_{10} 基本上具有 P_4O_{10} 六方型相同的结构, 并且主要按照下面总的方程式水解:



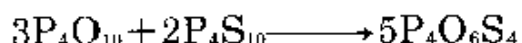
大概首先形成硫代磷酸中间产物。实际上当在 $100^\circ C$ 在NaOH水溶液中进行水解时, 得到大量的单硫和二硫代磷酸盐。当 P_4S_{10} 与醇或酚反应时, 还保留P—S键。在工业上的各种各样的应用中广泛使用这些硫化物(见“工业上磷的硫化物”专栏)。 P_4S_{10} 也广泛地用来

取代有机化合物中的O(用S取代)形成像硫代酰胺 $RC(S)NH_2$ 、硫代醛 $RCHS$ 和硫代酮 R_2CS 之类的化合物。

当单质P和多硫化物型硫反应时,形成一个颇为不同的环状硫代磷酸盐(Ⅲ)阴离子 $[(PS_2)_n]^-$ 系列。用红P作反应物时,得到无水化合物 $M_3^+[环状-P_5S_{10}]$ 和 $M_6^+[环状-P_6S_{12}]$ 。而用白P作反应物时,则生成有光泽的片状晶体 $(NH_4)_4[环-P_4S_8] \cdot 2H_2O$ 。这个独特的 $P_4S_8^{4-}$ 阴离子,是人们所知最早的4个4配位的P原子组成的同素环。X-射线研究表明,P原子形成一个正方形,P—P距离(228pm)相当长^{46a}。

硫氧化物

当将 P_4O_{10} 和 P_4S_{10} 以适当的比例混合加热到400°C以上时,形成无色吸湿的 $P_4O_6S_4$ 晶体,熔点为102°C,其结构如图12.10中所示。相似的化合物 $P_4O_4S_6$ 据说也是在0°C由 H_2S 与 $POCl_3$ 反应而形



成(A. Besson, 1897),但近来未进行这方面的试验。当 P_4S_3 在 CS_2 中或在有机溶剂溶液中用于干燥空气或氧氧化时,得到组成为 $P_4O_4S_3$ 的无定形黄色物质。其他的未确知其可靠性的含氧硫化物如 $P_6O_{10}S_5$ 已有报导,但还未完全确定其结构,也许它是混合物。不过通过适当的再分配反应,可制取以下类型的化合物: $P_4O_6S_n$ ($n=1-4$), $P_4O_6Se_n$ ($n=1-3$), P_4O_6SSe , $P_4O_7S_n$ ($n=1-3$), P_4O_7Se , $P_4O_8S_n$ ($n=1, 2$)^{46b}。

工业上磷的硫化物

有两种重要的硫化物 P_4S_3 和 P_4S_{10} 。前者在1898年按照由Séven和Cahen在法国研究出的配方大规模生产,并将其用于制备“可在任何地方摩擦着火”的火柴。着火是由于 P_4S_3 和 $KClO_3$ 之间激烈地反应所引起,它是利用火柴对砂纸(在火柴盒的侧面)或对其他磨料的摩擦而起燃。火柴头典型配方是:

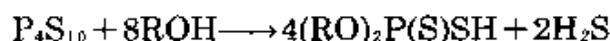
^{46a} H. Falius, W. Krause, and W. S. Scheldrick, $[NH_4]_4[P_4S_8] \cdot 2H_2O$, the salt of a "square" phosphoric acid, *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)* **20**, 103-4 (1981).

^{46b} M. L. Walker, D. E. Peckenpaugh, and J. L. Mills, Mixed phosphorus(Ⅲ) phosphorus(V) oxide chalcogenides, *Inorg. Chem.* **18**, 2792-6 (1979).

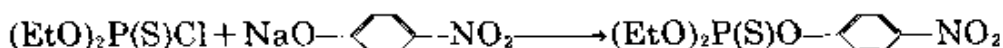
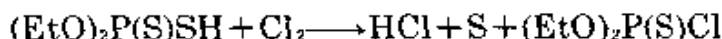
反应物		填料(缓和剂)			粘合剂	
KClO ₃	P ₄ S ₃	磨碎的玻璃	Fe ₂ O ₃	ZnO	动物胶	水
20%	9%	14%	11%	7%	10%	29%

这种配方完全取代了较早的以白磷P₄(有毒)、硫磺和KClO₃为基本成分的“在任何地方摩擦起火”的火柴头,不过“安全火柴”仍在使用的主要是KClO₃的火柴头,这种火柴头撞击在火柴盒的侧面而着火,此侧面是用无毒的红磷(49.5%),硫化锑(27.6%),Fe₂O₃(1.2%)和阿拉伯胶(21.7%)制成的糊所复盖。在英国每年大约用10¹¹根火柴。

P₄S₁₀的生产规模甚至比P₄S₃还要大,它是大量有机P-S化合物的主要来源。每年P₄S₁₀的世界总产量超过25万吨,其中大约一半是美国生产的,1/3为英国/欧洲生产,其余的3000吨为其他地方(日本、罗马尼亚、苏联、墨西哥等国)生产。P₄S₁₀最主要的反应是与醇或酚的反应,此时形成二烷基或二芳基二硫代磷酸:

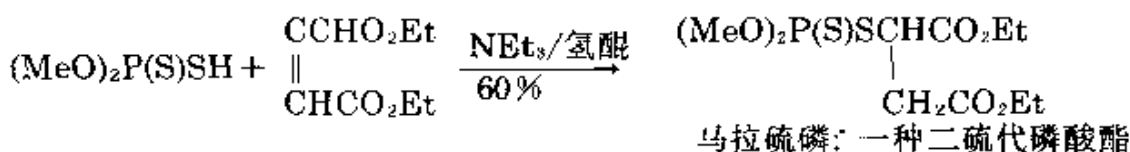


这些酸的锌盐广泛作为润滑油的添加剂,用来改进油的极压性质,它们也作为抗氧化剂、缓蚀剂和洗涤剂。短链二烷基二硫代磷酸盐和它们的钠盐和铵盐,用作硫化锌矿石和硫化铅矿石的浮选剂。甲基和乙基衍生物(RO)₂P(S)SH和(RO)₂P(S)Cl,在农药像硝苯硫磷酸(对硫磷)、马拉硫磷、二甲基硝苯硫磷酯等等的大规模生产中,具有特殊的重要性²³。例如硝苯硫磷酯1947年在德国首次作为杀虫剂投入生产,它是利用以下反应制得的:



硝苯硫磷酯:一种单硫代磷酸酯

甲基硝苯硫磷酯是对应的二甲基衍生物。稍后(1952)马拉硫磷受到欢迎,因为它对哺乳动物毒性小,把氢醌二甲基醚(对苯二酚二甲醚)加到二乙基顺式丁烯二酸酯中,以NEt₃作为催化剂,以氢醌二甲基醚作为聚合抑制剂,可以高产率(90%)制得马拉硫磷:

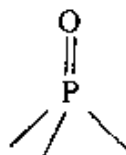


参考美国1975年的年产量(按吨计): 甲基硝苯硫磷酯46 000吨、硝苯硫磷酯36 000吨、马拉硫磷16 000吨,可估计这些有机磷杀虫剂的生产规模。此外,美国每年分别以超过2 000吨的规模生产大约15种其他的硫代有机磷杀虫剂⁶⁾。它们可以抑制胆碱酯酶,从而防止昆虫神经传感物乙酰胆碱的自然水解¹⁰⁾。

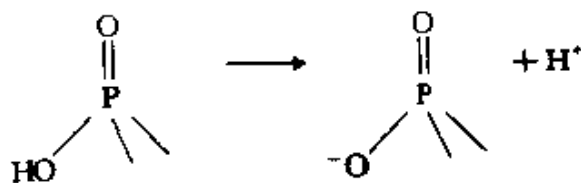
12.3.6 磷的含氧酸及其盐类

磷的含氧酸比任何其他元素的含氧酸的数目都多。可能只有Si的含氧酸和含氧酸盐的数目超过P。在工艺技术上,磷的许多含氧酸及其盐十分重要,而且它们的衍生物在许多生物过程中是维持生命所必需的(见“生命过程中的磷酸盐”专栏)。幸而这类化合物的结构原理是很简单的,可说明如下¹¹⁾:

(i) 在含氧酸和含氧酸根阴离子中,所有P原子都是4配位的,并且至少含有一个P=O单元。

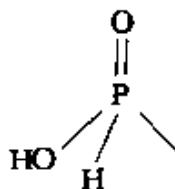


(ii) 含氧酸中所有的P原子至少有一个P—OH基,这个基团也经常在阴离子中出现;所有这种基团作为质子给予体是可电离的。

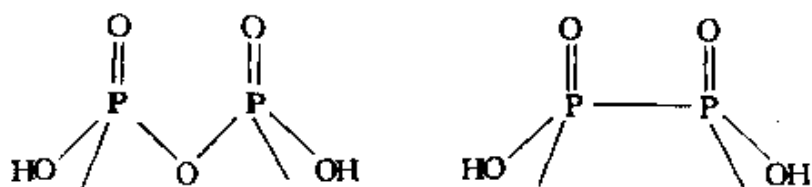


(iii) 某些物种也有一个(或更多)P—H基,这种直接键合的H原子不能电离。

(iv) 可通过P—O—P连结或直接以P—P键连接,已知存在前种情况的有开链(线形)和环状的物种,不过都只以共用四面体顶角的形式存在,而不共用四面体棱边或面。



¹¹⁾ 含有P的杂多酸未列入此类,将它们和同多酸以及它们的盐一起在§23.3.3讨论。有机酯例如P(OR)₃也不属于此列。



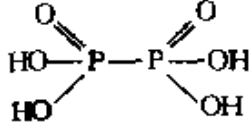
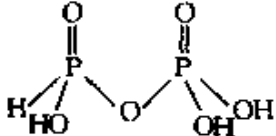
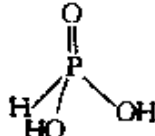
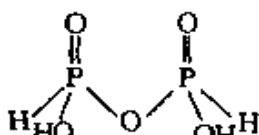
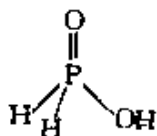
(V)过氧化物的特征是 $\geq P-OOH$ 基或 $\geq POOP \leq$ 键合。根据这些结构原理,可知每个P原子共价数是5。可是P的氧化态只有当它直接和4个O原子结合时才是5,每有一个P—P键代替一个P—OH键则氧化态减少1,每有一个P—H代替一个P—OH使氧化态减少2。表12.7介绍了磷的含氧酸的一些实例以及它们的普通名称。由此可看到结构类型为数众多,而且氧化态可变,这就产生一些命名法问题,这些问题是在一些著作中造成混乱的主要原因。

表 12.7 磷的含氧酸^(a)

化学式 ^(b)	名 称	结构 ^(c)
H_3PO_4	(正)磷酸	
$H_4P_2O_7$	二磷酸 (焦磷酸)	
$H_5P_3O_{10}$	三磷酸	

化学式 ^(b)	名称	结构 ^(c)
$H_{n+1}P_nO_{3n+1}$	多磷酸 (已分离出 n 到17)	
$(HPO_3)_3$	环-三偏磷酸	
$(HPO_3)_4$	环-四偏磷酸 (已知其阴离子有船形和椅形两种)	
$(HPO_3)_n$	聚偏磷酸 (在盐中的各种构型见正文)	
H_3PO_5	过氧化单磷酸	
$H_4P_2O_8$	过氧化二磷酸	

续表

化学式 ^(a)	名称	结构 ^(b)
$H_4P_2O_6$	连二磷酸 (二磷(IV)酸)	
$H_4P_2O_5$	异连二磷酸 (二磷(III, V)酸)	
$H_3PO_3(2)^{(a)}$	膦酸 (亚磷酸)	
$H_4P_2O_5(2)^{(b)}$	二磷酸 (焦亚磷酸)	
$H_3PO_2(1)^{(a)}$	次膦酸 (次亚磷酸)	

(a)已知某些酸只以其盐的形式存在, 其中一个或更多的—OH基被O取代。

(b)在化学式之后圆括号中的数字表明最大碱度(可电离的H⁺数), 此数字与化学式中H原子总数不同。

P的含氧酸在结构上与N的含氧酸(表11.12)显然有很大差异; 而且比较两组化合物的标准还原电位(表11.4)和氧化态图(图11.6)

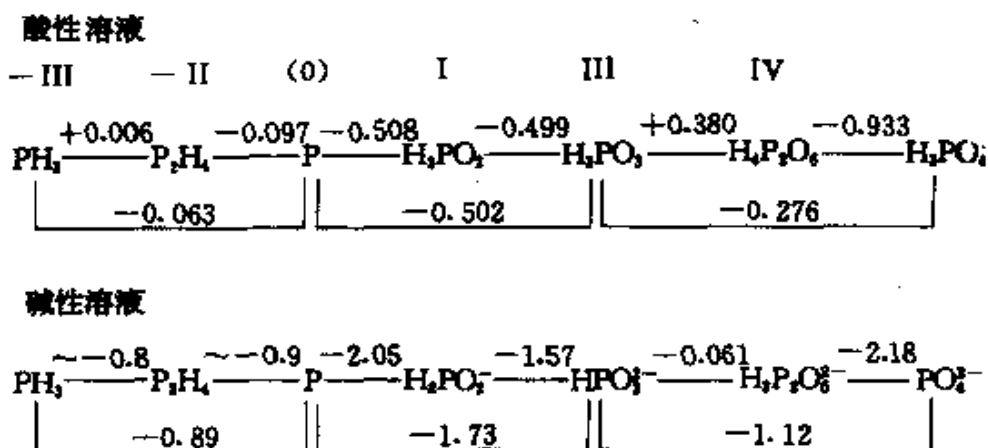
时, 差异更明显. 表12.8为酸性溶液中磷的某些还原电位(E^{\ominus}/V)⁴⁷.

表 12.8 在酸性溶液中(pH=0)的一些还原电位^(a)

反 应	E^{\ominus}/V
$P + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons PH_3(g)$	-0.063
$P + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons \frac{1}{2}P_2H_4(g)$	-0.097
$\frac{1}{2}P_2H_4 + H^+ + e \rightleftharpoons PH_3$	+0.006
$H_3PO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons P + 2H_2O$	-0.508
$H_3PO_3 + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons P + 3H_2O$	-0.502
$H_2PO_4 + 5H^+ + 5e \rightleftharpoons P + 4H_2O$	-0.411
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3PO_2 + H_2O$	-0.499
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	-0.276
$H_2PO_4 + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_4P_2O_6 + H_2O$	-0.933
$\frac{1}{2}H_4P_2O_6 + H^+ + e \rightleftharpoons H_2PO_4$	+0.380

(a) P指白磷, $\frac{1}{4}P_4(s)$

将它与碱性溶液中的还原电位数据一起用图解法表示如下:



⁴⁷ G. Charlot, A. Collumeau, and M. J. C. Marchon, *Selected Constants: Oxidation-Reduction Potentials of Inorganic Substances in Aqueous Solution*, Butterworths, London 1971, 73 pp. G. Milazzo and S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley, New York, 1978, 421 pp.

或者用图12.11自由能—氧化态示意图表示, 该示意图与N的自由能—氧化态图(图11.7)有显著的差别。

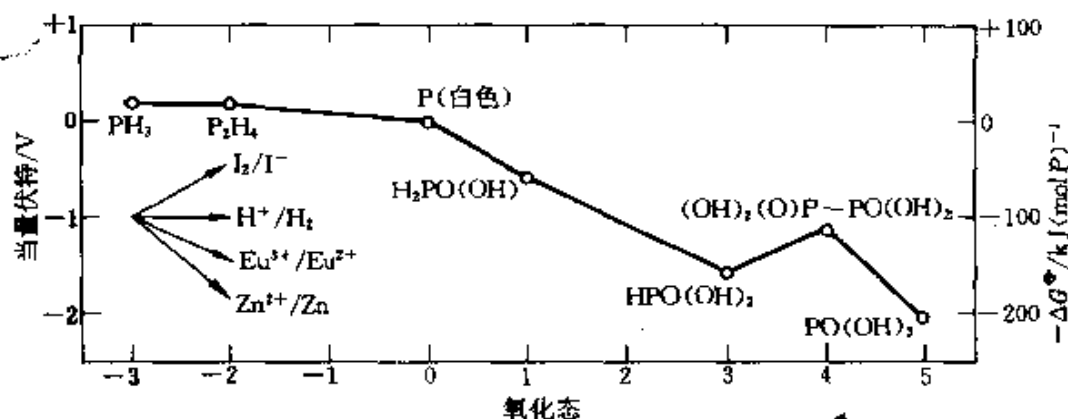


图 12.11 磷的自由能—氧化态图
(注意: 所有含氧酸共价数皆为5)

根据P位于连接PH₃和H₃PO₂(次磷酸)、H₃PO₃(亚磷酸)或H₃PO₄(磷酸)的直线上方这个事实, 很清楚看出单质磷易溶于水介质, 同时歧化为PH₃和含氧酸。在碱性溶液中, 反应更为明显。同样, H₄P₂O₆歧化为H₃PO₃和H₃PO₄。图12.11也说明H₃PO₂和H₃PO₃皆为强还原剂, 易被氧化为H₃PO₄, 但H₃PO₄(和HNO₃不同)不是氧化剂。

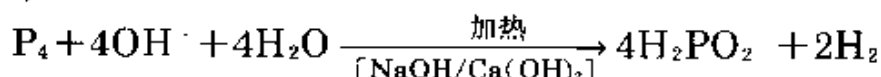
对磷的含氧酸和含氧酸根阴离子作综合全面论述是不恰当的, 但为了说明立体化学、反应化学或科学技术上应用方面的有趣的论点, 这里选出一些实例。先从较低含氧酸以及它们的盐(其中P的氧化态小于+5)开始讨论, 然后研究磷酸、磷酸盐和多磷酸盐。过氧酸H₃PO₅和H₄P₂O₈以及它们的盐将不再进一步论述⁴⁸。也不论述由H₂O₂水溶液中获得的正磷酸盐的过氧化水合物²⁴。

次磷酸和次磷酸盐[H₂PO(OH)和H₂PO₂⁻]

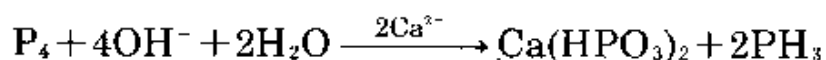
对这些化合物所推荐的命名(次磷酸和次磷酸盐), 现在无机化

⁴⁸ I.I.Creaser and J.O.Edwards, Peroxophosphates, *Topics in phosphorus Chemistry* 7, 379—435(1972).

学中还未得到广泛地承认,但已通用于有机磷衍生物。次磷酸盐可用白磷于强碱水溶液中加热制得:

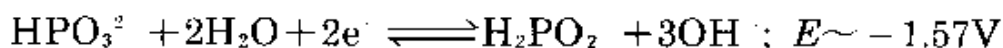


亚磷酸盐和磷是此反应的副产品(§ 12.3.2),前者可利用其难溶的钙盐而将其除去:



使次亚磷酸盐的水溶液酸化,可制得游离的次亚磷酸,但蒸发这种溶液却不能真正分离出纯酸,因为它易被氧化为亚磷酸和磷酸,并且歧化为磷和亚磷酸(图12.11)。可通过连续从水溶液萃取到 Et_2O 中而获得纯 H_3PO_2 。它是白色晶体,熔点 26.5°C ,是一元弱酸, $\text{p}K$ 为1.1。

在过去的一二十年间,水合次亚磷酸钠盐 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 越来越多地用作工业还原剂,特别是在金属或非金属上化学镀Ni^{49,49a}。这是1944年由A. Brenner和Grace E. Riddel在华盛顿国家标准局一个偶然的发现发展演变而来。酸性溶液($\text{pH}4-6$, $t > 90^\circ\text{C}$, $E \sim 0.40\text{V}$ 时)用于往其他金属上镀厚Ni层,但其碱性溶液(t 为 $25-50^\circ\text{C}$, $\text{pH}7-10$)还原能力更强,可用来镀塑料和其他非金属材料:



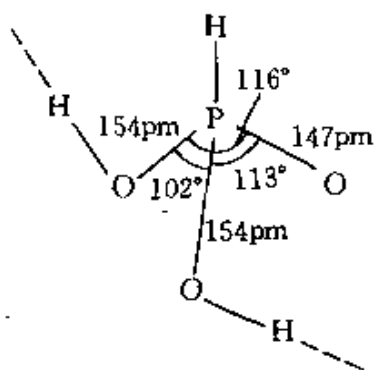
典型的镀液常含有 $10-30\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NiCl_2 或 NiSO_4 和 $10-50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaH_2PO_2 ;用合适的泵流量,从这样的—个镀槽中每小时最高能镀 10kg Ni(即 $25\mu\text{m}$ 厚度的镀层 45m^2 表面)。化学镀比一般的电镀贵,但当镀件形状复杂时与电镀价格不相上下,而对非导体衬底时则必须用化学镀。

⁴⁹ H. Niederprüm, Chemical nickel plating, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)* 14, 614-20(1975); see also use of BH_4^- in this connection (p. 190).

^{49a} G. A. Krulik, Electroless plating, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Vol. 8, pp. 738-50, Wiley, New York, 1979.

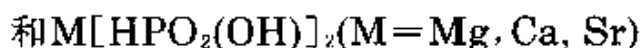
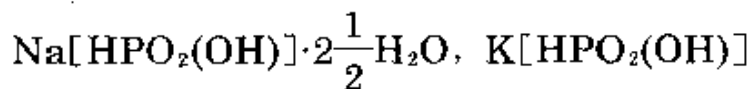
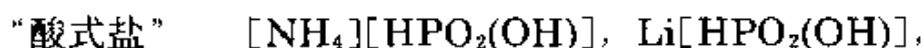
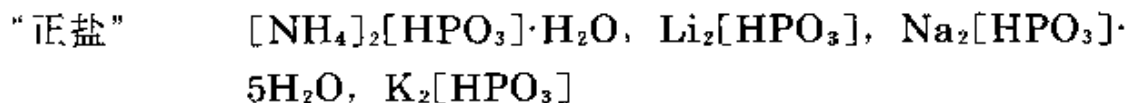
亚磷酸和亚磷酸盐[$\text{HPO}(\text{OH})_2$ 和 HPO_3^{2-}]

前已述及,如像 RPO_3^{2-} 所推荐的名称(次磷酸和次磷酸盐),对于有机衍生物已被普遍采用,而纯无机盐通常仍然被称为亚磷酸盐。游离酸很易利用 PCl_3 在冷的 CCl_4 溶液中直接水解而制得:



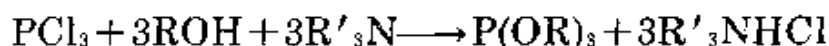
在工业上生产亚磷酸的方法是把 PCl_3 喷射入 190°C 的水蒸气中,并且用 N_2 在 165°C 下搅动产物和剩余水及 HCl 。亚磷酸形成无色易潮解的晶体,熔点 70.1°C ,已证明在此晶体中结构单元是 H 键连接形成复杂的网状物,其中, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 为 $\sim 260\text{pm}$ 。在水溶液中亚磷酸是二元酸($\text{p}K_1 = 1.3; \text{p}K_2 = 6.7$),并

形成两系列盐:亚磷酸盐和亚磷酸氢盐(酸式亚磷酸盐),例如:



在减压条件下,加热能使这些酸式盐脱水,形成对应的焦亚磷酸盐 $\text{M}_2^I[\text{HP}(\text{O})_2-\text{O}-\text{P}(\text{O})_2\text{H}]$ 和 $\text{M}^II[\text{HP}(\text{O})_2-\text{O}-\text{P}(\text{O})_2\text{H}]$ 。

有机衍生物分为四类: $\text{RPO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{HPO}(\text{OR})_2$ 、 $\text{R}'\text{PO}(\text{OR})_2$ 和亚磷酸酯 $\text{P}(\text{OR})_3$;最后一类无单纯的无机类似物,可是它和 PCl_3 密切相关。一些制备方法前已述及, PCl_3 和醇的反应与条件有关:



亚磷酸和酚类在 $\sim 160^\circ\text{C}$ 反应直接形成三芳基亚磷酸酯 $\text{P}(\text{OAr})_3$;而所形成的 $\text{P}(\text{OAr})_3$ 与亚磷酸反应形成二芳基磷酸酯:



三甲基亚磷酸酯 $\text{P}(\text{OMe})_3$ 自发地异构化为甲基二甲基磷酸酯 $\text{MePO}(\text{OMe})_2$, 而其他的三烷基亚磷酸酯与烷基卤化物经磷中间物发生Machaelis - Arbusov反应:

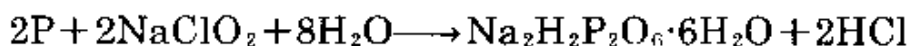


这些吸引人的反应系列的进一步讨论, 超出本书目前的范围²。

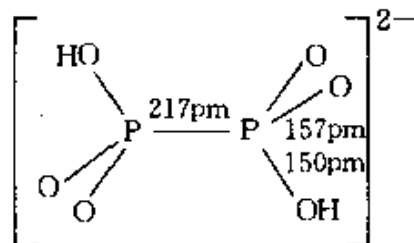
连二磷酸($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$)和连二磷酸盐

这些化合物在结构上曾有许多疑惑不解之处, 不过它有抗磁性, 使单体形式 H_2PO_3 早被排除。事实如表12.7表示, 已知异构形式有:(a)在连二磷酸及其盐中两个P原子是等同的, 并有一个直接的P—P键;(b)在异连二磷酸及其盐中, 1个P原子有一个直接P—H键, 两个不同的P原子由一个 $\text{P}^{\text{III}}-\text{O}-\text{P}^{\text{V}}$ 键所连接¹⁵。

连二磷酸 $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 通常是在室温下, 用亚氯酸钠溶液有控制地氧化红磷而制得; 在pH值为10时结晶出四钠盐 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 而在pH值为5.2时结晶出二钠盐:

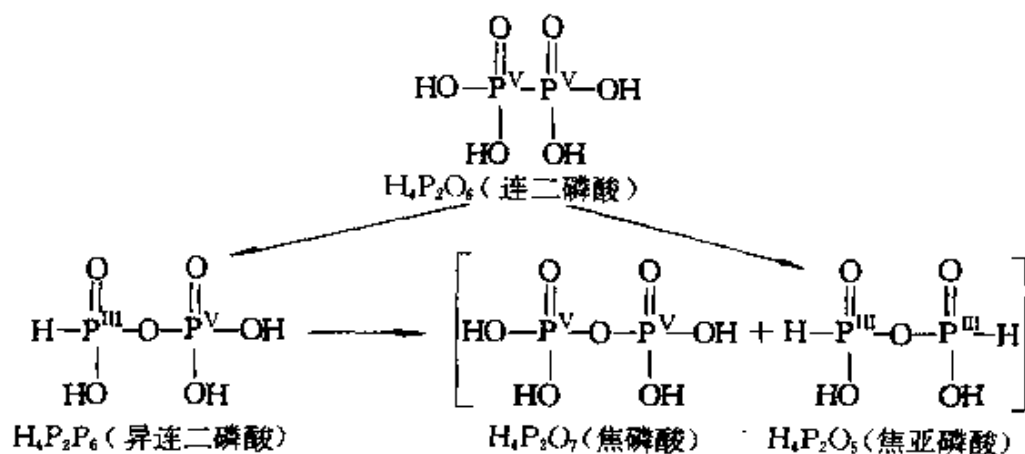


经过在酸柱上的离子交换, 产生晶状二水合物 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。它实际上是二氢连二磷酸根阴离子的水合氢离子盐 $[\text{H}_3\text{O}]^+ [(\text{HO})\text{P}(\text{O})_2 \cdot \text{P}(\text{O})_2(\text{OH})]^{2-}$, 它与对应的铵盐是同构的, X-射线衍射证明它有如图

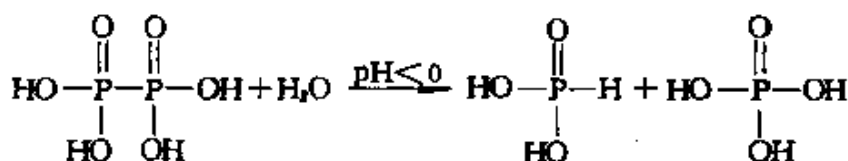


所示的交错排列结构: 无水连二磷酸可用二水合物在 P_4O_{10} 上真空脱水, 或 H_2S 与难溶的铅盐 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_6$ 的作用而获得。如上所示, 在每个 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 单元上的第一个质子比第二个更易脱去, 其逐级离解常数在 25°C 时为 $\text{p}K_1 = 2.2$, $\text{p}K_2 = 2.8$, $\text{p}K_3 = 7.3$, $\text{p}K_4 = 10.0$ 。 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 及其二水合物在 0°C 时, 在无潮气的条件下都是稳定的。在 73°C 时酸开始熔化(同时分解), 不过它甚至在室温下也可发生重排, 并歧化形成异连二磷酸、焦磷酸和焦亚磷酸的混合

物,用示意图表示如下:

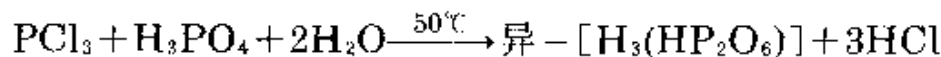


连二磷酸对强碱十分稳定,甚至和200°C的80% NaOH一起加热也不分解。然而在酸性溶液中它较不稳定,甚至在25°C就水解,水解速率与pH值有关(例如在1 mol.L⁻¹ HCl中 $t_{1/2}$ = 180天,在4 mol.L⁻¹ HCl中, $t_{1/2}$ < 1小时)

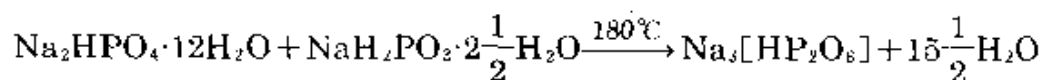


在这些反应的产物中,P-H基的存在曾是连二磷酸和异连二磷酸结构早期费解的原因之一。

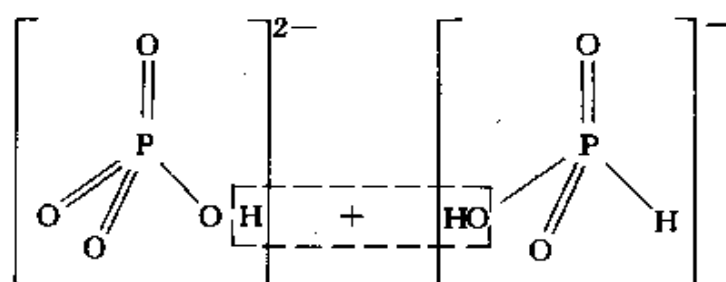
由³¹P NMR可推论出异连二磷酸及其盐的结构,³¹P NMR显示有两个不同的4配位P原子,无P—P键,并有一个P—H基(Raman光谱也证实了这种结构)。它可用化学计量的磷酸和水,在50°C时使PCl₃小心水解而制得:



三钠盐最好的制取方法,是利用在180°C时,等摩尔的水合磷酸氢二钠盐和酸式亚磷酸钠的混合物小心脱水:



起反应的阴离子和产物之间的结构关系,用示意图表示如下:



其他低氧化态的磷的含氧酸

在磷的含氧酸中, P—H和P—P结合的可能性,以及容易经P—O—P结合的聚合作用,能够合成无数的酸和它们的盐。常常得到的是混合物,但可利用纸上色谱法、纸上电泳、薄层色谱法、离子交换或凝胶色谱法⁵⁰来分离它们。已花费不少时间精心设计合适的合成方法,但无新的重大突破。在表12.9中所列出的几个实例,用来说明可得到的化合物范围和简略符号,它比在这个领域的正式系统命名法更方便。在这种符号表示法中,指出P—P的顺序和P—O—P键合,将每个P的氧化态用上标数字表示,由此能够推想出完整化学式(包括P—H基)。

表 12.9 磷的某些较低氧化态的含氧酸
(在简略符号的上标数值表明氧化态)

化学式	结 构	简略符号
H ₂ P ₂ O ₄ (2)		$\overset{2}{\text{P}}-\overset{2}{\text{P}}$

⁵⁰ S. Ohashi, Chromatography of phosphorus oxoacids, *Pure Appl. Chem.* **44**, 415—38(1975).

续表

化学式	结构	简略符号
$H_4P_2O_5(3)$		$\overset{2}{P}-\overset{4}{P}$
$H_5P_2O_6(3)$		$\overset{2}{P}-O-\overset{5}{P}$
$H_6P_3O_7(4)$		$\overset{3}{P}-O-\overset{4}{P}-\overset{4}{P}$
$H_5P_3O_8(5)$		$\overset{4}{P}-\overset{3}{P}-\overset{4}{P}$
$H_5P_3O_9(5)$		$\overset{5}{P}-O-\overset{4}{P}-\overset{4}{P}$
$H_6P_4O_{11}(6)$		$\overset{4}{P}-\overset{4}{P}-O-\overset{4}{P}-\overset{4}{P}$
$H_4P_4O_{10}(4)$		$(\overset{4}{P}-\overset{4}{P}-O)_2$ 环状

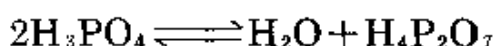
续表

化学式	结 构	简略符号
$H_6P_6O_{12}(6)$		$\begin{matrix} 3 \\ (-P-)_6 \text{环状} \end{matrix}$

磷酸

本节讨论正磷酸(H_3PO_4)、焦磷酸($H_4P_2O_7$)和多磷酸($H_{n+2}P_nO_{3n+1}$)。上述化合物有几种可分离出纯物,但它们容易互相转变,使得磷化学这个领域变得比其他领域出现的情况要复杂得多。对应的磷酸盐在随后的几节中讨论,同时也讨论环状偏磷酸($(HPO_3)_n$)、聚偏磷酸($(HPO_3)_n$)以及它们的盐类。

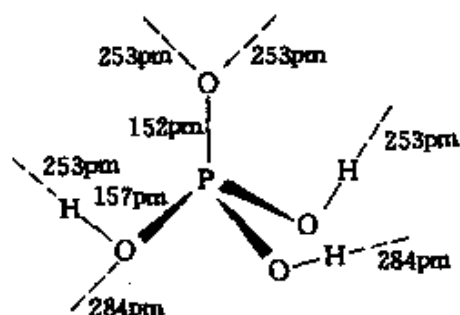
正磷酸是一个异常的物质,能得到纯的晶态(熔点 $42.35^\circ C$)正磷酸,当它缓慢地熔化时,可发生部分自脱水作用而形成二磷酸。



接近熔点时,只有在数周之后才能获得反应缓慢的平衡,但在高温下更迅速些。此过程伴随极快的自动质子迁移(见下),从而在熔化物中形成若干另外的(离子型)物种。随着这些不同物种的浓缩,熔点缓慢地下降,达到平衡时熔点为 $34.6^\circ C$,对应于含二磷酸盐大约6.5%(摩尔百分数)⁵¹。将化学计量分子 H_3PO_4 从这种同组分的熔融物中缓慢结晶,平衡逐渐地反向进行,并且熔点上升,最终回到原

⁵¹ N. N. Greenwood and A. Thompson, The mechanism of electrical conduction in fused phosphoric and trideuterophosphoric acids, *J. Chem. Soc.* 1959, 3485—92; Anomalous conduction in phosphoric acid hemihydrate, *J. Chem. Soc.* 1959, 3864—7.

来的数值。H₃PO₄晶体具有氢键键合层状结构,其中每个PO(OH)₃



分子通过氢键与另外6个连接,这些氢键有253和284pm两种键长。较短的键连接OH和O=P基,而较长的氢键是在相邻分子的两个OH基之间。

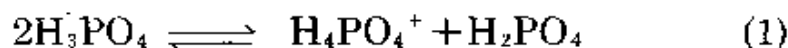
当熔化时,广延氢键合仍然存在,磷酸是一个粘稠的浆状易过冷的液体。45℃时(刚刚超过熔点),其粘度为76.5cP,25℃时增加到177cP,这些数值可和20℃的水——1.00cP和25℃时的无水H₂SO₄——24.5cP进行比较。如表12.10所示,三氧磷酸的粘度还更高一些,氧化作用也使熔点及密度升高。

表 12.10 正磷酸、三氧磷酸和半水合磷酸

H₃PO₄· $\frac{1}{2}$ H₂O的物理性质⁵¹

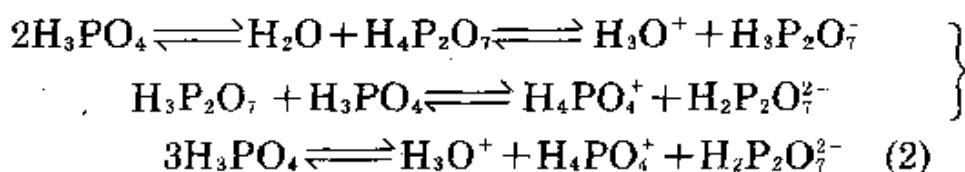
性 质	H ₃ PO ₄	D ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O
熔点/℃	42.35	46.0	29.30
密度(25℃,过冷的)/g·cm ⁻³	1.8683	1.9083	1.7548
粘度(25℃)/cP	177.5	231.8	70.64
电导率/Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹	4.68×10 ⁻²	2.82×10 ⁻²	7.01×10 ⁻²

尽管熔融的H₃PO₄(和D₃PO₄)的粘度很大,但是导电性极好,这表明有强烈的自身电离(自动质子迁移),伴随着H₂PO₄⁻离子的质子交换导电机理⁵¹⁻⁵²:



此外,二磷酸也可脱去质子:

⁵² R.A.Munson, Self dissociative equilibria in molten phosphoric acid, *J.Phys.Chem.* 68,3374- 7(1964).



在平衡状态时, H_3O^+ 和 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度各为 $\sim 0.28\text{mol/kg}$, H_4PO_4^+ 为 $\sim 0.26\text{mol/kg}$, 这意味着 H_4PO_4^+ 的浓度为 0.54mol/kg 。这些数值比熔融的 H_2SO_4 中离子的浓度大约大 20—30 倍。熔融 H_2SO_4 中 $[\text{HSO}_4^-]$ 为 0.0178mol/kg , $[\text{H}_3\text{SO}_4^+]$ 为 0.0135mol/kg , $[\text{HS}_2\text{O}_7]$ 为 0.0088mol/kg (见 § 15.2.6), 因为熔融的 H_3PO_4 有很高的粘度, 借助于正常离子迁移的导电是可忽略的, 其高导电性几乎完全是靠质子的快速交换 (图 12.12), 而随后 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子与溶剂以 H 键键合的取向则相对来说是较慢的, 应该指出: 四面体离子 H_4PO_4^+ , 即 $[\text{P}(\text{OH})_4]^+$, 对 H_3PO_4 中的质子交换机理是没有贡献的, 因为它没有偶极矩, 在外加电场中没有取向趋势, 就像 NH_4^+ 在液氨中情况一样。因此它纵然有质子交换, 也是随机地在所有方向出现, 与外加电场无关, 所以对导电无贡献。

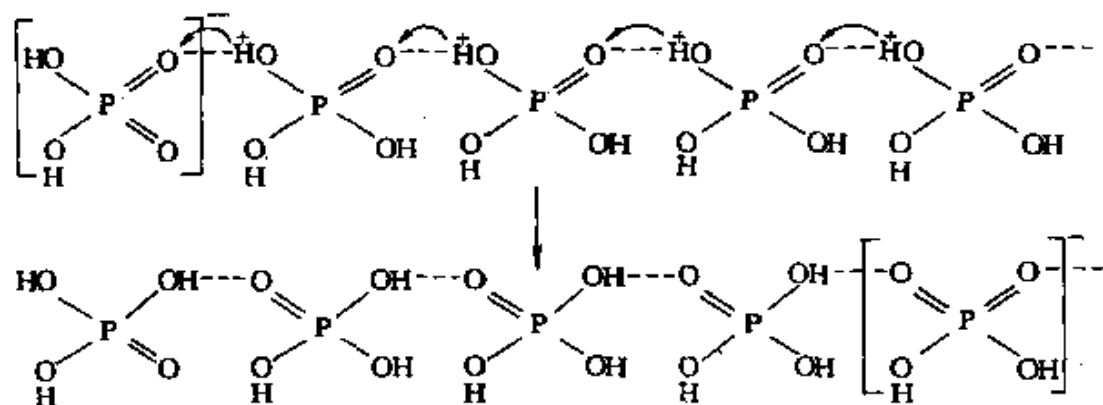


图 12.12 在熔融的磷酸中, $[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$ 质子交换导电机理示意图

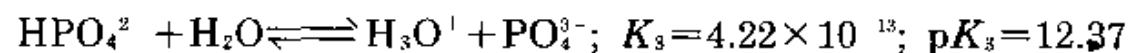
向无水 H_3PO_4 中加适量水, 或从浆状磷酸的浓溶液中结晶, 则形成半水合物 $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其对应熔点为 29.3°C 。晶体结构表明⁵³

⁵³ A.D.Mighell, J.P.Smith, and W.E.Brown, The crystal structure of phosphoric acid hemihydrate, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, *Acta Cryst.* B25, 776—81(1969).

有两个相同的 H_3PO_4 分子,它们和 H_2O 分子连接成三维H键键合的网状物;九个O原子每一个至少参与形成一个比较长的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 键(255—272pm),而 $\text{P}=\text{O}$ 原子间距离(149pm)和 $\text{P}-\text{OH}$ 间距离(155pm),都比在 H_3PO_4 中对应的距离稍短一些。

在熔融的化合物中仍存在氢键,并且质子-交换导电性甚至比在无水酸中还高(表12.10)。

在稀的水溶液中 H_3PO_4 表现为强酸,但只有一个氢易电离,二级和三级电离常数逐级减小到约 10^{-5} (见§3.4.1),例如,25°C时:



因此,磷酸形成三个系列的盐,例如 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 和 Na_3PO_4 。在这个体系中,典型的滴定曲线如图12.13所示:有三个阶段,并在pH为4.5和9.5时有两个拐点。第一个拐点与形成 NaH_2PO_4 相对应,可用指示剂例如甲基橙($\text{p}K_i$ 3.5)来测定。第二个拐点与形成 Na_2HPO_4 相对应,用酚酞指示终点($\text{p}K_i$ 9.5)。第三个等当点不能用显色指示剂直接测定。两个拐点之间,随着 NaOH 的加

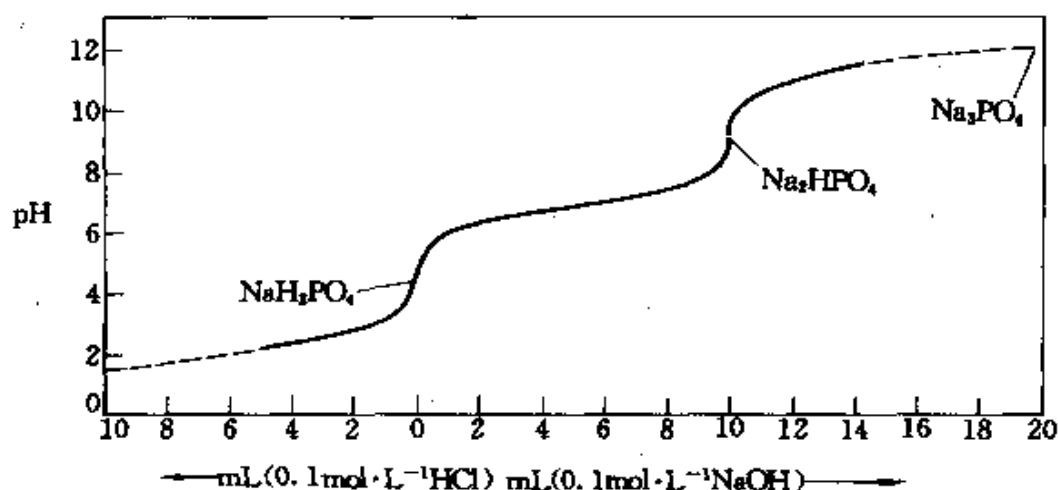
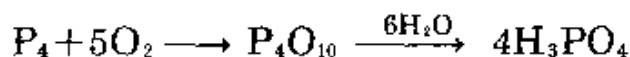


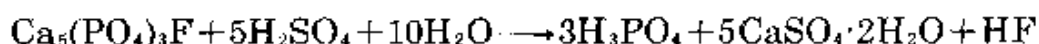
图 12.13 磷酸中和曲线,曲线表示用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液(向左)和用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液(向右)滴定 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液 10cm^3 。经外推, $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$ ($\text{pH}1.5$)和 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_3\text{PO}_4$ ($\text{pH}12$)的点也在图中表明

入, pH变化比较缓慢, 这是缓冲作用的一个实例^①。在分析化学上应用的标准缓冲溶液之一, 实际上是由等摩尔浓度的 Na_2HPO_4 和 KH_2PO_4 的混合物组成。另一个重要的与血液的pH值相近的缓冲溶液, 是由 $0.03043\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 和 $0.008695\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 组成, 即摩尔比为3.5 : 1(25℃时pH为7.413)。

浓 H_3PO_4 是化学工业上一种重要的酸, 其生产规模为数亿吨, 磷酸主要用于生产磷酸盐肥料和用于其他场合(见“磷酸的工业生产和用途”专栏), 根据所需 H_3PO_4 的纯度, 决定用两个主要的生产方法(所谓的“热”法和“湿”法)中的一种。“热”法(或“炉”法)生产基本无杂质的浓磷酸, 用于为人类消费品(见“正磷酸盐应用”专栏), 此法是在不锈钢燃烧室中, 将熔融磷喷雾, 使之在空气和水蒸气混合物中燃烧:



利用此法可制得任何浓度的酸直到含有 P_4O_{10} 达84%(质量)(无水 H_3PO_4 相当于含有72.42% P_4O_{10})但通常商品级为75%—85%(以含无水 H_3PO_4 表示)。半水合物相当于91.58% H_3PO_4 (66.33% P_4O_{10})。稍微陈旧的“湿”法(或“石膏法”)是利用硫酸处理磷酸盐矿石(§ 12.2.1)。理想的化学计量式为:



H_3PO_4 的工业生产和用途^②

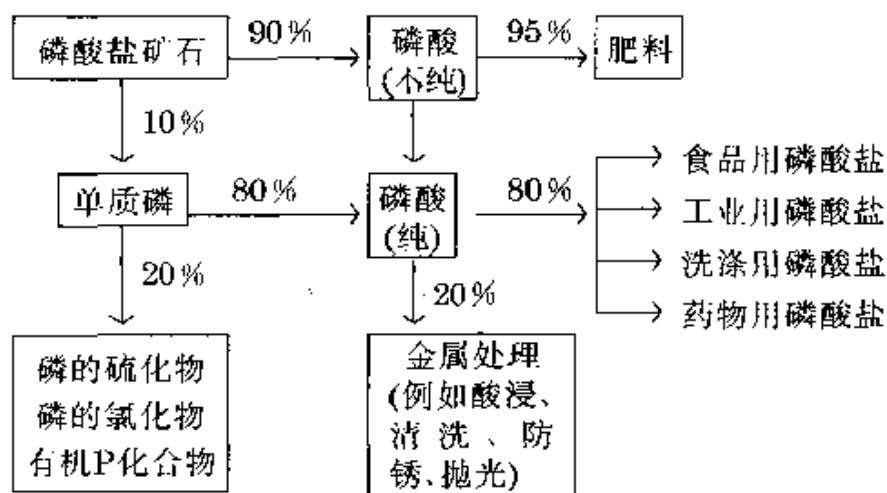
在工业上大规模生产的磷酸其浓度和纯度有很大变化范围, 因而宜于按所含 P_4O_{10} 的量来表示生产数字, 将 P_4O_{10} 的量乘系数1.380, 就得到与之相当的无水 H_3PO_4 的数量, 可是这并不意味着所生产的都是无水酸。1975年世界磷酸产量折合为 P_4O_{10} , 接近2 500万吨, 产量分布如下:

^① 缓冲溶液是一种在稀释或加酸或加碱时抵制pH改变的溶液。它由一种弱酸(例如 H_2PO_4^-)溶液和它的共轭碱(HPO_4^{2-})组成, 并且当这两物种的浓度相同时最有效。例如25℃时等摩尔浓度的 Na_2HPO_4 和 KH_2PO_4 混合物, 当它们各为 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其pH值为6.654, 当它们各为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, pH为6.888。图12.13中间一段表明等摩尔 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 缓冲溶液在浓度为 $0.033\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时pH值的变化(你应当核对上述叙述), 在容量分析的一般教科书中, 有关于缓冲溶液的进一步讨论。

磷酸产量(折合为 P_4O_{10} 百万吨)

地区	西欧	北美	东部地区	亚洲和大洋洲	非洲	中/南美	中东
" P_4O_{10} " / 百万吨	8.35	5.28	~5	2.34	1.32	0.86	0.54

大多数国家中 H_3PO_4 的产量仍在日益平稳地增长,主要是用于肥料的生产。1981年美国的产量为9.30万吨("P₄O₁₀").“热法”生产的磷酸(在有水蒸气存在的情况下把磷氧化而制得)大约比“湿法”生产的磷酸(用H₂SO₄处理磷酸盐矿石)贵两倍,与1976年英国的价格~85英镑/吨相比,“热法”磷酸价格为~265英镑/吨。“热法”磷酸除了指明的用途之外,几乎全部被湿法逐渐取代。1978年美国相应的价格每吨("P₄O₁₀")分别为500美元和275美元。现代生产磷酸的大致模式和应用如下图所示:



这些用途有些早已讨论过,有些将在以后的几个专栏中进一步讨论。

磷酸在金属处理方面的应用,起始于1869年的一个英国专利,该专利是防止女用紧身胸衣的撑条被潮湿的空气或汗所锈蚀。其方法是把红热金属插进 H_3PO_4 溶液,随后经过改进,在磷化溶液中加入某些金属离子(特别是Mn、Fe和Zn)。现在用这种方法使无数的金属物件如像螺帽、螺栓、螺钉、工具、汽车引擎零件、齿轮等等具有耐蚀性。此外,汽车车身、致冷器、洗衣机和其他表面上漆或上釉的电气设备,都用磷化的底涂层,防止油漆起泡或剥落。在90℃时这种简单的浸渍过程需要2小时,但加入少量氧化剂如 $NaNO_3$ 可加速磷化过程;添加0.002%—0.4% $Cu(NO_3)_2$ 更能加速此过程,但仍不了解其机理。而在此条件下覆盖时间可少于5分钟。锌的磷化涂层通常大约为0.6 μm 厚(即1英寸的0.025/1000,这与大约2.2g/m²相对应)。

另一个重要的方法是“光泽浸渍”或金属Al的化学抛光,这一方法现在正代替用于汽车装饰镀铬或其他用途:将材料浸入91—99℃的含有95份质量浓度为85%的 H_3PO_4 、4份68%的 HNO_3 和一份0.01%的 $Cu(NO_3)_2$ 的溶液中,继而通过电解阳极处理,形成表面似镜的透明 Al_2O_3 保护层。

硅藻土(§ 9.3.4中注)载体上的磷酸是石油化学产品的催化剂,用于聚合、烷基取代、脱氢以及碳氢化合物的低温异构化反应。磷酸也用于生产活性炭(§ 8.2.1),除了在肥料工业中大量应用磷酸外,游离磷酸还用作粘土土壤的稳定剂。在潮湿条件下,加少量 H_3PO_4 从粘土中浸出Al和Fe,并形成使粘土粒子结合在一起的聚合磷酸盐。与上述相近的、但更精细的应用是作为镶嵌牙齿的粘结材料。

纯的含水磷酸最大的消耗量是用于制备食品、洗涤剂 and 牙膏工业的各种磷酸盐。当高度稀释时,游离的酸是无毒的,也没有气味,它广泛用于使许多软饮料(充有碳酸气的饮料)有酸味或辛辣味,如各种可乐(含~0.05% H_3PO_4 , pH2.3)、充气啤酒(含~0.01% H_3PO_4 , pH5.0)和菟葵汽水(含~0.01% H_3PO_4 , pH~4.5)。

过滤除去石膏和其他难溶物质如二氧化硅,氟以难溶的 Na_2SiF_6 的形式被除去,所获得的稀磷酸(含有35%—70% H_3PO_4 , 根据工厂应用而定)经蒸发浓缩,产物通常为暗绿色或棕色,并含有许多金属杂质(例如Na、Mg、Ca、Al、Fe等等),以及残留的硫酸盐和氟化物,但该产物适宜于制取磷酸盐肥料、冶金方面的应用等等(见“ H_3PO_4 的工业生产和用途”专栏)。

在体系中 P_4O_{10}/H_2O 化学计量越来越浓,则二磷酸 $H_4P_2O_7$ 越来越成为占优势的物种。事实上相图表明,除半水合物(熔点 $29.30^\circ C$)和正磷酸(熔点 $42.35^\circ C$)之外,在体系中还有一个等组成的熔融相是 $H_4P_2O_7$ 。此化合物是双晶形的;有一个亚稳变体,其熔点为 $54.3^\circ C$,和另一个稳定形式,其熔点为 $71.5^\circ C$;但其等组成的熔融态,则是由各种多磷酸和自动质子迁移产物的混合物组成的。平衡状态只能缓慢地达到,而且熔融物的实际组成极易受精确的化学计量和温度的影响(图12.14)⁶⁴。名义上化学计量与 $H_4P_2O_7$ 相对应

⁶⁴ R.F.Jameson, The composition of the “Strong” phosphoric acids, *J.Chem.Soc.* 1959, 752—9. “强”磷酸指含 P_2O_5 高于“ H_3PO_4 ”化学计量的混合物。

的物种 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, 从 $n=1$ (即 H_3PO_4)到 $n=8$ 的标准浓度如下^①:

n	1	2	3	4	5	6	7	8
摩尔分数	35.0	42.5	14.6	5.0	1.8	0.7	0.3	0.1

因而, 虽然 $H_4P_2O_7$ 在一定程度上是存在的最丰富的物种, 但有相当大量的 H_3PO_4 、 $H_5P_3O_{10}$ 、 $H_6P_4O_{13}$ 和较高的多磷酸。

在稀的水溶液中, $H_4P_2O_7$ 是稍微比 H_3PO_4 强的酸; 25°C时四个离解常数为: $K_1 \approx 10^{-1}$ 、 $K_2 \approx 1.5 \times 10^{-2}$ 、 $K_3 = 2.7 \times 10^{-7}$ 以及 $K_4 = 2.4 \times 10^{-10}$, 其对应的负对数值为 $pK_1 \approx 1.0$ 、 $pK_2 \approx 1.8$ 、 $pK_3 = 6.57$ 、 $pK_4 = 9.62$ 。室温下, 在稀中性溶液中, P—O—P键对于水解在动力学上是稳定的, 反应半衰期的数量级为年。像这种

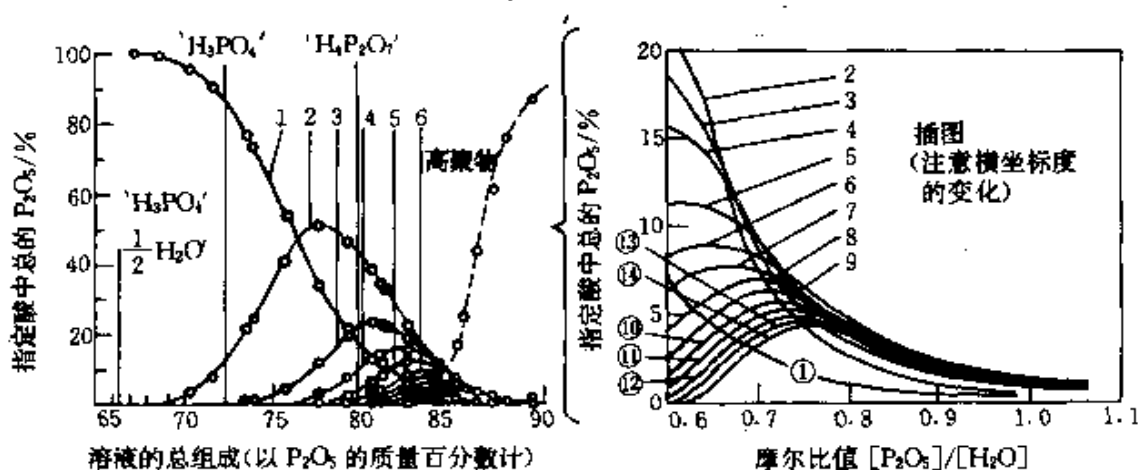


图 12.14 强磷酸的组成与混合物总的化学计量组成的关系。强磷酸的组成以其中所含 P_2O_5 的质量百分数表示, 图中示出与三个相应熔融物种 $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 、 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 相对应总的化学计量。 P_2O_5 的组成高于82%(质量)时, 用 $[P_2O_5]/[H_2O]$ 摩尔比值作为化学计量量度标准, 以扩大的刻度表示在右图中。($H_4P_2O_7$ 与摩尔比值0.500相对应, $H_5P_3O_{10}$ 与摩尔比值0.600相对应, $H_6P_4O_{13}$ 与0.667相对应等等), 在两图中标明1, 2, 3...的曲线指的是正磷酸、二磷酸、三磷酸...“高聚”指的是从分离柱所得到的水解了的高度聚物质

多磷酸盐水解断裂, 在某些生物体系中很重要, 对此已进行了许多研究。影响多磷酸盐降解速率的一些因素列于表12.11中:

① 注意, 此表表明每种分子物种产生的摩尔百分数, 而图12.14中的曲线表示由所指出的每一种酸所产生的 P_2O_5 的质量百分数。

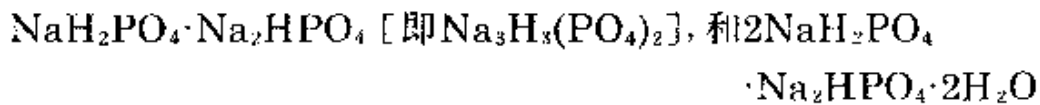
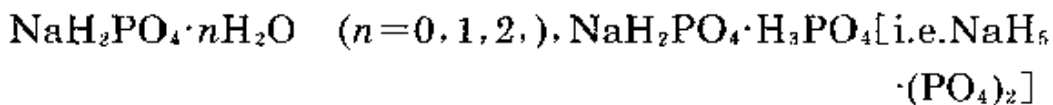
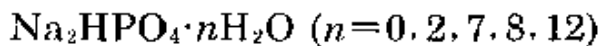
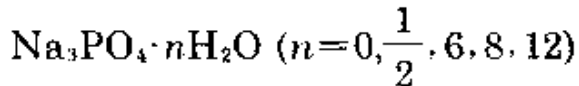
表 12.11 影响多磷酸盐降解速率的因素

因素	对速率的近似影响
温度	从0°C到100°C加快 10^3 — 10^6
pH值	由强酸到强碱减速 10^3 — 10^4
酶	加快达 10^3 — 10^6
胶态凝胶	加快达 10^1 — 10^3
复杂阳离子	经常快许多倍
浓度	粗略成比例
溶液中的离子环境	若干倍改变

正磷酸盐^{13,24}

磷酸形成若干系列的盐：其中H原子逐步被各种阳离子取代，许多磷酸盐有重要的工业用途。

正磷酸锂是不重要的，与其他碱金属磷酸盐不同之处在于其难溶性。已知至少10种晶状水合正磷酸钠或无水正磷酸钠，可把它们分为三个系列：



同样，至少已对十种正磷酸钾和若干正磷酸铵类似物作了充分描述。这些化合物中，许多具有广延的氢键，致使结构十分复杂，且经常使这些化合物具有重要的性质(见后)。工业上利用苏打粉(无水 Na_2CO_3 ，§ 4.3.5)中和 H_3PO_4 溶液，制取磷酸一钠和二钠盐。而制取三钠盐则需要用比较贵的 NaOH 来取代第三个H原子。必须小

心控制浓度和温度,以避免同时形成焦磷酸盐(二磷酸盐)。由化合物 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 可获得结构复杂性的某种证明,此化合物实际上结晶时带 NaOH 的数量可变,直到极限组成 $4(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{NaOH}$ 。其结构是八面体形的 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$ 单元连结形成6个八面体的“六角形”环,这些八面体(一个连一个地)形成总组成为 $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\}$ 的连续二维网状物,薄片之间有 $\{\text{PO}_4\}$ 通过氢键把它们连接起来(图12.15)⁵⁵。(000)和 $(00\frac{1}{2})$ 位置是在大(八面体的)空隙中心,随机地为 Na^+ 和 OH^- 所占据,直到极限化学式所允许的最大值。 Na 、 K 和 NH_4 的正磷酸盐在工业、家庭和科学方面的应用见“正磷酸盐的用途”专栏。

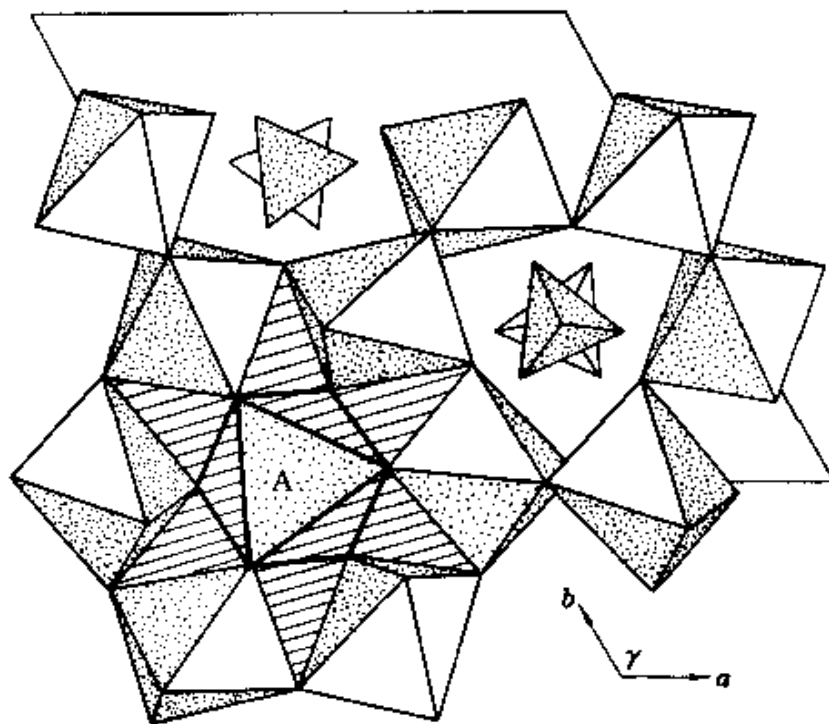


图 12.15 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{4}\text{NaOH}$ 的结构

此图为 c 轴方向俯视图。 c 轴与稠合的 $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\}$ 八面体的六角形层相垂直。八面体的位置如像A——在(000)——是随机地为 Na^+ 和 OH^- 所占据,直到按化学式(和结构)所允许的最大值。同时此图也表明了角连八面体平面的上方和下方 PO_4 四面体的取向

⁵⁵ E.Tillmanns and W.H.Baur. On the stoichiometry of trisodium orthophosphate dodecahydrate, *Inorg. Chem.* 9, 1957—8(1970).

正磷酸盐的用途³

在家庭和工业上磷酸盐有惊人的多种多样应用,但在日常生活中磷酸盐的无处不在和巨大的影响往往被忽略。这里将先指出各种磷酸盐的特殊用途和它们所具有的性质,然后以许多不同类型应用的简短摘要,以及它们的相互关系来结束。应用最广的化合物是Na、K、NH₄和Ca的各种磷酸盐。二磷酸盐、三磷酸盐和多磷酸盐的应用在后面的专栏中提及。

Na₃PO₄在水溶液中为强碱性,因而它是洗涤粉、洗涤剂 and 油脂皂化剂的一个重要成分,它和NaOCl的配合物[(Na₃PO₄·11H₂O)₄·NaOCl]也是强碱性的(1%的溶液pH为11.8)。此外,当润湿时释放活性氯。这种洗涤、漂白和细菌作用的联合,使加合物成为自动洗涤粉重要的组分。

Na₂HPO₄广泛作为缓冲溶液的成分。用其二水合物(浓度为~2%)作为乳化剂来制造灭菌乳酪的方法,在1916年由J.L.Kroft取得专利,此法仍在应用;连同难溶的偏磷酸钠或混合磷酸盐Na₁₅Al₃(PO₄)₈一起,使乳酪以每日数千吨的规模生产——尽管进行许多研究,但磷酸盐为什么可作为乳化剂的问题仍未完全弄清楚。在浓缩牛奶中也加Na₂HPO₄(0.1%),以维持Ca/PO₄适当的均衡,并防止奶粉凝固成糊状物。在盐水(15%—20%的NaCl溶液)中加入0.05%的Na₂HPO₄用来腌制火腿。在连续蒸煮过程中,它可防止肉汁的渗出,使产品更柔软和多汁。在食品工业中另一个主要的应用,是作为淀粉调节剂(改性剂):添加少量Na₂HPO₄,可增强形成稳定冷水凝胶的能力(例如速溶的布丁配料)。向含淀粉的产品中加1%Na₂HPO₄,使其pH升到稍高于7,构成“快速烹调”早餐用的谷类食物(如麦片等)。

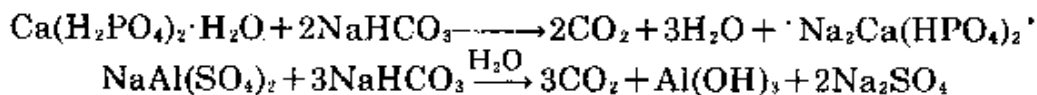
NaH₂PO₄为一固体,是水溶性的酸,此性质用作(与NaHCO₃一起)起泡缓泻药片和为锅炉用水的pH值调节。NaH₂PO₄也可作为钢表面的磷化剂,以及金属涂料底层的一种成分。

K₃PO₄(如同Na₃PO₄)在水溶液中是强碱性,用于从气体蒸气中吸收H₂S,通过加热易使此溶液再生。K₃PO₄也用作调节电解质,在苯乙烯-丁二烯橡胶聚合过程中控制合成胶乳的稳定性。前面已提到K₂HPO₄的缓冲作用,而这就是把它作为抗腐蚀剂,加到汽车散热器的冷却剂中的理由,否则冷却剂会由于乙二醇防冻剂的缓慢氧化而变为酸性。KH₂PO₄具有压电性(§3.5.1,铁电晶体专栏),应用于水下声纳系统。但对于许多方面的应用,一般最好用比较便宜的钠盐,除非用钾盐特别有利。一个例子是专门均衡的工业肥料[KHPO₄·(NH₄)₂HPO₄],此肥料含有10.5%N、53%P₂O₅和17.2%K(即N—P—K为10—53—17)。

(NH₄)₂HPO₄和(NH₄)H₂PO₄可相互交换用作专门肥料,以及作为肉汤发

大约60%某种形式的“磷酸三钙” $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{OH}]$ 所组成;牙齿中含有大约70%。一个普通人在其身体中含有3.5kg“磷酸三钙”。在人体中的磷酸盐,通过不断的循环来补充,并且所消耗的P通过血液到肾,然后在尿中主要以 $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ 的形式排出。一个普通的成年人每天排出3—4克 PO_4 等废物(参看Brandt在尿中发现P, § 12.1)。

磷酸钙用在烘烤酸味物质、牙膏、无机补充物和供牲畜用的饲料。在19世纪末,把 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 作为发酵酸(代替“酒石” $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$),但发现一水合物(在20世纪30年代被采用)在今天有更多的用途。“直接发酵粉”是用近40%的淀粉复盖的 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NaHCO_3 的混合物,在和生面团混合时往往会产生 CO_2 太快,因此“联合发酵粉”更受欢迎,此发酵粉掺进一种缓慢作用的酸,如 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ 。现在所有用发酵粉的美国家庭几乎90%使用这种联合发酵粉,例如:



典型的发酵粉含有28% NaHCO_3 、10.7% $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、21.4% $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ 和39.9%淀粉,生产规模每年接近 10^5 吨。

在牙膏中, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在19世纪30年代初最早用于取代白垩,它是一个温和的研磨剂和磨光剂。它仍然广泛用于保证牙膏同时不含有氟化物,因这将以 CaF_2 形式沉淀,而有效地除去所希望除去的阴离子。在美国每年以这种方式应用的 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 约有2500吨。此化合物一般占牙膏质量的50%。最重要的氟化物牙膏含有39%的二磷酸盐 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$,它是最难溶的,也是所有磷酸钙中最惰性的。使 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 先在 150°C 然后在高于 400°C 仔细脱水,可制得 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。它首先用于讼监官员和冒险者做盔甲的纹饰,其中还含有0.4% SnF_2 和1% $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

把合成的 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 加到食盐中(1%—2%),使食盐具有易流散性质,也同样把它加到糖粉、发酵粉乃至肥料中。把 H_3PO_4 加到熟石灰浆中,可制得 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 。这与制取 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 和 CaHPO_4 的加料次序相反,目的在于使所有三个OH基脱去质子。 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 极难溶,并以很细的粒子(直径约为 $0.5\text{—}3\mu\text{m}$)沉淀下来。

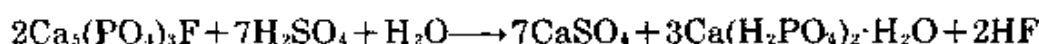
把难溶“磷酸三钙”或磷酸盐矿石转变为可溶“磷酸一钙” $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的想法,可回溯至J.von Liebig观察到酸化了的骨骼可形成好肥料的19世纪30年代。骨骼来源有限(包括那些旧战场的骨骼!),不久就被Suffolk粪化石和磷灰石所取代。在北非有大量磷酸盐沉积层,当时尚未探知。磷酸盐肥料工业起源于英格兰(Lawes, 1843),并迅速发展,正如世界上磷酸盐矿石生产惊

人的增加所表明的那样,在40年内从500吨飞跃超过一百万吨,而现在超过1.1亿吨(§ 12.2.1):

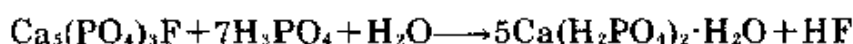
年	1847	1850	1860	1870	1880	1890	1900...	1974
产量/千吨	0.5	1.0	66	270	500	1600	3100...	110 000

当然,这种对于磷酸盐肥料空前的需要,是与爆炸的世界人口对食物的需要密切有关。1830年世界人口达到了10亿(10⁹),1930年达到了20亿,1960年30亿,1974年40亿,预计到本世纪末为60—80亿。

现在生产“过磷酸钙”,是把H₂SO₄加到研磨得很细的磷酸盐矿石中(放出大量的热)而制得:



CaSO₄及其水合物(石膏)只作为一种无用的稀释剂,用H₃PO₄代替H₂SO₄进行酸化,可避免它的出现,因形成“三过磷酸钙”:



工业三过磷酸钙所含可利用的(易溶的)P₂O₅的量,几乎是普通过磷酸钙的三倍,因而得名,称为三过磷酸钙(含P₂O₅质量为45%—50%,而普通过磷酸钙中仅含P₂O₅18%—20%)。

磷酸及其衍生物的主要应用方式的图解摘要表示在图B中,此图同时极概括地指出了所利用的性质:

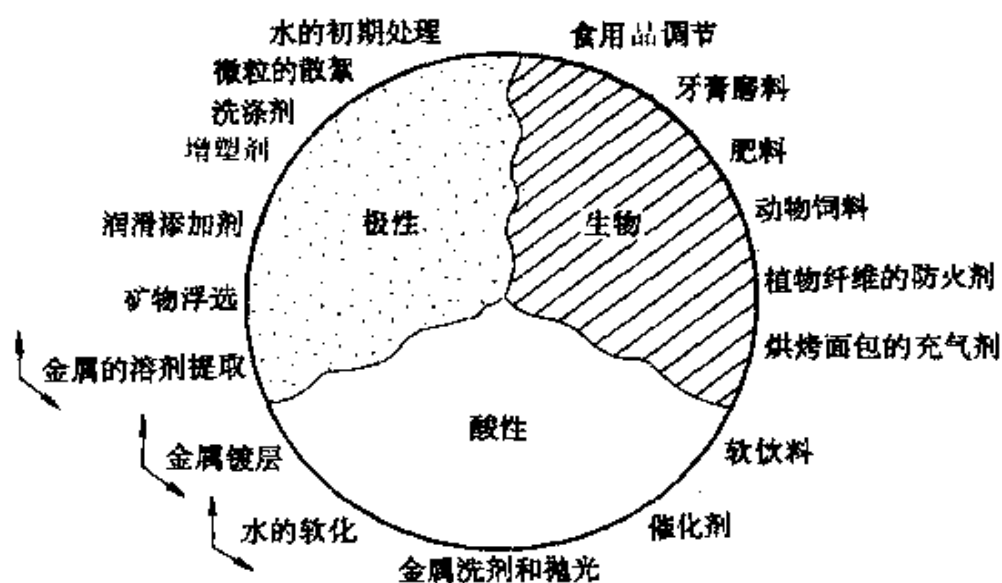
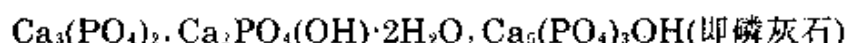
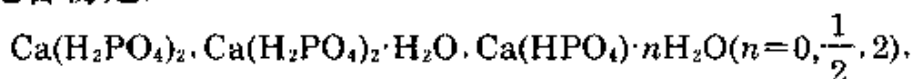


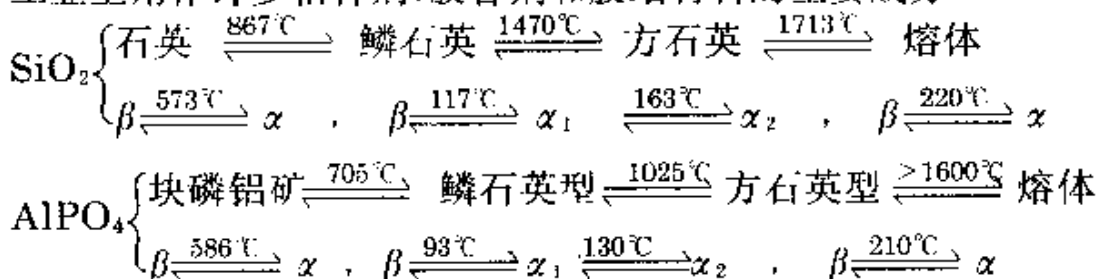
图 B 磷酸及其衍生物的应用

正磷酸钙在肥料工艺、在骨骼和牙齿的化学中以及在无数的

工业和家庭用途方面都是极其重要的(见“磷酸盐的用途”专栏)。正磷酸钙也是磷和磷化合物的主要来源,并以磷灰石和磷酸岩的形式存在于大量矿床中(§ 12.2.1),在CaO—H₂O—P₄O₁₀相图中,主要的化合物是:



在所有这些碱金属和碱土金属正磷酸盐中,有不连续的近似有规则四面体形PO₄单元。在PO₄单元中P—O通常是在153±3pm范围内。O—P—O角通常是在109±5°范围内。广泛的氢键和M—O的相互作用,常导致与纯离子型显著的偏离(§ 4.3.1)。这种趋势在三价元素的正磷酸盐M^{III}PO₄(M=B, Al, Ga, Cr, Mn, Fe)中继续存在。M^{III}PO₄全部采取与二氧化硅的多晶型物十分相近的结构(§ 9.3.4)。NaBePO₄也类似,而YPO₄采取锆石(ZrSiO₄)结构。至今所揭示的最完善而复杂的相似性是关于AlPO₄的结构,AlPO₄能采取二氧化硅的六个主要多晶型物的每一个结构,如在下面示意图中所指出的那样。这种类似性不仅包括相之间的结构关系,而且也包括转变温度(°C)的次序,以及α—β转变迅速发生,而其他转变缓慢的事实。类似地已知B、Ga和Mn的正磷酸盐以β—石英和α—和β—方石英形式存在,而FePO₄采取α—或β—石英结构。同时已知许多水合形式。Al—PO₄—H₂O体系在工业上用作许多粘合剂、胶合剂和胶结材料的主要成分⁵⁶。

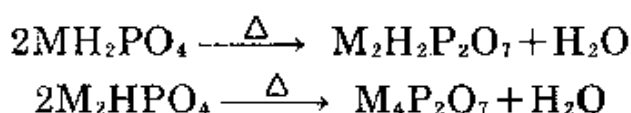


⁵⁶ J.H.Morris, P.G.Perkins, A.E.A.Rose, and W.E.Smith, The chemistry and binding properties of aluminium phosphates, *Chem. Soc.Revs.* 6, 173—94(1977).

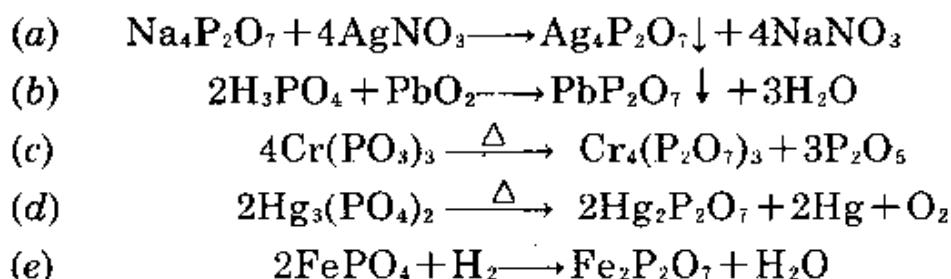
链状多磷酸盐^{13,24}

在链状多磷酸盐中观察到颇为不同的结构特点: 这些链状多磷酸盐以共用顶角的{PO₄}四面体为特征, 如同在多磷酸盐中的情况一样。这类阴离子的通式为[P_nO_{3n+1}]⁽ⁿ⁺²⁾⁻, 其中二磷酸根P₂O₇⁴⁻和三磷酸根P₃O₁₀³⁻, 构成最弱的两个成员, 已分离出n达到10的和n“无限的”链状多磷酸盐, 但那些链长度处于中间(10 < n < 50)的多磷酸盐, 只能得到玻璃状或无定形混合物。随着链长度的增加, 比值(3n+1)/n接近3.00, 化学式接近聚偏磷酸根[PO₃]_n。

二磷酸盐(焦磷酸盐)通常用磷酸二氢盐或磷酸一氢盐的热缩合作用而制得:



在特殊情况下, 也可通过(a)复分解, (b)H₃PO₄与氧化物作用, (c)偏磷酸盐的热分解, (d)正磷酸盐的热分解, 或(e)还原热解法制得二磷酸盐。例如:

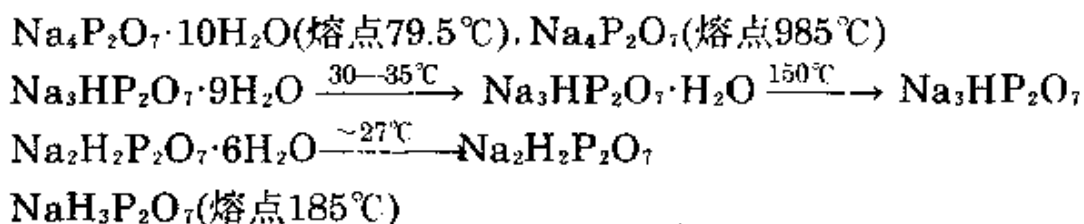


已知许多化学式为M^{IV}P₂O₇、M^{III}P₂O₇的二磷酸盐以及水合M₄^IP₂O₇, 人们对其所含两个键合的{PO₄}基的相对取向, 以及它们之间的P—O—P角有很大的兴趣^{56a}。对于小的阳离子, 两个{PO₄}近似地交错排列, 而对于较大的阳离子, 它们倾向于几乎重叠排列。P—O—P角大而可变, 从Na₄P₂O₇·10H₂O中的130°到α-Mg₂P₂O₇的156°。许多二磷酸盐的较高温(β)型的表观共线性, 以前被说成是由于P—O—P角为180°, 现在一般认为是位置的无

^{56a} G.M.Clark and R.Morley, Inorganic pyro compounds, M_n[(X₂O₇)_n], Chem.Soc.Revs.5, 269--95(1976).

序造成的。桥键P—O距离总是比端基P—O的距离长。对于 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, P—O_μ 是161pm, P—O_ν 为152pm。

由于二磷酸是四元酸,可能有四个系列的盐。虽然对即便是简单阳离子在内的盐还没完全弄清楚,但研究得最多的是Na、K、NH₄和Ca盐,例如:



在合成洗涤剂出现以前,Na₄P₂O₇大量用作钙皂浮渣的分散剂,这种浮渣是在硬水中形成的,但以后就被三聚磷酸盐取代了。然而二磷酸根离子与可溶性的钙盐形成凝胶的能力,使Na₄P₂O₇成为淀粉型速成布丁的一个有用的成分,这种布丁不需要再烘烤。Na₂H₂P₂O₇的主要用途是在烘烤过程中作为发酵酸,在未加热前它不与NaHCO₃反应,所以可以制成大批的生面团或用面粉、鸡蛋、牛奶等调成糊状物,并且贮存起来。Ca₂P₂O₇由于具有难溶性、惰性和研磨性,因而用作Sn⁴⁺和氟离子共存的牙膏添加剂。

在三聚磷酸盐中,只有钠盐需要提及,它是在40年代中期作为合成洗涤剂的“组分”而被介绍,而且现在用于此目的三聚磷酸钠的生产量,每年以百万吨计(见“三聚磷酸钠的用途”专栏)。工业制备Na₅P₃O₁₀的方法,通常是在小心控制的条件下,加热粉碎的Na₂HPO₄和化学计量上所需要的NaH₂PO₄的均匀混合物:



三聚磷酸钠的用途

许多合成洗涤剂含有25%—45% Na₅P₃O₁₀,可是由于某些区域的过营养化问题(§ 12.2.1),在美国三聚磷酸钠的数量低于欧洲。Na₅P₃O₁₀在硬水中可将Ca²⁺和Mg²⁺螯合而主要作为水的软化剂。实际上它和这些阳离子形成配合物时的形成常数,比它与Na⁺的形成常数几乎大百万倍(NaP₃O₁₀³⁻ pK~2.8; MgP₃O₁₀³⁻ pK~8.6; CaP₃O₁₀³⁻ pK~8.1)。此外,Na₅P₃O₁₀可使表面活性剂的临界胶束浓度降低,来增加其使用效率,并通过吸附作用,使污垢粒子的负电荷

变大而悬浮和胶溶。对于清洗作用，它也可提供合适的碱度而不刺激眼睛或皮肤，并且在这些pH值下提供有效的缓冲作用。图A中表示出在50年代合成洗涤粉惊人的增长⁷。

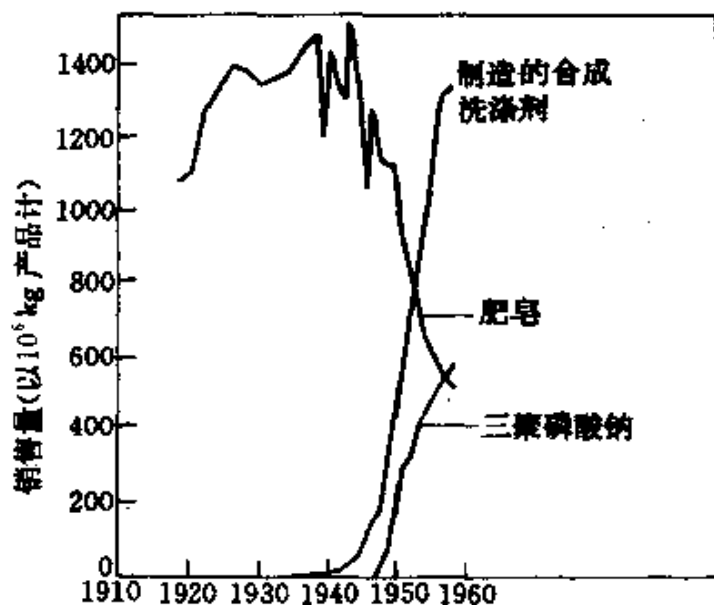
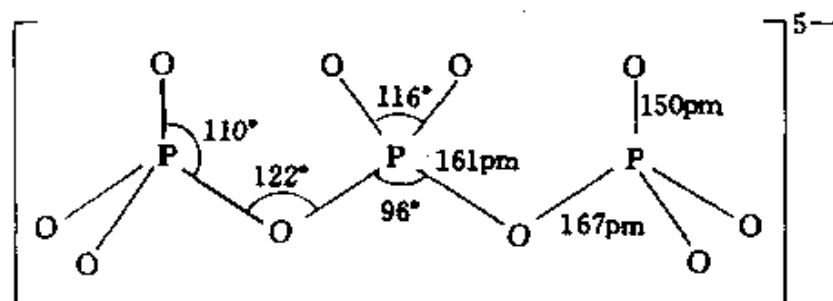


图 A 合成洗涤剂的增长情况，合成洗涤剂已代替肥皂作为主要清洗剂

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 在粘土悬浮液中，作为分散剂用于油井钻探。此外，把<1%的 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 加到制造水泥和砖用的泥浆中，使得用很少量的水就具有可加工性，因此在放置或煅烧过程中只需除去较少的水。

高于417°C，低温形式(I)转变为高温形式(II)，而且这两种形式和水反应都形成晶状六水合物。这三种物质都含有三聚磷酸根离子 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ，此离子具有相邻四面体反式构型和一个双重对称轴；形式(I)和形式(II)主要差别是钠离子的配位情况不同，而且在三种晶体中离子的大小稍有不同，这可能是在实验误差范围内。典型数值是：

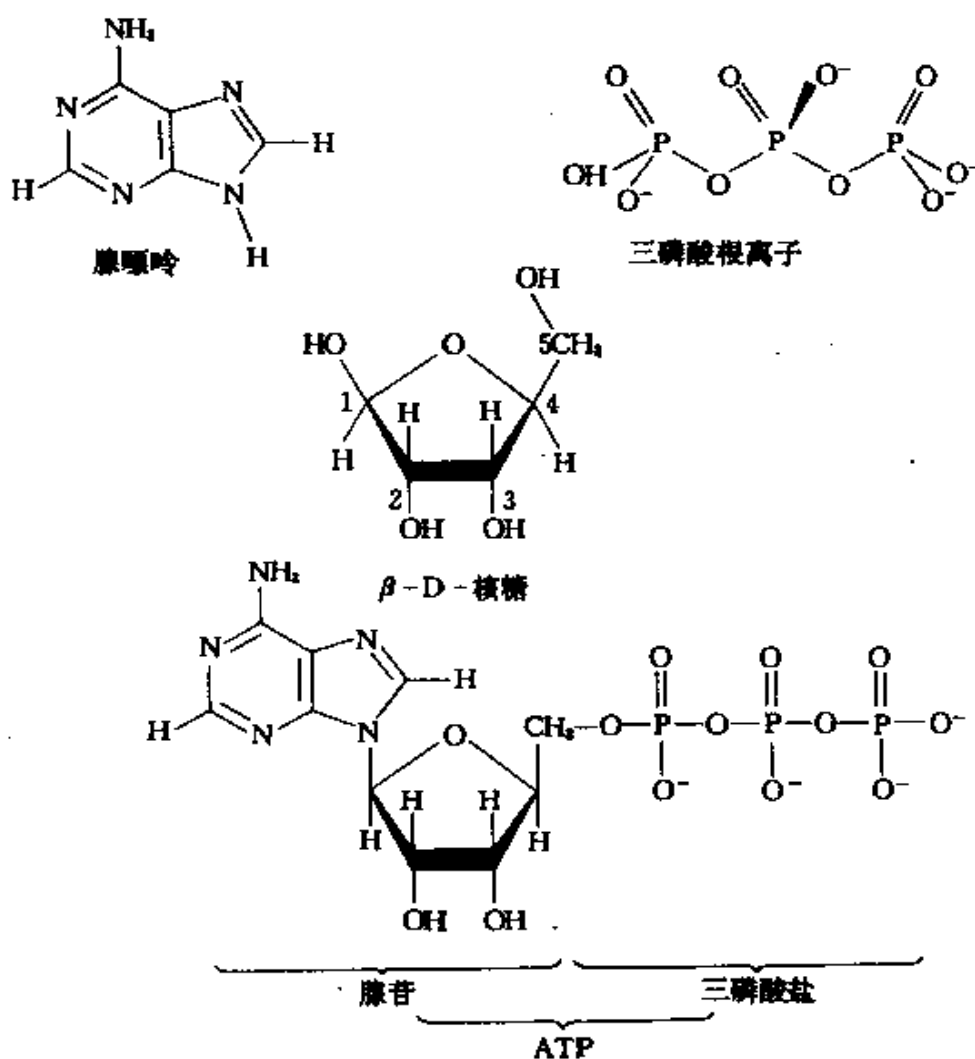


复杂的溶解度关系、水解速率、自身歧化作用以及和其他磷酸盐的相互转化等极易受pH、浓度、温度和杂质的影响。虽然这些在学术上

有很大的兴趣,且在工业上也是最重要的,但这方面的问题此处不再进一步讨论^{7,13,24,57}。三聚磷酸盐如像三磷酸腺甙(ATP),在有生命的有机体组织中也有极其重要意义(见“生命过程中的磷酸盐”专栏)。

生命过程中的磷酸盐

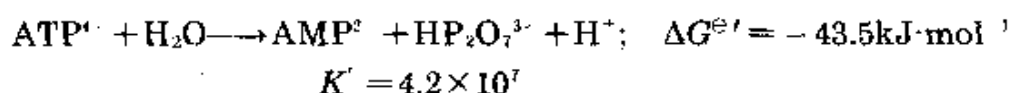
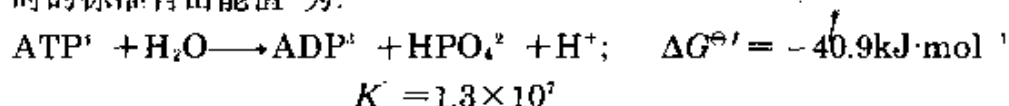
磷酸酯是所有有生命的物质极其重要的组成部分,在许多生命过程中,例如蛋白质的合成、遗传密码、光合作用、固氮作用和在其他无数其他的新陈代谢过程中^{57a},起着极其重要的作用。所有生命都依赖的生物磷化合物是三磷酸腺甙(ATP),它的名称起源于腺嘌呤(adenine), β -D-核糖(D-ribose)。三聚磷酸根离子 $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ (tripolyphosphate)如下所示:



⁵⁷ E.J.Griffith, The chemical and physical properties of condensed phosphates, *Pure Appl.Chem.*44, 173—200(1975).

^{57a} I.S.Kulaev, *The Biochemistry of Inorganic Polyphosphates*, Wiley, Chichester, 1980, 225 pp.

ATP的精确构造取决于晶状化合物中是否有磷酸根基团、是否与溶液中的金属结合、与酶的相互作用等等。这种离子型三磷酸酯水解为二磷酸腺甙(ADP)或单磷酸腺甙(AMP)。其中 $\{P_3O_{10}^{5-}\}$ 被 $\{P_2O_7^{4-}\}$ 或 $\{PO_4^{3-}\}$ 取代,释放出许多生物化学过程所需的能量。水解作用自由能变化极易受pH、温度、金属离子存在等因素的影响。pH为7.4、温度为25°C和 $[Mg^{2+}]$ 为 $10^{-4}mol \cdot L^{-1}$ 时的标准自由能值^①为:



两个反应都能自动进行并释放大量能量。

在这个简要的“生命过程中的磷酸盐”说明中,企图概括大量第一流的已完成的生物化学工作,来解释新陈代谢过程和酶作用的详情是不合适的。这需要生物化学的全部课程。

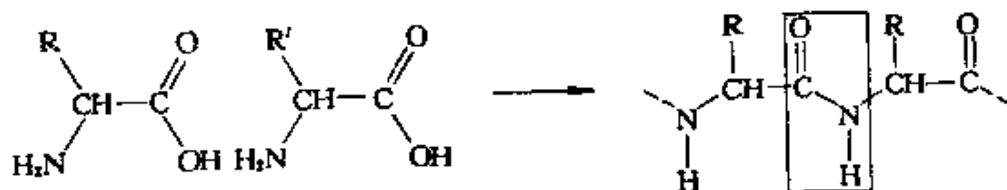
许多极好的教科书是可以利用的,包括那些概括与生物无机化学直接有关方面的教科书^{2,3,5,6,7}。我们在此仅限于对一些重要类型化合物结构的描述。回忆下列各词的意义将是有帮助的。

核甙: 有机含氮碱(例如腺嘌呤)和糖(例如核糖或2'-脱氧核糖)的结合,典型的核甙是腺甙(见ATP示意图)。

核苷酸: 核甙磷酸酯(例如AMP)。

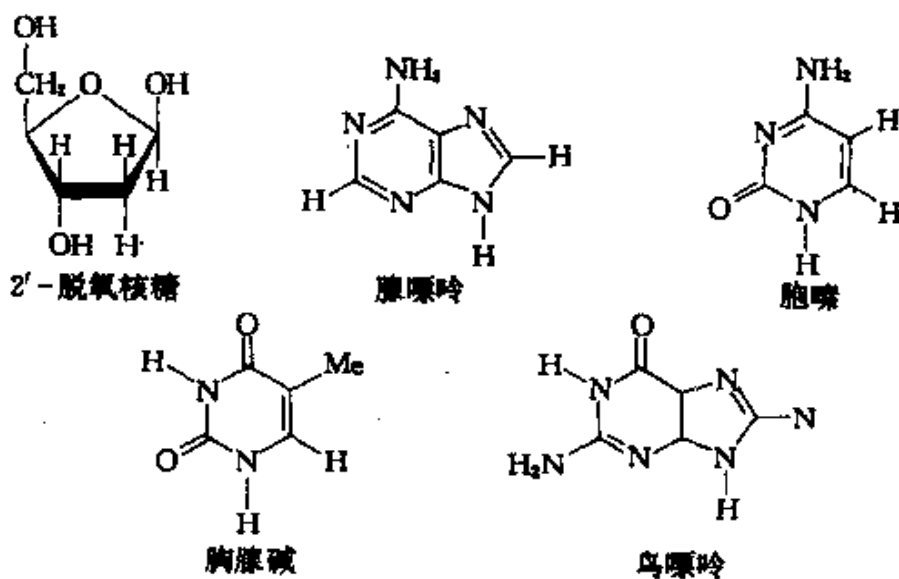
核酸: 核甙酸聚合物,即聚合的正磷酸二酯(例如DNA、RNA,见下)。

多肽(缩多氨酸): 由有机氨基酸 $RCH(NH_2)CO_2H$ 通过肽(缩氨酸)键 $-CO-NH-$ 形成的齐聚物,即:



利用脱氧核糖核酸(DNA)传递遗传信息。DNA是核甙的聚合磷酸二酯,它是由2'-脱氧核糖,和4个碱腺嘌呤、胞嘧啶(胞嘧啶),鸟嘌呤和胸腺碱所形成,其结构如下所示:

① 这些数值指的是 $\Delta G^{\ominus'}$,而不是 ΔG^{\ominus} ,因为“标准状态”指的是与在体内相似的生物化学标准状态,而不是通常的pH0.00,温度25°C、单位活度、无 Mg^{2+} 存在的热化学标准状态。



对于每种核酸所含碱的顺序是特定的,核酸本身是由两股螺旋状绞合链构成的,两链是靠一对对腺嘌呤-胸腺碱和胞嘧啶-鸟嘌呤之间的氢键结合起来的(§ 3.5.2中的专栏)。DNA链中一个代表性的典型链段示于图A中。而图B是双链示意模型,表明磷酸根基团对水合钠离子的配位情况。显然,链的详细构型将取决于存在的阳离子的种类。

相近的化合物系列核糖核酸(RNA),是以核糖为基础,而不是像在DNA中那样来自2'-脱氧核糖。核苷中存在相同的四个碱形成聚合磷酸链。RNA分子作为从氨基酸合成蛋白质分子的一个样板,有三种不同的类型:

核糖体RNA(rRNA): RNA与蛋白质的结合称为核糖。它存在于核周围的细胞浆中,并且是合成蛋白质的场所。

信使RNA(mRNA): 它携带由DNA带来的密码,此密码决定在蛋白质的肽链中氨基酸的顺序。

转移RNA(tRNA): 是含有大约80个 $\{PO_4\}$ 单元的比较小的核苷酸。每一个tRNA带一个特定的氨基酸和三个特定的相连续的核苷酸连同它们的碱;这些碱作为密码代码,能恰好和沿着长mRNA绞合链排布的三个相连续的、与它互补的N-碱准确地配合。

正如它们的功能适合于作样板一样, RNA分子基本上是单根螺旋链。然而应当指出,蛋白质的结构比只在多肽链中保持氨基酸的排列顺序要复杂得多。实际上现在对蛋白质结构已认识到4个层次。第一级结构涉及氨基酸的顺序;第二级结构涉及多肽链的构象(在NH和CO基之间通过氢键而维持的随机

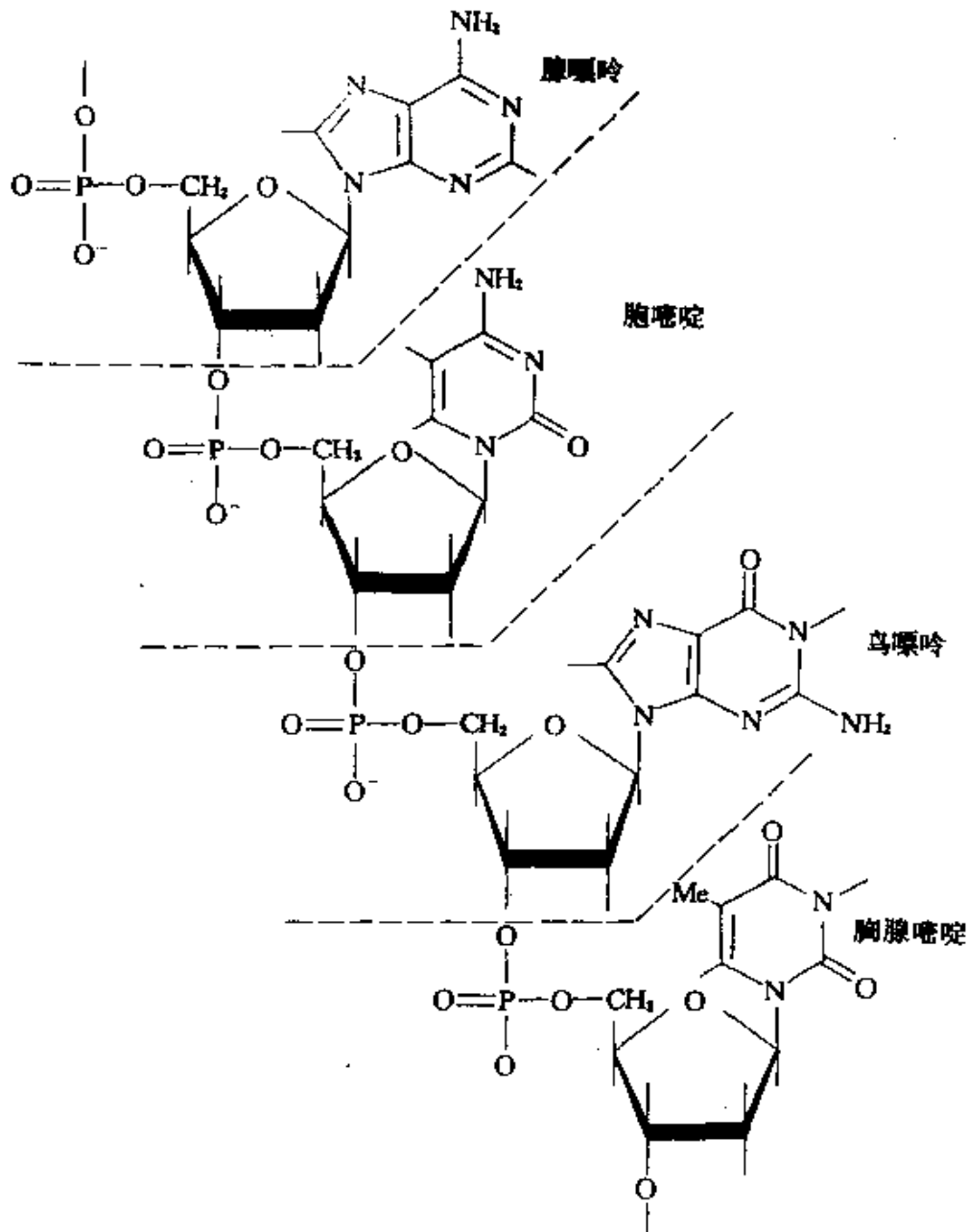


图 A DNA的聚合磷酸二酯链中的代表链段,它表明通过脱氧核糖和4个碱腺嘌呤、胞嘧啶、鸟嘌呤和胸腺嘧啶结合而形成的4组元核武

螺旋线圈,或 α -螺旋线);第三级结构包括整个蛋白质分子,它是通过各种相互作用维持的,包括在两个半胱氨酸沉积物之间的S—S共价键、静电作用力、向金属离子的配位作用、氢键、甚至范德华力;最后第四级结构涉及蛋白质的亚单元结构。例如血红蛋白有4个亚单元(2个 α -链和2个 β -链),

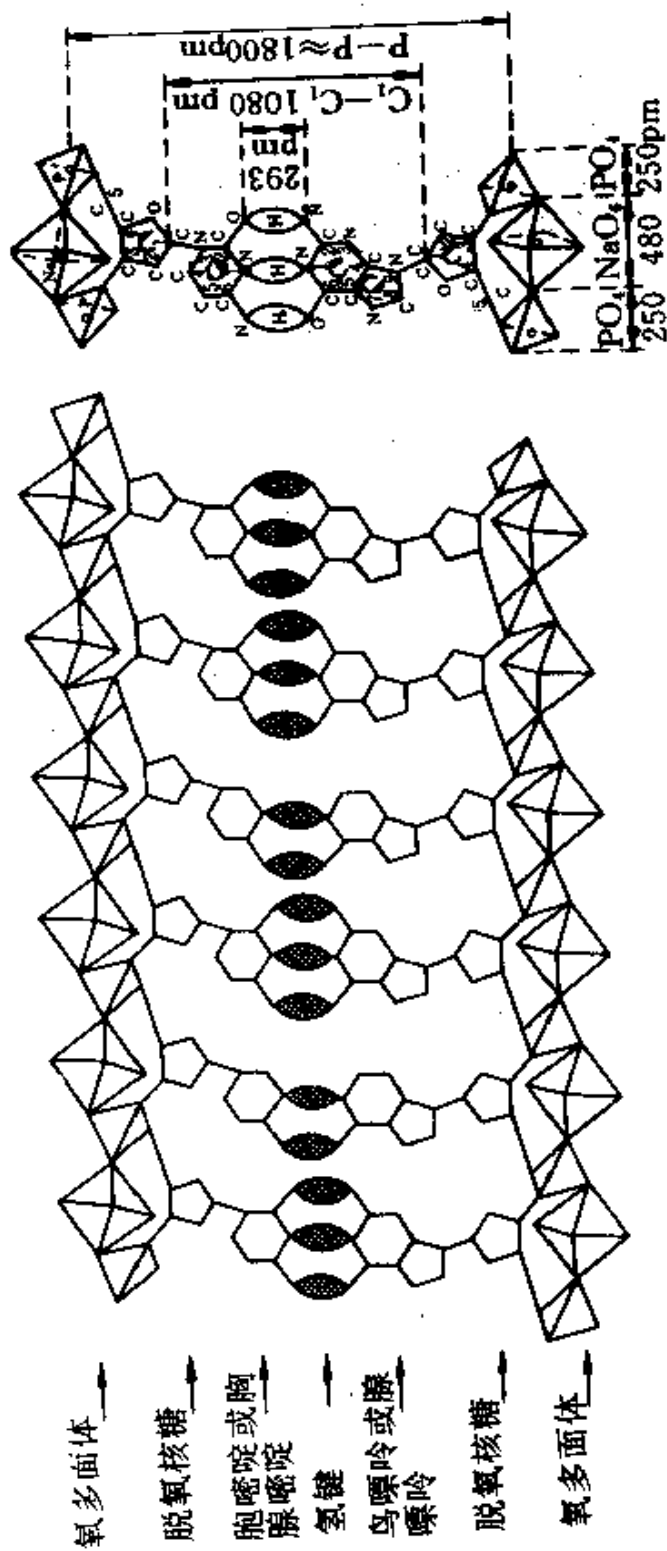


图 B DNA(图解)模型。图中表明与金属配位的磷酸根基团, 一个钠离子被在二个磷酸根基四面体之间的离子力所键合(依照E. T. Degens¹¹)

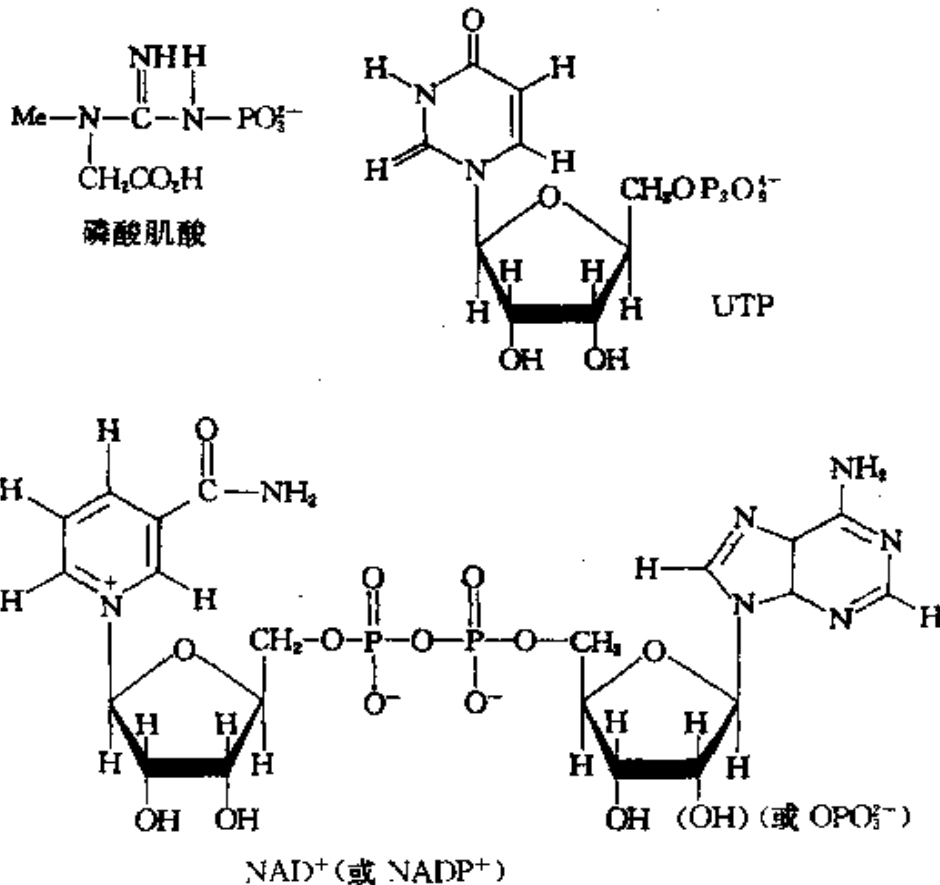
在生物化学上一些其他重要的磷酸酯以及它们的结构和功能列举如下:

磷酸肌酸: 一种氨基磷酸酯, 用于使ATP再生。

尿苷三磷酸UTP: 由过剩的碳水化合物合成多糖分子糖原。

烟酰胺腺嘌呤二核苷(NAD⁺): 在Kreb's循环中柠檬酸降解为琥珀酸。

烟酰胺腺嘌呤二核苷酸-正磷酸根(NADP⁺): 在有叶绿素存在下, 使CO₂经光合作用制成碳水化合物。



长链聚磷酸盐 $M^{+}_{n+2}P_nO_{3n+1}$, 随着 $n \rightarrow \infty$ 时, 接近极限组成 M^+PO_3 , 常被称为线形偏磷酸盐, 以区别于相同组分的环状偏磷酸盐。它们的历史应回溯到几乎150年前, Thomas Graham 描述的玻璃状的被称为Graham盐的多磷酸钠混合物形成的时代。不同的热处理, 把它转变为Kurrol's盐、Maddrell's盐等等的晶状化合物。现在通过X-射线晶体结构研究, 已知道这些化合物以及许多相近的物质, 它们的共同特征是由共用顶角的 $\{PO_4\}$ 单元组成无支链的链, 它们的区别仅仅在于 $\{PO_4\}$ 单元相互取向和重复的单元

数目不同^{57b}。而这些又由存在的相反电荷的阳离子(包括H)的大小和配位需要所支配。有些例子用图解表示在图12.16中。应当注意到这些化合物和许多链状偏硅酸盐之间几何形状的相似性。在大

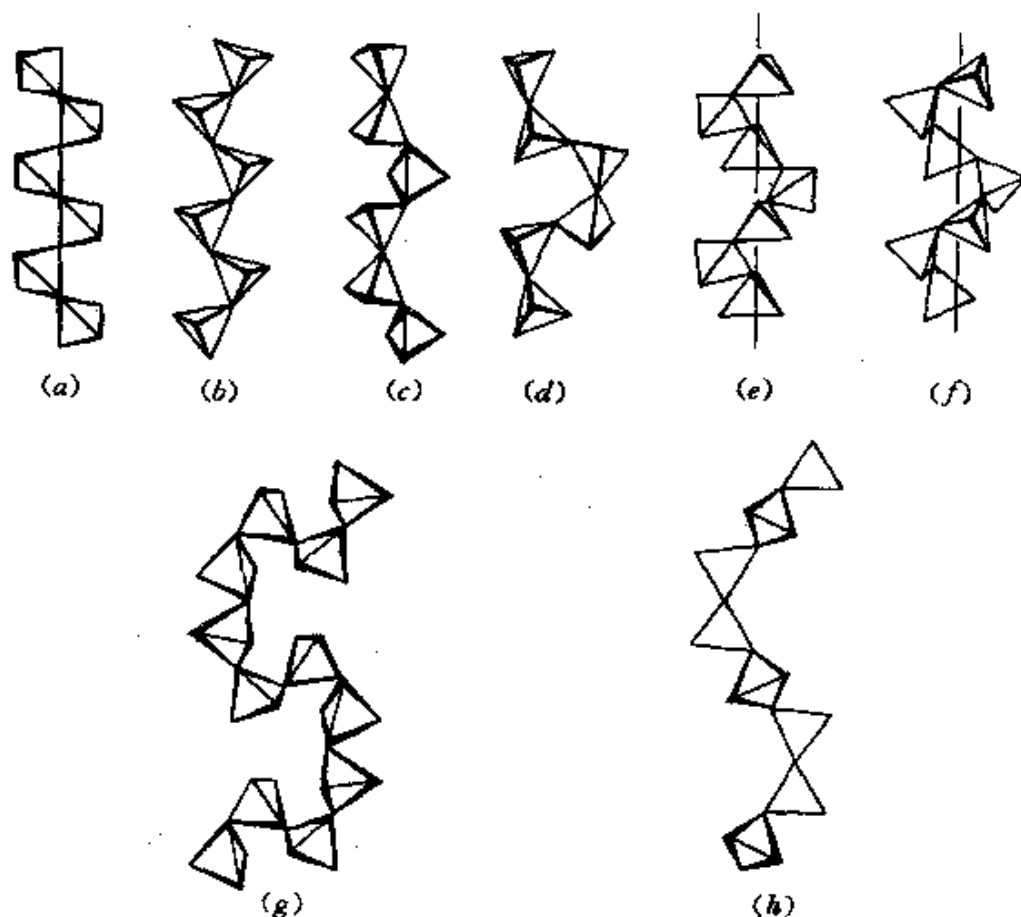


图 12.16 聚磷酸盐链的构型。图形表示沿链轴延伸的毗邻 PO_4 四面体的相对取向。(a) $(\text{RbPO}_3)_n$ 和 $(\text{CsPO}_3)_n$; (b) 低温 $(\text{LiPO}_3)_n$ 和 $(\text{KPO}_3)_n$; (c) 高温 Madderl 盐 $(\text{NaPO}_3)_n$ 和 $[\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_4]_n$; (d) $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ 和 $[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]_n$; (e) $(\text{NaPO}_3)_n$ · Kurrol A 和 $(\text{AgPO}_3)_n$; (f) $(\text{NaPO}_3)_n$ · Kurrol B; (g) $[\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_2]_n$ 和同晶型的盐; (h) $[\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4]_n$ 和同晶型的盐。Kurrol 盐的每种结晶形式, 包含相等数量的右旋和左旋螺旋形的链

^{57b} J.Maling and F.Hanic, Phase chemistry of condensed phosphates, *Topics in phosphorus Chemistry* 10, 341--502(1980). Contains many phase diagrams for metaphosphates and polyphosphates plus detailed structural diagrams of repeat units in condensed phosphate chains.

部分这种多磷酸盐中, $P-O_e$ 为 $161 \pm 5\text{pm}$ 、 $P-O_i$ 为 $150 \pm 2\text{pm}$ 、 $P-O_e-P$ 角为 $125-135^\circ$ 、 O_e-P-O_i 角为 $115-120^\circ$ (即与三聚磷酸根离子的大小和角度十分相似)。

在多磷酸钠系列中存在的复杂的制备相互关系, 概括于图12.17

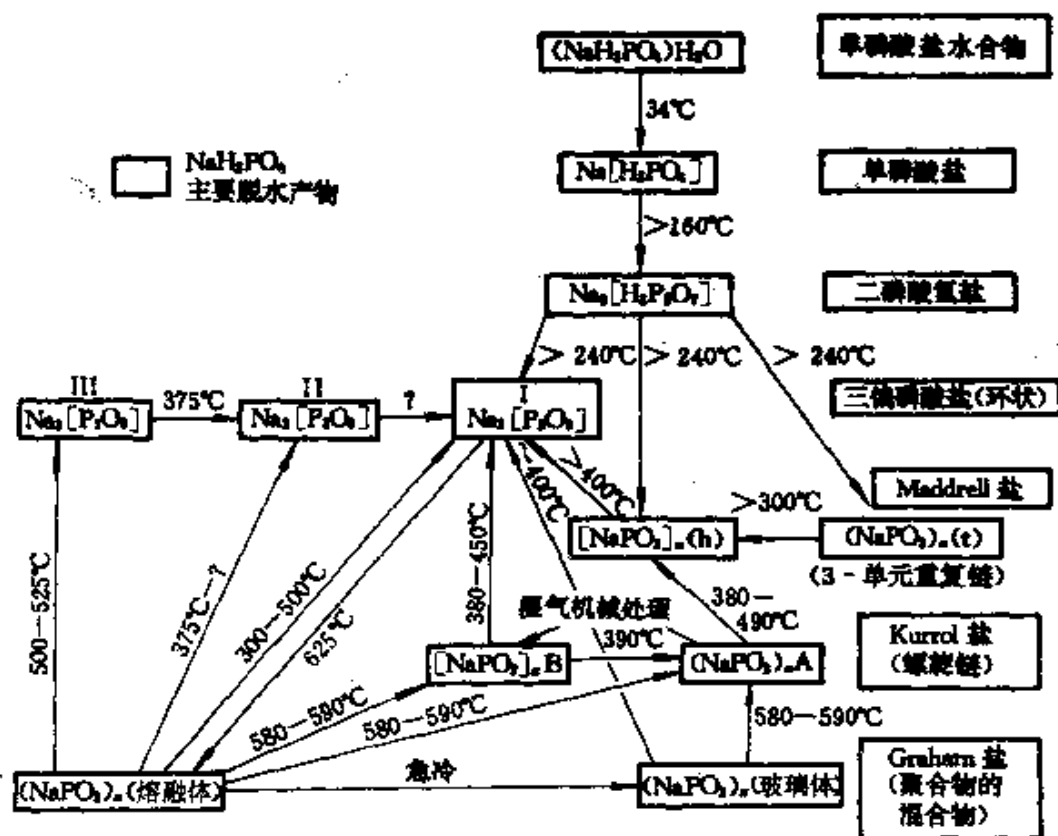


图 12.17 偏磷酸盐的相互关系(摘自CIC, Vol.2, p.521)

中, 例如, 当将无水 NaH_2PO_4 加热到 170°C 、并让水蒸气逸出的条件下, 则形成二磷酸氢盐 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。在 250°C 进一步脱水, 可生成 Maddrell's 盐 (密封体系) 或环状三偏磷酸盐 (保持低的水蒸气压力)。高于 300°C 时 Maddrell's 盐从低温形式转变为高温形式。高于 400°C 时转变为环状三偏磷酸盐。高温形式可通过熔化环状三偏磷酸盐 (熔点 526°C)、然后由 625°C 使之急冷则经由 Graham 盐和 Kurrol 盐而制得 (或由 580°C 急冷直接形成 Kurrol 盐)。所有这些线形聚磷酸钠在 $\sim 400^\circ\text{C}$ 长时间地退火时, 转变为环状三偏磷酸盐。

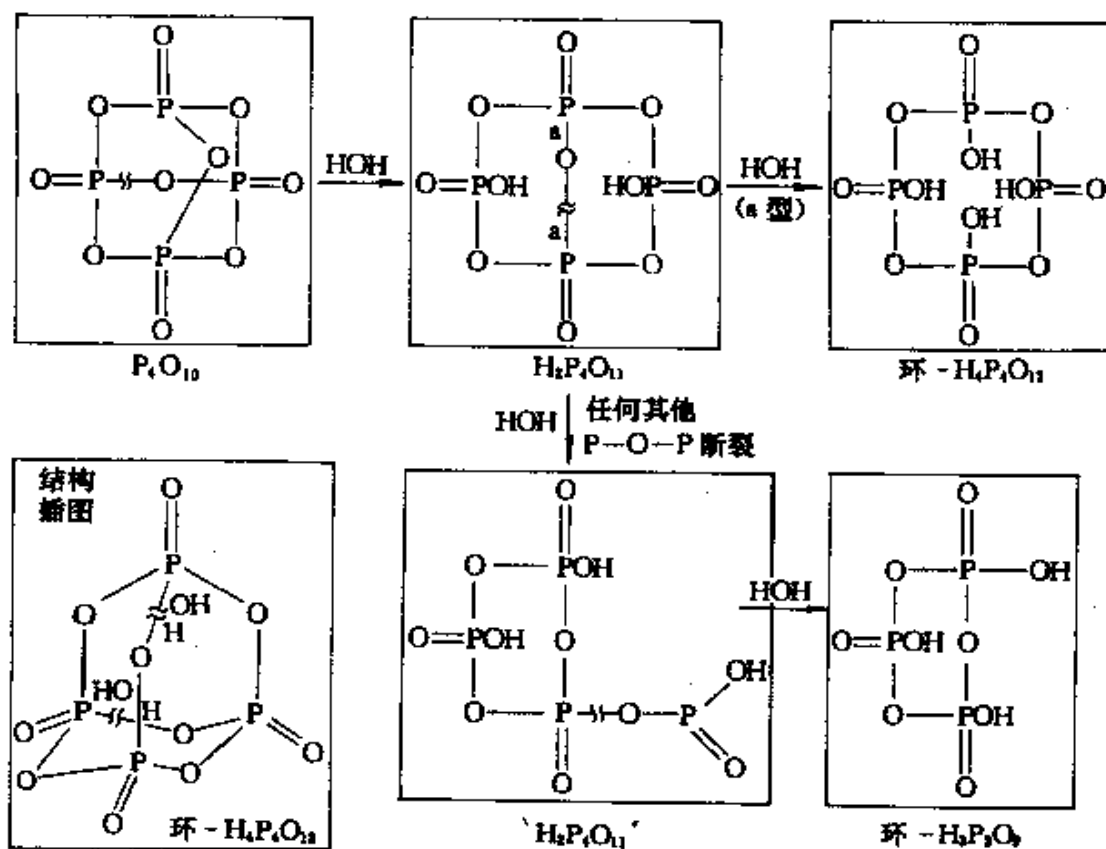
聚磷酸盐相互之间的关系和结构, 以及它们用作玻璃、陶瓷、

耐火材料、胶结材料、涂层和磨料的较全面的论述,可由参考文献 57b、58得到。

环-多磷酸和环-多磷酸盐⁵⁸

这些化合物以前称为偏磷酸和偏磷酸盐,但IUPAC推荐用环(cyclo-)这个名称,因为更能提示其结构。在环状系列中,仅有两种重要的酸——环-三磷酸 $H_3P_3O_9$ 和环-四磷酸 $H_4P_4O_{12}$,但已知具有杂环阴离子[环- $(PO_3)_n$]ⁿ⁻(n=3—8)的盐,这些盐已被充分说明,并且在一些混合物中确实存在较大的环。

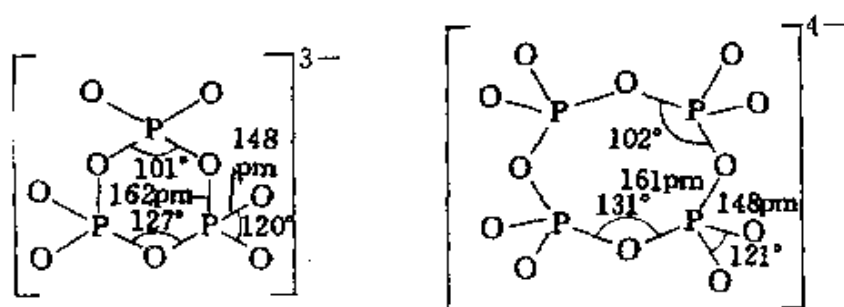
环-磷酸盐和 P_4O_{10} (§ 12.3.5)之间的结构关系用示意图表示如下:



⁵⁸ A.E.R. Westman, Phosphate ceramics, *Topics in Phosphorus Chemistry* 9, 231—405, 1977. A comprehensive account with 963 references.

⁵⁹ S.Y. Kalliney, Cyclophosphates, *Topics in phosphorus Chemistry* 7, 255—309, 1972.

在 P_4O_{10} 中所有10个P—O(—P)桥是相同的,并且任何一个水解分裂均产生“ $H_2P_4O_{11}$ ”。在“ $H_2P_4O_{11}$ ”中P—O(—P)桥有两种类型,a型分裂形成环—四磷酸或它的盐(如示意图的上行所示),而任何其他桥的水解分裂,产生带有一个悬垂体——OP(O)OH基团的环—三磷酸盐,它能继续水解留下 $(HPO_3)_3$ 或它的盐(示意图的下行)。实际上,环— $(HPO_3)_4$ 可用冰水小心地使六角形的 P_4O_{10} 水解而制得。而用冰冻的NaOH或NaHCO₃进行类似的处理,则形成产率为75%的对应的盐,环— $(NaPO_3)_4$ 。利用NaH₂PO₄受控制的热脱水作用制取环— $(NaPO_3)_3$ 。在前一节已提到,将环— $(NaPO_3)_3$ 酸化,则生成环—三磷酸。环— $(PO_3)_3$ 阴离子采取椅式构型,尺寸如图所示;环— $(PO_3)_4^{4-}$ 也是这种构型,不过通过改变阳离子而使之变形。在 $Na_6P_6O_{18} \cdot 6H_2O$ 中,环—六磷酸根离子的晶体结构表明,所有六个P原子在同一平面上,而且键的长度与在 $P_3O_4^{3-}$ 和 $P_4O_{12}^{4-}$ 阴离子中键的长度相近。



更高的环—偏磷酸盐可利用色谱分离从Graham氏盐中分离出来,在Graham氏盐中,环—偏磷酸盐可达到~1%。

12.3.7 磷-氮化合物

在化学中,P—N键是最引人注目的一种键,它的许多更细微的情况,尚未有详细的和令人满意的说明。无数个具有高稳定性的化合物中含有P—N键,键的强度高和原子间距离短,这可利用“部分双键特性”来解释。事实上,惯用的符号P—N和P=N,比在任何给出的化合物中对键的描述更有助于电子计数。

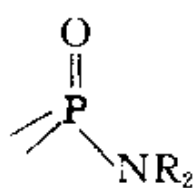
含有P—O键的许多化合物,形式上可当作磷的含氧酸及其盐 (§ 12.3.6)的衍生物,在这些化合物中,有如下的等电子取代作用:

PH[或P(OH)] 被P(NH₂) 或P(NR₂) 取代

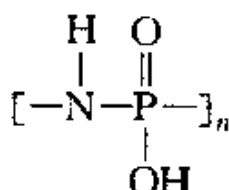
P=O[或P=S] 被P=NH 或P=NR 取代

P—O—P 被P—NH—P 或P—NR—P, 取代等等^{60,60a}

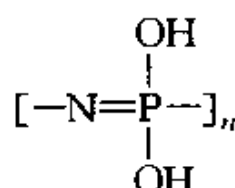
在这方面的例子有氨基磷酸H₂NP(O)(OH)₂;二氨基次磷酸(H₂N)₂P(O)(OH);磷酰三胺(H₂N)₃PO;以及它们的衍生物。有大量的化合物以结构(1)中所示的4配位基为特征,包括通用的非水溶剂六甲基磷酰胺(Me₂N)₃PO;此化合物可利用POCl₃与6个Me₂NH反应而制得,它能溶解金属钠,形成与在液NH₃(§ 4.2.6)中类似的顺磁性蓝色溶液:



(1)



(2)



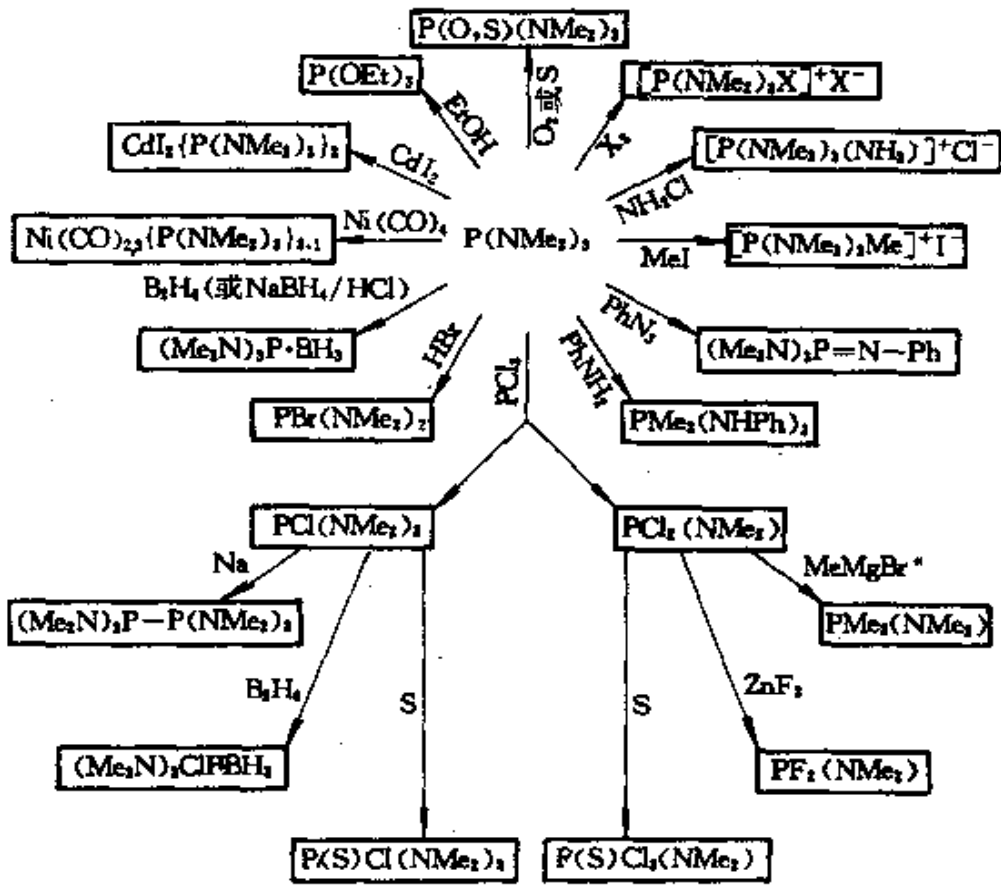
(3)

另外的系列包括环-氨基次磷酸,它是环-多磷氮烯氢氧化物的互变异构体。同样,在PX₃中或其他P—X化合物中的卤原子,可被等电子基—NH₂、—NHR、—NR₂等逐步取代,而有时一对卤素能被=NH或=NR所取代。这些又可用于制取P(NMe₂)₃的大量其他衍生物²。下面用示意图表示:

P(NMe₂)₃的一些反应及其衍生物

⁶⁰ D. A. Palgrave, Amido- and imido-phosphoric acids and their salts, Section 28, pp. 760—815, in ref. 15.

^{60a} M. L. Nielsen, Phosphorus-nitrogen compounds (excluding cyclic phosphonitrilic compounds), Chap. 5 in C. B. Colburn (ed.), *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Vol. 1, pp. 307—469, Elsevier, Amsterdam, 1966.

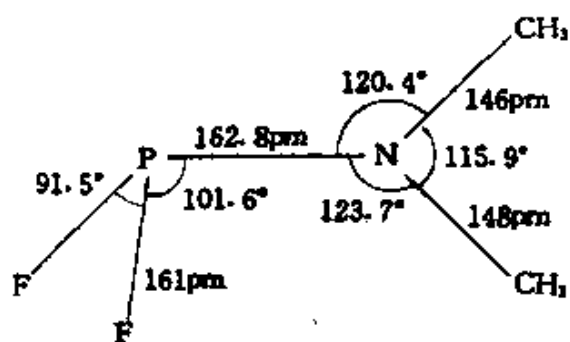


* Grignard试剂过量则形成PMe₃

虽然这些化合物形式上都含有P—N单键,但它们常显示出广延键合的性质。一个特别清楚的例子是PF₂(NMe₂),此化合物的P—N原子间距离短,而且N原子的各键处于同一平面为其特点,如图所示。(在这种无附加π键的情况下,P^{III}—N单键距离接近177pm)。再者,这一类化合物的质子NMR有时显示在低温下围绕P—N的旋转受限制,并测得典型的旋转能垒(和非等同甲基质子的聚结温度信号):PCl₂(NMe₂)为35kJ·mol⁻¹(-120℃);P(CF₃)₂(NMe₂)为38kJ·mol⁻¹(-120℃);PClPh(NMe₂)为50kJ·mol⁻¹(-50℃)。

环磷氮烷

许多杂环化合物形式上含有单键键合的P—N基。最简单的是环-二磷氮烷(X₃PNR)₂和{X(O,S)PNR}₂,它们含有P^V且有图



12.18所表示的结构。也知道少数磷(Ⅲ)氮烷二聚物,例如

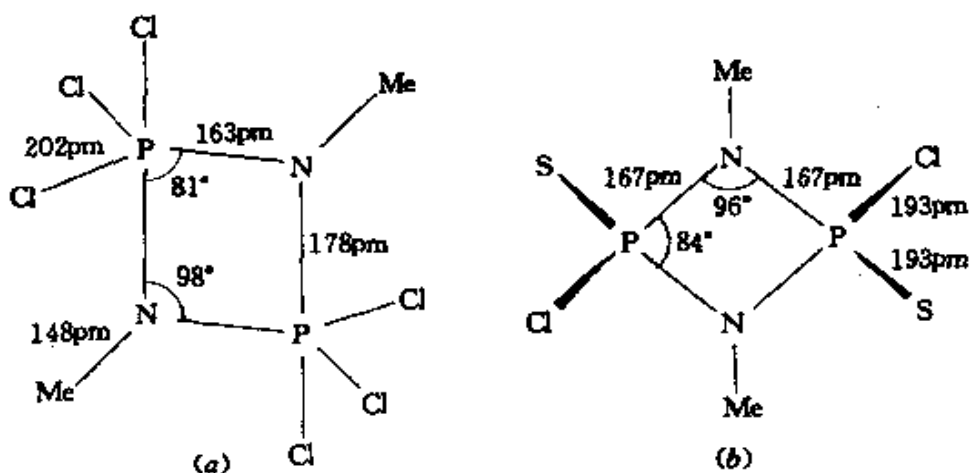


图 12.18 (a) $(\text{Cl}_3\text{PNMe})_2$ 和 (b) $[\text{Cl}(\text{S})\text{PNMe}]_2$ 的结构

注意(a)中在三角双锥形P原子周围的直立的P—N键和平伏的P—N键在长度上的差异(以及直立和平伏的P—Cl键结构)

$(\text{RPNR}')_2$ 。比较复杂的含有P^Ⅲ和N原子交替的稠杂环,例子有六甲基衍生物 $\text{P}_4(\text{NMe})_6$,其熔点为122°C。这个稳定的化合物(图12.19(a))可由 PCl_3 和6个 MeNH_2 反应而获得。它与 P_4O_6 (图12.9)是等电子的而且是等结构的,并可进行许多相似的反应。在化学计量上与此相似的化合物 $\text{P}_4(\text{NPr}^i)_6$ 可得到非金刚烷型结构,如图12.19(b)所示,可是当在157°C加热12天,它转变为构型 a^{60b} 。在 $\text{P}_2(\text{NMe})_6$ 中,原子顺序出现不同(图12.19(c)),已制得许多其他“饱

^{60b} O.J.Scherer, K.Andres, C.Krüger, Y.H.Tsay, and G.Wolmerhäuser, $\text{P}_4(\text{N}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_6$, a P_4X_6 molecule with and without adamantane structure, *Angew. Chem., Int. Edn.(Engl.)*19,571—2(1980).

和的“以P^{III}或P^V为特征的杂环。最近利用在0°C时把PCl₃缓慢加到

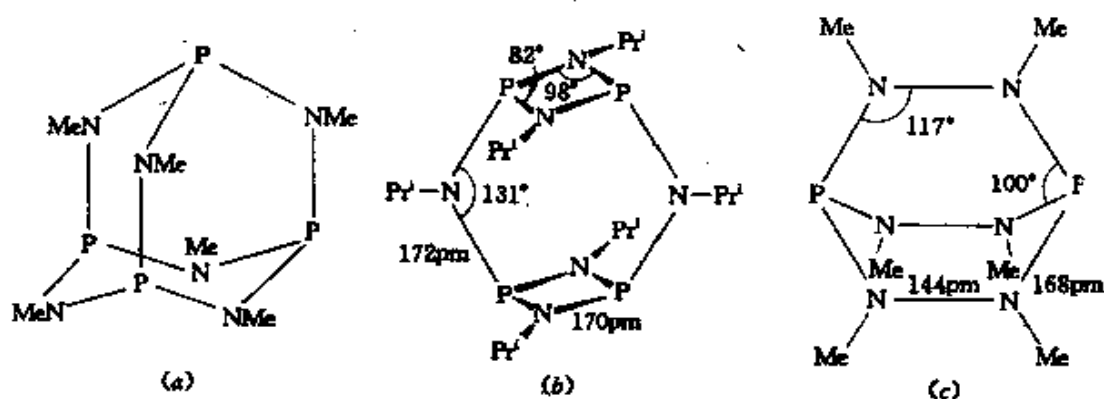
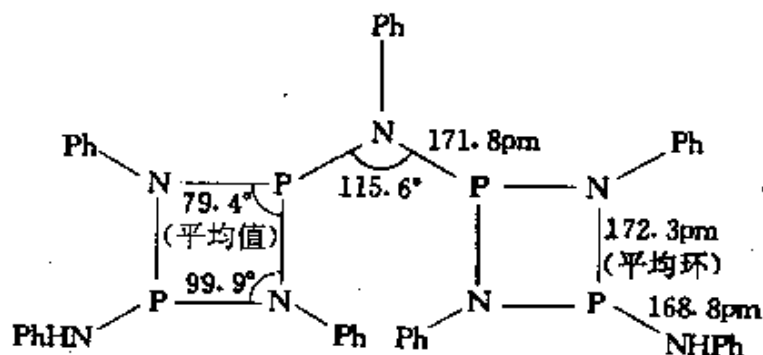


图 12.19 (a)P₄(NMe)₆, (b)P₄(NPr')₆和(c)P₂(NMe)₆的结构

含有PhNH₂的甲苯中而制得的一个样品是[PhNHP₂(NPh)₂]₂NPh; 这个化合物与CH₂Cl₂(熔点250°C)形成1:1溶剂化物, 其晶体结构显示全部N原子基本上是在同一平面上, N和P的距离如下图所示⁶¹:



磷氮烯

形式上“不饱和的”PN化合物称磷氮烯, 并且在 >P=N —集团中含有P^V。也知道少数P(III)氮烯。可把磷氮烯分为单磷氮烯(例如X₃P=N₂R)、二磷氮烯(例如X₃P=N—P(O)X₂)、含有

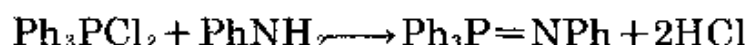
⁶¹ M.L.Thompson, R.C.Haltiwanger, and A.D.Norman, Synthesis and X-ray structure of a dinuclear cyclophosph(III)azane [(PhNH)P₂(NPh)₂]₂NPh, *JCS Chem.Comm.*1979, 647—8.

2, 3, 4, ..., ∞ 个 $-X_2P=N-$ 单元的多磷氮烯和环-多磷氮烯 $[-X_2P=N-]_n, n=3, 4, 5, \dots, 17$ 。

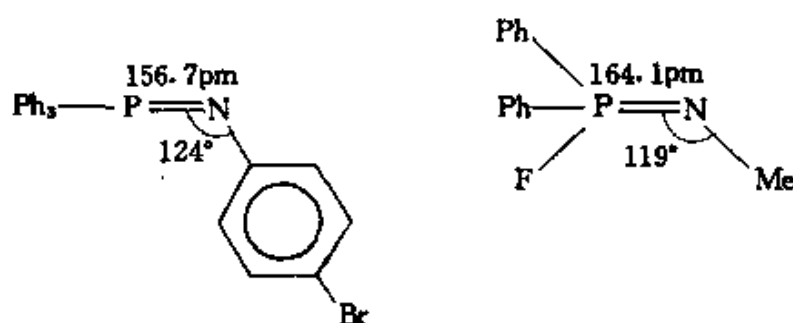
人们对单磷氮烯, 尤其是对那些带有有机取代物的单磷氮烯 $R_3P=N-R'$, 有极大的兴趣, 它是由磷形成的 $R_3P=CR_2$ (§ 12.3.8) 的N的类似物。1919年H. Staudinger首先通过有机叠氮化物如 PhN_3 和 PR_3 ($R=Cl, OR, NR_2, Ar$ 等等) 反应而制得单磷氮烯, 例如:



最近磷氮烯可由一个与A. V. Kirsanov(1962)名字相联系的反应而制得, 例如:



如所预料, P—N距离是短的, 在N上的角度为 $\sim 120^\circ$, 例如:



现在这类化合物已知超过600个, 特别是那些带有 $Cl_3P=N-$ 基的化合物⁶²。

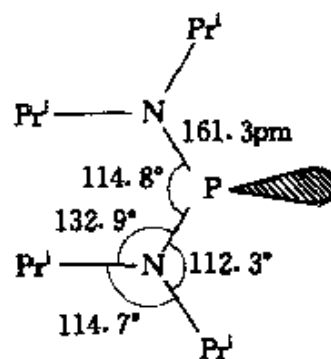
二磷氮烯可通过 PCl_5 与 NH_4Cl 在氯烃溶剂中, 在温和条件下反应而制得⁶³:

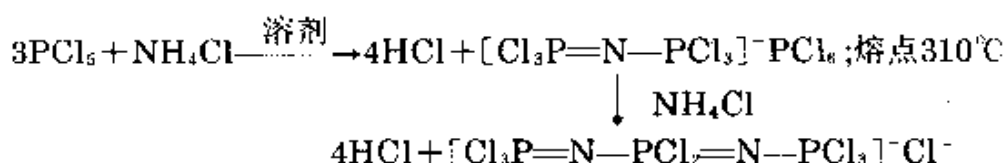
① 这类化合物的名称倒反一下就是磷二氮烯阳离子, 它可从二氨基卤代正磷在 CH_2Cl_2 或 SO_2 溶液中提去卤原子而制得, 例如:



Pr_2N 衍生物的X-射线晶体结构证明, 存在一个弯曲的2配位P原子和精确平面形3配位N原子, P—N距离相等(A. H. Cowley, M. C. Cashner, and J. S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7784-6(1978))

⁶² M. Bermann, Compilation of physical data of phosphazo trihalides, *Topics in Phosphorus Chemistry* 7, 311-78, 1972.

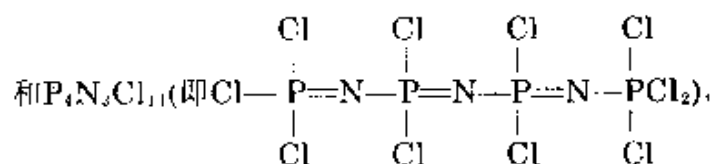
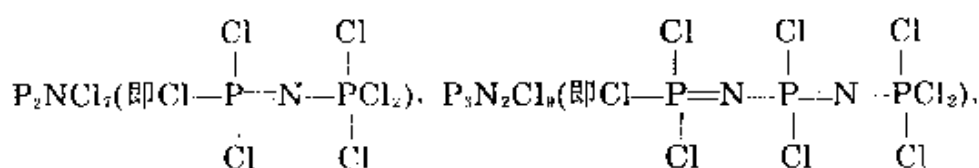




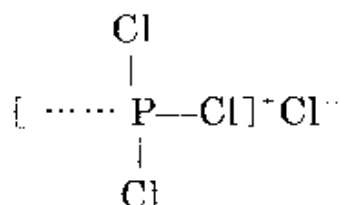
PCl_5 在液氨中也发生氨解:



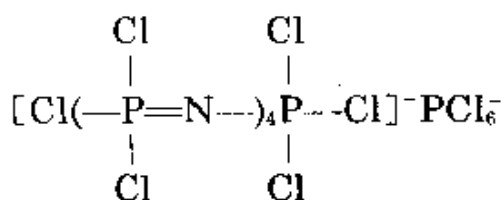
在这些化合物中, $\text{P}=\text{N}$ 和 $\text{P}-\text{N}$ 键是相同的, 也许写作 $[\text{X}_3\text{P} \equiv \text{N} \equiv \text{PX}_3]$ 等等比较好。像母体五氯化磷(§ 12.3.3), 这些二磷氮烯经常能以离子或共价形式存在, 并且它们是属于一类很广泛的化合物, 这些化合物可分为若干普通的系列: $\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{PN})_n \text{PCl}_4$ 、 $[\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{PN})_n \text{PCl}_3]^- \text{Cl}^-$ 、 $[\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{PN})_n \text{PCl}_3]^+ \text{PCl}_6^-$ 、 $\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{PN})_n \text{POCl}_2$ 等等, $n=0, 1, 2, 3, \dots$ 。 PCl_5 是第一系列的实例, 即 $n=0$ 的情况。



并且其中某些能以离子形式存在或以第二系列表示:

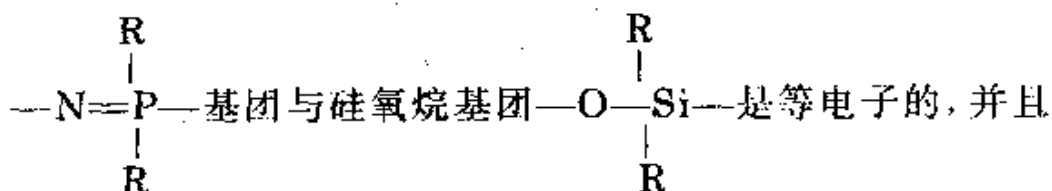


同样, 第三系列从 $n=0$ (即 $\text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$)经过 $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ 、 $\text{P}_4\text{N}_2\text{Cl}_{14}$ 和 $\text{P}_5\text{N}_3\text{Cl}_{16}$ 到 $\text{P}_6\text{N}_4\text{O}_{18}$, 即:



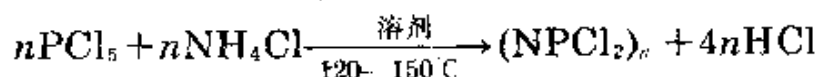
在极限情况下,可形成聚合二氯化磷氮烯 $(-\text{NPCl}_2-)_n$, n 可超过 10^4 ,并且这些聚合磷氮烯和它们的环化合物形式类似,都是具有最广泛的PN结合的化合物。

聚磷氮烯



仅次于硅氧烷的是:聚磷氮烯形成最广泛的、带有一个非碳骨架的、以共价结合的聚合物系列。本节将讨论它们的制备、结构、键和可能的应用^{2,5,62-65}。

制备和结构。聚磷氮烯具有较早的历史,1843年J.von Liebig和F.Wöhler首次用 PCl_5 和 NH_3 反应制得 $(\text{NPCl}_2)_n$ 低聚物。但它们的化学计量和结构直到很晚才被阐明。1956年首次制得氟代类似物 $(\text{NPF}_2)_n$,1960年首次制得溴代化合物 $(\text{NPBr}_2)_n$ 。1924年R.Schenk和G.Römer对 $(\text{NPCl}_2)_n$ 的合成作了很大的改进。他们的方法目前仍然是实验室和工业上生产的基础:



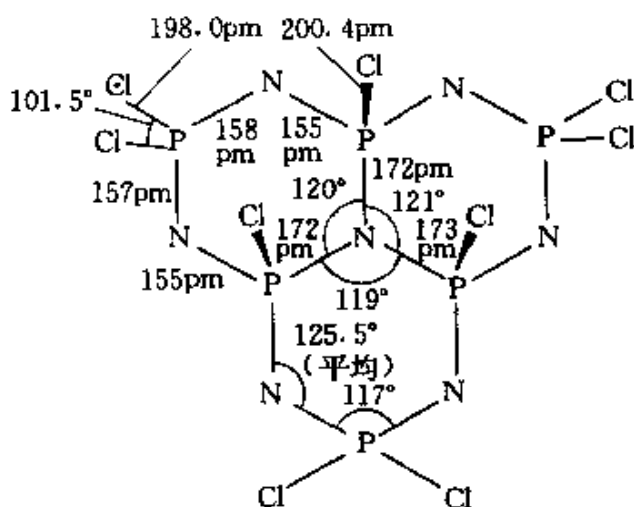
合适的溶剂是1,1,2,2-四氯乙烷(沸点 146°C), PhCl (沸点 132°C)和1,2-二氯苯(沸点 179°C)。通过改变条件,可优选最宜于形成环状三聚物或四聚物或其他低聚物的工艺方法,再通过分馏使这些化合物分离。高度聚合的 $(\text{NPCl}_2)_n$,可通过把环 $(\text{NPCl}_2)_3$ 加热

⁶² H. R. Allcock, *Phosphorus Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, 1972, 498 pp.; H.R. Allcock, Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry, *Chem. Rev.* 72, 315—56(1972)(475 refs.).

⁶⁴ R. A. Shaw, Aspects of the structure and bonding in inorganic phosphorus compounds, *Pure Appl. Chem.* 44, 317—41(1975).

⁶⁵ S. S. Krisnamurthy, A. C. Sau, and M. Woods, Cyclophosphazenes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 21, 41—112(1978)(499 refs.).

到150—300°C而制得，可是若加热到350°C则会诱发解聚作用。在这些制备中极少获得多环化合物，一个例外是熔点为237.5°C的 $N_7P_6Cl_9$ ，可通过 PCl_5 和 NH_4Cl 直接热解反应，以适中的产率获得 $N_7P_6Cl_9$ 。此三环结构由平面产生了强烈的变形，不过中心 NP_3 基团的3配位N原子以精确的平面为特征，并且此N—P键比周围大环中的N—P键要长得多，两种P—Cl键在长度上也明显不同，且3个中心Cl原子都在 NP_3 平面的一侧， $334 \angle NPCl$ 为 104° 。



上述制备反应的历程中许多细节尚不清楚，但人们认为 NH_4Cl 部分分解为 NH_3 和 HCl ，而 PCl_5 以其离子形式 $PCl_4^+ PCl_6^-$ (§ 12.3.3)反应。 NH_3 对 PCl_4^+ 亲核进攻起化学反应，然后随着 HCl 的除去， $\{HN=PCl_3\}$ 与第二个 PCl_4^+ 起化学反应，形成 $[Cl_3P=N-PCl_3]^+$ 和 HCl 。1小时后主要的(难溶的)中间产物是 $[Cl_3P=N-PCl_3]^+ PCl_6^-$ (即 P_3NCl_{12} ，见磷氮烯一节)，然后它与更多的 NH_3 缓慢反应，产生 HCl 和 $\{Cl_3P=N-PCl_2=NH\}$ 等等。可能 NH_4Br 和 $PBr_4^+ Br^-$ 发生类似的反应，形成 $(NPBr_2)_n$ ，但 NH_4F 氟化 PCl_5 产生 NH_4PF_4 。而氟代类似物 $(NPF_2)_n$ 最好的制取方法，是通过 KSO_2F/SO_2 (即 KF 在液体 SO_2 中)氟化 $(NPCl_2)_n$ 。同样，标准置换反应产生许多衍生物，在这些衍生物中全部(或某些)Cl原子被 OMe 、 OEt 、 OCH_2CF_3 、 OPh 、 $NHPh$ 、 NMe_2 、 NR_2 、 R 、 Ar 等等取代。部分置换可产生对生衍生物(在其中一个P原子上的两个氯都

被取代)和非对生衍生物,其本身可以顺式或反式异构体形式存在。

环状三聚物 $(NPF_2)_3$ 熔点为 28°C ,为精确的平面六元环(D_{3h} 对称)。其中全部6个P—N距离相等(图12.20)。大多数其他的三聚物也是或多或少的平面形,P—N距离相等。也许意想不到的的是熔点为 30.4°C 的环状四聚物 $(NPF_2)_4$ 也是平面形的杂环(D_{3h} 对称),带有更短的P—N键(151pm),且环上的N—P—N角和P—N—P角分别为 122.7° 和 147.4° 。然而,发现在另外的衍生物中有其他的构型,例如椅形(C_{2h})、马鞍形(D_{2d})、船形(S_4)、王冠形四聚物(C_{4v})和混合形。例如 $(NPCl_2)_4$ 以亚稳的K形式(此种形式具有船形构型)

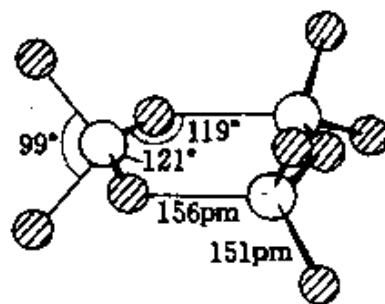


图 12.20 $(NPF_2)_3$ 的分子结构和大小
环是准确的平面形,其所有6个N—P距离相等。 $(NPCl_2)_3$ 几乎为一平面(似椅形),其P—N 158pm , P—Cl 197pm , $\angle\text{NPN } 118.4^\circ$, $\angle\text{PNP } 121.4^\circ$, $\angle\text{ClPCl } 102^\circ$

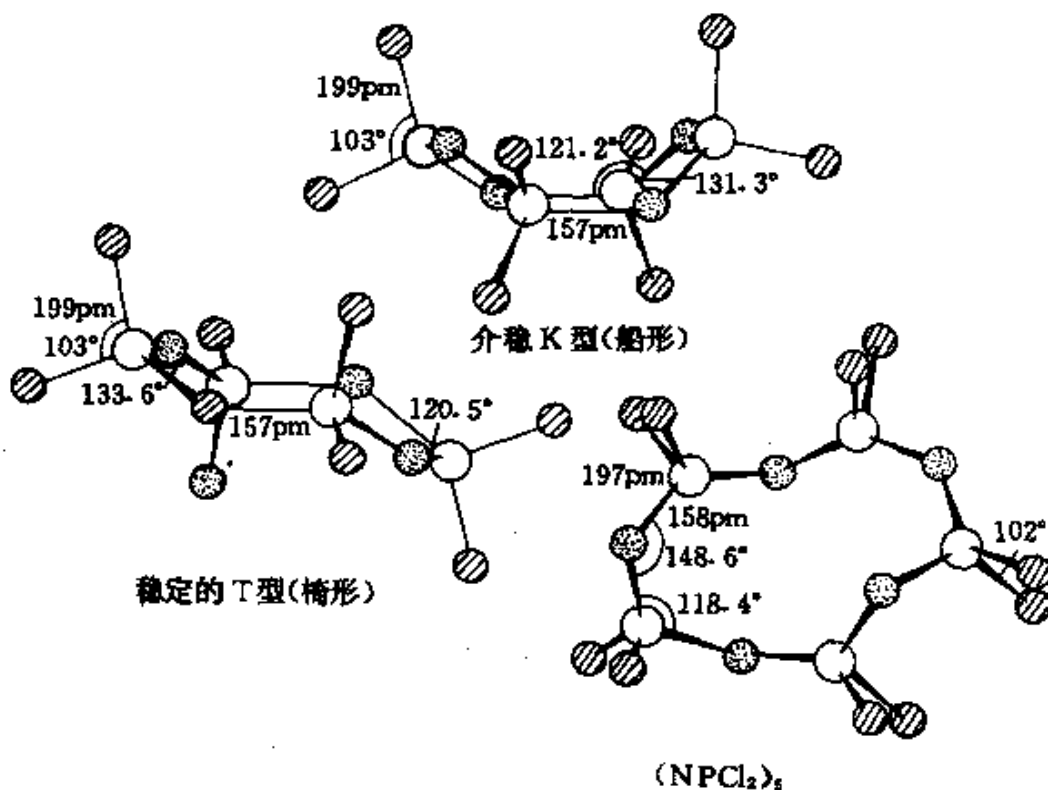


图 12.21 $(NPCl_2)_4$ 的两种形式及 $(NPCl_2)_4$ 的分子结构和大小

和稳定T形式(椅式构型)存在,如图12.21所示。从八元杂环 $\{P_4N_4\}$ 构型的显著特点可以看出,每种情况下之所以采取特定的结构,是由于分子内和分子间力的准确平衡造成的,其中包括骨架结合的细节、取代物的定向,以及它们的极性和空间特征、晶格堆积效应等等。不同系列环状 $(NPX_2)_n$ 的熔点经常显示出交替,具有偶数 n 的化合物熔点比那些相邻的具有奇数 n 的熔点高。一些实例在图12.22中。

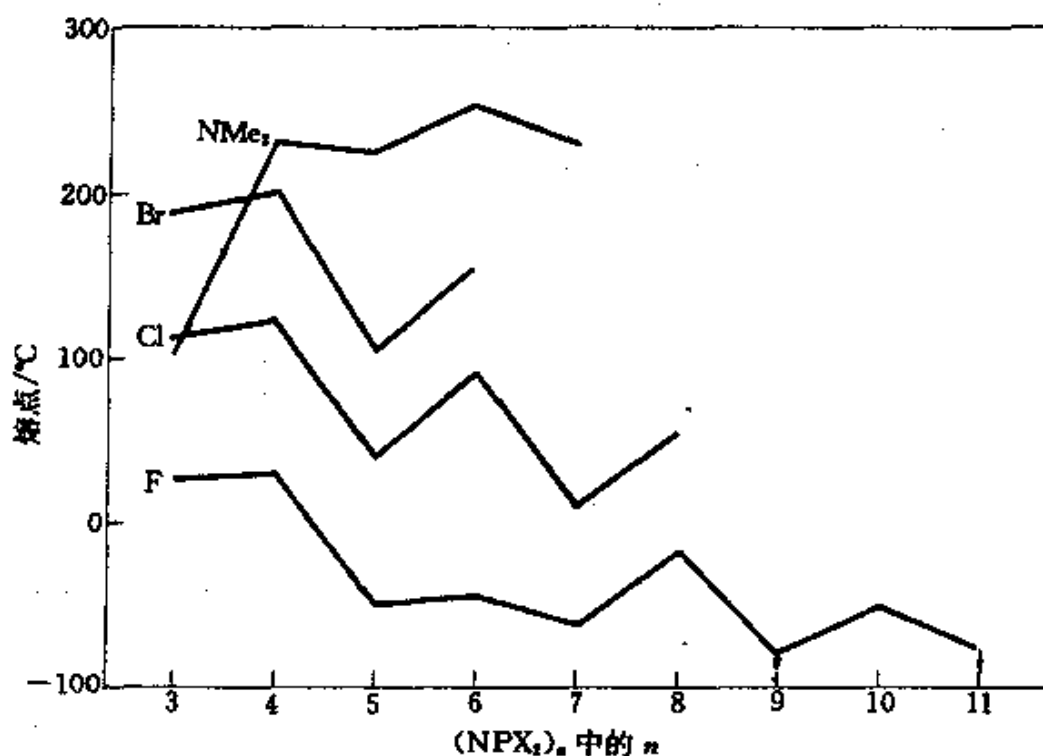
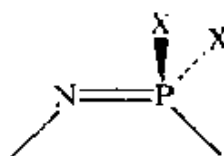


图 12.22 不同环状磷氮烯 $(NPX_2)_n$ 的熔点,偶数 n 显示较高的数值



键合。所有的磷氮烯无论是环形或链状,在形式上都含有不饱和的基团(见左图),其中N为2配位,P为4配位。如下实验事实必须用任何能接受的成键理论来说明:

- (i) 环和链都很稳定;
- (ii) 沿着环(或沿着链)的骨架原子间距离是相等的,除非不同

- 的P原子上有不同的取代基;
- (iii) P—N距离比预料的共价单键($\sim 177\text{pm}$)要短,通常在 $158 \pm 2\text{pm}$ 范围内(可是在某些化合物中键短到 147pm);
 - (iv) N—P—N角通常在 $120^\circ \pm 2^\circ$ 范围内,但P—N—P角在不同的化合物中从 120° — 148.6° ;
 - (v) 骨架N原子为弱碱,可质子化或形成配位化合物,尤其是当P上有释放电子的基团时;
 - (vi) 与许多芳香体系不同,磷氮烯骨架难于用电化学方法还原;
 - (vii) 未发现有机 π -体系的光谱效应(如伴随电子离域化增强产生的紫外光谱线红移效应)。

总之,磷氮烯中的键,用一连串交替的双键和单键—N=P—N=P—表示是不合适的;它不同于芳香 σ - π 体系,在该体系中通过 p_x - p_x 键使电子有广延的离域作用。自50年代中期以来,许多作者认为在N—P体系中有 p_x - d_x 键的可能性,但仍然无一致意见。而且几乎每一次争论都是有人支持P(3d)轨道的贡献,而另一些人则反对它⁶³。似乎是普遍同意: N的2个电子占据环平面上(或定域PNP三角平面)一个 sp^2 孤对轨道,如图12.23(a)所示。P上电子的情况不大清楚,主要是由于涉及的d轨道能量以及这些轨道在成键状态时(与自由原子不同)的半径大小的不确定性。在所考虑的对称性范围内,在xy平面的配位成键中,每个N的 sp^2 孤电子对进入P上空着的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道(图12.23(b)),这称为 π' 键。P上具有的平面外 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道,和N上的被单电子占据的 p_x 轨道,可能形成杂原子(N—P)“假芳香” p_x - d_x 键(与 d_{xz}),或均原子(N—N) p_x - p_x 键(通过 d_{xz}),如图12.23(c)所示。争论要点在某种程度上是平面内 π' 和平面外两个 π 相互作用的相对贡献问题。这后两个 π 体系近似相等的贡献将会使 π 轨道发生分割,形成在每个P原子处断开的具有 π 特性的定域3中心岛,因而不会有广泛的离域效应。在图12.24中,用图解表示上述成键情况, P(d^3)和取代基X上合适的轨道之

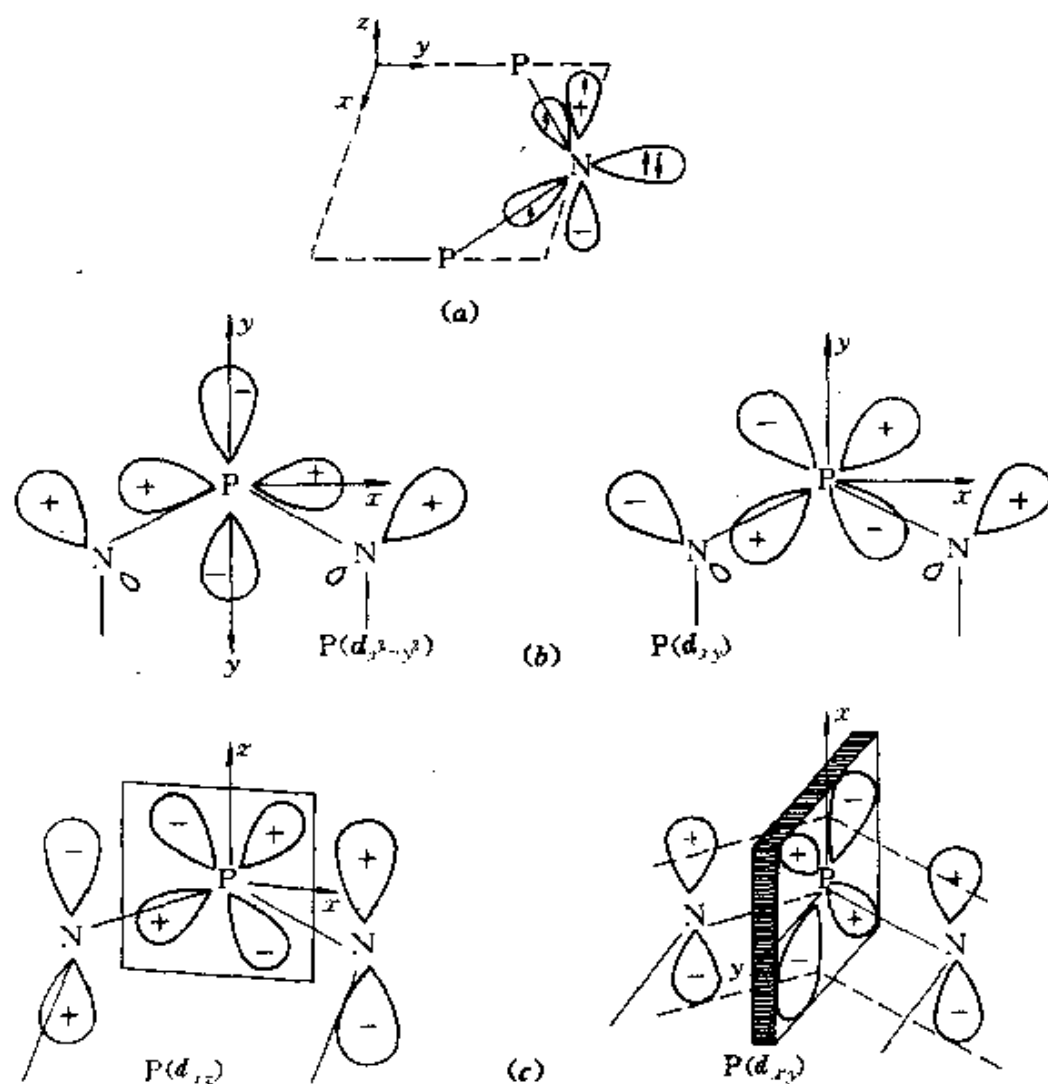


图 12.23 磷氮烯键合的几种设想。(a)N原子上的轨道杂化,孤电子对占据一个 sp^3 轨道,三个成键电子在 p_z 轨道和其他两个 sp^3 杂化轨道上;(b)在 xy 平面(环平面内),N的孤对电子和相邻P原子空的 d 轨道间可能存在的 π' 相互作用(沿 z 轴对 xy 平面俯视图);(c)可能的 π 键合透视图(N(p_z)和P(d_{xz})轨道之间的杂 $p_p - d$ 相互作用和N(p_z)穿过P(d_{xz})轨道形成可能的均 $p_p - p_p$ 相互作用)

间形成环代 π 键的可能性已得到重视。

反应。在环多磷氮烯中的N原子,对于像HF和 $HClO_4$ 这样的强酸来说,起弱的Brønsted碱(质子接受体)作用,正如所料,P原子上带有烷基或 NR_2 取代基的化合物比卤化物的碱性强,它们与

HCl的加合物已作了充分的描述, 与所加质子位置最近的两个N—P键通常显著加长, 而次近的N—P键显著地缩短。例如在 $[\text{HN}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{NHPr}')_4]\text{Cl}$ 中, 相应的距离和母体化合物见下图⁶⁶。使环—N发生加质子作用的典型碱度(相对于 HClO_4 在 PhNO_2 中测得的 $\text{p}K'$ 值)见下表。

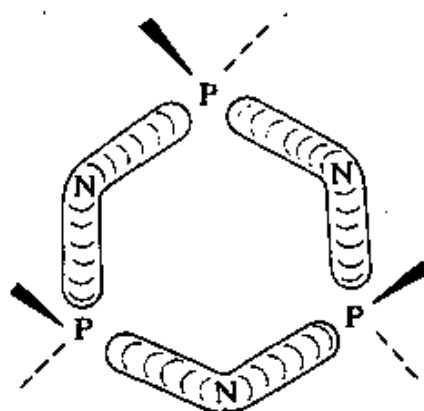
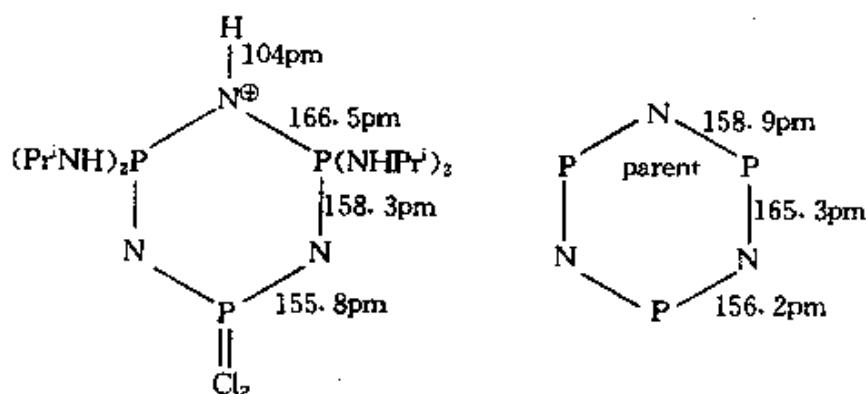


图 12.24 $(\text{NPX}_2)_3$ 环平面的上方和下方可能成三中心 π 键的示意图

环—多磷氮烯也可作为路易斯碱(N给予体—配位体)而形成配合物, 例如 $[\text{TiCl}_4(\text{N}_3\text{P}_3\text{Me}_6)]$ 、 $[\text{SnCl}_4(\text{N}_3\text{P}_3$

$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHMe})_6$	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NEt}_2)_6$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Et}_6$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_6$	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OEt})_6$	反式- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{NMe}_2)_3$
8.2	8.2	6.4	1.5	-0.2	-5.4

$\text{Me}_6]$ 、 $[\text{AlBr}_3(\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_6)]$ 和 $[2\text{AlBr}_3 \cdot (\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_6)]$ 。并非所有这类化合物必定是环—N作给予体, $(\text{NPCI}_2)_3$ 和 AlCl_3 的1:1加合物 $[\text{N}_3\text{P}_3$



⁶⁶ N. V. Mani and A. J. Wagner, The crystal structure of compounds with $(\text{N—P})_6$ rings. Part 8. Dichlorotetrakis(isopropylamino)-cyclo-triphospha-triene hydrochloride, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{NHPr}')_4 \cdot \text{HCl}$, *Acta Cryst.* 27B, 51—58(1971).

$\text{Cl}_5\text{]}^+[\text{AlCl}_4]^-$ 被认为是氯离子作给予体,。而配合物 $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\eta^2 - \text{N}_4\text{P}_4\text{Me}_8)]\text{MeCN}$, 其特征是靠近 PtCl_2 一半的2个N原子跨环成桥^{66a}。鲜橙色配合物 $[\text{N}_6\text{P}_6(\text{NMe}_2)_{12}\text{CuCl}]^+[\text{CuCl}_2]^-$ 是一个令人感兴趣的、以环-多磷氮烯作为多齿大环配位体的例子, 它是当 $\text{N}_6\text{P}_6(\text{NMe}_2)_{12}$ 与等量的 CuCl_2 和 CuCl 反应时而制成的。此配合物的晶体结构已确定(图12.25)。将它和母体杂环(图12.25(a))中原子间距离和构型作详细比较, 可得到关于N(和P)原子的各种 π 和 π' 键

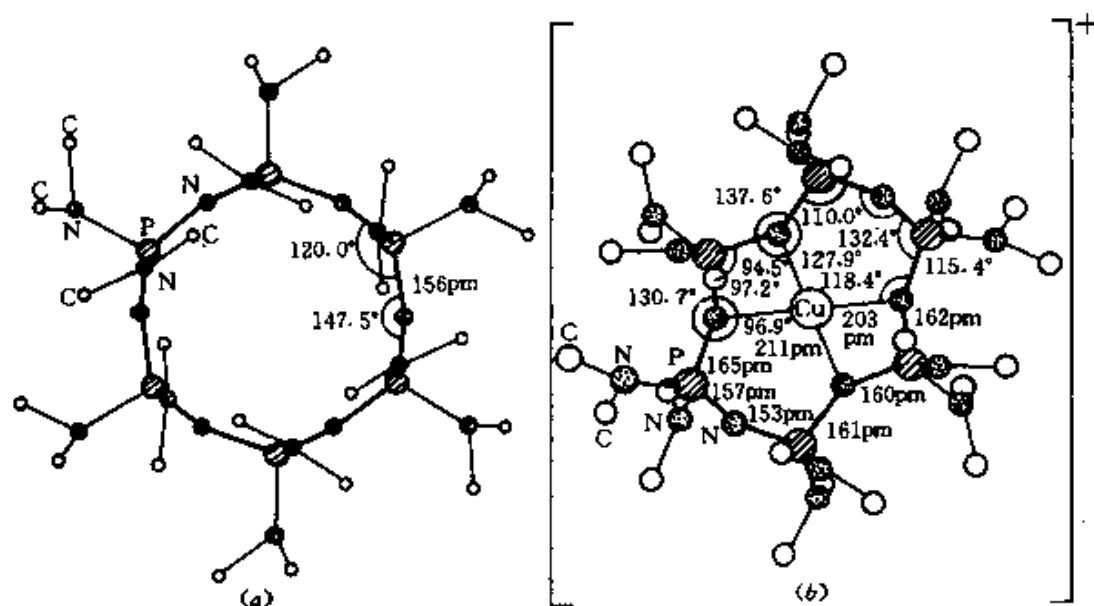


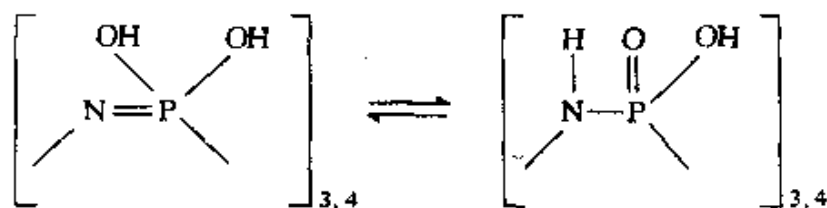
图12.25 (a)自由配位体 $\text{N}_6\text{P}_6(\text{NMe}_2)_{12}$ 的结构, (b) η^1 配合物阳离子 $[\text{CuCl}(\text{N}_6\text{P}_6(\text{NMe}_2)_{12})]^+$ 的结构

图中表明磷氮烯大环构型及其中原子距离的变化。Cl被掩盖在Cu正下方, 被认为占据四方锥体的顶点位置, 或者由于 $\angle\text{N}(\text{I})-\text{Cu}-\text{N}(\text{I}')$ 角度大(160.9°)而认为Cl占据一个变形三角双锥体的赤道位置。注意, 虽然在未配合状态时早已有几分拥挤, 但配位作用使环凑紧, 在P上的平均角度从 120° 降到 107.5° , 在N上的平均角度从 147.5° 降到 133.6° 。与4个给予体N原子相接的8个P—N键加长, 由 156pm 变为 162pm , 这是值得注意的。其他的P—N距离(平均 156pm)仍和在自由配位体中P—N距离相近。

^{66a} J. P. O'Brien, R. W. Allen, and H. R. Allcock, Crystal and molecular structures of two (cyclophosphazene) platinum compounds: $[\text{N}_4\text{P}_4\text{Me}_8]\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{MeCN}$ and $[\text{H}_2\text{N}_4\text{P}_4\text{Me}_8]^{2+}[\text{PtCl}_4]^{2-}$, *Inorg. Chem.* 18, 2230—5(1979).

相互作用的相对重要性的有用线索⁶⁷。附带说明一下, 该化合物也为线形2配位Cu^I配合物提供了第一个实例[CuCl₂]⁻。

许多环状和链状二氯代衍生物(NPCl₂)_n可水解为n元酸, n数值较小时生成的盐具有确定的组成, 经常以氨基次磷酸互变体的形式存在, 如:



事实上, 四聚体的二水合物特别稳定, 此物是四聚氨基次磷酸的双水合氢离子盐[H₃O]⁺[(NH)₄P₄O₆(OH)₂]²⁻, 其阴离子为船形构型, 并由短氢键(246pm)键合为二维层(图12.26)。相关的盐

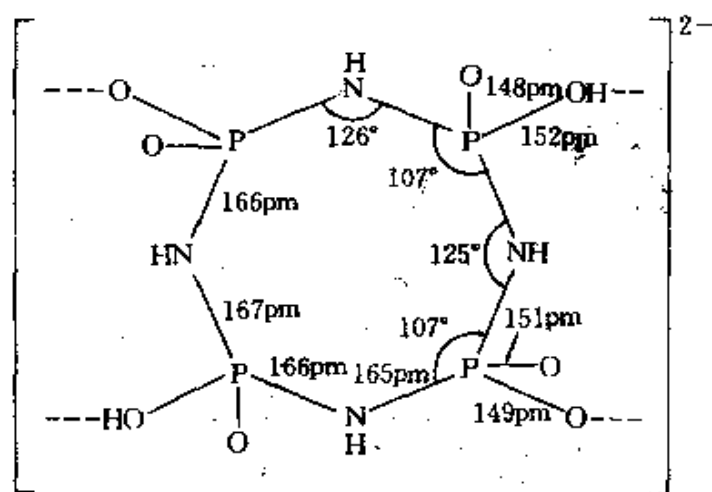


图 12.26 阴离子[(NH)₄P₄O₆(OH)₂]²⁻的船形示意图。
图中表示出重要尺寸和氢键位置

⁶⁷ W.C.Marsh,N.L.Paddock, C.J.Stewart, and J.Trotter, Dodeca(dimethylamido)cyclohexaphosphonitrile as a macrocyclic ligand, *JCS Chem.Comm.*1970.1190-1.

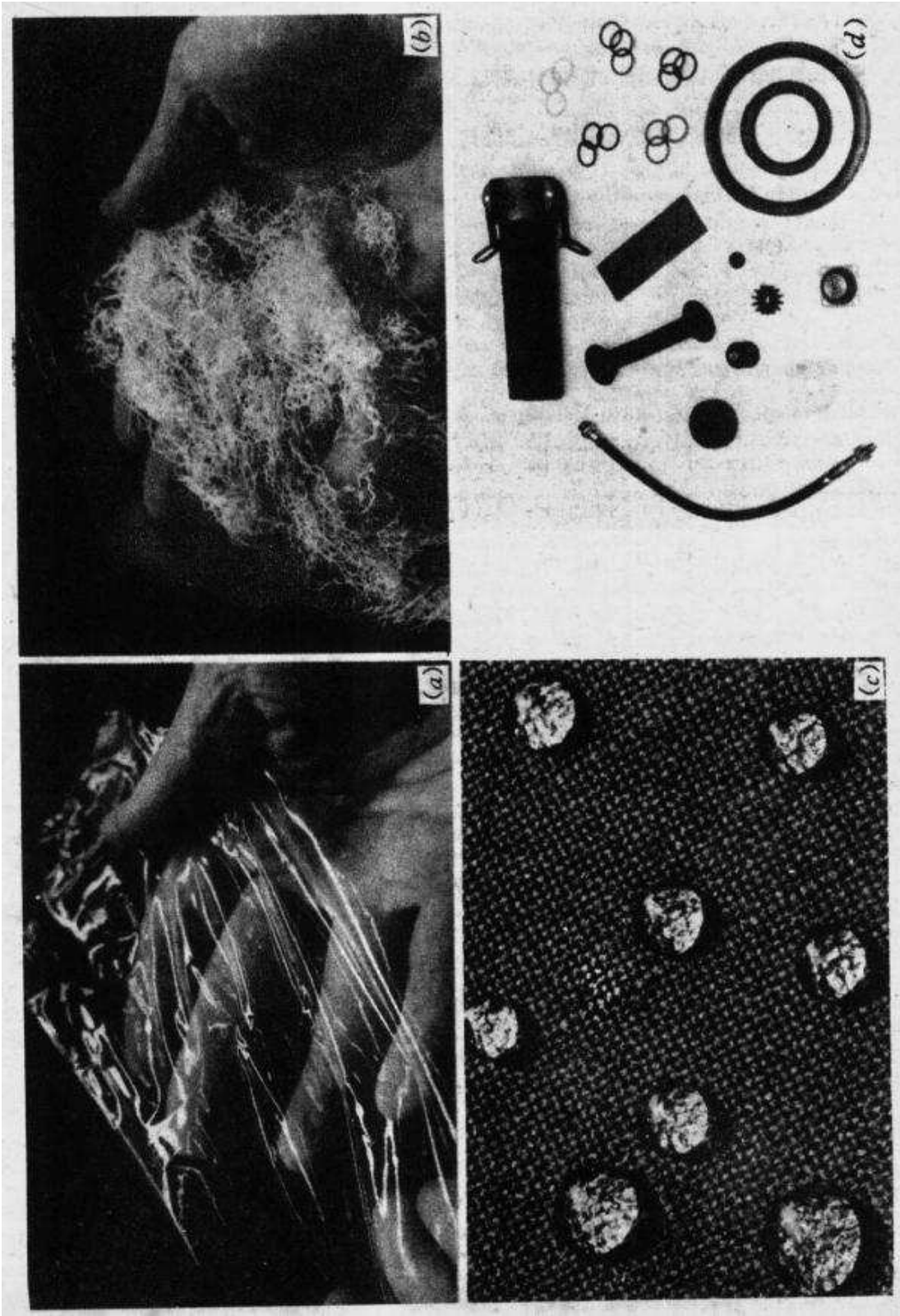
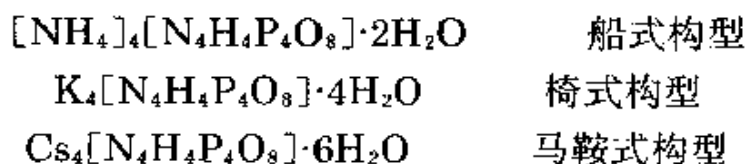


图 12.27 聚磷氮烯可能的应用

(a) 聚(氨基磷氮烯)薄膜, 这种材料对于生物医学方面的应用具有重要意义;(b) 聚[双(三氟乙氧基)磷氮烯]纤维, 这些纤维有防水、抗水解和耐强日光和不燃的性能;(c) 用聚(氟代烷氧基磷氮烯)处理过的棉布, 显示由磷氮烯所导致的防水性;(d) 现正制造聚磷氮烯合成橡胶, 用于燃料、油管、道垫圈、O-环、冲击减震体和汽化器的零件, 它们不透油和燃料, 且在低温下仍然柔韧。
 相片经H.R.Allcock(宾西法尼亚州立大学)和Firestone Tire and Rubber公司同意。

$M_4^{+}[(NHPO_2)_4] \cdot nH_2O$ 其构型与四聚氨基次磷酸根阴离子构型有明显的不同, 就像八元杂环四磷氮烯($(NPX_2)_4$) (图12.21)的构型中的情况那样, 例如:



应用。已提出多磷氮烯许多方面的应用, 尤其高分子量的非环聚合物。但那些在性质上最合乎需要的化合物是极昂贵的, 在它们获得广泛应用之前, 其价格必须要有显著的下落(参看聚硅氧烷, § 9.3.7专栏)。最便宜的是氯代系列化合物($(NPCl_2)_n$), 但这些化合物在潮湿空气中易水解为聚胺基次磷酸。它们被氨基、烷氧基、苯氨基特别是氟代的衍生物取代后有较高的稳定性, 可作为刚性塑料、弹性体、塑料薄膜、挤压纤维和膨胀泡沫使用^{67a}。这些正引起人们日益增长的兴趣。这些物质防水、抗溶、阻燃, 而且在低温下仍是柔韧的(图12.27)。可能的应用是作为燃料软管、垫圈填料和高空飞行飞机用的O—环密封, 或北极气候条件下的交通工具。它们的异常介电强度使得它们最适合用于金属涂复和导线绝缘。多磷氮烯其他方面的应用, 包括它们用于改进苯酚树脂的高温性能, 以及它们作为和石棉或玻璃的混合物, 用于无燃烧性绝缘材料。已提出用某些比较活泼的衍生物作为杀虫剂, 甚至作为超高能力的肥料。

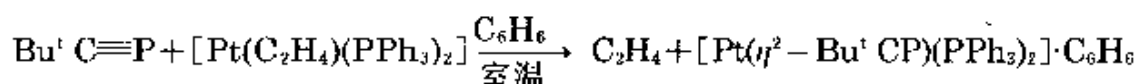
12.3.8 有机磷化合物

虽然若干重要种类的化合物早已简短地提及, 例如叔磷配位体 (§ 12.3.2专栏)、烷氧基磷和它们的衍生物、有机磷卤化物 (§ 12.3.3)、生命过程中的磷酸酯 (§ 12.3.6中专栏)和PN化合物的有机衍生物(前面一节), 但涉及范围极广的磷有机化合物的一般论述, 不属于本书范围。在磷的有机化合物领域中, 将含有一个或多个直接P—C键的有机磷化合物作为特殊一类划分出来是合适的。在这样

^{67a} H.R.Allcock, Poly Phosphazenes and the inorganic approach to polymer chemistry, *Sci. Progr.Oxf.* **66**, 355—69(1980).

的化合物中, P的配位数可以是1, 2, 3, 4或5(表12.2)。

较不稳定的化合物HCP、FCP和MeCP(参看HCN、FCN和MeCN)的配位数为1。1961年首次利用在两个石墨电极之间使PH₃气体在40mmHg压力下, 经受低强度旋转电弧作用而制得HC≡P⁶⁸。它是无色活泼气体, 仅在低于其三相点-124°C(30mmHg)的温度下是稳定的。单体HCP在-130°C缓慢聚合(在-78°C更快)为黑色固体, 在-110°C加2HCl而形成唯一的产物MePCl₂。单体和聚合物在空气中、甚至在室温下都能自燃。最近⁶⁹, 通过在930°C下在—低压流动反应器中MeCH₂PCl₂的热解, 并在-78°C收集产物制得了MeCP。通过对金属中心的配合作用^{69a}使得磷杂炔十分稳定:



半透明的、奶油色的苯溶剂化物已通过单晶X-射线分析和利用³¹P NMR光谱表征。

第一个2配位P的化合物也是在1961年制得⁷⁰。Me₃P=PCF₃是用PMe₃分裂环-[P(CF₃)]₄而制得的白色固体, 它在低温下稳定,

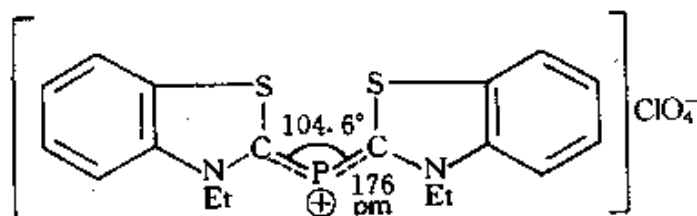
⁶⁸ T.E.Gier, HCP, a unique phosphorus compound, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1769—70(1961).

⁶⁹ N.P.C. Westwood, H.W. Kroto, J.F. Nixon, and N.P.C. Simmons, Formation of 1-phosphapropyne, CH₃C≡P, by pyrolysis of dichloro(ethyl)phosphine: a He(I) photoelectron spectroscopic study, *JCS Dalton* 1979, 1405—8.

^{69a} J.C.T.R. Burkett—St. Laurent, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, and J.F. Nixon, Novel transition metal phospho-alkyne complexes; X-ray crystal and molecular structure of a side-bonded Bu¹C≡P complex of zerovalent platinum. [Pt(Bu¹CP)(PPh₃)₂]. *JCS Chem. Comm.* 1981, 1141—3.

⁷⁰ A. Burg and W. Mahler, Bicoordinate phosphorus: Base-PCF₃ adducts, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2388—9 (1961).

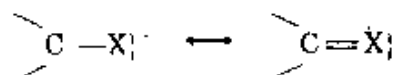
但高于室温即容易分解为起始物质。比较稳定的是以橙色盐形式存在的、弯曲的2配位磷基阳离子⁷¹：



1971年报导了芳香杂环磷杂苯烯 C_5H_5P (类似吡啶)⁷²，这是在报导了 C_5H_5P 的三苯基衍生物2,4,6- $Ph_3C_5H_2P$ 的若干年之后。也可参看 $HP=CH_2$ ^{17b}和 $[PC(CN)_2]^{-17c}$ (表12.2)。对发展中的磷杂炔和磷杂烯领域，已有充分的综合评述^{72a}。

有机磷化合物最常见的配位数是3和4，如叔磷及其配合物，以及季磷阳离子如像 $[PMe_4]^+$ 和 $[PPh_4]^+$ ，4配位P的产物 $R_3P=CH_2$ 也是重要的⁷³；事实上，少数文章已经产生了非常大的影响。如在1953年，由G. Wittig和G. Geissler所报导的亚甲基三苯基磷与二苯酮反应，以极高的产率形成 Ph_3PO 和1,1-二苯乙烯⁷³：

① 内盐盐为一种化合物，其中一个负碳离子直接连接到一个带有高正电荷的杂原子上：



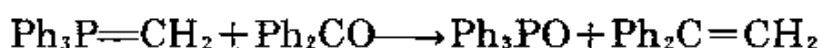
例如 $Ph_3P=CH$ ，是三苯基磷内盐盐(见参考文献2的274—304页，或参阅对Wittig反应有较完善描述的有机化学教科书。

⁷¹ K. Dimroth and P. Hoffmann, Phosphamethincyanins, a new class of organic phosphorus compounds, *Chem. Ber.* **99**, 1325—31(1966); R. Allmann, The crystal structure of bis(*N*-ethylbenzthiazol-(2)] phosphamethincyanin perchlorate, *Chem. Ber.* **99**, 1332—40 (1966).

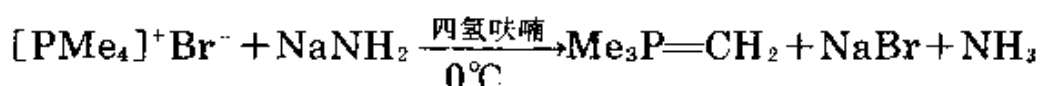
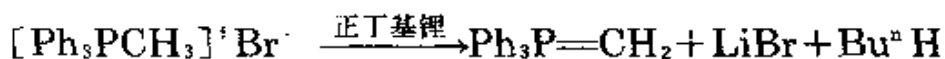
^{72a} A. J. Ashe, Phosphabenzene and arsabenzene, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3293—5(1971).

⁷³ R. Appel, F. Knoll, and I. Ruppert, Phospha-alkenes and phospho-alkynes: Genesis and properties of the(*p*-*p*) π -multiple bond, *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)* **20**, 731—44(1981).

⁷³ G. Wittig and G. Geissler, Reactions of pentaphenylphosphorus and several of its derivatives, *Annalen* **580**, 44—57(1953).

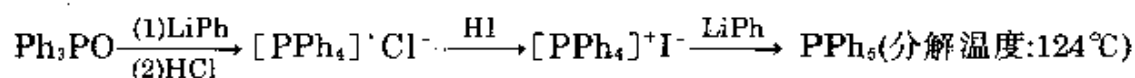


磷内鎓盐 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ 可通过用 n -J 基锂使卤化季磷脱去质子而制得, 现在知道许多这样的磷内鎓盐:



Wittig反应巨大的范围, 以及它的变体可提供平稳高产的 $\text{C}=\text{C}$ 双键的合成方法等等, 这些已充分地由Wittig和其他人的著作所描述, 且终于获得1979年诺贝尔化学奖(与研究硼氢化反应取得显著成就的H.C.Brown共同获得, § 6.4.4)。P内鎓盐和许多无机化合物反应, 也产生极有趣的新的化学⁷⁴。也应注意不寻常的黄色化合物 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ ⁷⁵, 它与具有一个线形中心碳原子的丙二烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 不同, 分子是弯曲的, 且结构独特, 在单元晶胞中含有2个在结晶学上独立的分子, 分别具有显著不同的键角 130.1° 和 143.8° 。短的 $\text{P}=\text{C}$ 距离 (163 pm, 与 $\text{P}-\text{C}(\text{Ph})$ 的 183.5 pm 对比) 表明像是双键键合, 但这对非线型的 $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ 单元, 尤其是键角有两个数值难以合理地解释(参看等电子阳离子 $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPPh}_3]^+$, 在不同的化合物中它有不同的键角)。

P的五价有机衍生物很少, 第一个制得的是 PPh_5 (1948年由G. Wittig和M. Rieber制得):



与 SbPh_5 不同 (SbPh_5 具有四方锥形结构, 见图13.23), PPh_5 采取三角双锥配位, 其轴向 $\text{P}-\text{C}$ 距离 (199 pm) 比赤道 $\text{P}-\text{C}$ 距离 (185 pm)

⁷⁴ H. Schmidbaur, *Inorganic chemistry with ylides*, *Acc. Chem. Res.* 8, 62—70 (1975).

⁷⁵ A. T. Vincent and P. J. Wheatley, Crystal structure of bis(triphenylphosphoranylidene)methane [hexaphenylcarbodi-phosphorane, $\text{Ph}_3\text{P}:\text{C}:\text{PPh}_3$], *J. Chem. Soc. (D), Chem. Comm.* 1971, 592.

明显地长。最近(1976年)用 PhMe_4 使相应的氟化物甲基化而获得 $\text{P}(\text{CF}_3)_3\text{Me}_2$ 和 $\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{Me}_3$ 。还有许多5配位P的实例, 这些化合物中、并非所有与P直接键合的原子都是C。图12.28中表明的二噁苯基螺正磷是一个例子。P周围的局部对称性基本上是四方锥体, 而什么是使它选择四方锥形或三角双锥形的影响因素, 这是目前十分令人感兴趣的论题⁷⁶。

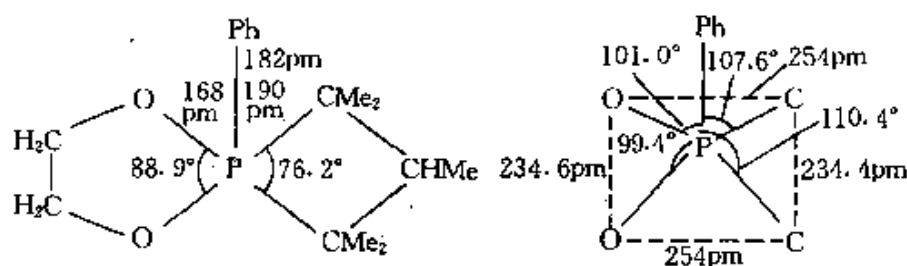


图 12.28 $[\text{P}(\text{C}_5\text{HMe}_5)(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ph}]$ 分子结构示意图

图中表明键合到P上5个原子的矩形底的锥状排布, P原子在 C_2O_2 平面上方44pm处。

许多有机磷化合物是极毒的, 且经常是能致命的。大量生产的有机磷化合物用作除莠剂、杀虫剂, 以及更不幸的被用于导致灾难的目的, 例如神经毒气(中毒性毒气), 它使人迷失方向、烦恼、麻痹或致命⁷⁷。

⁷⁶ W.Althoff, R.O.Day, R.K.Brown, and R.R.Holmes, Molecular structure of 1,4-dioxo-5-phenyl-6,6,7,8,8-pentamethyl-5 λ^5 -phosphaspiro[3, 4]octane, Structural preferences of four-membered rings in phosphoranes, *Inorg. Chem.* 17, 3265-70 (1978); see also the immediately following two papers, pp.3270-6 and 3276-85.

第 13 章

砷、锑、铋

13.1 引 言

砷、锑、铋是周期表中第V主族的最后三个元素,属于最早被人们认识和分离出来的元素之列,比获得氮(1772年)和磷(1669年)的单质都要早。早在公元前5世纪,一些医生和专门从事放毒的人即已知道硫化砷及其有关化合物的性质,然而这些人员从未介绍它们的应用。通常认为,最早分离出砷元素的人是Alberfus Magnus(1193~1280),他将雌黄(As_2S_3)和肥皂一起加热制出了砷。砷的原名也反映了这种古老的渊源^①。锑的化合物也在古代就为人所知。黑色的硫化锑以及辉锑矿早在产生圣经的时代即用作化妆黑色及美化女人的眼球。有一个稀有的花瓶(Chaldean花瓶)是公元前4000年用锑铸成的,在埃及有一个公元前2500—2200年制造的表面包有锑的铜质工艺品。约于公元50年,Pliny给锑起名为“Stibium”,而在公元八世纪Jabir又将它写成“antimonium”。事实上,这两个名称既用于元素锑也用于它的硫化物,直至18世纪末(拉瓦锡年代)。与砷一样,锑的历史被一些炼金者故意地描述得含糊不清。而本尼迪克教团(Benedictine)的僧侣Basil Valentine可能在1492年(约在哥伦布时代)即已制出了锑。N.Le'mery于1707年才发表他的名著“关于锑的论文”。虽然铋至少在1480年已经知

^① 砷的拉丁文arsenicum来源于希腊文 $\alpha\rho\sigma\epsilon\nu\iota\kappa\acute{o}\nu$ (arsenicon),后者又由波斯文az-zarnikh(加ov)——雌黄(zar即黄金)演变而来。

道它是一种金属,但由于当时常常把它与Pb、Sn、Sb甚至Ag等相混淆,所以在中世纪铋的历史并不是很清楚的。在1440年以前,印刷字是用黄铜、或者Pb、Sn或Cu的铸件雕刻而成,约在1450年即开始采用一种秘密的方法以铋合金来铸造。这种特殊的应用至今仍是铋的一种重要用途。铋的名称来源于德语Wismut(可能取其是白色金属或像褐铁矿),这个名称在16世纪(约于1530年)由德国科学家G.Bauer把它译成拉丁文“bisemufum”。尽管铋的具体发现日期被炼金家、矿工、金属工匠弄得难于确定(或者确实难于判定哪些发现是真实的),但在13—15世纪,人们显然已能逐渐辨认As、Sb、Bi的单质了。因而它们应是和Zn、Co同时期发现的元素。除古代已发现的七种金属(Au、Ag、Cu、Fe、Hg、Pb、Sn)及两种非金属(C及S)外,As、Sb、Bi的发现应早于所有的其他元素¹。

砷和锑属于准金属或半金属,铋则与Sn及Pb一样是典型的主族金属。

13.2 元 素

13.2.1 元素的丰度、分布和提取

虽然有几种矿石以As、Sb、Bi为主要成分,但这三种元素在地壳中的丰度哪一种都不很高。从表13.1可以看出,砷在元素丰度次

表 13.1 地壳中砷、锑、铋的丰度 (单位:g·t⁻¹)

元素	Sn	Eu	Be	As	Ta	Ge	In	Sb	Cd	Pd	Pt	Bi	Os	Au
ppm	2.1	2.1	2.0	1.8	1.7	1.5	0.24	0.2	0.16	0.015	0.01	0.008	0.005	0.004
次序	48	48	50	51	52	53	61	62	63	67	68	69	70	71

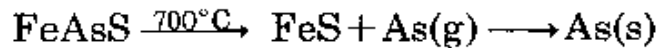
序中居于中间偏后,与其他几个丰度相差约2ppm的元素同属一组。锑的丰度只有砷的1/10,而铋的丰度不及锑的1/20。铋与常见的几种铂系金属以及金同属于丰度很小的元素。与p区金属相

¹ M.E.Weeks *Discovery of the Elements*,Chap.3,pp.91—119,Journal of Chemical Education,Easton,Pa,1956.

同, As、Sb、Bi都是亲硫元素, 例如, 它们常与硫属元素S、Se、Te结合共生, 而不常以氧化物或硅酸盐形式存在。

砷矿广泛分布于世界各地, 也有少量游离砷发现。常见的砷矿有两种硫化物: 雄黄(As_4S_4)、雌黄(As_2S_3)及一种氧化物: 砷华(As_2O_3)。Fe、Co、Ni的砷化物和它们的混合硫化物则形成另一系列的砷矿, 例如, 砒毒砂(FeAs_2)、斜方砷钴矿(CoAs)、红砷镍矿(NiAs)、斜方砷镍矿(NiAs_2)、毒砂(FeAsS)、辉钴矿(CoAsS)、硫砷铜矿(Cu_3AsS_4)、硫砷镍矿(NiAsS)及铁硫砷钴矿($(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$)等。

工业上生产砷是在无空气条件下将 FeAs_2 或 FeAsS 于 $650—700^\circ\text{C}$ 熔融, 单质砷升华而出, 经冷凝即得:



在残留的硫化物中夹杂的砷可用下法回收: 将残余物在空气中灼烧, 即可在烟道系统中收集到升华的 As_2O_3 , 后者可直接用来制取其他化学物质, 也可用焦炭在 $700—800^\circ\text{C}$ 时将它还原成单质砷。融熔Cu及Pb的精矿时, 自其烟道物中也可大量获得 As_2O_3 。由于融熔Cu、Pb精矿的规模很大, 所以它为砷提供了极重要的工业来源。砷及其化合物的某些生产数字及主要用途汇列于下面的专题材料之中。

辉锑矿是锑的最重要矿石, 它大量存在于中国、南非、墨西哥、巴利维亚以及智利。锑的其他硫化物矿有锑硫镍矿(NiSbS)、硫汞锑矿(HgSb_4S_8)、黝铜矿(Cu_3SbS_3)、硫铜锑矿(CuSbS_2)以及脆硫锑铅矿($\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$)。事实上, 含Pb、Cu、Ag、Hg的复合锑矿是Sb的一个重要工业来源。由风化作用所产生的少量氧化锑亦有所发现, 如锑华(Sb_2O_3)、黄锑矿(Sb_2O_4)及黄锑华($\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。天然锑极少, 仅偶有报导。商业锑矿含Sb5%—60%, 制取方法随矿的品位而异。对低品位硫化物矿(含Sb5%—25%)加热将其升华为氧化物(所含 As_2O_3 因其更具挥发性, 故容易首先被除去)。将氧化物置于反应炉中以焦炭还原成金属锑, 同时加入一种碱金属的碳酸盐或硫酸盐造渣。中等品位的锑矿(含Sb25%—40%)则置于鼓风炉中熔融,

从烟道系统中回收氧化锑。含锑40%—60%的矿石则在还原条件下于550—600°C熔化而成 Sb_2S_3 ，然后以铁的碎片处理以除去硫化物：



某些复合硫化物矿可用淋析或电提取法处理矿石。例如，电解硫代锑酸盐 Na_3SbS_4 的碱性溶液，也可以从Pb熔融物的炉渣中回收到金属锑。对于含有Pb、As、S、Fe及Cu的不纯锑，用辉锑矿处理或用焦炭加热并用 Na_2SO_4 造渣可除去其中Fe及Cu。As及S可用 NaNO_3 及 NaOH (或 Na_2CO_3)的氧化性助熔物以除去。Pb较难除去，但是如果Sb是用来生产Pb合金，除Pb便成为不必要了(见下)。电解法可以生产99.9%的纯锑，用区域熔炼法可以把剩下的杂质降至ppm级。锑的生产规模及其各种用途汇列于下面的专题资料栏中。

铋主要以铋华($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$)、辉铋矿(Bi_2S_3)及泡铋矿[(BiO) $_2\text{CO}_3$]等形式存在，天然铋存在极其稀少。铋经常与Pb、Ag或Co形成共生矿。铋的商业来源主要是Pb/Zn或Cu生产工厂的副产品，依其主产金属性质的不同，采用不同方法制取铋。铋的硫化物矿先经灼烧成氧化物，然后以铁或焦炭来还原。由于铋的熔点低，在Fe中的溶解度极小以及它在空气中有比较高的抗氧化稳定性，所以铋能在铁或钢的容器中熔融。铋与锑一样，在室温下由于太脆，故不耐辗轧、拉丝及冲压。但铋在225°C以上能很好地进行加工。

砷、锑、铋的生产及用途²

“白砷”即 As_2S_3 的主要生产国家是美国、德国、苏联、墨西哥以及南非。在过去10年中，砷的年产量基本稳定在50 000吨(美国约占70%)。精制的氧化砷(99.5%)每吨标价为230美元(1974年每kg为23美分，商品级As(99%)在1976年每kg为4.00美元)。用区域熔炼法精制得的半导体级的砷(>99.999%)

² *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn. Vol. 3, Wiley, New York, 1978; Arsenic and arsenic alloys(pp. 243—50); Arsenic compounds(251—66); Antimony and antimony alloys(96—105); Antimony compounds(105—28); Bismuth and bismuth alloys(912—21); Bismuth compounds(921—37).

则贵得多。

单质砷的主要用途是与Pb(偶尔也与Cu)生产合金。在Pb/Sb中加入很少的As可以改进它们作为蓄电池的性质(见下)。在铅字合金中加入0.75%以下的As可以改进它的硬度及铸性。在铅弹中加入0.5%—2.0%的As可以改善它的成球性。汽车车身的焊料由Pb(92%)、Sb(5.0%)、Sn(2.5%)及As(0.5%)组成。砷与Al、Ga及In生成的金属间化合物是III—V半导体,其中GaAs及InAs在光发射二极管(LED)、隧道二极管、红外发生器、激光窗以及Hall效应装置中有特殊的应用价值。

砷的化合物,如MSMA(甲基砷酸钠 NaMeHAsO_3)、DSMA(甲基砷酸二钠 $\text{Na}_2\text{MeAsO}_3$)及可卡基酸(二甲次砷酸 $\text{MeAsO}(\text{OH})_2$)等在农业上作为除草剂及控制虫害方面具有广泛的用途。砷酸 $\text{AsO}(\text{OH})_3$ 本身用作棉花收获前其果夹落叶的枯干剂及木材的防腐剂。亚砷酸钠用作绵羊及家畜的浸洗以及水草的控制。砷的化合物在医药及兽医方面的应用正在减少,因为多数砷的化合物仍被认为是有毒的,虽然未见报导砷本身及其硫化物 As_2S_3 (非常难溶)的中毒事件。砷的氧化物用于瓶玻璃的脱色。美国1974年砷的化合物的全部商业应用汇列于表A中(以氧化砷含量表示)。

表 A 砷的化合物的某些应用

应用	杀虫剂	木材防腐	玻璃	合金及 电子工业	其他
As_2O_3 /吨	34 000	9 500	5 000	1 500	2 000
百分比/%	65	18	10	3	4

83

锑及其化合物的世界年产量估计为80 000吨(按纯锑计)。商品级金属锑的价格1975—76年是每kg3—5美元。在1934年以前,锑的主要供应者是中国,此后的几十年生产遭到破坏,目前它的产量才恢复到较高的比例。最近(1974)锑的供应情况是:南非21.4%、玻利维亚18.5%、中国16.7%、苏联10.3%、泰国6.0%、土耳其4.8%、墨西哥3.4%,其他地区占18.9%。美国1975年锑的消耗是11 800吨,主要用来生产蓄电池用的锑铅合金(4143吨);以前蓄电池的栅极金属中含Sb4%—5%,可以增加其流动性,抗蠕变性、抗疲劳强度以及电化学稳定性。但是,最近栅极合金仅含Sb2.5%—3%以及微量的As,已表明它在减少自身放电、减少气泡以及减少负极中毒等方面具有优越性。美国1975年锑合金的常规应用如表B所示(以含Sb的吨数计)。

表 B 锑合金的某些应用

用途	Sb/Pb 蓄电池	轴承	军火	焊药	印刷 合金	板材 管材	其他 合金	非合金 产品
Sb/吨	4143	365	216	121	68	55	144	6657
百分比/%	35.2	3.5	1.8	1.0	0.6	0.5	1.2	56.5

与As一样, 半导体级别的Sb是用高纯化合物以化学还原法制备的。AlSb、GaSb、及InSb用于红外装置、二级管以及Hall效应发生器。ZnSb有很好的热电性能。锑化合物的应用将在讨论这些化合物时介绍。

铋及其化合物的年产量在过去几年中徘徊于4 000吨左右(以纯Bi计)。铋的生产以下列国家为主: 日本(21.5%)、秘鲁(17.2%)、玻利维亚(16.7%)、墨西哥(15.4%)以及澳大利亚(5.5%)。它们合占了全部供应量的76%。铋的价格波动较大, 1974年在伦敦金属交易市场每kg单质铋的标价从14美元上浮至31美元, 然后又回跌至14美元。金属铋及其化合物的消耗也是不稳定的。例如, 美国从1973年至1975年, 铋的应用量减少了一半。这种变化示于表C之中。该表也表明了铋的主要用途是药物、易熔合金(含印刷合金)以及冶金添加物。

表 C 铋在美国的应用 (单位: 吨)

产 品	1973年	1975年
易熔合金	423	182
冶金添加物	337	189
其他合金	7	12
药物及化学试剂	507	251
其他	4	4
总计	1318	638

在工业上, 没有金属铋中毒的报导, 但仍应避免铋化合物的吸收及含铋尘埃的吸入。

13.2.2 原子性质和物理性质

As及Bi与P一样, 都只有一种稳定同位素, 所以元素在自然界中, 其丰度都是100%。因此, 所获得的原子量具有最高的精确度。Sb与N一样, 含有两种稳定同位素, 然而, 又与N不同, N有一种同位素的丰度占优势, 而Sb的两种同位素的丰度相差不多(^{121}Sb 57.25%、 ^{123}Sb 42.75%), 所以Sb的原子量只能精确到1/4000, 还有一点值得注意, ^{209}Bi 是所有元素中最重的稳定同位素。 ^{209}Bi 以后的

所有核素都是放射性的。

本族各元素原子的基态电子构型是 ns^2np^3 , 在三个 p 轨道上各有一个未配对电子。本族元素的化学大都以此为基础直接推演而出。但是, 有时并不存在同族的均匀递变性(甚至完全不是规律递变): 首先, N没有空的低能量 d 轨道, 这一点与同族的重元素不同; 其次As、Sb、Bi的原子中低能量的 d 或 f 轨道中填充有电子, 它们具有补偿作用。将表13.2中的各电离能数据对原子序数作图时, 就可明显地看出它们受到的干扰。表13.2也列出了这些原子三重配位时共价单键半径的常用数据。然而这些数值在不同表中常有约 ± 4 pm的变动, 故仅可作为粗略的参考。在六配位时, +3及+5氧化态时的“有效离子半径”取自R.D.Shannon的最新数据表³, 但不能认为在这些元素的许多化合物中含有 M^{3+} 及 M^{5+} 的阳离子。

表 13.2 第V族元素原子的性质

性质	N	P	As	Sb	Bi
原子序数	7	15	33	51	83
原子量(1981)	14.0067	30.97376	74.9216	121.75(± 3)	208.9804
电子构型	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]
	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
电离能/MJ·mol ⁻¹					
(I)	1.402	1.012	0.947	0.834	0.703
(II)	2.856	1.903	1.798	1.595	1.610
(III)	4.577	2.910	2.736	2.443	2.466
(I)+(II)+(III)	8.835	5.825	5.481	4.872	4.779
(IV)+(V)	16.920	11.220	10.880	9.636	9.776
电负性 χ	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9
$r_{\text{单键}}(M^{\text{III}})$ /pm	70	110	120	140	150
$r_{\text{配位}}(6\text{配位}M^{\text{III}})$ /pm	(16)	44	58	76	103
$r_{\text{配位}}(6\text{配位}M^{\text{V}})$ /pm	(13)	38	46	60	76

³ R.D.Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* **A32**, 751—67(1976).

As、Sb及Bi各有数种同素异形体⁴，然而同素异形性不如P的广泛。砷有三种晶形，其中在室温下最稳定的是常见的灰色、棱形的金属型 α -As。它的晶体具有皱纹形的层状结构，层内的As原子彼此以共价键相结合，叠加起来，垂直于六面体形的c轴，如图13.1所示。在层内每个As原子有三个最邻近的As原子，相距251.7pm，

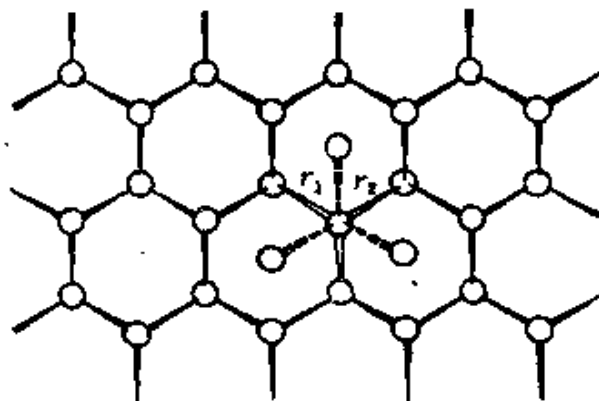


图 13.1 砷的皱纹形层状结构。图中示出了每个As原子与三个相距为 r_1 (252pm)的As原子呈棱锥形配位；另一层配置的As原子($r_2=312\text{pm}$)由图中虚线示出

As-As-As的夹角是 96.7° 。每个As原子还与位于相邻的层中的三个较远的As原子相邻，相距为312pm。 α -Sb及 α -Bi与 α -As具有相同的结构，其大小数据列于表13.3中。可以看出，同层原子间距离与层间原子间距离之比值在逐渐减小，而它们的键角几乎保持不变。

表 13.3 α 棱锥形As、Sb、Bi与黑P的比较

	r_1/pm	r_2/pm	r_2/r_1	M—M—M角
黑P	223.1(平均)	332.4(平均)	1.490	其中二个为 96.3° 一个为 102.1°
α -As	251.7	312.0	1.240	96.7°
α -Sb	290.8	335.5	1.153	96.6°
α -Bi	307.2	352.9	1.149	95.5°

在气相中，已知As存在着正四面体的 As_4 分子。(As—As的距

⁴ J. Donohue, *The Structure of the Elements*, Wiley, 1974, 436pp.

离为243.5pm), 当As升华以后, 可以得到一种重建的黄色立方晶体, 其中可能也含有As₄结构单元。但由于这种晶体受X-光照射时即行分解, 所以其结构尚未测定。毒砂矿是另一种多晶形的 ϵ -As, 它可能与斜方的“金属”磷具有相同的结构。

锑除上面已讨论的 α 型外, 还存在有五种形式的锑: 黄色锑在-90°C以上即不稳定; 冷却锑的蒸气即得黑锑; 用电解方法可以得到一种爆炸型锑(可能不纯?); 用高压技术可以得到其余两种晶型的锑。I-型具有简单的立方晶格结构, $a_0 = 296.6\text{pm}$ 。它是由 α -Sb在50kbar(即5GPa, $5 \times 10^9\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$)压力下, 将棱面角由57.1°增至60.0°, 同时稍许移动Sb原子的位置, 使每个Sb原子与6个相邻Sb原子具有相等的距离。进一步加压至90kbar即得II-型Sb, 它具有六方密堆积结构, 每个原子有12个最邻近的原子, 彼此相距328pm。

上面已经叙述了铋的几种多晶体, 但除开 α -Bi及 ζ -Bi(它是在90kbar压力下形成的, 具有体心立方结构, 每个Bi原子与8个最近的Bi原子相邻, 原子间距离为328pm)而外, 其余各种晶形的铋其结构都无定论。

棱形的 α -As、 α -Sb、 α -Bi的物理性质汇列于表13.4。表中包括了N₂及P₄数据, 以资比较。As的晶体具有较大的挥发性, 在615°C时其蒸气压可以达到1atm, 这个温度比它的熔点(在

表 13.4 V族元素的某些物理性质

性 质	N ₂	P ₄	α -As	α -Sb	α -Bi
熔点/°C	-210.0	44.1	816(3.91MPa)	630.7	271.4
沸点/°C	-195.8	280.5	615(升华)	1587	1564
密度(25°C)/g·cm ⁻³	0.879(-210°C)	1.823	5.778 ^a	6.697	9.808
硬度(莫氏)	—	—	3.5	3—3.5	7(HB)
电阻率(20°C)/ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	—	—	33.3	41.7	120
凝固时的收缩性/%	—	—	10	0.8	-3.32

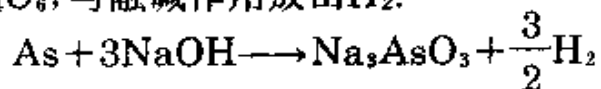
^a 黄砷25°C时密度为1.97g·cm⁻³, 可与棱锥斜方形的黑P密度(3.56g·cm⁻³)及白磷P₄密度(1.823g·cm⁻³)的差别相对比。

3.91MPa, 816°C)约低200°C。锑和铋的挥发性较小,而且它们的熔点比As低许多,所以Sb和Bi在常压下都有很宽的液态范围。

砷形成脆性钢灰色的晶体,具有金属的外观,然而它没有延性,而且电阻率相当高(33.3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$),加上它具有同素异形现象和介乎金属与非金属之间的化学性质,所以,与其将砷划分作为“真”金属,不如将它归于准金属。锑也很脆,它形成蓝白色闪光的鳞片状晶体,并具有高的电阻率(41.7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)。As、Sb的电阻率可以和那些强金属电阻率如Ag(1.59)、Cu(1.72)和Al(2.82)以及那些弱金属电阻率如Sn(11.5)、Pb(22)相比较。铋具有更高的电阻率(120 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$),它甚至超过了商业上电阻器如镍铬合金的电阻率(100 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)。铋为白色脆性晶体的金属,略带粉红色。在所有金属中,铋的抗磁性最高(单位质量的磁化率为 $17.0\times 10^{-9}\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$),将这个SI单位数值换成cgs制,须乘以 $10^3/4\pi$,即得 $1.35\times 10^{-6}\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。在金属中,铋也具有最高的Hall效应系数。自熔融态凝固时铋也有反常的膨胀性,在所有元素中只有Bi和Ge、Ga具有这种反常的性质。

13.2.3 化学反应性及其同族递变

砷在干燥空气中稳定,但在潮湿空气中表面发生氧化而呈现古铜色的晦暗颜色。在空气中进一步暴露,其颜色加深形成黑色表面。在空气中加热砷,它会升华,同时氧化成具有大蒜味的 As_4O_6 (有毒),在250—300°C以上,氧化反应伴随着发磷光(与 P_4 燃烧对照)。在氧气中灼烧砷,它耀眼地燃烧,生成 As_4O_6 及 As_4O_{10} 。金属与砷作用能生成砷化物。砷在氟中燃烧生成 AsF_5 ,与其他卤素生成 AsX_3 。砷不易与水、碱溶液或非氧化性酸作用,但能与稀 HNO_3 作用生成亚砷酸(H_3AsO_3),与浓 HNO_3 作用生成砷酸(H_3AsO_4),与热浓硫酸生成 As_4O_6 ,与融碱作用放出 H_2 :



砷与3d过渡系直接相邻的几种元素(即Ge、As、Se、Br)都有一个重要性质:很难氧化到族的最高氧化态+5,这一点与同族的P及Sb不一样。因此, As_4O_{10} 及 H_3AsO_4 是氧化剂,砷酸盐作为氧化剂用于

滴定分析中。

砷与所有VB族元素一样,其基态电子结构的特征是有3个未配对的电子 ns^2np^3 。原子对第一个电子有较大的电子亲和能,但进一步加合电子,便受到显著的库仑排斥力的作用,因此形成 As^3- 离子将是高的吸能过程。由于这种原因,没有含砷负离子的离子化合物。化合物 Na_3As 是金属互化物,类似合金。虽然单质砷具有准金属的特性,但它的电离能和电负性与P却很相似(表13.2),它与许多非金属容易形成强的共价键。例如 AsX_3 ($X=H$ 、卤素、R、Ar等),与 PX_3 相似,它们都属于共价分子。砷广泛地用作b类过渡元素(见19.3节图19.1)⁶的配体。同样, As_4O_6 及 As_4O_{10} 与P的同类型化合物在结构上是相似的。砷的硫化物也是共价的杂环分子,只是它们在化学计量及结构上与磷的硫化物不相同。

锑在许多方面与砷相似,但比较不活泼。室温下,砷在空气中及潮气中是稳定的。在控制条件下加热锑,它能氧化成为 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 及 Sb_2O_5 。锑与 Cl_2 能剧烈作用,与 Br_2 及 I_2 作用则缓和得多,均生成 SbX_3 。在加热时,锑也能与硫化合,锑与氢不直接作用。 SbH_3 剧毒,热稳定性也差。稀酸与锑不反应,浓的氧化性酸与锑容易作用。例如,浓 HNO_3 与锑作用生成水合 Sb_2O_5 ,王水则生成 $SbCl_5$,热浓 H_2SO_4 生成 $Sb_2(SO_4)_3$ 。

铋在同族中,继续向电正性方向变化,与Sb、As的两性氧化物、N、P的酸性氧化物相比, Bi_2O_3 则只具碱性。铋的单质或其氧化物与酸作用时,有生成含氧酸盐的明显趋势,例如,生成 $Bi_2(SO_4)_3$ 及 $Bi(NO_3)_3$ 。在加热下,铋能与 O_2 、S及 X_2 直接作用,分别生成 Bi_2O_3 、 Bi_2S_3 及 BiX_3 。但是,随着金属原子体积的增大,共价键的强度按 $P>As>Sb>Bi$ 次序依次减弱。这一点从 BiH_3 以及铋的许多金属有机化合物不稳定可以明显看出。

⁶ C. A. McAuliffe(ed.), *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic, and Antimony Ligands*, Macmillan, London, 1973, 428 pp.

