

## 译 者 的 话

一九七七年十月在武昌召开的有二十一所院校参加的综合大学无机化学试用教材审稿会上,与会代表建议有必要翻译一本《高等无机化学》,作为化学系教学参考书。会后人民教育出版社根据大家意见组织北京师范大学、兰州大学、吉林大学、辽宁大学,四所学校共同翻译由 F. A. 科顿和 G. 威尔金森合著的《高等无机化学》。

本书是根据 F. A. 科顿和 G. 威尔金森合著的《高等无机化学》一书的第三版(1972 年版)译出。该书内容较全,取材较新,搜集了大量文献。全书分一般理论,非过渡元素化学、过渡元素化学三个部分。共分二十八章。拟分上下两册出版,上册为一般理论和非过渡元素化学部分,下册为过渡元素化学部分。本书除供综合大学化学系教师、研究生、高年级学生作参考书以外,也可供其它高等院校,科研单位,工厂研究所的考参书。

具体参加翻译工作的同志姓名,在每章译文后注明,并请关实之教授,赵继周副教授,付孝愿副教授校订,俞国桢同志也协助参加了校订工作。

限于译者水平,译文定有一些错误和不当之处,希望读者批评指正。

《高等无机化学》翻译组

一九八〇年九月

## 第三版序言

自从本书二版以来，无机化学方面的文献与日俱增。这些研究工作的特点是不仅在物理方法的应用上同样在概念与观点上都增加了推理。尽管这些发展曾遇到严重的问题，为使学生足以理解这个领域里的近代研究文献，应给他们一个坚实的基础，因此我们保留了同等水平的基本方法。

我们力图包罗直到 1971 年中期左右发表的有关材料，而一些新的参考文献则包括了二版以来的进展。由于这本书打算主要作为大学生的教科书，所以引证不是完整无缺的，而且也不一定是优先发表的原始材料，只是作为文献向导。

为了汇集新的材料，将二版作了某些改变。前四章作了改写，以便删除原子结构中较初步的一些方面，更多地报导了对称性和分子结构。章节的次序和内容也作了重新安排。增加了新的一章，介绍过渡元素有机金属化合物匀相催化方面的选题，同时也提供了有关铁，铜，钴，锌，钼的生物化学方面的某些知识。

我们感谢所有对前几版提出意见的同志，并欢迎对这一版提出修订和改进的建议。

F. A. 科顿

坎布里奇，马萨诸塞

G. 威尔金森

伦敦，英格兰

## 第二版序言

虽然本书的基本结构没有改变，但我们重新安排了某些章节，大体概括了直到最近为止的一切事实材料。大量的近代文献意味着书的篇幅增加，但是这本书是打算作为教本而不是作参考书的，而且我们认为在手头有较多的材料要比材料不足更好些，因此有些章节是可以省略的。

为了满足多方面的要求，在引证文献上作了改进，这里分三种情况。首先，对于大量众所周知，已经成熟的事实和理论，不给参考文献，因为那些材料通过书末所列的一些标准参考书和文章均能找到。

其次，某些在评论性文章和专著中出现的，不是那么常常用的材料，在每章的后面给予恰当的介绍。

最后，我们在每章中以脚注的方式，引入某些原始的研究文献。这些广泛地包括了从1962年1月到1965年8月这一时期的文献。它主要是给教师和研究工作者作为接触近代研究工作的一个向导。

我们借这个机会感谢所有对本书第一版提意见的同志。

F. A. 科顿

坎布里奇，马萨诸塞

G. 威尔金森

伦敦，英格兰

## 第一版序言

最近几年,无机化学经历了一个令人难忘的复兴,这点已是不言而喻的了。无机化学方面理论的和工业的研究非常活跃,发表的研究文章和综合评论是与日俱增。

尽管这是有益的,可是在无机化学方面还是缺乏一本具有高等水平的广博的教科书,以把许多新的化学进展,特别是把解释无机化合物的结构和反应性能方面的最新理论进展,组织进去。本书就是为了满足这个需要,在作者过去5至10年的教学基础上写成的。我们希望能现代无机化学方面给新毕业的大学生一个坚实的基础,并将促进那些在理论和实践二方面都缺乏研究的,从事教育工作的同志在这方面的兴趣。

这本书的内容包括所有的化学元素和它们的化合物的化学,并从结构化学最新进展,一般的价键理论,特别是配位场理论的角度对它们进行了讨论,因而它为大学生们达到英国大学科学学士水平,美国大学四年级生或一年级研究生水平提供了有根据的保证。我们的经验是作为指导学习这些材料的课程大约需要80次讲课。

我们对阅读原稿的某些章节的某些同事提出的建议和批评表示谢意。当然在最后手稿中的任何错误和遗漏仅能由作者负责。我们也感谢那些欣然同意我们从他们的文章中引用图表的作者和出版者,在本书中作了个别的致谢。

我们真挚地感谢 C.M. 罗斯小姐和 A.B. 布拉克女士在准备初稿过程中给予的帮助。

F. A. 科顿  
坎布里奇, 马萨诸塞  
G. 威尔金森  
伦敦, 英格兰

元素的电子结构

元 素	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g
1. H	1														
2. He	2														
3. Li	2	1													
4. Be	2	2													
5. B	2	2	1												
6. C	2	2	2												
7. N	2	2	3												
8. O	2	2	4												
9. F	2	2	5												
10. Ne	2	2	6												
11. Na	2	2	6	1											
12. Mg	2	2	6	2											
13. Al	2	2	6	2	1										
14. Si	2	2	6	2	2										
15. P	2	2	6	2	3										
16. S	2	2	6	2	4										
17. Cl	2	2	6	2	5										
18. Ar	2	2	6	2	6										
19. K	2	2	6	2	6		1								
20. Ca	2	2	6	2	6		2								
21. Sc	2	2	6	2	6	1	2								
22. Ti	2	2	6	2	6	2	2								
23. V	2	2	6	2	6	3	2								
24. Cr	2	2	6	2	6	5	1								
25. Mn	2	2	6	2	6	5	2								
26. Fe	2	2	6	2	6	6	2								
27. Co	2	2	6	2	6	7	2								
28. Ni	2	2	6	2	6	8	2								
29. Cu	2	2	6	2	6	10	1								
30. Zn	2	2	6	2	6	10	2								
31. Ga	2	2	6	2	6	10	2	1							
32. Ge	2	2	6	2	6	10	2	2							
33. As	2	2	6	2	6	10	2	3							
34. Se	2	2	6	2	6	10	2	4							
35. Br	2	2	6	2	6	10	2	5							
36. Kr	2	2	6	2	6	10	2	6							
37. Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1				
38. Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2				
39. Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2				
40. Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2				
41. Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1				
42. Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1				
43. Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1				
44. Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1				
45. Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1				
46. Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10						
47. Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1				
48. Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2				
49. In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1			
50. Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2			
51. Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3			
52. Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4			
53. I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5			
54. Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			

元素的电子结构

元 素	K	L	M	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6f	6g	6h	7
55. Cs	2	8	18	2	6	10		2	6				1						
56. Ba	2	8	18	2	6	10		2	6				2						
57. La	2	8	18	2	6	10		2	6	1			2						
58. Ce	2	8	18	2	6	10	2	2	6				2						
59. Pr	2	8	18	2	6	10	3	2	6				2						
60. Nd	2	8	18	2	6	10	4	2	6				2						
61. Pm	2	8	18	2	6	10	5	2	6				2						
62. Sm	2	8	18	2	6	10	6	2	6				2						
63. Eu	2	8	18	2	6	10	7	2	6				2						
64. Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1			2						
65. Tb	2	8	18	2	6	10	9	2	6				2						
66. Dy	2	8	18	2	6	10	10	2	6				2						
67. Ho	2	8	18	2	6	10	11	2	6				2						
68. Er	2	8	18	2	6	10	12	2	6				2						
69. Tm	2	8	18	2	6	10	13	2	6				2						
70. Yb	2	8	18	2	6	10	14	2	6				2						
71. Lu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1			2						
72. Hf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2			2						
73. Ta	2	8	18	2	6	10	14	2	6	3			2						
74. W	2	8	18	2	6	10	14	2	6	4			2						
75. Re	2	8	18	2	6	10	14	2	6	5			2						
76. Os	2	8	18	2	6	10	14	2	6	6			2						
77. Ir	2	8	18	2	6	10	14	2	6	7			2						
78. Pt	2	8	18	2	6	10	14	2	6	9			1						
79. Au	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			1						
80. Hg	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2						
81. Tl	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	1					
82. Pb	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	2					
83. Bi	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	3					
84. Po	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	4					
85. At	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	5					
86. Rn	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6					
87. Fr	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6					1
88. Ra	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6					2
89. Ac	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6	1				2
90. Th	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6	2				2
91. Pa	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	2	6	1				2
92. U	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		3	2	6	1				2
93. Np	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		5	2	6					2
94. Pu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		6	2	6					2
95. Am	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		7	2	6					2
96. Cm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		7	2	6	1				2
97. Bk	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		8	2	6	1				2
98. Cf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		10	2	6					2
99. Es	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		11	2	6					2
100. Fm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		12	2	6					2
101. Md	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		13	2	6					2
102. No	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		14	2	6					2
103. Lr	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		14	2	6	1				2

# 目 录

## 第一部分 一般理论

第一章	对称性与结构·····	9
第二章	离子型晶体与点阵·····	63
第三章	化学键的本质·····	95
第四章	非过渡元素化合物的立体化学和化学键·····	162

## 第二部分 非过渡元素化学

第五章	氢·····	188
第六章	第 I 主族元素: Li, Na, K, Rb, Cs ·····	245
第七章	铍和第 II 族元素: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra·····	269
第八章	硼·····	293
第九章	第 III 族元素: Al, Ga, In, Tl·····	344
第十章	碳·····	376
第十一章	第 IV 族元素: Si, Ge, Sn, Pb·····	413
第十二章	氮·····	456
第十三章	第 V 族元素: P, As, Sb, Bi·····	497
第十四章	氧·····	548
第十五章	第 VI 族元素: S, Se, Te, Po·····	574
第十六章	第 VII 族元素: F, Cl, Br, I, At·····	628
第十七章	稀有气体·····	681
第十八章	铊, 镉, 汞·····	692

## 略 语 表

### 1. 化合物, 配位体, 自由基等

acacH	乙酰丙酮 (acetylacetone)
am	氨(有时指胺) (ammonia)
Ar	芳基或芳烷 (aryl or arene)
aq	水化, 水
bcc	体心立方 (body centered cubic)
bu	丁基(butyl)(词头 <i>n</i> , <i>i</i> 或 <i>t</i> 指正, 异, 叔丁基)
bz	苯 (benzene)
ccp	立方密堆积 (cubic close packed)
Cp	环戊二烯基 (cyclopentadienyl, $C_5H_5$ )
diars	对苯撑双二甲基胂 ( <i>o</i> -phenylenebisdimethylarsine $o-C_6H_4(AsMe_2)_2$ )
diglyme	二甘醇二甲基醚 (diethyleneglycoldimethylether, $CH_3O(CH_2CH_2O)_2CH_3$ )
dipy	双吡啶 (2, 2'-dipyridine)
DMF	N, N' 二甲基甲酰胺 (N, N'-dimethylformamide, $HCONMe_2$ )
DMGH <sub>2</sub>	二甲基乙二肟 (dimethylglyoxime)
DMSO	二甲基亚砷 (dimethylsulfoxide, $Me_2SO$ )
EDTAH <sub>4</sub>	乙二胺四乙酸 (ethylenediaminetetraacetic acid)
EDTAH <sub>4</sub> <sup>-</sup>	乙二胺四乙酸阴离子 (anion of EDTAH <sub>4</sub> )
en	乙二胺 (ethylenediamine, $H_2NCH_2CH_2NH_2$ )
Et	乙基 (ethyl)
glyme	甘醇二甲基醚 (ethyleneglycoldimethylether $CH_3OCH_2CH_2O$ )

	CH <sub>3</sub> )
hcp	六方密堆积 (hexagonal close packed)
L	配位体 (ligand)
M	化合物中的中心原子 (一般是金属)
Me	甲基 (methyl)
Me <sub>6</sub> tren	三(2-二甲基胺乙基)胺 (tris-(2-dimethylaminoethyl) amine, N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> )
NTAH <sub>3</sub>	氮川三乙酸 (nitrilotriacetic acid N(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>3</sub> )
OX	草酸离子 (oxalate ion, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
Ph	苯基 (phenyl, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Phen	1, 10-二氮杂菲 (1, 10-phenanthroline)
PNP	双(2-二苯基膦乙基)胺 (Bis-(2-diphenylphosphinoethyl) amine, HN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
Pn	丙烯二胺 (propylenediamine (1, 2-diaminopropane))
Pr	丙基 (propyl) (词头 i 指异丙基)
QAS	三(2-二苯基膦苯基)膦 (tris-(2-diphenylarsinophenyl) arsine As(o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> AsPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> )
QP	三(2-二苯基膦苯基)膦 (tris-(2-diphenylphosphinophenyl) phosphine P(o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> )
R	烷基或芳基团 (alkyl or aryl group)
Salen	双水杨醛乙二胺 (bis-salicylaldehydeethylenediimine)
TAN	三(2-二苯基膦乙基)胺 (tris-(2-diphenylarsinoethyl) amine, N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> AsPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> )
TAP	三(3-二甲基膦丙基)膦 (tris-(3-dimethylarsinopropyl) phosphine,

	$P(CH_2CH_2CH_2AsMe_2)_3$
TAS	双(3-二甲基肿丙基)甲基肿 (bis-(3-dimethylarsinopropyl) methylarsine $MeAs(CH_2CH_2CH_2AsMe_2)_2$ )
THF	四氢呋喃 (tetrahydrofuran)
TMED	N, N, N', N'-四甲基乙炔二胺 (N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine)
tn	1, 3二胺丙烷 (1, 3-diaminopropane; trimethylenediamine)
TPN	三(2-二苯基磷乙基)胺 (tris-(2-diphenylphosphinoethyl) amine) N ( $CH_2CH_2PPh_2$ ) <sub>3</sub>
trien	三乙烯四胺 (triethylenetetraamine, ( $CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ ) <sub>3</sub> )
tren	三(2-胺乙基)胺 (tris-(2-aminoethyl) amine, N ( $CH_2CH_2NH_2$ ) <sub>3</sub> )
TSN	三(2-甲基硫乙基)胺 (tris-(2-methylthiomethyl) amine N( $CH_2CH_2SMe$ ) <sub>3</sub> )
TSP	三(2-甲基硫苯基)磷 (tris-(2-methylthiophenyl) phosphine $P(o-C_6H_4SMe)_3$ )
TSeP	三(2-甲基硒苯基)磷 (tris-(2-methylselenophenyl) phosphine $P(o-C_6H_4SeMe)_3$ )
TTA	噻吩甲酰三氟丙酮 (thenoyltrifluoroacetone, $C_4H_3SCOCH_2COCF_3$ )
X	卤素或似卤素 (halogen or pseudohalogen)
2. 其他	
Å	埃 $10^{-10}$ 米
asym	不对称或反对称 (asymmetric or antisymmetric)
B. M	玻尔磁子 (Bohr magneton)
b. p.	沸点 (boiling point)
cm <sup>-1</sup>	波数 (wave number)
CFSE	晶体场稳定化能 (crystal field stabilization ene-

	rgy)
CFT	晶体场理论 (crystal field theory)
d	分解 (decomposes)
d-	右旋[的] (dextrorotatory)
esr	电子自旋共振 (electron spin resonance)
eV	电子伏特 (electron volt)
(g)	气态 (gaseous state)
h	普朗克常数 (Planck's constant)
Hz	赫兹 (herz, sec <sup>-1</sup> )
ICCC	国际配位化学会议 (International Coordination Chemistry Conference)
ir	红外 (infrared)
IUAPC	国际纯粹和应用化学会 (International Union of Pure and Applied Chemistry)
(l)	液态 (liquid state)
l-	左旋[的] (levorotatory)
LCAO	原子轨道线性组合 (linear combination of atomic orbitals)
LFT	配位场理论 (ligand field theory)
m. p.	熔点 (melting point)
MO	分子轨道 (molecular orbital)
nmr	核磁共振 (nuclear magnetic resonance)
R	气体常数 (gas constant)
(s)	固态 (solid state)
sp <sup>3</sup>	四方棱锥 (square pyramid (al))
str	振动伸缩方式 (vibrational stretching mode)
sub	升华 (sublimes)
sym	对称的 (symmetrical)
tbp	三角双锥 (Trigonal bipyramid(al))
U	晶格能 (lattice energy)
uv	紫外 (ultraviolet)
VB	价键 (valence bond)

$z$	原子序数 (atomic number)
$\epsilon$	克分子消光系数 (molar extinction coefficient)
$\nu$	频率 $\text{cm}^{-1}$ 或 $\text{Hz}$ (frequency)
$\mu$	玻尔磁子的磁矩 (magnetic moment in Bohr magnetons)
$\chi$	磁化率 (magnetic susceptibility)
$\theta$	惠斯常数 (Weiss constant)

## 单位和换算因子

### 一、国际制单位

近年来许多科学和工程团体介绍采用一种国际制单位, 简称 SI。尽管在纯科学中这些还未被普遍采用, 但确存在着普遍采用的趋势。本书里已采用了某些国际制单位, 而另一些则没有用。这里我们综述一下书中采用的国际制单位和它们的说明。

国际制单位是建立在下面定义的这套单位基础上的。

物理量	单位名称	单位符号
长度	米	m
质量	千克	kg
时间	秒	s
电流	安培	A
温度	开(耳芬度)	K
发光强度	堪(德拉), 烛光	cd

一些乘数或因子用下述附加词头表示

乘数	词头	符号
$10^{-1}$	deci 分	d
$10^{-2}$	centi 厘	c
$10^{-3}$	milli 毫	m
$10^{-6}$	micro 微	$\mu$
$10^{-9}$	nano 纳	n
$10^{-12}$	pico 皮	p
10	deka 十	da
$10^2$	hecto 百	h
$10^3$	kilo 千	k
$10^6$	mega 兆	M
$10^9$	giga 吉	G
$10^{12}$	tera 太	T

除了基本单位外, 还有一些导出单位, 主要有下面这些

物理量	SI单位	单位符号
力	牛顿	$N = \text{kgms}^{-2}$
功, 能, 热量	焦耳	$J = \text{Nm}$
功率	瓦特	$W = \text{Js}^{-1}$
电荷	库仑	$C = \text{As}$
电位	伏特	$V = \text{WA}^{-1}$
电容	法拉第	$F = \text{AsV}^{-1}$
电阻	欧姆	$\Omega = \text{VA}^{-1}$
频率	赫兹	$\text{Hz} = \text{s}^{-1}$
磁通量	韦伯	$\text{Wb} = \text{Vs}$
磁通量密度	忒斯拉	$T = \text{Wbm}^{-2}$
电感	亨利	$H = \text{VsA}^{-1}$

由基本单位直接导得的能量单位是焦,  $J = \text{kgm}^2\text{s}^{-2}$ , 我们采用它作为能量单位, 它等于  $4.184^{-1}$  卡。在大多数场合用千焦 kJ 更方便。某些场合如电离能像过去一样采用电子伏特。一电子伏特 =  $96.5 \text{ kJ/mol}$ 。一电子伏特是在一伏特电位差下加速一个电子所得到的能量。

尽管在国际制单位中用纳米 nm ( $10^{-9}\text{m}$ ) 或皮米 Pm ( $10^{-12}\text{m}$ ), 像许多化学家和结晶学家一样, 我们仍沿用 Å 作为原子和分子的长度单位, 一 Å 等于  $10^{-8}\text{cm}$ 。金刚石中 C—C 键长是  $1.54 \text{ Å} = 0.154\text{nm} = 154\text{Pm}$ 。

我们还保留了另一些熟悉的单位, 像达因, 大气压。这是考虑到学生们读一般的文献需要, 因为这些文献仍常采用这些单位。

符号, 当过程吸收能量时, 这个过程的能量定为正。

对于电化学过程, 我们将采用国际纯化学和应用化学会介绍的惯例。由于这些是不同于(而且常易混淆)美国出版物上仍能看到的拉替莫(Latimer)惯例或美国惯例, 在 5-7 节中给出了国际体系的详细说明。

## 二、换算因子

下面给出某些不同单位间的有用关系。符号 N 和 J 表示牛顿和焦, 它们各为国际制单位的力和能。

$$1 \text{ 大气压} = 760 \text{ 毫米汞柱} = 1.01325 \times 10^6 \text{ 达因厘米}^{-2} = 101.325 \text{ 牛顿米}^{-2}$$

$$1 \text{ 巴} = 10^5 \text{ 达因厘米}^{-2} = 0.987 \text{ 大气压} = 10^5 \text{ 牛顿米}^{-2}$$

$$1 \text{ 玻尔磁子} = 9.273 \times 10^{-24} \text{ 安培米}^2 \text{ 分子}^{-1} = 9.273 \times 10^{-21} \text{ 尔格高斯}^{-1}$$

1 卡(热化学) = 4.184 焦

1 库仑 = 0.1000emu =  $2.9979 \times 10^9$ esu = 1 安秒

1 尔格 =  $2.3901 \times 10^{-8}$ 卡 =  $10^{-7}$  焦

1 电子伏特 = 8066/厘米 = 23.06 千卡 摩<sup>-1</sup> =  $1.602 \times 10^{-12}$  尔格 =  $1.602 \times 10^{-19}$  焦。

1 高斯 =  $10^{-4}$  忒斯拉

1 千焦/摩尔 = 83.54 厘米<sup>-1</sup>

1 质量单位 mu = 931.5 Mev =  $1.660 \times 10^{-24}$  尔格

克分子磁化率(SI) = 克分子磁化率(cgs)  $\times 4\pi \times 10^{-6}$

$RT(T=300K) = 0.1425$  千焦 摩<sup>-1</sup> = 208.4 厘米<sup>-1</sup>

### 三、基本常数

阿佛加德罗常数  $N_A = 6.02252 \times 10^{23}$  摩<sup>-1</sup>

玻耳兹曼常数  $k = 1.3805 \times 10^{-16}$  尔格·度<sup>-1</sup> =  $1.3805 \times 10^{-23}$  焦开<sup>-1</sup>

玻尔半径  $a_0 = 0.52917 \times 10^{-10}$  米

居里-惠斯定律  $\mu = 2.84[X_M(T-\theta)]^{1/2} = 797.5[X_M(T-\theta)]^{1/2}$

电荷  $e = (4.8030 \pm 0.0001) \times 10^{-10}$  绝对 esu =  $1.602 \times 10^{-19}$  库仑

电子质量  $m = 9.1091 \times 10^{-31}$  千克 = 0.00054860 质量单位 = 0.5110 兆电子伏特。

法拉第常数  $F = 96,487$  库仑·克当量<sup>-1</sup> =  $9.6487 \times 10^4$  库仑/摩

气体常数  $R = 1.9872$  卡·度<sup>-1</sup>摩<sup>-1</sup> = 8.3143 焦开<sup>-1</sup>摩<sup>-1</sup> = 0.082057 升·大气压·度<sup>-1</sup>·摩<sup>-1</sup>

冰点:  $273.150 \pm 0.01$  开

克分子体积(理想气体, 0°C, 一大气压) =  $22.414 \times 10^3$  厘米摩<sup>-1</sup>  
=  $2.241436 \times 10^{-2}$  米<sup>3</sup>·摩<sup>-1</sup>

普朗克常数  $h = 6.6256 \times 10^{-27}$  尔格秒 =  $6.6256 \times 10^{-34}$  焦·秒

质子质量  $M_p = 1.6726 \times 10^{-24}$  克

真空光速:  $2.99795 \times 10^8$  米秒<sup>-1</sup>

$\pi = 3.14159$ ,  $e = 2.7183$ ,  $\ln 10 = 2.3026$

标准状态 =  $1.013 \times 10^5$  牛顿米<sup>-2</sup> 和 273.15° 开

# 第一章 对称性与结构

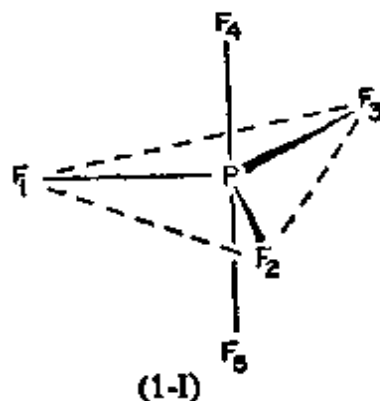
## 对 称 群

由于某些原因，分子的对称性和用数学精确地确定它的方法显得很重要。最基本的原因是所有分子波函数必须严格地满足由分子中核的平衡骨架所决定的对称性的一定要求，而这些波函数又制约着分子中电子的分布、振动光谱、核磁共振谱等等。当分子对称性高时，这些限制是很严格的。因此，仅从对称性的知识往往就能获得有关分子中电子结构的一些有用的定性结论，并从光谱推断有关分子的结构。对称性限制的定性应用在第二十章中将通过过渡金属络合物电子结构的晶体场和配位场理论及用红外和拉曼光谱推断分子对称性的几个例子中作深入的阐述。后一种应用的例子在整个书内都能看到，特别是在第二十二章中关于某些金属羰基化合物的讨论中。

分子对称性的概念和符号通常用于精确地描述结构。像  $D_{4h}$  这样一个符号能正确明瞭地表这可靠的结构知识，而若用语言重述这些知识是需要冗长的言辞的。因此，当我们说  $Ni(CN)_4^{2-}$  离子具有  $D_{4h}$  对称性，就意味着 (a) 它是完全平面型的；(b) 这些 Ni—C—N 基团是直线型的；(c) C—Ni—C 角度都相等，是  $90^\circ$ ；(d) 四个 CN 基团是彼此完全等价的；(e) 四个 Ni—C 键是彼此完全等价的。化学文献上用对称性符号越来越普遍，为了阅读和充分理解无机化学以至有机化学的许多当代研究文章，熟悉一下这些符号的基本概念和规则今天看来是完全必要的。因此本书从熟悉分子的对称性和确定它的基本规则开始，看来似乎是恰当的。

## 1-1 对称操作和对称元素

我们说一个分子具有对称性,就意味着这个分子的某部分能和它的另部分交换,而不改变它的本性和取向。这些能交换的部分从对称性的角度看是彼此等价的。例如像  $\text{PF}_5$  三角双锥分子 (1-I)。它的三个指向  $\text{F}_1, \text{F}_2$  和  $\text{F}_3$  的赤道向  $\text{P}-\text{F}$  键是等价的。它们有一样的长度,一样的强度,而且对分子的其余部分有同样的空间关系。在这三个键之间任何一种交换得到的分子是和原来的分子不可区分的。同样,指向  $\text{F}_4$  和  $\text{F}_5$  的两个轴向  $\text{P}-\text{F}$  键也是等价的。但是,轴向和赤道向键是不同类型的, (即它们有不同的长度) 如果彼此交换一个的话,分子将受到显著的扰动。这些叙述在直观的基础上大概是不言而喻的,或者至少是容易接受的,但是为了系统而详细地研究对称性,一定形式的工具是必要的。第一套工具就是一套对称操作。



对称操作几何上定义为交换分子中等价部分的方式。一般惯用的有四种,就我们所有的目的来说这四种是完全够用了。

1. 围绕通过分子的一根轴简单地转动  $\frac{2\pi}{n}$  度。这个操作叫旋转,用符号  $C_n$  表示。如果它重复  $n$  次,自然分子依旧回到原来的取向。

2. 所有原子通过分子中的一个平面的反映。这个操作叫反映,用符号  $\sigma$  表示。

3. 所有原子通过分子中一个点的反映。这个操作叫倒反,用符号  $i$  表示。

4. 通过分子中一根轴旋转  $\frac{2\pi}{n}$  后,再通过垂直于这根轴的一

个平面进行反映, 这样两个对称操作的组合, (与次序无关) 称为非真转动, 用符号  $S_n$  表示。

只有当分子通过上述操作中的一种操作后, 分子的图形和操作前完全一样时, 这些操作才称为对称操作。例如, 把  $H_2S$  分子绕着一根通过 S 原子且平分两个 H 原子间连线的轴旋转  $\frac{2\pi}{2}$  度。象图 1.1 所示, 这个操作交换了 H 原子和 S—H 键。因为这些原子和键

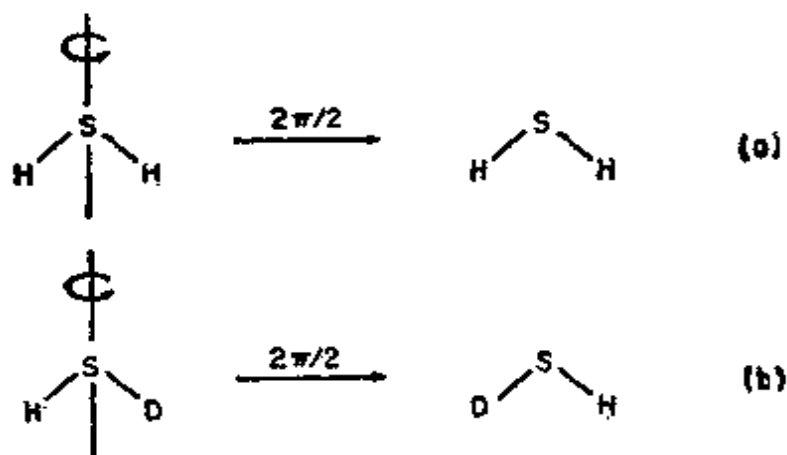


图 1-1 说明  $C_2$  操作使  $H_2S$  变成与原来不可区分的取向, 而使  $HSD$  变成与原来完全不同的取向的图

是等价的, 所以操作后没有发生物理的 (即物理上有意义的或可觉察的) 差异。然而, 对  $H_2S$ ,  $HSD$ , 相应的操作使 S—H 键被 S—D 键取代, 或相反, 所以看到发生了变化。因此, 对  $H_2S$ ,  $C_2$  操作是一个对称操作, 而对  $HSD$ , 它确不是对称操作。

这些对称操作可通过图 1-2 说明。图中示出空间的任意一个点 (0) 在每种操作情况下是如何变化的。实点表示  $xy$  平面上方的点, 而虚点表示  $xy$  平面下方的点。首先让我们来通过  $C_4$  旋转, 即旋转  $\frac{2\pi}{4} = 90^\circ$ , 考察旋转的作用。 $C_4$  操作把点 0 转到点 1, 用  $C_4$  操作两次, 即  $C_4^2$ , 得到点 2,  $C_4^3$  给出点 3, 自然  $C_4^4$ , 即旋转  $\frac{4 \times 2\pi}{4} = 2\pi$ , 重新回到原点。0, 1, 2, 3 这组四个点是可以

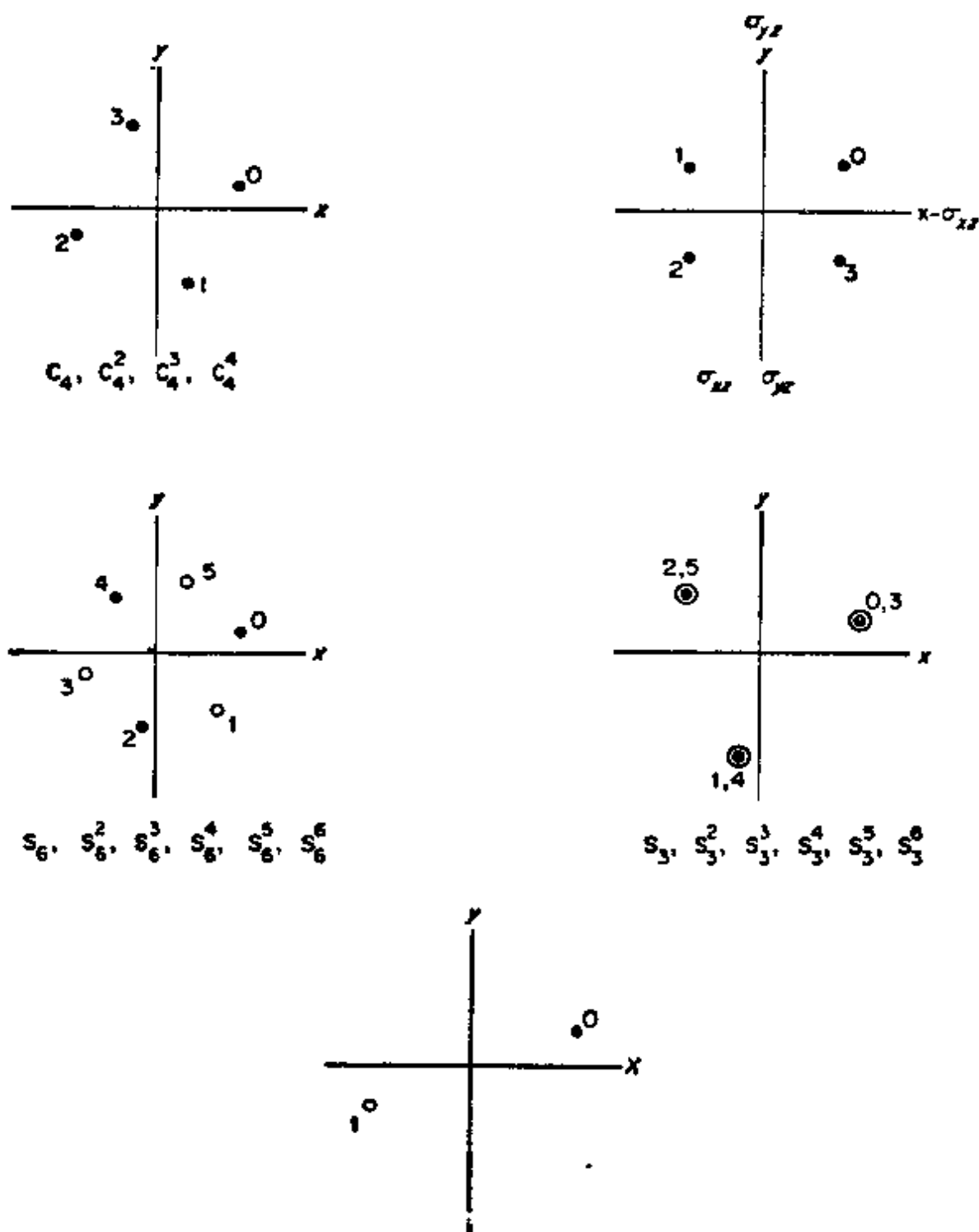


图 1-2 说明对称操作作用到一个任意指定的点 0 上产生一套对称点集的效果

复  $C_4$  旋转动作而循环变换的, 它们是等价点。显然, 一般来说, 一个不在旋转轴上的任意点, 通过重复  $C_n$  操作将给出一组  $n$  个等价点。

通过垂直  $xy$  平面的对称面  $\sigma_{xz}$  和  $\sigma_{yz}$  反映的效果, 图 1-2 也给了说明。点 0 通过  $\sigma_{yz}$  的反映操作而和点 1 相联系, 通过  $\sigma_{xz}$  和点 3 联系。不论是点, 或点 3 经第二个对称面反映得到点 2。

通过重复使用非真转动得到的一套点在外观上将取决于  $S_n$  操作的阶数  $n$  是偶或奇而变化。 $n$  是偶数时产生一个上下交替的  $n$  个点的花冠, 如  $S_6$  所表明的。 $n$  是奇数时, 产生一套组成正  $n$  边棱柱的  $2n$  个点, 如  $S_3$  所示。

最后, 操作  $i$  使点 0 在原点的相反方向产生第二个点 1。

现在让我们用一些熟悉的分子为例, 说明对称操作。像已经做的那样, 采用对称元素的概念将是方便的。一个对称元素是一根轴(线), 一个平面或一个点, 而对称操作是依靠它来完成的。一定的对称操作的存在意味着有相应的对称元素存在, 反之, 对称元素的存在意味着一定的对称操作或一套对称操作可以实现。

考虑氨分子, 图 1-3, 它的三个等价氢原子能通过二种方法彼此交换; (1) 通过旋转, (2) 通过反映。这个分子有一个三重旋转轴, 叫  $C_3$  轴。它通过 N 原子及三个 H 原子组成的等边三角形的中心。当分子顺时针方向旋转  $\frac{2\pi}{3}$  度,  $H_1$  取代  $H_2$ ,  $H_2$  取代  $H_3$ ,  $H_3$  取代  $H_1$ 。由于三个 H 原子在物理上是不可区分的, 标号没有任何物理实质, 所以旋转后的分子和旋转前的分子是不可区分的。这个旋转叫  $C_3$  或三重旋转, 是一个对称操作。旋转  $\frac{2 \times 2\pi}{3}$  同样产生一个不同于原来的构型, 可是物理上是不可区分的, 因此也是一个对称操作, 表示为  $C_3^2$ 。最后, 旋转  $\frac{3 \times 2\pi}{3}$  使每个 H 原子经过所有路程返

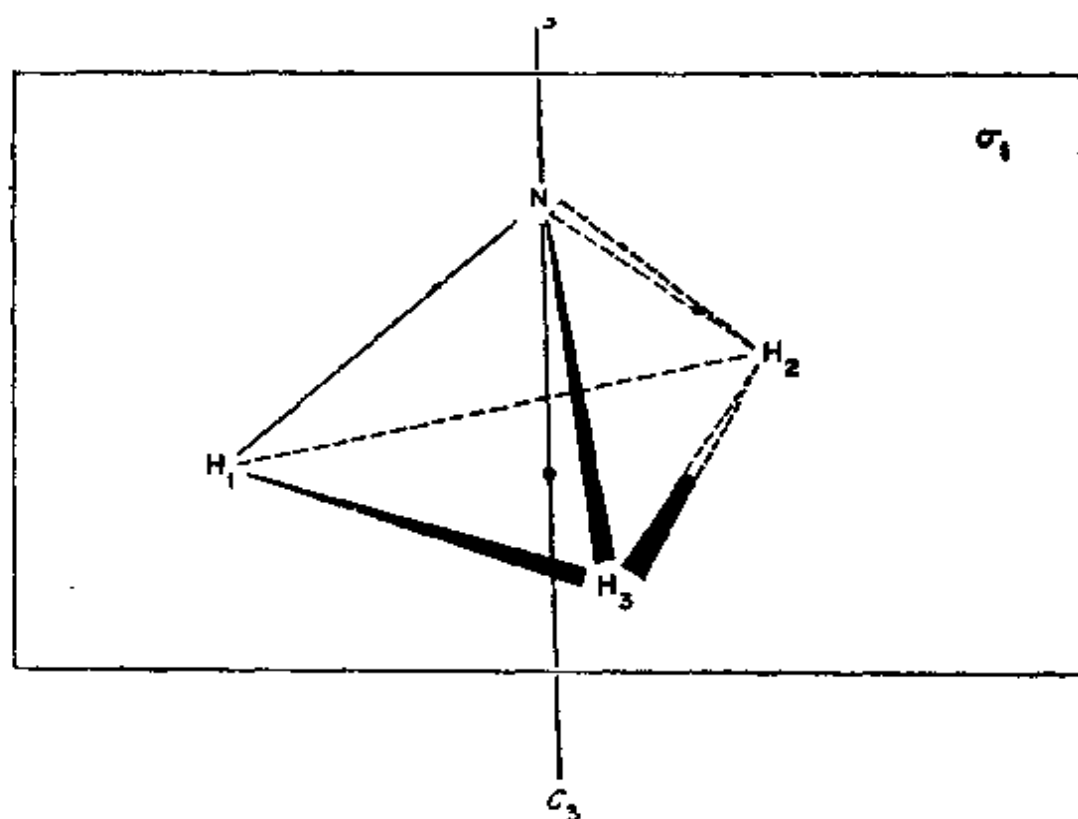


图 1-3 氨分子. 它有一个三重对称轴  $C_3$ , 三个对称面, 图中标出其中之一  $\sigma_1$ , 它通过  $H_1$  和 N 原子平分  $H_2-H_3$  连线

回它的原始位置。这个  $C_3^3$  操作具有完全没有对称操作作用上去的同样效果, 但由于数学上的原因还是把它看作由  $C_3$  轴产生的一个对称操作。这个或其他没有净效果的操作叫做复原操作, 符号是  $E$ 。因此我们可以写  $C_3^3 = E$ 。

$NH_3$  中的 H 原子借助反映可通过三种方法完成交换。就是这里存在三个对称面。每一个对称面都通过 N 原子和一个 H 原子, 且平分其他二个 H 原子连线。通过包含 N 和  $H_1$  的对称面交换  $H_2$  和  $H_3$ 。其他二个反映交换  $H_1$  和  $H_3$  及  $H_1$  和  $H_2$ 。

考察  $NH_3$  分子, 除了这六个对称操作(三个旋转  $C_3, C_3^2, C_3^3 \equiv E$ , 三个反映,  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ )以外, 没有其他对称操作了。采用另一种方法, 分子具有的对称元素仅是一个  $C_3$  轴和三个用  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  表

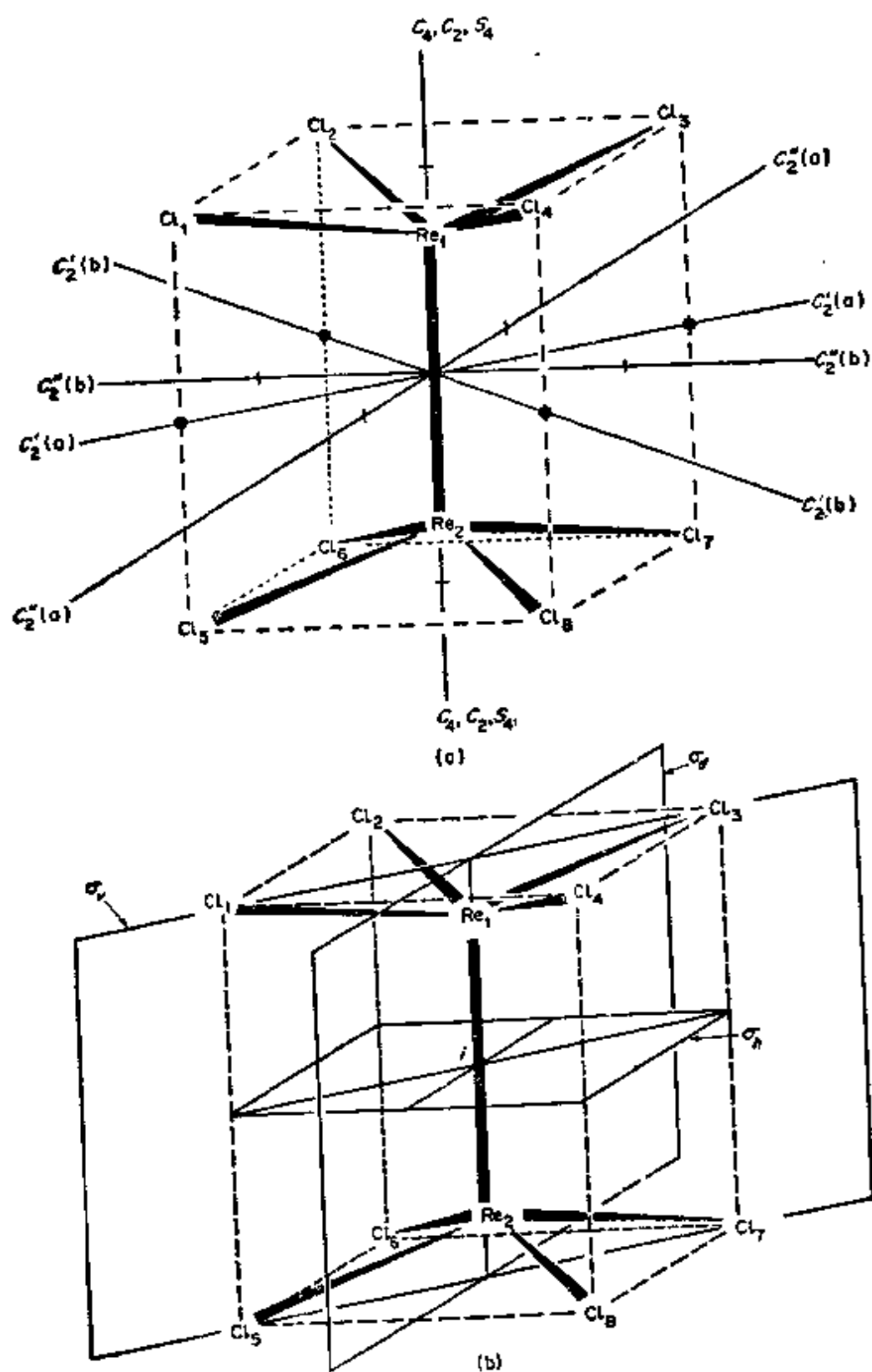


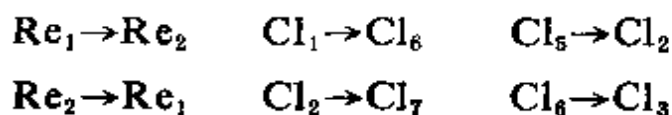
图 1-4  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  的对称元素 (a) 各种对称轴  
(b) 每种对称面各一个和对称中心

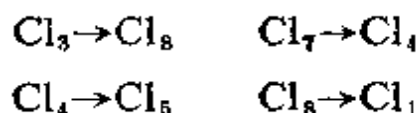
示的对称面。显然,它既不具有非真转动轴也不具有对称中心。

作为具有所有四种类型的对称操作和对称元素的较复杂的例子,我们取  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  离子,它具有像图 1-4 表示的四方平行六面体或正四方棱柱的形状。这个离子一共有六根四种不同类型的旋转轴。第一根  $\text{Re}-\text{Re}$  连线是一根四重旋转轴  $C_4$ ,能完成四个对称操作  $C_4, C_4^2, C_4^3, C_4^4 \equiv E$ 。这同一根轴也是一根产生  $C_2$  操作的二重轴。注意  $C_4^2$  操作是旋转  $\frac{2 \times 2\pi}{4}$  度,它等价于旋转  $\frac{2\pi}{2}$  度即  $C_2$  操作,因此这个  $C_2$  轴和  $C_2$  操作是在  $C_4$  轴中包含着的,而不是独立的。但是这里还有独立存在着的二类  $C_2$  轴。一类是通过棱柱相对的垂直边中心的二重轴  $C_2'$ ,一类是通过棱柱相对的垂直面中心的二重轴  $C_2''$ 。

$\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  离子有三种不同类型的对称面[参看图 1-4(b)]一个平分  $\text{Re}-\text{Re}$  键和全部棱柱垂直边的对称面,因为习惯上把最高阶对称轴定为垂直方向,在本例中就是  $C_4$ ,所以这个对称面是水平的,用  $\sigma_h$  表示,下标  $h$  就是水平的意思。这里还有二类垂直的对称面,就是,二个包含相对垂直边的平面和另外二个切割相对垂直面中心的平面。前者分别用  $\sigma_v^{(1)}$  和  $\sigma_v^{(2)}$  表示,下标  $v$  是垂直的意思。后者是平分前一组平面之间的二面角的,所以用  $\sigma_d^{(1)}$  和  $\sigma_d^{(2)}$  表示,下标  $d$  是二面角的意思。这二对平面是相互垂直的,谁是  $\sigma_v$  谁是  $\sigma_d$  实际上是任意的。

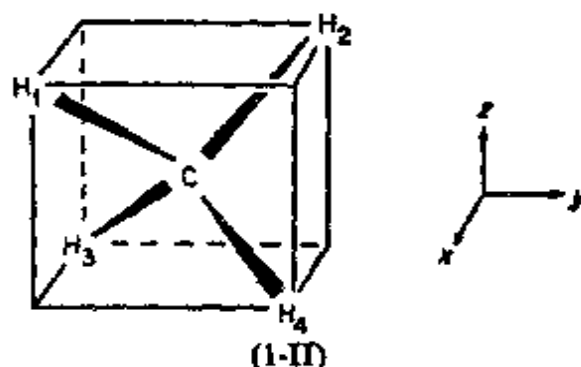
再看  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  发现它有一个非真转动轴,而且是和  $C_4$  轴一致的,是一根  $S_4$  轴。这根轴的  $S_4$  操作是这样进行的,它的旋转部分,按顺时针方向旋转  $\frac{2\pi}{4}$  角度和  $C_4$  操作具有同样的效果,当它和水平面的反映组合起来,原子就发生下列移动:



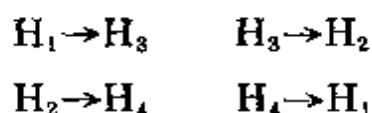


最后,  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  离子有一个对称中心  $i$ , 能完成反演操作。

在  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  情况下, 非真转动轴  $S_4$  可看作是  $C_4$  轴和  $\sigma_h$  平面存在的必然结果, 这样看待它实际是完全正确的。但是有这样一种情况, 即没有独立存在着的  $C_n$  或  $\sigma_h$ , 照样可以存在着  $S_n$  轴, 在这里强调一下是重要的。例如像(1-II)中画的四面体分子, 其中图示了一个甲烷分子内接在一个立方体中



并标出了笛卡尔坐标,  $x, y, z$ , 这些轴的每一根都是  $S_4$  轴。绕  $z$  轴旋转  $\frac{2\pi}{4}$  度, 再对  $xy$  平面反映一下, H 原子就发生如下移动:



但注意, 在这里笛卡尔坐标轴不是  $C_4$  轴(虽则它们是  $C_2$  轴)主平面即  $xy, xz, yz$  不是对称面。因此, 这是一个没有  $C_n$  或  $\sigma_h$  独立存在的情况下具有  $S_n$  轴的例子。另一例子是具有交错构型的乙烷分子, 它具有  $S_6$  轴。

## 1-2 对称群

在一个分子上能完成的对称操作的完全集合称为这个分子的对称群。这里用群这个词, 不仅是“集合”的同义语, 而是有技术和

数学意义的, 首先应该弄清这个意义。

**关于对称操作的相乘。**在前面我们已经看到, 如果在分子中可以进行对称操作  $C_n$  和  $\sigma_h$ , 那么就也有一个作为这两个对称操作联合结果的称为非真转动的  $S_n$ 。我们可以说  $S_n$  就是  $C_n$  和  $\sigma_h$  的乘积。同时看到完成  $C_n$  和  $\sigma_h$  的次序是无关的\*, 我们可以写成

$$C_n \times \sigma_h = \sigma_h \times C_n = S_n$$

这是表示以下事实的一种代数方法, 即两个对称操作相继作用的结果如同应用第三个对称操作所得的结果一样。显然, 定义第三个操作是另两个操作相乘的积是方便的。

上述例子并不是独特的。更一般地, 任何两个对称操作能相乘给出第三个对称操作。例如, 图 1-2, 说明了在二个互相垂直的对称面上反映的结果。可以看出, 点 0 通过一次反映到点 1, 再通过一次反映由点 1 到点 2。如果这两个反映操作以相反的次序完成, 则点 0 也可经过点 3 到达点 2。但是马上会想到通过两个平面的交线这根对称轴, 用  $C_2$  对称操作也能直接把点 0 移到点 2, 如果我们称这两个反映为  $\sigma(xz)$ ,  $\sigma(yz)$  称旋转为  $C_2(z)$ , 我们能写成:

$$\sigma(xz) \times \sigma(yz) = \sigma(yz) \times \sigma(xz) = C_2(z)$$

显然还有  $\sigma(yz) \times C_2(z) = C_2(z) \times \sigma(yz) = \sigma(xz)$

$$\sigma(xz) \times C_2(z) = C_2(z) \times \sigma(xz) = \sigma(yz)$$

值得注意的是这三个对称操作中的任一个连续使用二次, 我们都得到原样, 换句话说, 是一个等同操作, 就是

$$\sigma(xz) \times \sigma(xz) = E$$

$$\sigma(yz) \times \sigma(yz) = E$$

$$C_2(z) \times C_2(z) = E$$

---

\* 这是一个特殊情况, 一般、相乘次序是有关的。

关于群,如果我们到此暂停一下,看看我们用这三个对称操作能组合一些什么操作,我们看到一共得到九个可能的乘积。为了系统地总结这些结果我们排成下面的附加表形式。注意这里多加了7个乘积,即所有以等同操作为因子的乘积。因为任何一个非等同操作和E的乘积就是非等同操作自身,这些结果是自然的。

	E	$C_2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
E	E	$C_2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$C_2(z)$	$C_2(z)$	E	$\sigma(yz)$	$\sigma(xz)$
$\sigma(xz)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	E	$C_2(z)$
$\sigma(yz)$	$\sigma(yz)$	$\sigma(xz)$	$C_2(z)$	E

对称操作E,  $C_2(z)$ ,  $\sigma(xz)$ , 和  $\sigma(yz)$  的集合显然具有下述四个有趣的性质:

1. 存在一个对称操作E, 等同操作, 它维持原样不变, 它和任何一个其他对称操作的乘积就是那个对称操作自身。

2. 我们定义相继使用两个对称操作为操作相乘。任何两个对称操作的乘积是剩下那部分中的一个。换句话说, 这个对称操作的集合是自身充分的, 它的所有可能的乘积已经包含在集合自身之中了。有时称之为封闭性。

3. 每一个对称操作有一个逆操作, 也就是, 一个对称操作乘以它的逆的积就是E。在上述例子中, 每一个对称操作都是它自身的逆操作, 这点从上面表里对角线位置上的E可看出。

4. 也可证明如果形成三个对称操作的乘积, 我们可以任何一种方式分部完成, 而不改变所得的结果, 即

$$\begin{aligned}
 & \sigma(xz) \times \sigma(yz) \times C_2(z) \\
 &= [\sigma(xz) \times \sigma(yz)] \times C_2(z) = C_2(z) \times C_2(z) \\
 &= \sigma(xz) \times [\sigma(yz) \times C_2(z)] = \sigma(xz) \times \sigma(xz) = E
 \end{aligned}$$

具有这种性质的乘积符合乘法的结合律。

刚说的四个性质是非常重要的，它们是任何一个对称操作集合组成一个数学上的群必须具有的仅有性质。对称操作组成的群称为对称群或有时称为点群。后一名称的由来是由于所有对称操作都使分子仍固定在空间一定点上。这是和其他对称操作群不一样的，如像在晶体结构中可以应用的那些群，其中个别分子可以从一个结点移到另一个结点上。

我们刚考察过的对称群是一个较简单的，但确是重要的一个群，它用符号  $C_{2v}$  表示，这个和其他等号的来源将在后面讨论。它不是一个完全表示群，因为它具有的某些性质在其他群中是不必要的。我们已经注意到在这个群里每一个对称操作都是它自身的逆操作，这点仅仅对这三类操作是真实的，即反映，二重旋转，反演。 $C_{2v}$  群的另一个特点是它的所有相乘都是对易的，即每一个相乘都等于同样两个操作以相反次序相乘，这点可以从群的乘法表对于主对角是对称的看出，它是群中所有可能相乘是对易的另一种说法。一般来说，对称操作的相乘不一定是对易的，下边的讨论将说明这点。

作为另一个简单而更一般的对称群的例子，让我们重新看一下早已研究过的氨分子。我们发现在这个分子上能够完成的对称操作有六个，也仅有这六个。如果这是一个完整的集合，则它将组成一个群。看看它是不是群的最简易方法是做出它的乘法表。它将包含 36 个乘积，中间的某些我们已经知道如何写出了。我们知道所有包含等同操作  $E$  的相乘结果，而且也知道

$$C_3 \times C_3 = C_3^2$$

$$C_3 \times C_3^2 = C_3^2 \times C_3 = E$$

这里应该注意的是上面第二种叙述中意味着  $C_3$  是  $C_3^2$  的逆操作，反之亦然。同样我们知道  $E$  和每一个  $\sigma$  都是它自身的逆操作。这样所有的操作都有逆操作，因而满足条件 3。

接着我们研究当一个 $\sigma_v$ 和另一个 $\sigma_v$ 相乘的乘积。图1-5(a)给出一个典型的例子。当点0首先通过 $\sigma^{(1)}$ 反映再通过 $\sigma^{(2)}$ 反映,

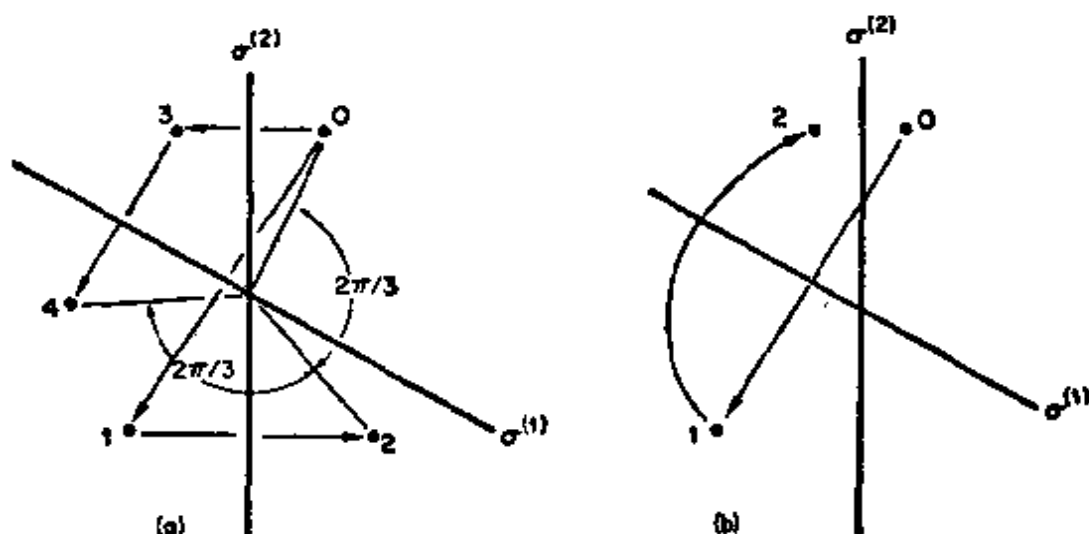


图 1-5 对称操作相乘的图形表示。

(a) 反映乘反映 (b) 反映之后  $C_3$

它变到 2, 但是点 2 显然也能通过顺时针旋转  $\frac{2\pi}{3}$  角度达到, 也就是通过  $C_3$  操作。因此我们能写

$$\sigma^{(1)} \times \sigma^{(2)} = C_3$$

可是如果我们首先通过  $\sigma^{(2)}$  反映再通过  $\sigma^{(1)}$  反映, 点 0 就变到点 4, 这也可以通过  $C_3 \times C_3 = C_3^2$  达到, 因此我们能写

$$\sigma^{(2)} \times \sigma^{(1)} = C_3^2$$

很清楚,  $\sigma^{(1)}$  和  $\sigma^{(2)}$  反映是不对易的。读者应能推广刚用过的几何论点得到下述一些补充的乘积。

$$\begin{aligned} \sigma^{(1)} \times \sigma^{(3)} &= C_3^2 & \sigma^{(3)} \times \sigma^{(1)} &= C_3 \\ \sigma^{(2)} \times \sigma^{(3)} &= C_3 & \sigma^{(3)} \times \sigma^{(2)} &= C_3^2 \end{aligned}$$

现在还剩下  $C_3$ ,  $C_3^2$  与  $\sigma^{(1)}$ ,  $\sigma^{(2)}$  和  $\sigma^{(3)}$  的乘积。图 1-5(b) 表示一种产生这些乘积的几何构型, 例如我们能看到通过  $\sigma^{(1)}$  反映再旋转  $C_3$  把点 0 变到了点 2, 也可以通过  $\sigma^{(2)}$  直接得到。通过相似的步骤, 所有剩下的乘积都能很容易地确定。下面给出这个对称操作

## 集合的完整的乘法表

	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$
E	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	E	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$
$C_3^2$	$C_3^2$	E	$C_3$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(1)}$
$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	E	$C_3$	$C_3^2$
$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(1)}$	$C_3^2$	E	$C_3$
$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$C_3$	$C_3^2$	E

这个乘法表的建成证明了这六个对称操作确实组成一个群。这个群用符号  $C_{3v}$  表示。这个表说明它比  $C_{2v}$  群具有更一般的性格,因为它包含了某些不是自身逆操作的对称操作,当然也有某些就是自身逆操作的对称操作。同样它包含某些不对易的乘法。

### 1-3 对称操作乘法的某些一般规则

在上节,我们作了对称操作相乘的几个特殊例子,在这个经验的基础上,不难接受下述一般规则。

1. 两个旋转的相乘必定是另一个旋转。但是旋转可以通过反映的组合得到 $[\sigma(xz) \times \sigma(yz) = C_2(z)]$ ,而反之旋转的组合不能得到反映。

2. 两个相交  $\theta$  角的平面的反映的相乘等于绕这两个平面交线组成的对称轴旋转  $2\theta$ , [在氨分子中  $\sigma^{(1)} \times \sigma^{(2)} = C_3$ ]

3. 存在着一个  $C_n$  旋转轴和包含这根轴的对称面时,必定同时存在一套  $n$  个沿着这根轴组成  $\frac{2\pi}{2n}$  角度的对称面 [在氨分子中  $\sigma^{(1)} \times C_3 = \sigma^{(2)}$ ]

4. 对于相交  $\theta$  角的两根轴的二个  $C_2$  旋转的相乘等于垂直于包含这两根轴的平面的对称轴的一个  $2\theta$  角的旋转。

5. 下述几对操作常常是对易的。

- (a) 同一根轴的二个旋转。
- (b) 相互垂直的平面的反映。
- (c) 反演和任何其他对称操作。
- (d) 互相垂直的轴的二个  $C_2$  对称操作。
- (e)  $C_n$  和  $\sigma_h$ , 这里  $C_n$  轴是垂直的。

#### 1-4 举例系统说明对称群

真实分子可能属于的对称群是非常多的。但是它们可以根据对称操作组合的繁杂程度而系统地分类。下面这个提纲在方法上既不是唯一的, 在程序上也不是严格的, 但为大多数化学家提供了一个应用的实际方案。

最简单的非平凡群是一些二阶的群, 也就是除了  $E$  以外还含有一种对称操作的群。这个外加的对称操作必须是它自身的逆操作, 因此二阶群只有

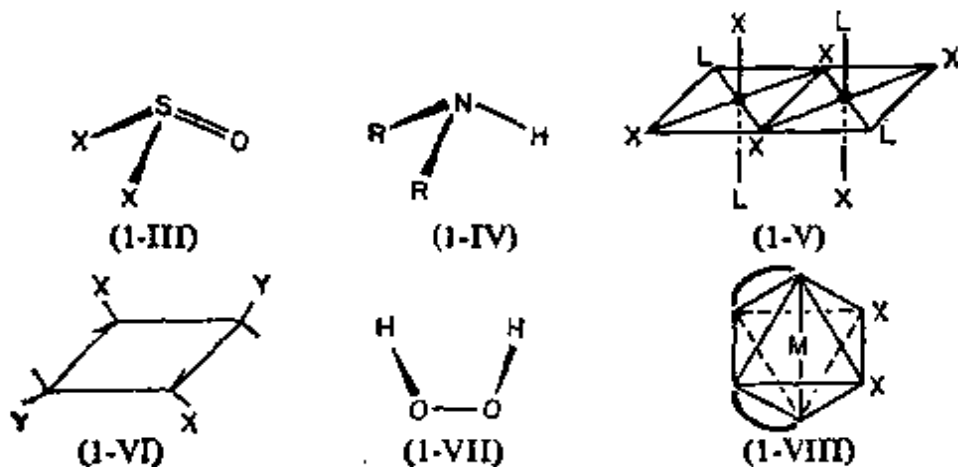
$$C_s: E, \sigma$$

$$C_i: E, i$$

$$C_2: E, C_2$$

除了  $C_2$  外, 这些群的符号是相当任意的。我们马上就会看到,  $C_2$  是典型群之一。

具有  $C_s$  对称性的分子是很多的。亚硫酸卤和亚砷(1-III)及



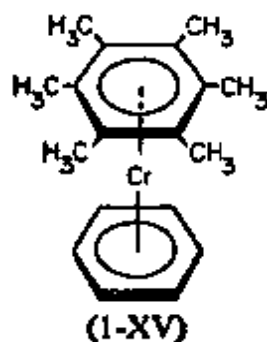
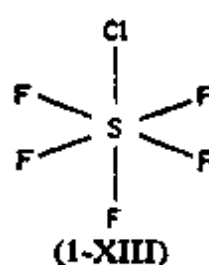
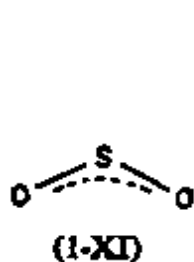
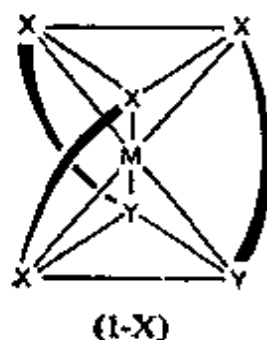
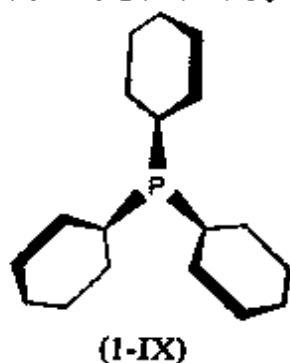
仲胺就是例子。仅以对称中心作为它唯一的对称元素的分子是很少的; (1-V) 和 (1-VI) 示出其中两种形式。读者将会发现想出其他形式虽然不是不可能, 但确是很难的。具有  $C_2$  对称性分子是较普遍的, (1-VII) 和 (1-VIII) 是两个例子。

### 单轴群或 $C_n$ 群

仅有一根对称轴作为它的唯一对称元素的群, 其中所有对称操作都是由这根轴的存在而产生的, 这种群称为  $C_n$  群。这种群的一般符号和它具有的对称操作是

$$C_n: C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}, C_n^n = E$$

因此  $C_n$  群是一个  $n$  阶群, 我们已经讲过  $C_2$  群, 具有纯轴对称性而又不是  $C_2$  的分子是很少的。(1-IX) 和 (1-X) 给出了两个  $C_3$  群的例子。



### $C_{nv}$ 群

如果除了  $n$  阶旋转轴以外, 还有一套  $n$  个垂直对称面, 我们就得到一个  $2n$  阶的群, 用  $C_{nv}$  表示。这种对称性是经常遇到的, (1-XI) 到 (1-XV) 图说明了它的形象, 在每种情况下其中  $n$  值是很明显的。

### $C_{nh}$ 群

如果除了  $n$  阶旋转轴以外, 还有一个水平的对称面, 我们就得到一个  $2n$  阶的  $C_{nh}$  群。这  $2n$  个操作包含着由  $C_n^m$  和  $\sigma_h$  的乘积组成的  $S_n^m$  操作, 这里  $n$  是奇数。因此对于  $C_{3h}$  它的操作是

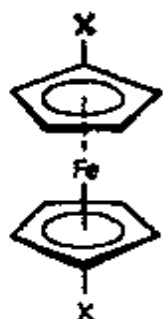
$$C_3, C_3^2, C_3^3 \doteq E$$

$$\sigma_h$$

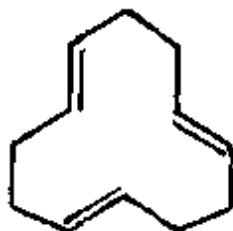
$$\sigma_h \times C_3 = C_3 \times \sigma_h = S_3$$

$$\sigma_h \times C_3^2 = C_3^2 \times \sigma_h = S_3^5$$

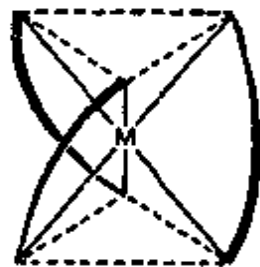
具有  $C_{nh}$  对称性的分子是比较少的; (1-XVI) 和 (1-XVII) 给出二个例子。



(1-XVI)



(1-XVII)



(1-XVIII)

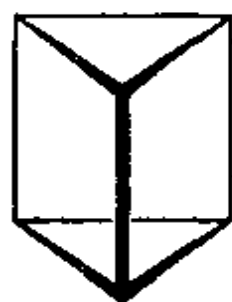
### $D_n$ 群

当一根  $C_n$  对称轴和  $n$  根垂直于它的  $C_2$  轴共存时, 得到  $D_n$  群。具有  $D_n$  对称性的分子一般是很少的, 但确存在着十分重要的一类, 也就是具有  $D_3$  对称性的三齿螯合物。

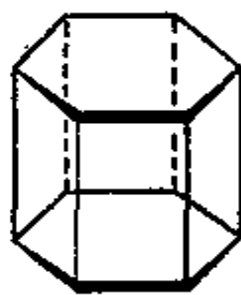
### $D_{nh}$ 群

如果对组成  $D_n$  群的操作, 我们加上一个水平对称面的反映, 就得到  $D_{nh}$  群。  $C_2 \times \sigma_h$  类的乘积将给出的一套在垂直平面的反映。

这些平面包含  $C_2$  轴; 这将是区分  $D_{nh}$  和下面要讲的  $D_{nd}$  群的重要之点。  $D_{nh}$  对称性在一些重要的分子中将遇到, 例如苯 ( $D_{6h}$ ), 重迭构型的二茂铁 ( $D_{5h}$ ), 前面谈到的  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  离子 ( $D_{4h}$ ),  $\text{PtCl}_4^{2-}$  ( $D_{4h}$ ), 硼的卤化物 ( $D_{3h}$ ), 所有以正多边形为底的正棱柱体都具有  $D_{nh}$  对称性, 像图 (1-XIX) 和 (1-XX) 表示的。



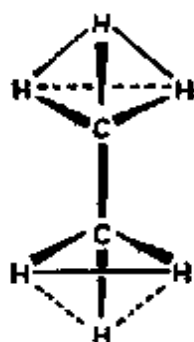
(1-XIX)



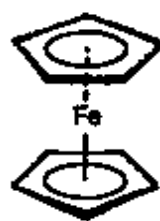
(1-XX)

### $D_{nd}$ 群

如果对组成  $D_n$  群的操作, 我们加上一套垂直的对称面, 这些对称面平分每一对  $C_2$  轴的夹角, (注意区分它和  $D_{nh}$  中的垂直对称面的差别) 我们得到的群叫  $D_{nd}$  群。  $D_{nd}$  对称群最熟知的例子是  $D_{2d}$  的乙烷和  $D_{5d}$  的二茂铁交叉构型 (1-XXI) 和 (1-XXII)



(1-XXI)



(1-XXII)

就以上介绍的方案再谈两点是有帮助的。读者一定会很奇怪, 我们为什么不研究在  $C_n$  群的操作上加上  $n$  个  $\sigma_v$  和一个  $\sigma_h$  的结果呢? 答案是, 这是得到  $D_{nh}$  的另一种简便方法, 因为沿着  $\sigma_h$  和每一个  $\sigma_v$  交线产生一套  $C_2$  轴。按照惯例, 且为了和表示群的符号一致起见, 一般喜欢采用我们前面的做法。其次, 在处理  $D_{nh}$  群

时,如果找到一个水平对称面,必定仅有  $n$  个包含  $C_2$  轴的垂直对称面。若两个平面之间平面也同时存在,这就总共有  $2n$  个平面,因此像上面所说的,主轴是  $2n$  阶,因而破坏了  $D_n$  群的假定。

### $S_n$ 群

至此我们的方案中未考虑到的一个可能性,就是只具有一根  $S_n$  轴作为它唯一的对称元素的分子(除了那些直接附属于它的以外)。对于  $n$  是奇数,实际得到的群是组成  $C_{nh}$  的这些群。例如,取由一根  $S_3$  轴产生的操作,

$$\begin{aligned} S_3 \\ S_3^2 \equiv C_3^2 \quad S_3^3 \equiv \sigma_h \quad S_3^4 \equiv C_3 \\ S_3^5 \quad S_3^6 \equiv E \end{aligned}$$

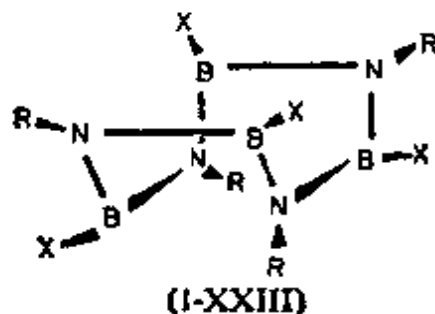
把它和前面给出的  $C_{3h}$  群的操作进行比较,发现它们是完全一样的。

只有当  $n$  是偶数时,才能得到我们的方案以外的新群,例如考虑由一根  $S_4$  轴产生的一套对称操作

$$S_4 \quad S_4^2 \equiv C_2 \quad S_4^3 \quad S_4^4 \equiv E$$

这一套对称操作满足群的四项要求,而且是通过前面所说的任何手段不能得到的。所以  $S_4, S_6$  等是新的群。它们是通过仅含有  $S_n^m$  操作这一事实来区别,尽管它能以另一种方式写出,如上面的  $S_4^2 \equiv C_2$ 。

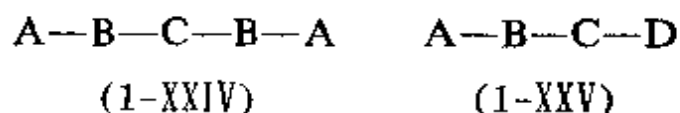
注意  $S_2$  群不是新的,稍一想就知道  $S_2$  操作是和  $i$  一样的,因此  $S_2$  群就是我们已经知道的  $C_i$  群。



具有  $S_4$  对称性的分子的一个例子是图 (1-XXIII) 中示出的。具有  $S_6$  对称性的分子不是很常见的。

### 线型分子

直线型分子只有两种对称性，图 (1-XXIV) 表示的是具有相同端基的分子，它除了和分子轴一致的无穷次旋转轴  $C_\infty$  外，还有无穷多个垂直对称面，有一个水平对称面和无穷多个垂直  $C_\infty$  的  $C_2$  轴。这些对称操作的群是  $D_{\infty h}$ 。具有不同端基的分子 (图 1-XXV) 仅有  $C_\infty$  和  $\sigma_v$  作为对称元素。由它们产生的对称操作的群是  $C_{\infty v}$  群。



## 1-5 高对称性群

前节所谈的只涉及具有一根等于或大于三阶的对称轴的情况，具有几根那样轴的对称群是有可能的。事实上存在着七种这样的群，而且它们中的几个是特别重要的。

### 四面体

首先考虑正四面体，图 1-6 表明了四面体的某些对称元素，至少每一类有一种。由此可见，四面体一共有 24 个对称操作，如下所述：

它有三根  $S_4$  轴，每一根导致  $S_4, S_4^2 \equiv C_2, S_4^3, S_4^4 \equiv E$  四个对称操作，不考虑  $S_4^4$ ，一共  $3 \times 3 = 9$  种。

它有四根  $C_3$  轴，每一根导致  $C_3, C_3^2, C_3^3 \equiv E$ ，同样不考虑  $E$ ，一共  $4 \times 2 = 8$  种。

它有六个反映面，在图 1-6 中只给了其中一个，它导致 6 个  $\sigma_d$  对称操作。

因此  $9 + 8 + 6$  再加一个等同操作  $E$  共 24 个对称操作。这个

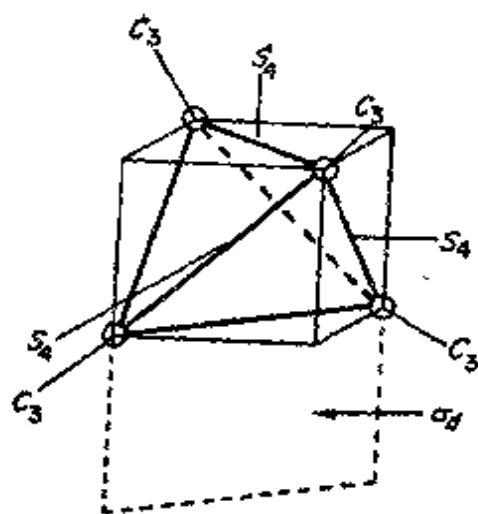
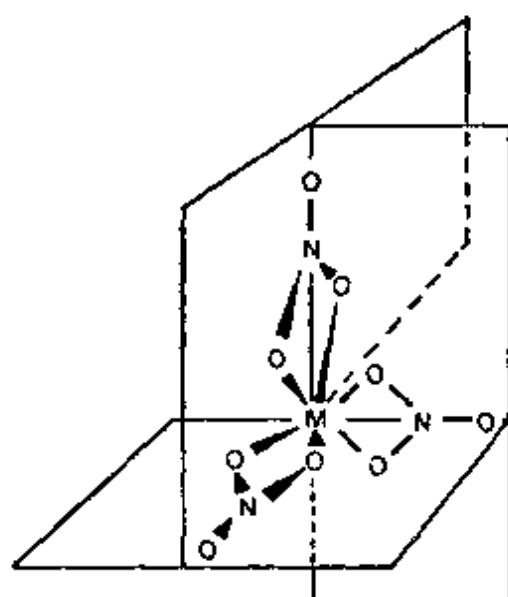


图 1-6 四面体具有的一些基本对称元素, 给出了全部  $S_4$  和  $C_3$  轴, 而 6 个  $\sigma_d$  只给出一个

群叫  $T_d$ 。尽管它有相当数量的对称性, 但在  $T_d$  对称中不具有反演中心, 强调一下这点是有益的。存在着许多充分满足  $T_d$  对称性的分子, 像  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  和  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  及许多其他虽然对称性差些, 但也是近似于它的分子。

如果我们从  $T_d$  群中除去反映,  $S_4$  和  $S_6$  对称操作同时失去, 剩下 12 个对称操作 ( $E$ , 4 个  $C_3$ , 4 个  $C_3^2$  和 3 个  $C_2$ ) 组成  $T$  群。由于它在实际分子中非常少见, 所以这个群的重要性差些。可是如果我们从  $T$  群加上一套不同的反映, 使三个反映面, 每一个含有二个  $C_2$  轴, 作出所有对称操作的乘积, 我们得到一个新的具有 24 个对称操作的群称为  $T_h$  ( $E$ , 4 个  $C_3$ , 4 个  $C_3^2$ , 3 个  $C_2$ , 3 个  $\sigma_h$ ,  $i$ , 6 个  $S_6$ , 4 个  $S_6^5$ )。这也是少遇到的, 但具有某种重要性, 因为它是某些络合物的对称群, 像 (I-XXVI) 中部分示出的六硝基络合物, 为了清楚起见, 仅标出了 6 个  $\text{NO}_2$  基中的三个, 每个已画出的平面中平放着一个, 若在每个已有平面的相对平面加上第二个就得到它的完整图形, 自然这三个平面是新的对称面。

**八面体和立方体。**图 1-7 标明这两个物体具有相同的对称元素。在这个图形里是八面体内接于立方体。立方体的六个面的



(1-XXVI)

中心组成正八面体的顶点, 相反, 正八面体的八个面的中心组成立方体的顶点。图 1-7 中标出了这两个多面体具有的对称元素。每一类给出一个, 对称操作列在下面:

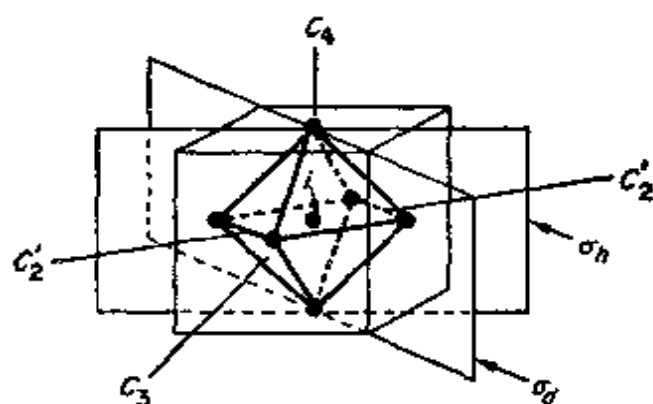


图 1-7 正八面体和立方体, 给出了它们的基本对称元素, 每种一个

它有 3 个  $C_4$  轴, 每一个产生  $C_4, C_4^2 \equiv C_2, C_4^3, C_4^4 \equiv E$ , 除了  $C_4^1$ , 有  $3 \times 3 = 9$  个旋转。

它有 4 个  $C_3$  轴, 给出 4 个  $C_3, 4$  个  $C_3^2$ 。

它有 6 个平分对边的  $C_2'$  轴, 给出 6 个  $C_2'$ 。

它有 3 个  $\sigma_h$  和 6 个  $\sigma_d$ , 导出 9 个反映操作。

它的  $C_4$  轴同时也是  $S_4$  轴, 每一个产生  $S_4, S_4^2 \equiv C_2$ , 和  $S_4^3$  对

称操作,  $S_4$  和  $S_6^3$  是还没有列出过的, 因此要加  $3 \times 2 = 6$  个。

它的  $C_3$  轴同时也是  $S_6$  轴, 每一个产生新的对称操作  $S_6$ ,  $S_6^3 \equiv i$  和  $S_6^5$ , 反演只算一个, 所以有  $4 \times 2 + 1 = 9$  个新的对称操作。

整个的群是由  $9 + 8 + 6 + 9 + 6 + 9 + 1 = 48$  个对称操作组成, 这个群叫做  $O_h$  群。因为正八面体的分子  $SF_6$ , 正八面体的络合物离子  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $[IrCl_6]^{3-}$  和在固体点阵中正八面体的孔隙是很普遍的, 所以这个群很重要。这里还有一个只由 24 个旋转对称操作组成的  $O$  群, 正象  $T$  群一样, 除非在自然界中遇到外, 它是较少的。

**正五边形十二面体和二十面体。**如图 1-8 所表示的, 它们彼此之间的关系就像正八面体和立方体之间的关系一样, 一个的顶

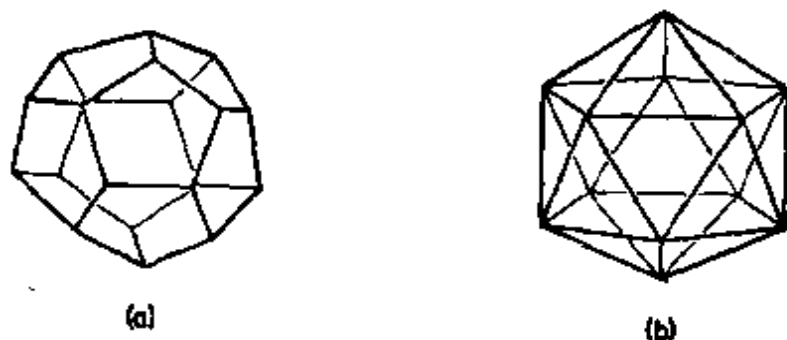


图 1-8 两个有  $I_h$  对称性的正则多面体  
(a) 正五边十二面体 (b) 二十面体

点决定了另一个的面心, 反之亦然。两者都有同样多的对称操作, 总数是 120! 我们不详细列出它们, 而仅说一下基本的对称元素: 6 根  $C_5$  轴, 10 根  $C_3$  轴, 15 根  $C_2$  轴, 15 个对称面, 总共 120 个对称操作组成的群以  $I_h$  表示, 常常称它为 20 面体群。至今还未发现属于正十二面体的分子, 但是十二面体是硼化学中关键结构单元, 无论是元素硼或  $B_{12}H_{12}^{2-}$  离子的所有存在形式中均能碰到。

如果除掉对称面, 只剩下旋转组成的群称之为  $I$  群。纯粹是为了完整性才提到它, 在自然界中还未发现它存在的例子。

## 1-6 分子的不对称性和光学活性

光学活性是指与右和左圆偏振光分量吸收不相等有关的偏振光平面发生旋转的现象,它是自身不能与其镜像重合的分子(指分子或原子的整个三维排列)所具有的性质。当一种型式的分子数目超过了与它不重合的镜像分子时,就产生净光学活性。为了预言什么时候有光学活性,必须有判断什么时候分子和它的镜像不全同,即不能重合的标准。

不能与它的镜像重合的分子叫做不对称分子,这个名词比非对称性更好些,因为后者在文献上意味着没有对称性,而不对称性分子常常是能具有某些对称性的,这点下面将会看到。\*

分子的对称性质和不对称性之间关系的简洁说明是不具有非真转动轴的分子是不对称分子。

这个说明包括并推广了一般的叙述:大意是说当分子既不具有对称面也不具有对称中心时就具有光学异构体。早已注意到反演操作  $i$  等价于  $S_2$ 。同样  $S_1$  是表示  $\sigma$  的一个正确方法,因为它的意思是旋转  $\frac{2\pi}{1}$ , 等于不动,再来一个反映但不常用  $S_1$ 。因此  $\sigma$  和  $i$  实际上是非真转动的特殊情况。

然而尽管一个分子中不存在  $\sigma$  和  $i$ , 如果它存在一根高阶的  $S_n$  轴,还是可以和它的镜像一样。(1-XXIII)中的  $(-RNBX-)_4$  分子是一个很好的例子。这个分子既没有对称面也没有对称中心,但是结果表明它是可以和它的镜像重合的。如我们已注意到的,它属于  $S_4$  对称群。

不对称分子或者完全不具有对称性或者它属于仅由旋转对称操作组成的群,就是  $C_n$  或  $D_n$  群。(尽管属于  $T, O, I$  群的分子也

---

\* 不对称性有时称为“手征”,不对称手征来源于希腊语  $\chiερρ$ , 手的意思,把分子与其镜像的关系比作左手与右手的关系。

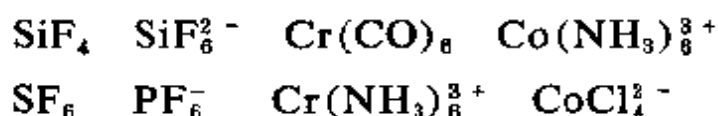
是不对称的,但实际上遇不到)最重要的例子是(1-VIII), (1-X)和(1-XVIII)的二齿和三齿的正八面体络合物。

## 分子对称性

### 1-7 配位化合物

历史上习惯于把配位化合物作为特殊的一类与分子化合物不同的化合物分别对待。但若只根据客观事实,而不考虑这一区分的纯传统原因,则继续用这种二分法是没有什么基础的。

配位化合物习惯上由中心原子或离子和一套(一般是2到9)围绕着它的其他原子,离子或小分子组成,后者称为配位体。得到的聚集体常称为络合物,如果它带有电荷,则称络离子。这套配位体不一定由几个小的独立的原子团(或单个原子)组成,也可以包含着一些原子的相当复杂的排列,它们和少数与中心原子直接键合或配位的原子相连。但是有许多能用同样方法描述分子化合物,下列物质可作例子:



习惯上,头两个叫分子,其他六个中的五个称为络合物, $\text{Cr(CO)}_6$ 就涉及到从那个角度看,这点取决于上下文。显然,一种不同命名标志的基础是有无净电荷存在,只有不带电荷的物种称分子。除了这点与几何结构和电子结构相比实际十分表面的特点外,没有逻辑上的分类原因。总电荷实质上无关这点可通过下述事实说明,即 $\text{Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu(acac)}_2$ ,  $\text{CoBr}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 和相似的化合物经常都称为络合物。实际上这些分子只是电荷不是 $+n$ 或 $-m$ ,而恰巧是零的络合物。

因此 $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{PF}_6^-$ 和 $\text{SF}_6$ 是等电子的和同构的。而由中心原

子到F原子的化学键的性质毫无疑问是各不相同的,但确不存在着 $\text{SF}_6$ 和 $\text{PF}_6^-$ 的差异大于 $\text{PF}_6^-$ 和 $\text{SiF}_6^{2-}$ 的差异的基础。

只有在某种氧化态的中心原子和在合理的正常化学状态下能独立存在的配位体情况下才能用“络合物”或“配位化合物”,这种观点本身是有争议的。 $\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{NH}_3$ 是所说的独立存在形式。可是 $\text{Cr}^{3+}$ 在一般化学状态下不是以 $\text{Cr}^{3+}$ 存在,而是以 $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ 即 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 存在,后者自身就可称为络合物。再者, $\text{PF}_6^-$ 和 $\text{SiF}_6^{2-}$ 同样可以看作是分别由 $\text{PF}_5 + \text{F}^-$ 和 $\text{SiF}_4 + 2\text{F}^-$ 组成,而 $\text{SF}_6$ 是一个不好的例子,它没有恰当的分开形式;一旦形成了六个F原子对于中心原子的完整排列,它们就变得等价了。它们有不同来源的可能性并不影响最后络合物的本质。

所以“配位化合物”和“络合物”这一名词可以广泛地包含所有由中心原子和围绕着它的一些外层原子或配位原子组成的所有类型化合物,带电的和不带电的。

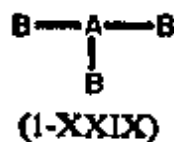
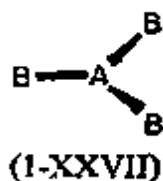
以概括的方式定义了配位化合物之后,我们可以仅用两个性质进一步讨论它们的结构:(1)配位数,与中心原子(离子)成键的外层原子或配位体的数目,(2)配位几何形状,就是这些配位体原子的几何排列和由此而来的络合物的对称性。我们将详细地研究配位数2—9,逐个讨论在每种情况下配位体的主要配置。更高配位数将简略地讨论,因为它们很少遇到。

**配位数二** 这里有两种几何形状是可能的,线型和弯曲线型。如果二个配位体是一样的,一般形状和它的对称性是:直线的, $\text{L}-\text{M}-\text{L}$ ,  $D_{\infty h}$ ;弯曲的 $\text{L}-\text{M}-\text{L}$ ,  $C_{2v}$ 。当然在许多二价元素的分子化合物中会遇到这个配位数,但在其他地方是较少遇到的。在许多情况下,化学计量关系要求存在较高的配位数,而实际上由于二个中心原子之间的某些配位体形成“桥”才产生了较高配位数。就较常见的配位化合物类型——金属性强的元素处于中

心——来说,配位数二主要限于  $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Au}^I$  和  $\text{Hg}^{II}$  的某些络合物。这些络合物中金属离子和二个配位原子具有线型排列,一些典型例子是  $[\text{ClCuCl}]^-$ ,  $[\text{H}_3\text{NAgNH}_3]^+$ ,  $[\text{ClAuCl}]^-$  和  $[\text{NCHgCN}]$ 。象  $[\text{UO}_2]^{2+}$ ,  $[\text{UO}_2]^+$  和  $[\text{PuO}_2]^{2+}$  这些直线型的阳离子中的金属原子也可说具有配位数二,但是这些氧正离子与附加的配位体有着很强的相互作用,它的实际配位数更高,然而中心原子对二个氧原子有着特别强的亲合力是真实的。直线型配位同样在某些三卤化物离子像  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{ClBrCl}^-$  等中存在。

**配位数三** 这里有二种最对称的排列是(1-XXVII)的平面型和(1-XXVIII)的棱锥形,分别属于  $D_{3h}$  和  $C_{3v}$  对称性。这二种排列在三价中心元素形成的分子中经常遇到。在金属元素络合物中这种配位数是稀少的,几乎所有化学计量为  $\text{MX}_3$  的金属阳离子络合物和化合物,在其结构中都有共用的配位体,使得M的配位数超过三。这里也有少数例外情况存在,像在  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}^+][\text{HgI}_3^-]$  中的平面形  $\text{HgI}_3^-$  离子,在  $\text{Cr}(\text{NR}_2)_3$  和  $\text{Fe}(\text{NR}_2)_3$ ① (这里  $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ) 中的  $\text{MN}_3$  基团和在  $\text{Cu}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\text{Cl}$ ② 和  $\text{Cu}(\text{SPhPh}_3)_3\text{ClO}_4$ ③ 中的  $\text{CuS}_3$  基团。

在少数情况下,即  $\text{ClF}_3$  和  $\text{BrF}_3$  中,发现了属于  $C_{2v}$  对称性的三配位 T 型结构(1-XXIX)。



**配位数四** 这是一个很重要的配位数,它是包括碳元素形成的绝大部分化合物,全部的硅,锆和锡生成的化合物和其他元素的化

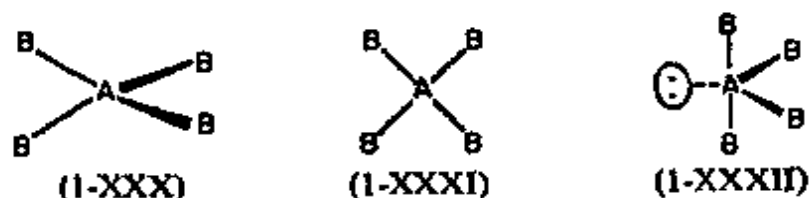
① D. C. Bradley *et al.*, *Chem. Comm.*, 1969, 14; 1970, 1715.

② W. A. Spofford and E. L. Amma, *Chem. Comm.*, 1968, 405.

③ P. G. Eller and P. W. R. Corfield, *Chem. Comm.*, 1971, 105.

合物和络合物在内的上千成万的化合物中常遇到的一种。这里有三种主要几何构型。占绝对优势的是正四面体几何构型(1-XXX)其理想情况属于  $T_d$  对称性。正四面体络合物或分子实际上是非过渡元素生成的仅有的配位数为四的化合物, 只要除了与配位体生成  $\sigma$  键的四对电子外, 在中心原子的价层轨道不再有多余电子时, 这些键都排成四面体形式。虽然过渡金属也有许多正四面体的络合物, 但由于附加的价层电子和轨道(即部分充满的  $d$  轨道)的存在, 还可形成四方形几何构型(1-XXXI)。在某些情况下, 例如  $\text{Ni}^{II}$ ,  $\text{Co}^{II}$  特别是  $\text{Cu}^{II}$  它们的四面体形和平面四方形排列间在稳定性上只有很少的差别, 因此能发生迅速地转换。

当除了四对用于成键的电子外, 还存在着两对电子时, 非过渡元素中心原子也能生成四方形构型, 这两对电子分别位于分子平面的上下方。例如  $\text{XeF}_4$  和  $(\text{ICl}_3)_2$ 。类似地, 当有一对“额外”电子对存在时, 像  $\text{SF}_4$ , 则采取不规则排列的  $C_{2v}$  对称性(1-XXXII)。在第四章详细讨论这些非过渡元素结构。



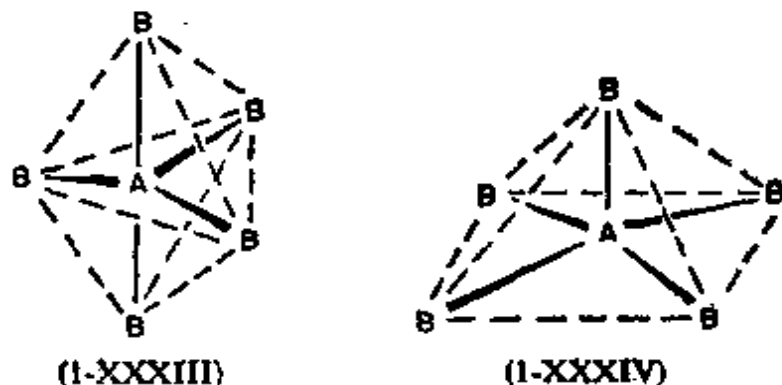
**配位数五** 虽然比起四和六来是较少些, 这仍是非常重要的<sup>④</sup>。它存在着二种主要几何构型, 它们能方便地由一套配位体原子决定的多面体表示出来。在一种情况下, 配位体原子处在三角双锥的顶点( $tbp$ ) (1-XXXIII), 在另一种情况下, 配位体原子处在四方棱锥的顶点( $spg$ ) (1-XXXIV)。三角双锥属于  $D_{3h}$  对称群, 四方棱锥属于  $D_{4h}$  群。这两种结构足够相似, 因而能不困难地互

<sup>④</sup> E. L. Muetterties and R. A. Schunn, *Quart. Rev.*, 1966, **20**, 245. 综合的一般性评论。

相转化，这是有趣而又很重要的，同时在大多数实际情况它们具有同样的热力学稳定性。它是 1-9 节将要讲的立体化学非刚性中最重要的类型之一的基础。

在同一结晶化合物中， $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$  以二种形式存在(参考)这是二种结构具有相近能量的一个有力的证明。

已知的配位数五的物种中，很大一部份具有由这二种标准形式的一种受到明显畸变产生的结构，在某些情况下，这种畸变使得确定不了它应属于那一种理想构型。这种易变形性是配位数五的一个特点，而且是和这些结构中如此占优势的动态立体化学非刚性紧密相关的。



**配位数六** 这大概是最常见的配位数，而且六个配位体几乎总是处于八面体或畸变的八面体的顶点。正八面体具有非常高的对称性，属于  $O_h$  群，在前面已详细讨论过。

八面体有三种主要的畸变型式。一种是四方型畸变延着  $C_4$  轴伸长或压缩，变为  $D_{4h}$  对称性。另一种是斜方型畸变二根  $C_4$  轴发生不相等的长度变化，结果对称性变为  $D_{2h}$ 。第三种是三方型畸变，延着一个  $C_3$  轴伸长或缩短，结果对称性降到  $D_{3d}$ 。图 1-9 说明了这三种畸变。

四方型畸变几乎总包含着一根  $C_4$  轴的伸长，在极端情况下，两个轴向的配位体完全失去了，留下一个四方形的四配位络合物。三方型畸变把正八面体变成三角反棱柱。

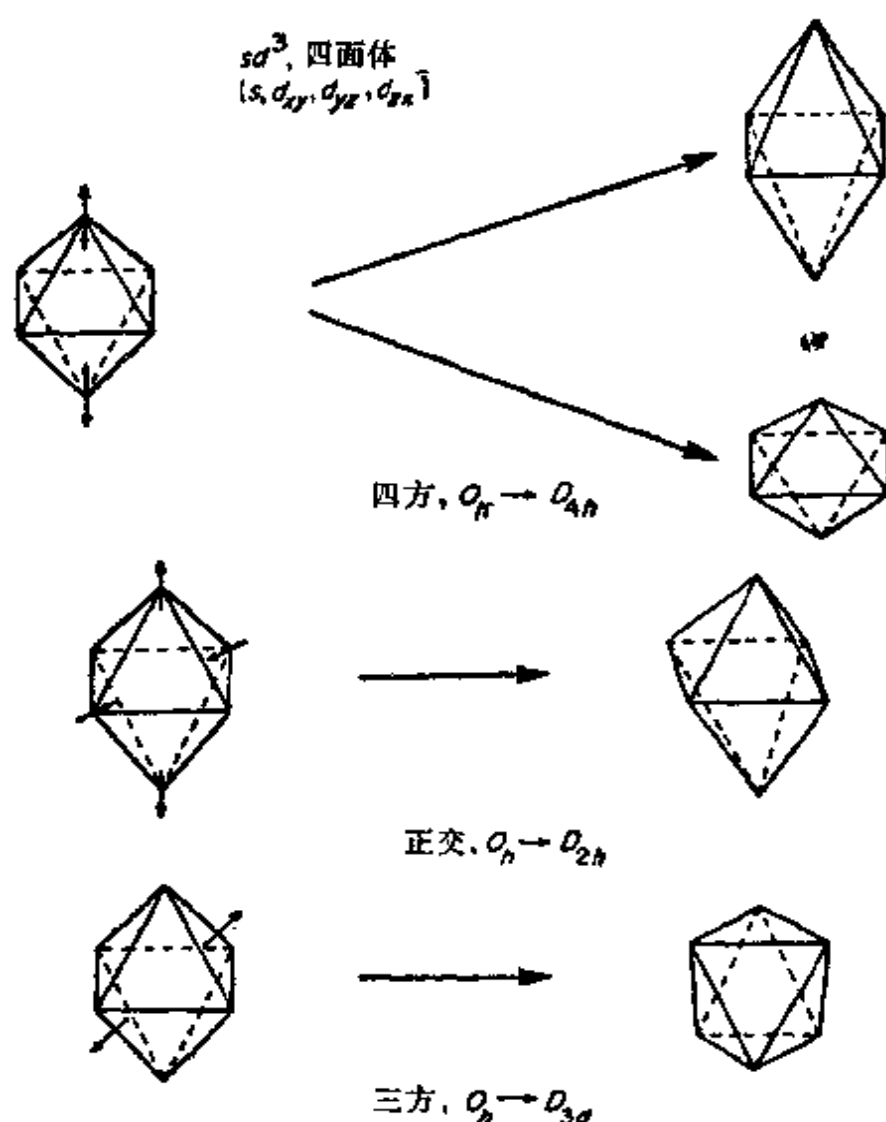


图 1-9 在实际正八面体络合物中发生的三种主要畸变方式

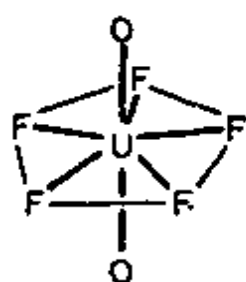
六配位几何构型的另一种少见的形式是配位体处于三角棱柱的顶点，属于  $D_{3h}$  对称性。这是好几年前在  $MoS_2$  和  $WS_2$  中首先发现的，直到最近才遇到更多的例子。一些例子是在  $MNb_3S_6$  和  $MTa_3S_6$  ( $M = Mn, Fe, Co$  或  $Ni$ )<sup>⑤</sup> 中的  $Nb$  和  $Ta$  离子的配位， $M(S_2C_2R_2)_3$  形式的某些络合物<sup>⑥</sup>，在  $\{[Co(OCH_2CH_2NH_2)_3]$

⑤ J. M. van den Berg and P. Cossee, *Inorg. Chim. Acta*, 1968, 2, 143.

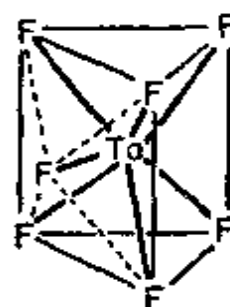
⑥ R. Eisenberg and J. A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3776.

$\text{Co}[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{2+}$  中的中心  $\text{Co}^{\text{II}}$  有 6 个氧原子配位<sup>⑦</sup>, 而且在某些情况下存在特别结构的刚性多齿配位体把金属离子包在这种几何构型的环境中<sup>⑧⑨</sup>。有时正八面体的几何构型被畸变, 一个三角形面相对于它的对面旋转, 由反棱柱变到棱柱构型。至少有一个例子就是  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_3$ <sup>⑩</sup>

**配位数七**<sup>⑪</sup> 已知有三种几何排列。最规则的是五角双锥 ( $D_{5h}$ ), 如(1-XXXV)中的  $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$  和在  $[\text{UF}_7]^{3-}$ ,  $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ ,  $[\text{HfF}_7]^{3-}$  均发现此种构型。第二种排列属于  $C_{3v}$  对称性, 是在镧系氧化物  $\text{M}_2\text{O}_3$  的一种变异物中和  $[\text{NbOF}_6]^{3-}$  中发现的, 它能看作是在正八面体的一个面的中心加上第七个原子的结果, 而且这个正八面体主要受到决定上述那个面的三个原子伸展开的畸变。第三种排列在  $[\text{NbF}_7]^{3-}$  和  $[\text{TaF}_7]^{2-}$  离子中存在, 它像(1-XXXVI)中表示的, 是在三角棱柱的一个矩形面的中心上嵌入第七个原子得到。



(1-XXXV)



(1-XXXVI)

**配位数八**<sup>⑫</sup> 从具有八个顶角的最对称的多面体即属于  $O_h$  对称性的立方体开始在概念上是方便的。立方配位虽然在由阴离

⑦ J. A. Bertand, J. A. Kelly and E. G. Vassian, *J. Amer Chem. soc.*, 1969, 91, 2394.

⑧ W. O. Gillum *et al.*, *Chem Comm.*, 1969, 843.

⑨ J. E. Parks, B. E. Wagner and R. H. Holm, *J. Amer Chem soc.*, 1970, 92, 3500.

⑩ B. F. Hoskins and B. P. Kelly, *Chem Comm* 1968, 1517.

⑪ E. L. Muetterties and C. M. Wright, *Quart. Rev.*, 1967, 21, 109.

⑫ S. J. Lippard, *Progr. Inorg. Chem.*, 1967, 8, 109.

子组成的像氯化铯结构样的连续点阵的各种固体化合物中存在, 但在不连续的络合物(也就是在  $\text{Na}_3\text{MF}_6$  化合物中的八氟阴离子,  $\text{M} = \text{Pa}, \text{U}$  或  $\text{Np}^{(3)}$ )中是少见的。它的少见可能是由于在维持  $\text{M}-\text{X}$  很好的相互作用同时, 减小  $\text{X}$  原子间的斥力存在着几种立方体的畸变方式。

图 1-10 中表示出二种主要的立方体畸变的方式。第一种是一个四方面相对于它的对面旋转  $45^\circ$ , 很明显这时维持了  $\text{M}-\text{X}$  的距离不变, 而减少了非键合原子间的斥力。得到的多面体是四方反棱柱(对称性  $D_{4d}$ )。它有四方形的顶和底及八个等腰三角形的垂直面。理解第二种畸变的最好方法是, 认为立方体由两个互相渗透的正四面体组成。当移动一个正四面体的顶点使两个顶角减小时, 也就是拉长了这个正四面体时, 另一个正四面体的顶点会同

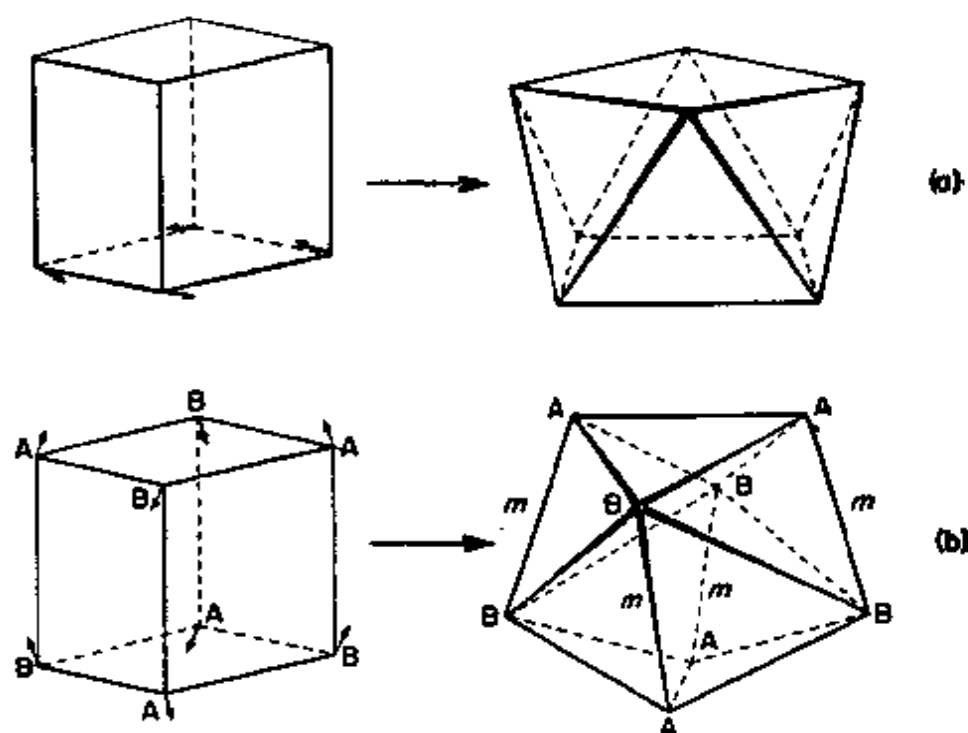


图 1-10 立方体畸变的两种最重要途径(a) 产生一个四方反棱柱(b) 产生一个正十二面体

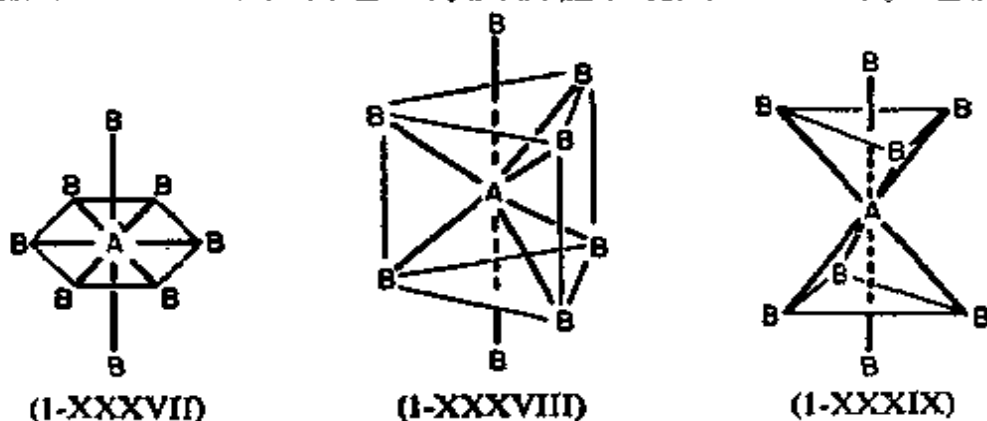
(3) D. Brown, J. F. Easey and C. E. F. Rickard, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1161.

时移动使这个正四面体拉平,得到的多面体是十二面体,或为了和其他的正十二面体加以区别,特别称为三角十二面体。它有  $D_{2h}$  对称性,值得注意的是它的顶点不是完全等价的,而是分成二类,在每一类中是等价的。

详细分析  $M-X$  和  $X-X$  之间相互作用能量指出,除非其他因素,像螯合环的存在,部分充满的内层能量,轨道杂化的偶然机会等等起了作用,一般来说四方反棱柱和正十二面体配置间能量的差别是很小的。两种排列都是经常存在的,在某些情况下,例如  $M(CN)_6^{n-}$  ( $M=Mo$  或  $W$ ;  $n=3$  或  $4$ ) 离子,几何构型随着在晶体盐中反离子的变化<sup>⑭</sup>和由结晶相变为溶液相<sup>⑮</sup>,而从一种变到另一种。

在某些双齿配位体的化合物中发现一种十二面体变体的八配位形式,在这个双齿配位体中二个配位原子非常近(说配位体有一个弱“齿”)像  $NO_2^-$  和  $O_2^{2-}$ 。这儿紧密成对的配位原子位于十二面体的  $m$  棱上[看图 1-10(b)],这些棱是非常短的。这样的例子有  $Cr(O_2)_4^{3-}$ ,  $Co(NO_2)_4^{2-}$  离子和  $Ti(NO_2)_4$  分子。

另外三种八配位形式是六方双锥( $D_{6h}$ )(1-XXXVII),双冠三棱柱( $D_{3h}$ )(1-XXXVIII)和双冠三方反棱柱( $D_{3d}$ )(1-XXXIX)。它们是很



⑭ S. S. Basson, L. D. C. Bok, and J. G. Leipoldt, *Acta Cryst.*, 1970, **B**, 26, 1209.

⑮ R. V. Parish et al., *J. Chem Soc., A*, 1968, 2883.

少遇到的而且是仅限于镧系，镧系化合物中存在。六方双锥几乎完全仅限于含氧离子，其中一个 OMO 基团确定了双锥的轴，在别处仅偶然遇到。<sup>⑩</sup>

**配位数九** 这个配位数只有一种有规律的对称配置。它是由三方棱柱的三个垂直面的中心外面加上三个原子得到的，像图 1-11 所示；它保留了三方棱柱的  $D_{3h}$  对称性。这种配置的化合物中有  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{UCl}_3$ ,  $\text{PbCl}_2$ ，如  $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  样的水合镧化合物， $\text{Sr}^{2+}$  的一些水合盐和  $[\text{ReH}_9]^{2-}$  离子。

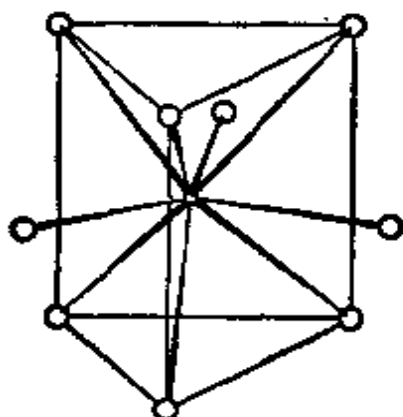


图 1-11 许多九配位络合物结构

**更高的配位数<sup>⑪</sup>** 这些仅能在最大和最重的原子的化合物中遇到。虽然仅有较少的可利用的衍射数据，它的几何构型一般是不规则的。

曾证明在  $[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_4]$  中存在配位数 10，另外在 Th 和 U 的各种络合物，像芳庚酚酮络合物  $[\text{M}(\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_5)_5]^-$  中也可能存在。在  $\text{K}_4\text{Th}(\text{O}_3\text{CCO}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>⑫</sup> 中发现了双冠四方反棱柱排列。

在  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  中曾观察到 Th 的配位数是 11，配位数 12 也在某些化合物中发现过，在这些化合物中一个大阳离子被一组含氧阴离子络合，而每一个阴离子提供几个氧原子。例如在某

<sup>⑩</sup> C. D. Garner and S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 3092.

<sup>⑪</sup> M. N. Akhtar and A. J. Smith, *Chem. Comm.*, 1969, 705.

些六硝酸基样品  $M(\text{NO}_3)_6$  中, 这里每一个硝酸根离子是双齿的, 然后 12 个氧原子组成一个变形的二十面体。在具有络合阴离子的盐中,  $\text{Ba}^{2+}$  离子常有高的配位数, 例如在  $\text{BaSiF}_6$  和  $\text{BaGeF}_6$  中, 每个 Ba 离子被 12 个近于等距离的 F 原子围绕。在钙钛矿结构中, 钡离子是 12 配位的(参看图 2-5)。

## 1-8 笼状和簇状结构

形成多面体的笼状和簇状结构只是最近才认为是一种重要而又普遍的现象, 近十年来在这方面的发现是频繁的, 现在几乎在周期表的所有部份均能找到这种例子。本节将提到每一种主要的多面体并给以说明。更详细的材料可在个别元素的化学和金属原子簇那节(19 章-11 节)和多核金属羰基化物那节(22 章-3 节)找到。

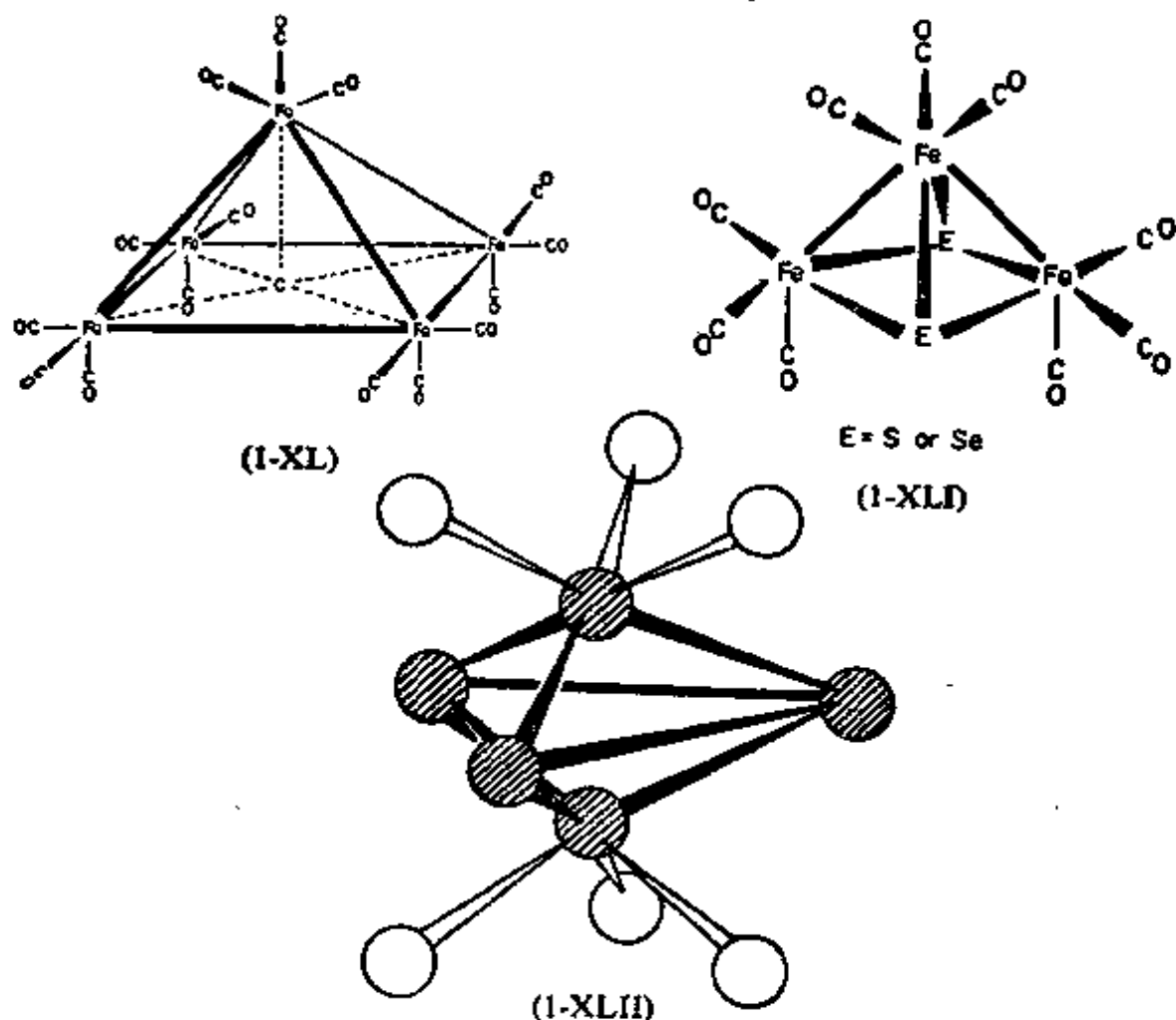
笼状和簇状结构在某种意义上是络合物的对立面, 但由于共同的对称性质仍存在着许多相似之处。在每一种结构中, 一组原子决定多面体的顶点, 但是在络合物中, 这些原子都和中心原子成键而彼此不成键, 而在笼或簇中不存在中心原子, 它的本质特点是在多面体中每一个原子直接和它的近邻形成一系列键。

在笼状和簇状结构中发现的主要多面体在许多情况下和在络合物中的一样, 例如四面体, 三角双锥, 八面体和三冠三方棱柱。但确存在着比大多数配位多面体具有更多顶点的笼状结构, 特别是由硼和碳生成的。我们省略了三角原子簇结构, 因为它不是真正的多面体, 尽管事实上它们中的某些如  $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$ ,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  与  $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)^{4+}$  和  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  等真正的多面体没有本质不同。

正象在一组配位原子中, 配位原子不需要完全相同, 生成笼状或簇状结构的原子也可以是不同的。实际上, 如果排除由一种以上原子组成的那些物种, 就会排除了大部份笼状和簇状结构, 其中包括某些最有意义和最重要的。

**四个顶点** 四面体的笼和簇早已知道的是  $P_4$ ,  $As_4$  和  $Sb_4$  分子, 而最近几年发现  $Co_4(CO)_{12}$ ,  $Ir_4(CO)_{12}$ ,  $[h^5-C_5H_5Fe(CO)]_4^*$ ,  $RSiCo_3(CO)_9$ ,  $Fe(CO)_5$ ,  $Ni_4(CO)_6(PR_3)_4$ , 等一些多核金属羰基化物。  $B_4Cl_4$  是另一个已知的例子, 而且毫无疑问将会发现更多。

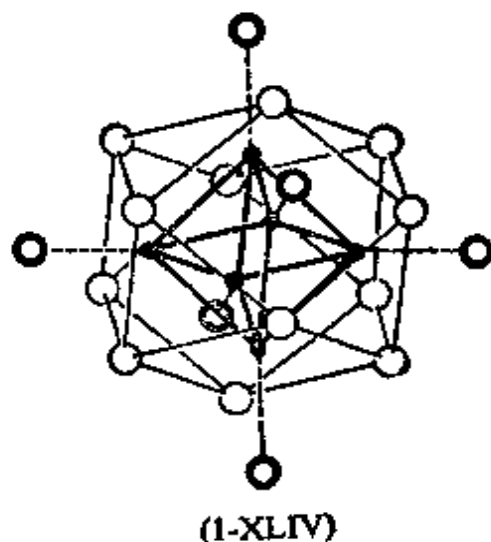
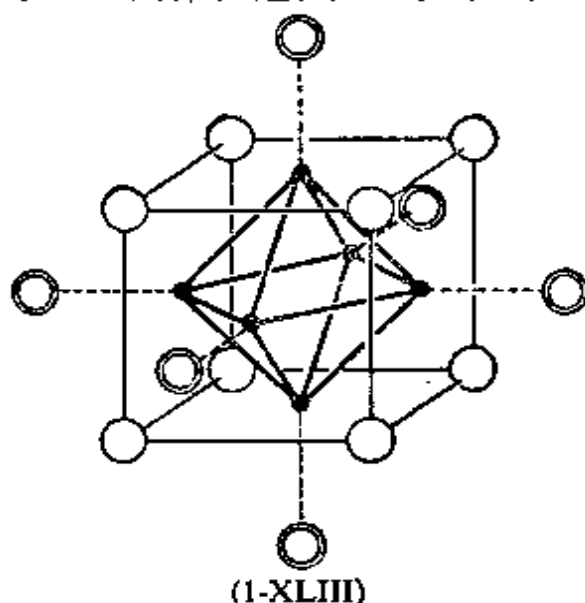
**五个顶点** 具有五个顶点的多面体有三角双锥(*tbp*)和四方锥(*spy*)。二者在硼烷和碳硼烷中均可找到, 例如  $B_5C_2H_5$  中的 *tbp* 和  $B_5H_9$  中的 *spy*, 同样在过渡元素中也存在。后者的例子是  $(C_8H_{12})_3Pt_3(SnCl_3)_2$  中的  $Pt_3Sn_2$  的 *tbp* 簇, 在  $Fe_5(CO)_{15}C(1-XL)$  和  $Fe_3(CO)_9E_2(E=S \text{ 或 } Se)(1-XLI)$  中的 *spy* 簇。在共面双八面体



\*  $h^5$  是指明与金属  $\pi$  成键的原子号 (5c)

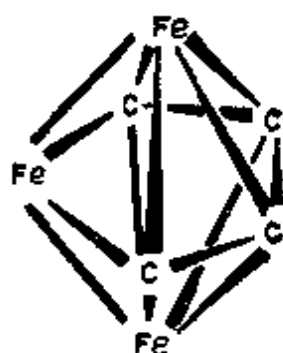
中，两个金属原子和三个成桥原子中部排列提供了 *lbp* 的一个很普通例子(1-XLII)

**六个顶点** 正八面体的簇和笼几乎是仅有的六重类型，而实际上是相当多的。有几种正八面体的多核金属羰基化物像  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  和  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$  及由 Nb, Ta, Mo 和 W 生成的广泛一类金属原子簇化合物全是以金属原子的正八面体组合为基础的，主要型式的计量是  $\text{M}_6\text{X}_8$ (1-XLIII) 和  $\text{M}_6\text{X}_{12}$ (1-XLIV)。  $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$  和  $\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_6$  也是正八面体的。而硼烷  $\text{B}_6\text{H}_{10}$  具有 B 原子的五角棱锥， $\text{B}_6$  正八面体在通式  $\text{MB}_6$  的一类硼化物中也存在。

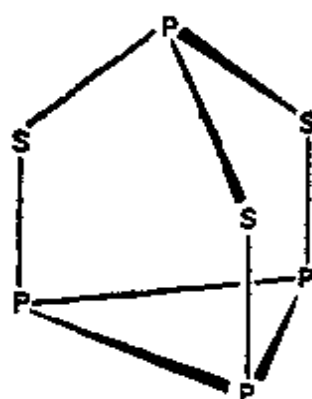


**七个顶点** 具有七个顶点的多面体是稀少的。 $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$  离子和  $\text{B}_5\text{C}_2\text{H}_7$  是例子而且大概是五角双锥  $D_{5h}$  的结构。 $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{PhC})_4$  化合物的稳定形式也含有这个多面体，在轴上有两个 Fe 原子，在赤道有一个 Fe 原子，像(1-XLV)的部份结构图中表示的， $\text{P}_4\text{S}_3$  分子有(1-XLVI)的结构，它是一种笼，但不能看成简单的多面体，因为 S 原子不是彼此成键的。

**八个顶点** 八个原子的多面体结构是非常多的。最普通的多面体是立方体，这和八重配位情况正相反，因为配位体的立方排列是极少的，形成它不如四方反棱柱和三角形十二面体有利，在后二



(1-XLV)



(1-XLVI)

种情况下,配位体和配位体之间接触更小些。自然,在笼状化合物情况下,只有使原子之间的接触加大的结构才有利于稳定(倘若能维持好的键角),因为在相邻原子间成键作用大于相斥作用。

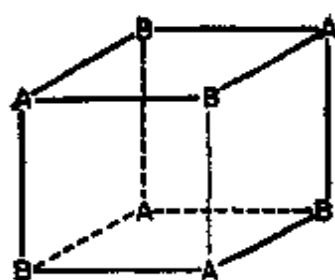
已知的具有八个相似原子立方排列的情况仅有碳氢立方烷  $C_8H_8$  和  $Cu_8(i-MNT)_6^{4-}$  离子<sup>⑧a</sup> [ $i-MNT = S_2CC(CN)_2^-$ ]。其他立方体系都含有二种不同种类的原子,它们如(1-XLVII)中所示,交错排列。在所有情况下,无论是A或B,或者二者都可附加原子和基团。在下面表内收集了许多立方体系中的一些例子<sup>⑧b⑨</sup>,在立方

A(和附加基团)	B(和附加基团)
$Mn(CO)_3$	SEt
$Os(CO)_3$	O
PtMe <sub>3</sub> 或 PtEt <sub>3</sub>	Cl, Br, I, OH
$CH_3Zn$	$OCH_3$
Tl	$OCH_3$
$\Delta^5-C_5H_5Fe$	S
$Me_3AsCu$	I
PhAl	NPh
$Co(CO)_3$	Sb
$Ni(EtOH)[C_6H_5O(CH_2O)]$	$OCH_3$

⑧a J. P. Fackler *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 7357.

⑧b R. S. Nyholm, M. R. Truter and C. W. Bradford, *Nature*, 1970, 228, 618.

⑨ A. S. Foust and L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 7337.



(1-XLVII)

体顶点交错排列的元素用粗体字给出。

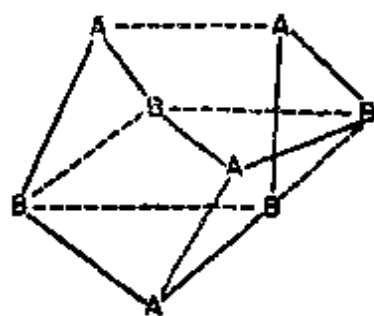
在立方烷中或在任一其他 $(AR)_6$ 分子中的多面体具有立方体的完整 $O_h$ 对称性， $A_4B_4$ 型结构最多能有四面体的 $T_d$ 对称性，因为它们是由两个交替的四面体组成的。

必须注意仅当这两个交错的正四面体碰巧是完全一样大小时，所有ABA和BAB角才都等于 $90^\circ$ ，因A原子和B原子不同，一般地是不会出现上述情况。实际，这里原则上可存在整个一系列键形的可能性。一种极端，用 $[(h^5-C_5H_5)Fe(CO)]_4$ 表示，一套原子(Fe)是这样的靠近，以至必须把它们看成直接成键，而另一套原子(CO基中的C原子)在它们自己之间是完全不成键的，而仅仅和第一套原子成键。在这种极端下，好象最好把体系分成为附加CO桥的四面体(Fe原子的)簇，实际这是我们前面已经做了的。另一极端，这些 $A_4B_4$ 体系中所有A—A和B—B的距离太大，因而A—A, B—B不能充分成键，因此可以认为这样的体系是真正立方体(尽管角度有些偏离 $90^\circ$ )。上面所列的体系全是真实的。可是在两个四面体中较小的那个的原子将有某种程度的直接相互作用，由某些物种如 $Pb_4(OH)_4^{4+}$ 的拉曼光谱有某些根据说明存在着直接的但是非常弱的金属—金属成键作用<sup>②</sup>。

在较少的物种中，存在的多面体至少近似是三角十二面体[图1-10(b)]。这些是硼的物种 $B_8H_8^{2-}$ ， $B_8C_2H_8$ 和 $B_8Cl_8$ 。 $S_4N_4$ 和

② T. G. Spiro, *Progr. Inorg. Chem.*, 1970, 11, 1.

$\text{As}_4\text{S}_4$  分子(1-XLVIII)大约是简单环状化合物和笼状化合物之间的过渡, 因为  $\text{S}-\text{S}$ ,  $\text{N}-\text{N}$  和  $\text{As}-\text{As}$  距离相当长, 若仅是不成键的接触又太短。



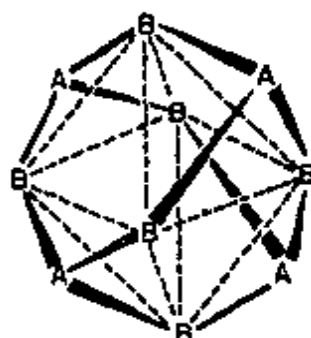
$\text{S}_4\text{N}_4$ :     $\text{A}=\text{S}$ ,     $\text{B}=\text{N}$   
 $\text{As}_4\text{S}_4$ :     $\text{A}=\text{As}$ ,     $\text{B}=\text{S}$   
 (1-XLVIII)

**九个顶点** 具有九个顶点的笼和多面体是知道的但为数不多。 $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$  物种中的  $\text{Bi}_9^{5+}$  离子和  $\text{B}_9\text{H}_9^{2-}$  及  $\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_9$  是它的代表, 这三种的结构都是在三方棱柱的矩形面上加冠(图 1-11), 这也是九配位络合物的最普遍的几何配置。

**十个顶点** 十个顶点的物种是有的。在  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  和  $\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$  中, 多面体是在四方面上加冠的四方反棱柱 (1-XLIX) ( $D_{4d}$  对称性)。但是十个原子的笼的更一般结构是碳氢烷样的金刚烷, 金刚烷  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  具有画在(1-L)中的结构, 它由两套原子组成, 一套是四个 A, 处在正四面体的顶点, 另一套是六个 B, 处在正八面体的顶点, 整个组合具有四面体的  $T_d$  对称性。从另一个角度, 可把它看作是每



(1-XLIX)



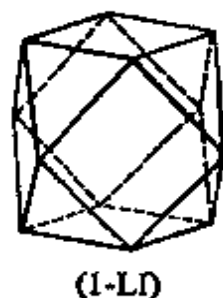
(1-L)

一根棱上有桥键原子的正四面体, 或者看作在八面体的八个三角面中有三向桥键原子遍及相互交错的四组面。这种结构的最熟悉的二个例子是  $\text{P}_4\text{O}_6$  和六亚甲基四胺。另外还有  $(\text{CH}_3\text{Si})_4\text{S}_6$  和  $(\text{CH}_3$

$N)_6As_4$ 。这里仍和立方体中的  $A_4B_4$  结构一样，只靠对称性不能完全确定结构。正四面体的原子组可能这样紧密接触并彼此成键以致在这种情况下看作是每一根棱上均有桥键原子 B 的四面体  $A_4$  簇更好些，像上面谈的  $Ni_4(CO)_6(PR_3)_4$  的情况，其中有强的 Ni—Ni 键，而 CO 基仅作为每一根棱上的桥附在上面， $PR_3$  基由外面连到 Ni 原子上，每个 Ni 上面一个。

**十一个顶点** 大概已知的十一个原子的笼仅有  $B_{11}H_{11}^{2-}$  和  $B_{10}C_2H_{11}$ 。

**十二个顶点** 十二个原子的笼是不普遍的，但在硼化学中起着决定作用。最高对称性排列是二十面体[图 1-8(b)]它有十二个等价的顶点和  $I_h$  对称性。硼原子的二十面体在元素硼的所有形态中存在，在  $B_{12}H_{12}^{2-}$  及许多  $B_{10}C_2H_{12}$  类的硼烷中也都存在。一个有关的多面体，立方正八面体(1-LI) 在一些化学计量  $MB_{12}$  的硼化物中遇到。在图 8-11 页上说明二十面体和立方正八面体有着十分紧密的关系。



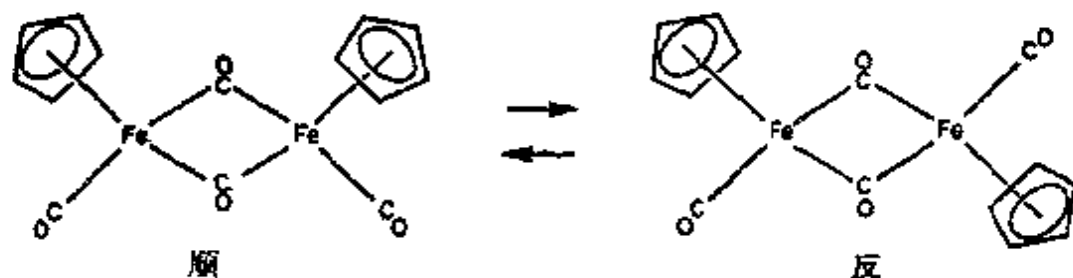
## 1-9 立体化学的非刚性

大多数分子具有唯一确定的核构型。原子在它的平衡位置上作着或多或少的简谐振动，但从另一方面可以看作是刚性的结构。然而确有相当多的情况，分子的振动或分子内部的重排引起分子由一种核构型变到另一种核构型。当这个过程发生的速率至少能用某些物理或化学的方法确定出来时，可称之为立体化学上的非刚性分子。在某些情况下，两个或多个构型在化学上是非等价的，其相互间的转化过程叫异构化或结构互变作用。在另一些情况下，二个或更多的构型在化学上是等价的，属于这类的立体化学非刚性分子称为流变分子。

立体化学非刚性分子中包含的重排过程，当它进行得很快时是特别有趣的，尽管存在着速率的连续等级，在“快”和“慢”的过程之间，不能说存在着唯一的明确界线。当考虑到研究分子结构的各种物理方法的有关时间标度时，重排的速度问题必定常常显出它的意义。像电子光谱，振动光谱，气相电子衍射这样一些方法中，对一个给定分子观察动作是在那样短的时间内完成的( $<10^{-11}$ 秒)，因而重排过程很少可能快到足以影响观察结果。因此对于一个所有构型都是等价的流变分子，将观察不到它的流变性。对于相互转换的互变体，两个(或多个)互变体中的每个将独立地被记录下来，在观察中不能说明它们是互相转变的。

最经常发现立体化学非刚性存在的是核磁共振谱技术，因为它的时间标度正好在  $10^{-2}$  到  $10^{-5}$  秒的范围内。立体化学非刚性行为中的重排是需要活化能的速率过程，当活化能在 25 至 100 千焦摩尔<sup>-1</sup>时，重排的速率在温度 +150 到 -150°C 之间在  $10^2$ — $10^5$ /秒的范围。因此通过适当选择温度，能控制许多这种重排反应，使它在较低的温度下进行足够缓慢，以至能够检测单个分子或分子内部的环境，也可以使它在较高的温度下快速进行，以至快到从不同的分子或环境中得到的信号平均化为在平均位置上的一条线。所以，在适当的温度范围研究nmr谱，能比较详细地考察重排过程。

顺式和反式异构体的  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$  体系<sup>②</sup>是研究互



② J. G. Bullitt, F. A. Cotton and T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2155.

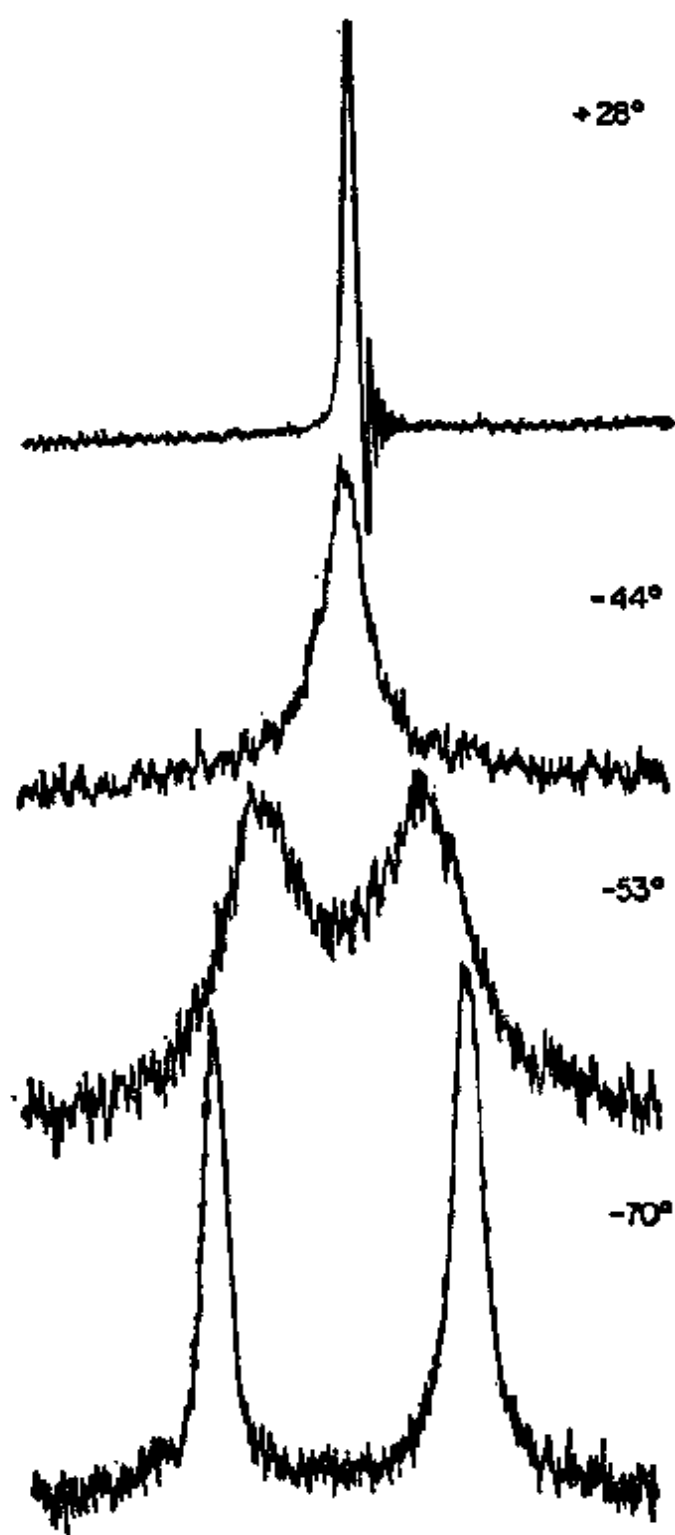
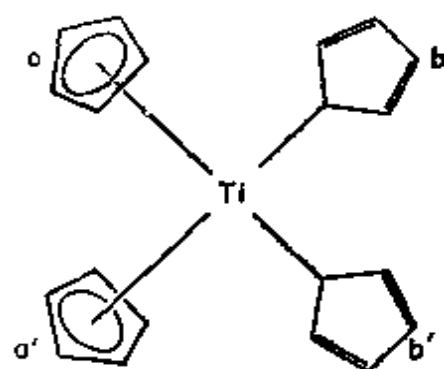


图 1-12 在不同温度下,  $[\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{-Fe(CO)}_2]_2$   
顺式和反式体系的质子核磁共振

变体之间转变的例子。环戊二烯环的质子在两个异构体中出现在不同的位置,活化能大约 50 千焦/摩。因此在  $-70^{\circ}\text{C}$  转变的速率仅仅大约  $8 \times 10^{-2}$ /秒,而且每个异构体有它自己的独立的质子共振信号,而在室温下,转变的速率大约  $4 \times 10^3$ /秒,来自二个分子的共振信号变为一个在平均位置上的强信号,在中间温度时,独立的信号变宽了,并重迭成一个单个的峰如图 1-12 所示。

$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$  提供了由于分子内重排,产生二个不同的核环境的平均化的流变分子的例子<sup>②</sup>,它具有结构(1-LII)。甚至温度低到  $-30^{\circ}\text{C}$  时,在 **b** 和 **b'** 环上的五个质子由于一种很快的内旋转而区分不出,这种内旋转是环和



(1-LII)

金属原子以这种方式结合所特有的(看二十三章)。所以在  $-30^{\circ}\text{C}$ , 实际上分子中有两类质子,在 **a** 和 **a'** 环上的一类有十个,在 **b** 和 **b'** 环上的第二类也有十个,这二种类型环交换它们的作用的速率能慢到充分观察到二个分离的强信号。随着温度的升高, **a**, **b** 二类环的交换作用的速率变得越来越快,快到两类质子的环境实际上在 nmr 实验中不再可区分(如图 1-13 所示),通过图 1-13 中谱的详细分析,可以证明这种流变行为可通过单分子速率常数  $k$  描述,  $k = Ae^{-E_a/RT}$ ,  $A = 10^{13.5 \pm 0.5}$  和  $E_a = 67.4 \pm 1.2$  千焦/摩。

流变行为最普遍的一种形式是棱锥分子的倒转<sup>③</sup>。(图 1-4)在  $\text{NH}_3$  和其他简单非环状胺情况下,活化能即棱锥状基态构型和平面型过渡态构型能量之间的差值,是十分低的(24—30 千焦/摩

② J. L. Calderon et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3801.

③ A. Rauk, L. C. Allen and K. Mislow, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1970, **9**, 400.

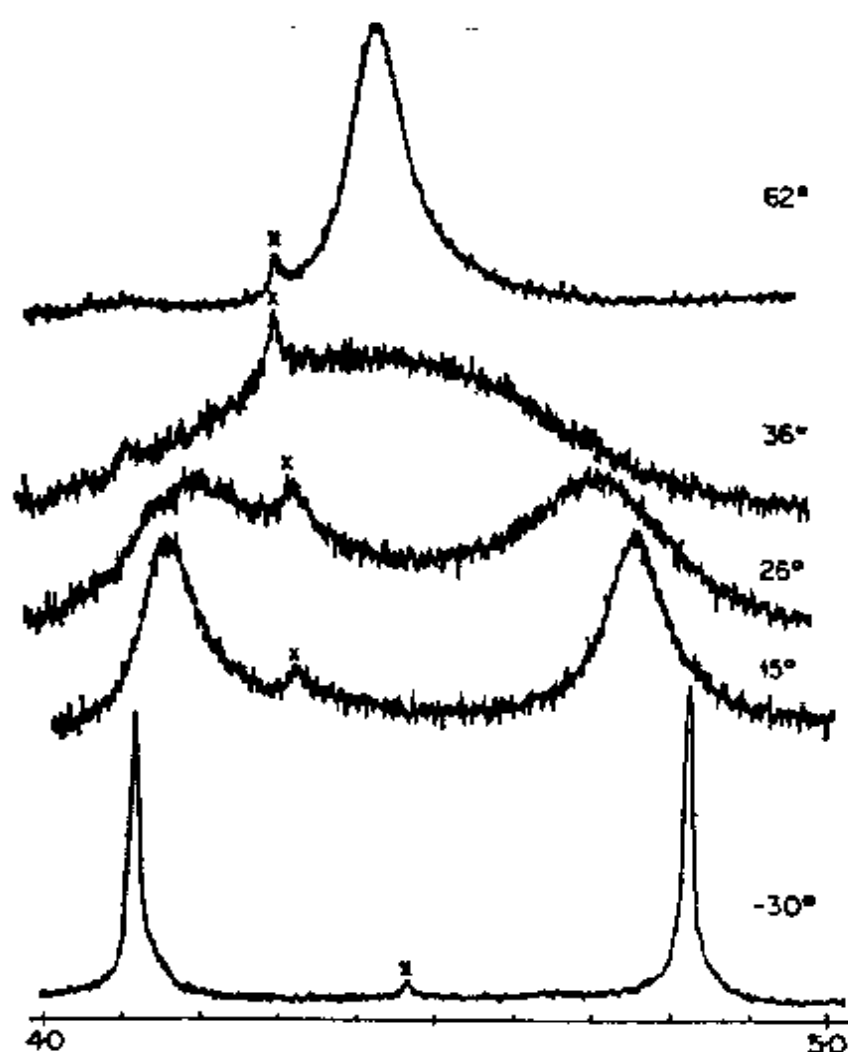


图 1-13 在不同温度下,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ti}$  的质子核磁共振谱, 中间的谱在较强增益下得到, X标明的峰是由于杂质引起的。

尔), 并且转化的速率非常高, 即  $\text{NH}_3$  分子是  $2.4 \times 10^{10}$ /秒。实际在  $\text{NH}_3$  分子情况下, 倒转主要是借助量子力学的隧道效应通过势垒, 而不是从它上面通过的。在大多数情况下, 越过势垒, 即正常的活化速率过程是起作用的。磷化氢, 砷化氢,  $\text{R}_3\text{S}^+$  和  $\text{R}_2\text{SO}$  的势



图 1-14  $\text{WXYZ}$  的锥形分子的倒转, 注意如果  $\text{XYZ}$  是完全不同的, 则倒转产物是对映体

垒很高 ( $>100$  千焦/摩), 倒转慢到能容许分离出对映体, 像在  $RR'R''P$  和  $RR'SO$  中一样。

在四配位过渡金属络合物中, 基于平面与四面体之间的相互转化的流变行为是相当重要的。这对  $Ni(II)$  络合物特别真实<sup>②</sup>, 已证明了  $Ni(R_3P)_2X_2$  型的平面络合物是经历平面  $\rightleftharpoons$  四面体间重排的, 具有活化能大约 45 千焦/摩, 室温情况下速率约为  $10^5$ /秒。

**三角双锥分子** 非常重要的一类流变分子是具有三角双锥构型的 (*tbp*), 由于它的重要性和积累的材料较多, 这儿将较多地讨论它们。当附加的五个基团是相同的单原子时, 像在  $AB_5$  中, 分子的对称性是  $D_{3h}$ , 轴向的二个原子  $B_1$  和  $B_2$  [图 1-15(a)] 是等价的, 但和三个赤道向的原子  $B_3, B_4, B_5$  是不等价的, 而后三个原子自己是相互等价的。B 核的核磁共振谱测定实验能直接检出  $B_1, B_2$  与  $B_3, B_4, B_5$  所处的环境不同, 这个事实一般应能说明在 *tbp* 分子中, B 核以二种类型存在。在许多情况下, 例如  $Fe(CO)_5$  的  $^{13}C$  谱和  $PF_5$  的  $^{31}P$  谱 (以首先做观察的两个事例命名) 则所有 5 个 B 核在 mmr 谱中表现得是等价的, 然而其他更短时间标度的实验数据, 像衍射实验和振动光谱支持 *tbp* 结构。

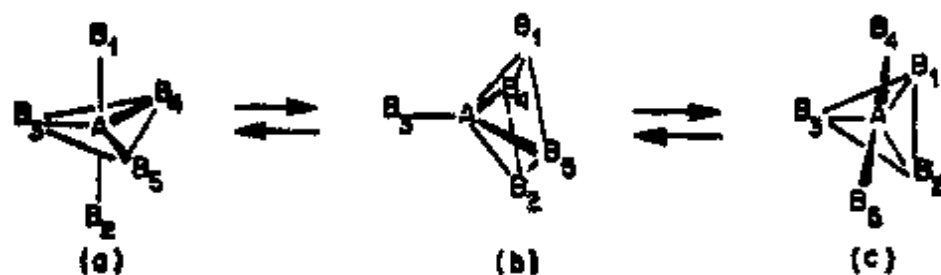


图 1-15 *tbp-spy-tbp* 之间的变换, 称为 Berry 机理或五配位分子的假旋转

② L. H. Pignolet, W. Dew. Horrecks, Jr., and. R. H. Holm. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970. 92, 1855.

对这些出人意外的观察所作的可接受的解释是 R. S. Berry 1960 年首先提出的, 并曾由实验广泛验证过<sup>⑤</sup>。如前面所知的, *tbp* 和 *spy* 构型能量上的差别在大多数情况下是很小的。Berry 指出它们能以较小的和简单的角度做变形运动而互相转化, 且 *tbp* 的轴向和赤道向的顶点能以这种方式互换。图 1-15 表示这种转化的 Berry 机理。这个 *spy* 中间物(b)是通过  $B_1AB_3$  角由  $180^\circ$  收拢, 同时  $B_4AB_5$  角由  $120^\circ$  张开, 以至两者达到同样的中间值而得到的, 这样可得出一个四方的全部彼此等价的  $B_1, B_2, B_4, B_5$  原子组。然后, 这个 *spy* 构型可以二种方式中的任一种变回到 *tbp* 构型, 一种是简单地重复原过程, 而另一种像图上表示的, 原来的轴向原子  $B_1, B_2$  放到赤道向位置, 而原来赤道向原子  $B_4, B_5$  放到轴向位置。注意  $B_3$  维持赤道向不变, 而且实际上在转变以后, 分子是绕着  $A-B_3$  轴旋转了  $90^\circ$ 。由于这种表观的但是不真实的旋转, Berry 机理常被称为假旋转,  $B_3$  原子称为中枢原子。自然, 这过程可以用  $B_4$  或  $B_5$  作为中枢原子重复, 所以  $B_3$  也会变到轴向位置。

如果这些假旋转的任选系列发生得足够快, 例如每  $10^{-4}$  秒一次, B 原子将如此迅速地从一种环境转到另一种环境, 以至在一般的 nmr 实验中似乎好像它们是处于一种完全相同的环境中。这是因为在一般情况下, 核磁共振观察的特征时间比核在每个顶点停留的单个周期大许多倍。

因为三角双锥的重排是这样广泛重要, 用图形表示与重排途径有关的顶点原子的各种交换关系是有用的, 这里假定重排遵守 Berry 机理或刚才讨论的假旋转机理。为确定这种图形, 必要的

<sup>⑤</sup> G. M. Whitesides and H. L. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 4115.

R. R. Holmes, R. M. Deiters and J. A. Golan, *Inorg. Chem.*, 1969, 9, 2612.

但不是充分的标准是:

1. 必须有 20 个分立的点, 因为  $tbp$  的五个顶点上的 1, 2, 3, 4, 5, 原子有 20 个不同的交换\*。
2. 必须有 30 条线, 每一条线表示一个假旋转, 而且每一条线连接一对点, 因为每个假的旋转使任一给定的交换单独地转换到不同于它的另一个。
3. 从每一个点必须发出三条那样的线, 因为有三种不同的方法选择实行假旋转的中枢键。

除了这些要求外, 一个正确的图还必须满足关于次序的附加标准, 即可以从一种变换进行到其他(在一次假旋转中得不到的)变换的次序。在三维空间中没有一种简单的多面体能满足所有要求\*, 因此必须求助于能看作高维空间中的正多面体在三维空间中的投影的更复杂的图。看来特别有用的一个图是图 1-16 中表示

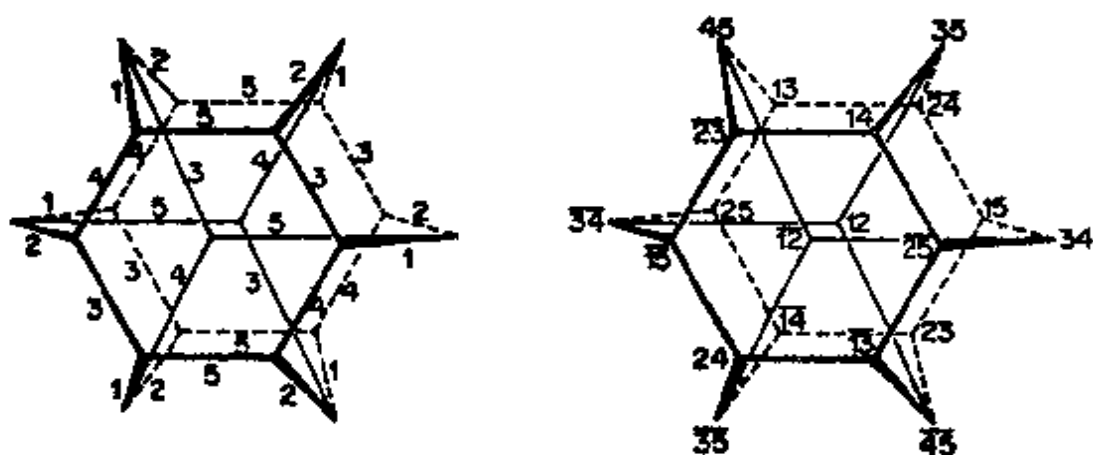
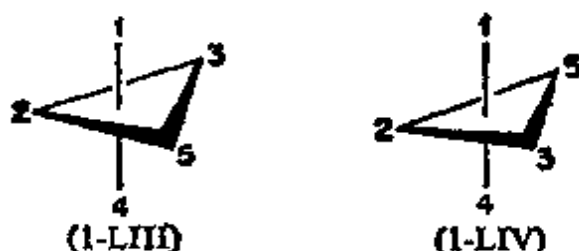


图 1-16 表示  $AB_5$  中 B 核的二十种不同物理置换和它们之间相互转变的 30 种方法。数学解释详见教本

\* 数字 20 是这样得来的, 5 个原子置换的总数是  $5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1 = 120$ , 而这些置换组成一些通过  $tbp$  的适当旋转能相互交换的子集合, 在这些子集内它们在物理意义上是彼此可不区分的, 而  $tbp$  的旋转对称操作是  $C_5, C_5^2, C_5^3 \equiv E, C_2, C_2^2, C_2^3$ , 所以每一个子集由六个置换组成, 因此仅有  $120/6 = 20$  个置换是真正不同的。这是一个完全一般性的讨论。

\* 图 1-8(a) 五角十二面体满足这三个要求但不满足刚说的充分条件。读者自己证实这个图的不正确性将是有益的。

的。倘若我们所取 20 个顶点是等价的，看来可满足三项标准，尽管像在三维空间的投影中看到，好象还是不成。有二种标号图形的补充方法，一是标明每一个点表示的交换，这是可以办到的，注明顶角的原子标号，然后用 14 和  $\bar{1}4$  区分 14 的两个镜象 (1-LIII) 和 (1-LIV)。上方没有横线的数字用来表示从较小号码的轴顶上观察时赤道向的数字是顺时针的。另一方法是用中枢原子的号数来标记每一根棱的标号。



注意，这种图说明使一个给定的交换回到它自身的假旋转的最小数目是六，而对映体现象的交换在不小于五步情况下能互相转变，通过 Berry 假旋转的直接检验能证明这些说法是正确的，而且这种特殊的图正确地表示了所包含的一切关系。

上述分析磷化学的某些重要的特殊应用将在十三章中看到。

**具有配位数为六或大于六的体系** 正八面体一般是较刚性的，除非金属—配位体的键断开，一般在八面体络合物中是不发生流变或快的互变异构重排的。 $M(PR_3)_4H_2$  型的某些铁和钨的络合物是一些例外<sup>②</sup>。例如  $Fe[PPh(OEt)_2]_4H_2$  的顺式和反式异构体在  $-50^\circ C$  具有分离的很典型的信号，随着温度的升高，这些信号就变宽和迭加了，直到  $+60^\circ C$  出现一个单一强多重线，说明二个异构体结构很快地互相转变。 $^{31}P-^1H$  的偶合提供了重排过程是“非解离”的证明。在图 1-17 中给出了说明互相转化过程所假设的变形模式<sup>②</sup>。

② E. L. Muetterties, *Accounts Chem. Res.*, 1970, 3, 266.

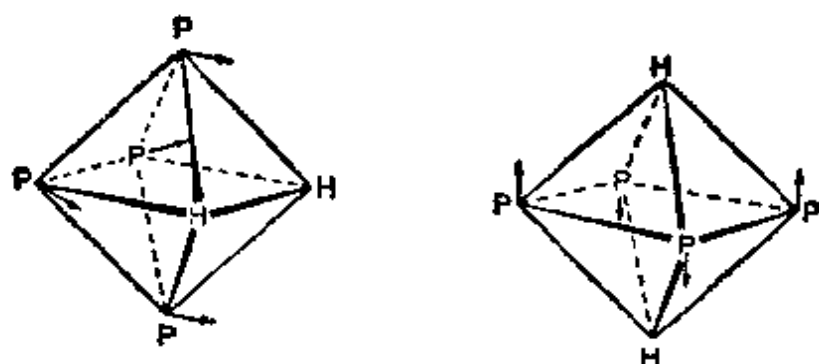


图 1-17 导致  $\text{Fe}[\text{PPh}(\text{OEt})_2]_4\text{H}_2$  的顺反异构体间转化的变形模型

立体化学非刚性，特别是流变特性似乎是具有七个或更多个配位数的络合物的固有特性。尽管七配位络合物没有表面上似乎合理的结构能给出静态等价或瞬时等价的配位原子，但至今用 nmr 技术研究过的所有七个配位体的络合物，证明配位原子是等价的，因此例如像  $\text{ReF}_7$  和  $\text{IF}_7$  都被认为是流变的。

具有十二面体结构的八配位络合物有二套不等价的配位体，图1-10(b)可以证明这两套配位体能相互迅速地交换<sup>⑦</sup>。虽然还没有这种机理是正确的证明，但一个非常现成的做到这点的方法可以想像出来<sup>⑧</sup>。在图 1-18(a)中以不同于图 1-10(b)的取向给出十二面体，并标上了A和B类顶点。注意到A和B顶点的不同在

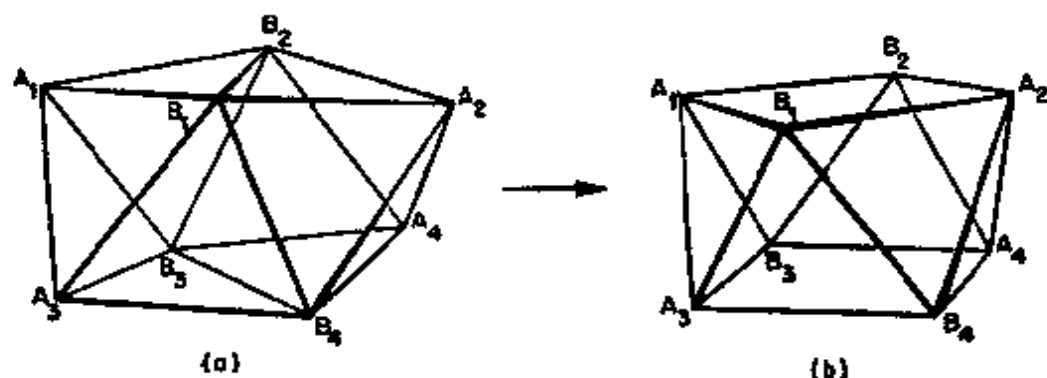


图 1-18 说明八配位体的十二面体(a)能容易地重排成四方反棱柱构型(b)的图

⑦ E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 1965. 4, 769.

⑧ E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969. 91, 1636.

于每一个A仅有四个近邻,而每一个B有五个,这是因为一个给定的A是和三个B及另一个A相连,而一个B是和三个A及另二个B相连。如果十二面体的 $B_1-B_2$ 和 $B_3-B_4$ 伸长,使 $A_1B_2A_2B_1$ 和 $A_3B_3A_4B_4$ 变成四方形,那么十二面体就转变成四方反棱柱(图1-18(b))也可通过适当伸长 $B_1-B_4$ 和 $B_2-B_3$ 棱,使它转变成标号不同的四方反棱柱。四方反棱柱能变回到它原来的那个十二面体,或通过 $A_1-A_2$ 和 $A_3-A_4$ 的彼此接近变为另一个十二面体,它可以变成一个十二面体,其中A,B配位体交换了一下。因此正像 $spy$ 是 $tbp$ 配位体的不同排列组合间互相转变的一个过渡状态或短时存在的中间物一样,四方反棱柱也起着联系不同排列的十二面体间的必要的桥梁作用。

在九配位数的情况下,配位体采取 $D_{3h}$ 的加冠三角棱柱配置,如图1-11,这里也存在着一个交换二套配位体的容易途径,企图通过nmr鉴定出在 $ReH_9^{2-}$ ,  $ReH_8PR_3^-$ 和 $ReH_7(PR_3)_2$ 样品中存在着处于两种不同的环境中H原子的试验失败了。图1-19给出了引起快速交换重排的可能形式。

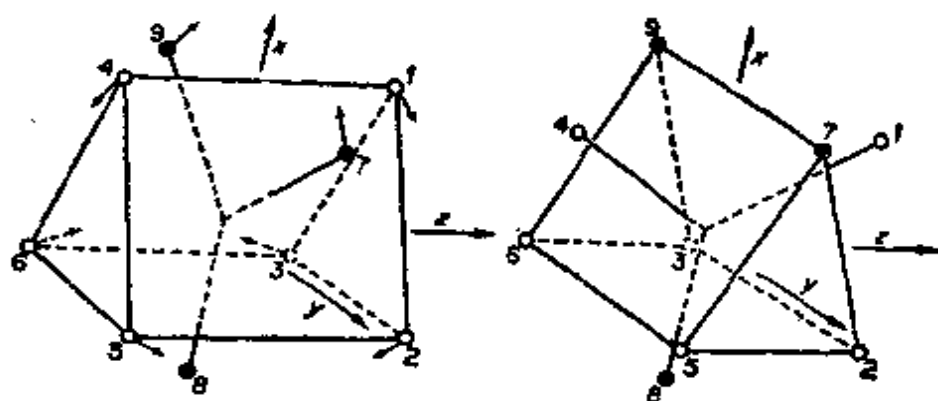
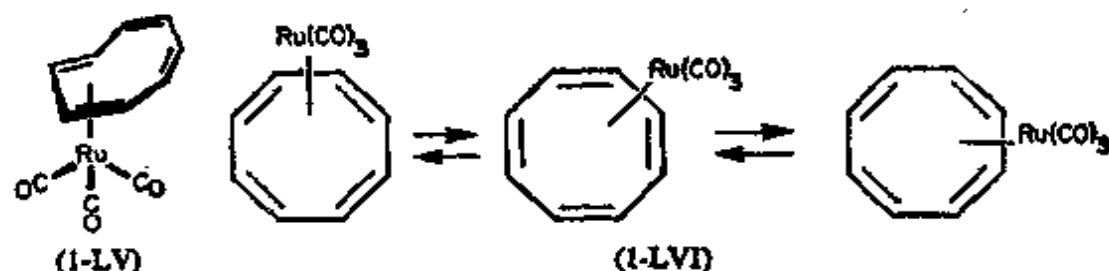


图1-19 在 $D_{3h}$ 三冠三方棱柱中配位体从一类顶点变到另一类顶点的途径

虽然配位数高于九的一般不是很重要,但具有10和12顶点的多面体是知道的。这些特别重要和进行着分子内重排的多面体由硼形成。第八章中将进一步讨论。

**有机金属分子** 许多含有不饱和有机基团的有机金属分子是流变的。详细的讨论和参考文献在二十七章中能找到, 但是在这儿将举出一些说明的例子。

$C_8H_8Ru(CO)_3$  化合物在晶体中有(1-LV)结构, 而在低温( $< -130^\circ C$ )的溶液中, nmr 谱证明它与晶体具有同样结构, 因此意味着存在四种不同环境的质子。但在室温下, 质子共振谱确由单一的强线组成。详细研究低温谱的重合方式导致这样的结论, 重排包含一个无限的可逆的迁移序列, 其类型如(1-LVI)图中所表明<sup>②</sup>。



化合物(1-LVIIa)在 $-60^\circ C$ 时有一个和所给结构相一致的预期谱图, 但是在 $+30^\circ C$ 它仅有一个单重的锐线。 $Fe(CO)_4$ 基团必须在(1-LVIIb)中示出的四个位置间快速移动, 因此把甲基的环境平均化了。详细的研究指出这些迁移以 $38 \pm 8$ 千焦/摩活化能的单分子反应发生<sup>③</sup>。



② F. A. Cotton *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6598.

③ R. Ben-Shoshan and R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2231.

## 补充读物

- Cotton, F. A., *Accounts Chem. Res.*, 1968, **1**, 257. (流变型有机金属分子的述评)
- Cotton, F. A., “群论在化学中的应用”(有中译本)
- Cotton, F. A., *Quart. Rev.*, 1966, **20**, 389. (过渡金属原子多面体评论)
- Emsley, J. W., J. Feeney and L. H. Sutcliffe, “*High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*,” Vol. 1, Pergamon Press 1965. (第九章论述位置交换对 nmr 谱线形状影响的基本理论)
- Hawkins, C. J., “*absolute configuration of Metal complexes*”, Wiley-Interscience, 1971.
- Jaffe, H. H. and M. Orchin, “*Symmetry in chemistry*”, Wiley, 1965
- Kepert, D. L. and K. Vrieze in *Halogen Chemistry*, Vol. 3, V. Gutman, ed., Academic Press 1967, (含有  $M_6X_{12}$ ,  $M_5X_8$ ,  $M_3X_4$  和其他结构金属原子簇的述评)
- Mislow, K., *Accounts Chem. Res.*, 1970, **3**, 321 [在移位反应中假旋转的规则 ( $PX_5$  体系)]
- Mislow, K. *Introduction to Stereochemistry*, W. A. Benjamin 1965. (例子几乎全是有机的但对无机化学家是很有价值的)
- Muetterties, E. L., *Accounts Chem. Res.*, 1970, **3**, 267. (某些类型立体化学非刚性分子; 以前的参考文献几乎在那儿全给出了)
- Muetterties, E. L. and W. Knoth, *Polyhedral Boranes*, Marcel Dekker, 1968.
- Penfold, B. R. “in *Perspectives in structural chemistry*”, Vol. 2. J. D. Dunitz and J. A. Ibers eds, Wiley, 1968 (金属原子簇和笼结构的百科全书式评述)
- Schonland, D. S., *Molecular Symmetry: An Introduction to Group Theory and its uses in Chemistry*, Van Nostrand, 1965.
- Ugi, I. et al., *Angew. chem. Internat. Edn.*, 1971, **10**, 687. (非刚性的广泛评论)

Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Oxford University Press 1962

Wheatley, P. J., *The determination of molecular structure*, Oxford University Press 1960. (实验方法的好借鉴)

Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structure*, 2nd ed, Volumes 1—5 Wiley 1963-1966. (结晶学得到的结构数据的百科全书式的评论汇编).

(韩俊译)

## 第二章 离子型晶体和点阵

无机化学不仅研究由一个一个的分子构成的物质，也研究许多由原子无限排列组成的物质。大部分元素本身就具有后一种类型的结构。譬如，半数以上的元素是金属，在金属中原子依靠离位的电子紧密结合在一起，而另一些元素，像碳、硅、锗、红磷和黑磷以及硼，它们就是含有较多定域键的无限结构了。也有许多化合物，像  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$  等，它们是靠定域的极性键结合在一起的。当然，极性程度是不同的，而且这类物质逐步向离子排列的极限情况过渡，在离子排列中，一定位置上的离子主要依靠相反电荷离子间的库仑引力结合在一起。

也有些固体既不是由小的、确定的分子组成，也不是由原子按一定次序排列而成；玻璃和高聚物就是例证，限于篇幅这些将不在这里详细讨论了。当然，确实有许多分子能形成晶态的固相；但是由于分子间相互作用相当地弱，所以虽然在促进用 X-射线结晶学研究分子结构时，它们的结晶性还有较大的实际意义，但在化学上（结晶性）就没有太重要的意义了。

### 2-1 球的密堆积

球形原子或离子的最紧密堆积是自然界中一种最基本的结构模式，所谓最紧密堆积就是在每单位体积中容纳数最多。这在下列物质中都能看到，如在最简单的固态的惰性气体中是球形原子的堆积；在许多离子型的氧化物和卤化物的化合物中，其中半径小的阳离子穿插在半径较大的阴离子紧密排列的空隙中；而在金属中，金属离子紧密堆积沉浸在把它们联系在一起的离位的电子云中。

所有密堆积排列都是由如图 2-1(a)所示的密堆积层排列而成的；显然这是一个二维的最紧密排列把两层堆积起来，可按图 2-1(b)所示那样，一层球按放在另一层球的倾斜面上，这是两层球的最紧密堆积法；要注意两层之间有两种类型的空隙：四面体型和八面体型。

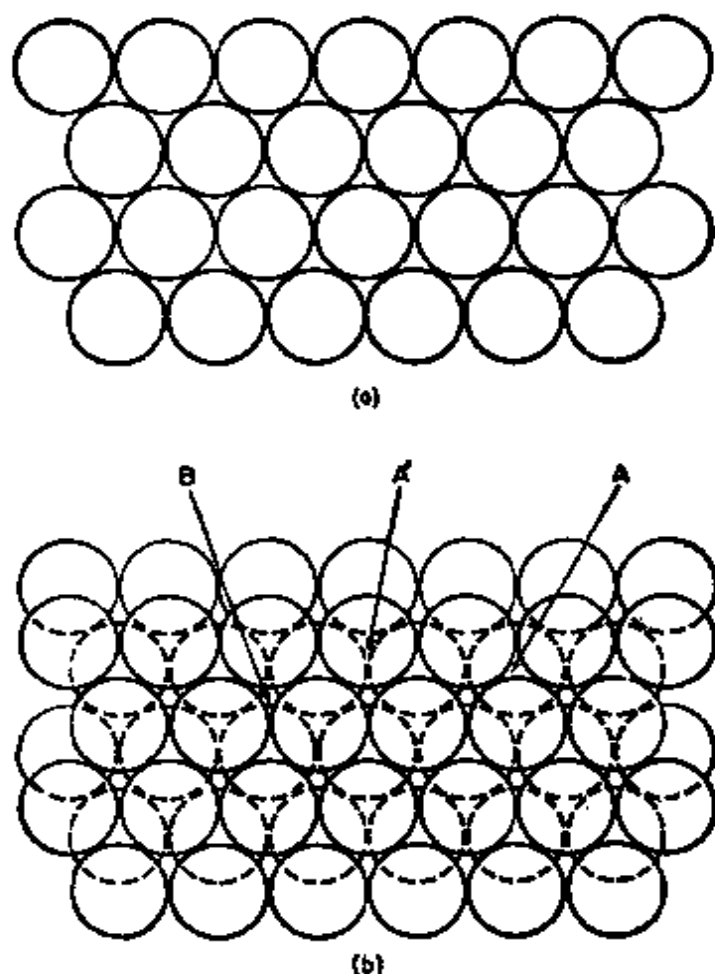


图 2-1 (a) 等径圆球的紧密堆积层。(b) 两层紧密堆积层。  
(A, A')表示形成四面体型空隙, (B) 表示形成八面体型空隙

当我们把第三层加到已经排列好的两层上时，就有两种可能情况。一种是使第三层的球恰恰落在第一层上面，另一种是和第一层有一定的错位，如图 2-2(a)所示。这两种排列法可分别用 A BA 和 ABC 表示。每一种都可按此顺序延续排列下去，就得到

六方密堆积(*hcp*): ABABAB.....

立方密堆积(*ccp*): ABCABCABC.....