这些变化趋势,多数可从表13.2中原子的一般性质得到定性的理解,虽然它们不能对这些变化趋势作任何定量的推断。再者,基于§7.2.3所讨论的原因,+5氧化态的Bi不如Sb稳定。这不仅因为Bi的第4及第5电离能之和($9.78\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)比Sb($9.63\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)大,而且Bi的 ns^2 一个电子激发至 nd 空轨道所需激发能也比Sb大(As也比Sb大)。讨论氧化还原性(§13.3.4)也与 d 轨道的作用(§7.2.3)相关。最后,铋的氯化物与镧的相应化合物(MOCl)的晶体结构也有很大的相似性,铋的硫酸盐及硝酸复盐也是同晶形的。这无疑是由于这两种金属阳离子半径非常相近(Bi^{3+} 为 103pm 、 La^{3+} 为 103.2pm)所引起的。

As、Sb、Bi的常见配位数是3,4,5,6,偶尔也有配位数2出现,例如,在簇状离子 As_3^3- 、 Sb_3^3- 及 As_5^{5-} 中及杂环有机化合物如砷杂苯、砷杂萘及砷杂蒽等之中(§13.3.8)。最近在 Ba_4SiAs_4 及 Ba_4GeAs_4 ^{5a}的亮黑色金属Zintl相中分离鉴定出的四面体阴离子 SiAs_4^{8-} 及 GeAs_4^8- ,表明了其中As的配位数为1。可以用封闭于铈簇基簇状阴离子中的As、Sb来说明它们的高配位数。例如,在 $[\text{Rh}_{10}\text{As}(\text{CO})_{22}]^3-$ 中,^{5b}As被10个Rh原子所组成的双帽正方反棱柱形所包围;在 $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^3-$ 中^{5c},Sb被12个Rh原子所组成的20面体所包围。在上述两种阴离子中都是As或Sb在一个配合物内作为五电子给予体的第一个例子。根据Wade规则(§6.4.3及§6.4.6),在封闭

^{5a} B. Eisenmann, H. Jordan and H. Schäfer, Ba_4SiAs_4 and Ba_4GeAs_4 , Zintl phases with isolated SiAs_4^{8-} and GeAs_4^{8-} anions. *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)* **20**, 197—8(1981).

^{5b} J. L. Vidal, $[\text{Rh}_{10}\text{As}(\text{CO})_{22}]^{3-}$. Example of encapsulation of arsenic by transition metal carbonyl clusters, *Inorg. Chem.* **20**, 243—9(1981).

^{5c} J. L. Vidal and T. M. Troup, $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$. An example of encapsulation of antimony by a transition metal carbonyl cluster, *J. Organometallic Chem.* **213**, 351—63(1981).

式结构中,所有这些原子簇都准确地具有适当的价电子数。

13.3 砷、锑、铋的化合物

13.3.1 金属间化合物及合金^{6,7}

很多金属都能生成砷化物、锑化物及铋化物,由于它们有趣的结构或有价值的物理性质,使其中许多能引起人们的注意。像硼化物 (§6.3)、碳化物 (§8.4)、硅化物 (§9.3.1)、氮化物 (§11.3.1) 及磷化物 (§12.3.1) 等,化学组成的多样性,结构的复杂性以及化学键的中间性质造成了它们分类上的困难。上述化合物常可由元素按所需比例直接进行反应而合成,其典型组成为: M_9As 、 M_5As 、 M_4As 、 M_3As 、 M_3As_2 、 M_2As 、 M_5As_3 、 M_4As_3 、 M_5As_4 、 MAs 、 M_3As_4 、 M_2As_3 、 MAs_2 及 M_3As_7 。锑化物及铋化物的典型组成与此相似。许多这类金属间化合物的组成分布在一定范围,并且普遍存在着非化学计量关系。

IA族是电正性的碱金属,生成 M_3E 型化合物($E=As, Sb, Bi$), IIA族及IIB族元素同样生成 M_3E_2 型化合物。这些化合物形式上可写成 $M_3^+E^{3-}$ 及 $M_3^{2+}E_2^{3-}$,但它们比 Li_3N 的离子性还少,而且具有较多的金属性质。并且,还发现其他一些化学组成的化合物,如 $LiBi$ 、 KBi_2 、 $CaBi_3$ 等它们不易用离子模型来表达。相反,有些通常不认为是一价的金属,如Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn等,却能形成 M_3E 型化合物。尽管如此,这些化合物内,不同原子之间确实附加有强的相互作用,如给出的结构图所示,而且它们中的许多还具有高的熔点,如 Na_3Bi 熔点为 $840^\circ C$,相比之下,Na才 $98^\circ C$ 、Bi才 $271^\circ C$ 。许

⁶ J. D. Smith, Arsenic, antimony, and bismuth, Chap. 21 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, pp. 547—683, Pergamon Press, Oxford, 1973.

⁷ F. Hulliger, Crystal chemistry of chalcogenides and pnictides of the transition elements, *Struct. Bond.* 4, 83—229(1968). A comprehensive review with 532 references.

多 M_3E 型化合物具有 Na_3As 的六方形结构(与 LaF_3 的结构组成相反)(图13.2)。其中等原子数的Na及As组成六方形网(与氮化硼相似),其余的Na原子排列于网层的两边。每个As原子有五个邻近的Na原子位于三角双锥体的五个顶角(其中三个距离为294pm,两个距离为299pm),另外,距离为330pm的六个Na原子形成一个三棱柱形(即As有11个配位体)。此结构中的Na原子有两种情况:一类是位于NaAs组成的网上的Na,在距离为294pm处有三个As,330pm处有六个Na;另一类Na在其变形的四面体顶点上有四个As(一个距离为299pm,三个距离为330pm),同时在距离为328pm及330pm处有六个Na原子。这种结构显示了金属的高配位数;其中Na—Na的距离比金属钠(371.6pm)的还小。这类化合物或显示金属导电性或显示是半导体。 $\beta-Li_3Bi$ 、 $\beta-Li_3Sb$ 以及其余 M_3E 型互化物($M=Rb, Cs, E=Sb, Bi$)则具有另一种更紧密的金属结构(立方体型)。

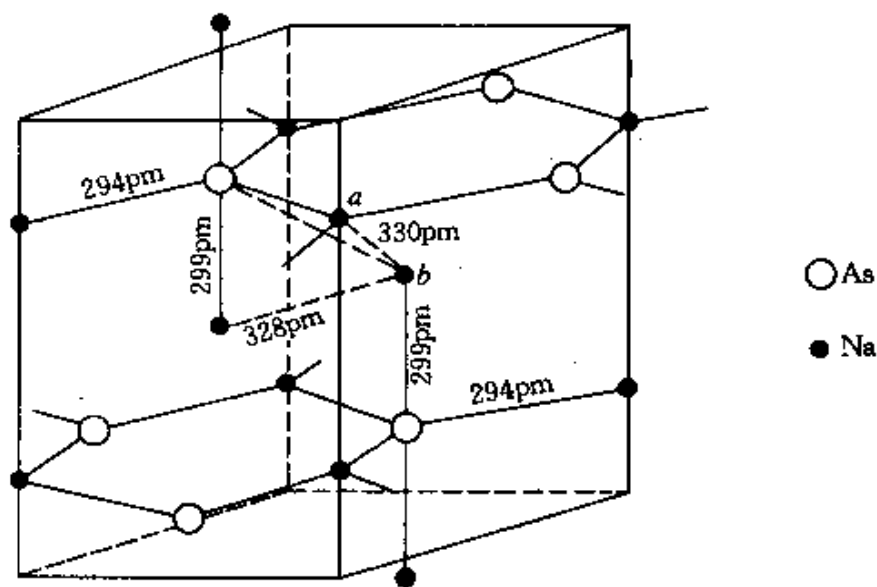


图 13.2 Na_3As 的六方形结构。此结构适用于 M_3E 型化合物
($M=Li, Na, K, E=As, Sb, Bi$)以及 Rb_3As 和 Rb_3Sb

某些碱金属与VB族元素生成的化合物为ME化学组成。其中LiBi和NaBi具有典型的合金结构,分别在2.47K及2.22K以下产生超导性。其他类似化合物如LiAs、NaSb、KSb中的As及Sb原子具有无限的螺旋线型结构。人们可能会认为它们的化学式是 $M_+^+(E_n)_n^-$,其中 $(E_n)_n^-$ 螺旋线与共价型链状的Se及Te(§16.1.3)是等电子体,然而这类化合物具有金属光泽和导电性,表明它们至少含有某种程度的金属键。在螺旋链上,As—As距离是246pm(在砷的单质中是252pm),Sb—Sb距离是~252pm(在Sb的单质中是291pm)。

钷、铈、镧系及锆系元素与As、Sb、Bi生成的化合物分为三种类型:组成为ME具有六配位的NaCl型结构;组成为 M_3E_4 (或 M_4E_3)具有磷化钍(Th_3P_4)的体心结构,其中M为8配位;组成为 ME_2 ,如 $ThAs_2$,其中每个Th原子为9配位。许多这类化合物都具有金属性,且铀的这类化合物呈现磁性。过渡金属与VB族元素组成好几百种化合物,要详细介绍它们的结构和性质已超过本书讨论范围。不过其中有三种特别重要的结构形式应当提到,因为它们存在很广泛,而且与其他结构形式有关。这三种是:CoAs₃型、NiAs型以及与FeS₂有关的结构(白铁矿、黄铁矿、毒砷矿等)。

CoAs₃存在于方钴矿中,它是顺磁性的半导体,具有ReO₃的立方结构(§24.3.1),但有系统的变形,以至生成了可称为As₄的平面环。在 MP_3 (M=Co, Ni, Rh, Pd)、 MA_3 (M=Co, Rh, Ir)及 MSb_3 (M=Co, Rh, Ir)这些化合物的结构中也发现有上述同样的特点。CoAs₃的单位晶胞中(图13.3)含有8个Co及24个As(即6个As₄),它沿着不同原子组方向而移动,保持原来8个ReO₃晶胞中有两个不含有As₄单元。每个As原子由两个相邻的As及两个相邻的Co以近于正四面体方式排列于其周围,每个Co原子为6个As以稍变形八面体形配位。平面的As₄单元并非是完整的正方形,直角的两个边长是246pm及257pm(对照正四面体As₄分子边长为244pm)。CoAs₃

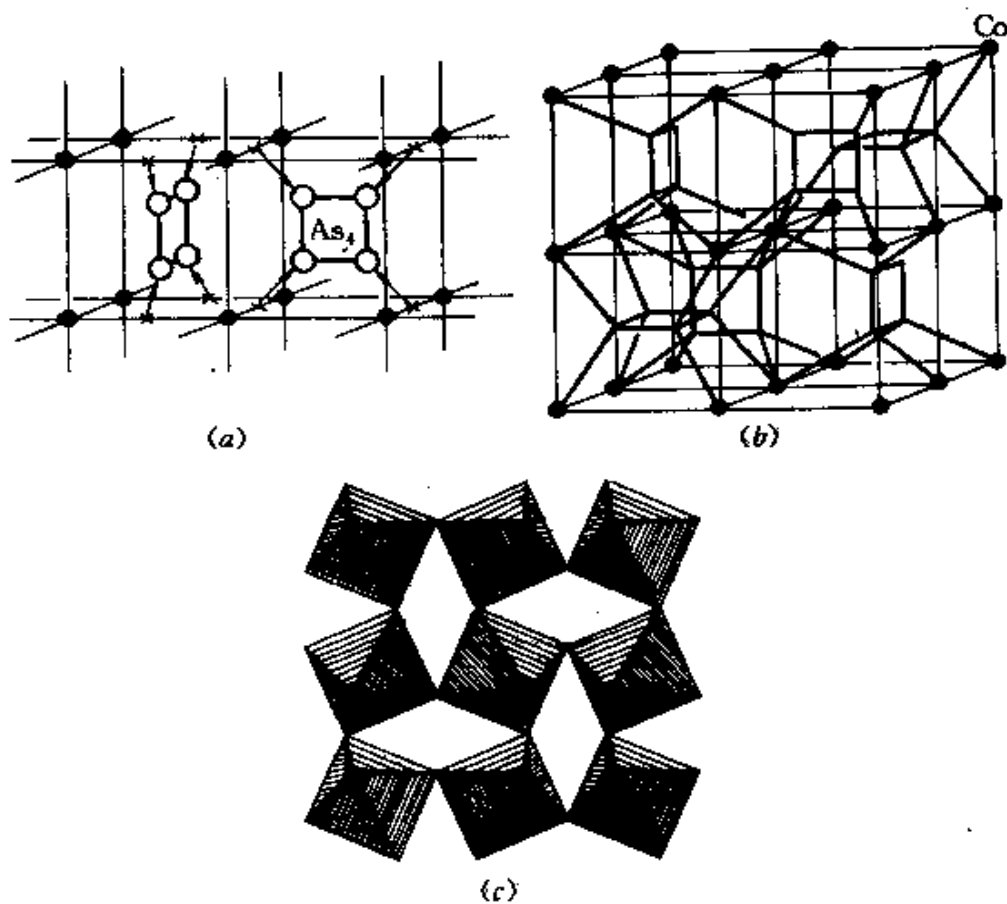


图 13.3 方钴矿(CoAs_2)的立方结构。(a) 类似于 ReO_3 的结构; (b) 单位晶胞(画出的As—Co键仅足以表示出在单位晶胞中的8个分区内只有6个含As原子的正方单元); (c) 单位晶胞的截面, 示出 $\{\text{CoAs}_6\}$ 八面体以角相连形成了 As_4 正方形

是 ReO_3 型结构(其中每个As应在距离为330pm处有8个等距的相邻原子)的变形, 使4个As原子彼此靠近成为单元, 然而尚未达到如正四面体的 As_4 分子中那样, 组成6个等距离的As—As键。在结构相同的磷化物中, P_4 单元的直角边长是223pm及231pm(在正四面体的 P_4 分子中P—P距离为225pm)。

NiAs 的结构是MX最普通的一种结构形式, 只有NaCl型结构的化合物数目超过 NiAs 型结构化合物的数目。这是过渡金属与

As、Sb、Bi、硫属 (§16.1.2) 元素偶尔还有 Sn^{II} 等所组成化合物的特有结构。例如, 过渡金属与VB族元素组成的化合物有 $\text{Ti}(\text{As}, \text{Sb})$ 、 $\text{V}(\text{P}, \text{Sb})$ 、 CrSb 、 $\text{Mn}(\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})$ 、 FeSb 、 $\text{Co}(\text{As}, \text{Sb})$ 、 $\text{Ni}(\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})$ 、 RhBi 、 $\text{Ir}(\text{Sb}, \text{Bi})$ 、 PdSb 、 $\text{Pt}(\text{Sb}, \text{Bi})$ 。NiAs型结构示于图13.4(a), Ni是8配位的, 其中6个As和两个Ni(后者与其中4个As原子是共平面的), As原子则形成六方密堆积, 其间隙中填充着Ni原子, 使每个As原子为三棱柱顶的6个Ni原子所包围。NiAs结构的另一特点是沿着垂直的c轴链上的Ni原子是彼此靠紧的。其单位晶胞中含有 Ni_2As_2 (图13.4(b)), 若将中间层的Ni原子略去, 即得 CdI_2 型的结构(图13.4(c))。这种结构关系可以认为是化学组成上的扩

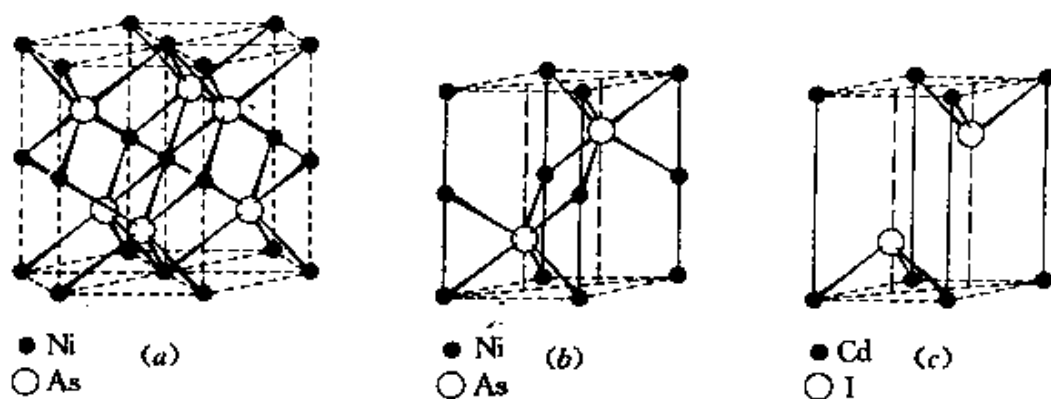


图 13.4 砷化镍的结构

(a) 三个单位晶胞; (b) 一个 Ni_2As_2 单位晶胞及与(c)的关系;
(c) CdI_2 层状晶格的单位晶胞

大, 这种扩大变化在 CdI_2 型结构的化合物中是常见的, 由于部分地填充其中间层, 可以得到其组成范围为 M_{1+x}X_2 ($0 < x < 1$)。对于硫属元素的上述化合物, 其变化范围有时可从 ME 直至 ME_2 , 但是 As、Sb、Bi 组成不会达到 ME_2 , 而 ME_2 这种组成的金属间化合物通常具有 FeS_2 的白铁矿或黄铁矿的结构或者具有 FeAs_2 的斜方砷铁矿的结构。这三种结构类型均含有 E_2 单元。例如:

¹ N. N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects, and Nonstoichiometry*, Butterworths, London, 1968, 194 pp.

白铁矿型	NiAs ₂ 、NiSb ₂
黄铁矿型	PdAs ₂ 、PdSb ₂ 、PtAs ₂ 、PtSb ₂ 、PtBi ₂ 、AuSb ₂
斜方砷铁矿	CrSb ₂ 、FeP ₂ 、FeAs ₂ 、FeSb ₂ 、RuP ₂ 、RuAs ₂ 、 RuSb ₂ 、OsP ₂ 、OsAs ₂ 、OsSb ₂
三元化合物	CoAsS(即Co ₂ As ₂ S ₂ 型“黄铁矿”) NiSbS(即Ni(Sb—S)型“黄铁矿”) NiAsS(即在黄铁矿结构S的位置任意填充有As及S)

第III主族(Al、Ga、In、Tl)与As、Sb、Bi的化合物包括重要的III—V半导体, 它们的结构、性质及广泛的应用已经作了讨论 (§7.3.5)。IVB族元素也容易与As、Sb、Bi形成化合物, 例如, GeAs(熔点737°C)、GeAs₂(熔点732°C)、SnAs(NaCl型结构, 3.5K以下具有超导性)、Sn₄As₃(变形的NaCl结构, 1.2K以下具有超导性)。在Sn和Pb中掺入As、Sb、Bi所成合金的许多重要工业应用已在§10.2.2作了介绍。

13.3.2 砷、锑、铋的氢化物

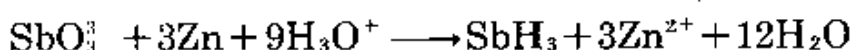
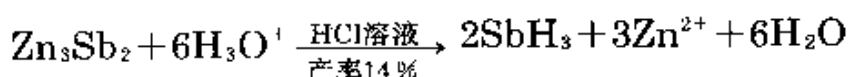
AsH₃、SbH₃及BiH₃都是热稳定性差、无色气态的剧毒物质。它们与NH₃(§11.3.2)及PH₃(§12.3.2)物理性质的对比列于表13.5中。显然, As、Sb、Bi氢化物分子间不存在氢键, 并且它们对质子的亲和力实际上等于零, 它们没有形成与NH₄⁺相似的MH₃⁺阳离子的

表 13.5 AsH₃、SbH₃及BiH₃与NH₃和PH₃物理性质的比较

性 质	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃	BiH ₃
熔点/°C	-77.8	-133.5	-116.3	-88	—
沸点/°C	-34.5	-87.5	-62.4	-18.4	+16.8(外推)
密度(°C)/g·cm ⁻³	0.683 (-34°C)	0.746 (-90°C)	1.640 (-64°C)	2.204 (-18°C)	—
ΔH _f ⁰ /kJ·mol ⁻¹	-46.1	-9.6(?)	66.4	145.1	277.8
M—H距离/pm	101.7	141.9	151.9	170.7	—
H—M—H角	107.8°	93.6°	91.8°	91.3°	—

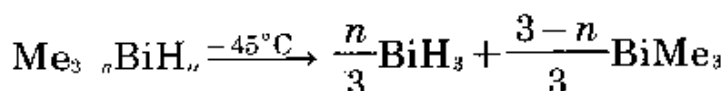
趋势。随着M—H的距离依次增大，它们在近于沸点的液体密度逐渐增加是不出所料的。随着分子量的增大，H—M—H角有缓慢的减小，虽然AsH₃与SbH₃键角的差值接近实验误差。标准生成焓ΔH_f⁰的数值反映出这些氢化物的热稳定性的迅速降低。AsH₃加热至250—300°C即分解成为单质，SbH₃在室温即易分解，而BiH₃在-45°C以上即不能存在。

许多含砷化合物用新生态氢还原时即可生成AsH₃，后者在热的玻璃表面上即分解成为金属砷的镜面，这就是Marsh试砷法的基础。在乙醚溶液中，于低温下，以LiAlH₄还原AsCl₃生成AsH₃的产量与电正性元素(Na、Mg、Zn)的砷化物在稀酸中水解生成AsH₃的产量同样高。类似的反应可产生SbH₃。例如：



AsH₃及SbH₃都易氧化成三氧化物及水，而H₂S及H₂Se也易发生类似的反应。AsH₃及SbH₃与金属一起加热，即生成金属的砷化物及锑化物，这一反应在半导体工艺中也发现其应用。例如，高纯的SbH₃用于硅的气相n-型掺杂物，(§9.2.3)。

BiH₃非常不稳定，F. Paneth以²¹²Bi₂Mg₃用放射化学技术首先鉴定其存在。这个实验于1918年进行，这是放射化学示踪实验在化学中最早的应用之一。后来，用BH₄⁻还原BiCl₃企图获得大量BiH₃气体未得成功。而制备BiH₃的最好方法是在-45°C下将MeBiH₂进行数小时的歧化反应，也可以用Me₂BiH：



较低的氢化物如As₂H₄作为暂时出现的物种也偶有报导，但对它们的性质了解甚少。(对照§11.3.3的N₂H₄及§12.3.2的P₂H₄)。

13.3.3 卤化物及相关配合物

As、Sb、Bi的多数卤化物在物理性质、结构、键合情况以及化学性质诸方面显示了高度规律性变化。在这些卤化物及其配合物中离子型、配位型及共价型(分子)结构之间的区分常常使用完全任意的界线,这种区分对于检验基础结构理论及键合理论常常是弊大于利。+5氧化态的稳定性的交替变化也说明了这一点。将本节内容分为下面五小节依次进行讨论是合适的:三卤化物 MX_3 、五卤化物 MX_5 、其他卤化物、 M^{III} 及 M^{V} 的卤配配合物以及卤氧化物。

三卤化物 MX_3

砷、锑、铋的12种三卤化物都是熟知的并已商品化。它们的物理性质汇列于表13.6中。将 NX_3 (§11.3.5)及 PX_3 (§12.3.3)的有关数

表 13.6 As、Sb、Bi三卤化物的一些物理性质

化合物	颜色及状态 (25°C)	熔点/°C	沸点/°C	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (°C)	$\frac{\Delta H_f^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
AsF_3	无色液体	-6.0	62.8	2.666(0°C)	-956.5
AsCl_3	无色液体	-16.2	130.2	2.205(0°C)	-305.0
AsBr_3	浅黄色晶体	+31.2	221	3.66(15°C)	-197.0
AsI_3	红色晶体	140.4	~400	4.39(15°C)	-58.2
SbF_3	无色晶体	290	~345	4.38(25°C)	-915.5
SbCl_3	白色易潮晶体	73.4	223	3.14(20°C)	-382.2
SbBr_3	白色易潮晶体	96.0	288	4.15(25°C)	-259.4
SbI_3	红色晶体	170.5	401	4.92(22°C)	-100.4
BiF_3	灰白色粉末	649 ^(a)	900	~5.3	-900
BiCl_3	白色易潮晶体	233.5	441	4.75	-379
BiBr_3	金色易潮晶体	219	462	5.72	-276
BiI_3	墨绿色晶体	408.6	~542(外推)	5.64	-150

(a) BiF_3 有时称为“不熔物”或者被认为在725—770°C之间具有可变熔点,但这时可能被 BiOF (§13.3.4)所污染。

据与它们进行对比也是有益的。它们的熔点及密度的递变极不规律，反映了它们在结构及键合形式上的差异。例如， AsF_3 、 AsCl_3 、 AsBr_3 、 SbCl_3 及 SbBr_3 是挥发性显著的物质，而 AsI_3 、 SbF_3 及 BiX_3 在固态时则有很强的内部作用。由单质变成 MX_3 的生成焓变化是很有规律的， MF_3 约为 $-925\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 MCl_3 约为 $-350\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 MBr_3 约为 $-245\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 MI_3 约为 $-100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在这些平均值范围内， AsF_3 的放热量比 SbF_3 及 BiF_3 大得多，而它们的氯化物则有相反的现象。对于溴化物及碘化物其稳定性也存在逐渐增加的趋势： $\text{As} < \text{Sb} < \text{Bi}$ 。

砷、锑、铋的三氟化物用 HF 与 M_2O_3 作用都很容易制得(直接用 F_2 对 M 及 M_2O_3 进行氟化则得 MF_5 ，见§13.3.3)。因为 AsF_3 容易水解，反应最好在无水条件下进行，如用 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaF}_2$ 或 $\text{HSO}_3\text{F}/\text{CaF}_2$ ，但其他几种三氟化物则可用 HF 水溶液来制备。 As 及 Sb 的三氯化物、三溴化物及三碘化物全可用 X_2 与 M 或 M_2O_3 直接作用制备它们，而较不易水解的 BiX_3 可用 HX 溶液处理 Bi_2O_3 来制得。也可以用其他反应来制取 MX_3 ，例如，可用 Cl_2 、 S_2Cl_2 、浓 HCl 或 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MCl}$ 对 As_2O_3 进行氯化以制取 AsCl_3 。

As 的三卤化物在气相时全是棱锥形分子，其键角 $\text{X}-\text{As}-\text{X}$ 为 $96-100^\circ$ 。这种结构在固态时也能存在。而 AsI_3 在固态的密堆积中，每个 As 为6个 I 以正八面体配位，其中3个 I 距 As 较近，3个 I 较远(分别为 256pm 及 350pm ，比例为1.37，平均为 303pm)， I 原子则形成规则的六方晶格。 SbI_3 与 BiI_3 也为类似的层状结构，不过 Sb 、 Bi 原子更接近于6个 I 组成的八面体中心：

3个 $\text{Sb}-\text{I}$ 为 287pm ，另3个 $\text{Sb}-\text{I}$ 为 332pm ，比例为1.16，平均值为 310pm ；

全部6个 $\text{Bi}-\text{I}$ 键长均为 310pm ，比例为1.00。

有时将这种变化说成是：从共价分子型的 AsI_3 经过 SbI_3 而变为离子型的 BiI_3 ，但这是夸大了它们键型的差别。 As 、 Sb 、 Bi 有非常相近的电负性(§3.5.2)，上述结构变化趋势可能是反映出在碘的六方密

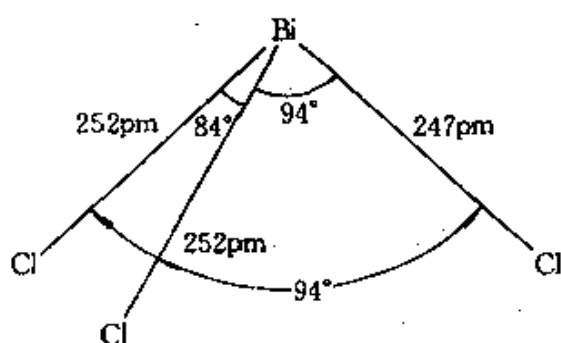
堆晶格中的八面体孔隙内所填充的原子尺寸逐渐在增大。而这些孔隙的大小几乎一样(参阅M—X的平均距离),只有Bi原子才足够大到可以对称地填满这些孔隙。

在重卤素形成的三卤化锑的晶体结构中,明显地存在着分立的分子,同样,这种堆积也具有三短和三长的原子间距离(见表13.7)。

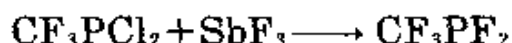
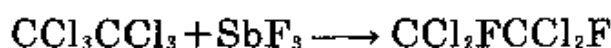
表 13.7 三卤化锑的结构参数

	SbF ₃	SbCl ₃	α -SbBr ₃	β -SbBr ₃	SbI ₃
在气体分子中Sb—X/pm	?	233	251	251	272
晶体中三个短的Sb—X/pm	192	236	250	249	287
晶体中三个长的Sb—X/pm	261	>350	>375	>360	332
长/短比值	1.36	>1.48	>1.50	>1.44	1.16
X—Sb—X键角(晶体中)	87°	95°	96°	95°	96°

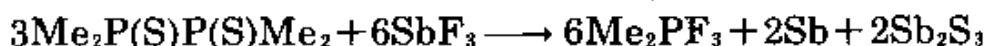
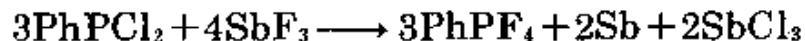
BiF₃具有完全不同的结构: β -BiF₃为离子型YF₃结构,其中Bi原子为9个F原子以三帽三棱柱形配位。BiCl₃实际上具有如SbX₃分子的结构。但其分子本身有显著变形,Bi原子除原有3个Cl原子外,又多出5个Cl原子(距离322—345pm)以形成一个双帽三棱柱形配位。结果BiCl₃晶体尽管有一个较长的Bi—Cl键(250pm,而Sb—Cl键仅为236pm),其单位晶胞反比SbCl₃小。假设上述构型的第九个位置为Bi^{III}原子上具有立体化学效应的孤对电子所占据,则BiCl₃结构中的八配位就成为合理的。据此,在八面体配位结构存在着三长三短的M—X键也可得到理解,孤对电子是指向由3个X组成的那个较远三角形的中心。然而,这种假设很难定量化,特别是X—M—X键角全是97°±2°的不变值(而不是sp³杂化的109.5°)。这就意味着杂化很少,孤对电子基本上仍是s²电子的特性。在SbI₃中这种影响更小,而BiI₃中已无影响。这种情况与Sn^{II}及Te^{IV}的某些重卤素配合物中孤对电子的空间影响逐渐减小(§10.3.2及§16.1.5)相类似。



As、Sb、Bi的许多三卤化物都易水解,但在无水条件下加以控制并不难。AsF₃及SbF₃是将非金属氯化物转变成氟化物的重要试剂。SbF₃在制备有机氟化物中特别有用(Swarts反应):



有时这些氟化试剂又很自然地成为温和的氧化剂:



与SbF₃相比,AsF₃虽是一个较弱的氟化剂,但更适合于制备高沸点氟化物,因为此时AsCl₃较易蒸发除去(§5.3.2)。SbF₃则更适合制备低沸点氟化物,因为后者容易自SbCl₃(沸点223°C)中分馏出来。选择性的氟化作用也可能发生。例如,



AsCl₃及SbCl₃对于许多反应作为非水溶剂体系^{9,10}。它们

⁹ D. S. Payne, Halides and oxyhalides of Group V elements as solvents. Chap. 8 in T. C. Waddington(ed.), *Nonaqueous Solvent Systems*, pp. 301—25, Academic Press. London. 1965.

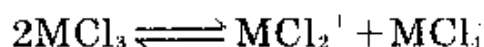
¹⁰ E. C. Baughan, Inorganic acid chlorides of high dielectric constant(with special reference to antimony trichloride), Chap. 5 in J. J. Lagowski(ed.), *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Vol. 4, pp. 129—65, Academic Press, London, 1976.

很好使用,并具有合适的液态温度范围(§13.3.3),容易控制,有较低的粘度 η ,中等大小的介电常数以及良好的溶剂性质(表13.8).

表 13.8 液体 AsCl_3 及 SbCl_3 的一些性质

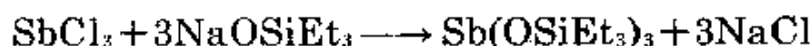
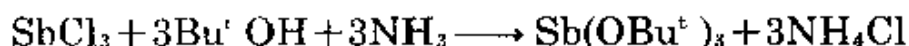
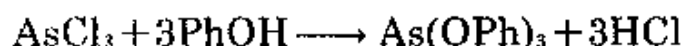
	粘度 η/cP	相对介电常数 ϵ_r	电导率 $\kappa/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
$\text{AsCl}_3(20^\circ\text{C})$	1.23	12.8	1.4×10^{-7}
$\text{SbCl}_3(75^\circ\text{C})$	2.58	33.2	1.4×10^{-6}

AsCl_3 及 SbCl_3 的导电性很低,表明它们按下述形式的自电离几乎可以忽略:

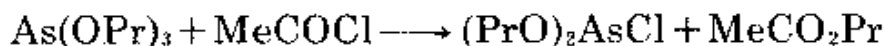
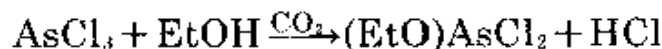
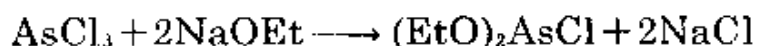


尽管如此,它们却是氯离子转移反应的良好溶剂,而且对于溶剂化的酸碱反应(§17.2.3)可以使用电导滴定、伏安法,也可用显色指示剂.根据As、Sb三卤化物的组成,可以预期它们仅是弱的电子对给予体(§6.7.1),但它们却有显著的接受体的性质,特别对卤离子(§13.3.3)及胺.

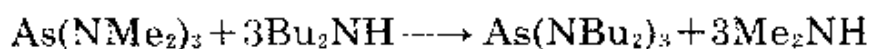
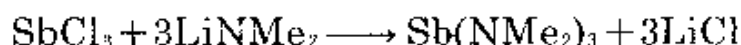
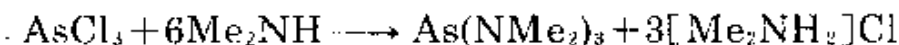
AsX_3 及 SbX_3 能与醇类(特别是有碱存在下)及钠醇盐作用生成亚砷酸酯和亚锑酸酯 $\text{M}(\text{OR})_3$ (与磷对照,§12.3.6):



可用同样方法制取卤化酯 $(\text{RO})_2\text{MX}$ 及 $(\text{RO})\text{MX}_2$:



可以用 MCl_3 与仲胺、氨基锂的典型反应或用氨基转移反应以制取As、Sb的胺基衍生物:



与磷一样(§12.3.7),这些化合物及其相关化合物有着广泛的衍生

物化学⁶。

五卤化物MX₅

直到不久前,人们还仅知道As、Sb、Bi的五氟化物及SbCl₅,但难于捉摸的AsCl₅于1976年才通过用紫外线照射-105°C的AsCl₃的液氯溶液而制得¹¹。这5种五卤化物的某些性质列于表13.9中。

表 13.9 已知五卤化物的某些性质

性 质	AsF ₅	SbF ₅	BiF ₅	AsCl ₅	SbCl ₅
熔点/°C	-79.8	8.3	154.4	-50(分解)	4
沸点/°C	-52.8	141	230	—	140(分解)
密度(t)/g·cm ⁻³	2.33(53°C)	3.11(25°C)	5.40(25°C)	—	2.35(21°C)

五氟化物可由F₂与单质(As、Bi)或氧化物(As₂O₃、Sb₂O₃)直接作用来制取。AsCl₅如上所述,仅能暂时存在,在约-50°C即分解成AsCl₃及Cl₂。SbCl₅比较稳定,可由Cl₂与SbCl₃作用来制取。没有关于五溴化物及五碘化物的介绍,估计是因为M^v对重卤素的氧化性太强(对照§7.3.2的TI₃)。与PCl₅及SbCl₅相比,AsCl₅较不稳定,这是第一过渡系(3d)之后,p区元素最高价态不稳定的又一例子。这一点可以这样来理解:核的不完全屏蔽作用导致“d区收缩”,结果使As及AsCl₃的4s轨道能量降低,因此激发一个4s²电子以形成AsCl₅就更困难。并无实验表明在AsCl₅中As—Cl键本身强度特别弱。没有BiCl₅存在,这可基于同样的考虑,即在镧系元素之后,也存在“f区收缩”(§30.2.3),这就可能使BiCl₅比SbCl₅更不稳定。

根据振动光谱实验,可以认为气态的AsF₅及固态的AsCl₅以及液态的SbCl₅与PF₅相似,是三角双锥形分子(D_{3h})。相反,SbF₅却是十分粘稠的浆状液体,在20°C时,粘度接近于850cP。这种粘稠液体的特征是具有顺式桥连{SbF₆}八面体的聚合链,八面体中有三种不同形式的F原子(a,b,c),它们可由¹⁹F的低温核磁共振谱来区

¹¹ K. Seppelt, Arsenic pentachloride, AsCl₅, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 15, 377—8(1976)

分¹²。如图13.5所示。F_a是桥连原子，它们在每一个八面体中都彼此处于顺式位置，F_b彼此也是顺式的，并且对其中1个F_c是顺式的，对另一个F_c则是反式的。然而，F_c彼此是反式的，它们对两个F_a都是顺式的。在晶体状态，仍然保持顺式桥连，但其结构是四分子聚合单元(图13.6)而不是高聚物¹³。其中有两种不同大小的Sb—F—Sb桥连角：141°及170°，而且端链Sb—F_c的键长(平均182±5pm)显著地小于桥连Sb—F_a键的长度(平均203±5pm)。BiF₅则采取另一种特征结构，它是长的白色针状结晶，与α-UF₅结构相似，以八面体[BiF₆]反式桥连成线形长链，彼此平行排列。在链上两相邻八面体间的Bi—F—Bi桥连角是180°。

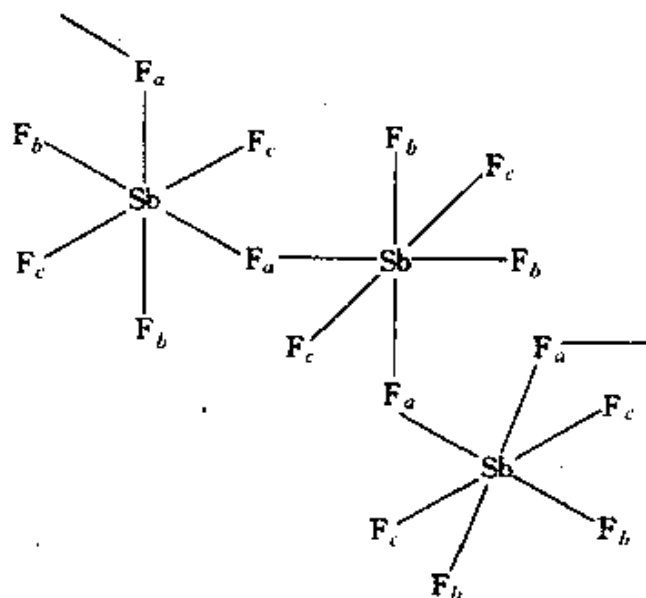


图 13.5 SbF₅液体中部分顺式桥连聚合物的图解表示
(图中表明了三种不同的F原子)

五氟化物是十分强的氟化剂及氧化剂，它们遇电子对给予体又有形成配合物的强烈倾向。这后一条性质，早已由SbF₅具有

¹² T. K. Davies and K. C. Moss, Nuclear magnetic resonance studies on fluorine-containing compounds. Part 1. SbF₅ and its reaction with SbF₃, AsF₃, and NbF₅, *J. Chem. Soc. (A)* 1970, 1054—8.

¹³ A. J. Edwards and P. Taylor, Crystal structure of antimony pentafluoride, *JCS Chem. Comm.* 1971, 1376—7.

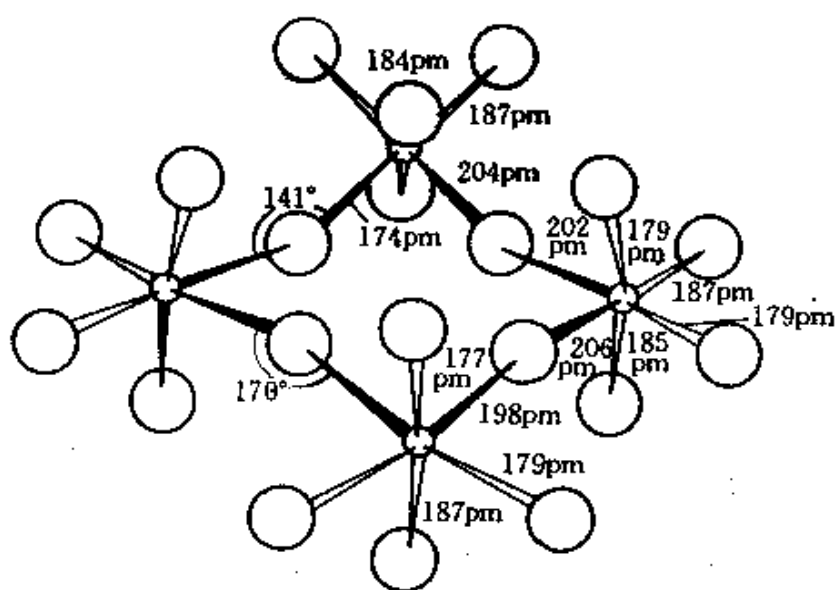
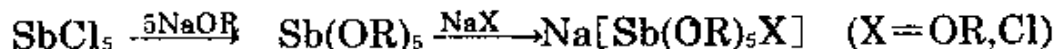
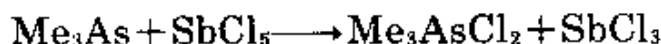


图 13.6 $[\text{SbF}_6]_4$ 的四聚分子单元的结构图
(图中表明了四个 (SbF_6) 八面体的顺式桥连)

聚合性质所预示, 对此将在本节后面作详细讨论。 SbF_5 及 SbCl_5 的某些典型反应如下:



也许在五卤化物中, BiF_5 是最活性的化合物。它能剧烈地与水作用生成 O_3 、 OF_2 以及大量的棕色沉淀物, 后者可能是水合氟氧化铋(V)。在室温下, BiF_5 能与 I_2 及 S 剧烈地反应, 50°C 以上它能将石蜡油转化成氟碳化合物, 150°C 时它能将 UF_4 氟化成 UF_6 。 180°C 它能将 Br_2 转变成 BrF_3 及 BrF_5 , 将 Cl_2 转化成 ClF 。

混合卤化物及低卤化物

P^{III} 及 P^{V} 都能生成大量不溶性的混合卤化物, 但是 As 、 Sb 、 Bi 与磷不同, 形成这类化合物的趋势甚小, 只有少数几种混合卤化物曾被表征过。 AsF_3 及 AsCl_3 在 19°C 下不互溶, 但室温下, ^{19}F 的核磁共振谱表明, 有些卤素原子交换了, 只是生成 AsF_2Cl 及 AsFCl_2 的平衡常数很小。同样, 拉曼光谱表明, 在 AsCl_3 及 AsBr_3 的混合物

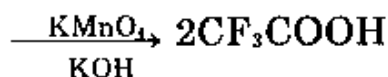
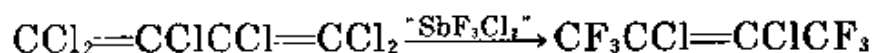
中,存在着 AsCl_2Br 及 AsClBr_2 ,可是其中的快速平衡限制了人们分离出这种混合卤化物。据说,从 $\text{EtSbI}_2\text{Br}_2$ 消去 EtBr 能够得到 SbBrI_2 (熔点 88°C)。

混合五卤化物比较容易分离出来,它们至少有两种类型:离子型及四聚体。例如,用 Cl_2 对 $\text{AsF}_3/\text{AsCl}_3$ 的混合物进行氯化,或者用 ClF_3 (§17.2.3)对 AsCl_3 进行氟化均得到 $[\text{AsCl}_4]^+[\text{AsF}_6]^-$ [熔点 130°C (分解)]。与此相似, $\text{AsCl}_3 + \text{SbCl}_5 + \text{Cl}_2 \longrightarrow [\text{AsCl}_4]^+[\text{SbCl}_6]^-$ 。自本世纪初,氟氯化锑已经知道,但是,系统的复杂性,化合物生成混合物的趋势以及它们很活泼的反应性,使得直至最近仍然不能对它的结构进行鉴定¹⁴。已经清楚地知道, SbCl_5 的氟化作用主要决定于氟化剂的性质。例如,使用 AsF_3 得 SbCl_4F (熔点 83°C),它是顺式-氟-桥连的四聚体,如图13.6,只须把端链上的F换为Cl原子。若用HF氟化 SbCl_5 也能得到这个化合物。但是,同时还得到 SbCl_3F_2 (熔点 68°C)(顺式-F-桥连四聚体)及 SbCl_2F_3 (熔点 62°C),后者原来是 $[\text{SbCl}_4]^+[\text{Sb}_2\text{Cl}_2\text{F}_9]^-$,其阴离子是F原子桥连的,即 $[\text{ClF}_4\text{Sb}-\text{F}-\text{SbF}_4\text{Cl}]^-$, $\text{Sb}-\text{F}-\text{Sb}$ 键角为 163° 。若用 SbF_5 与 SbCl_5 反应可发生进一步的氟化作用,生成物为 $[\text{SbCl}_4]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ 。对比起来,在液体 SO_2 中,以 SbF_5 来氟化 SbCl_4F 则生成 $\text{Sb}_4\text{Cl}_{15}\text{F}_7$ (熔点 $\sim 50^\circ\text{C}$),是 SbCl_3F_2 的顺式-F-桥连四聚体,其中有两个Sb原子上的氯原子部分地为F所取代,即 $(\text{Sb}_2\text{Cl}_{6.5}\text{F}_{3.5})_2$,桥连角 $\text{Sb}-\text{F}-\text{Sb}$ 为 $166-168^\circ\text{C}$ 。

人们对 Sb^{V} 的混合氟氯化物予以注意,不单是由于它们结构上的理论问题,也由于它们作为工业用氟化剂(Swarts反应)的重要性,并且加少量 SbCl_5 于 SbF_5 时可使其粘度奇迹般的降低(由于 $\text{Sb}-\text{F}-\text{Sb}$ 链断裂),电导性显著地升高(由于生成了氟配配离子)。若产率不因氧化而降低,则 SbCl_5 与 SbF_5 这种混合物常常是比

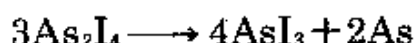
¹⁴ J. G. Ballard, T. Birchall, and D. R. Slim, X-ray crystal structure of tetra-antimony(V)tridecachloride heptafluoride, $(\text{Sb}_2\text{Cl}_{6.5}\text{F}_{3.5})_2$, *JCS Dalton* 1979, 62-65, and references therein.

SbF₅更有效的氟化剂,例如由SOCl₂制取SOF₂、POCl₃制POFCl₂、六氯丁二烯部分氟化及部分氧化生成CF₃CCl=CClCF₃,后者还能进一步氧化成为CF₃COOH:



用SbF₅还可制取超酸如(HSO₃F + SbF₅ + SO₃),将在下面小节中讨论。

已经确知As的低卤化物只有As₂I₄。将砷和碘按化学计量比封于玻璃管中(管中加有八氢菲),加热至260°C即得到As₂I₄的红色晶体(熔点137°C)。此物容易水解和氧化,在温热的CS₂溶液中它发生歧化反应,但在惰性气氛中150°C仍然稳定。在400°C时按下式定量地进行歧化反应:



As₂I₄很不稳定,它能用电动势法进行鉴定,或者测定230°C Sb在SbI₃溶液的蒸气压来鉴定它,但是未能分离出它的纯化合物。铋的低卤化物与此颇不相同,在加热Bi-BiX₃混合物时,在其平衡蒸气中出现有BiX的双原子分子(X=Cl, Br, I)。将Bi-BiCl₃混合物加热至325°C,然后在1到2周内将其冷至270°C,再用升华或用苯萃取以除去过量的BiCl₃,即可得到组成为BiCl_{1.167}黑色晶状的低氯化物。此化合物是抗磁性的,具有很奇怪的结构:含有由Bi原子组成的阳离子簇以及两种氯配阴离子¹⁶:[(Bi₉⁵⁺)₂(BiCl₃²⁻)(Bi₂Cl₃³⁻)],即Bi₂₄Cl₂₀或Bi₁₈Cl₁₇。Bi₉⁵⁺簇是三帽三棱柱形结构(§13.3.6)。阴离子BiCl₃²⁻中,围绕Bi原子的五个Cl原子以四方锥形配位,在正八面体的第六个位置上估计为孤电子对所占据。Bi₂Cl₃³⁻则为两个四方

¹⁶ A. Hershaff and J. D. Corbett, the crystal structure of bismuth subchloride, Identification of the ion Bi₉⁵⁺, *Inorg. Chem.* 2, 979—85(1963).

锥体反向在底面共用一个边(见后)。这个化合物在真空中 200°C 下是稳定的,但在较高温度下即发生歧化反应。在配体存在下,配体牢固地配位于 BiCl_3 上,这个化合物也易发生歧化反应。此物也易水解成氯氧化物。

第一个明确地证实在固态中存在着 Bi^+ 是1971年。当时卤配配合物 $\text{Bi}_{10}\text{Hf}_3\text{Cl}_{18}$ 由X射线衍射实验测得其结构是 $(\text{Bi}^+)(\text{Bi}_9^{5+})(\text{HfCl}_6^{2-})_3$ ¹⁶以 $\text{HfCl}_4/\text{BiCl}_3$ 氧化Bi可以得到这个化合物。

M^{III} 及 M^{V} 的卤素配合物

As, Sb, Bi的三卤化物具有接受卤离子的强烈倾向,已经分离出各种组成的大量卤素配合物。通常它们是由三卤化物与适当卤离子给予体直接合成。然而用计量化学来推导其结构常常是不可靠的,因为存在着齐聚的可能性。这种可能性决定于M及X两者的性质,也常常决定于对应阳离子的性质^{6,17}。例如, MCl_4^- , MBr_4^- , ML_4 的四烷基铵盐可能含有单体 C_{2v} 离子,如图13.7(a)所示(对照§16.2.3等电子体 SeF_4)。然而在 NaSbF_4 中存在着F—Sb间的次级作用,有形成二聚体的趋势(图13.7(b)),对照前面的 $\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 。在 KSbF_4 中的缔合作用,一直进行到生成四聚的环状阴离子(图13.7(c))。在 KSbF_4 及 NaSbF_4 中两者的Sb都是五配位的。但在吡啶盐及二甲基吡啶盐 pyHSbCl_4 , $(2-\text{MeC}_5\text{H}_4\text{NH})\text{BiBr}_4$ 及 $(2-\text{MeC}_5\text{H}_4\text{NH})\text{BiI}_4$ 的聚合链状阴离子中M的配位数即上升为6。 $(\text{SbCl}_4)_n^{2-}$ 的结构示意于图13.7(d)中,其中三种不同距离的Sb—Cl键部分地反映了 Sb^{III} 上孤对电子的影响。值得注意,最短的键彼此都是顺式的,中间距离的键彼此是反式的,而最长的键彼此是顺式的,并与最短键之间呈反式。在 Bi^{III} 系统中,相应的键长是:

¹⁶ R. M. Friedman and J. D. Corbett, Bismuth(I) in the solid state. The crystal structure of $(\text{Bi}^+)(\text{Bi}_9^{5+})(\text{HfCl}_6^{2-})_3$. *JCS Chem. Comm.* 1971, 422—3.

¹⁷ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., pp. 704—10 and 715—17, Oxford University Press, Oxford, 1975.

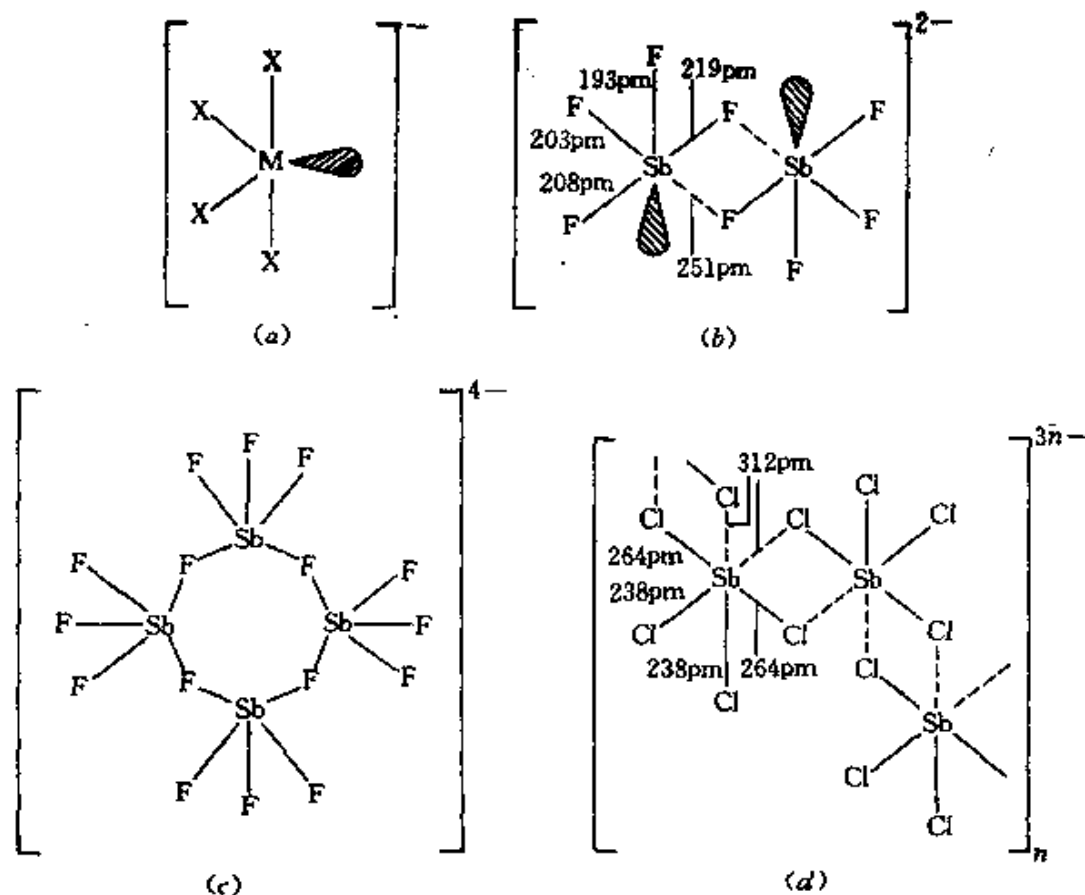


图 13.7 某些化学计量为 MX_5 的卤配阴离子的结构。(a) $(C_2O_5)MX_5^-$; (b) $NaSbF_6$ 中的 $Sb_2F_6^-$; (c) $KSbF_6$ 中的 $Sb_3F_9^-$ ($Sb-F$ 200—300pm); (d) $pyHSbCl_6$ 中的 6 配位聚合阴离子, $Sb-Cl$ 距离有短、中、长三种

$(BiBr_4)_n^-$: 短键(两个均为 264pm)、中间键(283pm, 297pm)、长键(308pm, 327pm);

$(BiI_4)_n^-$: 短键(两个均为 289pm)、中间键(二个均为 310pm)、长键(331pm, 345pm);

化学计量为 MX_5 的配离子其特征是: 或者为分散的五配位阴离子如 K_2SbF_5 及 $(NH_4)_2SbCl_5$ (图 13.8(a)), 或者是聚合的六配位阴离子, 如在呱啉盐 $(C_4H_{10}NH_2)_2BiBr_5$ 中那样(图 13.8(b))。在分散的 $SbCl_5^-$ 阴离子中, $Sb-Cl_{ax}$ 距离(236pm)短于 $Sb-Cl_{eq}$ 的距离(2 个为 258pm, 2 个为 269pm), 而 Sb 原子略低于底平面(22pm)。在

K_2SbCl_5 中可见到同样的结构。

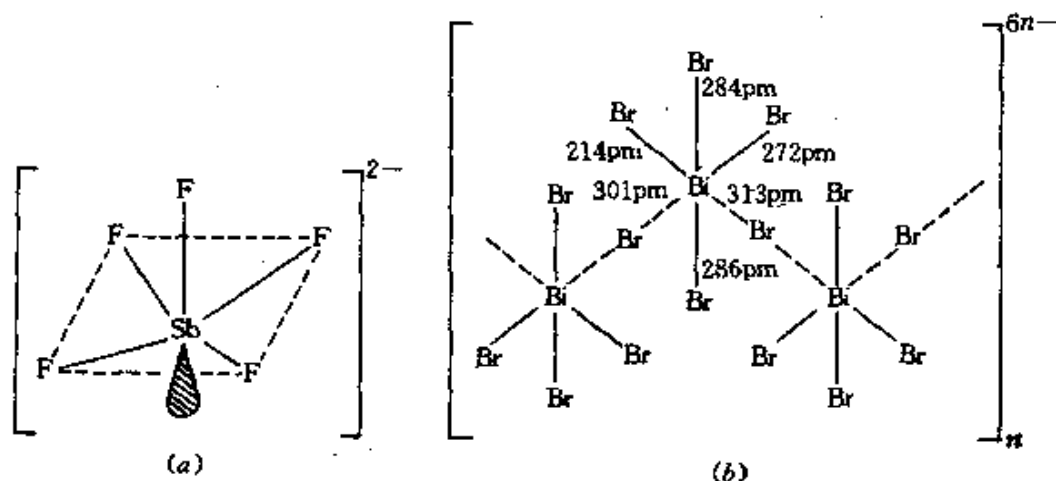


图 13.8 某些化学计量为 MX_5 的卤配阴离子的结构
 (a) 在 K_2SbF_5 中的 $SbCl_5^{2-}$ (Rb, Cs, Tl及 NH_4 盐是同结构的)
 (b) 在 $(C_5H_5N)_2BiBr_5$ 中的六配位聚合阴离子(图示出了两个短的、两个中间的及两个长的Bi—Br距离)

除开上面已提到的各种氟锑(III)酸盐 $M'SbF_4$ 及 M'_2SbF_5 等配合物外, 碱金属亦能形成化学计量为 $M'Sb_2F_7$ 、 $M'Sb_3F_{10}$ 及 $M'Sb_4F_{13}$ 即 $[SbF_7(SbF_6)_n]^{2-}$ ($n=1, 2, 3$)的配合物。但是, 单核配合物 M'_3SbF_5 迄今未发现。 $M'Sb_2F_7$ 的结构决定于两个单元间 $Sb-F\cdots Sb$ 桥的强度, 而这个桥本身的强度又受阴离子的影响。例如, 在 KSb_2F_7 中存在着变形的三角双锥形的 SbF_4 (图13.9(a))及单独的角锥形分子 SbF_3 ($Sb-F$ 194pm), 后者以两个点(而不是三点)与相邻的 SbF_4 单元相接触, $Sb-F$ 分别为241pm及257pm(对比前面 SbF_3 分子本身)。与此相反, 在 $CsSb_2F_7$ 中, 确实存在着 Sb_2F_7 阴离子(图13.9(b)), 它是由两个变形的三角双锥 SbF_4 单元在轴向公用一个F原子以一个长的桥键结合而成。

同族重卤素配合物的结构存在着与上述相似的差异。 $[MX_6]^{3-}$ 存在于一些化合物中, 它们与等电子体 $[Te^{IV}X_6]^{2-}$ 离子

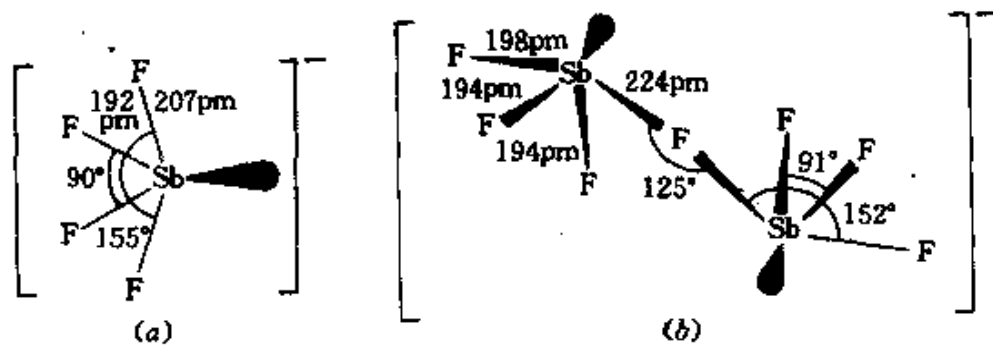


图 13.9 在 KSbF_6 (SbF_6^-) 及 CsSb_2F_7 中, SbF_6^- (a) 及 Sb_2F_7^- (b) 离子的结构

(§16.2.3) 一样, 常常具有规则的八面体形结构, 尽管其中心原子形式上具有14个电子构型。例如, 炭黑型化合物 $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$ 即是 $[(\text{NH}_4^+)_4(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Br}_6)^{3-}(\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6)]$ 中含有交互出现的 Sb^{III} 及 Sb^{V} 的八面体离子。 SbBr_6^- 未变形的特性说明孤对电子主要是 $5s^2$, 但有一种见解认为这里仍然存在着立体化学效应, 因为在 $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{Br}_6]^{3-}$ 中 $\text{Sb}-\text{Br}$ 的距离 (279.5 pm) 实际上大于 $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]$ 中 $\text{Sb}-\text{Br}$ 的距离 (256.4 pm)。 $(\text{pyH})_6\text{Sb}_4\text{Br}_{24}$, 即 $[(\text{pyH}^+)_6(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Br}_6)^{3-}(\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6)_3]$, 在其结构中也发现有上述相似的尺寸变化。在 $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_3\text{BiBr}_6$ 中, $(\text{Bi}^{\text{III}}\text{Br}_6)_3$ 八面体仅略有变形。六配位在 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 及 $[(\text{pyH}^+)_5(\text{Sb}_2\text{Br}_9)^{3-}(\text{Br})_2]$ 这样的化合物中也存在, 其中 $\text{M}_2\text{X}_9^{3-}$ 像 $\text{Tl}_2\text{Cl}_9^{3-}$ (§7.3.2)(图13.10) 一样, 具有共面的双八面体结构。然而, 在

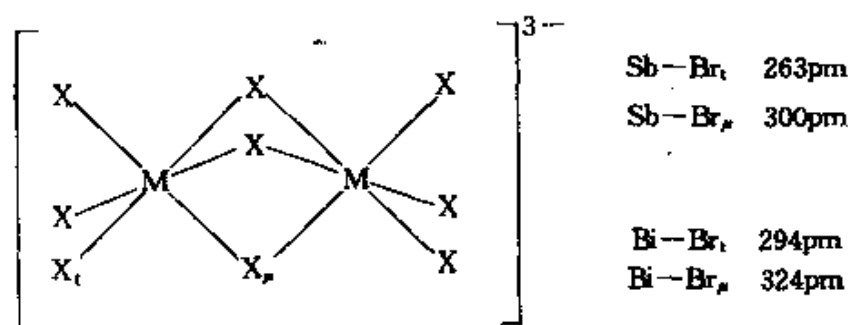


图 13.10 $\text{M}_2\text{X}_9^{3-}$ 的结构

$\beta-\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ 及 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ 中, Sb^{III} (或 Bi^{III}) 填充于 Cs^+ 及 Cl^- 密堆积形成的八面体空间内。在 $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_9$ 中, $\{\text{AsCl}_6\}$ 单元表现出高度变

形,以至形成单个的 AsCl_3 分子(As—Cl 225pm)嵌于 Cs^+ 及 Cl^- 之间(As—Cl^- 275pm)。

在三价As、Sb、Bi的卤配配合物中,孤对电子的立体化学作用尚未建立起定量的和较完整的普遍理论,不过可以看出一些变化趋势。孤对电子的立体化学影响按下列情况依次减弱:(a)中心原子的配位数由4增至5到6,(b)中心原子的原子量依次增大,即立体化学影响 $\text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$,(c)卤素的原子量依次增大, $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 立体化学影响依次减弱。各价层轨道相对能量的不同,也可能是重要的因素。例如,F原子的 $\text{F}(\sigma)$ 轨道的相对能量在Sb原子的 s 及 p 价层轨道之下,而Cl、Br、I原子的 σ 轨道的能量却在Sb原子的 s 及 p 轨道之间,至少在自由态原子是如此。因此,在Sb的氟配配合物中,孤对电子的立体化学作用像是来自Sb的 sp^x 杂化轨道。但是,对重卤素,Sb的 a_1 轨道则不起立体化学作用^{17a}。

As、Sb、Bi +5氧化态的卤配配合物也已完全得到确认。特别是 SbF_5 强的接受体性质早已为人们所注意(见本节五卤化物)。这样的配合物常能由五卤化物与相应的配体直接作用合成。例如, KAsF_6 及 NOAsF_6 含有八面体 AsF_6 单元,而 SbF_6 及 SbCl_6 (与 $\text{Sb}(\text{OH})_6$ 一样)的盐也已确知。然而,其中的“阳离子”与“配阴离子”之间常常存在较强的剩余作用,因此把它们最好视为无限的三维网状结构。例如,加合物 $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ICl}_3$ (即 ISbCl_8)含有 $\{\text{SbCl}_6\}$ 的变形八面体单元及角折形 $\{\text{ICl}_2\}$ 单元。但是,如图13.11所示,在各单元间还有附加的作用把它们连接成链,其结构介于 $[\text{ICl}_2]^-$

^{17a} E. Shustorovich and P. A. Dobosh, Perturbation theory and “quasi-lone pairs” in main group angular and trigonal pyramidal compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4090—5(1979). B. M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York, 1979, 240 pp.

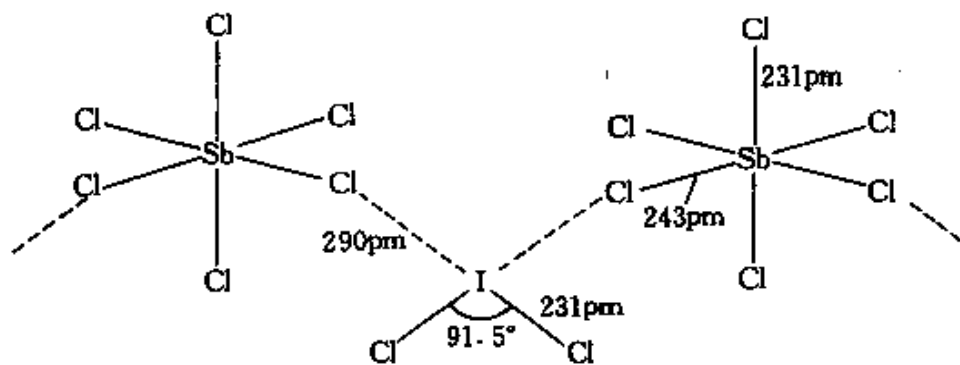


图 13.11 $[\text{SbCl}_6]$ 结构示意图

$[\text{SbCl}_6]$ 及 $[\text{SbCl}_4]^+[\text{ICl}_4]^-$ 之间。这些五卤化物还能与各种氧给予体形成配合物。例如, $[\text{SbCl}_5(\text{OPCl}_3)]$ 及 $[\text{SbF}_5(\text{OSO})]$, 如图13.12所示。大的不可极化的阳离子与多核配阴离子特别容易生成

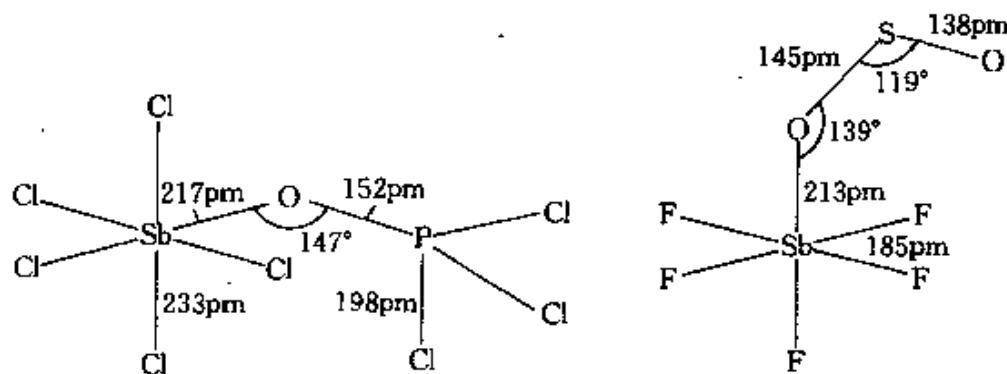


图 13.12 $[\text{SbCl}_5(\text{OPCl}_3)]$ 及 $[\text{SbF}_5(\text{OSO})]$ 的准八面体结构示意图

氟配配合物, 结果有时产生了氟桥。例如, 照射 SbF_5 、 F_2 及 O_2 的混合物, 能产生白色晶体 $\text{O}_2\text{Sb}_2\text{F}_{11}$, 此物可以表达为 $\text{O}_2^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^{16-}$, 它在减压下加热至 110°C 即失去 SbF_5 而生成 $\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$ 。双核阴离子

¹⁸ D. E. Mckee and N. Bartlett Dioxygenyl salts $\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$ and $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^{16-}$ and their convenient laboratory synthesis, *Inorg. Chem.* **12**, 2738—40(1973).

$[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ 如在 $[\text{BrF}_4]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ (§17.2.3) 中一样, 可能含有线性的 $\text{Sb}-\text{F}-\text{Sb}$ 桥。但在 $[\text{XeF}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ 及 $[\text{XeF}_3]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ (§18.3.2) 中桥连角分别减小成 150° 及 155° 。在 1:3 的加合物 $\text{PF}_5 \cdot 3\text{SbF}_5$ 中甚至能产生更高的配位作用, 根据振动光谱上述物质可以表示为 $[\text{PF}_4]^+[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$ ¹⁹。在顺磁性深红色配合物 $[\text{Br}_2]^+[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$ 中存在着同样的阴离子。经 X 射线结晶分析, 确定了上述物质是反式桥连的八面体结构, 如图 13.13 所示²⁰。这个化合物 (熔点 69°C) 由

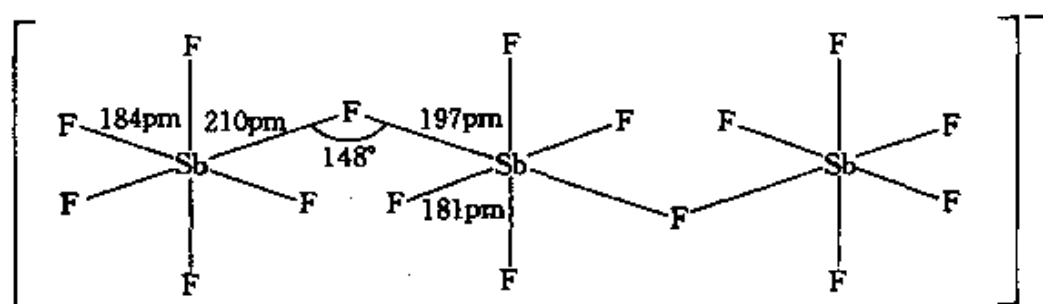


图 13.13 阴离子 $[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$ 的结构

图中表示出了两个 F 桥原子的反式排列, $\text{Sb}-\text{F}_b$ 比 $\text{Sb}-\text{F}_t$ 要显著地长些, 桥长不齐, 超过了标准误差 ($\pm 4\text{pm}$), 桥的平均距离为 203pm , 与 $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ 中桥长 201pm 相接近

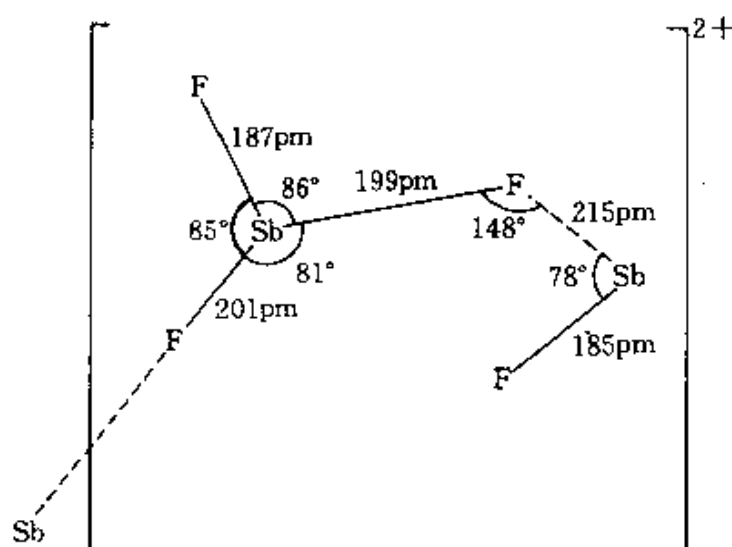
往 Br_2 及 SbF_5 的混合物中加入少量的 BrF_5 来合成。 $\text{AsF}_3 \cdot \text{SbF}_5$ 的结构可视为单分子加合物 $\text{F}_2\text{AsF} \rightarrow \text{SbF}_5$ 也可视为一个离子配合物 $[\text{AsF}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ 。在这两种表述中交替的 As、Sb 单元由另外的 F 桥连接而成无限的网状结构²¹。另一个可以表示为 $6\text{SbF}_3 \cdot 5\text{SbF}_5$ 的混合价态加合物已于最近由 Sb 直接氟化制成。所得化合物 $\text{Sb}_{11}\text{F}_{43}$

¹⁹ G. S. H. Chen and J. Passmore. Preparation and characterization of perfluorophosphonium hexadecafluoroantimonate(V) $[\text{PF}_4]^+[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$. *JCS Chem. Comm.* 1973, 559.

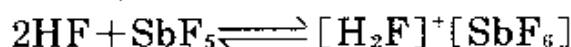
²⁰ A. J. Edwards and G. R. Jones Fluoride crystal structures. Part XVI. Dibromine hexadecafluoroantimonate(V) $[\text{Br}_2]^+[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$. *J. Chem. Soc. A* 1971, 2318—20.

²¹ A. J. Edwards and R. J. C. Sills. Fluoride crystal structures. Part XV. Arsenic trifluoride-antimony pentafluoride. *J. Chem. Soc. A* 1971, 942—5.

是高熔点的白色晶体,它含有多聚链状阳离子 $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{F}_5]_n$ 及 $5n$ 个 $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{F}_6]$ 阴离子²²。1:1加合物 $\text{SbF}_3 \cdot \text{SbF}_5$ 具有准离子型结构 $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{F}_4]^{2+}[\text{Sb}^{\text{V}}\text{F}_6]^{2-}$ 。然而 $[\text{F}_2\text{Sb}-\text{F} \cdots \text{SbF}]^{2+}$ 阳离子的特点是有5种不同的Sb—F距离(185、187、199、201及215pm)如下图所示。它可视为一个 SbF_2^+ 阳离子为 SbF_3 所配位,或者视为一个由F桥连而成的双核阳离子 $[\text{F}_2\text{Sb}-\text{F} \cdots \text{SbF}]^{2+}$,或者视为是无限三维多聚体 $[(\text{SbF}_4)_4]_n$ 中的一部分(当考虑更长的Sb^{III}—F键连接时)^{22a}。



SbF_5 很强的电子对接受能力(Lewis酸性)已用来生产极强的质子给予体(Bronsted酸, §3.4.1)。因此,无水HF在 SbF_5 存在下其酸度显著地增大:

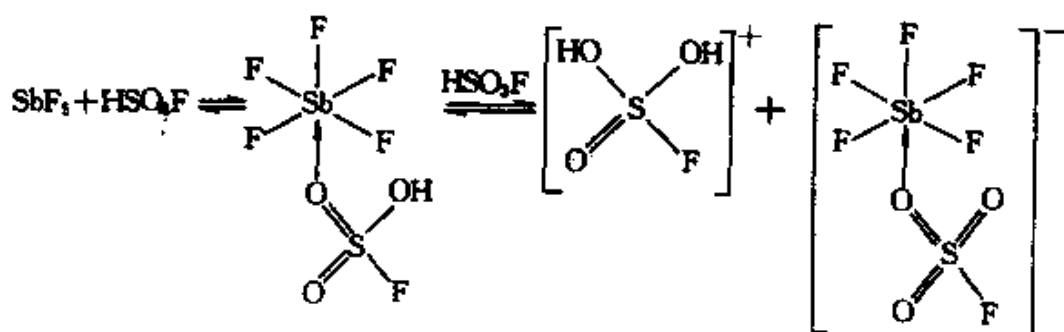


SbF_5 与氟磺酸 HSO_3F (即 HF/SO_3)中一个氧原子相互作用时可以

²² A. J. Edwards and D. R. Slim. Crystal structure of tridecafluorohexa-antimony(III) pentakis[hexafluoroantimonate(V)], *JCS Chem. Comm.* 1974, 178--9.

^{22a} R. J. Gillespie, D. R. Slim, and J. E. Vekris. The crystal structure of the 1:1 adduct of antimony trifluoride and antimony pentafluoride, *JCS Dalton* 1977, 971--4.

产生更强的酸:



在这些溶液中还存在着更多的平衡。当再加入3mol或3mol以上的SO₃时²³，溶液的酸度会得到进一步加强。SbF₅/HSO₃F/nSO₃这样的溶液称为“超酸介质”。它们的确是现时已知的质子给予体中最强的。人们已对它们作了广泛的研究，特别是因为它们能使所有有机物发生剧烈的质子化反应²⁴。

卤氧化物

卤化亚硝酰分子NOX (§11.3.5) 及卤化磷酰POX₃ 分子 (§12.3.4) 是稳定的，在As、Sb、Bi的化学中很难找到几种对应的化合物。已有报导，在盛有As₄O₆及AsF₃的封闭管中于320°C下即反应生成AsOF₃，但未经充分鉴定，仅知道它是一种聚合物。此外，自1834年Liebig首先试图制取AsCl₅以来，140多年过去了，AsCl₅也未能制成。与此相似，AsOCl₃直至1976年也难以合成。AsOCl₃是通过AsCl₃在-78°C的CFCl₃/CH₂Cl₂溶液中经臭氧化作用制成的。它是白色单分子的结晶体，也是堪称含有真正As=O双键的少数几种化合物之一²⁵。AsOCl₃的热稳定性比AsCl₅高(见本节前面)，仅在-25°C下缓慢分解生成As₂O₃Cl₄：



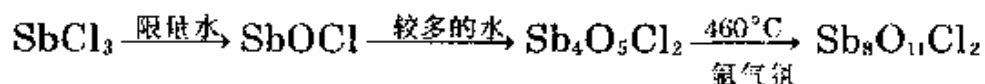
²³ R. J. Gillespie, Fluorosulfuric acid and related superacid media, *Acc. Chem. Res.* 1. 202—9(1968).

²⁴ G. A. Olah, A. M. White, and D. H. O'Brien, Protonated heteroaliphatic compounds, *Chem. Rev.* 70. 561—91(1970).

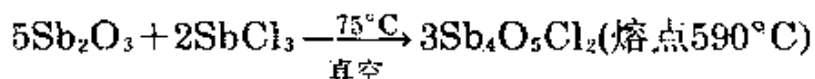
²⁵ K. Seppelt, Arsenic oxide trichloride, AsOCl₃, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 15. 766—7(1976).

$\text{As}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ 是多聚体,所以它与 $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O})\text{Cl}_2$ 的结构是不同的。

将 SbX_3 在控制条件下水解,可以得到 SbOF 及 SbOCl 的聚合固体。在改变条件下可以制得几种其他的氯氧化物。例如:



最近,发明了一种干法制备氯氧化锑的方法²⁵。



产品可以成长为无色的大单晶,适合于作铁电性的研究。化合物 $\text{Sb}_4\text{O}_3(\text{OH})_3\text{Cl}_2$ 及 $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ 也已有报导。 SbOCl 本身含有组成为 $[\text{Sb}_6\text{O}_6\text{Cl}_4]^{2+}$ 的聚合层状结构(Sb 原子经过 O 及 Cl 桥连接起来),层间交织着 Cl^- 离子层。除开聚合物外,也制得了有限的杂环配合物。例如,聚合 $[\text{pyH}]_3[\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_6]$ 在乙醇溶液中部分水解可得

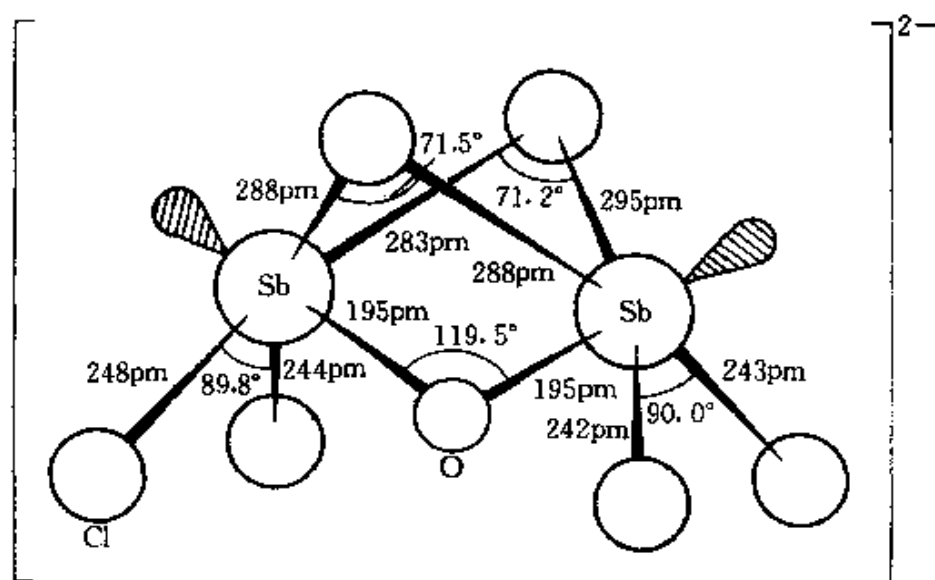


图 13.14 双核阴离子 $[\text{Sb}_2\text{O}_6\text{Cl}_4]^{2-}$ 的结构。图中示出了桥连的氧原子及氯原子以及围绕锑原子的准八面体配位。氧原子位于公用面组成的四方锥的顶点。孤对电子位于 $[\text{SbCl}_6]^-$ 底的下面与氧原子处于反位。 $\text{Sb}-\text{Cl}$ 桥键的距离比端键 $\text{Sb}-\text{Cl}$ 显著要长

²⁵ Ya. P. Kutsenko. Preparation and properties of $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ single crystals, *Kristallografiya* (Engl. transl.)**24**, 349—51(1979).

$[\text{pyH}^+]_2[\text{Sb}_2^{\text{III}}\text{OCl}_6]^{2-}$ ，它的阴离子如图13.14所示²⁶，含有两个准八面体 SbOCl_4 单元，彼此共用一个面 $\{\mu_3 - \text{OCl}_2\}$ ，孤对电子与桥连氧原子是反位的。最近，在蓝黑色二茂铁配合物 $\{[\text{Fe}(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}]\}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ 中得到另一种奇异的多核卤氧化锑阴离子。上述二茂铁配合物是二茂铁 (§25.3.6) 及 SbCl_3 在有氧气存在下的苯溶液中经光解制得的²⁷。这种卤氧化锑阴离子(图13.15)含有两个四方锥的 $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_5]$ 单元，彼此公用一个边，它们通过少有的四重桥连氯原子与另外两个准三角双锥体 $\{\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_3\text{O}\}$ 单元相连。这两个三角双锥体共用一个氧原子及那个奇特的氯原子。这种结构，暗示在前面两个Sb原子底平面之下各含有一孤对电子以及后面两个Sb原子的赤道平面(含O_r及Cl_r)存在着一孤对电子。

本分族元素的氟氧化物还存在另外的有限结构的配阴离子。例如，水合盐 $\text{K}_2[\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Rb}_2[\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均含有如图13.16所示的氧桥双核阴离子 $[\text{F}_5\text{As}-\text{O}-\text{AsF}_5]^{2-}$ ²⁸。无水盐 $\text{Rb}_2[\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O}]$ 含有相似的阴离子，其 $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ 键角为 133° ， $\text{Sb}-\text{F}$ 188pm， $\text{Sb}-\text{O}$ 191pm²⁹。实验式为 CsSbF_4O 的化合物，实际上

²⁶ M. Hall and D. B. Sowerby, Preparation and crystal structure of bis(pyridinium- μ -dichloro- μ -oxo-tetrachlorodiantimonate (III): a discrete antimony(III) oxychloro anion. *JCS Chem. Comm.* 1979, 1134—5.

²⁷ A. L. Rheingold, A. G. Lanclers, P. Dahlstrom, and J. Zubieta, Novel antimony cluster displaying a quadruply bridging chloride. X-ray crystal structure of $\{[\text{Fe}(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}]\}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, *JCS Chem. Comm.* 1979, 143—4.

²⁸ W. Haase, The crystal structure of dirubidium- and dipotassium- μ -oxo-bis(pentafluorodiarsenate) monohydrate. $\text{M}_2[\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Acta Cryst.* **B30**, 1722—7(1974).

²⁹ W. Haase, Dirubidium- μ -oxo-bis(pentafluoroantimonate). *Acta Cryst.* **B30**, 2508—10 (1974).

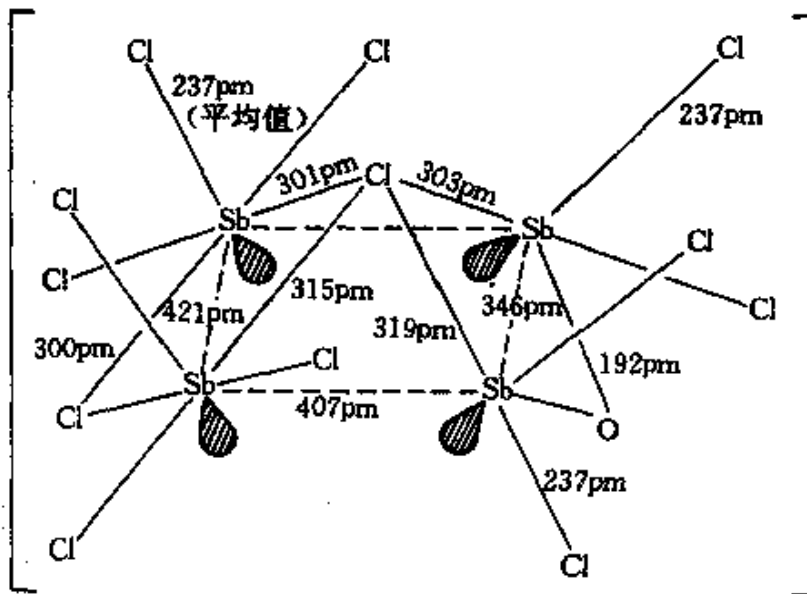


图 13.15 配阴离子 $[\text{Sb}_4\text{Cl}_{12}\text{O}]^{2-}$ 结构示意图, 图中示出了Sb的两种不同配位的几何形状以及奇特的四重桥连的Cl原子

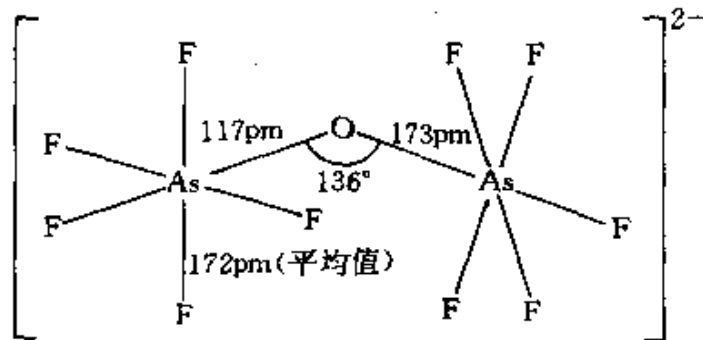


图 13.16 $\text{M}_2[\text{As}_2\text{F}_8\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中阴离子结构的示意图

在船形结构中是含有六元杂环阴离子的三聚体, 即 $\text{Cs}_3[\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3]$ ³⁰; 然而相应的砷化合物³¹是二聚阴离子 $[\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2]^{2-}$ (图13.17)。这两

³⁰ W. Haase, Structure of tricaesium-cyclo-tri- μ -oxo-tris(tetrafluoroantimonate). $\text{Cs}_3[\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3]$, *Acta Cryst.* **B30**, 2465—9(1974).

³¹ W. Haase, The crystal and molecular structure of dicaesium-octafluoro-bis(μ -oxodiarsenate), $\text{Cs}_2[\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2]$, and a three-dimensional refinement of the structures of $\text{K}_2[\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2]$ and $\text{Rb}_2[\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2]$, *Chem. Ber.* **107**, 1009—18(1974).

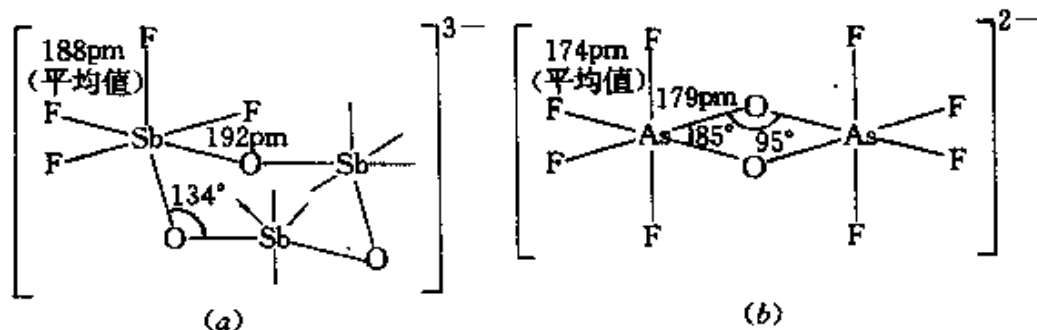


图 13.17 (a) 三聚阴离子 $[\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3]^{3-}$ 结构示意图.
(b) 二聚阴离子 $[\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2]^{2-}$ 结构示意图

种情况下, VB族元素都是由4F及2O以顺位方式作八面体配位的。

卤氧化铋 BiOX 是用三卤化铋部分水解(例如 BiX_3 的HX浓溶液稀释)即可形成的不溶沉淀。 BiOF 及 BiOCl 也可在空气中加热相应 BiX_3 制得。 BiOI 为砖红色,在 300°C 以上即可分解。其余三种 BiOX 均为白色,都具有配合物的层状结构¹⁷。将 BiOCl 或 BiOBr 加热至 600°C 以上即形成组成为 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{X}_{10}$ 的卤氧化铋,此物就是将 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{36}(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ 中5个O原子换成了10个X原子。

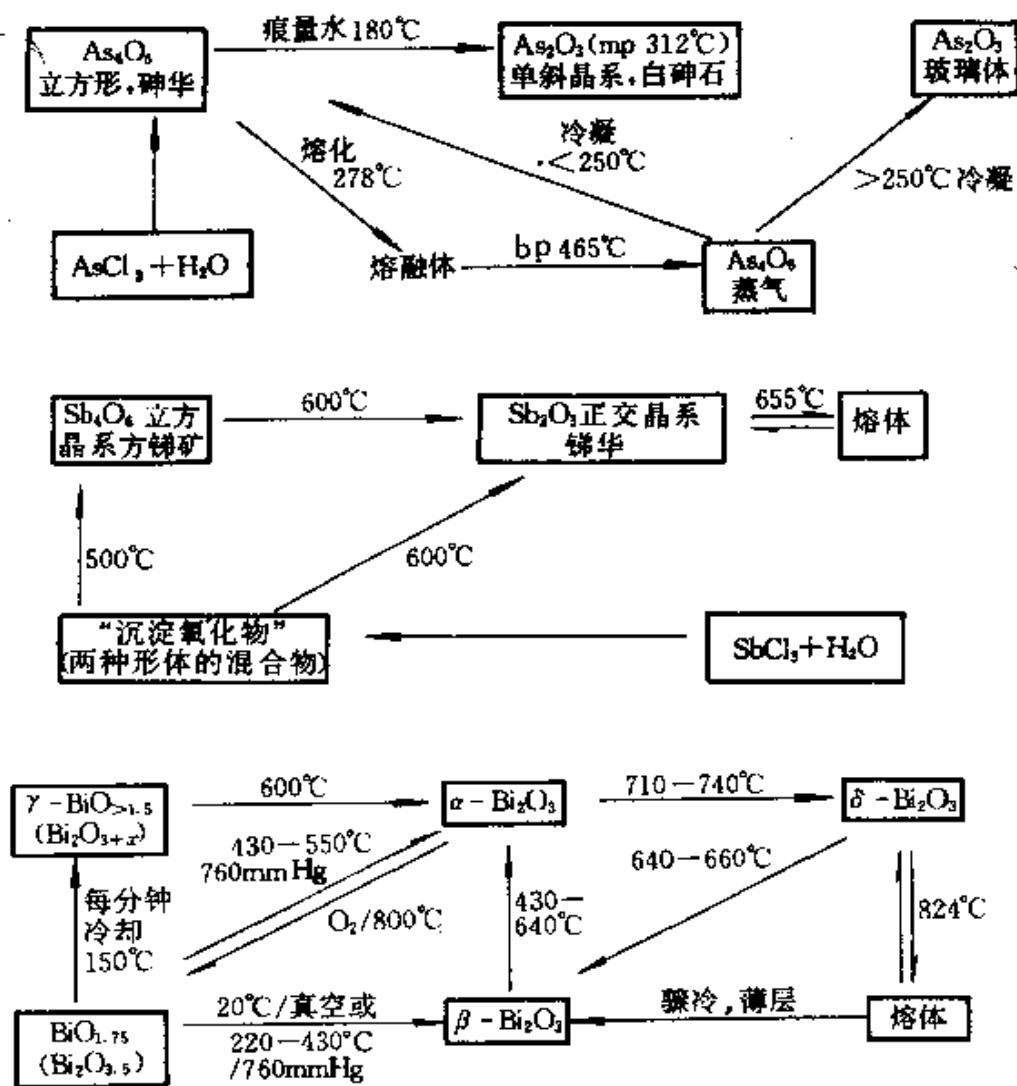
13.3.4 氧化物及含氧化合物

As_2O_3 的两性以及As、Sb、Bi的几种氧化物和含氧酸性质的变化趋势已在§13.2.3简要的提到。因为碱性按 $\text{As} < \text{Sb} < \text{Bi}$ 顺序有增大的趋势,而酸性按 $\text{M}^{\text{III}} < \text{M}^{\text{V}}$ 有增大的趋势,加之有些氧化物难于从它们的水合物中分离,所以习惯上人们并不把它们的氧化物、水合氧化物、氢氧化物、酸、含氧酸盐、多酸盐以及混合氧化物分开加以说明。因此在本节讨论中涉及所有这些类型的化合物,最先讨论 M^{III} 的化合物,其次是中间系统 $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{V}}$,最后讨论 M^{V} 的含氧化合物。

M^{III} 的含氧化合物

三氧化二砷 As_2O_3 是砷的最重要的化合物(§13.2.1的专栏)。它的制法是:(a) 在空气中燃烧砷,(b) 水解 AsCl_3 , (c) 工业

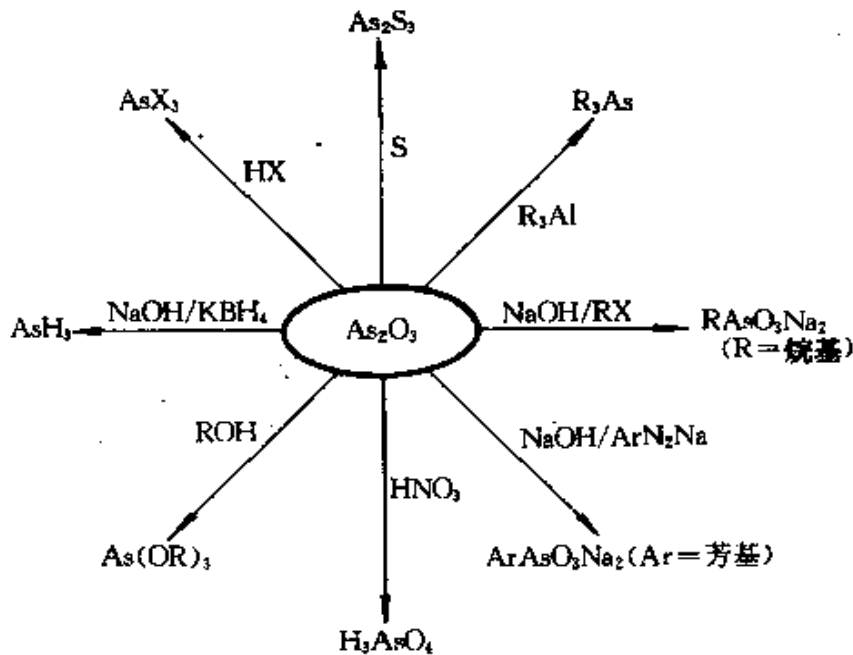
上是灼烧硫化物矿如砷黄铁矿 FeAsS 、 Sb_2O_3 和 Bi_2O_3 的制法与此相似。所有三种氧化物都存在着几种变体, 如附加图所示⁶。在气相中 As_2O_3 以 As_4O_6 形式存在, 与 P_4O_6 (图12.9) 结构相同。这种结构单元也存在于它的立方晶形之中。800°C 以上的蒸气中, As_4O_6 部分地离解成平衡态, 其中含 As_4O_6 及 As_2O_3 两种分子。而 As_2O_3 较为不易挥发的单斜晶形具有由棱锥形 $\{\text{AsO}_3\}$ 单元(共用一个O原子)组成的片状结构。从分子态 As_4O_6 单元转变成多聚形的 As_2O_3 , 其密度由 3.81 变为 $4.23\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 增加了 8.7% 。由立方形分子态 Sb_4O_6 变为多聚体 Sb_2O_3 , 其密度由 5.20 变为 $5.79\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 增加了 11.3% 。



M_2O_3 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) 的多型体

Bi_2O_3 中的结构关系更为复杂,在室温下稳定的形态是单斜型 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$,它具有多聚体的层状结构,其特征是:在准八面体的结构单元 $\{\text{BiO}_5\}$ 中含有变形的五配位的Bi。717°C以上它转变为立方晶系的 δ -型,具有带缺陷的氟化钙型结构(CaF_2 ,图5.2)其中有任意分配的氧空穴,即 $[\text{Bi}_2\text{O}_3\Box]$ 。 β -型及某些富氧型(其中有些空位填充了 O^{2-} 离子,伴随有某些 Bi^{III} 变为 Bi^{V} 的氧化作用)则与 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的结构有关。也存在许多双氧化物 $p\text{MO}_n \cdot q\text{Bi}_2\text{O}_3$,如 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (即 $\text{GeO}_2 \cdot 6\text{Bi}_2\text{O}_3$)。当 Bi_2O_3 与Ca、Sr、Ba、Cd及Pb的氧化物共熔时,也能制得另外一些混合氧化物。这些氧化物中,如卤氧化物一样,具有 $(\text{BiO})_n$ 层状结构,层中交织着 M^{II} 的阳离子。

氧化物 M_2O_3 在习惯上是合成其他许多As、Sb、Bi化合物的原料。 As_2O_3 的一些反应示于下图。 Sb_2O_3 的反应与此相似;只有 Bi_2O_3 比较偏碱性,它不溶于碱性水溶液而溶于酸生成 Bi^{III} 的盐。

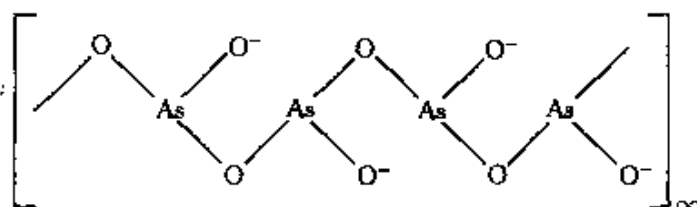


As_2O_3 的一些反应

As_2O_3 在水中的溶解度及存在的物种与溶液的pH值关系极大。在25°C的纯水中溶解度为2.16g/100g水,在盐酸稀溶液中,溶解度递减,至 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液中溶解度最小,为1.56g/100g水,以

后溶解度又增大。这大概是因为形成了含氯配合物。在中性及酸性溶液中,主要物种可能是棱锥形的“亚砷酸” $\text{As}(\text{OH})_3$,然而这一化合物并没有从溶液中或其他的途径分离出来(与碳酸对比,§8.6)。在碱性溶液中,溶解度显著变大,光谱数据表明,其中存在着 $[\text{AsO}(\text{OH})_2]^-$ 、 $[\text{AsO}_2(\text{OH})]^{2-}$ 及 $[\text{AsO}_3]^{3-}$ 等阴离子,相应于 H_3AsO_3 的一系列去质子过程,一级离解常数 25°C 时为 $K_a = [\text{AsO}(\text{OH})_2]^- [\text{H}^+] / [\text{H}_3\text{AsO}_3] \approx 6 \times 10^{-10}$, $\text{p}K_a = 9.2$ 。因此正亚砷酸是一个非常弱的酸。(如Pauling规则所预期的一样,§3.4.1),与硼酸(§6.8.1)的强度相类似。“砷酸”的碱式离解更弱, $K_b = [\text{As}(\text{OH})_2]^{+} [\text{OH}^-] / [\text{As}(\text{OH})_3] \approx 10^{-14}$ 。以前认为在溶液中存在的其他物种,如单分子的偏砷酸 HAsO_2 即 $\text{AsO}(\text{OH})$ (正亚砷酸失去一水分子)及六羟基砷酸 $\text{H}_3[\text{As}(\text{OH})_6]$ 或其水合物等,现在看来并没有存在的证据。

碱金属的亚砷酸盐非常易溶于水,碱土金属的亚砷酸盐溶解度较差,而重金属的盐事实上不溶解。实际上制得的许多盐都是偏亚砷酸盐,例如 NaAsO_2 ,它具有多聚链状阴离子。它是由棱锥形的 $\{\text{AsO}_3\}$ 单元以一角相连接并共用着 Na^+ 离子:



微溶的黄色 Ag_3AsO_3 是正亚砷酸盐的一个例子。亚砷酸铜(II)以前用作一种良好的绿色涂料,例如巴黎绿(它是醋酸亚砷酸的铜盐 $\text{Cu}_2(\text{MeCO}_2)(\text{AsO}_3)$),以及Scheele绿(它是亚砷酸氢铜 CuHAsO_3 或者其脱水物 $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_5$)。

亚锑酸及其盐未见详细的描述,但已知有几种偏亚锑酸盐及多聚亚锑酸盐,例如 NaSbO_2 , $\text{NaSb}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$ 。氧化锑本身广泛地用作阻燃剂,在纤维、纸张、涂料、塑料、环氧树脂、粘合剂、橡胶等工业中应用。其工业应用的规模可从美国的统计表中加

以估计：美国年消耗 Sb_2O_3 约为10 000吨。

铋的相应化合物 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 是明显的碱性而不是酸性的。它易溶于酸生成 Bi^{3+} 离子的溶液，但当pH值升高时即导致生成氧基盐的沉淀。在生成沉淀之前，可以鉴定出溶液中含有多聚的含氧阳离子。在过氯酸盐溶液中，此阳离子应表述为 $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ 。它与 $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ 相似，在八面体的顶角上有6个Bi原子，在12个棱边上各有一个OH桥连基(图13.18)。Bi—O的最短距离为233pm，而无键的Bi…Bi间距离为370pm(在金属铋中为307及353pm)。与此相反，在 $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$ 中的金属原子分布成为双帽的四面体，中心四面体的正中有一个O原子，而OH基则位于载帽四面体的面上(图10.12)。

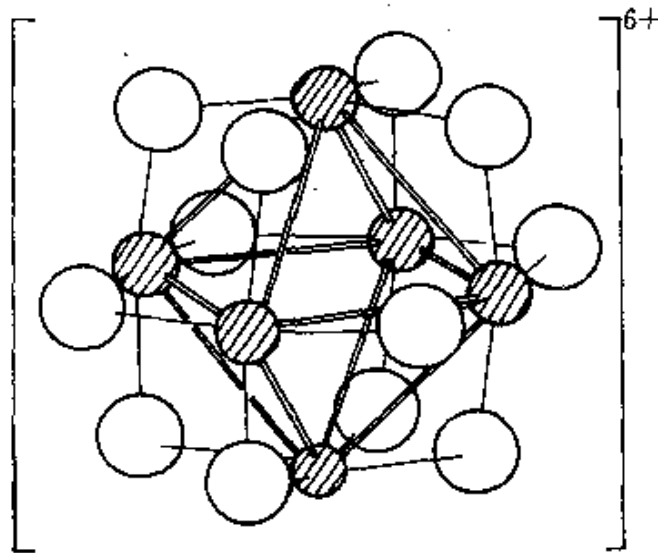


图 13.18 由过氯酸盐水溶液水解而得的 $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ 的桥氧结构

混合价态的氧化物

人们早已知道有中等抗磁性的氧化物—— α - Sb_2O_4 (即 $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_4$)，是由一种黄色的正交晶系的大块矿石——黄锑矿被粉碎研细而成。最近人们又辨认出了单斜晶系的 β 型 Sb_2O_4 。 α - Sb_2O_4 也可由干燥空气中加热 Sb_2O_3 至460—540°C而制得。它在空气或氧气中继续加热至1130°C即得 β - Sb_2O_4 。两种形式的 Sb_2O_4 结构

相似, 其中具有相等的 Sb^{III} 及 Sb^{V} 。 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 与 SbNbO_4 及 SbTaO_4 的结构相同; 含有波纹状的平面, 其中含有略变形的八面体 $\{\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_6\}$ 单元, 共用了它们全部顶点(如 K_2NiF_4 中的平面层)。 Sb^{III} 位于层与层间不规则的棱锥体上的位置, 它是四重配合的, 所有四个氧原子都在 Sb^{III} 原子的同一侧; 将 Sb_2O_4 进一步氧化成 Sb_2O_5 未能获得成功(见下), 富氧的 $\text{Bi}_2\text{O}_{3+x}$ 在本节前面已述及。

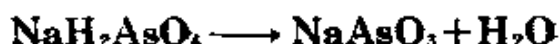
M^{V} 的含氧化合物

氧化砷(V) As_2O_5 是很早便知道的一种氧化物, 但其结构分析直到最近才完成, 因为它的热稳定性很低, 容易水解并且难于长成单晶。现在知道它内部含有等数目的 $\{\text{AsO}_6\}$ 八面体和 $\{\text{AsO}_4\}$ 的正四面体, 完全以共用角的方式连接, 形成横向交联的股线构成了管状孔穴(与图24.2中 ReO_3 八面体共用角的情况对比, 并与§9.3.4 SiO_2 正四面体对比)¹²。这种结构说明了这种化合物何以难于结晶, 也说明了只有一半的As原子能为Sb(六配位)及P(四配位)所置换。 As_2O_5 可由砷或 As_2O_3 与 O_2 在压力下加热制取, 也可由结晶 H_3AsO_4 在 200°C 左右脱水来制取, 此物能潮解, 易溶于水中(20°C 230g/100g水)。 As_2O_5 受热时很不稳定, 接近其熔点温度(约 300°C)即失去 O_2 , 它也是强氧化剂(能自 HCl 释放出 Cl_2)。

砷酸 H_3AsO_4 可于水溶液中用浓 HNO_3 氧化 As_2O_3 来制取, 或者将 As_2O_5 溶于水制取, 在 30°C 以上结晶可得 $2\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (对比表12.10, 磷酸的半水合物), 若在 100°C 或 100°C 以上结晶, 由于失水而成 $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3}\text{H}_2\text{O}$, 是带状的多聚物 $(\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10})_n$, 所有这些物质都是强的氢键键合的。砷酸与磷酸一样(§12.3.6)是三元酸, 在 25°C , $\text{p}K_1$ 为2.2, $\text{p}K_2$ 为6.9, $\text{p}K_3$ 为11.5。 $\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2\text{AsO}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$)是强电介质(§3.5.1, 铁磁晶体)相应的钠盐容易失水而成

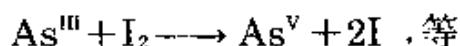
¹² M. Jansen, The crystal structure of As_2O_5 , *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 16, 214(1977).

为偏砷酸盐 $\text{NaAs}^{\text{V}}\text{O}_3$:

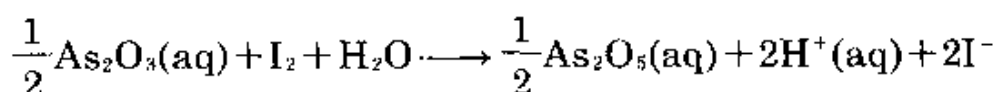


NaAsO_3 具有无限排列的多聚链状阴离子,与透辉石(§9.3.5,图12.16)中一样。但具有三聚的重复单元。 LiAsO_3 也是一样,但它具有二聚的重复单元。然而 $\beta\text{-KAsO}_3$ 似乎具有三聚的环状阴离子 $\text{As}_3\text{O}_9^{3-}$,与环状三聚偏磷酸盐相似。因此,砷酸盐与磷酸盐之间具有一定结构上的相似性。虽然砷酸盐链接的趋势较小。 $[\text{AsO}_4]$ 四面体单元与 $[\text{PO}_4]$ 相似,在几种杂多酸阴离子中(§23.3.3)也能形成中心单元。

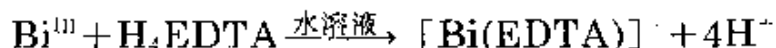
砷酸盐与磷酸盐间的显著差别是前者有较明显的氧化趋势,这可以从图13.19第V族元素的氧化态图清楚地看出,此图汇集了大量有关的资料。 Sb 与 As 十分相似。而 $\text{Bi}^{\text{V}} - \text{Bi}^{\text{III}}$ 是较强的氧化性电对,实际上它能氧化水而产生氧(从图13.19可以看出)。从图也能清楚地看出, As 、 Sb 、 Bi 的+3氧化态在溶液中不会产生歧化反应,这些元素本身也不与水反应,因此它们与碱也无反应,相比之下, P 能与碱作用生成磷及次亚磷酸盐(表12.7),此氧化还原反应在 As 、 Sb 的容量分析方法中很有用。例如, As^{III} 在溶液中能为 I_2 、溴酸钾、碘酸钾、高锰酸钾定量地氧化。这类反应形式上能表示如下:



在酸性缓冲溶液为硼砂-硼酸或 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$ (§12.3.6)之时,有反应为:



这个反应对 Bi^{III} 是不适用的,但 Bi^{III} 能方便地用四醋酸乙基二氨或类似的络合剂以络合滴定法测定它:



用 SbCl_5 在氨的水溶液中进行水解,将产物于 275°C 去水,即得黄白色粉末状的氧化铋(V),它的化学组成不定,未能很好地加以描述,铋酸盐普遍的特征是具有准八面体的 $\{\text{SbO}_6\}$ 单元,但经常

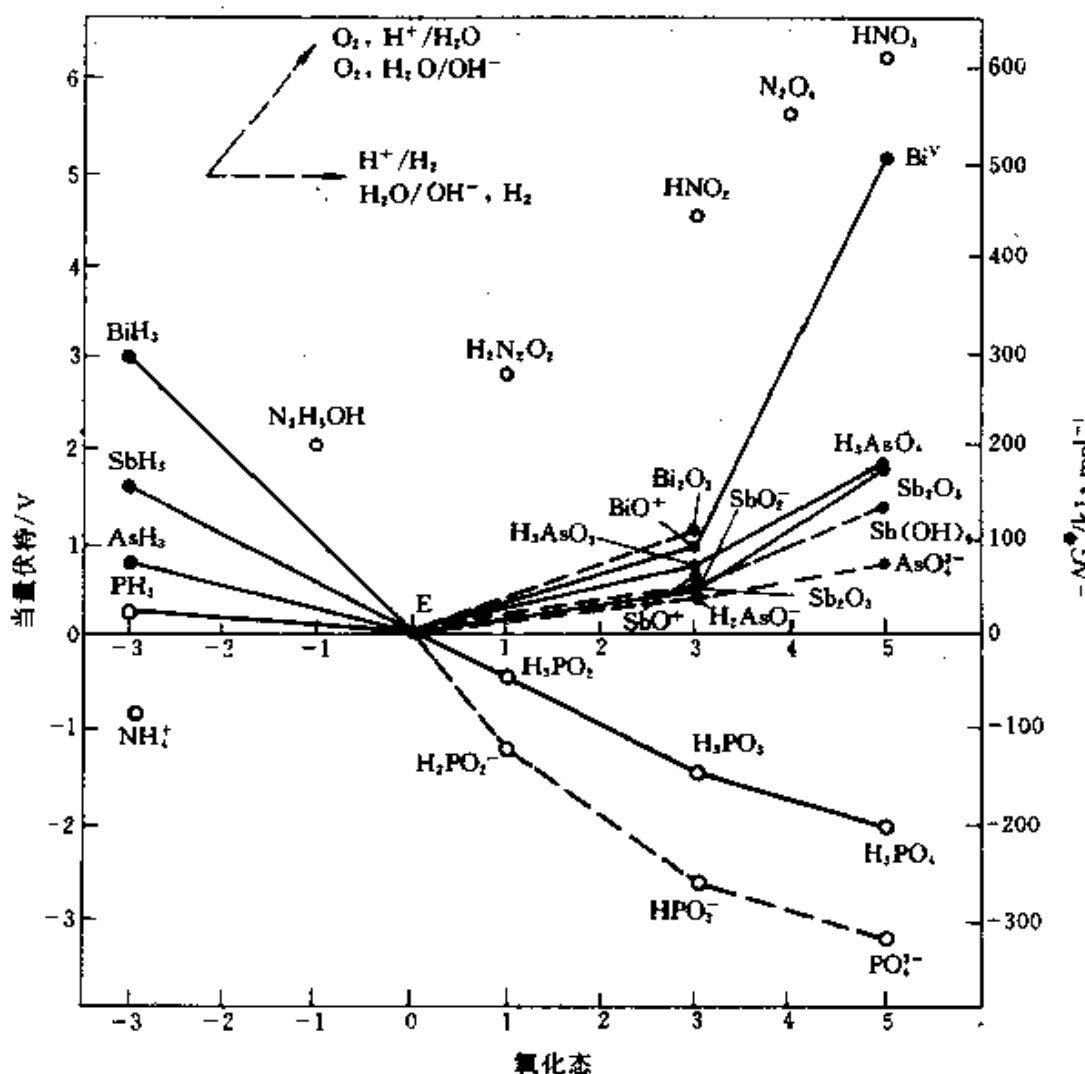


图 13.19. As, Sb, Bi在碱性及酸性溶液的氧化态图.
选择了部分有关N, P的数据以资比较

以共角、共边或共面进行聚合。结构上已经清楚的Sb(V)化合物有： $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ 、 LiSbO_3 （共边）， Li_3SbO_4 （有分离的菱形物 $\{\text{Sb}_3\text{O}_{16}\}^{12}$ ，具有NaCl的超结构）， NaSbO_3 （钛铁矿型§21.3.2）， MgSb_2O_6 （三重金红石型，图21.2）， AlSbO_4 （金红石型， 2MO_2 具有不规则排列）及 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_6$ （有缺陷的尖晶石型，即 $3\text{AB}_2\text{O}_4$ ，图7.16）。

氧化铋(V)及铋酸盐尚未能很好地被确认。在 Bi^{III} 的碱性溶液中，加入强氧化剂，能生成棕色或黑色的沉淀。此物可能是不纯的高级氧化物。在氧气中加热 Na_2O 、 Bi_2O_3 可以制得 $\text{NaBi}^{\text{V}}\text{O}_3$ 。碱金

属及碱土金属的这些砷酸盐虽然常常未能仔细加以描述,但它们在酸性溶液中能作强氧化剂使用。例如,钢铁中的锰能被它直接氧化成高锰酸根,然后用比色法定量测定其浓度。

13.3.5 硫化物及相关的化合物

虽然,黄色矿物雌黄(As_2S_3)及桔红色矿物雄黄(As_4S_4)都有古老的历史(§13.1),但直到最近几十年,才出现关于大量砷的硫化物结构关系的描述。 As_2S_3 与 As_2O_3 相同,具有层状结构(§13.3.4)。两个砷原子与三个硫原子键合成三角锥形,As—S距离为224pm, S—As—S角为 99° 。将 As_2O_3 与硫共热或者通 H_2S 于 As_2O_3 的酸性溶液,均可制得 As_2S_3 。它很易升华,即使低于它的熔点温度(320°C)也能升华。其蒸气经电子衍射研究,含有 As_4O_6 分子,与 P_4O_6 (图12.9)结构相同。它的结构可以认为是 As_4 四面体衍生而来:在每一个边上安置一个S桥,这样就把As…As的距离扩张到非键的长度,约为290pm。若不是六个As—S—As桥而是3、4或5个,如图13.20,即得 As_4S_3 、 As_4S_4 (有两个异构体)及 As_4S_5 。 As_4S_3 分子似乎与 P_4S_3 (图12.10)及 P_4Se_3 结构相同。 As_4S_3 的桔黄色矿物以 α -型及 β -型两种形态的双晶形物质存在(“双型”这个词字面上是A. Scacchi于1849年在意大利的火山坑问题上最早使用的)。这两种型式的差别仅仅在于分子单位的排列不同³³。将As、S按所需比例混合后加热,即可制得 As_4S_3 。产物用升华法提纯。 β -型是在室温下稳定的变体,而 α -型则在 130°C 以上稳定。在最近合成的等电子簇状阳离子 As_3S_4^+ (黄色)及 As_3Se_4^+ (桔黄)^{33a}及等电子的阴离子簇 P_3S_4^- 、 As_3S_4^- 及 Sb_3S_4^- (§13.3.6)都具有相同的分子形式。

³³ H. J. Whitfield, The crystal structure of tetra-arsenic trisulfide, *J. Chem. Soc. (A)*1970, 1800—3; Crystal structure of the β -form of tetra-arsenic trisulfide, *ibid.* 1973, 1737—8.

^{33a} B. H. Christian, R. J. Gillespie, and J. F. Sawyer. Preparation, X-ray crystal structures, and vibrational spectra of some salts of the As_3S_4^+ and As_3Se_4^+ cations. *Inorg. Chem.* 20, 3410—20(1981).

As_4S_4 分子有两种可能的几何异构体, 根据两个 $\text{As}-\text{As}$ 键是斜交或是相邻而定, 如图 13.20 所示. 对于 $\text{As}-\text{As}$ 键斜交的雄黄(熔

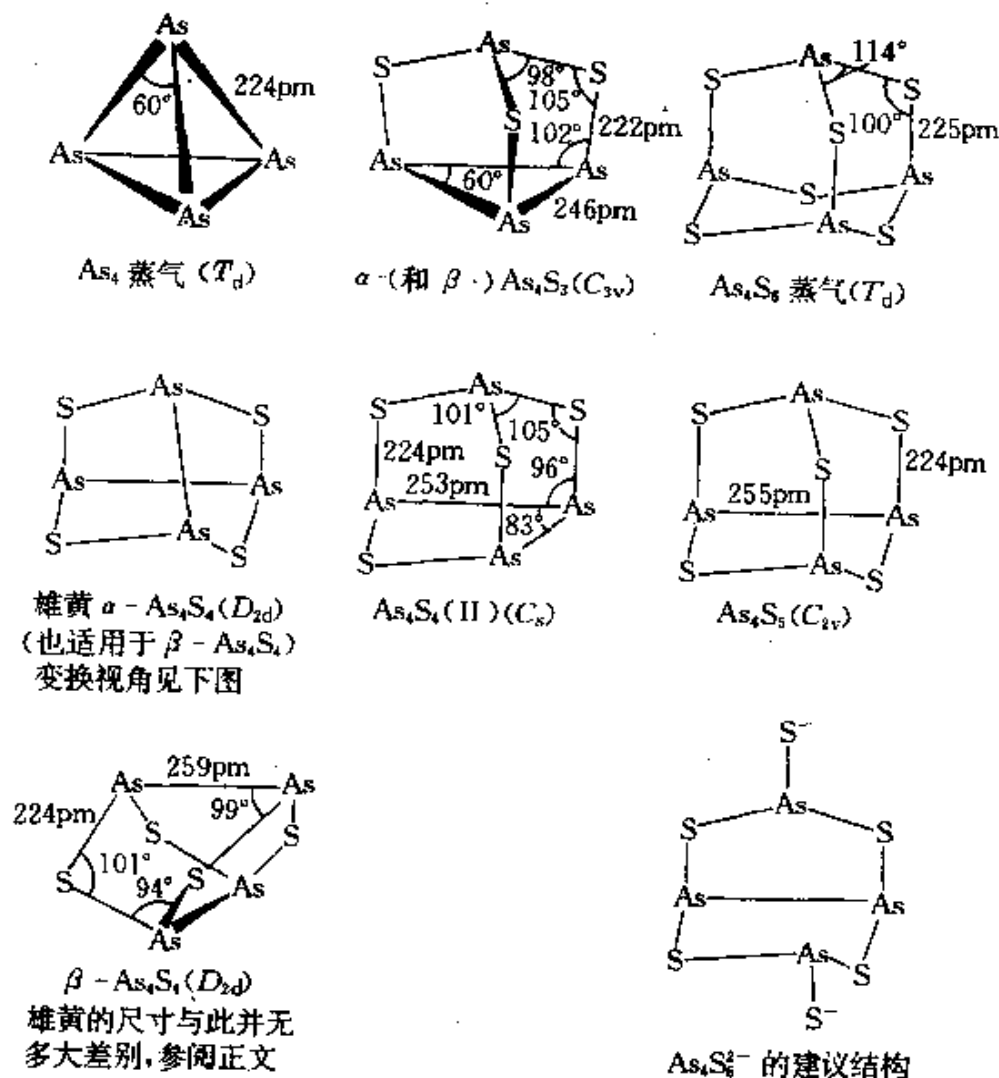


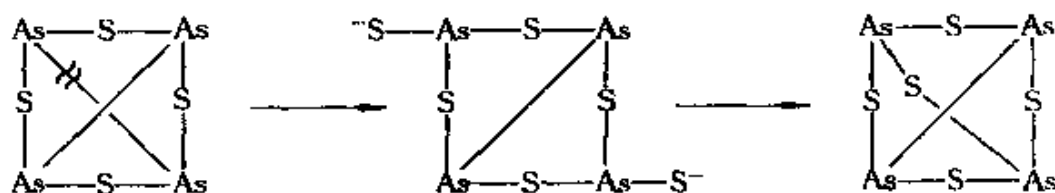
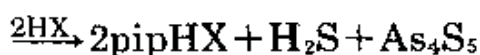
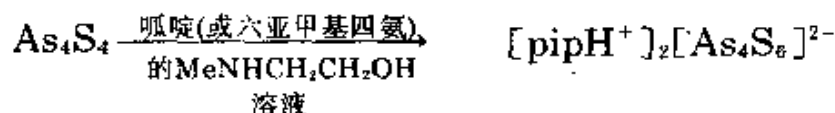
图 13.20 砷的一些硫化物的分子结构
(强调 S 与 As_4 四面体的关系, 点群的对称性注于括号内)

点 307°C) 采取更对称的 D_{2d} 形式. 另一方面根据晶体中分子的堆积方式可以形成 α -型和 β -型³⁴. 除开 4 个 As 原子按四面体排列之

³⁴ E. J. Porter and G. M. Sheldrick, The crystal structure of a new crystalline modification of As_4S_4 , *JCS Dalton* 1972, 1347-9.

外, 4个S原子几乎是同平面的, 这方面恰好与 N_4S_4 (§15.2.7) 所采取的 D_{2d} 结构相反: 4个S原子构成四面体, 4个N原子则共一个正方形平面. 将 As_4S_4 与 S_8 (图15.7)相比较也是有益的. 每个硫原子有两个未配对的电子可用于成键, 而每个砷原子则有3个未配对电子. As_4S_4 于是有4个额外的价电子可用于成键, 它们形成两个跨环的As—As键. 第二个分子异构体 As_4S_4 (II)的结构是最近才得到说明³⁵的. 它类似于 P_4S_4 (图12.10)的几何异构体. 它是由等原子数的As及S相混合加热至500—600°C, 然后将熔体迅速冷却至室温, 再在 CS_2 中重结晶所得到的片状黄红色晶体.

当用 As_4S_3 在S的 CS_2 溶液加热以制取 As_4S_4 时, 偶尔能得到较少的针状桔红色晶体 As_4S_5 . 它的结构³⁶(见图13.20)与 P_4S_5 及 P_4Se_5 (图12.10)不同, 仅有一个As—As键, 而且没有环外的硫族元素 $As=S$, 这就进一步说明了As不容易氧化成 As^{III} 以外的状态. 这个化合物(As_4S_5)也能由 $As_4S_6^{2-}$ 阴离子的杂环劈裂来制取. 这个阴离子本身可以由雄黄的一个As—As键的劈裂而制得. 它的结构可能如图13.20所示, 这种结构肯定能说明观察到的如下系列反应³⁷:



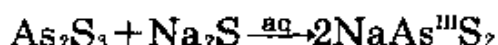
³⁵ A. Kutoglu, Preparation and crystal structure of a new isomeric form of As_4S_4 , *Z. anorg. Chem.* **419**, 176—84(1976).

³⁶ H. J. Whitfield, Crystal and molecular structure of tetra-arsenic pentasulfide, *JCS Dalton* 1973, 1740—2.

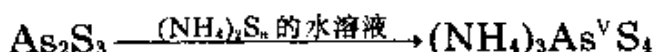
³⁷ W. Lauer, M. Becke—Goehring, and K. Sommer, Studies on realgar. Part II, *Z. anorg. Chem.* **371**, 193—200 (1969).

As_2S_5 的结构尚不知道。据说在冰冷的砷酸盐的浓盐酸溶液中通入 H_2S 的急气流,可以形成 As_2S_5 的黄色固体;如果在室温下较慢地通入 H_2S ,将使砷酸还原为亚砷酸盐,结果产生 As_2S_3 沉淀。 As_2S_5 在空气中加热到 95°C 以上,即分解生成 As_2S_3 及硫。

砷的各种硫化物的反应不需要什么进一步的解释。 As_2S_3 在空气中加热燃烧即生成 As_2O_3 及 SO_2 。氯能将 As_2S_3 转变为 AsCl_3 及 S_2Cl_2 。 As_2S_3 不溶于水,易溶于碱的溶液或碱金属硫化物的溶液生成硫代亚砷酸盐:



重新酸化,又能定量地将 As_2S_3 沉淀。在碱金属或铵的多硫化物中, As_2S_3 能生成硫代砷酸盐:

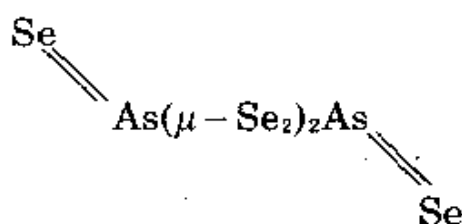


产物非常难溶,即使在热的浓 HCl 中也难溶解。当 As_2S_3 用沸腾的碳酸钠溶液处理时,它转变成 As_4S_4 ; As_4S_4 也可用熔融 As_2O_3 及硫,或者在工业上用加热黄铁矿与黄砷矿的方法来制取。 As_4S_4 几乎不与水作用,能在 Cl_2 中燃烧。由于它与 KNO_3 共热时,产生强烈的火焰,在焰火制造中有应用。 As_4S_4 在 550°C 以上开始可逆地分解, 1000°C 时其分子量相当于 As_2S_2 。(结构未知)。

砷的硒化物已知有三种: As_2Se_3 、 As_4Se_3 及 As_4Se_4 。每一种硒化物的制备都是:将元素按比例混合加热至 500°C ,随后在 $220\text{--}280^\circ\text{C}$ 焖火处理。 As_2Se_3 是一种稳定的棕色半导性的玻璃态物质,将其在 280°C 焖火处理可得到结晶体。此物与 As_2S_3 、 $\alpha\text{-As}_4\text{Se}_3$ 是同晶形,于 380°C 熔化,可形成细的暗红色晶体,与 $\alpha\text{-As}_4\text{S}_3(\text{C}_{3v})$ 同晶形。还有一种浅色的 $\beta\text{-As}_2\text{Se}_3$,肯定是含有与上述相同的分子单元³⁸。与此相似, As_4Se_4 与 $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ 是同晶形

³⁸ T. J. Bastow and H. J. Whitfield, Crystal data and nuclear quadrupole resonance spectra of tetra-arsenic triselenide, *JCS Dalton* 1977, 959—61.

的,在这两种分子中的As—As键非常相近(分别为257及259pm³⁹)。分子的其他结构参数是:As—Se(平均)239pm, Se—As—Se角95°, As—Se—As角97°, As—As—Se角102°(与图13.20对比)。上面已经提到阳离子簇As₃Se₁⁺, 杂环阴离子As₂Se₆²⁻是最近才作为黄色的[Na(crypt)]⁺盐分离出来^{37a}。阴离子As₂Se₆²⁻在链形结构中含有六元杂环的{As₂Se₄}，而每一个As原子还带一个环外Se原子,从而完整地给出C_{2n}的对称结构,即:



Sb及Bi的硫族元素化合物也容易由元素在500—900°C直接反应制成。它们常呈复合的带状或层状晶格结构,由于它们有半导体性质,人们对其研究较多。n-型及p-型材料都可采用适当掺杂 (§7.3.6, §9.2.3)来制得。化合物M₂X₃的本征禁带宽度对同一硫族元素来说,按As>Sb>Bi顺序递减;对同一VB族元素来说,则是按S>Se>Te顺序递减。这些高度显色的化合物的一些典型性质,汇列于表13.10。不过应当指出:熔点、密度以及颜色常常决定于晶体形式及纯度。Sb、Bi的硒化物具有很大的热电效应,故在固态致冷器中有其用途⁶。Sb₂S₃存在于黑色或钢灰色矿物锑华之中,工业上以中等规模生产,应用于安全火柴工业,军事上的弹药、爆炸物及烟火剂,以及用于宝石色玻璃的生产。它与氧化剂一同加热会产生剧烈的作用,但是由于它的阻燃性,也可用于涂料、塑料如聚乙烯、

^{37a} C. H. E. Belin and M. M. Charbonnel, Heteroatomic polyanions of post transition elements. Synthesis and structure of a salt containing the diarsenichexaselenate(2-)anion, As₂Se₆²⁻, *Inorg. Chem.* **21**, 2504—6 (1982).

³⁹ T. J. Bastow and H. J. Whitfield, Crystal structure of tetraarsenic tetraselenide, *JCS Dalton* 1973, 1739—40.

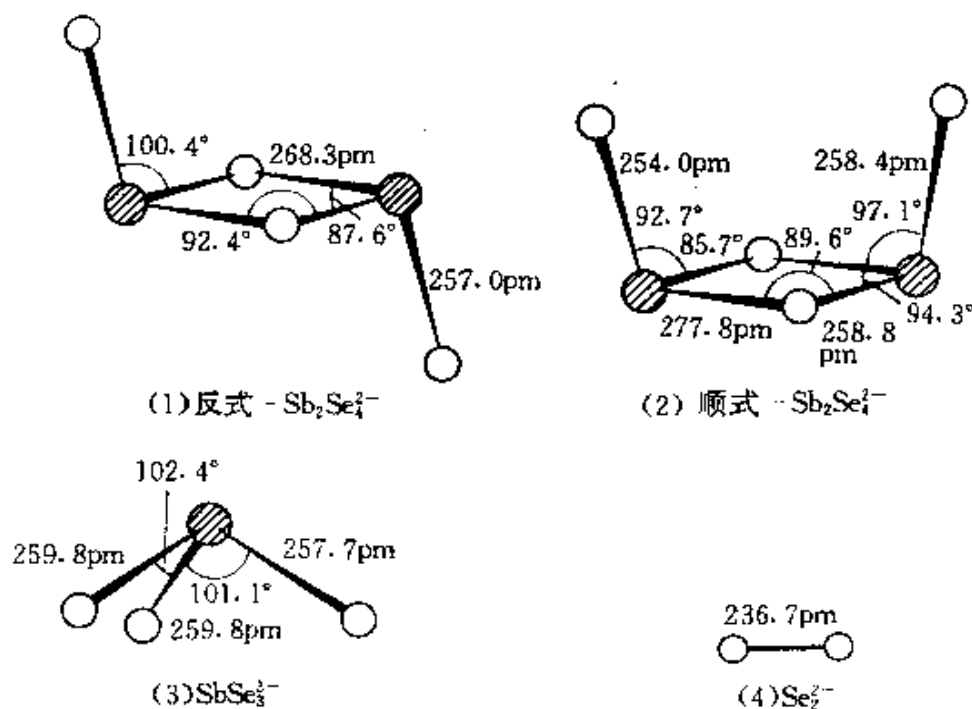
聚氯乙烯等之中。金黄色和深红色的硫化锑(它由 Sb_2S_3 、 Sb_2S_4 及 SbOS_3 的混合物组成)在塑料和橡胶中也用作阻燃颜料。一种很少描述的高硫化物,有时称为 Sb_2S_5 ,用前面简述过的 As_2S_5 的制法同样可以制得红色固体的 Sb_2S_5 ,它用于烟火工业、涂料以及红色橡胶的硫化。

表 13.10 VB族的硫族化合物 M_2X_3 的一些性质

性质	As_2S_3	Sb_2S_3	Bi_2S_3	As_2Se_3	Sb_2Se_3	Bi_2Se_3	As_2Te_3	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3
颜色	黄	黑	棕黑	棕	灰	黑		灰	灰
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	320	546	850	380	612	706	360	620	580
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.49	4.61	6.78	4.80	5.81	7.50	6.25	6.50	7.74
$E_g/\text{eV}^{(a)}$	2.5	1.7	1.3	2.1	1.3	0.35	~1	0.3	0.15

(a) $1\text{eV}/\text{原子} = 96.485\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

VB族元素的更复杂的硫族元素化合物中有一个例子必须指出,对这些元素它具有结构上的极大通用性。特别是+3氧化态,此处非键的孤电子对能在立体化学中起重要作用。例如,具有非正常化学计量的 $\text{Ba}_4\text{Sb}_4^{III}\text{Se}_{11}$,发现它在一个单位晶胞中含有1个反式 $[\text{Sb}_2\text{Se}_4]^{2-}$ (图1),两个顺式 $[\text{Sb}_2\text{Se}_4]^{2-}$ (图2),两个三棱锥 $[\text{SbSe}_3]^{3-}$ (图3)以及两个 Se_2^{2-} 离子(图4),共与八个必要的阳离



子Ba²⁺在一起^{39a}。

13.3.6 金属-金属键与原子簇

已经注意到N和P连接成同核链及环的趋势都很有有限, As、Sb、Bi连接成长链的能力更弱, 虽已知有许多化合物含有一个M—M键(M=As、Sb、Bi)。所以V族的元素一方面不同于C及IV族其他元素(§10.3.4), 另一方面也不同于S及其他VI族元素(§16.1.3)。As(像P)能形成一组清晰的三角形M₃及四面体M₄化合物; 然而铋特别具有一种形成阳离子簇Bi₃²⁺的倾向。这使人联想起Sn和Pb的原子簇(图10.11)及笼硼烷阴离子(§6.4)。在讨论这些类型的化合物之前, 回忆以下情况是有益的: 一个特殊的原子团可能具有很强的原子间键, 可是仍然是不稳定的, 因为它能转化为更稳定的基团。一个恰当的例子是关于第V族元素的双原子分子在气相时键的离解能。这些原子在基态的电子构型($ns^2 np^3$)允许一对原子M₂(g)之间有三重键的可能。显然, 每一个第V族双原子分子键的离解能比同周期相邻元素分子的离解能大得多(图13.21)。尽管如此, 只有N₂在凝聚相是稳定的, 因为同族较重元素的M₄及M_{2n}有更大的稳定性(§13.2.2)。最近, 在作配体用的、与N₂及偶氮苯对应的Sb系列化合物分离和X-射线结构鉴定方面有显著的进展: 红色化合物 $[(\mu_3 \eta^2 - \text{Sb} \equiv \text{Sb})\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$ 和 $[(\eta^1, \eta^1 \mu, \eta^2) - (\text{PhSb} \equiv \text{SbPh})\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$, 它们在室温下甚至暴露空气中两者都是稳定的^{39b}。

^{39a} G. Cordier, R. Cook, and H. Schafer, Novel Selenoantimonate(III)anions in Ba₄Sb₄Se₁₁, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)* **19**, 324--5(1980).

^{39b} G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, and O. Scheidsteger, Antimony homologues of dinitrogen and azobenzene as complex ligands: preparation and structure of $[\text{Sb} \equiv \text{Sb}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$ and $[\text{PhSb} \equiv \text{SbPh}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **21**, 215--6(1982).

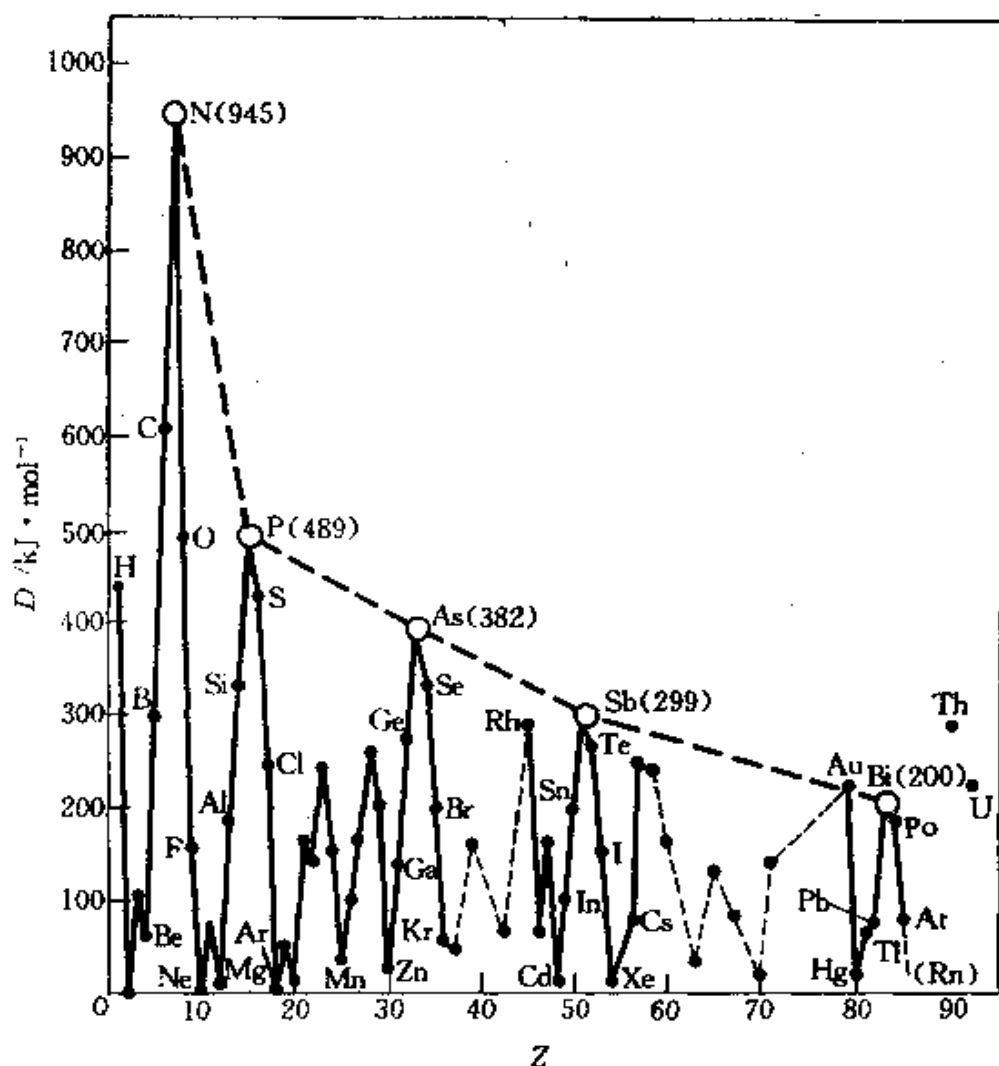
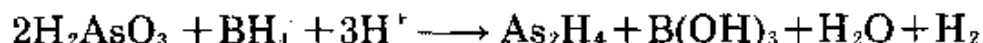


图 13.21 同核双原子气体分子的离解能(数据来自:J. A. Kerr and A. F. Trotman-Dickenson. *Strengths of Chemical Bonds*, pp. F. 220—F. 229 *Handbook of Chemistry and Physics*, 60th edn. 1979—80, CRC Press, Boca Raton Florida. 该版对Pb之值错乘了4.184, 此图予以订正.)

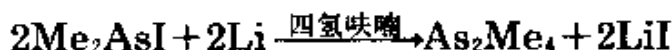
联砷 As_2H_4 是在当亚砷酸盐的碱性溶液以 BH_3 还原并酸化以使其形成 AsH_3 时,产生的少量副产品:



联砷是对热不稳定的液体,推断其沸点约为 100°C ,在室温下,它分解为 AsH_3 及聚合氢化物近似组成为 $(\text{As}_2\text{H})_x$ 的混合物。 Sb_2H_4

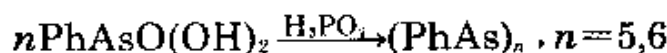
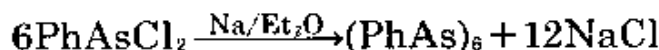
($\text{SbCl}_3 + \text{NaBH}_4/\text{稀HCl}$)则更不稳定。这两种氢化物也可在臭氧发生器中,于低温下通入 MH_3 气经过无声放电来制取。经质谱分析测定,热化学键能 $\Delta H_{\text{键}}^\ominus(\text{M}-\text{M})$ 对 Sb_2H_4 为 $128\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;对 As_2H_4 为 $167\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而 P_2H_4 为 $183\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 可与之对比。在其他相应的卤化物中,已知有 As_2I_4 (§13.3.3),而Sb、Bi的相应碘化物尚未能分离出来(见§12.3.3 P_2X_4)。

金属有机物的衍生物 M_2R_4 则较氢化物稳定。而且,双二甲胂 $\text{Me}_2\text{AsAsMe}_2$ 曾是最早制出的金属有机物之一(L.C.Cadet, 1760; R.Bunsen, 1837)。其熔点为 -1°C ,沸点为 78°C ,有剧毒,而且有令人厌恶的气味,其希腊文名称已表明了这一性质(希腊文 $\kappa\alpha\kappa\omega\delta\iota\alpha$, 恶臭)。此物现在用下列反应来制得:



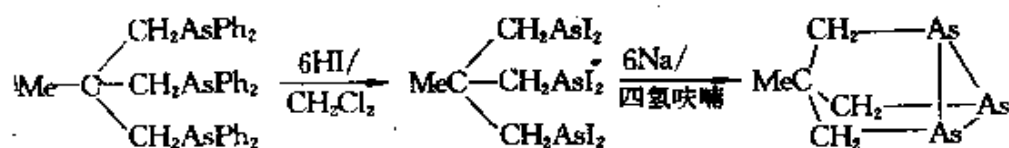
制备 As_2R_4 的其他方法有: R_2AsH 与 R_2AsX 或 R_2AsNH_2 的反应; R_2AsCl 与 MASR_2 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)的反应。除烷烃衍生物外,已知尚有其他许多化合物,如 As_2Ph_4 熔点 127°C ; $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ 沸点 106°C ,具有反式结构(C_2h),而 As_2Me_4 则具有反式和旁式两种异构体(图11.4)的混合物,其组成随温度而变。对Sb的相应化合物的研究是较近期的事情,第一个制得的是黄色晶体的 Sb_2Ph_4 (1931),熔点 122°C ,其他衍生物有 $\text{R}=\text{Me}, \text{Bu}^+, \text{CF}_3$, 环己基,对-甲基基及环戊二烯基等。铋的金属有机物 Bi_2R_4 知道的极少,虽然偶尔有人打算制备它。

环多聚胂 $(\text{RAs})_n$ 有更进一步的连接。 $(\text{RAs})_n$ 容易由有机胂的二卤化物或由胂酸来制备,反应如下:



除开六元环 $(\text{PhAs})_6$, $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Ph}, \text{CF}_3, \text{SiH}_3, \text{GeH}_3$ 的五元环已经制得, $\text{R}=\text{CF}_3, \text{Ph}$ 的四元环也已出现。一个三元的 As_3 环最

近也已制得,并且是第一个经过特性鉴定的全顺式有机环状三肿⁴⁰。



影响环的大小及构象的因素尚不清楚。黄色的 $(\text{MeAs})_5$ 含有折叠的 As_5 环,其中 $\text{As}-\text{As}$ 为243pm, $\text{As}-\text{As}-\text{As}$ 角为 102° ;还有一种更稳定的红色化合物 $(\text{PhAs})_6$,含有皱折的 As_6 环(椅形),其中 $\text{As}-\text{As}$ 为246pm, $\text{As}-\text{As}-\text{As}$ 角为 91° 。

由于叔肿具有极好的给予体性质,人们有兴趣了解这种环状多聚肿是否也能作配体。在这方面已经表明: $(\text{MeAs})_5$ 能置换出金属羰基化合物中的 CO 而形成配合物,在其中它可能是单齿、双齿及三齿配体。例如 $(\text{MeAs})_5$ 与 $\text{M}(\text{CO})_6$ 在苯中 170°C 直接反应($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$),生成红色晶体化合物 $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^3-\text{As}_5\text{Me}_5)]$,在图13.22(a)中已提出了它的结构⁴¹。若在室温下 $(\text{MeAs})_5$ 与乙醇衍生物 $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{EtOH})]$ 反应,即生成黄色双核产物 $[\{\text{M}(\text{CO})_5\}_2-\mu-(\eta^1\eta^1-\text{As}_5\text{Me}_5)]$,其可能的结构如图13.22(b)所示:

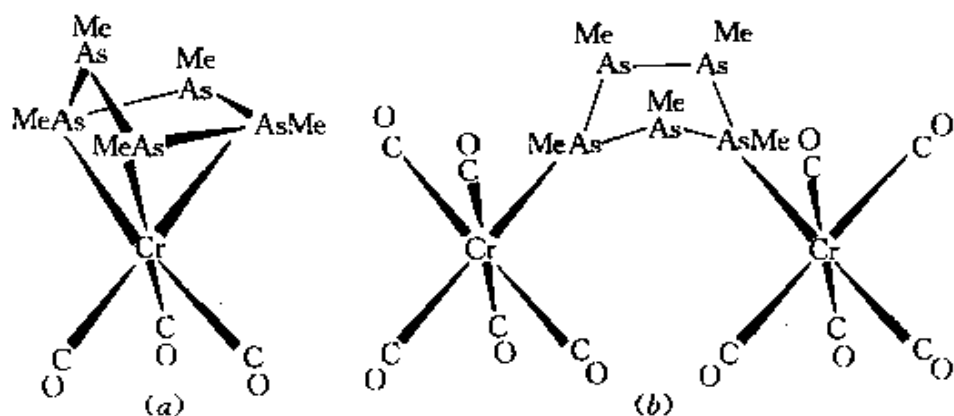


图 13.22 建议的结构图 (a) 三齿的环聚肿配合物 $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{As}_5\text{Me}_5)]$ 。
(b) 双单齿双核配合物 $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2(\text{As}_5\text{Me}_5)]$

⁴⁰ J. Ellermann and H. Schössner, Synthesis of an all-cis-organocyclotriarsane derivative, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 13, 601—2(1974).

⁴¹ P. S. Elmes and B. O. West, The coordinating properties of pentamethylcyclopenta-arsine, *Coord. Chem. Rev.* 3, 279—91 (1968).

反应也可导致环的裂解,例如 $(\text{MeAs})_5$ 与 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 反应即发生环的裂解而生成暗桔红色晶体的耦合四肿 $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2(\text{As}_4\text{Me}_4)]$,其结构已由X射线晶体分析所测定⁴²(图13.23(a))。当 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{As})_4$ 与 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在苯中于 120°C 作用,环状多聚肿就发生进一步裂解生成黄色片状的 $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{AsC}_6\text{H}_5)_2]$ (图13.23(b)),熔点为

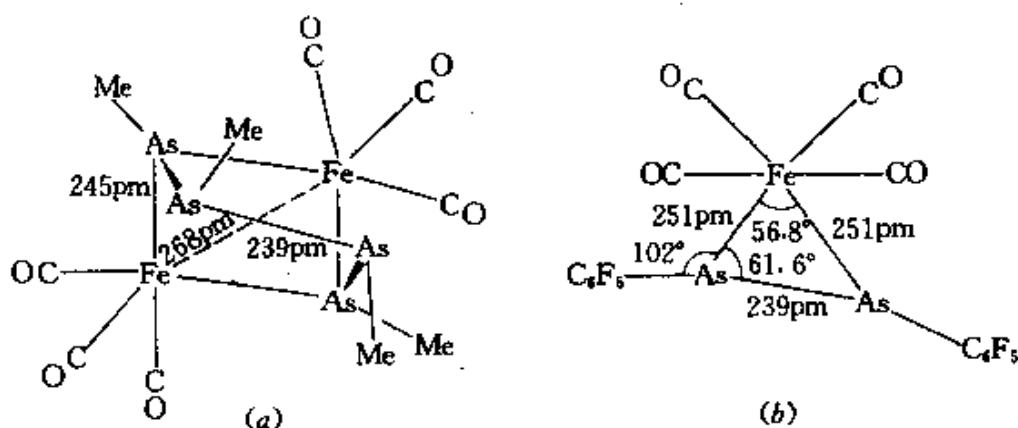


图 13.23 (a) $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2(\text{As}_4\text{Me}_4)]$ 的晶体结构, (b) $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{AsC}_6\text{F}_5)_2]$ 的晶体结构。(a) 图中两个端基As原子相距189pm,暗示其间有某种剩余的作用力,但非直接的 σ 键

150°C ⁴³。在其他反应中,同原子环的膨胀或链的延长亦可能发生。例如 $(\text{AsMe})_5$ 与 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 在苯中加热于 150°C 下可生成 $[\text{Cr}_2(\text{CO})_6 - \mu - \{\eta^6 - \text{环}(\text{AsMe})_9\}]$;而 $(\text{AsPr}^n)_5$ 与 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 在同样条件下作用却生成 $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6 - \mu - \{\eta^4 - \text{耦合}(\text{AsPr}^n)_8\}]$ 。经X射线分析, $[\text{Cr}_2(\text{CO})_6 - \mu - \{\eta^6 - \text{环}(\text{AsMe})_9\}]$ 的分子结构如图13.24所

⁴² B. M. Gatehouse, The crystal structure of $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2(\text{AsCH}_3)_4]$; a compound with a noncyclic tetramethyltetra-arsine ligand, *JCS Chem. Comm.* 1969, 948—9.

⁴³ P. S. Elmes, P. Leveret, and B. O. West, X-ray determination of the structure of $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{AsC}_6\text{F}_5)_2]$, a complex containing "decafluoroarsenobenzene", *JCS Chem. Comm.* 1971, 747—8.

示^{43a}。在第一个化合物中, 每个Cr都是六配位的, As₆环有六配位点, 给每一个Cr原子三对电子。第二个化合物中, As₆链的两端As原子均桥连着两个Mo原子, 而两个中心As原子每个都只键合一个Mo原子, 其间还有Mo—Mo键。

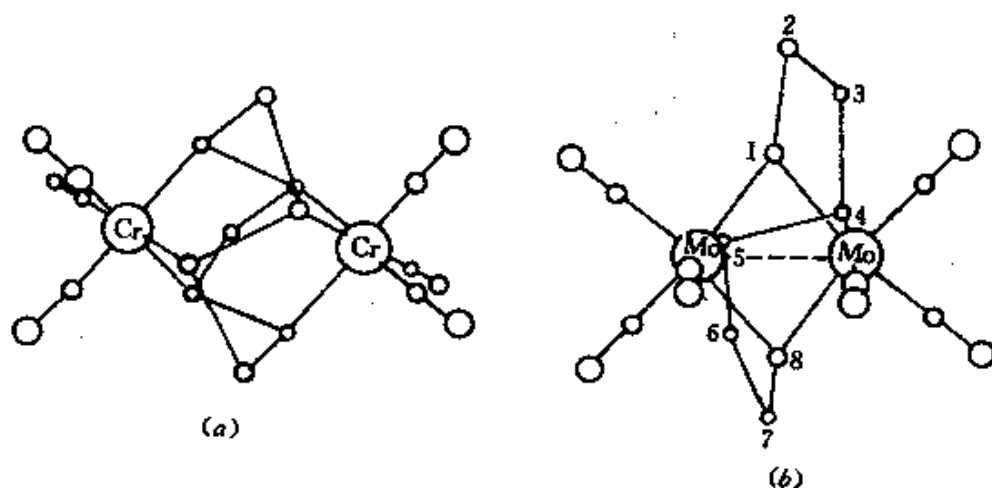


图 13.24 (a) $[\text{Cr}_2(\text{CO})_6 - \mu\{\eta^6\text{-环}(\text{AsMe})_6\}]$ 的结构图, Cr—As 244pm, As—As 244pm; (b) $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6 - \mu\{\eta^4\text{-耦合}(\text{AsPr}^n)_6\}]$ 的结构图, Mo—As 225pm, Mo—As(4) 262pm, Mo—Mo 310pm, As—As 243pm。为了清晰, 两图中As原子连接的烷基均被略去

前段提到的一些化合物可以认为是杂核簇状化合物。为了方便, 在讨论VB族原子的同核簇状物之前, 考虑另一些杂核簇状物种。与As₄簇在结构上有关的有 $[\text{As}_{4-n}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_n]$, $n = 0, 1, 2, 3, 4$ 的整个系列。值得注意的是, As原子及 $\{\text{Co}(\text{CO})_3\}$ 原子团从以下观点来说是等电子的, 它们各需3个附加的电子以建立一个稳定的8电子或18电子的构形。黄色晶体 $[\text{As}_3\text{Co}(\text{CO})_3]$ 可由 $(\text{MeAs})_5$ 及 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 于环己烷溶液中, 在高压的CO下于200°C

^{43a} P. S. Elmes, B. M. Gatehouse, D. J. Lloyd, and B. O. West. X-ray structures of $[\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{AsMe})_6]$ and $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{AsPr}^n)_6]$: the stabilization of an As₆ ring and an As₆ chain by coordination, *JCS Chem. Comm.* 1974, 953—4.

加热来制备⁴⁴。 $[\text{As}_2\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2]$ 是对空气敏感红色液体,熔点为 -10°C 。它由 AsCl_3 与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 在四氢呋喃中温和地反应制得⁴⁵。上述化合物在紫外线照射下用叔磷也能取代部分羰基。此化合物典型的详细结构示于图13.25中。图中第一个化合物, η^3 -三角形

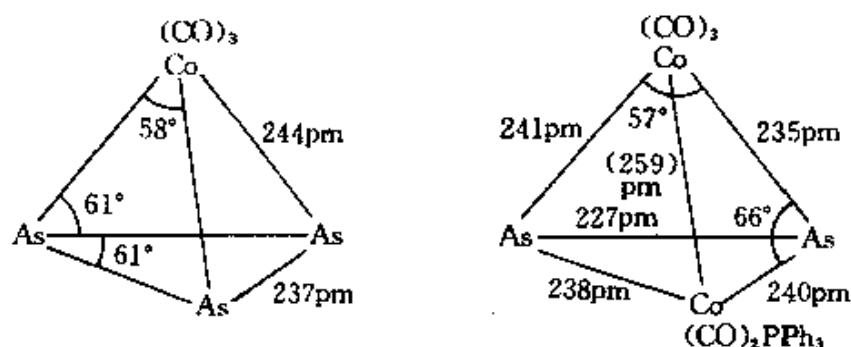


图 13.25 $[\text{As}_3\text{Co}(\text{CO})_3]$ 及 $[\text{As}_2\{\text{Co}(\text{CO})_3\}\{\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\}]$ 的结构

$-\text{As}_3$ 原子团可以视为对Co原子是三电子对给予体;第二个化合物中As—As键比较短,暗示它是多重键,其结构十分类似于等电子的乙炔配合物 $[\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2\text{PhC}\equiv\text{CPh}]$ (§13.3.8)。磷的相应化合物也已了解,例如最近合成的砂色及无色配合物 $[\text{M}(\eta^3-\text{P}_3)\text{L}^*]$

⁴⁴ A. S. Foust, M. F. Foster, and L. F. Dahl, Synthesis, structure, and bonding of new organometallic arsenic-metal atom clusters containing a metal-bridged multiply bonded As_2 ligand: $[(\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{As}_2)]$ and $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)\text{As}_2]$, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5633—5(1969); Preparation and structural characterization of the triarsenic-cobalt atom cluster system $[\text{As}_3\text{Co}(\text{CO})_3]$, The first known X_3 -transition metal analogue of Group V tetrahedral X_4 molecules, *ibid.* 5631—3.

⁴⁵ A. S. Foust, C. F. Campana, J. D. Sinclair, and L. F. Dahl, Preparation and structural characterization of the mono- and bis-(triphenylphosphine)-substituted derivatives of $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{As}_2)]$, *Inorg. Chem.* **18**, 3047—54(1979).

(M = Co, Rh 或 Ir), L* 是像三角架的三角配体(如叔磷)MeC(CH₂PPh₂)₃⁴⁶。同样, 第一个例子中一个η²-P₂配体对称地键合在两个金属原子上, 生成一个四面体{P₂Co₂}原子簇, 它是最近用X射线对[(μ-P₂){Co(CO)₃}{Co(CO)₂(PPh₃)}]进行结构测定时才得到确定的⁴⁷。若用μ-S₂(或μ-Se₂)取代μ-P₂(或μ-As₂)配体, 则等电子又等结构的原子簇可由Fe置换Co而得到, 如[(μ-S₂){Fe(CO)₃]₂]及[(μ-Se₂){Fe(CO)₃]₂](§16.1.5)。

更能引起兴趣的是双夹层配合物, 它的特点是{η³-P₃}及{η³-As₃}作为对称桥连三电子给予体。例如As₃与Co^{II}或Ni^{II}的水合离子及三膦烷配体L* = MeC(CH₂PPh₂)₃在四氢呋喃、乙醇、丙酮的混合物中平缓地作用, 即生成在空气中稳定的黑绿色顺磁性的阳离子[L*Co-μ-(η³-As₃)CoL*]²⁺, 其结构参数示于图13.26⁴⁸。与P₃相关的配合物[L*-μ-(η³-P₃)NiL*]²⁺(用白磷, 制备方法与上相同)的结构与上述化合物十分相近⁴⁹。其中P—P的距离为216pm(比P₄本身中P—P距离221pm略短)。事实上, 这些原子簇的整个系列配合物都已经建立, 它们具有同样的结构, 区别仅在

⁴⁶ C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, and L. Sacconi, Synthesis and crystal structure of two isomorphous Rh and Ir complexes with cyclo-triphosphorus and 1, 1, 1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane, *Inorg. Chim. Acta* **37**, L543—L544(1979).

⁴⁷ C. F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, and L. F. Dahl, Structural characterization of [Co₂(CO)₅(PPh₃)(μ-P₂)]: a tricyclic complex containing a bridging P₂ ligand, *Inorg. Chem.* **18**, 3054—9(1979).

⁴⁸ M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, and F. Zanobini, cyclo-Triarsenic as a μ, η-ligand in transition-metal complexes, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **17**, 676—7(1978).

⁴⁹ M. Di Vaira, S. Midollini, and L. Sacconi, cyclo-Triphosphorus and cyclo-triarsenic as ligands in "double-sandwich" complexes of cobalt and nickel, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1757—63(1979).

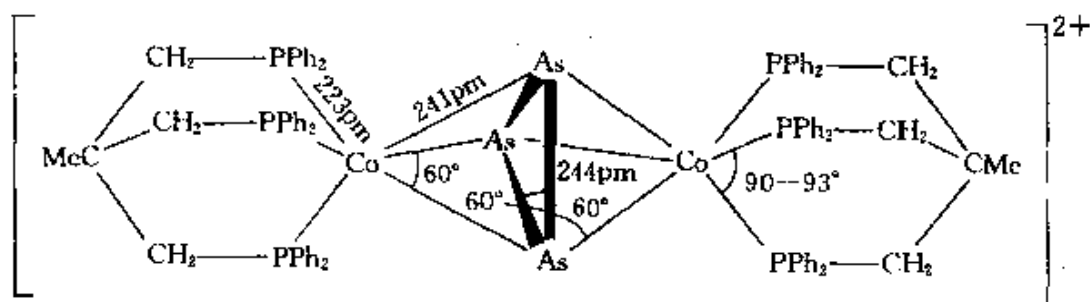


图13.26 阳离子 $[L^*Co-\mu-(\eta^3-As_3)CoL^*]^{2+}$ 的结构

于价电子数不同。部分这类化合物汇列于表13.11中^{49,50}。这类配合物的价电子数都在30~34之间，这正如R. Hoffmann及其同事所预报的⁵¹。

表 13.11 含有桥连 η^3-P_3 及 η^3-As_3 配体的等结构系列配合物的电子构型(L*是三齿的三膦烷 $MeC(CH_2PPh_2)_3$)

η^3-P_3 配合物	颜色	价电 子数	未配对 电子数	最高能级 轨道中电 子数	颜色	η^3-As_3 配合物
$[L^*Co_2(P_3)]^{2+}$	亮绿	30	0	0		$[L^*Co_2(As_3)]^{2+}$
$[L^*Co_2(P_3)]^{2+}$		31	1	1	暗绿	$[L^*Co_2(As_3)]^{2+}$
$[L^*Co_2(P_3)]^+$		32	2	2		$[L^*Co_2(As_3)]^+$
$[L^*CoNi(P_3)]^{2+}$	红棕	32	2	2		——
$[L^*Ni_2(P_3)]^{2+}$		33	1	3		$[L^*Ni_2(As_3)]^{2+}$
$[L^*Ni_2(P_3)]^+$	暗色	34	0	4		$[L^*Ni_2(As_3)]^+$

对于铈可以得到更大的原子簇，例如，在150°C和一定压力的

⁴⁹ F. Fabbrizzi and L. Sacconi, Electrochemical behaviour of the triple-decker sandwich cobalt and nickel complexes with *cyclo*-triphosphorus and *cyclo*-triarsenic, *Inorg. Chim. Acta.* **36**, L407--L408(1979).

⁵¹ J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, and R. Hoffmann, Triple-decker sandwiches, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3219--24(1976).

H_2/CO 气氛中, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 及 $SbCl_3$ 在戊烷中反应, 可以制得黑色晶体 $[Sb_4\{Co(CO)_3\}_4]$ 。它的结构像立方烷, Sb和Co交替地占据一个变形较大的立方体的顶点⁵¹(图13.27)。

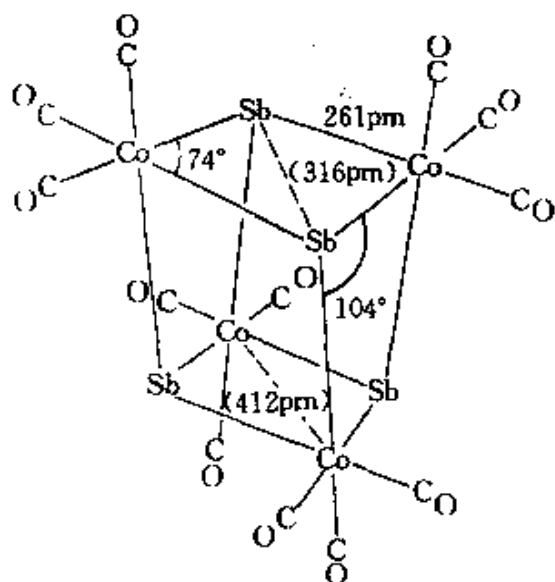


图 13.27 立方体形金属-金属混合原子簇配合物
 $[Sb_4\{Co(CO)_3\}_4]$ 的结构

除了上面讨论过的异核原子簇之外, As, Sb, Bi也能形成同核原子簇。我们已经看到碱土金属的磷化物 M_3P_{11} 含有 $[P_7]^{3-}$ 原子簇, 它与 P_4S_3 是等电子等结构的。类似的 $[As_7]^{3-}$ 及 $[Sb_7]^{3-}$ 最近也已合成。例如将As与金属Ba在 $800^\circ C$ 加热时, 即可得到黑色光泽的棱柱体 Ba_3As_{11} , 它与 Ba_3P_{11} 具有同样特征。 Ba_3As_{11} 含有 $(As_7)^{3-}$ 阴离子, 其结构参数示于图13.28⁵²。当NaSb或 $NaSb_3$ 粉末在干燥的乙二胺中, 以crypt, $[N(C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4)_3N]$ 处理时(见图4.13),

⁵¹ A. S. Foust and L. F. Dahl, Preparation, structure, and bonding of the tetrameric antimony-cobalt cluster system $Co_4(CO)_{12}Sb_4$: the first known(main group element)-(metal carbonyl) cubane-type structure, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7337-41(1970).

⁵² W. Schmegg and H. G. von Schnering, Ba_3As_{11} , the first compound with the cluster anion As_7^{3-} , *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **16**, 857(1977).

得深棕色的溶液, 从其中可分离出棕色针状 $[\text{Na}(\text{Crypt})^+]_3[\text{Sb}_7]^{3-}$, 具有 C_{3v} 对称性, 其中阴离子 $[\text{Sb}_7]^{3-}$ 与 $[\text{As}_7]^{3-}$ 相似, Sb—Sb距离为286pm(底边), 270pm(旁边)及278pm(帽)⁵⁴。用PR或AsR(而不用P⁻或As⁻)取代 P_4S_3 或 As_4Se_3 中的3个S或3个Se, 可制取与上述 $(\text{P}_7)^{3-}$ 及 $(\text{As}_7)^{3-}$ 同结构的中性分子的原子簇。例如, Na及K的合金与在—甘醇二甲醚溶液中的白磷及 Me_3SiCl 反应, 即可得 P_7R_3 、 P_{14}R_4 及 P_{13}R_5 。同样, Cs_3P_{11} 及 Rb_3As_7 与甲苯中的 Me_3SiCl 作用, 可生成较多的亮黄色晶体化合物 $\text{P}_{11}(\text{SiMe}_3)_3$ 及 $\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3$ 。 $\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3$ 可以在空气或潮气中稳定存在数小时, 其结构示于图13.28(b)⁵⁵。

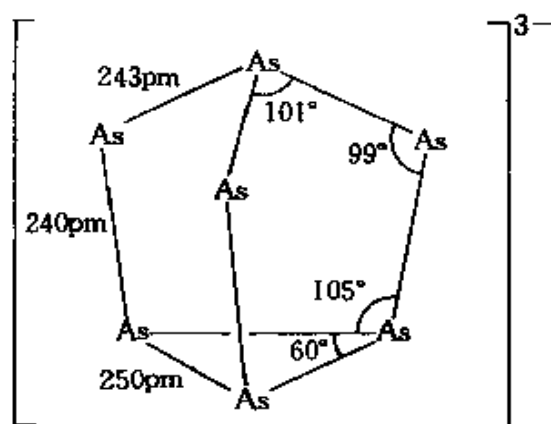
上面讨论的所有簇化合物中, 都有足够的电子在相邻两原子间形成二中心二电子键。对于现在即将讨论的铋的阳离子却不是这样, 它们必须按“缺电子”来考虑。前面§13.3.3已经提到, Bi及 BCl_3 在适当的阳离子存在下, 具有形成大量低氧化态化合物的巨大能力, 而铋的各种阳离子物种(表13.12)也已得到明确的鉴定。

表 13.12 铋的阳离子簇

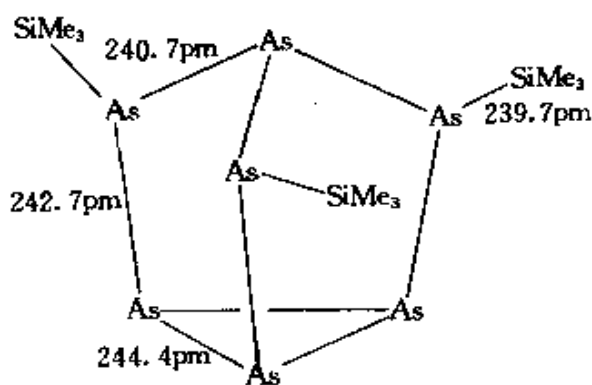
阳离子	形式氧化态	原子簇结构	点群对称性
Bi^+	1.00		
Bi_3^+	0.33	三角形	D_{3h}
Bi_5^+	0.60	三角双锥形	D_{3h}
Bi_7^+	0.25	四方反棱柱形	D_{4h}
Bi_9^+	0.56	三帽三棱柱形	$C_{3h}(\sim D_{3h})$

⁵⁴ J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merriman, P. A. Edwards, and F. J. Armatis, Synthesis of stable homopolyatomic anions of Sb, Bi, Sn, and Pb. The crystal structure of a salt containing the heptaantimonide (3-) anion, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6276—8(1975).

⁵⁵ H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Hönle, M. Binnewies, and K. Peters, Novel polycyclic phosphanes and arsanes: $\text{P}_{11}(\text{SiMe}_3)_3$ and $\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3$, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **18**, 679(1979).



(a)



(b)

图 13.28 (a) 阴离子 As_7^- 的结构(与 As_4Sc_3 是等电子体), (b) $As_7(SiMe_3)_3$ 的结构。(a) 图中 $As-As$ 距离的次序(底边>帽边>旁边)对这类簇状阴离子是典型的;对中性物种如 $As_7(SiMe_3)_3$ 这个次序变为:底边>旁边>帽边(b图)

表中最后三个阳离子簇的结构示于图13.29。在讨论这些原子簇的结构和键合时,应当注意, $Bi^+(6s^26p^2)$ 能提供2个 p 电子给骨架键,正如 $\{BH\}$ 能提供2个电子给硼烷中的簇键(§6.4.2)。因此,应用在硼烷中已发展起来的理论可以看出, $[B_nH_n]^{2-}$ 在电性上(即价电子数)相当于 $(Bi^+)_n^2$,即 $(Bi_n)^{n-2}$ 。这能说明 Bi_3^+ 及 Bi_8^{3+} 的化学计量关系,也能预期得到 Bi_8^{6+} 及 Bi_9^{7+} 等较大的原子簇。然而这些电荷太大,

看来似乎 $(\text{Bi}^+)_5^{2-}$ 的最低非键轨道也会被占用。对于 $(\text{Bi}^+)_5^{2-}$ ，这个轨道是 e_1 轨道，能容纳四个电子，所以离子电荷从 Bi_5^{3+} 降为 Bi_5^{2+} ，正如表中所见。在 $(\text{Bi}^+)_5^{2-}$ 中最低的非键轨道是 a_2' ，能容纳2个电子，所以将电子电荷从 Bi_5^{3+} 降为 Bi_5^{2+56} 。值得注意的是， Bi_5^{3+} 与 Sn_5^{2-} 及 Pb_5^{2-} (图10.11)是等电子的，这些五原子物种都有12个价电子(未计每个原子的惰性 s^2 电子)，即有 $n+1$ 对电子($n=5$)。由此根据Wade规律 (§6.4.2)预期会有环状结构。

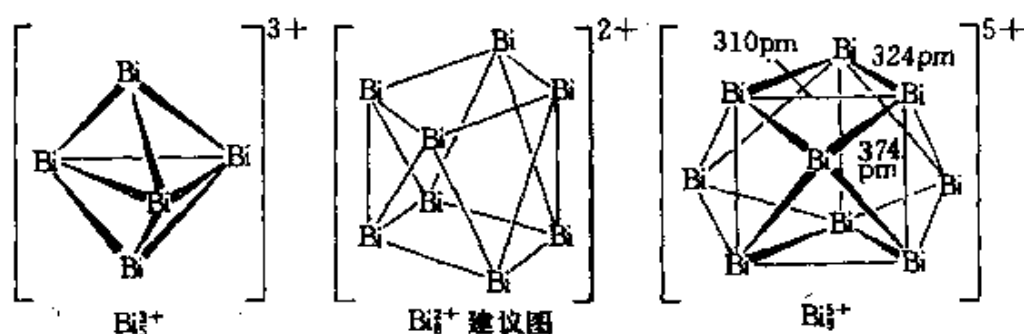


图 13.29 Bi_5^{3+} 阳离子簇的结构

注1: Bi_5^{3+} 所引用的结构数据来自X-射线对 $[(\text{Bi}_5)_3^{3+}(\text{Bi})(\text{HfCl}_6)_2]$ 的研究。在 BiCl_5 中，即 $[(\text{Bi}_5)_3^{3+}(\text{BiCl}_6)_4(\text{Bi}_2\text{Cl}_6)_2]$ 中， Bi_5^{3+} 的原子间平均距离分别是310, 320, 380pm。

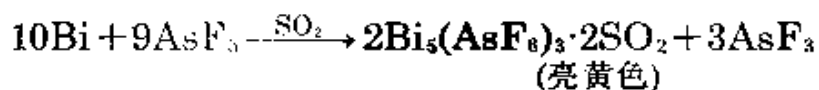
注2: 为 Bi_5^{3+} 所建议的正方反棱柱体的结构，现在已为X-射线对 $\text{Bi}_5[\text{AlCl}_4]_2$ 的结构研究⁵⁶所确定。 $\text{Bi}-\text{Bi}$ 距离是309pm(四方端)和311pm(侧边)。

Bi_5^{3+} 是A. Herschaft和J. D. Corbett研究黑色次卤化物“ BiCl ”的结构时于1963年发现的。最近在 $\text{Bi}_{10}\text{HfCl}_{18}$ 中也发现有这种离子。抗磁性化合物 $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ 是由 BiCl_3 及 AlCl_3 与化学计量的Bi在熔融 NaAlCl_4 (熔点 151°C)中进行反应制得的⁵⁷。

⁵⁶ J. D. Corbett, Homopolyatomic ions of the post-transition elements—Synthesis, structure, and bonding, *Prog. Inorg. Chem.* **21**, 129—58(1976).

^{56a} B. Krebs, M. Hucke, and C. J. Brendel, Structure of the octabismuth(2+)cluster in crystalline $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_2$, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)* **21**, 445—6(1982).

在同样条件下, 如果Bi过量则得到 $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_2$ 。最近发现, AsF_5 或其他五氟化物在液态 SO_2 中氧化Bi, 首先得到的是 Bi_5^{3+} , 然后是 Bi_3^{3+} ⁵⁸:



不久以前, 用 KAs_2 与crypt在乙二胺中反应, 合成了一种缺电子的聚合砷的阴离子, 得到的是深红色晶体 $[\text{K}(\text{crypt})^+]_3[\text{As}_{11}]^{3-}$, As_{11}^{3-} 阴离子的详细结构已由X-射线衍射分析得出, 示于图13.30(a)⁵⁹。它与 Na_3P_{11} 中的 P_{11}^{3-} 阴离子非常相似, 可以认为是从图13.30(b)的17个顶角多面体中抹去六个顶角(如空白的圆圈所示)衍

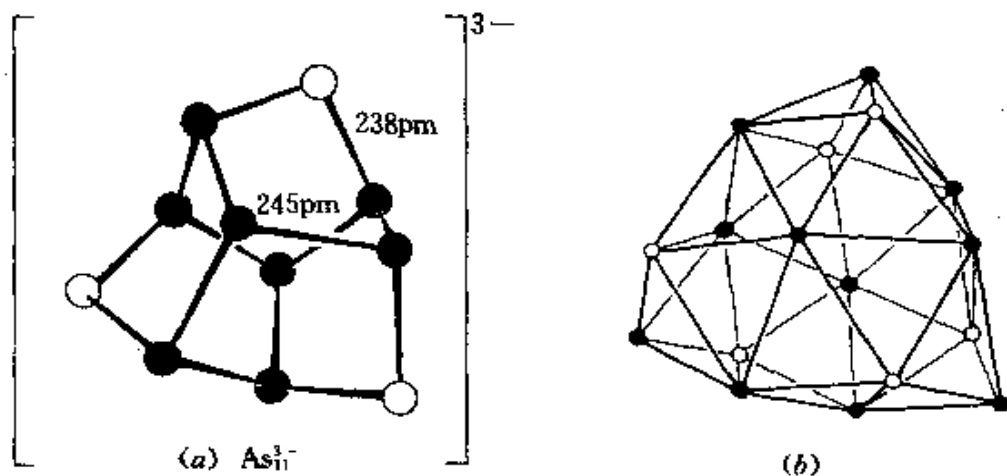


图 13.30(a) 阴离子 As_{11}^{3-} 的结构(注意, 3个二配位的As原子所包含的键距明显短于三配位As原子间距离), (b) 一个17顶角多面体与阴离子 As_{11}^{3-} 具有相同 D_3 对称性

⁵⁷ J. D. Corbett, Homopolyatomic ions of the heavy post-transition elements. The preparation, properties and bonding of $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_2$ and $\text{Bi}_4(\text{AlCl}_4)$, *Inorg. Chem.* 7, 198—208(1968).

⁵⁸ R. C. Burns, R. J. Gillespie, and Woon-Chung Luk, Preparation, spectroscopic properties, and structure of the pentabismuth(3+) cation Bi_5^{3+} , *Inorg. Chem.* 17, 3596—604(1978).

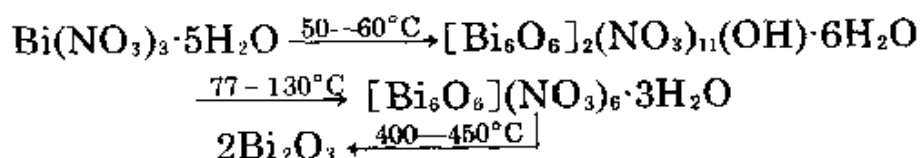
⁵⁹ C. H. E. Belin, Polyarsenide anions. Synthesis and structure of a salt containing the undecaarsenide(3-) ion, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 6036—40(1980).

生出来, 所形成的 As_{11}^{3+} 离子大致具有 D_3 对称性, 含有8个三配位的As原子, 形成一个双帽扭曲的三棱柱体, 其腰部带有3个二配位的桥连原子(图13.30(a)). 依据Wade规则, As_{11}^{3+} 中假定每个As原子有一孤对电子, 其余3个电子贡献给原子簇, 这样原子簇将有36个用于键合的电子 $[(11 \times 3) + 3]$, 18个键合电子对可以形成17顶角的闭合多面体。

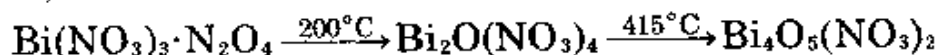
13.3.7 其他无机化合物

砷、锑、铋形成含氧酸盐如硫酸盐、硝酸盐、高氯酸盐等的能力依次增加, $As \ll Sb < Bi$. As^{III} 的碱性不足以生成可独立存在的含氧酸盐, 虽然 As_2O_3 在无水 H_2SO_4 中假设存在着 $As(OH)(HSO_4)_2$ 及 $[As(OH)(HSO_4)]^+$ 这样的物种。在发烟硫酸中, 也可能存在着 $[As(HSO_4)_3]$ 、 $[\{(HSO_4)_2As\}_2O]$ 及 $[\{(HSO_4)_2As\}_2SO_4]$ 这样的物种。与此相比较, 可以分离出 $Sb_2(SO_4)_2$ 以及水合物 $Bi_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 和 $KBi(SO_4)_2$ 复盐, 虽然它们都容易水解成为碱式盐。

Bi^{III} 的氧化物或碳酸盐溶于浓硝酸中, 自溶液中可以制得结晶五水合物 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 。将上述溶液稀释能生成碱式硝酸盐 $BiO(NO_3)$ 沉淀。将五水合物加热脱水即按下式作用生成含氧配阳离子:



其中 $[Bi_6O_6]^{6+}$ 是 $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ 脱水后的产物(图13.18)。将 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 与 N_2O_4 作用的加合物加热, 即得到硝酸氧铋:



$Bi(NO_3)_3$ 与 N_2O_5 也能按1:1形成加合物, 后者表示为 $(NO_2)^+ [Bi(NO_3)_4]^-$ 。铋在二甲亚砷的溶液中与 NO_2 作用生成溶剂化物 $Bi(NO_3)_3 \cdot 3Me_2SO$; 而锑在同样情况下, 生成碱式盐 $SbO(NO_3) \cdot Me_2SO$ 。

$Bi(ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$ 溶于水则生成配合多聚含氧阳离子, 如

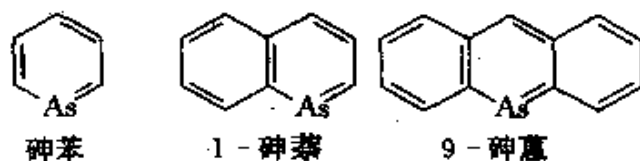
[Bi₆(OH)₁₂]⁶⁺ (图13.18)。

13.3.8 金属有机化合物^{2,5,8,59,59a,60,61}

砷、锑、铋三元素都能生成+3及+5价的金属有机化合物,其中砷的相应金属有机化合物较锑的稳定,而锑的金属有机化合物又较铋的稳定。例如, M—Me键的平均离解能 $\bar{D}(M—Me)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: AsMe₃为238, SbMe₃为224, BiMe₃为140。As, Sb, Bi相应的MPh₃平均键能 $\bar{D}(M—Ph)$ 分别为280、267及200kJ·mol⁻¹。表明M—C键按As>Sb>Bi依次减弱。与有机磷化合物相比,这个次序也是合适的。在这些化合物中,多数金属的配位数一般是3、4、5或6,在As的少数多重键的化合物中,其配位数是2。

有机As(III)化合物

有一些关于As(III)二配位有机化合物的例子,例如:



第一个制得的二配位砷有机化合物是深黄色不稳定的9-砷蒽⁶²,而现在通常用1,4-戊二炔方法制得稳定的无色砷苯。

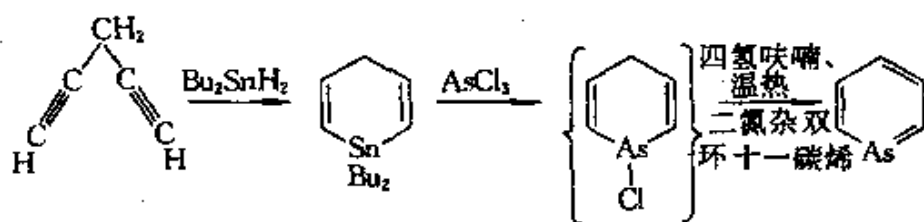
⁵⁹ G. E. Coates and K. Wade, Antimony and bismuth, Chap. 5 in *Organometallic Compounds*, Vol. 1, *The Main Group Elements*, 3rd edn., pp. 510—44, Methuen, London, 1967.

^{59a} B. J. Aylett, Arsenic, antimony, and bismuth in *Organometallic Compounds*, 4th edn., Vol. 1, *The Main Group Elements, Part 2, Groups IV and V*, pp. 387—521, Chapman & Hall, London, 1979.

⁶⁰ G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell, and K. Wade, Group VB elements, in *principles of Organometallic Chemistry*, pp. 143—9, Methuen, London, 1968.

⁶¹ F. G. Mann, *The Heterocyclic Derivatives of P, As, Sb, and Bi*, 2nd edn., Wiley, New York, 1970, 716 pp.

⁶² P. Juzi and K. Deuchert, 9-Arsa-anthracene, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)*8, 991(1969), H. Vermeer and F. Bickelhaupt, Dibenze[b,c]arsenin (9-arsa-anthracene), *ibid.* 992.



AsC_5H_5 对空气有些不稳定, 但能蒸馏, 并且对中等强度的酸或碱是稳定不水解的。以同样方法, 用 PBr_3 可以得到 PC_5H_5 , 它是无色挥发性的液体, 用 SbCl_3 可以得到 SbC_5H_5 , 后者很活泼, 在室温下迅速聚合, 用 BiCl_3 可以得到 BiC_5H_5 , 它非常不稳定, 仅能用化学法以光谱检查其存在^{63,64}。砷萘是一种黄色油状液体⁶⁵, 在空气中不稳定。一配位砷有机化合物 $\text{RC}\equiv\text{As}$ 类似于 RCN 及 RCP , 还没有被分离出来过, 虽然 $[(\text{MeCAs})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ 及 $[(\text{Ph}(\text{As})\text{Co}_2(\text{CO})_6)]$ 都具有正四面体的簇状结构, 与图13.24所示相似。也可把它们当做乙炔型配合物, 与 $[(\text{RC}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ ⁶⁶相似(也可参见§13.3.3中分离出的四面体阴离子 SiAs_4^- 及 GeAs_4^- 的所谓一配位的As)。

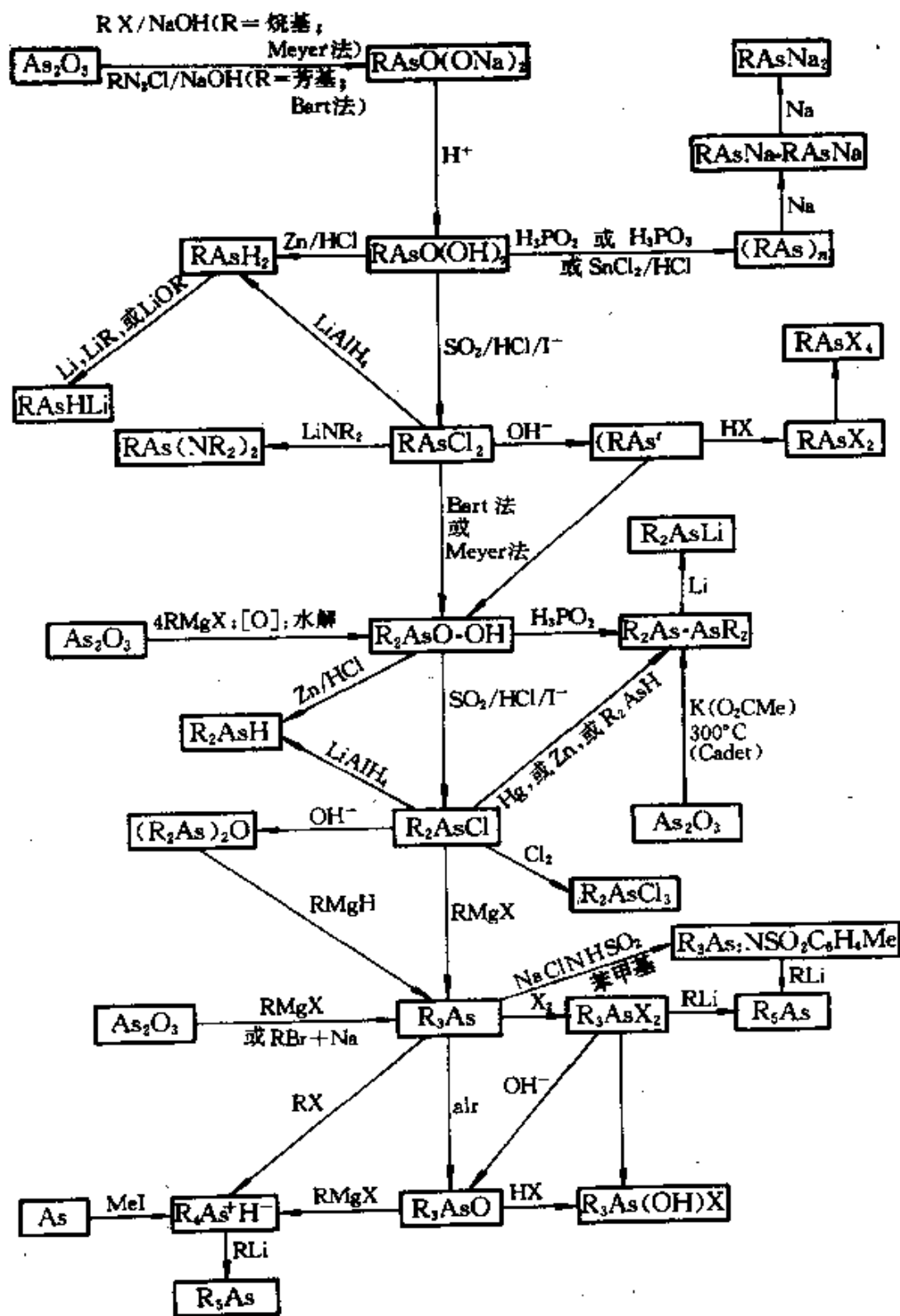
大多数As(III)的有机化合物容易用标准的方法制得, 例如用格利雅试剂、有机锂试剂、有机铝试剂处理 AsCl_3 , 或者用卤化烷基钠反应(伍兹反应)。 As_2O_3 也可用作制备As有机化合物的原料, 如下面流程图所示。

⁶³ A. J. Ashe, Phosphabenzene and arsabenzene, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3293—5(1971).

⁶⁴ A. J. Ashe, The Group V heterobenzenes, *Acc. Chem. Res.* **11**, 153—7(1978).

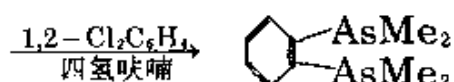
⁶⁵ A. J. Ashe, D. L. Bellville, and H. S. Friedman, Synthesizing 1-arsanaphthalene, *JCS Chem. Comm.* 1979, 880—1.

⁶⁶ D. Seyferth and J. S. Merola, Arsa-acetylenes, $\text{RC}\equiv\text{As}$, as ligands in dicobalt hexacarbonyl complexes: novel main group element-transition metal hybrid cluster compounds, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6783—4(1978).



有机砷化合物的一些制备路线¹⁰⁾

AsR₃及AsAr₃在配位化学中广泛用作配体⁵, 通常的例子是下述四种化合物: AsMe_{3-n}Ph_n (n=0, 1, 2, 3)。多齿配体的有机砷化合物也已充分研究过, 特别是螯合配体邻-亚苯基双(二甲胂), 即1,2-双(二甲胂)苯可以由二甲次胂酸(可可基酸)Me₂AsO(OH)来制取(后者本身可由通用流程所示方法来制取):



副族金属如Rh、Pd及Pt的胂配合物特别稳定。这些配合物在烯烃、戊二烯的低聚物氢化及加氢重整方面以及 α -烯烃的羰基化等方面有重要的工业应用。

卤化胂R₂AsX及二卤化胂RA₂X₂的最好制备方法是用相应的次胂酸R₂AsO(OH)及胂酸RAsO(OH)₂在HCl或HBr以及微量的KI存在下以SO₂还原而得。真正的还原剂是I⁻, 其产物I₂依次再为SO₂所还原。胂的氟化物最好用相应的氯化物以金属氟化物如AgF去取代而成。

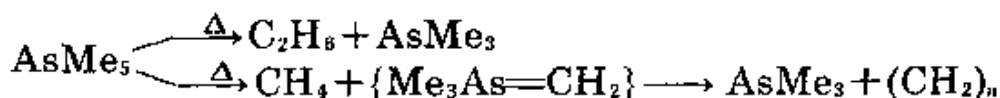
R₂AsX水解即生成次胂酸R₂AsOH或它的酸酐(R₂As)₂O。另一方法是用格利雅试剂与As₂O₃作用, 例如用PhMgBr即可得(Ph₂As)₂O。用RA₂X₂水解可生成亚胂酸RAs(OH)₂或其酸酐(RAsO)_n, 后者并不是像亚硝基化合物那样的亚砷酰化合物RAs=O, 而是一种聚合物。的确, 所有的这些As^{III}化合物, 形式上如已讨论过的 (§13.3.6) As^I 化合物(RAs)_n一样是3配位的棱锥形结构。最近一些时候, 一系列平面形3配位的砷(I)化合物已经制得。我们将在后面进行讨论。

有机As(V)化合物

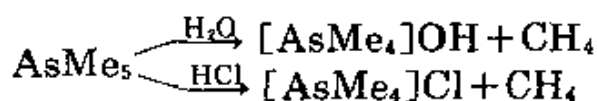
在As(V)的有机化合物中, 值得注意的是整个系列的R_{5-n}AsX_n (n=0—5), 其中R是烷基或芳基。AsPh₅(熔点150°C)可以直接由LiPh与(AsPh₄)I、Ph₃AsCl₂或Ph₃As=O作用制得。同样AsMe₅最近用下法制得:



AsMe₅是无色挥发性流动液体(熔点-6°C)⁶⁷。制备反应在Me₂O中于-60°C下进行,可以避免生成内镨盐Me₃As=CH₂(熔点35°C)且放出CH₄。AsMe₅在100°C以上即按下述两种方式分解:

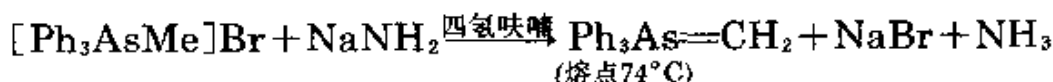


AsMe₅在空气中稳定,且水解很慢:

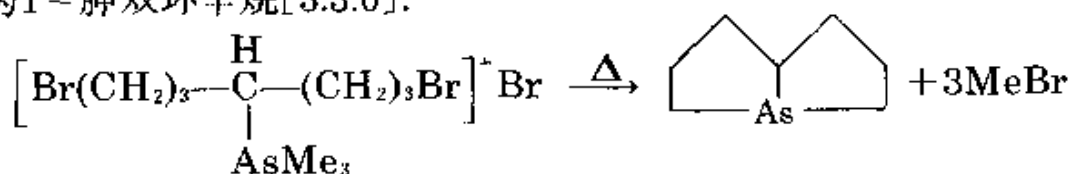


其芳基同系物更为稳定。

季胂镨化合物中,甲基三芳基衍生物与其前体内胂镨盐同样重要。例如:



这种内镨盐不稳定,能与羰基化合物作用生成Wittig产物(§12.3.8)及AsPh₃、环氧化物。然而,这种十分活泼的反应性有时倒成了它的优点。因为胂内镨盐常能与羰基化合物作用,但磷内镨盐却不能与之作用。取代的季胂镨化合物也是制取杂环有机胂化合物的有用原料。例如溴化4-(1,7-二溴庚基)三甲基胂可以变为1-胂双环辛烷[3.3.0]:



胂酸RAsO(OH)在有机胂镨化合物中是最重要的,烷基胂酸通常用Meyer法制取,用As₂O₃的碱性溶液与一个卤代烷一同加热:



⁶⁷ K.-H. Mitschke and H. Schmidbaur, Pentamethylarsenic, *Chem. Ber.* **106**, 3645-51(1973).

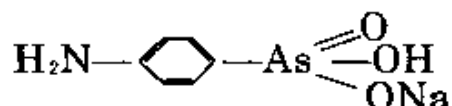
芳基胂酸是用偶氮盐以Bart反应来制取:



用烷基胂酸盐或芳基胂酸盐以同样方法即生成次胂酸 $\text{R}_2\text{AsO}(\text{OH})$ 及 $\text{Ar}_2\text{AsO}(\text{OH})$ 。氧化胂 (R_3AsO) 可用 R_3AsX_2 (或 Ar_3AsX_2) 进行碱性水解, 或者以叔胂用 KMnO_4 或 H_2O_2 或 I_2 氧化来制取。

含砷化合物的生理作用

一般说来, As^{III} 的有机衍生物比 As^{V} 的衍生物更毒。有机砷化合物用于药物始于1905年H.W.Thomas的发现, 他发现“atoxyl” (1863年由A.Béchamp首次合成) 可以治疗嗜眠症(昏睡病)。1907年P.Erlich和A.Bertheim指出atoxyl就是4-氨基苯胂酸的钠盐:



这一领域得到了系统地开发, 特别是有些含砷化合物证明有抗梅毒病作用, 虽然这种处理方法今天已被废止了, 但砷的化合物却一直用来抗阿米巴痢疾, 并且对于治疗晚期昏睡病仍然是不可缺少的。

有机锑和有机铋化合物

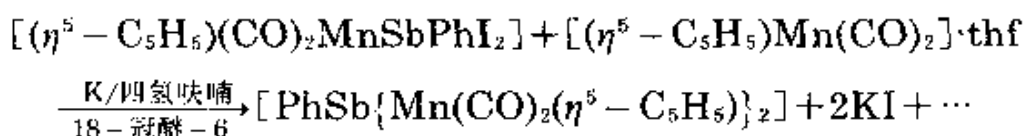
有机锑和有机铋化合物与有机砷紧密相关, 但没有像后者那样广泛的被研究。用类似方法来制备它们时, 可得到少量的纯的产品, 用于研究和与有机砷进行比较。 MR_3 或 MAr_3 是无色挥发性液体或固体, 正如所料, 它们具有棱锥形的分子结构, 它们的一些性质如表13.13所示。正如§6.8.2所指出的, 叔锑是比叔磷和叔胂弱许

表 13.13 MMe_3 及 MPh_3 的一些物理性质

性 质	AsMe_3	SbMe_3	BiMe_3	AsPh_3	SbPh_3	BiPh_3
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-87	-62	-86	61	55	78
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	50	80	109	—	—	—
M处键角	96°	—	97°	102°	—	94°
M—C键平均键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	229	215	143	267	244	177

多的配体, 叔胂也是如此^{67a}, 它只有很少几种配位配合物的报导: $[\text{Ag}(\text{BiPh}_3)]\text{ClO}_4$, $\text{Ph}_3\text{BiNbCl}_5$ 及 $\text{Ph}_3\text{BiM}(\text{CO})_5$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)。

最近鉴定了一个令人感兴趣的3配位有机锑化合物, 它是 Sb^{I} 第一个平面三角形结构的例子^{67a}。锑的络合物 $[\text{PhSb}\{\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\}_2]$ 已经从冠醚催化反应分离出来, 像是闪金光的金属晶体, 熔点 128°C 。反应式如下:



其结构如图 13.31(a) 所示。由原子间的键角和键长表明桥连基 $\{\text{PhSb}^{\text{I}}\}$ 为 $\text{Sb}-\text{Mn}$ 的 π 电子键所稳定。

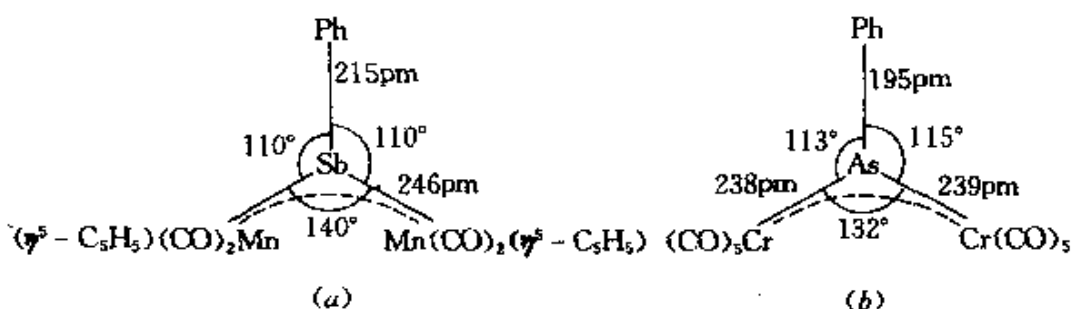
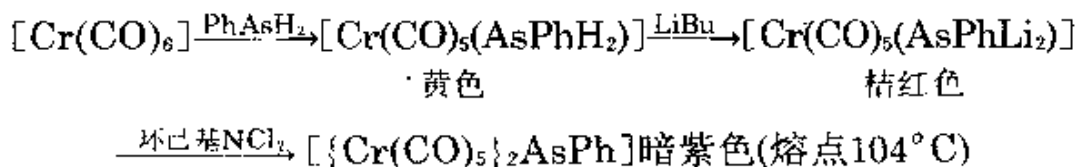


图 13.31 (a) $[\text{PhSb}\{\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\}_2]$ 平面结构图, (b) $[\text{PhAs}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$, 注意键长相对较短的 $\text{Sb}-\text{Mn}$ 及 $\text{As}-\text{Cr}$ 键

用同样方法也可制得3配位的平面有机砷配合物, 后者也可由下述连续反应制取:



含氯衍生物 $[\text{ClAs}\{\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\}_2]$ 是闪光黑色晶体,

^{67a} J. von Seyerl and G. Huttner, $\text{PhSb}[\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ — the first compound containing a trigonal planar coordinated antimony (I), *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **17**, 843—4(1978).

熔点 124°C 。现在能够容易地直接由 AsCl_3 与 $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\cdot\text{thf}$ 反应制得^{67b}。

卤化锑 R_2SbX 及二卤代锑 RSbX_2 ($\text{R}=\text{烷基、芳基}$)可以用标准方法来制取。前者可水解成相应的分子氧化物 $[(\text{R}_2\text{Sb})_2\text{O}]$,而后者 RSbX_2 则生成高度聚合的锑酰化合物 $(\text{RSbO})_n$ 。锑酸 $\text{RSbO}(\text{OH})_2$ 及次锑酸 $\text{R}_2\text{SbO}(\text{OH})$ 与磷酸、亚磷酸($\S 12.3.6$)以及胂酸、亚胂酸的结构不一样,它们是具有很高分子量的物质,其结构不详。最好把它们视为有机锑(V)阳离子的氢氧化氧化物。的确,全部锑的有机金属化学表明,它有通过二聚或多聚作用来增加Sb配位数的趋势。例如, Ph_2SbF 是通过F桥连接的假三角双锥形的无限链状结构,如图13.32所示⁶⁸。这个化合物以通常的方法如 Ph_2SbCl 氟化或

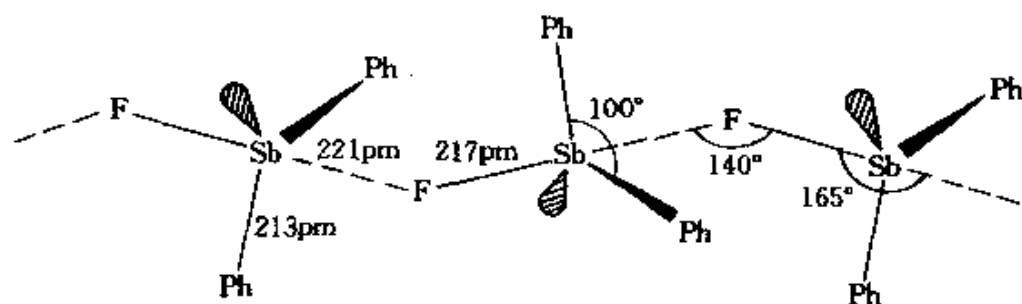
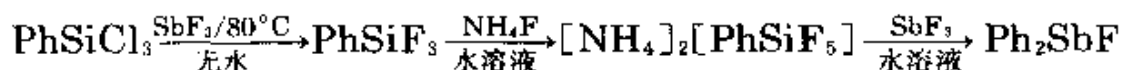


图 13.32 Ph_2SbF 的结构,它是由共用顶点的假三角双锥单元 $[\text{Ph}_2\text{FSb}\cdots\text{F}]$ 高聚形成的链

SbF_3 苯基化都不能制得,最近由下列步骤得到了它:

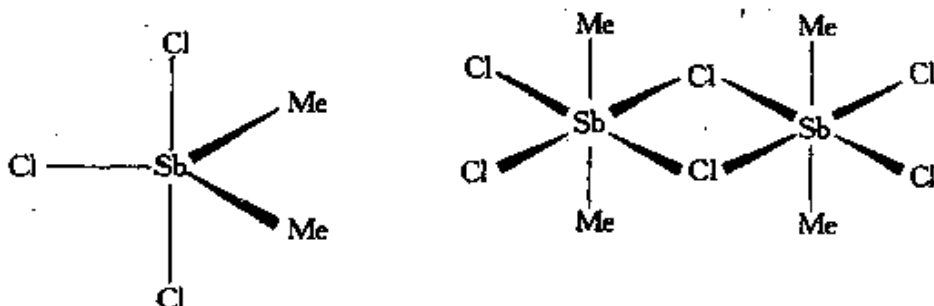


产物是在空气中稳定的白色晶体,熔点 154°C 。再者, Me_2SbCl_3 在溶液(CH_2Cl_2 、 CHCl_3 或 C_6H_6)中是单分子体(三角双锥),两个甲

^{67b} J. von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank, and G. Huttner, Facile new synthesis of chloroarsinidene complexes, *Angew Chem., Int. Edn. (Engl.)* 17, 844—5(1978).

⁶⁸ S. P. Bone and D. B. Sowerby, Diphenylantimony(III) fluoride: preparation and crystal structure, *JCS Dalton* 1979, 1430—3.

基在赤道平面上(C_{2v}),但在固体中,它是以Cl作为桥连的二聚体.甲基位于反位上(D_{2h})⁶⁹,用X射线分析 Ph_2SbCl_3 ,同样证实了以Cl



桥连接的二聚体的存在⁷⁰。

五苯基锑 SbPh_5 (熔点 171°C)作为第一个被认识的具有10个价电子的主族元素分子,倍受人们的关注,已证实它不是三角双锥而是四方锥形结构⁷¹。它能方便地用下法制得:将 SbPh_3 先进行氯化得到 Ph_3SbCl_2 ,然后让它与 LiPh 作用:

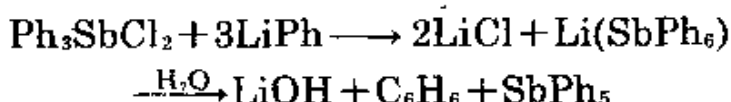


图13.33是由二维数据画出的,并不很精确。 $\text{Sb}-\text{C}$ 距离的标准误差是7pm, $\text{C}-\text{Sb}-\text{C}$ 键角误差为 3° 。这个分子的构型与真正的四方锥形略有差异,但至少有一个二重对称轴。经由C原子与锑连接的

① 阴离子 InCl_4^- 也具有此种构形(图7.7)。

⁶⁹ N. Bertazzi, T. C. Gibb, and N. N. Greenwood, Antimony - 121 Mössbauer spectra of some six-coordinate mono- and di-organostibony(V) compounds, *JCS Dalton* 1976, 1153-7, K. Dehnicke and H. G. Nadler, Structural isomerism of dimethylantimony trichloride, *Chem. Ber.* **109**, 3034-8(1976).

⁷⁰ J. Bordner, G. O. Doak, and J. R. Peters, Structure of the dimer of diphenylantimony trichloride, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6763-5(1974).

⁷¹ P. J. Wheatley, An X-ray diffraction determination of the crystal and molecular structure of pentaphenylantimony, *J. Chem. Soc.* 1964, 3718-23.

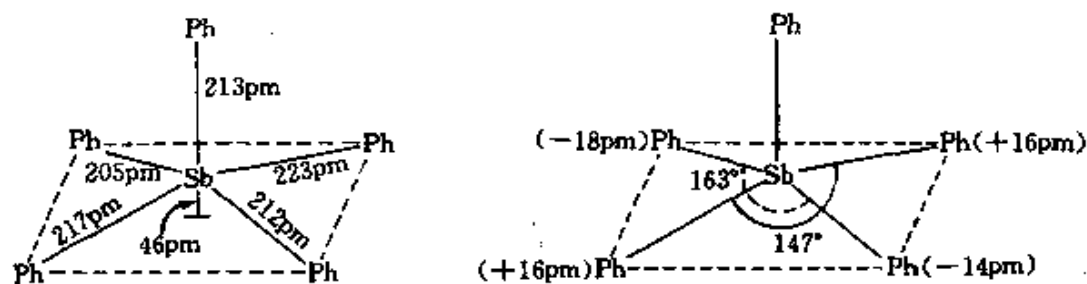


图 13.33 SbPh_5 分子的几何构型. 这是变形的四方锥形结构, Sb 原子位于四个 C 原子(来自苯基)所组成的底面上方 46pm 处, 而这两个 C 原子交替高于及低于这个平面约 16pm

苯基依次位于主底平面的上方或下方 16pm 处, 从而形成了两种不同的底对角 (147° 及 163°). 虽然从更精确的数值上看有一定的差别, 但主轴上的 $\text{C}-\text{Sb}$ 键长与底面上 $\text{C}-\text{Sb}$ 键长之间并无显著差异. 现在还不清楚为什么 SbPh_5 不像 PPh_5 及 AsPh_5 那样采取三角双锥形结构, 可能部分地与晶体密堆积的作用力有关, 因为 $\text{SbPh}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_{12}$ 与 $\text{Sb}(4-\text{MeC}_6\text{H}_5)_5$ ⁷² 一样具有几乎完全没有变形的三角双锥形的结构. 然而, SbPh_5 的振动光谱表明它甚至在溶液中也保持着四方锥的分子结构, 其黄色的环丙基衍生物 $\text{Sb}(\text{环}-\text{C}_3\text{H}_5)_5$ ⁷³ 显然也采取了上述相同的结构. AsMe_5 , BiMe_5 的制取很困难, 然而 SbMe_5 却出乎意料地显得很稳定, 熔点 -19°C , 沸点 127°C . 虽然它能很快被氧化, 并能在水中水解, 但在空气中不能点燃. SbMe_5 与 SbPh_5 相似, 与 $\text{LiMe}(\text{LiPh})$ 反应生成 $\text{Li}^+[\text{SbR}_6]^-$; 与 BPh_3 反应生成 $[\text{SbR}_4]^+[\text{RBPh}_3]^-$.

⁷² C. Brabant, J. Hubert, and A. L. Beauchamp, The crystal and molecular structure of penta-*p*-tolylantimony (*p*- MeC_6H_4)₅ Sb , *Can. J. Chem.* **51**, 2952--7(1973).

⁷³ A. H. Cowley, J. L. Mills, T. M. Loehr, and T. V. Long, Synthesis and laser-Raman and infrared spectra of pentacyclopentyl-antimony(V)—a new square-pyramidal molecule, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2150—3(1971).

一般地说五价铋的有机化合物与As、Sb的同系物是相似的，只是显得稳定性较小，并且已知的这类化合物很少。例如，已知有 $[\text{BiR}_4]\text{X}$ 及 R_3BiX_2 ，但没有发现 R_2BiX_3 及 RBiX_4 ，而P、As、Sb却有全部上述四类化合物。与此相似，五烷基铋没有发现，虽然 BiPh_5 已经由下法制得：在 -75°C 以 LiPh 处理 $[\text{BiPh}_4]\text{Cl}$ 或 Ph_3BiCl_2 ，产物是紫色晶体。 BiPh_5 在室温下放置几天能自动分解，也容易与 HX 、 X_2 以及 BPh_3 反应，裂解出一个苯基形成季铋化合物 $[\text{BiPh}_4]\text{X}$ 及 $[\text{BiPh}_4][\text{BPh}_4]$ ，后一化合物熔点 228°C ，是已知铋盐中最稳定的。

第 14 章

氧

14.1 元 素

14.1.1 引言

氧是地球表面丰度最大的元素,它既以自由单质的形式存在,也以结合成多种化合物的形式存在。氧构成了大气质量的23%、岩层质量的46%、水层质量的85%以上(在海洋中约占85.8%,在纯水中占88.81%)。另外,听起来也许显得似是而非,就目前所知,氧还是月球表面丰度最高的元素,其质量占44.6%,平均每5个原子中就有3个是氧。

人们一般把氧的“发现”归功于在1773—1774年间各自独立工作的C.W.Scheele与J.Priestley。尽管在他们之前已有多位研究者曾进行过预见性的观察,但均未切实地分离、鉴定出这种气体¹⁻⁴。

¹ J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 1, pp. 344—51, Longmans, Green, 1922. History of the discovery of oxygen.

² M.E.Weeks, *Discovery of the Elements*, 6th edn., pp. 209—23, Journal of Chemical Education, Easton, Pa, 1956. (Oxygen.)

³ J. R. Partington, *A History of Chemistry*, Vol. 3, Macmillan, London, 1962; Scheele and the discovery of oxygen(pp. 219—22); Priestley and the discovery of oxygen(pp. 256—63); Lavoisier and the rediscovery of oxygen(pp. 402—10).

⁴ *Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8th edn., pp. 1—82. “Sauerstoff” System No. 3, Vol. 1, Verlag Chemie. 1943. (Historical.)

确实,对于如此无处不在的氧气,采用“发现”一词来究其确切含义是挺困难的,尤其当时的情况是:(a)对燃烧及呼吸实验是以燃素说作为解释的,(b)对于“一种元素”是由什么构成的,尚无清楚的概念,(c)Dalton的原子学说尚远未诞生。不仅如此,在18世纪中叶之前,对气体的分离及操作等技术上的困难更使问题难以解决,看来很有可能一些研究者已制备出过氧气,但未能真正收集并识别出它就是“普通空气”的一个组分。在1771—1773年间,瑞典的Uppsala有一位药剂师Scheele,曾分别通过加热 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 Ag_2CO_3 、 HgO 以及 H_3AsO_4 与 MnO_2 的混合物而制得氧气。他称这种气体为“硫酸空气”,并报道说它无色、无臭、无味,比普通空气助燃效果好。但由于出版商的疏忽,这些结果直至1777年才公诸于众。公元1774年8月1日星期一,在英国的Colne, Priestley第一次进行了他的这一经典实验:用一根“燃着的玻璃”煅烧 HgO ,此 HgO 由盛在一汽缸中的液态汞转化而获得。1774年10月,在巴黎的一个宴席上, Priestley向A.L.Lavoisier等人提及此事,并于1775年在说明了此气体不同于一氧化二氮后,发表了这些结果。Priestley天才的实验无疑地确定了氧为一种独立物质(“脱除了燃素的空气”),但一切要归功于Lavoisier深邃的思想及洞察力,才确认了这种新气体是一种元素,并对我们今天认识燃烧的性质起了关键作用。这导致了燃素说的破产并奠定了现代化学的基础⁵。1777年Lavoisier将这一元素命名为“氧”,他误把它当成是所有酸均具备的一个基本元素(希腊语中,氧一词的意思是酸的形成者)。有关氧化化学的大事年表可见于下面的专题介绍。

氧的大事年表

15世纪: Leonardo da Vinci注意到空气中有多种组分,其中的一种可助燃烧。

⁵ A. L. Lavoisier, *La Traité Élémentaire de Chimie*, Paris, 1789, translated by R. Kerr, *Elements of Chemistry*, London, 1790; facsimile reprint by Dover Publications, Inc., New York, 1965.

- 1773—4年: C. W. Scheele和J. Priestley各自独立地发现了氧,他们采用多种途径制备出氧,并研究了它的性质。
- 1775—7年: A. L. Lavoisier确认氧是一种元素,他否定了燃素学说,发展起现代燃烧理论。
- 1777年: A. L. Lavoisier对这种元素命名为“氧”(意为酸的形成者)。
- 1781年: H. Cavendish确定了水是一种由氢和氧组成的化合物。
- 1800年: W. Nicholson和A. Corlisle将水电解为氢和氧,随后通过爆炸的方法将二者再合成为水。
- 1818年: L. J. Thenard发现了过氧化氢。
- 1840年: C. F. Schönbein检定并据其气味命名了“臭氧”。
- 1848年: M. Faraday注意到氧是顺磁性物质,并正确地把它归因于R. S. Mulliken提出的 ${}^3\Sigma_g^-$ 三重态。
- 1857年: W. Siemens制成了第一台利用臭氧化器—放电原理制备臭氧的机器。
- 1877年: L. Cailletet和R. Pictet各自独立地首次将氧液化。
- 1881年: A. Brin和L. W. Brin的氧气公司首次采用 BaO_2 以工业化规模生产氧气。
- 1896年: C. von Linde第一次以技术规模生产出液氧。
- 1903年: C. D. Harries发现并发展起烯烃的臭氧化工艺。
- 1921—3年: 早期认为是直线型的水分子证明是折线型的。
- 1929年: W. F. Giaouque和H. L. Johnston发现了氧的同位素 ${}^{17}\text{O}$ 与 ${}^{18}\text{O}$ 。
- 1931年: W. H. J. Childe和R. Mecke发现了 O_2 的单重态 ${}^1\Sigma_g^+$ 。
- 1934年: G. Herzberg发现了能级较低的一个单重态 ${}^1\Delta_g$ 。
- 1931—9年: H. Kausky指出了单质氧在有机反应中的重要性,他的观点在当时未能引起人们的重视,直至1964年C. S. Foote和S. Wexler以及E. J. Corey和W. C. Taylor才再次发现单质氧巨大的重要性。
- 1941年: S. Ruben和M. D. Kamen通过 ${}^{18}\text{O}$ 的示踪实验表明,是 H_2O 中而

不是CO₂中的氧原子在光合作用中产生O₂, 这一点于1975年被 A. Stemler所证实。

1951年: H. E. Weaver, B. M. Tolbert和R. C. La Force首次检出¹⁸O的NMR信号。

1961年: 基于化学及物理双重意义上的以氧为16的原子量标准被废除, 建立了以¹²C=12的统一标准。

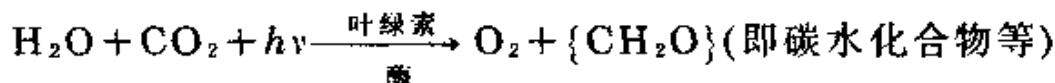
1963年: 采用液氢与液氧作推进剂第一次成功地发射了火箭(在肯尼迪角)。

1963年: L. Vaska发现, 可以通过O₂直接与反式-[Ir(CO)Cl(PPh₃)₂]作用而可逆地形成二氧配合物。

1967年: C. J. Pederson合成出多种冠醚, 他还研究了它们作碱金属及其他阳离子的配合剂的作用。

14.1.2 氧的存在

自由单质态的O₂大量存在于大气中, 在海洋及地球表面的各种水中也溶解了相当多的氧。几乎所有这些氧都来自水和二氧化碳在绿色植物中发生的光合作用⁶, 其净反应可表示为:



然而, 这样表示令人误解, 因为采用¹⁸O同位素示踪实验表明, O₂中氧原子全部来自H₂O, 而碳水化合物中的氧原子都来自CO₂。这一过程是涉及到许多其他物质的复杂的多级反应⁷, 它需要并由阳光来提供469kJ·mol⁻¹的能量。其逆过程即有机物与氧的燃烧反应, 又将此能量释放出来。的确, 除了极少部分来自风力、水力、或原

⁶ J. C. G. Walker, *Evolution of the Atmosphere*, pp. 318, Macmillan, New York, 1977.

⁷ R. Govindjee, Photosynthesis, *McGraw Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 4th edn., Vol. 10, pp. 200--10, 1977. An excellent authoritative introductory article with bibliography for further reading.

子能反应器的能量外,人类所耗用的能量几乎全部来自木头或化石燃料如煤、泥炭、天然气及石油的燃烧。光合作用就是这样地将无机物转化为有机物,产生大气中的氧,并把太阳光能转化为化学能。地球上 $1.5 \times 10^9 \text{ km}^3$ 的水每200万年左右就会通过光合作用全部分解掉,而又通过呼吸及燃烧再生出来。照目前的速度,光合作用产生的气体进入大气后,约每2 000年循环一次⁶。二氧化碳一部分平均以300年的速度在大气与海洋之间循环,一部分通过沉淀为 CaCO_3 等的形式被固定。

大气在30亿年前几乎不存在氧气,绿色植物的光合作用大约始于25亿年前,而 O_2 以地球化学量级出现则始于20亿年前(其标志为:受含氧大气的风化作用影响所形成的红色含铁矿床的现象)^{6,8}。 O_2 在大气中的含量达到目前量的2%之时约为8亿年前,达到目前量的20%之时则约为5.8亿年前。这可以与在1.1亿—8千5百万年前发生的海平面迅速扩张而形成分立的大陆相比较。在过去的5千万年间,空气中 O_2 的浓度可能始终保持着较为恒定的值,但与近100万年出现了人类后相比,空气中 O_2 的浓度是在增长着的。大气目前的组成列于表14.1中⁶(其中不包括水蒸气一项,因为此量随着地域、季节而变化)。氧气含量以原子数计,占空气总量的21.04%,以质量计,占23.15%。有关大气臭氧及平流层的污染问题将在§14.1.5中讨论。

氧除了以自由单质的形式存在于大气及溶解在地表层水中以外,还以化合态的形式存在,如水。大多数岩石组分、矿物及土壤中均含有氧。估计地壳岩层中氧的丰度为455 000ppm(即质量占45.5%)。关于这一点可参见本书上册中的硅酸盐、硅铝酸盐、碳酸盐及磷酸盐部分。

⁶ P. Cloud and A. Gibor, The oxygen cycle, Article 4 in *Chemistry in the Environment*, pp. 31—41, Readings from Scientific American, W. H. Freeman, San Francisco, 1973.

表 14.1 大气的组成^a (不包括可变的H₂O)

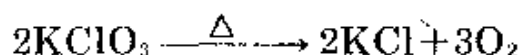
组成	体积/%	总重/吨	组成	体积/%	总重/吨
干燥空气	100.0	$5.119(8) \times 10^{15}$	CH ₄	$\sim 1.5 \times 10^{-4}$	$\sim 4.3 \times 10^6$
N ₂	78.084(4)	$3.866(6) \times 10^{16}$	H ₂	$\sim 5 \times 10^{-5}$	$\sim 1.8 \times 10^6$
O ₂	20.948(2)	$1.185(2) \times 10^{15}$	N ₂ O	$\sim 3 \times 10^{-5}$	$\sim 2.3 \times 10^6$
			CO	$\sim 1.2 \times 10^{-5}$	$\sim 5.9 \times 10^6$
Ar	0.934(1)	$6.59(1) \times 10^{13}$	NH ₃	$\sim 1 \times 10^{-6}$	$\sim 3 \times 10^7$
CO ₂	0.0315(10)	$2.45(8) \times 10^{12}$	NO ₂	$\sim 1 \times 10^{-7}$	$\sim 8 \times 10^5$
Ne	$1.818(4) \times 10^{-2}$	$6.48(2) \times 10^{10}$	SO ₂	$\sim 2 \times 10^{-8}$	$\sim 2 \times 10^6$
He	$5.24(5) \times 10^{-5}$	$3.71(4) \times 10^9$	H ₂ S	$\sim 2 \times 10^{-8}$	$\sim 1 \times 10^6$
Kr	$1.14(1) \times 10^{-6}$	$1.69(2) \times 10^{10}$	O ₃	Variable	$\sim 3.3 \times 10^9$
Xe	$8.7(1) \times 10^{-9}$	$2.02(2) \times 10^9$			

[a]: 总质量: $5.136(7) \times 10^{15}$ 吨, H₂O: $0.017(1) \times 10^{15}$ 吨, 干燥空气: $5.119(8) \times 10^{15}$ 吨。括号中的数字代表了对最末一位有效估计的不确定程度。

14.1.3 氧的制备

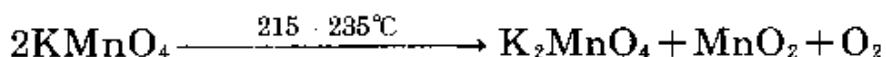
氧在目前可以以极大的规模从空气中分离出来, 多数实验室用氧都可容易地来自高压不锈钢瓶, 其中含有的最顽固的杂质是微量的N₂及稀有气体特别是氩气。偶尔人们需要在实验室小规模地制备, 但这要根据需要的量及纯度以及可能的条件来选择制备方法。电解除去了气体的电解质水溶液可制得湿O₂, 用镍作电极电解30%的氢氧化钾水溶液可制取最纯的O₂气体, 另外还可以在一个镀铂的镍片上催化分解30%的过氧化氢水溶液。

许多含氧酸盐在加热时分解产生氧气, KClO₃就是一个很方便的氧气来源, 它在加热到400--500℃时放出氧气, 其简化方程式为:



在MnO₂存在下, 分解温度可降至150℃, 但产物会被污染上高达3%的ClO₂。通过在“氧蜡烛”中分解NaClO₃可制得少量紧急情况下所需的呼吸用氧气。在真空管路中对经重结晶、预干燥并除去了

气体的KMnO₄进行加热分解可有控制地生成非常纯净的O₂,这是最好的一种方法,反应同时生成M^{VI}与M^{IV},通常表示为:



人们通过在接近-183°C的温度下分馏液态空气来大规模地制取氧气和液氧。世界年产量尽管达到1亿吨,但仍不及大气中含氧量的千万分之一,而借助光合作用,氧正不断地补充到大气中。下面的专题将对氧的工业生产及用途进一步的讨论。

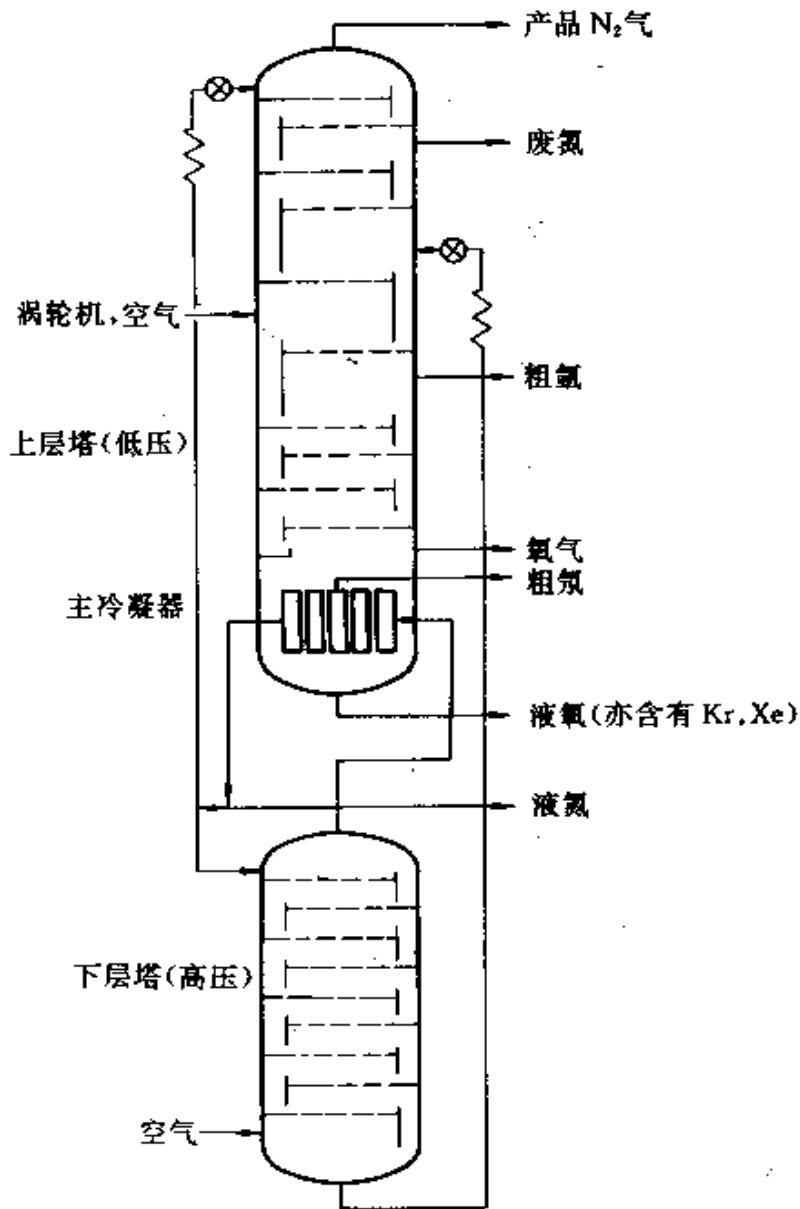
氧的工业生产及用途⁹

将空气等温压缩,然后利用Joule-Thompson效应令其绝热膨胀致冷,可使之最终液化。尽管在上一世纪末就由德国人C. von Linde与英国人W. Hampson发展起来了这一过程,但它的热力学效率低、能量耗费大,目前大部分工厂所采用的都是法国人G. Claude发展起来的方法:空气在一个发动机中作等熵膨胀,从中获得机械功,产生比单纯的Joule-Thompson效应更强得多的冷却效果。由于N₂(沸点-195.8°C)比O₂(沸点-183.0°C)的挥发性强,N₂富集在沸腾着的液态空气的蒸气相中,O₂则浓集于液相。在设计巧妙的双塔双压力蒸馏釜中,利用较低压力的上层塔中的产物氧(较低沸点)去冷凝来自下层塔的较高压力下的回流蒸气,参见示意图。空气中最易挥发的组分(He、H₂、Ne)不冷凝,与N₂形成高压混合气积聚在下层塔的顶部。挥发性介于O₂和N₂之间的氩在上层塔中富集,可以引出来在另外一个塔中纯化,最难挥发的组分(Kr、Xe)则集中在上层塔的底部沸腾的氧中。典型的操作条件为:下层塔顶部的压力为5atm,上层塔底部的压力为0.5atm。一个大型工厂每天可分离生产700吨气体。除了制备液态和气态的O₂以外,如果还要制备液态N₂(不是气态N₂),则需采用一个不同的设计装置。

自本世纪初以来,氧已成为美国化学药品生产中产量居第三位者(位于H₂SO₄与石灰之后,NH₃与N₂之前)。1979年美国产氧1 670万吨,英国为250万

⁹ W. J. Grant and S. L. Redfearn, *Industrial Gases*, in R. Thompson(ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, pp. 273—301, Chem. Soc. Special Publ. No. 31, 1978.

吨,世界总产量近1亿吨。美国生产的氧中约20%是液态的形式。氧产量增长的主要原因是炼钢中需氧的增长,50年代末以来在Bessemer过程中不再用空气而采用了氧,加速了反应从而极大地提高了产量。在许多主要的工业化国家中,炼钢用氧占氧生产总量的65%—85%。这部分氧的生产就设在钢厂附近,直接从空气分离厂经管道运送到钢转化炉中。



氧还越来越多地用于炼铁鼓风机中,这是由于充分的鼓风可使较贵的冶炼焦炭被重燃料油所取代。另外在铁及非铁金属的熔炼中以及玻璃制造过

程中也要用到氧,所产生的较高温度,较强的生产能力,较长的炉龄带来自然增长的可观利润。

在化学工业中,由氯化物制备 TiO_2 的过程,乙烯直接氧化为环氧乙烷以及在合成气体($\text{H}_2 + \text{CO}$)、氧化丙烯、氯代乙烯、醋酸乙烯酯等生产中,都要大量用到氧。在环境科学及生物医学中,氧用来进行污水处理、河流再生,纸浆漂白、渔业养殖、潜水及潜水艇工作用的人造空气、医院用的氧气袋等。应用于这些方面的氧气,一般采取散装液体储运罐或高压钢瓶来运输。

大规模使用液态氧的最后的一条途径是用作宇宙探测,卫星发射及宇宙飞船中火箭燃料的氧化剂。例如,在Apollo号登月时,每个Saturn 5火箭的第一级均装有 1273m^3 (即125万升或1450吨)的液氧,它在短得几乎令人难以置信的2.5分钟内氧化了汽油燃料19.5万升或约550吨。在第二、三级中相应地装有 315 及 76.3m^3 的液氧,所用燃料为液氢。

14.1.4 原子性质及物理性质

氧存在着3种稳定同位素,其中 ^{16}O (相对原子质量为15.994915)的丰度最高(占原子数的99.763%)。另外两种中, ^{17}O (16.999134)的丰度仅0.037%, ^{18}O (17.999160)为0.200%。随氧的天然来源不同,数值也都略有不同(^{17}O 的丰度范围是0.035%—0.041%, ^{18}O 为0.188%—0.209%),这使得人们无法得到比 15.9994 ± 0.0003 更为准确的氧原子量。经由一些物理或化学过程如分解水、电解水、对氧气进行热扩散等,可以人为地富集 ^{17}O 和 ^{18}O 。商业上可得到 ^{17}O 原子数占20%或 ^{18}O 原子数占98%的重水,以及 ^{17}O 占95%或 ^{18}O 占98%的氧气。 ^{18}O 同位素大多用来作动力学及机理研究⁹⁰。已知氧还存在一些放射性同位素,但因半衰期非常短而不适于作示踪工作。半衰期最长的 ^{15}O ,通过发射正电子而衰变, $t_{1/2}$ 为122秒,它可由 ^{16}O 与 ^3He 相撞击而得到, $^{16}\text{O}(^3\text{He}, \alpha)^{15}\text{O}$ 。

^{17}O 同位素具有核自旋($I = \frac{5}{2}$),这一点很重要,可利用在NMR

⁹⁰ I. D. Dostrovsky and D. Samuel, Oxygen-18, in R. H. Herber(ed.), *Inorganic Isotopic Syntheses*, Chap. pp. 119—42, Benjamin, New York, 1962.

研究中^{10,11}。其核磁矩为-1.8930核磁子(很接近自由中子的值-1.9132核磁子),对相同数目的核而言,其相对灵敏度为0.0291,与之相比,¹H的1.00,¹¹B为0.17,¹³C为0.016,³¹P为0.066。不仅灵敏度低,而且四极矩核将导致产生非常宽的共振带,一般是¹H的 10^2 — 10^3 倍,造成了测量上的更加困难。观察频率约为质子NMR的0.136倍。最早是于1951年观察到共振信号¹²,于1955年扩展化学位移的范围¹³。实践证明,这一技术对研究水溶液及电解质溶解平衡特别有价值。由此,可直接测得反磁性阳离子Be^{II}、Al^{III}和Ga^{III}的水合数分别为4、6、6,并探讨了一些“成键水”与“自由水”之间发生的交换反应。对氧配阴离子[XO_n]^{m-}在很宽的范围内进行了¹⁷O的化学位移研究,发现在[Cr_2O_7]²⁻中,端基与桥基O原子的化学位移相差达760ppm之多。在确定溶液中聚阴离子化合物的结构时,¹⁷O的NMR研究的实用价值更愈发地得到证实,例如,在[$V_{10}O_{28}$]⁶⁻中所有的七种不同类型的O原子都已检测出来¹⁴。人们还研究了在H²¹⁷O与各种氧配阴离子之间¹⁷O的相互交换。到目前为止,对过渡金属的CO和NO配合物方面的工作开展尚少,但随着技术的发展,正开始得到一些很有价值的结构及动力学数据^{14a}。

¹⁰ B. L. Silver and Z. Luz, Chemical application of oxygen 17 nuclear and electron spin resonance, *Q. Rev.* **21**, 458—73(1967).

¹¹ C. Roger, N. Sheppard, C. McFarlane, and W. McFarlane, Oxygen-17, Chap. 12A in R. H. Harris and B. E. Mann (eds.), *NMR and the Periodic Table*, pp. 383—400, Academic Press, London, 1978.

¹² F. Alder and F. C. Yu, On the spin and magnetic moment of ¹⁷O, *Phys. Rev.* **81**, 1067—8(1951).

¹³ H. E. Weaver, B. M. Tolbert, and R. C. LaForce, Observation of chemical shifts of ¹⁷O nuclei in various chemical environments, *J. Chem. Phys.* **23**, 1956—7(1955).

¹⁴ W. G. Klemperer and W. Shum, Charge distribution in large polyanions: determination of protonation sites in [$V_{10}O_{28}$]⁶⁻ by ¹⁷O nuclear magnetic resonance, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3544—5(1977).

^{14a} R. L. Kump and L. J. Todd, Oxygen-17 nmr studies of ¹⁷O-enriched transition metal carbonyl complexes. *JCS Chem. Comm.* 1980, 292—3.

或许是由于信号太宽, 难于检测, 有关双氧配合物的 ^{17}O NMR谱图至今未能成功地得到。

自由氧原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 导致产生一个 $^3\text{P}_2$ 基态。其离子化能为 $1313.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (参见后面一章的S及VIA族其他元素部分), 电负性为3.5, 仅次于F, 这一高电负性值在氧及氧化物化学中广为体现。通常认为O的单键原子半径是73—74pm, 正如预期的那样, 略微小于C和N的原子半径, 稍大于F的半径。 O^{2-} 离子的半径定为140pm, 所有其他离子的半径均由此标准而推出¹⁵。

O_2 分子是所有双原子气体中唯一的一种具有偶数电子同时又显示顺磁性的物质。M. Faraday于1848年首次观察到这一性质, 采用分子轨道理论已对它作出了令人满意的解释。图14.1为能级示意图, O_2 中2个成键能力最弱的电子占据在非键 π 轨道上, 具有平行自旋, 从而产生一个三重基态 $^3\Sigma_g$ 。由于在成键分子轨道上的电

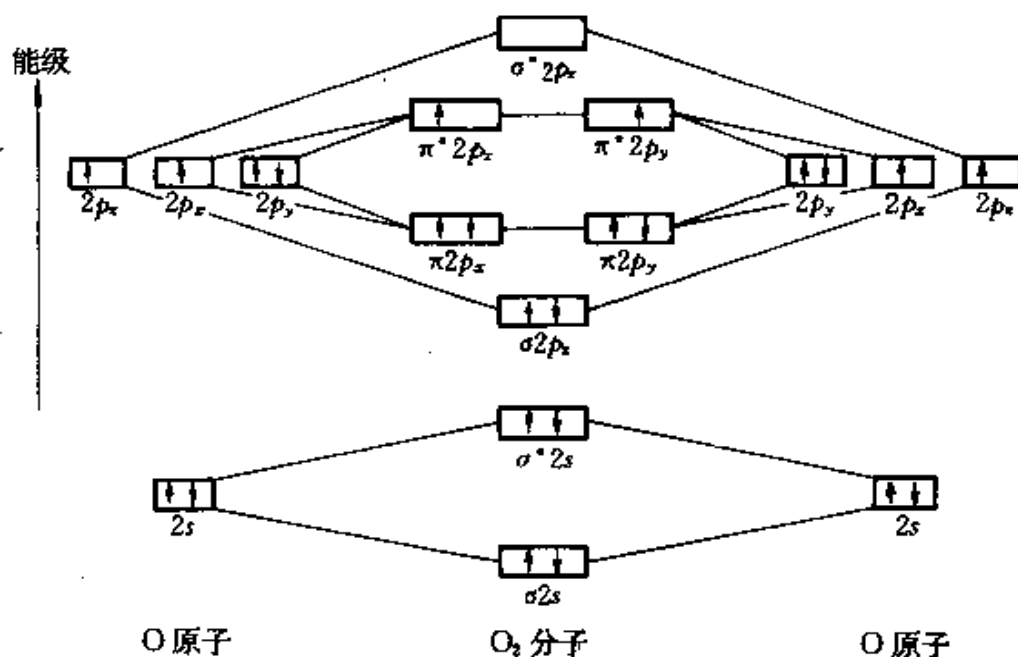


图 14.1 O_2 分子基态 $^3\Sigma_g$ 时的分子轨道能级示意图, 核间距矢量沿着z轴的方向

¹⁵ R. D. Shannon, revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* **A32**, 751—67(1976).

子比反键分子轨道上的电子多出4个,故一般称 O_2 含有一个双键。如果在分立轨道上的两个未成对电子是自旋相反的,则形成自旋合力为0的单重激发态 ${}^1\Delta_g$ 。如果这两个电子自旋相反地占据同一个 π^* 轨道,则也将产生一个单重激发态 ${}^1\Sigma_g^+$ 。这两个单重态比基态能量分别高94.72和157.85 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,它们在气相氧化反应中极为重要。伴随着状态的激发,核间距有一微小而明确的增大,基态时核间距为120.74pm,激发态时分别增至121.55和122.77pm。 O_2 的键解离能为493.4(2) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,比三重键的 N_2 (945.4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)小得多,又远比 F_2 的大(158.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

氧气是一种无色、无味、无臭、活性很高的气体。20 $^\circ\text{C}$ 时在100 cm^3 的水中可溶解标准状态下的 O_2 3.08 cm^3 ,50 $^\circ\text{C}$ 时只溶2.08 cm^3 。 O_2 在盐水中的溶解度略小些,但是足以支持海洋水生生物的存活。在许多有机溶剂中, O_2 的溶解度高于其在水中的10倍,因此在使用这类溶剂制备、处理对氧敏感的化合物时,须仔细除气。以在25 $^\circ\text{C}$ 、1atm条件下100 cm^3 溶剂可溶解的气体体积计,典型的溶解度有: Et_2O 45.0, CCl_4 30.2, Me_2CO 28.0, C_6H_6 22.3 cm^3 。

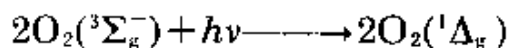
氧可以冷凝为淡蓝色可流动的顺磁性液体(1atm下的沸点为-183.0 $^\circ\text{C}$)。其粘度(0.199cP, -183.5 $^\circ\text{C}$, 10.6atm)为室温下水的五分之一。其临界温度(即高于此值仅靠增加压力不能使气体液化的温度)为-118.4 $^\circ\text{C}$,临界压力为50.15atm。固态氧(淡蓝色,熔点为-218.8 $^\circ\text{C}$)也是由顺磁性 O_2 分子组成,在刚好低于其熔点时为立方 γ -相,分子可随机转动,固体软而透明,密度仅比液态时略大一点。当温度降至-229 $^\circ\text{C}$ 时固体转变为菱形 β -相,密度随之剧增。在-249.3 $^\circ\text{C}$ 还将发生进一步的相转变,成为单斜 α -相。这些相变以及随之而来的分子体积的变化 ΔV_m 总结在下面的表14.2中。

液态和固态的氧呈现蓝色是由于发生了电子转移,处于能量最低的三重态上的分子被激发到了单重态上。在纯净的气态氧时这类电子转移通常是受禁阻的,在红外光谱区域的7918 cm^{-1} (${}^1\Delta_g$)和13195 cm^{-1} (${}^1\Sigma_g^+$)可受激跃迁。然而在凝固态时,简单的一个光子

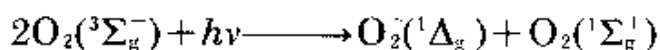
表 14.2 液态及固态O₂的密度及分子体积

转变	沸点(1atm)	熔点(三相点)		$\gamma \leftrightarrow \beta$	$\beta \leftrightarrow \alpha$
T/K	90.18	54.35		43.80	23.89
d/g·cm ⁻³	1.1407(1)	1.3215(1)	1.334(γ)	1.495(β)	1.53(α)
$\Delta V_m/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		3.84	0.23	2.58	0.49

即可使两个正碰撞的分子达到激发态, 因此只需吸收可见光谱(红—黄—绿)区域的能量¹⁶, 例如:



$$\bar{\nu} = 15\,800\text{cm}^{-1}, \text{ 即 } \lambda = 631.2\text{nm}$$



$$\bar{\nu} \approx 21\,100\text{cm}^{-1}, \text{ 即 } \lambda = 473.7\text{nm}$$

当然, 天空的蓝色并非是氧分子的电子吸收所致, 而是Rayleigh散射造成的。

14.1.5 氧的其他形式

臭氧

臭氧O₃是氧的三原子同素异形体, 它是一种不稳定的蓝色反磁性气体, 具有特殊的刺激性气味, 最初人们就是根据其气味检测出它的。1840年C. F. Schönbein对它的命名亦反映了这一性质(其希腊文的含义为: 臭闻)。在臭氧浓度低至0.01ppm时都可据其气味检定出来, 人连续暴露在臭氧气氛中的最高允许浓度是0.1ppm, 但若呼吸时间少于10分钟, 则浓度即使高至1ppm时仍可认为没有毒害。

O₃分子与其等电子体ONCl和ONO⁻一样是弯折的, 由微波测

¹⁶ E.A.Ogryzlo, Why liquid oxygen is blue, *J.Chem.Educ.*42, 647—8 (1965).

得其键角为 $116.8 \pm 0.5^\circ$ ，中心O原子与2个端稍O原子的距离为 $127.8(\pm 0.3)\text{pm}$ ，见图14.2(a)。这表明2个端稍O原子之间的距离仅为 218pm 。与之相比， $\text{O}\cdots\text{O}$ 通常的van der Waals距离为 280pm 。图14.2(b)用共振杂化理论描述了臭氧分子的共价键，图14.2(c)用分子轨道理论表示了成键情况，其中的每个O原子利用一个 sp^2 轨道与相邻的O原子成 σ 键，3个原子的 p_x 轨道结合成所示的3个分子轨道。恰好有足够的电子充填成键及反键轨道，因此这一大 π 键可称为一个3中心4电子键。这样一来，对每个O—O键而言总成键级数约为1.5(1个 σ 键与半个 π 键分子轨道)。值得注意的是， SO_2 的结构与 O_3 的类似(O—S—O键角为 120°)，但 SO_2 的稳定性远比 O_3 的强，这可能部分归因于S原子的 d_x 轨道参与成键，使得在 O_3 中充满的非键轨道在 SO_2 中成为成键轨道。有关O—O键级、原子间距、键能等其他性质的比较将在表14.4(§ 14.2.1)中列出。

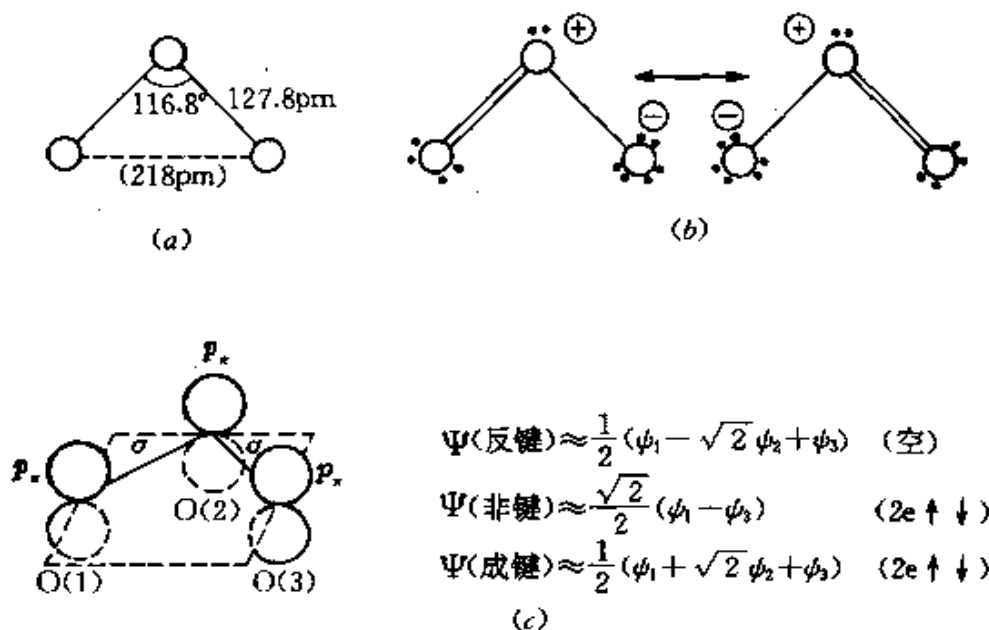
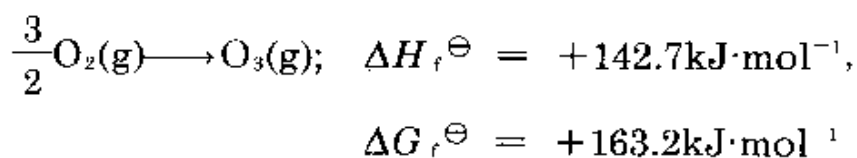


图 14.2 (a) O_3 分子的几何形状。(b) O_3 中成键的价键共振示意。
(c) O_3 中成键的分子轨道示意。其中的 ψ_i 是O(1)的 $2p_x$ 轨道

臭氧可以冷凝为深蓝色的液体(沸点为 -111.9°C)，继而成为紫黑色固体(熔点为 -192.5°C)。其颜色是臭氧在光谱红端 $500\text{—}700\text{nm}$ 处有强烈的吸收所致(最大吸收 λ 位于 557.4 和

601.9nm处)。由于可分解为气态的O₂, 液态和固体的臭氧都具有爆炸性, 气态的臭氧在热力学上也不稳定, 分解为O₂, 但在无催化剂或紫外光照射时, 即使温度达到200℃, 其分解速度也很慢:



臭氧的其他性质有(可与前面的O₂的性质作一对比): -119.4℃(液态)时的密度为1.354g·cm⁻³, -195.8℃(固态)时的密度为1.728g·cm⁻³, -183℃时的粘度为1.57cP, 偶极矩为0.54D。液态臭氧可与CH₄、CCl₂F₂、CClF₃、CO、NF₃、OF₂和F₂混溶, 但遇液态的Ar、N₂、O₂及CF₄时则分层。

臭氧的一个特别重要的性质是它在紫外光谱区域220—290nm处有强烈的吸收(最大λ为255.3nm), 这保护了地球表面及其居住者免于受到太阳强烈的辐射。在过去的这十年间, 人们怀着极大的关切来研究臭氧层可能会耗尽的问题^{17,18,18a,18b}。已经确证了臭氧与氮的氧化物, 与氯氟代烃反应的可能性, 但反应的程度

¹⁷ B. A. Thrush, The chemistry of the stratosphere and its pollution, *Endeavour* (New Series) 1, 3—6 (1977).

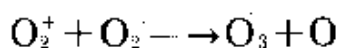
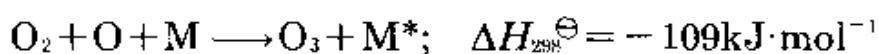
¹⁸ R. J. Donovan, Chemistry and pollution of the stratosphere, *Educ. Chem.* 15, 110—113 (1978).

^{18a} Panel on Atmospheric Chemistry (Assembly of Mathematical and Physical Sciences, National Research Council), *Halocarbons: Effects on Stratospheric Ozone*, National Academy of Sciences, Washington DC, 1976, 352 pp.

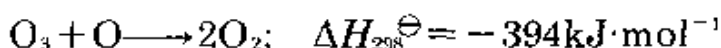
^{18b} A. K. Biswas (ed.), *Strategy for the Ozone Layer*, Pergamon Press, Oxford, 1980, 350 pp. A synthesis of papers based on the United Nations Environment Programme meeting on the ozone layer, Washington DC, and including a comprehensive survey of current research in 5 European countries and the USA, Canada, and Australia.

及其影响是否可逆,尚须进一步弄清^{19,20}。本书在其他一些章节也对此问题进行了讨论。

制备臭氧最好的办法是,令25℃、1atm下的O₂气流通过一个镀有金属薄膜的同心玻璃套管,管上加低频能量50—500Hz、10—20kV使气体静电放电,臭氧管将因介电损失而发热,须使其冷却保持在室温。通常的流速下产物气体中O₃的含量可达10%,既可直接利用,也可分馏以供浓度要求高的情况下使用。反应借助了金属表面产生的O原子、激活了的O₂分子以及已解离离子的再结合:



然而,逆过程即臭氧与原子氧的反应是强烈放热的。因此,欲获得高的产率,必须将O₃捕集出来以抑制逆过程的发生:



制备O₃的另一条途径是用紫外线辐射O₂,这方法对制取低浓度O₃以及对食物的消毒灭菌很有用,还用于产生光化学烟雾。对冷的H₂SO₄(或HClO₄)以极高的阳极电流密度电解,也可产生适当浓度的O₃,同时生成的还有O₂和H₂SO₄。单质F₂与H₂O反应以及高碘酸在130℃时的热分解反应也都能产生O₃。

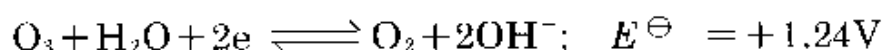
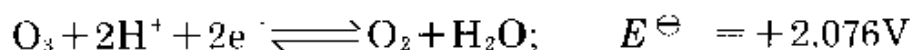
O₂/O₃混合气中O₃浓度的测定,可采取在气相中使之催化分解为O₂,测定体积膨胀的方法。更简便地还可由碘量滴定法来确定,将混合气通入KI的碱金属硼酸缓冲溶液中,所产生的I₂在酸性条件下用过二硫酸钠滴定:

¹⁹ L. Dotto and H. Schiff, *The Ozone War*, Doubleday, Garden City, New York, 1978, 342 pp. A highly readable, somewhat partisan account of the debate in the USA reviewed by B. P. Block in *The continuing controversy about ozone*, *Chem. Eng. News* 16 July 1979, pp. 34 and 43.

²⁰ J. L. Fox, Atmospheric ozone issue looms again, *Chem. Eng. News* 15 October 1979, pp. 25—35.

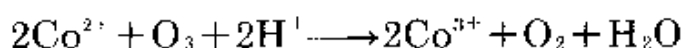
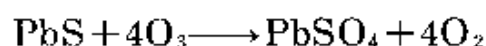
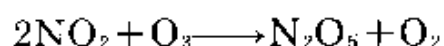
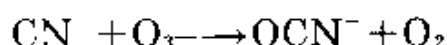


这个反应体现出臭氧的两个最重要的化学特性：强氧化性及转移一个O原子而形成O₂的倾向。它在酸性及碱性溶液中的标准还原电位为：

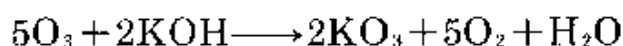


在酸性介质中，只有氟、过氧酸盐、原子O、OH根等少数这样的强氧化剂的还原电位值大于O₃。在酸性溶液中O₃迅速分解，但在碱性溶液中O₃就稳定得多了。25℃时O₃在1mol·L⁻¹ NaOH溶液中的半衰期约为2分钟，而相应地在5mol·L⁻¹与20mol·L⁻¹的NaOH溶液中，半衰期分别为40分钟及83小时。

下列反应进一步显示出O₃的高度活泼性：



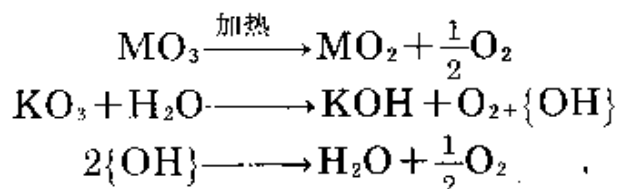
臭氧的一个重要反应是形成臭氧化物MO₃。C. F. Schönbein于1866年首次注意到O₃通入浓碱溶液后产生了红色，但直至1949年才确定出O₃的存在²¹。制备MO₃最好的办法是在-10℃以下的温度下，令O₃气体与干燥的MOH粉末作用，继而用液氨萃取(液氨本身也可催化MO₃的形成)。采用¹⁸O进行机理研究表明，总的化学计量是²²：



²¹ I. A. Kazarnovskii, G. P. Nikol'skii and T. A. Abletsova, A new oxide of potassium, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **64**, 69—72 (1949).

²² I. I. Vol'nov, V. N. Chamovo and E. I. Latysheva, Mechanism of metal ozonide formation, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1967, 1183—7.

这一化合物为红棕色顺磁性固体 ($\mu = 1.67\text{BM}$)。其稳定性以 $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na}$ 的次序降低。尚未制出没有溶剂化的 LiO_3 ，已知的有其氨合物 $\text{LiO}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 。同样地， $\text{M}^{\text{II}}(\text{O}_3)_2$ 的稳定性也是以 $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$ 的次序降低。在高于室温时 MO_3 分解为超氧化物 MO_2 ，这类化合物也不稳定，易于水解：



人们预期臭氧离子 O_3^- 具有与 O_3 及与之等电子的顺磁性分子 ClO_2 一样的 C_{2v} 对称性。但由于这类化合物的热不稳定性及高反应活性，很难测取它们的结构细节。到目前为止，人们还没有得到过臭氧化物的单晶，但由X射线粉末衍射图表明， KO_3 与 KN_3 的结构相似²³，由此曾错误地引伸出 O_3^- 是平面形的，但随后的工作表明，这两种化合物在结构上均与 CsCl 立方晶形有关，在这样的四方单元晶胞中，平面形的 N_3^- 或折线形的 O_3^- 取代了 Cl^- ²³。其 $\text{O}-\text{O}-\text{O}$ 键角为 100° ， $\text{O}-\text{O}$ 间距为 119pm ，这一点又一次令人惊异： O_3^- 的键级仅为 1.25，但其原子间距显然小于 O_3 本身（键级 1.5， $\text{O}-\text{O}$ 间距 127.8pm ），甚至还小于 O_2 的间距（键级 2.0， $\text{O}-\text{O}$ 间距 121.0pm ）。还有人提出，另外还存在着 KO_3 单斜晶形²⁴，它与 KNO_2 结构相同。这情形显示出获得臭氧化物可靠的结构数据的困难，有关 O_3^- 准确的结构特征尚待人们的探索。

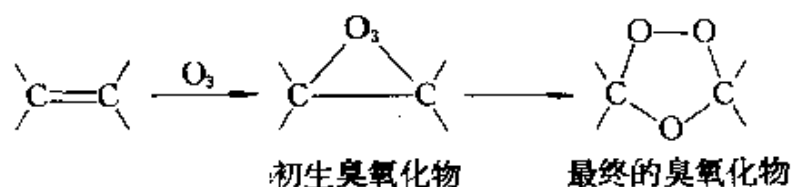
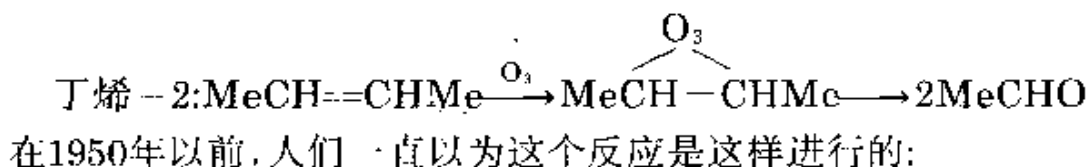
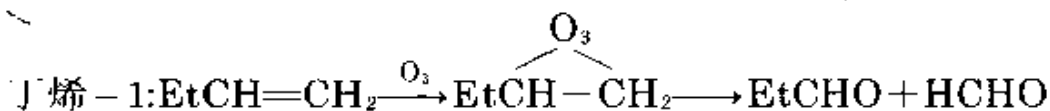
臭氧很容易加成在不饱和有机化合物上^{24a}，从而可造成橡胶

²³ L. V. Azárov and I. Corvin, Crystal structure of potassium ozonide, *Proc. Natl. Acad. Sci.(US)* 49, 1—5 (1963).

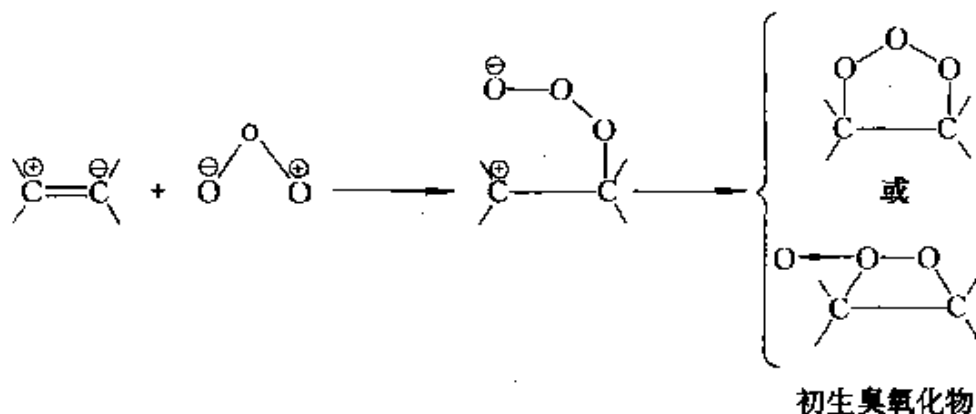
²⁴ I. J. Solomon and A. J. Kacmarek. Sodium ozonide, *J. Phys. Chem.* 64, 168—9 (1960). Also deals with KO_3 .

^{24a} P. S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry*, Vol. 1, Olefinic Compounds, Academic Press, New York, 1978, 272 pp.; Vol. 2, Nonolefinic Compounds, 1982, 496 pp.

及其他带有剩余不饱和性的聚合物的内部交联, 这是人们所并不希望的, 它导致聚合物变得脆而易碎。臭氧加到烯烃上产生“臭氧化物”, 用Zn/H₂O(或I⁻/MeOH等)将它还原断开后, 生成醛或酮: 这一平稳的反应是由C. D. Harries于1903年发现的, 长期以来被人们用于鉴定有机分子中双键的位置, 例如:

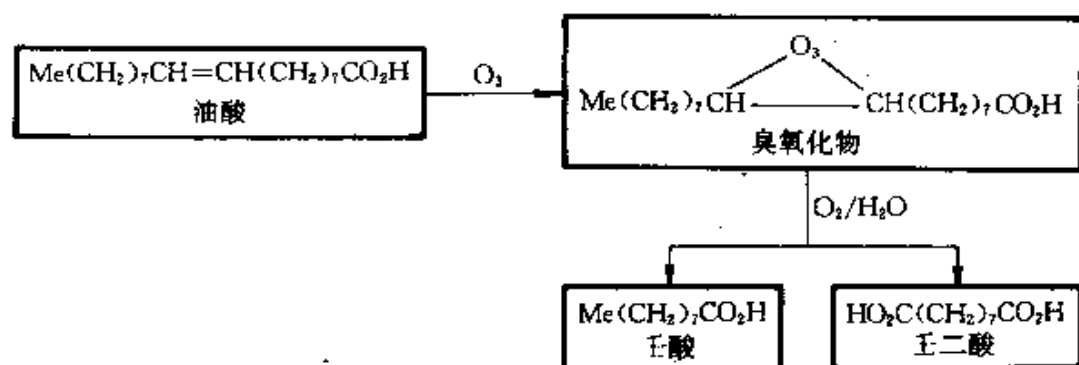


然而, 1951年R. Criegee首次提出了为目前人们所普遍接受的机理: 它涉及到O₃在极化了的的双键上进行亲电进攻:



在-70℃以下可制得初始的臭氧化物, 它在-70℃至-30℃的范围内重排为最终的臭氧化物。通常人们并不把这一臭氧化物分离出来, 而是直接在溶液中将它还还原断开成为醛或酮。若是氧化断开

(空气或O₂)则产生羧酸。大规模地应用这个反应始于商业上的以油酸为原料生产壬酸与壬二酸:



这些酸的酯用作PVC(聚氯乙烯)及其他塑料的增塑剂。

由于O₃的反应活性、不稳定性及危险性,一般都是就地生产。典型的工业生产臭氧装置是在1或2个atm, 15—20kV, 50或500Hz电流的条件下操作。流出气体中O₃的浓度取决于工业上对它的需要。每台设备的产量高达每小时10kg或每日150kg是很普遍的,有些工厂一天可生产1吨多。除了用于生产壬酸和壬二酸外, O₃还用来从乙醛制取过氧代羧酸,并用于各种无机氧化反应。很低的浓度下它还用于净化饮用水(尤其是在欧洲),这样处理的水不带有令人不悦的氯化了的水的气味及味道,而处理后残留的O₃又很快分解为O₂^{24b}。1977年, 1039座用臭氧处理水的工厂中除40个以外全都设在欧洲。其中,法国拥有为数最多的工厂(593座),其次为:瑞士(150座)、德国(136座)、奥地利(42座)。O₃还有一些其他的工业用途,包括冷藏保存食品、工业废水处理、空气及废气除臭等²⁵。

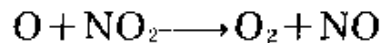
^{24b} J. Katz' (ed.), *Ozone and Chlorine Dioxide Technology for Disinfection of Drinking Water*, Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1980, 659 pp. R. G. Rice and M. E. Browning, *Ozone Treatment of Industrial Wastewater*, Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1981, 371 pp.

²⁵ C. Nebel, Ozone, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn. 16, 683—713, Wiley, New York, 1981.

原子氧

原子氧是一种极为活泼、短寿的粒子,不能从其他物质中分离出来。许多制取氧原子的方法同时也产生出了其他活性的或带电的活化粒子,这多少使得对其性质的研究变得困难。在经纯化并用氩气稀释的 O_2 气体中辐射微波或进行放电,就可产生 3P 基态的O原子(2个未成对电子)。另一条更为方便的途径是采用汞敏化光解 N_2O 来制备基态O原子(外加惰性的 N_2 分子)。当然,也可由光解 O_2 或 NO_2 来制备。在没有Hg存在的条件下光解 N_2O 时,将产生自旋成对的 1D 激发态O原子,这种O原子亦可以由 O_3 或 CO_2 的光解得到。

测定O原子浓度最好的办法是,在一个气体流动系统中令O原子与 NO_2 极快速地反应:

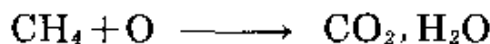
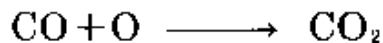
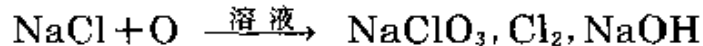
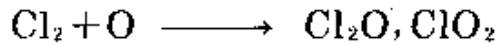
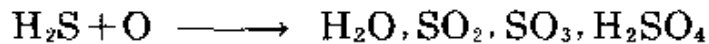
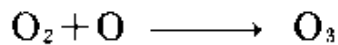
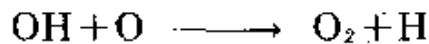
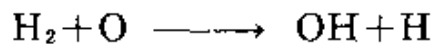


所产生的NO与多余的O原子再以较为缓慢的速度结合为 NO_2 ,同时发射出黄绿色的光。



如此,用 NO_2 滴定直至体系现出的黄绿光猛然消失为止。

正如所料,原子O是一种强氧化剂,它是上层大气化学中重要的反应物^{17,18}。其典型反应有:



其中多是爆炸性或化学发光的反应。

14.1.6 氧的化学性质

氧气是一种极活泼的气体,在室温或较高温度下,它可直接剧烈地氧化多种元素。尽管 O_2 中键的解离能很高($493.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),它的反应通常都是强烈放热的,而且一经点燃就将自发地进行下去(燃烧),甚至有时是爆炸性的。人们熟悉的一个例子是 O_2 与碳(煤炭)以及与氢的反应。有些元素不直接与氧化合,例如,特殊的一些耐火金属或贵金属如W、Pt、Au以及稀有气体,但已知除了He、Ne、Ar以及可能Kr以外的所有元素都有氧化化合物。这类化合物的范围之广正是Mendeleev选择氧化物为例说明其周期律的原因之一,也正是早期主要靠化学计量确定原子量时选择氧作为原子量标准的原因。

在适当的条件下许多无机物以及所有的有机物均可直接与 O_2 作用。反应或是自动发生,或是被热、光、放电、化学吸附或各种催化方法所点燃。氧的氧化态范围很宽,在像难溶化合物中所含的 O_2^+ 、 O_3 、 O_3^- 、 O_2 、 O_2^{\pm} 这类物种内,分别包括了 $+\frac{1}{2}$, 0, $-\frac{1}{3}$, $-\frac{1}{2}$, -1及-2价态,但通常认为氧是二价的。氧的配位数也有很宽的变化范围,例示于表14.3中,除了5和7难于找到确切例子外,已知配位数由1至8的大量的稳定化合物的例子。其中的大多数都很简单,可在文中的适当位置找到对其结构的详细描述。直线形2-配位的O存在于甲硅烷基醚 $[O(\text{SiPh}_3)_2]$ 中^{25a},平面形3-配位的O存在于阳离子和阴离子配合物中(图14.3(a), (b)),它以2维层状晶格(图14.3(c))与3维金红石结构存在。平面形4-配位的O仅存在于NbO中,其结构可视为有缺陷的NaCl型,在(000)和 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 处出现O、Nb的空隙,相应地每个晶胞不是含4个NbO而是3个了,见图14.4。四面体形4-配位O的特点可见于“碱性醋酸铍”以及表14.3中提及的许多二元氧化物。具体结构取决于化学计量及金属的配位几何,如CuO、AgO、PdO为平面形,BeO、ZnO为四面体形, M_2O_3 为八面体形, MO_2 为立方形。

^{25a} C. Glidewell and D. C. Liles, A neutral silicon ether containing linear Si—O—Si, *JCS Chem. Comm.* 1977, 682.

表 14.3 氧的配位几何

配位数	几何形状	例
0		原子O
1		O_2 , CO, CO_2 , NO, NO_2 , $SO_2(g)$, OsO_4 , P_4O_{10} 中的端基氧, $[VO(acac)_2]$, 氧代阴离子 $[MO_n]^{n-}$ ($M=C, N, P, As, S, Se, Cl, Br, Cr, Mn$ 等).
2	直线形	一些硅酸盐如 $Sc_2Si_2O_7$ 中的 $[O_3Si-O-SiO_3]^{2-}$, $[Cl_5Ru-O-RuCl_5]^{2-}$, $ReO_3(WO_3)$ 形结构, 柯石英, $[O(SiPh_3)_2]$
2	折线形	O_3 , H_2O , H_2O_2 , F_2O , 二氧化硅结构, GeO_2 , P_4O_{10} 及许多与 O_2 形成的杂环化合物, 含有 O_2 作为配位原子的配体配合物, 如 $[BF_3(OSMe_2)]$, $[SnCl_4(OSeCl)_2]$, $[TiCl_4(OPCl_2)_2]$, $[HgCl(OAsPh_3)_2]$, O_2 的配合物, 如 $[Pt(O_2)(PPh_3)_2]$.
3	平面形	$[O(HgCl)_2]^{2-}$, Cl^- , Mg^{2+} , $[OB_6O_6(OH)_6] \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ (macallisterite), $Sr(OB_6O_6(OH)_2) \cdot 3H_2O$ (硼锶石), 金红石形结构如 MO_2 ($M=Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Te, Re, Ru, Os, Rh, Zr, Pt, Ge, Sn, Pb, Te$).
3	三角锥形	$[H_3O]^+$, 水合配合物如 $[M(H_2O)_6]^{n+}$, R_2O 及冠醚的配合物等.
4	正方形	NbO (见正文)
4	四面体形	$[OBe_4(O_2CMe)_6]$, CuO , AgO , PdO , 刚玉结构如 M_2O_3 ($M=Al, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Rh$), 氟石结构如 MO_2 ($M=Zr, Hf, Ce, Pr, Tb, U, Th, Np, Pu, Am, Cm, Po$).
5	—	
6	八面体形	$[Mo_6O_{19}]^{2-}$ 中的中心O, 具有NaCl形结构的许多氧化物如 MO ($M=Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Eu$).
7	—	
8	立方体形	反氟石结构如 M_2O ($M=Li, Na, K, Rb$).

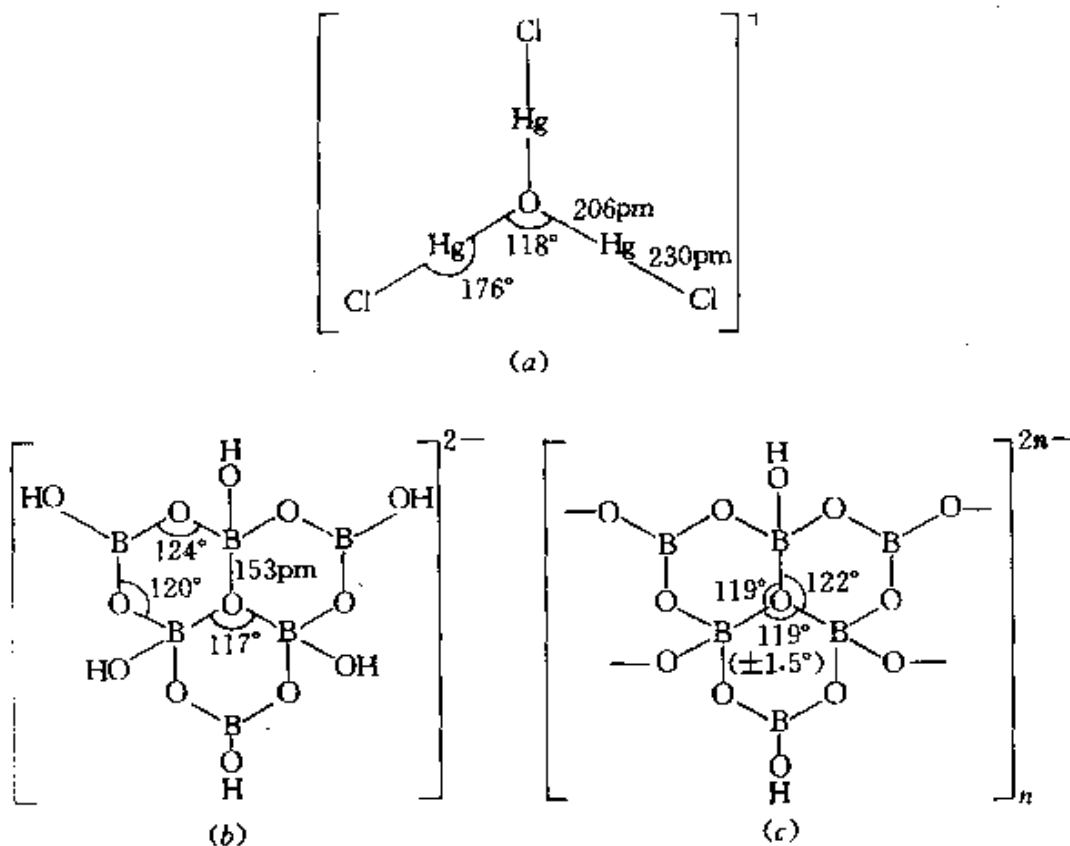


图 14.3 平面形3-配位O的例子。(a)在 $[O(HgCl)_3]^-$ 中的阳离子;(b)在macallisterite中分立的硼阴离子 $[OB_3O_3(OH)_3]^{2-}$ 中的中心O原子,其中的3个杂环是共平面,但6个OH基则悬于平面之外, $O-B_{\text{terminal}}=146\text{pm}$, $O-B_{\text{apical}}=136\text{pm}$;(c)在硼锆石聚阴离子的重复单元 $[OB_3O_3(OH)_3]^{2-}$,中心O—B键平均键长为 $(151 \pm 3)\text{pm}$,四面体O—B键平均为 147pm ,平面O—B键平均为 136pm

氧化学在很大程度上可归因于其电子构型($2s^2 2p^4$)、高的电负性

(3.5)以及小的体积。因此在其共价化学中,氧显示出与氮的相似性,以及形成H键、 P_π 双键的倾向性,当然,有关 O^{2-} 、 OH^- 的阴离子化学比其等电子离子 N^{3-} 、 NH^{2-} 、 NH_2^- 广泛深入得多。氧与氟及氟化物的相似性也很明显。与硫及硫族较重元素的比较可参见后面的第15、16章。

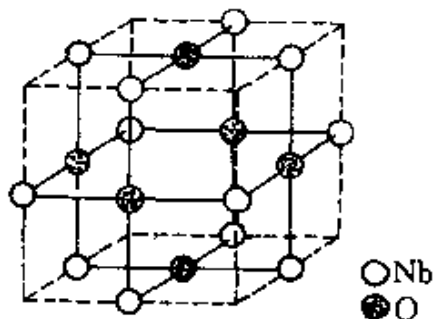
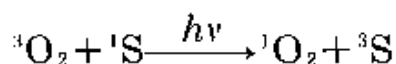


图 14.4 在NbO的缺陷NaCl形结构中的平面正方形4-配位O原子

氧最重要的一个反应是与血红蛋白作用,它是在血液中输运氧的基础²⁶。在后面的一节中将讨论O₂的其他配合物。

O₂化学活性的另一个特别重要的体现是单重态O₂与不饱和或芳香性有机化合物的光化学反应^{26,27,27a}。H. Kautsky在1931—1939年间进行了这方面的先驱工作,他发现当氧被激发到单重态后,可以熄灭经过一定辐射的染料上发出的荧光,这样的活化氧分子可以氧化一些它原先在三重基态时不与之作用的化合物。尽管Kautsky针对他的观察作出了必要的正确解释,但在当时人们未能接受他的观点,在长达25年的时间内有机化学家们没有注意到他所做的工作,一直到1964年单重态氧的活性才再次被其他两个小组分别发现。以后见之明的才智回望,Kautsky巧妙的实验和审慎的解释未能说服他的同时代人,真是令人惊异。

在敏化剂S的存在下,对普通的三重态氧³O₂进行辐照,即可容易地生成单重态的氧¹O₂。敏化剂S通常是一种荧光型染料,多环碳氢化合物或其他强烈吸光的物质。此过程发生了一个自旋允许的跃迁:



敏化剂提供的能隙高于94.7kJ·mol⁻¹时,即可形成单重态¹Δ_g的O₂,而当高于157.8kJ·mol⁻¹时,还将部分地形成单重态¹Σ_g⁻的O₂,高于200kJ·mol⁻¹时则主要产生¹Σ_g⁺的O₂。在醇溶液中发生的化学

²⁶ T. G. Spiro (ed.), *Metal Ion Activation of Dioxygen*, Wiley, New York, 1980, 247 pp. Focuses on metal ions in biological systems including haem proteins, cytochrome P450, dioxygenases, cytochrome c-oxidase superoxide dismutases and oxygen toxicity.

²⁶ B. Ranby and J. F. Rabek (eds.), *Singlet Oxygen: Reactions with Organic Compounds and Polymers*, Wiley, Chichester, 1978, 331 pp.

²⁷ A. A. Frimer, Reactions of singlet oxygen with olefins, *Chem. Rev.* **79**, 359—87(1979).

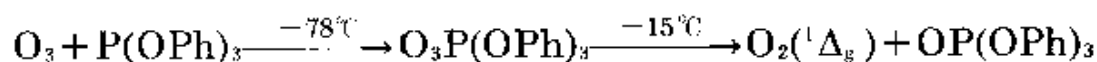
^{27a} H. H. Wasserman and R. W. Murray (eds.), *Singlet Oxygen*,

Academic Press, New York, 1979, 688 pp.

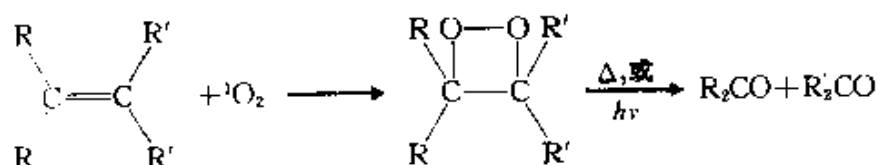
反应也可方便地获得O₂的单重态¹Δ_g:



另一条化学途径是, 臭氧与三苯基及其他亚磷酸盐的固体加合物在低于环境的温度下分解:

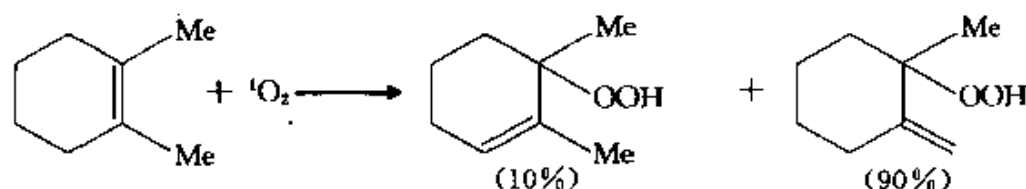
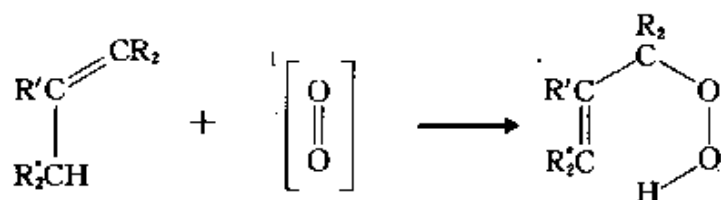


¹O₂的反应可以分为三类: 1,2-加成, 1,3-加成, 以及1,4-加成。1,2-加成可将空间受阻的烯烃转变为二氧乙烷, 继而经热解或光解断开为两个含羰基的粒子:

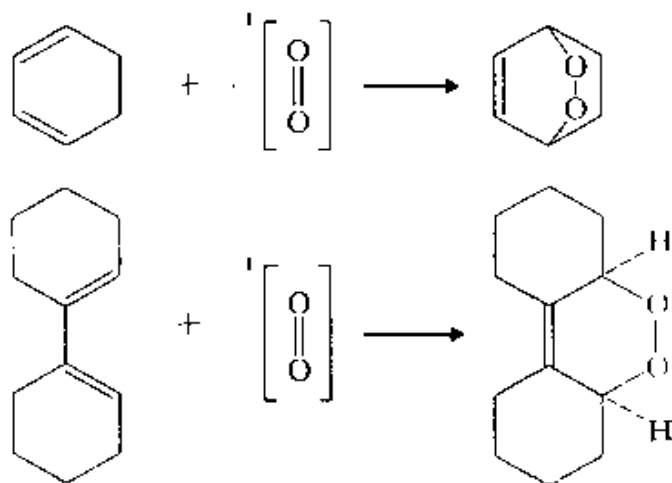


其他的富电子化合物进行单重态氧的(2+2)环状加成的有: 炔烃、乙烯酮、丙二烯、有机硫化物、脒等。

在烯烃上至少含有一个烯氢时发生第二类反应(1,3-加成或“烯”反应): 其双键挪到相邻的位置上, 形成丙烯基化过氧化氢, 例如:



第三类反应涉及到把¹O₂加成在一个顺向的1,3-双烯上, 形成桥-过氧化物, 例如下页列出的两个反应。这种类型的反应与光引发的Diels-Alder反应很相似, ¹O₂作为双烯的亲合物。

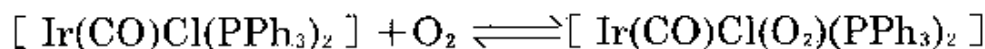


除了在有机合成中起重要作用以外,在自动氧化过程中单重态的氧也很重要(类似于聚合物在空气中感光降解之类),它还在提高商业聚合物及硫化橡胶氧化的稳定性方面具有相当重要的工业价值。在上层大气化学中也以单重态氧的反应为特征。

14.2 氧的化合物

14.2.1 配位化学: 双氧作配位体

在过去的20年间合成化学领域中,很少有像L. Vaska的工作那样令人振奋并对后续工作有那样大的指导意义。L. Vaska于1963年发现,平面形的16电子配合物反式- $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 可通过平衡,起一个可逆载氧体的作用²⁸:



这一配合物不仅在结构上、稳定性上、金属的范围上具有相当深刻的理论价值,而且它对于理解载氧金属蛋白质血红蛋白、肌红蛋白、蚯蚓血红蛋白以及血蓝蛋白的生物化学有着重要的意义。这类配合物还被人们看作是理解发生在均相催化氧化、非均相催化及金属酶的

²⁸ L. Vaska, Oxygen carrying properties of a simple synthetic system, *Science* **140**, 809—10(1963).

作用之间的相互影响的关键。可参阅几篇极好的综述^{25b,29,46,46a}。这些文献记录下了迅速增加的有关结构、光谱及机理方面的有用

²⁹ L. H. Vogt, H. M. Faigenbaum, and S. E. Wiberley, Synthetic reversible oxygen carrying chelates, *Chem. Revs.* **63**, 269--77(1963).

³⁰ J. A. Connor and E. A. V. Ebsworth, Peroxy compounds of transition metals. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **6**, 279--381(1964).

³¹ E. Bayer and P. Schretzmann, Reversible oxygenation of metal complexes, *Struct. Bond.* **2**, 181--250(1967). (in German).

³² A. G. Sykes and J. A. Weil, The formation, structure, and reactions of binuclear complexes of cobalt. *Prog. Inorg. Chem.* **13**, 1--106(1970).

³³ R. G. Wilkins, Uptake of oxygen by cobalt(II) complexes in solution, *Adv. Chem. Ser.* **100**, 111--34(1971).

³⁴ V. J. Choy and C. J. O'Connor, Chelating dioxygen compounds of platinum metals. *Coord. Chem. Rev.* **9**, 145--70(1972/3).

³⁵ J. S. Valentine, The dioxygen ligand in mononuclear Group VIII transition metal complexes, *Chem. Revs.* **73**, 235--45(1973).

³⁶ G. Henrici-Olivé and S. Olivé, The activation of molecular oxygen, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)* **13**, 29--38(1974).

³⁷ M. J. Nolte, E. Singleton, and M. Laing, Redetermination of the structure of $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2][\text{PF}_6]$, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6396--6400(1975). An important paper showing how errors can arise even in careful single crystal X-ray studies, leading to incorrect inferences.

³⁸ P. Basolo, B. M. Hoffman, and J. A. Ibers, Synthetic oxygen carriers of biological interest, *Acc. Chem. Res.* **8**, 384--92(1975).

³⁹ L. Vaska, Dioxygen metal complexes: toward a unified view, *Acc. Chem. Res.* **9**, 175--83(1976).

⁴⁰ R. W. Erskine and B. O. Field, Reversible oxygenation, *Struct. Bond.* **28**, 1--50(1976).

⁴¹ G. Molendon and A. E. Martell, Inorganic oxygen carriers as models for biological systems, *Coord. Chem. Rev.* **19**, 1--39(1976).

⁴² J. P. Collman, Synthetic models for the oxygen binding of hemoproteins, *Acc. Chem. Res.* **10**, 265--72(1977).

⁴³ R. S. Drago, T. Beugelsdijk, J. A. Breese and J. P. Cannady, The relationship of thermodynamic data for baseadduct formation with cobalt protoporphyrin IX dimethyl ester to the corresponding enthalpies of forming dioxygen adducts with implications to oxygen binding cooperativity, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5374--82(1978). (This discusses an alternative description of the Co--O₂ bonding in terms of the coupling of the spin of an unpaired electron in the d_{z^2} orbital of cobalt(II) with one electron in the π^* antibonding orbital of O₂).

⁴⁴ A. B. P. Lever and H. B. Gray, Electronic spectra of metal-dioxygen complexes, *Acc. Chem. Res.* **11**, 348--55(1978).

⁴⁵ D. A. Summerville, R. D. Jones, B. M. Hoffman and F. Basolo, Assigning oxidation states to dioxygen complexes, *J. Chem. Educ.* **56**, 157--62(1979).

⁴⁶ R. D. Jones, D. A. Summerville and F. Basolo, Synthetic oxygen carriers related to biological systems, *Chem. Revs.* **79**, 139--79(1979).

^{46a} A. B. P. Lever, G. A. Ozin and H. B. Gray, Electron transfer in metal-dioxygen adducts, *Inorg. Chem.* **19**, 1823--4(1980).

数据,还揭示了在所涉及的成键性质方面的发展。这些大量的文献目录还提供给人们一个有益的历史事实,即化学的至少一个领域正在发展着——后续的综述补充并修正早期的数据,并在信息范围更大得多的基础上,就领域当前的状况作出更为概要的描述。

O_2 : M化学计量比为1:1的双氧金属配合物有两种主要类型,通常记为Ia(或超氧配)和IIa(或过氧配),其原因一见自明(见图14.5)。双氧还可与金属形成1:2的配合物,其中的 O_2 采取一齿桥形状,图14.5中标以Ib与IIb的即是。这四种配合物中,Vaska型IIa超氧配迄今是最广泛地存在于过渡金属的一类配合物,其中许多配合物并不能可逆载氧,而且有些并非是配位上了 O_2 分子,而是由 H_2O_2 脱质子而成。与此相对的是,已知成桥超氧配Ib型只有绿色的钴配合物存在,它是由相应的IIb过氧配进行1-电子氧化所形成的。在任何一种情况中,随着配合物的形成, $O-O$ 原子间距显著地增大, $\nu(O-O)$ 伸缩振动频率大大地降低。这两种效应均以过氧配(II型)比超氧配(I型)更为显著,其产生原因可由M上的电子转移到 O_2 的反键轨道上从而削弱了 $O-O$ 键得到解释。由表14.4⁴⁶中所列数据可估计出效应的大小。双氧-金属配合物大范围的比较数据列于表14.5^{38,46}。我们可以注意到, $O-O$ 间距及振动频率对于金属的性质、所连的其他配体或 O_2 是配位在1个或是2个金属中心上等因素都很不敏感,而两类超氧配配合物的 $d(O-O)$ 与 $\nu(O-O)$ 均与超氧配离子的值相接近,两类过氧配配合物的 $d(O-O)$ 与 $\nu(O-O)$

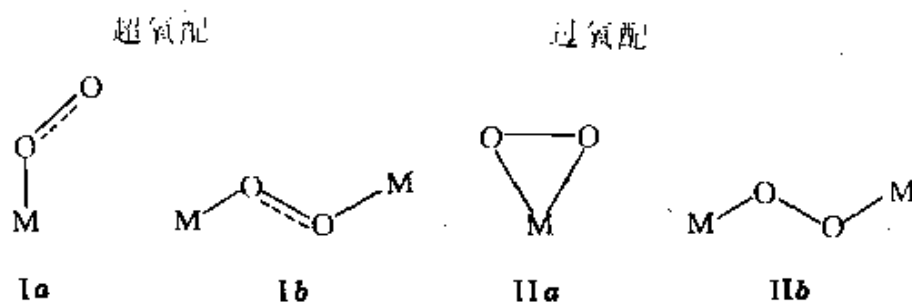


图 14.5 O_2 -M 的四种主要的几何类型。成桥模式Ib与IIb表面上看很相似,但它们的二面角及其他成键性质上的差别很大,参见表14.5的脚注中新确定的 μ, η' -超氧配成桥模式

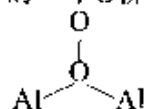
表 14.4 电子构型及电荷数对双氧物种键性质的影响

物种	键级	化合物	$\frac{d(\text{O}-\text{O})}{\text{pm}}$	$\frac{\text{键能}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\nu(\text{O}-\text{O})}{\text{cm}^{-1}}$
O^-	2.5	$\text{O}_2[\text{AsF}_6]$	112.3	625.1	1858
$\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$	2	$\text{O}_2(\text{g})$	120.7	490.4	1554.7
$\text{O}_2(^1\Delta_g)$	2	$\text{O}_2(\text{g})$	121.6	396.2	1483.5
O_2 (超氧配)	1.5	$\text{K}[\text{O}_2]$	128	—	1145
O_2^- (过氧配)	1	$\text{Na}_2[\text{O}_2]$	149	204.2	842
$\text{OO}-$	1	H_2O_2 (晶体)	145.3	213	882

表 14.5 已知的双氧-金属配合物的性质概述

配合物类型	$\text{O}_2 : \text{M}$ 比例	结 构	$\frac{d(\text{O}-\text{O})/\text{pm}}{\text{(通常范围)}}$	$\frac{\nu(\text{O}-\text{O})/\text{cm}^{-1}}{\text{(通常范围)}}$
超氧配Ia	1 : 1		125—135	1130—1195
超氧配Ib	1 : 2		126—136	1075—1122
过氧配IIa	1 : 1		130—155	800—932
过氧配IIb	1 : 2		144—149	790—884

① 在二苯并-18-冠-6存在下, K_2O^+ 与 Al_2Me_6 反应生成稳定得惊人的阴离子 $[(\mu, \eta^1-\text{O}_2)(\text{AlMe}_3)_2]^-$ 。其中超氧配离子中的一个O桥连着2个Al原子(角 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 为 128°)。



在这种新型的配位模式中, $\text{O}-\text{O}$ 间距很长(147pm), $\text{O}-\text{O}$ 连接微弱, $\nu(\text{O}-\text{O})$ 值仅为 851cm^{-1} , 这两个值体现的性质更像是过氧配配合物而不是超氧配配合物^{46b}。

^{46b} D. C. Hrnčir, R. D. Rogers, and J. L. Atwood, New bonding mode for a bridging dioxygen ligand: crystal and molecular structure of $[\text{K}(\text{dibenzo}-18\text{-crown}-6)] [\text{Al}_2\text{Me}_6(\text{O}_2)] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_6$, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4277—8(1981).

—O)均与过氧配离子的值相接近(但请见表14.5的脚注,对这一通性近来有人提出了重要的警告)。

超氧配配合物具有非直线的M—O—O构型, 目前已知仅有Fe、Co、Rh以及其他一些可能的过渡金属形成这类配合物, 而对于Vaska型配合物而言, 已知除了Sc族、Zn族及可能的Mn、Cr、Fe、Cu以外, 几乎所有的过渡金属均形成这类配合物。图14.6中示意出了这两种反应的形成模式:

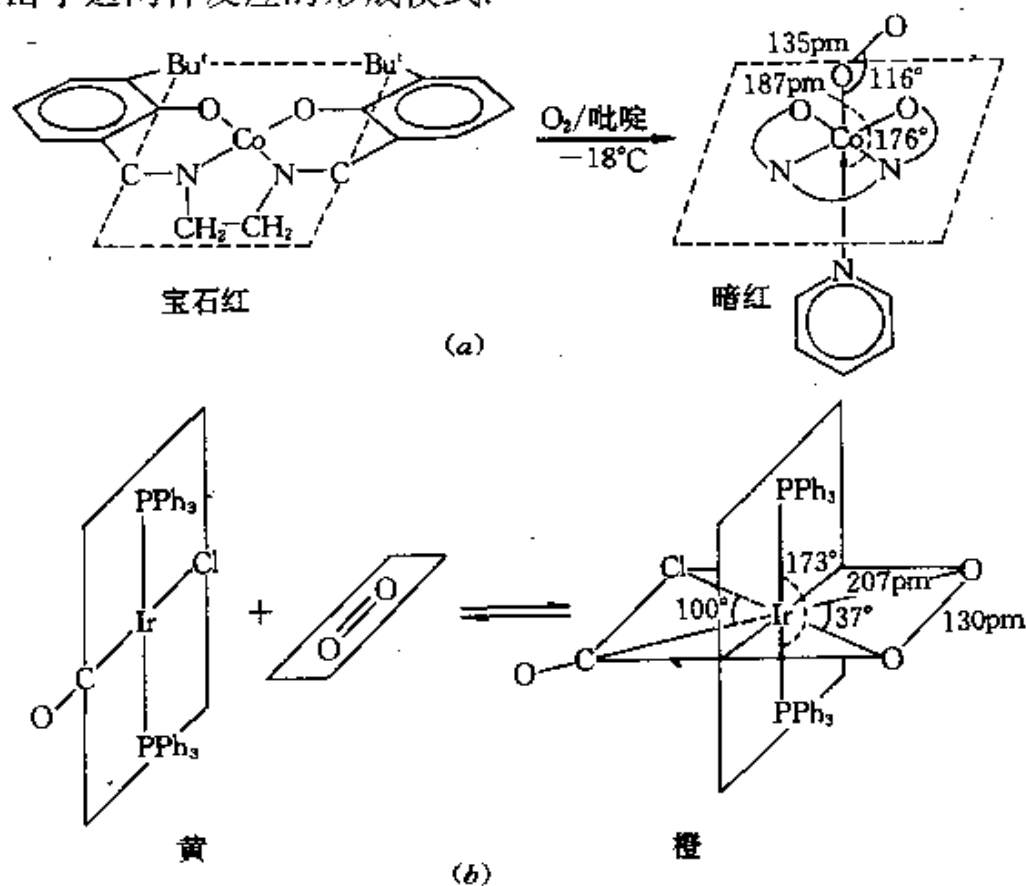
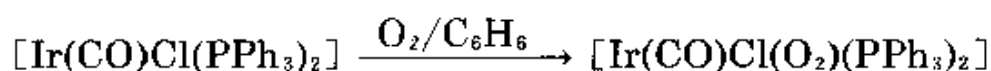
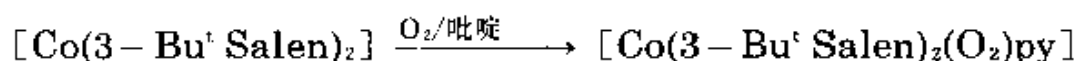


图 14.6 (a) N, N' -亚乙基双(3-叔丁基水杨酰亚胺)合钴(II)与双氧及吡啶反应形成超氧配配合物 $[Co(3-Bu^tSalen)_2(O_2)py]$; py配体几乎与Co—O—O共平面, 其夹角为 180° 。(b) 过氧配配合物 $[Ir(CO)Cl(O_2)(PPh_3)_2]$ 的可逆形成, 配合物中示以阴影的部分实为共平面⁴⁸

⁴⁷ W. P. Schaeffer, B. T. Huie, M. G. Kurilla and S. E. Ealick, Oxygen-carrying cobalt complexes. 10. Structures of N, N' -ethylenbis(3-tert-butylsalicylideneimine)cobalt(II) and its monomeric dioxygen adduct. *Inorg. Chem.* **19**, 340—4 (1980).

⁴⁸ S. J. Laplaca and J. A. Ibers, Structure of $[Ir(CO)Cl(O_2)(PPh_3)_2]$. The oxygen adduct of a synthetic reversible molecular oxygen carrier, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2581—6 (1965).



从如下的事实可以估计出金属配合物中成键特性导致反应类型的敏感程度: Vaska的铱配合物的 PMe_3 同系物以及相应的铑配合物 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]$ 二者都不与双氧以这种方式作用, 而相反的是, 与之密切相关的红色配合物 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ 则在 CH_2Cl_2 溶液中很容易与 O_2 反应, 释出 PPh_3 而成为棕色的双核双桥键配合物 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl}(\mu\text{-O}_2)]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 。这一物质的结构示于图14.7(a)⁴⁹。反应物为 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ 时也释出 PPh_3 , 但产物为黄色的平面型单核配合物 $[\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (见图14.7(b))⁵⁰。

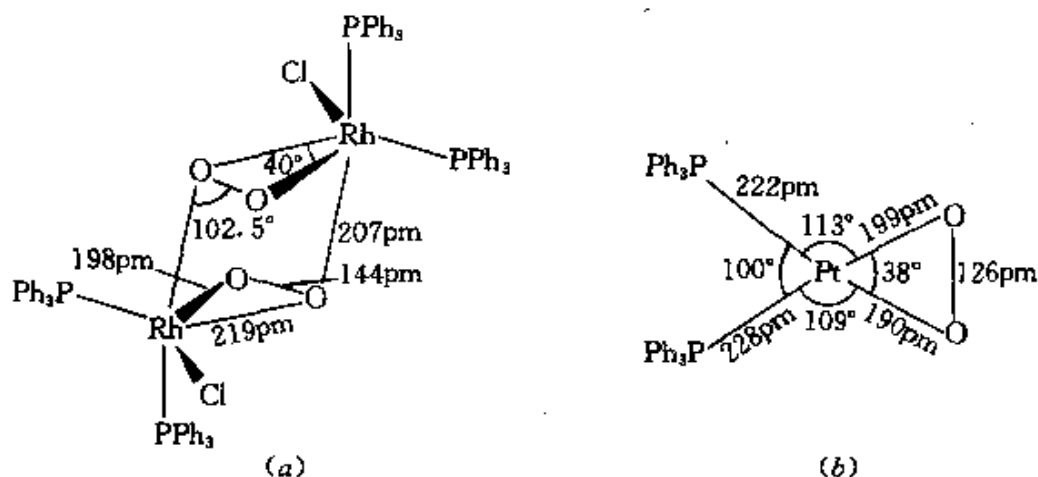


图 14.7 结构及主要尺寸图。(a)由X射线衍射研究得到的与 CH_2Cl_2 以1:1相缔合的配合物 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl}(\mu\text{-O}_2)]_2$ 的结构。(b)由X射线衍射(照像)研究得到的与甲苯以1:1缔合的配合物 $[\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ 的结构。由于晶体生长上的困难以及它在X射线照射下不稳定, 数据不十分可靠

单桥过氧配配合物的一个例子是双核阳离子 $[\{\text{Co}(\text{PYDIEN})\}_2\text{O}_2]^{4+}$, 其中的PYDIEN为五配位基的配体1,9-双(2-吡啶基)-2,5,8-三氮杂壬烷 $\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ 。

⁴⁹ M. J. Bennett and P. B. Donaldson, Molecular oxygen as a bridging ligand in a transition metal complex, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3307—8 (1971).

⁵⁰ C. D. Cook, P. -T. Cheng and S. C. Nyburg, Molecular oxygen complexes of bis (triphenylphosphine-platinum(0)), *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2123 (1969).

这种配合物很容易制备,只须将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液、 NaI 和配体混合在一起,然后曝露在氧气中即可⁵¹。此化合物的结构细节示于图14.8中。“VIII族”金属(Fe), Ru , Os ; Co , Rh , Ir ; Ni , Pd , Pt 通常可形成这种 $\mu\text{-O}_2$ 配合物。

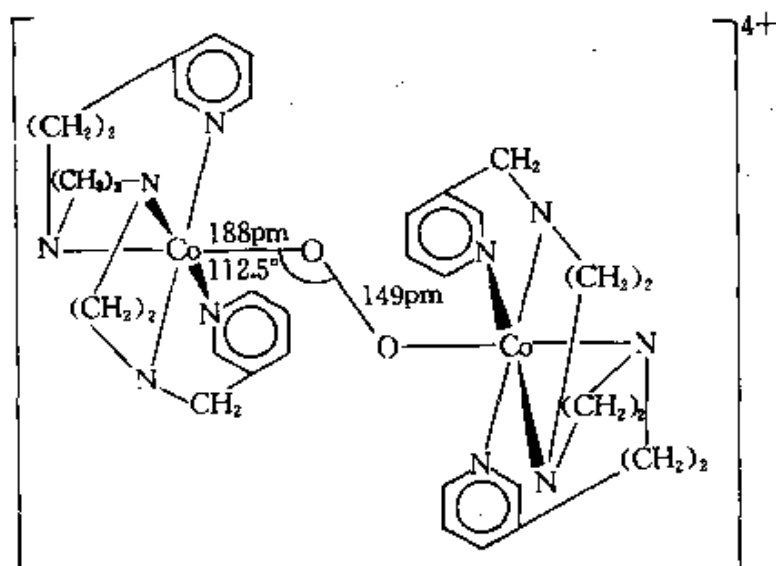


图 14.8 $[\{\text{Co}(\text{PYDIEN})\}_2\text{O}_2]^{4+}$ 中的双核阳离子的结构示意图,显示出一些重要的空间构型

由另一条途径也可制备出许多单核、双核的过氧配型的双氧配合物,它是用过渡金属化合物直接与 H_2O_2 作用,这样产生的配合物事实上与那些直接由 O_2 制取的配合物相当难于区别。在§ 14.2.3以及各过渡金属化学中再对这类化合物作进一步的讨论。在此值得特别提到的是最近发现的一个例子,它是第一个以其对称的、由两个双齿桥连接的双金属中心为结构特征的过氧配衍生物⁵²。

⁵¹ J. H. Timmons, R. H. Niswander, A. Clearfield and A. E. Martell, Crystal and molecular structure of μ -peroxo-bis[(1,9-bis(2-pyridyl)-2,5,8-triazanonane)cobalt(III) tetraiodide. Effect of chelate ring size on the structures and stabilities of dioxygen complexes, *Inorg. Chem.* 18, 2977-82 (1979).

⁵² D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, M. B. Hursthouse and P. R. Raithby, Low coordination numbers in lanthanoid and actinoid compounds. Part 2. Synthesis, properties, and crystal and molecular structures of triphenylphosphine oxide and peroxo-derivatives of [bis(trimethylsilyl)amido] lanthanoids, *JCS Dalton* 1977, 1166-72.

图14.9示出了中心平面基团 $\{LaO_2La\}$ 的局部配位几何构型: 特别引人注意的是其中的O—O间距之长, 比 O_2^{2-} 中的O—O还长。这种无色的化合物 $[La\{N(SiMe_3)_2\}_2(OPPh_3)]_2O_2$ 是采用 Ph_3PO 处理 $[La\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ 得到的, 但过氧基团的由来尚不清楚。采用与此类似的反应或以半摩尔比例的量 $(Ph_3PO)_2 \cdot H_2O_2$ 去处理 $[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ 可制得Pr(令人惊奇地也是无色的)、Sm(淡黄色)、Eu(桔红)及Lu(无色)的类似配合物。

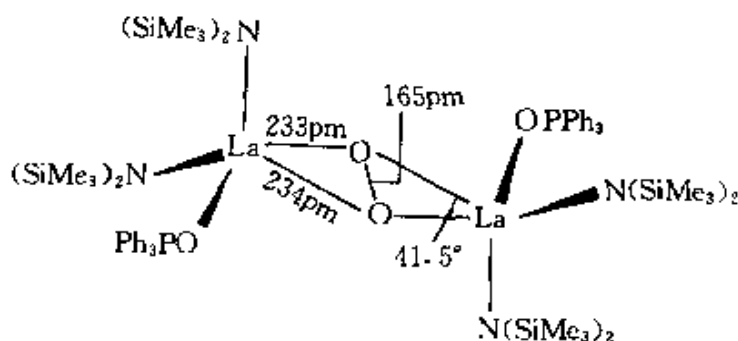


图 14.9 μ -过氧(配合物 $[La\{N(SiMe_3)_2\}_2(OPPh_3)]_2O_2$ 的平面中心部分的示意图

人们对各种类型的双氧配合物中金属—氧成键的性质进行了许多深入的讨论^{37,39,42-46,46a}。由 O_2 的电子结构来看, 配位方式并不是通常的那种由 O_2 向金属中心提供的“镧离子”孤电子对形式, 如其他大多数的给予体—接受体那样。人们的讨论大多集中在电子由金属向 O_2 半满的反键轨道上转移的程度问题上, 目前普遍接受的观点是: 金属 d_z 轨道上的电子密度确实是向着 O_2 的 π^* 反键轨道上转移了, 金属原有的氧化态也随之提高:



在双氧与金属原子之间形成的键是以离子键为主还是带有部分共价的成分, 很可能在一定程度上要取决于中心金属原子的性质, 而且在很大程度上是一个语义上的问题, 当人们可以更确切地定义其分子轨道或实际电子排布时问题便逐渐消失⁵⁹。此处我们遇到的

⁵⁹ S. Sakaki, K. Hori, and A. Ohyoshi, Electronic structures and stereochemistry of some side-on dioxygen complexes, *Inorg. Chem.* **17**, 3183—8 (1978).

这个困难令人想起前面 § 4.3.1 中曾作过的讨论。对于喜欢用分子轨道来描述的人而言，图 14.10 中所示出的 $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2$ 及 $\text{Co}^{\text{II}}-\text{O}_2$ 配合物的能级图就够用了，但尚不确定详细的能级，以及描述实际电子密度分布的确切系数。然而，看起来电子密度从金属的轨道上转移至氧的轨道上的倾向是很明确的了。

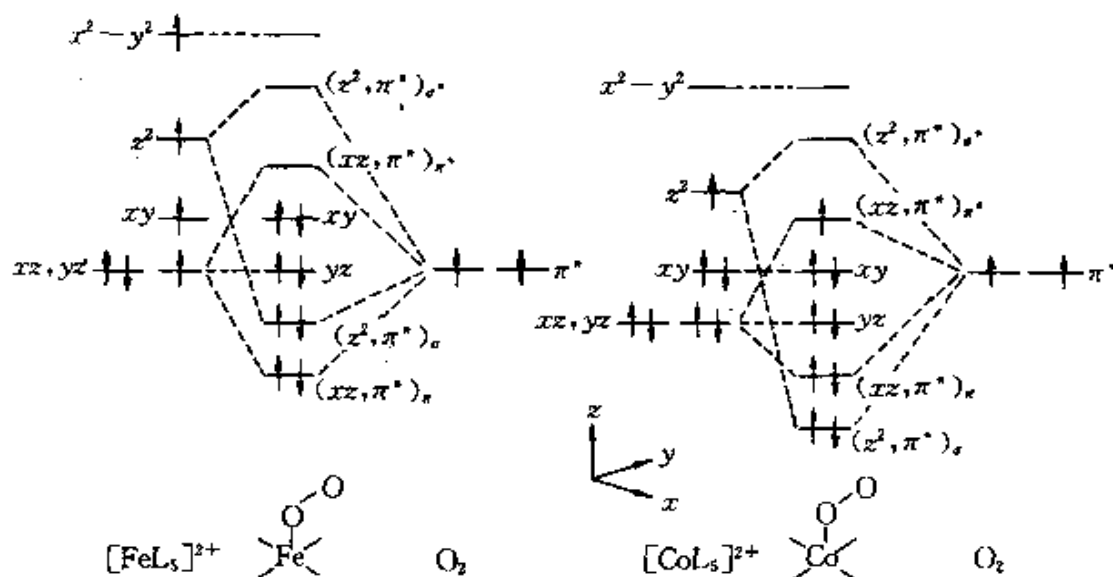
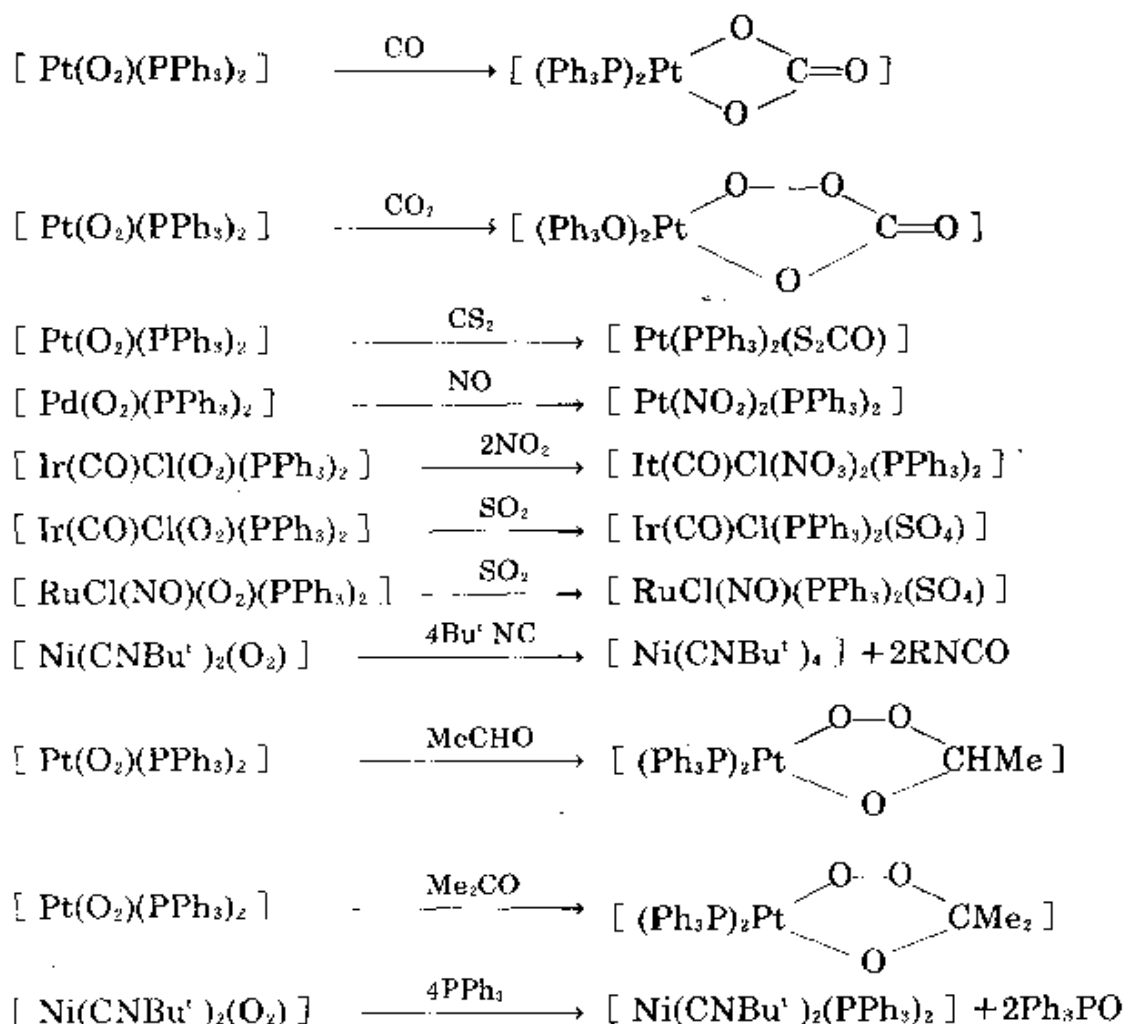


图 14.10 $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]$ 与 $[\text{Co}^{\text{II}}-\text{O}_2]$ 配合物中的能级示意图。请注意， Co^{II} 上的较高核电荷倾向于降低其能级，这有利于 $\text{Co}(d_{\pi})-\text{O}_2(\pi^*)$ 的 σ 相互作用。由电子自旋共振研究表明，在 $(xz, \pi^*)_{\sigma}$ 中的未成对电子几乎完全归属于 O_2 。正如 xy, yz 及 $(xz, \pi^*)_{\pi}$ 轨道主要集中在 Co 上而 $(z^2, \pi^*)_{\sigma}$ 及 $(xz, \pi^*)_{\pi}$ 主要集中在 O_2 上一样。人们有时称这种配位相互作用涉及了 $\text{Co}^{\text{II}}(d^6)$ 到 $\text{Co}^{\text{III}}(d^5)$ 的氧化以及 O_2 到 O_2^- 的还原过程。

双氧配合物除了在结构及成键研究上具有极大的重要性以外，还可以发生多种反应。正像已经指出的那样，其中的一些反应在生物化学及催化系统上有着空前的重要意义^{54, 54}。较简单的一些无机反应可以概括如下：双氧配合物遇到酸时产生 H_2O_2 ，遇到还原剂时成为配位不饱和的配合物，在遇到像 CO 、 CO_2 、 CS_2 、 NO 、 NO_2 、 SO_2 、 RNC 、 RCHO 、 R_2CO 、 PPh_3 这样一些通常不易与游离

⁵⁴ E. -I. Ochiai, Bioinorganic chemistry of oxygen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1503—9 (1975). See also *Oxygen and Life: Second BOC Priestley Conference*, Roy. Soc. Chem. Special Publ. No. 39, London, 1981, 224 pp.

态的O₂分子作用的物质时,双氧配合物往往可以将它们氧化,这类反应可以以下列例子示意说明:



对于配位双氧活性的增强所作的解释包括:

(1) 大多数O₂配合物具有反磁性,这可能有利于其形成反磁性产物的反应。否则,电子自旋守恒的要求会使反应受到禁阻。

(2) 可能金属将O₂与反应物保持在顺位位置,这便降低了氧化过程的活化能,尤其是在与配位不饱和的配合物反应时。

(3) 配位的O₂通常已被部分还原(至O₂⁻或O₂²⁻),电子密度的升高会使它的活性增强。为估价它们的相对重要性及特定状况下的其他影响因素,还需作详尽的动力学及机理研究。

14.2.2 水

引言

在所有化合物中,水无疑是丰度最大、最容易得到、研究得最广的。水无处不在,对人类的生存具有至关重要的意义,它能容易地从液态转变为固态和气态,这些性质使得水在远古时代就已在人们的思想中占据了突出的位置。在大多数神话中水是重要的角色,在许多伟大的宗教中水至今仍是纯洁或再生的标志。有文字记载的最古老的(公元前2000年)Mesopotamia宗教中,Nammu是“天和地的母亲”,也是水神Enki的母亲,Enki是控制宇宙王国的四个主要的神之一。在犹太-基督传统⁵⁵中,“神灵在水面上移动”,借助着“在水中的天空”造物把上天与地球分开。再者,流传四方的各种传说中,洪水有着举足轻重的形象⁵⁶。浸礼教教徒⁵⁷的活动以及穆斯林在祈祷前进行的义务清洗,都进一步地显示了水的深刻的仪式意味。

世俗的哲学家们也都看到了水的独一无二的特点。公认的公元前585年的古希腊传统哲学的创始人Miletus的Thales,认为水是自然界唯一的基本原理,他赞美地断言道:“是各种形式的水构成了地球、大气、天空、高山、神和人、兽和鸟、草木和动物乃至蠕虫、苍蝇和蚂蚁。所有这一切都不过是各种形式的水,水的介质”。尽管这在现代人听来很古怪甚至离奇,但我们应该看到:海生无脊椎动物确实含96%—97%的水,在生长的头一个月里人的胚胎含93%的水。Aristotle认为水与土、空气、火构成了四大元素,这种对水的基本元素性质的信仰一直持续到18世纪后半叶,H. Cavendish等人所做的划时代的实验表明,水是一种由氢和氧组成的化合物⁵⁸。

⁵⁵ Holy Bible, Genesis, Chap. 1, verses 1—10.

⁵⁶ Holy Bible, Genesis, Chaps. 6—8.

⁵⁷ Holy Bible, Gospels according to St. Matthew, Chap. 3; St. Mark, Chap. 1; St. Luke, Chap. 3; St. John, Chap. 1.

⁵⁸ J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 1, Chap. 3. Hydrogen and the composition of water, pp. 122—46, Longmans Green, London, 1922.

水的分布和可利用性

水在地表的分布很不均匀,而且其纯度变化很大(见表14.6)。沙漠地带很少降雨,没有永久的地表水,而海洋溶解有多种盐类,覆盖着地球大片的面积,占地表的 $3.61 \times 10^8 \text{km}^2$ (合70.8%),构成了97%的可利用水。地表总水量中不到2.7%是淡水,其大部分又储在南极冰峰上,少量在北极上。南极冰峰覆盖面积达 $1.5 \times 10^7 \text{km}^2$,大于直至乌拉尔山脉的欧洲大陆($1.01 \times 10^7 \text{km}^2$),也大于包括Alaska和Hawaii的美国($0.94 \times 10^7 \text{km}^2$),及澳大利亚($0.77 \times 10^7 \text{km}^2$):它含有 $2.5—2.9 \times 10^7 \text{km}^3$ 的淡水,如果南极融化,则可向地球上所有的河流供水800多年之久。每年从南极的冰河及冰架上有5 000座冰山计约 10^{12}m^3 的冰(即 10^{12} 吨)崩解下来,平均每座冰山约有2亿吨淡水,如果以 $1—2 \text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度拖运,可有30%抵达澳大利亚,是目前脱盐供水造价的十分之一⁵⁹。另一条途径是用船从极地运输碎冰,此方法曾断断续续地用到上世纪末。

表 14.6 世界供水估计

来 源	体积/ 10^3km^3	占总量的百分数/%
咸水		
海洋	1 348 000	97.33
盐湖及内陆海	105 ^(a)	0.008
淡水		
极地冰山冰河	28 200	2.04
地下水	8 450	0.61
湖泊	125 ^(b)	0.009
土壤湿润	69	0.005
大气水蒸气	13.5	0.001
河流	1.5	0.0001
总量	1 385 000	100.0

(a) Caspian海占了其中的75%。

(b) 其中半数以上的水储在四个最大的湖中: Baikal 26 000, Tanganyika 20 000, Nyassa 13 000, Superior 12 000 km^3 。

⁵⁹ F. Franks, *Introduction—Water, the Unique Chemical*, Vol. 1, Chap. 1, of F. Franks(ed.), *Water, a Comprehensive Treatise in 7 Volumes*, Plenum Press, New York, 1972—82.

地表的淡水湖含水总量为 $1.25 \times 10^5 \text{km}^3$ ，其一半以上的水是在四个最大的湖中。尽管这几个巨大的水源使无数的小湖、溪流、江河相形见拙，但人类更多地是依靠这些广为分布的小水源，且它们的总水量远远超过人类及动植物王国的需要。尽管如此，由于连年干旱、地表水的污染，以及居住地向较荒芜地域的扩展等，仍会出现一些严重的局部问题。的确，某些地方自古以来就以其干旱为特点，而局部水源的污染问题亦至少早在1847年即在英国引起了公众的注意并成为立法的内容。Michael Faraday于1855年致泰晤士报的信以及继而刊在Punch杂志上的漫画，都提醒了我们在紧迫的环境问题上还需等多久，人们才采取有效的行动。所幸的是，自20—30年前污染情形最严重的时期以来，大多数公共水源的质量以及气候都在不断地改善。为确保在处理大量的水污染问题时，有适当规模的资金，公众的关注正不断增长着⁶⁰⁻⁶⁵。

目前水的纯化及循环成为一主要工业⁶⁶。水处理的方法取决于

⁶⁰ H. B. N. Hynes, *The Biology of Polluted Waters*, Liverpool Univ. Press, 4th impression 1973, 202pp. (Probably the best textbook at present available on water pollution.)

⁶¹ A. D. McKnight, P. K. Marstrand and T. C. Sinclair (eds.), *Environmental Pollution Control*, Chap. 5: Pollution of inland waters; Chap. 6: The Law relating to pollution of inland waters; George, Allen and Unwin, 1974.

⁶² C. E. Warren, *Biology and Water Pollution Control*, Saunders, Philadelphia, 1971, 434 pp. (A good introductory book, encyclopaedic but readable.)

⁶³ B. Commoner, The killing of a great lake, in *The 1968 World Book Year Book*, Field Enterprises Educ. Corp., 1968; Lake Erie water, Chap. 5 in *The Closing Circle*, London, Jonathan Cape, 1972.

⁶⁴ A. Nisbett, The myths of Lake Erie, *New Scientist*, 23 March 1972, pp. 650-52, Argues that the views in ref. 63 and elsewhere are unfounded: Lake Erie is not dead but it is damaged.

⁶⁵ M. Worboys, P. K. Marstrand and P. D. Lowe, *Science and the Environment - Unit Two*, Vol. 15 in the SISCON (Science in a Social Context) Project, 1975, 21 pp. Contains useful documentation on sources of water pollution and its treatment, and an annotated bibliography.

⁶⁶ T. V. Arden, Water purification and recycling, in R. Thompson (ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, pp. 69-105, Chemical Society Special Publication, No. 31, 1977.

水源、计划用途、以及需要量。所幸的是,人体很能承受饮用水所含组成的变化,在多数情况下溶有 $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 或更多的固体都妨害不大(见表14.7)。水的前级处理包括絮凝(通过加入明矾或氯化了的 FeSO_4 ,使之生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的絮凝物)、过滤、软化(通过离子交换去除 Mg^{II} 与 Ca^{II}),以及消毒(通过氯化或加入臭氧)。

表 14.7 世界卫生组织饮水标准

物 质	最大适宜浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	最大允许浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
固体溶解总量	500	1 500
Mg	30	150
Ca	75	200
氯化物	20	60
硫酸盐	200	400

大多数发达国家工业用水量10倍于日常生活用水,而且有些工业过程要求的水需远远纯于饮用水,对高压锅炉供水的纯度要求特别高,标准是99.999998%,即杂质需少于0.02ppm,这远比反应堆级的铀、最纯的金、最好的分析试剂纯,也许只有半导体级的锗和硅的纯度能够超过它,但与锗、硅相对的是,用水量是以每日百万吨的规模计,每吨水耗资却仅需1英镑。

用海水及其他咸水生产淡水的重要性正与日俱增,尤其是在世界上那些半荒芜地区。通常的降雨供水不能满足日益增长的世界人口的需要,因此人们越来越多地淡化海水,以扩大日常供水量。一些地区如阿拉伯半岛上的部分贫瘠地区,供水全部靠海水的淡化。用得最普遍的方法是蒸馏(如多级急骤蒸馏过程)及离子交换技术,包括电解及反渗透(超过滤)。这一领域巨大的重要性由如下事实可略见一斑: Gmelin全集中关于淡化水一节⁶⁷,对1973、74年前出版的14 000篇论文进行了综述,目前又已经增补了长达360页

⁶⁷ *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th edn. (in English), O: Water Desalting, 1974, 339 pp.

的一卷,以收集随后4年间出版的4 000篇论文⁶⁸。现代淡化水工程一个极好的例子是在加利福尼亚州—亚利桑那州—墨西哥边界上兴建的Yuma厂。从Yuma上游横截Colorado河的帝国大坝上引灌溉水,流经多孔的土壤,滤除土中的盐分,然后在灌溉区下游的一个浅蓄水池中收集起来。到1961年水位达到了田作物的根部,人们只得挖井并把盐水泵回河中(水中物质含量为 $3\ 200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。这样一来只是问题转移了国界而已,墨西哥人用这种盐水是无法灌溉他们的田地了。1973年美国与墨西哥签订了协约,规定了河水中的含盐量不得比帝国大坝上游水中的含盐量高 $115\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,这就要求建造一座巨大的反渗透除盐厂,以便处理每日近100兆加仑(美)的含盐水。每年将向流入墨西哥的Colorado河补充进9万亩·英尺的再造水。到80年代中叶工程竣工时,Yuma厂将成为世界上最大的一个纯粹除盐的工厂,按1977年的行情计算,造价达1.9亿美元,年运行耗资1 240万美元⁶⁹。与圣经时代第一次记载的除盐淡化技术相差甚远⁷⁰。

物理性质和结构

水是一种易挥发、可流动的液体,具有多种令人惊异的性质,其中多半可归因于广为存在的H键。在气态时, H_2O 分子键角为 104.5° (接近于四面体),原子间距为 95.7pm ,偶极矩为 1.84D 。液态水以及重水 D_2O 、氘的同系物 T_2O 的性质总结在表14.8中。引人注

⁶⁸ *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th edn. (in English), O: Water Desalting, Supplement Vol. 1, 1979, 360 pp.

⁶⁹ Water desalination gets another look, *Chem. Eng. News*, 4 February 1980, p. 26—30.

⁷⁰ Holy Bible, Exodus, Chap. 15, verses 22—25: “...so Moses brought the sons of Israel from the Red Sea and they went into the desert of Sur. And they marched three days in the wilderness and found no water to drink. And then they arrived at Merra and they could not drink from the waters of Merra because they were bitter. ...And the people murmured against Moses saying: What shall we drink? And Moses cried unto the Lord. And the Lord showed him a wood and he put it into the water and the water became sweet”.

表 14.8 H₂O、D₂O、T₂O的一些物理性质
(如无注明则均是在25℃下)^(a)

性 质	H ₂ O	D ₂ O	T ₂ O
分子量	18.0151	20.0276	22.0315
熔点/℃	0.00	3.81	4.48
沸点/℃	100.00	101.42	101.51
最大密度时的温度/℃	3.98	11.23	13.4
最大密度/g·cm ⁻³	1.0000	1.1059	1.2150
密度(25℃)/g·cm ⁻³	0.99701	1.1044	1.2138
蒸气压/mmHg	23.75	20.51	~19.8
粘度/cP	0.8903	1.107	—
相对介电常数 ϵ_r	78.39	78.06	—
电导率(20℃)/Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹	5.7×10 ⁻⁸	—	—
离子积常数 [H ⁺][OH ⁻]/mol ² ·L ⁻²	1.008×10 ⁻¹⁴	1.95×10 ⁻¹⁵	~6×10 ⁻¹⁶
电离常数K=[H ⁺][OH ⁻]/[H ₂ O]/mol·L ⁻¹	1.821×10 ⁻¹⁶	3.54×10 ⁻¹⁷	~1.1×10 ⁻¹⁷
电离能/kJ·mol ⁻¹	56.27	60.33	—
ΔH_f^\ominus /kJ·mol ⁻¹	-285.85	-294.6	—
ΔG_f^\ominus /kJ·mol ⁻¹	-237.19	-243.5	—

(a) 重水现在是以数千吨的规模生产,它用作原子反应堆里的冷却剂及中子减缓剂;它对中子的吸收截面远远小于通常的水: σ_{H_2O} 为332, σ_{D_2O} 为0.46mb(1mb=10⁻²⁸cm²).

意的是它们的高沸点(参见H₂S等)以及最大密度时的温度,它们都依据水中同位素的组成而变化。高的介电常数与可测量的电离平衡都是很不寻常的重要性质。水中的 [H₃O]⁺ 与 [OH]⁻ 的离子移动性反常地高(25℃时分别为: 350×10⁻⁴及192×10⁻⁴cm²·V⁻¹·s⁻¹, 而通常大多数离子为50—75×10⁻⁴cm²·V⁻¹·s⁻¹)。人们把这归因于质子开关定向机理,涉及到H键溶剂分子的离子及链。反映H键影响的其他性质有: 蒸发热及熵值较高(ΔH_{vap} 为44.02kJ·mol⁻¹, ΔS_{vap} 118.8J·K⁻¹·mol⁻¹), 粘度也较大。人们多方猜测H键的强度约在5—50kJ·mol⁻¹, 很可能接近20kJ·mol⁻¹。液态水中;

分子靠H键与相邻二三个分子连在一起, 这样的结构特性也解释了其密度反常地低的由来。相比之下, 具有相似大小及质量的分子以通常密堆积形成的液体其密度计算值为 $1.84\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。自J. D. Bernal和R. H. Fowler首次发表其可能模型的经典论文以来⁷¹, 对液态水结构细节的探究已经历了近五十年。尽管作了大量的研究工作如X射线、中子衍射实验、拉曼及红外光谱, 以及根据各种模型对热中子性质进行了理论计算, 在结构细节问题上仍有争议, 甚至对水是否含有2个或多个不同极化程度的混合物, 或者是否以高度弯折的H键构型的连续模型来描述水都尚无统一的定论⁷²。

水在凝固时形成的晶型取决于所采用的具体条件。已知至少有9种结构明确的晶型, 它们之间的物相联系总结在图14.11中。当液态或气态的水在常压下结晶时形成六角形的冰I_h, 但当温度非

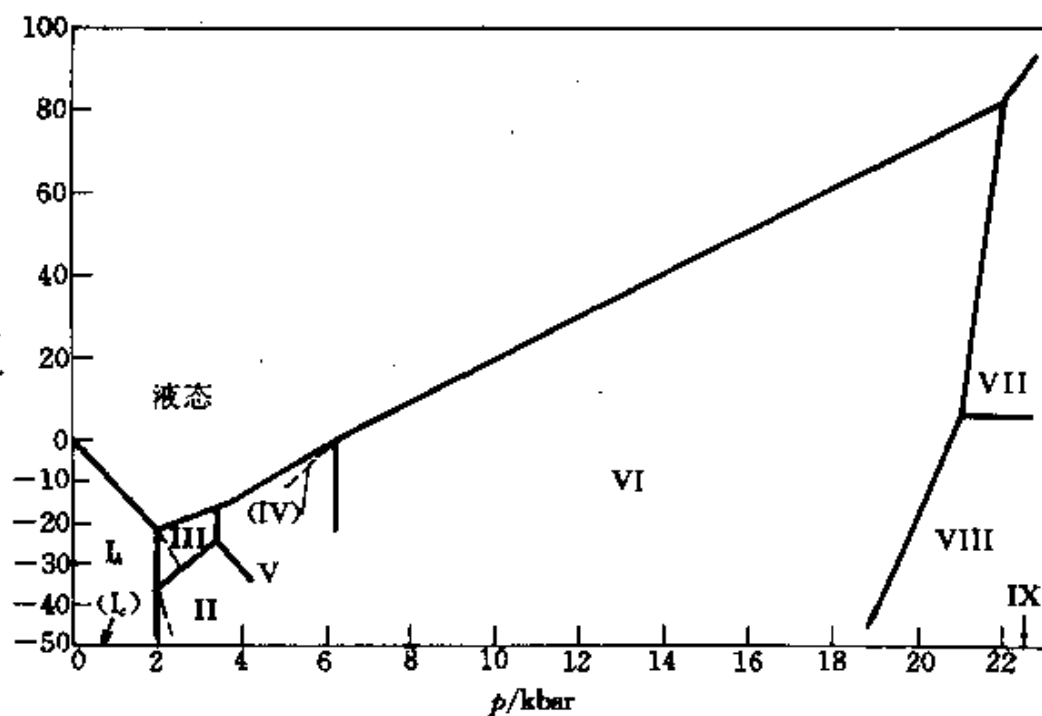


图 14.11 冰的部分相图(介稳平衡以虚线示出)

⁷¹ J. D. Bernal and R. H. Fowler, A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions, *J. Chem. Phys.* 1, 515—48 (1933).

⁷² P. Krindel and I. Eliezer, Water structure models, *Coord. Chem. Rev.* 6, 217—46 (1971).

常低时(-120~-140°C),水蒸气冷凝为立方形的冰 I_c 。这两种晶型间的关系恰如 SiO_2 的鳞石英与方石英(见上册)间的关系,但两种晶型下的质子都是排列无规则的。冰的许多种高压下的形式也都与二氧化硅结构类同,在II、VIII、IX型的冰中质子是有序的,而后两种低温形式VII和III的冰中质子则为无规排列。还请注意,高压多晶VI与VII可存在于高至80°C的温度下,而且正如所预期的那样,高压形式的冰的密度显著地大于I型的冰。在-160°C或低于此温度下冷凝水蒸气可制得一种玻璃态的冰。

在“正常”的六边形冰 I_h 中,每个O原子被其他四个O原子构成的近乎规则的四面体所包围(3个O原子间距为276.5pm,1个沿c轴的为275.2cm)。O—O—O键角均接近于109.5°,中子衍射研究表明,H—O—H键角接近于105°,这说明H原子位置稍偏于O—O矢量,详细描述起来是很复杂的。在质子排列规则的物相II与IX中,中子衍射研究表明H—O—H键角也是接近105°,但此时相应地,O—O—O键角则分别为88°和89°。欲知此间详论,请参见文献73所提及的文章。

表 14.9 冰的多晶形结构联系⁷³

晶型	相对应的 SiO_2 晶型	密度/ $g \cdot cm^{-3}$	有序(O)或无序(D)
I_h	鳞石英	0.92	D
I_c	方石英	0.92	D
II	—	1.17	O
III	热液石英	1.16	D
IX			O
IV	见表注(a)	—	—
V	无明显同系物	1.23	D
VI	钡沸石(b,c)	1.31	D
VII	方石英(c)	1.50	D
VIII			O

(a) 对水而言是介稳状态,D $_2$ O则明确地产生此晶型;

(b) 钡沸石即 $BaAl_2Si_2O_{10} \cdot 4H_2O$ (见文献73的828页);

(c) 含有两个互相贯穿的网络结构。

⁷³ A. F. Wells, Water and hydrates, Chap. 15 in *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., pp. 537—69, Oxford University Press, Oxford, 1975.

正如表14.8与表14.9所示,冰 I_h 具有比与之平衡的水相更低的密度是不寻常的(这一性质对于保护水生物是极为重要的)。当冰 I_h 融化时,在4-配位O原子晶格中充满的H键将有部分断裂(约1/4),随着液体的加热,这一过程持续进行,而使分子逐渐靠近、密度增大。与这一效应相反的是,热运动导致液体膨胀。其净结果是,在3.98°C时水的密度达到最大,进一步加热下,热运动效应开始强于其逆效应即氢键断裂,从而使密度缓慢减小,在此作定性的解释很清楚,但当对 H_2O 、 D_2O 及其混合物作理论计算求其密度、粘度、介电常数时,仍十分困难。

直至不久以前,人们一直以为在-10°C时纯冰具有很低但可测得到的电导率 $1 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。现在则开始认为,冰由于表面缺陷而引起电导率无例外地升高,当除去表面缺陷时,则冰基本上是绝缘的,电导率微小得无法测到⁷⁴。

结晶、含水配合物及固态水合物中的水

许多盐类自水溶液中结晶出来时,不是无水化合物而是明确的水合物。另外有些固相中结合有变量的水,而且晶体中水分子与其他组分的相互作用或“成键”程度几乎呈连续的降级。尽管成键状况并不明确、分明,许多化合物属于不止一种类型,但大体上可方便地将它们识别为下述的五种类型:

(a) H_2O 配位在配阳离子中。这也许是最为常见的一类,其例子有: $[Ba(OH_2)_4]SO_4$ 、 $[Mg(OH_2)_6]Cl_2$ 、 $[Ni(OH_2)_6](NO_3)_2$ 等配合物。其金属离子的氧化态通常为+2或+3,倾向于较小而具备强的配位能力。有时在水合阳离子与阴离子之间借助H键还存在着进一步的相互作用,特别是那些由含氧酸衍生而来的离子。例如明矾 $\{[M(OH_2)_6]^+ [Al(OH_2)_6]^{3-} [SO_4]_2^{\frac{2-}{3}}\}$ 以及类似的 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 盐等。 H_3O^+ 、 $H_5O_2^+$ 、 $H_7O_3^+$ 及 $H_9O_4^+$ 是存在于特殊情况下的物种,其阳离子为质子,即 $[H(OH_2)_n]^+$,对此将在本节的后面再作讨论。

⁷⁴ A. von Hippel, From atoms towards living systems, *Mat. Res. Bull.* 14, 273-99 (1979).

(b) H_2O 以H键与氧配阴离子配位。这种模式相对地比较少见,存在于经典的例子 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中,有可能还存在于 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中。在水合硫酸铜表面上,有1个 H_2O 分子比其余4个 H_2O 分子与 CuSO_4 的结合紧密得多,用 P_2O_5 或减压下加热即可除去4个 H_2O 分子,唯这1个 H_2O 分子在化合物加热到高于 350°C (或真空下 250°C)才能除去。由晶体结构研究表明,每个Cu原子被4个 H_2O 与2个 SO_4 基团以反式八面体构型配位(见图14.12),第5个 H_2O 分子并未与Cu成键,而是在相邻的Cu原子上的2个 SO_4 基团之间形成了H键(作为给予体),又在其中1个Cu原子上处于顺式的 H_2O 分子之间形成了2个H键(作为接受体)。从而这个 H_2O 分子在束缚各单元使之成为连续晶格上起了内聚作用。

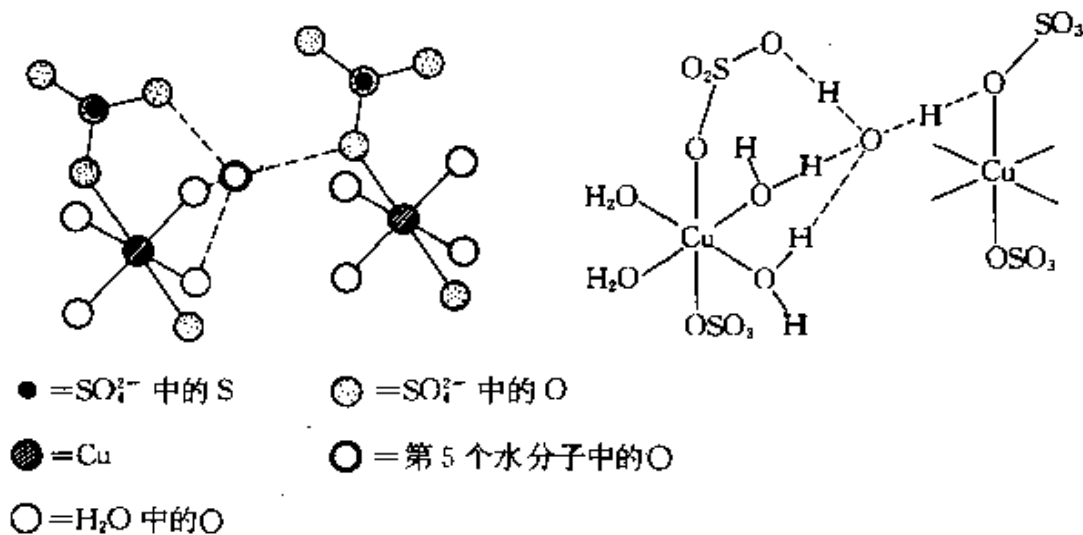


图 14.12 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中结构重复单元的两种表现形式表明了围绕着Cu的配体的几何分布以及其中唯一的那种 H_2O 分子的连接形式

(c) 晶格水。有时为了增强构成晶格的各单元大小的协调性,要求阳离子或阴离子水合,也有时形成的晶格间隙可再填入水分子。由此,虽然 LiF 及 NaF 是无水的,但较大的碱金属的氟化物可形成一定的水合物 $\text{MF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (K: $n=2,4$, Rb: $n=1\frac{1}{2}$, Cs: $n=\frac{2}{3} \cdot 1\frac{1}{2}$)。相反,对氯化物而言, KCl 、 RbCl 、 CsCl 通常都是无水的, LiCl 可形

成带1, 2, 5个 H_2O 的水合物, NaCl 形成 $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。水分子填充晶格间隙的情况多见于阴离子非常大时, 如杂多酸 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 。

(d) 沸石水。硅酸盐网络结构中的大空穴为水分子提供了充足的空间, 由于缺乏强的相互作用, 水合程度在很宽的范围内连续变化。非特定的可变水合组成进一步的例子是: 离子交换树脂与粘土矿的膨胀。

(e) 笼形水合物。沸石为水分子提供容纳空间的结构特点可以以一种奇异的方式引伸: 正像各种形式的冰可与二氧化硅相联系一样, $(\text{H}_2\text{O})_n$ 也可以理解为能形成具有大空穴的各种笼形结构, 从而由水构成的结构起着容纳各种分子的作用。因此, 由含 $12\text{H}_2\text{O}$ 、 $46\text{H}_2\text{O}$ 、 $136\text{H}_2\text{O}$ 的单位晶胞可产生具有不止一种尺寸的空穴的多面体网络。图14.13显示了 $12\text{H}_2\text{O}$ 的情况, 在由24角空穴

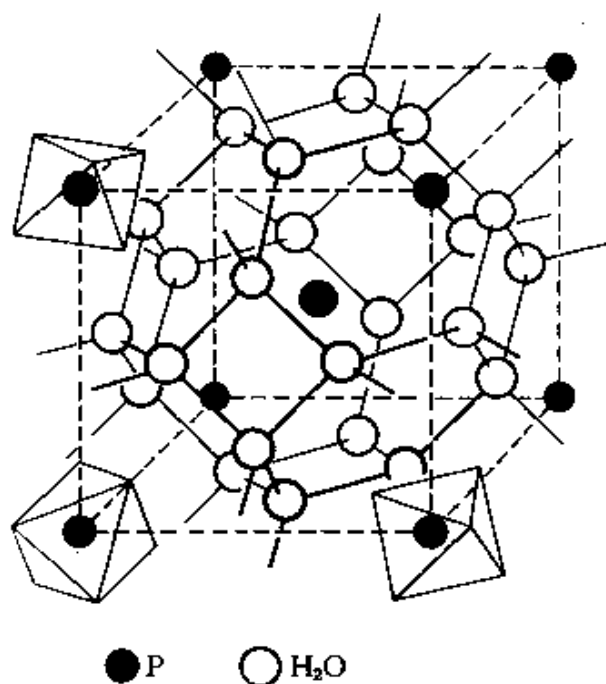


图 14.13 $\text{HPF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构表明, $24\text{H}_2\text{O}$ 分子中的O原子位于一个平截八面体的各顶角位置上, PF_6 八面体占据立方单元晶胞的中心及各顶角, 即每个 PF_6 位于每个空穴的中心”

排列成的立方体中,每个空穴为一个平截八面体,其正方形平面上为O原子,每个H₂O分子被相邻的2个空穴所共用(即 $24/2=12\text{H}_2\text{O}$)。客分子G可进入每个空穴的中心空间内,即在立方体的中心及各顶角形成化学计量为 $G(8G)_{1/8}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$,即 $G\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的化学式,例如 $\text{HPF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

在更为复杂的 $46\text{H}_2\text{O}$ 网络中有6个大小相等的空穴,还有2个略小些的。如果客分子填充入所有的空穴中,则每个G分子拥有 $46/8$ 的H₂O即 $G\cdot 5\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$,如高压笼形物 $G = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{CH}_4$ 以及 H_2S 。如果客分子只填入较大的空穴,则化学计量提高为 $G\cdot 7\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$:这与Humphry Davy所发现,又经Michael Faraday研究的氯水合物相接近。现在已知此化合物为 $\text{Cl}_2\cdot 7\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$,这表明高达20%的较小的空穴也填充上了Cl₂分子。

在136个H₂O的多面体中有8个较大、16个较小的空隙,如果只有较大的空隙被填充,则形成 $G\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ($17 = 136/8$),例如 $\text{CHCl}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CHI}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 。而若两种空隙均被不同大小的分子填充,则产生如 $\text{CHCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{S}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 一样的化合物。由于空隙的部分填充或网络中有部分的H₂O被其他可形成H键的进入网络的物种置换,故可能还有许多更复杂的排列,例如: $[\text{NMe}_4]\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NMe}_4]\text{OH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bu}_3\text{SF}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 及 $[\text{N}(i-\text{C}_5\text{H}_{11})_4]\text{F}\cdot 38\text{H}_2\text{O}$,结构细节请参见文献73。

化学性质

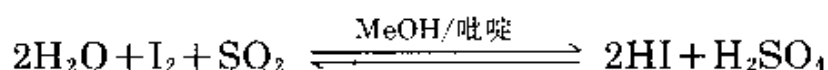
水的介电常数很高,溶解能力非常强,因此是很好的溶剂,无论是水合的还是无水化合物,许多都可溶解在水中形成水合阴、阳离子构成的电解质溶液。然而,关于溶解反应、离子水合自由能及焓、溶解度随温度的变化以及溶解了的离子对溶剂H键结构的详尽讨论在此从略。甚至一些以共价键占优势的化合物如EtOH、MeCO₂H、Me₂CO、(CH₂)₄O等在水中也可有很高的溶解度,或由于与溶剂形成H键相互作用而完全混溶。另外,共价化合物如HCl通过异种溶解而分裂形成离子性溶液(如形成水合的 $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$),

溶解过程有时还导致溶剂本身的离子性裂解, 例如 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ $[\text{BF}_3(\text{OH})^-]$ 。由于许多元素对氧有着巨大的亲合力, “共价”或“离子”键的溶剂化解离(水解)常随之发生, 例如:

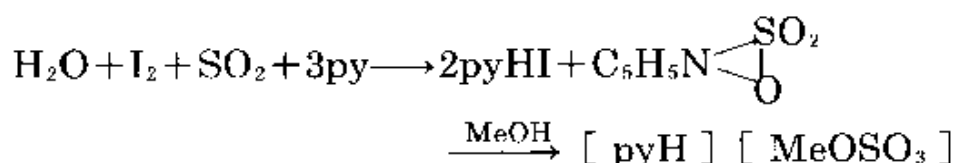


这类反应在本书涉及各具体化合物的适当处再作讨论。其中特别重要的一系列反应是通过水解一定的硫化物、氮化物、磷化物、碳化物、硼化物来合成相应的氢化物 H_2S 、 NH_3 、 PH_3 、 C_nH_m 、 B_nH_m 等。

另一个重要反应(即在 H_2O 、 I_2 及 SO_2 之间发生的反应)奠定了少量含水的定量测定基础。这个反应最先是由 R. Bunsen 于 1835 年观测到的, 后由 Karl Fischer 于 1935 年用作了分析试剂, 他错误地认为每摩尔 I_2 相当于 2 摩尔的 H_2O :



实际上, 这一反应只是在吡啶存在下才成为定量反应, 而且甲醇溶剂也参与下方可导致 I_2 与 H_2O 的化学计量比为 1 : 1:



用 $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 代替 MeOH 时, 试剂的稳定性获得很大的提高, 由此构成了目前 Karl Fischer 试剂的基础。

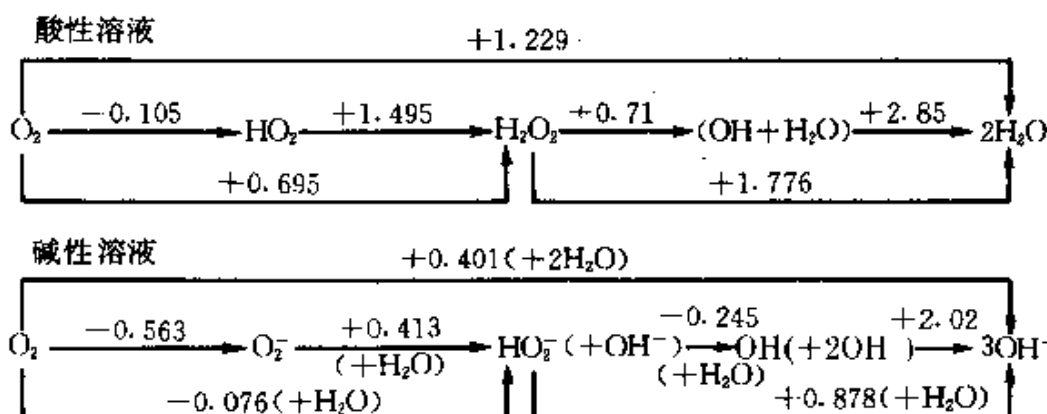
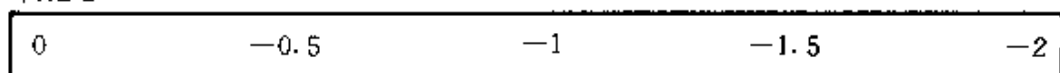
除了简单的溶解、离子化解离、溶剂化以外, 在水溶液化学中还有两类反应有着举足轻重的重要性, 这就是酸碱反应与氧化还原反应。在水分子中氧原子呈现其最低的氧化态(-2), 在酸性及碱性水溶液中氧的标准还原电位列于表 14.10⁷⁵ 中, 并图示于图 14.14 中。值得牢记的是, 如果 H^+ 或 OH^- 出现在电极半反应中, 则相应于不同的 pH, 氧的电极电位将有显著改变。因此, 在表 14.10 中的第

⁷⁵ G. Milazzo and S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*, p. 229, Wiley-Interscience, New York, 1978.

表 14.10 氧的标准还原电位 E^\ominus

酸性溶液(pH为0)	E^\ominus / V	碱性溶液(pH为14)	E^\ominus / V
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0.401
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0.695	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$	-0.076
$O_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons HO_2$	-0.105	$O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$	-0.563
$HO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	1.495	$O_2 + H_2O + e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$	0.413
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.776	$HO_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	0.878
$H_2O_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons OH + H_2O$	0.71	$HO_2 + H_2O + e^- \rightleftharpoons OH + 2OH^-$	-0.245
$OH + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2.85	$OH + e^- \rightleftharpoons OH^-$	2.02

氧化态



一个反应: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$, 尽管给出 $E^\ominus = 1.229V$, 但实际电位在 $25^\circ C$ 的条件下应由下式得到:

$$E/V = 1.229 + 0.05916 \lg \{ [H^+] / \text{mol} \cdot L^{-1} \} \{ p_{O_2} / \text{atm} \}^{\frac{1}{2}}$$

当pH达到14时, 电位从1.229一直降到0.401V(见图14.14)。同样, 定义了pH为0时半反应 $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$ 的 E^\ominus 为0, 在其他浓度下则有:

$$E/V = -0.05916 \lg \{ p_{H_2} / \text{atm} \}^{\frac{1}{2}} / \{ [H^+] / \text{mol} \cdot L^{-1} \}$$

当pH达到14时电位降到了-0.828V。在热力学稳定的水溶液中, 从理论上讲氧化剂的还原电位不会高于 O_2/H_2O 线之上, 还原剂的还原电位不会低于 H^+/H_2 线之下。但由于动力学上的原因, 加之存

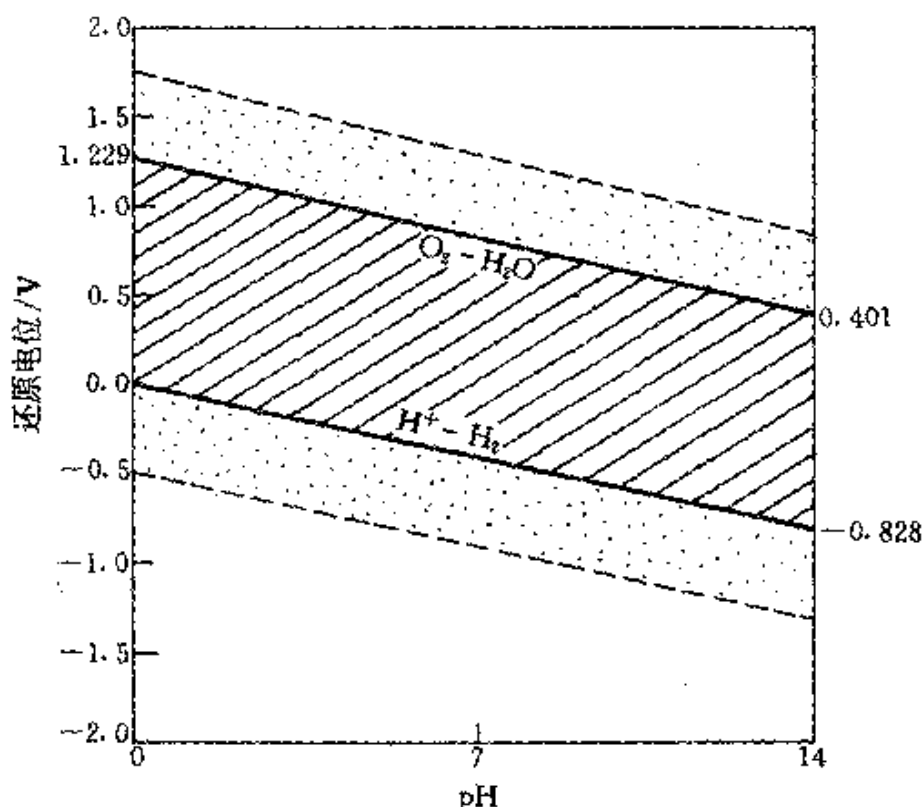
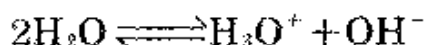


图 14.14 O_2/H_2O 与 H^+/H_2 对的还原电位随pH的变化(实线) 虚线位于这些实线的上、下方0.5V, 表示在水溶液中氧化剂与还原剂大致的氧化还原限度, 超出虚线范围时溶剂本身将被氧化为 O_2 (气体)或还原为 H_2 (气体)

在着超电位, 两条线可被超越0.5V而用虚线在图14.14中示出, 两条虚线更真实地估价了在水溶液中氧化剂与还原剂的稳定区域。这些界限之外的更强的氧化剂(例如 F_2 , E^\ominus 为2.866V)将把水氧化为 O_2 , 而更强的还原剂(例如金属K, E^\ominus 为-2.931V)则将使水释放出 H_2 。有时反应需克服较大的活化能而仅在高温下进行(例如 $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$)。

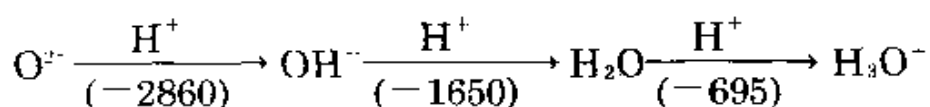
在本书的上册已讨论过水溶液的酸碱性。水的自行电离也已得到确定, 通常表示为:



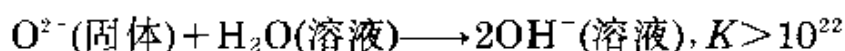
Brønsted理论认为, 水溶液中的 H_3O^+ 浓度大于纯水中的 H_3O^+ 浓度时, 此水溶液为酸(质子给予体), 而富含 OH^- 的水溶液为碱(质子接受体), 根据酸碱的溶剂体系理论, 也可以进行同样的分类, 因为

那些增大溶剂特征阳离子(H_3O^+)及阴离子(OH^-)浓度的化合物都是溶剂酸及溶剂碱。Lewis理论认为, H^+ 是电子对接受体(酸), 而 OH^- 是电子对给予体(碱, 或配体)。各种对酸、碱下的定义都倾向于向其他体系扩展(非水体系或无溶剂体系), 特别是考虑那些对质子惰性的介质(例如 N_2O_4 、 BrF_3 等)。

在考虑下列等电子序列(8个共价电子)及相应的气态质子亲合力($A_{\text{H}^+}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)时⁷⁶, 应注意只有后面的三种粒子在水溶液中能稳定存在。因为 O^{2-} 的质子亲合力极大, 它能立即在溶剂中吸引质



子而给出 OH^- 。所以, 溶于水的氧化物一定与水发生反应, 能稳定存在于水里的氧化物只有那些完全不溶于水的物质:



有关质子及氢氧根离子在水溶液中的水合程度, 人们已经作了相当多的讨论^{76a}。无疑, 如许多其他离子那样, 水合数是可变的, 它取决于对此量所采取的准确定义以及测定所采用的实验方法。由转动光谱和 ^{17}O NMR谱对 SO_2 中的 $\text{HF}/\text{SbF}_5/\text{H}_2^{17}\text{O}$ 溶液进行测定, 已经检测出了 H_3O^+ , 在 -15°C 时发现了一个四重峰, 在质子去偶作用下消失为一个单峰, $J(^{17}\text{O}-^1\text{H})$ 为 106Hz ⁷⁷。在晶体水合物中越来越多地测定出 H_3O^+ 、 H_5O_2^+ 、 H_7O_3^+ 、 H_9O_4^+ 及 $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ 系列的水合物, 即 $[\text{H}(\text{OH}_2)_n]^+$, $n=1-4, 6$ 。由此, X射线研究揭示了单水合物 HCl 、 HNO_3 及 HClO_4 及单、双水合物 $[\text{H}_3\text{O}]$ 、 $[\text{HSO}_4]$ 、

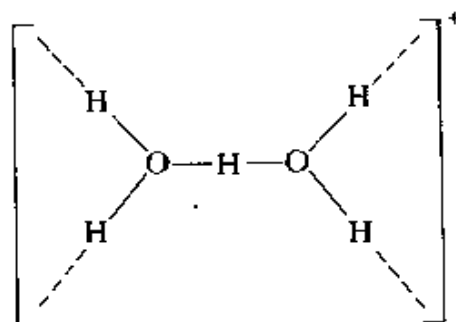
⁷⁶ R. E. Kari and I. G. Csizmadia, A systematic study of the ionization potentials and electron, proton, hydrogen and hydride affinities of OH_n molecules and ions, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4539—45 (1977).

^{76a} P. A. Giguère, The great fallacy of the H^+ ion, *J. Chem. Educ.* **56**, 571—5 (1979).

⁷⁷ G. D. Metcescu and G. M. Benedikt, The hydronium ion (H_3O^+). Preparation and characterization by high resolution oxygen-17 nuclear magnetic resonance, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3959—60 (1979).

$[\text{H}_3\text{O}]_2^+[\text{SO}_4]^-$ 中存在着 H_3O^+ 。如所预期, H_3O^+ 像其等电子分子 NH_3 一样, 是三角锥形, 但由于受贯穿于晶体中的大量的 H 键影响, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键角变化很大, 例如它在氯化物中为 117° , 在硝酸盐中为 112° , 在 $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{HSO}_4]^-$ 中分别为 101° 、 106° 及 126° 。同样, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键距离也有变化, 在硝酸盐中为 266pm , 在 $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{HSO}_4]^-$ 中为 $252-259\text{pm}$ 。目前已知的最稳定的水合氢离子盐是白色的晶体配合物 $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{SbF}_6]^-$, 这一配合物可通过向含 SbF_5 的无水 HF 中加入一定化学计量的 H_2O 而制得⁷⁸, 当加热到 375°C 时, 它不经熔化而分解。其同系物 $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{AsF}_6]^-$ 于 193°C 分解。

二水合质子 $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ 于 1967 年在 $\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 1968 年在 $\text{HClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中得到确认, 现在已知它存在于十多种化合物中。其结构示意图以下图表示, 构象则由高氯酸盐的交错形式, 经氯化物的过渡取向, 变为 $[\text{H}_5\text{O}_2]^+\text{Cl}^-$ 中 H_2O 的几乎重迭的形式。在 $[\text{H}_5\text{O}_2]^+[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的例子中, 阳离子内所有 7 个原子所显示的平面排列是人为造成的晶体的无序。其 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 间距在 $240-245\text{pm}$ 的范围内, 而已知最短的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 键长仅为 234pm , 存在于深黄色的晶体化合物 $[\text{NEt}_4]_3^+[\text{H}_5\text{O}_2]^+[\text{Mo}_5\text{Cl}_8\text{H}]^-[\text{MoCl}_4\text{O}(\text{OH}_2)]^-$ 之中⁷⁹。



化合物 $\text{HBr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以离子 $[\text{H}_7\text{O}_3]^+$ 和 $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ 为特征, 具有令人难以料想的复杂的分子式 $[\text{H}_9\text{O}_4]^+[\text{H}_7\text{O}_3]^+[\text{Br}]_2^-$ 。

⁷⁸ K. O. Christie, C. J. Schack and R. D. Wilson, Novel onium salts. Synthesis and characterization of $\text{OH}_3^+\text{SbF}_6^-$ and $\text{OH}_3^+\text{AsF}_6^-$, *Inorg. Chem.* **14**, 2224—30 (1975).

⁷⁹ A. Bino and F. A. Cotton, Structural characterization of the hydrido-bridged $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ ion, the $[\text{MoCl}_4\text{O}(\text{OH}_2)]^-$ ion and an $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ ion with an exceptionally short hydrogen bond, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4150—4 (1979).

H₂O。其阳离子的结构示意于图14.15中, 显示出溴离子基本取代了第二个阳离子中的第四个水分子而形成一效果为中性的以H键维系的单元 [(H₂O)₃H⁺Br⁻]。目前已知约有6种配合物中存在着分立的 [H₇O₃]⁺ 离子, 最近的一例是深绿色配合物 [NEt₄]₂ [H₇O₃]₂ [Ru₃Cl₁₂]。其中的2个O—H…O间距分别为245和255pm, O—O…O键角为115.9°⁸⁰。

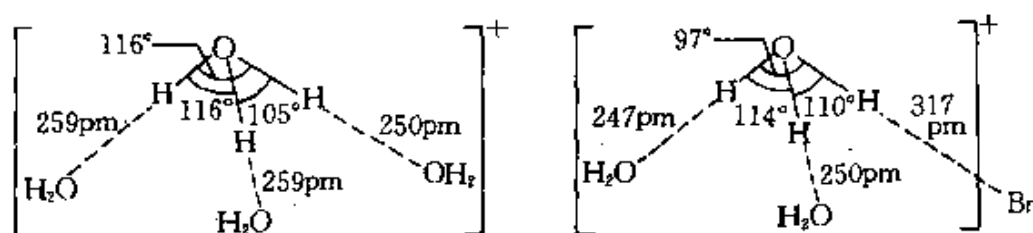


图 14.15 HBr·4H₂O中的 [H₇O₃]⁺·Br⁻以及 [H₃O₄]⁻的结构示意, 表示出了键角以及O—H…O(O—H…Br)原子间距

目前已确定出的最大的质子化的水分子簇是 [H₁₃O₆]⁺分立单元, 它是在笼形化合物 [(C₉H₁₈)₃(NH)₂Cl]⁺Cl⁻从10%的盐酸水溶液中结晶出来时平静下沉形成的⁸¹。笼形阳离子的结构示意于图14.16中, 单位晶胞共有4个 { [(C₉H₁₈)₃(NH)₂Cl] Cl [H₁₃O₆] Cl }。这个水合质子以一个处在对称中心上的对称的短O—H—O键以及四个与其他四个水分子形成的非对称的较长O—H…O键为特征, 整个 [H₁₃O₆]⁺单元借助于与周围的氯离子形成正常强度的氢键而与晶格的其余部分相连。由这些例子清晰可见, 较大水合质子的稳定性将随晶格中大的同阳离子或反阴离子的存在而得到加强。

⁸⁰ A. Bino and F. A. Cotton, A linear, trinuclear, mixed valence chloro complex of ruthenium [Ru₃Cl₁₂]⁴⁻, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 608—11 (1980).

⁸¹ R. A. Bell, G. G. Christoph, F. R. Fronczek and R. E. Marsh, The cation [H₁₃O₆]⁺: a short symmetric hydrogen bond, *Science* **190**, 151—2 (1975).

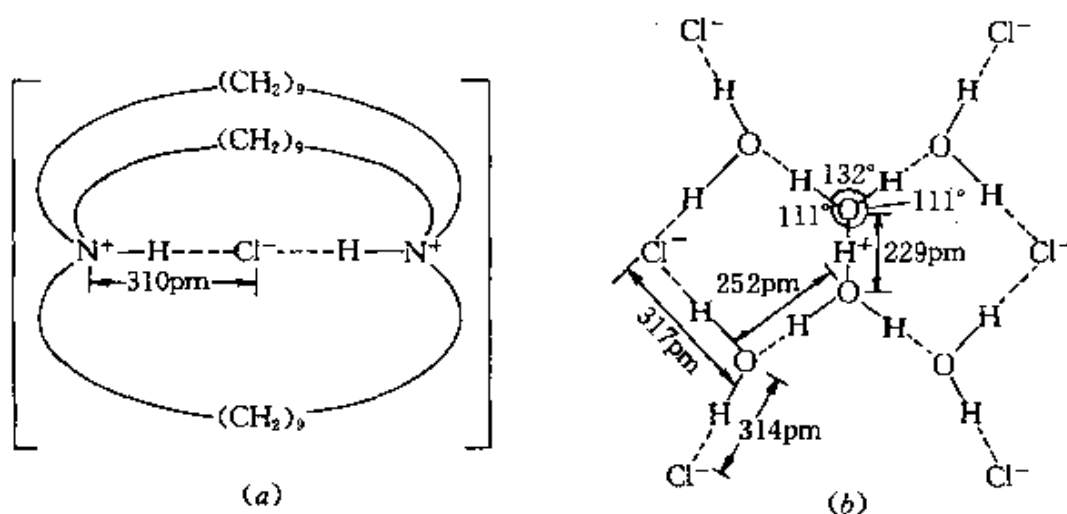


图 14.16 (a) 笼形阳离子 $[(C_9H_{19})_3(NH)_2Cl]^+$ 的结构示意图. (b) $[H_3O_2]^-$ 离子的详细结构显示其H键与周围 Cl^- 离子相连. 一个非常短的对称 $O-H\cdots O$ 横跨离子的中心而使其呈 C_{2v} 对称

人们对水合形式的氢氧根离子的了解就少得多了, 最近在复盐 $Na_2[NEt_3Me] - [Cr\{PhC(S)=N(O)\}_3] \cdot \frac{1}{2}NaH_3O_2$ 中发现了单水合的 $[H_3O_2]^-$, 它是在向含有三(硫代苯甲酰肟)合铬(III)的 $NaOH$ 水溶液中加入 $[NEt_3Me]I$ 时产生的⁸². 这一化合物在室温下易失去水分, 但X射线研究确认了中心对称的 $[HO-H-OH]^-$ 阴离子, 见图14.17所示. 尽管中心的H并没有位于电子密度图上, 但中心的 $O-H-O$ 键可能是对称的且确实非常短(229

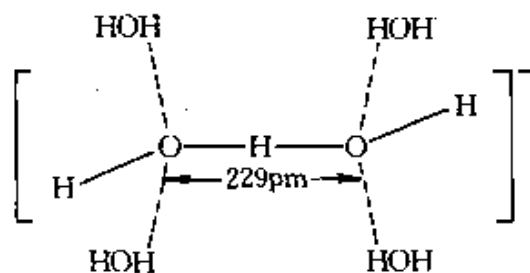


图 14.17 $[H_3O_2]^-$ 离子的中心对称结构, 表明了与周围水分子成较长H键的倾向

⁸² J. Abu-Dari, K. N. Raymond, and D. P. Freyberg, The bihydroxide $[H_3O_2]^-$ anion. A very short symmetric hydrogen bond, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3688-9 (1979).

pm)。人们还可以注意到 $[H_3O_2]$ 与二氟离子 $[F-H-F]$ 等电子,后者亦以对称的短H键为特征,F—F间距为227pm。

聚合水

聚合水的传说构成了一个奇异且充满资料史实的历史,它记载下了大量的有关制备、鉴定方面开展的工作,甚至是现代的工作,结果却最终发现这一化合物是并不存在的。继早几年B. V. Deryagin所描述的在苏联开展的工作之后,关于聚合水的研究论文在1966—1973年间发表了500多篇⁸³。这种设想出来的化合物拥有多种名称:异常水、原水、聚合水、超水、环构态水、超密度水、水-II、水-X,它是在一个直径为1—3 μ m的新拉制的毛细玻璃管中对纯化了的“普通水”进行浓缩而少量地制得的。这样一种化合物很快就显现出了存在上的热力学困难,因此有人提出聚合水实际上是从玻璃毛细管上浸出的硅胶的分散相⁸⁴,尽管早期开展此方面研究的几个小组明确地否定这一可能性。采用生理化学技术的全景拍摄解决了这一问题,人们终于承认这种水的异常性质是由胶体硅酸和因新压缩的水的摩擦作用而从玻璃上浸溶下的Na、K、Ca、B、Si、N(硝酸盐)、O(硫酸盐)及Cl的化合物所构成的混合物导致的⁸⁵。我们可以查阅到一个很有指导意义的带注释的文献目录,这一目录追踪了有关聚合水的争论过程并分析了耗时如此之久才得以解决的问题的原因⁸⁶。

⁸³ B. V. Deryagin, Effect of lyophile surfaces on the properties of boundary liquid films, *Discussions Faraday Soc.* **42**, 109—119 (1966).

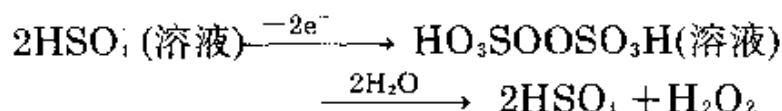
⁸⁴ A. Cherkin, Anomalous water—a silica dispersion?, *Nature* **224**, 1293 (1969). (See also *Nature* **222**, 159—61 (1969)).

⁸⁵ B. V. Deryagin and N. V. Churaev, Nature of anomalous water, *Nature* **244**, 430—31 (1973); B. V. Deryagin, The state-of-the-art in liquids' modification by condensation, *Recent Advances in Adhesion*, 1973, 23—31.

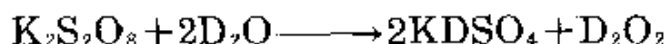
⁸⁶ F. Percival and A. H. Johnstone, *Polywater—A Library Exercise for Chemistry Degree Students*, The Chemical Society, London, 1978, 24 pp. [See also B. F. Powell, Anomalous water—fact or figment? *J. Chem. Educ.* **48**, 663—7 (1971). H. Freizer, Polywater and analytical chemistry—a lesson for the future, *J. Chem. Educ.* **49**, 445 (1972). F. Franks, *Polywater*, MIT Press, Cambridge, Mass., 1981, 208 pp.]

14.2.3 过氧化氢

J. L. Thenard于1818年首次通过采用酸化过氧化钡之后减压蒸除多余H₂O的方法制出了过氧化氢。后来,人们采用高电流密度电解氧化酸性的硫酸盐溶液,制得过二硫酸盐后再经水解而制得过氧化氢:



这一过程目前除了用于实验室制备D₂O₂以外,已不再继续采用,如:



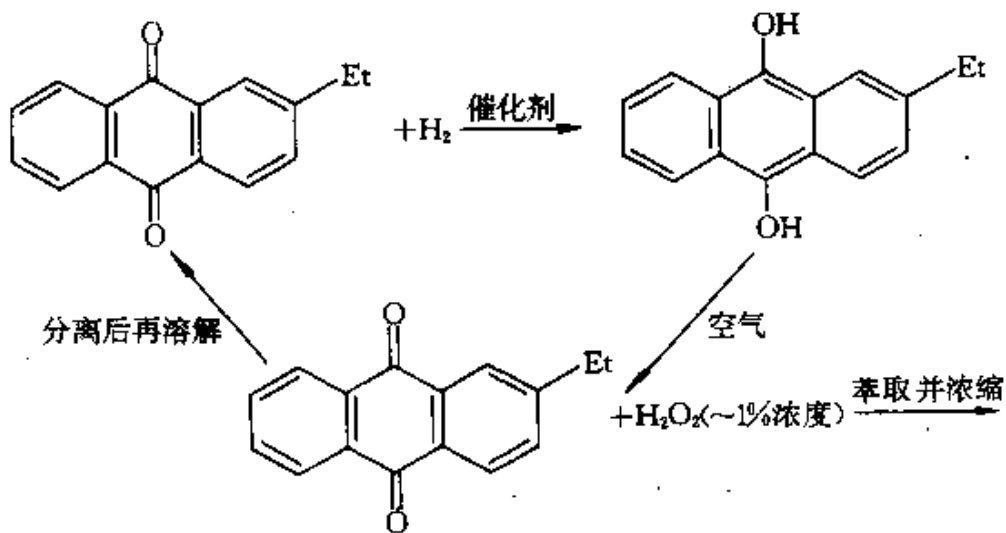
现在,工业规模制备H₂O₂几乎全是靠2-烷基蒽二酚的自动氧化(详见专题讨论)。

过氧化氢的制备和用途⁸⁷

过氧化氢是一种主要的化工产品,它以数千吨的规模生产,采用的是约四十年前I. G. Farbenindustrie所巧妙设计的循环反应。由于反应所用的溶剂及有机反应物都比生产出来的H₂O₂价钱高几百倍,因此反应过程的成本取决于维持很少的损失。基本过程包括:在醚/碳氢化物或醇/碳氢化物的混合溶剂中溶解2-乙基蒽醌,再用Raney镍或载体上的钯将它催化还原为醌醇。然后将催化剂分离出来,使醌醇在空气流作用下不经催化地发生氧化(见下页反应式),H₂O₂则用水萃取出来,经减压蒸馏使之浓缩至占质量的30%,在更低的压力下蒸馏浓缩至85%亦为常见。

以100%的H₂O₂计,除苏联外世界产量在1975年约为520 000吨,其中的三分之二产自欧洲,五分之一产自美国,七分之一产自日本。H₂O₂最早且至今仍为其最主要的工业用途是漂白织物、纸浆、稻草、皮革、油脂等。日常作为头发漂白及温和的灭菌剂方面的用途已有所减少。过氧化氢还大量用于制造化

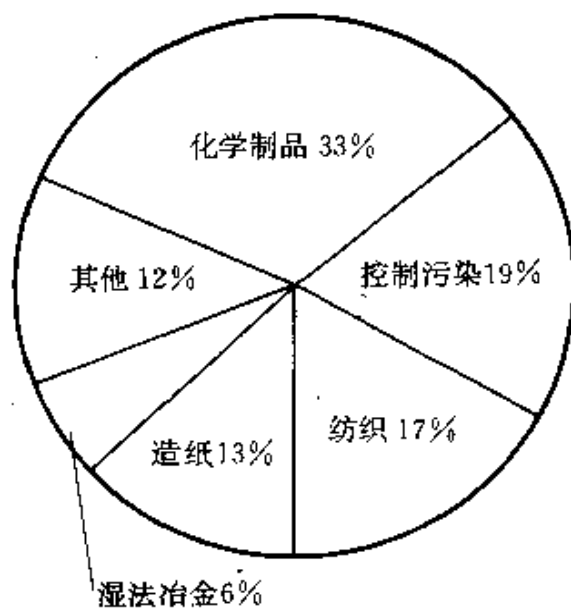
⁸⁷ C. A. Crampton, G. Faber, R. Jones, J. P. Leaver and S. Schelle, The manufacture, properties, and uses of hydrogen peroxide and other inorganic peroxy compounds, in R. Thompson (ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, pp. 232—66. Chemical Society Special Publications, No. 31, 1977.



学药品,典型的有:过氧化钠及过碳酸盐,至少在英国及欧洲,这两种化合物是大多数洗涤剂的主要成分。通常的配方标明含15%—25%的过碳酸盐,但即使当真含有这一化合物,其浓度往往也不到10%,此举在美国倒是不大流行。

在有机化学工业中, H_2O_2 用于制备环氧化物、氧化丙烯以及用于PVC稳定剂及聚氨酯的己内酯中,在制备有机氧化物时用作聚合引发剂及熟化剂,并用在精细化学药品如氢醌、药物(如头孢菌素)以及食品(如酒石酸)的合成中。

H_2O_2 的一个迅速增长的用途是它在环境上的应用。例如,处理家庭及工业废水以控制污染,如氧化氰化物及有毒且恶臭的硫化物以及使污水去氧。1979年美国生产出的 H_2O_2 的各项应用比例示意于右图。



其他部分中包括个人用品、食品加工过程及家具。
来源: Interlox America

物理性质

纯净的过氧化氢为几乎无色的(非常浅的蓝色)液体,比水的挥发性小但密度及粘度则略大。较重要的物理性质列于表14.11。这种化合物能与水以任意比例混溶并形成水合物 $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,熔点为 -52°C 。向 H_2O_2 中加入水将提高其本身已经很高的相对介电常数(70.7),直至 H_2O_2 占约35%时达到的最大值121,即实际上高过了水本身的值(25°C 时为78.4)。

表 14.11 过氧化氢的一些物理性质^(a)

性 质	数 值
熔点/ $^\circ\text{C}$	-0.43
沸点/ $^\circ\text{C}$ (外推)	150.2
蒸气压(25°C)/mmHg	1.9
密度(25°C 液体)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.4425
密度(-4.5°C 固体)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.6434
粘度(20°C)/cP	1.249
介电常数(25°C)	70.7
电导率(25°C)/ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	5.1×10^{-6}
ΔH_f^\ominus / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-187.6
ΔG_f^\ominus / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-118.0

(a) 对 D_2O_2 而言,熔点为 $+1.5^\circ\text{C}$, d_{20} 为 $1.5348\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,粘度 η_{20} 为 1.358cP 。

在气态时过氧化氢分子采取一扭曲的构象,其二面角为 111.5° ,示意于图14.18中。这是O—H键与每个O原子上的孤电子对的互相排斥作用所导致的。的确, H_2O_2 是已知最小的绕单键转动受阻的分子,反式及顺式构象相应的转动势垒分别为 4.62 及 $29.45\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在液态时此扭曲构象依然保存着,但无疑还将受H键影响而变形,最新的中子衍射研究得出了一 163°C 时晶体状态下 H_2O_2 的构型⁸⁸,图示于图14.18(b)。二面角对H键特别敏感,它从气

态时的 111.5° 减小至晶体时的 90.2° 。事实上,在已知的各种含 H_2O_2 的固相中,二面角从 90° 一直到 180° (即反式平面)不等(见表14.12)。 H_2O_2 中的O—O间距则与所预期的单键的值相当。

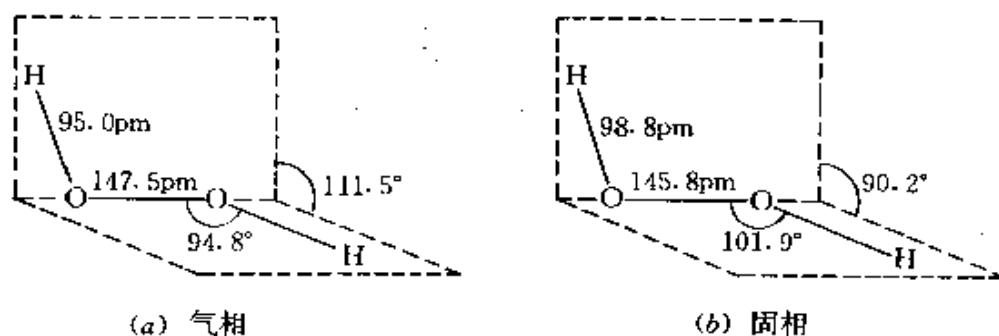


图 14.18 H_2O_2 分子的结构。(a)在气态时。(b)在晶体状态时,由于H键的影响,晶体中的二面角显著地减小,而O—O—H键角稍许增大,原子间距的变化小得多但可能真实存在

表 14.12 一些晶相中 H_2O_2 的二面角

化合物	二面角	化合物	二面角
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{s})$	90.2°	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	180°
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	101.6°	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	180°
$\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	103.4°	$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}_2^{89}$	180°
$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	129°		

⁸⁸ J. -M. Savariault and M. S. Lehmann, Experimental determination of the deformation electron density in hydrogen peroxide by combination of X-ray and neutron diffraction measurements, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1298—1303 (1980).

⁸⁹ V. A. Sarin, V. Ya. Dudarev, T. A. Dobrynina and V. E. Zavodnik, An X-ray structure investigation of $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ crystals, *Soviet Phys. Crystallogr.* **24**, 472—3 (1979), and references therein.

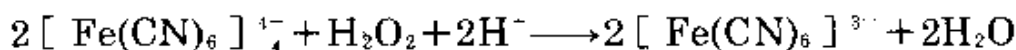
化学性质

H_2O_2 中氧的氧化态为-1,居于 O_2 及 H_2O 中氧的氧化态之中间,且由本章前面给出的还原电位知, H_2O_2 水溶液可自发地发生歧化反应。对纯液体: $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$, $\Delta H^\ominus = -98.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G^\ominus = -119.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。实际上,当不存在催化剂时, H_2O_2 的分解慢得可以忽略,但金属表面(Pt, Ag)、 MnO_2 或痕量的碱(从玻璃上溶解下来的)可以强烈地催化这一反应,因此,一般将 H_2O_2 保存在覆蜡的或塑料容器中,并加入稳定剂如尿素。即使是一点灰尘也会引发爆炸性的分解,因此在处理无水或浓缩的 H_2O_2 时必须在无尘、无金属离子的条件下进行。一些反应采用加合物 $(\text{Ph}_3\text{PO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ 作为 H_2O_2 的一个很有用的载体。

过氧化氢可发生丰富多变的化学反应,其来自:(1)在酸性及碱性条件下既可作为还原剂又可作为氧化剂进行反应的能力,(2)通过进行质子的酸碱反应而形成氧鎓盐 $(\text{H}_2\text{OOH})^+$ 、过氧氢化合物 $(\text{OOH})^-$ 以及过氧化物 $(\text{O}_2)^{2-}$ 的能力,(3)可以反应生成过氧配金属配合物及过氧酸阴离子。

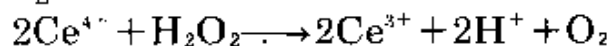
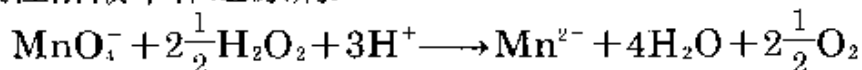
H_2O_2 既可作为氧化剂又可作为还原剂进行反应的能力在分析化学中已为人们所共知,其典型的例子(不一定用于分析上)有:

在酸性溶液中作氧化剂:

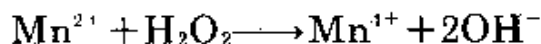


同样 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$, $\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$ 等等

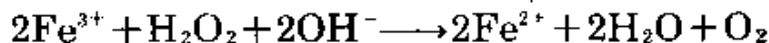
在酸性溶液中作还原剂:

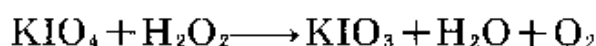


在碱性溶液中作氧化剂:



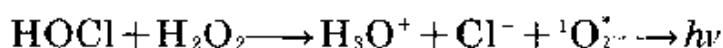
在碱性溶液中作还原剂:



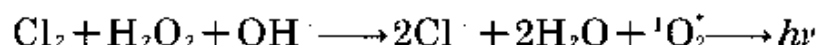


我们可以注意到, 当 H_2O_2 作为还原剂反应时总是放出 O_2 , 且有时如果生成的氧气分子处于单重态下, 还会导致化学发光, 现出红色, 例如:

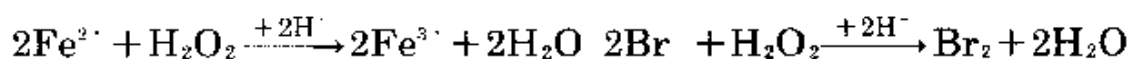
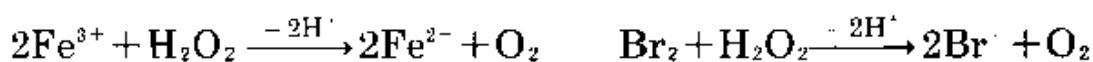
在酸性溶液中:



在碱性溶液中:

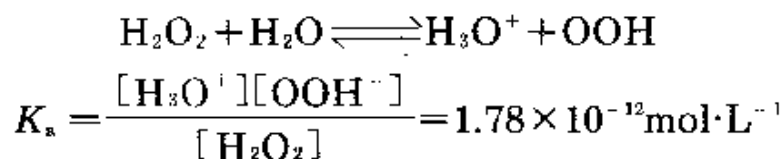


前页提到的 H_2O_2 水溶液催化分解也可以视为一个氧化-还原过程, 而且实际上, 这一反应大多数的均相催化剂是那些处于氧化态时可氧化 H_2O_2 , 而处于还原态时可还原 H_2O_2 的氧化还原对。因此, 在酸性溶液中还原电位居于 $+0.695\text{V}$ 和 $+1.776\text{V}$ 之间的物质均可催化这一反应:

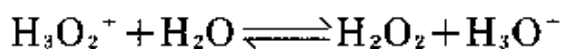


由 ^{18}O 实验示踪表明, 在许多这样的反应中, H_2O_2 与 H_2O 之间几乎没有交换, H_2O_2 作为还原剂时 O_2 的产生全部来自 H_2O_2 , 这表明氧化剂并没有断开 $\text{O}-\text{O}$ 键, 而只是移动了电子。但也并非所有的反应都是异种溶解的, 有时还涉及到自由基, 例如 $\text{Ti}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 及Fenton试剂($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$)。最重要的自由基是 OH 与 O_2H 。

过氧化氢是一种比水稍强的酸, 在稀溶液中它的电离常数为: $\text{p}K_a(20^\circ\text{C}) = 11.75 \pm 0.02$, 约与 H_3PO_4 的第三电离常数相当:



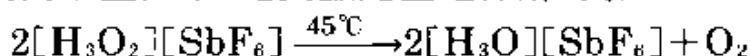
反过来, H_2O_2 是一个比 H_2O 弱得多的碱(可能要相差 10^6 数量级), 下面的平衡以向右方向占绝对优势:



因此, 很难从水溶液中制得 H_3O_2^+ 盐, 但最近(1979年)从强酸性无水 HF/SbF_5 与 HF/AsF_5 溶剂体系中获得了它的白色固体, 例如⁹⁰:



在室温或稍高于室温下, 这类盐定量地分解, 例如:



$[\text{H}_2\text{OOH}]^+$ 离子与 H_2NOH 等电子, 振动光谱表明它具有与之相同的对称性(C_s)。

H_2O_2 去质子后产生 OOH^- , 已知在溶液中还存在着碱金属的氢化过氧化物。液氨也可促使 H_2O_2 去质子而形成白色的固体 NH_4OOH , 它的熔点为 25°C , 红外光谱表明在它的固相中存在着 NH_4^+ 及 OOH^- 离子, 但在熔态时似乎仅存在着由 H 键相联系的 NH_3 与 H_2O_2 粒子⁹¹。 H_2O_2 脱去两个质子时产生过氧离子 O_2^{2-} , 这是制取过渡金属过氧化物的一个标准方法⁹⁰。在讨论过渡金属时将分别涉及到许多这类化合物, 在此仅需提示一点: 由于体系中结合了酸碱反应及氧化还原反应, 所得产物的化学特性对于所采用的条件常常是很敏感的。例如, 用 H_2O_2 处理铬(VI)酸盐的碱性水溶液, 将产生稳定的红色顺磁性四过氧代铬酸盐(V)化合物 $[\text{Cr}^{\text{V}}(\text{O}_2)_4]^{2-}$ ($\mu = 1.80\text{BM}$), 而用 H_2O_2 处理酸性水溶液中的铬酸(VI), 随后用醚萃取, 以吡啶配位, 则产生中性的过氧代铬酸盐(VI)配合物 $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{py}]$, 它具有很小的不随温度变化的顺磁性, 约为 0.5BM 。这两种粒子的结构示于图14.19, 图中还包括了棕

⁹⁰ K.O.Christe, W.W.Wilson, and E.C.Curtis, Novel onium salts. Synthesis and characterization of the peroxonium cation H_2OOH^+ , *Inorg.Chem.* 18, 2578—86(1979).

⁹¹ O.Knop and P.A.Giguère, Infrared spectrum of ammonium hydroperoxide, *Canad.J.Chem.* 37, 1794—7(1959).

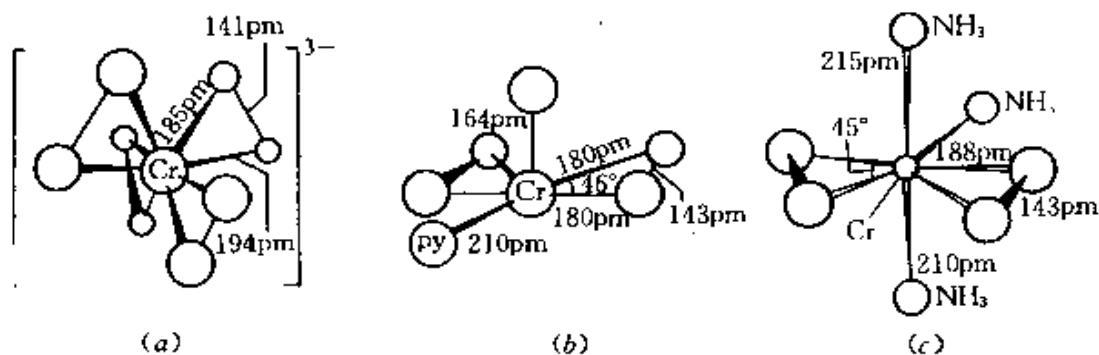


图 14.19 结构示意图。(a)四过氧代铬酸盐(V)离子 $[\text{Cr}^{\text{V}}(\text{O}_2)_4]^{3-}$, (b)氧代二过氧代铬(VI)吡啶配合物 $[\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}(\text{O}_2)_2\text{py}]$, (c)三氨二过氧代铬(IV)配合物 $[\text{Cr}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_3(\text{O}_2)_2]$ 。图中显示出了重要的原子间距及角度(最后一个化合物曾根据显现的O—O间距为131 pm而被描述为铬(II)超氧代配合物 $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_3(\text{O}_2)_2]^{2+}$ 。这是一个甚至在最近的X射线衍射研究中都可能出现的实验数据解释上的错误的例子⁹²。

色的二过氧代铬(IV)配合物 $[\text{Cr}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_3(\text{O}_2)_2](\mu = 2.8\text{BM})$ 的结构, 这种配合物或可由另两种配合物中加入过量液氨得到, 或可直接令 H_2O_2 与 $[\text{NH}_4]_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ 作用而得到。除了 H_2O_2 的脱质子以外, 还有其他制备金属过氧化物的途径, 包括在氧气中燃烧电正性的碱金属及碱土金属而直接还原 O_2 , 或令 O_2 与溶液中的过渡金属配合物反应⁹⁴。

在各适当元素的章节里讨论过氧代阴离子, 例如, 过氧代硼酸盐、过氧代硝酸盐、过氧代磷酸盐、过氧代硫酸盐以及过氧代焦硫酸盐。

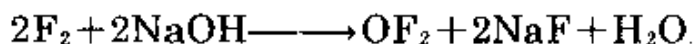
⁹² E.H.Mclaren and L.Helmholz, The crystal and molecular structure of triamminochromium tetroxide, *J.Chem.Phys.*63, 1279—83 (1959).

⁹³ R. Stromberg, The crystal and molecular structure of dipeeroxotriamminechromium(IV) $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$, *Arkiv Kemi* 22, 49—64 (1974).

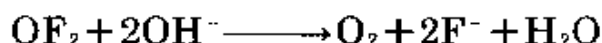
⁹⁴ N. -G. Vannerberg, Peroxides, superoxides, and ozonides of the metals of Groups IA, II A, and II B, *Prog. Inorg. Chem.*4, 125—97 (1962).

14.2.4 氧的氟化物⁹⁵

氧可形成多种二元氟化物,其中最稳定的是 OF_2 。这种化合物最初于1929年由电解微湿的 KF/HF 而制出,现在一般是采用 F_2 气体与2%的 NaOH 水溶液作用得到:



反应条件一定要控制好,以尽可能减小由于下步反应而造成的产物损失:



氟化氧是一种无色、剧毒的气体,可以冷凝为淡黄色的液体(熔点为 -223.8°C ,沸点为 -145.3°C)。在玻璃容器中纯净的 OF_2 可于 200°C 时仍稳定存在,但高于这一温度时则采取自由基机理而分解为单质。图14.20示出了由微波得到的分子的尺寸,并与相关的分

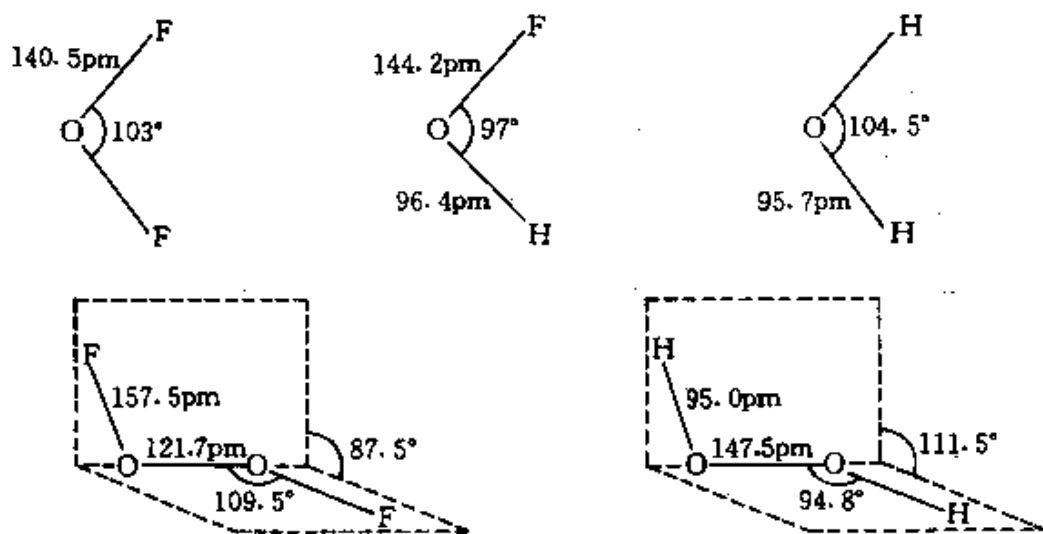


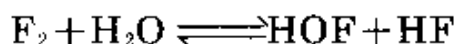
图 14.20 各种含O—F及O—H键的气态分子的分子尺寸比较

子作比较。已知其生成焓为: $\Delta H_f^\ominus = 24.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 由此推出O—F键的平均键能为 $187\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。尽管 OF_2 不如单质氟活泼,但仍

* E.A.V.Ebsworth, J.A.Connor, and J.J.Turner, Oxygen fluorides, in J.C.Bailar, H.J.Emel us, R.S.Nyholm, and A.F.Trotman-Dickenson(eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.2, Chap.22, Section 5, pp.747—71.Pergamon Press, Oxford, 1973.

是一个强氧化剂和氟化剂。许多金属与之反应形成氧化物与氟化物，磷与之生成 PF_5 与 POF_3 ，硫则生成 SO_2 与 SF_4 ，氙生成 XeF_4 与氧代氟化物。在室温下 H_2S 与 OF_2 混合时将发生爆炸。通常还用 OF_2 作次氟酸 HOF 的干燥剂，但没有证据表明 OF_2 与水作用可形成 HOF 。的确，人们花了几十年来寻找 HOF ，但只是在最近才得以制备、鉴定出来*。

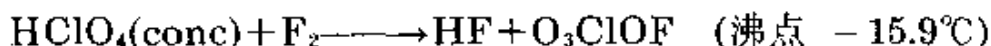
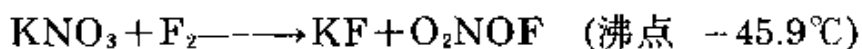
1968年P.N.Noble与G.C.Pimentel采用基体分离技术首次鉴别出 HOF ：在固态 N_2 中凝固 $\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合物，然后于14—20K下光解：



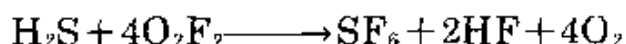
1971年M.H.Studier与E.H.Appleman发明了一种更为方便的较大规模的制备方法。他们令 F_2 快速地循环通过一个Kel-FU管，管内装满已被水润湿并冷却到 -40°C 的聚四氟乙烯填充瓷圈。进一步的基本条件，是令产物流经冷阱，在 -50°C 与 -79°C 时去除 H_2O 与 HF 以防止它们与 HOF 反应，产物收集在 -183°C 的冷阱中。 HOF 是一白色固体，于 -117°C 熔为淡黄色液体，在低于室温下沸腾。图14.20中示出了其分子的大小形状，小角度的键角尤为引人注意，是至今所载的开链2-配位O中最小的一个。 HOF 相对于氟单质而言是稳定的： $\Delta H^\ominus(298\text{K}) = -98.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\Delta G^\ominus(298\text{K}) = -85.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。然而，在室温下 HOF 迅速分解为 HF 和 O_2 ($t_{1/2}$ 在100mmHg下在聚三氟氯乙烯或聚四氟乙烯中时约为30分钟)。在光、 F_2 或金属表面的存在下， HOF 将加速分解。 HOF 可与水迅速反应，生成 HF 、 H_2O_2 及 O_2 ，在酸性溶液中 H_2O 主要被氧化为 H_2O_2 ，溶液为碱性时含氧产物主要是 O_2 。 Ag^+ 被 HOF 氧化为 Ag^{II} ， BrO_3^- 在碱性溶液中被氧化为令人费解的高溴酸离子 BrO_4^- 。所有这些反应都密切地与 F_2 在水中的反应相对应，很有可能 HOF 就是 F_2 与水反应形成的产物。尚未分离出次氟酸的离子型盐，但共价

* E.H.Appelman, Nonexistent compounds: two case histories, *Acc.Chem.Res.* 6, 113--17(1973).

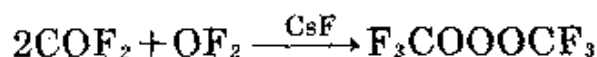
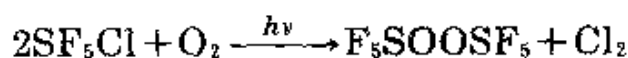
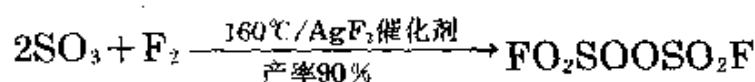
型次氟酸化合物为高度活泼(有时甚至是爆炸性的)的气体却已知了有数十年,例如:



制备二氧二氟化合物 O_2F_2 的最好的方法是,对 F_2 和 O_2 的低压混合物进行静电放电,所得产物显著地取决于制备条件, O_2F_2 产率高的最佳条件是:7—17mmHg压力下,将1:1的混合物在25—30mA,2.1—2.4kV的条件下放电。另外,液 O_2 及 F_2 的混合物在一不锈钢反应器中在 -196°C 和3MeV下韧致辐射1—4小时,可合成出纯 O_2F_2 。这种化合物为黄色的固体或液体,熔点为 -154°C ,沸点为 -57°C (外推值)。 O_2F_2 远不如 OF_2 稳定,甚至在 -160°C 时就以每日4%的速度分解,至 -100°C 以上时采取自由基机理迅速分解。图14.20示出的 O_2F_2 结构与 H_2O_2 很接近,但细节上的显著区别是它的O—O间距格外短(参比 O_2 气体,O—O间距为120.7pm)。反过来,O—F间距却异常地长,这些性质与键的解离能相吻合: $D(\text{FO—OF})$ 为 $430\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $D(\text{F—OOF})$ 约为 $75\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。相应地,由质谱、红外、电子自旋共振研究确证了 O_2F_2 解离为F与 OOF 自由基。低温研究表明还存在着二聚物 O_4F_2 ,它是一种深红棕色固体,熔点为 -191°C 。由静电放电也可制得 O_4F_2 ,但从前认为是 O_3F_2 的物质可能就是 O_4F_2 与 O_2F_2 的混合物。正如所料,二氟化二氧甚至在非常低的温度(-150°C)下都是一个强有力的氧化剂和氟化剂,它可使 ClF 变为 ClF_3 , BrF_3 变为 BrF_5 ,由 HCl 、 HBr 、 H_2S 亦可得到类似的产物,例如:



在过去的几十年中,人们对于生产用在火箭发动机上的高能氧化剂的兴趣促进了与高电负性基团成键的过氧代化合物的研究。尽管这类应用尚未具体实施,但人们已合成并鉴定出了大量这类新型化合物,例如:



这类化合物都是挥发性的液体或气体(见表14.13), 有关它们的大量化学反应已有文献作了充分的综述⁹⁷。

表 14.13 一些氟化过氧化物的性质

化合物	熔点/°C	沸点/°C	化合物	熔点/°C	沸点/°C
$\text{FO}_2\text{SOOSO}_2\text{F}$	-55.4	67.1	F_3COONO_2	-	0.7
FO_2SOOF	-	0	$\text{F}_3\text{COOP}(\text{O})\text{F}_2$	-88.6	15.5
$\text{FO}_2\text{SOOSF}_5$	-	54.1	F_3COOCl	-132	-22
F_5SOOSF_5	-95.4	49.4	$(\text{F}_3\text{C})_2\text{COOC}(\text{CF}_3)_2$	12	98.6
F_5SOOCF_3	-136	7.7	$\text{F}_3\text{COOOCF}_3$	-138	-16

14.2.5 氧化物

分类的各种方法

除了较轻的稀有气体外, 已知周期表中所有元素的氧化物, 而且多数元素可与氧形成不止一种二元化合物。它们从难于冷凝的气体如CO(沸点为 -191.5°C)到耐火氧化物如 ZrO_2 (熔点为 3265°C , 沸点约为 4850°C), 在性质上跨越了很大的范围, 同样, 它们的电学性能从最好的绝缘体(如 MgO), 经半导体(如 NiO), 变为金属良导体(如 ReO_3)。它们可以精确地符合化学计量, 也可以在或窄或宽的组成范围内变化。相对于其单质, 它们可能是热力学稳定的或不稳定的, 热稳定的或不稳定的, 对一般试剂具有强的反应活

⁹⁷ R.A.de Marco and J.M.Shreeve, Fluorinated peroxides, *Adv. Inorg.Chem.Radiochem.*, **16**, 109—76 (1974); J.M.Shreeve, Fluorinated peroxides, *Endeavour* xxxv, No.125, 79—82(1976).

性或即使在非常高的温度下都几乎完全惰性。对于有着如此广泛性质的这样一巨类化合物，任何分类方法都将显得或简单得靠不住，或复杂得难以实用。有一种既方便又有效的分类方法，其基本原则是强调氧化物的酸碱性，并通过强调氧化物间的结构联系而使分类得到补充完善。一般的那些基于氧化还原性质或推测成键模型的分方法实践证明均效果不佳，它们只是在考虑较为有限的一组氧化物时才较有好处。

酸碱分类方法主要是根据在水溶液中氢氧化物的热力学性质^{*}，因为氧化物不能以其自身的形式溶于水。氧化物可以是：

酸性的：如大多数非金属元素的氧化物 (CO_2 、 NO_2 、 P_4O_{10} 、 SO_3 等)；

碱性的：如那些电正性元素的氧化物 (Na_2O 、 CaO 、 Tl_2O 、 La_2O_3 等)；

两性的：如那些电正性较小的元素的氧化物 (BeO 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZnO 等)；

中性的：不与水、酸性或碱性水溶液作用的氧化物 (CO 、 NO 等)。在本书的上册已经详细讨论过这些性质的周期性变化规律。因此，在一定的周期中，氧化物从强碱性经弱碱性、两性、弱酸性一直变化为强酸性(例如， Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_4O_{10} 、 SO_3 、 ClO_2)。酸性还随着氧化态的升高而增强(例如， $\text{MnO} < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{MnO}_2 < \text{Mn}_2\text{O}_7$)。稀土元素从La到Lu随着原子序数的增大，氧化物的碱性减弱。在主族中，同族元素随原子序数的增大，其氧化物的碱性增强(例如， $\text{BeO} < \text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$)，而在后过渡族元素中则呈现相反的趋势。

当以原子序数作为划分依据时，二元氧化物的热力学及其他物理性质显示出特征的变化趋势。利用很容易得到的数据汇

^{*} C.S.G.Phillips and R.J.P.Williams, *Inorganic Chemistry*, Vol.1, Oxford University Press, Oxford, 1965;Section 14.1, Acid, base, and amphoteric character, pp.516—23;see also ref. 95, pp.722—29, Acid—base character of simple oxides.

编⁹⁹对氧化物进行分类,是一项既有启示又有回报的练习¹⁰⁰。

从结构的角度对氧化物进行分类,可辨识那些结构上在一个或多个方向上聚合成为链、层直至三维网络的物质的分立的分子物种与结构。表14.14列出了一些典型例子,在各有关元素的章节

表 14.14 固态二元氧化物的结构类型

结构类型	例子
分子结构	CO, CO ₂ , OsO ₄ , Tc ₂ O ₇ , Sb ₂ O ₅ , P ₄ O ₁₀
链结构	HgO, SeO ₂ , CrO ₃ , Sb ₂ O ₃
层结构	SnO, MnO ₃ , As ₂ O ₃ , Re ₂ O ₇
三维结构	见正文

中再详述其结构。在任一特定情况下氧化物所采取的结构类型显然不仅取决于化学计量,而且取决于有关原子的相对大小,以及与氧形成 p_{π} 双键的倾向性。在传统地认为属“离子型”的结构中,6配位O²⁻的半径(140pm)比除Rb⁺、Cs⁺、Fr⁺、Ra⁰及Tl⁺之外的所有6配位的阳离子都大,而与K⁺(138pm)和Ba²⁺(135pm)相接近¹⁰¹。相应地,已经发现许多氧化物的结构是:在紧密堆积的氧的晶格中,阳离子处在间隙位置上(通常为八面体间隙)。对于“阳离子”,特别是当它们为高价态时,有效离子半径非常小(如<50pm),结构类型及成键通常最好是以共价形式描述,尤其是在 π 键增强了端基的M=O键的稳定性的情况下(M=C、N、P^V、S^{VI}等)。因此,对分子式为MO的氧化物而言,CO和NO的配位数均为1,尽管NO原本倾向于2配位。稍大些的Ba²⁺与Zn²⁺采取硫化锌(4:4)结构,更大的二价

⁹⁹ M. C. Ball and A. H. Norbury, *Physical Data for Inorganic Chemists*, Longmans, London, 1974, 175 pp. G. H. Aylward and T. J. V. Findlay, *SI Chemical Data*, 2nd edn., Wiley, Sydney, 1975, 136 pp.

¹⁰⁰ R. V. Parish, *The Metallic Elements*, Longmans, London 1977, 254 pp.(see particularly pp.25-28, 40-44, 66-74, 128-33, 148-50, 168-77, 188-98).

¹⁰¹ R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* **A32**, 751-67 (1976).

阳离子则倾向于采取氯化钠(6:6)结构(例如, $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Eu}$ 等)。

对周期表中IV族的 $M^{IV}O_2$ 氧化物也观察到了同样的趋势。小小的C原子具有与氧形成 $p_p - p_p$ 键的倾向, 采取直线形的分子结构 $O=C=O$ 。稍大的Si形成双键的能力稍弱些, 在多数 SiO_2 形式中的Si均以单键被4个O所包围, 几何配位为4:2。同样, GeO_2 采取石英结构, 且已知还具有金红石结构, 其配位为6:3。 SnO_2 与 PbO_2 像 TiO_2 一样, 采取金红石结构, 但IVA族最大的阳离子Zr和Hf的氧化物则采取萤石结构(8:4)。 MO_2 具有萤石结构的其他大阳离子有: Po, Ce, Pr, Tb, Th, U, Np, Pu, Am及Cm。与之相反的是, 已经发现碱金属氧化物 M_2O 为反萤石结构。类似的简单想法可以将人们的思考引向深入¹⁰²。

非化学计量化学

能量上允许价态可变的过渡金属, 其氧化物、硫化物以及类似的二元化合物通常都显示出非化学计量现象(即组成可变), 采用热力学原理可以解释那些对化学计量较小的偏离。但对较大偏差的解释, 则需伴以结构上的考虑, 对热力学上不稳定但动力学上可分离出的物相的情况也需考虑到。下面的几个段落就这些想法再作一些扩展, 更详尽的讨论则需另阅文献^{103, 104, 104a, 104b}。

¹⁰² A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., Oxford University Press, Oxford, 1975; Chap.12, Binary metal oxides, pp.439—75; Chap.13, Complex oxides, pp.476—515.

¹⁰³ N. N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects, and Nonstoichiometry*, Chaps. 6 and 7, pp.111—81, Butterworths, London, 1968.

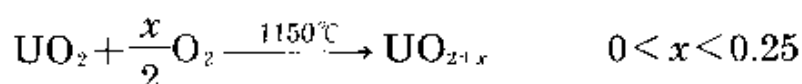
¹⁰⁴ D. J. M. Bevan, Nonstoichiometric compounds: an introductory essay, Chap. 49 in J.C.Bailar, H. J. Emelèus, R. S. Nyholm, and A. F. Trolman—Dickenson(eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, pp. 453—40, Pergamon Press, Oxford, 1973.

^{104a} T. Sφrensen, *Nonstoichiometric Oxides*, Academic Press, New York, 1981.441 pp.

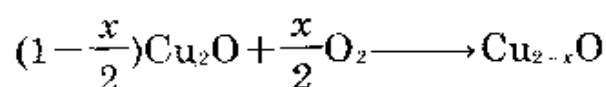
^{104b} S. Trasatti, *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Elsevier, Amsterdam, Part A, 1980, 366 pp.;Part B, 1981, 336 pp.

任何与其某一组分的蒸气相接触的晶体都有生成非化学计量的化合物的趋势,因为要实现热力学平衡,固相中的组成必须要与蒸气相中相应组分的浓度(压力)相适应。如果在一定的温度压力下固体与蒸气相达到了平衡($\Delta G=0$),则无论多么微小的压力上的改变都将导致固体组成上的变化,只要所处温度下反应的活化能不是太高即可。这种与理想的化学计量的偏离暗示了晶体中至少一部分离子在价态上的变化。对于许多氧化物,通常可由一系列技术容易地检测出这一变化,这些技术包括压力-组成等温线、X射线衍射、中子衍射、电导率(在半导体范围)、可见及紫外吸收光谱(色心)¹⁰⁵,以及穆斯堡尔(γ -射线共振)光谱¹⁰⁶。

如果在氧化物晶体上的 O_2 压力增大了,则由于在间隙位置填充多余的 O^{2-} 而使固体中氧化物离子的活动性增强,例如:

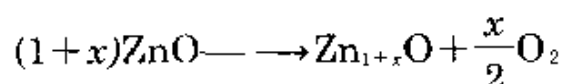


为将 $\frac{1}{2}O_2$ 还原为 O^{2-} 所需的电子来自各阳离子,这些阳离子由此氧化到更高的价态上。另一方面,如果不存在合适的间隙位置,则多余的 O^{2-} 离子将继续构成通常的晶格,产生的阳离子空穴向晶体内扩散,例如:



在这个例子中,所需电子由 $2Cu^I$ 氧化为 $2Cu^{II}$ 来提供。

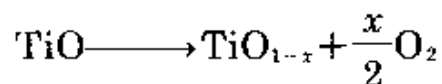
反过来,如果在氧化物晶体上的 O_2 压力降到低于符合化学计量组成的平衡值以下,则将有 O_2 “沸逸”出晶格,在间隙位置形成多余的金属原子或低价离子,例如:



此非化学计量物相的吸收光谱构成了广为应用的对氧化锌进行定

¹⁰⁵ N.N.Greenwood and T.C.Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, London, 1971, 659 pp.

性测试的基础：“加热下为黄色，冷却时为白色”。反过来，阴离子也可留下空位，例如：



在两种情况下金属的平均氧化态都降低了。值得指出的是，在所有这些例子中，所产生的非化学计量化合物是均相的，在主要的环境下是热力学稳定的。

有时，晶格缺陷并不随机分布在整个晶格中，而是自身形成原子簇。“氧化亚铁”即是一个经典的例子，在室温下以FeO存在不稳定，但以Fe_{1-x}O(0.05 < x < 0.12)存在则稳定：在NaCl型晶格中有大量Fe^{II}空位，它们倾向于成簇以便在晶格中四配位的位置上容纳Fe^{III}，如图14.21所示。这样的簇集有时可导致形成新相，因其呈新

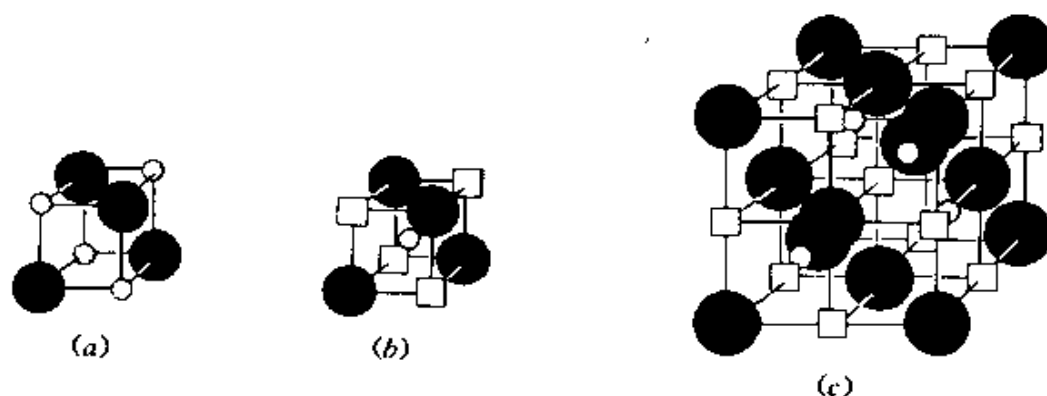


图 14.21 Fe_{1-x}O中缺陷簇的示意图。正常的NaCl型结构中，(a)具有Fe^{II}(以小圆圈示)及O^{II}(以大黑体球示)交错地位于立方体的顶角，(b)四个八面体Fe^{II}位出现空位，一个Fe^{III}离子(以灰色小球示)占据立方体的中心，因而被4O^{II}四面体配位。(c)示出了扩展的13:4簇，其中所有阴离子位仍占满着，13个八面体Fe^{II}位出现空位，四个Fe^{III}占入立方体中心的四面体配位中。

的结构类型而可免去“空位”之说。例如，PrO_{2-x}在1000°C时形成一个无规则的非化学计量物相(0 < x < 0.25)，而在稍低的温度下(400—700°C)此相将被一系列组成变化范围非常窄的且互不重叠的过渡相所取代，分子通式为Pr_nO_{2n-2}，其中n=4, 7, 9, 10, 11, 12, ∞。见图14.22及表14.15。

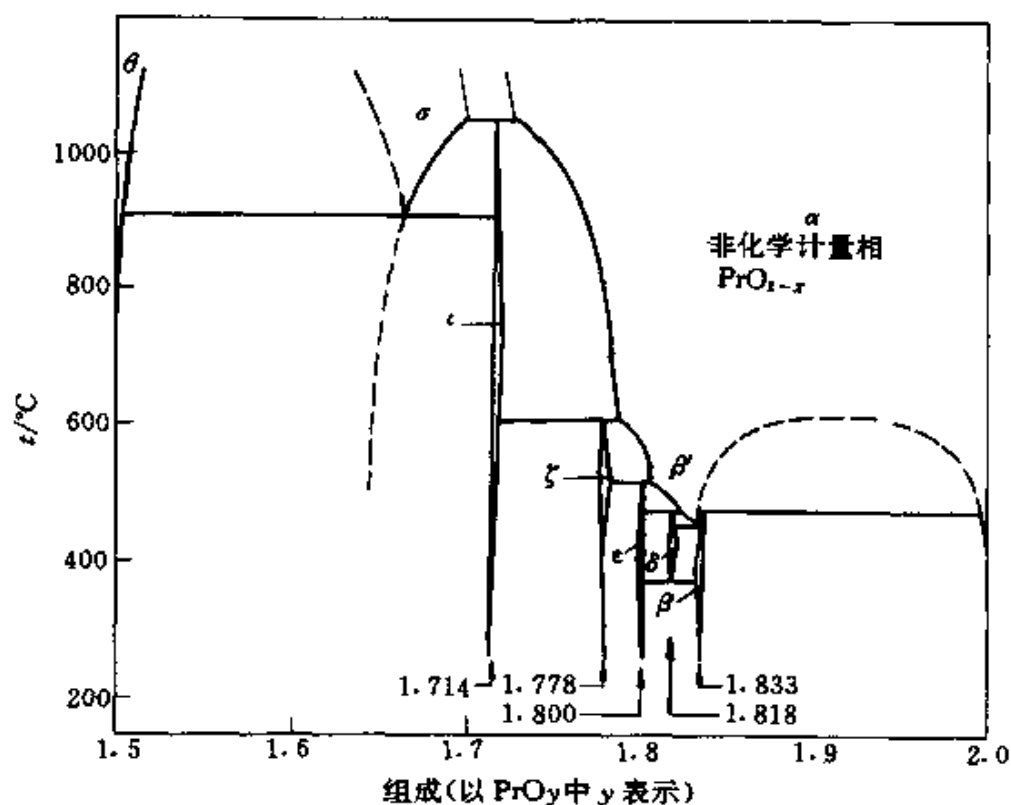


图 14.22 部分Pr-O相图表明了高温下扩展的非化学计量 x 相(阴影部分)以及较低温度下的一系列物相 Pr_nO_{2n} 。

表 14.15 在锆-氧系统中缺陷排布所形成的过渡相

n	化学式 $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-x}$	y in PrO_y	x 的非化学计量限	$t/^\circ\text{C}$
4	Pr_2O_3	1.500	1.500—1.503	1000
7	Pr_7O_{11}	1.714	1.713—1.719	700
9	Pr_9O_{13}	1.778	1.776—1.778	500
10	$\text{Pr}_{10}\text{O}_{15}$	1.800	1.799—1.801	450
11	$\text{Pr}_{11}\text{O}_{20}$	1.818	1.817—1.820	430
12	$\text{Pr}_{12}\text{O}_{17}$	1.833	1.831—1.836	400
∞	PrO_2	2.000	1.999—2.000	400
			1.75—2.00	1000

晶格中的氧(氧化物离子)可逐渐通过用共边八面体系统地置换共顶角八面体 $\{MO_6\}$ 而被转移走。目前人们对于这种物相系列形成的概念上涉及到的几何原理已有很好的理解,但对形成的具体机理仍未能搞清。典型的例子有金红石系列 $Ti_n O_{2n-1}$ ($n=4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, \infty$), 介于 $TiO_{1.75}$ 与 TiO_2 之间。还有 ReO_3 系列 $M_n O_{3n-1}$, 它形成6个物相, 在很窄的组成范围 $MO_{2.875}$ 至 $MO_{2.929}$ ($M=Mo$ 或 W)内, n 值分别为8, 9, 10, 11, 12, 14。

非化学计量氧化物相在半导体器件、非均相催化、理解固体的光电、热电、磁性、扩散性质等方面具有极大的重要意义。它们已被用于热元件、光电池、整流器、晶体管、荧光物质、发光物质以及计算机元件(铁氧体等)中。它们在电极表面反应、电池的工作、金属的生锈腐蚀及其他许多反应中起着极为显著的催化作用^{103, 104, 104a, 104b}。

第 15 章

硫

15.1 元素 硫

15.1.1 引言

硫在世界上许多地区以游离态存在,因此在史前即为世人所知。实际上,硫和碳是古人仅知的两种非金属元素。涉及硫的记载贯穿整个历史,上自索多姆(Sodom)与戈摩拉(Gomorrah)两城被硫磺烧毁的传说¹,直至现今硫和硫酸是金星上大气层主要成分地发现。早在公元前16世纪,埃及人就已确知硫的存在,Homer曾谈及用它作烟熏剂²。Pliny(老)³曾提到硫存在于火山岛和其他地中海地区,叙及硫在宗教仪式和烟熏房屋方面的应用,以及用作填料、棉布漂白剂和用于火柴制造业等。他还提出单质硫十四种想象的药用功效。

¹ Genesis 19, 24: "Then the Lord rained upon Sodom and Gomorrah brimstone and fire from the Lord out of heaven." Other biblical references to brimstone are in Deuteronomy 29, 23; Job 18, 15; Psalm 11, 6; Isaiah 30, 33; Ezekiel 38, 22; Revelation 19, 20; etc.

² Homer, *Odyssey*, Book 22, 481: "Bring me sulfur, old nurse, that cleanses all pollution and bring me fire, that I may purify the house with sulfur."

³ G. Pliny (the Elder), AD 23 - 79, mentions sulfur in several of the many books of his posthumously published major work, *Naturalis Historia*.

13世纪时,火药曾引起陆军战术的巨大变革,当时它以唯一的军火发射药而著称,一直延续到19世纪中叶,发明了以硝化棉(1846年)、硝酸甘油(1846年)和柯达炸药(1889年)等为基础的无烟药为止。约在1245年,托钵修士Roger Bacon发明了火药,它是由硝石(NaNO_3)、炭粉和硫磺约按质量比75:15:10组成的均匀混合物。然而早些时候,中国人和阿拉伯人已经制造出能纵火的混合物。1346年8月26日在克雷西(Crécy)战役中首次使用了火药,但是由于枪枝没有充分的应用,爱德华三世取得的彻底胜利主要依靠持长弓的人,而法兰西人也是首先遭遇到他们。然而,1415年在亨利五世对哈尔弗勒尔(Harfleur)的围攻中,火药却显示了决定性的作用。在随后的500年世界史中,火药在机动野炮、海军火炮和手握轻武器等方面应用的扩展是这一时期的显著特征。与上述这些领域并行而又完全独立发展的是炼金术和硫化学的日益发达及以硫酸(见§15.2.6)为基础而形成的化学工业的出现。这个发展史的要点将在下面作专题综述。较详细的内容可以在一般的参考书中见到⁴⁻⁷。

硫化学的发展

史前 圣经上屡次提到硫磺(硫石)¹。

公元前约800年 Homer提到硫燃烧时有产生烟雾能力²。

公元约79年 G.Pliny记述了硫的存在和许多用途³。

公元940—1245年 波斯著作家Abu Bekr al Rases记述了硫酸。

¹ J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 10, Chap. 57, pp. 1—692, Longmans, Green, London, 1930.

² *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, System Number 9A Schwefel, pp. 1—60, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1953.

³ M. E. Weeks, *Discovery of the Elements*, Sulfur, pp. 52—73, Journal of Chemical Education, Easton, 1956.

⁴ T. K. Derry and T. I. Williams, *A Short History of Technology*, Oxford University Press, Oxford, 1960(consult index).

- Roger Bacon(英格兰)和Berthold Swartz分别在欧洲发明了火药。
- 1661年 John Evelyn引人瞩目地向查理二世陈述了SO₂对伦敦的污染作用(见 § 15.2.5)。
- 1746年 John Roebuck(英国伯明翰市)引进了铅室法制造H₂SO₄,它立即取代了繁琐而又量小的玻璃罩法。
- 1777年 A. L. Lavoisier提出硫具有元素的特征,然而直到1809年,实验的结果(估计所用样品不纯)导致Humphry Davy坚持氧和氢也是S的主要成分。
- 1781年 N. Deyeux首次检测出植物体内(酸模根、辣根和山箭菜根)含硫。
- 1809年 J. L. Gay Lussac和L. J. Thenard肯定地确认硫是一种元素。
- 1813年 H. A. Vogel检测出动物的胆汁和血液中含硫。
- 1822年 W. C. Zeise发现黄原酸盐(如EtOCSSK),又于1834年首次制备出硫醇(EtSH)。
- 1831年 英国布里斯托尔(Bristol)的P. Philips取得制造SO₃/H₂SO₄接触法工艺的专利(用V₂O₅为基质的物质代替了原有的铂催化剂)。
- 1835年 M. Gregory首次制得S₄N₄(S₂Cl₂ + NH₃);M. J. Bueger于1936年用X-射线对其结构进行了研究。
- 1839年 美国Charles Goodyear发明了将天然橡胶和S一起加热而进行的硫化作用。
- 1865年 在路易斯安那州,勘探人员进行石油钻探时,在流沙区150m深处发现一个大硫矿。
- 1891—4年 H. Frasch发明了用过热水分离S的生产工艺。
- 1912年 E. Beckmann根据在熔融碘中的冰点降低法指出菱形硫的组成为S₈。
- 1923年 V. B. Goldschmid的地球化学分类中包括了“亲硫元素”(见 § 15.1.2)。
- 1926年 F. W. Aston发现了硫的同位素³²S和³⁴S,在这之前,1920年他用质谱仪仅测得³²S。

- 1935年 B. E. Warren和J. T. Burwell用X-射线法确定了环-S₈的分子结构。
- 1944年 从酸味天然气中首次生产出硫;1971年,由这种与粗油在一起的硫资源所制得的硫,约占世界产量的三分之一。
- 1950年 G. A. Silvery和G. H. Cady首次分离出SF₄。
- 1951年 S. S. Dharmatti和H. E. Weaver首次检测出硫(³³S)的核磁共振信号。
- 1972年 苏联“金星”8号测出在金星大气层中有硫和H₂SO₄(随后,1978年为美国的金星先锋2号所确证)。
- 1973年 M. Schmidt, A. Kutoglu及其同事合成出S₁₈和S₂₀,并说明了其特性。
- 1975年 美国的两个小组分别发现了聚合物(SN)_n的金属性和超导性(见§ 15.2.7)。

15.1.2 丰度和分布

硫主要以化合态存在,在地壳中约占340ppm。在元素丰度序列中硫居第16位,紧排在钡(390ppm)、铯(384ppm)之后,约为其最后一元素碳的丰度(180ppm)的2倍。早些时候,曾估计它的总丰度在300—1 000ppm之间。硫在自然界的分布极广,但是其富集程度达到具有开采经济价值的极少。硫的广泛分布,可能与它在自然界能生成无机和有机两类化合物以及和它至少存在五种氧化态有关: -2(硫化物、H₂S和有机硫化物)、-1(二硫化物S₂²⁻)、0(单质S)、+4(SO₂)和+6(硫酸盐)。硫的三种最重要工业资源如下:

1. 美国和墨西哥的冠岩盐拱穴中的单质硫;波兰东南部沉积的蒸发岩矿层。

2. 天然气和原油中的H₂S;柏油砂、油页岩和煤中的有机硫化物(后两种也含有硫铁矿的包含物)。

3. 硫铁矿(FeS₂)和其他金属硫化物矿。

火山生成的游离硫资源分布甚广,直到本世纪它们仍有重要的经济价值,然而现在却很少利用。它们横贯于太平洋沿岸山脉,

特别是美洲南部和中部、新西兰、菲律宾、日本、台湾、勘察加半岛和千岛群岛。火山生成的游离硫还存在于冰岛和地中海地区，尤以土耳其和意大利著称。早先在西西里和西班牙也有存在。

冠岩盐拱穴中的单质硫几乎都是由厌氧细菌还原沉积硫酸盐矿(以无水石膏或石膏为主，见 § 15.1.3)而产生。此岩层还含有碳氢化合物，当厌氧细菌以硫代替 O_2 作为氢接受剂产生 $CaCO_3$ 、 H_2O 和 H_2S 时，碳氢化合物就作为细菌所需能源。 H_2S 可进一步被氧化而生成胶体硫，或硫氢化钙和多硫化物，这些物质与厌氧细菌所产生的 CO_2 作用而沉积出结晶硫和次生的方解石。另一方面， H_2S 自系统中逸出，石灰石冠岩则游离出硫。实际上，在墨西哥湾的海岸和近海区已知存在有400处以上的盐丘结构，大致仅有12处能工业开采的含硫矿层(5处在路易斯安那州，5处在得克萨斯州，2处在墨西哥)。硫的开采作业在 § 15.1.3叙述。

在波兰巨大的单质硫蒸发盆地矿层，虽然于1953年方被发现，然而对这个国家的经济已经具有惊人的影响。目前，波兰单质硫的生产已跃居世界第3位，仅次于美国和加拿大。位于Tarnobrzeg附近的Vistula河流，其河谷上层的硫矿，为第二代石灰石、石膏和无水石膏的共生体，并延绵到乌克兰，目前该处已有开采。现已确认，硫的来源首先由碳氢化合物在细菌作用下还原硫酸盐。由此形成的 H_2S 再为另一些细菌吸收，硫则作为废渣产生出来。这种废渣在细菌体内不断地积存，直到细菌死亡而留存下硫。

硫的第二种主要自然来源为酸味天然气中的 H_2S ，以及原油中的有机硫化物。同样，它们分布甚广。虽然，1944年美国才首次采用这些原料进行单质硫的工业生产，然而目前已成为美国、加拿大和法国单质硫的主要来源。这方面的增长，已成为近20年世界上硫生产的最显著趋势之一。自然，硫也存在于许多植物动物蛋白中。在三种主要的氨基酸如半胱氨酸 $HSCH_2(NH_2)CO_2H$ 、光氨酸 $\{-SCH_2CH(NH_2)CO_2H\}$ 和甲硫氨酸 $MeSCH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H$ 的基中都含有硫。

表 15.1 某些硫化物矿(下加横线表示较常见或较重要的)

名 称	理想化学式	名 称	理想化学式
<u>辉钼矿</u>	<u>MoS₂</u>	<u>方铅矿</u>	<u>PbS</u>
硫钨矿	WS ₂	<u>雄黄矿</u>	<u>As₄S₄</u>
硫锰矿	MnS ₂	<u>雌黄矿</u>	<u>As₂S₃</u>
<u>黄铁矿</u>	<u>FeS₂</u>	硫砷矿	As ₄ S ₃
<u>白铁矿</u>	<u>FeS₂</u>	<u>辉铋矿</u>	<u>Sb₂S₄</u>
<u>磁黄铁矿</u>	<u>Fe_{1-x}S</u>	铋铋矿	Bi ₂ S ₃
硫钌铁矿	RuS ₂	镍黄铁矿	(Fe,Ni) ₉ S ₈
硫钴矿	Co ₉ S ₈	<u>黄铜矿</u>	<u>CuFeS₂</u>
针(硫)镍矿	NiS	<u>斑铜矿</u>	<u>Cu₅FeS₄</u>
硫砷铂矿	PtS	<u>砷黄铁矿</u>	<u>FeAsS</u>
<u>辉铜矿</u>	<u>Cu₂S</u>	辉钴矿	CoAsS
辉银矿	Ag ₂ S	硫砷铜矿	Cu ₃ AsS ₄
<u>闪锌矿</u>	<u>ZnS</u>	硫化铋铅铜矿	CuPbSbS ₃
纤锌矿	ZnS	淡红银矿	Ag ₃ AsS ₃
硫镉矿	CdS	深红银矿	Ag ₃ SbS ₃
<u>朱砂矿(流化汞矿)</u>	<u>HgS</u>	<u>黝铜矿^(a)</u>	<u>Cu₁₂As₄S₃₂^(a)</u>

(a) 以Sb取代As为第二系列;在二个系列中的Cu常为Fe、Ag、Zn、Hg或Pb所取代。

论。所有硫化物中以黄铁矿(FeS₂)的丰度最大,它是单质硫的主要来源(见上)。黄铁矿常以大规模的扁平矿体存在,但也出现在矿脉或分散地区。最大的工业矿层是从西班牙的塞维利亚向西延伸到葡萄牙,位于Huelva省的里奥·丁托矿山一个扁平矿床,其长度为1.5km、宽240m,含硫达48%(纯FeS₂含S为53.4%)。其他大的矿床分布在苏联(世界上最大黄铁矿产地)、日本、意大利、塞浦路斯和斯堪的纳维亚。最重要的非铁金属硫化物有Cu、Ni、Zn、Pb和As的硫化物。

最后,在许多地区硫还以正电性元素存在于硫酸盐中(见第4、

5章), Al、Fe、Cu、Pb等的硫酸盐较不多见。石膏矿($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和无水石膏(CaSO_4)颇为著名,但是由于投资和操作费用较高,它们很少用作硫的资源。与此类似,海洋中存在有极大量不易开采的硫资源,它们以Mg、Ca、K的可溶性硫酸盐形式存于海水中。据计算全世界海洋中约有海水 $1.5 \times 10^9 \text{ km}^3$,每立方千米海水大约含有100万吨硫酸盐形式的化合态硫。

15.1.3 单质硫的生产和应用

世界上有70多个国家由一种或多种资源从事硫的工业生产。1974年,以各种方式所生产的硫,总产量已达5.167千万吨。主要生产国家见表15.2。至本世纪初,硫主要通过开采硫的火山矿而获得,不过现在只有日本、土耳其、墨西哥、意大利和拉美等国家以此作为硫的来源。本世纪前半叶,硫的开采系采用H.Frasch于1891—1894年所发明的原始方法,此法是将过热水注入并浸没地下硫层,然后用压缩空气将熔融硫打出地面(见专题资料)。美国和墨西哥的海湾沿岸地区所贮存的冠状硫矿,以及西得克萨斯州、波兰、苏联和伊拉克的蒸发盆地矿都曾采用这种方法制取硫。

表 15.2 1974年硫的主要生产国家(以含S百万吨计)

美国	苏联	加拿大	波兰	日本	墨西哥	法国	德意志联邦共和国	西班牙	中国
11.60	8.26	7.95	4.37	2.81	2.39	1.95	1.34	1.32	1.17

开采单质硫的Frasch方法^{9,10}

1891—1894年间,Heman Frasch发明并完善了一种开采地下硫的创造性方法:采用过热水将地层中的硫熔融后,再用压缩空气将它打出地面。新颖

⁹ W. Haynes, *Brimstone: The Stone that Burns*, Van Nostrand, Pinceton, 1959, 308 pp.(The story of the Frasch sulfur industry.)

¹⁰ Freeport Sulfur Company, *Sulfur, Ally of Agriculture and Industry*, an informative 20-page colour brochure obtainable from the Company, PO Box 61520, New Orleans, Louisiana 70160, USA.