显然 *hcp* 排列确实具有六方对称性, 但是标号为 *ccp* 的立方对称性可能不太明显。图 2-2(b) 用另一种透视方法, 突出了立方对称性; 可以看出, 密堆积层和立方体的体对角线是相垂直的。而且立方体单位晶胞不是简单立方而是面心立方。

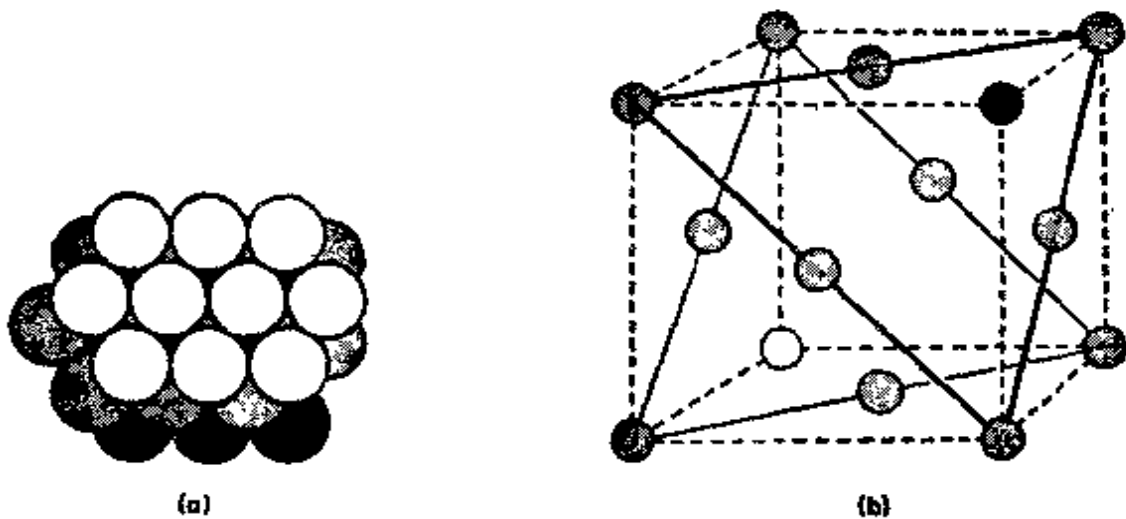


图 2-2 (a) ABC 型式中的紧密堆积层重复排列时可得立方最紧密堆积 *ccp* (b) 突出 *ccp* 型的立方对称性的另一种观察法

当然在紧密堆积的定义之内, 堆积顺序有无限多种可能性; 所有这些密堆积都具有相同的堆积密度。而 *hcp* 和 *ccp* 序列是最简单的和对称性最高的。比起上面提到的两种形式来说, 在自然界中更复杂的排列虽然很少, 但实际中还是能遇到。

在所有紧密堆积排列中, 每个原子有 12 个近邻的原子, 其中六个在同一层内, 三个在上一层, 三个在下一层。在 *hcp* 结构中, 每一层是一个对称面, 每个原子的最相邻原子组具有  $D_{3h}$  对称性。在 *ccp* 中最相邻原子组具有  $D_{3d}$  对称性。

## 2-2 离子半径和离子晶体结构

**离子半径:** 显然, 从波函数本性来看, 原子和离子并没有确定

的半径。而指定半径的唯一方法是测定在固态物质中相邻两原子或离子中心间距离，并假定这个距离就等于或接近于两原子或离子半径之和。这一结果意义非常含糊，因此为了得到一套经验上有用的半径值，需要有进一步的规定和假定。鲍林(Pauling)对这个问题的处理作了不少的工作，他的一些论证和结论在这里作一简短的介绍。

我们从四种盐 NaF、KCl、RbBr 和 CsI 开始，这些盐中阳离子和阴离子是等电子的，在这四种盐中，其半径比( $r_{\text{阳}}/r_{\text{阴}} = r_{+}/r_{-}$ )应该都相似。作了两个假定：

(1) 假定阳离子和阴离子是接触的，因而可以假定核间距等於半径之和。

(2) 对于给定的惰性气体电子构型，假定其半径和外层电子所能感受到的有效核电荷成反比。

以 NaF 为例说明这些规则的应用。在 NaF 中，核间距为  $2.31\text{\AA}$ 。因此

$$r_{\text{Na}^+} + r_{\text{F}^-} = 2.31\text{\AA}$$

下一步应用斯来脱(Slater)方法估计在  $1s^2 2s^2 2p^6$  的电子组态中各个电子对外层电子屏蔽了多少核电荷，我们得到屏蔽常数为 4.15。然后得到对外层电子所能感受到的有效核电荷  $Z$ ，对于  $Z=11$  的  $\text{Na}^+$ ：

$$11 - 4.15 = 6.85$$

对于  $Z=9$  的  $\text{F}^-$ ：

$$9 - 4.15 = 4.85$$

按照规则(2)，半径和有效核电荷成反比；因此

$$r_{\text{Na}^+} / r_{\text{F}^-} = \frac{4.85}{6.85} = 0.71$$

此方程与前面半径之和的方程联立，我们可解出

表 2-1 离子半径 (Å)  
*Goldschmidt (G)<sup>a</sup>, Pauling (P)<sup>a</sup>, Ladd (L)<sup>a, b</sup>*

离 子	G	P	L	离 子	G	P	L
H <sup>-</sup>	1.54	2.08	1.39	Pb <sup>2+</sup>	1.17	1.21	—
F <sup>-</sup>	1.33	1.36	1.19	Mn <sup>2+</sup>	0.91	0.80	0.93
Cl <sup>-</sup>	1.81	1.81	1.70	Fe <sup>2+</sup>	0.83	0.76	0.90
Br <sup>-</sup>	1.96	1.95	1.87	Co <sup>2+</sup>	0.82	0.74	0.88
I <sup>-</sup>	2.20	2.16	2.12	Ni <sup>2+</sup>	0.68	0.69	—
O <sup>2-</sup>	1.32	1.40	1.25	Cu <sup>2+</sup>	0.72	—	—
S <sup>2-</sup>	1.71	1.84	1.70	Bi <sup>3+</sup>	0.2	0.20	—
Se <sup>2-</sup>	1.91	1.98	1.81	Al <sup>3+</sup>	0.45	0.50	—
Te <sup>2-</sup>	2.11	2.21	1.97	Sc <sup>3+</sup>	0.68	0.81	—
Li <sup>+</sup>	0.78	0.66	0.86	Y <sup>3+</sup>	0.90	0.93	—
Na <sup>+</sup>	0.98	0.95	1.12	La <sup>3+</sup>	1.04	1.13	—
K <sup>+</sup>	1.33	1.33	1.44	Ga <sup>3+</sup>	0.60	0.62	—
Rb <sup>+</sup>	1.49	1.43	1.58	In <sup>3+</sup>	0.81	0.81	—
Cs <sup>+</sup>	1.65	1.69	1.84	Tl <sup>3+</sup>	0.91	0.95	—
Cu <sup>+</sup>	0.95	0.95	—	Fe <sup>3+</sup>	0.53	—	—
Ag <sup>+</sup>	1.13	1.26	1.27	Cr <sup>3+</sup>	0.53	—	—
Au <sup>+</sup>	—	1.37	—				
Ti <sup>+</sup>	1.49	1.40	1.54	C <sup>4+</sup>	0.15	0.15	—
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	—	1.48	1.66	Si <sup>4+</sup>	0.38	0.41	—
Be <sup>2+</sup>	0.34	0.31	—	Ti <sup>4+</sup>	0.60	0.68	—
Mg <sup>2+</sup>	0.78	0.65	0.87	Zr <sup>4+</sup>	0.77	0.80	—
Ca <sup>2+</sup>	1.06	0.99	1.18	Ce <sup>4+</sup>	0.87	1.01	—
Sr <sup>2+</sup>	1.27	1.13	1.32	Ge <sup>4+</sup>	0.54	0.53	—
Ba <sup>2+</sup>	1.43	1.35	1.49	Sn <sup>4+</sup>	0.71	0.71	—
Ra <sup>2+</sup>	—	1.40	1.57	Pb <sup>4+</sup>	0.81	0.84	—
Zn <sup>2+</sup>	0.69	0.74	—				
Cd <sup>2+</sup>	1.03	0.97	1.14				
Hg <sup>2+</sup>	0.93	1.10	—				

a. 这些半径是用岩盐型结构为标准(即六配位数)得到的, 稍加校正就能用于其它结构。关于 Al, Cr, Ga, V, Fe, Rh, Ti, In 和 Tl 在刚玉型氧化物中 M<sup>3+</sup> 的有效离子半径可看 C-T-Prewitt *et al. Inorg. Chem.* 1969, 9, 1985, 关于 Si, Ge, Mn, Cr, V, Rh, Ti, Ru, In, Pt, Re, Os, Tc, Mo, W, Ta, Nb, Sn, 和 Pb 的有关氧化物的 M<sup>4+</sup> 的有效离子半径可看 D. B. Rogers *et al. Inorg. Chem.* 1969, 8, 841。

b. M. F. C. Ladd, *Theor. Chim. Acta*, 1968, 12, 333。

$$r_{\text{Na}^+} = 0.95 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{F}^-} = 1.36 \text{ \AA}$$

这个方法有一定精确性, 鲍林用它估计过各种离子的半径。较早时哥希密特(V. M. Goldschmidt)用一些更经验的方法, 也估计出了离子半径。表 2-1 中列出了由这两种方法所得的一些重要离子的半径。更近代的, 最可靠的离子半径也列于表 2-1 中, 是根据原子间最小距离和实验的电子密度图相结合而得到的。

### 重要的离子晶体结构

图 2-3 所示的六种结构是离子型物质中遇到的最重要的结构。在离子型结构中, 每个离子被一定数量符号相反的离子所包围, 这个数叫做离子的配位数。前三个结构即 NaCl 型、CsCl 型和  $\text{CaF}_2$  型中, 阳离子的配位数分别为六、八和八。

现在的问题是为什么某种化合物的晶体具有这样或那样的结构。要回答这个问题, 我们首先要承认, 尽管不常遇到的亚稳态是可能存在的; 但是化合物将采取最稳定的, 即能量最低的排列方式。对能量有贡献的因素有电荷相反的离子之间的吸引力, 它将随着配位数的增加而增加, 以及电荷相同的离子挤在一起时迅速增加的排斥力, 因此在任何晶体中, 最适宜的排列应该是允许电荷相反的离子尽可能多地相接触; 而电荷相同的离子又不挤在一起。能满足这些要求的构型决定于离子的相对大小。

让我们来分析 CsCl 型结构的情况, 我们把八个半径为  $r^-$  的负离子放在半径为  $r^+$  的正离子周围, 这样  $\text{M}^+$  到  $\text{X}^-$  的距离是  $r^+ + r^-$ , 而相邻的  $\text{X}^-$  离子正好相接触, 于是  $\text{X}^-$  和  $\text{X}^-$  之间的距离  $a$  为:

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r^+ + r^-) = 2r^-$$

或  $r^-/r^+ = 1.37$

现在, 如果  $r^-/r^+$  的比值大于 1.37, 若要使所有八个  $\text{X}^-$  都和  $\text{M}^+$  离

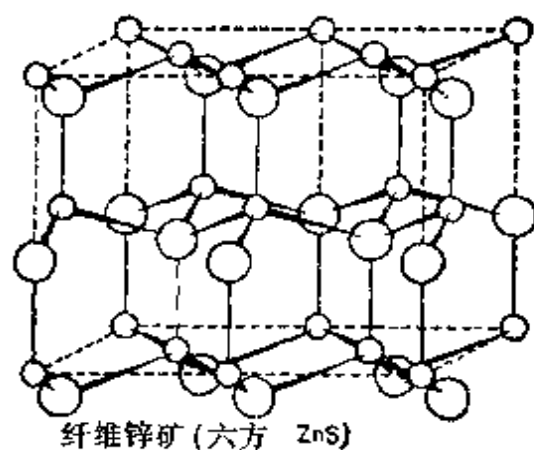
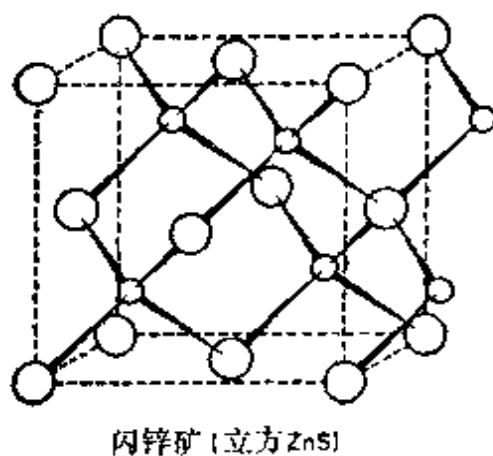
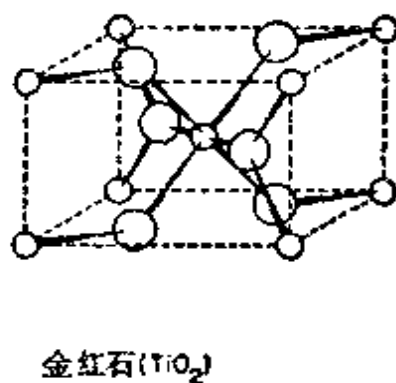
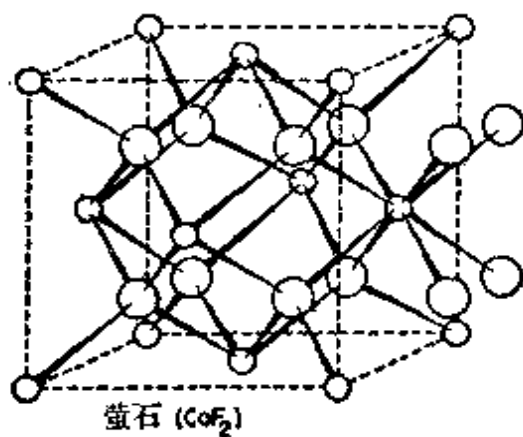
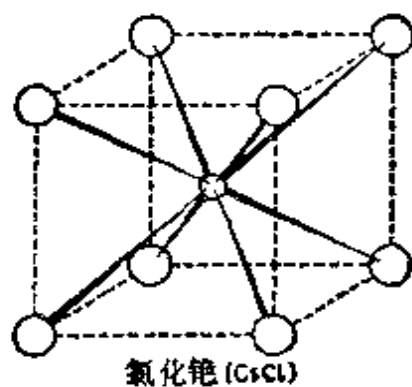
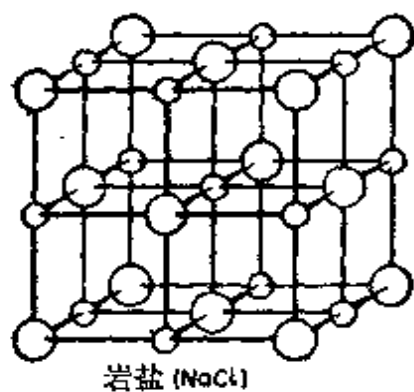


图 2-3 六种重要的离子构型, 小圆球代表金属阳离子, 大圆球代表阴离子。

子接触, 则只能使  $X^-$  离子更压紧一些。反之, 如果  $r^-/r^+$  大于 1.37, 而我们不压紧  $X^-$  离子, 那么它们( $X^-$ 离子)也就不能和  $M^+$  接触, 不能得到一定的静电稳定能。只有当  $r^-/r^+$  等于 1.37 时, 库仑引力和斥力达到平衡, 所以半径比值的增大将使 CsCl 型结构不稳定, 而得到一种配位数较低的构型, 如 NaCl 构型。

在 NaCl 型结构中, 为了使所有离子都正好接触而不挤压, 用  $r^-$  表示  $X^-$  离子半径,  $r^+$  表示  $M^+$  离子半径, 则有

$$2r^- = \sqrt{2}(r^+ + r^-)$$

得到临界半径比为

$$r^-/r^+ = 2.44$$

若比值  $r^-/r^+$  超过 2.44, 于是 NaCl 型结构就成为不利的构型, 采取配位数为四的构型则更为有利, 这种构型中  $r^-/r^+$  的临界值是 4.44。概括地说, 从这种简单的近似的方法考虑堆积问题, 可引导我们从  $r^-/r^+$  比值大小来预料具有以下稳定范围的构型的种类。

CsCl 和  $CaF_2$  型结构:  $1 < r^-/r^+ < 1.37$

NaCl 和金红石型结构:  $1.37 < r^-/r^+ < 2.44$

ZnS 型结构:  $2.44 < r^-/r^+ < 4.44$

显然, 类似的结果可以应用到其它构型或其它类型的离子化合物。从近代观点来看, 我们使用的是比较粗略的近似值, 所以只能把这些计算作为一个笼统的指导。但我们还是能预料到, 当  $r^- \approx r^+$  时化合物一定是 CsCl 型结构, 而当  $r^- \gg r^+$  时, 就一定形成 ZnS 型的结构。

图 2-3 所示的比较普通的离子晶体构型, 在后面的课文中将重复提到。金红石型, 是以  $TiO_2$  形成的一种矿物命名的, 在氧化物和氟化物( $MO_2$  和  $MF_2$  型)中, 它是一种非常普遍的类型 (例如  $FeF_2$ ,  $NiF_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $RuO_2$  等), 这些化合物中的半径比有利于形成

对阳离子配位数为六的构型；同样，当半径比有利于配位数为四的构型时，闪锌矿和纤维锌矿型（以  $\text{ZnS}$  的两种矿物命名），就是常遇到的构型了；而当阳离子配位数为八时，则常见的是萤石构型。

当一化合物的计量关系及其离子分布和刚才提到的结构恰好相反时，则可称为反型结构。例如化合物  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{K}_2\text{S}$  等就具有反萤石型的结构，这里阴离子占据了  $\text{Ca}^{2+}$  的位置，阳离子占据  $\text{CaF}_2$  构型中  $\text{F}^-$  的位置。有时也能遇到反金红石型的结构。

**阴离子具有紧密堆积的构型** 许多卤化物和氧化物的构型，可以看作是阴离子作紧密堆积，而阳离子则穿插在八面体或四面体的空隙之中。甚至  $\text{NaCl}$  的构型也可以这样看待，虽然通常不这样看，（即  $\text{Cl}^-$  按 *ccp* 型堆积，在所有八面体的空隙中填充了  $\text{Na}^+$ ）。 $\text{CdCl}_2$  晶体也是  $\text{Cl}^-$  按 *ccp* 型堆积，每另一个八面体空隙由  $\text{Cd}^{2+}$  占据。而  $\text{CdI}_2$  按 *hcp* 型堆积， $\text{I}^-$  离子与  $\text{Cd}^{2+}$  离子平分八面体空隙，这里值得注意的是  $\text{CdCl}_2$  和  $\text{CdI}_2$  结构是层状结构，（见图 2-4），其阳离子占据一半的八面体空隙，这种特殊的构型是属于

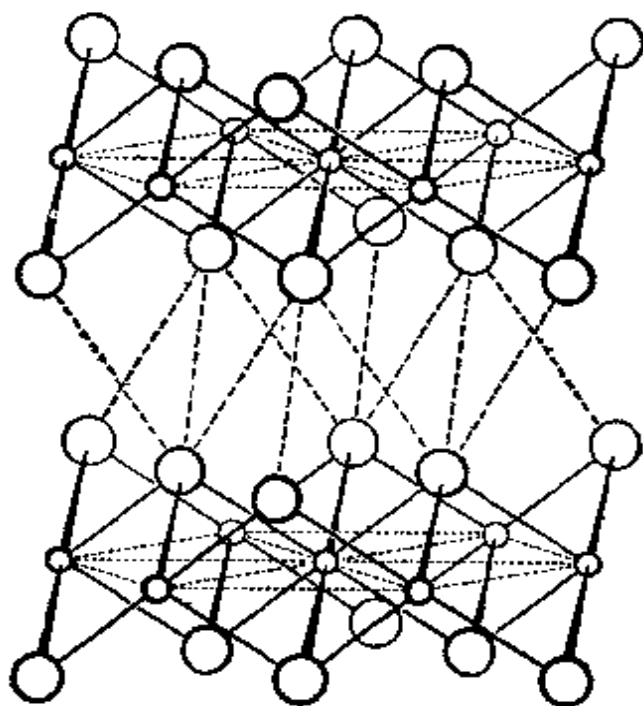


图 2-4  $\text{CdI}_2$  结构的一部分，小球代表金属阳离子。

阴-阳离子交替接触的层状结构。

刚玉,  $\alpha$  型  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 氧离子按 *hcp* 排列, 八面体空隙中的三分之二被阳离子占据, 许多氧化物都具有这种构型, 如  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ge}_2\text{O}_3$  和  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  等。 $\text{BiI}_3$  的结构, 是阴离子按 *hcp* 排列, 八面体空隙的三分之二被阳离子按层交替占据, 这是  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{VCl}_3$  和其它  $\text{AB}_3$  型化合物所采用的构型。正如上面指出的那样, 上面所提到的构型就是大多数物质所具有的。我们常以其中一种物质来命名, 于是我们分别称它们为  $\text{NaCl}$  型、 $\text{CdCl}_2$  型、 $\text{CdI}_2$  型、 $\text{BI}_3$  型和刚玉型(或  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  型)结构。

**混合氧化物的构型** 有大量的氧化物(也有一些组成相似的卤化物)具有两种或多种的阳离子, 它们大多数具有几个基本构型中一种类型、基本构型名称由属于这种构型的第一个或主要化合物决定。其中三种最重要的构型如下所述。

1. 尖晶石构型 化合物  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , 它是自然界中的尖晶石矿, 它的基本构型是氧离子具有 *ccp* 的排列, 四面体的空隙中的八分之一(每两个阴离子之间的空隙)被  $\text{Mg}^{2+}$  占据, 八面体空隙中的二分之一被  $\text{Al}^{3+}$  离子占据, 这种构型或下面所讨论的另一种变体是许多其它混合金属氧化物, 例如  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$  (如  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_4$ ) 所采用的构型。有些  $\text{M}^{\text{IV}}\text{M}_2^{\text{II}}\text{O}_4$  型化合物(如  $\text{TiZn}_2\text{O}_4$  和  $\text{SnCo}_2\text{O}_4$ ) 和  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_4$  型化合物(如  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  和  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ) 也具有这种构型。这种构型常用  $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$  来表示, 方括号的离子是占据八面体空隙的离子。一种重要的变体是反尖晶石构型, 即  $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$ , 这里 B 离子有一半在四面体空隙中, 而 A 离子和另一半的 B 离子在八面体的空隙中。当 A 离子比 B 离子对八面体的位置更优先时, 就常遇到这种构型。就所知道面言, 所有  $\text{M}^{\text{IV}}\text{M}_2^{\text{II}}\text{O}_4$  尖晶石都是反型的。例如,  $\text{Zn}[\text{ZnTi}]\text{O}_4$ , 还有许多  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$  型化合物也是如此, 例如,  $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$ 、

$\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}}]\text{O}_4$  和  $\text{Fe}[\text{NiFe}]\text{O}_4$  等。

也有许多化合物具有无序的尖晶石构型，在这种构型中只有一部分 A 离子处在四面体的位置上，（并有相应的部分在八面体的位置上）。这是在当 A 和 B 离子二者对八面体位置和四面体位置的选择性没有较大差异时才发生的情况。

2. 钛铁矿构型 这是钛铁矿， $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$  的结构，除了阳离子是两种不同种类以外，它和刚玉构型非常接近。当两种阳离子 A 和 B 大小差不多时， $\text{ABO}_3$  型氧化物常具有这种构型，A 和 B 的电荷可以不相等，只要它们的总电荷为 +6 即可。这样在钛铁矿本身以及在  $\text{MgTiO}_3$  和  $\text{CoTiO}_3$  中，阳离子电荷是 +2 和 +4，而在  $\alpha\text{-NaSbO}_3$  中阳离子具有 +1 和 +5 的电荷。

3. 钙钛矿构型 钙钛矿， $\text{CaTiO}_3$ ，具有这样的结构：其中氧离子和大的阳离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 形成 *ccp* 堆积，而较小的阳离子 ( $\text{Ti}^{4+}$ ) 占据由氧离子单独形成的八面体的空隙中，如图 2-5 所示。这种构型常有轻微的畸变，(如  $\text{CaTiO}_3$ )，许多  $\text{ABO}_3$  氧化物具有这种构型，在这种构型中，其中一种阳离子和  $\text{O}^{2-}$  大小差不多，而另一种阳离子比较小，只要阳离子的总电荷数相同，各个阳离子的电荷是可以改变的。已经发现， $\text{Sr}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$ 、 $\text{La}^{\text{III}}\text{Ga}^{\text{III}}\text{O}_3$ 、 $\text{Na}^{\text{I}}\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}_3$  和  $\text{K}^{\text{I}}\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}_3$ ，以及一些氟化物的混合物中如  $\text{KZnF}_3$  和  $\text{KNiF}_3$  都具有这种构型。

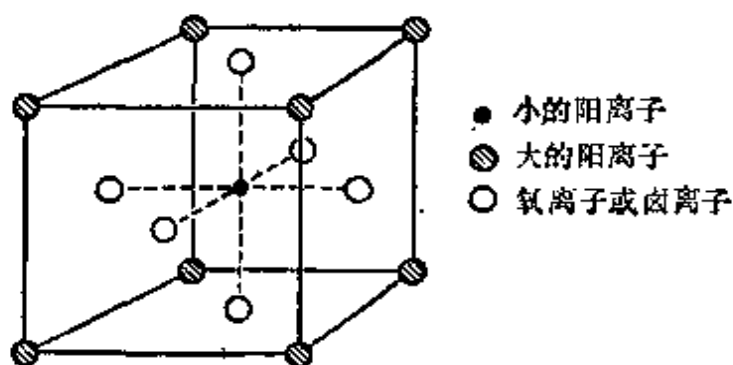


图 2-5 钙钛矿构型

## 2-3 电离能和电子亲和能

从分立的气态原子,离子或分子,分离出一个电子所需要的能量叫做电离能,以千焦·摩<sup>-1</sup>度量;也称为电离势,以电子伏特, eV(每原子)来度量。由于此过程通常是吸收能量,按照惯例,电离能通常为正值。对于某种物种,移去第一个电子所需要的能量叫做第一电离能(或电离势),依次类推。

元素第一电离能的变化和它们在周期表中的位置有关,如图 2-6 所示。除汞以外,曲线的极大处都是惰性气体,而极小处都是碱金属。这个事实表明,对惰性气体的闭合电子组态,要移去一个电子以破坏其组态是最困难的,而在惰性气体组态外层的孤单电子(这是碱金属原子的特征),是很容易失去的。并且,虽然有一些不规则的情况,但从碱金属起到后面的惰性气体,电离势总是很快增长的,这些情况用电子被其它电子的屏蔽可以解释。

譬如说,我们从核电荷为 11 的钠到核电荷为 18 的氩,增加的 8 个电子都在同一主层中,因为在同一主层中的所有电子的径向波函数不是完全相同就是非常相似,即没有一个电子在核与其它

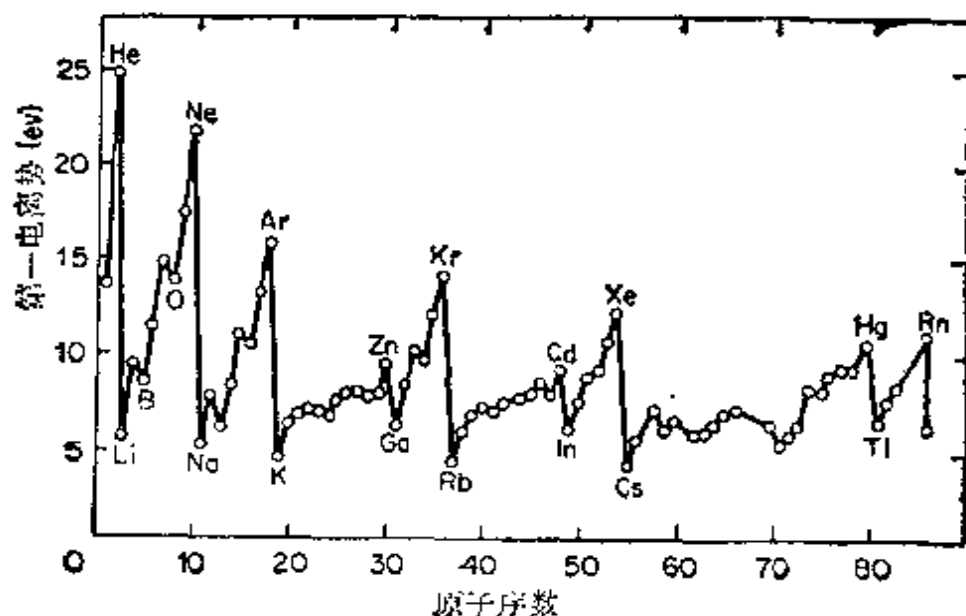


图 2-6 第一电离势随原子序的改变

电子之间停留更多的时间,因此这些电子间相互屏蔽作用程度,随着核电荷的逐渐增加的变化并不大。例如在钠中对  $3s$  电子有效核电荷数约为 2,而对氩中的  $s$  或  $p$  电子有效核电荷约为 6.7,就是这种实质上较大的吸引力使电子与核更紧密地结合。

仔细观察图 2-6 时,可以看到在几个非过渡元素系列中,例如  $\text{Li} \rightarrow \text{Ne}$ ,  $\text{Na} \rightarrow \text{Ar}$ ,  $\text{Ga} \rightarrow \text{Kr}$  和  $\text{In} \rightarrow \text{Xe}$ , 电离势与线性关系有一致的偏离。以  $\text{Li} \rightarrow \text{Ne}$  系列为代表,足以能说明情况。从 Be 到 B, 从 N 到 O, 电离势却减少一些,说明如下: 在 Be 原子中  $2s$  层是充满的, B 所需要的下一个电子就进入  $2p$  轨道中,而  $p$  轨道受  $2s$  电子的屏蔽作用大,因此第一个  $2p$  电子比第二个  $2s$  电子就更容易失去了。在 N 和 O 之间的不连续是由于在 N 中,组态是  $2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$  即每个  $p$  轨道中都只有一个电子,下一个  $p$  电子进入这个半充满的轨道时,必然遇到排斥作用,因此它和核的结合能就减少一些。

对某一种原子其电离势总是按  $I_1 < I_2 < I_3 \cdots < I_n$  的顺序增加,虽然不是经常均匀增加的。这是由于从一个带  $+k (k=0, 1, 2 \cdots)$  的物种移走一个负电荷,一定要比从带  $+(k+1)$  或更多正电荷的同一物种移走负电荷会更容易一些。

一般说来,对任何原子、离子或分子再加上一个附加电子也是可能的,这时所释放的能量叫做该物种的电子亲合能  $E$ 。必须注意,它的符号和惯例相反,即



但这个已建立的电子亲合能的定义,我们必须接受它。负的电子亲和能也确实存在——当这一物种并不“需要”其它电子而又必须强迫它接受电子时——但是最重要的还是正的电子亲合能。

表 2-2 电子亲合能

 $X(g) + e \rightarrow X^-(g) [-\Delta H^\circ \text{千焦} \cdot \text{摩}^{-1} \text{和电子伏特}(E)]$ 

H							He
72							-54
(0.75)							(-0.56)
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
57	-66	15	121	-31	142	333	-99
(0.59)	(-0.68)	(0.16)	(1.25)	(-0.32)	(1.47)	(3.45)	(-1.03)
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
21	-67	26	135	60	200	348	
(0.22)	(-0.69)	(0.27)	(1.40)	(0.62)	(3.07)	(3.61)	
							Br
							324
							(3.36)
							I
							295
							(3.06)
							At
							256
							(2.69)

从氧和硫原子形成氧离子和硫离子的过程是吸热过程，是负的电子亲和能的重要例子。有关的热化学方程式列于表 2-3 中。

表 2-3 形成氧和硫离子的热化学方程

	$-\Delta H^\circ (\text{千焦} \cdot \text{摩}^{-1})$	$E (\text{电子伏特})$
$O(g) + e \longrightarrow O^-(g)$	142	1.47
$O^-(g) + e \longrightarrow O^{2-}(g)$	-844	-8.75
$O(g) + 2e \longrightarrow O^{2-}(g)$	-702	-7.28
$S(g) + e \longrightarrow S^-(g)$	200	2.07
$S^-(g) + e \longrightarrow S^{2-}(g)$	-532	-5.51
$S(g) + 2e \longrightarrow S^{2-}(g)$	-332	-3.44

当每个中性原子上加上一个电子时,正如预期的那样,要释放能量,而接着再加上第二个电子时就要输入高的能量,总的来看,获得两个电子是吸热的。这个能量可由形成离子晶格时所放的热供给,这在下一节将会看到。

## 2-4 晶格能

一组离子按规则的晶格排列起来,例如岩盐或金红石构型,所具有的能量叫做这个晶格的晶格能。一般说来,利用已知的几何构型和离子性质是可以把晶格能计算出来的。我们以 NaCl 构型的化合物 MX 为例来讨论这个问题。

我们把M和X之间最短的距离称为 $r$ ,利用图2-3和简单的三角学可以证明 $M^+$ 和最相邻的周围6个 $X^-$ 离子距离为 $r$ ,和12个次相邻的 $M^+$ 离子距离为 $\sqrt{2}r$ ,和8个较远的 $X^-$ 离子距离为 $\sqrt{3}r$ ,和6个更远的 $M^+$ 离子相距 $2r$ ,和24个更远的 $X^-$ 离子相距 $\sqrt{5}r$ 等等。 $M^+$ 离子和周围每一个离子之间的静电作用能等于每个离子电荷, $Z^+$ 和 $Z^-$ 的乘积被距离除,因此这个正离子总的静电能可写成:

$$\begin{aligned} E &= \frac{6e^2}{r} (Z^+Z^-) + \frac{12e^2}{\sqrt{2}r} (Z^+)^2 + \frac{8e^2}{\sqrt{3}r} (Z^+Z^-) + \frac{6e^2}{2r} (Z^+)^2 + \dots\dots \\ &= -\frac{e^2|Z|^2}{r} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} + \dots\dots \right) \end{aligned} \quad (2-1)$$

实际上,从几何学考虑,可以得出方程(2-1)中的这些项的通式。所有这些项的总和,为一无穷级数的和,叫做马德伦常数(Madelung Constant),很清楚马德伦常数的值是几何排列的特征,而与离子特性或其电荷(即它们是带二价的或三价的电荷)无关。上面的级数收敛于1.747558……能计算到任何精确度。在多数情况下,此级数是发散的,对这种构型的马德伦常数的计算需要进行数学处理。

许多常见的晶格的马德伦常数已经计算出来了<sup>①</sup>。有许多构型, 包括金红石构型, 距离之比不只由结构对称性所确定, 这时马德伦“常数”将随着可调整的参数的改变而改变。在这种情况下, 静电能的加和(相当于马德伦常数), 必须根据离子的具体位置来计算。

假如合成一摩尔分子的化合物MX( $N$ 个离子对), 则下列过程的能量应当为  $NE$



这是因为假如我们对一个  $\text{X}^-$  离子写出它的静电能表示式, 那么它一定和方程(2-1)是相同的。假如我们把每种离子的一摩尔静电能都加和起来, 结果一定是每摩尔分子真正静电能的两倍, 这是因为每一对作用的离子都计算了两次。所以具有 NaCl 构型的离子晶体, 每摩尔分子的静电能是  $NE$ 。

离子之间彼此有一定的距离  $r$  而不能无限接近, 原因是由于当接近时, 它们的电子云部分发生重叠, 存在着短程的排斥力。波恩(Born)采用简单的假定, 即两个离子之间的排斥力可用公式  $B'/r^n$  来表示, 这里  $B'$  和  $n$  都是至今尚不能测定的常数, 它们是一定离子对的特性常数, 因此对晶体中离子对的排斥能可写为:

$$E_{\text{排斥}} = \frac{B}{r^n} \quad (2-3)$$

由于晶体几何关系这里的  $B$  和  $B'$  有关。晶体的总的静电作用能, 即晶格能的负值  $U$ , 由下式给出:

$$U = \frac{N(Z^+Z^-)Ae^2}{r} + \frac{NB}{r^n} \quad (2-4)$$

这里  $A$  是马德伦常数。如果只有这些力的作用, 那么这个能量  $U$  就确是反应式 2-2 的能量。如果我们认为在晶体的平衡态( $r=r_0$ )时, 能量是作为与  $r$  函数关系的极小值, 则  $B$  和  $n$  之间的关系就可

<sup>①</sup> 见 T. C. Waddington, *Adv. Inorg. Chem., Radiochem.*, 1959, 1, 157 的表。

以确定, 因为, 我们得:

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0 = -\frac{A(Z^+Z^-)Ne^2}{r_0^2} - \frac{nNB}{r_0^{n+1}} \quad (2-5)$$

得到

$$B = -\frac{A(Z^+Z^-)e^2}{n}r_0^{n-1} \quad (2-6)$$

把方程(2-6)代入到(2-4)得到:

$$U = N(Z^+)(Z^-)A\frac{e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2-7)$$

$n$  的数值可以从测定固体的压缩性推出, 也可以从理论上估算。实验推导值和鲍林对类惰性气体离子的计算值列于表 2-4 中。可以看到, 实验值相当地接近于相应的理论估算值的平均值。也可以看到, 甚至假定所用的  $n$  偏差为 1.0, 那么晶格能的误差也只有 1—2%。

表 2-4  $n$  值的实例

实 验 测 定 值		理 论 估 算 值	
化 合 物	$n$	离子的惰性 气体构型	$n$
LiF	5.9	He	5
LiCl	8.0	Ne	7
LiBr	8.7	Ar	9
NaCl	9.1	Kr	10
NaBr	9.5	Xe	12

在非常精确的计算中, 必须加一些校正因子, 因为方程 2-4 中没有计算其它次要的力。有三个主要的修正:

1. 范德华力的计入 范德华力存在于所有的原子、离子或分子之间, 但是相当地弱。它们是在相邻原子的振荡偶极子间产生的引力, 近似地随  $\frac{1}{r^6}$  改变。它们能从原子或离子的极化率和电离

势计算出来。

2. 排斥能的更严格的表示 从量子力学考虑,对于排斥能简单的波恩表示式(方程 2-3)不是严格正确的,然而,更精确的方程对结果并无很大的改变。

3. 晶体“零点能”的考虑 晶体的零点能就是离子在晶体处于绝对零度时尚存在的振动的能量。它能从晶格振动频率来计算。

表 2-5 给出的数据,指出了对晶格能有贡献的各种有关因素的相对重要性。

表 2-5 晶格能的成分(电子伏特)

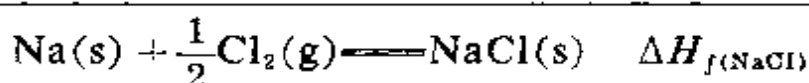
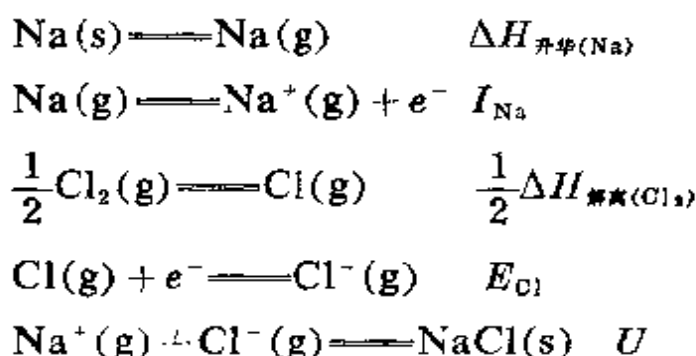
能 量	LiF	NaCl	CsI
库仑能	-12.4	-8.92	-6.4
排斥能	+1.9	+1.03	+0.63
范德华力	-0.17	-0.13	-0.48
零点能	+0.17	+0.08	+0.3

离子化合物晶格能的计算是非常重要的,因为一般来说晶格能可以应用下面即将讨论的波恩-哈伯循环从一些实验数据得到,但是没有直接的实验方法测定它,例如,不能由 NaCl 的蒸发热得到其晶格能,因为在能精确测量的最高温度下,气相组成还只是 NaCl 分子(或是离子对),而迄今为止,要精确估计出 NaCl(g) 解离成  $\text{Na}^+(\text{g})$  及  $\text{Cl}^-(\text{g})$  的解离热是不可能的,因为 NaCl(g) 在正常情况下只解离成原子。

## 2-5 波恩-哈伯循环

各种离子化合物的生成热显示出有很大的差异。一般来说,我们知道许多因素对生成热都有贡献,如元素的电离能、电子亲合能、蒸发热和元素的解离热以及化合物的晶格能。波恩-哈伯循环是一个热力学循环,表示了这些量之间的关系,并使我们能看到这

些量的变化是如何影响生成热的变化的。为了构成波恩-哈伯循环我们以 NaCl 为例, 考虑以下的热化学方程:



由最后方程表示的净变化, 可以通过连续执行前五步反应达到, 正如图 2-7 所示, 这是波恩-哈伯循环的一个例子。

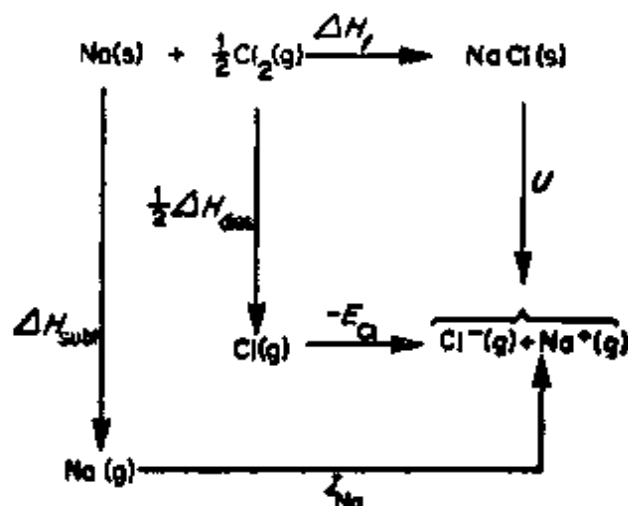


图 2-7 NaCl 的波恩-哈伯循环

能量之间的关系由下式表示:

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{升华}} + I + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{解离}} - E_{\text{Cl}} + U \quad (2-8)$$

当所有其它量为已知时, 可用波恩-哈伯循环来计算方程(2-8)中任何一个量, 或用来核对这一整套数量间内在的一致性。通常  $\Delta H_f$ 、 $\Delta H_{\text{升华}}$ 、 $I$  和  $\Delta H_{\text{解离}}$  是已知的, 而电子亲合能的直接测量是比较困难的, 只有卤素已有比较精确的数值。在这种情况下, 此

循环可用来核对计算的晶格能。当考虑到所有校正因素后, 晶格能可以精确地计算出, 例如 NaCl 计算得到的晶格能是 7.94 电子伏特, 从波恩-哈伯循环得到的值为 7.86 电子伏特, 相差~1%。由于这样的核对, 使我们能信任估算的晶格能的精确性。此循环更普遍用于测定电子亲合能, 例如氧( $O^{2-}$ —7.32 电子伏特) 的电子亲合能是一个十分重要的量, 但是仅就它高度吸热的这个原因就使它不能直接测定。它是通过对各种离子型氧化物运用波恩-哈伯循环的方法得到的。

波恩-哈伯循环对于分析各种离子化合物的稳定性变化和找出其中规律来说也是一个有价值的方法。例如, 它能解释为什么 MgO 是稳定的离子化合物, 尽管事实上  $Mg^{2+}$  和  $O^{2-}$  离子形成时

表 2-6 对 MCl 和  $MCl_2$  的波恩-哈伯循环

MCl	能量(千焦·摩 <sup>-1</sup> )
(1) $M(s) = M(g)$	$\Delta H_{\text{升华}}$
(2) $M(g) = M^+(g)$	600
(3) $\frac{1}{2}Cl_2(g) = Cl(g)$	121
(4) $Cl(g) + e^- = Cl^-(g)$	-348
(5) $^{\alpha}M^+(g) + Cl^-(g) = MCl(s)$	-719
(6) $M(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) = MCl(s)$	$-346 + \Delta H_{\text{升华}}$
$MCl_2$	能量(千焦·摩 <sup>-1</sup> )
(1) $M(s) = M(g)$	$\Delta H_{\text{升华}}$
(2) $M(g) = M^{2+}(g)$	1800
(3) $Cl_2(g) = 2Cl(g)$	242
(4) $2Cl(g) + 2e^- = 2Cl^-(g)$	-696
(5) $^{\alpha}M^{2+}(g) + 2Cl^-(g) = MCl_2(s)$	-2218
(6) $M(s) + Cl_2(g) = MCl_2(s)$	$-872 + \Delta H_{\text{升华}}$

注  $\alpha$  计算中用的马德伦常数对于 NaCl 和  $CaF_2$  构型分别为 1.748 和 5.03,  $r_{Cl} = 1.81 \text{ \AA}$ , 波恩指数  $n=9$ 。

都要吸热,而且 $\text{Mg(s)}$ 气化和解离 $\text{O}_2(\text{g})$ 都需要能量,不管这些相反的因素如何, $\Delta H_f$ 还是具有高的负值,因为 $\text{MgO}$ 的晶格能大大超过了平衡它们所需的能量。

波恩-哈伯循环也使我们了解为什么大多数金属在低价态时不能形成稳定的离子化合物(如 $\text{CaCl}$ ,  $\text{AlO}$ 和 $\text{ScCl}_2$ 等化合物)让我们来考虑一种第一、第二电离能分别为600和1200千焦·摩<sup>-1</sup>的金属,这是些相当典型的值(例如对 $\text{Ca}$ ),我们假定这个金属形成的+2价离子,其半径为 $1.00\text{\AA}$ ,则它的二氯化物将具有氟化物的构型(如 $\text{CaCl}_2$ 那样),可以估计到 $\text{M}^+$ 离子的半径应比 $\text{M}^{2+}$ 离子半径大,估计半径约为 $1.20\text{\AA}$ , $\text{MCl}$ 的半径比为 $\sim 1.5$ ,可以预料它应具有 $\text{NaCl}$ 的构型,然而对这两种化合物 $\text{MCl}$ 和 $\text{MCl}_2$ 波恩-哈伯循环在表2-6中列出。

显然,虽然反应(1)到(4)的能量对 $\text{MCl}$ 比 $\text{MCl}_2$ 有利,(相差973千焦·摩<sup>-1</sup>),它大大地被 $\text{MCl}_2$ 的高晶格能平衡过去了,从上面的数据我们能计算出下列反应的 $\Delta H$



$\Delta H = -180 - \Delta H_{\text{升华}}$ 。因为对于二价金属像 $\text{Ca}$ ,  $\Delta H_{\text{升华}}$ 为130—150千焦·摩<sup>-1</sup>,所以上述反应的 $\Delta H$ 将是-310到-330千焦·摩<sup>-1</sup>。当然应当注意,对于上述反应中 $\text{MCl}$ 不发生歧化的稳定性的确切量度,应是 $\Delta F$ 而不是 $\Delta H$ ,然而在此反应中,所有反应物和产物都是固体,这一反应的熵变可以有把握地说,一定非常接近于零,因此焓就是这类问题的可靠判据。

## 2-6 共价固体

元素 硼 $\text{B}$ 、所有第IV族元素(除 $\text{Pb}$ 外),还有 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Se}$ 和 $\text{Te}$ 都是以共价键形成的点阵(与金属不同),而其它元素不是形成金属相,就是只形成分子相,当然上述元素中有一些元素除了由于

共价型点阵排列不同而有不同晶相外，还有金属型的或分子型的同素异性体。例如锡，除了具有金刚石型结构(灰锡)外，还有一种金属型的同素异性体(白锡)；Se 形成两种包含有  $\text{Se}_8$  环状结构的同素异性分子，与具有斜方和单斜两种形式的硫是同构的。对于 Te 则接近于金属的边缘。

各种元素的主要的同素异性体的结构，在研究各种元素的化学时再详细地讨论。这里作为例证应用，我们将只提及这样一种构型即金刚石型结构，因为这是一种许多其它元素常采用的构型，并且是其它各种构型的参考点。图 2-8 中从两种观点表示了此种

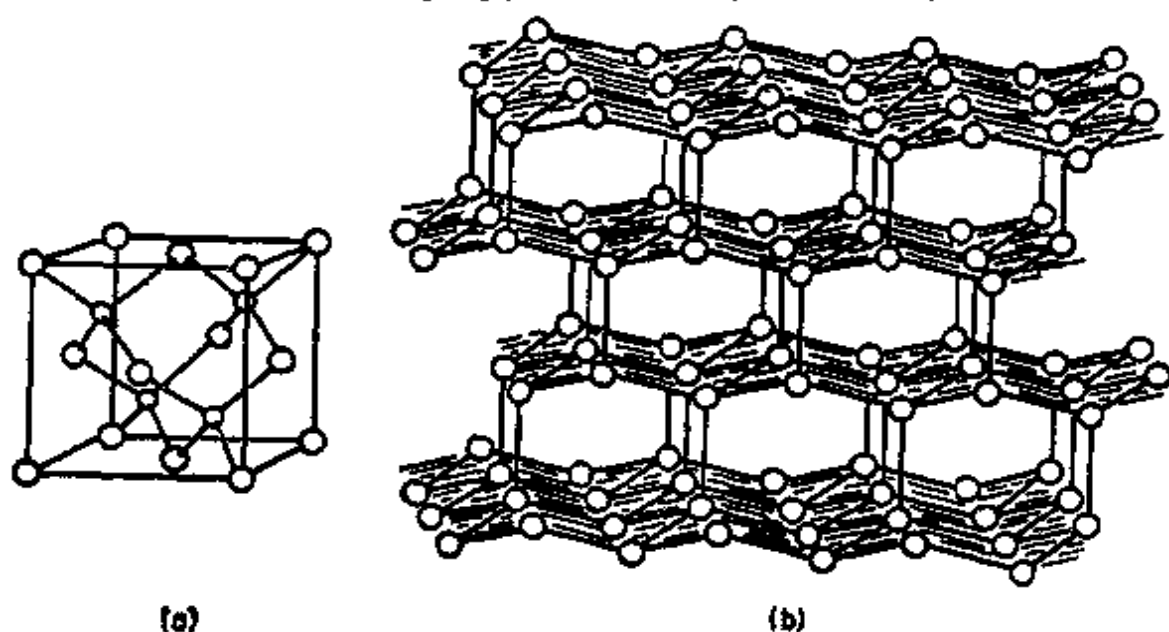


图 2-8 从两种观点看金刚石结构。(a) 习用的体心立方晶胞；  
(b) 一种层状堆积的看法，这些层和立方体的体对角线相垂直

构型，它是具有  $T_d$  群全对称性的立方单位晶胞，然而为了某种方便也可看作为一些有趋褶的无限层堆积。也可以把闪锌矿的构型看作是金刚石构型，其中按一定的次序有一半位置被  $\text{Zn}^{2+}$  占据(或其它阳离子)而另一半被  $\text{S}^{2-}$  离子占据(或其它阴离子)。在金刚石结构本身中所有原子是等价的，每一个原子被位于正四面体顶点的其它四个原子所包围。每相邻的两个原子间形成一个定域

的双电子键，这种说法能简单地且十分准确地描述了晶体中的电子结构。

**化合物** 在元素中相邻的原子是完全相同的，并且键一定是非极性的，一旦从元素转向化合物，就引入了麻烦的问题，即在描述它们的结构时是作为离子型物质还是作为共价型物质。这里不想去详细地讨论这些问题，实际上即使许可，也多半是不需要有回答的——，仅仅是作为争论的缘故，才会有某些“回答”。只要明白在不相同的原子之间的键都有一定程度的极性，且(a)当极性比较小时，实际可看作为极性共价键；(b)当极性非常高时，就有更多理由认为物质是由离子点阵组成就够了。

## 2-7 金属

很显然，即使是很不在意的观察，都可以发现金属具有许多与其它固体物质十分不同的物理性质，虽然有个别例外，但下列性质可以作为金属的特性：(1)高度的反射性，(2)高度的导电性，电导随温度增加而降低，(3)高度的导热性，和(4)机械性能如强度和延展性。解释这些性质以及某一金属与其它金属间性质的区别必须从金属的结构和电子本性来加以说明。

**金属结构** 实际所有金属固相都具有三种基本结构中的一种，或者稍有一些微小的差别。虽然有少数例外，但它不是我们在这里要讨论的。这三种基本结构是：在2-1节中提到的立方和六方密堆积以及如图2-9所示的体心立方 *bcc*。

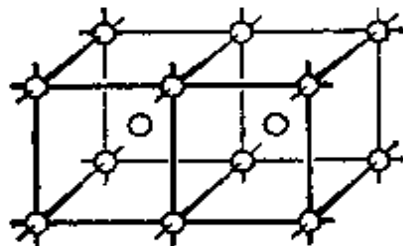


图 2-9 体心立方 *bcc* 构型

在 *bcc* 类型的堆积中，每个原子只有 8 个最近邻的，而不是

12 个, 虽然更远一些大约远 15% 左右, 还有 6 个次近邻。它的堆积密度只有 *hcp* 和 *ccp* 构型的 92%。这三种构型 *hcp*, *ccp*, 和 *bcc* 在周期表中的分布, 图示在图 2-10 中, 大多数金属比理想的构型特别是 *hcp* 构型稍有偏差。如 *hcp* 构型中  $c/a$  的理论值是 1.633 (这里的  $c$  和  $a$  是六方单位晶胞的边长), 而所有具有这种构型的金属的  $c/a$  值都比较小 (通常为 1.57—1.62), 除去 Zn 和 Cd 例外, 它们的  $c/a$  值分别为 1.86 和 1.89, 而这样的偏差一般是不能预言的, 它们的出现并没有特别奇怪的地方, 因为对某一指定的原子, 它的同平面内相邻的六个原子和平面上上下两层中的六个原子

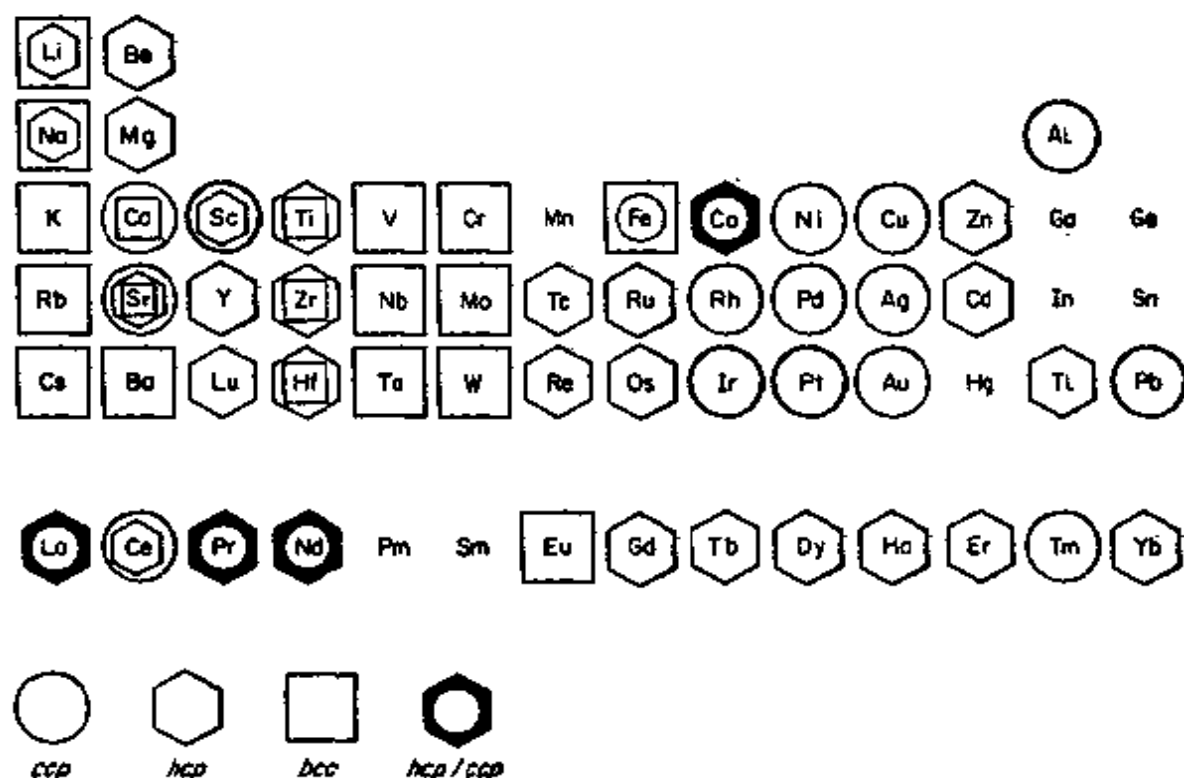


图 2-10 元素中出现的六方密堆积 (*hcp*), 立方密堆积 (*ccp*) 和体心立方 (*bcc*) 构型情况。采用两种或多种标识符时, 最大的标识符表示在 25°C 时最稳定的状态; 符号 *hcp/ccp* 表示是一种混合序列 ……ABCABABCAB…… 的密堆积类型, 其整体是六方对称性。

[摘自 H. Krebs, *Grundzüge der anorganischen Kristallchemie*, F. Enke Verlag, 1968]

的对称性不是完全等价的,因而没有理由说,在两个不等价的原子组内的键必须是相同的。

**金属键** 金属的特殊物理性质和高配位数(不是 12 个就是 8 个最近邻再加上 6 个不太接近的)都说明在金属中的键和其它物质是不同的。很明显这里没有离子的贡献,在相邻的原子对之间也不可能有固定组合的普通共价键,因为既没有满足要求的电子,也没有足够的轨道。曾经煞费苦心地图用最相邻原子对间的电子对键的共振来处理这个问题,而且这种近似已有一定程度的成功。然而在金属理论工作中最主要的突破是能带理论。这个理论对导电性,光泽性以及其它一些金属特性都给了非常自然的解释。然而能带理论的详细说明需要一定水平的数学技巧,已超出本书的范围。其实定性的描述就足够了。

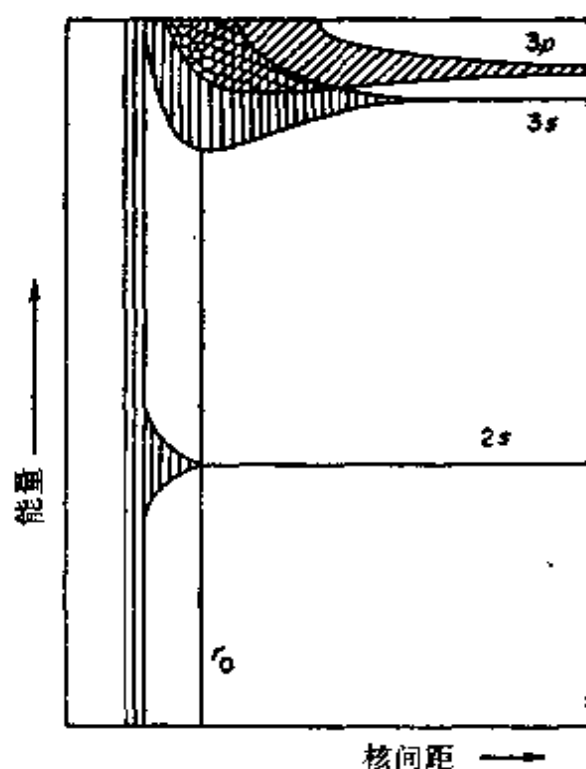


图 2-11 钠的能带为核间距的函数,  $r_0$  表示平衡距离  
[摘自 J. C. Slater, *Introduction to Chemical physics*, McGraw-Hill Book Co., 1939]

让我们设想,在不改变原子之间的几何关系的情况下,膨胀一金属块,譬如说到  $10^6$  倍,这时原子间的距离应增大  $10^2$  倍,大约为  $300-500\text{\AA}$ ,于是每个原子可以看成为分立的原子,每个原子具有它自己完整的原子轨道。现在让我们再假定点阵收缩,这样相邻原子的轨道开始重叠而相互作用。由于金属的原子数很多,在达到实际的核间距时,引起的状态组是如此接近,以致实质上形成了连续能级,见图 2-11 显然这些键伸展到整个金属,占据此能带的电子是完全离位的。如金属钠,图 2-11 表示出其  $3s$  和  $3p$  键的重叠。

另一种描述能带的方法如图 2-12 所示。这里能量为横坐标,纵坐标表示每个能级中所能容纳的电子数,阴影用来表示充满的能带。

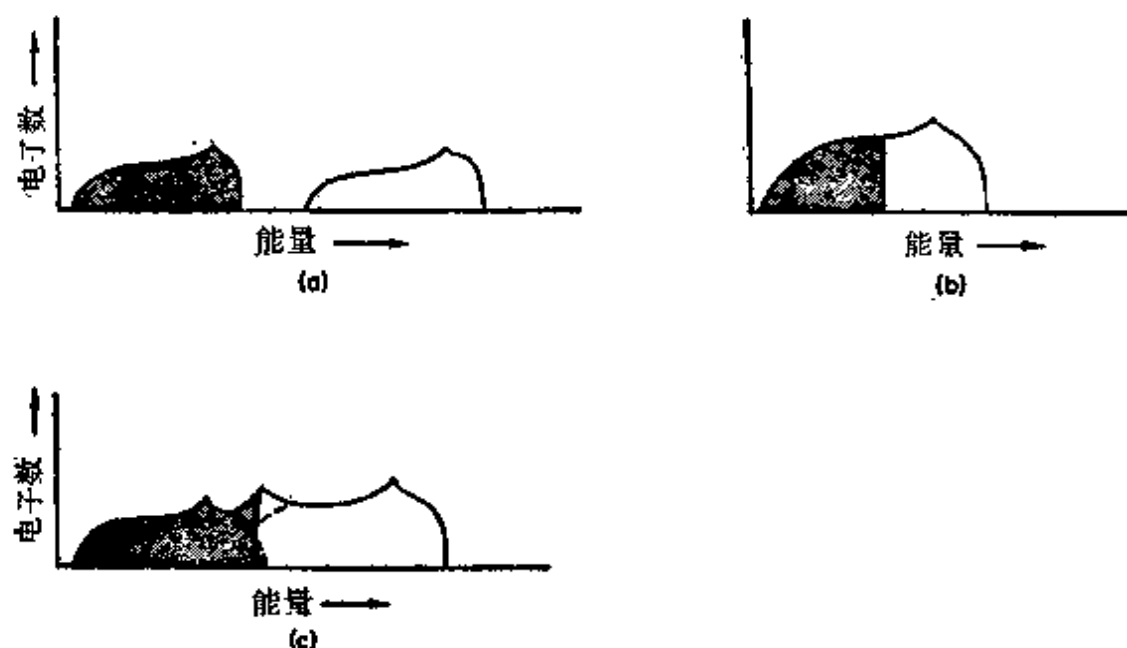


图 2-12 能带的范围,用阴影表示充满电子

完全充满或全空的能带,如图 2-12(a)所示,不允许有净电子的流动,因此这种物质是绝缘体。共价晶体可以用这个观点来讨论(虽然不需要这样做),可以认为所有电子占据了低能带(相当于成键轨道),而高能带(相当于反键轨道)是全空的。金属中有被电

子部分充满的能带, (如图 2-12(b) 所示) 因而金属有导电性。d 电子组不完整的过渡金属有部分充满的 d 能带, 这就说明了它们有高度的导电性。碱金属具有半充满的由 s 轨道形成的 s 能带, 如图 2-11 所示, 实际上这些 s 能带和 p 能带重叠, 并且由于这种重叠也发生在钙族金属中, 这时虽然原子的价电子层 s 轨道全部充满, 但它们仍然形成金属晶体, 如图 2-12(c) 所示。

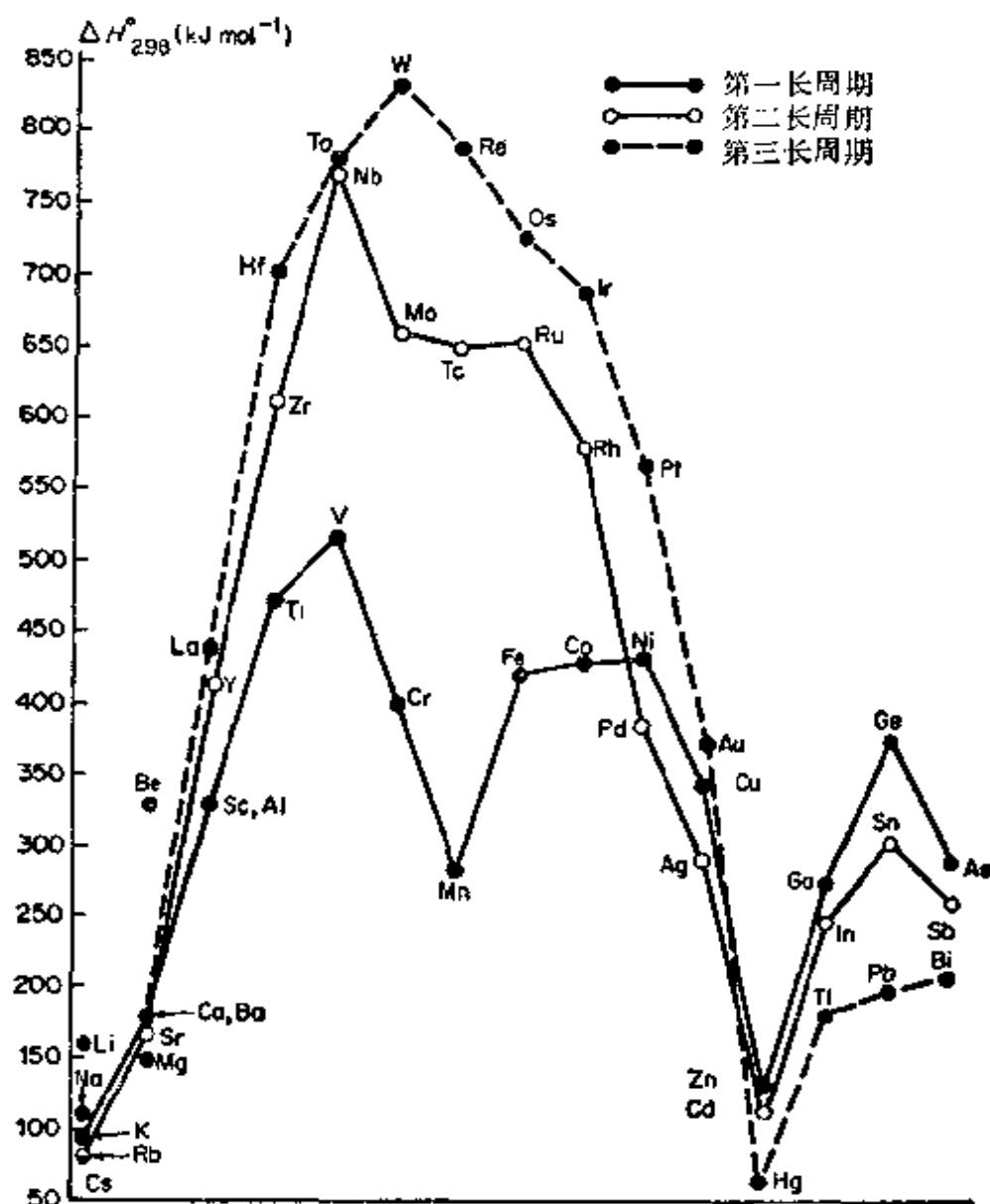


图 2-13  $M(s) \rightarrow M(g)$  的金属的原子化热  $\Delta H_{298}^\circ$   
 [摘自 W. E. Dasent, *Inorganic Energetics*, Penguin Books, Ltd., 1970]

**金属的内聚能** 在金属中原子间结合的强度能够很方便地用原子化的焓来量度。图 2-13 画出了从 Li 到 Bi 各金属元素由标准态原子化的能量曲线。首先值得注意的是有部分充满  $d$  壳层的元素,即在过渡金属,内聚能趋于最大值。但是,在接近第二第三过渡系列的中间的元素,特别是 Nb—Ru 和 Hf—Ir 内聚能是最大的。如钨达到  $837 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ 。值得注意的是这种大的内聚能主要是由于金属具有高度配位数的结构特性所引起的。对于  $hcp$  或  $ccp$  构型,每个金属原子有六个键(因为 12 个最近邻中每一个原子在 12 个键中的每个键是参加一半的。)所以当内聚能是  $800 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$  时,每个键只有  $133 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$  的能量,相当于金刚石中 C—C 键能的一半,在金刚石中每个碳原子只有四个最相邻的原子。

## 2-8 缺陷结构

所有上述关于晶体的讨论只涉及到完美的或理想的结构。这种完美的结构即使在实际物质中发现的话也是很难得的。但是这种无足轻重的缺陷,在化学性质上影响极小<sup>②</sup>,而对许多物质的物理性质(即电性、磁性、光学性能和机械性能)却常常起着决定性的作用。所以花一些篇幅来讨论不完美的或有缺陷的实际晶体的主要类型是必要的。但是我们不准备讨论纯粹是由于机械力造成的缺陷,如镶嵌结构,堆垛层错和位错,所有这些都是一些晶格之间错位造成的。

**化学计量的缺陷** 有一些缺陷是由于离开了化学计量关系造成的。在离子晶体中有一类是斯考特库(Schottky)缺陷。斯考特库缺陷中,含有按化学计量比例的阳离子空位和阴离子空位,如在 NaCl 中,  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  空位数相同,而在  $\text{CaCl}_2$  中每有一个  $\text{Ca}^{2+}$  的

---

<sup>②</sup> J. M. Thomas, *Chem. in Britain*, 1970, 6, 60.

空位，就有 2 个  $\text{Cl}^-$  空位， $\text{NaCl}$  的斯考特库缺陷如图 2-14(a) 所示。

当一种离子占据了原来空的间隙位置，而空出了正常的位置，这种缺陷定义为弗伦开尔缺陷(Frenkel defect)。弗伦开尔缺陷在阳离子比阴离子小得多的晶体中是最普通的，例如  $\text{AgBr}$ ，如图 2-14(b) 所示

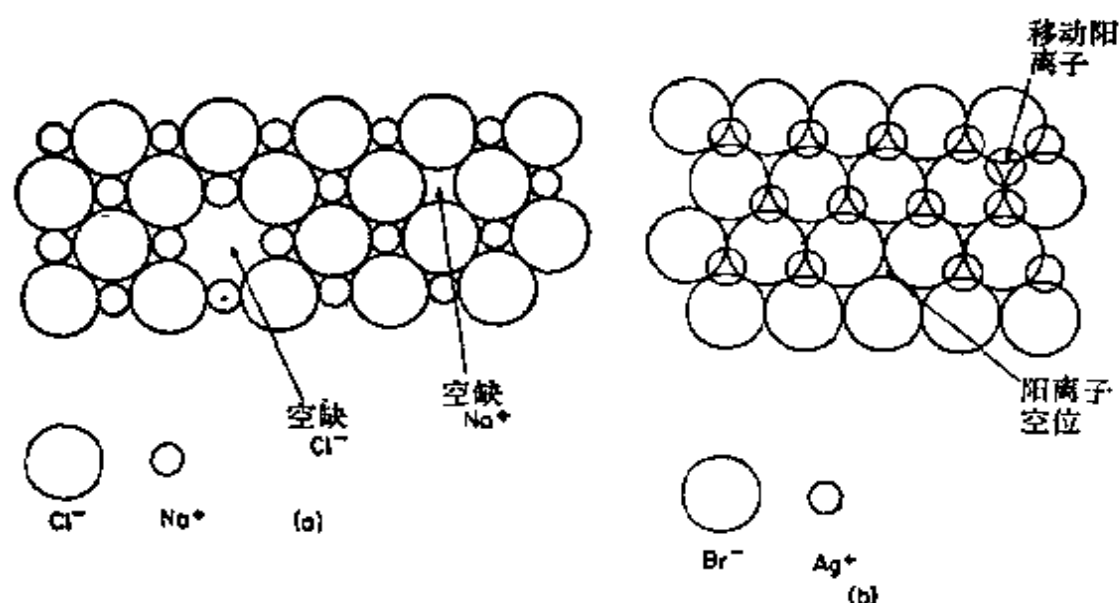


图 2-14 (a)  $\text{NaCl}$  斯考特库缺陷的一层  
(b)  $\text{AgBr}$  弗伦开尔缺陷的一层  
这种缺陷不一定限制在如这里所示的一层内

**非化学计量的缺陷** 这些常常发生在过渡金属的化合物中，特别是氧化物和硫化物。因为金属可能有多种的氧化态，一个熟悉的例子是“ $\text{FeO}$ ”，它的构造为氧离子按  $\text{ccp}$  排列， $\text{Fe}^{2+}$  离子充满所有八面体的空穴。但是实际上有一些位置是空的，而另一些位置——为了保持电中性——由  $\text{Fe}^{3+}$  占据，这样实际化学组成大约是  $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ 。另一个好的例子是“ $\text{TiO}$ ”，我们很容易得到组成在  $\text{Ti}_{0.74}\text{O}$  到  $\text{Ti}_{1.67}\text{O}$  范围内的氧化物，这决定于在制备此金属氧化物时氧气的压力。

但是当金属离子只有一种氧化态时也能产生非化学计量的缺陷,例如  $\text{CdO}$  当加热时有易失去氧的特性,得到从黄色到黑色组成为  $\text{Cd}_{1+x}\text{O}$  的固体。有一种情况与它相似,当  $\text{NaCl}$  用钠蒸气处理时,钠蒸气被吸收,得到一种组成为  $\text{Na}_{1+y}\text{Cl}$  蓝色的固体。有相当数目( $n_F$ )的阴离子位置上没有阴离子,而是被电子代替了,在这些空洞中的电子,其行为粗略地像一个简单的“位箱中的粒子”一样;有一些可达到的激发态,激发能在可见光的范围之内,因此含有电子的空洞成为发色中心,通常叫做“ $F$ 中心”(色源),从 *Farbe*(德文发色)而来。

缺陷的存在有简单的热力学基础,实际晶体中缺陷的形成对焓方面来说是不利的因素,因为形成缺陷时一些库仑能或键能损失了,然而在最初的完美点阵中引入了一些不规则因素后,显然熵是增加了,  $T\Delta S$  这一项足以抵消  $\Delta H$  项不利的因素,因此缺陷有一定的极限浓度,正像一般的化学平衡一样,和其它部分成平衡的缺陷浓度的表示式是可以写出来的。

最后有些缺陷是由于杂质的存在而引起的。有些杂质是在设计和控制中故意留下的,这些物质有些已成为固态电子工艺的基础<sup>③</sup>。例如,锗的晶体(它具有金刚石的构型),可“添加”痕量的镓  $\text{Ga}$  或砷  $\text{As}$ , 一个镓原子能置换一个锗原子,同时产生一个电子空穴。另一个电子能移入这个空穴,这样在别处又产生另一个空穴。实际上,这种空穴在整个晶体中漫游,在电位差的影响下,它们在整个晶体中能沿一定方向运动。在同一方向上运动的空穴就像正电荷运动一样,因此添加了镓的锗叫做  $p$ -型(正的)半导体。而当砷原子置换了锗原子时,电子就进入到锗的正常的未充满的能带中,这些电子在电场中也能移动,因此添加砷的物质被称为

---

③ S. J. Bass, *Chem. in Britain*, 1969, 5, 100.

n-型(负的)半导体。

添加硅和锗在工艺上是半导体物质中最重要的类型。为了得到重现的性能,杂质的种类和量必须严格控制,这样首先必须制出超纯的硅和锗(看十一章),然后按要求操作。除加入硅或锗作为制造半导体的基础外,也可以制备含有某些等电子的 III-V 或 II-IV 化合物,像 GaAs 或 CdSb 等。然而这里空穴或导体电子能被引入是由于改变化学计量或加入适当杂质而引起的。

在许多其它类型的化合物中也发现有半导体的行为,例如  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  和  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , 这里实质上是由于  $\text{Fe}^{3+}$  离子的移位,使电子从  $\text{Fe}^{2+}$  转移到  $\text{Fe}^{3+}$ , 因此是 p-型半导体。

### 补 充 读 物

Addison, W. E., *Allotropy of the Elements*, Oldbourne Press, 1966.

Dasent, W. E., *Inorganic Energetics* Penguin Books, Ltd., 1970. (基本原理部分特别好)

Galasso, F. S., *Structure and properties of Inorganic Solid*, Pergamon Press, 1970.

Greenwood, N. N., *Ionic Crystals, Lattice Defects and Non-Stoichiometry*, Butterworths, 1968 (简短介绍特别好)

Hannay, N. B., *Solid-State Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., (一般概说好)

Johnson, D. A., *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, 1968 (基本原理概要好)

Krebs, H., *Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry*, McGraw-Hill 1968 (结构和键的讨论特别好)

Kröger, F. A. *Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland Publ. Co. 1964.

McDowell, C. A., in *Physical Chemistry*, Vol III, H. Eyring, D. Henderson and W. Jost, ed., Academic Press, 1969. p. 496 (电子亲和能的计算)

Vedeneyev, V. I., et. al. *Bond Energies, Ionization Potentials, and Electron Affinities* Arnold, 1965 (数据表)

Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd edn. Oxford University Press, 1962 (一本具有极好例证说明和大量资料的书, 有 1028 页)

(徐伟英译)

## 第三章 化学键的本质

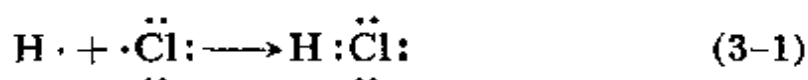
### 价键近似法

#### 3-1 双中心电子对键

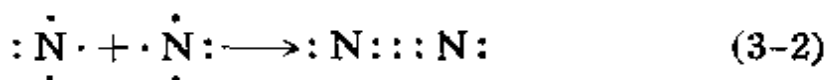
通常我们用键这个词来描述指定的一对原子之间的键合，例如在 HCl 中的 H 和 Cl 之间或者像 NH<sub>3</sub> 分子中的 N 和一个 H 原子之间的结合。学生们可能已经熟悉了用路易斯 (Lewis) 电子小点符号来描述原子和分子，因此我们要用 (3-I) 和 (3-II) 图式来描写 HCl 和 NH<sub>3</sub> 分子。



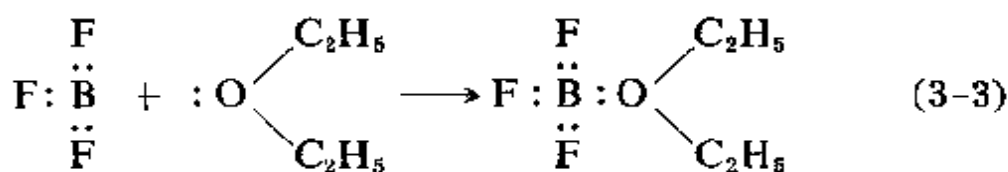
路易斯理论的基本观点是：化学键是由于两个原子之间共用一对或多对电子形成的。因此在 HCl 中的键是由于氢的一个电子和氯的一个电子共用而生成的(方程式 3-1)



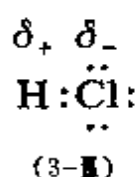
在另一些较少的情况中，可以共用两对或三对电子（方程式 3-2）：



此外成键的两个原子不一定要提供相等的电子，例如有一种配价键如方程式 3-3 所示：



所有这些键，不管是单键或是双键都叫做共价键，但是，即使在这个简单处理中，我们也可能去识别非极性共价键和极性共价键之间的差别。在同核双原子分子中，共用的一对或多对电子必须由双方平等地共享，因为在核—电子—核的体系中没有极性。而在异核双原子分子中，一般来说，其中的一个原子，对于电子的亲合性可能比另一个原子要大一些，所以如图 3-III 所示那样的键会有极性：



键本身的极性不应当由于某种原因和分子作为一个整体来看的极性相混淆。

这些简单的概念在波动力学产生以前已经形成。量子理论不仅证明这些概念有用，而且使我们有可能改进和扩充这些概念。在试图定量地用量子力学去处理化学键时，必须用近似法。传统存在两大类近似的处理法，一类叫做价键法 (VB)，一类叫做分子轨道法 (MO)，前者主要是直接试图给刚才略述的定性概念赋予量子力学的意义，所以用价键法的要点继续概括讨论也是合理的，其中包括在此法中引入的共振、价态以及杂化等概念。分子轨道理论将在下一章进行介绍。

如果我们有二个原子，为简单起见设为二个氢原子，当它们分开无限远时，这个体系的波函数是：

$$\psi = \psi_A \cdot \psi_B \quad (3-4)$$

在这里  $\psi_A$  是第一个氢原子的波函数， $\psi_B$  是第二个氢原子的波函数， $\psi$  是体系的联合波函数，方程式 3-4 的含义是指两个原子的哪一个都不干扰另一个原子，如果两原子分开得很远，当然就是如此。我们可以看到体系的总能量应当是：

$$E^0 = E_A + E_B = 2E_H \quad (3-5)$$

把方程式 (3-4) 代入波动方程中就很容易看出这个结果:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\psi &= E\psi \\ \mathcal{H}(\psi_A\psi_B) &= \psi_A\mathcal{H}\psi_B + \psi_B\mathcal{H}\psi_A \\ &= \psi_A E_B \psi_B + \psi_B E_A \psi_A \\ &= (E_A + E_B)(\psi_A\psi_B) = E^0\psi \end{aligned} \quad (3-6)$$

到目前为止, 我们的处理都是严格的, 但没有什么多大用处, 因为我们关心的是当两个氢原子相互接近得很紧密并生成键时, 体系的能量如何计算。此体系能量是  $E'$ ,  $E'$  小于我们称之为键能  $E^0$  的数值。然而我们首先试图利用上述有关波函数的考虑来计算键能。

我们从这样一个假定开始, 即使当原子相互很接近时, 方程式 3-4 中的波函数仍是一个很合理的近似, 我们用下述更明确的形式重写一下:

$$\psi_1 = \psi_A(1)\psi_B(2) \quad (3-7)$$

在这里我们要特别指定电子 1 属于原子 A, 电子 2 属于原子 B, 现在为了计算分子能量, 我们必须解出核间距值小时的波动方程。为了做到这一点, 我们先按下列方式重排一下:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\psi &= E\psi \\ \psi^*\mathcal{H}\psi &= \psi^*E\psi = E\psi^*\psi \\ \int \psi^*\mathcal{H}\psi d\tau &= E \int \psi^*\psi d\tau \\ E &= \frac{\int \psi^*\mathcal{H}\psi d\tau}{\int \psi^*\psi d\tau} \end{aligned} \quad (3-8)$$

要注意到在这些重排中我们写出了  $\psi^*E\psi = E\psi^*\psi$  因为  $E$  只是数字, 而  $\psi^*\mathcal{H}\psi$  不能这样重排, 因为  $\mathcal{H}$  不只是一个数字而是一

个算符,它可以作用在它后面的任意函数上。

在近距离时,哈密顿算符包括这样几个部分:电子1与核B距离的倒数,电子2与核A距离的倒数,以及两个电子之间距离 $r_{12}$ 的倒数,现在当原子远离时,这些距离的倒数是如此之小,因而这些项都可以忽略不计,但当这些原子相互接近时,它们逐渐变得更重要了。在方程(3-8)右边的分数的分子是核间距 $r$ 的函数,如果我们辛苦地解出方程式(3-8),算出能量作为核间距 $r$ 的函数,得到的结果由图3-1的曲线示出。我们发现,当原子接近时,体系的能量降低(最低点的值是 $\sim \frac{1}{4}\text{eV}$ ),在 $r=1.7a_0^\dagger$ 时为极小值,曲线e是 $\text{H}_2$ 分子的实际势能函数,由此可以看出,我们计算的结果,在定性上是正确的,在定量上是相当不满意的。

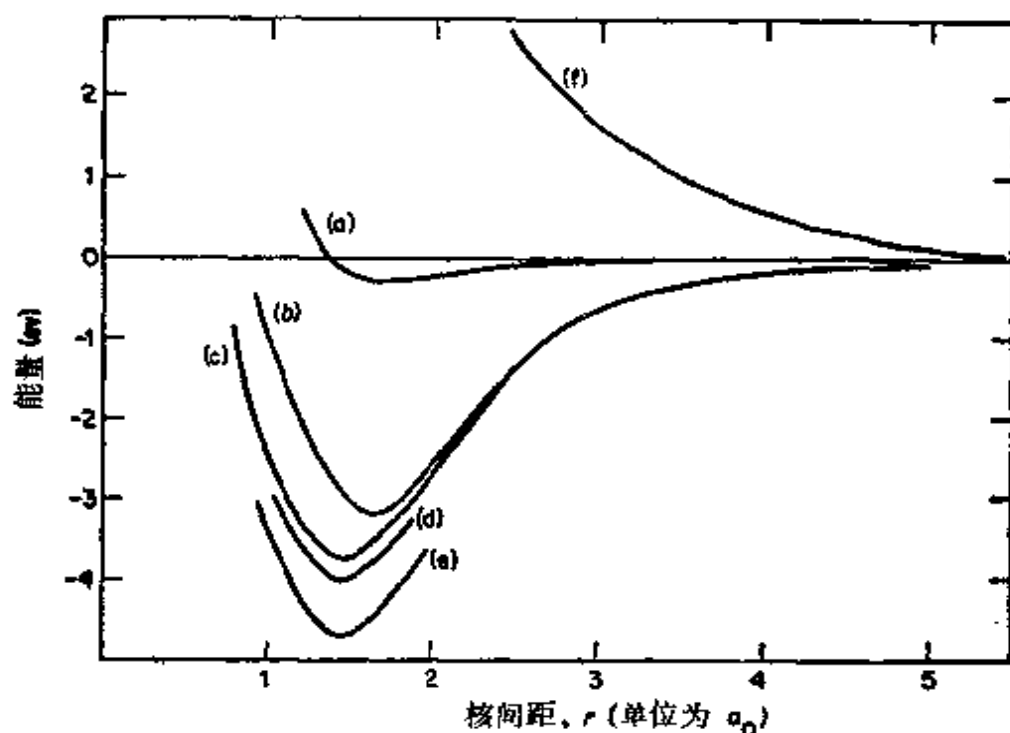


图 3-1  $\text{H}_2$  分子的势能曲线

$\dagger a_0$ 叫做波尔半径,是波尔半经典理论中最稳定氢原子轨道的半径,也是在波动力学理论中 $1s$ 波函数极大处的半径,因此它是原子半径的“自然”单位。其值为 $0.529\text{\AA}$ 。

我们可以通过校正波函数的误差对我们的结果作出显著的改进。我们知道方程式 3-7 表示电子 1 是属于原子 A 的, 而电子 2 是属于原子 B 的, 但事实上我们不知道也不可能知道电子是属于哪一个的, 电子是没有标号的, 因此我们首先不可能分别识别它们, 更重要的是我们不可能在含有多电子的体系中试图去追踪任意一个电子。这是因为波动力学不可能使我们知道每一个指定的电子具体在什么地方, 而仅仅告诉我们在给定地方发现这个电子的几率, 因此我们没有更多的理由用  $\psi_1$  作近似波函数而不用  $\psi_2$ :

$$\psi_2 = \psi_A(2)\psi_B(1) \quad (3-9)$$

如果  $\psi_1\psi_2$  中随便哪一个都对的话, 那么两者都可用, 即

$$\psi_{\text{cov}} = (\psi_1 + \psi_2) \quad (3-10)$$

如果现在用方程 3-10 解出能量作为  $r$  的函数, 我们可以得到图 3-1 中曲线 b, 这个曲线有明显的改进, 并且表明, 假如我们认为电子不可区分, 那么我们采取的基本方法是可行的。

如果按照物理直观的要求修改  $\psi_{\text{cov}}$ , 可使结果更进一步改进。 $\psi_{\text{cov}}$  仅仅是类氢波函数的组合, 虽然我们正确地假设了在距离较大时一个电子对另一个电子不起作用, 但我们可以很好地预料到当它们靠近在一起时,  $\psi_A$  和  $\psi_B$  的形式应当和没有受到干扰的氢轨道至少在定量上有所差别。和在多电子原子中一样, 我们在用类氢波函数时, 只要考虑到, 电子互相屏蔽核电荷的程度不同, 在氢分子中我们以为也有一定程度的屏蔽效应。我们再一次用数  $Z^*$ , 而不用  $Z=1$  来表示有效核电荷, 按照此方法去做, 就可以得到图 3-1 中的曲线 c。现在我们得到的结合能是 3.76 eV, 这个数值与实验数值 4.72 eV 就相当好的接近了。还有另外一个改进, 它可以做得很简单, 并且考虑到它的时候要引入共振概念。

无论我们如何修改  $\psi_A$  和  $\psi_B$  为正确的形式, 任何 3-10 式类型的波函数, 仍然表示我们考虑的仅仅是这一个电子属于这一个

原子，而另一个电子属于另一个原子。当然也会有某些机会两个电子偶然会在相同的原子轨道中。描写这种状态的波函数会是  $\psi_A(1)\psi_A(2)$  和  $\psi_B(1)\psi_B(2)$ ，而且由于  $\psi_A$  和  $\psi_B$  形式是相同的，因而没有理由说，这一个比另一个更好一些，所以我们应该按下列形式将两者都考虑在内：

$$\psi_{\text{ion}} = \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2) \quad (3-11)$$

我们已经把 3-10 波函数叫做  $\psi_{\text{cov}}$ ，因为它表示电子是共有的，在这种情况下，共有是完全对等的，因为两个原子是相同的。类似地我们把 3-11 波函数叫做  $\psi_{\text{ion}}$ ，因为它代表离子形式所贡献的状态，我们把方程式 3-10 和 3-11 用以下方式联合起来，写为：

$$\psi = (1 - 2\lambda + 2\lambda^2)^{-\frac{1}{2}} [(1 - \lambda)\psi_{\text{cov}} + \lambda\psi_{\text{ion}}] \quad (3-12)$$

式中  $\lambda$  是混合系数，它能告诉我们有多少离子波函数与共价波函数相混合。我们已介绍过归一化因子。需要做相当大量的烦琐的计算，才能决定  $\lambda$  是什么值时能量才给出最好的数值（也就是最低值），结果大约是  $\frac{1}{5}$ ，并且所得能量极小值是 4.10 eV。曲线 d (图

3-1) 表示的就是用 3-12 类型的波函数所得到的---部分势能函数。

我们描述过的氢分子中键的组成，其本质如下述：我们对每一个原子选择了一个轨道， $\psi_A$  和  $\psi_B$ ，每一个轨道都含有一个电子，把这些轨道的波函数组合成为两个电子在一起的波函数，即  $\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$  我们把这个过程叫做电子配对，因而价键法 (VB) 有时也称为电子配对法。至今我们还没有明确地谈到这种方法的另一个重要特点。即成键电子的波函数像简单原子的波函数一样可以用一组量子数来描述，不管这些量子数是什么，键中的两个电子是同组的这一点是很清楚的，因为方程式 3-12 的性质表明它们在空间的分布是相同的。所以它们必须具有不同的  $m_s$  值以满足不相容原理。我们把两个电子具有不同的  $m_s$  值叫做

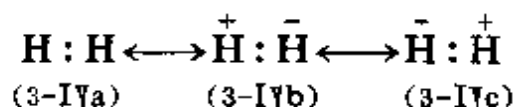
自旋配对或就是配对。实际上我们可以叙述一个一般规则,即只有当自旋成对存在时才产生相互吸引力,由之形成了电子对键,图(3-1)曲线 f 表明当两个氢原子以这样一种方式接近时,即它们的自旋一直不配对,也就是它们具有相同的自旋量子数或自旋方向相同时的势能曲线,由此看出,净相互作用力是强排斥力,这种状态称为排斥态。

显然这些原理可以推广到用来描述很多的化学键,并且它们给予路易斯的电子对键以波动力学的合理说明不论什么时候,只要我们有两个原子,每一个至少有一个未成对电子,它们就可以结合形成一个键,在键中这两个电子是配对的。例如两个 Li 原子,每一个的组态是  $1s^2, 2s^1$ , 通过  $2s$  电子配对,它们结合形成  $\text{Li}_2$ ; 两个 Cl 原子每一个组态是  $[\text{Ne}]2s^2, 3p_x^2, 3p_y^2, 3p_z^1$ , 它们通过成单的  $3p_z$  电子相结合而形成分子。

多重键也可以用这种方式进行处理,例如两个氮原子,每一个组态是  $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ , 通过相应的  $p$  轨道电子配对相互结合并形成三重键。类似地我们可以考虑一下亚甲基  $\text{H}_2\text{C}:$ , 具有两个未成对电子,因此两个亚甲基结合形成具有双键的乙烯。但有一种情况,简单的 VB 法对于有关电子结构得出了错误的定性的预言,那就是  $\text{O}_2$ , 一个氧原子具有的基态组态是  $1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$ , 因而我们应当预料到两个氧结合,生成两个电子对键。实际上氧分子的键能也表明它是双键。但是它还有两个未成对的电子,用简单的 VB 法对这种结合要说清楚是困难的,预测更不可能。这种失败不是由于 VB 方法有任何基本错误,而是由于我们的近似太粗略了。然而分子轨道法即使是很粗略的近似,正如我们下面要看到的,对  $\text{O}_2$  分子也可以得到正确的结果。

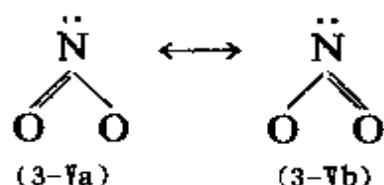
### 3-2 共振

波函数(方程 3-12) 可用简单的电子点图来说明。波函数  $\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$ ,  $\psi_A(1)\psi_A(2)$  和  $\psi_B(1)\psi_B(2)$  各相当于三个范式。(3-IVa, b 和 c)



在它们之间的双箭头指出它们相互之间是共振的, 或者换一句话说, 分子实际的电子状态是这三种结构的共振杂化体。共振这个概念, 只要不曲解它, 是一个有用的概念, 处于正常基态的氢分子在任何时候从不具有上述所示三种结构的任一种。若一次取一个的话, 它们仅仅是我们所想像的虚构的东西, 而且正像前一部分所述, 若假定它是由所有三种结构按一定比例混杂的状态, 我们就可以得到一个关于分子的满意的描述。

在进一步考虑关于共振的例子之前, 要对概念作一些适当的数学证明。对于  $\text{H}_2$  我们已经看到, 当用归一化函数  $(1-\lambda)\psi_{\text{cov}} + \lambda\psi_{\text{ion}}$  以代替  $\psi_{\text{cov}}$  时, 我们计算的体系能量比较低并更接近正确的数值。如果我们仅仅用  $\psi_{\text{ion}}$  那么我们得到极高的能量。然而两个函数线性组合, 使我们得到一个能量, 比分开计算的任何一个能量都低。混合态能量比两个单态中更稳定的一个态能量所降低的数值称为共振能。如果我们举一个例子, 其中两个范式相同, 我们可以简单地看出, 从解波动方程是如何自然地得出这个结论的。对于亚硝酸根离子  $\text{NO}_2^-$ , 我们写出它的两个范式(3-Va)和(3-Vb)



两个范式的每一个都可以用波函数描写, 即  $\psi_{\text{Va}}$  和  $\psi_{\text{Vb}}$ , 并且如果用了具有适当的哈密顿算符的波动方程的话, 这些波函数给出相同

的能量  $E^0$

$$\begin{aligned}
 E^0 &= \frac{\int \psi_{va}^* \mathcal{H} \psi_{va} d\tau}{\int \psi_{va}^* \psi_{va} d\tau} = \int \psi_{va}^* \mathcal{H} \psi_{va} d\tau \\
 &= \int \psi_{va}^* \mathcal{H} \psi_{vb} d\tau = \frac{\int \psi_{vb}^* \mathcal{H} \psi_{vb} d\tau}{\int \psi_{vb}^* \psi_{vb} d\tau} \quad (3-13)
 \end{aligned}$$

在这里我们假定  $\psi_{va}$  和  $\psi_{vb}$  的每一个都已经归一化了。如果我们希望在数学上考虑一下以上所描述的共振的话，我们必须用同样的哈密顿，但是用  $\psi_{va}$  和  $\psi_{vb}$  的线性组合来解波动方程。从对称性的角度，显然必须用对称组合  $\psi_{va} + \psi_{vb}$ ，其中  $\psi_{va}$  和  $\psi_{vb}$  具有同等权重。现在让我们看一下，当用这个波函数解出能量  $E'$  时，将会发生什么样的情况。

$$\begin{aligned}
 E' &= \frac{\int (\psi_{va}^* + \psi_{vb}^*) \mathcal{H} (\psi_{va} + \psi_{vb}) d\tau}{\int (\psi_{va}^* + \psi_{vb}^*) (\psi_{va} + \psi_{vb}) d\tau} \\
 &= \frac{\int \psi_{va}^* \mathcal{H} \psi_{va} d\tau + \int \psi_{va}^* \mathcal{H} \psi_{vb} d\tau + \int \psi_{vb}^* \mathcal{H} \psi_{va} d\tau + \int \psi_{vb}^* \mathcal{H} \psi_{vb} d\tau}{\int \psi_{va}^* \psi_{va} d\tau + \int \psi_{va}^* \psi_{vb} d\tau + \int \psi_{vb}^* \psi_{va} d\tau + \int \psi_{vb}^* \psi_{vb} d\tau} \quad (3-14)
 \end{aligned}$$

考虑到用下面所定义的归一化：

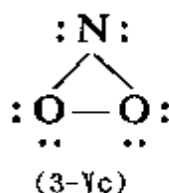
$$\begin{aligned}
 \int \psi_{va}^* \psi_{vb} d\tau &= \int \psi_{vb}^* \psi_{va} d\tau = S \\
 \int \psi_{va}^* \mathcal{H} \psi_{vb} d\tau &= \int \psi_{vb}^* \mathcal{H} \psi_{va} d\tau = E_R
 \end{aligned}$$

并用方程式 3-13，我们可以把式 3-14 重写为：

$$E' = \frac{E^0 + E_R}{1 + S} \approx E^0 + E_R \quad (3-15)$$

$S$  称为重叠积分, 一般比 1 要小。因此我们看出  $E'$  比  $E^0$  低一个共振能  $E_R^\dagger$ 。

只有  $\psi_{va}$  和  $\psi_{vb}$  是具有相同能量的波函数, 称为  $E_R$  的两个积分才相等, 而在两个波函数不相等的情况下,  $\psi_{va}$  和  $\psi_{vb}$  能量差愈大, 这样的积分值就减小得愈多。因此当对杂化有贡献的范式在能量上接近时, 分子共振稳定化作用就大, 最好的情况是能量相同。例如我们可以不怕麻烦地用函数  $(\psi_{va} + \psi_{vb} + \lambda\psi_{vc})$  进行一些计算, 此处  $\psi_{vc}$  描写的结构为 (3-Vc)

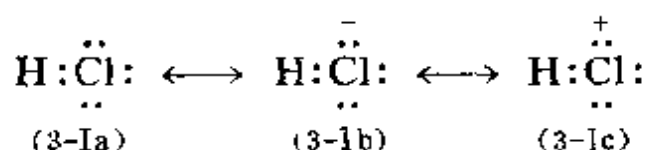


由于各种原因(如 O—O 距离太大, 以致不允许形成强的 O—O 键, 同时还必须放弃相当强的 N—O 键), (3-Vc) 这种类型应该具有比 3-Va 式或 3-Vb 式高得多的能量, 而且用  $(\psi_{va} + \psi_{vb} + \lambda\psi_{vc})$  来计算得不出比我们只用  $(\psi_{va} + \psi_{vb})$  来计算要显著低的能量。

氢分子已经提供了一个在指定键中共价-离子共振的例子, 因为从 VB 观点准确地描述键时结构 (3-IVb) 和 (3-IVc) 都是重要的, 所以我们说键具有某些离子性格。但 (3-Vb) 所引入极性恰巧同 3-Vc 所引入极性相平衡, 因此整个键没有净极性, 所以称为非极性共价键。重要的是, 不要把极性和离子性格相混淆, 不幸的是文献上有许多这样混乱的例子。当我们着眼于研究异核双原子分子时, 必然遇到既有极性又有离子性格的键。甚至对于 HCl 的纯共价的结构 (3-Ia) 也存在键的极性,

---

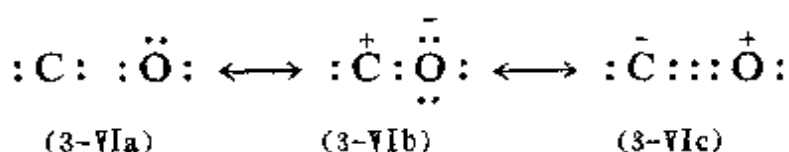
† 它比较低, 因为所有三个都是负的。



因为两个不同的原子必然对于电子对具有不同的亲合力，所以电子对是共享的，但并不是对等共享。我们也可以预料到离子结构(3-Ib)和(3-Ic)也有一些贡献。

由于这样的事实，(a)氢和氯具有大约相同的第一电离势，但是(b)氯具有比氢高得多的电子亲合能，因此在能量上考虑(3-Ic)大大地不及(3-Ib)有利，从而对共振杂化贡献比(3-Ib)就小得多。由于在这儿我们所用的整个图象实质上都是定性的，在HCl中一般我们忽略(3-Ic)，而认为利用离子共价共振(3-Ia $\longleftrightarrow$ 3-Ib)来描述就足够了。

可以认为CO的分子是下述范式结构的共振杂化体：



虽然很短的键距(1.13Å)会使我们想到(3-VIc)占优势，但是鲍林(pauling)根据分子的偶极矩低(0.1D)，估计以上三种都比较重要。如果把孤对电子的偶极矩产生的极性考虑在内，那么偶极矩低可能解释为3-VIa和3-VIb贡献较小的缘故。

最后在这里应评论一下关于加给某个范式任何物理模型的误差问题。我们将两个或更多的波函数组合成总的波函数只能说明在一个固定和恒定的核的结构中电子分布的差别。现在像用(3-Va)或(3-Vb)所描写的NO<sub>2</sub>的分子如果真正存在的话，我们应当预料到N=O距离比N—O距离显著地短，因此不可能通过简单的电子重新分配。我们将同样去改变核骨架，而这却好与整个的共振概念不相关的，这里(3-Va)和(3-Vb)结构不代表真正的分子，

仅仅是一种设想, 在我们以后讨论分子轨道理论中, 我们将观察到不同方法的同样结果。

### 3-3 由电子组态推出的状态

在发展化学键价键方法(VB)中, 我们下一步须要考虑所谓价态的激发能。然而为了将这一点说得更清楚, 首先需要改变由电子组态引出的电子态的概念。例如原子具有  $p^2$  组态的说法, 对整个电子情况的描述是并不完全的。因为  $p^2$  有三个态, 每一个态的一些性质: 角动量、自旋, 特别是能量都有不同的值这三种状态所具有的能量差大到  $400 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ ! 在更深入的概括 VB 理论中, 不仅要搞清, 这些不同的状态是如何由一定的组态推出来的, 而且这个问题在过渡金属络合物中的晶体场和配位场的成键理论也是需要的。(第二十章)。

为了当前的目的, 可通过组态的能量, 可通过组态的能量, 轨道角动量和自旋来定义一个状态, 这样规定的态与光谱学家的多重态一致。我们用了多重态这个词, 因为事实上这个态包含一些组份, 通常它们在能量上的差别, 要比这一状态比另一状态之间的能量差别小得多。态的组份或多重态具有不同的总角动量数值, 总角动量是由轨道角动量和自旋角动量组合的结果。现在来说体系一个状态的这三个特定数值的大小, 取决于产生总量的电子组中每个电子的三个相应的量, 相互的组合方式。即使对于最简单的情况, 十分严格地处理也是一件很麻烦的事情。但幸运的是, 对于较轻的原子(直到镧系)我们可以从实验中寻找。自然界服从一种规则, 利用一组相当简单的规律可近似了解它达到相当精确的水平, 这套规则可以称为 Russell-Saunders 规则或 LS 耦合规则。它就是这一节要讨论的课题。

在原子中每个电子都具有一组量子数,  $n, l, m_l, m_s$ 。在这里我

们关心的是后三个量子数。正像我们用  $l$  的时候,  $\sqrt{l(l+1)}$  表示单个电子的轨道角动量一样, 也有一个量子数  $L$ , 使  $\sqrt{L(L+1)}$  给出了原子的总的轨道角动量。与单个电子的  $m_l$  类似, 我们用符号  $M_L$  代表在参照轴上  $L$  的分量。同样与单电子的量子数  $s$  相似我们用量子数  $S$  代表总的电子的自旋角动量, 由  $\sqrt{S(S+1)}$  来表示。在这里它们的差别在于  $s$  的值限制在  $\frac{1}{2}$ , 而  $S$  的值可以取从 0 开始的整数和半整数。在参照轴上  $S$  的分量与  $m_s$  类似, 可以由  $M_s$  来表示。

原子态的符号与单电子轨道的符号相类似, 大写字母  $S, P, D, F, G, H, \dots$  是用来表示  $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  状态的。对于态和量子数二者都用  $S$  表示是不好的, 但事实上没有引起什么困难。一个态的完整记号也可表示总自旋, 但不直接用  $S$  表示, 而是用一些称为自旋多重性的  $M_s$  值来表示。因此对于  $S=1$  的状态, 自旋多重性是 3, 因为有三个  $M_s$  值, 1, 0, -1。一般来说, 自旋多重性等于  $2S+1$ 。用  $L$  符号的左上标表示。下面的例子可将这个用法讲清楚:

对于  $M_L=4, S=\frac{1}{2}$  符号是  ${}^2G$

对于  $M_L=2, S=\frac{3}{2}$  符号是  ${}^4D$

对于  $M_L=0, S=1$  符号是  ${}^3S$

谈到或写到具有自旋多重性为 1, 2, 3, 4, 5, 6,  $\dots$  的态时, 我们可分别把它们叫做单重、双重、三重、四重、五重、六重 $\dots$ 。所以上面所表示的叁种状态, 应该分别称为双重  $G$ , 四重  $D$  和三重  $S$ 。

像研究单个电子一样, 有时我们可能对总角动量感兴趣, 即  $L$  和  $S$  的矢量和。对整个原子来讲我们用  $J$  表示。当需要的时候,  $J$  的数值附在符号的右下角。例如  ${}^4D$  状态, 可以具有任意一个下列

$J$  的数值, 在相应的符号旁加以下标。

$L$	$M_s$	$J$	符号
2	$\frac{3}{2}$	$\frac{7}{2}$	${}^4D_{\frac{7}{2}}$
2	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	${}^4D_{\frac{5}{2}}$
2	$-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	${}^4D_{\frac{3}{2}}$
2	$-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	${}^4D_{\frac{1}{2}}$

为了确定对于指定的原子或离子在实际上可有哪些状态, 我们从下面定义开始, 这个定义可代表我们所用近似法的本质:

$$M_L = m_l^{(1)} + m_l^{(2)} + m_l^{(3)} + \dots + m_l^{(n)}$$

$$M_s = m_s^{(1)} + m_s^{(2)} + m_s^{(3)} + \dots + m_s^{(n)}$$

其中  $m_l^{(i)}$  和  $m_s^{(i)}$  代表具有  $n$  个总电子的原子中, 第  $i$  个电子的  $m_l$  和  $m_s$  的数值。

在计算  $M_L$  和  $M_s$  时一般不需要对原子中所有电子都给予特别注意, 因为完全充满( $s, p, d$  等) 轨道中任一组轨道的那些电子组态对于  $M_L$  和  $M_s$  的总贡献是 0。例如完整的一组  $p$  电子, 包含两个  $m_l = 0$ , 两个  $m_l = 1$  和两个  $m_l = -1$  的电子, 总和  $0 + 0 + 1 + 1 - 1 - 1$ , 是 0。同时一半电子具有  $m_s = \frac{1}{2}$ , 而另一半具有  $m_s = -\frac{1}{2}$ ,  $M_s$  也等于 0。推广到任意一个充满层是很清楚的, 所以我们只需要关心部分充满的层。

对于部分充满层经常有不只一种指定各电子  $m_l$ ,  $m_s$  值的方法。除了不相容原理或者物理上重复的禁阻以外, 所有方式都要考虑。为了方便起见, 我们将用 + 或 - 这样的符号, 表示  $m_s = +\frac{1}{2}$

和  $m_s = -\frac{1}{2}$ , 这样当第一个有  $m_l = 1, m_s = +\frac{1}{2}$ , 第二个电子有  $m_l = 2, m_s = -\frac{1}{2}$ , 第三个电子有  $m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$  等, 我们应当写成  $(1^+, 2^-, 0^+ \dots)$ 。所有电子经这样指定了  $m_l$  和  $m_s$  值就叫做一个微观态。

现在让我们考虑两种组态  $2p^1 3p^1$  和  $2p^2$ , 在第一种情况下, 对于两个电子, 我们有指定量子数  $m_l$  和  $m_s$  的自由, 不受不相容原理约束, 因为两电子的主量子数已经不同了。因此  $(1^+, 1^+)$  和  $(0^-, 0^-)$  这种态是允许存在的。然而对于  $2p^2$  组态则是不允许的。其次, 因为  $2p^1 3p^1$  组态的两个电子可以由它们的主量子数不同而区分, 像  $(1^+, 0^-)$  和  $(0^-, 1^+)$  两个微观态在物理上是不同的。然而对于  $2p^2$  组态的这一对电子实际上是相同的。因为在“第一个电子”和“第二个电子”之间没有物理上的差别。因此对  $2p^1 3p^1$  组态, 有  $6 \times 6 = 36$  个不同微观态, 而对于  $2p^2$  的组态其中有 6 个微观态由于不相容原理限制而被抹去了, 因而还剩下 30 个物理上两两重复的微观态。因此对于  $2p^2$  组态只有 15 个微观态。

表 3-1(a) 列出了  $2p^2$  组态的微观态, 这是根据它们的  $M_L$  和  $M_S$  值排列得到的。现在要从这个表找出  $L$  和  $S$  的可能值。首先我们

表 3-1  $p^2$  组态的微观态表

(a)

$M_L$	$M_S$		
	1	0	-1
2		$(1^+, 1^-)$	
1	$(1^+, 0^+)$	$(1^+, 0^-)(1^-, 0^+)$	$(1^-, 0^-)$
0	$(1^-, -1^+)$	$(1^+, -1^-)(0^+, 0^-)(1^-, -1^+)$	$(1^-, -1^-)$
-1	$(-1^+, 0^+)$	$(-1^+, 0^-)(-1^-, 0^-)$	$(-1^-, 0^-)$
-2		$(-1^-, -1^-)$	

(b)

$M_L$	$M_S$		
	1	0	-1
2			
1	$(1^+, 0^+)$	$(1^-, 0^+)$	$(1^-, 0^-)$
0	$(1^+, -1^+)$	$(1^-, -1^+)$ $(0^+, 0^-)$	$(1^-, -1^-)$
-1	$(-1^+, 0^+)$	$(-1^-, 0^+)$	$(-1^-, 0^-)$
-2			

注意到  $M_L$  的最大值和最小值是 2 和 -2, 每一个值都与  $M_S=0$  相联系。它们一定是来自于  $L=2$  和  $S=0$ , 即  $^1D$  态的两个  $M_L$  的极限值。 $M_S=0$  和  $M_L=1, 0$  和  $-1$  的微观态一定也属于  $^1D$  态。如果我们现在抹掉五个对应于  $^1D$  态的微观态, 则余下表 3-1b 中的一些微观态。注意, 从原来含有数个微观态的方框中除去哪两个或三个微观态是无关紧要的, 因为同一方框中的微观态, 实际上相互组合为新的微观态。但是, 不管它们确切的描述会是怎样的, 每一个方框中的微观态数是固定的。现在再看一下表 3-1b 对于每一个  $M_S$  值 1, 0, -1 都有  $M_L=1, 0, -1$  的微观态。9 个这样的微观态, 构成了  $^3P$  态的组分。当它们被抹去时, 仅仅余下了  $M_L=0$  和  $M_S=0$  的一个微观态, 它必然属于  $^1S$  组态。因此  $2p^2$  所允许的态或者任意  $np^2$  组态所允许的态是  $^1D$ ,  $^3P$  和  $^1S$ 。我们应该注意到这些简并态的总数必定等于微观态数。 $^1S$  这个态, 既无自旋简并也没有轨道简并, 所以简并数目是 1。 $^1D$  这个态没有自旋简并, 而是  $2L+1=5$  重的轨道简并。 $^3P$  态有三重自旋简并和三重的轨道简并, 总的简并数为  $3 \times 3=9$ 。简并度的总数确实是 15。

对于  $2p, 3p$  组态所允许的态, 还是  $S, P$  和  $D$  型, 但是现在每一种都有单重态、三重态。这可用微观态表以及像前面所写的步骤来说明。或者我们更容易地看出这一点, 只要注意到对每一个

$m_l^{(1)}$ 和  $m_l^{(2)}$ 组合可得到四个微观态, 其自旋符号是  $++$ ,  $+-$ ,  $-+$ , 和  $--$ 。可以认为这些中的某一个或是  $+-$ 或是一  $+$  属于一个单重态, 那么其它三个属于三重态。我们应该注意到对六个态  $^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$  的简并度总数是 36, 也就是它的微观态数。

由于实际上在用  $LS$  耦合规则时, 读者可以通过对于  $np^2$  所用的方法, 证明  $nd^2$  组态能产生  $^3F, ^3P, ^1G, ^1D$  及  $^1S$  态, 而  $np^3$  组态能产生  $^4S, ^2P, ^2D$  态。

当电子大约增加到 5 个以上时, 上述确定电子组态的态, 所用的方法就变得很麻烦了。但幸运的是存在一种关系式, 使得具有较大组态的许多问题变得容易处理了。这个关系式称为“空穴公式”, 有了这个关系式,  $n$  个电子的未充满电子层既可以按照  $n$  个电子, 也可以按照  $N-n$  个正电子处理, 这里  $N$  代表层的总容量。考虑到电子相互之间的静电作用, 它们全部都荷正电或者都荷负电并没有差别。因为相互作用能与两电荷乘积成正比。实际上很容易看出“空洞公式”必定是真实的, 因为只要我们在容量为  $N$  的层中对于  $n$  个电子选择一个微观态, 就有一套能够被  $N-n$  个电子用的  $m_l$  和  $m_s$  的值。

由某种组态而产生的几个态, 具有不同的能量。然而单纯由理论计算这些能量差值既不容易又不精确, 因为要把能量表示为表达电子-电子排斥作用的某些积分, 这些积分不能精确地算出。可是当由一个组态产生很多谱项时, 一般有可能只用少数积分就能表示所有的能量差。因此, 只要少数态的能量差已测出时, 另一些态的能量差就可以相当精确地估算出来, 虽然不太准, 因为耦合规则本身仅仅是一种近似。能量差的数量级通常和化学键能量和化学反应能量差不多。例如在组态  $1s^2, 2s^2, 2p^2$  的碳原子中激发态  $^1D$  和  $^1S$  的能量, 分别比  $^3P$  基态高  $\sim 105$  和  $\sim 135$  千焦·摩 $^{-1}$ 。

在这本书中态间的能级差主要用于由晶体场和配位场理论来

处理过渡金属离子,因而进一步讨论能量问题将推到第二十章。

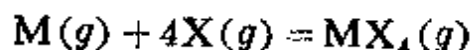
正如上面所谈到的  $^{2S+1}L$  类型的每一个态,实际上是由一组具有不同量子数  $J$  的亚态所组成。这些亚态之间的能差数量级通常比不同态之间的能差小,并且在一般化学有关的问题中可忽略之。然而在某些情况下,例如在研究镧系的磁性时(见二十七章)以及对于很重的元素(几乎全部第三过渡系和镧系)的问题时,这些能差有很大的意义,而且不能忽略。确实是这样,对很重的元素,它们与  $^{2S+1}L$  态之间的能差数量级相近,一旦出现这种情况,  $LS$  耦合规则自然就不能用了,因而就要用其它更复杂的处理方法。

引起具有不同  $J$  值亚态之间分裂是电子的自旋和电子的轨道角动量之间直接耦合的结果。在  $LS$  耦合法中是假设可以忽略它的。正如所谈到的那样,我们假定只能  $m_l^{(i)}$  相互加和,且只能  $m_s^{(i)}$  相互加和。对每一个电子当在  $m_l^{(i)}$  和  $m_s^{(i)}$  之间耦合变得很强时,可以用另一种相对简单的方法,确定电子组态的态。这个方法称为  $jj$  耦合法,此法中,  $M_L$  和  $M_S$  量子数不再有意义了,而由其它量子数确定态。然而因为  $jj$  耦合在这本书的后部分没有找到直接应用,这里我们不打算进一步讨论了。

### 3-4 价态的激发能

当从中心原子的基态假想地激发到将要完全形成一组键的状态时,中心原子的电子情况是搞清楚这一组化学键的强度和空间分布的重要因素。实际上,每一个原子,无论是中心原子还是外围原子,都应该被认为激发到价态了,但通常中心原子是关系最大的。

例如我们考虑第 IV 族元素 C, Si, Ge, Sn 和 Pb, 当我们把它们的价格态看作是四时



( $M = \text{C, Si, Ge, Sn}$  或  $\text{Pb}$ ;  $X = \text{H, F, Cl}$  等)

为了与四个  $X$  基团形成四个单键  $M$  原子具有从  $s^2p^2$  组态导出的电子它须要激发到这样一个状态, 其中四个价电子的每一个都具有不同的轨道, 而且它们的自旋互相不偶合, 图 3-2 给出了碳原子的实际状态(从光谱观察的)。Si 和 Ge 的情况差别不大。可以看出  $s^2p^2$  组态产生三种状态; 在这点上与已在 3-3 节中给出的  $p^2$  组态很相似, 因为  $s^2$  电子对是  $L=0$  和  $S=0$ , 由  $sp^3$  组态所得来的最低状态是  $S=2$  的状态, 也就是所有电子自旋平行的状态。

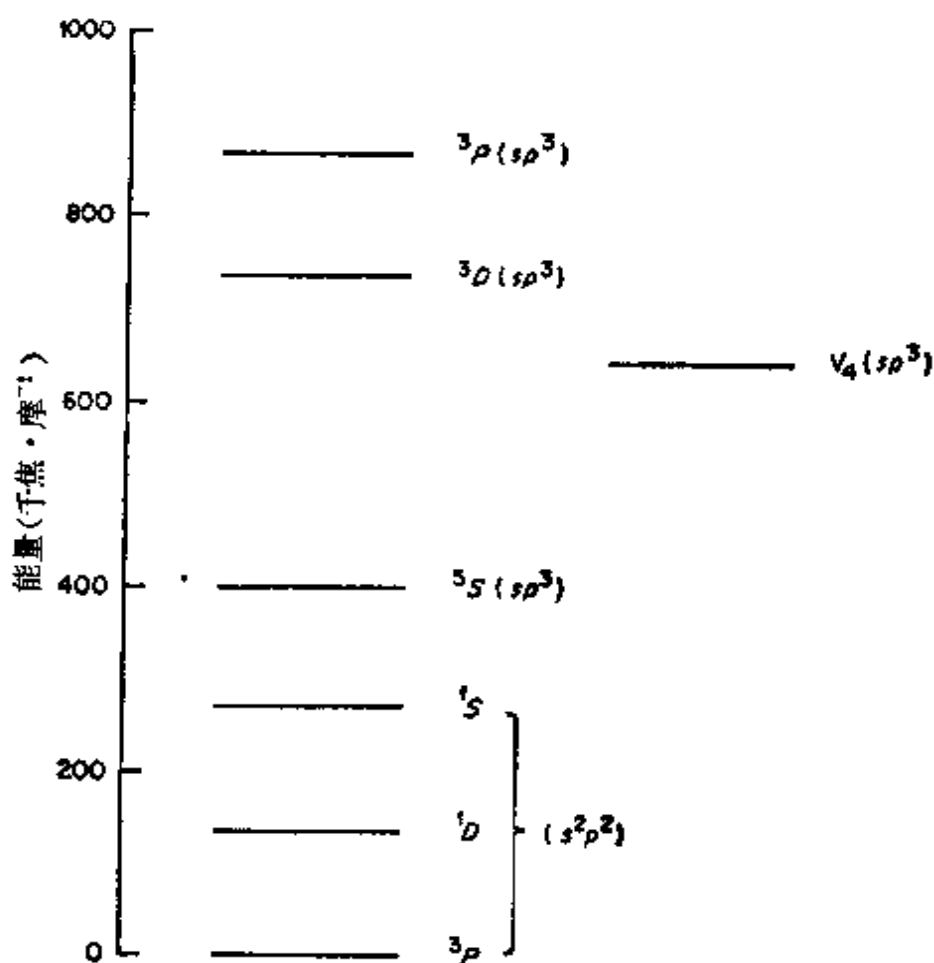


图 3-2 碳原子的光谱的(实际的)电子态和叫做  $V_4$  的(假想的)价态

在 高能区还有来自  $sp^3$  组态的很多三重态和单重态。图 3-2 中未画出。从具有不同角动量和自旋多重性状态分裂的实验信息, 可以计算平均自旋-自旋相互作用能及轨道的耦合能。从各

$sp^3$  状态的能量中减去这些数值, 再将结果平均, 可以得到能量的最佳估计值(但不是精确的数值); 这个能量是假定原子的四个价电子处在不同的等价轨道, 但自旋完全无序时, 所具有的能量, 它就是称作  $V_4(sp^3)$  的价态。这个价态的能量也图示在图 3-2 中。

那么最后一步就是把价态是  $V_4$  的原子, 同四个 X 原子(X 原子也被适当地激发到价态) 结合得到  $MX_4(g)$  在最后一步放出的能量有时称为纯键能。对于  $CH_4$  和  $SiH_4$  有关的各种能量 (以千焦·摩<sup>-1</sup> 计) 如下:

	C	Si
$M(s^2p^2)(g) \longrightarrow M(sp^3)(g)$	404	399
$M(sp^3)(g) \longrightarrow M(V_4)(g)$	230	85
$M(V_4)(g) + 4H(g) \longrightarrow MH_4(g)$	-2290	-1780
$M(s^2p^2)(g) + 4H(g) \longrightarrow MH_4(g)$	-1656	-1296
热化学 M—H 键能	414	324
M—H 的纯粹键能	572	445

前面的讨论中隐含着两个问题: (1) 为什么第四族元素不形成  $MX_2$  化合物, 因为这样可以节省大部分所成  $V_4$  价态所需的激发能。(2) 一个  $sp^3$  组态有处于两个不同形状轨道的电子而  $V_4$  价态又是如何导致形成有四个等价 M—X 键的四面体  $MX_4$  分子的? 第二个问题留在下一节中讲。其中第一个问题十分容易回答。

虽然在  $s^2p^2$  组态的基点上, 达到价态  $V_2$  的激发能会比达到价态  $V_4$  激发能要少些, 但 M—X 的纯键能是如此之高, 以致在形成四个 M—X 键而不是两个 M—X 键放出的能量是以补偿还有余。但要注意到对于  $SiH_4$  纯键能(以及热化学键能) 比 C—H 键能量低, 一般来说 M—X 键能, 在一族中自上而下地减少, 并且其结果是对于高价化合物趋于不稳定。但情况比这一点更复杂, 因为很多低价化合物成为离子化合物而不是分子化合物。

### 3-5 杂化

在讨论到第四族原子从它的两价  $s^2p^2$  基态组态转变成四价以形成它的正常化合物(即  $\text{CH}_4$ )。所需要的激发能时, 我们虽然讨论了但并没有充分解释从基于  $sp^3$  组态的可观察的稳定价态  $^5S$  到我们称为价态  $V_4$  所需要的能量, 更准确地说,  $sp^3$  组态涉及的是组态  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 。现在根据前面的讨论, 如果有一个原子, 如 A, 它具有含有一个电子的轨道  $\psi_A$ , 它要去同另一个原子 B 形成最强的键, 那么 A—B 轴应当沿着  $\psi_A$  具有最大值的方向。如果原子 A 要用它的  $p_x$  轨道, 那么我们将预料到 A—B 轴是同  $x$  轴共直线的。当然对于  $s$  轨道, 所有的方向都是等价的。因此如果 C 原子的价态真是  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  稳态, 我们应该预料到将有三个氢原子同  $p_x, p_y$  和  $p_z$  轨道形成键, 并且处于  $xy$  和  $z$  轴上, 第四个氢原子应该与  $s$  轨道成键, 并且大概采取与另外三个等距离的位置。

图 3-3 指出了所假设的情况, 很容易看出, 三个角度  $\text{H}_1\text{—C—H}_2, \text{H}_1\text{—C—H}_3$  和  $\text{H}_2\text{—C—H}_3$  是  $90^\circ$ , 像  $\text{H}_1\text{—C—H}_4$  这样的三个等价的角是  $\sim 125^\circ$ 。还有, 因为  $\text{H}_1, \text{H}_2$  和  $\text{H}_3$  与 C 的  $p$  轨道键合。这三个键应该是等同的, 也是等长度的。而  $\text{C—H}_4$  键是

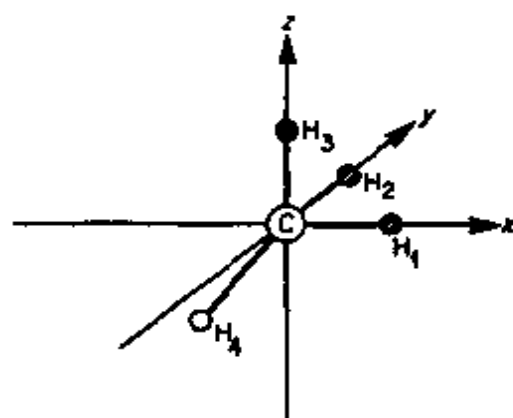


图 3-3 C 原子使用  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  轨道和氢形成 C—H 键的几何结构

用碳  $s$  轨道形成, 因而不应和它们有相等的长度。但是, 我们都很清楚地知道,  $\text{CH}_4$  并不具有这样的结构。实际上所有 C—H 距离和 H—C—H 角度都是相等的, 分子是正四面体。从这点我们推论出碳原子的价态是这样的, 它的四个价电子在四个等价轨道内, 轨道的四个瓣指向四面体的顶点, 这就是我们定为  $V_4$  的价态。我

们的下一个问题是, 如何用类氢的基组轨道  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  和  $2p_z$  来描述这样一组等价轨道?

如果我们有四个完全等价的轨道, 他们每一个必须有同样分数的  $s$  性格 (即  $\frac{1}{4}$ ) 和有同样分数的  $p$  性格 (即  $\frac{3}{4}$ ), 而形成的轨道必需是归一化的。我们可以人为的选定第一个轨道的方向, 使它沿着  $z$  轴方向,  $p_x$  和  $p_y$  轨道因为它们沿着  $z$  轴方向正好是零, 因而它们对于这一轨道都没有贡献, 因此第一轨道必定完全由  $s$  和  $p_z$  组成所以它的一般形式必然是:

$$N(s + kp_z)$$

这里  $k$  是待定混合系数,  $N$  是归一化因子。 $k$  可以证明为  $\sqrt{3}$ , 因为电子具有  $p_z$  性格的几率必须比具有  $s$  性格的几率大三倍, 并且几率正比于波函数的平方, 即:

$$\frac{\int (kp_z)^2 d\tau}{\int (s)^2 d\tau} = 3$$

因为  $p_z$  和  $s$  分别归一化了,  $k = \sqrt{3}$ 。 $N$  的数值可以很容易地由  $(s + \sqrt{3} p_z)$  归一化而得到, 即:

$$\int \left[ N(s + \sqrt{3} p_z) \right]^2 d\tau = 1$$

$$N^2 = \left[ \int s^2 d\tau + 3 \int p_z^2 d\tau \right]^{-1} = [1 + 3]^{-1}$$

$$N = \frac{1}{2}$$

此处我们也用到了  $s$  和  $p_z$  轨道的正交性。

另外三个轨道的表示式与这一轨道相同, 并且它们的瓣沿着与  $z$  轴成  $109^\circ$  的方向, 可以通过类似的推理导出, 但由于三角计算很复杂, 在此处不便推演。(对于比较简单的情况将在后面完整推

导整个一组的轨道。)这一组四个等价的定向轨道是一组杂化轨道的例子;这四个轨道通常用H原子轨道来说明,它们的成分被称为 $sp^3$ 杂化轨道。虽然多少有些不严格,但照一般的说法是碳原子“具有 $sp^3$ 杂化”。

进一步讨论杂化以前,我们还要充分解释在价态 $V_4$ 和 $sp^3$ 稳态之间有什么不同。为了将C原子从 $sp^3$ 稳态激发到价态,有两件事要做:(1)把 $s$ 和三个 $p$ 轨道杂化生成四个 $sp^3$ 杂化轨道,每一个电子占据一个轨道。(2)这些电子自旋的任何有利的取向都被破坏了,由于电子自旋之间的相互作用或自旋与轨道的相互作用使得电子的自旋是完全自由的,混乱的,并且准备同其它原子的电子自旋配对。这两个过程都要求输入能量,在这种情况下,总的能量是 $230 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ 。我们再一次强调,一般来说,价态同原子任何观察到的稳态是不一致的,因而“激发到价态”的观念,仅仅是一种想像的解释,这种概念往往在考虑键合时有用。

现在我们再回过头来,系统考虑一下,关于杂化的问题。我们从最简单的普通类型开始即 $sp$ 杂化。Be在基态时具有的组态是 $1s^2 2s^2$ ,若不激发到较高态不会形成电子对键,在正常情况它形成 $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BeBr}_2$ 和 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 这些化合物,它们在游离气态分子中是线型的。为了解释这一点,我们假设原子首先激发到 $2s, 2p$ 状态,然后再激发到 $sp$ 杂化的价态。在

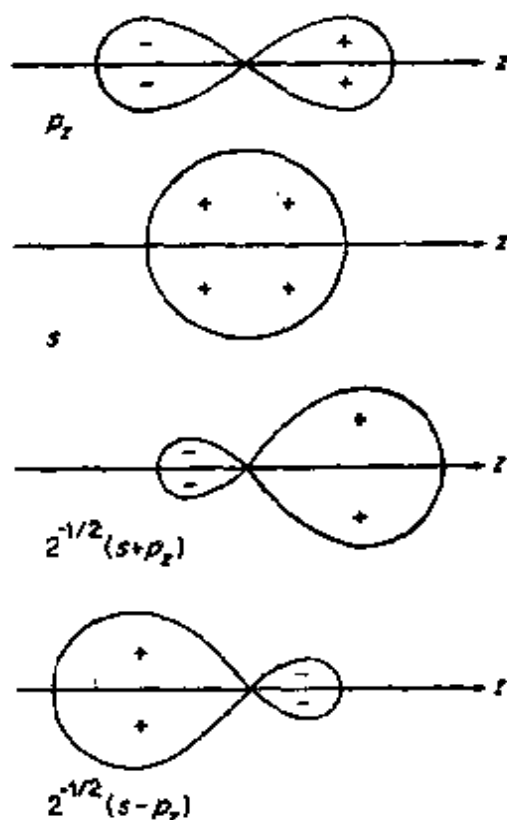


图 3-4 由 1 个  $s$  和 1 个  $p$  轨道结合形成  $sp$  杂化轨道的图解

这些杂化结构之下的物理推理可以参考图 3-4 来搞清楚。在这种情况下数学叙述十分简单, 因为这两个杂化轨道是相同的, 它们必定具有相同的  $s$ ,  $p$  性格的成分, 即  $s$  轨道对二者贡献必须相等,  $p_z$  轨道对二者贡献也必须相等。因此它们的形式必然为  $N(s+p)$  和  $N'(s-p)$ , 此处  $N$  和  $N'$  是归一化因子。很容易看出, 这两个轨道是正交的。

$$\begin{aligned}\int N(s+p)N'(s-p)d\tau &= NN'\int s^2d\tau - NN'\int p^2d\tau \\ &= NN'(1-1) = 0\end{aligned}$$

并且  $N=N'=\sqrt{\frac{1}{2}}$

$$N^2\int (s+p)^2d\tau = N^2\int s^2d\tau + N^2\int p^2d\tau = 2N^2 = 1$$

一个原子 X 用一对  $sp$  轨道或对顶的杂化轨道可以同另外两个原子或一价的基团 Y 形成两个相等的键, 得出了一个线性 YXY 分子。大多数第 II 族元素的气态卤化物(但不是固体化合物)具有线性结构, 其原因可归结为金属原子的  $sp$  杂化。当然, 一个完全的离子分子  $Y^-X^{2+}Y^-$  由于静电原因, 可能会形成线型的分子, 因此线型本身并不说明键是共价的。然而在很多情况下有各种各样的证据说明, 在键中有相当的共价性格。汞的卤化物和类卤化物, 即  $Hg(CN)_2$ , 共价占优势是无疑的, 在这些线型分子中我们假定具有组态  $[Xe]5d^{10}, 6s^2$  的汞用了  $6s\ 6p$  杂化轨道。

具有基态组态  $ns^2np$  的第 III 族元素形成  $MX_3$  类型的分子, 其中 M 是 B, Al, Ga, In 或 Tl, 而 X 是卤素或有机自由基  $CH_3$ ,  $C_6H_5$  等等。在所有这些单个分子中(某些是二聚体如  $Al_2Cl_6$ ) 已经知道或被认为它们具有平面的等边三角形结构。例如我们假设金属原子 B, 首先激发到  $sp_xp_y$  组态的稳态, 然后再进一步激发到价态, 在此价态有一组等价的  $sp^2$  杂化轨道。正确的数学表示式

和一组  $sp^2$  “球形” 图式或三角形杂化轨道图示在图 3-5 中。每个杂化轨道都具有一个最大值，在一个位于同一平面上相互成  $120^\circ$  的轴上，而且轨道形状是一样的，如果旋转  $120^\circ$ ，每一个轨道必定恰和另一个轴上的已有轨道相重合。

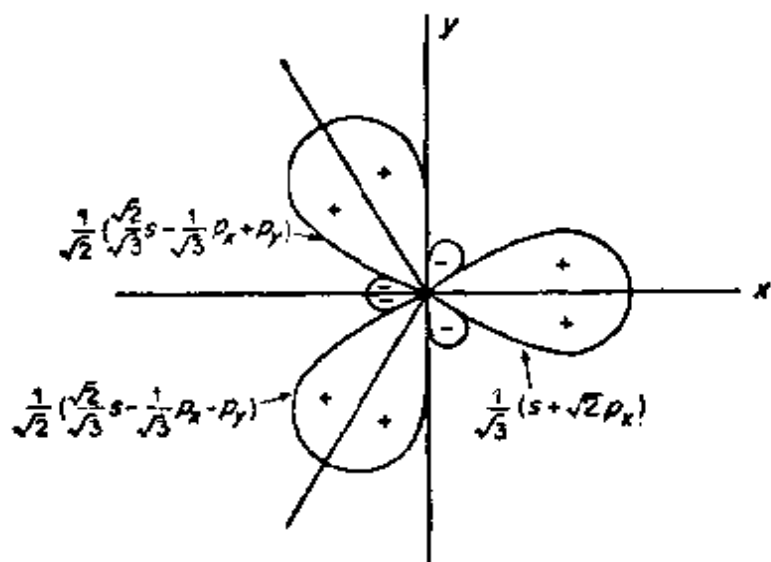


图 3-5  $sp^2$  三角形杂化轨道图解

利用它们等价的必要条件，我们能够很容易地得出这种轨道表达式，它是通过利用所有轨道中  $s$  性格与  $p$  性格的比例相同，以及它们是归一化的条件得出。我们可以看出，在这种特殊情况下，正交性是不言而喻的，但在所有情况下都像这种情况这样明确。

我们选定第一个杂化方向是延着  $x$  轴的(见图 3-5)并且使  $p_x$  系数是  $s$  系数的  $\sqrt{2}$  倍，这是因为轨道具有  $p$  的性格必定是  $s$  性格的两倍。于是我们得出这样一个式子：

$$\psi_1 = N(s + \sqrt{2} p_x)$$

而且，很容易证明归一化因子数值是  $\frac{1}{\sqrt{3}}$ 。为了得出  $s, p_x, p_y$  都有贡献的另外两个轨道的表示式，我们利用在某种意义上可以把轨道看作为一个向量的事实，即如果轨道在某个方向上有  $x$  贡献，

那么在它与第一轨道夹角为  $\theta$  方向上的贡献为  $x \cos \theta$ 。因此我们的  $\psi_2$  是位于第二象限的轨道(图 3-5),  $\psi_3$  位于第三象限轨道。我们再照下法继续做。 $s$  轨道的贡献是各向同性的, 三个杂化轨道全部有相同的  $s$  性格。而且由于原子轨道和杂化轨道的向量性质,  $p_y$  和  $p_z$  对  $\psi_2$  贡献必定是  $\cos 30^\circ \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \right)$  与  $\cos 120^\circ \left( -\frac{1}{2} \right)$  的比例, 对  $\psi_3$  贡献必定是以  $-\cos 30^\circ \left( -\frac{\sqrt{3}}{2} \right)$  和  $\cos 240^\circ \left( -\frac{1}{2} \right)$  的比例, 这样我们可以写成:

$$\begin{aligned}\psi_2 &= \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right) s + \alpha \left[ \left( -\frac{1}{2} \right) p_x + \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \right) p_y \right] \\ \psi_3 &= \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right) s + \beta \left[ \left( -\frac{1}{2} \right) p_x - \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \right) p_y \right]\end{aligned}$$

现在需要的是调整  $\alpha$  和  $\beta$ , 以使这些轨道的每一个都归一化。对于  $\alpha$ :

$$\begin{aligned}\int \psi_2 \psi_2 d\tau &= \frac{1}{3} \int s s d\tau + \frac{1}{4} \alpha^2 \int p_x p_x d\tau + \frac{3}{4} \alpha^2 \int p_y p_y d\tau \\ &= \frac{1}{3} + \alpha^2 = 1\end{aligned}$$

因此  $\alpha = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ 。对于  $\beta$  可以得到同样的数值, 因而对于三个三角形杂化轨道, 最后表示式为:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right) s + \left( \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \right) p_x \\ \psi_2 &= \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right) s - \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \right) p_x + \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right) p_y \\ \psi_3 &= \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right) s - \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \right) p_x - \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right) p_y\end{aligned}$$

现在很容易看出, 这些轨道实际上是相互正交的。例如

$$\begin{aligned}\int \psi_1 \psi_2 d\tau &= \int \left[ \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right) s \right]^2 d\tau - \int \left[ \left( \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \right) p_x \right] \left[ \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \right) p_x \right] d\tau \\ &= \frac{1}{3} - \frac{1}{3} = 0\end{aligned}$$

也很容易看出,  $p$  与  $s$  性格的比在  $\psi_2$  和  $\psi_3$  以及在  $\psi_1$  中都是 2:1。

$$\frac{\left( -\frac{1}{\sqrt{6}} \right)^2 + \left( \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2}{\left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right)^2} = \frac{\frac{1}{6} + \frac{1}{2}}{\frac{1}{3}} = \frac{2}{1}$$

我们观察一下图 3-4 和图 3-5, 可以看出杂化轨道在特定方向上所具有的电子云密度比由简单的氢原子轨道组成的电子云密度要大, 因此杂化轨道同另一个原子轨道可以沿着最好方向, 有较大的重叠。因此就得到某种更有利的分子构型。一般来说, 重叠增加就意味着键更强, 这就比补偿了为得到杂化轨道的价态所要求的激发能还多。

杂化并不局限在  $s$  和  $p$  轨道, 通常它涉及到所有类型原子轨道的混合。在较重元素之间包含  $d$  轨道的杂化十分普遍地存在并且在过渡元素的络合物中特别重要。我们要提到包含一个或多个  $d$  轨道的最重要的五种类型杂化轨道, 每一种都在图 3-6 中表示出来了。

1.  $d^2sp^3$  八面体杂化 当  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{z^2}$  与  $s$  轨道以及一组  $p_x, p_y, p_z$  轨道结合时, 可以形成一组指向八面体顶点的等价的瓣形轨道。

2.  $dsp^2$  正方平面杂化 一个  $d_{x^2-y^2}$  轨道, 一组  $s$  轨道和  $p_x, p_y$  轨道可以结合得到一组相同的瓣形的杂化轨道, 瓣处在  $xy$  平面, 指向正方形的四个角。

3.  $sd^3$  正四面体杂化  $s$  轨道和一组  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  可以得到一组四面体方向的杂化轨道。

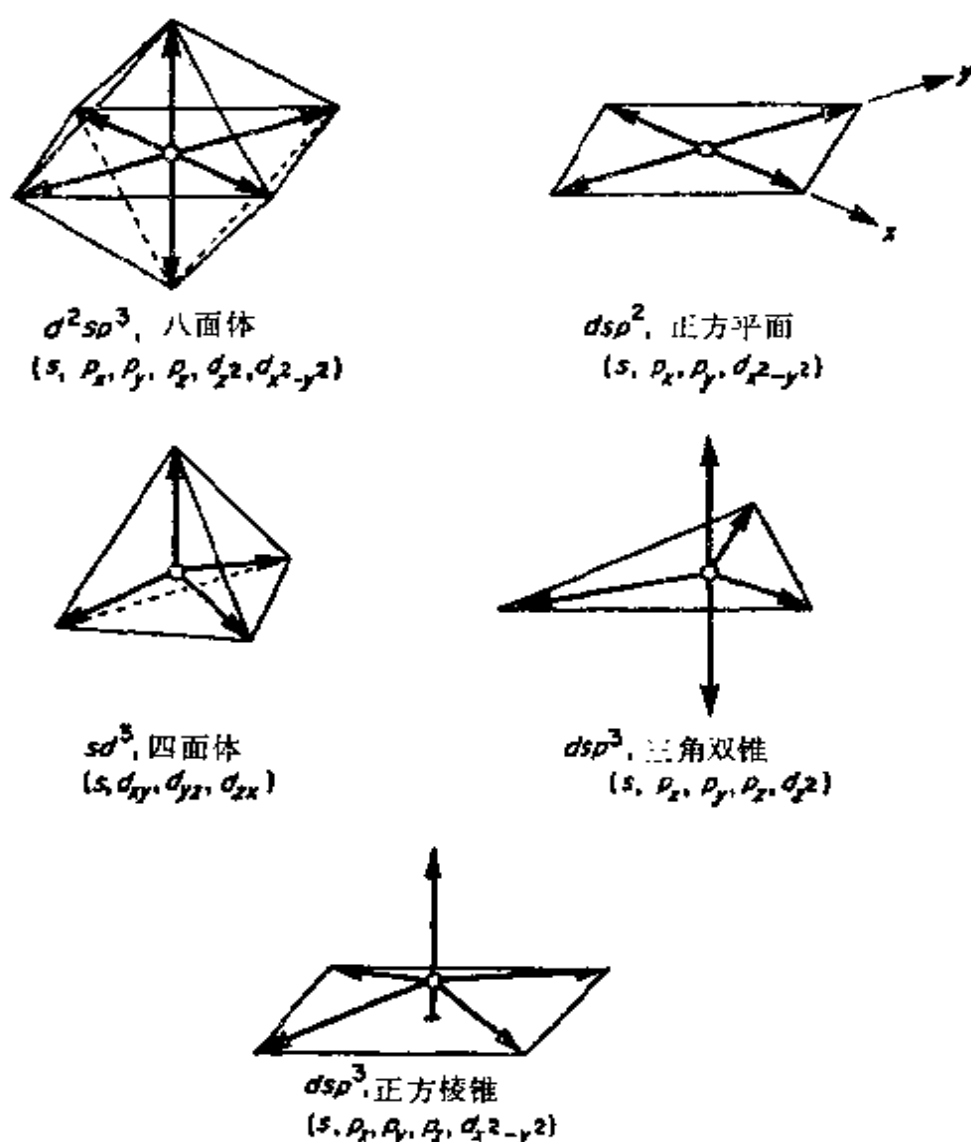


图 3-6 五种重要的包含  $d$  轨道的杂化图解。黑箭头表示波瓣的方向

4.  $dsp^3$  三角双锥杂化 轨道  $s, p_x, p_y, p_z$  和  $d_{z^2}$  可以结合得到一组非对称性的五个杂化轨道, 这些轨道指向三角双锥中心顶点。

5.  $dsp^3$  正方角锥杂化 轨道  $s, p_x, p_y, p_z$  和  $d_{x^2-y^2}$  可以结合得到一组不等价的五个杂化轨道, 这些轨道指向正方棱锥顶点。

目前我们已从构成杂化轨道所要求的原子轨道种类的角度研究了一些杂化方式, 从这个观点看只要所要求的轨道是可以用的, 某组杂化轨道就可能存在, 然而有一些能量的考虑也很重要。如果在杂化时所要求的一个或多个轨道比其它轨道的能量高得多, 那

么从能量上看这个原子不可能真正达到完全杂化。例如甲烷, 若从基态到  $V_4$  的激发能更高一些, 大约为  $700 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$  而不是  $\sim 630 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ , 则  $\text{CX}_2$  分子常常可能比  $\text{CX}_4$  分子来得稳定。由于能量的原因, 有可能存在着杂化态的混合物。得到一组四面体指向轨道的两种杂化方式, 即  $sp^3$  和  $sd^3$  仅仅是极端情况。有可能有一组四面体杂化轨道, 它是用一个  $s$  轨道和  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  和  $p_x p_y p_z$  两组之中每组的一部分。对于碳,  $d$  性格无疑是可以忽略不计了, 因为最低可利用的  $d$  轨道  $3d$  远在  $2p$  轨道之上。单从能量上考虑用它是很不利的。对于 Si, Ge, Sn 和 Pb 这一点可能不明显。在它们的  $\text{MX}_4$  化合物的键中, 外层  $d$  轨道至少参加了一部分, 在四面体离子  $\text{MnO}_4^-, \text{CrO}_4^{2-}$  等等中,  $3d$  轨道和  $4s$  轨道, 大约具有相同的能量。  $4p$  轨道高一点, Mn 和 Cr 原子在此情形下杂化多半是  $sd^3$  和  $sp^3$  混合, 且在这种混合中,  $d$  的性格比  $p$  的性格大一些。

### 3-6 键强度的重叠准则

判断某电子对键的强度, 最好的理论标准, 当然是我们计算形成键时所放出的能量。可是我们已经看出甚至在简单的情况下, 如  $\text{H}_2$  的典型情况下, 为了得到能量的近似值, 其计算也是冗长和繁琐的。显然, 我们希望最好有一个比较简单的那怕是准确性稍差的准则, 这个准则确是存在的。鲍林(Pauling)和慕利肯(Mulliken)已经指出, 在键能和用以成键的原子轨道的重叠之间有一个定性的, 在某些确定条件下甚至是半定量的关系。从定性上不难看出, 为什么重叠较好就是强键。两个成键轨道重叠越多, 在核之间成键的电子密集, 此处键电子减少了核的排斥力, 加大键电子和相连两个核之间的吸引力。

在一对原子轨道之间的重叠  $S$ , 可用方程式表示:

$$S = \int \psi_A \psi_B d\tau \quad (3-17)$$

$S$  叫做重叠积分。这个积分的数值可以是正, 负, 或恰好是零。当它们的数值为正时, 核之间电荷增多, 可以形成键。当重叠积分为负, 核之间电子密度减少, 核间的斥力增加, 使它们有一种分开的倾向。当重叠积分是零时, 没有净的吸引力和排斥力。因此在用重叠准则时, 有两个步骤: 首先是重叠可能是正、负或零的定性问题, 其次当产生正重叠时, 我们希望知道它的大小, 以便估计键的强度。

重叠的定性本质通常可以通过研究轨道简单图形来决定。

在图 3-7 介绍了一些例子。在(a)一(d)重叠都是正的, 而在(e)一(h)重叠是负的。应该注意, 在每一个这样的例子中, 重叠大

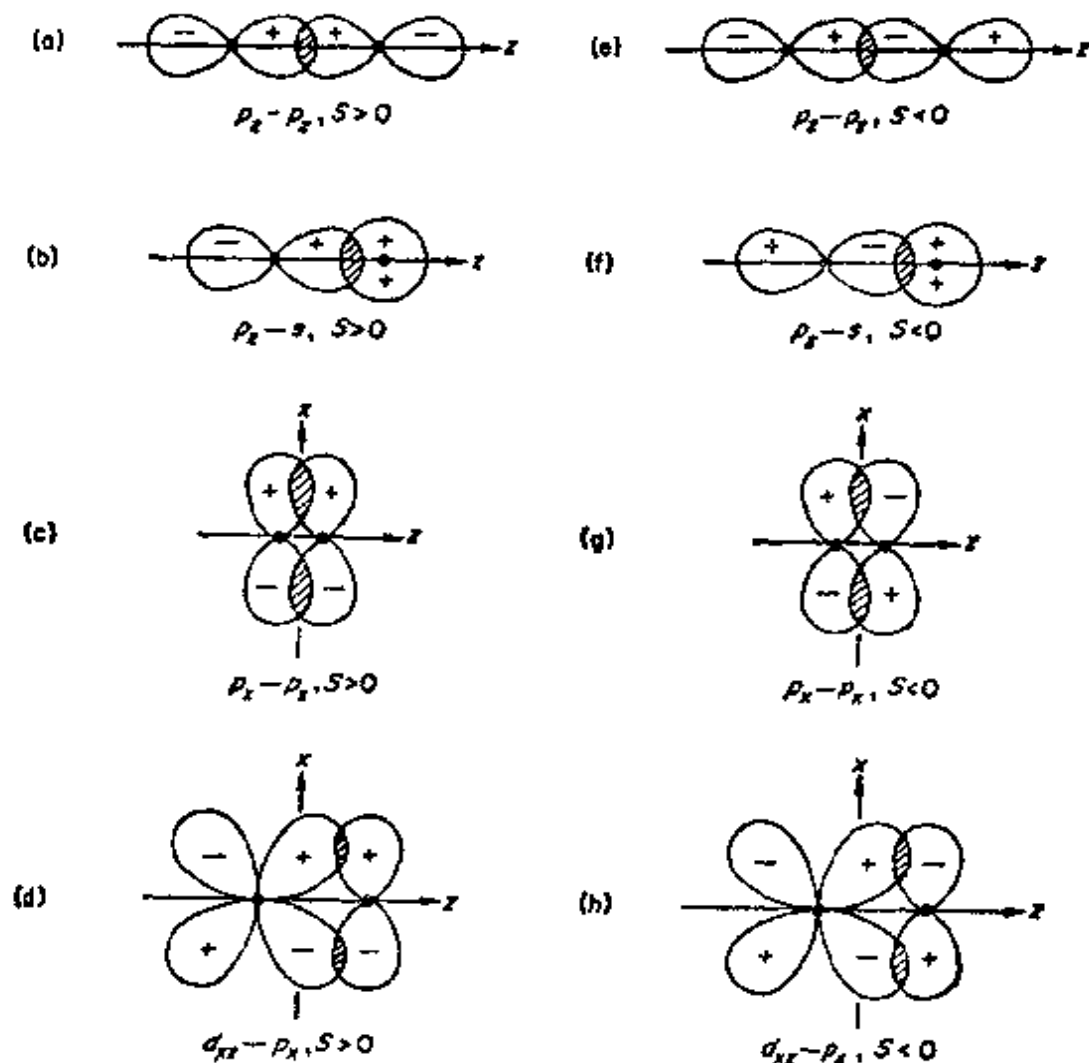


图 3-7 一些相应的正和负重叠

小和符号与核间距和轨道的相对大小有关。我们所描绘的这些轨道的大小与按照一定比例选择的核间距相差不多，以便与实际分子的典型条件相一致。

有很多这样的情况，不管轨道或核间距的相对大小如何，可以做到正确预言是否有零重叠。这种预言来自轨道的对称性，因为正重叠的面积(体积)与负重叠的面积总是恰好相等的，因而与尺度因素无关。现在应该很明确为什么不仅要记住轨道的形状，而且要知道轨道符号的重要性了。

图 3-8 所阐明的四个例子，只根据对称性，它们的重叠净值就必是零。

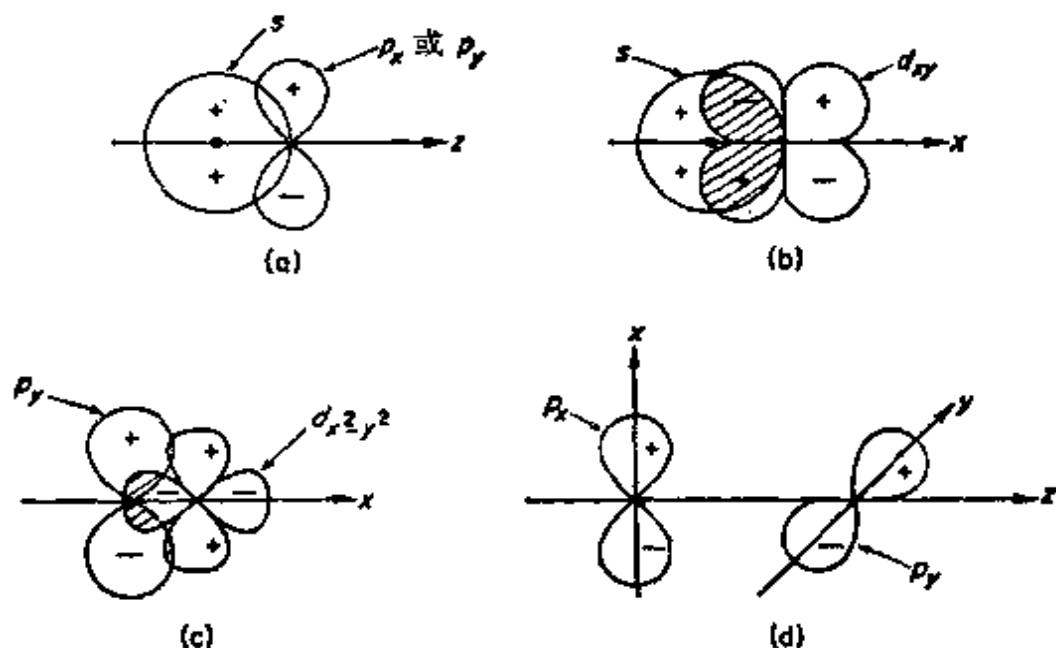


图 3-8 由对称性决定为零的几种重叠的图解示意

当我们预料是非零重叠时，常常希望估算它的大小。这一点可以通过方程 3-17 做到，在这个方程式中把  $\psi_A$  和  $\psi_B$  表示为核 A 和 B 附近空间坐标的函数，然后再对它进行积分。在代数上做到这一点是很繁琐的，但是现在我们有一个在可用参数范围以内的重叠数值的详细表格，参数是轨道大小(它取决于有效核电荷)和核间距，对于径向因子  $R(r)$  这些表已用简单指数表示式(3-18)

计算出来,此式是很多年以前由斯莱脱(Slater)提出的:

$$R(r) = N r^{n-1} e^{-\mu r/a_0} \quad (3-18)$$

解氢原子的波动方程所得到的一般角向因子,与这些简单的径向函数一起合用的轨道被称为斯莱脱型轨道(STO'S)

在 STO 径向部分的表示式中(式3-18), $N$ 是归一化因子, $n$ 是主量子数, $a_0$ 是波尔半径( $0.529\text{\AA}$ ),而 $\mu$ 对于在所涉及轨道中的一个电子来说,是有效核电荷的函数。斯莱脱提出一个规则,用来调节 $\mu$ 的数值以便使轨道的能量同实验数值相符合。但对于重叠的计算,更重要的是轨道外部的形状(在此发生重叠),要尽可能与轨道真正样子相称。通常 STO 型的轨道,在后一方面仅仅是很好的近似,就像图 3-9 所示的  $\text{Cr}^{3+}$  离子的哈特利-福克 (Hartree-Fock)  $3d$  轨道与 STO 轨道进行比较。因此利用 STO 轨道来计算重叠只是粗略的近似。然而有可能对一些 STO 轨道进行线性组合,以使得更接近于轨道的真实形状。当两个重叠轨道中每一个轨道都可表示为几个 STO (如  $p$  和  $q$ ) 的组合时,可以从上面谈过的表中,找出所要的重迭数目( $p \times q$ )以进行计算。因而总括来说,借助于现有的表,不需花费很大力气就可以计算原子的准确轨道(即哈特利-福克轨道)间的重叠。

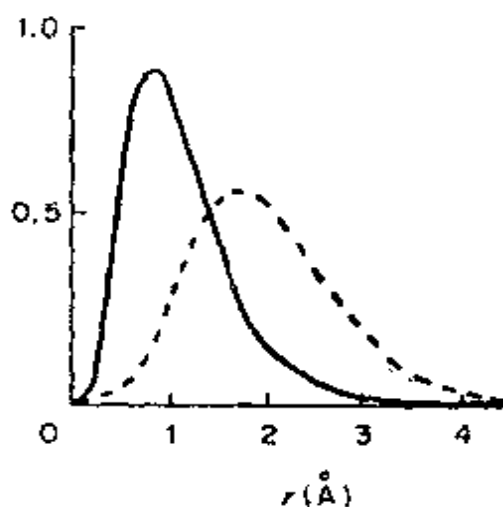


图 3-9 对  $\text{Cr}^{3+}$  离子哈特利-福克  $3d$  波函数(—)和 STO'S 波函数(---)的比较

为了用重叠准则估计实际的键能,人们通常用分子轨道法,因此我们在介绍了分子轨道法之后,将要再回来讨论这个问题。

## 分子轨道(MO)近似法

### 3-7 导 言

在前面我们讨论了价键法(VB)或成键的电子配对理论。这个理论的基本定性概念实质上是路易斯概念。即在分子中每一个成键的原子对是由一个电子对或由几个电子对结合在一起的。这些电子对定域在指定的一对核之间,而且假定这些电子的波函数恰好是原子波函数的乘积。分子轨道理论则是从性质不同的假设开始的。

在构成一个多电子原子时,我们从一个核及围绕着这个核的一组单中心轨道出发,把所需数目的电子按轨道能量增加的次序填入这些轨道。为了找出这些轨道的形式,我们用精确的方法来解那仅仅含有一个电子的体系,然后假定当多电子存在时轨道具有同样的形式,只是它们的相对能量会由于一个电子被另一个电子屏蔽而受到影响。换句话说,我们处理每一个电子都好像它在核和所有其他电子产生的有效场中运动。从本质上看,分子轨道理论是以同样方法处理一个分子。我们从一个完整分子中排列的几个核开始,那么我们就决定一个电子在这组核所产生的势场中所具有的各种轨道。这些多中心轨道被当作是一个基组,它要被所论及的分子要求的那些电子填充。此外,仍要了解电子的相互屏蔽和电子之间的其他相互作用。对各种分子轨道的相对能量所具有重要的影响。

虽然这样一个方案从原理上看对分子和对原子一样的有效,但实际上仍有严重的局限性。正象我们已经看到的,我们可以严格地去解氢原子的波动方程。从而得到原子轨道基组。但一般地说,一个电子在几个核场中的运动的问题是不能严格地解出来的。所

以我们必须从单电子分子轨道的近似形式着手。

### 3-8 原子轨道线性组合(LCAO)近似法

LCAO 法是一个简单的而且定性上有用的近似方法。它是建立在一个很合理的概念上的, 这就是当电子围绕着核的骨架运动时, 在某时刻它将靠近某个核, 同时相对远离其他的核, 而且在接近某个核时, 该电子的行为或多或少地象是在属于这个核的原子轨道中运动。为了更具体地发挥这个概念, 我们将用氢分子离子  $H_2^+$  来作例子。它是一个同核双原子分子的典型, 就和氢原子是一般原子的典型一样。

如果一个电子或者单独属于氢原子核 A, 或者单独属于氢原子核 B 时, 它在基态时的行为各自可用  $\phi_A$  或  $\phi_B$  描述。当电子对于核的骨架来看是处于某些共同的位置时 (即不是专属于哪一个核), 它可以近似地用两者叠加来描述, 也就是用  $\phi_A \pm \phi_B$  来表示。我们把这种代数和叫做线性组合, 将两个归一化的 LCAO 波函数完整写出就是:

$$\left. \begin{aligned} \psi_b &= N_b(\phi_A + \phi_B) \\ \psi_a &= N_a(\phi_A - \phi_B) \end{aligned} \right\} \quad (3-19)$$

很容易看出两个归一化常数具有下列数值:

$$N_b = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} = 0.56$$

$$N_a = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} = 1.11$$

代入重迭积分  $S$  的适当数值 (0.59), 可以得到归一化常数的数值。一般来说, 重迭积分不太大, 大约在 0.25 左右。如果  $S=0.25$ , 两个归一化常数应当是 0.63 和 0.82。这样看来, 如果  $S$  完全忽略不计, 两个归一化常数都是 0.71。在归一化常数中, 由于忽略  $S$  而带来的小误差, 在简单的 LCAO-MO 理论中通常是允许的, 也就是

说重叠积分可以被忽略。

为了搞清楚两个 LCAO-MO 法的物理意义, 让我们首先看图 3-10:

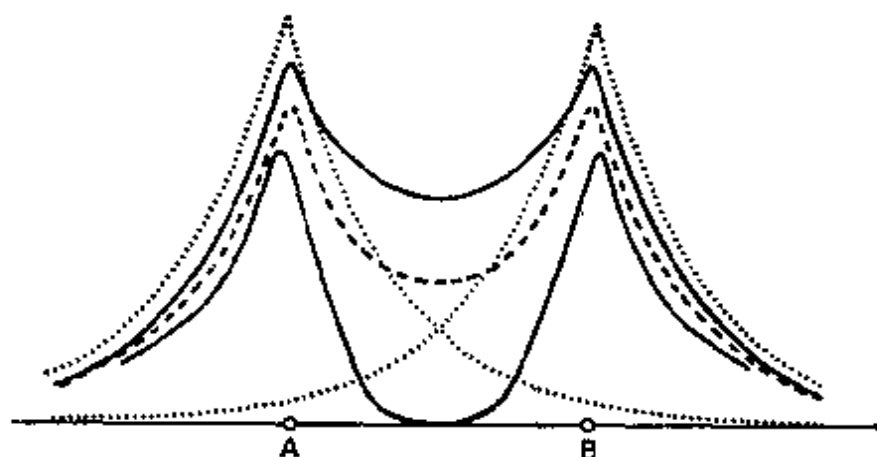


图 3-10 原子轨道电子几率的曲线,  $\phi_A^2$  和  $\phi_B^2$  (···), 分子轨道电子几率,  $\psi_a^2$  和  $\psi_b^2$  (---), 以及单电子的几率分布在  $\phi_A$  和  $\phi_B$  沿着  $H_2^+$  核间连线(— · —)按照包括重叠的 LCAO-MO 理论平均分布之上

图中实线表示  $\psi_a^2$  和  $\psi_b^2$ , 用平方的原因是由于我们目前主要关心的是电子云密度沿核间连线如何分布。小点线表示在个别原子轨道中电子云密度, 也就是它们是用  $\phi_A^2$  和  $\phi_B^2$  来表示。显然, 在  $\psi_b$  中的一个电子在核间有一个高的分布, 而在  $\psi_a$  中的一个, 电子在这个区域则有一很低分布。  $\psi_a^2$  实际上在中点是零。 为了进一步说明  $\psi_a^2$  和  $\psi_b^2$  的意义, 也可以把实线部分同虚线部分进行比较。虚线是以  $\sqrt{\frac{1}{2}}\phi_A^2 + \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_B^2$  来作图的。这个函数给出了在  $\phi_A$  和  $\phi_B$  中停留同样时间时, 1 个电子的分布。它们仍属于分离的原子轨道, 因子  $\sqrt{\frac{1}{2}}$  把每一个  $\phi$  中的总电子密度归一化到  $\frac{1}{2}$  了。很明显的看出:  $\psi_b$  和  $\psi_a$  各放在核之间的电子密度, 比起没有相互作用的原子轨道简单的加合或多了或少了。这就解释了为什么一个分子轨道写一小脚注 b, 意味着成键, 另一个写一个脚注 a, 意味

着反键。

为了估算 LCAO-MO  $\psi_a, \psi_b$  的能量, 我们把 (3-19) 表示式代入到波动方程中, 对  $\psi_b$  得出:

$$\begin{aligned}
 E_b &= \frac{\int \psi_b \mathcal{H} \psi_b d\tau}{\int \psi_b \psi_b d\tau} = \frac{N_b^2 \int (\phi_A + \phi_B) \mathcal{H} (\phi_A + \phi_B) d\tau}{1} \\
 &= N_b^2 \left[ \int \phi_A \mathcal{H} \phi_A d\tau + \int \phi_A \mathcal{H} \phi_B d\tau + \int \phi_B \mathcal{H} \phi_A d\tau \right. \\
 &\quad \left. + \int \phi_B \mathcal{H} \phi_B d\tau \dots \right] \quad (3-20)
 \end{aligned}$$

我们不能立刻求解方程 (3-20) 的四个积分值, 我们给它们换成下列符号:

$$\begin{aligned}
 Q_A &= \int \phi_A \mathcal{H} \phi_A d\tau \\
 Q_B &= \int \phi_B \mathcal{H} \phi_B d\tau \\
 \beta &= \int \phi_A \mathcal{H} \phi_B d\tau = \int \phi_B \mathcal{H} \phi_A d\tau
 \end{aligned}$$

因为在这里原子 A 和 B 是相同的:

$$Q_A = Q_B = Q$$

方程式 3-20 采取下列简单形式:

$$E_b = 2N_b^2 (Q + \beta)$$

同样得到:  $E_a = 2N_a^2 (Q - \beta)$

现在积分  $Q$ , 明显的就是在轨道  $\phi_A$  或  $\phi_B$  中一个电子的能量, 即等于氢原子基态的能量。积分  $\beta$  表示轨道  $\phi_A$  和  $\phi_B$  之间相互作用的能量, 把它叫做交换积分或共振积分。可以证明它本身是一个负值, 因此比起一个纯原子轨道  $\phi_A$  或  $\phi_B$  一个电子占据成键分子轨道  $\psi_b$  是更稳定, 占据  $\psi_a$  的电子是更不稳定。把归一化的系数代入 (3-21) 和 (3-22) 中可得到以  $\beta$  为单位的实际稳定化和不稳定化

能量。如果我们采用近似法,忽略重迭,那么:

$$N^2 - N_b^2 = \frac{1}{2}$$

我们得出:

$$E_a = Q + \beta$$

$$E_b = Q - \beta$$

可以把这些结果表示为能级图。画在图 3-11 中。

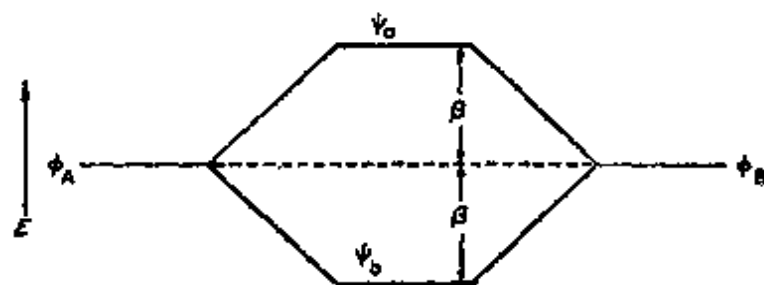


图 3-11 在同核双原子分子中两个等价的原子轨道形成的成键和反键的分子轨道能级图

若形成分子轨道的两个原子各提供一个轨道,则所有表示MO能量的能级图有共同的定性特征。

如果两个原子轨道并不具有同样的能量,  $\psi_a$  和  $\psi_b$  应放在表示两个原子轨道平均能量的上面和下面近似等距离的地方。图 3-11 也是一个能级排列的典型的能级图。构成原子的原子轨道放在两边,而得出的分子轨道放在中间。要注意的是当重迭包含在归一化常数中时,在数学上问题变得更复杂了,并且能级图不再具有图 3-11 的简单的对称形式。在这里,我们不想进一步去解决这个问题,因为在这本书里所有的 LCAO-MO 理论的应用将采取忽略重迭的近似法。

在讨论价键理论时,引入了重迭积分并进行了讨论。一般应该注意到在两个原子上的两个轨道  $\phi_A$  和  $\phi_B$  的  $S$  愈大。利用这些轨道形成的键就愈强。根据简化的 LCAO-MO 理论,遵照 Mulliken 原来的建议,可给予这个概念以更定量的形式。实际上 Mulli-

ken 假定了  $\beta$  型积分应当粗略地正比于相应的重迭积分。还需要在表示这个比例的关系式中加入一个与成键轨道能量的平均值有关的项。因此写出下列一般方程式:

$$\int \phi_A \mathcal{H} \phi_B d\tau = \beta = C Q_{av} S = C Q_{av} \int \phi_A \phi_B d\tau$$

在这里  $C$  是一个常数,  $Q_{av}$  有时取做算数平均值:

$$Q_{av} = (Q_A + Q_B) / 2$$

而另一些工作者取几何平均值, 也就是:

$$Q_{av} = (Q_A \cdot Q_B)^{1/2}$$

比例常数  $C$  可以预示大约为 2.0, 并且常常恰是指定的这个值。用这个近似做分子轨道计算现在是很普遍的。特别是对过渡金属络合物更是这样。这个问题将在二十章进一步讨论。

我们现在可以象运用“构造”原理去建立原子的电子组态一样来建立一些其他分子的电子结构。如果我们把一个电子加到  $H_2^+$  上, 自然就形成了  $H_2$ , 这第二个电子与第一个电子一道将进入  $\psi_b$ , 因为  $\psi_b$  是有一个空位的最低能量轨道, 为了符合不相容原理, 两个电子自旋必须成对。于是我们可以从分子轨道的观点写  $H_2$  的电子组态为  $(\psi_b)^2$ 。经过相互屏蔽效应的某些校正, 结合能近似为  $-2\beta$ 。因此在这个简单的情况下, 分子轨道法给了我们一个关于氢分子的物理描述。这种描述与从 VB 法所得的结论很相似, 也就是说有两个自旋成对的电子集中在核之间。在比较复杂的情况下, 不久我们将更清楚地看到这两个理论的差别所在。

在现在情况下, 让我们继续应用“构造”原理。假若我们把一个氦原子和一个氢原子放在一起, 结果又有了一个成键轨道:  $\psi_b = \phi_{He} + \phi_H$  和一个反键轨道:  $\psi_a = \phi_{He} - \phi_H$ 。也就是  $\psi_b$  要比 He 的  $1s$  和 H 的  $1s$  轨道的平均能量更稳定,  $\psi_a$  则以大约相等的程度更不稳定。由于不相容原理, 不允许我们把两个以上的电子放在一

个分子轨道里。三个电子必须以下列方式占据两个轨道  $(\psi_b)^2$ ,  $(\psi_a)^1$ 。因此 HeH 分子稳定化能为  $\beta$ 。我们知道这样的分子在气相是存在的。

最后我们假设把两个氦原子放在一起，这样我们可以把四个电子放在如图3-11那一类的两个分子轨道里。很明显，两个必须放在成键轨道，两个放在反键轨道里，所以按照 LCAO 近似法  $\text{He}_2$  的结合能恰好等于零。同样的道理也适用于所有的惰性气体。这样就解释了它们为什么都是单原子的。

键序——在分子轨道理论中，键序被定义为：占据成键轨道的电子对数目，减去占据反键轨道的电子对数目。因此在  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HHe}$  和  $\text{He}_2$  中各自的键序应为： $\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{1}{2}$  和 0。

### 3-9 同核双原子分子

至今我们只考虑了两个原子各自以其  $s$  轨道相重叠形成的重要的分子轨道。这种类型的分子轨道称为  $\sigma$  (sigma) 分子轨道。这样来分类的本质是由于它们对于核间轴是圆柱型对称的缘故，这样对称性的存在也是很清楚的，因为组成它们的两个  $s$  轨道的每一个对这个轴都是对称的。

我们还必须考虑，根据 LCAO 的近似法， $p$  轨道如何组合以便在同核双原子分子中形成分子轨道，假设我们规定以核间轴作为  $z$  轴，如果每一个原子具有一个可用的  $p_z$  轨道，那么它们可以结合为一个成键的 MO,  $p_z(1) + p_z(2)$  (图 3-12a) 和一个反键的 MO,  $p_z(1) - p_z(2)$  这些分子轨道也是  $\sigma$  分子轨道，要注意到一个原子的一个  $p_z$  轨道，也可以与另外一个原子的一个  $s$  轨道结合，产生一个成键分子轨道 (图 3-12b) 和一个反键的分子轨道。一般的来说，任何一个在两个原子上的  $s-p_z$  类型的杂化轨道，都可以结合成  $\sigma$  分子轨道。由于一个位于分子轴上的  $p$  轨道 (在这种情

况下, 是  $p_z$  轨道, 因为我们选择了核间轴为坐标系的  $z$  轴) 能贡献出一个  $\sigma$  分子轨道。被称为一个  $p\sigma$  轨道。

如果  $p_z$  轨道是一个  $p\sigma$  轨道, 那么  $p_x$  和  $p_y$  轨道都不是  $p\sigma$  轨道而是  $p\pi$  轨道。一个  $\pi$ -型轨道其节面包括分子轴, 所以  $\pi$  轨道不是对此轴圆柱形对称, 而是在包含这个轴的两边具有相等的电子密度, 可是在两边的波函数本身符号相反, 两个这样的  $p\pi$  轨道可以合成一个成键的  $\pi$  MO,  $p\pi(1) + p\pi(2)$  和一个反键的  $\pi$  MO,  $p\pi(1) - p\pi(2)$  这两个分别简单地以  $\pi$  和  $\pi^*$  表示, 它们的形成在图(3-12c)和(3-12d)中说明之。

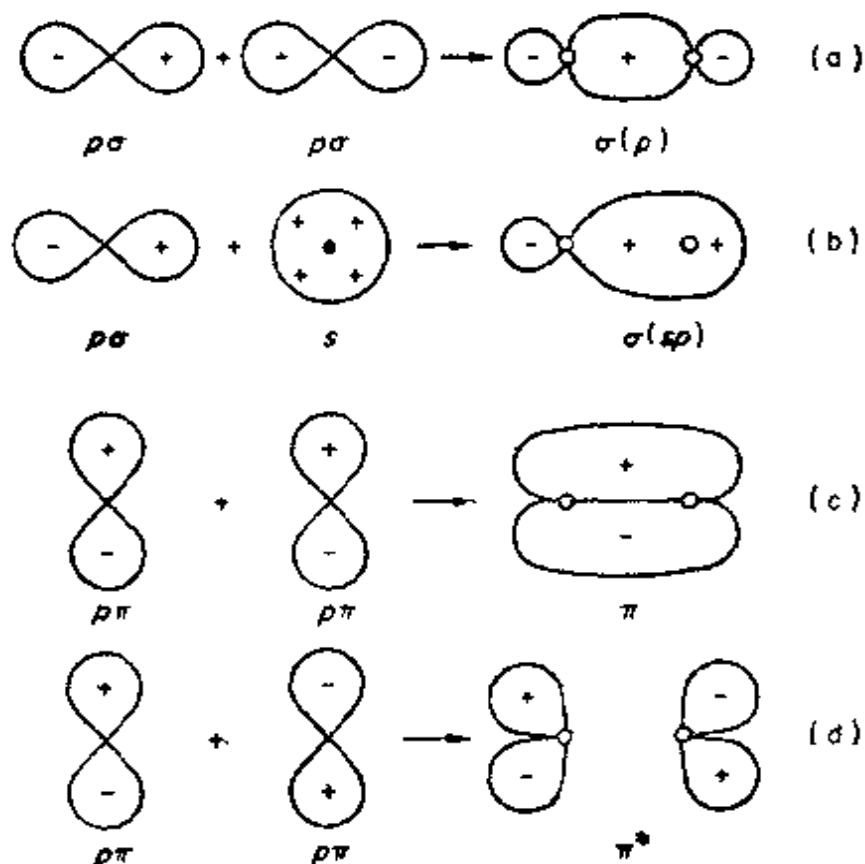


图 3-12 由原子轨道形成简单双中心分子轨道的说明图

让我们考虑在第一短周期中价电子层具有  $2s$  和  $2p$  轨道的某一元素, 当两个这样的原子组合成同核双原子分子时, 两组原子轨道可以组合成各种分子轨道。在我们确定这些元素的双原子分子

的电子结构之前,我们必须知道这些分子轨道的相对能量。

我们可以从完全分开处理三种类型的轨道:  $s$ ,  $p\pi$  和  $p\sigma$  开始。由  $s$  轨道分别得到  $\sigma_s$  和  $\sigma_s^*$  的成键和反键轨道,如同在  $H_2^+$  和  $H_2$  情况一样。类似地,两个  $p\sigma$  轨道组合给出  $\sigma_p$  和  $\sigma_p^*$  分子轨道,两个  $p_x$  轨道组合得出成键、反键分子轨道,两个  $p_y$  轨道也是这样。但我们要注意,因为在每个原子上的  $p_x$  和  $p_y$  轨道具有同样的能量,除了绕核间轴转动时一个与另一个差  $90^\circ$  以外,两个  $\pi$ -型成键分子轨道是相互完全等价的,具有相同的能量,两个  $\pi$ -型反键轨道也是这样,把每一对的两个分子轨道叫做简并轨道。

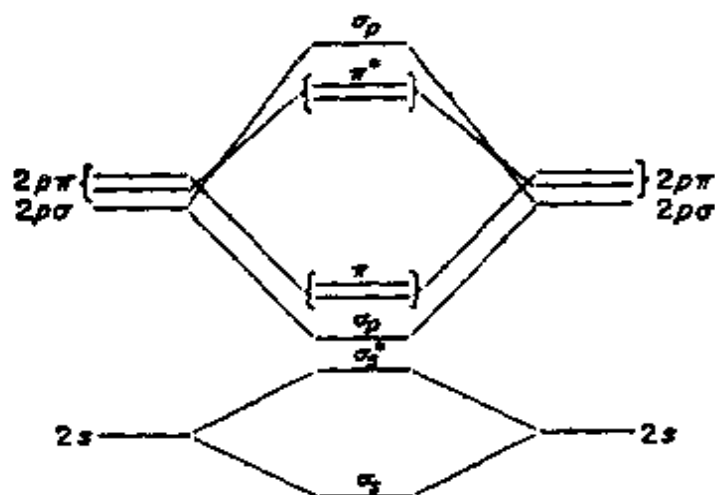


图 3-13 一个同核双原子分子其中只用了  $s$  和  $p$  轨道经分子轨道处理得到的能级图  $s\sigma-p\pi$  的相互作用被忽略了

已经发现: 三种重叠数值的大小按  $s-s \approx p\sigma-p\sigma > p\pi-p\pi$  的次序减少, 因此按键强的重叠准则, 相应的  $\beta$  值也应按同样的次序减少。在此讨论的基础上并结合关于第一短周期元素  $p$  轨道比  $s$  轨道具有较高能量的知识, 可以画出图 3-13 能级图。

然而这个图忽略了此问题中的一个因素, 所以它不是完全正确的。我们曾假定只有  $s$  轨道之间的相互作用, 以及只有  $p\sigma$  之间的相互作用。事实是在能量最接近的轨道(例如能量相同的轨道)之间应发生最大的相互作用, 但完全忽略了对称性允许的其他相

相互作用是错误的。实际上,在  $s$  和  $p\sigma$  轨道之间也有相互作用,一种考虑方式是保留图 3-13,把它作为一级近似,然后进一步引入相互作用的效应。从本质上这是相同类型的两个轨道间的排斥,也就是两个  $\sigma$  轨道和两个  $\sigma^*$  轨道之间的排斥作用。图 3-14 指明了引入这些相互作用的效应,(a) 部分是原先得到的次序(图 3-13),而 (b) 部分表示新的次序。现参照图 3-14 我们看出,如果这些变化是足够大的话,在能级定性次序上也可能有变化,正如图 3-14b 示出的那样,第三个最低轨道可能是  $\pi$  轨道,而不是一个  $\sigma$  轨道。当  $s$  和  $p$  轨道之间的能差最小时它们相互作用最大,因而能量改变程度将是最大, Li 的  $s$ - $p$  能量差是相当小的(约  $2\text{eV}$ ) 以后有规律的增加直到 Ne, 其值大约是  $27\text{eV}$ 。因此我们明确地预计, 周期系一开始可能是按照图 3-14b 所指出的次序排列的,而末尾(也就是  $\text{F}_2$ )图 3-14a 的次序可能是正确的,是不是这种情况我们不能肯定,

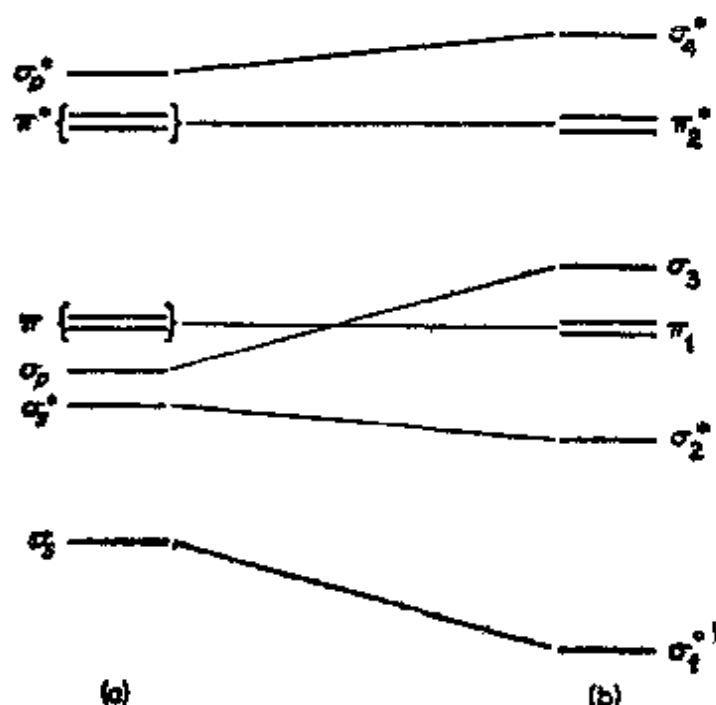


图 3-14 关于同核双原子分子中  $s\sigma$ - $p\sigma$  相互作用效应的能级次序 (a) 从图 3-13 转抄过来的能级次序 (b) 引入显著的  $s\sigma$ - $p\sigma$  相互作用后的能级次序

但是根据实验数据图 3-14b 的模式至少对于象  $N_2$  这样的分子确实是存在的。

在上面概述的 LCAO-MO 理论的基础上, 我们考虑第一短周期元素的同核双原子分子的电子排布。

$Li_2$  二个价电子应进入  $MO\sigma_1$ , 因此排布是  $(\sigma_1)^2$ , 键序是 1, 分子是抗磁的, 当然形式与  $H_2$  很相似, 但是有量的差别, 在  $Li_2$  中的键比  $H_2$  分子中的键长一些 ( $2.67\text{\AA}$  对  $0.74\text{\AA}$ ), 弱一些 ( $105\text{千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$  对  $432\text{千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$ ) 此差别的原因有二, 首先是  $Li$  的  $2s$  和  $2p$  轨道较氢的  $1s$  轨道更大和更分散, 因此对于它们的重迭不太有利, 并且与氢分子  $1s$  轨道相比, 在核间距较大时, 有最大重迭。其次, 占据  $Li$  原子  $1s$  层的电子引起原子之间的排斥, 这种排斥减小了它们的相互作用能净值, 并阻碍了原子更接近。

$Be_2$ , 对于这个分子可以预示到四个电子给出分子组态  $(\sigma_1)^2$ ,  $(\sigma_2^*)^2$ , 因此键序是零。与这种情况相一致,  $Be_2$  是不稳定的。

$B_2$ , 根据图 3-14b, 六个电子应该给出电子组态  $(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\pi_1)^2$ , 按照洪特第一规则 (这个规则对填充分子轨道象对原子轨道一样有效), 在  $\pi$  轨道中的二个电子, 自旋应该是未成对的。另一方面, 按照图 3-14a, 组态会是  $(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\sigma_3)^2$ , 没有未成对的电子, 实验表明  $B_2$  的  $\pi$  轨道中有两个未成对电子, 因而图 3-14b 对  $B_2$  仍然是正确的, 键序是 1 (1 个净  $\pi$  键, 因  $\sigma$  相互作用抵消了), 这与键能  $289\text{千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$  一致。

$C_2$ , 对此分子按图 3-14b 能级图, 预言其组态为:  $(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\pi_1)^4$ , 可是按图 3-14a 预言的为:  $(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\sigma_3)^2(\pi_1)^2$ , 如果  $\sigma_3$  和  $\pi$  很接近。  $(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\sigma_3)^1(\pi_1)^3$  也是可能的。实验结果指出: 基态是由  $(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\pi_1)^4$  组态得到的, 而  $(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\sigma_3)^1(\pi_1)^3$  组态仅比基态能量高  $7.3\text{千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$ , 可以预示键序为 2, 这与所观察到的键能  $630\text{千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$  相一致。

$N_2$ , 对于  $N_2$  来说, 它具有很高的键能(946 千焦·摩<sup>-1</sup>), 并且没有未成对的电子, 似乎合理的组态是  $(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\pi_1)^4(\sigma_3)^2$  或者  $(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\sigma_3)^2(\pi_1)^4$ 。每个得出的键序都是 3。但前一个被认为是正确的, 因为根据光谱证明在  $N_2^+$  中的奇数电子是在  $\sigma$  轨道。

$O_2$ , 电子组态既可能是  $(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\sigma_3)^2(\pi_1)^4(\pi_2^*)^2$  也可能是  $(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\pi_1)^4(\sigma_3)^2(\pi_2^*)^2$ , 每个键序都是 2 并且有两个未成对电子。这两方面的预言都和实验很一致, 实验的键能是 493 千焦·摩<sup>-1</sup>, 有趣的是把电子加到  $O_2$  上引起键长增加( $d_{O_2} = 1.21 \text{ \AA}$ ;  $d_{O_2^+} = 1.26 \text{ \AA}$ ;  $d_{O_2^-} = 1.49 \text{ \AA}$ ), 而失去电子则使键缩短( $d_{O_2^+} = 1.12 \text{ \AA}$ )。因为键长与键的强度成反比, 此结果与分子轨道的电子组态很一致, 加入或除去的是反键轨道上的电子; 因此除去一个电子将增强键(在  $O_2^+$  中键序是 2.5) 加入一个电子要减弱键(在  $O_2$  和  $O_2^-$  中键序是 1.5 和 1.0)。

$F_2$ , 除  $\sigma_4^*$  外, 所有的轨道被充满, 这个分子似乎应该没有未成对电子, 具有和键序为 1 相应的低的键能。 $F_2$  是抗磁性的, 具有的键能为 158 千焦·摩<sup>-1</sup>。

$Ne_2$ , 还未观察到这个分子, 因为电子组态将是充满所有的分子轨道, 预示其键序是零, 与不存在  $Ne_2$  是符合的。

### 3-10 异核双原子分子

用 LCAO-MO 理论处理异核双原子分子基本上与处理同核双原子分子是相同的, 除非对于垂直且平分核间轴的平面来说分子轨道是不对称的。分子轨道仍然是以两个原子的原子轨道进行线性组合所构成的。但由于原子是不同的, 所以我们必须把它们写作  $\phi_A + \lambda\phi_B$ , 此处  $\lambda$  一般不等于  $\pm 1$ , 因此这些分子轨道通常将不表示非极性键。我们以 HCl, CO 和 NO 为例来讨论。

在处理 HCl 时, 我们需要明确地提到影响成键 MO 稳定性的

另一个因素。即使两个原子轨道从对称性观点来看可以组合，在它们实际混合时，也就是丧失它们的独立性，合并成为一个成键和一个反键分子轨道时，其混合的程度将首先取决于它们的能量是不是相近，如果它们的能量有很大差别，它们将几乎完全不能混合。在数学上，两个未归一化的 MO 是：

$$\psi_b = \phi_A + \lambda \phi_B$$

$$\psi_a = \phi_B - \lambda \phi_A$$

若  $\lambda$  很小，则  $\psi_b \approx \phi_A$ ， $\psi_a \approx \phi_B$ 。换句话说，当它们的能量不同时，我们可以处理  $\phi_A$  和  $\phi_B$  就好象它们完全没有混合似的。在 HCl 中或多或少是这样的，H 的  $1s$  轨道和 Cl 的  $3p\sigma$  轨道可以有效地进行混合，形成一个成键和一个反键分子轨道，但是 Cl 的  $3p\pi$  和  $3s$  轨道在能量上比任何其他氢轨道如  $2s$  和  $2p\pi$  都低得多。因而不发生显著的混合。在这种情况下，我们把氯的  $3p\pi$  和  $3s$  轨道叫做非键轨道，因为它们既无助于成键也不妨碍成键到明显的程度。

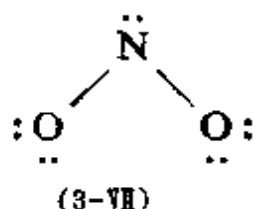
异核分子 CO 可以看作是微扰的  $N_2$  分子，C 和 O 的原子序数只差 2，具有十分相似的原子轨道。虽然现在两组原子轨道的能量不是严格相等的，而所形成的分子轨道和图 3-13 和图 3-14 的同核双原子几乎一样。事实上氧的轨道多少更稳定些，以致使它们在成键轨道中比碳的轨道贡献要多一些，碳轨道却对反键轨道贡献比较多。虽然十个电子是由氧提供六个碳提供四个，我们还可以解释分子的低极性，因为其中八个在成键轨道中的电子与氧结合比碳要紧密，因此有倾向于中和氧壳层较多的核电荷的能力。象  $N_2$  那样，可以预示其键序是 3，并且与实验键能  $1073 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$  相符。

NO 的电子组态可以从  $O_2$  除去一个电子或加一个电子到  $N_2$  上而得出。不管哪一个方法都预示有一个  $\pi^*$  电子，实际上也如此。NO 易丢失这个电子形成  $NO^+$  离子，此离子具有一个比 NO

更强的键。(参考前面由  $O_2$  衍生出的离子的有关讨论)。

### 3-11 多原子分子

MO 理论广泛应用在具有重键的多原子分子。在价键理论中已经用共振杂化体(3-V)表示了  $NO_2$ 。在分子轨道理论中可以用如下方法进行处理: 我们首先假定, 可用四个电子生成一组  $\sigma$  键, 若干其他电子对是非键的。这样我们就写出了核和  $\sigma$  键的结构(3-VII), 但仍有四个要分配的电子, 三个原子中的每一个有一个空的  $p\pi$  轨道, (它的一个节面与分子平面一致)。如果我们从三个原子轨道出发, 一定可以把它们组合成三个分子轨道。



讨论得出正确组合的方法超出了这本书的范围, 但是它们近似的形式在目前情况下可用图 3-15 说明,  $\psi_b$  是具有最低能量的成键轨道,  $\psi_n$  是非键的,  $\psi_a$  是反键的。如果我们把剩下的四个电子放到这组  $\pi$  分子轨道中去, 组态必是  $(\psi_b)^2(\psi_n)^2(\psi_a)$ 。能量的净值是有利于成键的。要注意一般这些分子轨道是所有三个原子轨道的线性组合, 所以成键的描述不属于定域的电子对键, 而是扩展到整个分子的, 在分子轨道中运动的非定域电子。此外, 从所占据的分子轨道  $\psi_b$  和  $\psi_n$  本质来看, 很明显, 四个  $\pi$  电子对称地分布在二个 NO 键中。这种描述有时用 (3-VIII) 的符号。此处的虚线表示成键是来自于分子轨道中的非定域电子, 这一组  $\pi$  分子轨道, 形式上象是下一节中所描述的二中心  $\sigma$  键类型的一种。

已知在 VB 理论中苯是 Kekulé, Dewar 和其他典型(规范)结构的杂化体。在 MO 理论中, 是通过假设形成扩展的  $\pi$  分子轨道来处理的, 假定每一个碳原子用它的  $s$ ,  $p_x$  和  $p_y$  轨道, 并且三个电

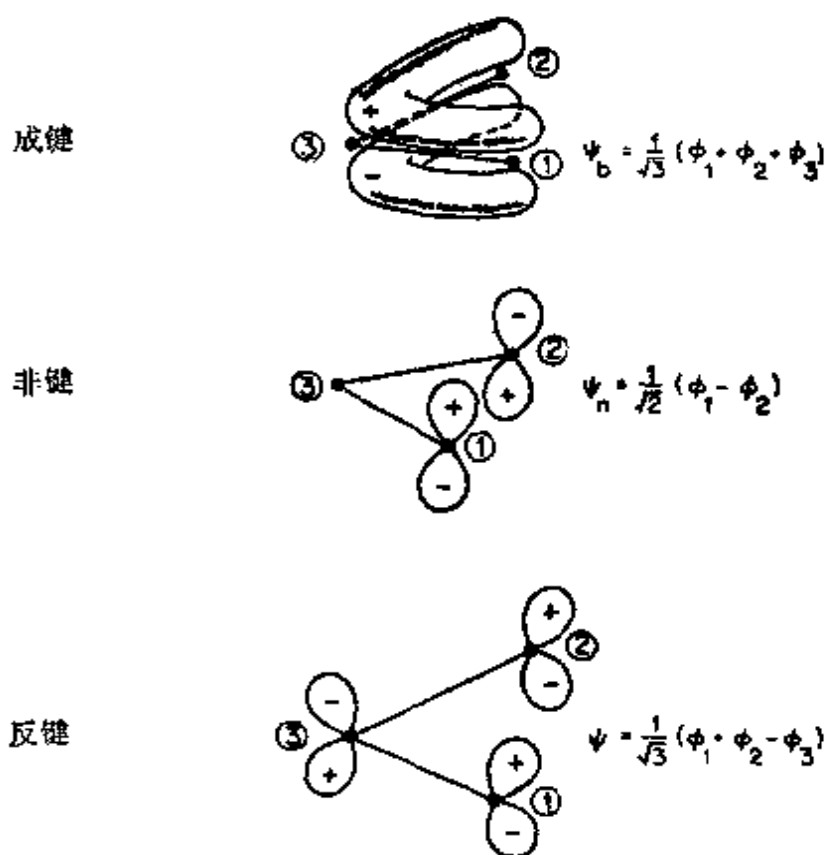
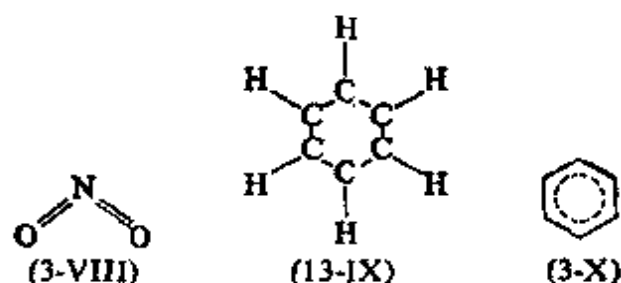


图 3-15 在亚硝酸离子中  $\text{NO}_2^- \pi$  分子轨道的近似图

子生成  $\sigma$ -键的结构(3-IX), 每一个碳原子仍然有一个含有一个电子的  $p_z$  轨道, (此轨道是  $p\pi$ -型轨道), 这些  $p\pi$  轨道将合并成各种分子轨道, 轨道中的电子将不定域在固定的双键中而是围绕闭合的  $\pi$  分子轨道自由运动。这个看法可用虚线象征出, 见 3-X。

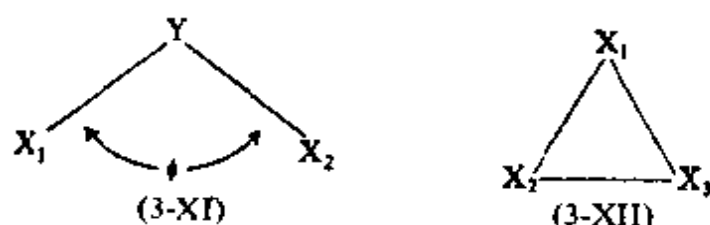


### 3-12 多中心键

虽然现在已知的大多数化合物中成键作用适宜于在每个相邻

原子对之间用两个电子形成一个键来描述。这就是所谓双中心、双电子键( $2c-2e$ )。也有很多情况,这种类型的成键作用是不适当的,至少描述它们电子结构的方法是很不方便的。特别使人信服的例子是硼烷(8-8节),和许多多面体的物种例如硼烷阴离子(8-10和8-11节),和金属原子簇(19-11节)。因此就产生了各种形式的多中心键,其中最基本的一些类型的三中心键。

三中心键:一开始我们把三中心键分成两种几何类型。开式和闭式,开式最常见,三个原子如此排列,两个末端原子都接近一个中心原子,但彼此并不接近,如图(3-XI)。



角 $\phi$ 可以是 $180^\circ$ 或小一些,只要它们不靠近到 $60^\circ$ ,否则 $X-X$ 将直接成键。在理想的闭式三中心键的情况下,三个相同的原子形成一个等边三角形,如(3-XII)。因此所有三个原子对 $X_1-X_2$ ,  $X_2-X_3$ ,  $X_3-X_1$ ,以相同强度键合。我们将首先讨论开式三中心键。

开式三中心键的细节随着所用中心原子轨道的类型和可利用的电子数目而改变。可以区别出两个主要的情况,就是图3-16(a)和(b),在情况(a)中心原子使用一个轨道 $\phi_3$ ,它对于二重轴或者两交换末端原子的对称面是对称的。正如图3-16a所示,这个对称轨道可以是一个 $s$ 轨道或某种 $s-p$ 杂化轨道。也包括适当取向的纯 $p$ 轨道的极限情况。不难看出,用所定义的原子轨道 $\phi_1$ ,  $\phi_2$ 和 $\phi_3$ ,我们就可以构成下面三种线性组合。

$$\psi_b = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \quad \text{成键}$$

$$\psi_n \approx \phi_1 - \phi_2 \quad \text{非键}$$

$$\psi_a = \phi_1 + \phi_2 - \phi_3 \quad \text{反键}$$

同样地, 在情况(b)中,  $\phi_3$  是  $p$  轨道, 它的取向是双重轴或对称面反对称的。三个线性组合是:

$$\psi_b = -\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \quad \text{成键}$$

$$\psi_n \approx \phi_1 + \phi_2 \quad \text{非键}$$

$$\psi_a \approx \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 \quad \text{反键}$$

此处要注意的重点是虽然构成  $\phi_3$  的原子轨道不同而使得三种线性组合的代数表示式不同, 但最后的结果是相同的, 形成三个三中心轨道, 一个成键, 一个非键和一个反键轨道。所以无论情况(a)和情况(b) 都可以用图 3-16c 的能级图表示。我们再一次注意: 不管是(a)情况还是(b)情况都可以存在完全线性的原子键。

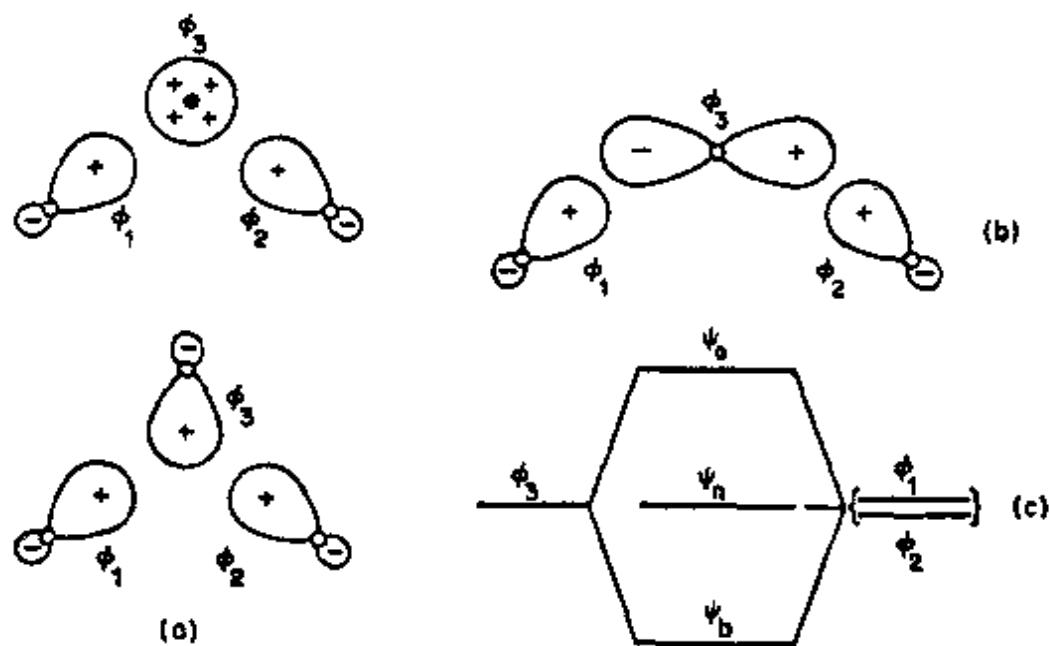


图 3-16 开式 3-中心键 (a) 中心轨道  $\phi_3$  对称的两个位置 (b)  $\phi_3$  反对称的情况 (c) 能级图的类型, 发生于情况(a) 或情况(b) 两者之一

在图 3-16c 中, 给出的轨道图, 有两种重要的电子分布, 也就是 2-电子和 4-电子的填充数, 如果三个原子仅提供两个电子, 必然占据成键轨道  $\psi_b$ 。因而两个电子将用来结合三个原子。因轨道  $\psi_b$  是由  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  和  $\phi_3$  构成的, 占据该轨道的电子比较均匀地分布在三

原子中心上。结果得到一个基本上非极性的分布, 这种三个中心被两对电子所结合的情况叫做三-中心, 二-电子键, 缩写为  $3c-2e$  成键。它主要应用于二硼烷和其他硼氢化物中氢原子的桥键。(8-9)节。

也有些情况是开式三中心键, 其中一共用了四个电子, 这种情况叫做三-中心, 四-电子( $3c-4e$ )键。除了相当均匀地将电子对分布在  $\psi_b$  中以外, 也有一对电子在  $\psi_n$  中, 正像由上面给出的  $\psi_n$  表示式可以看出, 这些电子完全集中在末端原子上。因而  $3c-4e$  键是相当极性的, 末端原子相对于中心原子是负的。该  $3c-4e$  键在较重的非过渡元素的超价化合物和强氢键情况中有应用。

根据这里介绍的三中心键命名法, 通常的二个原子之间的电子配对键可以叫做  $2c-2e$  键。

### 某些经验估计

#### 3-13 键 能

我们经常用到键能这个词, 我们假定读者以前学过的知识, 以及本书上下文会使这个词的意义足够清楚了。在这里还要更近一步考察这个题目。

双原子分子的键能  $D$  等于反应的焓:



在这里分子和原子都处于基态, 更确切地说这个键能是温度的函数, 最好是用在  $0K$  时假想反应的键能。 $0K$  的键能数值(用  $D_0^\circ$  表示温度是  $0K$ , 并且双原子分子处在它的最低零级振动态)和室温值(用  $D_{300}$  表示)之差总是小的, 它们不会超过  $\sim 10$  千焦·摩<sup>-1</sup> 并且必定总是这样情况, 即  $D_{300} > D_0^\circ$ 。例如对于  $H_2$ :  $D_0^\circ$  是 432 而  $D_{300}$  是 436 千焦·摩<sup>-1</sup>。对于我们来说  $D_{300}$  和  $D_0^\circ$  之间的差值并不

重要,而我们将简单地论及键的离解能好像它们与温度无关,并且用符号  $D$  来表示。

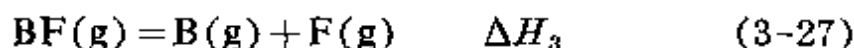
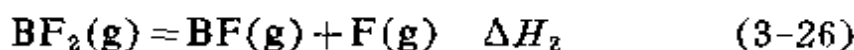
虽然双原子分子的键能实际上是实验数据,多原子分子键能必须小心地定义才有意义。让我们考虑最简单的情况,即  $AB_n$  型分子。其中所有的  $B$  与  $A$  等同地键合而不相互键合。 $BF_3$  是一个例子,因为所有的  $B-F$  键是等同的,所有的  $B-F$  键能,  $D_{B-F}$  必须相等,关系(3-24): 是明显存在的:



如果我们知道  $BF_3(g)$ ,  $B(g)$ ,  $F(g)$  的生成热, 我们可以容易地计算  $D_{B-F}$ , 这个值称为平均热化学键能, 然而它并不是过程(3-25)的能量  $\Delta H_1$

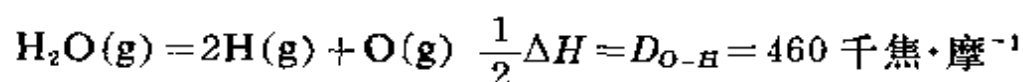


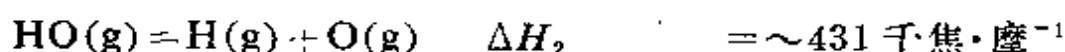
因为当第一个键破裂时,剩下两个键的性质将有某些程度的变化,  $\Delta H_2$  和  $\Delta H_3$ , (3-26)和(3-27), 不见得相互相等,也不见得等于  $\Delta H_1$



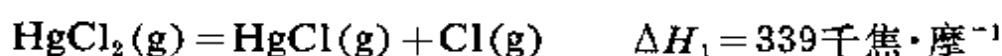
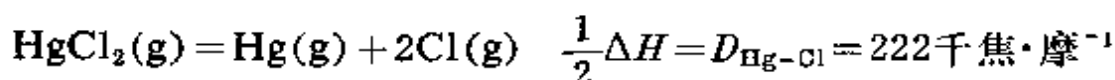
(方程 3-26)或等于  $D_{B-F}$ 。当然,实际的情况是  $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \approx 3D_{B-F}$ 。因为方程式 3-25, 3-26 和 3-27 与方程式 3-24 相等,并且可应用盖斯定律。但  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$  和  $D_{B-F}$  相差多大的问题无法回答,因为没有足够的数据可用于计算它们。只要没有一步涉及到中心原子电子组态的特殊变化,那么连续解离能之间和它们之中任何一个和平均能之间的差值应该是非常小的,这一点是可能的。

例如: 下面的数据对  $H_2O$  是可用的。



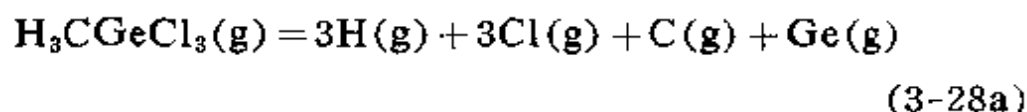


因为在基态的氧原子有两个未成对电子, 是形成 $\text{H}_2\text{O}$ 中的两个OH键所要求的, 在各过程中, 只有比较小的价态变化, 没有有一个过程具有特殊大的激发能。然而在汞的卤化物的情况下, 我们有完全不同的情况, 可用下面数据表示:



这样看来, 打开第一个  $\text{ClHg-Cl}$  键在 Hg 原子的状态仅仅产生小的变化, 而当第二个键  $\text{Hg-Cl}$  被打开时, Hg 原子从某种  $sp$  组态降到它的  $s^2$  基态, 放出了相当的能量, 部分抵消了破坏第二个键所需要的能量, 所以  $\Delta H_2 \ll \Delta H_1$ 。

在某些分子中键能的概念是经验的和没有特殊规定的分子中有两个或多个不同类型的键时, 这类情况最为普遍。考虑这样一个例子。如  $\text{H}_3\text{CGeCl}_3$  分子, 在这个分子中有三个相等的  $\text{C-H}$  键, 三个相等的  $\text{Ge-Cl}$  键和一个  $\text{Ge-C}$  键。关于键能, 我们仅能写出的完全直接并严格的热力学方程为:



$$\Delta H = 3D_{\text{C-H}} + 3D_{\text{Ge-Cl}} + D_{\text{Ge-C}} \quad (3-28b)$$

$\Delta H$  在 (3-28b) 右边三项中间的分配事实上是用试误法, 调整  $D_{\text{C-H}}$ ,  $D_{\text{Ge-Cl}}$ ,  $D_{\text{Ge-C}}$  和各种其他键能的数值, 使得这一套能量值与大量分子的原子化能吻合, 即产生的平均偏差最少, 这种平均热化学键能表在表 3-2 给出。

表 3-2 一些平均热化学键能 25°C  
(以千焦·摩<sup>-1</sup>表示)

A. 单键能量														
	H	C	Si	Ge	N	P	As	O	S	Se	F	Cl	Br	I
H	436	416	323	289	391	322	247	467	347	276	566	431	366	299
C		356	301	255	285	264	201	336	272	243	485	327	285	213
Si			226	—	335	—	—	368	226	—	582	391	310	234
Ge				188	256	—	—	—	—	—	—	342	276	213
N					160 ~200	—	—	201	—	—	272	193	—	—
P						209	—	~340	—	—	490	319	264	184
As							180	331	—	—	464	317	243	180
O								146	—	—	190	205	—	201
S									226	—	326	255	213	—
Se										172	285	243	—	—
F											158	255	238	—
Cl												242	217	209
Br													193	180
I														151

B. 多重键能量									
C=C	598	C=N	616	C=O	695	N=N	418		
C≡C	813	C≡N	866	C≡O	1073	N≡N	946		

### 3-14 电负性

电负性的定性概念是大多数化学家赞成的一种概念，但是它的确切定义不易掌握 Pauling 原来的定义是：“电负性是分子中一个原子将电子吸引到自己的能力。”然而，我们将要看到它同电子亲合力不同。

第一个试图赋予电负性数值估计的是 Pauling 的热化学法，基本原理是 X—Y 键能几乎毫无例外的都超过了 X—X<sub>2</sub> 和 Y—Y<sub>2</sub> 平均键能值，超过的数值可用 Δ 表示。如果 Y 的电负性比 X 大，Δ 可以归因于离子-共价共振  $X-Y \longleftrightarrow X^+Y^-$ 。这样，人们就建议，

指定电负性值  $\chi_X$ ,  $\chi_Y$  等等, 在尽可能广泛的键能数据范围内, 满足 (3-29) 关系式:

$$|\chi_X - \chi_Y|^2 = \frac{\Delta}{96} \quad (3-29)$$

自从 Pauling 首先用这种方法规定了电负性的标度以来, 键能数值经过了修正, 电负性也重新计算过了, 作为“Pauling 电负性值”。列在表 3-3 中的数值是用 Pauling 方法计算的, 但一般来说并不是他原来的数值。

在为从实验估计电负性和计算电负性而提出来的许许多多方法中间, 我们仅仅注意两个。Mulliken 利用理论上的讨论, 证明了分子中的一个原子, 和吸引共用电子对以相互结合的另一个原子竞争共享电子的倾向应与  $(I + A) / 2$  成比例, 也就是同它的电离势和电子亲合力平均值成比例。在物理上这是完全合理的, 因此我们应该预料到原子吸引共享电子的总的力量可能是与自由原子把持它自己的电子和吸引外加电子趋势有关的一个平均数量。我们发现当  $I$  和  $A$  以电子伏特表示时, Mulliken 电负性值可用 3.15 除一下, 使它们调整到与 Pauling 数值偏差最小。典型的 Mulliken 电负性数值列在表 3-3 中。

Allred 和 Rochow 的一种经验方法, 看来具有某些优点, 它的优点恰恰取决于它的完全的和严格的经验论, Pauling 电负性的定性定义可以解释为:

$$F = \frac{z^* e^2}{r^2} \quad (F \text{ 是力})$$

$F$  是代表在键中一个电子所受到两个核中的一个核的吸引力,  $z^*$  是电子受到的有效核电荷,  $r$  是它与核的平均距离。 $z^*$  可以用一组很多年前由 Slater 得到的屏蔽参数来估计,  $r$  取作原子共价半径。对于同核双原子分子共价半径是核间距的一半。(共价半径

(数值中, 黑体字是用 Allred-Rochow 公式计算的; 斜体字是用 Pauling 的方法计算的; 罗马正体字是用 Mulliken 的方法计算的)。

[illegible]

α Allred-Rochow 值来自 *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1958, 5, 264; Puuling-型值来自 A. L. Allred, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1961, 17, 215; Mulliken-型值来自 H. O. Pritchard and H. A. Skinner, *Chem. Rev.*, 1955, 55, 745.