的设计解决了从路易斯安那州的沼泽地和流砂区的地下沉积盐冠岩中回收硫的问题。波兰及其他一些地区至今仍广泛采用此法提取天然硫。

冠岩矿一般存在于地下150—750m深处，硫矿矿脉通常厚约30m，含S20%—40%。图15.2为描述岩层的示意图。采用油井钻井技术，用一根装有外壳，直径为200mm(8吋)的管子，将此管经冠岩层插入硫层底部。管的底端钻有一些小孔。在此管内，将一根直径为100mm(4吋)的管子下放至与底部保持一段不大的距离。最后，再将一根直径为25mm(1吋)用于通压缩空气的同心管，插入距井底一半多一点的位置，如图15.3(a)所示。将165°C的过热水经由外面二根管子同时压入，使四周的硫熔融(熔点119°C)。在这种条件下，液态硫的密度约为水的二倍，它将流至井底。此时，停止对100mm粗的管供水，但由于泵入外部200mm粗管中的热水的静压，迫使液态硫在100mm粗的管内上升约100m，如图15.3(b)所示。然后，由25mm的中心管通入压缩空气，使熔融硫经100mm的环形管排出地面，每口井从2—000m²(0.5亩)左右的面积能抽出

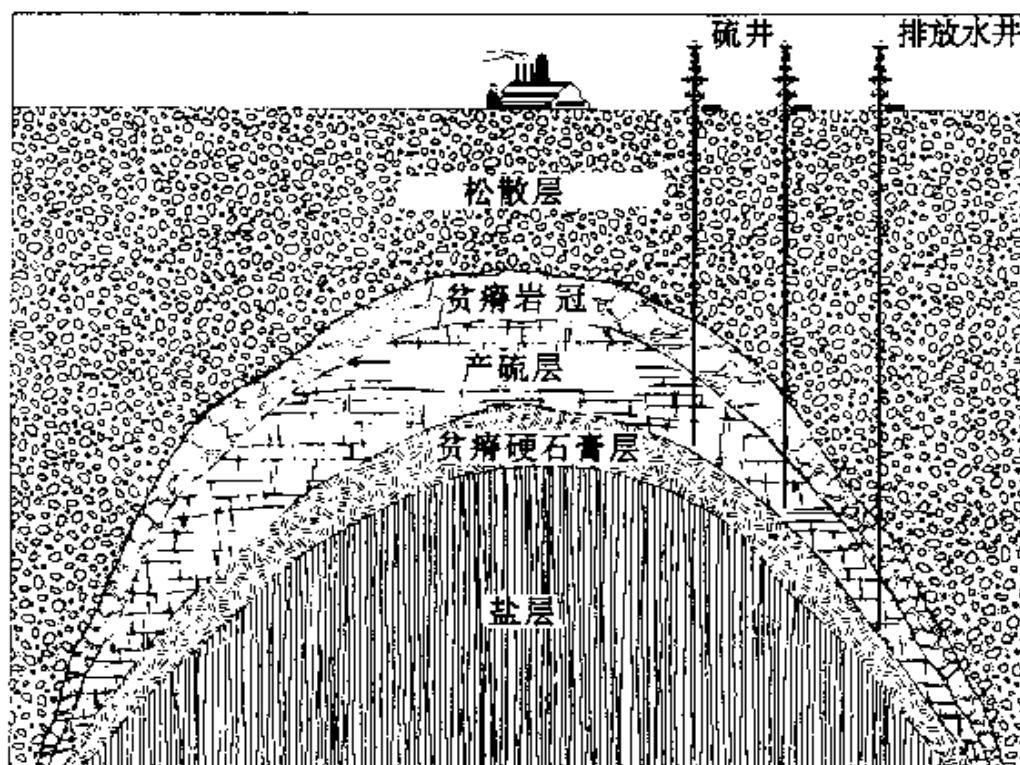


图 15.2 硫的冠岩矿层(取自Freeport Sulfur Co. brochure⁽¹⁾)

约35 000吨硫。同时,需继续另打新井。此外,还需打出排水井,以排出注入地层过剩的水。

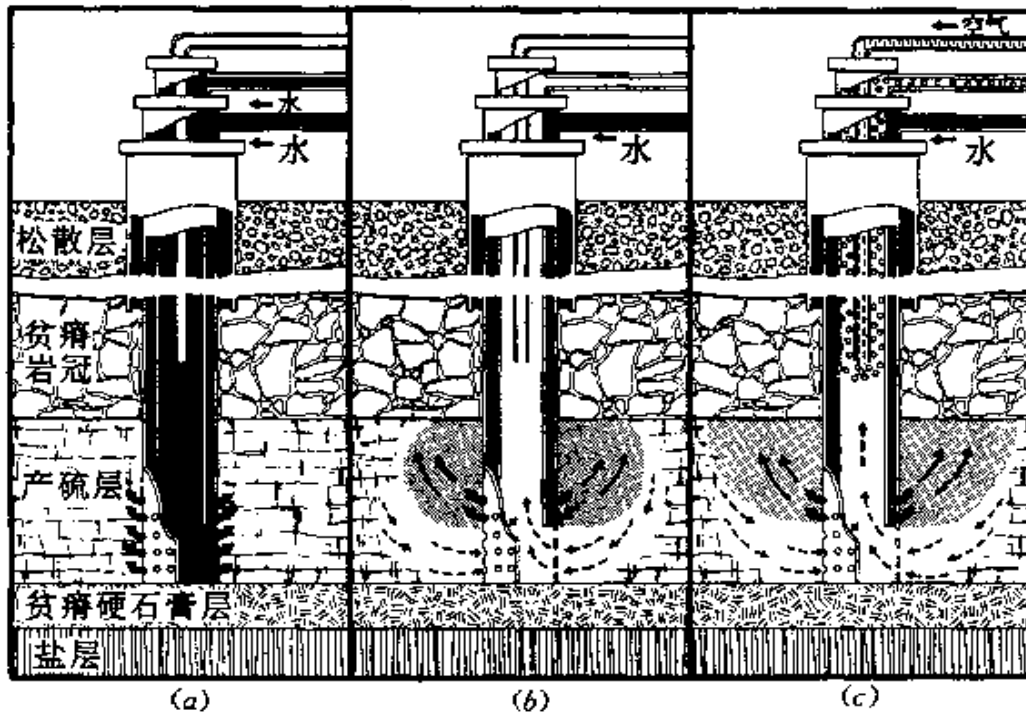


图 15.3 (a)—(c) Frasch方法¹⁰

一个Frasch矿每年能生产250万吨硫。显然,如此大规模的开采作业需要大量的水(每天达500万加仑),并且需要充足的动力用于钻井、泵压和过热水作业等。

硫能以液态由管道长距离输送,也可用船、驳船或机动有轨车以熔态输送。或者,也可碎为颗粒或大块进行输送。图15.4的照片示出了操作工艺的一个概况。

由Frasch工艺所开采的液态硫不仅产量大,而且纯度很高,实际上不含硒、碲或砷等杂质,产品的纯度通常为99.5%—99.9%。

1944年美国首先发明了从含硫天然气和原油中回收硫,并于1970年首次超过由Frasch法开采的硫的总产量。加拿大(艾伯塔省)和法国是由天然气(含 H_2S 15%—20%)制取硫的主要生产国,而美国和日本则是从石油加工过程中制取硫的最大生产者。下面



图 15.4 (a) 固体硫的大量搬运

的数字(以 10^6 吨计)清楚表明硫资源显著增长的趋势: <0.5 (1950); 2.5 (1960); >15 (1972)。大约在1880年,德国的C.F.Claus首次发明了用一乙醇胺吸收法从含硫天然气中分离出 H_2S ,然后再转化为硫。在此过程中,三分之一的 H_2S 燃烧成 SO_2 、水蒸气和硫蒸气。 SO_2 再和其余的 H_2S 在氧化物催化剂如 Fe_2O_3 或 Al_2O_3 的存在下,进一步作用而生成 H_2O 和S蒸气:

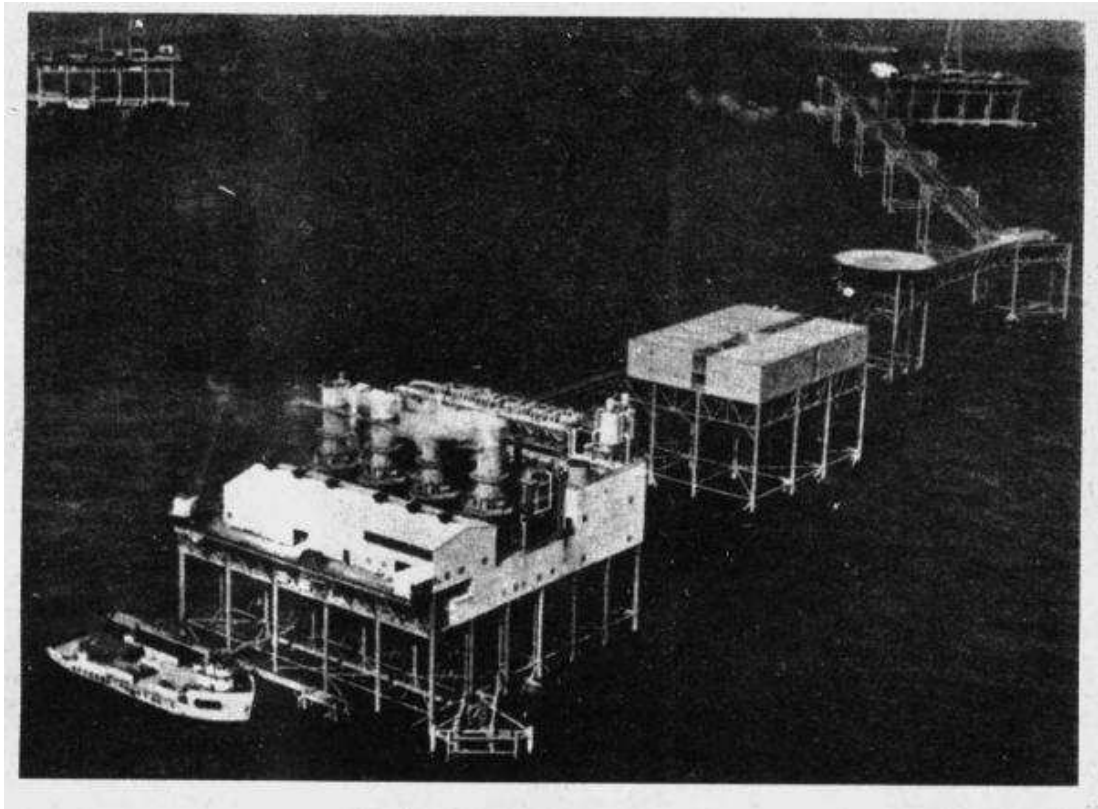
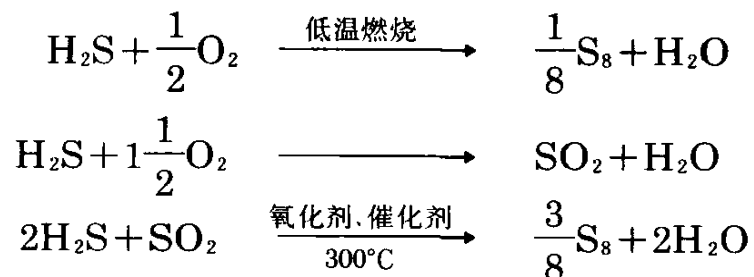


图 15.4 (b) 在美国路易斯安那州的Grans Isle的第一个近海硫矿



若采用多效反应器可使转化率和回收率达到95%—96%。目前,由于空气污染法的严格要求,已促使回收率提高到99%。由原油生产硫也可以采用类似的反应历程,但在回收硫之前,首先必须除去原油中的有机硫化物,并由氢化过程将其转化为 H_2S 。

硫的第三种主要来源为黄铁矿和其他有关的硫化物矿。这些矿物经煅烧所产生的 SO_2 ,通常直接用于制备 H_2SO_4 (见 § 15.2.6)。另一方面,由于 SO_2 的扩散对空气造成的污染已日益成为制定法规的课题,近20年来,这种污染已有所控制(见 § 15.2.5)。

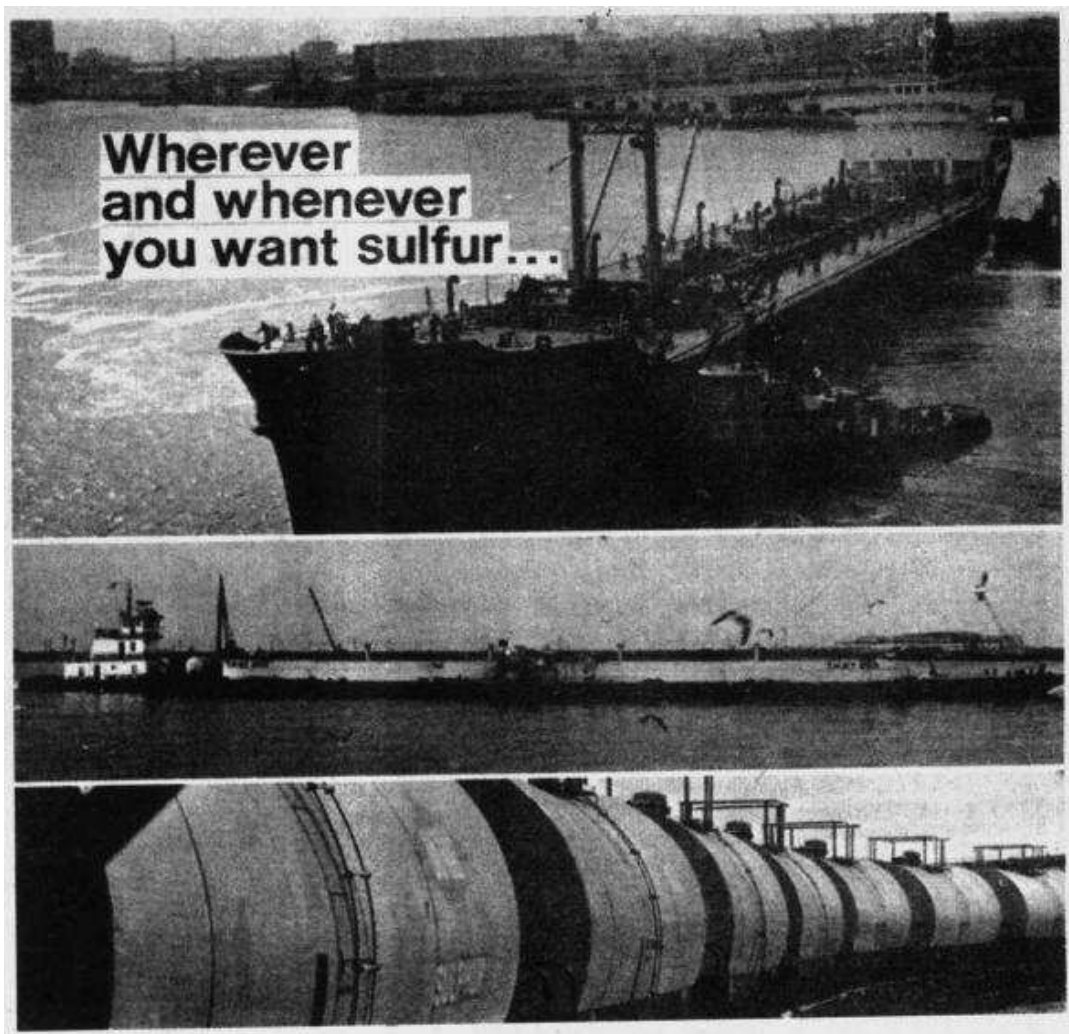


图 15.4 (c) 船、驳船及机动有轨车随时输送硫到需要的地方

由不同方法分离出的硫和含S化合物的比例在迅速发生变化, 这种比例往往取决于本地区可利用资源的性质。表15.3所列出的1971年的对比数字, 表明了这一时期的世界概况。根据目前所采用的工艺和成本, 对硫的储量的各种估计列于表15.4。如果将煤、石膏、无水石膏和海水也计算在内, 硫的储量可能超过10倍。关于表中的后几项资源, 目前只有在特殊条件下才有经济意义。正如本节前面所述, 每年从工业用煤中就损失了大量的 SO_2 。现有两种主要方法可以从无水石膏(和石膏)中分离出有用的硫化物。英国和奥地利所采用的Müller - Kühne法, 系将无水石膏和粘土、砂及焦炭

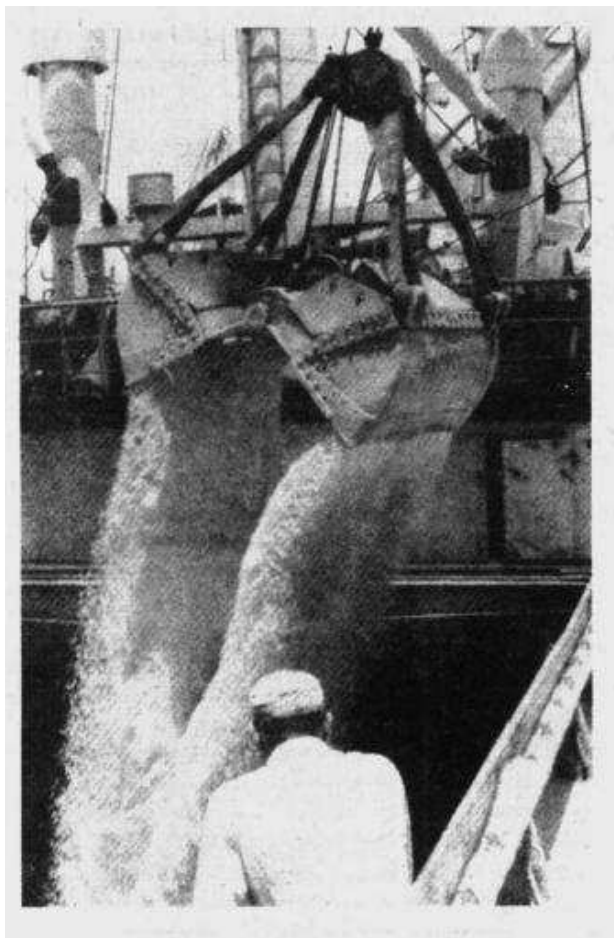
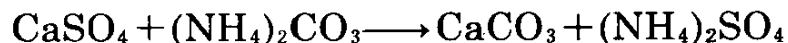


图 15.4 (d) 将熔融硫喷射入水浴所形成的“硫块”与通常的片状硫、块状硫和粒状硫相比,具有粉尘低和其他一些优点

混合一起,置于转炉中在1 200—1 400°C下进行煅烧:



所释出的 SO_2 送去作为接触法制备 H_2SO_4 的原料(见 § 15.2.6)。另一方法是将氨和 CO_2 通入石膏浆中制成硫酸铵,用作化肥:



这种复分解法由德国发明,1971年起为英国所采用。

下面的图表说明了硫及其化合物在化学工业上的各种应用。大量的硫经由 SO_2 或 SO_3 而制成硫酸,例如,在美国约占88%。用于制造大量的最终产品所消耗硫占的百分比示于图15.5。的确,硫及其化合物的应用遍及工业各个领域,因此,可由硫的消耗量来衡量一个

表 15.3 1971年世界上由不同资源生产的硫的产量
(以含S百万吨计)

资 源	10 ⁶ 吨	百分数/%
天然矿	13.2	31
沉积盐矿 (Frasch法)	7.1	
蒸发岩 (Frasch法)	3.5	
蒸发岩 (采掘法)	2.3	
火山岩	0.3	
天然气和原油	10.7	25
含硫天然气	7.8	
原油和柏油砂	2.9	
金属硫化物	17.2	41
亚铁硫化物	12.3	
非亚铁硫化物	4.9	
杂项	1.2	3
硫酸盐	0.7	
其他	0.5	
各项资源总计	42.3	100

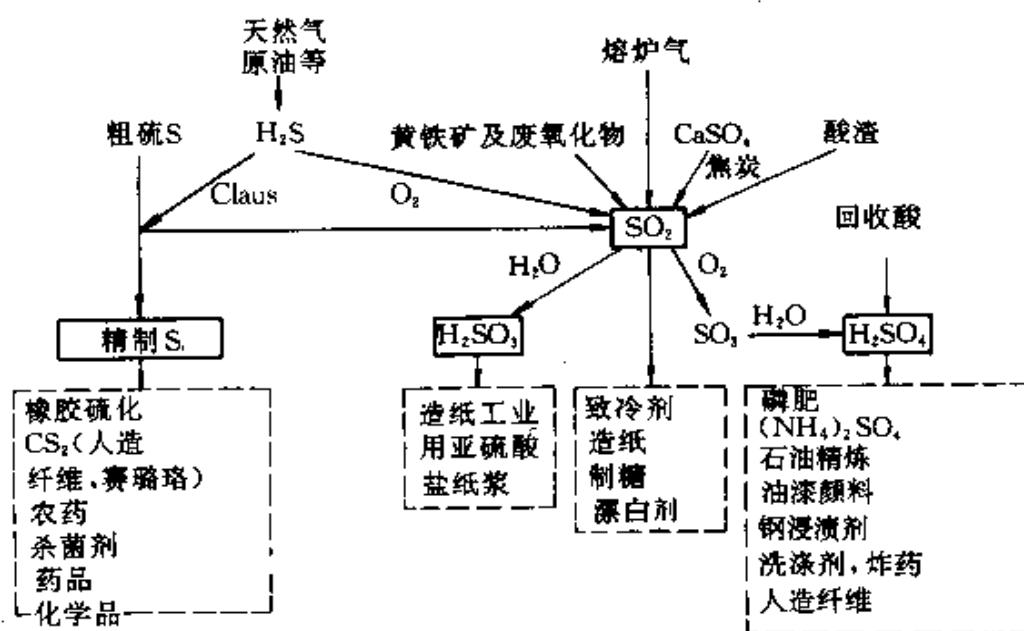
表 15.4 硫在世界上的估计储量

资源	天然气	石油	天然矿	黄铁矿	硫化矿	沉积矿	总计
S/10 ⁶ 吨	690	450	560	380	270	150	2 500

国家其经济发达的程度。例如,世界上工业生产领先的美国、苏联、日本、德国,他们硫的消耗量与其排列次序是一致的。关于硫在工业上应用的详细情况,将在后面讲述硫的个别化合物的有关章节中再作叙述。最近有两本综述书也有这方面的内容^{11,12}。

¹¹ J.R.West(ed.),*New Uses of Sulfur*,Advances in Chemistry Series No.140,Am.Chem.Soc.,Washington,DC,1975,230 pp.

¹² D.J.Bourne(ed.),*New Uses of Sulfur—II*,Advances in Chemistry Series No.165,Am.Chem.Soc.,Washington,DC, 1978,282 pp.



15.1.4 硫的同素异形体

硫的同素异形体就其范围和复杂性而言, 远远超过其他元素。这种元素一方面由于—S—S—键合时能形成多种形式的分子; 部分地又由于这些分子能以多种方式排列成晶体。确实, —S—S—键有很大的可变性和柔韧性: 原子间距离可以在180—260pm的巨大范围内(某种程度上决定于多重键的含量), 而S—S—S的键角可由90°变化至180°, S—S—S—S的两面角可以由0°至180°(图15.6)。

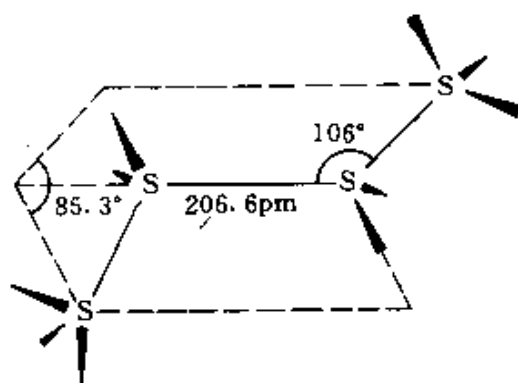


图 15.6 S_n 无限链的一部分, 图中示出了S—S—S键角标准值为106°, S—S—S—S两面角为85.3°, 用点线标志了两个较靠里的S原子所成的键可能的空间方位变化以及由外侧两个S原子组成的键可能的伸展方向(见 § 15.1.4)

S—S键能估计高达 $430\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，自由的—S—S—单键的键能为 $265\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而在同核单键中只有 $\text{H}_2(435\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 和 $\text{C—C}(300\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 超过此值。液态硫的性质对温度十分敏感，这点一个多世纪来一直引人瞩目。因为在 $160—195^\circ\text{C}$ 的温度范围内，首先观察到液态硫能够快速而又可逆地胶凝和胶溶。近15年，我们对硫的多种结晶同位素的分子结构，以及复杂分子在气—液两态之间的平衡等有关方面的知识，已获得重大进展。硫也是唯一能由动力学控制其反应、以合成新的同素异形体的一种元素，这与S—S键一经形成后即具有很大的强度有关系。最近15年，所含成的新的单质硫环(环- S_n)已有12种以上，所幸已有几种新的优秀综述性刊物可供参考¹³⁻¹⁵，自它们可以查到较完全的详细材料和进一步的参考书。为了方便起见，下面首先研究一些典型的同素异形体(目前已知它们是含环- S_8 的分子)，再依次研究其他环状低聚物(环- S_n)、各种链聚物(链- S_n)以及某些不稳定的小分子 S_n ($n=2—5$)，最后研究液态硫和气态硫的性质。

硫的最常见和最稳定的一种同素异形体是黄色的正交 α -型，其他所有变体在常温下终将恢复成这种构型。商品棒状硫、硫华(由升华制得)和硫磺乳(由沉淀法制得)，所有这些都属于正交 α -型。1912年，E. Beckmann由硫在碘中的冰点降低法测得它含有 S_8 分子。它也是1914年，W. H. Bragg用X-射线结晶法检测的第一批物质。但直到1935年，才确定为目前所熟悉的环- S_8 冠状结构。理想的 D_{4h} 分子结构的各种代表物示于图15.7。分子堆积在晶体内部好似两个以不同方向排列的曲柄轴，使其结构变为十分复杂¹³。正交 α - S_8 的密度为 $2.069\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，纯品是优良的电绝缘体，也是很

¹³ J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Sulfur, pp. 324—69, Wiley, New York, 1974.

¹⁴ B. Meyer, Elemental sulfur, *Chem. Revs.* **76**, 367—88, (1976).

¹⁵ M. Schmidt, The scientific basis for the practical applications of elemental sulfur, Chap. 1, pp. 1—12, in ref.

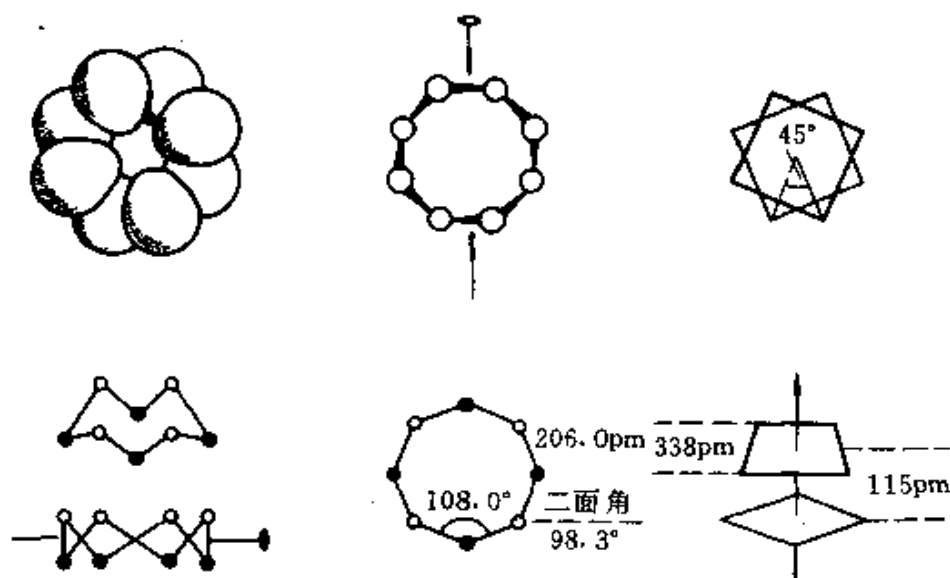


图 15.7 在 α -菱形硫, β -单斜硫和 γ -单斜硫中所存在的环 S_8 分子的各种表示法

好的绝热体。它的极低导热性与最好的绝缘材料如云母 (§ 9.3.5) 和木材等一样。表15.5列出了硫在几种常见溶剂中的溶解度。

表 15.5 α -正交型硫的溶解度(25°C, 有注者除外)

溶 剂	CS ₂	S ₂ Cl ₂	Me ₂ CO	C ₆ H ₆	CCl ₄	Et ₂ O	C ₆ H ₁₄	EtOH
溶解度/g(S) (100g溶剂)	35.5 ^(a)	17 ^(b)	2.5	2.1	0.86 ^(c)	0.283	0.25	0.065
(t)		(21°C)				(23°C)	(20°C)	

(a) 60°C为55.6. (b) 110°C时为97. (c) 60°C时为1.94.

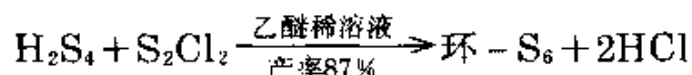
α -S₈约在95.3°C时转变成不稳定的 β -单斜硫。其中S₈分子的堆积发生了变化, 它们的方向部分地变为不规则排列¹⁶。结果使其密度下降(1.94—2.01g·cm⁻³), 但是在这两种同素异形体中S₈环的大小仍然十分相近。这种转变使硫的流动性即使在100°C以上也不大, 也使所得到的介稳 α -S₈单晶的熔点通常采用112.8°C, 而微

¹⁶ L. K. Templeton, D. H. Templeton, and A. Zalkin, Crystal structure of monoclinic sulfur, *Inorg. Chem.* **15**, 1999—2001(1976).

晶却高达115.1°C才熔化。单斜 β -S₈的“熔点”通常采用119.6°C,而在微晶状态则可升高至120.4°C或降低到114.6°C。这种不确定性是由于约在119°C以上时S₈环并不稳定,开始生成其他物质致使熔点逐渐下降。这种情况使人回想起伴随无水磷酸熔化时所发生的平衡现象(见§12.3.6)。制备单斜 β -S₈最好的方法是将100°C的液态硫迅速冷却到室温,从而延缓了斜方 α -S₈的形成。在这种条件下, β -S₈在室温下可以保存数周不致变成更稳定的 α -S₈。

1890年,W. Muthmann首次得到硫的第三种结晶变体 γ -单斜硫,它又称为珠光硫或珍珠母硫。将硫热至150°C以上使其熔融后再缓慢冷却,或将硫溶于热的乙醇、CS₂或碳氢化合物成为浓溶液,然后骤然冷却即得 γ -单斜硫。它的浅黄色的针状体最好由吡啶和乙基黄原酸铜(I)CuSSCOEt作用制取,此反应的机理尚未弄清楚。 γ -单斜硫与 α -型或 β -型硫相似,也由环-S₈分子所组成,但分子堆积更为紧密,使它具有较高的密度(2.19g·cm⁻³)。在室温下, γ -单斜硫将慢慢地转变成 α -S₈,若迅速加热,熔点为106.8°C。

以下研究硫的另外一些同素环的多晶形物,它们每个环中含有6—20个S原子。1891年,M. R. Engel用浓HCl和硫代硫酸盐HS₂O₃的饱和溶液在0°C下作用,首次制得了一种菱形的 ϵ -硫。1914年证明它是六聚物,然而直到1958—61年¹⁸,才确定为环-S₆的结构。这种同素异形体最好由下述反应制取(1966年):



此环为椅状结构,如图15.8所示。表15.6对它的大小与其他多晶形硫进行了对比。值得注意,从现有数据可看出,在所有多聚硫中环-S₆的键角和二面角最小,加上它的分子中心存在着较小的孔以及它分子在晶体中的紧密堆积,使得它在所有已知的多晶形硫中,密度是最高的(表15.7)。

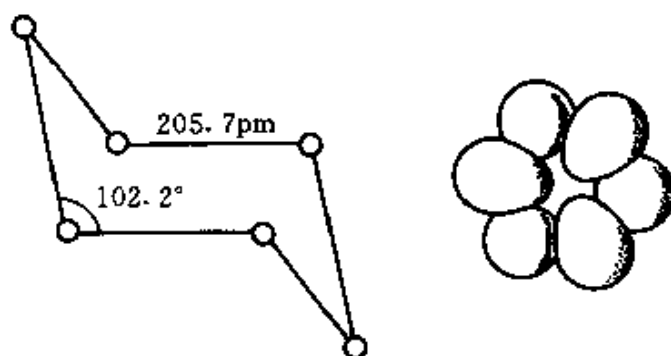


图 15.8 菱形 α -硫中的环-S₆椅状结构以及沿晶体中c轴俯视分子“空间填充”的一个表象

表 15.6 某些硫分子的大小

(所有数据均为平均值, 只有S₇除外, 因其数值与平均值的偏差较大. 见正文)

分 子	原子间距离/pm	键 角	二面角
S ₂ (母体, 20K)	188.9		
环 S ₆	205.7	102.2°	74.5°
环 S ₇	199.3 ~ 218.1	101.5° ~ 107.5°	0.3° ~ 107.6°
环 S ₈ (α)	203.7	107.8°	98.3°
环-S ₈ (β)	204.5	107.9°	---
环 S ₁₀	205.6	106.2°	-77°和+123°
环-S ₁₂	205.3	106.5°	86.1°
环-S ₁₈	205.9	106.3°	84.4°
环 S ₂₀	204.7	106.5°	83.0°
链-S	206.6	106.0°	85.3°

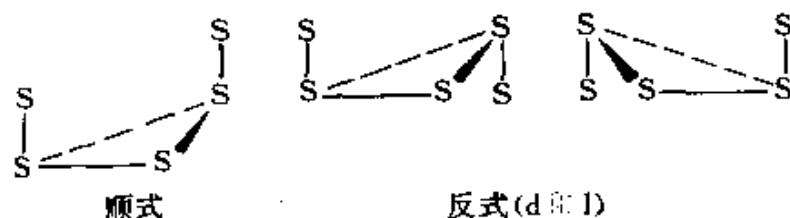
表 15.7 硫的同素异形体的性质

同素异形体	颜 色	密度/g·cm ⁻³	熔点或分解点/°C
S ₂ (g)或母体20K	蓝紫		在高温下极稳定
S ₈ (g)	桃红		在高温下稳定
S ₈	橙红	2.209	>50(分解)
S ₇	黄	2.182(-110°C)	39(分解)

续表

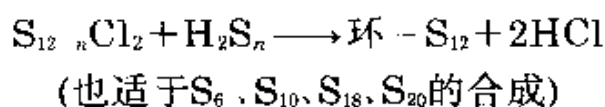
同素异形体	颜色	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	熔点或分解点/ $^{\circ}\text{C}$
$\alpha\text{-S}_8$	黄	2.609	112.8(见正文)
$\beta\text{-S}_8$	黄	1.94—2.01	119.6(见正文)
$\gamma\text{-S}_8$	浅黄	2.19	106.8(见正文)
S_9	(正)黄	—	室温下稳定
S_{10}	浅黄绿	2.103(-110°C)	0°C 以上分解
S_{11}	—	—	—
S_{12}	浅黄	2.306	148
S_{18}	柠檬黄	2.090	128熔融(分解)
S_{20}	浅黄	2.016	124熔融(分解)
S_n	黄	2.01	104(分解)

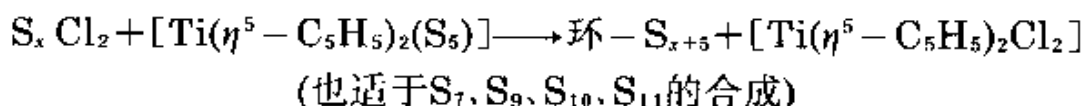
在环- S_6 以及环- S_8 中所有S原子都是等同的,原子间的距离、键角和构型都是相等的。但对于所有同素环分子来说这一点并非必要。例如:将S原子加在 S_3 单元上累积成 $-\text{S}_n-$ 键即有三种方式:顺式(c),d-反式(dt)和l-反式(lt):



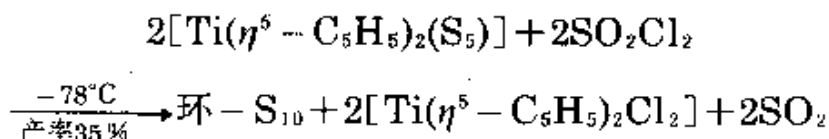
S_6 (椅状)和 S_8 (冠状)二者都为顺式构型,但是较大的环却有更复杂的形式。

在最近15年中,经过M. S. Schmidt和他的同事的细致工作,已经合成出至少8种硫的其他环状变体。合成时,由两种化合物进行偶联,这两种化合物应具有所要求的S原子数和恰当的末端基团。例如:





另一方法是配位体的取代和偶联反应:



以上几种反应物的制备和结构, H_2S_n 载于 § 15.2.2、 $S_x Cl_2$ 载于 § 15.2.3、 $[Ti(\eta^5 - C_5H_5)_2S_5]$ 载于 § 15.1.6。

已知 S_7 有四种结晶变体, 其一是在 $-78^\circ C$ 下从 CS_2 中结晶而得。它在室温下迅速裂解成粉末, 然而 X-射线研究表明在 $-110^\circ C$ 下仍为环- S_7 分子, 其大小如图 15.9 所示¹⁷。它的显著特点是 $S(6)$ — $S(7)$ 原子之间有很大的距离 (218.1 pm), 可能由于实际上处于同一平面的 $S(4)$ 、 $S(6)$ 、 $S(7)$ 、 $S(5)$ 几个原子之间的二面角几乎为零, 以致相邻 S 原子上的非键的孤对电子之间具有最大的排斥作用。结果削弱了 $S(6)$ — $S(7)$ 的作用, 相邻的键得到加强 (199.5 pm), 并在整个分子中出现键长 (210.2 和 205.2 pm) 的交替变化。

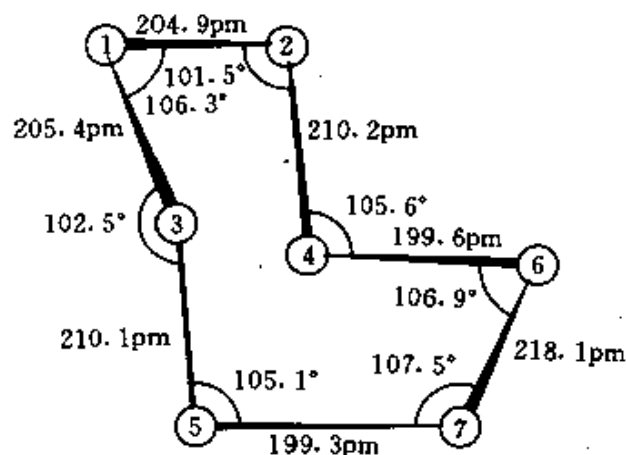


图 15.9 环- S_7 的分子结构. 图中示出了 $S(6)$ — $S(7)$ 之间有最大的距离以及其余原子间距离的交错变化. 近似为 C_7 对称点群

¹⁷ R. Steudel, R. Reinhardt, and F. Schuster, Crystal and molecular structure of cyclo-heptasulfur (δ - S_7), *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **16**, 715(1977).

S_9 和 S_{11} 的结构尚未测得, 但是这些同素异形体的光谱性质和其他性质表明, 它们几乎肯定都含有环状分子。环- S_{10} 已经制得, 它是有光敏性的黄色结晶, 热稳定性较差。经 X-射线研究, 在 -110°C 下其分子结构如图 15.10 所示¹⁸。这种分子属于罕见的 D_2 对称点群(它的对称元素仅有三个正交旋转二重轴), 原子间平均距离和键角与环- S_{12} 相接近(表 15.6)。这种分子可以认为由 S_{12} 分子得到的两个相同的 S_6 单元所组成(图 15.11)。

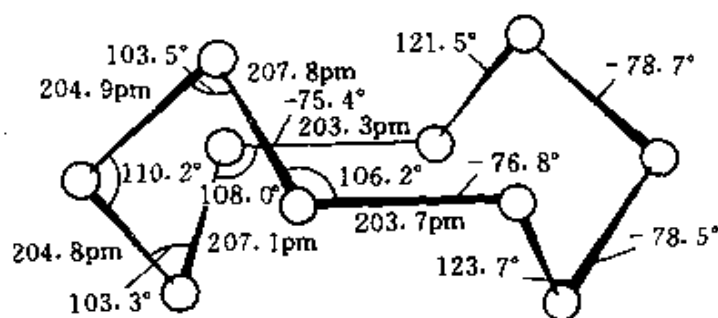


图 15.10 环- S_{10} 的分子结构, 图中示出了硫原子间距离(pm), 键角和二面角。与环- S_{12} 的结构(图 15.11)相比, 可以看出在 S_{12} 中省去了 2 个中心原子, 所形成的两片由水平键相连(203.5pm), 构成 S_{10} 。这二个水平键之间的距离为 541pm

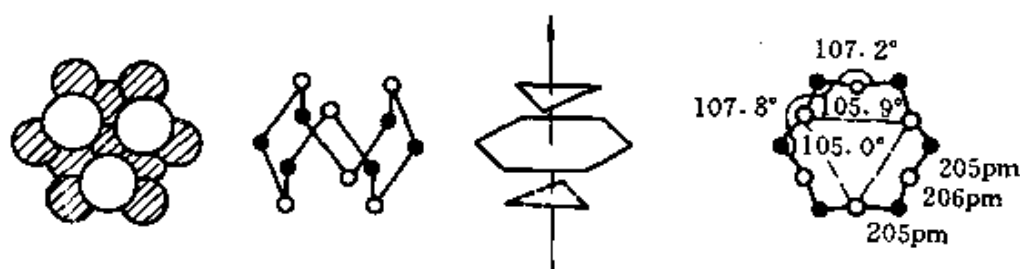
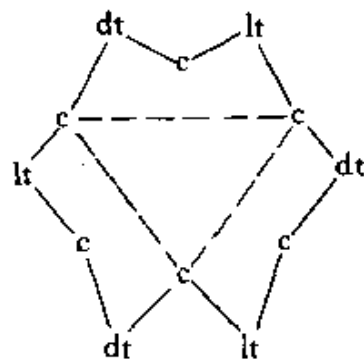


图 15.11 环- S_{12} 分子结构, 图中的各种代表形式示出了 S 原子位于三个平行的平面上, 理想的对称点群为 D_{3h} , 二面角平均值为 $86.4^\circ \pm 5.5^\circ$ 。在此晶体中, 对称性对 C_{3h} 而言稍有畸变, 并且中心的 6S 原子组偏离同平面 $\pm 14\text{pm}$

¹⁸ R. Reinhardt, R. Steudel, and F. Schuster, X-ray structure analysis of cyclo-decasulfur, S_{10} , *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 17, 57—58(1978).

环-S₁₂在硫的环状低聚物中占有重要位置。L. Pauling在他的经典论文中¹⁹曾预言这种分子并不稳定,然而经后来的合成证明它的稳定性仅次于环-S₈。事实上,Pauling预示的基本理论仍然正确,不过他错误地将此理论用在位于两个平行面上的两组硫原子。其实,所采用的结构图形是S原子位于三个平行面上。图15.11示出几种结构的表象。应用前面的术语,将会发现与S₈和S₆不同,环-S₁₂所有S原子的构象不是顺式的,位于上半面和下平面的S原子确属于这种结构,而在中心平面上的六个原子则交替为d-反式和l-反式,这导致结果如右。



1966年,环-S₁₂由H₂S₄与S₂Cl₂反应首次制得,产率为3%。比较好的制法是由H₂S₈和S₄Cl₂在乙醇的稀溶液中互相反应,产率可达18%。也可以从液态硫中提取S₁₂。这种同素异形体的稳定性可由熔点(148°C)进行估计,它比其他任何同素异形体的熔点约高出30°C。在此温度下,S₈环即开始分解。

已知环-S₁₂的两种同素异形体,第一种的结构示于图15.12。假如我们从环-S₁₂中取出3个相连的S原子,然后再将剩下的这种9原子片每两片连接一起,即形成上述结构。换句话说,这种结构可以看成两个互相平行的9原子螺旋(见下页图),一个在左,一个在右,由末端的顺式S(5)和S(14)互相连结。原子间距离的变化范围为204—211pm(平均值206pm),键角在103.7°—108.3°之间(平均值106.3°),二面角在79.1°—90.0°之间(平均值84.5°)。

环-S₁₈可由H₂S₁₀和S₁₀Cl₂互相反应制得,为柠檬色结晶,熔

¹⁹ L. Pauling, On the stability of the S₈ molecule and the structure of fibrous sulfur, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **35**, 495—9 (1949).

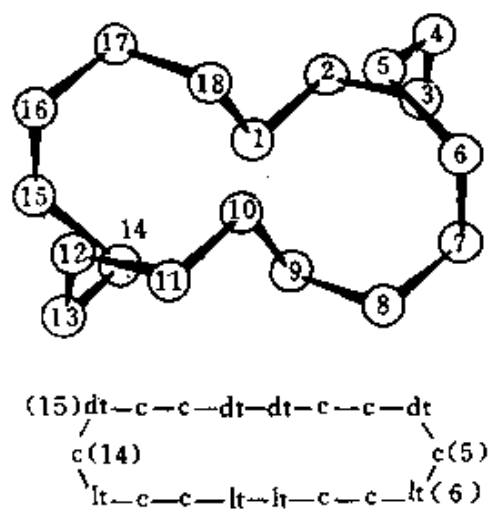


图 15.12 环-S₁₈的一种分子结构,由两个螺旋单元按顺序结合而成²⁰

点128°C, 置于暗处可经数日无明显变化。环-S₁₈的第二种形态的分子结构示于图15.13, 它包含两个8原子单元, 按顺—顺—反—顺—反—顺—反—顺(其中之一为d—反, 其余为l—反)的特点重复排列。每一个末端由另一个单个反-S原子桥连起来, 这些硫原子构成了细长环的两个末端原子。

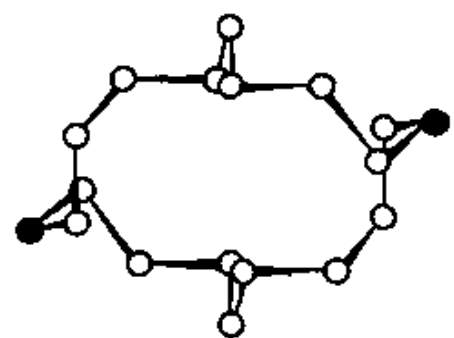


图 15.13 环-S₁₈的第二种形态的分子结构, 示出细长环中位于末端的S原子的反式构型

²⁰ T. Debaerdemaeker and A. Kutoglu, The crystal and molecular structure of a new elemental sulfur, S₁₈, *Naturwissenschaften* 60, 49(1973).

环-S₂₀为浅黄色结晶,熔点124°C(分解),密度2.016 g·cm⁻³。由H₂S₁₀和S₁₀Cl₂互相作用制得。它的分子结构示于图15.14。S—S原子间距离变化范围为202.3—210.4pm(平均值204.2pm),S—S—S键角在104.6°—107.7°之间(平均值106.4°),二面角在66.3°—89.9°之间(平均值84.7°)。结构特征是按c—lt—lt—c重复4次。引人注目的是,为了使环闭合形成了不正常的长键。在这个分子截面也具有最小的二面角,由此引起未键合的孤对电子之间的斥力增加。对应地,与这个长键相邻的键即成为分子中最短的键。

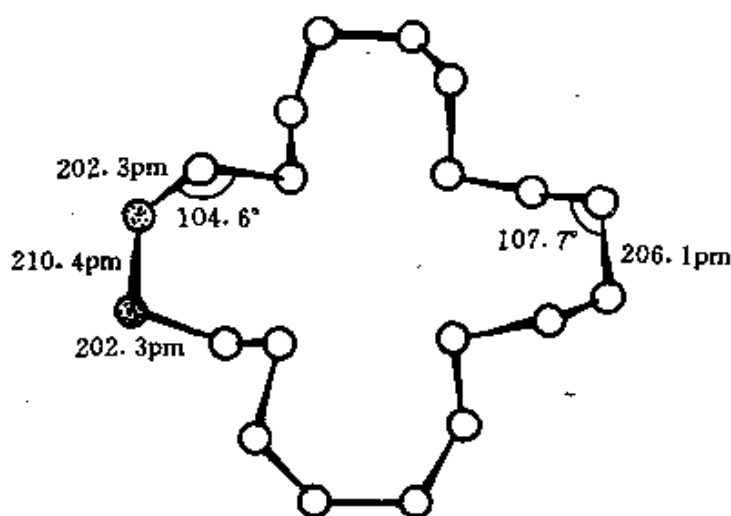


图 15.14 沿[001]方向观察环-S₂₀的分子结构²⁾,用黑点标志的原子是相距最远的两个S原子

多聚链状固态硫有多种形式:橡胶状S、塑性(x)S、层状S、纤维状(ψ 、 ϕ)S、聚合状(μ)S和不溶性(ω)S、超升华S、白S以及作为商品的晶状(Crystex)硫。所有这些都是由各种同素异形体组成的介稳态混合物。这些同素异形体含有S₈螺旋体、环-S₈和其他形式的硫分子的不同程度上的聚集体。自溶液中沉淀出S,或将过热的液态S(据说400°C)骤冷,可以制得各种硫的变体。结构最清楚的是纤

²⁾ T. Debaerdemaeker, E. Hellner, A. Kutoglu, M. Schmidt, and E. Wilhelm, Synthesis, crystal- and molecular- structure of cyclo-icosasulfur, S₂₀, *Naturwissenschaften* **60**, 300 (1973).

纤维状硫(密度约为 $2.01\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 其中的螺旋体主要是平行的)和层状硫(其中部分地呈十字交叉)。当从热的液态硫小心地用抽丝法制备纤维橡胶硫或塑性硫时, 它们可以反复地被拉伸到其正常长度的15倍而其弹性不会遭到实质性的损伤。所有这些变体在室温下都将转变成环-S₈(α), 所以很难获得它们的X-射线结构¹⁸。不过, 目前已确定纤维状硫是由S原子组成的无限长链。这些硫原子呈平行的螺旋状排列, 螺旋轴相距463pm, 排列在一个紧密堆积的六方形网上。这种结构包含一个左螺旋体和一个右螺旋体, 螺旋的半径为95pm。组成特征是由10个S原子重复绕3圈, 每圈相距1380pm, 如图15.15所示。每个螺旋体内的S—S原子间距离为206.6pm, 键角S—S—S为106.6°, 两面角S—S—S—S为85.3°。

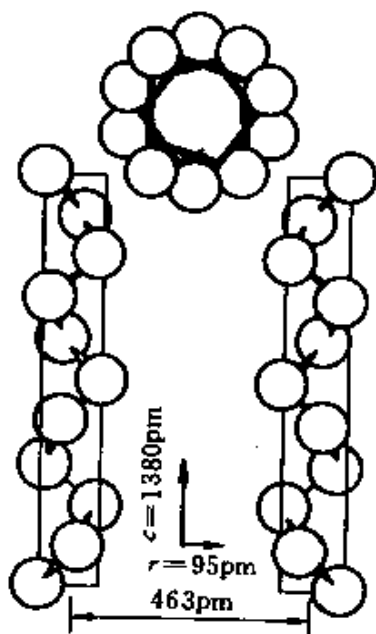
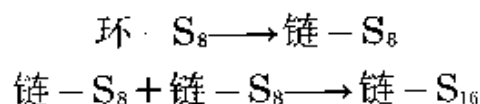


图 15.15 纤维状硫中的左、右螺旋状S的结构(见正文)

关于液态硫的结构, 曾进行过广泛研究, 特别是对刚高于明显转变点 159.4°C 温度范围。在此温度下, 液态硫的各种性质实际上在不连续地变化。例如, 比热(2点)、密度、声速、极化率、压缩系数、颜色、电导率、表面张力等。最明显的是粘度, 当温度升高时, 在 160° — 195° 的范围内粘度增加超过10 000倍, 然后再逐渐降低。这

种现象至少可以用二步聚合理论(包括引发和增长)进行半定量地解释:



聚合反应, 包括双自由基具有光敏性。约在180°C时, 聚合链长达200 000以上的S原子, 400°C时缓慢地降到10 000个S原子, 600°C时则降到仅有约100个S原子。S_n聚合物呈暗黄色, 吸收端限为350 nm(见 § 15.2.2, H₂S_n)。但是当有微量杂质存在时往往使颜色变暗。纯硫中若存在另一些深色物质诸如暗樱桃红色三聚物S₃或颜色较深的双(自由)基S₄和S₅, 也会使颜色变暗。

在固态和液态硫之上的饱和蒸气压见表15.8。关于硫蒸气的分子组成长期存在争论, 根据J. Birkowitz及他人的工作¹⁴结果得知, 蒸气中含有所有的S_n分子, 其中2 ≤ n ≤ 10(包括n为奇数的物种)。每一物种的真正浓度取决于温度和压力。600°C以上的饱和蒸气中S₈是最主要的, 其次是S₆和S₇, 这种蒸气呈绿色。在620—720°C之间, S₇和S₆稍多于S₈, 但这三类物种的成分则迅速下降, 代之以S₂、S₃和S₄。720°C以上, S₂占优势。压力较低时, S₂是更主要的物种。在530°C和100mmHg时, 计算得出全部蒸气物种中S₂占80%以上, 730°C和1mmHg时将达到99%。这种蒸气呈紫色。850°C时, FeS₂上面的蒸气也是S₂。

表 15.8 结晶环-S₈(x)和液态硫的蒸气压

<i>p</i> /mmHg	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10	100	760
<i>t</i> /°C	39.0	81.1	141	186	244.9	328	444.61
<i>p</i> /atm	1	2	5	10	50	100	200
<i>t</i> /°C	444.61	495	574	644	833	936	1035

440°C和10mmHg的压力是观察S₃的最佳条件, 蒸气中有10%—20%为樱桃红色的弯曲的三原子物种; 与臭氧分子相似(§ 14.1.5), 它具有单一基态。观察S₄的最佳条件为450°C和20mmHg(浓度约为20%), 然而对它的结构尚未完全确定。事实上, 它可能是一

种弯曲的环,是无分支的双基链,或者是一种与 SO_3 (气态)结构相同的带支链的链状物种(见图15.35)。

气相中的 S_2 在高温下具有高度稳定性的原因,据推测主要在于分子中的双键特性,以及当单键键合的低聚物 S_n 断裂时是一个熵增($T\Delta S$)过程。它和 O_2 相同(§ 14.1.4),基态为三重态 $^3\Sigma_g^-$,而三重态内部分裂时较 O_2 大得多。此物之所以呈紫色,是由于在 $31\,689\text{cm}^{-1}$ 出现 $\text{B}^3\Sigma_u^- \leftarrow \text{X}^3\Sigma_g^-$ 之转变。每当S化合物在还原焰中燃烧时,会发现相应的 $\text{B} \rightarrow \text{X}$ 发射。根据这种转变可以定量地测定S化合物的浓度。像 O_2 一样也存在一个单线的 $^1\Delta$ 激发态。离解能 $D_0(\text{S}_2)$ 为 $421.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,气相中原子间距离为 188.7pm (参看表15.6)。

15.1.5 原子性质和单质的物理性质

硫的几种物理性质在前一节已有叙述。这些性质随着特有的同素异形体及其物理状态而有显著差异。

硫($Z=16$)有四种稳定的同位素,其中以 ^{32}S 在自然界的丰度最大(95.01%),其余为 ^{33}S (0.75%)、 ^{34}S (4.21%)和 ^{36}S (0.02%)。它们的丰度之差异或多或少取决于硫的资源,这就使得通常所采用的硫的原子量不会比 32.06 ± 0.01 更加精确(§ 1.5.1)。这种可变性在地球化学中对于预示硫的资源颇有价值,并且根据含硫杂质的同位素之比例,可用来大概地鉴别石油资源的样品²²。在这类工作中,可以方便地确定两种最重要的同位素的丰度比例($R = ^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$),并取22.22这个数值作为陨硫铁矿(FeS)的标准,此标准比例的偏差以千分之几表示(有时误称为‰):

$$\delta^{34}\text{S} = 1\,000(R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}})/R_{\text{标准}}$$

根据此定义,陨硫铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 为零;海水中可溶性硫酸盐含 ^{34}S 有富集,为+20‰,与同时代蒸发岩所含硫酸盐一致。相反,对于沉积硫化物,当被细菌还原成 H_2S 时,由于分级作用, ^{34}S 含量有减少,为-50‰。

²² H.Nielsen; Sulfur isotopes, in E.Jäger and J.C.Hunziker (eds.), *Lectures in Isotope Geology*, pp.283—312, Springer - Verlag, Berlin, 1979.

硫除了有四种稳定同位素外,还有六种放射性同位素。其中以 ^{35}S 的半衰期最长,它可由放射 β^- 而引起蜕变(E_{\max} 为0.167MeV, $t_{1/2}$ 为84.7天)。 ^{35}S 可由 $^{35}\text{Cl}(n, p)$ 、 $^{34}\text{S}(n, \gamma)$ 或 $^{34}\text{S}(d, p)$ 制得,它存在于S的单质、 H_2S 、 SOCl_2 和 KSCN 等中作为商品应用。 β^- 放射具有类似 ^{14}C 的能量(E_{\max} 为0.155MeV),并且可用于类似的计量技术中(§ 8.2.3)。在空气中的最大射程为300mm,在水中为0.28mm,可采用厚度为3—10mm的有机玻璃作为有效屏障。许多含 ^{35}S 的化合物其制备已有论述²³,并且多数已用于反应历程的研究,如含特殊标记的硫代硫酸盐离子 $^{35}\text{SSO}_3^{2-}$ 和 $\text{S}^{35}\text{SO}_3^{2-}$ 的反应研究。另一项巧妙的应用是用 ^{35}S 以增强曝光不足底片的影像。这项应用曾获1978年度Barbara B. Askins美国发明家奖。方法是:将相片或底片浸入含 ^{35}S 硫脲的稀碱液中, ^{35}S 硫脲与影像上所有的银(包括少量不可见的银)进行络合,随即由碱性介质将它转化成稳定不溶的 Ag_2^{35}S 。如此处理后的底片覆盖在未曝光的胶片上,复制的图像就增高了强度,这是由于曝露在 β^- 射线下的结果²⁴。

^{33}S 同位素的核自旋量子数 $I=3/2$,可用于核磁共振实验(核磁共振检测对质子的感受率为 17×10^{-6})。1951年首次发现了它的共振现象,但是由于 ^{33}S 的天然丰度很低(0.75%),以及许多信号须经过四极增宽,迄今仍然限制着一些具有化学意义的工作应用这个共振²⁵,然而由于脉冲傅立叶变换技术正在得到广泛应用,可以预期, ^{33}S 的核磁共振实验会取得更多的成果。

S原子处于基态时,电子层结构为 $[\text{Ne}]3s^23p^4$,有两个未成对

²³ R.H.Herber, Sulfur - 35, in R.H.Herber(ed.), *Inorganic Isotopic Syntheses*, pp.193 -214, Benjamin, New York, 1962.

²⁴ Anon., NASA chemist named inventor of the year, *Chem. Eng. News*, 5 Feb.1979, p.8; see also US Patent 4 101 780 (1978).

²⁵ C.Rodger, N.Sheppard, C.McFarlane, and W.McFarlane, Sulfur - 33, in R.H.Harris and B.E.Mann(eds.), *NMR and the Periodic Table*, pp. 401—2, Academic Press, London, 1978.

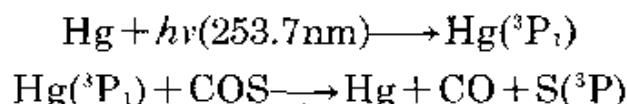
的 p 电子(3P_1)。其他的原子性质是: 电离能为 $999.30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 第一、二电子亲和能分别为 $+200$ 和 $-414\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 电负性(Pauling)为 2.5 , 共价半径 103pm , S^{2-} 离子半径 184pm 。这些性质与VIB族其他元素的对比见§16.1.4。

15.1.6 化学反应性

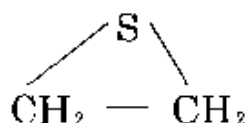
硫是非常活泼的元素, 特别在略加升温时更甚(估计由于 $\text{S}-\text{S}$ 键易断裂之故)。除了稀有气体、氮、碲、碘、铋、铂和金外, 硫几乎能直接和所有的元素化合。然而硫与 N 、 Te 、 I 、 Ir 、 Pt 和 Au 直接成键的化合物已经得知。 120°C 时, 硫和 H_2 的反应甚为缓慢, 200°C 以上则快得多, 在较高的温度下, S 、 H_2 和 H_2S 处于热力学平衡的可逆状态。硫在 F_2 中能燃烧, 发出青灰色火焰并生成 SF_6 。室温下硫和氯的反应甚为缓慢, 而高于室温时反应则迅速加快, 并开始生成 S_2Cl_2 (见§15.2.3)。硫能溶于液 Br_2 并生成 S_2Br_2 , 但容易离解成单质。碘可用作对硫以冰点降低法测定分子量的溶剂(见§15.1.4), 即使升高温度, 硫和碘也不会生成二元化合物。室温下空气对硫的氧化作用十分缓慢, 虽然有痕量 SO_2 生成。硫在空气中的着火温度为 $250-260^\circ\text{C}$, 室温下, 硫和干燥的纯氧无作用, 但能和 O_3 反应。同样, 尚未发现硫和 N_2 能直接作用, 不过将 N_2 置于放电管中, 经活化后的氮能和硫反应。硫和其余的非金属(B 、 C 、 Si 、 Ge 、 P 、 As 、 Sb 、 Se)在高温下都能直接反应。就金属而言, 硫和I、II、III主族所有金属元素以及 Sn 、 Pb 、 Bi , 还有副族的 Cu 、 Ag 和 Hg 在低温下都能作用。 Hg 遇硫甚至在液态空气的温度下也会失去光泽。过渡金属(Ir 、 Pt 和 Au 除外)、镧系、锕系在加热下或多或少也能同硫发生激烈反应并生成二元金属硫化物(见§15.2.1)。

硫的反应性明显地取决于其分子本身的复杂性, 这方面还没有系统的研究。环- S_8 的反应性明显地低于具有两个端基的链- S_8 。在液相和气相下, 硫较小的低聚物情况也很复杂。极限情况的原子态硫(容易由光解产生)则是一种极为活泼的物种。如同原子氧和各种状态的亚甲基一样, 原子态硫可能为单线态和三重态, 二

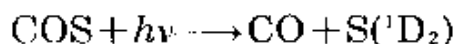
者具有不同的反应性。基态是 3P_2 ，单线态为 1D_2 ，比基态能量高 $110.52\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。COS经Hg-光敏辐射可能释出三重态S原子(含有2个未成对电子)：



三重态S也可由 CS_2 直接光解($h\nu < 210\text{nm}$)产生，或由乙烯环硫化物：



直接光解($h\nu, 220-260\text{nm}$)而得。单线态S原子(不含未成对电子)则可由 SPF_3 光解($h\nu, 200-300\text{nm}$)得到。但它的最好制备方法是由COS在无Hg存在下直接进行光解。此时，所产生的物质主要是单线态S(达75%)，其余为三重态(3P)：



所产生的单线态硫(激发态)遇烷烃，能以一步插入方式生成相应的硫醇：



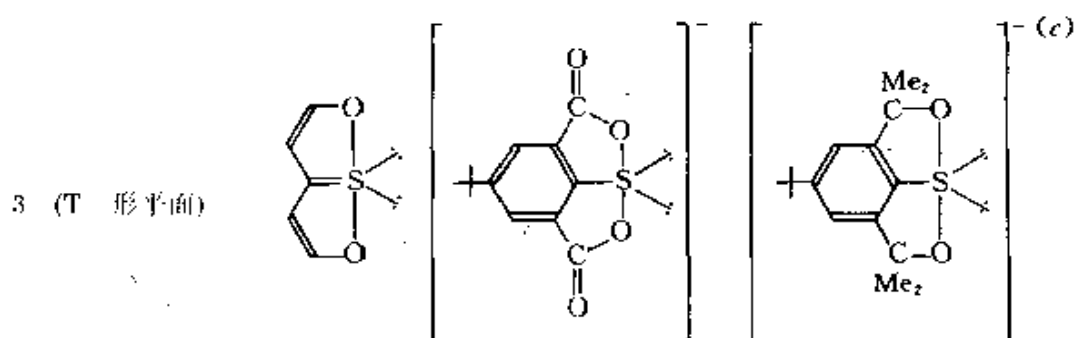
相反，烷烃对三重态(基态)S原子则是惰性的。单线态S与 MeSiH_3 、 SiMe_4 和 B_2H_6 等可进行类似的插入反应。单线态硫也能与烯烃进行插入反应，产生三重态的定向加成作用，根据不同的实验条件，产物可能为烯烃硫醇、乙烯硫醇或环硫化物。如在无机化合物中进行类似的反应，必将出现一个大有希望的研究领域。

硫的化合物丰富多采，不仅由于硫元素具有多种氧化态(从-2到+6)，还由于它能利用多种键型成键(共价键、配位键、离子键甚至金属键)，此外还由于硫可以采取多种几何配位。硫的各种氧化态及其相互关系已绘制成氧化态图，详见硫的含氧酸一节(§15.2.6)。但是硫的其他几个系列化合物，特别是卤化物，也能说明硫元素变化的多样性。由硫的不同化合物的物理性质和化学

性质所反映出的硫的键型变化, 在以后章节中将表现得愈来愈明显。表15.9列出的例子充分说明硫元素配位几何体的多样性。其中大多数都能应用各种各样的键合理论予以合理地解释。

表 15.9 硫的配位几何体

配位数	例
1	$S_2(g)$, CS_2 , $HNCS$, $K[SCN]$ 和“共价”异硫氰酸盐, $P_4O_{10}S_4$, P_4S_4 (端梢S), SSF_6 , SSO_3^{2-} , $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$, Tl_3VS_4 , M_2MoS_4 , $(NH_4)_2WS_4$, $S=WCl_4^{60}$
2 (线形)	$[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Cr \equiv S \equiv Cr(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)]^{2+}$
2 (弯形)	S_8 , H_2S , H_2S_n , Me_2S_n , S_nX_2 (Cl, Br), SO_2 , P_4S_n (桥连S), $Se(SCN)_2$ 和“共价”硫氰酸盐
3 (平面形 D_{3h})	$SO_3(g)$



3 (棱锥形) SSF_6 , $OSCl_2$, S_6O (IS), SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$ (IS), Me_3S^+ , SF_6

(a) 参考26. (b) 参考27. (c) 参考28.

⁶⁰ M.G.B.Drew and R.Mandyczewsky, Crystal and molecular structures of tungsten(VI) sulfide tetrachloride and tungsten(VI) sulfide tetrabromide, *J.Chem.Soc.A* 1970, 2815-18.

²⁷ T.J.Greenhough, B.W.S.Kolthammer, P.Legzdins, and J.Trotter, Crystal and molecular structure of bis[(η^5 -cyclopentadienyl)dicarbonylchromium] sulfide, a novel organometallic complex possessing a $Cr \equiv S \equiv Cr$ linkage, *Inorg.Chem.* **18**, 3543-8(1979).

²⁸ P.H.W.Lau and J.C.Martin, Tricoordinate hypervalent sulfur species. Sulfuranide anions, *J.Am.Chem.Soc.* **100**, 7077-9(1978).

续表

配位数	例
4 (四面体)	$\text{SO}_3(\text{s})$ [即环状 S_3O_9 或纤维状 $(\text{SO}_3)_n$], SO_2Cl_2 , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($\text{O}_3\text{SSO}_3^{2-}$), $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\text{O}_3\text{SOSO}_3^{2-}$), $\text{S}_3\text{O}_{10}^{3-}$, $\text{S}_4\text{O}_{16}^{4-}$, ZnS (闪锌矿, 以及Be, Cd, Hg的硫化物), ZnS (纤锌矿, 以及Cd, Mn的硫化物)
4 (ψ -三角双锥形)	SF_4
5 (四方棱锥形) (ψ -八面体)	SF_5 , SOF_4 , NiS (针硫镍矿结构)
6 (八面体)	SF_6 , S_2F_{10} , MS (NaCl型, $\text{M}=\text{Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb, Lu, Th, U, Pu}$)
6 (三棱柱形)	MS (NiAs型), ($\text{M}=\text{Ti, V, Fe, Co, Ni}$), Hf_2S
7 (单帽三棱柱形)	$\text{Ta}_6\text{S}^{(d)}$, $\text{Ti}_2\text{S}^{(e)}$
8 (立方体)	M_2S (反萤石型, $\text{M}=\text{Li, Na, K, Rb}$)
9 (单帽四方反棱柱形)	$[\text{Rh}_7(\text{CO})_2(\text{S})_2]^{3-}$ ^(f)
10 (双帽四方反棱柱形)	$[\text{Rh}_{10}(\text{CO})_{10}(\mu-\text{CO})_2\text{S}]^{2-}$ ^(g)

(d) 参考29, (e) 参考30, (f) 参考30a, (g) 参考31.

多原子硫阳离子

早在1804年, G. F. Bucholz发现, 若将硫溶解在发烟硫酸中可得清澈透亮的溶液。随着发烟硫酸的强度和反应时间不同, 溶液可呈黄色、深蓝色或红色(或其中间色)。现已得知, 在这些溶液中含

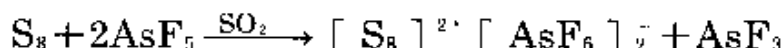
²⁹ H.F.Franzen and J.G.Smeggil, The crystal structure of Ta_6S , *Acta Cryst.* **B26**, 125—9(1970).

³⁰ J.P.Owens, B.R.Conard, and H.F.Franzen, The crystal structure of Ti_2S , *Acta Cryst.* **23**, 77—82(1967).

^{30a} J.L.Vidal, R.A.Fiato, L.A.Crosby, and R.L.Pruett, $[\text{Rh}_7(\text{S})_2(\text{CO})_{12}]^{3-}$. 1. An example of encapsulation of chalcogen atoms by transition-metal-carbonyl clusters, *Inorg. Chem.* **17**, 2574—82(1978).

³¹ G.Ciani, L.Garlaschelli, A.Sironi, and S.Martinengo, Synthesis and X-ray characterization of the novel $[\text{Rh}_{10}\text{S}(\text{CO})_{10}(\mu-\text{CO})_2]^{2-}$ anion; a bicapped square-antiprismatic cluster containing an interstitial sulfur atom. *JCS Chem. Comm.* 1981, 563—5.

有 S_n^{2+} 阳离子。过去十年中, R. J. Gillespie和他的同事应用精巧的合成、拉曼光谱和结晶学等的研究, 对 S_n^{2+} 的结构已经作了阐明^{31a}。硒和碲也有类似的多原子阳离子(§ 16.1.6)。硫在惰性溶剂(如 SO_2)中极易被 SbF_5 或 AsF_5 定量地进行氧化, 例如:



在所得的亮黄色溶液中, 含有 S_4^{2+} , 它具有平面正方形的环状结构, 这种结构是X-射线对不常见的结晶化合物 $As_6F_{36}I_4S_{32}$ 即 $[S_4]^{2+}[S_7I_2]_4^+[AsF_6]_2^-$ 的研究确定的(§ 16.1.6)。S—S原子间距为198pm, 而单键物种的S—S为204pm。还须注意, S_4^{2+} 和已知的杂环化合物 S_2N_2 (§ 15.2.7)是等电子体。 $[S_4]^{2+}[SbF_6]_2^-$ 这种浅黄色化合物现已分离了出来。

含有 S_8^{2+} 的溶液呈深蓝色, 经X-射线对 $[S_8]^{2+}[AsF_6]_2^-$ 结构的研究表明, S_8^{2+} 阳离子为带有一个长跨环键的环内桥连的环状结构, 如图15.16所示(亦可参见§ 15.2.7)。在亮红色溶液中, 原来认为含有 S_{16}^{2+} 阳离子, 并已分离出认为是 $S_{16}[AsF_6]_2$ 的化合物, 然而新近的结晶学研究表明^{31b}, 此化合物的化学式却完全出人意料。

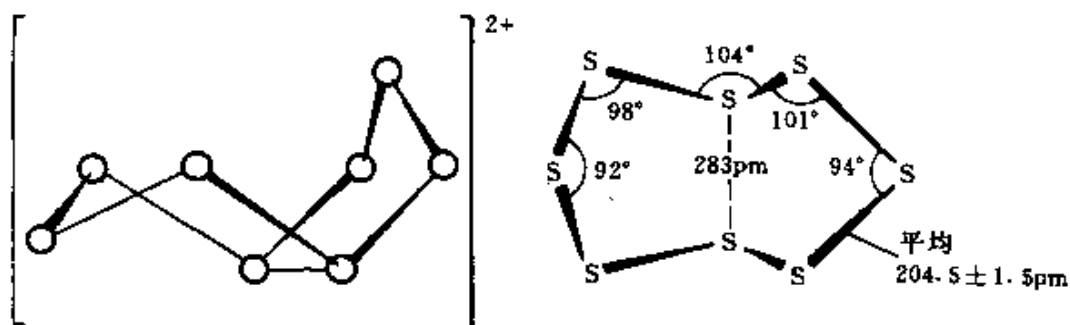


图 15.16 存在于 $[S_8]^{2+}[AsF_6]_2^-$ 中的 S_8^{2+} 阳离子的结构和大小

^{31a} R. J. Gillespie, Ring, cage, and cluster compounds of main group elements, *Chem. Soc. Rev.* 8, 315—52(1979).

^{31b} R. C. Burns, R. J. Gillespie, and J. F. Sawyer, Preparation and crystal structure of $S_{16}(AsF_6)_2$ and an esr and absorption spectral study of solutions containing the S_{16}^{2+} cation and related species, *Inorg. Chem.* 19, 1423—32(1980).

外,它为 $[\text{S}_{19}]^{2+}[\text{AsF}_6]_2^-$,它和根据原始分析数据早先进行的化学计算并无区别。这种令人惊奇的阳离子系由两个7原子环由一个5原子链连结而成,如图15.17所示。其中一个环为船型结构;另一个环则是混杂的,它是由链式和船式两种结构以4:1所形成的混合体。 $\text{S}-\text{S}$ 距离从187pm到239pm。 $\text{S}-\text{S}-\text{S}$ 键角的变化从 91.9° 到 127.6° 。

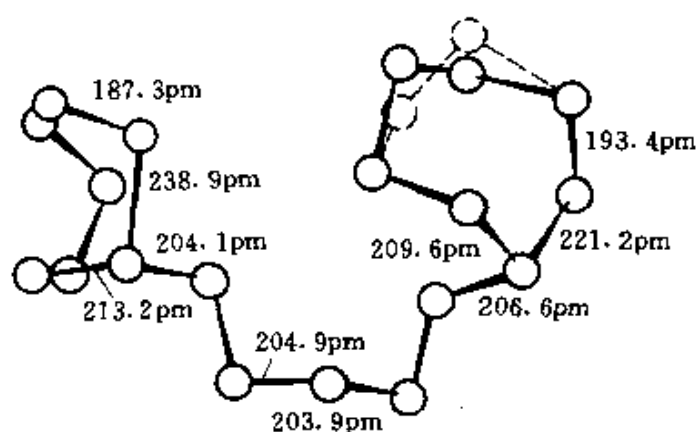


图 15.17 混杂阳离子 S_{19}^{2+} 的结构和其中一些键长(见正文)

硫溶解在发烟硫酸中的溶液也产生顺磁性物种,可能是 S_n^+ ,但是它们的本质还没有充分的确定。关于多硫阴离子 S_n^{2-} 可参看§ 15.2.1。

硫作为配位体

S 原子既可作为端梢配位体,又可作为桥连配位体。二价阴离子 S_n^{2-} 也是一种有效的配位体,并且已经完全确定了螯合形的多硫化物— S_n —。在讨论硫作为给体原子的许多化合物(例如 H_2S 、 R_2S 、二硫代氨基甲酸盐以及有关的阴离子、1,2-二硫杂环戊二烯等等)之前,首先对硫的各种配位体作一简要叙述。硫作为给体原子的配位体通常划为b-类配位体(路易斯“软”碱)。相反,氧作为给体原子的配位体则往往是a-类或“硬”碱配体(§ 19.3)。 S 原子具有较大的体积,电子云必然有较大的变形性,这就说明了它和氧在性质上的这种差别是合乎情理的,并

且提出了硫原子可能参与 d 轨道成键(参看 § 11.2.4, 与N和P的比较)。

图15.18示出了S原子作为桥连配位体的一些例子。在 μ_2 桥连的形式中, 一般认为S是2电子给予体, 然而在新近确定的线性桥连化合物 $[(C_5H_5)(CO)_2Cr]_2S$ 中, 最好将S看作6电子给予体²⁷。在 μ_3 三重桥连的模式中, 可把S视为4电子给体, 其中有多硫的未成对电

μ_2 桥连S原子 (形式上为2电子给予体) μ_3 三重桥连S原子 (形式上为4电子给予体) μ_4 四重桥连S原子 (形式上为6电子给予体)

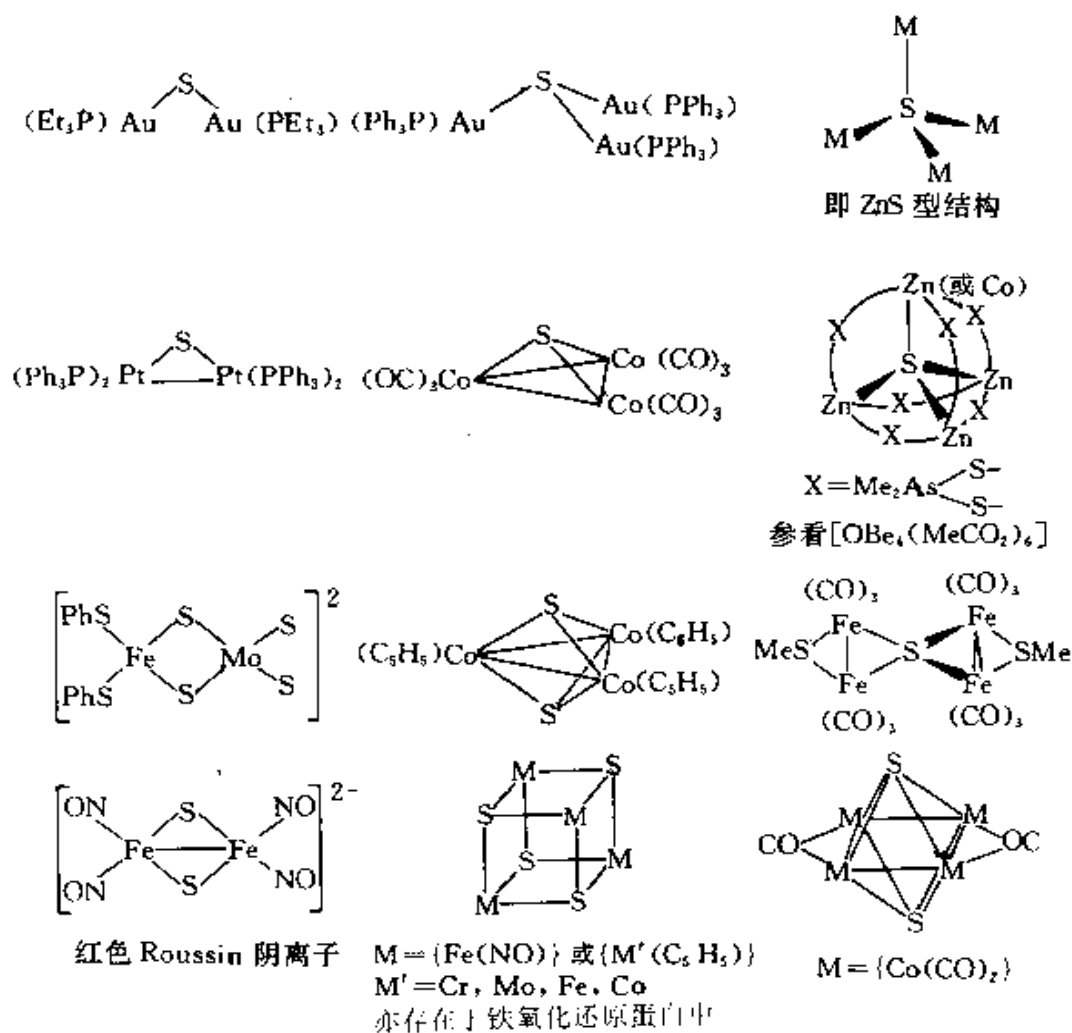


图 15.18 S原子作为桥连配体

(a) 在此独特的线性 μ_2 配合物 $[(C_5H_5)(CO)_2Cr]_2S$ 中, S可视为6电子给予体

子和一对孤对电子³²。如果3个桥键金属原子不相同,则将形成一种手性四面体分子。最近(1980年),对第一个光学活性的金属簇化合物——红色配合物 $[\{\text{Co}(\text{CO})_3\}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_2\text{H}_5)(\text{CO})_2\}\text{S}]$ 的对映体已能够进行拆分³³。某些 $\mu_3\text{-S}$ 化合物所采用的假立方烷结构可视为十字形结构单元,此种单元存在于许多重要的生物体系中,如 $\{(\text{RS})\text{FeS}\}_4$ 单元,存在于铁氧化还原蛋白(§ 25.3.5)中形成交联的多肽链。若认为键合是以共价键为主,则在 μ_4 型桥连中有6电子给体。但是金属硫化物则往往被看成 S^{2-} 的化合物。 S 与6或8个金属原子桥键形成的分子化合物尚未得知,然而在硫的固态化合物中这种配位却是很普遍的,但是其中多属原子间键而远非单纯的离子键。

二硫配位体 S_2 (有时视为 S_2^{2-} 更妥)日益引人注目,因为没有别的简单配位体有它这样具有多变的配位模式。此外,在一种特殊的模式中(见下面III型), S_2 配位体在稳定的金属簇状物中具有特别有效的作用。许多 S_2 配合物系首次偶然获得,它们表面上奇特的化学计量关系经X-射线结晶学对其结构研究后才弄明白。这类配合物可由金属或它们的化合物和以下任一种物质作用而制得:

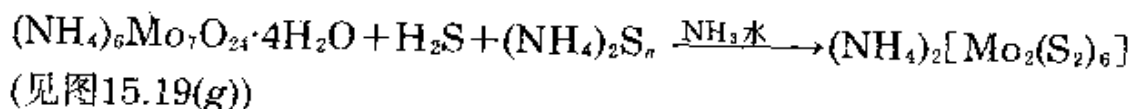
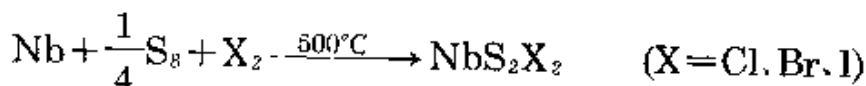
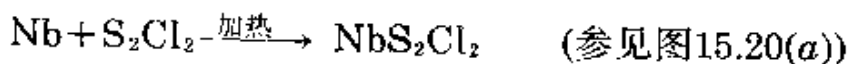
- (a) 正性 S_2 基,如在 S_2Cl_2 中³⁴;
- (b) 中性 S_2 基,通常由 S_8 获得;
- (c) 负电性 S_2^{2-} 基,如多硫化物碱性溶液。

³² H. Vahrenkamp, Sulfur atoms as ligands in metal complexes, *Angew. Chem., Int. Edn.(Engl.)* 14, 322—9(1975). A valuable review of the structure and bonding, with 121 references.

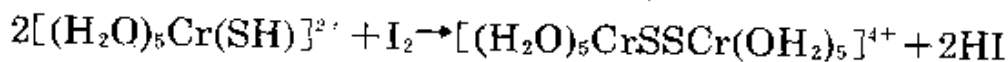
³³ F. Richter and H. Vahrenkamp, The first optically active cluster: resolution of enantiomers and absolute configuration of $[\text{SFeCoMo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_8]$, *Angew. Chem., Int. Edn.(Engl.)* 19, 65(1980).

³⁴ M. J. Atherton and J. H. Holloway, Thio-, seleno-, and telluro-halides of the transition metals, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 22, 171—98(1979).

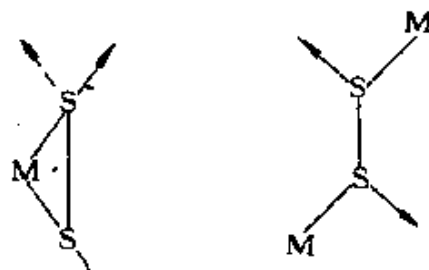
例如:



S—S键也可以由直接的偶合反应形成,例如:



已知至少有8种配位模式(表15.10)³⁵,它们都以S₂侧连或以—S—S—桥连为基础,借助一个或两个孤对电子产生更多的配合作用,用图解示意如右。一个给定的配合物往往出现一种以上的配位形式,如图



15.19(b)、(c)和(g)。有意思的是,从未发现朝向末端的配位例子M—S—S(见§14.1.6,双氧配合物)。所有结构及其键合的详细描述都超过此书的讨论范围。但在表15.10中可见到二硫配合物S—S原子间距离范围为201—209pm。下列显著特点也应当提到: [Mo⁶⁺₄(NO)₄S₆]⁴⁺阴离子为橙红色(图15.19(b)),它的特征是两个Mo原子排列成的三角形,彼此共用一个边,两个MoO₃平面间的夹角为127.6°。每个平面上有一个μ₃键合S原子(Mo—S为250.1pm),还有一个很特殊的μ₄键合的S原子,它与4个Mo原子均相距261.6pm。5个S₂²⁻配位体中有4个是同时与Mo原子以端连形式(Mo—S 246.5pm)和侧连形式(Mo—S 249.2pm)相键合。余下的第5个S₂²⁻则仅以侧连成键。因此,在这个配合物中,硫有5种不同的键合状态。在红色配合物[Mn₄(CO)₁₅(S₂)₂](图15.19(c))中,

³⁵ A. Muller and W. Jaegermann, Disulfur ligands in transition metal coordination and cluster compounds, *Inorg. Chem.* 18,2631—3(1979).

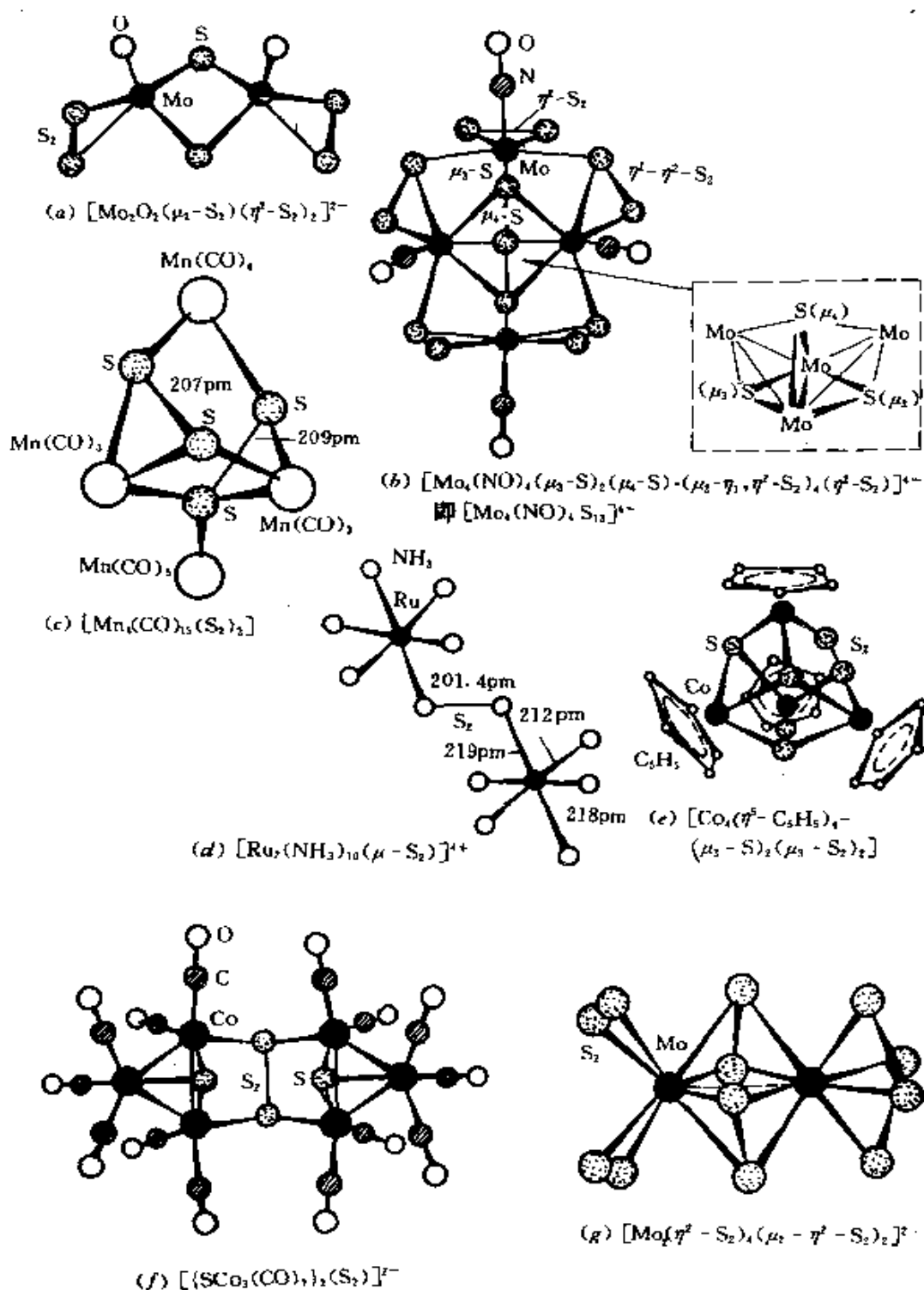
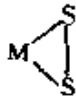
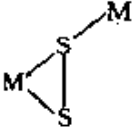


图 15.19 某些二硫配合物的结构

2个 S_2^{2-} 的配位情况并不相同,分别为表15.10中的Ic型和Id型;4个Mn原子分别地与3,3,4和5个羰基配体成键,而每一个Mn原子依

次再与3,3,2和1个S原子键合;从而,在每个Mn原子处形成了一个变形的八面体配位。似乎没有理由认为抗磁性的桥连双核阴离子 $[(\text{NC})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{SSCo}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{6-}$ 在形式上不是一个IIa型双硫 S_2^{2-} 配合物,但是,有证据表明与它表面相似的顺磁性双核铈阳离子(图15.19(d)),实际上是一种混合价态的超硫 S_2^{2-} 配合物³⁹: $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{SSRu}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ 。桥连双核钴阴离子在乙醇水溶液中于 -15°C 下将进行明显的空气氧化作用,但只有一个桥连S原子被氧化。结果形成一个以硫代亚硫酸根桥连的配合物 $[(\text{NC})_5\text{CoSSO}_2\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ ^{35a},以两个硫原子对两个钴原子进行配位^{35a}。

表 15.10 二硫金属配合物的类型

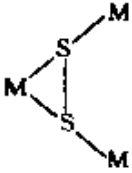
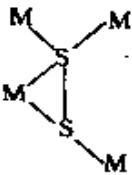
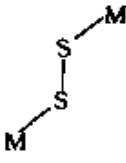
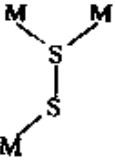
类 型	例	$d(\text{S}-\text{S})/\text{pm}$	结 构
Ia	 $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]^{2-}$	208(1)	图15.19(a) ³⁶
Ib	 $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4\text{S}_6]^{4+}$	204.8(7)	图15.19(b) ³⁷

^{35a} F.R.Fronczek,R.E.Marsh,and W.P.Schaefer,A new oxygen-sulfur anion: Preparation and structure of potassium μ -(thiosulfite-S,S')-decacyanodicobaltate (III), *J.Am.Chem.Soc.***104**,3382-5 (1982).

³⁶ W.Clegg,N.Mohan,A.Müller,A.Neuman,W.Rittner, and G.M.Sheldrick,Crystal and molecular structure of $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]$: a compound with two S_2^{2-} ligands,*Inorg.Chem.***19**,2066-9(1980).

³⁷ A.Müller,W.Eltzner,and N.Mohan, S_2^{2-} as a simultaneous end-on and side-on bonded ligand in the novel transition-metal complex $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4\text{S}_6]^{4+}$, *Angew.Chem.,Int.Edn.(Engl.)***18**,168-9(1979).

续表

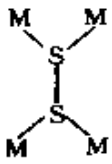

类 型	例	$d(\text{S—S})/\text{pm}$	结 构
	$[\text{Mn}_4(\text{CO})_{16}(\text{S}_2)_2]$	207	图15.19(c) ³⁸
	$[\text{Mn}_4(\text{CO})_{16}(\text{S}_2)_2]$	209	图15.19(c) ³⁸
	$[\text{Ru}_2(\text{NH}_3)_8\text{S}_2]^{4+}$	201.4(1)	图15.19(d) ³⁹
	$[\text{Co}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-S}_2)_2]$	201(3)	图15.19(e) ⁴⁰

³⁸ V.Küllmer, E.Röttinger, and H.Vahrenkamp, Preparation and crystal structure of $[\text{Mn}_4\text{S}_4(\text{CO})_{16}]$; oxidation at sulfur of $[\{(\text{CO})_4\text{Mn—S—SnMe}_3\}_2]^-$, *JCS Chem. Comm.* 1977, 782-3.

³⁹ R.C.Elder and M.Trkuła, Crystal structure of $[(\text{NH}_3)_8\text{RuSSRu}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A structural trans effect and evidence for a supersulfide S_2^- bridge, *Inorg. Chem.* **16**, 1048—51 (1977).

⁴⁰ V.A.Uchtman and L.F.Dahl, Preparation and structural characterization of $[\text{Co}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{S}_6]$. A new mode of transition-metal bonding for a disulfide group, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3756—63 (1969).

续表

类 型	例	$d(\text{S}-\text{S})/\text{pm}$	结 构
IIc		$[\{\text{SCo}_3(\text{CO})_7\}_2\text{S}_2]$	204.2(14) 图15.19(f) ⁴¹
III		$[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$	204.3(5) 图15.19(g) ⁴²

并非所有二硫配合物都是独立的分子或离子化合物,除了熟知的黄铁矿和白铁矿二硫化物(§ 15.2.1)外,还已知有几种 S_2^{2-} 的固体化合物。前面(图15.20(a))所述的氯-桥多聚物 NbS_2Cl_2 即为其例。此外,还有由Mo或 MoS_2 与 S_2Cl_2 在加热的条件下所形成的一系列不寻常的棕色或红色化合物。如⁴⁴: MoS_2Cl_2 、 MoS_2Cl_3 (图15.20(b))、 $\text{Mo}_2\text{S}_4\text{Cl}_5$ (图15.20(c))、 $\text{Mo}_2\text{S}_5\text{Cl}_3$ 和 $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ 。

具有螯合多硫配位体的配合物可由活泼的配位金属卤化物与多硫化物溶液作用,或由活泼的氢化配合物与元素硫反

⁴¹ D.L.Stevenson, V.R.Magnuson, and L.F.Dahl, Structure of a hexanuclear cobalt sulfur complex, $[\{\text{SCo}_3(\text{CO})_7\}_2\text{S}_2]$, containing a tetra metal-coordinated bridging disulfide group, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3727—32(1967).

⁴² A.Müller, W.-O.Nolte, and B.Krebs, $[(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2]^{2-}$, a novel complex containing only S_2^{2-} ligands and a Mo-Mo bond, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **17**, 279(1978); A.Müller, W.-O.Nolte, and B.Krebs, $[\text{NH}_4]_2[(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a novel sulfur-rich coordination compound with two nonequivalent complex anions having the same point group but different structures: crystal and molecular structures, *Inorg. Chem.* **19**, 2853—6(1980).

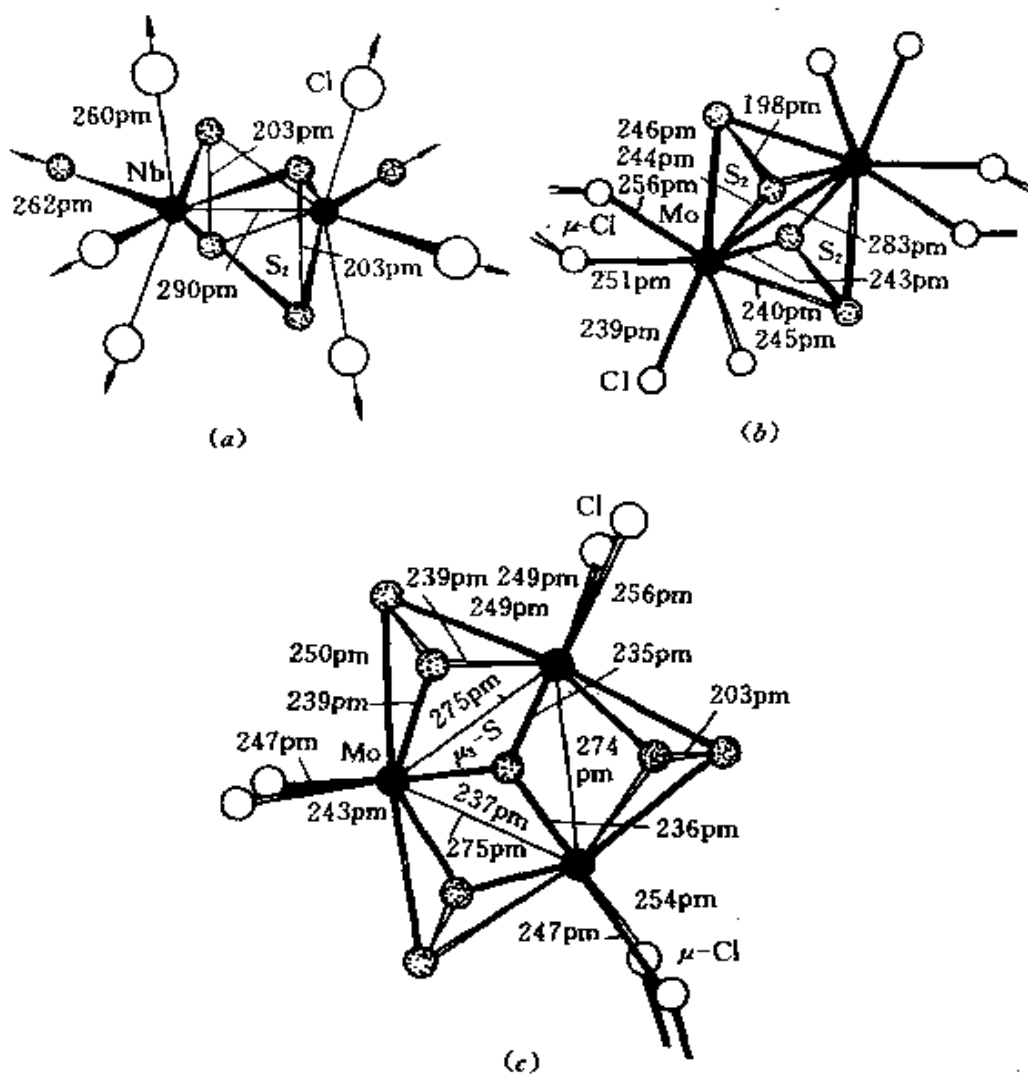
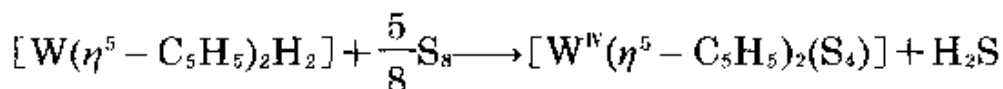
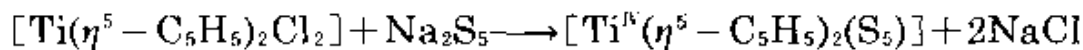
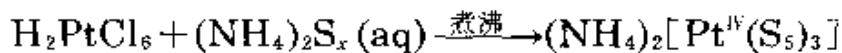


图 15.20 几种氯桥键聚合物的结构

(a) $\text{Nb}_2\text{S}_2\text{Cl}_4$, (b) $\text{Mo}_2\text{S}_2\text{Cl}_4$, (c) $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$

应, 如:



二价阴离子 $[\text{PtS}_{15}]^{2-}$ 呈红色, 于1903年首次制得, 但是直到1969年

才确定⁴⁵。它具有手性结构,含有三个由五个硫原子连成的螯合配位体,它们再与铂组成配合物(图15.21(a))。这是“纯无机的”(无碳)光学活性物质,这种例子是很少的⁴⁴[其他例子是S. Heřmánek和J. Plešek议定的主族元素的簇状化合物 $i-B_{10}H_{12}$ ⁴⁵、A. Werner制得的第一过渡系金属配合物阳离子 $[Co\{(\mu-OH)_2Co(NH_3)_4\}_3]^{6+}$ ⁴⁶以及F. G. Mann制得的第二过渡系金属阴离子顺- $[Rh\{\eta^2-(NH)_2SO_2\}_2(OH)_2]^{-}$ ⁴⁷。配合物 $[Ti(\eta^5-(C_5H_5)_2(S_5))]$ 的结构如图15.21(b)所示,它在前面讨论环多硫同素异形体的合成(§ 15.1.4)时已经提到。6原子环 TiS_5 的椅状结构在室温以上将进行椅状之间的转化,活化能约为 $69kJ\cdot mol^{-1}$ ⁴⁸。在 $[Pt(S_5)_3]^{2-}$ 中同样是环的转变却容易得多,根据对¹⁹⁵Pt的核磁共振研究得出其 $\Delta G^\ominus(0^\circ C)$ 为 $50.5 \pm 1.3kJ\cdot mol^{-1}$ 。^{48a}最近发现 S_5^{2-} 螯合配位体的另

⁴⁵ P. E. Jones and L. Katz, The crystal structure of ammonium tris(pentasulfido) platinum(IV) dihydrate, *Acta Cryst.* B25, 745-52(1969).

⁴⁴ R. D. Gillard and F. L. Wimmer, Inorganic optical activity, *JCS Chem. Comm.* 1978, 936-7.

⁴⁶ S. Heřmánek and J. Plešek, Resolution of iso-octadecaborane(22) into optical enantiomers, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 35, 2488-93(1970).

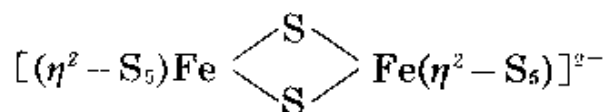
⁴⁷ A. Werner, Study of asymmetric cobalt atoms. Part 12. Optical activity of carbon-free compounds, *Ber.* 47, 3057-94(1914).

⁴⁸ F. G. Mann, The complex metallic salts of sulfamide: an optically active inorganic salt, *J. Chem. Soc.* 1933, 412-19.

⁴⁸ E. W. Abel, M. Booth, and K. G. Orrell, The inversion barrier of the TiS_5 ring in di(cyclopentadienyl)titanium pentasulfide, *J. Organometall. Chem.* 160, 75-79(1978).

^{48a} F. G. Riddell, R. D. Gillard, and F. L. Wimmer, Inorganic six-membered ring inversion. The inversion barrier in the tris(pentasulfane-1,5-diyl)platinate(IV) anion, *JCS Chem. Comm.* 1982,332-3.

一些例子,它们存在于深红棕色二价阴离子⁴⁹:



和有趣的黑色二价阴离子 $[Mo_2S_{10}]^{2-}$ 之中,后者含有四种不同的S

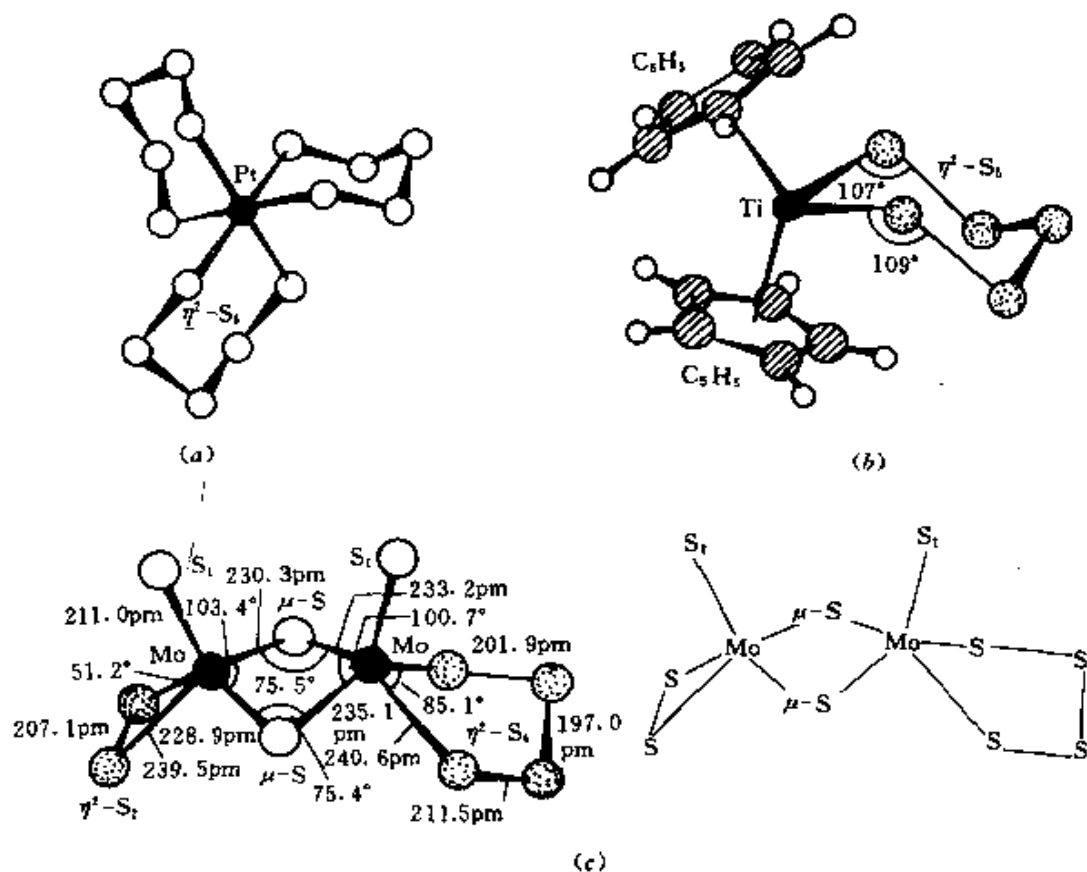


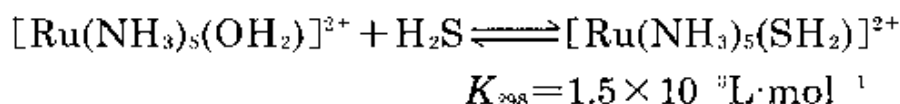
图 15.21 (a) $[Pt(\eta^2-S_5)_2]^{2-}$, Pt—S 236.5—242.8pm, S—S₁ 204.9pm, $\angle S-S-S$ 100.7—109.8°, $\angle Pt-S-S$ 104.9—111.7°; (b) $[Ti(\eta^5-C_5H_5)_2(\eta^2-S_5)]$, S—S 205—206pm, $\angle S-S-S$ 103—107°, 和 (c) $[Mo_2S_{10}]^{2-}$ 的结构和大小。这一配合物可认为是以 $[Mo_2(S_2^2-)_2(\mu-S^2)_2(\eta^2-S_2)_2(\eta^2-S_5)_2]^{2-}$ 式为基础的—种 Mo^{IV} 衍生物。注意: 在 Mo 原子上的 S 原子之间的夹角由 51.2° 经 85.1° 变至 100.7° 和 103.4°, M—S 之距离从 211pm 经 229pm, 235pm 至 241pm, S—S 距离由 197pm 至 211.5pm, 在 S_5^{2-} 基中为 207pm

⁴⁹ D. Coucouvanis, D. Swenson, P. Stremple, and N. C. Baenziger, Reactions of $[Fe(SPh)_4]^{2-}$ with organic trisulfides and implications concerning the biosynthesis of ferredoxins. Synthesis and structure of the $[PPh_4]_2[Fe_2S_{12}]$ complex, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3392—4(1979).

配位体和至少6种不同的原子环境(图15.21(c))⁵⁰。

硫作给体原子的其他配位体

H₂S是硫的最简单的化合物,就形成配合物的能力而言,它与同系物H₂O有显著的不同,H₂O的配合物非常之多,并且通常都很稳定(§ 14.2.2)。而H₂S却很少形成简单的加合物,因为它会迅速氧化成硫,或易脱去质子而成SH⁻或S²⁻。[AlBr₃(SH₂)]是一种早已认识的含H₂S的稳定化合物^{50a},其中Al是四面体配位。新近制成有少数几种含H₂S的过渡金属配合物,它们在室温下有一定的稳定性,如[Me(η⁵-C₅H₅)(CO)₂(SH₂)], [W(CO)₅(SH₂)]以及三角形配位的簇状配合物[Ru₃(CO)₉(SH₂)]和[Os₃(CO)₉(SH₂)]^{32,51}。H₂S在酸性溶液中可沉淀金属硫化物(参看定性分析系统分离)。但是,当有还原剂如Eu^{II}存在时,H₂S能从浅黄色的水合五氨合铈(II)离子中置换出H₂O:



若无Eu^{II}存在,上述浅黄色H₂S配合物将发生脱质子作用,而氧化成橙色铈(III)配合物[Ru(NH₃)₅(SH)]²⁺。另一些含有SH⁻配体的配合物有[Cr(OH₂)₅(SH)]²⁺、[W(η⁵-C₅H₅)(CO)₃(SH)]、[Ni(η⁵-C₅H₅)(P Bu₃)₂(SH)]、反式-[PtH(PEt₃)₂(SH)]、反式-[Pt(PEt₃)₂(SH)₂]^{32,52,53}。

⁵⁰ W. Clegg, G. Christou, C. D. Garner, and G. M. Sheldrick, [Mo₂S₁₀]²⁻; a complex with terminal sulfido, bridging sulfido, persulfido and tetrasulfido groups, *Inorg. Chem.* **20**, 1562-6(1981).

^{50a} A. Weiss, R. Plass, and Al. Weiss, The crystal structure and acidity of AlBr₃·SH₂, *Z. anorg. allgem. Chem.* **283**, 390-400(1956).

⁵¹ C. G. Kuehn and H. Taube, Ammine ruthenium complexes of hydrogen sulfide and related ligands, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 689-702(1976).

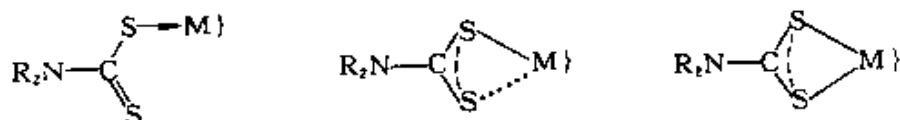
⁵² T. Ramasami and A. G. Sykes, Further characterization and aequation of the thiolopentaaquochromium(III) complex, CrSH²⁺, and its equilibrium with thiocyanate, *Inorg. Chem.* **15**, 1010-14(1976).

⁵³ I. M. Blacklaws, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, and H. E. Robertson, Hydrides of platinum(II) and platinum(IV) incorporating hydrogensulfide and hydrogenselenide ligands, *JCS Dalton* 753-8(1978).

SO、S₂O₂和SO₂等以硫作为给予体的配位体，在§ 15.2.5再作叙述。S—N配位体参看§ 15.2.7。硫代氰酸根(SCN⁻)是一种两可的二齿配体，对重金属而言，倾向于S—键配位而非N—键配位。它以桥连形式的配合物亦已发现(例子见§ 8.8)。

有机硫配位体已完全得到确证。如硫醚SMe₂、SEt₂、四氢噻吩等，以及螯合二硫醚如MeS(CH₂)₂SMe和大环配体如{-(CH₂)₂S}_n (n=3,4)等。硫脲(H₂N)₂C=S是有机硫配合物的又一个例子。至于影响配合物稳定性的因素前面已经评述(§ 6.7.1)。还须注意，当B₁₀H₁₁与硫醚在乙醚、四氢呋喃溶液中作用时，是硫作为配位体而非含氧物种，并生成稳定的蛛网状双加合物[B₁₀H₁₂(SR₂)₂](§ 6.4.6)。

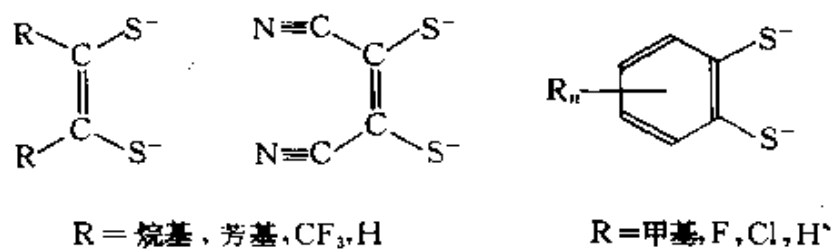
S作为给予体的另一大类配位体有二硫代氨基甲酸根R₂NCS₂²⁻和有关的阴离子YCS₂，例如二硫代羧酸根RCS₂、黄原酸根ROCS₂、硫代黄原酸根RSCS₂以及二硫代碳酸根OCS₂²⁻、三硫代碳酸根SCS₃、二硫代次磷酸根R₂PS₂(参阅§ 12.3.5中，“工业上磷的硫化物”)。二硫代氨基甲酸根，即可作单齿配体又可作双齿配体：



在螯合形式中，二硫代氨基甲酸根往往可以使中心金属原子稳定在形式上罕见的高氧化态，例如[Fe^{IV}(S₂CNR₂)₃]⁺和[Ni^{IV}(S₂CNR₂)₃]⁺。它们往往也可以稳定新型立体化学结构、不常见的混合氧化态(如Cu)、中间的自旋状态(如Fe^{III}, S=3/2)以及Fe^{III}所形成的各种各样的三种状态的螯合物，其中Fe^{III}的自旋变化于³T₁—⁶A₁之间^{53a}。

^{53a} R. L. Martin, Recent studies in the synthetic and structural chemistry of the transition metals, in D. Banerjee (ed.), *Coordination Chemistry*—20, (International Conf. Calcutta, 1979) pp. 255—65, Pergamon Press, Oxford, 1980.

二硫代氨基甲酸根及其同系物有2个潜在的给体S原子,它们连接在同一个C原子上,这类配合物有时称作1,1-二硫代配合物。假如2个S原子各与相邻的C原子相连,将得到同样众多的1,2-二硫代配合物。例如,螯合二硫代烯配位体有(用简便的定域价键和离子键描述):



最近20年,对这些配位体的配合物人们已作了很广泛的研究,这不仅因为它们提出了令人感兴趣的内在结构和键合问题,还由于它们在工业上有多种应用^{54,55},包括:高度特效分析试剂、色谱载体、有色玻璃偏振器、钕激光器的锁模添加剂、半导体、杀菌剂、杀虫剂、硫化加速剂、润滑剂中抗高温耗损的添加剂、聚合和氧化反应的催化剂,甚至还用作法庭检验指纹的显像剂等。

仅以二硫代烯为配体的配合物其结构可分为六种类型,它们的图形示于图15.22。其中,双二硫代配合物最常见的形式是对中心金属原子具有 D_{2h} 局部对称的平面结构(a),偶尔也会发现以5-配位的二聚物(b)。在钇、铂的配合物中,已发现有十分罕见的金属-金属键结合的5-配位。双二硫代乙烯配合物的二聚体 $[\{M(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2\}_2]$ (c),

⁵⁴ R.Eisenberg, Structural systematics of 1,1 and 1,2-dithiolato chelates, *Prog. Inorg. Chem.* **12**, 295—369(1970).

⁵⁵ R.P.Burns and C.A.McAuliffe, 1,2-Dithiolene complexes of transition metals, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **22**, 303—48(1979); R. P. Burns, F.P.McCullough, and C.A.McAuliffe, 1,1-Dithiolate complexes of the transition elements, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **23**, 211--80(1980). A review with 442 references.

M为Pd时, Pd—Pd键为279pm, M为Pt时, Pt—Pt键为275pm。三(二硫代乙烯)配合物可能有两种有限的几何结构: 三棱柱形(图15.22(d))和八面体形(图15.22(f))。这二种几何结构可以由一个 S_3 三角形面相对于另一个扭转 30° 后相互关联起来。其扭转的中间状态配合物亦已发现(图15.22(e))。可以初步归纳如下:“配体控制”的配合物采取不常见的三棱柱形(D_{3h} 局部对称), 它常为中性或高氧化态金属(例如 $M(S_2C_2R_2)_3$, $M=V, Cr, Mo, Re$)组成的配合物。当中心金属在立体化学中占有支配地位时, 则配合物倾向于形成常见的八面体(D_3)形, 一些还原后的阴离子配合物就是这样。例如, 三棱柱形的 $[V\{S_2C_2(CN)_2\}_3]$ 被还原成二价阴离子 $[V\{S_2C_2(CN)_2\}_3]^{2-}$ 以后, 结果变成畸形的中间态几何形, 而铁的同样配合物 $[Fe\{S_2C_2(CN)_2\}_3]^{2-}$ 则为螯合八面体 D_3 结构。也已发现 $[Mo\{S_2C_2(CN)_2\}_3]^{2-}$

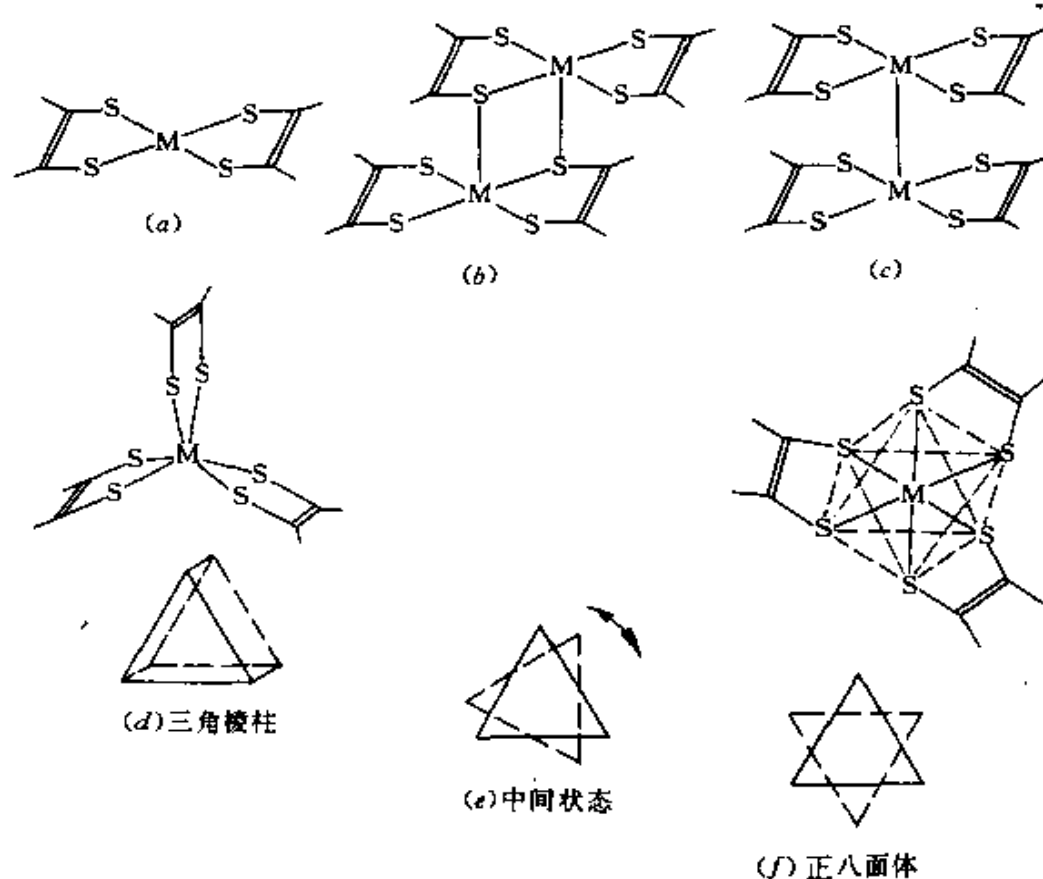


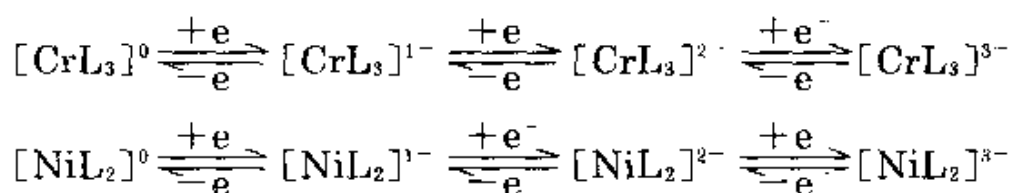
图 15.22 双-和三-二硫烯配合物的配位几何图形(见正文)

和W的类似配合物为中间状态的几何形。

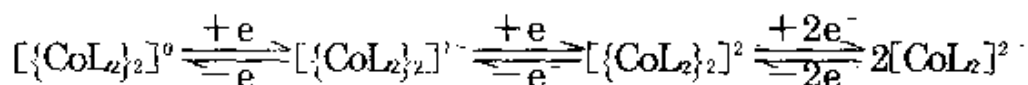
有关1,2-二硫烯配合物的键合细节已作过详细讨论,因为它们结构中的环可用交替的两种方式描述。例如:



在这两种局部式子中,金属的表观氧化态相差2(或在三重配合物中相差6)。基于此点,前面所讨论的配合物 $[V\{S_2C_2(CN)_2\}_3]$ 中究竟是用 V^{VI} 或 V^0 表示尚不清楚。看来似乎很像某种中间价态。但是这个例子强调当进行还原时,若配位体本身的电子构型也在发生变化,要明确指出氧化还原系统中金属原子的氧化数是很困难的。这种可逆的氧化-还原系列是许多1,2-二硫烯配合物的一种特征反应。例如,就 $L = \{S_2C_2(CN)_2\}$ 来说:



Pd、Pt和其他的同类物与此相似⁵⁶。当 $L = \{S_2C_2(CF_3)_2\}$ 时,其二聚物有同样反应:



⁵⁶ W. E. Geiger, T. E. Mines, and F. E. Senftleber, Vacuum electrochemical studies of Ni(I) products and intermediates produced in the reduction of nickel dithiolenes, *Inorg. Chem.* **14**, 2141—7 (1975); W. E. Geiger, C. S. Allen, T. E. Mines, and F. C. Senftleber, Paramagnetic M(I) complexes generated by the electrochemical reduction of M(II) nickel, palladium, and platinum 1,2-dithiolates, *Inorg. Chem.* **16**, 2003—8(1977).

现已得知存在一些混配配合物,其中金属被一个二硫烯配位,同时又为其他配体如(η^6 -C₆H₅)、CO、NO、R₃P等所配位。

15.2 硫的化合物

15.2.1 金属元素的硫化物^{56a,56b}

自然界有许多重要矿物以及金属元素的矿石是硫化物(见§ 15.1.2),这些矿石最重要的用途是自其中冶炼出金属。有一些金属硫化物在自然界虽然并不存在,但能应用多种方法来制取它们。在工业生产中常常应用到它们许多重要的物理或化学性质。此外,金属硫化物在水溶液中的溶解性关系是构成元素定性分析普遍采用的分类表的基础。下面在系统地综述金属硫化物的结构化学之前,首先对它们的各个方面作一概述。

金属硫化物通论

在空气中煅烧硫化物矿时,可能发生两类反应:

(a) 转变为金属氧化物(作为提取金属的第一步。例如,硫化铅的煅烧);

(b) 形成能溶于水的硫酸盐,可用于湿法冶金。

欲得上述某一结果,操作时的温度、氧气压力等条件取决于系统的热力学。至于煅烧时间则由气-固反应的动力学而定⁵⁷。根据Gibbs相律:

^{56a} F. Jellinek, Sulfides, Chap. 19 in G. Nickless(ed.), *Inorganic Sulfur Chemistry*, pp. 669—747, Elsevier, Amsterdam, 1968. A comprehensive review with 631 references.

^{56b} D. J. Vaughan and J. R. Craig, *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978, 493 pp. A comprehensive account of the structure bonding, and properties of mineral sulfides.

⁵⁷ C. B. Alcock, *Principles of Pyrometallurgy*, Chap. 2, pp. 15 ff., Academic Press, London, 1967.

$$F + P = C + 2$$

上式中, F 为自由度(压力、温度等), P 为平衡时的相数, C 为系统的组分数(由各种化学实体决定)。下面研究一个三组分系统(金属-硫-氧), 在所给温度和气相的总压下, 最多可以有三个凝聚相同时平衡。各固相在一定温度下的稳定范围可用稳定态图表示, 它是 SO_2 对 O_2 的平衡压力的 $\lg - \lg$ 图。二价金属的理想稳定态示于图15.23(a), 铜(在950K)和铅(在1175K)的真实稳定态图分别示于图15.23(b)和图15.23(c)。注意, 在理论上所有边界都应为直线, M/MS 之间和 MS/MSO_4 之间为垂线, 其斜率: M/MS 为1.0, MS/MO 为1.5, MO/MSO_4 为 -0.5^2 。

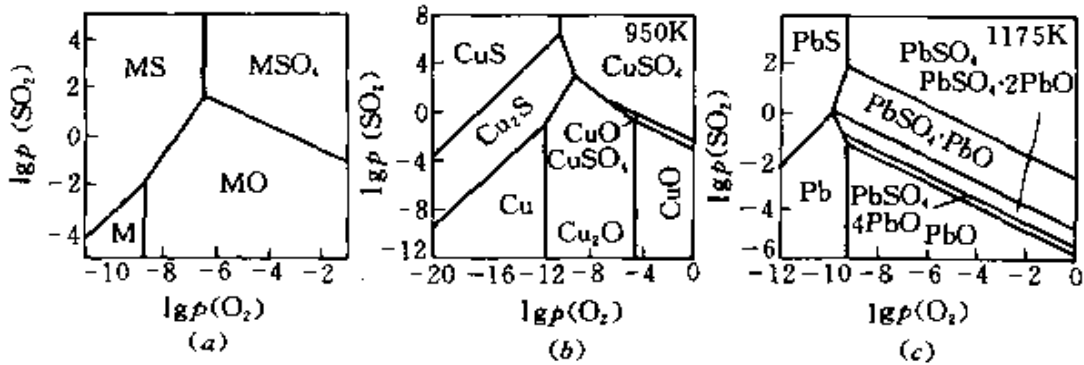


图 15.23 系统的稳定态图

(a) 金属(M)-硫-氧; (b) Cu-S-O; (c) Pb-S-O

有关冶金上提取各种金属时对上述法则的利用, 将在本书适当地方详述各种元素的化学时再作介绍。

① 这些简单关系很容易由所代表的平衡导出, 例如在恒温下:

M/MO 边界线: $\text{MO} = \text{M} + \frac{1}{2}\text{O}_2; K = p^{1/2}(\text{O}_2)$, 故 $\lg p(\text{O}_2) = 2\lg K = \text{常数}$ [即 $\lg p(\text{SO}_2)$ 无关]。

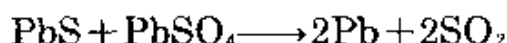
MS/MSO_4 边界线: $\text{MSO}_4 = \text{MS} + 2\text{O}_2(\text{g}); K = p^2(\text{O}_2)$, 故 $\lg p(\text{O}_2) = 1/2\lg K = \text{常数}$ 。

M/MS 边界线: $\text{MS} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{M} + \text{SO}_2(\text{g}); K = p(\text{SO}_2)/p(\text{O}_2)$, 故 $\lg p(\text{SO}_2) = \lg K + \lg p(\text{O}_2)$, 即斜率=1.0。

MS/MO 边界线: $\text{MS} + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{MO} + \text{SO}_2(\text{g}); K = p(\text{SO}_2)/p^{3/2}(\text{O}_2)$, 故 $\lg p(\text{SO}_2) = \lg K + \frac{3}{2}\lg p(\text{O}_2)$, 即斜率=1.5。

MO/MSO_4 边界线: $\text{MSO}_4 = \text{MO} + \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}); K = p(\text{SO}_2)p^{1/2}(\text{O}_2)$, 故 $\lg p(\text{SO}_2) = \lg K - \frac{1}{2}\lg p(\text{O}_2)$, 即斜率=-0.5。

如上所述,许多金属硫化物在煅烧时将生成氧化物或硫酸盐。但是有几种金属可由它们的硫化物直接氧化得到,这是由于这些金属氧化物的稳定性远远低于 SO_2 稳定性的缘故。例如Cu、Ag、Hg和铂系金属皆是。此外,提取金属铅时,可将方铅矿部分氧化成硫酸盐(苏格兰炉或Newnham法,见§ 10.2.2),其反应简单表示如下:



然而,正如图15.23(c)所示,由于存在几种稳定的碱式硫酸盐如 $\text{PbSO}_4 \cdot n\text{PbO}$ ($n=1, 2, 4$),使系统变得更加复杂。在较低的冶炼温度下,这些碱式盐能够与气态PbS发生反应⁹⁸,如:



金属硫化物的制备在实验室或工业上有多种方法。除非认真精制否则很少获得纯品,并且往往生成多种非化学计量的物相(见§ 15.2.1)。重要的制备方法有:

- (a) 由单质直接合成(例如: $\text{Fe} + \text{S} \longrightarrow \text{FeS}$);
- (b) 用碳还原硫酸盐(例如: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}$);
- (c) 从水溶液中析出硫化物沉淀。对于铂系金属以及Cu、Ag、Au;Cd、Hg;Ge、Sn、Pb;As、Sb、Bi、Se、Te等的硫化物的制取,须用经过酸化的 H_2S 水处理水溶液。对于Mn、Fe、Co、Ni、Zn、In、Tl则用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 碱性溶液处理。

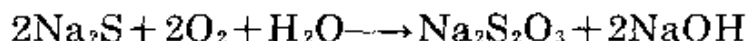
(d) 用 H_2S 饱和一种碱性的氢氧化物溶液首先制得MHS,继而再用当量的碱与之中和(例如 $\text{KOH}(aq) + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{KHS} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{KHS} + \text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$)。

最后一种方法对可溶性硫化物尤其适用,不过往往得到它们的水合物结晶,如 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等。至于酸式硫化物MHS,也可以将 H_2S 通入金属在液氨中的溶液制取。

金属硫化物在工业上的用途自18世纪化学工业出现的初期开

⁹⁸ See ref.57,Chap.10,pp.153—7.

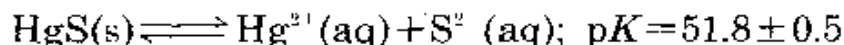
始, 至新近开发的Li/S和Na/S蓄电池系统(参看下面的专题资料), 覆盖了这一整个历史阶段。用C还原Na₂SO₄是路布兰(1791年)法制备Na₂CO₃的第一步(见§4.2.2), 此法现已废弃不用。而Na₂S(或NaHS)迄今仍有广泛用途, 如皮革工业在鞣皮之前的脱毛, 合成有机硫染料, 用作硝基化合物制备胺类的还原剂, 铜矿的浮选剂等等。Na₂S易被大气中的O₂所氧化而生成硫代硫酸盐:



在美国, 工业生产Na₂S的年产量已超过50 000吨。硫化钡(由BaSO₄和C作用制得)是钡化合物中产量最大的, 但是直接销售量并不大, 因为几乎所有Ba化合物的生产都是首先制得BaS, 然后将BaS再转化成其他所需要的化合物。

金属硫化物在水中溶解度的差异极大。正如预料, 碱金属和碱土金属的硫化物能完全溶于水, 但会发生水解致使溶液呈强碱性(M₂S + H₂O → MSH + MOH)。硫化物的溶解度不仅取决于温度, 还与pH和H₂S的分压有关。例如, 在改变酸度下, 能自Pb中分离出As, 自Zn分离出Pb, 自Ni分离出Zn, 自Mg分离出Mn等等。据报导, 在100g纯水中Na₂S的溶解度为18.06g, BaS为7.28g。某些碱性较弱的元素的硫化物(如Al₂S₃、Cr₂S₃)能完全水解, 当H₂S与这类金属的阳离子作用时, 析出氢氧化物沉淀, 这些硫化物(还有SiS₂等)与水能迅速反应而释出H₂S。

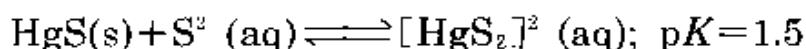
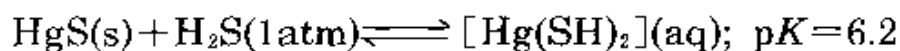
与IA和IIA族的可溶性硫化物相比, IB和IIB族重金属硫化物是已知溶解度最小的。它们溶度积的文献值往往并不一致, 此外还应注意对数据的理解。例如黑色HgS, 通常所用溶度积值[Hg²⁺][S²⁻]是10^{-51.8} mol²·L⁻²⁵⁹, 即:



但是并不说明汞在溶液中的浓度仅为10^{-25.9} mol·L(即每升溶液

⁵⁹ A. Ringbom, Solubilities of sulfides—a preliminary report to the Analytical Division of IUPAC July 1953.

中Hg原子数小于 10^{-2} 个),其原因在于汞同时还能形成配合物。例如在弱酸性溶液中有 $[\text{Hg}(\text{SH})_2]$ 生成;在碱性溶液中有 $[\text{HgS}_2]^{2-}$ 生成:



有时还伴随水解作用。

钠-硫电池

近20多年来,人们日益坚决地要在煤和碳氢化物燃料之外去寻找新的动力能源。一种有前途的能源是氢能(§ 3.2.1),另一种特别重要的可携带的第二代能源则是蓄电池。事实上,在1888年首次制得内燃机车的同时,已研制出了电车。约在一个世纪以前,从噪声、使用方便和安全等各方面考虑,当时电车的普及和销售都比汽油机车占优势。1899年,一辆电车取得了地面速度每小时105km的世界记录。本世纪初,电车在纽约、波士顿和柏林都居首位。美国的电车超过20 000辆,伦敦电动的小汽车和货车约有10 000辆。至今,英国仍普遍使用电车运送牛奶,每天超过50 000辆。这些电车仍采用传统的铅蓄电池(§ 10.2.2),但是它比较笨重,售价也较昂贵。

Na/S电池所贮存的能量为常用铅蓄电池的五倍(按相同质量计)。此外,还有运行时无声、无污染、价廉、安全、使用寿命长以及维修费非常低廉等优点。但是,时至今日与高速发展的汽油机车或柴油机车相比仍显不足,不仅连续运载的里程短,运转效能(最大速度和加速作用)也较低。最大缺点还在于电池充电所需要的时间太长(15—20小时),而汽车补充汽油平均只需1—2分钟。关于Na/S电池的研制工作,美国福特汽车公司的J. T. Kummer和N. Weber于1966年首先发表了有关报导,随后,其他几个国家也积极进行了研制。预计不久的将来,这种能源必将从牛奶运送车推广到城市的公共汽车和私人汽车。看来,混合能源(汽油/电池)的发展将显示出优势。

常用的电池是由一个液体电解质将两个固体电极隔开,而Na/S电池正相反,它是由固体电解质将两个液体电极隔开(参见下图):一个由钠-β氧化铝固体电解质(见§ 7.3.4)做成的中心管,将内室的熔融钠(熔点98°C)和外室的熔融硫(熔点119°C)隔开,并允许 Na^+ 离子通过。整个装置密封于不锈钢容器

内, 此容器又兼作硫电极的集流器。在电池内部, Na^+ 离子穿过固体电解质和硫反应从而传递电流。电池反应可以写成:

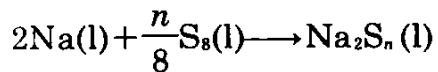


图 A β -氧化铝陶制电解质管
(摘自电化学协会研究中心, 公共运输用钠-硫电池)

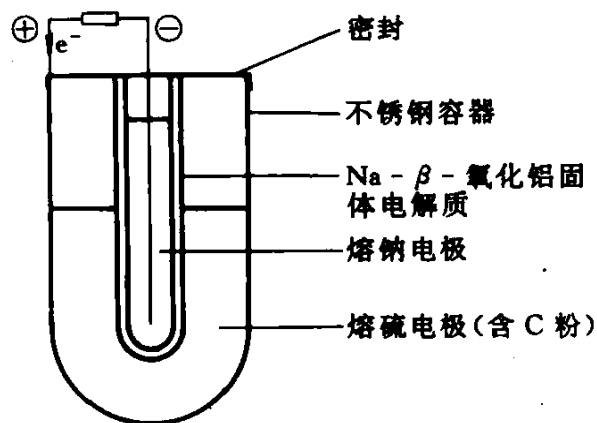


图 B 钠-硫电池示意图

中心管内室的熔融Na放出电子, 通过外电路将 S_8 还原成多硫离子 S_n^{2-} (§ 15.2.1). 350°C 下的断路电压为2.08V。由于硫是绝缘体, 故在外室填充多孔碳以保

证有效电导。当充电完全时,硫电极内局部地为硫所充填。完全放电后则全部容积充满硫化钠。再次充电时电极的极化作用正好相反,通电流迫使 Na^+ 离子重新回到中心室,并在此放电成为Na原子。

典型的 β -氧化铝电解质管长为380mm、外径28mm、壁厚1.5mm。机动车发动机常用蓄电池装有Na/S电池980个(20组,每组49个电池),断路电压100V,功率50kW·h以上。Na/S电池适宜的工作温度为300-350°C(保证多硫化钠呈熔融态, β -氧化铝固体电解质有合适的 Na^+ 离子导电率)。因此,电池必须绝热以减少热量耗费,使它在非运行时间中也能保持电极呈熔融态。Na/S电池系统的质量是相应铅酸电池的五分之一,使用寿命也较长(工作循环在1000次以上)。有关这些及其他电位电池和材料的资料请参阅: *Proceedings of an International Conference on Fast Ion Transport in Solids: Electrodes and Electrolytes*. P. Vashista, J. N. Mundy, and G. K. Shenoy (eds.), North Holland, New York, 1979, 744pp.

金属硫化物的结构化学

碱金属(Li, Na, K, Rb, Cs)的主要离子型硫化物 M_2S 为反萤石结构(§ 5.3.2),其中每一个S原子被8个M所包围而构成立方体,每个M又与S形成四面体。碱土金属(Mg, Ca, Sr, Ba)硫化物 MS 为6:6 NaCl型结构(§ 7.3.3),这种结构和那些碱性稍弱的一硫化物 MS ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Mn}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Th}, \text{U}, \text{Pu}$)相同。周期系中过渡元素后部的许多金属,其共价性明显增大,致使配位数减小或呈层状结构⁶⁰。例如, MS (Be, Zn, Cd, Hg)为4:4闪锌矿结构(§ 18.2.2),而 ZnS 、 CdS 、 MnS 则呈4:4纤锌矿结构(§ 18.2.2)。在这两种结构中,M和S都以四面体配位。 PtS 虽然也以4:4配位,但另有其特点,每一个Pt原子周围的4个S原子为平面正方形。因此,化学键的共价性较离子性更加突出。IIIB族的硫化

⁶⁰ N. N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects, and Nonstoichiometry*, Chap. 3, pp. 37-61; also pp. 153-55, Butterworths, London, 1968.

物 M_2S_3 (§ 7.3.5)为有缺陷的ZnS结构,系晶格位置上有空缺的典型。

一硫化物主要是砷化镍NiAs型的结构(参见图15.24(a))。在这种结构中,每个S原子为呈三角棱柱形的6个M原子所包围;同时,每个M又具有8重配位,它是由构成八面体形的6个S原子以及另两个M原子(它们和上述6个S原子中的4个共处于一平面上)共同包围着中心原子M。一种有意义的结构是M原子以封闭形的链状结构垂直于c轴(例如在FeS中为260pm)。这种结构可以认为是6:6 NaCl型和金属具有更高配位型的过渡态。第一过渡系金属的一硫化物MS(M=Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni)均为NiAs型结构,它们的硒、碲化合物也具有这种结构。

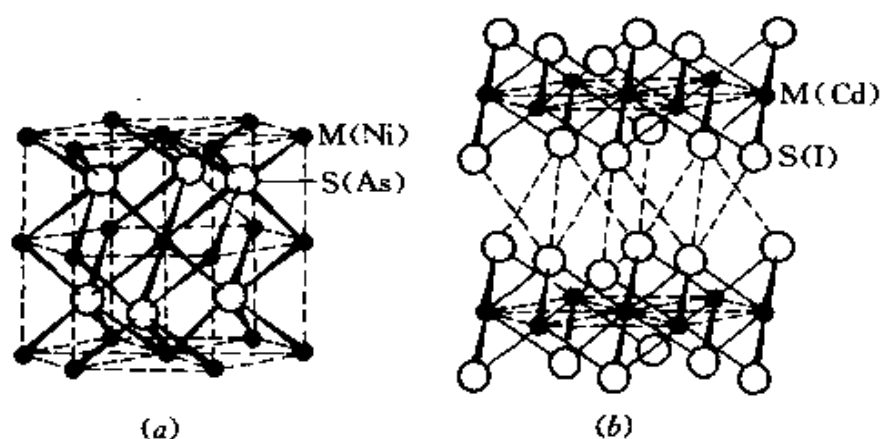


图 15.24 砷化镍结构与碘化镉结构的对比。(a) 砷化镍结构(许多一硫化物MS采取的结构)。(b) 碘化镉结构(某些二硫化物 MS_2 采取的结构),将MS中的M每隔一层除去一层,即可得到 MS_2 结构

NiAs的结构与具有六面体层状晶格的 CdI_2 结构(见图15.24(b))有着密切关系,将NiAs结构中每隔一层上的M移去使成为空位,即得化学计量为 MS_2 的结构。具有这种结构的有Ti、Zr、Hf、Ta、Pt和Sn等的二硫化物 MS_2 。与此相反, Tl_2S 为反-CdI构型。在MS结构中相间的位置上逐步地填充M原子,即可形成许多具有中间组成的相。例如表15.11所示的Cr/S系统。对某些元素

来说, 这种中间相的组成范围十分广泛, 其范围取决于系统的温度。例如在1 000°C时, 非化学计量的钛硫化合物系列有 $\text{TiS}_{0.97}$ — $\text{TiS}_{1.06}$ 、 $\text{TiS}_{1.204}$ — $\text{TiS}_{1.343}$ 、 $\text{TiS}_{1.377}$ — $\text{TiS}_{1.594}$ 、 $\text{TiS}_{1.810}$ — $\text{TiS}_{1.919}$ 等。许多二碲化物和二碲化物也具有 CdI_2 型结构, 它们中有些几乎具有连续变化的非化学计量组成。例如, 由 CoTe — CoTe_2 、 TaS_2 为 CdCl_2 型的一种相关的6:3层状结构, 关于 MoS_2 和 WS_2 的层状结构将在§ 23.3.5中叙述。

表 15.11 铬的硫化物 (见正文)

标准 分子式	Cr/S之比		间隔层上占有 位置的比例	空位 ^(a) 无序或有序
	计算值	观测值		
$\text{CrS}^{(b)}$	1.000	≈ 0.97	1:1	都不是
Cr_3S_4	0.875	0.88 - 0.77	1: $\frac{3}{4}$	无序
Cr_5S_6	0.833	0.85	1: $\frac{3}{4}$	有序
Cr_3S_4	0.750	0.79 - 0.76	1: $\frac{3}{4}$	有序
Cr_2S_3	0.667	0.69 - 0.67	1: $\frac{3}{5}$	有序
(CrS_2)	0.500	未观测到	1:0	

(a) 在间隔金属层上的空位;

(b) CrS 具有唯一的单环结构, 这种结构介于 NiAs 和 PtS 两种类型之间。

还有许多二硫化物具有不同于上述的结构特点, 它们是由M和分立的 S_2 单元以无限三维网络所组成。明显属于这种构型的有黄铁矿 FeS_2 (还有 $\text{M} = \text{Mo}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Cs}$ 等的硫化物)以及白铁矿(二硫化物中已知仅有 FeS_2)。黄铁矿可用变形 NaCl 型来描述, 其中棒状 S_2 单元($\text{S}-\text{S}$ 217pm)的中心处在Cl的位置上, 而且是定向的, 使它们向立方轴外倾斜。白铁矿的结构由金红石结构(TiO_2 , 图21.2)有所改变, 其中由公用边八面体组成的柱发生了旋转, 致使相邻柱状体的S原子对($\text{S}-\text{S}$ 221pm)彼此靠近。

许多金属硫化物具有重要的物理性质^{56a,61}, 这些性质的范围由绝缘体、经过半导体到金属导体, 甚至有的是超导体, 例如: NbS_2 (<6.2K)、 TaS (<2.1K)、 $\text{Rb}_{17}\text{S}_{15}$ (<5.8K)、 CuS (<1.62K) 和 CuS_2 (<1.56K) 等。此外, 它们还可具有抗磁性、顺磁性以及与温度无关的顺磁性、铁磁性、反铁磁性或铁氧体磁性等。

三元金属硫化物的结构更为复杂, 例如 BaZrS_3 (钙钛矿型, § 21.2.1)、 ZnAl_2S_4 (尖晶石型, § 7.3.4) 和 NaCrS_2 (NaCl超结构) 等。但是, 对这些结构并没有提出新的理论。同样, 硫代盐类具有如下特征: 有限阴离子 (如 $\text{Tl}_3[\text{VS}_4]$)、顶点共用链 (如 Ba_2MnS_3)、共用边链 (如 KFeS_2)、双链 (如 BaZnS_3)、双层 (如 KCu_4S_3) 或三维结构 (如 $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$)⁶² 等。

多硫化物阴离子

在黄铁矿和白铁矿的结构中都含有 S_2^{2-} 单元, 但是原子间的距离不同, 其他性质与单纯离子也有本质上的差别。许多高级多硫化物 S_n^{2-} 各具特性, 特别是那些正电性较大的元素如 Na、K、Ba 等。它们的多硫化物在室温下呈黄色, 加热则转为黑红色, 它们可认为属于多硫烷的盐类 (§ 15.2.2)。典型例子有 M_2S_n (Na, $n=2-5$; K, $n=2-6$; Cs, $n=6$), BaS_2 、 BaS_3 、 BaS_4 等。多硫化物与一硫化物不相似, 它们是低熔点固体。已发表的有关熔点的数据各不相同, 下面是一些具有代表性的数值 (单位: °C):

Na_2S	Na_2S_2	Na_2S_4	Na_2S_5	K_2S_3	K_2S_4	K_2S_5	K_2S_6	BaS_3
1180	484	294	255	292	~145	211	196	554

⁶¹ F.Hulliger, Crystal chemistry of chalcogenides and pnictides of the transition elements, *Struct. Bonding* (Berlin) 4, 83—229 (1968). A comprehensive review with 532 references, 65 structural diagrams, and a 34-page appendix tabulating the known phases and their physical properties.

⁶² A.F.Wells *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., Chap. 17, pp. 605—35, Oxford University Press, 1975.

多硫化物的结构见图15.25⁶³⁻⁶⁷。S₂²⁻离子呈曲折状(C_{2v})，与SCl₂是等电子体 (§ 15.2.3)。S₃²⁻离子的结构呈二重对称性，它具有基本上为四面体形的键角和79.8°的二面角 (§ 15.1.4)。S₅²⁻离子的结构也大致具有二重对称性(相对于中心S原子)，其结构呈扭曲状，但并不带支链，其键角接近于四面体形的键角；它的末端S—S距离与内部S—S距离有比较小但仍是显著的差别。S₅²⁻离子中S—S的距离呈交替变化，键角在106.4°—110.0°之间，平均值为108.8°。有几种文献对图15.25中离子的制备作了详细说明。这些化合物可由有关元素按化学计量置于封闭管内，直接进行反应而制得，或由MSH和S在乙醇中进行反应来制取⁶⁸。有趣的是尽管在K₂S₃、BaS₃等化合物中确有S₃²⁻离子存在，但是根据拉曼光谱对熔融“Na₂S₃”的研究说明其中S₃²⁻离子已歧化为S₂²⁻和S₄²⁻⁶⁹。

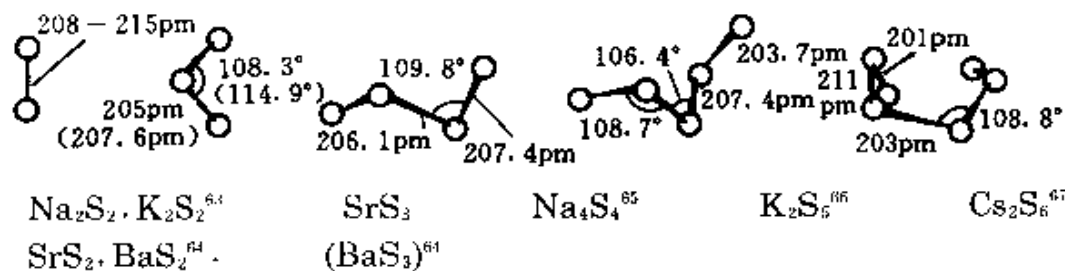


图 15.25 M₂S_n和BaS_n分子中多硫阴离子S_n²⁻的结构

⁶³ H. Foppl, E. Busmann, and F. K. Frorath, The crystal structures of α -Na₂S₂ and K₂S₂, β -Na₂S₂ and Na₂Se₂, *Z. anorg. allgem. Chem.* **314**, 12—30 (1962). An early somewhat imprecise structure determination.

⁶⁴ H. G. von Schnering and N. - K. Goh, The structure of the polysulfides BaS₃, SrS₃, BaS₂, and SrS₂, *Naturwissenschaften* **61**, 272 (1974).

⁶⁵ R. Tegman, The crystal structure of sodium tetrasulfide, *Acta Cryst.* **B29**, 1463—9 (1973).

⁶⁶ B. Kelly and P. Woodward, Crystal structure of dipotassium pentasulfide, *JCS Dalton*, 1976, 1314—16.

⁶⁷ S. C. Abrahams and E. Grison, The crystal structure of caesium hexasulfide, *Acta Cryst.* **6**, 206—13 (1953).

⁶⁸ G. Weddiden, H. Kleinschmager, and S. Hoppe, Synthesis of sodium polysulfides, *J. Chem. Res. (S)*, 1978, 96; (*M*), 1978, 1101—12.

⁶⁹ G. J. Janz *et al.*, Raman studies of sulfur-containing anions in inorganic polysulfides, *Inorg. Chem.* **15**, 1751—4, 1755—9, 1759—63 (1976).

15.2.2 硫的氢化物(硫烷)

硫化氢是在热力学上唯一稳定的硫烷,它作为火山爆发或细菌作用的产物广泛存在于自然界中。事实上,它也是单质硫的主要来源(§ 15.1.2)。H₂S早为世人所知,早在17世纪,对它的经典化学就已进行了广泛的研究⁷⁰。H₂S是具有恶臭的剧毒气体,这种性质为所有化学工作者熟知。当空气中H₂S的含量达到0.02ppm时,就能察觉到它的气味。但是这种气体能麻痹感觉器官,所以凭气味来判断它的浓度是不安全而危险的。当H₂S达到5ppm时,使人感到烦躁,达10ppm会引起头疼和恶心,100ppm就会立即休克而至死亡。可见,它和HCN一样同是有毒的危险品。

在实验室里,用稀HCl和Fe在Kipp气体发生器中作用,即可制得H₂S。纯H₂S可由CaS、BaS或Al₂S₃水解制取。最纯的H₂S则由两种元素在600°C的温度下直接合成。它的物理性质列于表15.12⁷¹。将H₂S的性质和水进行比较(§ 14.1.3)即能看出H₂S并无明显的氢键存在。关于它和H₂Se、H₂Te以及H₂Po的比较参见(§ 16.2.2)。

表 15.12 H₂S的分子大小和物理性质

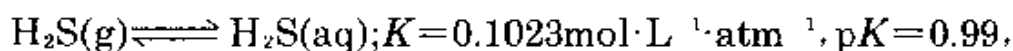
S—H距离/pm	133.6(g)	ΔH_f^\ominus /kJ·mol ⁻¹	20.1(g)
H—S—H键角	92.1°(g)	密度(s)/g·cm ⁻³	1.12(-85.6°C)
熔点/°C	-85.6	密度(l)/g·cm ⁻³	0.993(-85.6°C)
沸点/°C	-60.3	粘度/cP	0.547(-82°C)
临界温度/°C	100.4	相对介电常数 ϵ_r	8.99(-78°C)
临界压力/atm	84	电导率/ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	3.7×10^{-11} (-78°C)

H₂S在酸性或碱性水溶液中均易溶解。在纯水中的溶解度为

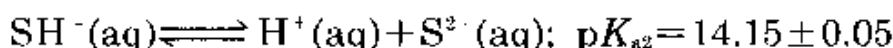
⁷⁰ J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 10, Hydrogen sulfide, and The polysulfides of hydrogen, pp. 114-61, Longmans, London, 1930.

⁷¹ F. Feher, Liquid hydrogen sulfide, Chap. 4 in, J. J. Lagowski (ed.), *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Vol. 3, pp. 219-40, Academic Press, New York, 1970.

4.65(0°C), 2.61(20°C); 或表示为在大气压力和25°C下, 饱和H₂S溶液的浓度为1mol·dm⁻³, 即:



H₂S水溶液是一种弱酸(见 § 3.4.1), 20°C时⁷²:



该溶液的化学性质在 § 15.2.1 已经叙及。在低温下可析出水合结晶 H₂S·5 $\frac{3}{4}$ H₂O。H₂S在酸性溶液中为中等强度的还原剂。例如, 将此溶液置于空气中会缓慢地沉淀出硫。H₂S在空气中燃烧发出浅蓝色火焰, 并生成H₂O和SO₂(若空气不足则生成H₂O和S)。有关H₂S的加合物参见 § 15.1.6。

在强酸性的非水溶液(如HF/SbF₃)中, H₂S是作为碱(质子接受者)。现已从这种溶液中分离出[SH₃]⁺[SbF₆]⁻⁷³。这种化合物(首先得知的是SH₃⁺)对石英有腐蚀作用, 在室温下需贮存在聚四氟乙烯或聚三氟乙烯的容器中。由振动光谱证实它为棱锥形C_{3v}结构, 预计它是PH₃(§ 12.3.2)的一个等电子物种。

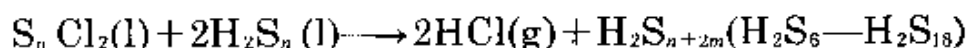
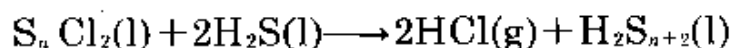
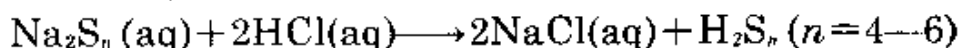
聚硫烷H₂S_n (n=2—8)已经制得并分离出了纯品, 若干较高级的同系物也已制得, 它们是具有不同n值的混合物。1950年, 经F. Feher及其同事的细致工作, 使人们获得许多聚硫烷化合物的现代知识。聚硫烷都是由n个S原子所组成但不带支链, 所以S元素具有耦合倾向(见 § 15.1.3)。聚硫烷为活性液体, 密度d、粘度η、沸点都随链长的增加而升高。H₂S₂是H₂O₂的同系物, 无色。其他聚硫烷呈黄色, 颜色随链长的增加而加深。

聚硫烷过去是由熔融Na₂S·9H₂O粗品和不等量的硫互相作用而制得, 将所得多硫化物溶液于-10°C下注入过量的稀盐酸中, 所

⁷² M. Widmer and G. Schwarzenbach, The acidity of the hydrogen-sulfide ion HS⁻, *Helv. Chim. Acta* **47**, 266—71 (1964).

⁷³ K. O. Christe, Novel onium salts. Synthesis and characterization of SH₃⁺ SbF₆⁻, *Inorg. Chem.* **14**, 2230—3 (1975).

生成的黄色油状粗品是一种混合物, 主要成分是 H_2S_n ($n=4-7$)。目前, 聚硫烷也可应用其他反应容易地制得, 例如:



所得产品再用减压蒸馏提纯。它们的物理性质列于表15.13。聚硫烷易被氧化并能发生歧化分解, 这样的物质在热力学上都是不稳定的:

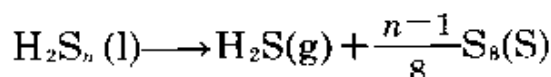
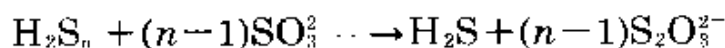


表 15.13 聚硫烷的物理性质⁷⁴

化合物	$d_{20^\circ\text{C}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$P_{20^\circ\text{C}}/\text{mmHg}$	沸点/ $^\circ\text{C}$ (外推法)
H_2S_2	1.334	87.7	70
H_2S_3	1.491	1.4	170
H_2S_4	1.582	0.035	240
H_2S_5	1.644	0.0012	285
H_2S_6	1.688	—	—
H_2S_7	1.721	—	—
H_2S_8	1.747	—	—

碱对聚硫烷的歧化反应有催化作用, 甚至玻璃容器表面溶解下来的微量物质也能促使硫沉淀出来。它们还能被亚硫酸盐或 CN^- 离子所降解:



前一反应在特殊情况下可作为定量分析的简便方法, 测定 H_2S (沉淀为 CdS)并用碘量法测定所生成的硫代硫酸盐。

⁷⁴ M. Schmidt and W. Siebert, Sulfanes, Section 2.1 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Chap. 23, pp. 826—42, Pergamon Press, Oxford, 1973.

15.2.3 硫的卤化物

硫的氟化物

已知几种硫的氟化物无论其稳定性、反应性、甚至某种程度在化学计量上都和硫的其他卤化物完全不同,所以应把它们分开讨论。氟和硫能形成多种独特而不同等级的共价分子化合物,这些分子中S的氧化数有1,2,3,4,5和6,它的配合物,若把 SF_6 包括在内,其配位数为1—6。因而在结构和理论两方面都提供了丰富的研究领域。无机化合物简单分子中,有的是以结构的异构现象为特征的罕见例子(FSSF 和 SSF_2),也有是属于单体—二聚体的偶对(SF_2 和 F_3SSF)。在讨论制备和化学反应之前,先对其结构和物理性质作一概述。

结构和物理性质。图15.26归纳了硫的氟化物的分子结构、点群对称性和尺寸大小⁷⁵。 S_2F_2 与 H_2O_2 、 H_2S_2 、 O_2F_2 、 S_2X_2 相似,将它们的键长、键角及二面角进行比较是有益的。 SSF_2 (硫代亚硫酸二氟)异构体是以3—配位 S^{IV} 和1—配位 S^{II} 为特征的,这种物质并不

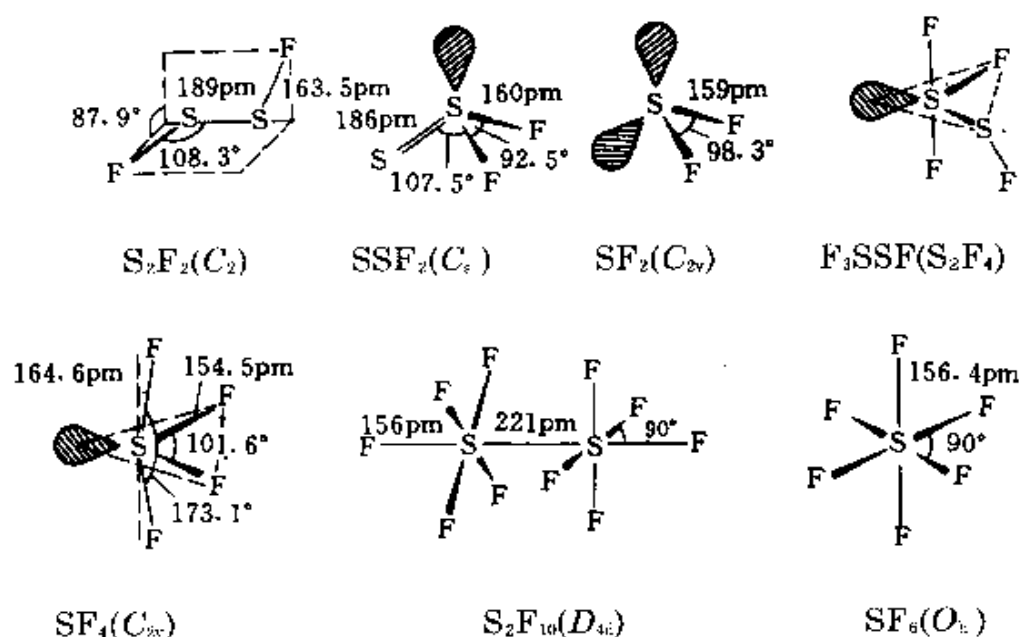


图 15.26 硫的氟化物的分子结构

⁷⁵ F. Seel, Lower sulfur fluorides, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **16**, 297—333 (1974).

稳定,所形成的双键S—S距离和单键异构体十分一致。 SF_2 是短暂的物种,气相中为弯曲构型,在SF键中可插入第二个SF₂,它是较易进行二聚作用的唯一物质。从某种意义来看, F_3SSF 的分子结构是 S_2F_2 和 SF_4 的中间体,在三角双锥上平展的F原子被一个SF基所取代。在 -100°C 作 ^{19}F 核磁共振试验显示4个F的共振有区别,这一事实表明轴向的两个F原子不是等效的,暗示它们围绕S—S键发生了有限的旋转。

SF_4 的分子结构颇具特殊意义,它是三角双锥体形,有一个赤道位置被孤对电子占有,这样使赤道平面上的键角F—S—F由 120° 减小到 101.6° ,并将轴向原子 $\text{F}_{\text{轴向}}$ 侧向赤道平面原子 $\text{F}_{\text{赤平}}$,致使三角双锥变形。S— $\text{F}_{\text{轴向}}$ 距离(长)与S— $\text{F}_{\text{赤平}}$ 距离(短)也存在显著差别。此外,在低温下 SF_4 的 ^{19}F 核磁共振谱精确地显示出 C_{2v} 结构特征,因为所观察到的1:2:1三重峰中的双倍线只能是由该对称点群中有2个等价的F原子所形成(^{19}F 与 ^1H 相似,其核自旋为 $1/2$)⁷⁶。若孤对电子在轴向上(C_{3v})将导致一个双重峰和一个四重峰累积相对强度为3:1,若是其他可能的对称性(T_d 、 C_{4v} 、 D_{4h} 、 D_{2d} 、 D_{2h}),则由于4个F原子等价,应给出尖锐的单峰。在高于 -98°C , SF_4 的30MHz的 ^{19}F 核磁共振峰逐渐展宽,于 -47°C 时合并成单个宽的共振峰;温度更高时,它又逐渐变窄而成为狭窄的单峰。这是由于分子的不断变动性,允许分子内部轴向F原子和赤道F原子进行互换的结果。

SF_4 的结构能用许多的键合理论加以合理解释。在S周围有10个价电子,应用价键理论和电子对互斥模型均可得到所观察到的 SF_4 结构。但是,S原子上的3d轨道有相当高的能量,不大可能完全参与按 sp^3d 杂化轨道成键。事实上,根据近来的计算表

⁷⁶ F.A.Cotton,J.W.George,and J.S.Waugh,Nuclear resonance spectrum and structure of SF_4 ,*J.Chem.Phys.***28**,944—95(1958);E.Muette rties and W.D.Phillips,Structure and exchange processes in some inorganic fluorides by nuclear magnetic resonance,*J.Am.Chem.Soc.* **81**,1084—8(1959).

明⁷⁷, 仅有12% d 轨道参与成键, 而不是按 $sp_x p_y + p_z d_z$ 的形式有50%的 d 轨道参与成键。因此, 比较好的描述是按电荷转移图形或按 $sp_x p_y + p_z$ 杂化轨道进行键合, 在S原子 p_z 轨道与轴向2个F原子间含有一个3-中心4-电子键(参看 § 18.3.2XeF₂)。

这里对SF₆的正八面体结构和相关的S₂F₁₀结构(图15.26)需稍加说明。应注意在S₂F₁₀中的两组赤道F原子是交错(D_{4h})排列的, 并HS-S是显著的长键, 这两方面的特征估计反映了F原子之间的内部斥力。S确实以六价形成SF₆, 这一点也是很有意思的。尽管S—F和S—H键的强度相似, SF₆却非常稳定(见下)。与之相反, SH₄和SH₆则并不存在。这一事实大概反映了F元素具有高的电负性(§ 23.1), 由此促使产生了极性或3-中心4-电子键, 这一点与上述SF₄正好一样。再有, H₂的键能比F₂为高, 它促进了SH₄和SH₆离解成H₂S + nH₂⁷⁸。在论述S原子3d轨道在键合中的应用时, 应考虑中心原子上的净正电荷将收缩其d轨道, 从而在能量和空间两方面促进了它们和氟轨道的重叠。

稳定性较高的硫氟化物的物理性质列于表15.14, 它们都是无色气体, 在室温下为紫色液体。SF₆于-63.8°C(1atm)升华, 仅在加压下于-50.8°C可熔融。它的高耐热性和化学稳定性都值得注意(见下), 而且在低于室温下能沸腾的物质中, SF₆的密度较高(为空气的5.107倍)。

表 15.14 硫的氟化物的物理性质

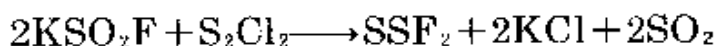
	FSSF	S=SF ₂	SF ₄	SF ₆	S ₂ F ₁₀
熔点/°C	133	-164.6	-121	-50.5	-52.7
沸点/°C	+15	-10.6	38	-63.8(升华)	+30
密度(t)/g·cm ⁻³	---	---	1.919(-73°C)	1.88(-50°C)	2.08(0°C)

合成和化学反应。二氟化二硫S₂F₂可由硫和AgF在经过严格干燥的容器中进行氟化(125°C下)而制得。最好在低压下控制为气

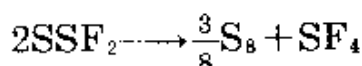
⁷⁷ P.J.Hay, Generalized valence bond studies of the electronic structure of SF₂, SF₄, and SF₆, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1003-12(1977).

⁷⁸ G.M.Schwenzer and H.F.Schaeffer, The hypervalent molecules sulfurane (SH₄) and persulfurane(SH₆), *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1393-7(1975).

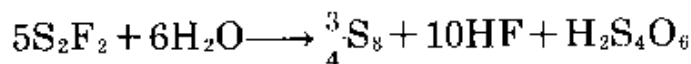
相状态,此物当有碱金属氟化物存在时易迅速聚合成硫代亚硫酸(二)氟 SSF_2 。 SSF_2 就能由 S_2F_2 异构化制得,或在 SO_2 中的 KF 对 S_2Cl_2 进行氟化:



SSF_2 可加热到 250°C 而不分解,但它在热力学上并不稳定,会发生歧化;当有 BF_3 或 HF 这类酸催化剂存在下,立即转变成 SF_4 :



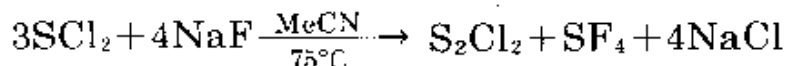
S_2F_2 和 SSF_2 都能迅速为纯水所水解,生成 S_8 、 HF 和连多硫酸 $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ($n=4-6$)。例如:



用碱水解时主要生成硫代硫酸盐。 SSF_2 燃烧时有淡蓝色火焰,生成 SO_2 、 SOF_2 和 SO_2F_2 。

二氟化硫 SF_2 虽在化学计量上和稳定的 H_2S 和 SCL_2 (见§15.2.3)相似,但出人意料却是一种短暂的物种。最好的制法是由活性 KF (由 KSO_2F 获得)或 HgF_2 在 150°C 下对气态 SCL_2 进行氟化,所得产物经缓慢精馏,使其从 FSSF 、 SSF_2 以及 SF_4 等其他硫的氟化物中分离出来。氯氟化物 ClSSF 和 ClSSF_3 也已制得。这种化合物只能在绝对无水或极低的温度下,以其稀薄气体贮存在固体氟容器中,否则极易二聚生成 F_3SSF 。

四氟化硫 SF_4 虽然当作一种选择性氟化剂是非常活泼(有价值的),但比低级氟化物要稳定得多。当冷却的硫膜与 F_2 作用时, SF_4 随同 SF_6 同时形成。 SF_4 最好的制法是在温热的乙腈溶液中由 NaF 对 SCL_2 进行氟化:



SF_4 既是电子对的接受者,又是电子对的给予者(两性路易斯酸碱),这种作用颇为罕见。它和吡啶能生成稳定的1:1加合物 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NSF}_4$,这种化合物可能具有一种假八面体(四方棱锥)的几何

构型。同样, CsF (125°C) 和 Me_4NF (-20°C) 能与之生成 CsSF_5 和 $[\text{NMe}_4]^+[\text{SF}_5]^-$ (图15.27(a))。相比之下, SF_4 能和许多路易斯酸形成1:1加合物, 起供给电子的作用, 它们的稳定性按以下顺序递减: $\text{SbF}_4 > \text{AsF}_5 > \text{IrF}_5 > \text{BF}_3 > \text{PF}_5 > \text{AsF}_3$ 。根据 § 6.7.1 所述, 在 SF_4 分子中, 孤对电子的给予者并非S而是氟离子。事实上, 由红外光谱数据所得 $\text{SF}_4 \cdot \text{BF}_3$ 的组成主要是 $[\text{SF}_3]^+[\text{BF}_4]^-$ 。

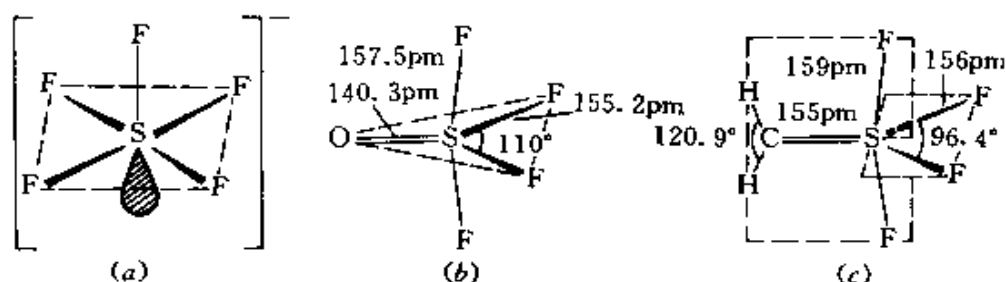


图 15.27 三种物质结构的比较, 其中硫有12个价电子

- (a) 在 CsSF_5 分子中的 SF_5^- 离子, 由振动光谱导出⁷⁶;
- (b) OSF_4 , 由气相电子衍射导出⁷⁷(注意, 将其和图15.26中的 SF_4 相比, $\text{F}_{ax}\text{SF}_{ax}$ 角较大, $\text{S}-\text{F}_{eq}$ 距离较短, $\text{F}_{eq}\text{SF}_{eq}$ 角为 $178.6^\circ \pm 0.8^\circ$);
- (c) H_2CSF_4 在 -160°C 的 X-射线晶体结构⁷⁸, $\text{F}_{ax}\text{SF}_{ax}$ 角比在 SF_4 和 OSF_4 中的为小。例如 $\text{F}_{eq}\text{SF}_{eq}$ 为 170.4° ; 亚甲基与轴向 SF_2 基是共平面的, 因为 $\text{C}=\text{S}$ 的 π 键是按 p_x-d_x 重叠成键, 所以它们共平面是预料之中。和 SF_4 不同, H_2CSF_4 分子不具有不断变动性。

SF_4 遇潮气迅速分解, 并立即水解生成 HF 和 SO_2 。尽管如此, 在无机和有机化合物中, 它仍是具有高度选择性的强氧化剂, 用途颇为广泛。尤为突出的是它能将酮基和醛基 $\text{C}=\text{O}$ 转化成 $=\text{CF}_2$,

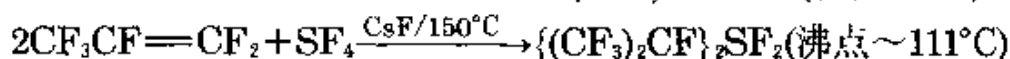
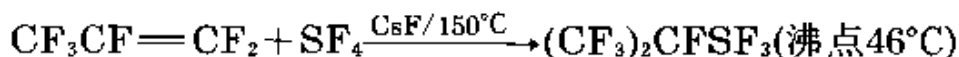
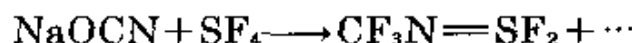
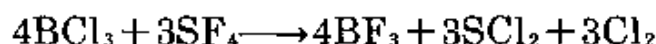
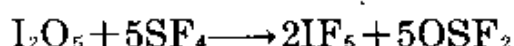
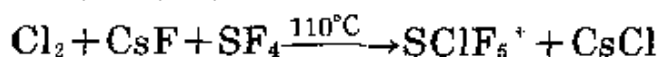
⁷⁶ K.O.Christe, E.C.Curtis, C.J.Schack, and D.Pilipovich, Vibrational spectra and force constants of the square-pyramidal anions SF_5^- , SeF_5^- , and TeF_5^- , *Inorg.Chem.* **11**, 1679—82 (1972).

⁷⁷ G.Gundersen and K.Hedberg, Molecular structure of thionyltetrafluoride, SOF_4 , *J.Chem.Phys.* **51**, 2500—7 (1969).

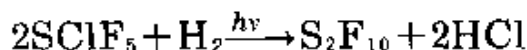
⁷⁸ H.Bock, J.E.Boggs, G.Kleemann, D.Lentz, H.Oberhammer, E.M.Peters, K.Sepelt, A.Simon, and B.Solouki, Structure and reactions of methylenesulfur tetrafluoride, *Angew.Chem.Int.Edn.(Engl.)* **18**, 944—5 (1979).

将羧基—COOH转化成一CF₃。同样,还能将≡P=O基平稳地转化成≡PF₂,将=P(O)OH基转化成=PF₃。它还能参予多种氧化加成反应,得到S^{VI}衍生物。最简单的例子是用F₂或ClF(在380°C下)对SF₄直接氧化,分别得到SF₆和SClF₅。此外,SF₄与N₂F₄(hν)和F₅SOOF₅也能发生类似反应,分别得到SF₅NF₂和顺式—SF₄(CSF₅)₂;和F₅SOF(见§15.2.1)反应得到F₅SOSF₅。当用O₂对SF₄直接进行氧化时将得到OSF₄,但需用NO₂作催化剂,否则反应缓慢。OSF₄和SF₄相似,为三角双锥体形结构,不过在赤道平面上的孤对电子为氧原子所取代(见图15.27(b))。近年来用LiBuⁿ在-110°C的低温下处理SF₃CH₂Br制得的亚甲基化合物H₂C=SF₄(图15.27(c))⁸⁹也具有类似结构,它比等电子体P或S的内盐稳定,也比碳烯配合物稳定,能在低压和650°C的高温下以气相稳定存在。

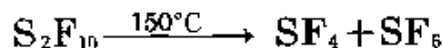
SF₄的另一一些反应如下:



十氟化二硫S₂F₁₀是对硫直接进行氧化而制取SF₆时的副产品,但须经过长时间分离才能得到。比较简便的制法是由SClF₅(制备见上)的光化学还原:



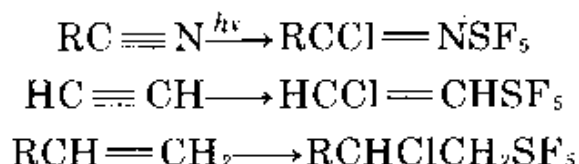
就反应性而言,它居于SF₄和惰性很强的SF₆之间。它不为水所水解,甚至不为稀酸或稀碱所水解,这一点和SF₄不同,它为剧毒品也不同于SF₆。S₂F₁₀在150°C时迅速发生歧化分解,这一性质可能涉及SF₅自由基机理(注意,S—S键是较长且弱的键):



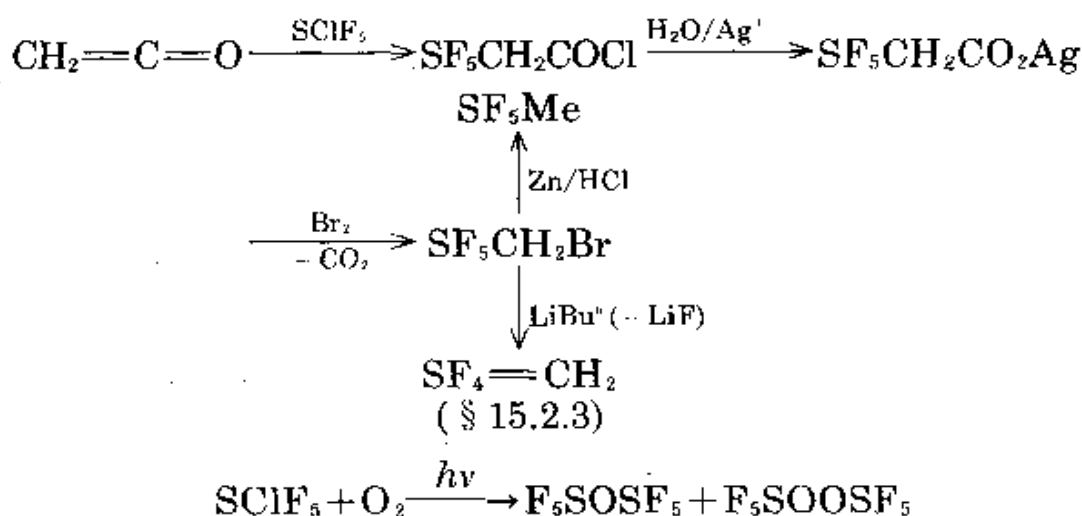
S_2F_{10} 和 Cl_2 、 Br_2 能迅速反应而生成 $SClF_5$ 和 $SBrF_5$ 。在丙酮溶液中能氧化KI(和 I_2)而析出碘(注意, SF_4 能将丙酮转化成 Me_2CF_2)。 S_2F_{10} 与 SO_2 反应, 生成 F_5SSO_2F ; 与 NH_3 反应, 生成 $N \equiv SF_3$ 。

六氟化硫 SF_6 可由硫在氟气氛中燃烧制得。它的稳定性和化学惰性与众不同, 它是无色、无臭、无味、无毒的气体, 无反应性和可燃性, 也无溶解性。正由于它突出的稳定性和优良的绝缘性, 广泛用作高压发电机和开关装置中的绝缘气体。在2—3bar压力下, 两极相距50mm时, 它能经受住1.0—1.4MV的电压而无击穿现象。在10bar压力下, 400V及更高的地下高能输电系统也有应用。 SF_6 加热至500°C也不分解, 它与多数金属以及P、As等即使加热也无反应。此外, SF_6 和高压水蒸气也不反应, 估计是由于动力学原因, 因为发生气相反应 $SF_6 + 3H_2O \longrightarrow SO_3 + 6HF$ 时, 将释出 $460\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta G^\ominus \sim 200\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)的能量。在相同情况下, SF_6 却能和 H_2S 反应而生成硫和HF。在500°C下, 它和热HCl以及熔融KOH均无作用。 SF_6 和沸腾的金属钠作用并生成 Na_2S 和NaF。事实上, 当有联苯(将其溶解在1, 2-二甲氧基乙烷中)存在时, 此反应在室温甚至低于室温下即被诱发而迅速进行。 SF_6 可被Na/液 NH_3 所还原, 而用 $LiAlH_4/Et_2O$ 还原则较缓慢。 SF_6 和 Al_2Cl_6 在200°C时生成 AlF_3 、 Cl_2 和氯化硫。最近由实验^{80a}指出, SF_6 在高温、高压下仍有较强的反应性。例如, 在500°C和300bar压力下, 能将 PF_3 定量地氧化成 PF_5 。

SF_6 的衍生物则有较强的反应性, 其中 S_2F_{10} 和 $SClF_5$ 前面已有论述, 后者用于进一步合成反应的有:

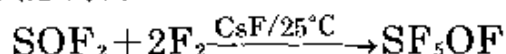


^{80a} A.P.Hagen and D.L.Terrell, High-pressure reactions of small covalent molecules. 12. Interaction of PF_3 and SF_6 . *Inorg.Chem.* **20**, 1325—6(1981).



SClF₅ 和其他亲核试剂如 OH⁻ 能迅速作用, 对酸则是惰性的。SF₅OH 和 SF₅OOH 这两种化合物现已得知。

SF₅OF 呈黄色, 性质极活泼。它是已知的几种次氟石之一, 由下面的催化反应即能制得:



若不用 CsF, 生成物则为 SOF₄ (§ 15.2.3), 有 CsF 存在时, 将异构化成二级次氟石 SF₃OF。SF₅ 的衍生物通常是性质活泼、易挥发的液体或气体。例如:

化合物	F ₅ SCl	F ₅ SBr	(F ₅ S) ₂ O	(F ₅ SO) ₂	F ₅ SNF ₂ ^(a)	(F ₅ S) ₂	F ₅ SOF
熔点/°C	-64	-79	-118	-95.4		-52.7	-86
沸点/°C	21	+3.1	+31	+49.4	-18	+30.0	-35.1

(a) 关于 F₅SNClF, F₅SNHF 和 F₄S=NF 参考文献^{80c}。

其中, (F₅SO—)₂ 是颇为有趣的一种物质, 它是用氟对硫进行氟化以制备 SF₆ 和 S₂F₁₀ 时, 因气相氟中, 混有痕量的氧分子而偶然制得的副产物。少量的沸点略高于 S₂F₁₀, 分子量高出其 32 个单位的一种物

^{80c} D.D.DesMarteau, H.H.Eysel, H.Oberhammer, and H.Günther, Novel sulfur-nitrogen-fluorine compounds, Synthesis and properties of SF₅NCIF, SF₅NHF, and FN=SF₄, and the molecular structure and vibrational analysis of FN=SF₄, *Inorg.Chem.* **21**, 1607—16 (1982).

质也已经分离了出来。(如何证明这不是 S_2F_{10} , 其结构倾向于 F_5SOOSF_5 而不是 $F_4S(OF)-SF_4(OF)$ 或 $F_4S(OF)-OSF_5$ 可能存在的八种同分异构体之一?)⁶¹

另一些活泼性较高的氧化氟硫化合物已经制得。这类物质有爆炸倾向, 故有危险性。有关它们的化学性并未提出新的理论。下面是这类化合物的一些例子:

亚硫酸(二)氟:	$OSF_2, OSFCl, OSFBr, OSF(OM)$
硫酰氟:	$O_2SF_2, FSO_2-O-SO_2F, FSO_2-O-SO_2-OSO_2F, FSO_2-OO-SO_2F, FSO_2-OO-SF_5$
其他过氧配化合物 ⁶² :	$SF_5OOC(O)F, SF_5OSF_4OOSF_5, SF_5OSF_4OOSF_4OSF_5, CF_3OSF_4OOSF_5, CF_3OSF_4OOSF_4OCF_3, (CF_3SO_2)_2O_2, HOSO_2OOCF_3, CF_3OOSO_2OCF_3$
氟磺酸 ⁶³ :	$FSO_2(OH), FSO_3$

此外, 研究最多的为氟磺酸, 由 SO_3 和 HF 直接反应制得。它的重要性在于用作溶剂体系, 并且它和 SbF_5 、 SO_3 的混合物是已知酸中最强的酸(超酸, § 13.3.3)。无水 HSO_3F 为无色、浓稠但易流动的液体, 在潮湿空气中发烟。熔点为 $-89.0^\circ C$, 沸点为 $162.7^\circ C$, $d_{25^\circ C}$ 为 $1.726 g \cdot cm^{-3}$, $\eta_{25^\circ C}$ 为 $1.56 cP$, $\kappa_{25^\circ C}$ 为 $1.085 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ 。

硫的氯化物、溴化物和碘化物

硫直接和 Cl_2 反应即被氯化, 获得这类产物的方法似乎简单, 然而其反应机理颇为复杂。1774年, C.W.Scheele首先着手研究,

⁶¹ R.B.Harvey and S.H.Bauer. An electron-diffraction study of disulfur decafluoridedioxide *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 859-64 (1954).

⁶² R.A.De Marco and J.M.Shreeve, Fluorinated peroxides, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **16**, 109-76 (1974).

⁶³ A.W.Jache, Fluorosulfuric acid, its salts, and derivatives, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **16**, 177-200 (1974).

此后由于其重要的经济价值(见下)以及内在的物理化学方面的兴趣,人们曾继续进行广泛的研究。熔融硫经直接氯化后,再进行分馏就得到二氯化二硫(S_2Cl_2),它是一种有毒并有恶臭的金黄色液体,熔点 $-76^\circ C$,沸点 $138^\circ C$, $d_{(20^\circ C)}$ $1.677g \cdot cm^{-3}$ 。正如所料,它的分子为 C_2 结构(与 S_2F_2 、 H_2O_2 类似), $S-S$ 195pm, $S-Cl$ 206pm, $Cl-S-S$ 键角 107.7° ,二面角 85.2° ⁸⁴。在催化剂如 $FeCl_3$ 存在下将 S_2Cl_2 进一步氯化,即得二氯化硫 SCl_2 ,它是樱桃红色液体,易挥发,熔点 $-122^\circ C$,沸点 $59^\circ C$, $d_{(20^\circ C)}$ $1.621g \cdot cm^{-3}$ 。 SCl_2 与 S_2Cl_2 相似,有毒并有恶臭;但它更不稳定。在 SCl_2 的纯品中存在分解平衡 $2SCl_2 \rightleftharpoons S_2Cl_2 + Cl_2$;若含有少量 PCl_5 (0.01%),则它成为稳定的。可在大气压力下用蒸馏法提纯⁸⁵。正如所料,二氯化硫分子是非线性的(C_{2v}), $S-Cl$ 为201pm, $Cl-S-Cl$ 键角为 103° 。

S_2Cl_2 和 SCl_2 都容易和 H_2O 发生反应而得到各种生成物,如 H_2S 、 SO_2 、 H_2SO_3 、 H_2SO_4 以及聚磺酸 $H_2S_xO_6$ 等。将 SCl_2 氧化即得亚硫酸氯($OSCl_2$)和氯化硫酸(O_2SCl_2)(见§15.2.4),它和 F_2 反应将生成 SF_4 和 SF_6 (§15.2.3)。若用 NaF 进行氟化,往往伴随有不成比例的反应:



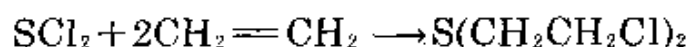
如前面§15.2.3所述,由 KF/SO_2 对 S_2Cl_2 进行氟化时,有异构化作用同时发生,并生成 SSF_2 。 S_2Cl_2 和 S_2Cl 都能与原子 N (§11.2.4)作用,第一步得到 $NSCl$, $NSCl$ 再与 S_2Cl_2 作用得离子型杂环化合物 $S_3N_2Cl^+Cl^-$ (§15.2.7)。与其相反,当 S_2Cl_2 和 NH_4Cl 在 $160^\circ C$ 下作

⁸⁴ C.J.Marsden,R.D.Brown,and P.D.Godfrey,Microwave spectrum and molecular structure of disulfur dichloride, S_2Cl_2 ,*JCS Chem. Comm.*1979,399-401.

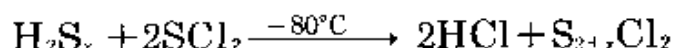
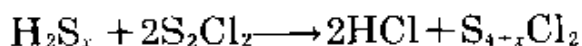
⁸⁵ R.J.Rossen and F.R.Whitt,Development of a large-scale distillation process for purifying crude sulfur dichloride.1.Laboratory scale investigations,*J.Appl.Chem.*10,229-37(1960);see also the following paper (pp.237-46)for large-scale distillation unit.

用(或在沸腾的 CCl_4 中与 $\text{NH}_3 + \text{Cl}_2$ 作用)则生成 S_4N_4 (§ 15.2.7)。

S_2Cl_2 和 SCl_2 都是重要的化工产品。 S_2Cl_2 主要用在气相下对某些橡胶的硫化作用,也是制备一氯或二氯代乙醇的氯化剂,在萃取冶金上用于某些矿物的开发作业。生产规模的大小通常用50吨槽车运输量来衡量,小量生产可用内装300kg或60kg液体的桶进行运输。 S_2Cl_2 的同系物 SCl_2 的稳定性则较差,可用于烯烃的双键加成。例如,对乙烯进行硫代氯化,会生成臭名昭著的糜烂性毒气,即芥子气:



SCl_2 和 S_2Cl_2 可视为二氯硫烷 S_nCl_2 系列中的前两个化合物。由于Cl的电负性较低(与F相比),键能也较低(与S—F相比),因此,实现S的自然链接倾向有较大优势,还能制得二氯硫烷系列物。在这些化合物中硫链(或环)上的S—S键会发生断裂,并因形成S—Cl末端键,从而得到稳定的 $-\text{S}_n-$ 低聚物。 $n = 1 - 8$ 的前8个化合物已分离出纯品。高达 $\text{S}_{100}\text{Cl}_2$ 的混合物也许已得知^①。F. Fehér用多硫烷为原料(§ 15.2.2)^{②③}已制得某些特殊化合物,如:



二氯硫烷为黄色或橙黄色液体,有刺激性臭味。它们的热稳定性差,易水解。 S_3Cl_2 于 31°C (10^{-4}mmHg)沸腾, 20°C 时密度

① 已知这类化合物有关的几个系列,其中的Cl被 $-\text{CF}_3$ 或 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 这些拟卤素所取代,例如 $\text{S}_n(\text{CF}_3)_2$ ($n = 1 - 4$), $\text{CF}_3\text{S}_n\text{C}_2\text{F}_5$ ($n = 2 - 4$)和 $\text{S}_n(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ($n = 2 - 4$)等。制备时可由 CF_3I 和S蒸气混合在辉光放电下进行反应,随后进行分馏并用气液色谱分离。其他工艺还有:用 CS_2 和 IF_5 在 $60 - 200^\circ\text{C}$ 下作用; CF_3I 和硫酸在 310°C 下作用; SCCl_2 或相应的化合物在 $150 - 250^\circ\text{C}$ 同 NaF 或 KF 进行氟化等等(实例参看T. Yasumura and R. J. Lagow, *Inorg. Chem.* 17, 3108-3110(1978).)

②③ F. Fehér, Dichloropolysulfanes and dibromopolysulfanes, pp. 370-9 in G. Brauer (ed.), *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2nd edn., Vol. I, Academic Press, New York, 1963.

为 $1.744\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。从下表可见较高同系物有较高的密度:

S_nCl_2 中的 n 值	1	2	3	4	5	6	7	8
密度(20°C)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.621	1.677	1.744	1.777	1.802	1.822	1.84	1.85

S_nCl_2 系列中较高级的氯化物极不稳定,这一点与较高级的氟化物有所不同,并且对其特性的描述极少。 SF_4 、 S_2F_{10} 和 SF_6 的氯的同系物尚无资料记载,已知的有 SClF_5 (§ 15.2.3)。在 -78°C 下用液 Cl_2 氯化 SCl_2 ,得到一种灰白色粉末, -30°C 以上即分解。据成分分析为 SCl_4 ,通常写成 $\text{SCl}_3^+\text{Cl}^-$,但对结构缺少可靠的研究工作。 SCl_4 和路易斯酸反应能生成稳定的加合物,这种现象与它上述的离子式表示是一致的。例如, SCl_4 和 AlCl_3 作用将生成 $\text{SCl}_4\cdot\text{AlCl}_3$ 白色固体,经紫外光谱对这种固体和熔融体(熔点 12.5°C)测定结果,说明这种物质为 $[\text{SCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$ 。已知有 $[\text{SCl}_3]^+[\text{ICl}_4]^-$ 存在(§ 15.2.4)⁸⁷。如所预料,它是等电子体,阳离子为棱锥体结构,其中, $\text{S}-\text{Cl}$ (平均) 198.5pm , $\text{Cl}-\text{S}-\text{Cl}$ 键角 101.3° (与之相比, PCl_5 : $\text{P}-\text{Cl}$ 204.3pm , $\text{Cl}-\text{P}-\text{Cl}$ 键角 100.1°)。

硫的溴化物除了特性的描述很少外,它们的可靠数据也不多。 SBr_2 在室温下也许并不存在,然而据说若将 $\text{S}_2\text{Cl}_2/\text{SCl}_2$: $\text{Br}:\text{Ar}$ 按 $1:1:150$ 的比例混合,然后通过 80W 微波放电管,此时即有 SBr_2 作为基体分离法的一种产物,于 9K 温度下凝结在 CsI 窗上⁸⁸。二溴硫烷 S_nBr_2 ($n=2-8$)可由无水 HBr 和相应的氯化物互相作用

⁸⁶ G. Mamantov, R. Marassi, F. W. Poulson, S. E. Springer, J. P. Wiaix, R. Huglen, and N. R. Smyth $[\text{SCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$: improved synthesis and characterization, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **41**, 260-1(1979).

⁸⁷ A. J. Edwards, Crystal structure of trichlorosulfonium(IV) tetrachloroiodate(III), *JCS Dalton* 1978, 1723-5.

⁸⁸ M. Feuerhan and G. Vahl, Infrared spectra of matrix isolated sulfur dibromide and sulfur diiodide, *Inorg. Nuclear Chem. Lett.* **16**, 5-8(1980).

制得^{88a}。其中对 S_2Br_2 的性质描述最多,它为石榴红色油状液体,由硫和溴两种单质在 $100^\circ C$ 下直接合成。 S_2Br_2 和 S_2Cl_2 同·构型(S—S198pm, S—Br224pm, Br—S—S角 105° , 二面角 $84^\circ \pm 11^\circ$), 熔点 $-46^\circ C$, 沸点(0.18mmHg) $54^\circ C$, $d_{(20^\circ C)}$ $2.629 g \cdot cm^{-3}$ 。 S_2Br_2 在室温下也有离解成单质的倾向。有趣的是它和 $S_n Cl_2$ 系列物(见上)正好相反,较高级的同系物其密度反而下降:

$S_n Br_2$ 中的n值	2	3	4	5	6	7	8
密度($20^\circ C$)/ $g \cdot cm^{-3}$	2.629	2.52	2.47	2.41	2.36	2.33	2.30

硫的碘化物作为研究课题颇能引人入胜。迄今硫和碘的二元化合物并未得到证实。然而,在1980年的一份报告中⁸⁸提到了 SI_2 ,它由 SCl_2 和 I_2 在基体分离法实验中获得。 S_2I_2 为红棕色固体,已由 HI/N_2 和 $0.1 mol \cdot L^{-1} S_2Cl_2$ 的戊烷溶液在 $-90^\circ C$ 进行反应制得(也可由 S_8 , I_2 和 Cl_2 合成)⁸⁹。由 S_2I_2 的振动光谱测得它以 C_2 对称结构为主。人们曾试图用单质直接合成硫的碘化物,但未获成功,可能由于S—I键较弱的缘故。一般说来,仅有一个实验值是无效的,但是可用外推法从相应值导出其他S—X的键能。由此得到S—I的键能约为 $170 kJ \cdot mol^{-1}$:

键	S—F	S—Cl	S—Br	S—I	S—S	I—I
键能/ $kJ \cdot mol^{-1}$	327	271	218	(~170)	225	160

数据说明: 由 $\frac{1}{8} S_8 + I_2$ 形成 SI_2 , 和由 $\frac{1}{4} S_8 + I_2$ 形成 S_2I_2 都是吸热反应,所吸热量约为 $35 kJ \cdot mol^{-1}$ 。由此可见要顺利地合成这些化合物,必须在动力学方面采取措施予以控制,避免再分解成游离单质。

首次确知仅含有一个S—I键的物质是阳离子 $[S_7I]^+$,这一点出人意料并令人难以理解。1976年在黑红色化合物 $[S_7I]^+[SbF_6]^-$

⁸⁹ V. G. Vahl and R. Minkwitz, Infrared spectroscopic investigation of solid disulfur diiodide, *Inorg. Nuclear Chem. Lett.* **13**, 213—15(1977)and references therein.

中发现了它的存在。此化合物系碘和硫在 SbF_5 的溶液中进行合成⁹⁰。阳离子 $[\text{S}_7\text{I}]^+$ 的结构示于图15.28(a), 它是有一个特殊的 S_7 环, 环中 $\text{S}-\text{S}$ 之间的距离在交替地变化, 并在环上悬挂着一个碘原子。环的结构和 S_7 、 S_8 和 S_8O (图15.30)相同。随后, 1980年在 $[\text{S}_7\text{I}]^+[\text{S}_4]^{2-}[\text{AsF}_6]^-$ 这一化合物中发现了同样的阳离子⁹¹, 并有碘桥物质 $[(\text{S}_7\text{I})_2\text{I}]^{3+}$ (图15.28(b))的类似特征。此阴离子系 S_8 、 I_2 和 SbF_5

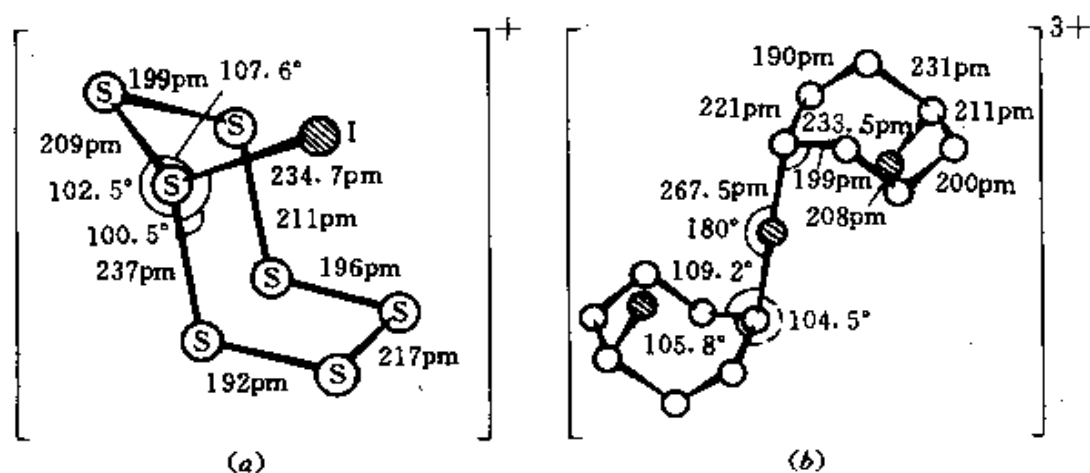
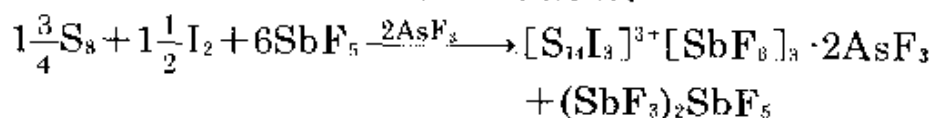


图 15.28 (a) 在 $[\text{S}_7\text{I}]^+[\text{SbF}_6]^-$ 中的碘环七硫阳离子的结构。 S_7 环中的 $\text{S}-\text{S}-\text{S}$ 角为 $102.5^\circ-108.4^\circ$ (平均值 105.6°)。(b) 中心对称阳离子 $[(\text{S}_7\text{I})_2\text{I}]^{3+}$ 结构。与在 $[\text{S}_7\text{I}]^+$ 中的大小相似。同时标出了直线桥 $\text{S}-\text{I}-\text{S}$ 基中的 $\text{S}-\text{I}$ 键长

⁹⁰ J. Passmore, P. Taylor, T. K. Whidden, and P. White, Preparation and X-ray structure of iodocycloheptasulfur hexafluoroantimonate(V) $[\text{S}_7\text{I}]^+[\text{SbF}_6]^-$, *JCS Chem. Comm.* 1976, 689. J. Passmore, G. Sutherland, P. Taylor, T. K. Whidden, and P. S. White, Preparations and X-ray crystal structures of iodo-cyclo-hepta-sulfur hexafluoroantimonate(V) and hexafluoroarsenate(V). $\text{S}-\text{ISbF}_6$ and $\text{S}-\text{IAsF}_6$, *Inorg. Chem.* **20**, 3839-45(1981). The cation is also one of the products formed when an excess of S reacts with $[\text{I}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$ or $[\text{I}_3]^+[\text{As}_2\text{F}_{11}]^-$ or AsF_5/I_2 , or when $[\text{S}_{16}]^{2+}[\text{SbF}_6]_2^-$ is iodinated with an excess of iodine.

⁹¹ J. Passmore, G. Sutherland, and P. S. White, Preparation and crystal structures of $[\text{S}_7\text{I}]^+[\text{S}_4]^{2-}[\text{AsF}_6]^-$ and $[\text{S}_4]^{2-}[\text{AsF}_6]_2 \cdot 0.6\text{SO}_2$; a convenient synthesis of hexafluoroarsenate salts of chalcogen homoatomic cations, *JCS Chem. Comm.* 330-1(1980). (See also *Inorg. Chem.* **21**, 2717-23(1982).)

在AsF₃存在下按化学计量进行反应而形成⁹²:



值得注意,在线性S—I—S桥中有着很长的S—I_v键(267.5pm),它已用1/2的S—I键级加以解释。在[S₂I₄]²⁺阳离子中出现很弱的S…I的相互作用,实际上,可以认为此阳离子系S₂²⁺阳离子被两个I₂分子从侧面进行配位而成(图15.29)⁹³。这种不寻常的直角三角锥体构型(与等电子体P₂I₄分子有显著的差异)与其中有一个非常短的S—S键(2 $\frac{1}{3}$ 键级)和较短的I—I距离(1 $\frac{1}{3}$ 键级)有关。[S₂I₄]²⁺阳离

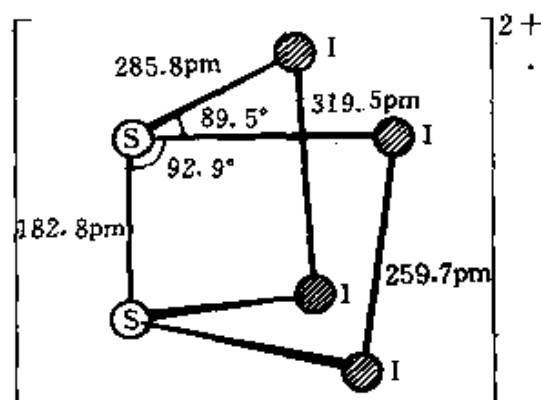
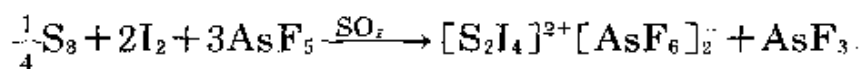


图 15.29 具有C₂对称的[S₂I₄]²⁺阳离子结构,图中示出了非常短的S—S距离以及相当短的I—I距离,还须注意,该阳离子中的S—I距离甚至比弱的电荷转移络离子[(H₂N₂CS)₂I]⁺中S—I距离(262.9pm)还长,非键的I…I距离为426.1pm

⁹² J.Passmore, G.Sutherland, and P.S.White, Preparation and X-ray crystal structure of μ -iodo-bis(4-iodo-cyclo-heptasulfur)-tris(hexafluoroantimonate)-bis(arsenic trifluoride), $[(\text{S}_7\text{I})_2\text{I}]^{2+} [\text{SbF}_6]_3 \cdot 2\text{AsF}_3$, *JCS Chem.Comm.* 1979, 901-2. (See also *Inorg.Chem.* 21, 2717-23 (1982)).

⁹³ J.Passmore, G.Sutherland, T.Whidden, and P.S.White, Preparation and crystal structure of $[\text{S}_2\text{I}_4]^{2+} [\text{AsF}_6]_2$ containing the distorted right triangular prismatic disulfur tetraiodine(2+) cation and a disulfur unit of bond order greater than two, *JCS Chem.Comm.* 1980, 289-90.

子可在AsF₅/SO₂溶液中按下式形成:



其他一些含S—I键的物质近来已被鉴定,它们属于拟聚卤阴离子[I(SCN)₂] 和[I₂(SCN)]^{-93a}。

下面我们用一个发人深省又令人可笑的故事来作为本节叙述的结束。故事所涉及的错误形式,至今仍记载在一种参考性杂志的论文中(1975)。当时,论文的科学家们(指物理学家)企图不用对物质进行化学分析研究工作,而只凭光谱技术来推证一种化合物的结构。他们在论文中声称已确定了一种新分子Cl₃SI的存在⁹⁴,并说这种分子存在于含离子配合物[SCl₃]⁺[ICl₂]⁻的固体溶液中。由此可导出该配合物晶体的总化学式为S₂Cl₈I₂。实际上,这种混合式的化合物在1866年由M.Jaillard早已明确首先制得,他将硫和碘的混合物用干燥氯气流来处理,即得此化合物的美丽而透明的黄橙色三棱结晶。R.Weber于1866年将I₂置于CS₂溶液中再通氯气,也已制得同样物质。不过他报导此化合物的组成应为S₂Cl₇I而非Jaillard所说的SCl₄I(S₂Cl₈I₂)。用这种方式形成含有S—I键的稳定化合物是难以置信的。同时根据所发表的此化合物的拉曼光谱的理论分析,可以判定此物应该含有[ICl₄]⁻而非[ICl₂]⁻,这使得P.N.Gates和A.Finch又重新研究了 this 化合物⁹⁵。19世纪,科学工作者曾采用S=16作为硫的原子量,由此弄清楚了这种结晶物质正确的化学组成实际上是SCl₇I。因此从前对该化合物的光谱解释⁹⁴是

^{93a} G.A.Bowmaker and D.A.Rogers, Synthesis and vibrational spectroscopic study of compounds containing the I(SCN)₂, I₂(SCN)⁻, and I(SeCN)₂ ions, *JCS Dalton*, 1981, 1146-51.

⁹⁴ Y.Tavares Forneris and R.Forneris, Raman spectrum and structure of trichlorosulfonium iodide(Cl₃SI), *J.Mol.Structure* **24**, 205-13(1975).

⁹⁵ A.Finch, P.N.Gates, and T.H.Page, Trichlorosulfonium tetrachloroiodate and the constitution of Jaillard's compound, *Inorg.Chim.Acta* **25**, L49-L50(1977).

是完全错误的, 而此化合物的组成应当写成 $[\text{SCl}_3]^+[\text{ICl}_4]^-$ 。这一点随后已由它的单晶的X-射线衍射研究所证实(§ 15.2.3)⁸⁷。总而言之, 上述化合物中并不含有新的碘的衍生物 Cl_3SI , 它根本不含S—I键。

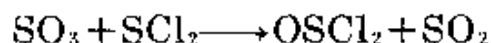
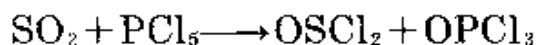
15.2.4 硫的卤氧化物

硫可以形成两个主要系列的卤氧化物, 即亚硫酸二卤化物 $\text{OS}^{\text{IV}}\text{X}_2$ 和磺酰二卤化物 $\text{O}_2\text{S}^{\text{VI}}\text{X}_2$ 。其他还有氧氟化物和过氧氟化物(§ 15.2.3)。亚硫酸氟化物和氯化物都是无色、易挥发的液体(表 15.15)。 OSBr_2 为橙色、挥发性却较低。这些化合物的分子都是棱锥体结构(OSX_2 为 C_2v 点群对称), OSFCl 为手性, 然而其立体化学结构并不稳定。它们的性质和分子结构常数列于表 15.15, 其中O—S短键并不稳定。

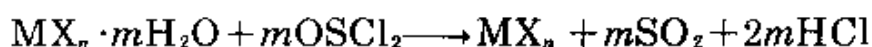
表 15.15 亚硫酸二卤化物 OSX_2 的性质

性质	OSF_2	OSFCl	OSCl_2	OSBr_2
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-110	-120	-101	-50
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-44	12	76	140
$d(\text{S}-\text{S})/\text{pm}$	141.2	--	145	145(理论值)
$d(\text{S}-\text{X})/\text{pm}$	158.5	--	207	277
O—S—X角	106.8 $^{\circ}$	--	106 $^{\circ}$	108 $^{\circ}$
X—S—X角	92.8 $^{\circ}$	--	114 $^{\circ}$ (?)	96 $^{\circ}$

在亚硫酸化合物中以 OSCl_2 最为重要, 用 PCl_5 对 SO_2 进行氯化即可制得。工业规模生产, 则系 SO_3 中的氧原子移向 SCl_2 , 两种反应式如下:



OSCl_2 与水能剧烈作用, 所以对于那些容易水解的无机卤化物如: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等进行脱水有特殊功效:



其中, 亚硫酰氯在高于沸点(76°C)时就会分解成 S_2Cl_2 、 SO_2 和 Cl_2 , 所以在有机化学上常用作氧化剂和氯化剂。当用 SbF_3/SbF_5 进行氟化时, 得到 OSF_2 ; 由 $NaF/MeCN$ 进行氟化, 则根据不同条件可得 $OSFCl$ 或 OSF_2 。与 SO_2 (§ 15.2.5)和与 $OSCl_2$ 化学式相关的二甲基亚硫酸(DMSO) Me_2SO 一样, 亚硫酰氯还可作为一种非水离子化溶剂具有某些用途。 Me_2SO (熔点为18.6°C, 沸点为189°C, 粘度 $\eta_{25^\circ C}$ 为1.996cP, 相对介电常数 $\epsilon_{25^\circ C}$ 为46.7)。

磺酰卤化物和它们的亚硫酰同系物相似, 也是活泼而易挥发的无色液体或气体(表15.16)。其中以 O_2SCl_2 最重要, 工业上用活性炭或 $FeCl_3$ 作催化剂, 将 SO_2 直接氯化而制得。将 O_2SCl_2 加热至300°C仍是稳定的, 高于此温度就开始分解成 SO_2 和 Cl_2 。在有机化合物中引入Cl或 O_2S 时, O_2S 是一种很有用的试剂。可以把 O_2S 看作 H_2SO_4 的氯化酸, 它能缓慢水解或氨解成 $O_2S(OH)_2$ 或 $O_2S(NH_2)_2$ 。 O_2S 经氟化得到 O_2SF_2 (这种化合物也可由 $SO_2 + F_2$ 制得), 当它与 O_2S 和 O_2SBr_2 合比例作用时相应地得到 O_2SFX 物种。所有这些化合物都是(变形)四面体分子, 其中 O_2SX_2 分子具有 C_{2v} 对称性, 其余均为 C_s 。它们的结构常数见表15.16。值得注意, 在 O_2SF_2 分子中的O—S键和S—F键明显地短(见上)。实际上, 根据 SF_6 这种惰性极强的化合物(§ 15.2.3)和 SO_3 (氟的接受体)

表 15.16 磺酰二卤化物 O_2SX_2 的性质

性质	O_2SF_2	O_2SFCl	O_2SCl_2	O_2SFBr
熔点/°C	-120	-125	-54	-86
沸点/°C	55	7	69	41
$d(S-S)/pm$	140.5	-	143	—
$d(S-X)/pm$	153.0	-	199	—
O—S—O角	124°	—	120°	—
X—S—X角	96°	-	111°	—

互相作用时就能制得 O_2SF_2 ，这一事实说明与此分子中的键长有关系，反应见下式：



将式中两种物质在 250°C 加热24小时，所得 O_2SF_2 有效转化率可达20%。

15.2.5 硫的氧化物

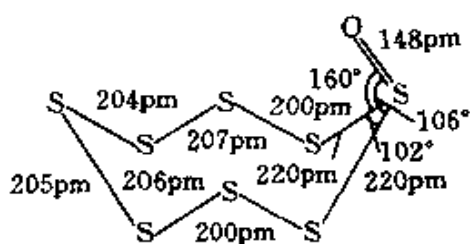
硫的氧化物已知的至少有十三种，其中以 SO_2 和 SO_3 最稳定，它们在经济上也是重要的，其余多数知名度不大。六种同素环多硫的一氧化物 S_nO ($5 < n < 10$)已由三氟过氧乙酸 $CF_3C(O)OOH$ 在 -30°C 下对环状 $-S_n$ (§ 15.1.4)进行氧化而制得。 S_7O_2 和 S_6O_2 两种二氧化物现已得知。此外，几种非环形的 S_2O 、 S_2O_2 、 SO 以及短效 SOO 和 SO_4 在热力学上都是不稳定的。其他几种化合物早在1950年以前的文献中就有论述。不过现在看来，这些报告存在某些差错。例如，由液态 SO_3 和硫制得一种组成为“ S_2O_3 ”的蓝色物质，现在看来是阳离子 S_2^{2+} 、 S_3^{2+} (多原子硫阳离子)和多硫酸盐阴离子的盐类混合物。同样，“一氧化硫”已于1933年由P.W.Schenk制得，并于1956年由D.J.Meschi和R.J.Meyers证实这是 S_2O 和 SO_2 的一种混合物。下面在详细讨论 SO_2 和 SO_3 之前，首先对已经完全得到证实的S的低级氧化物作一概述。

低级氧化物⁹⁶

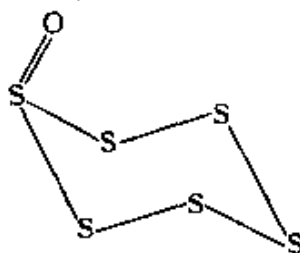
近年来，R.Steudel和他的同事在柏林经过细致的工作后指出，将环 $-S_{10}$ 、 $-S_9$ 和 $-S_8$ 溶解在 CS_2 中，用新鲜制备的 $CF_3C(O)OOH$ 在 -10°C 下进行氧化，即得到相应的一氧化物 S_nO 结晶，产率通常为10%—20%。将环 $-S_7$ 、 α 或 β - S_6 在 CH_2Cl_2 溶液中进行类似的氧化，有 S_7O 、 S_7O_2 和 α -或 β - S_6O 结晶生成。至于 S_6O_2 和 S_5O 的结晶(-50°C 以上分解)尚未分离出来，但是采用类似工艺可

⁹⁶ *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8th edn., Schwefel Oxide, Ergänzungsband 3, 1980, 344pp.

制得其溶液。 S_8O 早在1972年已由 $OSCl_2$ 和 H_2S 在 CS_2 溶液中于 $-40^\circ C$ 进行反应制得,它是该系列化合物中最稳定的一种, $78^\circ C$ 熔融(同时分解)。所有这些化合物都显橙黄色或淡黄色,当加热到室温或略高于室温时就分解并释出 SO_2 和硫。它们的结构见图15.30。值得注意, S_7O 与 $[S_7I]^+$ 是等电子体和同结构体。这就势必引起这样的问题,是否能够制得环- S_8 的一种新的结构的同分异构物 S_7S 。

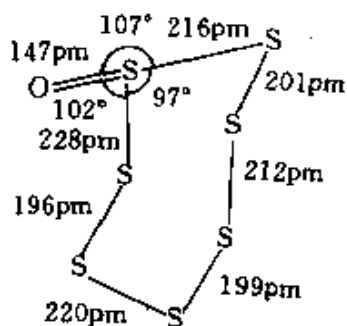


S_8O : 橙黄色晶体, 熔点 $78^\circ C$ (分解)

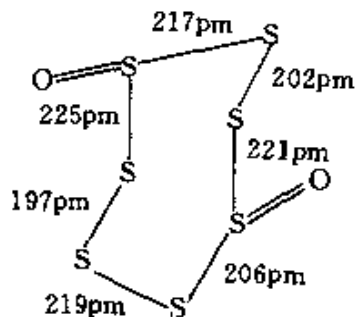


α - S_8O : 橙色晶体, 熔点 $39^\circ C$ (分解)

β - S_8O : 暗橙色晶体, 熔点 $34^\circ C$ (分解)



S_7O : 橙色晶体, 熔点 $55^\circ C$ (分解)



S_7O_2 : 暗橙色晶体, 高于室温分解

图 15.30 S_8O 、 S_7O 、 S_7O_2 和 S_8O 的结构。在任一情况下, O原子都采用轴向构型。 S_8O : 各S—S的距离是交替变化的, 其中最长的是与环外O原子相邻的S—S键。各S—S—S键角为 102° — 108° , 各扭面角(§ 15.1.4)在 95° 至 112° 之间变化(+和-)。 S_7O : S—S距离也呈交替变化, 环角为 97° — 106° , 最小的角也出现在悬挂有O的S原子上。 S_7O_2 的结构已由拉曼光谱测定, 原子间距离(d/pm)可由 $\lg(d/pm) = 2.881 - 0.213 \lg(\nu/cm^{-1})$ 式进行换算得到。 α 和 β - S_8O 两种变体在溶液中具有相同的拉曼光谱

S_8O 和 $SbCl_5$ 在 CS_2 溶液中于 $-50^\circ C$ 反应, 历经9天以上将生成

一种不稳定的橙色加合物 $S_8O \cdot SbCl_5$ ⁹⁷, 产率为71%, 它的结构和有关数据见图15.31(a)。还须指出, S_8O 基元和 S_8O 分子不同, 在于具有平展的O原子键, 并且S—O和S—S原子间距离也显著不同。在-100°C下经X—射线测得此加合物的晶体结构, 当温度达25°C时, 5分钟内就分解成 $OSCl_2$ 、 $SbCl_3$ 和 S_8 。若用 $\beta-S_8O$ 进行类似反应, 将得到一种新奇的二聚物 $S_{12}O_2 \cdot 2SbCl_5 \cdot 3CS_2$, 为橙色结晶, 在-50°C下反应历经一星期后产率约达10%⁹⁸(图15.31(b))。

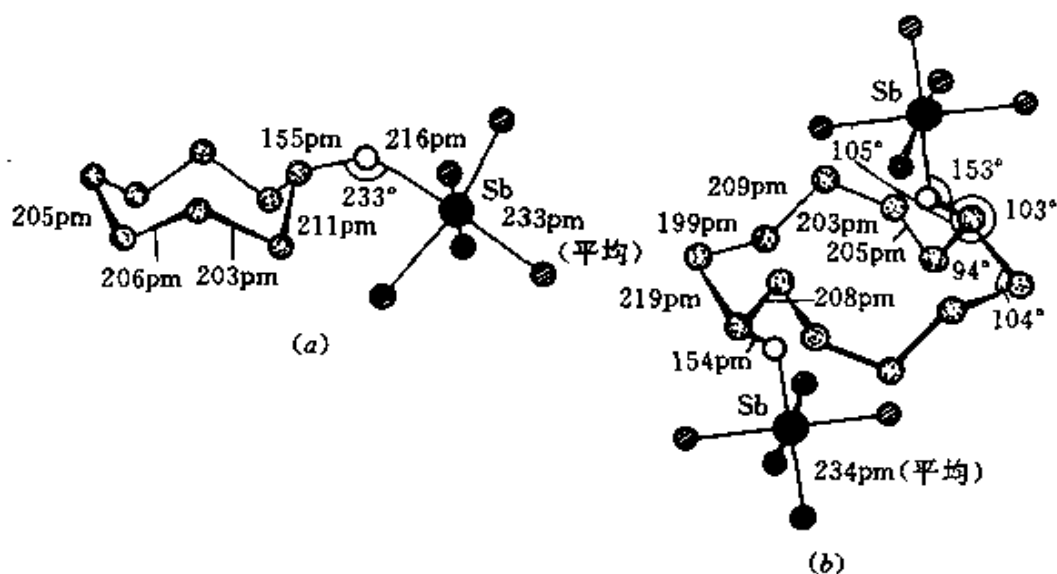


图 15.31 分子结构和结构常数。(a) $S_8O \cdot SbCl_5$ 加合物(-100°C);(b) 在 $Sb_2O_3 \cdot 2SbCl_5 \cdot 3CS_2$ 中的 $S_{12}O_2 \cdot 2SbCl_5$ 双聚单元(-115°C)

按照偶极加成反应能说明中心对称的 $S_{12}O_2$ 分子的形成(图15.32)(未配位状态的 $S_{12}O_2$ 尚未制得)。上述配合物中 $S_{12}O_2$ 的构型与它的母体环- S_{12} 的 D_{3d} 对称性存在极大的差异(§ 15.1.4)。

⁹⁷ R.Steudel, T.Sandow, and J.Sleidel, Reversible isomerization of *cyclo*-octasulfur monoxide; preparation and X-ray crystal structure of $S_8O \cdot SbCl_5$, *JCS Chem. Comm.* 180 ---1(1980).