6 顶部给出的罗马数字是氧化态适用于 Pauling 型值。

在下面讨论), 下面的方程式将 Allred 和 Rochow 的电负性值(表 3-3)置于和 Pauling 电负性值相同的数字标度上。

$$\chi_{AR} = 0.359 \times \frac{Z^*}{r^2} + 0.744$$

重要的是要注意到, 从一个化合物或一个键合状态到另一个化合物或键合状态元素的电负性必然有改变, 取决于它的价态。这一点由于考虑到 Mulliken 的定义, 就能很好的领会。为了准确地应用 Mulliken 的定义, 就不应该取基态原子的  $I$  和  $A$  值, 而应该用到在指定化合物中原子的价态的  $I$  和  $A$  值, 而且这些值将随着价态性质发生改变。例如: 若 N 的价态是  $s^2p^3$ , 它的 Mulliken 电负性是 2.33。而如果它的价态为  $sp^4$ ,  $\chi_M$  值是 2.55。前者在表 3-3 给出来, 因为在一般的三价化合物中, N 的价态大概更接近于  $s^2p^3$ 。假定元素的电负性与它的价态无关, 显然是不合理的。 $SCl_2$  中的 S, 与  $SF_6$  中的 S, 必然具有不同的电负性, 当原子在高的氧化态时, 比它在低的氧化态对电子有更大的吸引力, 这一点是很清楚的。因此表 3-3 中的数据不应当作为电负性的准确量度, 而应仅作为粗略的指导。可能对每一个元素, 是在一定范围内的中间值。

### 3-15 键长和共价半径

键长就是分子中的核间距, 可以用很多方法测定它, 相当大量的这样数据是可以得到的。如果我们考虑一个具有单键的同核双原子分子, 例如  $F_2$  或  $Cl_2$ 。我们可以指定原子 F 和 Cl 共价单键半径等于各自分子核间距的一半。因此很满意地发现, 像 Cl—Br 这样卤素间的化合物, 共价半径的和经常等于核间距。(计算是 2.13, 实测是 2.14), 对于不形成单键的双原子分子的元素, 另一种估算半径的方法也是可以采用的。如金刚石和大量有机分子中 C—C 距离是  $1.54 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , 因此碳的共价半径取作 0.77, 为了得到  $N_2$  的共价半径, 从  $H_3C-NH_2$  中 C—N 距离中减去 0.77, 得到 0.70。

单键共价半径的表就是这样得来的(表3-4)。

表 3-4 一些单键的共价半径(Å)

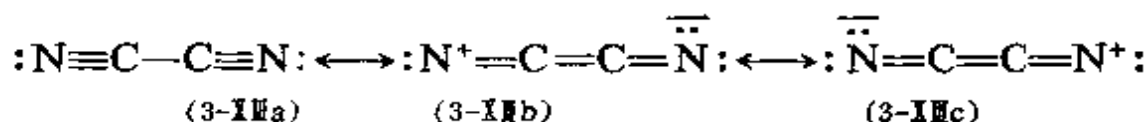
H <sup>a</sup>	0.28	O	0.66
C	0.77	S	1.04
Si	1.17	Se	1.17
Ge	1.22	Te	1.37
Sn	1.40	F	0.64
N	0.70	Cl	0.99
P	1.10	Br	1.14
As	1.21	I	1.33
Sb	1.41		

a H<sub>2</sub> 的键长一半是 0.375, 但当 H 与其它原子键合时这个值并不适用, 0.28 是从各种 H—X 键长减去 X 的半径得来的。

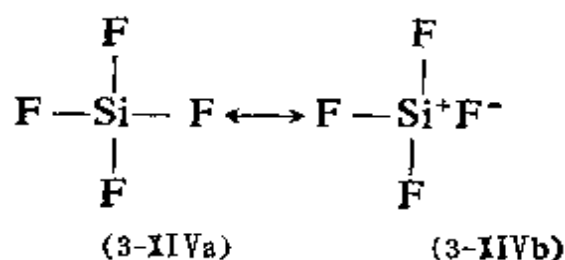
多重键半径也可以得到, 例如 C 和 N 的三键共价半径, 可以从 HC≡CH 和 N≡N 的键长得出, 为 0.60 和 0.55, 由之算出 C≡N 键长为 1.15, 和实验值~1.16 一致。作为一个一般规则可以这样叙述: 两原子之间的键级越高, 共价半径越短, 因此对于 C—C 键的典型键长如下: C—C 1.54, C=C 1.33, C≡C 1.21。

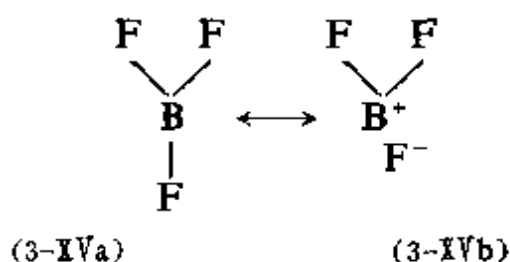
然而杂化效应是重要的, 这一点也是真实的。因此严格地说, C—C 距离 1.54 指的是两个  $sp^3$  杂化碳原子之间的键长, 而 C=C 距离一般指的是两个  $sp^2$  杂化的碳原子之间的键长, 同样, C≡C 键必定存在于两个  $sp$  杂化的碳原子之间。因为碳的  $2s$  轨道的平均半径比  $2p$  轨道要小, 因而应该预料到, 在所用的杂化轨道中,  $s$  性质越大, 核间距越短, 这时在  $\sigma$  键上发生的重叠和排斥平衡得最好, 因此在所提到的键长减少中, 至少应部分归因于这种效应, 而不是  $\pi$  键的形成。已经估算出对于碳原子在各种杂化态的单键半径为:  $sp^3$  0.77;  $sp^2$  0.74;  $sp$  0.70。当考虑这种效应时, 某些原来接受的关于单键-多重键共振的重要结论就成问题了。例如在氰中 C—C 键仅仅是 1.37 Å, 如果 C—C 单键距离取作:  $2 \times 0.77 = 1.54 \text{ Å}$

那么显然是大大缩短了,而人们假设除了(3-XIIIa)外,范式(典型式)(3-XIIIb)和(3-XIIIc)是VB所描述电子结构中最重要。然而人们如果注意到碳原子有 $sp$ 杂化,在(3-XIIIa)中C—C键的“预计”长度仅是 $2 \times 0.70 = 1.40 \text{ \AA}$ 而且(3-XIIIb)和(3-XIIIc)看来就不那么重要了。



不幸的是这个课题不像我们从上述例子想像的那样有规律。上面的例子是特选的,为了说明当它有效时如何起作用。有许多情况,其中还遗留很多要解决的问题。读者可能感到奇怪的是为什么N的半径(0.70)是从甲胺里的C—N键得到而不是象对卤素所用的相似方法从 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ 键的N—N键得到的。回答是简单的:在肼中,N—N距离的一半是0.73,这个数值和X—N键长的大量数据0.70不一致,(在 $\text{N}_2\text{H}_4$ 中键长最大的原因是由于在N原子中孤对电子之间的斥力)甚至更奇怪的是 $\text{SiF}_4$ 这样一种情况:在 $\text{SiF}_4$ 中会计算出Si—F的距离是1.81,而实际的距离是 $\sim 1.54$ ,再者对 $\text{BF}_3$ 计算其键长可能是 $\sim 1.5$ , (B的共价半径不易准确地算出)而测定值是1.30。Schomaker和Stevenson提出因为键的“缩短”一般发生在电负性不同的原子之间,可能因为键增强了,因而键的缩短是由离子共价共振(3-XIVa) $\longleftrightarrow$ (3-XIVb)(三种类似的离子形式)和(3-XVa) $\longleftrightarrow$ (3-XVb)两种类似的离子形式)

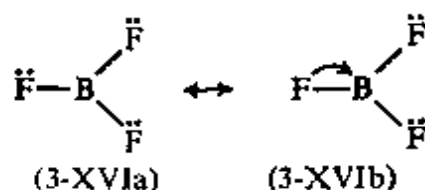




他们提出一个方程式即所谓 Schomaker-Stevenson 关系式, 这个关系式考虑了电负性差与键距的关系, 而电负性又是键中离子性格的指标, 他们所提出的方程式是:

$$r_{\text{A-B}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - 0.09 |\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}|$$

在此处  $r_{\text{A}}$  是原子 A 的共价半径, 这个关系式除了定性说明问题外不是很满意的, 因为用它来预言一些键的缩短太小了, 如 Si—O 和 Si—F, 而对另一些键又缩短太大例如 C—Cl。在  $\text{BF}_3$  的情况下, 键的缩短也可以归因为: B—F 双键, 因为 B 有空的  $p_z$  轨道, 而 F 原子有充满的  $p_z$  轨道, 如 (3-XVIa $\longleftrightarrow$ b) 及另外两个相似的形式。



在  $\text{SiF}_4$  中  $\pi$  键用了 F 的  $2p$  轨道和 Si 的  $3d$  轨道可能引起键的缩短, 也许是离子-共价共振和多重键两方面都有很大贡献。

作为结论, 我们可以说原子共价半径的概念是有用的。但是当—一个或两个原子的环境与用以推导半径的物质中原子的环境有明显差别的时候, 我们不可能期望实验的原子间距和这些半径的和很接近。不管键的离子性是不是与共价半径之和的偏差有定量的关系, 看来不可能预期用共价半径精确地描述离子键, 是合乎逻辑的。

### 3-16 范德华半径

除了离子和共价半径以外还要考虑到, 在液体和固体中当这

些原子既没有离子式也没有共价式的键合时,原子之间的距离。例如让我们考虑惰性气体,它们完全可以液化和固化的事实证明原子之间存在某种吸引力,同时为了冷却它们所要求的超低温也证明这种力是极端微弱的,这些力通常称为范德华力。它是根据荷兰物理学家命名的,在他所考虑的非理想气体方程式中,首先强调了这个力的重要性,但有时也称为 London 力,因为这个力的本质是由 Fritz London 用波动力学第一个解释的。以前我们已经提过在离子晶体的总吸引力中,它们有小的贡献。在惰性气体的晶体中,没有静电引力,这些范德华力是仅有的一种吸引力,再者象在离子晶体中一样,相邻原子分开的平衡位置是处在吸引力被电子云外部重叠产生的排斥力所平衡的地方。因为这种斥力升高得很快,而且只有在很短的距离时,才变得重要,  $\text{Br}^-$  的离子半径和在固体 Kr 中最相近的两个 Kr 原子距离的一半没有很大差别(尽管其吸引力的本质不同)。后一数量(在固体 Kr 中 Kr—Kr 距离的一半)被称为 Kr 的范德华半径。然而,范德华半径是比共价半径大得多,因此  $\text{Br}^-$  的离子半径是  $1.95\text{\AA}$ ,而 Br 的共价半径是  $1.15\text{\AA}$ , Kr 的范德华半径是  $2.00\text{\AA}$ 。

所有元素的范德华半径都可以估算,如果它们的原子之间没有化学键存在时而原子间距离又可以从结构研究中得到的话。例如在固体 Br 中,最接近的非键合的 Br 原子距离  $3.90\text{\AA}$ ,给出的范德华半径是  $1.95\text{\AA}$ 。如果我们考虑的晶体是有固有偶极矩的分子组成,那么偶极-偶极吸引力必对稳定性有贡献。两个非键合原子的最近距离仍然可以看作是范氏半径的和,象离子和共价半径一样,与加合性是有偏差的,因为基本观念过于简化了,但是对于常见的非金属原子,已经指定了一套半径,它给出了与大量实验数据符合得最好的数值,由 Pauling 所计算出的一套范德华半径列在表3-5中,

表 3-5 非金属原子的范德华半径(以 Å 表示)

H	1.1—1.3					He	1.79
N	1.5	O	1.40	F	1.35	Ne	1.6
P	1.9	S	1.85	Cl	1.80	Ar	1.92
As	2.0	Se	2.00	Br	1.95	Kr	1.98
Sb	2.2	Te	2.20	I	2.15	Xe	2.18
甲基的半径, 2.0 Å							
芳香环的一半厚度 1.85 Å							

### 3-17 键和分子的极性

分子的电极性可以用偶极矩来表示, 由正电荷  $+x$  和负电荷  $-x$  所组成的体系, 互相分开的距离为  $d$ , 它具有偶极矩的大小是  $x d$ , 如果  $x$  等于电子电荷的量 ( $4.80 \times 10^{-10} \text{esu}$ ) 而且  $d$  是  $1 \text{\AA}$ ,  $x d = 4.80 \text{D}$  (Debye) 单位。偶极矩是矢量, 因为它们除有大小以外还具有一定的方向, 在这里我们习惯把偶极矩的负端方向上选定为矢量点, 分子的偶极矩可以看作是分子各部分几个独立矩的矢量和。

任何异核双原子分子如  $\text{HCl}$  必然具有偶极矩, 因为它的两端是不同的, 然而对这种偶极矩大小的解释必须明确研究两个有关的因素。

1. 异核键的极性本质, 如果我们放一个质子和一个  $\text{Cl}^+$ —暂且假定后者具有球形对称(因此它本身没有偶极矩)—, 使它们相距  $1.27 \text{\AA}$ , 然后在它们之间引入两个成键电子, 体系作为整体是中性的, 如果我们将两个键电子的电荷中心恰好放在核中间一半的地方, 那么体系没有偶极矩。然而因为  $\text{H}$  的轨道比氯的轨道小得多, 键电子的电荷中心离  $\text{H}$  比离  $\text{Cl}$  要近, 结果产生了一个偶极即:  $\overleftarrow{\text{H}-\text{Cl}}$ , 这个偶极已经估算出为  $\sim 1.0 \text{D}$ 。

2. 未共用电子的轨道矩。我们把核间轴定为坐标  $z$  轴  $\text{Cl}$  原

子为坐标原点，如果氯原子用一个纯  $p_z$  轨道成键，那么剩余的组态中未共用或非键电子应当是  $s^2 p_x^2 p_y^2$ ，并且它们对于体系的极性没有什么贡献。 $s$  电子是围绕着氯核球形分布的，同时  $p_x$  和  $p_y$  电子位于与  $z$  轴垂直的圆平面上，氯原子核位于它的中心，现在让我们假定不是这种情况，而是氯原子完全是  $sp^3$  杂化轨道，并且用一个杂化轨道去成键，剩余的三对电子将要位于三个等价的杂化轨道，和图 3-17 的轨道的形状相似。很容易看出，在这样一个轨道

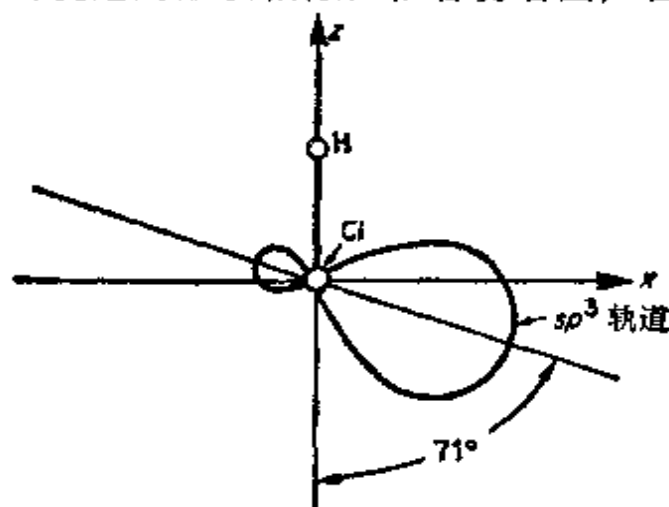


图 3-17 HCl 中氯的  $sp^3$  杂化轨道中电子的电不对称图例

中，在  $xy$  平面下面的电子云密度要比上面的电子云密度大，因此将会有轨道偶极矩，这个偶极矩可以用延着轨道轴大小为  $v$  的矢量来表示，那么键的方向上偶极矩的贡献是  $-v \cos 71^\circ$  或三个这样的轨道共贡献  $-3v \cos 71^\circ$ ，即  $\frac{-3v \cos 71^\circ}{\text{H}-\text{Cl}}$

( $xy$  平面内的矢量和当然是零)，现在我们不能预期氯原子完全是  $sp^3$  杂化，并且未成对的电子作出这种最大的贡献而是我们可以预期到杂化程度较小，因而非键电子的贡献较小，但是有各种各样的原因可确信必须有一些杂化。

两个角锥形分子  $\text{NH}_3$  和  $\text{NF}_3$  分别具有偶极矩 1.5 和 0.2D。已知键角 ( $\angle \text{HNH} = 106.75^\circ$ ,  $\angle \text{FNF} = 102.5^\circ$ )，我们能够很容易计算出 N—H 键矩是 1.33D，及 N—F 键矩是 0.15D。然而，这些结

果并不可靠。首先我们能够预计  $\text{N—F}$  键矩 要比  $0.15D$  大, 其次如果我们假设, 仅仅是电负性差与键偶极矩有关系, 那么  $\text{N—H}$  偶极应该比  $\text{N—F}$  偶极矩还小。如果我们处理  $\text{N—H}$  键同我们处理  $\text{H—Cl}$  键一样并考虑到尽管电负性趋势产生的矩是  $\text{N—H}$ , 重迭轨道大小的差别将趋向于产生相反的极性  $\text{N—H}$ 。  $\text{N—H}$  矩的净值是  $\text{N—F}$  矩的 9 倍仍然是难于置信的。如果我们考虑  $\text{N}$  原子的杂化, 以及在每个分子中的  $\text{N}$  原子上必然引起的未共用电子对的轨道矩, 那么就可以得到关于分子偶极矩的一个满意的解释。所观察的键角比  $90^\circ$  大得多, 但是大不到  $109^\circ$ 。这种情况意味着: 在每种情况下的氮原子是通过  $s-p$  杂化轨道与三个原子成键的, 此杂化轨道所具有的  $s$  性格要比正常的  $sp^3$  杂轨道要小一些。当然, 未共用的电子对并不占据纯  $s$  轨道, 在那种情况下它们将要围绕  $\text{N}$  原子呈球形分布, 且对于分子极性没有任何贡献。相反的, 它们是在  $s-p_z$  杂化轨道中, 因此它们更集中在  $\text{N}$  原子的上面而不是下面。因此, 假定  $\text{N—H}$  键矩的方向如上所示, 而每一个分子的净极性则是由键矩和孤对矩向量之和形成的, 如图 3-18 所示。通常键

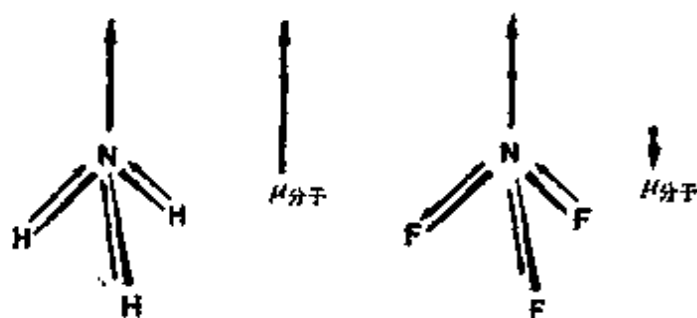


图 3-18 如何表示分子偶极矩图例,  $\text{NH}_3$  和  $\text{NF}_3$   
中键矩与孤对矩可以考虑为矢量和

矩不仅由几何构型与分子矩直接相关连, 而杂化和随之产生的未共用电子对的轨道矩也必须考虑在内。然而, 还要重复地说一下, 就是必须要小心, 因为可以由键角推出来的杂化假设是缺乏严格证明的, 有可能轨道并不直接恰好指向核间连线。也就是说, 键可

以有一点弯曲,可以证明弯曲的键确实是存在的,虽然它们仅仅是轻微的弯曲,然而,即使是轻微的弯曲也可以将相当大的误差引入到上述一类的计算中去。

### 3-18 键的性质之间的一些关系

键长和键能已经讨论过了,并且观察到它们两者随着键序而变化,前者成反比,后者成正比,另一个可测量的键的性质是键的力常数,其大小与键序直接相关,在原子 A 和 B 之间一个键的力常数  $f$  由下列方程式得到:

$$\nu(\text{厘米}^{-1}) = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{f}{4\pi^2 \mu}}$$

$\nu$  是以波数表示的该键的振动频率厘米<sup>-1</sup>(请看前面的单位和转换因子)。  $c$  是光速,  $\mu$  是以克表示的 A—B 振子的约化质量。当将一些常数值代入这个方程,再引入用通常的化学原子量单位来表示原子质量的数字因子,(即对  $c$  质量是 12.00),我们得到:

$$\nu^2 = 17.0 \times \frac{f}{\mu}$$

因此,当用最常用的红外和拉曼光谱测量某一个键的振动频率  $\nu$  后,可计算出力常数。在多原子分子中,不同键的振动之间常有强的相互作用,结果对一个特定键的力常数的计算不能从观察到的一个频率直接得到,然而处理这个问题已建立了一些好的方法。

键的三个性质,即键长,离解能和力常数之间的定性关系经常用来预言或解释一些物理化学性质因为我们知道它们中的每一个与键序的关系,那么我们就可以推出它们中间任意一个与另一个的关系,特别是我们已知:

- (1) 随着键序增加: 键长减小,键能增加,力常数增加。
- (2) 随着键长增加: 键能减少,力常数减少。
- (3) 随着键能增加: 键长减少,力常数增加。

(4) 随着力常数增加: 键长减少, 键能增加。

通常在适当范围以外, 这些关系没有一个是线性的, 图 3-19 到 3-21 画出了一些典型的一个键的参数对另一个参数的关系图。根据简单的物理概念, 曲线形状。是很容易理解的, 例如图 3-21 是铝—氧键的键长对键力常数作图。该曲线以渐近线形式接近水平轴。因为当键长趋于无限大时, 原子之间的吸引力趋于零, 在键长的数值比较小的时候, 曲线也以渐近的方式接近一个垂直线。当原子之间的力增加时, 键长减小, 但是主要因为两个原子内层电子之间相排斥, 必然使排斥力变得很大, 以致于再增加相互吸引力也不能缩短键了。这种排斥力以很高的 (大约 10~12 左右) 方次与键长  $l$  成反比。

$$\text{排斥力} \propto \frac{1}{l^{10-12}}$$

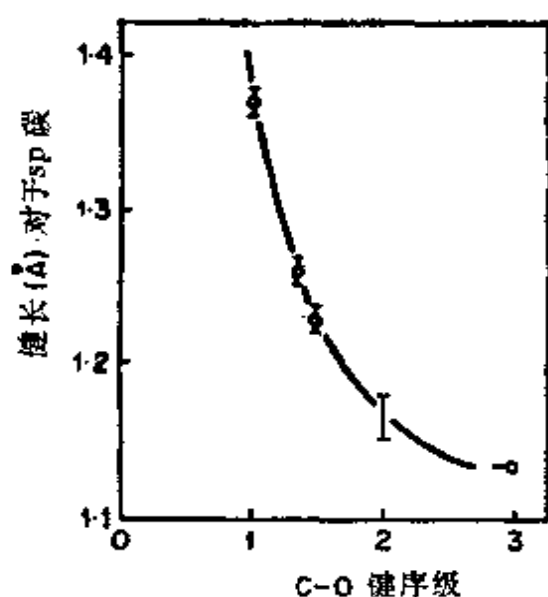


图 3-19 关于 CO 键的键长相对于键序级的曲线 (引自 F. A. Cotton and R. M. Wing, *Inorg Chem*, 1965, 4, 3.4)

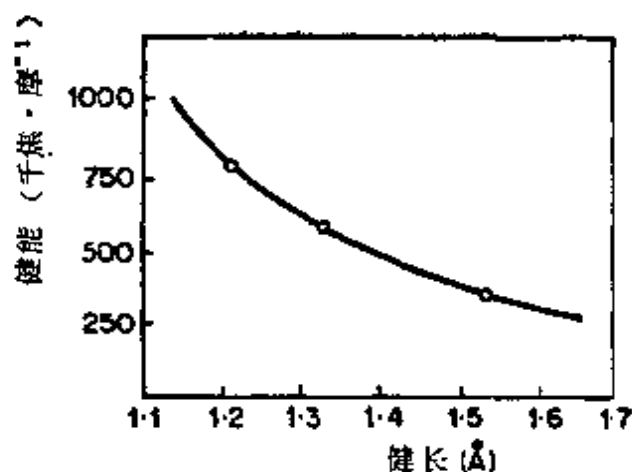


图 3-20 关于 CC 键的键长相对于键能的曲线

这些关系将在后面的几处还要说明。

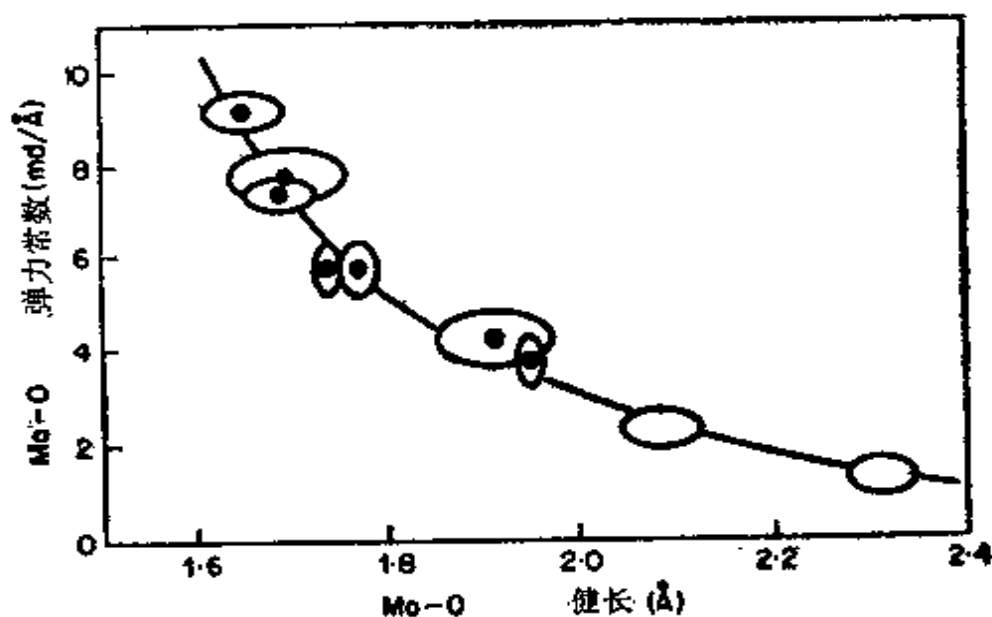


图 3-21 关于 Mo—O 键的键长相应于弹力常数的曲线(引自: F: A. Cotton and R. M. Wing, *Inorg Chem*, 1965, 4, 867)

### 补充读物

Allred, A. L., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1961, 17, 215 (Allred-Rochow 和其它电负性标度的讨论)

Ballhausen, C. J. and H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, 1964 (定性介绍 MO 理论)

Coulson, C. A. *Valence*, 2nd ed, Oxford University Press 1961 (着重非数学的概括)

Dasent, W. E., *Inorganic Energetics*, Penguin Books, Ltd., 1970 (在这篇中包含着有关好的部分若干命题)

Eyring, H. J. Walter and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, Wiley, 1960 (介绍严格的数学处理, 应用于化学中的量子力学)

Gray, H. B. *Electrons and Chemical Bonding*, Benjamin, 1964 (定性的介绍 MO 理论)

Kauzmann, W., *Quantum Chemistry*, Academic Press, 1957 (高级的但易懂的数学处理)

LaPaglia, S. R., *Introductory Quantum Chemistry*, Harper and Row,

1971 (中等数学的)

Linnett, J. W., *The Electronic Structure of Molecules*, Methuen, 1964  
(导论, 半数学的)

Murrell, J. N., S. F. Kettle and J. M. Tedder, *Valence Theory*, 2nd  
ed., Wiley, 1970 (介绍有关数学量子处理)

Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell Uni-  
versity Press, 1960 (包含广泛的价键理论但略去整个的 MO)

Pritchard, H. O. and H. A. Skinner, *Chem. Rev.*, 1955, **55**, 745 (电负  
性标度的一篇评论)

Royer, D. J., *Bonding Theory*, McGraw-Hill, 1968. (中等数学的)

Stals, J., *Rev. Pure, Appl. Chem.*, 1970, **20**, 1 (广泛的讨论涉及键长, 键  
序, 拉伸(弹)力常数和键能)

(戚慧心译)

## 第四章 非过渡元素化合物的 立体化学和化学键

### 4-1 引言

本章讨论的问题是寻求分子结构和化学键本质之间的关系。这个问题有两个方面。其一涉及分子的形状,即由给定原子所形成的键的夹角,这个问题我们将给以充分的注意;其二是个较简短的讨论,它涉及多重键的某些方面,即键长的某些问题。

无容置疑,我们假定,在二中心键中的电子密度对核间轴呈对称分布。换句话说,我们将不明显地考虑弯键(bent bond)的可能性。尽管这无疑是个好的和有用的近似(它比简单价键理论中通常所作的那些近似肯定要好得多)然而,还是要记住,除非由于对称性考虑所禁阻的那些特殊情况而外,化学键总是(至少稍许是)弯曲的。

阐述这个问题的困难在于,不同的作者,在试图关联电子和分子结构时所采用的观点还存在着很大的差异。每个方法都有其一定的优点,但它们却很少有共同基础。令人困惑的是,这些为了回答同一问题的所有方法,与其说他们的假定明显地互相矛盾,勿宁说他们看起来毫不相关。鉴于这种情况,这一章的讨论也必然带有同样不完整的特点。每个方法将按照它的提倡者所惯用的方式来描述。不过,在后面,还是试图对几个模型作出比较、相关和评论。

### 4-2 价层电子对排斥模型(VSEPR 模型)<sup>①</sup>

在这个模型中,认为围绕中心原子的化学键的排列取决于价

---

<sup>①</sup> R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, 1970, 47, 18(为了更详细地讨论和参考早期文献,可查阅这篇文章)

层中有多少电子对(每一对占据一个定域的单中心或双中心轨道),同时也取决于这些轨道的相对大小和形状。第一个规则是:(1)原子价层中给定的电子对的‘择优排列’(preferred arrangement)是使其间的距离尽可能远离。

假定每个电子对占据一个合理规定的空间范围,而其余的电子则被有效地从这个空间排除出去。由此,定域电子对轨道的行为表现为互相排斥,平均说来,它们在空间采取尽可能互相远离的排列。对同一价层的电子对来说,使任何两个离着最近的电子对远离开来的排列列于表 4-1

表 4-1 在一个价层中电子对的预期排列

电子对数	确定的多面体
2	线型
3	等边三角形
4	四面体
5	三角双锥 ( <i>tbp</i> )
6	八面体
7	单冠八面体
8	正方反棱柱
9	三冠三角锥

为了用规则(1)对分子的形状作出定性的预示,这里我们只关心单键和未共享电子对数,在算出成键和非键的电子对总数之后,在表 4-1 中选择某个合适的排列,从而将这些电子对填进去。在两个、三个和四个电子对的情况下,如图 4-1 所示,其结果是显然的。如一个  $AB_4$  分子必定是四面体形的,一个  $AB_3E$  分子( $E$  表示一个未共享电子对)一定是角锥形的,而  $AB_2E_2$  分子必定是弯曲的。对于这些预言,至今尚无例外。表 4-2 列举了一些给出角度的  $AB_2E_2$  和  $AB_3E$  型分子和离子。

对许多其它的情况,要有附加的规则。下一个规则是规则(2):

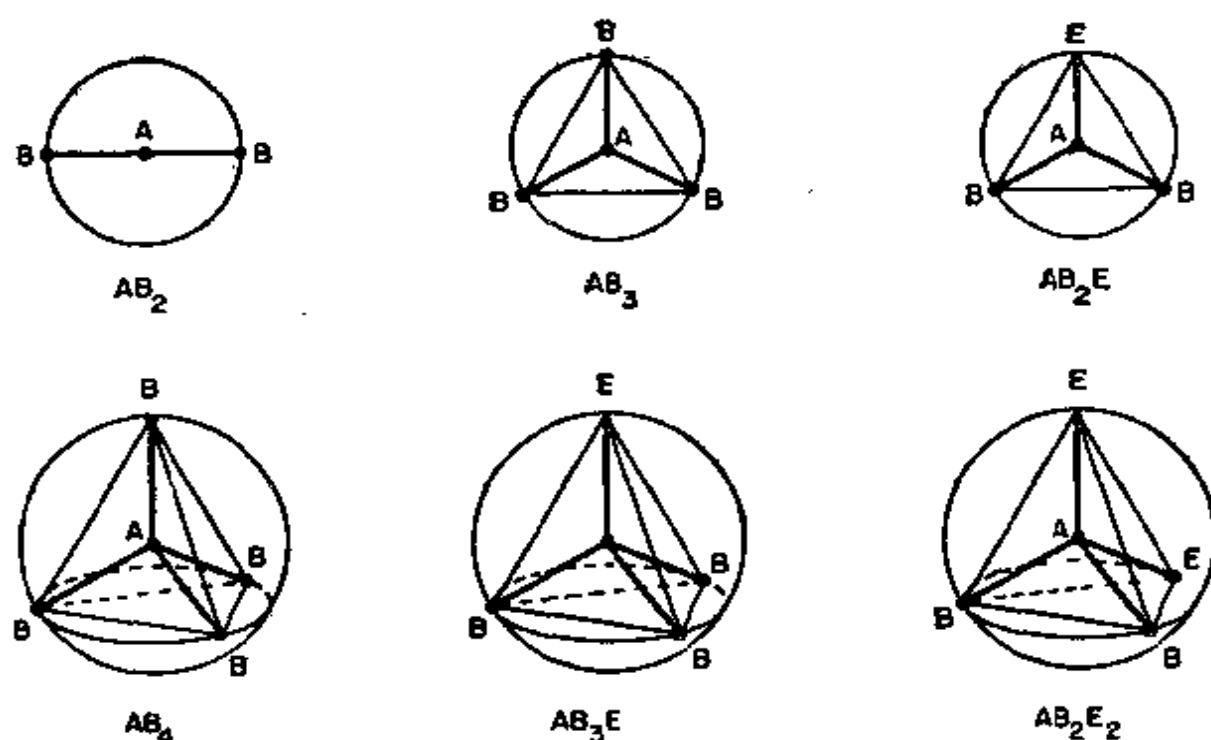


图 4-1 当中心原子价层包含 2、3 或 4 个电子对时，怎样预示分子形状的图形表示

表 4-2 一些  $AB_3E$  和  $AB_2E_2$  分子中的键角

$AB_2E_2$		$AB_3E$	
分 子	BAB角( $^{\circ}$ )	分 子	BAB角( $^{\circ}$ )
$OH_2$	105	$NH_3$	107
$OF_2$	102	$NF_3$	102
$OCl_2$	$\sim 111$	$PH_3$	94
$SH_2$	92	$PF_3$	98 <sup>b</sup>
$SCl_2$	102	$PCl_3$	100
$Cl_2F^+, Cl_2^+$	弯曲 <sup>a</sup>	$PBr_3$	$\sim 102$
		$PI_3$	$\sim 102$
		$AsH_3$	92
		$AsF_3$	96 <sup>c</sup>
		$AsCl_3$	98
		$AsBr_3$	100
		$AsI_3$	100

<sup>a</sup> R. J. Gillespie and M. J. Morton, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 811, 角度不知

<sup>b</sup> Y. Moreno, K. Kuchitsu and T. Moritani, *Inorg. Chem.* 1969, 8, 867; 此  
又综合了所有 V 族三卤化物的数据

<sup>c</sup> F. B. Clippard, Jr. and L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* 1970, 9, 805.

一非键电子对在原子表面上占据的空间范围要比成键电子对大些。这似乎是合理的观念, 因为一个非键对, 仅在一个核的作用之下, 而成键对则受两个核的约束。用这个规则, 可以解释具有五或六个电子对的分子结构。对于  $AB_4E$ ,  $AB_3E_2$  和  $AB_2E_3$  的情况, 首先要回答的问题是: 非键电子对将占据三角双锥的轴向轨道, 还是赤道向轨道? 单纯的理论方法至今不能明确回答这个问题, 然而, 当采用孤对电子优先选择赤道向轨道这个从经验上证明了的假定后, 能在基本假定的范围内取得前后相一致的结果, 表 4-3 和

表 4-3 一些三角双锥分子和它们的键长

分 子	轴向配位体和键长(Å)		赤道向配位体和键长(Å)	
$PF_5^a$	2F	1.577	3F	1.534
$PF_4CH_3$	2F	1.612	2F	1.543
$PF_3(CH_3)_2$	2F	1.642	$CH_3$	1.780
$AsF_5^b$	2F	1.711	F	1.553
			2 $CH_3$	1.798
$PF_3Cl_2$	2F	— <sup>c</sup>	3F	1.658
$PCl_5$ (气)	2Cl	2.19	F	— <sup>c</sup>
$SbPh_3Cl_2$	2Cl	2.52	2Cl	— <sup>c</sup>
			3Cl	2.04
$SbPh_4OH^c$	Ph	2.22	Cl	2.43
			2Ph	— <sup>d</sup>
	OH	2.05	3Ph	2.11—2.14
$BiPh_3Cl_2$	2Cl	2.57	3Ph	2.12

a L. S. Bartell and K. W. Hanson, *Inorg. Chem.*, 1954, 4 1777

b F. B. Clippard, Jr. and L. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, 1970, 9 805

c A. L. Beauchamp, M. J. Bennett and F. A. Cotton, *J. Amer. chem. soc.*, 1969, 91, 297

d Sb—C距离未精确测定

e 从光谱证据得出的结构, 但键长不知。

4-4 列出一些有代表性的  $AB_5$ 、 $AB_4E$ 、 $AB_3E_2$  和  $AB_2E_3$  分子的结构。包括那些带有混合配位体的全部  $AB_5$  分子应为 *tbp*, 虽有某

表 4-4 一些  $AB_4E$  和  $AB_3E_2$  分子的结构<sup>a</sup>

分 子	B 和 A—B 距离	BAB 角 (°)	B' 和 A—B' 距离	B'AB' 角 (°)
$SF_4$	F, 1.545	102	F, 1.616	173
$Se(CH_3C_6H_5)_2Cl_2$	Cl, 1.93	107	Cl, 2.38	178
$Se(CH_3C_6H_5)_2Br_2$	Br, 1.95	108	Br, 2.55	177
$Te(CH_3)_2Cl_2$	Cl, 2.09	98	Cl, 2.48	172
$S(CH_3)_4TeI_2^b$	I, 2.16	100	I, 2.85—2.99	176
$ClF_3$	F, 1.598	—	F, 1.698	175
$BrF_3$	F, 1.721	—	F, 1.810	172

<sup>a</sup> 看定义 B 和 B' 配位体以及  $B'AB'$  角的图 4-2

<sup>b</sup> C. Knobler, J. D. McCullough and H. Hope, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 797

几个例外, (见 § 13-1) 象  $SbPh_5$  的结构最好看作畸变的正方锥体 *spy* (*spy* = 正方锥体)<sup>②</sup>。在溶液中,  $SbPh_5$  的 *tbp* 结构也许会更稳定些。所有  $AB_4E$  和  $AB_3E_2$  分子有图 4-2 所示的结构。所有  $AB_2E_3$  分子是线型的; 例如  $XeF_2$ ,  $KrF_2$  和许多三卤化物离子。

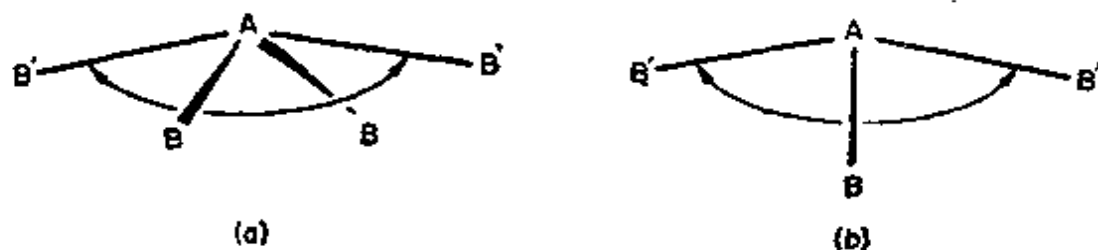


图 4-2 类型(a)  $AB_4E$  和类型(b)  $AB_3E_2$  分子的形状, 同时表明了角  $B'AB'$  是怎样定义的。

对价层有六电子对的分子, 规则(1)和(2)给出正确的结构。表 4-5 列出一些  $AB_5E$  和  $AB_4E_2$  分子; 其典型结构表述在图 4-3 中。规则(2)用来讨论  $AB_4E_2$  分子的正方结构。显然, 孤对电子遇到的来自顺式-成键电子对的排斥要比顺式-孤对电子的小; 因此, 孤对电子是互为反式的。

<sup>②</sup> A. L. Beauchamp, M. J. Bennett, and F. A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.* 1968, 90 6675

表 4-5 一些  $AB_5E$  和  $AB_4E_2$  分子的结构<sup>a</sup>

分 子	B 和 A-B 距离 (Å)	B' 和 A-B' 距离 (Å)	BAB' 角(°)
$ClF_5$	4F, 1.72	F, 1.62	— <sup>b</sup>
$BrF_5$	4F, 1.78	F, 1.68	85
$XeOF_4$	4F, 1.95	O, 1.70	91.2
$XeF_4$	4F, 1.953		
$ICl_4^-$	4Cl, 2.46		
$BrF_4^-$	4F, 1.88		

<sup>a</sup> 见图 4-3a 定义  $AB_5E$  分子中 B 和 B' 原子的图

<sup>b</sup> 未测定

对于价层电子对数为 7, 8 和 9 的较高情况, 仅有少数知道的非过渡元素络合物。在  $IF_7$  中, 其结构好象是五角双键, 这是同表 4-1 所列情况相矛盾的。对电子对数较高的情况, 其择优排列的预言必定变得不那么准确, 这是因为对于任何一种表现较为重要的构型及原子-原子相互作用, 其电子对的排斥能都没有明显的极小值。

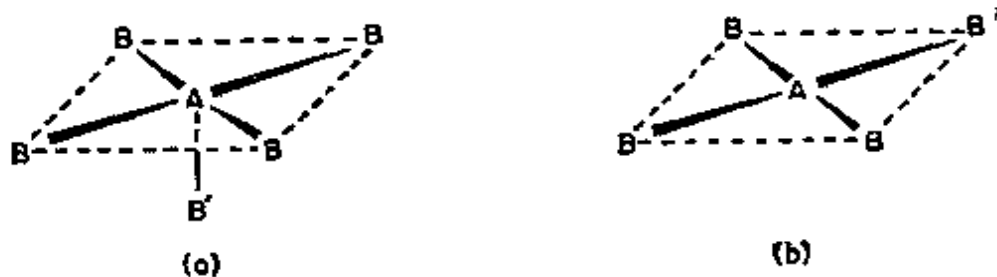


图 4-3 类型(a)  $AB_5E$ 和类型(b)  $AB_4E_2$  分子的形状

关于  $AB_5E$  型分子和离子的情况, 问题变得尖锐起来, 对这个问题的讨论推迟到 4-7 节。在这一节里, 所有理论模型将与相当不确定的实验数据一起比较来讨论。

除如上述对分子总的几何模型的预示(或至少是相关)以外, VSEPR 模型还能给出关于结构细节的某些一致的估计。例如, 根据规则(2), 可以预期孤对电子的较大空间导致它们的轴和键轴之

间的夹角比有关的多面体的理想值要大,对可观察结果而言,键角要小些。从表 4-2 到表 4-5 中可以看出,对  $AB_3E$ ,  $AB_2E_2$ ,  $AB_4E$ ,  $AB_3E_2$  和  $AB_5E$  分子的确如此。

为了考虑其它细节,需要另外两个规则,它们是上述规则的自然延伸。

规则(3): 成键电子对的空间大小随配位体的电负性增加而减小。

规则(4): 双键的两个电子对(或三键的三个电子对)比单键的一个电子对占据更大的空间范围。

用规则(3),可把表 4-2 中的某些趋向合理化。例如,在  $NF_3$  和  $F_2O$  中的键角比  $NH_3$  和  $H_2O$  要小。同样,在一组  $AB_2E_2$  或  $AB_3E$  卤化物分子中,角  $BAB$  按照  $F < Cl < Br \approx I$  这样的次序增加。然而,当考虑氢化物时,常有一些例外,因为  $PH_3$ ,  $AsH_3$  和  $SH_2$  的键角比同元素的任一个三卤化物的键角要小。

规则(4)用来说明包含多重键的键角一般比只有单键的键角大的事实。一些示例列于表 4-6 中。应该注意到,当双键所指向

表 4-6 一些含双键分子的键角

分 子	角(°)		
	XCX	XCO	XCC
$F_2CO$	108	126	
$Cl_2CO$	111	124	
$(NH_2)_2CO$	118	121	
$F_2SO$	93	107	
$Br_2SO$	96	108	
$H_2C=CF_2$	110		125
$H_2C=CCl_2$	114		123
$OPF_3$	103		
$OPCl_3$	104		

的原子的电负性比单键原子小时,规则(3)增强了规则(4)的效果。

运用这些规则预言键的相对长度也是可能的。如对  $AB_5$ ,  $AB_4E$ ,  $AB_3E_2$  和  $AB_2E_3$  分子。 $A-B$  键和  $A-B'$  键长约相差  $0.1 \text{ \AA}$ 。在前面三种情况, 其中有电子对的三角双锥分布, 轴向键长些。在  $AB_5E$  中, 四个基底键长些。在五对电子按三角双锥分布的情况中, 轴向电子对的相邻对在仅仅离开  $90^\circ$  的线上, 而赤道向电子对仅有两个这样紧邻的电子对; 这样, 当轴向电子对离开中心原子稍远一些时才会平衡, 于是相对赤道向键而言, 轴向键拉长了。在  $AB_5E$  分子中, 孤对电子的较大空间使得它和顺式的成键电子对作用更强了, 从而使一组基底键变长。

#### 4-3 杂化或有定向的价键理论

按照这个处理方法, 键的指向由中心原子的一组杂化轨道决定。通常这个中心原子同配位体原子成键并占有未共享电子对。于是,  $AB_2$  分子是线型的, 因它采用线型  $sp$  杂化轨道。 $AB_3$  和  $AB_2E$  分子分别是等边三角形的和有角形的, 由于它们采用三角形  $sp^2$  杂化。 $AB_4$ ,  $AB_3E$ , 和  $AB_2E_2$  分子分别是四面体形, 角锥形和有角形的, 这是因为采用了  $sp^3$  杂化轨道。这些情况当然是熟知的, 而且包含的电子数不多于八个。

对于  $AB_5$ ,  $AB_4E$ ,  $AB_3E_2$  和  $AB_2E_3$  分子, 在形成杂化轨道时必需包含  $d$  轨道。所采用的杂化轨道显然必定是  $sp^3d$  型, 但由此产生了不明确性, 因为有两组这种轨道, 即  $sp^3d_{z^2}$  导致  $tbp$  几何构型, 而  $sp^3d_{x^2-y^2}$  导致  $spy$  几何构型。要明确预言哪种构型更稳定是不可能的, 从而必须从实验上作出判定。正如已经指出的, 全部已知结构的  $AB_5$  分子的构型是  $tbp$  (至多有三个例外) 因而, 一般说来假定  $sp^3d_{z^2}$  杂化和  $tbp$  几何构型将是适宜的。一旦作出了这个假定, 恰可得出与 VSEPR 模型一致的结构关系, 只是在该模型中采用基本  $tbp$  排列的原因不同而已。再有, 不管怎样, 孤对电子

优先分配到哪个赤道向轨道基本上是任意的。于是得出,  $AB_4E$  分子有图 4-2a 所示的形状,  $AB_3E_2$  分子为下垂的 T 形(图 4-2b 所示), 而  $AB_2E_3$  分子是线型的。

对  $AB_6$  分子采用八面体形的  $sp^3d^2$  杂化轨道。 $AB_5E$  分子当然必定是  $sp^3$  形。对  $AB_4E_2$  分子, 有方向的价键理论本身没能指明孤对电子应该是顺式的还是反式的。若假定是反式的, 可得出前后一致的结果。

可以看到, 如果我们假定杂化轨道的形成决定分子的基本几何构型, 那么可以借用 VSEPR 规律的一部分, 例如, 用其孤对电子比成键电子对占据更大的空间的规则(2), 能使某些结构的细节合理化。象  $AB_4E$ ,  $AB_3E_2$ ,  $AB_5E$  和  $AB_4E_2$  分子中的键角。简言之, 在立体化学中, 人们尽可以抛弃电子对排斥是主要因素的观点, 而用有向价键理论代之, 但还允许把电子对排斥模型作为第二级补充。

#### 4-4 三中心键模型

这是个有限分子轨道法, 它基于两个主要观点: (1) 中心原子外层  $d$  轨道的作用小到可以都被忽略; (2) 在  $AB_n$  分子中近于  $90^\circ$  和  $180^\circ$  的键角的不断重复出现, 表示所用轨道是互相垂直的, 即  $p$  轨道。

考虑两种化学键, 第一, 普通的双中心双电子( $2c-2e$ )键, 它由中心原子的一个  $p$  轨道同外面原子的一个  $\sigma$  轨道重叠而成, 第二, 线性三中心四电子( $3c-4e$ )键, 它由中心原子的一个  $p$  轨道和两个外面原子的  $\sigma$  轨道形成。

对于中心原子价层电子数是八个或少于八个的分子, 采用  $sp$ ,  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化轨道的杂化理论仍然有效。对于在中心原子上有 5 或更多电子对的分子, 必须考虑这个模型<sup>③</sup>。由于它(如我们以后

---

③ R. E. Rundle, *Records Chem. Progr.*, 1962, **23**, 195

将指明的)无疑是个很大的简化,所以只能运用于几个例子,然而它值得一提,因它有一定的启发价值。

在  $AB_4E$  型分子中,认为中心原子用  $px$  和  $py$  轨道与 B 原子连结(参看图 4-2a)而用  $p_z$  轨道与 B' 原子连结形成  $3c-4e$  键。再一次指出,为了解释  $B'AB'$  组合的非线性,还要采用一些补充的假定,象 VSEPR 模型的规则(2)。显然,假定剩余的电子对象占据一个纯的  $s$  轨道一样,从而无立体化学作用。类似地,假定  $AB_3E_2$  分子包含一个  $2c-2e$  键(由 A 的一个指向 B 原子的简单  $p$  轨道形成,图 4-2b)和对于  $B'AB'$  组的一个  $3c-4e$  键系(包含处于  $s$  轨道和余下的  $p$  轨道中的另二个电子对)对于一个八面体分子,假定有三个相互垂直的  $3c-4e$  键系,而对  $AB_6E$  分子,采用两个这样的键系和一个  $2c-2e$  键。

显然,这个模型至少定性上同这些分子的键长变化相一致。它把一个完整的电子对分配给所有较短的 A-B 键,而使较长的键为  $3c-4e$  键系的成员。

#### 4-5 相关图方法

这个方法在许多年以前,由 Walsh<sup>④</sup> 首先应用于相当简单的情况,并得出一些概括,即所谓 Walsh 规则,它把三原子分子的形状同它的电子结构联系起来。基本方法是计算或估计  $AB_2$  分子两个极限的结构(线型的和弯成  $90^\circ$  的)的分子轨道能量,从而画出一个图来表示一个构型的轨道同另一个构型的轨道怎样相关。然后,依照哪一个轨道被占据,或此或彼被看作是择优的结构。借助于用数字计算机执行的近似分子轨道理论,这个方法近年来已经获得推广和一般化<sup>⑤,⑥</sup>。

④ A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2260, 2268, 2288

⑤ R. M. Gavin, Jr., *J. Chem. Educ.*, 1969, 46, 413.

⑥ B. M. Gimarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 1971, 93, 593, 815

三原子分子 为了解释方法,对这种情况将作出仔细研究,而对其它情况则可以类似地处理。 $AB_2$  分子的坐标系表示在图 4-4 中。

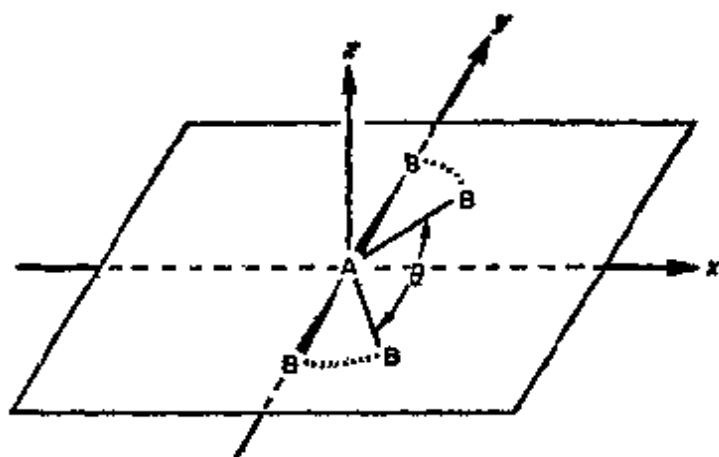


图 4-4 对线型和弯曲的  $AB_2$  分子应用的坐标轴

当  $AB_2$  分子是弯曲的时候,它具有  $C_{2v}$  对称性,当它是线型时,有  $D_{\infty h}$  对称性。如果把线型分子构型简单地当作  $C_{2v}$  对称的一个极端情况,记号可简化。因此,在整个范围  $90^\circ \leq \theta < 180^\circ$  内给出的轨道标号,当  $\theta = 180^\circ$  时仍然可用。用来标记轨道的那些符号可系统地由轨道对称性导出,但这里不给出详细说明<sup>⑦</sup>。为了现在的目的,这些符号可以简单地当作标号来对待。

一个  $AB_2$  分子中的原子 A,在其价层中假定只有  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  和  $p_z$  轨道,而对每个 B 原子,仅允许它有一个适合于和原子 A 形成  $\sigma$  键的单轨道。在线型构型中, $p_x^A$  和  $p_z^A$  是等价的非键轨道,分别用  $2a_1$  和  $b_1$  标记。 $s^A$  和  $p_y^A$  同 B 原子的  $\sigma_1^B$  和  $\sigma_2^B$  相互作用形成一个很强的成键轨道  $1a_1$ ,一个较强的成键轨道  $1b_2$  和两个反键  $\sigma$  轨道  $3a_1$  和  $2b_2$ 。更详细地说,这些轨道的次序和它们能量的近似值可用 MO 计算来估计。类似地,对于弯曲分子,MO 能量也可

⑦ 对符号的说明,可参阅任何一本关于群论对化学或物理应用的引论书。例如 F. A. Cotton, 群论在化学中的应用, 第二版 1971 年。或 H. H. Jaffe 和 M. Orchin, 化学中的对称性, 1965 年。

作出估计。这里, 仅  $p_z^A$  是非键轨道; 能级间隔, 连同其余轨道的次序都是弯角  $\theta$  的函数。采用了典型的输入参量, 所得到的在整个  $\theta$  角变化范围内关于轨道能量的完整图象, 示于图 4-5 中, Hückel 近似计算法是易于完成的并给出了正确的一般图形特征。而对某些情况, 如下面会看到的  $AB_2E_2$ , 为了作出明确的结构预言, 需要非常精确的计算。

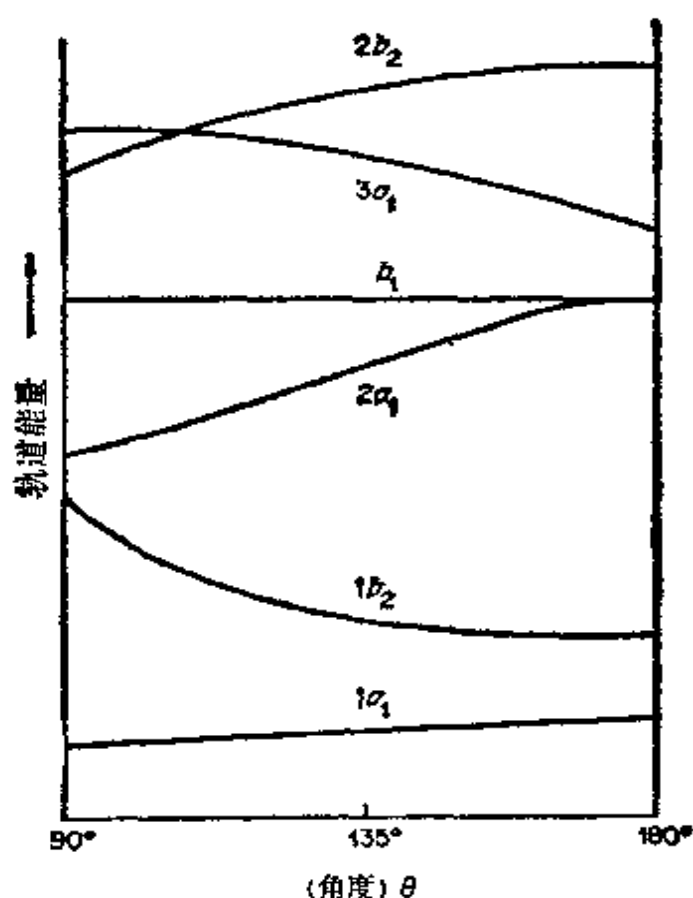


图 4-5 关于  $AB_2$  三原子分子的轨道相关图。A 仅采用  $s$  和  $p$  轨道

从近似图中可以看出, 一个  $AB_2$  分子(没有孤对电子)线型时比弯曲时的结构稳定。  $1b_2$  轨道能量从  $\theta=90^\circ$  到  $\theta=180^\circ$  逐渐下降, 而  $1a_1$  轨道能量对角度很不敏感。对  $AB_2E$  分子, 这种结果是明确的, 因为  $2a_1$  轨道的能量走向近似地被  $1b_2$  补偿。正确的结果可能是对 A 和 B 的性质敏感的一个函数。  $AB_2E$  分子的一个重要示例是碳烯(Carbener, )  $CR_2$ , 它的结构看起来的确随着 R

变化而变化。对  $AB_2E_2$  分子, 结果应与  $AB_2E$  相同, 因为  $b_1$  轨道能量不依赖于  $\theta$  角(在这个粗略的近似中)因而, 用这个方法不能明显地说明分子必定是弯曲的。但所有已知的  $AB_2E_2$  分子都是弯曲的。对  $AB_2E_3$  分子,  $3a_1$  轨道的行为显然有利于线型结构, 而这是与已知的事实相符合的。

四原子分子 对具有一个  $C_3$  对称轴的  $AB_3E$  分子, 其能量作为角度的函数已经作出了很精确的计算, 因为它同角锥分子的翻转势垒问题有关。在最好的计算中发现, 角锥和平面构型的相关能是这样的: 角锥构型总是更稳定的, 然而能差变化相当大(从  $NH_3$  25 千焦·摩<sup>-1</sup> 到一些  $AsX_3$  和  $SiX_3$  分子的 150 千焦·摩<sup>-1</sup>)。还有, 电子间和核间排斥能以及键能在决定构型时也起重要作用<sup>⑧</sup>。

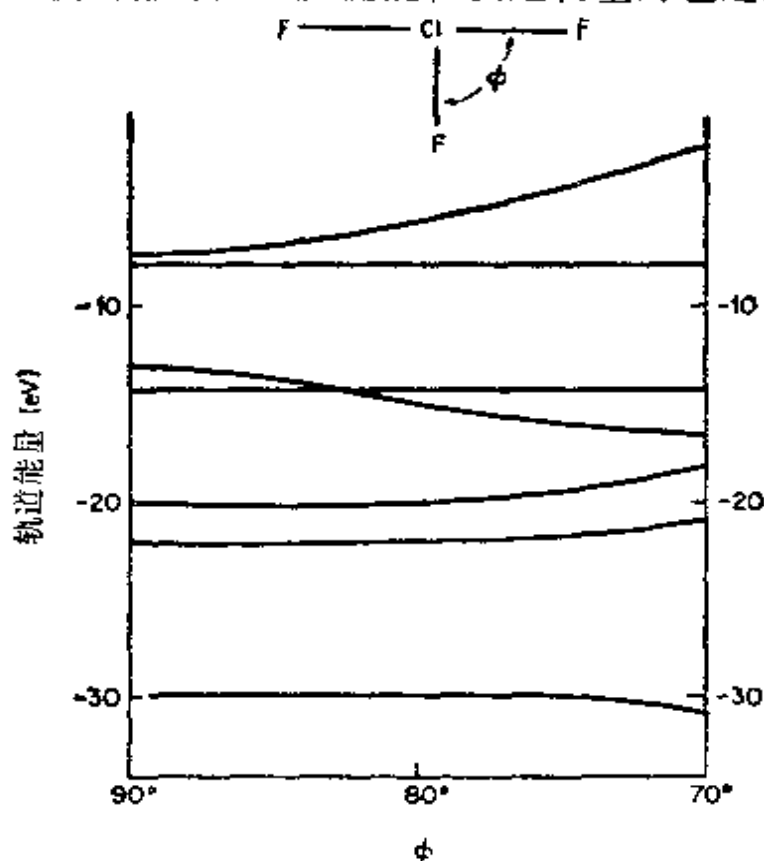


图 4-6 轨道能(eV)作为角 $\phi$ 的函数, 这是对  $ClF_3$  用推广的 Hückel 近似法计算的(取自 Gavin<sup>5</sup>)

⑧ 作为一个概要和参考, 参看 A. Rauk, L. C. Allen, and K. Mislow, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1970, 9 400

对中心原子价层电子多于八个的分子，系统地应用相关图较少。为了找出对于假定的理想几何构型有什么样的畸变可能发生，也处理过一些个别的情况。例如图 4-6 示出了用这种方法处理  $\text{ClF}_3$  T 形分子的情况，结果说明角  $\phi$  应比  $90^\circ$  约少  $10^\circ$ ，这与观察值半定量地相符合。

#### 4-6 更一般更精确的分子轨道计算，外层 $d$ 轨道问题

如上略述的，三中心模型和相关图方法都只考虑中心原子价层的  $s$  和  $p$  轨道。实际上，在三中心键模型中，除了把  $s$  轨道作为一个电子对的存储地方外，甚至也忽略了  $s$  轨道。它们可称为很局限或不完全的 MO 方法。甚至在它们的自加的限制内，它们也是不精确的。因为在通常的应用中，既不去寻求也不去争取数值的精确度。当然在一开始所做的那样大量的假定以后，去寻求数值的精确，也是不合理的。另一方面，无论什么时候，当需要容纳多于四对电子时，杂化或有方向价键理论假定外层  $d$  轨道就充分参与。这个极端的假定，也似乎不准确。最后，VSEPR 模型凭借简单的静电模型(尽管这个模型可能很成功)几乎不能被严格地加以运用。

**严格的 MO 计算法** 原则上说来，显然，这个最好的方法——如果它能够被系统的执行的话，它能代替其它一切方法——应该是一个广泛的数值精确的从头算起 MO 方法，确切地说至少是对分子的每个重要类型的一整套这样的处理。应该强调，为了可靠地预示分子的几何构型，所用的计算应比普通的按照单电子轨道型式所作的计算严格得多。这是因为，与电子-核吸引能同数量级的电子排斥能，在决定分子的净能中起重要作用。排斥能在决定择优的结构时，所起的重要作用已经在对一些  $\text{AB}_3$  分子的翻转势垒计算中做了清楚的说明<sup>8</sup>。于是，当我们谈到一个严格的、数值精

确的从头算起 MO 计算时,就意味着是比单电子轨道计算的熟悉形式复杂一个数量级(若不是几个数量级的话)。

此外,为了研究分子的最低能量构型,这样的计算就必须对其所有的构型都能进行计算。对仅包含第一周期的原子的一些  $AB_2$  和  $AB_3$  分子(只需考虑  $s$  和  $p$  轨道),这样的计算已经试作并取得一些成功<sup>⑧</sup>。对  $AB_3$  分子,至少要保持  $C_{3v}$  对称性,于是仍然局限于两个可变的结构参数,即一个距离和一个角。即使在这样较简单的情况下,计算也是很复杂和昂贵的。全部的多中心吸引和排斥积分的计算是个巨大的任务,而且还有,忽略了一些东西立刻会引入关于所得结果可信任到什么程度的不确定性。这是因为两个构形在能量上仅差约  $100 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ ,而每一个的总能将达约  $10^5 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ 。对这样小的能差欲得到精确的结果,在每个总能中的百分误差应当是很小的。

水平稍低的 MO 计算 如上指出的,MO 计算能否事先对分子结构提供一个正确的指导是有疑问的,除非有严格水平的计算。然而除了较简单的情况以外,这种严格的计算现今还不可能作到。有理由作较不严格型的 MO 计算,这种计算比至今用于构成相关图的简单方法更严格些。我们是对已知几何构型的分子去作这样的计算,而不是去试图预言分子的几何构型。计算结果可用来理解基态电子分布和键的相对强度及极性,而且可帮助解释为什么实验观察到的构型就是分子的择优构型<sup>⑨⑩</sup>。当只需要考虑  $s$  和  $p$  轨道时,这些中等严格程度的 MO 计算是相当直接明了的。在半经验计算中,已经确定了选择参量的标准,它是通过把这些参量同更严格的计算加以细致的比较而得出的,特别是对硼和碳的氢

---

⑧ R. S. Berry *et al.*, *Acta Chem Scand.*, 1968, **22**, 231

⑨ P. C. Van der Voorn and R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 3255

化物<sup>①</sup>。当  $d$  轨道在成键中起作用时，计算就不那么直接了，因为在个别分子的前后关系上， $d$  轨道的本质有某种不确定性。

$d$  轨道的作用 图 4-7 表示一个八面体分子的能级图，这八

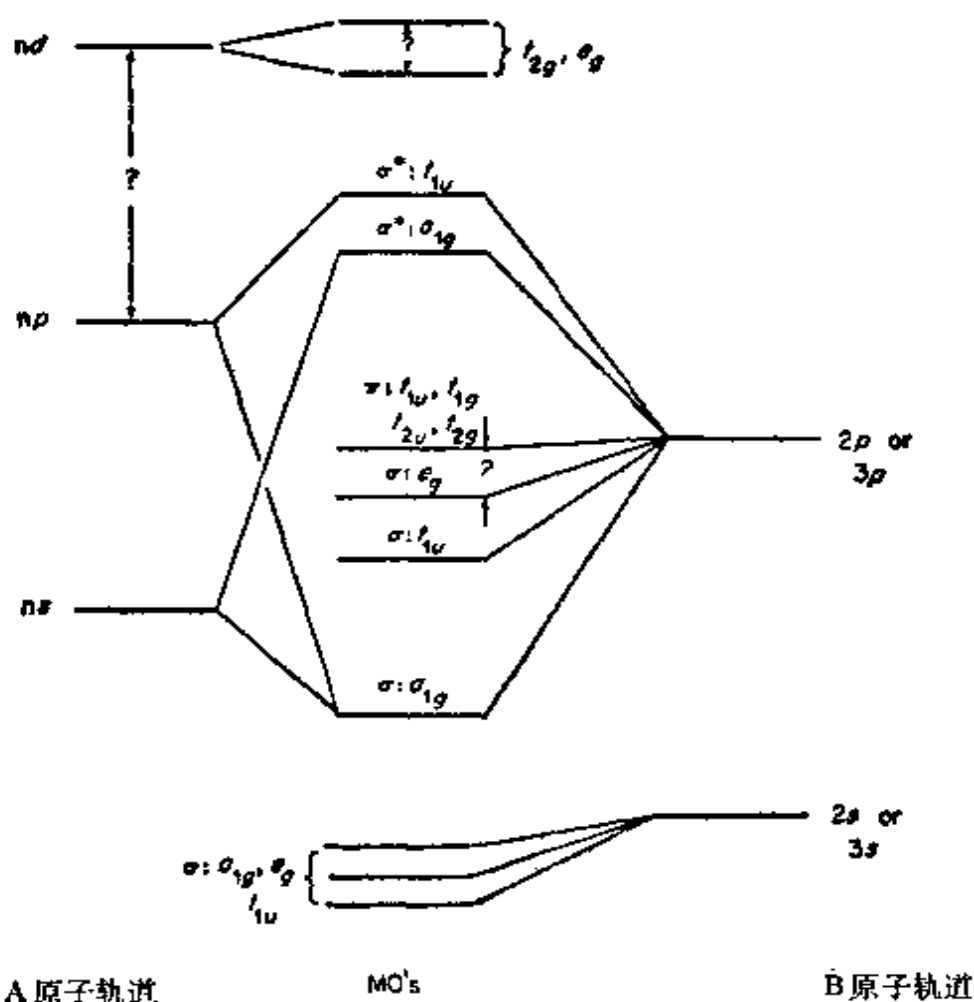


图 4-7 中心原子价层包含  $ns, np, nd$  轨道的  $AB_6$  分子轨道能级图

面体分子的中心原子是元素周期表中第二列或更高列中的非过渡元素，而配位体原子仅考虑价层中的  $s$  和  $p$  轨道，中心原子不仅有  $ns, np$  轨道，也有  $nd$  轨道。正如图中所示，中心原子和配位原子的  $s$  和  $p$  轨道的相互作用，很可能给出成键的主要贡献，但  $d$  轨道也将起作用。 $d$  轨道中，共同标记为  $e_g$  的两个  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  同一组

<sup>①</sup> M. D. Newton, F. P. Boer, and W. N. Lipscomb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 2353, 2361, 2367

适宜的配位体  $s$  轨道成  $\sigma$  键, 同时尤其是用也标记为  $e_g$  的  $p$  轨道相互作用时, 参与  $\sigma$  成键。此外, 另三个  $d$  轨道  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  形成一组标记为  $t_{2g}$  的轨道, 它们可以同标记为  $t_{2g}$  的配位  $p$  轨道组合相互作用。原则上讲, 这样的相互作用必定发生, 但它是否足够大, 主要取决于  $d$  轨道能量是否足够低和其形状是否充分收缩。

对自由原子 Si, P, S 和 Cl 以及它们的较重的同类物质, 光谱数据表明其价层  $d$  轨道能级很高, 而且比  $s$  和  $p$  轨道分散得多, 这意味着  $d$  轨道对成键不会有多大贡献。曾经提出的全忽略  $d$  轨道的三中心键模型, 就是以此为基础的。

然而可证明,  $d$  轨道的大小和能量是其原子的氧化态和电子组态的敏感函数。根据对硫原子的计算<sup>②-④</sup>, 现可总结出一些详细结论, 假定这些基本相似的结论可应用于后面的非过渡系的其他原子看来是不成问题的。

(1) 当两个电子被激发从而给出  $sp^3d^2$  组态时,  $3d$  轨道有显著的收缩, 在从  $s^2p^4$ ,  $sp^4d$  和  $s^2p^3d$  组态得到的状态中,  $d$  轨道的平均半径是  $3.0-3.5\text{\AA}$ , 但对  $sp^3d^2$ -杂化价态, 这个平均半径减小到  $\sim 1.6\text{\AA}$ , 可同  $3s$  和  $3p$  轨道的半径  $\sim 0.9\text{\AA}$  相比较。一个研究<sup>⑤</sup> 明确提出, 仅当两个(或多个)电子被激发到  $d$  轨道时, 他们才充分收缩到可用的程度。

(2) 中心原子的氧化或部分氧化引起  $3d$  轨道半径的进一步缩小。对于  $\text{SF}_6$  的 S 原子净电荷为  $+0.6$  的(假想的)态(这是因为在  $sp^3d^2$  价态中, 每个电子失去  $0.1$  电子电荷),  $3d$  轨道半径减小为  $\sim 1.4\text{\AA}$ , 而  $3s$  和  $3p$  轨道半径仍然保持在  $\sim 0.9\text{\AA}$ 。

② C. A. Coulson and F. A. Gianturco, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1618

③ G. S. Chandler and T. Thirunamachandran, *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, 3640

④ B. C. Webster, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2909

⑤ R. G. A. R. MacLagan, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2992

(3) 然而, 从  $sp^3d^2$  组态得出的态的激发能是很大的, 在 30—35 电子伏特范围内。这样大的能量, 只能用很强的键来补偿。

按照上述考虑, 在  $SF_6$  和类似的化合物中采用外层  $d$  轨道似乎是合理的。在  $SF_6$  中, 显然存在充分利用来自组态  $sp^3d^2$  的一个价态以形成六个强键的机会, 而且氟的电负性有助于在硫原子上形成显著的正电荷(+1 或更多)从而进一步促进(见上述第二点)  $3d$  轨道的参与成键。简言之,  $SF_6$  的各种因素, 对于增加  $d$  轨道的成键贡献是很有利的。

虽然与这个最佳的情况相比离开多远不清楚, 但是人们仍可期望从外层  $d$  轨道那里得到成键的主要贡献。为了进一步理解这个问题, 需要广泛和深入地研究工作, 前面的讨论清楚地提出, 可以采用  $d$  轨道的化合物多半是由电负性大的配位原子(F, O, Cl)形成的, 这一点同观察相符合。

#### 4-7 $AB_6E$ 分子的异常情况

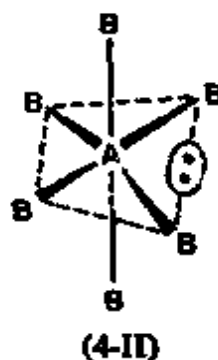
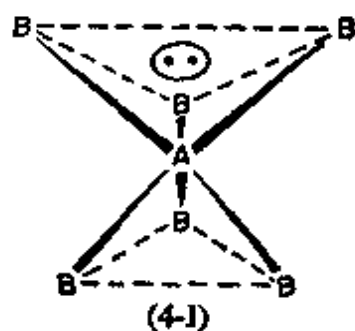
按照 VSEPR 模型, 一个  $AB_6E$  分子不应有正八面体结构; 六个 B 原子应占有冠状八面体或五角双锥的七个顶点中的六个。定向价键理论或杂化理论通常从假设某一组  $sp^3d^2$  杂化轨道开始。独对电子可占据这些轨道中的一个, 使得 B 原子的构型不可能是正八面体。

另一方面, 三中心键模型却直接导致正八面体构型。成键的六电子对是这样分配的: 三对电子在三个互相垂直的  $3c-4e$  键中(它们由 A 原子的  $p$  轨道形成), 其余的电子对在球形对称的  $s$  轨道中。

关于  $AB_6E$  系统的实验事实并不是简单的。在晶体中的  $SeCl_6^{2-}$ 、 $SeBr_6^{2-}$ 、 $TeCl_6^{2-}$  和  $TeBr_6^{2-}$  离子全是八面体形的<sup>16</sup>, 然而  $TeX_6^{2-}$  离子的振动光谱<sup>17</sup>, 当同  $GeX_6^{2-}$  或  $SnX_6^{2-}$  这类样品的光谱

比较时( $\text{GeX}_6^{2-}$  或  $\text{SnX}_6^{2-}$  除了六个成键电子对外, 没有其它价层电子), 有若干反常。光谱的反常现象似乎意味着, 尽管  $\text{TeX}_6^{2-}$  离子有一个正八面体基态, 由于其振动受到了对称性较低和能量较低的激发电子态的微扰, 于是, 振动选择定则部分破坏, 而且畸变模型有反常振幅和频率。

$\text{SbX}_6^{3-}$  离子在溶液中可以有正八面体结构<sup>⑪</sup>。但是在晶体中, 它们好象有某种未定形式的畸变<sup>⑫⑬</sup>, 这可能是由于象图 4-1 所示那样, 把具有  $C_{3v}$  对称性的三角平面伸展开来的缘故。它们的光谱也表现反常。



$\text{XeF}_6$  分子肯定与简单的严格的八面体所预期的行为有差距<sup>⑭⑮</sup>。电子衍射和红外数据说明,  $\text{XeF}_6$  是一个很容易变形的分子。它很可能是具有  $C_{3v}$  对称性的非八面体构型。可想象为孤对电子趋向于定域在一个三角面上, 由于它的影响, 把这三角面撑开来, 象图(4-I)。这种八个等价畸变的相互转换, 通过具有正八面体或  $C_{2v}$  结构(4-II) 为中间体(它只比  $C_{3v}$  结构能量稍高)的高度非谐振畸变模式, 可能迅速发生。

⑪ I. D. Brown, *Canad. J. Chem.*, 1964, 42, 2758

⑫ C. J. Adams and A. J. Downs, *Chem. Comm.* 1970, 1699

⑬ E. Martineau and J. B. Milne, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2971

⑭ L. S. Bartell and R. M. Gavin, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1966, 48, 2466

⑮ R. D. Burbank and N. Bartlett, *Chem. Comm.*, 1969, 545

对不同类型的  $AB_6E$  分子,其复杂和动态的立体化学性质,显然不能直接了当地用上面讨论过的任何简单模型来预示或说明。这些模型中,有的过分强调非键电子在畸变正八面体构型中的作用,而三中心键理论又在全忽略这些电子的作用方面走得太远了。

#### 4-8 模型的比较

每一个简单模型都有它的局限性而不能盲目地信赖。另一方面,所有这些简单模型,对于结构都能给出大部分正确的判断,因而对知识相关联是有用的。(尽管它们的前提有点极端,而使关于电子实际分布的含义不那么准确)。

VSEPR 模型是最简单的,它实际上不用量子力学的数学方法。它对电子相互排斥的强调十分不同于其它模型,后者没有明显地提及电子排斥,(除非作为对结构预言作精细处理的第二阶段)。然而,这个 VSEPR 模型取得了相当的成功,因而应把它作为定性处理结构问题的有用工具。事实上,有趣的是在这个模型中所采用的排斥力,可能根本不是简单的静电力,而归因于轨道的正交性和保里不相容原理的联合效应<sup>②</sup>。

杂化或定向价键模型也取得了相当的成功,但仍有一些明显的争议。对中心原子价层中有多于四电子对的那些情况,就必须假定至少一个  $d$  轨道全部参与成键,而理论和实验都认为这是个太粗的假定。许多新近 MO 计算和其它理论认为,当价层  $d$  轨道对成键作出明显的贡献时,在许多情况并不象价层  $p$  轨道那样全部参与成键。用核四极矩共振法<sup>②</sup> 研究  $ICl_2^-$  和  $ICl_4^-$  离子,有直接的实验证据表明, $d$  轨道的参与是很少的,可能在具有电负性较大的配位原子的情况,如  $PF_5$ ,  $SF_6$  和  $Te(OH)_6$ ,  $d$  轨道参与成

---

<sup>②</sup> C. D. Cornwell and R. S. Yamasaki, *J. Chem. Phys.*, 1957, 27, 1060.

键较多,但也不及  $s$ 、 $p$  轨道的贡献那么重要。

对  $\text{SeX}_6^{2-}$  和  $\text{TeX}_6^{2-}$  离子,杂化理论失效,而且没有适用于这些情况的简单方法。任何简单方法,应付各种结构的细节也是无能为力的。例如,对  $\text{AB}_3\text{F}_2$  和  $\text{AB}_5\text{E}$  型分子中的键长不等,或键角对  $90^\circ$  的偏离,简单方法都不能提供明确的说明,但一些 VSEPR 的考虑却可移植过来说明这些情况(如已指明的)。

相关图的运用容易受到结构参数的限制,而这些参数必须在一个包罗各种可能结构的范围内变化。得出的结论的可靠性取决于对各种可能结构试探得充分与否,而且也取决于所用能级计算方法的固有可靠性。这些限制不可能比所用的计算方法限制来得少。

三中心键方法显然只是一个未成熟的 MO 处理。全忽略  $d$  轨道是有误差的,但在许多情况下,比起  $d$  轨道完全参与的杂化轨道方法误差要小。由于它忽略了中心原子价层  $s$  轨道,它变得更加不可靠。象图 4-7 和对  $\text{PF}_5$ ,  $\text{BrF}_5$  的专门计算<sup>⑨</sup>表明,在  $\text{A}-\text{B}$  的  $\sigma$  键中, $s$  轨道是参与的,因而忽略  $s$  轨道是没有把握的。

显然,分子轨道法不仅对分子结构,而且对其中化学键特征的认识,是最灵活的方法。正如已经指出的,除非 MO 计算非常精确,要想采用这种方法得到完全真实的先验的结构预示是不可能的,但是在假定了分子结构或已知其结构时,完成一个不太严格的 MO 计算却是很有用的。一般说,即使在粗略定量形式下的 MO 方法,如图 4-7 所例证的,它也能提供一个一般的灵活的理性框架,在这个框架中,那些做了“无情近似”的模型,可以得到检验和估价。

在结束这个讨论以前,还有其它一些情况需要指出。除了  $\text{AB}_6\text{E}$  分子没有可适用的合适模型以外,还有一些不包含未共享价层电子的非线型  $\text{AB}_2$  分子也是这样。一般地,当  $\text{A}$  和  $\text{B}$  原子都

小的时候,如  $\text{BeCl}_2$  和  $\text{CaCl}_2$ , 这些分子如所期望, 都是线型的。然而, 在大的中心原子和小的配位原子的情况, 如  $\text{BaF}_2$ , 分子是弯曲的<sup>②</sup>。可能在这种情况下, 各种模型都共同采用的假定——完全忽略中心原子的内层电子——是不合理的。

#### 4-9 $d\pi-p\pi$ 键

尽管中心原子的  $d$  轨道与外层原子形成  $\sigma$  键的作用一直是个争论问题, 然而,  $d$  轨道实际参与成键的另外一个作用有时已经被普遍接受了(其实际参与的程度也有不同意见)。

当较重的非过渡元素的  $p$  轨道参与形成  $\pi$  键的趋势见小时, 它们用其外层  $d$  轨道, 至少同较轻元素(特别是氧和氮)形成部分  $\pi$  键。对此的实验指征主要是键伸缩力常数的增高和键的变短(同单键的预期值相比)。新近, 甚至在  $\text{H}_3\text{SiCl}^{\oplus}$  中, 光电子谱也提供了这种成键作用的证明。

四面体分子 首先, 我们根据轨道的相容性 (Compatibility), 从原理上讨论存在  $d\pi-p\pi$  键的可能性。对于象  $\text{SiF}_4$  或  $\text{PO}_4^{3-}$  这样的四面体分子  $\text{AB}_4$ , 每个 B 原子具有两个垂直于 A—B 键轴且互相垂直的充满  $p\pi$  轨道。假定中心原子 A 用  $s, p$  轨道形成  $\sigma$  键。仔细研究原子 A 的  $d$  轨道同原子 B 的  $p\pi$  轨道重迭的适合性表明, 全部  $d$  轨道都可与  $p\pi$  轨道重迭。但  $d_{x^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$ , 尤其适宜<sup>③</sup>。这两个中的每一个同四个 B 原子  $p\pi$  轨道的重迭大约是中心原子其它三个  $d$  轨道之一同  $p\pi$  重迭的  $\sqrt{3}$  倍。图 4-8 用草图方式表明主要的  $d\pi-p\pi$  重迭可能性。

在离子系列  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  中, 键长数据指出, 这样

② W. A. Klemperer et al., *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 2023, 2299; 1964 40, 3471; *J. Amer Chem Soc.*, 1964, **86**, 4544.

③ S. Craddock and E. A. V. Ebsworth, *Chem. Comm.*, 1971, 57.

④ D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.*, 1961, 5486.

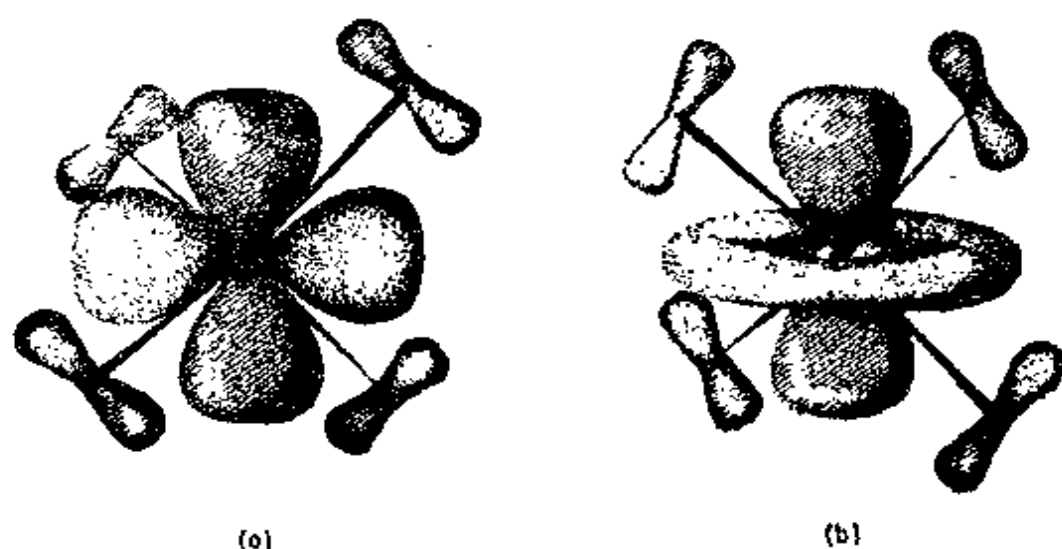


图 4-8 四面体  $AB_4$  分子的 B 原子的  $p\pi$  轨道同 A 原子的 (a)  $d_{z^2-y^2}$  和 (b)  $d_{z^2}$  重叠的半透视图

的  $p\pi-d\pi$  键的确存在。如表 4-7 所示,  $X-O$  键比单键的合理预期值都要短, 而且, 缩短的趋势与  $d\pi-p\pi$  重叠计算的趋向近于平行。

表 4-7 在  $XO_4^{2-}$  离子系列中的键长和  $d\pi-p\pi$  重叠

离 子	观察的 $X-O$ 距离 <sup>a</sup> (Å)	估算的 $X-O$ 单键距离 (Å)	缩短键	$p\pi-d\pi$ 重叠 <sup>b</sup>
$SiO_4^{4-}$	1.63	1.76	0.13	0.33
$PO_4^{3-}$	1.54	1.71	0.17	0.46
$SO_4^{2-}$	1.49	1.69	0.20	0.52
$ClO_4^-$	1.46	1.68	0.22	0.57

<sup>a</sup> 选自参考文献 ④

<sup>b</sup> 选自文献 H. H. Jaffé, *J. Phys. Chem.*, 1954, 58, 185

相似地, 在  $SiF_4$  中, 即使适当考虑离子-共价共振影响增强并缩短了  $Si-F$  键以后, 他们看来还是比预期单键长度短大约 0.13 Å, 因而, 这也意味着  $\pi$  键的存在。

其它分子 在对称性少的分子中,  $\pi$  键的详细分析是比较困难的, 这是因为中心原子的  $d$  轨道可以与不同类型的外层原子以不同的程度相互作用。然而, 运用键级和键长成反比的观念, 在包

含 SiO, PO, SO 和 ClO 基团的各种化合物以及其它情况下的更为有限的范围内, 推断  $\pi$  键的近似的相对程度仍然是可能的。关于 PO 和 SO 键的数据是最分散的。各种类型的 P—O 键其长度在  $\sim 1.68$  到  $\sim 1.40\text{\AA}$  范围内变化, 而且这个最后的数值, (它是 SO, PO, SN 或 PN 键的最短观察距离), 已被认为<sup>②⑥</sup> 大约相当于一个双键, 即键级大约为 1 的一个  $\pi$  键。然而这很可能是低估了的。因为, 在  $\text{SF}_3\text{N}$  中的 S—N 键必定更近于三键而不是双键, 其键长是  $1.42\text{\AA}$ 。

关于分子和离子  $\text{SF}_2\text{O}_2$ ,  $\text{PF}_3\text{O}$ ,  $\text{ClO}_3\text{F}$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  和  $\text{ClO}_4^-$ , 从头 MO 计算指出, 在  $\sigma$  和  $\pi$  键中都有显著的  $d$  轨道参与<sup>②⑦</sup>。

在某些情况中,  $d\pi-p\pi$  键的存在可用总的分子几何指示出来。如在  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  和  $(\text{GeH}_3)_3\text{N}$  中,  $\text{Si}_3\text{N}$  和  $\text{Ge}_3\text{N}$  构架是在一个平面内的<sup>②⑧</sup>, 而在  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBeN}(\text{SiMe}_3)_2$  中,  $\text{Si}_2\text{NBeNSi}_2$  基团有一个类丙二烯(allene-like) 构型。(  $\text{Si}_2\text{NBe}$  基团在两个垂直的平面里<sup>②⑨</sup>)。在每一情况中, Si—N 或 Ge—N 键都比预期的单键短  $0.05 \sim 0.15\text{\AA}$ 。这些结构特点可以这样来解释, 假定在围绕 N 原子的平面构型内, 存在足够的  $\text{N}(2p_z) \rightarrow \text{Si}(3d)$  或  $\text{Ge}(3d)$   $\pi$  键, 使这平面构型比在大多数其它  $\text{R}_3\text{N}$  分子中遇到的角锥构型要稳定。

值得注意, 适于这种成键的仅有的轨道未必能引起如此显著的结构效应。如  $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$  和  $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$ <sup>③⑩</sup> 就象  $\text{P}(\text{GeH}_3)_3$ <sup>③⑪</sup> 那样, 都是角锥型, (Si—X—Si 角分别为  $96.5^\circ$  和  $93.8^\circ$ ), 而  $\text{S}(\text{SiH}_3)_2$

---

②⑤ I. H. Hillier and V. R. Saunders, *Chem. Comm.*, 1970, 1183.

②⑥ C. Glidewell, D. W. H. Rankin, and A. G. Robiette, *J. Chem. Soc.*, A, 1970 2935.

②⑦ A. H. Clark and A. Haaland, *Chem. Comm.*, 1969, 912.

②⑧ B. Beagley, A. G. Robiette and G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 3002, 3006.

③ S. Craddock et al., *Chem. Comm.*, 1965, 515.

是弯曲的<sup>⑧</sup>( $\text{Si}-\text{S}-\text{Si}=98^\circ$ )。明显地, P, As 和 S 原子的  $3p$  轨道不能如同中心 N 原子的  $2p$  轨道一样与 Si 和 Ge 的  $3d$  轨道重迭。在  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$  中, 出现一个中间情况: 分子虽然是弯曲的, 但角度却很大( $144^\circ$ )<sup>⑨</sup>。此外,  $\text{Si}-\text{O}$  键大约比预期单键短  $0.14\text{\AA}$ , 由此可估计键级在  $1.3\sim 1.6$  范围内。

$(\text{SiH}_3)_3\text{O}$  情况很好地说明了这样的事实, 即在不完全是线型或平面构型时, 一些  $p\pi-d\pi$  成键会出现, 如图 4-9a。在线型和平面构型中, 图 4-9b,  $\pi$  键可能是最强的, 但除非成键量级充分大, 否则就不能克服有利于弯曲键的其它有利因素, 或者可能会像  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$  那样, 只能形成一个中间角, 以便同这些因素达成一个折中。

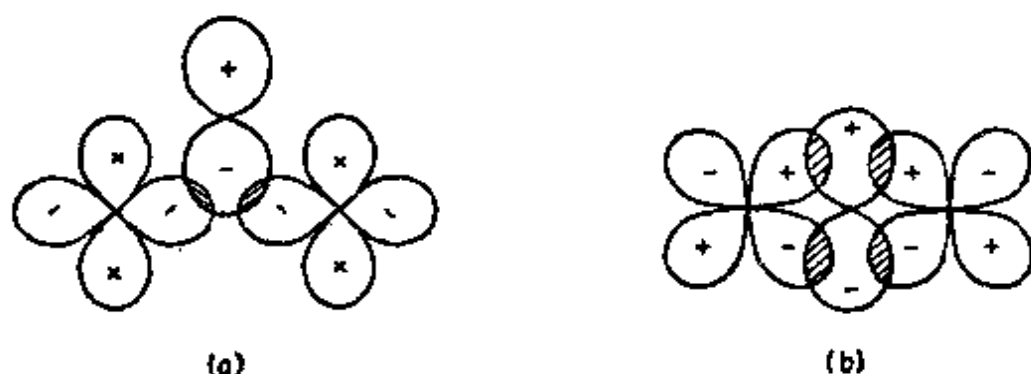


图 4-9 中心  $p\pi$  轨道同外层  $d$  轨道的重叠  
(a) 弯曲构型 (b) 线型构型

### 补充读物

Coulson, C. A., *J. Chem. Soc.*, 1964, 1442 (特别涉及惰性气体化合物, 但成键理论同样适用于许多其它体系, 包括全部具有多于四对价层电子的卤素化合物)

Malm, J. G., H. Selig, J. Jortner, and S. Rice, *Chem. Rev.*, 1965, 65

<sup>⑧</sup> A. Alménningen, *et al.*, *Acta. Chem. Scand.*, 1963, **17**, 2254.

<sup>⑨</sup> A. Alménningen, *Acta Chem. Scand.*, 1963, **17**, 2455.

199 (对 Xe 化合物专门讨论的价键理论有广泛适用性)

Mitchell, K. A., *Chem. Rev.*, 1969 **69**, 137 (外层  $d$  轨道在成键中的应用)

Pettit, L. D., *Quart. Rev.*, 1971, **25**, 1 (无机化合物中的多重键)

Wiebenga, E. H., E. E. Havinga and K. H. Boswijk, *Adv. Inorg Chem, Radiochem.*, 1961, **3**, 133

(冯文林, 邓希贤译)

## 第五章 氢

### 概 述

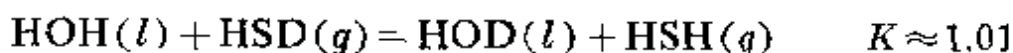
#### 5-1 引言

已知氢有三种同位素： $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$ (氘或 D)和 $^3\text{H}$ (氚或 T)。氢的同位素效应最强，这是氢的两种较重同位素用了特殊名称的理由。虽然如此，H、D 和 T 的化学性质，除反应速度和反应平衡常数等以外，基本上是相同的。氢元素常以双原子分子形式存在，其各种可能性是  $\text{H}_2$ 、 $\text{D}_2$ 、 $\text{T}_2$ 、 $\text{HD}$ 、 $\text{HT}$ 、 $\text{DT}^*$ 。

自然界存在的氢含 0.0156% 氘，而氚在自然界仅以微量存在，其数量级认为  $\frac{1}{10^{17}}$ 。

在大气上层，由宇宙射线诱发的核反应中，不断地产生氚。例如，宇宙射线反应产生的快速中子能够以  $^{14}\text{N}(n, ^3\text{H})^{12}\text{C}$  这样的反应产生氚。氚是放射性的( $\beta^-$ , 12.4 年)，并且确信是大气中痕量  $^3\text{He}$  的主要来源。它可用人工方法在核反应器中制成，例如，用热中子反应—— $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ ，氚在反应机理的研究中，用作示踪原子。

氚以  $\text{D}_2\text{O}$  形式，用分馏法或电解法，用 H 和 D 的不同化合物自由能的微小差别，从水中把它分离出来，在大规模应用时， $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{H}_2\text{S}$  体系特别有利：



成吨的重水被使用，并且在核反应器中用作减速剂，二者都是

---

\* 分子  $\text{H}_2$ (和  $\text{D}_2$ ) 有正氢和仲氢两种形式，其核自旋方向分别是相同的和相反的。这就导致它们大部分物理性质的微小差别，并且可用气相色谱法使之分离。

由于它能有效地降低快速裂变中子的能量,使之降低到热能,同时也由于氘的中子捕获截面比氢的小得多,因此不会明显地降低中子流量。氘广泛地应用于反应机理的研究和光谱分析。

分子态氢在地球上的丰度虽小,但在其化合物中的丰度却是最大者之一。除惰性气体外,其它所有元素的含氢化合物都已知道,而且其中许多是极重要的。水是最重要的含氢化合物,其它具有重要意义的含氢化合物是烃类、碳水化合物和其它有机化合物、氨及其衍生物、硫酸、氢氧化钠等。氢比其它任何元素形成的化合物都多。

分子氢是无色、无嗅气体,沸点 $20.28\text{K}$ ,事实上不溶于水。稀酸与锌或铁这类金属作用和水的电解,都最容易制得氢气;工业上氢气可用烃类的热裂解或水蒸气转化法获得,也可用碳使水还原(水煤气反应)和其它方法获得。

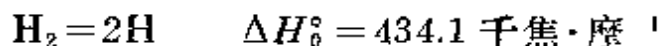
氢的化学性质不是太活泼。在空气中燃烧生成水,在适当条件下与氧气、卤素起爆炸反应。在高温下,氢气能把许多金属氧化物还原成较低价氧化物或金属。高于室温下有合适催化剂存在时,氢气与  $\text{N}_2$  反应生成  $\text{NH}_3$ 。氢气与电正性金属、大多数非金属反应生成氢化物。

在合适的催化剂存在时,这些催化剂通常是第八族金属或其化合物,大量的无机化合物和有机化合物,都能被氢气还原。多相加氢反应可在气相或溶液中进行,而许多过渡金属的离子和络合物能与氢反应,使氢在溶液中均匀地传递给某一基质(见第二十四章)。

氢的解离作用是高吸热反应,这种情况可以部分地说明氢在低温下活性较低的原因:

---

\* 原书误为熔点——译者注。



氢气与过渡金属在低温反应时,不均匀裂解,生成  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}^-$  与金属结合,  $\text{H}^+$  也可生成,此过程所涉及的能量很低,可能约为 125 千焦·摩<sup>-1</sup>。在高温时、在高电流密度电弧中,在低压氢气的放电管中,或氢气受紫外线照射时,都可产生原子氢。它的半衰期短(约 0.3 秒)。原子氢再化合的热效应足以产生极高的温度,所以原子氢曾用以焊接金属。原子氢化学性质极活泼,因而是强还原剂。

## 5-2 氢的键合

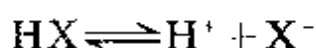
氢的化学主要取决于三种电子过程:

1. 失去价电子 氢失去  $1s$  价电子,生成氢离子  $\text{H}^+$ , 它仅仅是质子。 $\text{H}^+$  离子( $r \sim 1.5 \times 10^{-13} \text{cm}$ )相对于原子( $r \sim 10^{-8} \text{cm}$ )来说,是很小的,其电荷又小,因而它具有使围绕其它原子的电子云变形的独特能力。除了在气态离子束中以外,质子是不能这样存在着;在凝聚相中,质子必定与其它原子或分子相结合。

2. 获得电子 氢原子获得一个电子,外层电子达到 He 原子的  $1s^2$  结构而形成  $\text{H}^-$  离子。这种  $\text{H}^-$  离子只存在于电正性极大的金属所形成的盐型氢化物中(5-14 节)。

3. 形成电子对键 大多数含氢化合物含有电子对键。氢的含碳化合物的数目很多,大多数金属性较弱的元素形成无数的含氢衍生物,其中很多是气体或液体。虽然多数金属元素不形成简单共价氢化物,可是许多含有  $\text{M}-\text{H}$  键的络合物却是知道的,例如  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 。

许多含氢化合物的化学高度地依赖于与氢化合的元素(或这种元素加上它的其它配位体)的性质,特别是依赖于那些含氢化合物在极性溶剂中的解离和作为酸用的程度:



作为整体来说, 分子的电子结构和分子的配位数, 对其化学性质的影响也很重要。就共价氢化物  $\text{BH}_3$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{OH}_2$  和  $\text{FH}$  而论, 这是很容易理解的。第一个  $\text{BH}_3$ , 不但能二聚(见下文), 而且在作为路易斯酸用时, 也显示出它的配位不饱和性; 甲烷是中性的, 化学性质不活泼; 氨有一个孤对电子, 而且是碱; 水有两个孤对电子, 能起碱或极弱酸的作用; 而  $\text{FH}$  在水中尽管还是相当弱的酸, 但比它们却是强得多的酸。

除了  $\text{H}_2$  本身的化学键是非极性的以外, 所有其它  $\text{H}-\text{X}$  键都有一定程度的极性。偶极的取向可能是  $\text{H} \rightarrow \text{X}$  或  $\text{H} \leftarrow \text{X}$ 。据此, 重要化学性质的差异也就随之产生了。虽然“氢化物”这个术语可看作仅适用于具有  $\text{H} \leftarrow \text{X}$  极化作用的化合物, 可是, 许多在极性溶剂中起酸作用的化合物, 正常地被称为共价氢化物。例如,  $\text{HCl}$  和  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  在水溶液中虽起强酸作用, 但二者在室温条件下是气态, 并且在非极性溶剂中不解离。

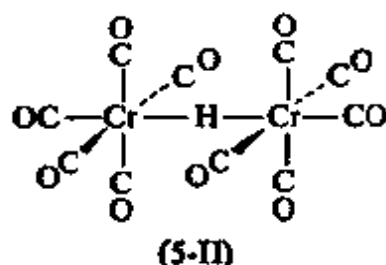
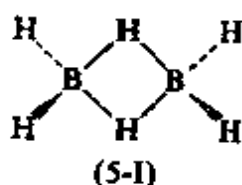
4. 独特键合状态 质子的性质和完全不存在电子层对核电荷的屏蔽作用, 使氢有其它形式的化学活性, 而这些形式不是独特的就是氢的特殊本质。兹将其中的一些叙述如下, 随后还要详细地加以讨论:

(a) 与金属元素形成许多常常是非化学计量的化合物。通常把它们叫氢化物, 但不能视为简单的盐型氢化物(5-16节)。

(b) 在缺电子化合物如(5-I), 或过渡金属络合物如(5-II)中, 形成氢桥键。

在硼烷及其有关化合物(第八章)和某些氢化络合物中的氢桥键, 都是经过充分讨论过的例子。过渡金属络合物中的桥键将在第二十二章中与过渡金属氢化络合物一同讨论。

(c) 氢键 这种键很重要, 这不仅因为它对于了解其它许多



有关氢的化学是不可缺少的，而且也因为它是对分子间引力作了最集中地研究的例子之一。氢键普遍地支配着有关水、水溶液、羟基溶剂及含  $\text{OH}^-$  物质的化学，而这些物质在生物界是极为重要的，尤其因为它担负着蛋白质中的多肽链和核酸中的碱对的结合作用\*。

## 氢键、水合物、氢离子和酸

### 5-3 氢键<sup>①</sup>

氢键是给与电负性原子成键的氢原子，同时又和另一个一般也是电负性的带有一个或多个孤对电子的、并且因此可用为碱的原子之间较弱的次级相互作用的术语。因此我们把  $\text{XH}$  称为质子给予体、把  $\text{Y}$  称为质子接受体，并且给出如下的氢键的一般化表

---

\* 注见下文——校者注。

① (a) W. C. Hamilton and J. A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, Benjamin, 1968 (对于研究结构方法和结果的广泛评论)。

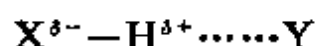
(b) G. C. Pimentel and A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, 1960 (这是一部具有广泛图表和文献目录的书)。

(c) A. Rich and N. Davidson, eds., *Structural Chemistry and Molecular Biology* Freeman, 1968 (内有关于氢键的章节)。

(d) A. K. Covington and P. Jones, eds., *Hydrogen-Bonded Solvent Systems*, Taylor and Francis, 1968 (内有各种不同题目的讨论报告)。

(e) G. Zundel, *Hydration and Intermolecular Interaction*, Academic Press, 1970 (水和水合物的红外光谱)。

达式:



当X和Y二者都是第二周期元素时,上述相互作用最强;主要的质子给予体是: N—H、O—H 和 F—H, 最常见到的氢键是: O—H...O 和 N—H...O。P—H、S—H、Cl—H 和 Br—H 基团也能起质子给予体作用。而且甚至 C—H 也能如此, 假若 C—H 键有较强的极性的话。如在  $\text{CHCl}_3$  中, 碳连在电负性基团; 或象在 HCN 或  $\text{RC}\equiv\text{CH}$  中那样, 碳原子处于  $sp$  杂化状态。作为质子接受体的原子可以是 N、O、F、Cl、Br、I、S 或 P, 但碳原子除了在下述某些  $\pi$ -体系中外, 从不起质子接受体作用。

许多早期有关氢键的实验证据, 是通过比较含氢化合物的物理性质得来的。典型的例子是  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和 HF 非常明显的反常的高沸点(图 5-1), 它们指出了这些分子在液相中的缩合作用。其

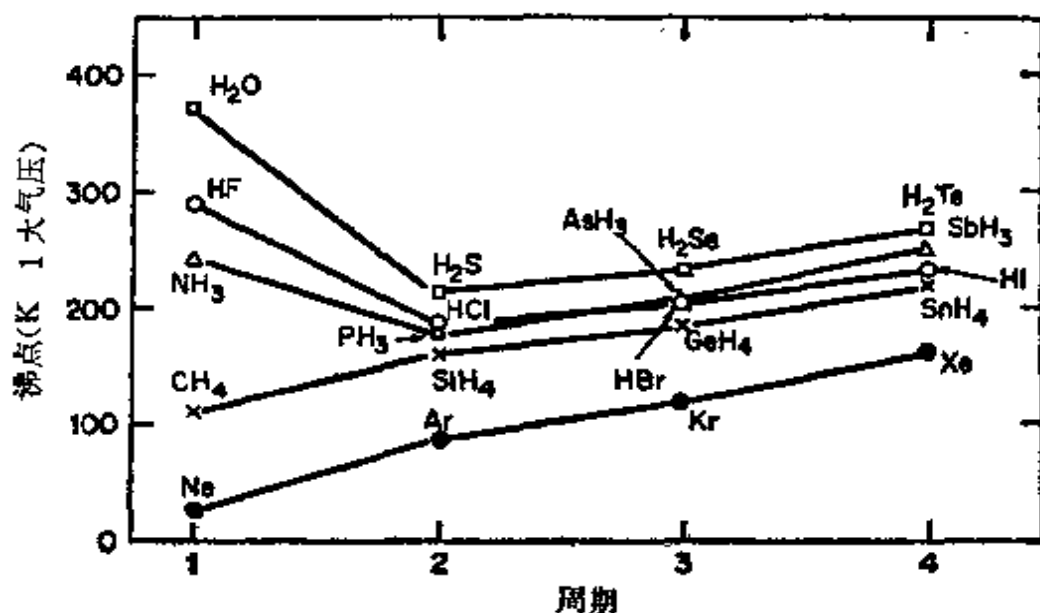


图 5-1 一些分子型氢化物的沸点

② 参阅, 例如 R. D. Green and J. S. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3659; R. M. Dieters, W. G. Evans, and D. H. McDaniel, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1615.

它性质如气化热，为分子的缔合提供了进一步的证据。当物理性质反映分子的缔合时，它们也是检验氢键的有效工具。对于固体内的氢键，最满意的证据来自X射线和中子衍射结晶学的研究；对于固体、液体和溶液内氢键的证据，来自红外光谱和核磁共振谱。

在X射线研究中虽经常可以观察到氢原子，但其位置难于精密确定。然而，中子衍射实验数据<sup>③</sup>通常能给出十分精确的定位，因为热能中子的散射(近于0.1电子伏特， $9.6 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ )对所有的核都是大致相同的，与原子序数无关；而X射线的散射则取决于电子密度，氢的电子密度又是最小。即使氢原子不可能精确定位，但全部X—Y间的距离仍是有意义的。若X—Y间的距离比不成键原子间的正常范德华接触短得多的话，譬如说短 $0.2 \text{ \AA}$ ，哪么我们可以肯定有氢键存在，虽然不检出氢原子而单独用距离作标准来判断是冒险的。对 $\text{O—H} \cdots \text{O}$ 来说，距离约小于 $3 \text{ \AA}$ 可表示有氢键。哪么在 $\text{NaHCO}_3$ 晶体中有四种O—O间的距离(不同 $\text{HCO}_3^-$ 离子的氧原子之间的距离)，其值分别为 $2.55$ 、 $3.12$ 、 $3.15$ 和 $3.19 \text{ \AA}$ 。后三种近似地二倍于氧的范德华半径，但第一个 $2.55 \text{ \AA}$ 相当于

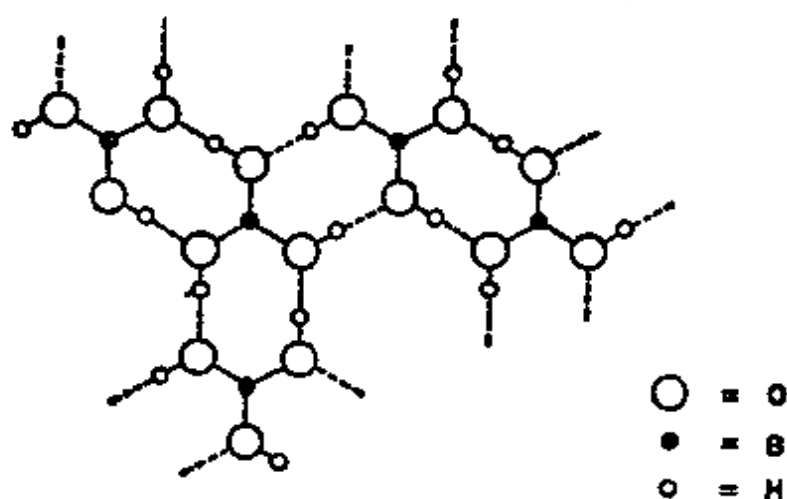


图 5-2 表示出氢键的硼酸结构

<sup>③</sup> G. Will, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, 8, 356 (具有氢键实例的评论)。

O—H...O 中以 H-结合的原子对。以氢键合的典型例子,是在正硼酸(图 5-2)平行层中松弛地结合着的氢键,而图 5-3(a)表示羧酸二聚体的典型结构。许多其它化合物以后一种方式缔合于伸长的六方形结构中。图 5-3(b)表示生物学上重要的嘌呤和嘧啶碱对的排列形式。

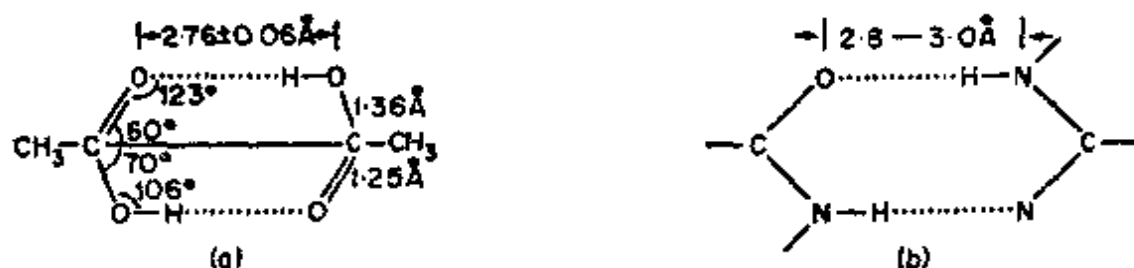


图 5-3 (a) 醋酸二聚体的结构, 其解离焓为 57.9 千焦摩尔<sup>-1</sup> (A. D. H Clague and H. J. Bernstein, *Spectrochim. Acta*, 1959, 25A, 593)。(b) 腺嘌呤-胸腺嘧啶碱对或胞嘧啶-鸟嘌呤碱对中的氢键。

已用红外光谱<sup>④</sup>和拉曼光谱对氢键作了大量研究,并且前者是特别便利的实验工具。当 X—H 基进入氢键合时, 红外光谱中有三个主要变化:

- (a) X—H 伸缩振动频率比其在自由分子中的有所下降;
- (b) 由于 X—H 伸缩的光谱带大为加宽, 偶尔达到数百厘米<sup>-1</sup>, 而且强度也明显地有所增加;
- (c) 通常 X—H 弯曲振动频率升高。

高分辨率核磁共振谱也是有效的研究氢键合作用的快速方法。由于解蔽效应(deshielding effect), X—H...Y 的质子共振存在于较低的所用的场中, 而这种解蔽效应一部分是由于电负性原子 Y 使电子密度从 H 原子的缩回作用, 另一部分是由于 Y 的场对电子绕 H 运转的抑制作用。温度升高或稀释时, 氢键会被破坏,

④ L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Methuen, 1968 (第八章是极好的评论)。

表 5-1 氢键的一些参数

键	化 合 物	键 能 千焦·摩 <sup>-1</sup>	伸缩频率下降 (厘米 <sup>-1</sup> )	键长 <sup>a</sup> (Å)	X—H 距离(Å)
F—H···F	KHF <sub>2</sub>	~113	~2700	2.26	1.13
F—H···F	HF(g)	~28.6	700	2.55	
O—H···O	(HCOOH) <sub>2</sub>	29.8	~460	2.67	
O—H···O	H <sub>2</sub> O(s)	~21	~430	2.76	0.97
O—H···O	B(OH) <sub>3</sub>			2.74	1.03
N—H···N	密胺	~25	~120	3.00	
N—H···Cl	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl		~460	3.12	
C—H···N	(HCN) <sub>n</sub>		180	3.2	1.0

<sup>a</sup> 以氢键合的原子X和Y之间的距离。

共振线则往较高的场移动,就象在自由分子中的情况一样。这样,就可能用核磁共振法研究如下的平衡:



结晶学的,光谱学的,及其它的研究,已经证明有两种主要氢键,当然,尽管它们之间没有明显分歧:

(a) 弱氢键 在此, X—H 的键长略有改变, 红外光谱的伸缩振动频率有较小的移动。X—Y 的距离和 X—H 伸缩振动频率之间的关系显得十分协调, 但频率移动和氢键键能之间的关系只是近似的, 而且预见性的价值不大。

这些较弱键的键能在 4-40 千焦·摩<sup>-1</sup> 范围之内, 相当地小于 H—X 中的正常键的键能。

(b) 强氢键 这种键基本上只能在 F—H—F<sup>-</sup> 离子中, 在许多有机酸<sup>⑤a</sup>阴离子中的 O—H—O 基, 在 ClHCl<sup>-</sup><sup>⑤b</sup>, 还可能在络合氨基酸中的 N—H—N 中发现。极好的例子是 F—H—F<sup>-</sup> 离子。

⑤a J. C. Speakman *et al.*, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 1994, 1997.

⑤b J. S. Swanson and J. M. Williams, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, 1970, 6, 271.

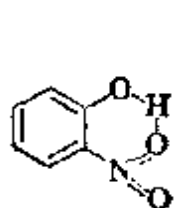
在这些情况下, 红外光谱有很显著的移动, 由此可知,  $H-X$  的键长有很明显的改变。

在一些情况下, 氢原子的对称位置, 如在  $KHF_2$  中, 可由宽线核磁共振研究和没有余熵(见下文)得到证明。不过, 氢原子的势能函数在中心是否有单一的最小值, 或在中心附近是否有二个都是最小值的对称双重最小势能, 不总是很清楚, 这样, 就有  $X-H\cdots X$  和  $X\cdots H-X$  的动态混合物和明显的氢原子的统计中心。

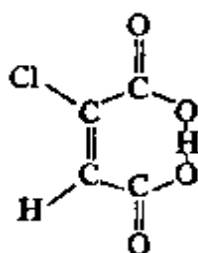
一些有代表性的以 H 键合的物质的参数列在表 5-1 中。

以氢键合的一些其它特征现述于下。

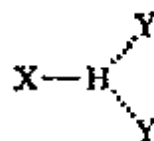
(1) 虽然多数氢键是分子间的, 但许多分子内键合也是已知的, 例如邻-硝基苯酚(5-III)和氯代顺丁烯二酸根离子(5-IV)。



(5-III)



(5-IV)



(5-V)

(2) 分叉的氢键(5-V)很少, 但一些确证的情况, 包括对称的和非对称的, 是知道的④⑥。

(3)  $X-H\cdots Y$  键不需要是, 而且通常也不是严格的直线型。

(4) 有迹象表明, 氢键能在强极性基  $X-H$ ⑦, 例如  $O-H$ 、和可极化双键或芳香环体系之间形成(图 5-4)。

(5) 在一些晶体中, 于一定温度, 可能发生氢键的重新取向作

④ J. Donohue 在 A. Rich and N. Davidson, eds, *Structural Chemistry and Molecular Biology*, Freeman, 1958, P. 443.

⑦ 参阅, 例如:  $CHCl_3$  以 H 键合于苯和其它芳烃; N. C. Perrins and J. P. Simons, *Trans. Faraday Soc.*, 1969, 65, 390.

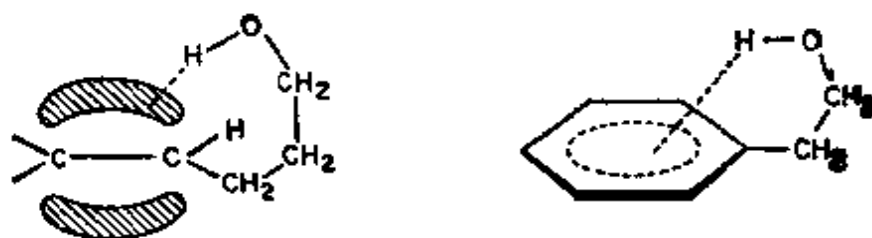
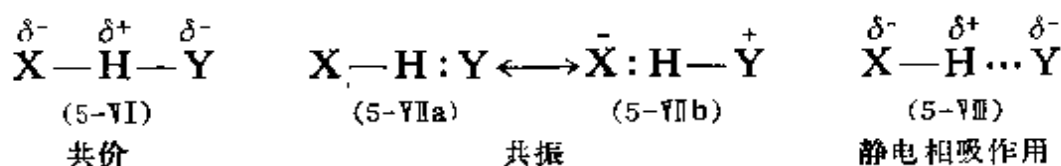


图 5-4 OH 基到可极化电子云的分子内氢键合的例子

用。在这时刻,通常有晶型的改变,同时其它物理性质也会有重要改变,特别是铁电性。研究得最好的例子之一是  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ⑧。低于  $123^\circ\text{K}$  时,它是一种整齐的结构,这结构说明其铁电性;当介电极化作用的方向逆转时,距  $\text{PO}_4$  四面体的一个氧原子较近的 H 原子改变其位置,变得越靠近  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  键的另一个氧原子。高于  $123\text{K}$  时,其结构是混乱的,是非铁电性的。其它许多具有整齐晶格的以 H-键合的晶体,表现出相似的行为。

### 氢键合理论⑨

为了说明氢键的存在,我们必须考虑共价结合、共振和静电相吸作用的可能贡献,并分别估价每一种的重要性。总之,我们必须问一问:(5-VI)、(5-VII)和(5-VIII)这几种可能的正则结构对键能的贡献是多少。



的确,包含着对氢来说有两个共存的共价键的(5-VI)结构是完全可以忽略的,因为这样就需要用氢原子的  $2s$  或  $2p$  轨道,而这

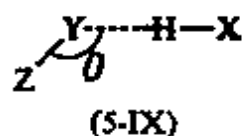
⑧ R. M. Hill and S. K. Ichiki, *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 838.

⑨ (a) J. N. Murrell, *Chem in Britain* 1969, 107;

(b) S. H. Linn in *Physical Chemistry*, Vol. 5, *Valency*, H. Eyring, ed., Academic Press, 1970.

些轨道能量如此之高,以致对成键根本无用。

理论工作涉及到(5-VII)和(5-VIII)的相对贡献,并导致得出结论:由(5-VII)所表示的共振只对最强最短的键是重要的。已经估计,例如在  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  键中,  $\text{O}-\text{O}$  距离为  $2.78 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}-\text{H}$  距离为  $1.0 \text{ \AA}$  (十分典型的参数),看来结构(5-VII b)在整个波函数中只有 4% 的程度。因此,可以确认多数氢键基本上是静电性的;但这又出现了其它问题。如果未共用的电子对沿杂化轨道方向集中的话,质子会优先地沿着这些方向趋近于 Y 原子吗? 换句话说,这质子把 Y 原子看作是负电荷的无结构集中呢? 还是看作原子偶极呢? 这个问题的答案还不完全清楚,因为在多数情况下(5-IX)中的  $\theta$  角与后者的概念一致,这可归因于空间排列的需要,象在羧酸



二聚体或邻-硝基苯酚中那样;或用比较简单的理论同样可以得到很好的解释,象在线型聚合体  $\text{HCN}$  的情形一样。可是,在  $(\text{HF})_n$  聚合体的情况下,图 5-5 (和少数其它物质),似乎强有力地支持了优先取向的假设,因为看来没有其它理由能说明为什么其结构不应是线型的。

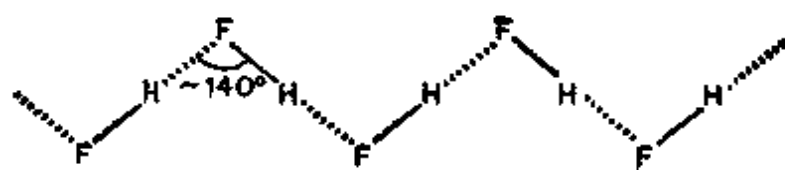


图 5-5 晶态氟化氢的结构

前面的分析,基本上用的是价键法(VB)术语,其中考虑了各种正则结构的相对贡献。应用分子轨道(MO)近似法和有些区别的术语,来进行本质上相同的探讨是可能的。现在已经进行了这样的研究,并得出了很相似的结论。再者,对大多数氢键来说,库伦能提供的贡献最大,除了强氢键以外,离域化(即共振)效应很小。但是简单偶极-偶极相互作用,不能恰当地描述起支配作用的

库伦能或静电的贡献。

最后,对于极强氢键的极端情况,如以对称的  $\text{FHF}^-$  离子所例证出的那样,以标准的  $3c-4e$  分子轨道理论(见 3-12 节)的记述法来说是可用的。在这种特例中,高度极性的共价结合,能描述这种情况。

总之,必须强调各种氢键的性质有相当大的变化,而且包含着很多有贡献的因素。对这一问题:“氢键的能量从何而来?……”似乎还没有简明的普遍可接受的答案,并且可能永远也不会有”。<sup>⑩</sup>

#### 5-4 冰和水<sup>⑪</sup>

冰,尤其是水的结构性质很复杂,这里只能简略论述。

已知冰有九种变体,每种都稳定在一定温度和压力范围内。在  $0^\circ\text{C}$  和 1 大气压下由液态水形成的普通冰——冰 I, 具有较开放的结构,由折迭的六员环构成,如图 5-6 所示。每个  $\text{H}_2\text{O}$  分子都被四个相邻分子的氧原子包围成四面体形,而整个排列是由不对称氢键连接的。 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  距离是  $2.75 \text{ \AA}$  (在  $100 \text{ K}$  时),氢原子位于离一个氧原子  $1.01 \text{ \AA}$  和离另一个氧原子  $1.74 \text{ \AA}$  处。每个氧原子有两个近的和两个远的氢原子,但它们有六种不同的排列法,并且所有排列法的可能性都一样大,其中两种表示在图 5-7 中。但在任何一个氧原子上已有的排列,排除了在它邻近的那些氧原子上的某些排列。在整个晶体中,对任何一种排列法的可能性都作精确分析,则导出结论:在绝对零度,冰 I 应是无序结构,其零点熵为  $0.81$  熵单位,这与实验值极相吻合。这个结果本身就构成很好的

---

⑩ R. A. Horne, *Survey of Progress in Chemistry*, Vol. 4, Academic Press, 1968 (一本好的评论); D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The Structure and Properties of water*, Oxford University Press, 1968; A. H. Narten and H. A. Levy, *Science*, 1969, 165, 147; N. H. Fletcher, *The Chemical Physics of Ice*, Cambridge Univ. Press, 1970.

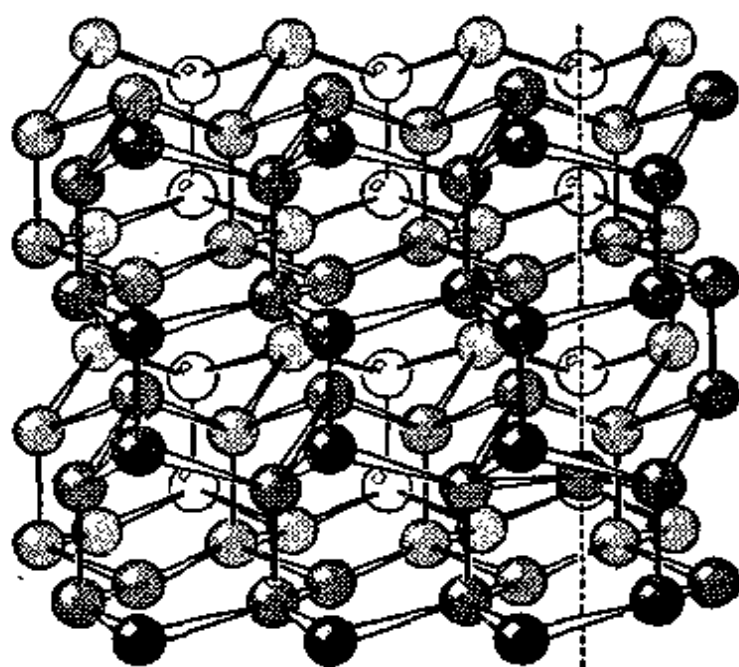


图 5-6 冰 I 的结构。只表示出氧原子

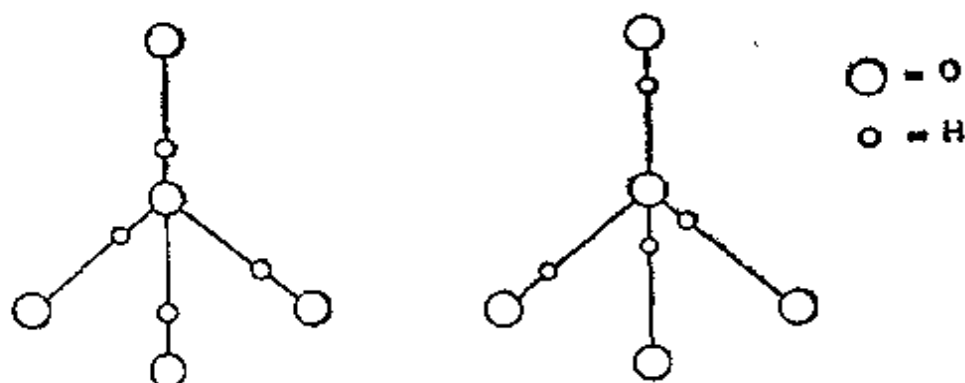


图 5-7 在冰中围绕着一个氧原子的两种可能排列

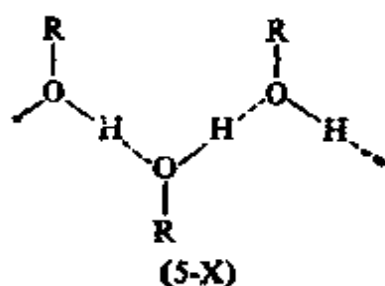
证明,证明氢键是非对称的;倘若它们是对称的,则应是唯一的有序结构,因而也就没有零点熵。完全相似的考虑,证实了在  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$  中存在着不对称氢键的网状结构;而在  $\text{K}[\text{FHF}]$  中没有零点熵,这就支持了  $\text{FHF}^-$  具有对称结构的观点。

液态水的结构性质还有争论。其结构不象含有或多或少球形非极性分子的液体的结构那样紊乱;而是,由于氢键的持久性使得它有紧密结构,即使在  $90^\circ\text{C}$  才只有百分之几的水分子表现出没有

以氢键结合。还有，作为适宜的液体来说，它还是相当无序或混乱。

一种吸引人的液态水的模型——虽然未被普遍接受——，液态水在任何时刻都包括不完全的网状结构，这种网状结构与冰 I 的网状结构非常相似，其不同点在于：(a) 一些空隙含有水分子，它们不属于网状结构，而是扰乱了它；(b) 这种网状结构尽是不调和的、打补丁似的，不能长距离延伸而不破损；(c) 短程有序区域是持续地瓦解和再生(它们是闪烁不定的集群)；(d) 这种网状结构比冰 I 的结构稍有扩展。水比冰 I 的密度略大这一事实，可归因于存在着足够的间充水分子，它们足足有余地抵销了冰 I 网状结构的扩张和无序。这种水的模型从 X-射线散射的研究得到强有力的支持。

必须注意，乙醇在许多方面与水相似，但不形成三维空间排列，因此只以线形或环形聚合体(5-X)存在。



## 5-5 水合物<sup>①a</sup>

结晶水合物，尤其是金属离子的结晶水合物，在无机化学中非常重要，但有机物的水合物，尤其是含 N—H 和 O—H 键的水合物也很普遍。对于金属离子，水分子偶极的负端，即氧原子，总是与金属离子相连接，氧的孤对电子直接指向金属，并且成键；可是氧的孤对电子也起氢键接受体的作用，而配位水分子的氢原子通常是以氢键结合着。因此氢键非常柔韧，这使许多不同类型水合

物的晶格结构稳定。

图 5-8 列出一些主要水合物的结构。必须特别注意，作为规律的是一方面出现与理想水合物模型的键角的重大畸变，同时也出现与氢键的直线性的重大偏差。

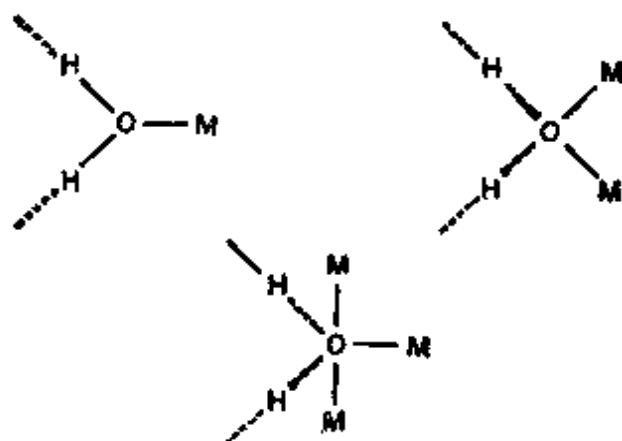


图 5-8 水合物中以氢键合的配位水的理想化结构。在有机化合物的水合物中，金属M也能被HY取代

## 5-6 笼形物，气态水合物和其它包合物

有些物质是由一种稳定化合物与另一种化合物或与一个原子态或分子态单质结合而成，而在这两个组分之间没有任何化学键存在。当一种化合物能以开放型结构结晶出来，其中含有洞、孔或沟，以便其它原子或分子能被捕获时，这种结合就能产生。那些宿主晶格中有笼形孔穴的化合物是最重要的类型，它们叫做笼形化合物。笼形物从拉丁文 Clathratus 得名，是“被交叉横木或格子包围或保护”的意思。这些化合物中的绝大多数，并且确实是重要的，都包含若氢键。

已详细研究，而且了解得最好的第一类笼形物体系之一是：含有以  $\beta$ -氢醌作为宿主的物质。其中包围着  $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $NO$ 、

$\text{CH}_4$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$ 、 $\text{HCOOH}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  或  $\text{CH}_3\text{CN}$  的氢醌笼形物曾被制备出来。

氢醌[对-二羟基苯、对- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ]水溶液或酒精溶液，譬如说在 10—40 大气压的氮气中结晶，常常生成长度达 1 厘米的晶体，而这种晶体即使用眼睛也很容易与正常氢醌( $\alpha$ -氢醌)晶体相区分。这些晶体包含了捕获在  $\beta$ -氢醌晶格中的惰性气体，当这晶体溶解于水或受热时，气体就释放出来。这种晶体在室温下稳定，并能保存多年。

捕获气体之所以可能，是因为某些化合物晶格中有许多孔穴。X 射线分析表明，在  $\beta$ -氢醌中，三个氢醌分子形成一个自由直径约为  $4 \text{ \AA}$  的近似球形的笼，而氢醌分子之间以氢键相结合。其自由体积以孤立孔穴的形式表现出来，晶体中从一个笼通往另一个牢笼的隙缝直径很小。当晶体形成时，被捕进这些孔穴的许多分子，是不能逃脱的。在分子接近孔壁时，它受到斥力。因为形成每个孔穴需要三个氢醌分子，所以对笼形物的组成来说，氢醌与被捕获的原子或分子的极限比为 3:1。这比例对乙腈来说可以达到，但对于惰性气体，根据条件不同可能得到不同的组分范围——例如， $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2/\text{Kr}$ , 3:0.74;  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2/\text{Xe}$ , 3:0.88——而且这些笼通常是未完全充满的。

因为笼形物中氢醌笼的自由直径约是  $4 \text{ \AA}$ ，只有大小合适的一些分子才可能被捕获。因此， $\text{CH}_3\text{OH}$  虽能形成氢醌笼形物，但  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  分子由于太大而不能。另一方面，也并非所有小分子都能形成笼形物。如氮就不能，这可解释成：氮原子太小，能从构成笼的氢醌分子的原子之间逃脱。同样，氟至今也未获得其氢醌笼形物。水，虽然大小合适，也不形成笼形物；在这种情况下，不能用粒子大小因素来解释，而在于水分子形成氢键的能力，它使水分子接近笼壁并因此通过壁中的裂缝而逃逸。

第二类重要笼形物是气体水合物<sup>①</sup>。当有某些原子态或小分子气体, 以及某些物质如  $\text{CHCl}_3$  等在室温下易挥发的液体存在时, 水固化时就形成某种类型很开放的结构, 其中有很多被气体或其它寄宿分子所占据的笼。这些结构的致密程度, 远小于正常态的冰, 而且在没有寄宿分子时, 比后者不稳定。有两种普通气体水合物结构, 两者都是立方体。其中一种, 单位晶胞里含有 46 个水分子, 结合成六个中号的、两个小号的笼。当用原子(Ar, Kr, Xe)或较小分子(如  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ )时, 就采取这种结构, 而这些气体通常是在大于一个大气压下使用的。当原子或分子 X 只充满中号笼时, 其组成应该是  $\text{X} \cdot 7.67 \text{H}_2\text{O}$ ; 当八个笼全充满时, 应导致  $\text{X} \cdot 5.76 \text{H}_2\text{O}$ 。实际上, 把上述一种或两种类型气体笼形物所有笼完全充满是难于达到的, 因此, 这些化学式只能表示极限组成范围, 而不是测得的组成。例如, 水合氯(见 16-3 节)的化学式往往是  $\text{Cl}_2 \cdot 7.3 \text{H}_2\text{O}$ 。在分子较大的液体物质如氯仿和氯乙烷等存在时, 经常形成第二种水合物结构(因此有时称为液体水合物结构), 其单位晶胞含 136 个水分子, 有八个大笼和十六个小笼。象氯仿这样的物质的麻醉作用, 是由于在脑组织中形成了液体水合物晶体的缘故<sup>②</sup>。

第三类值得注意的笼形物—盐类水合物, 是四烷基铵或铊盐带着大量水从水溶液中结晶时形成的, 例如  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot 39.5 \text{H}_2\text{O}$  或  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{S}]\text{F} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ 。这些物质的结构尽管细节上有区别, 但一般与气体水合物或液体水合物的结构很相似。这些结构包含主要由氢键结合起来的水分子所组成的骨

---

① G. A. Jeffsey and R. K. Mc Mullen, *Progr. Inorg. Chem.*, 1967, 8, 43.

② J. F. Catchpool in A. Rich and N. Davidson, eds., *Structural Chemistry and Molecular Biology*, Freeman, 1968, P. 325.

架,但显然也包括阴离子(如  $F^-$ )或阴离子的一部分(如,苯甲酸根阴离子中的氧原子)。阳离子和阴离子的一部分(如,苯甲酸根离子中的  $C_6H_5C$  部分)既不完全又无规律地占据着孔穴。

气体水合物和盐类水合物结构之间的另一关系,已被水合溴的发现所揭露。水合溴  $Br_2 \cdot \sim 8.5 H_2O$  不以立方体形气体水合物的两种普通结构的任何一种来结晶,却与同结构的四方晶系的四-*n*-丁基铵盐水合物比较近似。其理想极限组成应是  $Br_2 \cdot 8.6 H_2O$ 。

许多其它晶态物质,虽然不能象笼形物那样来分类,但它们也有孔、沟或蜂窝状结构,而这些结构允许容纳其它分子,并且在这领域中已经作了许多研究。尿素是有机物的一个例子,在其晶体中有连续均匀而且平行的毛细管。它可用以分离直链烃和支链烃,因为后者不适于进入毛细管。

在能捕捉分子的无机晶格中,最熟悉的是所谓的“分子筛”,它们将在 11-6 节中加以讨论。

## 5-7 氢离子

反应:



的电离势 13.59 电子伏特 ( $\Delta H = 569$  千焦·摩<sup>-1</sup>) 较高于 Xe 的第一电离势,与 Li 或 Cs 和其它许多元素的相比要高。所以,除 HF 是可能的例外,氢与其它元素间的键必定主要是共价性的。HF 的键能是 5.9 电子伏特。纯离子键的键能可由: (1) H 的电离能 13.6 电子伏特; (2) F 的电子亲合能 -3.5 电子伏特和 (3) 在 HF 中可观察到的核间距离内  $H^+F^-$  离子对的上限静电引力 -15.6 电子伏特,三者的和来估计。这几项的和是 -5.5 电子伏特,作为上限,它比实际键能低不太多。另一方面,对 HCl 来说,实验测出的键能是 4.5 电子伏特,而对纯离子键情况,我们应该以总和  $+13.6 - 3.6 -$

11.3~1.5电子伏特作为上限。因此纯静电结合几乎不能解释HCl的稳定性。

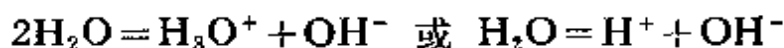
氢, 只有当其化合物溶解在能使质子溶剂合的介质中, 才能形成氢离子。因此这一溶剂合过程, 提供拆断键所需的能量; 这一过程的必然推论是质子  $H^+$  从不存在于凝聚相, 而总是以溶剂合物—— $H_3O^+$ ,  $R_2OH^+$  等形式存在。这些溶剂合能大小的数量级可以从考虑在水中的溶剂合反应来估算(从热力学循环去估算):



在象水这样的合适极性溶剂中, 提供溶剂合氢离子的化合物, 叫做质子酸。

水中的氢离子, 更确切地说应该叫做水合氢离子,  $H_3O^+$  的性质, 讨论如下: 水中的氢离子通常习惯地称为“氢离子”, 即指  $H_3O^+$ 。使用其它术语(如水合氢离子), 除在特殊情况下, 就有些遇虞。我们通常以  $H^+$  表示氢离子, 即暗示它是水合的, 因为许多其它阳离子如  $Na^+$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  等也以同样的方法表示, 也暗示它们在水中实际存在的离子是水合的, 例如  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 。

水本身可微弱电离:



化合物如此自电离, 其中一个分子把来自另一分子的质子溶剂合的其它情况, 也已发现。例如, 在纯硫酸中:



和在液氨中:



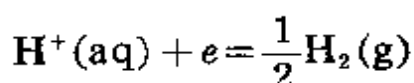
在水溶液中, 氢离子浓度常以pH值表示, 其定义是:  $-\log_{10}[H^+]$ 。其中  $[H^+]$  是氢离子活度, 在极稀的溶液中, 可以近似地把它看作  $H^+$  离子的摩尔浓度。

25°C, 水的离子积是:

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

这数值明显地随温度而变化。当 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ 时，溶液是中性，而且 $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ ，即  $\text{pH} = 7.0$ ； $\text{pH}$  低于 7.0 的溶液是酸性； $\text{pH}$  高于 7.0 的溶液是碱性。

标准氢电极是所有其它氧化还原体系的参比电极。氢半电池或氢电极是：

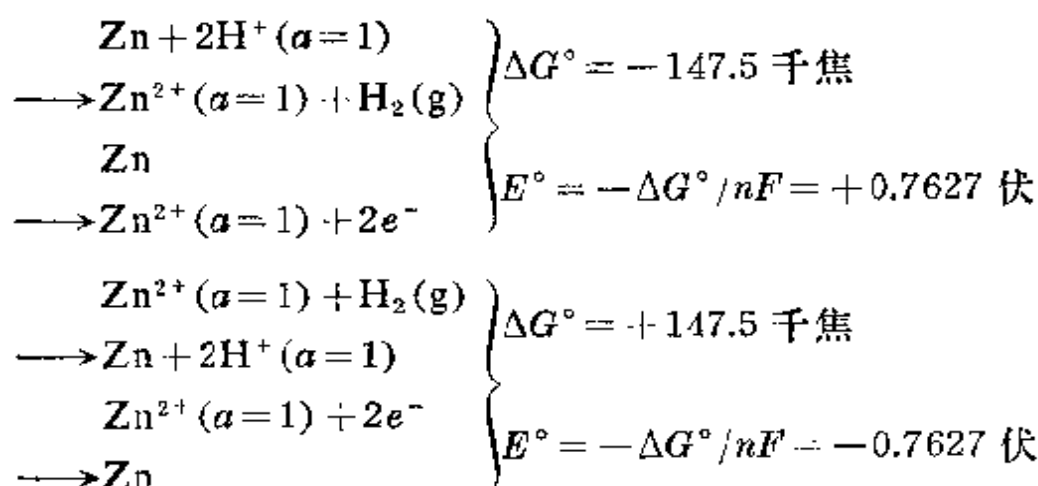


在所有温度下，一种惰性金属电极浸在单位活度（即  $\text{pH} = 0$ ）的氢离子溶液中，并且与一大气压的氢气平衡时，根据定义，这一体系的电位是零（ $E^\circ = 0.000$  伏）。其它电极的电位就与这规定的零电位相比较而得出。不过，其它电极的绝对电位可能大些或小些，因此与标准氢电极相比较，其中某些必是正的，某些必是负的。而这个课题不纯属氢化学的内容，为了方便起见，在此只作简单讨论。

有时因为电化学符号的习惯表示法不同而引起许多麻烦，大部分是由于“电极电位”这一术语，曾用来表示下列两种不同概念所造成：

(1) 实际电极电位 例如  $25^\circ\text{C}$  时，锌棒浸在单位活度 ( $a=1$ ) 的锌离子水溶液中，与标准氢电极相比较，其电位是  $-0.7627$  伏。这电位的符号是不含糊的，因为如果以盐桥把这电极与氢电极连接起来，必须把锌棒连到电位计的负端，把氢电极连到正端，以便测量两电极间的电位。从物理学来讲，锌电极上的电子要比氢电极上的多些。

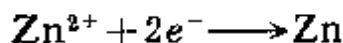
(2) 半反应电位 用这同一化学体系作例子，相似地也把标准氢电极的吉布氏 (Gibbs) 自由能规定为零，我们可写出：



由于金属锌实际上溶于酸溶液，在给标准电极下定义的特定条件下，第一对反应的吉氏自由能的标准变化必定是负值，而第二对的必定是正值。因此，根据  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  ( $n$  = 电子数 = 2,  $F$  = 法拉第常数) 定义的锌电对电位改变了符号。半反应

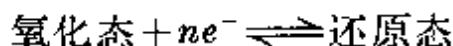


是氧化反应，电位是氧化电位，其符号是所谓的美国惯用符号。半反应



是还原反应，电位是还原电位，其符号与欧洲惯用符号有关。只要把涉及它的半反应全部写出来，哪个电位是合适的，就毫无疑问了。

经审查证明，还原电位符号与实际电极符号相同。根据这种原因，我们采取了国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的推荐，只有还原电位才应称为电极电位。所以，每个半反应都可写为



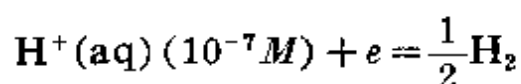
形式，并且电极电位  $E$  的能斯特方程式为：

$$E = E^\circ + \frac{2.3026 RT}{nF} \log_{10} \frac{\text{氧化剂的活度}}{\text{还原剂的活度}} \quad (5-1)$$

其中  $E^\circ$  是标准电极电位， $R$  是气体常数， $T$  是绝对温度。另

一种表示, 我们有时可说成一个电对 (例如  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) 的电极电位, 并给出适合于还原半反应的符号。

对纯水来说, 所写出的  $\text{H}^+$  活度只有  $10^{-7}$  摩·升<sup>-1</sup>, 根据方程式(5-1), 其电极电位比标准电位更负, 即氢变成较好的还原剂:



$$E_{298} = -0.414 \text{ 伏}$$

在碱性溶液中,  $\text{OH}^-$  活度为  $1M$  时, 电位是  $-0.83$  伏。在没有过电位时 (在某些金属表面缺少一定的可逆性时), 氢气从纯水中被电位比  $-0.414$  伏更负的还原剂释放出来。相似地, 某些离子, 例如  $\text{U}^{3+}$  离子, 根据  $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ , 标准电位是  $-0.61$  伏, 它将被水氧化, 放出氢气。

许多电正性金属或离子, 即使它们不能从水中释放出氢气, 也将被较大浓度的氢离子所氧化。因此,  $\text{Zn}$  或  $\text{Fe}$  与稀酸的反应, 经常地用来制取氢气。

最后简单说一下酸-碱反应的速率问题。水中的质子, 都迅速地从一个氧原子移动到另一个氧原子, 水中单个  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子的寿命大约只有  $10^{-13}$  秒。 $\text{H}_3\text{O}^+$  与象  $\text{OH}^-$  这样的碱在水中的反应速率是极快的, 但也受扩散作用的控制<sup>③</sup>。当溶剂合离子扩散到临界分离作用以内时, 反应发生, 于是质子被协调一致地移动, 通过一个或多个以氢键结合的溶剂分子传递到碱。

## 5-8 水合氢离子

有证据表明, 在强酸的结晶水合物中, 不仅有  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 也有  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  和更重的水合离子。表 5-2 列出了一些例子。

---

<sup>③</sup> M. C. Rose and J. Stuehr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 7205.

表 5-2 晶态水合酸的结构

$\text{H}_3\text{O}^+$		$\text{H}_5\text{O}_2^+$ <sup>a</sup>		其他	
化学式	离子品种	化学式	离子品种	化学式	离子品种
$\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{F}^-$	$\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^b$	$\text{H}_5\text{O}_2^+$ , $\text{Cl}^-$	$\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_7\text{O}_3^+$ , $\text{H}_9\text{O}_4^+$
$\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{Cl}^-$	$\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}^c$	$\text{H}_5\text{O}_2^+$ , $\text{H}_2\text{OCl}^-$		$2\text{Br}^-$ , $\text{H}_2\text{O}^d$
$\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^f$	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$	$\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^e$	$\text{H}_5\text{O}_2^+$ , $\text{ClO}_4^-$		
$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^g$	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{NO}_3^-$	$\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^d$	$\text{H}_5\text{O}_2^+$ , $\text{AuCl}_4^-$ , $2\text{H}_2\text{O}$		
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^h$	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{HSO}_4^-$				
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_3\text{O}^+ \text{SO}_4^{2-}$				
$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_3\text{O}^+ \text{PtCl}_6^{2-}$ *				

a  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  和  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  的参考, 请阅 J. M. Williams, Special Publ. No. 301, Nat. Bureau Stand., Washington, D. C.  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  离子也发现于许多络盐如反式  $-\text{[Coen}_2\text{Cl}_2\text{]}^+[\text{H}_5\text{O}_2]^+2\text{Cl}^-$  的酸加合物中; 参阅 H. E. Le May, Jr., *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 2531.

b A. C. Pavia and P. A. Giguere, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 3551.

c J. O. Lundgren and I. Olovsson, *J. Chem. Phys.* 1968, **49**, 1068; *Acta Cryst.*, 1970, **B**, **26**, 1893.

d J. M. Williams and S. W. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 776.

e J. O. Lundgren and I. Olovsson, *Acta Cryst.*, 1967, **23**, 956, 971; A. S. Gilbert and N. Sheppard, *Chem. Comm.*, 1971, 337.

f D. E. O'Reilly, E. M. Peterson, and J. M. Williams, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 96.

g 这些液体仅微弱电离, 而且如果迅速凝固, 则生成含有少许水合氢离子 (Oxonium ions) 的玻璃体。

h  $\text{H}_7\text{O}_3^+$  离子也产生于双吡啶盐中 (J. E. Derry and T. A. Hamor, *Chem. Comm.*, 1970, 1284)。

\* 原书误为  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{PtCl}_6^{2-}$  ——校者注。

一般来说, 酸中的质子必定不是以 (a) 水合氢离子的形式存在, 就是以 (b) H-键结合于酸分子中的某种其它原子——假若有一种适宜的话。因此, 当某种酸可能有水合物时, 例如  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot$

$2\text{H}_2\text{O}$ , 其中含有  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子, 则其无水酸就不能制得。另一方面, 其它酸如:  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5]$  的水合形式和无水形式二者都已被发现, 并且在无水形式中含有氢键,  $\text{M}-\text{CN}-\text{H}-\text{NC}-\text{M}$ ⑭。也有不存在水合氢离子的情况, 如水合草酸  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 它具有三维氢键的结构⑮<sup>a</sup>; 及磷酸半水合物⑮<sup>b</sup>, 即  $2\text{PO}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。值得注意的是, 看来好象全是酸的加合物, 有时却不尽然, 如  $\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{HCl}$ , 如果它是酸的加合物, 它就应该含有  $\text{HCl}_2^-$  离子, 但实际上是⑯ $[\text{CH}_3(\text{Cl})\text{C}=\text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$ 。某些金属络合硝酸盐的硝酸加合物也不含水合氢离子, 而是含有  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  键的离子  $[\text{H}(\text{NO}_3)_2]^+$  和  $[\text{H}(\text{NO}_3)_4]^{3+}$ 。其它以氢键结合的阴离子  $\text{HX}_2^-$  或  $\text{MXY}^-$  都是已知的, 其中 X 可以是 F、Cl、 $\text{CO}_3$ 、 $\text{RCOO}$ , 等等⑰。

在晶体中,  $\text{H}_3\text{O}^+$  所起的作用, 常常与  $\text{NH}_4^+$  的作用很相似, 例如  $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$  和  $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^-$  是同晶的。主要的区别在于  $\text{H}_3\text{O}^+$  和其它水合氢离子的化合物的熔点, 通常比  $\text{NH}_4^+$  盐的低得多。 $\text{H}_3\text{O}^+$  离子的结构是较扁平的棱锥形, 其中 HOH 角约为  $115^\circ$ 。

$\text{H}_5\text{O}_2^+$  离子中, 氧与氧之间的距离短, 是  $2.42-2.57\text{\AA}$ 。在一些情况下, 中心氢原子是否恰好在中心, 或者是否无序, 都还不能肯定; 不过, 在  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  中, 它确是无序的。已知这个离子  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  有顺式、反式和旁式旋转式三种构象。在  $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$  和反

⑭ A. N. Garg and P. S. Goel, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, **31**, 697, 及其中的参考文献。

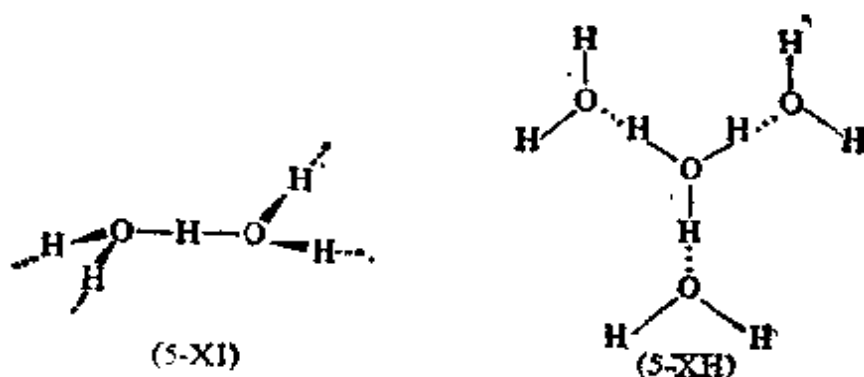
⑮a. F. F. Iswasaki and M. I. Y. Saito, *Acta Cryst.*, 1967, **23**, 64; R. Telgren and I. Olovsson, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 127,

⑮b. A. D. Mighell, J. P. Smith and W. E. Brown, *Acta Cryst.*, 1969, **B**, **25**, 776.

⑯ S. W. Petersen and J. M. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2866.

⑰ D. G. Tuck, *Progr. Inorg. Chem.*, 1968, **9**, 16. (一篇广泛评论)

式- $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]^+\text{H}_5\text{O}_2^+2\text{Cl}^-$  中,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  离子是反式的, 如(5-XI); 但在反式- $[\text{Co}(l\text{-pn})_2\text{Cl}_2]^+\text{H}_5\text{O}_2^+2\text{Cl}^-$  中, 它是顺式的; 而在  $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{Cl}^-$  和其它一些物种中, 又是旁式旋转式的。



有充分证据表明, 除了  $\text{H}_3\text{O}^+$  以外, 其它水合氢离子也能在溶液中存在。因此, 象  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  (5-XII) 这种物种的水合氢离子的存在, 曾用来解释酸的水溶液的许多性质。例如用有机溶剂萃取金属离子, 其中之一是用含磷酸三丁酯的苯, 把  $\text{AuCl}_4^-$  离子从盐酸溶液中萃取出来。

### 质子酸类的强度<sup>⑩</sup>

氢化合物  $\text{HX}$  最重要的特性之一, 是它们在水或其它溶剂中解离的程度, 即它们作为酸的作用。酸的强度, 不仅取决于酸本身的性质, 而且在很大程度上取决于溶解它的介质。例如在水中,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  和  $\text{HClO}_4$  是强酸, 而在 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中, 前者是非酸性的, 后者仅仅是很弱的酸。相似地,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  在 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中

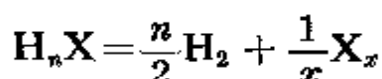
⑩ D. D. Perrin, *Dissociation of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, 1970; E. J. King, *Acid-Base Equilibria*, Vol. 4, Topic 15, *Internat. Encyclop. Phys. Chem.*, Pergamon, 1965.

\* 原书有误——校者注

却是碱。虽然在多种不同溶剂中都能测定酸度，但是最重要的是水。对于水的 pH 标度，上面已经讨论过。

### 5-9 氢卤酸\*

在对溶剂体系考虑作恰当的热力学循环时，将会看到：虽然 X—H 键的固有强度是一种因素，但也涉及到将要在下面讨论的其它因素。共价氯化物的 H—X 键的固有强度和热稳定性，似乎取决于元素 X 的电负性和大小。现将一些二元氢化物的键强度的变化，表示在图 5-9 中。每一族中氢化物的键强度都随 Z 的增加而很平稳地减小；而横过任一周期时，一般都增加。虽然，对于键的强度，热稳定性只能给予粗略的判断，但是在精确键能不知道的时候，它还是有用的。从阻碍下述反应：



进行的意义上来看，毫无例外，热稳定性随着 Z 的增加而减小。一般来说，电负性大致相等的两种元素，较重元素生成稳定性较小的

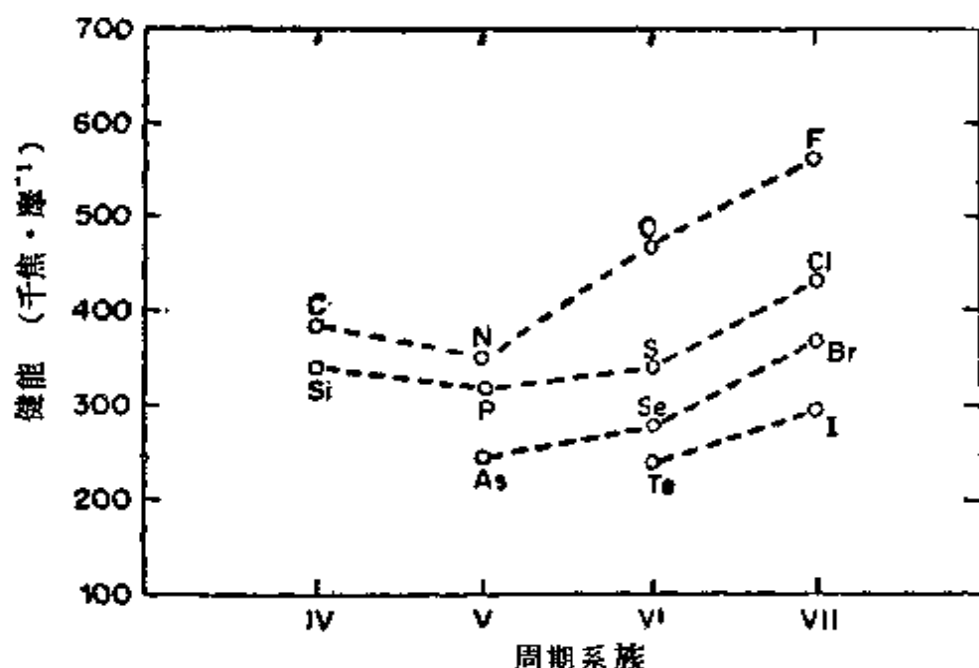
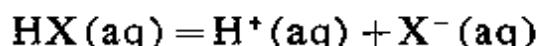


图 5-9 H-X 平均键能的变化

氢化物。例如稳定性次序是:  $\text{CH}_4 > \text{H}_2\text{S}$  和  $\text{PH}_3 > \text{TeH}_2$ 。

如果我们现在考虑溶解在水中的  $\text{HX}$ , 它将按下述方程式解离:



解离常数  $K$  与吉布氏自由能改变的关系为:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (5-2)$$

而自由能改变本身又与热函和熵的改变有如下关系:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5-3)$$

其中  $R$  是气体常数;  $T$  是绝对温度, 在以下的讨论中我们把它取为  $298^\circ$ 。解离过程可以认为是几个其它反应(即作为热力学循环中的一步)的总和。表 5-3 总结了这几步的吉布氏自由能改变值。该表中可以看出,  $\text{HF}$  和其它三种  $\text{HX}$  酸主要在两方面不相符合: (1) 断裂  $\text{H}-\text{F}$  键所需的自由能特别高; (2)  $\text{F}^-$  离子具有特别大的水合能。第一点不利于酸的解离, 而第二点却是有利的。然而, 第一种因素较大, 且占优势。

表 5-3  $298^\circ$  时  $\text{HX}$  分子在水中解离的自由能改变(千焦·摩<sup>-1</sup>)

过 程	$\text{HF}$	$\text{HCl}$	$\text{HBr}$	$\text{HI}$
$\text{HX}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HX}(\text{g})$	23.9	-4.2	-4.2	-4.2
$\text{HX}(\text{g}) = \text{H}(\text{g}) + \text{X}(\text{g})$	533.1	404.5	339.1	272.2
$\text{H}(\text{g}) = \text{H}^+(\text{g}) + e$	1,320.2	1,320.2	1,320.2	1,320.2
$\text{X}(\text{g}) + e \rightleftharpoons \text{X}^-(\text{g})$	-347.5	-366.8	-345.4	-315.3
$\text{H}^+(\text{g}) + \text{X}^-(\text{g}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$	-1,513.6	-1,393.4	-1,363.7	-1,330.2
$\text{HX}(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$	18.1	-39.7	-54.0	-57.3
$\text{p}K_a (-\Delta G^\circ/5.71)$	3.2	-7.0	-9.5	-10

进一步注意到, 所有  $\text{H}-\text{X}$  分子的键断裂熵几乎都是同样的( $\text{HI}$  为  $88.8$  焦/摩<sup>-1</sup>·度<sup>-1</sup>, 平稳地增加到  $\text{HF}$  的  $99.7$ )。所以, 可以说, 在方程式 5-3 的基础上,  $\text{HF}$  在水溶液中是一种弱酸的主要原因, 是  $\text{HF}$  键的强度。也值得注意热函或自由能改变得相当小,

都会使平衡常数发生大的变化, 如方程式 5-2 所示。在  $298^{\circ}$ , 键能每变化  $5.71 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ , 则使  $K$  改变 10 倍。例如  $\text{H}-\text{F}$  键能只减少约  $25 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ , 就使  $K_a$  约等于 10, 因此  $\text{HF}$  成为强酸。

卤化氢的上述讨论, 一般来说, 例证了认识氢卤酸强度所必须的原理。

## 5-10 含氧酸

具有酸性行为的第二种主要酸类, 用含有  $\text{X}-\text{OH}$  基的化合物来表示。这些化合物称为含氧酸, 并且它们的一般化学式是  $\text{H}_n\text{XO}_m$ , 例如  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 。

可以作出关于含氧酸的 (a)  $K_1$  的大小和 (b) 连续解离常数比  $K_1/K_2$ 、 $K_2/K_3$  等等的某些有用的概括。 $K_1$  的值似乎取决于中心原子的电荷。定性地来说, 这种假设是很有道理的, 根据静电原因, 正电荷越大, 就越利于失去质子。已经发现, 假若把这个正电荷认为是所谓的形式电荷的话, 那么, 存在着半定量的相互关系是可能的。在含氧酸  $\text{H}_n\text{XO}_m$  中, 形式电荷是用下列方法计算的, 即假设酸的结构为  $\text{O}_{m-n}\text{X}(\text{OH})_n$ , 其中每条  $\text{X}-\text{(OH)}$  键都是由一个  $\text{X}$  电子和一个  $\text{OH}$  电子共用而成, 而且这样的键从形式上看是非极性的。每条  $\text{X}-\text{O}$  键用两个  $\text{X}$  电子形成, 这样说明  $\text{X}$  净失一个电子。因此,  $\text{X}$  上的形式电荷等于  $\text{X}-\text{O}$  键的数目, 从而等于  $(m-n)$ 。从表 5-4 的数据可以看出, 除了括弧中所列的酸是例外 (它们是现在即将讨论的特殊情形),  $(m-n)$  (或  $\text{X}$  上的形式正电荷) 和  $K_1$  值之间保持着如下关系:

当  $m-n=0$  时,

$$\text{p}K_1 \sim 8.5 \pm 1.0 (K \sim 10^{-8} \text{ 到 } 10^{-9})$$

当  $m-n=1$  时,

$$\text{p}K_1 \sim 2.8 \pm 0.9 (K \sim 10^{-2} \text{ 到 } 10^{-4})$$

当  $m-n \geq 2$  时,

$pK_1 \ll 0$  (该酸很强)

表 5-4 含氧酸  $H_nXO_m$  在水中的强度

$(m-n)$	例	$-\log K_1 (pK_1)$	$-\log K_2 (pK_2)$	$-\log K_3 (pK_3)$
0	HClO	7.50	—	—
	HBrO	8.68	—	—
	$H_3AsO_3$	9.22	?	?
	$H_4GeO_4$	8.59	13	?
	$H_5TeO_6$	8.80	?	?
	$[H_3PO_3]$	1.8	6.15	—]
	$H_3BO_3$	9.22	?	?
1	$H_3PO_4$	2.12	7.2	12
	$H_3AsO_4$	3.5	7.2	12.5
	$H_5IO_6$	3.29	6.7	~15
	$H_2SO_3$	1.90	7.25	—
	$H_2SeO_3$	2.57	6.60	—
	$HClO_2$	1.94	—	—
	$HNO_2$	3.3	—	—
	$[H_2CO_3]$	6.38(3.58)	10.32	—]
2	$HNO_3$	负值大	—	—
	$H_2SO_4$	负值大	1.92	—
	$H_2SeO_4$	负值大	2.05	—
3	$HClO_4$	负值很大	—	—
	$HMnO_4$	负值很大	—	—
$[-1(?)]$	$H_3PO_2$	2	?	?

也会注意到, 连续的  $pK$  之间的差总为 4—5, 很少有例外。

$H_3PO_3$  明显地与具有  $m-n=0$  的其它酸不一致, 而似乎与  $m-n=1$  的一类酸很相符合。事实上, 它应该属于这一类, 由于有独立无关的迹象证明(13-14 节)它的结构是  $OPH^*(OH)_2$ , 其中  $H^*$  直接与 P 相连。同样地,  $H_3PO_2$  具有应属于  $m-n=1$  的酸类的  $pK_1$ , 由于它的结构是  $OP(H^*)_2(OH)$ , 具有两个与 P 直接结合

的  $H^+$  氢原子, 所以也应属于  $m-n=1$  的酸类。

碳酸是例外, 在于直接测定的  $pK_1$  是 6.38, 它不适用于过程:

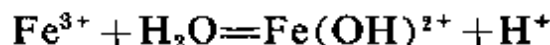


因为  $CO_2$  在溶液中只部分地形成  $H_2CO_3$ , 而更多地以疏松的水合物  $CO_2(aq)$  存在着。当对平衡:



作出校正时, 得到的  $pK_1$  值是 3.58, 则它属于  $m-n=1$  的酸类范围(也参看 10-4 节)。

最后, 我们会注意到, 可以把其溶液是酸性的许多金属离子认为是含氧酸。例如, 虽然表示金属离子水解的写法, 常象这里表示  $Fe^{3+}$  水解:



的一样。然而, 承认铁离子是与水分子配位着并写为:



$$K_{Fe^{3+}} \approx 10^{-3}$$

从热力学来看, 这恰似有确实根据和更多地接近物理的真实性。从此方程式来看, 为什么具有较低正电荷的亚铁离子, 其酸性小于铁离子的酸性就显得清楚了。换言之, 亚铁离子比铁离子水解得少:



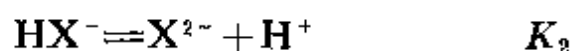
$$K_{Fe^{2+}} \ll K_{Fe^{3+}}$$

但是, 应该注意, 不得用这种方法, 对一种金属的二价离子的酸性与另一种金属的三价离子的酸性, 进行必要地比较。尽管在相互关系方面, 曾经作过一些尝试, 但现在并未得出较好的关于水合金属离子酸性的一般规则。

## 5-11 连续解离常数比的一般理论

许多年前, Niels Bjerrum 已证明, 用静电方法几乎能定量地

说明酸的连续解离常数比。考虑任何二元酸  $\text{HXH}$ :



有一种纯统计效应可在下述方法中加以考虑。对于第一个过程, 解离作用能以两种方式发生(即两个质子中的这个或那个皆可解离), 但重新结合的方式只有一种; 而在第二个过程中, 解离只有一种方式, 但重新结合的方式却有二种(即质子可以返回的位置有两个, 因此重新结合的机率有两倍)。这样, 在纯统计学的基础上, 应该预料到  $K_1 = 4K_2$ 。Bjerrum 观测了二元羧酸  $\text{HCOO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , 其  $K_1/K_2$  比值总是大于四, 但当  $n$  增加时, 它快速地减少(见表 5-5)。他建议应作如下解释: 当质子的两个连接点在分子中紧密地靠在一起时, 第一个质子离开后, 在一个位置上所遗留的负电荷, 就用静电吸引作用强烈地抑制第二个质子离开。当位置之间相隔距离增加时, 这种相互作用应该减少。

表 5-5 二元羧酸  $K_1/K_2$  比  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$

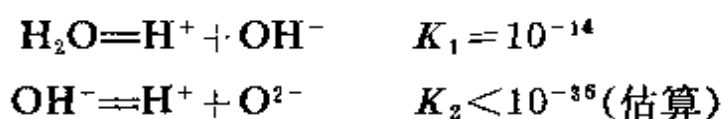
$n$	1	2	3	4	5	6	7	8
$K_1/K_2$	1120	29.5	17.4	12.3	11.2	10.0	9.5	9.3

Bjerrum 用库仑定律\*进行计算, 所得结果与实验数据, 大致吻合。在获得数量上一致的主要困难, 在于介电常数的选择, 因为有些静电力线穿过具有介电常数约为 1—10 的这种分子, 而另一些通过介电常数不确定的邻近水分子, 还有另外一些穿过介电常数约为 82 的大部分纯水分子。最近, Kirkwood 和 Westheimer 用考虑到介电常数变化的很精细的计算方法, 能够取得几乎与实

\*  $F \propto q_1 q_2 / D r$ , 这里  $F$  是力;  $q_1$  和  $q_2$  是相距为  $r$  的两电荷;  $D$  是它们之间的介质的介电常数。

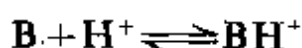
验数据吻合的数值。这里, 我们的目的重点是认识所涉及的物理原理, 而没有必要努力获得定量结果。

因此, 含氧酸连续  $pK$  的差距大, 可以归因于解离一个质子后所遗留的负电荷, 作用在剩余质子上的静电效应。在二元氢酸中, 由于移走了一个质子, 负电荷便集中在连接第二个质子的同一个原子上, 于是解离常数的差距就显得特别大。 $H_2S$  的  $K_1$  和  $K_2$ , 分别是  $\sim 10^{-7}$  和  $\sim 10^{-14}$ ; 而水的是:



## 5-12 纯酸和相对酸度<sup>⑩</sup>

上面讨论过的氢离子浓度和  $pH$  的概念, 只对酸的稀水溶液才有意义。相似的概念可以推广到类水溶剂如甲醇等。但是, 在大多数有机溶剂中, 在浓水溶液中和在无水状态时, 上述概念都是无意义的, 因而需要某些其它酸度标度。有若干种不同的酸度标度, 但最普遍使用的一种是 Hammett 酸度函数, 和比较各种不同酸的酸度一样, 它可以用来比较同种酸在不同介质中的酸度。该函数  $H_0$  与碱  $B$  和它的共轭酸  $BH^+$  及质子  $H^+$  之间的平衡有关:



并且定义为:

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

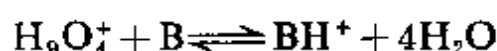
在很稀的溶液中

$$K_{BH^+} = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

<sup>⑩</sup> R. E. Bates in J. J. Lagowski, ed., *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, Vol. 1, Academic Press, 1966; E. A. Arnett, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 1963, 1, 223.

所以在水中,  $H_0$  变成 pH 的同义词。用适当的有机碱如对-硝基苯胺和适合于浓度和酸度的各种范围的指示剂, 或用核磁共振方法, 就可能把强酸的  $H_0$  的相对关系值, 从稀溶液推广到纯酸。其它酸度标度利用有机酰胺, 或者碳氢化物, 但是, 对于低碱度的种种化合物, 一个更有用的标度, 则取决于强酸如  $\text{FSO}_3\text{H}$  或  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的质子化热<sup>②</sup>。

在水溶液中, 有些强酸直到浓度大约为  $8M$  时, 它们的  $H_0$  值皆很相似。这就暗示着酸度与阴离子无关。假设氢离子作为  $\text{H}_3\text{O}^+$  来存在, 就能很好地预言酸度随浓度的增加而升高, 以致质子化作用可表示为:



一些纯液态酸的  $H_0$  值列于表 5-6。应特别注意, 在加入

表 5-6 几种酸的 Hammett 酸度函数,  $-H_0^*$

酸	$-H_0$	酸	$-H_0$
$\text{HSO}_3\text{F} + \text{SbF}_5 + \text{SO}_2$	$>16$	HF	10.2
$\text{HF} + \text{SbF}_5 (3M)$	15.2	$\text{HF} + \text{NaF} (1M)$	8.4
$\text{HSO}_3\text{F}$	12.6	$\text{H}_3\text{PO}_4$	5.0
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	12.2	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (63%于 $\text{H}_2\text{O}$ 中)	4.9
$\text{H}_2\text{SO}_4$	11.0	HCOOH	2.2

Lewis 酸或氟离子接受体时, HF 的酸度能大幅度地增加, 例如:



但是, 在加入 NaF 时, 由于形成  $\text{HF}_2^-$  离子, 它的酸度却减少。五氟

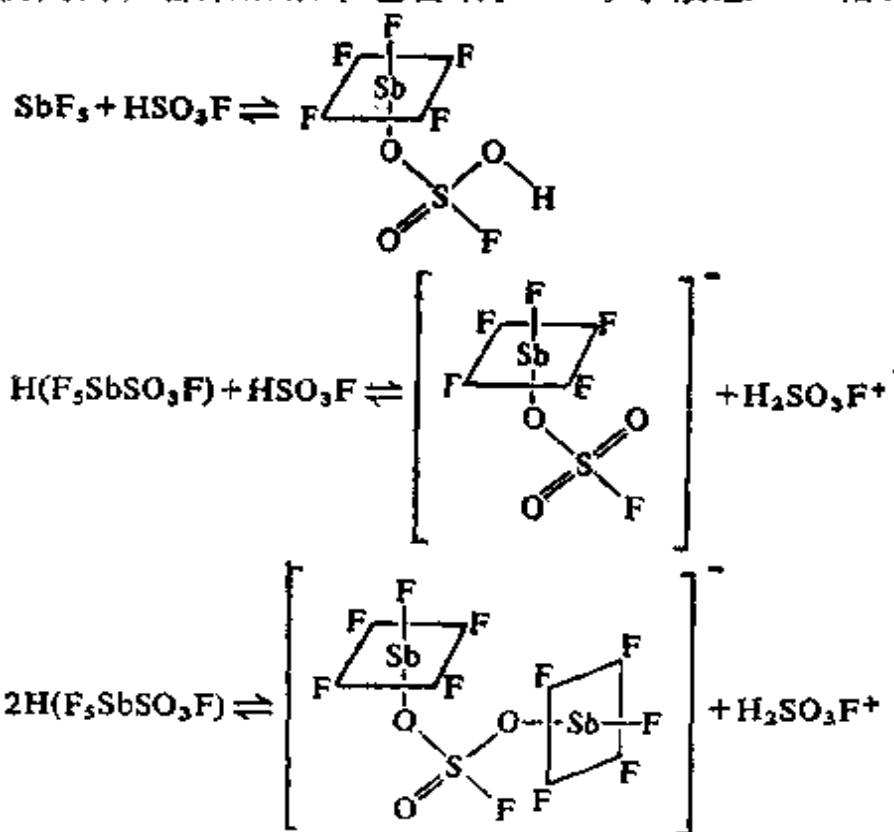
② E. M. Arnett, R. P. Quirk and J. J. Burke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1260; G. C. Levy, J. D. Cargioli and W. Racela, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6238.

\* 经与 Hammett 本人、其他人所写书刊、原书所引文献(20), 以及 F. A. Cotton 和 Wilkinson 合著的基础无机化学核对后,  $H_0$  应为  $-H_0$ 。故改——译校者注。

化锑(见 13-5 节)往往用作路易斯酸, 因为它是液体, 比较容易处理, 并且在工业上易于制得。然而, 其它氟化物, 如  $\text{BF}_3$ 、 $\text{NbF}_5$  和  $\text{TaF}_5$  等也有同样行为。

用  $\text{SbF}_5$  提高氟硫酸  $\text{HSO}_3\text{F}$  的酸度, 可得到已知最强酸之一, 尽管  $\text{SbF}_5$  在这里所起的作用象路易斯酸\*一样, 但它却不是氟离子的接受体。 $\text{SbF}_5$ — $\text{FSO}_3\text{H}$  体系是很复杂的, 这已经用核磁共振和拉曼光谱充分地研究过<sup>①②</sup>; 其酸度是由于  $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$  离子的形成。该平衡取决于各种组分比, 当  $\text{SbF}_5$  对  $\text{FSO}_3\text{H}$  的比值低时, 一些主要平衡如下:

在比值较高时, 看来溶液中也含有:  $\text{SbF}_5$  于液态  $\text{HF}$  溶液中所产



① A. Commeyras and G. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2929.

② R. J. Gillespie, K. Ouchi and G. P. Pez, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 63; R. J. Gillespie and G. P. Pez, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1233.

\* 按前后文的意思, 应为‘酸’之误, 故改——译者注。

生的  $\text{SbF}_6^-$  和  $[\text{F}_5\text{Sb}-\text{F}-\text{SbF}_5]^-$  离子, 与在  $\text{SO}_3-\text{FSO}_3\text{H}$  溶液中所产生的  $\text{HS}_2\text{O}_6\text{F}$  和  $\text{HS}_3\text{O}_6\text{F}$ 。这些物种, 是由附加反应



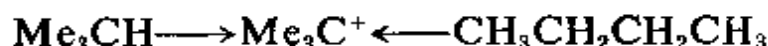
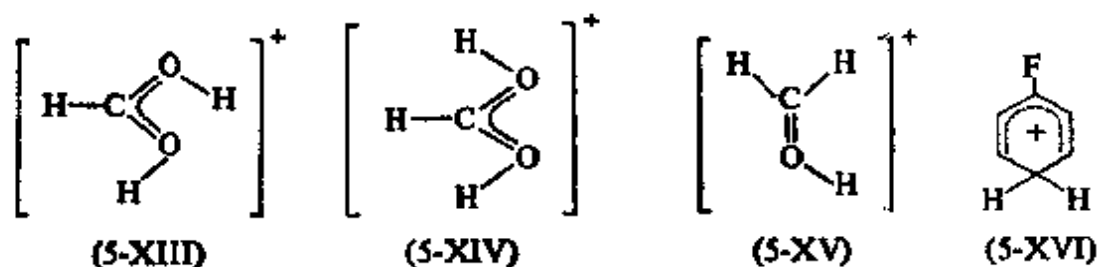
生成的。 $\text{SbF}_5-\text{HSO}_3\text{F}$  溶液很粘稠, 通常用液体二氧化硫来稀释, 结果得到核磁共振谱的较好的分辨率。在分子比  $\text{SbF}_5:\text{HSO}_3\text{F} < 0.4$  的情况下, 虽然平衡没有显著变化, 但在更浓的  $\text{SbF}_5$  溶液中, 上述附加平衡, 由于  $\text{SbF}_5$  作为稳定络合物  $\text{SbF}_5 \cdot \text{SO}_2$  被移去而向左移动, 何况稳定络合物  $\text{SbF}_5 \cdot \text{SO}_2$  可以生成晶体(见 15-11 节)。这种情况, 导致体系酸度的降低。相反, 假若加入  $\text{SO}_3$ , 则  $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$  的浓度升高, 因而酸度增加<sup>②③</sup>, 并且已知最强酸是  $\text{SbF}_5-\text{HSO}_3\text{F} \cdot n\text{SO}_3 (n \geq 3)$ 。

很强的酸: 特别是  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$ 、 $\text{HF}-\text{SbF}_5$  和  $\text{HCl}-\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , 对于弱碱的质子化作用, 已经有广泛的研究<sup>②④</sup>。一般来讲, 可以说, 实质上全部有机化合物都能质子化, 并且所得产物品种在核磁共振上都有明显的特征。例如在  $-60^\circ\text{C}$ , 甲酸生成等量的质子化物种(5-XIII)及(5-XIV)和质子化甲醛<sup>⑤</sup> (5-XV); 而氟代苯则生成离子(5-XVI)。超酸介质, 能诱使氢化物分离, H—D 交换和其它的甚至与饱和碳氢化合物发生的反应<sup>⑥</sup>, 形成正碳 (Carbonium) 离子, 其中有些十分稳定, 特别是三甲基正碳离子:

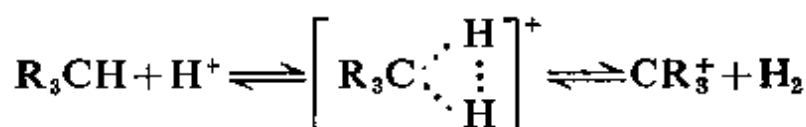
②③ R. J. Gillespie, *Accounts Chem. Res.*, 1968, 1, 202; G. A. Olah *et al.*, *Chem. Rev.*, 1970, 70, 561, and papers in *J. Amer. Chem. Soc.*

②④ A. M. white and G. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2943.

②⑤ G. A. Olah *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1251, 1256, 及其中所载参考文献。

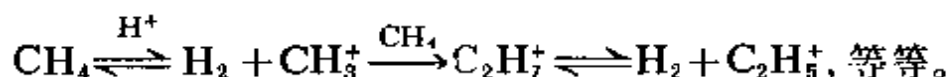


假定  $\text{H}^+$  进攻发生于  $\text{C}-\text{H}$  和  $\text{C}-\text{C}$  单键电子密集处，而不是在  $\text{C}$  和  $\text{H}$  原子本身。反应活性的次序，定性地为：叔  $\text{CH} > \text{C}-\text{C} > \text{仲} \text{CH} \gg \text{伯} \text{CH}$ 。由于在超酸中观察到  $\text{H}_2-\text{D}_2$  交换，所以甚至分子  $\text{H}_2$  都可质子化，这可能通过平面形  $\text{H}_3^+$  过渡状态。这些反应也许涉及“五配位”正碳离子，例如：

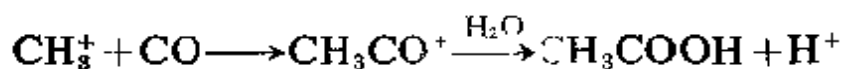


其中两个  $\text{H}$  原子被封闭的三中心键结合于碳原子。

正碳离子可能进行复杂反应。如甲烷能通过这种类型的缩合反应：



生成具有  $\text{C}-\text{C}$  键的正碳离子。 $\text{CH}_3^+$  已用  $\text{CO}$  捕集<sup>②</sup> 而检出，并随后以水水解乙酰阳离子生成醋酸，例如，



也应注意， $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  的酸性水溶液，在烷烃中也以相当速率进行与上述反应次序相反的均相催化  $\text{H}-\text{D}$  交换作用，即伯  $\text{CH} >$

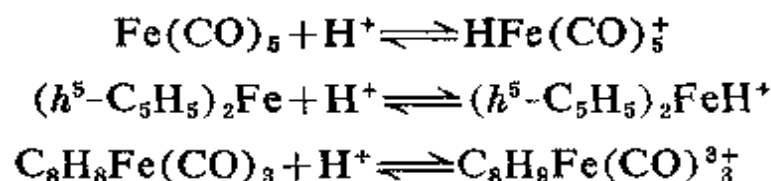
② H. Hogeveen *et al.*, *Rec. Trav. Chim.*, 1969, 88, 703, 719; *Chem. Comm.*, 1969, 921.

仲  $\text{CH} > \text{叔 CH}^{\text{②}}$ 。这种交换机理还不清楚，但是，或许涉及到把  $\text{C—H}$  加于  $\text{pt}^{\text{II}}$  的氧化加成作用(第二十四章)。

在直链烷烃同分异构化为支链烷烃，或其相反过程中， $\text{HCl—Al}_2\text{Cl}_6$  或  $\text{HF—SbF}_5$  的使用具有潜在的工业价值，实际上，这样的酸性介质，在碳氢化合物的许多有机反应中，如异构化作用、乙酰化作用、烷基化作用等等方面，早已是重要的了<sup>②</sup>。

已经用作质子化研究的其它酸类，是在丙酮中(去掉过量的水)的氟硼酸，还有液态氯化氢，虽然后者用起来不方便。

对于有机化合物的质子化作用，固然已有相当多的研究，但也研究了若干无机化合物的质子化作用。例如，许多金属羰基化合物和有机金属络合物，可在其金属或配位基上质子化<sup>③</sup>(24-A-2节)。例如：



在  $\text{FSO}_3\text{H—SbF}_5\text{—SO}_2$  的碳酸盐或酸式碳酸盐溶液中，于  $-78^\circ$ ，甚至于已观察到质子化碳酸<sup>④</sup>——或更适当地称为三羟基正碳离

② R. J. Hodges, D.E. Webster and P. B. Wells. *J. Chem. Soc.*, 1971, 3230.

③ See G. A. Olah, ed., *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vols. 1 and 2, Interscience-Wiley, 1963; D. M. Brouwer, *Rev. Trav. Chim.*, 1968, 87, 1435.

④ M. A. Haas, *Organometallic Chem. Rev.*, A, 1969, 4, 307; J. J. Kotz and D. G. Pedrotty, *Organometallic Chem. Rev.*, A, 1969, 4, 479.

⑤ G. A. Olah and A. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1884.

子  $C(OH)_3^+$  [参考 (5-XIII, XIV, XV)]。  $SO_2$  不存在时, 该离子稳定到  $0^\circ$ 。有人提议,  $C(OH)_3^+$  甚至可以包含在生物体系中, 象碳酸酐酶那样, 在很酸的位置上。

### 5-13 一些普通强酸的性质

表 5-7 收集了比较普通的和有用的纯强酸的一些性质。

表 5-7 一些纯强酸的性质

酸	熔点( $^\circ C$ )	沸点( $^\circ C$ )	$k^a$	$\epsilon^b$
HF	-83.36	19.51	$1.6 \times 10^{-9} (0^\circ)$	84( $0^\circ$ )
HCl	-114.25	-85.09	$3.5 \times 10^{-9} (-85^\circ)$	14.3(-114 $^\circ$ )
HBr	-86.92	-66.78	$1.4 \times 10^{-10} (-84^\circ)$	7.33(-86 $^\circ$ )
HI	-50.85	-35.41	$8.5 \times 10^{-10} (-45^\circ)$	3.57(-45 $^\circ$ )
HNO <sub>3</sub>	-41.59	82.6	$3.72 \times 10^{-2} (25^\circ)$	
HClO <sub>4</sub>	-112	(109 $^\circ$ 外推)		
HSO <sub>3</sub> F	-88.98	162.7	$1.085 \times 10^{-4} (25^\circ)$	$\sim 120 (25^\circ)$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10.3771	$\sim 270d^c$	$1.044 \times 10^{-2} (25^\circ)$	110(20 $^\circ$ )

a. 以欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$ 表示的比电导。杂质常常容易影响数值的大小。

b. 介电常数。

c. 恒沸混合物(338 $^\circ$ ), 含有 98.33% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d=同时分解。

氟化氢<sup>①</sup> HF 酸由浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作用于 CaF<sub>2</sub> 制得, 它是含氟化合物的主要来源(第十六章)。商业上是把 HF 装在钢瓶中来使用, 其纯度约为 99.5%。它可用蒸馏法进一步纯化。虽然液体 HF 很快地腐蚀玻璃, 但把它装在铜、蒙那尔(Monel)合金、或用象聚四氟乙烯(Teflon 或 PTFE)、Kel-F(一种氯氟聚合体)等等材料制造的设备中, 处理时却很方便。

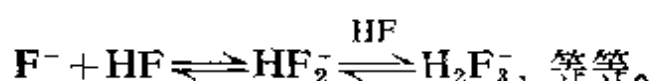
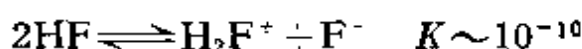
① (a) M. Kilpatrick and J. G. Jones in *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, J. J. Lagowski, ed., Vol. 2, Academic Press, 1967.

(b) H. H. Hyman and J. J. Katzin *Non-Aqueous Solvent Systems*, T. C. Waddington, ed., Academic Press, 1965.

高介电常数是具有氢键液体的特征。由于 HF 只形成二维聚合体，所以它的粘性比水的小。在蒸气中，高于  $80^{\circ}\text{C}$  HF 是单分子的；但在较低温度下的物理性质，最好用 HF 与皱环状结构的六聚体  $(\text{HF})_6$  之间的平衡来解释<sup>②</sup>。结晶的  $(\text{HF})_n$  是锯齿形链（图 5-5）。

在水之后，液态 HF 是亟普通的有用溶剂之一。在某些方面它的确还比水优越，它既可作无机化合物又可作有机化合物的溶剂。如上所述，它常形成可以导电的溶液。它也能用来作冰点下降法测量<sup>③a</sup>。

在液态 HF 中，自电离平衡是：



稳定氢键合的阴离子的形成，可以部分地说明液态氢氟酸的极端酸性。在这种液体酸中，氟离子是共轭碱，并且离子型氟化物的行为象碱。 $\text{M}^+$  和  $\text{M}^{2+}$  的氟化物常常显著地溶于 HF，并且有些氟化物，如  $\text{TlF}$  还是极易溶解的。

在液态 HF 中，作用如“酸”的，只有象上面指出过的象  $\text{SbF}_5$  一样的物质，它们使  $\text{H}_2\text{F}^+$  的浓度增加。在这样的溶液中， $\text{H}_2\text{F}^+$  离子呈现出异常高的迁移率。

已知在液态 HF 中，也能说明两性行为，溶剂分解或络合物形成作用的反应。虽然 HF 是类水型溶剂，但因其活泼性，不易建立电动势序，所以只知其一部分<sup>③b</sup>。

② J. Janzen and L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 3611.

③a R. J. Gillespie and D. A. Humphreys, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2311.

③b A. F. Clifford, W. D. Pardieck and M. W. Wadley, *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 3241.

氟化氢除用为溶剂体系之外,它无论在液体或气体,都是有用的氟化剂,能使许多氧化物和其它卤化物转变为氟化物。

在水溶液中, HF 与其它氢卤酸的区别是: 在稀溶液中 HF 是弱酸<sup>②</sup>(见 5-9 节), 其平衡为:



在 5—15M 水溶液中, 由于电离为  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{HF}_2^-$  和更复杂的  $(\text{H}_n\text{F}_{n+1})^-$ , 使其酸度增加。<sup>③</sup>

氯化氢、溴化氢和碘化氢<sup>④</sup>这三种卤化氢彼此很相似, 而与氟化氢有显著差别。它们通常是刺激性气体, 在固态时它们具有以氢键键合的锯齿状链, 在液体中可能有些氢键生成。氯化氢可由浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{HCl}$  的浓水溶液或  $\text{NaCl}$  反应制得;  $\text{HBr}$  或  $\text{HI}$  可由  $\text{H}_2 + \text{X}_2$  在载铂硅胶上的催化反应制得; 对  $\text{HI}$  来说, 还可利用碘和煮沸的四氢化萘反应制得。这些气体可溶在各种溶剂中, 特别是极性的溶剂。在水中的溶解性并不是特殊的<sup>⑤</sup>。在  $0^\circ$  和 1 大气压下, 每摩尔溶剂中溶解  $\text{HX}$  的摩尔数, 在水、辛醇-1 和苯中分别为:  $\text{HCl}$  0.409、0.48、0.39;  $\text{HBr}$  1.00、1.30、1.39;  $\text{HI}$  0.065、0.173、0.42。

$\text{HX}$  的自电离作用很小:



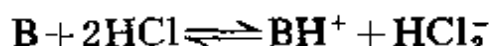
液态  $\text{HCl}$  作为溶剂, 已有很广泛的研究, 许多有机和某些无机化

② E. W. Bauman, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 3155.

③ F. Klanberg 在 *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents* 中, J. J. Lagowski, ed., Vol. 2, Academic Press, 1967; M. E. Peach and T. C. Waddington 在 *Non-Aqueous Solvent Systems*, T. C. Waddington, ed., Academic Press, 1965; 和由 T. C. Waddington, 主要在 *J. Chem. Soc.* 上所发表的论文。

④ W. Gerrard, *Chem. and Ind. (London)*, 1969, 295.

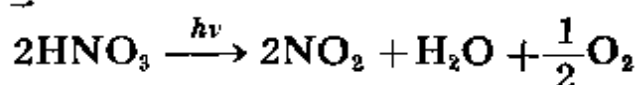
合物溶解后生成导电溶液:



需要低温和液体范围短, 是使用的限制, 但电导滴定是容易做的。

$H_2Cl^+$  离子的盐类, 还没有分离出来, 但  $HX_2^-$  型离子  $[X-H-X]^-$ , 特别是  $HCl_2^-$  的盐类, 却是知道的。 $HCl_2^-$  和  $HBr_2^-$  离子出现在  $3CsX \cdot H_3O^+ \cdot HX_2^-$  型化合物中时, 对于  $X=Cl$  和  $Br$  来说,  $X-H-X$  距离分别为 3.14 和 3.35 Å<sup>⑤</sup>。这些距离, 像在  $HF_2^-$  (2.26 Å) 中一样, 比范德华半径的总和约短 0.5 Å, 因而暗示有强氢键存在。

硝酸<sup>⑥</sup> 工业上, 硝酸是在铂催化剂<sup>⑦</sup>上, 用空气氧化氨制得的。产生的一氧化氮(12-6 节), 在空气存在下形成  $NO_2$ , 用水吸收, 然后水合。正常浓酸(按重量计约为 70%)是无色的, 但由于光化学分解作用产生  $NO_2$  的结果, 常常显黄色:



所谓的红色“发烟”硝酸, 溶有能水合为  $HNO_3 + NO$  的过量  $NO_2$ 。

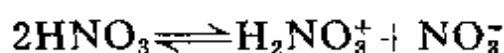
在 0° 时用 100%  $H_2SO_4$  处理  $KNO_3$ , 用真空蒸馏法抽走  $HNO_3$  能制得纯硝酸。纯硝酸是无色液体或白色晶态固体。后者在它的熔点以上按上述光化学分解方程式来分解, 因此必须在 0°C 以下贮存。

这种纯酸是液体纯酸中自电离最高的, 其起始质子迁移作用为:

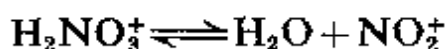
⑤ L. W. Schroeder and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 594.

⑥ W. H. Lee 在 *The chemistry of Non-Aqueous Solvents*, J. J. Lagowski, ed., Vol. 2, Academic Press, 1967; S. A. Stern, J. T. Mollhaupt and W. B. Kay, *Chem. Rev.*, 1960, 60, 195 (内载物理性质的详尽评论)。

⑦ H. Connor, *Platinum Metals Rev.*, 1967, 11, 2.



随之,快速失水:



所以整个自电离过程是:



除非纯硝酸产生  $\text{NO}_2^+$  或  $\text{NO}_3^-$  (12-7 节), 纯硝酸才是电解质的好的离子化溶剂, 但盐类在纯硝酸中溶解得很少。

在稀水溶液中, 浓度  $0.1M$  的硝酸约 93% 解离。浓度低于  $2M$  的硝酸, 氧化能力小。浓硝酸是强氧化剂, 金属中仅有 Au、Pt、Rh 和 Ir 不能被它侵蚀; 大概由于氧化膜的生成, 致使少数其它金属如 Al、Fe 和 Cr\* 呈“钝态”。只有镁才能在反应初始时从稀酸中放出氢气。对金属的侵蚀作用, 一般都涉及到硝酸根的还原作用。王水 (约 3 体积浓 HCl + 1 体积浓  $\text{HNO}_3$ ) 含有游离氯气和  $\text{ClNO}$ , 它侵蚀金属 Au 和 Pt, 这主要因为氯离子的络合功能使它的作用比硝酸更有效。

类似的效应被事实所证明, 即有些金属, 显著的是钽, 对  $\text{HNO}_3$  的侵蚀很能抵抗, 但若加入 HF, 则极剧烈地溶解, 生成  $\text{TaF}_6^-$  或类似离子。非金属一般被  $\text{HNO}_3$  氧化为含氧酸或氧化物。硝酸, 特别是在浓硫酸存在下, 有硝化许多有机化合物的能力, 可归因于氮鎓离子  $\text{NO}_2^+$  的形成 (参看 12-7 节中的讨论)。

气态硝酸分子是平面结构 (图 5-10), 虽然可能发生相对于

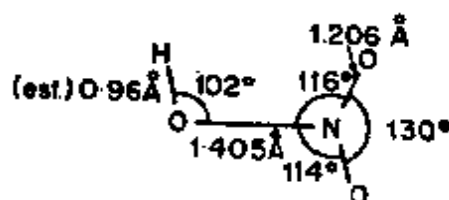


图 5-10 硝酸在蒸气中的结构

\* 原书为 Cu, 按化学性质论, 应为 Cr——译者注。

$\text{NO}_2$  的 OH 的受阻转动。

高氯酸<sup>④</sup> 工业上用的高氯酸  $\text{HClO}_4$  是重量百分浓度 70—72% 的溶液。具有 72.5%  $\text{HClO}_4$  的水恒沸混合物在  $203^\circ$  沸腾, 虽然有些氯气产生, 但能被空气吹出, 并不暗含危险。在脱水剂  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  存在下, 用真空蒸馏浓酸, 可以最好地制得无水高氯酸。它与有机物发生爆炸性地反应。纯酸在室温只稳定 3—4 天, 分解生成  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (84.6% 的酸) 和  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ 。

高氯酸水溶液最重要的应用, 涉及到它作为氧化剂。然而, 在浓度低于 50% 和温度不超过  $50-60^\circ$  时, 并无氧气放出。热而且浓的酸, 则剧烈地氧化有机物, 甚至爆炸, 所以对于破坏有机物<sup>⑤</sup>, 高氯酸是一种有用的试剂, 特别是在用硫酸或硝酸预处理之后, 或者是在硫酸或硝酸存在下。必须尽可能地避免将浓高氯酸加到如乙醇之类的有机溶剂中, 即使溶液是冷的, 也应如此。

硫酸<sup>⑥</sup> 大量的硫酸是用铅室法或接触法来制取<sup>⑦</sup>。在前一方法中,  $\text{SO}_2$  的氧化是被氮的氧化物 (经过中间产物亚硝基硫酸  $\text{HOSO}_2\text{ONO}$ ) 所催化; 在后一方法中, 为了氧化用铂之类的多相催化剂。纯硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  是无色液体, 它是从 98% 的商品酸首先补加  $\text{SO}_3$  或发烟硫酸, 然后用水滴定到正确的比电导或熔点而制得。

$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  体系的相图是复杂的, 产生象  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (熔点  $8.5^\circ$ ) 和  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (熔点  $-38^\circ$ ) 之类的低共熔水合物。

④ G. S. Pearson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1966, 8, 177 (内载详细评论)。

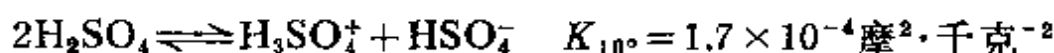
⑤ G. F. Smith, *Talanta*, 1968, 15, 489.

⑥ R. J. Gillespie and E. A. Robinson, 在 *Non-Aqueous Solvents*, T. C. Waddington, ed., Academic Press, 1965; W. M. Lee 在 *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, J. J. Lagowski, ed., Vol. 2, Academic Press, 1967.

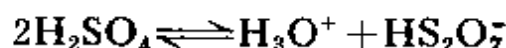
⑦ T. J. Pearce in *Inorganic Sulphur Chemistry*, G. Nickless, ed., Elsevier, 1968.

在纯晶态  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中, 具有 S—O 之间的距离为 1.42、1.43、1.52 和 1.55 Å 的  $\text{SO}_4$  四面体, 它们以强的氢键相连接。在浓酸中也有广泛的氢键合作用。

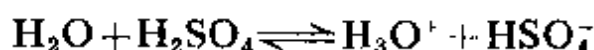
纯  $\text{H}_2\text{SO}_4$  表现出强烈的自电离作用, 结果产生很高的导电性。平衡:



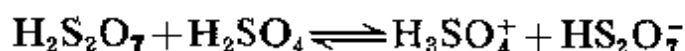
只是一个因素, 由于脱水作用, 因而还有几个附加的平衡存在:



$$K_{10^\circ} = 3.5 \times 10^{-5} \text{ 摩}^2 \text{ 千克}^{-2}$$



$$K_{10^\circ} = 1 \text{ 摩 千克}^{-1}$$



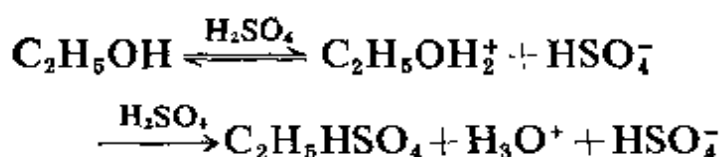
$$K_{10^\circ} = 7 \times 10^{-2} \text{ 摩 千克}^{-1}$$

能估计出在 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中存在的其它组份  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ 、 $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  和  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  的浓度。例如, 在 25° 时,  $\text{HSO}_4^-$  为 0.023 M<sup>④</sup>。

纯硫酸以及稀硫酸作为溶剂体系<sup>⑤</sup>, 已有很多研究, 但对冰点下降和其它数据的解释通常是复杂的。98% 硫酸在热时虽具有一定的氧化能力, 但它并不是一个很强的氧化剂。浓硫酸跟许多有机物质反应, 移去相当于水的组成元素, 有时还会使之炭化, 例如对碳水化合物。许多物质溶于 100% 酸中并常常进行质子化作用。碱金属硫酸盐和水也起碱的作用。有机化合物也可能进一步进行脱水反应, 例如:

④ P. A. H. Wyatt, *Trans. Faraday Soc.*, 1969, **65**, 585.

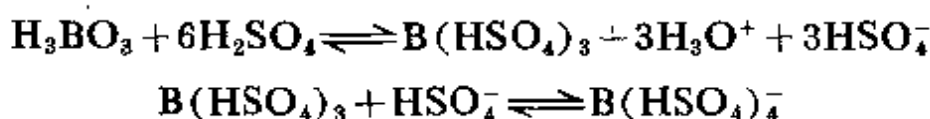
⑤ R. J. Gillespie in *Inorganic Sulphur Chemistry*. G. Nickless, ed., Elsevier, 1968; A. Vincent and R. F. M. White, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 2179.



由于硫酸的强度,可能引起其它酸的盐类的溶剂分解作用,例如:



也有引起酸行为的实例。如原先表现为碱的  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 在纯硫酸中则变成很强的酸:

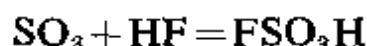


往  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中添加  $\text{SO}_3$ , 便得到熟知的绿矾油或发烟硫酸  $(\text{SO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。对浓绿矾油的组成, 是有争议的, 但等摩尔比的绿矾油, 其主要成份则是焦硫酸(二硫酸)  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 。在  $\text{SO}_3$  浓度较高时, 拉曼光谱指出形成了  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  和  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ 。焦硫酸<sup>④⑥</sup>比  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性更高, 并按下式电离:



这种酸能使许多物质质子化; 在绿矾油中,  $\text{HClO}_4$  表现为弱碱,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  是非电解质。

**氟磺酸<sup>④⑦</sup>** 氟磺酸是根据反应:



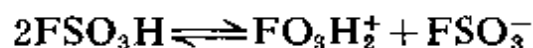
制得的, 或以绿矾油在约  $\sim 250^\circ$  处理  $\text{KHF}_2$  或  $\text{CaF}_2$  制得。当以惰性气体除净  $\text{HF}$  后, 它可在玻璃装置内蒸馏。  $\text{FSO}_3\text{H}$  不象  $\text{ClSO}_3\text{H}$  那样被水爆炸性地水解, 它的水解却较缓慢。

氟磺酸是最强的纯液体酸之一。如前(5-12节)所述, 在  $\text{SbF}_5$

④⑥ R. J. Gillespie and K. C. Malhotra, *J. Chem. Soc., A*, 1963, 1933.

④⑦ R. J. Gillespie, *Accounts Chem. Res.*, 1968, 1, 202; R. C. Thompson in *Inorganic Sulphur Chemistry*, G. Nickless, ed., Elsevier, 1968.

存在时,它通常作为质子化体系来使用。跟其它酸相比,它的优点是在真空中容易通过蒸馏方法而除去。其自电离作用



远比  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的低,因而对冰点下降和电导测量的解释非常容易。

$\text{FSO}_3\text{H}$  除具有溶剂性质外,它还是实验室内一种方便的氟化剂。在室温下,它易与氧化物和含氧酸盐反应。例如与  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  和  $\text{KClO}_4$  反应,分别得到  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  和  $\text{ClO}_3\text{F}$ 。

另一个类似的酸,(三氟甲基)硫酸<sup>④</sup> $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (沸点  $162^\circ$ ) 也是一个非常有用的强酸,其强度可与  $\text{HClO}_4$  相比。它有很强的吸湿性,且形成水化物  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (熔点  $34^\circ$ )。它的主要优点,在于它的盐类相似于高氯酸盐(16-13 节),但它们是不爆炸的,这在阳离子含有大量有机物质的场合,是一个重要特点。

## 二元金属氢化物

各种类型氢化物可粗略地按图 5-11 来分类。在这一节中我

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti*	V*	Cr*	Mn*	Fe*	Co*	Ni*	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo*	Tc*	Ru*	Rh*	Pd*	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La—Lu	Hf	Ta*	W*	Re*	Os*	Ir*	Pt*	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	u, Pu								边界线 氢化物		共价氢化物					
盐型 氢化物		过渡金属氢化物																

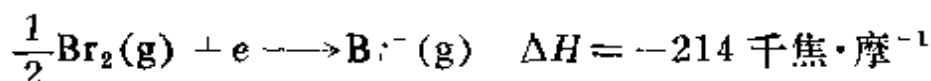
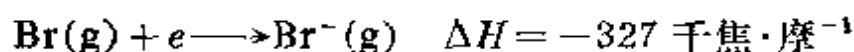
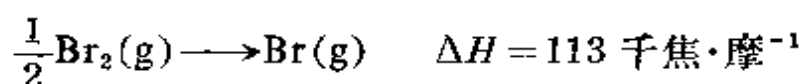
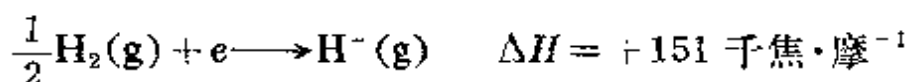
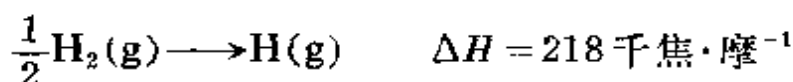
图 5-11 氢化物分类。带星号的元素是过渡元素,其含有 M—H 键的络合物分子或离子是已知的

④ Minnesota Mining and Manufacturing Co. Technical Information Bulletin.

们讨论二元金属氢化物<sup>⑨</sup>。

#### 5-14 负氢离子 $H^-$ ; 盐型氢化物

正一价离子  $H^+$  (或  $H_3O^+$  等) 的形成, 表明氢在周期表中应该属于碱金属。另一方面, 负氢离子的形成, 可以认为氢是卤素的同系物。把氢与其他元素如此分类的企图可能会使人误解。氢具有很低的电子亲和能, 所以形成负离子的趋势远低于电负性更高的卤素元素。这可通过比较它们的反应生成热看出:



由于  $H^-$  离子的吸热特性, 所以只有电正性最高的金属——碱金属和碱土金属——才能形成象  $NaH$  和  $CaH_2$  这样的盐型或类盐氢化物。这些化合物的离子性, 可根据恰好低于或在熔点时它们的高电导性, 和电解它们在熔融碱金属卤化物中的溶液时在阳极上放出氢气的事实来证明。

X-射线和中子衍射研究证明: 在这些氢化物中,  $H^-$  离子的

---

<sup>⑨</sup> G. G. Libowitz, *The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides*, Benjamin, 1965; K. M. Mackay, *Hydrogen Compounds of the Metallic Elements*, Spon, 1966; W. M. Mueller, J. P. Blackledge and G. G. Libowitz, eds., *Metal Hydrides*, Academic Press, 1969.

结晶半径在  $F^-$  和  $Cl^-$  的之间。因此, 一种指定的金属的氢化物、氟化物和氯化物的静电晶格能是近似的。从这些事实以及玻恩-哈伯循环来考虑, 引导我们得出这样结论: 只有电正性最强的金属才能形成离子型氢化物, 因为在这些情况下, 形成金属离子所需能量才较少。

已知盐型氢化物和它们的某些物理性质列于表 5-8, 并将盐型氢化物的生成热与碱金属卤化物的生成热 (其值约为 420 千焦摩<sup>-1</sup>) 加以比较, 反映出负氢离子固有的不稳定性。

表 5-8 盐型氢化物及其某些性质

盐	结 构	生 成 热 $\Delta H_f(298^\circ)$ (千焦摩 <sup>-1</sup> )	M—H 距离(Å)	H <sup>-</sup> 的表现 半径(Å) <sup>a</sup>
LiH	NaCl 型	91.0	2.04	1.36
NaH	NaCl 型	56.6	2.44	1.47
KH	NaCl 型	57.9	2.85	1.52
RbH	NaCl 型	47.4	3.02	1.54
CsH	NaCl 型	49.9	3.19	1.52
CaH <sub>2</sub>	略有畸变的hcp	174.5	2.33 <sup>b</sup>	1.35
SrH <sub>2</sub>	略有畸变的hcp	177.5	2.50	1.36
BaH <sub>2</sub>	略有畸变的hcp	171.5	2.67	1.34
MgH <sub>2</sub>	金红石型	74.5	—	1.30

a. 见教科书。

b. 虽然一半 H<sup>-</sup> 离子被四个 Ca<sup>2+</sup> 包围着。一半被三个 Ca<sup>2+</sup> 包围着, 但 Ca—H 的距离是相同的。

对于 H<sup>-</sup> 离子这一比较简单的两电子体系, 计算自由离子的有效半径是可能的, 并已得到其值为 2.08 Å。将这一数值与某些其它数值作比较是饶有趣味的, 特别是与 He 原子的 0.93 Å、氢原子的 ~0.5 Å、Cl<sup>-</sup> 离子的结晶半径 1.81 Å、氢的共价半径 0.30 Å 以及在表 5-8 中所列的 H<sup>-</sup> 的“表现”结晶半径值来对比, 更是如此。表中所列的数值是由 M—H 实测距离减去金属离子哥德施密特

(Goldschmidt)半径得来的。乍一看,自由  $\text{H}^-$  半径的  $2.08\text{\AA}$  大得出奇,因为它比 He 原子半径的两倍还多。这是由于  $\text{H}^-$  的核电荷只是 He 的一半,和电子之间的彼此互相排斥及互相屏蔽( $\sim 30\%$ )核的吸引的结果。在表 5-8 中将会看到,在碱金属氢化物中的  $\text{H}^-$  的表观半径从未达到数值  $2.08\text{\AA}$ ,而且它们随金属的电正性的减小而显著地减小。一般说来,体积小可能部分地由于较松散的  $\text{H}^-$  容易压缩,部分地由于键中具有某种程度的共价性。

**制备和化学性质** 盐型氢化物是在  $300-700^\circ$  时,由单质直接作用制得的。为使锂的反应完全,温度必须接近  $725^\circ$ 。钠通常只有在  $200^\circ$  以上才能跟  $\text{H}_2$  反应,而且由于形成惰性氢化物薄层,反应也是慢的。然而,对洁净表面的不断研究<sup>⑨</sup>表明,这反应服从一级动力学关系,它具有约  $70$  千焦摩尔 $^{-1}$  的活化能。在矿物油中,钠的分散作用能增加其反应性。但很活泼形式的  $\text{NaH}$ ,能在室温和压力下,由  $\text{H}_2$  与在四氢呋喃中的钠和蔡( $\text{Na}^+\text{C}_{10}\text{H}_8^-$ ),以异丙醇钛作催化剂,相互作用而制得<sup>⑩</sup>。

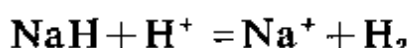
盐型氢化物是晶态固体,纯净时白色,通常由于混有微量金属而呈灰色。它们能溶于熔融碱金属卤化物,并对这种溶液进行电解时,能在阳极放出氢气,例如  $\text{CaH}_2$  在  $\text{LiCl}+\text{KCl}$  中于  $360^\circ$  的电解。

这些氢化物反应活性的关键在于,可以形式地认为  $\text{H}-\text{H}$  是  $\text{MH}$  盐的极弱母体酸(由强酸  $\text{HCl}$  和弱酸  $\text{HF}$  外推而得)。因此,  $\text{H}^-$  和它的盐能立即而且完全和提供哪怕是极微量  $\text{H}^+$  的象水一类的任何物质,就按下列反应式

---

⑨ R. J. Pulham, *J. Chem. Soc., A*, 1971 1389.

⑩ E. E. Van Tamelen and P. B. Fechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90** 6854; 参阅 S. Bank and M. C. Prislowski, *Chem. Comm.*, 1970, 1624.



进行反应。

$\text{H}_2/\text{H}^-$  电对的标准电位已估算为  $-2.25$  伏, 因而使  $\text{H}^-$  成为已知最强还原剂之一。

氢化物对空气和水都是活泼的, 而且 Rb、Cs 和 Ba 的氢化物能在潮湿空气中自燃。在高温时, 热分解产生金属和氢气。唯有 LiH 可熔(熔点为  $688^\circ$ ), 它在温度低于红热时不受氧气, 也不受氯气或干燥 HCl 气的影响。

除了用于制备更有用处的将在后面讨论的络合氢化物  $\text{LiAlH}_4$  (9-9 节) 外, 很少用到 LiH, 然而, NaH 和  $\text{CaH}_2$  却是有用的。NaH 作为矿物油中的分散系来用是有益的。虽然固体 NaH 跟水猛烈反应, 但分散系的反应并不猛烈。它广泛地用在有机合成<sup>②</sup>和制备二甲基亚砷衍生试剂  $\text{Na}^+[\text{MeS}(\text{O})\text{CH}_2]^-$ , 也用以制备  $\text{NaBH}_4$  (见 8-11 节)。

$\text{CaH}_2$  跟水反应很平静, 所以是氢气的有用来源(每克 1 升); 它也是有机溶剂和气体的方便干燥剂<sup>③</sup>。

## 5-15 共价性较多的氢化物

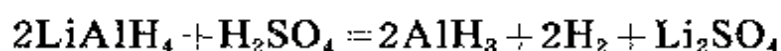
通过热分解烷基化合物  $[\text{Me}_3\text{C}]_2\text{Be}$  和  $\text{Et}_2\text{Mg}$  可分别得到氢化物  $\text{BeH}_2$  和  $\text{MgH}_2$ , 但  $\text{MgH}_2$  也可由 Mg 在压力下与  $\text{H}_2$  直接合成; 或者由合金  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  在 1 大气压和约  $300^\circ$  的条件下与  $\text{H}_2$  作用; 或是以活性形式, 使 NaH 和  $\text{MgBr}_2$  在乙醚中相互作用而制得<sup>④</sup>。

② 见 L. F. Fieser and M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, 1967; J. Plešek and S. Hermanek, *Sodium Hydride; Its Use in the Laboratory and Technology*, Butterworths, 1968.

③ J. J. Reilly and R. M. Wiswall, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 2220; E. C. Ashby and R. D. Schwartz, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 355.

纯  $\text{BeH}_2$  难于获得, 但相信它具有象硼烷(第八章)那样的带有桥式氢原子的聚合结构。象  $\text{MgF}_2$  一样,  $\text{MgH}_2$  具有金红石型结构(2-2节)。它的生成热也低, 比真正的盐型氢化物对热更不稳定。

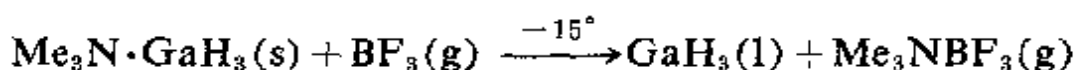
比较重要的化合物是氢化铝。有一些证据表明, 在低压时存在着气态  $\text{AlH}_3$  和  $\text{Al}_2\text{H}_6$ , 但白色粉末状  $\text{AlH}_3$  的最好得到方法是使 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  跟  $\text{LiAlH}_4$  在四氢呋喃中作用<sup>⑤</sup>:



通过一个未经透露的方法制得的这种氢化物, 其结构<sup>⑥</sup>和热力学性质已有报道。这种氢化物对热分解很不稳定, 因为  $\Delta H_f^{298} = -11.45$  千焦·摩<sup>-1</sup>。它跟  $\text{AlF}_3$  的结构相同, 形成三维晶格结构, 在那里 Al 原子以八面体方式为氢原子所围绕, 并通过非线型氢桥  $\text{Al}-\text{H}-\text{Al}$  连结在一起。氢化铝在有机化学中是一种有用的还原剂<sup>⑦</sup>, 而且由氢化铝还原所得产物跟  $\text{LiAlH}_4$  还原所得产物很不相同。腈可经过复杂的中间体还原到胺<sup>⑧</sup>; 对卤代烷的还原作用比用  $\text{LiAlH}_4$  要慢, 所以在  $\text{R}''\text{X}$  存在时, 化合物  $\text{RCOOH}$  和  $\text{RCOOR}'$  中的羧基和酯基能优先被还原。

在 9-9 节中, 我们还要讨论一些铝的络合氢化物, 在那里也要考虑  $\text{AlH}_3$  的路易斯酸行为。

尚无可兹比较的氢化镓存在的证据, 但通过反应



⑤ N. M. Yoon and H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 2926.

⑥ J. W. Turley and H. W. Rinn, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 18.

⑦ G. C. Sinke, L. C. Walker, F. L. Oetting and D. R. Stull, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 2759.

⑧ R. Ehrlich and A. R. Young, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968 **30**, 53.

已获得一种不稳定粘性油,由于 Ga—H 的存在,它在红外光谱中显示光谱带。

也有少许证据说明 In 和 Tl 的氢化物的存在。第四族和第五族金属元素的氢化物是挥发性共价化合物,它们将在以后各章有关元素部分中讨论。

## 5-16 过渡金属氢化物

氢气跟许多过渡金属或它们的合金在加热时反应,产生通常叫做氢化物的化合物,尽管它们在某些情况下很明显地并不含有负氢离子。在这些金属氢化物系统中,许多是非常复杂的,证明它们存在着一个以上的物相,且经常偏离化学计量关系较大。对于这些电正性最强的元素、镧系、铜系和 *d* 区中的 Ti 族元素及 V 族元素已有广泛研究。

对于许多这些氢化物的性质,诸如磁化率、电导率等等是否可用  $M^{n+}$  和  $H^-$  离子的氢化物模型、氢电子丢入金属导带的质子模型,或是无明显电荷分离的类合金模型来给予最好的说明,仍需研讨。

**镧系氢化物** 金属 La 或 Nd 与  $H_2$  在 1 大气压下,在室温或稍高于室温时反应,产生在外形上象石墨的黑色固体。这些产物在空气中发火花,并跟水猛烈反应。存在着  $MH_2$  和  $MH_3$  两个物相,它们不是化学计量的,例如  $LaH_{2.87}$ 。通常 Eu 和 Yb 只产生二氢化物相,但在  $350^\circ$  和压力下能得到较高比率的氢化物,如  $YbH_{2.55}$ <sup>⑤</sup>。

这些氢化物似乎以离子性为主<sup>⑥</sup>,甚至在  $MH_2$  相中也含有  $M^{3+}$  离子,其中奇数价电子大概位于金属导带中,如同在所谓的二

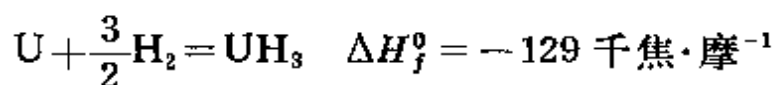
---

⑤ J. C. Warf et al., *Inorg. Chem.*, 1966, 6, 1719, 1726, 1728, 1736.

⑥ W. G. Bos and H. S. Gutowsky, *Inorg. Chem.*, 1967, 7, 552.

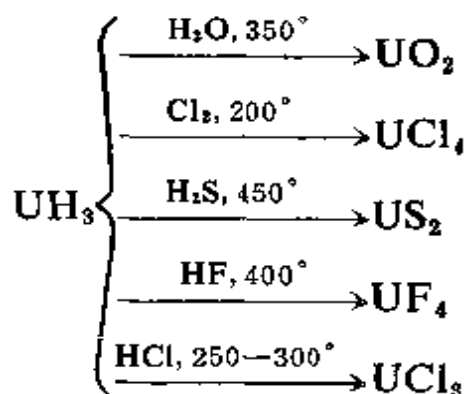
卤化物  $\text{LaI}_2$  (第二十七章) 里一样。有某些证据说明, 在  $\text{YbH}_{2.55}$  中既有  $\text{Yb}^{2+}$ , 也有  $\text{Yb}^{3+}$ 。

**钢系氢化物** 钍和其它钢系元素与氢气形成复杂的体系, 其中有化学计量相和非化学计量相。氢化铀在化学上相当重要, 因为它比块状金属往往更适宜于制备铀的化合物。铀与氢气在  $250 \sim 300^\circ$  时迅速反应并放出热量, 产生发火花的黑色粉末。该反应是可逆的:



这种氢化物在稍高的温度下就分解生成极活泼、粉末状金属。用 X-射线和中子衍射方法对同结构的氘化物进行研究的结果表明, 氘原子在畸变的四面体中位于与四个铀原子等距离的位置, 似乎没有  $\text{U}-\text{U}$  键存在,  $\text{U}-\text{D}$  距离是  $2.32\text{\AA}$ 。化学计量的氢化物  $\text{UH}_3$  能够制得, 但其稍缺氢的产物的稳定性较大一些。

$\text{UH}_3$  的一些典型的有用的反应如下:



**d-区过渡金属氢化物** 钛、锆、铪吸收氢气放出热量产生象  $\text{TiH}_{1.7}$  和  $\text{ZrH}_{1.6}$  这样的非计量的物质。这些物质以及类似的 V、Nb 和 Ta 的氢化物都是浅灰黑色固体, 在外表和活性上都类似于粉末状金属。它们在空气中十分稳定, 但在加热时跟空气或酸性试剂反应。Ti 和 Zr 的氢化物在冶金和其它过程中用作还原剂。

除以下两个特殊情形外，许多其它 *d* 区元素对氢气的亲合力很小或为零。

钯⑩ 金属钯以及 Pd-Ag 或 Pd-Au 合金的独特性质之一，是氢气通过金属膜的扩散速率比通过其它金属膜例如镍或铁的速率为高。但毫无疑问，压力—温度—组成曲线指明，有氢化钯物相存在。

铜 铜是否有真正氢化物存在的问题，已有很多讨论。看来，具有纤维锌矿结构(2-2 节)的不溶性 CuH，能由  $\text{Cu}^{2+}$  溶液以次磷酸还原制得。CuI 和  $\text{LiAlH}_4$  在吡啶中反应⑪，能制得可溶于有机溶剂例如吡啶或烷基膦的无定形氢化物。已分离出一种亮红色晶态膦络合物  $[\text{CuH}(\text{PPh}_3)]_6$ ⑫，它的结构如图 25-H-2 所示。虽然氢化物配位体不能通过光谱法或 X-射线研究加以识别，但它跟  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOD}$  反应产生 HD 和  $\text{H}_2$ 。

### 补充读物

- Abel, H. F., *Die Acidität der C—H Säuren*, G. Thiele Verlag, 1969.  
Augustine, R. L., *Catalytic Hydrogenation*, Arnold-Dekker, London, 1965.  
Bell, R. P., *Acids and Bases; Their quantitative Behaviour*, 2nd edn, Methuen, 1969.  
Emmett, P. H., ed., *Catalysis*, Vols. 3—5, Reinhold, New York. 1955—57 (这些卷包括氢化和涉及氢的其它反应的各个方面的内容)。  
Evans, E. A., *Tritium and its Compounds*, Butterworths, London, 1966.

---

⑩ F. A. Lewis. *The Palladium-Hydrogen System*, Academic Press, 1967 (一个非常详细的评论)

⑪ J. A. Dilts and D. F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90** 5769; 1969, **91**: 4088.

⑫ S. A. Bezman et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2063.

- Frankenberg, W. G., V. I. Komarewsky and E. K. Rideal, eds., *Advances in Catalysis*, Academic Press, annually from 1948 (这些卷讨论氢化和涉及氢的其它反应的各个方面的问题).
- Freifelder, M., *Practical Catalytic Hydrogenation, Technique and Applications*, Wiley, 1971.
- Gibb, T. R. P., *Progr. Inorg. Chem.*, 1962, 3, 315 (广泛地讨论了金属氢化物的性质).
- Gillespie, R. J., in G. A. Olah, ed., *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. 1. Interscience-Wiley, 1963 (质子酸的讨论).
- Hadzi, D., ed., *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, 1959.
- Hagen, Sister M., *Clathrate Inclusion Compounds*, Reinhold, 1962.
- Hinton, J. F., and E. S. Amis, *Chem. Rev.*, 1967, 7, 367, (用核磁共振法测定在酸中的电离平衡).
- Janz, G. J. and S. S. Danyluk, *Chem. Rev.*, 1960, 60, 209 (在无水极性有机溶剂中卤化氢的电导性).
- Jones, J. R., *quart. Rev.*, 1971 25, 365 (碳的同系物的总结).
- Katz, J. J., in *Chemical and Biological Studies with Deuterium*, Pennsylvania state Univ., 1965 (物理性质和包括生物效应的同位素效应).
- Krindel, P., and I. Eliezer, *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 6, 217 (水结构模型).
- Liler, M., *Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid and Other Strong Acid Solutions*, Academic Press, 1971.
- Mandelcorn, L., ed., *Non-Stoichiometric Compounds*, Academic Press, 1964 (笼形物和包含化合物).
- Mikheeva, V. I., *Hydrides of the Transition Elements*, U. S. Atomic Energy Commission, A. E. C. -tr-5224, 1962. office of Technical Service, Dept. of Commerce, Washington, D. C. (附有 678 条参考文献的评述).
- Murphy, G. M., ed., *Production of Heavy water*, National Nuclear Energy Series, Vol. VIII-4F, McGraw-Hill, 1955.
- Pourbaix, M., *Atlas of Electro chemical Equilibria in Aqueous Solution*, Pergamon Press, 1966.

- Rochester, C. H., *Acidity Functions*, Academic Press, 1970.
- Rylander, P. N., *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, 1967.
- Satchell, D. P. N., and R. S. Satchell, *Quart. Rev.*, 1971, **25**, 171 (路易斯酸度定量方面的问题).
- Siegel, B., *J. Chem. Educ.*, 1961, **38**, 484 (有关原子氢反应的评论).
- Simon, H., and D. palm, *Angew. Chem. Internat. Edu.*, 1966, **5**, 920 (同位素效应).
- Sokolskii, D. V., *Hydrogenation in Solutions* oldbourne Press, 1965, (综合性的俄语原始资料书).
- Tanabe, K., *Solid Acids and Bases; Their Catalytic Properties*. Academic Press, 1971 (氧化物、硫酸盐、粘土矿物等的性质).
- Westheimer, F. H., *Chem. Rev.*, 1961, **61**, 265 (氢和氘的同位素效应).
- Wiberg, E., and A. Amberger. *Hydrides of Elements of Main Groups I-IV*. Elsevier, 1971.

(吴万伟, 刘鲁美, 朱文祥译)

## 第六章 第 I 主族元素:

### Li, Na, K, Rb, Cs

#### 概 述

#### 6-1 引言

紧密相关的元素 Li、Na、K、Rb 和 Cs, 通常称作碱金属。它们都在相应的惰性气体原子实外含有单个的  $s$  电子。一些有关的数据列于表 6-1。

表 6-1 第 I 主族金属的一些性质

元素	电子层结构	金属半径 (Å)	电离能电子伏特		熔 点 (°C)	沸点 (°C)	$E^{\circ a}$ (V)	$E_{\text{分解}}^b$ (千焦·摩 <sup>-1</sup> )
			第一	第二				
Li	[He]2s	1.52	5.390	75.62	180.5	1326	-3.02	108.0
Na	[Ne]3s	1.86	5.138	47.29	97.8	883	-2.71	73.3
K	[Ar]4s	2.27	4.339	31.81	63.7	756	-2.92	49.9
Rb	[Kr]5s	2.48	4.176	27.36	38.98	688	-2.99	47.3
Cs	[Xe]6s	2.65	3.893	23.4	28.59	690	-3.02	43.6
Fr	[Rn]7s							

a. 相应于  $M^+(aq) + e = M(s)$

b. 双原子分子  $M_2$  的解离能。

由于外层电子电离能低, 所生成的  $M^+$  离子是球形的而且不易极化, 结果使得这些元素的化学, 基本上就是它们的 +1 离子的化学。已知没有其它氧化态存在, 从它们的第二电离势大这点来看, 也不能期望有任何其它价态。

虽然这些元素的化学是离子性占优势, 但在一定情况下某种程度的共价结合也会出现。气态双原子分子— $Na_2$ 、 $Cs_2$  等—是共

价结合的。在各种螯合物以及有机金属化合物中,它们与氧、氮和碳所成的键无疑也有一些微弱的共价性质。形成共价的趋势锂最大,铯最小。这正象从电荷/半径比所预料的一样。

元素钫是在天然放射性衰变系以及核反应中形成的。它的所有同位素都是短半衰期的放射性核素。沉淀反应、溶解度以及离子交换研究表明,这种离子的行为和从它在族中的位置所预料的一样。

在周期表的所有各族中,第一族金属的原子大小和质量的增加,对化学和物理性质的影响,表现得最清楚最简单。例如所有下列各性质都由上至下依次减小:(a)金属的熔点和升华热;(b)除具有最小阴离子(因为半径比效应不规则)的盐以外,所有盐的晶格能;(c)有效水合半径和水合能(见表 6-2);(d)硝酸盐和碳酸盐热分解的难易程度;(e)在  $M_2$  型分子中共价键的强度;(f)氟化物、氢化物、氧化物和碳化物的生成热(因为较小的阳离子具有较高的晶格能)。其它趋势也不难找到。

锂的某些化学行为类似于 Mg 的化学。Li 的异常性质主要是由于原子体积和离子体积小的原因。 $Li^+$  的极化力是碱金属离子中最强的,因此导致它对溶剂合作和形成共价键的趋势异常之大。也有理由认为存在着可与氢键相比的“锂键”,例如  $H-F \cdots Li-F$  和  $(LiF)_2$ ①。

除氮气以外,第一族金属对所有化学试剂的反应活性都随着电正性的增加而增加( $Li \rightarrow Cs$ )。Li 通常是反应性最差的。在  $25^\circ$ ,只有 Li 受水的侵蚀较慢,而 Na 却反应很猛烈, K 着火燃烧, Rb 和 Cs 则发生爆炸性反应。跟液态  $Br_2$ , Li 和 Na 几乎不反应,

---

① P. A. Kollman, J. F. Liebman and L. C. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1142.

而其它则反应激烈。锂不能置换  $C_6H_5C\equiv CH$  中的弱酸性氢，而其它碱金属却能如此产生氢气。然而，跟  $N_2$  反应，Li 特别活泼，生成粉红色晶态氮化物  $Li_3N$  (Mg 也与  $N_2$  反应，得  $Mg_3N_2$ )；这个反应在  $25^\circ$  时是慢的，但在  $400^\circ$  时却十分快。这已有详细研究<sup>②</sup>。Li 和 Mg 二者都可用以除去其它气体中的氮气。当与碳共热时，Li 和 Na 二者都与之反应生成乙炔化物  $Li_2C_2$  和  $Na_2C_2$ 。较重的碱金属也跟碳反应，但得到的是非计量的间充化合物。在那里，金属原子进入于层状石墨结构中碳原子平面之间。这种差别，可能是由于在离子性的乙炔化物 ( $M_2^+C_2^{2-}$ ) 中和在石墨的穿入作用中，对金属原子大小要求不同造成的。

锂和它的同族元素(由于阳离子大小不同)之间的特殊基本化学性质的差异是跟氧气的反应。当这些金属在 1 个大气压的空气或氧气中燃烧时，锂生成氧化物  $Li_2O$ ，只有极微量的  $Li_2O_2$  同时产生，而其它碱金属氧化物  $M_2O$  会进一步反应，生成作为主要产物的过氧化物  $M_2O_2$  和超氧化物  $MO_2$  (由 K、Rb, 和 Cs)。

虽然从 Na 到 Cs 的熔融金属能以任何比例混熔，但 Li 跟 K, Rb 或 Cs 不相混熔，跟 Na 只有在高于  $380^\circ$  时才混熔<sup>③</sup>。

$Li^+$  离子异常小，因此具有异常高的电荷/半径比。这一点可与  $Mg^{2+}$  相比。因此，若干锂化合物的性质是反常的(相对于第一族其它元素)，但却与镁的化合物的相似。许多这种异常性质起因于这种事实，即  $Li^+$  跟小的阴离子所形成的盐，由于它们的晶格能很高，显得极稳定；而它跟大阴离子所形成的盐，由于非常大的离子与非常小的离子堆积得不好，显得相对不稳定。 $LiH$  直到约  $900^\circ$  还稳定，而  $NaH$  在  $350^\circ$  则分解； $Li_3N$  稳定，而  $Na_3N$  在  $25^\circ$

② C. C. Addison and B. M. Davies, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1822, 1827, 1831.

③ J. R. Christman, *Phys. Rev.*, 1967, 159, 108.

则不能存在。氢氧化锂在红热时分解为  $\text{Li}_2\text{O}$ ，而其它氢氧化物  $\text{MOH}$  升华而不变化； $\text{LiOH}$  也比其它氢氧化物相当难溶。碳酸盐  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  相对于  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  的热稳定性远小于其它碱金属碳酸盐  $\text{M}_2\text{CO}_3$ 。 $\text{Li}^+$  盐的溶解度与  $\text{Mg}^{2+}$  盐的类似。例如， $\text{LiF}$  是难溶性的（ $18^\circ$  时，0.27 克/100 克  $\text{H}_2\text{O}$ ）并能从氨性  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液中沉淀出来； $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ ，特别是  $\text{LiClO}_4$ ，能溶于象乙醇、丙酮和醋酸乙酯这样的溶剂中，而且  $\text{LiCl}$  还溶于吡啶。

在各种溶剂中， $\text{NaClO}_4$  的溶解性比  $\text{LiClO}_4$  的小 3—12 倍。而  $\text{KClO}_4$ 、 $\text{RbClO}_4$  和  $\text{CsClO}_4$  的溶解度只有  $\text{LiClO}_4$  的  $1/10^3$ 。因为球形  $\text{ClO}_4^-$  离子实际上是不可极化的，且碱金属高氯酸盐形成离子晶体，所以  $\text{LiClO}_4$  的高溶解度主要是由于  $\text{Li}^+$  离子的强溶剂合作用的缘故。 $\text{LiBr}$  的热浓溶液具有溶解纤维素的不寻常的性质。硫酸锂与其它  $\text{M}_2\text{SO}_4$  盐相反，不形成矾，也不跟其它硫酸盐同晶。

元素铜、银和金，这些所谓的货币金属，有时把它们与碱金属一同看待。这样做的唯一理由是这些元素的每一种的原子在封闭层外面只有一个  $s$  电子。然而，在货币金属中，封闭层是倒数第二层的  $d$  壳层。尽管这些元素具有 +1 氧化态，但它们的全部化学性质却很少象碱金属。最好把它们看作是过渡金属的近亲，因为它们在化学行为上更相近似，例如都能形成络合物，都是变价元素，等等。

与此相关，还有一些其它离子，它们的化学行为跟第一族离子非常相似：

1. 其中最重要的是铵离子  $\text{NH}_4^+$ ， $\text{RNH}_3^+$ ， $\dots \text{R}_4\text{N}^+$ 。 $\text{NH}_4^+$  盐在溶解度和晶体结构方面，一般说来，非常类似于钾盐。

2. 铊(I)离子  $\text{Tl}^+$ ，在某些方面表现得象碱金属离子（虽然在其它方面更象  $\text{Ag}^+$ ）。虽然  $\text{Tl}^+$  更易极化，但它的离子半径（ $1.54\text{\AA}$ ）

可与  $\text{Rb}^+$  的半径相比拟。因此，氢氧化亚铯是水溶性强碱，它由空气中吸收二氧化碳形成碳酸盐。其硫酸盐和某些其它盐类跟碱金属盐类同晶。

3. 各式各样的其它类型一价正离子，主要是球形阳离子，通常表现得象大小相当的碱金属离子一样。例如，很稳定的  $\pi(\eta^5\text{-茂基})$  钴(III)  $[\text{di}-(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt(III)}]$  离子和具有类似于“夹心面包”结构(第二十三章)的它的同类物，有相似于  $\text{Cs}^+$  的沉淀反应。 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]\text{OH}$  是一个强碱，它由空气中吸收二氧化碳并与大阴离子形成不溶性盐。

## 单 质

### 6-2 制备和性质

钠和钾在岩石圈内有很高的丰度(2.6% 和 2.4%)，而且以氯化钠和光卤石  $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的大沉积矿床存在着。锂、铷和铯的丰度要低得多，主要存在于少数硅酸盐矿物中。

锂和钠可通过电解熔融盐或电解象  $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$  那样的低熔混合物而制得。钾由于熔点低以及容易气化，所以不易用电解法制备，而是在逆流分馏塔里用 Na 蒸气处理熔化的 KCl 来制得。Rb 和 Cs 也可用类似方法来制备。所有这些金属最好的提纯方法是蒸馏。因为每个金属原子只有 1 个价电子，在紧密堆聚的金属品格内，结合能相对的弱，因而这些金属非常软，且具有较低的熔点。这些金属的液体合金是已知的，其中最重要的是 Na-K 合金。这种低熔混合物体系含有 77.2% 的 K 并在  $-12.3^\circ$  时熔化。具有宽液体范围和高比热的这一合金，曾被考虑用作核反应器的冷却剂，而钠已用于这一目的。锂是比较轻的(密度为 0.53 克/厘米<sup>3</sup>)，且具有最高的熔、沸点，也是所有碱金属中液体范围最长者，

它也具有异常高的比热。这些性质理应使得它成为热交换器中优越的冷却剂，但它比其它液体金属具有更厉害的腐蚀性。这是实用上的大缺点。锂用于脱氧、脱硫以及通常用于铜及铜合金的脱气。

通过在各种固态载体例如碳酸钠、硅藻土等上面使钠熔化；或者保持温度刚好高过金属钠的熔点，高速搅拌钠在各种烃类溶剂中的悬浊液，都能使钠分散。后一形式的分散体在商业上是有益的，它们可以在空气中浇灌，跟水反应仅仅冒气泡。在合成上，钠粒或钠块反应要是太慢的时候，往往使用这种分散体。分散在载体碳或  $K_2CO_3$  上的钠和钾，在烯烃的各种反应，特别是由丙烯到 4-甲基-1-戊烯<sup>④</sup>二聚反应中，用为催化剂（参阅下文将要讨论的 Li 烷基化物的用途）。

在这些金属的沸点左右温度下，对第一族金属蒸气的光谱研究证明，在蒸气中约存在着  $\sim 1\%$  的双原子分子，它们的解离能随着原子序数的增加而减小（见表 6-1）。这些分子提供了碱金属共价结合的最明确的例子，并认为其中包含着一些  $s-p$  杂化作用。

所有这些金属都具有很高的电正性，能跟大多数其它元素直接反应。从金属钠用作原子反应器冷却剂来看，物质在液体钠中的反应已有些详尽研究。如上所述，本族金属对空气和水的反应性从上至下依次增加。在空气中，Li、Na 和 K 很快地失去光泽；而处理其余金属时，象处理 Na-K 合金一样，必须在惰性气氛中进行。虽然 Li、Na、K 和 Rb 在外表上是银色的，但 Cs 具有鲜明的金黄色光泽。这些金属相当强烈地溶于汞而成汞齐。当钠含量低时，钠汞齐 (Na/Hg) 为液体；高时，则为固体。钠汞齐是很有用的还原剂，且能在水溶液中使用。

---

④ J. K. Hambling, *Chem. in Britain*, 1969, 5, 354.

这些金属也溶于醇类并与之反应,生成醇盐\*。溶于乙醇或叔-丁醇中的钠或钾,在有机化学中常用作还原剂,且又提供亲核醇盐离子的来源。

### 6-3 碱金属在液氨和其它溶剂中的溶液<sup>⑤</sup>

第一族金属以及在较小程度上的Ca, Sr, Ba, Eu 和 Yb, 溶于液氨和某些其它溶剂, 所得溶液稀时呈兰色。这些溶液电解性地导电, 并且迁移数测定提出, 具有极高淌度的主要电流搬运者是溶剂合电子。现在已知溶剂合电子, 是在水溶液<sup>⑥</sup>或其它极性介质中, 通过光解作用、象 X-射线那样的离子化辐射作用的辐射分解、电解以及某些可能的化学反应而生成的。由于电子反应性高, 寿命短<sup>⑦</sup>, (在0.75M HClO<sub>4</sub>中为 $6 \times 10^{-11}$ 秒; 在中性水中,  $t_{1/2}$ 约为 $10^{-4}$ 秒) 所以很难检测这样低浓度的电子。当受光照时电子也能被捕获在离子晶格或冻结的水或酒精中, 并且还能重新观察到兰色。

在非常纯的液氨中, 溶剂合电子的寿命或许相当长(每天分解不到1%), 但在通常条件下, 由于水的存在, 最初发生快速分解; 而由于玻璃<sup>⑧</sup>的存在, 随后是慢速分解。

\* alkoxide 中文译为醇盐, 亦称醇盐——校者注。

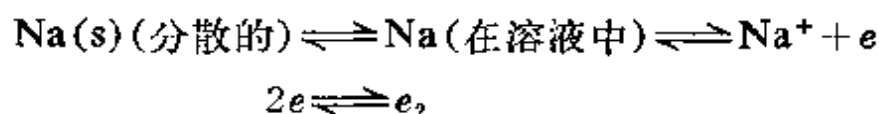
⑤ J. C. Thompson in *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, J. J. Lagowski, ed., Vol. II, Academic Press, 1967; R. F. Gould, ed., *Adv. Chem. Series* NO. 50, American chemical Society, Washington, D. C., 1965; U. Schindewolf, *Angew. Chem. Internat. Edn*, 1968, 7, 190.

⑥ D. C. Walker *quart. Rev.*, 1967, 21, 75 (水化电子, 但也包括其它溶剂的讨论); M. Anbar, *quart. Rev.*, 1968, 22, 578 (水化电子与无机化合物的反应)。

⑦ M. I. Bronskill, R. K. Wolff and J. W. Hunt, *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, 1173; U. Schindewolf, H. Kohrmann and G. Lang, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, 8, 512.

⑧ D. C. Jackman and C. W. Keenan, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, 30, 2047.

碱金属在氨和其它溶剂中的溶液已有广泛研究，并确认在稀溶液中，金属解离成溶剂合金属离子  $M^+$  和溶剂合电子。在  $15,000\text{\AA}$  附近的宽吸收作用，解释了常见的兰颜色，因为金属离子是无色的，这个吸收作用必定与溶剂合电子有联系。磁和电子自旋共振研究说明“自由”电子的存在，但随浓度增加顺磁性减小的事实却提示着氨合电子能联结成含有电子对的抗磁组份。虽然也许还有其它平衡，但前述数据可由下述平衡说明：



电子跟氨分子或溶剂合金属离子究竟怎样正确地结合着仍是一个有待讨论的问题。然而，最满意的模型，假设电子不是定域化的，而是“广布”于整个大体积内，结果使得围绕着的溶剂分子经受电子的和取向的极化作用。电子被束缚在所产生的极化场内，这些电子和溶剂分子的电子之间的排斥作用，导致形成空洞。在空洞中，电子被发现的几率最高。在氨中，估计空洞的直径近于  $3-3.4\text{\AA}$ 。这种空洞概念，是建立在下述事实之上的，即溶液的密度比纯溶剂的密度低很多，也就是溶液所占体积远比根据金属体积和溶剂体积之和所预料的要大。

有证据说明，当金属浓度增加时，会形成金属离子群。在浓度为  $3M$  或以上时，溶液是铜色的并有金属光泽。在各种物理性质方面（如它们具有非常高的导电性），它们象液态金属。当冷却  $\text{Li}$  在液氨中的  $20\%$  的溶液时，得到金黄色的导电固体， $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ ⑨。第二族元素也能表现出类似行为，它们也产生固体，通常是非计量的，但接近于  $M(\text{NH}_3)_6$ 。

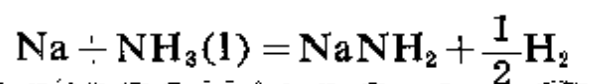
这些金属也能不同程度地溶于其它胺类，而且  $\text{Na}$  和  $\text{K}$  能溶

---

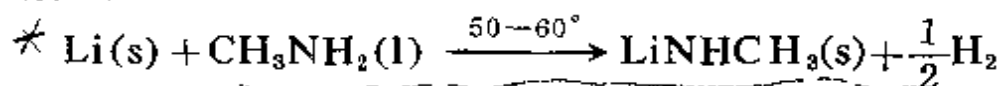
⑨ N. Mammano and M. J. Sienko, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 6322.

于六甲基磷胺  $P(NMe_2)_3$  中。在四氢呋喃、乙二醇二甲醚中, 甚至在含有同碱金属离子形成络合物 (见 6-6 节 9a) 的环状聚醚的乙醚中, 都已得到相当稳定的钾、铷和铯的溶液。从对溶剂发动进攻的观点, 就已经测定得知的而论, 这些溶液的通性, 看来是同那些胺和液氨溶液的相似, 即便在饱和的醚溶液中, 碱金属的浓度仅有约  $10^{-4}$  摩升<sup>-1</sup> 时, 也是如此。

碱金属的氨和胺溶液, 广泛地应用在有机化学和无机化学两者的制备上。例如, 甲胺中的锂, 在它的还原性上, 显出较大的选择性; 然而这个试剂同在乙二胺中的锂, 两者都是十分强烈的还原剂, 并能将芳香环类化合物还原成环状单烯烃类化合物。在液氨中的钠, 为了制备目的, 或许是应用最广泛的体系。氨溶液虽是中等稳定, 但它的分解反应:

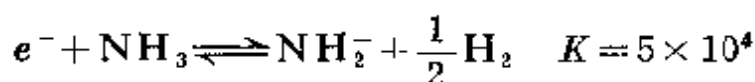


可因光化作用而发生, 并为过渡金属盐所催化。所以在微量三氯化铁存在下, 用液氨处理钠, 很容易制得氨基化钠。与胺类的反应是相似的:



特别是二烷基胺化锂作为制备试剂, 已在合成具有  $M-NR_2$  键的化合物上应用得十分广泛。

对钾、铷和铯的氨基化物来说, 已经证实反应

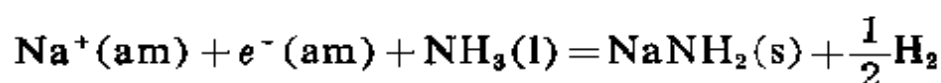


是可逆的<sup>⑩</sup>, 但对不溶于液氨的  $LiNH_2$  和  $NaNH_2$  来说, 却可发

⑨a J. L. Dye, M. G. De Backer and V. A. Nicely, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, 5227.

⑩ E. R. Kischke and W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 855; U. Schindewolf, R. Vogels gesang and K. W. Böddeker, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1967, 6, 1076.

生反应,例如



$$K = 3 \times 10^9$$

为可能形成这些金属溶液所需溶剂的物理和化学性质,尚不完全了解。象在离子晶体溶液中一样,溶剂的介电常数同样是很重要的,即减小相反电荷质点间的吸引力—在这种情况下,是金属离子( $M^+$ )和电子间的吸引力。而且,如果直接紧密围绕着这些质点的溶剂分子与它们的作用很强,则系统的能量会进一步降低。当这些电子和其周围的溶剂分子间相互作用的详细本性,尚处在争辩时,而金属离子的溶剂化已很清楚,在同一溶剂中它们象在金属盐溶液里一样,(见下文的讨论)。

## 第一族 元素的化合物

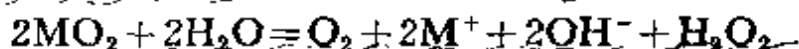
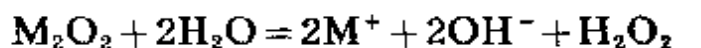
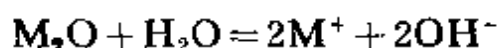
### 6-4 二元化合物

第一族金属可以直接同许多非金属反应生成一种或多种二元化合物;它们也与其它金属如 Pb 和 Sn 生成许许多多合金和化合物。这些化合物中的某些化合物将在以后相应的元素中加以描述。

最重要的是在 6-1 节中叙述过的得自燃烧作用的氧化物。虽然钠经常生成的是  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,它在提高压力和温度时,会进一步同氧气生成  $\text{NaO}_2$ 。通计算量的氧气于它们的液氨溶液中,也能得到较重的碱金属的过氧化物和超氧化物。臭氧化物  $\text{MO}_3$  也是已知的。 $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$  和  $\text{O}_3^-$  离子以及它们的碱金属盐的结构,在 14-7 节中将有所讨论。过氧化物和超氧化物的稳定性,在随碱金属离子大小的增加而增加这一点上是显著的,并且是较大的阳离子,通

过晶格能效应,影响较大阴离子稳定性的典型实例。

由于这些金属的高电正性,不同类型氧化物(同样有硫化物和相似的化合物)极易按下列方程式被水水解:



氧化物  $Cs_2O$  具有反- $CdCl_2$ 型晶体结构,而且是具有该类晶型的唯一已知氧化物。异常长的  $Cs-Cs$  间距和短的  $Cs-O$  间距,这就暗示着  $Cs^+$  离子有不可忽视的极化作用。

$Rb$  和  $Cs$  均可生成非计量的低级氧化物,它们在本质上都是金属性的。

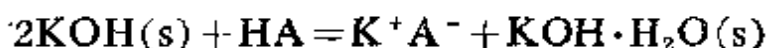
氢氧化物  $MOH$  是白色晶型固体,溶于水和醇类。它们在  $350-400^\circ$  升华而不变化,并且其蒸气主要由二聚体  $(MOH)_2$  组成。 $KOH$  在常温下是单斜晶体,每一个  $K$  都被畸变了的氧原子八面体所包围,同时  $OH$  基形成具有  $O-H\cdots O=3.35\text{\AA}$  的以氢键合的锯齿形链。这些链破裂,结果生成立方高温型化合物。

在气相中测定  $MOH$  的质子亲合力<sup>①</sup>证明:从  $Li$  到  $Cs$ ,其碱性强度增加;但在水和醇溶液中,这个顺序则无须遵守,因为在这些溶液中,氢氧化物的碱性强度为溶剂效应和氢键所减小。在非羟基溶剂如 1,2-二甲氧基乙烷的悬浮液中,这些氢氧化物是极强的碱,而且可以较方便地用于多种弱碱如  $PH_3$  ( $pK \approx 27$ ) 或  $C_5H_8$  ( $pK \approx 16$ ) 的去质子作用<sup>②</sup>。稳定水合物的生成,为下述反应提供了推动力:

---

① S. K. Scarle, I. Džidić and P. Kebarle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2810.

② W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1435; *Inorg. Synth*, 1968, 11, 113.



## 6-5 离子型盐类

碱 MOH 同所有酸实际上生成的盐类都是熟知的，其中大部分是无色的、晶态的离子型固体。除特殊情况外，那些有色的，都是由于阴离子的缘故。金属离子的颜色，是由于吸收了适当能量的光，将电子激发到较高能层的结果。对于具有很稳定的惰气型结构的碱金属离子来说，为把电子激发到最低可用空轨道上所需的能量，只能靠真空紫外区以外很远的量子才能供给（在  $\text{Cs}^+$  中， $5p^6 \rightarrow 5p^5 6s^1$  的跃迁发生在约  $1000\text{\AA}$  处）。然而，某些化合物的有色晶体如  $\text{NaCl}$ ，有时会遇到。这是由于在其晶格中存在着空穴和自由电子，即所谓的色心，并且这样的发色干扰作用，能够由于 X-射线和核辐射对晶体的辐照作用产生出来。由陷入空穴内的电子在不同能级间的跃迁作用而产生颜色。这些电子，与在液氨溶液中处在溶剂笼中的电子，在原理上有相似行为，但能级的间隔不同，因而颜色必然不同和可变。稍微过量的金属原子也会产生同样的效果，因为这些原子所形成的  $\text{M}^+$  离子和电子，会占据理想晶体中由阴离子所应占有的空穴（见 2-8 节）。

离子型盐类的结构和稳定性，部份地决定于晶格能和半径比效应，这些已在第二章讨论过。因此， $\text{Li}^+$  离子常为水分子或负离子以四面体形式包围着。另一方面，大的  $\text{Cs}^+$  离子能容纳八个近邻  $\text{Cl}^-$  离子，它的结构不同于  $\text{NaCl}$  的，其中较小的  $\text{Na}^+$  离子仅能容纳六个近邻。

这类盐通常以高熔点、熔体的导电性和易溶于水为特征。象在卤化物<sup>⑬</sup>那样，当阴离子小时，它们很少有水合的。因为这些离

⑬ 影响水中碱金属卤化物溶解度因素的详尽讨论，可参阅 J. Elson, *J. Chem. Educ.*, 1969, 48, 86.

子的水合能不足以补偿扩大晶格所需能量。由于它的体积很小， $\text{Li}^+$  离子有较大的水合能，当其它碱金属的相同盐类不能水合时，它的固体盐常常是水合的，如  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。对强酸盐来说，锂盐往往是碱金属盐中最易溶于水的；反之，对弱酸来说，锂盐往往比其它碱金属盐难溶。

因为只有不多的盐，才不明显地水溶，所以才有少数水合离子的重要沉淀反应。一个独一无二的情况，是用 4,4'-二胺二苯基甲烷(L)的甲醇溶液同 Li 盐或 Na 盐的沉淀作用，如  $\text{NaLCl}$ ⑭。一般来说， $\text{M}^+$  离子越大，其不溶性盐也越多，因此钠只有极少数不溶盐；钠铍和钠镁的混合铀氧酰醋酸盐（如  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ），在小心控制条件时，从稀醋酸溶液中，几乎可定量地沉淀出来，因而它们对分析是有用的。铯、铷和铯的高氯酸盐和六氯铂酸盐类不溶于水，实际上也不溶于 90% 乙醇。这些较重离子，同样可用钴亚硝酸根离子  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  和各种其它阴离子来沉淀。中等程度溶于水的四苯硼酸钠  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  是从中性或很弱的酸性水溶液中沉淀 K、Rb 和 Cs 四苯硼酸盐的有效试剂，并可用来对这些离子进行定量的重量测定。

$\text{Cs}^+$  和  $\text{Rb}^+$  离子的大体积，常常便于它们同较比不稳定的阴离子形成离子型盐类，诸如各种不同的多卤阴离子（第十六章）和前面已经提到的超氧化物。

加热碱金属硝酸盐虽会分解为亚硝酸盐，可是在真空中，350—500° 时仍能从它们的熔融盐中把它们蒸馏出来⑮。

## 6-6 溶液中的 $\text{M}^+$ 离子

这些  $\text{M}^+$  离子，都是水合的，或一般来说，都是溶剂合到某种

⑭ T. C. Shields, *Chem. Comm.*, 1968, 832.

⑮ 关于  $\text{NaNO}_3$  分解反应的动力学，请参阅 B. D. Bond. and P. W. M. Jacobs, *J. Chem. Soc., A*, 1966, 1265.

不确定程度的, 所以最好写成  $M^+(aq)$  或  $M^+(\text{溶剂})$ 。锂盐水合物很少含有多于四个水分子的, 例外情况, 或许由于阴离子的水合作用。在溶液中锂离子的水合半径最大 (表 6-2)。一般来讲, 锂盐溶液与理想溶液的行为有偏差, 显出异常的依数性, 诸如很低的蒸气压, 很低的凝固点, 等等。

表 6-2 水溶液中第 I 族离子的水合作用数据

	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Rb^+$	$Cs^+$
晶体半径, $\text{\AA}$ <sup>a</sup>	0.86	1.12	1.44	1.58	1.84
水合半径 (近似值), $\text{\AA}$	3.40	2.76	2.32	2.28	2.28
近似水合数 <sup>b</sup>	25.3	16.6	10.5	—	9.9
水合能, 千焦摩 <sup>-1</sup>	519	406	322	293	264
离子淌度 (无限稀释, 18°)	33.5	43.5	64.6	67.5	68

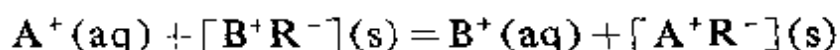
<sup>a</sup> Ladd 半径, 关于鲍林半径见表 2-1。

<sup>b</sup> 从迁移数据 (Transference data)。

X-射线散射研究已经指明:  $K^+$  的第一水合层含有四个水分子。因为在液氨中  $Na^+$  形成非常稳定的  $[Na(NH_3)_4]^+$  离子 (见下文), 有可能它也具有四个水分子的第一水合层。关于  $Rb^+$  离子和  $Cs^+$  离子, 在这个关系上, 尚不知有什么确定材料。这是十分可能的, 特别是  $Cs^+$ , 它们或许在第一水合层中有六个水分子。不过, 静电力在第一水合层以外依然有作用, 因而额外的水分子会束缚在降低了层数和附着强度的层上。显然, 阳离子本身愈大, 它束缚着的其它外层就愈少, 故此, 即使晶体半径依本族由上而下的顺序有所增加, 其水合半径仍如表 6-2 所示, 有所降低。同理, 气态离子的水合能也是降低的。水合离子体积的减小, 可用不同方法来证实。如在电解电导中, 离子的淌度是增加的; 结合在离子交换树脂上的强度, 大致也是如此的。

在阳离子交换树脂中, 两种阳离子都争取附着在树脂的阴离

子位置上,如下列平衡所示:



这里, R 代表树脂,  $A^+$  和  $B^+$  代表阳离子。这样的平衡已十分精确地测定过,即便在某些场合下会发生不规则行为,碱金属阳离子先后附着的顺序仍常常是  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ 。如果我们假定这种结合力基本上是静电的,而且在通常情况下,处在水浸透了的树脂内的离子,近似地象它们在树脂外的時候一样,是水合的,那么这个通常的顺序,是可以解释的。具有最小水合半径(它是具有最大“裸实”半径的离子)的离子,能最紧密地接近附着的阴性位置,因而依照库仑定律会最强有力地被把持住。

偏离这个简单模型和某些离子选择性地通过细胞膜的原因,尚未完全明了,除了仅仅的大小之外,毫无疑问,其它因素也是重要的。

在液氨中,与金属溶解度有重要关系的是氨溶剂合物,如用液氨处理 NaI 得到的  $[Na(NH_3)_4]^+$  离子等。 $[Na(NH_3)_4]I$  是相当热稳定的液体,它在  $3^\circ C$  凝固,在  $25^\circ$  时  $NH_3$  的平衡压力为 420 毫米。因此,它必须保持在至少具有  $25^\circ$  时压力的氨气氛中。红外光谱和拉曼光谱指出:络离子  $[Na(NH_3)_4]^+$  是具有  $Na-N$  键的四面体,而  $Na-N$  键同在  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  中的  $Zn-N$  键或在  $Pb(CH_3)_4$  中的  $Pb-C$  键大约一样强。然而,弯曲和扭摆频率 (Bending and Rocking Frequencies) 是很低的,所以设想  $Na-N$  键合作用主要是由于离子-偶极力。这样,可以假定  $Na^+$  和其它金属离子,在稀液氨、胺和醚溶液中,是以同样方式强烈地溶剂合的。

作为包括钠在内的反应介质四氢呋喃、乙烯的和二缩乙二醇的二甲基醚类(分别称为“乙二醇二甲醚”和“二乙二醇二甲醚”)的有效性,或许部分地由于碱金属的微溶性,然而,醚分子对离子的

溶剂合作用,无疑地提供了最重要的贡献。的确,有许多许多  $M^+$  (还有  $M^{2+}$ ) 离子与许许多多不同种类的大环聚醚,形成很稳定的并且常常是晶态的溶剂合物。由 3—20 个氧原子组成的醚已经合成<sup>⑯</sup>,其中之一,它的化学式名是 2,5,8,15,18,21-六氧-三环[20.4.0,<sup>⑰⑱</sup>]二十六烷-缩为环己 18-壬冠-6,如化学式 (21-XXVI) 所示。对该醚来说,其平衡常数<sup>⑰</sup> 顺序为:  $K^+ > Rb^+ > Cs^+$ ,  $Na^+ > Li^+$ 。同样,大环聚硫醚(它同过渡金属离子有较大的亲合力)也已制出,但较比重要的是所谓的“Cryptates”,它是三环的氮-氧大环化合物<sup>18</sup>,例如  $N[CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2]_3N$  (21-XXVII)。在后者的络合物中,金属离子完全被封闭起来,类似于  $[RbC_{18}H_{38}N_2O_6]SCN \cdot H_2O$  盐中的阳离子,如图 6-1<sup>⑱</sup> 所示。Cryptates 对

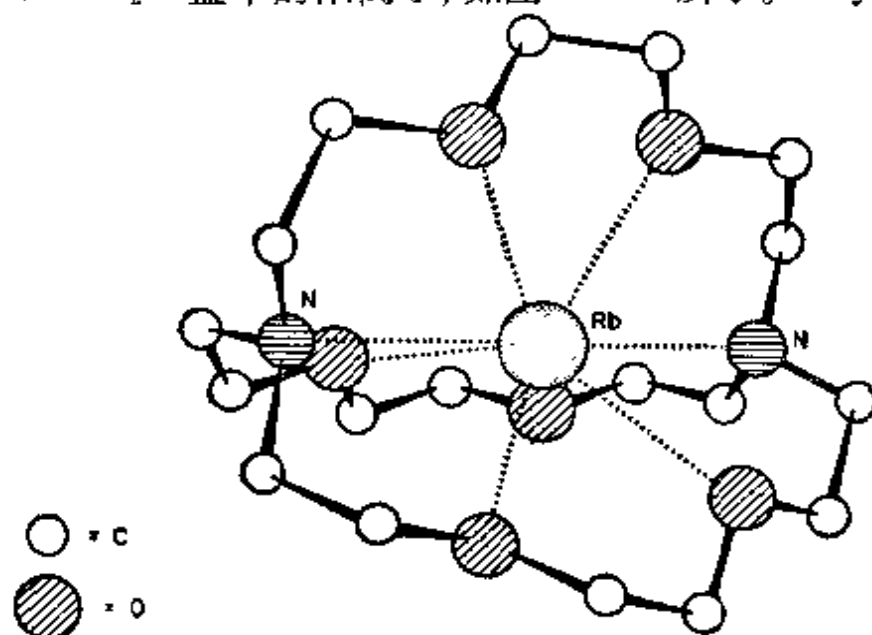


图 6-1 在  $[RbC_{18}H_{38}N_2O_6]SCN \cdot H_2O$  盐中的阳离子的结构[摘自 M. R. Truter, *Chem. in Britain*, 1971, 203.]。

⑯ C. J. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 386, 391.

⑰ R. M. Izzatt et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1619.

⑱ J. M. Lehn and J. P. Sauvage, *Chem. Comm.*, 1971, 440; B. Metz, D. Moras and R. Weiss, *Chem. Comm.*, 1971, 444; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1807.

$M^{2+}$  离子有明显的络合能力, 例如, 甚至使得  $BaSO_4$  溶解。

比较简单醚类的盐, 如  $[K \text{ diglyme}_3][Mb(CO)_5I]$ , 同样也是已知的; 而与其它氧给予体, 如  $(CH_3)_2SO$  和酰胺类的溶剂合物虽然存在, 但它们在水中通常是不稳定的。

聚醚的络合物, 已用为涉及到透过薄膜传递碱金属和碱土金属离子的天然产出的化合物的模型, 也用为自然体系<sup>⑧b</sup>对  $Na^+$  与  $K^+$ , 或  $Ca^{2+}$  与  $Mg^{2+}$  显示很高选择性的模型。

## 6-7 络合物

除刚才讨论的这种类型溶剂合物之外, 还有比较少数  $M^+$  离子的络合物, 并且这些主要是  $\beta$ -二酮、硝基苯酚、1-亚硝基-2-萘酚等等的螯合物<sup>⑨</sup>。这些衍生物中, 特别是那些含有氟化了的配位体的某些螯合物, 例如六氟乙酰丙酮, 在  $200^\circ$  时都是能升华的<sup>⑩</sup>。可是, 在这样螯合物中的键合主要是静电引力。无水  $\beta$ -二酮盐常常不溶于有机溶剂, 证明它具有离子性质。但是, 当有包括水在内的其它络合配位体存在时, 它们就变成可溶性的, 甚至能够溶于烃类。例如二水苯甲酰乙酰丙酮钠溶于甲苯, 而四甲基乙烯二胺锂六氟乙酰丙酮盐在苯中是单体<sup>⑪</sup>。

这种行为, 使碱金属离子的溶剂萃取法得到发展。因此, 氧化三辛基磷的加合物  $Li(C_8H_5COCHCOC_8H_5)[OP(CH_3(CH_2)_6CH-)_3]_2$ , 不仅可以从水溶液中萃取到对二甲苯中, 并且这个过

⑧a M. R. Jruter. *Chem. in Britain*. 1971, 203.

⑧b R. J. P. Williams. *Quart. Rev.*, 1970, **24**, 331(Na, K, Ca 和 Mg 的生物化学)。

⑨ A. J. Layton, *et al.*, *J. Chem. Soc., A* 1970, 1849.

⑩ R. Belcher, A. W. L. Dudeney and W. I. Stephen, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, **31**, 625.

⑪ K. Shobatake and K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 4792.

程也可用来使锂离子与其它碱金属离子分离<sup>②</sup>。更进一步来说,在有硝基甲烷的情况下,借助于 1,1,1-三氟-3-(2'-噻吩)丙酮(T. A)可把铯离子由水溶液萃取到烃类中<sup>③</sup>。

最后要注意的是,<sup>7</sup>Li(92.7%)所给出的核磁共振信号可与<sup>1</sup>H所给出的相匹配,所以在水溶液中络合物的形成,能够得到研究。用这种方法证明了<sup>④</sup>,像氮川三乙酸  $N(CH_2COOH)_3$ (NTA)在溶液中,可能形成 $[Li(NTA)_2]^{3-}$ 络离子。

## 6-8 有机金属化合物<sup>⑤</sup>

第一主族元素化学中最重要的领域之一,是它们的有机化合物,其中最重要的是锂的那些有机化合物。有机钠化合物和范围更小的有机钾化合物,它们的用途都有限。

**烃基锂和芳基锂** 在工业上和实验室中,金属锂的最重要用途之一,是用来制备有机锂化合物,这些化合物最重要、用途最广泛。在化学反应中,有机锂化合物一般类似于格氏试剂,虽然通常它们更活泼些。有机锂化合物的制备,最好用烷基或芳基卤化物(方程式 6-1)在苯或在石油中完成;也能用醚溶液,但这些溶液要慢慢地被锂的化合物所侵害;金属与氢的互换反应(方程式 6-2)、金属与卤素互换反应(方程式 6-3)以及金属与金属的互换反应(方程式 6-4)也都可应用。

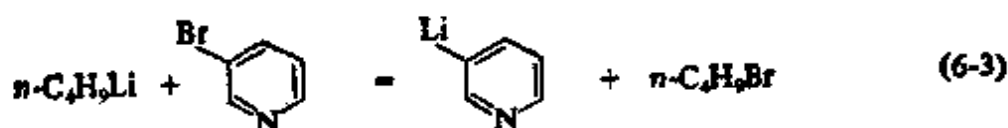
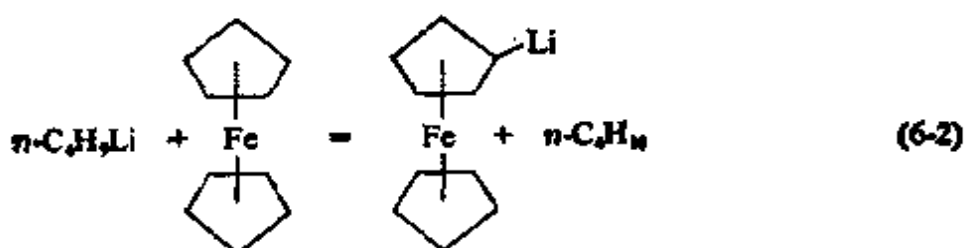
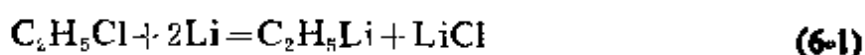
---

② D. A. Lee, W. L. Naylor, W. J. McDowell, and J. S. Drury, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, **30**, 2807.

③ P. Crowther and A. Jurriaanse, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, **30**, 3365.

④ 可参阅,例如 J. W. Akitt and M. Parikh, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2195.

⑤ G. E. Coates, M. L. H. Green and K. Wade, *Organometallic Compounds*, 3rd edn., Vol. 1, Methuen, 1967 (综合叙述); 也可参看 *Organometallic Chem. Rev.*, B(年度评论)。



为了进行上述反应,通常把正-丁基锂放在己烷、苯或醚类中。也采用在低温下,使  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  和  $\text{CH}_3\text{I}$  在己烷中通过相互交换反应来制备甲基锂。在那里它以不溶性的白色晶体沉出。

所有有机锂化合物都迅速地与氧气反应,因而在空气中常常自燃。它也迅速地与液态水及水蒸气反应。然而,溴化锂及碘化锂和烃基锂都形成符合化学计量的固体络合物  $\text{RLi}(\text{LiX})_{1-n}$ , 并且这些固体在空气中都是稳定的。

在极少数碱金属化合物中,有机锂化合物具有典型共价物质的性质,像在烃类中或其它非极性液体中的溶解性以及高挥发性等等。它们通常是液体或低熔点固体。分子的缔合作用也是一个重要结构特性<sup>②</sup>。

在甲基锂(图 6-2)和乙基锂( $\text{EtLi}$ , 熔点  $90^\circ$ )的晶体中,锂原子处于四面体的顶角上,烃基则集中在四面体的平面上。虽然  $\text{CH}_3$  基和三个锂原子是对称地结合着,不过,  $\text{C}_2\text{H}_5$  基的  $\alpha$ -碳原子距离一个锂原子比另外两个原子要近些。

② T. L. Brown, *Adv. Organometallic Chem.*, 1965, **3**, 365 (烃基锂的结构和机理); M. Szwarc, *Carbonions, Living Polymers and electron Transfer Processes*, Interscience-Wiley, 1968.

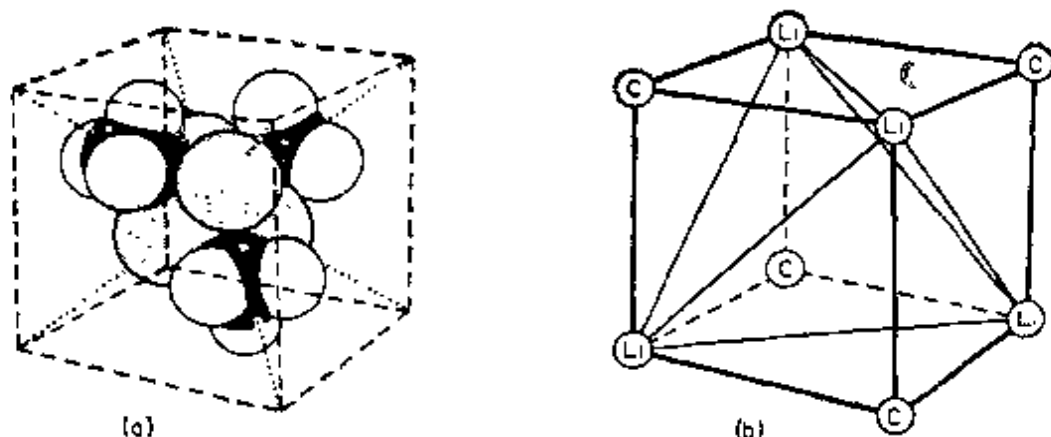


图 6-2  $(\text{CH}_3\text{Li})_4$  的结构图: (a) 指出四面体  $\text{Li}_4$  单元,  $\text{CH}_3$  基对称地处于四面体每个面之上, [采自 E. Weiss and E. A. C. Lucken *J. Organometallic Chem.*, 1964, 2, 197.] 这个结构也可认为是由立方体 (b) 衍生而来。

属于缺电子多中心类型(3-12 节)的烃基桥键合, 在铍和铝的烃基化物以及硼烷中, 都被发现过。聚集物的形成是由于  $\text{Li}-\text{C}-\text{Li}$  而不是  $\text{Li}-\text{Li}$  的相互键合作用。它们的电子结构是符合分子轨道理论的。但在这些四面体中, 是否出现了明显的  $\text{Li}-\text{Li}$  直接键合的问题还有争论。分子轨道计算<sup>②a</sup> 提议有这种键合, 而拉曼光谱和核磁共振光谱却都说一个也没有<sup>②b</sup>。

在溶液中, 烃基锂和芳基锂是缔合的, 但其物种的性质, 则取决于溶剂的性质、有机基的空间性质和温度<sup>②c</sup>。凝固点下降测定法

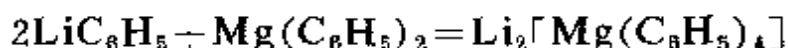
②a A. H. Cowley and W. D. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 34; G. R. Peyton and W. H. Glaze, *Theor. Chem. Acta*, 1969, 13, 259.

②b T. L. Brown, L. M. Seitz and B. Kimura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 3245; W. M. Scovell, B. Kimura and T. G. Spiro, *J. Coordination Chem.*, 1971, 1, 107.

②c J. F. Garst in *Solute-Solvent Interactions*, J. F. Coetzee and C. D. Ritchie, eds. Dekker, 1969,

的研究和用 $^{13}\text{C}$ 、 $^7\text{Li}$ 、 $^1\text{H}$ 的核磁共振法的研究<sup>②③</sup>都证明,在烃类溶剂中,  $\text{MeLi}$ 、 $\text{EtLi}$ 、 $n\text{-PrLi}$ 和一些其它化合物都是六聚体;而叔-丁基锂仅是四聚体,推测是由于体积过大。当添加醚类、胺类,或用它们作为溶剂时,则形成溶剂合的四聚体,似乎不生成二聚体,或少于四聚体的聚集体。

然而,当应用能螯合的二叔胺,特别是四甲基乙二胺(TMED)  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ 时,可以得到比较稳定的单体烃基锂络合物。烃基锂类和芳基锂类也和其它金属像镁、钙和锌等等的烃基类化合物形成络合物,例如:



这种类型的络合以及在溶液中的烃基互换反应的速率及机理,都曾用核磁共振方法研究过<sup>④</sup>。

这点是不足为奇的,即烃基锂类的相对活泼性的变化范围的广泛性,是取决于烃基锂类聚合作用,以及离子对的互换反应的不同。苄基锂即是一例,它在四氢呋喃溶液中是单体,当它和指定的基质反应时要比四聚体的甲基锂快  $10^4$  倍以上<sup>⑤</sup>。上面所指明的单体四甲基乙二胺络合物比相应的聚合的烃基锂也要更活泼得多。烃基锂能使乙炔、乙腈和其它化合物多锂化<sup>⑥</sup>。因此,由  $\text{CH}_3\text{C}$

② M. Y. Darensbourg et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 1236.

③ H. L. Lewis and T. L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 4664.

④ L. M. Seitz and B. F. Little, *J. Organometallic Chem.*, 1969, 18, 227.

⑤ R. Waack and M. A. Doran, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2456; S. P. Patterman, I. L. Karle and G. D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 1150.

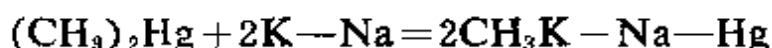
⑥a G. A. Gornowicz and R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1714, 1720.

$\equiv\text{CH}$  可制得  $\text{Li}_4\text{C}_3$ , 并可把它看作是  $\text{C}_3^{4-}$  的衍生物。

烃基锂类的各种反应, 一般认为在性质上是负碳离子的反应, 但在和卤代烃类反应中, 曾用电子自旋共振法检出了自由基<sup>②</sup>。烃基锂类广泛地用作链烯聚合作用的立体特性催化剂, 特别是对异戊间二烯的聚合, 能使 1, 4-顺式-聚合异戊间二烯高达 90%; 和链烯作用的许多其它反应也曾研究过<sup>③</sup>。四甲基乙二胺络合物尤其活泼, 它们不仅使乙烯聚合, 甚至于也能使苯和其它芳香化合物金属化, 以及在一大气压下和氢气反应得到  $\text{LiH}$  和链烷。

### 6-9 有机钠和有机钾化合物<sup>④</sup>

所有有机钠和有机钾化合物基本上都是离子型的, 而且几乎不溶于任何烃类, 它们极端活泼, 因而对空气特别敏感, 遇水强烈水解。虽然烃基钠的、特别是芳基钠的衍生物, 可以在它们所参加的反应中, 作为中间体制得, 但极难分离出来。然而, 作为强引火物质的甲基钾, 已用下列反应制得:



它具有  $\text{NiAs}$  型结构(图 15-5), 游离的甲基在晶格中, 估计是以角锥状的  $\text{CH}_3^-$  离子存在着<sup>⑤</sup>。

烃基钠类和烃基钾类, 能用于金属取代反应, 例如方程式

---

② G. A. Russell and D. W. Lamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 3967.

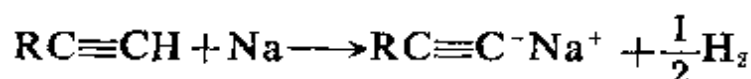
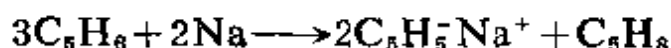
③ H. Sinn and F. Patat, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1964, 3, 93; C. W. Kamienski, *Ind. Eng. Chem. Internat. Edn.*, 1965, 57, 38; G. G. Eberhardt, *Organometallic Chem. Rev.*, 1966, 1, 491(催化作用中的有机碱金属化合物); L. Reich and A. Schindler, *Polymerisation by Organometallic Compounds*, Interscience-Wiley, 1966.

④ M. Schlosser, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1964, 3, 287, 362.

⑤ E. Weiss and G. Sauerman, *Chem. Ber.*, 1970, 103, 265; *J. Organometallic Chem.*, 1970, 21, 1.

6-2。也可把钠或钾分散在惰性载体上制得它们,并且这种固体作为负碳离子催化剂时,可使链烯环化、异构化或聚合。使丁二烯和苯乙烯或异戊间二烯共聚制得橡胶的所谓“醇钠烯”催化剂,是由烃基钠(常是烯丙基钠)、醇钠(常是异丙醇钠)和 NaCl 所组成,它们是在烃类中同时制得的<sup>⑥</sup>。

由酸化的环戊二烯、茚、乙炔等等烃类生成的化合物更重要。在液氨中与钠反应,或者更便利的方法,是把钠分散在四氢呋喃、乙二醇二甲醚(甘醇二甲醚)、二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)或二甲替甲酰胺中,都可以得到这种化合物。



在低温下,在四氢呋喃这样的溶剂中,用钠或钾处理许多芳香烃、以及芳基酮、氧化三苯基磷、三苯基胍、偶氮苯等等时,都可形成易着色的基团阴离子<sup>⑦</sup>。为了形成这种阴离子,需要把芳基系统上的负电荷离域化。诸如苯离子  $\text{C}_6\text{H}_5^-$ , 萘离子或蒽离子等,都可用电子自旋共振及分光光谱来检出并鉴定<sup>⑧</sup>。在乙醚中的钠-萘体系( $\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$ )广泛地用为强还原剂,例如,在用钛催化剂(12-3节)的固氮体系中以及在制备低氧化态的络合物中。钠和苯酮在四氢呋喃中的兰色溶液,其中含有“烯酮基”或基团离子,常用作除去氮气中痕量氧气的有效而且快速的试剂。

⑥ E de Boer, *Adv. Organometallic Chem.*, 1965, 2, 115; E. T. Kaiser, and J. L. Kevan, *Radical Ions*, Wiley, 1968.

⑦ N. Hirota, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 3603; K. Höfelmann, J. Jagur-Grodzinski and M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 4645.

## 补充读物

Foot Mineral Co., Philadelphia 4, Pa. (含有锂及其化合物的物理和化学数据的各种学报)

Lithium Corp. of America, Minneapolis 2, Minn. (内有关于锂及其化合物的物理和化学数据的各种学报)

*The Alkali metals*, Special publ. No. 22, The Chemical Society, London, 1967 (命题广泛的论文报导, 由二元化合物到在液体金属中的反应)

*Advances in Chemistry Series no. 19, "Handling and Uses of Alkali Metals"* American Chemical Society, Washington, D. C., 1957 (有关于锂、钠和钾的金属、氢化物和氧化物的回收、处理和制造的内容)

Fatl, I., and M. Tashima, *Alkali. Dispersions*, Van Nostrand, 1962, (关于制备细目的广泛评论)

*Liquid Metals Handbook*, 3rd ed. (Sodium, Nak Supp.), Jackson, C. B., ed., Atomic Energy Commission and Bureau of Ships, U. S. Dept. of Navy, 1955.

Juza, R., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 3, 471 (1964) (碱金属和碱土金属的胺化物; 评论)

Kaufmann, D. W., *Sodium Chloride* (American Chemical Society Monograph, No. 145), Reinhold, 1960 (关于盐的百科全书)

*Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. II. Supplement 2, Li, Na (1961); Supplement 3, K, Rb, Cs, Fr (1963). Longmans Green.

Perel'man, F. M., *Rubidium and Caesium*, Pergamon Press, 1965 (综合参考书)

Stern, K. H., and E. S. Amis, *Chem. Rev.*, 1959, 59, 1. (离子体积; 关于在晶体和溶液中半径的综合评论), Symons, M. C. R., *Quart. Rev.* 1959, 13, 99 (碱金属液氨溶液的性质)

Symons, M. C. R., and W. T. Doyle, *Quart. Rev.* 1960, 14, 62 (碱金属卤化物中的颜色中心)

(朱文祥, 陈伯涛, 李邦彦译)

## 第七章 铍和第II族元素:

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

### 概 述

#### 7-1 族的关系

与第二族元素有关的一些数据列于表 7-1。简要地说, 铍虽能形成阳离子  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , 但它是具有共价化学占优势的独特化学行为的。第三周期元素镁, 它的化学性质介于 Be 和较重元素之间, 但镁并不象根据 Na, K, Rb 和 Cs 的相似性所预期的那样, 与以离子性占优势的较重成员有密切关系。它形成共价键的倾向相当大。这一点和电荷半径之比较高是一致的。例如, 象铍, 它的氢氧化物能从水溶液中沉淀出来, 而其它元素的氢氧化物全部都具有中等的溶解性, 并且它很容易和碳形成化学键。

表 7-1 第II族元素的一些物理参数

元素	电子层 排 布	熔点 (°C)	电离能, eV		$\text{M}_{\text{aq}}^{2+} + 2e = \text{M(s)}$ 的 $E^\circ$ (V)	离子 半径 (Å) <sup>a</sup>	电荷半径
			第一	第二			
Be	$[\text{He}]2s^2$	1278	9.32	18.21	-1.85 <sup>b</sup>	0.34	6.5
Mg	$[\text{Ne}]3s^2$	651	7.64	15.03	-5.37	0.78	3.1
Ca	$[\text{Ar}]4s^2$	843	6.11	11.87	-2.87	1.06	2.0
Sr	$[\text{Kr}]5s^2$	769	5.69	10.98	-2.89	1.27	1.8
Ba	$[\text{Xe}]6s^2$	725	5.21	9.95	-2.90	1.43	1.5
Ra	$[\text{Rn}]7s^2$	700	5.28	10.10	-2.92	1.57	1.3

<sup>a</sup> 拉德半径

<sup>b</sup> 估计值

由于核电荷的增加, 金属原子半径比第一族金属原子半径小些; 在这些金属中的价电子数是第一族的两倍。因此, 这些金属有

较高的熔点和沸点以及较大的密度。

但是,所有这些元素,正如它们高的化学活性、电离势、标准电极电位以及较重元素的化合物的离子性所表明的那样,都是高电正性金属。虽然,气化和电离这些原子到  $M^{2+}$  离子所需的能量比产生第一族元素的  $M^+$  离子所需的能量要相当大,但在固体盐中,高的晶格能和  $M^{2+}(aq)$  离子的水合能补偿了以上能量,结果导致它们的标准电位与 Li—Cs 族的相近似。

铍的电位  $E^\circ$  比其它元素的  $E^\circ$  要相当的低,这表明在水合能,高的升华热和电离能的补偿上有较大的偏差。犹如第一族元素,在结晶学上最小的离子,即  $Be^{2+}$ , 具有最大的水化离子半径。

和等电子的  $M^+$  离子相比,所有  $M^{2+}$  离子都是较小的,而且是相当难极化的。因此在它们的盐类中,由于阳离子的极化作用所引起与完全离子性的偏差就更不重要了。然而,对  $Mg^{2+}$ , 甚至对特殊程度的  $Be^{2+}$  来说,阳离子对阴离子的极化作用致使 Mg 的化合物产生一定程度的共价性,而 Be 的化合物则以共价为特性了。据此,对 Be 只能给出估计的离子半径;电荷与半径之比,除  $H^+$  和  $B^{3+}$  外,比任何其它阳离子的都大,这又和晶体中的表现不同。 $Be^{2+}$  与  $Al^{3+}$  的电荷与半径比最相近,因而 Be 和 Al 在化学性质之间存在着一些相似性。例子是:由于金属表面形成不透水的氧化膜,阻止金属被酸侵蚀;氧化物和氢氧化物的两性;以及氯化物具有路易斯酸的行为。但是,Be 与 Zn 的表现,在许多方面恰好相似,特别是在它们的二元化合物的结构上(见 18-6 到 18-8 节)和在它们的有机化合物的化学性质上。因此,尽管  $Al_2S_3$ 、 $CaS$  等等很快地水解,而  $BeS$ (闪锌矿结构)却不溶于水。

钙、锶、钡和镭形成在性质上有密切相关的系列,而在这些系列中,元素和它们的化合物的化学和物理性质,极象第一族那样随着它们的大小的增大顺序而系统地变化着,对 Ra 来说,其离子性

和电正性则是最大的。再者,较大离子能稳定某些大的阴离子,如过氧离子和超氧离子,多卤离子,等等。在Ca—Ra这一族中,系统变化趋势的一些例子是:(a)晶态盐类水合倾向增加;(b)硫酸盐,硝酸盐,氧化物等(氟化物例外)溶解度下降;(c)卤化物在乙醇中的溶解度下降;(d)碳酸盐,硝酸盐和过氧化物的热稳定性增加;(e)这族金属同氢气的反应速率增加。其它类似变化趋势还可找到。

镭的所有同位素都具有放射性。寿命最长的同位素为 $^{226}\text{Ra}$  ( $\alpha$ ;  $\sim 1600$  年)。这种同位素是在 $^{238}\text{U}$ 的天然衰变系中生成的,并且被皮尔(Pierre)和马利亚居里(Marie Curie)首先从沥青铀矿中分出。以前它曾广泛地应用于放射性治疗,但现在已被在核反应器内制得的放射性同位素所取代。

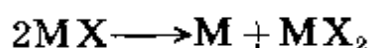
元素Zn、Cd和Hg,它们在充满的倒数第二d层外面有两个电子,所以也归于第二族。虽然在Ca付族和Zn付族之间的差异是明显的,但Zn以及相似性较少的Cd,在它们的化学性质方面与Be或Mg有某些相似性。我们将分别讨论这些元素(第十八章),但在这里须要指出,在Zn、Cd、Hg付族中,Zn的第二电离能最低,其数值(17.89 电子伏特)仍与Be(18.21 电子伏特)的相似,而且它的标准电位( $-0.76$  伏)比Mg负得相当少。

有一些离子,其离子半径及化学性质都与 $\text{Sr}^{2+}$ 或 $\text{Ba}^{2+}$ 的相似,值得注意地是+2价镧系元素的那些(27-17节),特别是镱离子 $\text{Eu}^{2+}$ 和与它相似的更易氧化的同系物 $\text{Sm}^{2+}$ , $\text{Yb}^{2+}$ 。由于这种偶然化学相似性,镱常常在自然界第二族矿物中发现。这就是,这样的化学相似性在地球化学中具有重要意义的一个很好的例子。

## 7-2 较低氧化态

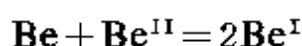
虽然,第一和第二电离能之间不同,特别是Be,可以认为有

稳定的+1价态的可能性,但没有支持这点的证据。应用伯恩-哈伯循环计算证明,由于 $\text{MX}_2$ 型化合物具有很大的晶格能, $\text{MX}$ 型化合物应该不稳定,而且歧化:



Ca、Sr和Ba体系的详细研究,证实了不存在 $\text{M}^+$ 离子<sup>1</sup>。

有一些迹象表明, $\text{Be}^+$ 存在于熔融氯化物熔体中,例如:



但尚未分离出 $\text{Be}^{\text{I}}$ 化合物。过去对阳极上Be的溶解过程的一些研究,曾认为 $\text{Be}^+$ 以中间产物形式出现,但随后的工作表明,在溶解过程中产生了金属的碎裂作用,所以表观效果是一种金属Be以+1价态进入溶液中——对通过的电流来说,造成过多地损耗金属。Be和 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的混合物组成的阳极泥,曾被认为是由于 $\text{Be}^+$ 的歧化,但显微照像指明,阳极泥中的铍仅仅是由于阳极的破碎作用。

另一方面,在吡啶和盐的水溶液中,对Mg的阳极溶解的类似研究,提供了关于 $\text{Mg}^+$ 离子瞬时存在的一些迹象;而 $\text{Mg}^+$ 离子的暂时存在,应说明在阳极上或其附近 $\text{H}_2$ 的放出。电解产生的 $\text{Mg}^+$ 离子,曾被用于还原有机化合物<sup>2</sup>。

### 铍<sup>3</sup>

## 7-3 共价和立体化学

由于铍具有小的体积,高的电离势和高的升华能,它的晶格能

---

① H. H. Emons, *Z. anorg. Chem.*, 1963, 323, 114.

② M. D. Rausch, W. E. McEwen and J. Kleinberg, *Chem. Rev.*, 1957, 57, 417.

③ D. A. Everest, *The Chemistry of Beryllium*, Elsevier, 1964; H. E. Stockinger, *Beryllium, its Industrial Hygiene Aspects*, Academic Press, 1966; L. B. Tepper, H. L. Hardy and R. I. Chamberlain, *Toxicity of Beryllium Compounds*, Elsevier, 1961.

和水合能都不足以使电荷完全分离并形成简单  $\text{Be}^{2+}$  离子。事实上,在结构已经被测定的所有化合物中,甚至最电负性的元素所形成的化合物,即  $\text{BeO}$  和  $\text{BeF}_2$ , 在键合作用中都表现出明显的共价特性。另一方面,为了形成两个共价键,  $\text{—Be—}$ , 虽然需要两个不成对的  $2s$  电子。在生成自由态  $\text{BeX}_2$  分子的情况下,  $\text{Be}$  原子激发到这样一种状态,在这状态中两个价电子占有两个等价  $sp$  杂化轨道,并且  $\text{X—Be—X}$  体系是直线型。但是,在这样线型分子中,  $\text{Be}$  原子配位数仅为二,而对  $\text{Be}$  来说,它有达到最大(四重)配位的强烈倾向,或至少是三重配位。最大配位数是由以下几种途径达到的:

1. 像在固体  $\text{BeCl}_2$  中那样,通过桥式键合发生聚合作用(图 7-1)。

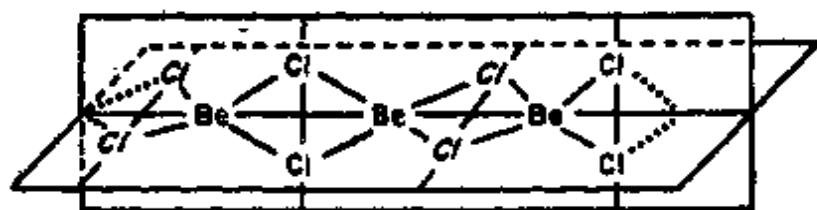


图 7-1 晶体中聚合态  $\text{BeCl}_2$  的结构。  
 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$  的结构也相似

$\text{Be}$  的配位不恰好是四面体,因为  $\text{Cl—Be—Cl}$  角仅为  $98^\circ$ ,这就意味着  $\text{BeCl}_2$  单元在链轴方向有些伸长。在这种情况下,角的精确大小,要由对抗因素来决定。如果  $\text{ClBeCl}$  角张开到  $109^\circ$ ,则  $\text{BeClBe}$  角就应降低到  $71^\circ$ ,这样就可能使  $\text{Be—Cl}$  键变弱; $\text{Be}\cdots\text{Be}$  排斥作用也就应该增大。实验值是一种折衷而给出最低自由能。

氯化铍容易升华,在高温下( $\sim 750^\circ$ )实质上全部都是由单体的线型  $\text{BeCl}_2$  分子所组成;但在较低温度,有可观数量(在  $560^\circ \sim 20\%$ )的二聚体,其中  $\text{Be}$  是三配位。

2. 根据作为路易斯酸的功能,许多铍的化合物可达到这种金

属原子的最大配位,例如氯化物形成醚合物  $\text{Cl}_2\text{Be}(\text{OR}_2)_2$ , 和存在着像  $\text{BeF}_4^{2-}$  和  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  这样的络离子。在象乙酰丙酮盐  $\text{Be}(\text{acac})_2$  这样的螯合物中, 形成了含有等长的  $\text{C—O}$  和  $\text{Be—O}$  键的四个近似四面体键。

在晶体中的堆聚, 几乎永远是使 Be 具有配位数为四和四面体排列。在二元化合物中, 结构常常和相应的锌化合物的结构一样。例如,  $\text{BeO}$  的低温形式是纤维锌矿结构(图 2-3); 最稳定的  $\text{Be}(\text{OH})_2$  多晶是  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  结构;  $\text{BeS}$  是闪锌矿结构(图 2-3)。在碱土金属正硅酸盐的晶体结构中,  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  十分特殊, 其中 Be 原子被氧原子四面体地包围着; 其余却皆为其金属离子所成八面体配位结构。值得注意的是, Be 与 F 所形成的化合物与硅的含氧化合物, 常常是同晶的。如  $\text{BeF}_2$  同白硅石( $\text{SiO}_2$ )、 $\text{BaBeF}_4$  同  $\text{BeSiO}_4$  和  $\text{NaBeF}_3$  同  $\text{CaSiO}_3$ , 都是同晶的, 而且  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  和  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  有五种不同对应形式。

在一些情况下, 生成三配位的 Be, 例如气体的二聚体  $\text{Be}_2\text{Cl}_4$  和  $\text{Be}_2\text{Br}_4$ 。在 Be 的酞花青(染料)中, 这种金属必然被四个氮原子包围在平面上。然而, 从这些氮原子上不能有多于三个电子对真正地配位于 Be 原子(即占有成键分子轨道), 因为在指定的平面上仅有三个原子轨道可利用(一个  $s$  和两个  $p$  轨道)。这种化合物建立了一个强制构型的例子, 因为 Be 原子强有力地被把持在一个刚性环境中。

室温时, 在所存在的 Be 的化合物中, 具有  $sp$  线型键的 Be 是二配位的, 只有很少数几个例子。但二-叔-丁基铍  $\text{Be}(\text{CMe}_3)_2$  和硅氮烷<sup>①</sup> $\text{Be}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  的单体化合物, 却明显地属于这类。认为这是由于立体因素所致。

① A. H. Clark and A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, 1970, **24**, 3024.

应特别注意, Be 的化合物都是剧毒的, 特别是吸入, 所以在处理时, 必须予以极大谨慎和警惕。

#### 7-4 单质铍

最主要的矿物是绿柱石  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ , 它常常以大的六角棱柱存在。从矿石中提取铍很复杂<sup>⑤</sup>。这种金属是用电解  $\text{BeCl}_2$  方法得到的, 但因熔融体导电性很低(大约是  $\text{NaCl}$  的  $10^{-3}$ ), 所以还要加入氯化钠。

这种灰色金属较轻( $1.86\text{g/cm}^3$ ), 而且十分硬和脆。因为对电磁辐射的吸收, 依赖于在物质中的电子密度, 铍在所有适用的结构材料中, 其单位质量厚度阻滞能力最小, 所以在 X-射线装置中用作“窗口”。它也可作为抗氧化剂加于铜和磷青铜中, 并可作铜的硬化剂。

除非把铍碎为粉末或形成汞齐, 金属铍和铝一样, 因为在表面上形成惰性的和不吸水的氧化膜, 所以比较能够抗酸。因此, 虽然标准电位( $-1.85\text{V}$ )表明与稀酸应能快速反应(甚至和水), 但侵蚀速率很大程度上取决于这种金属的来源和制备方法。对于很纯的金属来说, 相对的溶解速率为:  $\text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 \sim \text{HCl} > \text{HNO}_3$ 。在  $3\text{MH}_2\text{SO}_4$  中和在  $5\text{MNH}_4\text{F}$  中, 这种金属迅速溶解, 但在  $\text{HNO}_3$  中很慢。象铝一样, 它也溶于强碱, 形成所谓的铍酸根离子。

#### 7-5 二元化合物

白色晶态氧化物  $\text{BeO}$ , 可由 Be 或其它化合物在空气中灼烧制得。它与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相似, 有高的耐火性(熔点  $2570^\circ\text{C}$ )和形成多晶体; 高温形式( $>800^\circ\text{C}$ )极端惰性, 而且仅易溶于热的、糖浆状的浓缩  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  中。较比活泼形式能溶于热的强碱溶

---

⑤ *Chem. Eng. News*, 1965, April 19 th, P. 70.

液或熔融  $\text{KHSO}_4$  中。

将  $\text{OH}^-$  离子加于  $\text{BeCl}_2$  或其它铍溶液, 则生成氢氧化物。这个氢氧化物是两性的, 而且在强碱溶液中得到“铍酸根”离子, 它大概是  $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。当这些溶液煮沸时, 可结晶出几种最稳定氢氧化物多晶体<sup>⑥</sup>。

加热  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  得到的氟化铍, 是玻璃状吸水性物质, 它含有带 F 桥键的无规则取向的  $\cdots\text{F}_2\text{BeF}_2\text{Be}\cdots$  链, 因此, 除链的排列是紊乱的之外, 其结构与  $\text{BeCl}_2$  和  $\text{BeBr}_2$  的相似。 $\text{BeF}_2$  熔融 ( $803^\circ$ ) 为电导性低的粘性液体。在液体中的聚合作用, 可因加入生成  $[\text{BeF}_4]^{2-}$  离子<sup>⑦</sup>的  $\text{LiF}$  而降低。

$800^\circ$  时, 在  $\text{BeO}$  上通过  $\text{CCl}_4$  则制得氯化铍。小量的纯氯化物和溴化物最好是在热管中直接相互作用来制备<sup>⑧</sup>。白色晶态氯化物(熔点  $405^\circ$ ) 在水中的溶解过程是放热的。从  $\text{HCl}$  溶液中, 可制得  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$  盐。 $\text{BeCl}_2$  极易溶于象醚类这样的充氧溶剂中。在和碱金属卤化物熔融时, 可以形成氯铍酸盐离子  $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ , 但这种离子并不存在于水溶液中。

在  $900-1000^\circ$ ,  $\text{Be}$  同  $\text{NH}_3$  或  $\text{N}_2$  相互作用, 则得无色晶体氮化物— $\text{Be}_3\text{N}_2$ 。它易被水水解。这种金属同乙烯在  $450^\circ$  反应, 生成  $\text{BeC}_2$ 。

## 7-6 络合物化学

**含氧配位体** 在强酸性溶液中生成水合离子  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,

---

⑥ R. A. Mercer and R. P. Miller, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1966, 28, 61.

⑦ A. L. Matthews and C. F. Baes, Jr., *Inorg. Chem.*, 1968, 9, 373.

⑧ E. C. Ashby and R. C. Arnott, *J. Organometallic Chem.*, 1968, 14, 1.

而且能够很容易得到带有不同阴离子的晶态盐。水在这样盐中，比在通常的水合物中保持得更牢固，这表明键合得很强。例如硫酸盐，只有在强烈加热时，才脱水为  $\text{BeSO}_4$ ； $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$  在  $\text{P}_2\text{O}_5$  上，并不失水。铍盐溶液呈酸性，这可归因于水合离子的酸性，其起始电离过程是：



将可溶性碳酸盐加于铍盐溶液，仅得到碱式碳酸盐。铍盐溶液还有溶解额外量的氧化铍和氢氧化铍的性质。这一特性，是由于形成具有  $\text{Be}-\text{OH}-\text{Be}$  或  $\text{Be}-\text{O}-\text{Be}$  桥键的络合物的缘故。包括  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  离子的水解作用之中迅速建立起来的平衡<sup>⑨</sup>，是很复杂的，并且随着阴离子的性质、浓度、温度和 pH 而定。其主要物种认为是  $\text{Be}_2(\text{OH})^{3+}$ 、 $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ （大概为环状），还可能是  $\text{Be}_5(\text{OH})_7^{8+}$ ，它们与附加的水分子作用，可达四配位。曾分离出各种晶态羟基络合物，在浓碱溶液中，主要物种是  $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。

其它含氧配位体络合物，主要是铍的卤化物或烃基化物和醚、酮等等生成的加合物，例如  $\text{BeCl}_2(\text{OEt})_2$ 。还有  $\beta$ -二酮的中性络合物和一些类似化合物，其中乙酰丙酮盐是最简单的，以及象  $[\text{Be}(\text{DMF})_4]^{2+}$ <sup>⑩</sup> 这样的溶剂合阳离子物种。最特殊的络合物是具有化学式的  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCR})_6$ ，它们是用氢氧化铍和羧酸迴流生成的。这些白色晶态化合物溶于有机溶剂，甚至烷烃中，但它们不溶于水和较低级醇。它们对水是惰性的，但在稀酸中可水解。在溶液中它们是不离子化的，而是以单体形式存在着。X-射线研究

⑨ R. E. Mesmer and C. F. Baes, Jr., *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 1951; G. Schwartzenbach and H. Wenger, *Helv. Chim. Acta*, 1969, **52**, 611.

⑩ W. G. Movius and N. A. Matwiyoff, *J. Amer. Chem. Soc.* 1968, **90**, 2542.

表明,它们具有图 7-2 所示的结构。

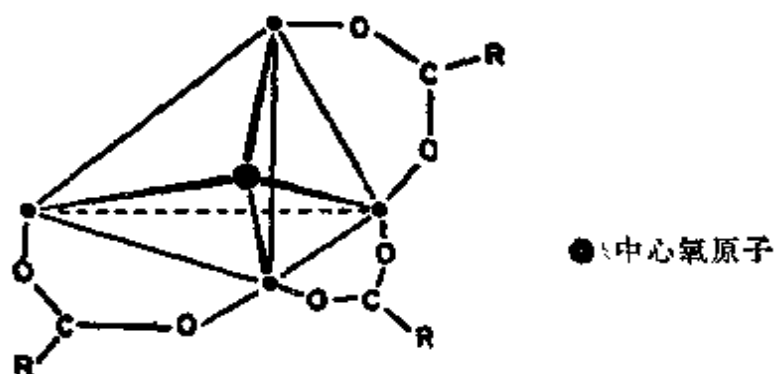


图 7-2 碱式羧酸根络合物  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCR})_6$  的结构。  
仅表示出三个  $\text{RCOO}$  基

这个中心氧原子被四个铍原子以四面体形式包围着, (除固体氧化物之外, 其中的氧是四配位着的这是少有的例子中的一个), 而且每个铍原子又是四面体地被四个氧原子所包围。Zn 象  $\text{ZrO}^{2+}$  离子所做的一样, 也同苯甲酸形成这样的络合物。但与铍的络合物相反, Zn 的络合物很快地被水所水解。乙酸根络合物曾在提纯铍的溶剂萃取法中得到应用, 在这里铍由水溶液中萃取到有机液层中。当  $\text{BeCl}_2$  溶解在醋酸乙酯中的  $\text{N}_2\text{O}_4$  里时, 可获得晶态的  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$ 。在  $50^\circ$  时加热, 它生成  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ ; 在  $125^\circ$  它分解为  $\text{N}_2\text{O}_4$  和挥发性  $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$ 。后者的结构看来和醋酸盐的相似, 但带有桥式硝酸根基团。这个碱式硝酸盐并不溶解于非极性溶剂。

唯一的卤素络合物是四氟铍酸盐, 它是将氧化铍或氢氧化铍溶于酸式氟化物如  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  的浓溶液或熔融物中得到的。这种四面体形离子, 在结晶化学上与  $\text{SO}_4^{2-}$  的相似, 并且对应盐如  $\text{PbBeF}_4$  和  $\text{PbSO}_4$ , 通常具有类似结构和溶解性。 $\text{BeF}_2$  易溶于水, 根据  $^9\text{Be}$  核磁共振谱判断<sup>①</sup>, 主要生成了  $\text{BeF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 。在  $1M(\text{NH}_4)_2$

① R. A. Kovar and G. L. Morgan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5067.

BeF<sub>4</sub> 溶液中, 这种 BeF<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子约生成 15—20%<sup>⑫</sup>。

Cl<sup>-</sup> 和 [Be(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 之间的相互作用非常小, 而且在本性上可能是在外界上的作用。

其它络合物 以含氮或其它原子配位体所生成的络合物的稳定性, 低于含氧原子配位体的络合物。例如 [Be(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> 虽对热稳定, 但在水中却很快地水解。当用 2, 2-联吡啶的 Li 盐处理 BeCl<sub>2</sub> 时, 生成绿色顺磁性络合物, 最好把它看作是 Be<sup>2+</sup> 同联吡啶基阴离子所生成的络合物<sup>⑬</sup>。

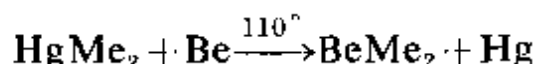
大多数其它含氮络合物是由氢化物(7-7 节) 或有机铍化合物衍生出来的, 虽然象 [Be(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 这样的化合物是已知的, 它们含有四配位的中心 Be 原子和既带有桥式 NMe<sub>2</sub> 基又带有 NMe<sub>2</sub> 基末端的三配位末端 Be 原子<sup>⑭</sup>。

## 7-7 有机铍化合物<sup>⑮</sup>

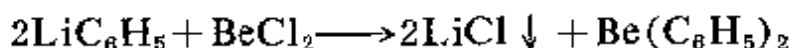
虽然烷基铍可用 BeCl<sub>2</sub> 和烷基锂或格式试剂相互作用而得

- 
- ⑫ J. C. Kotz, R. Schaeffer and A. Clouse, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 620.
- ⑬ G. E. Coates and S. I. E. Green, *J. Chem. Soc.*, 1962, 3340.
- ⑭ J. L. Atwood and G. D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 4426.
- ⑮ N. R. Felter, *Organometallic Chem. Rev.*, 1968, 3, 1; B. J. Wakefield, *adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1968, 11, 341; G. E. Coates, M. L. H. Green and K. Wade, *Organometallic Chemistry*, 3rd ed., Vol. 1, Methuen, 1967; E. C. Ashby, *Quart. Rev.*, 1967, 21, 259 (Grignard reagents); S. T. Yoffe and A. N. Nesmeyanov, *The Organic Compounds of Be, Mg, Ca, Sr and Ba; Methods of Elemento organic Chem. Series*, Vol. 2, North Holland, 1967; S. T. Yoffe and A. N. Nesmeyanov, *Handbook of Magnesium Organic Compounds*, Vols. I-II, Pergamon press; G. E. Coates and G. L. Morgan, *adv. organometallic Chem.*, 1970, 9, 195 (beryllium)

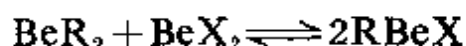
到,但纯的⑧、⑩最好是用加热金属铍和二烷基汞来制备,例如:



这些烷基化合物可用升华法或蒸馏法在真空中来收集。另一方面,芳基化合物是在碳氢化合物溶液中芳基锂和乙醚溶液中的  $\text{BeCl}_2$  进行反应而制成,其中所生成的  $\text{LiCl}$  是不溶性的。例如:



烷基铍是具有高度活性的液体或固体,因而在空气中自燃,而且被水剧烈地水解。二甲基铍是由桥式  $\text{CH}_3$  基所构成的链形聚合体(参看  $\text{BeCl}_2$ , 图 7-1), 对于它们的键合情况可参阅第 10-7 节。在蒸气中<sup>17</sup>,  $\text{BeMe}_2$  是单体和线型( $sp$ ); 在乙醚中也是单体,并认为是以络合物  $\text{Me}_2\text{Be}(\text{OEt}_2)_2$  存在着。象在格氏试剂中的情况一样,铍的烷基化物在溶液中很容易进行交换反应,且其平衡



位于右方。

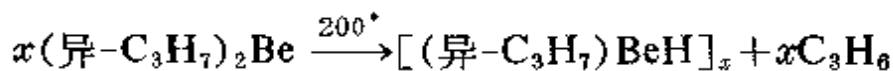
较高级烷基化物的高度聚合作用,逐渐变小,如在苯中二乙基-和二异丙基-铍是二聚的,但叔-丁基化合物则是单体的;在烷基铝中也发现有同样特征。

如同一些其它元素,特别是同  $\text{Mg}$  和  $\text{Al}$  等一样,在烷基化物和氢化物之间有非常密切相似点,特别是在带有电子给予体配位体的络合物中,尤其如此。对于聚合态烷基化物来说,特别是  $\text{BeMe}_2$ , 为使其聚合态结构破裂<sup>18</sup>, 要求像  $\text{Et}_2\text{O}$ 、 $\text{Me}_3\text{N}$  或  $\text{Me}_2\text{S}$  等等之类的强电子给予体。已知有一类混合型氢基烷基化物,例如热解二异丙基铍时所得到的无色不挥发的聚合体:

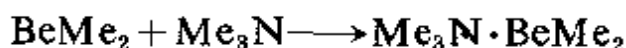
⑩ J. R. Sanders, Jr., E. C. Ashby and J. H. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 6385.

⑪ R. A. Kovar and G. L. Morgan, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1099.

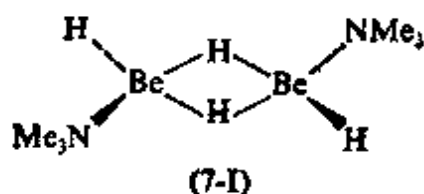
⑫ R. A. Kovar and G. L. Morgan, *J. Amer. Chem.*, 1969, 91, 7269.



不过, 在  $100^\circ\text{C}$  以上, 叔-丁基同系物, 则生成纯  $\text{BeH}_2$  (5-15 节)。和叔胺作用, 则可发生下述反应:



三甲基胺氢基络合物<sup>18a</sup> 看来具有 (7-I) 结构



烃基铍和 2, 2'-双吡啶作用, 生成有色的络合物, 例如  $\text{bipyBe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  是亮红色。这类络合物以及由 Be, Zn, Cd, Al 和 Ga 的烃基化物所制得的带有芳香胺的相似络合物<sup>13</sup> 之所以带色, 确信是由于电子从  $\text{M}-\text{C}$  键向胺的最低级空轨道转移所致。

## 镁、钙、锶、钡和镭

### 7-8 存在; 单质

除镭外, 这些元素广泛地分布在矿物和海洋中。它们以有价值的沉积矿床例如白云石  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 、光卤石  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和重晶石  $\text{BaSO}_4$  等来出现。钙是地球上第三个最丰富的金属。

制备镁有几种方法。一种重要来源是白云石, 将它煅烧后, 用海水通过离子交换将钙去掉。因为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的溶解度比  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的低, 对平衡:

<sup>18a</sup> L. H. Shepherd, G. L. Ter Haar and E. M. Marlett, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 976.

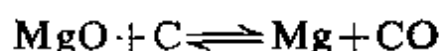


是有利的。

制备镁最重要的方法是：(a) 电解熔融混合卤化物（例如  $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ ），电正性最小的镁从中沉积出来；(b) 还原  $\text{MgO}$  或煅烧过的白云石（ $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ ）。后者同硅铁一起加热：



镁则被蒸馏出来。 $\text{MgO}$  同焦炭在  $2000^\circ\text{C}$  加热，而后骤冷，则沉积出金属镁。因为这时高温平衡：



完全向右进行。

利用电解熔融盐或用钠还原卤化物法制备钙和其它金属  $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 。这仅有较小量的生产。

镭是在处理铀矿过程中被分离出来的，与硫酸钡共沉淀后，用可溶盐分步结晶法便能得到它。

镁是灰白色金属，表面上带有氧化膜，在化学上氧化膜对它有一定程度的保护作用，例如，除非形成汞齐，镁不受水的侵蚀，尽管镁的电位利于这种作用。镁易溶于稀酸，并被许多卤代烃和卤代芳烃的醚溶液侵蚀生成格氏试剂。钙和其它碱土金属都是柔软的银白色金属，它们的化学活性象钠，尽管稍差一些。这些金属也溶于液氨，生成性质与第一族金属（6-2 节）的液氨溶液相似的蓝色溶液，虽然它们和钠比，溶得不那么快，量也少。这些蓝色溶液也容易分解（同时生成氮化物），还有和第一族金属的氨溶液相似的另一一些化学反应。不过，它们的区别，在于象  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  之类的中等稳定的金属氨络物，能在沸点去掉溶剂，而被分离出来。

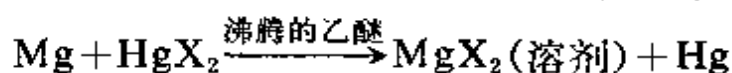
## 7-9 二元化合物

氧化物 碱土金属  $\text{MO}$  型氧化物最容易由煅烧它们的碳酸

盐来得到。它们是具有 NaCl 型离子晶格的白色晶态固体。在与水的关系上, 氧化镁是相当惰性的, 尤其是在高温煅烧以后; 但其它碱土元素的氧化物则跟水反应放出热量而生成氢氧化物。它们也从空气中吸收二氧化碳。氢氧化镁不溶于水 (20°C 时约为  $1 \times 10^{-4}$  克/升), 并能从含  $Mg^{2+}$  的溶液中沉淀出来。氢氧化镁是比 Ca—Ra 的氢氧化物要弱得多的碱, 尽管它没有酸性, 也不象  $Be(OH)_2$  那样溶于过量碱。Ca—Ra 的氢氧化物都溶于水, 溶解度随原子序数的增加而增大 [在约 20°C 时,  $Ca(OH)_2$  大约是 2 克/升,  $Ba(OH)_2$  大约是 60 克/升], 而且都是强碱。

在  $M^{2+}$  离子的电子谱中没有光学转移, 并且它们都是无色的。因此, 碱土金属的盐类的颜色仅仅是由于阴离子的颜色或晶格缺陷。具有晶格缺陷的氧化物也能得到, BaO 晶体如果在其晶格中金属过量约 0.1% 时便显深红色。

卤化物 碱土金属的无水卤化物能用脱水法使其水合物脱水而制得(16-8 节)。但是, 为了精确的研究, 卤化镁最好用反应:



来制备<sup>8</sup>。镁和钙的卤化物易吸水, 形成水合物的趋势以及在水中的溶解度都随原子体积的增大而减小; 而 Sr、Ba 和 Ra 的卤化物通常却是无水的。这是因为随着  $M^{2+}$  离子体积的增大, 水合能比晶格能减小得更快的缘故。

氟化物溶解度的变化顺序却相反, 即:  $Mg < Ca < Sr < Ba$ , 这是因为  $F^-$  离子的体积比  $M^{2+}$  的小的缘故。由于大的阳离子彼此相接触便不能同时与  $F^-$  离子相接触, 所以晶格能降低得非常快。

所有卤化物基本上都是离子型的。因为它的分散作用和透明性,  $CaF_2$  被用作分光计中的棱镜和池窗(尤其是对水溶液)。为了捕集镧系二价离子<sup>⑨</sup>, 它也用来提供稳定晶格(参考第二十七章)。

⑨ 参阅例如: P. F. Walker, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 736, 739

碳化物 在 Ca—Ba 这一系列中, 所有金属或其氧化物, 在电炉中都跟碳直接反应<sup>②①</sup>, 生成碳化物  $MC_2$ 。这些都是离子型乙炔化物, 它们的通性[水解成  $M(OH)_2$  和  $C_2H_2$ , 结构, 等等]将在第十章中讨论。镁约在  $500^\circ$  生成  $MgC_2$ ; 但在  $500^\circ$ — $700^\circ$ , 同过量碳反应, 则生成  $Mg_2C_3$ , 它水解生成  $Mg(OH)_2$  和丙炔, 因而推测它是离子型的, 即  $(Mg^{2+})_2(C_3^{4-})$ 。

其它化合物 这些元素跟其它元素直接反应能形成如硼化物、硅化物、砷化物、硫化物, 等等二元化合物, 其中许多是离子型, 且易被水或稀酸水解。在大约  $300^\circ$ , 镁和氮气<sup>②②</sup> 反应, 生成无色晶态  $Mg_3N_2$  (在这方面与 Li 和 Be 类似)。其它碱土金属通常也跟氮气反应生成  $M_3N_2$  型氮化物, 但其它符合化学计量的氮化物也已知道。对  $M_2N$  型氮化物的 X 射线研究<sup>②③</sup> 表明, 它们具有反- $CdCl_2$  型 (2-2 节) 的较大晶格,  $Cs_2O$ 、 $Ag_2F$  等也是这样。这里, 金属离子被认为是  $M^{2+}$ , 它们与实质上自由的过量电子存在于晶格中。这样, 便能说明其石墨光泽和半导体行为。

氢化物 已在 5-14 和 5-15 两节讨论过。络盐  $KMgH_3$  已经制出<sup>②④</sup>。

## 7-10 含氧酸盐、离子和络合物

本族所有元素都形成含氧酸盐。镁和钙的含氧酸盐通常是水合的。所有碳酸盐在水中都相当难溶, 其溶度积随  $M^{2+}$  离子大小的增大而减小。这一规律对于硫酸盐同样适用: 硫酸镁易溶于水; 硫

---

②① R. L. Faircloth, R. H. Flowers and F. C. W. Pummery, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1967, **29**, 311.

②② R. L. Bickley and S. I. Gregg, *J. Chem. Soc., A*, 1966, 1349.

②③ E. T. Keve and A. C. Skapski, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1757.

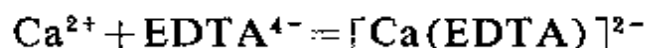
②④ E. C. Ashby, R. Kovar and R. Arnott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2182.

酸钙有一种半水合物  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (巴黎石膏), 它容易吸收更多的水, 生成很难溶的  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (石膏); 而 Sr、Ba 和 Ra 的硫酸盐是难溶的和无水的。Sr、Ba 和 Ra 的硝酸盐也是无水的, 而且后二者的硝酸盐, 可以利用加入发烟硝酸的方法, 将它们从冷的水溶液中沉淀出来。高氯酸镁用作干燥剂。

对它们的水、丙酮和甲醇溶液的核磁共振研究<sup>②④</sup>, 已证明  $\text{Mg}^{2+}$  的配位数是六, 虽然在液氨中<sup>②⑤</sup>它好象是五。 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  离子不是酸性的, 和  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  相反, 它极易脱水, 它存在于许多晶态盐中。

络合物 只有 Mg 和 Ca 明显地表现出一些生成络合物的趋势。除少数例外, 在溶液中这些络合物是具有含氧配位体的。象  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  一样,  $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MgI}_2$  和  $\text{CaCl}_2$  溶于乙醇和某些其它有机溶剂, 并在这些溶剂中, 生成溶剂合阳离子(见上文)。醚类的加合物是已知的, 例如  $\text{MgBr}_2(\text{OEt}_2)_2$  和  $\text{MgBr}_2(\text{THF})_4$ <sup>②⑥</sup>。

含氧螯形化合物, 其中最重要的是乙二胺四乙酸(EDTA)型, 在碱性水溶液中容易生成络合物, 例如:



钙被 EDTA 络合, 也被多磷酸盐络合的作用, 不仅对于从水中去掉钙离子, 而且对钙的容量测定都是重要的。

唯一已知卤络合物  $[\text{Et}_4\text{N}]_2\text{MgCl}_4$  已用  $\text{MgCl}_2$  跟  $\text{Et}_4\text{NCl}$  在  $\text{SOCl}_2$  中的相互反应制得。含氮配位体一般生成以固态存在和在

---

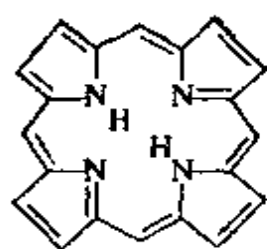
②④ N. A. Malwiyoff and H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 2796; S. Nakamura and S. Meiboom, *J. Amer. Chem. soc.*, 1967, 89, 1765.

②⑤ T. J. Swift and H. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 3988.

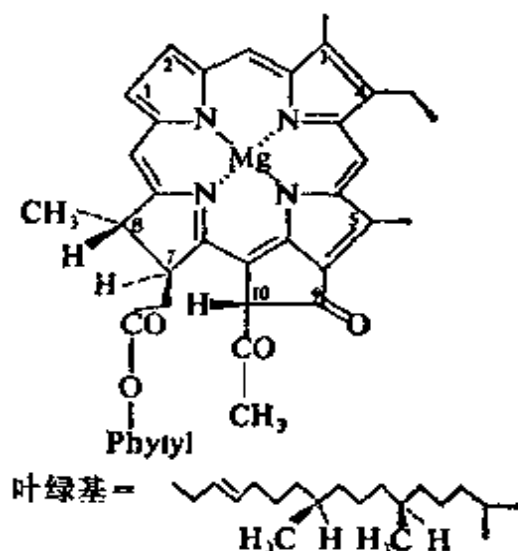
②⑥ L. J. Guggenberger and R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 5375.

水溶液中解离的弱络合物。Mg 和 Ca 二者的卤化物吸收氨或胺生成象  $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  这样的络合物。Ca, Sr 和 Ba 的高氯酸盐生成 9 配位离子  $[\text{Mdien}_3](\text{ClO}_4)_2$ , 但这些也只以固态存在<sup>②</sup>。

四吡咯系镁络合物, 对这一规律, 是重要的例外。它们的母体化合物是卟吩 (7-II)。这些共轭杂环提供了包围  $\text{Mg}^{2+}$  (和相似的) 离子的刚性平面。这类衍生物中最重要的是叶绿素及其有关化合物<sup>③</sup>, 它们在植物<sup>④</sup>的光合作用中极端重要。很多叶绿素之一的叶绿素- $\alpha$  的结构是 (7-III)



(7-II)



(7-III)

在这样的卟吩化合物中, Mg 原子在形式上是四配位的, 但与水或其它溶剂分子进一步发生相互反应, 即便不普遍, 但也常见。再者, 在叶绿素中, 跟另一分子中第 9 位置上的酮基也发生相互反应的。它也表现出宁愿选择五配位而不选择六配位作用, 正如

② P. S. Gentile, J. Carlotto and T. A. Shankoff, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1967. 29. 1427.

③ L. P. Vernon and G. R. Seely, eds., *The Chlorophylls Academic Press*, 1966.

④ E. Rabinowitch and Govindjee, *Photosynthesis*, Wiley, 1969.

水合四苯卟啉镁的结构<sup>⑧</sup>那样,在该结构中镁原子是在有关的氮原子构成的平面之外,而且近似地是正方锥体。尽管 Mg 和其它金属卟啉化合物,能通过单电子变化进行氧化作用<sup>⑨</sup>,但对于镁来说,被氧化的是大环而不是被包围着的金属。

在叶绿素中,氢键的相互作用导致聚合(图 7-3);在苯中,其水合物可能是单体或二聚体。但在十二碳烷中,则生成胶体大小的有序聚集体。在极性溶剂不存在时,象无水叶绿素在烷烃溶液中一样<sup>⑩</sup>,通过在位置九上的酮基的配位作用而发生缔合。

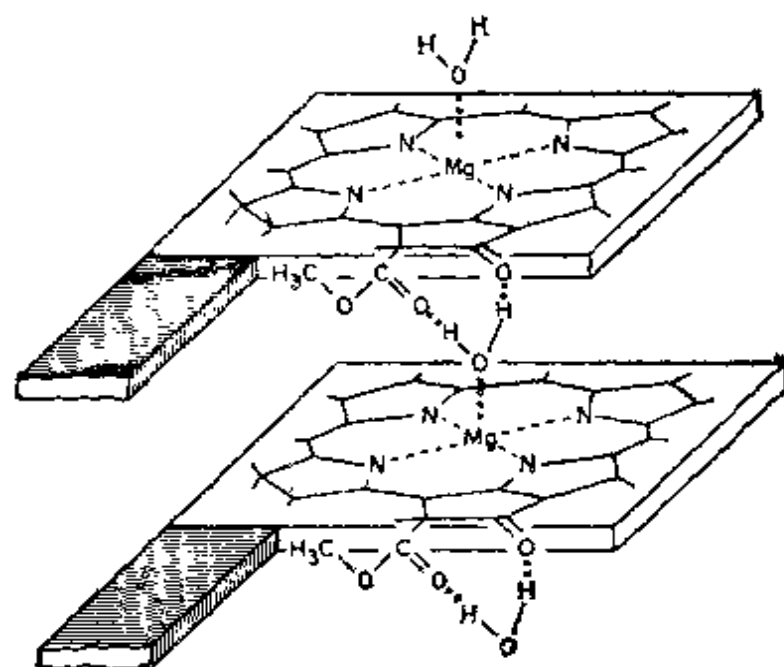
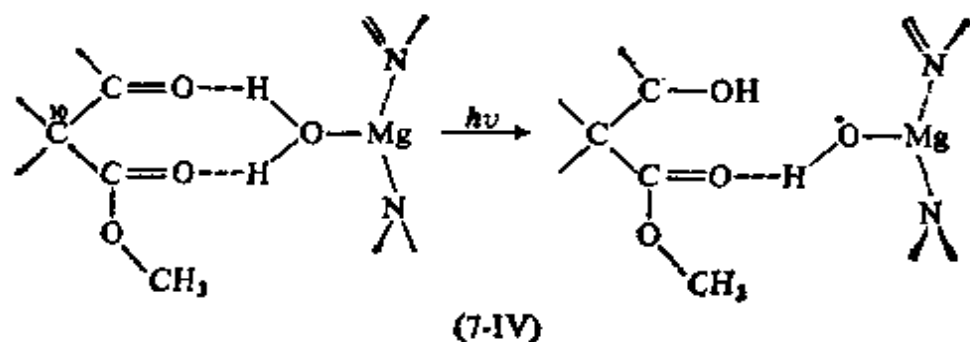


图 7-3 叶绿素  $\alpha$ -水-叶绿素- $\alpha$  相互反应的结构说明。  
其中环和叶绿素链的大小未按比例来画(摘自  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2661.)

在植物体内,  $\text{CO}_2$  被水的光合还原过程中,叶绿素所起的作用

- 
- ⑧ R. Timkovitch and A. Tulinsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 4430.  
 ⑨ 参考 J. H. Fuhrhop and D. Mauzerall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 1174.  
 ⑩ K. Ballschmiter and J. J. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2661; *Biochim. Biophys. Acta*, 1969, 180, 347.

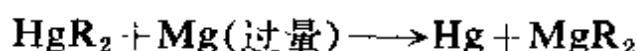
是提供电子源,它在暗处还可继续供给一定时间的电子。光照的叶绿素的电子自旋共振研究表明有自由基生成<sup>③</sup>。这些大概是属于(7-IV)型的自由基。电子通过叶绿素细胞束,传递到在CO<sub>2</sub>还原作用中所包括的中间体。



#### 7-11 有机镁化合物<sup>④</sup>

就已知的Ca、Sr和Ba的有机化合物来说,它们是高度离子性的、活泼的,而且用途不大,重要性较小。在有机镁化合物中,格氏试剂是众所周知的,或许是一切有机金属化合物中应用最广的,它们用于合成其它元素的脂肪烃和芳香烃化合物以及许多有机合成中。

有机镁化合物有RMgX(格氏试剂)和MgR<sub>2</sub>两种类型。前者是用金属镁和有机卤化物RX在适当溶剂——通常是象乙醚或四氢呋喃之类的醚——中直接相互作用制成的。这种反应,一般以跟碘化物RI的反应为最快,且碘能用为引发剂。使用RMgX试剂最多的目的是定位。MgR<sub>2</sub>型物种最好是用干法反应:



来制备<sup>⑤</sup>。所生成的二烷基或二芳基化合物然后用有机溶剂提取

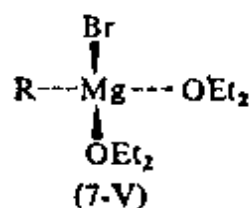
<sup>③</sup> M. Garcia-Morin, R. A. Uphaus, J. R. Norris and J. J. Katz, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 1066.

\* 原书(7-IV)中表示O与Mg之间的结合为实线,经与所引文献(33)核对后,应为点线,故改——校者注。

出来。以溶剂合物存在的  $\text{RMgX}$  和  $\text{R}_2\text{Mg}$  二者都是活泼的, 对空气的氧化和被水所水解, 都是敏感的。

关于格氏试剂在溶液中的性质的争论, 已经拖延许久, 经常得到不同的结果, 原因在于不能消除杂质, 例如痕量的水或氧气, 它们能帮助或阻止平衡的达成和发生互换反应。虽然最近的工作已经给出合理的解释, 但下面的讨论, 可能只适用在严格条件下制备的格氏试剂, 而不适用于实验室中没有特殊控制的普通制备所得的。

对某些晶态格氏试剂的 X-射线衍射研究已经做过<sup>26,34</sup>。在  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{Et}_2\text{O})$  和  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{Et}_2\text{O})$  的结构中, 镁原子基本上被 C、Br 和乙醚中的两个氧原子如(7-V)所示呈四面体包



围着。对于所需空间较小如四氢呋喃这样的醚类来说, 有可能产生高配位数, 象在三角双锥体  $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 3\text{THF}$  中那样( $\text{MgBr}_2$  也与乙醚形成  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ , 但与四氢呋喃则形成  $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{THF}$ )。因此现在是清楚的, 即在晶体中基本格氏试剂结构是  $\text{RMgX} \cdot n$  (溶剂)。

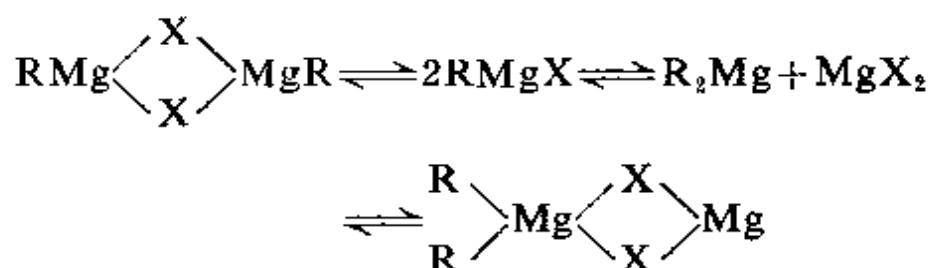
至于二乙基镁  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , 其结构是链状聚合体, 与  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  的结构类似, 具有桥式亚甲基, 也以四面体包围  $\text{Mg}$ <sup>35</sup>。环戊二烯基镁  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  是一种特殊情况, 它具有“夹心面包”结构, 近似于二茂铁(23-2节), 只不过是  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  和  $\text{Mg}^{2+}$  结合而已。这个化合物易于制备, 用环戊二烯蒸气直接与加热的镁反应, 或热分解

<sup>33</sup> M. Vallino, *J. Organometallic Chem.*, 1969, 20, 1.

<sup>35</sup> E. Weiss, *J. Organometallic Chem.*, 1965, 4, 101.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$  则制得；而  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$  本身是在溶液中用环戊二烯  $\text{C}_5\text{H}_6$  与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  作用制备的。

在溶液中格氏试剂的性质是复杂的，并且十分严格地决定于烃基和卤素基的性质以及溶剂、浓度和温度。但是，涉及到属于这种类型：



的平衡，却是十分普遍。在这一平衡中，有溶剂合作用发生（未示出），而且通过卤桥键所产生的缩合作用要比通过碳桥键的占优势，除非在甲基化合物中才可能用  $\text{CH}_3$  基来搭桥。

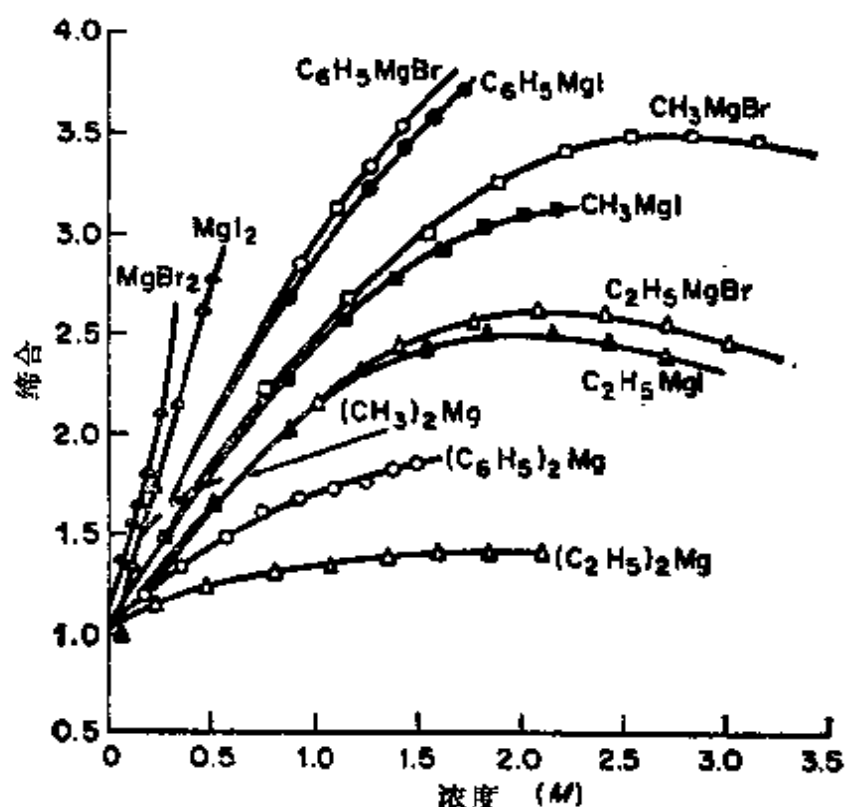
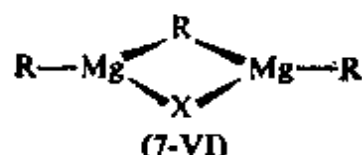


图 7-4 在乙醚中，几种烷基和芳基镁的溴化物和碘化物以及有关的镁的化合物的缩合作用（摘自 J. A. C. S., 1969, 91, 3845.）

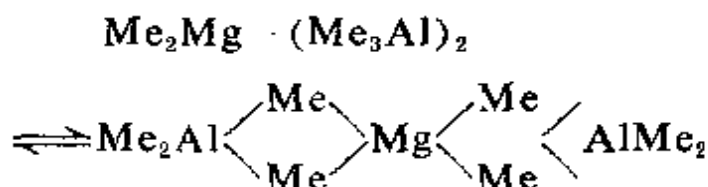
在稀溶液以及在更强的给予体溶剂中, 单体物种一般占优势, 而在浓度大于  $0.1M$  的乙醚中则发生缔合<sup>②</sup>, 而且线状或环状聚合物都可能存在。几种化合物的这种行为表示于图 7-4, 其中也包括卤化物  $MgBr_2$  和  $MgI_2$ 。

核磁共振谱一般不能识别溶液中的  $RMgX$  和  $R_2Mg$ , 因为烃基或芳基通过象 (7-VI) 的过渡状态进行迅速交换作用。不过, 对于  $C_6F_5MgBr$  和  $(C_6F_5)_2Mg$  来说, 在室温下是能进行区别的, 尽管正芳基化物和烃基化物需要低温。温度低于  $-70^\circ$  时, 交换速率慢, 并且  $(CH_3)_2Mg$  和  $CH_3MgBr$  的核磁共振谱能够分辨; 在



$25^\circ$ , 有六甲基磷酸三胺\*存在时, 也能进行区别<sup>③</sup>。

还能制备更复杂的烃基镁络合物, 例如把  $MgMe_2$  溶解于  $Al_2Me_6$  中得到一种具有  $CH_3$  桥的化合物<sup>④</sup>:



含有某些胺的稳定络合物也能获得, 例如与  $N \cdot N \cdot N' \cdot N'$  四甲基乙二胺(TMED)生成  $C_6H_5MgBr(TMED)$  和  $R_2Mg(TMED)$ 。与

② F. W. Walker and E. C. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 3845.

③ E. C. Ashby, G. Parris and F. W. Walker, *Chem. Comm*, 1969, 1464; D. F. Evans and G. V. Fazakerley, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 184.

④ J. L. Attwood and G. D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2538.

\* 六甲基磷酸三胺的化学式是  $[N(CH_3)_2]_3PO$ ——校者注。

其它胺类作用，消除所产生的烷烃，可得到和 Be(7-7 节)的那些络合物相似的络合物，其中含桥式烃基胺基和三配位的镁。<sup>④</sup>

### 补充读物

- Bellamy, R. G. and N. A. Hall, *Extraction and Metallurgy of Uranium, Thorium and Beryllium*, Pergamon Press, 1965. Darwin, F. E. and J. H. Buddery, *Beryllium* (稀有金属冶炼法第七号) Butterworths, 1960.
- Kharasch, M. S. and O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Non-Metallic Substances*, Constable and Co., and prentice-Hall, 1954.
- Pannell, E. V., *Magnesium: Its production and Uses*, Pitman, 1948.
- Williams, R. J. P., *Quart. Rev.*, 1970, **24**, 331 (Ca. Mg Na 和 K 的生物化学)

(李邦彦, 蒋盛邦译)

---

④ G. E. . Coates and D. Ridley, *J. Chem. Soc., A*, 1967, 56.

## 第八章 硼

### 概 述

#### 8-1 电子结构和键合

硼的第一电离能 8.296 电子伏特, 是较高的, 下两个电离能更高。因此, 生成  $B^{3+}$  离子所必需的总能量, 比离子型化合物的晶格能, 或溶液中这样离子的水合作用所能够补偿的能量大得多。所以, 单纯丢失电子形成阳离子, 在硼化学中根本不会发生。相反, 形成共价键却是很重要的, 并且在它们的性质和反应上, 硼的化合物通常象其它非金属的化合物, 特别是硅。

尽管硼有  $2s^2 2p^1$  电子结构, 但它经常是三价而不是一价。这是因为在  $BX_3$  化合物中, 形成三个键放出的总能量, 远远超过在  $BX$  化合物中一个键的生成能; 其超过的能量, 除提供促使硼杂化为  $sp^2$  型价态外, 还绰绰有余。其中三个  $sp^2$  杂化轨道位于互成  $120^\circ$  角的平面上。所以可以预言, 并且毫无例外, 确实发现, 所有单体共价为三的硼化合物(三卤化物, 三烷基化物等), 都具有  $120^\circ$  的  $X-B-X$  键角的平面。对于三角形杂化了的共价半径还没有很好地确定, 但大概在  $0.85-0.90\text{\AA}$  之间。许多  $B-X$  键明显地缩短很多, 这一点已引起许多争论。例如估算的  $B-F$ 、 $B-Cl$  和  $B-Br$  的距离应该是  $\sim 1.52$ ,  $\sim 1.87$ , 和  $\sim 1.99\text{\AA}$ , 但在各自的三卤化物中, 实际距离是  $1.30$ ,  $1.75$  和  $1.87\text{\AA}$ 。

对于硼, 看来似乎有三个因素是造成键缩短的原因:

1. 用卤素的  $p\pi$  充满轨道和硼的  $p\pi$  空轨道结合形成  $p\pi-p\pi$

---

① G. Brunton. *Acta Cryst.*, 1968, B, 24, 1703.

键。这一点在  $\text{BF}_3$  中或许是最重要的,而在  $\text{BCl}_3$  和  $\text{BBr}_3$  中也同样有一些意义。

2. 由于离子-共价共振,  $\text{B}-\text{X}$  键加强,因而缩短。特别是对于  $\text{B}-\text{F}$  和  $\text{B}-\text{O}$  键来说,因为电负性差大,更是如此。除了  $p\pi-p\pi$  配位键合以外,甚至在  $p\pi-p\pi$  键必定大量或完全缺乏的  $\text{BF}_3$  络合物象  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{BF}_3^-$  和  $\text{BF}_4^-$  中,  $\text{B}-\text{F}$  键仍然明显地缩短<sup>①</sup>,这件事提供了重要证据。

3. 由于硼的未完成的八电子结构,非键电子之间的斥力,也许比正常的稍微小一点,这就允许键合的原子接近得较紧密。

单质硼具有将它放在金属和非金属分界线位置上的性质。它是半导体,而不是金属导体,并且按化学性质来分类必须属于非金属。一般说来,硼的化学同  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$  和  $\text{Tl}$  的化学相比较,更象硅。同硅的主要相似点和同铝的不同点如下:

1. 硼酸和硅酸的相似性和复杂性是显著的。硼酸  $\text{B}(\text{OH})_3$  有明显的弱酸性,不显两性;而  $\text{Al}(\text{OH})_3$  主要呈碱性,但有一些两性行为。

2. 硼和硅的氢化物是挥发性的,可自燃的和迅速水解的;可是,仅有铝的二元氢化物是固体聚合物。但是,由于硼氢化物的缺电子本性,它们在结构上是独特的,有着独特的化学计量和构型,以及独特的键合。

3. 卤化硼(不包括  $\text{BF}_3$ )象卤化硅一样,易于水解;而卤化铝在水中仅仅部分水解。

4.  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的酸性相似,表现在熔融状态下,它们容易熔解金属氧化物形成硼酸盐类和硅酸盐类,并且两者都迅速形成难于结晶的玻璃体。 $\text{B}$  和  $\text{Si}$  的某些含氧化合物在结构上是相似的,特别是分别在偏硼酸盐类和辉石硅酸盐类中的线形  $(\text{BO}_2)_x$  和  $(\text{SiO}_3)_x$  离子。

5. 虽然铝、镓的卤化物和铝的烃基化物有二聚作用,但它们仍表现为接受体,并形成类似于由卤化硼和烃基化物所生成的那些加合物,例如  $\text{Cl}_3\text{Al}^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 。铝象硼一样,也形成象硼酸酯类  $\text{B}(\text{OR})_3$  那样的挥发性醇湊类如  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。

## 8-2 接受体行为

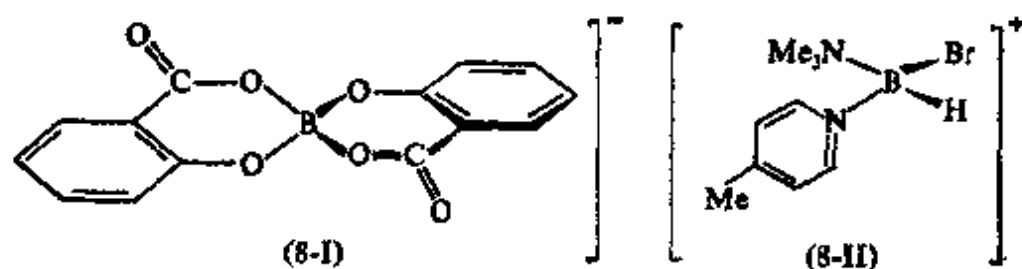
在  $\text{BX}_3$  化合物中,硼的八电子壳层是未完成的。虽然在卤化硼中通过  $\text{B}-\text{X}$  多重结合又部分地利用了它,但由于电子的不足,硼仍有未用以成键的低层轨道。铝的烃基化物和卤化物通过形成带有烃基桥或卤桥的二聚体,可以弥补电子的不足,但硼的化合物则不能。这种原因,或这种差别的原因都还不确切知道。体积因素对于  $\text{BCl}_3$  和  $\text{BBr}_3$  可能是重要的。因为小的硼原子对于四个象  $\text{Cl}$  和  $\text{Br}$  这样大的原子可能络合得不够牢固。 $\text{BCl}_4^-$  和  $\text{BBr}_4^-$  离子,仅仅在大的阳离子象  $\text{Cs}^+$  或  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  的晶体盐中才稳定的事实,可以说明这一点。 $\text{B}-\text{X}$   $p\pi-p\pi$  键能不得不损失一些的事实,也减少了二聚体相对于单体的稳定性。然而,由于  $\text{BF}_4^-$  是非常稳定的,所以对于  $\text{BF}_3$ , 体积因素并不是决定性因素。这里,已经结合于另一个硼原子的氟的电子给予能力可能很低,以致于桥键的能量不足以补偿断裂单体中  $\text{B}-\text{F}$   $\pi$  键所需要的能量。确切地解释这种自然现象,常常是困难的。

在  $\text{BX}_3$  化合物中,未完成的八隅电子的一个重要后果,是它们作为电子接受体(路易斯酸)的能力,这时,硼以近似  $sp^3$  杂化作用达到最大配位数。因此,各种路易斯碱,例如胺类、膦类、醚类和硫化物等,都与  $\text{BX}_3$  化合物形成 1:1 络合物。下面是所形成这样加合化合物的代表:  $(\text{CH}_3)_3\text{NBCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{PBH}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OBF}_3$ 。

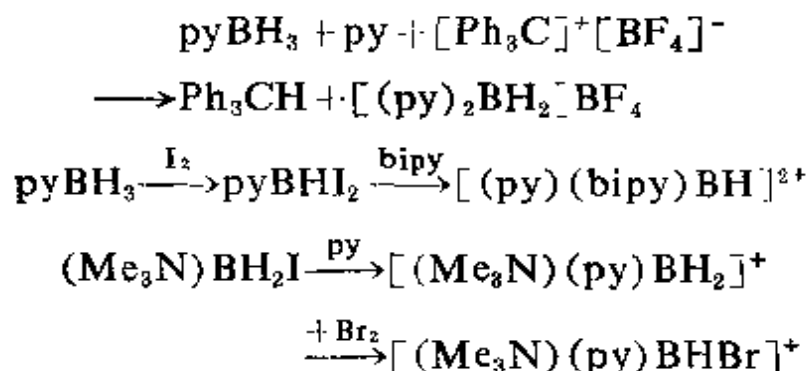
有很好的证明,卤化硼作为路易斯酸的相对强度顺序是:  $\text{BBr}_3 \gg \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$ 。这个次序和我们从空间和电负性两方面来考虑所

预料的都相反。这一点至少可以部分地用硼-卤素  $\pi$  键合来解释。在加合化合物中, 这种  $\pi$  键合大部分或完全地丧失, 所以带有最强  $\pi$  键合的三卤化物的加合化合物, 会由于  $\pi$  键合能量的丧失而最不稳定。计算表明, 三卤化物的  $\pi$  键合能的顺序是:  $\text{BF}_3 \gg \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3$ 。然而,  $\text{BX}_3$  与给予体分子形成的加合物的某些性质表示出给予体——硼键它们本身可按  $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$  顺序增加其强度。但对于这一点, 还没有满意的解释。

硼也通过形成阴离子络合物和阳离子络合物完成它的八隅电子壳层。前一类型, 很久以来就已知道, 并且包括象  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{BH}_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  和  $\text{BH}(\text{OR})_3^-$  这些重要物种, 以及象  $[\text{B}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]^-$  这样的螯合物和通过马钱子盐的分步结晶被部分分解的水杨酸根络合物(8-I)。



阳离子物②种主要有三种类型:  $[(\text{碱})_2\text{BH}_2]^+$ ,  $[(\text{碱})_2\text{BHX}]^+$ , 和  $[(\text{碱})_3\text{BH}]^{2+}$ 。有代表性的制备程序是:



② G. E. Ryschkewitsch and T. E. Sullivan, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 899; L. E. Benjamin *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1844.

这些阳离子有较大的水解稳定性,虽然它们被碱侵蚀;和上面所叙述的最后一个的类似物(8-II)已被分解出来,它在酸中于 25° 具有光学稳定性。

## 单 质

### 8-3 存在,分离和性质

最丰富的硼矿是电气石,即约含 10% 硼的复杂铝硅酸盐。主要的硼矿石是硼酸盐,例如硼砂  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 它以大矿床出现在加利福尼亚的荒芜地区和其它地方。

天然硼由两种同位素  $^{10}\text{B}$  (19.6%) 和  $^{11}\text{B}$  (80.4%) 组成。能够制备含同位素硼多的化合物,并且它们在光谱和反应机理的研究中是有用的。

硼原子核的自旋( $^{10}\text{B}$ ,  $S=3$ ;  $^{11}\text{B}$ ,  $S=3/2$ ) 在结构的阐明上也是极有用的。参看 8-9 节举例。

由于硼的熔点高和它在液态时的腐蚀性,所以极难制得高纯度单质硼。用 Mg 还原  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 然后用碱、盐酸、氢氟酸猛烈洗涤,可以制备大量的,但是低纯度的(95—98%)无定形硼。这种无定形硼是黑色粉末,可能含有某些微晶态硼,但同时也许还含有氧化物和硼化物。

晶态纯硼,甚至仅仅是为研究用的极少量的制备,都是一件相当复杂和困难的事情。硼有三种同素异性形式,对其结构已有详细了解。但其它同素异形体从结构上看,目前尚不肯定存在了。

通过在钨、钨和氮化硼的表面上,在 800—1000° 热分解  $\text{BI}_3$  法;利用热分解氢化硼法和在 800—1200°C 用硼-铂熔融体结晶

---

③ 对这种复杂题目的权威性评论,请看参考资料 4 中的 J. L. Hoard and R. E. Hughes.

法, 已经得到了  $\alpha$ -菱形硼。它是最致密的同素异形体, 并且它的结构完全由  $B_{12}$  二十面体构成(参阅 1-5 节图 1-8b), 而这些二十面体的堆聚情况, 相似于球的立方最紧密堆积。在二十面体之间有键, 可是它们比二十面体内部的弱。

在钼或钨丝上, 于  $1200-1400^\circ$ , 用  $H_2$  还原  $BBr_3$  得到的四方晶系硼, 是早就知道的。它是由单个硼原子连结起来的  $B_{12}$  二十面体层所构成。

使熔融硼结晶, 一定得到  $\beta$ -菱形硼。它完全由  $B_{12}$  二十面体堆聚在一起所建成, 二十面体之间是  $B-B$  键, 其堆聚方式比  $\alpha$ -菱形硼的更复杂。看来,  $\beta$ -菱形硼在相当大的温度范围内是热力学稳定的, 虽然达到平衡缓慢, 确实给这件事造成难点。其熔点是  $2250 \pm 50^\circ C$ 。

晶态硼的化学性质非常惰性, 它不受沸腾的  $HCl$  或  $HF$  的影响, 仅在粉末时缓缓地被热、浓硝酸所氧化, 许多其它热、浓氧化剂, 不能或仅仅极慢地侵蚀它。

## 硼的化合物<sup>④</sup>

### 8-4 硼化物<sup>⑤</sup>

硼与电负性比它自己小的元素(即金属)结合成的化合物, 叫做硼化物。但硼同金属性较小或准金属元素(例如,  $P$ ,  $As$ )结合成的化合物, 也往往叫做硼化物。大部分(但不是全部)元素的硼化物都是已知的。它们一般是硬的、耐火的物质, 非常化学惰性, 并且

---

④ E. L. Muetterties, ed., *The Chemistry of Boron and its Compounds*, Wiley, 1967.

⑤ B. Aronsson, T. Lundstrom and S. Rundqvist, *Borides, Silicides and phosphides*, Methuen, 1965.

常常具有非常奇怪的物理和化学性质。例如,  $ZrB_2$  和  $TiB_2$  的热和电的传导性比这些金属单质本身约大 10 倍, 熔点高过  $1000^\circ$  以上。在最好的热离子发射体中, 某些镧系元素的六硼化物是已知的。磷和砷的一硼化物是大有希望的高温半导体; 某些准金属的高级硼化物例如  $AsB_6$ , 对化学腐蚀有显著惰性。

在工业上, 硼化物可用各种方法来制备, 其中包括利用碳和碳化硼的混合物还原金属氧化物法、电解熔融盐法和元素直接化合法。为了研究的目的, 常用后一种方法。在水溶液中, 用  $NaBH_4$  还原  $Co^{2+}$  盐制成的硼化钴, 是还原各种基质时的一种活性催化剂。

无论在化学计量上, 或在结构上, 硼化物都不遵守化合价的一般概念。仅有少数例外, 硼化物各属于下列主要类型之一:

1. 带有孤立硼原子的硼化物: 这类包括大部分带有 B 和 M 比例低的化合物, 如:  $M_4B$ 、 $M_3B$ 、 $M_2B$ 、 $M_5B_2$  和  $M_7B_3$ 。在  $M_4B$  和  $M_2B$  的结构中, 硼原子位于金属原子的许多层之间的三角棱柱或正方反棱柱的孔中。在另一些硼化物的结构中, 金属原子近似地排成紧密堆积排列, 而硼原子则在三角棱柱形的空隙中。

2. 硼原子成单链和双链的硼化物: 当硼原子的比例增加时, 就有可能形成硼-硼结合。在  $V_3B_2$  中, 有成对的硼原子。在  $Ni_4B_9$  的一种变体中, 三分之二的硼原子形成无限长的锯齿形链, 而其余三分之一却和其它硼原子相分离; 在另一种变体中, 所有硼原子都是链的成分。所有 MB 型化合物都是单链结构, 而在许多  $M_3B_4$  型化合物中都是双链。

3. 二维网状硼化物: 这些化合物, 可以用化学式  $MB_2$  和  $M_2B_5$  来表示, 其中包括一些导电性最好、最硬和熔点最高的所有

---

⑥ J. M. Pratt and G. Swinden, *Chem. Comm.*, 1969, 1821.

硼化物。 $MB_2$  型化合物的晶体结构非常简单, 由紧密堆积的金属原子层和硼原子构成的“网状”片交替组成, 如图 8-1 所示。

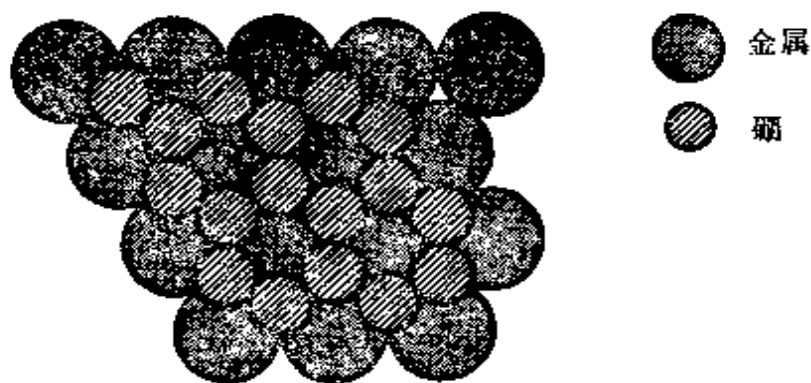


图 8-1 在  $MB_2$  型化合物中, 金属原子和硼原子的平行层

4. 三维硼网状硼化物: 这类硼化物的主要类型是化学式为  $MB_4$ ,  $MB_6$  和  $MB_{12}$  型的化合物。就它们的详细结构而论,  $MB_4$  型化合物可分为几种类型。在  $ThB_4$  和  $CeB_4$  中含有插入金属原子网的比较敞开的硼原子网。或许有二十个那么多的其它  $MB_4$  型化合物, 也具有同样结构。借助于图 8-2,  $MB_6$  的结构很容易摹想,

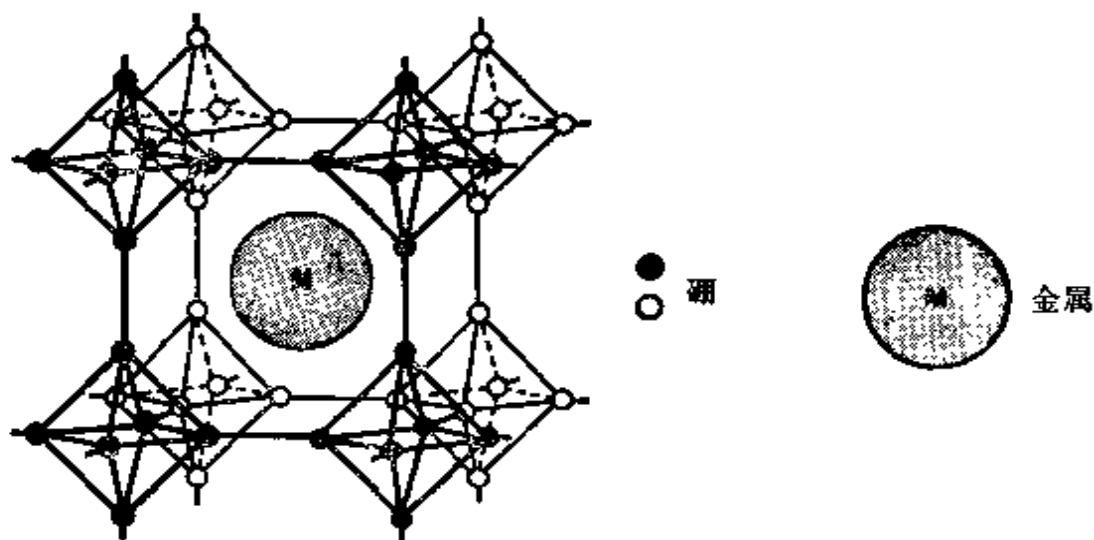


图 8-2 许多  $MB_6$  型化合物中的原子排列

可以把它想象为: 用  $B_6$  八面体代替  $Cl^-$  离子, 但  $B_6$  八面体却沿着立方体的棱紧密的连结着的  $CsCl$  结构。因此, 硼原子构成连续



(8-III)

三维网状。 $MB_{12}$  化合物也有由  $M$  原子和以  $NaCl$  方式堆积的立方八面体  $B_{12}$ (8-III) 所组成的立方结构;再者,  $B_{12}$  多面体彼此相互紧密地连接着,近来已有报道<sup>⑦</sup>,在氩氛中,于  $1000^\circ$  加热  $NaB_{10}$ ,它就转化为  $NaB_{12}$ ,其中二十面体不但直接相连,而且还通过  $B_3$  链相连。

氮化硼可在白热状态下使氮和硼相互作用得到。它是光滑的白色固体,具有和石墨非常相似的层状结构(10-1 节)。它的结构单元是以硼原子和氮原子相离  $1.45\text{\AA}$ 、互成  $120^\circ$  角(在  $B$  原子处  $sp^2$  杂化)、交替取代了碳原子的六边形碳环。层与层之间的距离是  $3.34\text{\AA}$ 。以下要进一步讨论的  $C-C$  和  $B-N$  的相似性,通过高温高压下类石墨状  $BN$  转化为类金刚石结构的立方形式和通过碱金属夹层化合物的生成而增加。这种立方形式的氮化硼极硬,且会擦伤金刚石。这种氮化物在空气中稳定,但徐徐被水水解。

### 8-5 硼的含氧化合物

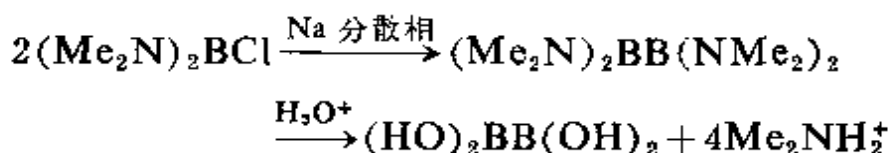
这些硼的含氧化合物是硼的最重要化合物,它们包括了几乎所有这种元素的天然存在形式。这些化合物的结构,主要由三角形  $BO_3$  单元所构成,但偶尔也有  $BO_4$  四面体单元出现。 $B-O$  键能是  $560-790$  千焦,在强度上仅有  $BF_3$  中的  $B-F$  键( $640$  千焦),可与它相抗衡。

**氧化硼** 这种主要氧化物  $B_2O_3$  由熔融硼酸获得。它通常形

<sup>⑦</sup> R. Naslain and J. S. Kasper, *J. Solid State Chem.*, 1970, 1, 150.

成玻璃体,也可以结晶,但特别困难。它显酸性,与水反应生成硼酸  $B(OH)_3$ , 熔融时能溶解许多金属氧化物生成硼酸盐玻璃体。玻璃状和晶态<sup>⑧</sup>物质,二者都含有三角形  $BO_3$  结构单元的无限长链,其间由较弱的  $B-O$  键相连。

低价氧化物  $BO$  已充分确定,但不了解其结构。它明显地既含  $B-B$  键又含  $B-O-B$  键,并且在  $1300-1500^\circ$  气化成  $B_2O_2$  分子。它在  $250^\circ$  和  $<1mm$  压力条件下,由加热  $B_2(OH)_4$  得到。而  $B_2(OH)_4$  本身,利用下列反应顺序:



产率可以很高。在  $pH=7$  时,水解  $B_2(OR)_4$  型酯类,定量地产生  $B_2(OH)_4$ 。认为  $B_2(OH)_4$  具有  $(HO)_2B-B(OH)_2$  结构。

**硼酸<sup>⑨</sup>** 水解卤化硼、硼氢化物等等都产生这种酸  $B(OH)_3$  或其盐。硼酸形成白色针状结晶,其中  $B(OH)_3$  单元通过氢键连结在一起,形成几乎六角形对称的无限广的层。层与层相隔  $3.18\text{\AA}$ ,这就解释了明显的基本解理性。

图 8-3 列出了硼酸的一些反应。

硼酸有限地溶于水,溶解热负值大,因此,其溶解度明显地随温度升高而增加。它是很弱的和特有的一元酸,并且确信,在反应中它不作为质子给予体,而作为路易斯酸接受  $OH^-$ :



$B(OH)_4^-$  离子实际上存在于几种矿物中,在浓度  $\leq 0.025M$  时,基本上仅以单核物种  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  存在;但在较高浓度

⑧ G. E. Gurr et al., *Acta Cryst.*, 1970, B, 26, 907.

⑨ V. F. Ross and J. O. Edwards 的文章,在参考 4,5 页; R. P. Bell, J. O. Edwards and R. B. Jones, 的文章,在参考 4,209 页。

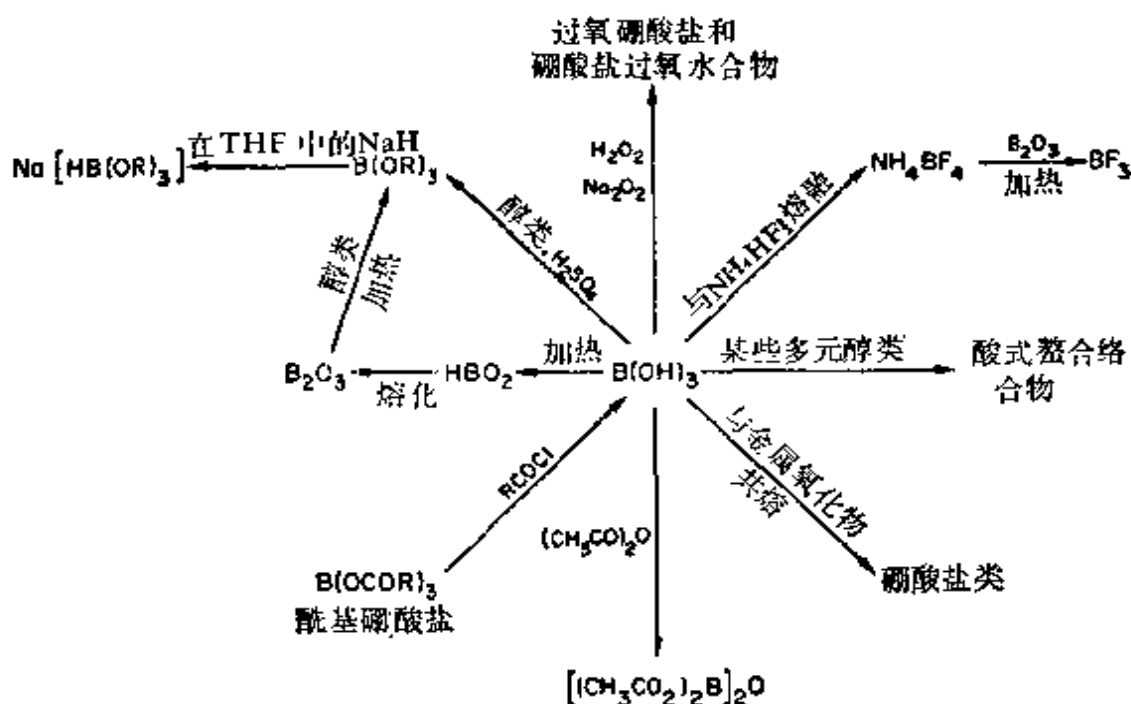
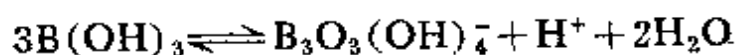


图 8-3 硼酸的一些反应

时,则酸度增加,且 pH 测定的结果与聚合物种的形成相一致。如



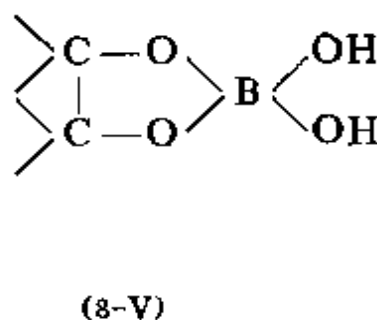
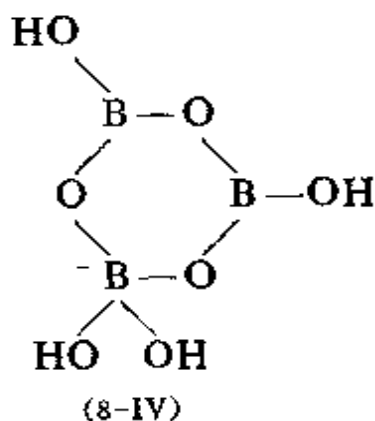
$$\text{p}K = 6.84$$

也有很好的证据,证明聚合体存在于硼酸和硼酸盐的混合溶液中。例如,



$$K = 110$$

占优势的聚合物种,看来是环状聚合体(8-IV)。这种环状结构,已



在晶态硼酸盐如  $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  中鉴定出来。例如, 通过标有  $^{18}\text{O}$  原子的硼酸和硼酸盐之间的迅速交换, 已证明, 在溶液中迅速地建立了平衡。

硼酸和硼酸盐与多元醇<sup>⑩</sup> 和  $\alpha$ -羟基羧酸<sup>⑪</sup> 作用, 非常迅速地形成很稳定的络合物。这些络合物主要是 1:1 的, 且具有 (8-V) 类型。硼酸的酸度因此而增加。所以为了分析硼酸, 常用甘油以增加其酸度, 而后以  $\text{NaOH}$  水溶液来滴定。在这些络合物的形成中, 对空间的要求是很严格的。例如, 只有顺式的 1,2-和 1,3-二醇类如顺-1,2-环戊二醇, 因为它们活泼才能和硼酸反应。对于二羟基苯来说, 也只有邻苯二酚才能和它反应。的确, 二醇对硼酸酸度的影响能力, 是判断顺式-反式-异构体可能构型的有用标准。

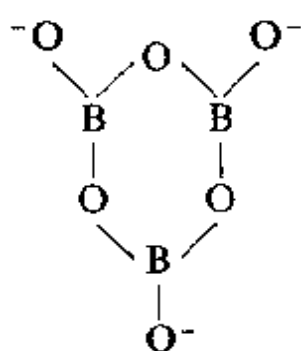
**硼酸盐** 许多硼酸盐常以水合物形式存在于自然界。无水硼酸盐, 可通过熔融硼酸和金属氧化物制得; 水合硼酸盐, 可由水溶液中结晶出来。根据硼酸盐的化学计量式, 例如  $\text{KB}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  和  $\text{Mg}_7\text{Cl}_2\text{B}_{16}\text{O}_{30}$ , 可以略微给出一点关于阴离子结构的概念: 它们是环状或线状多聚体, 而这些多聚体是通过共用氧原子把  $\text{BO}_3$  和/或  $\text{BO}_4$  单元连接在一起而形成的。决定这些结构的主要原理, 同决定硅酸盐的那些原理相类似。在形成玻璃体时, 硼酸盐在结构上, 并且时常在物理性质上, 同硅酸盐相似。这是有趣的, 即注意到, 和硼酸盐相反, 表面上有类似结构的碳酸根离子绝不形成多聚物种。这大概是由于强  $\text{C}-\text{O}\pi$  键的形成的缘故。

在  $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$  中的环状阴离子 (8-VI) 和在  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  中的无限链状阴离子 (8-VII) 是络合无水硼酸根阴离子的例子。

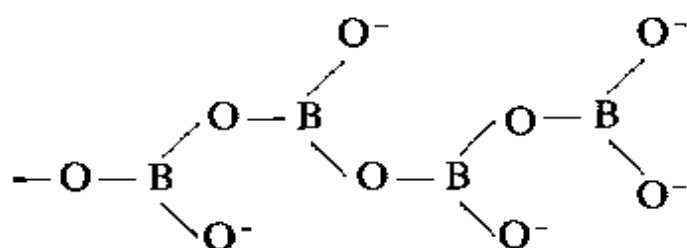
---

⑩ 见 R. F. Nickerson, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, **32**, 1401.

⑪ K. Kustin and R. Pizer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 317.



(8-VI)



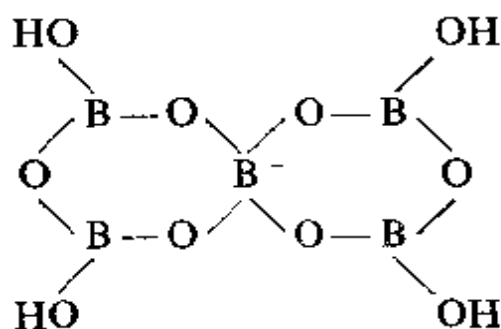
(8-VII)

在晶体中水合硼酸盐也含有多聚阴离子,但不是全部已知的多聚阴离子都照这样存在于水溶液中。看来,只有含一个或多个 $\text{BO}_4$ 基的阴离子才是稳定的。其结构重要特征如下:

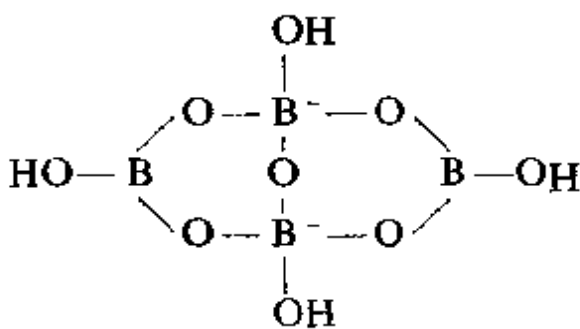
1. 三角形  $\text{BO}_3$  和四面体形  $\text{BO}_4$  基两者都存在,  $\text{BO}_4$  对全体 B 的比,等于阴离子所带电荷对全体硼原子所带电荷的比。例如,  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  有一个  $\text{BO}_4$  和四个  $\text{BO}_3$ , 而  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  有四个  $\text{BO}_4$  和两个  $\text{BO}_3$  基。

2. 基本结构是六原子环,其稳定性决定于一个或两个  $\text{BO}_4$  基的存在。没有  $\text{BO}_4$  基的阴离子,如偏硼酸根  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$  或偏硼酸  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$ , 都迅速水合并失去其原有结构。由于其它较少络合的阴离子在结晶过程中能迅速重新结合,因而某些络合硼酸盐能由溶液中沉淀或结晶的事实,不能构成这些阴离子在溶液中存在的证据。

3. 其它单个和链状多聚阴离子,可以通过连结共用四面体硼



(8-VIII)

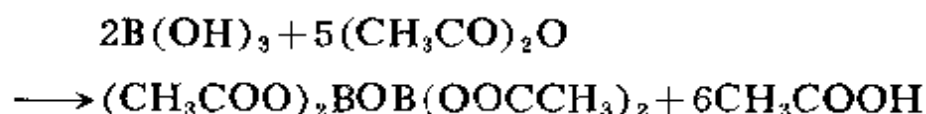


(8-IX)

原子所成的两个或多个环而形成,在某些场合有脱水作用(参阅下述偏硼酸盐)。

$\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (8-VIII) 和硼砂  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (8-IX) 的结构是已知的。

两个  $\text{BO}_3$  单元简单地共用一个氧原子,应得到  $[\text{O}_2\text{BOBO}_2]^{4-}$ ; 这个所谓的焦硼酸根阴离子已经证明存在于  $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$  中。根据反应



制备的、并称之为醋酸硼的化合物,也具有类焦硼酸盐结构。通过磷酸和硼酸反应获得的磷酸硼  $\text{BPO}_4$ , 有以  $\text{B}-\text{O}-\text{P}$  键与硼成配位的正四面体。

用过氧化氢处理硼酸盐或用过氧化钠处理硼酸导致生成各种不同化学式如  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的产物。因为在溶液中它们供给  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 所以它们广泛地用于洗涤粉。业已发现这个晶体结构含有用两个过氧络合基桥接起来的四面体硼原子的  $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$  单元。当这种盐加热时, 则形成含有  $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  和过氧硼酸根的顺磁性固体<sup>②</sup>。

**偏硼酸盐** 加热时, 硼酸逐步失水:



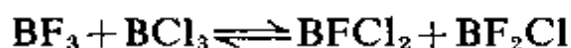
中间产物偏硼酸  $\text{HBO}_2$  以三种变体存在。若在  $130^\circ$  以下加热  $\text{B}(\text{OH})_3$ , 则形成  $\text{HBO}_2$ -III。它具有层状结构, 其中  $\text{B}_3\text{O}_3$  六员环是由硼原子上的  $\text{OH}$  基之间的氢键连接起来。如果  $\text{HBO}_2$ -III 在  $130^\circ$ — $150^\circ$  继续加热, 则形成  $\text{HBO}_2$ -II, 它具有更复杂结构, 在用

② J. O. Edwards et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1095.

氢键连接起来的链中同时含有  $\text{BO}_4$  正四面体和  $\text{B}_2\text{O}_5$  基。最后,  $\text{HBO}_2\text{-II}$  在  $150^\circ$  以上加热, 则形成立方体的  $\text{HBO}_2\text{-I}$ , 其中所有硼原子都是四配位的。

## 8-6 硼的三卤化物<sup>⑬</sup>

所有卤素都形成  $\text{BX}_3$  型化合物。当  $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BBr}_3$  之中任何两种卤化物在室温条件下混合在一起时, 都较迅速地发生卤原子的再分配作用, 产生约按统计比例相混合的混合卤化物与原来纯卤化物的混合物。因此, 例如, 有下列平衡:



三种卤化物混合物的核共振研究, 已经确定  $\text{BFC}_2\text{Br}$  和  $\text{BCl}_2\text{BrI}$  的存在。据推测, 在这些再分配反应中, 包含有象  $\text{F}_2\text{BFC}_2\text{Br}$  这样的暂时形成的二聚体; 而这样的二聚体可能又解离成  $\text{BF}_2\text{Cl} + \text{BCl}_2\text{F}$ 。然而, 实际上并没有分离出来混合卤化物。

卤化物的一些反应总结在图 8-4 中。

**三氟化硼** 这种化合物是一种有刺激性、无色气体(沸点  $-101^\circ$ ), 它可通过  $\text{B}_2\text{O}_3$  同  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  或同  $\text{CaF}_2$  和浓硫酸在一起加热制得。三氟化硼与水反应生成两种“水合物”, 它们可写为:  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 并分别在  $10.18^\circ$  和  $6.36^\circ$  熔化, 它们在固态时是非离子化的。 $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的结构, 大概是正规加合物的结构。据推测, 这个物种也存在于固体二水合物中, 但第二个水的结合方式, 目前还不知道。在它们的液相中, 这两种水合物都部分解离成离子, 推测如下:



⑬ A. G. Massey, *adv. Inorg. Chem., Radiochem.*, 1967, 10, 1; G. A. Olah, ed., *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vols. I, II, Interscience-Wiley, 1963(内有许多卤化硼的化学)

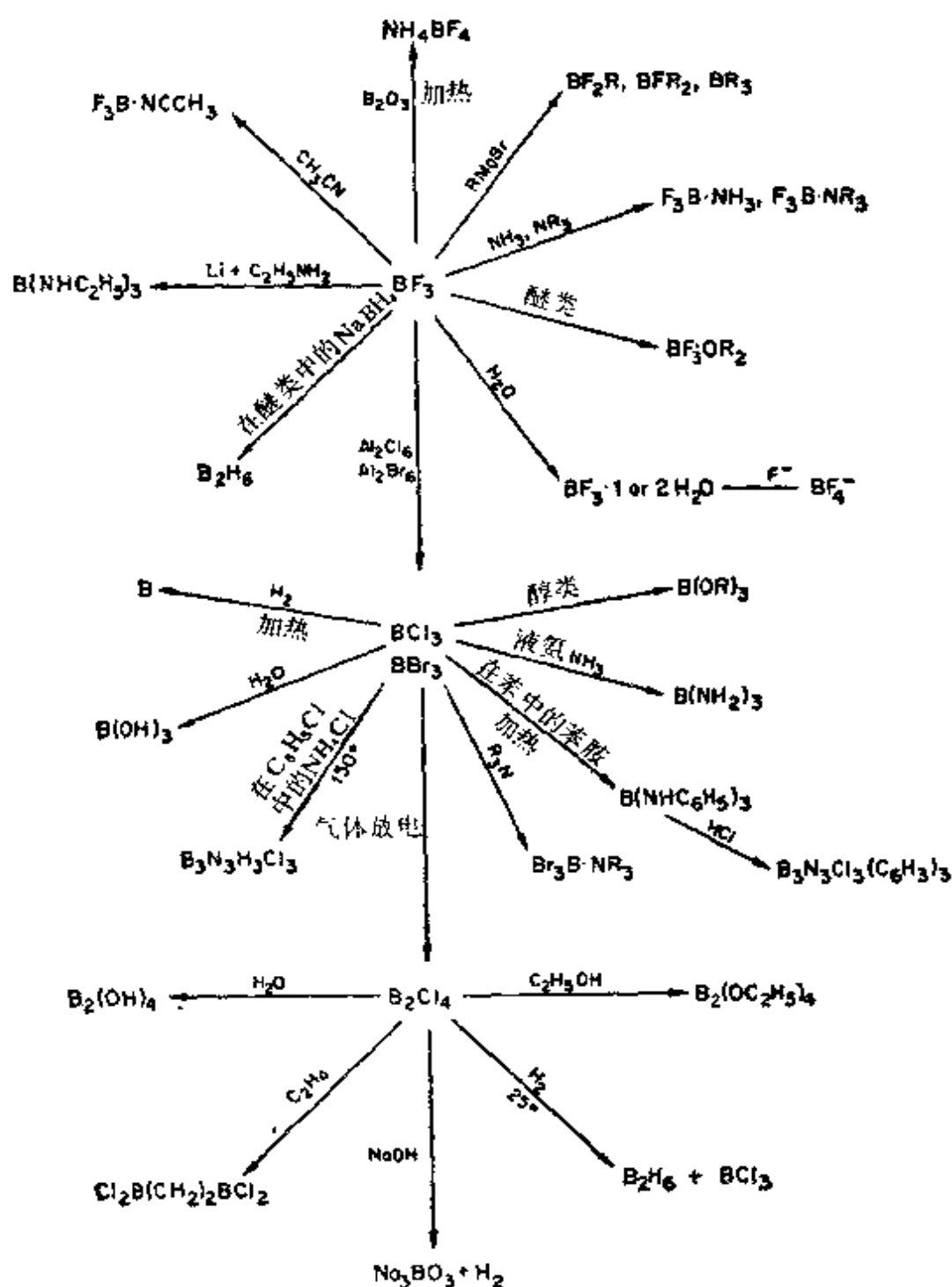
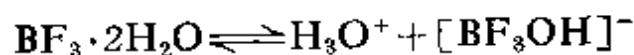
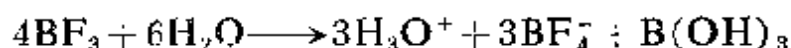


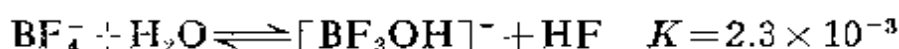
图 8-4 硼卤化物的一些反应



在大约 20° 以上, 它们大量地分解, 放出 BF<sub>3</sub>。当较小量的 BF<sub>3</sub> 通入水时, 得到氟硼酸溶液(不能以纯物质分离出来):



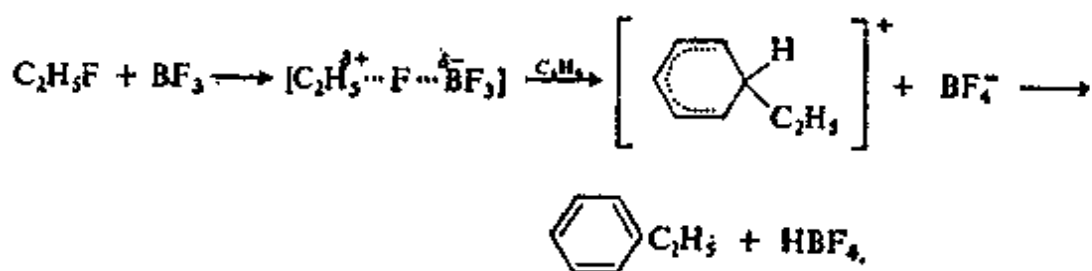
氟硼酸根离子也有一些水解,产生 HF 和羟基氟硼酸根离子:



三氟化硼是已知最贪得无厌的接受体——即最强的路易斯酸之一,并且迅速地和水、醚类、醇类、胺类、膦类等结合形成加合物。

$\text{BF}_3$  通常以其乙醚合物  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{+}{\text{O}}\text{BF}_3^-$  来使用。由于  $\text{BF}_3$  作为路易斯酸的能力以及它比  $\text{BCl}_3$  和  $\text{BBr}_3$  更能阻止水解,所以  $\text{BF}_3$  广泛地用来促进各种有机反应。例如: (a) 醚或醇 + 酸  $\longrightarrow$  酯 +  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{ROH}$ ; (b) 醇 + 苯  $\longrightarrow$  烷基苯 +  $\text{H}_2\text{O}$ ; (c) 烯烃和烯烃的氧化物的聚合; 和 (d) Friedel-Crafts 型酰化和烷基化反应。在前两种场合中,  $\text{BF}_3$  的效力必然决定于它与一种或两种反应物生成加合物的能力,因而降低了决定反应速率的那一步反应的活化能,其中  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{ROH}$  借 C—O 键的断裂而被消除。但是这些反应的确切机理,目前还不知道。同样,烯烃和烯烃氧化物的聚合作用的那些反应机理也不知道。

在 Friedel-Crafts 型反应的场合中,在低温下,某些中间产物的分离,提供了  $\text{BF}_3$  的功能的十分肯定的概念。例如,苯被氟代乙烷的乙基化作用是按方程(8-1)进行的:



(8-1)

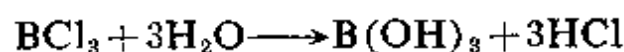
用苯、HF 和  $\text{BF}_3$  在低温下能分离出化合物(8-X)。可以看出由于  $\text{BF}_3$  在连接 HF 成为  $\text{HBF}_4$  的过程中被消耗了,所以它不是真正起“催化作用”,但必须按化学计量存在。

四氟硼酸的固体盐类可以迅速分离制得，那些  $\text{NH}_4^+$  和许多金属如碱金属和碱土金属盐在工业上是有用的。氟硼酸铵可用于干法使  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  一起熔融来制备。 $\text{B}(\text{OH})_3$  也迅速地溶于  $\text{HF}$ ，形成氟硼酸溶液：



氟硼酸是强酸。氟硼酸根离子是四面体结构，而且氟硼酸盐类在它们的晶体结构和溶解度方面非常象相应的高氯酸盐类。

**其它三卤化物** 三氯化硼在轻微的压力下，室温时是液态（沸点  $12.5^\circ$ ），而溴化物在  $90^\circ$  沸腾。两者在潮湿空气中都冒烟，并且完全被水水解，例如：

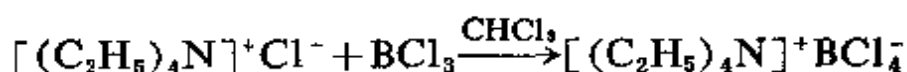


这两种化合物是在高温下由元素直接相互作用制备的。

迅速被水水解表明，这些卤化物是比  $\text{BF}_3$  更强的路易斯酸。实际上，在硝基苯中，这些三卤化物的摩尔溶解热，和在硝基苯中同吡啶的反应热都表明，在这些条件下，电子受体强度依  $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$  顺序而减小。

三碘化物是白色固体（熔点  $43^\circ$ ），遇水爆炸性地水解；在红热条件下，使碘作用于  $\text{NaBH}_4$ ，或使  $\text{HI}$  作用于  $\text{BCl}_3$  均可制得。

四氯硼酸盐是在高压下，把  $\text{BCl}_3$  加于碱金属氯化物，在室温冷磨；或通过反应



而制得。

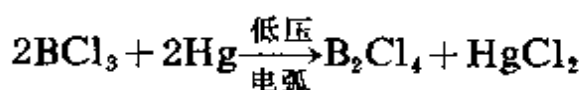
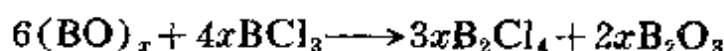
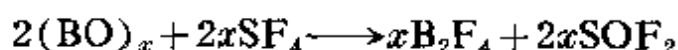
在这些盐和相应的四溴硼酸盐与四碘硼酸盐中，阳离子最大

的稳定性最大；阳离子相同时，其稳定性顺序是： $MBCl_4 > MBBBr_4 > MBI_4$ ，但四碘硼酸盐只有阳离子最大时才能生成。象  $BF_3Cl^-$  这样的混合离子也存在。

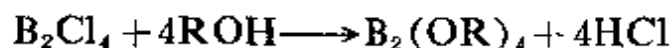
在  $-78^\circ$ ， $BCl_3$  和无水  $HClO_4$  的反应已有叙述说，产生  $BCl_2(ClO_4)$ ， $BCl(ClO_4)_2$  和  $B(ClO_4)_3$ 。不过，产物究竟是什么，则取决于反应物的摩尔比。到目前为止，还没有关于高氯酸根在这些高度活性物质中如何同硼原子结合的报道或其它迹象。

### 8-7 硼的低价卤化物

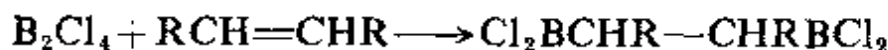
符合化学计量式  $B_2X_4$  的全部四种化合物都已有报道，但只对氟化物，特别是氯化物，才有过较多的研究。处在晶态的  $B_2F_4$  和  $B_2Cl_4$ ，两者都是由  $B-B$  键连接在一起的  $BX_2$  基所构成，并且分子是平面型 ( $D_{2h}$ )；而由光谱和电子衍射所得证据认为，在液态和气态中，它们不是平面型，而是相互垂直的  $BX_2$  基 ( $D_{2d}$ )。看来，下列似乎是最方便的制备反应：



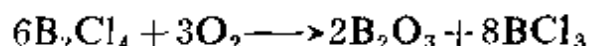
在室温下， $B_2F_4$  是无色气体，而  $B_2Cl_4$  是无色液体。 $B_2Cl_4$  是很活泼物质，在它的最重要反应中，是质子迁移反应和与烯烃的加合反应：



(R = 烷基、芳基或 H)



$B_2F_4$  和  $B_2Cl_4$ ，两者都贪婪地同氧气发生反应，而且后者燃烧时呈美丽的绿色火焰：



在  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  的电弧合成过程中, 初次得到痕量的四氯化四硼  $\text{B}_4\text{Cl}_4$ 。它可以用  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  通过汞电弧放电(10 毫克/时)较有效地来制备。它是淡黄色、挥发性固体(熔点  $95^\circ$ ), 在  $\sim 200^\circ$  以下对热稳定。这种分子是由 B—Cl 键排列成保持明晰的  $T_d$  对称的  $\text{B}_4$  四面体所组成。 $\text{B}_4\text{Cl}_4$  是活泼的, 但关于它的化学, 到现在为止, 还研究得很少。

$\text{B}_2\text{Cl}_4$  的热歧化, 产生  $\text{BCl}_3$  和大量的低级卤化物, 其中大部分的特征还没有描述过。显然,  $\text{B}_2\text{Br}_4$  和  $\text{B}_2\text{I}_4$  也同样产生大量的未经证明的低级卤化物。在氯化物品种中, 除刚才提到的  $\text{B}_4\text{Cl}_4$  以外, 还有深红色、顺磁性固体  $\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}$  (它是主要产品), 橙色的  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  和紫红色的  $\text{B}_8\text{Cl}_8$ <sup>⑭</sup>。后者有一个畸变的  $\text{B}_8$  三角晶系十二面体( $D_{2d}$ ), 在其每一个 B 原子上都有一个 Cl。

### 8-8 硼氢化物(硼烷)和有关化合物<sup>⑮</sup>

从 1912 至 1936 年的一系列著名文章中, 斯托克(Alfred Stock)和它的同事制备了, 并且在化学方面描述了下列硼氢化物(硼烷)的特征:  $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{B}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{B}_5\text{H}_9$ 、 $\text{B}_5\text{H}_{11}$ 、 $\text{B}_6\text{H}_{10}$  和  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 。除二硼烷  $\text{B}_2\text{H}_6$  是热分解高级硼烷制备的以外, 斯托克制备这些氢化物是使酸与硼化镁  $\text{MgB}_2$  反应。用这个方法得到的是挥发性的、活泼的, 对空气敏感的(有些是可自燃的)化合物的混合物。为了处理具有这些性质的化合物, 斯托克发展了玻璃真空制备路线和技术。

⑭ J. Kane and A. G. Massey, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1971, **23**, 1195; G. F. Lanthier, J. Kane and A. G. Massey, *J. Inorg. Nuclear Chem.* 1971, **33**, 1569.