⁹⁸ R.Steudel, J.Steudel, and J.Pickardt, Dimerization of S_8O to $S_{12}O_2$: crystal structure analysis of $S_{12}O_2 \cdot 2SbCl_5 \cdot 3CS_2$, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 19, 325—6(1980).

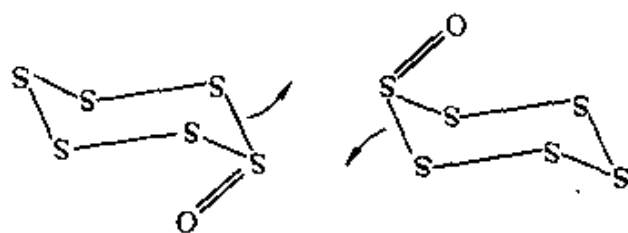


图 15.32 由两个 S_2O 以偶极加成作用而形成的 S_2O_2 的可能反应

1922年,短效 SO 首先由紫外光谱得到鉴定,它在热力学上是不稳定的,若为气相状态不到1秒钟就完全分解。 SO 是在辉光放电下由硫蒸气还原 SO_2 而得,它的光谱性质由于和 O_2 有关系($^3\Sigma$ 基态, § 14.1.4)曾引起人们的兴趣。其分子性质为:原子核间距离148.1pm,偶极矩1.55D,平均键能 D_0 524 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

S_2O 也是一种不稳定的物种,若压力小于1mmHg,以气相状态尚能幸存数日。由 SO (见上)分解即得 S_2O ,或由含S和含O的两种物质互相以多种形式的反应而形成,然而并未分离出纯品。典型制法有:(a)在加热到160°C的 Ag_2S 上方于0.1—0.5mmHg压力下通入 OSCl_2 蒸气;(b)在 O_2 气流中约8mmHg压力下燃烧 S_8 ;(c)在120°C和小于1mmHg压力下通入 SO_2 并经高压放电(约5kV)。经气相光谱研究指出, S_2O 与 O_3 或 SO_2 同样是非线性分子, S—S—O 角118°, S—S 原子间距离188pm, S—O 146pm。 S_2O 在室温下容易分解为 SO_2 和 S 。

S_2O_2 分子不稳定,1974年,由微波光谱首次得到明确的说明。在0.1mmHg压力下, SO_2 气流经微波放电(80W, 2.45GHz)即得 S_2O_2 ,但所得气体仍以 SO_2 为主,其余:20%—30% SO ,5% S_2O 和5% S_2O_2 。 S_2O_2 为 C_2v 平面结构, $r(\text{S—S})$ 202pm, $r(\text{S—O})$ 146pm, S—S—O 角113°,它在0.1mmHg压力下半衰期仅为数秒钟,直接分解成 SO 。

二氧化硫 SO_2

工业上大规模制备二氧化硫是由硫或 H_2S 在空气中燃烧,或煅烧硫铁矿(实际上是黄铁矿)(§ 15.1.3)。 SO_2 也是燃烧煤或燃料油

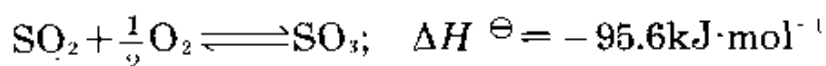
类时的一种不符合需要而有害的副产物。随之带来对环境的污染和急需控制等问题已提到日程,并成为人们极为重视的业务领域(见图片)。工业上生产的SO₂主要用来制备硫酸(§ 15.2.6),其他如漂白、杀菌(荷马, § 15.1.1)、食物保存、冷冻或作为非水溶剂等。SO₂在化学上的另一些用途是制备亚硫酸盐、连二亚硫酸盐(§ 15.2.6),它还与Cl₂一起对碳氢化合物借助氯磺化反应以制备相应的衍生物。此外,人们对SO₂浓厚的兴趣还在于它具有作为多种形式配位体的性质。

SO₂是无色、有窒息性臭味的有毒气体。对人类而言,在大气中最大允许浓度为5ppm,但是当它的浓度仅为1—2ppm时,也会使一些绿色植物遭到伤害。SO₂既不自燃也不助燃,它的分子和物理性质列于表15.17。

表 15.17 SO₂的分子结构常数和物理性质

性 质	数 值	性 质	数 值
熔点/°C	75.5	电导率κ/Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹	<10 ⁻⁶
沸点/°C	-10.0	相对介电常数ε _r (0°C)	15.4
临界温度/°C	157.5	偶极矩μ/D	1.62
临界压力/atm	77.7	O—S—O角	119°
密度(-10°C)/g·cm ⁻³	1.46	r(S—O)/pm	143.1
粘度η(0°C)/cP	0.403	ΔH _f [⊖] (g)/kJ·mol ⁻¹	-296.9

SO₂最重要的化学反应是按下述平衡反应进一步氧化成SO₃:



平衡常数 $K_p = p(\text{SO}_3) / [p(\text{SO}_2) \cdot p^{1/2}(\text{O}_2)]$, 此值随温度上升而迅速减小。例如,800°C时,lg $K_p = 3.49$,1100°C下降为-0.52。因此,当制备硫酸时,为了达到最大限度的氧化,需在较低的温度下进行反应,并用催化剂增加反应速率。典型的条件是将SO₂和空气的混合物通过Pt网或普遍使用的V₂O₅/K₂O接触催化剂,用硅藻土或沸石

作为催化剂的载体。

大气中的SO₂和环境污染^{88a}。

烟尘和含硫烟雾对空气的污染并非新问题^①，自19世纪工业迅速发展开始，1950年以来，由于日趋涉及到对人体健康和环境污染两方面的问题，推动了消除SO₂的危害或至少将危害减小到最低限度的要求。

前面§ 15.1.2曾提到，由于自然演变过程的结果，环境中存在着大量易挥发的含硫化合物，地热活动(尤其是火山)将释出大量SO₂以及与之共存的少量H₂S、SO₃、单质S、硫酸盐和含硫粉尘等。就全世界而言，实际上自然形成具有挥发性的硫的化合物不到1%(图A)，最大来源还是硫化合物的生物还原，在有机物存在或氧不足的情况下最容易出现这种现象，主要释出H₂S，可能还有其他化合物如Me₂S。大气中硫化合物的另一自然来源是海雾(海水中硫酸盐是丰度居于第二位的阴离子，浓度约为氯化物的七分之一)。不过被风散播的海雾和河水冲带所含的大量硫已转化成硫酸盐，对环境影响并不严重。

对环境污染更严重的是硫的挥发性化合物(主要是SO₂)，它们是由家庭和工业两条途径排放于大气中的，估计每年达200万吨，可以与天然过程释出

① 有关这一情况最早的专论之一是John Evelyn的Fumifugium，即他于1661年呈送给查理斯二世(作用很小)的“弥散于伦敦的大气和烟雾的烦扰。”作为皇家学会的一个创办者和知名的担负日记专责的人，Evelyn对此情况做了如下概述：“当所有其他地方的空气是非常明朗和洁净时，在这里(伦敦)天空却因为硫的烟雾而呈晦暗，这是由于给世界其他所有地方以白昼的太阳光无法透过烟雾照耀这块大地。疲倦的旅客们在许多英里以外，还没有看到他们要去的城市就早闻到了它的气味。正是那种毒性烟雾玷污了伦敦的荣誉。另外它还使所有偶然碰到的东西上形成一层乌黑的外壳或烟垢，损坏着家俱，使金银餐具变晦暗，镀金物品和器皿失去光泽。伴随着烟雾中的硫形成了锐利和强烈的腐蚀性液体(酸雨)，甚至连铁棒和最硬的石头也被它腐蚀掉。这种烟雾对伦敦一年所造成的破坏比使伦敦暴露于乡村洁净大气中几百年所受到的损坏要大得多”。

^{88a} I.M.Campbell, *Energy and the Atmosphere*, pp.202-9, Wiley, London, 1977.

^{88b} J.Heicklen, *Atmospheric Chemistry*, Academic Press, New York, 1976, 406pp.

^{88c} B.Meyer, *Sulfur, Energy, and the Environment*, Elsevier, Amsterdam, 1977, 448 pp.

^{88d} R.B.Husar, J.P.Lodge, and D.J.Moore(eds.), *Sulfur in the Atmosphere*, Pergamon Press, Oxford, 1978, 816 pp. Proceedings of the International Symposium at Dubrovnik, September, 1977.

^{88e} J.O.Nriagu(ed.), *Sulfur in the Environment. Part 2. Ecological Impacts*, Wiley, Chichester, 1979, 494 pp.

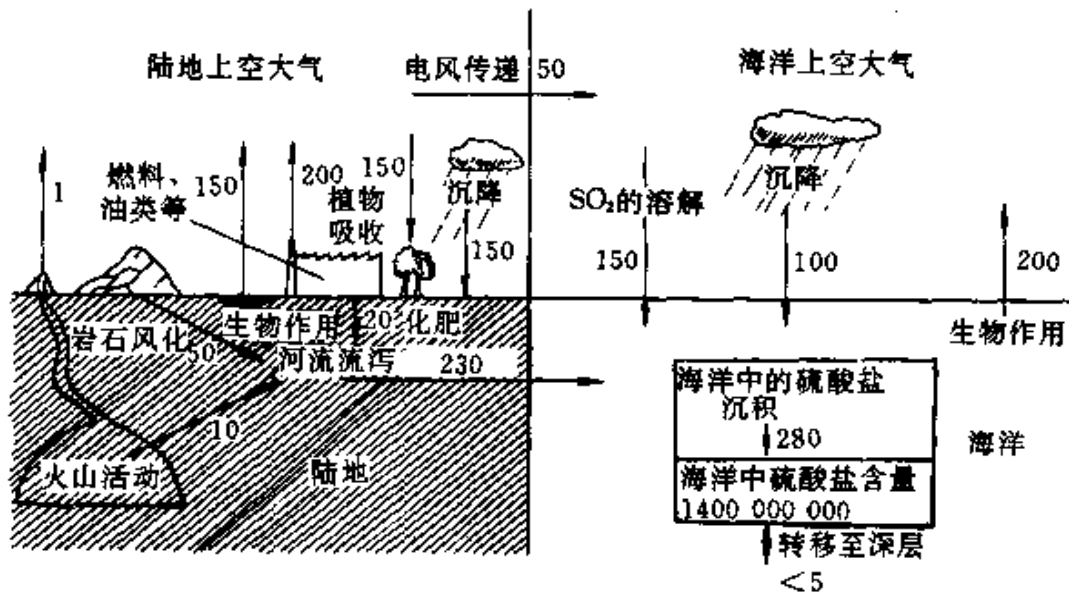


图 A 硫在陆地-大气-海洋系统的聚集, 每年循环速度以 10^{10} 吨为单位(1977年测算)的总硫量相比拟(310×10^6 吨/年)。不幸的是, 这种来源的性质决定了这些 SO_2 是在人口稠密区的中心释放的, 它会严重伤害人和动物的呼吸器官, 并可形成“酸雨”, 其结果是损坏建筑物, 尤其危及植物、湖水和水生生物的生命。例如在瑞典, SO_3/H_2SO_4 对河流和湖泊的污染只有十分之一来自本国, 十分之一由英国排放而来, 其余五分之四来自北欧的工业地区⁹⁸⁷。其扩展程度示于图 B 的地图上。上面标出了每年(1974)沉积在北欧的 SO_2 的干和湿的总量。北美大陆受害情况与此类似⁹⁸⁸。

在欧洲和美国(估计还有其他地方), SO_2 这种主要污染源来自以烧煤为主的能源工业、煤的其他消耗、和制焦炭业总计占60%;来自油的精馏作业, 产生能源时燃烧油, 以及油的其他消耗方式占25%;铜的冶炼(含少量锌和铅矿)所释出的 SO_2 约占12%;硫酸制造工业实际上是大规模制备 SO_2 , 但在造成污染的总量中<2%, 大概是由于所设计的工艺有高效率的缘故。

归根到底, 只有从废气中完全除去 SO_2 才能避免污染。然而, 无论就工艺方法或经济条件而言, 这种完美无缺的想法都是做不到的。但是将 SO_2 浓度降低到最低值却有许多有效的方法, 而大规模能源生产和家用供热使用煤或油

⁹⁸⁷ B.E.A.Fisher, The long range transport of sulfur dioxide, *Atmospheric Environment* 9,1063—70(1975).

⁹⁸⁸ L.R.Ember, Acid pollutants: hitchhikers ride the winds, *Chem.and Eng.News*, 14, Sept., 1981, pp.20—31.

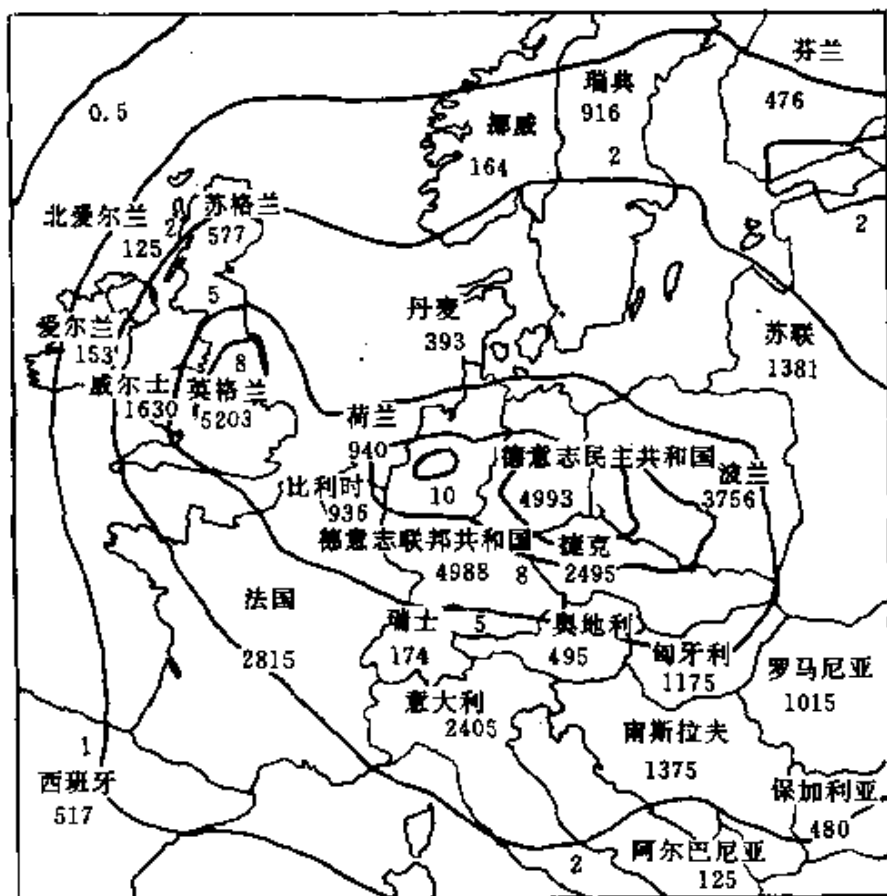


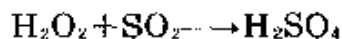
图 B 全欧干和湿的SO₂沉降量,以等高线g(SO₂)·m⁻²·年⁻¹表示,每个国家的散发量以10³吨SO₂/年表示(见参考文献98)

仍是SO₂排放的主要来源。SO₂可用石灰乳Ca(OH)₂洗涤法除去。另一种方法,用天然气(CH₄)、矿物油或煤将其还原成H₂S,在催化剂的作用下再应用Claus过程,按下式转化成单质硫:

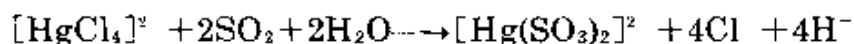


对空气中SO₂的检测已有精确的分析操作方法,下列几种可供采用:

(a) 用H₂O₂水溶液将SO₂吸收后,再滴定(或电导测定)所生成的H₂SO₄:



(b) 应用Na₂[HgCl₄]或K₂[HgCl₄]和SO₂反应:



在所形成的二亚硫酸合汞酸盐中加入酸性副品红后,用比色法测

定(P. W. West和G. C. Gaeke, 1956)。

(c) 用气流火焰光谱监测器测定。用H₂/空气作还原焰, S₂的发射光谱为394nm。此法的灵敏度可达10⁹分之一(以体积计)。

(d) 用脉冲荧光分析仪测定。在214nm附近的辐射对SO₂有特征性, 线性效应的范围很宽, 可低到10⁹分之一。可采用工业测试仪。

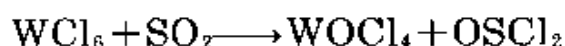
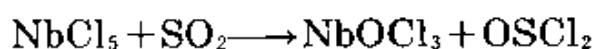
SO₂气体易溶于水(20°C时每100g水溶解3.927cm³)。在此“亚硫酸”的水溶液中实际上存在多种物质(参见§ 15.2.6)。在0°C时还形成一种立体笼形水合物, 其组成可能是SO₂·6H₂O, 在7.1°C, 其解离压力达到1atm。理论上的组成应是SO₂·5 $\frac{3}{4}$ H₂O(§ 14.2.2)。

液态SO₂作为非水溶剂已有大量研究工作^{99,100}, 现知某些早期工作(特别是有关SO₂溶液的物理性质)存在谬误之处, 但是这种溶剂对于进行一系列无机化学反应是特别有用的。SO₂在质子核磁共振研究中也是一种优良溶剂。通常, 共价化合物溶解度大, 如: Br₂、ICl、OSX₂、BCl₃、CS₂、PCl₃、OPCl₃以及AsCl₃等和SO₂能完全互溶; 多数有机胺、醚、酯、醇、硫醇和酸类也易溶于SO₂; 不少1-1价的盐也有中等程度的溶解度。还有一些含有离子的化合物如四甲基铵的卤化物和碱金属的碘化物也能任意溶解。液体SO₂的介电常数较小, 使上述盐类在SO₂溶液中生成大批的离子对和离子三聚体, 但这些溶液在0°C时的无限稀释(极限)摩尔电导却在190—250Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹之间。SO₂生成溶剂化物的例子

⁹⁹ T.C. Waddington, Liquid sulfur dioxide, Chap. 6 in T.C. Waddington(ed.), *Nonaqueous Solvent Systems*, pp. 253-84, Academic Press, London, 1965.

¹⁰⁰ W. Karcher and H. Hecht, *Chemie in Flüssigem Schwefeldioxid*, Vol. 3, Part 2, of G. Jander, H. Spaundau, and C. C. Addison, *Chemistry in Nonaqueous Ionizing Solvents*, pp. 79-193, Pergamon Press, Oxford, 1967. See also D. F. Burow, Liquid sulfur dioxide, in J. J. Lagowski(ed.), *Nonaqueous Solvents*, Vol. 3, pp. 138-85, Academic Press, New York, 1970.

有 $\text{SnBr}_4 \cdot \text{SO}_2$ 和 $2\text{TiCl}_4 \cdot \text{SO}_2$ (§ 15.2.5, SO_2 作为配位体)。溶剂分解反应已得到证实, 例如:



在文献中也报导有其他几种反应类型, 但是当时错误地认为 SO_2 会自身离解为 SO^\cdot 和 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 或 SO^{2+} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ⁹⁹, 所以它们报导的反应类型纯粹是形式上的模式。最近看出, 既非 SO_2 , 也不是 OSMe_2 (DMSO)能与第一过渡系金属作用, 而是它们的混合溶剂能顺利溶解这些金属, 同时将 S^{II} 氧化成 S^{IV} , 从而生成了溶剂化的金属焦硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$)结晶, 并有较高的产率¹⁰¹。例如, $[\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{OSMe}_2)_6][\text{S}_2\text{O}_7]_2$ (无色)、 $[\text{V}^{\text{III}}(\text{OSMe}_2)_6]_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$ (绿色)和 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{OSMe}_2)_6][\text{S}_2\text{O}_7]$ 盐类, 其中, $\text{M} = \text{Mn}$ (黄色)、 Fe (浅绿)、 Co (浅红)、 Ni (绿)、 Cu (浅蓝)、 Zn (白)和 Cd (白)。这是纯的焦硫酸盐最适宜的制备方法。某些金属也能溶解在混有其他溶剂如DMF、DMA或HMPA的 SO_2 中, 但是在这种情况下, 生成物通常是该金属的连二亚硫酸盐 $\text{M}^{\text{II}}[\text{S}_2\text{O}_4]$ 。

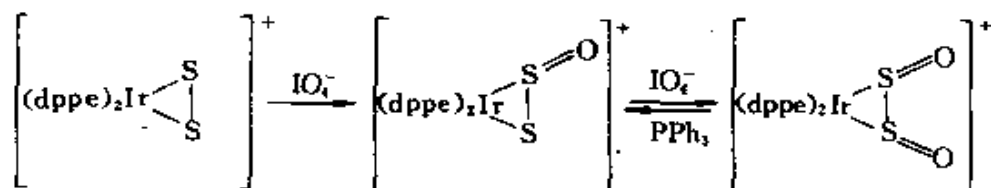
硫的氧化物配位体

游离态硫的低级氧化物如 SO 、 S_2O 和 S_2O_2 作为自由分子虽不稳定, 但是它们能作为配位体存在于稳定的配合物中。例如在紫黑色配合物 $[\{\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2\text{SO}]$ 中有桥键 SO 基形成, 可以把它看作 Cl_2SO 的衍生物¹⁰²。 SO 也能作为三桥接配位体, 例如深红

¹⁰¹ W. D. Harrison, J. B. Gill, and D. C. Goodall, Reactions in mixed nonaqueous systems containing sulfur dioxide. Part 2, The dissolution of transition metals in the binary mixture dimethyl sulfoxide-sulfur dioxide, and ion-pair formation involving the sulfoxylate radical ion in mixed solvents containing sulfur dioxide, *JCS Dalton*, 1979, 847-50.

¹⁰² M. Höfler and A. Baitz, Zur Darstellung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{SOF}_2)]$ und $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2\text{SO}$, *Chem. Ber.* **109**, 3147-50(1976).

棕色簇状化合物 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9\text{S}(\text{SO})]$ (图15.33)就由SO和已知的簇状物 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2]$ 相结合而成。至于 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2]$ 的制备是将 H_2O_2 和 Na_2SO_3 两种水溶液依次加到 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的甲醇溶液(含有 NaOH)中,然后用稀 HCl 酸化此混合物即得¹⁰³。由过碘酸盐对相应的 S_2 配合物进行氧化,可制得 S_2O 和 SO_2 的铱配合物¹⁰⁴:



所有上述配离子均能以氯化物的形式分离出来。其中含 S_2O 的黄

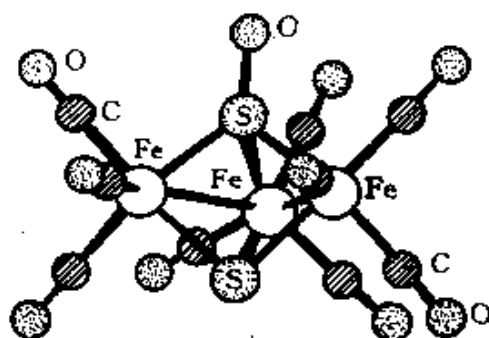


图 15.33 配合物 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}(\text{SO})]$ 的分子结构。S—O距离(147pm)和游离SO(148pm)相接近。Fe—SO的距离(214—222pm)较其余三个Fe—S的距离(223—227pm)显著地短,并且S—S的距离为272pm,这表明有形成 S_2O 基团的一些倾向。两个相连的Fe—Fe键分别为262和265pm,而第三个Fe—Fe的距离显示它们实际上未键合,这意味着SO和S二者均为4-电子给予体(参看 B_3H_3 和鸟巢—铁硼烷, § 6.4.5)

¹⁰³ L. Markó, B. Markó-Monoszlory, T. Madach, and H. Vahrenkamp, First fixation of the unstable species sulfur monoxide in a cluster: synthesis and structure of $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}(\text{SO})]$, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 19, 226—7(1980).

¹⁰⁴ G.Schmidt and G.Ritter, Disulfur monoxide as complex ligand, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 14, 645—6(1975).

色配合物, 也能由含 S_2O_2 的配合物用 PPh_3 (见 § 15.1.6, S,S-桥连 SSO_2 配位体)进行单脱氧作用而制得。

近十年来, SO_2 作为配位体的配位化学得到广泛研究, 至少已确定六种不同的键型。图15.34用图解对它们作了说明, 并在表15.18中列出了一些典型例子¹⁰⁶。到目前为止, SO_2 通过其中的氧配位而形成的配合物仅确定了一例, 即主族元素Sb的配合物 $SbF_5O \cdot SO$ (无色, 熔点 $66^\circ C$)¹⁰⁶, 它的分子结构常数可与游离 SO_2 (§ 15.2.5)进行对比, 它们是 $Sb-O$, 213pm, $O-S$ 145pm, $S-O$, 138pm, 键角 $Sb-O-S$ 139°, $O-S-O$, 119°。 SO_2 能以O-键和S-键两者同时配位而形成配合物, 这使人联想到 NO_2 离子(形式上与 SO_2 是等电子体)有硝基—亚硝基键合的同分异构体(§ 11.3.7)。至今尚未发现O-和S-键可以互相转换的 SO_2 配合物; 但是自棱锥形 η^1 转至侧链 η^2 键合的连接异构化作用, 已在下述的固态物于低温下以

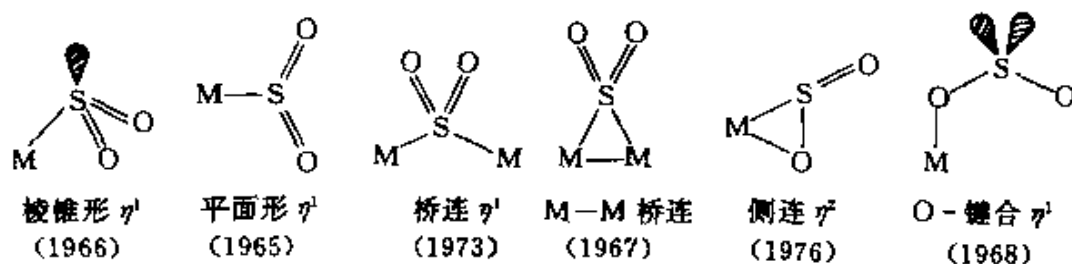
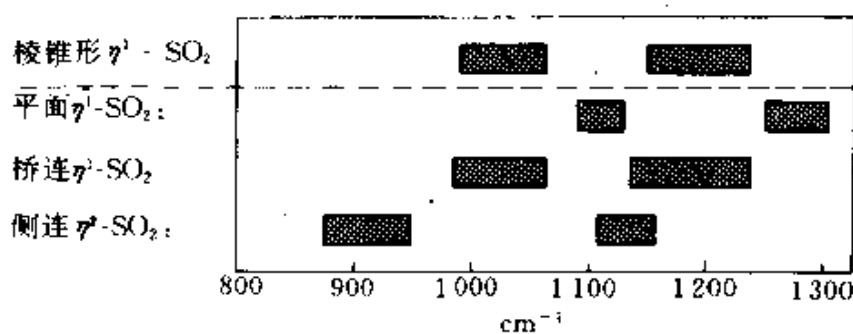


图 15.34 SO_2 作为配位体的几种键型(括弧中的数字是各类型首次被确定的时间)

¹⁰⁶ G.J.Kubas, Diagnostic features of transition-metal- SO_2 coordination geometries, *Inorg.Chem.*18,182-8(1979) and references therein. See also subsequent papers in *Inorg.Chem.*18,223-7,227-9(1980) and 19,3003-7(1980) and references 107-9 below. A comprehensive review is given in R.R.Ryan, G.J.Kubas, D.C.Moody, and P.G.Eller, Structure and bonding of transition metal-sulfur dioxide complexes, *Structure and Bonding*,46,47-100(1981).

¹⁰⁶ J.W.Moore, H.W.Baird, and H.B.Millar, The crystal and molecular structure of the 1:1 adduct of antimony (V) fluoride and sulfur dioxide, *J.Am.Chem.Soc.*90,1358-9(1968).

光化学法得以实现: 将红棕色化合物 $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_4(\eta^1-\text{SO}_2)]\text{Cl}$ 在25—195K的温度下经紫外线(365nm)照射, 即生成深蓝色的 $\eta^2-\text{SO}_2$ 异构体, 此物在室温下又转化成原来的配合物¹⁰⁷。M—SO₂基存在着棱锥体和平面形的 η^1 配位两种几何形, 在这方面它与亚硝酸配合物M—NO可以采取曲折形和直线形两种几何构形(§ 11.3.6)相类似, 然而决定它们这种特殊键型¹⁰⁸的立体化学和电学因素尚不能肯定。显然, 几乎在所有过渡金属的SO₂配合物中金属的氧化态都为0或+1。此外, 在 η^1 -类棱锥体的簇状物中SO₂的连接有可逆变化的倾向。将配合物热至接近200°C时, SO₂的连接即离解, 当系统冷到室温, SO₂又重新结合。然而, 其他键型的SO₂配合物并不存在这种倾向。棱锥形 $\eta^1-\text{SO}_2$ 易被分子O₂所氧化, 生成已配合的硫酸根配合物(SO₄²⁻), 这也是棱锥形 $\eta^1-\text{SO}_2$ 的一种特性, 也是其他类型的SO₂配合物所没有的。用振动光谱的判据来识别 $\eta^1-\text{SO}_2$ 是不大可靠的, 但是可以根据可逆离解或容易氧化等性质来识别它。其他主要类型的SO₂配合物可以用伸缩振动的两个波数 $\nu(\text{SO})(\text{cm}^{-1})$ 的位置予以鉴别¹⁰⁵。



¹⁰⁷ D.A.Johnson and V.C.Drew.Photochemical linkage isomerization in coordinated SO₂,*Inorg.Chem.*18,3273 . 4(1979).

¹⁰⁸ P.G.Eller and R.R.Ryan,Crystal and molecular structure of two square-pyramidal rhodium(I) - sulfur dioxide complexes.*Bonding effects in pyramidal-SO₂ complexes*,*Inorg.Chem.*19,142--7(1980).

表 15.18 具有特征结构的SO₂配合物示例^(a)

棱锥形 η^1	平面形 η^1	桥连 η^1
[RhCl(CO)(PPh ₃) ₂ (SO ₂)]	[Mn(C ₅ H ₅)(CO) ₂ (SO ₂)]	[{Fe(C ₅ H ₅)(CO) ₂ } ₂ SO ₂]
[{RhCl(PPh ₃) ₂ (SO ₂) ₂ } ₂]	[RuCl(NH ₃) ₄ (SO ₂)]Cl	[{IrH(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ } ₂ SO ₂]
[IrCl(CO)(PPh ₃) ₂ (SO ₂)]	[Os(CO)ClH(PCy ₃) ₂ (SO ₂)]	[{IrI ₂ (CO)(PPh ₃) ₂ } ₂ SO ₂]
[Ir(SPh)(CO) (PPh ₃) ₂ (SO ₂)]	[Co(NO)(PPh ₃) ₂ (SO ₂)]	
[Pt(PPh ₃) ₂ (SO ₂)]	[Rh(C ₅ H ₅)(C ₂ H ₄)(SO ₂)]	
[Pt(PPh ₃) ₂ (SO ₂) ₂]	[Ni(PPh ₃) ₃ (SO ₂)]	
	[Ni(PPh ₃) ₂ (SO ₂) ₂]	
M—M桥连	侧连 η^2	
[Fe ₂ (CO) ₈ (μ -SO ₂)]	[Mo(CO) ₃ (phen) ₃ (η^2 -SO ₂)]	
[Fe ₂ (C ₅ H ₅) ₂ (CO) ₃ (μ -SO ₂)]	[RuCl(NO)(PPh ₃) ₂ (η^2 -SO ₂)]	
[Pd ₂ Cl ₂ (dpm) ₂ (μ -SO ₂)]	[Rh(NO)(PPh ₃) ₂ (η^2 -SO ₂)]	
[Pd ₃ (CNBu ⁺) ₃ (μ -SO ₂) ₂]		
[Pt ₃ (PPh ₃) ₃ (μ -SO ₂) ₂]		
[Pt(PPh ₃) ₃ (μ , η^1 -Ph)(μ -PPh ₂)(μ -SO ₂)]		

(a) 见参考文献105—109. 此外还有O—键配合物[SbF₅(OSO)](见正文)以及某些近来发现的SO₂配合物,它们是借助S和O两种原子作为多配位点的桥连配位体^{109a,109b}.

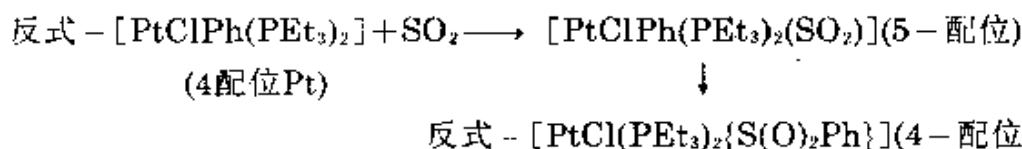
配位体略语: PCY₃ = 磷酸三环己酯, dmp = 双(二苯膦)甲烷, 即 (Ph₂P)₂CH₂; phen = 1,10-啡咯啉.

¹⁰⁹ D. G. Evans, G. R. Hughes, D. M. P. Mingos, J. - M. Bassett, and A. J. Welch, Reactions of zero-valent platinum-sulfur dioxide complexes with dienes; isolation and X-ray crystal structure of a novel, μ -phenyl, μ -phosphido-, μ -sulfur dioxide *triangulo*-triplatinum cluster, *JCS Chem. Comm.* 1980, 1255—7.

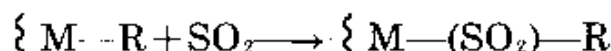
^{109a} G. D. Jarvinen, G. J. Kubas, and R. R. Ryan, A new bridging geometry for sulfur dioxide in [Mo(CO)₂(PPh₃)(pyridine)(μ -SO₂)]₂·2CH₂Cl₂; X-ray crystal structure, *JCS Chem. Comm.* 1981, 305—6.

^{109b} C. E. Briant, B. R. C. Theobald, and D. M. P. Mingos, Synthesis and X-ray structural characterization of [Rh₄(μ -CO)₄(μ -SO₂)₃{P(OPh)₃}₄]· $\frac{1}{2}$ C₆H₆: A "butterfly" cluster with an unusual bridging mode for sulfur dioxide, *JCS Chem. Comm.* 1981, 963—5.

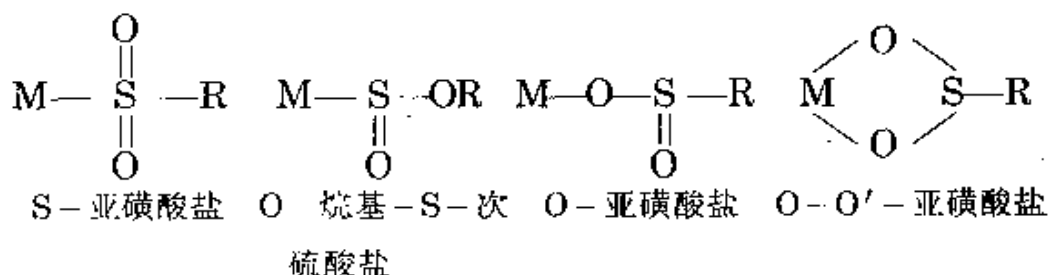
某些情况下, SO_2 在有机金属配合物中的配位作用可归结为 SO_2 由分子内插入到 $\text{M}-\text{C}\sigma$ 键中, 例如:



SO_2 也可作为分子内的插入出现(没有优先生成不溶性配合物), 反应通式如下¹¹⁰:



上式, $\{ \text{M}$ 代表一个金属原子和它的附属配位体, R 代表烷基、芳香基或有关的 σ -键羰基。这种反应比类似的羰基化反应更富有灵活性, 而在工业上的重要性则较小。理论上四种不同类型的产物:



三氧化硫

SO_3 现已由 SO_2 (§ 15.2.5) 经催化氧化法制得, 通常并不将它分离出来而直接转化成 H_2SO_4 (§ 15.2.6)。由硫酸盐热分解也能制得 SO_3 , 不过需要较高的温度 (§ 15.2.6)。在工业上 SO_3 作为液体供用, 其中含有 0.03%—1.5% 的添加剂以抑制聚合, 典型的添加剂有硼的简单化合物(如 B_2O_3 、 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 HBO_2 、 BX_3 、 MBF_4 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、二氧化硅、硅氧烷、 SOCl_2 、磺酸等。至于这些添加剂的详细作用尚不清楚。 SO_3 也用于制备发烟硫酸(或 oleum), 即硫酸中含有 25.65% 的 SO_3 (§ 15.2.6)。纯的无水 SO_3 对许多材料有强烈的腐蚀作用, 因

¹¹⁰ A. Wojcicki. Insertion reactions of transition-metal-carbon σ -bonded compounds. Part 2. Sulfur dioxide and other molecules, *Adv. Organomet. Chem.* **12**, 31—81(1974).

此很难贮运。实验室里制备 SO_3 时可将发烟硫酸置于抽空的全部玻璃磨口连接仪器中进行二次蒸馏，即得纯品。有时需加少量 KMnO_4 氧化其中的 SO_2 。

气态单体 SO_3 为平面形(D_{3h})结构，S—O键长142pm。它在气相和液相中与环三聚体 S_3O_9 存在平衡关系， $K_p \approx 1\text{atm}^{-2}(25^\circ\text{C})$ ， $\Delta H \approx 125\text{kJ}(\text{molS}_3\text{O}_9)^{-1}$ 。因此三氧化硫的许多性质为平衡混合物的性质，如：沸点 44.6°C ， $d(25^\circ\text{C})1.903\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ， $\eta(25^\circ\text{C})1.86\text{cP}$ 。在熔点(16.86°C)以下，已分离出冰状斜方 $\gamma\text{-SO}_3$ 的无色结晶，经研究其结构后说明它仅含三聚体 S_3O_9 (图15.35)一个物种。若含有微量($10^{-3}\%$ (摩尔百分数))的水，将迅速析出 $\beta\text{-SO}_3$ 结晶，呈闪烁的白色针状。事实上，它是纤维状聚多硫酸 $\text{HO}(\text{SO}_2\text{O})_x\text{H}$ 的混合物，这里 x 值很大($\approx 10^5$)。螺旋链状 $\beta\text{-SO}_3$ 的结构示于图15.35(参考多聚磷酸盐 § 12.3.6)， $\alpha\text{-SO}_3$ 为第三种更稳定的形式，在形成这种物质时也需要痕量湿气或其他聚合剂，但是在链的中间往往含有一些交联键，以至成为一种复杂的层状结构(熔点 62°C)。各种形式的 SO_3 其标准生成焓($\Delta H^\ominus_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， 25°C)为：气态 -395.2 ，液态 -437.9 ， $\gamma\text{-结晶}$ -447.4 ， $\beta\text{-结晶}$ -449.6 ， $\alpha\text{-固体}$ -462.4 。

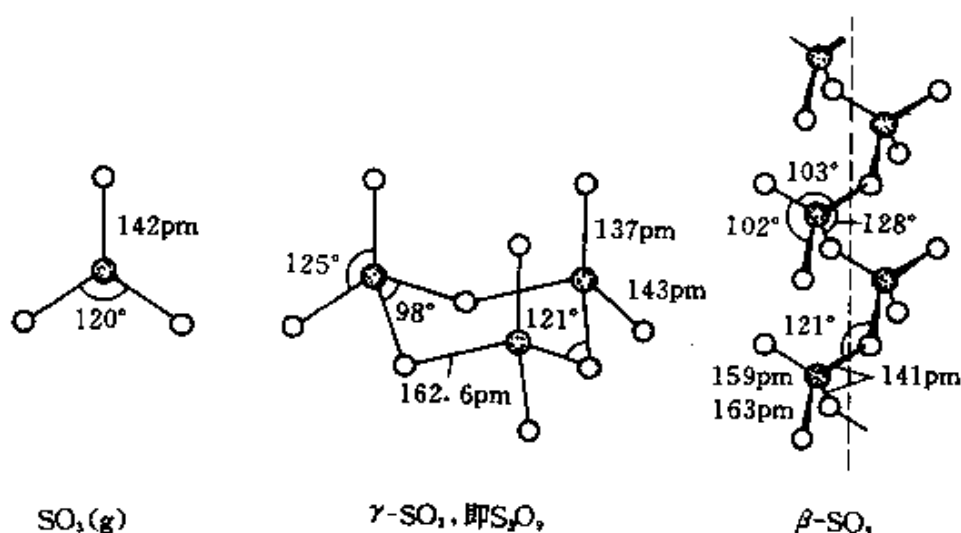
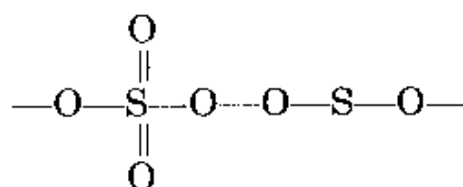


图 15.35 三氧化硫的单体、三聚物和链状多聚物的结构

SO₃和水能剧烈反应并强烈放热而生成H₂SO₄，当H₂O低于化学计量时则得发烟硫酸和各种聚硫酸的混合物(§ 15.2.6)。SO₃能与氢卤酸作用得到相应的卤代硫酸HSO₃X·SO₃；能从碳氢化合物或其他有机物中提取水而余下焦状的碳。SO₃作为路易斯强酸能广泛地供作无机和有机配位体而形成相应的加合物。例如，与氧化物生成SO₃²⁻，与Ph₃P生成Ph₃PSO₃^{110a}，与Ph₃AsO生成Ph₃AsOSO₃等。许多反应往往还能逐级深入，例如在不同条件下和NH₃反应，将生成H₂NSO₃H, HN(SO₃H)₂, HN(SO₃NH₄)₂, NH₄N(SO₃NH₄)₂等等。SO₃与强的电子对受体反应时，也可作为配体，例如与AsF₃、SbF₃或SbCl₃之间的反应。活性炭或金属硫化物能将SO₃还原成SO₂。金属氧化物(特别是Fe₃O₄)和SO₃反应则得硫酸盐，在工业上应用此反应除去烟道气中不需要的SO₃副产物。

硫的较高级氧化物

气态SO₂或SO₃和O₂在无声放电下进行反应，能生成无色的多聚合物，组成为SO_{3+x}(0 < x < 1)。这些反应由过氧—桥对β-SO₃中的氧—桥进行随机的取代而得：



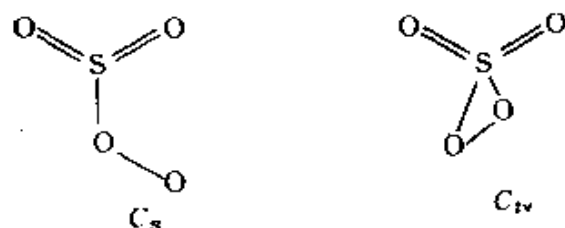
聚合物水解则产生H₂SO₄和H₂SO₅(§ 15.2.6)，H₂O₂和O₂为二级产物。

中性的单体SO₄由SO₃和原子氧作用获得，由SO₃/O₃混合物经光解作用也能产生，它在低温(15—78K)下可用惰性气体基体技

^{110a} R.L.Beddoes and O.S.Mills.The structure of the 1 : 1 complex formed between triphenylphosphine and sulfur trioxide,*J.Chem. Research*(M) 1981,2772—89;(S) 1981,233;see also *JCS Chem.Comm.* 1981,789—90.

¹¹¹ P.La Bonville,R.Kugel,and J.R.Ferraro,Normal coordinate analysis of the neutral CO₃ and SO₄ molecules,*J.Chem.Phys.*67,1477—81(1977).

术分离出来。经振动光谱测试此种物质若非开式过氧 C_s 结构就是闭式过氧 C_{2v} 结构。根据最近的研究,认为前一种结构较妥,因为计算的频率和力常数的合理值与观测结果一致^[1]。这种化合物在室温以下能自动分解。



15.2.6 硫的含氧酸

硫与氮、磷相似,能形成多种含氧酸,但只有少数能以游离酸分离出来,多数只能得到水溶液或相应的含氧酸盐的结晶。在所有化工产品中以硫酸 H_2SO_4 最为重要,其生产规模之巨大超过任一元素的其他化合物(图11.1)。其他如硫代硫酸盐、亚硫酸盐、焦亚硫酸盐、连二亚硫酸盐等都是重要的还原剂,应用广泛。硫的化合物的命名比较混乱,概述于表15.19,表中还列有S的各种氧化态和结构简式。以往所谓的一些物质如“次硫酸”(H₂SO₂)、“硫代亚硫酸”(H₂S₂O₂)及其盐实际上并不存在。

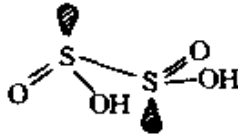
表 15.19 硫的含氧酸

分子式	名称	氧化态	结构图	盐
H ₂ SO ₄	硫酸	VI		硫酸盐, SO ₄ ²⁻ 硫酸氢盐, HOSO ₃
H ₂ S ₂ O ₇	焦硫酸	VI		焦硫酸盐 O ₃ SOSO ₃ ²⁻

续表

分子式	名称	氧化态	结构图	盐
$H_2S_2O_3$	硫代硫酸	IV, 0, (或VI, ... II)		硫代硫酸盐 SSO_3^-
H_2SO_3	过一硫酸	VI		过一硫酸盐 $OOSO_3^-$
$H_2S_2O_8$	过二硫酸	VI		过二硫酸盐 $O_3SOOS_2^-$
$H_2S_2O_6$	连二硫酸	V		连二硫酸盐 $O_3SSO_3^-$
$H_2S_{n+2}O_{3n}$	连多硫酸	V, 0		连多硫酸盐 $O_3S(S)_nSO_3^-$
H_2SO_2	亚硫酸	IV		亚硫酸盐 SO_3^{2-} 亚硫酸氢盐 $HOSO_2^-$
$H_2S_2O_4$	焦亚硫酸	V, III		焦亚硫酸盐 $O_3SSO_2^-$

续表

分子式	名称	氧化态	结构图	盐
$H_2S_2O_4$	连二亚硫酸	III		连二亚硫酸盐 $O_2SSO_2^{2-}$

* 注有星号的酸无游离态存在,但有它们的盐。

硫的许多含氧酸及其盐可由氧化-还原平衡予以联系。表15.20概述了一些比较重要的还原电位,并以伏特-当量曲线(§ 11.3.4)用图解形式示于图15.36。应用表15.20所列电对的数据方便地计算出其他氧化-还原平衡的电位值^①。观察图15.36,会发

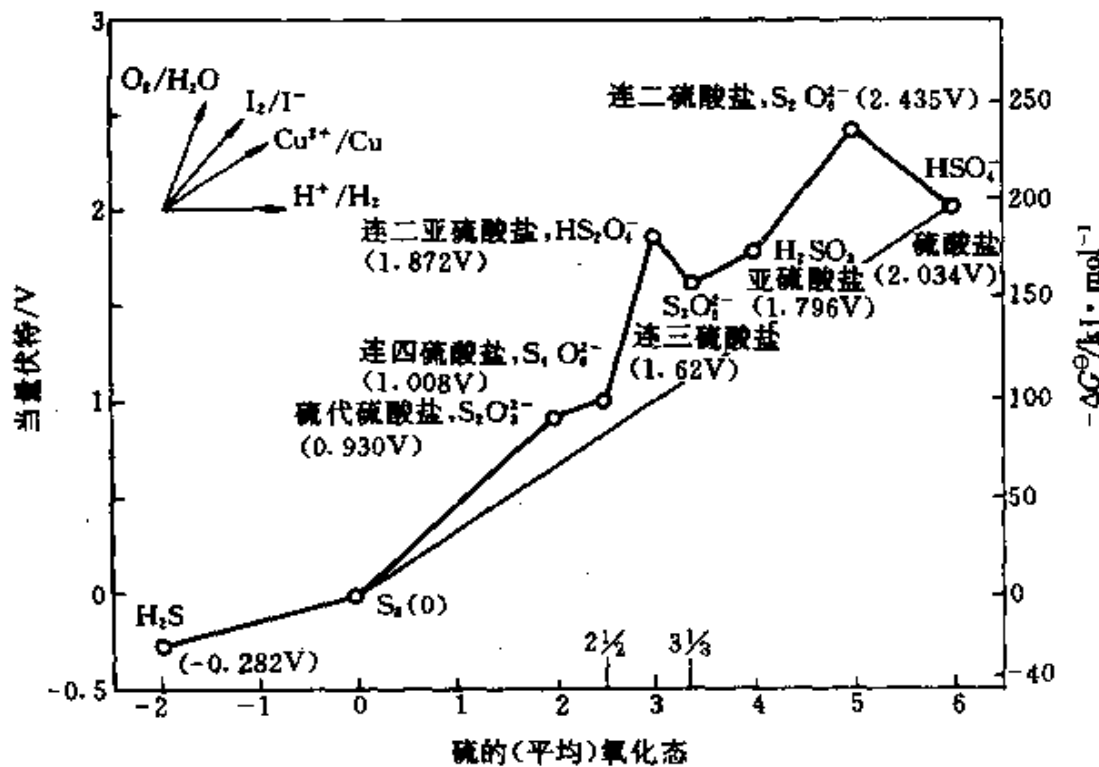


图 15.36 在酸性溶液中含硫物种的伏特-当量图

① 可以练习应用表15.20中的数据去验算图15.36括弧里所导出的那些数据,以及去计算其他电对的标准还原电位。例如, HSO_3^-/H_2S 为0.289V, HSO_3^-/H_2SO_3 为0.119V, $H_2SO_3/S_2O_8^{2-}$ 为0.433V等。这种练习是富有教益的。

现几个重要问题。例如,在酸性溶液中 H_2S 和 S_8 之间的斜率明显地低于 S_8 和任何正氧化态之间的斜率,因此从热力学观点, H_2S 能将任何氧化态的硫还原为单质硫。再如,由于所有中间态含氧酸都位于 HSO_4^- 和 S_8 连线的上方,可见它们最终都能歧化成硫酸和单质硫。同样,任何中等强度的氧化剂都能将硫的中间氧化态的含氧酸氧化成硫酸(有时有硫同时析出)。然而,选择适当条件,就能得到在动力学上稳定的中间态化合物(例如,具有稳定的S—S键的连多硫酸盐)。由此可见,除 H_2SO_4 外,所有含氧酸都是中等强度的还原剂(见下)。

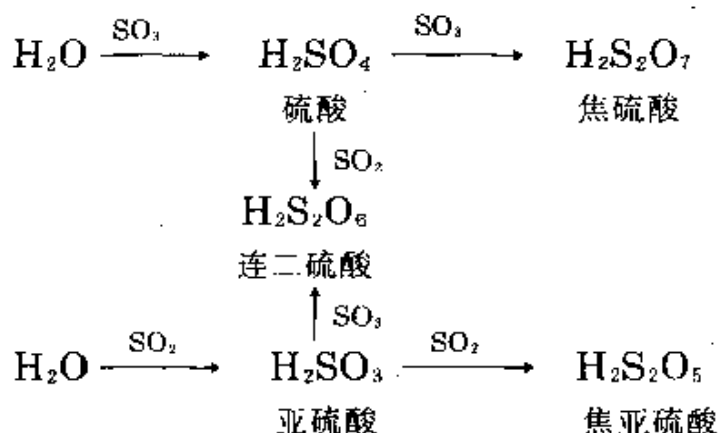
表 15.20 硫的物种的标准还原电位(25°C, pH=0)

电 对	φ^\ominus / V
$2H_2SO_3 + H^+ + 2e \rightleftharpoons HS_2O_3^- + 2H_2O$	-0.082
$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	+0.142
$HSO_3^- + 7H^+ + 6e \rightleftharpoons S + 4H_2O$	0.339
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons S + 3H_2O$	0.449
$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons 2S + 3H_2O$	0.465
$4H_2SO_2 + 4H^+ + 6e \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	0.509
$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2SO_3$	0.564
$S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HSO_4^-$	2.123

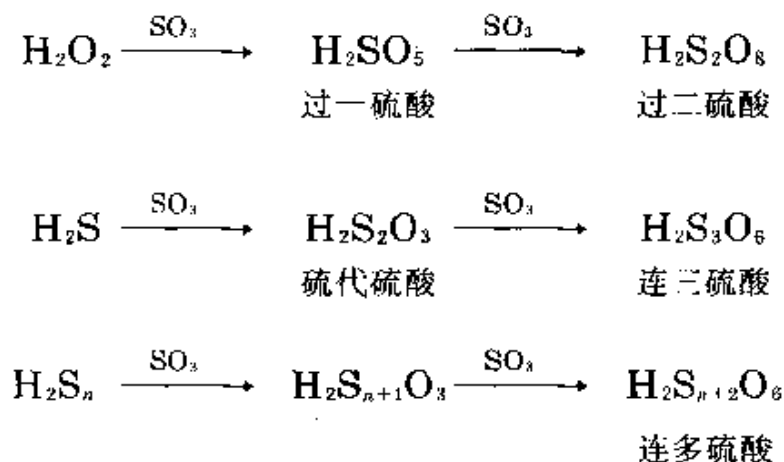
硫的各种含氧酸在形式上可用图解¹¹²说明互相间的联系。此图解虽未能突出氧化还原反应,但是当合成这些含氧酸时,有助于对工艺路线的选择。下面以 SO_2 和 SO_3 为例,由图表说明将它们依

¹¹² M.Schmidt and W.Siebert, Oxyacids of sulfur, Section 2.4 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.2, Chapter 23, pp.868—98.

次加入到水中的过程:



同样, 将 SO_3 加入到 H_2O_2 、 H_2S 或 H_2S_n 中, 生成其他含氧酸的化学式如下:



必须指出, 上述流程中的每一过程并非都可行, 往往另有更佳路线。以下各节对硫的含氧酸及其盐分别进行详细讨论。

硫酸 H_2SO_4

无水硫酸为粘稠液体, 易与水以任意比例混溶, 此反应剧烈放热(至无限稀释约放热 $880\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。如果将水往酸里加, 会导致混合物发生爆炸性地喷溅。所以应特别注意必须把顺序倒过来, 即将硫酸缓慢地往水里加, 同时搅拌。大规模生产硫酸为许多国家的主要工业, 见专栏介绍。

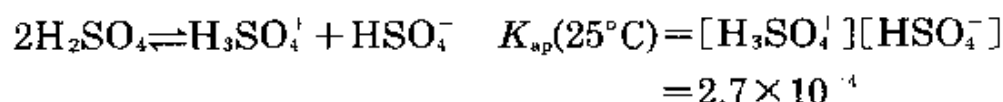
无水H₂SO₄(和D₂SO₄)的一些物理性质列于表15.21¹¹³⁻¹¹⁴。

表 15.21 无水H₂SO₄和D₂SO₄的物理性质^(a)

性 质	H ₂ SO ₄	D ₂ SO ₄
熔点/°C	10.371	14.35
沸点/°C	~300(分解)	—
密度(25°C)/g·cm ⁻³	1.8267	1.8572
粘度(25°C)/cP	24.55	24.88
相对介电常数ε _r	100	
电导率κ(25°C)/Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹	1.0439 × 10 ⁻²	0.2832 × 10 ⁻²

(a) 气相状态的H₂SO₄和D₂SO₄为C₂结构, r(O—H)97pm, r(S—OH)157.4pm, r(S—O)142.2pm, 各原子间的双面夹角已测出, 并计算出分子偶极矩为2.73D^{113a}。

此外, 还有几种相应的熔融水合物H₂SO₄·nH₂O, n=1, 2, 3, 4(熔点依次为8.5°C、-39.5°C、-36.4°C、-28.3°C)。在H₂O/SO₃系统中, 尚有H₂S₂O₇(熔点36°C)和H₂S₄O₁₃(熔点4°C)。无水H₂SO₄是一种很不寻常的化合物, 它的介电常数和导电性都特别高, 这是由于无水H₂SO₄有自身离解作用(质子自递作用)。同时, 当电流迅速通过由于H—键合而产生粘性的H₂SO₄液体时, 它具有质子开关的机制^①。由此可见, 无水硫酸和无水磷酸(§ 12.3.6)有许多共同特性, 不过硫酸能更迅速(几乎在瞬间)地达到下列平衡:



^{113a} R. L. Kuczkowski, R. D. Suenram, and F. J. Lovas, Microwave spectrum, structure, and dipole moment of sulfuric acid, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2561-6(1981).

¹¹³ R. J. Gillespie and E. A. Robinson, Sulfuric acid, Chap. 4 in T. C. Waddington(ed.) *Nonaqueous Solvent Systems*, pp. 117-210, Academic Press, London, 1965. A definitive review with some 250 references.

¹¹⁴ N. N. Greenwood and A. Thompson, Comparison of some properties of anhydrous sulfuric acid and dideuterosulfuric acid over a range of temperatures, *J. Chem. Soc.* 1959, 3474--84.

① 例如, 25°C时单个H₃SO₄⁺和HSO₄⁻离子的电导分别为200和150, 而由粘度控制的Na⁺和K⁺的电导仅为3—5。

表15.22列出了硫酸及其他酸类和质子液体的比较值。硫酸的质子自递作用程度比水大 10^{10} 倍, 仅低于无水 H_3PO_4 和 $[\text{HBF}_3(\text{OH})]$ (§ 6.7.1)。 H_2SO_4 除质子自递作用外, 还有离子自身脱水作用:

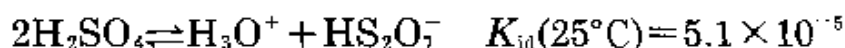
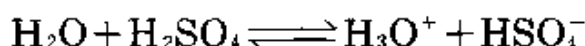


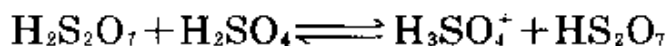
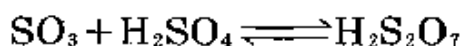
表 15.22 质子自递作用常数(25°C)

化合物	$-\lg K_{1d}$	化合物	$-\lg K_{1d}$	化合物	$-\lg K_{1d}$
$\text{HBF}_3(\text{OH})$	~ -1	HCO_2H	6.2	H_2O_2	12
H_3PO_4	~ 2	HF	9.7	H_2O	14.0
H_2SO_4	3.6	MeCO_2H	12.6	D_2O	14.8
D_2SO_4	4.3	EtOH	18.9	NH_3	29.8

首先由 H_2SO_4 离解而产生 H_2O 和 SO_3 , 它们再与 H_2SO_4 反应如下:



$$K_{\text{H}_2\text{O}}(25^\circ\text{C}) = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_4^-]/[\text{H}_2\text{O}] \approx 1$$



$$K_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}(25^\circ\text{C}) = [\text{H}_3\text{SO}_4^+][\text{HS}_2\text{O}_7^-]/[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7] = 1.4 \times 10^{-2}$$

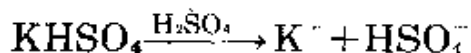
显然, 为液相的“纯”无水硫酸并非单一物质, 至少含有七种组分, 它们彼此有明显的区别但互相组成一动态平衡。下表列出 H_2SO_4 和 D_2SO_4 自身离解产物的浓度(以每kg溶剂所含溶质的毫摩尔计, 25°C):

HSO_4^-	H_2SO_4	H_3O^+	HS_2O_7^-	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	H_2O	总计
15.0	11.3	8.0	4.4	3.6	0.1	42.4
DSO_4^-	D_2SO_4	D_3O^+	DS_2O_7^-	$\text{D}_2\text{S}_2\text{O}_7$	D_2O	总计
11.2	4.1	11.2	4.9	7.1	0.6	39.1

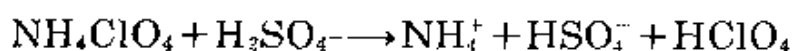
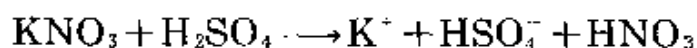
H_2SO_4 的分子量为98.078, 1kg硫酸为10.196mol。因此, 每摩尔 H_2SO_4 中所存在的主要离子约为1毫摩尔。达到平衡时, 每摩尔酸中各组分的总浓度为4.16毫摩尔。无水硫酸作为非水溶剂的许多物理和化学性质都是由其中存在的平衡产生的¹¹³。

在硫酸溶剂体系中,使溶剂阴离子 HSO_4^- 增加的化合物起碱的作用;使 H_3SO_4^+ 增加的化合物起酸的作用。典型例子如下:

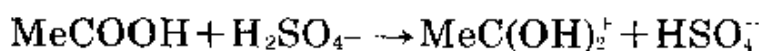
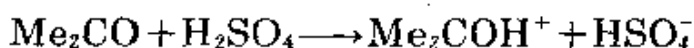
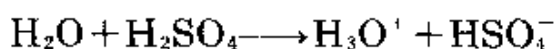
(a) 金属硫酸氢盐的离解:



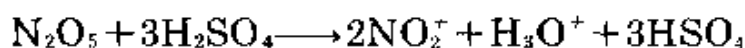
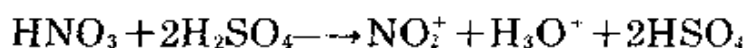
(b) 比硫酸弱的酸,其盐进行溶剂解:



(c) 有孤对电子的化合物的质子化作用:

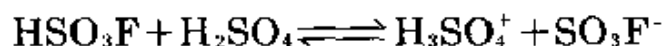


(d) 脱水反应



上述与硝酸的反应是定量进行的。在 HNO_3 、 MNO_3 、 N_2O_5 的 H_2SO_4 溶液中存在高浓度的硝鎓离子 NO_2^+ ,它有助于对芳香烃硝化反应的机理给以详细解释。

由于 H_2SO_4 本身的酸度很高,所以在 H_2SO_4 中,绝大部分电解质都是碱;已知仅有少数几种物质是酸(质子的供体)。如上面提到的 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$,它对 H_2SO_4 是质子的供体。 HSO_3F 对 H_2SO_4 也是一种弱酸:



四硫酸氢硼酸 $\text{HB}(\text{HSO}_4)_4$ 是少数几种强酸之一。将硼酸溶解在发烟硫酸中就能得到这种溶液:



其他的强酸有 $\text{H}_2\text{Sn}(\text{HSO}_4)_6$ 和 $\text{H}_2\text{Pb}(\text{HSO}_4)_6$ 。

硫酸和许多金属能形成盐(硫酸盐和硫酸氢盐),通常都十分稳定。事实上,它们是正电性较强的元素最重要的无机化合物,这些化合物将在有关章节中详细讨论。硫酸盐可由下述方法制备:

(a) 金属溶解在硫酸的水溶液中(如Fe);

- (b) 硫酸溶液和金属氧化物或氢氧化物(如MOH)互相中和;
- (c) 用硫酸分解挥发性酸的盐(如碳酸盐);
- (d) 一种可溶性硫酸盐和另一种金属的可溶性盐进行复分解反应,则制得该金属的硫酸盐(如BaSO₄, 不溶)。
- (e) 金属硫化物或亚硫酸盐被氧化。

硫酸根离子为四面体结构(S—O149pm),可作为单齿配位体、双齿配位体(螯合)或桥连配位体,见图15.37中示例。振动光谱对于确定上述变化是一种有用的判据,当硫酸基团的局部对称性自T_d到C_{3v},直到C_{2v}逐步降低时,可使其红外活性波态分别由2增至6和8个,拉曼光谱波态由4增至6和9个¹¹⁶(晶体对称性和键的相互重叠可使分析工作复杂化,但是通常仍能进行准确的判定)。

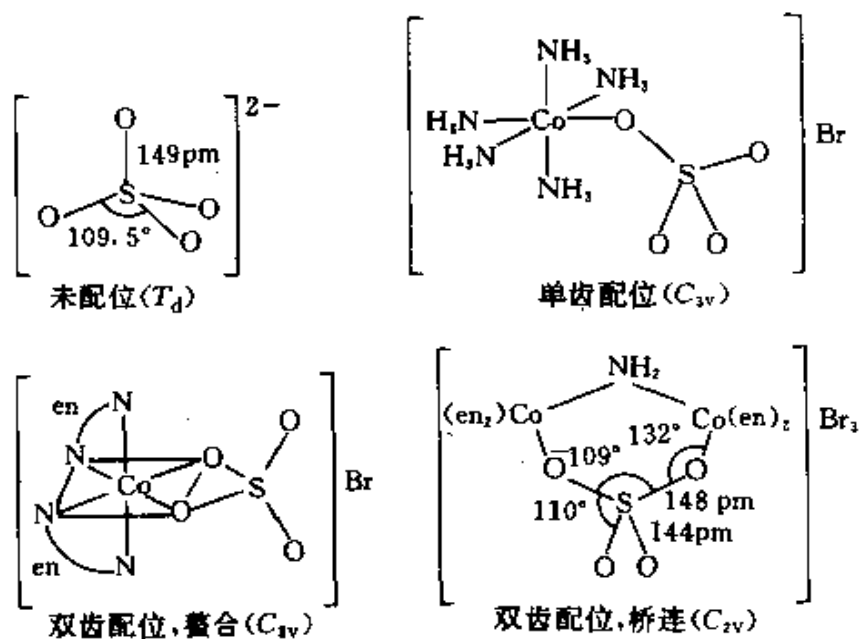
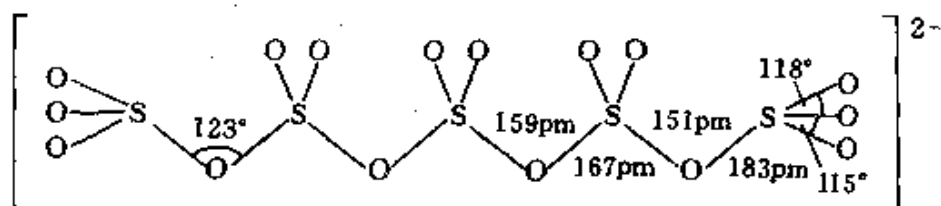


图 15.37 SO₄²⁻ 作为配体的例子

¹¹⁶ K.Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd edn., Wiley, New York, 1970, 338 pp. (See also *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4904-8 (1957) for detailed correlation table.)

在焦硫酸盐 $S_2O_7^{2-}$ 中($S-O_{\mu}-S$ 124° , $S-O_{\mu}$ 164.5pm , $S-O_{\nu}$ 144pm)存在有成对的 SO_4^{2-} 四面体以共用角连接,它们可由 $MHSO_4$ 加热脱水而制得。此外,三硫酸根离子 $S_3O_{10}^{2-}$ 和五硫酸根离子 $S_5O_{16}^{2-}$ 也已获知。后者结构中的 $S-O$ 原子间距离是交替的,而且与近于平面的端基 SO_3 相连的距离很长。见下图:



硫酸的工业生产

硫酸是世界上最重要的化工产品,也是世界各国大量使用的最便宜的酸。在美国,硫酸业是化学品中首先实现的工业生产之一(1793年,John Harrison, 费拉德尔菲城)。在欧洲,硫酸的生产历史至少可以追溯到两个世纪之前^{116,117}。早先,浓硫酸(又称“矾油”)由“绿矾” $FeSO_4 \cdot nH_2O$ 经蒸馏制得,当时是为了满足路布兰法由 $NaCl$ 制备 Na_2SO_4 的大量需要(§ 4.2.2)。直到18世纪早期,这种昂贵的方法才被另一方法所取代。此法是在一大玻璃容器中装入少量的水,将硫和硝石(§ 4.3.5)在其颈部进行燃烧。此法于1749年由Joshua Ward获得此项工艺的专利(the Quack of Hogarth's Harlor's Progress),尽管在此前数十年中德国、法国和英国就已使用这种方法。由于采用这种方法,使硫酸的价格由每磅硫酸2英镑猛跌到2先令(或每千克由5.00美元跌到0.50美元)。约在1755年,John Roebuck用容积为 200ft^3 (5.7m^3)的铅罐代替了易

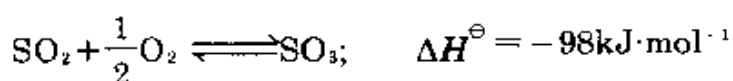
¹¹⁶ T.K.Derry and T.I.Williams, *A Short History of Technology from the Earliest Times to AD 1900*, pp.268, and 534-5, Oxford University Press, Oxford, 1960.

¹¹⁷ L.F.Haber, *The Chemical Industry During the Nineteenth Century*, Oxford University Press, Oxford, 1958, 292 pp.; L.F.Haber, *The Chemical Industry 1900-1930*, Oxford University Press, Oxford, 1971, 452 pp.

碎的玻璃瓶。随后,于1793年N.Clement和C.B.Desormes又发现在燃烧硫时导入空气,这样可以大大减少 NaNO_3 的用量,经过以上改进,到1830年硫酸的价格又进一步下降了90%。1860年,James Muspratt(英国)采用容积为 $56\,000\text{ft}^3(1\,585\text{m}^3)$ 的铅室进行连续生产,这种方法制得硫酸的最大浓度约为78%。事实上直到1870年,Nordhausen操作法(蒸馏 $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)仍是发烟硫酸的唯一来源。目前,上述两种操作方法几乎完全由现代化的接触法所代替。此法最初由Peregrine Philips推出(1831年获得专利),是在铂催化剂的存在下由空气将 SO_2 氧化成 SO_3 。

现代的生产工艺采用以硅石或硅藻土为载体,氧化钒(V)为催化剂,钾-硫酸盐为助催剂的催化体系¹¹⁸, SO_2 由燃烧单质硫或硫化物矿而得(§ 15.1.3)。著名的矿石为黄铁矿或生产Cu、Ni、Zn等金属的矿石。全世界约有60%的 SO_2 来自硫的燃烧,40%由煅烧硫化物矿得到。某些国家(如英国)95%以上的 SO_2 是来自前一方法。

由 SO_2 氧化成 SO_3 是一放热的可逆过程:

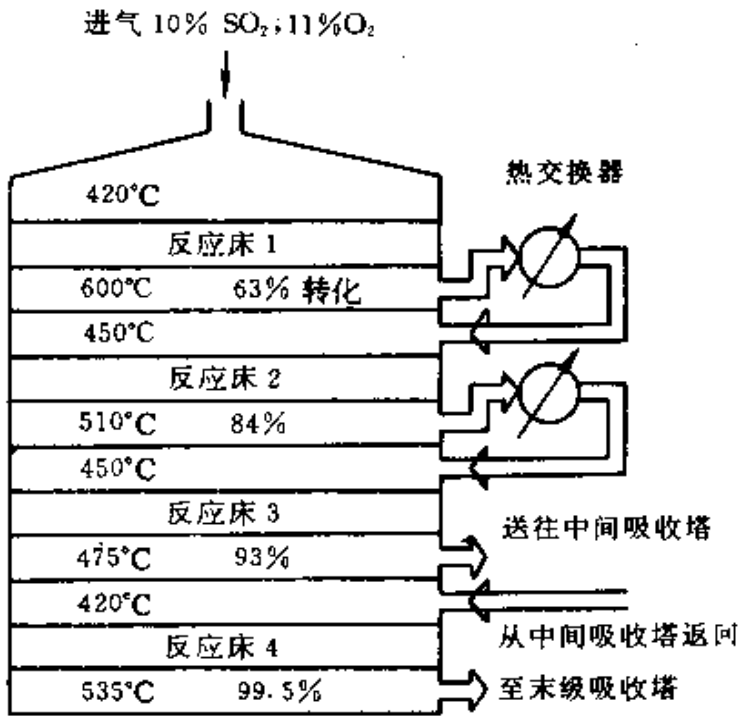


根据Le Chatelier原理, SO_3 的产率随压力增大或 SO_2 的浓度过量而增加;或者从反应区移出 SO_3 也可增加产率。根据质量作用定律,每一种因素或多或少都能增大反应速率。温度升高会使反应速率明显加快,但是由于生成 SO_3 的正向反应是放热反应,势必影响产率下降。因此,需要一种催化剂使反应速率加快而又不会降低产率。最佳条件是 O_2/SO_2 以等摩尔进料(即空气/ SO_2 为5/1),于图A¹¹⁹所示温度下经过四级催化转化操作(V_2O_5 催化剂在 400°C 以下无活性,而在 620°C 以上则会破坏。由它的熔盐以薄膜状分布在催化剂载体上)。这种转化器可高达13米,直径9米,其中装有80吨催化剂颗粒。被列为样板的典

¹¹⁸ A. Phillips, The modern sulfuric acid industry, in R. Thompson (ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, pp. 183—200, The Chemical Society, London, 1977.

¹¹⁹ R. Finch, S. Neal, and E. Moore (eds.), *Inorganic Chemicals*, pp. 33—42, ICI Educational Publications, The Kynock Press, London, 1978.

型层间吸收(IPA)硫酸厂以及英国化学工业公司(位于Billingham)两个同样的日产硫酸500吨的工厂照片分别示于图B和图C¹²³。当气体通过催化床时温度要升高,而经前三级之间的外部热交换器又被冷却下来。在现代化的“双吸收”工厂(IPA)中,当剩余的SO₂/O₂通过第四级催化床进行最后的转化之前,需将第三级所生成的SO₃导出。必须指出,所导出的SO₃不能用水直接吸收,因为它将首先与吸收剂上方的水蒸气接触而生成H₂SO₄雾滴,此细小雾滴十分稳定,它径直通过吸收器而逸入大气中。所以应当改用稀硫酸吸收,在陶瓷塔的循环酸中加入足够的水,维持所需浓度,经吸收SO₃后能得到98%的H₂SO₄。为了不致出现凝固现象,商品浓硫酸的浓度一般为96%—98%。硫燃烧器、催化转化器、吸收塔以及管道的主要结构材料均为低碳钢和不锈钢,因此酸中的主要杂质为Fe^{II}(10ppm),此外还有微量SO₂和NO₂。



转化器示意图

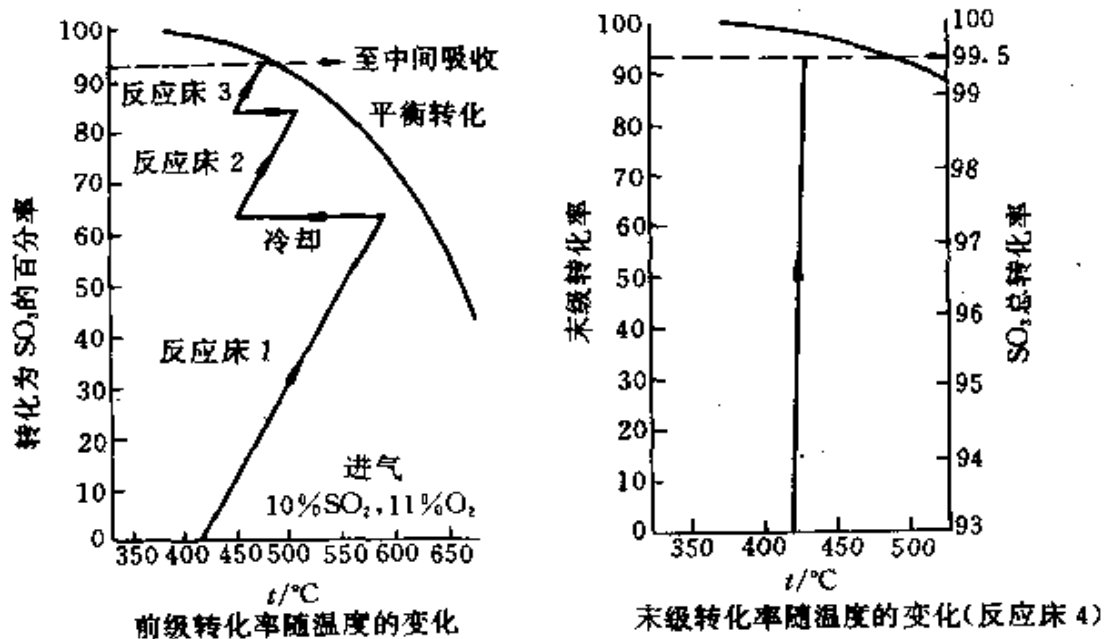


图 A 双吸收(IPA)硫酸厂

下面列出英国逐年生产硫酸的数字, 从中可以看出人们对硫酸的需要正在加速的增加。

年	1860	1870	1880	1890	1900	1917	1960	1980
10 ³ 吨	260	560	900	870	1 100	1 400	2 750	4 750

直到上一世纪, 法国、德国和美国硫酸产量均低于英国。随后, 美国开始超过其他国家。约在同一时期, 过磷酸盐的生产超过路布兰法制碱工业而成为 H₂SO₄ 的主要用户。由于硫酸在许多种工业和制造业中都有应用, 所以目前常以 H₂SO₄ 的产量来准确衡量一个国家的生产实力。1900年, 100% H₂SO₄ 的产量已达405万吨, 各国所占百分数如下:

英国	美国	德国	法国	奥地利	比利时	苏联	日本
25.9	23.2	21.0	15.5	4.9	4.0	3.1	1.2

至1976年, 世界产量达1300万吨, 分布百分数变为:

美国	苏联	日本	德国	法国	波兰	英国	加拿大	西班牙	意大利	其他
25.6	17.7	5.4	4.1	3.5	3.2	2.9	2.8	2.5	2.4	29.9

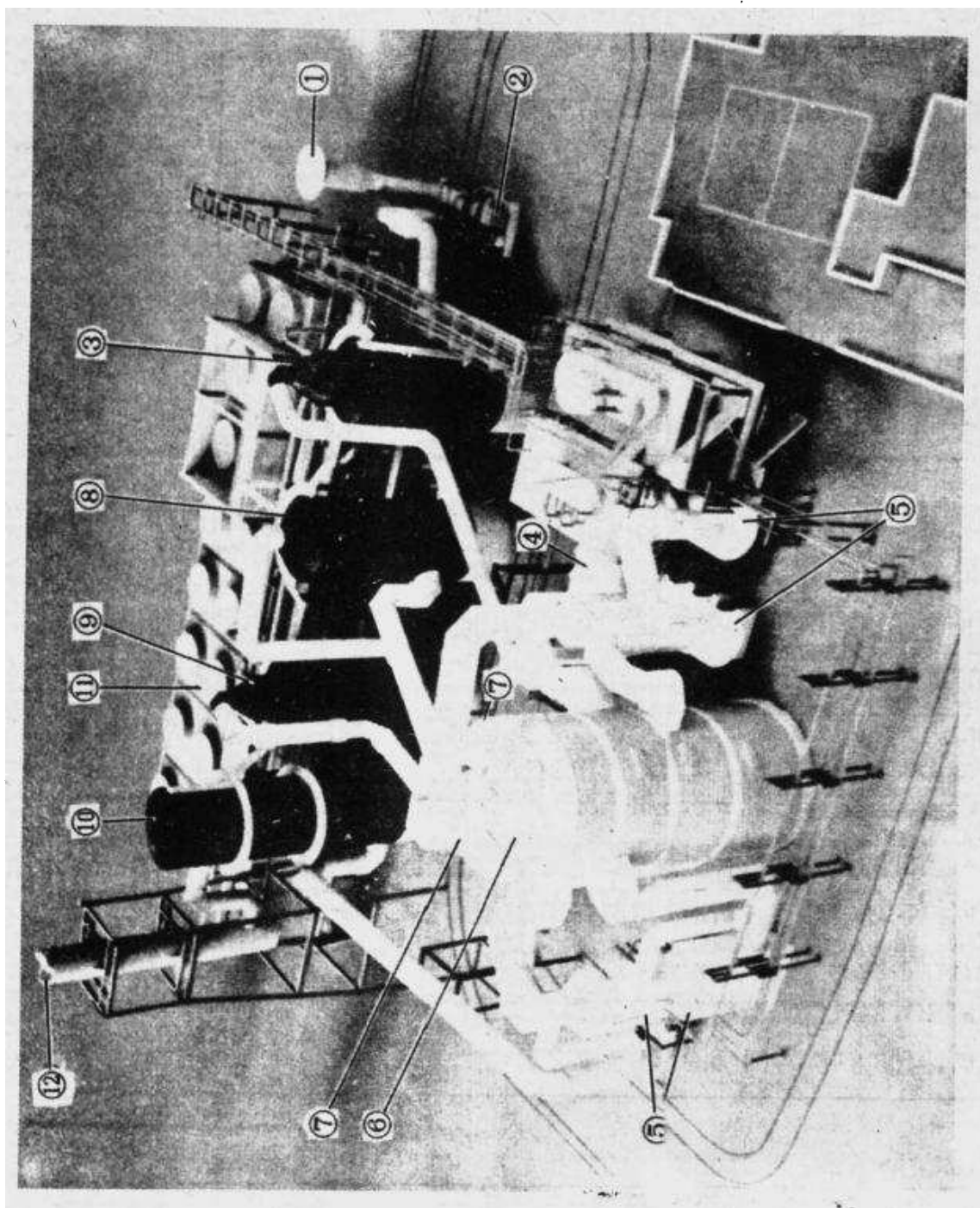


图 B 现代化的双吸收硫酸厂

1. 空气入口, 2. 空气泵, 3. 干燥塔, 4. 燃硫炉(980°C), 5. 锅炉, 6. 转化器(420—600°C), 7. 热交换器,
8. 硫酸吸收器(60—180°C), 9. 中间吸收器, 10. 末级吸收器(80°C), 11. 酸冷却器, 12. 烟囱排放口。

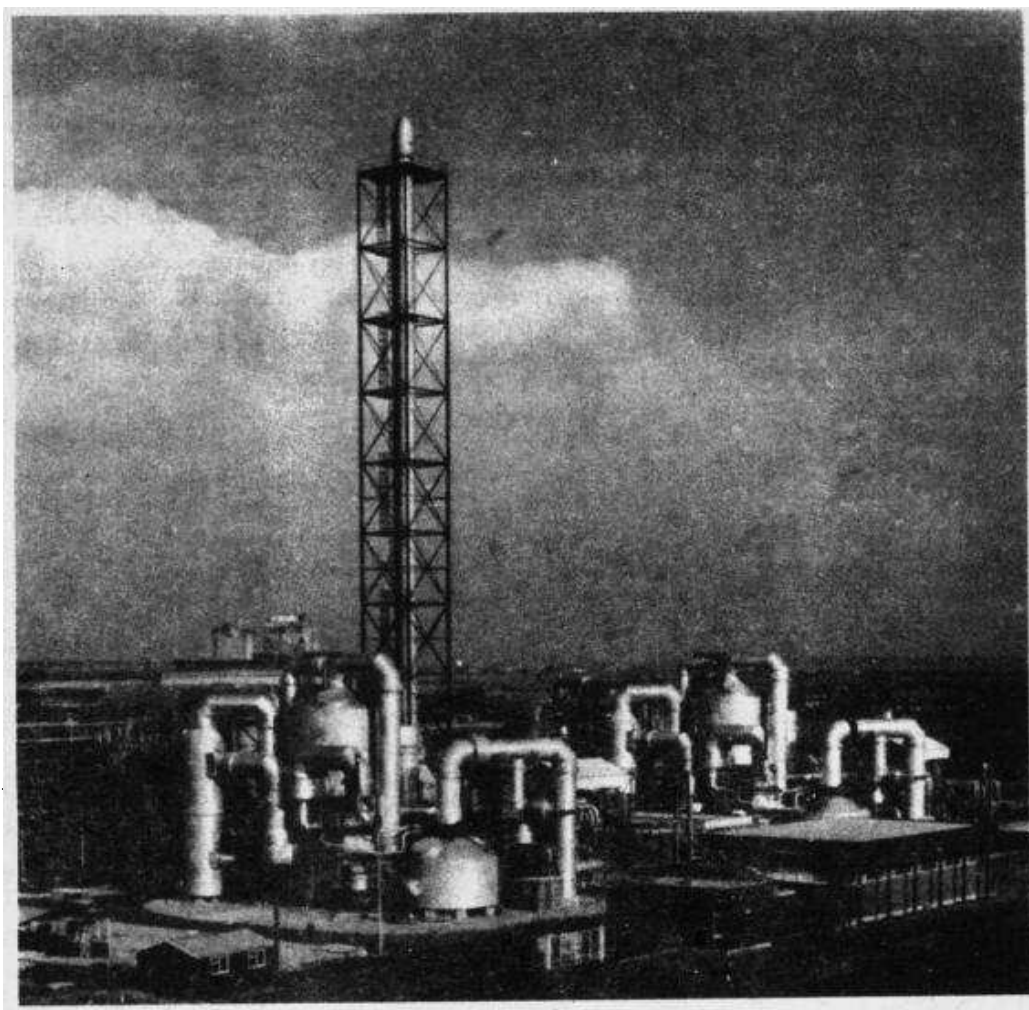
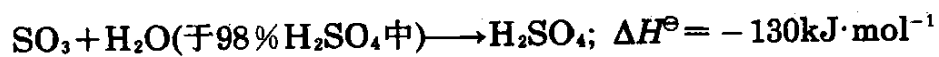
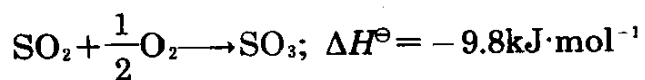


图 C 英国化学工业公司(位于Billingham)两个日产500吨的硫酸厂

1976年至1981年间,美国的硫酸产量从29 500万吨增加到37 200万吨。如此巨大的产量势必需要大型工厂,在美国这类工厂日产量通常超过2 000吨,但在欧洲日产量通常只有300—750吨,一些工业不发达的国家产量更小。尽管如此,在硫酸的生产过程中所释放出的能量仍是巨大的,随以下反应按比例增加:



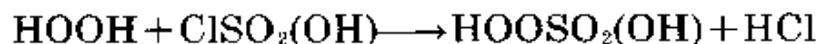
例如每生产1吨 H_2SO_4 ，由S氧化成 SO_2 时放出热量约 $4 \times 10^9 \text{J}$ ，其中约 $3 \times 10^9 \text{J}$ 以蒸气的形式作为能源出售，其余大部分热量则由泵排放到工厂四周。一个日产750吨硫酸的工厂副产热能约达25MW，如果将其用于发电机，约得电力7MW。所以尽管物价在上涨，硫酸仍然是一种相当廉价的商品(1976年每吨硫酸50美元，1980年为90美元)。可见有效地利用能源，是将成本降低到最低限度的一个重要因素。

美国的环境法要求从烟囱里排出的硫(SO_2 和持续的 H_2SO_4 烟雾)不能超过0.3%(英国为0.5%)。尽管这样，由于工业化生产的巨大规模，每年仍有大量未转化的 SO_2 排入大气(估计每年 SO_2 为 $113 \times 10^6 \times 0.3\% \times 64/98 = 220\ 000$ 吨)。每天仅排放600吨 SO_2 ，对全球所造成的影响与此类污染的其他污染源相比仍是微小的，这也是这项工艺有效性的实证。

各国各年代使用硫酸的方式有所不同。目前，美国主要用于肥料生产(65%)，其次为化工生产、冶金和石油精炼等(各占约5%)。英国对硫酸的使用较为均衡，肥料工业仅占30%，油漆、颜料和染料半成品18%，化工生产16%，肥皂和洗涤剂12%，天然和人造纤维10%，冶金2.5%，用于石油精炼仅为1%。

过硫酸 H_2SO_5 和 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

无水过一硫酸(卡罗酸)可由氯磺酸和无水 H_2O_2 反应制得：



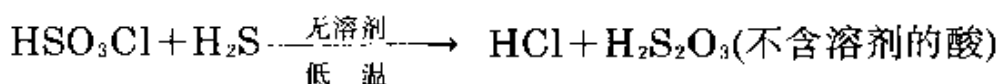
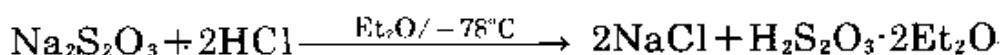
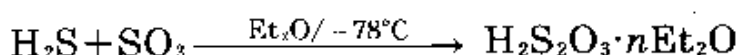
它是美丽的无色结晶， 45°C 熔融。由于有爆炸性危险，处理时应当特别小心。由浓硫酸和连二硫酸作用也能制得，它也是电解 H_2SO_4 溶液而制备 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 时的副产物(N. Caro, 1893)。过一硫酸盐并不稳定，除了分解而得 H_2O_2 外，少有其他用处。

过二硫酸为无色固体，熔点 65°C (同时分解)。它以任意比例溶于水。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 是两种最重要的盐，都易溶于水。实际上，这些盐比酸更容易制备，它们都已实现工业化生产。其法是由相应的硫酸盐进行阳极氧化，操作时需严格控制有关条件(高电流密度， $t < 30^\circ\text{C}$ ，光亮的Pt电极，有保护装置的阴极等)。过二硫酸根的结构为 $\text{O}_3\text{SOOS}_3^-$ ， $\text{O}-\text{O}$ 131pm， $\text{S}-\text{O}$ 150pm。过二硫酸盐常用作氧化剂和漂白剂。从表15.20可见， $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-$ 的标准还原电

位为2.123V, 和 $E^\ominus(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})$ (2.010V)相近。除了 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, $2\text{H}^+/\text{N}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$ (2.85V), $\text{F}_2/2\text{F}^-$ (2.87V), $\text{F}_2, 2\text{H}^+/2\text{HF}(\text{aq})$ (3.06V), $\text{O}(\text{g}), 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ (2.42V), $\text{OH}, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ (2.8V)等而外, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_5^-$ 电位值比其他电对(在水溶液中)的电位正值都高。

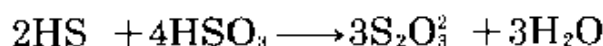
硫代硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

游离的硫代硫酸遇水即迅速分解, 所以由稳定的硫代硫酸盐经酸化制备硫代硫酸的企图始终未获成功。它的分解反应极其复杂, 既取决于所用条件, 而且分解产物之间又互相发生多次的氧化还原反应。通常, 分解产物有硫(部分为环-S₈)、 SO_2 、 H_2S 、 H_2S_n 、 H_2SO_4 以及各种连多硫酸盐等。但是若无水存在, 以上反应则可避免, 生成的硫代硫酸也比较稳定。低于0°C时, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 按照反应 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_3$ 定量分解(与 H_2SO_4 在高于沸点即约300°C时分解为 H_2O 和 SO_3 的反应相类似)。M.Schmidt和他的同事(于1959-61年)已成功地合成了无水 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 即:



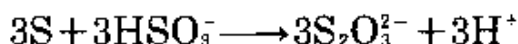
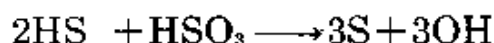
若在低温下由 H_2S 和 SO_2 按化学计量化合则得一种白色结晶的加成物 $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{SO}_3$, 它与硫代硫酸是同分异构的。

稳定的硫代硫酸盐(与游离酸相比)可由 H_2S 和亚硫酸的水溶液作用而制得:

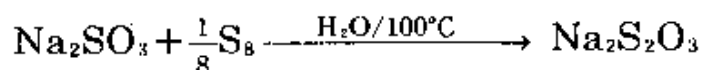


此反应似乎首先生成单质硫, 再由单质硫和更多的 HSO_3^- 作用而得¹²⁰:

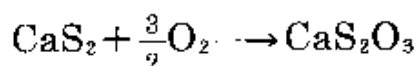
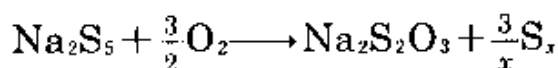
¹²⁰ G.W.Heunish, Stoichiometry of the reaction of sulfides with the hydrogen sulfide ion, *Inorg.Chem.* **16**, 1411—13(1979) and references therein.



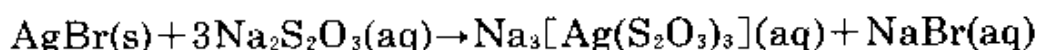
这种情况正好与下面的试验相符,即用含有放射性标记 ^{35}S 的 HS^- 按上式进行合成,再让所生成的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在酸性下水解得到单质硫,其中正好富集了三分之二有放射性的 ^{35}S 。此外,硫代硫酸盐也可用金属亚硫酸盐或亚硫酸氢盐溶液加热至沸腾,然后和单质硫按化学计量反应制得:



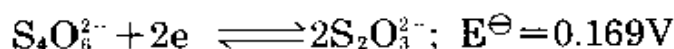
另有一种工艺路线可供选择,即多硫化物被空气氧化:



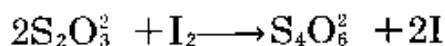
硫代硫酸根离子的结构与 SO_3^{2-} 极为相似。它可作为单齿配位体 $\eta^1-\text{S}$ 、单配位点双齿桥连配位体 $(\mu, \eta^1-\text{S})$ 或双配位点螯合配位体 $\eta^2-\text{S}_2\text{O}_3$,如图15.38所示¹¹¹。水合硫代硫酸钠(“海波”) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为无色透明大晶体,熔点 48.5°C ,易溶于水。在照相业中用作“定影剂”,由络合作用除去感光乳剂中未反应的 AgBr :



硫代硫酸根离子是一种中等强度的还原剂,用电对表示为:



因此, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 能定量地被 I_2 氧化而生成连四硫酸根和碘化物,这是容量分析中碘量滴定法的理论基础:



若遇更强的氧化剂,将进一步反应而生成硫酸盐:



¹¹¹ See p.589 of ref. 62 for detailed references.

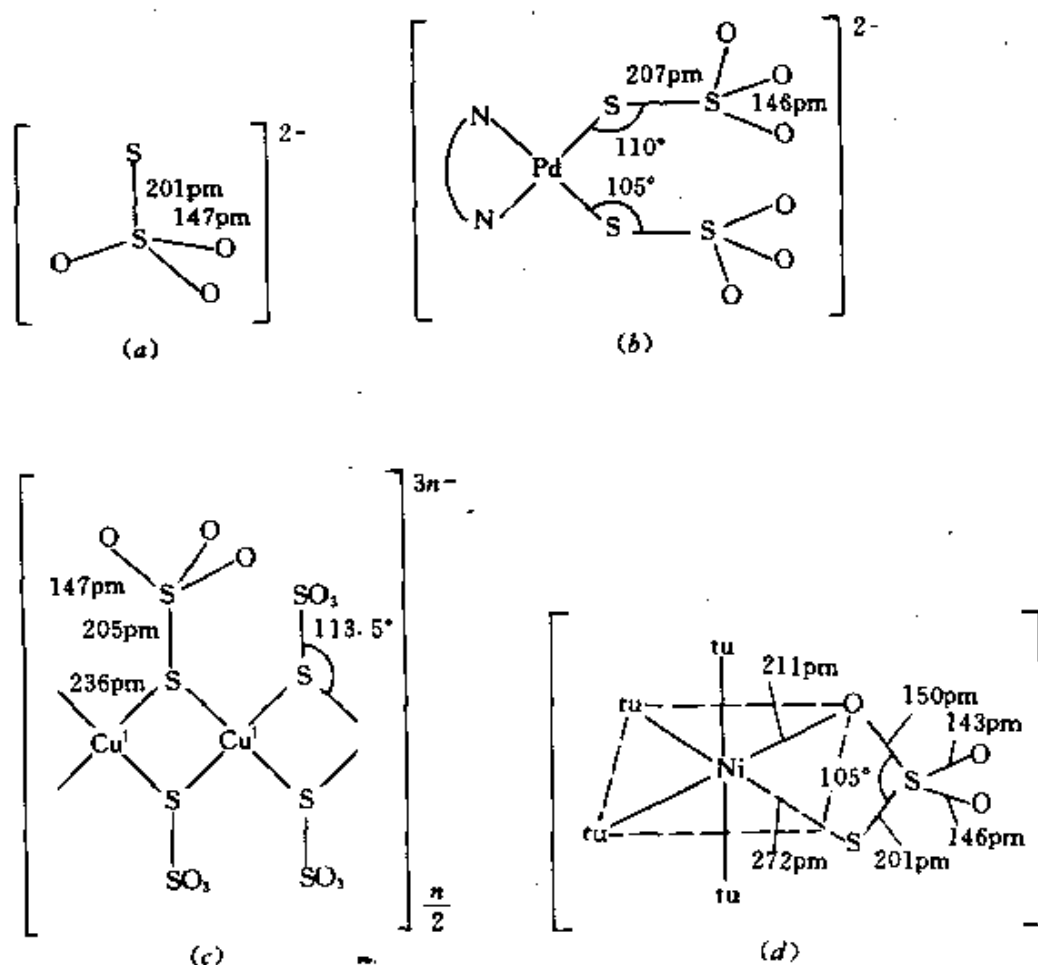
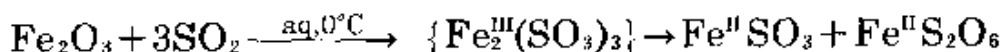
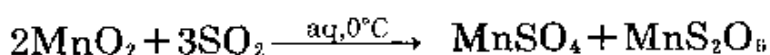


图 15.38 硫代硫酸根离子的结构和各种形式的配位作用
 (a) 未配位的 $S_2O_3^{2-}$, (b) 有机配合物 $[Pd^II(en)_2][Pd^II(en)S_2O_3]^{2-}$ 中阴离子的单齿配位(η^1-S), S^{IV} 原子不与 $\{PdN_2S_2\}$ 共平面, (c) 浅紫色铜的混合价态配合物 $Na_4[Cu^II(NH_3)_4][Cu^I(S_2O_3)_2]_2$ 中的聚合阴离子单配位点双齿桥连配位($\mu\eta^1-S$), (d) 硫脲镍配合物 $[Ni(S_2O_3)(tu)_4] \cdot H_2O$ 中的双配位点双齿螯合配位(η^2-S, O).

硫代硫酸盐在漂白工业中用作“脱氯剂”就基于上述反应, 由此破坏掉纤维上过量的 Cl_2 。溴的氧化性介于碘和氯之间, 根据不同条件, $S_2O_3^{2-}$ 可作为1-电子或8-电子还原剂。例如, 下面这个有趣而富有启发性的实验就说明了这一点。首先用 $S_2O_3^{2-}$ 和 Br_2 的浓溶液进行滴定, 然后将两种溶液各稀释100倍再进行滴定, 将发现 $S_2O_3^{2-}$ 的滴定度正好增加为8倍。

连二硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$

在连二硫酸或连二硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 中, 由于S—S键的形成, 致使两个S原子的氧化态从VI下降到V (§ 15.2.6, 表15.19)。纯的游离酸尚未制得, 但由钡盐与化学计量的 H_2SO_4 作用, 能制得很浓的水溶液: $\text{BaS}_2\text{O}_6(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{aq}) + \text{BaSO}_4 \downarrow$ 在室温以上, 结晶连二硫酸盐对热是稳定的(例如, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 于 260°C 才分解为 K_2SO_4 和 SO_2)。连二硫酸盐通常可由亚硫酸盐进行氧化制得。工业上, 由水合 MnO_2 或 Fe_2O_3 的悬浮液对 SO_2 的水溶液进行氧化即得相应的连二硫酸盐:



所有连二硫酸盐均易溶于水, 因此, 通过复分解反应就能制得相应的连二硫酸盐。例如, 将过量的 Ba^{2+} 离子加入到上式的 Mn^{2+} ($\text{MnSO}_4 + \text{MnS}_2\text{O}_6$)溶液中, BaSO_4 沉淀了出来, 利用上层清液就能结晶出 $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子中的 $[\text{O}_3\text{SSO}_3]^{2-}$ 阴离子为向心对称(交替的) D_{3d} 结构, 然而在无水钾盐中, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 离子的两个 SO_3 基团几乎是重叠构型的 D_{3h} 。 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 离子的大小并无特殊之处: S—S 215pm, S—O 143pm, S—S—O角 103° 。连二硫酸盐溶液对氧化作用相对稳定, 但遇强氧化剂如卤素、重铬酸盐、高锰酸盐等, 它将被氧化成硫酸盐。反之, 遇强还原剂如 Na/Hg 时, 又会被还原成亚硫酸盐和连二亚硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$)。

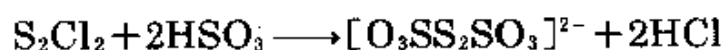
连多硫酸 $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$

连多硫酸及其盐具有悠久历史和系统的化学研究工作, 这能追溯到1808年John Dalton将 H_2S 与 SO_2 水溶液作用的研究。1846年, H.W.F.Wackenroder对这类溶液又进行了系统的研究, 因此现以他的名字命名。在随后60—80年的研究指出, 这类溶液实际上包括连四硫酸盐 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 和连五硫酸盐 $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ 在内的多种组分。德国的H.Schmidt及其同事经过过去25年的研究, 又提出了一些新的

见解：正像用 H_2S 与 SO_3 或 HSO_3Cl 反应生成硫代硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (§ 15.2.6);用 H_2S_2 同样反应生成“二硫烷二磺酸” $\text{HS}_2\text{SO}_3\text{H}$ 一样,用多硫烷 H_2S_n ($n=2-6$)进行类似反应会生成 $\text{HS}_n\text{SO}_3\text{H}$ 。若多硫烷链的两端都能进行反应,则生成“多硫烷二磺酸” $\text{HO}_3\text{SS}_n\text{SO}_3\text{H}$,通称连多硫酸($\text{H}_2\text{S}_{n+2}\text{O}_6$)。可行的合成路线甚多,但在反应过程中,由于存在大量氧化还原反应、耦合反应和歧化反应的同步进行及相互竞争,所以详细的合成机理尚未弄清楚。典型的例子如下:

(a) H_2S 和 SO_2 在Wackenroder溶液中进行反应。

(b) 氯代硫烷与 HSO_3^- 或 HS_2O_3^- 反应,如



(c) 硫代硫酸盐与适度的氧化剂(§ 15.2.6)如 I_2 、 Cu^{II} 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 H_2O_2 的氧化反应。

(d) 下列的一些特殊合成方法。

连三硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ 可由过氧化氢冷溶液对硫代硫酸钠进行氧化而制得:



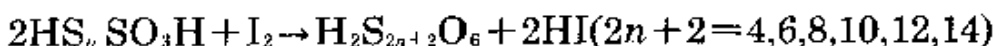
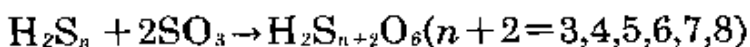
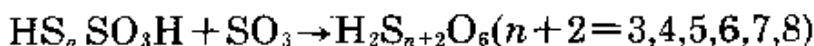
钾盐(钠盐不行)可由 SO_2 与含水硫代硫酸盐反应制得;至于 $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ 的水溶液则由 $\text{K}_3\text{S}_3\text{O}_6$ 与酒石酸或高氯酸作用制得。

连四硫酸钠(或钾) $\text{M}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 可用 I_2 氧化硫代硫酸钠盐制得(§ 15.2.6)。向 $\text{M}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 溶液加入化学计量的酒石酸即将释出游离酸(存在于水溶液中)。

连五硫酸钾 $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$ 可将乙酸钾加入到Wackenroder溶液中制得。随后再加酒石酸,也能得到其游离酸的溶液。

连六硫酸钾 $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$ 最好的合成方法是在低温下由 KNO_2 和浓 HCl 中的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作用,尽管该离子也是Wackenroder溶液的组分之一。

无水连多硫酸可在乙醚溶液中通过三种合成路线进行制备:



$\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ 中的 $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ 离子的结构示于图15.39(a), 图中并有简要说明(参看连二硫酸根离子 $\text{O}_3\text{SOSO}_3^{2-}$, § 15.2.6)。连四硫酸根离子(在 $\text{BaS}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中)的结构示于图15.39(b), 其二面角接近 90° , S—S 距离呈交替状, 虽然变化不大, 但为定值。在 $\text{BaS}_5\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ 离子为顺式结构, 其中 S_5 单元可以看作 S_8 环的一部分 (§ 15.1.4), 即从环中除去3个相连的S原子(图15.39(c))。相反, 在钾盐 $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 中的 $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ 离子则为反式结构。相类似的硒基和碲基化合物, 即 $\text{O}_3\text{SSSeSSO}_3^{2-}$ 和 $\text{O}_3\text{SSTeSSO}_3^{2-}$ 的结构也存在上述的差异, 二水合钡盐为顺式结构, 半水合钾盐则为反式结构¹²²。连六硫酸根离子 $\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$ 有三种可能的旋转异构体: 在反式 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 盐中存在类似纤维状硫螺旋键伸展的反式—反式结构(图15.39(e)); 在钾钡盐中存在顺式—顺式结构(与环— S_8 类似)(图15.39(f)); $\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$ 的顺式—反式结构在晶体中尚未发现, 但在溶液中, 顺式—顺式和反式—反式的平衡之间可能存在顺式—反式这种结构。

亚硫酸 H_2SO_3

亚硫酸仅存在于低浓度的 SO_2 水溶液中(如果认为有的话), 但从未分离出来过。亚硫酸盐却十分稳定, 它们多以结晶形式存在, 亚硫酸氢盐 HSO_3^- 也存在于溶液中。根据对 SO_2 水溶液的光谱研究认为其中主要物质为各种水合物 $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 根据不同浓度: 温度

¹²² O. Foss, Aspects of the structural chemistry of polythionates, *IUPAC Additional Publication* (24th International Congress, Hamburg, 1973), Vol. 4, *Compounds of Non-Metals*, pp. 103—13, Butterworths, London, 1974, and references therein.

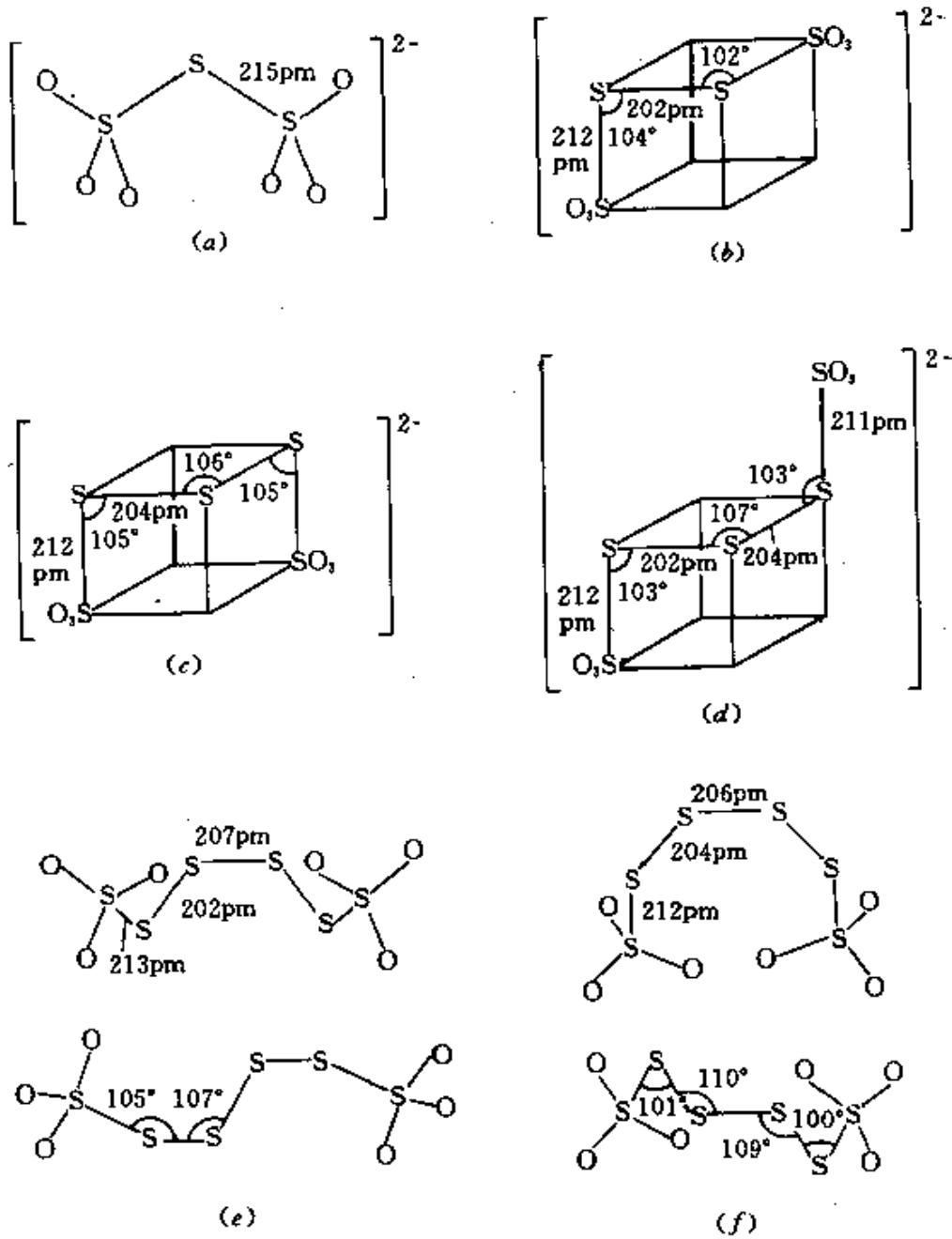


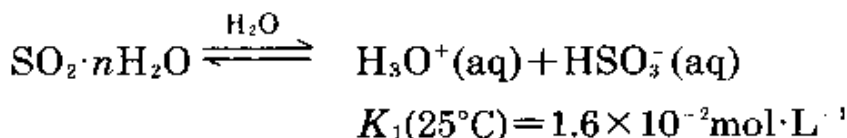
图 15.39 某些连多硫酸根离子的结构

(a) $S_2O_4^{2-}$, (b) $S_4O_6^{2-}$, (c) 顺- $S_4O_6^{2-}$, (d) 反- $S_4O_6^{2-}$, (e) 反-反- $S_6O_{14}^{2-}$ (上: 与二重轴垂直, 下: 沿二重轴方向), (f) 顺-顺- $S_6O_{14}^{2-}$ (上: 与二重轴垂直, 下: 沿二重轴方向)。

和pH值, 存在的离子有 H_3O^+ 、 HSO_3^- 、 $S_2O_3^{2-}$, 还有痕量的 SO_3^{2-} 。未离解的酸 $OS(OH)_2$ 尚未检测出来:



“亚硫酸”(在水溶液中)的第一级电离常数定义为:



这里

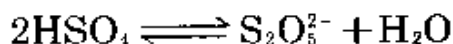
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{已溶SO}_2\text{总量}] - [\text{HSO}_3^-] - [\text{SO}_3^{2-}]}$$

第二级电离常数由下式导出:



$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}$$

除碱金属和铵盐外,多数亚硫酸盐微溶于水。如上所述,在这类物质的溶液中主要含有 HSO_3^- 离子,但是企图分离出其盐 $\text{M}^+ \text{HSO}_3^-$ 时,却由于“脱水”而生成连二亚硫酸盐:



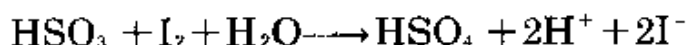
经证实,只有那些大的阳离子如 Rb 、 Cs 和 NR_4^+ ($\text{R} = \text{Et}$ 、 Bu^n , $n = \text{戊基}$)等才有可能分离出它们的固体亚硫酸盐 MHSO_3^{119} 。

亚硫酸根离子 SO_3^{2-} 具有 C_{3v} 对称棱锥形结构, $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ 角 106° , $\text{S}-\text{O}$ 151pm。亚硫酸氢根离子在固态和液态看来均呈 C_{3v} 对称结构¹²³, 即发生质子化的是 S 而非 O , 生成 $\text{H}-\text{SO}_3^-$ 而非 $\text{HO}-\text{SO}_2^-$ (C_s 对称)。在溶液中这两种结构可能存在互变异构体之间的平衡关系,但至今认为 C_s 结构的证据仍然不足。在过渡金属配合物中,亚硫酸根也是通过 S 配位,例如 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3(\eta^1-\text{SO}_3)]$, 顺式和反式 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\eta^1-\text{SO}_3)_2]^2$ 。亚硫酸氢配合物如 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{HSO}_3)_2]$ 的结构尚未确定,究竟是由 S -键合并包含1,2质子转移生成 $\text{M}\{\text{SO}_2(\text{OH})\}$, 还是由 O -键合并保留质子和 S 原子相连,这

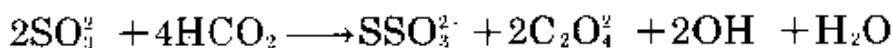
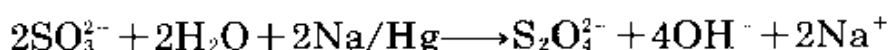
¹²³ R. Maylor, J. B. Gill, and D. C. Goodall, Tetra-*n*-alkylammonium bisulfites: a new example of the existence of the bisulfite ion in solid compounds, *JCS Dalton* 1972, 2001—3, and references therein.

个问题是值得研究的。

亚硫酸盐和亚硫酸氢盐为中等强度的还原剂(§ 15.2.6), 根据不同条件, 可被氧化成连二硫酸盐或硫酸盐。与碘能定量反应, 此反应已用在容量分析中:

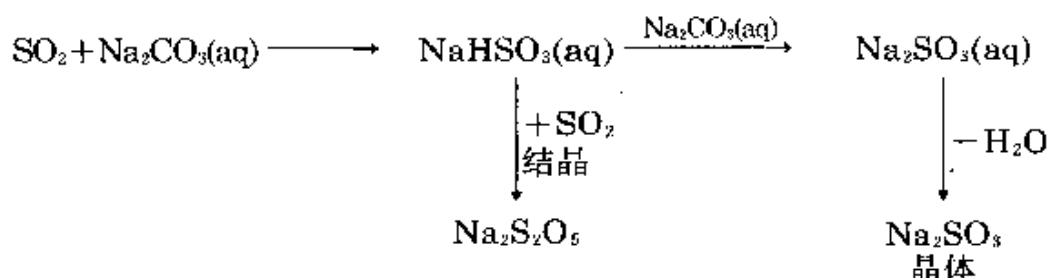


相反, 在强还原剂存在下, 亚硫酸盐则为氧化剂。例如钠汞齐可将其还原成连二亚硫酸盐, 甲酸盐将其还原成硫代硫酸盐(甲酸盐被氧化成草酸盐):



硫代硫酸盐也能由单质硫还原 SO_3^{2-} 或 HSO_3^- 而制得(§ 15.2.6), 而在Wackenroder溶液中反应则得连多硫酸盐。

在工业上, 将 SO_2 通入 Na_2CO_3 溶液中即制得亚硫酸氢钠溶液。若再加入等当量的 Na_2CO_3 , 可得正盐(Na_2SO_3) 结晶。反之, 通入更多 SO_2 则得焦亚硫酸盐(见下段)



37°C 以上, 得 Na_2SO_3 的无水结晶; 低于此温度则得 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。无水盐的世界产量已超过100万吨, 多用于纸浆工业, 其他如处理锅炉用水的除氧剂, 照相业的还原剂等。同样, 将 SO_2 通入 KOH 溶液中, 直到试液对酚酞呈中性, 可制得 $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

焦亚硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$

焦亚硫酸究竟为游离态或存在于溶液中, 正如“亚硫酸”一样尚不清楚。如上一节所述, 由亚硫酸氢盐的浓溶液很容易制得焦亚硫酸盐: $2\text{HSO}_3 \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_5^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 。当浓缩焦亚硫酸盐时将形成S—S键, 这一点不同于焦硫酸盐和二磷酸盐(表12.7)。图15.40(a)示

出: S—S键较长而S—O的键长则是正常的。

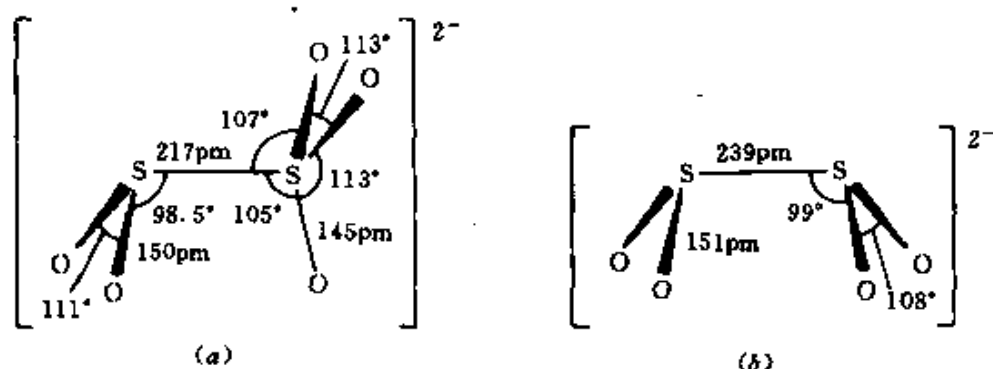
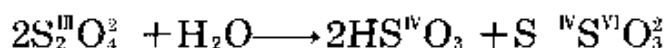


图 15.40 (a) 在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 中的焦亚硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, 和(b)在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的连二亚硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 的结构

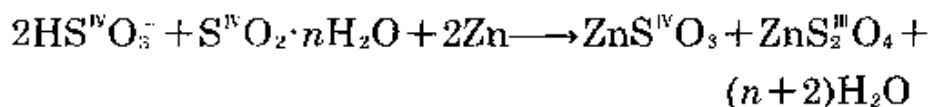
焦亚硫酸盐经酸化时重新得到 HSO_3^- 和 SO_2 , 至于 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 溶液的化学性质基本上和亚硫酸的正盐和酸式盐一样, 尽管在固态时硫的氧化态为 S^{V} 和 S^{III} (而不是 S^{IV})。

连二亚硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$

连二亚硫酸的无水盐是十分稳定的, 遇水即发生歧化分解($\text{pH} \geq 7$ 时分解较慢, 在酸性溶液中迅速分解):



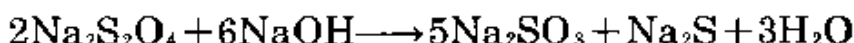
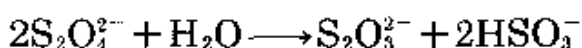
连二亚硫酸不能独立存在, 在水溶液中也未测出。连二亚硫酸钠在工业上广泛用作还原剂。由锌粉、 Na/Hg 等还原剂或由电解还原亚硫酸盐即可制得:



二水合物 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用 NaCl “盐析”即沉淀出来。各步操作都应隔绝空气和 O_2 以避免氧化还原。在工业上则由 NaHSO_4 和 NaBH_4 (§ 6.4.4)在应用现场制备, 主要用作染色工艺的还原剂、纸浆、稻草、粘土、肥皂等的漂白剂以及其他化学还原作用。

连二亚硫酸根有明显的近似于 C_2 对称的重叠结构(图 15.40(b))。其他独特的特征是S—S键距极长(239pm), 以及两个 SO_2 平面几乎互相平行, 二面角 30° 。电子自旋共振研究指出, 在溶

液中有 SO_2^- 离子的单体存在(约300ppm),并在单体和二聚体之间存在下列平衡关系: $\text{S}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{SO}_2^-$ 。与此相应,连二亚硫酸盐的碱性溶液在30—60°C的温度下,被空气氧化的反应速率对 $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$ 为二分之一级反应。它酸解时(对 $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$ 为二级反应)生成物为硫代硫酸根和亚硫酸氢根。反之,碱解则生成亚硫酸盐和硫化物:



连二亚硫酸盐的水合物经缓慢加热能脱水,进一步加热无水盐则分解。例如,当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 迅速热至150°C时即分解,190°C剧烈分解:



连二硫酸盐为强还原剂,能还原溶解的 O_2 以及 H_2O_2 、 I_2 、 IO_3^- 和 MnO_4^- 等。同样, Cr^{VI} 被还原成 Cr^{III} , TiO^{2+} 还原成 Ti^{III} ,重金属离子如 Cu^{I} 、 Ag^{I} 、 Pb^{II} 、 Sb^{III} 和 Bi^{III} 被还原成金属。这类反应较多应用在水处理和污染控制等方面。

15.2.7 硫-氮化合物¹²⁴⁻⁷

¹²⁴ M.Becke-Goehring and E.Fluck, Developments in the inorganic chemistry of compounds containing the sulfur-nitrogen bond, Chap. 3 in C.B.Colburn(ed.), *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Vol. 1, pp.150—240, Elsevier, Amsterdam, 1966. A substantial general review with 277 references.

¹²⁵ I.Haiduc, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Part 2, (sulfur-nitrogen heterocycles), pp.909—83, Wiley, London, 1970.

¹²⁶ H.G.Heal, The sulfur nitrides, *Adv.Inorg.Chem.Radiochem.* **15**, 374—412(1972).

^{126a} H.G.Heal, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur, Nitrogen, and Phosphorus*, Academic Press London, 1981, 271 pp.

¹²⁷ H.W.Roesky, Cyclic sulfur-nitrogen compounds, *Adv.Inorg.Chem.Radiochem.* **22**, 239—301(1979) This is the most recent review on this aspect of S—N compounds—279 references. A shortened version appears in H.W.Roesky, Structure and bonding in cyclic sulfur-nitrogen compounds, *Angew.Chem., Int.Edn.(Engl.)* **18**, 91—97(1979). See also R.J.Gillespie, J.P.Kent and J.F.Sawyer, Monomeric and dimeric thiodithiazyl cations, S_3N_2^+ and $\text{S}_6\text{N}_4^{2+}$. Preparation and crystal structures of $(\text{S}_3\text{N}_2)(\text{AsF}_6)$, $(\text{S}_6\text{N}_4)(\text{S}_2\text{O}_2\text{F})_2$, and $(\text{S}_6\text{N}_4)(\text{SO}_3\text{F})_2$, *Inorg.Chem.* **20**, 3784—99(1981).

在现代无机化学研究中,对S—N化合物的研究是最为活跃的领域之一,已制备出许多新型的环状和非环状化合物。它们各自具有独特的结构,并对简单键合理论提出大量问题。近来发现(SN)_x聚合物是一种金属,其导电性随温度下降而上升,当温度低于0.33 K时即变成超导体,这一发现引起了人们极大的兴趣,激发了对其合成化学和结构化学两方面的研究热情。这一领域并非出现在当今,早在1835年,由W.Gregory就首次制得了S₄N₄(但含有杂质)^①。纯化合物的化学计量和四聚体的性质分别在1851年和1896年才得到确证,而它的环状、拟簇状结构直到1944年才弄清楚¹²⁸。19世纪前半叶的资料已记载有另一些含有S—N键的重要化合物,如:氨基磺酸HSO₃·NH₂,亚氨基磺酸HSO₃N=NH,硫酰胺SO₂(NH₂)₂,次氨基三磺酸N(HSO₃)₃,羟基次氨基磺酸HSO₃NH(OH)和(HSO₃)₂N(OH)等,还有它们的许多衍生物(§ 15.2.7)。

下面首先讨论比较简单的二元硫氮化合物S_xN_y,以及相关的阳离子及阴离子物种S_xN_y[±],其次为硫酰亚胺和其他的环S—N化合物,随后的两节内容为S—N—卤素和S—N—O化合物。一些以S←N, S—N, S= N和S≡N键为特征的几种化合物已分离了出来,并在SF₄一节已有论述,如F₄S←NC₅H₅, F₅S—NF₂, F₂S= NCF₃和F₃S≡N(§ 15.2.3)等。但是,不能把许多SN化合物归纳为简单的键结构图,分子式中的氧化态也往往无助于事,甚至引人误入歧途。

氮和硫在周期表中的位置呈斜线关系,因此可以认为相似的

¹²⁸ Chia-Si Lu and J. Donohue, An electron diffraction investigation of sulfur nitride, arsenic disulfide (realgar), arsenic trisulfide (orpiment), and sulfur, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 818—27(1944). D. Clark, The structure of sulfur nitride (by X-ray Diffraction), *J. Chem. Soc.* 1615—20(1952).

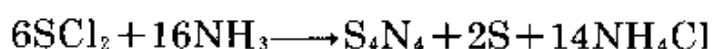
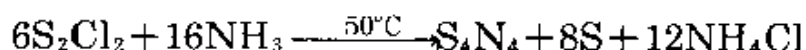
① 将二氯化二硫加入氨水中,即得硫(含有S₄N₄)的黄色沉淀(*J. Pharm. Chim* 21, 315(1835)).

配位数也具有相似的电荷密度 (§ 4.2.5)。同样, 还有相似的电负性(N为3.0, S为2.5)。当附加的吸电子基团与硫原子成键时, 它们更为相似。因此, 可以预料有关化合物将大范围地以共价键构成非环状、环状和多环状的分子结构。

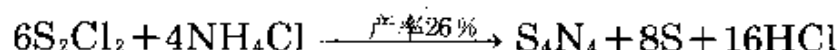
二元硫氮化合物

硫氮化物和氮的氧化物 (§ 11.3.6) 在结构方面并无多大相似之处。NS若与稳定度很大的NO相比则是不稳定的, 其他为数不多的硫代亚硝酰配合物前已叙及 (§ 11.3.6), 如同双原子O₂和S₂的齐聚物或多聚物之间的差别相似。本节所讨论的化合物有S₄N₄、环S₂N₂、链-(SN)_x聚合物和环-S₄N₂、双环-S₁₁N₂共存的化合物, 较高级的同系物有S₁₅N₂、S₁₆N₂、S₁₇N₂和S₁₉N₂等。最近发现的S₅N₆是第一个N原子数多于S的二元硫氮化合物。

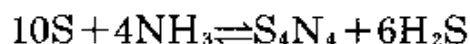
(a) 四氮化四硫S₄N₄。这种硫氮化物最容易制备, 也是制备其他S—N化合物重要的起点。S₄N₄为橙黄色结晶^①, 在空气中稳定。S₄N₄的制备是以CCl₄或苯为溶剂, 将NH₃气通入S₂Cl₂(或SCl₂)的热溶液中得到, 但其反应机理尚不清楚。反应完全按化学计量进行:



另一方法是将NH₄Cl和S₂Cl₂在160°C下一同加热:



S₄N₄也可由硫和无水液氨按以下可逆平衡反应制得:



当然H₂S会与氨进一步反应生成硫化铵; 不过若往系统中加入AgI(可溶解), 反应就继续按正方向进行, 沉淀出Ag₂S并生成NH₄I。

^① 结晶S₄N₄具有热色效应, 30°C以下为浅黄色, 室温时颜色加深至橙色, 达100°C变为深红(参见 § 15.1.4硫)。

S_4N_4 于空气中在动力学上是稳定的,但若生成组成它的单质时却是吸热的($\Delta H_f = 460 \pm 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。当 S_4N_4 受到撞击或迅速加热时会发生爆炸。这是由于单质硫更稳定,同时 N_2 分子内的强大键能又远远大于 S_4N_4 分子内弱的S—N键的缘故。将 S_4N_4 小心加热至 172°C 即熔融。 S_4N_4 的结构见图15.41(a),是极小的摇篮形结构,为8元杂环,具有 D_{2h} 对称。它和 As_4S_4 的结构类似(§ 13.3.5)。但其中V族元素和VI族元素(S)互相交换了位置。S—N距离为162 pm,较它们的共价半径之和(176 pm)为短,加之分子中各S—N的键距都相等,这一事实被认为是在分子的杂环中存在有不定域电子的作用所造成的。跨环的S...S的距离(258 pm)介于S—S键(208 pm)和未键合的范德华距离(330 pm)之间,这种现象说明在跨环S原子之间存在着虽然很弱但仍很明显的键合作用。对于 S_4N_4 的结构不可能描述出一种单一而又满意的经典键合图形。而且在价键理论中,考虑到多种共振杂化作用,以下便是一些典型结构形式:

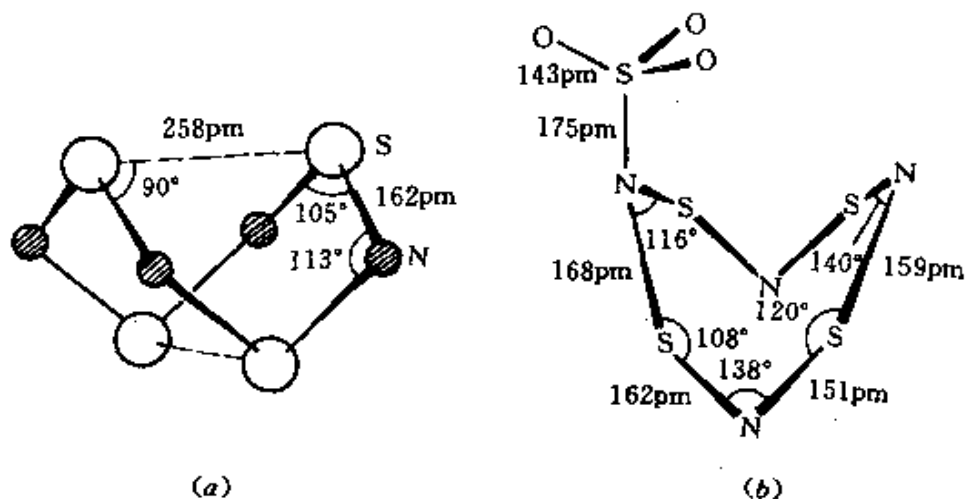
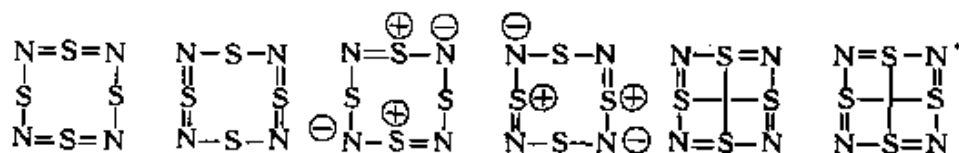


图 15.41 (a) S_4N_4 和(b) $S_4N_4 \cdot SO_2$ 的结构

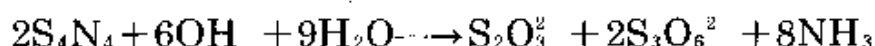
在分子整个键合图形中掺合各杂化轨道的程度, 取决于键合所包含的S原子上3d轨道的成分和跨环S—S键合的程度。近来, 根据分子轨函的计算, 已能半定量地估计出上述那些特征和每个原子上的电荷密度¹²⁹。将44价电子物种 S_4N_4 和46价电子物种 S_8^{2+} (§ 15.1.6) 以及48价电子物种 S_8 (§ 15.1.4) 的结构进行比较, 也会得到一些启示: 对 S_4N_4 相继加上2个和4个电子, 拟簇状物 S_4N_4 即逐渐被拆开, 首先形成二环 S_8^{2+} , 它只带一个弱的跨环S—S键, 然后形成完全没有跨环键的开—冠状结构的 S_8 。

有趣的是, 在以N为电子对给予体的加合物 $S_4N_4 \cdot BF_3$ 和 $S_4N_4 \cdot SbCl_5$ 中, S_4N_4 环采取了如 As_4S_4 另一种 D_{2d} 结构, 现在共平面的是4个S原子, 它们代替了原来共平面的4个N原子。S—N平均距离(168 pm)稍有增长, 而未成键的跨环S…S相距为380 pm。 $S_4N_4 \cdot SO_3$ 结构也出现相同转换。图15.4(b)表明了环内同时出现的角度大小及S—N距离长短显著地交替变化。与此相反, 在 $S_4N_4 \cdot CuCl$ 中, 杂环 S_4N_4 作为 $(-Cu-Cl-)_2$ 锯齿链之间的桥连配体, 它保留了原有构型, 并且其结构常数几乎与它的自由分子相同。同一平面的4个N原子中有2个作为顺式桥连, 并且两组跨

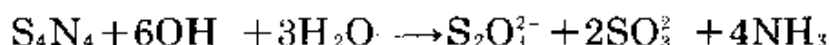
¹²⁹ R.C.Haddon, S.R.Wasserman, F.Wudl, and G.R.J.Williams, Molecular orbital study of sulfur-nitrogen and sulfur-carbon conjugation: mode of bonding in $(SN)_x$ and related compounds, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6687—93 (1980), and references therein. See also R.D.Harcourt and H.M.Hugel, Increased-valence structures and the bonding for some cyclic sulfur-nitrogen compounds, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **43**, 239—52 (1981), for a less rigorous treatment. Other recent references include R.Gleiter, Structure and bonding in cyclic sulfur-nitrogen compounds—molecular orbital considerations, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)* **20**, 444—52 (1981); A. A. Bhattacharyya, A. Bhattacharyya, R. R. Adkins, and A.G.Turner, Localized molecular orbital studies of three-, four-, five-, and six-membered ring molecules and ions formed from sulfur and nitrogen, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7458—65 (1981).

环S…S间的距离仍然很短(259pm和263pm)¹³⁰。什么原因决定着它采取这种环状结构(亦可参考 § 15.1.4)至今尚未详细弄清楚。

S₄N₄不溶于水也不和水反应,但遇NaOH稀溶液时极易水解而生成硫代硫酸盐、连三硫酸盐和氨:



遇更浓的碱则生成亚硫酸盐而不成连三硫酸盐:



与中强碱如Et₂NH作用时,会留下一些原封不动的S…N键,例如生成S(NEt₂)₂。S₄N₄作为合成的中间体其价值从表15.23中相应的

表 15.23 S₄N₄的进一步反应¹³⁴⁻⁶

试剂和条件	生成物	结构参考及其他
真空热解(Ag纤维, 300°C)	S ₂ N ₂ , (SN) _n	图15.43
S ₂ Cl ₂ (沸腾C ₆ H ₆ + EtOH)	S ₄ (NH) ₄	图15.51(g)
NH ₃	S ₂ N ₂ ·NH ₃	
N ₂ H ₄ /SiO ₂ (C ₆ H ₆ , 46°C)	S _n (NH) _n , n=1-4	图15.51
S/CS ₂ (在高压釜中加热)	S ₄ N ₂	
S ₂ Cl ₂	[S ₄ N ₂] ⁺ Cl ⁻	
AgF ₂ (冷CCl ₄)	N ₄ SF ₄	
AgF ₂ (热CCl ₄)	NSF·NSF ₃	
Cl ₂ (CCl ₄)	N ₃ (SCl) ₃	
Br ₂ (纯, 在密闭管中加热)	[S ₄ N ₂] ⁺ Br ₃ ⁻	产率100% ¹³¹
HX(CCl ₄) X=F, Cl, Br	[S ₄ N ₃] ⁺ X ⁻	
HI	H ₂ S, NH ₃ , I ₂	
OSCl ₂	S ₂ N ₂ O ₂	图15.24(a)
NiCl ₂ /MeOH	[Ni(S ₂ N ₂ H) ₂] ₂ (及Co, Pd)	图15.42(b)
H ₂ PtCl ₆	[Pt(S ₂ N ₂ H) ₂]	图15.42(b)
PbI ₂ /NH ₃	[Pb(NSNS)(NH ₃)]	图15.42(c)

¹³⁰ U. Thewalt, S₄N₄ bridge ligand: structure of CuCl·S₄N₄, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **15**, 765—6(1976).

¹³¹ G. Wolmershäuser and G. B. Street, Reaction of S₄N₄ with liquid Br₂ and ICl. *Inorg. Chem.* **17**, 2685—6(1978).

反应就能看出。可利用的反应列举如下：

- (a) 保持8元杂环不变, 将取代基连接在S或N上(或由S取代N);
- (b) 将环缩小成7-、6-、5-或4-元杂环, 连或不连取代基;
- (c) 使环断裂成非环S—N基;
- (d) 所有S—N键全部断裂;
- (e) 由3种(或更多种)不同的原子组成更复杂的杂环配合物。

各生成物的分子结构参见本书有关章节。 $S_3N_2O_2$ 一度曾认为是环状结构, 但经X-射线衍射分析为开链结构(图15.42(a)), $[Pt(S_2N_2H)_2]$ 的结构(图15.42(b))是一类化合物的典型。当 S_4N_4 和金属羰基化合物在对质子为惰性的介质中反应时, 产物 $[M(S_2N_2)_2]$ ($M = Fe, Co, Ni$) 的结构彼此相似。棱锥形 Pb^{II} 配合物(图15.42(c))同样值得重视, 与已提到的键相比, 其特点为各S—N距离并不相等。

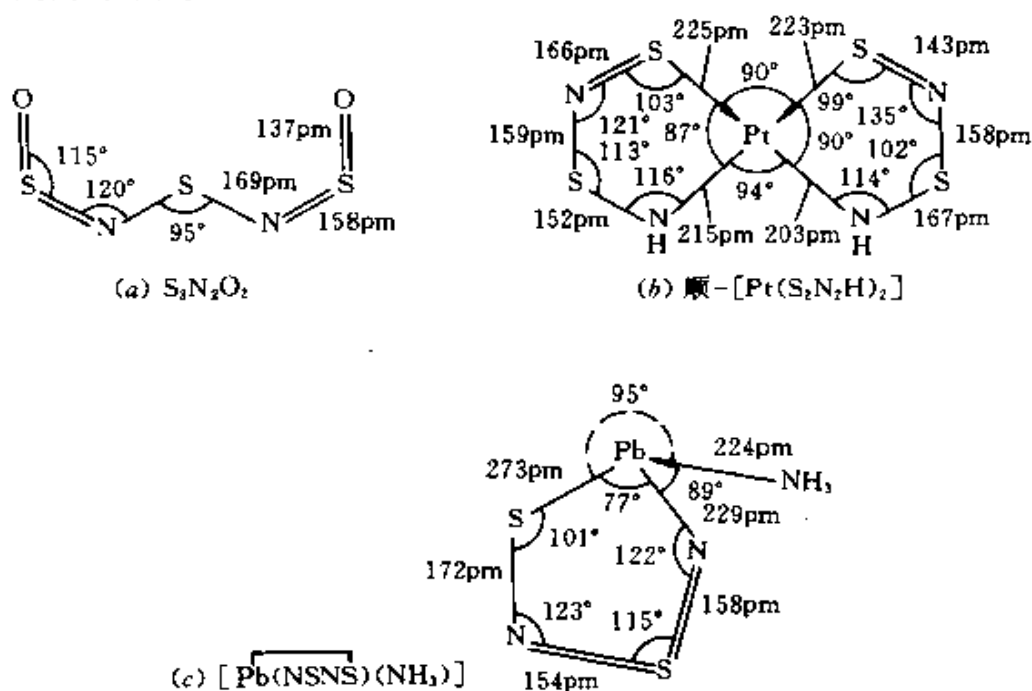
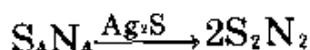
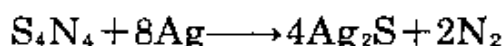


图 15.42 表15.23所列几种SN化合物的结构¹³²

¹³² J. Weiss, Crystal and molecular structure of trisulfurdinitrogen dioxide, $S_3N_2O_2$, *Z. Naturforsch.* **16b**, 477(1961); J. Weiss, Metal-sulfur-nitrogen compounds, *Fortsch. Chem. Forsch.* **5**, 635—62(1966).

(b) 二氮化二硫 S_2N_2 。在250—300°C和0.1—1.0mmHg压力下,让 S_4N_4 的热蒸气通过Ag纤维上方,小心地进行解聚,得到不稳定的环状二聚物 S_2N_2 。银在这里的主要作用是除去 S_4N_4 在热分解时所产生的硫,Ag和S能生成 Ag_2S ,而 Ag_2S 又起触媒作用,促使 S_4N_4 进一步解聚而得到 N_2S_2 :



若无Ag/ Ag_2S 存在, S_4N_4 或 S_2N_2 将和过量的S反应而生成 S_4N_2 (见下面(d)),致使生成物受到污染。 S_2N_2 为无色大结晶,不溶于水,溶于许多有机溶剂。分子结构为四方平面环(D_{2h}),类似于等电子正离子 S_4^{2+} (D_{4h} , § 15.1.6)的结构。图15.43所示结构系X-射线衍射测得(-130°C)并用典型的价键表示¹²⁰:

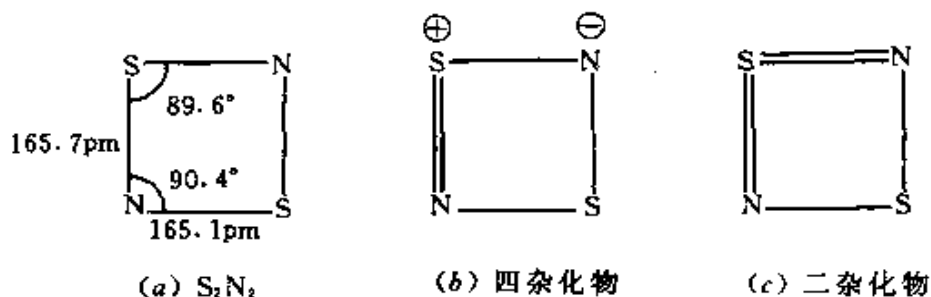


图 15.43 (a) S_2N_2 的分子结构及结构常数,(b) S_2N_2 分子的最小价键表示法,(c) S_2N_2 结构的附加价键表示法,为了扩充其基础形式,它包含了S的3d轨道(注意,此分子在其 σ 键合的四方平面结构上重叠有6个 π 电子和4个未共享电子对)

S_2N_2 遇撞击或加热至30°C以上即发生爆炸性分解,对它的化学性质尚未进行详细研究, S_2N_2 和 NH_3 或碱液的反应和 S_4N_4 相似。它和路易斯碱生成加合物如 $S_2N_2(SbCl_5)_2$,为黄色结晶状N-键配合物,此物再和 S_2N_2 反应得到橙色结晶状的单加合物 $S_2N_2SbCl_5$ 。其杂环仍为平面结构,S—N的距离几乎和游离 S_2N_2 分子相同。

固态 S_2N_2 在室温下自身会缓慢地聚合,成为 $(SN)_x$ 结晶,晶体长度可达数微米。无疑,这一反应颇令人振奋,不仅是一种固体在低温下发生这种局部化学反应颇不寻常,并非轻易能实现,而且还能生成一种从未有过的金属超导聚合物,见下节所述。

(c) 聚噻唑基 $(SN)_x$ ¹³³。聚氮化硫又称聚噻唑基,于1910年由F. B. Burt首次制得。其法是在室温下由结晶 S_2N_2 在固态下聚合而成(最好在 $0^\circ C$ 下,反应历经数日)^①,这种方法至今仍在使用。此聚合物虽然呈青铜色并有金属光泽然而对它的金属导电性、导热性和热电效应等的研究历经了50年,直到1973年才确定 $(SN)_x$ 在低于液氮的温度下的确是一种金属。后经1975年的研究说明此聚合物在低于 $0.26K$ 的温度下是一种超导体(质量较高的晶体其转变温度升高到 $0.33K$)。它的电导值 σ 取决于其纯度和结晶性,还与测量方向有关系,沿纤维向(b -轴)较横向的电导大得多。室温下 σ 值一般为 $1\ 000—4\ 000\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$,冷却到 $4.2K$ 时约增加100倍。各向异性的比值 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ 室温下约为50,40K时约为1 000。

$(SN)_x$ 的稳定性较其母体 S_2N_2 大得多,在空气中加热至约 $240^\circ C$ 时发生爆炸性分解,在真空中约 $135^\circ C$ 时会迅速升华。 $(SN)_x$ 的晶体结构为近于平面的链聚合体,其结构常数示于图15.44。S和N原子大约偏离平均平面 $17pm$ 。这种结构和螺旋 S_x (§ 15.1.4)相比,每间隔的一个S原子被N取代,使原子位置及构象发生了改变,又

¹³³ M. M. Labes, P. Love, and L. F. Nichols, Polysulfur nitride—a metallic, superconducting polymer *Chem. Revs.* **79**, 1—15(1979). A definitive review with 150 references.

① 最近已研究出另一种高产率的合成方法^{133a}。如 $(SN)_x$ 的制备可由 $SiMe_3N_3$ 和 $S_2N_2Cl_2$ 、 $S_2N_2Cl_2$ 或 S_3N_2Cl (§ 15.2.7)在MeCN溶液中于 $-15^\circ C$ 下作用,或由 $S_2N_2Cl_2$ 和过量的 NaN_3 作用,产率达65%。

^{133a} F. A. Kennett, G. K. MacLean, J. Passmore, and M. N. S. Rao, Chemical synthesis of poly(sulfur nitride), $(SN)_x$, *JCS Dalton Trans.* 1982, 851—7.

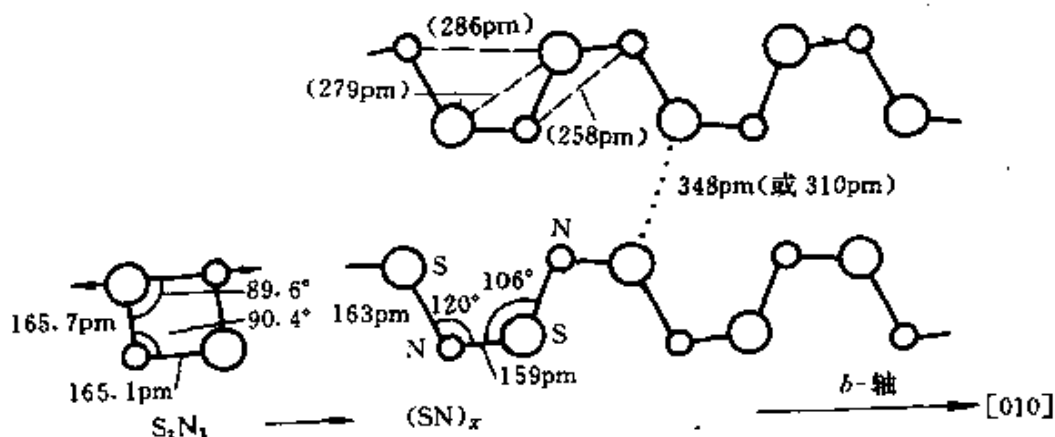


图 15.44 纤维状 $(SN)_x$ 的结构及其与 S_2N_2 的关系

由于从链中每一个SN单元消去一价电子,其电荷情况也发生了变化。聚合反应的发生系每一个 S_2N_2 分子由环上的一点断开,随即沿着 S_2N_2 晶体的 α -轴形成顺式-反式-聚合物,并由此向 $(SN)_x$ 聚合物的 b -轴转变。

当前,人们对这些一维金属表现出浓厚的兴趣,几种有关的部分卤化的衍生物已经制出,其中一些甚至有更高的导电率。例如 $(SN)_x$ 与 Br_2 蒸气进行部分溴化反应而生成蓝黑色 $(SNBr_{0.4})_x$ 单晶,在室温下导电率为 $2 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$,比母体 $(SN)_x$ 聚合物大一个数量级。另有一种更简易的制备方法为直接溴化。将 S_4N_4 结晶($\sigma \approx 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, $25^\circ C$)置于 Br_2 蒸气中,在180mmHg压力下经数小时溴化,随后于室温下抽吸,所得产物的化学计量范围为 $[SNBr_{1.5})_x$ 至 $(SNBr_{0.4})_x$ 。再于 $80^\circ C$ 抽吸4小时,产物中含溴量减少到 $(SNBr_{0.25})_x$ 。与其类似的高导电性的非化学计量聚合物可用 ICl 、 IBr 及 I_2 与 S_4N_4 作用制得,导电率可增加16个数量级以上。

(d) 其他二元硫氮化物。下面简要叙述六种硫氮化物: S_4N_2 、 $S_{11}N_2$ 和 $(S_7N)_2S_x$ ($x=1,2,3,5$)。从图15.45看出它们属于三维结构类型(关于第四种结构类型可以 S_5N_5 为例,图15.46)。

S_4N_2 通常由 S_4N_4 和硫在 CS_2 的溶液中于加压下加热到

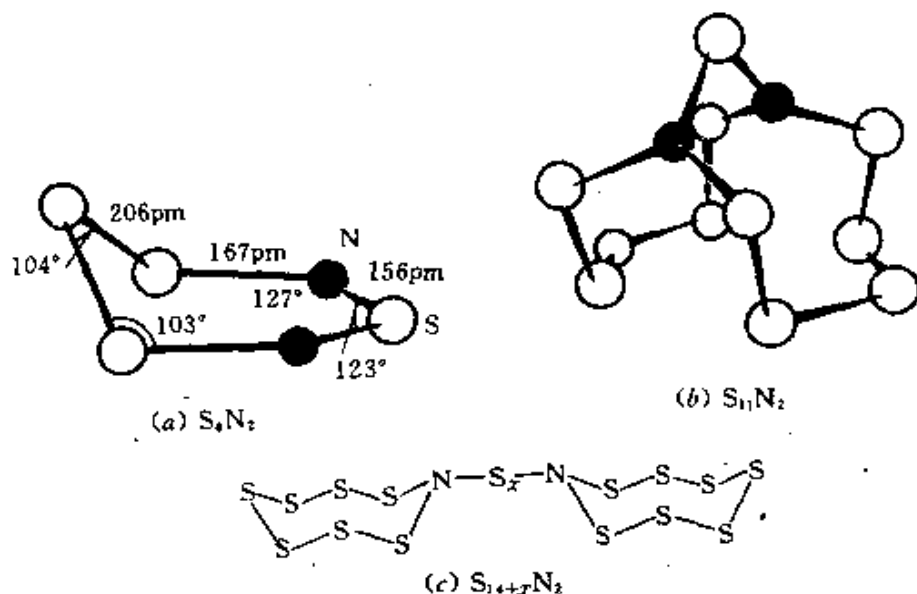


图 15.45 (a) $S_4N_2^{133b}$ 的半椅状结构, 其中 S₄ 单元的中心 S 原子与 SNSNS 基的平面倾斜 55°。(b) $S_{11}N_2^{134}$ 的结构中显示出两个平面上的 N 原子。(c) $S_{4+x}N_2$ (x=1, 2, 3, 5) 的结构。x=2 时, S—S190 pm, S—N170 pm。x=3 时, S—S204 pm, S—N171 pm¹³⁵

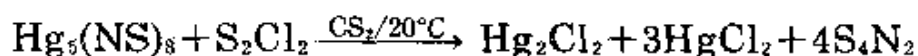
100—120°C 制得。目前有更方便的实验室制法, 即由活化的 Zn 和 S_4N_3Cl 进行反应^{133b}。将 S_4N_4 在二甲苯中回流数小时, 然后经热解而失去 N_2 也能制得 S_4N_2 。还有一种制法既非高温也非高压, 而是

^{133b} R.W.H.Small, A.J.Banister, and Z.V.Hauptman, Tetrasulfur dinitride; its preparation, crystal structure, and solid state decomposition to give poly(sulfur nitride), *JCS Dalton Trans.* 1981, 2188—91. T. Chivers, P.W.Codding, and R.T.Oakley, The X-ray crystal and molecular structure of tetrasulfur dinitride, *JCS Chem. Comm.* 1981, 584—5.

¹³⁴ H.Garcia-Fernandez, H.G.Heal, and G.Teste de Sagey, Molecular structure of a new bicyclic sulfur nitride, $S_{11}N_2$, *Compt. Rend. C275*, 323—6, (1972).

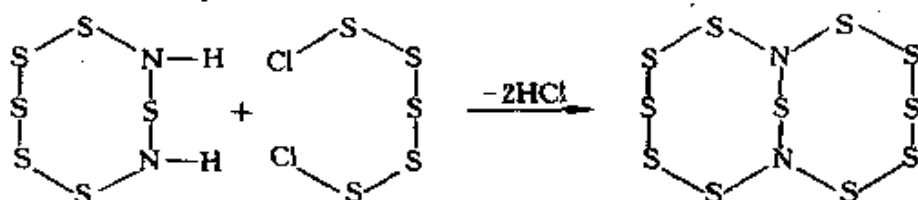
¹³⁵ H.Garcia-Fernandez, H.G.Heal, and G.Testede Sagey, Molecular structure of the bicyclic sulfur nitrides $S_{16}N_2$ and $S_{17}N_2$ having linked cycles and of $S_{11}N_2$ having condensed cycles, *Compt. Rend. C282*, 241—3 (1976).

将 $\text{Hg}_5(\text{NS})_8$ 的溶液和 S_2Cl_2 在 CS_2 中缓慢反应(得率42%):



以上所有反应只得到1,3-二氮杂环(图15.45(a)), 尚未知1,1-和1,4-杂环和非环状异构体(参见 N_2O_4 , § 11.3.6). S_4N_2 为红灰色不透明针状物或深红色透明棱柱体, 25°C 熔融成类似于 Br_2 的暗红色液体, 高于 100°C 即剧烈分解. S_4N_2 是一种弱于 S_4N_4 或 S_2N_2 的配位体, 它和 BCl_3 的 CS_2 溶液不发生反应; 和 SbCl_5 反应时, 得到一种复杂的混合物, 其中除了尚不够了解的1:1加合物外, 还含有 $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ 和 $[\text{S}_4\text{N}_3]^+[\text{SbCl}_6]^-$.

在吡啶存在下, 由1,3- $\text{S}_6(\text{NH})_2$ 与等摩尔的 S_5Cl_2 进行双缩合即得 S_{11}N_2 , 为浅琥珀色晶体:



此反应还能形成其他一些聚合物, 若在 CS_2 中回馏, 即转化成双环 S_{11}N_2 . X-射线的晶体结构(图15.45(b))指出, 二个N原子是平面形的¹³⁴. 这里依据N的 sp^2 杂化给予解释, 某些不定域的 p_π 孤对电子进入底层的s轨道, 由此也解释了分子作给体能力减弱的现象. S_{11}N_2 在室温下稳定, 加热至 145°C 以上即开始分解.

S_{15}N_2 和 S_{16}N_2 这两种硫氮化物形式上由环- S_8 (或 S_7NH)衍生而得, 由 S_7NH 和 SCl_2 或 S_2Cl_2 反应也能制得:



二者均为黄色结晶, 室温下稳定, 易溶于 CS_2 (图15.45(c))¹³⁵. $x=3$ 和5的化合物也可由类似方法制得.

最后, 本节还将提一下 S_5N_6 的最新发展, 它的最好制法是由 S_4N_6 (图15.50)和 Br_2 在 CH_2Cl_2 中于 0°C 下反应历经数小时(产率

73%)¹³⁶。与I₂也能发生类似反应,但与氯则生成S₄N₅Cl(§ 15.2.7) S₅N₆为橙色结晶,在空气中立即变黑,但在惰性气氛中于室温下能稳定保存很长一段时间,45°C(10⁻²mmHg压力)升华并无变化,130°C以上则分解,S₅N₆的结构(图15.46)特征是其分子呈吊篮状,其中有一个—N=S—N—基团桥连在S₄N₄摇篮上的二个S原子间。与S₄N₄的结构(图15.41)相比,本摇篮中的S—N距离仅有微小变化(161pm),但是跨环S…S的距离却明显不同:其中一种从258pm断开到394pm(未键合),另一种却缩短到243pm。后一种情况说明在2个S原子间产生了更强的跨环键,并开始形成二个耦合的5元S₃N₂环。

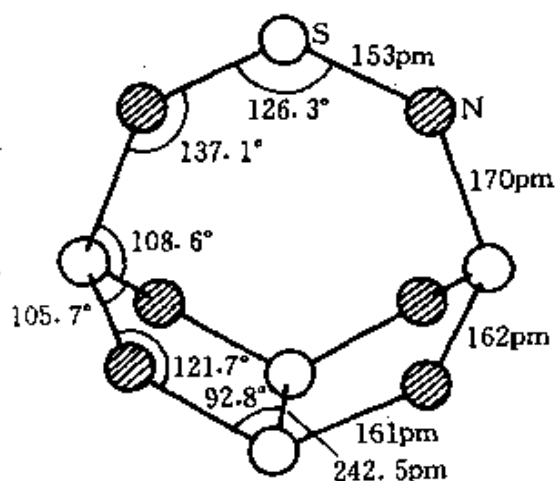


图 15.46 S₅N₆的结构

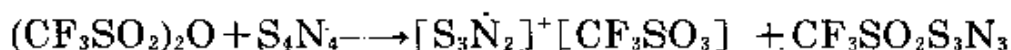
硫—氮阳离子和阴离子

近年来已合成许多带有电荷的硫—氮物种,特别是那些含有奇数个N原子并有顺磁性的物种。至今尚未弄清楚这类物质是否为亚硝酸根(NO₂⁻, § 11.3.7)和硝酸根(NO₃⁻, § 11.3.7)的硫代类似物。

¹³⁶ T.Chivers and J.Proctor,Preparation and crystal structure of a new sulfur nitride S₅N₆; a molecular basket.*JCS Chem.Comm.*1978.642—3,A fuller version is in *Can.J.Chem.*57,1286—93(1979).See also W.S.Sheldrick ,M.N.S.Rao,and H.W.Roesky.Bicyclic sulfur—nitrogen compounds,etc.,*Inorg.Chem.*19,538—43(1980).

最简单的阳离子为 S_2N^+ ，已由 S_7NH 、 S_7NCl_2 或 $1,4-S_6(NH)_2$ (§ 15.2.7)用 $SbCl_3^{137}$ 氧化制得。 $[S_2N]^+[SbCl_6]^-$ 经X-射线测定其阳离子为线性($D_{\infty h}$)结构。正如所料，它同 CS_2 和 NO_2^+ 是等电子的物种，N—S距离较短为146.4pm，与化学式 $[S=N=S]^+$ 一致。

阳离子 $S_3N_2^+$ 基可由 S_4N_4 用无水 $(CF_3SO_2)_2O^{137}$ 进行氧化制得，产率很高：



生成物为深棕色固体，对氧非常敏感。 S_4N_4 经 AsF_5 氧化也能制得同样的阳离子，不平凡在于它是惟一被制得稳定结晶盐中的硫—氮(顺磁性)基。经X-射线衍射测试，其结构近似 C_{2v} 对称的平面5元环(图15.47(a))。相应的反磁性二聚体 $S_6N_4^{2+}$ 已由 $ClSO_3H$ 对 S_3N_2Cl 进行氧化而得，但产率较低。 $S_6N_4^{2+}$ 的结构为2个位于对称平面上的 $S_3N_2^+$ 单元，它们由2个非常长的S—S长键键合而成(见图15.47(b))，此外，中心 S_4 单元可认为是由一个4-中心6-电子键键合而成。

含有4个S原子的阳离子有 $S_4N_3^+$ 、 $S_4N_2^{2+}$ 和 $S_4N_5^+$ 等，

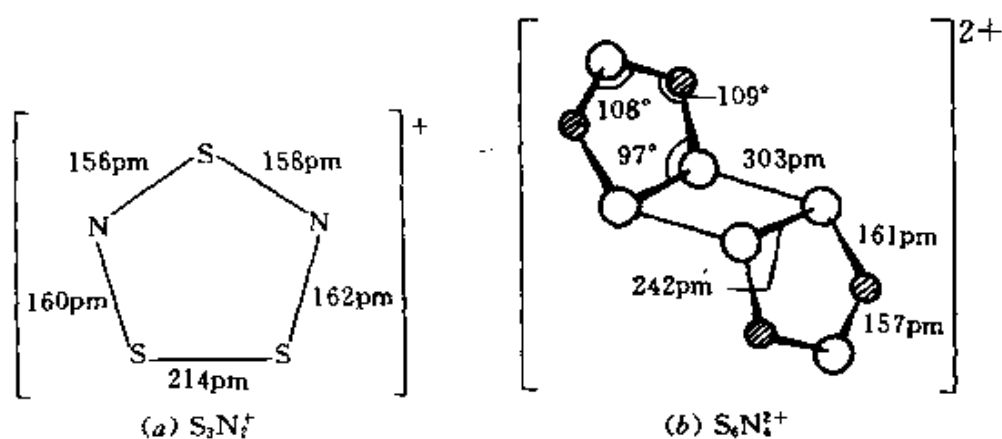


图 15.47 基阳离子 $S_3N_2^+$ 及其二聚体 $S_6N_4^{2+}$ 的结构

¹³⁷ R. Faggiani, R. J. Gillespie, C. J. L. Lock, and J. D. Tyrer, Preparation, vibrational spectra, and crystal structure of dithionitronium hexachloroantimonate(V), $[S_2N][SbCl_6]$, *Inorg. Chem.* 17, 2975—8(1978).

它们的结构示于图15.48。典型的制备方法如下：^{127,138,139}

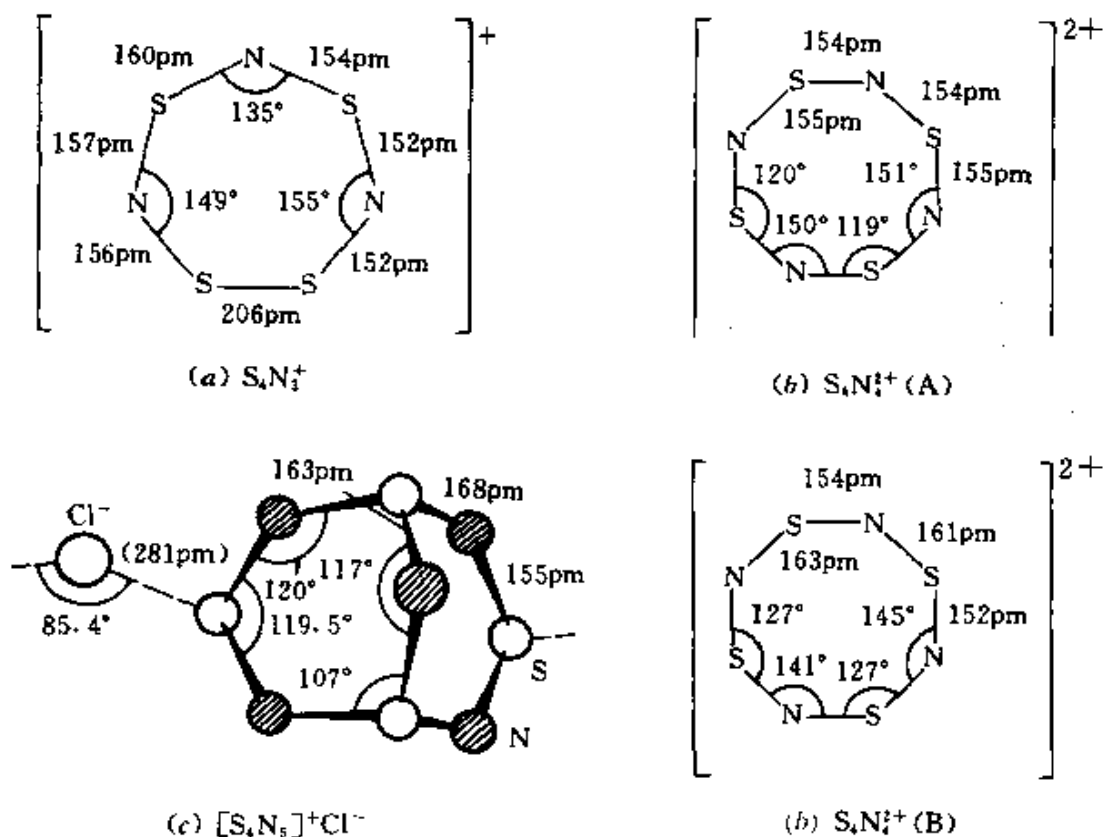
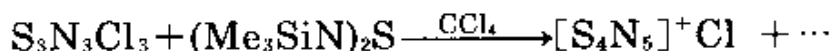
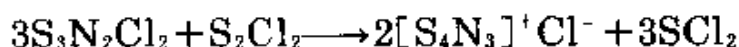


图 15.48 (a) S_4N_4 的平面形结构, (b) 在 $[S_4N_4]^{2+} \cdot [SbF_6]^- [Sb_3F_{11}]^-$ 中两种类型的平面环, 环A的特点是环绕杂环的原子间距离都相等, 环B则是交替的; (c) $[S_4N_5]^+Cl^-$ 聚合物结构的一部分, 标示出跨环桥连的N原子

¹³⁸ R. J. Gillespie, D. R. Slim and J. D. Tyrer, A new cationic S—N ring system $S_4N_4^{2+}$. The crystal structure of cyclotetrazthiazyl bis(hexafluoroantimonate(V)), $[S_4N_4]^{2+}[SbCl_6]^-_2$, and cyclotetrazthiazyl hexafluoro-antimonate(V), tetradecafluorotriantimonate, $[S_4N_4]^{2+}[SbF_6]^- [Sb_3F_{11}]^-$, *JCS Chem. Comm.* 1977, 253—5. R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, D. R. Slim, and J. D. Tyrer, Reactions of S_4N_4 with $SbCl_5$, SbF_5 , AsF_5 , PF_5 , and H_2SO_4 . Preparation and crystal structures of salts of the $S_4N_4^{2+}$ cation, *Inorg. Chem.* 20, 3799—3812 (1981).

¹³⁹ T. Chivers, L. Fielding, W. G. Laidlaw, and M. Trsic, Synthesis and structure of salts of the bicyclic sulfur-nitrogen cation $S_4N_5^+$ and a comparison of the electronic structures of the tetrasulfur pentanitride(1+) and(1-) ions, *Inorg. Chem.* 18, 3379—87 (1979).



这些化合物具有的某些微妙结构和成键问题颇能引人入胜,可进一步参阅原始文献。

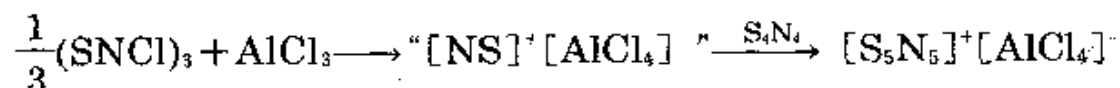
最后研究的一种被认为是 S_5N_5^+ 的阳离子,也显示出令人感兴趣的结构问题。此物于1972年首次制得,当时根据X-射线衍射法对 $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AlCl}_4]^-$ 的研究,认为是一个含有一个平面、心形的10元杂环¹⁴⁰,但是现在看来,它可能是一种晶体内部无序的人工制品¹⁴¹。 S_5N_5^+ 阳离子示于图15.49¹⁴²,这是从 $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_4]^-$ 和 $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{S}_n\text{Cl}_5(\text{POCl}_3)]^-$ 两种化合物的结构中观察所得。 $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AlCl}_4]^-$ 为黄色, $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{FeCl}_4]^-$ 为深橙色,这类化合物不难制备并且产率很高。所用方法是将 AlCl_3 (或 FeCl_3)加入到 $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$

¹⁴⁰ A.C.Hazell and R.G.Hazell, The crystal structure of pentathiazyl tetrachloroaluminate, $\text{S}_5\text{N}_5\text{AlCl}_4$, *Acta Chim.Scand.* **26**, 1987—95(1972).

¹⁴¹ I. Rayment, Some crystal structures of sulfur nitrogen and carbon boron compounds. PhD thesis, University of Durham. UK. 1975; A. J. Banister and J. A. Durrant, Sulfur bond angle-sulfur nitrogen bond distance correlations. *J. Chem. Res. (M)* 1978, 1928—36. See also R. Bartetzko and R. Gleiter, *Inorg. Chem.* **17**, 995—7 (1978); R. J. Gillespie, J.F.Sawyer, D.R.Slim, and J.D.Tyrer, Reactions of $\text{S}_3\text{N}_3\text{F}_3$ and $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ with Lewis acids. Preparation and crystal structure of pentathiazyl hexachloroantimonate. $(\text{S}_5\text{N}_5)(\text{SbCl}_6)$, *Inorg. Chem.* **21**, 1296—1302(1982).

¹⁴² H. W. Roesky, W. G. Böwing, I. Rayment, and H. M. M. Shearer, Preparation and X-ray structure of sulfur-nitrogen oxides, *JCS Chem. Comm.* 1975, 735—6; A. J. Banister, J. A. Durrant, I. Rayment, and H. M. M. Shearer, The preparation and structure of cyclopentathiazonium pentachloro(phosphoryl chloride)stannate(IV), *JCS Dalton* 1976, 928—30.

在 SOCl_2 的溶液中, 所得加合物经 S_4N_2 处理后得到, 总的化学计量为:



实际上, 此反应无疑的更为复杂, 并且需要借助加合物 $(\text{SNCl})_3 \cdot 2\text{AlCl}_3$ 才能进行¹⁴³。

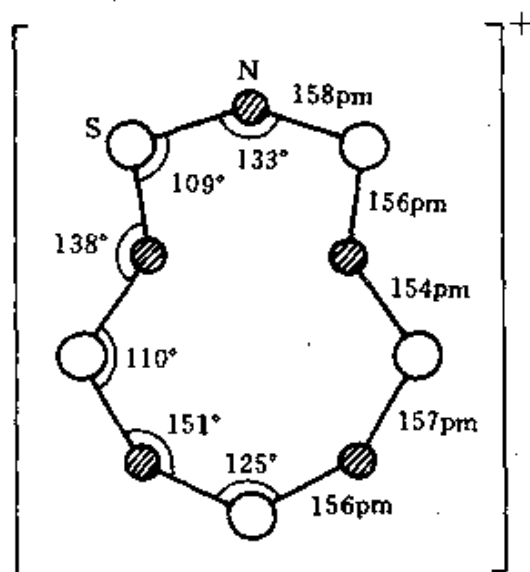


图 15.49 S_5N_5^+ 的结构

硫-氮阴离子不像 S-N 阳离子那样常见, 并且都是新近才合成出来的。例如: 双环- S_4N_5^- (1976), 环- S_3N_3^- (1977) 和链- S_4N (1979)。它们的结构见图15.50。当 S_4N_4 和亲核试剂¹⁴⁴如

¹⁴³ A. J. Banister and H. G. Clarke, The preparation of cyclopentathiazanium(S_5N_5^+)salts and some observations on the structure of the cyclopentathiazanium cations, *JCS Dalton* 1972, 2661—3. See also A. J. Banister, A. J. Fielder, R. G. Hey, and N. R. M. Smith, *ibid.*, 1457—60.

¹⁴⁴ J. Bojes, T. Chivers, I. Drummond, and G. MacLean, Central role of the S_3N_3^- and S_4N_5^- ions in the deprotonation of $\text{S}_4(\text{NH})_4$ and in the reductive or nucleophilic degradation of S_4N_4 , *Inorg. Chem.* 17, 3668—72(1978).

液 NH_3 、 R_2NH 、 MN_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$)、 KCN 或 Na_2S 的乙醇溶液进行多种化学反应时就会发现 S_4N_5^- 。这些反应过程可认为首先生成 S_3N_3^- ，再和 S_4N_4 反应而得到 S_4N_5^- 。它的铵盐 $[\text{NH}_4]^+[\text{S}_4\text{N}_5^-]$ 是氨和 S_4N_4 、 $(\text{SNCl})_3$ 、 S_2Cl_2 、 SCl_2 或 SCl_4 反应时能普遍得到的生成物¹⁴⁵。另有一条路线是用甲醇使 $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{S}$ 分解：



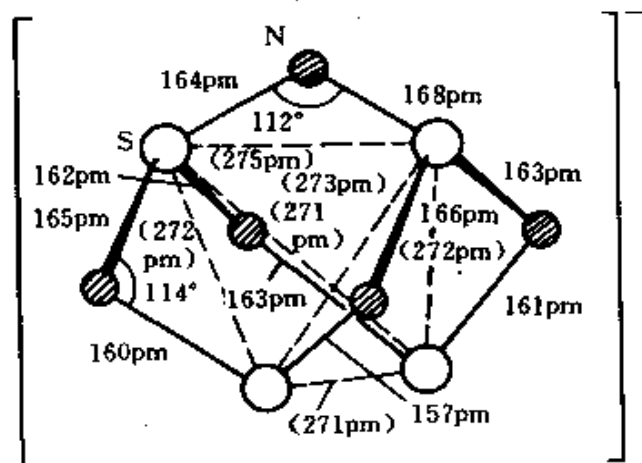
随后再同 Bu_4NOH 进行复分解即得黄色结晶，此物适用于X-射线对结构的分析工作。 $[\text{S}_4\text{N}_5^-]$ 的结构(图15.50(a))和 S_4N_4 (以及 S_4N_5^+)的结构有密切关系，由第5个N原子桥连成一个跨环的 $\text{S}\cdots\text{S}$ 结构¹⁴⁶。此结构的一个特征是所有 $\text{S}\cdots\text{S}$ 距离变得几乎完全相等。因此，另一种描述为在一个 S_4 四面体结构中其六个边中有5个由N原子所桥连， $\text{S}-\text{N}-\text{S}$ 角为 $112-114^\circ$ 。

S_3N_3^- 阴离子可由叠氮化物(或金属钾)与 S_4N_4 作用或由 KH 与 $\text{S}_4(\text{NH})_4$ 相作用而制得¹⁴⁷。 S_3N_3^- 再和 S_4N_4 作用即生成 S_4N_5^- (如上所述)。 S_3N_3^- 的结构(图15.50(b))是近似于 D_{3h} 对称的平面环。这是一种有趣的键合关系，在一个杂环中每个S原子和它相邻的N原子各形成一个 σ 键(用去2个电子)，在环外S另有一对孤对电子，这样它就余下2个电子供给杂环上 π 键系统(它可能、也许不可能包括3d轨道)。与此相似，每个N原子有2个电子形成两个 σ 键，一对环外孤对

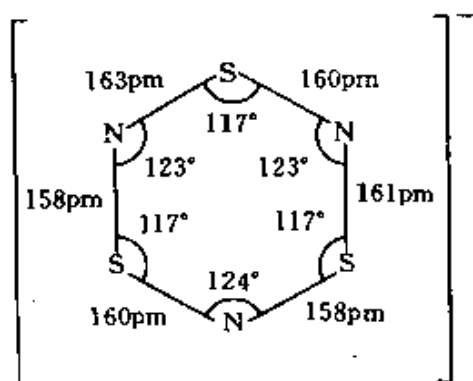
¹⁴⁵ O. J. Scherer and G. Wolmershäuser, Ubiquitous ammonium tetrasulfur pentanitride, $[\text{NH}_4]^+[\text{S}_4\text{N}_5^-]$, *Chem. Ber.* **110**, 3241—4(1977).

¹⁴⁶ W. Flues, O. J. Scherer, J. Weiss, and G. Wolmershäuser, Crystal and molecular structure of the tetrasulfur pentanitride anion, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)* **15**, 379—80(1976).

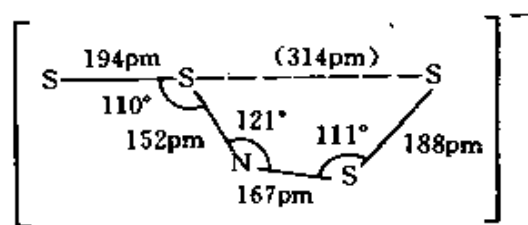
¹⁴⁷ J. Bojes, T. Chivers, W. G. Laidlaw, and M. Trsic, Crystal and molecular structure of $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{S}_3\text{N}_3^-]$ and the vibrational assignments and electronic structure of the planar six-membered ring of the trisulfur trinitride anion, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4517—22(1979), and references therein.



(a) $S_4N_5^-$



(b) $S_3N_3^-$



(c) S_4N^-

图 15.50 硫-氮阴离子的结构

电子, 还仅有一个电子提供给 π 键体系。现已得知S—N平面杂环有4—10个原子的环, 除基阳离子 $S_3N_2^+$ 外, 它们都有 $(4n \pm 2)$ 个 π 电子($n=1, 2$ 或 3), 如下所示:

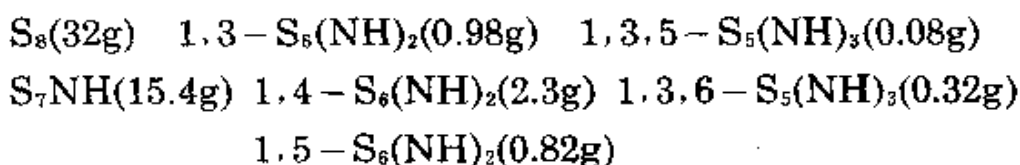
环/大小	4	5	6	7	8	10
种类	S_2N_2	S_3N_3	S_4N_4	S_4N_4	S_4N_4	S_3N_3
π 电子数	6	[7]	10	10	10	14

$[N(PPh_3)_2]^+[S_4N_5]$ 在MeCN中热分解时先后生成 S_3N_3 和 S_4N^- 的盐(产率50%)。 $[N(PPh_3)_2]^+[S_4N]^-$ 呈深蓝色, 在空气中稳定。经X-射线结晶测验器分析结果, 它是唯一存在的非环阴离子 $[SSNSS]$, 其结构见图15.50(c)。这种阴离子具有顺式-反

式平面结构,然而在 $[\text{AsPh}_4]^+$ 盐中则系另一种不同的几何构型^{147a}。

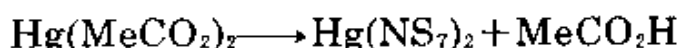
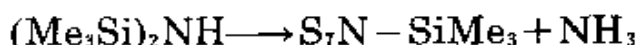
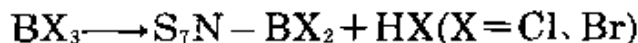
硫亚胺 $\text{S}_{8-n}(\text{NH})_n$ ¹²⁴

NH基与S是等电子体,因此,它可以成功地取代 S_8 环上的S。前面已提到 S_4N_4 与连二硫酸盐或 S_nCl_2 的乙醇/苯沸腾溶液互相作用而生成 $\text{S}_4(\text{NH})_4$ 的还原反应。再有, S_2Cl_2 或 SCl_2 与 NH_3 在非极性溶剂中作用将生成 S_4N_4 ,在极性溶剂如二甲基甲酰胺中加热则生成一系列的硫亚胺化合物。典型的反应为:用170g S_2Cl_2 和相应量的 NH_3 互相作用,相应地得到以下各物:



这里尚未发现有相邻NH基的情况。

S_7NH 是一种稳定的浅黄色化合物,熔点 113.5°C ,其结构与图15.51中(b),(c)和(d)所示的环- S_8 有密切关系。它的质子为酸式,能进行许多反应,下面是一些典型例子:



$\text{S}_6(\text{NH})_2$ 的3个同分异构体为稳定无色结晶,结构如图15.51(b),(c),(d)所示^{126a,148}。1,3-,1,4-和1,5-异构体熔点依次为 130°C 、

^{147a} N. Burford, T. Chivers, A. W. Cordes, R. T. Oakley, W. T. Pennington, and P. N. Swepston variable geometry of the S_4N^- anion: crystal and molecular structure of $\text{Ph}_4\text{As}^+\text{S}_4\text{N}^-$ and a refinement of the structure of $\text{PPN}^+\text{S}_4\text{N}^-$, *Inorg. Chem.* **20**, 4430-2(1981). See also T. Chivers and C. Lau, Raman spectroscopic identification of the S_4N^- and S_5 ions in blue solutions of sulfur in liquid ammonia, *Inorg. Chem.* **21**, 453-5 (1982).

¹⁴⁸ J. C. Vande Grampel and A. Vos, The structure of the three isomers $\text{S}_6(\text{NH})_2$, *Acta Cryst.* **B25**, 611-17(1969), and references therein. See also H. J. Postma, F. Van Bolhuis, and A. Vos, The molecular and crystal structure of cyclohexasulfur-1,3-diimide, $\text{S}_6(\text{NH})_2$ isomer (III), *Acta Cryst.* **B27**, 2480-6(1971).

133°C和155°C。1,3,5-和1,3,6-三亚胺的熔点(同时分解)分别为128°C和133°C(图15.51(e)和(f))。四亚胺 $S_4(NH)_4$ (熔点145°C)的结构与上述化合物十分相似(图15.51(g))¹⁴⁹,即每一个N原子实质上各处

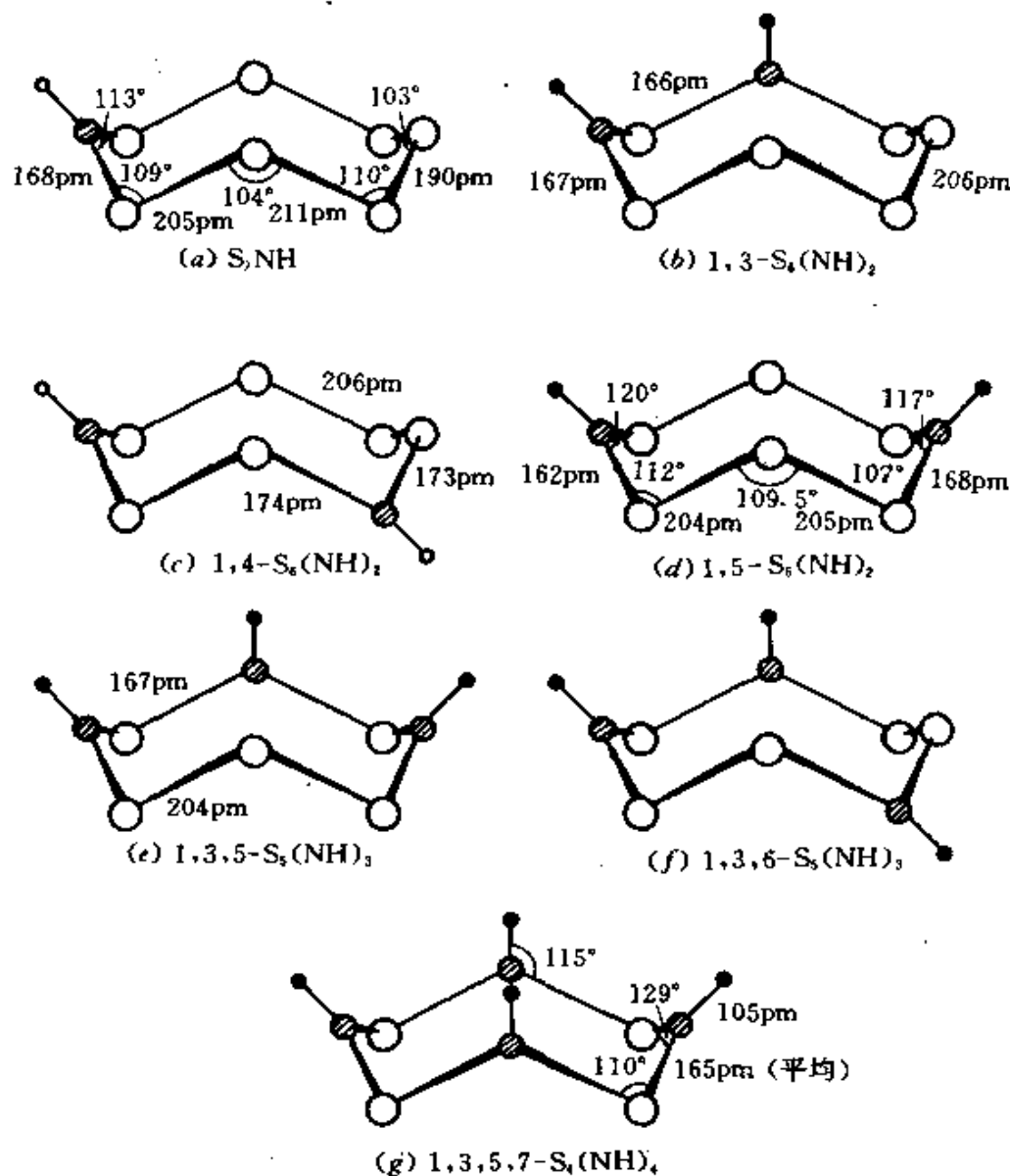


图 15.51 各种环硫亚胺的结构

¹⁴⁹ T. M. Sabine and G. W. Cox, A neutron structure analysis of $S_4N_4H_4$. *Acta Cryst.* 28, 574—7(1967).

于不同的三角平面上, 整个杂环呈稍微扁平的状态。4个N原子和4个S原子的平面之间仅相距57pm。烷基的衍生物如1,4-S₆(NR)₂和S₄(NR)₄可由S₂Cl₂与一元胺RNH₂在惰性溶剂中合成。不久前, 双-加合物[Ag(S₄N₄H₄)₂]⁺已作为高氯酸盐分离出来, 具有夹层结构, 其中与金属离子成键的是S而不是N^{149a}, 此为其独特之处。

其他环硫-氮化合物^{125,127}

将第三种杂原子引入S-N化合物的工作现已圆满完成。例如;引入C、Si、P、As、O、Sn和Pb, 以及 § 15.2.7提到的Fe、Co、Ni、Pd和Pt与S₂N₂所生成的螯合物。这个研究领域非常广泛, 但是在共价杂环分子化学的通用型式方面并没有引入新的概念。图15.52列举了一些例证, 对于许多化合物更详细的资料包括X-射线结构方面的研究可以参见前面所引用的文献。S₆N₂²⁺的硒的类似物 (§ 15.2.7)最近已制得并确定其结构特征为[SN₂Se₂Se₂N₂S]²⁺^{149b}。

硫-氮-卤素化合物¹⁵⁰⁻²

^{149a} M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, and S. N. Nabi, Crystal and molecular structure of bis(tetrasulfur tetraimide) silver(I) perchlorate sesquihydrate, *JCS Dalton* 1980, 355-9.

^{149b} R. J. Gillespie, J. P. Kent, and J. F. Sawyer, Preparation and crystal structure of the hexafluoroarsonate and hexafluoroantimonate salts of the dimeric thiodiselenazyl cation Se₄S₂N₂²⁺, *Inorg. Chem.* **20**, 4053-60(1981).

¹⁵⁰ O. Glemser and M. Fild, Sulfur-nitrogen-halogen compounds, in V. Gutmann (ed.), *Halogen Chemistry*, Vol. 2, pp. 1-30, Academic Press, London, 1967.

¹⁵¹ R. Mews, Nitrogen-sulfur-fluorine ions, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **19**, 185-237(1976).

¹⁵² O. Glemser and R. Mews, Chemistry of thiazyl fluoride(NSF) and thiazyl trifluoride(NSF₃): a quarter century of sulfur-nitrogen-fluorine chemistry, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **19**, 883-99(1980).

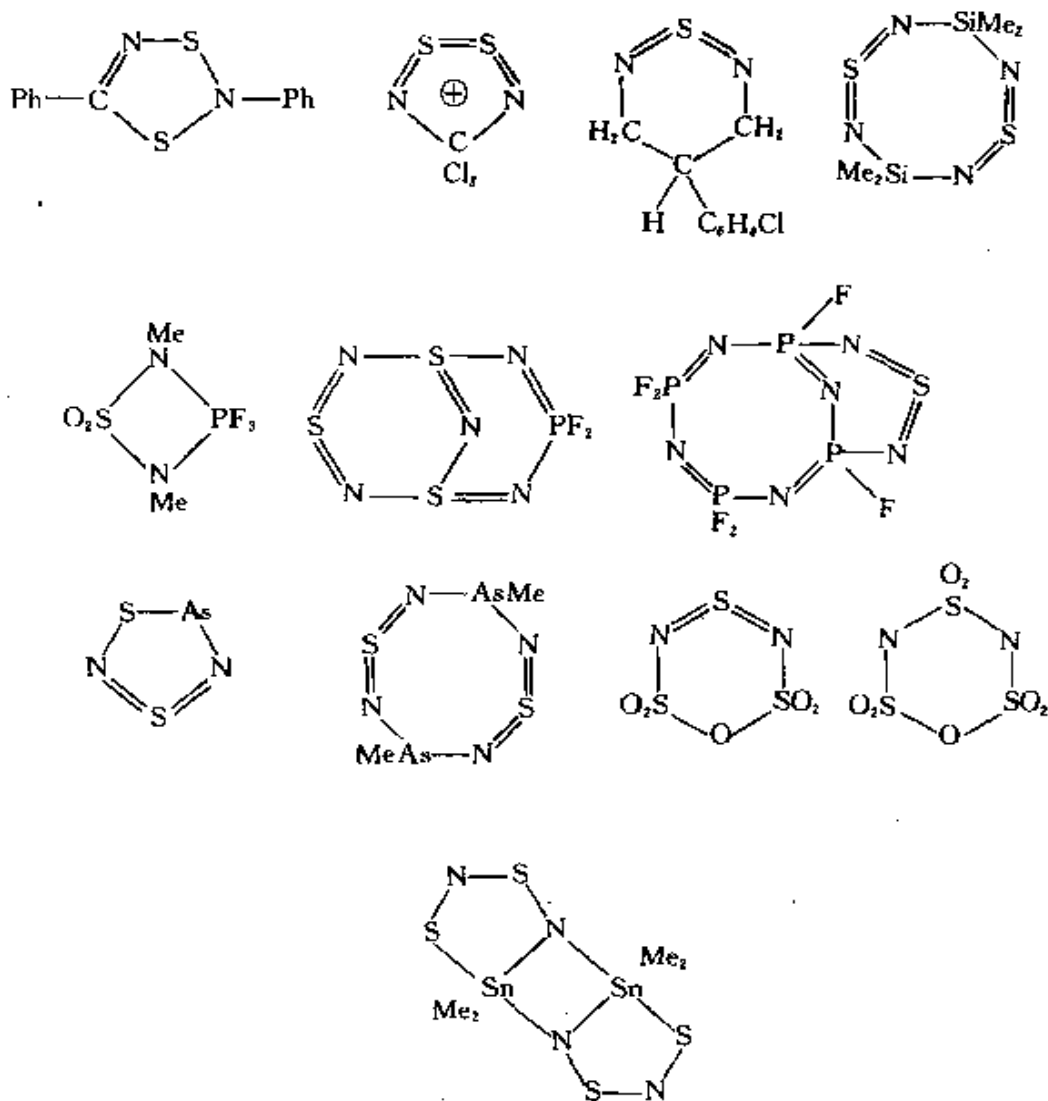
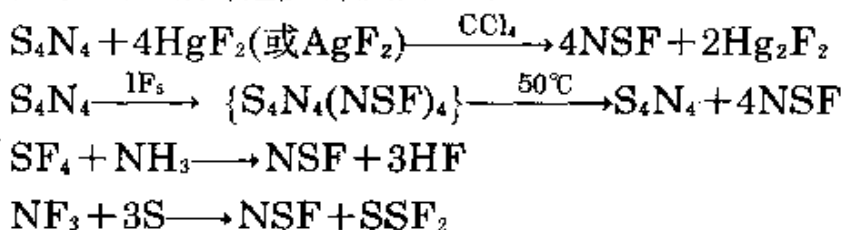


图 15.52 引入第三种杂原子的杂环S--N化合物

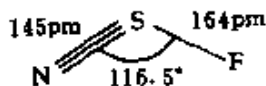
N—S—X化合物的稳定性随卤素原子量的增加而下降，这一点与 § 15.2.2—4所述的硫—卤素化合物相似。已知氟和氯的衍生物大量存在，但是除了非化学计量的(SNX)_x聚合物 (§ 15.2.7)外，是否有溴和碘的化合物尚属未知。它与硫亚胺化合物 (§ 15.2.7)的H原子不同，卤素原子进攻的是S原子而不是N原子。氯的衍生物早在一个世纪前就已得知，而氟的衍生物则迟至1965年以后。最简单的化合物是非线性噻唑基卤化物N≡S—F和N≡S—Cl。它们与非线性的亚硝酰卤化物O=N—X形成鲜明的对比。在所有情况

下, 当一对元素直接结合成键时总是符合这样的规律: 三个一组原子中电负性最大的原子与电负性最小的原子成键。例如, $\{S(NH)\}_4$, $\{N(SF)\}_{1,3,4}$, $\{N(SCl)\}_{1,3}$, $O(NF)$, $O(NCl)$ 等 (Pauling 电负性规定为: H 2.1, S 2.5, N 3.0, Cl 3.0, O 3.5, F 4.0)。

氟化噻唑 NSF 为无色而有刺激性的气体 (熔点 -89°C , 沸点 $+0.4^\circ\text{C}$), 性质活泼。最好的制法是由 HgF_2 与 S_4N_4 在 CCl_4 中互相作用, 但也可以应用其他多种反应¹⁵⁰。如:



S_4N_4 也能用 F_2 (在 -75°C), SeF_2 (在 -10°C) 或 SF_4 进行氟化, 生成物为 NSF_2 或其他物质。NSF 分子的结构常数已经



微波谱测出如下:

与重叠键相比, N—S 距离较短, 在 S 处的键角和在 ONX 中 N 处的键角十分接近 (110° — 117° , 表 11.5)。NSF 在室温下比较稳定, 通常贮存在铜制或聚四氟乙烯制容器中。若用玻璃容器则会缓慢分解 (200°C 时分解更快), 并生成 OSF_2 、 SO_2 、 SiF_4 、 S_4N_4 和 N_2 的混合物。在室温下当压力超过 1 atm 时, NSF 将聚合成环 $-N_3S_3F_3$ 的三聚物 (见下)。在较低压力下则生成 S_4N_4 并混杂有黄绿色 $S_3N_2F_2$ 结晶, 后者的结构尚不清楚, 据推测可能是非线性的非环状物 $FSN=S=NSF$ 。制备 $N_3S_3F_3$ 的最好方法是用 AgF_2/CCl_4 对环 $-N_3S_3Cl_3$ 进行氟化。四聚体环 $-N_4S_4F_4$ 不能由 NSF 单体聚合得到, 但用热的 AgF_2/CCl_4 浆液对 S_4N_4 进行氟化却很容易制得。它们和其他 N—S—F 化合物的物理性质对比于下表:

化合物	$N \equiv S - F$	$S_3N_2F_2$	$N_3S_3F_3$	$N_4S_4F_4$	$N = SF_2$	$FN = SF_2$
熔点/ $^\circ\text{C}$	-89	83	74.2	153(分解)	-72	—
沸点/ $^\circ\text{C}$	+0.4	—	92.5	—	27.1	-6.7

$N_3S_3F_3$ 和 $N_4S_4F_4$ 的结构见图15.53。前者为稍微折叠的六元环(椅形构象), 环上各S—N的距离基本相等, 三个F原子是轴向投影重叠的。与此相反, 在 $N_4S_4F_4$ 结构中, 各S—N的距离则呈明显地交替变化, 并且只有2个F原子是轴向的。还应注意此处 N_4S_4 环的结构与图15.41的 S_4N_4 环或图15.51中的 $S_4(NH)_4$ 环有极大的不同。有关各种NSF的低聚物化学尚未进行广泛研究。已知 $N_3S_3F_3$ 在干燥空气中是稳定的, 但能被NaOH稀溶液水解而生成 NH_4F 和硫酸盐。据报导 $N_4S_4F_4$ 与 BF_3 作用, 将生成由N键合的1:1加合物。相反, 与 AsF_5 或 SbF_5 作用时, 氟离子发生转移(伴随有环的去噻唑基反应)而生成 $[N_3S_3F_3]^+ [MF_6]^-$ 和 $[NS]^+ [MF_6]^-$ 。

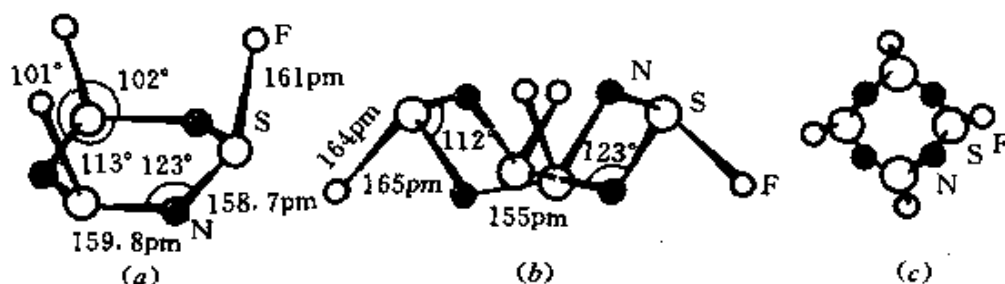


图 15.53 分子结构: (a) $N_3S_3F_3$, (b) $N_4S_4F_4$ (侧视图), (c) $N_4S_4F_4$ (俯视图)

在氯的系列化合物中, 已研究过的有 $N \equiv S-Cl$, 环- $N_3S_3Cl_3$, 环- $N_3S_3Cl_2O_3$; 离子化合物有 $[S_4N_3]^+ Cl^-$, $[环-N_2S_3Cl]^+ Cl^-$ 和 $[链-N(SCl)_2]^+ [BCl_4]^-$, 以及各种异构体如氧、氟、氯的衍生物。制备氯化噻唑NSCl最好的方法是用其三聚物在真空中于 $100^\circ C$ 下进行真空热解, 或由 Cl_2 与NSF反应(注意, $NSF + F_2 \rightarrow NSF_3$), 以及其他制备方法¹⁵⁰。NSCl为黄绿色气体, 在室温下将迅速聚合成三聚物, 其结构与NSF相同。

在氯的系列化合物中以 $N_3S_3Cl_3$ 最常见, 它是黄色、针状固体, 熔点 $168^\circ C$ 。可由 Cl_2 (或 $SOCl_2$) 和在 CCl_4 溶液中的 S_4N_4 直接作用制得, 也可利用生成NSCl的有关反应进行制备。 $N_3S_3Cl_3$ 的结构(图15.54)与 $N_3S_3F_3$ 非常相似, 含有一个稍微皱折的环, 其中各S—N键的距离均相等(160.5 pm), 3个N原子位于3个S原子组成平面的上

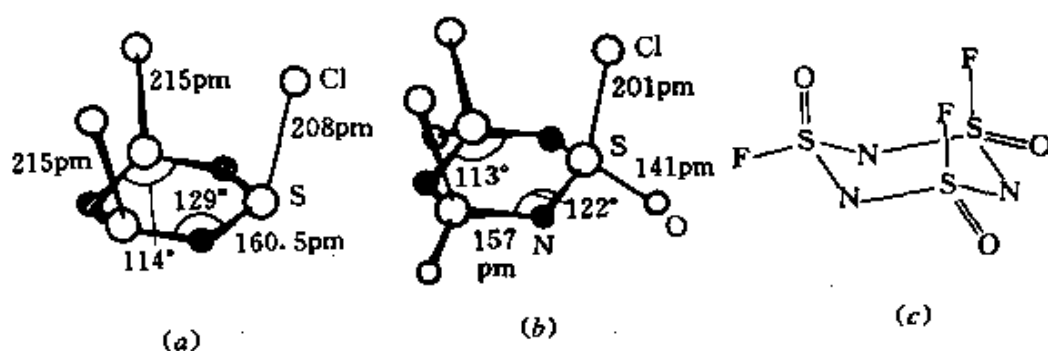
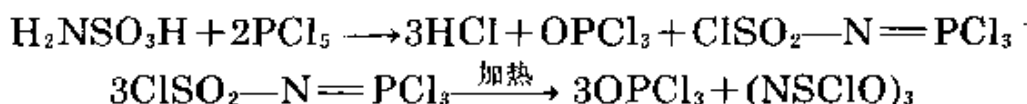


图 15.54 分子结构:(a) $N_3S_3Cl_3$, (b) $\alpha-N_3S_3Cl_3O_3$ (顺式), (c)反式 $N_3S_3F_3O_3$
 方及下方,与平面相距仅18pm。 $N_3S_3Cl_3$ 对潮气颇为敏感,100℃以上能为 SO_3 氧化而生成 $N_3S_3Cl_3O_3$;较低温度下则生成加合物 $N_3S_3Cl_3 \cdot 6SO_3$,此物当加热至100℃时即离解成 $N_3S_3Cl_3 \cdot 3SO_3$ 。 $N_3S_3Cl_3O_3$ 的更有效制法是由氨基硫酸与 PCl_5 作用,由此得到的加合物再进行热分解:



由以上反应得到的 $(NSClO)_3$ 有两种异构体,即 α -型,熔点145℃; β -型,熔点43℃。 α -型的结构见图15.54(b),它和 $(NSCl)_3$ 的结构有密切关系,环上S—N的距离均一。 β -型的环形结构有所不同,可能为悬挂有Cl原子和O原子的顺式—反式异构体。将 $\alpha-N_3S_3Cl_3O_3$ 和KF置 CCL_4 中进行氟化反应,即生成氟化物的两种异构体:顺式— $N_3S_3F_3O_3$ (熔点17.4℃)和反式— $N_3S_3F_3O_3$ (熔点—12.5℃)(图15.54(c)),这两种异构体的结构是由 ^{19}F 核磁共振谱测得。若在减压下用 SbF_5 对 $\alpha-N_3S_3Cl_3O_3$ 进行氟化作用,将生成单氟和双氟两种衍生物,即 $N_3S_3Cl_2FO_3$ 和 $N_3S_3ClF_2O_3$,每一种衍生物都有三种异构体,可用色谱法进行分离并用 ^{19}F 核磁共振谱予以测定,其结构大致如图15.54A所示。已发现还存在大量其他衍生物,这些衍生物是将其中的一个或多个卤素原子以— NH_2 、— $N=SF_2$ 、— $N=PCl_3$ 、— $N=CHPh$ 、— $OSiMe$ 等所取代而得。

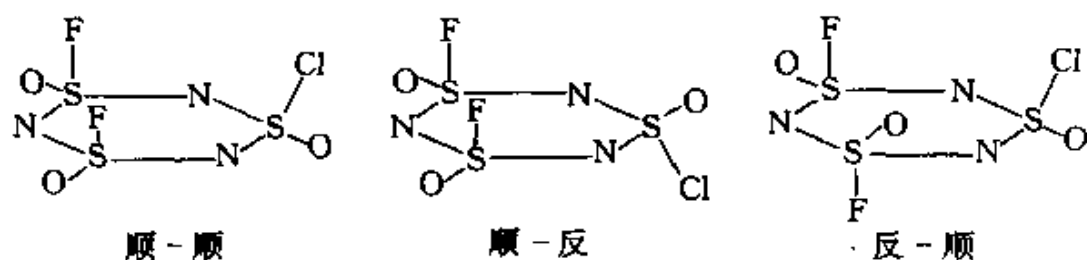
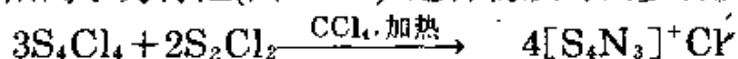


图 15.54A $N_2S_3ClF_2O_3$ 三种异构体的几何图象

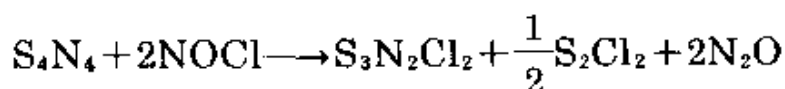
三种单氟衍生物的结构与此类似, 不过其中一个F原子更换为Cl

S_4N_3Cl 为黄色化合物, 性质非常稳定。它的结构有自身的特点, 以 $S_4N_3^+$ 阳离子为特征(图15.48)。这种物质可由多种反应制得, 如:



其中的氯离子易为其他阴离子所取代而生成其他衍生物, 如 $[S_4N_3]Br$ (橙黄色), $[S_4N_3]SCN$ (青铜色), $[S_4N_3]NO_3$, $[S_4N_3]HSO_4$ 等等。

S_4N_4 和 $NOCl$ 或 $SOCl_2$ 在极性溶剂中发生氯化反应而生成 $S_3N_2Cl_2$:



$S_3N_2Cl_2$ 的晶体结构显示其为离子式 $[N_2S_3Cl]^+ Cl^-$, 其结构为一个稍微皱折的五元环, 环上挂有一个Cl原子, 如图15.55(a)所示。其中S—N的距离呈交替状, 另一显著特征为两个直接键接的S原子有较小的键角。在室温下, 由在 CCl_4 溶液中的 Cl_2 对 S_4N_4 进行部分氯化, 可得另一种黄色结晶物 $N_4S_4Cl_2$, 它由一个跨环S…S“键”构成(图15.55(b))。这种由衍生所得杂环物又能用来制备其他几种化合物¹⁵³。

¹⁵³ H. W. Roesky, C. Graf, M. N. S. Rao, B. Krebs, and G. Henkel, $S_5N_6(CH_2)_4$ — the first spirocycle 1 λ^6 -thiacyclopentane derivative of a sulfur-nitrogen compound, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **18**, 780—1(1979), and references therein. H. W. Roesky, M. N. S. Rao, C. Graf, A. Gieren, and E. Hädicke 1,5-Bis(dimethylamino(tetrasulfur) tetranitride—a cage molecule with a non-symmetric nitrogen bridge, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)* **20**, 592—3(1981).

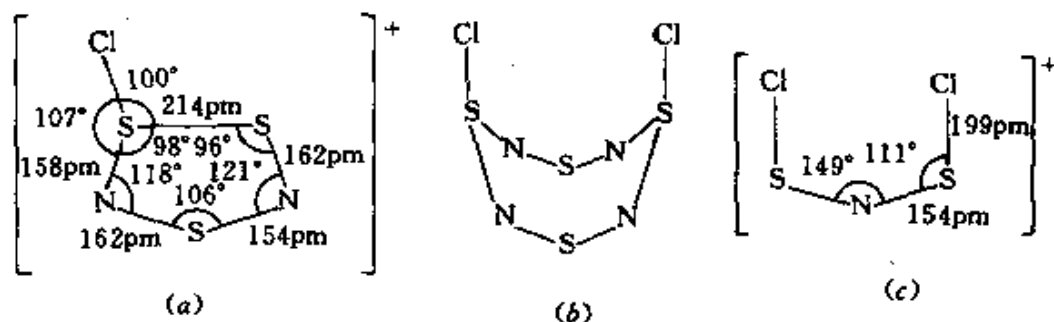


图 15.55 (a) 在 $[\text{N}_2\text{S}_3\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ 中的阳离子 $[\text{N}_2\text{S}_3\text{Cl}]^+$ ，
(b) $\text{N}_4\text{S}_4\text{Cl}_2$ 和 (c) $[\text{N}(\text{SCl})_2]^+$ 的结构

当 NSF_3 同 BCl_3 反应时，将生成存在于 BCl_4^- 盐中的非环阳离子 $[\text{N}(\text{SCl})_2]^+$ (图 15.55(c))。此化合物吸潮性极强并易分解为 BCl_3 、 SCl_2 、 S_2Cl_2 和 N_2 。

聚噻唑的非化学计量的溴、碘衍生物具有高导电性，它们的合成方法前已叙及 (§ 15.2.7)。最近发现，用气态溴对固体 S_4N_4 进行溴化，将生成有导电性的 $(\text{SNBr}_{0.4})_x$ ，若用液态 Br_2 溴化，则生成稳定的三溴化物 $[\text{S}_4\text{N}_3]^+[\text{Br}_3]^-$ ¹⁵⁴。与此对比，当 S_4N_4 和 Br_2 的 CS_2 溶液进行反应时，将生成 $[\text{S}_4\text{N}_3]^+[\text{Br}_3]^-$ 和 $[\text{S}_4\text{N}_3]^+\text{Br}^-$ 的混合物 (能进行分离) 以及新型的离子化合物 $\text{CS}_3\text{N}_2\text{Br}_2$ ，此物可能是 $[\text{S}=\overline{\text{C}-\text{S}=\text{N}-\text{S}=\text{N}}]^+[\text{Br}]_2^-$ 或 $[\text{S}=\overline{\text{C}-\text{S}=\text{N}-\text{S}(\text{Br})=\text{N}}]^+\text{Br}^-$ 。

硫-氮-氧化合物¹²⁴

硫-氮-氧这一经典的无机化学领域可以追溯到上世纪中叶，这里仅作简要的概述。首先讨论硫、氮的氧化物，然后为硫酸酰胺、硫酸酰亚胺、硫酸的氮化物以及硫酸酰肼和硫酸羟胺等。其中有一些具有显著的特性，另一些与铅室法制硫酸 (§ 15.2.6) 有连带关系。这一领域的工作与德国伟大的化学家是分不开的，他们

¹⁵⁴ G. Wolmershäuser, G. B. Street, and R. D. Smith, Reactions of tetrasulfide tetranitride with bromine. Reaction in carbon disulfide solution to give $\text{CS}_3\text{N}_2\text{Br}_2$, *Inorg. Chem.* **18**, 383—5(1979).

是E. Frémy(~1845), A. Claus(~1870), F. Raschig (~1885—1925), W. Traube(~1890—1920), F. Ephraim(~1910), P. Baumgarten (~1925)以及近年的M. Becke—Goehring(~1955)和F. Seel (~1955—65)。

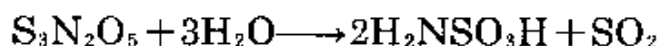
(a) 硫—氮氧化物。二氧化三硫二氮 $S_3N_2O_2$ 最好的制备方法是由 S_4N_4 在 SO_2 气流下与沸腾的 O_2Cl_2 反应:



它是黄色固体物, 为非环形结构(图15.56(a)), 参看 N_2O_5 (§ 11.3.7)。 $S_3N_2O_2$ 遇湿空气即转化成 SO_2 和 S_4N_4 。反之, SO_3 能平稳地将其氧化成 $S_3N_2O_5$:



五氧化物 $S_3N_2O_5$ 也能直接由 S_4N_4 和 SO_3 反应制得。为无色有强折射性的晶体, 能迅速水解为氨基硫酸:



$S_3N_2O_5$ 为环状结构, 可认为是焦硫酸($H_2S_2O_7$)的二胺取代物(图15.56(b))。

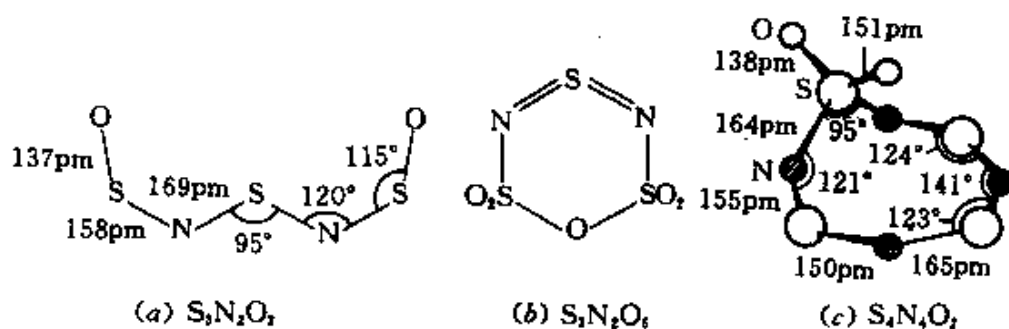
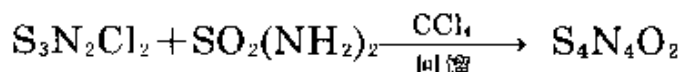


图 15.56 硫—氮氧化物的结构

硫—氮氧化物有另一些合成方法可供选择, 以新近研究出的反应为例¹⁵⁵:

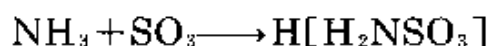
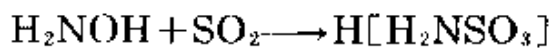


¹⁵⁵ H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen, and T. Müller, Simple syntheses of sulfur—nitrogen compounds, *Chem. Ber.* **110**, 2695—8 (1977).

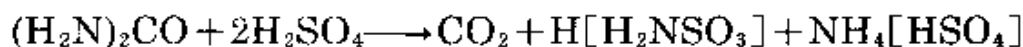
生成物为橙黄色结晶, 熔点166°C(分解)。在它的结构中, S₄N₄环上的一个S原子带2个O原子。经X-射线衍射测定, 它的结构和母体环S₄N₄的结构存在着显著的偏差, 其中一个特点是S₃N₂这一半同处于一个平面, 并且最大限度地远离SO₂基团(参见图15.56(c))。

(b) 硫酸的氨化物。氨基硫酸和氨基磺酸H[H₂NSO₃]一样闻名, 都是经典的无机化合物, 也是重要的化工产品。从式符上看, 硫酸分子中的两个羟基被取代而形成硫酰胺(H₂N)₂SO₂(图15.57)。显然, 它和磺酰卤化物X₂SO₂(表15.16)的结构极为相似。

氨基磺酸可由多种工艺路线制得, 例如, 将羟胺加到SO₂中或由NH₃与SO₃作用:



工业上采用尿素与无水硫酸(或浓度较低的发烟硫酸)合成, 反应时强烈放热:



用相应的氧化物、氢氧化物或碳酸盐直接和氨基磺酸互相中和即可得到它们的盐。氨基磺酸为无色透明的结晶固体, 不含水, 无挥发性、无吸湿性, 并有相当大的稳定性。205°C时熔融, 210°C开始分解, 260°C则迅速分解成SO₂、SO₃、N₂和H₂O等的混合物。它是一种强酸(离解常数为 1.01×10^{-1} , 25°C, 溶解度为每100g水约25g)。由于它的物理状态和稳定性, 宜作酸量滴定法的标准物。氨基磺酸的年产量达数千吨, 主要用作金属清洗剂 and 刻痕消除剂、去污剂、和水溶液中氯的稳定剂等物的生产¹⁵⁶。氨基磺酸盐则用作阻燃剂、杂草抑制剂以及用在电镀业方面。

在固态氨基磺酸的结构中, 明显地存在强大的H-键网。因此, 不宜采用显而易见的分子式H₂NSO₂(OH), 最好描述成两性离

¹⁵⁶ D. Santmeyer and R. Aarons, Sulfamic acid and sulfamates, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd edn., Vol. 19, pp. 242-9, Wiley, New York, 1969.

子 $^+H_3NSO_3$ 的形式。这种两性离子物具有交替排列的结构, 如15.57(a)所示, 其中S—N的距离明显地大于它在氨基硫酸盐离子或硫酸胺中的距离。

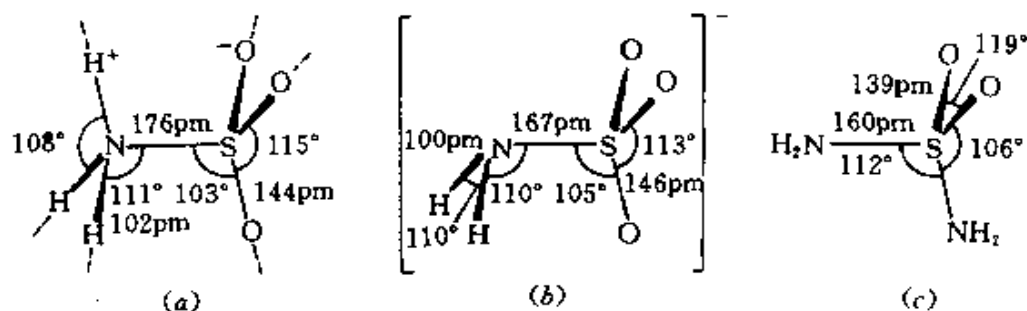
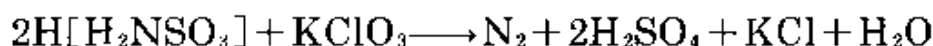
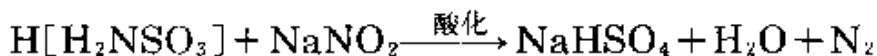


图 15.57 (a) H_3NSO_3 氨基磺酸, (b) $[H_2NSO_3]^-$ 氨基硫酸盐离子和(c) $(H_2N)_2SO_2$ 硫酸胺的结构

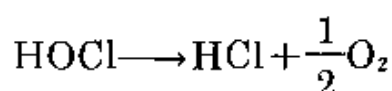
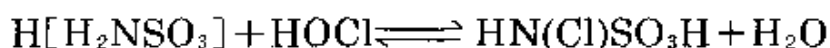
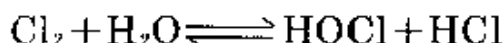
氨基磺酸稀的水溶液在室温下能稳定存在数月, 但在更高温度下则水解成 $NH_4[HSO_4]$ 。它的碱金属盐在中性或碱性溶液中沸腾状态下也是稳定的。氨基磺酸的水溶液为一元酸(见图15.57(b)氨基磺酸盐离子的结构)。它在液氨中则为二元酸, 例如Na盐为 $NaNHSO_3Na$ 。氨基磺酸可被 Cl_2 、 Br_2 和 ClO_3 氧化而生成氮和硫酸盐, 例如:



它与浓硝酸反应而生成纯的 N_2O ; 与 HNO_2 溶液定量反应则生成 N_2 :

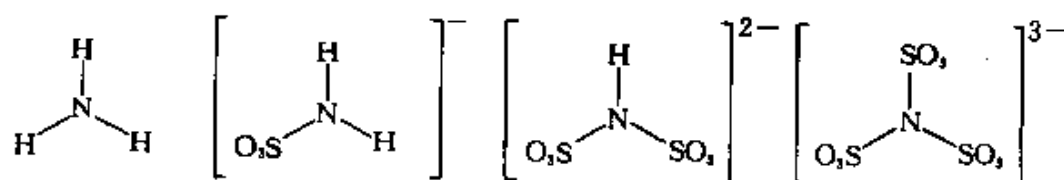


后一反应用于容量分析法。氨基磺酸用于对氯化的水起稳定作用, 原因是生成N-氯氨基磺酸的平衡反应, 一方面能减低 Cl_2 的蒸发损失, 另一方面依逆向水解反应又缓慢地再释出次氯酸:



硫酰胺 $(\text{H}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ 可由 SO_3 或 O_2SCl_2 氨解制得, 它为无色结晶, 熔点 93°C , 高于此温度即分解。在水中溶解并生成中性非电解质溶液, 在沸水中则分解出氨和硫酸。它的结构(图15.57(c))可与硫酸 $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ (§ 15.2.6) 和磺酰基卤化物 X_2SO_2 (§ 15.2.4) 进行比较。

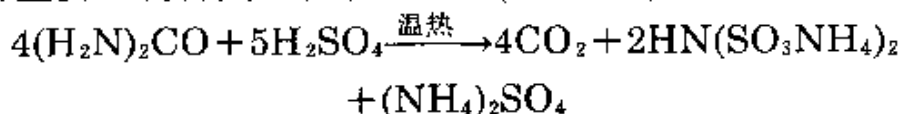
(c) 硫酸的亚氨基和次氨基衍生物。前一节的讨论, 认为氨基硫酸根离子是 $(\text{HO})\text{SO}_3^-$ 或 $(\text{OH})_2\text{SO}_3$ 中的 OH 基被 NH_2 基取代而得。同样, 也可以认为氨的磺酸盐是 NH_3 分子中的 H 原子相继被 SO_3^- (或 SO_3H) 取代的结果:



氨 (氨基硫酸盐) 亚氨基焦硫酸盐 次氨基三硫酸盐
 酰氨基硫酸盐 亚氨基焦磺酸盐 次氨基三磺酸盐
 氨基磺酸盐

图中注有两个名称, 文献中都可以使用。游离亚氨基焦硫酸 $\text{HN}(\text{SO}_3\text{H})_2$ (与焦硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 是等电子体, 表15.19) 和游离次氨基三硫酸 $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$ 并不稳定, 但是它们的盐有许多特点, 并已得到广泛研究。

亚氨基焦硫酸衍生物的制备可由尿素与硫酸作用得到, 所用硫酸的量要比制备氨基磺酸用量少 (§ 15.2.7)。反应如下:



当加入 KOH 溶液时即释出 NH_3 , 经蒸发可得 $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ 结晶。 $\text{HN}(\text{SO}_3\text{H})_2$ 分子中的3个 H 原子均可被 NH_4 或 M^1 所取代。例如, NH_3 和 SO_3 直接反应而生成三铵盐:



亚氨基焦硫酸盐也可由次氨基三硫酸盐(见下)进行水解制得。图15.58对亚氨基焦硫酸盐和母体焦硫酸根离子结构作了对比, 此

结构是用它们的钾盐测得的。若与羟胺的衍生物 $K[HN(OH)SO_3]$ (见下)作一对比也颇有收益。

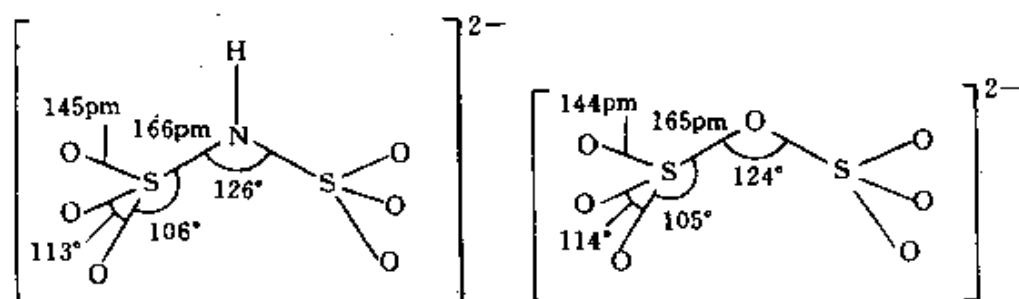
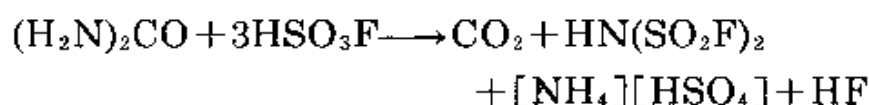
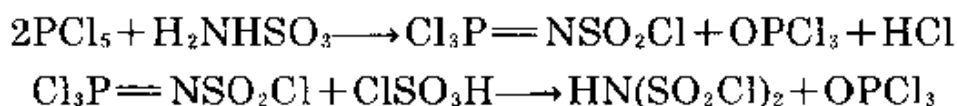


图 15.58 在钾盐中的亚氨基焦硫酸根和焦硫酸根两种结构的对比

亚氨基焦硫酸的氟和氯的衍生物可由 HSO_3F 或 HSO_3Cl (非 H_2SO_4)与尿素反应制得:



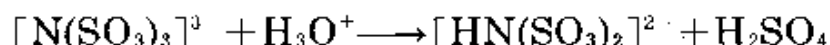
$HN(SO_2F)_2$ 于 $17^\circ C$ 熔融, $170^\circ C$ 沸腾, 室温下可用单质 F_2 进一步氟化生成 $FN(SO_2F)_2$, 其熔点为 $-79.9^\circ C$, 沸点 $60^\circ C$ 。氯的衍生物 $HN(SO_2Cl)_2$ 为白色结晶, 熔点 $37^\circ C$, 由氨基磺酸顺次按下列反应即可制得(有较高产率):



次氨基三硫酸盐 $N(SO_3M^+)_3$ 由亚硝酸盐与亚硫酸盐或亚硫酸氢盐在热的水溶液中进行放热反应即可制得:

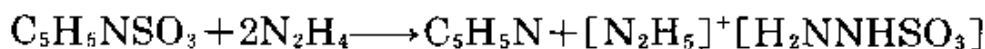


将所得溶液进行冷却可得二水合结晶。此盐在碱性溶液中稳定, 在酸性溶液中则发生水解, 生成亚氨基焦硫酸盐(再缓慢生成氨基磺酸):



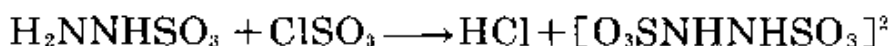
(d) 硫酸胼和硫酸羟胺的衍生物。磺酸胼 $H_2NNH \cdot HSO_3$ 可从它的胼盐获得, 胼盐由无水胼 N_2H_4 和稀薄的 SO_3 气体或它的吡啶

加合物互相作用而得:



磺酸胍的游离酸是一元酸, $pK = 3.85$ 。它比氨基磺酸更易水解, 类似其他胍的化合物而具有还原性。磺酸胍与氨基磺酸相似, 在固态下也是两性离子: $^+\text{H}_3\text{NNHSO}_3^-$ 。

对称二磺酸胍可由磺酸胍和氯磺酸盐反应制得:

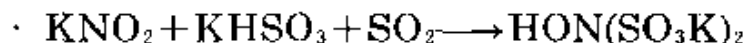


由 HOCl 对二钾盐进行氧化将生成偶氮二磺酸盐 $\text{KO}_3\text{SN}=\text{NSO}_3\text{K}$ 。现已得知其他许多对称和非对称的多磺酸胍的衍生物。

关于可能存在的五种羟胺 HONH_2 的磺酸盐衍生物, 其中有四种已制得, 它们以下列四种酸的阴离子出现:

HONHSO_3H :	羟胺 N -磺酸
$\text{HON}(\text{SO}_3\text{H})_2$:	羟胺 N,N -二磺酸
$(\text{HSO}_3)\text{ONHSO}_3\text{H}$:	羟胺 O,N -二磺酸
$(\text{HSO}_3)\text{ON}(\text{SO}_3\text{H})_2$:	羟胺三磺酸

以上第一种可由 N,N -二磺酸盐小心水解制得, N,N -二磺酸盐则由 SO_2 和亚硝酸盐在冷碱液中作用而制得:



此时, 钾盐自冷溶液中迅速以结晶析出, 由此阻止了它与硫酸氢盐进一步作用而生成次氨基三硫酸 (§ 15.2.7)。羟胺 N -磺酸根离子的结构示于图 15.59(a), 与其有密切联系的亚硝基胍 N -磺酸根离子的结构见图 15.59(b), 它由 K_2SO_3 碱性溶液直接吸收 NO 而得。在 $\text{ONN}(\text{O})\text{SO}$ 分子中的六个原子都位于同一平面上, 由原子间距离判断出 $\text{S}-\text{N}$ 为单键, 但是在 $\text{N}-\text{N}$ 键处附有一定的 π 键成分。

用高锰酸钾或 PbO_2 对羟胺 N,N -二磺酸盐进行氧化, 得到亚硝基二磺酸盐 $\text{K}_2[\text{ON}(\text{SO}_3)_2]$, 此物颇令人感兴趣。它是黄色固体, 首先由 Frémy 分离了出来。经进一步研究指出, 由于在它的晶体中有 $\text{N}\cdots\text{O}$ 长键存在, 因此为二聚体物 (图 15.59(c)), 并有反磁性。二

聚亚硝基二磺酸盐在水溶液中会逆向离解,生成深紫色单体 $[\text{ON}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$,并有顺磁性。

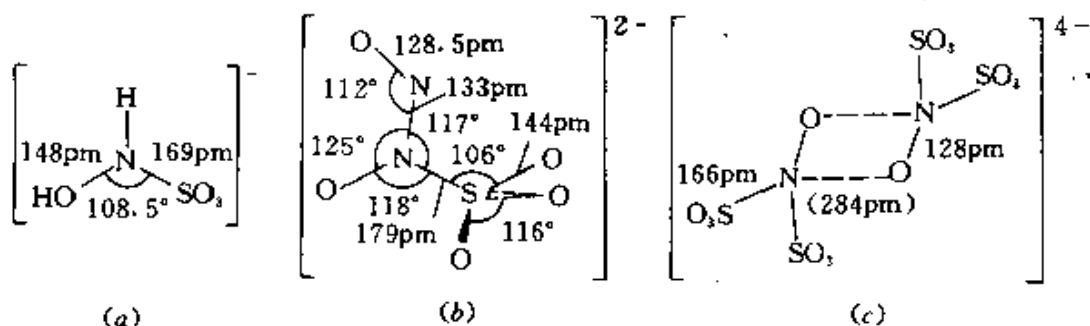
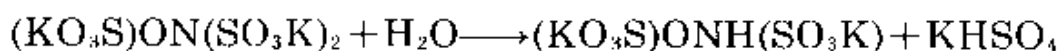


图 15.59 几种S-N含氧阴离子的结构

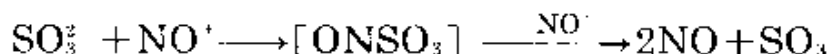
(a)羟胺N-磺酸根。(b)N-亚硝基胺N-磺酸根。

(c)在Frémy盐 $\{\text{K}_2[\text{ON}(\text{SO}_3)_2]\}_2$ 中的二聚体阴离子。

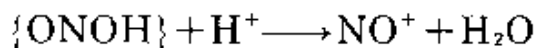
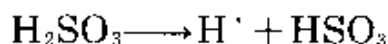
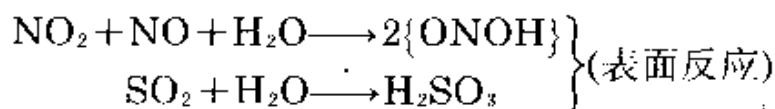
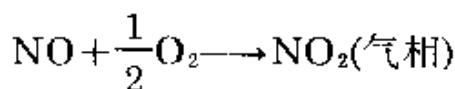
羟胺三磺酸盐如 $(\text{KO}_3\text{S})\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ 可由 K_2SO_3 和亚硝基二磺酸钾(Frémy盐)互相作用制得。当对生成物进行酸化时,会迅速水解而生成O,N-二磺酸盐,它作为唯一的产物被分离出来:



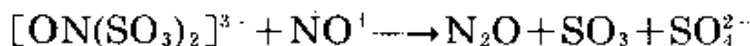
长期以来,在铅室法合成 H_2SO_4 (§ 15.2.6)的过程中,含氮磺酸被认为是主要的中间产物。正如F.Seel和他的同事所指出的,主要在于亚硫酸根被亚硝酰离子 NO^+ 所氧化:



通常认为 NO^+ 离子是按下列顺序反应而被生成的:



亚硝基磺酸盐的中间产物 $[\text{ONSO}_3]^-$ 也能和 SO_3^{2-} 反应而生成羟胺二磺酸根离子,此物同样能被 NO^+ 所氧化:



在平行反应中, 中间产物 $[\text{ONSO}_3]$ 能与 SO_2 反应而生成次氨基三硫酸盐:



随后再和 NO^+ 反应而生成 N_2 、 SO_3 和 SO_4^{2-} 。

第 16 章

硒、碲、钋

16.1 元 素¹⁻⁴

16.1.1 引言：历史、丰度、分布

三种元素中碲是首先被发现的元素。在J.Priestley和C.W.Scheele发现氧 (§ 14.1.1) 数年之后的1782年，来自Reichenstein的奥地利化学家F. J. Müller发现了碲。不过这三种元素间周期族的关系直到过了一个世纪之后 (§ 2.1) 方有所明了。碲首先是在Trasyvania的黄金区域采掘的矿石中观察到；Müller把它叫做“metallum problematicum或aurum Paradoxum”(有疑问的金属或伴金)，因为它并未表现预期中铋的性质⁵。名称碲Tellu-

¹ K. W. Bagnall. *The Chemistry of Selenium, Tellurium, and Polonium*, Elsevier, Amsterdam, 1966, 200pp. K. W. Bagnall, Selenium, tellurium, and polonium, Chap. 24 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, pp. 935—1008, Pergamon Press, Oxford, 1973.

² R. A. Zingaro and W. C. Cooper(eds.), *Selenium*, Van Nostrand, Reinhold, New York, 1974, 835pp.

³ W. C. Cooper(ed.), *Tellurium*, Van Nostrand, Reinhold, New York, 1971, 437 pp.

⁴ N. B. Mikeev, Polonium, *Chemiker Zeitung* **102**, 277—86(1978). See also K. W. Bagnall, The chemistry of polonium, *Radiochim. Acta* **31**, in press(1982).

⁵ M. E. Weeks, *Discovery of the Elements*, 6th edn., Journal of Chemical Education, Easton, Pa., 1956: Selenium and tellurium, pp. 303—319; Klaproth - Kitaibel letters on tellurium, pp. 320—37.

rium(拉丁文tellus, 地球)是由另一位奥地利化学家M. H. Klaproth提出,他是锆和铀的发现者。

碲被发现35年以后才首次分离出硒,由于新元素硒和碲相似,从希腊文σεληνη, selene(意指月亮)而得名。瑞典化学家J. J. Berzelius(Si, Ce与Th的发现者)和J. G. Gahn(Mn的发现者)⁵在1817年首次发现了硒,他们从Fahlum产的铜硫锆矿所得硫磺燃烧时,观察到有红棕色沉积物生成,能挥发并易于还原为新元素。

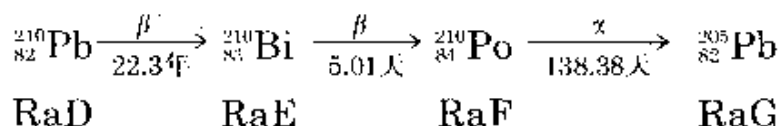
Marie Curie在1898年发现钋是已经反复讲述许多次的事情⁶。加工处理了大量的铀矿,随着分离的进展又新发现了放射性现象(接着她用类似的技术,同样分离出镭),这些巨大的成就使她在1911年获得了诺贝尔化学奖。在此以前,她已和H. A. Becquerel及她丈夫P. Curie由于有关放射性的联合研究成果在1902年获得了诺贝尔物理奖。的确,仅利用放射性对肉眼不可见的微量新元素进行检验、分离和研究,这是空前的。这一元素命名为Polonium是按照Marie Curie的建议,纪念其祖国波兰而定名的。

硒和碲是相对稀有的元素,在地壳丰度方面分别排列为:硒,第66位;碲,第73位,而钋由于其放射性衰变是非常不丰的。在地球的地壳组成中,硒约占0.05ppm,接近于银及汞(约各为0.08ppm)和钼(0.015ppm),碲约占0.002ppm,与金(0.004ppm)、铷(0.001ppm)相接近。硒和碲在自然界偶有发现,和硫结合在一起,它们的许多矿石和汞铜金属的硫化物(§ 15.1.2)^{2,3}伴生。例如:Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Fe, Co, Ni; Pb, As, Bi。有时矿石被部分氧化。例如: $MSeO_3 \cdot 2H_2O$ (M = Ni, Cu, Pb), $PbTeO_3$, $Fe_2(TeO_3)_3 \cdot 2H_2O$, $FeTeO_4$, Hg_2TeO_4 , $Bi_2TeO_4(OH)_4$ 等。Selenolite, SeO_2 与黄碲矿

⁶ Ref. 4. Chap. 29, The natural radioactive elements, pp. 803-43. See also E. Farber. *Nobel Prize Winners in Chemistry 1901-1961*. Abelard Schuman, London, Marie Sklodowska Curie, pp. 45-8. F. C. Wood. Marie Curie, in E. Farber(ed), *Great Chemists*, pp. 1263-75. Interscience, New York, 1961.

TeO₂也曾发现过。

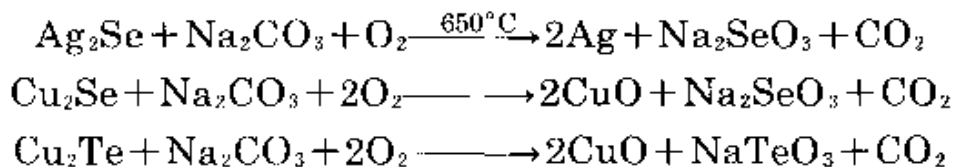
钋没有稳定的同位素,所有27种同位素都有放射性,其中仅²¹⁰Po是天然存在,作为镭衰变系列中的倒数第二个成员:



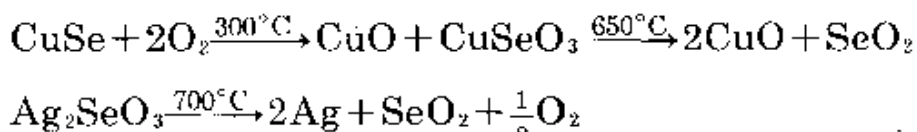
因为²¹⁰Po有易于消失的本性,故铀矿每吨仅含Po约0.1mg(即10⁻⁷ppm)。在地球地壳中Po的总丰度在3×10⁻¹⁰ppm级。

16.1.2 元素的生产 and 用途^{2-4,7}

电解精炼铜时(§ 28.2.2),阳极沉积泥是硒和碲的主要来源;阳极泥也含有商业数量的银、金与铂金属。由于硒和碲的稀有性,从矿石中直接回收经济上是不可行的。有时硒也可从硫酸工厂积累的污泥中回收,以及在加工铜和铅时从静电集尘器的尘埃中收集。硒和碲分离和精炼的详细步骤取决于Se, Te的相对浓度与其他杂质的存在,一种典型的顺序是包括加碳酸钠在空气中燃烧氧化,随后进行沥滤:



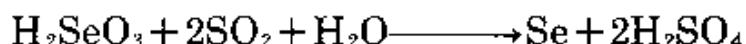
如果不加碳酸钠,在焙烧时SeO₂能直接挥发:



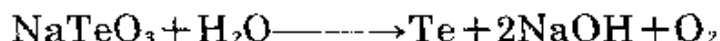
用硫酸中和碱性亚硒酸盐和亚碲酸盐也可分离出硒和碲;碲的水合三氧化物形成沉淀,使酸性较强的亚硒酸H₂SeO₃留在溶液中,

⁷ Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd edn., 1968, Selenium, Vol. 17, pp. 809—33(by E. M. Elkin and J. L. Margrave, Tellurium and tellurium compounds, Vol. 19, pp. 756—74, 1969(by E. M. Elkin).

通入SO₂可沉淀出纯硒^①：



碲可以从它的三氧化物溶解在NaOH水溶液中进行电解还原而得：



NaOH可以再用，不足时需要补充。工业上生产硒和碲的具体方法远比这里所概略介绍的复杂、精细的多^{2,3}。

世界硒产量在1975年是1500吨左右，其中最大生产国是：日本(415吨)、加拿大(305吨)、美国(160吨)。国与国之间应用方式并不相同，在美国硒的最大用途是作为玻璃脱色剂(0.01—0.15千克/吨)。较高浓度(1—2千克/吨)可用于生产精美的粉红玻璃。玻璃生产厂制造的最光亮夺目的硒红宝石玻璃是在玻璃中加入硫硒化镉的固体颗粒；当Cd(S,Se)含有约10% CdS时可获得最深的红宝石色泽，但CdS相对浓度增加时，颜色从红变黄：红(40% CdS)，橙(75%)，黄(100%)。在塑料、油漆、油墨和搪瓷制造中硫硒化镉广泛用作耐热红色颜料。元素硒的另一个十分重要的应用是静电复印。过去三十年来静电复印已发展成为文件复制的卓越技术，在办公室和图书馆中施乐(Xerox)复印机已普遍存在(见专栏)。硒也可作为光导体(硒光电池)及在半导体装置中作为整流器之用(§ 7.3.6)。少量硒铁用来增进不锈钢的铸造，锻压与加工。在加工天然与合成橡胶时，二硫代氨基甲酸盐[Se(S₂CNEt₂)₄]也有某些用途。在制药方面，硒有更小的销路。除Se、Fe/Se、Cd(S,Se)与[Se(S₂CNEt₂)₄]之外，硒有主要商业用途的化合物是SeO₂、NaSeO₃、Na₂SeO₄、H₂SeO₄及SeOCl₂。

碲的生产规模远逊于硒，已知1975年产量为150吨(美国60吨，加拿大36吨，秘鲁320吨，日本21吨)，统计还未包括苏联和其他生

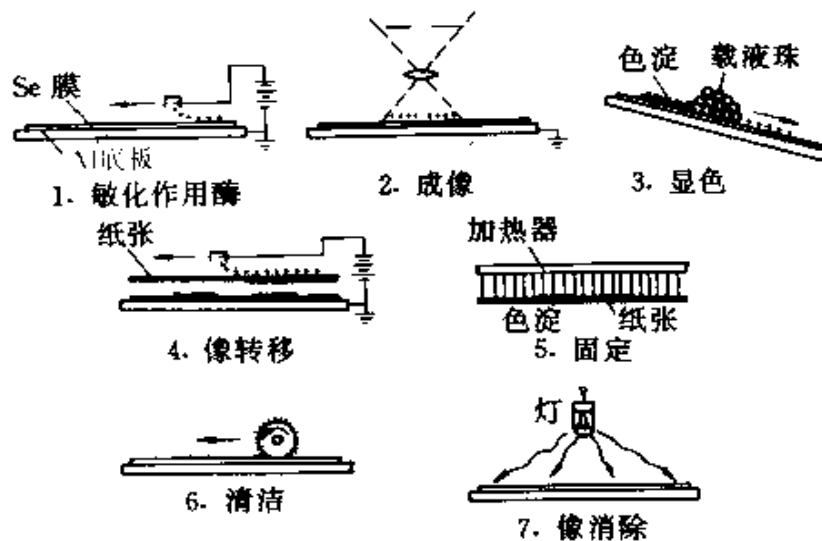
① 在650℃时，于H₂中加热粗制品生成H₂Se，然后将气体在1000℃下流经硅石管，使H₂Se分解就可制得很纯的Se。若有比H₂Se更稳定的H₂S存在，将它流经管子将不起变化，而不如H₂Se稳定的诸如Te、P、As、Sb等的氢化物在650℃的起始反应中将不会生成。

产国在内。90%以上的碲用于钢铁生产和非铁金属与合金的生产。少量 TeO_2 用于玻璃着色,碲化合物在橡胶工业中有时用作催化剂与固化剂。除 Te 、 Fe/Te 及 TeO_2 之外,商业上重要碲化物是 Na_2TeO_4 及 $[\text{Te}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 。

静电印刷术

在1934--42年期间,美国C. F. Carlson发明了静电印刷术,它是一项长期协调解决的课题,设计出一种迅速、价廉、干燥的直接复印文件的方法,不需用照相“负片”,也不用印象纸。1948年,美国俄亥俄州Battelle记忆研究所发现,由真空沉积的无定形透明硒几乎是理想的静电印刷用光导体。这互有联系的两部分工作的发展,以惊人成就导致了今天世界上日常用的大量施乐复印机。1951年的复印机型号普遍用于制作胶印主盘,1959年引进了旋转式静电复印机,但直至60年代早期引进了施乐914复印机后,电印刷术才成为陈旧的技术。“Xerography”一词来源于希腊语 $\xi\eta\rho\acute{o}$,xero指干燥, $\gamma\rho\alpha\phi\acute{\eta}$ graphy指书写。

下图说明施乐复印并可重复使用的光传感器的工作程序,并进一步用文字说明。



可重复使用的静电印刷术工作程序

1. 光传感器的敏化作用。光传感器包括一在铝底板上的真空沉积的无定形硒膜,厚度为 $\sim 50\mu\text{m}$;用 $\sim 10^5\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场电晕放电使硒荷静正电进行敏化。

2. 曝光及潜像生成。敏化后的光传感器曝于光暗图像;在光传感器表面上光亮区域因光导放电而电位下降。由于电流只能垂流向表面,产生的静电电

位分布形成复制的光-暗图式的潜像。

3. 像的显色。使用黑色(或有色)着色剂颗粒,直径约为 $10\mu\text{m}$,和球形载体小珠($\sim 100\mu\text{m}$ 直径)的混合物完成的。色粒通过摩擦而带电,于是会被光-暗分界处的表面边缘场或(在有显色电极的系统中)被暗区的绝对电位优先吸引;附着在光传感器上,于是生成一个可见的像,与静电潜像相当。

4. 像转移。最好是使复印纸带静电,去吸引调色剂颗粒。

5. 固定印刷。经熔融(加热,加热又加压,或用溶剂蒸气)使调色剂颗粒进入纸的表面,粉末像便被持久固定下来。

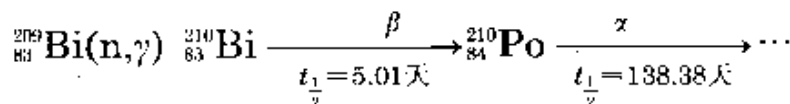
6. 清洁。用擦布或刷子的机械方法除去转移过程后的光传感器上残剩的任何色剂,也可将静电方法与机械方法联合使用。

7. 像擦除。因生成潜像而产生的电位差可用足够强的光源以大片光照射光感器使表面电位达到一个均匀的低值(例如 $\sim 100\text{V}$,相当于场强 $\sim 10^4\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$),光感器可供下一次复印循环使用。

静电印刷复制文件,物美价廉而且方便,使这个行业迅速发展。为这个全世界每天应用的技术找出准确的发明者是不可能的,但可以说有超过十万台的机器在工作,静电复印或光印机之类大约每天复制十亿张。甚至在1967年,静电复印工业销售额已超过 10^9 美元。现在在世界范围内,销售额还要比这超过上千倍。

可进一步阅读: G. Locovsky and M. D. Tabak, *Selenium in electrophotography* 中文献2第16章788—807页; J. H. Dessauer and H. E. Clark *Xerography and Related Processes*, The Focal Press, London, 1965; R. M. Schaffert *Electrophotography*, The Focal Press, London, 1965.

钋的天然丰度极低,而且它的半衰期很短,钋是不能从天然资源获得的。这一元素所有的物理和化学性质知识是得自对 ^{210}Po 的研究, ^{210}Po 是将 ^{209}Bi 在中子反应器内用中子辐照制得的:



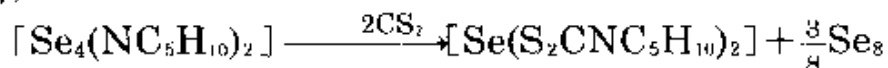
可以回想 ^{209}Bi 的丰度是100%的,它在一切元素中是最重的稳定核素,但必须使用极纯的Bi以防止不希望发生的核副反应,这会污染制得的 ^{210}Po ;特别是Sc、Ag、As、Sb及Te必须 $< 0.1\text{ppm}$,而Fe $< 10\text{ppm}$ 。从金属铋经过分级真空蒸馏可以直接得到以毫克量计的钋。另一方法是用电化学置换,自发沉积在电正性较低金属

如Ag的表面上。由于强烈放射性会造成辐射损伤,溶液技术是不适用的,当然对痕量级(亚微克量)可以除外。钋的所有用途都依赖于它的放射性:它是一种几乎纯粹的 α -发射体(E_{α} 5.30MeV),而其 γ -射线(E_{\max} 0.803MeV)活度仅为0.0011%。因为半衰期短(138.38天),要承受应释放的巨大能量达每克金属 $\sim 140\text{W}$;结果引起Po及其化合物明显地自加热现象。因此,钋可用做便携式轻质量的热源,可用于航天卫星或月球站上作为自发并可靠的热电源,因为不需用任何转动部件。当钋和高 α, n -截面的轻元素,如铍: ${}^9\text{Be}(\alpha, n){}^6\text{C}$ 组合时,也可用作有限用途的中子发生器。用 ${}^9\text{BeO}$ 靶可得最佳收率(每 10^6 α 粒子中有93个中子)。

16.1.3 同素异形现象

已知Se至少有六种结构不同的形式:其中三种红色单斜多晶态物(α, β, γ),由 Se_8 环组成,彼此差别仅在晶体中分子间环的堆积不同;灰色,“金属”性的六面体晶形具有螺旋形聚合链,它们也能稍经变形存在于无定形红色硒中。最后一种是玻璃体的黑色硒,是常见的商品元素形式,包含巨形聚合环的十分复杂不规则的结构,每环有近1000个原子。

红色晶态 Se_8 的 α -形式与 β -形式是将玻璃态黑色Se溶于 CS_2 或苯中后,分别缓慢或快速蒸发溶液而得;最近第三种红色晶态 $\text{Se}_8(\gamma)$ 是从二吡啶四硒烷与溶剂 CS_2 反应而得^{*}:



所有三种同素异形体由几乎等同的折叠 Se_8 环组成。这些环与 S_8 的环(图15.7)相类似,Se—Se的平均尺寸为233.5pm,Se—Se—Se角为 105.7° ,二面角 101.3° (见图16.1(a))。 α -形式的分子间堆积最紧。

^{*} O. Foss and V. Janickis, X-ray crystal structure of a new red, monoclinic form of cyclo-octaselenium Se_8 , *JCS Chem. Comm.* 1977, 834—5.

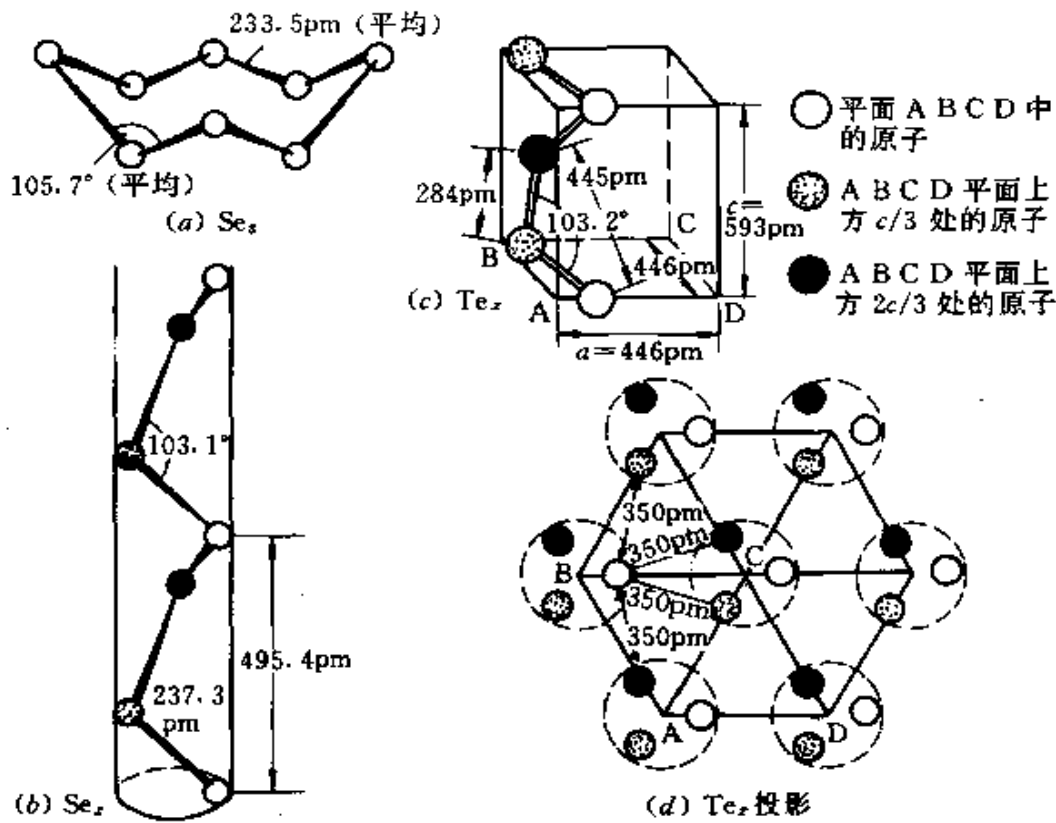


图 16.1 硒的各种同素异形体结构和晶体碲的结构。(a) 在 α - β -与 γ -红硒中的 Se_8 单元; (b) 在六面体灰硒中沿 c -轴的螺旋形 Se 链; (c) 在晶体碲中相似螺旋形链的透视图; (d) 碲结构在垂直于 c -轴的平面上的投影

每一 Se_8 单元体积, α 为 0.2385nm^3 , β 为 0.2410nm^3 , 及 γ 为 0.2423nm^3 , [令人注意的是 β - Se_8 , 过去基于X-射线晶体结构测定一度误认为是一种八元链构象, 其中1个 $Se-Se$ 键断裂而成为折叠环, L. Pauling 和合作者发表的论文校正了这一错误⁹。] α -与 β - Se_8 (推测 γ - Se_8 也如此)易溶于 CS_2 中而得红色溶液。

灰色、六方晶“金属”硒是该元素在热力学上最稳定的形式, 可由任何其他变体受热来制得; 也可由熔融硒缓慢冷却, 或将硒蒸气在恰低于熔点温度(220.5°C)下冷凝来获得。它是光导体(§16.1.2专栏), 也是能导电的唯一变体。它的结构(图16.1(b))包括无分支的螺

⁹ R. E. Marsh, L. Pauling, and J. D. McCullough, The crystal structure of β selenium, *Acta Cryst.* **6**, 71—5 (1953).

螺旋形链, Se—Se 237.3pm, Se—Se—Se角 103.1° , 每3个原子成一重复单元(与纤维状硫比较 (§15.1.4))。链间最靠近的Se…Se距离为343.6pm, 这与TeX(350pm)十分接近。灰硒 Se_x 不溶于 CS_2 , 密度是元素变体中最高的, 为 $4.82g\cdot cm^{-3}$ 。与此相关的是红色无定形硒, 由硒蒸气在冷表面上冷凝或用亚硒酸水溶液以 SO_2 或其他还原剂如水合肼处理而得。微溶于 CS_2 , 具有扭曲链构造, 但不能导电。形成稳定六边形灰硒的相变热值文献有不同的记载, 但每摩尔Se原子在5—10kJ范围内。

常见的市售品元素是玻璃态黑硒, 它从熔融硒迅速冷却而得; 是脆性、不透明、蓝黑色有光泽的固体, 稍溶于 CS_2 。它没有明显的熔点, 在约 $50^\circ C$ 时软化, 当加热至 $180^\circ C$ (或用卤素, 胺等催化可在较低温度)迅速转化为六面体形的灰硒。有关硒的构造曾有过许多讨论, 但看来包含不同大小的环, 直至很高的分子量。可以推测这些环会裂开, 并在热浸或催化剂影响下聚合成螺旋形链。由于硒在光电池、整流器和静电复印等方面用途多, 使人们对硒的各种同素异形体及其稳定性与相互转化产生了巨大的兴趣²。

碲仅有一种晶形, 由类似六面体硒的螺旋形链的网状结构所组成(见图16.1(c)与(d))。虽然链间Te—Te距离为284pm, 晶体的 c 尺度为593pm, 二者都远高于 Se_x (正如所料), 然而就链间最靠近的原子距离对二种元素来说几乎是等同的。于是两种元素可以形成连续过渡的固态溶液, Se和Te原子在螺旋链内可随意替代¹⁰。同素异形的复杂性从硫经过硒到碲迅速缩减是值得注意的。

钋是惟一的结晶成简单立方体的已知元素, 六个最靠近的原子间距为335pm。 α -形式扭曲约 36° 成为菱形变体, 其中每一个Po原子也有六个最靠近的相邻原子, 间距335pm。因为晶态Po的自加热现象, 使相变的精确温度难以测定, 看来两种变体在约

¹⁰ A. A. Kudryavtsev, *The Chemistry and Technology of Selenium and Tellurium*, Collet's Publishers, London, 1974, 278 pp.

18—54°C之间可以共存。它们都是银白色金属晶体, Po的电导率明显地高于Te。

16.1.4 原子性质和物理性质

硒、碲及钋是VIB族的三个最重的元素, 正如同族元素O和S, 比稀有气体少二个p电子。硒按正规说来有六个稳定同位素, 虽然最重的同位素(^{82}Se , 丰度9.4%)实际上是一极长寿命的 β^- 发射体, $t_{1/2}$ 是 1.4×10^{20} 年。最丰的同位素是 ^{80}Se (49.6%), 除去丰度为7.6%的 $^{77}\text{Se}(I=1/2)$ 所有同位素核自旋为零。在核磁共振试验中 ^{77}Se 的应用不断增加¹¹。因为同位素过多, 已知Se原子量的精度只能达到1/2600。碲有八种天然存在的同位素, 同样原子量也不甚精确(1/4300)。最丰的同位素是 ^{130}Te (33.8%)和 ^{128}Te (31.7%), 除核磁共振活性同位素 ^{123}Te (0.91%)和 ^{125}Te (7.14%)自旋为1/2之外, 其余同位素自旋均为0¹²。 ^{123}Te 还有一种低位能的核同位素 ^{125m}Te , 它经过纯粹 γ 放射而衰变(E_γ 为35.48keV, $t_{1/2}$ 是58天)——这在Mössbauer谱中有许多用途¹²。钋没有稳定同位素。下面将钋的三种寿命最长同位素的生成方式及其他性质列于表16.1。

元素的某些原子的性质和物理性质列于表16.2。它的趋势正如所料, 是随着原子变大, 电离能变低, 电负性变低。趋向金属导电能力也显著; Po不仅在导电能力上与它的横向相邻元素Bi、Pb、及Te相似, 而且也有较高的密度及较低的熔点和沸点。

¹¹ C. Rodger, N. Sheppard, H. C. E. McFarlane, and W. McFarlane, Selenium—77 and Tellurium—125, in R. K. Harris and B. R. Mann(eds.), *NMR and the Periodic Table*, pp. 402—19, Academic Press, London, 1978.

¹² For recent examples of the use of ^{123}Te and ^{125}Te nmr spectroscopy, see refs. 22 and 23 below, and also W. Totsch and F. Sladky, Tetrafluorotellurates(VI): *cis*- and *trans*-(OH)₂TeF₄, HOTeF₄OMe, and (MeO)₂TeF₄, *JCS Chem. Comm.* 1980, 927—8.

¹³ N. N. Greenwood and T. C. Gibb, Tellurium—125 in *Mössbauer Spectroscopy*, pp. 452—62, Chapman & Hall, London, 1971.

表 16.1 长寿命Po同位素的生成和性质

同位素	生产	$t_{1/2}$	E_{β}/MeV	相对原子质量
^{208}Po	$^{209}\text{Bi}(\text{d}, 3\text{n})$ or $(\text{p}, 2\text{n})$	2.90 y	5.11	207.981
^{209}Po	$^{209}\text{Bi}(\text{d}, 2\text{n})$ or (p, n)	102 y	4.88	208.982
^{210}Po	$^{209}\text{Bi}(\text{n}, \gamma)$	138.38 d	5.305	209.983

表 16.2 硒、碲、钋的一些原子和物理性质

性质	Se	Te	Po
原子序数	34	52	84
稳定同位素数目	6	8	0
电子构造	$[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^4$	$[\text{Kr}]4\text{d}^{10}5\text{s}^25\text{p}^4$	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^{10}6\text{s}^26\text{p}^4$
原子量	78.96(± 0.03)	127.60(± 0.03)	(210)
原子半径(十二配位)/pm	140 ^(a)	160 ^(a)	164 ^(a)
离子半径 (M^{2+})	198	221	(230 ^(a))
(M^{3+})	50	97	94
(M^{4+})	42	56	67
电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	940.7	869.0	813.0
电负性	2.4	2.1	2.0
密度($25^\circ\text{C}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	六方4.189 α 单斜4.389 玻璃体4.285	6.25	α 9.142 β 9.352
熔点/ $^\circ\text{C}$	217	452	246-254
沸点/ $^\circ\text{C}$	685	990	962
原子化热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	206.7	192	
电阻率(25°C)/ $\Omega\cdot\text{cm}$	$10^{10\text{(b)}}$	1	$\alpha 1.2 \times 10^{-5}$ $\beta 4.4 \times 10^{-5}$
能带宽度 $E_g/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	178	32.2	0

(a) 元素Se的二配位共价半径为119pm,而Te则为142pm, Po的金属半径是168pm。

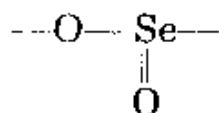
(b) 显著地取决于纯度、温度以及光电通量;液Se在400℃的电阻率为 $1.3 \times 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ 。

16.1.5 化学反应性和变化趋势

第VI族元素和前一主族元素有类同的趋势,在本族内随原子量的增加元素的金属特性也随之增加。O与S是绝缘体,Se和Te是半导体,而Po是金属。与此类似的倾向是:Te逐步表现阳离子(碱性)性质,Po阳离子性质明显。例如:Se和稀HCl无明显作用,Te在空气存在下与稀HCl发生一定作用,Po易溶于稀HCl中生成粉红色 Po^{II} 溶液,通过溶剂的辐射分解,迅速进一步氧化为黄色 Po^{IV} 。同样,这些元素卤化物的结构与键合取决于卤素的电负性和中心元素的氧化态,因此类似于“离子型”-“共价型”过渡,这在P(§ 12.3.3),As、Sb(§ 13.3.3)和S(§ 15.2.3)卤化物中已经讨论过。

硒、碲和钋可以和大多数元素直接化合,当然比氧与硫要困难一些。最稳定的化合物是:(a)和强正电性的IA、IIA族元素和镧系元素形成的硒化物、碲化物和钋化物(M^{2+});(b)和电负性元素O、F及Ce所生成的其氧化态为+2、+4和+6的化合物,这类化合物稳定性比由S(或O)生成的相应化合物稍低,几乎没有像硫-氮化合物那样广泛的相似物。氢化物热稳定性的下降是类似的倾向: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Po}$ 。硒、碲与硫的共同之处是具有以有限范围连接起来的强烈倾向(参见元素的同素异形体,聚硫烷卤化物等)。

正如前族元素一样,随同族元素原子序数的增加,多重键(例如与C、N、O连接)的稳定性和存在可能性明显的下降。 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 及 $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ (稍差)是稳定的,而 $\text{Se}=\text{C}=\text{Se}$ 容易聚合, $\text{Se}=\text{C}=\text{Te}$ 不稳定, $\text{Te}=\text{C}=\text{Te}$ 未发现过。另外, SO_2 是非线形气态分子 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$,而 SeO_2 是链状聚合物(§ 16.2.5)



Te则成4配位准三角双锥体单元 $\{\text{:TeO}_4\}$,再以单键键合成扩展层或3D结构(图16.11); PoO_2 中配位数进一步增至8,化合物具有典型“离子型”氟石的结构,可以看出:在两元素之间电负性差值越大及各个电负性之和值越小,双键越不易生成;与此相类似,较电正

性的元素半径越大, 键能随之降低, 双键生成趋势便下降。

元素的氧化还原性质也呈现有趣的倾向。和紧随第一过渡系列(3d)的几种元素(特别是Ge、As、Se、Bi)相类同, 硒表明有明显的抗氧化性直至它的族化合价, 即Se^{VI}。例如, HNO₃易使S氧化为H₂SO₄, Se氧化为H₂SeO₃。用P₂O₅使H₂SO₄脱水成SO₃, 而H₂SeO₄脱水则成SeO₂ + $\frac{1}{2}$ O₂。同样, S生成为数众多的砷类R₂SO₂, 但极少数的硒砷为人所知; HNO₃或酸化的K₂Cr₂O₇不能氧化Ph₂SeO, 需用碱性KMnO₄制得Ph₂SeO₂(熔点155°C)。正如在元素分离时已提及, SO₂可从Se^{VI}酸化溶液中沉淀出Se。

元素在酸及碱溶液中的标准还原电位见下表所示¹³。

	- II	- I	0	+ II	+ IV	+ VI	
酸	H ₂ Se	-0.40	Se	+0.74	H ₂ SeO ₃	+1.15	SeO ₄ ²⁻
碱	Se ²⁻	-0.92	Se	-0.366	SeO ₃ ²⁻	+0.05	SeO ₄ ²⁻
酸	H ₂ Te	-0.64	-0.84	+0.57	+0.92	+1.02	H ₂ TeO ₄
			Te ₃ ²⁻	Te	TeO ₂	Te ⁴⁺	
碱	Te ²⁻	-1.14	Te	-0.57	TeO ₃ ²⁻	+0.4	TeO ₄ ²⁻
酸	H ₂ Po	~1.0	Po	+0.65	+0.798	+1.524	PoO ₃
				Po ²⁺	PoO ₂	+1.161	
				+0.724			
碱	Po ²⁻	-1.0	Po	+0.65	+0.847	+1.474	PoO ₃
				Po ²⁺	PoO ₃ ²⁻	+0.857	
				+0.748			

Se、Te与Po的标准还原电位¹³

¹³ A. J. Bard (ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* 4, 445—54(1975).

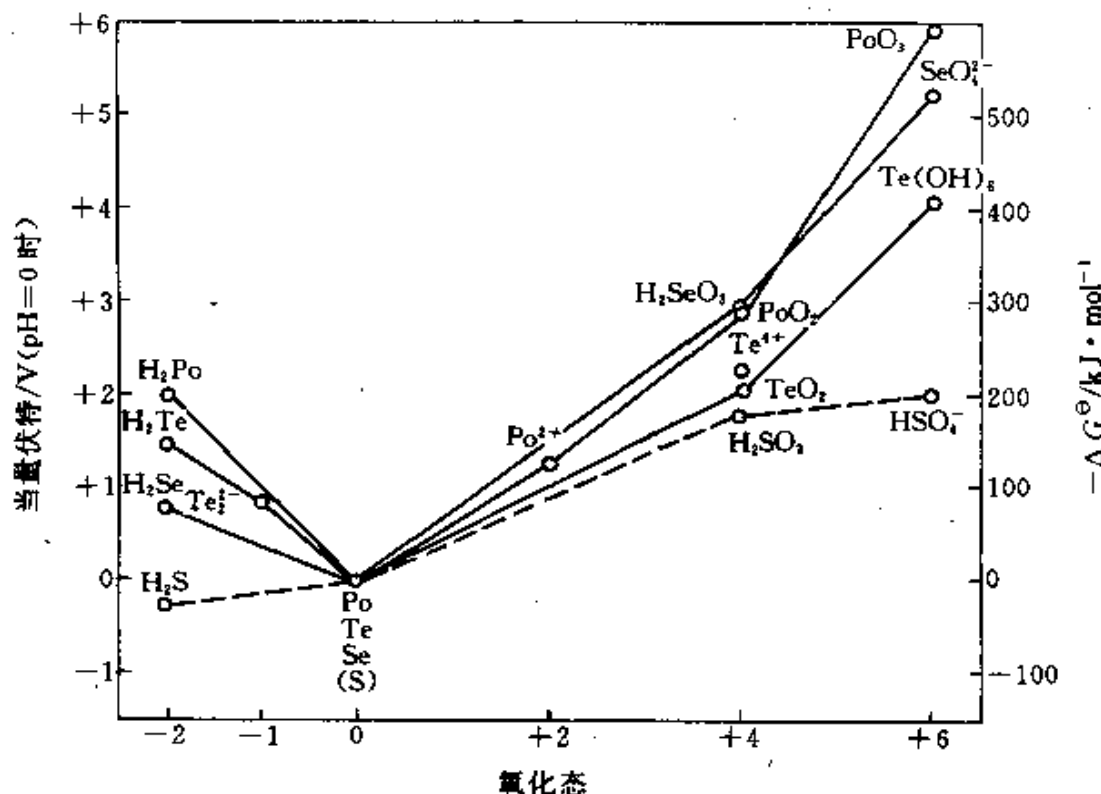


图 16.2 S、Se、Te与Po的伏特-当量图

图16.2将类似的数据(仅在酸溶液中),以当量伏特对氧化态作图。变化趋势明显。例如:

- (i) 从 H_2S 到 H_2Po , H_2M 稳定性下降;
- (ii) 对Se、Te与Po(S不是这样,见图15.36)来说,与 M^0 和 M^{VI} 相比, M^{IV} 有较大稳定性,正如图中凹面所示;
- (iii) 正如前段所示,Se在较高氧化态时所居位置反常。

表 16.3 硒、碲与钋的配位几何构型

配位数	Se	Te	Po
1	$COSe, CSe_2, NCSe^-$, $MoSe_4^{2-}, WSe_4^{2-}$	$COTe, CTe_2, Te_3^{2-}$	
2(扭曲)	Se_2, H_2Se, R_2Se 环- Se_4^{2+}	$Te_2, H_2Te, R_2Te, TeBr_2$ 环- Te_4^{2+}	
3(三角形平面)	$SeO_3(g)$	$TeO_3(g)$	

续表

配位数	Se	Te	Po
3(锥形)	(SeO ₂) _n , SeOX ₂ , SeMe ₃	TeO ₃ ²⁻ , TeMe ₃	
4(平面)		[TeBr ₂ {SC(NH ₂) ₂ }] ₂	
4(四面体)	SeO ₄ ²⁻ , SeO ₂ Cl ₂		CdPo(ZnS)
4(准三角双锥体)	R ₂ SeX ₂	TeO ₂ , Me ₂ TeCl ₂	
5(方锥体)	[SeOCl ₂ py ₂]	TeF ₅ ⁻ , [TeI ₄ Me] ⁺	
5(五角形平面)	-	[Te(S ₂ COEt) ₅] (图 16.3)	
6(八面体)	SeF ₆ , SeBr ₆ ²⁻	Te(OH) ₆ , TeBr ₆ ²⁻	PoI ₆ ²⁻ , Po金属 CaPo(NaCl)
6(三角棱柱形)	VSe, CrSe, MnSe(NiAs)	SeTe, VTe, MnTe(NiAs)	MgPo(NiAs)
8(立方体)	-	TeF ₈ ²⁻ (?)	Na ₂ Po, PoO ₂ (CaF ₂)

(a) Te⁶⁺ (Te-Te为270pm, 角度为113°)已经制得为深红色配合物[K(crypt)]₂Te⁶⁺的形式。
(A. Cisar and J. D. Corbett, *Inorg.chem.* **16**, 632(1977))

表16.3将Se、Te与Po的已知配位几何体及典型例子做出归纳。从Se与Te可以看到大多数常见的几何图形, 值得注意的是不存在线形二配位和三角双锥五配位的形式。Po化合物的成熟的几何图形为数较少, 这无疑表现出元素稀少, 结构数据缺乏, 获得X-射线结晶学或其他结构资料十分困难。但是, 正如预料的, Po原子较大, 易生成较高配位数, 这一点已经清楚。在以后章节中将比较详细地论述各样实例, 这里应提出的是, 在乙基黄原酸配合物[Te(η²-S₂COEt)₂(η¹-S₂CO(Et))]中形成罕见的五角形平面配位体(图16.3)¹⁴, 这一结构是与Te^{VI}上一组轨道配置成五角双锥形相一致, 其中两个轨道被有立体化学活性的孤电子对所占有, 方向是指向TeS₅平面上方或下方。与此相反, 在Se^{IV}X₆²⁻, Te^{IV}X₆²⁻与Po^{IV}I₆²⁻中的单一孤电子对是非立体活性的, 有14个(价)电子的阴离子是精确的八面体, 如同在Se^{VI}F₆分子中那样。

¹⁴ B.F.Hoskins and C.D. Pannan, A novel 5-coordinate pentagonal-planar complex: X-ray structure of the tris(O-ethyl xanthato)tellurium(II)anion, *JCS Chem. Comm.* 1975, 408-9.

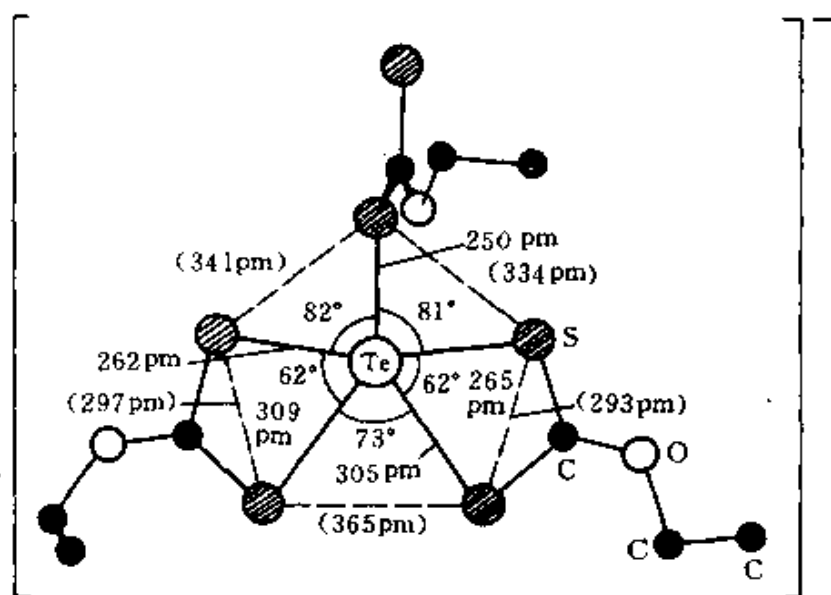
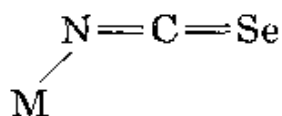


图 16.3 阴离子 $[\text{Te}(\text{S}_2\text{COEt})_3]^-$ 构造,是第一个5配位五角形平面几何构型的可靠实例

低对称性的其他Se和Te的配位几何体存在于 $\mu\text{-Se}_2$ 配合物和多原子簇阳离子 Se_n^{2+} 与 Te_n^{4+} 中,如以下所述。

对以Se作供电子原子的配合物的配位化学曾有广泛的研究^{2,15}。以Te作为供电子原子的配合物则研究较少,这两种配体与S-供电子配位体相同,都偏爱b类受电子体如 Pd^{II} 、 Pt^{II} 及 Hg^{II} ,而与O-供电子配位体有所不同。线形硒代氰酸盐离子 SeCN^- 正像硫氰酸盐离子(§ 15.1.6)一样,是两可配位基,可通过Se对重金属键合,也可通过N(异硒代氰酸盐)与第一排过渡金属键合,例如 $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{SeCN})_3]^{2-}$ 、 $[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{SeCN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Pb}^{\text{II}}(\text{SeCN})_6]^{4-}$ 。而 $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NCSe})_6]^{3-}$ 及 $[\text{Ni}(\text{NCSe})_4]^{2-}$ 异硒代氰酸盐配位体常显示非线性配位的特色:



当有庞大的配位体存在时,它倾向变成线形 $\text{M}-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{C}-\text{Se}^-$ 。还存在一种双配位基架桥模式,例如 $\{\text{Cd}-\text{Se}-\text{C}-\text{N}-\text{Cd}\}$

¹⁵ S.R.Livingstone Metal complexes of ligands containing sulfur, selenium, or tellurium donor atoms, *Q.Rev.* 19,386—425(1965).

及{Ag—Se—C—N—Cr}。单配位基有机硒配位体,包括 R_2Se 、 Ar_2Se 、 $R_3P=Se$ 与硒代尿素 $(H_2N)_2C=Se$ 。所有这些都能良好键合在重金属接受体上。碲与此相似¹⁶,例如 $Me_2Te \cdot HgX_2$ 、 $C_4H_8Te \cdot HgCl_2$ 、 $Ph_2Te \cdot HgX_2$ 等。

近年来已确定了含 η^2-Se_2 配位体的配合物结构,可与类似的 η^2-S_2 、 η^2-P_2 与 η^2-As_2 配合物(§ 13.3.6)相比较。以图16.4说明实例,如需详情应参阅原始文献¹⁶⁻¹⁸。

所有Se、Te及Po化合物都应视为有潜在毒性进行处理。挥发性的化合物,如 H_2Se 、 H_2Te 及有机衍生物特别危险,在空运中可容许的最大浓度为 $0.1mg \cdot m^{-3}$ (HCN为 $10mg \cdot m^{-3}$)。此类元素可被肾、脾、肝所吸收,甚至在微小浓度时也会引起头痛,恶心及粘膜刺激。特别是一旦有机硒化合物被摄取,要在长时期内缓慢地释出,使呼吸有恶臭并多汗。硒元素对放牧的羊群,牛畜及其他动物也有高度毒性,浓度超过5ppm会引起严重异常。1957年发现硒在动物和人类的饮食中起重要作用——生成脂肪代谢中需要的谷胱甘肽过氧化酶。也发现儿童发生夸西奥科病(kwashiorkor病,严重蛋白质消化不良)是与摄入Se不足有关,抗癌防护也可能与硒有关。据说美国平均饮食摄入硒量每日 $\sim 150 \mu g$,常可从肉类与海产品中获得。处置Se与Te化合物时应当十分小心,对危害性保持警惕——

¹⁶ C. F. Campana, F. Y. - K. Lo, and L. F. Dahl. Stereochemical analysis of $[Fe_2(CO)_6(\mu-Se_2)]$: a diselenium analogue of $[Fe_2(CO)_6(\mu-S_2)]$, *Inorg. Chem.* 18, 3060 - 4 (1979); see also pp. 3047 and 3054.

¹⁷ D. H. Farrar, K. R. Grundy, N. C. Payne, W. R. Roper, and A. Walker, Preparation and reactivity of some η^2-S_2 and η^2-Se_2 complexes of osmium and the X-ray crystal structure of $[Os(CO)_2(PPh_3)_2(\eta^2-Se_2)]$, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 6577-82 (1979).

¹⁸ M. G. B. Drew, G. W. A. Fowles, E. M. Page, and D. A. Rice, A unique triple atom bridge: X-ray structure of the μ -selenido- μ -diselenido-bis{tetrachlorotungstate(V)} ion, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 5827-8 (1979).

直接归因于Se或Te的人类死亡事例还未见报导。

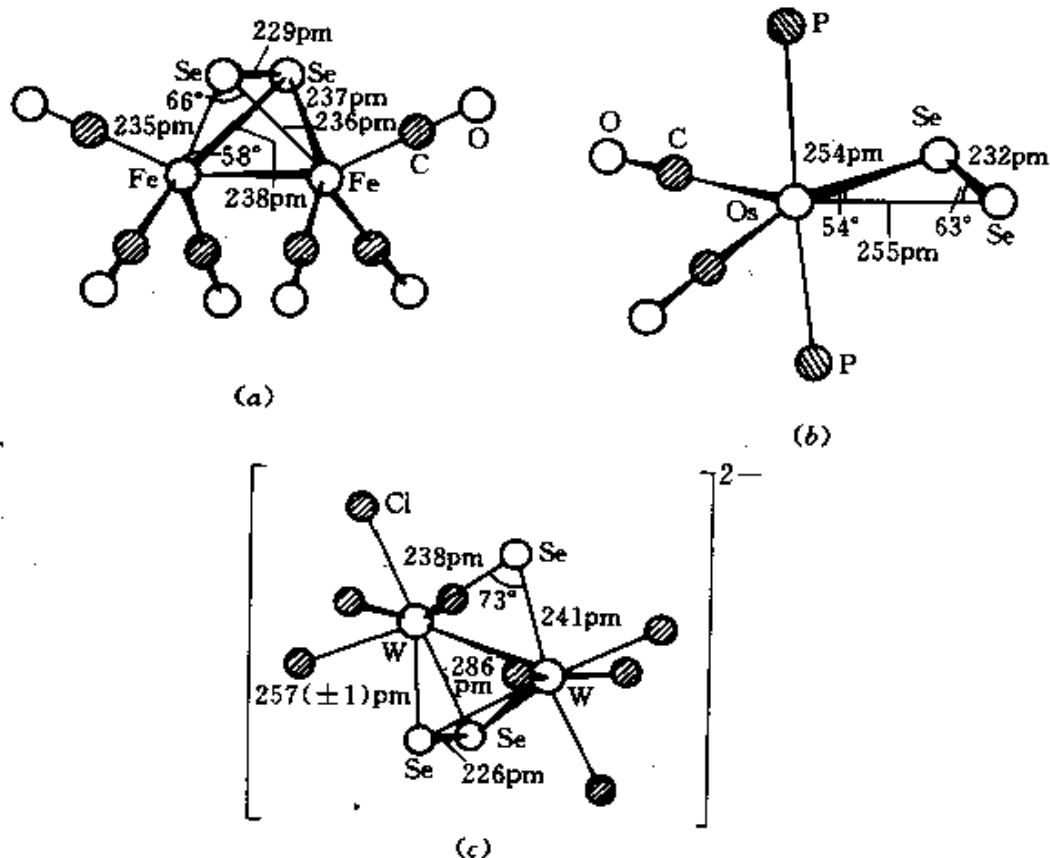


图 16.4 某些 η^2 - Se_2 配合物的结构

(a) 红色 $[\text{Fe}(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-Se}_2)]^+$, (b) 红紫色 $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-Se}_2)]^+$,

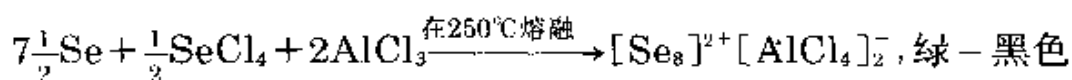
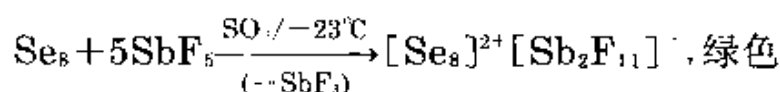
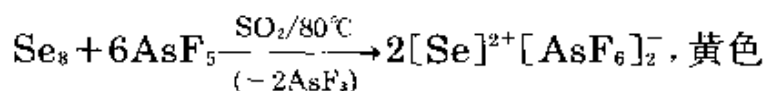
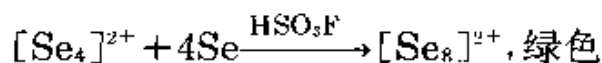
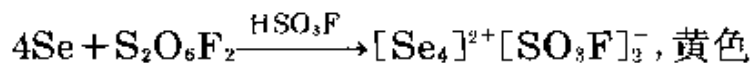
(c) 棕色 $[\text{W}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)]^{2-}$ 。

Po在所有浓度时都有剧毒,对健康不利。摄入微量的Po也能使机体器官造成严重辐射伤害。人体对常用的同位素 ^{210}Po 放射性的最高容许载荷为 $0.03\mu\text{Ci}$,即 $\sim 7 \times 10^{-12}\text{g}$ 。空气中Po化合物浓度应当保持低于 $4 \times 10^{-11}\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

16.1.6 多原子阳离子 M_x^{n+}

硫溶于发烟硫酸(§ 15.1.6)中得亮色溶液,Se与Te也有类似的性质。M. H. Klaproth在1798年观察到Te在 H_2SO_4 中得亮红色溶液;1827年G. Magnus报导Se在同一溶剂中同样得到有色溶液。对非水溶剂范围内的系统研究表明Se与Te多原子阳离子比S同系物

的电正性较低, 可以用不同的强酸如 H_2SO_4 、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 HSO_3F 、 SO_2/AsF_5 、 SO_2/SbF_5 及熔融 AlCl_3 制备¹⁹。Se的典型反应是:



对 $[\text{Se}_4]^{2+} [\text{HS}_2\text{O}_7]_2^-$ 作X-射线晶体结构的研究表明: 阳离子是平面正方形(与 S_4^{2+} 相似, § 15.1.6), 如图16.5(a)。Se—Se间距为228pm, 比 Se_8 中的234pm及Se中的237pm都略短些。这些和有些多重键合相一致。图16.5(b)及(c)表明在盐 $[\text{Se}_8]^{2+} [\text{AlCl}_4]_2^-$ 中

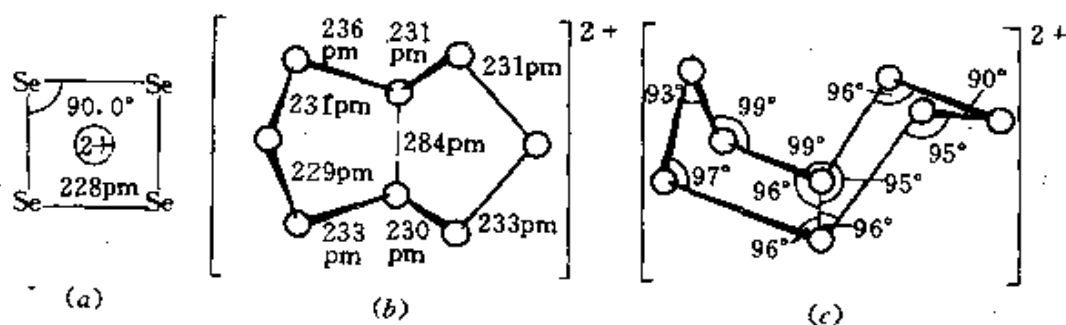


图 16.5 (a) $[\text{Se}_4]^{2+}$ 结构, (b)(c) $[\text{Se}_8]^{2+}$ 的视图

¹⁹ R. J. Gillespie and J. Passmore, Homopolyatomic cations of the elements, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **17**, 49-87(1975). M. J. Taylor, *Metal-Metal Bonded States in Main Group Elements*, Academic Press, London, 1975, 211 pp, J. D. Corbett, Homopolyatomic ions of the post-transition elements: synthesis, structure, and bonding, *Prog. Inorg. Chem.* **21**, 121-58(1976).

的 $[\text{Se}_{10}]^{2+}$ 的结构;它包含一双环 C_{2v} 的结构,有凹一凸构象,并有一个横跨链,长度为284pm。其他Se—Se间距和 Se_8 本身十分相似,但在阳离子中Se—Se—Se角度较小,~96°,而不是106°。最近,在一定压力和~50°C下,通过 SbF_5 与过量Se在 SO_2 中反应,分离出深红色晶体化合物 $\text{Se}_{10}(\text{SbF}_6)_2$ ²⁰。图16.6表明这双环阳离子的两个方向的视图;它的特点是由4个Se原子组成的Z字形链跨在六元船形环的中间。Se—Se间距在225~240pm范围内变化,Se—Se—Se角为97°到106°,与桥头原子Se(1)和Se(6)相关的六个角明显小于在连接链中的8个角。

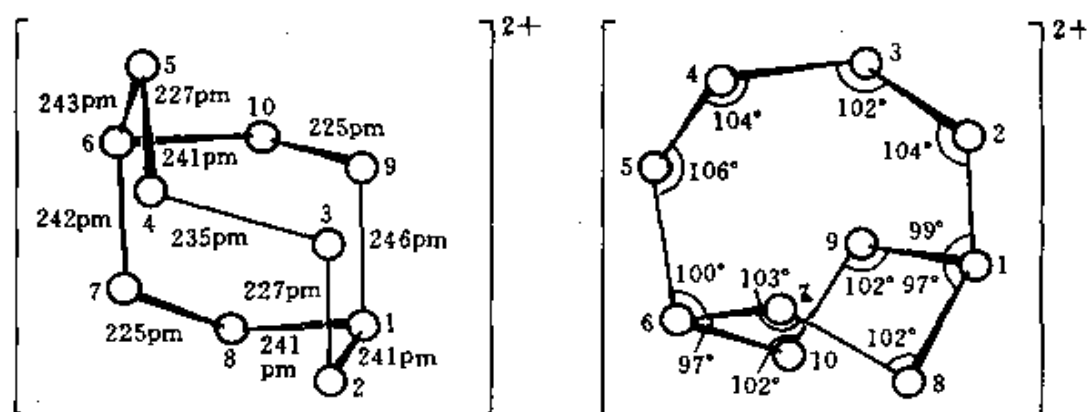


图 16.6 $\text{Se}_{10}(\text{SbF}_6)_2$ 中 $[\text{Se}_{10}]^{2+}$ 的结构(沿晶体 b, c 轴)。

Se(2)—Se(1)—Se(9)及Se(5)—Se(6)—Se(10)的角都为101.7°

用相似方法可以制备多原子Te阳离子。与 S_8^{2+} 和 Se_8^{2+} 相似,亮红色 Te_8^{2+} 是平面正方形的,Te—Te距离(266pm)略小于元素的距离(284pm)(图16.7(a))。没有发现过类似 Se_8^{2+} 的Te多原子阳离子,但在 AsF_3 溶剂中用 AsF_5 氧化Te生成棕色晶形化合物 $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_4 \cdot 2\text{AsF}_3$ 。X射线研究显示有 $[\text{Te}_6]^{2+}$ 存在,它是简单三角棱柱簇阳离

²⁰ R. C. Burns, W.-L. Chan, R. J. Gillespie, W.C. Luk, J. F. Sawyer, and D. R. Slim. Preparation and characterization of $\text{Se}_{10}(\text{AsF}_6)_2$, $\text{Se}_{10}(\text{SbF}_6)_2$, and $\text{Se}_{10}(\text{AlCl}_4)_2$ and crystal structure of $\text{Se}_{10}(\text{SbF}_6)_2$, *Inorg. Chem.* **19**, 1432—9(1980).

子的第一个实例(图16.7(b))。在三角形面间的Te—Te距离(313pm)远大于三角形内的Te—Te距离(267pm)²¹。

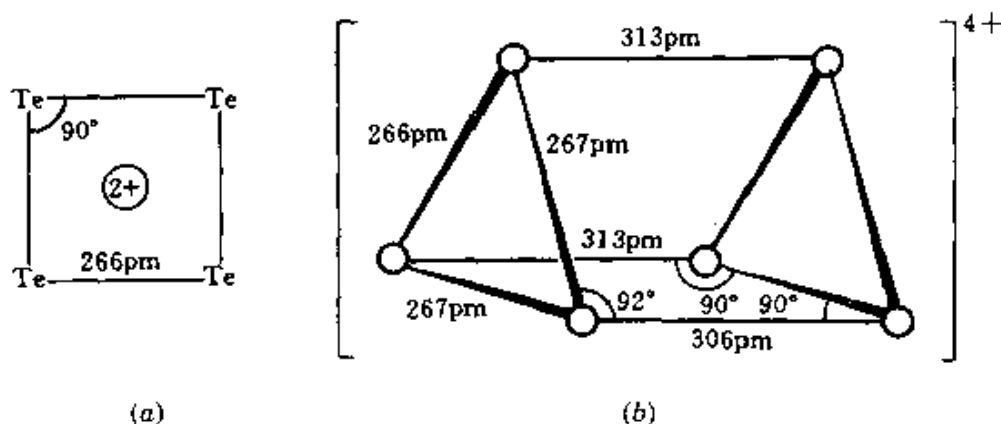


图 16.7 阴离子 $[\text{Te}_4]^{2+}$ 与 $[\text{Te}_4]^{2+}$ 的结构

Se/Te混合多原子阳离子也已得知。例如,当Se与Te在室温时溶解于发烟硫酸,形成橙棕色溶液,由 ^{125}Te 和 ^{129}Te 核磁共振谱显示含有四种 $[\text{Te}_n\text{Se}_{4-n}]^{2+}$ ($n=1-4$),同时设想 $[\text{Se}_4]^{2+}$ 也会存在²²。用 AsF_5 在 SO_2 中氧化等摩尔Se与Te,所得溶液经过核磁共振研究表明,不仅有 $[\text{Se}_4]^{2+}$ 、 $[\text{Te}_4]^{2+}$ 与 $[\text{Te}_6]^{4+}$,并且也有 $[\text{TeSe}_3]^{2+}$,顺式与反式 $[\text{Te}_2\text{Se}_2]^{2+}$ 、 $[\text{Te}_3\text{Se}]^{2+}$ 、 $[\text{Te}_2\text{Se}_4]^{2+}$ 及 $[\text{Te}_3\text{Se}_3]^{2+}$ ²³。通过X-射线衍射学研究硫的同系物 $[\text{Te}_3\text{S}_3]^{2+}$ 及 $[\text{Te}_2\text{Se}_4]^{2+}$ 的分子结构,发现有船形6元杂环结构并有一个截环键,正如图16.8所示。这类 M_6^{2+} 物

²¹ R. C. Burns, R. J. Gillespie, W.-C. Luk, and D. R. Slim, Preparation spectroscopic properties, and crystal structures of $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_4 \cdot 2\text{AsF}_5$ and $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_4 \cdot 2\text{SO}_2$: a new trigonal-prismatic cluster cation Te_6^{4+} , *Inorg. Chem.* **18**, 3086-94(1979).

²² C. R. Lassigne and E. J. Wells, Identification of the species $[\text{Te}_n\text{Se}_{4-n}]^{2+}$ by high resolution ^{125}Te and ^{129}Te fourier transform nmr spectroscopy. *JCS Chem. Comm.* 1978, 956-7.

²³ G. J. Schrobilgen, R. C. Burns, and P. Granger, Tellurium-125 and selenium-77 multinuclear magnetic resonance studies of $[\text{Te}_n]^{2+}$, $[\text{Te}_{4-n}\text{Se}_n]^{2+}$, $[\text{Te}_2\text{Se}_4]^{2+}$ and $[\text{Te}_3\text{Se}_3]^{2+}$ polyatomic cations, *JCS Chem. Comm.* 1978, 957-60.

种因存在二个额外的价壳电子(§ 15.2.7),比相应的 Te_4^{2+} 簇更疏松。

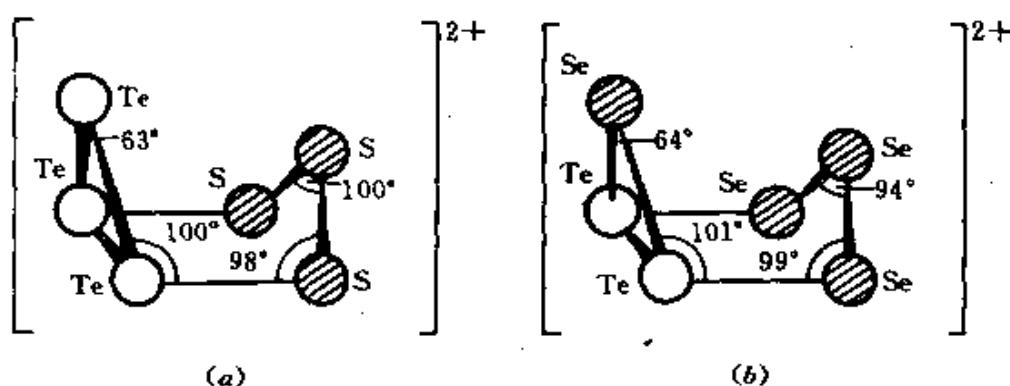


图 16.8 杂原子簇阳离子的结构。(a) $[\text{Te}_3\text{S}_3]^{2+}$. (b) $[\text{Te}_2\text{Se}_4]^{2+}$

混合阴离子 $[\text{Tl}_2\text{Te}_2]^{2-}$ (20个价电子)呈蝴蝶形, Tl_2 位于“蝶铰”, 2Te 位于“翼尖”^{23a}, 这正与22价电子的阳离子 Te_4^{2+} 与 Se_4^{2+} 的平面正方形相反。

16.2 硒、碲、钋的化合物

16.2.1 硒化物、碲化物和钋化物

三种元素都易与大多数金属及许多非金属生成二元硫属化合物。硒化物和碲化物是这些元素最常见的矿物形式(§16.1.2)。多数是非化学计量的,特别是与过渡金属元素生成的化合物(这里电负性差别最小,价态可变)和许多可以视作金属合金的硫属化合物。许多化合物具有重要技术应用潜力,如用于固体光学、电学及热电装置,这些已经过了广泛的研究。对于电正性较大的元素(如IA族、IIA族),硫属化合物可以认为是酸类 H_2Se 、 H_2Te 与 H_2Po 的“盐”。

碱金属硒化物和碲化物可用元素在无空气存在时在中等温度

^{23a} R. C. Burns and J. D. Corbett, Heteroatomic polyanions of post-transition metals. The synthesis and structure of $\text{Tl}_2\text{Te}_2^{2-}$. Skeletal requirements for bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2627—32(1981).

下直接反应制得,或在液氨溶液中更便利地制得。它们无色,溶于水,在空气中容易氧化为元素。所采取的结构正符合普通晶体化学的原则。 Li_2Se 、 Na_2Se 与 K_2Se 具有反萤石的结构(图5.2); MgSe 、 CaSe 、 SrSe 、 BaSe 、 ScSe 、 YSe 、 LuSe 等是岩盐结构(图7.10); BeSe 、 ZnSe 、与 HgSe 具有闪锌矿结构(图29.1);及 CdSe 具有纤锌矿结构(图29.1)。相应的碲化物与此相似,虽然并非全是1:1的对应。钋化物也可通过直接反应制备,钋化物是该元素的化合物中最稳定的化合物: Na_2Po 具有反萤石结构;Ca、Ba、Hg、Pb和镧系元素的钋化物是采用NaCl结构, BePo 和 CdPo 有ZnS结构, MgPo 有砷化镍结构(图13.4)。这些钋化物的分解温度是 $600 \pm 50^\circ\text{C}$ 。例外有:不稳定的 HgPo (300°C 分解)和非常稳定的镧系衍生物,后者甚至在 1000°C 也不分解(例如 PrPo 熔点 1253°C 、 TmPo 熔点 2200°C)。

过渡元素的硫属化物最好在无空气存在时于 $400\text{--}1000^\circ\text{C}$ 下由元素直接反应制得。它们倾向生成非化学计量的金属性合金,虽然也会生成金属互化物,例如 Ti_{-2}Se 、 Ti_{-3}Se 、 $\text{TiSe}_{0.95}$ 、 $\text{TiSe}_{1.05}$ 、 $\text{Ti}_{0.9}\text{Se}$ 、 Ti_3Se_4 、 $\text{Ti}_{0.7}\text{Se}$ 、 Ti_5Se_8 、 TiSe_2 、 TiSe_3 等^{24,25}。对这些化合物的详情在参考文献中都有记载。

大多数硒化物和碲化物被水或稀酸分解,生成 H_2Se 或 H_2Te ,产率甚低,尤其是后者。

多硫属化物比多硫化物(§15.2.1)不稳定。碱金属与Se在液氨中反应得到 M_2Se_2 、 M_2Se_3 与 Me_2Se_4 ,同系列的多碲化物也有所报导,Te²⁻结构见表16.3注a。但是所有这些化合物受热时很不稳定,在空气中有被氧化倾向。

GaSe 与Cs反应生成 $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_5\text{Se}_{14}$,它含有异乎寻常的、离散

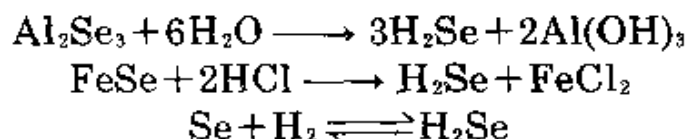
²⁴ D. M. Chizhikov and V. P. Shchastlivyi, *Selenium and Selenides*, Collet's, London, 1968, 403 pp.

²⁵ F. Hulliger, Crystal chemistry of chalcogenides and pnictides of the transition elements, *Struct. Bonding* (Berlin), 4, 83—229 (1968).

的、直线形的 C_{2h} 阴离子 $[Ga_6Se_{14}]^{10-}$ ，该离子是由6个 $\{GaSe_4\}$ 四面体以边融合而成的 $[Se_2\{Ga(\mu-Se)_2\}_5GaSe_2]^{10-}$ ，长度为1900pm(Ga—Se, 236pm; Ga—Se $_{\mu}$, 239~250pm)^{25a}。因此它形成一种独特的连接方式，这种方式可在有限的边融合二聚体之间连接，实例有 Al_2Cl_6 ；又可在以边连接的四面体所组成的无限链中的连接，如 SiS_2 中存在的那样。

16.2.2 氢化物

H_2Se (与 H_2O 及 H_2S 相似)可用元素在 $350^\circ C$ 以上直接化合制得，但由于 H_2Te 与 H_2Po 对热的不稳定性，不能用这种方法制得。 H_2Se 是无色、有恶臭、有毒的气体，可用 Al_2Se_3 水解、或用无机酸稀溶液作用于 $FeSe$ ，或以气态 Se 及 H_2 经过表面催化反应制得：



在最后一个反应中，开始时转化率随温度上升而增加，随后又因产物热分解增加而下降；在 $350—650^\circ C$ 转化率超过 $\sim 40\%$ ，在 $520^\circ C$ 最适宜，转化率为64%。

H_2Te 也是无色、有恶臭、有毒的气体，最好用15%—50% H_2SO_4 以 Te 作阴极在 $-20^\circ C$ 、4.5A及75—110V下电解。它也可由 Al_2Te_3 水解； Mg 、 Zn 或 Al 的碲化物与盐酸作用，或用 $TiCl_3$ 在缓冲溶液中还原 Na_2TeO_3 制得。 H_2Te 在 $0^\circ C$ 以上不稳定，在潮湿空气中或在曝光下分解。 H_2Po 更不稳定，仅制得过痕量物质($\sim 10^{-10}g$ 规模)，是用 Mg 箔/稀 HCl 还原 Po ，并对反应进行放射性追踪术处理。

表16.4中列出上述三种气体的物理性质以及它们与 H_2O 及 H_2S 的比较。变化倾向明显，水的位置“反常”(§14.2.2)。液态与固态 H_2Se 的密度是2.12与 $2.45g \cdot cm^{-3}$ ， H_2Te 冷凝为无色液体(密度4.4

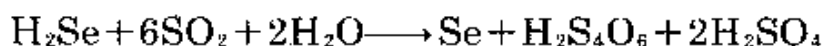
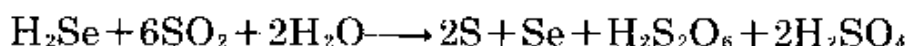
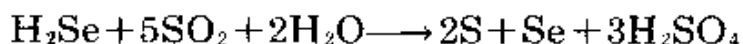
^{25a} H. - J. Dieseroth and H. Fu-Son, $[Ga_6Se_{14}]^{10-}$: A 1900 pm long, hexameric anion, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)* **20**, 962—3 (1981).

$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 再成为柠檬黄色结晶。二种气体均可溶于水, 溶解度与 H_2S 相近, 生成酸性逐渐增强的溶液(与 HOAc $K_1 \approx 2 \times 10^{-5}$ 比较)。这些溶液与许多金属盐类的水溶液作用时能生成相应的硒化物与碲化物沉淀, 但由于 H_2Se 与 H_2Te 容易被氧化(如被空气), 元素 Se 及 Te 常同时生成。

表 16.4 H_2O 、 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te 及 H_2Po 的某些物理性质

性 质	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	0.0	-85.6	-65.7	-51	-36(?)
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	100.0	-60.3	-41.3	-4	+37(?)
$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-285.9	+20.1	+73.0	+99.6	-
键长(M—H)/pm	95.7	133.6	146	169	-
键角(H—M—H)($^{\circ}$)	104.5 $^{\circ}$	92.1 $^{\circ}$	91 $^{\circ}$	90 $^{\circ}$	-
离解常数:					
$\text{HM} \cdot K_1$	1.8×10^{-6}	1.3×10^{-7}	1.3×10^{-4}	2.3×10^{-5}	-
$\text{M}^{2-} \cdot K_2$		7.1×10^{-15}	$\sim 10^{-11}$	1.6×10^{-11}	-

H_2Se 与 H_2Te 在空气中燃烧成蓝色火焰而得到二氧化物 (§16.2.5)。卤素及其他氧化剂(如 HNO_3 、 KMnO_4) 能迅速与其水溶液反应沉淀出元素单质。 H_2Se 与 SO_2 水溶液反应很复杂, 产物生成取决于反应条件(与 Wackenroder 溶液比较); 当向 SO_2 水溶液中加入硒化物会生成 S 与 Se 为 2 : 1 的混合物, 还有硫的含氧酸; 而向 H_2Se 水溶液中添加 SO_2 则主要生成 Se :



16.2.3 卤化物

较重硫属元素的已知卤化物, 正如硫那样, 在化学计量上有一定模式。硒不生成二元碘化物, 而电正性较高的 Te 与 Po 则可以生成。三种元素生成无数种的氯化物与溴化物, 特别在氧化态

为+1, +2及+4时。在最高氧化态+6时, 三种元素仅氟化物 MF_6 已为人知, 此外 SeF_4 与 TeF_4 曾有验证, 但氧化态较低的氟化物除难以捉摸的 $FSeSeF$, $Se=SeF_2$ 及 SeF_2 在低温下能捕获外, 其他尚未发现过^{25b, 25c}。以前曾认为是 Te_2F_{10} 的化合物, 现已弄清是 $O(TeF_5)_2$ ^{25c, 25d}。最后, Te生成一定范围的奇异的较低价卤化物, 它们的结构和元素中的 Te_n 链有关。

表16.5归纳了已知的卤化物, 也列出其已见报导的色泽、熔点、沸点及分解温度。按氧化态上升的次序讨论其制备、结构与化学性质比较方便, 可与S的卤化物加以比较。

表 16.5 硒、碲及钋的卤化物

氧化态	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
<1		Te_2Cl Te_2Cl_2 银灰色 熔点238°C(转熔)	Te_2Br 灰色针状 熔点224°C (转熔)	Te_2I 银灰色
+1		Se_2Cl_2 黄棕液体 熔点-85°C ($FSeSeF$)及($Se=SeF_2$) 沸点130°C(分解) 低温下捕集	(β -) Se_2Br_2 血红液体 沸点225°C(分解) (α - $SeBr$ 熔点+5°C)	α - Te_2I_2 黑色 熔点185°C(转熔) β - TeI 黑色
+2	(SeF_2) 低温下捕集	($SeCl_2$) 蒸气(分解 ("TeCl ₂ ") 黑, 低共熔体 $PoCl_2$	($SeBr_2$) 蒸气分解 ("TeBr ₂ ") 棕色分解(见正文) $PoBr_2$	(PoI_2)

^{25b} B. Cohen and R. D. Peacock, Fluorine compounds of selenium and tellurium, *Adv. Fluorine Chem.* **6**, 343—85 (1970).

^{25c} E. Engelbrecht and F. Sladky, Selenium and tellurium fluorides, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **24**, 189—223(1981). This review also includes oxofluorides of Se and Te, and related anions.

^{25d} P. M. Watkins, Ditellurium decafluoride: a continuing myth, *J. Chem. Educ.*, **51**, 520—21 (1974).

续表

氧化态	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
		暗红宝石色 熔点355℃, 升华130℃	紫棕色 熔点270℃(分解)	不纯(自PoI ₄ 于 200℃分解所得)
+4	SeF ₄ 无色液体 熔点-10℃ 沸点101℃	Se ₂ Cl ₁₀ 无色 熔点305℃ 升华196℃	α-Se ₂ Br ₁₀ 桔红色 熔点123℃ (β-Se ₂ Br ₁₀ 同)	
	TeF ₄ 无色 熔点129℃ 分解>194℃	Te ₂ Cl ₁₀ 浅黄固体 栗色液体 熔点228℃ 沸点390℃	Te ₂ Br ₁₀ 黄色 熔点363℃(Br ₂ 气氛) 沸点414℃(Br ₂ 气氛)	TeI ₄ 黑色 熔点280℃ 分解100℃
	PoF ₄ (?) 由PoF ₃ 分解而得 固体	PoCl ₄ 黄色 >200℃分解成PoCl ₃ 熔点300℃ 沸点-390℃(外推法)	PoBr ₄ 亮红色 熔点330℃ 沸点360℃(200mmHg)	PoI ₄ 黑色 >200℃分解
	Te ₂ F ₁₀ 无色液体 熔点-34℃ 沸点59℃		混合型卤化物 TeBr ₂ Cl ₂ 黄色固体,鲜红色液体. 熔点292℃,沸点415℃ TeBr ₂ I ₂ 深红色结晶,熔点325℃, 分解420℃ PoBr ₂ Cl ₂ 橙红(PoCl ₂ +Br ₂ 蒸气)	
+6	SeF ₆ 无色气体 熔点-35℃(2atm) 升华-47℃			
	TeF ₆ 无色气体 熔点-38℃ 升华-39℃			

低卤化物

碲—卤素体系中相的关系是到近年才有所阐明的。结果表明一系列低卤化物各有结构特点,但都是以碲本身螺旋形链结构为基础。图16.9对此作了归纳。Te与Cl₂在密封管²⁶内,精心控制条件,可进行反应形成Te₃Cl₂(图16.9(b)),主链中,每隔两个Te原子,在第三个Te上加两个Cl原子而被氧化,于是形成一系列4—配位的准三角双锥形基团,使带有Cl原子的Te与一对未改性的Te原子所连接,成为—Te—Te—TeCl₂—Te—Te—TeCl₂—²⁷。Te₂Br和Te₂I由Te在平面内排列的z字形链(图16.9(c))组成;沿着链是三角锥体(假四面体)和平面正方(假八面体)Te原子的交替更迭。链与链又由三角锥体的Te原子交联成对,于是形成以船形构象²⁸的6元Te环组成的带子。在β—TeI中(图16.9(d))存在相似形式,它是部分熔融的α—TeI自190°C迅速冷却所生成;在这情况下三角锥体Te原子的第三个键用于与I原子连接了,而不是与相似的链交联²⁸。其次,较稳定的改性物α—TeI有四聚体分子Te₄I₄的特征,Te₄I₄本身是通过Te—I…Te键极松地连接而成(图16.9(e));非平面的Te₄环包含两个不相邻的3配位三角锥Te原子,一边架接在一简单的2配位Te原子上,另一边架接在一个4配位平面>TeI₂基团上。为在电子学方面应用,人们对这些碲的低卤化物半导体性质与非线性光学性质曾进行过大量的研究。

²⁶ A. Rabenau and H. Rau, The systems Te—TeCl₄ and Te—TeBr₄; *Z. anorg. allgem. Chem.* 395, 273—9 (1973).

²⁷ R. Kniep, D. Mootz, and A. Rabenau, Structural investigations of tellurium subhalides: modified tellurium structures, *Angew. Chem., Int. Ed. (Engl.)* 12, 499—500(1973). M. Takeda and N. N. Greenwood, Tellurium—125 Mössbauer spectra of some tellurium subhalides, *JCS Dalton* 1976, 631—6.

²⁸ R. Kniep, D. Mootz, and A. Rabenau, Subhalides of tellurium: crystal structures of α—TeI and β—TeI, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 13, 403—4(1973). 与Se、及Te、等电子的三元化合物α—AsSeI、β—AsSeI、α—AsTeI和β—AsTeI也具有带状和改性链结构,较复杂些。(参见R. Kniep and H. D. Reski, Chalcogenide iodides of arsenic, *Angew Chem. Int. Edn. (Engl.)* 20, 212—4(1981).

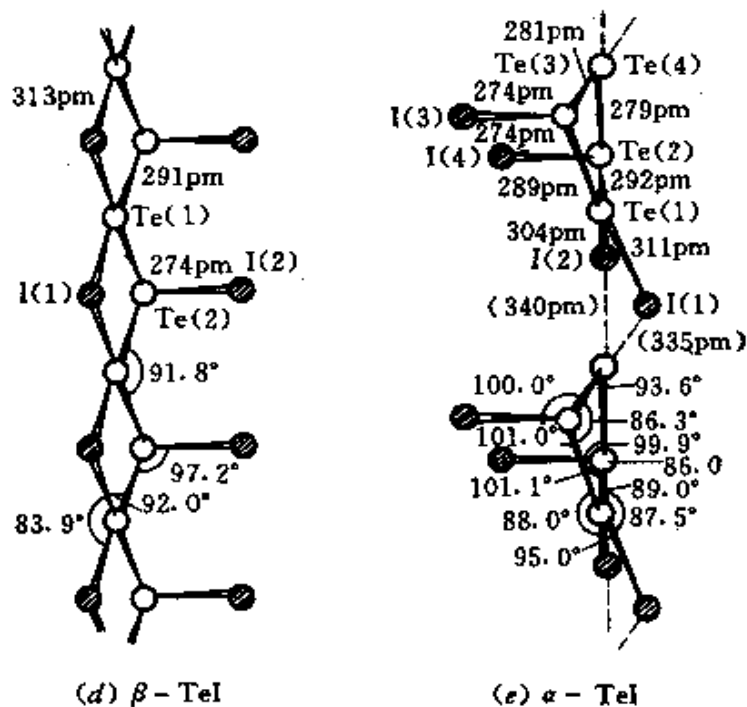
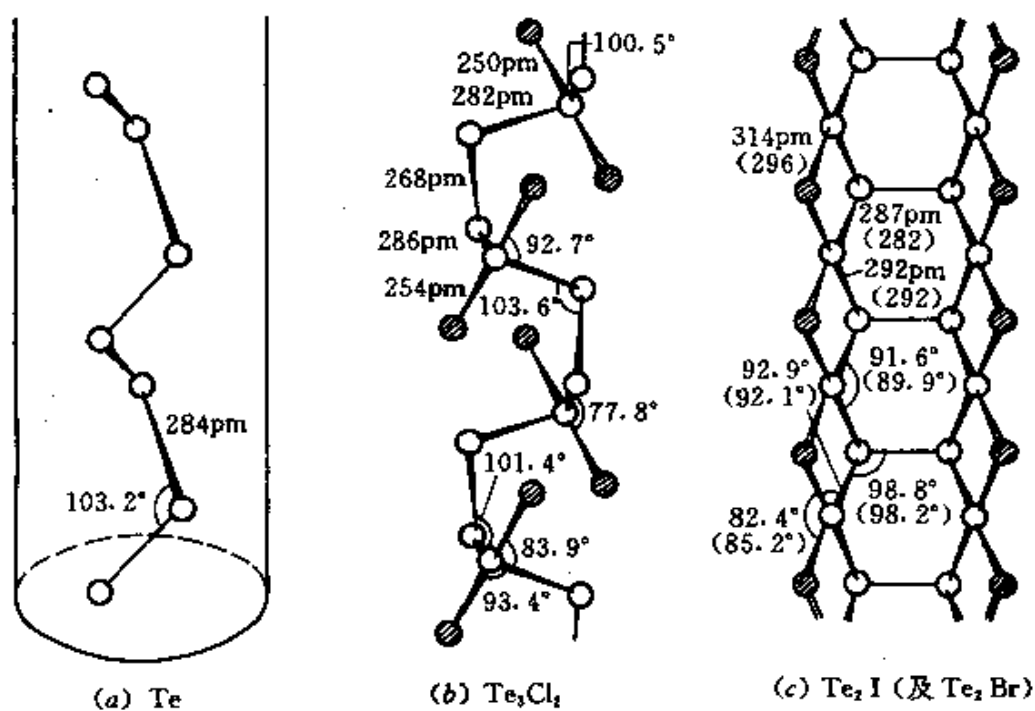
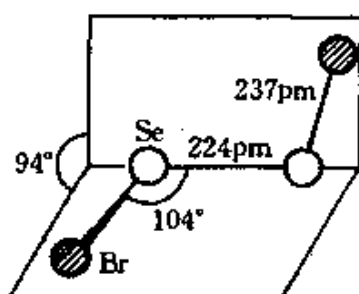


图 16.9 碲及其低卤化物的结构关系, (a)Te, (b) Te_3Cl_4 , (c) Te_2I 及 Te_2Br , (d) $\beta\text{-TeI}$, (e) $\alpha\text{-TeI}$

这些硫属化物仅有的其他“单卤化物”是深色重质液体 S_2Cl_2 ($d_{25} 2.774\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 与 Se_2Br_2 ($d_{15} 3.604\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。二者可由元素按化学计量比反应制得，或更好的制法是在 CS_2 中悬浮粉状 Se 再加卤素而成。在密封管中在 120°C 用 3 个 Se 还原 SeX_4 也是一种有效



方法。 Se_2Br_2 的结构和 S_2Cl_2 (§15.2.3) 相似，正如图解中表明²⁹的，特色是具有极短的 $\text{Se}-\text{Se}$ 键(与单斜 Se_8 233.5 pm 和六面体 Se_6 237.3 pm 相比较)。 Se_2Cl_2 结构尚未确定，可能是相似的。实际上 Se_2Br_2 是亚稳定分子形式(也称为 $\beta-\text{SeBr}$)，较稳定的 $\alpha-\text{SeBr}$ 结构尚属未知。

在较重的硫属元素中已确认的二卤化物是暗红宝石红色的 PoCl_2 和紫棕色 PoBr_2 (表 16.5)。二者都可由元素直接反应生成，或用 SO_2 还原 PoCl_4 及用 H_2S 还原 PoBr_4 (25°C 时)更方便地制得。较旧文献中提到过“ TeCl_2 ”与“ TeBr_2 ”令人怀疑，因为在相图中没有发现它们的迹象³⁰。然而，在验证共价键合元素之间形成相对不稳定的化合物(对比 P/S ，表 12.6; S/I ，§15.2.3)的存在方面，相图并非是一种完全可信的方法。有人宣称，当熔融的 Te 与 CCl_2F_2 或 CBrF_3 ³⁰ 反应时生成 TeCl_2 与 TeBr_2 ，这些物质受热时肯定歧化成为 TeX_4 与 Te ，所以体系实际上是低共熔型的相。固态的 SeCl_2 与 SeBr_2 未被发现。但可以想见是在 SeX_4 上的蒸气中存在的不稳定物种。

四卤化物

Se 、 Te 及 Po 的所有 12 种四卤化物，除 SeI_4 以外，其余都

²⁹ D. Katryniok and R. Kniep, The molecular and crystal structure of $\beta-\text{SeBr}$, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 19, 645 (1980).

³⁰ E. E. Aynsley, The preparation and properties of tellurium dichloride, *J. Chem. Soc.* 1953, 3016—19. E. E. Aynsley and R. H. Watson, The preparation and properties of tellurium dibromide, *J. Chem. Soc.* 1955, 2603—6.

已发现。这些四卤化物和 PX_5 (§12.3.3) 与 SX_4 (§15.2.3) 一起, 架设了“共价-离子”边界线, 无数结构形式已为人所知; 孤对电子的立体化学影响也是重要的。 SeF_4 是一种无色反应性液体, 在空气中发烟, 结晶为白色吸湿固体(表16.5)。通过Se的控制氟化(用 F_2 在 $0^\circ C$ 或用 AgF)或用 SF_4 与 SeO_2 在 $100^\circ C$ 以上反应可制得 SeF_4 。 SeF_4 可以在精心干燥过的硼硅酸盐玻璃器皿中处理, 是一种有用的氟化剂。在气相中 SeF_4 结构和 SF_4 (图15.26)相似, 是准三角双锥体, C_{2v} 对称; 经微波光谱获得的尺寸示于图16.10(a)。

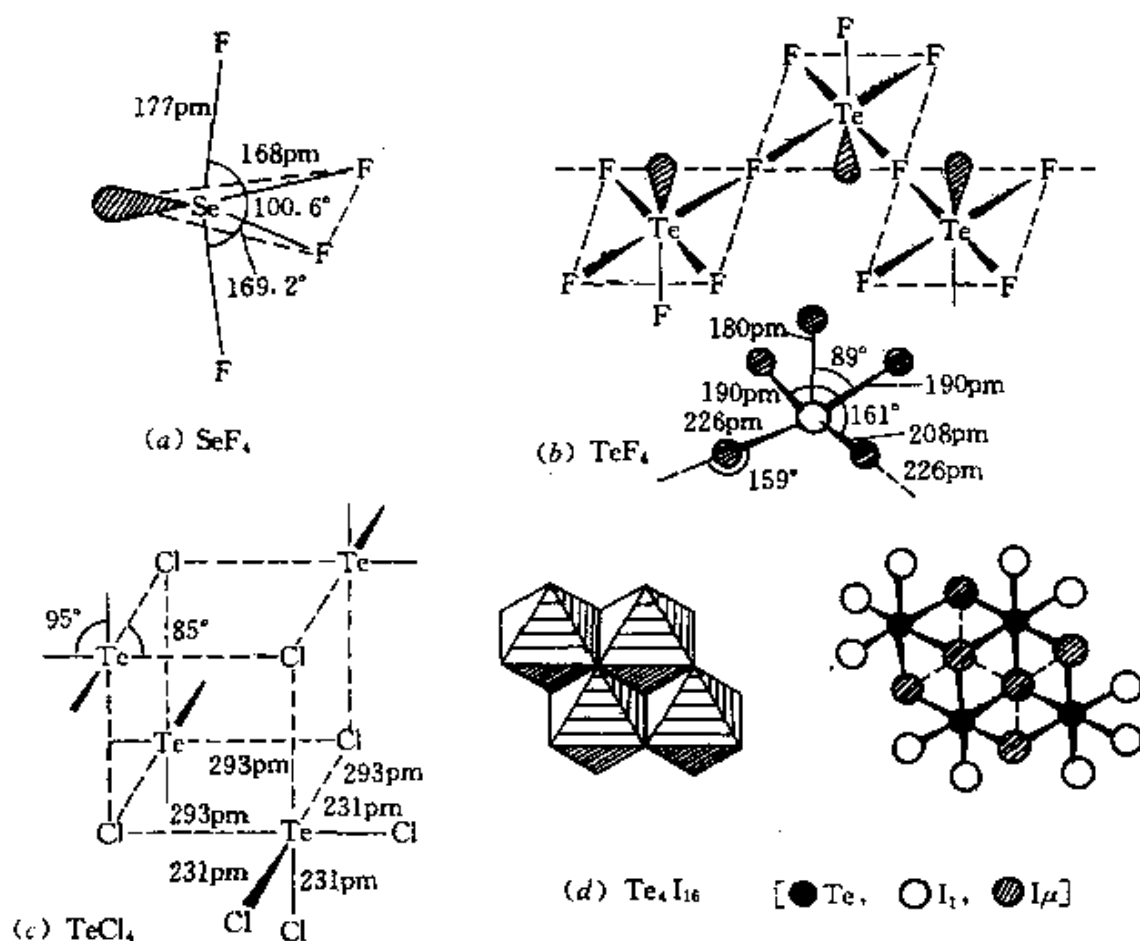


图 16.10 一些Se与Te四卤化物的结构。(a) SeF_4 , (b)在结晶 TeF_4 中 $(TeF_4)_n$ 链及一个 TeF_4 单元尺寸的图示。(c)在结晶 $(TeCl_4)_n$ 中一个四聚体单元。(d)在 Te_4I_{16} 中四聚体分子的二个图示, 表明 $[TeI_6]$ 八面体次单元共有边

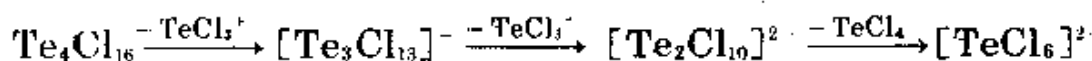
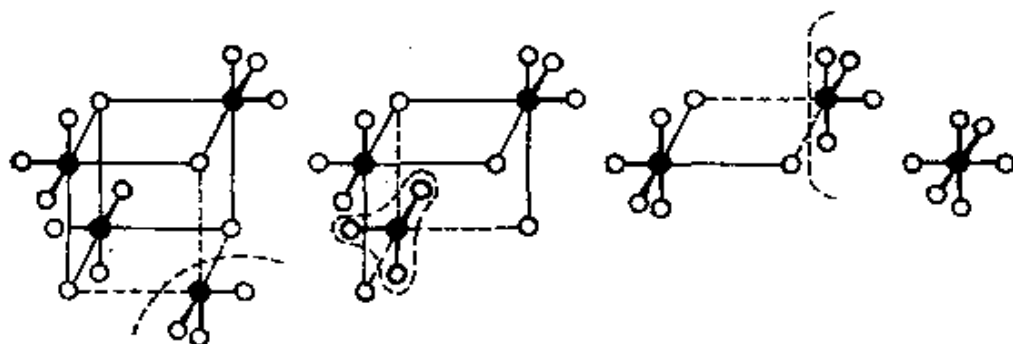
将Te或 TeX_2 以 F_2/N_2 在 $0^\circ C$ 时控制氟化, 可以获得无色、吸

湿、并可升华的晶体 TeF_4 。或用 SeF_4 在 80°C 与 TeO_2 反应也可便利地制得。在 190°C 以上 TeF_4 分解形成 TeF_6 ，它比 SeF_4 的反应活性更强。例如： TeF_6 在室温以上容易地氟化 SiO_2 ；在 185°C 与 Cu 、 Ag 、 Au 及 Ni 反应，生成金属碲化物和氟化物；还已知它与 BF_3 、 AsF_5 及 SbF_5 所形成的加合物。在气相中 TeF_4 可能是单分子的，但其结晶是由顺式连接的四方角锥体 TeF_5 基团的链(图16.10(b))所组成，并和 NaSbF_4 (图13.7)中的等电子(SbF_4)链相似。孤对电子交替地位于平均基面的上下两方，每个 Te 原子向同一方向位移约 30pm 。不过 Te 的局部环境比理想描述似乎对称性稍低， $\text{Te}-\text{F}$ 距离在 $180\sim 226\text{pm}$ 范围内。

其他四氟化物可以通过元素直接反应容易地制得。结晶 SeCl_4 、 TeCl_4 与 $\beta-\text{SeBr}_4$ 是相同类型的，结构单元是与立方烷相似的四聚分子，通式为 $[\text{Me}_3\text{Pt}(\mu_3-\text{Cl})]_4$ (图27.11)。图16.10(c)说明 TeCl_4 的每一碲原子沿三重轴向外位移，因此有一畸变的八面体环境。可以设想，这是由于指向四面体中心的 Te 孤对电子的斥力所造成，极限情况下会造成离解为 TeCl_3^+ 和 Cl^- 离子。三种四卤化物在熔融状态是良好的导体，当有卤离子作为强电子接受体存在时， SeX_3^+ 及 TeCl_3^+ 的盐类能被分离出来，例如 $[\text{SeCl}_3]^+[\text{GaCl}_4]^-$ ， $[\text{SeBr}_3]^+[\text{AlBr}_4]^-$ ， $[\text{TeCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$ 。但在溶液中，其结构取决于溶剂的电子给予性质³¹：在给电子溶剂，如 MeCN 、 Me_2CO 与 EtOH 中，从导电性和振动光谱都表示为 $(\text{L}_2\text{TeCl}_3)^+\text{Cl}^-$ 结构，在此 L 是溶剂的一个分子，而化合物在苯及甲苯中溶解为非导电性的分子低聚物，浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时为四聚体，但在低浓度时也存在较小低聚物单元间的平衡。从 $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ 的似立方烷结构除去一个 TeCl_3^+ 单元，剩留三核阴离子 $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ ，它可以从苯溶液中作

³¹ N. N. Greenwood, B. P. Straughan, and A. E. Wilson, Behaviour of tellurium(IV) chloride, bromide, and iodide in organic solvents, and the structure of the species present, *J. Chem. Soc. (A)* 1968, 2209—12.

为大阳离子 Ph_3C^+ 的盐分离出来;阴离子具有预期的 C_{3v} 结构,并含有三个共有边的八面体,有中心三重架桥Cl原子³²。再除去一个 TeCl_3^+ 单元,生成共有边的双八面体形二价阴离子 $\text{Te}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$,并以晶体盐 $[\text{AsPh}_4]^+[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ 而分离出来。可以想象除去最后 $\{\text{TeCl}_4\}$ 单元后会留下八面体阴离子 TeCl_6^{2-} 。



SeBr_4 是双晶形: α -型与上节提到的 β - SeBr_4 相似,具有立方烷相似的四聚体单元³³($\text{Se}-\text{Br}$ 237pm, $\text{Se}-\text{Br}_\mu$ 297pm)。但二种形式在四聚体空间的排列上有区别。 TeI_4 有另一种结构,也是由共用边的 $\{\text{TeI}_6\}$ 八面体而成的四聚体排列,这在二元无机化合物中还未遇到过(图16.10(d))³⁴。分子接近理想的 C_{2h} 对称,每个端头的八面体和两个相邻中心八面体共用两个边;每一个中心八面体和它相邻的三个八面体共用三个边($\text{Te}-\text{I}_\nu$ 277pm, $\text{Te}-\text{I}_\mu$

³² B. Krebs and V. Paulat, Preparation and properties of trimeric chlorotellurates(IV). Crystal structure of $\text{Ph}_3\text{CTe}_3\text{Cl}_3$, *Z. Naturforsch.* **34b**, 900—905(1979), and references therein.

³³ P. Born, R. Kniep, and D. Mootz, Phase relations in the system $\text{Se}-\text{Br}$ and the crystal structures of dimorphic SeBr_4 . *Z. anorg. allgem. Chem.* **451**, 12—24 (1979).

³⁴ V. Paulat and B. Krebs, Tellurium(IV)iodide: tetrameric Te_4I_{16} molecules in the solid, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **15**, 39—40(1976).

311pm, Te—I, 323pm)。并未有明显分子间I...I键合。将同系物TeF₄, TeCl₄(TeBr₄)与TeI₄的结构和键数据加以比较,显示Te^{IV}孤对电子的离域作用增加。在其他ns²元素(如Sn^{II}, Pb^{II}, As^{III}, Sb^{III}, Bi^{III}, I^V, 见§10.3.2, §13.3.3)的化合物中也观察到这一效应,这与卤素电负性的大小及极化力有相互关联。

PoX₄的详细结构还不为人知。表16.5中列出一些性质。PoF₄还未充分地研究。PoCl₄生成亮黄色单斜晶体,在Cl₂气氛下可以熔融。PoBr₄有fcc晶格, a₀ = 560pm。这些化合物和PoI₄可用元素直接化合或间接地制得,例如PoO₂用HCl、PCl₅或SOCl₂氯化,或PoO₂与HI在200°C下反应。类似方法可以用来制备Se与Te的四卤化物,例如:

TeCl₄: Cl₂ + Te; SeCl₂ 作用于Te, TeO₂或TeCl₂; CCl₄与TeO₂在500°C反应。

TeBr₄: Te + Br₂在室温下; HBr水溶液作用于Te或TeO₂。

TeI₄: Te + I₂加热; Te + MeI; TeBr₄ + EtI。

表16.5中列出二种混合碲(IV)卤化物,用液态Br₂对TeCl₂作用,得黄色固体TeBr₂Cl₂,用I₂对TeBr₂在乙醚溶液中作用,得红色结晶TeBr₂I₂。它们的结构尚未为人所知。

六卤化物

已知六卤化物仅有无色气态氟化物SeF₆与TeF₆,以及挥发性液体TeClF₅与TeBrF₅。六氟化物通过元素直接氟化制得,或BrF₃对二氧化物反应而制得。二者都是八面体, Se—F 167—170pm, Te—F 184pm。SeF₆与SF₆相似,对水无作用,但能被KI或硫代硫酸盐的水溶液所分解。TeF₆于室温下在一天内全部水解。

混合卤化物TeClF₅与TeBrF₅是将TeCl₄或TeBr₄于F₂气流(以N₂稀释)中,在25°C时进行氧化性氟化而制得。在相似条件下,用TeI₄仅制得TeF₆与IF₅。TeClF₅也可在低于室温下用ClF作用于TeF₄, TeCl₄或TeO₂而制得;它是无色液体,熔点-28°C,沸点13.5°C,在室温下和Hg,干燥金属或玻璃不发生反应。

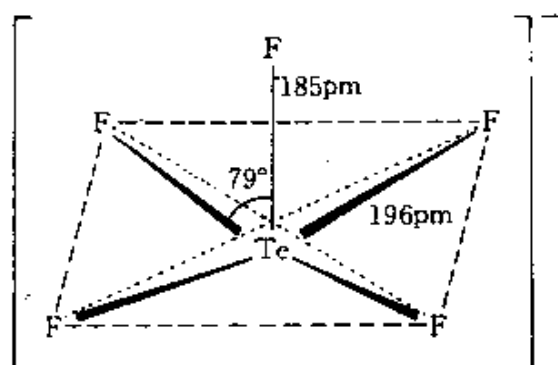
卤化物配合物

本节讨论Se、Te与Po卤化物包括卤化物配合物有其便利之处,实际上有些已在前面间接提到。此外,五氟硒酸盐(IV),可以从不稳定的白色固体 $MSeF_5$ 溶于碱金属氟化物制得,或 TeF_5 溶在 SeF_4 中制得。碲同系物可容易地通过溶解 MF 与 TeO_2 于 HF 或 SeF_4 的水溶液中制得,它们是白色晶态固体。 TeF_5^- 离子(见图)具有变形正方底面角锥体结构(C_{4v}),其中Te原子(及悬垂孤对电子)在低于底面约40pm处(与图16.10(b) TeF_4 比较)。在表16.6中,对其他

表 16.6 某些等电子正方角锥体物种的尺寸

物 种	M—F _{ax} /pm	M—F _{eq} /pm	角F _{ax} —M—F _{eq}
SbF_5^{2-}	200	204	83°
TeF_5^-	185	196	79°
BrF_5	168	181	84°
XeF_5^-	181	188	79°

等电子 MF_5^{n-} 物种的相似性有了说明;在每一种情况中,M—F_{ax}距离大于M—F_{eq},以及角F_{ax}—M—F_{eq}小于90°,这些事实可归因于底部的M—F键与孤对电子的互相排斥作用。虽然试过许多种方法,制备含 TeF_5^{2-} 离子的化合物,但均未成功。与此相反,配合阴离子 SeX_6^{2-} 与 TeX_6^{2-} (X=Cl,Br,I)的化合物易于制备成结晶形式,可



经过直接反应(如 $\text{TeX}_4 + 2\text{MX}$)或从 SeO_2 或 TeO_2 的HX水溶液中沉淀出配合物。配合阴离子虽然形式上是14电子物种,最常见的是有规则的八面体结构;看来当有电负性为中等的单原子配位体时,立体化学由配位体之间的排斥来决定,而孤对电子则保留在分立离子的一个 ns^2 轨道内,或是离域于固态低能带中⁴⁵。已注意到八面体 Sn^{II} (§10.3.2)和 Sb^{III} (§13.3.3)也有相似的结果。

16.2.4 卤氧化物和拟卤化物¹

已知有大量的 Se^{IV} 和 Se^{VI} 的卤氧化物。 SeOF_2 与 SeOCl_2 是无色、发烟、挥发性的液体,而 SeOBr_2 是很不稳定的橙色固体,在空气中高于 50°C 时分解(表16.7)。用 SeO_2 与适当的四卤化物反应,可以方便地制得含氧卤化物,它们的分子结构可能是角锥体的(像 SOX_2 ,见表15.15)。 SeOF_2 是一侵蚀性试剂,能腐蚀玻璃,与红磷及粉状 SiO_2 剧烈反应,与Si缓慢反应。在固态时,X-射线研究已表明

表 16.7 硒的氧卤化物物理性质

性质	SeOF_2	SeOCl_2	SeOBr_2	SeO_2F_2	$(\text{SeOF}_4)_2$	F_2SeOF	$\text{F}_5\text{SeOOSF}_5$
熔点/ $^\circ\text{C}$	15	10.9	41.6	-99.5	-12	-54	-62.8
沸点/ $^\circ\text{C}$	125	177.2	~220(分解)	-8.4	65	-29	76.3
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.80	2.445	3.38	-	-	-	-
(t)	(21.5 $^\circ\text{C}$)	(16 $^\circ\text{C}$)	(50 $^\circ\text{C}$)				

⁴⁵ 实验结果与理论讨论见下列文献及其中引证资料: I. D. Brown, 'The crystal structure of K_2TeBr_6 ', *Can. J. Chem.* **42**, 2758-67 (1964). D. S. Urch, 'The stereochemically inert lone pair? A speculation on the bonding in SbCl_5 , SeBr_6^{2-} , TeBr_6^{2-} , IF_6^- , and XeF_6 ', *J. Chem. Soc.* 1964, 5775-81. N. N. Greenwood and B. P. Straughan, 'Metal-halogen vibrations of simple octahedral ions containing tin, selenium, and tellurium', *J. Chem. Soc. (A)* 1966, 962-4. T. C. Gibb, R. Greatrex, N. N. Greenwood, and A. C. Sarma, 'Tellurium-125 Mössbauer spectra of some tellurium complexes', *J. Chem. Soc. (A)* 1970, 212-17. J. D. Donaldson, S. D. Ross, J. Silver, and P. Watkiss, 'Solid-state effects in the vibrational spectra of hexahalogeno-stannates(IV) and tellurates(IV)', *J. Chem. Soc. Dalton* 1975, 1980-83.

锥体SeOF₂单元是由O和F的桥键结合成层状,因而围绕每一个Se构成一变形的八面体环境,相应于三个紧密接触(至O和2F上)及三个较长的在孤对电子周围与相邻单元的桥式接触³⁶。这与SOF₂那种分立的分子结构正相反,提供了偏爱的配位数对同价化合物的结构与物理性质发生影响的实例。这类例子还有,如:分子BF₃及6配位AlF₃,分子GeF₄及6配位层状晶格SnF₄,以及影响较弱些的分子AsF₃及以F—架桥的SbF₃(参见第IV族氧化物等)。

SeOCl₂(表16.7)是一种有用的溶剂:它有高介电常数(20°C时为46.2),高偶极矩(在苯中2.62D),明显的导电性(25°C时 $2 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。后一性质已归因于氯离子转移而形成的自身离子型离解:



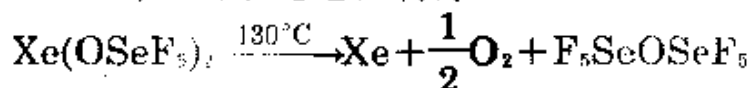
Se^{VI}的氧卤化物只发现有氟化合物(见表16.7)。SeO₂F₂是容易水解的无色气体,用SeF₄(或KBF₄,在70°C时)氟化SeO₃,或用BaSeO₄与HSO₃F在50°C回馏反应而制得。它的振动光谱表明属于四面体结构,正如所预期的,为C_{2v}对称。SeOF₄与此相反,是一个二聚体[F₄Se(μ-O)₂SeF₄],其中每一个Se原子通过2个架桥O原子成为八面体配位:平面中心Se₂O₂环有Se—O 178pm,角Se—O—Se 97.5°, Se—F_{ax}与Se—F_{eq}分别为167与170pm³⁷。

还有二种Se^{VI}氧氟化物可以由SeO₂与F₂/N₂混合物在80°C时反应制得;在80°C时主要产物是“次氟酸盐”F₅SeOF,而在120°C时主要是过氧化物F₅SeOOSeF₅占多数。这类化合物(表16.7)可以经过分级升华加以纯化,它们是具有反应性并可挥发的无色固体。同类的硫化物已见前所述(§15.2.3)。无色液体F₅SeOSeF₅(熔点

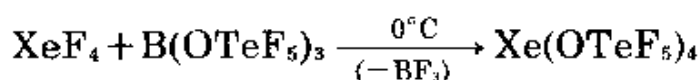
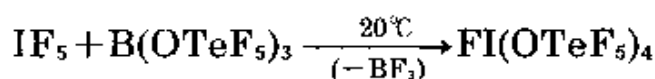
³⁶ J. C. Dewan and A. J. Edwards, Crystal structure of selenyl difluoride at -35°C, *J. Chem. Soc. Dalton* 1976, 2433—5.

³⁷ H. Oberhammer and K. Seppelt, Molecular structures of Se₂O₂F₈ and Te₂O₂F₈, *Inorg. Chem.* 18, 2226—9 (1979).

-85°C, 沸点53°C)是由下述途径制得³⁸:



相应的碲同系物可用 TeO_2 在铜器皿中通入 $\text{F}_2/\text{N}_2(1:10)$ 气流在60°C时制得。它是无色、可流动、不易反应的液体,熔点为-36.6°C,沸点59.8°C。在 $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ 中 $\text{Se}-\text{O}-\text{Se}$ 角为142.4°(±1.9°),与硫同系物相似, $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ 角也十分相似(145.5°±2.1°)。— OSeF_5 基和— OTeF_5 基都有高电负性,例如,用配位体转移试剂 $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_3]$ 的反应³⁹:



(也可参见 § 18.3.2)

对 Te^{VI} 的含氧卤化物研究不很完全³。代表物是 TeOBr_2 与白色升华晶体 $\text{Te}_6^{\text{VI}}\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ 。它是由 TeO_2 与 TeCl_4 加热至500°C生成。在氧存在下 Te 的氟化除生成 Te_2F_{10} 外,还有致密的无色液体 $\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_2\text{F}_{14}$ 与 $\text{Te}_6^{\text{VI}}\text{O}_5\text{F}_{26}$,已设计出有目的的合成路线,经过分离与结构表征有:6配位 Te^{VI} 含氧氟化物,顺式与反式 $\text{F}_4\text{Te}(\text{OTeF}_5)_2$,顺式与反式 $\text{F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$, $\text{FTe}(\text{OTeF}_5)_5$ 以及 $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ ⁴⁰。同此相似, $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ 在600°C于流动体系中热分解生成氧桥二聚体 $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_8$,它与前述的 $\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_8$ 相似。 $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_8$ 是无色液

³⁸ H. Oberhammer and K. Seppelt, Electron diffraction study of bis(pentafluorosulfur), bis(pentafluoro-selenium), and bis(pentafluorotellurium) oxides, *Inorg. Chem.* 17, 1435—9(1978).

³⁹ D. Lenz and K. Seppelt, Extremely high electronegativities, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 17, 355—6(1978); Xenon tetrakis(pentafluoroorthotellurate), *ibid.*, pp. 356—61.

⁴⁰ D. Lentz, H. Pritzkow, and K. Seppelt, Novel tellurium oxide fluorides, *Inorg. Chem.* 17, 1926—31(1978).

体,有蒜气味,熔点 28°C ,沸点 77.5°C 。平面中心 Te_2O_2 环有 $\text{Te}-\text{O}192\text{pm}$,角 $\text{Te}-\text{O}-\text{Te} 99.5^{\circ}$,赤道 $\text{Te}-\text{F}$ 间距(180pm)比轴向间距(185pm)为短³⁷。

已知Se的拟卤化物,其中卤素已被氰化物、硫氰化物或硒氰酸根所取代。对 Se^{II} 来说,它们在歧化反应方面远比卤化物本身稳定。如 $\text{Se}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Se}_2(\text{CN})_2$ 、 $\text{Se}(\text{SeCN})_2$ 、 $\text{Se}(\text{SCN})_2$ 与 $\text{Se}_2(\text{SCN})_2$ 都是例子。碲与钋的类似物有 $\text{Te}(\text{CN})_2$ 与 $\text{Po}(\text{CN})_4$,但对此远比Se的相应化合物研究得少。最近才发现长期寻求的碲氰酸盐离子 TeCN^- ,可用大的反阳离子以晶体形式分离出⁴¹,阳离子大体上是线形的($\text{Te}-\text{C}-\text{N}$ 角为 175°),间距 $\text{Te}-\text{C}$ 与 $\text{C}-\text{N}$ 依次为 202 及 107pm 。

有两篇评论曾对主族元素与过渡金属的硒基卤化物、碲基卤化物和相应的硫代卤化物进行了综述⁴²。

16.2.5 氧化物

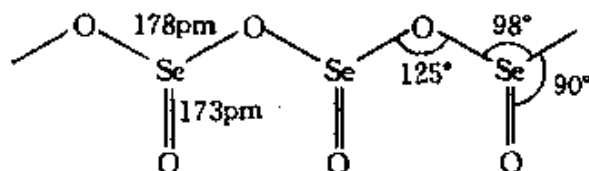
一氧化物 SeO 与 TeO 在火焰中短暂存在,但不能作为稳定固体分离出来。 PoO 是由 PoSO_3 经自动辐射分解而获得,为黑色且容易氧化的固体。

所有三种元素的二氧化物都已制得,它们可用元素直接化合而得到。 SeO_2 是白色固体,在密封管中于 340°C 溶解成黄色液体(315°C 升华/ 760mmHg)。 SeO_2 极易溶于水,得到亚硒酸 H_2SeO_3 ,脱水后又可回收 SeO_2 。它也极易溶(成三聚体)于 SeOCl_2

⁴¹ A. S. Foust, Tellurocyanate: X-ray crystal structure of the bis(triphenylphosphoranyl)id)ammonium salt, *JCS Chem. Comm.* 1979, 414—15.

⁴² M. J. Atherton and J. H. Holloway, Thio-, seleno-, and telluro-halides of the transition metals. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **22**, 171—98(1979). J. Fenner, A. Rabenau, and G. Trageser, Solid-state chemistry of thio-, Seleno-, and telluro-halides of representative and transition elements, *ibid.* **23**, 329—425(1980).

与 H_2SO_4 中(SeO_2 作为弱碱)。在热力学上 SeO_2 比 SO_2 或 TeO_2 较不稳定,容易被 NH_3 、 N_2H_4 、 SO_2 水溶液(并非气态 SO_2)还原成为元素。在有机化学中,它也用作氧化剂。固态 SeO_2 是 $\{\text{SeO}_3\}$ 角锥体以角相连接展平的聚合结构。每一锥体带有一悬垂的终端O原子:



TeO_2 具有两种变体:黄色的单斜矿石黄碲矿($\beta\text{-TeO}_2$)是层状结构,其中 $\{\text{TeO}_4\}$ 基团准三角双锥以一个边共用形成对(图16.11(a)),并进一步通过剩余顶点的共用聚集成层(图16.11(b)),而合成的 $\alpha\text{-TeO}_2$ (副黄碲矿)与此相反,生成无色四面体结晶,其中十分相似的 $\{\text{TeO}_4\}$ (图16.11(c))单元共用所有的顶点(角 $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}140^\circ$)生成似金红石(图21.2)的三维结构。 TeO_2 在 733°C 熔化为红色液体,远比 SeO_2 挥发性小。 TeO_2 可用 O_2 对Te作用制成,或用 H_2TeO_4 脱水,或碱性硝酸盐在 400°C 以上热分解均可制成。 TeO_2 极易溶于水,因其为两性,在 $\text{pH}\sim 4.0$ 时溶解度最小。它也很易溶于 SeOCl_2 中。

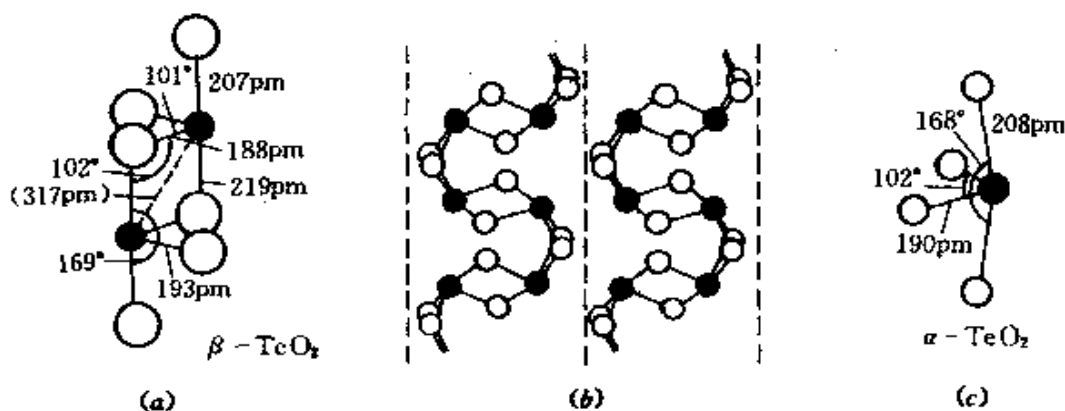


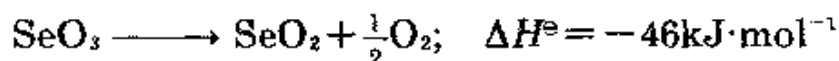
图 16.11 在晶体 TeO_2 中的结构单元。(a)黄碲矿($\beta\text{-TeO}_2$)中 $\{\text{TeO}_4\}$ 基团的准三角双锥以共用边结成的对;(b)相邻的对与对共用顶点集成的层;(c)在对位黄碲矿($\alpha\text{-TeO}_2$)中 $\{\text{TeO}_4\}$ 单元

PoO₂可用元素在250℃直接化合或用Po(IV)氢氧化物、硝酸盐、硫酸盐或硒酸盐经过热分解而得。黄色(低温)fcc形式具有萤石晶格;受热时变棕色,在O₂气流中于885℃升华。但在减压下,在约500℃时分解为单质。也有高温下红色的四面体形式。PoO₂呈两性,但比TeO₂较显碱性;例如,它生成二硫酸盐Po(SO₄)₂,但尚未发现Te有相似物。

VIA族二氧化物的配位数有逐步增加趋势,对结构也因而产生影响。

化合物	SO ₂	SeO ₂	TeO ₂	PoO ₂
配位数	2	3	4	5
结构	分子	链状聚合物	层状或3D	3D“萤石”

前已提到Se氧化成+6价态是困难的(§ 16.1.5)。SeO₃与SO₃及TeO₃不同,相对于二氧化物而言,SeO₃是热力学不稳定的:

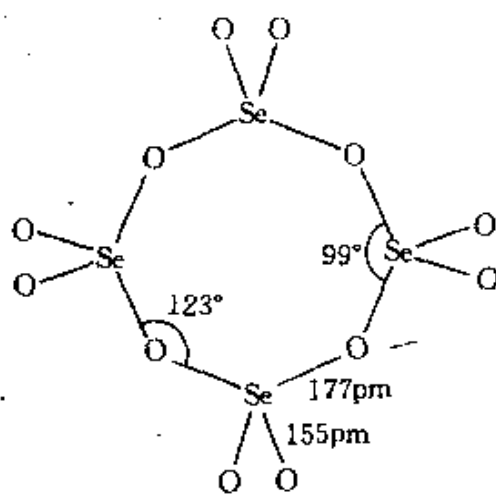


有关标准生成焓 ΔH_f^\ominus 的数据对比列于表16.8。

表 16.8 由标准态元素生成MO₃的 ΔH_f^\ominus (298)(单位: kJ·mol⁻¹)

SO ₂	297	SeO ₂	230	TeO ₂	325
SO ₃	432	SeO ₃	184	TeO ₃	348

于是,SeO₃不能由Se或SeO₂直接氧化制得,用P₂O₅使H₂SeO₄脱水也难于制成;较好的方法是将无水K₂SeO₃用SO₃在回馏下处理,接着在120℃用真空升华。SeO₃是白色吸湿性的固体,在118℃熔融,在100℃以上(40mmHg)容易升华,165℃以上分解。晶体结构是由环状四聚体Se₄O₁₂组成,其构象与(NPCl₂)₄(图12.21)十分相



似。但是在气相中，有些会离解为单体。 SeO_2 在熔融状态可能聚合成与等电子的多偏磷酸盐离子近似的形式。

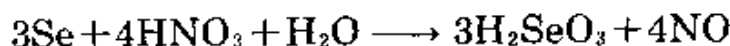
TeO_3 存在两种变体。橙黄色 α -形式和较稳定、且反应性较差的灰色 β -形式。 α - TeO_3 是用 $\text{Te}(\text{OH})_6$ 在300—360°C脱水制成， β - TeO_3 是将 α - TeO_3 或 $\text{Te}(\text{OH})_6$ 于密封管中，在有 H_2SO_4 与 O_2 存在下在350°C加热12小时制得。 α - TeO_3 结构与 FeF_3 相似，其中 TeO_3 八面体共用所有顶点得出3D晶格。 TeO_3 与水无作用，但当与不同种类的金属或非金属共热时它作为强氧化剂。它也溶于热浓碱类中生成碲酸盐， β -形式反应性较差，可被熔融的 KOH 裂解。

PoO_3 可能作为示踪痕量曾检测到过，但还不能得到可称量的规模。

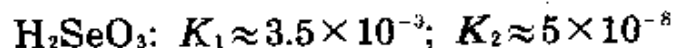
16.2.6 氢氧化物和含氧酸

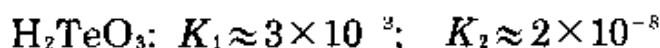
有关硫的含氧酸化学内容丰富(§ 15.2.6)，这一族的其他较重元素却并非如此。氧化-还原关系已有过概述(§ 16.1.5)，暗棕色水合氧化物“ $\text{Po}(\text{OH})_2$ ”，是用新制的 $\text{Po}(\text{II})$ 加碱沉淀而得。此外，其余含氧酸仅知有+4与+6的氧化态。

亚硒酸， $\text{O}=\text{Se}(\text{OH})_2$ 即 H_2SeO_3 和亚碲酸 H_2TeO_3 均是白色晶形固体，容易被脱水为二氧化物(例如在干燥空气流中)。 H_2SeO_3 的最好制备方法是用 SeO_2 水溶液缓慢结晶或将粉状硒用稀 HNO_3 氧化：



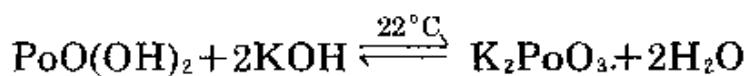
较不稳定的 H_2TeO_3 可用四卤化物水解或碲化物的冷水溶液经过酸化而得。结晶 H_2SeO_3 是由角锥体 SeO_3 基团($\text{Se}-\text{O}$ 174pm)，通过氢键键合得到正交层状晶格。 H_2TeO_3 的详细结构还属未知。这二种酸与适当的碱水溶液反应，生成酸式盐 MHSeO_3 与 MHTeO_3 。中性盐 M_2SeO_3 与 M_2TeO_3 可用类似方法获得或将金属氧化物与适当的二氧化物加热而得。离解常数尚未精确测定，但近似数值是：





碱金属二亚硒酸盐 $\text{M}_2'\text{Se}_2\text{O}_5$ 也已明了, 根据振动光谱发现含离子 $[\text{O}_2\text{Se}-\text{O}-\text{SeO}_2]^{2-}$, 属 C_{2v} 对称, 有一非线性 $\text{Se}-\text{O}-\text{Se}$ 桥。(对比二亚硫酸根 $\text{O}_3\text{S}-\text{SO}_2^{2-}$, §15.2.6)。亚硒酸在强酸溶液中容易被臭氧氧化为 H_2SeO_4 , 这一点正与 H_2TeO_3 相反。亚硒酸能被 H_2S 、 SO_2 或碘化物水溶液还原为元素 Se 。

水合二氧化钋 $\text{PoO}(\text{OH})_2$ 是往 $\text{Po}(\text{IV})$ 溶液中添加稀碱水溶液所得灰黄色絮状沉淀。它明显地带酸性, 例如:

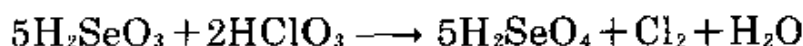
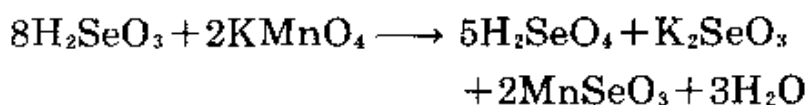
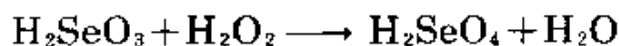


$$K_a = \frac{[\text{PoO}_3^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} = 8.2 \times 10^{-5}$$

Se 与 Te 在氧化态 +6 时, 它们的含氧酸彼此不很相似。 H_2SeO_4 与 H_2SO_4 相似, 而原碲酸 $\text{Te}(\text{OH})_6$ 与多偏碲酸就很不相同。

无水 H_2SeO_4 是粘稠液体, 能结晶成白色、易潮解固体 (熔点 62°C)。受热时会失水, 易与 SeO_3 化合得“焦硒酸” $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ (熔点 19°C) 和三硒酸 $\text{H}_4\text{Se}_3\text{O}_{11}$ (熔点 25°C)。它与 H_2SO_4 相似之处还有能生成几种水合物: $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (熔点 26°C) 及 $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (熔点 52°C)。结晶 H_2SeO_4 (密度 $2.961\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 由四面体 SeO_4 基团通过所有 4 个 O 原子以强烈氢键结合成层状 ($\text{Se}-\text{O}$ 161pm, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 261—268pm)。 H_2SeO_4 可用几种路线制成:

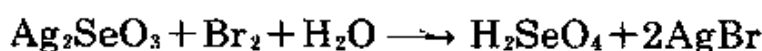
(1) 用 H_2O_2 , KMnO_4 或 HClO_3 氧化 H_2SeO_3 , 可以下列方程式表示:



(2) 用氯或溴水氧化 Se , 例如:



(3) 溴水对硒酸银悬浮液作用:

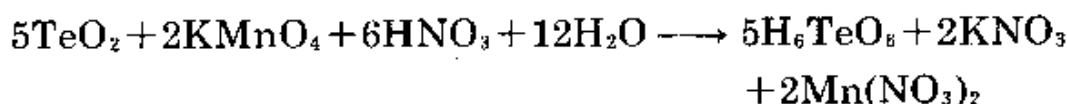


H_2SeO_4 的离解常数与 H_2SO_4 接近, 例如 $\text{K}_2(\text{H}_2\text{SeO}_4)$ 为 1.2×10^{-2} 。硒酸盐与硫酸盐相似, 这两类盐都生成一系列矾类。但硒酸又不同于 H_2SO_4 , 前者是强氧化剂, 不仅能溶解 Ag (H_2SO_4 也如此), 也能溶解 Au , Pd (在 Cl^- 存在下甚至能溶解 Pt):



H_2SeO_4 能氧化卤离子 (除 F^- 外) 游离出卤素。S、Se、Te 与 Po 溶在 H_2SeO_4 中溶液具有光亮的色泽。

碲酸的二种主要形式和 H_2SO_4 及 H_2SeO_4 不同, 碲酸盐和硫酸盐或硒酸盐不具有类质同晶现象。原碲酸是白色固体, 熔点 136°C , 它的晶体结构是由正八面体分子 $\text{Te}(\text{OH})_6$ 所组成。这一结构在溶液中能保持 (拉曼光谱), 也反映在它的化学方面; 例如在中和曲线中有相当于 NaH_5TeO_6 , $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$, $\text{Na}_4\text{H}_2\text{TeO}_6$ 和 Na_6TeO_6 转折点存在。类似盐还有 Ag_6TeO_6 及 Hg_3TeO_6 , 而且偶氮甲烷将碲酸转化为六甲基酯 $\text{Te}(\text{OMe})_6$ 。Te 在这方面与周期表中水平相邻的元素 Sn, Sb, I 相似, 它们生成等电子物种 $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 与 $\text{IO}(\text{OH})_6$ 。通过将粉状 Te 用氯酸溶液氧化或将 TeO_2 用 KMnO_4 在硝酸中氧化可以制备原碲酸:

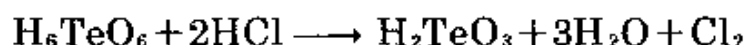
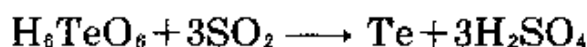


另外也可选用 $\text{CrO}_3/\text{HNO}_3$ 或用 30% H_2O_2 在回馏下氧化 Te 或 TeO_2 。用碲酸盐加适当的酸进行酸化是另一方便途径:



低于 10°C 以下由水溶液结晶, 可得四水合物 $\text{H}_6\text{TeO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。无水酸在空气中 100°C 时是稳定的, 但高于 120°C 会逐渐失水, 得到多偏碲酸与异碲酸。 H_6TeO_6 与 H_2SO_4 及 H_2SeO_4 不同在于它是一种弱酸, 离解常数的近似值为: $K_1 \approx 2 \times 10^{-8}$, $K_2 \approx 10^{-11}$, $K_3 \approx 3 \times 10^{-15}$ 。

它是中强氧化剂, 可被 SO_2 还原成元素Te, 在热HCl中还原成 H_2TeO_3 :



多偏碲酸 $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_{10}$ 是白色、无定形吸湿粉末, 可由 H_6TeO_6 在空气中于 160°C 下不完全脱水而生成。另外, 水溶液中存在平衡 $n\text{H}_6\text{TeO}_6 \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{TeO}_4)_n + 2n\text{H}_2\text{O}$, 升高温度可使平衡向右移动; 再迅速冷却, 微溶的多偏碲酸会沉淀出来。此物结构还不清楚, 但看来包含6配位Te。异碲酸“ $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ”是酸性浆状物, 可由 $\text{Te}(\text{OH})_6$ 在密封管中加热至 305°C 得到; 但从未得到纯化合物。它在室温下会转化为 H_6TeO_6 或在空气中加热成为 $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n$; 也可能是这两种物质的混合物。

碲酸盐可以用亚碲酸盐与相应的硝酸盐熔融, 也可用亚碲酸盐及 Cl_2 氧化或用氢氧化物中和碲酸而制得⁴²。

曾经报导了无数Se和Te的过氧化酸或硫代酸的衍生物, 但很少讨论其反应化学及结构类型。例如, 过氧亚硒酸 $\text{HOSeO}(\text{OOH})$ (在 -10°C 稳定)和过氧原碲酸钾 $\text{K}_2\text{H}_2\text{TeO}_7$ 在室温下会失去氧。互为同分异构的硒代硫酸盐 $\text{M}_2^{1-}\text{SO}_3\text{Se}$ 及硫代硒酸盐 $\text{M}_2^{1-}\text{SeO}_3\text{S}$ 为已知, 可用 $[\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{Se}]$ 和 $[\text{SeO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{S}]$ 的方法制得。与此相似, 无色或黄绿色结晶硒代连多硫酸盐 $\text{M}_2\text{Se}_x\text{S}_y\text{O}_6$ ($x=1, 2; y=2, 4$)和橙黄色碲代亚硫酸盐 $\text{M}_2^{1-}\text{TeS}_4\text{O}_6$ 是已知的。X-射线结构分析证明其结构是有不同构象的无分支链, 正像连多硫酸盐本身那样(图15.39)⁴³。图16.12是典型的例子, 可以看

⁴² Ref. 10, pp. 94—7.

⁴³ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., pp. 596—604, Oxford University Press, Oxford, 1975. For more recent examples see *J. Chem. Soc., Dalton* 1978, 1528—32($\text{Pb}_2\text{Te}_3\text{O}_8$), *Inorg. Chem.* 19, 1040—3, 1044—8, 1063—4(1980)($\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$).

出, 这些化合物所含的Se与Te是键合到S而不是O上。因此, 它们形成了与VI族的天然联系, 这将在下节中描述。

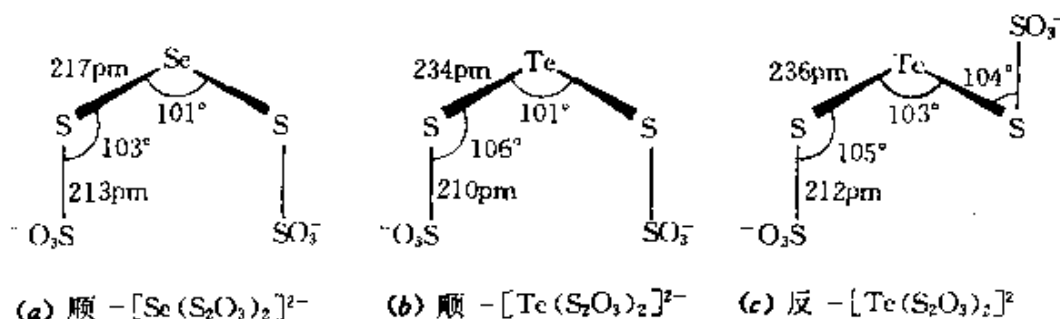


图 16.12 非支化链阴离子的结构和构象, (a)在 $\text{Ba}[\text{Se}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中, (b)在 $\text{Ba}[\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中, (c)在 $(\text{NH}_4)_2[\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 中

16.2.7 其他无机化合物

红色化合物 Se_4S_4 可以用等摩尔比的元素熔融制得, 它是共价型分子化合物, 并可从苯中结晶出来。用类似的方法可以制备 Se_2S_6 , SeS_7 与 TeS_7 , 在结构上它们都与 S_8 相关(图15.7)。

当往钋化合物的酸性溶液中加入 H_2S 时生成黑色沉淀 PoS 。它的溶度积约为 5×10^{-29} 。硫化铵水溶液对 $\text{Po}(\text{IV})$ 的氢氧化物作用, 也可得到 PoS , 其结构还属未知。当在减压下加热至 275°C , 它分解为单质。

Se_4N_4 是橙色、对震动敏感的结晶化合物, 在 160°C 剧烈分解。它与硫的同类物相似(§ 15.2.7), 对色泽有热敏性(-195°C 橙黄色, $+100^\circ\text{C}$ 红色), 具有 D_{2d} 分子结构。 Se_4N_2 可用无水 NH_3 与 SeBr_4 作用而得, 或用无水 NH_3 与 SeO_2 在 70°C 加压下制得。氮化碲可用相似的方法制备; 它是柠檬黄色, 是烈性的爆炸物, 看来化学式是 Te_3N_4 而不是 Te_4N_4 , 结构不详。

第VI族的较重元素碱度增加反映在含氧酸盐的多样性增加。钋生成 $\text{Po}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{Po}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及一碱式硫酸盐与硒酸盐 $2\text{PoO}_2 \cdot \text{SO}_3$, $2\text{PoO}_2 \cdot \text{SeO}_3$, 它们全都呈白色, 此外还有黄色一水合铬酸盐 $\text{Po}(\text{CrO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。也有关于不溶性钋(IV)的碳酸盐、碘酸

盐、磷酸盐及钒酸盐沉淀作用的不完全资料⁴。Te(IV)生成白色碱式硝酸盐 $2\text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ ，碱式硫酸盐及硒酸盐 $2\text{TeO}_2 \cdot \text{XO}_3$ ，也有关于白色吸湿的Se(IV)碱式硫酸盐 $\text{SeO}_2 \cdot \text{SO}_3$ 或 SeOSO_4 的资料。这些化合物多数已经用氧化物或水合氧化物水溶液在适当的酸中蒸发而制得。无疑可以设计非水的合成方法，但很可能由于产物并不引人感兴趣，这一领域近来很少使人注意。

16.2.8 有机化合物⁴⁴⁻⁴⁷

有机硒和有机碲化学是一个正在发展中的广阔领域，它和有机硫化学有相似之处，但也有它们各自的特点。有机硒化合物的生物化学也已经有许多研究(§ 16.1.5)。有机钋化学几乎完全局限于示踪水平的试验，这是由于钋具有强烈的 α 活性使钋有机化合物炭化与分解(§ 16.1.2)。

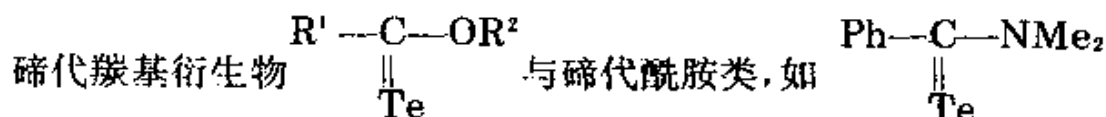
在下表中归纳了有机硒化合物的主要类别，从表中可看出硒化物 R_2Se 与二硒化物 R_2Se_2 扮演了合成中心的角色⁴。关于它们和碲化物的详尽讨论超出本节讨论范围。其他氰基衍生物(§ 16.2.4)和 CSe_2 、 COSe 、 COTe 及 CTe (§ 16.1.5)已曾简要地提到。

⁴⁴ K. J. Irgolic and M. V. Kudchadker, *The organic chemistry of selenium*. Chap. 8 in ref. 2, pp. 408—545. H. E. Ganther, *Biochemistry of selenium*. Chap. 9 in ref. 2, pp. 546—614. W. C. Cooper and J. R. Glover, *The toxicology of selenium and its compounds*, Chap. 11 in ref. 2, pp. 654—74.

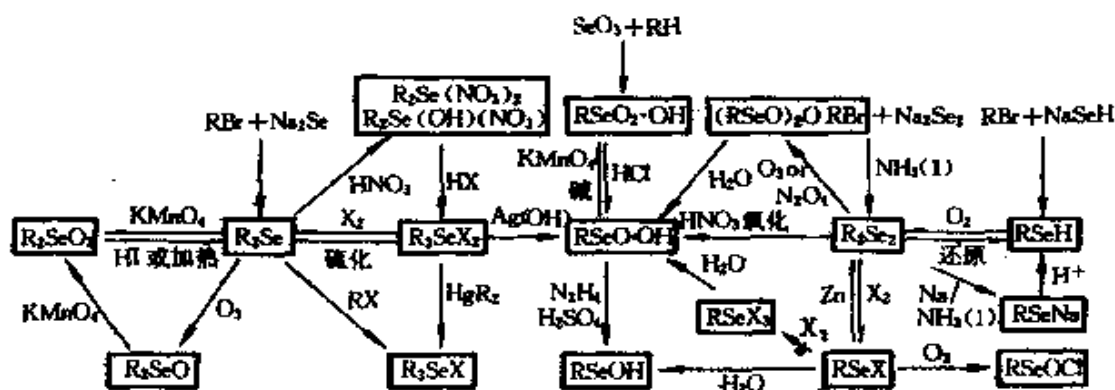
⁴⁵ R. A. Zingaro and K. Irgolic, *Organic compounds of tellurium*, Chap. 5 in ref. 3, pp. 184—280. W. C. Cooper, *Toxicology of tellurium and its compounds*, Chap. 7 in ref. 3, pp. 313—72.

⁴⁶ P. D. Magnus, *Organic selenium and tellurium compounds*, in D. Barton and W. D. Ollis(eds.), *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Chap. 12, pp. 491—538, Pergamon Press, Oxford, 1979.

⁴⁷ Specialist Periodical Reports of the Chemical Society (London), *Organic Compounds of Sulfur, Selenium, and Tellurium*, Vols. 1—5, 1970—9.



(熔点73°C)最近已经制得⁴⁸, 这表明与相应的硒衍生物相似, 不过其反应活泼性较强。



有机硒化合物生成的反应规则

在Se与Te的有机衍生物中, 特别是当有其他元素(如卤素)存在时, 化学计量式时常对结构是一种不适当的前导。这是由于许多化合物在开始时会发生离解变成离子, 或是相反, 通过二聚或其他低聚反应, 会使中心原子的配位数增加。Me₃SeI的特征是含有锥体的离子[SeMe₃]⁺, 各个阳离子相当紧密地与一个I⁻相连接, 而I⁻又与一个Me—Se键是共线的, 于是得到变形假三角双锥构象(图16.13(a))⁴⁸。但是, 若阳离子有一个大的非配位的反阴离子时, 如在[TeMe₃]⁺[BPh₄]⁻中, 会成正角锥体(见图16.13(b))⁴⁹。与此相反, Ph₃TeCl是用氯将五配位四方角锥的Te桥接起来的二聚体

⁴⁸ K. A. Lerstrup and L. Henriksen, Preparation of telluroamides and tellurohydrazides. *JCS Chem. Comm.* 1979. 1102—3, and references therein.

⁴⁹ R. F. Ziolo and J. M. Troup, Threefold configuration of tellurium(IV), Crystal structure of trimethyltellurium tetraphenylborate, *Inorg. Chem.* 18, 2271—4(1979).

(图16.13(c))⁵⁰。异构现象的可能性也是存在的。例如,4配位的单体分子 Me_2TeI_2 和它的离子型配对物 $[\text{TeMe}_3]^+[\text{TeMeI}_4]^-$,其中离子间的相互作用使阳离子和阴离子都呈假6配位(图16.13(d))⁴⁹。

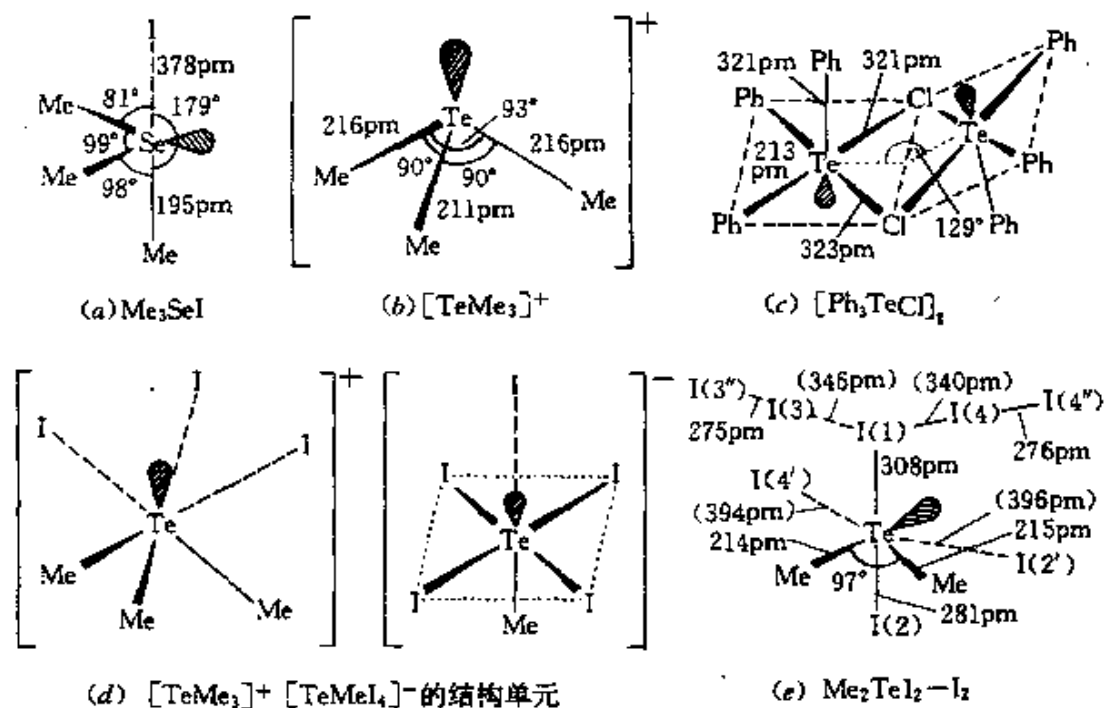


图 16.13 在有机卤化物中, Se与Te的一些配位环境

当卤素本身在结晶中能形成多卤化物单元时,会造成进一步复杂化。分子型 Me_2TeI_2 与 I_2 反应容易得到 Me_2TeI_4 ,但产物的光谱和化学性质都未显示出氧化成Te(VI)的证据,X-射线分析表明有加合物 $\text{Me}_2\text{TeI}_2 \cdot \text{I}_2$ 生成,其中假三角双锥 Me_2TeI_2 的轴向配置的碘原子微弱地链合到碘分子上,生成图16.13(e)所示的四端网络⁶¹(对比 TlI_3 , § 7.3.2)。

⁵⁰ R. F. Ziolo and M. Extine, Crystal and molecular structure of unsolvated Ph_3TeCl , *Inorg. Chem.* **19**, 2964—7(1980).

⁵¹ H. Pritzkow, Crystal and Molecular structure of dimethyltellurium tetraiodide, Me_2TeI_4 , *Inorg. Chem.* **18**, 311—13(1979).

第 17 章

卤素: 氟、氯、溴、碘、砷

17.1 元 素

17.1.1 引言

很久以前, 卤素的化合物就已被人们所认识, 而卤素单质在二百年来的实验化学和理论化学发展中则起着特别重要的作用¹。表 17.1 总结出它们的早期历史。1811 年 J. S. C. Schweigger 在描述氯的性质时, 提出了“卤素”这一名词。当时氯是元素中唯一能与金属直接化合成盐(希腊文 $\alpha\lambda\sigma$ 即海盐, 其词根 $-\gamma\epsilon\nu$ 是“产生”的意思)的元素, 此后, 卤素就扩展成为包括周期表 VIIB 族的整个 5 个成员。

表 17.1 卤素及其化合物的早期历史

公元前 3000 年	考古学曾经提供岩盐的应用证据
公元前 ~ 400 年	关于盐的书面记载(归功于 Herodot)
公元前 ~ 200 年	盐作为部分支付劳动报酬(工资)之用
~ 公元 21 年	Strabo 在他的地理学一书中描述的染厂所得的泰雅紫(二溴靛蓝)染料。
~ 100 年	盐应用于纯化贵金属
~ 900 年	阿拉伯炼金术士 Rhazes 制备稀盐酸
~ 1200 年	提出用王水(HCl/HNO ₃)溶解金——假定生成 Cl ₂ , 但未作进一步探讨
1529 年	Georgius Agricola 描述萤石用作一种熔剂
~ 1630 年	比利时物理学家 J. B. Van Helmont(见 Scheele, 1774) 确认氯是一种气体

¹ M. E. Weeks. *Discovery of the Elements*, 6th edn., *Journal of Chemical Education*, Easton, 1956, Chap. 27, 'The halogen family', pp. 729—77.

续表

1648年	J.I.Glauber 制备浓HCl(将水合 $ZnCl_2$ 和砂的混合物加热)
1670年	H.Schwanhard(Nürnberg)发现 CaF_2 +强酸生成的酸蒸气(HF)能刻蚀玻璃(装饰用)
1678年	J.S.Elsholtz 描述了当萤石受热时,发射微蓝-白光。1750年J.G.Wallerius也有同样描述,见1852“萤光性”
1768年	A.S.Marggraf 首次进行萤石的化学研究
1771年	C.W.Scheele 制成粗制的氢氟酸
1772年	J.Priestley 在汞上制得气态HCl
1774年	C.W.Scheele 制备和研究了气态氯(MnO_2+HCl),但认为它是一种化合物
1785年	C.-L.Berthollet引入化学漂白(eau de Javel: $KOH+Cl_2$ 水溶液)
1787年	N.Leblanc 设计了从NaCl制备NaOH的一种工艺过程(化学工业的创始)
1798年	继T.Henry从 Cl_2 和石灰溶液制备漂白液(1788)之后,C.Tennant获漂白粉专利(Cl_2 +消石灰)
1801年	W.Cruichshank 推荐用 Cl_2 作为一种消毒剂(到1823年广泛用于各医院中,在1831年欧洲流行霍乱时取得显著效果,1845年在Vienna消除了产褥热)
1802年	D.P.Morichini发现化石象牙和牙齿中含有氟化物(立即为J.J.Berzelius证实,他发现骨头中也有氟化物)
1810年	H.Davy向英国皇家学会宣布了氯的基本性质的证据(11月15日),并建议采用名词“氯”(1811)
1811年	B.Courtois用升华法分离出碘(H_2SO_4 +海藻草灰)
1811年	J.S.C.Schweigger引入名词“卤素”,意指单质氯与金属直接作用生成盐的独特性质
1812年	A.-M.Ampère 8月12日写信给H.Davy,对 CaF_2 和HF中假定的新元素建议命名为le fluore(氟),(同样le Chlore,氯),被Davy于1813采用
1814年	J.-J.Colin和H.-F.Gaultier de Claubry描述了淀粉/碘蓝颜色反应,同年F.Stromeyer 研究出该反应可作为分析碘的一种灵敏方法,可测定2~3ppm碘

续表

1814年	J.L.Gay Lussac制备第一个卤素互化物(ICl)
1819年	J. - F.Coindet(瑞士)引入碘化钾作为治疗甲状腺肿大的药物, 在中国和欧洲自16世纪起, 就知道从海草灰中能够提取碘
1823年	M.Faraday指出“固态氯”是氯的水合物(分析结果相应于现代命名的 $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). 在密封管中将水合物加热, 能使 Cl_2 液化(3月5日)
1825年	A.M.del Rio(墨西哥)和N. - L.Vauquelin(巴黎)鉴定了第一种含碘矿物(AgI)
1826年	A. - J.Balard分离出溴(历时23年)
1835年	L.J.M.Daguerre 的摄影术(使银感光板暴露于碘蒸气中而感光)
~1840年	(光敏性) AgBr 引入摄影术
1840年	A.A.Hayes 在智利硝石中发现有碘(以碘化物形式)存在
1841年	P.Berthier 在墨西哥发现第一种溴化物矿物(溴银矿 AgBr)——之后在智利和法国也有发现
1851年	C.Watt(伦敦)发明隔膜电池电解生成 Cl_2 , 但由于缺乏有实效的发电机, 故直到1886—90年才得到商品化应用
1852年	G.G.Stokes 从萤石能发射光, 撰写了术语“萤光性”
1857年	Lacock引入溴化物疗法, 把溴化物当作镇静剂和抗惊厥剂治疗癫痫
1858年	发现Stassfurt 盐沉积, 开创了作为碳酸钾的一种副产物来生产溴(照相和医药用)
1863年	制碱法令(英国)禁止大气污染, 迫使从Leblanc 法中得到的副产物 HCl 冷凝
1886年	H.Moissan 在其他化学家努力了七十年而没有得到成功以后, 于1886年6月26日用电解 $\text{KHF}_2 \cdot \text{HF}$ 的方法将 F_2 分离出来。为此他获1906年诺贝尔化学奖, 此后两个月逝世
1892年	H.Y.Castner(美国/英国)和Kelner(维也纳)各自独立研制出商用汞阴极池, 用于氯碱生产

氟

在1812年, A. - M. Ampere向Sir Humphry Davy 提出了名字氟, 这是基于它来源于早期作为熔剂(拉丁语, fluor, flowing)的萤石(CaF_2)。在17世纪就已发现氢氟酸的腐蚀性, 和萤石受热时会发射光的奇特性质(萤光性)。由于游离氟异常活泼, 因而无论是利用化学反应或电解方法进行分离都没有成功。但在1886年6月26日 H. Moissan 最终获得成功。他将Pt/Ir电极封入用萤石帽密封的铂U形管内, 在无水液态HF中电解 KHF_2 的冷溶液, 放出的气体立即使晶形硅燃烧成红色。两天后, Moissan慎重地向研究院报导了该结果:“人们的确能对游离出的气体的性质作出各种假设, 我们只是认为氟是存在的, 当然它也可能是氢的高氟化物或甚至是氢氟酸和臭氧的混合物…”19世纪的一些最卓越的实验化学家[包括 H. Davy(1813—14), G. Aimé(1833), M. Faraday (1834), C. J. T. Knox(1836), P. Louyet(1846), E. Frémy (1854), H. Kammerer (1862), 和 G. Gore (1870)]都曾不能理解这种成就。由于在这方面所取得的成就和对电炉的研制, 1906年 Moissan 获得诺贝尔化学奖。

氟工艺和含氟化合物的应用在20世纪有了显著的发展², 表17.2包括了一些重要方面, 在以后几节中将更加完整地加以讨论。值得注意的事件是出现了惰性的氟化油、油脂和聚合物: 氟氯烷, 如 CCl_2F_2 (1928)专用于冷冻工程, 另外在自动增压器和喷雾器中曾用作火箭燃料和气溶胶; 在1938年制备不粘性塑料聚四氟乙烯(PTFE或Teflon)。无机氟化物, 特别对于铝工业(§7.2.2), 大约从1900年就日益得到开发利用, 从1940年开始 UF_6 作为气体扩散装置, 用在核反应堆技术中铀同位素的分离。 F_2 和它的许多含N和O的化合物的强氧化能力已引起火箭工程师们的注意, 无水HF的大规模工业应用正在不断增长(§17.2.1)。

² Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edn., 1980: Fluorine; inorganic fluorine compounds, Vol. 10, pp. 630—828; Organic fluorine compounds, Vol. 10, pp. 829—962 and Vol. 11, pp. 1—81.

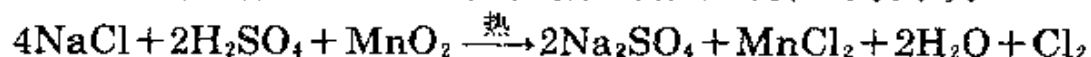
表 17.2 20世纪中的卤素

~1900年	最早制备无机氟化物用于铝业
1902年	J.C.Downs(E.I.du Pont de Nemours, Delaware)首次以实用的熔融盐电解池法制取 Cl_2 和金属Na而取得专利
1908年	P.Sommerfeld阐明HCl存在于动物的胃液中
1909年	H.Friedlander 指出从骨螺得到的泰雅紫是6,6'-二溴靛蓝(由F.Sachs在1904年合成)
1920年	A.Damiens 在人类其他动物及鸟类的血液和器官中检出了溴
1928年	T.Midgley, A.L.Henne和R.R.McNary 合成了氟里昂(CCl_2F_2),作为一种不易燃的、无毒的气体应用于致冷
1928年	由O.Ruff 等人制得 ClF (在 250°C , $\text{Cl}_2 + \text{F}_2$)
1930年	由O.Ruff和R.Keim 制得 IF_7 (G.Gore在1871年已制备 IF_5)
1930年	H.T.Deans 等人提出龋齿的下降率与饮水中存在F ⁻ 之间的定量关系
1931年	商业上无水HF的首次散装船运(美国)
1938年	R.J.Plunket 发明Teflon(聚四氟乙烯, PTFE)
1940年	由D.R.Corson, K.R.Mackenzie和E.Segré通过 ^{239}Bi ($\alpha, 2n$)制得钷
1940/1年	$\text{F}_2(\text{g})$ 的工业生产开始(在英国和美国用于制备 UF_6 , 在德国用于制备 ClF_3)
1950年	首次观察到 ^{19}F 化学位移及 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 核磁共振信号
1962年	W.Maya 合成 ClF_5 (最后制得的一个卤素氟化物)
1965年	J.W.Ross 和M.S. Frant 发现 LaF_3 晶体,作为第一种非玻璃膜的电极(用作F ⁻ 的离子选择测定)
1965年	按照较早的光谱学和电导滴定指示的配位作用(1961),用X-射线晶体学法确证了高氯酸根离子是一种单齿配体(对Co).
1968年	E.H.Appelman 首次制备高溴酸盐
1967年	作为双齿桥型配体(对 Ag^+)的第一个例子 $\mu(\eta^1, \eta^1) - \text{ClO}_4^-$,螯合剂 $\eta^2 - \text{ClO}_4^-$ 在1974年被确定
1971年	首次分离出可称量的HOF(§17.2.8)

HF 烟雾和溶液的腐蚀性质, 自从纽伦堡的Schwanhard把它们用于玻璃的装饰性腐蚀加工时就已经知道了。氢氟酸剧烈地灼伤皮肤, 造成难以忍受的伤痛, 所以对于有可能水解而生成HF的化合物都应该谨慎对待³。连续暴露于HF气体中最大可允许浓度是2—3ppm(参照HCN, 10ppm)。游离单质本身更毒, 对一天8小时暴露最大可允许浓度是0.1ppm。早在30年代, H.T.Dean 及其同事的经典著作中就已知在饮水中低浓度的氟离子对预防龋齿能起极好的防护作用; 由于没有有害的影响, 甚至过了许多年, 所提供的浓度仍保持或低于1ppm, 许多年来在一些国家中氟化作用是一种推荐使用的方法(见§17.2.1“氟化氢的生产和应用”专栏)。然而, 含氟2—3ppm牙齿上会有棕色斑点, 到50ppm就会有毒害作用。如果摄入150mgNaF就会导致恶心、呕吐、腹泻, 其时迅速进行钙离子静脉注射或肌肉注射, 腹部剧痛能完全消除。

氯

氯是卤素中最早被分离出来的元素, 很久以前(见表17.1)就已知有食盐(NaCl)。在古希腊时代就认识到它在人类饮食中的作用, 圣经中也多处提到它的重要性。职业盐曾作为支付罗马将官和军队护民官的酬金(工资)。它的确是哺乳动物饮食中的主要成分(§4.1)。用王水(HCl/HNO₃)溶解金的炼金术, 从13世纪起就有很多文献记载。1648年J. L. Glauber 在蒸馏瓶中加热水合ZnCl₂和砂以制备浓盐酸。1772年J. Priestley 在汞上面收集无水纯HCl气体。紧接着在1774年C. W. Scheele 分离出气态氯: 在反应中, 他用MnO₂ 氧化新生态HCl, 得到气体, 该反应现在可表示为:



然而, Scheele认为他制得的是一种化合物(脱燃素的海洋酸气)。这种错误概念又被C. - L. Berthollet所接受, 他在1785年指出氯

³ A. J. Finkel, Treatment of hydrogen fluoride injuries, *Adv. Fluorine Chem.* 7, 199—203 (1973).

和水作用放出氧： $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{溶液}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ ；并断定

氯是HCl和氧的一种松散化合物，称为氯氧酸^①。从1790年到1810年的20年间，化学理论的特征是两大进展：Lavoisier 推翻了燃烧的燃素理论，Davy 驳倒Lavoisier的氧是所有酸的必需成分的论点。只有纠正了这些错误概念后，才能理解氯的基本性质和盐酸的确切组成。然而，在气态氯是由双原子分子 Cl_2 而不是单原子Cl组成得到公认以前，已消逝了过多的时间(Dalton, Avogadro, Cannizaro)。1811年Davy参照气体的颜色(希腊语 $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\zeta$, chloros, 微黄或浅绿——参照叶绿素)，建议定名为氯。

Scheele在他的早期著作里(1774)就提出 Cl_2 的漂白能力，并在1785年由Berthollet 应用于工艺中。这和以前费时多、劳动强度大、受气候影响的日光漂白相比是极大的进展，随之而来有许多专利(见表17.1)。的确，氯作为一种漂白剂仍然是它的主要工业应用之一(漂白粉、单质氯、次氯酸盐溶液、二氧化氯、氯胺等等)⁴。氯的另外的最广泛的应用是作为消毒剂和杀菌剂，也从该时期(1801)开始，在发达国家中进行生活用水的氯化，这在目前已相当普及。类似于氟，如果氯化物浓度较高时对人体有害：可检出气体为3ppm时就有味道，15ppm致使咽喉发炎，30ppm引起咳嗽，1000ppm迅速致死。应该避免长期暴露在高于1ppm浓度之中。

氯化钠是氯的丰度最大的化合物，广泛存在于蒸发残渣沉积

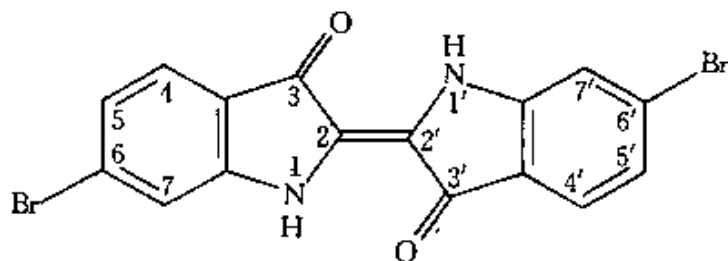
① 盐酸和海生酸(marine acid)都是现代所谓氢氯酸的同义词，这就表明了它与包含在盐水(拉丁语muria)或海水(拉丁语mare)中的氯化钠的关系。1811年H. Davy在*Phil. Trans. R. Soc.* 中一篇题为《对氯氧化合物命名的一些见解》论文中，强烈批评了这两个名字：“命名一种物质，既未证实它含有氧，又不能含有海盐酸，氯氧酸这不符合已采纳的命名原则。为了有助于讨论的进展和传播知识概念，看来有必要变换其命名。如果该物质的伟大的发现者(即Scheele)已经用了简单的名字来表明它，那就专门指它而言；然而脱燃素的盐酸是一个很难为现代科学的先进领域所采纳的名词。经国内最著名的化学哲学家的磋商之后，已得出定论，认为一个名字应以它的最明显的和特征的性质为依据——根据它的颜色，称它为氯。”

⁴ J. S. Sconce, *Chlorine: Its Manufacture, Properties and Uses*, Reinhold, New York, 1962, 901, pp.

岩、盐水湖和海水及海洋中 (§17.1,2)。在18世纪后期化学工业创始中起了主要作用 (§4.2.2)。现在已不再应用的Leblanc法, 从NaCl制备NaOH, 当时是大规模化学制备开始的标志。如今在大量的氯化学品工业中, NaCl仍然是氯和盐酸的唯一来源⁵。这不仅包含Cl₂和HCl的大量生产和分配, 而且还有氯化甲烷和乙烷, 氯乙烯, 大量的氯化有机物, 三氯化铝催化剂, 和Mg、Ti、Zr、Hf等的氯化物用于生产相应金属。这些方法的更为详细的情况将在另外章节或本章后面几节中讨论。

溴

1909年H. Friedländer 指出: 圣经中曾提到的一种极好的紫色颜料⁶, 就是罗马人仿照菲尼基的泰雅港(黎巴嫩)而称之为泰雅紫的那种颜料, 实际就是6,6'-二溴靛蓝。早期这种贵重染料是从小的紫蜗牛——骨螺中提取的, 制备1.5g染料需要多达12000只蜗牛。1826年A.-J. Balard 用Montpellier 盐泽湖的水, 将氯化钠和硫酸钠结晶后, 从所留下的母液中分离出元素溴, 母液含MgBr₂很多。当时年仅23岁的年轻的Balard 注意到在加入氯水后出现的深黄色, 用醚和KOH萃取, 接着再用H₂SO₄/MnO₂处理所得的KBr, 产生一种红色液体单质。由于它跟氯和碘(早在15年前就分离得到)很相似, 于是建立溴的化学和了解其单质的性质便以极快速度进展。的确, J. von Liebig 在几年前误把它的试样认为是一



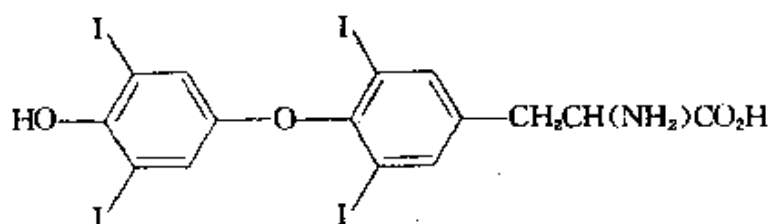
⁵ Holy Bible, Ezekiel 27: 7, 16.

氯化碘而未能发现单质溴¹。Balard 命名为muride, 然而没有为“法兰西研究院”所接受。由于它有令人不愉快的、刺激性的气味, 所以命名该元素为溴(希腊语βρωμοζ, 发恶臭)。或许是讽刺性的, 名字氟Fluorine兼顾了CaF₂和HF中的元素, 由于溴是室温时唯一的液态非金属元素, 就应该可以接受Bromine这个名字。

1841年在墨西哥发现第一种含溴(溴银矿, AgBr)矿物, 到1858年随着在德国有大量的碳酸钾矿层的发现, 才开始溴化物的工业生产。当时它主要应用在照相术和医学上: 约在1840年引入AgBr, 在照相术上作为光敏试剂, 1857年KBr开始在治疗癫痫病中作为一种镇静剂和抗惊厥剂。溴和溴试剂目前的生产规模在本章后几节中将作介绍。

碘

1811年工业化学家B. Courtois 首次观察到经过再升华的晶体碘有紫黑色金属光泽。1813年是J. L. Gay Lussac 提出了名字碘, 反映了最特征的性质(希腊语ιωδης, 紫色的)。Courtois 用浓硫酸处理海藻灰(已经煅烧取出硝酸钾和碳酸钾)得到碘。Fucus 和Laminaria 早就知道棕色的巨藻和海藻的萃取物对治疗甲状腺肿大是有效的。在1819年⁶ J. F. Coindet 和另外的人引入纯KI作为一种药品。现在知道甲状腺会产生能调节生长的激素, 这是一种碘代氨基酸:



如果所需碘的摄入量不足, 甲状腺就增大以贮藏更多的碘: 在精

⁶ E. Booth, The history of the seaweed industry. Part 3. The iodine industry, *Chem. Ind. (Lond.)* 1979, 31 and 52--55.

食盐中加入0.01% NaI(碘化盐)可防止这种状况。碘酊是一种有效的消毒剂。

1825年在墨西哥发现第一个含碘矿的(AgI)。1840年在智利硝石中发现了碘酸盐,它作为一种杂质存在,已经证明它有更重要的工业意义。智利硝酸盐矿的碘含量在世界上占有比例最大,直到60年代后期日本人从天然海水中生产碘后才超过了它(§17.1.2; §17.1.3)。

除了用于照相术和药物,碘及其化合物更多是用于容量分析(碘量法, §17.2.8)。有机碘化物在合成有机化学的发展中起着显著作用。是用于A. W. von Hofmann 胺基的烷烃化中的第一种化合物(1850),也用于A. W. Williamson 醚的合成(1851), A. Wurtz 偶合反应(1855)和V. Grignard 试剂(1900)。

砹

从它在周期表中的位置,就能预料到85号元素的所有同位素都具有放射性。存在于天然放射系列中的那些同位素半衰期都小于1分钟,因而可忽略其在自然界中的存在。在1940年D. R. Corson, K. R. Mockenzie 和E. Segré首先制得砹(希腊语 ἄστατοζ, 不稳定),并阐明了它的性质:他们在一个大的回旋加速器中用 α 粒子轰击 ^{209}Bi 合成同位素 ^{211}At ($t_{1/2}$ 为7.21小时):



目前通过各种路线制备了从 ^{196}At 到 ^{219}At 总共24种同位素,但全都是短暂的。除了 ^{211}At 以外,半衰期大于1小时的只有 ^{207}At (1.8小时)、 ^{208}At (1.63小时)、 ^{209}At (5.4小时)和 ^{210}At (8.3小时),这就意味不能分离出可称量的砹及其化合物,对元素的具体性质了解极少。例如最稳定的同位素(^{210}At)的比活度相应于2C/ μg 。至今砹的最大制品含有大约0.05 μg ,从非常精密的同位素指示剂实验,了解了该元素的化学性质,典型的浓度范围常在 10^{-11} — $10^{-15}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。至今研究过的元素或它的化合物最浓的水溶液只有 $\sim 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

17.1.2 元素的丰度和分布

由于卤素的反应活性,决定了它们不能以游离态单质存在,大

量是以离子形式 X^- 存在。碘也以碘酸盐形式存在(见下面)。除了大量卤化物矿,特别是NaCl和KCl外,在海洋水中也有大量氯化物和溴化物。

在地球外壳中,氟是丰度为第13位的元素,存在量为544ppm(参照第12位Mn,1060ppm;第14位Ba,390ppm,第15位Sr,384ppm)。三种最重要的矿物是:萤石 CaF_2 ,冰晶石 Na_3AlF_6 和氟磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3F$ 。其中只有萤石广泛用于氟及其化合物的制备(§17.2.1)。冰晶石是一种稀有矿物,唯一有商业价值的沉积物在格陵兰岛,目前大型铝工业(§7.2.2)所需要的大量 Na_3AlF_6 是合成的。在地壳中最大量的氟是以氟磷灰石形式存在的,但是它只含约占质量3.5%的氟,该矿物被广泛用于生产磷酸盐,然而,在美国民用所需的氟化物约有7%是从大型磷酸盐工业中一种副产物里回收的氟硅酸中得到的(§12.2.1及“ H_3PO_4 的工业生产和用途”专栏)。稀有矿物黄玉矿 $Al_2SiO_5(OH, F)_2$,氟镁石 MgF_2 ,氟盐NaF,和氟碳铈矿 $(Ce,La)(CO_3)F$ (§30.2.1)是次要的氟矿藏。由于碱土金属氟化物和其他氟化物的难溶性,它们存在于海水(1.2ppm)和咸水中的有效浓度不具有商业价值。

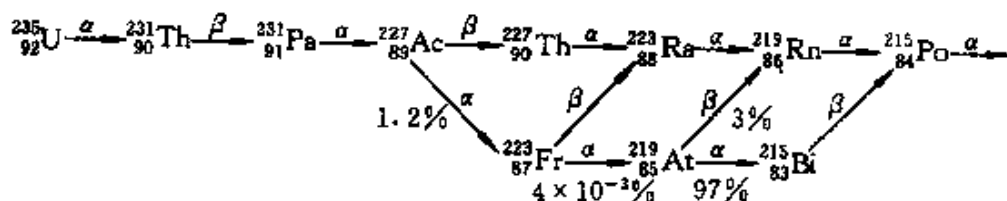
在地壳中,氯是第20位的大量元素,存在量为126ppm(参照:第19位V,136ppm;第21位Cr,122ppm)。已叙述过大量NaCl的蒸发残渣和其他氯化物矿(§4.2.2,§4.2.3)。然而,比较起来这些还是小型的矿藏,真正大量贮存是在海水中(§4.2.2),其中总平均含盐质量为3.4%,而氯离子(质量1.9%)存在占一半以上。存在于内海和地下盐井中的量较小而浓度较高。例如,大盐湖(2.3%NaCl)、死海(8.0%NaCl、13.0%MgCl₂、3.5%CaCl₂)。

在地壳中,溴的量实际上比氟或氯都要少,是2.5ppm。其丰度排在第46位,相似于Hf2.8、Cs2.6、U2.3、Eu2.1和Sn2.1ppm。像氯一样,溴的最大自然资源是海洋,约含 $6.5 \times 10^{-3}\%$,即65ppm或 $65mg \cdot L^{-1}$ 。海洋中氯与溴的质量比是Cl:Br~300:1,相应的原子比率~660:1。盐湖和盐井也是含溴丰富的资源,通常含溴比例

比海洋中的比例大, Cl:Br原子比率的范围落在 ~ 200 — 700 之间。在这种水中典型的溴离子浓度是: 死海 0.4% ($4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。萨克斯科耶湖(克里米亚) 0.28% 、瑟尔斯湖(加利福尼亚) 0.085% 。

碘在地壳中和地面水中的含量比两个较轻的卤素的含量小得多。它占地壳的 0.46ppm , 丰度是第60位(参照: T10.7、Tm0.5、In0.24、Sb0.2)。碘很少以碘化物矿存在, 有商业价值的矿物通常是碘酸盐。例如, 碘钙石(Iautarite, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$)和碘铬钙石(dietzeite, $7\text{Ca}(\text{IO}_3)_2\cdot 8\text{CaCrO}_4$)。智利的智利硝石矿所含的碘(质量 $\sim 0.02\%$ — 1% 碘)就是这种形式。在上个世纪这种矿藏的开采立即取代了前个世纪以煨烧海藻作为碘的主要来源。但最近从海水中回收碘已超过了矿藏中所含的碘。20年代, 在路易斯安娜和加利福尼亚州, 发现与油井在一起的海水中含碘 30 — 40ppm , 60年代发现单独的地下盐井, 位于密得兰(Midland)、密执安州(Michigan)和俄克拉何马州(Oklahoma)(1977)。现在这是美国碘的主要来源。第二次世界大战后, 日本才发现天然盐井(含碘 100ppm)。这些盐井的开发确保了日本是现今世界上生产碘第一位的国家。在海洋水中碘的浓度只有 0.05ppm 。用作商业回收是太低了, 而昆布属族(一种较小量的墨角藻属)的棕色海藻能将碘浓集到干重的 0.45% (见上面)。

短寿的放射性元素砹, 虽然在天然放射系列中完全能够表明它短暂存在, 然而并不能就认为在自然界中存在砹。 ^{219}At ($t_{1/2}$ 为54秒)存在于 ^{235}U 系列(见下图表)的一个较小分支(1.2%)中的一个稀少而不显著的子分支($4\times 10^{-3}\%$)中。另外在 ^{215}Po 发生 α 放射衰变($t_{1/2}$ 为 1.0×10^{-4} 秒)之前, 有一部分 ^{215}Po ($5\times 10^{-4}\%$)经 β 放射产生 ^{215}At 。同样, ^{218}At ($t_{1/2}$ 约2秒)也是 ^{238}U 的一种衰变产物, 并已经检测出痕量的 ^{217}At ($t_{1/2}$ 为0.0323秒)和 ^{216}At ($t_{1/2}$ 为 3.0×10^{-4} 秒)。据估计地壳的最外层千米内所含砹不会多于 44mg 。相比之下, 含对应的钍有 15g (§ 4.2.1), 含有相当丰度的钍(2500吨)和铀(7000吨)。因而可以认为砹是地球上自然存在的最稀有元素。



17.1.3 单质的制备和用途

制备 F_2 气切实可行的唯一方法是Moissan独创的生产过程：电解溶解在无水 HF 中的 KF 。Moissan所用的摩尔比： $\text{KF} : \text{HF} \approx 1 : 13$ ，因 HF 的高蒸气压，必须在 -24°C 操作。电解质体系的摩尔比是 $1 : 2$ 和 $1 : 1$ ，依次在 $\sim 72^\circ\text{C}$ 和 $\sim 240^\circ\text{C}$ 熔融，这样 HF 的蒸气压就低得多；现在所流行的和实用的组成，分为中温和高温发生器。目前广泛应用的几乎都是中温电解池而不是高温电解池，原因是：(a) 电解池上面 HF 的蒸气压较低，(b) 腐蚀问题较少，(c) 阳极寿命较长和(d) 电解质组成能在很大范围内变化而无需改变操作条件，也不妨碍操作效率。电解质的高度腐蚀性 F_2 的腐蚀性氧化能力有关，由于 F_2 和副产物 H_2 的爆炸反应加剧，操作问题难以想像，故无论如何必须防止这些气体的偶尔混合。也必须确保不存在润滑剂和可燃性杂质，因为它们会导致特大的火灾，把金属容器防护用的氟化物外壳击穿而使整个系统着火。在早期的发生器中另一危险是在阳极生成爆炸性的石墨—氟化合物 (§8.2.4)。现在所有这些问题都得到了解决，在实验室和大规模工业生产中都能安全地进行 F_2 的常规合成⁷。典型的发生器(图17.1(a))由一个低碳钢槽(阴极)组成，槽内盛电解质 $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ ，当电解池处在静态时或在运行时利用冷却系统使温度恒定在 $80\text{--}100^\circ\text{C}$ 。阳极由一根紧压的未石墨化的碳中心棒组成。气体产物是用分离罩式隔膜

⁷ H. C. Fielding and B. E. Lee, Hydrofluoric acid, inorganic fluorides, and fluorine, in R. Thompson(ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, pp. 149--67, Chemical Society Special Publication No. 31, 1977.

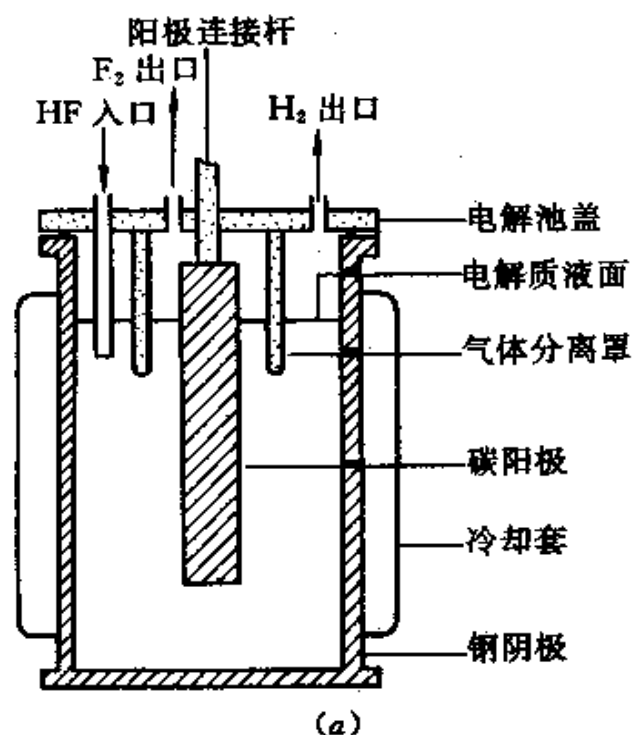


图 17.1(a) 电解制氟装置示意图

浸入电解质表面下面使之保持分离。温度是自动控制的，电解质的浓度是用补充加入无水HF来控制的。实验室用发生器通常在约10—50A下操作，工业生产是利用一排电解池，可以在4000—6000A和8—12V时操作(图17.1(b))。在这样一排中的一个电解池具有代表性的可能是 $3.0 \times 0.8 \times 0.6\text{m}^3$ 和容纳1吨电解质；它可以有12个阳极单元，每一个容纳2个阳极区，每小时生成3—4kg F_2 。一个大规模工厂每天能生产约9吨液态 F_2 。美国和加拿大总的年产量大约是5000吨，英国的年产量相似，可能略少些。

目前市售有大小从230g到2.7kg各种容量的 F_2 钢瓶，1979年价格约为每千克50美元。液态 F_2 是装在容量为2.27吨的油槽汽车内，容器本身用一个液态 N_2 的夹套冷却，液 N_2 沸点比 F_2 的低 8°C 。另一种方法是将它转变为 ClF_3 ，沸点 11.7°C (表17.14)，它比 F_2 容易贮运。实际上，所生产的单质 F_2 的70%—80%主要用于核能生产以制

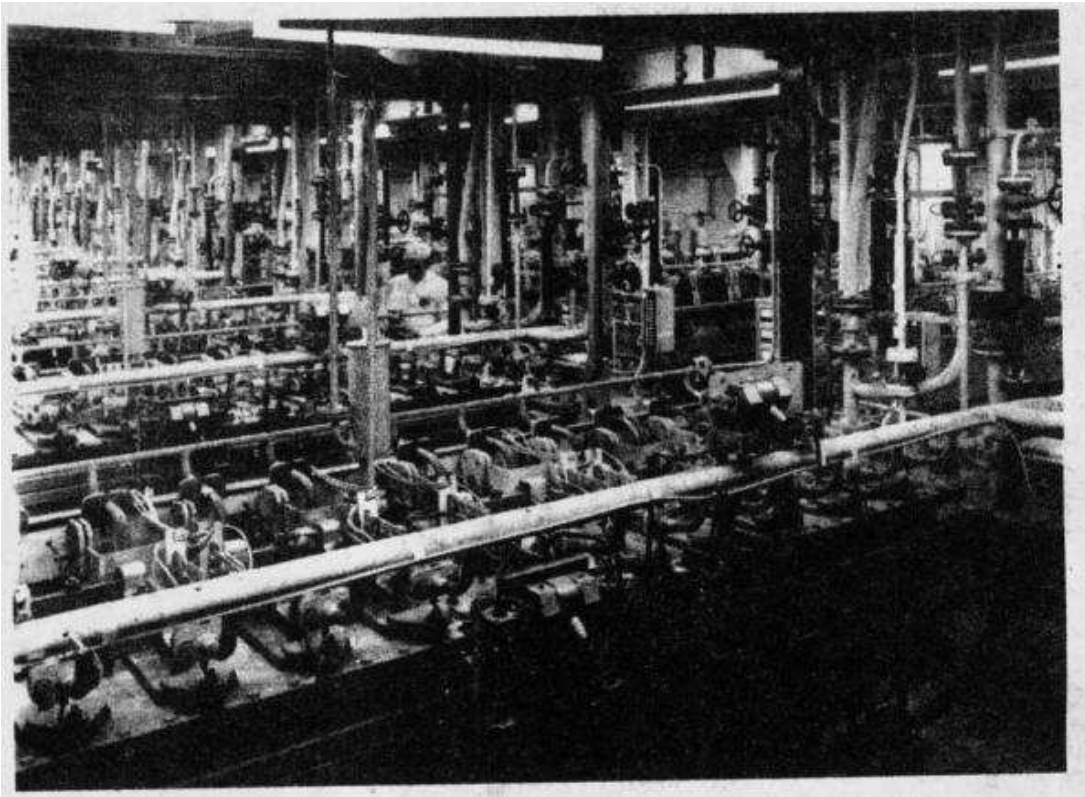


图 17.1(b) 大规模工业生产氟电解池(照片由英国核燃料有限公司许可供给)

备UF₆ (§31.2.2)。另一重要应用是生产SF₆ (§15.2.3) 绝缘材料; 颇有吸引力的是制备多用途氟化剂ClF₃、BrF₃ 和IF₃, 这是第三种重要销路。W和Re可氟化成六氟化物, 由于这些挥发性化合物可用在化学蒸气沉积出W和Re丝的复杂形状的元件上, 所以这在工业上也是很重要的。其他无机和有机化合物的大多数氟化作用, 应避免直接使用F₂。以前把液态F₂作为一种火箭燃料氧化剂, 目前实际上已经不用了。

氯很少小规模合成, 因为它有从450g(净重)到70kg各种大小的钢瓶可供使用。若需要时也能合成, 在装有分液漏斗和出口管的长颈瓶中盛沉淀的水合二氧化锰, 然后逐滴加入无空气的浓盐酸($d\ 1.16\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$): 适当加热能很稳定地生成气体Cl₂, 再通过水(除去HCl)和H₂SO₄(除去H₂O)纯制。如果需要, 以该法合成的气体

或是从钢瓶中得到的气体可再依次通过含有CaO和P₂O₅的管子进一步纯化,接着凝聚在用固态CO₂冷却的阱中,并在真空中分馏。

Cl₂和含氯药品正进行大规模的工业生产,并且是大型化学工业的主要组成部分^{4,8,9}。某些方面已在前面讨论过,更详细的情况在专栏中讨论。

氯的工业生产和用途^{4,8,9,10}

Cl₂的大规模生产总是由氯离子的电解氧化来完成的,在石棉隔膜电解池或汞阴极电解池中电解天然盐水或NaCl的水溶液。由于环境原因或其他的原因,后者逐步被淘汰 (§29.3.7)。电解熔融NaCl也正在大规模进行:在这种情况下,副产物是Na而不是NaOH。副产物HCl的电解也有应用,但所得产物是粗制的。1979年Cl₂的世界产量已超过3500万吨,主要由美国生产,在所有工业国家中生产上百万吨的是:美国11.0,联邦德国6.4,苏联3.2,日本3.1,法国2.6,英国2.0,意大利1.4,加拿大1.0,其余的约500万吨。1979年在美国大容量化学药品制备中,Cl₂排在第八位。主要应用隔膜电解池,但有所改进,阳极电解质和阴极电解质已用一多孔Nafion膜隔开。(Nafion是四氟乙烯和全氟硫酸乙氧基醚的共聚物,膜是用四氟乙烯网增强)¹¹。Cl₂除了容量至70kg的各种钢瓶外,还能装箱(865kg),油罐车(公路15吨,铁路27—82吨),驳船(600—1100吨)。

Cl₂的三种主要用途是:

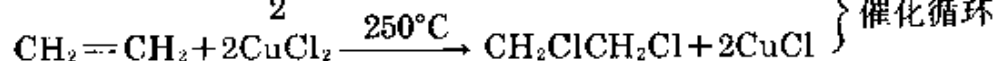
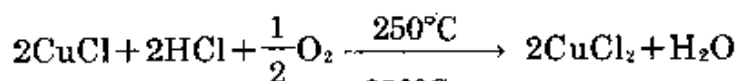
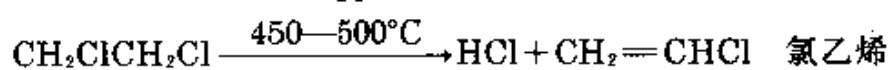
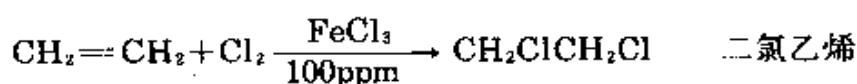
(a) 合成有机化合物,应用氯化铜催化剂的沸腾层氯化或氧氯化(如:氯甲烷、氯乙烷、氯乙烯等;其中最突出的是二氯乙烯和氯化乙烯基单体,单在美国分别生产550和350万吨)。例如:

⁸ R. W. Purcell, The chlor-alkali industry, in ref. 7, pp. 106-3, Campbell Chlorine and chlorination, *ibid.*, pp. 134-48.

⁹ Ref. 2, Vol. 1(1978), pp. 799-883, Alkali and chlorine products.

¹⁰ J. S. Robinson(ed.), *Chlorine Production Processes*, Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1981, 388pp.

¹¹ Anon., Chloralkali membrane set for market, *Chem. Eng. News* 20 March 1978, 20-22.



所生产Cl₂的70%用于制备氯化有机化合物。

- (b) 漂白(用于纸、木浆和纺织品), 供给环境卫生和城市饮水消毒、游泳池、废水处理和控制。这些用途约占已生产Cl₂的20%。
- (c) 制备无机化合物。重要的如HCl, Cl₂O, HOCl, NaClO₃, 氯代异氰尿酸酯, AlCl₃, SiCl₄, SnCl₄, PCl₃, PCl₅, POCl₃, AsCl₃, SbCl₃, SbCl₅, BiCl₃, S₂Cl₂, SCl₂, SOCl₂, ClF₃, ICl, ICl₃, TiCl₃, TiCl₄, MoCl₅, FeCl₃, ZnCl₂, Hg₂Cl₂, HgCl₂等。大约10%的Cl₂是用于制备无机药品。

溴的工业制备总是用Cl₂氧化溴离子。Br⁻离子的四种主要来源是阿肯色州(Arkansas)海水(4000—5000ppm), 它占美国产量的75%, 密执安(Michigan)湖海水(~2000ppm), 死海(4000—5000ppm)和海水(65ppm)。它们占美国产量的余下部分。Br⁻被氧化成的Br₂依次通过蒸气(“蒸气吹出”), 或空气(“吹出”), 然后浓集和纯化。虽然相当简单, 但这些单元操作涉及高度反应活性和腐蚀性材料。已经建立发展了工业过程, 正以最低可能的设备消耗进行精制得到最佳Br₂产量^{12,13}。

Br₂的世界年产量大约是270000吨, 即为Cl₂工业产量的百分之一。已知主要生产国的数字指标(1975年)是(吨): 美国185000, 英国28000, 以色列18000, 法国15000, 日本11000, 联邦德国4300, 意大利3500, 西班牙450, 印度270。但这是没包括未统计数字的几个大的生产国, 如苏联。最近由于在死海扩充了设备, 以色列的生产

¹² R. B. McDonald and W. R. Merriman, The bromine and bromine chemicals industry, ref. 7, pp. 168—82.

¹³ Ref. 2, Vol. 4(1978), pp. 226--63, Bromine and bromine compounds.

量几乎增加了3倍。历史上,溴是以一瓶3kg(净重)海运,以减小由于破损的危险,到60年代已发展成以蒙乃尔金属筒(100kg容量)或铅衬桶(6—27吨)大量运输,现在已用在公路、铁路和船舶运输中。

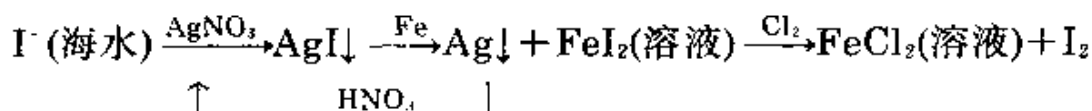
简单的化合物二溴乙烯在溴的工业用途中起主要作用,它(和二氯乙烯一起)是一种有价值的汽油添加剂,其中它作为在防爆添加剂 $PbEt_4$ 中铅的一种净化剂。环境立法已明显降低铅化汽油的生产,因而,在1955年,二溴乙烯占美国溴生产的90%,10年后已降至75%。目前在美国表明已少于溴消耗总量的50%。幸好这种降低和在其他方面应用的稳定增长相适应,这表现在世界范围工业的合适增长。大多数包括有机化合物的大量应用中,值得注意的是 $MeBr$,这是已知最有效的杀线虫剂(即杀蚯蚓之类)之一,也用作一种普通农药(除莠剂、杀真菌剂和杀虫剂)。二溴乙烯和二溴一氯丙烷很大部分也作为农药。溴的化合物也广泛用作阻燃剂,特别是对纤维、地毯、原毛毯和塑料;溴化合物的有效性(等质量相比)约为氯化化合物的3—4倍。这对它们的成本效益有利。溴代化合物可以在纺丝操作中加入到纤维中,或后处理时加入;最广泛应用的一种阻燃剂是三(二溴丙基)磷酸盐, $(Br_2C_3H_5O)_3PO$ 。另外,在聚合以前阻燃剂也能作为一种共聚单体加入,如:聚丙烯纤维中的溴化乙烯基、聚酯纤维中的四溴二苯酚A的二(2-羟乙基醚)。

溴代有机物的其他用途包括高密度钻井润滑液、染料和药物。溴也用作水消毒剂和合成大量的无机化合物,如照相术的 $AgBr$ 、 HBr 、碱金属溴化物、溴酸盐等(见后面几节)。表17.3列出1975年世界范围溴的各种应用限度的综合估计资料¹²。

表 17.3 用 Br_2 制备的化合物用途限度表

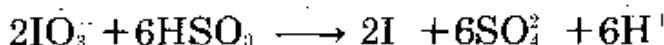
用 途	10^3 吨	%	用 途	10^3 吨	%
燃料添加剂	150	53.6	染料	10	3.6
农业	50	17.9	钻井润滑液	5	1.8
阻燃剂	25	8.9	照相术	5	1.8
清洁剂	10	3.6	药物	5	1.8
水消毒剂	10	3.6	其他的有机和无机合成	10	3.6

以工业规模大量回收碘是由该元素的特殊来源决定的。通常是从天然海水中，例如在内地(密执安州)或在日本的天然海水，用氯氧化，按着像制溴(上面所述)那样用空气吹出，通过再升华最终纯化。也可用另一种方法，即海水净化以后，加入刚好足够的 AgNO_3 ，沉淀成 AgI ，然后用干净的铁屑或钢屑生成金属 Ag 和 FeI_2 溶液， Ag 再溶解于 HNO_3 中供循环使用，溶液用 Cl_2 处理，游离出 I_2 ：

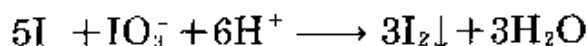


研究出的最新方法是用 Cl_2 氧化海水，然后用离子交换树脂处理溶液：碘以多碘化物被吸附，用碱洗脱，接着用 NaCl 使交换柱再生。

从智利硝石中制取碘与从海水中制取完全不同，因为它是以碘酸盐存在的。从生硝中萃取出的 NaIO_3 留在 NaNO_3 结晶的母液中，浓度可积聚到 $6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。然后吸出部分，加入化学计量所需要的亚硫酸氢钠，使它还原成碘化物：



生成的酸性混合物加入相当量的新鲜母液，游离出所含有的碘：



过滤出沉淀的 I_2 ，无碘滤液用 NaCO_3 中和过量酸后，转回到硝酸盐浸出循环器。

1977年 I_2 的世界产量是10900吨，主要生产国是：日本56%、苏联16%、智利15%和美国13%。粗碘用双聚乙烯衬纤维筒包装，每筒容量45—90kg。再升华碘用纤维衬筒储运(11.3kg)或是瓶装，有0.11、0.45或2.26kg。与 Cl_2 和 Br_2 不一样，碘设有主要的商业出路。约50%结合成各种有机化合物，估计作为再升华碘、 KI 和其余的无机物各有约15%。最终用途包括制备合成橡胶时的催化剂、动物和家禽饲料、稳定剂、染料、颜料和墨水的颜料、药剂、保健用(碘酊等)和作为高速底片照相药品。碘化合物用作烟雾抑制剂和人工降雨试剂用量较少。在分析化学中， KHgI_3 生成碱性Nessler试

剂,用以检验 NH_3 , CuHgI_4 曾用于Mayer试剂检出生物碱。碘化物和碘酸盐在容量分析中可作为基准物 (§17.2.8)。 AgHgI_4 室温时是已知固体中离子电导最高的物质,然而该物质在任何固体组件中尚未有大规模的开发利用。

17.1.4 原子性质和物理性质

卤素是挥发性的双原子分子,它们的颜色随着原子序数的增加逐渐加深。氟是无色气体,凝聚成无色液体,沸点 -188.1°C (介于 N_2 沸点 -195.8°C 和 O_2 沸点 -183.0°C 之间)。氯是黄绿色气体,沸点 -34°C ;溴是暗红色易流动的液体,沸点 59.5°C ;有趣的是这两种单质的颜色随温度的降低而变浅,在 -195°C CCl_2 几乎是无色的, Br_2 是微黄色。碘是一种有金属光泽的黑色晶态固体,熔点 11.3°C ,它容易升华, 185.2°C 沸腾。

表17.4总结了原子的某些性质,表17.5列出单质的某些物理性质。由于它们的奇数原子序数,卤素几乎不存在天然同位素。F和I都只有一种同位素,因而这些元素的已知原子量确实是非常准确的(图1.8)。氯有两种天然同位素(^{35}Cl 75.77%, ^{37}Cl 24.23%)。溴也有两种(^{79}Br 50.69%, ^{81}Br 49.31%)。At的所有同位素都是放射性的。已经预料到卤素原子的电离能随原子序数增加而降低。每个原子的电子构型(ns^2np^5)只比邻近的稀有气体少一个p电子,在 $\text{X}(\text{g}) + e^- \rightarrow \text{X}^-(\text{g})$ 反应中放出能量。尽管上述反应的焓变是负值,电子亲和能习惯上是取正值(虽然会使人误解)。Cl的电子亲和能最大,F是介于Cl和Br之间。甚至更引人注意的是 F_2 的离解焓与 I_2 的相似,都很小,要小于 Cl_2 的离解焓的三分之二¹⁴。在这方面

¹⁴ J. Berkowitz and A. C. Wahl, The dissociation energy of fluorine, *Adv. Fluorine Chem.* 7, 147—74(1973). A. A. Woolf, Thermochemistry of inorganic fluorine compounds, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 24, 1—55 (1981). J. J. Turner, Physical and spectroscopic properties of the halogens. *MTP International Review of Science: Inorganic Chemistry Series I*, Vol. 3, pp. 253—91, Butterworths, London, 1972.

表 17.4 卤素原子的性质

性 质	F	Cl	Br	I	At
原子序数	9	17	35	53	85
稳定同位素数目	1	2	2	1	0
原子量	18.998403	35.453	79.904	126.9045	(210)
电子构型	$(\text{He})2s^2 2p^5$	$(\text{Ne})3s^2 3p^5$	$(\text{Ar})3d^{10} 4s^2$ $4p^5$	$(\text{Kr})4d^{10} 5s^2$ $5p^5$	$(\text{Xe})4f^{14} 5d^{10}$ $6s^2 6p^5$
电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1680.6	1255.7	1142.7	1008.7	[926]
电子亲和能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	332.6	348.5	324.7	295.5	[270]
$\Delta H_{\text{atom}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}(\text{X}_2)^{-1}$	1588	242.58	192.77	151.10	—
离子半径 X^-/pm	133	184	196	220	—
范德华半径/ pm	135	180	195	215	—
X_2 中 $\text{X}-\text{X}$ 距离/ pm	143	199	228	266	—

表 17.5 卤素的物理性质

性 质	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-218.6	-101.0	-7.25	113.6 ^(a)
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-188.1	-34.0	59.5	185.2 ^(a)
密度(液体, t)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.513(-188 $^{\circ}\text{C}$)	1.655(-70 $^{\circ}\text{C}$)	3.187(0 $^{\circ}\text{C}$)	3.960 ^(b) (120 $^{\circ}\text{C}$)
$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}(\text{X}_2)^{-1}$	0.51	6.41	10.57	15.52
$\Delta H_{\text{sub}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}(\text{X}_2)^{-1}$	6.54	20.41	29.56	41.95
1atm下1%离解时温度($^{\circ}\text{C}$)	765	975	775	575

(a) 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, 固态碘的蒸气压是0.31mmHg, 熔点(113.6 $^{\circ}\text{C}$)时为90.5mmHg.

(b) 20 $^{\circ}\text{C}$ 时固态碘的密度为4.940 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

还可以注意到, 联氨中 $\text{N}-\text{N}$ 单键比相应的 $\text{P}-\text{P}$ 键要弱, 在过氧化物中的 $\text{O}-\text{O}$ 单键比相应的 $\text{S}-\text{S}$ 键要弱。1955年R. S. Mulliken等人解释了这种现象, 他们假设由于部分 pd 杂化给予形式上的 $\text{P}-\text{P}$, $\text{S}-\text{S}$ 和 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 单键一些双键性质, 从而使它们比相应的第一排元素要强。1962年C. A. Coulson等人认为, 实质上似乎不需要有 d 轨道参与, 而是由于通过减少成键轨道的重叠, 降低核间斥力

以及相当大的孤电子对间电子-电子斥力所造成。在 F_2 分子中要比在 Cl_2 分子中更加靠近^{14a}，这些都说明了F—F单键是弱的。当然，键离解能按下列次序 $N_2 \gg O_2 \gg F_2$ 迅速降低，是由于反键轨道的依次填充(图14.1)，从而降低了形式键级，从在 $N \equiv N$ 中是3降低成 $O=O$ 为2， $F-F$ 为1。

已发现较轻卤素的放射性同位素应用于研究同位素交换反应和其他各类反应机理^{15, 16}。表17.6是一些应用最多的同位素的性质，它们中多数是具有商业价值的。有一部附有详细参考文献的较全面反映卤素放射性同位素应用的论述¹⁷，它包括交换反应、一些反应的示踪研究、扩散现象的研究、放射化学分析法、生理和生物化学应用以及在工艺上和工业上的应用。¹²⁷I和¹²⁹I的激发态也已经广泛用于Mössbauer光谱学¹⁸。

卤素稳定同位素的核自旋已应用在核磁共振光谱中。特别是¹⁹F的应用，由于它的100%丰度、 $\frac{1}{2}$ 的合适自旋和极好的灵敏性，自从1950年首次观察到¹⁹F的化学位移以来，已形成了一部巨大的和

^{14a} P. Politzer, Anomalous Properties of fluorine, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6235—7(1969); Some anomalous properties of oxygen and nitrogen, *Inorg. Chem.* **16**, 3350—1(1977).

¹⁵ M. F. A. Dove and D. B. Sowerby, Isotopic halogen exchange reactions, in V. Gutmann (ed.), *Halogen Chemistry*, Vol. 1, pp. 41—132, Academic Press, London, 1967.

¹⁶ R. H. Herber(ed.), *Inorganic Isotopic Syntheses*, W. H. Benjamin, New York, 1962; Radio-chlorine(B. J. Masters,)pp. 215—26; Iodine—131 (M. Kahn), pp. 227—42.

¹⁷ A. J. Downs and C. J. Adams, Chlorine, bromine, iodine, and astatine, in J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. S. Nyholm, and A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, pp. 1148—61(Isotopes), Pergamon Press, Oxford, 1973.

¹⁸ N. N. Greenwood and T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, pp. 462—82, Chapman & Hall, London, 1971.

表 17.6 卤素的一些放射性同位素

同位素	核自旋和 宇称性	半衰期	衰变的主要模式 (E/MeV)	主要来源
^{18}F	1+	109.8分钟	β^+ (0.649)	$^{18}\text{F}(n,2n)$
^{36}Cl	2+	3.00×10^5 年	β^- (0.714)	$^{36}\text{Cl}(n,\gamma)$
^{37}Cl	2-	37.3分钟	β (4.81,1.11,2.77)	$^{37}\text{Cl}(n,\gamma)$
^{80}Br	5-	4.42小时	γ (内部转移)(0.086)	$^{80}\text{Br}(n,\gamma)$
^{82}Br	1+	17.6分钟	β (2.02,1.35)	$^{82}\text{Br}(\text{IT})$
^{82}Br	5-	35.34小时	β (0.44)	$^{82}\text{Br}(n,\gamma)$
^{125}I	$\frac{5}{2}^+$	60.2天	电子俘获(0.035)	$^{125}\text{Sb}(\alpha,2n)$ $^{124}\text{Te}(d,n)$ 或 $^{125}\text{Xe}(\beta^-)$
^{126}I	1+	24.99分钟	β (2.12,1.66)	$^{126}\text{I}(n,\gamma)$
^{131}I	$\frac{7}{2}^+$	1.6×10^7 年	β (0.189)	U裂变
^{131}I	$\frac{7}{2}^+$	8.04天	β (0.806)	$^{130}\text{Te}(n,\gamma)$ U或Pu裂变

连续扩展的文献著作¹⁹。 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 共振也是在1950年首次发现的²⁰。表17.7是恰当的核参数。从表中可以很清楚观察到在一定频率具有高感受率的 ^{19}F 共振非常接近于 ^1H 共振。另外，由于 $I < 1$ 没有核四极矩，因而没有共振的四极加宽。观察到的 ^{19}F 化学位移的范围比 ^1H 的大一个数量级，跨度大于共振频率的800ppm。随着所连接原子的电负性和氧化态的增大，信号向较高频率移动，因而符合正常趋势²¹。对 ^{19}F 的最近的报导，对结果作了正式的评论(1976—

¹⁹ W. C. Dickenson, Dependence of the ^{19}F nuclear resonance position on chemical compound, *Phys. Rev.* **77**,736—7 (1950). H. S. Gutowsky and C. J. Hoffman, Chemical shifts in the magnetic resonance of ^{19}F , *Phys. Rev.* **80**, 110—11 (1950).

²⁰ W. G. Proctor and F. C. Yu, On the magnetic moments of ^{14}N , ^{15}N , ^{37}Cl , ^{59}Co , and ^{55}Mn , *Phys. Rev.* **77**, 716—17(1950).

²¹ J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vols. I and 2, Pergamon Press, Oxford, 1966, Chap. 11, Fluorine—19, pp. 871—968.

表 17.7 卤素同位素的核磁共振参数

同位素	核自旋量子数 I	NMR频率 对于 $^1\text{H}(\text{SiMe}_4)$ $=100.000$	相对吸收率 $D_p^{(a)}$	核四极矩 $Q/(e10^{-30}\text{m}^2)$
^1H	1/2	100.000	1.000	0
^{19}F	1/2	94.094	0.8328	0
^{35}Cl	3/2	9.798	3.55×10^{-2}	-7.89×10^{-2}
^{37}Cl	3/2	8.156	6.44×10^{-4}	-6.21×10^{-2}
$(^{79}\text{Br})^{(b)}$	3/2	25.054	3.97×10^{-2}	0.33
^{81}Br	3/2	27.006	4.87×10^{-2}	0.28
^{127}I	5/2	20.007	9.34×10^{-2}	-0.69

(a) 吸收率 D 与 $\gamma^2 N I(I+1)$ 成正比, γ 是磁旋比, N 为同位素的天然丰度, I 是核自旋量子数; D_p 是相对于质子为 1.000 时的吸收率。

(b) 不稳定同位素。

1978 期间), 已超过 500 页, 包含 750 多篇参考文献²²。对其余的卤素, 正如从表 17.7 所知, 核自旋数 I 大于 $\frac{1}{2}$, 这就意味核电荷分布不是球形对称的; 也就形成了一个核四极矩, 由于四极剧烈的松弛作用, 共振的加宽限制了该技术的应用, 除非是卤素离子 X^- 或像 ClO_4^- 的四面体物质在卤素核上电场梯度是零, 其感受率也比 ^1H 或 ^{19}F 小得多, 这就给观察带来了困难。尽管存在这些技术问题, 还是获得了许多有用的资料, 特别是在物理化学和生物化学研究中²³。

²² *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 1(1968) - Vol. 10b(1980)(Fluorine).