⑮ (a) R. L. Hughes, I. C. Smith and E. W. Lawless, *Production of Boranes and Related Research*, Academic Press, 1967;  
(b) W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin, 1963.

随后, 发现了许多其它硼氢化物, 所以今天已有不少于 14 种在化学方面给了很好描述的硼氢化物, 并且其中大部分的结构也很好确定了。硼氢化物简便命名法, 是将氢原子的个数用阿拉伯数字写在括号中。例如,  $B_5H_9$  叫做五硼烷(9),  $B_5H_{11}$  叫做五硼烷(11)。在仅有一种化合物, 并且其中硼原子的个数是已知的情况下, 氢原子的个数可以省略, 即  $B_4H_{10}$  叫做四硼烷。表 8-1 是一

表 8-1 硼烷<sup>a</sup>的重要性质

化学式	名 称	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	在25°C, 同 空气的反应	热稳定性	同水的 反 应
$B_2H_6$	二硼烷(6)	-161.85	-92.59	自然	在25°很 稳定	立即水解
$B_4H_{10}$	四硼烷(10)	-120	18	若纯, 不自燃	在25° 很快分解	在24小时 内水解
$B_5H_9$	五硼烷(9)	-46.6	48	自燃	在25°稳定, 150°缓慢分 解	仅在加热 时水解
$B_5H_{11}$	五硼烷(11)	-123	63	自燃	在25° 很快分解	迅速水解
$B_6H_{10}$	六硼烷(10)	-62.3	108	稳定	在25° 缓慢分解	仅在加热时 水解
$B_6H_{12}$	六硼烷(12)	-82.3	80-90	—	在25°, 液体 稳定几小时	全量地产生 $B_4H_{10}$ , $B(OH)_3$ , $H_2$
$B_8H_{12}$	八硼烷(12)	-20	—	—	高于-20° 分解	—
$B_8H_{18}$	八硼烷(18)	—	—	—	不稳定	—
$B_9H_{18}$	九硼烷(15)	2.6	—	稳定	—	—
$B_{10}H_{14}$	十硼烷(14)	99.7	213 (外推法)	很稳定	在150°稳定	缓慢水解
$B_{10}H_{16}$	十硼烷(16)	—	—	稳定	在25°稳定	—
$B_{18}H_{22}$	十八硼烷(22)	—	—	—	—	—质子酸
异- $B_{18}H_{22}$	异十八硼烷(22)	—	—	—	—	—
$B_{20}H_{18}$	二十硼烷(16)	196-199	—	稳定	在25°稳定	不可逆地产生 $B_{10}$ $H_{10}(OH)_2^{2-}$ 和 $2H^+$

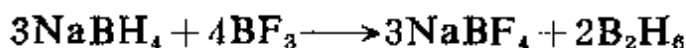
a. 还有  $B_3H_4$ ,  $B_5H_{10}$ , 异- $B_5H_{10}$ ,  $B_{10}H_{16}$ ,  $B_{10}H_{18}(?)$ ,  $B_8-7(?)$ ,  $B_6(?)$ ; 例如参看:

J. Dibson, R. Maruca and R. Schaeffer, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2161.

个对硼氢化物特征描述得很好的名单:

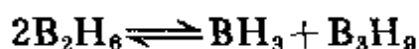
硼氢化物的制备方法很多, 并且变化多端。斯托克的原来方法, 现在仅用于  $B_6H_{10}$ 。大部分制备方法是由  $B_2H_6$  开始, 并且包括在不同条件和常常有  $H_2$  或其它试剂<sup>⑩</sup>存在下的热分解。例如, 很重要的  $B_{10}H_{14}$ , 是在大约  $100^\circ$  热分解  $B_2H_6$  获得的;  $B_5H_9$  是在  $250^\circ$  于氢气存在下, 热分解  $B_2H_6$  所形成的。经过  $B_5H_9$  或其它硼烷的放电法也有时使用, 但这种方法只能用于很少量的生产。对于任何指定硼烷来说, 其最好制法可能是特殊的。例如  $B_5H_{11}$  与晶态六亚甲基四胺的表面反应, 产生  $B_9H_{15}$ ; 谨慎地控制  $B_{20}H_{18}$  的水合氢离子盐的水解, 产生  $B_{18}H_{22}$  的异构体混合物。

**二硼烷** 因为  $B_2H_6$  是制备各种其它硼氢化物的起始材料, 并且由于它在合成化学上的用处, 所以对  $B_2H_6$  特别感兴趣。用金属氢化物同三氟化硼反应, 基本上能够制备定量的产物, 而便利的方法是将三氟化硼乙醚合物滴入硼氢化钠的二乙二醇二甲醚溶液中:



以  $Al + AlCl_3$  作催化剂, 在高温和高压下也能由  $B_2O_3$  和  $H_2$  来制备, 但这不是实验室的方法。

硼烷(3),  $BH_3$  似乎在二硼烷的热分解中暂时存在:



但它还能进一步反应, 所以只能制得极低浓度的<sup>⑪</sup>。可是, 将羰基甲硼烷  $H_3BCO$  在很快的流体反应器<sup>⑫</sup>中用惰性气体稀释进行热分解, 能制得可观数量的硼烷(3)。不过  $BH_3$  可由  $B_2H_6$  与给予体的相互作用来捕获, 而且这样的加合物如  $H_3BCO$  (沸点  $-64^\circ$ )、

<sup>⑩</sup> L. H. Long, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, **32**, 1097.

<sup>⑪</sup> G. W. Mappes and T. P. Fehlner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1562.

$\text{H}_3\text{BPF}_6$  和  $\text{H}_3\text{BNMe}_3$  是熟知的(图 8-5)。

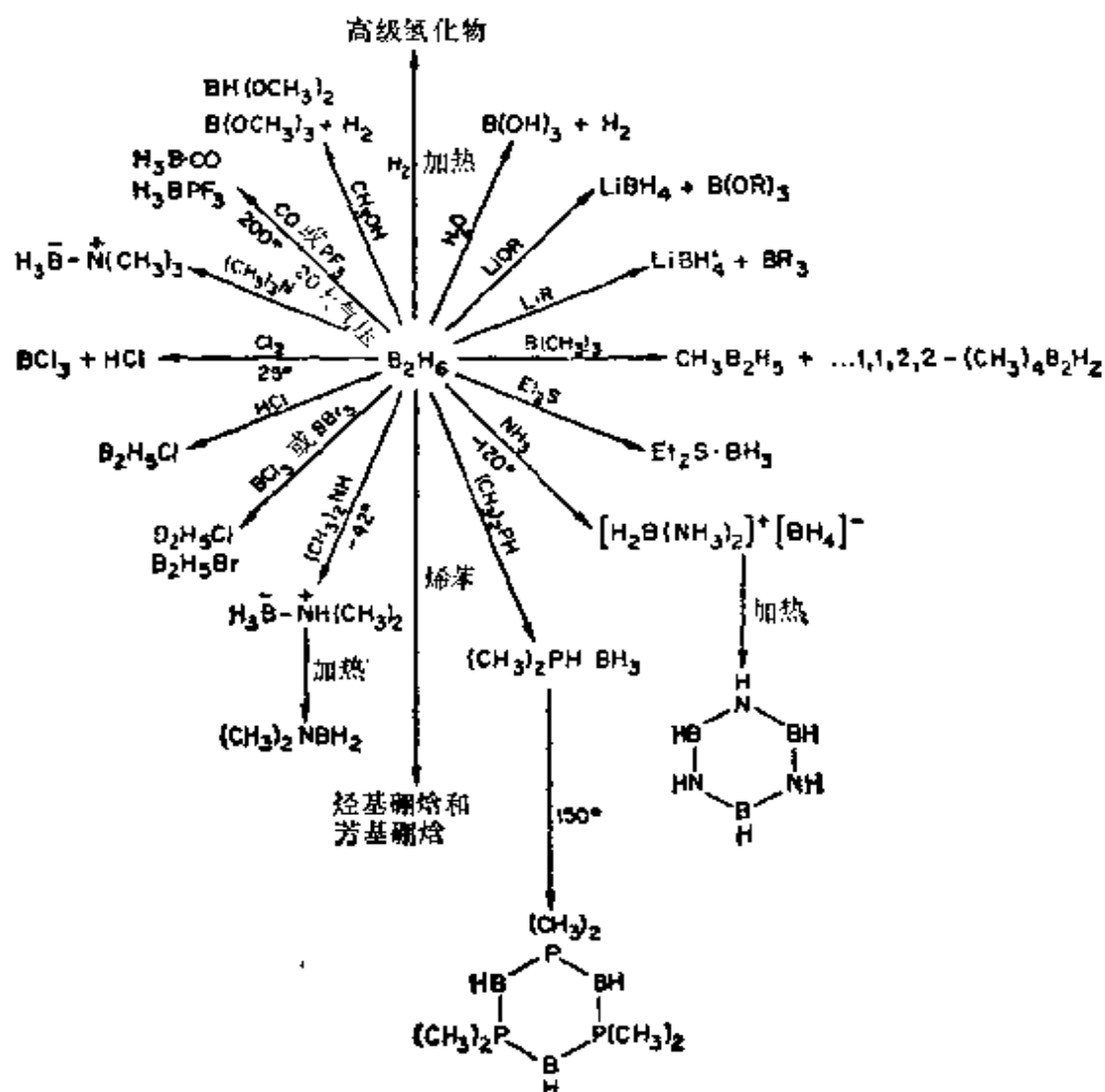


图 8-5 二硼烷的一些反应

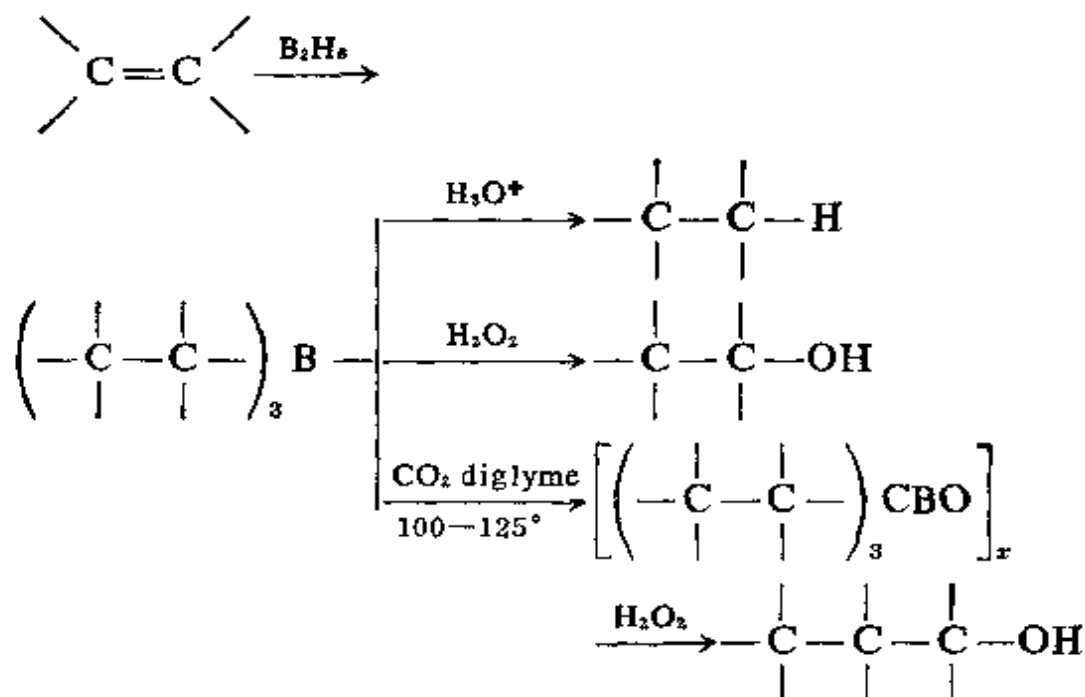
下面要讨论的硼氢阴离子, 例如  $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{BH}_3\text{SH}^-$  和  $\text{BH}_3\text{CN}^-$ , 可以认为是  $\text{BH}_3$  与  $\text{H}^-$ 、 $\text{SH}^-$  或  $\text{CN}^-$  的加合物。

二硼烷是有机硼烷制备中极灵巧、善变、多能的试剂, 而有机硼烷本身在有机合成中又是很有用的中间体<sup>⑮</sup>。它也是<sup>⑯</sup>有机官能

⑮ H. C. Brown, (a) *Hydroboration*. Benjamin, 1962; (b) *Accounts Chem. Res.*, 1969, 2, 65; (c) R. Köster, *Chimia* (Switz), 1969, 23, 196.

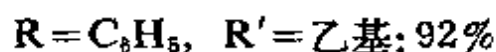
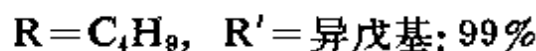
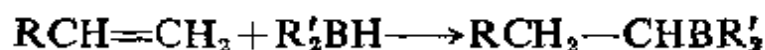
⑯ H. C. Brown et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 1637.

团, 例如  $\text{RCHO} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH}$  和  $\text{RCN} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{NH}_2$  的强还原剂。 $\text{B}_2\text{H}_6$  在醚类中同不饱和烃的反应, 一般叫做硼氢化作用, 主要产生反-马科尼可夫(Markownikoff)规则的, 顺式-氢化作用或水合作用:



用 CO 的羰基化作用<sup>⑧b</sup>, 结果生成一类物种, 其中碳插在 B 和烃基 C 之间。

利用二烷基硼烷  $\text{R}_2\text{BH}$ , 立体选择性能达到 99%, 即:



## 8-9 硼烷中的结构和键合

根据硼烷的化学计量, 从最简单的  $\text{B}_2\text{H}_6$  到最复杂的  $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$ , 连同可用的电子数一起, 都不允许象对碳氢化物或较轻非金属的其它“正常”化合物那样, 给它们的结构或键合设计图形。从 X-射线结晶学和其它研究, 事实上已经证明, 硼烷的结构十分不同于碳

氢化物的结构。图 8-6 表示了其中的几个。不仅结构是独特的,而且所有硼烷中都存在着缺电子的问题,也就是说,没有足够的电

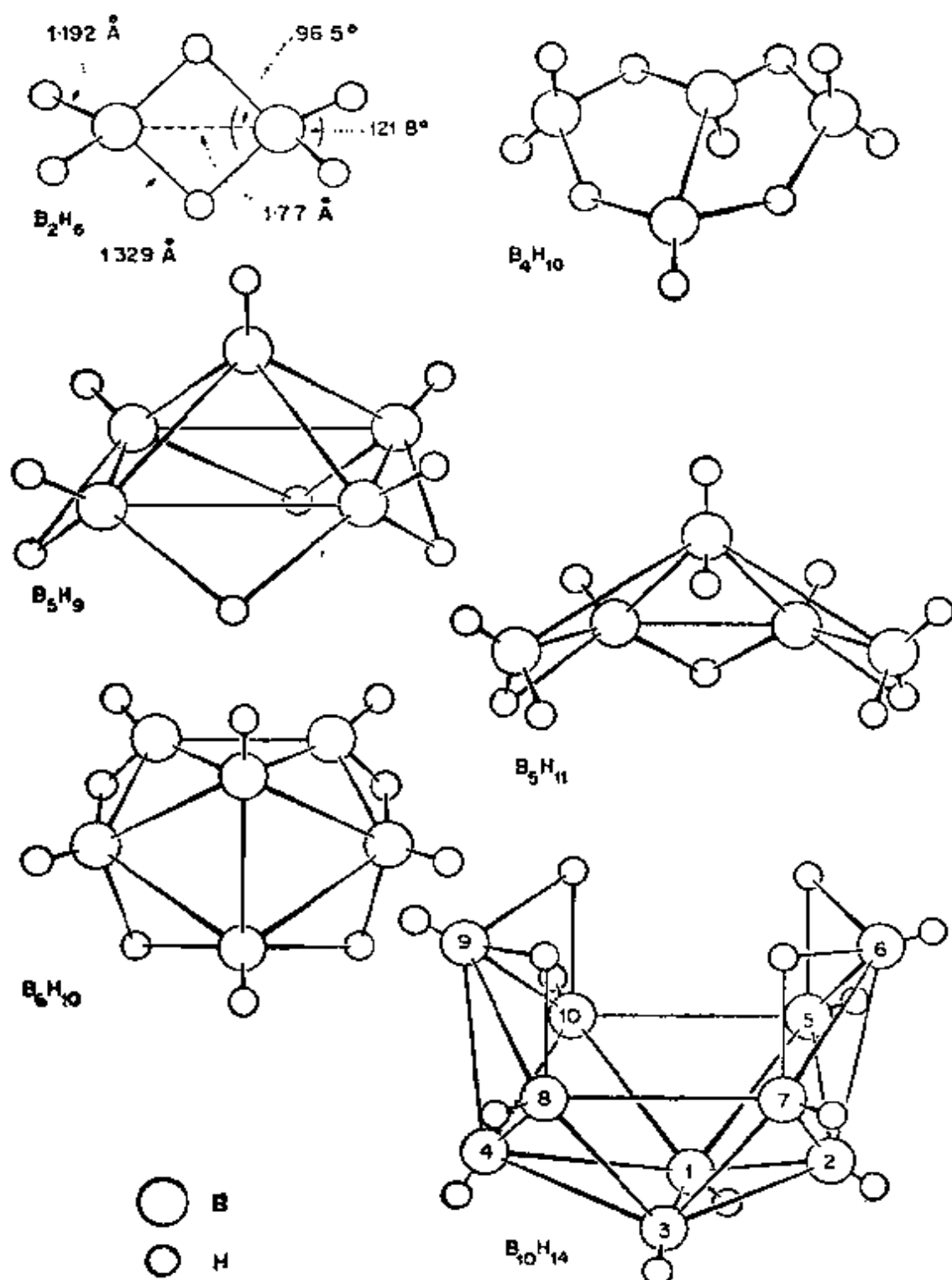


图 8-6 一些硼烷的结构

子允许在所有相邻原子对之间形成普通的  $2c-2e$  键 ( $2c-2e$  键)。为了使它们的结构合理化, 依据可接受的键合法则, 必须广泛地使用不同种类的多中心键。

对于二硼烷本身来说, 需要  $3c-2e$  键 (3-12 节) 来解释  $B-H-B$  桥键。末端的  $B-H$  键可以看作普通的  $2c-2e$  键。因此, 每一个硼原子用两个电子和两个近似的  $sp^3$  键与两个氢原子形成  $2c-2e$  键。在每一个  $BH_2$  基中, B 原子仍有一个电子和两个杂化轨道, 用于进一步键合。两个剩下轨道的平面垂直于  $BH_2$  平面。当两个这样的  $BH_2$  基彼此接近如图 8-7 所示时, 正如图中所显示的那样, 氢原子也位于含有四个空轨道的平面上。这样, 就形成了两个  $B-H-B$   $3c-2e$  键。为生成这些键所需的一共四个电子, 由每一个 H 原子所带的一个电子和每一个  $BH_2$  基所带的电子来供给。

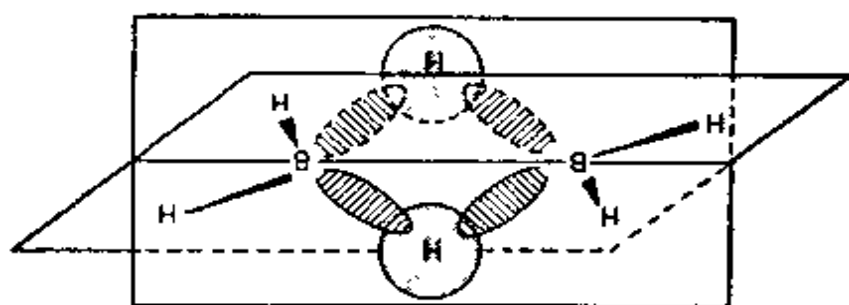


图 8-7 表示两个正确取向的  $BH_2$  基和二 H 原子如何接近, 导致形成两个  $3c-2e B-H-B$  键图

我们恰好看到, 有两个结构/键合单元用于  $B_2H_6$ , 即  $2c-2e BH$  基和  $3c-2e BHB$  基。

为了说明高级硼烷的结构和键合作用, 需要这些单元以及其它三种单元。这三种单元是:  $2c-2e BB$  基、 $3c-2e$  开式  $BBB$  基和  $3c-2e$  闭式  $BBB$  基。这五种结构/键合单元以下列方法表示为便:

末端  $2c-2e$  硼—氢键

$B-H$

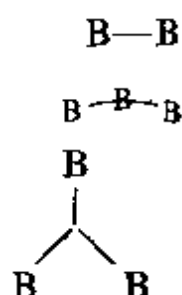
$3c-2e$  氢桥键

$B-H-B$

2c-2e 硼—硼键

开式 3c-2e 硼桥键

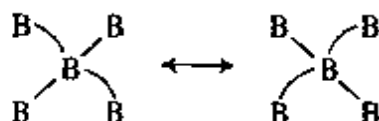
闭式 3c-2e 硼键



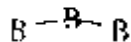
象 Lipscomb 所表示的那样, 用这五种单元, 对所有硼烷中的结构和键合, 都可给予“半拓扑学的”描述。对于所有相关的结构数据, 这种方案是能够成为细致推敲以至广泛的、半预言的工具的。在这里的图 8-8 中, 仅仅给出描写已知结构的它们的用法一些实例, 更详细的应用可在别处找到<sup>⑤</sup>。

在下面所要讨论的硼烷和有关的品种, 诸如多面体形硼烷阴离子和碳硼烷中的结合, 这种半拓扑学方案, 不能永远提供最好的描述。在有高度对称的地方, 应用键合的高度离域化分子轨道描述法去考虑常常更方便, 并且在概念上也比较简单。例如, 在  $B_5H_9$  中, 四个基底硼原子与顶点硼原子的关系是相等的, 这就可能描述包括定域化的

和 B—B 单元在内的共振杂化, 即: 但最后



比较巧妙的和简单的是以图式表达其中最低三个分子轨道被电子对所占据的七个 5-中心分子轨道组。当处理超对称的象  $B_{12}H_{12}^{2-}$  这样的物种时, 在 MO 处理中完全分子对称的应用, 就成了唯一的实际行动方向。



即使对于硼烷, 当然, 完全分子轨道处理也能实行, 其中用于半拓扑学理论中的定域化结构/键合单元, 看来容易解释。

已经指出<sup>⑥</sup>, 在这种情况下, 完成的普通分子轨道相当于而且

⑤ G. W. Adamson and J. W. Linnette, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1967.

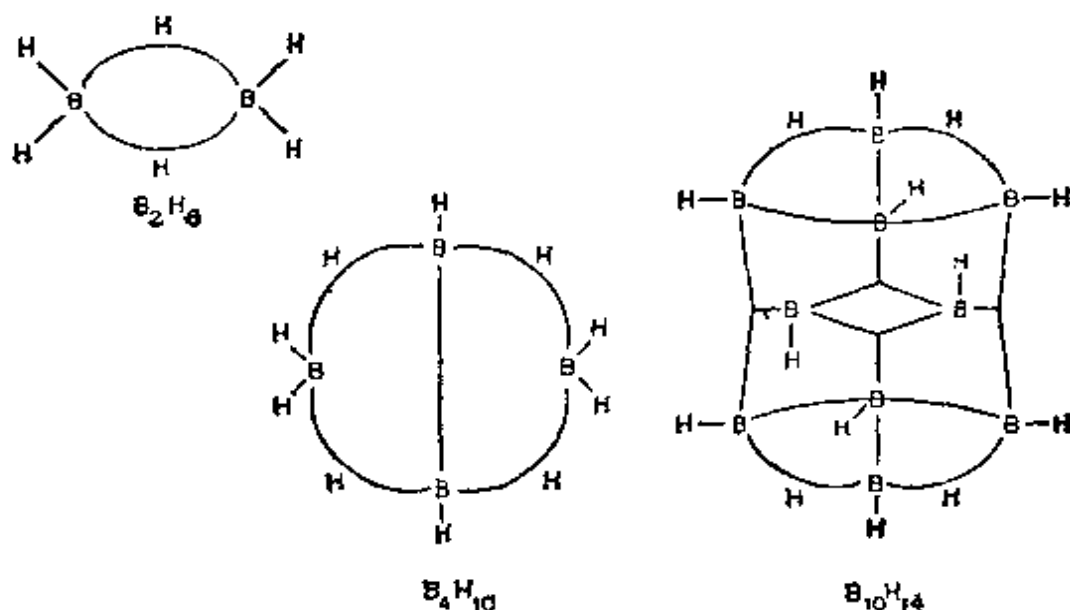


图 8-8 根据 Lipscomb 的“半拓扑学”图形对硼氢化合物的价的描述

容易转化为相应于方才所提到的结构/键合单元更定域化组份。

除希望发展一组符合实际的原理以解释硼烷的结构和预言新硼烷之外,对于这些分子的电子结构的理论研究的主要动力之一,是希望懂得它们的化学活性。硼烷所进行的最重要的反应类型(还有硼烷阴离子和碳硼烷)之一,是亲电性置换反应。虽然没有更重要根据假设它如此,但这是经验事实,即键合理论指定最大阴电荷的那些硼原子,是那些在亲电性置换反应中,经常被进攻的原子。例如,在  $B_{10}H_{14}$  中,从分子轨道处理法所算出的电荷分布,把相当过量的阴电荷( $\sim 0.25e$ )分配给硼原子 2 和硼原子 4,分配给硼原子 1 和硼原子 3 的近于中性,而对所有别的原子,则是正电荷。多次实验始终如一地指出,只有位置 1, 2, 3 和 4 能亲电性地被置换,位置 2 和 4 可能略微占先。对于  $B_{10}C_2H_{12}$  来说,在实验结果和计算的电荷分布之间已经得到类似的一致。因此,为得到关于活性优先位置的线索,至少在定性的意义上,相信电子结构的计算,是有价值的做法。

**用核磁共振对结构的研究<sup>②</sup>** 尽管X-射线结晶学是硼烷结构资料的最精确来源,但核磁共振却是一种极为重要的助手,特别是在阐明置换反应的过程上。就下面要讨论的多面体硼烷阴离子和碳硼烷而论,尤其确实。首先,对 $^{11}\text{B}$ 同位素丰度的研究,质子-共振谱是没有什么用处的,因为 $^{11}\text{B}$ 核和 $^{10}\text{B}$ 核分裂的结果,信号是宽广的、复杂的多重谱线。

作为说明,图8-9表示在64毫赫处的十硼烷( $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ )中的 $^{11}\text{B}$ 谱以及根据惯用编号系统的说明(图8-6)。每一类型B原子,都是用一种信号来表示,而这种信号的强度是与这样的核数成比例。因为由 $2c-2e$ 键联系到每一个硼原子的质子的分裂,所有信号都是双的。由桥式质子形成的分裂是不分明的。图8-9中的插图表示(在光谱中到处都存在着较小的变化)在一碘十硼烷之一的光谱中所观察到的主要区别。十分清楚,倘若 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 光谱本身的说明是正确的(的确是这样),那么,所考虑分子,在位置2(或4)上就有

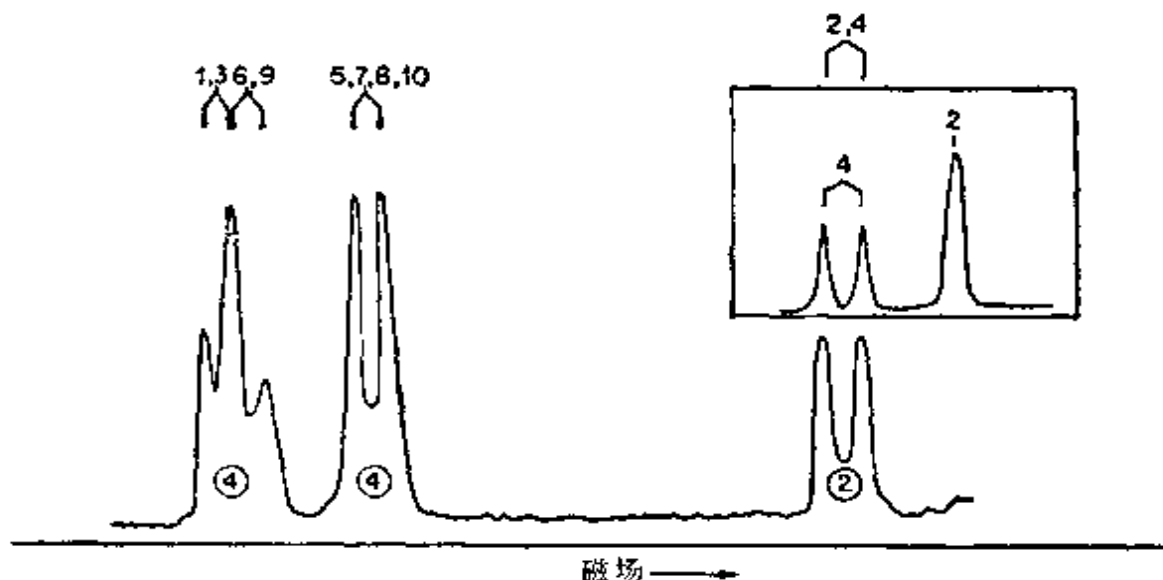


图8-9  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  的 $^{11}\text{B}$ 核磁共振谱。说明表示于顶部,圈起来的数字给出多色线谱的强度。插图表示2-碘- $\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ 一部分谱线的外貌

<sup>②</sup> G. R. Eaton and W. N. Lipscomb, *Nmr Studies of Boron Hydrides and Related Compounds*, W. A. Benjamin, 1969.

碘取代基。注意,当没有H原子结合于硼原子时,就缺乏分裂。

### 硼烷阴离子,碳硼烷和过渡金属络合物

中性硼烷分子,由于它们有趣和复杂,仅仅象征着硼-氢化合物化学的开始。现在我们来谈谈几种其它类化合物,其中一些是类盐型的和含有  $B_nX_m^{n-}$  阴离子的;一些是中性或其中不含硼元素,特别是不含碳元素并形成部分骨架阴离子的;还有使人联想到其中过渡金属离子以金属夹心化合物状态来络合的其它类化合物,象二茂铁  $(C_5H_5)_2Fe$  之类(23-2节)。

由于这些化合物的复杂性,在命名问题上往往是尖锐的,而且综合系统记号变得使人很费琢磨<sup>②</sup>。但这里应该记住一些非常基本点。在骨架中也含其它原子(不是恰恰附加于骨架)的硼原子的复杂骨架化合物,一般用复合名称来命名。例如碳硼烷(碳)、磷硼烷(磷)、噻硼烷(硫)、碳磷硼烷,等等。从几何学角度来看,所有这些分子可以分为两大类。首先,有那样的骨架化合物,其中骨架本身闭合起来形成多面体的,可任选字头 *Closo* (从希腊字鸟笼而来)或 *Closo* 来表明。与此相反,那些骨架是“敞开”的,即未完成多面体的,给以字头 *nido*,意思是巢。关于命名的其它事项,在涉及到有关金属络合物,有必要时再作介绍。

### 8-10 多面体(闭式)硼烷阴离子和碳硼烷

多面体硼烷阴离子是属于  $B_nH_n^{2-}$  类型的物种。理论的争论表

---

② (a) E. L. Muetterties and W. M. Knoth, *Polyhedral Boranes*, Decker, 1968; (b) M. F. Hawthorne, *Endeavour*, 1970, 146; (c) R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, 1971; (d) L. J. Todd, *Adv. Organometallic Chem.*, 1970, 8, 87.

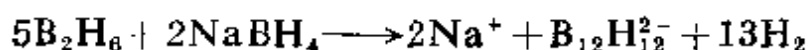
③ *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1945.

明,  $n$  值从 5-12 所有硼烷, 都应是稳定物种, 事实上, 那些  $n$  从 6-12 的都已制得。在许多情况下, 所用反应, 在机理上还不了解。例如, 在真空下, 于 200—230°C, 由热解  $B_3H_8$  的纯碱金属盐,  $B_9H_9^{2-}$  盐连同  $BH_4^-$ 、 $B_{10}H_{10}^{2-}$  和  $B_{12}H_{12}^{2-}$  的盐一起, 均已获得。当乙醚存在时,  $B_{12}H_{12}^{2-}$  的产率会增加, 并且可变成优势。 $B_9H_9^{2-}$  在象 THF (四氢呋喃) 这样的醚类溶液中, 会被空气氧化为  $B_8H_8^{2-}$  和  $B_7H_7^{2-}$  离子, 但是  $B_3H_8^-$ 、 $B_6H_6^{2-}$  和  $B_{12}H_{12}^{2-}$  也以低产率形成。这些  $B_nH_n^{2-}$  离子的许多盐对热相当稳定, 特别是  $n=9$ 、10、11 或 12 的盐。对水的水解稳定性是不同的,  $B_{10}H_{10}^{2-}$  和  $B_{12}H_{12}^{2-}$  非常稳定, 而  $B_6H_6^{2-}$ 、 $B_8H_8^{2-}$  和  $B_9H_9^{2-}$  差些,  $B_7H_7^{2-}$  最不稳定, 在水中溶解时它立即开始慢慢地放出氢气。

CH 基与  $BH^-$  基是等电子的和同结构的, 因而能够代换它。以此为依据, 从形式(不是从制备)上看, 可以认为多面体碳硼烷是从  $B_nH_n^{2-}$  离子衍生而来的。因此, 两种基如此的置换作用导致生成通式为  $B_{n-2}C_2H_n$  的中性分子。从  $n=5$  到  $n=12$  的所有这样的碳硼烷, 都是已知的, 它们或以这种形式存在; 对于  $n=8-10$  的来说, 或以  $C, C$ -二甲基衍生物形式存在。在所有情况中, 这些碳硼烷都有同分异构形式是可能的, 而且实际上在几种实例中已经分离出两种或多种同分异构体。

现有报道指出: 所有闭式硼烷阴离子和碳硼烷, 完全是三角形多面体, 如图 8-10 所示。

$B_nH_n^{2-}$  离子 由于它们的稳定性较大, 对  $B_{10}H_{10}^{2-}$  和  $B_{12}H_{12}^{2-}$  离子已有的研究, 远远地超过对其它离子的研究。 $B_{12}H_{12}^{2-}$  离子的盐类, 能用许多方法来制备, 其中最有用的是在  $\sim 150^\circ$  进行生产, 产物几乎是定量的, 所使用的反应是:



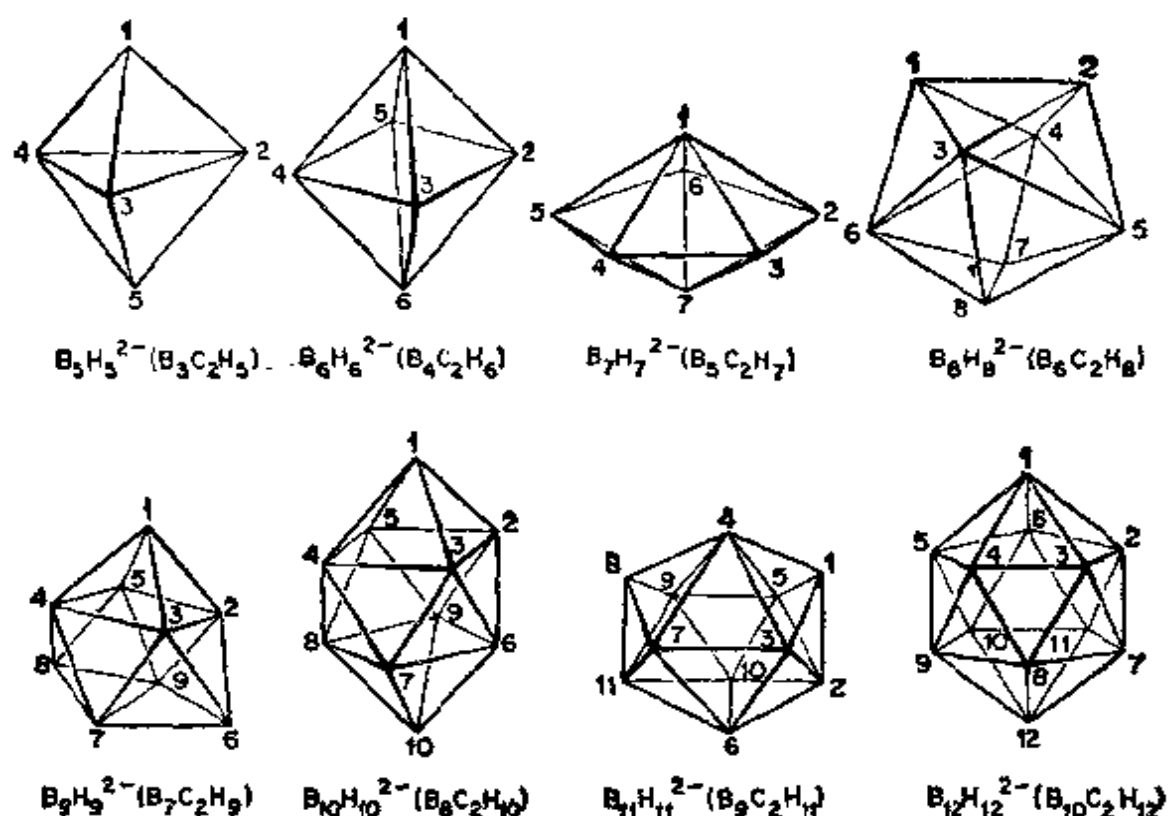
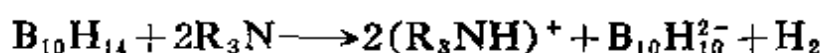


图 8-10  $B_nH_n^{2-}$  和  $B_{n-2}C_2H_n$  物种的三角形多面体结构，  
并且也指出了惯用编号系统

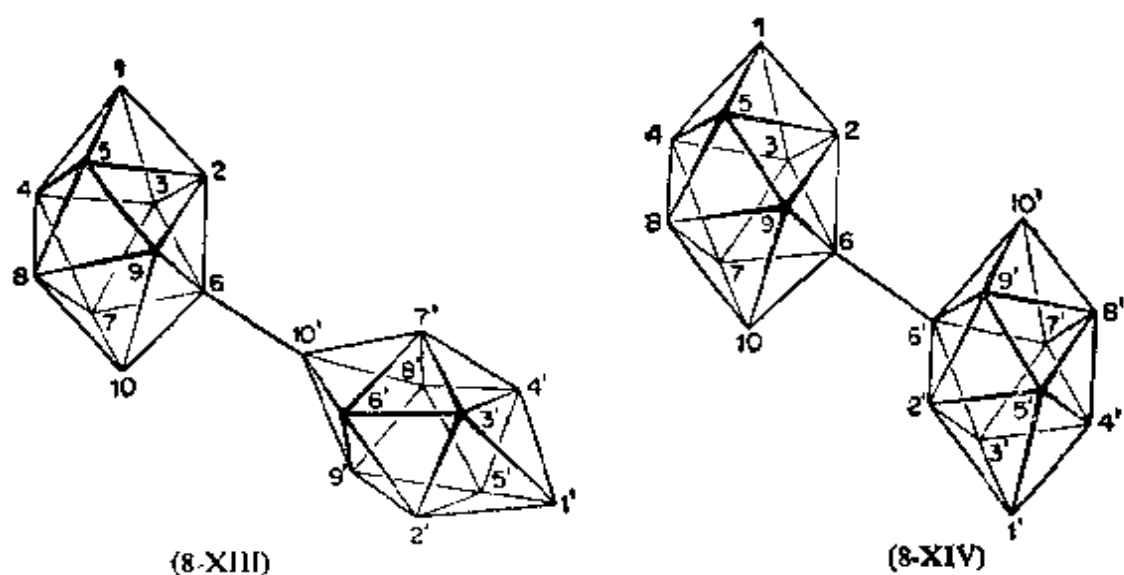
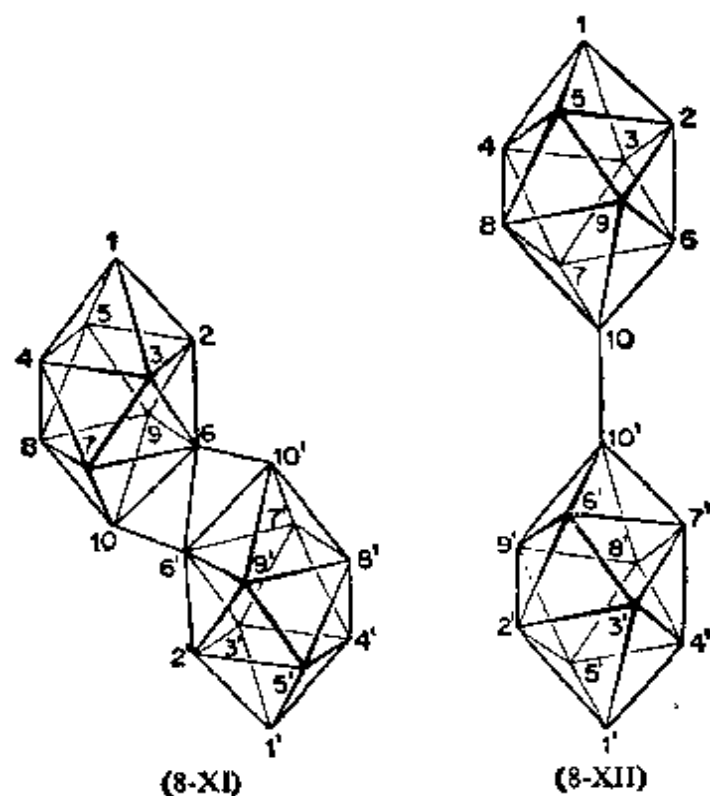
把条件作某些改变，用类似反应能制得  $B_{10}H_{10}^{2-}$  的盐。十硼烷(14)也能用来定量地获得  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ：



$B_{10}H_{10}^{2-}$  和  $B_{12}H_{12}^{2-}$  的反应曾经广泛地研究过，并且发现置换化学的庞大部分和对芳香烃化学的回忆。用亲电性试剂进攻是最重要的反应类型，有代表性的进攻物种是  $RCO^+$ 、 $CO^+$ 、 $C_6H_5N_2^+$  和  $Br^+$ 。这些反应机理，虽尚未完全清楚，但在强酸性介质中进行得非常容易，并且一般来说，对于置换反应， $B_{10}H_{10}^{2-}$  比  $B_{12}H_{12}^{2-}$  尤为敏感。活性低的亲核体如  $C_6H_5N_2^+$ ，在顶端(1, 10) 位置有选择地进攻  $B_{10}H_{10}^{2-}$  而不能进攻  $B_{12}H_{12}^{2-}$ 。

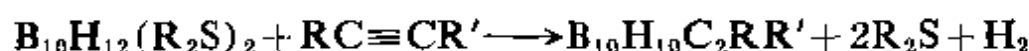
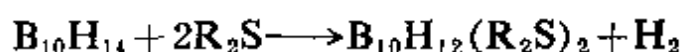
$B_{10}H_{10}^{2-}$  和  $B_{12}H_{12}^{2-}$  两者都能部分和全部进行卤化。全卤络离子有极高的热稳定性，对水解也有高度抵制作用。

在水溶液中,  $\text{Fe}^{3+}$  能把  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  离子氧化为  $\text{B}_{20}\text{H}_{18}^{2-}$  离子 (8-XI), 它随后在液氨中能被金属钠还原成具有 (8-XII) 结构的  $\text{B}_{20}\text{H}_{18}^{4-}$  离子。这个依次能够同分异构化为 (8-XIII) 和 (8-XIV)。



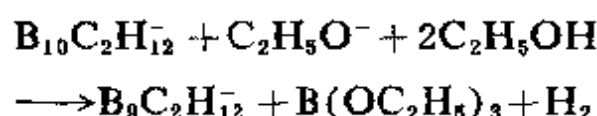
$\text{B}_{2-n}\text{C}_2\text{H}_n$  碳硼烷 这些碳硼烷 可用各种方法来制备。研究

最广泛的碳硼烷是  $B_{10}C_2H_{12}$  和它的  $C$ -取代衍生物, 而它们是根据反应

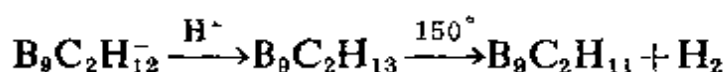


获得的。按照这种方法所获得的是 1, 2-同分异构体, 但当把它加热到  $450^\circ$ , 则发生平稳的重排作用, 转变为 1, 7-同分异构体。有关这些方面更多的阐明将在下面叙述。

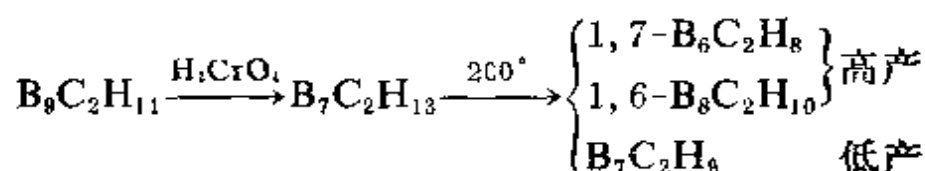
1, 2-和 1, 7-二碳闭式十二碳硼烷和它们的  $C$ -取代衍生物, 被碱定量地降解为同分异构的巢式碳硼阴离子  $B_9C_2H_{12}^-$  (其结构将在下面讨论), 即:



当用无水酸处理, 随后加热, 则  $B_9C_2H_{12}^-$  离子的二种同分异构体都以高产率转化为闭式碳硼烷  $B_9C_2H_{11}$ :

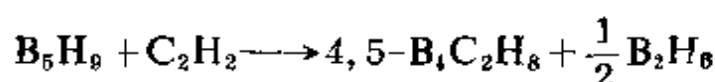


然后根据反应次序能获得几种较低级闭式碳硼烷:

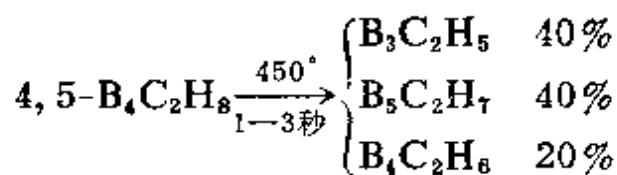


在  $350^\circ$ , 1, 6- $B_8C_2H_{10}$  定量地重排为 1, 10-同分异构体。

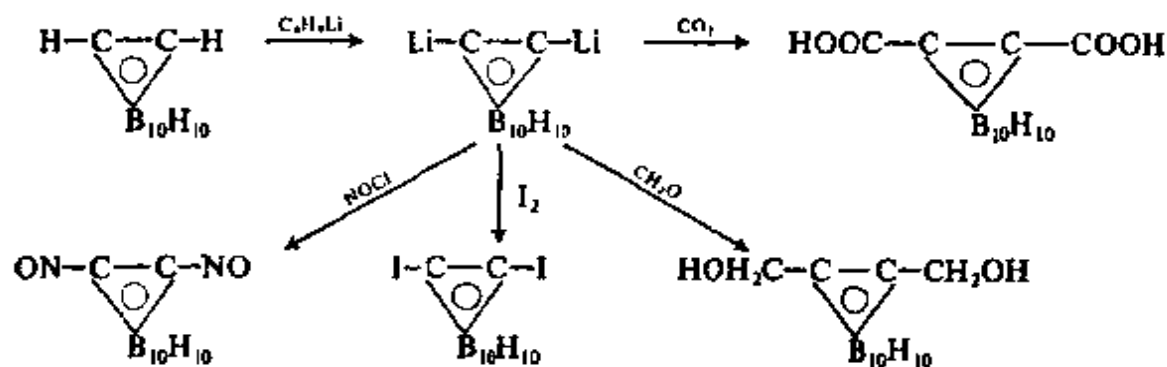
几种较低级闭式碳硼烷, 根据下列反应<sup>②</sup>, 进行时经过巢式碳硼烷  $B_4C_2H_8$  能最好地获得:



② J. F. Ditter, *Inorg Chem.*, 1968, 7, 1748.



部分是由于其它碳硼烷比较难于得到, 所以只对 1, 2-和 1, 7- $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$  碳硼烷才有非常详细的研究。正象已经指出的那样, C-取代衍生物能够通过利用在碳硼烷合成中的取代乙炔的办法来获得。以上衍生物, 也可用 Li 与碳原子联系着的氢原子易于发生的取代反应作为开始来制备。这二锂衍生物和各种不同试剂的反应如下程序所示:



这里用了习惯的和可以自己解释的缩写来表示  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2$  基。利用这种类型反应已经制备了很大数目的衍生物。发展这化学领域

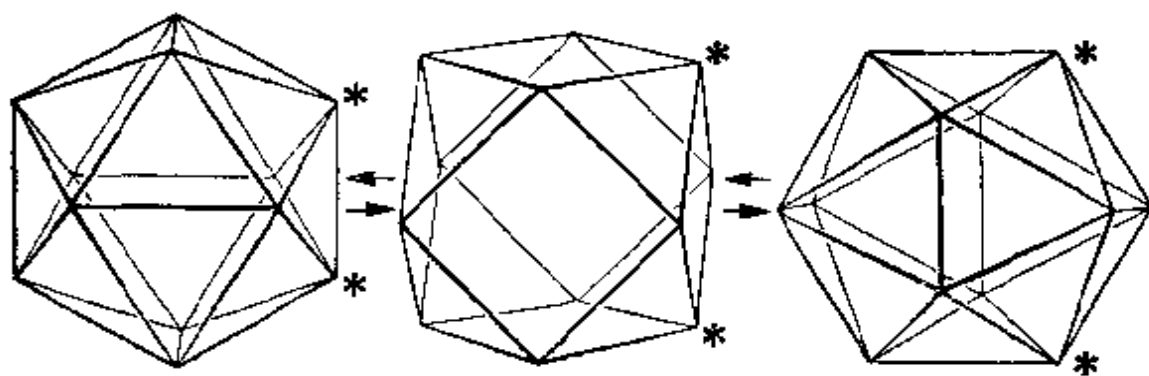


图 8-11 通过立方八面体中间体的 1, 2-和 1, 7-二取代正二十面体物种的相互转化

的主要动力之一是使热稳定的碳硼烷残余物结合为高聚物, 而且这工作已完, 其中显著的是 1, 7- $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{10}$  残余物与硅氧烷键

进行结合为某些很稳定的高聚物。

1, 2- 和 1, 7- $B_{10}C_2H_{12}$  分子迅速地被氯化, 产生许多  $B_{10}C_2H_{12-x}Cl_x$  分子。看来, 氯化作用似乎优先地发生在最阴性的 B 原子上。这和  $B_{10}H_{14}$  与其它硼烷早已提及的相似结果是一致的。

1, 2- $B_{10}C_2H_{12}$  及其衍生物的引起兴趣的性质之一是它们在受热时的同分异构化本领。正如上面提过的那样, 在  $450^{\circ}C$ , 1, 2- $B_{10}C_2H_{12}$  重排为 1, 7- $B_{10}C_2H_{12}$ 。预料后一个异构物更稳定, 因为相对地来说, 电正性碳原子彼此分离得更远些了。1, 12-异构体, 由于同样原因, 它也应是最稳定的一个, 只能由更激烈的加热得到, 不过, 因此也产生相当可观的热解作用。为了合理化地改进这些有限结果, 提出了二十面体可能相当容易地开裂为立方八面体的说法, 如图 8-11 所示。那么, 立方正八面体应有 50/50 的机会再生为不同于原始那个的二十面体。这种区别应该恰好是说明 1, 2- 到 1, 7- (或正到偏) 的异构化作用所必需的。进一步研究将会表明, 这种特殊途径永远不会导致 1, 12- (或对) 异构体。使用取代的  $B_{10}C_2H_{12}$  衍生物的其它研究<sup>25</sup> 证明, 当立方八面体中间产物的简单旋转, 能说明相当快的重排的显著特征时, 必定行使附加方法来说明所有观察出来的重排。有人曾建议把相对于立方八面体剩余部分的三角形原子组作  $120^{\circ}$  旋转, 可能是这些高能量过程中最重要的。

其它碳硼烷也已知有热异构化作用, 但尚缺详细研究。

可能注意到, 一碳硼烷阴离子  $B_{n-1}CH_n^-$  在  $B_nH_n^{2-}$ 、 $B_{n-1}CH_n^-$  和  $B_{n-2}C_2H_n$  系列中, 逻辑上的中间成员已经制出两种, 即  $B_9CH_{10}^-$  和  $B_{11}CH_{12}^-$ 。

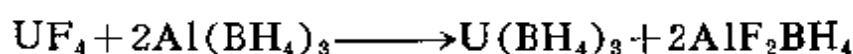
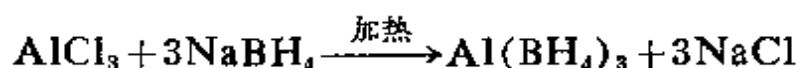
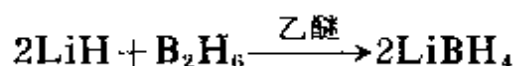
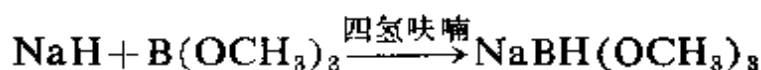
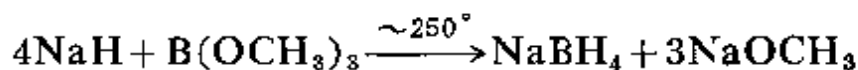
---

<sup>25</sup> H. D. Kaesz et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 4218; H. V. Hart and W. N. Lipscomb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 771.

## 8-11 其它硼烷阴离子和碳硼烷

除闭式物种多面体硼烷阴离子和碳硼烷之外, 尚有其它缺乏闭合的重要物种。有几种类巢或巢式碳硼烷 (如已经提及的 4, 5- $B_4C_2H_8$ ) 和两种重要而小的硼烷阴离子  $BH_4^-$  和  $B_3H_8^-$ 。

硼氢离子  $BH_4^-$  本身有很大重要性, 其取代物如  $[BH(OCH_3)_3]^-$ , 在合成上也是非常有用的。许多金属元素——碱金属、Be、Mg、Al、Ti、Zr、Th、U, 等等——的硼氢化物均已制得<sup>②</sup>, 其典型制备反应是:



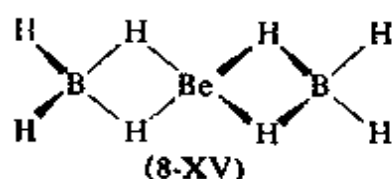
$NaBH_4$  是碱金属硼氢化物的代表, 并且是最普通的硼氢化物之一。它是白色晶态物质, 在干燥空气中稳定, 无挥发性, 不溶于乙醚而溶于水, 四氢呋喃和乙二醇二甲醚(乙二醇醚类)生成溶液, 在合成化学中广泛地用为还原剂和负氢离子的来源<sup>③</sup>。用质子酸(例如 HCl)或路易斯酸(例如  $BCl_3$ 、 $AlCl_3$ )处理  $NaBH_4$ , 产生二硼烷。 $BH_4^-$  离子能用桥式氢原子和小的金属离子共价地反应。这样, 它起着特殊种类络合体的作用。这样的例子, 可由  $Al(BH_4)_3$  来提供, 这里每个  $BH_4^-$  的桥式 H 原子数, 认为(虽然没有证明过)是两个, 也可由  $(PPh_3)_2CuBH_4$  来提供, 它有两个桥式 H 原子<sup>④</sup>。

② B. D. James and M. G. M. Wallbridge, *Progr. Inorg. Chem.*, 1970, 11, 99. (一个广泛的评论报告)

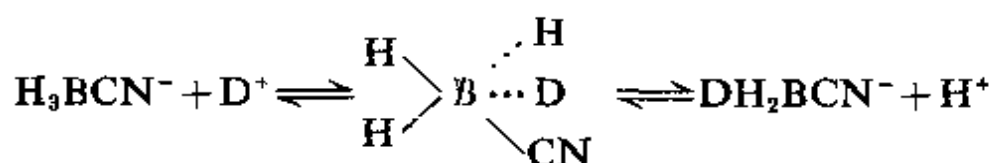
③ 参阅, 例如 P. M. Treichel, J. P. Stenson and J. J. Benedict, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1183.

④ S. J. Lippard and K. M. Melmed, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 2223.

离子型硼氢化物(例如  $\text{NaBH}_4$ ) 含有单个的  $\text{BH}_4^-$  离子, 它们都是四面体形, 而且一些  $\text{MBH}_4$  型化合物的结构和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的相同, 因为  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{BH}_4^-$  是等电子的和等排的。从结构观点来看,  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  是许多最费解的硼氢化合物之一。看来, 它似乎明明白白是线状结构(8-XV), 但却与许多物理迹象相矛盾, 可是到目前就几种非线性结构的物理迹象而论, 也还没有更好地取得一致的意见<sup>②a</sup>。

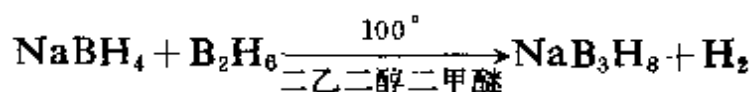


在取代阴离子中, 氰基氢化物  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  是在四氢呋喃中, 使  $\text{HCN}$  作用于  $\text{NaBH}_4$  制得的<sup>②</sup>。它非常有用, 因为在即使是  $\text{pH}=3$  的酸性溶液中, 它能持久并能用于多种还原作用。在酸性  $\text{D}_2\text{O}$  溶液中,  $\text{D}$  也能交换其中的  $\text{H}$ <sup>③</sup>, 可能根据以下反应:



在氨或胺类存在下, 醛类和酮类能还原和胺化为胺类。异构体  $\text{H}_3\text{BNC}^-$  是已知的, 它在酸性溶液中异构化为  $\text{H}_3\text{BCN}^-$ 。

另一个重要的非多面体硼烷阴离子是  $\text{B}_3\text{H}_8^-$ , 它按反应



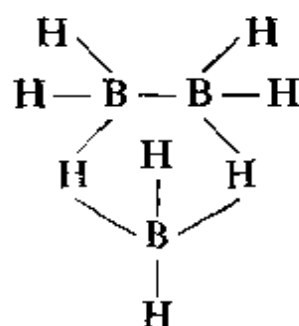
最易制备。它的结构(8-XVI)已被 X-射线衍射所证明。可是, 它

<sup>②a</sup> T. H. Cook and G. L. Morgan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6493.

<sup>②</sup> R. C. Wade *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2146; J. R. Berschied and K. F. Purcell, *Inorg. Chem.*, 1970, 2, 624.

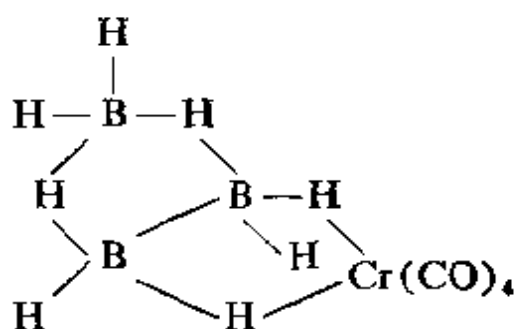
<sup>③</sup> R. F. Borch and H. D. Durst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 3905; M. M. Kreevoy and J. E. C. Hutchins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 4330.

是容易变动的物种, 所有三个硼原子都好像是因为八个相等质子



(8-XVI)

的撕扯, 所有氢原子都明显地进行着迅速的位置交换作用, 所升起的九重奏中单个信号的样子来出现。象  $\text{BH}_4^-$  一样, 这个阴离子也能作为配位体, 并且由它生成的络合物的结构业已知道<sup>④</sup>, 其中有代表性的一个, 表示于图(8-XVII)。

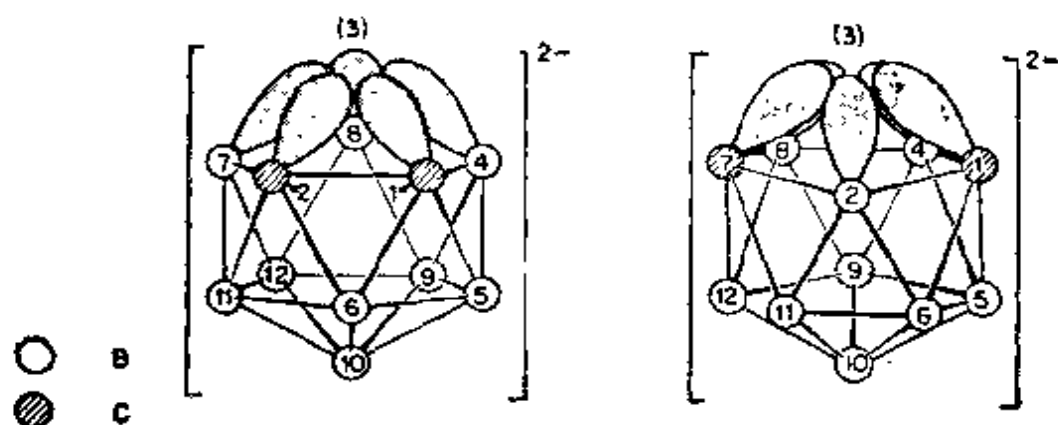


(8-XVII)

$\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{13-n}^{n-}$  物种 早已提到, 1, 2-和 1, 7- $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$  两者都能被强碱(例如  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ )降解, 生成异构的  $\text{B}_6\text{C}_2\text{H}_{12}$  离子。从母体碳硼烷(见下文)移去  $\text{BH}^{2+}$  单元, 可以解释为: 在碳硼烷的最缺电子硼原子上所发生的亲核性进攻。分子轨道计算指出: 在  $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$  分子中的碳原子(通常在碳硼烷中)有相当强的拉回电子能力, 因此, 最缺电子的 B 原子是和 C 相邻的那些, 即在 1, 2- $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$  中

④ L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 367; S. J. Lippard and K. M. Melmud, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2755; E. L. Muetterties and C. W. Aligranti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 4114.

位置 3 和 6 上的那些和在 1, 7- $B_{10}C_2H_{12}$  中位置 2 和 3 上的那些 B 原子(参阅图 8-10 编号系统)。所以, 强碱与  $B_{10}C_2H_{12}$  分子异构体反应的直接产物应是表示在图 8-12 中  $B_9C_2H_{11}^{2-}$  离子异构体。



(3) 移去 B 原子 3 留下的空位置

图 8-12  $B_9C_2H_{11}^{2-}$  离子异构体的结构

这些离子本身都是强碱, 获得质子形成  $B_9C_2H_{12}^-$  离子。在这些物种中, 第 12 个氢原子如何结合着, 知道得并不清楚, 但推测它存在于当时尚未完成的二十面体的敞开面上的某个地方, 而且或许非常不稳定。这些  $B_9C_2H_{12}^-$  离子能质子化为中性巢式碳硼烷  $B_9C_2H_{13}$ , 而它们都是强酸。

巢式碳硼烷因形成阴离子而有重要性的其它例子是  $B_7C_2H_{13}$ 。曾经提过(9-1 节), 在几种较低级闭式碳硼烷制备中, 作为中间体, 它可由氧化  $B_9C_2H_{11}$  获得。它的结构如图 8-13a 所示。这种化合物  $B_7C_2H_{13}$  有几个酸性质子, 推测它们都在碳原子上, 并且用  $NaH$  处理它, 就能制备  $B_7C_2H_{11}^{2-}$  阴离子; 这个阴离子与过渡金属的进一步反应, 将在 8-12 节中讨论。

## 8-12 碳硼烷阴离子的金属络合物

Hawthorne 于 1964 年, 认为  $B_9C_2H_{11}^{2-}$  阴离子(图 8-12)的空

\* 原文丢掉  $2^-$ ——译者注。

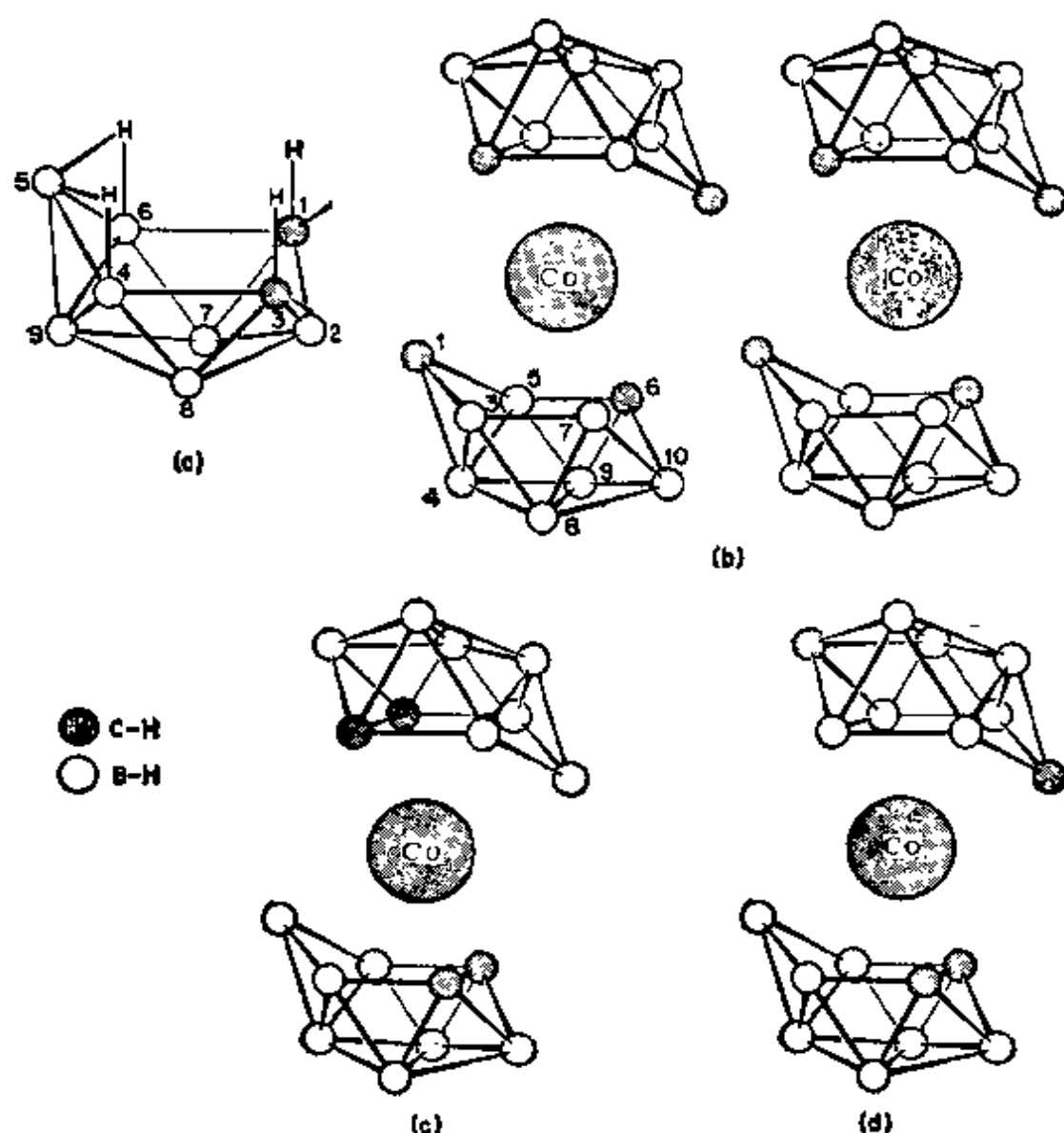


图 8-13 (a) 巢式碳硼烷  $B_7C_2H_{13}$ ;  
 (b)  $[(B_7C_2H_{13})_2Co]^-$  的两种棕色异构体;  
 (c)  $[(B_7C_2H_{13})_2Co]^-$  的红色异构体;  
 (d)  $[(B_7C_2H_{13})_2Co]^-$  的对热最稳定异构体

正五边形面和环戊二烯阴离子  $C_5H_5^-$  无论在结构上还是在电子上都极相似, 而  $C_5H_5^-$  和过渡金属形成具有几何形状(8-VIII)的稳固的键。他研究了  $B_9C_2H_{11}^{2-}$  阴离子和过渡金属形成可与碳硼烷阴离子相比的键的可能性, 并立即报告了正结果。为了从  $B_9C_2H_{12}$  离子产生  $B_9C_2H_{11}^{2-}$  离子 (它们已在 8-11 节讨论过), 用了非常强



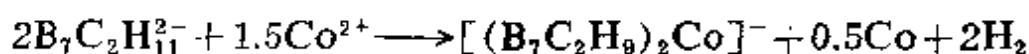
体系的结构大致如图 8-14a 所示,并且基本上是  $D_{5d}$  对称,假如忽略 B 原子和 C 原子之间的差别的话。至于物种  $(B_9C_2H_{11})_2Cu^{2-}$  和  $(B_9C_2H_{11})_2Cu^-$ ,可能还许有某些其它物种,有如图 8-14b 所示的配位体“滑移”,这是由于在对称结构的成键分子轨道中聚积着供给的过多电子所引起。

除了  $(B_9C_2H_{11})_2M^{n-}$  物种之外,还有许多其中含有一个  $B_9C_2H_{11}^{2-}$  配位体和另外一些配位体或配位组如  $C_5H_5^-$ 、 $Ph_4C_4$  或  $3CO$  的混合络合物也能制备。现将三个表示于图 8-15 中。

正如图 8-14 所提出的那样,从  $B_9C_2H_{11}^{2-}$  离子所制备的大多数化合物,都含有毗连的碳原子的异构体,因为 1,2- $B_{10}C_2H_{12}$  碳硼烷是最容易受影响的起始材料;可是,从 1,7-碳硼烷可以制得的具有非毗连的碳原子的异构体也是知道的。

因为系统命名法对于  $B_9C_2H_{11}^{2-}$  离子和它的络合物较难使用,所以提出俗名“二碳壶(dicarbllide)”离子。这是从西班牙语 *Olla* 字推导而来的,其意是壶,因为从 11-质点二十面体碎片的形状的观点来看象壶。其未知母体“壶(*ollide*)”离子应该是  $B_{11}H_{11}^-$ 。

过渡金属碳硼烷阴离子络合物的其它物种是从  $B_7C_2H_9^{2-}$  离子生成的<sup>②</sup>。例如,在 8-11 节提到的  $B_7C_2H_9^{2-}$  离子,用氯化钴(II)处理,便发生下列反应:



和其它过渡金属也成功地发生类似反应。在室温下进行上述反应,所得阴离子络合物是红色;而在 1,2-二甲氧基乙烷中回馏反应混合物,产物是棕色。图 8-13 表示出这些异构体的结构。我们会看到,“这种”棕色异构体,事实上是几何异构体的混合物。比较图 8-13a 和 8-13c 揭示出:红色异构体是从祖先  $B_9C_2H_{13}$  的骨

② T. A. George and M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 5475.

架直接衍生的；而棕色衍生物含有重新排列的骨架的配位体。在  $315^{\circ}$  加热 24 小时，红色和棕色两种形式都定量地重整为橙色异构体，它的结构如 8-13d 所示。鉴于  $B_7C_2H_9^{2-}$  离子形状象鞋，根据西班牙字，鞋是 *zapato*，对它们提出了俗名。因此，假想的  $B_9H_9^{4-}$  离子应该叫做“鞋(*zapide*)”离子，那么， $B_7C_2H_9^{2-}$  就应叫做“二碳鞋(*dicarbzapide*)”离子；这些  $[(B_7C_2H_9)_2Co]^{-}$  离子，叫做双(二

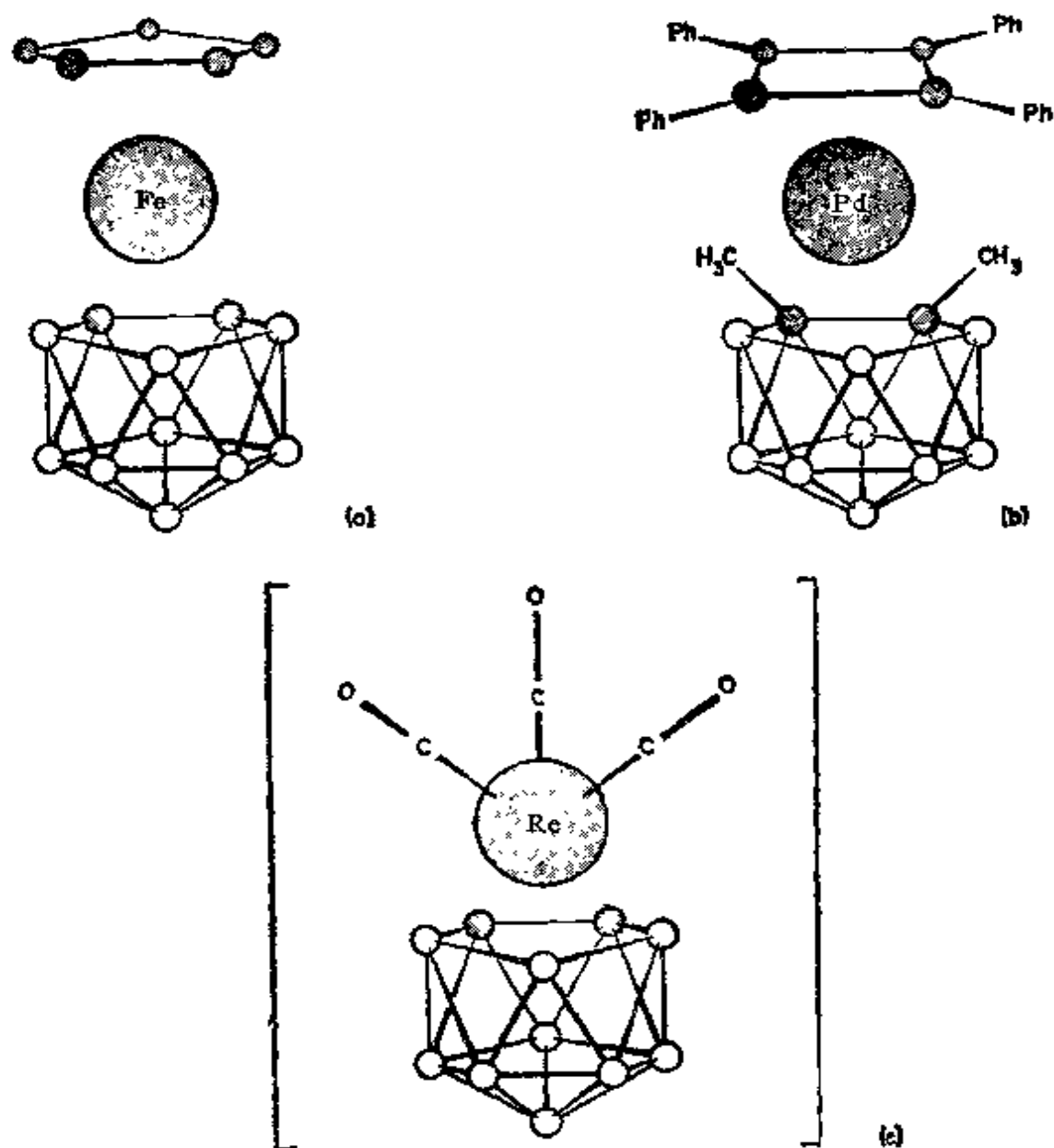


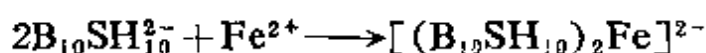
图 8-15 含一个二碳壶离子和其它类型配位体的一些络合物，即：(a)  $C_7H_7^{-}$ 、(b)  $C_4Ph_4$  和 (c) 三个 CO 基

碳鞋基)钴(III)离子。

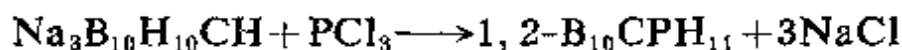
### 8-13 除碳以外具有其它杂原子的硼烷

分子和离子,其中除用B和C原子构成骨架以外,原则上其它原子都是可能的,而且某些已经制成。但是,对这样的物种的研究,仅仅才开始,这里我们只提及少数几种作为说明的实例。对于相关的等电子物种,形式主义地来看,P相当于 $BH^-$ ,S相当于 $BH^{2-}$ 。

已知噻硼烷阴离子 $B_{10}SH_{11}^-$ 和 $B_{10}SH_{10}^{2-}$ ;后者与 $B_9C_2H_{11}^{2-}$ 等电子,并可能与它等结构。它和过渡金属离子反应所形成的络合物,大概类似于双(二碳壶基)[bis(dicarbollyl)]金属物种,例如:



迄今已知碳磷硼烷<sup>②</sup>只限于 $B_{10}CPH_{11}$ 的三种异构体。1,2-异构体是在反应:



中得到的。象1,2- $B_{10}C_2H_{12}$ 一样,1,2- $B_{10}CPH_{11}$ 受热能转化为它的1,7-和1,12-异构体。这些与氮杂环己烷反应,产生异构的 $B_9CPH_{11}^-$ 阴离子,在结构上它可能与 $B_9C_2H_{12}^-$ 阴离子相似,并且有关这种阴离子的一些金属络合物已制得<sup>③</sup>。

### 8-14 硼与其它元素的化合物

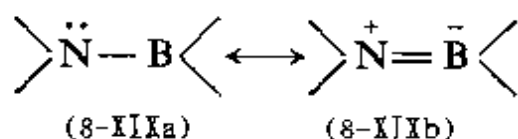
除去刚才讨论过的杂硼烷化合物之外,还有许多更普通的、含B与其它元素(如N、P、As、S和C)之间的键的化合物。在这里只能概括不多的、更有趣的论题。

---

② L. J. Todd, J. L. Little and H. T. Silverstein, *Inorg. Chem.*, 1968, 8, 1698.

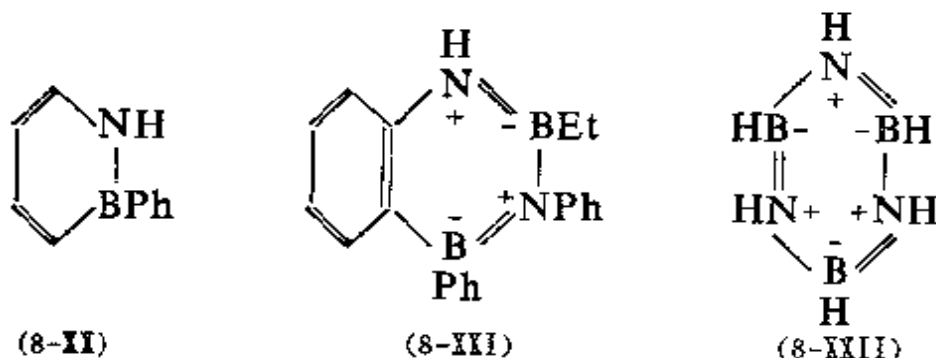
③ P. S. Welcker and L. J. Todd, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 286.

硼-氮化合物<sup>③</sup>  $R_3N \rightarrow BR_3$  型化合物在由  $BR_3$  化合物所形成的许多给予体-接受体络合物中, 已经陈述过了。在这一节, 我们涉及到含有一  $NR'-BR$  单元的化合物。这个单元和一  $CR'=CR$  基相似, 并能在许多化合物中置换它。在从 N 到 B 的键中, 实际电子分布能用共振 (8-XIX) 来描述; 在这样的假定之下, 这种相似性往往是有道理的。而在共振中引入了明显的  $\pi$  结合。确确实实



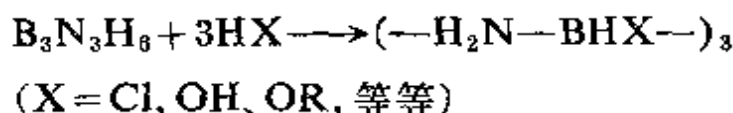
由 N 到 B 这样的键中, 有明显的  $\pi$  特征。这是有很好的证据来证明的。然而, 同时它们缺乏由 (8-XIXb) 所应引起的极性。这种明显的自相矛盾, 可用  $\sigma$  键中存在着相当大极性, 在方向上和  $\pi$  键中的相反来解释。因此净剩的或实际的极性, 只是两者之间的差数。

许多碳杂环化合物如 (8-XX) 和 (8-XXI), 含有一个或两个  $-BR'-NR$  单元, 但最有趣的化合物或许是间-硼氮六环 (borazine) (8-XXII) 和它的衍生物。间-硼氮六环在化学式上明显地与苯相象, 并且两种化合物的物理性质也很相似。然而, 这种相似



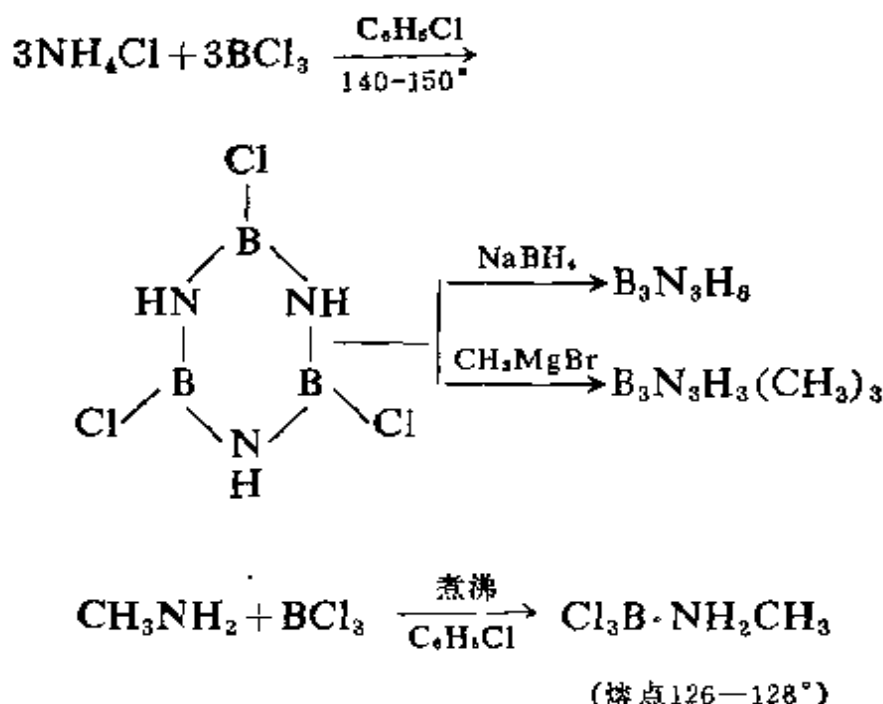
<sup>③</sup> K. Niedenzu and J. W. Dawson in ref 4; A. Finch, J. B. Leach and J. M. Morris, *Organometallic Chem. Rev.*, (A) 1969, 4, 1; *Advances in Chem. Series*, No. 42, Amer. Chem. Soc., Washington.

性不应过分强调,因为间-硼氮六环的化学活性,一般来说,和苯的十分不同。间-硼氮六环更活泼,而且迅速地进行加合反应(苯不是这样),例如

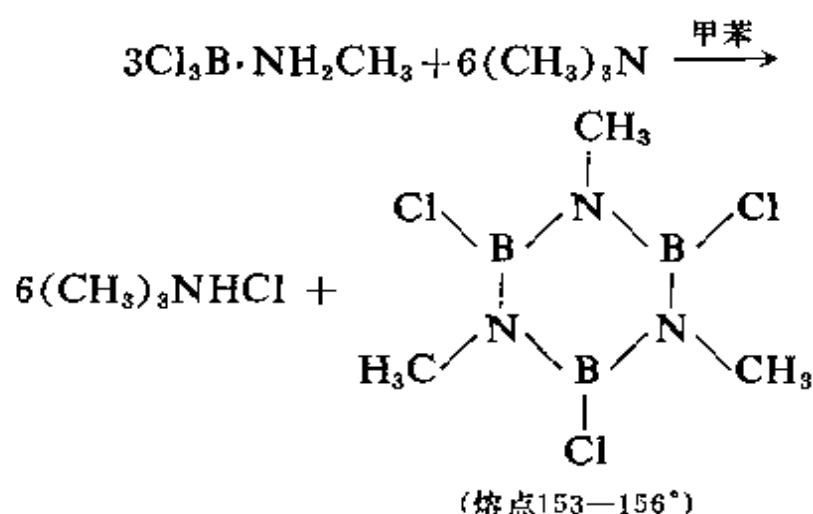


间-硼氮六环在贮藏时徐徐分解,升高温度时水解为  $\text{NH}_3$  和  $\text{B(OH)}_3$ 。饶有兴趣的是间-硼氮六环在形成芳烃-金属络合物(23-3节)上和苯相似。例如,六甲基间-硼氮六环络合物  $\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6\text{Cr(CO)}_3$  已报道过,并且与  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr(CO)}_3$  酷似,只不过是它的热稳定性较低而已<sup>⑧</sup>。

据可以合成间-硼氮六环和取代间-硼氮六环的反应步骤如下:

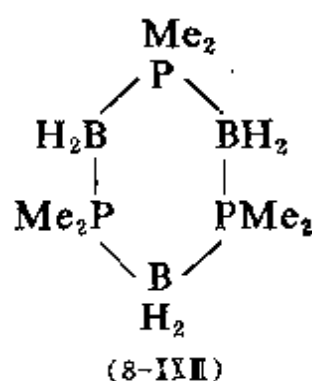


⑧ H. Werner, R. Priuz and E. Deckelmann, *Chem. Ber.*, 1969, **102**, 95.



分子轨道计算<sup>⑤</sup>和通过  $\text{B}_3\text{N}_3$  环<sup>⑥</sup>取代反应传递的实验结果, 两者都表明:  $\pi$  电子部分是离域化的。预期没有完全离域化, 由于  $\text{N} \pi$  轨道比  $\text{B} \pi$  轨道应该有明显的低能量。间-硼氮六环分子的扁平面, 根据分子轨道计算证明, 因  $\pi$  结合而加固; 并且这种计算也提出,  $\text{N}$  到  $\text{B} \pi$  电子的漂移, 实际上由于  $\text{B}$  到  $\text{N} \sigma$  电子的漂移而加重, 所以氮原子电性比较负。

从广泛的胺基硼化学来看, 曾对硼-磷和硼砷化学作了研究。值得注意的、含  $\text{B}-\text{P}$  键的化合物之一是  $[(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2]_3$ , 它是环状结构(8-XXIII)。



⑤ P. M. Kuznesof and D. F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1683; D. R. Armstrong and D. T. Clark, *Chem. Comm.*, 1971, 99.

⑥ O. T. Beachley, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5372.

砷的类似物也是知道的。这种化合物和砷的类似物特别稳定和惰性。此种事实，认为由于电子密度从  $\text{BH}_2$  基漂移进入于 P 或 As 的  $d$  轨道所引起。这种情况有降低 H 原子的氢化性质的效果，致使它们和质子试剂反应的灵敏性较小；也有抵销  $\bar{\text{B}}-\overset{+}{\text{P}}$ 、 $\bar{\text{B}}-\overset{+}{\text{As}}$  极性的效果，而只有  $\sigma$  键引起极性的倾向。

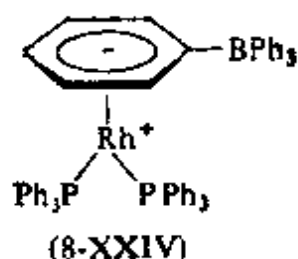
**有机硼化合物**<sup>⑨</sup> 具有  $\text{B}-\text{C}$ 、 $\text{B}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{B}-\text{S}-\text{C}$ 、 $\text{B}-\text{N}-\text{C}$ ，等等键的千万种硼化合物是已知的。它们的化学在性质上基本是有机的。

烃基和芳基-硼化合物可从卤化物用 Li 或格氏试剂制得。可是，正象上面(8-8 节)所说的，烃基硼化合物在有机合成中作为中间产物有极大的重要性，并且用氢硼化作用来制备常常最方便。低级烃基化合物是活泼性物质，在空气中易燃烧，但芳基化合物却稳定。

当卤化硼用四个当量的烃化剂处理时，则三烃基化物或三芳基化物进一步作用，形成  $\text{BR}_4$  类型阴离子。四苯硼酸钠  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  是这类化合物中最重要的。它溶于水并在弱酸性溶液中稳定；与半径较大的阳离子如  $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$  或  $\text{Me}_4\text{N}^+$  等生成不溶性沉淀，因而它们适于重量分析。这种离子  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$  也可作为配位体，如图 (8-XXIV)<sup>⑩</sup> 所示，以其中一个苯环结合于芳烃络合物中。

⑨ M. F. Lappert in ref. 4; H. Steinberg and R. J. Brotherton, *Organoboron Chemistry*, Vols. 1 and 2, Interscience-Wiley, 1964, 1967 (综合性参考教科书); *Organometallic Chem. Rev.*, Section B (年度评论)。

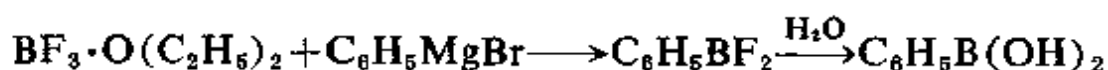
⑩ R. R. Schrock and J. A. Osborn. *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2339; R. J. Haines and A. L. du Preez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 2820.



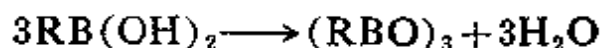
不象  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  那样, 化合物  $\text{Li}[\text{BMe}_4]$  (熔点  $189^\circ$ ) 迅速地溶于苯, 并能升华<sup>④</sup>。在溶液中虽明显地只有离子对—— $\text{Li}^+\text{BMe}_4^-$ , 但在晶体中却是聚合物。除发现存在于  $(\text{BeMe}_2)_n$  和  $(\text{AlMe}_3)_2$  中常见的键型以外, 不常遇到的甲基桥类型键也出现过, 其中有  $\text{Li}-\text{C}=2.12\text{\AA}$  和  $\text{C}-\text{B}=1.51\text{\AA}$  的线型  $\text{Li}-\text{C}-\text{B}$  链。这种结构上的特色的充分涵义和在他处出现的可能, 仍正在估计中。

有机硼化合物的其它重要系列是烃基和芳基的邻位正硼酸盐  $\text{B}(\text{OR})_3$  和它们的络合物如  $\text{Na}[\text{HB}(\text{OR})_3]$ , 三烷基氧基络合硼氢化物。这些可以想象是从  $\text{B}(\text{OH})_3$  衍生而来。

也有所谓的烃基正硼酸和二烃基正硼酸—— $\text{RB}(\text{OH})_2$  和  $\text{R}_2\text{B}(\text{OH})$  以及它们的酯类与酐类。烃基正硼酸可用各种方法来制得。例如:



它们很稳定, 并溶于水。它们的酸度决定于烃基或芳基的性质。烃基正硼酸受热脱水产生烃基正硼酸酐或羟硼酐(boroxine):



羟硼酐是带有 B 原子和 O 原子交替而成的平面环的三聚体的环状结构。烃基也在环的平面上。

硼也能合并到数目众多的碳环体系中。

<sup>④</sup> D. Groves, W. Rhine and C. D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1553.

## 补充读物

- Progress in Boron Chemistry*, Vol. 1, 1964(评论)
- Fortschritte der Chemischen Forschung*, F. Bosckse, ed., *New Results in Boron Chemistry*, Springer Verlag, 1970(硼酸盐、B—N 环化合物, 低级氢化物)
- Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes*, R. M. Adams, ed., Interscience-Wiley, 1964.
- Lappert, M. F., and H. Pyszora, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1966, **9**, 133 (硼和其它第 III、IV 族元素的拟卤化物)
- Nemodruk, A. A., and Z. K. Karalovs, *Analytical Chemistry of Boron*, Oldbourne Press, 1965.
- Schmid, G., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1970, **9**, 819(与硼金属的化合物的评论)
- Thompson, R., *Chem. in Britain*, 1970, 140(含硼化合物的用途)

(赵清华, 田荷珍译)

## 第九章 第 III 族元素: Al, Ga, In, Tl

### 概 述

#### 9-1 电子层结构和化合价

这族元素的电子层结构和一些其它重要基本性质列于表9-1。

表 9-1 第III族元素的一些性质

元素	电子层结构	电离能(电子伏特)				$E^\circ(\text{V})^a$	熔 点 ( $^\circ\text{C}$ )
		第一	第二	第三	第四		
B	$[\text{He}]2s^22p^1$	8.30	25.15	37.92	259.30	不可测量	$\sim 2200$
Al	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	5.98	18.82	28.44	119.96	-1.66	660
Ga	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$	6.00	20.43	30.6	63.8	-0.53	29.8
In	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$	5.79	18.79	27.9	57.8	-0.338 <sup>b</sup>	157
Tl	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	6.11	20.32	29.7	50.5	+0.72 <sup>c</sup>	303

a 对于  $\text{M}_{(\text{aq})}^{3+} + 3e = \text{M}(\text{s})$

b  $\text{In}^+ + e = \text{In}(\text{s}) \quad E^\circ = -0.147$

c  $\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}(\text{s}) \quad E^\circ = -0.3363$

铝和它的同族 Ga、In 和 Tl 比 B 相当大, 因此它们在特征上有更多的金属性和离子性。单质状态的铝本身有显著的金属性, 但它在化合物中仍然是在离子和共价特征的边界线(象铍)上。Ga、In 和 Tl 也如此。

对于所有这四种元素来说, 三价态都是重要的。当本族元素由上而下时, 一价态逐步变得更稳定。对于 Tl,  $\text{Tl}^I - \text{Tl}^{III}$  的关系在它们的化学上占支配地位。存在低于族价的氧化态 II, 有时认为是由于所谓惰性电子对效应所引起, 而惰性电子对在这里却是初次露面, 虽然它在第 II 族 Hg 的低活性中有所暗示, 在第 IV 和第 V 族中更明显。这个术语适用于抵抗 s 电子对的失去或参

与共价键的形成。例如,汞是难于氧化的,可以断定:因为它只含一个惰性电子对( $6s^2$ );Tl 易成  $Tl^I$  而不易成  $Tl^{III}$  是因为惰性电子对在它的价层 ( $6s^26p^1$ ) 上, 等等。惰性电子对概念, 不能确切地告诉我们关于某些低价态稳定性的任何根本原因, 但作为一种标志还是有用的, 并且在资料中也常遇到。这种现象的真正原因, 并非内在的惰性, 即与其说由于  $s$  电子对非常高的电离能, 倒不如说是因为键的强度按族下降的顺序而减弱。这样, 举例来说, 第二和第三电离能之和, In(46.76 电子伏特)的比 Ga(51.0 电子伏特)的低, Tl(50.0 电子伏特)的位于中间。然而, 平均热化学键能却有规律地减小, 如在三氯化物中: Ga, 242; In, 206; Tl, 153 千焦·摩<sup>-1</sup>。这种氧化态的相对稳定性因惰性电子对存在与否而有不同的问题, 在讲第四族元素有关章节时再进一步讨论。

在三卤化物、三烷基化物和三氢化物中, 与相应的硼化学有不少相似点。例如  $MX_3$  型化合物具有作为路易斯酸的行为, 并能接受中性给予体分子或阴离子而成四面体型化合物, 不过这种接受体的接受能力, 除 Tl 的位置尚未确定外一般按  $Al > Ga > In$  的顺序而减弱。但是与硼之间, 毕竟有显著区别, 而这些差异部分归因于降低了形成重键的能力, 和较重元素具有配位数大于 4 的能力。例如当硼形成  $Me_2\bar{B}=\overset{+}{N}Me_2$  时, Al、Ga 和 In 却形成二聚体如  $[Me_2AlNMe_2]_2$ , 其中有一个  $NMe_2$  桥式基, 并且金属和氮原子二者都是四配位的。相似地, 所有卤化硼都是单体, 而 Al、Ga 和 In 的那些卤化物却是二聚体。为了达到饱和配位的目的, 三价 Al、Ga 和 In 的化合物的聚合作用是常见的, 并且不管所含蓄的价角张力如何, 看来形成四员环是常用的方法。其次, 诸如具有三角双锥体结构的  $(Me_3N)_2AlH_3$  型化合物, 对硼的加合物来说, 当然是不可能的。最后, 和硼相反, 有很明确的水合阳离子化学。例如水合离子如  $[In(H_2O)_6]^{3+}$ 、含氧阴离子的盐和络合物, 均以八面体立

体化学来存在;对  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$  来说,其配位数为六,已由  $^{17}\text{O}$  核共振研究所证实。

## 单 质<sup>①</sup>

### 9-2 存在、分离和性质

地壳中最普通的金属元素铝,在自然界广泛地以硅酸盐如云母和长石,以水合氧化物(铝土矿)和冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )存在着。其它三种元素发现的数量极少。镓和铟是在铝矿石和锌矿石中发现的,但在最丰富的矿源中也只不过含有少于1%的镓和更少的铟。铊分布得很广,它往往是从熔烧某些硫化物矿石的烟道灰中回收的,其中主要是黄铁矿。

极大量的铝是从铝土矿制得的。将铝土矿先溶在氢氧化钠溶液中,并用二氧化碳进行再沉淀来纯化。然后在  $800-1000^\circ\text{C}$ ,溶于熔融态冰晶石,并电解这个熔融物。铝是硬的,坚固的白色金属。它虽具有高电正性,却仍是抗腐蚀的物质,因为在其表面形成了一层坚硬强韧的氧化物膜<sup>②</sup>。在厚的氧化膜中,某些具有适当的小孔,当新的时候,可捕陷颜料质点,所以经常用电解法产生氧化膜来保护铝。铝溶于稀无机酸类,但为浓硝酸所钝化。如果除去氧化物薄膜的保护作用,例如用刮法或汞齐法,甚至很快发生被水侵蚀的作用。在通常情况下,该金属能被热的碱金属氢氧化物、卤素和各种不同非金属所侵蚀。高纯铝对酸是极好的抗体,但含有

---

① I. A. Sheka, I. S. Chaus and T. T. Mityureva. *The Chemistry of Gallium*, Elsevier, 1966; N. N. Greenwood, *Adv. Inorg. Chem. Radiocchem.*, 1963, 5, 91. (镓的化学); A. G. Lee, *The Chemistry of Thallium*, Elsevier, 1971.

② J. W. Diggle, T. C. Downice and C. W. Golding, *Chem. Rev.*, 1969, 69, 365.

少量氯化铜的盐酸或和白金接触, 则铝会很快地被腐蚀; 当溶解时也因加入一些  $\text{H}_2\text{O}_2$  而加速。

镓、铟和铊往往藉电解它们的盐的水溶液而得到。对于 Ga 和 In 来说, 因为发生在这些金属上的氢的超电压大, 这种可能性提高了。它们是软的、白色的、比较活泼的金属, 易溶于酸。不过, 铊只能慢慢地溶在硫酸或盐酸中, 因为所形成的  $\text{Tl}^+$  盐仅是微溶的。类似于铝的镓溶于氢氧化钠。这些元素在室温或温热时, 很快地同卤素和象硫一样的非金属, 发生反应。

镓的熔点特别低, 没有简单解释。由于它的沸点 ( $2070^\circ$ ) 不是反常的, 镓的液体范围比任何已知物质的都大, 故可用为温度计液体。

## 三价态的化学 二元化合物

### 9-3 含氧化合物

铝的氧化物中, 仅有一种符合化学计量, 它就是矾土  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。但是由于存在着各种不同的多晶物, 水合物等, 这种单纯性得到了补偿, 而它们的生成则决定于制备条件。无水  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有两种形式, 即  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ \*。各种其它三价金属 (Ga, Fe) 所生成的氧化物, 也结晶成这两种相同结构。在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中, 氧离子排成六角形紧密排列, 而铝离子则对称地分布于八面体的间隙中。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的结构, 有时认为象有“缺陷”的尖晶石结构, 即象具有阳离子不足的尖晶石结构(见下文)。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  在高温下是稳定的, 并且在低温下也是无限亚稳定

---

\* “ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”实际是  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 参阅 R. Scholder and M. Mansmann, *Z. anorg. Chem.*, 1963, 321, 246.

的。在自然界,它以矿物刚玉形式存在;在  $1000^{\circ}$  以上,加热  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  或任何水合氧化物也可制得。而  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  是在低温( $\sim 450^{\circ}$ )把水合氧化物脱水来制取的。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  非常坚硬,并且是水合作用及酸的侵蚀作用的抗体;而  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  则很快地和水结合并溶于酸。在金属铝表面上形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  还有另外结构,即缺陷的岩盐结构,其中 Al 离子和 O 离子的排列,使各个第三个 Al 离子在岩盐结构次序中都看不到。

符合计量的  $\text{AlO}\cdot\text{OH}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的矾土,有几种重要水合形式。向沸腾的铝盐溶液中加入氨,产生一种称为水铝石形式的  $\text{AlO}\cdot\text{OH}$ ,它同样也可用别的方法制得。 $\text{AlO}\cdot\text{OH}$  的第二种形式,在自然界是以水铝石矿存在。当把二氧化碳通入碱性“铝酸盐”溶液,所得到的真正的氢氧化物  $\text{Al}(\text{OH})_3$  是晶态白色沉淀。

氧化镓体系十分相似于氧化铝体系,生成高温的  $\alpha$ -和低温的  $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GaO}\cdot\text{OH}$  和  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 。三氧化物是由加热硝酸盐,硫酸盐或水合氧化物制得,而水合氧化物是以氨作用于  $\text{Ga}^{\text{III}}$  溶液沉淀出的。 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  含有以四面体和八面体两种方式络合着的镓,其中 Ga—O 间距分别为 1.83 和 2.00 Å。铟生成黄色  $\text{In}_2\text{O}_3$  (已知它仅有一种形式) 和水合氧化物  $\text{In}(\text{OH})_3$ 。铊只有棕黑色  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ,它约在  $100^{\circ}$  时开始失去氧,生成  $\text{Tl}_2\text{O}$ 。NaOH 作用于  $\text{Tl}^{\text{III}}$  盐,得到的看来似乎是这种氧化物  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ,而同 Al、Ga 和 In 盐作用,其最初产物是碱式盐。

铝、镓和铊同其它金属形成混合氧化物。首先是只含有痕量其它金属离子的氧化铝。这些氧化物,包括红宝石( $\text{Cr}^{3+}$ )和蓝宝石( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$ )在内。现在用合成方法大量地生产着人造红宝石,蓝宝石和白宝石(宝石级的钢玉)。其次是含有大量其它

---

③ A. F. Reid and A. E. Ringwood, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 443.

元素组分的混合氧化物, 诸如尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , 铝铍石  $\text{BeAlO}_4$ 。尖晶石的结构已叙述过, 并且它的重要性是以作为许多其它  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$  型化合物的结构模型而加以注意的 (2-2 节)。碱金属化合物如  $\text{NaAlO}_2$ , 同样是离子型混合氧化物, 它可在  $1000^\circ$  加热  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与草酸钠来制得。

#### 9-4 卤化物④

除去一个例外, 每种元素所有四种卤化物都是已知的。加碘于碘化亚铊所制取的化合物  $\text{TI}_3$ , 不是碘化铊(III), 更正确地说, 是三碘化铊(I)  $\text{TI}^{\text{I}}(\text{I}_3)$ 。这种情况可与不存在其它氧化性阳离子如  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的碘化物相比拟, 除非这里低价化合物意外地同高价化合物有相同计量关系。卤化物的配位数列在表 9-2 中。Al、

表 9-2 第 III 族卤化物中, 金属原子的配位数。

	F	Cl	Br	I
Al	6	6	4	4
Ga	6	4	4	4
In	6	6	6	4
Tl	6	6	4	

a. N. N. Greenwood, D. J. Prince and P. Stranghan, *J. Chem. Soc.*, A, 1869, 1694

Ga 和 In 的氟化物, 都是高熔点的 [分别为  $1290^\circ$ ,  $950^\circ$  (升华),

④ (a) *Friedel-Crafts and Related Reactions*, G. A. Olah, ed., Vol 1, Wiley, 1963 (有很多关于 Al 和 Ga 的卤化物和它们络合物的资料)。 (b) J. Carty, *Coordination Chem. Rev.*, 1969, 4, 29 (Ga, In 和 Tl 的卤化物和络合物)。 (c) R. A. Walton, *Coordination Chem. Rev.*, 1971, 6, 1. (铊的卤化物和络合物)。

1170°];而氯化物,溴化物和碘化物的熔点较低。一般地说,在熔点和配位数之间都有良好的相互联系。例如这三种氯化物有如下的熔点:  $\text{AlCl}_3$ , 190°(在 1700 毫米汞柱);  $\text{GaCl}_3$ , 78°;  $\text{InCl}_3$ , 586°。

具有配位数为四的卤化物,可认为是由单个的双核分子所组成(图 9-1),并且由于没有强大的晶格能,所以它们的熔点低。在

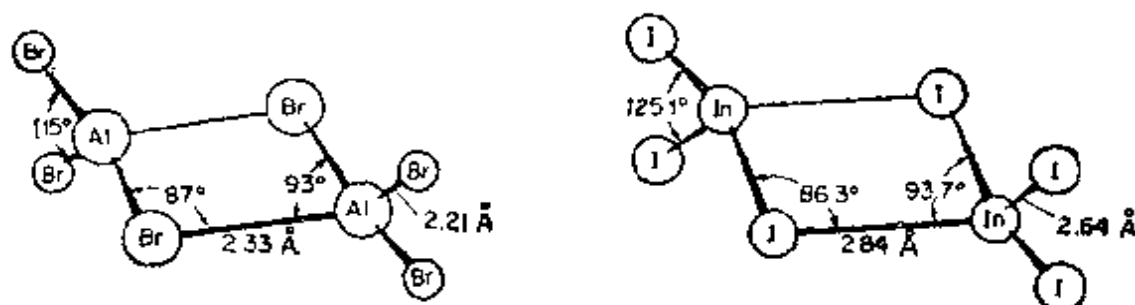
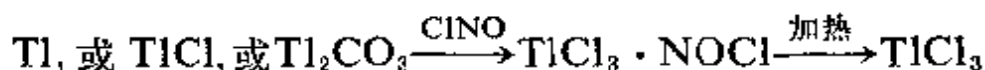


图 9-1  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  和  $\text{In}_2\text{I}_6$  的结构

蒸气中,氯化铝同样是二聚体,所以当蒸发时,配位数发生根本改变,并且温度在离沸点以上不太远时,蒸气相中这些共价结构仍维持不变。然而,在足够高的温度下,会发生解离作用,二聚体解离为类似卤化硼的平面三角形单体。对碘化镓来说,有一些证据证明:甚至在沸点时,它的解离范围仍是很广阔的。第三族卤化物易溶于如苯之类的许多非极性溶剂,在其中,它们是双聚体。 $\text{Al}_2\text{X}_6(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{AlX}_3(\text{g})$  的解离焓,已测知是 46—63 千焦·摩<sup>-1</sup>。如图 9-1 所示,围绕着每一个金属离子的卤素原子的排布,尽管与确切情况相差很远,但粗具四面体形。这样的二聚体的形成,仍归因于金属原子有完成它们的八隅体的倾向。这些二聚体,可因和给予体分子发生反应而分裂,生成如  $\text{R}_3\text{NAlCl}_3$  之类的络合物。这些卤化物溶于水,生成酸性溶液,从此可以得到水合物。

除上述碘化物之外,卤化铊(III)确实存在,但不稳定。最常用的氯化物,可用下列程序方便地制得<sup>⑤</sup>:

⑤ W. O. Groenveid and A. P. Zuur, *Inorg. Nuclear Chem. Letters* 1967, 3, 229.



对制备工作有用的  $\text{TlCl}_3$  和  $\text{TlBr}_3$  的  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液, 可用  $\text{Cl}_2$  或  $\text{Br}_2$  处理一卤化物溶液方便地得到。约在  $40^\circ$  和高于  $40^\circ$  时, 固体  $\text{TlCl}_3$  失去氯气而成一氯化物, 而三溴化物甚至在更低温度时, 就失去溴, 首先成为“ $\text{TlBr}_2$ ”, 而它实际上是  $\text{Tl}^{\text{I}}[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Br}_4]$ 。到约  $500^\circ$  时, 氟化物还是稳定的。这些事实, 为说明较低价态的稳定性是如何地支配着铊化学, 提供了很好的例证。

## 9-5 其它二元化合物

第 III 族元素生成各种二元化合物, 如碳化物、氮化物、磷化物和硫化物等。

碳化铝  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , 是在温度  $1000-2000^\circ$  从单质生成的。它同水反应立即生成甲烷, X-射线研究证实: 它含有单个碳原子 ( $\text{C}-\text{C}=3.16\text{\AA}$ )。因为这些原因, 有时认为它是“甲烷化物”, 即含有  $\text{C}^{4-}$  离子的盐。这可能是过分简单化了。

氮化物  $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$  和  $\text{InN}$  是已知的。只有铝能同氮气直接反应。 $\text{GaN}$  是在  $600-1000^\circ$  使  $\text{NH}_3$  作用于 Ga 或  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  制得的, 而  $\text{InN}$  靠热解  $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ 。它们都是纤维锌矿结构(图 2-3)。它们均极硬、极稳定, 这正象根据它们和金刚石以及类金刚石  $\text{BN}$  有紧密结构关系所预料的一样。

铝, 特别是 Ga 和 In, 可同第 V 族元素形成 1:1 化合物, 即所谓 III-V 族化合物, 如  $\text{GaAs}$ ⑥。这些化合物具有相似于单质硅和

⑥ B. F. G. Johnson and R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 49.

⑦ *Compound Semi Conductors*, R. K. Willardson and H. L. Goering, eds., Vol 1, Reinhold, 1962; R. K. Willardson and A. C. Beer, *Semi-Conductors and Semi-metals*, Academic press, 1956, et seq. (III-V 族化合物的物理和光学性质, 散见各卷)。

锗的那些半导体性质，它们在电子学上和结构上都相似于硅和锗的。它们能藉单质直接相互作用或用其它方法制得。例如在900—1000°，由磷和 Ga<sub>2</sub>O 蒸气反应，可以制得淡橙色单晶 GaP。

## 9-6 水合离子，含氧酸盐，水溶液化学

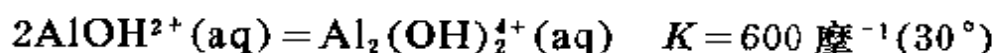
这些元素都可形成充分确定的八面体型水合离子 [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> 和类型广泛的盐，其中包括：水合卤化物，象硫酸盐、硝酸盐和高氯酸盐之类的含氧酸盐，以及象磷酸盐这样的难溶盐。

在水溶液中，八面体型 [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> 离子呈酸性。许多证据提示出：Tl<sup>III</sup> 水合离子有两个反式水分子，它们比其它水分子更有力地键合着（参阅下述 TlCl<sub>2</sub><sup>+</sup> 的稳定性）。已测知反应



的下列常数值： $K_a(Al), 1.12 \times 10^{-5}$ ； $K_a(Ga), 2.5 \times 10^{-3}$ ； $K_a(In), 2 \times 10^{-4}$ ； $K_a(Tl), \sim 7 \times 10^{-2}$ 。虽然在真实数目上可略强调，但不宜过分，数量级是重要的，因为它们表明 M<sup>III</sup> 盐水溶液遭受水解的程度。实际上，的确，弱酸盐——硫化物、碳酸盐、氰化物、醋酸盐，等等——与水接触时，是不能存在的。

对于 Al<sup>III</sup> 的高氯酸盐溶液的水解研究有很大分歧见解，部分原因是达到平衡缓慢。氯化物溶液的水解，甚至更为复杂。最近研究证明，在铝的情况下，上述水解反应是太简单了。例如双聚反应<sup>⑧⑨</sup>



确实发生。为了适合电位数据，也提出了存在着通式为 Al[Al<sub>2</sub>

---

⑧ E. Grunwald and D. W. Fong, *J. phys. Chem.*, 1969, 73, 650.

⑨ J. W. Akitt, N. N. Greenwood and G. D. Lester, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 803; *Chem. Comm.*, 1969, 988.

$(\text{OH})_8]_m^{m+3}$ 的更较复杂物种的说法<sup>⑩</sup>。以氢氧桥相接的聚合体已知存在于各种晶态碱式盐中。

使用  $^{27}\text{Al}$  的核磁共振方法<sup>⑪⑫</sup>，已经用来研究水合离子中的  $\text{H}_2\text{O}$  被其它配位体如  $\text{THF}$ 、 $\text{Me}_2\text{SO}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等等的取代反应，生成象  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{HSO}_4]^{2+}$  一类的化合物。 $^{17}\text{O}$ -核磁共振法，核准了交换速率的测量<sup>⑬</sup>，以及上面所涉及的配位数的测定。

至于谈到在高氯酸盐溶液中的  $\text{Ga}^{3+}$ ，看来水合离子是主要物种，并且在  $25^\circ$  时水解得非常慢，只生成白色晶态  $\text{GaO}\cdot\text{OH}$ <sup>⑭</sup>

在  $\text{ClO}_4^-$  溶液中，铟和铊的水合离子是已知的，但在卤化物和其它可络合的阴离子存在时，则生成络合物种，如  $\text{InSO}_4^+(\text{aq})$  或很稳定的线型  $\text{TlCl}_2^+(\text{aq})$  络离子。

铝盐中特别重要的一类是矾，它们是结构上的典范，并称由其它元素所生成的许多相似盐为矾。它们的通式是  $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。因为  $\text{Li}^+$  过小，很难适应结构上的稳定性，所以式中的  $\text{M}$  实际上是除  $\text{Li}^+$  以外的任意常见一价单原子阳离子。这些晶体是由  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ， $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  和两个  $\text{SO}_4^{2-}$  根离子组成。事实上有三种结构，它们都是由上述离子组成的立方体，不过在细节上，由于一价离子大小不一而稍有不同。同样类型具有相同结构的盐  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  可由许多其它三价金属离子组成，其中包括  $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Rh}$  及  $\text{Ir}$  的那些离子，而且所有这样的化合物，都称之为矾。这个术语既然用得如此广泛，哪么，把含有铝的矾，称为铝矾，似乎是多余。

⑩ J. Aveston, *J. Chem. Soc.*, 1965, 4438; F. H. Van Cauwelaert and H. J. Bosmans, *Rev. Chim. Minerale.*, 1969, 6, 611; N. Dezelic, H. Bilinski and R. H. H. Wolf, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1971, 33, 741.

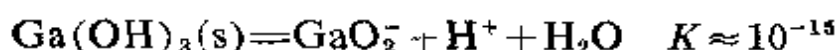
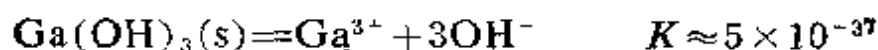
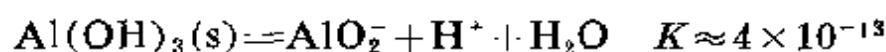
⑪ A. Fraticello *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 69.

⑫ D. Fiat and R. E. Connick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 608.

⑬ H. R. Carig and S. Y. Tyree, Jr., *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 591.

羧酸铊,特别是醋酸盐和三氟醋酸盐,它们可以溶解氧化物于该酸来制得,并广泛地应用于有机化学<sup>⑭</sup>。金属铊和象乙酰丙酮之类的  $\text{TI}^{\text{I}}$  盐,二者还有其特殊用途。一个例子,就是应用醋酸铊(III)来控制有机物质如茴香醚的溴化反应。三氟醋酸盐会直接铊化(参阅 18-19 节芳香族的汞化作用)芳香族化合物成为芳基二(三氟醋酸)铊,例如  $\text{C}_6\text{H}_5\text{TI}(\text{OOC}\text{CF}_3)_2$ 。它也可以作为氧化剂,特别是将对位-取代酚转变成对位-醌。

铝酸盐和镓酸盐 下边这些氢氧化物是两性的:



不只这些氢氧化物和氧化物<sup>⑮</sup>是两性,这些金属也是既溶于碱,同样也能溶于酸。与此相反,In 和 Tl 的氧化物和氢氧化物却纯粹是碱性,甚至在 pH1—2.5 时,水合  $\text{TI}_2\text{O}_3$  还能从溶液中沉淀出来。所谓“铝酸盐”和“镓酸盐”溶液的性质还有问题。对铝体系来说,从 pH8 到 pH12,根据拉曼光谱<sup>⑯</sup>,其主要品种看来是具有八面体型的 Al 与 OH 桥键的聚合体;但当  $\text{pH} > 13$  和浓度低于约 1.5 摩尔时, $^{27}\text{Al}$  的核磁共振、红外和拉曼光谱<sup>⑰</sup>以及离子交换法的研究<sup>⑱</sup>,都指出是四面体  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  离子。高于 1.5 摩尔则发生缩合

⑭ E. C. Taylor and A. McKillop, *Accounts Chem. Res.*, 1970, 10, 338.

⑮ 例如参阅 A. Packter and H. S. Dhillon, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1266.

⑯ L. A. Cameron *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1966, 45, 2216.

⑰ R. J. Moolenaar, J. C. Evans and L. D. McKeever, *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 3629.

⑱ M. Yoshio, H. Waki and Ishibashi, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, 32, 1365.

反应,生成离子  $[(\text{HO})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]^{2-}$ ,它存在于晶体盐  $\text{K}_2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]$  中,并有角形  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  桥键。

## 络 合 物

三价元素形成四-,五-,六-配位的络合物,它们可以是:阳离子、像  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  或  $[\text{Al}(\text{OSMe}_2)_6]^{3+}$ ;⑩中性分子,象卤化物的加合物,如  $\text{AlCl}_3(\text{NMe}_3)_2$ ;或阴离子,象  $\text{AlF}_6^{3-}$  和  $\text{In}(\text{SO}_4)_2^- (\text{aq})$ 。

### 9-7 卤化物的络合物和加合物<sup>4b, c, ⑪</sup>

在  $\text{HF}$  水溶液中溶解  $\text{Al}$  能得到水合氟化物  $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=3$  或  $9$ )。它的非水合物很易溶于水,并且  $^{19}\text{F}$ -核磁共振谱⑫证明,和离子  $\text{AlF}_4^-$ 、 $\text{AlF}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 、 $\text{AlF}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$  一样,有  $(\text{H}_2\text{O})_3\text{AlF}_3$  的存在。在高浓度氧化物中和在晶态固体中,也可形成  $\text{AlF}_6^{3-}$  离子。镓体系是相似的。

最重要的盐之一是冰晶石,它的结构(图 9-2)很重要,因为含有小的阳离子,大的八面体阴离子的许多其它盐类都采取这种结构;象  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$  一样的相同类型的许多盐类,都采取其反式结构。它与  $\text{M}_2[\text{AB}_6]^{2-}$  类型和  $[\text{XY}_6]^{2+}\text{Z}_2$  类型的许多化合物所采用的结构密切相关。后两种结构,基本上是萤石(或反萤石)结构(见 2-2 节图 2-3),除了阴离子(或阳离子)是八面体以外,其轴的方位,平行于立方体的棱。单位晶胞含有四个化学式单元。

每个单位晶胞都附有四个阳离子,一个在立方体的中央,一个在每个边的中点,构成冰晶石结构。其它铝的氟络合物,例如  $\text{Tl}_2$

⑩ D. G. Tuck, *Coordination Chem. Rev.*, 1966, 1, 286(In III 的配位化学)。

⑪ N. A. Matwiyoff and W. E. Wagman, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1031。

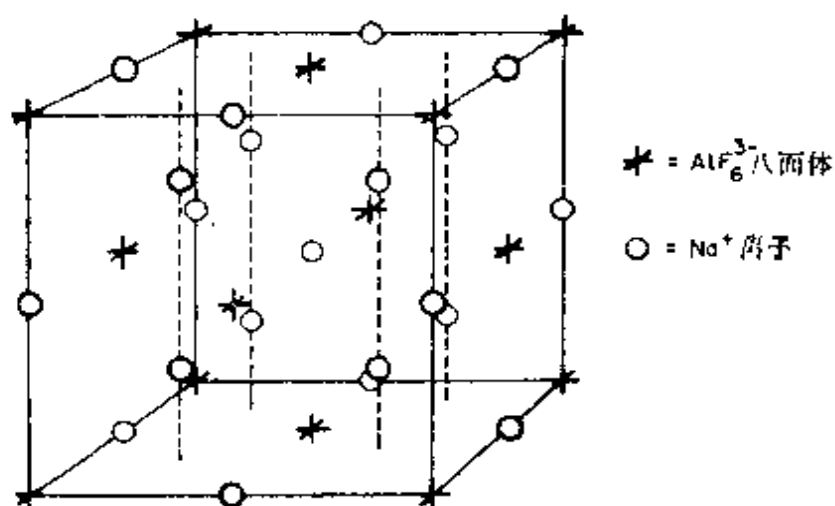


图 9-2 冰晶石  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  的立方结构

$\text{AlF}_3$  及  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  也含有八面体配位的铝。前者中, 八面体以角相连, 形成链状(图 9-3a); 后者中, 它们共用角(由于  $\text{Al}^{3+}$  电荷高, 而不共用边) 形成片状(图 9-3b)。铝和镓, 通常形成正四面体离子  $\text{MX}_4^-$ , 它们是用卤化物, 譬如说和  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ , 在有机溶剂中直接相互作用而得, 也能用卤化物和混合卤素得到<sup>②</sup>。

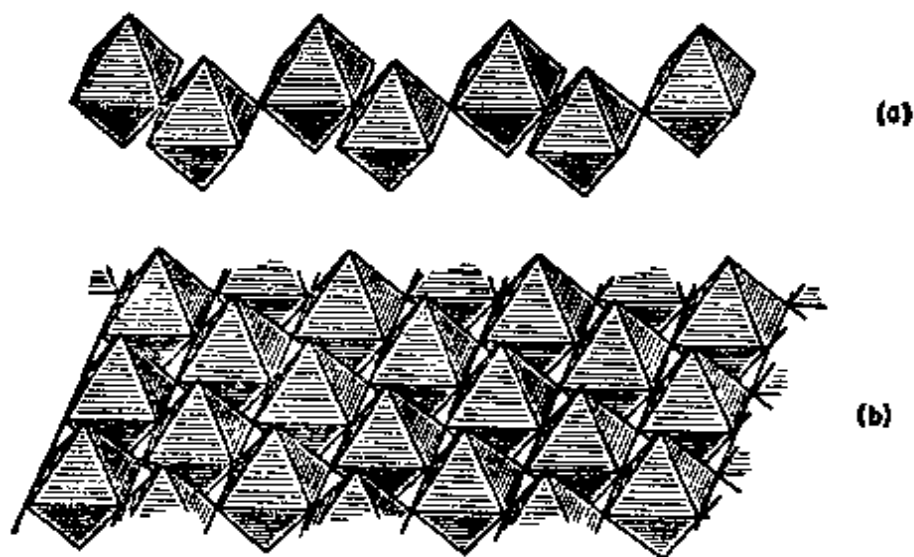
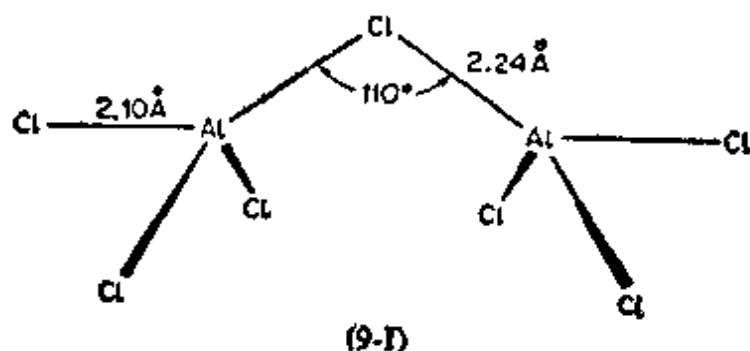


图 9-3 表示在化合物 (a)  $\text{Ti}_2\text{AlF}_6$  及 (b)  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  中,  $\text{AlF}_6^{3-}$  八面体如何以共用角相结合的示意图

<sup>②</sup> R. G. Kidd and D. R. Truax, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 6687.

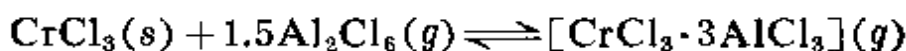
四卤铝酸盐被水水解，但四卤镓酸盐能从 8M HCl 溶液中萃取得到醚类中去，其中醚相含有  $\text{GaCl}_7^-$  离子。Al, Ga, In 还有 Fe 的  $[(\text{Et}_2\text{O})_n\text{H}]^+\text{MCl}_4^-$  型盐，曾以粘稠油状物借醚中的氯化物和氯化氢<sup>②</sup>反应被分离得到。 $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  离子曾以  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  的盐形式用乙酰氯化物和液态 HCl<sup>③</sup>中的  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  相互作用分离出来，与其它大的阳离子盐也能得到。它有 (9-1)<sup>④</sup>结构。



这种离子也产生在熔体中<sup>⑤</sup>，并且在 170—240° 存在着平衡：



氯化铝也和 NaCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{UCl}_4$  及  $\text{CrCl}_3$  形成在高温下易挥发的络合物<sup>⑥</sup>，例如：



$\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-$  也在  $\text{GaCl}_2$  与  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  的熔体中形成，它含有  $\text{Ga}^+[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ <sup>⑦</sup>。

<sup>②</sup> R. J. H. Clark, B. Crociani and A. Wasserman, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 2450.

<sup>③</sup> M. E. Peach, V. L. Tracy and T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, 366.

<sup>④</sup> D. A. Lokken, T. W. Couch and J. D. Corbett, Abs., *Amer. Chem. Soc. Meeting*, Chicago, September, 1970.

<sup>⑤</sup> H. A. øye *et al.*, *Acta Chem. Scand.*, 1971, **25**, 559.

<sup>⑥</sup> K. Lascelles and H. Schäfer, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1971, **10**, 28.

<sup>⑦</sup> M. J. Taylor, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 2812.

最后,我们要注意,对于作为 Friedel-Crafts 反应催化剂的  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  和  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  的功能来说,  $\text{AlCl}_4^-$  及  $\text{AlBr}_4^-$  离子的形成是必不可少的,因为在这种方法中,必需的碳鎓离子同时形成:



三氯化镓也有相似作用<sup>⑳</sup>。

铟卤络合物和 Al, Ga 的那些络合物相似,虽然  $\text{InCl}_4^-$  离子在非水介质及晶体盐中是四面体<sup>㉑</sup>,但它在水溶液中可能被水合; $\text{InCl}_2^{2+}$  及  $\text{InCl}_2^+$  物种也可能形成<sup>㉒</sup>。

在非水介质里制得的  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{InCl}_5]$  中,阴离子是在正方角锥体几何构型<sup>㉓</sup>。这种结构,对于价电子层上没有额外电子对的非过渡元素来说是稀少的(见 4-2 节)。在为数不多的其它例子中,是  $\text{Ph}_5\text{Sb}$  及从母体分离出来的  $\text{SbF}_5$  (见 13-12 节)。 $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{TlCl}_5]$  和  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{InCl}_5]$  是类质同晶的,并且大概是相同结构的<sup>㉔</sup>。在硝基甲烷溶液中,这些  $\text{MCl}_5^{2-}$  型离子解离为  $\text{MCl}_4^-$  离子。另一方面,络合物  $(\text{Ph}_3\text{P})_2 \cdot \text{InCl}_3$  具有特别长的 In—P 键<sup>㉕</sup>轴的三角双锥体几何构型。离子  $\text{InCl}_5^{3-}$ 、 $\text{TlCl}_5^{3-}$  及  $[\text{TlCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  的盐也是已知的,然而,铊在水溶液中迅速地形成各种氯络合物,能形

⑳ 参阅 H. C. Brown et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4844, 4854.

㉑ J. Trotter, F. W. B. Einstein and D. G. Tuck, *Acta Cryst.*, B, 1969, **25**, 603.

㉒ M. P. Hanson and R. A. plane, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 746.

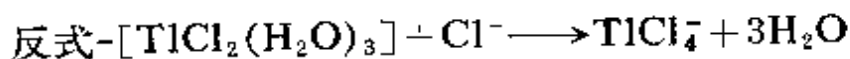
㉓ D. S. Brown, F. W. B. Einstein, and D. G. Tuck, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 14; D. M. Adams and R. R. Smardzewski, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 714.

㉔ D. F. Shriver and I. Wharf, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2167.

㉕ M. V. Veidis and G. J. palenik, *Chem. Comm.*, 1969, 586.

成直到  $\text{TlCl}_3^-$  的各物种<sup>⑤⑥</sup>。

二氯络离子  $\text{TlCl}_2^+$  看来特别稳定, 可能因为它是线形的, 并与线形的、很稳定的等电子的  $\text{HgCl}_2$  相似 (也参看下文的  $\text{Me}_2\text{Tl}^+$ )。热力学量与形成四面体  $\text{TlCl}_4^-$  离子配位数的改变也一致。例如:



至于谈到  $\text{TlI}_4^-$ , 与  $\text{Tl}^{\text{III}}$  相接触的碘化物的稳定性是由这种离子的稳定性造成的, 因为碘化铊(III)本身相对于  $\text{Tl}^{\text{I}}(\text{I}_3)$  是不稳定的。唯有铊能形成  $\text{Tl}_2\text{Cl}_3^+$  型离子, 它是表示在图 19-5a 中的共面的双八面体结构。

加合物: 路易斯酸行为。三卤化物(氟化物除外)和其它  $\text{R}_3\text{M}$  型化合物, 如三烷基、三芳基、混合  $\text{R}_2\text{MX}$  化合物和  $\text{AlH}_3$  都可作为路易斯酸, 与多种多样的路易斯碱形成 1:1 加合物。这是第 III 族元素最重要的化学现象之一。 $\text{AlX}_3$  基的路易斯酸性 (这里  $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3$ , 等等), 在热力学<sup>⑦</sup>上曾作过广泛的研究, 同时也已建立了种种给予体的碱性顺序<sup>⑧</sup>。

正象已经指出的那样,  $\text{MX}_3$  分子 ( $\text{X} = \text{卤离子}$ ), 它们本身反应形成二聚分子, 其中每个金属原子有畸变的四面体配位。甚至在混合有机卤络合物例如  $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$  中, 具有卤原子桥键的这种类型二聚作用, 也同样会发生。除四面体加合物以外, 在中性的或离子的如  $\text{MX}_4^-$  中, 还有五-配位的及六-配位的两个物种。振动谱指出,  $\text{MX}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  系列化合物 ( $\text{MX}_3 = \text{AlCl}_3, \text{GaCl}_3, \text{InCl}_3$ 、

<sup>⑤⑥</sup> T. G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 1290; 1967, **6**, 569; J. Gislason, M. H. Lloyd and D. G. Tuck, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1907.

<sup>⑦</sup> D. P. Eyman *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1028, 1047; J. K. Gilbert and J. D. Smith, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 233; J. W. Wilson and I. S. Worrall, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 316, 2389.

<sup>⑧</sup> B. M. Cohen, A. R. Cullingworth and S. D. Smith, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2193.

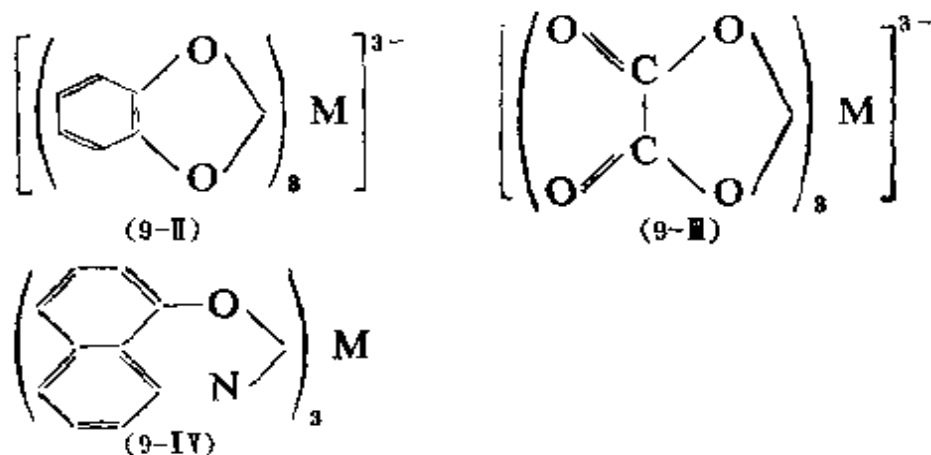
$\text{InBr}_3$  或  $\text{InI}_3$ ), 是以氮原子为轴的三角双锥体结构<sup>⑦</sup>。阳离子络合物<sup>⑧</sup>是:

$[\text{GaCl}_2(\text{bipy})_2]^+ \text{GaCl}_4^-$  或  $[\text{InCl}_2(\text{bipy})_2]^+ [\text{InCl}_4(\text{bipy})]^-$  型式的八面体结构。

## 9-8 氧络合物

人们已经注意到水合及铝酸根离子。醋酸铝的结构与  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  及其它  $\text{M}^{3+}$  离子的碱式醋酸盐的相似, 且可能含有碱式单元  $[\text{Al}_3\text{O}(\text{OOCMe})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , 其中的水分子能解离成  $\text{OH}$ , 或能被其它配位体所置换。

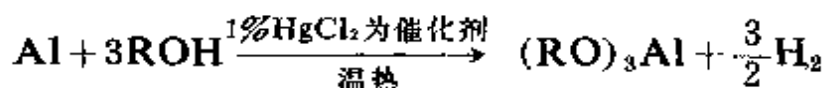
第III族元素最重要的八面体络合物, 是那些含有螯合环的络合物, 其中典型的是  $\beta$ -二酮、焦儿茶酚(9-II)、二羧酸(9-III)和8-喹啉(9-IV)的络合物。中性络合物迅速地溶于有机溶剂而不溶于水。乙酰丙酮盐有低的熔点( $<200^\circ\text{C}$ ), 并且挥发而不分解。阴离子络合物, 是以大的一价阳离子盐形式分离出来。8-喹啉盐用于分析目的。草酮(T)在  $\text{Na}[\text{TnT}_4]$  中生成钢的8-配位阴离子。



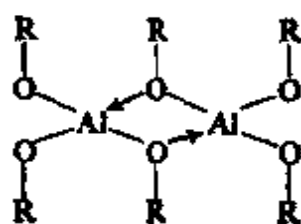
⑦ I. R. Beattie, T. Gilson and G. A. Ozin, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1092; I. R. Beattie, G. A. Ozin and H. E. Blayden, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2535.

⑧ 例如参阅 R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 640; *J. Chem. Soc., A*, 1969, 61; G. Beran *et al.*, *Chem. Comm.*, 1970, 222; R. Restivo and G. J. palenik, *Chem. Comm.*, 1969, 807.

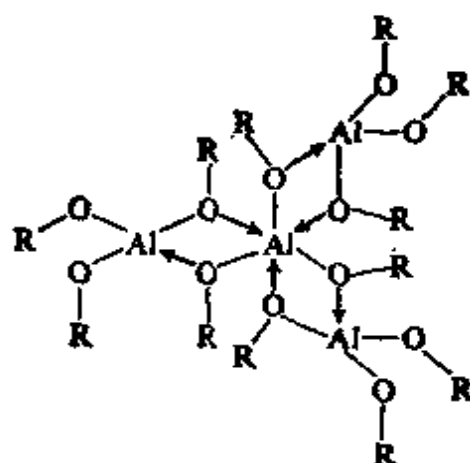
这四种元素都形成醇淦, 我们可以把它们看成络合物, 因为它们甚至在以惰性溶剂所成的溶液中全部都是聚合的。只有铝的那些醇淦是重要的, 尤其是异丙醇淦, 它作为乙醛及丙酮<sup>⑨</sup> 的还原剂广泛地用于有机化学中。它们能用下列反应制得:



醇淦在水中剧烈水解。四-丁醇淦在溶剂中是环状二聚体(9-V), 而异丙醇淦在常温下是四聚的(9-VI), 但在提高温度时变为三聚的。末端与桥式烷氧基可用核磁共振谱来区别。其它醇淦也能以二聚体及三聚体存在。



(9-V)



(9-VI)

镓<sup>⑩</sup>及铟<sup>⑪</sup>分别用 $\text{N}_2\text{O}_5$  与 $\text{NO}_2^+[\text{GaCl}_4]^-$  或与 $\text{TINO}_3$  反应, 形成硝酸根络合物。虽然 $\text{Ga}^{\text{III}}$  半径( $0.62\text{\AA}$ ) 仅稍小于 $\text{Fe}^{\text{III}}$  的半径( $0.64\text{\AA}$ ), 但在 $\text{NO}_2^+[\text{Ga}(\text{NO}_3)_4]^-$  中, 三价镓离子表现有单齿 $\text{NO}_3$  基, 与 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$  离子不同, 三价铁离子却有双齿基, 并且是八-配位的。

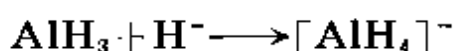
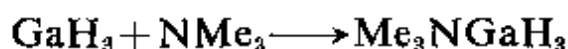
⑨ 对于 Meerwein-pondoff-Verley 反应看 V. J. Shiner, Jr., and D. Whitaker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **90**, 394.

⑩ D. Bowler and N. Logan, *Chem. Comm.*, 1971, 582.

⑪ D. W. Amos, *Chem. Comm.*, 1970, 19.

## 9-9 络合氢化物<sup>②</sup>

Al 及 Ga 的二元氢化物已在第 5-15 节讨论过。另外, 还有一类范围广泛的络合物化学, 可以把它看作是  $MH_3$  (即使分离出简单分子, 也是太不稳定的) 通过与给予体分子如  $NR_3$ 、 $PR_3$ 、 $SR_2$  或阴离子, 生成加合物时表现出的路易斯酸行为所引起, 即:



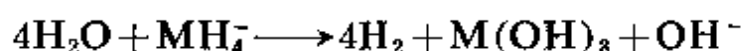
在这样的化合物中, 和硼烷衍生物有很多极相似处 (8-8 节)。

$AlH_3$  和醇类的反应:



是制备混合烷氧基络合氢化物的有用方法<sup>③</sup>。

**氢化物阴离子**  $AlH_4^-$  及  $GaH_4^-$  的碱金属盐和  $BH_4^-$  的那些盐相似, 它们的热稳定性及化学稳定性都随  $MH_3$  基在上列反应式中作为接受体的能力而改变, 其次序是:  $B > Al > Ga$ 。例如  $LiGaH_4$  即使在  $25^\circ C$  也慢慢分解为  $LiH$ 、 $Ga$  及  $H_2$ , 并且是比  $LiAlH_4$  温和的还原剂。相似地, 虽然  $BH_4^-$  在水中稳定, 但铝和镓盐却迅速且经常爆炸性地水解:



氢化铝锂在有机及无机化学中都是重要还原剂。它是非挥发性、晶态固体, 纯时白色, 但常为灰色。它在  $\sim 120^\circ$  以下稳定, 且溶在乙醚及其它醚类如四氢呋喃及各种乙二醇二甲基醚类中。它能完成许多别的冗长或困难的还原反应, 例如从  $-COOH$  到  $-CH_2OH$ 。它的一些反应, 表示在图 9-4 中。

---

② H. Nöth and E. Wiberg, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 1967, 8, 321; S. Cuccinella, A. Mazzei and W. Marconi, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 1970, 4, 51 (氢化物和氢化络合物)。

③ H. Nöth and H. Suchy, *Z. anorg. Chem.*, 1968, 358, 44.

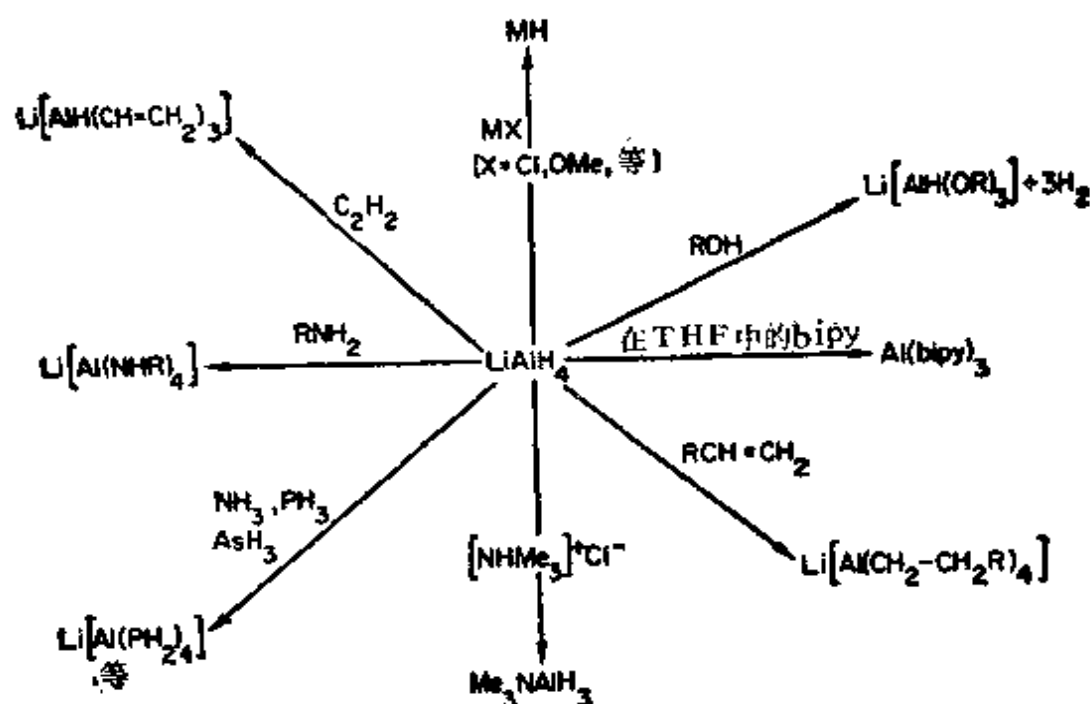
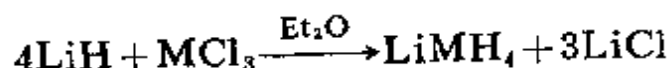


图 9-4 氢化铝锂的一些反应

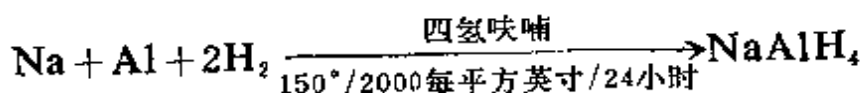
$\text{LiAlH}_4$  的晶体结构<sup>④</sup>表明有四面体  $\text{AlH}_4^-$  离子存在, 其  $\text{Al}-\text{H}$  间平均距离等于  $1.55 \text{ \AA}$ 。每个  $\text{Li}^+$  离子周围有四个近的氢 ( $1.88-2.00 \text{ \AA}$ ) 及第五个较远的氢 ( $2.16 \text{ \AA}$ )。

$\text{Al}$  和  $\text{Ga}$  二者的盐类都能用反应:

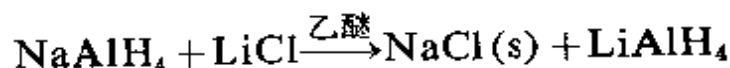


制得。

可是, 为了得到  $\text{AlH}_4^-$  的  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$  及  $\text{K}$  盐, 以用直接相互反应更为方便。例如:



用甲苯沉淀出钠盐后, 能有效地将它转变为锂盐:



虽然  $\text{LiAlH}_4$  在醚中是稳定的, 但胺类溶剂能“提取”  $\text{AlH}_3$ , 生成下

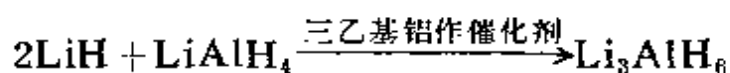
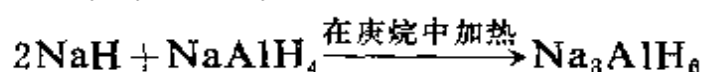
④ N. Sklar and B. Post, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 669.

面要讨论的胺氢化物, 例如:



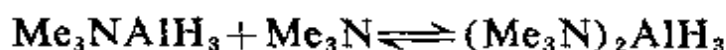
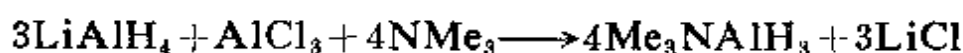
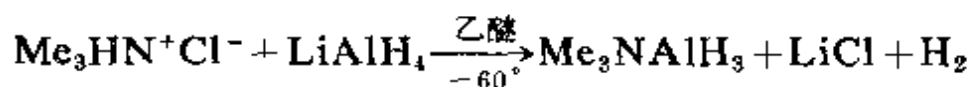
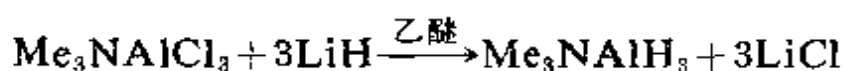
曾提出  $\text{LiAlH}_4$  在溶液中是共价键型物种, 并能以进攻 Li 原子方式进行这种反应。但显然是离子型的  $\text{NaAlH}_4$ , 却不能依同样方式进行这种反应, 而得到的是胺溶剂合物, 例如与四甲基乙二胺反应得  $(\text{NaTMED})\text{AlH}_4$ ④。

除  $\text{AlH}_4^-$  之外, 八面体六氢络离子  $\text{AlH}_6^{3-}$ , 是已知的。它的盐虽首先用下列反应得到:



但它们最好是用金属和氢气加压直接相互反应制得⑤。商业上的苯溶性还原剂“红-铝”是  $\text{Na}[\text{AlH}(\text{OMe})_2\text{OEt}]$ 。

**给予体加合物** 这些加合物又是和硼烷加合物类似, 其稳定性次序是:  $\text{B} > \text{Al} > \text{Ga}$ , 同时也与卤化物的和烷基的加合物相类似, 它们的稳定性次序是: 卤化物 > 烷基化物 > 氢化物。研究最多的加合物是三烷基胺铝烷 (铝烷 =  $\text{AlH}_3$ )。三甲基胺生成 1:1 及 1:2 两种加合物, 但后者仅在过量胺存在下稳定:



一胺加合物是白色、挥发性、晶态固体(熔点  $75^\circ$ ), 易水解, 徐徐分解为  $(\text{AlH}_3)_n$ 。它是单体和四面体的。二胺加合物是具有线状  $\text{N}-\text{Al}-\text{N}$  和以 N 原子为轴的三角双锥体。四氢呋喃也可生成

④ J. A. Dilts and E. C. Ashby, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 855.

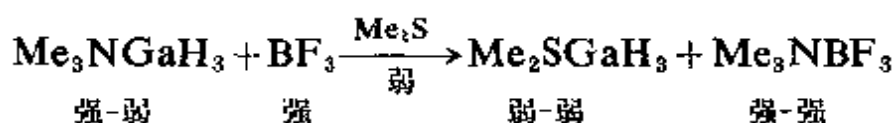
⑤ E. C. Ashby and B. D. James, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2468.

1:1 及 1:2 加合物,但乙醚可能由于空间原因,只能生成 1:1 化合物,虽然有混合四氢呋喃-乙醚加合物存在。

氨基铝烷,特别是那些含有二极胺的铝烷,能用铝、胺和氢气在 120° 加压直接相互作用得到<sup>⑦</sup>。这些化合物用作有机合成的还原剂及聚合反应的催化剂。它们的通式是  $[HAl(NR_2)_2]_n$ , 这里  $n$  可能为 1, 2 或 3。二聚体及三聚体有桥式 N 原子。

许多有 Al—N 骨架的聚合物已制得,例如用  $R_3NAlH_3$  与乙胺或乙腈反应。

有与一胺铝烷类似的一胺镓烷,其中 Ga—H 的伸缩频率在  $\sim 1850\text{cm}^{-1}$ , 和 Al—H 的伸缩频率  $\sim 1770\text{cm}^{-1}$  相比, 提出在较强的 M—H 键中, Ga 比 Al 与氢结合得更强, 的确镓烷对水解作用较不敏感。 $[Me_3N]_2GaH_3$  化合物在  $-60^\circ$  以上不稳定。镓烷的制备阐明了把弱给予体作为溶剂来用的一个有用的原理:



因为弱-弱,强-强的化合作用胜过两个弱-强加合物,净效果是强给予体  $Me_3N$  被较弱的一个  $Me_2S$  所置换。

注意,重要的络合物  $Al(BH_4)_3$  已在前面讨论过(8-11 节)。

## 9-10 有机金属化合物<sup>⑧</sup>

铝的那些有机化合物是极其重要而又是我们非常熟悉的。它

⑦ R. A. Kovar and E. C. Ashby, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 893.

⑧ Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. XIII/4, *Metallorganische Verbindung der Al, Ga, In, Tl*; G. Thiele Verlag, Stuttgart, 1970; R. Köster and P. Benger, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1965, 7, 263 (organoaluminum compounds); A. N. Nesmeyanov and R. A. Sokolik, *The Organocompounds of B, Al, Ga, In and Tl*, North Holland, 1967; J. J. Eisch, *Organometallic Chem. Rev.*, 1968, 4, 331, 336 (surveys of Ga, In and Tl); A. G. Lee, *Quart. Rev.*, 1970, 24, 310 (铝化合物); H. Reinheckel, K. Haage and D. Jahnke, *Organometallic Chem. Rev.*, A, 1969, 4, 47 (有机反应中有机铝化合物)。

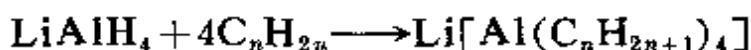
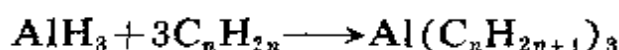
们可用铝和适量的有机汞化合物的经典反应制得:



或用格氏试剂和  $\text{AlCl}_3$  反应:



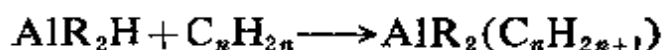
适合于大规模采用的更直接的方法现在是可得到的。这些步骤, 是由证明了铝氢化物或  $\text{LiAlH}_4$  与烯烃反应, 得到烷基化物或烷基阴离子(B 及 Al 氢化物的一种特殊反应):



的各种研究中, 起源而来的。虽然  $(\text{AlH}_3)_n$  不能用 Al 和  $\text{H}_2$  直接反应制得, 可是, 在烷基铝存在下, 给出二烷基氢化物的下列反应, 却能发生:



这些氢化物然后与烯烃反应:



因此, Al、 $\text{H}_2$  和烯烃直接相互反应能用来制得二烷基氢化物或三烷基氢化物。

要注意的是, 在与上面所提到的  $\text{NaAlH}_4$  的直接合成法有关的那个反应中, 如有乙烯(或其它烯烃)存在, 并以  $\text{AlEt}_3$  为催化剂, 直接相互反应, 则得  $\text{Na}[\text{AlH}_{4-n}\text{Et}_n]$ 。

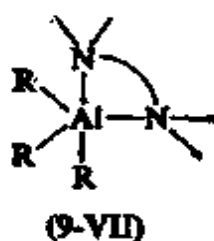
其它工业上的重要化合物是“倍半氯化物”, 例如  $\text{Me}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  或  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 。这些化合物能用 Al 或 Mg-Al 合金与烷基氯化物直接相互作用制得。这一反应对丙基及较高级烷基化合物无效, 因为这些烷基卤化物, 在烷基-铝卤化物存在下, 分解产生 HCl、链烯等等。

较低级烷基铝是活泼液体, 在空气中燃烧, 对水有爆炸性敏

感。所有其它衍生物,虽然不是全部都能自燃,但对空气及潮气都同样的敏感。较低级烷基化物是二聚化的(10-7节),而且烷基卤化物也是二聚的,只不过具有卤桥而已。氟化物则有些不同,其不同点在于所论及的 $[\text{Me}_2\text{AlF}]_4$ 及 $[\text{Et}_2\text{AlF}]_4$ (和 $\text{Me}_2\text{GaF}$ )形成具有单个 $\text{Al}-\text{F}-\text{Al}$ 桥的环状聚合体<sup>④⑨</sup>。进一步来说, $\text{Al}_2\text{Et}_6$ 和 $\text{KF}$ 在甲苯中反应生成 $\text{K}[\text{Et}_3\text{AlFAIEt}_3]$ ,其中 $\text{Al}-\text{F}-\text{Al}$ 键是线形,这可能是由于 $p\pi \rightarrow d\pi$ 键合的缘故。要注意的是,根据推测,通过 $\text{Al}-\text{F}-\text{Al}$ 桥,在四氢呋喃中 $\text{AlF}_n\text{X}_{3-n}$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 或 $\text{I}$ ;  $n=1$ 或 $2$ )型的氟化铝,也是聚集的<sup>⑤⑩</sup>。

在 $-75^\circ$ ,  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ 的质子核共振谱显出末端的与桥式的甲基原子团各自的共振。但温热时,这些共振开始合并,而且在室温只观察出有一个尖锐陡立的波峰。这表明桥式的与末端的甲基原子团,能跨过相当低的能垒交换位置。这种情况,可能是因二聚体部分或完全解离所产生<sup>⑤⑪</sup>。

烷基化物是路易斯酸,它们与给予体如胺类、膦类、醚类及硫醚类结合,得到四面体的四配位物种。因此, $\text{Me}_3\text{NAlMe}_3$ 在气相中,是具有交错的甲基的 $C_{3v}$ 对称<sup>⑤</sup>。在室温交换过程中,虽致使



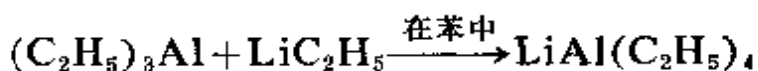
<sup>④⑨</sup> J. Weidlein and V. Krieg, *J. Organometallic Chem.*, 1968, 11, 9; H. Schmidbauer *et al.*, *Chem. Ber.*, 1968, 101, 2268.

<sup>⑤⑩</sup> E. E. Clagg and D. L. Schmidt, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, 1969, 81, 2329.

<sup>⑤⑪a</sup> D. S. Matteson, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1555.

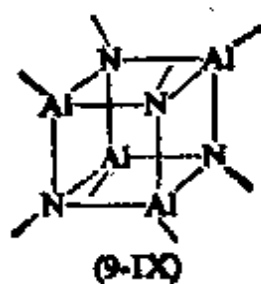
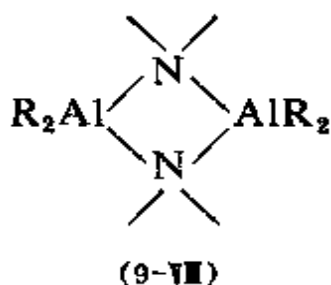
<sup>⑤⑪</sup> G. A. Anderson, F. R. Forgaard and A. Haaland, *Chem. Comm.*, 1971, 480.

所有甲基及所有乙基在质子共振谱中看来相同，但与四甲基胍及  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  反应，便得到看来象表示于(9-VII)中那样的五配位物种。与  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  反应，形成每个氮原子上连结着一个  $\text{AlR}_3$  基的络合物。烷基铝也和烷基锂结合：



X-射线研究证明， $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  是由交替的四面体  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  与  $\text{Li}^+$  成的链所构成，其中每个 Li 原子被四个  $\alpha$ -C 原子四面体地紧紧地包围着。这足以指出弱 Li—C 键，并且振动谱显示出， $\text{LiAlMe}_4$  的结构和  $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  的相似<sup>②</sup>。

用一级胺类、二级胺类或膦类与烷基铝作用所形成的 1:1 络合物，能去掉一个或两个碳氢分子而产生桥式象 (9-VIII) 或 (9-IX) 一样的物种。后者可与碳氢立方烷相比拟。



三乙基铝、倍半氯化物  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  及烷基氢化物，与过渡金属卤化物或醇淦或有机金属络合物一起用作乙烯、丙烯及其它各种不饱和化合物聚合作用的催化剂[例如齐格勒(Ziegler) 催化剂]。这正如在二十四章所讨论过的那样。它们也广泛地用作过渡金属络合物的还原剂及烃化剂。

Ga、In、Tl 的三烷基化物类似于铝的那些化合物，但对它们的研究还不够广泛，并且它们的不稳定性有所增加。一个显著的不

② J. Yamamoto and C. A. Wilkie, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1129.

同点, 是除晶态  $\text{Me}_3\text{In}$  及  $\text{Me}_3\text{Tl}$  的不平常的聚合作用之外,  $\text{B}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$  及  $\text{Tl}$  的烷基化物在常温下缺乏二聚作用(见10-7节)。

苯基  $\text{In}$  及苯基  $\text{Tl}$  也呈现弱分子间的相互作用, 这可能由于含有电子从苯环上跑到另一分子中金属的空  $p$  轨道上的给予作用<sup>⑤</sup>。

对  $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Tl}$  的许多二烷基化合物的特性有了充分描述, 它们甚至在水溶液中也是稳定的。因此,  $\text{Me}_2\text{GaCl}$  和氨作用得  $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ ; 而  $\text{Me}_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  部分水解, 得含有  $\text{OH}$ -桥的四聚体  $[\text{Me}_2\text{GaOH}]_4$  的晶体, 它溶于酸产生  $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  阳离子, 溶于碱产生  $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OH})_2]^-$ <sup>⑥</sup>。铊产生非常稳定的离子性  $\text{R}_2\text{TlX}$  型衍生物 ( $\text{X} = \text{卤素}, \text{SO}_4^{2-}, \text{CN}^-, \text{NO}_3^-$  等), 它们在不受空气和水的影响上与  $\text{R}_2\text{Hg}$  化合物相似。这种离子  $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$ , 象  $\text{R}_2\text{Hg}$ 、离子  $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}^{2+}$  及  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$  一样<sup>⑦</sup>, 在水溶液及盐中是直线形。 $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}^+$  和  $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$  在结构上有差别的原因, 是不清楚的。

在铊盐的晶体中, 象在二甲基锡盐中的一样(第11-11节), 阴离子可起桥键作用。例如, 亚磺酸盐  $(\text{Me}_2\text{TlSO}_2\text{Me})_2$  就是用亚磺酸基桥键二聚合的<sup>⑧</sup>。另外的配位作用, 无疑也能发生, 并且已分离制得络合物  $[\text{Me}_2\text{Tlpy}]\text{ClO}_4$ 。根据光谱测定,  $[\text{Me}_2\text{Tlpy}]^+$  离子表现为 T-形。双(五氟苯基)铊卤化物产生看来是五配位的加合物, 例如  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TlCl}(\text{bipy})$ 。

---

⑤ J. F. Malone and W. S. McDonald, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 3362.

⑥ R. S. Tobias, M. J. Sprague and G. E. Glass, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1714.

⑦ R. S. Tobias, *Organometallic Chem. Rev.*, 1968, 1, 93.

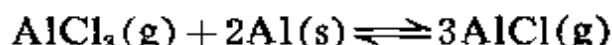
⑧ A. G. Lee, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 467.

## 低价化合物

因为这些元素外电子层构型是  $ns^2np^1$ , 自然要考虑一价离子是否能存在的问题。在当前优越化学条件下, 还没有证明,  $B^I$  可以被撤销。

### 9-11 铝和镓

没有证明在常温下存在着含有  $Al^I$  的化合物。在高电流密度下, 铝的阳极氧化, 明显地产生低价铝离子  $Al^I$  或  $Al^{II}$ , 或两者同时都有, 但它们是暂时的。在高温下存在着气态  $Al^I$  卤化物分子却是毫无疑问的, 并且它们的分光性质是熟知的。在氯化物体系内这个平衡



已完全研究过, 且曾提出将它用于铝的纯化。这一反应在高温下向右进行, 但在低温下迅速逆转。相似地, 已证明在  $1000^\circ$  以上存在着气态  $Al_2O$  和  $AlO$  分子; 虽然  $Al_2O$  及其它  $M_2O$  型物种能在低温惰气环境中被捕获<sup>⑤</sup>, 但在通常条件下含有低价铝的固态氧化物, 已明确证明不存在。在甲苯中, 光解  $Al(C_6H_5)_3$  所得红色溶液内可能含有  $Al^IC_6H_5$ <sup>⑤a</sup>。

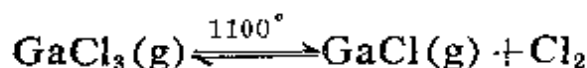
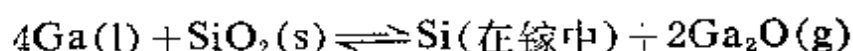
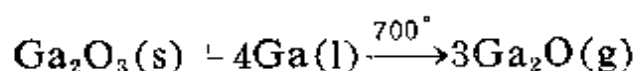
零价络合物  $Al(bipy)_3$  是用联吡啶 Li 在四氢呋喃中还原  $AlCl_3$  而形成的。它对空气非常敏感, 绿色, 顺磁性 ( $\mu = 2.32$  玻尔磁子)。参看 22-14 节。

镓(I)化合物在高温气相中曾用象下面这样一类反应

---

⑤ D. M. Makowiechi, D. A. Lynch, Jr. and K. D. Carlson, *J. phys. Chem.*, 1971, 75, 1963.

⑤a J. J. Eisch and J. L. Considine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 6257.



制得, 然而,  $\text{GaCl}$  尚未分离出纯的, 但能得到纯的  $\text{Ga}_2\text{O}$ 、 $\text{Ga}_2\text{S}$ , 尽管后者的固体是非化学计量的。

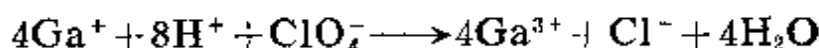
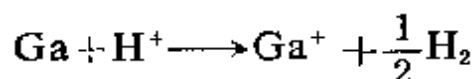
“二价”硫族化物  $\text{GaS}$ 、 $\text{GaSe}$  及  $\text{GaTe}$  能直接反应制得。可是, 除了在层状品格中含有  $\text{Ga-Ga}$  单元, 每个镓原子四面体地被三个  $\text{S}$  及一个  $\text{Ga}$  包围着以外, 它们并不含有能导致顺磁性的  $\text{Ga}^{2+}$ 。最熟悉的化合物是“二卤化物” $\text{GaX}_2$ 。已知这些是类盐结构  $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{X}_4]$ 。 $\text{Ga}^{\text{I}}$  离子也能在其它盐如  $\text{Ga}[\text{AlCl}_4]$  中得到。熔融的  $\text{GaCl}_2$  是典型的导电熔盐。这些卤化物用反应



制得。用  $\text{S}$ 、 $\text{Se}$  及  $\text{As}$  等给予体已经制得  $[\text{GaL}_4][\text{GaCl}_4]$  型盐。

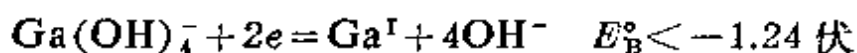
在  $0^\circ$ , 镓阳极溶解在  $6\text{M HCl}$  或  $\text{HBr}$  中, 然后加  $\text{Me}_4\text{NX}$ , 沉淀出稳定的、抗磁性的白色晶态化合物。这些化合物的组成是  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Ga}_2\text{X}_6]$ ; 它们的振动谱指出, 其阴离子是类乙烷结构;  $\text{Ga}_2\text{Br}_6^{2-}$  及  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6^{2-}$  的  $\text{Ga-Ga}$  伸缩频率作为强极化的拉曼谱带分别出现在  $162$  及  $233 \text{ 厘米}^{-1}$  处<sup>⑧</sup>。

已屡次提到在水溶液中存在可能为  $\text{Ga}^{\text{I}}$  的低价镓物种。举例来说, 已观察到溶在  $\text{HCl}$  中的镓, 有些迟缓还原能力, 而且镓是对  $\text{HClO}_4$  少有的还原剂之一, 这可能由于反应



$\text{Ga}^{\text{I}}-\text{Ga}^{\text{III}}$  在碱性溶液中的电位已估算为:

⑧ C. A. Evans and M. J. Taylor, *Chem. Comm.*, 1969, 1201.

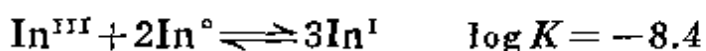


## 9-12 铟

用金属铟阳极在  $0.01M\text{HClO}_4$  中, 得到水溶液里低浓度的铟(I)<sup>⑤</sup>。它既迅速地被  $\text{H}^+$ , 也迅速地被空气所氧化, 这正如从电位



看到的那样。它对歧化作用也不稳定:

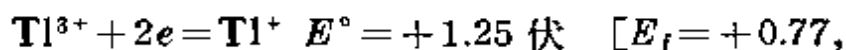


$\text{In}^I$  在乙腈中的溶液则稳定得多<sup>⑥</sup>。因此, 这种情况可与  $\text{Cu}(\text{I})$  离子在同样两种溶剂中的情况相比 (25-H-2 节)。对于  $\text{In}^{II}$  的存在, 虽无直接证明, 但确信它在还原反应如用  $\text{In}^+$  还原  $\text{Fe}^{3+}$  的过程中是暂时的中间体。

有许多固体卤化铟, 其中包括一卤化物及  $\text{InF}_2$ 。最熟悉的是从铟溶解在熔融  $\text{InCl}_3$  中所得的氯化物体系<sup>⑦</sup>。 $\text{InCl}_2$  看来似乎象  $\text{GaCl}_2$ , 并且在结构上是  $\text{In}^+\text{InCl}_4^-$ ; 而  $\text{In}_2\text{Cl}_3$  是  $\text{In}_3[\text{In}^{III}\text{Cl}_6]$ ; 其它的是  $\text{In}_4\text{Cl}_5$  及  $\text{In}_4\text{Cl}_7$ 。熔融的  $\text{In}_2\text{Cl}_3$  是红色, 与某些金属原子簇相似(参阅第十三章中的  $\text{Bi}_8^{3+}$ )。

## 9-13 铊(I)

至于铊, 正一价态是十分稳定的。在水溶液中, 它明显地比  $\text{Tl}(\text{III})$  更稳定:



<sup>⑤</sup> R. S. Taylor and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2419, 1971, 1623.

<sup>⑥</sup> J. B. Headridge and D. Pletcher, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, 1967, 8, 475.

<sup>⑦</sup> J. H. R. Clarke and R. E. Hester, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1113.

1M HCl; +1.26, 1M HClO<sub>4</sub>]

虽然铊离子非常广泛地水解为  $\text{TlOH}^{2+}$ , 而且甚至在 pH 为 1—2.5 时也要水解为胶态氧化物, 可是亚铊离子对 pH 则不很敏感。因此, 氧化还原电位就极度取决于 pH 值以及是否存在着可以络合的阴离子。例如, 象上面电位所指出那样,  $\text{Cl}^-$  的存在使  $\text{Tl}^{3+}$  (由于形成络合物) 比  $\text{Tl}^+$  更稳定, 因而电位降低。

无色亚铊离子的半径为  $1.54\text{\AA}$ , 它能和  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  ( $1.44\text{\AA}$ ,  $1.58\text{\AA}$  及  $1.27\text{\AA}$ ) 的相比拟。在它的化学中, 这个离子不是与碱金属离子, 就是与银离子相似。因此, 在某些酶中可取代  $\text{K}^+$ , 并有可能用作钾的探针<sup>②</sup>。在晶态盐中,  $\text{Tl}^+$  离子常常是六或八配位的。这种黄色氢氧化物对热不稳定, 在约  $100^\circ$  时生成黑色氧化物  $\text{Tl}_2\text{O}$ 。后者及氢氧化物都迅速地溶于水而成强碱性溶液并从空气中吸收二氧化碳; 但  $\text{TlOH}$  却是比  $\text{KOH}$  弱的碱。许多亚铊盐的溶解度略低于对应碱金属盐的, 但在其它方面却相似于它们, 并且经常与它们类质同晶。这样盐的例子是氰化物、硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、高氯酸盐及矾类。亚铊盐溶液是剧毒的, 而且痕量就能使头发脱落<sup>③</sup>。

亚铊的硫酸盐、硝酸盐和醋酸盐中等程度地溶于水, 但卤化物——非常易溶的  $\text{TlF}$  除外——是难溶的<sup>④</sup>。铬酸盐和用硫化氢从弱酸性溶液中沉淀出来的黑色硫化物  $\text{Tl}_2\text{S}$ , 也是不溶的。在光敏性上, 氯化亚铊也和氯化银相似, 曝光时变黑。将  $\text{Tl}^+$  卤化物加到碱金属卤化物中, 产生新的吸收及发射光谱带。这是由于形成

---

② J. P. Manners, K. G. Morallee and R. J. P. Williams, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1971, **33**, 2085.

③ A. Christie, *The Pale Horse*, Collins, London, 1961.

④ 参阅 A. D'Aprano and R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **90**, 279; M. F. C. Ladd and W. H. Lee, *Trans. Faraday Soc.*, 1970, **66**, 2767.

了这类在溶液中也存在的络合物,其中最值得注意的是  $TlX_2^-$  及  $TlX_4^{3-}$ 。这样的铊活化的碱金属卤化物晶体,用作磷光体,例如用于闪烁放射性检测器。氯化亚铊不象氯化银,它不溶于氨水。

除去那些带有卤离子、氧及硫为配位体的络合物之外,  $Tl^I$  生成的络合物较少。由  $Tl_2SO_4$  水溶液和二硫代氨基甲酸钠制得的二硫代氨基甲酸盐  $Tl(S_2CNR_2)$ , 是由有机溶液中的氯化物合成其它金属二硫代氨基甲酸盐的有用的试剂,因为在反应时,二硫代氨基甲酸铊是可溶的,而  $TlCl$  却是沉淀。 $n$ -丙基络合物的结构表明,它是具有以  $Tl-S$  键连结的二聚单元  $[TlS_2CNPr_2]_2$  的聚合物<sup>⑥</sup>。

铊的两种同位素—— $^{203}Tl$  及  $^{205}Tl$  (70.48%) 二者都有核自旋及核磁共振信息,这可用来迅速检出铊盐溶液或晶体。在溶液中,  $Tl^I$  及  $Tl^{III}$  两者的共振,都明显地取决于所存在的阴离子浓度和性质。这样的数据已表明高氯酸亚铊是高度解离的,但较弱酸和  $TlOH$  所组成的盐,在溶液中却形成离子对。

在  $Tl^I$ - $Tl^{III}$  体系中,曾着重地研究过电子交换反应,并且表现为二电子转移过程;各种  $Tl^{III}$  络合物在适当条件下,都参与这种过程。

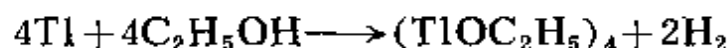
已知唯一的  $Tl^I$  有机络合化合物是加  $TlOH$  水溶液于茂(即环戊二烯)中所沉淀出的聚合的  $TlC_5H_5$ ;  $InC_5H_5$  的制法与  $TlC_5H_5$  的相似。在气相中,这些化合物是由五重对称的单个分子所组成。金属原子位于环中心的上空,而且明显地主要以共价键力相连结。 $TlC_5H_5$  对合成其它金属茂基化合物是非常有用的试剂(第二十三章)。

当连结于有机基上的氧、氮、硫也连结于  $Tl^I$  时,  $Tl-X$  键所

---

⑥ D. Coucouvanis, *Progr. Inorg. Chem.*, 1970, 11, 234.

表现出的共价性，较在相似化合物中连结碱金属离子的键的共价性要强<sup>④⑤</sup>。铊化合物宁可趋向多聚的而不愿趋向离子的。因此，乙酰丙酮盐是具有四配位铊的线形聚合物。用反应



所得到的醇铊，除晶态甲醇铊外，都是液体。所有醇铊都是四聚体。甲醇铊是畸变的立方体结构（图 9-5），它是以 Tl 原子及 O 原子为角的不同大小的正四面体所构成，所以氧是四-配位的。振动光谱研究指出，在这些分子中，Tl……Tl 之间的直接相互作用是弱的<sup>④⑥</sup>。

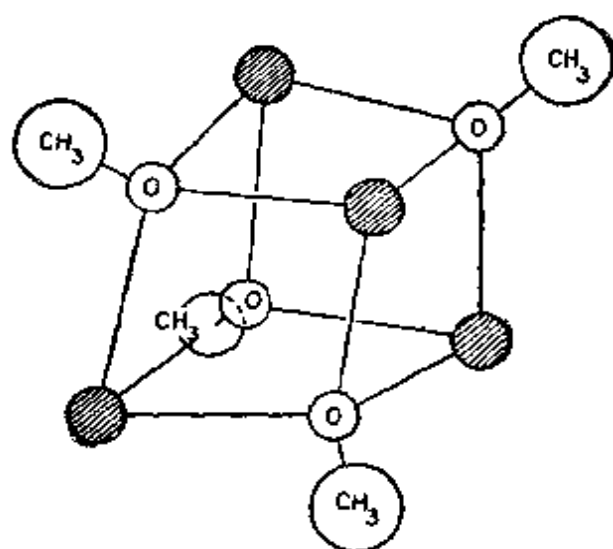


图 9-5 四聚甲醇铊结构

(陈伯涛, 黄佩丽译)

④⑤ A. G. Lee, *J. Chem. Soc., A.*, 1971, 2007.

④⑥ V. A. Maroni and T. G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 193.

## 第十章 碳

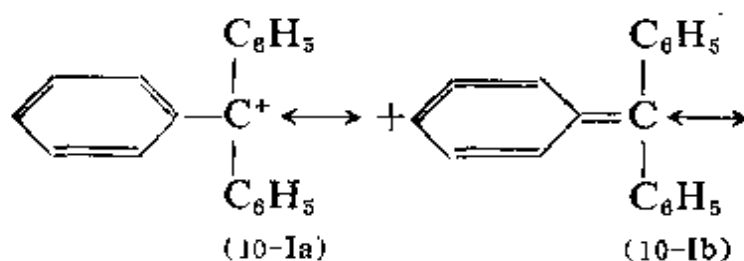
### 概 述

除氢以外,碳的已知化合物比任何其它元素都要多,其中大多数却属于有机化合物。

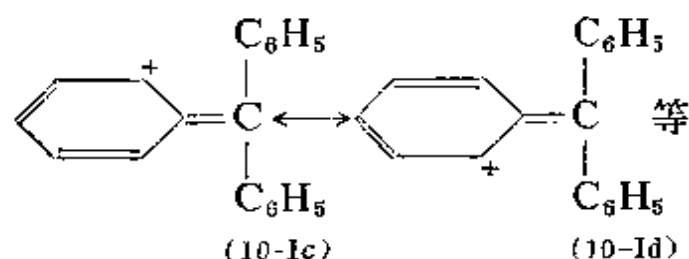
碳原子在基态时的电子结构是  $1s^2 2s^2 2p^2$ , 按照洪特规则, 有两个  $2p$  电子没有成对。为了说明碳正常的四价状态, 我们必须认为它被激发至  $2s 2p_x 2p_y 2p_z$  构型的化合价态。 $C^{4+}$  离子不出现于任何通常的化学过程; 而  $C^{4-}$  离子却可能在一些碳化物中存在。一般说来, 碳都形成共价键。

某些相当稳定的含碳的阳离子、阴离子和游离基的存在, 从对这些类型的过渡物种有机反应机理的研究中获得了大量的例证。

$R^1 R^2 R^3 C^+$  类型的正碳离子①。一个最早知道的三-苯-甲基阳离子, 它的稳定性主要是由于正电荷是高度离域的, 如同正则的共振结构 10-1(a—d) 型式所表示的。它的行为在某些方面类似其它大体积的一价阳离子 ( $Cs^+$ ,  $R_4N^+$ ,  $R_4As^+$  等), 并与大体积的阴离子例如  $BF_4^-$ 、 $GaCl_4^-$  形成不溶盐。有很好的证明此阳离子

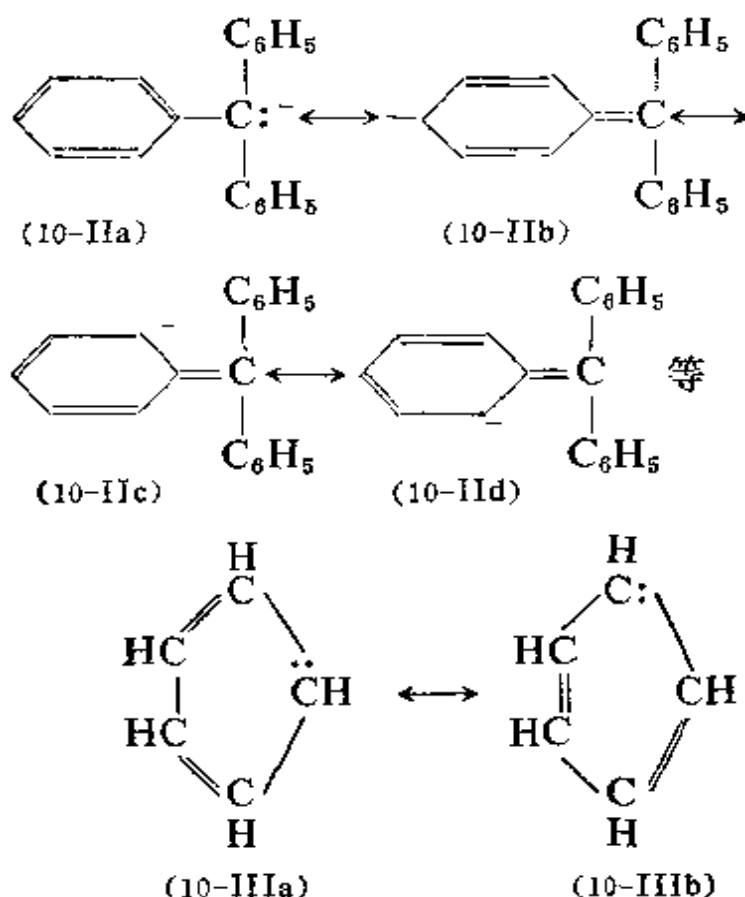


① G. A. Olah and P. von R. Schleyer, eds., *Carbonium Ions*, Vols. I and II, Wiley, 1968, 1969; D. Bethnell and V. Gold, *Carbonium Ions*, Academic Press, 1967.



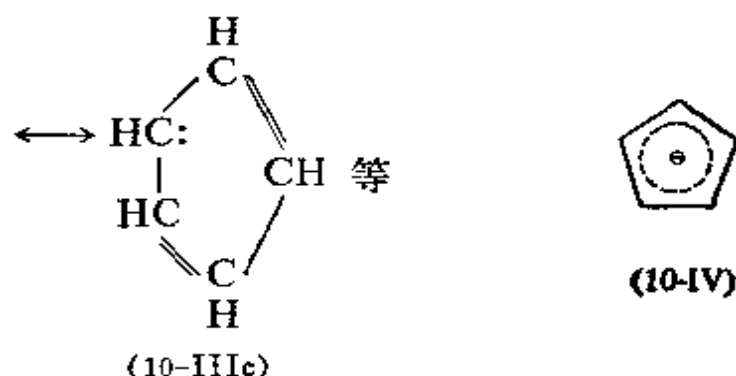
具有排列类似螺旋桨的苯基，后者通过共平面的正三角形  $sp^2$  键与中心碳原子相结合。

$R^1R^2R^3C^-$  类型的负碳离子<sup>②</sup>，除非其负电荷能有效地离域的，否则一般不会长久存在。三-苯-甲基负碳离子(10-II)是一个好的例子，茂基阴离子(10-III)也是这样。事实上，后者的负电荷在所有的碳原子上均等地离域化，此阴离子是一个平面的正五边

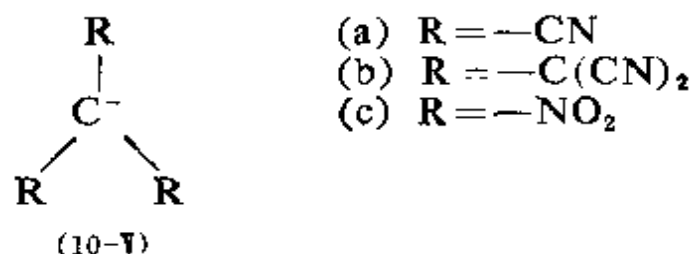


② D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, 1965; M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Wiley-Interscience, 1968; U. Schöllkopf, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1970, 9, 763.

形, 并且  $\pi$ -电子云密度分布可通过(10-IV)清楚地描述。



某些稳定的负碳离子<sup>③</sup>(10-Va、b、c), 在晶体盐中可单独存在, 与中心碳原子结合的键都是平面结构。



同样地也有很多寿命相当长的游离基, 例如三苯甲基游离基。其稳定性主要也是由于离域作用 (在此情况下为单电子), 像  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^\cdot$  那样一些结构中, 只是以单电子代替了电子对。

甲基游离基和取代的甲基游离基常常是重要的反应中间体。近来指出  $\text{CH}_3$  是平面型, 而  $\text{CF}_3$ 、 $\text{CCl}_3$  和  $\text{CBr}_3$  却是角锥形的。<sup>④</sup>

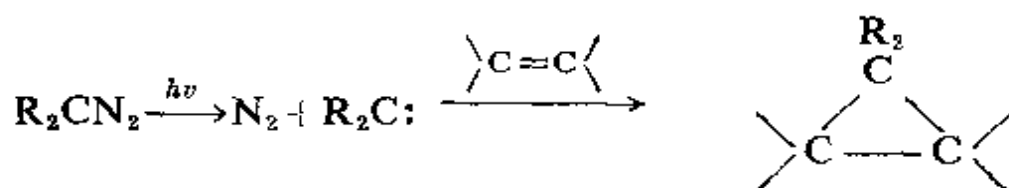
**二价碳化合物** 有很多种  $:\text{CRR}'$ , 一般称为亚碳, 即使它们寿命短促<sup>⑤</sup>, 却在很多反应中起作用。一个通常产生亚碳的方法是通过重氮基链烷的光分解作用; 在被作用物存在下, 亚碳具有进行

③ P. Anderson, B. Klewe and E. Thom, *Acta Chem. Scand.*, 1967, **21**, 1530; D. A. Becke, P. K. Gantzel and K. N. Trueblood, *Acta Cryst.*, 1967, **22**, 657.

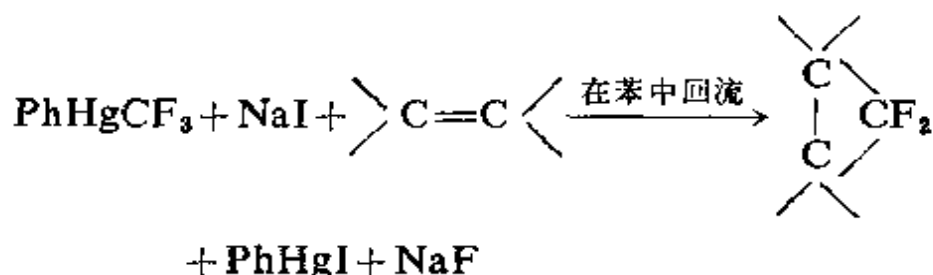
④ J. H. Current and J. K. Burdett, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 3505.

⑤ T. L. Gilchrist and C. W. Rees, *Carbenes, Nitrenes and Arynes*, Thomas Nelson and Sons, 1969; W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2nd ed., Academic Press, 1971.

反应的倾向, 例如与烯烃作用的情况是:



这样产生的亚碳, 却是非常活泼, 并且它们的反应常常是无法识别的。其它产生亚碳的方法可使用于实际合成方面, 但是, 即使不是全部也有很多情况, 真正游离的亚碳并没有生成。而亚碳, 特别是卤化亚碳, 通过有机汞化合物<sup>⑧</sup>的加热或与碘化钠作用可以方便地产生, 例如:



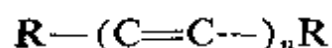
要确证亚碳的结构和基态状况是困难的。实验数据和计算表明, 除了二卤化亚碳和 O、N 或 S 与二价碳连结的亚碳以外, 大多数亚碳具有二个未成对电子并成弯曲的结构。以上例外的化合物或许没有未成对电子。

值得注意的是, 可以认为  $\text{SiF}_2$  和其它第 IV 族  $\text{MX}_2$  化合物 (第 11 章) 具有类似亚碳的行为。

过渡金属的亚碳络合物在第二十三章讨论。

**成链作用** 碳化学的主要特点, 是碳原子不但以单键而且以多重键 (10-VI、VII、VIII) 形成链或环。显然要做到这样, 每一原子最少必须是两价, 并且互相必须形成牢固的键。硫和硅是其次最倾向于成链的元素, 但在这方面却比碳差得多。

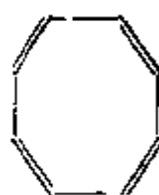
<sup>⑧</sup> D. Seyferth et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6536; *J. Organometal. Chem.*, 1971, **33**, C1.



(10-VI)



(10-VII)



(10-VIII)

与 Si 和 S 成链化合物进行比较, 成链的碳化合物异常的稳定性可以从表 10-1 所列的键能数据得到说明, 由于 C—C 键固有的

表 10-1 某些含有碳、硅和硫的键能

键	键能(千焦·摩 <sup>-1</sup> )	键	键能(千焦·摩 <sup>-1</sup> )
C—C	356	C—O	336
Si—Si	226	Si—O	368
S—S	226	S—O	~330

强度, 使 C—C—C…链单纯的热稳定性是高的。因为 C—C 和 C—O 键都比较稳定, 使 C—C 链对于氧化也较稳定; 而对于 Si, 大概也包括 S 在内, 与氧结合的键却是强得多。因此须给予必要的活化能, 许多含有 Si—Si 链的化合物转变成 Si—O 键的化合物, 并强烈地放热。

## 单 质

自然界存在的碳是有同位素  $^{12}\text{C}$  98.89% 和  $^{13}\text{C}$  1.11% 所组成。仅仅  $^{13}\text{C}$  有核自旋  $\left(S = \frac{1}{2}\right)$ , 它提供了一个探索碳化合物的结构和结合情况的有用的方法。 $^{13}\text{C}$  的核磁共振测定比  $^1\text{H}$  困难得多, 部分是由于  $^{13}\text{C}$  通常松弛较慢, 以致只能使用低能级; 部分是由于  $^{13}\text{C}$  的丰度较低(除非应用浓缩样品)。

放射性同位素  $^{14}\text{C}$  ( $\beta^-$ , 5570 年) 作为标记原子广泛应用, 它的制备方法是通过锂或铝氮化物的热中子照射:  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ 。

$^{14}\text{C}$  不但适用于  $\text{CO}_2$  或碳酸盐, 而且适用于许多标记有机化合物。 $^{14}\text{C}$  在大气中的形成和  $\text{CO}_2$  被生命有机体的吸收, 提供了放射性碳测定地质年龄(纪年)的依据。

### 10-1 碳的同素异形体: 金刚石; 石墨

碳的两种最熟悉形式——金刚石和石墨, 由于原子排列及结合状况的不同, 它们的物理和化学性质产生差异。金刚石比石墨的密度大些(金刚石  $3.51 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-3}$ ; 石墨  $2.22 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-3}$ ), 但石墨却比较稳定, 在  $300\text{K}$  和 1 大气压标准生成吉氏函数相差  $2.9 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ 。由密度的数据可知, 要使石墨转变为金刚石, 必须进行加压, 并从这两个同素异形体的已知热力学性质, 能够估计它们于  $300\text{K}$  时会在  $\sim 15,000$  大气压下达到平衡。当然, 在这温度要达到平衡是极端缓慢, 并且这是一般条件下容许保留金刚石结构的原因。

使石墨气化为单原子气体所需的能量是一个重要的数据, 因从这数值可估算包括碳所有键的能量。但这不容易直接测定, 因为甚至在非常高的温度, 气体仍含有一定数量的  $\text{C}_2$  和  $\text{C}_3$  等物。光谱研究确定, 上述数据必然是  $\sim 520$ 、 $\sim 574$  或者  $716.9 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ , 这取决于光谱测定过程的实际情况不同而异。蒸气的组成经过质谱充分准确地测定, 证明低数值是不能接受的, 因而于  $300\text{K}$  现在认为精确的数据当然是  $716.9 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ 。使用较旧的键能表时, 要注意石墨的升华热采用什么样的数据。

**金刚石**⑦ 金刚石是已知最硬的固体。硬度和密度较大的原因都可用结构进行解释, 在 2-4 节已讨论过, 如图 2-8(2-6 节)所示。

只要通过高压作用, 从石墨就能生产金刚石。此外, 为获得一

⑦ S. Tolansky, *History and Uses of Diamond*, Methuen, 1962.