²³ B. Lindman and S. Forsen, The halogens - chlorine, bromine, and iodine, Chap. 13 in R. K. Harris and B. E. Mann(eds.), *NMR and the Periodic Table*, pp. 421-38, Academic Press, London, 1978. B. Lindman and S. Forsen, Chlorine, bromine, and iodine nmr. Physicochemical and biological applications, Vol. 12 of P. Diehl E. Eluck, and R. Kosteld(eds.), *NMR Basic Principles and Progress*, Springer - Verlag, Berlin, 1976, 365pp.

Cl、Br和I的四极矩已成功地用于固态含卤素化合物的核四极共振研究中²⁴。

表17.5总结出卤素分子的和宏观的性质,与它们原子的和核的性质完全不同,这在某种程度上已经扼要地讨论过。高度挥发性和相当低的蒸发焓反映出这些单质的双原子分子结构。固态时分子排列成层状晶格: F₂有两种同素异形体(低温 α -形, 高温 β -形),与同结构的Cl₂、Br₂和I₂的斜方层状晶格都不相似。图17.2表明I₂的层状晶格: I—I距离271.5pm, 明显地比在气态I₂(266.6pm)中的长, 同一层内分子间最邻近的原子接近距离是350pm, 层间是427pm。

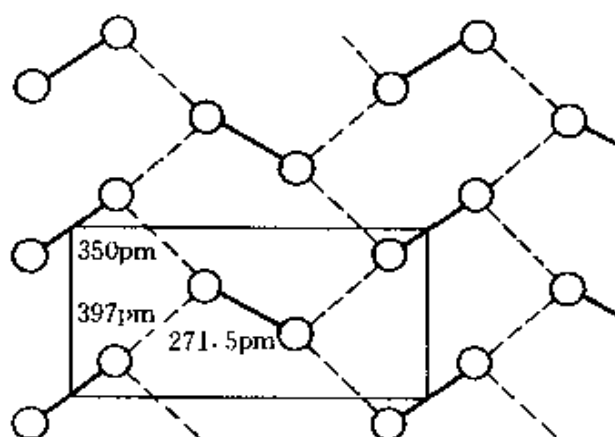


图 17.2 在固态碘的(100)或bc平面中I₂分子的二维网络

表17.8列出这些值与其余卤素相似数据的比较,从中引出两个重要特征:(a) 层内分子间距离Cl...Cl和Br...Br几乎是等同的,(b) 同一层和各层间X...X距离间的差异随原子序数增加而

²⁴ T. P. Das and E. L. Hahn, *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1958, 223pp; E. A. C. Lucken, *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, Academic Press, London, 1969, 360pp.

表 17.8 卤素晶体中原子间的距离(单位: pm)

X	X—X	X…X		比率	X…X
		同一层内	层之间		X—X
F	149	324	284		(1.91)
Cl	198	332,382	374		1.68
Br	227	331,379	399		1.46
I	272	350,397	427		1.29

减小(氟由于结构不同,不能直接比较.)。

正如从它们结构中预期到,单质是电的不良导体: 固态F₂和Cl₂几乎没有导电性,在刚低于熔点时Br₂的值是 $\sim 5 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,室温时单晶垂直于bc平面的电导为 $5 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,在平面内增大到 $1.7 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;的确,单质是一种二维半导体。其带隙 $E_g \approx 1.3 \text{eV} (125 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。更明显的是,当压缩碘的晶体时,它们变成金属性的,在压力为350kbar时电导为 $\sim 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ²⁵。它的负温度系数证实了电导的金属性质。

X₂分子离解的难易与离解焓的数值密切相关。而反应的熵变几乎与X无关。在1 atm、765°C时F₂有1%离解成原子,而Cl₂要有同样离解则温度需要达到975°C,对Br₂又降为775°C, I₂是575°C(见下面几节卤素原子)。

17.1.5 化学反应性和变化趋势

通性和立体化学

所有单质中氟是最活泼的。在适当条件下,它与周期表中除He、Ar和Ne外的每种其他元素都能生成化合物。常常是直接化合,反应激烈以致发生爆炸。有些单质如O₂和N₂不易与氟反应(§14.2.4, §11.3.5)。虽然F₂与所有粉状或加热过的金属反应都是放热的,但有些大块金属(如Al、Fe、Ni、Cu)能生成一层氟化

²⁵ A. S. Balchin and H. G. Drickamer, Effect of pressure on the resistance of iodine and selenium, *J. Chem. Phys.* **34**, 1948—9(1961).

物保护层。例如, 粉碎过的Fe(0.84mm, 20目)与液态F₂不反应, 而0.14mm(100目)时则会着火并猛烈燃烧。或许F₂活泼性最明显的例子是在适当条件下容易和Xe直接反应, 生成晶形氟化氙(表18.3)。F₂这样强的反应活性与它的离解能低有关(因为这会导致低的反应活化能), 以及它和另外元素生成的氟化物的键强度有关。两个因素本身又与F原子的大小有关, 这就使得氟化作用的焓变比其余卤化作用的焓变要大得多。表明这种观点的一些典型的平均键能(kJ·mol⁻¹)是:

X	XX	HX	BX ₃	AlX ₃	CX ₄
F	158	574	645	582	456
Cl	243	428	444	427	327
Br	193	363	368	360	272
I	151	294	272	285	239

对于反应X₂(溶液) + 2e⁻ ⇌ 2X⁻(溶液), 正如还原电位(E⁰)逐渐降低所表明的, 在溶液中F₂生成F⁻离子的趋势也比其余卤素大得多。

X ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	At ₂
E ⁰ /V	2.866	1.395	1.087	0.615	~0.3

相应的自由能变可从 $\Delta G = -nE^0F$ 中计算。其中 $n=2$, $F=96.485\text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。可以看出 $E^0(\text{F}_2/2\text{F}^-)$ 比水的分解电位大(图14.15), 也能知道 $E^0(\text{X}_2/2\text{X}^-)$ 值和 $\text{X}^-(\text{g})$ 的电子亲和能(表17.4)的差异序列。相似的“不规则”在 $E^0(\text{Li}^+/\text{Li})$ 和 $\text{Li}(\text{g})$ 的电离能也能观察到, 在这两种情况中, 原因是相同的, 即较小离子的水合焓增大。其余卤素的氧化还原性能在表17.21中进行比较。

从上述可以得出, F₂是最强的氧化性单质, 通常与它反应的元素能处于高氧化态, 如IF₇、PtF₆、PuF₆、BiF₅、TbF₄、CmF₄、KAg^{III}F₄和AgF₂。的确, 氟(像其余的第一排元素Li、Be、B、C、N和O)是它的一族中的不规则元素, 而原因都相同。从外推法得

到的所有7个元素的偏差能按下列三个因素解释:

(1) 它们的原子都是小的;

(2) 与各族后面的几个成员相比, 它们的电子束缚得牢, 不易电离或变形(极化);

(3) 没有低能量 d 轨道可供成键。

F电离能 I_M 要比其余卤素的大得多, 因而实际上不可能得到形式上的正氧化态。所以, 氟全部是1价的, 其化合物可以通过得到1个电子生成 $F^-(2s^2 2p^6)$ 或通过共有1个电子形成共价单键。然而, 由于存在孤电子对, 这就允许氟离子以及某些分子氟化合物能作为路易斯碱, 其中F的配位数大于1, 如在 As_2F_{11} 、 Sb_3F_{16} 、 Nb_4F_{20} 、 $(HF)_n$ 和 $(BeF_2)_x$ 中, 桥F原子的配位数是2。在具有金红石结构的化合物(如 MgF_2 、 MnF_2 、 FeF_2 、 CoF_2 、 NiF_2 、 ZnF_2 和 PdF_2)中, F⁻的配位数能升高到3(共平面)。同样, CuF 的闪锌矿型结构以及 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 、 RaF_2 、 CdF_2 、 HgF_2 和 PbF_2 的萤石结构中存在配位数4(四面体)。配位数6存在于碱金属氟化物 $MF(NaCl)$ 中。在这些化合物中, F⁻与 O^{2-} 立体化学相似, 而与其余的卤化物不相似。两个离子的半径也非常接近(F^- 133pm, O^{2-} 140pm, 参照 Cl^- 184pm, Br^- 196pm)。

较重的卤素反应活性明显地比氟低, 但仍然是元素中最活泼的。其反应活性按下列次序减小 $Cl_2 > Br_2 > I_2$ 。例如, Cl_2 与 CO 、 NO 和 SO_2 反应生成 $COCl_2$ 、 $NOCl_2$ 和 SO_2Cl_2 , 而碘与这些化合物不反应。再有, 金属直接卤化时, Cl_2 和 Br_2 生成的某些卤化物中金属的氧化态比 I_2 生成的要高。如Re各自生成 $ReCl_6$ 、 $ReBr_5$ 和 ReI_4 。相反, 电离能降低和元素容易氧化使碘容易生成阳离子(§17.2.6)。在有些化合物中碘与其余卤素相比, 它具有较高的氧化态(例如 IF_7)。一种卤素和某元素(金属和非金属)的反应活性是指该特定元素情况下比较的。卤素之间的反应在§17.2.3讨论。通常, X_2 与包含 $M-M$ 、 $M-H$ 、或 $M-C$ 键的化合物反应, 生成 $M-X$ 键(M = 金属或非金属)。与金属氧化物的反应有时要有C存在, 并要高温。

表17.9总结了在卤素的各种化合物中, 卤素的立体化学, 在下面几节中将作更详细的说明。

表 17.9 卤素的立体化学

配位数	几何形状	F	Cl	Br	I
0	-	F ⁻ (g), F ⁻ (溶液)	Cl ⁻ (g), Cl ⁻ (溶液)	Br ⁻ (g), Br ⁻ (溶液)	I ⁻ (g), I ⁻ (溶液)
1	-	F ₂ , ClF, BrF ₃ BF ₃ , RF	Cl ₂ , ICl, BCl ₃ RCl	Br ₂ , IBr, BBr ₃ RBr	I ₂ , IX, PI ₃ RI
2	线形	Nb ₅ F ₉ NbF ₅ (ReO ₄ ⁻ 型)	ClF ₂ YCl ₃ (ReO ₄ ⁻ 型)	Br ⁺ (MeCN) ₂ Br, I ₂ , ICl ₂ CrBr ₃ (ReO ₄ ⁻ 型)	BrICl, Me ₃ NI ₂ BiI ₃ (ReO ₄ ⁻ 型)
	弯曲形	(BeF ₂) _n , (HF) _n Sn ₃ F ₈	ClO ₂ , ClO ₃ , Al ₂ Cl ₆ [Nb ₅ Cl ₉] ⁺ , ClF ₂ BeCl ₂ (多聚). PdCl ₂	BrF ₂ ⁺ , Al ₂ Br ₆	IR ⁺ , Al ₂ I ₆ AuI(多聚物)
3	三角锥		ClO ₃ , CdCl ₂ [Mo ₆ Cl ₈] ²⁺	BrO ₃ , MgBr ₂	HIO ₃ , IO ₃ CdI ₂
	T形		ClF ₃	BrF ₃	RICl ₂
	平面形	MgF ₂ (金红石)			
4	四面体	CaF ₂ (萤石) CuF(闪锌矿型)	SrCl ₂ (萤石型) ClO ₄ , FClO ₃ , CuCl	BrO ₄ , FBrO ₃ CuBr	IO ₄ CuI
	正方平面形			BrF ₄	ICl ₄ , I ₂ Cl ₆
	交替型 (C _{2v} 或C _s)		F ₂ ClO, [F ₂ ClO ₂]	F ₃ BrO, [F ₂ BrO ₂]	[F ₂ IO ₂], IF ₄
5	四方锥		ClF ₅ , [F ₄ ClO]	BrF ₅ , [F ₄ BrO]	IF ₅
	三角双锥		F ₃ ClO ₂		IO ₃ ⁺ (g)
6	八面体	NaF	NaCl	NaBr	IO ₃ ⁺ , F ₃ IO ₃ NaI, IF ₆
	畸变八面体			BrF ₆	IF ₆ (g)
7	五角双锥				IF ₇
	六角锥		C ₆ H ₆ ·Cl ₂	C ₆ H ₆ ·Br ₂	
8	立方体		CsCl, TlCl	CsBr, TlBr	CsI, TlI

在促进生成卤素原子的条件下,反应活性增大。虽然这点并不表明所有反应的进行是通过X原子的媒介作用。Victor Meyer在1880年首先阐明气态 $I_2 \rightleftharpoons 2I$ 的可逆热离解,同时也已观察到其余卤素的热离解(§17.1.4,末段)。通过放电,原子Cl和Br很容易产生,而奇怪的是,这种特殊方法对I未能成功。微波和高周波放电以及紫外光光离解也已应用。室温下、压力低于1mmHg时能达到40%原子化,在玻璃器皿中Cl和Br原子的平均寿命的数量级是几毫秒。可逆生成 X_2 缓慢且效率相当低的原因是需要三体碰撞以耗散结合能:



有关原子Cl、Br和I的制备、检定和化学反应较完整的说明在参考文献17中(文献第1141—8和1165—72页)。

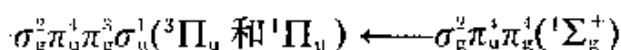
溶液和电荷转移配合物²⁶

虽然卤素的反应活性大,有时会形成溶剂解或溶剂的卤化,然而它们还是不同程度的可溶于许多溶剂中。与水的反应在§17.2.8讨论。碘只是微溶于水(25°C, 0.340g/kg; 100°C, 4.48g/kg)。由于生成多碘化物(§17.2.4),碘更易溶于碘化物溶液中,可以达到令人惊奇的浓度;如在25°C,溶液与固态碘和 $KI_3 \cdot H_2O$ 处于平衡时含有质量为67.8%碘, 25.6% KI和6.6% H_2O 。碘也易溶于许多有机溶剂中, 25°C时,其溶解度的典型值g(I)/(kg溶剂)是: Et_2O 337.3、 $EtOH$ 271.7、甲基苯 253.1、对-二甲苯 198.3、 CS_2 197.0、甲苯 182.5、苯 164.0、醋酸乙酯 157、 $EtBr$ 146、 $EtCN$ 141、 $C_2H_4Br_2$ 115.1、 $BuOH$ 97、 $CHBr_3$ 65.9、 $CHCl_3$ 49.7、环己烷 27.9、 CCl_4 19.2、n-己烷 13.2、过氟庚烷 0.12。

这些溶液最明显的特征是它们的颜色完全取决于所选溶剂的性质。在脂肪烃或 CCl_4 中的溶液是亮紫色(λ_{max} 为520—540nm),而在芳香族环烃中是粉红色或微红棕色,在更强的给予体如乙醇、醚

* 参见第23章文献17。

或胺中都是深棕色(λ_{\max} 为460—480nm)。这种变化可以这样解释,即按照弱的给予体—接受体相互作用的结果,溶剂(给予体)和 I_2 (接受体)之间交换光学迁移能,生成配合物。因而,参照图17.3所示 I_2 的一般的分子轨道能级图,可以认为 I_2 蒸气的紫色是由从最高占有分子轨道(反键 π_g 能级)上的一个电子激发到最低未占轨道(反键 σ_u 能级)上所造成的结果。在非配位溶剂如脂肪烃或它们的氟代或氯代衍生物中迁移能(因而颜色)主要保持不变。而在电子给予体溶剂L中, I_2 的空的反键 σ_u 轨道作为电子接受体,因此削弱了I—I键,并交换了电子迁移的能量:



与这点相符: (a) 碘的溶解度在给予体溶剂中比在非给予体溶剂中往往要大(见溶解度表), (b) 加热时棕色溶液常转变为紫色, 冷却时再现棕色, 这是由于配合物容易离解和再生成, (c) 紫色溶液中加入少量给予体溶剂则转变为棕色。这些给予体溶剂能分成(i)

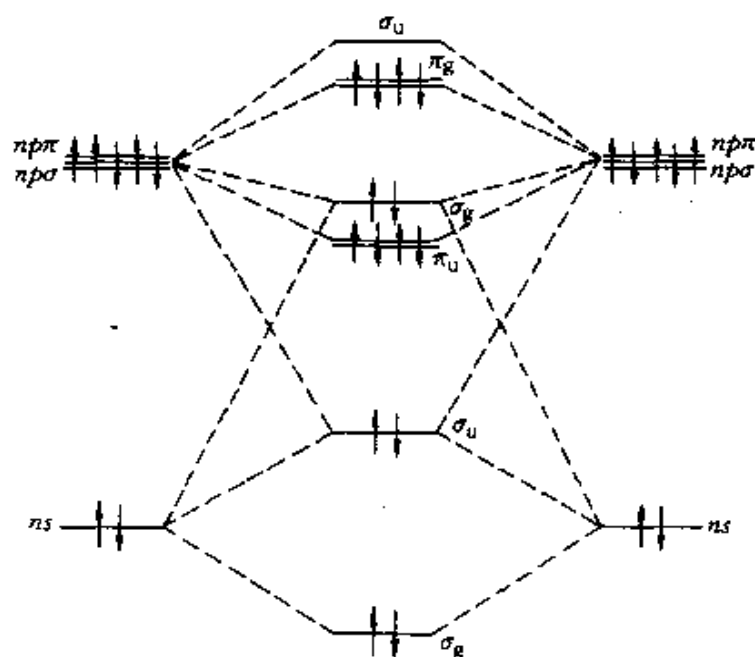


图 17.3 双原子卤素分子的分子轨道能级图
(对 F_2 , 较高的 σ_g 和 π_u 成键MO的次序是颠倒的)

弱的 π 给予体(如芳香烃和烯烃), (ii)较强的 σ 给予体, 如含氮基(胺、吡啶、腈)、含氧基(醇、醚、羰基), 以及有机硫化物和硒化物。

在溶液中生成一种配合物 $L \rightarrow I_2$ 的最直接的证明, 是看在近紫外光谱中是否有一条强的新的电荷转移带出现。这种带存在于230—330 nm 范围中, 摩尔消光系数 ϵ 为 5×10^3 — 5×10^4 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, 典型半宽度4000—8000 cm^{-1} , 详细的物理化学研究进一步确定了这种配合物的生成常数范围为 10^1 — 10^4 $L \cdot mol^{-1}$, 生成焓5—50 $kJ \cdot mol^{-1}$ 。表17.10是一些典型例子。各种溶剂(配位体)的给予体强度与特定卤素(或卤素互化物)溶质无关, 大概的次序是苯 < 烯烃 < 聚烷基苯 \approx 烷基碘化物 \approx 乙醇 \approx 醚 \approx 酮 < 有机硫化物 < 有机硒化物 < 胺。相反, 对一种给定溶剂, 卤素的相对接受体强度按下列次序增加, $Cl_2 < Br_2 < I_2 < IBr < ICl$, 即它们是b类或“软”接受体(§19.3)。在极性溶剂中也可能进一步发生相互作用, 导致离子性离解, 使溶液导电, 如:

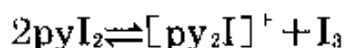


表 17.10 溶液中某些碘的配合物

给予体溶剂	生成常数 $K(20^\circ C)/L \cdot mol^{-1}$	$-\Delta H_f / kJ \cdot mol^{-1}$	电荷转移带		
			λ_{max}/nm	ϵ_{max}	$\Delta\nu_1/cm^{-1}$
苯	0.15	5.9	292	16000	5100
乙醇	0.26	18.8	230	12700	6800
二乙醚	0.97	18.0	249	5700	6900
二乙基硫化物	210	32.7	302	29800	5400
甲基胺	530	29.7	245	21200	6400
二甲基胺	6800	41.0	256	26800	6450
三甲基胺	12100	50.6	266	31300	8100
吡啶	269	32.6	235	50000	5200

从碘的棕色溶液中已结晶出许多固态配合物, 并得到了大量的X-射线结构资料。正如从IX(图17.4(a), (b), (c))的 σ_c 反键轨道的复杂情况所预料到的, 该类型 $L \rightarrow I-X$ 和 $L \rightarrow I-X \leftarrow L$ ($L = Me_3N, py$ 等; $X = I, Br, Cl, CN$)配合物以线形结构为特征。当配

位体有两个配位原子(如在二氧己环中)或配位原子有多于一对孤对电子(如在丙酮中)时,配合物能结合成无限的链(图17.4(d), (e)),再加上氢键的存在,就使得进一步缔合成层状(图17.4(f))。图17.4(g)中也包括 $C_6H_6 \cdot Br_2$ 的结构。在所有这些例子中,与在游离卤素分子中相比,X—X键的伸长是显著的。

淀粉—碘的显著蓝色在表17.1已提到过。

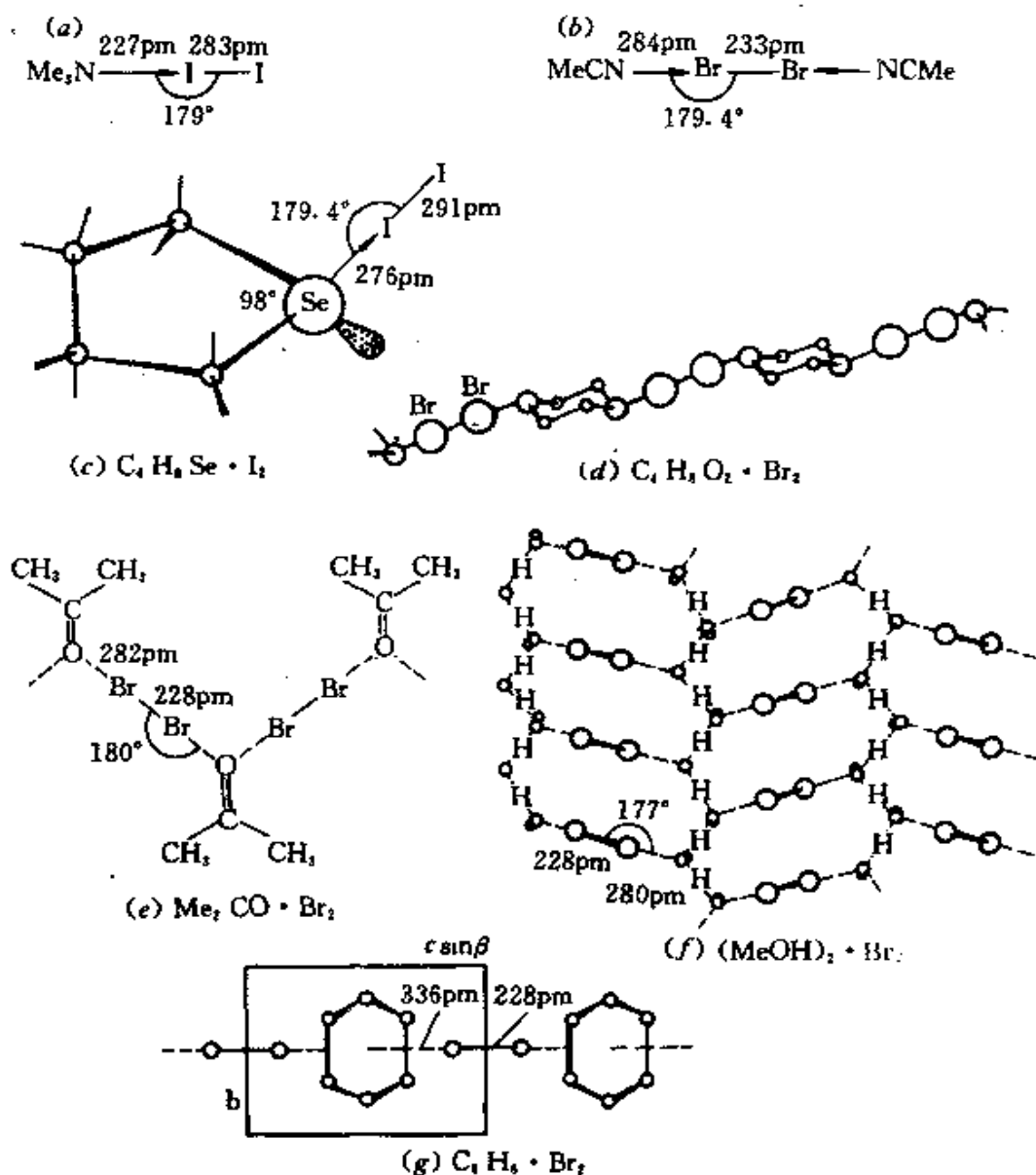


图 17.4 卤素的一些分子型配合物的结构

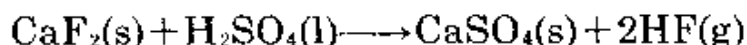
17.2 氟、氯、溴、碘的化合物

17.2.1 卤化氢HX

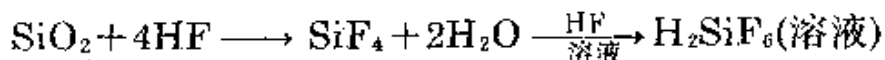
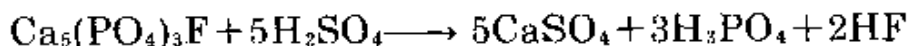
习惯上通常把分子型HX及纯的(无水的)化合物称为卤化氢,把它们的水溶液叫做氢卤酸。本节就讨论无水化合物及其水溶液。HCl和盐酸是主要的工业化学品,也有相当量的HF和氢氟酸生产。而HBr和氢溴酸的制造规模要小得多;HI和氢碘酸几乎没有工业生产。首先讨论这些化合物的制备和工业应用是适当的。然后讨论它们的分子和聚集体的物理性质,再讨论无水化合物及它们的酸性水溶液的化学活性,也包括非水溶剂中无水化合物的讨论。

制备和用途

无水HF总是用浓 H_2SO_4 ($\geq 95\%$)作用于“酸级”萤石($\geq 98\% CaF_2$)制得:



为了提高产量,在一定时间内(如30—60分钟,200—250°C)必需供给反应所吸收的热量。在萤石中特别不希望有硅胶作为杂质,因为每摩尔 SiO_2 反应生成 SiF_4 ,再变成 H_2SiF_6 要消耗6mol HF。每年生产20000吨HF的典型设备,是由一个外加热式、长度约30m、每分钟转一周的水平炉组成。产物气体的出口温度为100—150°C,经适当处理以除去固态、液态和气态杂质后,冷凝成99%的纯产物。再重新蒸馏得到纯度为99.9%的最终产物。为了能安全生产和操作腐蚀性极大的产物,必须考虑技术上的要求²⁷。就原理而论,从氟磷酸钙湿法制磷酸(§12.3.6)时也能得到HF。但由于 SiO_2 的存在,优先生成的是 SiF_4 和 H_2SiF_6 ,而只能回收极少的HF。



这样生成的 H_2SiF_6 ,其中有些也有商业出路,然而,据估计美国的磷酸工业每年有~500000吨 H_2SiF_6 是丢弃的,相当于大约100万吨萤石——足以供应全国对HF的需求量。生产数字和主要用途列

人专栏中讨论。

氟化氢的生产和应用

1931年美国首先进行无水HF的商业生产,在英国大约是1942年。目前有16个国家每年至少都能生产1000吨,加上美国300000吨,估计世界年产量约为100万吨。1979年美国无水HF的价格每千克约为1美元,70%酸每千克0.75美元。产品HF首先供给20—91吨容量的槽车载运,也有再分装入钢瓶中,容量为8.0—900kg(在英国是2.7—635kg),瓶装为340g HF。70%酸的货运槽车容量为32—80吨,卡车容量20吨,聚乙烯衬筒容量为114或208升。

HF早期用在制备氟氯化碳供致冷设备和密封气体用。到1935—40年,由于铝工业的大发展带来了对HF大量需求(\$7.2.2,合成冰晶石)。在美国这两项用途仍占有大部分所生产的HF(依次为37%和40%)。另外的主要出路是在铀生产中(7%),石油烷烃化催化剂(5%)和不锈钢酸洗(4%),剩下7%是分布在传统应用之间(如刻玻璃和灯泡及电视管的消光,氟化盐的制备),新近应用于火箭推进器稳定剂、制备微电子线路、洗涤皂和去渍剂。

或许全世界每年约40000吨HF是用以制备无机化合物,不包括制备UF₄/UF₆,其中主要的产物是:

NaF: 作为水氟化剂、木材防腐剂、配制农药和杀菌剂以及用作熔剂,在制备及纯化F₂时,也用以从气态F₂中除去HF。

SrF₂: 在牙膏中防龋齿。

HF₄(溶液)和金属氟硼酸盐: 金属的电镀、催化剂、金属冶炼和表面处理中的熔剂。

H₂SiF₆及其盐: 水的氟化剂,制玻璃和陶瓷、金属矿处理。

HF和氢氟酸水溶液的强烈腐蚀性已经提到过(\$17.1.1, \$17.1.3),操作时务必谨慎。HF灼伤的显著特征是延缓破坏发作,同时出现特有的白色伤痕、难以忍受的伤痛。HF与皮肤进而作用导致失水、低的pH值以及高浓度氟离子的特殊毒性效应: 以生成难溶的CaF₂从细胞组织中除去Ca²⁺,因而延缓治愈;由于降低了钙离子的流动性,导致在细胞组织内K⁺相对过量,接着发生神经刺激。处理HF灼伤包括: 用大量水冲洗至少15分钟,随后(a)浸入(或用湿布)冷的MgSO₄溶液中, (b)皮下注射10%的葡萄糖酸钙(它能迅速止痛),或(c)灼伤的外科切除³。要以药物治疗为主,即使开始症状较轻,由于慢慢发作会导致症状严重。

① 这里既包括HF用以制备UF₄,又包括用以制备F₂(\$17.1.3),使UF₄转化成UF₆。

氯化氢是一种主要的工业药品,并已大规模制备。其气态或酸溶液也是熟悉的实验室试剂。HCl的工业生产和应用总结在专栏中。一种大规模合成的重要方法是H₂在Cl₂中燃烧:不需要催化剂,但需考虑两种单质的经济来源。HCl的另一主要来源是碳氢化合物的氯化副产物(\$17.1.3),传统用浓H₂SO₄处理NaCl的“芒硝”法仍保留为酸的重要工业来源。气态HCl小规模实验室制备是用浓H₂SO₄处理浓的盐酸溶液。DCl的制备最好是用D₂O和PhCOCl或相似的有机酸氯化物作用;PCl₃、PCl₅、SiCl₄、AlCl₃等等也有应用。

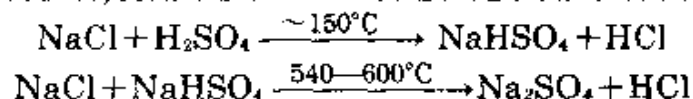
氯化氢的工业制备和应用

HCl的世界年产量超过5百万吨,因而它是已制成的最大量的化学药品之一。1979年某些先进工业国家的产量如下²⁷:

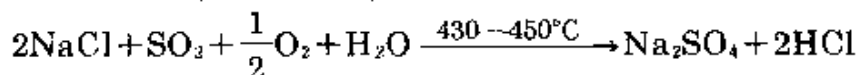
国家	美国	法国	日本	加拿大	英国
HCl(1979)/吨	2697000	710000	528000	154000	135000

大量生产HCl总共有四种主要方法,方法的选择总是由以下因素而定,如:指定原始材料是否容易得到、对副产物是否需要、或是作为整个过程的一部分²⁸HCl能否当作副产物回收利用等。这些方法有:

1. 经典的芒硝法在18世纪末由Leblanc法引入,在岩盐矿价廉的地方(如英国Cheshire沉积岩)仍用来生产HCl。该过程是吸热的,分两个阶段发生:



2. Hargreaves 法(19世纪后期),是芒硝法的衍生,其中NaCl和SO₂、空气、H₂O的气相混合物(即“H₂SO₄”)反应,处于一种自持放热反应:



本法经济效益取决于岩盐的极其丰富或是造纸和玻璃工业正需要副产物Na₂SO₄。后一种需求解释了该法在一些国家如美国继续存在的可能性,在那

²⁷ Anon., *Chem. Eng. News* 9 June 1980. 35—90.

²⁸ D. S. Rosenberg, Hydrogen chloride, *Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Vol. 12, pp. 983—1015 (1980).

里另外的方法更加经济(见下表)。

3. 当需要高纯度HCl时,由氢在氯中燃烧直接合成HCl是有效的方法。该反应强烈放热,需要特殊设计的燃烧炉和吸收系统。

美国HCl的生产(以100% HCl/10³吨表示)

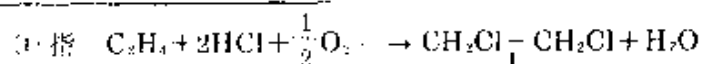
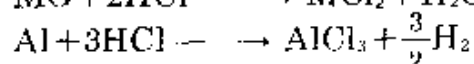
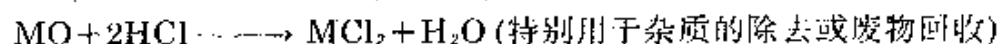
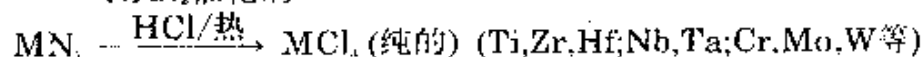
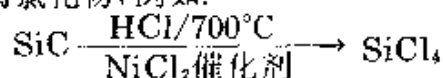
年	总产量	NaCl/H ₂ SO ₄ 法	H ₂ +Cl ₂ 法	副产物HCl法
1950	562	149.7(26.6%)	101.6(18.1%)	310(55.2%)
1960	880	82.1	134.5	663(75.3%)
1970	1826	113.7	86.2	1627(89.1%)
1978	2478	87.1(3.5%)	162.4(6.6%)	2228(89.9%) ^(a)

(a) 30% 由氯乙烯组成, 15% 由氯代乙烷和乙烯, 15% 由氯代氟碳化物, 14% 由其余的氯化有机物, 10% 异氰酸酯和6% 各种各样的工业过程产物, 总共~90%。

4. 从重有机化学药品工业副产物得到的HCl(\$17:1.3), 1978年在美国几乎占生产HCl的90%。石油化学工业不发达的地区, HCl的这种来源相应较小。这样生产的粗HCl可能受有未反应的Cl₂、有机物、氯化有机物、或夹带的固体(催化剂、载体等)的污染, 所有这些都必须除去。在美国过去的30年中, HCl的这种来源不断增长, 其余方法相对下降, 如表中所示。1978年散装价格每吨66美元。表明以回收方法为主的超常的成本效益。

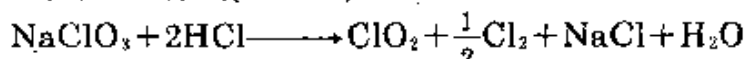
从盐或单质直接结合而生成的HCl, 大多(至少在美国)是预定销售, 而大多副产物HCl主要用于氧氯化氨法制备氯乙烯和氯化溶剂¹, 或生产Mg(\$5.2.2)。作为工业应用的HCl气体在低碳钢管中能顺利的传送相当距离。也可用各种规格的钢瓶, 实验室用瓶装容量为225g。

HCl在制备无机药品方面的工业应用包括与NH₃直接反应制备无水NH₄Cl, 与相应的碳化物、氮化物、氧化物, 或者甚至游离金属本身反应, 合成无水金属氯化物, 例如:

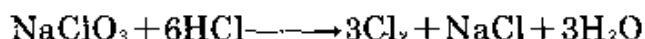


└───────────┬───────────┘
 └───────────┘ 氯乙烯 (译者注)

HCl也用于ClO₂的工业合成(§17.2.7)。



反应有Ti、Mn、Pd和Ag的各种盐进行催化。它们能促进ClO₂的生成，否则会发生竞争反应：

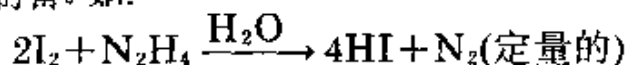


HCl也用于制备Al₂O₃(§7.3.3)和TiO₂(§21.3.1)、从海水中分离Mg(§5.2.2)、以及在许多萃取冶炼法中分离或精炼金属，如Ge、Sn、V、Mn、Ta、W和Ra。

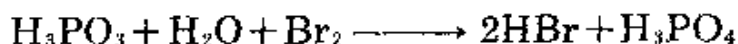
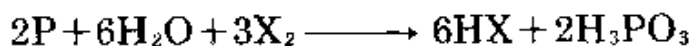
HCl水溶液的最大用途是钢和其他金属的酸洗，以去除固着的氧化物。单在美国每年就有75万吨盐酸(以32% HCl计)用于此目的。也用于pH值控制(废水排放中和等)、生皮的脱矿泥和铬鞣皮、石油的脱硫、矿物精选、橡胶乳液的凝聚、从PhNO₂制苯胺作为染料中间体。制备明胶需要大量盐酸，以分解原料中的骨头——必须用高纯度的酸，因为许多明胶是用在人类所消费的食品中。此外与食品有关的应用还有加压下使淀粉水解成葡萄糖，这过程要用低浓度HCl作催化剂，广泛用于从玉米(谷类)淀粉制备“槭树浆”。在较浓的HCl中，木材(木质素)能转化成葡萄糖。

HCl的另一应用是陶瓷工业中优质硅石的纯制进行分离，油、脂肪和腊质的精炼，制备氯丁二烯橡胶、PVC塑料、工业溶剂和有机中间体、粘胶人造丝和短纤维的制造，纺织品的湿法生产(这里盐酸是作为一种酸，中和剩余的碱，以及去除金属和其他杂质)。

利用类似的途径能制备HBr和HI。高温时(200—400°C, Pt/石棉的存在等)H₂和Br₂的催化结合，是制HBr的主要工业方法。也可用于制HI，只是规模小些，对于H₂和I₂结合(Pt催化剂，300°C以上)，从能量上是不利的。市售HI通常更是用H₂S或联胺与I₂反应来制备。如：

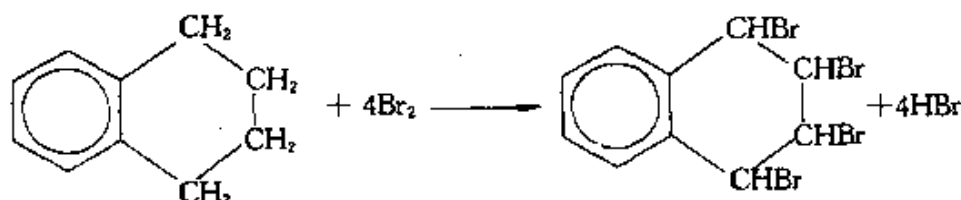


母体卤素与红磷和水的还原反应，对实验室制备HBr和HI提供了一个适宜的方法：



20°C时四氢化萘(tetralin)与Br₂的迅速反应，虽然只有一半Br₂转化，另一半用于四氢化萘的溴化，然而仍是小量制备HBr的可取的方法：

使浓 H_2SO_4 和金属溴化物或碘化物作用(相似于HCl的“芒硝”法), 会使产物HX明显被氧化, 而用浓 H_3PO_4 则效果令人满意。酸溶液用 P_2O_5 去水是另一种可行的方法。 D_2O 与 PBr_3 和 PI_3 分别作用可依次得到 DBr 和 DI 。



无水 HBr 在其饱和蒸气压下(24atm, 25°C)可装入钢瓶(容量为6.8kg和68kg)和瓶中(容量450g)使用。它的主要工业应用是制备无机溴化物, 以及从醇或直接加到烯烃上合成烷基溴化物。 HBr 也能催化许多有机反应。 HI 在实验室用于各种碘化反应(瓶装可盛400g HI), 此外似乎没有大规模的应用。市售溶液含有 HI 质量40%—55%(参照恒沸物56.9% HI , §17.2.1), 从溶解自由能为极负表明, 这类溶液比纯 HI 在热力学上更为稳定。

卤化氢的物理性质

HF 是一种无色挥发性气体, 也是一种齐聚的 H -键合气体(HF) $_n$, 而较重的 HX 室温时是无色双原子气体。表17.11总结出一些分子和聚集体的物理性质。已讨论过氢键对 HF 的蒸气压(低)、液态范围(宽)和介电常数(高)的影响(§3.5.1)。也知道液态 HF 的粘度比水低(或者说比其余 HX 低), 这是由于 HF 中不存在氢键的三维网状结构, 而这种结构在 H_2O 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 等中是存在的。应注意所引证 HF 的粘度是 0°C 数据, 比它的熔点高了 80°C , 比它的沸点只低 20°C , 更适当的比法可能是取在 -62.5°C (即比它的熔点高 19°C)时的值0.772cP, 与水在 20°C 时值为1.00cP相比。氢键也是 HF 分子在蒸气相中缔合的原因: -34°C 时在液态 HF 上面的蒸气密度达到最大值 ~ 86 , 在大气压力下该值从在 25°C 时的58降为 80°C 时的20.6(单体 HF 的极限蒸气密度是 $20.0063/2.0158 =$

表 17.11 卤化氢的物理性质

性质	HF	HCl	HBr	HI
熔点/°C	83.4	-114.7	-88.6	-51.0
沸点/°C	19.5 ^(a)	-84.2	-67.1	-35.1
液态范围(1atm)/°C	102.9	30.5	21.5	15.9
密度(t)/g·cm ⁻³	1.002(0°C) ^(b)	1.187(-114°C)	2.603(-84°C)	2.85(-47°C)
粘度(t)/cP	0.256(0°C)	0.51(-95°C)	7.0(-85°C)	1.35(-35.4°C)
相对介电常数, ϵ_r ^(c)	84(0°C)	9.28(-95°C)	0.83(-67°C)	3.39(-50°C)
电导率(t)/ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sim 10^{-6}$ (0°C)	$\sim 10^{-6}$ (-85°C)	7.0(-85°C)	$\sim 10^{-10}$ (-50°C)
$\Delta H_f^\ominus(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-271.12	-92.31	-36.40	26.48
$\Delta G_f^\ominus(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	273.22	-95.30	-53.45	1.72
$S^\ominus(298\text{K})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	173.67	186.80	198.59	206.48
$\Delta H_{\text{键}}^\ominus(\text{H}-\text{X})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	573.98	428.13	362.50	294.58
$r_e(\text{H}-\text{X})/\text{pm}$	91.7	127.4	141.4	160.9
振动频率 ω_e/cm^{-1}	4138.33	2990.94(H^{35}Cl) 2988.48(H^{37}Cl)	2649.65	2309.53
偶极矩 μ/D	1.74	1.07	0.788	0.382

(a) 0°C时HF的蒸气压363.8mmHg.

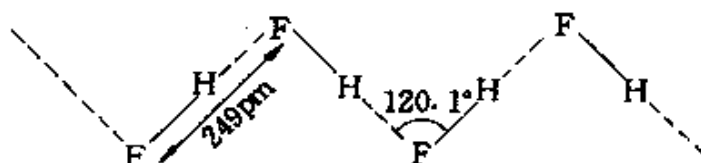
(b) 近熔点时液态HF的密度1.23g·cm⁻³.

(c) -73°C(HF)相对介电常数 ϵ_r 为175.

9.925)。这些结论与红外及电子衍射研究综合一起,表明气态HF是单体和环状六聚体的一种平衡混合物,在一定温度和压力下链状二聚体也可能存在:



HF的晶体结构指出,它是由锯齿形链状多聚体组成, F...F距离249pm,键角120.1°:



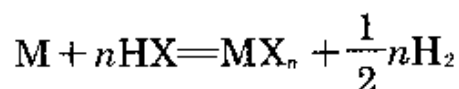
其他HX在气相或液相时没有缔合,但在低温时形成HCl和HBr晶体,与固态HF相似,二者都有弱的H键合锯齿链,较高温度时

成为明显无序。

气态HX的标准生成焓 ΔH_f^\ominus 随分子量增大迅速降低, HI是吸热的。HI的非常小的(且是正值)标准生成自由能 ΔG_f^\ominus 数值表明(在平衡条件下), 常温常压下该物质实质上是离解的, 然而无催化剂时离解缓慢。HX的键离解能表明一种相似的变化趋势, 从HF非常大的值 $574\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 到HI稍大于该值的一半($295\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

卤化氢的化学活性

无水HX是使金属、非金属、氢化物、氧化物、及许多其他类型化合物进行卤化反应时通用的活性试剂。虽然这类反应是热力学上允许的, 但无催化剂、热引发或光刺激时, 由于动力学因素, 反应不一定能发生。例如²⁹, HX(g)与单质(M)的反应热力学上能按该反应方程进行:



反应的 ΔG [即 $\Delta G_f^\ominus(\text{MX}_n) - n\Delta G_f^\ominus(\text{HX}, \text{g})$]是负值。从表17.11数据表明M可氧化为 n 价卤化物 MX_n , 条件是:

对氟化物: $\Delta G_f^\ominus(\text{MF}_n) < -274n \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

对氯化物: $\Delta G_f^\ominus(\text{MCl}_n) < -96n \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

对溴化物: $\Delta G_f^\ominus(\text{MBr}_n) < -54n \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

对碘化物: $\Delta G_f^\ominus(\text{MI}_n) < \sim 0 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

应用生成自由能表值, 很明显大多数金属能与大多数HX反应。在许多情况下, 如与碱金属、碱土金属、Zn、Al和镧系元素, 这类反应强烈放热。但也很清楚Ag应该能与HCl、HBr和HI反应, 不与HF反应; 而Cu与HF生成 CuF_2 却不与其他HX生成 CuX_2 。铁应该生成 FeCl_3 , 实际上反应只进行到生成 FeCl_2 。仅在高温时能生成 TiX_4 。HX和Si反应生成 SiX_4 , 对 $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ 是有利的, 然而只有HF在

²⁹ T. C. Waddington, The hydrogen halides, Chap. 3 in V. Gutmann(ed.), *Main Group Elements: Group VII and Noble Gases*, MTP International Review of Science: Inorganic Chemistry Series I, Vol. 3, pp. 85—125, Butterworths, London, 1972.

室温时能反应。对As的反应，与HF生成AsF₃，该反应在热力学上是有利的。但与其他HX则不然。HX与氧化物、其他卤化物、氯化物等的反应热力学也类似，不过反应更复杂些。

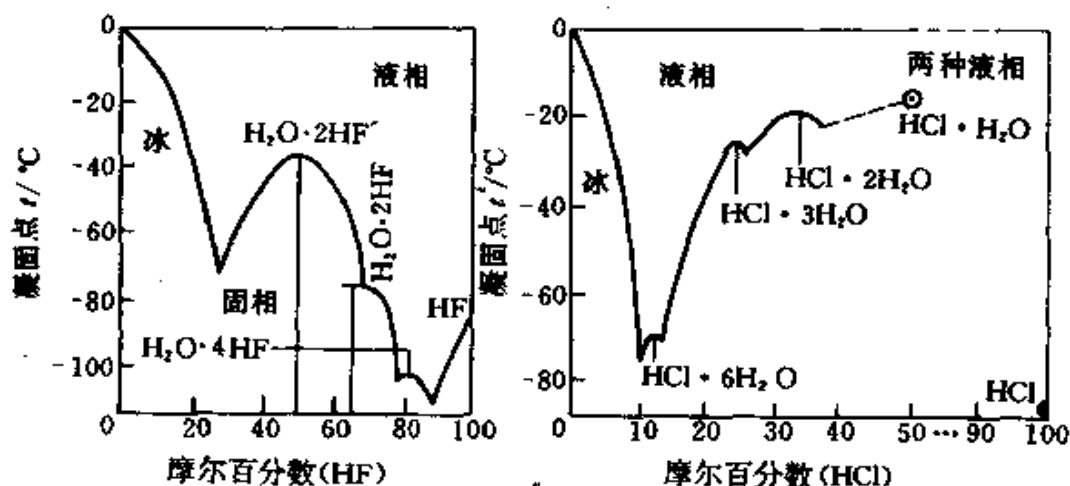
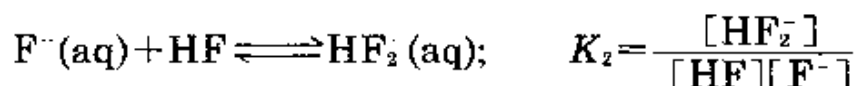
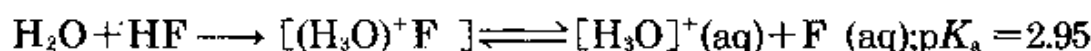


图 17.5 HF/H₂O和HCl/H₂O体系的相图。对氢氟酸所有溶剂化物每份H₂O含有 >1HF，而盐酸每份H₂O含有 <1HCl，这是因为F-H...F和F-H...O的H键比O-H...O的要强，而Cl-H...Cl和Cl-H...O比O-H...O的要弱。按照溶剂化，在前一体系中存在晶体结构[H₃O]⁺F⁻、[H₃O]⁺[HF₂]⁻和[H₃O]⁺[H₃F₄]⁻，而后者是[H₃O]⁺Cl⁻、[H₃O₂]⁺Cl⁻和[H₃O₂]⁺Cl⁻·H₂O。HCl·6H₂O和亚稳态HCl·4H₂O的结构尚不清楚

HF与水能按任何比例互溶，相图(图17.5(a))表明存在三种化合物：H₂O·HF(熔点-35.5°C)，H₂O·2HF(熔点-75.5°C)和H₂O·4HF(熔点-100.4°C，即比纯HF熔点低17°C)。最近X-射线研究已证实早期的假设，这些化合物最确切的是以氧鎓盐[H₃O]⁺F⁻、[H₃O]⁺[HF₂]⁻和[H₃O]⁺[H₃F₄]⁻的形式表示。每个氧鎓离子具有三个非常强的H键，平均的O...F距离分别为246.7、250.2和253.6pm³⁰。这种H键和观察到的使人惊异的性质非常相符，即不同于其他氢卤酸水溶液是非常强的酸，而氢氟酸的水溶液是一种极弱的酸。这种溶液的性质确实完全可以用离解常数随溶液稀释而不断减小来表明(正如从电导测量所计算的)。详细的研究显示存

³⁰ D. Mootz, Crystallochemical correlate to the anomaly of hydrofluoric acid, *Angew. Chem., Int. Edn., (Engl.)* 20, 791(1981).

在两种主要平衡³¹:



25°C时第一步离解常数是 $1.1 \times 10^{-3} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相当于 $pK_a = 2.95$, 即游离氟离子浓度较小(对照 $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $pK_a = 2.85$), 由于强烈H—键合的结果而形成未离解的离子对 $[(\text{H}_3\text{O})^+\text{F}^-]$ 。相反, $K_2 = 2.6 \times 10^{-1} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($pK_2 = 0.58$), 表示溶液中有相当多的由HF配位生成的 HF_2^- 而不是由 H_2O 配位的氟离子, 尽管 H_2O 分子的浓度要高得多。

在 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 体系中也存在多种水合物, 如 $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (熔点 -15.4°C)、 $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (熔点 -17.7°C)、 $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (熔点 -24.9°C)、 $\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (熔点 -70°C), 该体系与 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ 不同之处不仅在水合物的立体化学方面, 而且 HCl 浓度高于1:1时形成个液相。 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ 的氢键弱, 确保完全离解成离子几乎没有障碍, 使 HCl 的水溶液(HBr 和 HI 水溶液也是)是强酸, pK_a 的近似值为: $\text{HCl} - 7$, $\text{HBr} - 9$, $\text{HI} - 10$ 。 HX 在高浓度时 $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HI}/\text{H}_2\text{O}$ 体系也显示有一个互溶范围, 也有许多水合物, 有特殊的水合离子:

$\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$: 常压下 -3.3°C 和 -15.5°C 之间稳定, $[(\text{H}_3\text{O})^+\text{Br}^-]$

$\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 熔点 -11.3°C , 假定为 $[(\text{H}_5\text{O}_2)^+\text{Br}^-]$, 即 $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}]^+\text{Br}^-$

$\text{HBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: -47.9°C 分解, 结构未知

$\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 熔点 -55.8°C ; $\{[(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}]^+[(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}]^+ (\text{Br}^-)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ (图14.16)

$\text{HBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: -88.2°C 时分解

化合物 $\text{HI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在相图中不是以稳定水合物出现, 但该组成的溶液

³¹ L. G. Sillén and A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publication No. 17, pp. 256-7, The Chemical Society, London, 1964; *Supplement No. 1*(Special Publication No. 17), pp. 152-3(1971). 表内总结了有关这些平衡的原始文献50多篇, 有些结果虽不相符合, 但最新的值与本书正文选用者一致。

冷冻后的振动光谱指出组成为 $[\text{H}_3\text{O}]^+\text{I}^-$ 。另外, 存在较高的水合物 $\text{HI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (熔点 $\sim -43^\circ\text{C}$) $\text{HI}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (熔点 $\sim -48^\circ\text{C}$)和 $\text{HI}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (熔点 -36.5°C)。

正如 $\text{HX}/\text{H}_2\text{O}$ 体系的固/液相平衡所表明的, 其液/气相平衡也有类似的令人感兴趣的地方。当把 HX 的稀溶液加热至沸时, 气相中 HX 的浓度小于液相中的浓度, 以使液体进一步浓缩, 沸点逐渐升高至液相与气相有相同组分的那点, 它再沸腾时组成不变, 同时温度不变。这种混合物叫恒沸物(希腊语 α , 无; $\zeta\epsilon\tau\eta$, *zein*, 沸腾; $\tau\rho\omicron\pi\eta'$, *trope*, 变化)图17.6中示出 HF 和 HCl 液/气平衡现象。

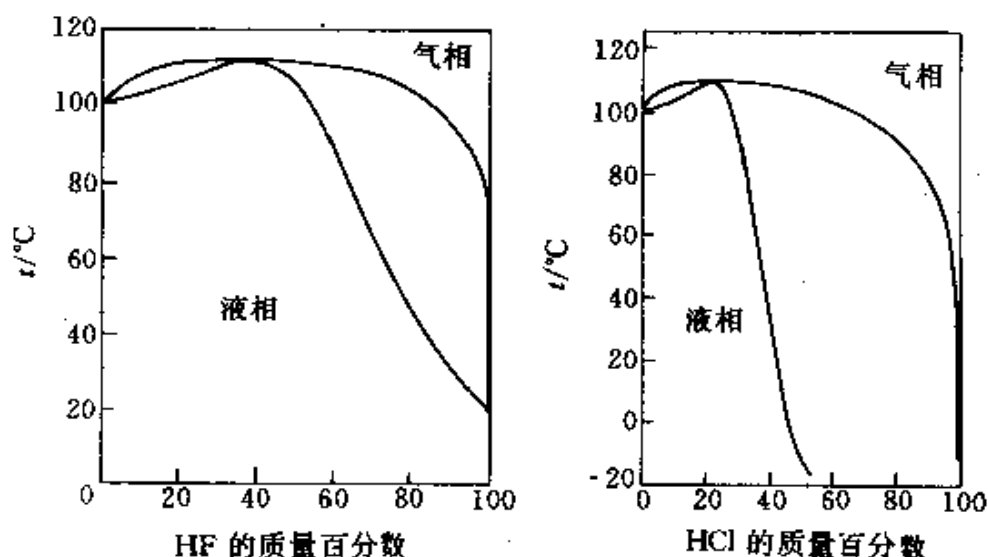


图 17.6 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 体系液/气相平衡, 表明最高恒沸点的生成

相反, 当煮沸浓的水溶液时, 蒸气相中 HX 的浓度大于液相中的浓度, 因此液相在蒸馏中就逐渐变稀直至恒沸混合物再次出现, 此后蒸馏液的组成不变, 温度恒定。常压下沸点和恒沸物组成列表如下, 25°C 时恒沸酸的密度也一起列出:

恒沸物	HF	HCl	HBr	HI
沸点(1 atm)/ $^\circ\text{C}$	112	108.58	124.3	126.7
g(HX)/100g溶液	38	20.22	47.63	56.7
密度(25°C)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.138	1.096	1.482	1.708

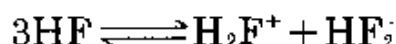
当然恒沸点和恒沸物的组成都随压力而变,下面列出盐酸的情况:

p/mmHg	50	250	500	700	760	800	1000	1200
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	48.72	81.21	97.58	106.42	108.58	110.01	116.19	122.98
$g(\text{HCl})/100g$ 溶液	23.42	21.88	20.92	20.36	20.222	20.16	19.73	19.36
密度(25°C)/ $g\cdot\text{cm}^{-3}$	1.112	1.104	1.099	1.097	1.0959	1.0955	1.093	1.0915

这种恒沸现象的存在明显地限制了HX溶液用蒸发法浓缩的程度。然而它们确实能得到准确已知浓度的溶液:对盐酸而论,它的恒沸物可长时间特别稳定,并广泛应用于分析化学上。

非水溶剂中的卤化氢

液氨,作为一种非水溶剂(\$11.3.2),最大的综合价值是促进了 H_2O 在周期表中另一相邻者即 $\text{HF}^{29,32-34}$ 的广泛研究。早期研究由于无水 HF 对玻璃和石英的腐蚀性而受到阻碍。目前使用氟化塑料如聚四氟乙烯,对纯酸已能安全处理而无毒害。正像高度纯化的 HF 的剩余电导率所证明,溶剂的自身离解作用能以 $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ 表示;由于两种离子都是溶剂化的,更常见的是以下列平衡表示:



氟离子具有异常高的电导, λ ,在 0°C 时所得到的值如下所示:

离子	Na^+	K^+	H_2F^+	BF_4^-	SbF_6^-	HF_2^-
$\lambda/\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	117	117	79	183	196	273

²⁹ H. H. Hyman and J. J. Katz, Liquid hydrogen fluoride, Chap. 2 in T. C. Waddington (ed.), *Nonaqueous Solvent Systems*, pp. 47-81, Academic Press, London, 1965.

³² M. Kilpatrick and J. G. Jones, Anhydrous hydrogen fluoride as a solvent medium for chemical reactions, Chap. 2 in J. J. Lagowski (ed.), *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, pp. 43-99, Vol. 2, Academic Press, New York, 1967.

³⁴ T. A. O'Donnell, Fluorine, Chap. 25 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, pp. 1009-1106, Pergamon Press, Oxford, 1973.

0°C时纯HF的比电导是 $\sim 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$, 这些值意指 $[\text{H}_2\text{F}^+] = [\text{HF}_2^-] \approx 2.9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度和液体的离子积 $\sim 8 \times 10^{-12} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ (参照 NH_3 的值 $\sim 10^{-33}$ 和 $\text{H}_2\text{O} \sim 10^{-14}$)。

HF的高介电常数、低粘度和宽的液态范围, 使它是各种类型化合物的一种极好溶剂。大多数无机氟化物溶解后(见下一段)都生成氟离子, 有几种溶质溶解而不离解, 如 XeF_2 、 HSO_3F 、 SF_6 和 MF_6 ($\text{M} = \text{Mo}$ 、 W 、 U 、 Re 和 Os)。 VF_5 和 ReF_7 也可能是溶解而不离解。或许更惊人的是液态HF现已广泛用于生物化学研究: 使碳水化合物、氨基酸及蛋白质易于溶解, 常很少是由于化学作用, 特别是有脱除水能力的复杂有机化合物(如纤维素、糖酯等)常常溶解而不失水。不溶于水的球状蛋白质和许多纤维状蛋白质, 如丝蛋白, 也有类似情况。这些溶液相当稳定: 例如激素胰岛素和促肾皮素在HF中, 0°C下2小时之后, 仍能基本上原封不动地保持它们的生物学活性。

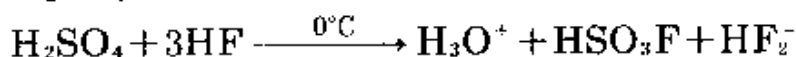
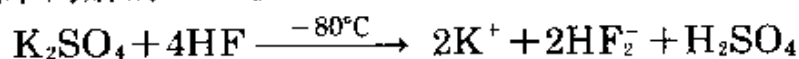
许多 M^I 、 M^{II} 和 M^{III} 的离子性氟化物溶解后由于容易离解, 得到高度导电的溶液。表17.12中是在HF中一些氟化物溶解度的典型数值: 该数值表明一个预期的变化趋势, 即溶解度随碱金属和碱土金属离子半径的增加而加大, 随离子电荷增加而减小, $\text{MF} > \text{MF}_2 > \text{MF}_3$ 。 AgF 溶解度比 AgF_2 大近于155倍, TlF 超过 TlF_3 溶解度的7000倍以上。

除氟化物之外的无机溶质常发生溶剂解。因而氯化物、溴化物和碘化物生成相应氟化物并放出HX; 氧化物、氢氧化物、碳酸盐和亚硫酸盐也生成氟化物。的确, 这是制备无水金属氟化物的一种极好的合成途径, 已经用于制备 TiF_4 、 ZnF_4 、 UF_4 、 SnF_4 、 VOF_3 、 VF_3 、 NbF_5 、 TaF_5 、 SbF_5 、 MoO_2F_2 等, 效果良好(然而对 AgCl 、 PbCl_2 、 PtCl_4 、 Au_2Cl_6 和 ICl 是明显的例外)。硫酸盐、磷酸盐和一些其他含氧酸阴离子, 很少发生溶剂解。例如, 在HF中 K_2SO_4 溶液精确的冰点研究($\sim -84^\circ\text{C}$)给出溶液中溶质物种数 $\nu = 5$; 在0°C时利用蒸气压下降法测定, ν 值增加约到6。这些现象可以这样

表 17.12 无水HF中某些金属氟化物的溶解度
(g/100g HF,除特别注明状态者外,都是处在12°C)

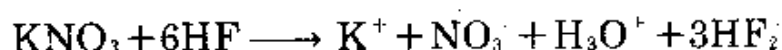
LiF	NaF(11°C)	NH ₄ F(17°C)	KF(8°C)	RbF(20°C)	CsF(10°C)	AgF	TlF
10.3	30.1	32.6	36.5	110	199	83.2	580
Hg ₂ F ₂	BeF ₂ (11°C)	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂	AgF ₂	CuF ₂
0.87	0.015	0.025	0.817	14.83	5.60	0.54	0.010
HgF ₂	CdF ₂ (14°C)	ZnF ₂ (14°C)	CrF ₂ (14°C)	FeF ₂	NiF ₂	PbF ₂	
0.54	0.201	0.024	0.036	0.006	0.037	2.62	
AlF ₃	CeF ₃	TlF ₃	MnF ₂	FeF ₃	CoF ₂	SbF ₃	BrF ₃
0.002	0.043	0.081	0.164	0.008	0.257	0.536	0.010

理解,在较低温度时生成未离解的H₂SO₄,在较高温度时该物质溶剂解生成未离解的HSO₃F:



与这点一致的是,溶液的¹⁹F NMR 谱0°C时证明了HSO₃F存在。以纯H₂SO₄作唯一溶质进行单独冰点实验则*v*值接近于1。

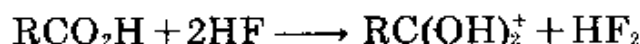
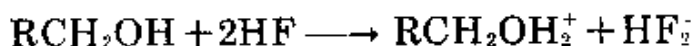
在HF/P₂O₅/H₂O体系中,磷酸的溶剂解正像由¹⁹F和³¹P NMR 谱指出的,依次生成H₂PO₃F, HPO₂F₂和H₃O⁺PF₆。Raman 研究表明KNO₃按下列反应溶剂解:



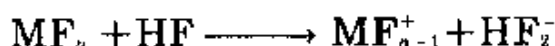
高锰酸盐和铬酸盐也被HF溶剂解生成氧氟化物,如MnO₃F和CrO₂F₂。

在无水HF中的酸-碱反应已有许多资料证明存在。按Brønsted定义,酸是足够强的质子给予体,要能使非常强的质子给予体HF被质子化,这样的酸即使有也很少,并且已为观察到的现象所证实。相反,HF能使许多Brønsted碱质子化,特别是水、乙醇、羧酸和在O、N上有一对或一对以上孤对电子的其他有机化合物等:





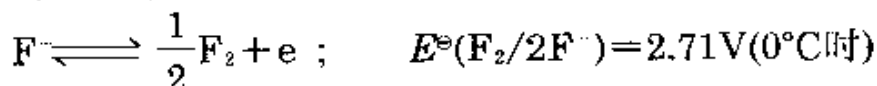
另一方面,按Lewis定义,酸是氟离子接受体。主要的例子是 AsF_5 和 SbF_5 (它们生成 MF_6^-),其次是 BF_3 ,它生成 BF_4^- 。各个Lewis碱(氟离子给予体)之间存在较大的差异,典型的例子是 XeF_6 、 SF_4 、 ClF_3 和 BrF_3 :



这种溶液常能用适当的Lewis酸滴定,达到“中和”,如:



在HF中的氧化-还原反应构成一类特别重要而有可观工业应用的反应。在HF中标准电极电位 $E^\ominus(\text{M}^{n+}/\text{M})$ 与在 H_2O 中有相同的顺序。两系列中个别值可能偏差 $\pm 0.2\text{V}$ 。早期的例子曾有 CrF_2 和 VF_4 将HF还原成 H_2 ,而 VCl_2 则生成 VF_3 、 2HCl 和 H_2 。更重要的是在HF中 F^- 的阳极氧化需要极高的电位:

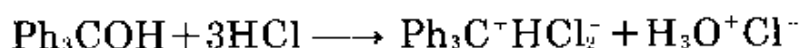
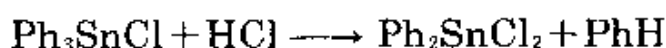


由于氟的电化学位置,就使得许多无机和有机的氟化作用更有效。例如,在液态HF中,电解 NH_4F 法制备 NF_3 、 NF_2H 和 NFH_2 ,是获得这些化合物唯一方便的途径。再有,在HF中电解 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 最易得到 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 。在HF中其他阳极氧化的例子如下:

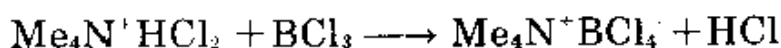
试剂	产物	试剂	产物
NH_4F	$\text{NF}_3, \text{NF}_2\text{H}, \text{NFH}_2$	NMe_3	$(\text{CF}_3)_3\text{N}$
H_2O	OF_2	$(\text{MeCO})_2\text{O}$	CF_3COF
$\text{SCL}_2, \text{SF}_4$	SF_6	$\text{SMe}_2, \text{CS}_2$	$\text{CF}_3\text{SF}_5, (\text{CF}_3)_2\text{SF}_4$
NaClO_4	ClO_2F	MeCN	$\text{CF}_3\text{CN}, \text{C}_2\text{F}_5\text{NF}_2$

其他的卤化氢,由于它们的物理性质(表17.11),特别是沸点低、液态范围短、介电常数低,以及几乎不能自离解成为离子,故它们很少作为溶剂。尽管如此,它们已引起某些注意,如与HF进行比较,

以及因它们本身特有的优点作为制备性的介质^{29,35,36}。特别是它们沸点低和容易去除,液态HX溶剂体系为下列物质制备提供了方便: BX_4 、 BF_3Cl 、 B_2Cl_6 、 NO_2Cl 、 Al_2Cl_7 、 R_2SCl^+ 、 $RSCl_2^+$ 、 PCl_3Br^+ 、 $Ni_2Cl_4(CO)_3$ (来自四羰基镍和 Cl_2)和 $Ni(NO)_2Cl_2$ (来自四羰基镍和 $NOCl$)。在液态HX中的溶解度通常比在HF中要小得多,并由于分子化合物(如: $NOCl$ 、 $PhOH$ 等)或晶格能小的盐类,如四烷基铵的卤化物,很难浓集得 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (即 $0.05\text{mol}/100\text{gHF}$)。已知有含孤对电子或 π 键的易质子化的化合物,如胺、膦、醚、硫化物、芳香烯烃、和含有 $-C\equiv N$ 、 $-N=N-$ 、 $>C=O$ 、 $>P=O$ 的化合物等。特别重要的是在 BX_3 存在时磷的质子化生成 PH_4^+ 、 BCl_4^- 、 $PH_4^+BF_3Cl$ 和 $PH_4^+BBr_4^-$ 。 $Fe(CO)_5$ 能生成 $[Fe(CO)_5H]^+$ 和 $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]_2$ 生成 $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]_2H^-$ 。存在溶剂解也被完全证实:



同样,也存在配体取代反应和氧化作用,如:



在有些著作中, HX_2^- 离子的制备和结构特征已列为重要课题²⁹。正如所料,这些H—键合离子的稳定性比 HF_2^- 差得多。利用大的阳离子,以 Cs^+ 和 NR_4^+ ($R=Me, Et, Bu^a$)为典型,已经分离出所有三种阴离子和混合型阴离子 HXY ($HBrI^-$ 除外)的盐类晶体——详见§26.3.3、参考文献17。中子和X射线衍射研究认为, $[Cl-H-Cl]^-$

²⁹ M. E. Peach and T. C. Waddington, The higher hydrogen halides as ionizing solvents, Chap. 3 in T. C. Waddington (ed.), *Nonaqueous Solvent Systems*, pp. 83—115, Academic Press, London, 1965.

³⁶ F. Klanberg, Liquid HCl, HBr, and HI, Chap. 1 in J. J. Lagowski(ed.), *The Chemistry of Nonaqueous Solvents* Vol. 2, pp. 1—41, Academic Press, New York, 1967.

既可能是中心对称的,也可能是非中心对称的,由晶体周围的环境来决定。对应于后一模式的一个新例子中,原子间的距离依次是145和178pm,键角 168° (Cl---Cl 321.2pm)³⁷。

17.2.2 元素的卤化物

元素的二元卤化物涉及广泛的化学计量、结构类型和性质,在类型上它们很难归类,只能是最粗略的简单设想。把卤化物作为一类化合物看待,的确丝毫不能反映那多种多样的大量事实,而只是讨论有限情况下经过详细分类和研究过的许多例子而矣。因此氟化物只包括OF和CaF₂,前者是已知的挥发性最大的分子化合物之一(沸点-145°C),而后者是挥发性最小的“离子性”化合物之一(沸点2513°C)。在一方是单个分子和另一方是三维晶格这两个极端情况之间,有一个由低聚物、高聚物延伸成层状晶格的连续过渡,它们可能有些是以共价为主[如ClF、(MoF₅)_n、(CF₂)_n、(CF)_n, § 8.2.4],有些也可能实质上是离子性的[如Na⁺F⁻(气)、(SnF₂)_n、(BeF₂)_n(石英型)、SnF₄、NaF(晶体)],或者由于次级相互作用,使图像复杂化而介于两种键型之间。按照假设的键型或极限的结构特征,前面已引用过的有氢化物(§ 3.6)、硼化物(§ 6.3)、氧化物、硫化物等二元化合物的分类问题。如此多的类型,再加上四种不同卤素(F、Cl、Br、I)和所讨论元素可能存在的各种氧化态,就使之更为复杂,如有CrF₂、Cr₂F₅、CrF₃、CrF₄、CrF₅和CrF₆,或S₂F₂、SF₂、SF₄、S₂F₁₀、SF₆。

个别卤化物的详细情况是放在每种有关元素化学中讨论的。本节涉及作为一类化合物的卤化物通性。依次讨论常见的制备途径、结构和成键。氟化物在合成的方法、结构或键型方面往往与其他卤化物不同,其原因总结在(§ 17.1.5)。例如,氟离子是所有阴离

³⁷ W. Kuchen, D. Mootz, H. Somberg, H. Wunderlich, and H. G. Wussow, Diorganodichlorophosphonium hydrogen dichlorides, a novel class of compounds containing [ClHCl]⁻ ions. *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **17**, 869-70(1978).

子中最小的和最难极化的。氟化物常属于氧化物的三维“离子性”结构类型。而氯化物、溴化物和碘化物则有较大的和易极化的阴离子，属于彼此相似的层状晶格或链状结构(参照硫化物)。在其他章节和在几种常见参考资料³⁸⁻⁴¹中能发现这种交叉分枝的许多例子。因此，在一节的开始先讨论氟化物，然后再讨论其他卤化物是合适的。

氟化物

已知化学计量的二元氟化物有从 C_4F 到 IF_7 (或者甚至可能有 XeF_8)。合成的方法由所需要产物的性质而定^{40,42-44}。如果没有水解问题存在，那氟化物的制备就可由卤化物在水溶液中复分解而得，或用适当的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或用金属本身与氢氟酸溶液反应。下列无水合的氟化物沉淀是易于过滤的固体：

LiF	MgF ₂	SnF ₂	SbF ₃
NaF	CaF ₂	PbF ₂	
NH ₄ F	SrF ₂		
	BaF ₂		

³⁸ V. Gutmann(ed.), *Halogen Chemistry*. Academic Press, London, 1967: Vol. 1, 473 pp.; Vol. 2, 481 pp.; Vol. 3, 471 pp.

³⁹ R.Colton and J.H.Canterford, *Halides of the First Row Transition Elements*, Wiley, London, 1969, 579 pp.; *Halides of the Second and Third Row Transition Elements*, Wiley, London, 1968, 409 pp.

⁴⁰ Ref. 34, pp. 1062—1106; ref. 17, pp. 1232—80.

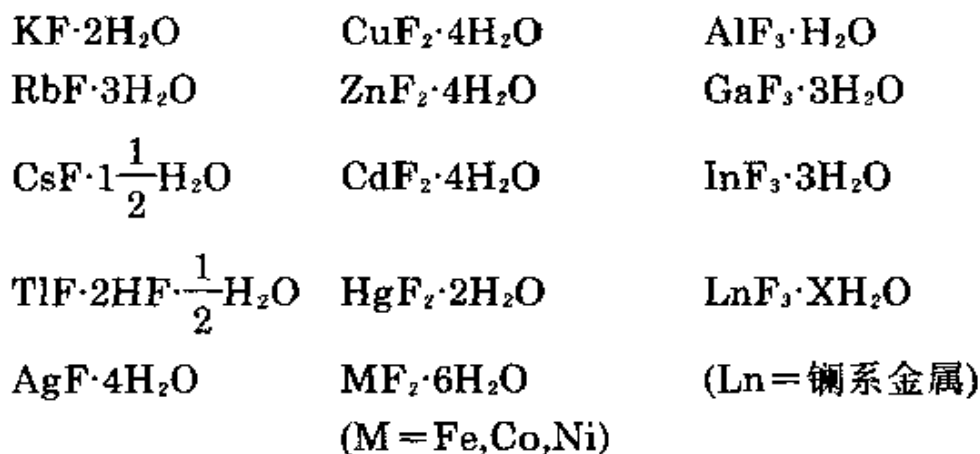
⁴¹ A.F.Wells, Simple halides, in *Structural Inorganic Chemistry*, pp. 345—76, Oxford University Press Oxford, 1975.

⁴² E.L.Muettert et al. and C.W.Tulloch, Binary fluorides, Chap. 7 in W.L.Jolly (ed.), *Preparative Inorganic Reactions*, Vol. 2, pp. 237—99 (1965). R.J.Lagow and L.J.Margrave, Direct fluorination: a “new” approach to fluorine chemistry, *Prog. Inorg. Chem.* **26**, 161—210(1979). M.R.C.Gerstenberger and A. Haas Methods of fluorination in organic chemistry, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **20**, 647—67 (1981).

⁴³ J.Portier, Solid state chemistry of ionic fluorides, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* **15**, 475—86 (1976).

⁴⁴ R.D.Peacock, Transition metal pentafluorides and related compounds, *Adv. Fluorine Chem.* **7** 113—45 (1973).

气态 SiF_4 和 GeF_4 也能从 HF 溶液制备。下面的氟化物以水合物形式分离，加热容易脱水。然而除一价金属氟化物外，都需要 HF 气氛抑制水解：



相反， $\text{BeF}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 脱水时一定发生水解。

当有水解问题存在时，以无水 HF 和金属(或氯化物)相作用可以证明是成功的(如 Zn 、 Cd 、 Ge 、 Sn 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 的二氟化物； Ga 、 In 、 Tl 和镧系元素的三氟化物； Ti 、 Zr 、 Hf 、 Th 和 U 的四氟化物； Nb 和 Ta 的五氟化物)。而较高氟化物需要使用更强烈的氟化剂或者甚至用 F_2 本身。用 F_2 作氧化性氟化制备的典型氟化物有：

二氟化物： Ag 、 Xe

三氟化物： Cl 、 Br 、 Mn 、 Co

四氟化物： Sn 、 Pb 、 Kr 、 Xe 、 Mo 、 Mn 、 Ce 、 Am 、 Cm

五氟化物： As 、 Sb 、 Bi 、 Br 、 I 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Mo

六氟化物： S 、 Se 、 Te 、 Xe 、 Mo 、 W 、 Tc 、 Ru 、 Os 、 Rh 、 Ir 、 Pt 、 U 、
 Np 、 Pu

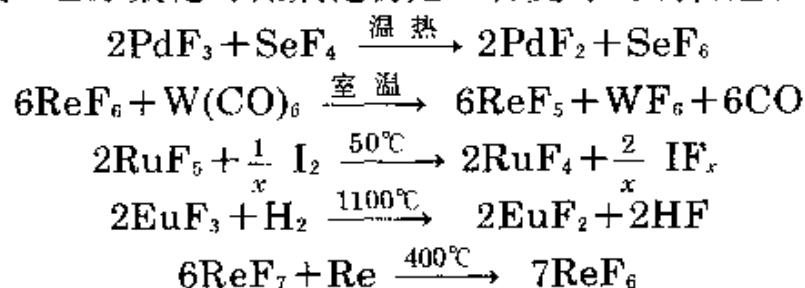
七氟化物： I 、 Re

八氟化物： $\text{Xe}(\text{?})$

由于单质 F_2 的成本和操作上的困难，所以尽可能避免使用。常常能以一系列卤素氟化物中的一种代替它，其氟化能力逐渐减小次序为： $\text{ClF}_3 > \text{BrF}_5 > \text{IF}_7 > \text{ClF} > \text{BrF}_3 > \text{IF}_5$ 。其他“硬”氧化氟化剂是

AgF₂, CoF₃, MnF₃, PbF₄, CeF₄, BiF₅和UF₆。在有机化合物中当需要将某基团进行选择性的氟化时,则可使用“中等”氟化剂,如HgF₂, SbF₅, SbF₅/SbCl₅, AsF₃, CaF₂或KSO₂F。这些亲质子试剂在卤化碳氢化合物中,用F可取代其他的卤素,但很难用F代替H。一种亲电子变体是ClO₃F。最近,借助于游离基阳离子, XeF₂已被用作氟化剂,它具有商业性的应用:它能使CC双键进行氧化性氟化,能用F取代脂肪烃或芳香烃H原子。更温和的是“软”氟化剂,它不能使官能团碎裂,不能使双键饱和,也不能把金属氧化成它们的最高氧化态,这类典型的温和氟化剂是:H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ag和Tl的一氟化物和SF₄, SeF₄, COF₂, SiF₄和NaSiF₆等化合物。

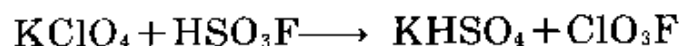
到目前为止所讨论的氟化反应,可以把它分成复分解,氧化或取代。偶尔,还原氟化对低氟化物是一种更好的制备途径,例子有:



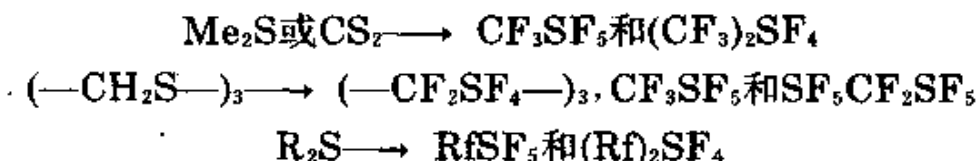
最后这种还原氟化是用元素本身还原它的较高价氟化物而得,这类例子还有:

产物	ClF	CrF ₂	GeF ₂	MoF ₂	UF ₂	IrF ₄	TeF ₄
还原剂	Cl ₂ /ClF ₃	Cr/CrF ₃	Ge/GeF ₄	Mo/MoF ₅	U/UF ₄	Ir/IrF ₃	Te/TeF ₆
t/°C	350	1 000	300	400	1 050	170	180

对于制备氟化合物最后的途径是:通常在水或无水HF或HF水溶液中电氟化作用(阳极氟化)。已经描述过NF_x H_{3-x}(x=1, 2, 3)的制备(§ 17.2.1)。同样,制备OF₂唯一有效途径是在溶有MF的条件下,电解80% HF(§ 14.2.4)。在HF中电解NaClO₄,已经制得高氯酰氟,更简单的路线是高氯酸盐和氟磺酸直接作用(§ 17.2.9):



将有机硫化物在HF中电解能得到各种氟碳衍生物:

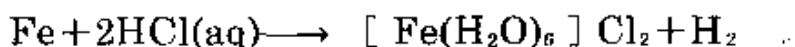


其中Rf是一个过氟烷基。

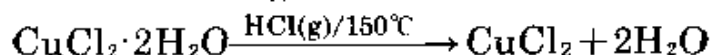
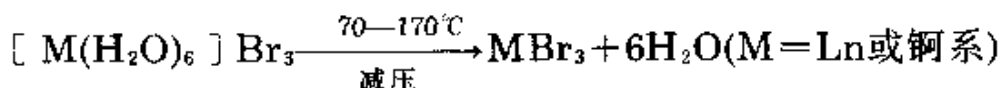
应用上述路线，周期表中除三个最轻的稀有气体He、Ne、Ar外，每种元素的氟化物都已被制得和鉴定了。这些化合物的结构、成键、反应活性和工业应用都放在各个元素的论述中。把这些资料收集在一起，列表^{2,40,42-44}比较是一种有启发性的练习。

氯化物、溴化物和碘化物

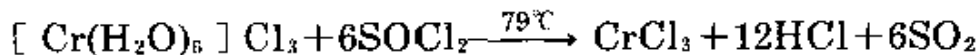
与上面总结的氟化物类似的一组制备方法，也适用于其他卤素。然而从一种卤素到另一种卤素，每种方法适用范围和所得到的产物略有不同。当没有水解问题存在，或要得到水合卤化物时，就可采用湿法制备，如在氢卤酸中溶解金属或它的氧化物、氢氧化物、或碳酸盐，接着蒸发结晶：



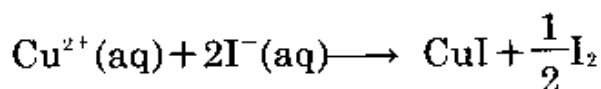
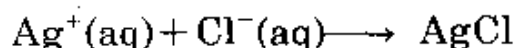
在轻度温热情况下，适当结合减压或无水HX存在，以控制水的去除，有时能实现脱水：



高于室温时水合氯化物易水解，故常可以用 SOCl_2 处理，回馏使之脱水

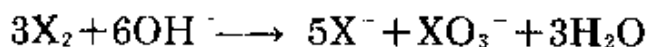


对不水解卤化物，另一湿法路线是复分解沉淀和还原沉淀反应，如：

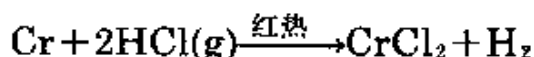
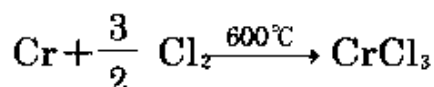


更复杂的是在碱溶液中卤素分子本身的水解歧化反应，这对几种

碱金属卤化物是一条商业途径:

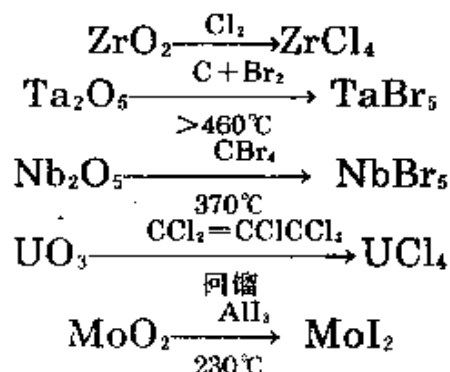


当所需的卤化物容易水解时,就必须使用干法制备,这常常是在高温下用。这些方法中最好的是用 X_2 或 HX 对金属(或非金属)进行氧化卤化;有时当有一种以上氧化态时, X_2 生成较高态, HX 生成较低态,如:

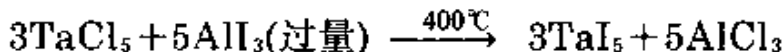
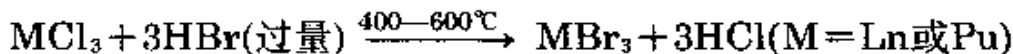
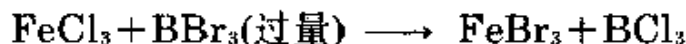


同样, Cl_2 有时生成较高氧化态, Br_2 生成较低氧化态,如 $MoCl_5$ 和 $MoBr_3$ 。

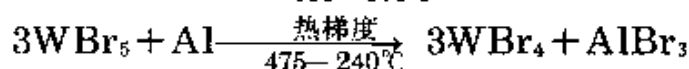
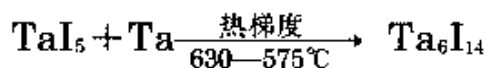
另外的途径包括金属氧化物的高温卤化,有碳存在可有助于除氧,卤素的来源可以是 X_2 ,也可以是一种挥发性的金属卤化物、 CX_4 或其他的有机卤化物。下面是工业或实验室制备规模的许多反应中的几个例子:

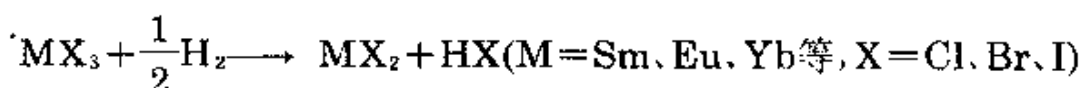


上述反应中最后两个也是以氧化态降低为特征的。另一种密切有关的途径,是通常在过量“卤化剂”存在时进行卤素的交换。如:

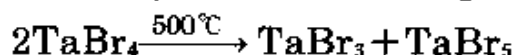
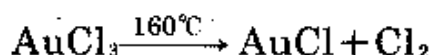
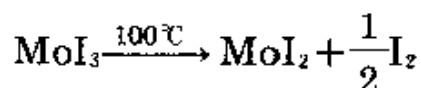
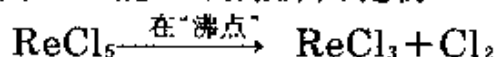


用母体金属、另一金属或卤素去还原较高价卤化物,能实现还原卤化作用:





另外,热分解或歧化反应能生成低价卤化物:



卤化物的结构、物理性质和化学性质表现出许多明显变化趋势。有关元素的性质、在周期表中的位置、特定的氧化态,当然也包括特定的卤素,都起着重要作用。大部分前过渡金属(IA, IIA族)和 IIIA族一起,氧化态为+2, +3价;镧系锕系元素,生成的卤化物主要是离子性的,而非金属和较高氧化态($\geq +3$)的金属,往往生成共价型卤化物分子。VB(P, As, Sb, Bi)和VIB(S, Se, Te, Po)的卤化物是“离子-共价过渡型”,这已在§ 12.3.3、§ 13.3.3、§ 16.2.3详细讨论过。难熔过渡金属有生成簇状卤化物(§ 22.3.4, § 23.3.6等)的趋势。有关离子键模型和它的确切范围的问题已在第4章(§ 4.3.1)中讨论。假定的键型往往表现随同系物中的中心元素、氧化态或卤素有规则的变化是渐变而不是剧变。例如,在一系列等电子金属的氯化物如:KCl、CaCl₂、ScCl₃和TiCl₄中,KCl主要是离子性的,具有八面体配位钾离子的三维晶格;CaCl₂具有一种骨架结构(变形金红石),其中Ca是由6个Cl的变形八面体围绕着;ScCl₃是一种层状结构,TiCl₄是共价分子液体。TiCl₄物理性质上突现的不连续性,主要是由于化学计量和配位数的作用较大,而不是任何不连续的信号或键型的极大变化。在过渡金属卤化物和后过渡元素卤化物中间,能发现许多别的例子。通常,元素和卤素之间电负性差值越大,电荷分离的趋势就越大,离子键模型的适应性也越大。随着中心原子形式电荷增加,或随电负性差值减小,各种共价键模型适应性就越大。这种复杂情况可参见卤化物的沸点(和熔点)来说明:

对多数离子性卤化物,通常熔点按下列次序: $MF_n > MCl_n > MBr_n > MI_n$,这是库仑作用起主导的,最小的 F^- 库仑作用力最大,最大的 I^- 库仑作用力最小。而分子卤化物的次序正相反,即 $MI_n > MBr_n > MCl_n > MF_n$,起支配作用的是极化率和伦敦色散力, I 是最大而 F 是最小。正如所料,中间型卤化物没有顺序的规律性,也不能断定个一般模式。

溶解度也有相似的规律。离子型的卤化物往往明显趋向溶于极性的、高介电常数的配位溶剂中。精确的溶解度一方面取决于晶格能和离子溶剂化能之间的平衡,另一方面也取决于熵变,其中包含晶体晶格溶解焓、离子的溶剂化焓和溶剂结构的变化 [$\Delta G(\text{晶体} \rightarrow \text{饱和溶液}) = 0 = \Delta H - T\Delta S$]。对一种指定的阳离子(如 K^+ 、 Ca^{2+})在水中的溶解度的典型次序是: $MF_n < MCl_n < MBr_n < MI_n$;对离子性较弱的,主要是非库仑晶格力(如 Ag)的卤化物,在水中溶解度按相反次序,即 $MI_n < MBr_n < MCl_n < MF_n$ 。对分子型卤化物,溶解度主要由分子间弱的范德华力和偶极力决定,通常它们易溶于极性小的溶剂如苯、 CCl_4 或 CS_2 中。

化学反应能力的变化趋势也很明显,从不水解为主导的离子性卤化物,通过中间型卤化物到易水解的分子型卤化物,其水解趋势增大。反应活性是由 $M-X$ 和 $M-O$ 键的相对能量和通常有的动力学因素共同决定的。动力学因素可能阻碍甚至阻止热力学有利反应的进行。含卤素的不同官能团之间的变化趋势也很明显,这放在本书各相应处讨论。

17.2.3 卤素互化物⁴⁶⁻⁴⁷

⁴⁶ Ref. 17, pp. 1476—1563, Interhalogens and polyhalide anions; see also D.M.Martin, R. Rousson, and J.M.Weulersse, *The Interhalogens*, in J.J.Lagowski(ed.), *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Chap.3, pp.157—95, Academic Press, New York, 1978.

⁴⁷ A.I.Popov, Interhalogen compounds and polyhalide anions, Chap. 2, in V.Gutmann(ed.), *MTP International Review of Science: Inorganic Chemistry Series 1*, Vol. 3, pp. 53—84, Butterworths, London, 1972.

⁴⁸ K.O.Christe, Halogen fluorides, *IUPAC Additional Publication 24th Int. Congr. Pure Appl. Chem. Hamburg, 1973*, Vol. 4. *Compounds of Non-Metals*, pp. 115—41, Butterworths, London, 1974.

卤素相互结合放出热量,生成四种化学计量的化合物:XY、XY₃、XY₅和XY₇,其中X是较重的卤素。已知还有几种三元化合物,如IFCl₂和IF₂Cl。而六原子系列只有氟化物才已知(ClF₅、BrF₅、IF₅),IF₇是八原子系列的唯一例子。所有卤素互化物都是反磁性的,包含偶数个卤原子。此外,密切有关的多卤阴离子XY_n⁻和多卤阳离子XY_n⁺(n=1,2,3),每种都有奇数卤原子。这些离子在下列各节(§ 17.2.4, § 17.2.5)依次讨论。

与卤素互化物的化学相关的有一种卤素原子和一种类卤素基,如CN、SCN、N₃,之间形成的化合物,例子有线形分子ClCN、BrCN、ICN,和相应的化合物XSCN和XN₃。这些化合物中有些已讨论过(§ 8.8),就不再进一步讨论。最近的微波研究表明⁴⁸,硫代氰酸氯是ClSCN(Cl—S—C角99.8°)而不是ClNCS,与氰酸盐ClNCO相反。已评论过叠氮化碘的化学⁴⁹——在无氧溶剂如CH₂Cl₂、CCl₄或苯中,用AgN₃和I₂作用,所得到的是易挥发的、金黄色、对震动敏感的针状物:在气相中的结构(正如FN₃、ClN₃和BrN₃一样)是由一个线形N₃基以钝角连接悬垂的X原子,形成C_{2v}对称分子。

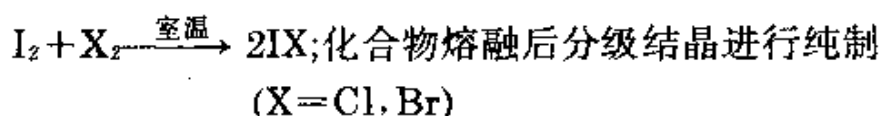
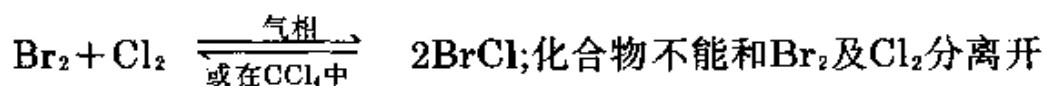
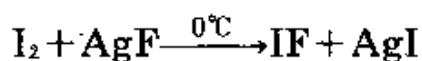
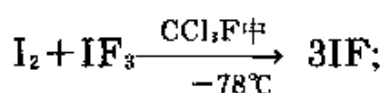
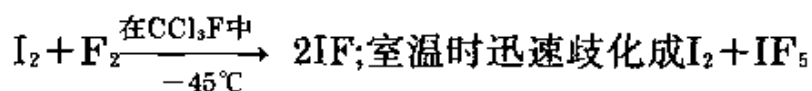
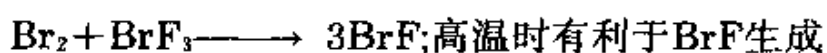
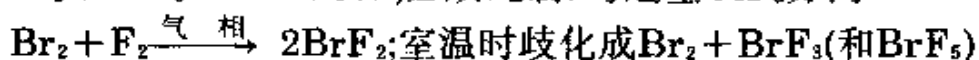
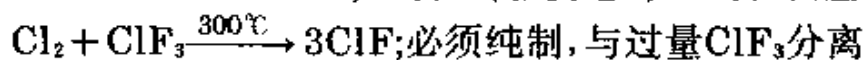
双原子卤素互化物XY

F、Cl、Br和I之间所有六种可能的双原子化合物都是已知的。的确,在1813—14年在母体卤素本身分离之后不久,由J.L.Gay Lussac和H.Davy(各自独立地)首先制得了ICl。由于它的存在,使J.von Liebig错过了新元素溴的发现,因为溴与ICl的性质相似。化合物的热力学稳定性相差很大:ClF是非常稳定;ICl和IBr中等稳定,室温时能得到非常纯粹的晶体;BrCl容易可逆地离解成它的组成元素;BrF和IF迅速歧化,不可逆地生成较高氟化物和Br₂(或

⁴⁸ R.J.Richards, R.W.Davis, and M.C.L.Gerry, The microwave spectrum and structure of chlorine thiocyanate, *JCS Chem. Comm.* 1980, 915—16.

⁴⁹ K.Dehnicke, The chemistry of iodine azide, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl.)* 18, 507—14(1979).

I₂)。虽然所有六种化合物都能通过控制相应元素进行反应而直接生成, 但由这种途径根本不能得到纯粹的物质。典型的制备路线(带有评论)如下所示:



通常, 这类化合物的性质介于二母体卤素的性质之间。虽然由于腐蚀性的化学反应能力和热不稳定性的综合阻碍了物理性质如熔点、沸点等的测定, 但在有些情况下, 甚至对高度离解的物质像 BrCl, 可以利用光谱法测定精确的分子性质(与聚集体区别开)。表 17.13 总结了双原子卤素互化物的某些重要的物理性质。最易挥发的化合物 ClF 是一种无色气体, 低于 -100°C 凝聚成微黄色液体。最难挥发的是 IBr, 它形成黑色晶体, 其中 IBr 分子堆积成人字形模型, 类似于 I₂ 分子排列(图 17.2), 其中核间距 $r(\text{I}-\text{Br})$ 是 252 pm, 即比气相中(248.5 pm)的稍长些。ICl 能形成两种晶形变体: 稳定的 α 型和亚稳的 β 型。 α 型可从熔融体中结晶而成, 是大而透明的、鲜红色的针状结晶, 其特征是具有两个不同的 ICl 单元作成的分子锯齿链, 及相应的链上分子间的键合(示于图 17.7(a) 中)。亚稳的 β 型是黄色的(图 17.7(b)), 堆积方式与 α 型稍有不同, 它从强烈

表 17.13 卤素互化物XY的物理性质

性质	ClF	BrF	IF	BrCl	ICl	IBr
室温时状态	无色气体	淡棕色(Br ₂)	不稳定	红棕色气体	宝石红晶体	黑色晶体
熔点/°C	-155.6	~-33	—	~-66	27.2(α)	41
沸点/°C	-100.1	歧化 ^(a) ~20	歧化 ^(a)	溶解 ^(a) ~5	13.9(β) 97~100 ^(a)	少些溶解 ~116 ^(a)
$\Delta H_f^\ominus(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-56.5	-58.6	-95.4	+14.6	-35.3(α)	-10.5(晶体)
$\Delta G_f^\ominus(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-57.7	-73.6	-117.6	-1.0	-13.95(α)	+3.7(气体)
离解能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	252.5	248.6	~227	215.1	207.7	175.4
$d(\text{液体}, t)/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.62(-100°C)	—	—	—	3.095(30°C)	3.762(42°C)
$r(\text{X}-\text{Y})/\text{pm}$	162.81	175.6	190.9	213.8	232.07	248.5
偶极矩/D	0.881	1.29	—	0.57	0.65	1.21
$\kappa(\text{液体}, t)/\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$1.9 \times 10^7(-128^\circ\text{C})$	—	—	—	5.50×10^{-3}	3.4×10^{-4}

(a) 实际的歧化或离解妨碍了熔点和沸点的有效测定;数字仅表明大约的温度范围.在常压下,高于该温度(不纯的)化合物呈液态.

(b) 熔融态ICl和IBr部分离解成游离卤素:ICl 25°C(过冷状态)0.4%, 100°C时1.1%;IBr 25°C(过冷状态)8.8%, 100°C时13.4%.

过冷的熔融体中能得到棕红色晶体。

XY的化学反应能适当地分为三类,即卤化反应,给予体—接受体之间的反应和用作溶剂系统。反应通常与母体卤素相类似,但有细微的差异。ClF是一种有效的氟化剂(§ 17.2.2),在室温或高于室温,能与许多金属和非金属反应,使它们生成氟化物和游离氯,如:

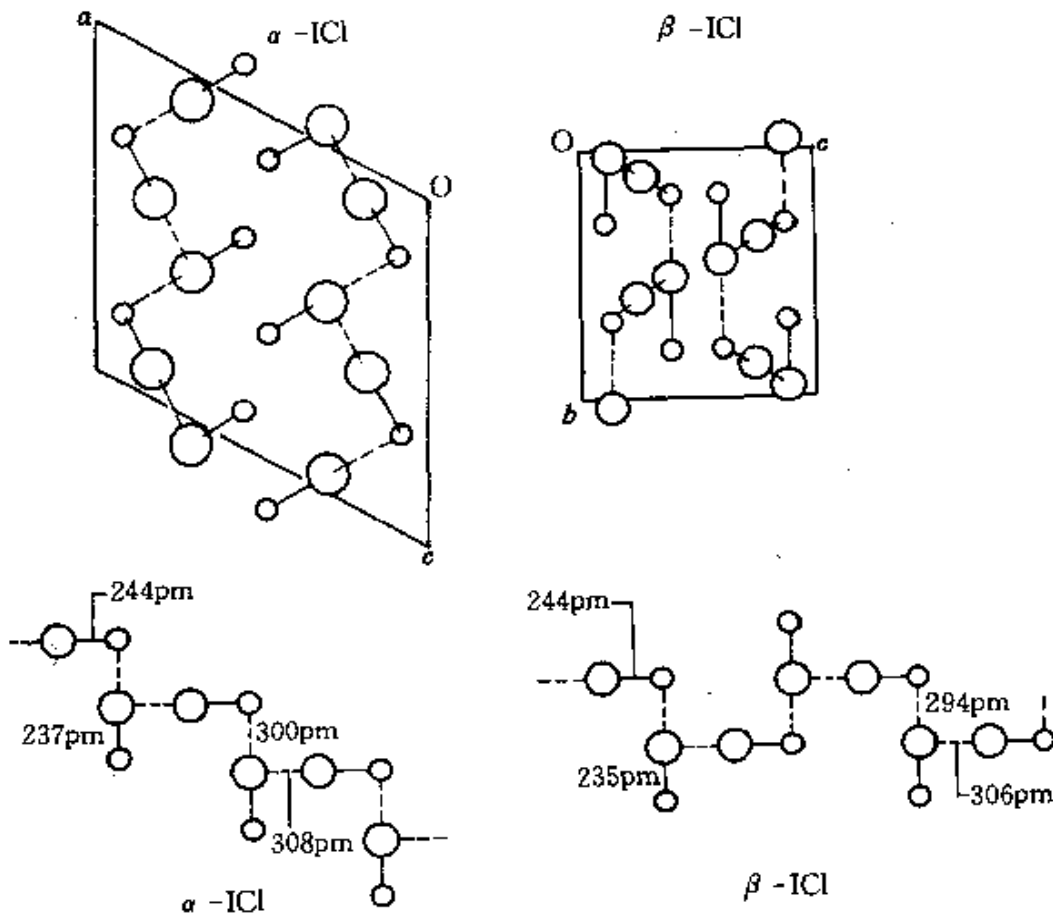
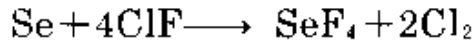
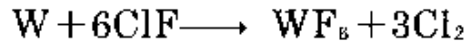
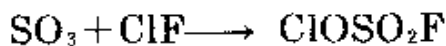
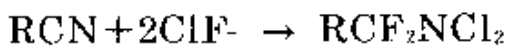
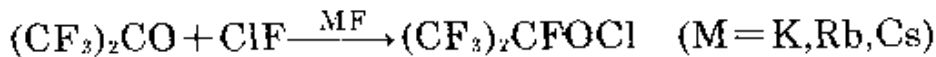
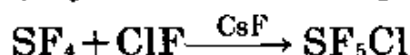
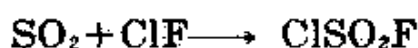


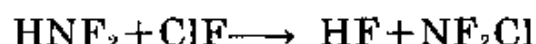
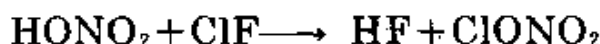
图 17.7 ICl晶体的 α 型和 β 型结构

ClF对多重键进行加成反应或氧化,也能作为氯氟化剂,如:





与OH基或NH基反应时放热脱除HF,并使底物发生氯化反应(常很激烈),如:



Lewis酸(氟离子接受体)的性质分别以与NOF和MF反应,生成 $[\text{NO}]^+[\text{ClF}_2]^-$ 和 $\text{M}^+[\text{ClF}_2]^-$ (M=碱金属或 NH_4)作为例子。Lewis碱(氟离子给予体)的活性包括与 BF_3 和 AsF_5 的反应:



线形多卤阴离子 $[\text{F}-\text{Cl}-\text{F}]^-$ 和弯曲形的多卤阳离子

$[\text{F} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}]^+$ 是§17.2.4要讨论更广泛一组离子的成员。市售ClF可储藏于500克容量的钢瓶中,但必须在完全干燥的和无油渍的钢、铜、Monel合金或镍制器皿中谨慎操作;也可使用像特氟隆(Teflon)那样的氟碳高聚物,然而在高温时不能用它。

ICl和IBr的反应能力虽然比ClF温和,然而还是非常激烈的。这些化合物能和包括Pt和Au在内的大多数金属反应,但不与B、C、Cd、Pb、Zr、Nb、Mo或W反应。ICl和磷生成 PCl_5 ;和V生成 VCl_3 (而不是 VCl_4);与有机物反应时由所选的细微条件决定。例如,可用ICl蒸气使酚和水杨酸氯化,由于ICl分子均裂的离解,所以是由 Cl_2 发生氯化作用,而不是由不活泼的 I_2 发生碘化作用。但在 CCl_4 溶液中(低介电常数)主要是碘化作用,伴有少量氯化:这意指异裂裂解,并由 I^+ 的迅速亲电碘化,加上由 Cl_2 (或ICl)的一些残余的氯化。在高介电常数溶剂,如 PhNO_2 中,则完全发生碘化作用³⁰。

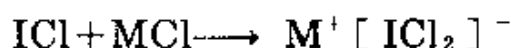
³⁰ F.W.Bennett and A.G.Sharp, Reactions of iodine monohalides in different solvents, *J.Chem. Soc.* 1950, 1383—4.

一种类似的解释说明了为什么IBr几乎总是使芳香化合物生成溴酸盐,而不是碘酸盐。这是由于在溶液中相应地离解成Br₂和I₂,由Br₂发生的溴化反应速率比I₂的碘化反应速率要大得多。

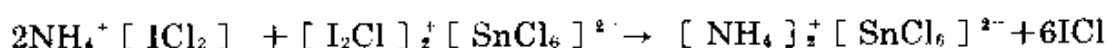
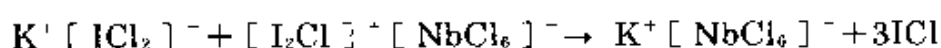
ICl和IBr熔融时都能部分离解成离子,出现明显的电导(表17.13)。由IX这种异裂离解而生成的离子,在熔融时无疑是溶剂化的,其平衡可以下式表示:



因而这类化合物可用作非水离解溶剂体系(§ 13.3.2)。例如ICl由于加入作为卤化物离子给予体和接受体的碱金属卤化物或卤化铝,可使电导大大增加:



同样,与吡啶会生成[pyI]⁺[ICl₂]⁻,与SbCl₅生成2:1的加合物,可用式子[I₂Cl]⁺[SbCl₆]⁻表示。而与PCl₅生成1:1的加合物已由X-射线研究表明是[PCl₄]⁺[ICl₂]⁻。溶剂酸-溶剂碱的反应已在电导滴定中提到过;如在ICl中RbCl和SbCl₅溶液(或KCl和NbCl₅溶液)的滴定表明摩尔比在1:1时有一转折点,用SnCl₄滴定NH₄Cl则摩尔比在2:1时有一转折点:

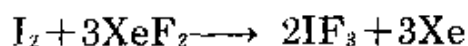


这类反应在制备上很少使用,ICl或IBr除为生成各种混合型多卤化物外也应用很少。这类化合物常要用萃取分离而不是沉淀分离,溶剂解是一种更复杂化的因素。

四原子卤素互化物XY₃

所讨论的这类化合物有ClF₃、BrF₃、IF₃和ICl₃(I₂Cl₆)。它们都能用元素直接反应制备,但必须选择适当条件,以避免生成由不同化学计量的卤素互化物组成的混合物。ClF₃最容易制备,可用Cl₂或ClF的直接氟化,反应要在气相、200—300°C、在Cu、Ni或Monel

合金器皿中进行。BrF₃的制法相类似,只要在室温就行,并能用蒸馏法纯制,得到浅草黄色液体。IF₃只在-30℃以下才稳定,问题是要避免更容易生成的IF₅;因此只能在-45℃时用F₂和悬浮在CCl₃F中的I₂作用,或更精细方法是用XeF₂使I₂低温氟化:



I₂Cl₆是很容易制备的亮黄色固体,用过量液氯在-80℃时和I₂反应,接着是Cl₂的低温蒸发;由于I₂Cl₆极易离解成ICl和Cl₂,故后一步操作必须很小心。

表 17.14 卤素互化物XY₃的物理性质

性 质	ClF ₃	BrF ₃	IF ₃	I ₂ Cl ₆
室温时状态	无色气体/液体	草黄色液体	黄色固体(高于-28℃分解)	亮黄色固体
熔点/℃	-76.3	8.8	—	101(16atm)
沸点/℃	11.8	125.8	—	—
ΔH _f [⊖] (298K)/kJ·mol ⁻¹	-164(g)	-301(l)	-485(g)计算值	-89.3(s)
ΔG _f [⊖] (298K)/kJ·mol ⁻¹	-124(g)	-241(l)	-460(g)计算值	-21.5(s)
XY ₃ 分子的平均	174	202	275(计算值)	—
X—Y键能/kJ·mol ⁻¹				
密度(t)/g·cm ⁻³	1.885(0℃)	2.803(25℃)	—	3.111(15℃)
偶极矩/D	0.557	1.19	—	—
相对介电常数ε _r (t)	4.75(0℃)	—	—	—
κ(液体,t)/Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹	6.5×10 ⁻⁹ (0℃)	8.0×10 ⁻⁹ (25℃)	—	8.6×10 ⁻⁹ (102℃)

物理性质总结在表17.14中。对不稳定的IF₃了解很少,而ClF₃和BrF₃已研究较多,它们是极易挥发的分子型液体。二者都具有独特的C_{2v}对称的T-形结构,这与中心原子的价壳层中有10个电子是一致的(图17.8)。两个结构的明显特征是顶角F—X—F键与直线稍有偏离,对ClF₃角度是175.0°,BrF₃是172.4°,这点反映出

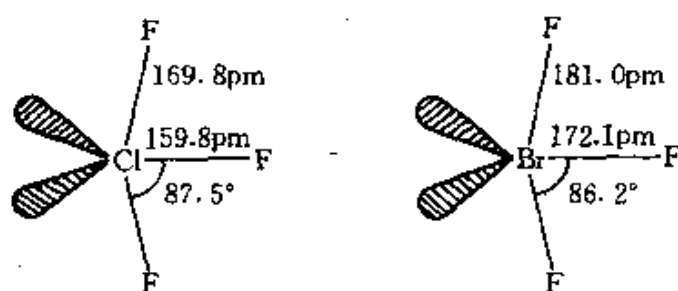


图 17.8 用微波光谱测定的 ClF_3 和 BrF_3 的分子结构,晶体 ClF_3 的X-射线研究得出稍长的距离(171.6和162.1pm)和稍小的角度(87.0°)

分子的赤道平面中非键电子对的静电斥力较大。对每一分子, $\text{X}-\text{F}_a$ 距离比 $\text{X}-\text{F}_b$ 距离大5%—6%, 而 $\text{X}-\text{F}$ 平均距离非常接近于相应的一氟化物中的距离。 ICl_3 晶体的结构就十分不同, 它是由平面状 I_2Cl_6 分子组成。Cl原子之间以正常的范德华距离分开(图17.9)。端I—Cl距离与在 ICl 中的相近, 而桥I—Cl距离则明显较长。

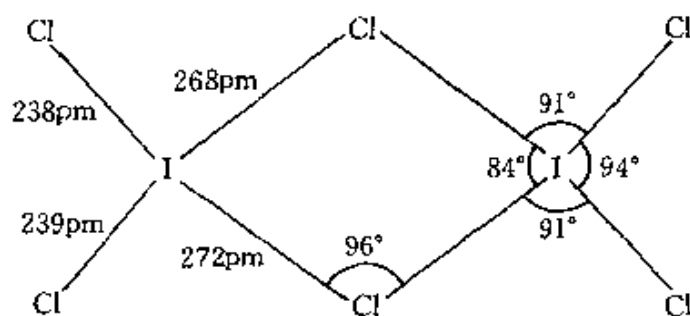


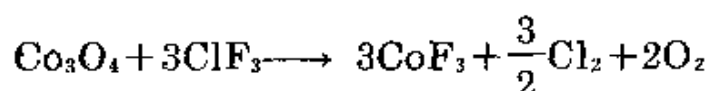
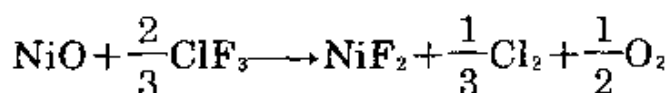
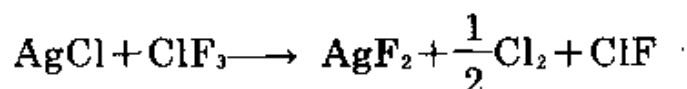
图 17.9 近似 D_{2h} 对称的 I_2Cl_6 平面分子结构

ClF_3 是已知最活泼的化合物之一⁵¹, 它与许多平常认为是惰性的物质能激烈反应。因为它能自发地点燃石棉、木材和另外的建筑材料, 所以在第二次世界大战期间曾被用作燃烧弹轰炸英国的城市。它与水和大多数有机物质反应发生爆炸。有时用下列方法可使反应变得缓和: 用稀有气体稀释 ClF_3 ; 在惰性氟碳溶剂中溶解有机化合物; 或采用低温。与 H_2 、K、P、As、Sb、S、Se、Te及粉末状Mo、W、Rh、Ir和Fe发生自发点燃。与 Br_2 和 I_2 也相似, 有火焰并生成较高氟化物。与有些金属(如Na、Mg、Al、Zn、Sn、Ag)在室温时

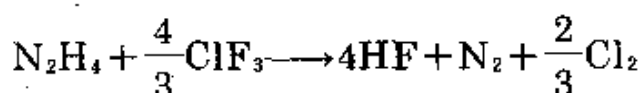
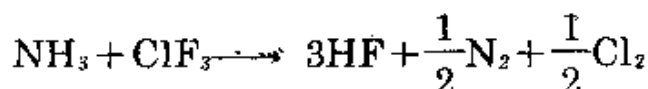
⁵¹ L.Stein, Physical and chemical properties of halogen fluorides, in V.Gutmann(ed), *Halogen Chemistry*, Vol. 1, pp. 133—224, Academic Press, London, 1967.

反应,直至生成一层氟化物涂层;受热后它们继续激烈反应。在高温时也能侵蚀Pd、Pt和Au,甚至Xe和Rn也被氟化。室温时可用低碳钢作它的盛器。Cu在低于300°C时只稍被腐蚀,最耐腐蚀的是Ni和Monel合金。非常纯的ClF₃对硼硅酸玻璃或石英无反应,但是痕量的HF就会发生反应,由于通常含有HF,故会造成慢性腐蚀。

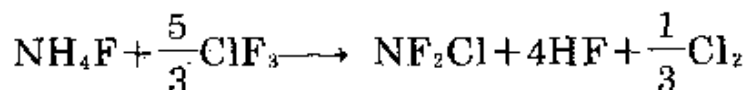
ClF₃能使大多氯化物转化成氟化物,甚至与高熔点氧化物如MgO、CaO、Al₂O₃、MnO₂、Ta₂O₅和MoO₃反应生成较高氟化物,例如:



适当稀释到中等浓度与NH₃气和N₂H₄也激烈反应生成HF和单质:



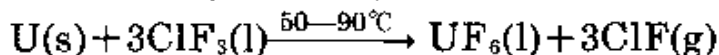
后一反应曾经用于实验性火箭发动机中,ClF₃氧化剂与燃料(N₂H₄或Me₂N₂H₂)自发地反应。在低温时,从-196°C逐渐加热至-5°C,NH₄F和NH₄HF₂与液态ClF₃反应,然而该反应是危险的,如温度高于-5°C就可能发生爆炸:



气态ClF₃与悬浮在氟碳油中的NH₄F或NH₄HF₂反应,能更安全地得到同样的产物NF₂Cl。

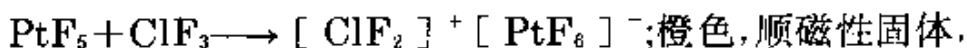
考虑到ClF₃特殊的腐蚀性,操作和运输时需要重点防护,所以制备只是中等规模的。在1940年德国的生产能力约为5吨/天(每年约1500吨)。目前美、英、法和苏联主要用在核燃料生产过程中。在

美国产量每年是几百吨(在1979年)。ClF₃用于生产UF₆(g):

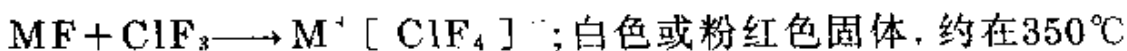
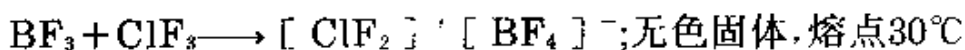


当核燃料再加工时,也用它来从Pu和其他裂变产物中分离U,因为Pu反应只生成(难挥发的)PuF₄,而多数裂变产物(除Te、I和Mo)也生成难挥发的氟化物,这样能很容易地分离出UF₆。ClF₃可储存在钢瓶中,容量可达82kg。1979年价格是每千克30美元。

液态ClF₃既能作为氟离子给予体(Lewis碱),又能作为氟离子接受体(Lewis酸),分别生成二氟氯离子化合物和四氟氯化物,如:



熔点171°C

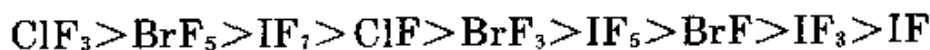


分解, M = K, Rb, Cs



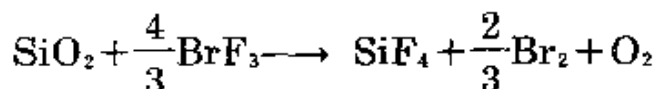
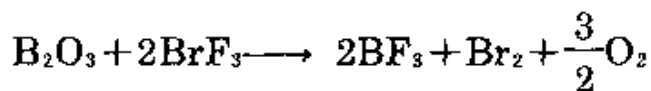
尽管这些反应产物未能证明离子自离解平衡,然而在液态ClF₃中,平衡可以用 $2\text{ClF}_3 \rightleftharpoons \text{ClF}_2^+ + \text{ClF}_4^-$ 表示,纯液体(表17.14)的电导率只是在 $10^{-9}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 数量级。这些离子的结构在后面章节更详细讨论。

三氟化溴,虽然它与水和烃类活酯能发生爆炸反应,但是它比ClF₃那样猛烈的和强烈的氟化剂稍弱一些。卤素氟化物反应能力的次序通常可列为:

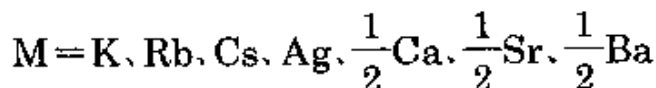
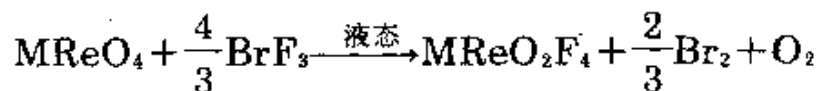


可以看出,对给定化学计量的XF_n而言,反应能力次序为Cl > Br > I。对一定的卤素而言,XF_n的反应能力随n减小而降低,即XF₅ > XF₃ > XF(对ClF₅可能是例外,这不包括在上面次序内。但是,从所用的不完全的数据,它的位置应该放在开头附近——可能在ClF₃和BrF₅之间)。BrF₃与B、C、Si、As、Sb、I和S激烈反应生成氟化物。它已用来从金属、氧化物和其他化合物制备简单的氟化物:易挥发的氟化物,如生成的MoF₆、WF₆和UF₆容易从溶液中蒸

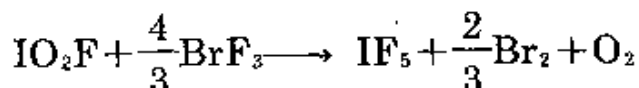
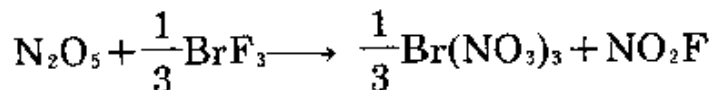
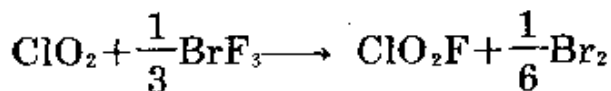
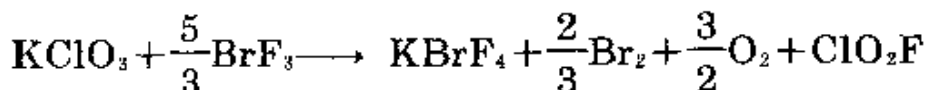
馏出来;难挥发的氟化物,如 AuF_3 、 PdF_3 、 RhF_3 、 PtF_3 存在于在减压下除去 BrF_3 后而得到的残留物中。与氧化物反应常常定量地放出 O_2 (如 B_2O_3 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SeO_3 、 I_2O_5 、 CuO_2 、 TiO_2 、 UO_3):



该反应可作为一种分析方法。也可作为金属中和Li、Ti、U等的合金中少量O(或N)的测定方法。遇难熔氧化物时, BrF_3 本身只能起部分氟化作用,发现若用同类试剂 KBrF_4 和 BrF_2 、 SbF_5 是有效的(如,对 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO_2 、 CeO_2 、 Nb_2O_3 、 ZrO_2 、 ThO_2)。利用碳酸盐和磷酸盐和 BrF_3 的反应能测定盐中的氧。有时部分氟化产生新的化合物,如,高铼酸盐能生成四氟高铼酸盐:



同样, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 生成相应的 MCrOF_4 (即从 Cr^{VI} 还原为 Cr^{III})。还有其他类似的反应,但在总的化学计量上稍有不同,它们是:



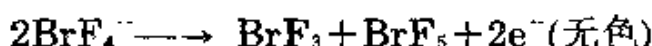
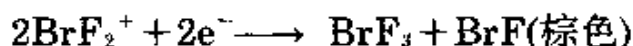
正像 ClF_3 一样,在核燃料生产和重新处理的过程中, BrF_3 也用来将U

氟化成UF₆。商业上按每年几吨的规模制备。液体可储存于各种大小高达91kg的钢瓶中。美国在1979年的价格是每千克约为30美元。

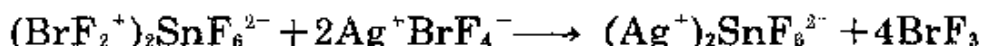
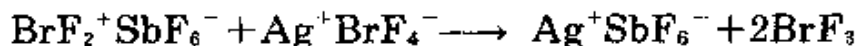
除了作为直接氟化剂以外,已广泛研究和探讨BrF₃作为一种制备用的非水型离子化溶剂。纯液体(表17.14)的电导率相当大,这可以按照离解平衡解释:



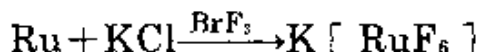
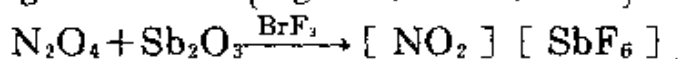
电解使阴极生成棕色,但在阳极看不出变化:



比电导,从在10°C时的 $8.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,到55°C时降为 $7.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,这种反常行为是由于在较高温度时BrF₂⁺和BrF₄⁻离子对热不稳定造成的。与上面KF、BaF₂和许多其他的氟化物(如NaF、RbF、AgF、NOF)体系溶解在BrF₃中一样,由于生成溶剂化碱KBrF₄、Ba(BrF₄)₂等,使电导率增大。同样,Sb和Sn生成溶剂化酸BrF₂SbF₆和(BrF₂)₂SnF₆。这些不同物种之间可进行电导滴定,终点是以电导的明显极小值来指示的:



已分离出的其他溶剂化酸包括AuF₄⁻、BiF₆⁻、NbF₆⁻、TaF₆⁻、RuF₆⁻和PdF₆⁻的BrF₂⁺化合物,从BrF₃溶液的反应已分离出多种阳离子的许多无水的配合氟化物⁵¹。由于溶剂化,使得利用BrF₃的蒸发来分离配合物这件事变得更为复杂。已知有溶剂化物存在,如像K₂TiF₆·BrF₃和K₂PtF₆·BrF₃。通常不需要将假设的反应中间物分离,而能用BrF₃和相应的原始物质的混合物作用以制得所需的配合物:

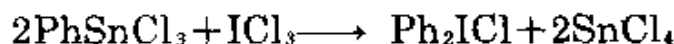


在这些反应中BrF₃既是一种氟化剂,又是一种非水溶剂反应介质。

由于熔融 I_2Cl_6 在高于熔点时 Cl_2 的离解压力高,故它很少作为离子化溶剂来研究。它有相当大的电导率可以说明存在着一种离子性的自离解平衡,如:

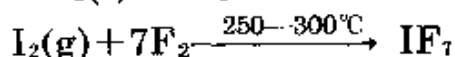
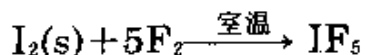
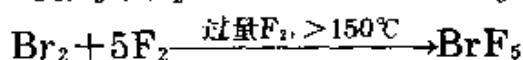
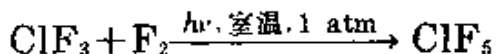
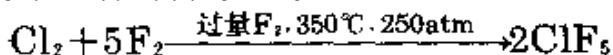


这类离子是从像 $K[ICl_2] \cdot H_2O$ 、 $[ICl_2][AlCl_4]$ 和 $[ICl_2][SbCl_6]$ (§ 17.2.5)各种晶体的结构测定中知道的。 I_2Cl_6 是一种强烈的氯化剂。无疑,至少部分是由于它容易离解成 ICl 和 Cl_2 。它与芳香化合物包括噻吩、 C_4H_4S 生成氯取代产物,而碘化作用即使有也是极少的。 I_2Cl_6 与芳基锡或芳基汞化合物作用,生成相应的二芳基碘锡衍生物,如:

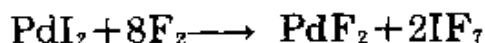
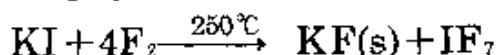
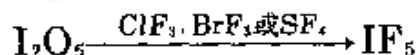
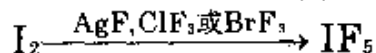
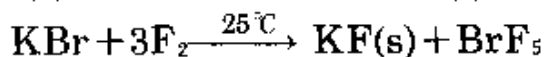
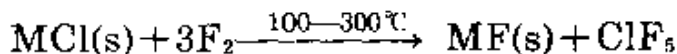


六原子和八原子卤素互化物 MF_6 和 IF_8

ClF_6 、 BrF_6 和 IF_6 三种氟化物,是已知仅有的六原子卤素互化物。 IF_8 则是八原子类的唯一代表。首先制得的是 IF_6 (1871),它是最易生成的氟化碘,其余的则需要更激烈的条件。直到1930年1月才合成 BrF_6 和 IF_8 ,到1962年合成 ClF_6 。大量制备所有这四种化合物的有利方法是单质或较低氟化物的直接氟化:



少量制备时用下列反应是相当有效的:



由于干燥 I_2 有困难,制备 IF_8 最好选用最后的反应(IF_8 与 SiO_2 、 I_2O_5

或痕量水反应生成OIF₅,从其中分离出IF₇是非常困难)。

ClF₅, BrF₅和IF₇都是非常强烈的氟化剂,能胜过它们的只有ClF₃。IF₅(相对地)是一种极温和的氟化剂,能在玻璃器皿内操作,在美国每年制备几百吨,不久产量可能要达到1 000吨/年。液体IF₅能储存在钢瓶中,容量为1 350kg(即1 $\frac{1}{3}$ 吨),估计价格(1979)每千克25美元。室温时所有四种化合物都是无色的、挥发性的分子液体或气体。表17.15列出它们的物理性质。可以看出,IF₅的液态范围与BrF₅的相似,BrF₅的与ClF₃的相类似。图17.10比较了气相时

表 17.15 较高卤素氟化物的物理性质

性 质	ClF ₃	BrF ₅	IF ₅	IF ₇
熔点/°C	-103	-60.5	9.4	6.5(三相点)
沸点/°C	-13.1	41.3	104.5	4.8(升华, 1atm)
ΔH_f^\ominus (气体, 298K)/kJ·mol ⁻¹	-255	-429 ^(a)	-843 ^(b)	-962
ΔG_f^\ominus (气体, 298K)/kJ·mol ⁻¹	-165	-351 ^(a)	-775 ^(b)	-842
X—F平均键能/kJ·mol ⁻¹	154	187	269	232
$d_{298}(t)$ /g·cm ⁻³	2.105(-80°C)	2.4716(25°C)	3.207(25°C)	2.669(25°C)
偶极矩/D	-	1.51	2.18	0
相对介电常数 $\epsilon_r(t)$	4.28(-80°C)	7.91(25°C)	36.14(25°C)	1.75(25°C)
κ (液体, t)/ Ω ·cm ⁻¹	3.7×10^{-9} (-80°C)	9.9×10^{-9} (25°C)	5.4×10^{-9} (25°C)	$< 10^{-9}$ (25°C)

(a)对液态BrF₅: $\Delta H_f^\ominus(298K) = -458.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\ominus(298K) = -351.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(b)对液态IF₅: $\Delta H_f^\ominus(298K) = -885 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\ominus(298K) = -784 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

这些化合物和其他的卤素氟化物的生成Gibbs函数(自由能)变化趋势很明显;从曲线的凸出(或凹处)很清楚的可以预料到BrF和IF可歧化成二氟化物和母体卤素,而ClF₃, BrF₃和IF₅分别是Cl、Br和I在热力学上最稳定的氟化物。图17.11是平均键能图:在XF_{*n*}中*n*值一定时,能量的次序是ClF_{*n*} < BrF_{*n*} < IF_{*n*},反映出X和F之间电负性差值增大。ClF是个例外。正如所料,对一定的卤素, XF_{*n*}中随*n*增大其平均键能减小,这种效应对Cl最明显,对I最小。可以看出,键能高(如在BrF和IF中)的化

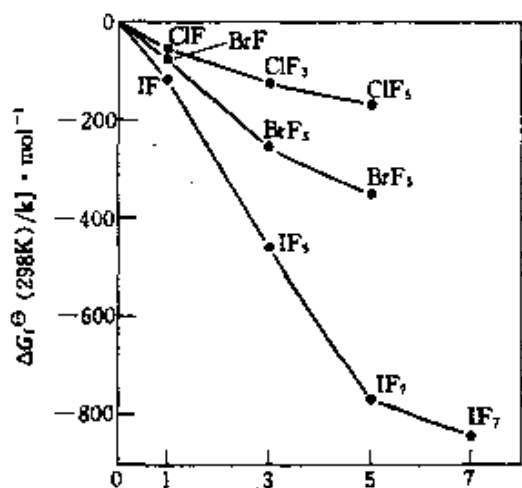


图 17.10 298K时气态卤素氟化物的生成自由能

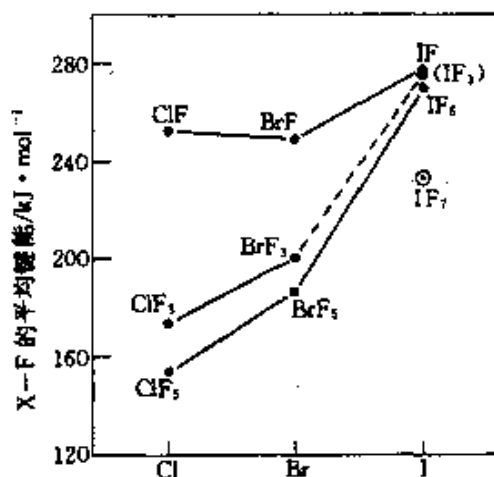


图 17.11 卤素氟化物的平均键能

合物未必就具有稳定性(为什么?)。

已证明 XF_5 的分子结构是四方角锥(C_{4v}), 中心原子处在由四个F原子构成的基平面的稍下方一点(图17.12)。在气相、液相和晶体

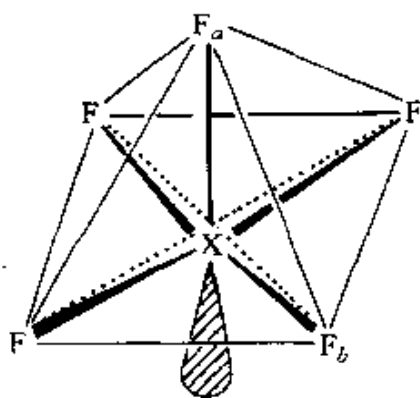


图 17.12 XF_5 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)的结构。
X在四个F的底平面稍下方

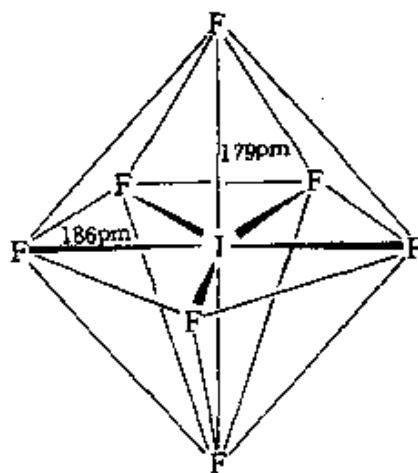


图 17.13 IF_7 的近似结构(见正文)

中结构基本上是相同的, 并已由下列的某些方法(或全部)所确定: 电子衍射、微波光谱、红外和拉曼光谱、 ^{19}F NMR谱和X-射线衍射。

	ClF ₅ (气体)	BrF ₅ (气体) (晶体)		IF ₅ (气体) (晶体)	
X—F ₅ /pm	~172	177.4	178	186.9	189
X—F ₆ /pm	~162	168.9	168	184.4	186
<F ₅ —X—F ₆	~90° (假定的)	84.8°	84.5°	81.9°	80.9°

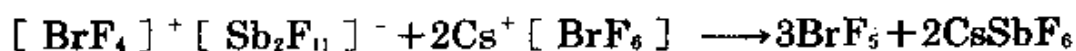
这种结构直接地解释了存在的小的永久偶极矩。倘若是三角双锥结构(C_{2v})那就不会有偶极矩,这结构与中心原子X有12个价电子是一致的。静电效应解释了4F₆离开孤对电子而产生的位移,也说明了X—F₆>X—F₅这一事实。BrF₅和IF₅的¹⁹Fnmr谱都是由一个强场二重峰(积分相对面积4)和积分面积为1的1:4:6:4:1五重峰所组成:根据¹⁹F—¹⁹F偶合和相对面积可立即确认出这些多重峰是分别属于四个底面F及唯一的顶角F原子。在较高温度时,分子是可动的:如IF₅中自旋—自旋偶合在115°C消失。进一步加热导致两个信号展宽和聚结。但在更进一步升高温度时,由于IF₅加速了对石英管的侵蚀,没能得到明显的单重峰。

通常认为IF₇是五角双锥结构(D_{5h}对称),开始是在红外和拉曼光谱(图17.13)基础上提出的。作为电子衍射数据的解释,曾认为这个双锥由于有7.5°褶皱位移和4.5°轴向弯曲位移,引起轴向和平向距离稍有不同,和D_{5h}对称相比略为变形,对衍射数据评审中承认了模棱两可的宣告⁶²:据现有可用证据看,阐明分子对称性与D_{5h}有差异是不可能的。

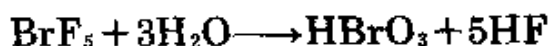
ClF₅有极大的化学反应能力已完全确证,然而明确化学计量的反应却报导很少。与水激烈反应生成HF和FCIO₂(ClF₅+2H₂O

⁶² J.D.Donohue, Concerning the evidence for the molecular symmetry of IF₇, *Acta Cryst.* 18, 1018—21(1965).

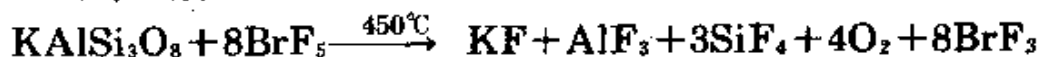
—→FCIO₂+4HF)。ClF₃与AsF₅和SbF₅形成1:1加合物,完全可能是离子性的——[ClF₄]⁺[MF₆]⁻。BrF₅有与此类似的反应:生成1:2加合物,已由X-射线结晶学证明是[BrF₄]⁺[Sb₂F₁₁]⁻;与SO₃反应氟离子也可能发生转移生成[BrF₄]⁺[SO₃F]⁻,但不可能与BF₃、PF₅或TiF₄生成加合物。BrF₅能作为氟离子受体(来自CsF)生成CsBrF₆,它是一种白色晶体,能稳定到300°C。这种溶剂化碱能用溶剂化酸[BrF₄]⁺[Sb₂F₁₁]⁻进行滴定,按下列化学计量式进行:



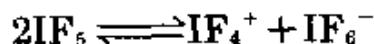
BrF₅与水发生爆炸性反应,但用MeCN适当稀释时生成溴酸和氢氟酸:



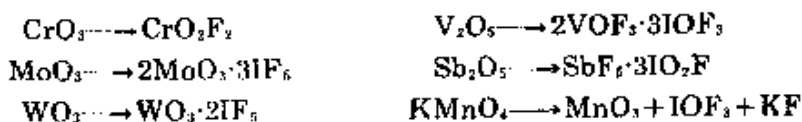
用BrF₅与硅酸盐的反应可说明它有强烈的氟化活性,如:



有关IF₅的化学反应,已更广泛和系统地进行过研究,这是因为该化合物能在玻璃仪器中操作,与其他五氟化物相比,其活性要低得多。纯液态的电导率非常低,可认为按下列平衡进行的离子性离解极少:

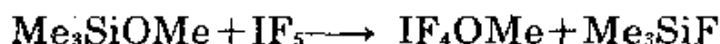


和这点相一致,溶解KF使电导增大,除去溶剂后能分离出KIF₆。同样,IF₅与NOF能得到[NO]⁺[IF₆]⁻,与锑化合物生成ISbF₁₀,即[IF₄]⁺[SbF₆]⁻,它能用KSbF₆进行滴定。然而IF₅有较温和的氟化能力,常常在一些情况下能分离出氟化加合物。有些情况下,碘部分与氧结合。对所有这些产物完整的结构鉴定尚未完成,但典型的化学计量式可表示如下:

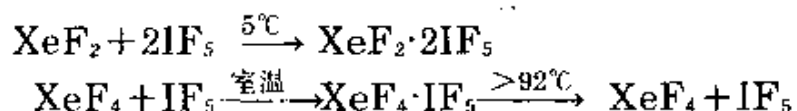


高铼酸钾发生的反应和KMnO₄的相似,生成ReO₃F。同样,IF₅温

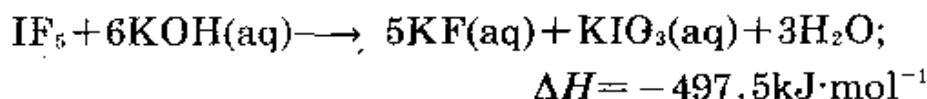
和的氟化作用能使含取代基的氟化碘被合成出来。如:



IF_5 当作一种卤素互化物是不多见的, 它能与 XeF_2 和 XeF_4 形成加合物:

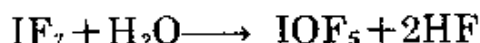


应该强调, IF_5 的反应能力在与其他卤素氟化物相比较时才是温和的。它与水反应非常剧烈。但是碘不被还原也不放出氧:

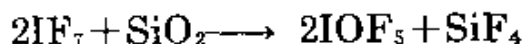


硼与 IF_5 接触会着火; P, As 和 Sb 也是如此。 IF_5 与 Mo 和 W 加热时着火, 与碱金属反应猛烈。 KH 和 CaC_2 在热的 IF_5 中炽热发光。然而与许多其他金属和非金属的反应要平静得多。液态时与 CoCO_3 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等化合物在一起, 看不出反应。

IF_7 是比 IF_5 强的氟化剂, 在冷或温热时能和大多数元素反应。 CO 在 IF_7 蒸气中会着火, 而 NO 反应平稳, SO_2 只是在温热时才反应。 IF_7 蒸气水解并不激烈, 生成 HIO_4 和 HF ; 室温时与少量水作用能分离出氧氟化物:



IF_7 与硅石(在 100°C) 和 Pyrex 硬玻璃作用, 也生成同样化合物:



与 AsF_5 和 SbF_5 作用, IF_7 是作为氟离子给予体, 并已分离出 $[\text{IF}_6]^+[\text{MF}_6]^-$ 。至今尚未分离出与碱金属氟化物形成的配合物, 但现已了解到 CsF 和 NOF 能形成加合物, 这已由 X-射线粉末数据证实, 并在拉曼光谱的基础上, 认为可用 $\text{Cs}^+[\text{IF}_6]^-$ 和 $[\text{NO}]^+[\text{IF}_6]^-$ 式子表示⁵⁸。

⁵⁸ C.J.Adams, Acceptor properties of iodine heptafluoride, *Inorg. Nuclear Chem. Letters* **10**, 831—5(1974).

17.2.4 多卤阴离子

在前节已多次提到,多卤离子的通式 XY_n^- ($n=1, 2, 3, 4$)。它们的制法是将卤离子加到卤素互化物中,或是用能使卤化物离子在分子物种之间发生迁移的反应。也知道有三元的多卤阴离子 $X_m Y_n Z_p$ ($m+n+p$ 是奇数),以及许多种多碘化物 I_n^- 。使用大的阳离子如, Rb^+ , Cs^+ , NR_4^+ , PCl_4^+ 等等与之匹配,常使稳定性增大;对一定的阳离子来说,多卤离子对称性越高,中心原子越大,则其热稳定性增大(即稳定性按下列次序减小; $I_3^- > IBr_2^- > ICl_2^- > I_2Br^- > Br_3^- > BrCl_2^- > Br_2Cl^-$)。X-射线法或从振动光谱资料而得的红外数据,已确定了许多多卤阴离子的结构。对所有情况,整个立体化学与简单键理论所预测的都相符合(§ 18.3.2),只是与预测的最高对称性,有时存在微小偏差,这或许是由于晶体堆积力和在凝聚相中各种离子间残留的相互作用所引起。

表 17.16⁴⁷⁻⁶⁴是线形(或近乎线形)三原子多卤化物的典型例子;

表 17.16 三原子多卤化物 [X—Y—Z]

多卤化物 阴离子	阳离子	结 构	长度 $x/pm, y/pm$	角 度
ClF_2^-	NO^+	$[F \overset{x}{-} Cl \overset{y}{-} F]$	$x=y$	$\sim 180^\circ$
	Rb^+, Cs^+	$[F \cdots Cl \cdots F]$	$x \approx y$	
Cl_3^-	$NEt_4^+, NPr_4^+, NBu_4^+$	$[Cl \cdots Cl \cdots Cl]$	$x=y$	$\sim 180^\circ$
BrF_2^-	Cs^+	$[F \cdots Br \cdots F]$		
$BrCl_2^-$	Cs^+, NR_4^+ (R=Me, Et,	$[Cl \cdots Br \cdots Cl]$	$x=y$	$\sim 180^\circ$
	Pr ⁿ , Eu ⁿ)			
Br_2Cl^-		$[Br \cdots Br \cdots Cl]$	$x \approx y$	
Br_3^-	Me_3NH^+	$[Br \cdots Br \cdots Br]$	$x=y=254$	171°
	Cs^+ , (和 PBr_4^-)	$[Br \cdots Br \cdots Br]$	244 270 (239) (291)	177.5° (177.3°)

⁴⁷ 文献17中第1534—63页多卤化物阴离子及其中文文献

续表

多卤化物 阴离子	阳离子	结 构	长 度		角 度
			x/pm, y/pm		
IF ₂	NEt ₄ ⁺	[F—I—F]			
IBrF		[F—I—Br]			
IBrCl	NH ₄ ⁺	[Cl—I—Br]	291	25.1	179°
ICl ₂	NMe ₄ ⁺ (和PCl ₄ ⁺)	[Cl—I—Cl]	x=y=255		180°
	哌嗪鎓(b)	[Cl—I—Cl]	247	269	180°
	三乙撑二铵(c)	[Cl—I—Cl]	254	267	180°
		(253)	(263)	(180°)	
IBr ₂	Cs ⁺	[Br—I—Br]	262	278	178°
I ₂ Cl		[Cl—I—I]			
I ₂ Br	Cs ⁺	[Br—I—I]	291	278	178°
I ₃	AsPh ₄ ⁺	[I—I—I]	x=y=290		176°
	[PhCONH ₂] ₂ H ⁺	[I—I—I]	291	295	177°
	NEt ₄ ⁺ (I型)	[I—I—I]	293	294	180°
		(II型)	291	296	180°
		(和289)	(和298)	(和178°)	
	Cs ⁺ (和NH ₄ ⁺)	[I—I—I]	283	303	176°
	(282)	(310)	(177°)		

(a) 在化合物 [Me₃NH]₂ Br Br₂ 中, Br₂ 与在 PhN₂Br₂ 中和在 [C₆H₅NH]₂ [SbBr₃][Br₃] 中的大小相同。

(b) 哌嗪鎓(piperazinium): [H₂NC₄H₈NH₂]²⁺

(c) 三乙撑二铵 [NH(C₂H₅)₂NH]²⁺: 化合物包含2个非等价 ICl₂ 离子。

这类结构是以原子间距离有相当的可变性为特征, 这距离实质上比相应的二原子卤素互化物分开得远(表17.13)。也能看出, 在 [Cl—I—Br] 中 I—Cl 距离大于 I—Br 距离。在 [Br—I—I] 中, I—Br 是大于 I—I。多卤化物离解时, 由较小的卤素母体生成固态卤化物。如 CsICl₂ 生成 CsCl 和 ICl 而不是 CsI + Cl₂。同

样对于CsIBrCl, 产物是CsCl(s)+IBr(g)而不是CsBr(s)+ICl(g)或CsI(s)+BrCl(g)。热化学循环已用来解释这些结论³⁴。

五原子多卤阴离子 $[XY_4]^-$, 在中心原子上有12个价电子, 是四方平面形(D_{4h})。例子有Rb⁺和Cs⁺的 $[ClF_4]^-$ 盐, 以及KBrF₄ (其中Br—F是189pm, 相邻角F—Br—F 90° (±2°))。在CsIF₄(C_{2v})和在KICl₄·H₂O(其中I—Cl是242、247、253和260pm, 相邻角Cl—I—Cl分别为90.6°、90.7°、89.2°和89.5°)中阴离子的对称性略低些。结构尚未确定的其他五原子多卤阴离子有: $[ICl_3F]^-$ 、 $[IBrF_3]^-$ 、 $[I_2Cl_3]^-$ 、 $[I_2BrCl_2]^-$ 、 $[I_2Br_2Cl]^-$ 、 $[I_2Br_3]^-$ 、 $[I_4Br]^-$ 和 $[I_4Cl]^-$ 。有些可能是“四方平面”, 而多

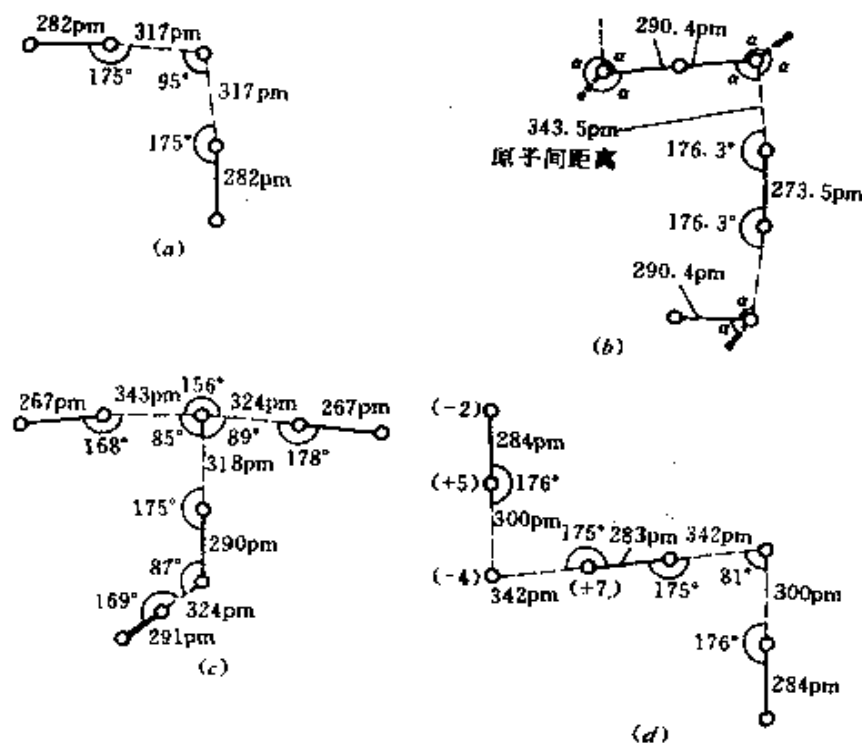
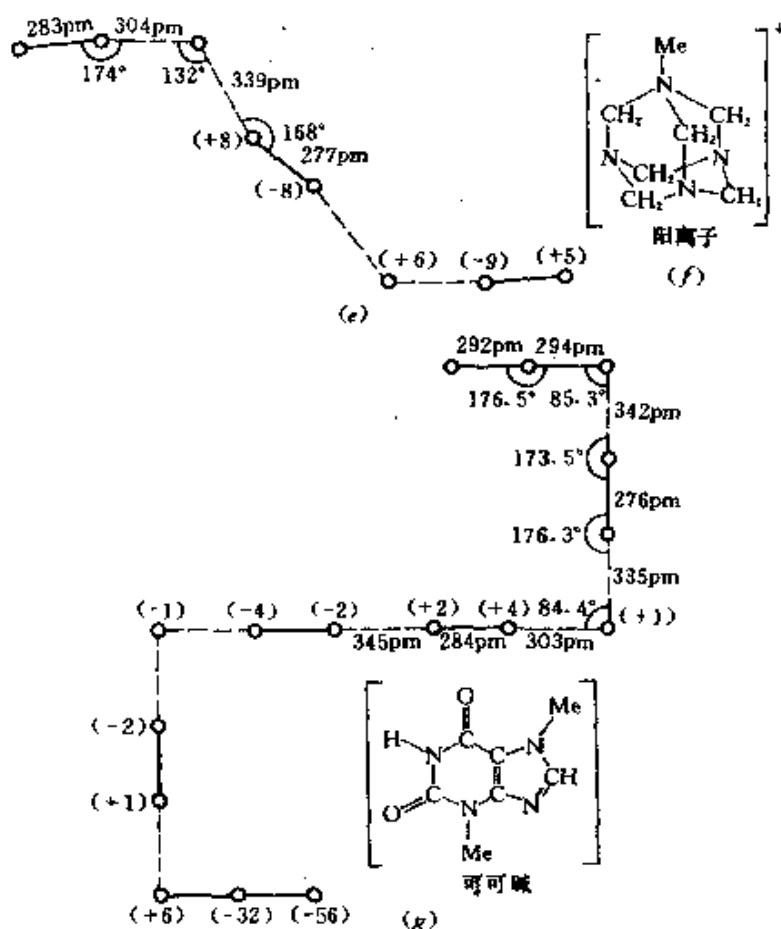


图 17.14 一些多碘化物的结构

(a)MeNI₃中的V-字形I₃⁻阴离子;具有较大阳离子——双(α-苯基-β-丙基)双(β-皮考啉)合铁(III)离子(5+), 原子间距离依次是277、304、313和281pm; (b)Et₄NI₃的阴离子网状结构中I₃⁻离子和I₂分子的部分。虚线所示原子间距离为343.5pm, 3配位I的α角是80.4°; (c)MeNI₃中,“扭曲h”阴离子结构表示它近似于 $[I^-+4I_2]$ 或 $[I_3^-+3I_2]$; (d)Cs₂I₃中,Z-字形I₃⁻阴离子的结构, 表明它近似于 $(2I_3^-+I_2)$ (括弧中的数字表示与精确的平面型中心对称阴离子相比的偏差/pm)。



(e)甲基四氮杂金刚烷阳离子(2+)的八碘化物中,中心对称阴离子 I_8^{2-} 的拉长的Z构型(括弧中数字表示与完全平面构型偏差/ pm°); (f)阳离子; (g)中心对称阴离子 I_8^{2-} 的结构。碘原子旁括号中数字表示与平面的偏差/ pm° ,与它匹配的阳离子是质子化的可可碱分子 $[C_7H_8N_4O_2]^+H^-$ 。单个的阴离子像是由两个不对称的 I_3^- 离子,各以其一端在直角方向先与一个 I_2 分子连结,然后再同样连个 I_3^- 单元,对称衔接而成的近似中心对称的线型结构。

⁵⁵ P.K.Hon, T.C.M.Mak, and J.Trotter, Synthesis and structure of 1-methyl-1,3,5,7-tetraazaadamantane octaiodide, $[(CH_2)_6N_4Me]_2I_8$. A new outstretched Z configuration for the polyiodide ion I_8^{2-} , *Inorg. Chem.* 18, 2916-7 (1979) and references therein.

⁵⁶ F.H.Herbstein and M.Kapon, I_8^{2-} ions in crystalline (theobromine) $_2 \cdot H_2I_8$; X-ray structure of (theobromine) $_2 \cdot H_2I_8$, *JCS Chem. Comm.* 1975, 677-8.

碘物种可能更接近 I_5^- ：这种阴离子的四甲基铵盐以平面V形排列为特征，其中两个 I_2 单元与单个碘离子相键合，即 $[I(I_2)_2]^-$ ，如图17.14。V-字形离子是排列成一个平面阵势。对平面 IX_4^- 离子的排列(假设的)有一种重要关系，表示在图17.15中。

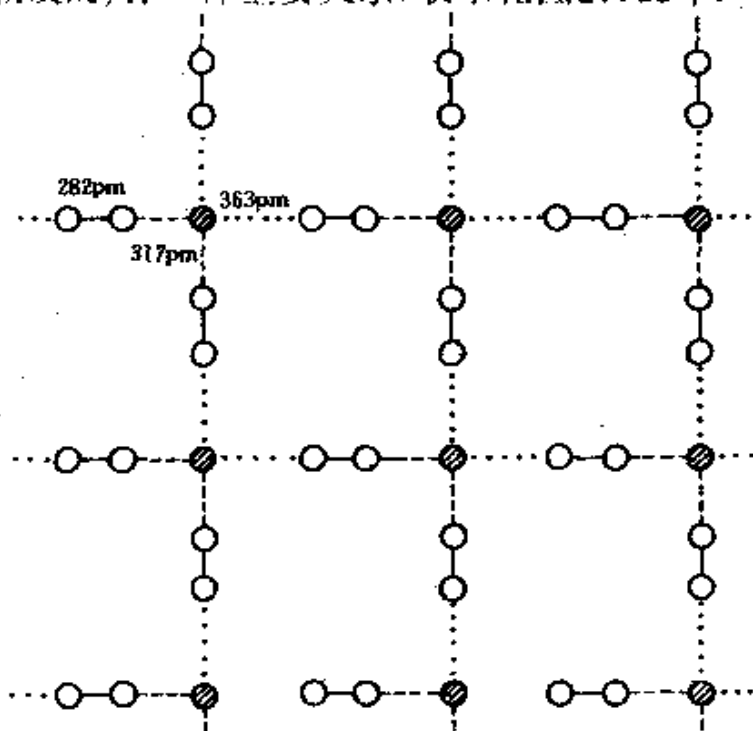


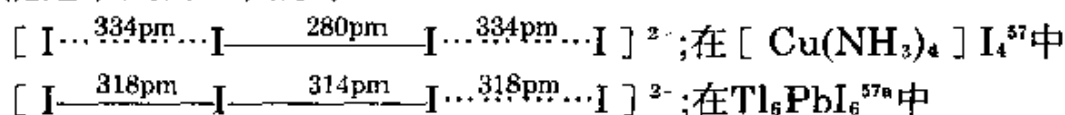
图 17.15 I_3^- 离子的平面排列。表明在中心I原子(有阴影线)周围变形的四方配位。若317pm键缩减17pm成300pm;363pm缩减63pm成300pm,就形成四方平面 IX_4^- 离子,沿I...I方向相隔362pm

七原子多卤阴离子的例子有： BrF_6^- (K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 盐)和 IF_6^- (K^+ 、 Cs^+ 、 NMe_4^+ 和 NEt_4^+ 盐)。阴离子中心原子上有14个价电子，光谱研究指出属非八面体型(对 BrF_6^- 为 D_{3h})。其他可能的例子是 Br_3Cl^- 和 I_3Br^- 。但这些并不说明含有分立的七原子物种，可能是延伸的阴离子网状结构，正像在 Et_4NI_7 中那样(图17.14)。

已经知道 IF_7 是作为弱的Lewis酸和 CsF 及 NOF 作用的，化合物 $CsIF_7$ 和 $NOIF_7$ 已由X-射线粉末图像和拉曼光谱确证；认为它们包含 IF_7^- 阴离子⁵³。一种颇为不同的结构存在于多碘化物 Me_4NI_9 中：它由具有一种“扭曲h”构型的分离单元组成(图17.14)。这些单元中原子间的距离从267变至343pm，意指键的强度在改变，这

类阴离子可认为是由 $I^- + 4I_2$ 构成或由中心不对称的 I_9^- 和 $3I_2$ 构成(关于单个 I_9^- 阴离子这个多少有些武断的认识,由于事实而被加强。即离子间最近的I—I接触是349pm, 只比在结构中余下的 I_7^- 与一个 I_2 分离的343pm略大一点)。

从含有碘离子和碘的溶液中, 结晶出许多多碘化物, 这能很好的说明碘成链的习性。在有 I_5^- 及 I_9^- 阴离子和化学计量 I_7^- (图17.14)的延伸的网状结构中, 已提到过对称的和不对称的 I_9^- 离子(表17.16)。晶体的化学计量和多卤化物的详细的几何形状, 敏感地取决于组分的相对浓度和阳离子的性质。例如, 线形 I_4^{2-} 离子可能是下列的空间形状:



(但是可以看出两个 I_4^{2-} 离子的全长实际上是一致的)。再有在它的 Cs^+ 盐具有锐角的平面Z构型中存在 I_8^{2-} 阴离子, 而在黑色甲基四氮杂金刚烷铵所具有拉长构型中则不存在。迄今最大的单个多碘离子要算是平面中心对称的 I_{16}^- 阴离子; 已由X—射线衍射法证明, 存在于一种深蓝色针状晶体 $(C_7H_8O_2N_4)_2 \cdot H_2I_8$ 中, 一个世纪以前, 在1869年首先由S.M.Jorgensen制得。

各类多碘化物的成键, 正像在其他多卤化物和天然卤素互化物中一样是许多推测、计算和争论的课题, 键的详细性质或许由F是否是端基原子之一、或是否仅包含较重的卤素来决定。曾有过引用更多d轨道参与成键的主张, 现在有所减弱(由于这需要大的激发能), 对含碘物质的Mössbauer谱研究认为宁可减少s轨道参与⁵⁸。目前看

⁵⁷ E.Dubler and L.Linowsky, Proof of the existence of a linear centrosymmetric polyiodide ion I_4^{2-} : the crystal structure of $Cu(NH_3)_4 I_4$, *Helv. Chim. Acta* **58**, 2604—9(1978).

^{57a} A.Rabenau, H.Schulz, and W.Stoeger, A polyiodide with regular I_4^{2-} chains: Tl_6PbI_6 , *Naturwissenschaften* **63**, 245(1976).

⁵⁸ N.N.Greenwood and T.C.Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, pp. 462—82, Chapman & Hall, London. 1971.

来成键起主要作用的只涉及 p 轨道,像讨论等电子卤化氙 (§ 18.3.2的专栏)时引用的多中心(部分离域的)键是受欢迎的。然而,还没有成键模型能非常逼真地把在多卤化物晶体中所观察到的原子间距离和角度范围⁵⁹重现出来。

17.2.5 多卤镧阳离子 XY_2^+

在 § 17.2.3 中讨论卤素互化物的自离解作用和它们作为卤离子给予体的能力时,已提到过许多多卤镧阳离子。表 17.17⁵⁹ 总结出已知的这类物质。其制法是将适当的卤素互化物和卤离子接受体加合而成,或者将卤素、卤素互化物也当作一种氧化剂直接制得。例如, Au 溶于 BrF_3 中生成 $[BrF_2][AuF_4]$; BrF_3 氟化并氧化 $PdCl_2$ 和 $PdBr_2$ 生成 $[BrF_2][PdF_4]$; ClF_3 将 $AsCl_3$ 转变成 $[ClF_2][AsF_6]$; 化学计量的 I_2 、 Cl_2 和 $2SbCl_5$ 生成 $[ICl_2][SbCl_6]$ 。氟阳离子往往是无色或淡黄色,但随原子量增加颜色加深,所以 ICl_2^+ 的化合物是酒红色或亮橙色,而 I_2Cl^+ 的化合物是深棕或紫黑色。

其结构正像从简单价键理论和等电子(20个价电子)原理所推测的一样。因而三原子物种是弯曲形而不是直线形。如图 17.16 中表示出 ClF_2^+ 、 BrF_2^+ 和 ICl_2^+ 的结构;由于阳离子和阴离子非常接近,在离子之间常常有一些残余的相互作用,于是就使得振动光谱数据的解释复杂化。在 $[ICl_2][SbF_6]$ 中(图 17.16(c)) $I \cdots F$ 距离很短,表明在这两种元素间有一种最强的次级相互作用,而且 $Sb-F \cdots I$ 角度离直线差异相当大⁶⁰。原来曾认为 $[Cl_2F]^+$ 离子具有对称弯曲 C_2v 结构 $[Cl-F-Cl]^+$, 后经拉曼光谱进行研究,是以不

⁵⁹ J. Shamir, Polyhalogen cations, *Struct. Bonding* 37, 141—210(1979).

⁶⁰ T. Birchall and R. D. Myers, Preparation and crystal structure of $[ICl_2]^+[SbF_6]^-$ and iodine-127 Mössbauer spectra of some compounds containing the $[ICl_2]^+$ cation, *Inorg. Chem.* 20, 2207—10 (1981).

表 17.17 多卤锕阳离子 XY_n^+

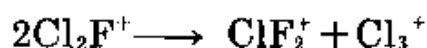
阳离子 (年代) ^(a)	配-阴离子的例子(括弧中是化合物的熔点)
ClF_2^+ (1950)	BF_4^- (30°C), PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- (78°C), PtF_6^- (171°C), SnF_6^{2-}
Cl_2F^+ (1969)	BF_4^- , AsF_6^-
BrF_2^+ (1949)	PdF_4^- , AuF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- (130°C), $Sb_2F_{11}^-$ (33.5°C), BiF_6^- , NbF_6^- , TaF_6^- , GeF_6^{2-} (subl 20°C), SnF_6^{2-} , PtF_6^{2-} (136°C), SO_3F^-
IF_2^+ (1968)	BF_4^- , AsF_6^- (分解-22°C), SbF_6^- (分解45°C)
ICl_2^+ (1959)	$AlCl_4^-$ (105°C), $SbCl_6^-$ (83.5°C), $Sb_2F_{11}^-$ (62°C), SO_3F^- (42°C), SO_2Cl^- (8°C)
I_2Cl^+ (1972)	$AlCl_4^-$ (53°C), $SbCl_6^-$ (70°C), $TaCl_6^-$ (102°C), SO_3F^- (40°C)
IBr_2^+ (1971)	$Sb_2F_{11}^-$ (65°C), SO_3F^- (97°C), $SO_2CF_3^-$ (75°C)
I_2Br^+ (1974)	SO_3F^- (70°C)
$IBrCl^+$ (1973)	$SbCl_6^-$, SO_3F^- (65°C)
ClF_4^+ (1967)	AsF_6^- , SbF_6^- (88°C), $Sb_2F_{11}^-$ (64°C), PtF_6^-
BrF_4^+ (1957)	AsF_6^- , $Sb_2F_{11}^-$ (60°C), SnF_6^{2-}
IF_4^+ (1960)	SbF_6^- (103°C), $Sb_2F_{11}^-$, PtF_6^- , SO_3F^- , SnF_6^{2-}
ClF_6^+ (1972)	PtF_6^- (分解140°C)
BrF_6^+ (1973)	AsF_6^- , $Sb_2F_{11}^-$
IF_6^+ (1958)	BF_4^- , AsF_6^- (升华120°C), SbF_6^- (175°C), $Sb_2F_{11}^-$, $[(SbF_5)_5F^-]$ (94°C), AuF_6^-

(a)给出的年代是参照第一次分离出包括阳离子的化合物,或在溶液中检出阳离子。

对称结构 $[Cl-Cl \cdots F]^+$ 为基础来解释的。最近的计算⁶¹又提出:至少对分离出的阳离子来说, C_{2v} 对称结构确实是更稳定的形式,这里必须承认尚有问题需解决:很可能因为选用的构型是由在固态或

⁶¹ B.D.Joshi and K.Morokuma, A theoretical investigation of the structure of Cl_2F^+ and protonated ClF , *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1714-17 (1979), and references therein.

溶液中残余的相互作用决定的。事实上，该离子在溶液中不太稳定，在 SbF_5/HF 中甚至在 -76°C 就可完全歧化：



五原子阳离子 ClF_4^+ 、 BrF_4^+ 和 IF_4^+ 完全与 SF_4 、 SeT_4 和 TeF_4 等电子，并有相同的T-字形(C_{2v})构型。图17.17表示 $[\text{BrF}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ 的情况：又出现强的辅助的相互作用，配位在Br周围的是假八面体，有四个短的Br—F距离和两个较长的

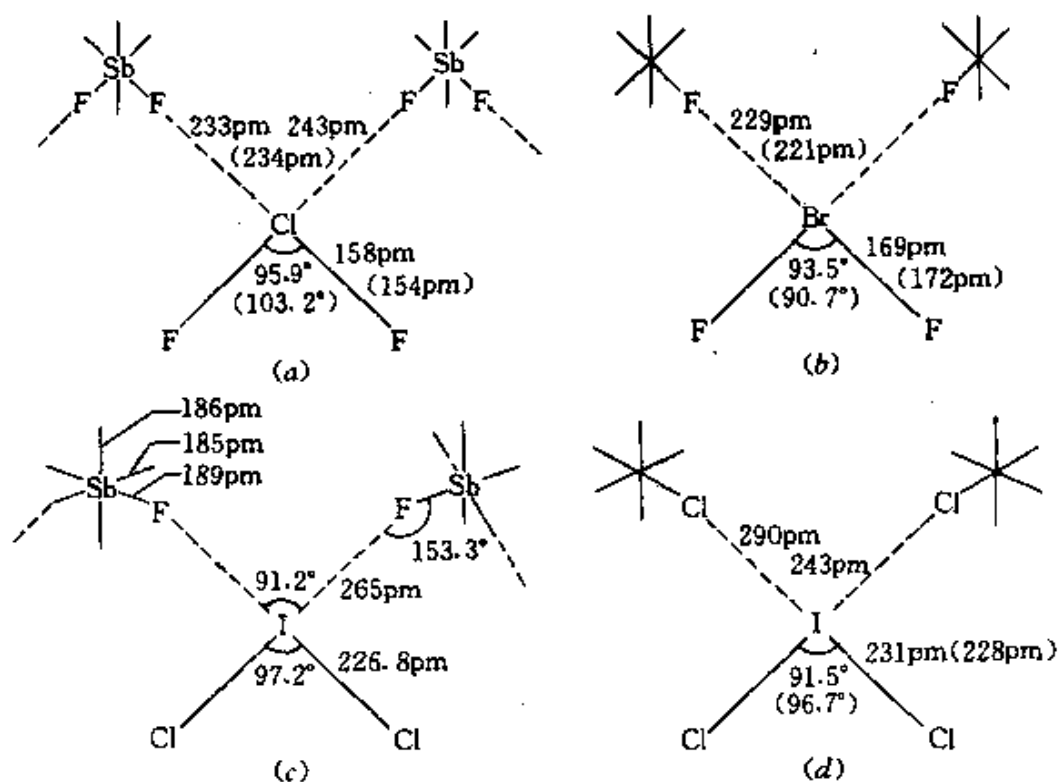


图17.16 包含三原子阳离子 XY_2^+ 化合物的链状结构。(a) $[\text{ClF}_2][\text{SbF}_6]$ ($[\text{ClF}_2][\text{AsF}_6]$ 的尺寸大小在括弧中);(b) $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ (括弧中的数字为参照化合物 $[\text{BrF}_2][\text{GeF}_6]^{2-}$ 之值);(c) $[\text{ICl}_2][\text{SbF}_6]$ ，表明略为弯曲的Sb—F…I构型和非常短的I…F距离;(d) $[\text{ICl}_2][\text{SbCl}_6]$ (括弧中是 $[\text{AlCl}_4]^-$ 盐的尺寸大小)

⁶² A.J.Edwards and K.O.Christe, Fluoride crystal structures. Part 26, Bis [difluorobromonium(III)] hexafluorogermanate(IV), *JCS-Dalton* 1976, 175-7.

Br...F距离。无疑, 这些距离受Br原子上存在于空间的、活性的非键电子对的影响。此外在中心SbF₆单元中, Sb—F的平均距离实际上是比在第二个单元中五个“端”Sb—F的平均距离要长, 这种结构可近似地描述为 [BrF₄⁺...SbF₆⁻...SbF₅]。

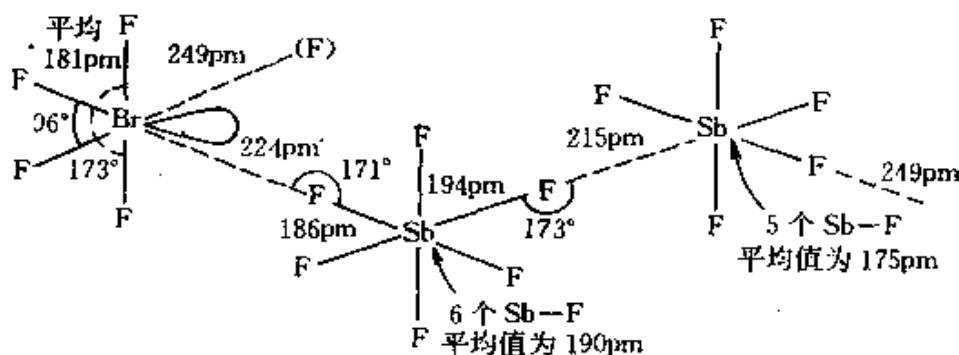
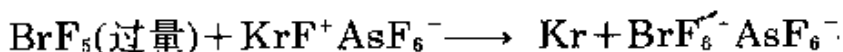
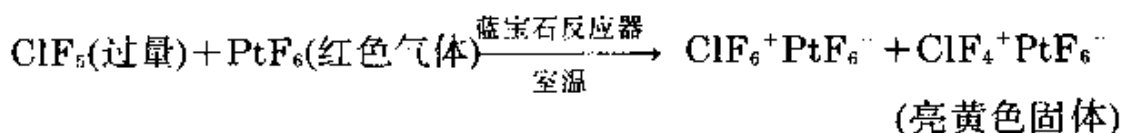


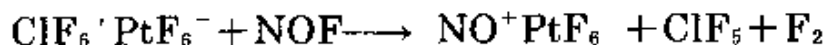
图 17.17 [BrF₄⁺] [Sb₂F₁₁⁻] 的结构(见正文)

七原子阳离子IF₆⁺, 它可从IF₇转移氟离子而制得。由于不存在ClF₇和BrF₇, 制备ClF₆⁺和BrF₆⁺的方法必须另行设计, 故这些化合物最近才制得(表17.17)。用非常强的氧化剂如, PtF₆、KrF₂⁺或KrF₃⁺氧化五氟化物制得了这类阳离子, 如:⁵⁹

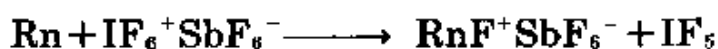
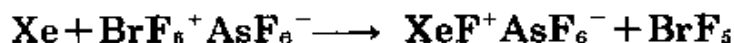
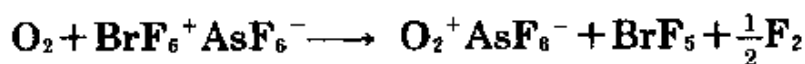


所有三种阳离子XF₆⁺经振动光谱和¹⁹F NMR研究和 [IF₆] [AsF₆] 的¹²⁹I Mössbauer谱确定为八面体(O_h)对称, 正像分别对等电子物种SF₆、SeF₆和TeF₆所预测的一样。

曾企图用NOF和适当阳离子反应制备ClF₇和BrF₇, 但未能成功;代之发生了下列反应:

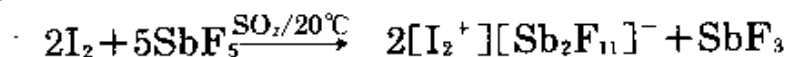


正如所料, 这类阳离子是非常有效的氧化剂, 如:

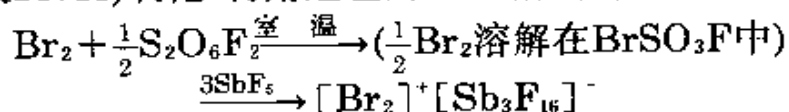


17.2.6 卤素阳离子^{63,64}

许多年以来就知道碘溶于强氧化性溶剂,如发烟硫酸中,生成亮蓝色顺磁性的溶液。然而,只是在1966年才清楚地了解这种性质是由于生成二碘阳离子 I_2^+ (已在§15.1.6讨论了S、Se和Te所产生的相似的亮颜色溶液)。尽管 Br_2 和 Cl_2 的电离能大于 I_2 的电离能,但小于 O_2 的电离能,就能将之氧化成 O_2^+ (表14.4)。相应地已完全确定了亮红色阳离子物种 Br_2^+ 的化合物,而 Cl_2^+ 只是在低压放电管中得到它的电子带状光谱时才知道的。在表17.18中,对三种双原子阳离子 X_2^+ 的某些性质和母体卤素分子 X_2 的性质进行了比较;能预料到,电离作用使原子之间的距离缩短,增大了振动频率(ν/cm^{-1})和力常数($k/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)。 Br_2^+ 和 I_2^+ 的晶态化合物主要的合成路线有:(a) 在 SbF_5 存在下 BrF_3 、 BrF_5 或 IF_5 与化学计量的卤素按比例反应;(b) 利用过量的 SbF_5 或溶解在 SO_2 中的 SbF_5 ,使卤素直接氧化。如:



最近⁶⁴已设计出一条较简单的路线,包括 Br_2 或 I_2 用过氧化物 $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ (表14.13)氧化,再用过量的 SbF_5 溶剂解,如:



⁶³ R.J.Gillespie and J.Passmore, Homopolyatomic cations of the elements, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **17**, 49—87(1975).

⁶⁴ W.W.Wilson, R.C.Thompson, and F.Aubke, Improved synthesis of $[\text{I}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ and $[\text{Br}_2]^+[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$ and magnetic, spectroscopic, and some chemical properties of the dihalogen cations I_2^+ and Br_2^+ , *Inorg. Chem.* **19**, 1489—93(1980).

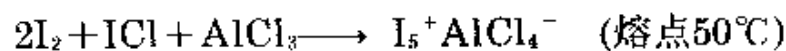
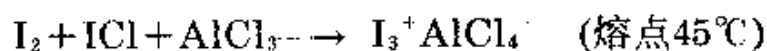
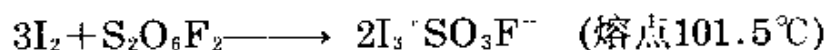
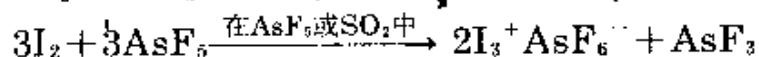
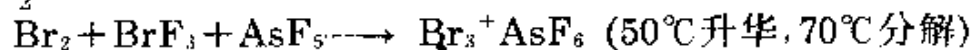
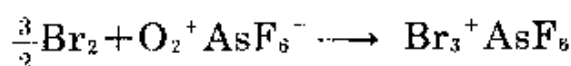
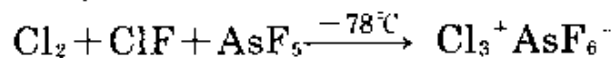
表 17.18 双原子卤素X₂和它们的阳离子X₂⁺的比较

物种	<i>I</i> /kJ·mol ⁻¹	<i>r</i> /pm	<i>v</i> /cm ⁻¹	<i>k</i> /N·m ^{-1(a)}	<i>λ</i> _{max} /nm
Cl ₂	1110	199	554	316	330
Cl ₂ ⁺	—	189	645	429	—
Br ₂	1014	228	319	238	410
Br ₂ ⁺	—	213	360	305	510
I ₂	900	267	215	170	520
I ₂ ⁺	—	256	238	212	640

(a)力常数*k*以牛/米计: 1 millidyne/Å = 100N·m⁻¹

亮红色晶体[Br₂]⁺[Sb₃F₁₆]⁻在85.5℃熔融成一种樱桃红色液体。深蓝色晶体[I₂]⁺[Sb₂F₁₁]⁻在127℃急剧熔融,相应的蓝色固体[I₂]⁺[Ta₂F₁₁]⁻在120℃时熔融。当I₂⁺在HSO₃F中的溶液冷却至-60℃以下,颜色突然从深蓝变成红色,得到阳离子二聚体:2I₂⁺⇌I₄²⁺。溶液的顺磁磁化率和它的电导率同时下降。这变化是迅速并可逆的,温热时再出现蓝色。

过去15年间已由拉曼光谱、X-射线结晶学和其他的技术确证了许多深色卤素阳离子,总结在表17.19中。典型的制备是用卤素直接氧化路线,包括:(a)没有溶剂,(b)在一种溶剂中,溶剂本身就是氧化剂(如AsF₅),(c)在一种非反应性溶剂中(如SO₂)。下面列出一些例子:



最近又已制得其他的化合物⁶⁵, 包括暗棕色金(III)配合物 $\text{Br}_3[\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_4]$ (约105°C分解)和 $\text{Br}_5[\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_4]$ (熔点65°C)。

表 17.19 卤素阳离子一览表

(Cl_2)		Br_2^+	樱桃红	I_2^+	亮 蓝
Cl_3^+	黄	Br_3^+	棕	I_3^+	暗棕/黑
			—	I_4^+	红—棕
		Br_5^+	暗棕	I_5^+	绿/黑 ^(a)
			—	(I_7^+)	黑

(a) $[\text{I}_5][\text{AlCl}_4]$ 是微绿-黑针状物, 细粉状为暗棕—红色。

三原子阳离子 X_3^+ 是非线形的, 因而与另外的20电子物种如 XY_2^+ (图17.16)和 SCl_2 (§ 15.2.3)是同结构的。在键长和键角上 I_3^+ (图17.18)⁶⁶和线形的22电子阴离子 I_3^- (表17.16)之间成明显的对比, 应该注意它与等电子 Te_3^{2-} 是相似的。五原子阳离子 Br_5^+ 和 I_5^+ 的结构还不清楚。已确证在 $\text{I}_2/\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ 系统的相图中熔点极大值为黑色化合物 $\text{I}_7\text{SO}_3\text{F}$ (熔点90.5°C)⁶⁷, 它与已知化合物 $\text{I}_3\text{SO}_3\text{F}$ (熔点101.5°C)、 ISO_3F (熔点50.2°C)和 $\text{I}(\text{SO}_3\text{F})_3$ (熔点33.7°C)一起被确证了, 但它的结构尚未测定, 至今也没有证明在晶体中有单个七原子阳离子 I_7^+ 的存在。

17.2.7 氯、溴和碘的氧化物

卤素之间化学性质上的差异, 在它们的二元含氧化合物中表

⁶⁵ K.C.Lee and F.Aubke, Gold(III) fluorosulfate as fluorosulfate ion acceptor. Part 2. Compounds containing halogen and halogeno (fluorosulfato) cations, *Inorg. Chem.* **19**, 119—22(1980).

⁶⁶ J.Passmore, G.Sutherland, and P.S.White, The crystal structure of triiodine(1+) hexafluoroarsenate (V), I_3AsF_6 , *Inorg. Chem.* **20**, 2169—71(1981).

⁶⁷ C.Chung and G.H.Cady, The iodine-peroxydisulfuryl difluorite system, *Inorg. Chem.* **11**, 2528—31 (1972).

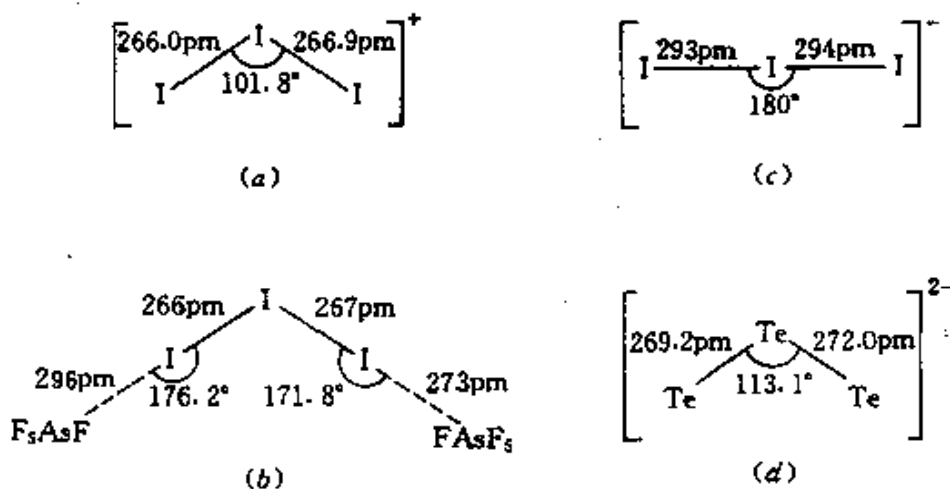


图 17.18 I_3^+ 与 I_3^- 、 Te_3^{2-} 离子结构和尺寸的比较。(a) 在 I_3AsF_6 中非线型 I_3^+ 的结构;(b) 链方向上阳离子-阴离子较弱的相互作用(参看图 17.16);(c) 线形含 22 电子的阴离子 I_3^- 尺寸;(d) 非线形 20 电子的阴离子 Te_3^{2-} 尺寸, 数据参照化合物 $[K(\text{穴状配体})]_2Te_3$ 。而在 K_2Te_3 中, 阳离子-阴离子相互作用较强, 尺寸为 $r=280\text{pm}$, 角度为 104.4°

现突出, 其原因一部分是由于 F 与它的较重同族之间有明显的差异 (§ 17.1.5); 另外, 部分是由于氧的电负性比 F 小, 但比 Cl、Br 和 I 要大。各种不同强度的 O—X 键, 和卤素的详细的氧化还原性质, 也使得在立体化学、结构、热稳定性和各种物质的化学反应能力有相当大的差异。O 和 F 之间的二元化合物已讨论过 (§ 14.2.4)。还已知约有 25 种其他的二元卤素氧化物, 其中有不耐震的液体、短寿命的游离基到较稳定的固体。虽然相应物质之间的比较有启发性, 但是三个卤素分别处理还是合适的, 有时, 对卤素含氧酸 (§ 17.2.8) 和卤素氧氟化物 (§ 17.2.9) 有关的化学也是如此。

氯的氧化物^{65,66}

⁶⁵ Ref 17, pp. 1361—86, The oxides of the halogens.

⁶⁶ J.A.Wojtowicz, Chlorine monoxide, hypochlorous acid, and hypochlorites, *Kirk—Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Wiley, New York, 1979, Vol. 5, pp.580—611. M.G.Noack and R.L.Doerr, Chlorine dioxide, chlorous acid, and chlorites, *ibid.*, pp. 612—32.

尽管氯的氧化物不稳定(或许正因为它的不稳定),对它已研究得很多,其中有些(像 Cl_2O ,特别是 ClO_2)已发现有广泛的工业应用。在高层大气研究中,由于同温层的臭氧易受到氯氟碳化合物光解产物的破坏,所以,人们假定其中氯的氧化物是相当重要的。讨论过的这类化合物有:

Cl_2O :1834年发现,室温时是淡棕-黄色气体(温度较低时为红-棕色液体和固体);当加热或遇电火花时会发生爆炸;

Cl_2O_3 :暗棕色固体(1967),甚至 0°C 以下也要爆炸;

ClO_2 :1811年由H.Davy发现,是一种黄色顺磁性气体(深红色顺磁性液体和固体),液体在 -40°C 以上爆炸,气体在室温时,压力大于 50mmHg (6.7kPa)时,也可能爆炸;尽管如此,仅在美国每年就制备 10^5 余吨,并应用于工业中;

Cl_2O_4 :浅黄色液体(1970), ClOClO_3 ,室温时易分解成 Cl_2 、 O_2 、 ClO_2 和 Cl_2O_6 ;

Cl_2O_6 :暗红色液体(1843),气相时与其单体 ClO_3 处于平衡状态,它分解成 ClO_2 和 O_2 ;

Cl_2O_7 :是无色油状液体(1900),减压下可以蒸馏。

此外,还有短寿命的ClO基、过氧化氯基 ClOO (参看上面的 OClO)和四氧化物基 ClO_4 (见下文)。

表17.20总结了氯的氧化物某些物理性质和分子的性质。所有这类化合物都是吸热的,具有大的正焐值和生成自由能。图17.19是它们的结构数据。 Cl_2O 是 C_2 对称,正像具有20个价电子的分子

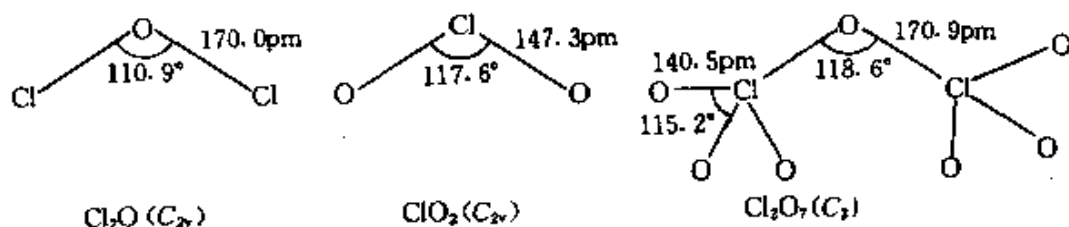


图 17.19 氯的氧化物分子结构和气态分子的空间构型, Cl_2O 和 ClO_2 (微波光谱法)及 Cl_2O_7 (电子衍射法)

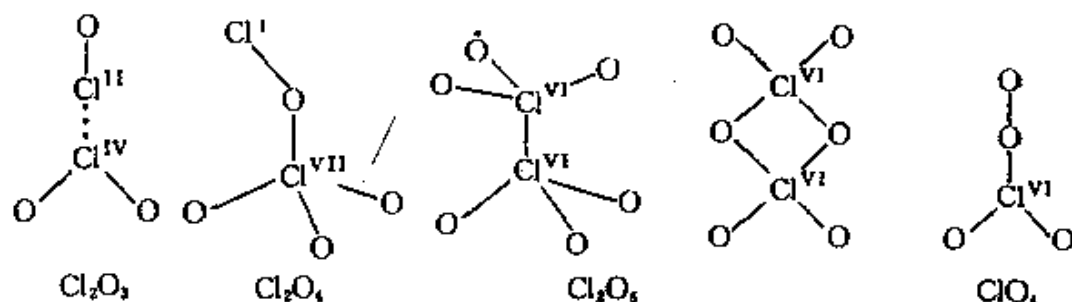
表 17.20 氯的氧化物的物理性质和分子的性质

性 质	Cl ₂ O	ClO ₂	ClOClO ₂	Cl ₂ O ₆ (l) [⇌ 2ClO ₃ (g)]	Cl ₂ O ₇
室温时的颜 色和状态	黄棕色 气体	黄绿色 气体	淡黄色 液体	暗红色液体	无色液体
Cl的氧化态	+1	+4	+1, +7	+6	+7
熔点/℃	-120.6	-59	-117	3.5	-91.5
沸点/℃	2.0	11	44.5(外推)	203(外推)	81
d(液体, 0℃) /g·cm ⁻³	—	1.64	1.806	—	2.02
ΔH _f [⊖] (气体, 25℃) /kJ·mol ⁻¹	80.3	102.6	~180	(155)	272
ΔG _f [⊖] (气体, 25℃) /kJ·mol ⁻¹	97.9	120.6	—	—	—
S [⊖] (气体, 25℃) J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	265.9	256.7	327.2	—	—
偶极矩μ /D ^(a)	0.78 ±0.08	1.78 ±0.01	—	—	0.72±0.02

(a) 1D = 3.3356 × 10⁻³⁰ C·m

那样;空间结构表明,正常的单键和键角与相似的分子如OF₂、H₂O、SCl₂等可相比拟。二氧化氯,ClO₂也是C_{2v}对称,但是它只有19个价电子,这反映在Cl—O键相当短,键角增大,比在18电子物种SO₂中只小1.7°(表15.17)。ClO₂是奇数电子分子,而又是稳定、不易二聚化(参看NO, § 11.3.6)的一个有趣的例子。计算指出分子的奇数电子在整个分子上是离域的,这点可能就解释了对二聚化的阻力。的确,即使在液相或固相,或在溶液中没有二聚反应的证据,这点与确切等电子的离子SO₂²⁻正好相反,后者是以二聚体S₂O₄²⁻存在的,具有一个较长的S—S键(图15.40)。三氧化物ClO₃在凝聚相主要也是二聚体,或许像BrO₂那样。

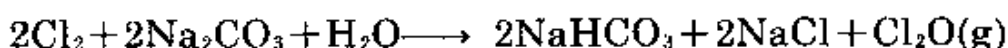
气态的 Cl_2O_7 分子是 C_2 对称(图17.19)。 ClO_3 基团以错列的(C_{2v})结构扭曲 15° ; $\text{Cl}-\text{O}_\mu$ 键也是倾斜的,与 ClO_3 基的三重轴成 4.7° , (单键的) $\text{Cl}-\text{O}_\mu$ 距离显著地比(多重键的) $\text{Cl}-\text{O}_\nu$ 距离要大。氯的其他氧化物的结构还没有严格确证,但可能的几何形状如下:



下面讨论氯的氧化物的合成和化学反应。由于这类化合物是强烈地吸热,并且生成自由能有很大的正值,所以它们的制备不可能由 Cl_2 和 O_2 的直接反应。一氧化二氯 Cl_2O 最好是由新制得的黄色 HgO 和 Cl_2 气(用干燥空气稀释或溶解在 CCl_4 中)反应来制备:



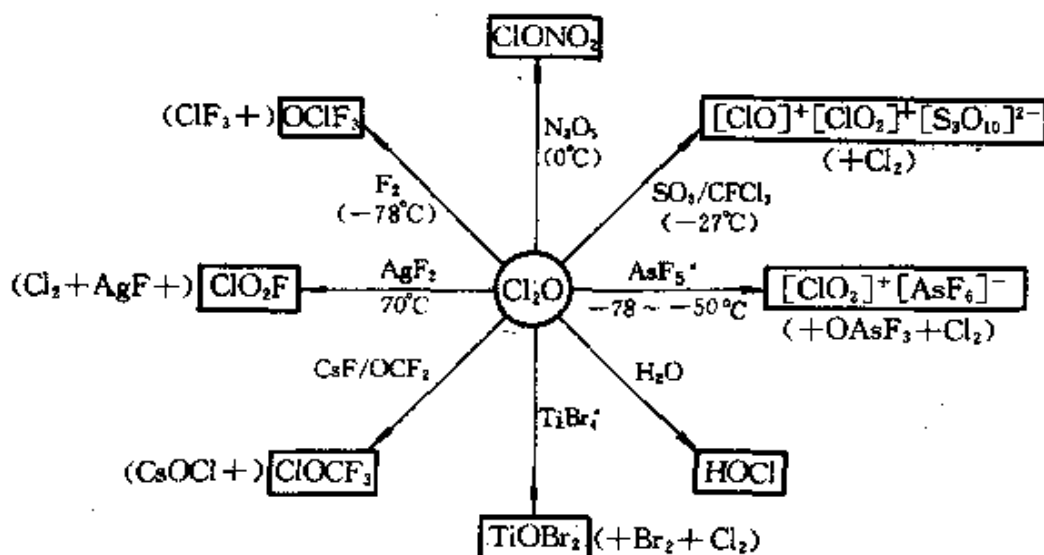
该反应适用于实验室和工业制备。另外大规模的制法是在塔中或旋转式管状反应器中,使 Cl_2 和潮湿的 Na_2CO_3 反应:



Cl_2O 极易溶于水, -9.4°C 的饱和溶液中每100克 H_2O 含143.6克 Cl_2O 。实际上该气体是次氯酸的酸酐,在水溶液中与 HOCl 处于平衡:

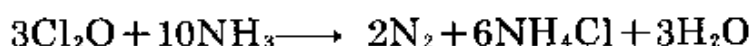


许多工业制备的 Cl_2O 是用来制次氯酸盐,特别是 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 。对木浆和纺织品,它是一种有效的漂白剂。 Cl_2O 也用以制备氯化异氰酸酯和氯化溶剂(通过混合链反应,其中 Cl 和 OCl 是链增殖物质)⁷⁹。将 Cl_2O 与无机试剂的反应总结成相关图的形式:



—氧化二氯的某些反应示意图[此外还有 $\text{AsCl}_3 \rightarrow \text{AsO}_2\text{Cl}$; $\text{SbCl}_5 \rightarrow \text{SbO}_2\text{Cl}$; $\text{P}(\text{NCl}_2) \rightarrow \text{PO}_2\text{Cl}$; $\text{VOCl}_4 \rightarrow \text{VO}_2\text{Cl}$; $\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiOCl}_2$]⁷⁰

Cl_2O 和 NH_3 的气态混合物猛烈爆炸,总反应的化学计量式以下式代表:

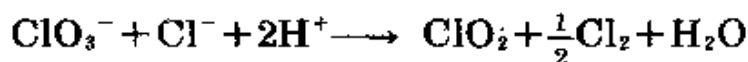


二氧化氯 ClO_2 是发现最早的氯的氧化物,目前大量制备用于漂白木浆和水的处理^{68,71};可是,由于它处于液体或浓缩的气态时具有爆炸性,应用时必须采用低浓度。由于这个原因,生产统计只能是估计。在美国已知用于木浆和造纸工业的 ClO_2 从1955年的7 800吨到1970年的78 800吨,增长了10倍;此后作为此用途的生产每年达到约80 000吨。目前在美国用于各种目的的该气体的总产量每年约 10^5 吨。通常是用 NaCl 、 HCl 、 SO_2 或用强酸溶液中的 MeOH 还原 NaClO_3 来制备 ClO_2 ;在实验室已应用的其他还原剂包括:草酸、

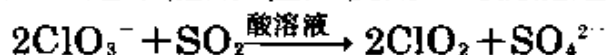
⁷⁰ J.J.Renard and H.I.Bolker, The chemistry of dichlorine monoxide, *Chem. Revs.* **76**, 487—505 (1976).

⁷¹ W.J.Masschelein, *Chlorine Dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 1979, 190 pp. J.Katz (ed.), *Ozone and Chlorine Dioxide Technology for Disinfection of Drinking Water*, Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1980, 659 pp.

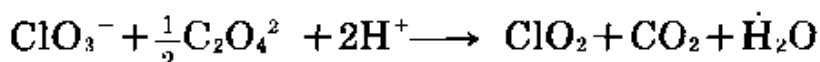
N_2O 、 EtOH 和蔗糖。用 Cl^- 作还原剂正式的反应可写为:



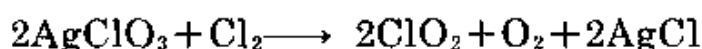
产物含有 Cl_2 气未必一定不能用,但如使用 SO_2 就能避免:



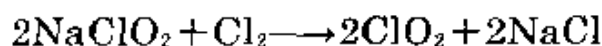
在实验室规模,则用湿的草酸还原 KClO_3 生成该种气体,并由碳的氧化物适当稀释:



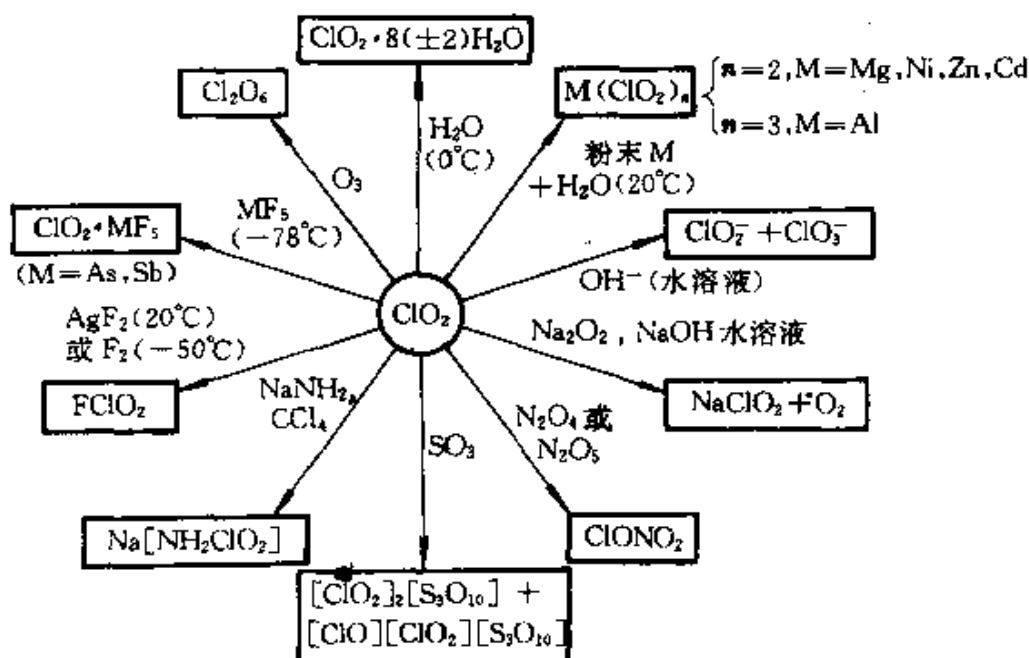
90°C 时用 Cl_2 还原 AgClO_3 ,能得到测量物理性质用的纯 ClO_2 试样:



亚氯酸钠用氯氧化也能应用于工业规模(混合浓的水溶液)和实验室规模(将 Cl_2 /空气通过装有固体亚氯酸盐的柱):



制备 ClO_2 显著的关键是氧氯物种的氧化还原性质(图17.21)。的确,最原始的得到该气体是简单地用浓硫酸和固体氯酸盐作用游离出氯酸,再歧化(非常危险)而得到:

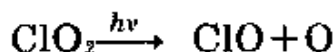


二氧化氯的某些反应示意图



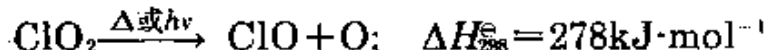
ClO_2 对有机物和无机物都是一种强氧化剂,它容易与S、P、 PX_3 和 KBrH_4 作用。另外的一些反应表示在示意图中:⁶⁸

ClO_2 溶于水,最多可达 $8\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,同时放热并得到暗绿色溶液,在暗中只缓慢分解。低温时分离出笼形包含水合物晶体, $\text{ClO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 6-10$)。中性水溶液受光照则促使迅速光解,生成氯酸和盐酸的混合物:

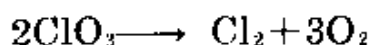
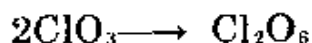


而其碱性溶液剧烈水解成亚氯酸盐和氯酸盐的混合物(见图)。

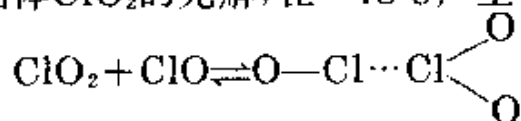
ClO_2 的光化学和热分解都由Cl—O键的均裂开始:



后续发生的反应由条件决定。在一种惰性母体中,单个分子的紫外光光解生成ClO基和ClOO基;室温时,干燥气态 ClO_2 光解生成 Cl_2 、 O_2 和一些 ClO_3 ,它再二聚化或进一步光解成 Cl_2 和 O_2 :



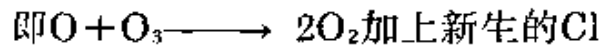
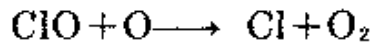
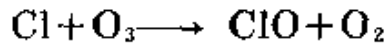
而固体 ClO_2 的光解,在 -78°C 产生一些 Cl_2O_3 以及 Cl_2O_6 :



特别是ClO基与环境敏感反应有关,它耗尽了同温层中的臭氧和氧原子⁷²。因而(在1974年,首先由M.J.Molina和F.S.Row-

⁷² R.J.Donovan. Chemistry and pollution of the stratosphere, *Educ. in Chem.* **15**, 110—13(1978). B.A.Thrush, The chemistry of the stratosphere and its pollution, *Endeavour* (New Series) **1**, 3—6 (1977), and references therein.

land指出⁷³⁾已作为烟雾喷雾发射剂、冷冻剂、溶剂和塑料发泡剂的氯氟化碳,如 CFCl_3 和 CF_2Cl_2 。它们开始渗入同温层(地球表面以上10—50km),在那儿发生光解,或与电激发形成的 $\text{O}(^1\text{D})$ 原子反应,生成Cl原子和氯的氧化物:这就使得通过这种反应连续除去 O_3 和O原子:



由于 O_3 的耗尽造成波长在290—320nm范围的紫外光的进一步渗透,它可能及时有效的改变气候,或许也导致人类皮肤癌发病率增加。氯氟化碳排入大气中惊人的增长,用下列数字表明:

CFCl_3 : 1948年2 270吨—→1973年302 000吨

CF_2Cl_2 : 1948年2 220吨—→1973年383 000吨

计算指出最终这可能会消耗同温层中 O_3 稳态浓度的7%。然而,更新的研究考虑到生成硝酸氯($\text{ClO} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{ClONO}_2$),认为上述估计过重了。限制氯氟化碳使用的环境法规也因此暂停,从而这些物质在大气中的浓度又迅速增加起来。美国航天飞机中使用Al粉/ NH_4ClO_4 作为推进剂,将不会从同温层中明显的除去臭氧。

短寿期的ClO基由于它的重要性,促进人们对它的合成和分子性质进行大量研究。目前对合成这种物质有几条路线可用(有些已在上面指出):

- (a) ClO_2 或 ClO_3 的热分解;
- (b) 在电火花中 FClO_2 分解;
- (c) 微波或高频火花通过 Cl_2 和 O_2 的混合物;
- (d) 300K时,Cl原子和ClO或 O_3 反应;

⁷³⁾ M.J.Molina and F.S.Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine-atom catalysed destruction of ozone, *Nature* 249, 810—12(1974).

(e) Cl_2O 、 ClO_2 或 Cl_2 和 O_2 混合物的气相光解。

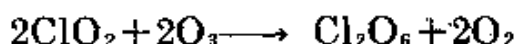
ClO 是一种吸热物种, $\Delta H_f^\ominus(298\text{K})=101.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\ominus(298\text{K})=98.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S^\ominus(298\text{K})=226.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。Cl—O原子间距离是156.9pm, 它的偶极矩是1.24D, 键离解能 D_0 是 $264.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (对比后面 BrO 与 IO 之值)。

高氯酸氯 ClOClO_3 是用下列低温反应制备:



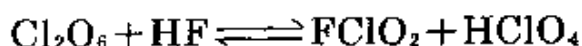
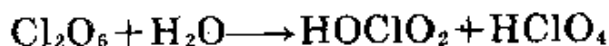
它的结构和性质尚不清楚;甚至要比 ClO_2 更不稳定, 室温时分解为 Cl_2 、 O_2 和 Cl_2O_6 。

六氧化二氯 Cl_2O_6 最好是由 ClO_2 的臭氧解制备:

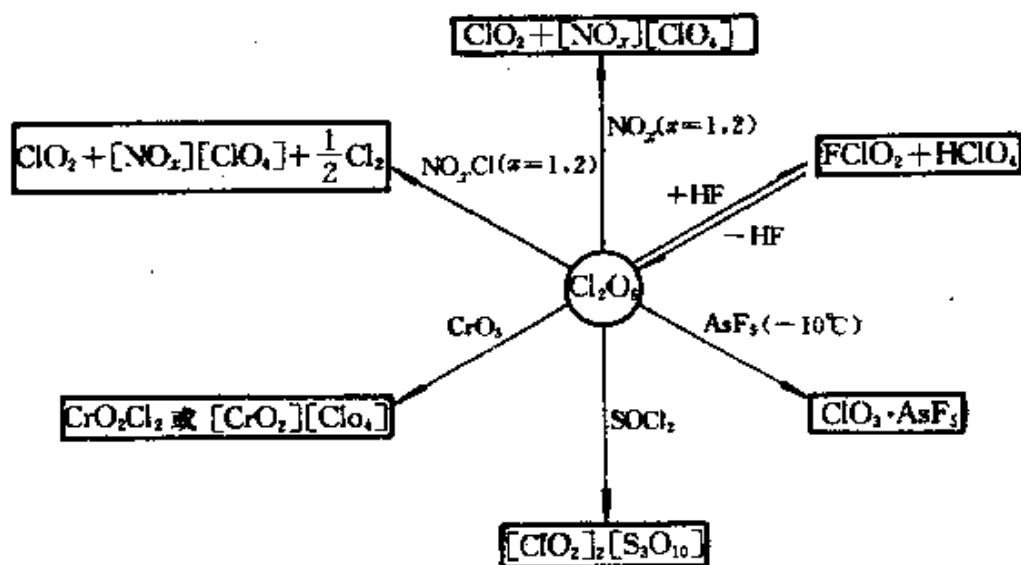


Cl_2O_6 是暗红色液体, 在 -180°C 时冷凝成黄色固体。两相的结构都不清楚, 但认为有两种可能, 已在本节前面表明。以Cl—Cl链接结构使顺磁性气态物质 ClO_3 二聚化, 表面上是有吸引力的, 而经过液相平衡 $\text{Cl}_2\text{O}_6 \rightleftharpoons 2\text{ClO}_3$ 中磁化率的研究, 否定了上述结构。结果连续发现没有 ClO_3 的ESR信号, 而 ClO_2 (作为一种杂质)是存在的唯一顺磁性物质。因而, 导出的二聚化反应热所引用数值为 $7.24\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 是没有根据的。另一种氧—桥二聚体, 更接近于由固体的振动光谱提出的离子式 $[\text{ClO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$, 然而需要对假定的角锥 ClO_3 单体从电子和几何方面作较多的重排。事实上, Cl_2O_6 在它的反应中, 常作为二氯氧基的高氯酸盐, 正像 N_2O_4 作为“亚硝酰基的硝酸盐”(§ 11.3.6)。企图从化学反应中推断一种几何结构是不可能的(参看§ 6.4.4, 二硼烷)。

Cl_2O_6 水解生成氯酸和高氯酸的混合物, 而无水 HF 建立一种平衡:

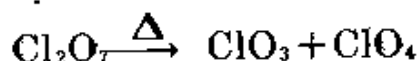


氮的氧化物和它们的衍生物可取代 ClO_2 生成亚硝酰及硝酰的高氯酸盐。下面以图表形式总结这些反应和其他的反应:



六氧化二氯的某些反应示意图

七氧化二氯 Cl_2O_7 ，是高氯酸的酸酐 (§ 17.2.8)，合适的制备方法是在 -10°C 时用 H_3PO_4 小心地使 HClO_4 脱水，然后在 -35°C 、1 mmHg 低压蒸馏。该物质是对振动敏感的油状液体，已经描述了它的物理性质 (表 17.20) 和结构 (图 17.19)。 Cl_2O_7 比氯的较低氧化物更不活泼，室温时不能点燃有机物质，溶于水或碱溶液中分别生成高氯酸和高氯酸盐。热分解 (会爆炸) 是由 $\text{Cl}-\text{O}_n$ 键的断裂引起，活化能约为 $135\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ：

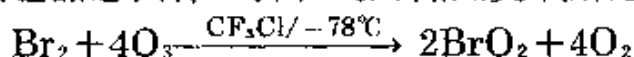


溴的氧化物

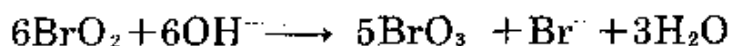
Br 的氧化物为数极少，研究也很少，已完全确定的要比前节所讨论的 10 种氯的氧化物要少得多。下面列出的是已确定的化合物。

Br_2O ： -60°C 时是一种中等稳定的暗棕色固体 (熔点 -17.5°C 伴有分解)。制备方法是由 Br_2 蒸气和 HgO 反应 (参看 Cl_2O)，或者更好是由 BrO_2 低温真空分解。分子是 C_2v 对称，能将 I_2 氧化成 I_2O_5 ，将苯氧化成 1,4-苯醌，在碱溶液中生成 OBr^- 。

BrO₂: 微黄色晶态固体,可由Br₂的低溫臭氧解定量制得¹:



-40°C以上就不稳定,0°C时剧烈分解成元素,缓慢加热生成BrO₂(见上面),碱性水解发生歧化作用:



与F₂反应生成FBrO₂,和N₂O₄反应生成[NO₂]⁺[Br(NO₃)₂]⁻。

除这些化合物以外,不稳定的单基BrO、BrO₂和BrO₃已由γ-辐射分解,或阴离子OBr⁻、BrO₂⁻和BrO₃⁻的闪光光解制得。BrO原子间的距离是172.1 pm,偶极矩1.55 D。热力学性质ΔH_f[°](298K)=125.8kJ·mol⁻¹,ΔG_f[°](298K)=108.2kJ·mol⁻¹和S[°](298K)=237.4J·K⁻¹·mol⁻¹。

碘的氧化物

碘的氧化物是最稳定的卤素氧化物,在1813年分别由J.L.Gay Lussac和H.Davy制得I₂O₅。尽管该化合物有悠久的历史,直到1970年才明确的测定出它的结构。其最恰当的制法是:200°C时在干燥空气的气流中使碘酸失水,也能在辉光放电中用氧和I₂的直接氧化来制备。结构(图17.20(a))表明它是由一个共用氧将两个角锥IO₃基连成的分子单元O₂IOIO₂。桥I—O距离相当于单键,而端I—O距离明显地较短²⁴。也存在相当的分子间相互作用,它连接分子单元成交叉链状(图17.20(b));这给每个碘假五重配位,畸变八面体的第六个位置假定是由碘原子上的孤对电子所占有。

I₂O₅形成白色、吸湿的热稳定性晶体:ΔH_f[°]=-158.1kJ·mol⁻¹,d=4.980 g·cm⁻³。该化合物在水中非常稳定,重新形成母体酸HIO₃。由于对水的亲和力极大,使市售“I₂O₅”几乎完全由HI₃O₈即I₂O₅·HIO₃组成。这些化合物和不稳定氧化物I₄O₉及I₂O₄

¹ Br₂在0°C时臭氧解生成白色固体,性质和组成都取决于所给条件,但很少鉴定过,组成接近于Br₂O₅、Br₃O₈和BrO₃;没有结构资料可供应用。

²⁴ K.Selte and A.Kjekshus, Iodine oxides. Part 3. The crystal structure of I₂O₅, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1912—24 (1970).

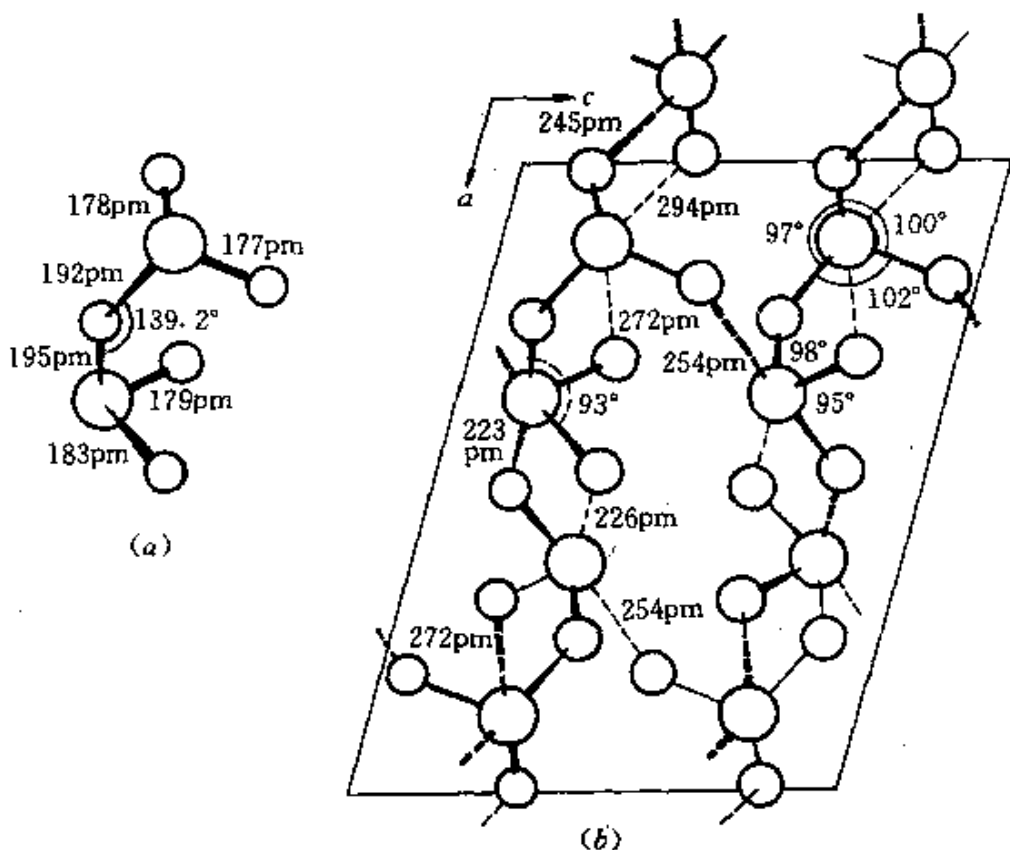
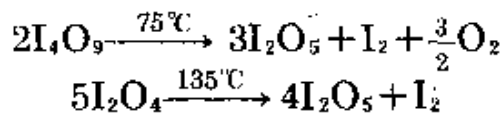


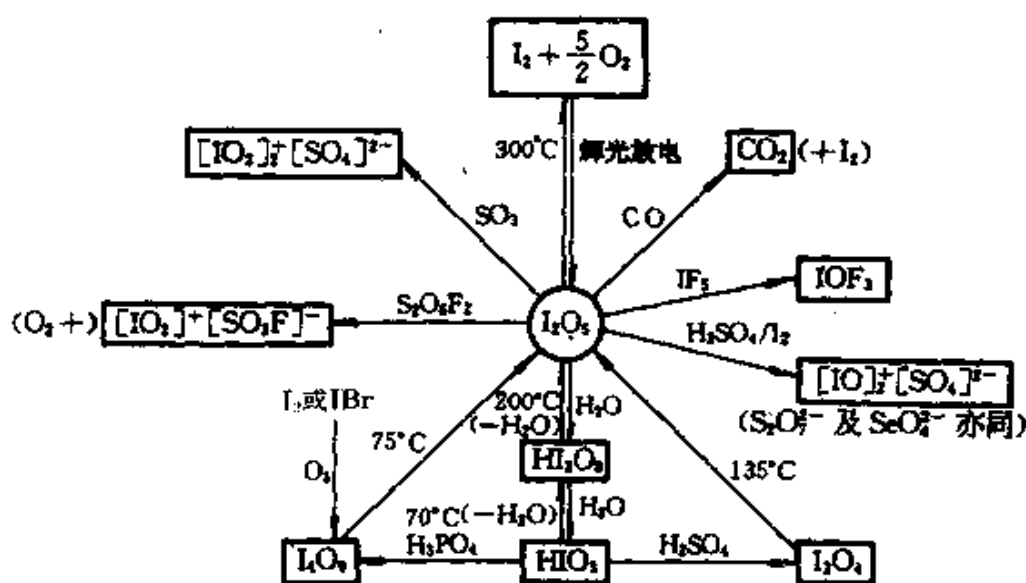
图 17.20 I₂O₅ 的结构。(a)单分子单元的构象和尺寸;(b)晶体结构在 [010] 面上投影。由图可以看出:分子没有对称镜面,故不是 C_{2v}。I₂O₅ 单元中一个端 O 原子与相邻 IO₃ 基中的 I 原子之间的分子内相互作用(272pm)

之间相互关系如图所示。I₄O₉ 是一种吸湿性黄色粉末,热至 75°C 以上分解成 I₂O₅; I₂O₄ 形成反磁性柠檬黄色晶体 ($d = 4.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 高于 85°C 开始分解, 在 135°C 迅速分解生成 I₂O₅:

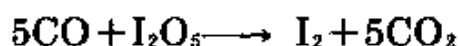


这些氧化物的结构尚不清楚, 但 I₄O₉ 已用式子 I^{III}(I^VO₃)₃ 表示, I₂O₄ 以 [IO]⁺[IO₃]⁻ 表示。

I₂O₅ 是在室温时能迅速将 CO 完全氧化的几种化学试剂中最著名的一种物质:

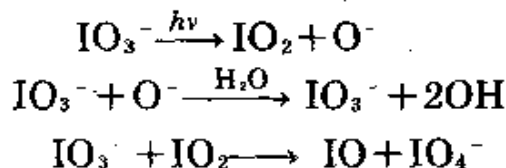


碘的氧化物的制备和反应的示意图



该反应是测定大气或其他气态混合物含有CO浓度的有效分析方法的基础。 I_2O_5 也能氧化NO、 C_2H_4 和 H_2S 。 SO_3 和 $\text{S}_2\text{O}_8\text{F}_2$ 生成碘酰基盐 $[\text{IO}_2]^+$ ，而浓 H_2SO_4 和有关酸还原 I_2O_5 成亚碘酰衍生物， $[\text{IO}]^+$ 。 I_2O_5 以 F_2 、 BrF_3 、 SF_4 或 FCIO_2 进行氟化作用生成 IF_5 ，它再与 I_2O_5 反应生成 IOF_3 。

除了稳定的 I_2O_5 、中等稳定的 I_4O_9 和 I_2O_4 以外，有几种短寿命的基团，碘酸根离子在碱溶液中的 γ -辐射解，和闪光光解过程中检出了几种短寿命的游离基：



吸热基IO在气相中已被研究过：原子间距离是186.7pm，键离解能 $\sim 175 \pm 20 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这就表明，虽然碘的较高氧化物比Cl或Br的所有氧化物要稳定得多，但是IO却不如ClO或BrO稳定。它的生成焓和其余热力学性质是： $\Delta H_f^\ominus(298\text{K}) = 175.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $\Delta G_f^\ominus(298\text{K}) = 149.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $S^\ominus(298\text{K}) = 245.5 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

17.2.8 含氧酸和含氧酸盐

通论⁷⁶

卤素含氧酸和含氧酸盐的制备化学和技术应用已活跃地研究和发展的两个多世纪(表17.1),目前已能按照热力学普遍原理满意地进行发类。以还原电位和平衡常数的形式整理的热力学数据,与竞争反应的相对速率结合起来,使得卤素的水溶液化学有了广泛地相互联系。虽然所有卤素在水中有一定程度溶解,广泛地歧化反应及其与溶剂相互氧化还原反应进行到何等程度则要由反应条件决定,如pH值和浓度(它们影响热力学变量),催化剂或光量子的存在(它们能克服动力学活化能垒)。氟又是例外,由于它的标准还原电位非常高。 $E^{\ominus}(\frac{1}{2}F_2/F^-) = +2.866V$,在各种pH值 F_2 与水都发生猛烈反应(§ 14.2.2)。它没有高于+1的形式氧化态,从而使含氧酸限于次氟酸HOF。而较重的卤素有许多其他的含氧酸(表17.21),然而多数不能分离成纯酸,只是在水溶液中或以其盐的形式才是稳定的。已分离出无水高氯酸($HClO_4$)、碘酸(HIO_3)、一缩原高碘酸(H_5IO_6)和偏高碘酸(HIO_4)等纯化合物。

表 17.21 卤素的含氧酸

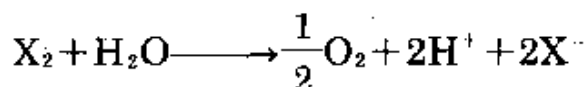
俗名	氯	溴	碘	盐
次卤酸 ^(a)	$HOCl^{(a)}$	$HOBr$	$HOI^{(a)}$	次卤酸盐
亚卤酸	$HOClO^{(a)}$	$(HOBrO)^{(a)}$	—	亚卤酸盐
卤酸	$HOClO_2^{(a)}$	$HOBrO_2^{(a)}$	$HOIO_2$	卤酸盐
高卤素	$HOClO_3$	$HOBrO_3^{(a)}$	$HOIO_3, (OH)_5IO$ $H_4I_2O_7$	高卤酸盐

(a) 只在水溶液中稳定。

(b) HOF也已知(见下文)。

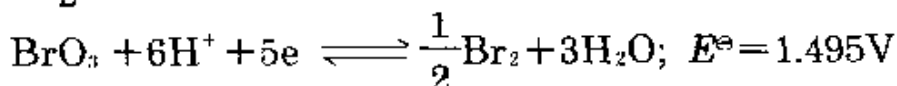
⁷⁶ Ref. 17, Chemical properties of the halogens—redox properties: aqueous solutions, pp. 1188—95; Oxoacids and oxoacid salts of the halogens, pp. 1396—1465.