定的转变速率,高温是必需的。当地质过程提供上述条件时,自然界存在的金刚石就可以形成。至少从 1880 年认识这些必要条件以来,吸引了很多工作者去尝试生产合成的金刚石。直至1955年,所有这些尝试都失败了,包括不适当地申请发明权和甚至谎报成功的。转变过程的现代热力学知识表明,工作报告上的温度和压力条件,没有一个足以能达到成功。

碳的相图现代知识,其中有些是假设的,概括于图 10-1。虽

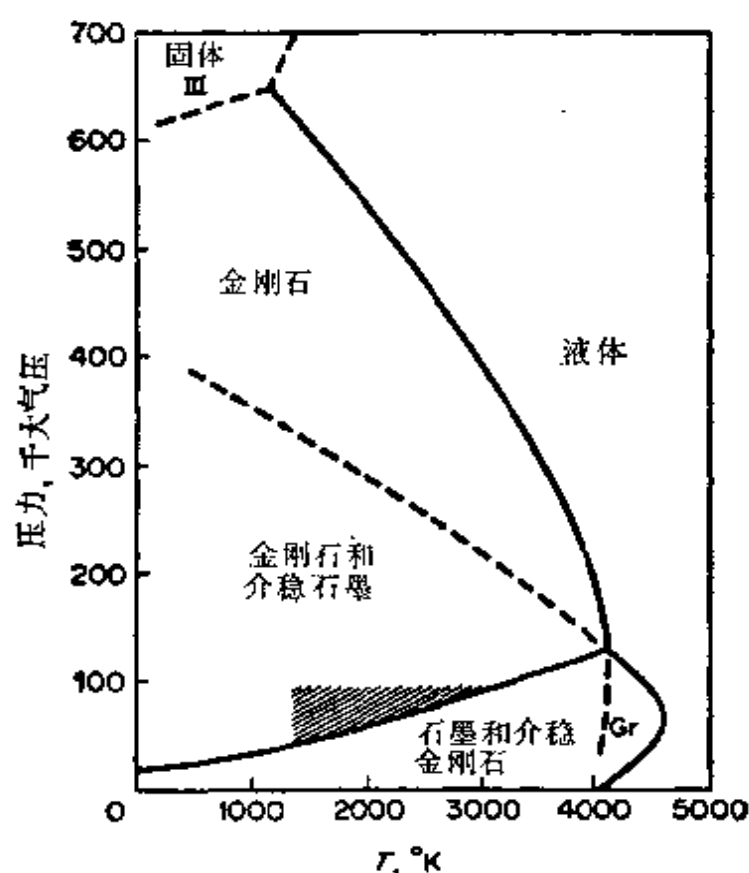


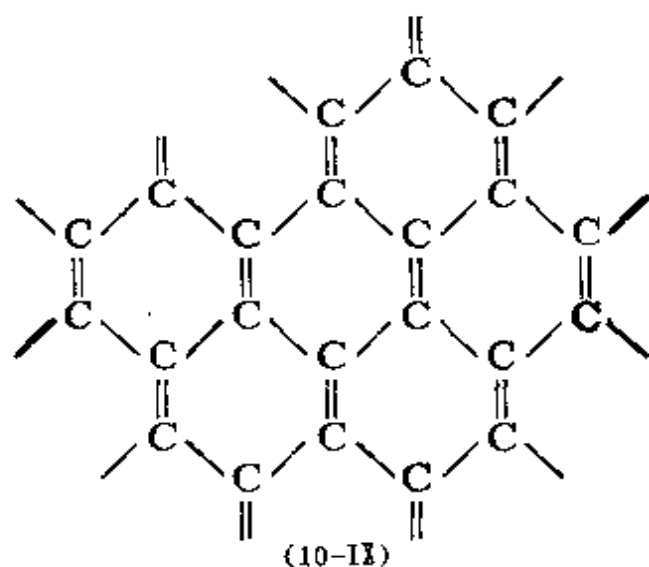
图 10-1 碳的相图。阴影的部分是最有利于石墨-金刚石催化转变。  
[取自 F. P. Bundy, *J. Chem. Phys.*, 1963, 38, 618, 631.]

然石墨于约 3000K 和大于 125 千巴的压力下能直接转变为金刚石, 但为获得有实用意义的转变速率, 使用了例如 Cr、Fe 或 Pt 等过渡金属催化剂。似乎在石墨上形成熔融金属的薄膜, 溶解一些石墨并以金刚石重新沉淀析出, 而金刚石是溶解较少的。达到 0.1

开 (Carat) 的高级工业用的金刚石, 能以竞争价格进行正常地生产。某些宝石级的金刚石也已制备出来, 但价格很高, 在商业发展上是不允许的。在一定温度和压力条件下, 可以制备出一种密度 3.33 的六方晶系金刚石<sup>⑧</sup> (正常的金刚石是立方晶系) 这种形式也明显地存在于某些陨石中。但它的热力学稳定性还不清楚。

金刚石的化学活泼性比大块结晶石墨或各种无定形的碳都要低得多。加热至 600—800°C, 金刚石在空气中可以燃烧。

**石墨** 石墨具有层状的结构, 如图 10-2 所示。各层的间隔是 3.35 Å, 它约等于范德华半径之和, 并表明各层之间的结合力是比较弱。因而观察到石墨的柔软性, 特别还有它的润滑性质, 都可用各层间容易相互滑动来解释。要注意的是在每一层内各个碳原子只被三个其余碳原子所围绕。与每一邻近原子形成一个  $\sigma$  键后, 各个碳原子仍然还有一个电子, 这些电子在  $\pi$  键体系中成对 (10-IX)。共振与其它结构不同, 双键的等价排布使所有 C—C 核间距等于 1.415 Å。这数值比苯中 C—C 核



间距长一些, 苯的键级是 1.5; 这与假设石墨的键级是  $\sim 1.33$  相符合。

<sup>⑧</sup> F. P. Bundy and J. S. Kasper, *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 3437.

实际上石墨存在两种变体，其差别在于各层排列的次序。一层的所有碳原子绝不会直接放在下一层的碳原子之上，而是碳原子与任何隔一层的碳原子相互重叠，结构如图 10-2 所示。这种密堆积形式，可以(ABAB...)表示，显然这是最稳定的，并且是石墨最常见的六方晶系的形式。石墨也有正交晶系的形式，常常出现于天然存在的石墨中，其密堆积的次序是(ABCABC...)；亦即是每到第四层相互重叠。似乎通过六方晶体的机械毁损可以形成局部范围的正交结构，并可用热处理将它除掉。

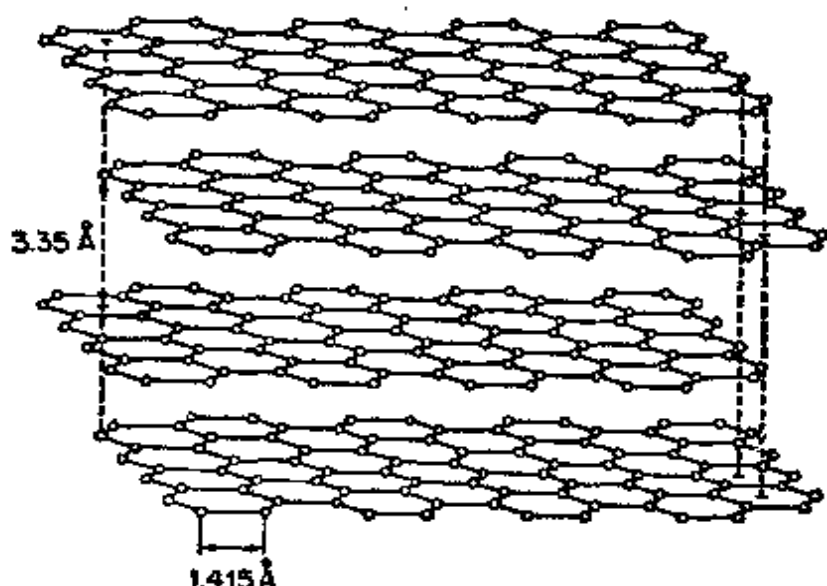


图 10-2 石墨通常的结构

所谓无定形碳有多种形式，例如木炭、炭黑和灯黑等，实际上都是石墨的微晶体。在某些炭黑中，其微晶小至它只含有石墨结构的几个晶胞。上述物体的物理性质，主要决定于它们的本质及表面积的大小。粉末状的碳，有巨大的表面和只部分饱和的吸引力，从溶液中能立即吸附大量气体和溶质<sup>⑨</sup>。浸渍有钨、铂或其它金属盐类的活性碳，广泛用作工业的催化剂。

<sup>⑨</sup> M. Smisek and S. Cerny, *Active Carbon*, Elsevier, 1970.

石墨工业的一个重要方面,是在  $1500^{\circ}\text{C}$  或更高温度下通过定向的有机聚合物纤维(如聚丙烯腈、聚丙烯酸酯或纤维素等)的水解可生产强度非常大的石墨纤维。当石墨纤维与塑料结合时,形成一种重量轻并且强度很大的增强材料。石墨的其它形式,例如泡沫、薄片或细丝也能制造<sup>⑩</sup>。

## 10-2 石墨的层状化合物<sup>⑪</sup>

石墨的非常松散和层状的结构,使它有可能让很多分子和离子渗入到各层之间,形成间充化合物或层状化合物。有两种基本类型:一种是具有良好导电性的石墨转变为非导体;另一种是仍保留其高度导电能力并且还有所增强。第一种类型只知道有两种物质,即石墨氧化物和石墨氟化物。制备石墨氧化物是用含水的强氧化剂,例如发烟硝酸或高锰酸钾处理石墨而得。它的组成不是完全固定和可以重复的,而是接近于  $\text{C}_2\text{O}$ , 常常存在一些氢;各层的间隔增大到  $6-7\text{\AA}$ , 可以认为氧原子是以  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  桥横跨于间位,并以酮基和烯醇基方式存在,而后者显然是酸性的;因而石墨层失去它的不饱和性并皱缩。

石墨氟化物亦称为聚一氟化碳,是在温度  $\sim 600^{\circ}\text{C}$  通过石墨的直接氟化作用<sup>12</sup>而得。当在较低温度反应时,可获得含氟不足的灰色或黑色物,但在适当条件下,白色化学计量的  $(\text{CF})_x$  能重复地

---

<sup>⑩</sup> L. R. Creight, H. W. Rauch and W. H. Sutton, *Ceramic and Graphite Fibers and Whisker*, Academic Press, 1965; O. Vohler et al., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1970, **9**, 414; J. E. Bailey and A. J. Clarke, *Chem. in Britain*, 1970, 484.

<sup>⑪</sup> R. C. Croft, *Quart. Rev.*, 1960, **14**, 1; W. Rudorff, *Angew. Chem. Intern. Edn.*, 1963, **2**, 67; *Adv. Inorg. Chem., Radiochem.*, 1959, **2**, 224; G. R. Hennig, *Progr. Inorg. Chem.*, 1959, **1**, 125; Y. N. Novitov and M. E. Volpin, *Uspekhi Khim.*, 1971, **40**, 1568.

<sup>⑫</sup> J. L. Wood et al., *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 3139.

得到。实际上,通常使用的石墨小颗粒  $10^2 - 10^3 \text{ \AA}$ , 因在层的边缘形成  $\text{CF}_2$  基, 使化学计算量为  $\text{CF}_{1.12}$  左右。石墨层间隔是  $\sim 8 \text{ \AA}$ , 并且很可能皱缩了。 $(\text{CF})_x$  具有与石墨相似的润滑性质, 但它至少在  $700^\circ\text{C}$  还能很好地抵抗空气的氧化。

在导电的层状化合物中, 各种原子、分子和离子被嵌入或插入于碳的薄片之间。当石墨与反应物进行接触时, 可以自发生成许多化合物。较重的碱金属 K、Rb、Cs, 卤素  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ , 以及许多金属卤化物、氧化物和硫化物, 例如  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{UCl}_4$ 、 $\text{FeS}_2$  和  $\text{MoO}_3$  等, 都能自发形成层状化合物。少数层状化合物是使用石墨阳极通过反应物电解制备, 例如用硫酸进行电解。插入反应物究竟以怎样作用方式的问题虽未明确地解决, 但显然是由于反应物在石墨本身的导电能级上加入或移去电子的结果。

## 碳 化 物

所谓碳化物<sup>⑬</sup>是指碳与电负性较低或大约相等的元素结合而成的化合物。因而碳与氧、硫、磷、氮和卤素等元素的化合物不属于这范围, 而且按照惯例, 与氢的化合物也不包括在内。这样划分的理由将由下文看出。通常认为有三种类型碳化物: (1) 类盐碳化物, 主要由 I、II 和 III 族元素形成, (2) 间充碳化物, 由大多数过渡金属特别是 IV、V 和 VI 族金属形成, 还有一种介于 (1)、(2) 之间 (2a) 型的碳化物, 由少数原子半径小的过渡金属形成; (3) 共价碳化物, 如  $\text{SiC}$  和  $\text{B}_4\text{C}$ 。

所有三种类型碳化物的一般制备方法可概括为: (a) 在高温 ( $2200^\circ\text{C}$  及更高温度) 元素直接结合; (b) 以金属的化合物, 特别是

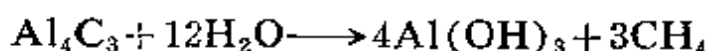
---

<sup>⑬</sup> W. A. Frad, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1968, 11, 153 (综合评论)。

氧化物与碳一起加热；(c) 金属在适当的碳氢化合物蒸气中加热。Cu、Ag、Au、Zn 和 Cd 的碳化物也常称为乙炔化物，是将乙炔通入金属的盐溶液中制备；Cu、Ag、Au 一价阳离子盐的氨溶液可用于制备  $\text{CuC}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{C}_2$  和  $\text{Au}_2\text{C}_2$  (未确定)，而对于 Zn 和 Cd 的乙炔化物  $\text{ZnC}_2$ 、 $\text{CdC}_2$ ，是通乙炔于二烃基化合物的煤油溶液而得。Cu 和 Ag 的乙炔化物。对热和机械振动都敏感，易爆炸。

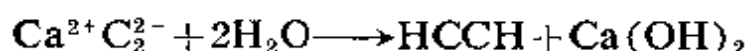
1. 类盐碳化物 大多数正电性金属形成的碳化物，其物理和化学性质表明它们本质是离子型的。它们形成无色透明的晶体，常温下被水和(或)稀酸所分解。析出的阴离子也立即水解，并放出碳氢化合物。离子型碳化物有些含有  $\text{C}^{4-}$  和  $\text{C}_2^{2-}$  离子，并推断还有一种含  $\text{C}_3^{4-}$  离子。

含有  $\text{C}^{4-}$  离子的碳化物，水解时放出甲烷，因而可称为甲烷化物。 $\text{Be}_2\text{C}$  和  $\text{Al}_4\text{C}_3$  是属于这种类型。因此后者的水解可写为：



$\text{Be}_2\text{C}$  的结构比较简单，是反式萤石结构 (参阅图 2-3, 2-2 节)。 $\text{Al}_4\text{C}_3$  结构是复杂的；但除了知道碳原子是单个存在以外，详细情形我们没有必要去关心。

很多碳化物含有  $\text{C}_2^{2-}$  离子，或者所含阴离子写成这样是最接近实际情况。如对于  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{C}_2$  化合物， $\text{M}^{\text{I}}$  可以是一种碱金属或者一种货币金属 (Cu、Ag、Au)，在  $\text{M}^{\text{II}}\text{C}_2$  化合物中， $\text{M}^{\text{II}}$  可以是碱土金属、Zn 或 Cd，而对于  $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{C}_2)_3$  化合物， $\text{M}^{\text{III}}$  是 Al、La、Pr 或 Tb，这些描述可能是很好接近实际情况。在以上情形，假设  $\text{C}_2^{2-}$  离子需要金属离子处于通常的氧化状态。在所述实例中，准确的结构参数已经知道，C—C 距离在 1.19—1.24 Å 范围。这些化合物与水可以进行反应， $\text{C}_2^{2-}$  离子水解只放出乙炔，例如：



此外，有许多与上述结构相同的碳化物，即碳原子以分别地成

对的方式存在,但却不能满意地描述为  $C_2^{2-}$  化合物。这包括有  $YC_2$ 、 $TbC_2$ 、 $YbC_2$ 、 $LuC_2$ 、 $UC_2$ 、 $Ce_2C_3$ 、 $Pr_2C_3$  和  $Tb_2C_3$ 。在以上列举的所有  $MC_2$  化合物,中子散射实验表明:(a)金属原子实质上是三价。(b)镧系化合物的 C—C 距离是 1.28—1.30Å,  $UC_2$  则是 1.34Å。这些事实和结构的其它细节与下列观点一致,金属原子不仅失去用以产生  $C_2^{2-}$  离子所需的电子(并使金属成为  $M^{2+}$  离子),而且还要失去第三个电子,主要是填到  $C_2^{2-}$  基的反键轨道,因而使 C—C 键增长(与  $CaC_2$  中  $C—C=1.19\text{Å}$  比较)。这些化合物的阳离子和阴离子之间,实际存在另外的较多离域的相互作用,因此它们具有金属的性质。 $M_2C_3$  化合物具有三价状态的金属, C—C 距离为 1.24—1.28Å,并存在金属之间直接的相互作用。这些碳化物不能简单地描述为  $C_2^{2-}$  离子与通常氧化状态的金属原子之间的聚集体,它们水解时只放出 50—70%  $HCCH$ ,并同时产生  $C_2H_4$ 、 $CH_4$  和  $H_2$ 。以上水解过程还不很了解。

大多数  $MC_2$  乙炔化物具有  $CaC_2$  的结构,其中  $[C—C]^{2-}$  离子沿着晶胞的轴纵长地位于同一方向,因此使立方对称畸变为一个轴比其它二个轴长的四方对称。碳化钍的  $C_2^{2-}$  离子是平放在平行的平面上,按此方式相对于第三轴来说两个轴被同等地增长了。

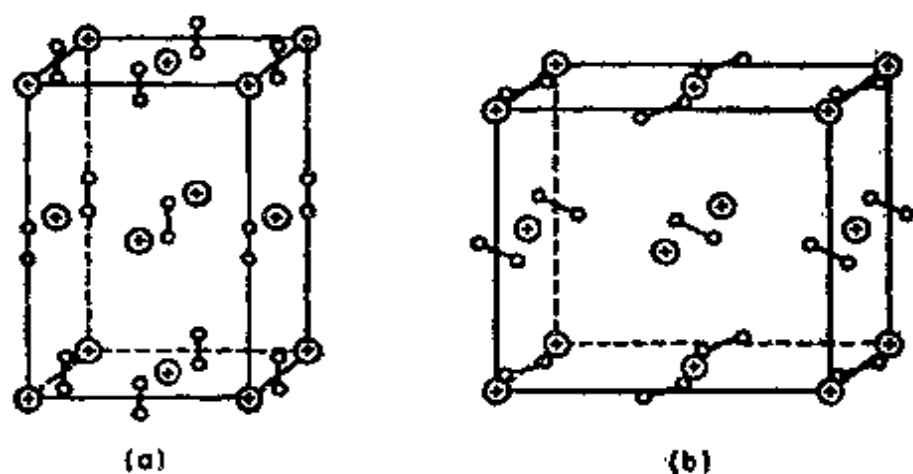


图 10-3  $CaC_2$ (a)和  $ThC_2$ (b)的结构(后者在这里是稍有简化)

以上结构如图 10-3 所示。 $\text{Li}_2\text{C}_2$  具有  $\text{CaC}_2$  相似的结构。

2. 间充碳化物<sup>⑭</sup> 在间充碳化物内, 碳原子占据金属原子密堆积排列的八面体孔穴。间充碳化物的特性是非常高的熔点(3000—4800°C)、硬度大(莫氏硬度 7—10, 多数是 9—10)和具有金属的导电性, 这些都容易解释。碳原子嵌入金属晶格的一些间隙以后, 基本没有改变纯金属的电子能带结构和其它特性; 同时, 碳原子还可以进一步使晶格坚固, 因而增大硬度和提高了熔点。要使碳原子进入间隙而不使金属结构明显地畸变, 要求间隙较大因而也要求金属原子也较大才成, 可以估计要求金属原子半径为 $\sim 1.3\text{\AA}$  或更大些。碳原子在金属原子单独的八面体中的一个例子, 是由  $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}$ (三甲基苯)<sup>⑮</sup>所提供的。碳-金属键必须按分子轨道法来记述。

金属 Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 的半径比  $1.3\text{\AA}$  稍为小些, 因此它们不能形成典型的间充碳化物。相反地, 金属晶格被明显地畸变, 并且碳原子之间有直接相互作用。这结构可以这样粗略地描述, 它具有连续穿过极其畸变的金属晶格的碳链(其 C—C 距离 $\sim 1.65\text{\AA}$ )。碳化物  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  和  $\text{M}_3\text{C}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  或  $\text{Ni}$ ) 颇容易被水和稀酸水解, 析出各种碳氢化合物(甚至有液态和固态物质,  $\text{Fe}_3\text{C}$  则析出游离碳)和氢。它们是典型离子碳化物和间充碳化物之间的过渡情况。

3. 共价碳化物 虽然其它碳化物, 例如  $\text{Be}_2\text{C}$ , 至少是部分共价的; 但 Si 和 B 两个元素, 体积和电负性都很接近碳, 可得到完全共价的化合物。碳化硅  $\text{SiC}$ , 工业上叫作金刚砂, 是一个极硬、难熔和化学稳定的物质, 是在电炉中用碳还原  $\text{SiO}_2$  而得。碳化硅存在三种结构型式, 它们都是无限的 Si 和 C 原子三度空间排列, 每

⑭ L. K. Storms, *The Refractory Carbides*, Academic Press, 1967

⑮ R. Mason and W. R. Robinson, *Chem. Comm.*, 1968, 463.

一个四面体都被四个另一种原子所围绕。有趣的是，从未获得过关于这类型或任何其它类型碳化锆的证据。

碳化硼  $B_4C$  也是极硬、难熔和惰性的物质，在电炉中用碳还原  $B_2O_3$  而得，并具有很异常的结构。碳以三个原子组成直链的方式存在，而硼是由十二个原子构成廿面体的原子团（和硼晶体本身一样）。然后这两种单元以类似氯化钠排列的方式一起堆积。不言而喻，在碳原子和硼原子之间以及各个廿面体中硼原子之间的情况一样，都存在共价键。

### 简单的分子化合物

一些较重要的无机碳化合物及其性质列于表 10-2。

表 10-2 一些简单的碳化合物

化 合 物	熔点(°C)	沸点(°C)	备注(其它性质)
$CF_4$	-185	-128	非常稳定
$CCl_4$	-23	76	较稳定
$CBr_4$	93	190	沸腾时稍有分解
$CI_4$	171	—	沸腾前分解；低压时可升华
$COF_2$	-114	-83	易被水分解
$COCl_2$	-118	8	“光气”；剧毒
$COBr_2$	—	65	空气中冒烟 $COBr_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2HBr$
$CO(NH_2)_2$	132	—	加热时异构化转变为 $NH_2NCO$
CO	-205	-190	无臭但有毒
$CO_2$	-57 (5.2大气压)	-79	
$C_3O_2$	—	7	对嗅觉有害的气体
COS	-138	-50	可燃；被 $H_2O$ 缓慢分解
$CS_2$	-109	46	可燃及有毒
$(CN)_2$	-28	-21	毒性极大；无色；溶于水
HCN	-13.4	25.6	毒性极大；是缔合液体，因而有高 的介电常数(20°C 为 116)

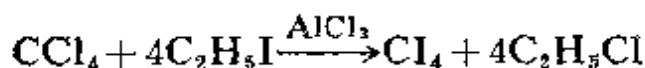
### 10-3 碳的卤化物

四氟化碳是非常稳定的化合物。它是任何一种含碳化合物氟化作用的最终产物。例如一个实用的实验室制备方法,是以碳化硅进行氟化,同时也生成  $\text{SiF}_4$ , 但将使混合物通过 20%  $\text{NaOH}$  溶液, 容易除掉。这时  $\text{CF}_4$  不起作用,  $\text{SiF}_4$  却立即进行水解; 这区别是由于  $\text{CF}_4$  中的碳是配位饱和, 而  $\text{SiF}_4$  的硅具有可利用的  $3d$  轨道, 在水解的第一步反应中可用以配位  $\text{OH}^-$  离子。

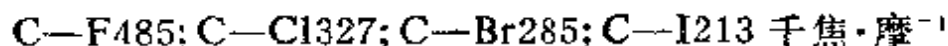
四氯化碳是常用的溶剂; 它相当容易光化学分解并且氯离子常常很容易转移到许多反应物, 在高温 ( $300-500^\circ\text{C}$ ) 时, 常常同时形成  $\text{CCl}_3$  游离基。四氯化碳常用于转变氧化物为氯化物。虽然在水解方面它是热力学不稳定的, 但由于碳没有接受体轨道, 使反应进行非常困难。

四溴化碳在室温是浅黄色固体。不溶于水和其它极性溶剂, 但溶于某些非极性溶剂(例如苯)。

四碘化碳是亮红色的晶体物质, 具有与碘类似的气味。热和光均使其分解成碘和四碘乙烯。四碘化碳不溶于水和酒精, 但增高温度与两者都能起反应; 可溶于苯。它可通过下列反应制备:

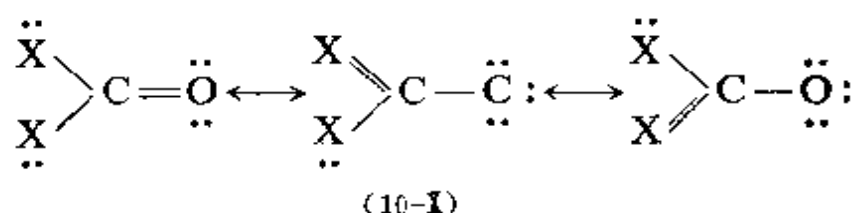


随着卤素重量的增加四卤化碳对热和光化学的不稳定性增加和  $\text{C}-\text{X}$  键能逐渐减小相关联的:



羰基卤化物  $\text{COX}_2$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$  和  $\text{Br}$ ), 它们对水解作用都是不稳定的物质。并知道有混合羰基卤化物, 例如  $\text{COClBr}$ 。化合物  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  是尿素。在尿素和  $\text{COCl}_2$  的分子结构中,  $\text{C}-\text{O}$  键长比  $\text{C}=\text{O}$  双键要求的数值稍长些, 而  $\text{N}-\text{C}$  和  $\text{Cl}-\text{C}$  距离又比单键要求的数字略短些。从以上事实得出的结论是这些分子可以看

成是共振杂化物种(10-X)。

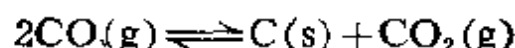


#### 10-4 碳的氧化物

碳有五种稳定的氧化物:  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_3\text{O}_2$ 、 $\text{C}_5\text{O}_2$  和  $\text{C}_{12}\text{O}_9$ 。最后一种氧化物是苯六羧酸酐(10-XI), 在这不准备进行讨论, 也不讨论不稳定的氧化物, 例如  $\text{C}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_3^{16}$  和  $\text{CO}_3^{17}$ 。



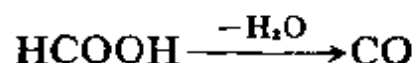
一氧化碳<sup>⑯</sup> 是碳在氧气不足时燃烧而得。所有温度都存在下列平衡, 但常温时平衡却不是迅速达到:



反应



在工业上是重要的, 等摩尔的  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  混合物被称作水煤气。实验室方便制备  $\text{CO}$  的方法是通过浓硫酸与甲酸作用:



<sup>⑯</sup> R. F. Peterson and R. L. Wolfgang, *Chem. Comm.*, 1968, 1201.

<sup>⑰</sup> K. V. Krishnamurthy, *J. Chem. Educ.*, 1967, 44, 594.

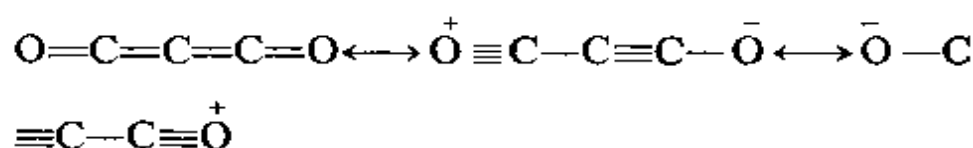
<sup>⑱</sup> Carbon Monoxide: A Bibliography With Abstracts, PHIS No. 1503, U. S. Govt. Printing Office, Washington D. C., 1966.

虽然 CO 是极弱的路易斯碱, 但它的很重要性质之一是能够作为过渡金属的给予配位基, 形成金属羰基化合物。例如金属镍与 CO 反应形成  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , 而铁在较强化的条件下得到  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; 并知道很多其它羰基络合物。CO 与过渡金属原子的成键能力在第二十二章详细讨论。而 CO 怎么插入有机化合物的催化反应则在第二十三和二十四章讨论。

CO 与碱金属在液体氨中反应, 获得所谓碱金属羰基化合物; 这些白色固体含有  $[\text{OCCO}]^{2-}$  离子。

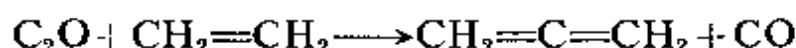
二氧化碳的制备方法, 是碳在过量氧存在下燃烧或用稀酸与碳酸盐作用。它的重要性质大家早已熟悉。 $\text{CO}_2$  可进行许多“插入”反应(24-A-3 节), 这与以后叙述的  $\text{CS}_2$  性质相似; 并知道有少数过渡金属的络合物。

二氧化三碳  $\text{C}_3\text{O}_2$  是对嗅觉有害的气体, 是比较希有的物质, 由丙二酸在真空及  $140-150^\circ\text{C}$  以  $\text{P}_2\text{O}_5$  脱水而得。 $\text{C}_3\text{O}_2$  分子可能是线形的, 其键长  $\text{C}-\text{C}$  为  $1.30\text{\AA}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$  理论值是  $1.33$ ) 和  $\text{C}-\text{O}$  为  $1.20\text{\AA}$  ( $\text{C}=\text{O}$  理论值是  $1.22$ )。分子的线形结构和测定的键长的情况是由于在正则的结构中进行共振(10-XII)。虽然  $\text{C}_3\text{O}_2$  在  $-78^\circ\text{C}$  无限稳定,



(10-XII)

但在室温和较高温度能聚合成从黄到紫色的物质。 $\text{C}_3\text{O}_2$  光分解为  $\text{C}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{O}$  可与各种分子进行反应, 例如

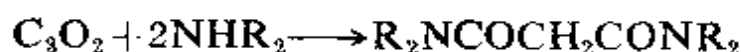


更高级的氧化物  $\text{C}_5\text{O}_2$  的存在还末确定。需要注意的是, 如果存在上述类型式的共振, 这将是重要的稳定因素, 因而估计

$C_nO_2$  类型氧化物中的  $n$  只可能是奇数, 所以理论上  $C_5O_2$  是可能存在的, 而  $C_2O_2$  和  $C_4O_2$ , 还不知道, 也不会有。

也存在芳香族阴离子, 例如  $C_4O_4^{2-}$ 、 $C_6O_6^{2-}$  和  $C_8O_8^{2-}$ , 它们都有平面的碳环。<sup>⑨</sup>

**碳酸** 一氧化碳形式上是甲酸酐, 但它在水和碱中的溶解度都很小。当一氧化碳与碱一起加热时, 却反应得相应的甲酸盐。 $C_3O_2$  是丙二酸的酐。它与水非常猛烈地结合形成丙二酸, 同样与氨和胺非常猛烈作用产生丙二酰胺。



二氧化碳是碳最重要的简单酸(碳酸)的酐。<sup>⑩</sup> 为了多方面目的, 对“碳酸”水溶液求出以下的酸电离常数:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.16 \times 10^{-7}$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.84 \times 10^{-11}$$

上述第一式中平衡系数实际上并不正确。因它假设所有溶解的和不电离的  $CO_2$  都以  $H_2CO_3$  形式存在, 而这是不真实的。事实上, 大部分溶解的  $CO_2$  仅是松散地水合, 所以采用  $H_2CO_3$  “正确的”活度, 第一级电离常数约是  $2 \times 10^{-4}$ , 这数值更接近于碳酸结构为  $(HO)_2CO$  的估计。

当  $CO_2$  通入水时, 它达到有  $H_2CO_3$  及其电离产物的平衡的速率是比较慢, 确实有可能以分析方法区别  $H_2CO_3$  和松散水合的  $CO_2(aq)$ 。这缓慢反应对生理学以及生物化学、分析化学和工业

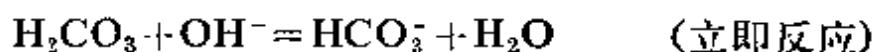
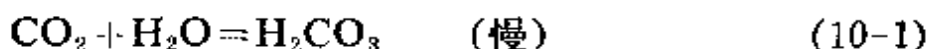
<sup>⑨</sup> G. Maahs and P. Hegenberg, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1966, 5, 888; R. T. Bailey, *Chem. Comm.*, 1970, 332.

<sup>⑩</sup> D. M. Kern, *J. Chem. Educ.*, 1960, 37, 14; M. J. Welch et al., *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, 3551.

化学都是很重要的。

以上缓慢反应可以下法容易证明：一方面用  $\text{CO}_2$  的饱和水溶液，另一方面用稀醋酸，分别加于含有酚酞指示剂的稀  $\text{NaOH}$  溶液。醋酸的中和作用是立即进行，而  $\text{CO}_2$  的中和作用需要几秒钟才褪色。

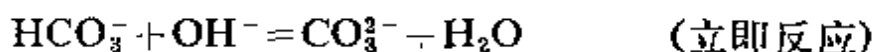
$\text{CO}_2$  的中和作用通过两个途径进行。在  $\text{pH} < 8$ ，主要历程是  $\text{CO}_2$  的直接水合：



速率定律是假一级，

$$-d(\text{CO}_2)/dt = k_{\text{CO}_2}(\text{CO}_2); \quad k_{\text{CO}_2} = 0.03 \text{ 秒}^{-1}$$

在  $\text{pH} > 10$ ，占优势的反应是  $\text{CO}_2$  和  $\text{OH}^-$  直接作用：

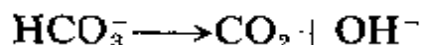
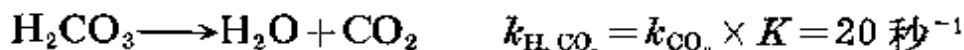


在这速率定律是

$$-d(\text{CO}_2)/dt = k_{\text{OH}^-}(\text{OH}^-)(\text{CO}_2);$$

$$k_{\text{OH}^-} = 8500 \text{ 秒}^{-1}(\text{摩/升})^{-1}$$

当然，只能解释为(10-1)式的碱催化作用。 $\text{pH}$  在 8-10 之间，两个途径都重要。对每一种水合反应(10-1、10-2)，均有相应的脱水反应：



$$k_{\text{HCO}_3^-} = k_{\text{OH}^-} \times K K_w / K_a = 2 \times 10^{-4} \text{ 秒}^{-1}$$

因此对平衡



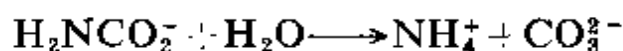
$$K = (\text{CO}_2)/(\text{H}_2\text{CO}_3) = k_{\text{H}_2\text{CO}_3}/k_{\text{CO}_2} = \text{约 } 600$$

从(10-3)可知， $\text{H}_2\text{CO}_3$  的实际电离常数  $K_a$ ，比上述的表观常数要

大些。

制备  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的醚盐, 是在低温二甲醚中通过  $\text{HCl}$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  相互作用。生成物是白色的固体结晶, 熔点  $-47^\circ\text{C}$ , 约在  $5^\circ\text{C}$  分解, 可能是  $\text{OC}(\text{OH})_2 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$ 。

氨基甲酸  $\text{O}=\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2$ , 可认为是以  $-\text{NH}_2$  取代碳酸中  $-\text{OH}$  而得的衍生物。氨基甲酸仅是以上述关系存在的化合物中的一个例子;  $-\text{NH}_2$  和  $-\text{OH}$  是等电子的事实上是电子等排的, 并常常产生异构化合物。如果碳酸中第二个  $\text{OH}$  被  $\text{NH}_2$  取代, 我们就得到尿素。游离状态的氨基甲酸还不知道, 但很多盐是已知的, 因为水解反应, 它们对水都不稳定:



### 10-5 含 C—N 键的化合物; 氰化物及其有关化合物

“无机”碳化学的一个重要领域是含有 C—N 键的化合物。其中最重要的是氰离子、氰酸根和硫代氰酸根以及它们的衍生物。我们可以把许多这些化合物认为是假卤素或假卤化物, 虽然在性质相似方面对氰  $(\text{CN})_2$  挺合适, 但在其它方面并不是很有根据的。

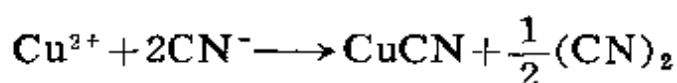
1. 氰<sup>②</sup> 尽管氰是大量的吸热化合物 ( $\Delta H_f^\circ_{298} = 297$  千焦·摩<sup>-1</sup>), 但这可燃气体(表 10-2)仍是稳定的。制备方法是在气相中直接氧化  $\text{HCN}$ : 可采用空气通过银催化剂,  $\text{Cl}_2$  通过活性碳或二氧化硅, 或  $\text{NO}_2$  通过氧化钙-玻璃; 最后的反应可使产生的  $\text{NO}$  再循环:



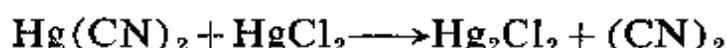
---

② T. K. Brotherton and J. W. Lynn, *Chem. Rev.*, 1959, 59, 341; H. E. Williams, *Cyanogen Compounds*, 2nd edn., Arnold, 1948(介绍包括氰化物在内的大多数 CN 化合物); G. J. Jantz, *Cyanogen and Cyanogenlike Compounds as Dienophiles in 1, 4-Cycloaddition Reactions*, J. Hamer, ed., Academic Press 1967.

使用  $\text{Cu}^{2+}$  在水溶液氧化氰离子也可以获得氰(参阅  $\text{Cu}^{2+}-\text{I}^-$  反应):

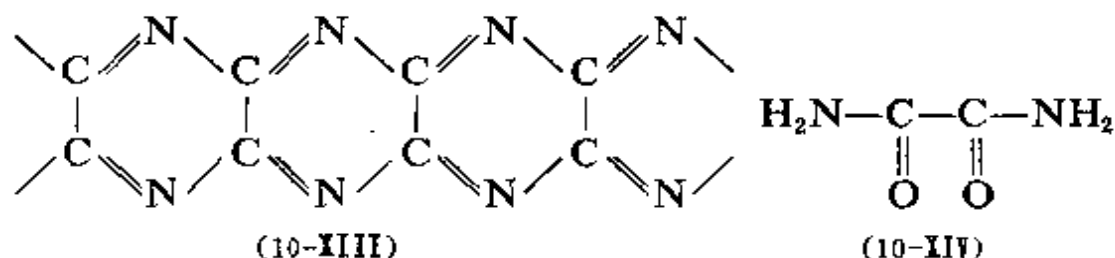


或者用酸化的过二硫酸盐氧化, 获得干燥  $(\text{CN})_2$  的较好的步骤是应用下列反应:

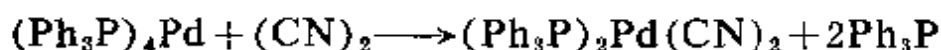


以上反应也产生一些多聚氰  $(\text{CN})_n$ 。虽然纯  $(\text{CN})_2$  是稳定的, 而不纯的气体在  $300-500^\circ\text{C}$  可以聚合。固体聚合物在  $800-850^\circ\text{C}$  转变为  $(\text{CN})_2$ , 但更高温度会分解。从红外光谱已推断  $(\text{CN})_n$  的结构为(10-XIII)。

氰与水缓慢进行水解, 部分产物是(10-XIV), 它表明原子的排列必然是  $\text{NCCN}$ 。通过结构研究完全证实, 分子是对称和线形的, 并且  $\text{C}-\text{C}=1.37\text{\AA}$ ,  $\text{C}-\text{N}=1.13\text{\AA}$ 。其  $\text{C}-\text{C}$  距离, 只比



预期两个碳原子采用  $sp$  杂化轨道的单键( $1.40\text{\AA}$ )稍短一些。因而唯一正则的型式:  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ : 很合理地描述了它的电子结构。氰与化合物  $\text{RX}$ 、 $\text{X}_2$  相似, 也离解出  $\text{CN}$  游离基, 它能氧化加成到较低价的金属原子(24-A-2 节), 获得二氰基络合物<sup>②</sup>, 例如:



与卤素更相似的性质是在碱溶液中的歧化作用:



<sup>②</sup> B. J. Argento *et al.*, *Chem. Comm.*, 1969, 1427.

从热力学观点这反应于酸性溶液也能进行,但仅在碱中才是迅速的。氰有许多的化学反应,其中一些如图 10-4 所示。将化学计量的  $O_2$  和  $(CN)_2$  混合物燃烧,产生了已知化学反应中最高温度的火焰(约 5050K)。

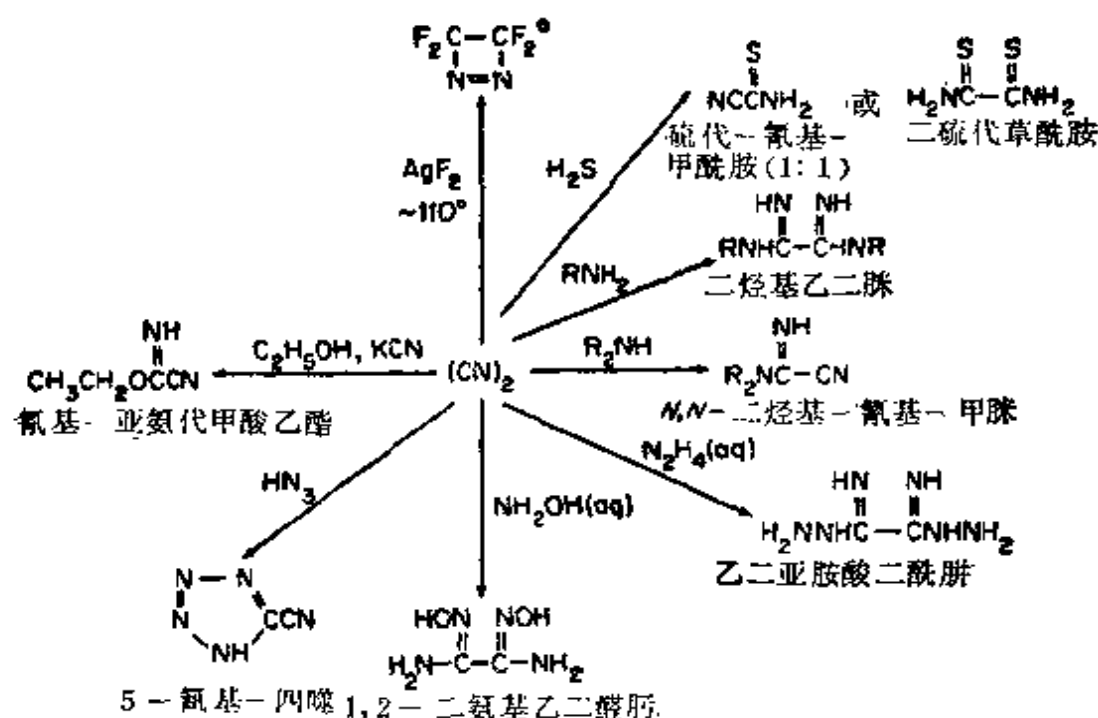


图 10-4 氰的某些化学反应。 $\alpha$ . 通过氟化作用也可获得其它产物,例如  $CF_3N=NCF_3$

2. 氰化氢 HCN 与卤化氢相似,是共价的分子化合物,水溶液中能电离。它是极毒(虽然比  $H_2S$  小一点)、无色的气体,氰化物与酸作用会析出氰化氢。它冷却到  $25.6^\circ C$ ,凝聚为介电常数非常高( $25^\circ C$ 为 107)的液体。与水的情况相似,介电常数高是由于内部极性很强的分子通过氢键进行缔合。液态 HCN 是不稳定的<sup>②</sup>,在没有稳定剂时会强烈聚合,紫外光也可促使水溶液中的 HCN 聚合。

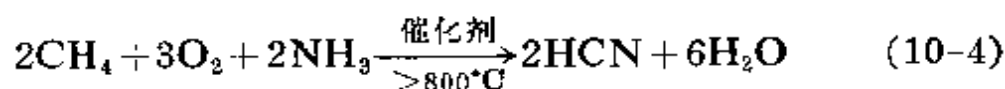
氰化氢虽然在地球原始的气氛中只是一种小分子,但却是形

<sup>②</sup> 有关热力学性质可参阅 J. J. Christensen, H. D. Johnson and R. M. Izzatt, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 454.

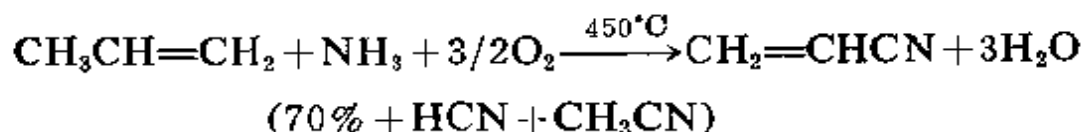
成生物重要化合物的重要源或中间体。<sup>②④</sup>在HCN许多聚合物中有：三聚物，氨基丙二腈， $\text{HC}(\text{NH}_2)(\text{CN})_2$ ；四聚物，二氨基顺丁烯二腈；以及高分子量的聚合物。此外，在有微量水和氨的压力下HCN可五聚合为腺嘌呤，同时HCN还可起着氨基酸凝聚剂的作用生成多肽。

HCN在水溶液是非常弱的酸， $\text{p}K_{25^\circ\text{C}} = 9.21$ ，可溶氰化物的溶液强烈地水解。

工业上制备氰化氢是以 $\text{CH}_4$ 和 $\text{NH}_3$ 按(10-4)反应催化氧化，这是高度放热反应( $475 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ )：

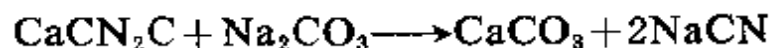


过去一度广泛采用制备丙烯腈的方法，是有氯化亚铜-氯化铵水溶液催化剂存在时以氰化氢与乙炔进行反应，但这流程已渐被淘汰，代之以用钼酸铋作催化剂，通过丙烯的氨氧化作用：



氰化氢可以直接加成于链烯上；例如在钨或零价镍的亚磷酸盐催化剂<sup>⑤</sup>存在下，从丁二烯可生成己二腈(为制尼龙)，催化剂是起氧化加成和链位移转反应的作用(第24章)。

3. 氰化物 制备氰化钠是将氰氨化钙、碳和碳酸钠一起熔融：

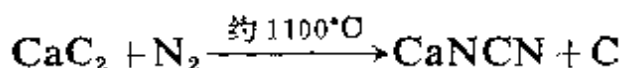


用水沥取氰化物。氰氨化钙是由下列反应制备，它相当不纯，沾有

<sup>②④</sup> S. W. Fox et al., *Chem. Eng. News*, 1970, June 22, p. 80; J. H. Boyer and H. Dabek, *Chem. Comm.*, 1970, 1204; M. Calvin, *Chemical Evolution*, Clarendon Press, 1969.

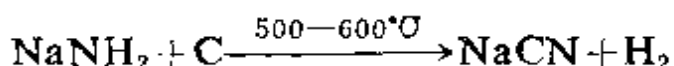
<sup>⑤</sup> E. S. Brown and E. A. Rick, *Chem. Comm.*, 1969, 112.

CaO、CaC<sub>2</sub> 和 C 等杂质:



线形的氰氨离子与 CO<sub>2</sub> 是同构的和等电子的。制备氨基氰 H<sub>2</sub>NCN, 可用 HgO 从硫脲脱去硫化氢或者酸化 CaNCN。商业产品是二聚体 H<sub>2</sub>NC(=NH)NHCN, 它含有大量的带取代碳化二亚胺基的 H<sub>2</sub>N—C(=NH)—N=C=NH 互变异构体。有机碳化二亚胺化合物是重要的合成试剂, 其中 CH<sub>3</sub>N=C=NCH<sub>3</sub> 是足够稳定的, 可以离析出来。<sup>⑧</sup>

氰化钠也可通过下列反应制备:



常温下的碱金属氰化物晶体, 其 CN<sup>-</sup> 离子是自由地转动, 并且事实上是球形的, 半径为 1.92 Å。因此如 NaCN 具有与 NaCl 类似的结构。

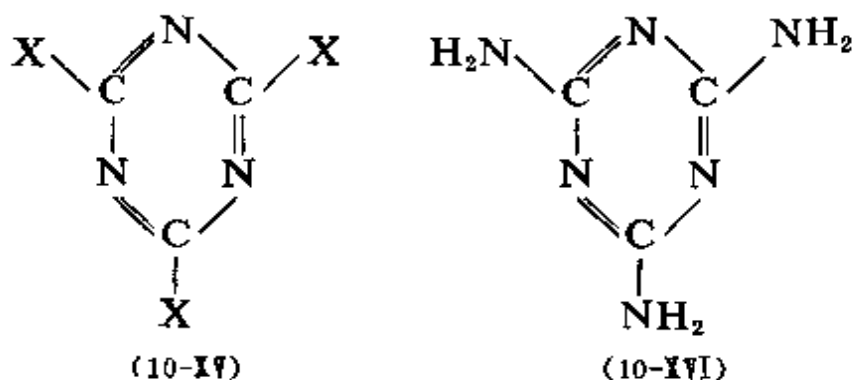
CN<sup>-</sup>有许多种盐, 其中 Ag<sup>I</sup>、Hg<sup>I</sup> 和 Pb<sup>II</sup> 的盐是极难溶。制备氰化汞 Hg(CN)<sub>2</sub> 是以 NaCN 处理 HgSO<sub>4</sub>, 然后用乙醇提取 Hg(CN)<sub>2</sub>; 它在水中易溶, 但不电离。氰离子作为配位基是很重要的, 已知道有许多过渡金属 Zn、Cd、Hg 等的氰基络合物<sup>⑨</sup>; 某些络合物, 例如 Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, 在工业上有重要意义, 而且氰基络合物还可用于分析方面。氰基络合物有时像卤素离子的络合物, 例如 Hg(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 但也还有其它类型; 它们在 22-13 节进一步讨论。CN 有一点表现出和卤素不很相似, 就是非金属的共价化合物比较稀少; 这可能是由于制备方面努力不够而不是这类化合物本身缺乏稳定性。

⑧ G. Rapi and G. Sbrana, *Chem. Comm.*, 1968, 128.

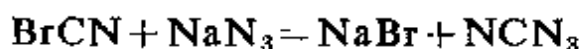
⑨ M. H. Ford-Smith, *The Chemistry of Complex Cyanides*, H. M. Stationery Office, London, 1964; B. M. Chadwick and A. G. Sharpe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1966, 8, 84.

电化学氧化水溶液中的  $\text{CN}^-$  可得到  $(\text{CN})_2$ , 如用  $\text{CH}_3\text{CN}$  作溶剂, 能使芳族化合物进行氰化。<sup>②</sup>

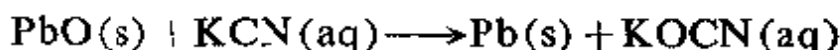
4. 卤化氰<sup>③</sup>  $\text{CN}$  与卤素的化合物(称为卤素氰化物或卤化氰), 大家是很熟悉的。 $\text{FCN}$  的制备方法是裂化氰尿酸氟(通过氰尿酸氟的氟化作用而得), 它在气态时(沸点  $-46^\circ\text{C}$ )可稳定数周, 但液态  $\text{FCN}$  于  $25^\circ\text{C}$  聚合, 并可能爆炸。制备  $\text{ClCN}$  和  $\text{BrCN}$  是以氯或溴处理  $\text{CN}^-$  的水溶液, 而获得  $\text{ICN}$  是用碘处理干燥的氰化物, 通常是  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 。 $\text{ClCN}$ 、 $\text{BrCN}$  和  $\text{ICN}$  都是挥发性很大的化合物, 其行为与卤素及其它类卤素相似。这些分子是线形的。与  $\text{HCN}$  类似, 卤化氰倾向于聚合, 生成氰尿酸卤(10-XV)。三聚氰酰胺(10-XVI)可通过氨基氰聚合而得。



并知道有  $\text{CN}$  与其它类卤素基之间的化合物, 例如  $\text{NCN}_3$  由下列反应制备:



5. 氰酸盐及其 S、Se、Te 离子的类似物 线形的氰酸根离子  $\text{OCN}^-$ , 是由  $\text{CN}^-$  水溶液温和氧化而得, 例如:

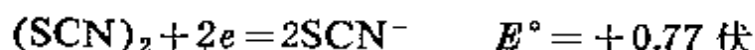


<sup>②</sup> S. Andreades and E. W. Zachnow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 4181.

<sup>③</sup> B. S. Thyagarajan, *The Chemistry of Cyanogen Halides*, Interscience Research Foundation, Santa Monica, Calif., 1968.

游离酸  $K = 1.2 \times 10^{-4}$ , 在溶液中分解为  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。关于  $(\text{OCN})_2$  存在的证明并不多, 但共价化合物, 例如  $\text{P}(\text{NCO})_3$ , 以及某些金属络合物都是知道的。通常制备这些化合物是由卤化物与  $\text{AgNCO}$  于苯中(或与  $\text{NH}_4\text{OCN}$  于乙腈或液体  $\text{SO}_2$  中)相互作用而得。在上述化合物或络合物内,  $\text{OCN}$  的 O 或 N 原子都能和其它原子结合, 同样  $\text{SCN}$  也存在这种可能性。一般说来, 大多数非金属元素似乎是与 N 原子结合。

硫氰酸盐的制备是通过碱金属氰化物与硫一起熔融; S 和 KCN 的反应是迅速和定量的, S 溶于苯或丙酮中, 可以用溴百里蓝作指示剂, 用 KCN 的异丙醇溶液进行滴定。制备硫化氰是用  $\text{MnO}_2$  氧化  $\text{SCN}^-$  的水溶液:



由于硫化氰可被水迅速分解, 所以最好是在惰性溶剂中以  $\text{Br}_2$  与  $\text{AgSCN}$  作用而得。在游离状态,  $(\text{SCN})_2$  迅速和不可逆地进行聚合为砖红色的聚硫化氰, 但  $(\text{SCN})_2$  在  $\text{CCl}_4$  或  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液中却很稳定, 它以  $\text{NCSSCN}$  形式存在。<sup>③</sup>

$\text{SCN}^-$  离子是良好的配位基, 它在络合物中以 S- 或 N- 结合, 许多硫化氰酸盐络合物通常在化学计量上与卤络物相似。也知道有类似的  $\text{SeCN}^-$  络合物。非金属的硫氰酸盐通常与 S- 结合。

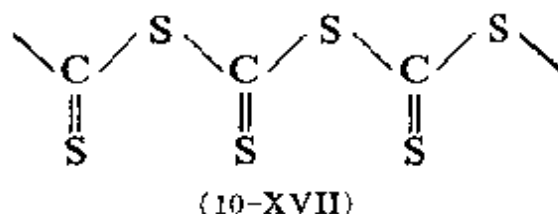
## 10-6 含 C—S 键的化合物

二硫化碳 大规模地制备这很熟悉的溶剂, 是在高温下用 C 和 S 直接相互作用。类似的黄色液体  $\text{CSe}_2$ , 是用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  和熔融的 Se 作用而得; 它的气味比  $\text{CS}_2$  更臭, 但与  $\text{CS}_2$  不同,  $\text{CSe}_2$  不可燃。 $\text{CSe}_2$  缓慢地自发聚合, 但  $\text{CS}_2$  只在高压下才会聚合, 得到结

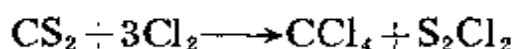
---

③ C. E. Vanderzee and A. S. Quist, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 1238.

构为(10-XVII)的黑色固体。<sup>⑩</sup>



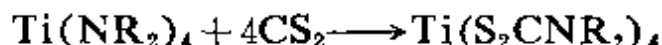
CS<sub>2</sub>除了在空气中高度的易燃性以外，还是一个非常活泼的分子，并具有广泛的化学行为，它大多数性质是属于有机方面。CS<sub>2</sub>在工业上用于制备四氯化碳：



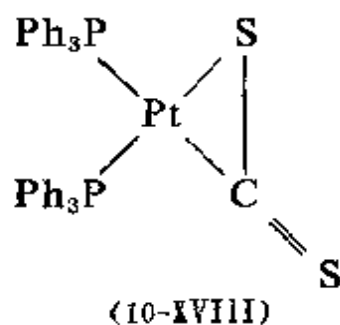
二硫化碳是一种小分子，它容易进行“插入反应”(24-A-3节)，在反应中—S—C—基插入 Sn—N、Co—Co 或其它键之间。例如



与二烷基酰胺钛作用，可得到二硫代氨基甲酸盐：



CS<sub>2</sub>分子也可作为配位基，<sup>⑪</sup>是通过硫作为给予体结合，或者是加成氧化得到如(10-XVIII)的三元环。<sup>⑫</sup>可认为这些环状络合物是形成硫代羰基化合物(22-9节)的中间体，例如反式 RhCl(CS)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。<sup>⑬</sup>



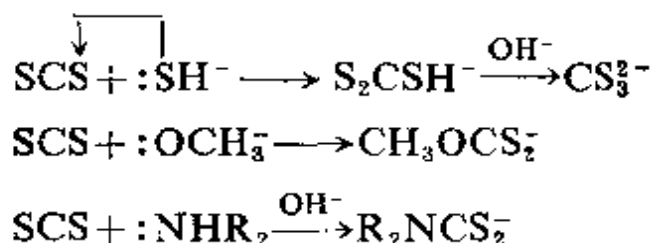
<sup>⑩</sup> A. J. Brown and E. Whalley, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1254.

<sup>⑪</sup> D. Commeruc, I. Douek and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1771.

<sup>⑫</sup> R. Mason and A. I. M. Rae, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1767.

<sup>⑬</sup> M. Yagupsky and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2813.

CS<sub>2</sub> 的重要反应, 还包括由 SH<sup>-</sup> 离子、OR<sup>-</sup> 离子、伯胺或仲胺亲核进攻碳原子的反应, 分别生成硫代碳酸盐、黄原酸盐和二硫代氨基甲酸盐, 例如:



硫代碳酸盐<sup>⑤</sup> SH<sup>-</sup> 在碱性溶液中与 CS<sub>2</sub> 作用容易制备硫代碳酸盐(参阅上述反应), 已知道有许多黄色、含有平面离子的盐类。将 S 和 CS<sub>3</sub><sup>2-</sup> 一起加热, 产生橙色的四硫代碳酸盐, 结构为 [S<sub>3</sub>C—S—S]<sup>2-</sup>。从上述两种离子可得到它们的游离酸, 都是红色油状物, 低温下稳定。

CS<sub>3</sub><sup>2-</sup>、COS<sub>2</sub><sup>2-</sup>、CS<sub>2</sub>(SR)<sup>-</sup>、CS<sub>2</sub>(OR)<sup>-</sup> 与过渡金属的络合物<sup>⑥</sup> 有广阔的化学行为, 下面讨论的二硫代氨基甲酸盐也是这样。

二硫代氨基甲酸盐; 秋兰姆<sup>⑦b⑧</sup>, (thiuram) 化二硫 通常制备的是碱金属的二硫代氨基甲酸盐, 譬如说在 NaOH 存在下, 用伯胺或仲胺与 CS<sub>2</sub> 作用而得。Zn、Mn 和 Fe 的二硫代氨基甲酸盐广泛地用作农业杀菌剂, 而 Zn 盐还可作为橡胶硫化的加速剂。<sup>⑨</sup>

⑤ M. Dräger and G. Gattow, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1968, 7, 868 (硫属碳酸及其盐)。

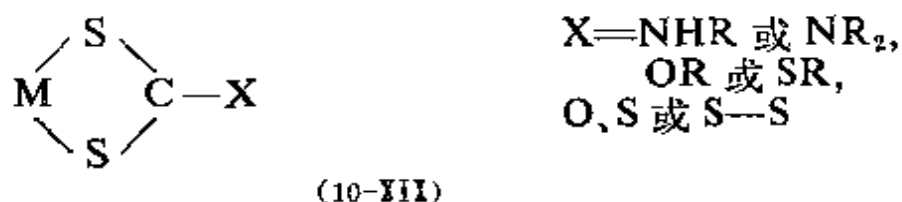
⑥ (a) 可参阅 J. P. Fackler and W. Seidel, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1631; D. Coucouvanis, S. J. Lippard and J. A. Zubieta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 334; (b) D. Coucouvanis, *Progr. Inorg. Chem.*, 1970, 11, 234 (二硫代酸和二硫代酸盐的络合物; 广泛评论); R. Eisenberg, *Progr. Inorg. Chem.*, 1970, 12, 329 (二硫代氨基甲酸盐、黄原酸盐以及有关络合物的结构)。

⑦ G. D. Thorn and R. A. Ludwig, *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Elsevier, 1962。

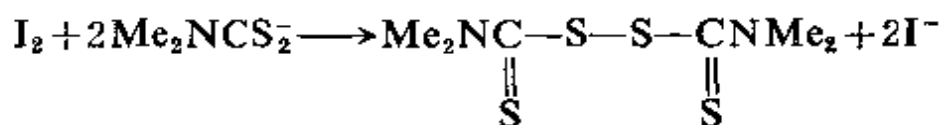
⑧ 可参阅 Monsanto Rubber Chemicals Handbook, 1968。

在水溶液中，碱金属的二硫代氨基甲酸盐通常水合和离解。而无水盐，可溶于有机溶剂，并在其中缔合。<sup>③a</sup>

二硫代氨基甲酸盐与过渡金属形成多种形式的络合物；与其它金属(例如 Sn)以及与其它非金属(例如 Te)的化合物也是知道的。二硫代氨基甲酸盐中的  $\text{CS}_2$  基，与黄原酸盐、硫代黄原酸盐和硫代碳酸盐的情况一样，都是采用(10-XIX)形式进行螯合，但少数场合已知有一配位基的二硫代氨基甲酸盐。<sup>③</sup>



通过  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  或  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  在水溶液中的氧化作用：可获得秋兰姆化二硫，其中四甲基秋兰姆化二硫是最常见的：



秋兰姆化二硫是强氧化剂，也可用为聚合引发剂(因加热时它们产生游离基)和硫化加速剂。四乙基秋兰姆化二硫还是“安塔布司”(Antabuse)，它可使人对乙醇过敏。

某些金属的二硫代氨基甲酸盐可以聚合，其中值得注意的是  $\text{Zn}^{II}$ 、 $\text{Cd}^{II}$ 、 $\text{Cu}^I$  和  $\text{Ag}^I$  盐。银盐是六聚物，并且是金属多面体的一个好例子：其中金属原子被配位体桥连在一起，而没有任何金属—金属键。<sup>③a</sup>

③a A. Uhlin, *Acta Chem. Scand.*, 1971, 25, 393.

③ C. O'Connor, J. D. Gilbert and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 84; R. Davis *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 994.

③a P. Jennische and R. Hesse, *Acta Chem. Scand.*, 1971, 25, 423.

## 有机金属化合物

### 10-7 各类型化合物概观

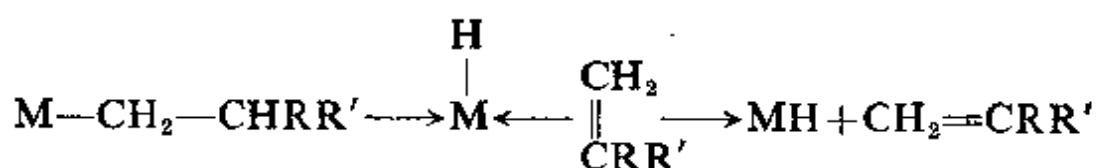
有机金属化合物是指分子中有机基团的碳原子和金属原子直接结合的化合物。如果含碳成分是通过某些其它原子(例如氧、氮或硫)与金属结合,就不包括在这类化合物范围之内。例如  $(C_3H_7O)_4Ti$  就被认为不是有机金属化合物,而  $C_6H_5Ti(OC_3H_7)_3$  则是,因为后者的金属和碳有一处直接成键。除惰性气体以外,实际上有机基团可以通过碳原子,采用各种方式与周期表中所有元素进行结合,因而有机金属化合物这术语通常规定是很不严格,明确是非金属元素(例如 B、P 和 Si)的有机化合物也常包括在它范围之内。特殊化合物将在各个元素化学的章节内讨论,因为有机衍生物,通常作为某一元素的特性来说,正像它的卤化物或氧化物一样。但在这里对各类型化合物进行一般介绍是合适的。

1. 正电性金属的离子化合物 高正电性金属的有机金属化合物,在性质上通常是离子型的。例如碱金属衍生物(6-8 节),除了锂的衍生物性质上显然是共价以外,其它都是不溶于碳氢化合物溶剂,并与空气、水等很容易反应。Ca、Sr、Ba 碱土金属衍生物的性能更差,它们比碱金属的化合物反应更活泼和更不稳定。离子化合物的稳定性和活泼性能部分地决定于负碳离子的稳定性。含有不稳定阴离子(例如  $C_nH_{2n+1}^-$ )的化合物,通常具有高的反应能力,也不稳定,难以分离出来;然而确实存在相当稳定的负碳离子,虽然它们仍很活泼[例如  $(C_6H_5)_3C^-Na^+$  和  $(C_5H_5)_2Ca^{2+}$ ],但其金属衍生物还是比较稳定的。

2.  $\sigma$ -键化合物 这类有机化合物是由正电性较低的大多数金属生成,当然也包括非金属元素在内;分子内有机基团与金属通

过一般的双电子共价键结合(虽然某些场合具有一些离子键的性质)。通常的价键规则在这里是适用的,并且有机基团能够部分取代卤素离子、氢氧离子等,例如 $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ 、 $(\text{CH}_3)\text{SnCl}_3$ 等就是这样。大多数这类化合物,键很显然是共价的,其化学行为也与有机物相似,但详细说来,由于以下因素与有机物仍有许多差异:诸如在 $\text{R}_4\text{Si}$ 、 $\text{R}_3\text{P}$ 、 $\text{R}_2\text{S}$ 等中的动用较高的 $d$ 轨道或者说给予体行为,不完全的价电子外壳,如像 $\text{R}_3\text{B}$ 或 $\text{R}_2\text{Zn}$ 化合物中的配位不饱和,以及 $\text{M}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 键之间电负性不同产生的效应等等。

存在稳定 $\text{M}-\text{C}$ 键的化合物,长期被认为是非过渡金属和准金属化学的正常部分,只是近年来,才制备出较多含有过渡金属-碳 $\sigma$ 键的化合物。这些化合物比较稀少的原因虽然仍是研究的课题,但以下几个观点似乎是弄清楚了。首先, $\text{M}-\text{R}$ 键分解的重要途径是通过 $\beta$ -氢原子移动,接着消去链烯,即:



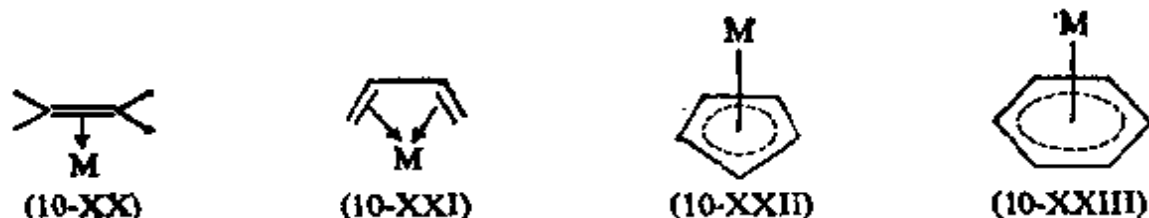
因而想法阻碍或使以上的过程不可能,设计的分子就可能比较稳定。最明显的处理是采用无 $\beta$ -氢原子的 $\text{R}$ 基。当 $\text{R}$ 是 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$ 时,例如 $\text{VOR}_3$ 、 $\text{CrR}_4$ 、 $\text{Mo}_2\text{R}_8$ 等热稳定性的化合物就可以制备出来<sup>④</sup>,而一般烷基的类似化合物只在非常低的温度才稳定。在上述分解机理的基础上,还可以预期 $\text{M}-\text{CH}_3$ 和 $\text{M}$ -芳基的键会比较有利,事实上确是这样,甲基和芳基的化合物,一般比含 $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5$ 键等的化合物要稳定得多(见23-6节)。

$\text{M}-\text{C}$ 键内部的强度,毫无疑问是受金属原子上的 $\text{R}$ 基和其它配位基本性的某些变更的影响。约在1956年观察到,带有

④ G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland and G. Wilkinson, *Chem. Comm.*, 1970, 1369.

CO、 $R_3P$  或  $h^5-C_5H_5$ ，以及带有较强作用配位基(见第二十二和二十三章)的金属原子，通常生成具有很稳定  $M-C$  键的化合物。这稳定性完全可能不是由于  $M-C$  键强度增大，而是这些配位基阻止最初的氢原子转移。在全氟烷基的场合，比较  $CF_3Mn(CO)_5$  和  $CF_3I$  的  $C-F$  力常数，似乎表明能真正增加  $M-C$  键强度，<sup>①</sup> 这是由于在  $\sigma$  键的作用外，又增加  $\pi$  键的作用，虽然没有  $\beta$ -氢原子，对稳定性也可以有贡献。

3. 非经典键的化合物 有许多化合物的金属-碳键，不能以离子键或简单意义上的  $2c-2eM-C$  共价键来解释。非经典键分子中数量最多和最重要的种类，包括那些主要是由过渡元素生成，其中不饱和基团与金属原子的结合是通过  $\pi$  电子和金属轨道相互作用的分子。这些分子有(10-XX)和(10-XXI)类型的简单的金属-链烯络合物，以及茂基和苯环与金属结合的络合物，例如(10-XXII)和(10-XXIII)。这些化合物中的键和化学行为，是第二十三章要讨论的题目。



此外，少数非经典键的化合物是带有桥式烃基组成的。B、Al、Ga、In 和 Tl 等元素都能生成很稳定但又活泼的三烷基和三芳基化合物，其中 B、Ga、In 和 Tl 的化合物在蒸气和溶液中都是单体。 $(CH_3)_3In$  和  $(CH_3)_3Tl$  在晶体中形成四聚物，<sup>②</sup>但缔合力弱，性质

① F. A. Cotton and R. M. Wing, *J. Organometallic Chem.*, 1967, 9, 511.

② G. M. Sheldrick and W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 28.

不稳定,在其它状态不能持久。第 III 族中唯一能生成几种相当稳定的二聚物的是铝化合物。三甲基铝在苯溶液中是二聚物,甚至在气相中也有部分二聚物。 $\text{AlEt}_3$  和  $\text{AlPr}_3$  在苯溶液中都是二聚物,但在气相中几乎完全离解。 $\text{AlPr}_3$  在苯中是单体。 $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_4$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$  以及聚合物  $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]_x$  都是知道的。

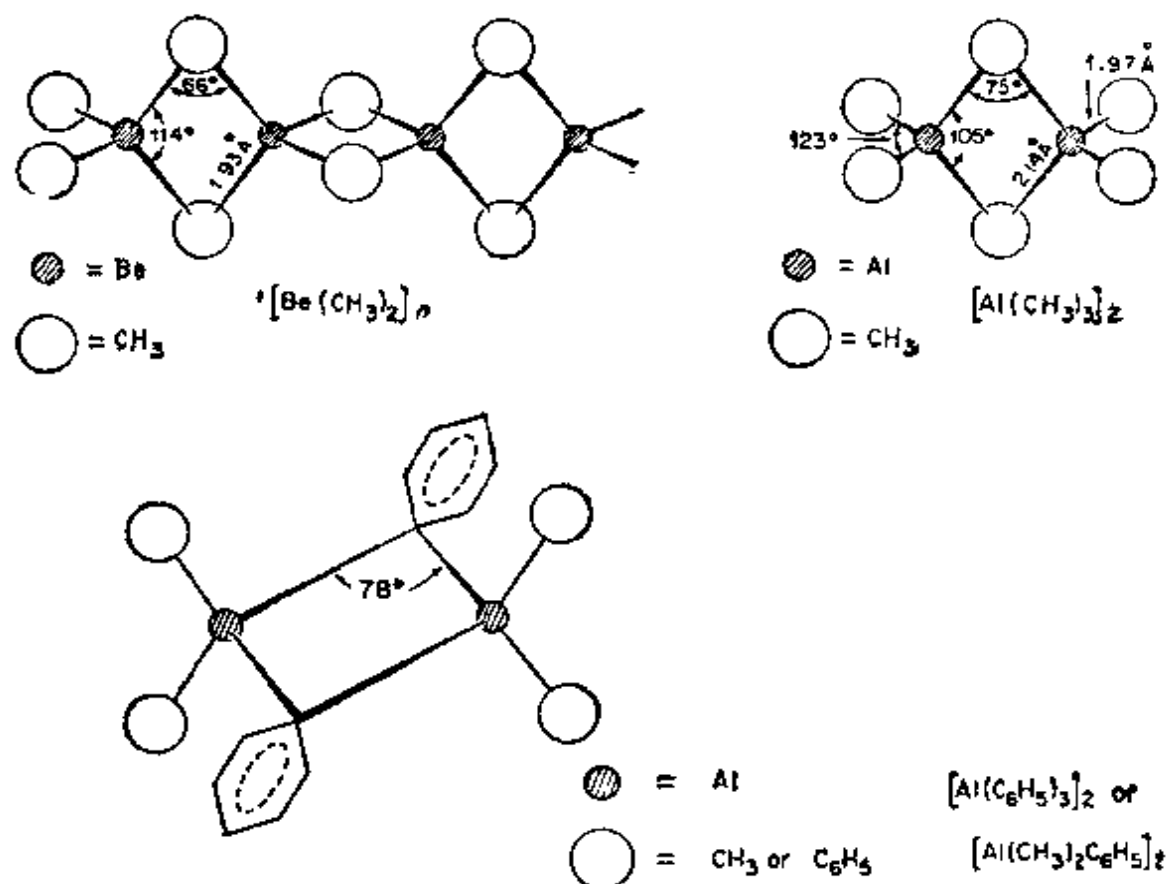


图 10-5  $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]_x$  和几种  $\text{AlR}_3$  二聚物分子的结构

四种这类物质的结构③·④如图 10-5 所示。在所有情况,桥式结构的碳原子与金属原子都是等距离的;简言之,  $\text{Al}-\text{C}-\text{Al}-\text{C}$  基具有  $D_{2h}$  对称性。

③ B. G. Vranka and E. L. Amma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 3121.

④ J. F. Malone and W. S. McDonald, *Chem. Comm.*, 1967, 444, 1970, 280.

桥式结构是用  $\text{Al}-\text{C}-\text{Al}$   $3c-2e$  键(3-12节)构成, 每一个 Al 原子提供一个  $s-p$  杂化轨道, 碳原子也是这样。其结合情况画于图 10-6a 中。关于  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  键的见解, 从低温结构测定<sup>④</sup> 中已得到强有力的支持。如桥式结构有苯基, 它垂直于  $\text{Al}-\text{C}-\text{Al}-\text{C}$  平面, 由于  $\text{Al}-\text{C}-\text{Al}$  角度比较大, 而且苯环上的  $\text{C}-\text{C}$  距离也稍有不同, 因而认为<sup>④</sup> 桥式结构碳原子的  $p\pi$  轨道在桥键中可能也起一些作用, 其轨道重叠情况画于图 10-6b 中。

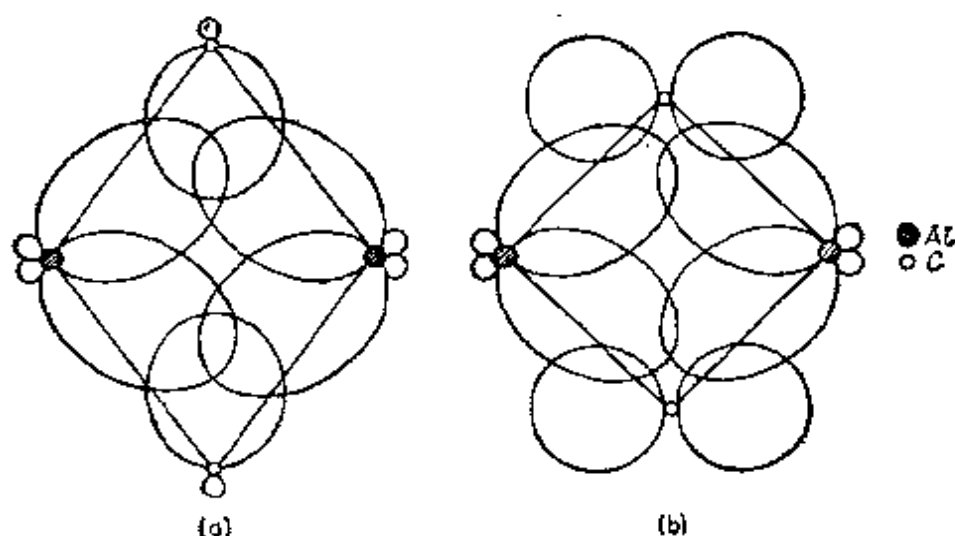


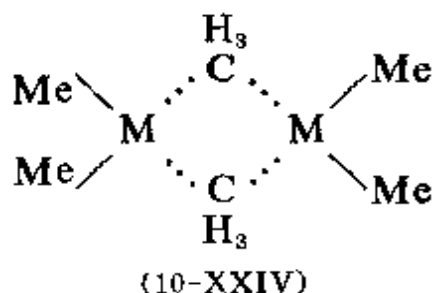
图 10-6  $\text{Al}-\text{C}-\text{Al}$  桥键的轨道重叠示意图。(a) 甲基桥。  
(b) 苯基桥中可能存在的  $\pi$  成分

除铝以外, 第 III 族元素的烃基化合物都没有二聚物(也许  $\text{GaEt}_3$  和三乙烯基镓在溶液中有二聚物是例外情况), 这奇怪的事实仍然没有得到满意解释。曾经有这样假设: 对于体积较大的金属, 为使轨道很好重叠需要  $\text{M}-\text{C}-\text{M}$  角度变小, 但却导致庞大的金属原子之间产生大的排斥力; 但这仍不能解释为什么  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  没有二聚物, 况且氢桥在硼烷中还是十分重要的。

配位不饱和的烃基化合物, 例如以上刚提到的或者是  $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$

<sup>④</sup> J. C. Huffman and W. E. Streib, *Chem. Comm.*, 1971, 911.

等的化合物，它们一个重要特点是烃基<sup>④</sup>进行中等速度的交换反应。用核磁共振方法容易交换情况，并发现有桥式过渡状态，或者(10-XXIV)型及其类似物的中间体，都是作为交换的媒介。在给予体配位基存在时，交换反应的速率通常被减慢，如果给予体是足够强到阻塞配位基的位置



时，交换就停止。

### 补 充 读 物

碳：

Carbon, Pergamon Press (物理性质方面的评论杂志)。

*Chemistry and Physics of Carbon*, Vols. I and II, P. L. Walker, ed., Dekker 1966.

*Modern Aspects of Graphite Technology*, L. C. F. Blackman, ed., Academic Press, 1970.

Davidson, H. W. et al., *Manufactured Carbon*, Pergamon Press, 1968.

Reynolds, W. N., *Physical Properties of Graphite*, Elsevier, 1968.

有机金属化合物：

并参阅各个元素有关部分和第二十三章

*Handbook of Organometallic Compounds*, N. Hagihara, M. Kumada and R. Okawara, eds., Benjamin, 1969(数据表)。

*Organometallic Chem. Rev.*, Section B, Annual Surveys, D. Seyferth and R. B. King, eds., Vol. I, 1964.

<sup>④</sup> J. P. Oliver, *Adv. Organometallic Chem.*, 1970, 8, 167(广泛评论)。

Elsevier(综合评述).

*Organometallic Compounds*, Vols. 1 and 2, M. Dub and R. Weiss, eds. Springer (合成方法、物理常数和化学反应). Vol. I, 2nd edn., 1966, transition metals; Vol. II, 2nd edn., 1967, Ge—Pb; Vol. III, 2nd edn., 1968, As—Bi. (全部文献目录).

Becker, E. I. and M. Tsutsui, *Organometallic Reactions*, Wiley, Vol. 1, 1971(合成·反应和机理丛书).

Bokranz, A. and H. Plum, *Topics in Current Chem.*, Vol. 16 Issue 3/4, *Organometallic Compounds in Industry*, Springer Verlag.

Coates, G. E., M. L. H. Green and K. Wade, *Organometallic Compounds*, 3rd edn., Methuen. Vol. 1, *Main Group Elements*, 1967; Vol. 2, *Transition Elements*, 1968(最简短的导论).

Cox, J. D. and G. Pilcher, eds., *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, 1970.

Eisch, J. J., *Chemistry of Organometallic Compounds; the Main Group Elements*, McMillan, 1967(一本有机化学入门书).

Nesmeyanov, A. N. and K. A. Kocheskov, *Methods of Elementary Organic Chemistry*, North Holland(各卷包括不同元素的权威性丛书).

Ramsey, B. G., *Electronic Transitions in Metalloids*, Academic Press, 1969(I—V 族和 Te 的有机化合物资料).

Reutov, O. A. and I. P. Beletskaya, *Reaction Mechanisms of Organometallic Compounds*, North Holland, 1968(着重于非过渡金属方面, 尤其侧重于有机汞的反应).

Skinner, H. A., *Adv. Organometallic Chem.*, 1965, 2, 49(M—C 键强度方面有很多资料).

Stone, F. G. A. and R. West, *Adv. Organometallic Chem.*, Vol. 1, 1964(各方面评论性论文).

Tsutsui, M., *Characterization of Organometallic Compounds*, Parts 1, 2, Wiley, 1971.

(张淑民译)

# 第十一章 第 IV 族元素: Si, Ge, Sn, Pb

## 概 述

### 11-1 本族变化趋势

在第二、三周期元素之间一般性质发生重大转折如此之多, 而其后元素的金属性递增又比较均匀地变化的情况, 再没有比本族表现更为突出的。从碳的化学可以推知一点硅的化学知识。碳明确是非金属; 硅基本上是非金属; 锗是准金属; 锡和铅(特别是铅)属于金属。以上元素的某些性质列于表 11-1。

表 11-1 第 IV 族元素的某些性质\*

元素	电 子 结 构	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	电 离 能 (电子伏特)				电 负 性 <sup>a</sup>	共 价 半 径 <sup>b</sup> (Å)
				第一	第二	第三	第四		
C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	>3550 <sup>c</sup>	4827	11.264	24.376	47.864	64.476	2.5—2.6	0.77
Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	1410	2355	8.149	16.34	33.46	45.13	1.8—1.9	1.17
Ge	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	937	2830	7.809	15.86	34.07	45.5	1.8—1.9	1.22
Sn	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	231.9	2260	7.332	14.63	30.6	39.6	1.8—1.9	1.40 <sup>d</sup>
Pb	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	327.5	1744	7.415	15.03	32.0	42.3	1.8	1.44 <sup>e</sup>

\* 更详细说明可参阅资料. ①

• H. O. Pritchard and H. A. Skinner, *Chem. Rev.*, 1955, 55, 745; 并参阅 A. J. Smith, W. Adcock and W. Kitching, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6140.

• 从四面体得来, 即 sp<sup>3</sup> 半径.

• 金刚石.

• Sn<sup>II</sup> 共价半径为 1.63 Å.

• Pb<sup>2+</sup> 离子半径为 1.21 Å; Pb<sup>4+</sup> 为 0.775 Å.

**成链作用** 虽然成链作用比不上碳化学那样的广泛性, 但在

① E. A. V. Ebsworth in *The Organometallic Compounds of Group IV Elements*, A. G. MacDiarmid, ed., Vol. 1, Part 1, Dekker, 1968.

某些类型化合物中它仍然是第 IV 族元素化学的重要特征。于 Si 和 Ge 的氢化物(直到  $\text{Si}_5\text{H}_{14}$  和  $\text{Ge}_9\text{H}_{20}$ )、Si 的卤化物(仅只知道有  $\text{Ge}_2\text{Cl}_8$ )和某些有机化合物中广泛地存在着链。对于 Sn 和 Pb, 成链作用仅在有机化合物中发现。在铅合金中, 例如  $\text{Na}_4\text{Pb}_4$  和  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$ , 发现有簇状阴离子, 已有人建议  $\text{Pb}_9^{4-}$  离子具有类似“一氯化铋”(13-5 节)内  $\text{Bi}_9^{5+}$  离子的结构。

大体上说来, 成链的倾向按照下列顺序减小:  $\text{C} \gg \text{Si} > \text{Ge} \approx \text{Sn} \gg \text{Pb}$ 。成链倾向的减小, 即使不是全部均匀地, 一般可以认为部分由于 C—C、Si—Si、Ge—Ge、Sn—Sn 和 Pb—Pb 键强度的降低(表 11-2)。

表 11-2 近似的平均键能

第 IV 族 <sup>a</sup> 元素	下列键的键能(千焦·摩 <sup>-1</sup> )							
	各元素本身	H	C	F	Cl	Br	I	O
C	356	416		485	327	285	213	336
Si	210—250	323	250—335	582	391	310	234	368
Ge	190—210	290	255	465	356	276	213	
Sn	105—145	252	193		344	272	187	

<sup>a</sup> 数据主要从  $\text{MX}_4$  类型化合物得来, 当  $\text{M}=\text{Pb}$  时, 它的这类化合物不稳定或不存在。在  $\text{PbEt}_4$  中  $\text{Pb—C}$  为 128.8 千焦·摩<sup>-1</sup>; 参阅 C. F. Shaw and A. L. Allred, *Organometallic Chem. Rev.*, A 1970, 5, 96.

**键的强度** 第 IV 族原子和其它原子之间的共价单键强度(表 11-2), 大体上按本族从上到下减小。在某些场合, 从 C 至 Si 开始升高, 然后接着降低。当然, 键能并不反映其它物质对键分解作用的容易程度, 而这分解作用是化学反应通常进行的途径; 例如, 尽管 Si—Cl 或 Si—F 的键能高, 但含有这些键的化合物却具有很强的反应能力。键内的电荷分离是一个判断因素, 当解释键对亲核试剂的反应性能时, 就一定要考虑键的离子性。Si—Cl 键虽较强却比 Si—C 键活泼得多, 是由于  $\text{Si}^{\delta+}\text{—Cl}^{\delta-}$  极性较强, 使硅更容易

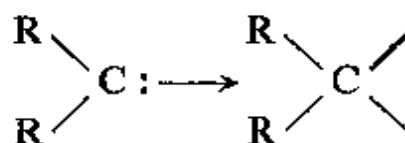
和受亲核试剂(例如  $\text{OH}^-$ ) 的进攻。

还要注意以下两点: (a)  $\text{M}-\text{C}$  和  $\text{M}-\text{H}$  键能都是从上到下逐渐减小; (b)  $\text{M}-\text{H}$  键比  $\text{M}-\text{C}$  键强。

**电负性** 第 IV 族元素的电负性是有争论的问题。虽然一般同意 C 是电负性最大的元素, 然而有某些证据(其中一些是可疑的), 已被用来说明 Ge 比 Si 或 Sn 的电负性都要大些。要记住电负性是非常定性的量, 似乎最合理的看法, 是  $\text{Si} \rightarrow \text{Pb}$  逐步稍有减小。

值得注意的是, Zn 和盐酸只能还原卤化锗为氢化物, 这暗示着 Ge 的电负性比 Si 或 Sn 都要大些。同时, 稀 NaOH 溶液不能和  $\text{GeH}_4$  或  $\text{SnH}_4$  作用, 而  $\text{SiH}_4$  被含有痕量  $\text{OH}^-$  的水迅速地水解, 从这些事实虽然不能肯定地证明, 但却与下列看法是一致的:  $\text{Ge}-\text{H}$  或  $\text{Sn}-\text{H}$  键是非极性的或者氢原子带有正电荷。最后还有一个例子说明锗的电负性比 Si 或 Sn 大些: 卤化锗在水中只能缓慢地水解并且是可逆的。

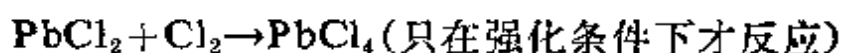
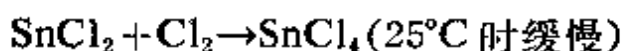
**二价状态** 所谓“低价”是指成键时使用的电子数少于四。虽然 CO 中碳的氧化态通常形式上算作二, 但这只是表面的, 碳在成键时使用的价电子多于二。真正的二价可在亚碳(第十章概述部分)和下面要讨论的少数  $\text{SiX}_2$  化合物中遇到; 亚碳的高的活泼性, 是由于  $sp^2$  杂化对较小的碳原子的孤对电子具有较强作用力的结果。其它元素的稳定二价化合物可认为在性质方面类似亚碳, 价键呈弯曲状, 具有孤对电子, 可进行亚碳一般类型的反应, 这时元素形成两个新键, 例如:



本族元素二价状态从上到下稳定性增加, 对于 Pb 二价更占优势。

审阅表 11-1 清楚地表明, 本族趋势不能单独地用电离势能解释, 因为 Si—Pb 所有元素在电离势方面实质上是一样的; “惰性电子对”的概念也不是很有益, 特别是从立体化学角度考虑, 已知道非键电子并不是惰性的(见下文)。

其它因素, 例如共价化合物的激发能和键强度以及离子化合物的晶格能, 毫无疑问也影响氧化状态的相对稳定性。首先观察前者, 如果我们记得 M—X 键能一般按 Si—X、Ge—X、Sn—X、Pb—X(?) 顺序减小, 就比较容易了解二价状态按这个顺序稳定性增加的原因。对于甲烷, 尽管形成 CH<sub>4</sub> 需要很高的激发能, 但 CH<sub>4</sub> 比 CH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 更稳定的原因是 C—H 键强度很大, 事实上形成 CH<sub>4</sub> 时比形成 CH<sub>2</sub> 多两个 C—H 键。如果我们有一系列 MX<sub>2</sub>+X<sub>2</sub>=MX<sub>4</sub> 反应, 其中 M—X 键能逐渐减小, 显然有可能到最后能量太小, 不足以补偿 M<sup>II</sup>→M<sup>IV</sup> 的激发能, 而使 MX<sub>2</sub> 化合物成为更稳定氯与二氯化物的加成反应容易说明上述过程。



还要注意的, PbCl<sub>4</sub> 除在低温条件外就会发生分解, 而 PbBr<sub>4</sub> 和 PbI<sub>4</sub> 不存在, 可能这是由于 Br<sup>-</sup> 和 I<sup>-</sup> 还原能力强。对于离子化合物, 情况并不那样简单, 但由于 M<sup>2+</sup> 和 M<sup>4+</sup> 各种离子的大小(实际存在的或假设的), 在本族中从上到下增加, 大概晶格能的差别不再使 M<sup>4+</sup> 化合物较 M<sup>2+</sup> 化合物更有利, 这是由于下列过程需要消耗相当大的能量:



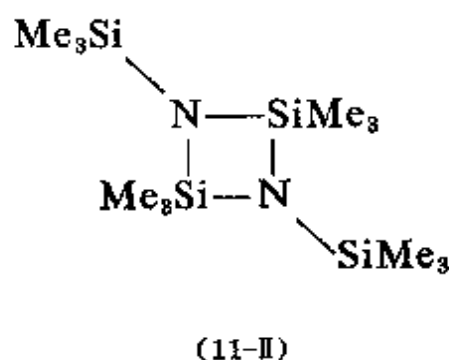
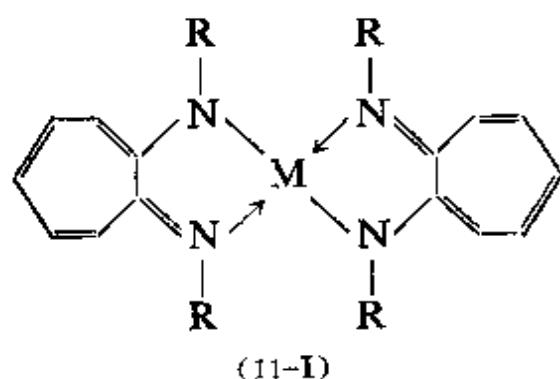
当然, 只有少数 MX<sub>2</sub> 或 MX<sub>4</sub> 型化合物是完全的共价型或离子型(几乎可以肯定没有离子型 MX<sub>4</sub> 化合物), 所以上述论点是过份简化了, 但它粗略地指出所涉及的各种因素。在溶液方面还不能得

出简单的结论, 因为  $\text{Sn}^{4+}$  和  $\text{Pb}^{4+}$  大概不会真正存在。

**多重键** Si、Ge、Sn 和 Pb 在任何情况不会形成  $p\pi$  多重键。所以碳化合物的很多类型, 例如烯、炔、酮和腈等, 都没有本族其它元素的类似物。虽然化学计量的相似物也存在, 例如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  等, 但是在结构或化学行为<sup>②</sup>方面却不相似, 预期能获得类似碳的产物的反应并不发生; 例如硅烷醇  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  脱水产生  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})-\text{O}-\text{SiR}_2(\text{OH})$  和  $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ 。

已有相当多的证明, Si 的某些键(特别是与 O 或 N 结合的情况)具有一些双键的性质, 它含有  $d$  轨道重叠, 即  $d\pi-p\pi$  键。着重要的是, 对碳多重键体系不需要引入通常的共轭概念<sup>③</sup>。Si、Ge 和 Sn(II-III) 的芳庚酮亚胺盐四面体的核磁共振接触位移表明, 与环<sup>③</sup>的  $\pi$  体系共轭作用可以忽略。对下列各类型化合物的观察提供了  $d\pi-p\pi$  成键的证明。

(a) 三甲硅烷基胺  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ , 它与  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$  不同, 是平面型<sup>③a</sup>, 而不是角锥形, 并且是非常弱的路易斯碱。其它化合物, 例如  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NH}$ <sup>④</sup> 和 (11-II) 也是平面型;  $\text{H}_3\text{SiNCS}$  具有线型的



② H. Bock, H. Alt and H. Seidl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 355; 1970, **92**, 1569.

③ D. R. Eaton and W. R. McClellan, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 2134.

③a B. Beagley and A. R. Conrad, *Trans. Faraday Soc.*, 1970, **66**, 2740.

④ D. W. H. Rankin et al., *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1224.

Si—N—C—S 基团，而  $\text{H}_3\text{CNCS}$  的 C—N—C 基团，正如估计那样是弯曲的。这些观察到的现象，可以假设氮提供孤对电子与硅原子形成配价  $\pi$  键来解释。在  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  的平面体中，如果我们假设生成 N—Si 键是采用氮的  $sp_xp_y$  正三角形杂化轨道，则氮的非键电子会占据  $2p_z$  轨道。硅具有空的  $3d$  轨道，它的能量相当低，有可能与氮的  $2p_z$  轨道明显相互作用。因而 N—Si  $\pi$  键应该是  $d-p$  轨道重叠，如图 11-1 所示。通过  $p\pi-d\pi$  成键获得附加的键强度，因而使  $\text{NSi}_3$  骨架采取平面的构型；然而在  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  中的碳没有低能量的  $d$  轨道，由  $\sigma$  键单独决定构型，正如人们估计那样是角锥形的。

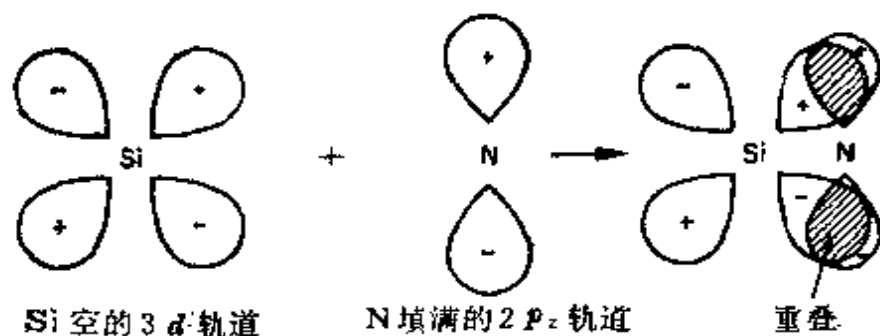


图 11-1 三甲硅烷基胺中 Si 和 N 之间形成的  $d\pi-p\pi$  键

有趣的是，与早期的报导相反， $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{P}$  都是角锥形<sup>⑤</sup>，至少这可以证明 Si 和第三周期元素之间的  $d\pi-p\pi$  键是微小的。

(b) 硅氧烷  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ ，它是比  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{O}$  更弱的碱，与很多含有 Si—O—Si 基团的其它化合物一样，键角约是  $150^\circ$ 。

(c) 硅烷醇，例如  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ，是比碳的类似物更强的酸，并且形成较强的氢键；对于  $\text{Ph}_3\text{MOH}$ ，酸性顺序为  $\text{C} \approx \text{Si} \gg \text{Sn}$ 。这里氢键是由于生成了 Si—O $\pi$  键，它包括硅烷醇中氧的两个未共用电子对之一和 Si 的  $3d$  轨道，结合情况有点像亚胺  $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$  中氮原子的电子结构。另一个未共用电子对仍然留在氧原子，这事

⑤ B. Beagley, A. G. Robiette and G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 3002, 3006.

实与下列情况是一致的: 尽管硅烷醇与类似的醇相比, 它的酸性较强, 但其路易斯碱性并没有低很多; 碱性变化次序为  $C \approx Si < Ge < Sn$ 。

类似情况也在  $R_3MCOOH$  的酸度方面出现, 其顺序是  $Si \geq Ge > C$ ;  $d\pi-p\pi$  键在这里大概是起着稳定阴离子<sup>⑥<sup>a</sup></sup>的作用。根据胺类化合物<sup>⑥<sup>b</sup></sup>的氢键和核磁共振研究, 获得  $\pi$  键的顺序为  $C < Si > Ge \geq Sn > Pb$ 。因此  $N[Si(CH_3)_3]_3$  实际上是非碱性, 锗化合物的碱性近似于叔胺, 而锡化合物比任何有机胺的碱性都要大。上述  $C < Si > Ge \geq Sn > Pb$  的  $\pi$  键顺序<sup>⑦</sup>, 在化合物  $RMX_3$  中也发现, 这里  $X =$  烷基; 然而  $X =$  卤素时, 却是  $C < Si < Ge < Sn$ 。

### 立体化学<sup>⑧</sup>

第 IV 族化合物的立体化学列于表 11-3。

**氧化态 IV** 硅通常以四面体结合(虽然不是唯一的), 并且本族其它元素一般也是这样; 预期的旋光异构体, 例如  $SiMePhEt(C_6H_4COOH)$  或  $GeHMePh(\alpha\text{-萘基})$  就能够说明。由于利用外层的  $d$  轨道, 有可能扩大价电子层, 因而五和六的配位数很普遍。五配位数的化合物主要限于下列情况: (a) 由大体积的阳离子把  $MX_5^-$  离子稳定在晶格中; (b) 与各种含氧和氮的螯合基生成的化合物(特别是 Si); <sup>⑧<sup>a</sup></sup> (c) 与有机碱, 例如  $MX_4L$ 、 $R_3MXL$  等生成的加合物; (d) 锡生成  $R_3SnX$  型的聚合物,  $X$  在这里起着桥基的作用。所有这四个元素的八面体配位的化合物都是相当熟悉, 少数硅化

⑥<sup>a</sup> O. W. Steward et al., *J. Chem. Soc. A.*, 1968, 3119.

⑥<sup>b</sup> J. Mack and C. H. Yoder, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 3119.

⑦ G. M. Whitesides et al., *J. Organometallic Chem.*, 1970, 22, 365.

⑧ B. J. Aylett, *Progr. Stereochem.*, 1969, 4, 213; 并参阅 *Organometallic Compounds of Group IV Elements*, A. G. McDiarmid, ed., Vol. 1, Part 1, Dekker, 1969.

⑧<sup>a</sup> C. L. Frye, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 1205.

表 11-3 第 IV 族元素的价和立体化学

价 <sup>a</sup>	配位数	几何构型 <sup>b</sup>	例 子
Si <sup>0</sup>	6	八面体	Si(bipy) <sub>3</sub>
Si <sup>II</sup> , Ge <sup>II</sup> , Sn <sup>II</sup> , Pb <sup>II</sup>	2	$\psi$ -三角形 (有一定角度)	SiF <sub>2</sub> (g), SnCl <sub>2</sub> (g), Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , GeF <sub>2</sub>
	3	$\psi$ -四面体 (角锥形)	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, SnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SnCl <sub>2</sub> (s)
	4	$\psi$ -三角双锥	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 的 Pb <sup>II</sup> , GeF <sub>4</sub>
	5	$\psi$ -八面体	SnO(蓝黑色形式)
	6	八面体	PbS(NaCl型), GeI <sub>2</sub> (CaI <sub>2</sub> 型)
	7	复杂形	[SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> PbCl
	6, 7	$\psi$ -五角双锥 + $\psi$ -八配位数的 复杂形 <sup>c</sup>	Sn <sup>II</sup> [Sn(edta)H <sub>2</sub> O]·H <sub>2</sub> O
Si <sup>IV</sup> , Ge <sup>IV</sup> , Sn <sup>IV</sup> , Pb <sup>IV</sup>	4	四面体	SiO <sub>4</sub> (硅酸盐, SiO <sub>2</sub> ), SiS <sub>2</sub> , SiCl <sub>4</sub> , PbMe <sub>4</sub> , GeH <sub>4</sub>
	5	三角双锥	Me <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>5</sub> <sup>-</sup> , SiF <sub>5</sub> <sup>-</sup> , RSiF <sub>7</sub> , Me <sub>3</sub> SnF(共聚物)
	5	?	[SiPh <sub>3</sub> bipy] <sup>-</sup>
	6	八面体	SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , [Si(acac) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , SnCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , GeO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> (金红石结构), PbCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , 顺式-SnCl <sub>4</sub> (OPCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , SnF <sub>4</sub> , 反式-GeCl <sub>4</sub> py <sub>2</sub> , Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 的 Pb <sup>IV</sup> , Sn(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , [M(C <sub>5</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup> , M=Si, Ge 或 Sn
	8	十二面体 ?	Sn(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Pb(OOCMe) <sub>4</sub>

<sup>a</sup> Sn<sup>III</sup> 化合物可能是以 Sn<sup>II</sup> 的 HCl 溶液还原 Cu<sup>II</sup> 的中间产物(T. L. Nunes, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1325).

<sup>b</sup>  $\psi$  表示一个配位的位置被一对孤对电子所占据。

<sup>c</sup> F. P. van Remoortere *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1511.

合物, 已用 X-衍射法测定了它们的结构, ⑥<sup>b</sup>

⑥<sup>b</sup> 参考 J. J. Flynn and F. P. Boer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 5756.

对于离子和加合物, 还不能预言络合物将含有 5 或 6 配位数, 因为这要依赖于精密的能量平衡。

**氧化态 II** 已经证明对于  $\text{Sn}^{\text{II}}$  ( $\text{Ge}^{\text{II}}$  和  $\text{Pb}^{\text{II}}$  情况稍差些), 它们电子对没有用于成键, 对立体化学方面具有重要影响<sup>⑩</sup>。

蓝-黑色的  $\text{SnO}$ , 每个  $\text{Sn}$  原子被五个氧原子所围绕, 氧大致处于八面体的顶点, 第六个顶点大概被孤对电子所占据。这种称为  $\psi$ -八面体的排列。在  $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{SnSe}$  (斜方型)、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SnSO}_4$  等化合物中, 存在  $\psi$ -四面体的基团, 即配位原子处于四面体的三个角, 孤对电子在第四个角上。所以  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  具有  $\text{SnCl}_2\text{OH}_2$  角锥形的分子, 第二个  $\text{H}_2\text{O}$  没有进行配位 (在  $80^\circ\text{C}$  容易失去), 而  $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  由  $\psi$ -四面体的  $\text{SnCl}_3^-$  离子和  $\text{Cl}^-$  离子组成。并知道有  $\psi$ -四面体的  $\text{SnF}_3^-$  离子,  $\text{Sn}_2\text{F}_5^-$  离子由二个  $\text{SnF}_3^-$  离子共用一个氟原子所组成。其它  $\text{Sn}^{\text{II}}$  化合物, 例如  $\text{SnCl}_2$  或  $\text{SnS}$ , 同样也是三配位数, 但在金属原子之间具有一个桥基。

一个重要的结论是, 溶剂化的  $\text{SnCl}_2$  或  $\text{SnCl}_3^-$  离子可以作为过渡金属的给予配位基 (见 11-10 节); 虽然其它的第 IV 族化合物也会有类似的行为, 但直到现在, 除  $\text{GeCl}_3^-$  和  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$  外得到的证据还不多。

对于铅, 已经证明  $\text{PbS}$  和聚合二硫代酸盐络合物的结构中存在孤对电子 (见下文)。

最后要注意的是, 锡有同位素  $^{119}\text{Sn}$ , 适用于进行穆斯鲍尔 (Mössbauer) 光谱研究 (25-E 节), 用这光谱方法可以容易区别  $\text{Sn}^{\text{II}}$  和  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  的化合物。<sup>⑪</sup>

---

<sup>⑩</sup> R. E. Rundle and D. H. Olsen, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 596.

<sup>⑪</sup> J. J. Zuckerman, *Adv. Organometallic Chem.*, 1970, 9, 21.

## 单 质

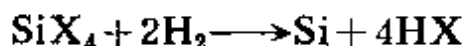
### 11-2 存在、分离和性质

硅在地壳的重量百分含量中是仅次于氧( $\sim 28\%$ ), 并已发现多种多样的硅酸盐矿物。锗、锡和铅是比较稀少的元素( $\sim 10^{-3}$  重量百分含量), 但对它们还是相当熟悉, 因为这些元素在工业上是重要的, 并且从天然矿物来源获得锡和铅比较容易。

一般商品形式的硅, 是在电炉中用碳或  $\text{CaC}_2$  还原  $\text{SiO}_2$  而得。同样地, 制备锗是用碳或氢还原二氧化物。硅和锗可用作半导体, 特别是在晶体管中使用。为此目的需要极高纯的硅和锗, 并需要特殊方法以获得可用的材料。对于硅, 各种制备方法在细节方面会有差异, 但要遵循以下通常的流程。

1. 一般将直接反应所得的“化学”纯的硅转变为卤化硅或  $\text{SiHCl}_3$ 。然后在石英容器中分级蒸馏进行提纯(除去 B、As 等)。

2. 通过氢在加热管中或在加热丝上的还原作用, 把  $\text{SiX}_4$  (当 X 是 Cl 或 Br 时) 或  $\text{SiHCl}_3$  再转变为元素硅:



如果 X 是 I, 可以在加热丝上直接热分解。硅烷  $\text{SiH}_4$  的热分解也能获得非常纯的硅。

3. 用区域熔融把纯硅精炼为“超纯”硅(杂质  $< 10^{-9}$  原子百分含量)。这种过程是在金属棒一端附近加热, 以便产生横切面薄层的熔融硅。由于杂质在熔融体中溶解要比在固体中更多, 因此它在熔融体中浓集, 通过移动热源, 使熔融区域沿着金属棒缓慢移动。这样能使杂质转移至尾末端。以上操作可反复进行。然后把不纯的末端除去。

超纯锗可以用类似的方法制备。将氯化锗分级蒸馏, 然后水

解为  $\text{GeO}_2$ , 再用氢还原。由此获得的金属进行区域熔融。

锡和铅可通过不同方法从它们的矿中获得, 一般是用碳还原其氧化物。进一步提纯的常用有效方法是把金属溶于酸, 然后再电解沉积纯金属。

硅通常是颇不活泼。与卤素作用生成四卤化物, 而和碱反应可得硅酸盐溶液。除氢氟酸外, 硅与其它酸不反应; 大概  $\text{SiF}_6^{2-}$  的稳定性在这里是起促进作用。已用以下反应制备高活性硅:



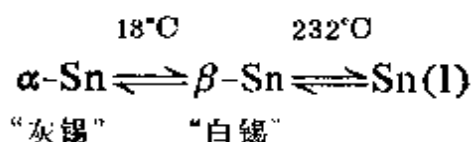
此法制备的硅, 与水反应产生  $\text{SiO}_2$  和氢。这使人们联想到它是类似石墨的同素异形体, 但是证据至今仍然不足, 它的活泼性与某些无定形碳的活泼性一样, 大概是由于它们的粉末状态。

锗比硅稍活泼些, 溶于浓硫酸和硝酸。锡和铅可溶于好几种酸, 并与卤素迅速反应。它们与冷的碱溶液缓慢作用, 而加热则迅速进行, 生成锡酸盐和铅酸盐。铅常常表现比已给出的标准电势  $-0.13$  伏更加惰性和不活泼。这种低的活泼性可以认为由于氢的高超电压, 以及在某些情况有不溶的表面复盖层。因而铅不溶于稀硫酸和浓盐酸。

### 11-3 同素异形体

硅和锗在常态是金刚石的同构体。通过使用非常高的压力, 已经制出密度较大的畸变四面体型式。石墨的结构是碳特有的情况, 可以理解这种结构需要生成  $p\pi-p\pi$  键。

锡有二种晶体型式, 存在下列平衡:



$\alpha$ -锡(或称为灰锡), 密度在  $20^\circ\text{C}=5.75$ , 具有金刚石的结构。金属型的  $\beta$ -锡(或称为白锡), 密度在  $20^\circ\text{C}=7.31$ , 是畸变的密堆积晶格。

白锡达到了更完善的密堆积,可以解释  $\beta$ -金属的密度比金刚石型式大得多。

铅是第 IV 族金属性最强的元素,只存在金属型的立方密堆积。这些反映了二价铅比四价铅占优势,以及 Pb—Pb 键的稳定性比较差。

## 第 IV 族元素的化合物

### 11-4 氢化物<sup>②</sup>

氢化物列于表 11-4; 它们都是无色。

表 11-4 第 IV 族元素的氢化物和卤化物

氢 化 物		氟化物和氯化物 <sup>a</sup>		
MH <sub>4</sub>	其它形式 <sup>b</sup>	MF <sub>4</sub>	MCl <sub>4</sub>	其它形式
SiH <sub>4</sub> 沸点 -112°C	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → Si <sub>6</sub> H <sub>14</sub> 沸点 -145°C	SiF <sub>4</sub> 沸点 -86°C	SiCl <sub>4</sub> 沸点 -57.6°C	Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> → Si <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> 沸点 -145°C Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub> → Si <sub>6</sub> F <sub>12</sub> 沸点 -18.5°C
GeH <sub>4</sub> 沸点 -88°C	Ge <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → Ge <sub>9</sub> H <sub>20</sub> 沸点 -29°C	GeF <sub>4</sub> 熔点 -37°C	GeCl <sub>4</sub> 沸点 83°C	Ge <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> 熔点 40°C
SnH <sub>4</sub> 沸点 -52.5°C	Sn <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SnF <sub>4</sub> 704°C 升华	SnCl <sub>4</sub> 沸点 114.1°C	
PbH <sub>4</sub>		PbF <sub>4</sub>	PbCl <sub>4</sub> 105°C 分解	

<sup>a</sup> 除 PbBr<sub>4</sub> 和 PbI<sub>4</sub> 外,所有 MX<sub>4</sub> 化合物有 Si 的混合卤化物,例如 SiF<sub>3</sub>I, SiFCl<sub>2</sub>Br 都已知,但没有发现 SiFClBrI。还知道有卤代二硅烷 Si<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 和 Si<sub>2</sub>I<sub>2</sub>。

<sup>b</sup> 混合的 Si—Ge 氢化物可参阅 K. M. Mackay, S. T. Hosfield and S. R. Stobert, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2937.

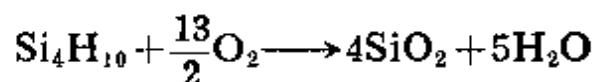
<sup>c</sup> 各物种和它们的同分异构体可通过气液色层法进行分离,例如见 K. M. Mackay and K. J. Sutton, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2312.

② B. J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1968, 11, 249; J. E. Drake and C. Riddle, *Quart. Rev.*, 1970, 24, 263 (氢化物及其衍生物的广泛评论)。

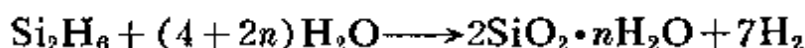
**硅烷** 一硅烷  $\text{SiH}_4$ , 小规模最容易制备<sup>⑬</sup> 将  $\text{SiO}_2$  和  $\text{LiAlH}_4$  加热到  $150-170^\circ\text{C}$  就行。较大规模生产, 则可采用含有金属 Al 的  $\text{NaCl-AlCl}_3$  低共熔物(熔点  $120^\circ\text{C}$ ), 以及氢为 400 大气压和  $175^\circ\text{C}$ , 还原  $\text{SiO}_2$  或碱金属硅酸盐。酸解处理硅化镁(以 Mg 与 Si 或  $\text{SiO}_2$  直接作用制备)最初的斯托克(Stock)法(见硼烷, 8-8节), 可得硅烷的混合物。氯代硅烷也可被  $\text{LiAlH}_4$  还原。

只有  $\text{SiH}_4$  和  $\text{Si}_2\text{H}_6$  在  $25^\circ\text{C}$  很稳定; 高级硅烷分解为氢和一硅烷及二硅烷, 有可能  $\text{SiH}_2$  作为中间产物。<sup>⑬a</sup>

硅烷和被取代硅烷中的  $\text{Si-H}$  键的氢活泼性相似, 这是由于氢的电负性比 Si 大些, 出现  $\text{Si}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$  电荷分离之故。硅烷在空气中自燃, 例如:



虽然硅烷对水和稀无机酸是稳定的, 但与碱迅速发生水解:



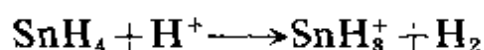
硅烷是强还原剂。硅烷与卤素在  $25^\circ\text{C}$  发生爆炸反应, 但当  $\text{AlX}_3$  存在时, 用 Cl 或 Br 控制取代 H 是可行的, 获得例如  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  等卤代硅烷。

将  $\text{GeO}_2$  和  $\text{LiAlH}_4$ <sup>⑬</sup> 加热, 或者加  $\text{NaBH}_4$  于  $\text{GeO}_2$  的酸性溶液可以制得一锗烷、 $\text{Ge}_2\text{H}_6$  和  $\text{Ge}_3\text{H}_8$ 。制备高级锗烷的方法是在  $\text{GeH}_4$  中放电。锗烷的可燃性比硅烷差, 但在空气中仍然被迅速氧化, 高级锗烷被氧化则还要快些。锗烷不会水解,  $\text{GeH}_4$  甚至在 30%  $\text{NaOH}$  溶液中也不起反应。

<sup>⑬</sup> J. M. Bellama and A. G. McDiarmid, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2070.

<sup>⑬a</sup> M. Bowrey and J. H. Purnell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2595.

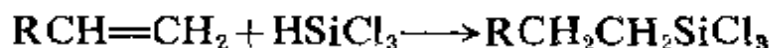
锡烷  $\text{SnH}_4$ , 可顺利地 在乙醚中  $-30^\circ\text{C}$  下以  $\text{SnCl}_4$  和  $\text{LiAlH}_4$  相互作用而得。当加热时, 甚至在  $0^\circ\text{C}$  就会迅速分解, 变成  $\beta$ -锡<sup>④</sup>。 $\text{SnH}_4$  对稀酸和稀碱稳定, 而  $2.5M\text{NaOH}$  会使它分解为  $\text{Sn}$  和少量锡酸盐。 $\text{SnH}_4$  容易被氧化, 可用于还原有机化合物<sup>⑤</sup>, 例如还原  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  为  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  和还原  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  为  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 。在低温用浓酸进行下列反应, 可生成溶剂化的烷基锡化三氢离子<sup>⑥</sup>:



铅烷  $\text{PbH}_4$ , 当  $\text{Mg-Pb}$  合金用酸水解, 或者阴极还原铅盐时, 仅能获得痕量产品。

从  $\text{Si} \rightarrow \text{Pb}$  所有元素都能生成有机氢化物  $\text{R}_n\text{MH}_{4-n}$ , 甚至  $\text{Pb}$  的衍生物也是稳定的; 用  $\text{LiAlH}_4$  还原相应的氯化物容易制备。还发现许多具有甲硅烷基的过渡金属化合物, 例如  $\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 。

含有  $\text{Si-H}$  键的化合物, 例如  $\text{Cl}_3\text{SiH}$  或  $\text{Me}_3\text{SiH}$  (其中之一具有工业重要性), 最重要的反应大概是与烯烃的氢硅化反应 (或称 Speier 反应), 例如:



通常采用氯铂酸作为催化剂。反应机理在 24-B-4 节讨论。

$\text{SiHCl}_3$  一些很特殊的还原性质在下面讨论。

## 11-5 卤化物

比较重要的卤化物列于表 11-4。

**氟化物** 这些化合物目前利用有限, 是通过其它卤化物的氟化作用, 或者通过直接相互作用而得; 加热  $\text{BaGeF}_6$  容易制备

④ R. H. Herber and G. I. Paris, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 769.

⑤ G. H. Reifenberg and W. J. Considine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2401.

⑥ J. R. Webster and W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 877.

GeF<sub>4</sub>。Si 和 Ge 的四氟化物在过量水存在下水解为水合氧化物；气相中 SiF<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 作用的主要产物是 F<sub>3</sub>SiOSiF<sub>3</sub>。<sup>⑥</sup>在过量的 HF 水溶液中，可生成六氟阴离子 MF<sub>6</sub><sup>2-</sup>。SnF<sub>4</sub> 是聚合物，Sn 被四个桥键的 F 原子和二个非桥键的 F 原子以八面体方式进行配位。F<sub>2</sub> 和 PbF<sub>2</sub> 作用可得到 PbF<sub>4</sub>；假设 0°C 时在 CHCl<sub>3</sub> 中用 HF 与 Pb(OOCMe)<sub>4</sub> 反应，会制备出活性更强的 Pb(OOCMe)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>。<sup>⑦</sup>

**氯化硅** 红热时将硅氯化制得 SiCl<sub>4</sub>。在高温下 Si 和 SiCl<sub>4</sub> 相互作用可以得到 Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>，或者由硅化物（例如硅化钙）的氯化作用得到，但混有 SiCl<sub>4</sub> 和高级氯化物。具有高度支链结构的高级氯化物，也可通过胺-催化反应<sup>⑧</sup>制取，例如：



产物用分级蒸馏进行分离。

所有硅的氯化物与水接触瞬间完全水解，但 SiCl<sub>4</sub> 小心进行水解可生成 Cl<sub>3</sub>SiOSiCl<sub>3</sub> 和 (Cl<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>。

六氯代二硅烷 Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>，它对与氧结合的 S、N 或 P 的化合物是有用的还原剂<sup>⑨</sup>；在温和条件下，25°C 于 CHCl<sub>3</sub> 中可制出氯代氧二硅烷。这反应对转变旋光的三烷基磷化氧 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>PO 为相应的三烷基磷是特别有用。由于还原作用伴随着出现构型的转化，可认为中间产物是高度亲核的 SiCl<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子（参阅 PCl<sub>3</sub>）：

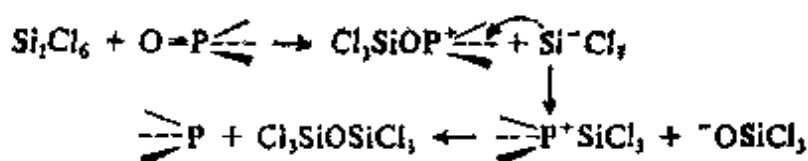
---

⑥ J. L. Margrave, K. G. Sharp and P. W. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1530.

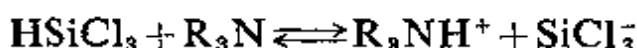
⑦ F. Bornstein and L. Skarlos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5044.

⑧ G. Urry *et al.*, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1964, **26**, 409; *Accounts Chem. Res.*, 1970, **9**, 33; D. Kummer and H. Köster, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, **8**, 879.

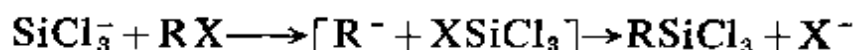
⑨ K. Nauman *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7012, 7023, 7027.



假设  $\text{SiCl}_3^-$  为中间物也适合于同样有用的、进行完全的、三氯硅烷 (沸点  $33^\circ\text{C}$ ) 的选择还原作用, 以及在胺类化合物<sup>②</sup>存在下,  $\text{SiHCl}_3$  与  $\text{CCl}_4$ 、 $\text{RX}$ 、 $\text{RCOCl}$  和其它卤素化合物进行反应, 生成  $\text{C}=\text{C}$  和  $\text{Si}-\text{C}$  键。在这些情况, 假设存在的  $\text{SiCl}_3^-$  可通过以下反应产生:



紧接着进行:



由于过去发现三取代的有机硅烷  $\text{R}_3\text{SiH}$  与碱反应, 可产生甲硅烷基离子  $\text{R}_3\text{Si}^-$ , 因而  $\text{SiCl}_3^-$  离子假设是有先例的。

**氯氧化物** 各种结构的氯氧化硅烷, 线状和环状的化合物都是知道的。 $\text{SiCl}_4$  和有水气的乙醚进行控制水解, 或者  $\text{Cl}_2$  和  $\text{O}_2$  在加热的硅相互作用, 可得到  $\text{Cl}_3\text{SiO}(\text{SiOCl}_2)_n\text{SiCl}_3$ , 这里  $n=1-4$ 。

**四氯化锗** 与  $\text{SiCl}_4$  不同, 它在  $6-9M$   $\text{HCl}$  溶液中只发生部分水解, 存在着包括各种  $[\text{Ge}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$  类型化合物的平衡; 从  $\text{GeO}_2$  的浓  $\text{HCl}$  溶液, 四氯化锗可进行蒸馏分离。

**锡和铅的四氯化物** 它们仅在水中进行完全水解, 而当过量酸存在时, 如下所述, 则生成氯代阴离子。

## 11-6 硅的含氧化合物<sup>②</sup>

**二氧化硅** 纯  $\text{SiO}_2$  仅存在石英和白硅石两种形式。硅通常

<sup>②</sup> R. A. Benkeser, *Accounts Chem. Res.*, 1971, 4, 94.

<sup>②</sup> W. Eitel, ed., *Silicate Science*, Vols. I-V, Academic Press; W. A. Deer, R. A. Howie and J. Zussman, *Rock Forming Minerals*, Vols. I-V, Longmans; N. V. Belov, *Crystal Chemistry of Large Cation Silicates*, Consultants Bureau, 1963; A. A. Hodgson, *Fibrous Silicates*, Royal Inst. Chem. (London), Lecture Series No. 4, 1964.

与四个氧原子以四面体的方式结合，但硅—氧键具有显著的离子性。白硅石中硅原子的排列如同金刚石结构中的C原子，而氧原子则在每对硅原子的中间。石英具有螺旋轴，所以出现对映体结构，它们易于识别并可用机械方法分离。

石英和白硅石在加热互相转变时，需要拆散和重新形成很多键，显然活化能是高的。当有杂质时或者引入的碱金属氧化物或其它“矿化剂”，对转变速度有强烈影响。系统的研究表明，过去认为石英的另一种形式——鳞石英，实际上是矿化剂和二氧化硅<sup>②</sup>的固溶体。

将熔融的二氧化硅缓慢冷却，或者加热任何型式的固体二氧化硅至软化温度，可得到一种无定形物质，呈现玻璃状，在一般的常识看来它确实是玻璃；它不是远距离有序的物质，但却是聚合的链、层或立体单元的无序排列。

称为柯士石英(coesite)和斯蒂肖夫石英(stishovite)的 $\text{SiO}_2$ 密度较大的型式，在特殊条件下(250—1300°C, 35—120千大气压)首次制备出来，但其后它们也被证明同样存在于陨石坑中，在陨石坑所受冲击条件和以上制备方法是大体相似；斯蒂肖夫石英具有金红石的结构。上述两种石英与通常的 $\text{SiO}_2$ 相比，化学上惰性更大些，并在加热时又向通常的 $\text{SiO}_2$ 转化。

在常温或稍为增高温度，二氧化硅对 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、酸和大多数金属是不作用，但与氟、HF溶液、碱金属氢氧化物或熔融碳酸盐等起反应。

**硅酸盐** 碱金属碳酸盐与二氧化硅一起熔融( $\sim 1300^\circ\text{C}$ )，放出 $\text{CO}_2$ ，并获得碱金属硅酸盐的复杂混合物。当这混合物碱过量时，产物易溶于水，但碱含量低就变成很难溶。可认为后者含有非

<sup>②</sup> 见 R. Wollast, Proc. 8th Conf. Silicate Industry, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.

常大的、聚合的阴离子。根据拉曼光谱<sup>②</sup>研究,知道硅酸钠水溶液含有 $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ 离子,但这由pH和浓度决定,也会存在四聚物和其它聚合物<sup>③</sup>。

从许多天然存在的(和一些合成的)较重金属硅酸盐的研究使我们了解大多数硅酸盐结构。它们的基本结构单元是 $\text{SiO}_4$ 四面体。这些四面体以单个或通过共用的氧原子连结存在于小的基团、小的环状基团、无限的链或层中。

简单的正硅酸盐 只知道有少数这类硅酸盐,它们存在简单的、单个的、正硅酸根阴离子 $\text{SiO}_4^{4-}$ 。在这些化合物中,结合的阳离子通过氧原子进行配位,并发现不同的结构是依赖于阳离子的配位数。在硅铍石 $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ 和硅锌矿 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,阳离子被四个氧原子采用四面体排列的方式所围绕。有很多 $\text{M}_2\text{SiO}_4$ 型化合物( $\text{M}^{2+}$ 是 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 或一些配位数以六为主的其它阳离子)的 $\text{SiO}_4^{4-}$ 阴离子以此方式排列,使结构具有空隙,二价阳离子位于八面体中心六个氧原子位于八面体的顶点。锆石 $\text{ZrSiO}_4$ 的 $\text{Zr}^{4+}$ 离子是八配位的,但并不是所有 $\text{Zr}-\text{O}$ 距离都相等。值得注意的是,虽然 $\text{M}-\text{O}$ 键可能比 $\text{Si}-\text{O}$ 键的离子性要强些,但也毫无疑问地具备某些共价性质,这些物质不能在 $[\text{M}^{2+}]_2[\text{SiO}_4^{4-}]$ 的字面意义上认为是真正的离子型,而应认为是介于离子型和巨大分子的两个极端之间。还有一些其它硅酸盐也含有独立的 $\text{SiO}_4$ 四面体。

其它单个的、非环状的硅酸盐阴离子。缩合硅酸盐阴离子(它是由二个或二个以上的 $\text{SiO}_4$ 四面体通过共用氧原子结合而成)的最简单形式是焦硅酸盐离子 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 。它存在于铈硅矿( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ )、异极矿( $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ )、以及最少还有三种其它矿物。有趣的是,这些物质 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的角度从 $131^\circ$ 至 $180^\circ$ 变化。

② W. P. Griffith, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1372.

③ J. Aveston, *J. Chem. Soc.*, 1965, 4444.

环状硅酸盐阴离子 只知道有二种这样的环状离子，即  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  和  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ ，它们的结构如图 11-2 所示。显然，任何一种这样离子的通式必然是  $\text{Si}_n\text{O}_{3n}^{2n-}$ 。 $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  离子存在于兰锥矿  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ ，可能  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  中也有。 $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$  离子存在于绿柱石  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  中。

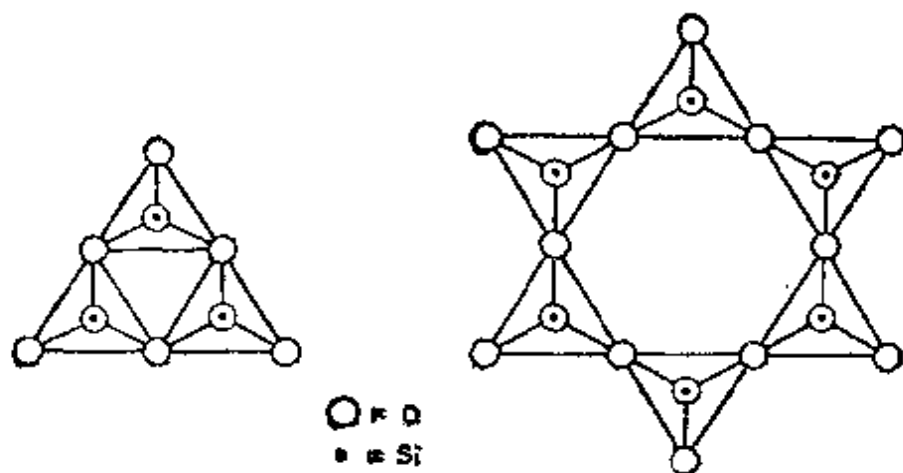


图 11-2 环状硅酸盐阴离子的例子

无限链型的阴离子 存在两种主要类型，一种是辉石类，它含有组成为  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$  (图 11-3) 的单股链，另一种是闪石类，含有组成为  $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$  的双股、交联的链(或称为带)。要注意辉石阴离子的通式，与具有环状阴离子的硅酸盐是同样的。这些具有相同化学计量的硅酸盐，特别是在较旧的资料中，常常被称为“偏硅酸盐”。而实际上既不存在偏硅酸，也不存在任何单个的偏硅酸盐阴离子。除了少数具有环状阴离子的“偏硅酸盐”以外，这些化合物含有无限链型的阴离子。

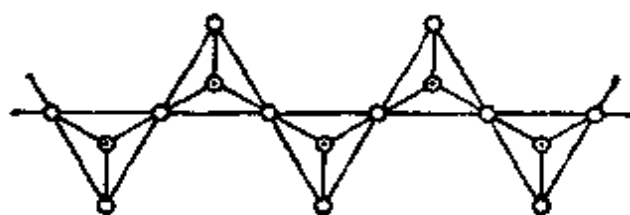


图 11-3 线状的链硅酸盐阴离子

辉石类的例子有顽辉石  $\text{MgSiO}_3$ 、透辉石  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  和锂辉石  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ ，最后一种是重要的锂矿。在锂化合物内，一个正一价和一个正三价的阳离子代替二个正二价的阳离子。上面引用的三种化合物确实很好地说明下列重要原理：在较大的范围内，只要总的正电荷满足到成为电中性，阳离子种类，甚至它们的电荷数都是不重要的。按照辉石类的结构容易理解， $(\text{SiO}_3)_n$  链平行地排列，阳离子则位于链之间，并通过阳离子把它们结合在一起。显然在这样的结构内，各个阳离子的确切个性是次要的。

典型的闪石是透闪石  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ 。虽然似乎不是绝对必要，但闪石类却显然常常含有一些与阳离子连接的氢氧根。除此以外，闪石类的结构与辉石类相似，内部的  $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$  带平行地排列，并由位于带之间的金属离子连结在一起。与辉石类相似，理由也是一样，闪石类内结合的各个别阳离子可以作一些改变。

由于辉石类和闪石类中  $(\text{SiO}_3)_n$ 、 $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$  链的强度比较大，而且通过金属离子于链之间产生的静电力，本质上是比较弱和缺乏强烈方向性，所以我们可以预期，这类物质在平行于链的方向很容易裂开。在实际上出现的情况，各种石棉矿物鲜明地都是闪石类。

无限层型的阴离子 当  $\text{SiO}_4$  四面体以无限二度空间的网状方式连接时，如图 11-4 所示，阴离子的经验式是  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ 。许多硅酸盐具有这种层状结构，通过层之间的阳离子把它们结合在一起。因而可以预期这些物质于薄层之间容易裂开，以上估计在云母类得到了证实，云母类是属于这种类型的硅酸盐。

骨架型矿物 从简单  $\text{SiO}_4^{4-}$  离子按照上述过程推理上进一步扩大和较复杂的结构，将变成三度空间的结构，其中每一个氧为二个四面体所共有。这一物质的经验式应当是简单的  $(\text{SiO}_2)_n$ ；它正是我们表示二氧化硅的式子。如果在这三度空间的骨架结构中，一些硅原子被铝原子取代，则骨架一定带负电荷，并必然有其它阳

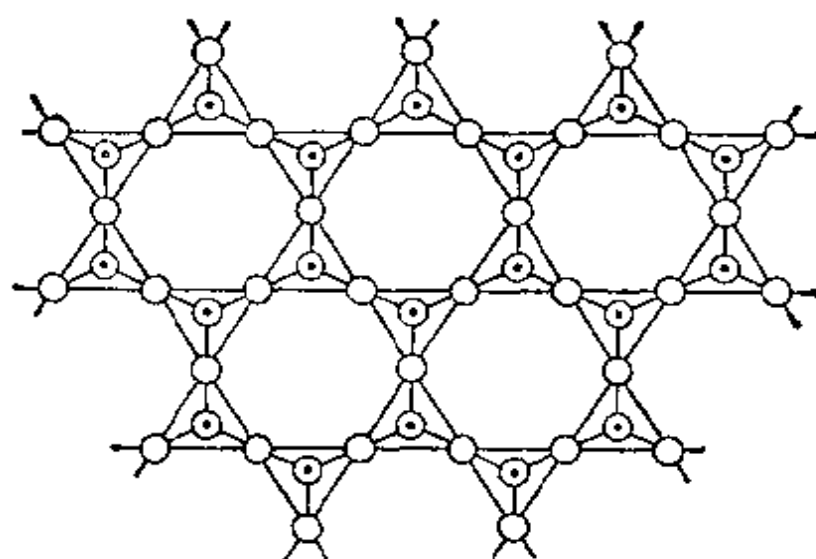


图 11-4 层型硅酸盐阴离子理想的结构。[实际例子参阅 A. K. Pant, *Acta Cryst.*, B, 1968, 24, 1077.]

离子均匀分布于骨架中。这种型式的硅铝酸盐有长石类、沸石类和群青类, 它们(最后一种除外)在自然界是最广泛分布、组成不同和有用的硅酸盐矿物。很多合成沸石已在实验室制备出来, 并且有几种用作离子交换剂和“分子筛”进行工业性生产。长石类是火成岩的主要成分, 它包括有以下矿物: 正长石  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , 也可写为  $\text{K}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_3]$ , 表示四分之一的含氧四面体被 Al 原子所占据; 还有钙长石  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  或  $\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_2]$ , 其中一半是  $\text{AlO}_4$  四面体, 另一半是  $\text{SiO}_4$  四面体。群青类也属于硅酸盐, 是兰色; 除了阳离子足够平衡  $[(\text{SiAl})\text{O}_2]$  骨架的负电荷外, 这类物质含有附加的阳离子和阴离子, 例如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和硫离子(可能是  $\text{S}_2^{2-}$ ),  $\text{S}_2^{2-}$  被认为是产生颜色的原因。群青类的骨架较开放, 阳离子和阴离子都可以较迅速地进行交换。

最重要的骨架型硅酸盐是 沸石类。<sup>②</sup>、<sup>③</sup> 它们的主要特性是

<sup>②</sup> R. M. Barrer in *Non-Stoichiometric Compounds*, L. Mandelcorn, ed., Academic Press, 1964; D. W. Breck, *J. Chem. Educ.*, 1964, 41, 678(分子筛方面)。

$[(Al, Si)O_2]_n$  骨架的开放性(图 11-5 和 11-6), 这有可能使它们用作离子交换剂和选择吸附剂。许多天然沸石中的一些品种, 已经合成, 还知道有许多种合成物。其组成通常是

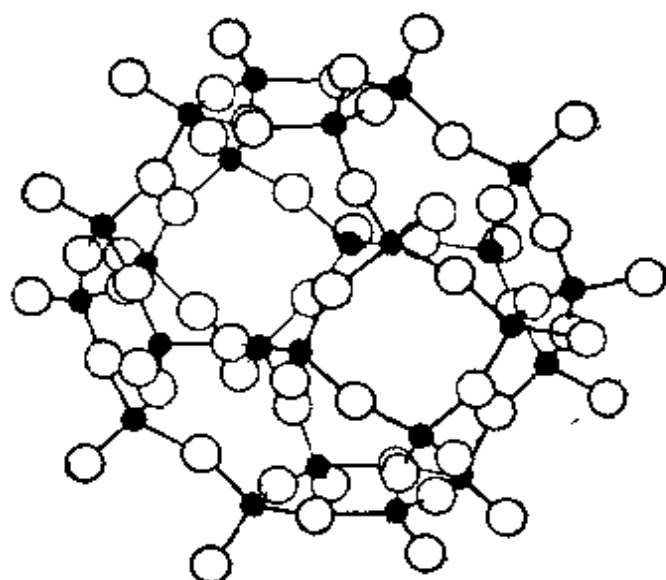


图 11-5 某些沸石和类长石的  $AlO_4$  和  $SiO_4$  四面体排列, 它具有立方-八面体的空隙 ●代表 Si 或 Al

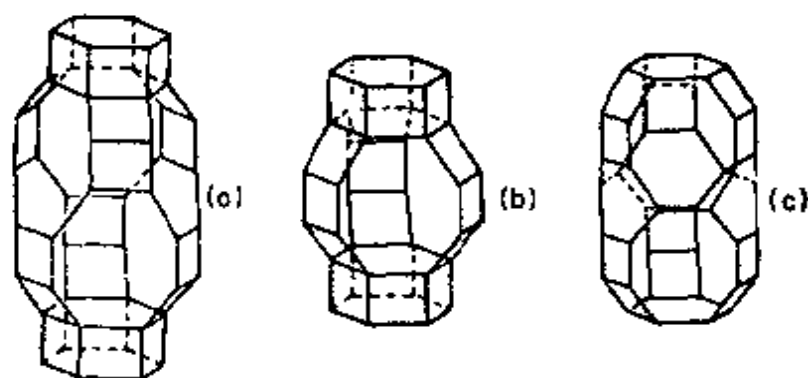
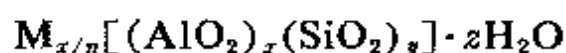


图 11-6 下列矿物所具有不同大小的空隙:

- (a) 菱沸石  $Ca_3Al_2Si_2O_{12} \cdot 40H_2O$ ,
- (b) 钠菱沸石  $(Na_2Ca)_4Al_6Si_6O_{44} \cdot 24H_2O$ ,
- (c) 毛沸石  $Ca_{4.5}Al_5Si_{1.5}O_{72} \cdot 27H_2O$



类型,  $n$  是金属阳离子的电荷,  $M^{n+}$  一般是  $Na^+$ 、 $K^+$  或  $Ca^{2+}$ ,  $z$  是水合的水摩尔数, 它的数值可有很大变动。

沸石类用在离子交换方面, 大部分已被合成的阳离子和阴离

子交换树脂所代替,但它们用作气体或液体的选择吸附剂——“分子筛”——仍然是广泛的。沸石类在各种多相反应<sup>②</sup>中还大量用作催化剂或催化剂载体。以上各方面使用的沸石主要是合成的。适当组成的铝硅酸钠凝胶,在严格控制的条件下进行缓慢结晶,可得到晶体化合物  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 。这种水合形式可用作碱性溶液的阳离子交换剂。得到的“分子筛”,其水合作用的水可在真空中加热至  $350^\circ\text{C}$  除去。上述的结晶物是立方对称结构。 $\text{AlO}_4$  与  $\text{SiO}_4$  四面体连接在一起以便形成一个八个氧原子的环(其氧原子在单位立方体的每个面上)和一个不规则的六个氧原子环(其氧原子又交联于立方体的每个角上)。单位晶胞的中心是直径约  $11.4\text{\AA}$  的大空腔,这空腔通过与内径约  $4.2\text{\AA}$  的八元环与邻接近的各个晶胞内的六个同样空腔相连通。此外,这大腔通过六元环与直径约  $6.6\text{\AA}$  的八个空腔相连,六元环提供了直径约  $2.0\text{\AA}$  的通道。在水合的结构内,所有腔都含有水分子。无水状态时,同样的腔将被引入与沸石接触的其它分子所占据,而这样的分子是要能挤入连通腔的孔才行。在腔内的分子,会被静电和范德华类型的吸引力抓住。因而沸石将能吸附和强烈抓住体积刚刚小至可进入腔的分子。沸石不能吸附一切太大难以进入的分子或原子,而对很小的则吸附较弱,因很小的分子或原子容易进入,但也易离开。例如,所讨论的沸石会吸附直链的碳氢化合物,但对支链或芳族的则不吸附。

当高压时,会使含有  $\text{SiO}_4$  四面体的某一形式的  $\text{SiO}_2$  转变为斯蒂肖夫石英,后者具有  $\text{SiO}_6$  八面体的结构,这种情况也和某些

---

<sup>②</sup> J. Turkevitch in *Catalyst Reviews*, Vol. 1, Dekker, 1968; P. B. Venuto and P. S. Landis, *Adv. in Catalysis*, Academic Press, 1968; Vol. 18, J. A. Rabo and M. L. Poutsma, *Adv. Chem. Series*, No. 102, 1971, pp. 284 et seq. (在沸石上进行催化裂化)。

硅酸盐一样,例如长石  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , 在 120 千巴和  $900^\circ\text{C}$ , 可转变为含有  $\text{SiO}_6$  八面体的形式, 而这些物质在常温和常压时是介稳的。

一种水合的钙的硅、硫、碳酸盐, 具有单个的  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$  离子作为它结构的一部分。<sup>⑦</sup>

## 11-7 锗、锡和铅的含氧化合物

**氧化物和氢氧化物** 氧化物  $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  和  $\text{PbO}_2$  都是相当特征的化合物。 $\text{GeO}_2$  类似  $\text{SiO}_2$ , 存在两种构型; 稳定的高温构型具有白硅石晶格, 而另一种是金红石晶格; 它们的正、负离子半径比值也接近于  $\text{GeO}_2$  从四面体配位变为八面体配位时在理论上应该存在的情况。 $\text{SnO}_2$  存在三种不同的型式, 其中金红石构型(出现于锡石矿)最普遍;  $\text{PbO}_2$  表明只有金红石结构。二氧化物的碱性从 Si 到 Pb 逐渐增加。 $\text{SiO}_2$  只显酸的性质;  $\text{GeO}_2$  的酸性比  $\text{SiO}_2$  稍差些, 与浓  $\text{HCl}$  作用可得到  $\text{GeCl}_4$ ;  $\text{SnO}_2$  虽是两性, 然而在高温或通过 Sn 溶于热浓  $\text{HNO}_3$  中制备时, 所得的  $\text{SnO}_2$  与  $\text{PbO}$  相似, 并对化学作用是相当惰性的。

很少有  $\text{M}(\text{OH})_4$  是真正氢氧化物的证明, 通过氢化物, 卤化物、醇盐等水解获得的产物, 最好认为是水合的氧化物。加  $\text{OH}^-$  至  $\text{Sn}^{IV}$  溶液, 可得到白色的凝胶状沉淀, 加热时脱水, 经历各种中间产物, 于  $600^\circ\text{C}$  变成  $\text{SnO}_2$ 。<sup>⑧</sup>

**氧络阴离子** 锗酸盐、锡酸盐和铅酸盐比硅酸盐研究的深入程度要差些。偏锗酸盐  $\text{M}_2\text{GeO}_3$  和正锗酸盐(例如  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ ), 都已经获得晶体的形式, 并证明具有与相应偏硅酸盐和正硅酸盐类似的结构。 $\text{SrGeO}_3$  含有环状的  $\text{Ge}_3\text{O}_9^{6-}$  离子。具有  $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$  离

⑦ R. A. Edge and H. F. W. Taylor, *Nature*, 1969, 224, 364.

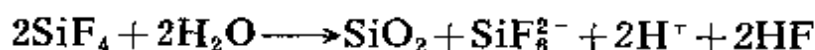
⑧ E. W. Giesecke, H. S. Gutowsky, P. Kirkov and H. A. Laitinen, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1294.

子的锗酸盐也是知道的。在稀的水溶液中，主要的锗酸盐离子似乎是 $[\text{GeO}(\text{OH})_3]^-$ 、 $[\text{GeO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ 和 $([\text{Ge}(\text{OH})_4])_3(\text{OH})_3^{3-}$ 。 $\text{SnO}_2$ 或 $\text{PbO}_2$ 与 $\text{K}_2\text{O}$ 熔融，可得到 $\text{K}_2\text{MO}_3$ ，它存在共用边的 $\text{MO}_5$ 四方锥<sup>②</sup>的链。晶体的碱金属锡酸盐和铅酸盐能制备出三水合物，例如 $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。这些物质含有八面体的阴离子 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ 和 $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$ 。

### 11-8 第 IV 族元素的络合物

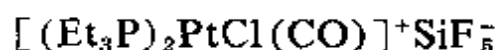
本族元素在氧化态为 IV 的大多数络合物，含有卤化物离子或者含 O、N、S、P 化合物的给予配位体。

**阴离子的络合物** 硅只形成含氟的阴离子，通常是 $\text{SiF}_6^{2-}$ ，它的高稳定常数使 $\text{SiF}_4$ 在水中不完全水解：



制备 $\text{SiF}_6^{2-}$ 离子一般是以 HF 和水合的二氧化硅作用，它甚至在碱性溶液中也是稳定的。结晶的盐通常是含 $\text{SiF}_6^{2-}$ 离子，但在某些选择条件和具备体积合适的阳离子时，五氟硅酸盐阴离子也能稳定。

$\text{SiF}_5^-$ 离子首次被注意，是它的盐从下列不寻常的反应中获得：四氟乙烯 $\text{C}_2\text{F}_4$ 和 $\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2$  (26-H-2 节) 在石英容器中加热，期望生成 $\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_4\text{H})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2$ 。而实际产品<sup>③</sup>是



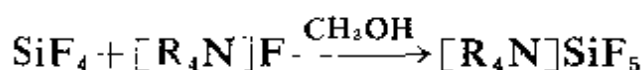
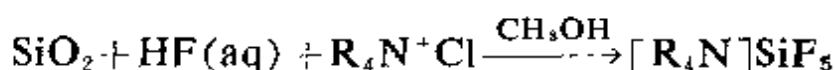
$\text{SiF}_5^-$  的盐通过直接反应可更方便地得到，例如：<sup>④、⑤</sup>

② B. M. Gatehouse and D. J. Lloyd, *Chem. Comm.*, 1969, 727.

③ H. C. Clark, P. W. R. Corfield, K. R. Dixon and J. A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 3360.

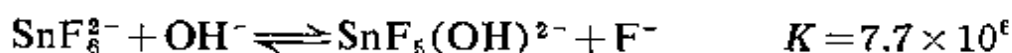
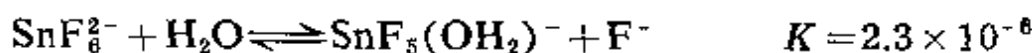
④ H. C. Clark, K. R. Dixon and J. G. Nicolson, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 450; J. J. Harris and B. Rudnor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 7, 515.

⑤ F. Klanberg and E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 155.



$\text{SiF}_5^-$  离子, 以及类似的  $\text{RSiF}_4^-$  和  $\text{R}_2\text{SiF}_3^-$  离子的核磁共振数据<sup>②</sup>, 表明它们均是三角双锥结构, 但在  $-60^\circ\text{C}$  以上, 它们各自都发生某些交换反应。

锗、锡和铅也生成六氟络阴离子, 例如将  $\text{GeO}_2$  溶解于  $\text{HF}$  水溶液中, 接着加  $\text{KF}$ , 在  $0^\circ\text{C}$  得到  $\text{K}_2\text{GeF}_6$  晶体。Ge 和 Sn 的阴离子被碱溶液水解, 但 Pb 盐甚至遇水就水解。锡的多种阴离子  $\text{SnF}_{6-n}\text{X}_n^{2-n-}$  已用核磁共振光谱进行研究, 并测定了平衡常数,<sup>③</sup> 例如:



无水的六氟锡酸盐可通过锡酸盐  $\text{M}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>④</sup> 的干燥氟化作用制备。

制备 Ge 和 Sn 的六氯络离子, 通常是以  $\text{HCl}$  或  $\text{M}'\text{Cl}$  与  $\text{MCl}_4$  作用。对热不稳定的  $\text{PbCl}_5^{2-}$  的黄色盐, 可通过  $\text{HCl}$  和  $\text{Cl}_2$  与  $\text{PbCl}_2$ <sup>⑤</sup> 作用而得。在某些条件下, Ge 和 Sn 的五氯络合物也可以稳定: 例如选用  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$  作为阳离子, 或者用  $\text{MCl}_4$  和  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  在  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  溶液<sup>⑥</sup> 相互作用。

其它络阴离子包括  $[\text{Sn}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  和硫代锡酸盐离子, 后者可写为  $\text{SnS}_3^{2-}$ , 但其结构未确定, 将  $\text{SnS}_2$  溶解于碱金属或铵的硫化

② P. A. W. Dean and D. F. Evans, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1154.

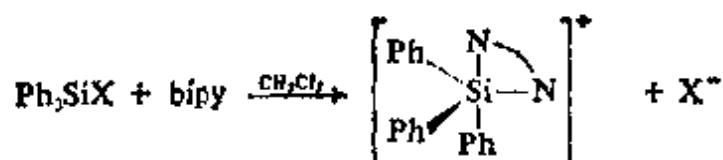
③ P. J. Moehs and H. M. Haendler, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2115.

④ R. D. Whealy and D. R. Lee, *Inorg. Chim. Acta*, 1967, 1, 397.

⑤ I. R. Beattie *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1967, 712; K. M. Harmon *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1054; J. A. Creighton and J. H. S. Green, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 808.

物溶液制得  $\text{SnS}_3^{2-}$ 。最广泛的一系列的络离子是草酸盐  $[\text{Mox}_3]^{2-}$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$  或  $\text{Sn}$ ) 和其它羧酸盐<sup>③</sup>。

**阳离子的络合物** 阳离子的络合物比较少, 其中最重要的, 是  $\text{Si}$  和  $\text{Ge}$  的八面体的  $\beta$ -二酮盐与芳庚酚酮盐(T), 例如  $[\text{Geacac}_3]^+$  和  $\text{SiT}_3^+$ 。所谓“正硅”离子<sup>④</sup>也能通过某些反应产生, 例如:



**中性络合物** 这类络合物有各种形式, 其中锡的络合物<sup>⑤</sup>  $\text{SnCl}_2(\beta\text{-二酮})_2$  是好的例子。锡的二硫代氨基甲酸盐, 例如  $\text{SnCl}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  和  $\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$  也是知道的<sup>⑥</sup>; 后者锡的配位数大概是八。

**加合物** 四卤化物都表现出路易斯酸的行为,  $\text{SnCl}_4$  还是傅瑞德-克拉佛兹(Friedel-Crafts)反应的一个好催化剂。已知  $\text{SnX}_4$  的酸性大小是  $\text{SnCl}_4 \gg \text{SnBr}_4 > \text{SnI}_4$ 。

加合物可能是 1:1 或 1:2, 但除非已进行X光研究或者其它证明是不容置疑的, 否则结构常常是不能确定, 可能是中性和五-或六-配位数的加合物, 即  $\text{MX}_4 \cdot \text{L}_2$ ; 也可能它们是盐的形式, 例如  $[\text{MX}_2\text{L}_2]\text{X}_2$ 。最肯定的加合物是  $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$  和  $\text{Sn}$  的吡啶加合物  $\text{MCl}_4\text{py}_2$ , 它们是分子络合物, 并具有反式-吡啶的基团<sup>⑦</sup>。

<sup>③</sup> P. A. W. Dean, D. F. Evans and R. F. Phillips, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 363.

<sup>④</sup> 例如参阅 T. Tanaka *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, 1969, 3, 187.

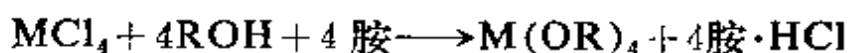
<sup>⑤</sup> J. W. Faller and A. Davison, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 182.

<sup>⑥</sup> F. Bonati, G. Minghetti and S. Cenini, *Inorg. Chim. Acta*, 1968, 2, 375.

<sup>⑦</sup> I. R. Beattie *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 482; 1968, 2772.

## 11-9 其它化合物

**醇盐、羧酸盐和含氧酸盐** 本族的所有四个元素都可形成醇盐,但其中硅的化合物最重要,例如  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ; 玻璃或二氧化硅的表面也能进行烷氧基化作用。醇盐通常可用以下常规方法制备:



硅的醇盐被水分解,最后变为水合的二氧化硅,但存在聚合的羟基烷氧基中间化合物。<sup>②</sup>羧酸盐中的四醋酸铅最重要,在有机化学中用作有选择性的强氧化剂,它的制备方法是溶解  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  于热的冰醋酸,或者是在羧酸中电解氧化  $\text{Pb}^{\text{II}}$ 。在氧化作用中,一般认为反应的物质是  $\text{Pb}(\text{OOCMe})_2^+$ ,它与类似的氧化剂  $\text{Tl}(\text{OOCMe})_3$  是等电子;然而并不总是这样,已知道一些氧化作用是游离基性质<sup>③</sup>。三氟醋酸盐是白色固体,它甚至会氧化庚烷为化合物  $\text{ROOCCF}_3$ ,由此再进行水解,可获得醇  $\text{ROH}$ ; 同样地,由苯也可制备酚<sup>④</sup>。

**含氧酸盐** 这类数目不多。从氧化  $\text{Sn}^{\text{II}}$  的硫酸盐所得的溶液可结晶出硫酸锡(IV)  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 它在水中强烈水解。

$\text{N}_2\text{O}_5$  和  $\text{SnCl}_4$  相互作用,可获得挥发性的无色固体硝酸锡(IV); 它含有二配位基的  $\text{NO}_3^-$  基团,为十二面体的配位化合物<sup>⑤</sup>。这化合物可与有机物进行反应。

**硫化物** 还不知道有二硫化铅,但对本族的其它元素,通过元素的直接相互作用可获得  $\text{MS}_2$ 。硅和锗的二硫化物是无色晶体,与

---

② M. F. Bechtold, R. D. Vest and L. Plambeck, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 4590.

③ 例如参阅 R. J. Ouellette *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 971.

④ R. E. Partch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 3662.

⑤ C. D. Garner, D. Sutton and S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc., A*, 1967, 1949.

水作用被水解。 $\text{SiS}_2$  和  $\text{GeS}_2$  的结构, 是通过硫原子连接的  $\text{MS}_4$  四面体的链(15-9 节);  $\text{SnS}_2$  具有  $\text{CaI}_2$  的晶格, 每个 Sn 原子近邻有六个硫原子。

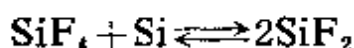
**硅—氮化合物<sup>④⑥</sup>** 氮与硅结合的化合物具有非常广泛的化学行为。 $\text{NH}_3$  和  $\text{SiCl}_4$  作用可制备氮化物  $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ ; 加热时, 它变成亚氮化物, 并最后得到  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。

$\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$  与氮生成的化合物的大多数化学行为, 是属于有机化合物的领域。

## 11-10 二价化合物

**硅<sup>⑦、⑧</sup>** 在通常条件下, 二价 Si 化合物是热力学不稳定的。然而在高温反应中,  $\text{SiX}_2$  化合物已被证实, 并且迅速冷却至液态氮的温度时可以进行捕集。研究得最完善的化合物是  $\text{SiF}_2$ , 但  $\text{SiO}$ 、 $\text{SiS}$ 、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiCl}_2$  和一些其它的化合物也是知道的。

在约  $1100^\circ\text{C}$  和低压的条件,  $\text{SiF}_4$  和  $\text{Si}$  反应可得到  $\text{SiF}_2$ , 产率约 99.5%:



在  $10^{-4}$  厘米汞柱压力, 这化合物可稳定几分钟。它是抗磁性的, 其气相和凝聚相的分子都是键角  $101^\circ$ 。这淡红棕色的固体已研究了电子自旋共振光谱, 它大概含有  $\cdot\text{SiF}_2(\text{SiF}_2)_n\text{SiF}_2\cdot$  原子团。加热时  $\text{SiF}_2$  变为白色, 裂化为氟硅烷高至  $\text{Si}_{16}\text{F}_{34}$ 。

在气相,  $\text{SiF}_2$  与氧进行反应, 但与其它物质却不是很活泼; 当

---

④⑥ U. Wannagut, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1964, **6**, 225.

⑦ J. L. Margrave and P. W. Wilson, *Accounts Chem. Res.*, 1971, **4**, 145; W. H. Atwell and D. R. Weyenberg, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, **8**, 469 (作为亚碳类似物的所谓“硅烯”的广泛评论)。

⑧ J. L. Margrave *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1530; *Inorg. Chim. Acta*, 1969, **3**, 601; *Inorg. Nuclear Chem. Lett.*, 1971, **7**, 103.

许多化合物(例如  $\text{CF}_3\text{I}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{GeH}_4$ )存在时, 加热  $\text{SiF}_2$  固体可产生象  $\text{SiF}_2\text{HSH}$  这样的化合物。<sup>④</sup> $\text{SiCl}_2$  在  $10^{-4}$  厘米汞柱压力只存在几毫秒, 因它容易与过量的  $\text{SiCl}_4$  作用。 $\text{SiCl}_2$  与其它卤化物(例如  $\text{BCl}_3$ )反应, 可制备象  $\text{Cl}_3\text{SiBCl}_2$  这样的混合物<sup>⑤</sup>。

**锗** 二卤化锗是很稳定的。 $\text{GeF}_2$  是白色晶体(熔点  $111^\circ\text{C}$ )，它的制备可通过无水  $\text{HF}$  与  $\text{Ge}$  在  $200^\circ\text{C}$  于弹式反应器内相互作用, 或者通过  $\text{Ge}$  和  $\text{GeF}_4$  在  $100^\circ\text{C}$  以上进行反应。它是氟桥的聚合物, 其中  $\text{Ge}$  原子具有和四个原子及一个赤道的未共用电子对形成的畸变三角双锥结构。<sup>⑥</sup>这化合物与碱金属氟化物溶液作用是放热反应, 获得对水解稳定的  $\text{GeF}_3^-$  离子; 在氟化物溶液中  $\text{GeF}_3^-$  被空气氧化, 在强酸性溶液内被  $\text{H}^+$  氧化, 得到  $\text{GeF}_6^{2-}$ 。 $\text{GeF}_2$  蒸气<sup>⑦</sup>含有齐分子量聚合物  $(\text{GeF}_2)_n$ ,  $n=1-3$ 。

其它二卤化锗稳定性较差, 研究也没有那么详细, 但  $\text{GeCl}_3^-$  离子的一些盐是众所周知的。<sup>⑧</sup>硫化物  $\text{GeS}$  和黄色的两性氢氧化物“ $\text{Ge}(\text{OH})_2$ ”是知道的; 后者是以锌在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中还原  $\text{Ge}^{\text{IV}}$  溶液, 再以碱沉淀而得。

**锡**<sup>⑨</sup> 最重要的化合物是  $\text{SnF}_2$  和  $\text{SnCl}_2$ , 它们是将  $\text{Sn}$  与气体  $\text{HF}$  或  $\text{HCl}$  加热而得。 $\text{SnF}_2$  微溶于水, 通常用为保护牙齿的牙膏<sup>⑩</sup>中  $\text{F}^-$  离子的来源。 $\text{SnCl}_2$  水解为碱式氯化物, 但从稀酸溶液

---

<sup>④</sup> K. G. Sharp, J. L. Margrave and P. W. Wilson, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2655; *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, **32**, 1817.

<sup>⑤</sup> P. L. Timms, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 387; R. W. Kirk and P. L. Timms, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6315.

<sup>⑥</sup> J. Trotter, M. Akhtar and N. Bartlett, *J. Chem. Soc., A*, 1966, 30.

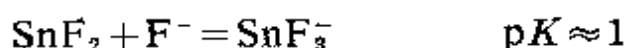
<sup>⑦</sup> J. L. Margrave, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 608.

<sup>⑧</sup> P. S. Poskozim and A. L. Stone, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, **32**, 1391.

<sup>⑨</sup> J. D. Donaldson, *Progr. Inorg. Chem.*, 1967, **8**, 287 (广泛评论)。

<sup>⑩</sup> W. E. Cooley, *J. Chem. Educ.*, 1970, **47**, 177.

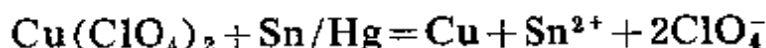
可结晶出 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。以上两种卤化物都溶于含有过量卤素离子的溶液, 如:



在氟化物水溶液中  $\text{SnF}_3^-$  是主要成分, 但也发现有  $\text{SnF}^+$  和  $\text{Sn}_2\text{F}_5^-$  离子。然而,  $\text{Sn}_2\text{F}_5^-$  离子的盐也可从熔融物或溶液<sup>⑤</sup>中分离出来。 $\text{SnF}_2$  与氟化物接受体(例如  $\text{SbF}_5$ ) 的加成物, 可成为离子化合物, 通过氟桥<sup>⑥</sup>把阳离子  $\text{SnF}^+$  和阴离子  $\text{SbF}_5^-$  连接起来。

卤化物易溶于给予体溶剂, 例如丙酮, 吡啶或二甲基亚砷等, 已制备出角锥形的加成物  $\text{SnX}_2\text{L}$ <sup>⑦</sup>。 $\text{SnCl}_2\text{L}$  或  $\text{SnCl}_3^-$  中的未共用电子对是可以利用的, 已知许多以锡(II)的氯化物作为配位基的过渡金属络合物<sup>⑧</sup>; 而根据穆斯鲍尔光谱的研究, 建议最好认为这些化合物是  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  的络合物。<sup>⑨</sup>  $\text{SnCl}_2$  和金属—金属键的“类似亚碳”反应, 这里存在着一个“插入反应”(24-A-3 节), 很清楚地说明了有关络合物形成的氧化作用, 例如:  $[\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2 + \text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_2-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5$

对空气反应非常敏感的亚锡离子  $\text{Sn}^{2+}$ , 可存在于酸性的过氯酸盐溶液, 它可以通过下列反应获得:



$\text{Sn}^{2+}$  水解产生  $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ , 并有少量  $\text{SnOH}^+$  和  $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ :

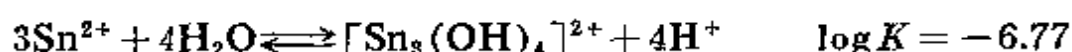
⑤ J. D. Donaldson *et al.*, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 1821; 1969, 2696.

⑥<sup>1</sup> T. Birchall, P. A. W. Dean and R. J. Gillespie, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1777.

⑦ J. D. Donaldson, D. G. Nicholson and B. J. Senior, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2928; R. J. H. Clark, L. Maresca and P. J. Smith, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2687.

⑧ J. F. Young, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1968, 11, 92.

⑨ D. E. Fenton and J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1771.



上述三聚物, 大概成环状的离子, 似乎是在较低 pH 从水溶液获得几种锡(II)碱式盐的核心。因此硝酸盐或硫酸盐似乎是  $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Sn}_3(\text{OH})_2\text{OSO}_4$ ⑥。所有  $\text{Sn}^{\text{II}}$  溶液都容易被氧化, 除非严格防止与空气接触, 否则通常总含有一些  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ 。它的氯化物溶液常用作温和的还原剂:



加氨水至  $\text{Sn}^{\text{II}}$  溶液, 可获得白色水合的氧化物, 它在  $2M \text{NH}_4\text{OH}$  的悬浮液于  $60-70^\circ\text{C}$  加热, 脱水为黑色的  $\text{SnO}$ , 或者在次磷酸盐存在时加热到  $90-100^\circ\text{C}$  得到红色的构型。⑦二价锡的氢氧化物是两性, 溶于碱金属氢氧化物得到亚锡酸盐溶液, 它可能含有  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$  离子。以上溶液是很强的还原剂; 储存时沉淀出  $\text{SnO}$ , 在  $70-100^\circ\text{C}$  缓慢歧化为  $\beta$ -锡和  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ 。

各种其它的  $\text{Sn}^{\text{II}}$  化合物也是知道的, 包括有羧酸盐和羧酸阴离子⑧的络合物, 亚磷酸盐⑨、硫氰酸盐⑩及  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。⑪

**铅** 铅具有较确定的阳离子化学行为。存在一些晶体的铅盐, 但除  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (它在水中不完全电离) 外, 大多数铅盐是微溶 ( $\text{PbF}_2$ 、 $\text{PbCl}_2$ ) 或难溶 ( $\text{PbSO}_4$ 、 $\text{PbCrO}_4$  等) 于水。二价铅的卤化物与卤化锡(II)不相似, 总是无水的, 并且是

⑥ C. G. Davies and J. D. Donaldson, *J. Chem. Soc., A*, 1967, 1790; 1968, 946.

⑦ W. Kwestro and P. H. G. M. Vroman, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1967, 29, 2187.

⑧ J. D. Donaldson and A. Jelen, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1448, 2244.

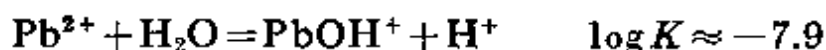
⑨ C. G. Davies, J. D. Donaldson and W. B. Simpson, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 417.

⑩ B. R. Chamberlaine and W. Moser, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 354.

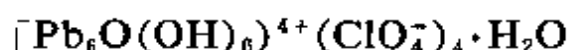
⑪ C. G. Davies and J. D. Donaldson, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, 30, 2635.

具有畸变密堆积卤素晶格的复杂的晶体结构。在水中, 卤化铅可形成  $PbX^+$  等离子, 而当加入过量氢卤酸则生成  $PbX_n^{(n-2)-}$ ; 对于氟化物只存在  $PbF^+$ , 但氯化物却可形成几种含  $Cl^-$  的络离子。

二价铅离子在水中部分水解。在高氯酸盐溶液, 第一级平衡似乎是:



但在更高度水解以及高浓度时, 可以聚合成具有三、四或六个铅原子的聚合物。将  $PbO$  溶解于高氯酸中, 然后加入适量的碱, 可获得含有聚合阴离子的晶体盐。用X-光研究  $Pb_6$  化合物<sup>⑥</sup>



的结构, 揭示了共有平面的  $Pb$  原子三个四面体。中间四面体的中心附近有一个  $O$  原子 (图 11-7), 而  $OH^-$  基则位于两端四面体的

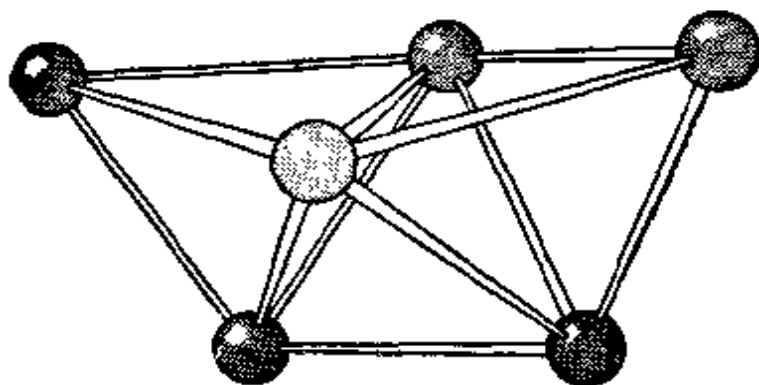


图 11-7 在  $Pb_6O(OH)_6^{4+}$  原子簇中  $Pb$  原子三个共有平面的四面体

各个面上。 $PbO$  溶解于高氯酸的溶液加入较多的碱时, 可得水合的氧化物, 它溶于过量的碱形成铅酸盐离子。如果将氨水加到醋酸铅溶液, 则生成碱式醋酸铅的白色沉淀, 它悬浮于热氨水中, 干燥后得到非常纯的氧化铅, 氧化铅的最稳定型式是四方的红色构型。<sup>⑦·⑧</sup>

⑥ T. G. Spiro, D. H. Templeton and A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 856; T. G. Spiro et al., *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2524.

⑦ W. Kwestro, J. de Jonge and P. H. G. M. Vroman, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1967, 29, 39; M. Neuberger: "Lead Oxide" Data sheet D5-155 May 1967, Electronic Properties Information Center, Hughes Aircraft Co., Culver City, California.

在空气中加热  $\text{PbO}$  或  $\text{PbO}_2$ , 得到氧化物  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (铅丹), 其化学行为如同  $\text{PbO}$  和  $\text{PbO}_2$  的混合物, 但它的晶体含有  $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6$  八面体, 八面体通过共用相对的边连接成链, 各链之间由  $\text{Pb}^{\text{II}}$  原子连接, 每个  $\text{Pb}^{\text{II}}$  原子均与三个氧原子结合<sup>⑧</sup>。

铅(II)也形成许多络合物, 它们大多数是八面体, 然而二硫代磷酸盐  $\text{Pb}[\text{S}_2\text{P}(\text{异}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2]_2$  却是聚合物, 具有六个  $\text{Pb}-\text{S}$  键和一个在立体化学方面活泼的孤对电子。<sup>⑨</sup>

### 11-11 第 IV 族元素的有机化合物<sup>⑩</sup>

第 IV 族元素在与碳结合方面具有非常广阔的化学领域, 其中一些化合物, 特别是硅—氧聚合物、烷基锡和烷基铅有着重大工业意义; 锗的化合物似乎实用性小。

所有这些化合物实质上是  $\text{M}^{\text{IV}}$  型式。在二价状态的化合物中, 很确定的只有茂基化合物  $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$  和  $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pb}$ ; 分子式为  $\text{R}_2\text{Sn}$  的烷基或芳基化合物, 不是只稳定一瞬间就是不存在, 而符合  $\text{R}_2\text{Sn}$  化学计量的稳定物质, 却是四价锡的线状或环状聚合物。由  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$  和氯化物作用可制备茂基化合物; 它们对空气反应敏感, 气相时具有类似二茂铁(23-2 节)的结构, 但金属原子至环的轴有一定角度, 这符合存在孤电子对的情况。由  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{SnBF}_3$ <sup>⑪</sup>

---

⑧ B. Dickens, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1965, 27, 1495.

⑨ S. L. Lawton and G. T. Kokotailo, *Nature*, 1969, 221, 550.

⑩ G. E. Coates, M. L. H. Green and K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. I, Methuen, 1967 (Ge 和 Pb 化学方面很好的报告), A. G. MacDiarmid, ed., *Organometallic Compounds of Group IV Elements*, Dekker, Vol. 1, Part I (含 C 键的性质; Si-C 键); Part II (Ge, Sn, Pb 与 C 结合的键) (附加各卷是制备方面); R. Weiss, *Organometallic Compounds*, Vol. II, 2nd edn., Ge, Sn, Pb, Springer, 1967; 并参阅本章补充读物。

⑪ P. G. Harrison and J. J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2577.

的生成表明  $(C_5H_5)_2Sn$  有给予体的性质。

所有这四个元素的有机化合物，一般可表示为  $R_{4-n}MX_n$ ，R 是烷基或芳基，而 X 可以变化很大，是 H、Cl、O、COR'、OR'、NR'、SR'、 $Mn(CO)_5$  或  $W(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)$  等等。这四个元素也可以并入各种类型的杂环之内。

具有 C—Si 和 C—Ge 键的这一类化合物，比含 C—Sn 和 C—Pb 键的，有较高的热稳定性和较差的活泼性。在链接的化合物中情况也类似，Si—Si 与 Ge—Ge 键比 Sn—Sn、Pb—Pb 键，是较稳定和活泼性较差；例如  $Si_2Me_6$  很稳定， $Pb_2Me_6$  虽然于苯中<sup>②</sup>还颇稳定，但在空气中变黑，并在  $CCl_4$  迅速分解。

制备第 IV 族元素与碳结合的键，一般是通过其卤化物与烷基锂、烷基汞、烷基铝或  $RMgX$  相互作用，但还有许多特殊的合成方法，其中一些将在下面讨论。

**硅<sup>③</sup>** Si 和 Ge 的有机化合物性质上非常相似，然而 Ge 化合物<sup>④</sup>研究的广泛程度较差些。我们在这里只讨论 Si 的化合物。

硅—碳键的离解能比 C—C 键要小些，但仍然是很高，数值为 250—335 千焦·摩<sup>-1</sup>。因此四烷基和四芳基化合物对热很稳定；例如  $Si(C_6H_5)_4$  在 530°C 沸腾而不变化。

Si—C 键的化学活性通常比 C—C 键要大些，这是由于：(a)  $Si^{\delta+}-C^{\delta-}$  键的极性较大，比 C—C 键的化合物，更容易在 Si 原子受到亲核试剂进攻和在 C 原子受到亲电子试剂进攻。(b) 由于利用 d 轨道，硅可形成五配位数的过渡状态，因而在硅原子上容易进行

---

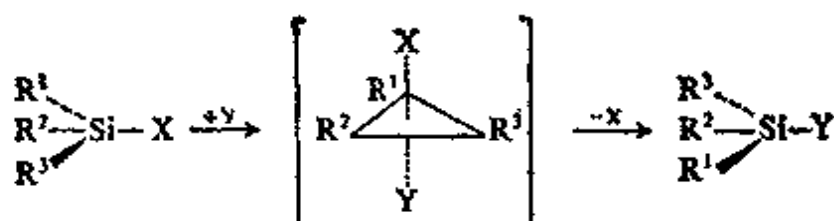
<sup>②</sup> R. J. H. Clark et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1334.

<sup>③</sup> C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworth, 1960 (很好的课本); V. Bazant, V. Chvalovsky and J. Rathowsky, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, 1965 (综合性的参考书)。

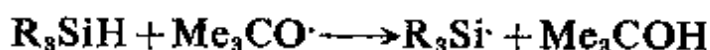
<sup>④</sup> M. Lesbre, P. Mazerolles and J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley, 1971.

置换反应。

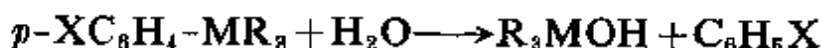
硅化合物的反应机理已广泛地研究过,情况是复杂的<sup>②</sup>。这方面详细讨论已是超出本书的范围;有一些说明就足够了。旋光性的甲基-1-萘基苯基硅烷,它的置换反应常常同时发生构型转化。对于  $R_3SiX$  的一般情况,如果引进亲核的  $Y$  比  $X$  碱性大些,而且  $X$  是弃掉的基团,其共轭酸的  $pK < \sim 6$ , 则置换反应与溶剂的性质无关,而是与转型的途径结合在一起。以上途径可经过具有  $X$  和  $Y$  的长轴键的过渡状态,进行下列转型:



游离基的重要性在硅化学要比在碳化学<sup>③</sup>小些,通过光化学产生的特丁氧基和其他游离基的去氢反应,只有近来在溶液中用电子自旋共振察觉硅游离基(虽然在各种生物基质中一些游离基已被分离出来),例如:



比较一下反应速率例如:



在  $HClO_4$  的水-甲醇溶液中,得出次序为



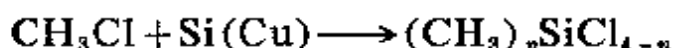
因此可以认为:随着原子体积增大,外层轨道的可利用性增加,使

② 参阅 L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw Hill, 1965, 以后的论文主要登载在 *J. Amer. Chem. Soc.*, 例如 1967, 89, 868; 1969, 91, 4729, 7040, 7045, 7067.

③ P. J. Krusic and J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 8161; I. M. T. Davidson, *Quart. Rev.*, 1971, 25, 111.

最初的溶剂配位较快达到五配位数的过渡状态。

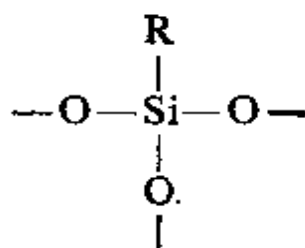
**烷基和芳基的硅卤化物<sup>⑦</sup>** 这些化合物由于水解反应而显得特别重要。由  $\text{SiCl}_4$  用通常格氏法可以制得；或者在甲基衍生物存在下，采用 Rochow 法，它是使氯代甲烷通过加热的、铜活化的硅：



这些卤化物是液体，容易水解，通常是在惰性溶剂中进行。在某些情况下，能分离出  $\text{R}_3\text{SiOH}$ 、 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  和  $\text{RSi}(\text{OH})_3$  等硅烷醇中间物；但在水解时二醇物和三醇物常常缩合为具有  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键的硅氧烷。产物正确的种类依赖于水解的条件，并由此可获得不同分子量的线状、环状和复杂交联的聚合物。它们常常用为各种聚硅酮；商业聚合物一般具有  $\text{R}=\text{CH}_3$ ，但为了某些特殊用途<sup>⑧</sup>也可加入其它基团。

在适当比例下控制烷基卤化物水解，可得到具有特殊物理性能的各类产物。这些聚合物可以是液体、橡胶或固体，它们一般具有高热稳定性、高介电强度、抗氧化和抗化学侵蚀性。

简单的硅氧烷例子是  $\text{Ph}_3\text{SiOSiPh}_3$ ，环状的三聚物或四聚物为  $(\text{Et}_2\text{SiO})_3$  (或 4)；线状聚合物含有一  $\text{SiR}_2-\text{O}-\text{SiR}_2-\text{O}-$  链，而交联的层状物具有基本单元：



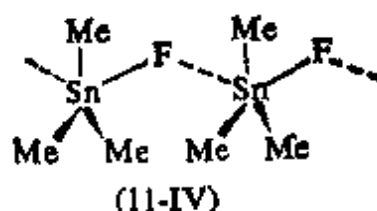
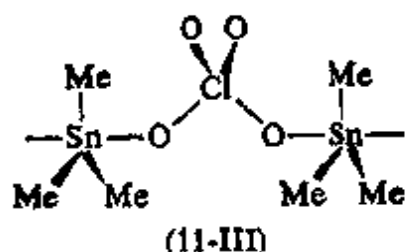
---

<sup>⑦</sup> R. J. H. Voorhoeve, *Organohalosilanes: Precursors to Silicones*, Elsevier, 1967.

<sup>⑧</sup> W. Noll et al., *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, 1968.

锡<sup>①②</sup> 锡的化合物不同于 Si 和 Ge 的化合物, 出现这情况, 主要是因为锡呈现配位数高于四的倾向较大, 并且锡的电离作用会产生阳离子化合物。

三烷基锡化合物  $R_3SnX$ , 其中研究最深入的是具有  $X = ClO_4, F, NO_3$  等的  $CH_3$  化合物, 有趣的是, Sn 在固体中常常通过阴离子桥 (11-III 和 IV) 连结; 锡原子的配位情况是接近于具有平面  $Sn(Me)_3$  基团的三角双锥。当 X 是  $RCOO$ , 化合物可另外具有单配位基或二配位基的羧酸根<sup>③</sup> 链节。



化合物  $R_3SnX$  (以及  $R_3PbX$ ) 与路易斯碱可生成 1:1 和 1:2 的加合物, 大概也会含有五配位数的 Sn, 并具有在轴向位置的烷基。高氯酸盐和某些其它化合物在水中电离出阳离子, 例如  $[Me_3Sn(H_2O)_2]^+$ 。

二烷基锡化合物  $R_2SnX_2$  的行为类似于三烷基化合物。氟化物  $Me_2SnF_2$  也是具有 F 原子桥键的聚合物, 但 Sn 却在八面体中, 并且  $Me-Sn-Me$  基团是直线形。此外, 氯化物和溴化物熔点低 ( $90^\circ C$  和  $74^\circ C$ ), 而且本质上是分子化合物, 但通过卤素原子桥邻

<sup>①</sup> R. C. Poller, *Organotin Chemistry*, Logos Press, 1970; W. P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin* (翻译者: R. Moser), Wiley, 1970; R. Okawara and M. Wada, *Adv. Organometallic Chem.*, 1967, 5, 137 (有机锡化合物的结构概况); A. G. Davies, *Chem. in Britain*, 1969, 403 (一篇短评)。

<sup>②</sup> R. J. H. Clark, A. G. Davies and R. J. Puddephatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 6923; N. W. Alcock and R. E. Timms, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1873, 1876。

近分子之间具有微弱的相互作用<sup>⑩</sup>。

卤化物在水中也是导电的溶液，并且水合离子具有二烷基物种的线状C—Sn—C基团特点(与线状物 $\text{Me}_2\text{Hg}$ 、 $\text{Me}_2\text{Tl}^+$ 、 $\text{Me}_2\text{Cd}$ 、 $\text{Me}_2\text{Pb}^{2+}$ 比较)，大概还与四个水分子实现八面体的配位。这些物体的线型结构，似乎由于在金属原子的成键轨道中  $s$  成分增至最大的结果。 $\text{Me}_2\text{SnCl}^-$  和  $\text{Me}_2\text{SnOH}^-$  离子也是存在的，碱溶液中还有反式- $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。

链接的线状及环状有机锡化合物较多和较稳定。例如，在液态氨中 Na 与  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  反应可得到“ $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2]_n$ ”，它除了至少有一种环状化合物 $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2]_6$ 以外，主要由链长为 12—20 节(也许还多些)的线状分子组成。没有存在支链的证明。其它烷基和芳基锡化合物也获得类似的结果；例如，与线状化合物一样， $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}$  的环状六聚物和九聚物、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$  的环状五聚物和六聚物、 $(\text{叔-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}$  的环状四聚物等都已分离出来。已经有过报导：在某些情况线状化合物的端基是  $\text{SnR}_2\text{H}$ 。 $[\text{Ph}_2\text{Sn}]_6$  的结构已弄清楚；它含有椅形构型的  $\text{Sn}_6$  环，其 Sn—Sn 键长与灰锡的大约相等。

最后，有机锡氢化物<sup>⑪</sup>  $\text{R}_3\text{SnH}$ ，可由  $\text{LiAlH}_4$  还原卤化物或者采用其它方法制备，它在有机化学是有用的还原剂；其中一些反应已知道是通过游离基途径进行的。氢化物与烯或炔进行的加成反应和硅氢化反应类似，它为含有各种官能团的有机锡化合物提供了有效制备方法。与 Si—H 的加成(11-4 节)相比，锡氢化反应是游离基的性质。<sup>⑫⑬</sup>

⑩ A. G. Davies *et al.*, *J. Chem. Soc., A.*, 1970, 2862; C. W. Hobbs and R. S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1037.

⑪ H. G. Kuivala, *Accounts Chem. Res.*, 1968, 11, 299; *Synthesis*, 1970, 499.

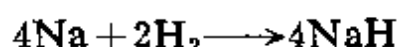
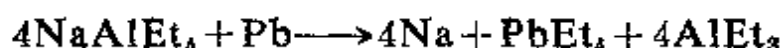
⑫ R. J. Strunk *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2849.

**铅<sup>④</sup>** 有机铅化学有着广泛的领域，但最重要的化合物是  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  和  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ ，它们大规模地生产作为汽油的抗爆剂。虽然通过  $\text{Pb}^{\text{II}}$  化合物的烷基化作用可制备烷基铅和芳基铅，但  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  和  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$  却是用其它方法获得。

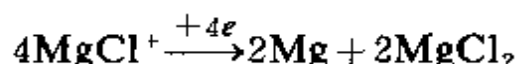
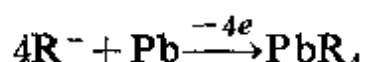
主要的工业合成是以钠-铅合金和  $\text{CH}_3\text{Cl}$  或  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  在热压器中于  $80-100^\circ\text{C}$  相互作用，对于  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  不需要溶剂，但对  $\text{CH}_3\text{Cl}$  在较高温度时是用甲苯溶液。反应是复杂的，而且不充分了解，似乎只有四分之一的铅存在于希望得到的产品中：



铅需要的再循环很不方便，因而电解法已得到发展。一种方法是用铅阳极和汞阴极电解  $\text{NaAlEt}_4$ ；生成的钠可转变为  $\text{NaH}$  和再生的电解质：



另一方法是在铅阳极电解格氏试剂的乙醚溶液； $\text{RMgCl}$  是通过加入  $\text{RCl}$  再生：



烷基铅是非极性和高毒性的液体<sup>⑤</sup>；甲基的化合物约在  $200^\circ\text{C}$  开始分解，而乙基的化合物却约在  $110^\circ\text{C}$ ，都是通过游离基机理进行分解的。

④ H. Shapiro and F. W. Frey, *The organic Compounds of Lead*, Wiley, 1968; W. P. Neumann and K. Kühlein, *Adv. Organomet. Chem.*, 1968, 7, 242 (Pb 与 C、H、N、O 结合的化合物)。

⑤ D. Bryce-Smith, *Chem. in Britain*, 1970, 54 (铅的毒理学)。

## 补充读物

- Abrikosov, N. Kh., *et al.*, *Semiconducting II—VI, IV—VI and V—VI Compounds*, Plenum Press, 1969.
- Abel, E. W., and D. A. Armitage, *Adv. Organometallic Chem.*, 1967, **5**, 2(第IV族元素的有机硫化合物)
- Andrianov, K. A., and L. M. Khananashvili, *Organometallic Chem. Rev.*, 1967, **2**, 141(环状的有机硅化合物).
- Andrianov, K. A., and A. I. Petrashko, *Organometallic Chem. Rev.*, 1967, **2**, 38(烷基卤代硅烷的卤代衍生物).
- Aylett, B. J., *Organometallic Chem. Rev.*, 1968, **3**, 151(含Si—N键的聚合物).
- Bazant, V., J. Joklik and J. Rathousky, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1968, **7**, 112(直接合成  $R_nSiX_{4-n}$ ).
- Borisov, S. N., M. G. Voronkov and E. Ya Lukevits, *Organosilicon Heteropolymers and Heterocompounds*, Heyden Press, 1969.
- Brook, A. G., *Adv. Organometallic Chem.*, 1968, **7**, 96(第IV族元素的酮基衍生物).
- Bürger, H., *Organometal. Chem. Rev.*, 1968, **3**, 425( $Me_3Si$ 化合物的红外光谱).
- Chernyshev, E. A., and E. F. Bugarenko, *Organometallic Chem. Rev.*, 1968, **3**, 469(含Si—P键的有机化合物).
- Creemers, H. M. J. C., *Hydrostannolysis*, Schotanus and Utrecht, Utrecht, 1967.
- Davidov, V. I., *Germanium*, Gordon and Beach, 1966.
- Davidsohn, W. E., and M. C. Henry, *Chem. Rev.*, 1967, **67**, 73(炔基化合物).
- Ebsworth, E. A. V., *Volatile Silicon Compounds*, Pergamon Press, 1962.
- Fritz, G., J. Grobe and D. Kummer, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1965, **7**, 349(碳硅烷).
- Gielen, M., and N. Sprecher, *Organometallic Chem. Rev.*, 1966, **1**,

455(第 IV 族元素的有机加合物).

Gilman, H., W. H. Atwell and F. K. Cartledge, *Adv. Organometal. Chem.*, 1966, 4, 1(成链的第 IV 族元素有机化合物).

Glocking, F., *The Chemistry of Germanium*, Academic Press, 1969.

Goryunova, N. A., *The Chemistry of Diamond-like Semi-conductors*, Methuen, 1965.

Haas, A., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, Engl., 1965, 4, 1014(硅—硫化合物).

Hofmann, U., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, Engl., 1968, 7, 681(粘土化学).

Ingram, R. K., S. D. Rosenberg and H. Gilman, *Chem. Rev.*, 1960, 60 459(有机锡化合物).

Jones, K., and M. F. Lappert, *Organometallic Chem. Rev.*, 1966, 1, 67(含 Sn—N 键的有机化合物).

Kumada, M., and K. Tamao, *Adv. Organometallic Chem.*, 1968, 6, 19(脂肪族的有机聚硅烷).

Lappert, M. F., and H. Pyszora, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1966, 9, 133(第 IV 族元素的假卤化物).

Lindquist, I., *Inorganic Adducts of Molecules of Oxo Compounds*, Springer Verlag, 1963.

Luijten, J. G. A., F. Rijkens and G. J. M. Van der Kerk, *Adv. Organometallic Chem.*, 1965, 3, 397(含氮的有机化合物).

Lukevitz, E. Ya., and M. G. Voronkov, *Organic Insertion Reactions of Group IV Elements*, Consultants Bureau, 1960.

Mackay, K. M., and R. Watt, *Organometallic Chem. Rev.*, 1969, 4, 137(第 IV 族元素的链化合物).

Mironov, V. F., and T. K. Gar, *Organometallic Chem. Rev.*, 1968, 3, 311(三氯锗烷的化学行为).

Moedritzer, K., *Organometallic Chem. Rev.*, 1966, 1, 179(有机化合物的再分配反应).

Müller, R., *Organometallic Chem. Rev.*, 1966, 1, 359(有机氟硅酸盐).

Petrov, A. D., B. F. Mironov, V. A. Ponomarenko and E. A.

- Chernyshev, *Synthesis of Organosilicon Monomers*, Consultants Bureau, 1964.
- Samsonov, G. V., and V. N. Bonderev, *Germanides*, Plenum Press, 1969.
- Scherer, O. J., *Organometal. Chem. Rev.*, 1968, 3, 281 (Si, Ge 和 Sn 的含氮化合物的解离; 甲硅烷基胺).
- Scherer, O. J., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, 8, 861 (第 IV 族元素的含氮化合物).
- Stone, F. G. A., *Hydrogen Compounds of Group IV Elements*, Prentice Hall, 1962.

## 第十二章 氮

### 概 述

#### 12-1 引言

氮原子在基态 ( $^4S$ ) 时的电子构型是  $1s^2 2s^2 2p^3$ , 其中 3 个  $2p$  电子自旋平行地分布在  $p_x$ 、 $p_y$  和  $p_z$  轨道中。氮形成一个数目庞大的化合物, 其中大部分应看作是有机化合物。氮是电负性最大的元素之一, 只有氧和氟的电负性大于它。

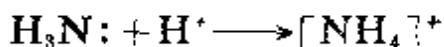
有几种途径使氮原子完成八隅体构型:

1. 得到电子形成氮离子,  $N^{3-}$  这个离子仅存在于大部分正电性元素的类盐氮化物中, 例如  $Li_3N$ 。许多非离子性的氮化物的存在将在后面讨论。

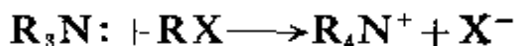
2. 电子对键的形成 借助于三个共价单键的形成, 如在  $NH_3$  或  $NF_3$  中, 或者借助于多重键的形成, 如在氮分子本身,  $:N \equiv N:$ , 偶氮化合物  $-\ddot{N}=\ddot{N}-$  及硝基化合物  $RNO_2$  内, 等等, 通过以上两者之中的任何一种途径来完成八隅体构型。

3. 借助于得到电子生成电子对键。 以形成氨基离子  $NH_2^-$  和亚氨基离子  $NH_2^{2-}$  形式来达到八隅体构型。

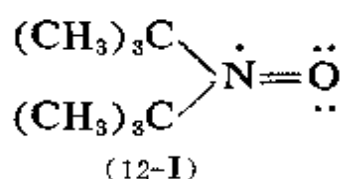
4. 用失去电子的方式形成电子对键 氮能形成四个键, 如果失掉一个电子, 则生成带正电荷的离子  $R_4N^+$ , 如  $NH_4^+$ ,  $N_2H_5^+$  和  $(C_2H_5)_4N^+$ 。这些离子的形成有时可以看作是孤对电子的质子化作用:



或通式

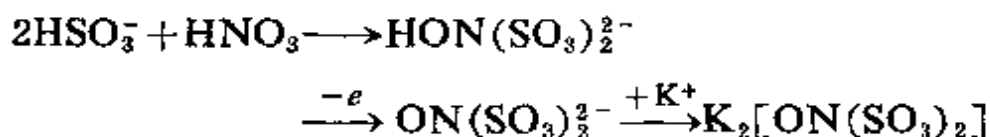


**不完全的八隅体构型** 有少数相对稳定的化合物, 其中从形式上氮的八隅体构型是不完全的。事实上, 这个不完全的八隅体是由氮与其键合的其它原子所共有的。此类的典型例子是 NO 和 NO<sub>2</sub>。还有更广阔的一类顺磁性化合物, 称作氮氧化物 (Nitroxides)。简单的二烷基氮氧化物<sup>①</sup>(12-I)是红色液体, 在 25°C 下对氧、水和碱的水溶液都稳定。许多其它氮化物是人所共知的, 其主要兴趣在于用它们作“自旋标记”(“Spin Labels”)。



氮氧基(Nitroxide radicals)能与蛋白质、膜等分子内的各种点相联结, 根据观察到的电子自旋共振信息<sup>②</sup>的特征 (*g*-因子数值, 超精细结构)而推断氮氧基的落位。

还有 Fremy's 盐(亚硝基二磺酸钾)的经典实例, 其制备如下:



或者更好的制备方法是利用电解碱性的羟胺-N, N-二磺酸钾<sup>③</sup>。在溶液中, 紫色的 ON(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 离子有一个未成对的电子, 所以是顺磁性的。很明显, 它和氮氧化合物相类似。已知 Fremy's 盐有二种晶型: 单斜晶型是抗磁性的, 并根据光谱的分析数据推出阴离子的二聚作用是通过过氧桥的; 三斜晶型是顺磁性的, 阴离子对

① A. K. Hoffmann and A. T. Henderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 4671.

② C. L. Hamilton and H. M. McConnell in *Structural Chemistry and Molecular Biology*, A. Rich and N. Davidson, eds., W. H. Freeman and Co., 1968, P.115; O. H. Griffith and A. S. Waggoner, *Accounts Chem. Res.*, 1969, **2**, 17.

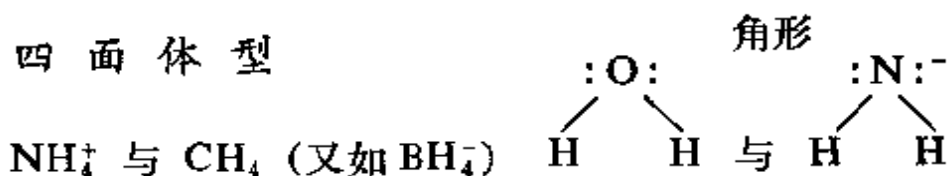
③a W. R. T. Cottell and J. Farrer, *J. Chem. Soc., A*, 1973, 1418.

之间很松弛的结合是通过类似于固态 NO (参阅下面) 中的 N—O 基的相对定向作用<sup>②b</sup>。

**表观氧化数** 氮的表观氧化数传统地认为由 -3 (如在  $\text{NH}_3$  中) 到 +5 (如在  $\text{HNO}_3$  中)。虽然偶尔表观氧化数可用于氧化还原方程式的配平, 但这些数字没有物理意义。

## 12-2 氮的共价类型; 立体化学

与其它第二周期的元素一样, 氮仅有四个可用于成键的轨道, 因此最多可以形成四个  $2c-2e$  键。然而, 由于三个电子对键的形成已使八隅体 ( $:\text{N}(:\text{R})_3$ ) 完成, 因此氮原子具有一孤对电子, 四个  $2c-2e$  键只有以: (a) 诸如在这种给予体-接受体络合物, 如  $\text{F}_3\bar{\text{B}}-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ ; 或者在氧化胺 (如,  $(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}-\bar{\text{O}}$ ) 中的配位作用; 或 (b) 通过失去一个电子, 象在铵离子  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NR}_4^+$  中那样。丢失一个电子使氮 (作为  $\text{N}^+$ ) 犹如中性碳原子那样成为具有在  $sp^3$  杂化轨道中有四个未成对电子的价态构型。然而, 如上所述, 当获得一个电子 (如在  $\text{NH}_2^-$  中) 时, 则仅剩下两个电子可用于成键。在这种情况下, 则氮原子 (作为  $\text{N}^-$ ) 与中性氧原子是等电子的, 而且形成角键。在立体构型上我们把等电子类型作如下的对比:



须要注意的是  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$  和  $\text{F}^-$  离子是等电子的, 并且大小相近。可以被看作等电子系列  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NH}_2^-$ 、 $\text{NH}^{2-}$ 、 $\text{N}^{3-}$  的成

<sup>②b</sup> R. A. Howie, L. S. D. Glasser and W. Moser, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 3043; D. L. Fillmore and B. J. Wilson, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1592.

员的氨基离子、亚氨基离子和氮离子, 仅在高正电性元素的盐中才能作为单个离子出现。

在所有含氮化合物中, 氮原子形成二个或三个键时, 分别保留着二对或一对未成键的电子, 这些电子也称作孤对电子。像在第四章里讨论过的, 未成键的电子对立体化学存在着深刻影响。此外, 孤对电子对于原子中保持它们的给予体性质是很有意义的。我们将通过考虑最重要的分子类型之一,  $\text{NR}_3$ , 以  $\text{NH}_3$  和胺类为例来说明未成键电子对在氮化学中的重要化学影响。

**三个共价的氮** 除了氮居平面 N-中心的三角形铈的络合物<sup>③</sup>, 例如  $[\text{Ir}_3\text{N}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4-}$ , 以及下边所要叙述的三甲硅烷基胺, 或者包括有多重键的特殊情况之外, 这类分子永远是三角锥形的。键角随氮原子所连接的基团而变化。

人们已经注意到这类  $\text{NRR}'\text{R}''$  三角锥形分子必然是“手征的\*”(Chiral)。但是, 从来也没有分离出旋光异构体, 因为这种类型的分子完成一次所谓倒反, 其中氮原子的振动是横穿三个 R 基的平面, 这很像伞能翻里向外。随着氮原子由平面的一边跨越到另一边(由一个平衡位置, 譬如说  $+r_0$ , 到另一边的平衡位置, 譬如

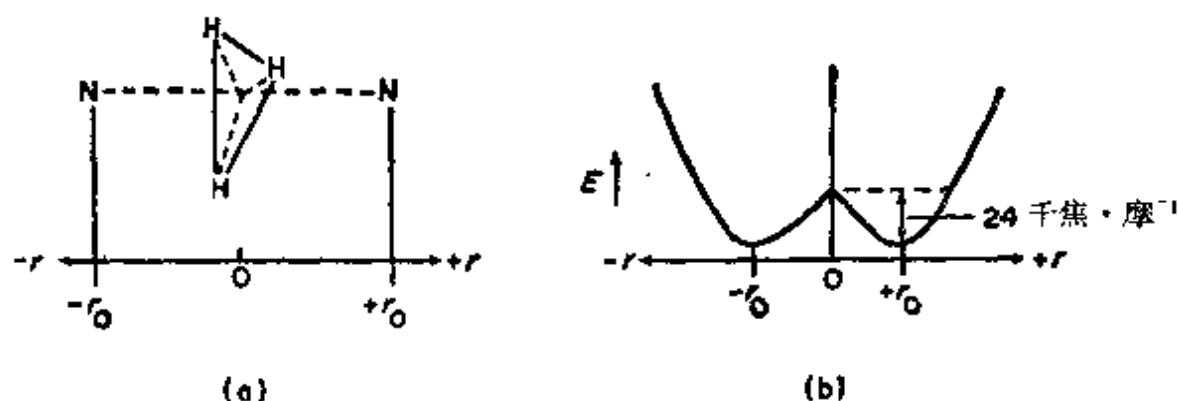


图 12-1  $\text{NH}_3$  倒反的示意图(参阅本教科书)

\* “手征”(或称“手性”), 即没有对称因素。译者注。

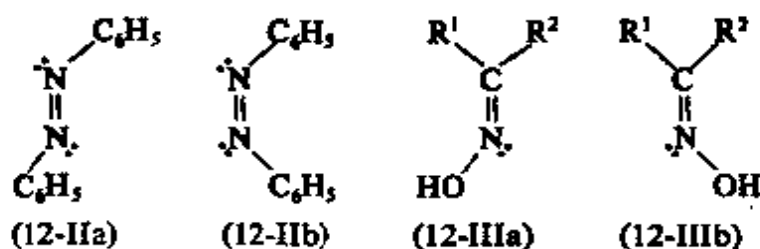
③ M. Ciechanowicz *et al.*, *Chem. Comm.*, 1971, 875.

$-r_0$ , 示于图 12-1a), 该分子跨越一个高势能态, 正如势能曲线(图 12-1b)所表示的。虽然, 在  $\text{NH}_3$  中这个倒反的“势能垒”仅约 24 千焦·摩<sup>-1</sup>, 其振动频率为  $2.387013 \times 10^8$  转秒<sup>-1</sup>。

大体上, 简单烷基胺的势垒在 16—40 千焦·摩<sup>-1</sup>之间, 这样, 旋光学异构体就不能期望得以分离。然而, 不同原子取代并与氮结合进入张力环后提高势垒和有转化体已经分出的场合下, 则能进行分离④。

**氮的多重键合和它的化合物** 象它的近邻碳和氧一样, 氮容易形成多重键, 在这方面它不同于比它重的同族元素 P、As、Sb 和 Bi。因此, 氮所形成的许多化合物与较氮重的元素: P、As、Sb、Bi 形成的化合物之间没有类似点。例如磷、砷和锑形成四面体的分子  $\text{P}_4$ 、 $\text{As}_4$  和  $\text{Sb}_4$ , 而氮则形成具有特别短的核间距(1.094Å)和键强度很高的多重键的双原子分子  $\text{N} \equiv \text{N}:$ 。在氮分子中的多重键已在第三章里价键法和分子轨道近似法二者中均讨论过了。氮还与碳(在  $-\text{C} \equiv \text{N}:$  中), 和与氧(在  $:\text{N} \equiv \text{O}:$ , 奇数电子位于反键轨道中)都能形成叁键。

在氮形成一个单键和一个双键的化合物中, 这种  $\text{X}-\ddot{\text{N}}=\text{Y}$  基团是非线型的。这可用下面的假定, 氮采用了一组  $sp^2$  杂化轨道来解释, 其中两个与 X 和 Y 形成  $\sigma$  键, 而第三个轨道容纳着孤对电子。然后利用氮的  $p_z$  轨道与 Y 形成一个  $\pi$  键。在某些情况



④ A. Rauk, L. C. Allen and K. Mislow, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1970, 9, 400; K. Mislow *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 3437, 3441.

下,由于非线型产生立体异构体,例如,顺式-和反式偶氮苯(12-IIa和12-IIb)以及肟(12-IIIa和12-IIIb)。它们之间不容易互相转化,尽管比顺式与反式-烯烃之间的相互转化要容易些。

多重键也存在于含氧化合物中,例如,  $\text{NO}_2^-$  (12-IV) 和  $\text{NO}_3^-$  (12-V) 在价键法近似处理中,可以看作是共振杂化。而从分子轨道观点来看,可以认为存在着对称地扩展到整个离子之上的  $\pi$  分子轨道,并含有两个  $\pi$  电子。

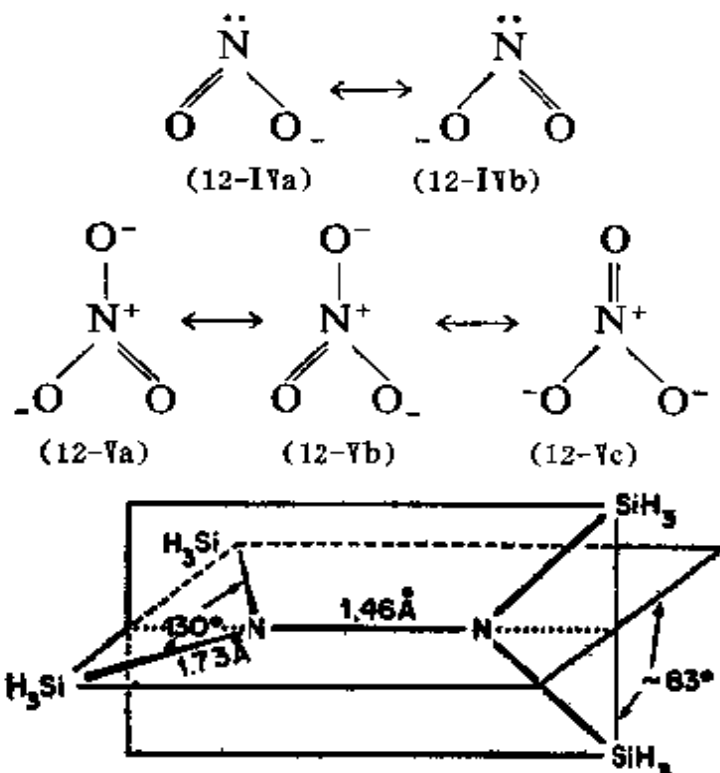


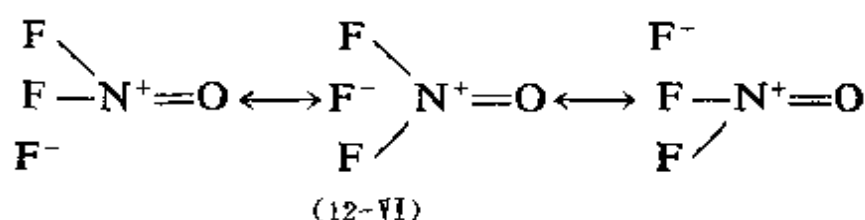
图 12-2 利用电子衍射法测得的四硅烷肼的分子结构, 两面夹角应为  $90^\circ$

存在于三甲硅烷基胺  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  的多重键合是一个不常见的,但是是有意义的情况,而具有  $\text{Si}-\text{N}$  键的其他化合物,正如(11-1节)讨论过的,它们均含有  $d\pi-p\pi$  键。另外一例是四甲烷基肼,图12-2明确地指出了四甲烷基肼的结构,其中  $\text{NNSi}_2$  基位于每一平面上<sup>⑤</sup>。这与肼  $\text{N}_2\text{H}_4$  (12-VIII) 的结构可作一比较。在  $\text{F}_2\text{PNH}_2$

⑤ C. Glidewell *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 318.

中, P、N 和 H 原子也是平面型的, 因而对 P—N 多重键合作用提供了支持。

**具有三共价键的氮的给予体性质; 四个共价键氮** 如上所述, 一般说来, 对于氮的近似四面体键主要是产生在铵的阳离子  $R_4N^+$ 、胺的氧化物  $R_3N^+-O^-$  和路易斯酸-路易斯碱的加合物中, 例如  $R_3\overset{+}{N}-\bar{B}X_3$  中。在氧化胺和这类加合物中, 此种键必有相当的极性, 例如, 在氧化胺中,  $N \rightarrow O$  的给电子作用不能被任何反馈到 N 的反馈作用有效地抵消掉。与此一致的事实是: 由于氮对氧的给电子能力是一个主要因素, 所以氧化胺的稳定性是随着  $R_3N$  的碱性的减小而减小。相似地, 当  $BX_3$  指定时,  $R_3N \rightarrow BX_3$  络合物的稳定性大致平行于  $R_3N$  的碱性。当 R 是氟时碱性最小, 因而未发现  $F_3N \rightarrow BX_3$  化合物。所以可以分离出  $F_3NO$  化合物那就是咄咄怪事了(见 12-8 节)。显然, 这里氟的极大电负性与氧上的  $p\pi$  电子相结合, 就使得结构(12-VI)有助于稳定

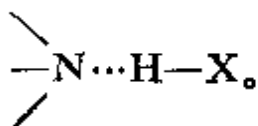


**成键作用和 N—N 单键能** 与碳和其它少数元素不同, 氮成键倾向是小的, 主要是因为 N—N 单键弱。如果我们把在  $H_3C-CH_3$ 、 $H_2N-NH_2$ 、 $H-O-O-H$  和  $F-F$  中的单键能分别约为 350、160、140 和 150 千焦·摩<sup>-1</sup> 作一比较, 就可清楚地看出 C 和 N 之间有一突然下降。这种差别, 极可能归因于未成键的孤对电子间的排斥效应。N—N 键以及 O—O 键的强度随着所联基团的电负性的增加而减小; 当电负性增加时, 多半可减弱孤对电子间的排斥力, 显然, 这就会减弱任何同核之间的  $\sigma$  键。

有少数类型化合物, 它们含有三个或更多个氮原子所成的链,

同时链中还含有某种多重键, 如  $R_2N-N=NR_2$ 、 $R_2N-N=N-NR_2$ 、 $RN=N-NR-NR_2$ 、 $RN=N-NR-N=N-NR_2$ , 并且甚至还有  $RN=N-NR-N=N-NR-N=N-NR$ , 其中 R 代表有机基团(有时 R 可以是 H, 但已知化合物中仅有少数是 H)。还有一些含有五个连续氮氮原子环的环状化合物。许多这样的化合物是不稳定的, 按习惯, 它们都属于有机化学范畴。

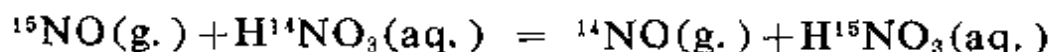
**氢键** 由于氮是最大的电负性元素之一, 它能与氧、氟以及氯(较小程度)一同在其含氢化合物中广泛地参与氢键的形成, 它们既可以作为质子给予体, 如  $N-H\cdots X$ , 又可作为质子接受体, 如



## 单 质

### 12-3 存在与性质

氮在自然界主要是以惰性双原子气体  $N_2$ (熔点  $63.1^\circ K$ , 沸点  $77.3^\circ K$ ) 的形式存在, 它包括地球大气中所含的 78% 体积的氮。自然界存在的氮是由  $^{14}N$  和  $^{15}N$  组成, 其绝对比  $^{14}N/^{15}N = 272.0$ 。 $^{15}N$  经常用作示踪同位素。已发现有可能通过这个体系⑥:



$$K = 1.055$$

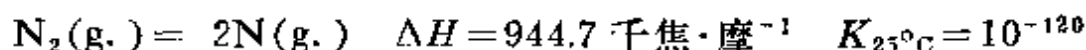
制得含  $^{15}N$  达到 99.8% 的硝酸。

所得的  $H^{15}NO_3$  可用于制备任何所需的“ $^{15}N$ -标记”的含氮化合物。

---

⑥ 参见 T. Taylor and M. Spindel, *Proc. Internat. Symp. on Isotope Separation*, P. Kistemaker, J. Biegeleisen and O. Nier, eds., North Holland Publ. Co., 1958.

氮的分解热极大:

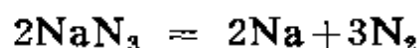


由于这个反应是吸热的, 所以平衡常数随着温度的升高而增加, 但是, 在常压下, 甚至温度高达  $3000^\circ\text{C}$  时还没有觉察的解离作用。很强的  $\text{N}\equiv\text{N}$  键是导致  $\text{N}_2$  的化学惰性的主要原因, 从此论点出发, 甚至导致含有此强键的许多简单含氮化合物都是吸热的事实。例如  $E_{(\text{N}\equiv\text{N})} \approx 6E_{(\text{N}-\text{N})}$ , 而  $E_{(\text{C}\equiv\text{C})} \approx 2.5E_{(\text{C}-\text{C})}$ 。

与等电子的含有三键的系列, 如  $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$ 、 $:\text{C}\equiv\text{O}:$ 、 $\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}:$  和  $\text{X}-\text{N}\equiv\text{C}:$  来比较, 氮显著是不活泼的。已知  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  和  $-\text{C}\equiv\text{N}$  基二者都以其  $\pi$  电子作为电子给予体, 但氮无力以此方式形成稳定键合, 这应归因于这种事实, 即它的电子构型(3-9节)是  $\cdots(\pi)^4(\sigma_z)^2$ , 就是说,  $\pi$  成键电子结合得比  $\sigma$  成键电子结合得更牢固, 而后者自己就紧密地结合着 ( $\text{IP} = 15.5$  电子伏特)。另一方面, 在乙炔中, 电子构型是  $\cdots(\sigma_z)^2(\pi_u)^4$ , 而  $\pi_u$  电子的  $\text{IP}$  只有 11.4 电子伏特。然而,  $\text{N}_2$  分子能形成类似于  $\text{CO}$  所形成的络合物, 尽管到更有限程度, 其中有  $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}$  与  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{O}$  构型。这两个分子, 在这方面的功能上之所以有不同能力, 是由于它们虽在质上有相似的电子结构, 但在数量上却有几许差异<sup>⑦</sup>。

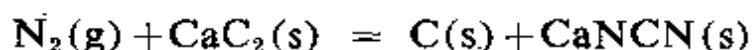
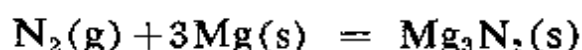
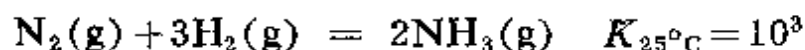
商品氮是使空气液化与分馏而制得的, 这样得到的氮通常含有一些氩气以及按品位计的多于  $\sim 30 \text{ ppm}$  的氧。其中的氧可以混入少量氢, 并用铂催化剂处理; 或者使这种不纯氮气通过赤热的铜或其它金属; 也可应用鼓泡法使不纯氮气通过含有  $\text{Cr}^{2+}$  或  $\text{V}^{2+}$  离子的水溶液来除去。通过叠氮化钠或叠氮化钡的热分解, 可以方便地制得光谱纯氮, 例如:

⑦ 参看: J. Chatt, D. P. Melville and R. L. Richards, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2841; K. G. Caulton, R. L. De Kock and R. F. Fenske *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 515.



在室温下,氮仅能与金属锂反应生成  $\text{Li}_3\text{N}$ ; 与某些过渡金属络合物反应; 与固氮菌反应, 而这些固氮菌既可以是游离活体, 也可以是共生于三叶草、豌豆、蚕豆等根瘤上的。这些固氮菌固定氮的机理至今还不清楚, 并且在化学上保留下来显然是一个挑战性的、未解决的问题。

在提高温时, 氮变得较活泼, 特别是在催化剂的作用下, 其典型反应为:



近几年内做了很多努力, 去寻求简单的化学体系模拟生物体的还原固氮作用。这些尝试的共同出发点是基于以下确定的事实: 生物体是利用金属酶、看来包含着钼、铁和活泼的氢硫基团( $-\text{SH}$ )的(Metalloenzyme)固氮酶(nitrogenase)以及作为还原剂<sup>⑧</sup>用的辅酶(Coenzyme)进行固氮。含有  $\text{MoO}_4^-$ 、各种氢硫基及还原剂(如  $\text{BH}_4^-$ )的水溶液已显示出了某些活性<sup>⑨</sup>。在多种多样的体系中, 当催化剂是某些形式的低价钛, 而还原剂是萘基钾、金属钾或金属

---

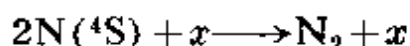
⑧ R. W. F. Hardy and R. C. Burns, *Ann. Rev. Biochem.*, 1968, 37, 311; K. Kuchynka, *Catalysis Rev.*, 1970, 3, 111; L. E. Mortenson, *Survey Progr. Chem.*, 1968, 4, 127; R. W. F. Hardy, R. C. Burns and G. Parshall, *Adv. in Chem. Series*, No. 100, P. 219, Amer. Chem. Soc., 1971.

⑨ R. E. E. Hill and R. L. Richards, *Nature*, 1971, 233, 114.

⑩ M. E. Volpin et al., *Chem. Comm.*, 1968, 1704; E. E. Van Tame-  
len et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3526. For reviews of non-enzymic activation of  $\text{N}_2$ , See G. D. C. Smith, *Coordination Chem. Rev.*, 1968, 3, 429; K. Kuchynka, ref. 8.

铝时,亦同样取得了不同程度的成功<sup>⑩</sup>。某些过渡金属化合物,如  $(C_5H_5)_2NbCl_2$ 、 $(C_5H_5)_2ZrCl_2$  和  $W(OCH_3)_2Cl_3$  与二羟基萘钠结合起来,也得到了有限数量的  $NH_3$ <sup>⑪</sup>。在少数情况下,可以形成氮的低价金属络合物,而且甚至能把它们分离出来,但是,通过它们使结合的氮被还原(或氧化)的催化过程仍未设计出来。像这样的  $N_2$  络合物将在别处讨论(22-10 节)。

**活性氮** 在适当条件下,气态分子氮进行放电,则产生高活性的氮,并伴随黄色辉光,在放电停止后它仍可持续数秒钟之久。高活性主要是由于基态( $^4S$ )氮原子的存在。在一个容器内适当“布毒”(poisoned)使器壁再化合(Wall recombination)减到最小程度,则高活性氮原子有较长寿命。三元碰撞过程



其中  $x$  代表分子氮或原子氮,它们至少是对激发态分子的增多有部分贡献。激发态分子再导致辉光的产生。辉光主要是由于分子氮光谱的  $N_2(B^3\Pi_g) \longrightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$  第一正带系的发射,虽然某些其它带系也有贡献<sup>⑫</sup>。

## 氮的化合物

### 12-4 氮化物

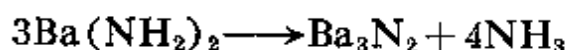
如同碳化物一样,氮化物通常分为三类。 $N_2$  与 Mg、Ca、Ba、Sr、Zn、Cd、Li 和 Th 形成离子型氮化物。它们的化学式,相当于由正常金属离子与  $N^{3-}$  离子相结合产生的结果。本质上,它们均是离子型化合物,并可正确地写作:  $(Ca^{2+})_3(N^{3-})_2$ 、 $(Li^+)_3N^{3-}$  等。

⑩ D. R. Gray and C. H. Brubaker, Chem. Comm., 1968, 1239.

⑫ R. Brown and C. A. Winkler, Angew Internat Edn., 1970, 9, 181

⑬ A. N. Wright and C. A. Winkler, *Active Nitrogen*, Academic Press, 1968

$M_3N_2$  型的氮化物通常与  $M_2O_3$  型氧化物是反式类质同晶的。此意思不是说它们本身像氧化物一样是离子型化合物。但是,  $M_3N_2$  很容易水解成为氨和金属氢氧化物。从这个角度上来看它们可能相似。使元素直接结合, 或者加热胺化物从中放出氨来制备离子型氮化物。例如:

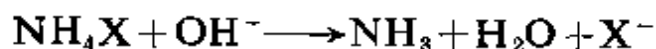


有各种共价“氮化物”—— $BN$ 、 $S_4N_4$ 、 $P_3N_5$  等, 这些共价氮化物的性质强烈地依赖于与氮相结合的元素。所以把这样的物质放在相应元素的章节里来讨论。

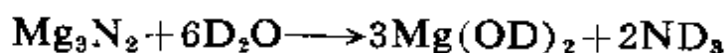
过渡金属所形成的氮化物<sup>④</sup>, 在组成和性质上与过渡金属的硼化物和碳化物相类似。通常, 氮原子占据着紧密堆积金属晶格中的间隙位置。这些氮化物经常不是严格地遵守化学计量的 (由于缺氮), 并且由于金属的电子能带结构仍然存在着, 所以在外观、硬度和导电性方面, 它们依然像金属。和过渡金属的硼化物及碳化物一样, 它们有很大的化学惰性、很高的硬度和高熔点。它们通常是在  $1100-1200^\circ C$ 、于氨的气氛中加热金属来制备。有代表性的氮化物  $VN$ , 在  $2570^\circ C$  熔化、硬度在 9 与 10 之间。

## 12-5 氮的氢化物

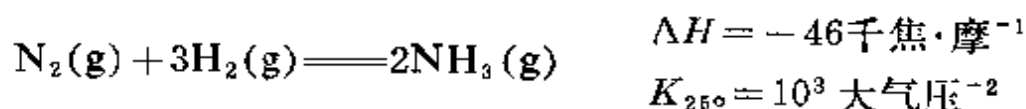
氨 在实验室少量的氨  $NH_3$ , 可用碱处理铵盐来产生



离子型氮化物的水解是制备  $ND_3$  (或  $NH_3$ ) 的便利方法:



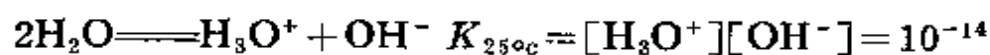
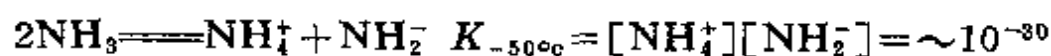
工业上, 用哈伯法制备氨, 其反应



④ R. Juza, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1967, 9, 84 (第一过渡系)。

在催化剂存在下, 于  $10^2$ — $10^3$  大气压和  $400$ — $500^\circ\text{C}$  下可以完成。虽然这个平衡在低温是有利的, 但是为了得到一个满意的转化率, 即使在最有效的催化剂存在下, 也需要升高温度以达到目的。最好的催化剂是含有某些氧化物的  $\alpha\text{-Fe}$ , 氧化物是为了扩大晶格和提高界面活性。

氨是无色、有刺激性的气体, 在正常情况下沸点为  $-33.35^\circ\text{C}$ , 熔点  $-77.8^\circ\text{C}$ 。液氨有很大的蒸发热(在沸点下为  $1.37$  千焦·克 $^{-1}$ ), 所以在普通实验室设备下就很容易处理它。液氨的物理行为与水相似, 由于分子的极性 & 强的氢键, 所以能高度的缔合。它的高介电常数(在  $-34^\circ\text{C}$  时为  $\sim 22$ ; 与在  $25^\circ\text{C}$  时水为  $81$  相比), 足以使它成为有前途的离子化溶剂<sup>⑤</sup>。与以水为基础的氧体系有许多类似之处的氮化学体系已建立起来。例如, 我们来比较一下它们的自电离平衡:



氮体系和水体系的比较列于表 12-1。对于正电性的金属, 液

表 12-1

氮 体 系		水 体 系	
化合物的类型	实 例	化合物的类型	实 例
酸 $\text{NH}_4^+\text{X}^-$	$\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$
碱 氨基化物	$\text{Na}^+\text{NH}_2^-$	氢氧化物	$\text{Na}^+\text{OH}^-$
亚氮化物	$(\text{Li}^+)_2\text{NH}_2^-$	氧化物	$(\text{Li}^+)_2\text{O}^{2-}, \text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$
氮化物	$(\text{Mg}^{2+})_3(\text{N}^{3-})_2$		

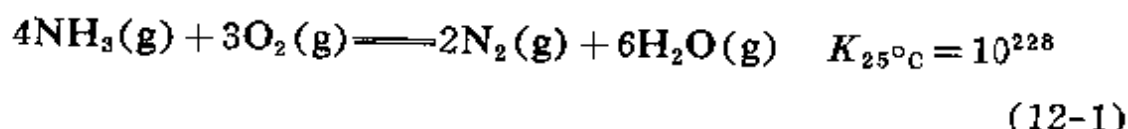
⑤ J. J. Lagowski, ed., *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, Academic Press, 1967; G. Jander, M. Spandan and C. C. Addison, eds., *Chemistry in Anhydrous Ammonia* (Vol. 1, Part I, Inorganic and general Chemistry 1966; part II, organic Reactions, 1963), Interscience-Wiley; W. L. Jolly and C. J. Hallada, in *Non-Aqueous Solvent Systems*, T. C. Waddington ed., Academic Press, 1965; G. W. A. Fowles, in *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, C. B. Colburn, ed., Vol. 1 Elsevier, 1966.

氨的活性比水要低些, 这样的金属与水反应立刻放出氢气。

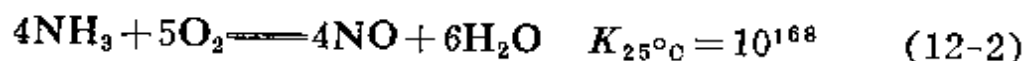
另一方面, 液氨能溶解许多正电性金属, 得到含该金属离子和溶剂化电子的蓝色溶液(见 6-3 节)。

因为  $\text{NH}_3(\text{l})$  的介电常低于水的很多, 所以它是有机化合物的较好溶剂, 但是, 通常对于离子型无机物来说, 它是个不良溶剂。在络合时发生例外, 用  $\text{NH}_3$  胜于用水, 因此,  $\text{AgI}$  虽很难溶于水, 于  $25^\circ\text{C}$  下每 100 毫升  $\text{NH}_3(\text{l})$  却能溶解 207 克碘化银。在  $\text{NH}_3(\text{l})$  中, 阳离子的第一层的溶剂化数与它们在水中的相近, 如  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  分别为  $5.0 \pm 0.2$  与  $6.0 \pm 0.5$ ⑩。

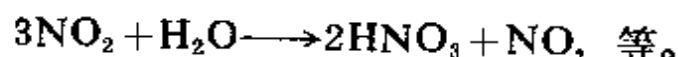
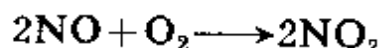
**氨的反应** 氨同氧和水能都反应。在空气中正常的燃烧, 遵从反应(12-1)。



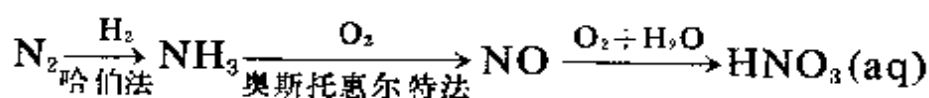
然而, 也能使氨与氧进行如(12-2)所示的反应:



尽管反应方程式(12-1)在热力学上更为有利, (12-2)式在铂或铂-铑催化剂存在时, 于  $750-900^\circ\text{C}$  下仍可实现。上述反应在实验室很容易证明: 将炽热的铂箔放入盛有  $\text{NH}_3$  和  $\text{O}_2$  气体的瓶中; 由于(12-2)反应仅仅发生在金属的表面上, 该反应放出的反应热使铂箔继续发白热光, 而  $\text{NO}$  同过量的氧反应将产生红棕色烟雾  $\text{NO}_2$ 。在工业上, 氮的混合氧化物再被水吸收生成硝酸:

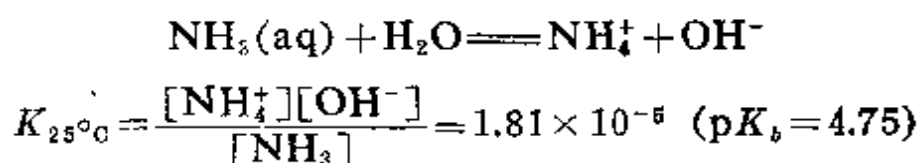


因此, 工业上利用大气里氮的程序如下:



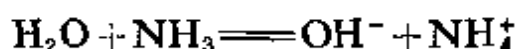
⑩ T. J. Swift and H. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 3988.

氨非常易溶于水。在低温时  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  形成两个稳定的晶体水合物:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (熔点  $194.15^\circ\text{K}$ ) 和  $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (熔点  $194.32^\circ\text{K}$ )，在这两种晶体水合物中， $\text{NH}_3$  分子和  $\text{H}_2\text{O}$  分子由氢键来连结。 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  既不含有  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{OH}^-$  离子，也不含有单个  $\text{NH}_4\text{OH}$  分子。这样， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  是通过氢键 ( $2.76\text{\AA}$ ) 与水分子链合。这些链由  $\text{NH}_3$  通过  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$  键 ( $2.78\text{\AA}$ ) 及  $\text{O} \cdots \text{H} - \text{N}$  键 ( $3.21 - 3.29\text{\AA}$ ) 交联而构成三维晶格。在水溶液中，氨大概是按相似情况被水合了。氨的水溶液，通常总认为是弱碱  $\text{NH}_4\text{OH}$  的溶液，并称作“氢氧化铵”这是不对的。因为没有迹象证明氨溶液中存在着未解离的  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，这就有理由使我们相信：大概没有“氢氧化铵”。氨溶液最好以  $\text{NH}_3(\text{aq})$  来描述，其平衡可以写作：



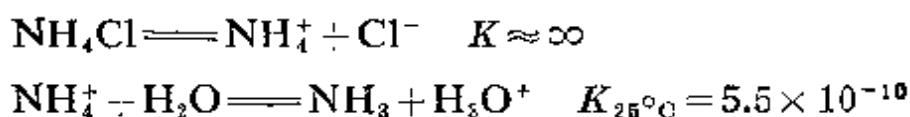
单从  $\text{NH}_4\text{OH}$  来说，它在水中完全电离，因此可以认为它是强碱。而在  $1N$  的  $\text{NH}_3$  溶液中， $\text{NH}_4^+$  和  $\text{OH}^-$  仅为  $0.0042N$ 。

根据核磁共振测示指出： $\text{NH}_3$  中的氢原子同水中的氢原子通过下述过程迅速交换：

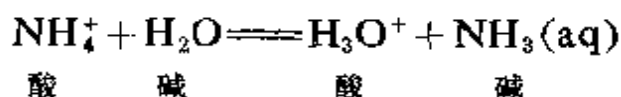


但是，在气相中，或在水完全被排除的情况下，液体  $\text{NH}_3$  分子之间仅有很慢的交换。

**铵盐** 有许多含四面体型  $\text{NH}_4^+$  离子的晶体盐是较稳定的；其中大部分与碱金属盐相似，是水溶性的。与强酸生成的铵盐完全电离，其溶液呈弱酸性：

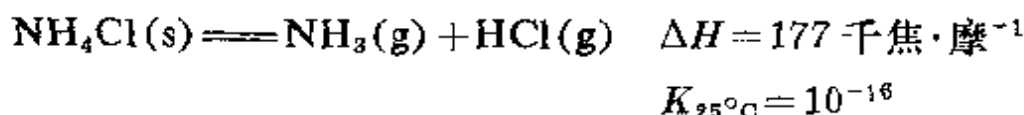


因此, 1M 溶液其 pH~4.7。第二个反应常数有时被称作水解常数, 然而, 它可以等同地被看作阳离子酸  $\text{NH}_4^+$  的酸度常数, 并把这个体系视为酸-碱体系, 其表述如下:

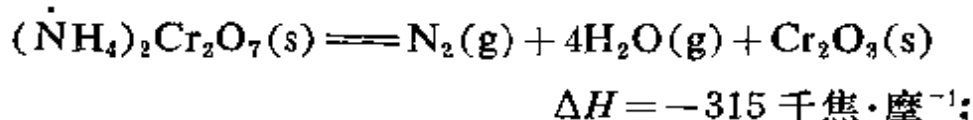


由于这三个离子的半径比较接近 ( $\text{NH}_4^+ = 1.48\text{\AA}$ ;  $\text{K}^+ = 1.33\text{\AA}$ ;  $\text{Rb}^+ = 1.48\text{\AA}$ ), 所以除了氢键效应所引起的重要作用外, 一般来说, 铵盐与钾盐和铷盐在溶解度和结构方面颇相似。

许多铵盐在  $300^\circ\text{C}$  左右挥发并解离, 例如:



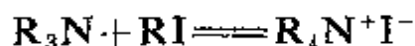
含有氧化性阴离子的某些铵盐在加热时分解,  $\text{NH}_3$  被氧化为  $\text{N}_2\text{O}$  或  $\text{N}_2$ , 或两者兼有。例如:



在中等温度下, 硝酸铵可逆地挥发; 在高温下, 发生放热的不可逆分解作用, 主要生成  $\text{N}_2\text{O}$ 。所以商业上利用这个反应制取  $\text{N}_2\text{O}$ 。在更高温度下,  $\text{N}_2\text{O}$  本身即分解成氮和氧。硝酸铵可由于其它烈性炸药的引发而爆炸, TNT 或其他烈性炸药与硝酸铵的混合物可用作炸弹。液体硝酸铵的分解, 特别是在微量酸和氯化物为触媒的作用下也能引起迅速爆炸。有这样的例子, 船舱中的硝酸铵由于着火而引起损失重大的爆炸。此外, 高氯酸铵主要是作为火箭燃料固体推进剂的一个氧化剂, 对它的热分解作用已进行了详细研究<sup>①</sup>

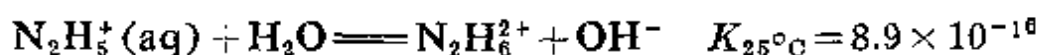
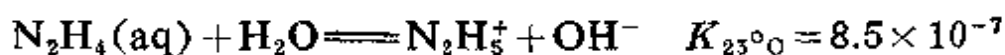
① A. G. Keenan and R. I. Siegmund, *Quart. Rev.*, 1969, 23, 430; P. W. M. Jacobs and H. M. Whitehead, *Chem. Rev.*, 1969, 69, 551.

一般是利用下列反应制备四烷基铵离子  $R_4N^+$



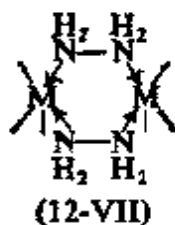
当无机化学中需要大体积的一价阳离子时,经常使用的是  $R_4N^+$ 。通过在介质中电解或用 Hg/Na (钠汞齐)还原  $R_4NX$  的方法可以得到外表是晶形的各种  $R_4N$  基汞齐( $\sim 12\text{Hg}/R_4N$ ),在该介质中产物  $NaX$  是不溶的<sup>⑧</sup>。

联氨(肼),联氨  $N_2H_4$ , 可以看作是用  $-NH_2$  基从  $NH_3$  中取代一个氢原子所衍生的。所以可以把它视为碱,但比  $NH_3$  要弱些。联氨是二元碱:



能得到两系列的联氨盐。 $N_2H_5^+$  的盐在水中是稳定的,而根据上述平衡常数可以预期  $N_2H_6^{2+}$  的盐能广泛地水解。通常,  $N_2H_6^{2+}$  的盐可以通过从含大大过量酸的水溶液中结晶而制得,由于它们往往比一元酸的盐更难溶解。

由于联氨的碱性而引起的另一结果是,它像  $NH_3$  一样,能同路易斯酸及金属离子形成配位络合物。正如所涉及的质子理论,考虑静电因素(在这种情况下,也要考虑空间因素),会妨碍二官能团的行为。虽然某些聚合络合物已证实有肼桥键存在(12-VII),但通常只有一个氮原子予以配位<sup>⑨</sup>,如,在  $[Zn(N_2H_4)_2Cl_2]$  中。



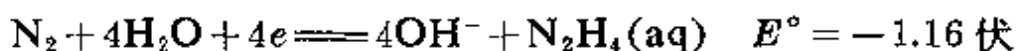
<sup>⑧</sup> J. D. Littlehale and B. J. Woodhall, *Chem. Comm.*, 1967, 665.

<sup>⑨</sup> C. H. Stapfer and R. W. D'Andrea, *Inorg. Chem.*, 1970, 10, 1224; F. Bottomly, *Quart. Rev.*, 1970, 24, 617.

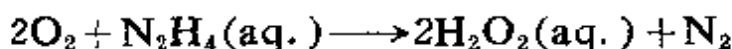
无水的  $\text{N}_2\text{H}_4$  (熔点  $2^\circ\text{C}$ , 沸点  $114^\circ\text{C}$ ) 是具有高介电常数 (在  $25^\circ\text{C}$  时,  $\epsilon = 52$ ) 的无色发烟液体, 鉴于它的吸热性质 ( $\Delta H_f^\circ = 50$  千焦·摩 $^{-1}$ ), 所以它是高度稳定的。它在空气中燃烧并放出大量热。这是人们对于它以及可以作为有威力的火箭燃料的某些联氨的烷基衍生物有兴趣的原因。



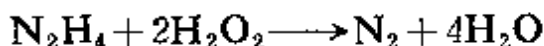
在碱性溶液中, 含水的联氨是一个强还原剂; 在许多这样的反应中, 二亚胺 (见下面) 是中间产物。联氨与某些氧化剂 (如  $\text{I}_2$ ) 的反应是定量进行的, 其中之一是:



然而, 在不同条件下, 也可以得到  $\text{NH}_3$  和  $\text{HN}_3$ 。在碱性溶液中, 特别是在多价金属离子催化下, 空气及氧与联氨反应, 可产生过氧化氢:



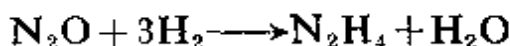
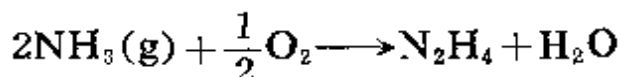
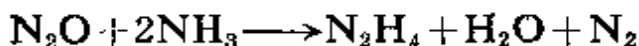
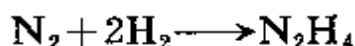
但在金属离子存在时, 则发生进一步反应:



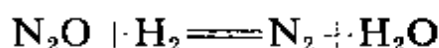
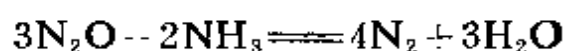
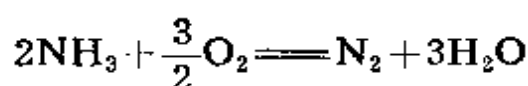
在酸性溶液中, 联氨能还原卤素:



关于联氨的制备人们进行了大量的研究工作。在确定的条件下, 许多反应能产生小量的联氨, 例如:

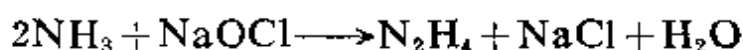


然而, 这些反应中没有一个是发展成具有实用意义的方法, 因为有和它们竞争的、从热力学考虑更为有利的反应存在着。如

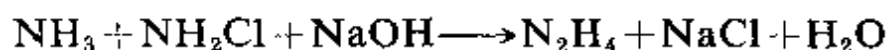
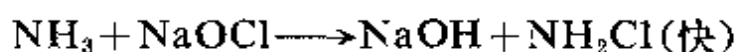


在氮化学上,后三个反应能很好地说明  $\text{N}_2$  非常稳定的影响。

从实用方法考虑,大量制备联氨是腊希格合成法。此法发现于本世纪头十年,后来进行了改进。在水溶液中进行的总反应是:



实际上,其反应过程分为两步进行:

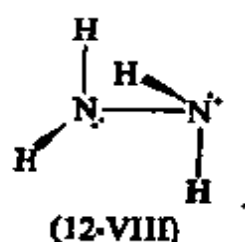


但是,有竞争的副反应,一旦有联氨生成这个副反应就迅速发生:

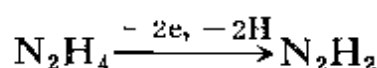


为了得到可观的产量,必须加入一些胶凝物,这有两个基本目的。第一,胶凝物可螯合(隐蔽)重金属离子,而它们对副反应是有催化作用的:假若不用催化剂在普通水中,甚至几个 p. p. m. 的重金属离子或含有几个 p. p. m. 的  $\text{Cu}^{2+}$  离子几乎都会阻碍联氨的形成。因为,简单螯合剂如 EDTA,就不如胶凝物那么有效。其次,可以认为胶凝物还有正催化效应。在最佳条件下,可得 60—70% 的产率。无水联氨可以在过量  $\text{NaOH}$  存在下蒸馏而得到,或者利用沉淀成  $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$  (即  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ),然后再用液氨处理沉淀出  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。腊希格法的新发展,包括用酮去催化  $\text{Cl}_2$  与  $\text{NH}_3$  的反应。

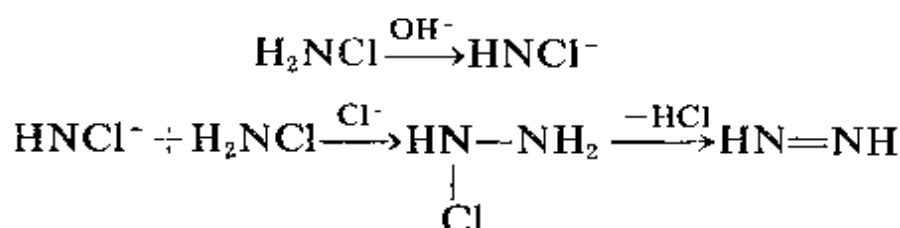
在  $25^\circ\text{C}$  时,  $\text{N}_2\text{H}_4$  的分子构型 100% 呈扭曲状(12-VIII), (参看下述  $\text{N}_2\text{F}_4$ ):



**二亚胺** 虽然偶氮化合物的母体二亚胺 ( $\text{HN}=\text{NH}$ ) 不能被分离出来, 但二亚胺在气相和溶液中的瞬时存在已有充分证据。通常联氨被双电子氧化剂如分子氧、过氧化物、氯胺-T 等氧化而制得二亚胺:



氯胺在碱中裂解亦可制得二亚胺:



尤其是, 通过  $\text{C}=\text{C}$  键被联氨和氧化剂的立体定向的顺式-氢化作用也已证明二亚胺  $\text{N}_2\text{H}_2$  的存在。二亚胺既可分解为  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$ , 也能歧化为  $\text{N}_2$  和  $\text{N}_2\text{H}_4$ 。这两个反应看来似乎是相互竞争的。

**叠氮酸和叠氮化物**<sup>②</sup> 虽然叠氮酸  $\text{HN}_3$  在形式上看是氮的氢化物, 但它同  $\text{NH}_3$  和  $\text{N}_2\text{H}_4$  并没有本质的关系。用下面的反应制备叠氮酸钠,

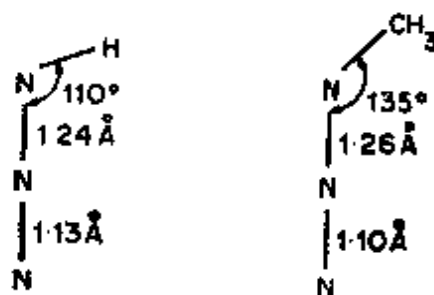
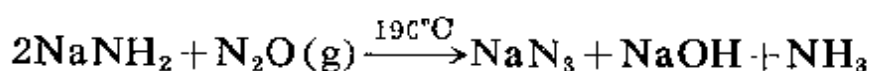
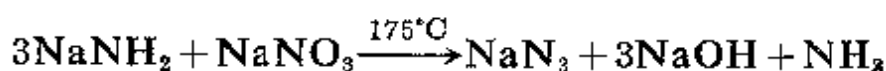
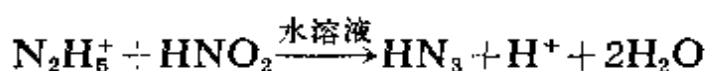


图 12-3  $\text{HN}_3$  和  $\text{CH}_3\text{N}_3$  的结构

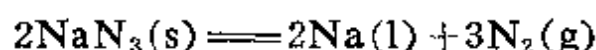
<sup>②</sup> A. D. Yoffe in *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, C. B. Colburn, ed., Elsevier, 1966; P. A. S. Smith, *Open Chain Nitrogen Compounds*, Vol. II, P. 211, Benjamin, 1966.

但在溶液中用下述反应得到游离的叠氮酸



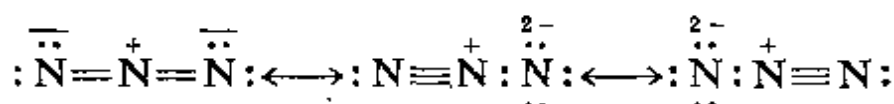
许多别的氧化剂同联氨作用形成小量的  $\text{HN}_3$  或叠氮化物。叠氮酸 ( $\text{p}K_{25}^\circ = 4.75$ ), 是无色液体 (沸点  $37^\circ\text{C}$ ), 并极易爆炸。从水溶液中蒸馏可得到纯叠氮酸  $\text{HN}_3$ 。已知有许多金属叠氮化物: 重金属的叠氮通常会爆炸;  $\text{Pb}$ 、 $\text{Hg}$  和  $\text{Ba}$  的叠氮化物受到猛烈撞击则爆炸, 并在雷管 (火帽) 中使用。

正电性金属的叠氮化物并不爆炸, 事实上, 当加热到  $300^\circ\text{C}$  或更高一些时候则缓慢地和定量地分解, 例如

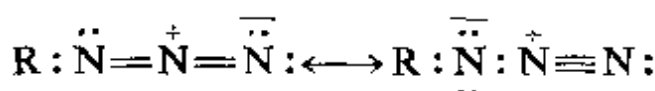


在过渡金属络合物中, 叠氮离子也有作为配位基的功能。在通常情况下,  $\text{N}_3^-$  的行为有点像卤素离子, 一般可看作是假卤素离子, 然而相应的假卤素  $(\text{N}_3)_2$  尚不知道。

叠氮离子, 它本身是对称的和线性的 ( $\text{N}-\text{N}$ ,  $1.16\text{\AA}$ ), 在价键理论中它的电子结构可表示为:



另一方面, 在共价叠氮化物中, 如在  $\text{HN}_3$  和  $\text{CH}_3\text{N}_3$  分子中, 显然是失去了对称性 (图 12-3)。在这些共价叠氮化物中, 电子结构是共振杂化:



**羟胺 (胨)** 正如联氨可以看作是由  $\text{NH}_3$  中的一个氢被  $\text{NH}_2$  所取代而衍生, 因此羟胺 ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) 也可以看作  $\text{NH}_3$  中的一个氢被  $\text{OH}^-$  基取代而得。像联氨一样, 羟胺是一个比  $\text{NH}_3$  弱的碱:



在控制十分严密的条件下,用电解法或用  $\text{SO}_2$  还原硝酸盐或亚硝酸盐制备羟胺。在  $\text{HCl}$  溶液中,用氢还原  $\text{NO}_2$ ,同时以镀铂的活性炭为催化剂也同样可制得羟胺,其产率为 70%。游离状态的羟胺是白色固体(熔点  $33^\circ\text{C}$ ),为了避免游离态羟胺分解,必须在  $0^\circ\text{C}$  保存。我们遇到的羟胺是作为水溶液或盐类,例如  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ ,  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{NO}_3$  和  $[\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$ ,它们是稳定的可溶于水的白色固体。虽然羟胺既可作为氧化剂又可作为还原剂,但通常用作还原剂<sup>②a</sup>。

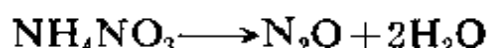
## 12-6 氮的氧化物

已知氮的氧化物列于表 12-2 中,而它们的结构示于图 12-4 中。

表 12-2 氮的氧化物

分子式	名称	颜色	备注
$\text{N}_2\text{O}$ $\text{NO}$	氧化二氮 一氧化氮	无色 气体,无色;液体 和固体——蓝色	稍不活泼 中等活泼
$\text{N}_2\text{O}_3$ $\text{NO}_2$ $\text{N}_2\text{O}_4$	三氧化二氮 二氧化氮 四氧化二氮	蓝色固体 棕色 无色	极易分解为气体 稍活泼 极易分解为气态 $\text{NO}_2$ 和部分 液态 $\text{NO}_2$ 。
$\text{N}_2\text{O}_5$ $\text{NO}_3, \text{N}_2\text{O}_6$	五氧化二氮 ——	无色 ——	气态不稳定;离子型固体。 没有良好特性,而且很不稳定

氧化二氮(氧化亚氮) 氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}$ ),在  $250-260^\circ\text{C}$  下,使硝酸铵在熔融态下热分解可以得到:



杂质是  $\text{NO}$  和 1—2% 的氮,使混合气体通过硫酸亚铁溶液可以

②a M. N. Hughes and H. G. Nicklin, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 164.

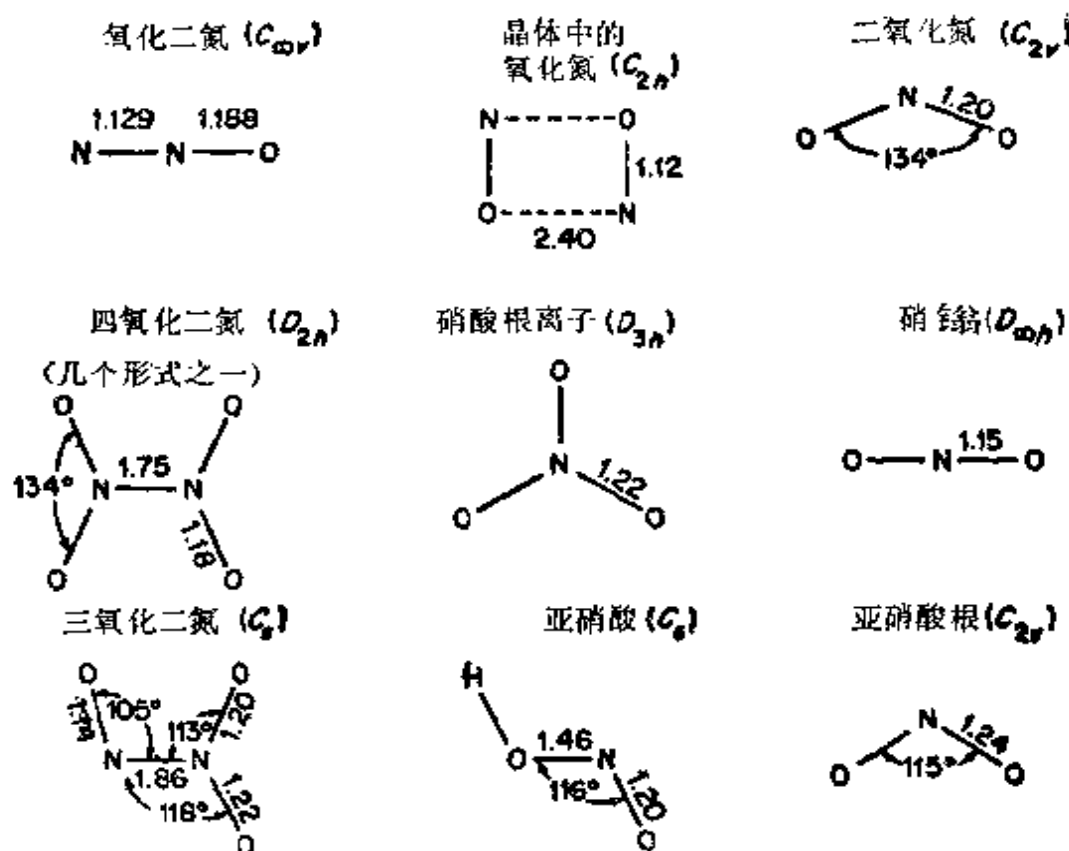


图 12-4 某些氮氧化物和阴离子的结构和点群的对称性  
(角, 以度为单位, 键长以 Å 为单位)

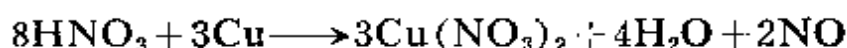
除去  $\text{NO}$ 。而  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  中必须不能含有  $\text{Cl}^-$  离子, 因  $\text{Cl}^-$  离子的催化会使其分解成  $\text{N}_2$ 。但是加热  $\text{HNO}_3$  或含有少量  $\text{Cl}^-$  离子的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液能得到几乎是纯的  $\text{N}_2\text{O}$ 。 $\text{N}_2\text{O}$  气体的制备也可以在一定条件下利用还原亚硝酸盐和硝酸盐的方法, 或者分解连二次硝酸盐的方法。

氧化二氮相对地不活泼, 在室温时对卤素、碱金属和臭氧呈惰性。它能氧化某些低价过渡金属络合物<sup>②</sup>, 而生成络离子  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2\text{O}]^{2+}$  (见 26-F-4 节)。在升高温度时, 它分解成氮和氧, 能与碱金属和许多有机化合物反应, 并能助燃。它在奶油中

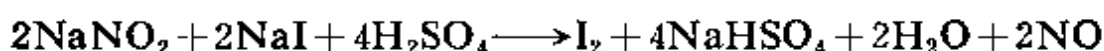
<sup>②</sup> R. G. S. Banks, R. J. Henderson and J. M. Pratt, *J. Chem. Soc.*, A. 1968, 2285.

有中等的溶解度, 暂且莫说它的麻醉作用, 它在商业上的主要作用是: 在“搅”奶油“弹”方面作为推进剂气体。

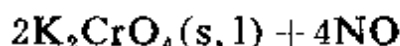
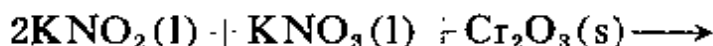
**一氧化氮** 一氧化氮 NO 可在许多反应中生成; 包括硝酸、硝酸盐和亚硝酸盐溶液的还原。例如, 用 8*N* 的硝酸:



通过水溶液反应制得相当纯的 NO:

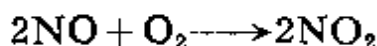


或者用干法,



正如早已介绍过的, 商业上, 利用氮的催化氧化制备 NO。两元素的直接化合来产生 NO 的作用, 只有在很高温下才能发生, 但分离出如此生成的少量(在 3000°C, 只有百分之几的体积)NO, 还必须迅速地冷却平衡混合物, 尽管做了许多研究工作, 这个反应尚未发展成为有实际意义的工业合成方法。

**一氧化氮与氧即刻反应:**



一氧化氮也同 F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub> 和 Br<sub>2</sub> 反应形成亚硝酰卤化物 XNO(12-8 节), 与 CF<sub>3</sub>I 反应生成 CF<sub>3</sub>NO 和 I<sub>2</sub>。某些强氧化剂可以把 NO 氧化成硝酸; 与高锰盐的反应是定量的, 因而可作为一个分析方法。NO 被 SO<sub>2</sub> 还原成为 N<sub>2</sub>O, 被亚铬离子还原成为 NH<sub>2</sub>OH, 这两种场合均在酸性溶液中进行。

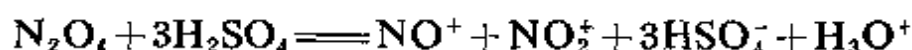
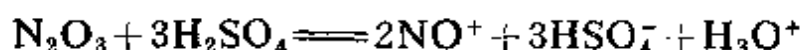
NO 于 25°C 一大气压下是热力学不稳定的, 而在高压下, 于 30°—50°C 范围内它容易分解:



NO 分子的电子构型为  $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\sigma_2, \pi)^6(\pi^*)$  (见 3-10 节)。未成对的  $\pi^*$  电子使分子具有顺磁性, 而且部分地抵消了  $\pi$  成键电子的效应。于是键级是 2.5, 与原子之间的距离  $1.15\text{\AA}$  是一致的。该键长 ( $1.15\text{\AA}$ ) 位于  $\text{NO}^+$  中三键键长  $1.06\text{\AA}$  (见下面) 与典型的双键键长  $\sim 1.20\text{\AA}$  之间。

NO 仅有很弱的二聚倾向。在固态中它形成中心对称的二聚体 (参阅图 12-4)。液态时, 亦已证明只有微弱的缔合, 而且于  $\text{N}_2$  气氛中、在  $15^\circ\text{K}$  下其二聚体已被基体分离出来。在  $\text{N}_2$  气氛中, 基体顺式  $\text{ONNO}$  物种占优势, 虽还观察到另外两种没有确定结构的物种<sup>②</sup>。具有  $\sim 8$  千焦·摩<sup>-1</sup> 离解热的二聚体, 在沸点时继续存在于蒸气中<sup>③</sup>。像 CO, NO 分子有一很小的电偶极矩 ( $0.17\text{D}$ )。NO 的磁性随温度而强烈变化, 这是由于不常见的旋轨偶合所致。 $\pi^*$  轨道中的电子相对地容易失去 ( $\text{IP} = 9.23$  电子伏特), 产生亚硝酸酰离子 ( $\text{NO}^+$ ), 而  $\text{NO}^+$  离子有着广泛而且重要的化学意义。因为电子从反键轨道移出, 故在  $\text{NO}^+$  中的键比 NO 中的键较强些; 从 NO 到  $\text{NO}^+$  键长减小  $0.09\text{\AA}$ , 而振动频率在从 NO 中的  $1840$  厘米<sup>-1</sup> 上升到在  $\text{NO}^+$  中的  $2150\text{--}2400$  厘米<sup>-1</sup> (依赖于环境条件)。许多  $\text{NO}^+$  的离子型化合物是已知的。

当  $\text{N}_2\text{O}_3$  或  $\text{N}_2\text{O}_4$  溶于浓硫酸时, 形成  $\text{NO}^+$  离子:

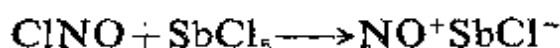
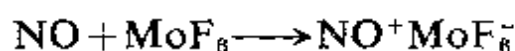


能离析出的化合物亚硝基氢硫酸 ( $\text{NO}^+\text{HSO}_4$ ) 是铅室法制造硫酸的一个重要中间产物。它的类盐组成已被电解、电导的研究和冰点降低测定所证明。已知化合物  $\text{NO}^+\text{ClO}_4$  和  $\text{NO}^+\text{BF}_4$  二者与相应的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{H}_3\text{O}^+$  的化合物同结构; 许多其它化合物, 如像

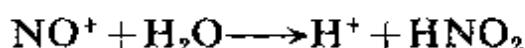
② W. A. Guillory and C. E. Hunter, *J. Chem. Phys.*, 1969, 50, 3516.

③ *Chem. Eng. News*, Sept. 22, 1969, P. 42.

(NO)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>、NOFeCl<sub>4</sub>、NOAsF<sub>6</sub>、NOSbF<sub>6</sub> 和 NOSbCl<sub>6</sub> 可以通过下述一般方法制取:

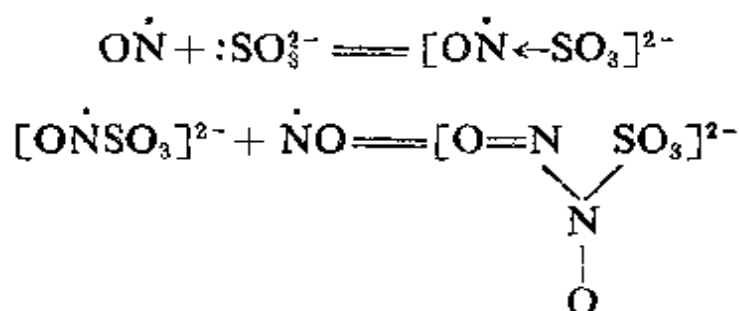


所有这些盐都很容易水解:



因而它们的制备和处理, 必须在无水条件下进行。

在 0°C 下, 于碱性溶液中, 使 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与 NO 反应, 可得到白色的 N-亚硝酰羟胺-N-磺酸钾 K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 固体结晶<sup>②</sup>:



利用胺与 NO 相互反应可以得到含有 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 基团的一类物质; 在碱性的乙醇溶液中也产生 [O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>。

NO<sup>+</sup> 离子与 CO 是等电子的, 而且像 CO 一样能与金属形成键。例如, 与羰基镍 [Ni(CO)<sub>4</sub>] 类似的有等电子的 Co(CO)<sub>3</sub>NO。这些过渡金属的亚硝酰络合物将在 22-12 节中给予讨论; 但在这里我们必须注意: 在硝酸根试验中, 带有棕色环的化合物就是铁的亚硝酰络合物, 其化学式为 [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>NO]<sup>2+</sup>。

**三氧化二氮<sup>③</sup>** 纯的 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 仅存在于低温下固态中; 在气态时它大都被解离:

② R. Longhi, R. O. Ragsdale and R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, 1962, 1 768; T. L. Nunes and R. E. Powell, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1916.

③ I. R. Beattie, *Progr. Inorg. Chem.*, 1963, 5, 1; A. W. Shaw and A. J. Vosper, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1592.



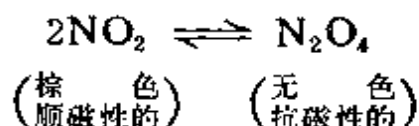
$$\Delta H = 39.7 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}.$$

但是,  $\text{N}_2\text{O}_3$  于低温下, 在溶液中或在液态时只部分解离。

它最好是用化学计量的  $\text{NO}$  与  $\text{O}_2$  或  $\text{NO}$  与  $\text{N}_2\text{H}_4$  相互反应而制得。它是深蓝色液体(冰点约为  $-100^\circ\text{C}$ ), 极浅蓝色固体。这个氧化物形式上是亚硝酸的酐, 以等摩尔的  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  的混合物溶解于碱中, 则产生质地纯净的亚硝酸盐。根据氮的示踪研究指出,  $\text{NO}$  与  $\text{NO}_2$  之间迅速交换且与上述平衡一致。确信固态有两种构型, 其一是不稳定的, 结构为  $\text{ONONO}$ ; 另一种是类似于在下面要讨论的  $\text{N}_2\text{O}_4$  中所具有长  $\text{N}-\text{N}$  键的。

这种气体中含有一些  $\text{ONNO}_2$  分子<sup>②⑥</sup>, 其详细结构列于图 12-4 中。这种  $\text{ONNO}_2$  的结构看来存在于液态中。

**二氧化氮和四氧化二氮** 这两个氧化物,  $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 存在于一个强烈依赖于温度的平衡中



无论在溶液中<sup>②</sup>, 还是在气相中<sup>②③</sup>,  $\text{N}_2\text{O}_4$  的离解热均是  $57 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ 。于固态时, 这种氧化物都是  $\text{N}_2\text{O}_4$ 。于液态时, 发生部分离解; 在凝固点 ( $-11.2^\circ\text{C}$ ) 时, 它是淡黄色, 其中含有  $0.01\%$  的  $\text{NO}_2$ ; 到了沸点  $21.15^\circ$  时, 在深红色的液体中,  $\text{NO}_2$  的量增到  $0.1\%$ 。在  $100^\circ\text{C}$  的蒸气中, 组成是:  $\text{NO}_2$  占  $90\%$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  占  $10\%$ , 于  $140^\circ\text{C}$  以上则完全离解。单体  $\text{NO}_2$  有一未成对电子, 它似乎主要位于  $\text{N}$

<sup>②⑥</sup> A. H. Brattain, A. P. Cox and R. L. Kuczkowski, *Trans. Faraday Soc.*, 1969, **65**, 1963.

<sup>②⑦</sup> T. F. Redmond and B. B. Wayland, *J. Phys. Chem. Soc.*, 1968, **72**, 1626; D. W. James and R. C. Marshall, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 2923; A. J. Vosper, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2192.

<sup>②⑧</sup> A. J. Vosper, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 625.

原子上;对于象这样的分子,具有如此的性质红棕色又容易二聚为无色的、又具有抗磁性的  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 不是预料不到的。 $\text{NO}_2$  还能很容易地失去它的未成对电子( $\text{IP}=9.91$  电子伏特), 而产生  $\text{NO}_2^+$ , 硝酸离子  $\text{NO}_2^-$  将在下面讨论。

已知  $\text{NO}_2$  的二聚体以三种异构体存在<sup>②</sup>。远比其他二种更为稳定的是平面形  $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$  分子 (图 12-4)。在液氮温度时, 歪曲形的或非平面形的异构体可以捕集于惰性基体中。约在  $4^\circ\text{K}$  左右, 根据红外光谱鉴定, 认为是  $\text{ONONO}_2$  的第三种异构体也能被捕集。在通常化学反应条件下, 处于气相和液相的  $(\text{NO}_2)_2$  分子中毫无疑问地几乎全部都是由  $\text{O}_2\text{NNO}_2$  分子所构成, 但有可能是少量的、瞬时存在的  $\text{ONONO}_2$  在  $(\text{NO}_2)_2$  的反应中起了关键性作用。譬如, 许多这种气体的反应, 借助于假设  $\text{NO}^\cdot$  和  $\text{NO}_3^-$  的存在或者很容易形成, 而得到最合理地解释; 而这些基团可能是在  $\text{ON}-\text{ONO}_2$  分子中均键断裂的似乎合理的产物。对于液态  $(\text{NO}_2)_2$  来说, 大多数化学事实与认为  $\text{NO}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  是存在的、或者容易形成的观点, 是一致的。在中等的离子化溶剂  $(\text{NO}_2)_2$  或  $(\text{NO}_2)_2$  与液体如像醋酸乙酯混合物中, 这些基团则是  $\text{ON}-\text{ONO}_2$  非均键断裂的似乎合理的产物。因此, 虽然  $\text{ONONO}_2$  的平衡浓度可能是十分小的, 但是  $\text{ONONO}_2$  可以提供由  $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_2\text{NNO}_2$  成为实际的活性体  $\text{NO}^\cdot$ 、 $\text{NO}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_3^-$  之间的通道。这个假设虽不是被证明了的, 但它是引人注意的, 并且与有用的迹象相一致。

平面形的  $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$  分子某些特性是异常的: (1) 既然  $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$  分子中  $\text{O}\cdots\text{O}$  斥力增加到最大极限程度, 而平面形分子相对于扭歪形分子却有较大的稳定性; (2) 显著长的  $\text{N}-\text{N}$  键 ( $1.75\text{\AA}$ ) 接近于  $\text{H}_2\text{NNH}_2$  中  $\text{N}-\text{N}$  键 ( $1.47\text{\AA}$ )。企图解释这些特

<sup>②</sup> W. G. Fateley, H. A. Bent and B. Crawford, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 204; H. A. Bent, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 747.

性曾经做了许多努力<sup>②</sup>,但没有一个完全合适的。

加热金属硝酸盐,在空气中氧化 NO 或者是还原硝酸,以及用金属或其它还原剂还原硝酸盐均可得到混合氧化物。这些气体是高毒性的,并能迅速腐蚀金属。它们与水反应:



亚硝酸分解,特别是温热时:



$\text{NO}_2$  于  $150^\circ\text{C}$  开始热分解,



到  $600^\circ\text{C}$  时分解完全。

在水溶液中,  $\text{N}_2\text{O}_4$  是很强的氧化剂,其强度可与  $\text{Br}_2$  相当:



混合的氧化物,“亚硝烟”在有机化学中,已用为选择性氧化剂;其第一步反应是吸收氢:



C—H 键的强度一般是决定反应的性质。

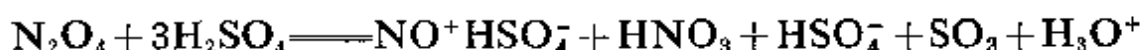
四氧化二氮作为一个非水溶剂已进行了广泛地研究<sup>③</sup>。液态  $\text{N}_2\text{O}_4$  的电导率极低。它能与氮、氧和芳香烃的给予体类型化合物等各种不同物质形成分子加成物。包含液体  $\text{N}_2\text{O}_4$  和有机溶剂混合物的体系通常具有很强的反应性;例如,它们比较地能溶解贵金属生成通常与  $\text{N}_2\text{O}_4$  发生溶剂化作用的硝酸盐。例如在乙酸乙酯中,铜与  $\text{N}_2\text{O}_4$  剧烈地反应,生成晶体  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ ,并由此可制得无水的、挥发性的(在  $150-200^\circ\text{C}$ )硝酸铜(25-H-3 节)。通过这个方法所得的某些化合物,可以一律按亚硝酰盐来处理,例如,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$  可表述为  $(\text{NO}^+)_2[\text{Zn}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 。

<sup>②</sup> C. C. Addison in *Chemistry in Non-aqueous Ionizing Solvents*, Vol. 3, Part 1, Pergamon Press, 1967.

在无水的酸中，如在上面所说的无水  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和无水  $\text{HNO}_3$  中， $\text{N}_2\text{O}_4$  几乎完全离解为离子：

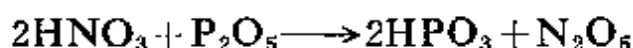


在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中完全解离；于较高浓度的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中存在着未离解的  $\text{N}_2\text{O}_4$ ；若在很高浓度的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中则形成硝酸：



事实上，此时会有  $\text{NOHSO}_4$  的晶体析出。详细的机理与中间体无疑是复杂的，因而这个体系到目前为止还没有弄清楚。

**五氧化二氮** 通常，用  $\text{P}_2\text{O}_5$  使硝酸脱水可得到  $\text{N}_2\text{O}_5$  的无色晶体。 $\text{N}_2\text{O}_5$  不太稳定（有时爆炸），在臭氧化的氧气流中、用蒸馏法提取它。

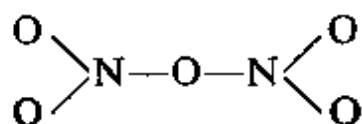


$\text{N}_2\text{O}_5$  与  $\text{HNO}_3$  可以互相转化，所以  $\text{N}_2\text{O}_5$  是硝酸的酐：



$\text{N}_2\text{O}_5$  易潮解，因而用上列反应极易生产硝酸。

这种气态化合物看来具有(12-IX)型式的结构。



(12-IX)

它有弯曲的  $\text{N}-\text{O}-\text{N}$  基，不过它的键角几乎接近  $180^\circ$ 。固态  $\text{N}_2\text{O}_5$  的稳定形式是硝酸硝鎓 ( $\text{NO}_2^+ \text{NO}_3^-$ )，但是，在  $\sim 90^\circ \text{K}$  时表面上气体冷凝时形成  $\text{N}_2\text{O}_5$  分子，它可以保存几个小时。然而，当温热到  $\sim 200^\circ \text{K}$  时，后者迅速变成  $\text{NO}_2^+ \text{NO}_3^-$ 。这两个离子的结构示于图 12-4。

与  $\text{N}_2\text{O}_4$  相似，在无水  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  或  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中发生离子型的离解作用而产生  $\text{NO}_2^+$ ，例如，



$\text{N}_2\text{O}_5$  的许多气相反应依赖于所离解成的  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}_3$ ，而后者可作为氧化剂进一步反应。这些反应是属于已经了解得较比透彻的复杂无机反应之中的<sup>①</sup>。

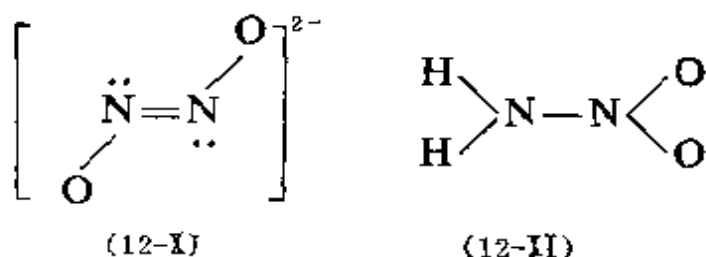
在  $\text{N}_2\text{O}_5$  催化的臭氧分解过程中，稳定态的  $\text{NO}_3$  的浓度是足够高的，达到了吸收光谱能进行记录的程度。

## 12-7 氮的含氧酸

**连二亚硝酸<sup>②</sup>** 连二亚硝酸  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$  盐的生成是在含有乙醇钠 ( $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ) 的乙醇溶液中，用戊基-亚硝酸盐处理  $\text{NH}_2\text{OH}$ 。用钠汞齐还原亚硝酸盐也能生成连二亚硝酸盐。连二亚硝酸银不溶于水，因此连二亚硝酸根离子通常以银盐形式分离出来。连二亚硝酸钠及自由状态的连二亚硝酸都可以白色晶体制得。后者，从乙醚介质中用  $\text{HCl}$  处理它的银盐便可。它是个弱酸， $\text{p}K=7$ ，在溶液中较稳定。碱金属的连二亚硝酸盐与  $\text{CO}_2$  反应给出  $\text{N}_2\text{O}$ 。

连二亚硝酸根离子具有反式构型(12-X)。

在液氨中用  $\text{Na}$  同  $\text{NO}$  作用得到一种“化合物”，长时间地以化学式  $\text{NaNO}$  来表示它，但在  $\text{NaNO}$  中既不像含有  $\text{NO}^-$  离子，也不象含有连二亚硝酸根离子。有人曾建议<sup>③</sup>： $\text{NaNO}$  中可能含有顺式-连二亚硝酸根离子。但是，对于这一点，并没有肯定的证据。



① G. Schott and N. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1841.

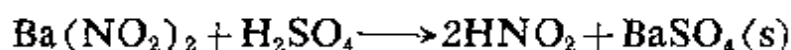
② M. N. Hughes, *Quart. Rev.*, 1968, **21**, 1.

③ J. Goubeau and K. Laitenberger, *Z. anorg. Chem.*, 1963, **320**, 78.

连二亚硝酸盐根据反应条件, 在酸、碱溶液中进行不同的氧化-还原反应。它们通常是作为还原剂。

有一叫做硝酰胺的化合物, 它也是一个弱酸( $K_{25}^{\circ} \approx 2.6 \times 10^{-7}$ ), 并且是连二亚硝酸的一个同分异构物。它的结构已示于图(12-XI)。

亚硝酸弱酸亚硝酸  $\text{HNO}_2$  ( $p_a K^{25} = 5.22$ ) 的溶液很容易地通过酸化亚硝酸盐的溶液而制得。为要获得它不含盐的水溶液, 可以通过反应



液态亚硝酸是不知道的, 但是在气相可以得到它<sup>②</sup>, 已知反式结构(图 12-4)比顺式结构更稳定, 其能量相差约 2.1 千焦·摩<sup>-1</sup>。在气相中下述平衡迅速地建立起来:



亚硝酸的水溶液不稳定, 当加热时按下式迅速分解,



这个反应是可逆的。亚硝酸的行为, 既可作为氧化剂, 如对  $\text{I}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的



又可作还原剂<sup>③a</sup>;



碱金属硝酸盐最好的制备方法是: 硝酸盐和还原剂(如碳、铅、铁等等)一起加热。亚硝酸已用于有机化学领域中众所周知的重氮化合物的制备中。无数的含有  $\text{NO}_2$  基的有机衍生物人们是熟悉的。它们有两种类型: 亚硝酸盐  $\text{R}-\text{ONO}$  和硝基化合物

②a M. Green and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc.*, A 1970, 3209.

③ P. L. Asquith and B. J. Tyler, *Chem. Comm.*, 1970, 744.

(R—NO<sub>2</sub>)。类似的互变异构现象也发生于无机络合物中,当 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 是配位体时,在络合物中氧或氮是实际的给予体原子。

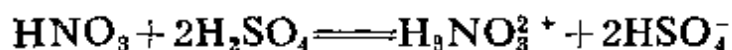
过氧亚硝酸 HOONO 是在用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化 HNO<sub>2</sub> 为 HNO<sub>3</sub> 的过程中形成的中间产物。虽然过氧亚硝酸不稳定,其阴离子在碱性溶液中却是稳定的,并显黄色<sup>④b</sup>。

亚硝酸根离子象预料的一样,是弯曲的(图 12-4)。

硝酸和硝酸盐硝酸在第五章、13 节已经进行了讨论。

实际上,所有金属元素的硝酸盐已为人们所熟悉。它们往往是水合物,并且其大部分是溶于水的。许多金属的无水硝酸盐是能够得到的,其中一些如 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 升华而不分解。即使碱金属的硝酸盐于 350—500°C 下,可在真空中升华,但是在较高温时即发生分解而产生亚硝酸盐,温度很高则产生氧化物或过氧化物。NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 能给出 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O(可参看上述内容)。于中性溶液中,硝酸盐能被还原,却相当困难,至于还原机理迄今仍不清楚。在强碱性溶液中,用 Al 或 Zn 能将硝酸还原而产生 NH<sub>3</sub>。硝酸盐的络合物将在第二十一章里讨论。

**硝酸离子** 硝酸离子(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)不仅直接包含在硝酸的自身分解反应中,而且还存在于硝化反应,以及氮的氧化物在硝酸或其它强酸的溶液中。根据 Hantzsch 早期的各种物理测量,给出了关于 HNO<sub>3</sub> 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中分解的证据。例如,在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的“HNO<sub>3</sub>”没有蒸气压和通过冰点降低的研究得出范特荷甫系数 *i* 为 3。根据这些,所以 Hantzsch 提出了建议:

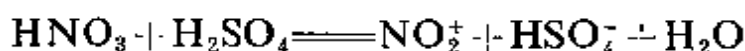
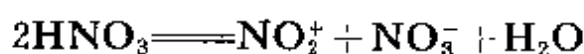


更近代的工作指出, Hantzsch 的建议在细节方面是不正确的,但是离子的分解作用还是发生的。Hughes 和 Ingold 以及其

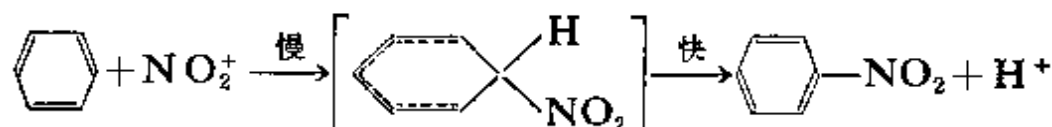
---

④b D. J. Benton and P. Moore, *J. Chem. Soc., A.*, 1970, 3179.

他人继续了这方面的工作, 对于  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  混合介质中随着  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度的增加, 芳香族化合物的硝化速率急剧增加的事实, 找到解释; 并且说明了在其它介质中芳香族化合物硝化速率的变化, 例如, 将其中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  由 80% 提高到 90% 时, 则苯的硝化速率增加  $10^3$  倍。在硫酸、硝基甲烷( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ )和冰醋酸溶液中所获得的详细动力学数据, 只有假定  $\text{NO}_2^+$  离子是侵蚀性的物质, 才可获得解释。例如, 用以下形式的电离作用能够说明  $\text{NO}_2^+$  的来源:

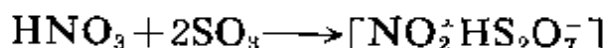
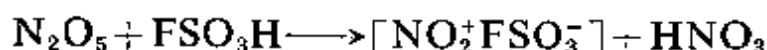
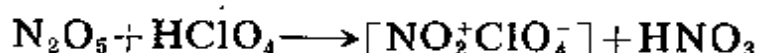


第一类反应类型的重要性, 在于它反映了这种事实: 即在反应混合物中, 加入电离化的硝酸盐将会减慢这个反应。于是, 实际硝化过程可表示为:



通过冰点降低的研究, 也证实了在各种介质中的离解作用, 诸如上面叙述的氮的氧化物, 分解时也同样发现有硝鎓离子( $\text{NO}_2^+$ )产生。通过光谱的研究也证实了在这类溶液中有各种离子的存在。如  $\text{NO}_2^+$  离子用拉曼谱线已被确定, 大约在  $1400 \text{ 厘米}^{-1}$ 。

通过硝鎓离子盐的分离方法, 最后证实了  $\text{NO}_2^+$  的存在, 而硝鎓离子( $\text{NO}_2^+$ )盐含有一对称的  $\text{N-O}$  键, 其伸缩频率在  $\sim 1400 \text{ 厘米}^{-1}$ , 键长为  $1.15 \text{ \AA}$ 。例如用结晶方法从  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HClO}_4$  的硝基甲烷溶液内已得到高氯酸盐  $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$  与  $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$  的混合物。致使生成硝鎓离子盐结晶的其它反应是:



这些反应的前二个, 事实上就是复分解反应, 因为  $\text{N}_2\text{O}_5$  在固态及

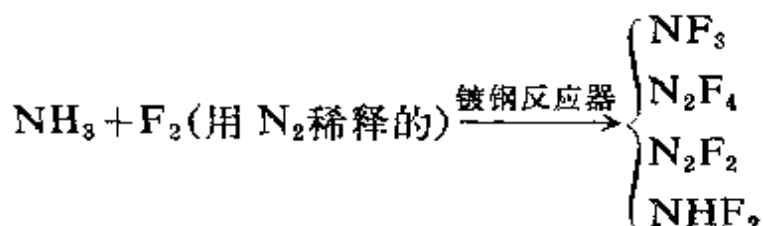
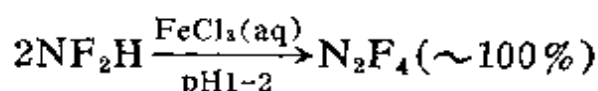
无水酸溶液中是  $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$ 。其它反应是酸酐  $\text{SO}_3$  与碱(1)  $\text{NO}_2^+\text{OH}^-$  之间的反应。

硝酸盐是晶体,热力学上也是稳定的,但在化学上很活泼。它们遇湿气迅速水解;在加成反应中,如  $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$  与有机物质猛烈反应,但是实际上它被用于实现在硝基苯溶液中的硝化作用。

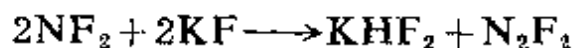
## 12-8 氮的卤素化合物

除了  $\text{NF}_3$ 、 $\text{NF}_2\text{Cl}$ 、 $\text{NFCI}_2$ 、及  $\text{NCl}_3$  外,我们已知道的还有  $\text{N}_2\text{F}_2$ 、 $\text{N}_2\text{F}_4$  以及卤素的叠氮化物  $\text{XN}_3$  ( $\text{X}=\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$  或  $\text{I}$ )。除  $\text{NF}_3$  外,其余卤化物都是活泼的,它们基本上都是危险品。其中某些像  $\text{NF}_2\text{Cl}_2$  还是炸药,其它则不是。只有氟化物是重要的。<sup>⑤</sup>

三氟化氮  $\text{NF}_3$  在无水  $\text{HF}$  中电介  $\text{NH}_4\text{F}$  可得到  $\text{NF}_3$  及少量的二氮二氟化物( $\text{N}_2\text{F}_2$ ),但是对于  $\text{N}_2\text{F}_2$  的制备来说电解熔融态  $\text{NH}_4\text{F}$ ,却是一个更喜欢的方法。以下反应已被推荐作为合成某种氮的氟化物的好方法:



(主要的产品决定于条件,特别是  $\text{F}_2/\text{NH}_3$  比)



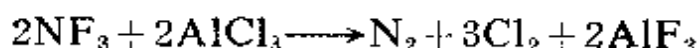
$\text{N}_2\text{F}_2$  的制备也可以利用在  $\text{Br}_2$  存在下  $\text{N}_2\text{F}_4$  的光分解作用<sup>⑥</sup>。

三氟化氮(沸点:  $-129^\circ\text{C}$ )是很稳定的气体,通常只有在

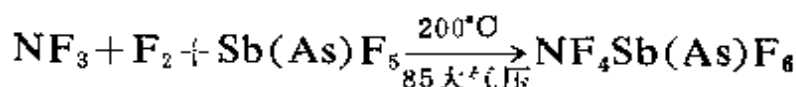
⑤ J. K. Ruff, *Chem. Rev.*, 1967, **67**, 665.

⑥ L. M. Zaborski, K. E. Pullen and J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2005.

250—300°C 时才是活泼的，但在 70°C 时它能迅速与  $\text{AlCl}_3$  反应：



在室温下它不与水起作用，也不与其它大部分试剂起作用，当无还原性的金属存在时加热它也不分解；当氟的接受体如铜存在时加热  $\text{NF}_3$ ，则金属铜被氟化，同时可得到  $\text{N}_2\text{F}_4$ 。 $\text{NF}_3$  分子是角锥形结构，但它有很低的偶极矩，就整体来说，它不具有给予体的性质<sup>②</sup>。然而下列反应已有报告<sup>③a</sup>

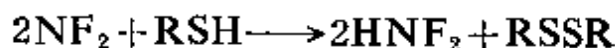


四氟化肼  $\text{N}_2\text{F}_4$  也是气体（沸点：-73°C），最好的制备方法是利用上面所提到的  $\text{NF}_3$  与  $\text{Cu}$  反应。它的结构与联氨的相似，其差异在于所含扭曲状和反式构型<sup>④</sup>的比例不同，后者比较稳定些，二者相差约 2 千焦·摩<sup>-1</sup>。有趣的是  $\text{N}_2\text{F}_4$  在气相和液相按如下化学方程式迅速分解

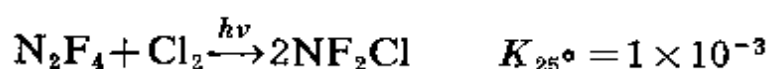


依此说明它有高化学活性。二氟氨  $\text{NF}_2$  的电子自旋共振和电子光谱指出，它的结构是弯曲状的（参照  $\text{OF}_2$ 、 $\text{O}_3^-$ 、 $\text{SO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_2$ ）在相对纯  $\pi$  分子轨道内具有奇数电子。

由于  $\text{N}_2\text{F}_4$  很容易离解，人们企望借助于它探索游离基的反应类型<sup>⑤</sup>。例如它可以硫醇里夺去氢：



还有其它反应，如：

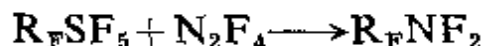
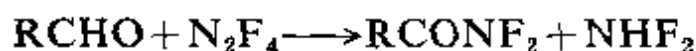
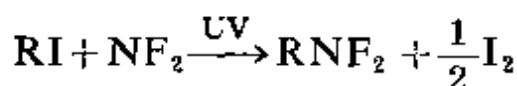


② P. Holte *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 201.

③a W. E. Tolberg *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1156.

③ M. J. Caudillo and S. H. Bauer, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2086.

④ J. P. Freeman, *Inorg. Chim. Acta, Rev.*, 1967, 1, 65 ( $\text{NF}_2$  游离基化学).



在游离基的链锁反应中,  $\text{N}_2\text{F}_4$  同  $\text{H}_2$  的反应是爆炸性的反应<sup>⑩</sup>。于  $300^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2\text{F}_4$  能与  $\text{NO}$  起反应, 将产物用液氨迅速冷却可得紫色亚硝酸二氟胺  $\text{ONNF}_2$ ;  $\text{ONNF}_2$  不稳定。

二氟二胺(二氟化二氮)  $\text{N}_2\text{F}_2$  是由两种异构体(12-XII)和(12-XIII)组成的气体。于  $25^\circ\text{C}$  时, 顺式-异构体占优势( $\sim 90\%$ ), 并更活泼。



沸点  $-105.7^\circ\text{C}$       沸点  $-114^\circ\text{C}$   
(12-XII)              (12-XIII)

用不锈钢催化可使平衡混合物异构化。用下反应可得纯粹反式-形式, 其产率约为  $45\%$ <sup>⑪</sup>。



其它氮的三卤化物也是已知的, 但重要性不大。 $\text{NCl}_3$  是在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的微酸性溶液中经氯化形成的, 然后连续不断地将它萃取到  $\text{CCl}_4$  中。纯  $\text{NCl}_3$  是淡黄油状物(沸点  $\sim 71^\circ\text{C}$ )。它是吸热化合物( $\Delta H_f^\circ = 232$  千焦·摩<sup>-1</sup>, 具有爆炸性和光敏性, 一般来说很活泼。它的蒸气已用于漂白面粉。 $\text{NCl}_3$  分子是角锥形结构<sup>⑫</sup>。三溴化氮与  $\text{NCl}_3$  相似。

⑩ L. P. Kuhn and C. Wellman, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 602.

⑪ G. L. Hurst and S. I. Khayat, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 1620.

⑫ I. F. Carter, R. F. Bratton and J. F. Jackowitz, *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, 3751.

于 25°C 下, 浓氨水与  $I_2$  反应得到黑色的、爆炸性的  $NI_3 \cdot NH_3$  晶体。用液氨时则发生更复杂的反应。在  $NI_3 \cdot NH_3$  结构中含有由共用  $NI_4$  四面体的顶角所构成的锯齿形链,  $NH_3$  位于链与链之间、并把它们连结在一起<sup>③</sup>。

混合卤化物  $NCIF_2$  (沸点  $-67^\circ C$ ) 是相对稳定的。

卤代胺这类化合物有  $H_2NX$  和  $HNX_2$  型, 其中的 H 还可被烷基取代。仅有  $H_2NCl$  (氯代胺),  $HNF_2$  和  $H_2NF$  被分离出来;  $HNCl_2$ 、 $H_2NBr$  和  $HNBr_2$  或许存在, 但是很不稳定。已知: 氯化氨水时, 在  $pH > 8.5$  时, 形成  $NH_2Cl$ ; 在  $pH 4.5 \sim 5.0$  时形成  $NHCl_2$ , 若  $pH < 4.4$ , 则生成  $NCl_3$ 。二氟化胺是无色、爆炸性液体 (沸点  $23.6^\circ C$ ), 可按上述方法或者用  $H_2SO_4$  酸化已氟化的尿素水溶液制得: 先得到  $H_2NCONF_2$ , 然后将  $H_2NCONF_2$  水解, 则得  $HNF_2$ <sup>④</sup>。在  $Cl_2$  与  $KF$  的作用下,  $HNF_2$  能转化为一氯二氟化胺 ( $ClNF_2$ )<sup>⑤</sup>。

$NF_3$  没有给予体的性质, 而  $NHF_2$  是一个弱给予体:



**含氧卤化物<sup>⑥</sup>** 这些含氧卤化物有两个系列, 从形式上可以分别地看作是硝鎓离子与亚硝酰离子的盐, 然而, 在事实上, 由于它们和共价化合物十分一样, 所以下面对这些离子的化学不予讨论。已知的化合物及它们的某些性质列于表 12-3 中。

③ H. Hartl, H. Bärnighausen and J. Jander, *Z. anorg. chem.*, 1968, 357, 225.

④ E. A. Lawton, D. Pilipovitch and R. D. Wilson, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 118.

⑤ W. C. Firth, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 254.

⑥ R. Schmutzler, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1968, 7, 440 (含氧氟化物的评论),

表 12-3 亚硝酰卤化物  $\text{XNO}$  和硝酰卤化物  $\text{XNO}_2$  的物理性质

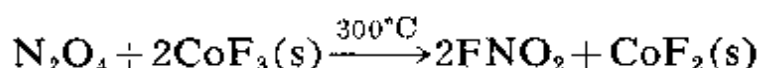
	$\text{FNO}^a$	$\text{ClNO}$	$\text{BrNO}$	$\text{FNO}_2^a$	$\text{ClNO}_2$
气体的颜色	无色	橙黄	红	无色	无色
熔点( $^{\circ}\text{C}$ )	-133	-62	-56	-166	-145
沸点( $^{\circ}\text{C}$ )	-60	-6	$\sim 0$	-72	-15
结构	弯曲状	弯曲状	弯曲状	平面形 <sup>b</sup>	平面形 <sup>b</sup>
X—N距离( $\text{\AA}$ )	1.52	$1.95 \pm 0.01$	$2.14 \pm 0.02$	1.35	$1.840 \pm 0.002$
N—O距离( $\text{\AA}$ )	1.13	$1.14 \pm 0.02$	$1.15 \pm 0.04$	1.23	$1.202 \pm 0.001$
X—N—O键角(度)	110	$116 \pm 2$	114		
O—N—O键角(度)				125(假定值)	$130.6 \pm 0.2$

<sup>a</sup> 结构参数尚未确定; <sup>b</sup> 分子对称性( $C_{2v}$ )。

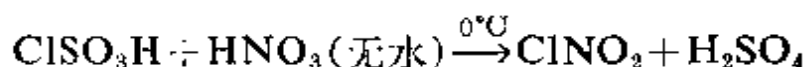
所有的亚硝酰卤化物均可以利用卤素同一氧化氮直接结合的办法得到, 利用其它途径也可制得。在  $\text{FNO}$ 、 $\text{ClNO}$ 、 $\text{BrNO}$  这个系列中, 它们的不稳定性依次渐强。 $\text{ClNO}$  总是有点不纯, 它在室温下约有 0.5% 分解(为  $\text{Cl}$  和  $\text{NO}$ ), 而  $\text{BrNO}$  在室温及一个大气压下分解则达  $\sim 7\%$ 。

这三个化合物都很活泼, 并且都是强氧化剂, 它们和许多金属都能起化学作用。用水处理时它们分解而产生  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HNO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{HX}$ 。

已知硝酰卤化物只有  $\text{FNO}_2$  和  $\text{ClNO}_2$ <sup>⑦</sup>, 可以把它们看作是硝酸的衍生物, 其中卤原子置换了硝酸( $\text{HONO}_2$ )中的  $\text{OH}$ <sup>⑧</sup>。利用下述反应能方便地制备  $\text{FNO}_2$ :

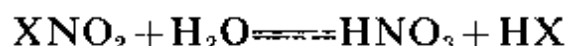


用  $\text{NO}_2$  和  $\text{Cl}_2$  直接反应不能制得  $\text{ClNO}_2$ , 但是用下列反应却很容易制得它, 且产率很高。



⑦ R. C. Paul, D. Singh and K. C. Malhotra, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1396.

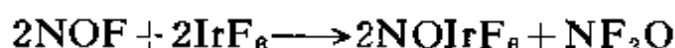
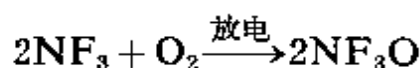
这两个化合物( $\text{FNO}_2$  和  $\text{ClNO}_2$ )都很活泼;它们可被水分解:



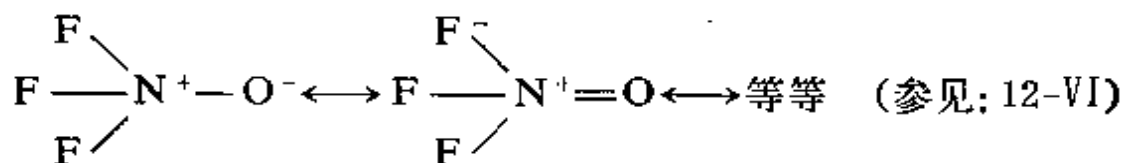
**卤素硝酸盐** 已知两个卤素硝酸盐  $\text{ClONO}_2$  (沸点:  $-87.6^\circ\text{C}$ ) 和  $\text{FONO}_2$  (沸点  $-46^\circ\text{C}$ ) 是很活泼物质。本来  $\text{ClONO}_2$  不具有爆炸性,但它同有机物质的作用是爆炸性的;  $\text{FONO}_2$  是易爆的。最好的制备反应似乎是<sup>④</sup>



**氧化三氟化胺** 它是稳定的,具有毒性和氧化性的气体(沸点  $-87.6^\circ\text{C}$ ),它对水解有抵抗性,用下列反应能制得它<sup>⑤</sup>:



亦可利用 NO 的氟化作用,即骤然冷却  $\text{F}_2$  和 NO 的混合气体而制取  $\text{NF}_3\text{O}$ 。光谱数据指出,  $\text{NF}_3\text{O}$  是“四面体型”(  $C_{3v}$  对称)。  $\text{NF}_3$  作为单纯的给予体,则是不活泼的,对于它与另外原子或集团之间的多次相互反应来说,则缺乏成键轨道。所以  $\text{NF}_3\text{O}$  的稳定性是有点奇怪的。  $\text{NF}_3\text{O}$  的电子结构也许最好是利用下面的共振现象予以描述:



到目前为止,在所有的报告中,只有与强的  $\text{F}^-$  接受体(如  $\text{AsF}_5$ 、 $\text{SbF}_5$ )的化学反应才能生成  $\text{NF}_2\text{O}^+$  的盐。

<sup>④</sup> C. J. Schack, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 1938.

<sup>⑤</sup> W. B. Fox *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 9240; P. J. Bassett and D. R. Lloyd, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 3377.

## 补充读物

*Advanced Propellant Chemistry*, Adv. in Chem. Series, No. 54, Amer. Chem. Soc. ( $\text{N}_2\text{O}_5$ 、含 N—F 化合物、 $\text{NO}_2^+$  与  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  的高氯酸盐的化学)。

*Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*. C. B. Colburn, ed., Elsevier, 1966 (键合、叠氮化物、含 S—N 化合物、N—配位体、含 P—N 化合物和 B、Al、Ga、In 和 Tl 的含氮化合物; 液氮中的反应.)。

*Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, vol. VIII, suppl. I and II, Longmans Green, 1967 (包含各种范围的氮的无机化学.)。

Addison, C. C., et al., *Quart. Rev.*, 1971, **25**, 289 (配位硝酸盐的结构问题.)。

Kosower, E. M., *Accounts Chem. Res.*, 1971, **4**, 193 (包括金属络合物单基取代了的二氮的反应.)。

Smith, P. A. S., *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*, vols. I and II, Benjamin, 1966 (内含许多有兴趣的无机化学)。

(翟应离, 王秋装译)

## 第十三章 第 V 族元素: P, As, Sb, Bi

### 概 述

#### 13-1 磷、砷、锑、铋变化趋势和立体化学

这些元素的电子结构和某些性质列于表 13-1 中。它们的价电子层形式上与氮类似, 然而, 除了某些化学计量的简单化合物— $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NCl}_3$  和  $\text{BiCl}_3$  以外, 这些元素与氮的相应化合物之间, 在性质上没有什么相似之处。

表 13-1 磷、砷、锑和铋的某些性质

	P	As	Sb	Bi
电子层结构	$[\text{Ne}]3s^23p^3$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
第一层三个价电子电离势的总能量 (电子伏特)	60.4	58.0	52.3	52.0
电负性 <sup>a</sup>	2.06	2.20	1.82	1.67
半径(Å)				
离子半径	2.12( $\text{P}^{3-}$ )		0.92( $\text{Sb}^{3+}$ )	1.08( $\text{Bi}^{3+}$ )
共价半径 <sup>b</sup>	1.10	1.21	1.41	1.52
熔点( $^{\circ}\text{C}$ )	44.0( $\alpha$ -形)	814(36大气压)	603.5	271.3

<sup>a</sup> Allred-Rochow 型; <sup>b</sup> 对于三价状态

元素 P、As、Sb 和 Bi 在化学行为方面表明了一个重要分类。在某些性质和特征方面有着连续的变化, 虽然在几个实例中呈现出没有规律的趋势, 例如, 五氧化物作为氧化剂的能力方面。磷与氮相似, 在它的化合物中基本上均是共价性的, 而 As、Sb 和 Bi 的阳离子行为依次增加。虽然通过获得电子可以达到邻近稀有气体

的电子结构,但要吸收大量的能量,例如;由 P 形成  $P^{3-}$ ,则为约 1450 千焦·摩<sup>-1</sup>,这意味着像  $Na_3P$  这类离子型化合物是很少的。由于电离能高,要失去价电子同样是困难的。磷的 5+ 价离子是不存在的,但是锑和铋的三价阳离子行为是出现了的。看来  $BiF_3$  主要为离子型,其盐如  $Sb_2(SO_4)_3$  和  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , 以及氧基离子  $SbO^+$  和  $BiO^+$  是存在的。

一些更重要的趋势,由它们的氧化物,卤化物表现出来。磷的氧化物为酸性,到铋的氧化物则变为碱性;其卤化物的离子性,由上而下渐增,  $PCl_3$  遇水即刻水解为  $HPO(OH)_2$ , 而其它三卤化物开始给出清亮的溶液,随后分别地水解为  $As_2O_3$ ,  $SbOCl$  和  $BiOCl$ 。在低氧化态的稳定性方面,也随着原子序的增加而增加,例如制备  $Bi_2O_3$  是困难的,并且它是最不稳定的五氧化物。

虽然对这些元素在它们的化合物中氧化态或氧化数能够而且常常被指定,而氧化数除了在配平方程式有用外,它们的实际用处是有限的。重要价态的特性与所形成的共价键的数目和立体化学有关。它们的普通化合物类型和立体化学的可能情况列于表 13-2

表 13-2

与其它原子成键数	几何构型 <sup>a</sup>	例	如
3	三角锥体 四面体	$PH_3, AsCl_3, Ph_3Sb$ $PH_4^+, PO(OH)_3, Cl_3PO$	
4	$\psi$ -三角双锥体	$KSb_2F_7, SbCl_3(PhNH_2),$ $K_2[Sb_2((+)\text{-tart})_2] \cdot 3H_2O$ $\beta\text{-}Sb_2O_4, SbOCl$	
5	三角双锥体 正方棱锥体	$PF_5, AsF_5, SbCl_5, Ph_5P, Ph_5As$ $Ph_5Sb$	
	$\psi$ -八面体	$K_2SbF_6, [Sb_4F_{16}]^{4-}, Sb_2S_3, SbCl_3(PhNH_2)_2$	
6	八面体	$PF_6^-, AsF_6^-, [Sb(OH)_6]^-$ $SbBr_6^-, (SbF_6)_n, [Bi_6O_6(OH)_3]^{3+}, [As(DMF)_6]^{3+}$	

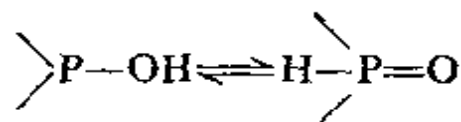
<sup>a</sup> 标志  $\psi$ -表示和键加孤对电子的中心原子。

中。N 与 P 在化学行为方面的不同,正像造成 C—Si 和 O—S 不同的原因是一样的,总结如下:

### 氮      磷

(a) 有很强的 $p\pi-p\pi$ 键。	没有 $p\pi-p\pi$ 键。
(b) $p\pi-d\pi$ 键合是罕有的。	$d\pi-p\pi$ 键合属于由弱到中等程度,但是重要的。
(c) 没有价的扩展。	有价的扩展。

(a) 点异致,像  $P(OR)_3$  存在,而  $N(OR)_3$  则不存在;氮产生一取代物  $O=N(OR)$ ; 氮的氧化物、含氧酸,如像  $P_4O_6$  或  $P_4O_{10}$  之类的氧化物与聚磷酸酯的结构不同。(b) 点与如下的重排作用



及磷氮基(=PN)化物  $(PNCI_2)_n$  的存在相联系。此外,  $PX_3$ ,  $AsX_3$  和  $SbX_3$  (其 X 代表卤素、烷基、芳香基)与  $NR_3$  化合物相似,由于孤对电子的存在而且有给予体的行为,但有一重要区别:氮原子除了单纯的给予体作用外,再无别的功能,由于它没有其它接受电子的空轨道,但 P、As 和 Sb 则有能量十分低的空  $d$  轨道。因此,当 P、As 或 Sb 作为给予体把电子给予其它原子,而该原子有与 P、As 或 Sb 的空  $d$  轨道相对称的轨道,并在这种轨道中有电子时,从全盘考虑问题,形成的多重键特性是产生反馈作用的。

这种因素对于 P、As 或 Sb 同过渡元素所组成的络合物的稳定性尤为重要,其中  $d\pi-p\pi$  键实际上对键合是有贡献的(见第二十二章)。我们在一方面比较胺的氧化物  $R_3NO$  与  $R_3PO$ ,或在另一方面再比较一下  $R_3NO$  与  $R_3AsO$ ,也证明空  $d$  轨道的后果是显著的。在 N—氧化物中,电子结构能够用一简单正则结构  $R_3N^+-O^-$  表示,然而,对 P、As、Sb 的类似氧化物,指向氧的键则有多重键的特征。可像共振氢化物那样来表示。



这些观点已被 P—O 键的缩短( $\sim 1.45 \text{ \AA}$ , 与单键半径之和  $1.6 \text{ \AA}$  相比) 和 N—O 键具有正常键长和高极性所证实。胺的氧化物的化学性质还更活泼一些; P—O 键确实是很稳定的, 象所预料的那样, 这应该从它们的键的强度 $\sim 500 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ 来看。

由于(c)点原因, 才有象 Witting 反应(13-12 节)这样的现象和其中配位为五或六的  $(C_6H_5)_5P$ ,  $P(OR)_5$ ,  $[P(OR)_6]$  和  $[PR_4]^-$   $[PR_6]^-$  等等化合物的存在, 使用所包含的  $3d$  轨道的杂化作用到什么程度, 是不好确定的, 因为充分利用的  $d$  轨道能级较高, 并且较高价态可以被部分静电力所稳定。有意义的是  $P^V$  的较高配位数用较大电负性基如卤素 OR 或苯基能最容易达到。

P(V)、As(V) 和 Sb(V) 化合物的立体化学是复杂的, 因为 *tbp* 和 *spy* 结构在能量方面稍有不同。而大多数  $MX_5$  型分子为 *tbp* 结构, 少数  $[Sbph_5]$ 、 $SbF_5$  或者  $Sb(C_2H_5)_5$  是更为稳定的 *spy* 型结构。总之, 两种构型的近似能量给非刚性立体化学提供了一种途径, (参看 1-9 节), 而非刚性立体化学在五价化合物的化学中是一个重要因素。

唯一天然存在磷的同位素  $^{31}P$ , 有  $1/2$  核自旋和大的磁矩, 这也是值得注意的。因此在磷化学<sup>①</sup> 的研究中, 核磁共振谱起了极其重要的作用。

磷和砷二者都显示了重要的成键趋向, 它们形成了一系列的环状化合物  $(RP)_n$  和  $(RAs)_n$  (其中  $n=3-6$ ) 以及一些  $R_2PPR_2$  和  $R_2AsAsR_2$  化合物。

在表 13-2 中会注意到五配位化合物, 依据元素所形成的表观一价态的不同而有不同的立体结构。这一点与在第四章讨论过的

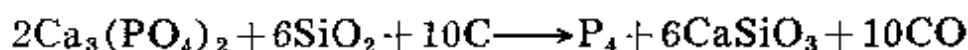
① M. M. Crutchfield *et al.*, *Topics in phosphorus chem.*, 1968, 5, 1.

原理是相吻合的,在五价化合物中,中心原子在它的价键轨道上仅有五个键合电子对,所以常常采取三角双锥体排列方式。在三价化合物中(例如  $\text{SbF}_3^{2-}$ )则有六个电子对;这种阴离子与  $\text{BrF}_3$  是等电子的,而且有相同的  $\psi$ -八面体结构(4-2 节),其中五个成键的和—个非键的电子对大致位于八面体的顶点,并且非键电子对的较大电子云使得  $\text{F—Sb—F}$  键角稍小于  $90^\circ$ 。

### 13-2 单质

**存在** 磷存于各种磷酸盐矿中,常见的是氟磷灰石  $[\text{3Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2]$ 。砷和锑的存在更为广泛,虽然总的丰度较低,而且经常与硫化矿,特别是  $\text{Cu}$ 、 $\text{Pb}$  和  $\text{Ag}$  的硫化矿在一起。铋矿较不常见,其硫化矿是最重要的。铋也存在于其它硫化矿中。

**磷** 单质磷可用磷酸盐矿石,焦碳及砂子混合,在电炉中加热而制得。这时,磷以  $\text{P}_4$  分子而挥发(高于  $800^\circ\text{C}$  时部分分解成  $\text{P}_2$ ),并将磷蒸气在水下凝固为白磷。



磷有三种主要的同素异形体——白磷、红磷和黑磷。这三种中的每一种均为多晶型,并且已知至少有十一种变体<sup>②</sup>,一些无定形的及其它一些未确定的个体。总共不知道构型的仅有三种。白磷在液态和固态为四面体型  $\text{P}_4$  分子;在低于  $800^\circ\text{C}$  的蒸汽内适当地分解为  $\text{P}_2$ ,单质磷基本上仍是  $\text{P}_4$  分子。在四面体型的  $\text{P}_4$  分子中,  $\text{P—P}$  键长为  $2.21\text{\AA}$ ;  $\text{P—P—P}$  键角自然是  $60^\circ$ 。这种低的键角表明不可忽视的张力,其张力能估计约为  $96\text{ 千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$ 。这就意味着,在四面体型  $\text{P}_4$  分子中,六个  $\text{P—P}$  键的总能量要比磷原子以正常键角所形成同样键长的六个  $\text{P—P}$  键总能量小得多。所以,这个分子结构与它的反应活性是一致的。虽然该键是弯曲的,

② C. C. Stephenson et al., *J. Chem. Thermodynamics*, 1969, 1, 59.

但它很可能含有纯  $3p$  轨道, 因为给出应为  $60^\circ$  键角的  $pd^2$  杂化作用应需稍大激发能。根据分子轨道法的计算, 也指出  $d$  轨道的参于杂化作用是可以忽略的<sup>③</sup>。

在很高的压力下加热白磷可得到晶体黑磷; 或者在催化剂汞 (Hg) 和黑磷晶种存在下, 加热至  $220^\circ\text{—}370^\circ\text{C}$ , 经过八天, 也可以得到黑磷。它的晶体是由双层组成的, 每个磷原子周围有三个相邻原子(图 13-1), 在每个双层内最靠近的 P—P 键距是  $2.17\text{—}2.20\text{\AA}$ , 即正常的单键距。整体结构是由这些层间具有最短 P—P 键距为  $3.87\text{\AA}$  的双层堆积组成的。所以黑磷晶体是片状的, 像石墨一样。

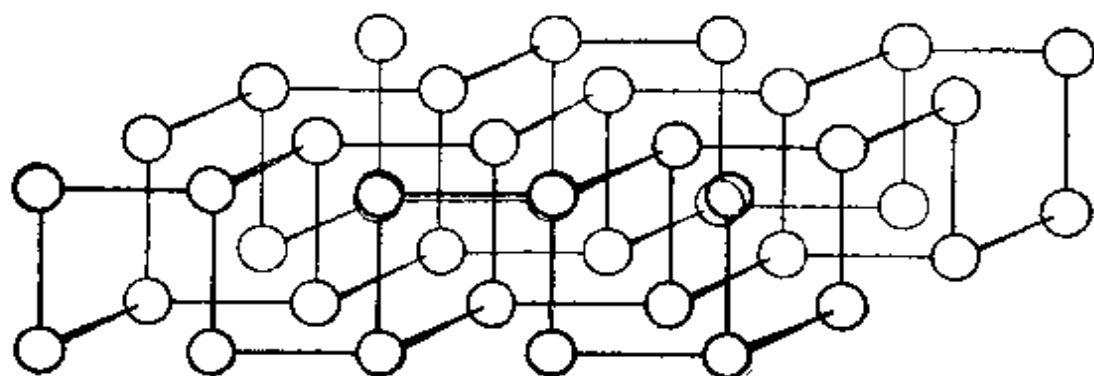


图 13-1 晶态黑磷双层原子的排列

在  $400^\circ\text{C}$  加热白磷几小时可得到红磷, 它虽有六种变体, 可能除一种变体外, 其余皆未从结构上给予叙述。被称为 Hittorf 磷的红色晶状磷, 已经从结构上进行了描述<sup>④</sup>, 尽管它可以存在于普通的红磷中, 但并没有证明这一点。Hittorf 磷是经过了一个复杂过程制得的, 那这个过程包括在熔融铅中的慢慢加热, 随后又慢慢冷却。它的结构极端复杂, 包含有无限管形磷原子键堆成十字交叉形。

③ I. H. Hillier and V. R. Saunders, *Chem. Comm.*, 1970, 1233

④ H. Thurn and H. Krebs, *Acta Cryst.*, 1969, B, 25, 125.

各种主要形态的磷在化学活性上有很大差异；白磷是最活泼的一种变体，而黑磷最不活泼。白磷存放于水下免以空气接触而保护它，但红磷及黑磷在空气中稳定；当然，黑磷也能点燃，只是较为困难一些。白磷在空气中能发火燃烧，而且能溶于像  $\text{CS}_2$  和苯之类的有机溶剂中。红磷和白磷的某些反应示于图 13-2 中。

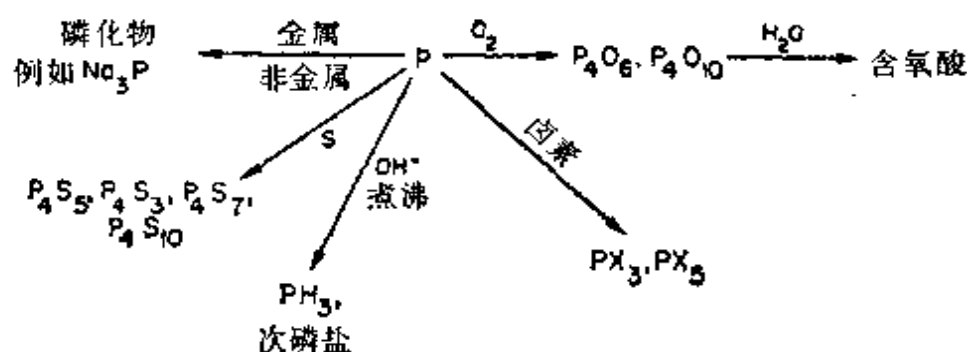
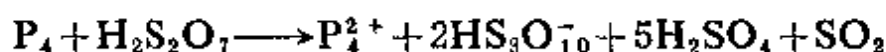


图 13-2 红磷和白磷的一些典型反应和重要反应。

在  $\text{P}_4$  分子中，以每个 P 原子上应有一指向外面的孤对电子，因此可以预料  $\text{P}_4$  分子具有给予体的能力。属于  $\text{RhCl}(\text{PR}_3)_2(\text{P}_4)$  型，不太稳定的络合物，已有报导，但是这些著者假定 Rh 是被结合到  $\text{P}_4$  分子的四面体的面上<sup>⑤</sup>。

最后，用于制造  $\text{Sn}^{2+}$  离子的技术(15-6节)已被利用来获得  $\text{P}_4^{2+}$  及  $\text{P}_8^{2+}$  离子，如



用相似办法<sup>⑤a</sup>可得到  $\text{As}_4^{2+}$  及  $\text{Sb}_4^{2+}$  离子。

**砷、锑和铋** 用氢或炭还原砷、锑、铋的氧化物可以得到这些元素。As 和 Sb 的不稳定性大概包含着四面体型  $\text{As}_4$  及  $\text{Sb}_4$  分子的黄色同素异形体，可以通过迅速冷凝它们的蒸汽而得到。它们很容易

⑤ A. P. Ginsberg and W. E. Lindsell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 2082.

⑤a R. C. Paul, J. K. Puri and K. C. Malhotra, *Chem. Comm.*, 1971, 1031.

转变为稳定形式，而黄色锑只有在很低的温度下才稳定。铋没有黄色变体。As、Sb 和 Bi 的正常形式在表面上是明亮且有光泽的，它们的晶体结构类似于黑磷。在空气中加热时这些金属则燃烧形成氧化物，它们能与卤素及一些其它非金属直接而且迅速地反应。它们能同各种其它金属形成合金。稀的非氧化性酸对它们没有影响。与硝酸作用，砷生成砷酸，锑生成三氧化锑，铋溶解而形成硝酸铋。

## 二元化合物

### 13-3 磷化物，砷化物和锑化物

磷同许多金属和准金属直接相互反应生成四种主要类型的二元化合物；(1)挥发性分子化合物(大部分是与 S, Se, Te)；(2)少数或多或少离子型的磷化物，如  $\text{Na}_3\text{P}$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Sr}_3\text{P}_2$ 。除了碱土，镧系和其它正电性金属的磷化物外，这些磷化物通常能迅速被水水解而成  $\text{PH}_3$ 。在像  $\text{K}_2\text{P}_5$  的磷化物中，可以存在着单个的磷离子。一般说来，对它的结构虽了解得很少，但可能是很复杂的。例如在  $\alpha\text{-CdP}_2$  中，有由 P 原子所形成的螺旋状链<sup>⑧</sup>，(P—P 距离为  $2.05\text{\AA}$  与为  $2.39\text{\AA}$  的交替而成，在链与链之间有 Cd 原子；(3)以共价键结合的复杂聚合物；(4)类金属化合物，从硬的基本上是金属性的固体，到无定形聚合物的粉末。过渡金属磷化物，例如  $\text{Fe}_3\text{P}$ ，通常是灰黑色的金属性物质，不溶于水且能导电。它们也可能是铁磁性物质。这些化合物的组成和结构常常是很复杂的。

砷和锑能形成类似化合物，但形成挥发性分子化合物的趋向更小，其减小的顺序为：



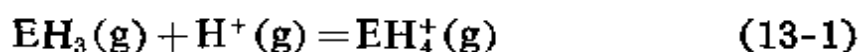
---

<sup>⑧</sup> J. Goodyear and G. A. Steigmann, *Acta Cryst.*, 1969, B, 25, 2371.

### 13-4 氢化物

所有这些元素都能形成通式为  $MH_3$  的气态氢化物。用酸处理电正性金属磷化物或砷化物,或者用电正性金属或电解使砷、锑或铋的硫酸溶液还原,均可得到这些元素的氢化物。这些氢化物的稳定性按 P、As、Bi 次序迅速下降,因此,  $SbH_3$  和  $BiH_3$  对热很不稳定,只能得到痕量  $BiH_3$ 。平均键能与稳定性的趋向是一致的;  $E_{N-H}$ , 391;  $E_{P-H}$ , 322;  $E_{As-H}$ , 247 及  $E_{Sb-H}$ , 255 千焦·摩<sup>-1</sup>。

对于磷  $PH_3$  已进行了最全面的研究<sup>⑦</sup>。 $PH_3$  分子是具有 HPH 键为  $93.7^\circ$  的角锥体。纯磷是不自燃的,但常常由于痕量  $P_2H_4$  或  $P_4$  蒸气的存在而着火,当点燃时它被空气迅速氧化,所以它可形成爆炸性的混合物。磷也是很有毒的。这些性质说明它没有什么工业实用意义。不像  $NH_3$ , 液态磷是不缔合的。它在水中溶解得极少, PH 值的测定表明其溶液既不显碱性又不显酸性——酸式电离常数约为  $10^{-29}$ , 而碱式电离常数约为  $10^{-26}$ 。然而, 磷能同某些酸反应生成磷盐(13-9 节)。已经证明  $PH_3$  和  $NH_3$  (方程式 13-1) 对质子的亲合性相差相当大<sup>⑧</sup>。



$$\Delta H^\circ = 770 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1} \quad (E=P)$$

$$\Delta H^\circ = 860 \text{ 千焦} \cdot \text{摩}^{-1} \quad (E=N)$$

同样,  $PH_3$  的倒反势垒<sup>⑨</sup>是 155 千焦·摩<sup>-1</sup> 相对来说, 氨  $NH_3$  则仅为 24 千焦·摩<sup>-1</sup>。关于  $R_3P$  和  $R_3N$  化合物的势垒十分普遍地相差都是这样大。像其它  $PX_3$  型化合物一样  $PH_3$  (还有  $AsH_3$ ) 能与

---

⑦ E. Fluck and V. Novobilsky, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 1969, **13**, 125.

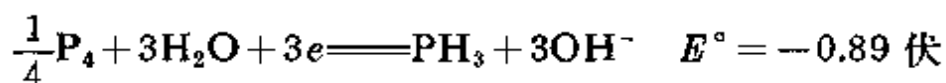
⑧ D. Holtz and J. L. Beauchamp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 5913;  
M. A. Haney and J. L. Franklin, *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 2028.

⑨ J. M. Lehn and B. Munsch, *Chem. Comm.*, 1969, 1327.

过渡金属形成络合物, 例如, 顺式- $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3$ ⑩

胂  $\text{AsH}_3$  是剧毒的。它容易热分解为砷, 它沉积于热表面上犹如镜面, 故用为砷的鉴定, 例如, 人所共知的马许试砷法。胂与膦很相似, 但更不稳定。

所有这些氢化物均为强还原剂, 同许多金属离子(如  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$ )溶液反应生成磷化物、砷化物或锑化物, 或者是这些化合物同该金属的混合物。在碱性溶液中有这样的反应;



唯有磷还形成其它氢化物。二磷化氢  $\text{P}_2\text{H}_4$  通常与膦一道形成, 并一起能被冷凝为黄色液体。它能自燃, 并在存放时分解形成无定形黄色固体聚合物, 在一般溶剂中不溶解, 其化学计量近似于  $\text{P}_2\text{H}$ , 并在  $\text{P}_2\text{H}$  附近变化着。 $\text{P}_2\text{H}_4$  与  $\text{N}_2\text{H}_4$  不同,  $\text{P}_2\text{H}_4$  不显碱性。它遇光分解生成  $\text{P}_3\text{H}_5$ ⑪<sup>a</sup>

### 13-5 卤化物⑩

二元卤化物有  $\text{MX}_3$  和  $\text{MX}_5$  两种主要类型。所有的三卤化物, 除三氟化磷( $\text{PF}_3$ )外, 最好的制备方法皆是在保持元素 P、As、Sb、Bi 过量的条件下直接卤化, 然而, 所有的五卤化磷则是利用适当过量的卤素来处理元素而制得。

第 V 族元素中的 P、As、Sb 和 Bi 分别均能与卤素( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ )生成相应的四种三卤化物。除了十六种二元三卤化物外, 在

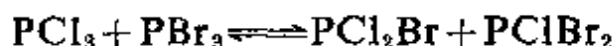
---

⑩ E. O. Fischer, E. Lonis and C. G. Kreiter, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, 8, 377.

⑪<sup>a</sup> T. P. Fehner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 6062.

⑪ D. S. Payne, *Topics in phosphorus Chem.*, 1967, 4, 85(综合评论); L. Kolditz, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1965, 7, 1; J. F. Nixon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1970, 13, 364(氟基膦)。

许多可能的混合三卤化物中已经知道的有几个, 即  $\text{PF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{PFCl}_2$ ,  $\text{PF}_2\text{Br}$ ,  $\text{PFBr}_2$ ,  $\text{PF}_2\text{I}$  和  $\text{SbBrI}_2$ 。显然不能被分离的其它混合三卤化物, 通过分光(镜)技术已确认在混合物中存在着。如下面的再分配反应



似乎, 在几分钟内可达平衡, 虽然含氟时反应速率要慢些。所有的三卤化物, 简单的或混合的遇水都迅速水解, 它们均有一定的挥发性; 这些气体分子具有预料的角锥结构。它们中的多数看来是分子晶格, 但是碘化物  $\text{AsI}_3$ 、 $\text{SbI}_3$  和  $\text{BiI}_3$  晶体为无独立分子的层状晶格。 $\text{BiF}_3$  是离子晶格, 而  $\text{SbF}_3$  是一个中间态结构, 其中  $\text{SbF}_3$  分子 ( $\text{Sb}-\text{F} = 1.92\text{\AA}$ ) 通过 F 桥 ( $\text{Sb}\cdots\text{F}$ ,  $2.61\text{\AA}$ ) 连接起来, 使每一个  $\text{Sb}^{(\text{III})}$  被高度畸变的八面体围绕着<sup>②</sup>。根据拉曼光谱的一些迹象, 证明  $\text{BiCl}_3$  和  $\text{BiBr}_3$  所具有的结构不能完全描述为分子晶格<sup>③</sup>, 但尚缺详细报导。

三氟化磷 它是无色气体, 最好的制备方法是利用  $\text{PCl}_3$  的氟化作用。它最有趣的性质之一, 是它同过渡金属形成络合物的能力与 CO 相似。像 CO, 它是高毒性的, 因为形成血红蛋白络合物  $\text{PF}_3$  络合物(还有其它  $\text{PX}_3$  络合物)在 22-13 节中已有描述。不象其它三卤化物,  $\text{PF}_3$  遇水仅慢慢水解, 但遇碱则迅速反应。不曾观察到  $\text{PF}_3$  具有接受体的任何性质, 或者同  $\text{F}^-$  形成络合物。

三氯化磷 三氯化磷是最常见的卤化物。它是低沸点的液体, 遇水强烈水解生成磷酸, 或者在特殊条件下, 生成其它低价磷酸。它也能与氧迅速反应生成  $\text{OPCl}_3$ 。 $\text{PCl}_3$  的水解作用与  $\text{NCl}_3$  的水解作用相反,  $\text{NCl}_3$  水解生成  $\text{HOCl}$  和  $\text{NH}_3$ 。图 13-3 说明  $\text{PCl}_3$  的一些重要反应。在这些反应中, 许多是其它  $\text{MX}_3$  化合物、

② A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 2751.

③ R. P. Oertel and R. A. Plane, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1188.

$\text{OPCl}_2$  和其它氧卤化物的典型反应, 在化学式方面具有明显的改变。

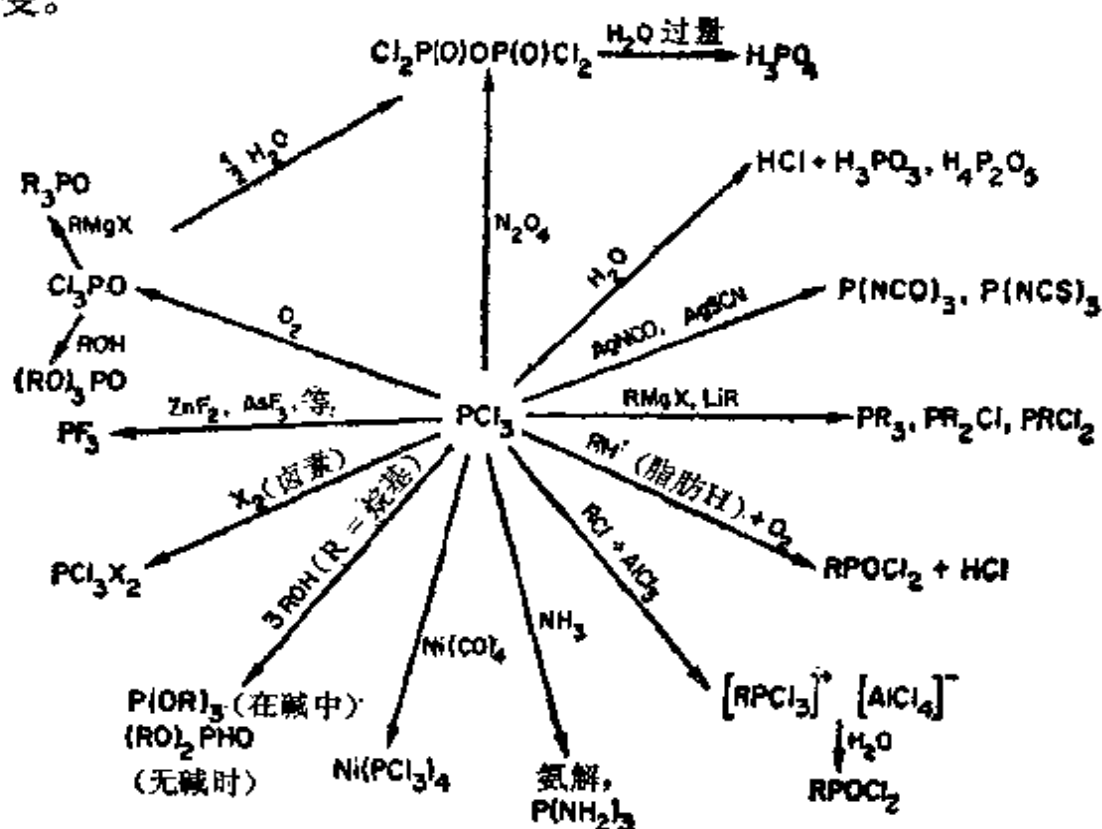


图 13-3  $\text{PCl}_3$  的一些重要反应。其中许多反应对其它  $\text{MX}_3$  型化合物以及  $\text{MOX}_3$  型化合物也是典型的

砷、锑、和铋的三卤化物 三卤化砷在物理性质和化学性质方面都与三卤化磷的相似。然而, 它们具有显著的导电性, 根据化学的证据建议这可能是由于自离解作用, 如离解为  $\text{SbF}_2^+$  和  $\text{SbF}_4^-$ 。因此,  $\text{KF}$  或  $\text{SbF}_5$  加入液体  $\text{AsF}_5$  中, 可增加其导电性, 而且能分离出  $\text{KAsF}_4$  和  $\text{SbF}_5 \cdot \text{AsF}_3 (\text{AsF}_2^+ \text{SbF}_6^-)$  化合物<sup>⑭</sup>。  $\text{SbCl}_3$  (熔点  $73.17^\circ\text{C}$ ) 具有高的介电常数, 而且它是一个  $\text{Cl}^-$  的强接受体。许多氯化物溶于其熔体中而成导电性溶液:



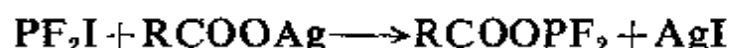
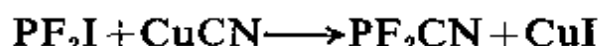
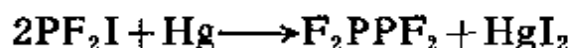
某些芳香多环碳氢化合物也能溶解它们, 并得到导电性溶液<sup>⑮</sup> (参

⑭ A. J. Edwards and R. J. C. Sills, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 942.

⑮ P. V. Johnson, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 2856.

见 13-6 节)。SbF<sub>3</sub> 是白色易水解固体,发现它有一重要用途是作为中等活性氟化剂。虽然产物中简单的 MF<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子很少,但 AsF<sub>3</sub> 和 SbF<sub>3</sub> 均具有作为 F<sup>-</sup> 接受体的功能。SbCl<sub>3</sub> 与 P、As 的相似物的不同点在于 SbCl<sub>3</sub> 溶于极限量水,则给出透明溶液,若继续用水稀释则生成不溶于水的 SbOCl<sub>3</sub> 及 Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> 氯氧化物。然而,没有证据认为,溶液存在有任一简单 Sb<sup>3+</sup> 离子。BiCl<sub>3</sub> 是白色晶体。遇水则水解为 BiOCl,因为这个反应是可逆的,所以往水溶液中加入浓 HCl 则又可得到 BiCl<sub>3</sub>。

PF<sub>2</sub> 基有一值得注意的衍生物化学,它可以借助于 PF<sub>2</sub>I 来引入<sup>①⑥</sup>:



**五卤化物** 已知有七个二元五卤化物,即四个氟化物 PCl<sub>5</sub>、PBr<sub>5</sub> 和 SbCl<sub>5</sub>。AsCl<sub>5</sub> 从来未被分离过,通过相的研究证明,它不存在于稳定平衡中。

**氟化物** 在 300°C—400°C,通过 PCl<sub>5</sub> 与 CaF<sub>2</sub> 之间的反应很容易制备 PF<sub>5</sub>。它是很强的路易斯酸,并能与胺类,醚类和其它碱以及与 F<sup>-</sup> 形成络合物,而在这些络合物中磷的配位数变为六。然而,这些有机络合物的稳定性比 BF<sub>3</sub> 要低,它们遇水成醇则迅速分解。像 BF<sub>3</sub> 一样,PF<sub>5</sub> 是个好催化剂,尤其是对离子型的聚合作用。

已确实了解的砷的五卤化物只有氟化物,它与 PF<sub>5</sub> 相似。在 0°C 时,AsF<sub>3</sub> 与氯反应生成一化合物,在 AsF<sub>3</sub> 过量的条件下该化合物有导电性、推断它可能是 [AsCl<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>。

五氟化锑是一粘滞状液体(沸点 150°C),甚至在沸点,它在气

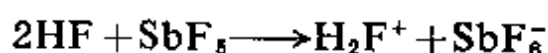
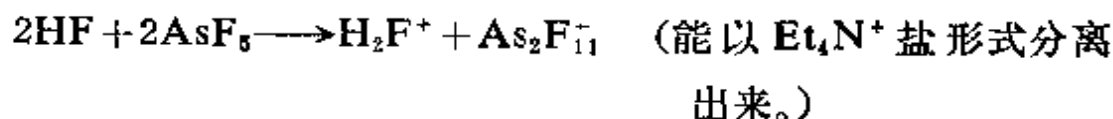
<sup>①⑥</sup> G. G. Flaskerud, K. E. Pullen and J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 728.

态也是缔合的。对液体五氟化锑的核磁共振研究得出结论：由六个氟原子以八面体形式围绕着每一个锑原子，两个顺式氟被毗邻的八面体所共有。五氟化锑是否二聚体，或是否有较高级的多聚体，都还不肯定，但有多聚体的说法是受到支持的。在晶体中（熔点7°C），它是四聚体，同(NbF<sub>5</sub>)<sub>4</sub>的结构相似(图 26-B-2)，然而交错着的氟桥具有 170° 和 141° 的键角<sup>⑩a</sup>。单一的SbF<sub>5</sub>分子在400°C的气相中，可能已被观察到，但二聚体确实存在着<sup>⑪</sup>。PF<sub>5</sub> 和 AsF<sub>5</sub> 分子都是三角双锥体结构。

五氟化铋是在 600°C，低压下借氟与液体铋的直接氟化作用而制得，它是白色晶体，还是极强的氟化剂。

AsF<sub>5</sub> 和 SbF<sub>5</sub> 是很强的氟离子接受体，而 PF<sub>5</sub> 相应地较差一些，形成 MF<sub>6</sub><sup>-</sup> 离子或更复杂的形式。PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 离子是常见而适宜的“非络合性的”阴离子，它的配位能力甚至比 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 及 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 还低<sup>⑫</sup>。

在液体 HF 中，PF<sub>5</sub> 是非电解质，但 AsF<sub>5</sub> 和 SbF<sub>5</sub> 能形成导电溶液，推测<sup>⑬</sup>是由于反应：



用 SbF<sub>5</sub> 可以提高 HF、特别是 HSO<sub>3</sub>F 的酸性，已在(5-10 节)详细地讨论过了。

氯化磷(V)在气态时具有三角双锥体分子结构，但在固体中是 [PCl<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[PCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>。在这里，四面体的 PCl<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子(P—Cl=1.91Å)可

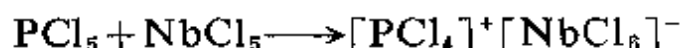
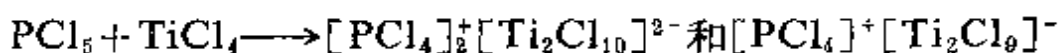
⑩a A. J. Edwards and P. Taylor, *Chem. Comm.*, 1971, 1376.

⑪ E. W. lawless, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2084; L. E. Alexander, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, 1971, 7, 1053.

⑫ H. G. Mayfield, Jr; and W. E. Bull, *J. Chem. Soc; A*, 1971, 2279.

⑬a P. A. W. Dean et al; *J. Chem. Soc., A*, 1971, 341.

以认为是将  $\text{PCl}_5$  的  $\text{Cl}^-$  转移到  $\text{Cl}^-$  接受体  $\text{PCl}_5$  而产生的, 所以, 当  $\text{PCl}_5$  同其它  $\text{Cl}^-$  接受体反应时得到许多  $\text{PCl}_4^+$  离子的盐是不意外的<sup>⑨</sup>, 即



有一些迹象提示,  $\text{PCl}_5$  在  $\text{CCl}_4$  溶液中是二聚体, 其结构是共用一个棱的两个八面体。在苯或 1,2-二氯乙烷中,  $\text{PCl}_5$  是单体的, 显然它是三角双锥体构型。

固态溴化磷(V)也是离子型的  $[\text{PBr}_4]^+ \text{Br}^-$  甚至还有与大阴离子如  $\text{PCl}_6^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$  和  $\text{AuCl}_4^-$  一同存在的  $\text{AsCl}_4^+$  离子, 尽管  $\text{AsCl}_5$  并不存在。

五氯化锑通常是发烟的黄色液体(沸点: 79, 熔点: 6°C), 但是当很纯时为无色, 是很强的氯化剂。

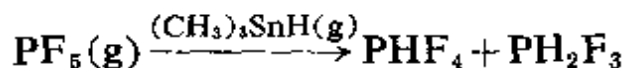
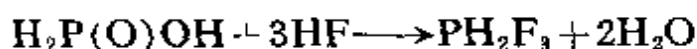
有相当多的混合卤化物, 如  $\text{PF}_4\text{Cl}$ ,  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{PF}_3\text{Br}_2$ ,  $\text{SbCl}_3\text{F}_2$ ,  $\text{SbCl}_2\text{F}_3$  及  $\text{SbCl}_4\text{F}$  是已知的, 还有一些混合有机卤化物(如,  $\text{PF}_3(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{PF}_2(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{PCl}_3(\text{CH}_3)_2$  和  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ ), 以及两个氢合氟化物:  $\text{PHF}_4$  和  $\text{PH}_2\text{F}_3$ 。所有这些分子看来均为三角双锥体结构<sup>⑩</sup>, 并且严格地遵守如下规则: 电负性较小的取代基优先占领赤道位置。化合物  $\text{PCl}_4\text{CH}_3$  在苯或  $\text{CS}_2$  中为三角双锥体分子, 而在固体或乙腈中<sup>⑪</sup>则表现为  $[\text{PCl}_3\text{CH}_3]^+ \text{Cl}^-$ ,

<sup>⑨</sup> T. J. Kistenmacher and G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* 1968, **7**, 2150; 1971, 10, 122; P. Reich and H. Preiss, *Z. Chem.*, 1967, **7**, 115; W. Wieker and A. R. Grimmes, *Z. Naturforsch.*, 1967, **22** b, 257, 1220.

<sup>⑩</sup> J. Goubeau, R. Baumgartner and H. Weiss, *Z. anorg. Chem.*, 1966, **348**, 286; R. R. Holmes, *J. Chem. phys.*, 1967, **46**, 3718; J. A. Salthouse and T. C. Waddington, *Spectrochim. Acta*, A, 1967, **23**, 1069; A. J. Downs and R. Schmutzler, *Spectrochim. Acta*, A, 1967, **23**, 681.

<sup>⑪</sup> I. R. Beattie, K. Livingston and T. Gilson, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 1.

对  $\text{PHF}_4$  和  $\text{PH}_2\text{F}_3$  分子的性质近期才有描述。它可用两种方法来制备<sup>②③</sup>：



通过振动光谱<sup>④</sup>和微波光谱<sup>⑤</sup>可以揭示出氢原子的赤道位置。

低价卤化物 磷和砷形成所谓的四卤化物： $\text{P}_2\text{Cl}_4$ 、 $\text{P}_2\text{I}_4$ 和 $\text{As}_2\text{I}_4$ 。贮藏时，这些四卤化物分解成三卤化物和非挥发性的黄色固体；遇到空气或水则迅速分解。已知，在固态  $\text{P}_2\text{I}_4$  具有反式转体取向的  $\text{I}_2\text{P}-\text{PI}_2$  分子构型<sup>⑥</sup>，但是在  $\text{CS}_2$  溶液中也可能是歪扭（像  $\text{N}_2\text{H}_4$ ，12-5节）的<sup>⑦</sup>。

早已知道，当金属铋溶解在融熔态  $\text{BiCl}_3$  中能得到组成近似为  $\text{BiCl}$  的黑色固体。这个黑色固体实际是  $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$ ，它的精细结构含有四个  $\text{BiCl}_2^{2-}$ 、一个  $\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}$  和两个  $\text{Bi}_9^{3+}$  离子，其结构描述于图 13-4 中。金属原子簇的  $\text{Bi}_9^{3+}$  离子的电子结构已被成功地通过离域分子轨道处理<sup>⑧</sup>。

根据近期工作提出：其它类型低价铋存在于各种熔融盐溶液中<sup>⑨</sup>。其中有  $\text{Bi}^+$  及  $\text{Bi}_5^{3+}$ ，可能还有其它低价铋离子  $\text{Bi}_9^{2+}$ 、 $\text{Bi}_4^{4+}$  和

② R. R. Holmes and R. N. Storey, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 2146.

③ D. M. Treichel, R. A. Goodrich and S. B. Pierce, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2017.

④ S. B. Pierce and C. D. Cornwell, *J. Chem. phys.*, 1968, **48**, 2118.

⑤ Y. C. Leung and J. Waser, *J. Chem. phys.*, 1965, **60**, 539.

⑥ M. Baudler and G. Fricke, *Z. Anorg. Chem.*, 1963, **320**, 11.

⑦ J. D. Corbett and R. E. Rundle, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1408.

⑧ N. J. Bjerrum, C. R. Boston and G. P. Smith, *Inorg. Chem.*, 1967 **6**, 1162, 1968; C. R. Boston, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 389; R. A. Lynde and J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1746.

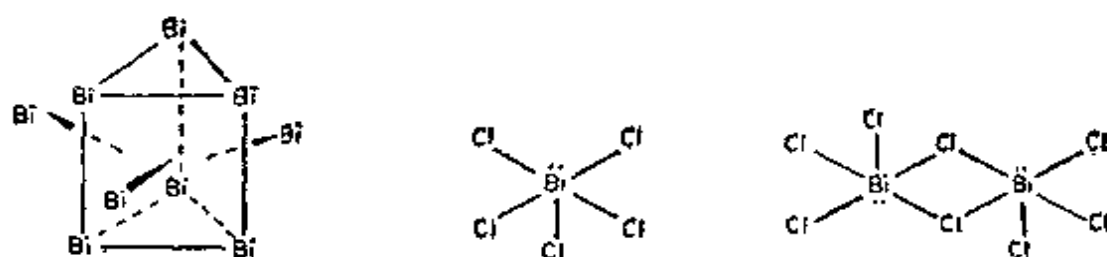


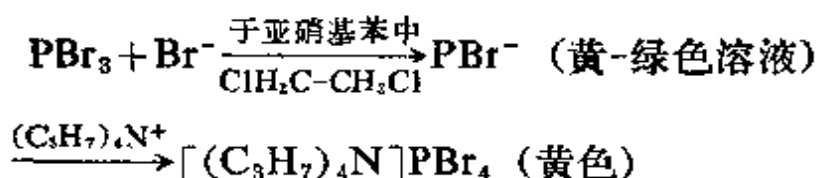
图 13-4 在“ $\text{BiCl}_3$ ”中所存在的物种的结构, 事实上是  $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$  的结构。

$\text{Bi}_3^+$ 。通过对  $\text{Bi}_{10}\text{Hf}_3\text{Cl}_{18}$  的 X-射线晶体学的研究<sup>②</sup>, 已经证实  $\text{Bi}^+$  存在于晶态化合物中, 所以  $\text{Bi}_{10}\text{Hf}_3\text{Cl}_{18}$  是由  $\text{Bi}^+$ 、 $\text{Bi}_9^{5+}$  和  $3\text{HfCl}_6^{2-}$  离子所组成; 而  $\text{Bi}_9^{5+}$  离子的结构与在  $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$  中所发现的相同。

### 13-6 卤络合物

三价元素形成的络合物, 形式上是三卤化物进一步与卤离子或其它给予体的加合作用而得到。考虑价电子壳层中孤对电子的存在, 并使用第四章描绘的模型可以了解其立体化学。

对于卤化物  $\text{P(III)}$  来说路易斯酸性是极有限的, 唯一实例看来是:



根据红外光谱和拉曼光谱说明, 独立的  $\text{PBr}_4^-$  离子的存在具有所预料的与  $\text{SF}_4$  相似的 ( $\psi\text{-tbp}$ ) 结构<sup>③</sup>。涉及卤化砷(III)的报道很少, 除了  $\text{AsF}_3$  以及  $\text{SbF}_3$  外, 充其量仅有微弱的路易斯酸性, 但是某些络离子如  $\text{SbF}_4^-$ ,  $\text{Sb}_2\text{F}_7^-$  和  $\text{SbF}_6^{2-}$  是已知的<sup>③a</sup>。

对于  $\text{Sb}^{\text{III}}$  及程度稍次于它的  $\text{Bi}^{\text{III}}$  络合物的形成, 已进行了

② R. M. Friedman and J. D. Corbett, *Chem. Comm.*, 1971, 422.

③ K. B. Dillon and T. C. Waddington, *Chem. Comm.*, 1969, 1317.

③a S. H. Mastin and R. R. Ryan, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1757; S. L. Lawton, R. A. Ja. Cobsen and R. S. Frye, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 701, 709.

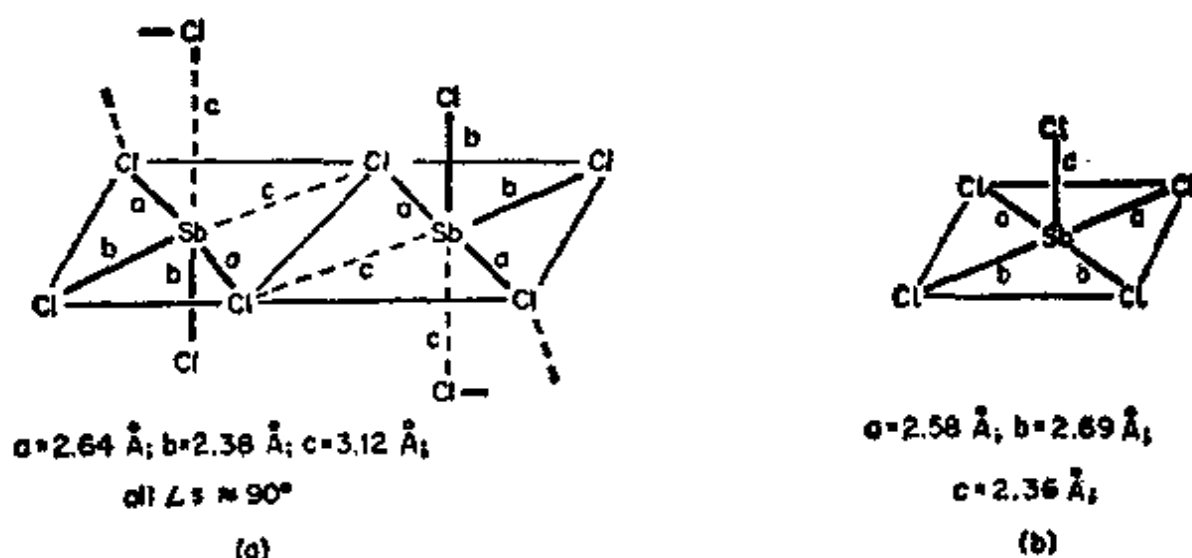


图 13-5 (a) 在  $(\text{PYH})\text{SbCl}_4$  中阴离子链的一部分, (b) 在  $(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_5$  中发现的  $\text{SbCl}_5^{2-}$  离子

广泛的研究。曾已制得很大数目的具有化学计量式  $\text{M}^+\text{SbX}_4$  或  $\text{M}^+\text{SbX}_3\text{Y}$  的化合物, 并报导了<sup>①</sup>具有  $\psi$ -三角双锥体构型的  $\text{SbX}_4^-$  或  $\text{SbX}_3\text{Y}^-$  离子的光谱数据。然而有一例子, 经结晶学法检定<sup>②</sup>了结构,  $\text{SbCl}_4^-$  离子缔合形成无限锯齿形链, 像图 13-5a 中所示。也有  $\text{SbCl}_5^{2-}$  和  $\text{SbCl}_6^{3-}$  的络合物, 正如所料, 发现前者在  $(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_5$  中能游离出阴离子  $\text{SbCl}_5^{2-}$ , 它具有正方棱锥形<sup>③</sup>( $\psi$ -八面体) 结构 (图 13-5b)。 $\text{SbCl}_6^{3-}$  离子于水溶液中呈现  $O_h$  对称, 在  $\text{M}_3\text{SbCl}_6$  晶体中却发生了畸变<sup>④</sup>, 它是 4-4 节中讨论过的  $\text{AB}_6\text{E}$  型立体化学的特例。

$\text{SbCl}_3$  也能同中性给予体形成络合物; 苯胺 ( $\text{PhNH}_2$ ) 形成的络合物的结构说明了  $\text{N}-\text{Sb}$  键相对地要弱, 并且它的孤电子对具有立体化学上的活性, 正如图 13-6 中所说明的。在  $\text{Sb}-\text{Cl}$  键矩

① G. Y. Ahliah and M. Goldstein, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2590.

② S. K. Porter and R. A. JaCobson, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1356.

③ M. Webster and S. Keats, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 298.

④ E. Martineau and J. B. Milne, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 297.

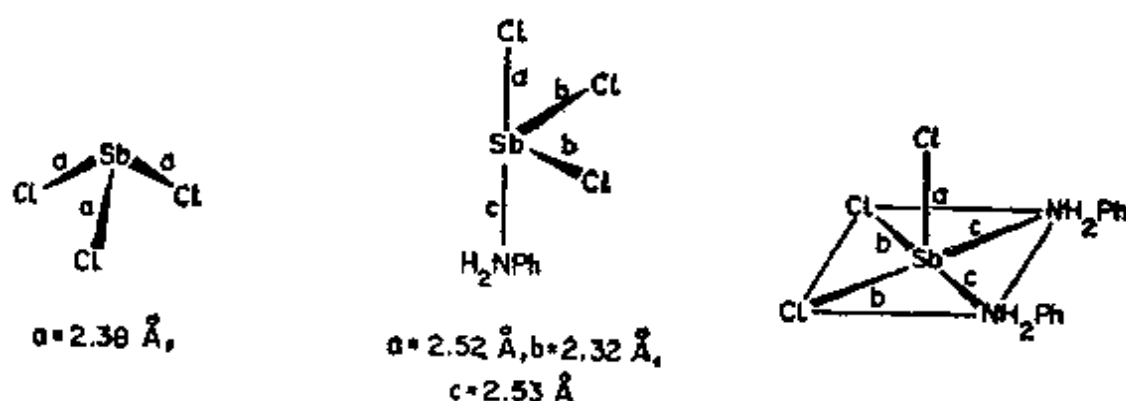


图 13-6  $\text{SbCl}_3$  及其两个苯胺络合物的结构[引自 R. Hulme, D. Mullen 和 J. C. Scrutton *Acta Cryst.*, 1969, A, 25, S. 171.]

方面的变化,同已在 4-4 节中讨论过的三中心键很好地相吻合。

许多  $\text{Sb}^{\text{III}}$  的氟基络合物也是已知的。 $\text{SbF}_6^{3-}$  离子具有正八面体( $\psi$ -八面体)结构,像  $\text{SbCl}_6^{3-}$  离子一样。 $\text{KSb}_2\text{F}_7$  的结构复杂<sup>⑤</sup>,其中含有由三角双锥体的  $\text{SbF}_4$  离子和三角锥形的  $\text{SbF}_3$  分子交替排列成的无限长链。在  $\text{KSbF}_6$  中,则含有  $\psi$ -八面体  $\text{SbF}_6$  单元组成的  $\text{Sb}_4\text{F}_{18}^{4-}$  离子(图 13-7)。

$\text{Bi}(\text{III})$  形成卤基络合物,大体说来与  $\text{Sb}^{\text{III}}$  卤基络合物相似。因此,具有化学计量的各种固体如  $\text{M}^+\text{BiX}_4$ ——其中  $\text{M}^+$  是一个大的季阳离子,而  $\text{X} = \text{Br}$  或  $\text{I}$ 。已被分离出,但其结构仍未确定。拉曼光谱研究指出:在盐酸水溶液中  $\text{Bi}$  能形成  $\text{BiCl}_4^-$ ,  $\text{BiCl}_5^{2-}$  和  $\text{BiCl}_6^{3-}$  离子。在水介质中  $\text{Bi}^{\text{III}}$  也能与类似于溴离子( $\text{Br}^-$ )和碘离子( $\text{I}^-$ )形成  $\text{BiI}_4^-$ ,  $\text{BiI}_5^{3-}$ ,  $\text{BiI}_6^{4-}$  (但没有  $\text{BiI}_5^{2-}$ )<sup>⑥</sup>。

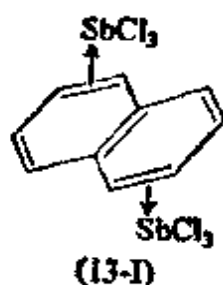
早知氯化锑(III)能与芳烃形成络合物,最近蒽络合物的结构  $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot 2\text{SbCl}_3$  才被确定<sup>⑦</sup>,可大致地描述如图(13-I);在轴的位置

⑤ S. H. Mastin and R. R. Ryan, Abstracts Amer. Chem. Soc. Meeting, Chicago, September, 1970.

⑥ R. P. Oertel and R. A. Plane, *Inorg. Chem.* 1967, 6, 1960; A. J. Eve and D. W. Hume, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 331; A. Nystrom and O. Lindquist, *Acta Chem. Scand.*, 1967, 21, 2570.

⑦ R. Hulme and J. T. Szymanski, *Acta Cryst.*, 1969, B, 25, 753.

上, 每个 Sb 原子与烃具近似地是  $\psi$ -三角双锥配位, 但是 Sb—C 键矩很长 ( $\sim 3.37\text{\AA}$ ), 说明它们之间的相互作用是很弱的。



五卤化物和有关的化合物具有有限的、简单的配位化学, 虽然偶尔形成更复杂类型的  $\text{As}_2\text{F}_{11}$ 、(13-5 节中) 络离子, 但通常是  $\text{PF}_5$ 、 $\text{AsF}_5$  和  $\text{SbF}_5$  获得一个  $\text{F}^-$  离子而形成  $\text{MF}_6^-$  离子。如前所述,  $\text{SbCl}_5$  也是一个很好的  $\text{Cl}^-$  的接受体形成  $\text{SbCl}_6^-$ , 而在固体的  $\text{PCl}_5$  中则形成  $\text{PCl}_6^-$ 。

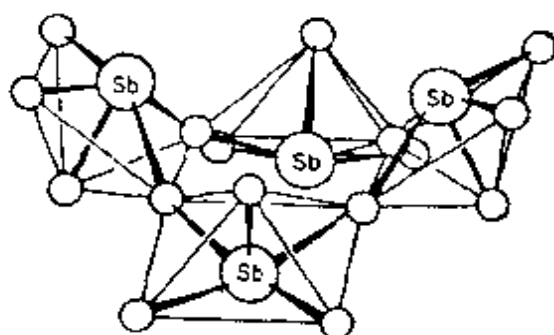


图 13-7 在  $\text{K}_3\text{SbF}_6$  中的  $\text{Sb}_6\text{F}_{18}^-$  离子的结构

## 13-7 氧化物

第 V 族元素的下述氧化物是已知的, 括弧内的那些氧化物在结构上还没有被描述过。

$\text{P}_4\text{O}_6$	$\text{As}_4\text{O}_6$	$\text{Sb}_4\text{O}_6$	$(\text{B}_2\text{O}_3)$
$(\text{P}_4\text{O}_7)$			
$\text{P}_4\text{O}_8$		$\text{Sb}_2\text{O}_4$	
$\text{P}_4\text{O}_9$			
$\text{P}_4\text{O}_{10}$	$(\text{As}_2\text{O}_5)$	$\text{Sb}_2\text{O}_5$	

**磷的氧化物** 对磷的氧化物研究得最充分和最清楚的是五氧化二磷, 由于历史的原因是按它的经验式  $P_2O_5$  命名的, 它的正确分子式正如上面所写过的是  $P_4O_{10}$ 。通常它是燃烧磷的主要产物, 在适当条件下它是磷与过量氧作用的唯一产物。它是白色晶体, 在大气压下  $360^\circ\text{C}$  时升华。这是一个优越的提纯方法, 因为最常见的杂质是起初的水解产物, 而它们是比较难挥发的。磷的五氧化物以三种多晶型晶体存在, 还有一种无定型和一种玻璃状晶体。六方晶型称为 H-型, 它是由升华得到的, 它具有图 13-8 结构的  $P_4O_{10}$  分子所组成, 在此结构中, P 原子处在四面体的角上, 其中六个氧原子沿四面体的棱分布在连接两个磷原子棱中间, 其余四个氧原子位于四面体延长的三重轴的方向上。磷原子和共用的氧原子之间的 12 个 P—O 键距为  $1.62\text{\AA}$ , 约等于 P—O 单键的距离, 但是其它四个顶点的 P—O 键距仅仅是  $1.39\text{\AA}$ , 这表明有值得注意的  $p\pi-d\pi$  双键合。同样的分子单元存在于气相中。

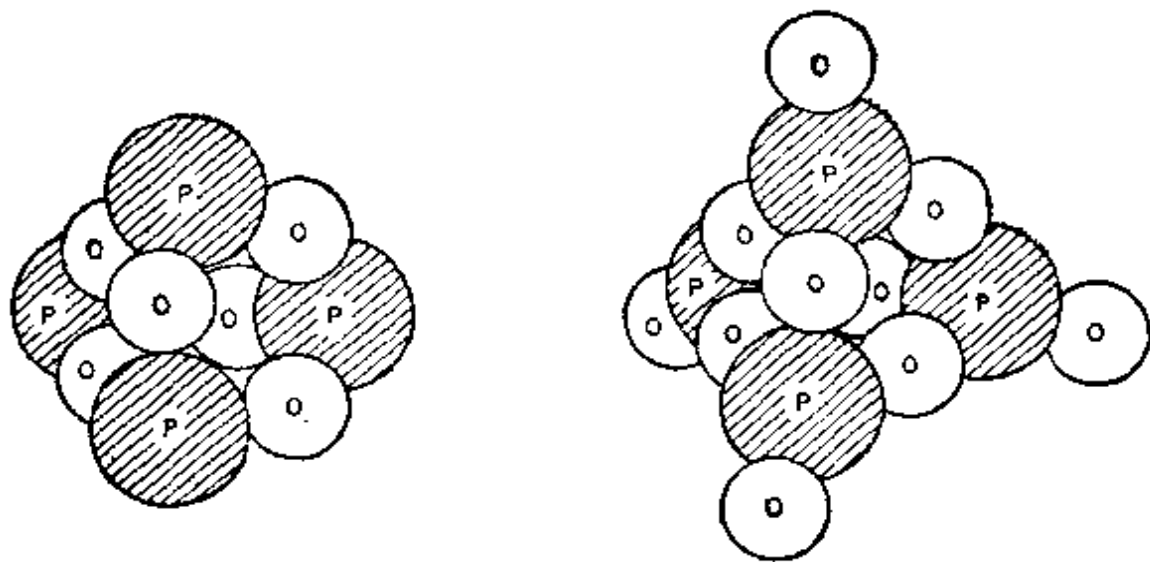
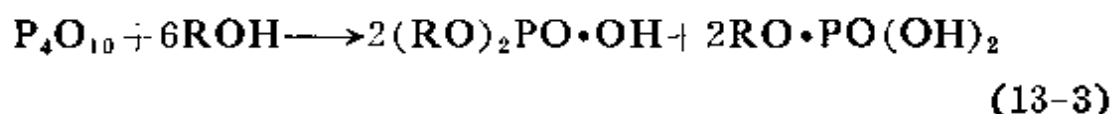
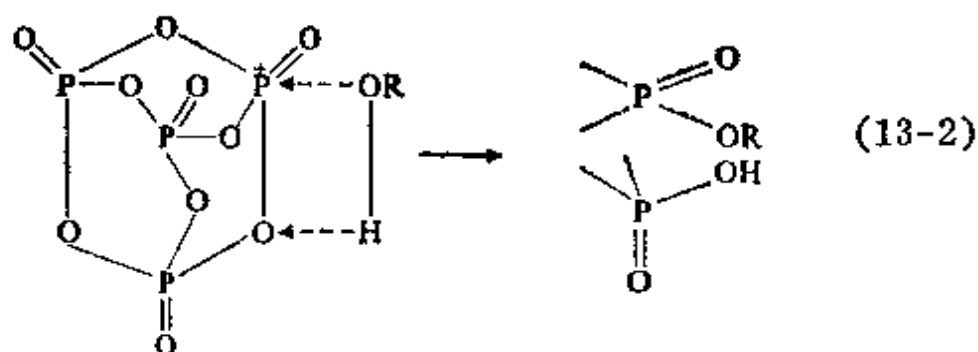


图 13-8  $P_4O_6$  和  $P_4O_{10}$  的结构

当 H-型的磷在密闭系统中于  $450^\circ\text{C}$  下加热 24 小时, 得到斜方晶型的所谓 O-型磷。如在  $400^\circ\text{C}$  加热 H-型磷仅 2 小时, 可得到亚稳的斜方晶型的所谓 O-型磷。在二者之间都有无限的薄片。

其中每个磷原子基本上具有相同的环境，正如在  $P_4O_{10}$  分子中的一样，即磷原子处在四面体中心，有三个共用氧原子键，一个未共用氧原子键。当 H-型磷熔化时，最初得到低粘度的挥发性液体，但是此液体最终变为粘稠状的不挥发的液体，与熔化的 O-型或 O-型磷所直接得到的液体相同或相似。因此，似乎是 H-型分子熔化成为液态分子，而此液态分子需要一段时间重新组成聚合结构。冷却此粘稠液体可得到玻璃状固体。

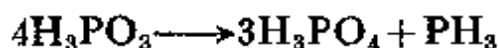
$P_4O_{10}$  最重要的化学性质是它对水的亲和性。温度低于  $100^\circ\text{C}$  时它是最有效的干燥剂之一。与水反应形成各种磷酸的混合物(见下文)而磷酸的组成决定于水量和其它条件。 $P_4O_{10}$  甚至能从许多其它被认为是好的脱水剂的物质中夺取化合状态的水，例如，它能将纯  $\text{HNO}_3$  脱水成  $\text{N}_2\text{O}_5$ ，把  $\text{H}_2\text{SO}_4$  脱水成  $\text{SO}_3$ 。也能使许多有机化合物脱水，如将酰胺转化为腈。与醇作用根据反应条件，生成简单的和聚合的磷酸的酯类。用各种试剂(醇、水、酚、醚、烷基磷酸盐等等)对  $P_4O_{10}$  的破坏作用是常用的方法之一，同时也是说明对  $P_4S_{10}$  和  $P_4$  与碱作用生成  $\text{PH}_3$ ，次磷酸盐等等的破坏作用的一般反应图式。例如乙醇与  $P_4O_{10}$  的第一步反应能写成 13-2 式，紧接着的下一步反应极像酸酐的链式反应，直至仅仅包含一个磷原子的最终产物产生(方程式 13-3)。



$P_4O_{10}$  与碱性氧化物共同熔化生成各种类型的磷酸盐, 其性质依赖于实验条件。

其它很好描绘了的磷的氧化物是所谓的三氧化物, 它的真实分子式是  $P_4O_6$ 。除了在晶格上的四个非桥键合的顶点氧离子没有以外,  $P_4O_6$  与  $P_4O_{10}$  的分子结构是很类似的。 $P_4O_6$  是一个无色, 挥发性的化合物(熔点:  $23.8^\circ\text{C}$ , 沸点  $175^\circ\text{C}$ )。在缺氧的条件下白磷燃烧时生成  $P_4O_6$ , 其产率约为 50% 利用蒸馏的方法, 想把  $P_4O_6$  从含微量未反应的白磷中分离出来是困难的, 但是, 用紫外光照射, 使白磷变成红磷, 再溶解在有机溶剂,  $P_4O_6$  就能从红磷中分离出来。 $P_4O_6$  的化学行为尚未很好地了解, 但看来是复杂的<sup>②</sup>。

当加热到  $210^\circ\text{C}$  以上,  $P_4O_6$  分解成为红磷和其它氧化物  $PO_x$ 。它与氯和溴猛烈反应生成氧基卤化物; 在密闭管中与  $I_2$  作用生成  $P_2I_4$ 。在室温时, 它对  $O_2$  稳定。当它与过量冷水一起猛烈摇荡时, 强烈地吸水而生成亚磷酸  $H_3PO_3$ , 所以它在形式上是酸酐。 $P_4O_6$  显然不能由亚磷酸脱水而制得。三氧化磷与热水的反应是很复杂的, 在所得到的产物中有  $PH_3$ 、磷酸和单质磷; 应当注意的是在部分解释中认为是亚磷酸, 而所有三价亚磷酸一般是对热不稳定的, 例如,



已经发现, 确有组成为  $PO_x$  ( $1.5 \leq x \leq 2.5$ ) 的物质<sup>③</sup>, 是确定的实物。已经证明  $P_4O_8$  和  $P_4O_9$  的分子是由  $PO_2$  和  $PO_{2.25}$  所组成, 它们具有介于  $P_4O_6$  和  $P_4O_{10}$  二者之间的中间态结构。 $P_4O_8$  和  $P_4O_9$  分别有二个和三个比较突出的氧原子, 代替了象在  $P_4O_{10}$  中的那四个。也知道氧化物  $P_4O_7$  是存在的, 其结构大致与以上模型一样。

砷的氧化物: 砷在空气中燃烧可形成三氧化砷。气态分子的

② J. G. Riess and J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.* 1966, **5**, 178.

③ B. Beagley, et. al. *Trans. Faraday Soc.* 1969, **65**, 1219.

化学式是  $\text{As}_4\text{O}_6$ , 有如  $\text{P}_4\text{O}_6$  一样的结构。已知有三种晶态形式<sup>④</sup>, 再加上一个玻璃体。通常形式的三氧化砷中包含着象气体中所含的一样, 是四面体形的  $\text{As}_4\text{O}_6$ , 而在其它晶形中具有  $\text{AsO}_3$  角锥体, 并通过氧原子联结起来而成层状。 $\text{As}_4\text{O}_6$  分子也可以想象是含有四个象  $\text{AsO}_3$  这样单元所组成的紧密基团, 而不是无限的薄片。这种通常形式就象  $\text{As}_4\text{O}_6$  分子一样, 能溶于各种有机溶剂, 当它溶于水则得“亚砷酸”溶液。五氧化砷的真实分子式和结构是不知道的。它不能用砷与氧直接作用得到, 而是用  $\text{HNO}_3$  将 As 氧化, 随后将所得水合砷酸脱水而制得。当加热五氧化二砷时, 容易失去氧生成三氧化物。五氧化二砷易溶于水, 得到砷酸溶液。

**锑的氧化物** 锑的三氧化物也是通过金属锑与氧直接反应而得到。在蒸汽相有恰好与磷和砷类似的四面体构型的  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  分子、在  $570^\circ\text{C}$  以前稳定的固体晶型是  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  这样分子的分子晶格; 超过  $570^\circ\text{C}$  是具有聚合结构的另一种固体晶型。三氧化锑不溶于水、稀硝酸和硫酸中, 但溶在盐酸和某些有机酸中。它溶在碱中, 得到锑盐溶液。五氧化锑是用硝酸作用于金属锑来制备。温和加热, 则五氧化锑失去氧而生成三氧化锑。

当这两种氧化物之一, 在空气中加热至约  $900^\circ\text{C}$  时, 形成一种白色的, 化学计量式为  $\text{SbO}_2$  的不溶性粉末。已发现  $\text{SbO}_2$  以两种不同结构而相互联系着的形式来存在<sup>④</sup>, 两种构型都是 1:1 的  $\text{Sb}^{\text{III}}$  与  $\text{Sb}^{\text{V}}$  的混合物, 因此化学式通常写作  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 。α-型与  $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}_4$  和  $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Ta}^{\text{V}}\text{O}_4$  是同结构的。

**铋的氧化物** 唯一公认的铋的氧化物  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  是一种黄色粉末, 溶在酸中生成铋盐, 但不具有酸的特征, 不溶于碱。碱或氢氧化铵从铋盐溶液中沉淀出一种确定的化合物——氢氧化物  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 。

<sup>④</sup> K. A. Becker, K. Plieth and I. N. Stranski, *Progr. Inorg. Chem.*, 1962, 4, 1.

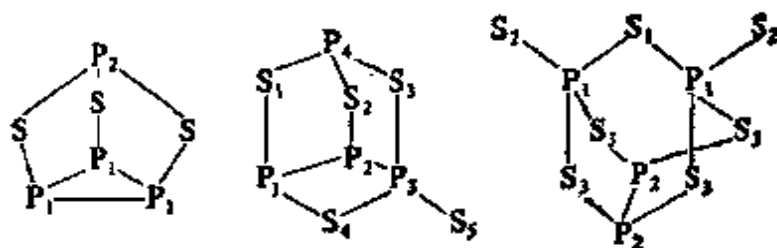
像氧化物一样，在性质上完全是碱性的。看来， $\text{Bi}^{\text{V}}$  的氧化物是存在的，但它极不稳定，不曾得到完全纯的状态。它可用非常强的氧化剂与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  作用而得到。它是红棕色粉末， $100^\circ\text{C}$  时迅速失氧。

第 V 族元素的氧化物清楚地例示了两个重要趋势，而它们在周期表的所有族中在一定程度上皆被证实了：(1) 随着原子序数的增加，高价氧化物的稳定性降低；(2) 在给定的氧化态下，元素的金属性质以及相应的氧化物的碱性都随着原子序数的增加而增加。例如  $\text{P}^{\text{III}}$  和  $\text{As}^{\text{III}}$  的氧化物是酸性， $\text{Sb}^{\text{III}}$  的氧化物是两性，而  $\text{Bi}^{\text{III}}$  的氧化物是强碱性。

### 13-8 硫化物

磷与硫在  $100^\circ\text{C}$  以上直接化合生成许多种硫化物，最重要的是  $\text{P}_4\text{S}_3$ 、 $\text{P}_4\text{S}_5$ 、 $\text{P}_4\text{S}_7$  和  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ 。在适宜的温度，加热化学计量的红磷和硫，在适当长的时间，就可以得到高产率的这些化合物中的任何一种。

P—S 体系的熔点图表明：这四种化合物可能是存在于平衡条件下仅有的二元化合物，虽然也有一些关于在  $\text{P}_4\text{S}_5$  和  $\text{P}_4\text{S}_{6.9}$  之间有一个相的证明。

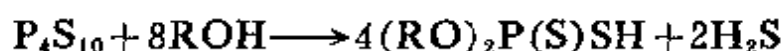


$\text{P}_4\text{S}_3$  在商业上用来制造火柴。它可溶于有机溶剂如  $\text{CS}_2$  和苯中。

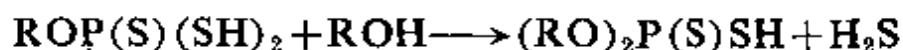
④ D. Rogers and A. C. Skapski, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 400; A. C. Skapski and D. Rogers, *Chem. comm.* 1965, 611;

G. G. Long, J. G. Stevens and L. H. Bowen, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, 1969, 5, 799.

这四种化合物的结构皆是已知的。根据结构来看, 上述化学式并不出现象它们在其它方面可能出现的那种不合理情况。  $P_4S_{10}$  象  $P_4O_{10}$  一样有相同结构。其它氧化物也具有以磷原子四面体为基础的结构, 在该四面体中 S 原子与单个 P 原子键合, 或者沿着四面体的棱形成桥键, 它们的对称性分别为  $C_{3v}$ ,  $O_i$  和  $C_{2v}$ 。象  $P_4O_{10}$  一样,  $P_4S_{10}$  可被醇类破坏, 但是化学计量却各不相同。



之所以不同, 是由于  $ROP(S)(SH)_2$  类型的酸, 比它们的含氧类似物更活泼所致, 反应如下,



由于二烷基, 二芳基, 二硫代磷酸盐是生成许多高压润滑剂, 油添加剂和浮选剂的基础, 故  $P_4S_{10}$  与醇的这些反应是很重要的。P 还与 Se 和 Te 生成化合物。已证明  $P_4Se_2$  与  $P_4S_3$  是一样的结构。

砷与硫直接相互反应形成  $As_4S_3$ ,  $As_4S_4$ ,  $As_2S_3$  和  $As_2S_5$  等硫化物, 其中最后两个也能用  $H_2S$  从  $As^{III}$  和  $As^V$  的盐酸溶液中沉淀出来。 $As_2S_3$  不溶于水和酸, 但它能溶在碱性硫化物溶液而成硫代阴离子以表明其酸性。 $As_2S_5$  的性质与  $As_2S_3$  类似。 $As_4S_4$  是含  $As_4$  四面体的结构(见 15-9 节);  $As_2S_3$  的结构与  $As_2O_3$  的相同, 而  $As_4S_3$  有像  $P_4S_3$  相同的分子结构<sup>②</sup>。

从锑形成  $Sb_2S_3$ , 或者用元素直接化合, 或者由用  $H_2S$  从  $Sb^{III}$  溶液中沉淀而制得。 $Sb_2S_3$  溶解于过量硫化物而生成硫代阴络离子, 可能主要是  $SbS_3^{3-}$ 、 $Sb_2S_3$  以及  $Sb_2Se_3$  和  $Bi_2S_3$  是带状多聚结构, 其中每个 Sb 原子和三个 S 原子, 每个 S 原子和三个 Sb 原子结合形成了相互锁着的  $SbS_3$  和  $SSb_3$  角锥体(见 15-9 节)。所谓的硫化物  $Sb_2S_5$  不是一个化学计量的实物, 根据穆兹堡光谱证明

② H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1800.

仅含有  $\text{Sb}^{\text{III}}$  ③。

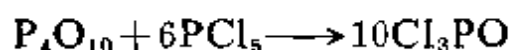
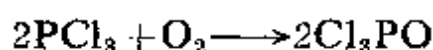
用  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{Bi}^{\text{III}}$  溶液作用生成暗棕色的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  沉淀。它不是酸性的。硫化物  $\text{BiS}_2$  是 S 和 Bi 在  $1250^\circ\text{C}$  和 50 千巴时直接相互作用得到的灰色针状结晶④。它的结构还不了解, 但可能是  $\text{Bi}^{3+}[\text{BiS}_4]^{3-}$ 。

能够制得 As、Sb、Bi 的硒化物和碲化物, 其中一些例如碲化铋作为半导体材料已进行了充分的研究。

## 其它化合物

### 13-9 卤氧化物

这些化合物有各种符合化学计量的类型, 其中最重要的是磷酸卤化物  $\text{X}_3\text{PO}$ , 这里 X 可以是 F、Cl 或 Br。最重要的一个是  $\text{Cl}_3\text{PO}$ , 它可由以下反应得到:



$\text{Cl}_3\text{PO}$  的反应很像  $\text{PCl}_3$  的反应, 其中卤素通过格利雅试剂的作用能被烷基, 芳基所置换, 并可借助于醇类可被烷氧基所取代, 被水水解产生磷酸。 $\text{Cl}_3\text{PO}$  对金属离子也有给予体的性质, 许多络合物是已知的。蒸馏  $\text{ZrCl}_4$  和  $\text{HfCl}_4$  的  $\text{Cl}_3\text{PO}$  络合物的方法可以用于分离 Zr 和 Hf, 很强的  $\text{Cl}_3\text{PO}-\text{Al}_2\text{Cl}_6$  络合物已被利从弗瑞德-克来福特反应产品的加合物中除去  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 。

所有  $\text{X}_3\text{PO}$  分子的结构都是由角锥形的  $\text{PX}_3$  基团组成, 其中氧原子占据着第四个位置, 从而完成一个畸变的四面体。相应的

---

③ G. G. Long *et al.* *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, 1969, **5**, 21,  
T. Birchall and B. Della Valle, *Chem. Comm.*, 1970, **675**.

④ M. S. Silverman, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 587.

化合物  $X_3PS$  和  $X_3PSe$  也是存在的。

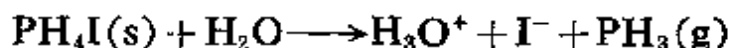
更复杂的包含有  $P-O-P$  键的卤氧化物也是知道的, 一些是线型结构, 而另一些形成环状。线型化合物  $Cl_2(O)P-O-P(O)Cl_2$ , 可以通过用  $N_2O_4$  氧化  $PCl_3$  或是由  $Cl_3PO$  部分水解得到。氟的类似物也是存在的。

锑和铋形成重要的不溶于水的卤氧化物  $SbOCl$  和  $BiOCl$ 。当  $Sb^{III}$  和  $Bi^{III}$  溶液在浓盐酸中稀释时,  $SbOCl$  和  $BiOCl$  即沉淀出来。它们有十分不同的结构型; 二者都是复杂的。

只有  $As$  的卤氧化物  $F_3AsO$  (沸点  $26^\circ C$ ) 是由  $AsCl_3$  和  $As_2O_3$  等摩尔的混合物被氟化而制得。

### 13-10 磷的化合物

虽然  $[MR_4]^+X^-$  类型的有机衍生物是人所共知的其中  $M=P$ 、 $As$  和  $Sb$ , (见 13-12 节) 但只有磷化物包含质子型的  $PH_4^+$ , 它也没有形成很稳定的任何化合物。正如在 13-4 节所叙述的那样,  $PH_3$  的质子亲合力实际上比  $NH_3$  小,  $PH_4^+$  离子是具有  $P-H=1.414\text{\AA}$  的四面体<sup>⑤</sup>, 可与  $PH_3$  中的  $P-H=1.44\text{\AA}$  相对比。最熟悉的磷盐是碘化物, 它们是由气体  $HI$  和  $PH_3$  混合所形成的无色晶体, 氯化物和溴化物比之更不稳定。 $PH_4I$  离解成  $PH_3$  和  $HCl$  的离解压, 在低于  $0^\circ C$  时达到了 1 大气压。 $PH_3$  在水中的碱性常数估计约为  $10^{-26}$ , 磷盐完全被水解而释放出几乎不溶性的气体  $PH_3$ :



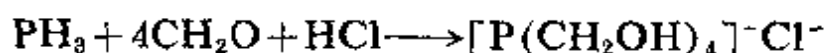
$PH_3$  溶解在很强的酸如  $BF_3 \cdot H_2O$  和  $BF_3 \cdot CH_3OH$  中而被质子化成为  $PH_4^+$ <sup>⑥</sup>

可能最容易生成的有机磷化物是用磷与甲醛在盐酸溶液中相

⑤ A. Sequeira and W. C. Hamilton, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 1818.

⑥ G. M. Sheldrick, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, **63**, 1077

互反应而得到;

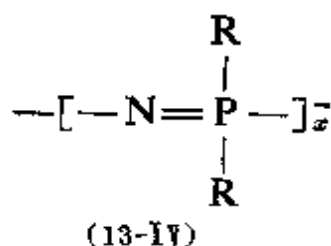
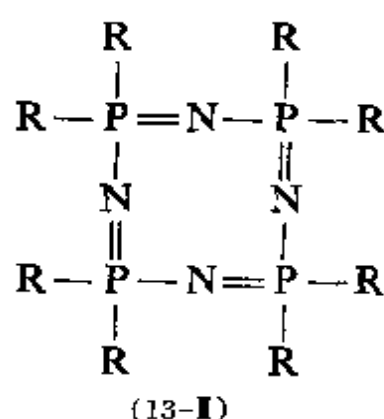
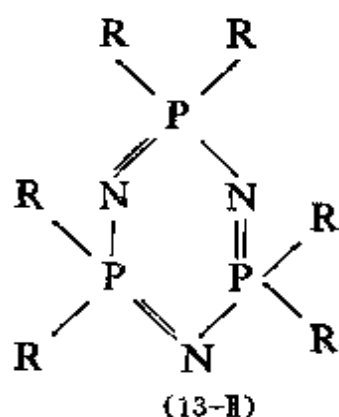


它是反色晶体可溶于水, 可用在商业上。加碱形成  $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ 。

### 13-11 磷-氮化合物

已知许多磷化合物具有  $\text{P}-\text{N}$  键和  $\text{P}=\text{N}$  键<sup>④</sup> $\text{R}_2\text{N}-\text{P}$  键特别稳定, 广泛与其它一价基团的各种键(如  $\text{P}-\text{R}$ ,  $\text{P}-\text{Ar}$  和  $\text{P}-\text{卤素}$ ) 结合。  $\text{P}-\text{N}$  化合物的整个课题不可能在此篇幅中进行全面叙述, 因此仅详细叙述其中一部分偶磷氮烯的化学(也称为磷氮化合物)。

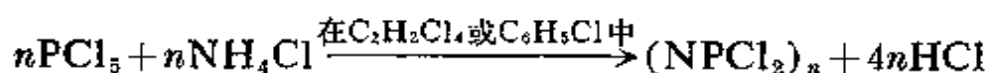
偶磷氮烯 是环状或链状化合物, 由互相交错的磷原子和氮原子组成, 在每个磷原子上有两个取代基, 有三个主要的构型是环状三聚物(13-II), 环状四聚物(13-III)和齐聚物或高聚物(13-IV), 已知还有少量的环状聚物及六聚物, 为了方便起见, 单键和双键的交错位置写在(13-II)到(13-IV)中, 但尚未源本地表示出来。(见下面)



④(a) E. Fluck, *Topics in Phosphorus Chem*, 1967, 4, 291;

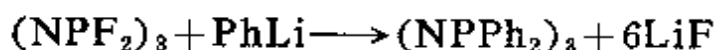
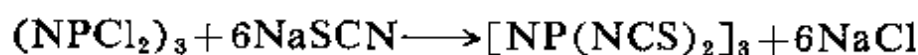
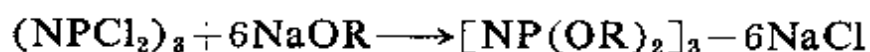
(b) H. R. Alcock, *Chem. Eng. News*, 1968, April 22, P. 68.

六氯环状三偶磷氮烯  $(\text{NPCl}_2)_3$  在许多其它偶磷氮烯化物中是一个关键的中间产物, 已进行商业上的生产。不论大规模还是小量生产, 都可依下列反应容易制得。



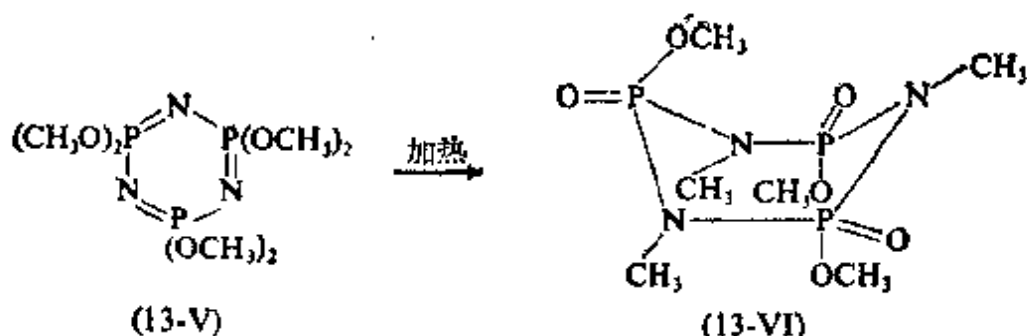
这个反应产生了一个  $(\text{NPCl}_2)_n$  类型的混合物,  $n=3, 4, 5\cdots$  和低聚线型分子。在适当的条件下可得到  $n=3$  或 4 类型分子, 产率为 90%, 没有多大困难可以把它们分离出来。

已报导的大多数偶磷氮烯化物的反应包括卤素原子被其它基团(OH, OR,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{NHR}$  或 R) 取代而得到部分或完全取代的衍生物:



这些反应, 特别是它们与有机金属试剂的反应机理不充分了解, 但一般说来, 它们是包含一个阴离子作用于 P 原子上的  $S_N2$  反应, 在部分取代分子中有许多异构体是可能的。

也有 P—N 环体系, 形式上不需要标出  $\text{P}=\text{N}$  键, 虽然其键长暗示着有些 P—N $\pi$  键实际上是存在的, 一个有趣的例子<sup>⑧</sup>是(13-VI)比(13-V)更稳定, (13-V)是经过热重排而得到的。



在  $(\text{NPF}_2)_x$  环中, 当  $x=3$  或 4 时是平面图, 当  $x=5$  或 6 时接近平面型。对于其它的  $(\text{NPX}_2)_n$  化合物, 六元环是平面型或接近

<sup>⑧</sup> G. B. Ansell and G. J. Bullen, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 3026.