图12.21总结了在酸溶液和碱溶液中, Cl、Br和I各物质的标准还原电位。电对 $\frac{1}{2}X_2/X$ 与pH值无关, 还与 F_2 的值结合在一起, 可表明卤素氧化能力按下列次序逐渐减小; $F_2(+2.866V) > Cl_2(+1.358V) > Br_2(+1.006V) > I_2(+0.536V)$ 。已知 $E^\ominus(\frac{1}{2}O_2/H_2O) = 1.229V$, 根据这些值可得出反应:

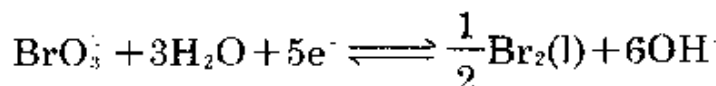


的电动势按下列次序减小: $F_2(+1.637V) > Cl_2(+0.129V) > Br_2(-0.163V) > I_2(-0.693V)$ 。像已经提到的, 这意味着 F_2 将水氧化成 O_2 , 如没有惰性的动力学因素存在, 氯也应该发生同样的反应, 事实上倘若氧没有相当高的超电位, 在低电流密度电解氯化钠的水溶液时就不会放出氯: 很明显, 这对于工业上能以电解海水制氯 (§ 17.1.3) 具有重大的技术价值。

正如所料, 在图17.21中所有其余的电对(即所有含有氧的物种), pH值增加会使 E^\ominus 显著降低 (§ 11.3.4)。例如在酸性溶液中, 电对 $BrO_3^-/\frac{1}{2}Br_2(l)$ 是指平衡反应:



平衡常数显然与氢离子浓度的6次方有关。当氢离子浓度降低(譬如 10^{-14} , 即 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碱溶液中), 电位随数值 $(RT/nF)\ln[H^+]^6$ 同时减小, 即大约是 $(0.0592/5) \times 14 \times 6 \approx 0.99V$ 。同样(图17.21)对反应:

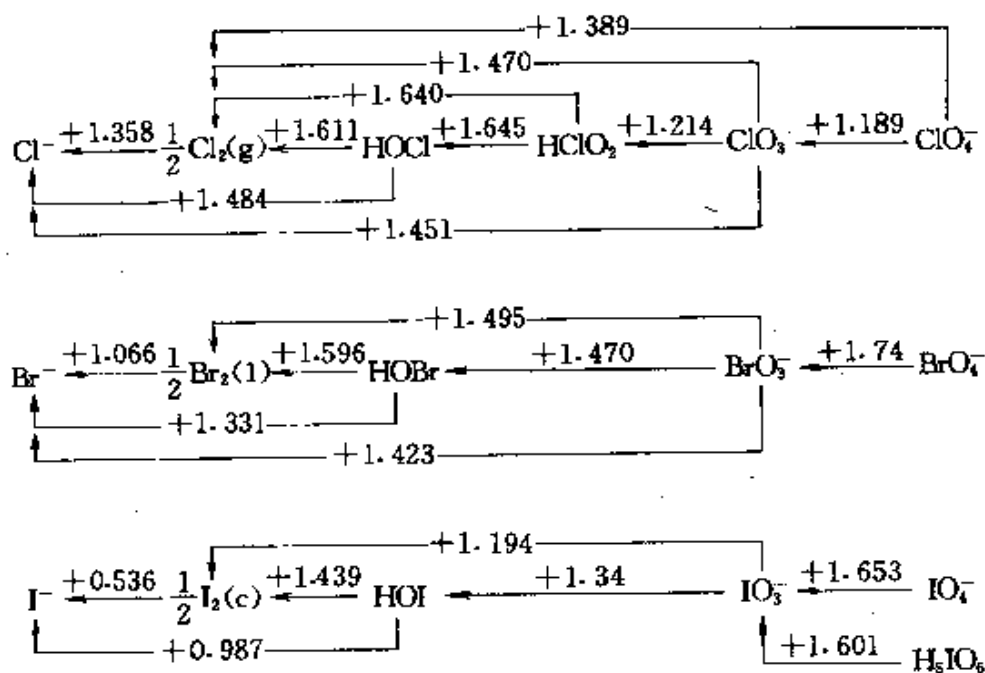


在 $pH = 14$ 时电位是 $0.519V$ (计算值约为 $0.51V$)。

将图17.21中的数据以图表形式列于图17.22中, 它表明了碱和酸溶液中伏特-当量图 (§ 11.3.4)。从这些就很清楚, Cl_2 和 Br_2 对于歧反应来说在酸性溶液中(对 X_2 是凹形角)比在碱性溶液中(凸形角)要稳定得多。根据平衡常数:

-1 0 +1 +3 +5 +7

酸性溶液 $a(\text{H}^+) = 1$



碱性溶液 $a(\text{OH}^-) = 1$

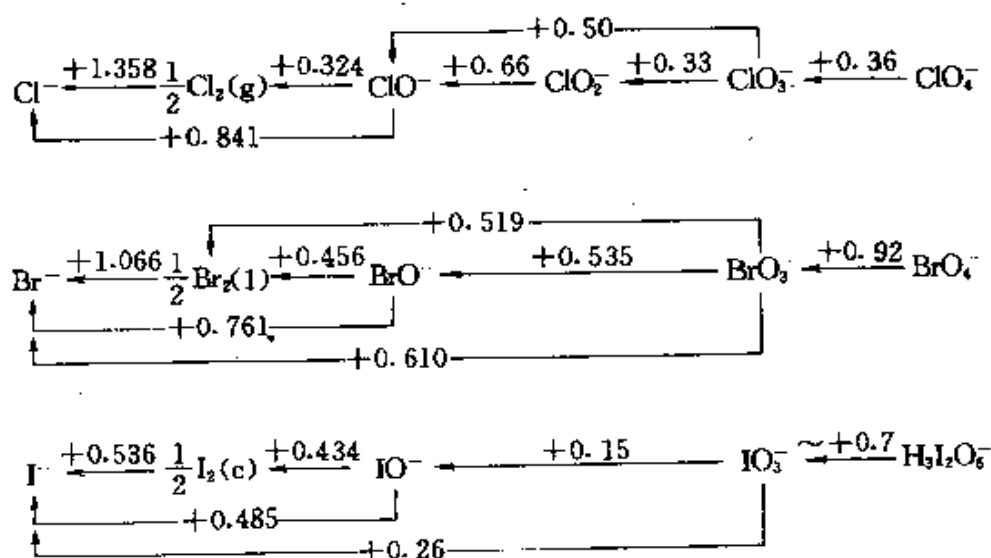


图 17.21 酸性和碱性溶液中Cl, Br和I各种物质的标准还原电位(单位:V)

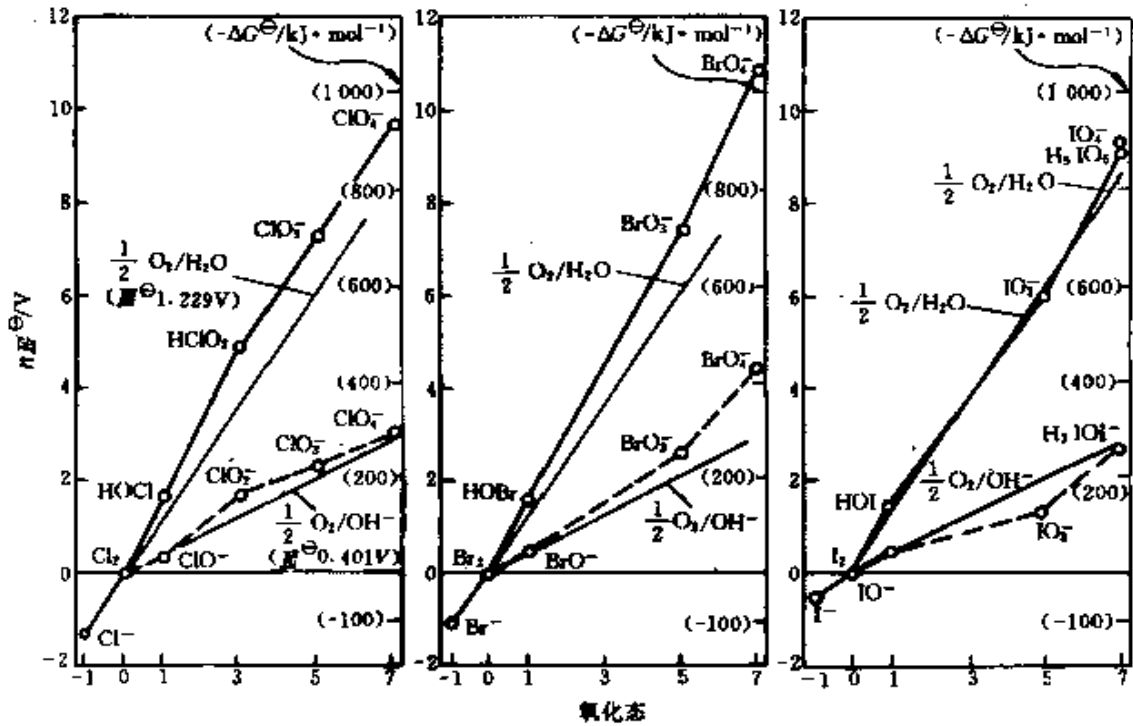
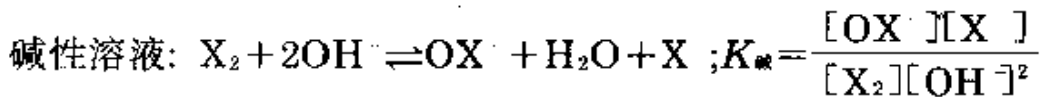
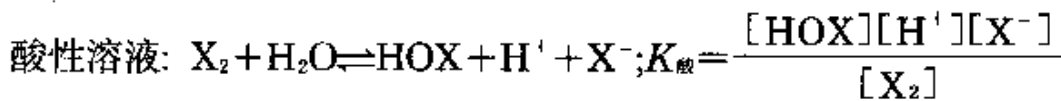
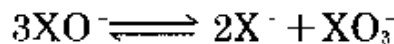


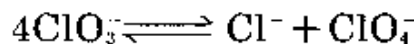
图 17.22 Cl、Br和I和伏特-当量图



Cl_2 、 Br_2 和 I_2 的 $K_{碱}$ 依次为 4.2×10^{-4} 、 7.2×10^{-9} 和 $2.0 \times 10^{-13} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ ，因而有利于游离卤素，而 $K_{酸}$ 依次是 7.5×10^{15} 、 2×10^8 和 $30 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ ，表明这种歧化趋势， Cl_2 是占优势的， Br_2 和 I_2 就陆续减低。实际上情况要更复杂，因为次卤酸根离子本身会歧化，进而产生相应的卤酸根离子：

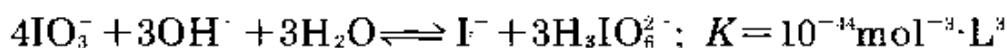
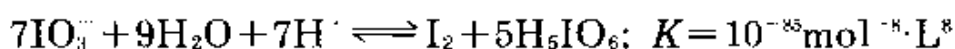


这反应的平衡常数都非常有利于反应： ClO^- 为 10^{27} 、 BrO^- 为 10^{15} 和 IO^- 为 10^{20} 。然而，特别是 ClO^- ，室温时歧化速率缓慢，只是温度高于 70°C 时才明显。同样，歧化反应：



平衡常数是 10^{20} ，但即使在 100°C 反应也非常慢。而正像伏特-当量

曲线在 BrO_3^- 和 IO_3^- 成凹状(图17.22)所指出的,在酸性和碱性溶液中,溴酸根和碘酸根离子对歧化反应而言是稳定的。如:

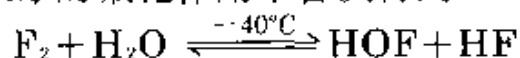


对各种平衡以及卤素含氧酸的其他氧化还原反应,将在下面分别列出标题详细讨论。

按照Pauling所指出含氧酸的规律性(§ 3.4.1)可知:一元酸的强度随卤素氧化数的增大迅速增强。例如, $\text{p}K_a$ 的近似值是: HOCl 7.52、 HOClO 1.94、 HOClO_2 - 3、 HOClO_3 - 10。有关酸的 $\text{p}K_a$ 值按下列次序增大: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ 。

次卤酸 HOX 和次卤酸盐 $\text{XO}^{-69, 75}$

次卤素是最近才制得的卤素含氧酸⁷⁶。微量的 HOF 是在1968年得到的:以固态 N_2 为基块使温度在14—20K时, F_2 和 H_2O 混合物光解而得。而可称量的化合物是在1971年由N.H.Studier和E.H.Appelman从冰的氟化作用中首次得到:



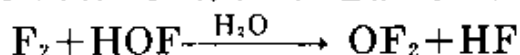
为了分离 HOF ,阻止它进一步与 HF 、 F_2 或 H_2O 反应(见下面),需将它从反应区域迅速移开。所用的方法是:使 F_2 在约100mmHg压力下反复循环通过一个用湿的Räschig环充填的(Kel-F)制U形管,填料环是用Teflon“小型绝缘”套管切割而成的,(Kel-F是聚氯三氟乙烯;Teflon是聚四氟乙烯)。保持U形管约 -40°C 时,将通过U形管的流出液冷至 -50°C 和 -79°C 以除去 H_2O 和 HF ,最后通过一个 -183°C 的U形管以收集 HOF 。使用 -50°C 的收集器是起决定作用的关键,因为没有它,所有的 HOF 都会在 -79°C 和 H_2O 收集到一起,由于有连续反应发生,就不可能再分离出来了。

HOF 是一种白色固体,在 -117°C 熔融成微黄色液体。它的沸点(外推)稍低于室温,挥发性与 HF 的很相近,因此它总是稍有沾

⁷⁶ E.H.Appelman, Nonexistent compounds: two case histories, *Acc. Chem. Res.* **6**, 113-17(1973)

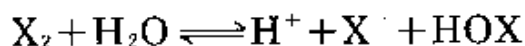
污。光谱资料确认它是一种非线性结构, H—O96.4pm, O—F144.2 pm, 键角H—O—F97.2°; 在一个没有约束的O原子, 这是已知的最小键角(对比H—O—H104.7°, F—O—F103.2°)。其原因一部分是由2个端基原子的静电吸引所引起, 从NMR资料得到在H上有 $\sim +0.5e$ 的电荷, 在F上有 $\sim -0.5e$ 电荷。在F上的负电荷介于HF和OF₂中F的估计值之间, 这点就强调了在HOF中F的+1的氧化态这个严格形式上的性质。

HOF最重要的化学性质是它的不稳定性。室温和100mmHg在一种Teflon仪器中会自发分解成HF和O₂, 半衰期约30分钟。HOF能与H₂O迅速反应生成HF、H₂O₂和O₂; 在稀的酸溶液中H₂O₂是主要产物, 而在碱溶液中O₂是主要的含O产物。HOF与HF反应使制备时用的平衡反应向反方向进行。HOF不能失水得到它形式上的酸酐OF₂, 而有H₂O存在时, 它能与F₂反应生成OF₂:

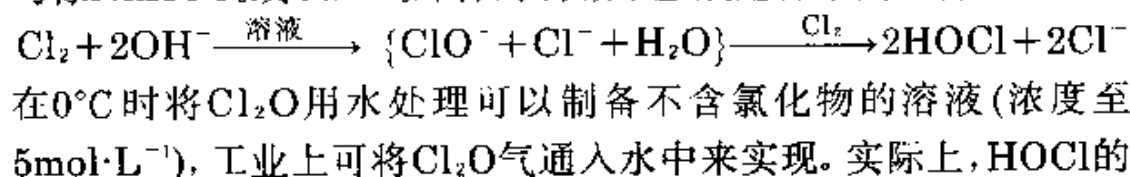


没有H₂O存在下, 该反应在气相中不能发生。

HOCl与HOF的名称虽然等同, 但与它短暂历史相比却很不同, HOCl的历史要追溯到两个世纪以前, 即在1774年C.W.Scheele对Cl₂的最早的实验(§ 17.1.1)。次氯酸盐的漂白和消毒作用在工业和家用方面已有长期应用。已知HOCl、HOBr和HOI在水溶液中都是高度活性的、相对不稳定的化合物。这种溶液最适当的制法是利用加入HgO或Ag₂O除去卤离子, 以破坏下列水解歧化平衡:



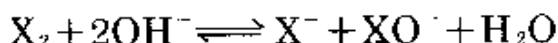
工业上, HOCl的水溶液(含有Cl⁻)容易从Cl₂与碱溶液反应来制备。用强碱(NaOH, Ca(OH)₂), 则该反应生成次氯酸盐中间产物, 而与像NaHCO₃或CaCO₃那样的弱碱不生成这种中间产物:



浓溶液也含有相当量可形成分离层的Cl₂O, 或许这就是该溶液呈黄色的原因:

$2\text{HOCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}); K(0^\circ\text{C}) = 3.55 \times 10^{-3} \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$
用极性溶剂如酮、腈或酯从含Cl⁻水溶液中萃取HOCl, 效率很高。使用半透膜电渗析是另外一种途径。

各个卤素在冷的碱溶液中迅速歧化, 能制备相应的次卤酸盐溶液:



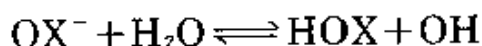
这种溶液必然混有卤离子和次卤酸盐阴离子继续分解的产物。另一条路线, 是在卤化物的冷稀溶液中进行电化学氧化或是溴化物和碘化物的化学氧化:



仔细的中和次氯酸或Cl₂O的水溶液也能得到次氯酸盐。

Li, Ca, Sr和Ba的次卤酸盐是最稳定的固态次卤酸盐(见下面)。NaOCl不稳定, 不能分离出纯物; KOCl也只能存在于溶液中, Mg生成碱性次氯酸盐, 据报导不纯的Ag和Zn的次氯酸盐也是有的。将Br₂加到冷浓的MOH溶液中, 能结晶出黄色固体水合物, 如次溴酸盐NaBrO·xH₂O(x=5, 7)和KBrO·3H₂O, 但这些物质在0°C以上就分解。而固体的次碘酸盐还一直没分离出来过。

HOCl比HOBr和HOI稳定, 在气相中, 它的微波光谱证实了预料到的非线性形结构, H—O97pm; O—Cl169.3pm, ∠H—O—Cl103±3°(对比HOF, 见前)。所有这三种次卤酸都是弱酸, 它们的盐溶液由于平衡有利于右边, 故是碱性溶液:



除了高pH时以外, 次卤酸盐溶液都含有大量未离解的酸, 室温时, 酸离解常数K_a的近似值是HOCl2.9×10⁻⁸, HOBr5×10⁻⁹, HOI~10⁻¹¹。这些近似值与许多α-氨基酸的值相接近, 也可以和碳酸相比, 碳酸的K_a4.3×10⁻⁷, 它比HOCl强十几倍, 而苯酚的K_a

1.3×10^{-10} 。

在溶液中次卤酸(和次卤酸根离子)分解的方式和速度受溶液的浓度、pH值和温度的影响,也受是否存在有能做催化剂、助催化剂、活化剂和盐类的影响,也受光量子的影响。分解作用的主要竞争模式是:



酸比阴离子更容易分解,所以次卤酸盐在碱性溶液中是稳定的。阴离子的稳定性按下列次序减小: $\text{ClO}^- > \text{BrO}^- > \text{IO}^-$ 。

次氯酸盐在常见氧化剂中是最强的氧化剂。它们与无机物质的反应通常是O原子的净迁移。动力学研究指出,在一定的反应中,氧化剂可以是HOCl,也可以是 OCl^- ,但极少两种同时都是。表17.22中是一些典型的例子。次氯酸盐与氨及有机胺化合物反应生成氯胺。用次氯酸盐消毒的水有特征“氯”味,这实际上是由于与细菌的化学反应生成的氯胺所引起的。而次溴酸盐氧化胺定量地生成 N_2 ,这是分析尿素时所用的一个反应(§ 8.8):

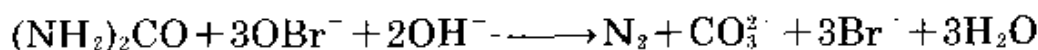


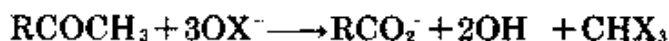
表 17.22 HOCl或 OCl^- 和无机物质的氧化反应

HOCl		OCl ⁻	
物质	产物	物质	产物
HCO ₂	CO ₂	ClO ⁻	ClO ₂
HC ₂ O ₄	CO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻
OCN ⁻	CO ₂ , N ₂ , NO ₂ ⁻	CN ⁻	OCN ⁻
NH ₃	NCl ₃	NH ₃	NH ₂ Cl
NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻
H ₂ O ₂	O ₂	IO ₃ ⁻	IO ₄ ⁻
S	SO ₄ ⁻	Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻
Br ⁻	Br ₂ (酸性)	Br ⁻	OBr ⁻ , BrO ₃ ⁻ (碱性)
I ⁻	I ₂ (酸性)	I ⁻	OI ⁻ , IO ₃ ⁻ (碱性)

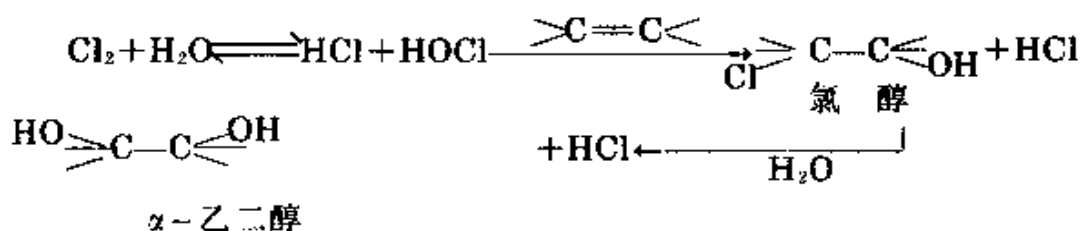
次卤酸及其盐的其他用途在专栏中描述。

次卤酸及其盐的某些用途

除了刚提到的应用以外,次卤酸是芳香族和脂肪族化合物有效的卤化剂。HOBr和HOI通常是就地制造。芳香族卤化作用容易程度按下列次序增加 $\text{OCl}^- < \text{OBr}^- < \text{OI}^-$, Pb或Ag的盐可起促进作用。次卤酸盐另一个熟知的反应是甲基酮类的裂解生成羧酸盐和卤仿:



这是碘仿用于检验 CH_3CO 基的依据。除这些反应以外,HOCl及其盐在工业上大量用于制备联胺(§ 11.3.3)、氯醇和 α -乙二醇:



至今次氯酸盐最大的吨位是用于漂白和消毒,“液态漂粉”是 NaClO 的碱性溶液($\text{pH} > 11$);民用漂粉约含5%“有效氯”成分^①,而小规模在市售设备如洗衣房使用浓度约为10%。氯化磷酸三钠是一种晶态易风化的物质,经验组成近似为 $(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{NaOCl}$,含有效Cl 3.5%—4.5%,用作自动洗碟机的洗净剂,去锈粉和对牛奶场设备的酸性金属清洗剂。“漂白液”是 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 和 CaCl_2 的溶液,含有约85g/L有效氯,它对纸和木浆的漂白是有效的。粉状次氯酸钙 $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (70%有效Cl)用于游泳池卫生设备,而“漂白粉” $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (由 Cl_2 气和消石灰作用生成)含有35%有效Cl,用于一般漂白和公共卫生:



在禁忌钙的场合应用特别药品 LiOCl (40%“Cl”),例如在硬水的处理以及在某些牛奶房应用。这类应用数量的某些概念,在美国能从下列生产指数中得到^②:

① 化合物的“有效氯”含量定义为:从HI中游离出相同量的 I_2 所需 Cl_2 的质量与指定化合物的质量之比;它常以百分数表示。例如,从两个(可能是假设的)化学计量方程 $\text{Cl}_2 + 2\text{HI} \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{HCl}$ 和 $\text{LiOCl} + 2\text{HI} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$ 可知70.92g Cl_2 或 58.4g LiOCl 能放出1mol I_2 。纯 LiOCl 的“有效氯”成分是 $(70.92/58.4) \times 100 = 121\%$ 。市售产品通常用硫酸盐稀释到约为该强度的三分之一。

LiOCl: ~4 500吨/年

NaOCl: >180 000吨/年(以干燥物质为基准)。每天大约250吨(等于63 000吨/年)用作家用液态漂粉,其余的用于洗衣房、游泳池、城市供水和下水道的消毒,以及 N_2H_4 和有机药品的工业制备。 $NaOCl \cdot (Na_3PO_4 \cdot 11H_2O)_4$ 在1930年商品化,1973年需求达到81 000吨。

$Ca(OCl)_2$: ~67 000吨/年,加上许多其他国家(如苏联~26 000吨)的生产工厂。

在工业高度发达国家中,目前使用漂白粉比以前少得多,但在不发达地区仍然大量制备。在美国,1923年产量高达133 000吨,到1995年已下降为23 600吨。

这节还应提示一点,即除了次卤酸HOX和金属次卤酸盐 $M(OX)_n$ 外,各种共价(分子的)次卤酸盐也是已知的,总结在表17.23中。室温时全部都是挥发性液体和气体,这些都另作讨论。有机次卤酸盐是不稳定的,迅速放出HX或RX生成相应的醛或酮:

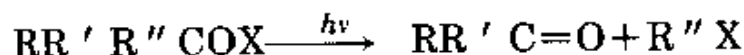
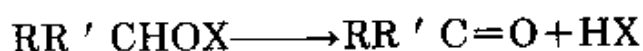
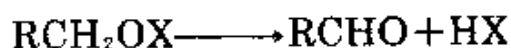


表 17.23 某些分子型次氯酸盐的物理性质

化合物	熔点/°C	沸点/°C	化合物	熔点/°C	沸点/°C
$ClONO_2$	-107	18	$ClOSeF_5$	-115	31.5
$ClOClO_3$	-117	44.5	$ClOTeF_5$	-121	38.5
$ClOSO_2F$	-84.3	45.1	$ClOOSF_5$	-130	26.4
$ClOSF_5$	—	8.9	$ClOOCF_3$	-132	-22

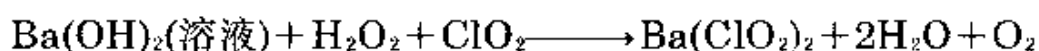
亚卤酸HOXO和亚卤酸盐 XO_2 ^{77,78}

⁷⁷ G.Gordon, R.G.Kieffer, and D.H.Rosenblatt, The chemistry of chlorine dioxide, *Progr. Inorg. Chem.*, 15, 201-86(1972), The first half of this review deals with the aqueous solution chemistry of chlorous acid and chlorites.

⁷⁸ F.Solymosi, *Structure and Stability of Salts of the Halogen Oxyacids in the Solid Phase*, Wiley, UK, 1978.468 pp.

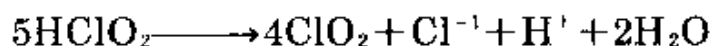
亚氯酸是最不稳定的氯的含氧酸;它不能被分离出来呈游离状态,但能存在于稀水溶液中。HOBrO和HOIO就更不稳定,如果说它们稍微有一点存在,那只能瞬时存在于水溶液中。已经分离出几种亚氯酸盐,NaClO₂是相当稳定的,它作为市售商品生产规模每年以千吨计。亚溴酸盐没有可靠的资料可用,对亚碘酸盐了解得更少,它们实际上是不存在的。

ClO₂水溶液(§ 17.2.7)的分解能生成HClO₂(与HClO₃一起),但最好的制备方法是用稀硫酸与Ba(ClO₂)₂在水中的悬浮液作用:



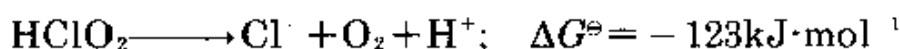
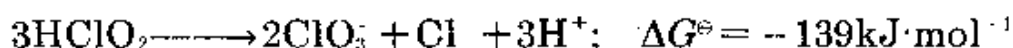
对未离解的酸从光谱资料中得到证明,但在溶液浓缩时在分解。HClO₂是一种中强酸, $K_a(25^\circ\text{C}) = 1.1 \times 10^{-2}$ (对比H₂SeO₄, $K_a = 1.2 \times 10^{-2}$, H₄P₂O₇, $K_a = 2.6 \times 10^{-2}$)。

亚氯酸的分解敏感取决于它的浓度、pH值以及是否存在催化性活性离子,例如当它分解时本身产生的Cl⁻。分解的主要形式(特别若有Cl⁻存在)是生成ClO₂:

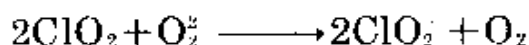


$$\Delta G^\ominus = -144\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

竞争形式有生成ClO₃或放出O₂:



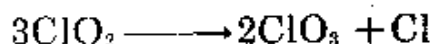
金属亚氯酸盐的制法通常是在金属氢氧化物或碳酸盐存在下,ClO₂水溶液的还原作用。正像上面Ba(ClO₂)₂的制备一样,还原剂常用过氧化物,因为加入该物质对生成的亚氯酸盐溶液没有污染:



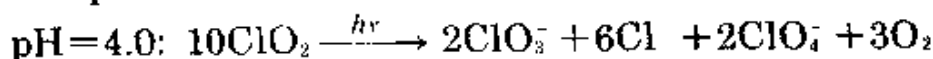
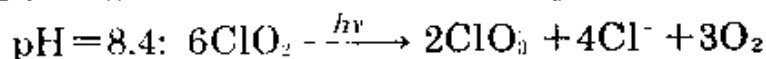
ClO₂是非线型的,X-射线研究了NH₄ClO₂(在-35°C)和AgClO₂,得到空间结构Cl—O 156pm, <O—Cl—O 111°。碱金属和碱土金属的亚氯酸盐是无色或淡黄色的。当加热或受冲击时

重金属亚氯酸盐会发生爆炸或爆轰(如 Ag^+ 、 Hg^+ 、 Tl^+ 、 Pb^{2+} 、以及 Cu^{2+} 和 NH_4^+ 的亚氯酸盐)。亚氯酸钠是有足够稳定性的唯一的亚氯酸盐,由于价廉所以它是主要的市售商品。

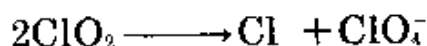
温度高于 37.4°C ,从水溶液中结晶可析出无水 NaClO_2 ,低于该温度时就得到三水合物,市售产品含80% NaClO_2 。无水盐形成无色潮解晶体,加热至 $175\text{—}200^\circ\text{C}$ 时分解:反应主要是歧化作用,形成 ClO_3^- 和 Cl^- ,约放出5%分子 O_2 (以已消耗的 ClO_2 为基准。)室温时, NaClO_2 的中性和碱性溶液是稳定的(尽管如图17.21中还原电位表明,对于歧化作用它们是热力学不稳定的),这是一种动力学活化能效应。当溶液加热近沸时,发生缓慢歧化作用:



光化学分解迅速,所得产物由溶液的pH值决定:



在酸溶液中,化学计量表明除了最常见的歧化成 ClO_3^- 和 Cl^- 以外,也发生下列歧化反应:



各种类型反应的机理已成为许多研究的课题^{69,75,77}。

NaClO_2 主要的商业应用是在纺织品的漂白和冲洗,也可作为 ClO_2 的来源,但需要量相对较小。也用作氧化剂从工业废气中除去氧化氮等污染物。对某种异味或有毒化合物,例如不饱和醛、硫醇、硫醚、 H_2S 和 HCN 、 Na_2ClO_2 有特殊的氧化性,同时它也应用在形成有害污染物过程中对废气进行清洗。有关生产量的统计很少,主要的非共产主义国家生产厂是欧洲经济共同体,在1977年年产量18000吨(几乎全部在法国);日本的生产速度,在70年代每年约为6000吨;在美国1976年工业纯(80%) NaClO_2 的价格每千克约1.30美元。

1959年首次分离出晶态亚溴酸钡 $\text{Ba}(\text{BrO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,它可以这样制备:在pH11.2和 0°C 时用 Br_2 与次溴酸盐作用,随即缓慢蒸发。

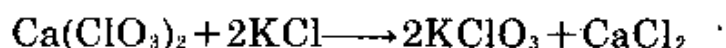
用相似方法也能得到 $\text{Sr}(\text{BrO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

卤酸 HOXO_2 和卤酸盐 XO_3^- ^{79,80}

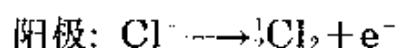
在热碱溶液中, X_2 的歧化反应早就用于合成氯酸盐和溴酸盐(见氧化态图, 图17.22):



例如, J. von Liebig提出的工业制备 KClO_3 , 是将 Cl_2 通到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的温热溶液中, 然后加 KCl 使氯酸盐溶解度降低, 冷却时结晶析出:



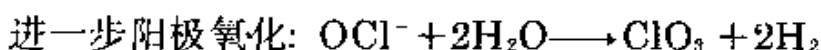
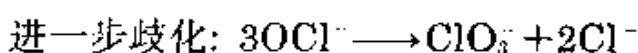
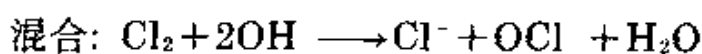
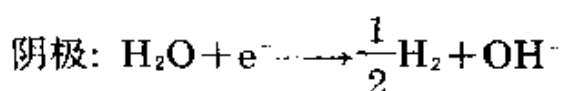
然而只有所用卤素的1/6被氧化。大量制备时通常采用另一路线更为有利。因此, 最重要的卤酸盐 NaClO_3 的大量制备是在一个能促进有效混合的无隔膜电解池中电解海水^①。在这些条件下, 用 Cl_2 的阳极氧化所产生的 Cl_2 与阴极的 OH^- 反应, 生成次氯酸盐。然后再经歧化或其本身进一步阳极氧化成 ClO_3^- :



① 单在美国, NaClO_3 生产每年近400 000吨。它的主要应用(78%)是转变成 ClO_2 , 用于漂白纸浆——能得到高白度, 而纤维素纤维又不降解。第二个重要应用(12%)是作为制备其他氯酸盐和高氯酸盐的一种中间产物。美国每年有4 500吨 NaClO_3 用作除草剂。在作为棉花的脱叶剂和大豆的干燥剂(机械采摘前除去叶子)方面, 也找到了大量应用。由于 NaClO_3 的吸湿性, 就阻止了它在焰火配方中应用; 而 KClO_3 就没有这种缺点, 它在焰火和照明弹中是一种极好的氧化剂, 颜色是靠与盐类混合而得到, Sr (红色)、 Ba (绿色)、 Cu (蓝色)等等。此外, KClO_3 是“安全火柴”头的重要组分(KClO_3 , S , Sb_2S_3 , 玻璃粉, 糊精胶)。美国火柴工业通常消耗 KClO_3 11 500余吨。作为大量商品代表性的价格(1977年), NaClO_3 每千克0.33美元, KClO_3 每千克0.32美元。

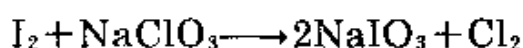
⁷⁹ Ref.17, pp.1418-35, Halic acids and halates.

⁸⁰ T.W.Clapper Chloric acid and chlorates, *Kirk—Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Vol.5, pp. 633-45. Wiley, New York, 1979.

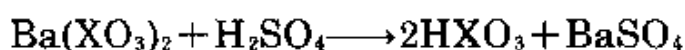


现代电解池利用阳极(TiO_2 复盖一层贵金属)和阴极(低碳钢)离开3 mm, 在60—80°C时以2700A·m电流通到盐水(80—100g·L⁻¹)中, 在该条件下, 电流效率能达到93%, 以565kgNaCl和4535千瓦时电能, 可以得到1吨NaClO₃, 还能收集放出的H₂气。

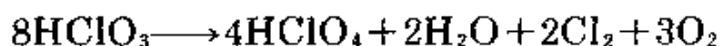
溴酸盐和碘酸盐的制备规模要小得多, 通常用化学氧化。例如, 用次氯酸盐溶液(适当有效的是将Cl₂通到Br⁻的碱性溶液中)氧化Br⁻成BrO₃⁻。在600°C时用氧使碱金属碘化物进行直接高压氧化, 或用氯酸盐氧化I₂都能制得碘酸盐:



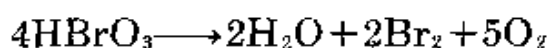
利用复分解可以得到另外的金属盐, 控制加入钡盐中硫酸的量, 可以得到相应酸的水溶液:



氯酸HClO₃, 在冷水中浓度达30%还相当稳定, 温热时该溶液放出Cl₂和ClO₂。减压下蒸发浓度能增至40%(~HClO₃·7H₂O), 其后就伴有分解成HClO₄并放出Cl₂、O₂和ClO₂:



同样, 在减压下, HBrO₃溶液浓度也能浓缩至50%(~HBrO₃·7H₂O), 然后分解:



氯酸和溴酸在水溶液中都是强酸(pK_a ≤ 0), 而碘酸较弱些, pK_a = 0.804即K_a = 0.157。

电解或用发烟HNO₃氧化I₂的悬浮液, 对合成碘酸更适合。从酸溶液中结晶成无色、单斜晶体α-HIO₃, 它以H键结合的角锥

HOIO₂分子为特征: $r(\text{I}-\text{O})181\text{pm}$, $r(\text{I}-\text{OH})189\text{pm}$, $\text{R}\angle\text{O}-\text{I}-\text{O}$ 101.4° , $\angle\text{O}-\text{I}-(\text{OH})97^\circ$ 。加热至 100°C 时, 碘酸部分失水成 HI_3O_8 (§ 17.2.7): 这是由H键结合的组成为 $\text{HOIO}_2 \cdot \text{I}_2\text{O}_5$ 的系列, 其中 HIO_3 的空间结构与 $\alpha-\text{HIO}_3$ 的结构几乎一致。再加热至 200°C , 则使之完全脱水成 I_2O_5 。在 HIO_3 的浓溶液中, 由于去质子化而形成的碘酸根离子与未离解的酸按下列平衡反应:



因而, 从溶液中结晶出碘酸根离子含有过量的 HIO_3 , 结果有时生成二碘酸氢盐, $\text{M}^+ \text{H}(\text{IO}_3)_2$, 或者甚至生成三碘酸二氢盐 $\text{M}^+ \text{H}_2(\text{IO}_3)_3$ 。

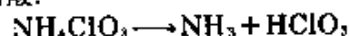
氯酸盐和溴酸盐中 XO_3^- 是角锥离子具有接近四面体的角度($106-107^\circ$)。而碘酸盐在碘上原子之间角度要小些($97-105^\circ$)。有三个短的 $\text{I}-\text{O}$ 距离($177-190\text{pm}$), 和三个较长距离($251-300\text{pm}$)。使之形成畸变的钙钛矿结构(图21.4), 具有碘的假六重配位和压电性质 (§ 3.5.1)。在 $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中碘的配位数上升为7, 在 $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ 和 $\text{Zr}(\text{IO}_3)_4$ 中还能进一步增至8(四方反棱柱)。

卤酸盐热分解的形式和其配合物的氧化-还原反应, 反映出热力学和动力学因素的相互关系。一方面, 热力学可行的反应可能是缓慢的, 另一方面, 微量催化剂就可能从根本上改变反应的历程。通常对一定的阳离子, 热稳定性按下列次序减小: 碘酸盐 > 氯酸盐 > 溴酸盐。但是分解的形式和难易实际上是可变的。例如, 碱金属氯酸盐熔融时由于歧化而分解:



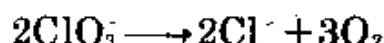
如 LiClO_3 , 熔点 125°C (分解 270°C); NaClO_3 , 熔点 248°C (分解 265°C); KClO_3 , 熔点 368°C (分解 400°C)^①。而在一种过渡金属催化剂如 MnO_2 存在时, KClO_3 分解成 KCl 和氧, 约在 70°C 开始反应, 至

^① 然而, 应该注意, NH_4ClO_3 热分解从 50°C 开始, 再加热时该物质爆炸; 较低的分解温度导致质子转移, 生成稳定性小的酸:

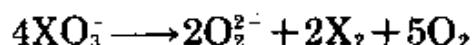


NH_4BrO_3 (分解 -5°C)和 NH_4JO_3 (分解 $\sim 100^\circ\text{C}$)具有类似的热不稳定性。

100°C 剧烈:



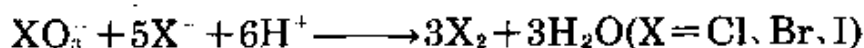
的确这是制备少量氧的经典的实验室方法 (§ 14.1.3)。对溴酸盐和碘酸盐歧化成卤化物和高卤酸盐是热力学不可行的, 它们分解或生成卤化物并放出 O_2 (像刚讨论的 ClO_3^- 催化分解) 或生成氧化物:



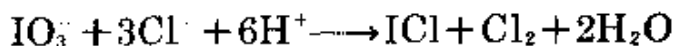
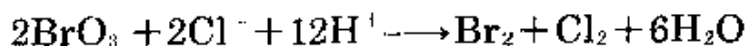
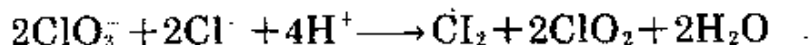
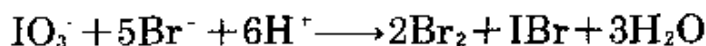
对所有三种卤酸盐(不存在歧化作用), 分解的有利形式由热力学和动力学条件决定。当有一种极化能力强的阳离子(例如镁、过渡金属和镧系卤酸盐)存在时, 往往有利于生成氧化物, 而对碱金属、碱土金属和卤酸银则是生成卤化物。

在水溶液中卤酸根离子的氧化能力, 像它们的标准还原电位(图17.21)所表明的, 按下列次序减小: 溴酸根 \geq 氯酸根 $>$ 碘酸根, 反应速率依次为碘酸根 $>$ 溴酸根 $>$ 氯酸根。此外, 热力学氧化能力和反应速率明显地由溶液的氢离子浓度所决定, 在酸性条件下要比在碱性条件下大得多。

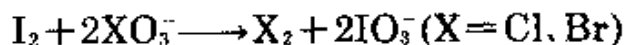
卤酸盐和卤化物的共歧化作用, 是反应的一个重要系列, 它表明性质预测的多样性。溴化物可定量地氧化成溴, 碘化物变成碘, 该反应有效地在容量分析中应用:



可能有许多种形式, 如:

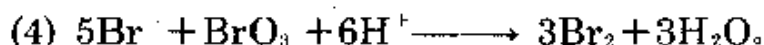
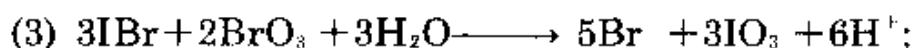
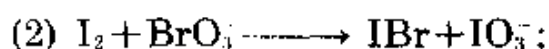


由于碘酸盐的热稳定性较大, I_2 能从氯和溴的卤酸盐中将 Cl_2 和 Br_2 置换出来:

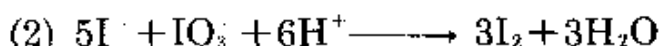
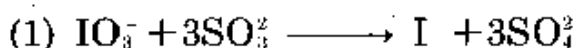


对于溴酸盐, 在pH为1.5—2.5时, 反应按四个阶段进行:

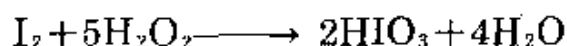
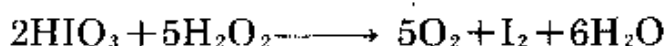
(1) 诱导期, 其中产生一种催化剂(或许是HOBr);



反应速度由pH值及反应物质的相对和绝对浓度决定, 伴有自动催化的可能性。诱导期已引出某些惊人的动力学效应, 例如H.L.—andolt的“化学钟”(1885): Na_2SO_3 的酸性溶液与过量碘酸溶液反应, 以淀粉为指示剂——深蓝色淀粉—碘颜色出现之前, 由于混合前适当稀释溶液, 诱导期能系统地从秒增加到分。如果亚硫酸盐过量, 游离碘周期地出现和消失, 这是下列反应依次进行的结果:



另一周期性反应是在1921年由W.C.Bray发现, 用 H_2O_2 将碘酸还原成 I_2 , 接着 I_2 再氧化成 HIO_3 :

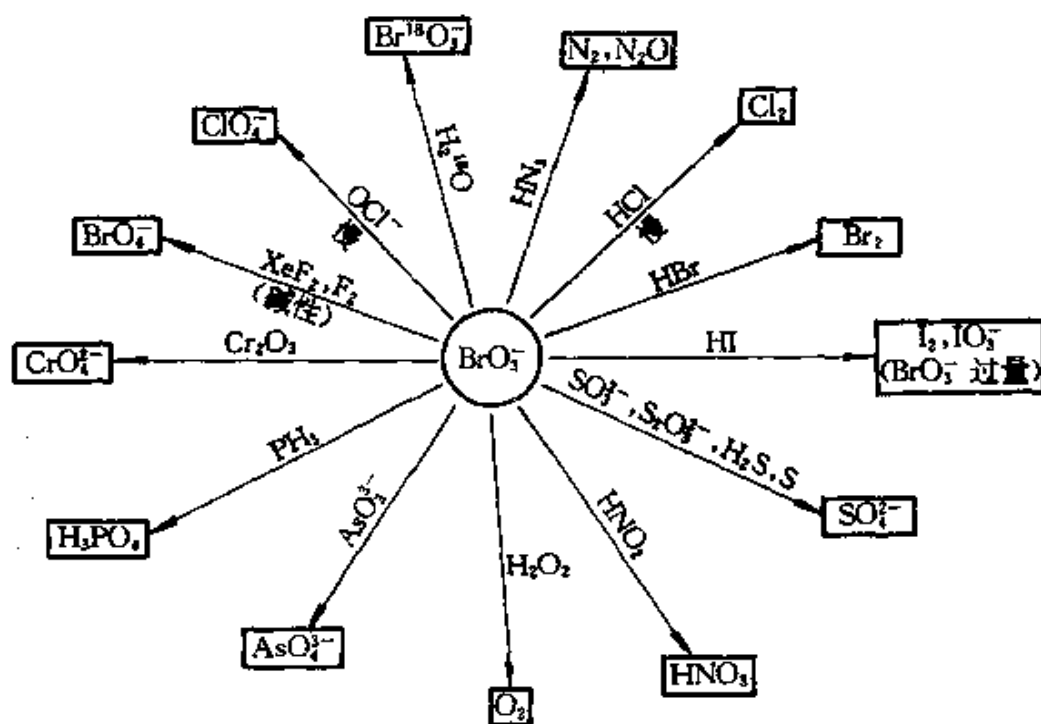


净反应是 H_2O_2 的歧化成 $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 。淀粉指示剂在深蓝和无色之间变化正是碘浓度的波动所造成的。

更能引起兴趣的是Belousov—Zhabotinskii类型的振荡反应, 其中有些能连续几小时。这一反应是在1959年由B.P.Belousov首先观察到, 他注意到, 在开始含有 KBrO_3 、硫酸铈(IV)和丙二酸 $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ 的搅拌过的硫酸溶液中, Br^- 和 Ce^{4+} 的浓度经受大幅度地重复地振荡(如在一定时标上可变化达到10倍, 时标是常数, 但是它能从几秒到几分, 这取决于浓度和温度)。在1964年这些观点由A.M.Zhabotinskii扩展到包含一种活性的、由 $\text{Ce}^{IV}/\text{Ce}^{III}$ 或 $\text{Mn}^{III}/\text{Mn}^{II}$ 催化的亚甲基的几种其他有机物质的溴酸盐氧化作

用,所以这类反应有相当大的吸引力是不足为奇的。然而详细研究它们的机理已超出本章范围。^{81, 83}

在下面⁷⁹的图表中总结了溴酸盐和碘酸盐的各种反应。

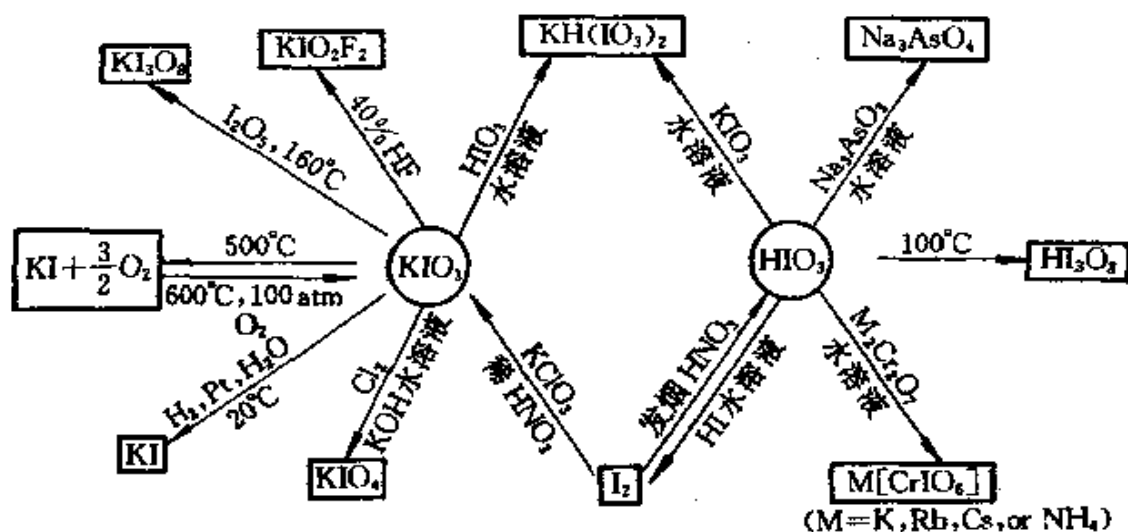


溴酸盐溶液的某些反应示意图

⁸¹ C.Vidal, J.C.Roux, and A.Rossi, Quantitative measurements of intermediate species in sustained Belousov-Zhabotinskii oscillations, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1241--5(1980), and references therein.

⁸² R.J.Field, E. Körös, and R.M.Noyes, Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillations in the bromate--cerium--malonic acid system, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8649-64(1972).

⁸³ D.O.Cooke, Homogeneous oscillating reactions, *Educ. in Chem.* **14**, 53-56(1977); see also *J. Chem. Educ.* **49**, 302-7, 308-11, 312-14(1972); **50**, 357-8, 496(1973).



碘酸盐的某些反应示意图

下面一节进一步讨论卤酸盐氧化成高卤酸盐的反应。

高卤酸和高卤酸盐

由于高氯酸和高氯酸盐在结构、化学反应用途上的不同，最好是將各周期的酸及其盐分别来讨论；高溴酸盐奇妙的历史导致争论，对它们讨论应分别对待。

高氯酸和高氯酸盐⁸⁴⁻⁸⁷

氯的最稳定的化合物是元素在其中处于最低氧化态(-1)、或最高氧化态(VII)的化合物，因而高氯酸盐是最稳定的氯的含氧化合物(见氧化态图，图17.22)。室温时，处在固态或溶液中的多数高氯酸盐都是非常稳定的。当加热时它们往往分解失去O₂(如

⁸⁴ Ref.17, pp. 1435—60, Perhalic acids and perchlorates.

⁸⁵ F.Solymosi, *Structure and Stability of Salts of Halogen Oxyacids in the Solid Phase*, Wiley, New York, 1978, 468 pp.

⁸⁶ A.A.Schilt *Perchloric Acid and Perchlorates*, Northern Illinois University Press, 1979:189 pp.

⁸⁷ R.C.Lees *Perchloric acid and perchlorates*, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Vol.5, pp.646-67, Wiley, New York, 1979.

KClO₄, 400°C以上)。室温时高氯酸及其盐的水溶液不是显著的氧化剂, 但当加热时它们变得活泼, 甚至是激烈的氧化剂, 因而在处理这些物质时必须慎重考虑。关键问题是要避免容易氧化的有机(或无机)物存在, 因为这会引发强烈的爆炸反应。

工业规模制备高氯酸盐, 现在都是利用NaClO₃的电解氧化(见专栏)。其他的方法即使历史上曾是重要的, 目前也极少使用, 那怕是小规模的实验室合成。例如, 在1816—18年间由F. von Stadion首先发现高氯酸盐, 他用H₂SO₄处理熔融的KClO₃: 放出ClO₂, 有KClO₄结晶析出。同样, von Stadion蒸馏KClO₃/H₂SO₄的混合物分离出高氯酸。正如前面所述(图17.22), 加热会使氯酸盐歧化生成高氯酸盐, 也能用臭氧、过二硫酸盐, 或PbO₂使之经化学氧化成高氯酸盐。

高氯酸最好的制法是用浓HCl和无水NaClO₄或Ba(ClO₄)₂作用, 滤去氯化物沉淀, 用蒸馏法浓缩滤液。恒沸物在203°C沸腾, 含有71.6% HClO₄(即HClO₄·2H₂O), 在一套全部用玻璃的仪器中, 在发烟硫酸存在时, 低压($p < 1\text{mmHg} = 0.13\text{kPa}$)蒸馏恒沸物可以得到无水酸。市售高氯酸浓度通常为60%~62%(~3.5H₂O)或70%~72%(~2H₂O); 更浓的溶液会吸湿, 并且也不稳定, 会失去Cl₂O₇或者由于偶尔的杂质而猛烈分解。

表 17.24 高氯酸及其水合物

在HClO ₄ ·nH ₂ O 中的n	结构	熔点/°C	沸点/°C	$\Delta H_f^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0	HOCIO ₃	-112	110(爆炸)	-40.6(液体)
0.25	(HClO ₄) ₄ ·H ₂ O	分解 -73.1	—	—
1	[H ₃ O] ⁺ [ClO ₄] ⁻	49.9	分解	-382.2(晶体)
2	[H ₅ O ₂] ⁺ [ClO ₄] ⁻	-20.7	203	-688(液体)
2.5	—	-33.1	—	—
3	[H ₇ O ₃] ⁺ [ClO ₄] ⁻	-40.2	—	—
3.5	—	-45.9	—	—

纯HClO₄是一种无色易流动、对震动敏感的液体: 密度(25°C)为1.761g·cm⁻³。至少有6种水合物是已知的(表17.24)。图17.23表示

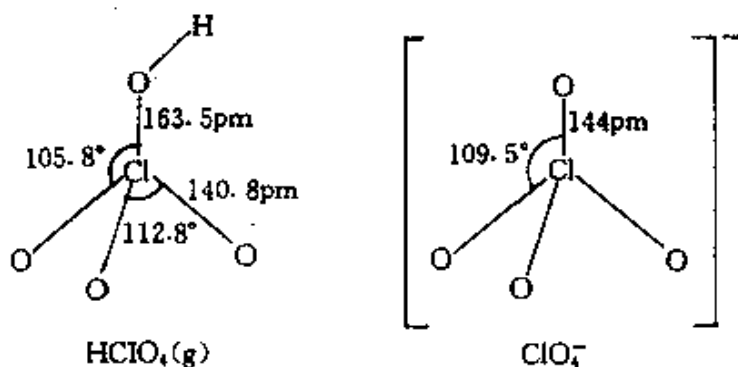


图 17.23 HClO_4 和 ClO_4^- 的结构

出在气相中由电子衍射所测定的 HClO_4 的结构。这种分子结构也存在于液相中,含有一些H键。按照总的平衡很难离解:

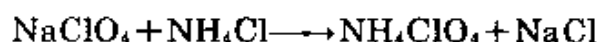
$3\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-; K(25^\circ\text{C}) = 0.68 \times 10^{-6}$ (对比 H_2SO_4 , 表15.22; H_3PO_4 , § 12.3.6)这就解释了无水 HClO_4 (低的)电导率和其余的物理性质。一水合物形成一种H键结构的晶格 $[\text{H}_3\text{O}]^+ [\text{ClO}_4]^-$, -30°C 以上随着转动无序化进行相转变;在 49.9°C 熔融成一种粘稠的高度离解的液体。其余的水合物正如在§ 14.2.2更完全地描述过的,也以水合氢离子 $[(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}]^+$ 为特征。特别明显的是水合作用不增加Cl的配位数,在这点上高氯酸与高碘酸明显不同;在前一族中(§ 16.2.6)硫酸与碲酸之间也有类似的差别。

高氯酸盐的制备和应用

制备 NaClO_4 的方法是使用光滑的Pt或 PbO_2 阳极,和一个兼作容器的钢阴极,电解氧化 NaClO_3 溶液。所有其余的高氯酸盐,包括 HClO_4 的制备都直接或间接的以 NaClO_4 为原料。在温度 $30-50^\circ\text{C}$ 、5 000A和6V的电流效率90%。具有阳极电流密度 $3100\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$,电极相距约5mm,在这样一个典型电解池中使 $\text{NaClO}_3(600\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ 氧化。该过程既能间歇又能连续,能量消耗约为 $2.5\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。存在低浓度($1-5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 对抑制 ClO_4^- 的阴极还原极为

有利。

直到1940年,高氯酸盐世界年产量不到1800吨。在战争时期导弹和火箭需要量增长了10倍。到1963年世界年产量高达40 000吨。目前每年约为30 000吨。其中一半以上是转变成 NH_4ClO_4 ,用作火箭燃料:

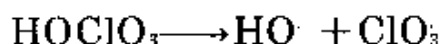


一个典型的转变工厂日产量约45吨,它的散装价格每千克约1.00美元。作为物理测量和研究目的的超高纯 NH_4ClO_4 ,是用 NH_3 和 HClO_4 水溶液直接中和制备。 NH_4ClO_4 最现代的应用之一是在航天飞机程序中:两上启动火箭使用一种含有 NH_4ClO_4 (质量占70%)的固体火箭燃料, NH_4ClO_4 对占其余大部分质量的“燃料”(粉状Al金属)是一种氧化剂。每次航天飞机起飞几乎需要700吨 NH_4ClO_4 。

70% HClO_4 的年消耗量约为450吨,主要用于制备高氯酸盐。制成的 NaClO_4 大多是由于制备 NH_4ClO_4 和 HClO_4 ,但是每年约有725吨是用于炸药,特别是用在水泥爆破配方中。它的散装价格每千克约0.41美元。

另外两种高氯酸盐 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 和 KClO_4 也有相当规模的工业制备。前者在“干电池”(蓄电池)中用作电解质,而 KClO_4 是烟火设备如焰火、闪光信号装置等的主要组分。将焰火装置中盛有 $\text{KClO}_4/\text{S}/\text{Al}$ 的分隔室合并,可显示白色闪光和雷鸣声。组成的 KClO_4/Mg 的闪光粉末常用于摇摆音乐会和戏院中。鲜艳的蓝色或许是最难得到的烟火颜色,可从 CuCl 的低温($<1200^\circ\text{C}$)火焰发射在420—460nm范围能很容易得到。由于氯酸铜和高氯酸铜的不稳定性;将一种含有38% KClO_4 、29% NH_4ClO_4 、14% CuCO_3 和红色树脂(14%)及糊精(5%)的混合物点燃,也能形成这种蓝色。

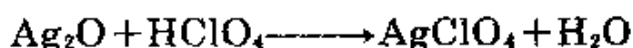
无水 HClO_4 是一种非常有效的氧化剂。与大多数有机物质发生爆炸反应,能点烯 HI 和 SOCl_2 ,并能迅速氧化 Ag 和 Au 。由所处条件不同,在气相中热分解生成 HCl 、 Cl_2 、 Cl_2O 、 ClO_2 和 O_2 的混合物。300°C以上,分解是均相的一级反应,速率决定步骤是 $\text{Cl}-\text{OH}$ 键的均匀断裂:



羟基从第二个 HClO_4 分子上迅速除去一个H原子,生成 H_2O 加

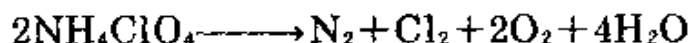
ClO_2 和2个 ClO_2 基, ClO_2 通过中间氧化物再分解成元素。450°C以上生成的 Cl_2 与 H_2O 反应得到 $2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 。而在低温范围(150—300°C), 分解是多相的, 对 HClO_4 是二级反应。

室温时高氯酸水溶液的氧化能力非常小, 也许是由于动力学活化能垒。然而还是能与强的还原剂如: Sn^{II} 、 Ti^{III} 、 V^{II} 和 V^{III} 及连二亚硫酸盐缓慢反应。与其他如 H_2S 、 SO_2 、 HNO_2 、 HI 及令人惊奇的 Cr^{II} 和 Eu^{II} 都不发生反应。电正性金属溶于72%的酸中时有 H_2 放出, 弱碱性金属的氧化物也生成高氯酸盐:



与 NO 和 NO_2 反应生成 $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$, 与 F_2 生成 FOClO_3 (§ 14.2.4), P_2O_5 使酸脱水生成 Cl_2O_7 (§ 17.2.7)。

在周期表中, 大多数金属的高氯酸盐都是已知的⁶⁶⁻⁶⁷。高于室温几百度时, 碱金属的高氯酸盐仍然对热稳定, 而 NH_4ClO_4 当加热至200°C时爆燃, 发出黄色火焰:



25°C时 NH_4ClO_4 在水中溶解度为每100g水溶解20.2g, 同样温度下, 每100g液氨溶解135g。在水中溶解度按下列次序降低: $\text{Na} > \text{Li} > \text{NH}_4 > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$; 在该系列中, 后三种高氯酸盐的低溶解度已用于分离目的, 甚至用于重量分析(如 KClO_4 , 20°C时1.99g/100g H_2O)。许多这类高氯酸盐和 M^{II} 的高氯酸盐也能得到水合物。25°C时 AgClO_4 溶解度高得惊人: 557g/100g H_2O , 在甲苯中它的溶解度是101g/100g PhMe 。这对于利用复分解制备其他的高氯酸盐非常有利, 特别是有机高氯酸盐, 如 RI 生成 ROClO_3 , Ph_3CCl 生成 $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$, 以及 CCl_4 能生成 $\text{CCl}_3\text{OClO}_3$ 。

有关高氯酸盐的氧化—还原反应, 在前面几节已几处提到, 其水溶液的反应性与高氯酸的水溶液性质相似。

长期以来认为高氯酸根离子是一种非配位体, 通常用以制备物理化学测量用的、离子强度恒定的“惰性”离子溶液。的确, ClO_4^-

是比H₂O弱的配体,但它并不是完全无齿的。正像在图17.24所示。其中已知的例子有高氯酸根作为一种单齿配体(η^1)、双齿配体(η^2)和双齿桥(μ, η^2)配体。ClO₄配位的第一种明确的结构证据是在1965年得到的与钴(II)配位的配合物 [Co(OAsMePh₂)₄(η^1 -OCIO₃)₂]⁸⁸。很快又有第二个例子,是红色、6-配位反式配合物 [Co(η^2 -MeSCH₂CH₂SMe)₂(η^1 -OCIO₃)₂]⁸⁹。图17.25示出这两种物质的结构。现已确定高氯酸根离子对一种s区元素(Ba)⁹⁰,一种p区元素(Sn^{II}和Sn^{IV})⁹¹,一种f区元素(Sm^{III})⁹²,以及d区元素Co^{II}、Ni^{II}、Cu^{II}和Ag^{I,89,93}是作为单齿配体。对Na⁹¹、Sn^{IV,91}、Sm^{III,92},或许还有Ba⁹⁰也可作为双齿配体,在同一化合物中有时既存在 η^1 又存在 η^2 模式。在银配合物 [Ag{ μ, η^2 -OCl(O₂)O-}(m-二甲苯)₂]⁹⁵中是

⁸⁸ P. Pauling, G.B. Robertson, and G.A. Rodley, Coordination of transition metals by the perchlorate ion: the crystal structure of [Co(Ph₂MeAsO)₄(ClO₄)₂], *Nature* **207**, 73-74(1965).

⁸⁹ F.A. Cotton and D.L. Weaver An authenticated perchlorate complex, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4189-90(1965).

⁹⁰ D.L. Hughes, C.L. Mortimer and M.R. Truter, *Acta Cryst.* **B34**, 800-7(1978) [Ba(dibenzo-24-crown-8)(η^1 -OCIO₃)(η^{1+1} -O₂ClO₂)]; *Inorg. Chim. Acta* **29**, 43-55(1978) [Ba(benzo-18-crown-6)(η -OCIO₃)₂(H₂O)₂].

⁹¹ R.C. Elder, M.J. Heeg, and E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **17**, 427-31(1978) [Cl₃Sn^{II}(η^1 -OCIO₃)]; C. Belin, M. Chaabouni, J.-L. Pascal J. Potier, and J. Roziere, *JCS Chem. Comm.* 1980, 105-6 [Sn^{IV}O₂Cl₄(η^1 -OCIO₃)(η^2 -OCIO₃)₂].

⁹² M. Ciampolini, N. Nardi, R. Cini, S. Mangani, and P. Orioli, *JCS Dalton* 1979 1983-6 [Sm(dibenzo-18-crown-6)(η^1 -OCIO₃)₂(η^2 -O₂ClO₂)].

⁹³ F. Madaule-Albry and G.M. Brown. *Acta Cryst.* **B24**, 745-53(1968) [Ni(3,5-dimethylpyridine)₄(η^1 -OCIO₃)₂]; F. Bigoli, M. A. Pellinghelli, and A. Tiripicchio, *Cryst. Struct. Comm.* **4**, 123-6(1976) [Cu{S=C(NH₂)₂}(η^1 -OCIO₃)₂]; E.A. Hall Griffith and E.L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3167^o-72(1971) [Ag(cyclohexylbenzene)₂(η^1 -OCIO₃)].

⁹⁴ H. Milburn, M.R. Truter, and B.L. Vickery, *JCS Dalton* 1974, 841-6 [Na(η^2 -O₂ClO₂){Cu^{II}(salen)}₂].

⁹⁵ I.F. Taylor, E.A. Hall, and E.L. Amma. *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5745-9(1969) [Ag(m-xylene)₂{ μ, η^2 -OCl(O₂)O-}].

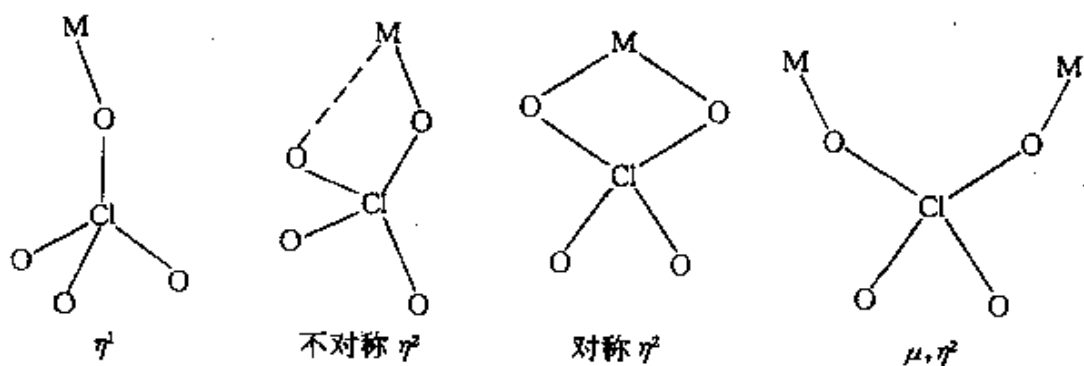


图 17.24 由X-射线晶体学测定的ClO₄配位模型

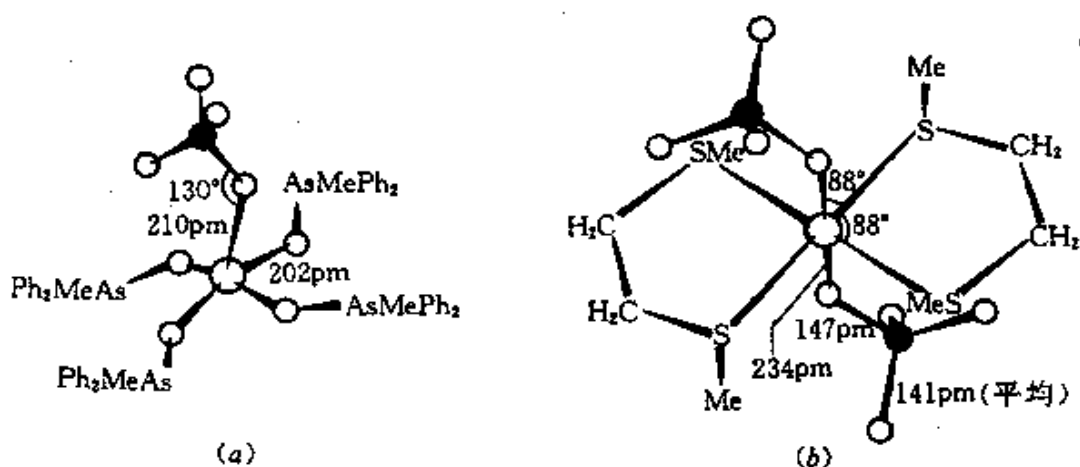
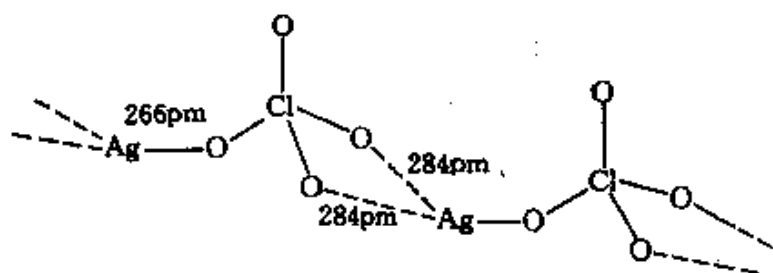


图 17.25 单齿配体高氯酸盐配合物的结构

(a) 在 $[Co(OAsMePh_2)_4(\eta^1-OCIO_3)]ClO_4$ 中的阳离子;

(b) 反式-2(高氯酸根)2(2,5-二硫代己烷)钴^{II}中的阳离子。

双齿桥形模式。图17.26是这类化合物中一些代表性部分的结构。配位和非配位(“离子性”)高氯酸盐之间的差异有时很难表示,两种极端之间几乎有连续的级差。同样有时也难以明确区别 η^1 和不对称的 η^2 。在无色配合物 $[Ag(\text{环己基苯})_2(ClO_4)]$ 中, Ag和 $OCIO_3$ (Ag—O 266pm)之间有一个 η^1 键,同时从每个 ClO_4 到相邻Ag原子(2Ag—O 284pm)间有弱而对称 η^2 键,从而形成包含假- η^3 高氯酸根配位的弱-桥接的类链状结构:⁸³



由于它的配位能力颇弱，微小的改变就能影响高氯酸基团是否发生配位，如果发生的话，是以什么形式配位。例如，图17.26所示

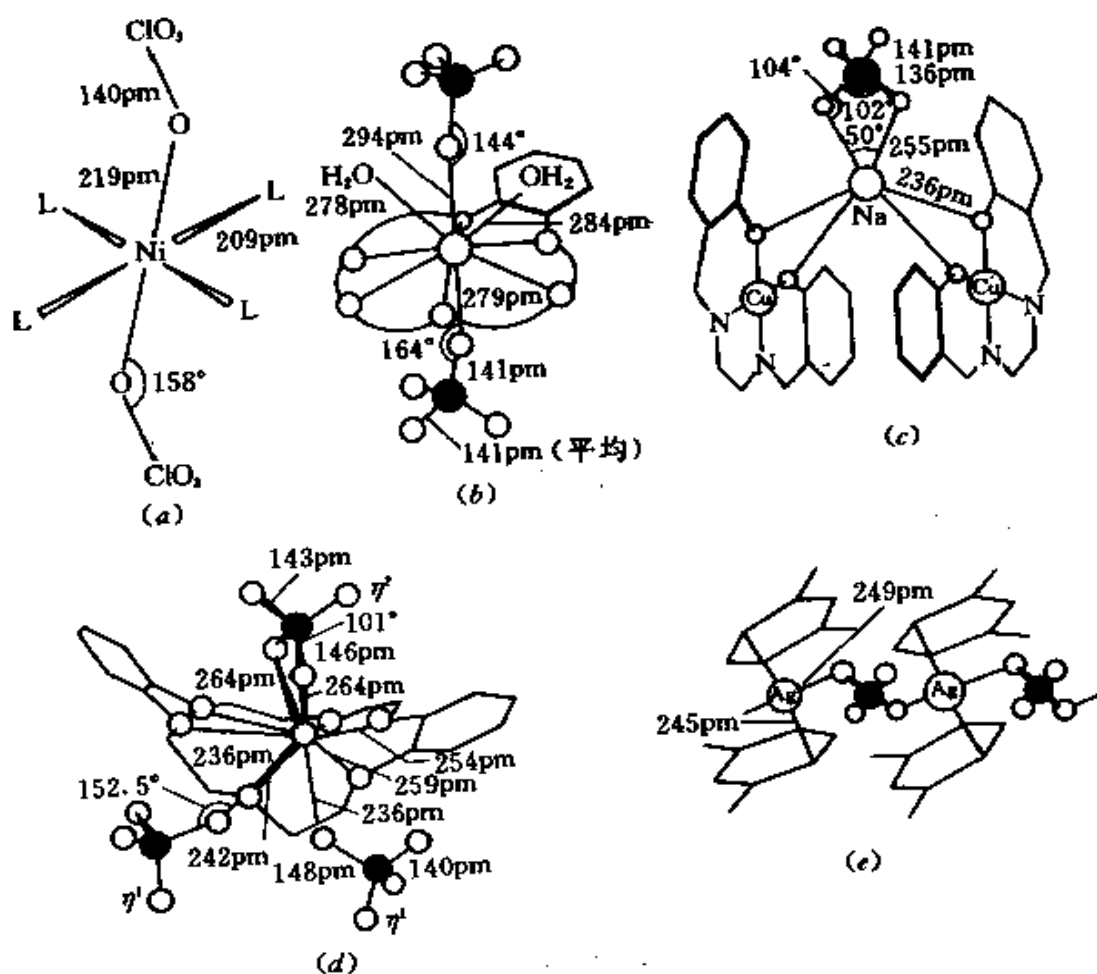


图 17.26 含有单齿螯合式桥接高氯酸根配体化合物的结构

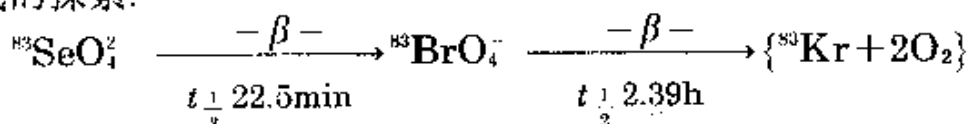
(a) $[\text{Ni}(\eta^1\text{-OClO}_3)_2\text{L}_4]$, $\text{L}=3,5\text{-二甲基吡啶}$. (b) $[\text{Ba}(\eta^1\text{-OClO}_3)(\eta^6\text{-苯并-18-冠-6})(\text{H}_2\text{O})_2]$. (c) $[\text{Na}(\eta^2\text{-O}_2\text{ClO}_3)\{\eta^2\text{-(salen)Cu}^{\text{I}}\}_2]$, $\text{salen}=\text{N,N-亚乙基双(邻羟基苯亚甲基亚胺配体)}$. (d) $[\text{Sm}(\eta^1\text{-OClO}_3)_2(\eta^2\text{-O}_2\text{ClO}_3)(\eta^6\text{-二苯并-18-冠-6})]$. (e) $[\text{Ag}(\mu, \eta^2\text{-ClO}_4)(m\text{-二甲苯})_2]$, $\angle\text{O-Ag-O } 125^\circ$, $\angle\text{C-Ag-C } 162^\circ$.

的钡冠醚二水合配合物,是以10配位Ba为特征的,有6个来自冠环上的氧原子(Ba—O 280—285 pm),两个来自H₂O分子(Ba—O 278和284 pm)和一个在环一侧的高氯酸根(Ba—O 294 pm),以及另一个在环下面另侧的高氯酸根(Ba—O 279 pm)。相比之下,同类锶配合物是一个三水合物,具有9配位Sr(从冠环来的6个Sr—O距离为266—272 pm,加上在环一侧的2个H₂O分子,分别为257、259 pm,在另一侧的1个H₂O分子,255 pm);ClO₄⁻离子是非配位的,然而它们与水分子是H键结合的。

在含镍(II)高氯酸盐配合物中存在一种更剧烈的变化。一种具有4个分子3,5-二甲基吡啶(图17.26(a)的6配位配合物是蓝色的,有顺磁性,具有反式-(η^1 -OCIO₃)配体,而另一种相应的配合物具有3,4-二甲基吡啶,四方平面Ni^{II}和未配位的ClO₄⁻离子,是黄色并有反磁性^{93,96}。这里结构上并没有什么空间特点,比如阻止四个3,4-配体采用四个3,5-配体那样的类螺旋推进器结构,且导致Ni接受两个 η^1 -OCIO₃,或什么相反的倾向,因此人们必定能得出结论:当次级键力和堆积能有微小的差别,就足以确定该配合物结晶成蓝色、顺磁性的八面体还是黄色、反磁性的四方平面。

高溴酸和高溴酸盐

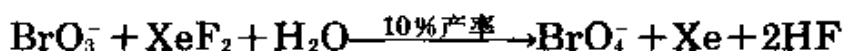
高溴酸、高溴酸盐和它们宏观不存在的各种原因的探索成为吸引人们的有益读物⁹⁷。在1968年,利用放射性⁸³Se的 β -衰变合成了BrO₄⁻,而对大量的高溴酸盐未能提供一条可行的路线。但证实了这种以前认为难以捉摸的物质可能存在,同时这也促进了化学合成的探索:



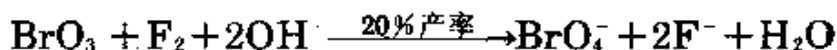
⁹⁶ F.Madaule-Aubry, W.R.Busing, and G.M.Brown, Crystal structure of tetrakis(3,4-dimethyl-pyridine)nickel(II) perchlorate, *Acta Cryst.* B24, 754—60 (1968).

⁹⁷ E.H.Appelman, Nonexistent compounds: two case histories, *Acc. Chem. Res.* 6, 113—17 (1973)

LiBrO₃水溶液的电解氧化产生一种1%的高溴酸盐,但是首次分离固态高溴酸盐(RbBrO₄),是用XeF₂水溶液氧化BrO₃而实现的:



目前最好的合成方法,是在特定条件下,利用F₂气氧化BrO₃的碱性溶液⁹⁹:



实际上, F₂气泡通入直到溶液成中性,这时将过量的溴酸盐和氟化物沉淀成AgBrO₃和CaF₂;然后,溶液通过一个阳离子交换柱,得到HBrO₄的稀溶液。用这种方法一次可得到几百克。酸能浓缩至6mol·L⁻¹(55%)而不分解,甚至在100°C也长期稳定存在。更浓的HBrO₄溶液也能得到但不稳定;一种白色固体,可能是HBrO₄·2H₂O,能结晶析出。

纯KBrO₄与KClO₄是同晶形的,含有四面体BrO₄⁻阴离子(Br—O 161pm,对比在ClO₄⁻中Cl—O 145pm,在IO₄⁻中I—O 179pm)。在94°C酸性或碱性溶液中,使0.14mol·L⁻¹KBrO₄和H₂O之间进行氧-18交换,历时19天,完成不到7%,也没有信号表明Br的配位数增加;在这点上,BrO₄⁻像ClO₄⁻而不像IO₄⁻。温度至275—280°C KBrO₄都是稳定的,在该温度时,它开始分解成KBrO₃和O₂。甚至NH₄BrO₄到170°C也稳定存在。25°C时BrO₄⁻的稀溶液显示很弱的氧化能力;它们缓慢地氧化I⁻和Br⁻,但不能氧化Cl⁻。较浓的HBrO₄(3mol·L⁻¹)容易氧化不锈钢,12mol·L⁻¹的酸可迅速氧化Cl⁻。室温时BrO₄⁻的一般惰性与它的高热力学氧化能力形成强烈的对照,它的氧化能力比存在于水溶液中的其余的氧合卤离子都强。从热化学数据计算的还原电位是:

⁹⁹E.H.Appelman, The synthesis of perbromates, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1900—1(1968); *Inorg. Chem.* **8**, 223—7(1969).

⁹⁸E.H.Appelman, Perbromic acid and potassium perbromate, *Inorg. Synth.* **13**, 1—9(1972).



(相对比, ClO_4^- 和 IO_4^- 依次是 1.23V 和 1.64V)。因而, 只有最强的氧化剂才能使溴酸盐转变成高溴酸盐。从上面可知, 氧化剂 $\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^\ominus \approx 2.87\text{V}$) 和 $\text{XeF}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^\ominus \approx 2.64\text{V}$) 是有效的, 然而臭氧 ($E^\ominus = 2.07\text{V}$) 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($E^\ominus = 2.01\text{V}$) 则无效, 这可能是由于动力学的原因。热化学测量¹⁰⁰进而指出: KBrO_4 相对于元素来说是热力学稳定的, 但不如 KClO_4 和 KIO_4 那样明显; 这不是由于任何熵效应或晶格能中的明显差异, 而是表明在 BrO_4^- 中 $\text{Br}-\text{O}$ 键实际上是比在其他高卤酸根中的 $\text{X}-\text{O}$ 键要弱。一些比较数据(298.15K)是:

	KClO_4	KBrO_4	KIO_4
$\Delta H_f^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-431.9	-287.6	-460.6
$\Delta G_f^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-302.1	-174.1	-349.3

对这些观察结果还没有完全满意的解释, 然而它们与具有完整的 3d 壳层达到最高氧化态的其他元素相比较, 具有相同的磁阻, 特别是周期表中紧接 Br 前面的 Se (§ 16.1.5) 和 As (§ 13.2.3)。已经研究过 BrO_4^- 水溶液的几种氧化反应的详尽的动力学¹⁰¹。通常, 高溴酸盐的反应活性, 介于氯酸盐和高氯酸盐之间, 这就表明高溴酸盐仅次于高氯酸盐, 在已知氧合卤素化合物中属于最不活泼的。有人认为, 早期的研究者实际上可能已制得了高溴酸盐, 但没有认识到, 因为本来预想它们是高度活泼的物质而不是惰性物质。

高碘酸和高碘酸盐⁸¹

至少已知有四个系列的高碘酸盐。在水溶液中涉及母体酸

¹⁰⁰F.Schreiner, D.W.Osborne, A.V.Pocius, and E.H.Appelman, The heat capacity of potassium perbromate. KBrO_4 , between 5 and 350K. *Inorg. Chem.* **9**, 2320—4(1970).

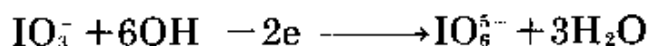
¹⁰¹E.H.Appelman, U.K.Klänning, and R.C.Thompson. Some reactions of the perbromate ion in aqueous solution, *J.Am. Chem. Soc.* **101**, 929—34 (1979).

H_5IO_6 的去质子、脱水、聚合等作用的复杂的平衡系列之间的相互联系——对比在紧邻的前一族中的碲酸 (§ 16.2.6) 和铋酸 (§ 13.3.4)。表17.25中总结了它们的命名。不是所有的完全质子化的酸都已分离得到游离状态, 这些酸之间的结构关系主要从它们盐的X-射线研究得到, 标明在图17.27中。 H_5IO_6 本身(熔点 128.5°C 并分解)由 $(\text{HO})_5\text{IO}$ 分子以 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 键(对每个分子有10个键, $260-278\text{pm}$)连接成的三维阵列所组成。

表17.25 高碘酸的命名

分子式	命名	另一名词	与 H_5IO_6 形式上的关系
H_5IO_6	原高碘酸	仲高碘酸, 一缩 原高碘酸	母体
HIO_4	高碘酸	偏高碘酸	$\text{H}_5\text{IO}_6 - 2\text{H}_2\text{O}$
" H_3IO_5 "	二缩原高碘酸	二高碘酸	$2\text{H}_5\text{IO}_6 - 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_5\text{IO}_6 - 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{11}$	三高碘酸		$3\text{H}_5\text{IO}_6 - 4\text{H}_2\text{O}$

制备高碘酸盐可以在水溶液中将 I^- 、 I_2 或 IO_3^- 氧化而得。工业上制法是碱性 NaIO_3 的电化学氧化(采用 PbO_2 阳极)或用 Cl_2 氧化:



产物是原高碘酸二氢盐 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$, 对于进一步的制备, 它是一个合适的起始点(见示意图)。利用相应碘酸盐的热歧化反应, 可以制备碱土金属的仲高碘酸盐, 例如:



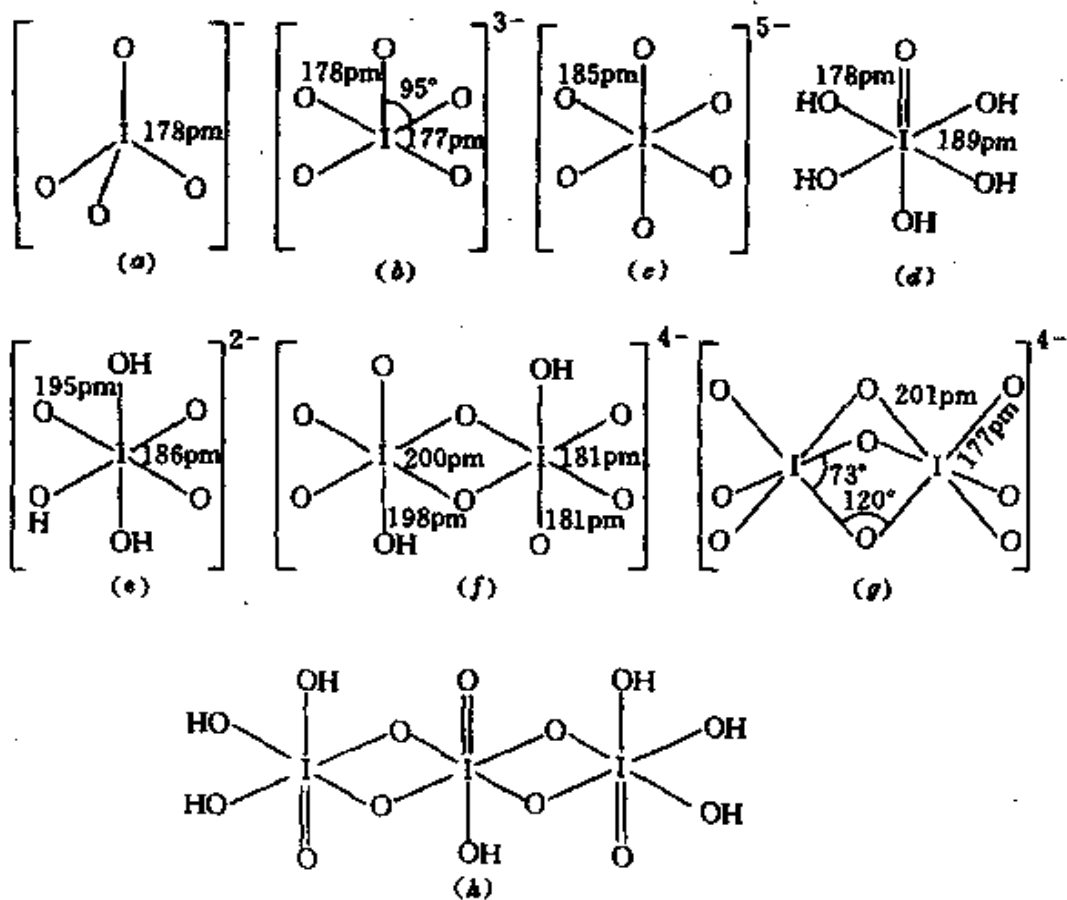


图 17.27 高碘酸和高碘酸根阴离子的结构

(a) 在 NaIO_4 等中的四面体高碘酸根阴离子; (b) 在 K_3IO_5 中的四方角锥阴离子; (c) 在 $\text{KNi}^{10}\text{O}_6$ 中的八面体原高碘酸基团; (d) 在原高碘酸 H_5IO_6 中的结构单元; (e) 在与 $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}^{2+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 所成盐中的 $[\text{IO}_3(\text{OH})_2]^{2-}$ 基体; (f) 在 $\text{K}_4[\text{I}_2\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (有时不正确写成 $\text{K}_4\text{I}_2\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 中共用边的二氢二缩原高碘酸根阴离子; (g) 在 $\text{K}_4[\text{I}_2\text{O}_8]$ 中的共面二缩原高碘酸根阴离子; (h) 游离三高碘酸 $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{10}$ 的可能结构。

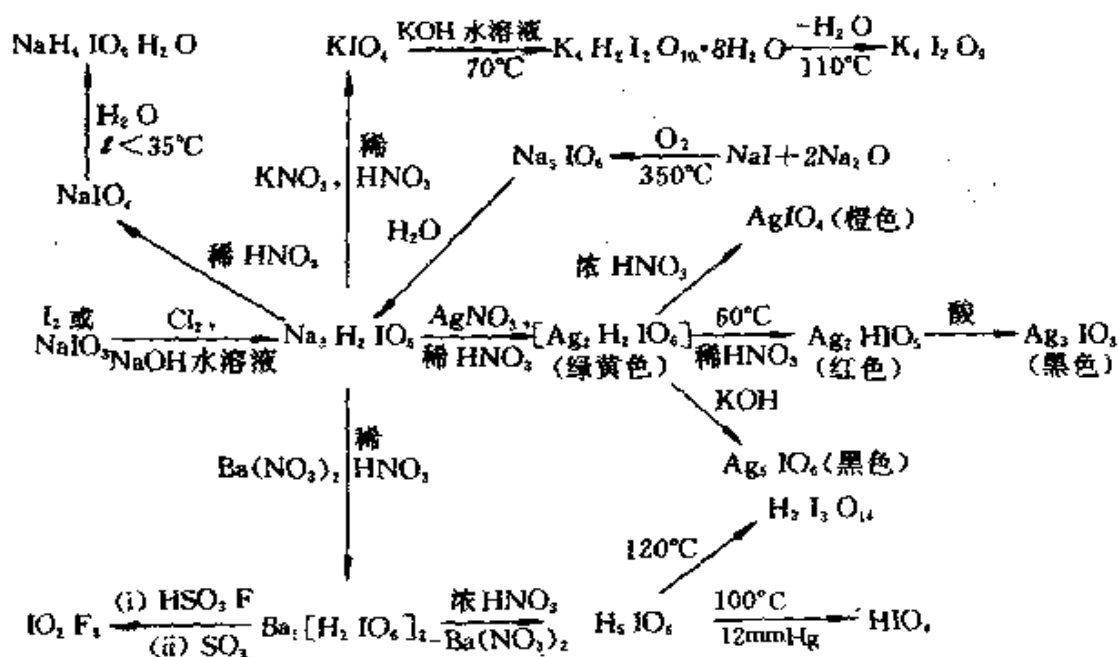


示意图 高碘酸盐的相互转换

用浓硝酸处理这种钡盐,是制备高碘酸水溶液的最好方法。从这类溶液中可得到白色的 H_5IO_6 晶体,在 120°C 时 H_5IO_6 脱水生成 $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$,而在减压下加热到 100°C 能得到 HIO_4 。试图再脱水的确不能形成 I_2O_7 ,这是不存在的物质(§ 17.2.7),能逐渐地放出氧形成 $\text{I}_2\text{O}_5 \cdot \text{I}_2\text{O}_7$ 混合氧化物,最终得到 I_2O_5 。用浓 HClO_4 使原高碘酸质子化形成阳离子 $[\text{I}(\text{OH})_6]^+$ 。同样,在 120°C 晶体 H_5IO_6 溶解在95% H_2SO_4 (或 H_2SeO_4)中,慢慢冷却到室温时产生无色晶体 $[\text{I}(\text{OH})_6(\text{HSO}_4)]$,再以三氯乙酸长时间浸煮萃取 H_2SO_4 ,以得到白色吸湿的粉状 $[\text{I}(\text{OH})_6]_2\text{SO}_4$ ¹⁰²。这些化合物使八面体六氢氧化物种 $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2+}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^+$, $[\text{Te}(\text{OH})_6]$ 和 $[\text{I}(\text{OH})_6]^+$ 系列得以完善。

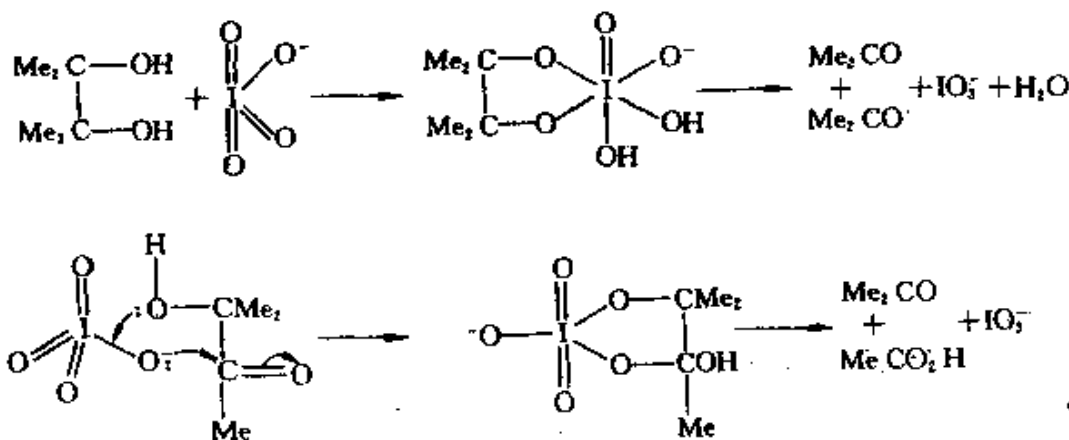
水溶液的pH值升高,造成陆续去质子、脱水和二聚作用,

¹⁰² H.Siebert and U.Woerner, Hexahydroxiodine(VII)salts, *Z.anorg.allgem.Chem.* **398**, 193—7(1973).

主要的生成物是: $[(HO)_4IO_2]^-$, $[(HO)_3IO_3]^{2-}$, $[(HO)_2IO_4]^{3-}$, $[IO_4]^-$ 和 $[(HO)_2I_2O_8]^{4-}$ 。各种平衡常数是:

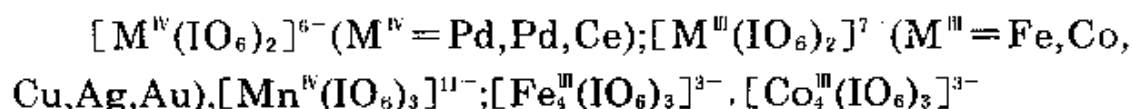
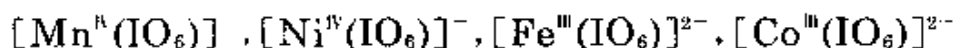
	$K(25^\circ C)$	pK
$H_6IO_6^+ \rightleftharpoons H_5IO_6 + H^+$	6.3	-0.80
$H_5IO_6 \rightleftharpoons H_4IO_6^- + H^+$	5.1×10^{-4}	3.29
$H_4IO_6^- \rightleftharpoons H_3IO_6^{2-} + H^+$	4.9×10^{-9}	8.31
$H_3IO_6^{2-} \rightleftharpoons H_2IO_6^{3-} + H^+$	2.5×10^{-12}	11.60
$H_4IO_6^- \rightleftharpoons IO_4^- + 2H_2O$	29	-1.46
$2H_4IO_6^{2-} \rightleftharpoons H_2I_2O_8^{4-} + 2H_2O$	~ 820	-2.94

高碘酸盐是热力学上有效、又是动力学上可行的氧化剂。在酸性溶液中它的还原电位最大(图17.21), 随溶液pH值升高会逐渐减小。它又是能迅速定量地使 Mn^{II} 转变为 $Mn^{VII}O_4^-$ 的几种试剂之一。在有机化学中, 它能专一地使1,2-二醇(双甘醇)及有关化合物发生离解, 包括 α -二酮, α -乙酮醇, α -胺基醇和 α -二胺。例如:

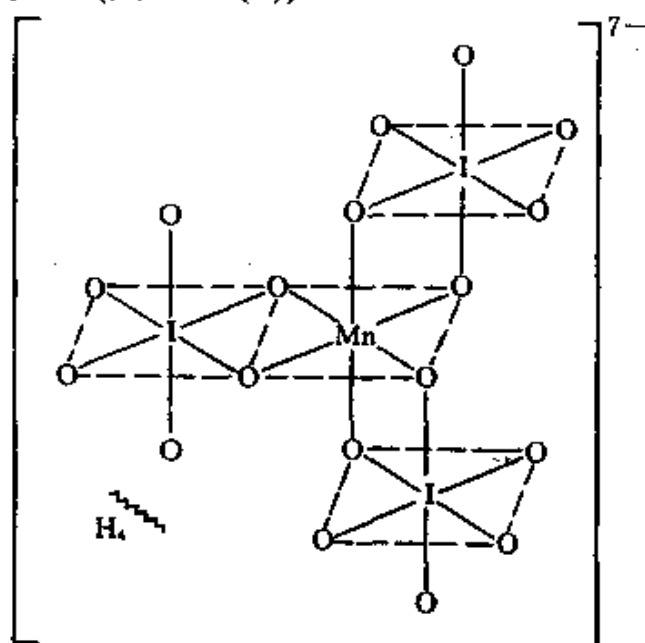


在刚性体系中只有顺式-二官能团被氧化, 这种特性是由于生成环状中间产物而引起的。这类反应已广泛用于碳水化合物和核酸化学。

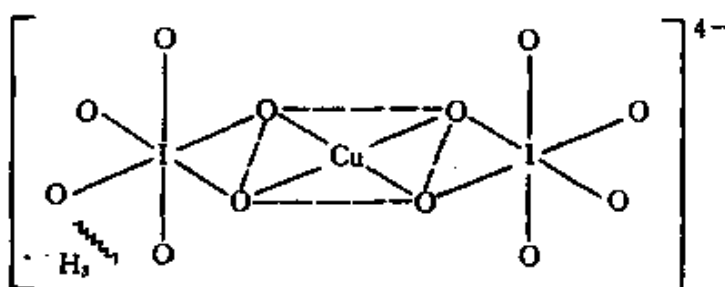
高碘酸根与过渡金属形成许多配合物, 其中八面体 IO_6^{5-} 单元作为一种双齿螯合剂, 其例子是:



Ni^{IV} 、 Cu^{III} 和 Ag^{III} 的稳定化作用是明显的,许多配合物的生成常数非常高,如 $[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ 约 10^{10} , $[\text{Co}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ 约 10^{18} 。阴离子上高的形式电荷常因 $\{\text{I}(\mu-\text{O})_2\text{O}_4\}$ 的部分质子化而减少,正像在原高碘酸本身中那样。例如, $\text{H}_{11}[\text{Mn}(\text{IO}_6)_3]$ 是七元酸, $\text{p}K_1$ 和 $\text{p}K_2 < 0$ 、 $\text{p}K_3 2.75$ 、 $\text{p}K_4 4.35$ 、 $\text{p}K_5 5.45$ 、 $\text{p}K_6 9.55$ 和 $\text{p}K_7 10.45$ 。 $\text{Na}_7[\text{H}_4\text{Mn}(\text{IO}_6)_3] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构特征是具有6配位顺磁性 Mn^{IV} 阴离子(图17.28(a)),而反磁性化合物 $\text{Na}_3\text{K}[\text{H}_3\text{Cu}(\text{IO}_6)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 具有四方平面 Cu^{III} (图17.28(b))。



(a) $[\text{H}_4\text{Mn}(\text{IO}_6)_3]^{7-}$



(b) $[\text{H}_3\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]^{4-}$

图 17.28 在(a) $\text{Na}_7[\text{H}_4\text{Mn}(\text{IO}_6)_3] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 和
(b) $\text{Na}_3\text{K}[\text{H}_3\text{Cu}(\text{IO}_6)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 中阴
离子的结构

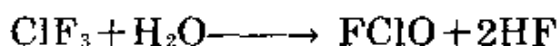
17.2.9 卤素的氧氟化物及其有关化合物¹⁰³

本节所讨论的化合物中, X(Cl、Br或I)既与O键合又与F键合, 即 F_nXO_m 。氧合氟化物—OF, 和过氧合氟化物—OOF已在(§ 14.2.4)讨论过, 卤素含氧酸和衍生物包括—OX键将在下节讨论(§ 17.2.10)。

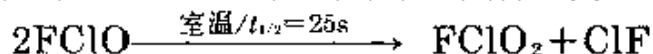
氯的氧氟化物¹⁰⁴

Cl的6种可能含氧氟化物中, 其中5种已经确证: 在稳定性方面, 它们从对热不稳定的 $FCl^{\text{III}}O$ 到化学惰性的氟化过氯酰(perchloryl fluoride) $FCl^{\text{VII}}O_3$ 。其余的是 $FCl^{\text{V}}O_2$ 、 $F_3Cl^{\text{V}}O$ 和 $F_3Cl^{\text{III}}O_2$ 。据报导还有一种化合物 $F_5Cl^{\text{III}}O$, 但尚未得到证实。也已知有少数溴的含氧氟化物, 其中已确证的只有 $FBrO_2$ 、 F_3BrO , 可能还有 $FBrO_3$ 。碘的这类化合物包含 I^{V} 衍生物 FIO_2 和 F_3IO , 和 I^{VII} 衍生物 FIO_3 、 F_3IO_2 和 F_5IO 。所有的卤素氧氟化物与卤素氟化物(§ 17.2.3)相似, 结构上和化学上都非常类似。因而它们都是非常活泼的氧化剂和氟化剂, 有些可得到或失去氟离子而能作为Lewis酸或Lewis碱(或二者兼有)。

图17.29中总结了氯的氧氟化物, 和中性分子由于得失 F^- 而形成相关阳离子及阴离子物种的结构。在气相中, 游离 $FClO$ 是在1972年研究 ClF_3 与化学计量的 H_2O 在一种流动反应器中水解时首次得到确证的:



该化合物对热不稳定, 室温时分解, 其半衰期约为25秒:



在Ar气中4—15K时, 光解 ClF 和 O_3 混合物, 也能制备 $FClO$;从振动光谱得到的结构证实了它是非线形的(图17.29(a))。

F_3ClO 在1965年就发现了, 但由于美国的保密级别到1972年才得以公布。它的动力学稳定性低, 是一种极为有效的氟化剂和

¹⁰³ Ref.17, pp.1386—96. The oxyfluorides of the halogens.

¹⁰⁴ K.O.Christe and C.J.Schack, Chlorine oxyfluorides, *Adv.Inorg.Chem. Radiochem.*18, 319—98(1976).

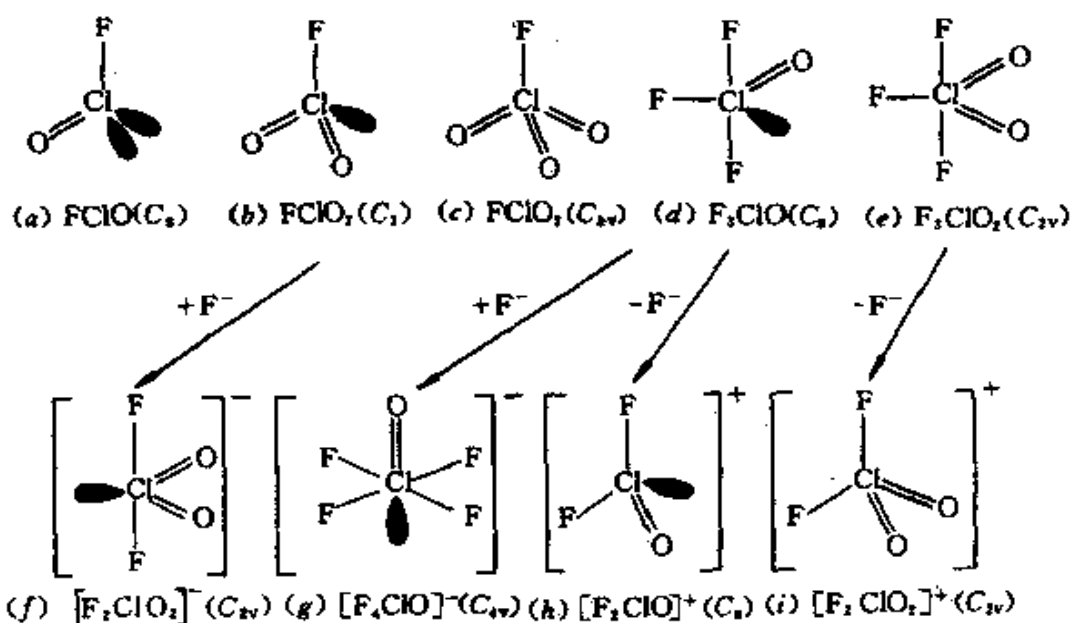
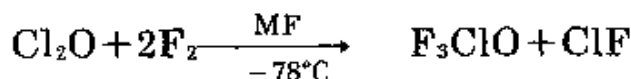
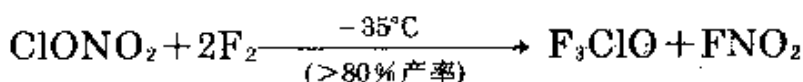


图 17.29 氯的含氧氟化物与有关阳离子和阴离子的结构

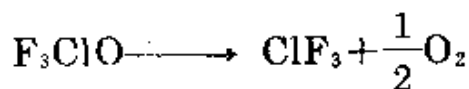
氧化剂。在有金属氟化物如 NaF 存在时， Cl_2O 的氟化反应可以制备含量为80%的 F_3ClO ：



然而在液态中 Cl_2O 的不能预料的爆炸性质，使这种方法有些危险。最好的大规模制法是 ClONO_2 的低温氟化(表17.27)：

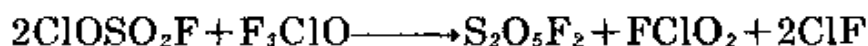
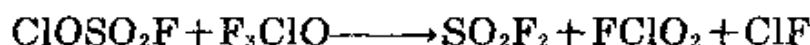
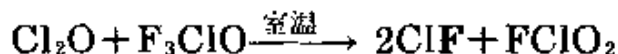
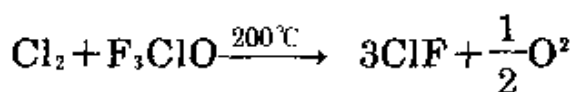


F_3ClO 是一种无色气体或液体：熔点 -43°C ，沸点 28°C ，密度(液体， 20°C) $1.865 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。室温时该化合物是稳定的： $\Delta H_f^\ominus(\text{g}) = -148 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta H_f^\ominus(\text{l}) = -179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。它能存放在完全钝化的金属、Teflon或Kel-F容器中，但与玻璃或石英则迅速反应。它的热稳定性介于 ClF_3 和 ClF_5 之间(§ 17.2.3)， 300°C 以上按下式分解：

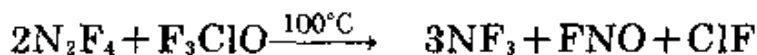
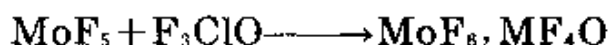


室温时 F_3ClO 反应缓慢，而加热或在紫外光辐射下反应迅速。典型

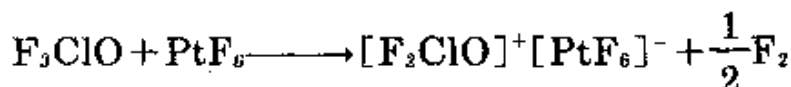
的氟化反应是:



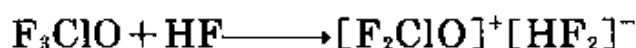
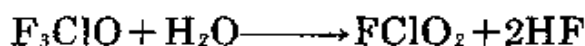
综合氟化能力和氧化能力举例如下, (有些反应由于产物与 F_3ClO 的进一步反应而更复杂化):



它和非常强的氧化剂 PtF_6 反应时是作为一种还原剂:



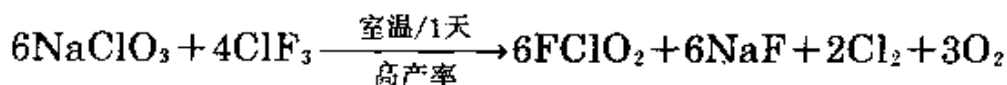
用少量水水解生成 HF , 而由于氟离子提取, 可进一步反应:



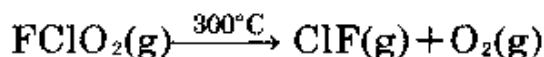
最后这个反应是许多反应的一个典型代表, F_3ClO 在其中作为一种Lewis碱。它将氟离子给予如 MF_5 ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Pt}, \text{U}$), MoF_4O , SiF_4 , BF_3 等接受体。所生成的配合物都是白色稳定的晶形固体(鲜黄色的 PtF_6 除外), 并含有 $[\text{F}_2\text{ClO}]^+$ 阳离子(见图17.29(h)), 它与等电子体 F_2SO 是同结构的。氯的三氟氧化物(chlorine trifluoride oxide)也能作为一种Lewis酸(氟离子接受体), 因而它可看作两性的 (§7.2.4)。例如与 KF , RbF 和 CsF 可生成白色固体 $\text{M}^+[\text{F}_4\text{ClO}]^-$, 其稳定性随 M^+ 增大而增大。振动光谱确认阴离子的 C_4 结构(图17.29(g))。

ClO_2 的低温氟化可以制备另外的 Cl^+ 氧氟化物 FCIO_2 (1942),

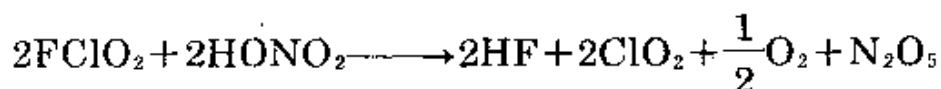
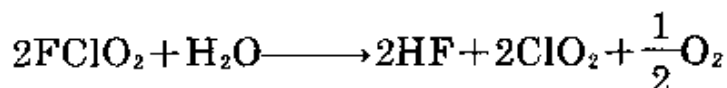
而最好的制法是采用反应:



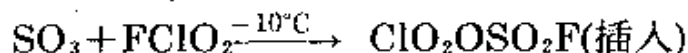
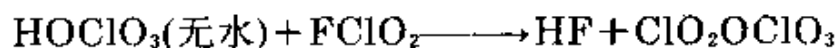
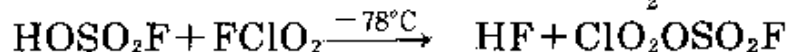
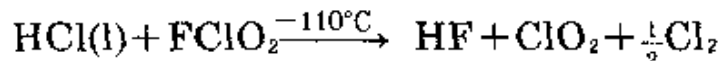
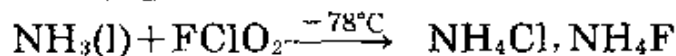
由微波光谱确证了它的Cs结构和尺寸大小(图17.29(b)). 还得出该分子的偶极矩 μ 为1.72D. 这种无色气体的其他物理性质是:熔点 -115°C (或 -123°C), 沸点 $\sim -6^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{f}}^{\ominus}(\text{g}, 298\text{K})$ 为 $-34 \pm 10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [或 $-273\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 相应于校正基准为 $\Delta H_{\text{f}}^{\ominus}(\text{HF}, \text{g})!$]. 室温时 FClO_2 在干燥钝化的金属容器和石英容器中是热力学稳定的. 气体的热分解(一级动力学), 在石英容器中只有 300°C 以上才能测出, 在蒙乃尔合金容器中 200°C 以上能测出:



在 FClO_2 中, 尽管Cl的氧化态较低, 它远比 FClO_3 化学活泼性高. 室温时缓慢水解, 与无水 HNO_3 相应的反应, 使之脱水而成母体 N_2O_5 :



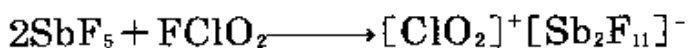
和质子性试剂的其他反应有:



甚至在 -45°C , FClO_2 能与强还原剂 SO_2 发生爆炸反应, 同样与 HBr 则在 -110°C 时会爆炸。

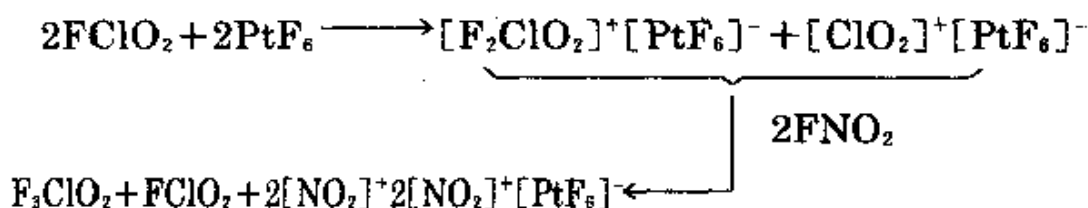
氯的二氧化氟化物是一种优良的氟化剂和中等强度的氧化

剂: 50°C以上能把SF₄氧化成SF₆、SF₄O和SF₂O₂;在30°C时使N₂F₂生成NF₃、FNO₂和FNO;室温时能氧化UF₄生成UF₅, 100°C时则生成UF₆。可使氯化物(和某些氧化物)氟化, 其产物能进一步反应生成氟代配合物。而使AlCl₃生成AlF₃;用B₂O₃能得到[ClO₂]⁻BF₄⁻;将Lewis酸氯化物SbCl₅、SnCl₄和TiCl₄生成[ClO₂]⁻[SbF₆]⁻、[ClO₂]⁺[SnF₆]²⁻和[ClO₂]₂⁺[TiF₆]²⁻。当然, 这些配合物和许多其他的配合物也能直接从相应的氟化物, 在有或没有并发氧化作用下来制备。如:

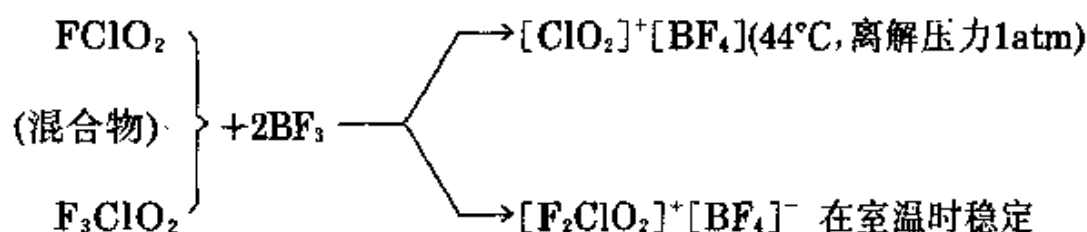


对于最后这种化合物的X-射线研究指明: 氯氧基阳离子具有非线性形结构, $\angle\text{OClO} 122^\circ$, $\text{Cl}-\text{O} 131\text{pm}$ 。FClO₂也能作为一种氟离子接受体, 然而不像上面的F₃ClO那样迅速。例如在室温时与CsF反应生成白色固体Cs[F₂ClO₂];它在室温下是稳定的, 100°C以上可逆离解成它的组成成分。[F₂ClO₂]⁻的结构(图17.29(f))是从它的振动光谱得到的。

两种余下的Cl^{VI}含氧氟化物是F₃ClO₂和FClO₃。曾经认为F₃ClO₂以同分异构体的形式存在, 以前认为是过氧化物F₂ClOOF的所谓紫色物, 目前已不受重视¹⁰⁴。在1972年首次制得了确切的化合物F₃ClO₂, 它是一种非常活泼的无色气体: 熔点-81.2°C, 沸点-21.6°C, 也是一种极强的氧化剂和氟化剂, 由于它的腐蚀性, 所以必须在Teflon或蓝宝石器皿中操作, 这与较高的氯的氟化物相似。合成F₃ClO₂, 是很复杂的, 由氟转移反应的单纯顺序决定, 概括如下:



在 -112°C 时分级凝聚除去大多数 FCIO_2 ，它比 F_3ClO_2 挥发性稍低些。残余的 FCIO_2 与 BF_3 络合，再由于 F_3ClO_2 配合物的较高稳定性而将其分离：

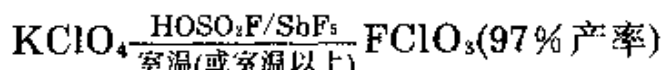


20°C 时，像它的组分气体一样抽吸除去 $[\text{ClO}_2]^+ [\text{BF}_4]^-$ ，留下 $[\text{F}_2\text{ClO}_2]^+ [\text{BF}_4]^-$ 再以 FNO_2 处理，就释放出所需要的产物：



反应的全部程序代表对非常活泼化合物的精密操作的一种tour de force(“力的巡视”)。 F_3ClO_2 是一种强烈的氧化剂，由于氟离子转移给如 BF_3 、 AsF_5 和 PtF_6 等Lewis酸，形成稳定的加合物。正如所料， F_3ClO_2 和 $[\text{F}_2\text{ClO}_2]^+$ 的结构是 C_{2v} 对称(图17.27(e)和(i))。

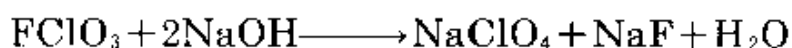
与 F_3ClO_2 绝然相反，氟化高氯酰(FCIO_3)是显著的情性物质，尤其在室温。1951年首次合成了这种无色的四面体分子气体(图17.29(c))，是由 KClO_3 在 -40°C 时氟化而成。也能用 F_2 与 NaClO_3 水溶液作用来制备(50%产率)。也有应用在无水 HF 中电解 NaClO_4 的，而工业制备最适当的路线是高氯酸盐用 SbF_5 、 SbF_5/HF 、 $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\text{F}$ ，或许最好是全部 $\text{HOSO}_2\text{F}/\text{SbF}_5$ 的氟化作用：



室温时由于它的反应活性非常低而它的比冲非常高，该气体已广

泛研究作为火箭喷气燃料氧化剂, (如将燃料 N_2H_4 、 $MeNNH_2$ 和 LiH , $FCIO_3$ 作为氧化剂使用优于 N_2O_4 和 ClF_3)。 $FCIO_3$ 的熔点 $-147.8^\circ C$, 沸点 $-46.7^\circ C$, 密度(液体, $-73^\circ C$) $1.782g \cdot cm^{-3}$, 粘度 $\eta(-73^\circ C)$ $0.55cP$, 极低的偶极矩($\mu=0.023D$)特别值得注意。尽管它的热力学不稳定性适中, $FCIO_3$ 仍有高的动力学稳定性: $\Delta H_f^\ominus(g, 298K)$ 为 $-23.8kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta G_f^\ominus(g, 298K)$ 为 $+48.1kJ \cdot mol^{-1}$ 。与任何气体绝缘介质相比, $FCIO_3$ 对高电压击穿的阻抗是已知最高的(比 SF_6 大30%, § 15.2.3), 在高压系统中已用作一种绝缘体。

氟化高氯酰(perchloryl fluoride)直至 $400^\circ C$ 仍是热稳定的。高于 $465^\circ C$ 它按一级反应动力学发生分解, 活化能为 $244kJ \cdot mol^{-1}$ 。在 $250-300^\circ C$ 时水解缓慢, 只有与浓氢氧化钠溶液高压下的密封管中 $300^\circ C$ 时才能达到定量反应:



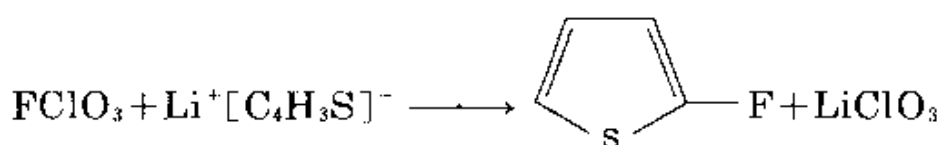
而在 $25^\circ C$ 时与醇溶 KOH 可发生类似的定量反应。与液 NH_3 反应平衡, 尤其有强亲核试剂如 $NaNH_2$ 存在时反应式为:



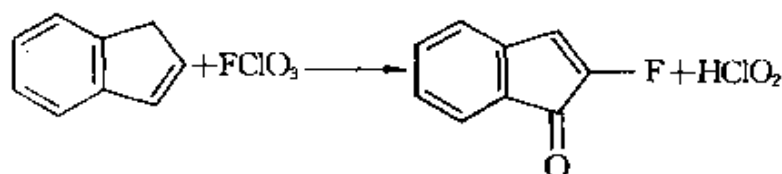
与金属 Na 和 K 只在 $300^\circ C$ 以上才能反应。

$FCIO_3$ 表明没有与Lewis酸或Lewis碱形成加合物的趋势, 这一点与上面讨论的大多数其他氯的氧氟化物形成鲜明对比, 这也与四面体(C_{3v})几何形状有关。正像分别对 $[ClO_3]^+$ 和 $[F_2ClO_3]^-$ 预料的, 结构依次为平面(D_{3h})和三角双锥(D_{3h})几何形状。相反, 当 F_3ClO 假三角双锥 C_s 结构转变成假四面体 $[F_2ClO]^+$ 或假八面体 $[F_4ClO]^+$, (见图17.29)时, 稳定性增加。

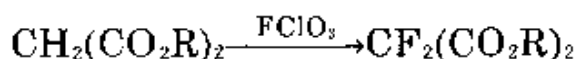
在与有机化合物的反应中, $FCIO_3$ 既作为一种氧化剂, 又作为一种1-或2-中心亲电子试剂, 因而它能把 F 、一个 ClO_3 基、或 F 和 O 引入分子中, 当 $FCIO_3$ 对在 Cl 上亲核攻击高度灵敏时, 它与有机阴离子很容易反应:



FCIO_3 对具有一个与芳香环(如茚)共轭的环状双键化合物发生氧合氟化作用时,它是作为一种2-中心亲电子试剂:



对具有活性亚甲基的化合物, FCIO_3 也作为一种缓和的氟化剂,如:



对于甾族化合物的选择性氟化,它特别有用。

溴的氧氟化物¹⁰⁵

这类化合物与氯的同类物相比,为数极少,也研究得很少:在15年以前确实只有 FBrO_2 是完全确证的,现已知的物质有:

Br的氧化态	阳离子	中性物质	阴离子
V	$[\text{BrO}_2]^+$	FBrO_2 (1955)	$[\text{F}_2\text{BrO}_2]^-$
	$[\text{F}_2\text{BrO}]^+$	F_3BrO (1976)	$[\text{F}_4\text{BrO}]^-$
VII		FBrO_3 (1969)	

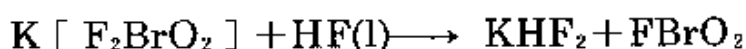
¹⁰⁵ R.J.Gillespie and P.H.Spekkens Oxyfluoro compounds of bromine. *Israel J. Chem.* 17, 11-19(1978). R.Bougon, T.B.Huy, P.Charpin, R.J.Gillespie, and P.H.Spekkens, Preparation and characterization of some salts of the difluoro-oxo-bromine(V) cation *JCS Dalton* 1979, 6-12.

尽管在合成方面有过尝试,但对 FBrO 、 F_3BrO_2 或 F_5BrO 的存在知之甚少或查无证据。溴的氧氟化物与氯的同类物相比,热稳定性较小,化学活性较大。其结构与已描述过的氯的氧氟化物相似(图17.29)。

氟化溴酰(Bromyl fluoride) FBrO_2 ,是一种无色液体,熔点 -9°C ,室温时它腐蚀玻璃, 55°C 以上迅速发生分解:



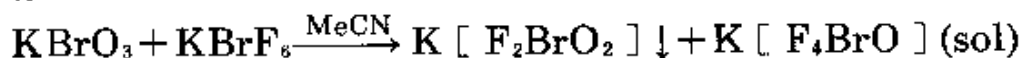
氟转移反应是制备 FBrO_2 的最好方法。如:



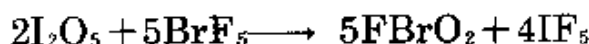
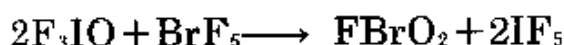
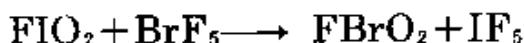
在极微量 HF 存在时,将 KBrO_3 用 BrF_5 氟化,可以制备 $\text{K}[\text{F}_2\text{BrO}_2]$:



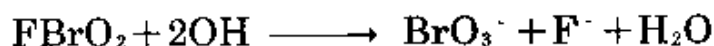
制备 $\text{K}[\text{F}_2\text{BrO}_2]$ 最适当的方法是在 MeCN 中 KBrO_3 与 KBrF_6 反应:



使 BrF_5 和氧合碘化物之间进行氟-氧交换也能产生氟化溴酰。例如:

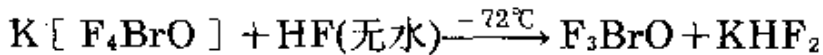
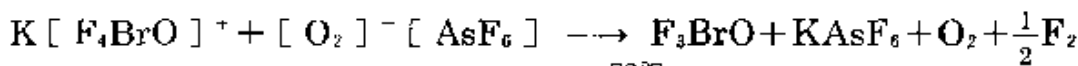


正像 FCIO_2 、 FIO_2 一样,水解也生成卤酸根离子,但 FBrO_2 水解反应猛烈爆炸。 0°C 时它在碱溶液中水解,可用下式表示:

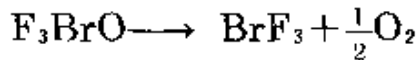


FBrO_2 与有机物质反应也剧烈,常常发光。 FBrO_2 与Lewis酸 AsF_5 共缩生成 $[\text{BrO}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ 。振动光谱确证该阳离子的非线性结构(3条带在拉曼和红外光谱中都出现)。 FBrO_2 也能作为一种氟离子受体(来自 KF 中)参与反应。

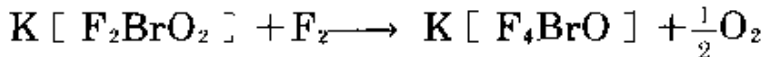
溴的氧三氟化物 F_3BrO 的制备是用一种弱的Lewis酸与 $\text{K}[\text{F}_4\text{BrO}]$ 反应:



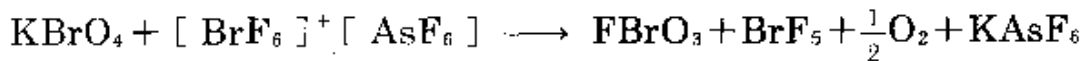
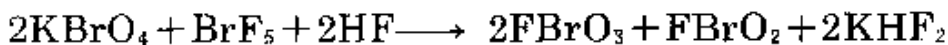
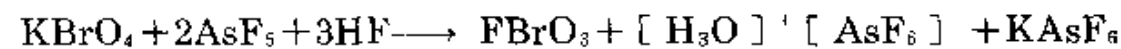
产物是一种白色固体, 约在 -5°C 时熔融成清澈的液体; 室温时有一定稳定性, 缓慢分解时失去氧:



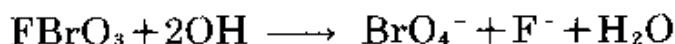
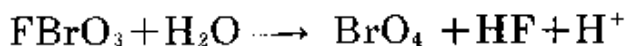
分子的对称性是 C_s (像 F_3ClO ; 图 17.29(d)), 有些证据认为存在通过 $\text{F}_{ax}-\text{Br}\cdots\text{F}_{ax}$ 键形成弱的分子间缔合。已确证氟离子转移反应, 并生成像 $[\text{F}_2\text{BrO}]^- [\text{AsF}_6]$ 、 $[\text{F}_2\text{BrO}]^+ [\text{BF}_4]^-$ 和 $\text{K}[\text{F}_4\text{BrO}]$ 的化合物。最后一种化合物更适宜于单独制备, 如利用上面提到的 KBrF_6 和 KBrO_3 的反应, 或 $\text{K}[\text{F}_2\text{BrO}_2]$ 的直接氟化:



氟化高溴酰 FBrO_3 是在 HF 溶液中, 用 AsF_5 、 SbF_5 、 BrF_5 或 $[\text{BrF}_6]^+ [\text{AsF}_6]^-$ 氟化相应的高溴酸根离子而制得, 室温时反应平稳而定量完成:



氟化高溴酰是一种活泼性气体, 凝聚成无色液体(沸点 2.4°C), 然后固化成白色固体(熔点约 -110°C)。已预料到它是 C_{3v} 对称, 如图 17.30 所示。室温时缓慢分解; 它与 FClO_3 比较, 要更活泼些, 它与水、碱溶液、甚至玻璃都能迅速反应:



没有证据表明 FBrO_3 有氟离子转移反应, 也许是不大可能的。

碘的氧氟化物

可以认为这类化合物是 I^{V} 的衍生物 FIO_2 和 F_3IO , 及 I^{VI} 的衍生

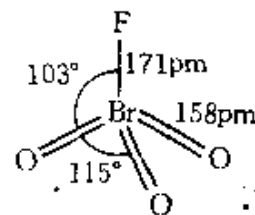
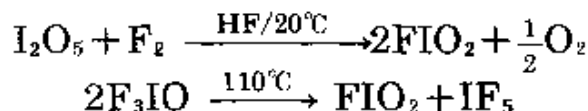


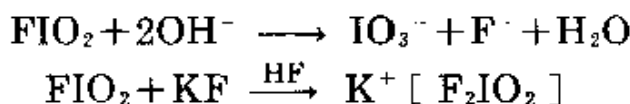
图 17.30 从气相电子衍射测定的 FBrO_3 的结构

物 FIO_3 、 F_3IO_2 和 F_5IO 。值得注意, 碘不像Cl, 没有关于 I^{V} 化合物 FIO 的报导, 而已确证有 F_3IO (但没有 F_5ClO)。

室温时在水HF中 I_2O_5 的直接氟化和 F_3IO 的热歧化反应都已制备出 FIO_2 :



和气态分子 FCIO_2 不一样, FIO_2 是一种无色多聚固体, 当加热到 200°C 以上, 它分解而不熔融。像其余的氟化卤酰一样, 它容易发生碱性水解, 与 F^- 也形成配合物:



后一种配合物经X-射线研究, 证明是一种 C_{2v} 阴离子, 与氯的同类物中的阴离子对称性相同(图17.31(a))。这与中性分子 F_3IO 的 C_s 结构(图17.31(b))非常接近。

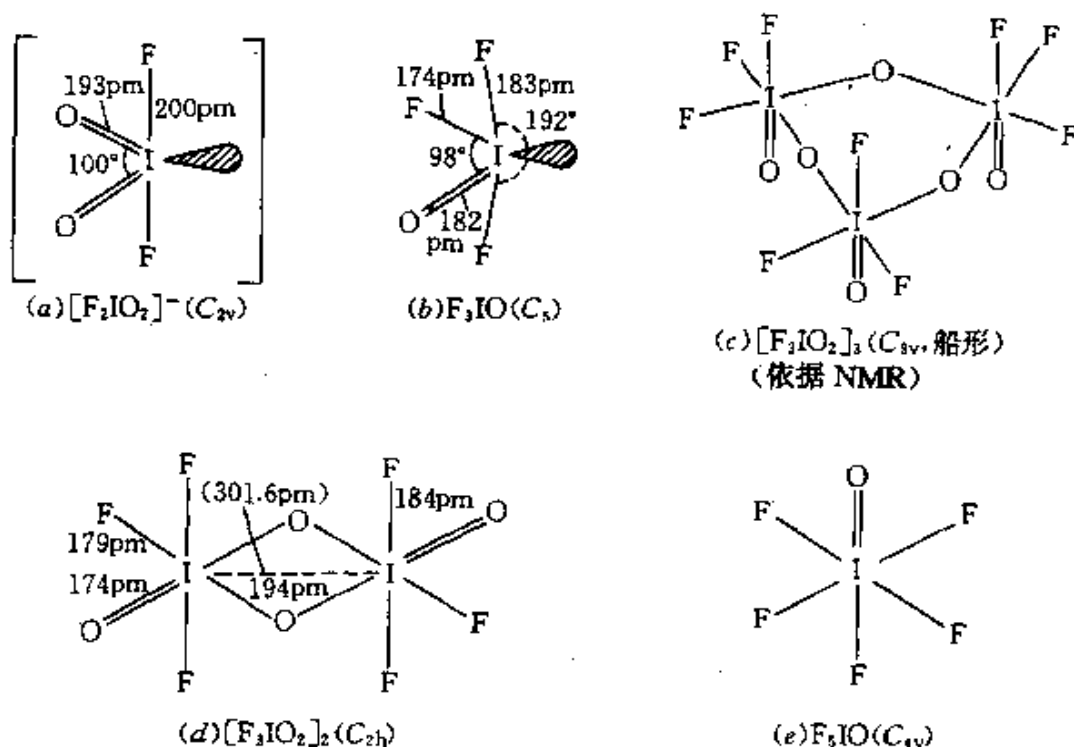
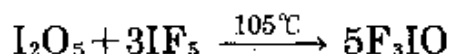


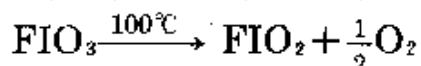
图 17.31 碘的含氧氟化物的结构

制备无色晶体 F_3IO 是将 I_2O_5 溶解在沸腾的 IF_5 中,然后使混合物冷却而得:



像前面提到的,在 $110^\circ C$ 以上它歧化成 FIO_2 和 IF_5 。

I^{VI} 的氟氧化物 FIO_3 已由 F_2 /液 HF 和 HIO_4 作用制得。它是白色晶态固体,在玻璃器皿中稳定,加热时分解而失氧:

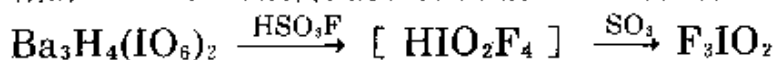


与同类物 $FCIO_3$ 不同, FIO_3 与 BF_3 和 AsF_5 生成加合物,或许由于 F^- 的给予作用而得到 $[IO_3]^- [BF_4]^-$ 和 $[IO_3]^+ [AsF_6]^-$,但结构尚未确定。另外,中心I原子的配位数可能增大, SO_3 可使 FIO_3 还原:



像 $FCIO_3$ 一样, FIO_3 能与 NH_3 反应,然而产物尚未完全确证。

在1969年首次制得 F_3IO_2 ,已经提出了一种有趣的结构问题。这种黄色固体,熔点 $41^\circ C$,可以用氟磺酸对高碘酸盐的部分氟化来制备:



与前面所述单体 F_3ClO_2 不同,这种结构不仅在固态,而且在气相和溶液相都是低聚的。这对碘是一种熟悉的趋势,使它的配位数增加到6。按照以轴向端基O原子连成顺式-氧桥键合三聚体和 C_{3v} 船式构象(图17.31(c))结构,解释了 F_3IO_2 的氟-19核磁共振,和在 $-48^\circ C$ 时溶于 BrF_3 中的拉曼光谱¹⁰⁶。将溶液加热到 $50^\circ C$,这种构象与 C_2 椅式构象之间有一种快速相互变换。中心对称二聚体(图17.31(d))解释了室温时气相的振动光谱。 $100^\circ C$ 时明显离解成单体,到 $185^\circ C$ 几乎完全离解。 $-80^\circ C$ 时对晶态固体的X-射线研究,也已经发现了中心对称的二聚体(图17.31(d))¹⁰⁷。已经研究了 F_3IO_2

¹⁰⁶ R.J.Gillespie and J.P.Krasznai, A fluorine-19 nmr and Raman spectroscopic investigation of the structure of F_3IO_2 , *Inorg. Chem.* 15, 1251-6 (1976).

¹⁰⁷ L.E.Smart, X-ray crystal structure of iodine trifluoride dioxide, *JCS Chem. Comm.* 1977, 519-20.

和 AsF_5 、 SbF_5 、 NbF_5 和 TaF_5 的络合物:它们是交替有 $\{\text{F}_4\text{IO}_2\}$ 和 $\{\text{O}_2\text{MF}_4\}$ 基团的氧-桥键多聚物¹⁰⁸。例如,与 SbF_5 所形成配合物的晶体结构表明它是二聚体(图17.32(a))¹⁰⁹。在加合物 $\text{F}_3\text{IO}\cdot\text{F}_3\text{IO}_2$ 中也存在一种类似的结构特点,交替着5-配位和6-配位的I原子(图17.32(b))¹¹⁰;可以认为这种结构是离子对 $[\text{F}_2\text{IO}]^+[\text{F}_4\text{IO}_2]^-$ 的环状二聚体。

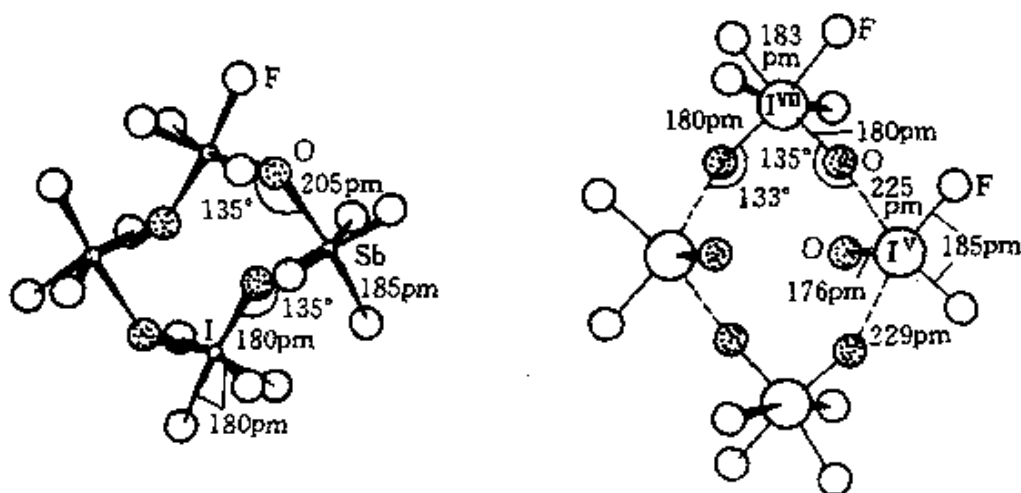


图17.32 F_3IO_2 的二聚加合物的结构

最后提到的是,在使 IF_7 与水、硅胶、玻璃或 I_2O_5 反应时,得到的碘的氧五氟化物 F_5IO 是一种无色液体,熔点 45°C ,从水中能制备,这一点就说明 F_5IO 是不易水解的。振动光谱和 ^{19}F 核磁共振研究指出它是图17.31(e))(即 I^{VI})中的6-配位 C_{3v} 结构,而不是交替的5-配位结构 $\text{F}_4\text{I}^{\text{V}}\text{OF}$ 。微波光谱得到分子偶极矩,其值为1.08D。

¹⁰⁸ R.J.Gillespie and J.P.Krasznai, Lewis acid-base properties of iodine (VII) dioxide trifluoride, *Inorg. Chem.* **16**, 1384-92 (1977).

¹⁰⁹ A.J.Edwards and A.A.K.Hana, Fluoride crystal structures. Part 34. Antimony pentafluoride-iodine trifluoride dioxide, *JCS Dalton* 1980, 1734-6.

¹¹⁰ R.J.Gillespie, J.P.Krasznai, and D.R.Slim, Crystal structure of $(\text{IOF}_3\cdot\text{IO}_2\text{F}_3)_2$, *JCS Dalton* 1980, 481-3.

17.2.10 含氧酸的卤素衍生物

已知许多化合物是含氧酸中的H原子被一个卤素原子所取代。例子是:

卤素(I)高氯酸盐 XOClO_3 (X=F, Cl, Br, ?I)

卤素(I)氟磺酸盐 XOSO_2F (X=F, Cl, Br, I)

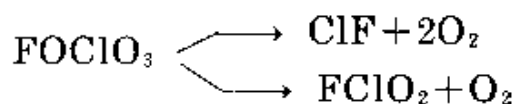
卤素(I)硝酸盐 XONO_2 (X=F, Cl, Br, I)

此外, 还有卤素(III)衍生物, 如 $\text{Br}(\text{ONO}_2)_3$ 、 $\text{I}(\text{ONO}_2)_3$ 、 $\text{Br}(\text{OSO}_2\text{F})_3$ 和 $\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_3$, 以及配合物 $\text{M}^I [\text{X}^I (\text{ONO}_2)_2]$ 、 $\text{M}^I [\text{I}^{\text{III}} (\text{ONO}_2)_4]$ 、 $\text{M}^I [\text{X}^{\text{III}} (\text{OSO}_2\text{F})_4]$ (X=Br, I)。通常其稳定性随卤素原子序数增加而降低。

表 17.26 卤素(I)高氯酸盐的性质

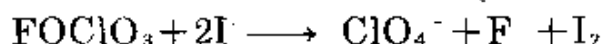
性 质	FOClO_3	ClOClO_3	BrOClO_3	IOClO_3
颜色	无色	淡黄色	红色	未能制得纯物质
熔点/°C	-167.3	-117	< -78	
沸点/°C	-15.9	44.5		
分解温度/°C	-100	20	-20	

表17.26列出卤素(I)高氯酸盐的性质。最早 FOClO_3 是用 F_2 和浓 HOClO_3 反应来制备, 然而产物在冷冻时有一种明显的爆炸趋势。最近¹¹¹利用 NF_4ClO_4 的热分解已经制得非常纯的 FOClO_3 , 这种物质可以控制, 同时反复冷冻不会有意外。热分解可通过两条途径进行:

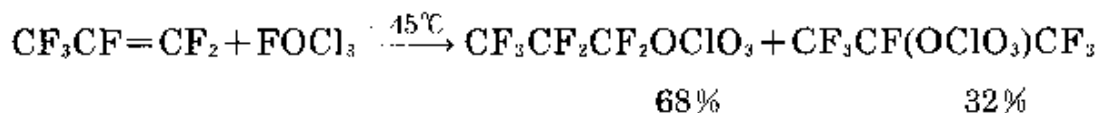
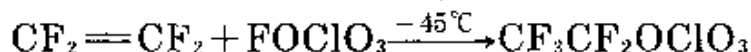


¹¹¹ C.J.Schack and K.O.Christe, Reactions of fluorine perchlorate with fluorocarbons and the polarity of the O—F bond in covalent hypofluorites, *Inorg. Chem.* **18**, 2619—20 (1979). For vibrational spectra, thermodynamic properties, and confirmation of C_{2v} structure see K.O.Christe and E.C.Curtis, *Inorg. Chem.* **21**, 2938—45 (1982).

它容易氧化碘离子:



FOClO_3 也能加到氟碳化合物中 $\text{C}=\text{C}$ 双键上,生成全氟烃高氯酸盐:



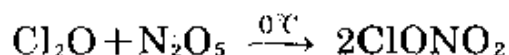
在最后的反应中,生成同分异构体,说明在 FOClO_3 中 $\text{F}-\text{O}$ 键的极性低。

高氯酸氯 ClOClO_3 是用低温复分解制备的:

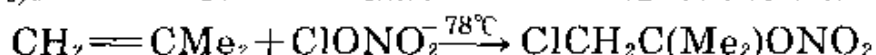


溴的同类物,同样可用 BrOSO_2F 在 -20°C 时制备,或者在 -45°C 时用 Br_2 直接溴化 ClOClO_3 。两种化合物对热都不稳定,且对震动敏感,温热时 ClOClO_3 主要分解成 Cl_2O_8 及少量 ClO_2 、 Cl_2 和 O_2 。在 -50°C 直接碘化 ClOClO_3 生成多聚的白色固体 $\text{I}(\text{OClO}_3)_3$ 而不是 IOClO_3 ;化合物 IOClO_3 从未得到纯的,而是 -85°C 时 I_2 与 AgClO_4 反应的中间产物,同时其余的产物有 $\text{I}[\text{OClO}_3]_2$ 、 $\text{Ag}[\text{I}(\text{OClO}_3)_2]$ 和 AgI 。

卤素硝酸盐的热稳定性甚至比高氯酸盐更差:它们是用 AgNO_3 和卤素的醇溶液在低温时反应来制备的。 AgNO_3 过量时,溴和碘生成 $\text{X}(\text{ONO}_2)_3$ 。也可利用许多其他的途径;如 ClF 和 HONO_2 反应生成90%产率的 ClONO_2 ,该化合物或许最好是用下列反应制备:



一些物理性质列于表17.27中。 FONO_2 和 ClONO_2 的特征都是有平面 NO_3 基和平面外的卤素原子。 ClONO_2 已用于将金属氯化物转变成无水金属硝酸盐,如 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 。同样可与 ICl_3 在 -30°C 生成 $\text{I}(\text{ONO}_2)_3$ 。 ClONO_2 和 IONO_2 加在 $\text{C}=\text{C}$ 双键的两端,则如:



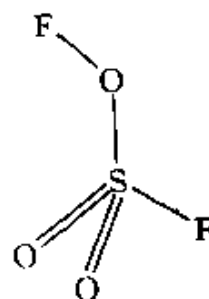
已经研究了几种另外的反应,但总体情况是:对热不稳定、有爆炸

表 17.27 卤素(I)硝酸盐的某些性质

性 质	FONO ₂	ClONO ₂	BrONO ₂	IONO ₂
颜色	无色	无色	黄色	黄色
熔点/°C	-175	-107	-42	—
沸点/°C	-45.9	18	—	—
分解温度/°C	室温	室温	<0	<0
$\Delta H_f^\ominus(\text{g}, 298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	+10.5	+29.2	—	—
$\Delta G_f^\ominus(\text{g}, 298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	+73.5	+92.4	—	—

的危险性、强有力的化学活性使产物成为复杂的混合物。

卤素氟磺酸盐是卤素的含氧酸衍生物中最稳定的化合物。用F₂直接加成到SO₃上,可以制备FOSO₂F,其余的则可用卤素与等摩尔量的二氟化过氧合二磺酰S₂O₆F₂(§ 14.2.4)直接结合来制备。溴和碘与过量S₂O₆F₂反应生成X(OSO₂F)₃。合成ClOSO₂F的另一条路线是ClF直接加合到SO₃上。而BrOSO₂F和IOSO₂F则能用相应的X(OSO₂F)₃热分解制得。卤素氟磺酸盐是一种对热不稳定、对湿气敏感、高度活泼的化合物。一些物理性质总结在表17.28中。FOSO₂和ClOS₂F的振动光谱与C_{2v}分子对称性相符合,像在HOSO₂F中一样:



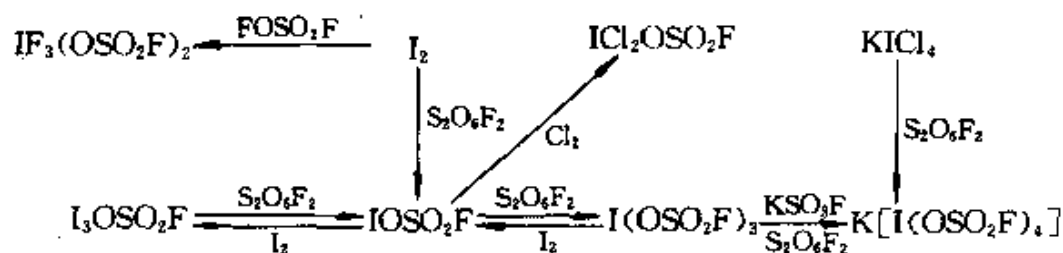
一种对热不稳定、对湿气敏感、高度活泼的化合物。一些物理性质总结在表17.28中。FOSO₂和ClOS₂F的振动光谱与C_{2v}分子对称性相符合,像在HOSO₂F中一样:

表 17.28 卤素氟磺酸盐的一些物理性质^(a)

性 质	FOSO ₂ F	ClOSO ₂ F	BrOSO ₂ F	IOSO ₂ F
颜色	无色	黄色	红-棕色	黑色
室温时状态	气体	液体	液体	固体
熔点/°C	-158.5	-84.3	-31.5	51.5
沸点/°C	-31.3	45.1	117.3	—

(a)Br(OSO₂F)₃是一种微黄色固体,熔点59°C;I(OSO₂F)₃是一种微黄色固体,熔点32°C。

卤素氟磺酸盐的许多化学性质与卤素互化物是相似的。(§ 17.2.3)。在许多方面可以把氟磺酸基看作是一种拟卤素 (§ 8.8)。有一些关于离子自离解的证据。反应可归类为交换、加成、复分解和配合。表示碘氟磺酸盐反应的示意图¹¹²如下:



示意图

17.3 砷的化学¹¹³

85号元素砷的所有同位素都是半衰期非常短的、强烈放射性的核素 (§ 17.1.1)。由于不能制得可称量的单质或它的化合物,故整体性质还不知道。该元素的化学性质就只得由示踪技术在极稀的溶液中进行研究,这就引入了极大的实验误差,也必然有可能出现错误结论。尽管如此,元素砷的形象还是逐渐地显露出来,并概括在下面。元素核的合成 (§ 17.1.1)、天然存在于²³⁵U衰变系列的稀有分支中 (§ 17.1.3)以及它的原子的性质(表17.4)在前面已经提到过。

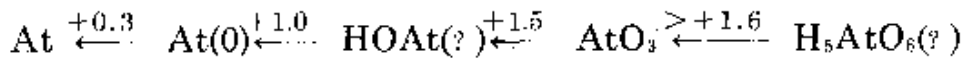
²¹¹At($t_{1/2}$ 为7.21h)最适宜用于研究At的化学性质。用加速能量范围在26—29MeV的 α 质点轰击²⁰⁹Bi可以制备这种同位素。若能量较高就同时也会生成²¹⁰At,使得后续的放射化学鉴定复杂化。使Bi以金属态或其氧化物受 α 辐照,此时靶必须冷却以避免所生成的At

¹¹² Ref. 17, pp. 1466—75, Halogen derivatives of oxyacids.

¹¹³ E.H.Appelman, Astatine, Chap. 6 in *MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry, Series 1. Vol.3. Main Group Elements Group VII and Noble Gases*, pp. 181—98, Butterworths, London, 1972; 也见于文献17, pp. 1573—94, Astatine.

挥发掉。然后用下法提取砷：在 N_2 气流中把靶加热至300—600°C（即高于Bi的熔点，217°C），同时将升华的元素沉积在一个玻璃冷冻管或被冷却的Pt盘上。用稀 HNO_3 或 HCl 洗涤冷冻管或盘，则将制得的砷转入水溶液中。另一种方法是照射过的靶可溶于含有少量碘的高氯酸中，这碘是当作砷的载体用，将Bi沉淀成磷酸盐，AtI的水溶液可直接使用或将放射性萃取到 CCl_4 或 $CHCl_3$ 中。

已经证实At有三种氧化态[-1、0、V]，另外两种已初步确定[+I(或III?)和VII]。在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 酸溶液中连接这些氧化态的标准还原电位是(E^\ominus/V):



这些值应该与其余卤素的值(在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 酸中)相比(图17.21)。显著的特征是：砷氧化态在0和V之间时对歧化作用是唯一热力学稳定的卤素；而且在连接到At的 $E^\ominus(\frac{1}{2}X_2/X^-)$ 和 $E^\ominus(\text{HOX}/\frac{1}{2}X_2)$ 间变化趋势是平稳的。

使用中等强度的还原剂如 Zn/H^+ 、 SO_2 、 SO_3^{2-}/OH^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 或 As^{III} 能从At(0)或AtI中得到砷离子 At^- (它与 AgI 或 PdI_2 共沉淀)。用弱的氧化剂 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 As^V 或稀 HNO_3 能有效地再氧化到At(0)；遇中强氧化剂(如 Cl_2 、 Br_2 、 Fe^{3+} 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 VO^{2+})，砷转变成中间氧化态，可能是 AtO 或 AtO_2 ，并且不能用 CCl_4 萃取。强氧化剂(Ce^{IV} 、 $NaBiO_3$ 、 $S_2O_8^{2-}$ 、 IO_4^-)能将At(0)直接转变成 AtO_3 (由 $AgIO_3$ 、 $Ba(IO_3)_2$ 等带出，不能用 CCl_4 萃取)。

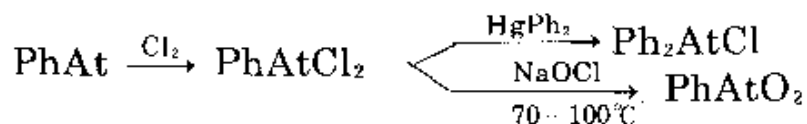
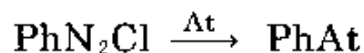
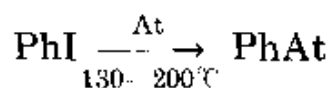
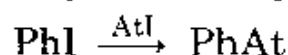
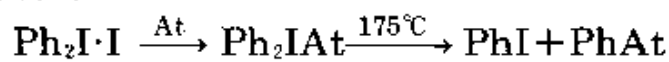
At(0)与卤素 X_2 反应生成卤素互化物 AtX ，能用 CCl_4 萃取，而与卤离子 X^- 所生成的多卤离子 AtX_2 则不能用 CCl_4 萃取，但可用 Pr_2O 萃取。在表17.29中比较了各种三卤离子的平衡生成常数。

砷的有机衍生物的化学正在形成，不成熟。由于放射性损伤、产物的分离、示踪物鉴定问题等，对砷的无机物研究已相当困难，对有机衍生物问题就更严重了。用砷示踪的碘试剂已经合成了 RAt 、 $RAtCl_2$ 、 R_2AtCl 和 $RAtO_2$ (R =苯基或对-甲基)类型的

表 17.29 25℃时三卤离子的生成常数

反 应	$K/L \cdot mol^{-1}$	反 应	$K/L \cdot mol^{-1}$
$Cl_2 + Cl \rightleftharpoons Cl_3$	0.12	$AtI + Br \rightleftharpoons AtIBr$	120
$Br_2 + Cl \rightleftharpoons Br_2Cl$	1.4	$ICl + Cl \rightleftharpoons ICl_2$	170
$I_2 + Cl \rightleftharpoons I_2Cl$	3	$AtBr + Br \rightleftharpoons AtBr_2$	320
$AtI + Cl \rightleftharpoons AtICl$	9	$IBr + Br \rightleftharpoons IBr_2$	440
$Br_2 + Br \rightleftharpoons Br_3$	17	$I_2 + I \rightleftharpoons I_3$	800
$IBr + Cl \rightleftharpoons IBrCl$	43	$AtI + I \rightleftharpoons AtI_2$	2000

各种化合物, 如:



已经表明, 对于破坏反常的甲状腺组织来说, 砒比碘更为优越。由于砒发射的 α 质点能定域在70 μm 的组织范围内耗散5.9MeV能量, 而放射性碘的 β 射线能量低得多, 却能有约2000 μm 的最大范围。然而, 由于砒通常难以得到以及价格昂贵, 使它未必能得到广泛应用。

稀有气体:氦、氖、氩、氪、氙、氡

18.1 引 言

1785年, H.Cavendish在他的经典著作中, 论述到空气的组分时指出, 将空气样品经过量的 O_2 反复火花放电后, 发现有少量不能用化学方法去除的气体残余物, 并以出乎意料的精确度测定其量“不超过整个气体的 $1/120$ ”。当时, 他未进一步鉴定空气的这个组分, 而在一个世纪以后, 才被确认为氦。氦是在地球上被发现以前, 首先从大气层外找到的惟一元素。在1868年8月18日发生日食期间, 人们观察到在太阳色球层的光谱中, 紧靠钠D线的旁边发现一条新的黄线。据此, J.N.Lockyer(1869年自然杂志的创办人)和E.Frankland提出有一种新元素存在, 并恰当地命名为氦(出自希腊文 $\eta\lambda\iota\omicron\varsigma$, 意为太阳)。1881年L.Palmieri研究维苏威火山产生的气体的光谱时, 观察到同样的线条, 而氦在地球上的存在, 最后是由W.Ramsay¹对大气的气体进行深入研究时所证实的, 并导致周期表中新一族的诞生。这项工作是由物理学家Lord Rayleigh开创的, 并于1904年, 因Ramsay和Rayleigh分别获得诺贝尔化学奖和物理奖而得到公认。

为了检验Prout的假设(即所有元素的原子量均是氢原子的倍数), Rayleigh对普通气体的密度进行了精确的测定。他出乎意料的发现, 将空气中的 O_2 、 CO_2 和 H_2O 去除后, 所得的氦的密度比由

¹ M.W.Travers, *Life of Sir William Ramsay*, E.Arnold, London, 1956.

氮通过化学方法而得到的氮的密度总是高出约0.5%。然后, Ramsay以受热的镁与“大气的氮”进行反应($3\text{Mg} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$), 剩下一种少量的密度较大的单原子气体^①。他在一篇合写的文章中(*Proc. R. Soc.* 57, 265(1895)), 确认这是一种新的元素。由于惰性, 故命名为氩(出自希腊文 $\alpha\rho\gamma\acute{o}\nu$, 意为懒惰)。遗憾地, 对于一种新的不活泼的气体元素在周期表中却找不到它的位置。由此, Ramsay提出了大胆的建议, 即在周期表中可接纳整个新的一族。到了1898年, Ramsay和M. W. Travers进一步通过液态空气(当时刚变得可能)的低温蒸馏制得, 并用光谱分析方法鉴定了新的元素: 氦(出自希腊文 $\kappa\rho\nu\pi\tau\acute{o}\nu$, 意为隐蔽), 氖(出自希腊文 $\nu\acute{\epsilon}\omicron\nu$, 意为新)和氙(出自希腊文 $\xi\acute{\epsilon}\nu\omicron\nu$ 意为奇异)。

1895年Ramsay也鉴定了气体氡, 以前已发现是吸藏在铀矿内, 并错误地当作氮来报道过。五年以后, 他和Travers从大气的氡中分离出氡。

该族的最后一个元素, 第86号元素是一种寿命很短且具有放射性的元素, 以前称作镭射气或射气同位素, 因为它可作为放射性系列之源。与之类似的还有钍射气Tn, 锕射气An。这种元素在1902年由Rutherford和F.Soddy首先分离, 并进行了研究, 现在称之为Radon氡。名称取镭的字头Rad加on而成(on结尾是稀有气体常用的词尾, 出自拉丁语radius, 意为射线)。

一旦确立了该新族的存在, 显然它不仅符合于周期表, 而且改善了周期表, 因为它在高负电性的卤素和强正电性的碱金属之间架起个桥梁, 并构成了0族, 称这些元素为“惰性气体”。虽然A.von Antropoff曾建议过考虑最高八价的可能性, 将它们指定为第VII B族; 也曾有人称它们为“稀少气体”, 由于较轻的一些

^① 分子量(平均相对分子质量)由测定密度而得。为了确定气体为单原子的, 且原子和分子量是相同的, 有必要测定气体中的声速及由此引出它们的比热比: 动力学理论预示单原子为 $C_p/C_v=1.67$, 双原子气体为1.40。

元素并非稀少,而较重的一些元素又不完全是惰性的,故“稀有”气体似乎是比较恰当的定名,过去的二十年中已普遍使用。

由于稀有气体有明显的惰性,使它们在G. N. Lewis(1916)和W. Kossel(1916)建立的价键电子理论中占重要地位,认为达到“稳定八隅体”是原子间成键的准则(§ 2.2)。稀有气体是单原子的,没有极性,使它们成为最近于“完美”的气体,并使人们对其物理性质的研究继续发生兴趣。

18.2 元 素

18.2.1 分布、制备及应用^{2,3}

宇宙中,氦是第二个最丰元素(76% H, 23% He),这是由氢合成的结果(§ 1.4.1),但由于它过于轻,不能被地球重力场维系住,原生的氦易于失去。地球上的氦也像氡一样,是放射性衰变的结果(⁴He是由较重元素的 α 衰变而来,⁴⁰Ar是由⁴⁰K的电子捕获而得)。

稀有气体约占地球大气成分的1%,它们的主要成分是Ar。有较少量是夹杂在火成岩中;但大气中的Ne、Ar、Kr和Xe是工业用的主要来源,作为空气液化和分离的副产品(§ 14.1.3)。Ar也可由合成氨工厂作为N₂和H₂进样中的杂质通过积累而得。1975年世界上Ar产量700 000吨主要是用于高温冶金过程中作惰性气氛,少量用于充入白炽灯。和生产规模很小的Ne、Kr和Xe一样,Ar也应用于放电管——即所谓广告用的霓虹灯——生成的颜色随所用气体特殊的混合物而定。它们也用于荧光灯内。可是,这里颜色的形成并不取决于气体,而是由涂在管子内壁的荧光物质所决定的。

² Helium group gases, in *Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Vol. 12, pp. 249-87, Interscience, New York, 1980.

³ W. J. Grant and S. L. Redfearn, Industrial gases, in *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, pp. 273-301. The Chemical Society, London, 1977.

虽然He在大气中的浓度是Kr的5倍,是Xe的60倍(参见表18.1)。可是与含He0.4%以上的天然气相比,从大气中回收He是不经济的。许多天然气达到这个浓度,如美国(已知浓度高达7%)和东欧(主要是波兰)。他们用把碳氢化合物和其他气体液化的方法,每年的产量分别约为 $20 \times 10^6 \text{ m}^3$ (3 400吨)和 $6 \times 10^6 \text{ m}^3$ (1 020)吨。He早先曾主要应用在飞艇作为不燃性气体(它约有 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的起升力)。现已不再如此,但仍应用于氦气球。Ar主要应用在诸如电弧焊接的冶金过程方面。为达到这些目的,究竟选用Ar还是He那是由成本来决定的。除了美国外,一般都倾向于Ar。重要的几个小量用途为:

(a) 用做 N_2 的代用品,以合成为深海潜水用的呼吸用气。(由于其在血液中的低溶解度,将脱氧减至最低程度,而当存在 N_2 时,潜水者受减压脱氧,有时会产生致命的“潜函病”);

(b) 用作冷冻剂(在所有的物质中,He的沸点最低,液体He为在研究方面提供了惟一实用的方法。譬如,研究低温超导现象方面);

(c) 用作HTR(热源)核反应堆中的冷却剂(图31.1);

(d) 作为气-液色谱分析中的流动气体;

(e) 用作溶液的脱气以及作为普通的惰性稀释剂或惰性气氛。

氦已用于治疗癌,同时也作为放射源用在检测金属的铸造过程。但因为其半衰期短(3.824天),故现已为其他更方便的物质所取代。这种用量极少的情况可由 ^{226}Ra 蜕变($1 \text{ g } ^{226}\text{Ra}$ 于30天内产生 $0.64 \text{ cm}^3 \text{ Rn}$)而得。

18.2.2 元素的原子性质和物理性质²⁻⁴

表18.1给出了元素的某些重要性质。Kr和Xe的不精确的原子量,反映出这些元素存在着某些天然的同位素。然而,从He和Ar,

⁴A. H. Cockett and K. C. Smith, The monatomic gases: physical properties and production, Chap. 5 in *comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, pp. 139-211, Pergamon Press, Oxford, 1973. G. A. Cook(ed.), *Argon, Helium and the Rare Gases*, 2 vols, Interscience, New York, 1961, 818 pp.

表18.1 稀有气体的某些性质

性 质	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
原子序数	2	10	18	36	54	86
天然存在同位素的数目	2	3 ^(a)	3	6	9	(1)
原子量	4.00260	20.179	39.9983	83.80	131.29(±3)	(222) ^(b)
干空气中的丰度/ppm(以容积计)	5.24	18.18	93.40	1.14	0.087	痕量可变
火成岩中的丰度/ppm(以质量计)	3×10^{-3}	7×10^{-5}	4×10^{-2}	-	-	1.7×10^{-10}
外层电子组态	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶	4s ² 4p ⁶	5s ² 5p ⁶	6s ² 6p ⁶
第一电离能/kJ·mol ⁻¹	2372	2080	1520	1351	1170	1037
沸点 /K	4.215	27.07	87.29	119.7	165.04	211
/°C	-268.93	-246.06	-185.86	-153.35	-108.13	-62
熔点 /K	-	24.56	83.78	115.90	161.30	202
/°C	-	-248.61	-189.37	-157.20	-111.80	-71
$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.08	1.74	6.52	9.05	12.65	18.1
在标准温度压力下密度/mg·cm ⁻³	0.17847	0.89994	1.78403	3.7493	5.8971	9.73
0°C热导率/J·s ⁻¹ ·m ⁻¹ ·K ⁻¹	0.1430	0.0461	0.0165	0.00854	0.00540	-
20°C水中溶解度/cm ³ ·kg ⁻¹	8.61	10.5	33.6	59.4	108.1	230

(a) 在J. J. Thomson和F. W. Aston最早的质谱研究工作中指出, 氦是第一个有不同同位素存在的非放射性元素。

(b) 该核素的相对原子质量为222.018。

(c) 氦是一种独特的液体, 单靠降低温度不能使它冻结, 还必须施加压力, 它又是唯一没有“三相点”的物质, 三相点是指固、液、气三相平衡共存时温度压力的组合。

则多少可看出哪一种同位素占优势(^4He , 99.99986%; ^{40}Ar , 99.600%), 才可能有很高的精确性。众所周知, 事实上 ^{40}Ar 的天然优势是造成周期表内Ar和K的原子量次序颠倒的主要原因(§ 2.5), 而且, Ar的位置在K前面, 这件事仅当证明了按照原子量He的位置在Li前面时, 才被最后采纳。自20世纪50年代以来, 作为存储用于热核武器的氙, β -衰变的产物, 氦的第二种同位素, 即 ^3He 开始积累, 从那时起它的数量才有意义起来。

本族元素都有稳定的电子构型($1s^2$ 或 ns^2np^6)。在正常的环境下, 为无色、无臭、无味的单原子气体。显然, 这些非极性的球形原子随着原子序数的变化, 物理性质发生有规则的变化。原子间的相互作用只存在弱的范德华引力。随原子极化率的增加和电离能的减小, 原子间的引力在数值上有所增大, 因此随原子体积的增加, 这两种因素的影响会随之增强。蒸发焓最直接的表明了这一点, 它是用以克服相互作用所需能量的一种量度, 从He到Rn蒸发焓增大近200倍。然而, 在所有的场合下, $\Delta H_{\text{蒸发}}$ 是小的, 而沸点相应地是低的。在所有的物质中, He的 $\Delta H_{\text{蒸发}}$ 是最低的。

稀有气体元素的电离能在同周期中为最高, 这个事实表明这些元素电子构型的稳定性。在同族中随着原子体积的增加, 电离能数值是依次降低的, 较重稀有气体的电离能确实比第一行元素例如O和F为小, 因此使它们具有化学活性, 这将在下一节中讨论。

作为这个不寻常族的第一个成员, He当然有一些独特的性质, 其中有从称作He(I)的液体向He(II)液体的奇怪转变。当液态He(确切些是指 ^4He , 因为 ^3He 无此现象)经连续泵吸致冷, 达到大约2.2K(λ 点温度)时发生转变。转变的表现是明显的, 此时激烈的沸腾现象突然中止, 虽然还在继续蒸发。He(I)是正常液体, 在转变后比热会突然增大近十倍, 热导增大约 10^6 倍, 同时粘度实际上下降至零(指毛细管法测出的动力粘度)。因此He(II)被描述为“超流体”。He(II)还有奇妙的覆盖本领, 它能以几百个原子厚的薄膜去覆盖低于 λ 点并与它连接的全部固体的表面。将一适当的容器的

底部浸入到He(II)浴中可做一个惊人的演示: 容器一经冷却, 液态He流动俨然像没有摩擦力一样沿着容器壁上升并越过容器的上缘, 直到容器内外液面相平为止。这些现象显然是宏观规模的量子效应所造成的。人们认为, He(II)是由两个组分所组成: 一个是粘度和熵均为零的真正超流体, 另一个是正常流体。在绝对零度时, 前者所占比例会增加至1。至今对这些现象尚没有完全满意的解释。

最后, 可以指出的是, 稀有气体尤其是He有个重要实用的性质: 它们能扩散穿过许多实验室常用的材料, 橡胶和PVC就是实例。而且He甚至能透过大多数玻璃, 以致玻璃杜瓦(Dewar)瓶不能用于涉及液He的低温操作。

18.3 稀有气体化学^{5,5a,6,6a,6b}

稀有气体的发现是它们不活泼性质的直接结果, 早期人们不成功的企图诱发它们发生化学反应的尝试, 使得稀有气体的惰性得到进一步的确认。尽管如此, 探索中发现, 较重的气体能发生反应。1933年Linus Pauling考虑到离子半径, 提出了KrF₆和XeF₆是应该可以制备的。D. M. Yost和A. L. Kaye试图通过Xe

⁵ N. Bartlett and F. E. Sladky, The chemistry of krypton, xenon and radon, Chap. 6, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, pp. 213—330, Pergamon Press, Oxford, 1973.

^{5a} D. T. Hawkins, W. E. Falconer and N. Bartlett, *Noble Gas Compounds, A Bibliography 1962—1976*, Plenum Press, New York, 1978.

⁶ J. H. Holloway, *Noble-gas Chemistry*, Methuen, London, 1968, 213 pp.

^{6a} Helium group gases, compounds, pp. 288—97 of ref. 2.

^{6b} K. Seppelt and D. Lentz, Novel developments in noble gas chemistry, *Progr. Inorg. Chem.* **29**, 167—202(1982).

与 F_2 混合物的放电来制备 XeF_6 ，可是失败了^①。而直至1962年才制得了“ $XePtF_6$ ”，这唯一能制得的稀有气体化合物是笼形包合物。

N. Bartlett在研究 PtF_6 化学时，注意到偶然暴露于空气中的 PtF_6 发生了颜色的变化。后来他与D. H. Lohmann一起指出其原因是变为 $O_2^+[PtF_6]^-$ 。因此，应承认 PtF_6 是一种前所未有的强氧化剂。他预示，用这种氧化剂会使Rn和Xe具有类似的可氧化性，因为Rn的第一电离能比分子氧的要小，而Xe的第一电离能与之可相比拟($O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$ 为 $1175 kJ \cdot mol^{-1}$)。他很快地又指出深红色的 PtF_6 蒸气会自发地将Xe氧化生成一种桔黄色固体，并以简讯形式发表了^②。几个月之内，在其他实验室中也合成出了 XeF_4 和 XeF_2 ，从此，稀有气体化学就开始起步了。

只有较重的稀有气体Kr和Xe等，才能获得类似的化合物。无疑，Rn也应该包括在内，实际没算是因为它有强的放射性，这不仅危险，而且会分解涉及的试剂。通常这些化合物试剂几乎都具有与F或O形成的键，在大多数的情况下会被分解。然而，已知有几种化合物却具有与Cl、N甚至C形成的键(§ 18.3.2)。已经注意到较轻的稀有气体也存在化学结合物，但非常不稳定，通常仅作为瞬态物种出现。

18.3.1 笼形包合物

在所有笼形包合物中，也许最熟悉的是由Ar、Kr、和Xe与醌醇1,4- $C_6H_4(OH)_2$ 以及水而生成的化合物。前者是在10—40atm压力下，将醌醇从含稀有气体的水溶液或其他合适的溶液中结晶而得。醌醇与之生成较不寻常的 β -体结晶，其晶格是以氢键方式结合在一起形成空腔，比例为1个空腔：3个醌醇分子。气体分子(G)

① 对这些研究者来说，具有讽刺意义的是经试验三十年后，只要以日光代替放电，基本采用同样方法却制得了 XeF_2 。

^① N. Bartlett and D. H. Lohmann, Dioxygenyl hexafluoroplatinate(V), $O_2^+[PtF_6]^-$, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 115-116.

^② N. Bartlett, Xenon hexafluoroplatinate(V), $Xe^+[PtF_6]^-$, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 218.

物理地捕集于这些空腔中,在“客”和“主”分子之间只存在着弱的范德华相互作用。因此,笼形包合物是非化学计量的,但有一个“理想的”或“极限的”组成 $[G\{C_6H_4(OH)_2\}_3]$ 。它们一旦生成,就具有一定的稳定性。但是,在溶解或熔融时,会释放出气体。类似的笼形包合物可用许多其他大小可比拟的气体来制得,例如 O_2 、 N_2 、 CO 和 SO_2 (1947年H. M. Powell完全鉴定了第一个笼形包合物),但不包括He和Ne,因为它们太小或不能充分地极化而予以保留。

当水与高压气体冷却时,会类似地生成稀有气体的水合物(§ 14.2.2)。它们有理想的组成 $[G_8(H_2O)_{46}]$,可分别由Ar、Kr和Xe生成,但不包括He和Ne。有一个可比的现象存在,就是当人造沸石(分子筛)在高压气体下冷却时,Ar和Kr可按此方式密封起来(§ 9.3.5)。已获得按Ar质量计高达20%的样品。

笼形包合物提供了一种贮藏稀有气体的方法。也可以用于掌管由核反应堆产生的Kr和Xe的各种放射性同位素。

18.3.2 氙的化合物

在同族中,Xe的化学已得到最为广泛的研究。Xe的氧化态范围可由+2到+8。表18.2给出了某些较重要化合物的详细情况,这

表 18.2 氙与氟和氧的某些化合物


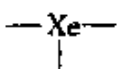
			Xe的立体化学	
氧化态	化合物	熔点/°C	真实的	假的(包括的孤对电子在括号内)
+2	XeF_2	129	$D_{\infty h}$, 线形	三角双锥体形(3)
+4	XeF_4	117.1	D_{4h} , 四方平面形	八面体形(2)
+6	XeF_6	49.5	变形八面体形 (不断变动的)	五角双锥体形或加帽八面体形(1)
	$[XeF_5]^- [AsF_6]^+$	130.5	C_{4v} , 四方角锥体形	八面体形(1)
	$CsXeF_7$	>50分解		
	$[NO]^+ [XeF_5]^-$		D_{4h} , 四方反棱柱体形	(孤对无活性)
	$XeOF_4$	(-46)	C_{4v} , 四方角锥体形	八面体形(1)

续表


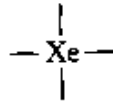
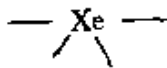
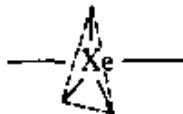
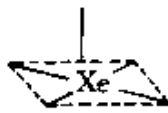


			Xe的立体化学	
氧化态	化合物	熔点/°C	真实的	假的(包括的孤对电子在括号内)
+8	XeO ₂ F ₂	30.8	C _{2v} , 交替形	三角双锥体形(1)
	CsXeOF ₅		变形八面体形	加帽八面体形(1)
	KXeO ₃ F		四方角锥体形(链)	八面体形(1)
	XeO ₃	爆炸	C _{3v} , 角锥体形	四面体形(1)
	XeO ₄	-35.9	T _d , 四面体形	(无孤对)
	XeO ₃ F ₂	-54.1	D _{3h} , 三角双锥体形	三角双锥体形
	Ba ₂ XeO ₆	>300分解	O _h , 八面体形	(无孤对)

些描述取决于是仅考虑到最邻近的原子还是也包括孤对电子的排布, 显然有极其丰富的立体化学内容。结晶化合物中, 较弱的次级相互作用也倾向于增加围绕中心Xe的原子数目。例如, [XeF₅]⁺[AsF₆]⁻有5个F在179—182pm处, 而三个较远的F在265—281pm处。[XeF₅]⁺[RuF₆]⁻则有5个F在179—184pm处, 而四个较远的F则在255—292pm处, 如果只计入最紧密键合的原子, 则如表18.3所示已知Xe的所有配位数都在0到8之间。

表 18.3 氙的立体化学

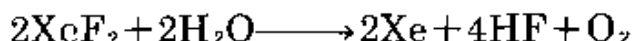
配位数	立体化学	实 例	结 构
0	—	Xe(g)	Xe
1	—	[XeF] ⁺ , [XeOTeF ₅] ⁻	Xe—
2	线形	XeF ₂ , [FXeFXeF] ⁺ , FXeOSO ₂ F	Xe—
3	角锥形	XeO ₃	
	T形	[XeF ₃] ⁺ , XeOF ₂	

续表

配位数	立体化学	实 例	结 构
4	四面体形	XeO_4	
	四方形	XeF_4	
	C_{2v} 交替型	XeO_3F_2	
5	三角双锥体形	XeO_3F_2	
	四方角锥体形	$\text{XeOF}_4, [\text{XeF}_5]^-$	
6	八面体形	$[\text{XeO}_6]^{4-}$	
	变形八面体形	$\text{XeF}_6(\text{g}), [\text{XeOF}_6]^{3-}$	
7	(?)	CsXeF_7	
8	四方反棱柱体形	$[\text{XeF}_8]^{2-}$	

Xe的三种氟化物可由直接反应来制得。假如要单独得到纯化合物,就必须小心地控制反应条件。将 F_2 与过量的Xe在密封的镍容器中加热至 400°C ,或用日光照射Xe与 F_2 的混合物,就能制得 XeF_2 。生成物是由平行的直线形 XeF_2 单元所组成的白色结晶(图

18.1)。它可以升华;由红外光谱和拉曼光谱表明,直线形分子结构在蒸气中保持不变。 XeF_2 是一种温和氟化剂,例如它可将烯烃二氟化。 0°C 时 XeF_2 在水中溶解度为 $25.9\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$,此溶液在无碱存在下相当稳定(0°C 时半衰期为 ~ 7 小时)。有碱存在,则几乎立即分解:



XeF_2 水溶液是强氧化剂,可将 2Cl^- 转化为 Cl_2 ; Ce^{III} 变为 Ce^{IV} ; Cr^{III} 变为 Cr^{VI} ; Ag^{I} 变为 Ag^{II} ,甚至使 BrO_3^- 变为 BrO_4^- (§ 17.2.8)。

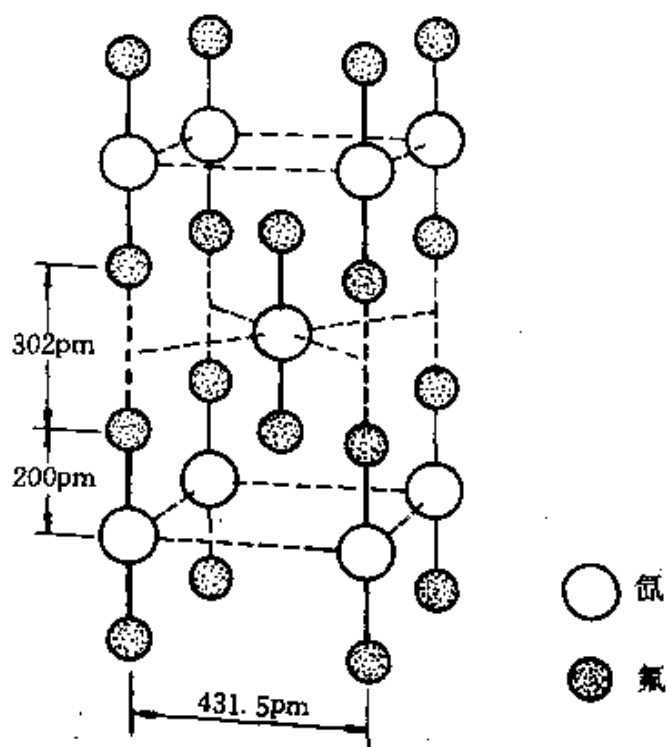
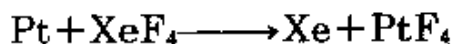
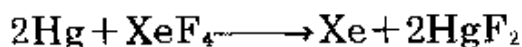
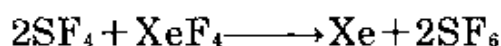


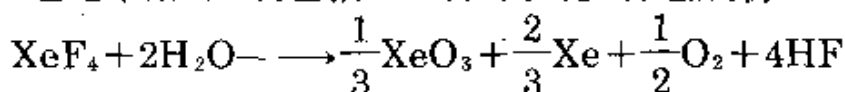
图 18.1 XeF_2 的晶胞

制备 XeF_4 最好是用体积比为1:5的 Xe/F_2 混合物,在6atm下置于镍容器中,并加热至 400°C 来进行。它也是一种易升华的白色晶体;分子的形状为平面正方形($\text{Xe}-\text{F}$ 为 195.2pm),基本上在固相和液相均有相同的几何形状。除了它是颇强的氟化剂以外,其他性质均类似于 XeF_2 ,可用以下的反应来表示:

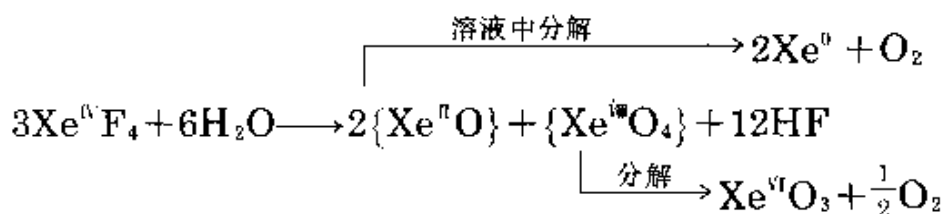




它也能迅速地水解,生成包括XeO₃在内的多种生成物:



在Xe/F化学中,此反应确实是个很危险的反应,因为XeO₃极易爆炸。因此,最重要的是完全避免潮气的存在(见第6章文献6)。令人感兴趣的是XeO₃的最大产率是33%,而不是50%,这可能是由于歧化反应 $2\text{Xe}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Xe}^{\text{VI}} + \text{Xe}^0$ 所致。为对此作出解释,曾提出过下述反应次序:



该反应的计量化学也敏感地取决于水解的严格条件⁸。

XeF₆是将体积比为1:20的Xe/F₂的混合物,在镍容器中以50—60atm和250—300°C长时间加热而制得的。它是一种晶态固体,甚至比XeF₂和XeF₄有更强的挥发性,虽然固体为无色,而液体和气体时却呈现黄色。它比其他的氟化物活泼些,可作为较强的氧化剂和氟化剂。也会发生剧烈的水解。另外,该化合物不能应用玻璃或石英仪器,因为逐步反应最终会生成危险的XeO₃:



自1963年发现XeF₆以来,对其结构一度发生争论。争论显然是因为这个问题关系到一种对大多数仪器和结构测定装置所用的材料都有侵蚀作用的物质而造成的,现已确知这种在气相中貌似简单的分子不是正八面体,而是一种非刚性的变形八面体。尽管有

⁸ J. L. Huston, Chemical and physical properties of some xenon compounds, *Inorg. Chem.* **21**, 685—8(1982).

许多理论方面的研究,但变形的确切性质还不能断定(参见第8章文献5)。已知 XeF_6 至少有四种不同晶形,都是以 F^- 离子桥连的四方角锥 XeF_5^+ 离子所组成的。其中三种是四聚体 $[(\text{XeF}_5^+)\text{F}^-]_4$,第四种是研究最完全的正六面体形式⁸⁰。单元晶胞包含24个四聚体和8个六聚体 $[(\text{XeF}_5^+)\text{F}^-]_6$ (图18.2)。

这些Xe的氟化物的成键性质在后面专栏中加以讨论。

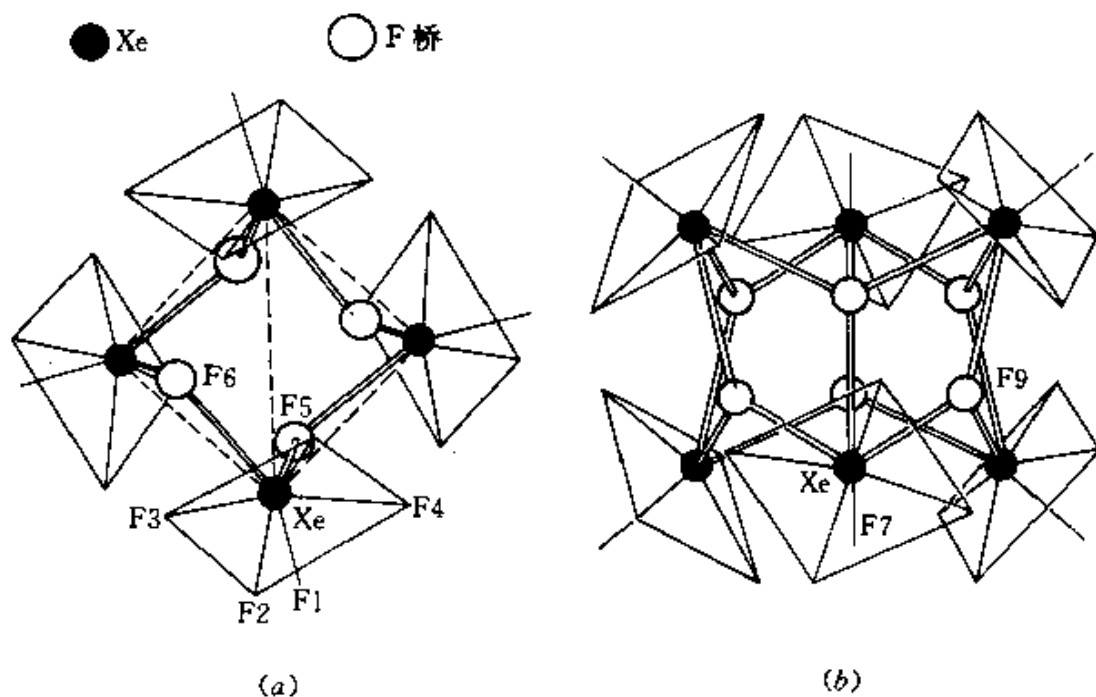


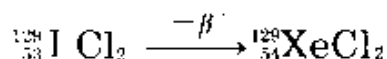
图 18.2 XeF_6 立方晶型中,(a)四聚体单元,(b)六聚体单元

(a)中的Xe原子形成四面体,离子 XeF_5^+ 成四方角锥,其顶点F原子是近乎从中心指向外,而桥式 F^- 离子位于靠近四面体六条边的四条: $\text{Xe}-\text{F}(1-5)184\text{pm}$, $\text{Xe}-\text{F}(6)223\text{pm}$ 和 260pm , $\text{Xe}-\text{F}(6)-\text{Xe}$ 角为 120.7° 。(b)中的Xe原子形成八面体,离子 XeF_5^+ 的顶点F原子是从中心指向外,而桥式 F^- 位于八面体八个面中六个面的上方: $\text{Xe}-\text{F}(7)175\text{pm}$, $\text{Xe}-\text{F}(8)188\text{pm}$, $\text{Xe}-\text{F}(9)256\text{pm}$, $\text{Xe}-\text{F}(9)-\text{Xe}$ 角为 118.8° 。为清楚起见, XeF_5^+ 离子以骨架形式表示。

将 XeF_4 于77K时以 γ 射线辐照可制得 XeF , XeF 是一种不稳定

⁸⁰ R. D. Burbank and G. R. Jones, Structure of the cubic phase of xenon hexafluoride at 193 K. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 43—48(1974).

的游离基^①。除XeF之外,还没有任何证据证明奇数价氟化物的存在。有关XeF₃的报导至今并未证实。其他卤化物已用Mössbauer谱检测出的有XeCl₂, XeBr₂和XeCl₄,这些是作为它们的类似物¹²⁹I的β-衰变产物而得到的,例如:



稀有气体化合物中的键合

在1962年以前,因为稀有气体具有稳定的电子构型,人们普遍认为它们在化学上是惰性的,但实际上却发现能制得化合物,人们就渴望有关于它们成键的说明。曾经提出过多种方法⁹,可是没有一种能普遍适用。最简单的分子轨道描述是关于XeF₂中三中心四电子σ键的描述。它仅包括价层的p轨道,而避开应用较高能级的d轨道,即包括Xe的5p_x,其中含有2个电子,和2个来自F原子的2p_x轨道,各含1个电子。这些轨道的可能组合示于图A,即形成一个成键、一个非键和一个反键轨道。一对单键合电子对把所有三个原子连接起来,而主要位于F原子上的非键轨道被占有,意味着具有足够的离子性。这种模式可与硼氢化物所用的三中心二电子成键的模式相比较(见§6.4.2)。

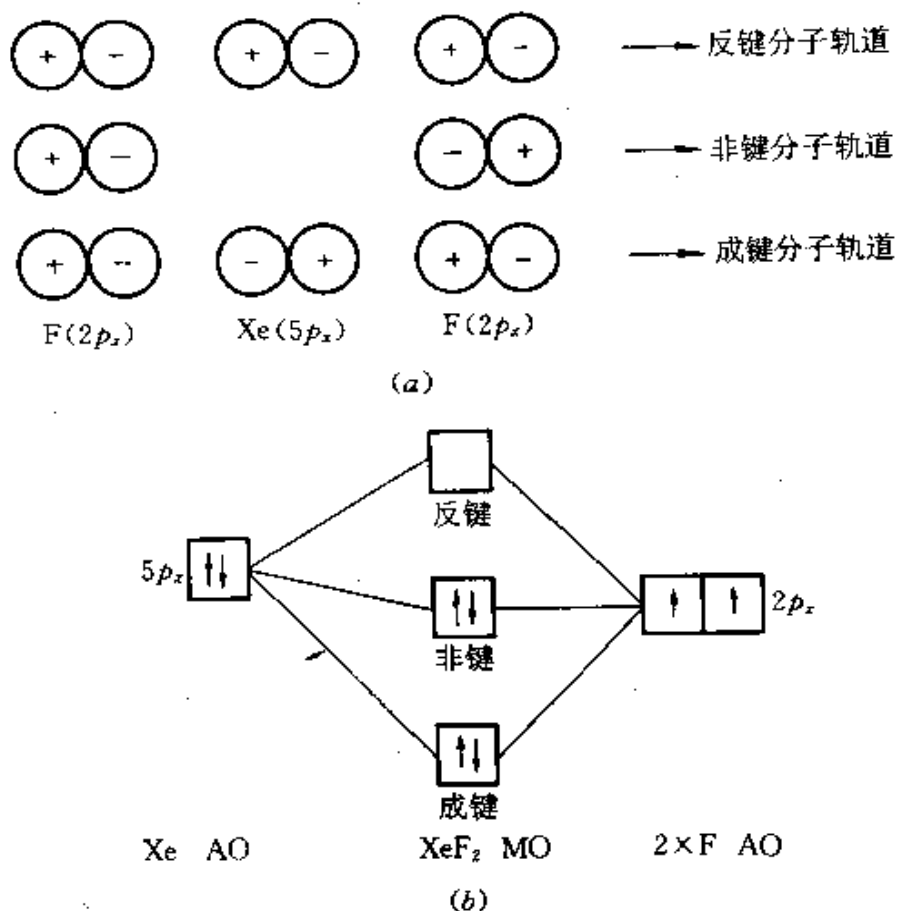
用包括两个三中心键的类似处理,能满意地解释XeF₄的平面形结构,但应用于XeF₆却失败了。因为三个三中心键会形成正八面体,而实际测得的是变形结构。如果引入Xe的5d轨道,则处理上就能有所改进¹⁰,因为这将形成三重态能级,使之产生John-Teller变形(见§19.7)。然而,一直能对稀有气体化合物的立体化学作最合理地说明的就是Gillespie和Nyholm的电子对互斥理论¹¹,它还提供了最易想象的有关化合物形状的描绘(不同于它们的成键)。它假定立体化学是由价层电子对(包括非键和成键)的排斥所引起的,而且前者施加的影响较强。于是在XeF₂中,Xe被10个电子所环绕(8个来自Xe,而每个F1个)分成5对,2对成键和3对非键。这5对电子方向指向三角双锥的各角

① 在激光器中激发的XeF是发射光的物种,它是就地由400keV的电子束作用于Xe/F₂混合物而被制得的。

⁹ C. A. Coulson, The nature of the bonding in xenon fluorides and related molecules, *J. Chem. Soc.* 1964.1442-54. J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner and S. A. Rice, The chemistry of xenon, *Chem. Revs.* **65**,199-236(1965).

¹⁰ G. L. Goodman, Electronic states and molecular geometry of xenon hexafluoride: case of electronic isomerism, *J. Chem. Phys.* **56**, 5038-41(1972).

¹¹ R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, van Nostrand Rheinhold, London, 1972, 228 pp.



图A F...Xe...F键的三中心分子轨道描述。(a)共线的 p_x 原子轨道的可能组合。(b)生成的MO能量

顶,而且由于它们有较大的相互排斥作用,3对非键电子彼此以 120° 位于同一平面内,余下2对成键电子与该平面相垂直,并由此形成了线形F—Xe—F分子。

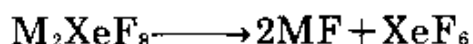
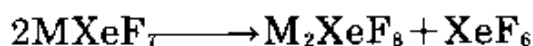
按同样的方法,可认为具有6电子对的 XeF_4 是假八面体,它的两个非键电子对彼此呈反式配置,余下的四个F原子则围绕着Xe,并处于同一平面内。 XeF_6 较特殊具有7个电子对,可能它是不规则八面体,这并意味着是一种变形结构,是基于单顶八面体或五角锥体电子对的排列,它拥有的Xe—F键弯向偏离非键电子对所指的方向。

同样可对表18.3中氙的氧化物和氟氧化物设想出类似的合理说明,这是一种启发性的练习。

XeCl_2 也曾在将Xe/ Cl_2 混合物通过微波放电之后,被捕集在

XeF₄只与像SbF₅和BiF₅这些最强的F⁻接受体生成类似的配合物,而XeF₆却与各种五氟化物结合生成1:1加合物。由XeF₆的结构可容易看出(见图18.2),这些加合物含有XeF₅⁺阳离子,例如,[XeF₅]⁺[AsF₆]⁻和[XeF₅]⁺[PtF₆]⁻。与FeF₃和CoF₃发生类似反应,生成[XeF₅][MF₄],其结构是由FeF₆八面体共用顶角构成的层¹⁴,层间被[XeF₅]⁺离子隔离开。

(b)与F⁻给予体反应。氟氟化物当作F⁻的接受体,显然只有XeF₆可以,它与碱金属氟化物反应,生成MXeF₇(M=Rb, Cs)和M₂XeF₈(M=Na, K, Rb, Cs)。当受热时,这些化合物会失去XeF₆:



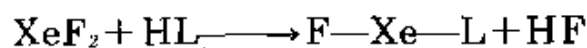
它们的热稳定性随分子量增加而剧增。因而,Cs和Rb的八氟配合物仅在400°C以上才会分解,而Na的配合物在低于100°C时分解。因此,NaF可方便地用于从XeF₂和XeF₄中分离出XeF₆。由于NaF不会与XeF₂及XeF₄反应,所以,可通过加热来回收纯化的XeF₆。

类似的产物[NO]₂⁺[XeF₆]²⁻可用XeF₆与NOF反应而制得,而且其阴离子已由X-射线结晶学证明为弱变形的四方反棱柱体¹⁵(变形也许是由于F...NO⁺的弱相互作用所致)。孤对价电子存在但没有明确确定的第九配位位置,意味着它在立体化学上一定是无活性的。

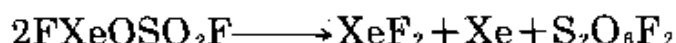
(c)XeF₂和无水酸间的F/H复分解反应:

¹⁴ J. Slivnik, B. Zemva, M. Bohinc, D. Hanzel, J. Grannec and P. Hagenmuller, On the synthesis and some properties of xenon(VI) fluoroferrate(III) and fluorocobaltate(III), *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 997—1000(1976).

¹⁵ S. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle and J. M. Williams, Antiprismatic coordination about xenon. Structure of nitrosonium octafluoroxenate(VI), *Science*, **173**, 1238—9(1971).



L = OSO₂F, OClO₃, OTeF₅ 或 OC(O)CF₃ (也可参见后面关于与 HN(SO₂F)₂ 的类似反应)。氟硫酸盐和高氯酸盐是无色的, 其他则为浅黄色, 许多这种类型的化合物都是热力学不稳定的, 高氯酸盐还具有危险的爆炸性。氟硫酸盐 (熔点 36.6°C) 在 0°C 时能贮藏好几个星期, 但在 20°C 时分解, 半衰期是几天, 反应为:



FXeOSO₂F 的分子结构如图 18.3 所示。

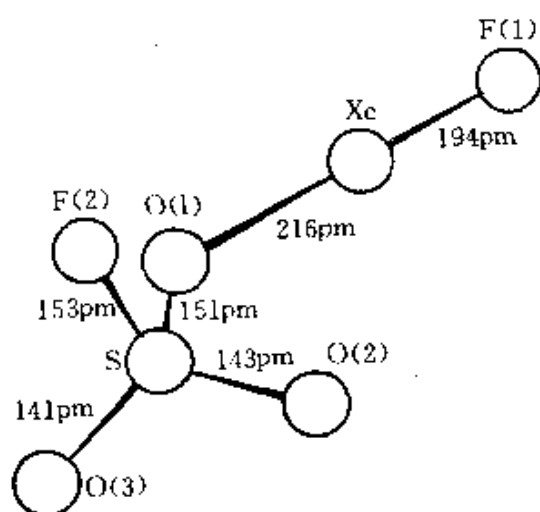
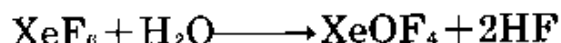
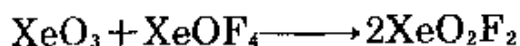


图 18.3 FXeOSO₂F 的分子结构, 键长精度大约是 1pm (因热运动未校正), F(1)—Xe—O(1) 和 Xe—O(1)—S 的角度依次为 (177.5 ± 0.4)° 和 (123.4 ± 0.6)°

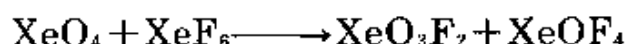
(d) 水解及有关的反应。现已鉴定了两个 Xe^{VI} 的氟氧化物, XeOF₄ 和 XeO₂F₂, 同时 Xe^{VI} 衍生物 XeO₃F₂ 也已得到确认 (见下)。XeOF₄ 是一种无色、有挥发性的液体, 具有四方角锥体的分子结构, 氧原子位于顶点, 可由控制 XeF₆ 的水解而制得:



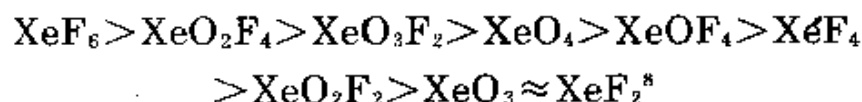
其最显著的化学特性是倾向于进一步水解, 得到 XeO₂F₂, 并接着生成 XeO₃。要控制此反应是困难的, 但低熔点的无色固体 XeO₂F₂ 能较可靠地用下列反应制得:



XeO₄ 与此相似的反应是:

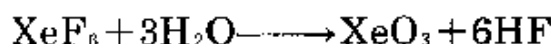


实际上, 氙的氧化物、氟化物和氧氟化物的许多反应, 可用广义的酸碱理论加以综合。据此理论, 任一种酸(在此定义为氧化物接受体)能与任一种碱(氧化物给予体)反应, 现以酸度次序由大到小排列如下:



此外, 氧氟阴离子可以用 F^- 处理水解产物来制得。因此, 水溶性的 XeO_3 和 MF ($\text{M}=\text{K}, \text{Cs}$)可生成稳定的白色固体 $\text{M}[\text{XeO}_3\text{F}]$, 其中阴离子由假八面体的Xe原子的键所组成(孤对价电子占有六个位置之一), 而以有角度的F桥相连。最近¹⁶, 研究 XeOF_4 和干燥 CsF 的反应已经表明, 产物是不稳定的 $\text{Cs}[(\text{XeOF}_4)_3\text{F}]$, 其中阴离子是由与一个中心 F^- 离子相连的三个等价的 XeOF_4 原子团所组成。该化合物容易失去2个 XeOF_4 , 生成较为稳定的 CsXeOF_5 , 其阴离子具有变形的八面体几何形状, 而孤对电子仍呈现出立体化学的活性, 并明确地占有一个八面体的面。

XeO_3 的合成路线可由 XeF_6 的完全水解来实现。对剧烈反应趋势的最有效控制手段是用干燥 N_2 气将 XeF_6 蒸气鼓入水中¹⁷:



可加入 MgO 形成 MgF_2 沉淀以去除 HF , 再蒸发以获得易潮解的无色 XeO_3 固体。如果把所有的氧化性物质都去除的话, 所得水溶液是十分稳定的, 称之为“氙酸”, 可是该固体却有最具危险的爆炸性(据报导可与TNT相比拟), 同时很容易爆轰。甚至X-射线束也能使晶体分解, 所以X-射线分析就变得更为困难, 但仍表明, 固体

¹⁶ G. J. Schrobilgen, D. M. Rovet, P. Charpin, and M. Lance, XeOF_4 and $[(\text{XeOF}_4)_3\text{F}]^-$ Anions, *JCS Chem. Comm.* 894—7(1980).

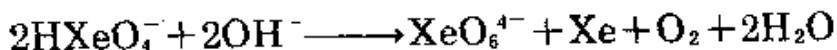
¹⁷ B. Jaselskis, T. M. Spittler, and J. L. Huston, Preparation and properties of monocesium xenate, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2149—50(1966).

是由三角锥形的XeO₃单元所组成,其顶点为氙原子^{IV}(比较等电子的碘酸根离子IO₃⁻;见§17.2.8)。

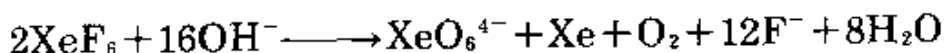
在水溶液中,XeO₃是一种极强的氧化剂(XeO₃+6H⁺+6e⁻⇌Xe+3H₂O, E⁰=2.10V),但反应速度可能是慢的;Mn^{II}的氧化过程费几个小时才生成MnO₂,而获得MnO₄⁻则要几天。以碱处理XeO₃水溶液,生成氙酸根离子:



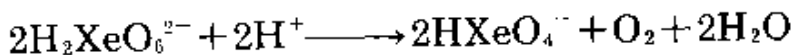
虽然某些盐已可制得,但碱性溶液是不稳定的,会立刻通过诸如以下反应路线,缓慢地歧化为Xe^{VI}(过氙酸盐)和Xe气体:



XeF₆以碱性水解可获得类似的结果:



最有效的制备过氙酸盐的方法是在NaOH水溶液中,以臭氧处理XeO₃,几乎能定量的得到Na₄XeO₆·2 $\frac{1}{5}$ H₂O沉淀。Na₄XeO₆·6H₂O和Na₄XeO₆·8H₂O的晶体结构表明,它们依次具有Xe—O键长为184pm和186.4pm的八面体XeO₆⁴⁻单元。其他碱金属(Li⁺,K⁺)和几种二价、三价阳离子(如Ba²⁺,Am³⁺)的过氙酸盐也已制得。它们均为无色固体,是热力学稳定的(可超过200°C),含有八面体的XeO₆⁴⁻离子。它们是强氧化剂,在酸性水溶液中,Xe^{VI}能很快的还原为Xe^{IV}。用过氙酸盐氧化Mn^{II}变为MnO₄⁻的过程,与用XeO₃反应的情况不同,通过O₂的释放,反应很快就能完成:

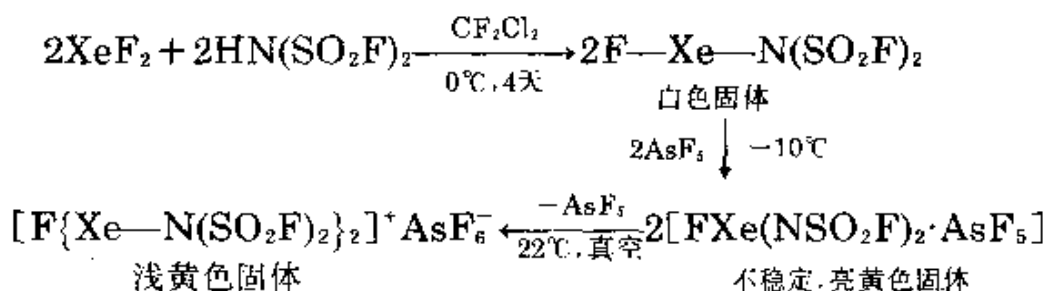


将Ba₂XeO₆固体加到冷的浓H₂SO₄中,会生成第二种已知的氙的氧化物XeO₄。这是一种爆炸性的不稳定的气体,可通过液氮捕集器将其冷凝。当融熔时,该固体趋于爆轰,但少许升华的晶体表明在-35.9°C^b会迅速地融化。对XeO₄的研究还不全面,但是电

^b D. H. Templeton, A. Zalkin, J. D. Forrester and S. M. Williamson, Crystal and molecular structure of xenon trioxide, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 817(1963).

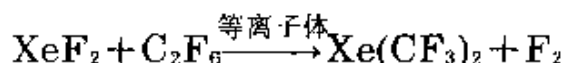
子衍射和红外的数据表明该分子是四面体型的。

稀有气体化学的绝大多数内容是与Xe—F或Xe—O键有关的。而Xe与其他原子键合的研究工作也不是一无所获。含有Xe—N键的化合物已通过—N(SO₂F)₂基团将F原子取代而制得。¹⁹相应反应如下所示：



第一个白色产物在-55℃时已用X-射线衍射得以表征, 并以一个线形F—Xe—N基团和一个平面的N原子为特征(图18.4)²⁰。根据拉曼和¹⁹F NMR数据表明, 最后的浅黄色产物中的阳离子基本上像V形[Xe₂F₃]⁺阳离子一样, 而二个终端F原子¹⁹被—N(SO₂F)₂基团取代。

最近, Xe—C键确已合成: XeF₂蒸气与CF₃·自由基反应, 生成一种具有挥发性的蜡样的白色固体, 认为是Xe(CF₃)₂, 在室温下其分解半衰期约为30分钟²¹。



¹⁹ D. D. DesMarteau, An unusual xenon cation containing xenon-nitrogen bonds, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6270-1(1978). D. D. DesMarteau, R. D. LeBlond, S. F. Hossain, and D. Nothe, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7734-9(1981).

²⁰ J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, and S. J. Sutherland, X-ray crystal and multinuclear NMR study of FXeN(SO₂F)₂; the first example of a xenon-nitrogen bond, *JCS Chem. Comm.* 1982, 210-11.

²¹ L. J. Turbini, R. E. Aikman and R. J. Lagow, Evidence for the synthesis of a "stable" σ-bonded xenon-carbon compound: bis(trifluoromethyl)xenon, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5833-4(1979).

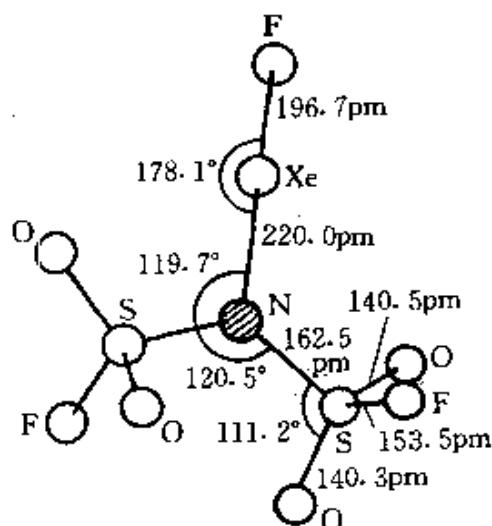
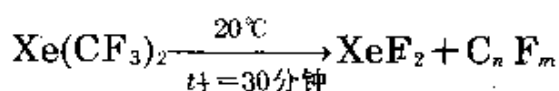


图 18.4 $\text{FXeN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 的结构(点群对称性为 C_2), 基本上表明线形的Xe和平面形的N。
其他的键角是: OSO 为 122.6° , OSF 为 106.3° , NSO 为 107.2° 和 111.2° , NSF 为 101.2°

18.3.3 其他稀有气体的化合物

已知He、Ne或Ar的化合物均为不稳定的。显然, 氦生成一种二氟化物和某些配合物, 不过证据仅限于辐射化学示踪技术, 因为Rn没有稳定的同位素。余下的稀有气体Kr也有其新兴的化学, 不过远不及新兴的Xe化学广泛。

且不多说紫色游离基 KrF 曾由 KrF_2 通过 γ -辐射制得的量极微小, 并且只能在低于 -153°C 时存在, Kr的化学只限于二氟化物及其衍生物。早期有对 KrF_4 的陈述, 尚未得到证实。挥发性的无色固体 KrF_2 是将Kr和 F_2 混合物温度冷却至近于 -196°C , 再经过放电, 或以高能量电子或X-射线照射而得。该化合物是对热(以及热力学)不稳定的化合物, 甚至在室温下也会缓慢地分解。像 XeF_2 一样, 它也具有类似的线形分子结构($\text{Kr}-\text{F}188.9\text{pm}$)。 KrF_2 是一种较强的氟化剂, 并不需要碱的加入, 就能被水迅速地分解, 这和其稳定性较低是相符合的。

KrF_2 的配合物类似于 XeF_2 , 只限于与 F^- 接受体生成配合物。

因而, 诸如 $[\text{KrF}]^+[\text{MF}_6]^-$ 、 $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$) 是已知的。近来, $[\text{KrF}]^+[\text{MoOF}_5]^-$ 和 $[\text{KrF}]^+[\text{WOF}_5]^-$ 也已制得, 并已用 ^{19}F NMR和拉曼光谱进行了鉴定²²。

²² J. H. Holloway and G. J. Schrobilgen, Preparation and study by Raman spectroscopy of $\text{KrF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, $\text{XeF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, and $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MOF}_4$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) and a solution ^{19}F NMR study of $\text{KrF}_2 \cdot n\text{MoOF}_5$ ($n=1-3$) and $\text{KrF}_2 \cdot \text{WOF}_4$, *Inorg. Chem.* **20**, 3363-8(1981).

因而, 诸如 $[\text{KrF}]^+[\text{MF}_6]^-$ 、 $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$) 是已知的。近来, $[\text{KrF}]^+[\text{MoOF}_5]^-$ 和 $[\text{KrF}]^+[\text{WOF}_5]^-$ 也已制得, 并已用 ^{19}F NMR和拉曼光谱进行了鉴定²²。

²² J. H. Holloway and G. J. Schrobilgen, Preparation and study by Raman spectroscopy of $\text{KrF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, $\text{XeF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, and $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MOF}_4$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) and a solution ^{19}F NMR study of $\text{KrF}_2 \cdot n\text{MoOF}_5$ ($n=1-3$) and $\text{KrF}_2 \cdot \text{WOF}_4$, *Inorg. Chem.* 20, 3363-8(1981).

因而, 诸如 $[\text{KrF}]^+[\text{MF}_6]^-$ 、 $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$) 是已知的。近来, $[\text{KrF}]^+[\text{MoOF}_5]^-$ 和 $[\text{KrF}]^+[\text{WOF}_5]^-$ 也已制得, 并已用 ^{19}F NMR和拉曼光谱进行了鉴定²²。

²² J. H. Holloway and G. J. Schrobilgen, Preparation and study by Raman spectroscopy of $\text{KrF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, $\text{XeF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, and $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MOF}_4$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) and a solution ^{19}F NMR study of $\text{KrF}_2 \cdot n\text{MoOF}_5$ ($n=1-3$) and $\text{KrF}_2 \cdot \text{WOF}_4$, *Inorg. Chem.* 20, 3363-8(1981).

因而, 诸如 $[\text{KrF}]^+[\text{MF}_6]^-$ 、 $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$) 是已知的。近来, $[\text{KrF}]^+[\text{MoOF}_5]^-$ 和 $[\text{KrF}]^+[\text{WOF}_5]^-$ 也已制得, 并已用 ^{19}F NMR和拉曼光谱进行了鉴定²²。

²² J. H. Holloway and G. J. Schrobilgen, Preparation and study by Raman spectroscopy of $\text{KrF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, $\text{XeF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, and $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MOF}_4$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) and a solution ^{19}F NMR study of $\text{KrF}_2 \cdot n\text{MoOF}_5$ ($n=1-3$) and $\text{KrF}_2 \cdot \text{WOF}_4$, *Inorg. Chem.* 20, 3363-8(1981).

因而, 诸如 $[\text{KrF}]^+[\text{MF}_6]^-$ 、 $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$) 是已知的。近来, $[\text{KrF}]^+[\text{MoOF}_5]^-$ 和 $[\text{KrF}]^+[\text{WOF}_5]^-$ 也已制得, 并已用 ^{19}F NMR和拉曼光谱进行了鉴定²²。

²² J. H. Holloway and G. J. Schrobilgen, Preparation and study by Raman spectroscopy of $\text{KrF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, $\text{XeF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, and $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MOF}_4$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) and a solution ^{19}F NMR study of $\text{KrF}_2 \cdot n\text{MoOF}_5$ ($n=1-3$) and $\text{KrF}_2 \cdot \text{WOF}_4$, *Inorg. Chem.* 20, 3363-8(1981).

因而, 诸如 $[\text{KrF}]^+[\text{MF}_6]^-$ 、 $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$) 是已知的。近来, $[\text{KrF}]^+[\text{MoOF}_5]^-$ 和 $[\text{KrF}]^+[\text{WOF}_5]^-$ 也已制得, 并已用 ^{19}F NMR和拉曼光谱进行了鉴定²²。

²² J. H. Holloway and G. J. Schrobilgen, Preparation and study by Raman spectroscopy of $\text{KrF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, $\text{XeF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, and $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MOF}_4$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) and a solution ^{19}F NMR study of $\text{KrF}_2 \cdot n\text{MoOF}_5$ ($n=1-3$) and $\text{KrF}_2 \cdot \text{WOF}_4$, *Inorg. Chem.* 20, 3363-8(1981).

因而, 诸如 $[\text{KrF}]^+[\text{MF}_6]^-$ 、 $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$) 是已知的。近来, $[\text{KrF}]^+[\text{MoOF}_5]^-$ 和 $[\text{KrF}]^+[\text{WOF}_5]^-$ 也已制得, 并已用 ^{19}F NMR和拉曼光谱进行了鉴定²²。

²² J. H. Holloway and G. J. Schrobilgen, Preparation and study by Raman spectroscopy of $\text{KrF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, $\text{XeF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, and $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MOF}_4$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) and a solution ^{19}F NMR study of $\text{KrF}_2 \cdot n\text{MoOF}_5$ ($n=1-3$) and $\text{KrF}_2 \cdot \text{WOF}_4$, *Inorg. Chem.* 20, 3363-8(1981).