平面型的, 但是大环一般是具有 $\sim 120^\circ$  角的 NPN 和  $132^\circ$  角的 PNP 非平面型构型。图 13-9 表明 $(\text{NPCl}_2)_3$  和 $(\text{NPClPh})_4$ <sup>④</sup> 的结构。P—N 距离一般是等于或者很接近在这些环体系中的键距, 在  $1.56\text{--}1.61\text{\AA}$  范围内, 它们比预期的单键 $\sim 1.75\text{--}1.80\text{\AA}$  还要短。

对于 P—N $\pi$  键合的性质已相当注意, 此键合表明 P—N 键距是可观的, 不过仍是争论的课题, 主要的问题是涉及到非定域化的程度, 即或者是在环四周完全非定域化而得到有些芳环特性, 或者在 NPN 段内形成更多定域的“岛”。当然实际的平面环和折叠环之间可以是显著的不同, 这是一个复杂的问题<sup>⑤</sup> 由于可能包括许多的轨道以及不足以形成一般的环平面, 这意味着对各个轨道准确地指出  $\sigma$  和  $\pi$  轨道的特征是不可能的。

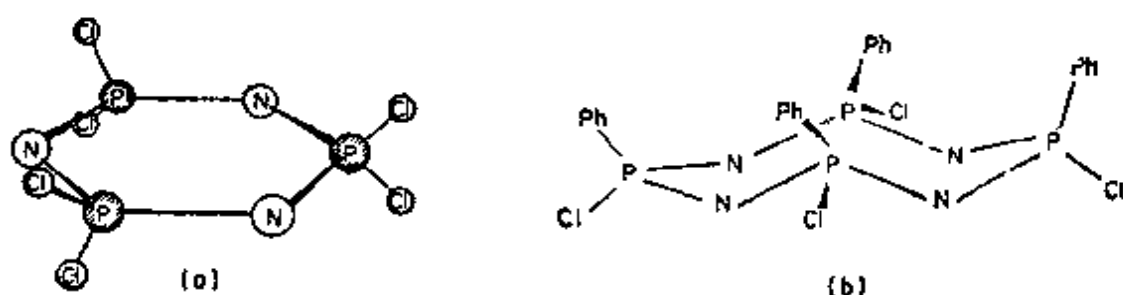


图 13-9 两个具有代表性的环状偶氮磷化合物的结构

(a)  $(\text{NPCl}_2)_3$ ;

(b) 完全顺式 $(\text{NPClPh})_4$ 。

高聚体线型偶磷氮烯化合物, 就其涉及到的物理性质和机械性质来说可能是一个有用的物质, 但是由于其化学的不稳定性(特别是水解性) 所以一般没有用它。近来全氟烷氧基和其它支链基团的应用, 给予有用的聚合物再发展的希望<sup>⑥, ⑦</sup>。

## 13-12 有机衍生物

有机磷化物化学是很庞大的, 甚至有关 As、Sb、Bi 化学的文

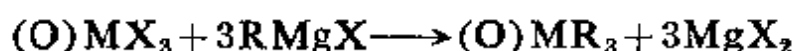
④ G. J. Bullen and P. A. Tucker, *Chem. Comm.*, 1970, 1185.

⑤ G. K. Branton et al., *J. Chem. Soc., A*, 1970, 151.

⑥ *Chem. Eng. News*, 1969, January 13, P. 34.

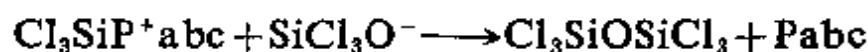
献也很多<sup>②</sup>,因而在这本书中仅能涉及几个课题,系统的内容介绍,已超出本书范围。

除了在本节末提到的少数以外,有机衍生物仅是与中心原子呈三键或四键的化合物。它们可以用各种不同的方法制备,最简单的方法是用格氏试剂与卤化物或卤氧化物作用。



三甲基磷在空气中能够自燃,但较高的三烷基磷在空气中氧化速度甚慢。 $R_3MO$  化合物都是很稳定的,它们可以如前面所指出的从卤氧化物或通过氧化相应的  $R_3M$  化合物制得。

制备光谱纯的非对称的磷氧化物  $abcPO$  如:  $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)PO$  有好的方法<sup>③</sup>,然后有可能用保留或转化的方法还原磷氧化物成为光谱纯的磷,还原剂  $HSiCl_3$  (11-5 节)可以做到这点,用保留或转化法取决于与它一起所使用的碱。六氯乙硅烷用转化的方法还原磷氧化物<sup>④</sup>,有人建议用以下的机理说明:



( $Cl_3SiO^-$  在  $SiCl_3$  上的作用)

有趣的是,同样的试剂用保留的方法可以从  $abcPS$  中除去 S,假定

② G. O. Doak and L. D. Freedman, *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Wiley-Interscience, 1970;

*Organophosphorus Chemistry*, Specialist Periodical Reports, Chemical society, London;

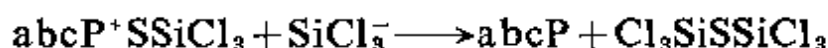
A. J. Kirby and S. G. Warren, *The organic Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, 1967 (反应机理);

P. G. Harrison, *Organometallic Chem. Rev.*, 1970, 5, 183 (Bi); M. Dub. *Organometallic compounds*, Vol. 3, 2nd edn., Springer Verlag. (As. Sb. Bi)

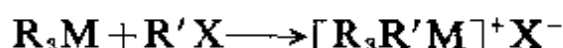
③ K. Mislow (et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 4784; 1968, 90, 4842.

④ K. Mislow et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 7012, 7023.

第一步与上面类似,而后  $\text{SiCl}_3^-$  与 S 作用而不是与 P 作用。

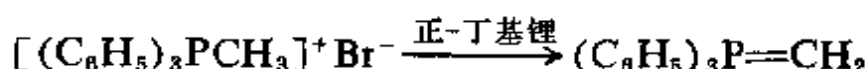


三烷基和三芳基磷、肼和腈是  $d$ -区过渡金属很好的电子给予体,螯合的二-及三-磷和肼-化物已经特别广泛地用作  $\pi$ -酸配位体(22-13 节)。氧化物  $\text{R}_3\text{MO}$  同样形成许多络合物,但是它们只是简单地起给予体作用。三烷基和三芳基-磷, -肼, -腈通常与烷基和芳基卤化物作用形成四烷基盐: 季盐。

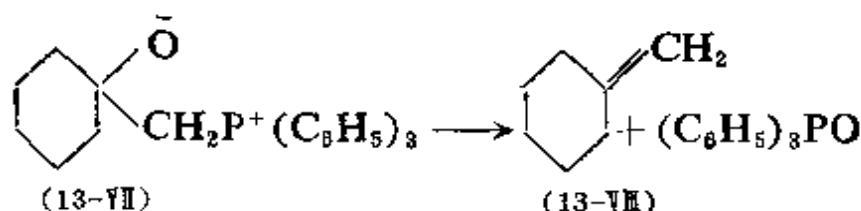
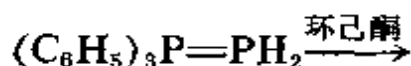


铈的化合物是最难制备和少见, 这些季盐, 除了得到糖浆状氢氧化物外都是白色晶状化合物。四苯基磷和砷离子对于沉淀大的阴离子如  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  和金属络阴离子是有用的。已证明四苯基铈的氢氧化物是在轴的位置上带有 OH 基的三角双锥分子<sup>⑤</sup>。

三苯基磷, 白色晶体, 广泛应用在合成烯烃的 Witting 反应中, 这个反应包括从丁基锂或其它碱作用于卤化季盐而形成次烷基三苯基磷烷的反应。例如



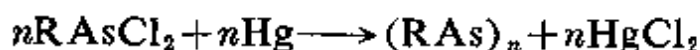
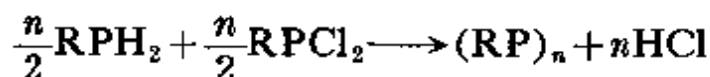
此中间产物很迅速地与醛和酮反应而生成两性离子型的化合物(13-VII)。在温和条件下除去三苯基磷氧化物得到烯烃(13-VIII):



<sup>⑤</sup> A. L. Beauchamp, M. J. Bennett and F. A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 297.

虽然这个次烷基磷烷长久以来认为很不稳定、不易分离,除非次烷基包含稳定的取代基,近来的工作<sup>⑤</sup>已经完成了对这些物质的分离,如  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{EtP}=\text{CH}_2$  和  $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$  这些都是无色液体,在惰性气氛中长期稳定。 $\text{Me}_3\text{As}=\text{CH}_2$  是无色晶体。许多  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CXY}$  产品(包括母体  $\text{PhPCH}_2$ )的结构已经确定<sup>⑥</sup>。在  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$  中许多  $\text{P}-\text{C}$  键距从 1.66Å 到 1.74Å,明显地表明了双键的特征,  $\text{P}-\text{C}$  单键距离有的达 1.80—1.85Å。

环聚-膦和-胂<sup>⑦</sup>: 这些化合物通式为  $(\text{RP})_n$  或  $(\text{RAs})_n$ , 其中  $n=4, 5, 6$  或更多,而且有许多其它类型,典型的制备反应是:



许多产物(虽然不是所有的)有很好的热稳定性,但它们是活泼的。

带有  $\text{R}=\text{CF}_3$  的  $(\text{RP})_4$  和  $(\text{RP})_5$  化合物具有图 13—10 中所示的结构,  $(\text{MeAs})_5$  有一个非常类似于  $(\text{CF}_3\text{P})_5$  的结构,  $(\text{CF}_3\text{As})_4$  与  $(\text{CF}_3\text{P})_4$  是同构型的<sup>⑧</sup>。在  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$  中,发现一种带有椅型结构的六元环;注意到所有的环都是折叠的。 $(\text{CF}_3\text{P})_5$  和  $(\text{CF}_3\text{As})_5$  的核磁共振光谱研究指出: 它们的结构是可变动的<sup>⑨</sup>。它们似乎包括两个过程,一个是平面环以外的原子比较快的垂下,另一个是环周围折叠处较慢的旋转。

⑤ H. Schmidbauer and W. Tronich, *Chem. Ber.*, 1968, **101**, 595, 604;

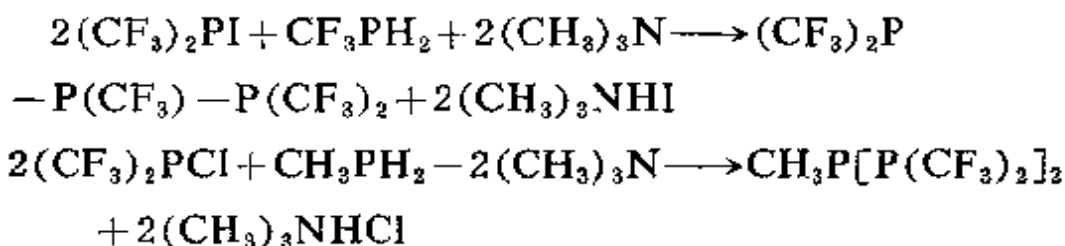
⑥ A. Schmidt, *Chem. Ber.*, 1968, **101**, 4015; J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc.*, B, 1969, 350.

⑦ L. Maier, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 1967, **8**, 1; A. H. Cowley and R. P. Pinnell, *Topics in Phosphorus Chem.*, 1967, **4**, 1;

⑧ N. Mandel and J. Donohue, *Acta cryst.*, 1971, B, **27**, 476.

⑨ E. J. Wells et al., *Chem. Comm.*, 1967, 895; *Canad. J. Chem.*, 1968, **46**, 2733.

有少数线型, 都含有  $\text{CF}_3$  的三磷化物, 由以下反应制得<sup>①</sup>;



二甲基砷化合物的广泛系列通常称为“卡可基”化合物, 例如值得一提的是  $\text{Me}_2\text{AsCl}$  (二甲砷基氯) 还有二砷基四烷基类如双卡可基  $\text{Me}_2\text{AsAsMe}_2$  和  $\text{Et}_2\text{AsAsEt}_2$ 。

磷对碳的三键明显地出现在  $\text{HC}\equiv\text{P}$  中, 它是一个甚至在  $-130^\circ\text{C}$  下也慢慢聚合而生火花物质。  $\text{C}\equiv\text{P}$  键长仅有  $1.54\text{\AA}$ <sup>②</sup>。

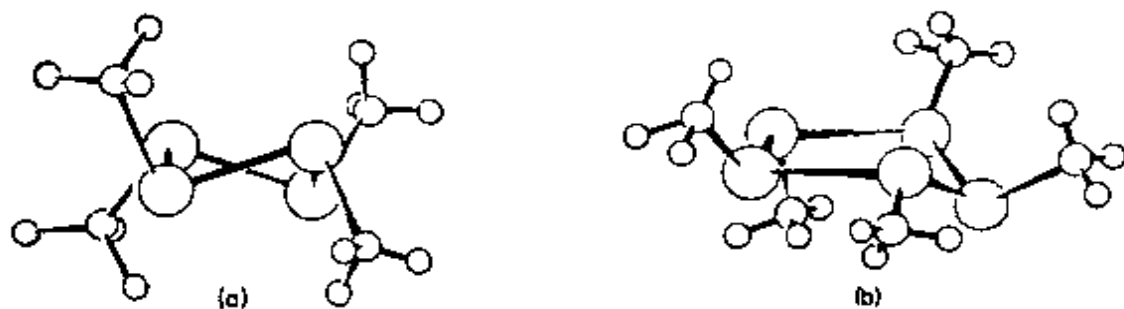


图 13-10 (a)  $(\text{CF}_3\text{P})_4$  和 (b)  $(\text{CF}_3\text{P})_5$  的结构, 大, 中, 小圆圈分别代表 P, C 和 F 原子

最后, 必须提及五价元素的有机衍生物的存在, 其趋向是元素愈重愈稳定, 而相应的  $\text{R}_5\text{M}$  化合物稳定性要差些。五芳基化合物比五烷基化合物更为稳定, 后者的任何一个都不能离析出 P 和 As, 可是已知有几个锑的五烷基化合物能离析出 Sb。五苯基化合物可能是最特征的纯有机衍生物, 但是大多数, 特别是锑,  $\text{Ph}_5\text{SbX}$  和  $\text{Ph}_5\text{SbX}_2$  ( $\text{X} = \text{OH}$ , OR 或卤素) 类型的混合物是已知的。所有的而不是仅两种情况下, 这些分子具有三角双锥结构, 在轴的位置上

<sup>①</sup> A. B. Burg and J. F. Nixon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 356; A. B. Burg and K. K. Joshi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 353.

<sup>②</sup> J. K. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 1170.

为具有更大电负性的配位体。已发现  $\text{Ph}_5\text{Sb}$  晶体是正方锥的紧密构型, 根据光谱的数据已假定<sup>⑤</sup>五环丙烯基锑是正方锥构型。

锑的化合物  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{ClO}_4)_2$  看来是分子型的, 在固态具有三角双锥结构, 溶解于水中并电离<sup>⑥</sup>。明显给出平面型的阳离子  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}^{2+}$ 。

### 13-13 水合阳离子的化学

且不说前一部分提到的季盐, 那里没有 P 和 As 的阳离子化学行为, 虽然反应



可以很轻微地发生, 但甚至在强酸溶液中, 也很少关于任一阳离子的有效浓度存在的证明。

锑有一些明确的阳离子化学, 但是仅存在三价状态的阳离子。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的碱性是可以忽略的。 $\text{Sb}^{\text{III}}$  阳离子化合物以所谓“氧锑根”离子  $\text{SbO}^+$  为最主要的, 虽然一些“ $\text{Sb}^{3+}$ ”离子为  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  也是知道的。锑盐与各种酸容易形成络合物, 其锑居于阴离子的核心。

在 0.5M—12M 的硫酸中,  $\text{Sb}^{\text{V}}$  似乎以  $[\text{Sb}_3\text{O}_9]^{3-}$  离子形式存在。 $\text{Sb}^{\text{III}}$  在硫酸中的离子类型显著地随着酸的浓度而变化<sup>⑦</sup>, 即;

$\text{SbO}^+$  和/或  $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$  在  $<1.5\text{MH}_2\text{SO}_4$  中

$\text{SbOSO}_4^-$ ,  $\text{Sb}(\text{SO}_4)_2^-$  在  $1.0\text{—}18\text{MH}_2\text{SO}_4$  中

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  离子形成可分离的盐, 且已证明具有  $\psi$ -五角双锥体结构(图 13-11a), 在一个轴的位置上带有一弧对电子<sup>⑧</sup>,  $\text{Sb}^{\text{III}}$

⑤ A. H. Cowley *et. al.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2150.

⑥ A. J. Downs and I. A. Steer, *J. Organometallic Chem.*, 1967, **8**, P21.

⑦ J. L. Dawson, J. Wilkinson and M. I. Gillibrand, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, **32** 501.

⑧ M. C. Poore and D. R. Russell, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 18.

的酒石酸络合物已经研究得较多，如“吐酒石”用于医学上已经有三百多年了。钾盐， $\text{NH}_4^+$ 盐和 $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ 已知是具有酒石酸桥的双核结构如图(13-11b)所示<sup>⑦</sup>。

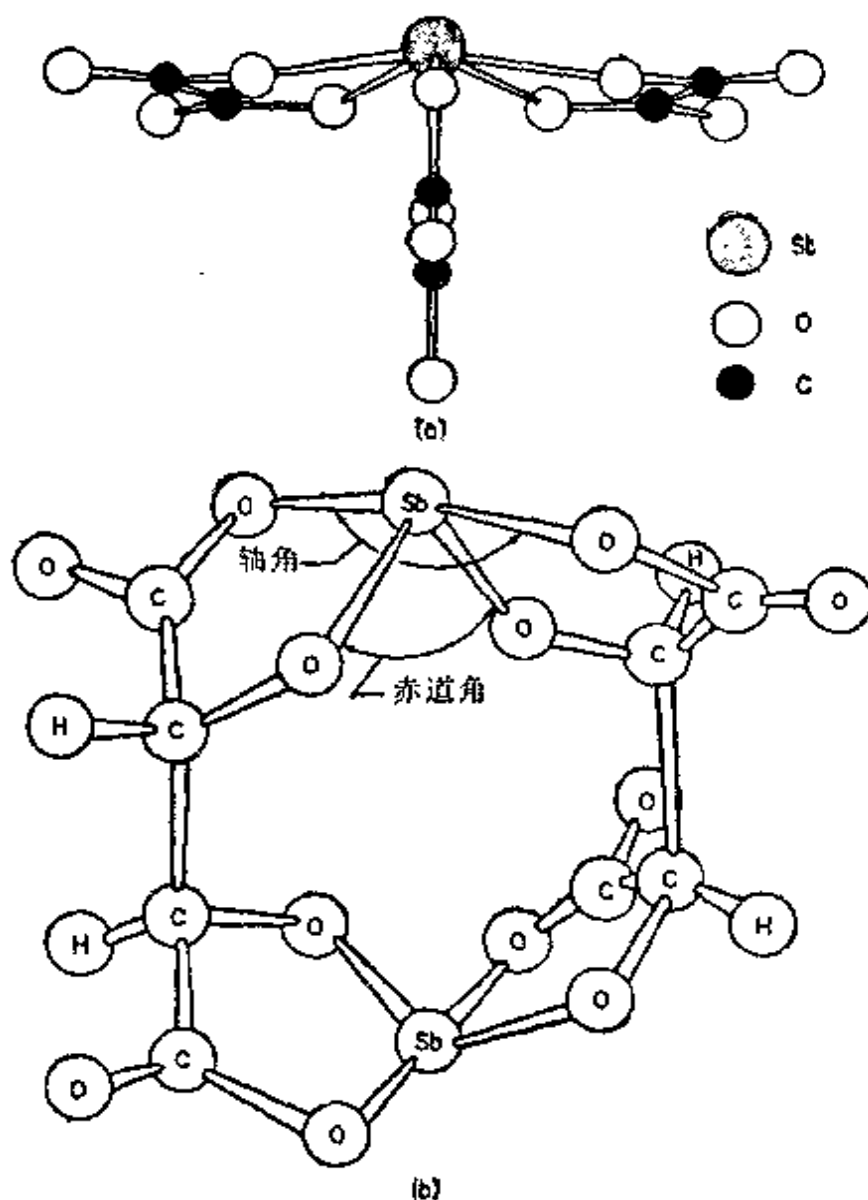


图 13-11  $\text{Sb}^{\text{III}}$  的两个含氧酸络合物的结构

(a)  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  离子投影于一个平面上该平面大致垂直于五棱角锥的底面上。

(b) 吐酒石中  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ，酒石酸桥双核络离子的几何构型 [引自参考文献 67]

<sup>⑦</sup> K. E. Tapscott, K. L. Belford and I. C. Paul, *Coordination Chem. Rev.* 1969, 4 323.

正如在许多其它  $\text{Sb}^{III}$  类型中一样,  $\text{Sb}$  原子有  $\psi$ -三角双锥几何构型, 由邻苯二酚(*o*-邻二羟基苯)得到的  $\text{K}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2)_2]$  络合物中也发现<sup>⑥⑧</sup>这类配位作用。

只有对  $\text{Bi}$  才能够说有一个广泛的真正的阳离子化学。水溶液中包含十分确定的水合阳离子, 但是没有证明有简单的  $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  水合离子, 在中性过氯酸盐溶液中主要是  $[\text{Bi}_6\text{O}_6]^{6+}$  或它的水合式  $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ , 在较高 pH 时形成  $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3]^{3+}$ 。  $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$  类型含有一个  $\text{Bi}^{3+}$  离子的八面体, 在八面体每条棱上带有一个  $\text{OH}^-$  桥。振动光谱分析认为在  $\text{Bi}$  原子间有某种弱的直接键合作用<sup>⑥⑨</sup>。

$\text{Bi}^{3+}$  离子与硝酸盐离子在水溶液中的结合是相当明显的,  $\text{NO}_3^-$  看来主要是双配位基的, 所有成员似乎是处在  $\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8^{2+} \cdots \text{Bi}(\text{NO}_3)_4^-$  的排布中<sup>⑩</sup>。从酸溶液中能够得到各种水合晶体盐如像  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{M}_3^{II}[\text{Bi}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  类型的硝酸复盐。用硝酸处理  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  得到铋氧盐如  $\text{BiO}(\text{NO}_3)$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$ 、稀释各种铋化合物的强酸溶液时可以沉淀出类似的  $\text{BiO}$  盐, 铋氧盐一般不溶于水。

## 含氧阴离子

低价和高价的含氧阴离子是磷和砷化学十分重要的部分, 而且构成了这些元素的唯一真实的溶液化学, 对于金属性更强的锑和铋, 含氧阴离子的形成讲述的很少, 关于铋仅有未充分确定的铋盐存在。

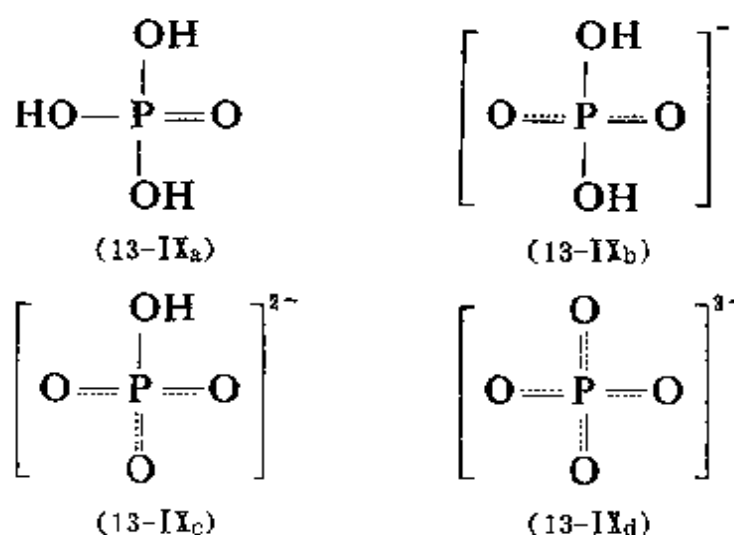
⑥⑧ A. C. Skapski, *Chem. Comm.*, 1966, 10.

⑥⑨ V. A. Maroni and T. G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 183.

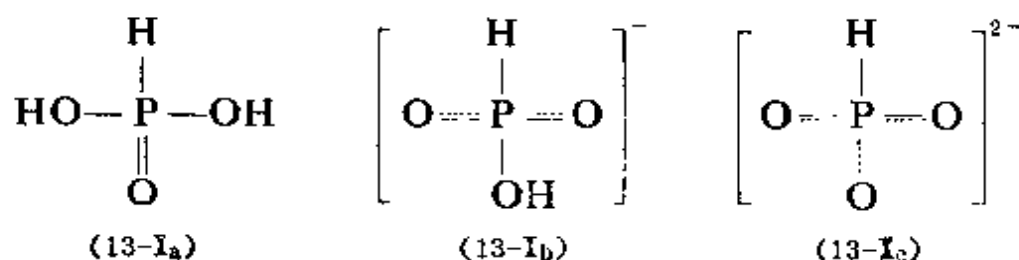
⑦⑩ R. P. Oertel and R. A. Plane, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1192.

### 13-14 磷的含氧酸和阴离子

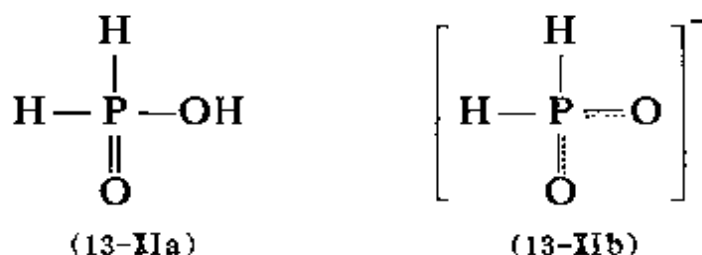
所有磷的含氧酸含有 POH 基团, 其中氢原子是可离解的, 在 P—H 基团中的氢原子是不可离解的, 有许多含氧酸或离子, 其中一些有较大的技术重要性; 但是除了简单类型的以外, 直到最近对它们的结构尚未充分地了解, 我们试图仅用一些结构原理去叙述一些较重要的个别的化合物。含氧阴离子是最重要的, 因为在许多情况下, 自由酸不能够被分离出来, 可是它的盐是稳定的, 低价 ( $P^{III}$ ) 和高价 ( $P^V$ ) 的酸是已知的。



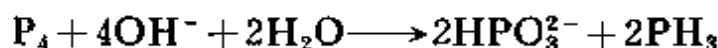
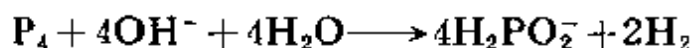
主要的高价酸是正磷酸 (13-IXa), 和它的各种阴离子 (13-IXb, c, d), 所有这些都是四面体结构。亚磷<sup>III</sup>酸可以自然地认为  $P(\text{OH})_3$ , 事实上有四连接的四面体结构 (13-IXa), 它仅是一个二元酸, 而且它的阴离子是 (13-IXb) 和 (13-IXc), 只有在亚磷酸三酯中  $[P(\text{OR})_3]$ , 我们遇到了三连接的磷, 甚至这些, 正如下面所看到的。也有重排成四连接类型的趋向。



同样, 分子式为  $\text{H}_3\text{PO}_2$  的酸, 即次磷酸, 也有一个四连接的结构(13-Xa), 还有它的阴离子也如此(13-XIb)。



低价酸: 次磷酸  $\text{H}[\text{H}_2\text{PO}_2]$ , 它的盐通常是用碱或用碱土氢氧化物与白磷煮沸而制得。主要反应看来是:



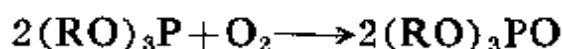
与亚磷酸钙或磷酸钙不同, 它的钙盐可溶于水, 游离酸能够从这些盐制得, 或者是在水中用碘氧化磷而制得, 次磷酸及其盐都是强还原剂, 本身被氧化成为正磷酸, 次磷酸是纯白色晶体, 是一个一元酸( $\text{p}K = 1, 2$ ); 其它物理方法的研究如(核磁共振光谱)确定了  $\text{PH}_2$  基团的存在, 而且该阴离子也已经从结晶学上鉴定<sup>⑦</sup>。  $\text{PH}_2$  中一个或两个氢原子能够用烷基间接地置换而得到一烷基或二烷基磷化合物。

亚磷酸  $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$  正如前面所提到的, 这个酸和它的一元, 二元酯有一个  $\text{P}-\text{H}$  键, 游离酸可由  $\text{PCl}_3$  或  $\text{P}_4\text{O}_6$  用水处理而得到; 纯酸是容易潮解的白色固体(熔点:  $70, 1^\circ\text{C}$ ,  $\text{p}K = 1.8$ ), 通过各种结构的研究证实  $\text{P}-\text{H}$  键存在和仅形成一元和二元类型的盐。亚磷酸可被卤素、 $\text{SO}_2$  和其它试剂氧化成为正磷酸, 但是反应慢而复杂, 一元、二元、三元酯能用醇与  $\text{PCl}_3$  单独反应、或有一个有机碱作为氯化氢接受体而制得。  $\text{RPO}_3^{2-}$  离子被称为磷酸盐离子。

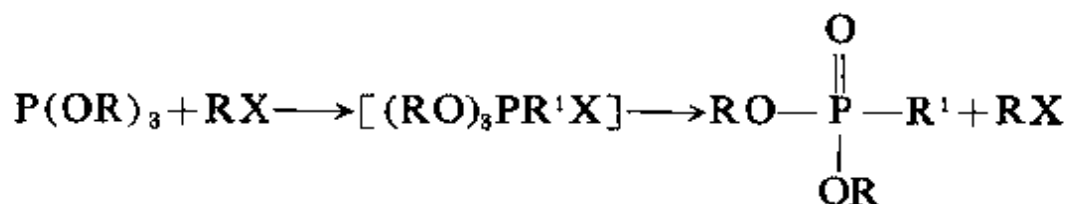
磷酸三酯  $\text{P}(\text{OR})_3$  (参见前面) 值得注意的是它能与过渡金属

⑦ T. Matsuzaki and Y. Itaka. *Acta Cryst.*, 1969, B, 25, 1933.

和其它接受体形成给予体的络合物。它们容易地被氧化成为相应的磷酸盐:



它们也与烷基卤化物进行 Michaelis-Arbusov 反应形成二烷基磷酸盐:



磷的中间体

甲基酯容易自发地异构化成为甲基磷酸二甲基酯:



**高价酸** 正磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 通常称谓磷酸, 是了解最早和最重要的磷化合物<sup>②</sup>。通常, 大量生产 85% 的粘稠的磷酸, 则可采用硫酸与磨细的磷酸盐矿石直接反应而制得, 亦可用磷直接燃烧而得到的  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , 随后水解  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  而得磷酸。纯磷酸是无色晶体(熔点:  $42.35^\circ\text{C}$ )。磷酸很稳定, 在  $350-400^\circ\text{C}$  以下实质没有氧化性, 在高温磷酸与金属很好地反应而且被还原; 高温时磷酸还能腐蚀石英, 新熔化的磷酸有明显的离子导电性<sup>③</sup>、建议为质子自递作用:



也能产生焦磷酸:



但这转化反应取决于温度, 而在室温下反应进行很慢。

正磷酸是一个三元酸: 在  $25^\circ\text{C}$  时,  $\text{p}K_1=2.15$ ;  $\text{p}K_2=7.1$ ;  $\text{p}K_3\approx 12.4$ 。纯酸和它的晶体水合物具有被氢键连接的四面体结

<sup>②</sup> A. V. Slack, ed., *Phosphoric Acid*, Dekker, 1968.

<sup>③</sup> R. A. Munsen, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 3374.

构(图 13—12)。这些氢键存在于浓溶液中,也正是磷酸粘稠性质的根源,百分浓度低于 50% 的溶液中,磷酸盐阴离子与水成氢键结合,而不是与其它磷酸盐阴离子结合。

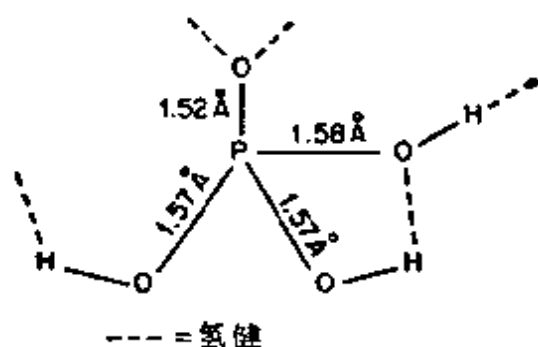


图 13-12 无水正磷酸的结构

大多数金属离子和其它阳离子的正磷酸盐是已知的。其中一些有较大的商业和实际重要性,例如,磷酸铵肥料,碱金属磷酸盐缓冲剂等等。天然的磷矿都是正磷酸盐,主要的一个是氟磷灰石;部分含有碳酸气的羟基磷灰石形成牙齿的矿物质部分,痕量 $F^-$ 的作用在巩固牙齿的珐瑯质方面估计与氟磷灰石等的结构有关,但是对此现象仍缺乏详细的解释。

正磷酸和磷酸盐与过渡金属形成络合物,从适宜浓酸(3—6N $HNO_3$ )溶液中沉淀出不溶性磷酸盐是 Ce、Th、Zr、U、Pu 等正四价阳离子的特征。

大量的磷酸酯是已知的,其中一些有重要的技术价值,特别是在水溶液中金属离子的溶剂萃取方面。

缩合磷酸盐 缩合磷酸盐是包含一个以上磷原子,且有 P—O—P 键的磷酸盐。虽然我们这里仅举少数磷酸盐的例子,但亦可注意到低价磷酸也能给出缩合类型。

在缩合磷酸盐中有三种主要结构单元:末单元(13-XII)、中间单元(13-XIII)和分支单元(13-XIV)。



一个具有无限链的偏磷酸盐的例子已通过几种  $K_1PO_3$  晶体之一被证实<sup>33</sup>。

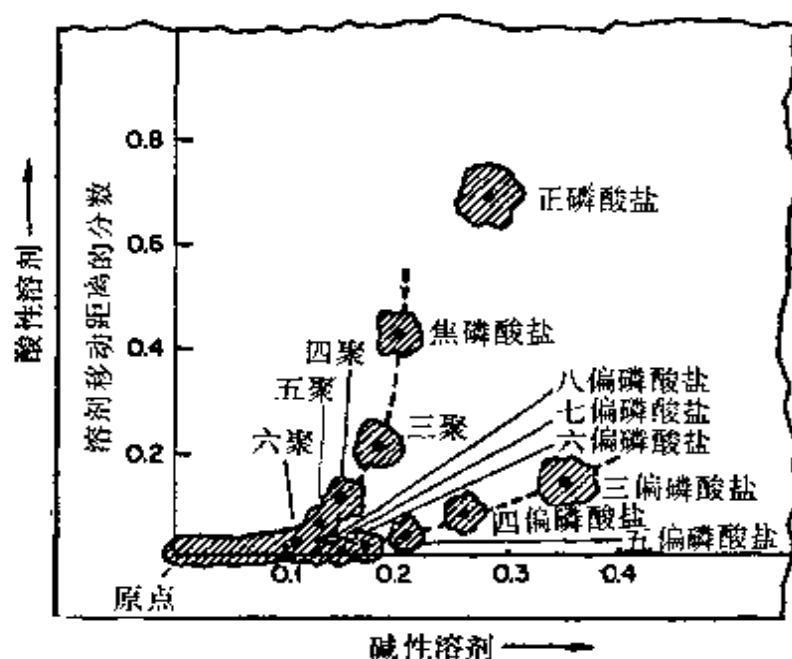
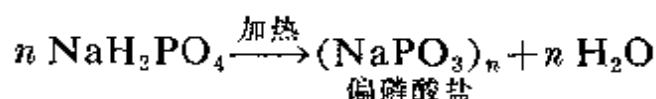
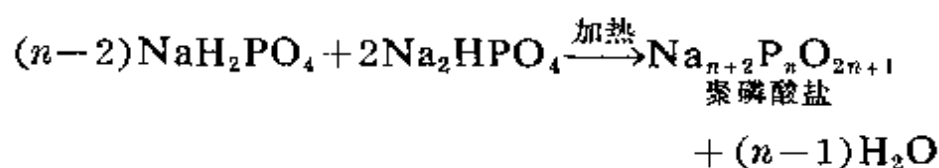


图 13-13 复杂的磷酸盐混合物的色谱分离。二向(二维)带上色层的一角表明了五偏至八偏磷酸盐斑环, 相对于已知的环和磷酸盐的位置。碱性溶剂在 24 小时内移动 23 厘米, 而酸性溶剂在 5.5 小时走 11.5 厘米

缩合磷酸盐通常是用正磷酸在各种(300—1200°C)条件下脱水而制得, 亦可用脱水类型的盐适当地水合而制得, 例如:



缩合磷酸盐也能够利用控制往  $P_4O_{10}$  中加的水量或其它试剂的量而制得, 或用磷酸银处理氯磷酸盐而制备, 等等。所得到的复杂阴离子混合物可用离子交换法或色谱法(正如图 13-13 所说明的)分离。

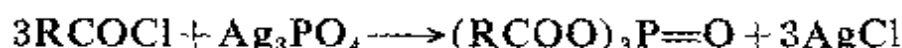
<sup>33</sup> K. H. Jost, *Acta Cryst.*, 1963, **16**, 623.

缩合的磷酸盐可与许多金属形成可溶性络合物，这是链式磷酸盐用于工业的日地，例如作为水的软化剂。

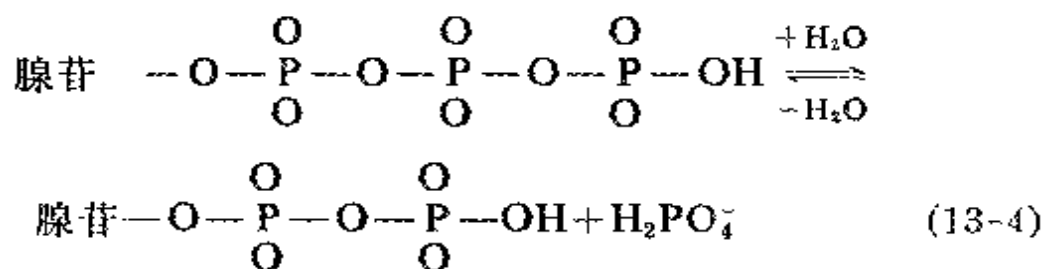
最重要的环式磷酸盐是四聚偏磷酸盐，它能用硝酸铜与稍微超过等摩尔的磷酸(75%)、慢慢地加热到 400°C 而制得。其钠盐能用处理铜盐与 Na<sub>2</sub>S 的溶液而得，慢慢地将 P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 加入到冰水中可得含 ~75% 的 P 如四聚偏磷酸盐。

**氟磷酸盐** 当与许多(其它)含氧阴离子作用时，氟能够置换磷酸盐中的 OH 而得到一氟和二氟磷酸盐或酯。二烷基—氟磷酸酯已为人所发现，它可以防止胆肝酯酶在人体内极度中毒。六氟磷酸盐离子(PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>已经讨论过了(13-5 节)。

**磷酸酯类** 正磷酸酯能用如下反应制得：

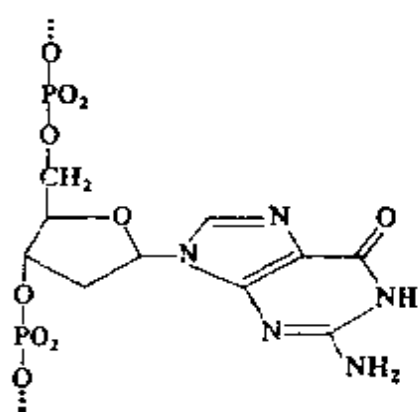


在生命过程中许多基本化学物质是磷酸酯<sup>78</sup>。包括遗传物质，DNA 和 RNA (其中链的代表性组成部分分别表示在 (13-XVIII) 和 (13-XIX) 图中以及环 AMP (磷酸腺苷) (13-XX)。此外还有 ATP 和 ADP 之间的磷酸盐基团的转化，方程式 13-4 在生物体系能量学中是重要的。所有

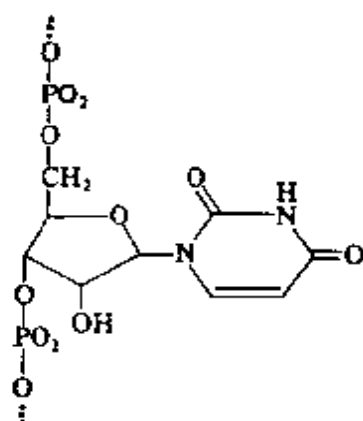


生物反应包括这些和其它磷酸酯形成和水解反应，和聚磷酸酯有

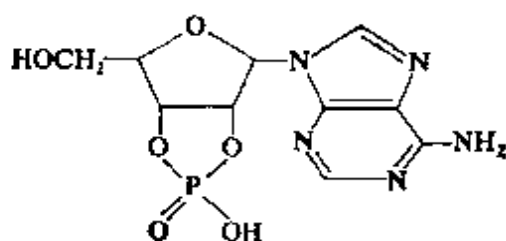
<sup>78</sup> 例如见 A. L. Lehninger, *Biochemistry*. Worth Publishers, 1970, and H. M. Kolker, *Biological Phosphorylations*. Prentice-Hall, 1969; K. Decker et al., *Angew. Chem. Internat. Edn.* 1970, 9, 138.



(13-XVIII)



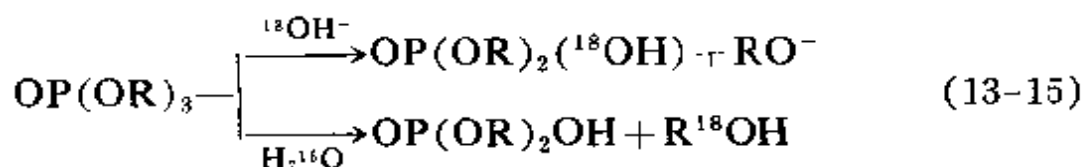
(13-XIX)



(13-XX)

效地被酶催化, 其中许多作为酶的结构部分, 或作为辅酶所需的金属离子。

由于这些物质和方才提到的过程的重要性是不可低估的, 故磷酸酯的水解已经被列入无机和物理有机化学的许多基本研究中<sup>⑦</sup>。已知  $\text{OH}^-$  进攻三酯的磷上, 而  $\text{H}_2\text{O}$  进攻碳, 如方程式 13-5 所示:

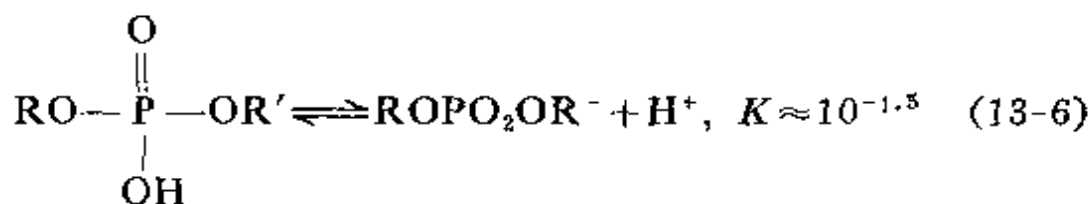


⑦ J. R. Cox and O. B. Ramsey, *Chem. Rev.*, 1964, **64**, 317;

T. C. Bruice and S. J. Benkovic, *Bioorganic Mechanisms*,

W. A. Benjamin, 1966, Chapters 5—7; C. A. Bunton, *Accounts Chem. Res.*, 1970, **3**, 257; F. H. Westheimer, *Accounts Chem. Res.*, 1968, **1**, 70.

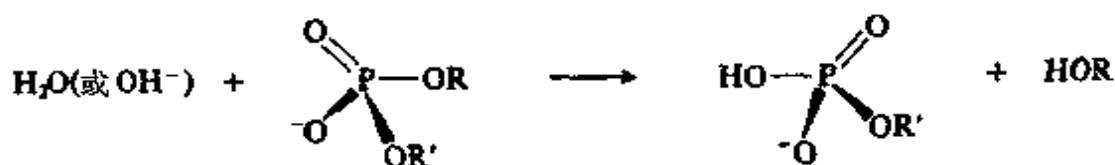
磷酸二酯是强酸(方程式 13-16), 在正常的(生理学的) pH 值时完全以阴离子形式存在:



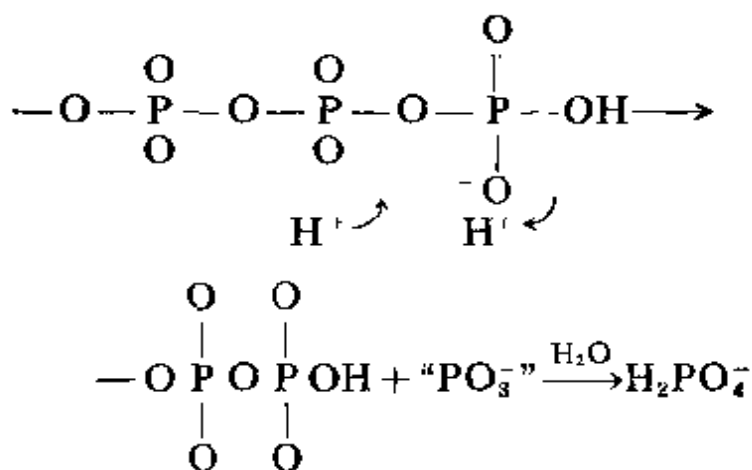
它们因此相对地抵抗  $\text{OH}^-$  或  $\text{H}_2\text{O}$  进攻的亲质子反应, 这就是作为酶催化, 对于达到有用的反应速率不可缺乏的(条件)。

涉及到大多数磷酸酯的水解机理, 特别对许多酶的水解机理只有相当少的一部分已经充分确定。然而, 下面三种基本类型的机理, 可设想为亲核进攻磷是控制速率步骤:

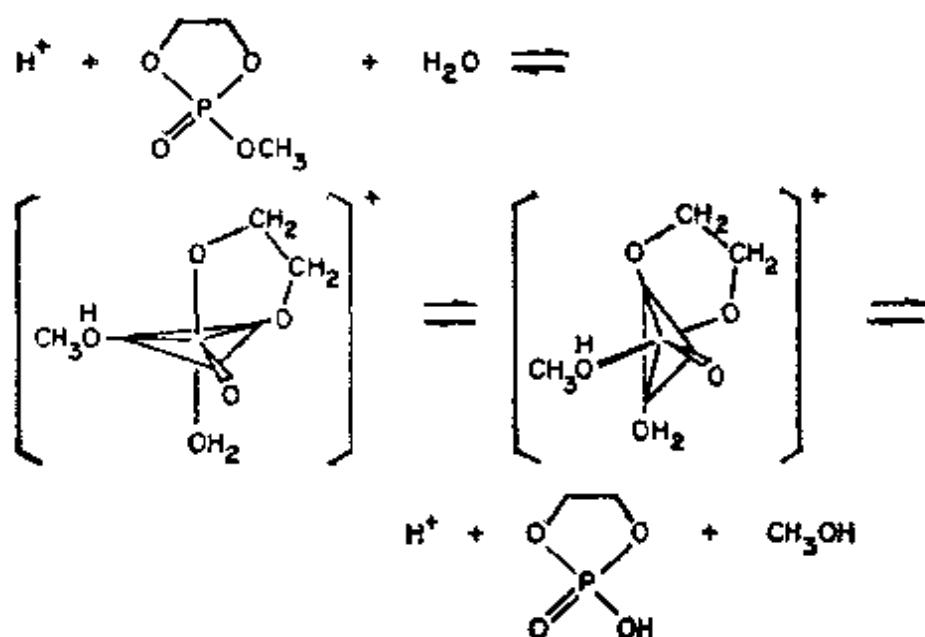
1 第一步: 带有反转的亲核取代反应( $\text{S}_{\text{N}}2$ ):



2. 释放出短寿命的偏“磷酸盐”基团, 它迅速恢复为四-连结的正磷酸盐结构:



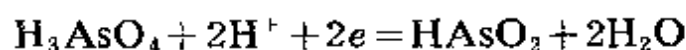
3. 在亲核进攻中形成环状的五-配位的中间产物, 然后来个假旋转动作(见 1-9 节):



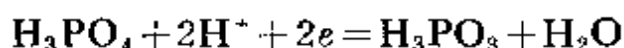
### 13-15 砷、锑、铋的含氧酸和阴离子

砷的拉曼光谱指出<sup>79</sup>，在  $\text{As}_4\text{O}_6$  的酸溶液中仅仅看得出的实体是  $\text{As}(\text{OH})_3$ 。在碱性溶液中 ( $[\text{OH}^-]/[\text{AsIII}]$  的比例为 3.5—15 时)，四个角锥形的物种  $\text{As}(\text{OH})_3$ 、 $\text{As}(\text{OH})_2\text{O}^-$ 、 $\text{As}(\text{OH})\text{O}_2^{2-}$  和  $\text{AsO}_3^{3-}$  看来是存在的。在固体盐中，已知砷离子以  $\text{AsO}_3^{3-}$  和更复杂的形式存在。

砷酸 ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) 是用浓硝酸处理砷而得到白色晶体， $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  与磷酸不同，它在酸性溶液中是中强氧化剂，其电势是：



$$E^\circ = 0.559 \text{ 伏}$$



$$E^\circ = -0.276 \text{ 伏}$$

砷酸是三元酸，但比磷酸更弱一些 ( $\text{p}K_1 = 2.3$ )。砷酸盐一般类似

<sup>79</sup> T. M. Loehr and R. A. Plane, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1708.

于正磷酸盐,而且通常是同晶型的。

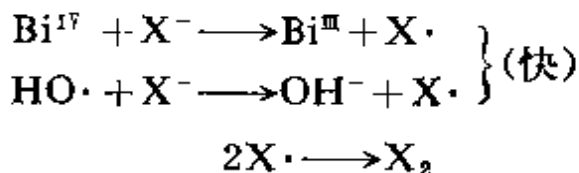
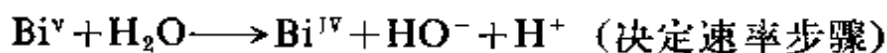
缩合的砷阴离子比缩合的磷酸盐更不稳定,由于它们迅速地水解,故在水溶液中不存在。 $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ 脱水得到偏砷酸盐的三种形式,它们在不同的温度稳定;已知一种形式包含无限链的聚合阴离子,像 $\text{KPO}_3$ 中的一种形式。

也有氟砷酸盐,如, $\text{M}_2[\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2]$ 化合物,其中砷原子由四个氟离子和两个氧桥原子组成的八面体配位<sup>⑦</sup>。

**锑** 没有已知的低价酸,但仅有含水的氧化 $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{aq})$ ;然而,亚锑酸盐却是十分确定的盐。已知高价酸仅在溶液中存在,但是它可以生成 $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 类型的锑盐结晶。在任何情况下看来并不出现有限的 $\text{SbO}_4^{3-}$ 离子,但加热氧化物而得到的某些“锑酸盐” $\text{M}^{\text{I}}\text{SbO}_3$ ,  $\text{M}^{\text{II}}\text{SbO}_4$ 和 $\text{M}_2^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,均含 $\text{SbO}_6$ 八面体结构,而仅仅是在晶格中连接方式不同而已,故最好把它看作是混合氧化物。

**铋** 当用氯或其他强氧化剂在强碱溶液中处理 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 时可得到铋酸盐,但是从来未得到过高纯态。加热 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 也能够制得铋酸钠( $\text{NaBi}^{\text{V}}\text{O}_6$ )。铋酸盐在酸性溶液中是强氧化剂。

已经观察到:水溶液中 $\text{Bi}^{\text{V}}$ 以相同速率氧化 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 而与卤素离子的浓度无关,假设机理<sup>⑧</sup>是:



<sup>⑦</sup> H. Dunken and W. Hasse, *Z. Chem.*, 1963, 3, 433.

<sup>⑧</sup> M. H. Ford-Smith and J. J. Habeeb, *Chem. Comm.*, 1969, 1445.

## 补 充 读 物

- Phosphorus*, vol. 1, 1971, M. Grayson and L. Horner, eds., Gordon and Breach (以磷和 V 族为对象的新杂志)。
- Topics in phosphorus Chemistry*, vol. 1, 1964, M. Grayson and E. J. Griffiths, eds., Wiley (包含一系列的详细评论)
- Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. Supplement III to vol VIII, *Phosphorus*. Longmans, 1971.
- Bent, H. A., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1961, **19**, 43 (杂化, 在  $PX_3$ ,  $X_3PO$  和  $X_3PS$  化合物中的键角和键长)。
- Berlin, K. D., and G. B. Butler, *Chem. Rev.*, 1960, **60**, 243 (磷氧化物的制备和性质)。
- Booth, G., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1964, **6**, 1 (磷, 砷, 铋的过渡金属络合物)。
- Burg, A. B., *Accounts Chem. Res.*, 1969, **2**, 353 (氟磷化学)。
- Gadogan, J. G., *Quart. Res.*, 1969, **16**, 208 ( $PR_3$  有机化合物的氧化)。
- Clark, V. M., *Proc. Chem. Soc.*, 1964, **129**; *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1964, **3**, 678 (在有机和生物化学中的磷酸化作用)。
- Decker, K., et al., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1970, **9**, 138 (生物磷酸化作用)。
- Doak, G. O., and L. D. Freedman, *Chem. Rev.*, 1961, **61**, 31 (二烷基磷酸的结构和性质)。
- Frank, A. W., *Chem. Rev.*, 1961, **61**, 389 (亚磷酸和它的衍生物)。
- Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley, 1970 (第五章详细地论述了 V 第五族)。
- Hairison, P. G., *Organometallic Chem. Rev.*, **A**, 1970, **5**, 183 (有机铋化学)。
- Hartley, S. B., et al., *Quart. Rev.*, 1963, **17**, 204 (亚磷的化合物的热化学)。
- Heath, D. F., *Organophosphorus poisons*, Pergamon press, 1961.
- Holmes, R. R., *J. Chem. Educ.*, 1963, **40**, 125 (关于卤化磷的评论)。
- Hudson, R. F., *Pure Appl. Chem.*, 1964, **9**, 371; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1964, **5**, 347 (有机磷化物的键合、结构和活性; 后一参考材料, 还

包括  $d\pi-p\pi$  键的讨论)。

Hudson, R. F., *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*, Academic press, 1965.

Hudson, R. F., and M. Green, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1963, **2**, 11 (磷原子置换反应的立体化学)。

Huhecy, J. E., *J. Chem. Educ.*, 1963, **40**, 153 (关于P-P键化合物的评论)。

Kirby, A. J., and S. G. Warren, *The Organic Chemistry of phosphorus*, Elsevier, 1967.

Maier, L., *Progr. Inorg. Chem.*, 1963, **5**, 27 (伯、仲、叔磷化学)。

Markl, G., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1965, **4**, 1023 (含有磷的杂环)。

Mann, F. G., *The Heterocyclic Derivatives of phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismuth*, 2nd edn., Wiley-Interscience, 1970 (综合专题论文)。

Mooney, R. W., and M. A. Ais, *Chem. Rev.*, 1961, **61**, 433 (碱土金属磷酸盐)。

Nixon, J. F., *Adv. Inorg. Chem. Radio Chem.*, 1970, **13**, 364 (氟磷化学)。

Paddock, N. L., *R. Inst. Chem. Lectures*, 1962, No. 2 (磷化合物的结构和反应); *Quart. Rev.*, 1964, **18**, 168 (磷-氮衍生物)。

Payne, D. S., *Quart. Rev.*, 1961, **15**, 173 (P, As, Sb 和 Bi 的卤化物)。

Payne, D. S., in *Non-Aqueous Solvent Systems*, Academic Press, 1965 (第V族卤化物和作为溶剂的含氧卤化物)。

Schmutzler, R., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1965, **4**, 496 (五配位F-P化合物( $R_nPF_{5-n}$ )的化学及核磁共振光谱)。

Thilo, E., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1965, **4**, 1061 (缩合磷酸盐的结构)。

Van Wazer, J. R., *Phosphorus and Its Compounds*, vol. I, Interscience, 1958 (关于磷化学各方面的综合报导); Vol. II, *Technology, Biological Functions and Applications*, 1961.

Van Wazer, J. R., and C. F. Callis, *Chem. Rev.*, 1958, **58**, 1011 (磷酸盐对金属的络合作用)。

(翟应离, 王秋莹译)

## 第十四章 氧

### 概 述

#### 14-1 氧化物的类型

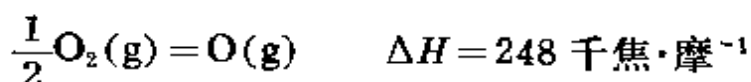
氧原子的电子结构为  $1s^2 2s^2 2p^4$ 。氧和除 He、Ne(或许还有 Ar)以外的所有元素都可形成化合物。除了卤素, 少数几种贵金属及惰性气体外, 在室温或加热的情况下, 氧能与所有的其它元素直接化合。地壳中氧的含量约占其重量的 50%。大部分的无机化学都与氧的化合物有关, 这一点, 仅就为数众多的化学行为都要涉及最重要的含氧化合物—水, 就可足以说明了。

氧作为第二周期元素, 它服从八电隅规则; 和氮类似, 通过下列途径, 其电子层结构能够达到封闭壳构型。即:

(a) 得到二个电子形成  $O^{2-}$ ; (b) 形成二个共价单键(如  $R-O-R$ ) 或一个双键(如  $O=C=O$ ); (c) 得到一个电子并形成一个单键(如在  $OH^-$  中) (d) 形成三个或四个共价键(如  $R_2OH^+$  等)。

存在着各种各样性质截然不同的二元氧化物。其物理性质的变化, 是由于键型从基本上离子型到基本上共价型的改变所引起的。表 14-1 列出了某些典型的氧化物及其性质。

从分子氧形成负二价的氧离子  $O^{2-}$ , 需要消耗很大的能量—约 1000 千焦·摩<sup>-1</sup>



此外, 形成离子型氧化物时, 金属原子的气化和电离还要消耗能量。然而, 离子半径(1.40Å)较小, 带双电荷的  $O^{2-}$  离子形成氧化

合物时晶格能很大,因此,很多本质上是离子型的氧化物不仅存在,而且十分稳定。事实上,晶格能常常大到足以使金属原子电离到罕见的高价氧化态。那就是,许多金属在氧化物中所表现的高价,除了在它们的氟化物或某些络合物中也许会出现外,在别的化合物中是未曾见过的。 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{AgO}$  和  $\text{PrO}_2$  就是这类较高价态氧化物的例子。而且,在这些高价金属的离子型氧化物中,有许多是非化学计量的。

有时,晶格能还不足以使金属原子完全电离,因此,生成了一些基本上是共价特性的氧化物。如  $\text{BeO}$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$ 。最后,还要提到另一个特殊情况,有许多氧化物,如  $\text{CO}_2$ 、氮和磷的氧化物、 $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$  等,它们在本质上都是共价键分子化合物。这些化合物是气体、挥发性固体或液体。甚至在  $\text{OsO}_4$ 、 $\text{CrO}_3$  和  $\text{SO}_3$  等“共价”氧化物中,还常常可以发现非同寻常的(形式上的)高价氧化态。

表 14-1 某些典型氧化物

化 合 物	物 理 性 质	化 学 性 质
晶 体 氧 化 物		
$\text{CaO}$	白色固体;熔点 $2580^\circ\text{C}$	离子型晶体;碱性
$\text{SiO}_2$	无色晶体;熔点 $1710^\circ\text{C}$ <sup>a</sup>	无限的三维晶格;酸性
$\text{BeO}$	白色固体;熔点 $2570^\circ\text{C}$	半离子型晶格;两性
$\text{Th}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{1.85}$	白色晶体	少了一些 $\text{O}^{2-}$ 的萤石晶格;典型的混合金属氧化物
$\text{FeO}_{0.95}$	黑色固体	带一些 $\text{Fe}^{3+}$ 和若干阳离子空位的 $\text{NaCl}$ 晶格
$\text{NbO}$	闪光的黑色固体	高的金属型电导体
分 子 氧 化 物		
$\text{CO}$	无色气体	惰性;无酸性也无碱性
$\text{SO}_2$	无色气体	酸酐
$\text{OsO}_4$	淡黄色,挥发性固体熔点 $41^\circ\text{C}$	易还原成 $\text{Os}$
$\text{Cl}_2\text{O}_7$	易爆的无色油状物	$\text{HClO}_4$ 的酸酐

<sup>a</sup> 白硅石;见 11-6 节。

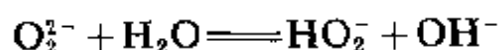
某些处于很低氧化态的过渡金属氧化物，其中过渡金属上的“*d* 电子”进入了离域的传导带，这类氧化物具有金属的性质<sup>①</sup>，NbO<sup>②</sup>就是一个例子。

根据氧化物在水溶液中所表现的酸性或碱性，可以很方便地把它们分成下列几类。

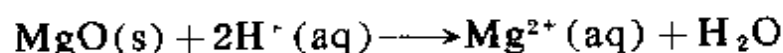
**碱性氧化物** 虽然 X-射线研究已经证明，单独的氧离子，O<sup>2-</sup>（还有下面将要讨论的过氧离子，O<sub>2</sub><sup>2-</sup>，和超氧离子，O<sub>2</sub><sup>-</sup>）确实存在，但由于这些离子的水解反应，它们在水溶液中的浓度小得无法辨认。



过氧离子和超氧离子的水解反应为：

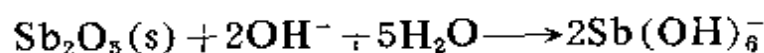
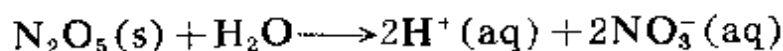


所以只有那些不溶于水的离子型氧化物才不发生水解反应，因此，这些离子型氧化物起碱酐的作用。它们不溶于水，却往往溶于稀酸中。例如：



但是，经过高温灼烧的 MgO，由于生成一种惰性很大的物质，而成为一种和酸也很难进行反应的碱性氧化物。

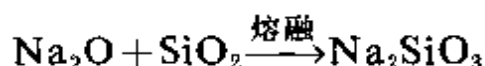
**酸性氧化物** 非金属共价型氧化物往往是酸性的。它们溶于水生成酸溶液。因此，称为酸酐。某些电正性较弱的金属的氧化物不溶于水，它们通常能溶于碱。反应式为：



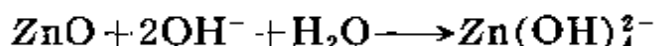
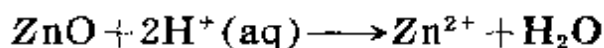
① J. M. Honing, *IBM J. Res. Dev.*, 1970, 14, 232.

② G. V. Chandrashekar, J. Moyo and J. M. Honing, *J. Solid State Chem.*, 1970, 2, 528.

碱性氧化物和酸性氧化物常常直接化合生成盐。如:



**两性氧化物** 这类氧化物和强碱作用时呈酸性; 和强酸作用时呈碱性:



**其它氧化物** 除上述三种氧化外, 还有各种其它氧化物。其中有一些是非常不活泼的, 它们既不溶于酸也不溶于碱。例如  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  和  $\text{MnO}_2$ , 要强调的是  $\text{MnO}_2$  (或  $\text{PbO}_2$ ) 和酸 (如浓盐酸) 的反应是氧化还原反应, 而不是酸与碱的中和反应。

还有很多氧化物是非化学计量的。这些氧化物往往是由有一些空隙被金属离子充满的密堆积的  $\text{O}^{2-}$  离子排列组成的。如果金属的氧化态有可变性, 便形成非化学计量的氧化物。氧化亚铁就是一例。一般地说, 随着制备方法的不同, 其组成在  $\text{FeO}_{0.90}$ — $\text{FeO}_{0.95}$  范围内变化。关于混合金属氧化物是一个广阔的化学领域 (见 2-2 节)。

可以进一步看到, 当一个给定元素形成几种氧化物时, 则处于 (形式上) 最高氧化态的该元素所组成的氧化物 (通常意味着具有更强的共价键) 酸性更强。因此, 铬的氧化物:  $\text{CrO}$ , 碱性;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 两性;  $\text{CrO}_3$ , 强酸性。

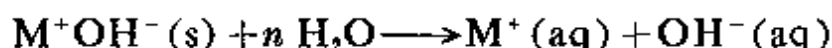
**氢氧根离子**<sup>③</sup> 单独的氢氧根离子,  $\text{OH}^-$ , 仅仅存在于那些正电性很强的碱金属和碱土金属元素所组成的氢氧化物中。这样一些离子型物质, 一旦溶于水, 便形成水合金属离子与水合氢氧根离

③ (a) R. F. W. Bader in *The Chemistry of the Hydroxyl Group*, S. Patai, ed., Interscience-Wiley, 1971. (氢氧根离子和羟基的理论和物理性质);

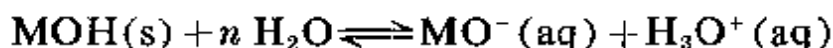
(b) W. L. Jolly, *J. Chem. Educ.*, 1967, **44**, 304 ( $\text{OH}^-$  的固有碱性);

(c) J. R. Jones, *Chem. in Britain*, 1971, 336 (强碱介质及其应用)。

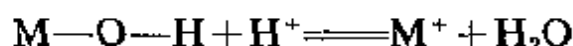
子:



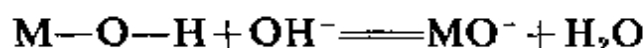
因此,这类氢氧化物为一强碱。若  $M-O$  键属极端的共价键,那么将发生不同程度的酸式电离:



因此,这类物质一定有成是一种酸。两性氢氧化物既能进行碱式电离又能进行酸式电离,体系中有强酸存在时,有利于碱式电离:



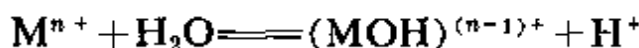
当有强碱时,则又有利于酸式电离:



其原因是由于水的形成,使反应向右进行是非常有利的。



同样地,许多金属的水解反应可写成:

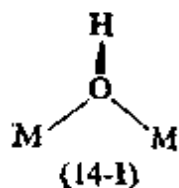


事实上,这样一些金属离子和水分子发生了配位作用,因此,更逼真的方程式应写成:

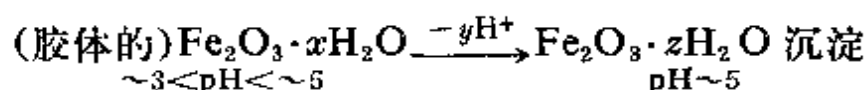
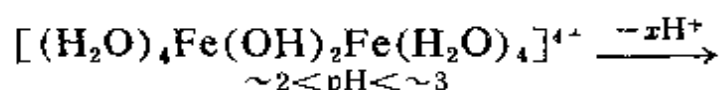
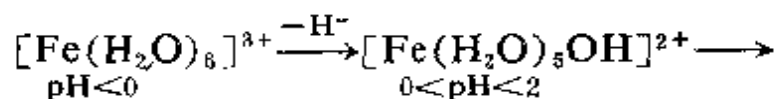


我们可以认为,  $M-O$  键的共价性越大,水合离子中的氢原子产生的酸性也越强。但直到现在,尚未发现水合离子的酸性与金属性质之间在什么别的关系。

氢氧根离子具有在两个金属离子之间形成桥键的能力。因此,过渡金属(或其它金属)能形成各种用  $OH$  桥连接一对一对金属原子的化合物。如图(14-I):

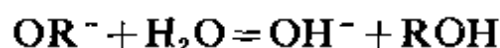


氢氧桥是在生成水合金属氧化物沉淀的前一步形成的。在 $\text{Fe}^{3+}$ 的情况下,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 通常(但是不正确地)写成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 这个沉淀是通过下列步骤进行的:



虽然(14-I)型的桥键在化合物中是最普遍的但含 OH 基的三重桥键(14-II)的化合物也是已知的<sup>4</sup>。

和  $\text{OH}^-$  离子<sup>30</sup>相似的是醇盐(或酚盐)离子,  $\text{OR}^-$ 。这些离子甚至是更强的碱, 遇水立刻水解:



已知的大量金属醇盐中, 在化学计量上有许多是和金属氢氧化物相似的。如  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  和  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  (25-A 节) 这些化合物非常活泼。而且, 当 R 基团变得很大时, 在物理性质方面, 基本上与有机化合物的相同。这样一些金属醇盐, 由于 OR 桥基的存在, 通常是聚合的。而且, 其中的配位数大于由简单的化学计量所表示的配位数。

## 14-2 共价化合物 氧的立体化学

**二-配位的氧** 大多数氧化物含有一个二-配位的氧, 如水、醇、醚和其它各种共价型的氧化物。在这样一些化合物中, 其中氧原子与其它原子形成二个单键外, 它的价电子层中还有两对未

④ V. Albano *et al.*, *Chem. Comm.*, **1969**, 1242; F. A. Cotton and B. H. C. Winquist, *Inorg Chem.*, **1969**, **8**, 1304; T. G. Spiro *et al.*, *Inorg Chem.*, **1968**, **7**, 2165; H. S. Preston *et al.*, *J. Organometallic Chem.*, **1968**, **14**, 447.

共用的电子对。这种化合物包括水、醇、醚及其它一些共价氧化物。在简单的二配位情况中， $\pi$ 键并没有明显地增强 $\sigma$ 键。 $X-O-X$ 基总是角形的，键角的范围从水的 $104.5^\circ$ 到 $(CH_3)_2O$ 的 $111^\circ$ 。

在许多场合中 $X-O-X$ 的 $X$ 原子具有能与氧原子的孤对电子相互作用的轨道一般是 $d$ 轨道，它们的 $X-O$ 键带一些 $\pi$ 键特性。这样两种轨道的相互作用，引起了 $X-O$ 键长的缩短和 $X-O-X$ 键角的加大。往往由于缺少关于纯单键的明确的参考标准，因此，前一种效应在资料上不容易找到。但是，角度的增大是明显的。如 $(C_6H_5)_2O$ 的键角为 $124^\circ$ ，石英中的 $Si-O-Si$ 键角为 $142^\circ$ ，而 $H_3Si-O-SiH_3$ 的键角显然 $>150^\circ$ 。

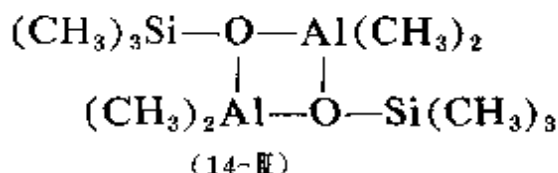
当氧原子用两个线型的 $sp$ 杂化轨道形成两个 $\sigma$ 键，因而在纯 $p$ 轨道上就留下两对 $\pi$ 电子，在 $X-O-X$ 体系中出现了 $\pi$ 电子和 $X$ 原子上的空 $d\pi$ 轨道相互作用的特殊情况，这样便稳定了 $X-O-X$ 的线型结构。已经知道有许多这样的例子， $[Cl_5Ru-O-RuCl_5]^{4-}$ 和 $(C_2H_5)Cl_2Ti-O-TiCl_2(C_2H_5)$ 是较有代表性的两种。

**三-配位的氧** 这类氧化物的几何构型有角锥形的和平面的两种。角锥形的那一种主要以铯离子（如 $H_3O^+$ 、 $R_2OH^+$ 、 $ROH_2^+$ 、 $R_3O^+$ ）和给予-接受体络合物（如 $(C_2H_5)_2OBF_3$ ）为代表。除了铯离子中氧的碱性弱，因此较不稳定以外，铯离子的形成和 $NH_4^+$ 、 $RNH_3^+ \cdots R_4N^+$ 等铵离子的形成相似。水、乙醇和乙醚分子作为金属离子的配位体时，至少对大多数络合物来说，可能也是角锥形的构型。 $OR_3^+$ 型离子也像 $NR_3$ 化合物（12-2节）那样，在结构上进行很快的转化<sup>5</sup>。

---

⑤ J. B. Lambert and D. M. Johnson *J. Amer. Chem. soc.*, 1968, **90**, 1349

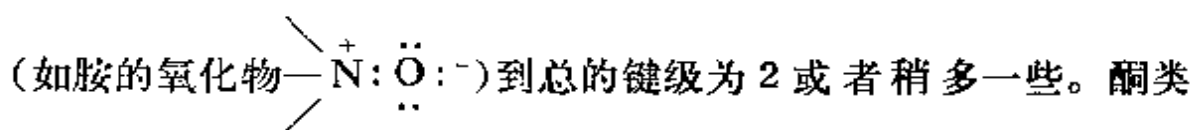
平面几何构型的氧化物存在的很少。这种几何构型通常是由氧上的孤对电子和合适的  $\pi$  轨道相互作用而引起的。如在(14-Ⅲ)中与氧上结合的三个键是共平面的，或者是近似共平面的。在一些三价金属的碱式醋酸盐中，含阳离子  $[M_3O(O_2CCH_3)_6L_3]^+$



( $M=Mn, Cr, Ru$  或  $Fe$ )，其中三个金属原子以三角形围着一个中心氧原子排列。曾经报导过，在  $[(CH_3Hg)_3O]^+$  离子中， $Hg_3O$  基团也为一平面的或近似平面的几何构型<sup>⑥</sup>。

**四-配位的氧** 虽然有一些已完全证实的例子，然而要达到这种四配位数并不是寻常的。有一些离子性或部分离子性的氧化物，如  $PbO$ ，具有这种配位数。有时候，四-配位的氧化物还可构成多核络合物的中心<sup>⑦</sup>。例如  $Mg_4OBr_6 \cdot 4C_4H_{10}O$ ， $Cu_4OCl_6(Ph_3PO)_4$  和早就知道的  $M_4O(OOCR)_6$  ( $M=Be$  或  $Zn$ ) 化合物。

**单配位的、多重键氧** 含有  $XO$  基的化合物自然有无数的例子。因  $\pi$  键的不同程度变化， $X-O$  键的键级可以从基本上为 1

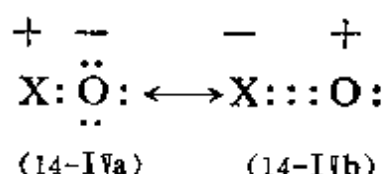


中最简单的  $\pi$  键，是十分确定的  $\pi$  键，它垂直于分子的平面。大多数的无机化合物如  $R_3PO$  或  $R_3AsO$ ，四面体的含氧离子—— $PO_4^{3-}$ ， $ClO_4^-$ ， $MnO_4^-$ ， $OsO_4$  或  $OsCl_4O_2^{2-}$  一类离子中，在  $X$  和  $O$  之

⑥ J. H. R. Clarke and L. A. Woodward, *Spectrochim. Acta*, A, 1967, 23, 2077.

⑦ 例如见, T. G. Spiro, D. H. Templeton and A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 856.

间有两个互相垂直平面的,并在 X—O 轴上相交的  $\pi$  键,这两个  $\pi$  键相互作用的可能性是存在的。事实上,由于分子或离子的对称性,导致这两个  $\pi$  键间的相互作用在程度上必定相等。因此,原则上最终的极限结构(14-IVb)应看成是和结构(14-IVa)混合在一起。



总的来说,有用的证据暗示了上述分子中键级近似于 2 的半极性键;然而,重要的是,必须注意到,这种半极性键和丙酮中的  $\pi$  键的区别。因为  $\pi$  键级为 1 的意思并不是指只有一个完整的  $\pi$  键的作用,而是意味着两个互相垂直的,键级为 0.5 的  $\pi$  键的互相作用。

**链接作用** 和氮一样,化合物中的氧出现链接的情况也极少。过氧化物和超氧化物中有两个相邻的氧原子是链接的。只有在  $\text{O}_3$ 、 $\text{O}_3^-$  和少数  $\text{R}_F\text{O}_3\text{R}_F$  分子中<sup>⑧</sup>,才有已十分确定的三个氧原子链。对于较长链没有一致的报导。

## 单 质

### 14-3 存在,性质和同素异形体

自然界中的氧含有三种同位素:  $^{16}\text{O}$  (99.759%),  $^{17}\text{O}$  (0.0374%) 和  $^{18}\text{O}$  (0.2039%)。两种含量稀少的同位素,尤其是  $^{18}\text{O}$ , 可以通过水的分馏得以浓缩。浓缩物中  $^{18}\text{O}$  的含量可高达 97(原子)%, 或  $^{17}\text{O}$  的含量高达 4(原子)% 和其它标记化合物商业是有用的。在研究氧的化合物的反应机理时,  $^{18}\text{O}$  被广泛地用作示踪原子。 $^{17}\text{O}$

⑧ L. R. Anderson and W. B. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 4313;  
D. G. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 4316.

虽然存在核自旋(5/2),但是由于它的丰度低(即使用富集样品时也如此),其测定就需要灵敏度非常高的核磁共振仪。尽管如此,关于 $^{17}\text{O}$ 已经开展了各种有益的研究<sup>9</sup>。而且,光谱聚集的最新技术和付里叶(Fourier)转换法,都将显著地提高 $^{17}\text{O}$ 光谱的用途。络合物(如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ )中的配位水和溶剂水的区分就是 $^{17}\text{O}$ 共振光谱研究的一个重要应用。

元素氧存在两种同素异形体,即普通的、稳定态氧, $\text{O}_2$ 和臭氧, $\text{O}_3$ 。无论在何种状态(气态、液态或固态), $\text{O}_2$ 均为顺磁性,而且具有较高的离解能(496千焦·摩<sup>-1</sup>)。根据一般的价键理论,可以预言 $\text{O}_2$ 的电子结构为: $\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}:$ 。从这个结构只能说明其键的牢固,而无法说明它的顺磁性。然而,正象前面(3-10节)指出的那样,分子轨道法,只需用它的一级近似值,就确切地说明了磁性是由于具一双键的三重基态( $3\Sigma_g^-$ )引起的。几个低能级单一态的数字在光化氧化中尤为重要。这些将在后面(14-3节)作简单讨论。象在反键( $\pi^*$ )分子轨道中有一个未成对电子的NO分子一样,氧分子只能很弱地缔合在一起。显然,即使在固态中,也不能用真正的电子配对形成对称的 $\text{O}_4$ 分子。无论是液态氧还是固态氧都是淡蓝色的。

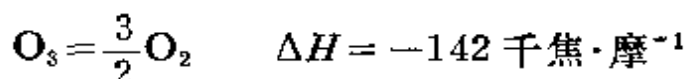
**臭氧**<sup>⑩</sup> 氧进行无声放电可以制得浓度达10%的臭氧。臭氧气体呈明显的蓝色,而且是抗磁性的。分级液化 $\text{O}_2$ - $\text{O}_3$ 的混合物能得到纯净的臭氧。 $\text{O}_2$ - $\text{O}_3$ 是一种两相液态体系。含25%臭氧的液体是稳定的;但是深紫色的,含臭氧75%的溶液与深蓝色的纯液体(沸点 $-112^\circ\text{C}$ )一样,易爆炸,固态的臭氧(熔点 $-193^\circ\text{C}$ )呈黑-紫色。在稀硫酸电介在产生单质氧的某些化学反应中或用紫外

---

⑨ B. L. Silver and S. Lux, *Quart. Rev.*, 1967, 21, 453.

⑩ *Ozone Chemistry and Technology*, Advances in Chemistry Series No. 21, Amer. Chem. Soc., 1959.

光照射  $O_2$  均可形成少量臭氧。在大气上空也存在痕量臭氧, 大约在距地面 25 公里的高空浓度最大。这一点对保护地球表面不受紫外光辐射的过度照射是十分重要的。臭氧分介成氧为一强吸热反应:



但是, 如果没有催化剂或紫外光, 即使加热到  $250^\circ\text{C}$ , 分介速度也是缓慢的。

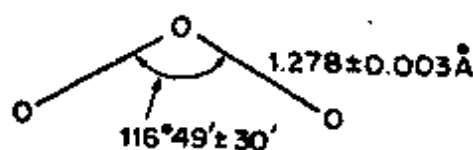
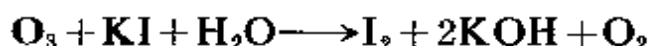


图 14-1 臭氧分子的结构,  $O_3$

臭氧的结构如图 14-1 所示。由于在  $HOOH$  (单键) 中  $O-O$  键的键长为  $1.49\text{Å}$ , 而在  $O_2$  ( $\sim$ 双键) 中  $O-O$  键长为  $1.21\text{Å}$ 。因此, 显然在  $O_3$  中  $O-O$  键一定具有显著的双键特性。

**$O_2$  和  $O_3$  的化学性质**  $O_2$  和  $O_3$  的化学性质有很大差别<sup>①</sup>。尽管氧实际上几乎和所有的其它元素直接化合, 但在极大多数情况下, 必须提高温度才能进行反应; 臭氧则是强的氧化剂, 通常在氧不能起反应的条件下, 它可以和许多物质进行作用。下列反应



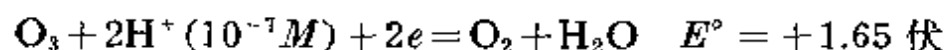
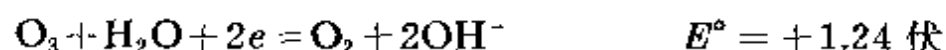
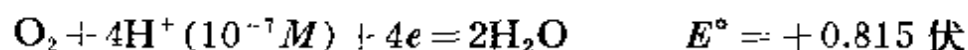
可定量进行, 因此能用来测定  $O_3$ 。臭氧经常用来氧化有机化合物<sup>②</sup>。其机理可能包括游离基——连锁反应以及带  $-OOH$  基的中间体反应。关于  $O_3$  的加合物将在下面介绍。

① S. Fallab, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1967, **6**, 496 (氧的反应);

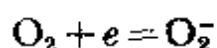
H. Taube, *J. Gen. Physiol.*, 1965, **49**, (1) Part 2, 29 页 ( $O_2$  氧化的机理)。

② 见 L. F. Fieser and M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, 1967, 773 页; D. B. Denny, ed., *Techniques and Methods of Organic and Organometallic Chemistry*, Vol. 9, Dekker, 1969.

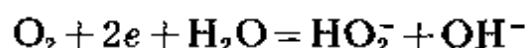
下列的标准电极电势可以说明在水溶液中的  $O_2$  和  $O_3$  的氧化能力的强弱:



在对质子惰性的溶剂如二甲基亚砷和吡啶中,  $O_2$  首先还原成带一个电子的超氧化物的阴离子:



而在水溶液中, 接受二个电子得到  $HO_2^-$



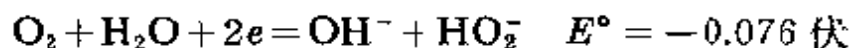
在酸溶液中,  $O_3$  的氧化能力仅次于氟、高氯酸根离子、原子氧、OH 游离基和几种诸如此类的强氧化剂。在强碱性溶液中, 臭氧的分介速度急剧地下降。25°C 时, 在 1 N 的 NaOH 溶液中, 其半衰期大约为 2 分钟, 在 5 N 的 NaOH 溶液中半衰期为 40 分钟; 若 NaOH 的浓度增大到 20 N, 则臭氧的半衰期长达 83 小时。同样地, 臭氧离子(见下面)在碱性溶液中也是比较稳定的。

可见用氧饱和的中性水是一种非常好的氧化剂。例如  $Cr^{2+}$  虽然在纯水中是稳定的, 但是在被空气饱和了的水中很快地氧化成  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  也是一样, 尽管在空气驱尽的水中是十分稳定的, 但在空气存在下也被氧化(在酸中速度很慢, 而在碱中非常快)成  $Fe^{3+}$ :



如果参与反应的是单电子还原剂, 那么许多在酸性溶液中和氧进行的许多氧化反应, 往往由于氧最初被还原成  $H_2O$  (以  $HO_2^-$

作为中间体), 因此速度很慢。



然而, 由于催化量的过渡金属离子的存在, 各种物质(如抗坏血酸)的氧化速度, 迅速加快。尤其是  $\text{Cu}^{2+}$  作催化剂时, 反应中还有  $\text{Cu}^{\text{I}} - \text{Cu}^{\text{II}}$  的氧化还原循环。

氧易溶于有机溶剂, 只需在空气中倾倒一下有机溶剂, 它所溶解的氧就足以使它饱和了。因此, 测定有机溶剂中对空气敏感的物质活泼性时, 必须考虑到这一点<sup>⑬</sup>。

醇、醚、苯和饱和碳氢化物的电子光谱测定表明, 这些分子和氧分子间有电荷传递反应存在。但是, 并没有真正的络合物形成。反应的生成热小得微不足道, 而光谱的变化是由于分子间在范德华尔距离内接触而引起的。*N, N*-二甲基苯胺就是这一类的例子, 它在空气或氧中变黄, 但是一旦氧被氮所逐去, 又恢复到无色。这种弱的电荷传递式络合物使分子内的某些电子跃迁较为急剧地进行; 它们也有可能是光-氧化作用的第一阶段。

氧和某些过渡金属络合物可以形成加合物。有时候这种加合反应还可以逆向进行(见 24-A-1, 25-E 和 25-F 节)。在加合过程中,  $\text{O}_2$  虽然保持原状, 但所形成的络合物可描述为其结构中具有配位的  $\text{O}_2$  或  $\text{O}_2^{2-}$  离子;  $\text{O}_2$  或  $\text{O}_2^{2-}$  离子也许以三元环或桥基的形式和金属相连。参与配位的氧分子比游离的氧分子更为活泼。在温和的条件下, 许多不能直接氧化的物质, 有此类金属络合物存在时, 就能和氧发生化学反应。

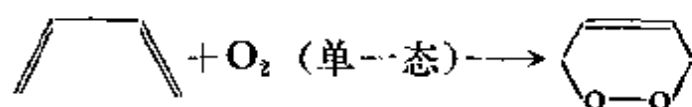
---

<sup>⑬</sup> 见 D.F. Shriver, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, 1969.

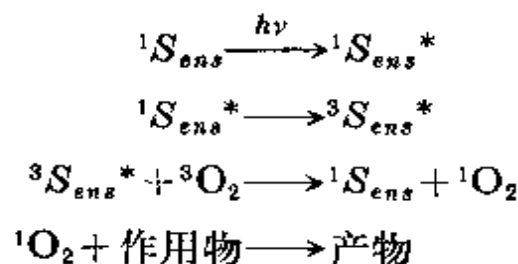
**单一态  $O_2$  和光化氧化<sup>⑭</sup>** 在  $\pi^*$  轨道含有两个电子的  $O_2$  分子中, 其能量最低的电子构型产生如下三种状态。处在受激发单一态, 尤其是  $^1\Delta_g$  状态的氧分子较  $^1\Sigma_g^+$  状态的氧分子的生存期更长一些, 它和各种不饱和的有机作用物反应, 会发生有限的, 特殊的

状 态	$\pi_a^*$	$\pi_b^*$	能 量
$^1\Sigma_g^+$	$\uparrow$	$\downarrow$	155千焦( $\sim 13,000$ 厘米 $^{-1}$ )
$^1\Delta_g$	$\uparrow \downarrow$	—	92千焦( $\sim 8,000$ 厘米 $^{-1}$ )
$^3\Sigma_g^-$	$\uparrow$	$\uparrow$	0 (基态)

氧化过程。最典型的反应为狄尔斯-阿德耳型的 1,3-丁二烯的 1,4-加成反应:



生成单一态的氧分子有三种方法: (1)敏化剂存在下的辐射光化法; (2)化学法; (3)无电极放电法。第三种方法是低效的, 而且是不切实际的。光化学路线认为是下列的过程:



“ $S_{ens}$ ”代表光敏剂(典型的是荧光素的衍生物, 碱性亚甲兰, 某些卟啉或多环的芳香族碳氢化合物)。从三重态的受激光敏剂  $^3S_{ens}^*$  的能量转移到  $^3O_2$  上生成  $^1O_2$ , 为一自旋允许过程。在下面的化学

<sup>⑭</sup> C. S. Foote, *Accounts Chem. Res.*, 1968, 1, 134; D. Valentine, Jr., in *Annual Survey of Photochemistry*, Interscience, 1970, p. 362; *Ann. New York Acad. Sci.*, 1970, 171, No. 1; D. R. Kearns, *Chem. Rev.*, 1971, 71, 395

反应中,产生了单一态氧(以 $^1\Delta_g$ 为主)



作用物存在时在乙醇中进行上述反应,可以生成相当量的产物。由臭氧和三芳基(或其它的亚磷酸盐)在低温下形成的固体加合物的热分解,也方便地得到了单一态的氧<sup>⑮</sup>。例如:



许多用氧进行的生物氧化过程及其它的氧化过程中,尤其在光的存在下所进行的反应,可能会涉及单一态的氧。

## 氧的化合物

本书在叙述其它元素的化学时,极大部分氧的化合物都会谈到。在第五章中曾经讨论了水和水合氢离子。这里将要涉及的是几种重要氧的化合物及氧的化合物的分类。

### 14-4 氧的氟化物<sup>⑯</sup>

由于氟的电负性比氧强。因此把氧和氟的二元化合物叫做氟化氧,而不称其为氧化氟是合乎逻辑的(虽然氧化氟的叫法有时候也能见到)。氟化氧作为一种可能的火箭燃料氧化剂而被广泛地研究着<sup>⑰</sup>。

#### 二氟化氧 $\text{OF}_2$

制备二氟化氧可以通过下列几种方法:使氟迅速通过 2% 的

---

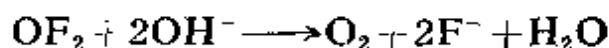
<sup>⑮</sup> M. E. Brennan, *Chem. Comm.*, 1970, 956; R. W. Murray, W. C. Jumma and W. P. Lin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 3205;

P. D. Bartlett and G. D. Mendelhall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 210.

<sup>⑯</sup> J. J. Turner, *Endeavour*, 1968, 27, 42; A. G. Streng, *Chem. Rev.*, 1963, 63, 607.

<sup>⑰</sup> *Advanced Propellant Chemistry*, Advances in Chemistry Series No. 54, Amer. Chem. Soc., 1966.

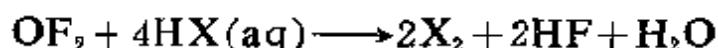
氢氧化钠溶液；电解 HF—KF 的水溶液或者用 F<sub>2</sub> 和潮湿的 KF<sup>⑧</sup> 作用。OF<sub>2</sub> 为一淡黄色的有毒气体。沸点—145°C。尽管火花会引起这一物质猛烈爆炸，但其化性比较不活泼，能与 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 或 CO 混合而无反应。但当其与 Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> 或 I<sub>2</sub> 相混合时，即使在室温下也会爆炸。它很易被碱水解：



和水的反应较慢，但遇水蒸汽即行爆炸：



和氢卤酸或其盐作用可取代出另一个卤素：



金属和非金属能被氧化和(或)氟化。而在放电过程中，甚至与 Xe 反应生成 Xe 的氟化物和氟氧化物的混合物。

### 二氟化二氧 O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

在 10—20 毫米压力和温度为 77—90°K 时，对 O<sub>2</sub> 和 F<sub>2</sub> 的混合物进行高压放电，可得到 O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>。它是橙黄色固体（熔点 109.7°K）。O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 的半衰期约为 3 小时左右。在—50°C 时，它便分解成气体 O<sub>2</sub> 和 F<sub>2</sub>。O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 是一种非常强的氟化剂和氧化剂。控制一定条件，OOF 基团还可以转移到一个被作用物上去<sup>⑨</sup>。在低温下，许多物质在 O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>\* 中爆炸。甚至它能将 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 转化成 COF<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>OOCF<sub>3</sub> 等。它和氯作用，能分离出一个紫色的、十分稳定的中间体 (O<sub>2</sub>ClF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>。O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 已经用在脂肪族伯胺氧化成相应的亚硝基化合物的反应中。

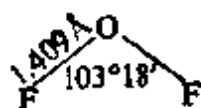
OF<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 的结构是已知的 (14-V, 14-VI)。值得注意的是 O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 的 O—O 键 (1.217 Å) 比 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中的 (1.48 Å) 或 O<sub>2</sub><sup>2-</sup> 离子中的 (1.49 Å) 都要短，但 O—F 键 (1.575 Å) 又比 OF<sub>2</sub> 中的 (1.409 Å) 长。

<sup>⑧</sup> A. H. Borning and K. E. Pullen, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1791.

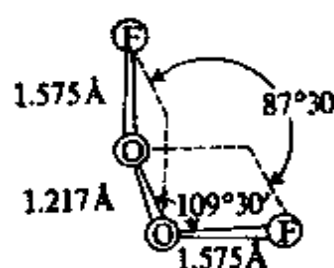
<sup>⑨</sup> 例如见 I. J. Solomon *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 6557.

\* 原书为 OF<sub>2</sub>, 可能有误, 校者注。

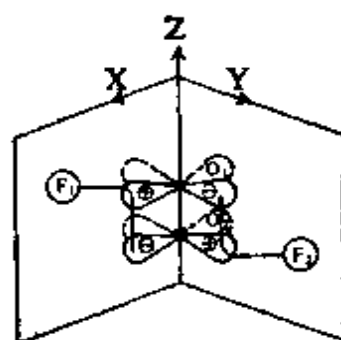
关于这一点,曾经提到过一种好象有理而且比较清楚的解释。这种解释认为氧分子上的每一个单独占据的  $\pi^*$  轨道和氟原子上一个单独占据的  $\sigma$  轨道相互作用,在几乎垂直( $87^\circ 30'$ )的两个平面内,形成两个  $3C-2e$  (三中心二电子) OOF 键,如(14-VII)所示。因而保留了一个强的、基本上是双重的 O—O 键,所形成的 O—F 键则是较弱的。



(14-V)



(14-VI)

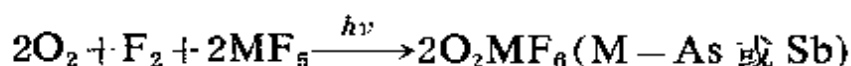
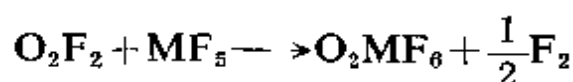


(14-VII)

曾经报导过一些别的氧的氟化物。“ $O_3F_2$ ”现在看来是其它的物质,如  $O_2F_2$  和  $(OOF)_n$  的混合物<sup>②①</sup>。而在  $77^\circ C$  曾被描述为一个红棕色固体的“ $O_4F_2$ ”,则未曾满意地证实。

#### 14-5 二氧阳离子 ( $O_2^+$ )

含单独的  $O_2^+$  离子的化合物是已知的。 $PtF_6$  和  $O_2$  反应得到橙色固体  $O_2PtF_6$ 。它和  $KPtF_6$  同晶。化合物  $O_2MF_6$ , 当  $M=P, As,$  或  $Sb$  时,可用几种方法制备<sup>②②</sup>。即:



<sup>②①</sup> I. J. Solomon *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5408

<sup>②②</sup> R. J. Gillespie and J. Passmore, *Accounts Chem. Res.*, 1971.

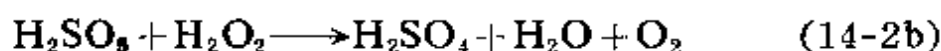
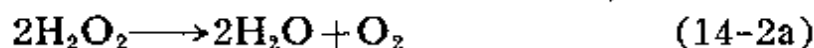
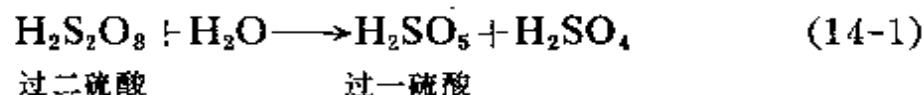
正如预期的那样,形成的  $O_2^+$  是顺磁性的。 $O-O$  的伸缩频率为  $1860 \pm 2$  厘米。根据气态  $O_2^+$  光谱研究所得出的  $O-O$  键的键长为  $1.12\text{\AA}$  (和等电子的  $NO$  的键长  $1.09\text{\AA}$  比较)。

#### 14-6 过氧化氢, $H_2O_2$ ②

过氧化氢可在形成过二硫酸根离子与紧接着发生水解的电解过程中获得。在高的电流密度下 ( $\sim 1$  安培/分米<sup>2</sup>), 通常用铂作电极 (因为在这种电极上,  $O_2$  若要放电, 则需很高的超电压), 电解硫酸或硫酸铵-硫酸溶液也可实现上述过程。关于这一过程的详细机理并不十分肯定, 但是从化学计量上有如下关系:

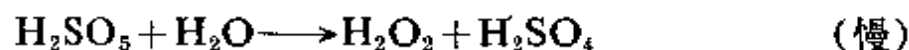
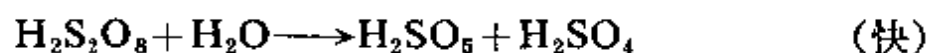


在电解池中, 为了使水解反应 (方程 14-1) 与导致产品损失的分解反应 (方程 14-2a, b) 的



机会尽可能减小, 因此必需选择电解液的最佳逗留时间和较低的温度 ( $-20^\circ\text{C}$ )。

过二硫酸溶液的水解反应按快和慢的两个步骤进行:



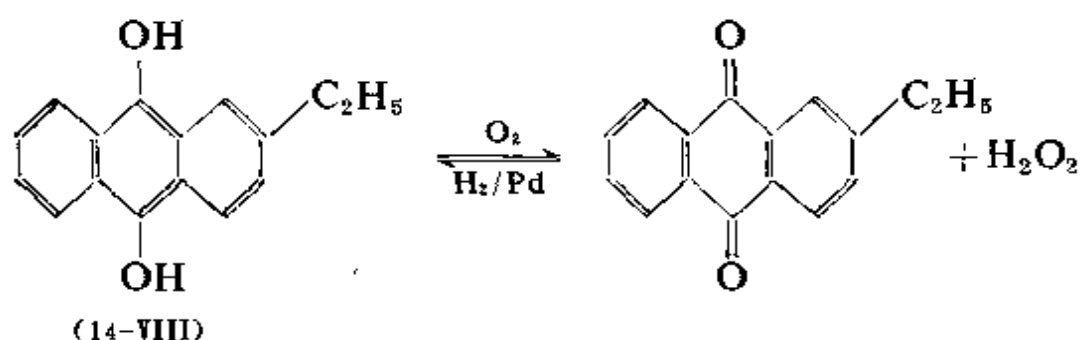
在高温低压下用蒸馏法迅速将  $H_2O_2$  取走。这样获得的过氧化氢

---

② R. Powell, *Hydrogen Peroxide Manufacture*, Noyes Devel. Corp., Park Ridge, New Jersey, 1968; W. C. Schumb, C. N. Satterfield and R. L. Wentworth, *Hydrogen Peroxide*, A. C. S. Monograph No. 128, Reinhold, 1955 (一本综合参考书)。

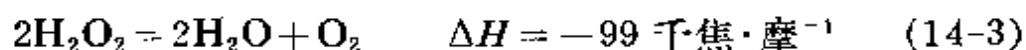
稀溶液再经过真空蒸馏，就可浓缩到 28—35%（重量百分含量）。工业上，再用多级分馏的方法可达到 90—99% 的高浓度。这样浓的过氧化氢在金属离子的催化下极易分解。因此，把过氧化氢贮存在纯铝(>99.6%) 器皿中时还必须加入适量的阻化剂，如焦磷酸钠或锡酸钠，以防分解。

利用蒽醌醇的自动氧化，可大规模地生产过氧化氢。如用 2-乙基蒽醌醇(14-VIII)生产  $H_2O_2$ ，则为一个连续的循环过程：



从丁烷裂化产生的氢和在惰性载体上的悬浮状 Pd 常常用来还原醌，从已氧化的有机溶液中用逆流柱提取  $H_2O_2$ ，可以在水溶液中得到含 20% 左右的  $H_2O_2$ 。在这个生产过程中，主要的原材料只需  $H_2$ ，大气中的  $O_2$  和水。因此，这种方法比电解法经济。

纯过氧化氢是淡蓝色粘稠的液体。沸点  $152.1^\circ C$ ，冰点  $-0.89^\circ C$ 。它的许多物理性质和水相似。在  $25^\circ C$ ，纯的  $H_2O_2$  的解电常数为 93；65% 的过氧化氢水溶液的解电常数为 120。因此，不论纯液体或是它的水溶液均是杰出的离子化溶剂。但是，作为溶剂，它的实用价值是有限的。这是因为它具有强的氧化性，而且在很多重金属离子存在下，即使是痕量的，也极易使它按下式分解：



在稀的水溶液中， $H_2O_2$  显极弱的酸性，比水稍强：



$H_2O_2$  分子具有非对称的链状结构(图 14-2)。在分子绕着

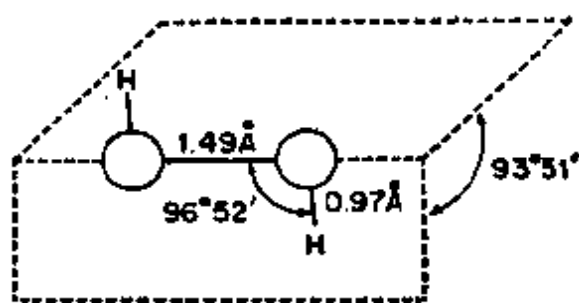
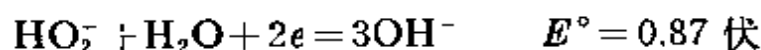


图 14-2 过氧化氢的结构

O—O 键内旋转时, 势垒较低。液态的  $\text{H}_2\text{O}_2$  通过氢键进行缔合的现象比  $\text{H}_2\text{O}$  更强。

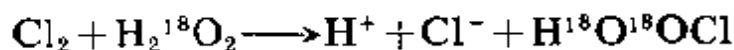
$\text{H}_2\text{O}_2$  在水溶液中的氧化-还原性, 可按下列电势加以概括:

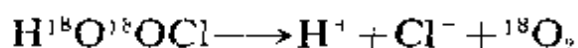


由此可见,  $\text{H}_2\text{O}_2$  不论在酸性溶液或碱性溶液中都是强的氧化剂。只有遇到更强的氧化剂如  $\text{MnO}_4^-$  等时, 它才起还原剂的作用。

稀的或 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液广泛地用作氧化剂。在酸性溶液中用  $\text{H}_2\text{O}_2$  进行的氧化反应, 往往是极慢的; 而在碱性溶液中, 这种反应通常又是快速的。 $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解反应(14-3)可以看成是一种自氧化作用。在碱性溶液中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解反应进行得很快。因此, 加热碱性溶液, 可很完全地破坏过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

用  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  等氧化水溶液中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  及由  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  等引起的  $\text{H}_2\text{O}_2$  的催化分解, 曾进行过研究。无论在一种情况下, 通过运用标记的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 已经表明所产生的  $\text{O}_2$  全部来自过氧化物而不是来自水。这一点暗示了氧化剂并不破坏 O—O 键, 而仅仅是简单的电子转移。氯气氧化过氧化氢的例子中, 下列的那种机理是和上面所提出的, 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  之间不存在  $^{18}\text{O}$  的交换的结论是一致的:





但是,认识这点是重要的,许多溶液中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  (以及  $\text{O}_2$ ) 反应都是游离基反应。金属离子催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解及其它能产生  $\text{HO}_2$  和  $\text{OH}$  游离基的反应尤为重要。 $\text{HO}_2$  已在低温受辐射的冰中检出,也可在和  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Ce}^{4+}$  离子作用的  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液中发现。

据估计,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的碱性比  $\text{H}_2\text{O}$  小  $10^6$  倍。然而,把浓的  $\text{H}_2\text{O}_2$  加到四氢噻吩-1,1-二氧化物(砒茂烷)的四氟硼酸中去,可以得到共轭阳离子  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ 。上述溶液对苯、环己烷和别的有机物都是强氧化剂,但没有选择性。

#### 14-7 过氧化物,超氧化物和臭氧化物<sup>②</sup>

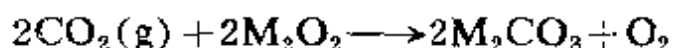
**离子型过氧化物** 碱金属和 Ca, Sr, Ba 的含  $\text{O}_2^{2-}$  过氧化物是已知的。 $\text{Na}_2\text{O}_2$  的工业制法是用空气氧化金属钠,首先得到  $\text{Na}_2\text{O}$ , 然后再氧化成  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 。 $\text{Na}_2\text{O}_2$  是一种带黄色的粉末。尽管加热到  $500^\circ\text{C}$  也不分解,但是吸湿性很强。根据电子自旋共振研究,它还含有 10% 左右的超氧化物。过氧化钡可用空气或氧与  $\text{BaO}$  作用制得。但是,低于  $500^\circ\text{C}$ , 此反应进行得很慢,超过  $600^\circ\text{C}$   $\text{BaO}_2$  又分解。 $\text{BaO}_2$  和稀硫酸反应生成过氧化氢。最初,就利用这个反应来制备稀的过氧化氢溶液。

离子型的过氧化物与水或稀酸反应得到  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 它们都是强的氧化剂,甚至在常温下,能够把所有的有机物氧化成碳酸盐。 $\text{Na}_2\text{O}_2$  也能激烈地氧化某些物质,如与  $\text{Fe}$  激烈反应得到  $\text{FeO}_4^{2-}$ 。它

---

② I. I. Vol'nov, *Peroxides, Superoxides, and Oxonides of Alkali and Alkaline Earth Metals*, Consultants. Bureau-Plenum Press, 1966; N-G. Vannerberg, *Progr. Inorg. Chem.*, 1962, 4, 125; A. W. Petrocelli et al., *J. Chem. Educ.*, 1962, 39, 557; 1963, 40, 146.

还常常用于熔融氧化反应。碱金属的过氧化物也能和  $\text{CO}_2$  反应:



过氧化物与高锰酸盐之类强氧化剂作用时,也可作为还原剂。

Mg, 镧系元素或铀酰离子等许多电正性的金属也能生成过氧化物。其特性介于离子型和基本上是共价型的 Zn, Cd 和 Hg 等金属所形成的过氧化物之间。把  $\text{H}_2\text{O}_2$  加到  $\text{Zn}^{2+}$  或  $\text{UO}_2^{2+}$  的溶液中,就能得到不纯的过氧化物。

离子型过氧化物的一个特征是,能形成很好的结晶状的水合物和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加合物。因此,在  $15^\circ\text{C}$  时,在 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓 NaOH 溶液中加入乙醇,或者从冰水中迅速结晶  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , 均可得到  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。所有的碱土金属都形成同结构的八水合物  $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。在它们的分子中含有用氢键和水分子相连的一个一个过氧离子的链状结构:  $\cdots\cdots\text{O}_2^{2-}\cdots(\text{H}_2\text{O})_8\cdots\text{O}_2^{2-}\cdots(\text{H}_2\text{O})_8\cdots$

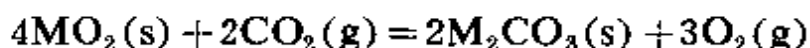
**超氧化物** 在接近常压的情况下,氧和 K, Rb 或 Cs 作用得到通式为  $\text{MO}_2$  的晶体超氧化物。其色由黄到橙。在 300 个大气压,  $500^\circ\text{C}$  时,用  $\text{Na}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_2$  反应才能得到  $\text{NaO}_2$ 。 $\text{LiO}_2$  未曾分离得到过;但在  $-78^\circ\text{C}$ , 用氧迅速氧化溶在液氨中的 Li、Na 和 K 金属,得到淡黄色溶液。三种金属所得溶液的吸收光谱相似,这是证明  $\text{LiO}_2$  存在的唯一依据。碱土金属 Mg、Zn 和 Cd 的超氧化物,只是以较小的浓度,以固溶体的形式存在于过氧化物中。曾得到过四甲基胺的超氧化物为一黄色固体(熔点  $97^\circ\text{C}$ ),溶于水便分解放出  $\text{O}_2$ 。显然,在超氧化物的稳定性和有关金属的电正性之间存在着直接关系。

相当于每两个氧原子上有一个未成对电子的那些超氧化物,其顺磁性是和首先由鲍林提出来的含  $\text{O}_2^-$  离子的氧化物的顺磁性是一致的。晶体结构测定也证明了这样一些单独的  $\text{O}_2^-$  离子的存在。按  $\text{CaC}_2$  结构(图 10-3)结晶的超氧化物  $\text{KO}_2$ ,  $\text{RbO}_2$  和  $\text{CsO}_2$ ,

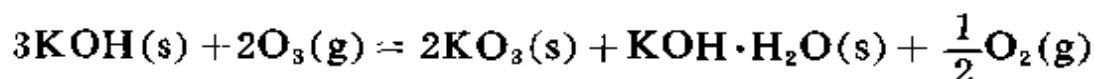
实际上是一种畸变了的 NaCl 结构。NaO<sub>2</sub> 的结构则是一种 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子无序取向的立方体。超氧化物是非常强的氧化剂。和水反应十分剧烈。



通过生成过氧化碳酸盐中间体的超氧化物与 CO<sub>2</sub> 的反应, 在某些技术方面可应用于密闭体系中将 CO<sub>2</sub> 转化成 O<sub>2</sub> 的一种方法。其总反应式为:



**臭氧化物** 早就知道 O<sub>3</sub> 与 K, Rb 和 Cs 的氢氧化物作用, 能得到一种既不是过氧化物, 又不是超氧化物的物质。那就是臭氧化物:



KO<sub>3</sub> 为一橙红色晶体, 能缓慢地分解成 KO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>。NH<sub>4</sub>O<sub>3</sub> 也已有报导。

臭氧离子有一个未成对电子, 因此是顺磁性的。它的构型显然是弯曲的(~100°; O—O~1.2Å)(参看 ClO<sub>2</sub>)。可以证明, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 不论在碱溶液的分解反应中<sup>②④</sup>或在辐射分解反应中<sup>②⑤</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup> 均以反应中间体的形式出现。

组成近似于 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(M=碱金属)的物质, 几乎可以肯定是过氧化物和超氧化物的混合物。而且, 无法证明分子中存在单独的 O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子。

表 14-2 的数据<sup>②⑥</sup>, 有趣地说明了: 从 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 到 O<sub>2</sub><sup>2-</sup> 的各种 O<sub>2</sub><sup>n±</sup> 离

②④ L. J. Heidt, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 2361.

②⑤ B. L. Galf and L. M. Dortman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 2199.

②⑥ L. Andrews, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 7368; J. C. Evans, *Chem. Commun.*, 1969, 682.

子的不同数目的反键电子对一个键的键长和伸缩频率的影响。

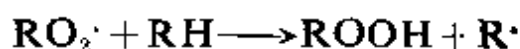
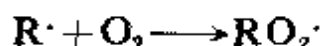
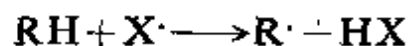
表 14-2 各种氧离子的键值

氧 离 子	O—O 键距(Å)	$\pi^*$ 电子数	$\nu_{O-O}$ (厘米 <sup>-1</sup> )
$O_2^+$	1.12	1	1860
$O_2$	1.21	2	1556
$O_2^-$	1.33	3	1145
$O_2^{2-}$	1.49	4	~770

#### 14-8 其它的过氧化物

已知的有机过氧化物和氢过氧化物 (ROOH) 极多。过氧羧酸, 如过乙酸  $CH_3CO \cdot OOH$ , 用  $H_2O_2$  与乙酸酐作用便能得到。工业上, 在 45—60°C, 硫酸作催化剂, 用 50% 的  $H_2O_2$  和乙酸反应, 就能制得含若干量乙酸的 10—55% 的过乙酸水溶液。稀酸可以减压蒸出。也可用空气氧化乙醛的方法制得。过乙酸是有用的氧化剂, 同时也是游离基的源例如用  $Fe^{2+}(aq)$  处理。过氧化苯酰和异丙苯基过氧化氢具有中等程度的稳定性。广泛地作为聚合反应的引发剂以及需要游离基进行引发的一些其它用途上。

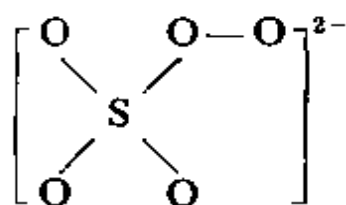
有机过氧化物还可用醚、不饱和的碳氢化合物及其它有机物质, 在空气中自动氧化的方法制得。自动氧化的机理属于游离基的链锁反应。这种链锁反应无疑地是由氧与痕量的金属如 Cu, Co 或 Fe 相互作用所产生的游离基引发起来的<sup>②</sup>。由一个游离基  $X\cdot$  进攻特别活泼的 C—H 键先产生  $R\cdot$ , 然后得到氢过氧化物。后者又能进一步反应:



② J. Betts, *Quart. Rev.*, 1971, 25, 265.

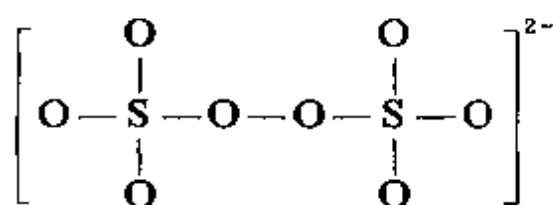
如果蒸馏被氧化的溶剂, 由于过氧化物的形成而引起爆炸。过氧化物最好用酸性  $\text{FeSO}_4$  溶液洗涤除去; 或者让含有过氧化物的醚或碳氢化合物, 通过一根装有活性氧化铝的柱子也能实现。当加入  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{SCN}^-$  试剂, 不显红色时, 则表示过氧化物已除尽。

有各种用  $-\text{O}-\text{O}-$  基代替  $-\text{O}-$  的无机过氧化物。其中某些无机过氧化物放在本书的其它章节进行讨论。过氧阴离子是较为典型的。例如过氧硫酸根离子 (14-IX) 和 (14-X)。所有的过氧酸进行水解均产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。过二硫酸盐 (如过二硫酸铵) 在酸性溶液中常



(14-IX)

过一硫酸根离子



(14-X)

过二硫酸根离子

常作为一种强氧化剂。它能把 C 氧化成  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  氧化成  $\text{MnO}_4^-$  或把  $\text{Ce}^{3+}$  氧化成  $\text{Ce}^{4+}$ 。最后两个反应必须在催化剂  $\text{Ag}^+$  离子存在下进行, 否则反应速度很慢, 而且很不完全。

区别含  $-\text{O}-\text{O}-$  基的真正的过氧化物与含过氧化氢晶体如  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$  或  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$  的化合物是很重要的。过氧硼酸盐和兰色过氧碳酸盐的电子自旋共振研究虽然已经证明都有自由基的存在。但是, 尚难确定何种形式的自由基是可靠的。

## 补充读物

概述:

Ardon, M., *Oxygen: Elementary Forms and Hydrogen Peroxide* Benjamin. 1965 (短文)。

Hoare, P. J., *The Electrochemistry of Oxygen*, Interscience, 1968.

Perst, H., *Oxonium Ions in Organic Chemistry*, Academic Press, 1971.

Yosk, D. M., and H. Russell, *Systematic Inorganic Chemistry* (第 V 和

第 VI 族元素), Prentice-Hall, 1946 (精选出来的几个杰出的方面)。

氧化, 过氧化物:

Brilkina, T. G. , and V. A. Shuschunov, *Reactions of organometallic Compounds with Oxygen and Peroxides*, Iliffe, 1969.

Connor, J. A. , and E. A. V. Ebsworth, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* , 1964, **6**, 280 (过渡金属的过氧化物)。

Edwards, J. O. , ed. , *Peroxide Reaction Mechanisms*, Interscience, 1962.

Hawkins, E. G. E. , *Organic Peroxides; their Formation and Reactions*, Spon, 1961.

Stewart, R. , *Oxidation Mechanisms: Applications to Organic Chemistry*, Benjamin, 1964.

Wiberg, K. , *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press, 1966. 氧化物 (参看相应的元素部分):

Alper, A. M. , *High Temperature Oxides*, 2 Vols. , Academic Press, 1970.

Brewer, L. , *Chem. Rev.* , 1952, **52**, 1 (氧化物热力学性质的综合评论)。

Brewer, L. , and G. M. Rosenblatt, *Chem. Rev.* , 1961, **61**, 257 (气体氧化物  $\text{MO}_2$  的离解能)。

Carrington, A. , and M. C. R. Symons, *Chem. Rev.* , 1963, **61**, 443 (过渡金属含氧阴离子的结构和活性)

Gimblett, F. G. R. , *Inorganic Polymer Chemistry*, Butterworth, 1963 (氢氧离子及其化合物的聚集作用)。

Howe, A. T. , and P. J. Fenshaw, *Quart. Rev.* , 1967, **21**, 507 (氧化物和第一过渡金属二元化合物的电子性质)。

Mackenzie, J. D. , *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* , 1962, **4**, 293 (熔融氧化物的性质)。

Wadsley, A. D. , in *Non-Stoichiometric Compounds*, L. Mandelcorn, ed. , Academic Press, 1964 (二元和三元氧化物)。

Ward, R. , *Progr. Inorg. Chem.* , 1959, **1**, 465 (混合金属氧化物)。

(高忆慈译)

## 第十五章 第 VI 族元素: S, Se, Te, Po

### 概 述

#### 15-1 电子结构, 化合价和立体化学

表 15-1 列出了本族元素的某些性质。

表 15-1 VI 族元素的某些性质

元素	电 子 结 构	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	半 径 $X^{2-}$	共价半径 $-X-$	电 负 性
S	$[\text{Ne}]3s^23p^4$	119*	444.6	1.90	1.03	2.44
Se	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$	217	684.8	2.02	1.17	2.48
Te	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$	450	990	2.22	1.37	2.01
Po	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	254	962	2.30		1.76

\* 单斜硫(见正文)

本族元素原子的电子层结构比相应的惰性气体少两个电子。除钋和略显金属性的碲以外, 其他的单质基本上都具有非金属的共价性质。它们可以通过下述方式完成惰性气体型的电子结构:

(a) 形成  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  和  $Te^{2-}$ 。虽然这些离子只能存在于电正性最强的金属所形成的盐中; (b) 形成两个电子对键如  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SCl}_2$  等; (c) 形成有一单键的负一价离子如  $\text{RS}^-$ ; (d) 形成三键的正一价离子如  $\text{R}_3\text{S}^+$ 。

除了上面提到的二价化合物外, 这些元素也形成有四, 五或六个键的、表观氧化态为 IV 和 VI 的化合物, 碲还可得到一个八-配位的离子  $\text{TeF}_8^{2-}$ 。VI 族元素的某些化合物及其立体化学列于表 15-2 中。

表 15-2 VI 族元素化合物及其立体化学

化合价	键 数	几 何 构 型	举 例
II	2	角形的	$\text{Me}_2\text{S}, \text{H}_2\text{Te}, \text{Sn}$
	3	角锥形的	$\text{Me}_3\text{S}^+$
	4	平面正方形的	$\text{Te}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}_2$
IV	2	角形的	$\text{SO}_2$
	3	角锥形的	$\text{SF}_3^+, \text{OSF}_2, \text{SO}_3^{2-}$
		平面三角形的	$(\text{SeO}_2)_n$
	4	$\psi$ -三角双锥体的	$\text{SF}_4, \text{RSF}_3, \text{Me}_2\text{TeCl}_2$
		四面体的	$\text{Me}_4\text{SO}^+$
	5	$\psi$ -八面体的(四方锥)	$\text{SeOCl}_2\text{Py}_2, \text{SF}_5^-, \text{TeF}_5^-$
	6	八面体的	$\text{SeBr}_6^{2-}, \text{PoI}_6^{2-}, \text{TeBr}_6^{2-}$
VI	3	平面三角形的	$\text{SO}_3(\text{g})$
	4	四面体的	$\text{SeO}_4^{2-}, \text{SO}_3(\text{s}), \text{SeO}_2\text{Cl}_2$
	5	三角双锥体的	$\text{SOF}_4$
	6	八面体的	$\text{RSF}_6, \text{SeF}_6, \text{Te}(\text{OH})_6$
	8(?)	?	$\text{TeF}_8^{2-} (?)$

## 15-2 本族元素的趋势

氧的化学和硫的化学之间有很大差别, 而且硫族元素随着 S, Se, Te, Po 的顺序性质逐渐递变。这些元素其性质所以和氧不同, 主要是由于下面几个原因引起的。

1. 由于元素 S—Po 的电负性较低, 因此减小了那些形式上类似于氧的化合物的离子特性, 改变了各种键的相对稳定性, 而且尽管弱的  $\text{S}\cdots\text{H}-\text{S}$  氢键的确实存在, 但是其重要性大为逊色。

2. 由于  $d$  轨道可以参与成键, 因此这些元素和氧不同, 它们的配位数不限于四, 化合价也不限于二。硫能形成若干个六配位的化合物, 如  $\text{SF}_6$ 。对碲来说, 它的特征配位数是六。

3. 硫有强烈的成链倾向, 所形成的化合物和氧、硒、碲不同。例

如多硫化物离子  $S_n^{2-}$ ; 硫烷  $XS_nX$  (其中  $X$  可以是  $H$ , 卤素,  $-CN$  或  $-NR_2$ ); 多硫酸  $HO_3SS_nSO_3H$  及其盐的分子中都有硫链。尽管硒和碲也有较小的成链趋势, 但它们只能以元素的形式成环(仅仅指硒)或成长链。链状分子中都没有一个分叉, 因为其元素的化合价只是二价。

显然, 这些元素随着体积的增大, 电负性减小等, 其性质逐渐改变。如:

1.  $H_2X$  型化合物的热稳定性依次减小。因此, 生成  $H_2Te$  时是大量吸热的。

2. 单质的金属性依次增强。

3. 形成络阴离子( $SeBr_6^{2-}$ ,  $TeBr_6^{2-}$ ,  $PoI_6^{2-}$ )的倾向依次加大。

4. 高的正氧化态的化合物的稳定性依次减小。

5.  $Po$  显示阳离子的性质。对于  $Te$  来说, 在很大程度上也是这样。因此  $TeO_2$  和  $PoO_2$  好象具有离子型晶格。它们和氢卤酸反应得到  $Te^{IV}$  和  $Po^{IV}$  的卤化物。 $PoO_2$  也能形成氢氧化物  $Po(OH)_4$ 。此外, 还存在若干不确切的“碲盐”和“钋盐”。如  $Po(SO_4)_2$ ,  $TeO_2 \cdot SO_3$  等。

**利用  $d$  轨道成键**<sup>①</sup>  $S-Po$  元素在和其它的原子化合时, 用  $d$  轨道和  $s$ ,  $p$  轨道组成  $spd$  杂化轨道, 以便形成四个以上的  $\sigma$  键; 此外, 特别是硫和硒也常常利用  $d\pi$  轨道形成多重键。例如在硫酸根离子中, 虽然  $\sigma$  键所用的是  $s$  和  $p$  轨道, 但是较短的  $S-O$  键却意味着, 必定存在着不可忽略的多重键特性。关于这点, 只有一种可能的解释, 就是硫利用  $d\pi$  轨道接受来自于氧的充满的  $p\pi$  轨道上的电子(参看 4-9 节)。在某些磷的化合物中也存在相似的  $d\pi-$

---

① 有关讨论见 D. W. J. Cruickshank and B. C. Webster in *Inorganic Sulfur Compounds*, G. Nickless, ed., Elsevier, 1968; W. G. Salmond, *Quart. Rev.*, 1968, **22**, 253; L. D. Pettit, *Quart. Rev.*, 1971, **25**, 1.

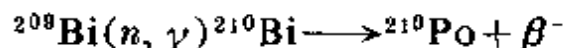
$p\pi$  键,但是在硫化物中这种键的形成似乎更为突出。在本章的后一部分将会举出许多这方面的例子。

## 单 质

### 15-3 存在

在自然界中,硫以单质、 $H_2S$  和  $SO_2$  等状态出现,也广泛地存在于很多金属硫化物中和各种硫酸盐(如石膏、硬石膏( $CaSO_4$ )和硫酸镁等)中。硒和碲远不如硫丰富,而且往往以硒化物或碲化物的形式作为杂质存在于金属硫化物矿中。从硫的矿物(特别是 Ag 和 Au 的硫化物)燃烧室的烟道尘中,或从硫酸厂的铅室中,均可回收硒和碲。

钋作为一种放射性蜕变系列的产物,存在于 U 和 Th 的矿物中。它最初是从含钋量小于 0.1 毫克/吨的沥青铀矿中分离出来的。最易得到的同位素  $^{210}Po$  ( $\alpha$ , 138.4 天),是在核子反应器中通过对铋照射,可制备以克计的产品。



用升华或其他各种化学方法可从 Bi 中分出 Po。然而,关于钋化学的研究是困难的,由于它的强烈  $\alpha$  放射性,可以引起溶液和固体的破坏,而且会放出大量的热,对化学工作者的防护,还必须采用特殊的控制技术。

### 15-4 硫的结构<sup>②</sup>

固、液、气三相的硫的结构之间的关系是非常复杂的。至于后

② (a) B. Meyer, *Chem. Rev.*, 1964, **64**, 429; in *Inorganic Sulphur Chemistry*, G. Nickless, ed., Elsevier, 1968; *Elemental Sulphur Chemistry*, Interscience, 1965; (b) F. Tuinstra, *Structural Aspects of the Allotropy of Sulphur and the Other Divalent Elements*, Waltman, 1967 (S, Se, Te 和 Po 的结构的述评); (c) R. Rahman, S. Safe and A. Taylor, *Quart. Rev.*, 1970, **24**, 208. (硫和多硫化物的立体化学)。

来证明是混合物或不纯物的新同素异形体及其命名则更为混乱。这里只能讨论一些主要的和已充分证实了的类型。

**固态硫** 所有的晶体硫的变体都不外乎下面两种情况之一。一种情况称为硫环：它由 6, 8, 10 或 12 个硫原子组成，被分别地叫做环六硫，环八硫等。另一种情况叫硫链：即链状硫， $S_{\infty}$ 。下面分别地进行讨论：

(a) 环八硫,  $S_8$  这是最常见的一种晶体硫，有三种主要的同素异形体：

**斜方硫,  $S_8$** ，是热力学上最稳定的一种形式。大部分以黄色晶体存在于火山区。从硫溶液中可结晶出带溶剂的斜方硫。它的结构如图 15-1 所示。368.46°K (95.5°C) 时， $S_8$  转化成高温形式的单斜硫， $S_8$ 。转化过程进行得很慢。焓变很小 (95.5° 时 0.4 千焦·克原子<sup>-1</sup>)。因此可以用迅速加热的方法，使  $S_8$  达到熔点 112.8°C； $S_8$  在 119°C 熔化。由熔融硫结晶出来的单斜硫  $S_8$ ，会缓慢地转化成  $S_8$ ，但  $S_8$  的晶体仍可以保持数周之久。单斜硫的结构除了密堆积的情况不同外，和  $S_8$  一样，是一种八个硫原子组成的环。

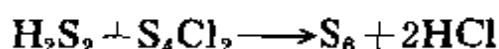


图 15-1 斜方硫的结构(环状的  $S_8$  分子的堆积层)

另一种单斜硫， $S_8$ ，熔点 106.8°C。是由乙醇铵的多硫化物溶液缓慢结晶而得，它还能慢慢转化成  $S_8$  和(或)  $S_{80}$ 。

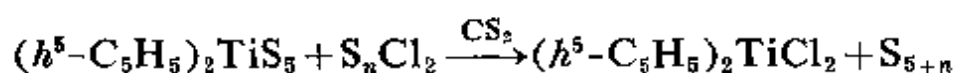
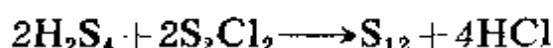
(b) 环六硫,  $S_6$  在 -10°C，浓 HCl 加到  $Na_2S_2O_8$  溶液中，便得到一种菱形硫( $S_6$ )。最初生成的连多硫酸盐的链(15-19 节)经过闭环就得到  $S_6$ 。用苯萃取沉淀物，然后结晶便得到橙色晶体，但

是要得到高纯的菱形硫，步骤特别复杂<sup>③</sup>。S<sub>8</sub> 还可通过下列反应制得：



S<sub>8</sub> 极易分解。由于环的变形性较大，所以它比 S<sub>8</sub> 更为活泼。而杂质和光对 S<sub>8</sub> 所发生的各种反应影响更大。

(c) 其他环形硫 控制各种硫的氯化物与硫烷或含五-硫链的化合物 (h<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiS<sub>5</sub> 的反应，可以获得热力学上不稳定的 7-、9-、10-和 12-原子环的同素异形体<sup>④</sup>如：



这些硫的性质是：

S<sub>7</sub> 深黄色，熔点 39°C，45°C 左右聚合成一种粘稠液。

S<sub>9</sub> 深黄色，比 S<sub>8</sub> 稳定。

S<sub>10</sub> 深黄色，60°C 以上聚合成粘稠液。

S<sub>12</sub> 亮黄色，熔点 145°C。

尽管这些环状硫在室温下(25°C)不稳定，而且对光反应灵敏。然而，在低温下，可以保存数周，S<sub>12</sub> 可以贮存数月。

(d) 链状硫<sup>⑤</sup> 使熔融硫倒入冰水中，便得到所谓的弹性硫。虽然在一般情况下，弹性硫总参杂有 S<sub>8</sub>，但是在 300°C，在惰性气体氮中，使 S<sub>8</sub> 加热 5 分钟，在一股冰水的细流中淬火能够得到长

③ R. E. Davis in *Inorganic Sulfur Chemistry*, G. Nickless, ed., Elsevier, 1968, p. 108.

④ M. Schmidt et al *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1968, 7, 632; *Chem. Ber.*, 1968, 101, 381; U. I. Zahorsky *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1968, 7, 633;

I. Kawada and E. Hellner, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1970, 9, 379.

⑤ A. V. Tobolsky and J. Macknight, *Polymeric Sulfur and Related Polymers*, Vol. 13 of *Polymer Reviews*. Interscience-Wiley, 1965; J. C. Koh and R. W. Klement, Jr., *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 4280.

纤维状的弹性硫, 可在水中拉长, 并且变成一种螺旋形的链。在链上的每一圈螺旋大约有 3.5 个硫原子。链状硫和硫的其他同素异形体不同, 它不溶于  $\text{CS}_2$  中, 放置便慢慢地变成  $\text{S}_8$ 。

**液态硫<sup>⑥</sup>** 环八硫的性质是异常的, 环状硫在熔融的时候, 都有相似的变化。但是很少进行详细的研究。而  $\text{S}_8$  在熔融时, 首先生成一种黄色、透明、易流动的液体。加热到  $160^\circ\text{C}$  以上变成棕色, 而且粘度渐增, 在  $200^\circ\text{C}$  左右粘度达到最大。此后, 粘度又逐渐减小。直到沸点  $444.60^\circ\text{C}$ , 硫又成为一种较易流动的, 暗红色的液体。图 15-2(a) 表示了粘度和比热是温度的函数。温度在  $193^\circ\text{C}$  左右时,  $\text{S}_8$  仍为液体, 其粘度的改变是由于硫环的断裂和链状硫的形成而引起的。图 15-2(b) 表示的是平均聚合度。这样一些硫链

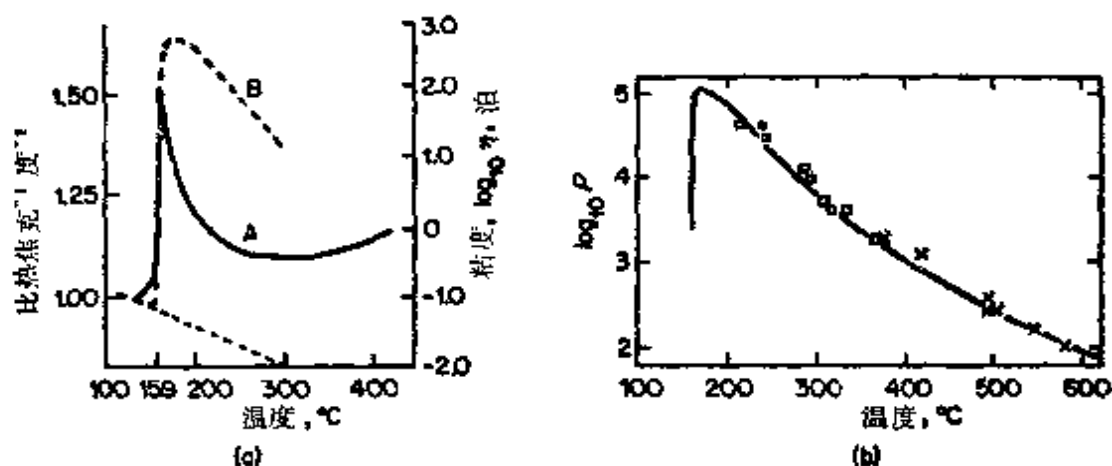


图 15-2 (a) 液态硫的比热(A)和粘度(B)与温度的函数关系

(b) 链长(P)与温度的函数关系

×—磁化率测得值, □—电子自旋共振测得值[摘自 *Elemental Sulfur-Chemistry and Physics*, B. Meyer, ed., Interscience, 1965.]

必须具有端基, 而且这些端基再和其他的环和链连接, 所以在任何温度下, 最后会达到环和多种长度的链之间的平衡。电子自旋共振研究已经证明, 在  $160^\circ\text{C}$  以上, 在熔融的硫中, 这些链的端基是

⑥ B. Meyer et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1034; *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 912; R. E. Harris, *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 3102

存在的。300°C 时, 它们的浓度大约在  $6 \times 10^{-3}$  摩·升<sup>-1</sup>。据推测, 在 200°C 左右, 平均长度最大达到  $5-8 \times 10^5$  个原子的硫链的粘度是最大的。这个体系对某些杂质(如碘)的定量反应行为是灵敏的, 因为 S—I 键的形成能够稳定链的末端。形成聚合物的时候, 尤其当线型聚合物的 S—S 键代替已经断裂的 S<sub>8</sub> 环的 S—S 键时, 可以预期总的聚合热接近零。在聚合的临界温度(159°C), 由 S<sub>8</sub> 转变成聚合物的热焓为 13.4 千焦·摩<sup>-1</sup>。

熔融时颜色的改变是由于吸收强度增大及吸收带向红色位移所引起的, 这是由于在 250°C 以上时生成了红色的 S<sub>2</sub> 及 S<sub>4</sub>, 而硫在沸点时, 含有 1—3% 的 S<sub>3</sub> 和 S<sub>4</sub>。

**气态硫** 在一个和温度有关的硫蒸气的平衡体系中, 除 S<sub>8</sub> 外, 还含有各种 S<sub>n</sub>。在高温时, 以 S<sub>2</sub> 分子为最多; 温度超过 2200°C, 压力低于 10<sup>-7</sup> 厘米则硫原子占优势。含 S<sub>2</sub> 的蒸气在液氮中迅速冷却, 得到一种含 S<sub>2</sub> 分子的深色固体, 它的高于 -80°C 的情况下是不稳定的。在 S<sub>2</sub> 的分子结构中有两个未成对电子(参看 O<sub>2</sub> 的结构)。S<sub>2</sub> 在可见光区的电子吸收谱带可以解释热的硫蒸气的深蓝颜色。

## 15-5 硒、碲和钋的结构<sup>⑦</sup>

两种含环八硒的同素异形体, 在热力学上是不稳定的, 但均溶于 CS<sub>2</sub>。约在 72°C 以下, 蒸发这种 CS<sub>2</sub> 的硒溶液, 可制得这两种硒的同素异形体。然而, 硒的稳定形式是一种灰色、三角形的类金属晶体, 它可由硒的热苯胺溶液或熔融物中结晶析出。其结构<sup>⑧</sup>和硫不同, 它是一种由硒原子组成的非常长的螺旋状链。虽然在每

---

⑦ D. M. Chizhikov and P. Schastlivy, *Selenium and Selenides*, Collet, 1968; *Tellurium and Tellurides*, Collet, 1970.

⑧ P. Cherin and P. Ungar, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1589

一个链上,相邻的两个硒原子间都存在着很强的单键,但在不同链的硒原子间的作用力,显然属于一种弱金属键的性质,硒在暗处的导电性不如其它许多金属,但它有杰出的光导性。因此广泛地用于光电器材上。

有一种碲和灰硒同结构,它是银白色的半金属体。和灰硒一样,除了和它发生反应的溶剂外,许多液体实质上都很难使它溶解。灰硒和碲可形成一种连续固溶体,这种固溶体好象是由 Se 和 Te 原子任意地交替排列的许多链组成的。硒和硫又能生成一种混合环  $S_nSe_{8-n}$  ( $n=4-7$ )<sup>⑨</sup>。

在相同的温度和压力条件下,顺磁性的  $Se_2$  和  $Te_2$  分子及 Se 和 Te 原子在蒸气中的浓度显著地比硫高,说明气态的硒和碲成链的倾向减小。

在这些单质中,钋具有最强的金属特性。硫是一种真正的绝缘体(比电阻  $= 2 \times 10^{23}$  微欧-厘米); 硒( $2 \times 10^{11}$ )和碲( $2 \times 10^8$ )则是半导体。除钋外三种元素的电阻率的温度系数都是负的。因此通常把这三种元素看成是具有非金属特性的。钋有两种同素异形体,都有典型金属的电阻率( $\sim 43$  微欧-厘米)和正的温度系数。低温的那种同素异形体,直到  $100^\circ\text{C}$  左右都是稳定的,它是一立方体结构;另一种高温状态下的同素异形体是菱形的。这两种形式的钋,其配位数均为六。

## 15-6 单质的反应

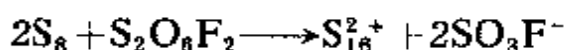
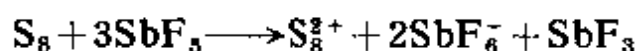
含环形的 S 和 Se 的同素异形体能溶于  $CS_2$  及苯,环己烷等非极性溶剂中。所得溶液对光是敏感的,曝光后就变成云雾状,对空气也是很活泼的;如果不是采取特别谨慎的措施,那么硫溶液中含有痕量  $H_2S$  或其他杂质。都会显著地影响反应的速度。光解作用

⑨ A. T. Ward, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 4133.

所生成的硫的性质是很难确定的。但是, 这样的物质在暗处就慢慢地复原为  $S_8$ , 若有三乙胺存在, 则其速度就会加快。硫从溶剂  $CHI_3$  中结晶出电荷传递化合物  $CHI_3 \cdot 3S_8$ , 它具有  $I \cdots S$  键。已知它和  $PI_3$ ,  $AsI_3$  及  $SbI_3$  是同晶型的。或许保留  $S_8$  环的那种类似于传荷络合物的化合物, 首先是在硫和其他物质(例如溴)的反应中形成的(参看 16-7 节)。加热时, 硫、硒和碲便在空气中燃烧成氧化物  $MO_2$ 。在加热的情况下这些单质还能和卤素、很多金属及非金属发生反应。非氧化性酸对它们没有作用, 但是金属性更强的砷能溶于浓  $HCl$ 、 $H_2SO_4$  和  $HNO_3$  中。

早已知道, 硫、硒和碲溶于发烟硫酸中, 分别得到蓝、绿、和红色溶液。它们很不稳定, 放置一段时间或者稍温热一下, 颜色就改变。关于发色体的本质, 曾经引起了人们的争论。然而现在才了解到, 原来这些单质和发烟硫酸能形成环状聚合阳离子。其中单质表观氧化态为分数<sup>⑩</sup>。

要从发烟硫酸溶液中分离这几个单质的环状聚阳离子的固体是困难的。然而盐的晶体可用  $SbF_5$  或  $AsF_5$  在液态  $HF$  中, 或者用  $S_2O_6F_2$  在  $HSO_3F$ <sup>⑪</sup>中, 对这些单质进行选择性的氧化的方法得到; 也可用这种单质和它们的卤化物在熔融的  $AlCl_3$  中作用, 产物以四氯铝酸盐的形式生成<sup>⑫</sup>。典型的反应为:

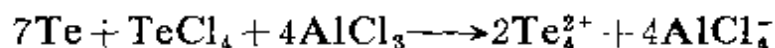


⑩ R. J. Gillespie and J. Passmore, *Accounts Chem. Res.*, 1971, 4, 413.

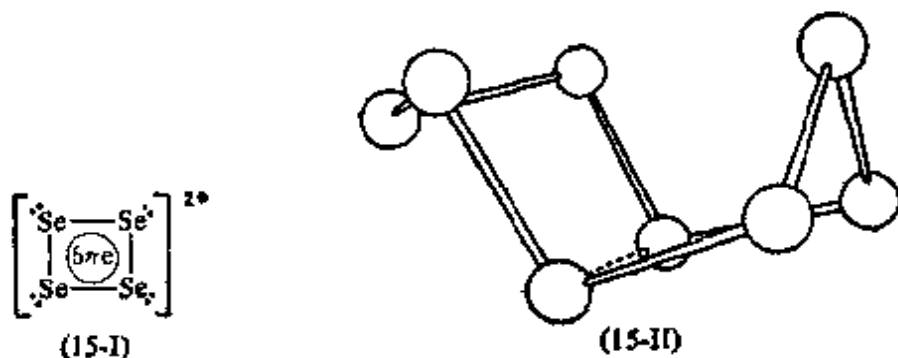
⑪ R. J. Gillespie *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1327

⑫ N. J. Bjerrum, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1965,

D. J. Prince, J. D. Corbett and B. Garbisch, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2730; R. C. Paul, J. K. Puri and K. C. Malhotra, *Chem. Comm.*, 1970, 776.



黄色  $\text{Se}_4^{2+}$  和红色  $\text{Te}_4^{2+}$  离子的晶体盐的 X-射线研究证明它们为平面正方形构型(15-I), 分子轨道法认为在分子中存在一种六个  $\pi$  电子的似芳香族体系。绿色的  $\text{Se}_8^{2+}$  离子具有(15-II)的结构。它和  $\text{S}_4\text{N}_4$  (15-9 节) 的结构有些相似。除了一个 Se 原子“向上”的或称顺式, 另一个 Se 原子“向下”或称反式的外, 有一个长的中心 Se—Se 键。  $\text{S}_{16}^{2+}$  和  $\text{Se}_{16}^{2+}$  离子可能有两个  $\text{M}_8$  环连在一起。上面所描述的那些晶体盐和它们在溶液中存在的结构是相同的, 这一点已被拉曼光谱和其它的光谱研究所证实。除  $\text{Te}_4^{2+}$  外, 碲还能形成  $\text{Te}_6^{2+}$  和  $\text{Te}_n^{n+}$ , 但是这些离子结构尚未确定。



蓝色的  $\text{S}_8^{2+}$  离子和红色  $\text{S}_{16}^{2+}$  离子具有弱的顺磁性, 或许是由于离解成游离基阳离子的形式所致。如:



只能形成  $\text{O}_2$  和  $\text{O}_2^+$  的氧元素和同族中较重的元素之间的差别, 显然是由于后者不能形成  $\pi$ -键而造成的。

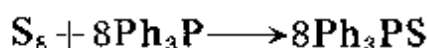
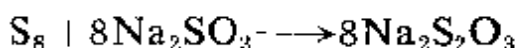
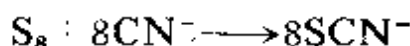
硫也能随着反应溶于如吡啶之类的有机胺中, 生成 N, N'-多硫二胺的有色溶液。在这一体系中约每  $10^4$  个硫原子中存在一个游离基:



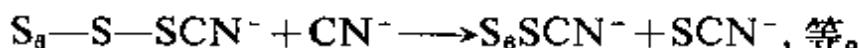
许多硫的化学反应都是用有机胺作催化剂的。S—S 键断裂得到游离基的反应也属于这种范围。

硫和硒能和许多有机分子反应。如饱和烃的脱氢反应。硫与烯烃及其它不饱和碳氢化合物的反应,具有巨大的工业意义。热的硫化作用能导致天然橡胶或合成橡胶的硬化(在碳链之间形成了硫桥)。

显然  $S_8$  及其它含环体系的所有反应,都要求先打开环成硫链或链状化合物,假定一个亲核试剂进攻  $S-S$  键,那么许多常见的反应就可能理解了。某些典型反应为:

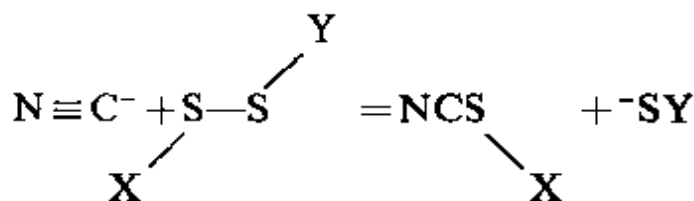


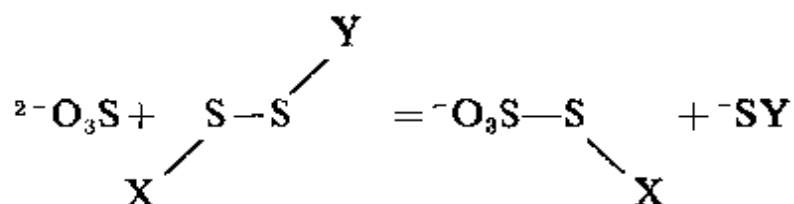
根据化学计量,上述这些反应似乎是九级反应,或许是不可能进行的。然而,开始进攻  $S_8$  环上早的那步反应好象是决定反应速度的。后面的几步反应都非常快。因此这些反应可假设为按下列步骤进行:



$S-S$  键广泛地存在于各种化合物中,在某些蛋白质和酶中,二硫桥是特别重要的。由硫的离解或用游离基进攻硫均可使  $S-S$  键按均裂方式断开;若用亲核试剂或亲电子试剂进攻硫,则  $S-S$  键按异裂方式断开。

双分子亲核取代反应( $S_N2$ )的活化能和  $S-S$  键的键长有关。键长越短,活化能越高。这一点,和在反应中进入亲核试剂的硫的反键轨道弱的接受能力是一致的。例如:



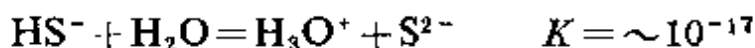
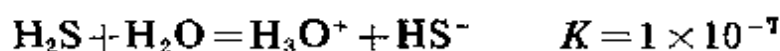


关于硫的反应,在许多文献<sup>⑬</sup>中有深入的讨论。由于这些内容已经超出了本书的范围,不再详述。

## 二元化合物

### 15-7 氢化物

二氢化物  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  和  $\text{H}_2\text{Te}$  是有恶臭的极毒气体。 $\text{H}_2\text{S}$  的毒性远远超过  $\text{HCN}$ 。用酸作用于金属的硫化物容易得到这些二氢化物。使镀 Po 的镁箔溶于  $0.2M$  的  $\text{HCl}$  中,只能制得微量的  $\text{H}_2\text{Po}$ 。从  $\text{H}_2\text{S}$  到  $\text{H}_2\text{Po}$ , 对热稳定性及键强依次减弱。虽然纯  $\text{H}_2\text{Se}$  在  $280^\circ\text{C}$  时也不分解,但是  $\text{H}_2\text{Te}$  和  $\text{H}_2\text{Po}$  相对于它们所组成的元素,似乎在热力学上是不稳定的。所有的二氢化物的水溶液均显极弱的酸性。它们的活泼性及酸电离常数随着原子序数的增加而增加。在 1 个大气压下,硫化氢溶于水得到  $0.1M$  的氢硫酸溶液。其电离常数<sup>⑭</sup>为:

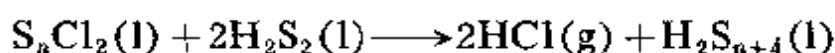
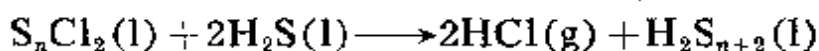


在酸溶液中,  $\text{H}_2\text{S}$  也是一种温和的还原剂。

⑬ 见 W. A. Pryor, *Mechanism of Sulfur Reactions*, McGraw Hill, 1962; R. E. Davis in *Inorganic Sulfur Chemistry*, R. Nickless, ed., Elsevier, 1968, *Mechanism of Reactions of Sulfur Compounds*, Annual Reports, Intra-Science Research Foundation, Santa Monica, Calif., J. L. Kice, *Accounts Chem. Res.*, 1968, 1, 58.

⑭ W. Gigg, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1333.

硫烷( $\text{H}_2\text{S}_n$ )从  $\text{H}_2\text{S}_8$  中可分离出纯的  $\text{H}_2\text{S}_2$ , 但到目前为止, 只知道高级硫烷仅存在于混合物中。所有的硫烷都是反应活性大的黄色液体, 它们的粘性随着链长而增大。利用下列反应<sup>⑭</sup>能大量制取硫烷:



从第一个反应得到的油状物可以裂化, 用分馏法从  $\text{H}_2\text{S}_5$  可得到纯的  $\text{H}_2\text{S}_2$ , 而较高级的硫烷可从其它的反应中得到。硫烷虽然就下列反应

$$\text{H}_2\text{S}_n(\text{l}) = \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + (n-1)\text{S}(\text{s})$$

而言, 在热力学上都是不稳定的, 这些反应可以认为本质上是游离基反应<sup>⑮a</sup>, 速度很慢, 对化合物来说, 可以稳定相当长时间。

#### 15-8 金属硫化化合物

大多数金属单质能直接和 S, Se, Te 直至 Po 反应。如汞和硫的反应, 往往在室温下, 也是非常容易进行的。种类繁多, 结构复杂的二元化合物都能制得。产物的性质通常和反应物的比率、反应的温度及其它条件有关。硫与许多元素能形成几种化合物, 有时候甚至能形成长列的化合物。本节只是简单地说明几种最重要的类型。重点放在硫化物上<sup>⑯</sup>, 而硒化物或碲化物<sup>⑰</sup>的情况往往是和硫化物相类似的。

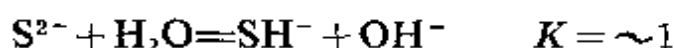
**离子型硫化物:**  $\text{S}^{2-}$  离子。只有碱金属和碱土金属所形成的硫化物看来主要是离子型的。它们是唯一能溶于水的硫化物, 而

⑭ E. Muller and J. B. Hyne, *Canad. J. Chem.*, 1968, **46**, 2341; T. K. Wiewiorkski, *Endeavour*, 1970, **29**, 9. ( $\text{S}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{S}_n$  体系)

⑮a E. Muller and J. B. Hyne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1907.

⑯ A. V. Tobolsky, ed., *The Chemistry of Sulfides*, Interscience-Wiley, 1968.

且以简单的离子晶格结晶出来。如碱金属的硫化物是一种反式萤石晶格，碱土金属硫化物是一种岩盐晶格。在它们的晶格中是否含  $S^{2-}$  离子或者不含  $SH^-$  离子都没有完全确定。由于  $H_2S$  的第二电离常数很小，实质上只有  $SH^-$  离子存在于水溶液中。尽管  $S^{2-}$  是存在于浓的碱溶液中<sup>①</sup>，但是由于  $S^{2-}$  的水解反应， $NaOH$  浓度低于  $8M$  时， $S^{2-}$  是无法检出的：



硫化物溶液和硫在一起煮沸时，能够得到含多硫化物离子的水溶液。从这些溶液或用其它的一些方法可以制得晶状多硫化物<sup>②</sup>。三种这一类型的离子的结构如图 15-3 所示。只有  $M_2S_4$  和  $M_2S_6$  在水中才形成稳定的溶液； $M_2S_2$  和  $M_2S_8$  的存在情况与  $M_2S$ 、 $M_2S_4$  或  $M_2S_5$  是不能比拟的。

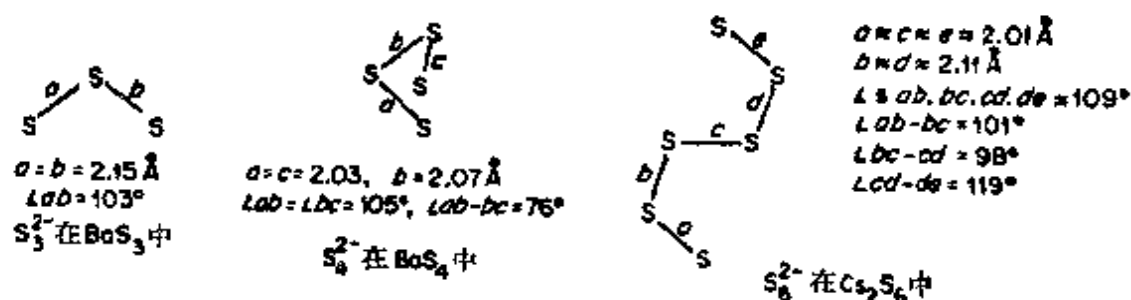
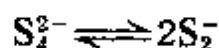


图 15-3 典型的多硫化物阴离子的结构

当碱金属的多硫化物溶于丙酮，乙醇或  $Me_2SO$  等极性溶剂中时，可以得到深蓝色的溶液。在  $400^\circ C$  以上，将  $S_8$  溶于熔融的碱金属卤化物中或碱金属硫酸盐中得到类似的蓝色，但冷却时，蓝色便消失。蓝色就是  $S_2^{2-}$  离子离解产生的顺磁性的  $S_2^{\cdot -}$ <sup>③</sup> 的特征颜色（参看  $O_2^-$ ，14-7 节）。



含硫化物的群青类硅酸盐（11-6 节）显蓝色，或许是由于  $S_2^{\cdot -}$  离子

① W. Giggenschach, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1306, 1308.

进入晶格而引起的。

多硫离子也可作为负二价的螯合配位体，所形成的络合物可看作是杂硫环。早在 1903 年就将  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  和  $\text{NH}_4\text{S}_x$  共沸，得到含  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3]^{2-}$  离子的红色盐。然而关于它的组成直到最近才得以证明<sup>⑩</sup>。在  $60^\circ\text{C}$  用  $\text{CN}^-$  还原红色盐得到  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{S}_5)_2]^{2-}$  离子。用  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  和  $\text{NaS}_x$  相互作用还可以得到带  $\text{TiS}_5$  和  $\text{MoS}_4$  环的其它络合物<sup>⑪</sup>。 $\text{TiS}_5$  环具有椅式构型<sup>⑫</sup>，如图 15-4 所示。由大环的硫化镍的络合物和  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  相互作用也可制得一种镍的螯形络合物<sup>⑬</sup>。

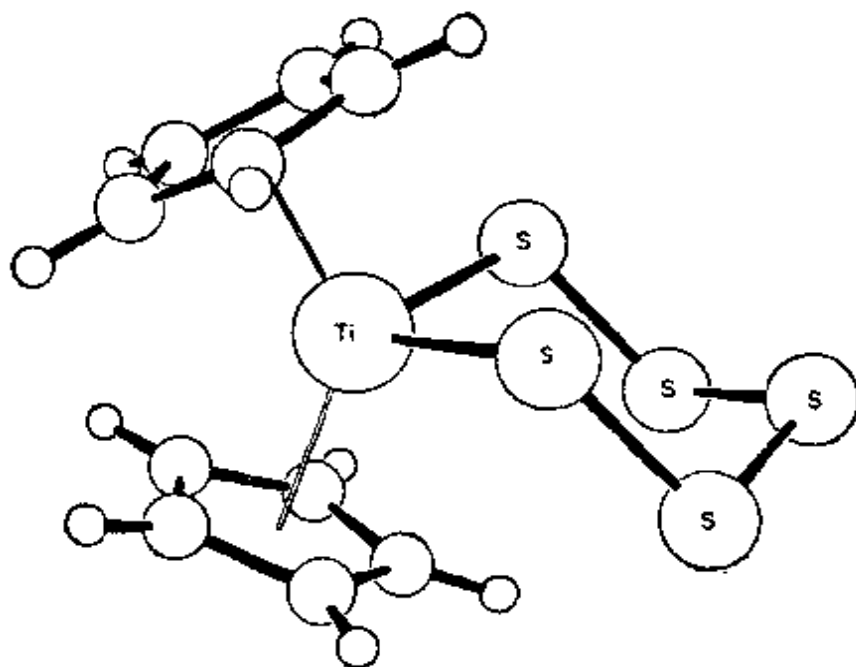


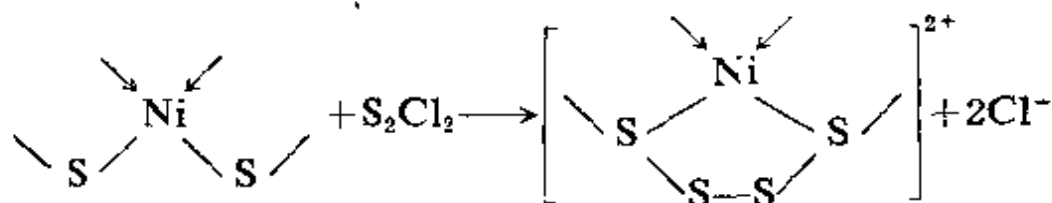
图 15-4  $\text{di-}\eta^5$  环戊二烯钛的五硫化物结构<sup>⑫</sup>

<sup>⑩</sup> A. E. Wickenden and R. A. Krause, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 779; P. E. Jones and L. Katz, *Acta Cryst.*, 1969, B, 25, 745.

<sup>⑪</sup> H. Köpf and B. Block, *Chem. Ber.*, 1969, 102, 1504; H. Köpf, *Chem. Ber.*, 1969, 102, 1509; *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1971, 10, 137.

<sup>⑫</sup> I. Bernal *et al.*, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1971, 10, 921.

<sup>⑬</sup> N. B. Egan and R. A. Krause, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 127.



过渡金属络合物也能与  $\text{S}_2$  基团结合, 如  $[\text{Ir}(\text{diphos})_2\text{S}_2]^+$ 。在这种络合物中,  $\text{S}_2$  就象在含  $\text{O}_2$  化合物中一样(21-6 节), 它是斜对着金属<sup>②</sup>排列的。更常见的是它在两个金属原子之间以桥基的形式连接。

**其它的金属硫化物<sup>③</sup>** 有些金属硫化物常常具有特殊的化学计量, 从经典的观点看, 与其说它们是化合物, 不如说它们往往是非化学计量的相, 而且这类金属硫化物常常是多晶型的, 其中有不少性质似合金或半金属。硫化物比相应的氧化物有更强的共价性。某一个金属的硫化物和氧化物之间的化学计量关系往往是一样的, 不相似的情况只是极少数的或偶然的。在极大多数的例子中, 有相同实验式的硫化物和氧化物, 在结构上可能是不同的。下面将要涉及这方面的几个例子。

$\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$  和  $\text{NiS}$  等几种过渡金属硫化物, 采取如图 15-5 所示的“砷化镍”结构。在这种结构中, 每一个金属原子周围有六个硫原子以八面体的方式排列, 而中心原子又和另外两个金属原子紧密地连在一起。在  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$  和  $\text{NiS}$  的结构中, 金属—金属之间的距离是  $2.60\text{—}2.68\text{\AA}$ 。这样大小的距离, 必定是一种较强的金属—金属键。由此可以解释这些化合物的类合金或半金属特性。应该指出的是, 这样一种结构的硫化物和以离子键为主的盐之间毫无

<sup>②</sup> A. P. Ginsberg and W. E. Lindsell, *Chem. Comm.*, 1971, 232.

<sup>③</sup> *High Pressure Research*, Vol. 2, *Chalcogenides*, R. S. Bradley, ed., Academic Press, 1969; A. D. Wadsley in *Non-Stoichiometric Compounds*, L. Mandelcorn, ed., Academic Press, 1964; T. A. Bitter et al., *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2208.

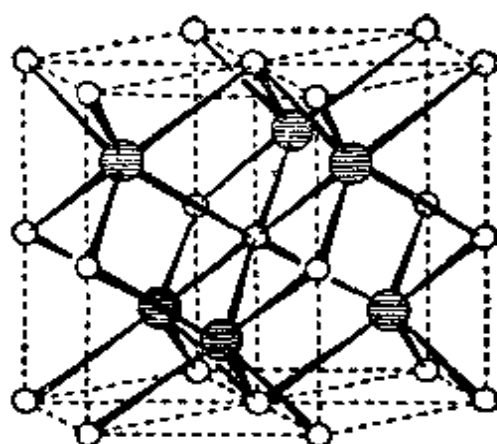


图 15-5 NiAs 结构(有阴影的是 As 原子)。图中心的 Ni 原子周围六个砷原子以八面体形式排列,而且还有两个相邻 Ni 原子和四个砷原子共平面。(引自 A. F. Wells *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, 1945, 387 页)

共同之处,因为后者要求两个阳离子靠得很近。

另一类很重要的硫化物是二硫化物,以  $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CoS}_2$  等为代表。所有这些化合物都含独立的  $\text{S}_2$  基,  $\text{S}-\text{S}$  距离几乎恰好等于预期的  $\text{S}-\text{S}$  单键之长。这些可以假定为两种密切相关的结构。第一种具有黄铁矿结构,是  $\text{FeS}_2$  显示多晶型以后才命名的。这种结构可以看作是一种畸变了的  $\text{NaCl}$  结构。 $\text{Fe}$  原子占据了  $\text{Na}$  的位置,  $\text{S}_2$  基的中央处在  $\text{Cl}$  所占据的位置。但  $\text{S}_2$  基并不和任何一立方体的轴平行。白铁矿的结构和黄铁矿的结构相比,除了稍有些不规则外,其它都是十分相似的。

$\text{FeS}$  是具有最特征非化学计量硫化物的一个突出例子。人们早就知道在  $\text{FeS}$  样品中,  $\text{Fe}/\text{S}$  的比例恰好为 1 的样品是很难遇到的。在老一些的文献中,诸如  $\text{Fe}_6\text{S}_7$  和  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$  等分子式就是指的  $\text{FeS}$ 。铁-硫体系中,硫的组成范围在 50—55.5(原子)% 以上,则采取砷化镍结构。当  $\text{S}/\text{Fe}$  比超过 1 时,在晶格中,某些铁的位置是任意空着的。因此,企图用  $\text{Fe}_6\text{S}_7$  定作硫化亚铁的计量式是毫无意义的。按经典观点,我们所讨论的不是化合物,而可能是完整的一种相。即  $\text{FeS}$  或可能是铁不足的  $\text{FeS}$ 。组成为  $\text{Fe}_6\text{S}_7$  的特殊的

样品,最好写成  $\text{Fe}_{0.858}\text{S}_0$ 。

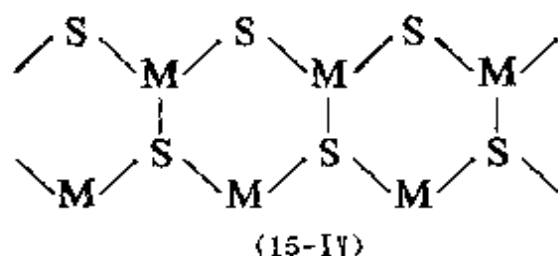
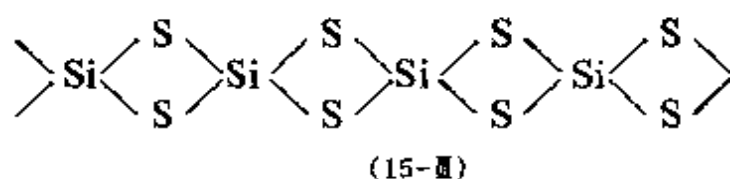
Co—Te(Ni—Te 也相似)体系是一个更特别的非化学计量的典型。这里,具有砷化镍结构的一种相,在 CoTe 到  $\text{CoTe}_2$  的整个组成范围内都是稳定的。很可能从交错的平面上从前者到后者逐渐失去 Co 原子,(见图 15-5)直到存在于 CoTe 中的每相隔一个平面上的 Co 原子完全消失,则 CoTe 就变成了  $\text{CoTe}_2$ 。

Cr—S 体系存在许多不同相(每一种相存在范围都很小。因此,它们的非化学计量型均可遇见)。在这一体系中组成从  $\text{CrS}_{0.95}$  到  $\text{CrS}_{1.5}$  存在六种相。

硒化物和碲化物的化学与硫化物的化学之间,虽然存在着差异。但是,总的来讲,许多方面都是相似的。

## 15-9 其它二元硫化物

大多数非金属(或准金属)元素即使不形成简单分子的硫化物,也能形成包含硫桥的具有聚合物结构的硫化物。硅的二硫化物(15-III)由无限个具有共用边的  $\text{SiS}_4$  四面体的链组成的。而  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  是同晶型的(15-IV)。在它们的



结构中,先形成无数个带,然后藉微弱的次级键使这些带固定在晶体的平行窄条中。

**硫—氮化合物**<sup>②</sup> 由  $\text{SN}^+$ ,  $\text{S}_2\text{N}_2$ ,  $\text{S}_3\text{N}_3^+$ ,  $\text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{S}_5\text{N}_5^+$ ,  $\text{S}_6\text{N}_6^{2+}$ ...  $(\text{SN})_x$  及其各种衍生物所组成的 S—N 化合物是一个很广阔的化学领域。 $\text{S}_5\text{N}_5^+$ ,  $\text{S}_4\text{S}_3^-$  等是较为熟悉的硫氮杂阳离子。其中以  $\text{S}_4\text{N}_4$  和它的衍生物最为重要, 也研究得最详细。

**四硫四氮化合物** S 和  $\text{NH}_3$  在  $\text{CCl}_4$  中作用或者在热的颗粒状的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  上通  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  均能制得  $\text{N}_4\text{S}_4$ 。 $\text{N}_4\text{S}_4$  具有热色性。 $-190^\circ\text{C}$  几近无色, 在  $25^\circ\text{C}$  为橙色,  $100^\circ\text{C}$  时为血红色。几种橙色晶体在空气中是稳定的, 但受击或震动均能引起爆炸。

$\text{S}_4\text{N}_4$  的结构是由一组正方形氮原子与硫原子组成的双楔形构成的笼状结构(图 15-6)。有趣的是这种结构和在图 15-6 中所

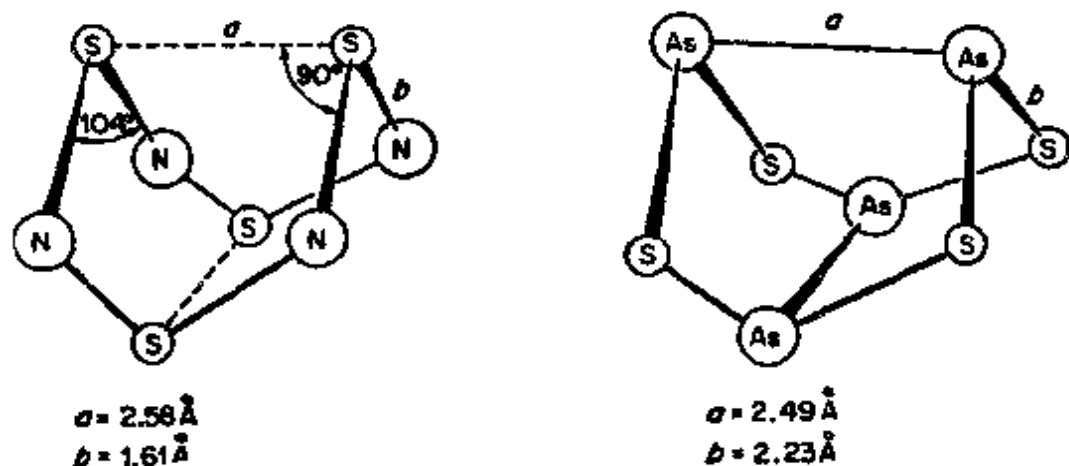


图 15-6  $\text{N}_4\text{S}_4$  和  $\text{As}_4\text{S}_4$  结构, 具有  $D_{2d}$  对称

示的  $\text{As}_4\text{S}_4$  (雄黄) 的结构相反,  $\text{S}\cdots\text{S}$  距离  $2.58\text{\AA}$ , 比常见的 S—S 单键距离  $\sim 2.08\text{\AA}$  长。因此, 这点不足以说明相互之间有显著的作用; 而用 N 连接起来的 S 到 S 的距离甚至达到  $2.71\text{\AA}$ , 这个数据表明在  $\text{S}\cdots\text{S}$  间的直接的相互作用。在  $\text{N}_4\text{S}_4$  中及在下面要谈到的  $\text{N}_3\text{S}_4^+$  中的 N—S 的键长和键角暗示了 N 和 S 原子上存

<sup>②</sup> H. G. Heal in *Inorganic Sulfur Chemistry*, G. Nickless, ed., Elsevier, 1968; C. W. Allen, *J. Chem. Educ.*, 1967, 44, 38; M. Becke-Goehring, *Inorg. Macromol. Rev.*, 1969, Vol. 1; R. L. Patton and W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1079.

在着孤对电子。最近的一篇分子轨道理论的研究论文<sup>25</sup>用  $d$  轨道不参与成键的观点很圆满地解释了它们的几何图形和电子结构。并认为在分子中存在着较长的 S—S 单键, 氮原子上有孤对电子, 环状  $(NS)_4$  骨架上的某些电子是离域的。

其它物种 各种含 N—S 键的化合物均可制得, 其中有一些如图 15-7 所示可以  $N_4S_4$  作为原料。

$S_4N_4$  能进行两类主要的反应:

(a) 保持 N—S 环的反应。如  $BF_3$  或  $SbCl_5$ <sup>26</sup> 的加成反应及还原成  $S_4N_4H_2$  的反应等;

(b) 开环反应, 伴随着发生的是重新组成其他环的体系。如和  $HCl$  或  $SOCl_2$  作用生成  $S_4N_3^+$  的反应及和  $H_2SO_4$ <sup>27a</sup> 作用形成  $S_2N_2^+$  的反应等。 $N_4S_4$  的三种衍生物的环式结构如图 15-8 所示。 $S_4N_4H_4$  中, S 原子形成一个正方形, 四个 N 原子在同一平面形成另一个正方形, 同时 H 原子与 N ( $C_{4v}$ ) 相连。 $S_4N_4F_4$  虽然也是环形结构, 但和  $S_4N_4H_4$  不同。它的 N 原子以双楔形排列在 S 原子组成平面正方形的周围, F 原子连在 S 原子上。S—N 距离 ( $S_4$ ) 有长有短交替排列。这就意味着在这四个 S—N 键中具有  $d\pi-p\pi$  特性, 但是没有离域化。 $(NSF)_4$  和  $(NPF_2)_4$  是等电子的, 但后者是离域化的。因此, 曾认为在  $(NPF_2)_4$  分子中至少具有三-中心  $N\cdots P\cdots N\pi$  体系。

非常稳定的  $S_4N_3^+$  离子具有平面结构以及它的吸收光谱和核磁共振光谱数据, 都意味着, 在这个离子中存在着一种明确的, 离域

---

<sup>25</sup> R. Gleiter, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 3174.

<sup>26</sup> R. L. Patton and W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1389, 1392; M. Becker-Goehring and D. Schlüfer, *Z. anorg. Chem.*, 1968, 356, 234.

<sup>27a</sup> S. A. Lipp and W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 33.

的, 芳香族 $\pi$ -体系。<sup>⑦</sup> 离域效应在游离基离子<sup>⑧</sup>, 如  $N_4S_4^-$  和  $N_2S_2^+$

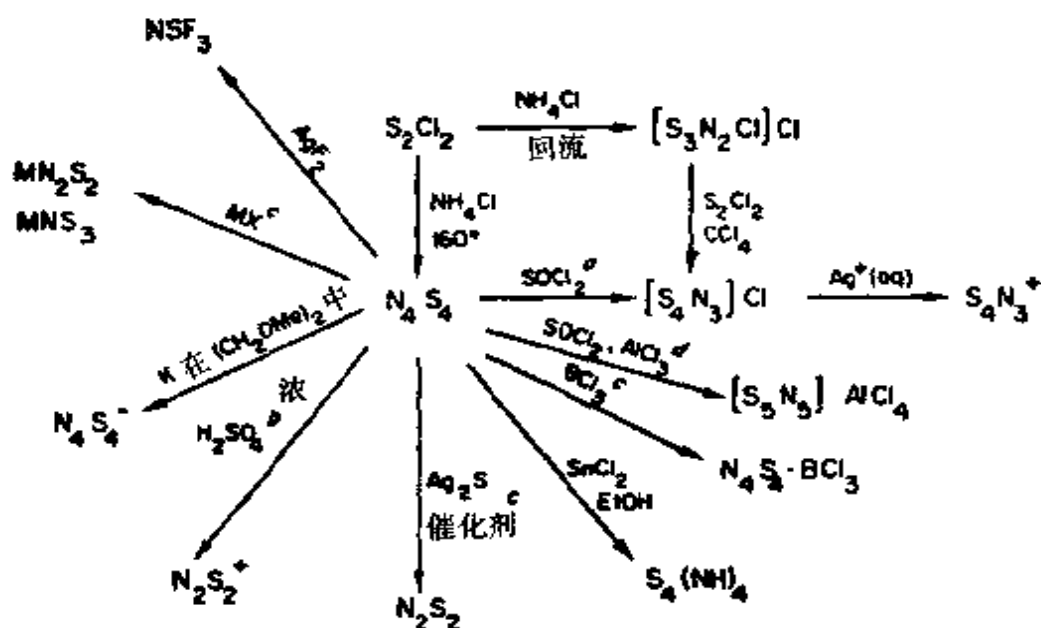


图 15-7  $N_4S_4$  的一些反应

(a) A. J. Bannister and J. S. Padley, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 658.

(b) D. A. C. McNeil, M. Murray and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., A*, 1967, 1019.

(c) R. L. Patton and W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 1968, 8, 1389, 1392.

(d) A. J. Bannister 等, *Chem. Comm.*, 1969, 1187.

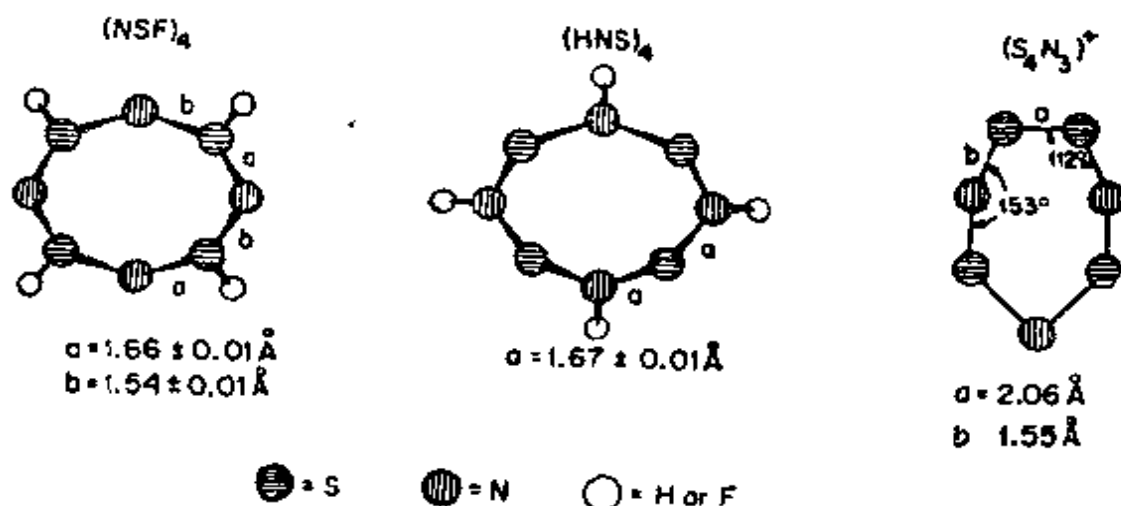


图 15-8 由  $S_4N_4$  衍生的一些硫—氮化合物的结构

<sup>⑦</sup> P. Friedman, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 692.

<sup>⑧</sup> R. A. Meinzer, D. W. Pratt and R. J. Myers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6623; S. A. Lipp, J. J. Chang and W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1970.

的电子自旋共振光谱中也已观察到。 $N_2S_2^+$  和  $N_2S_2$  一样都有平面环的结构。

$S_2Cl_2$  和  $NH_3$  反应生成数种亚胺:  $S_7NH$ ,  $S_6(NH)_2$  的三种异构体和  $S_5(NH)_3$  的两种异构体。这几种亚胺及  $S_4(NH)_4$  都具有 NH 基部分取代了  $S_8$  中 S 的八元环的结构<sup>②</sup>。

最后,要谈到的是,用烷基或其它基团与 S 或 N 成键的化合物也是一个广阔的化学领域。在这类化合物中还可能出现 N 或 S 和其他元素的键合。我们仅引证氨基磺酸的氯化物,  $N_3S_3O_3Cl_3$  ( $\alpha$ -型) 为例。在这个化合物中另有一个稍显皱褶的 N 与 S 交替排列的六元环, 环上的所有 N—S 键几乎相等。每一个 S 与 O 结合并与轴向上的 Cl 相连<sup>③</sup>。

## 15-10 卤化物

表 15-3 中列出了本族元素的各种卤化物。但是只讨论了其中的几种。

**硫的氟化物<sup>④</sup>** 化合物的某些反应如图 15-9 所示。硫的直接氟化反应主要生成  $SF_6$ , 也含有痕量的  $SF_4$  和  $S_2F_{10}$ 。AgF 和硫在真空中反应生成两种异构体。较为稳定的, 具有挥发性的及较丰富的一种是  $F_2S=S$ ; 另一种是  $F-S-S-F$ 。

**硫的四氟化物<sup>⑤</sup>** 在  $70-80^\circ C$ , 于乙腈溶液中,  $SCl_2$  和 NaF 反应是制备  $SF_4$  的最好方法。 $SF_4$  是极活泼的物质, 一遇水立即水解成  $SO_2$  和 HF。但是, 它的氟化作用有显著的选择性。 $SF_4$  可以

② J. C. Van der Grampel and A. Vos, *Acta Cryst.*, 1969, B, 25, 611.

③ A. C. Hazell, G. A. Wieggers and A. Vos, *Acta Cryst.*, 1966, 20, 186.

④ S. M. Williamson, *Progr. Inorg. Chem.*, 1966, 7, 39; H. L. Roberts, *Quart. Rev.*, 1961, 15, 30.

⑤ D. G. Martin, *Ann. New York Acad. Sci.*, 1967, 145, 161; W. C. Smith, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1962, 1, 467.

表 15-3 VI 族元素的二元卤化物

(m—熔点; b—沸点; d=分解; sub—升华; 温度°C)

氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
硫			
$S_2F_6^a$ , m-165, b-10.6; $[SF_2]^b$ $SF_4$ , m-121, b-40 $SF_6$ , sub-65, m-51 $S_2F_{10}$ , m-53, b29	$S_2Cl_2^c$ , m-80, b138 $SCl_2$ , m-78, b59 $SCl_4$ , d-31	$S_2Br_2^c$ , m16, d90	
硒			
$SeF_4$ , m-10, b106 $SeF_6$ , Sub -47, m-35	$Se_2Cl_2$ $SeCl_2$ , (在蒸汽中分解) $SeCl_4$ , sub191	$Se_2Br_2$ , (在蒸汽中分解) $SeBr_2$ , (在蒸汽中分解) $seBr_4$	
碲 <sup>d</sup>			
$TeF_4$ , m130 $TeF_6$ , sub -39, m-33 $Te_2F_{10}$ , m-31, b53	$TeCl_4$ , m225, b390	$TeBr_4$ , m380, b414 (在蒸汽中分解)	$TeI_4$ , m259 <sup>e</sup> , d100

a  $FSSF$  的异构体的混合物, m-133° 和  $F_2SS$ , b-10.6°

b 在  $SF_6$  无线电频率放电的气体产物中通过微波光谱检出。已知的分子参数有( $S-F=1.589\text{\AA}$ ,  $\angle FSF=98^\circ 16'$ ,  $\mu=1.05D$ ), 但是还不知道宏观的性质。(D. R. Johnson and F. X. Powell, *Science*, 1969, 164, 950)。

c 也有一些二氯硫烷  $S_nCl_2$ ,  $2 < n < 100(?)$  (见 F. Fetier and M. Kulus, *Z. anorg. Chem.*, 1969, 364, 241), 和二溴硫烷  $S_nBr_2$ ,  $n > 2$ 。

d 低级卤化物,  $Te_3Cl_2$ ,  $Te_2Br$  和  $TeI$  存在于固态中, 而  $TeCl_2$  和  $TeBr_2$  存在于气相中(A. Rabenau, H. Rau and E. Rosenstein, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1970, 9, 802)。

e 为了防止按下式分解  $TeI_4 = Te + 2I_2$ 。这个熔点是在密封管中测得的。

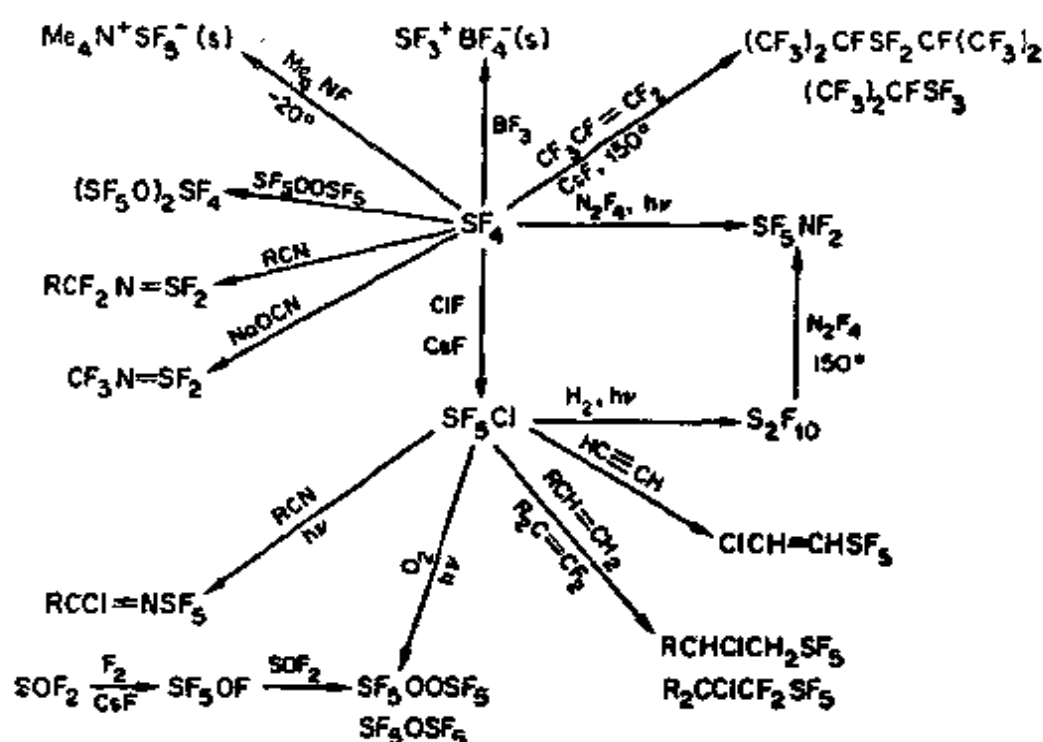
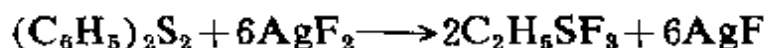


图 15-9 S—F 化合物的某些反应

顺利地使  $C=O$  和  $P=O$  基转化成  $CF_2$  和  $PF_2$ ；使  $COOH$  和  $P(O)OH$  基转化成  $CF_3$  和  $PF_3$  基，而不进攻同时存在大多数其它官能团或活性基团。在和酮基的反应中已经制得了中间体—— $ROSF_3$  型的化合物<sup>③</sup>。在使金属氧化物转化成同一氧化态的金属氟化物时， $SF_4$  也是非常有用的。

由下列反应能够容易地得到芳基取代的氟化物

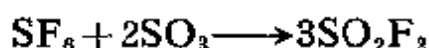


上述反应是在三氯甲烷或三氟甲烷中进行的。芳基硫的三氟化物作为实验室的氟化剂比  $SF_4$  更方便，只需在常压下反应即能进行。 $SF_4$  及其取代衍生物  $RSF_3$  的结构为孤对电子占据赤道位置的三角双锥体。正如预计的那样， $SF_4$  的某些给予体化合物是存在的。

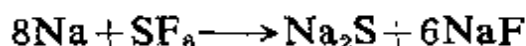
③ K. Baum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 4594.

硫的六氟化物 通常六氟化物是很抵抗侵蚀而要求极端条件的。 $\text{SF}_6$  甚至能抵抗熔融的  $\text{KOH}$  或  $500^\circ\text{C}$  的蒸汽的作用。它和氧的反应, 只有在用电引爆铂丝时才进行<sup>②</sup>, 在液氨中也能与某些红热的金属和碱金属的作用<sup>③</sup>。由于它的惰性、高的介电强度和大的分子量, 因此可在高压发电机或其它的电器设备中用作气体绝缘体。

$\text{SF}_6$  及其取代衍生物(见下文)是(或者可以认为是)以硫为中心的八面体结构。在  $\text{SF}_6$  中,  $\text{S}-\text{F}$  键长, 比预计的  $\text{S}-\text{F}$  单键的键长约短  $0.2\text{\AA}$ 。和非常活泼的  $\text{SF}_4$  相反,  $\text{SF}_6$  的活泼性(尤其是水解作用)是较差的。这可能是由于下列两个因素综合的结果。一方面是由于  $\text{S}-\text{F}$  键强度较大; 另一方面由于  $\text{SF}_6$  没有极性硫的配位数已经饱和、空间位阻也增加。 $\text{SF}_6$  的低的活性也和动力学因素有关, 而不是由于热力学稳定性引起的。因为  $\text{SF}_6$  和  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{SO}_3$  和  $\text{HF}$ , 在热力学上肯定是有利的 ( $\Delta F = -460$  千焦·摩<sup>-1</sup>); 而且  $\text{SF}_4$  的平均键能( $326$  千焦·摩<sup>-1</sup>)稍高于  $\text{SF}_6$ 。 $\text{SF}_6$  和某些路易斯酸的反应已认为亲电子试剂进攻它的可能性。因此, 在  $180-200^\circ\text{C}$ , 它和  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  反应生成  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  和硫的氯化物。而下列反应在热力学上也是允许的:



在  $250^\circ\text{C}$  时反应缓慢地进行。在室温下,  $\text{SF}_6$  也能和含二苯基的乙二醇二甲酯中的金属钠进行速度极快的定量反应:

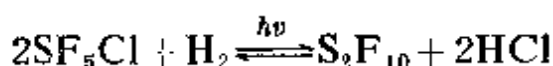


这一反应的机理可能是: 电子从二苯基离子上转移到一个  $\text{SF}_6$  分子上, 然后得到一个不稳定的  $\text{SF}_6^-$  离子。

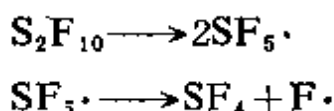
十氟化二硫 由光化学反应最容易得到这类化合物:

② B. Siegel and P. Breisacher, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, **32**, 1469.

③ L. Brewer, C. A. Chang and B. King, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 814.

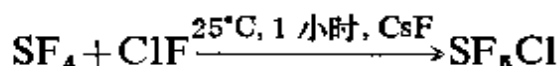


这是一种极毒的物质（其原因不明），它的生理作用和光气相似。 $\text{S}_2\text{F}_{10}$  不溶于水不被水或碱水解，它不很活泼。在  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  的结构中，每一个硫原子周围以八面体的方式排列着五个氟原子，和另一个硫原子。S—S 键长  $2.21\text{\AA}$  比预期单键的键长  $2.08\text{\AA}$  长得多。而 S—F 键和  $\text{SF}_6$  中的 S—F 键一样，比预期 S—F 单键短约  $0.2\text{\AA}$ 。虽然它能氧化丙酮溶液中的 KI；但是，在室温下，它几乎没有任何化学活泼性。然而，在提高温度情况下，它是一种强氧化剂，往往引起一种破坏性的氧化和氟化。这或许是由于分子内部断裂为游离基所引起的：

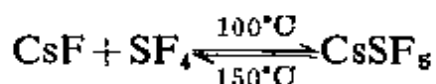


取代的硫氟化物  $\text{RSF}_3$  和  $\text{RSF}_5$  型的取代的硫氟化物是一个广阔的化学领域。 $\text{RSF}_3$  型的化合物在上面已经提及。 $\text{SF}_6$  衍生物跟  $\text{CF}_4$  衍生物非常相似，主要差别是和有机金属化合物的反应  $\text{SF}_6$  衍生物中的  $\text{SF}_6$  基很容易被还原而  $\text{CF}_4$  基团不然。

混合卤化物  $\text{SF}_5\text{Cl}$  是一种主要的中间体（图 15-9）。虽然在  $200-250^\circ\text{C}$  时  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  与  $\text{Cl}_2$  反应也能制取  $\text{SF}_5\text{Cl}$ ，然而最好的方法是利用 CsF-催化反应<sup>②</sup>：



中间产物或许是一种盐  $\text{CsSF}_5$ 。在  $150^\circ\text{C}$  以上，它便显著地离解：



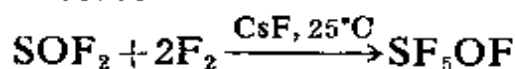
$\text{SF}_5\text{Cl}$  是一种无色气体。沸点  $-15.1^\circ\text{C}$ ，熔点  $-64^\circ\text{C}$ ，比  $\text{SF}_6$  活泼。

---

② C. J. Schack, R. D. Wilson and M. G. Warner, *Chem. Comm.*, 1969, 1110.

虽然它对酸是惰性的,但遇碱迅速水解。 $\text{SF}_5\text{Cl}$  对许多有机物质都具有水解作用和强的氧化作用,这一点和它的电荷分配情况  $\text{F}_5\text{S}^{\delta-}-\text{Cl}^{\delta+}$  是符合的。它与烯烃及氟代烯烃的游离基反应和  $\text{CF}_3\text{I}$  的那些反应相似。

黄色的、很活泼的  $\text{SF}_5\text{OF}$  是一种不大熟悉的次氟酸盐。它由下列的催化反应可以制得:



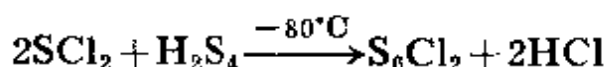
上述反应,当  $\text{CsF}$  不存在的情况下,可得到  $\text{SOF}_4$ 。而后者又可被  $\text{CsF}$  转化成  $\text{SF}_5\text{OF}$ 。

**硫的氯化物** 熔融的硫经过氯化反应就得到  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ 。它是一种橙黄色有恶臭的液体。在室温下,  $\text{S}$  和过量的氯反应,并用痕量的  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  或  $\text{I}_2$  作催化剂,则可以制得含  $\text{SCl}_2$  约在 85% 左右的平衡混合物。在数小时内,二氯化硫极易离解成:



然而,在若干  $\text{PCl}_5$  存在下,用分馏的方法,可以制得一种纯的暗红色液体。少量的  $\text{PCl}_5$  还可使  $\text{SCl}_2$  稳定数周。

硫的氯化物是硫的一种溶剂(已得到的二氯硫烷约达  $\text{S}_{100}\text{Cl}_2$ ),它在橡胶的硫化过程中可作氯化剂和中间体<sup>⑦</sup>。如下列一些反应可制得含硫数较高的氯化硫烷。



硫的氯化物在水中易水解。 $\text{S}_2\text{Cl}_2$  蒸气具有  $\text{Cl}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl}$  结构,其  $\text{S}-\text{S}=1.93\text{\AA}$ ,  $\text{S}-\text{Cl}=2.06\text{\AA}$  或由于平面的扭弯  $\angle\text{SSCl}=108^\circ$ 。这种结构如同  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{FSSF}$  一样<sup>⑧</sup>

⑦ 见 L. A. Wiles and Z. S. Ariyan, *Chem. and Ind.*, 1962, 2102, 关于  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  与有机化合物的反应。

⑧ P. J. Hendra and P. J. D. Parks, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 908 ( $\text{S}_2\text{X}_2$  和  $\text{Se}_2\text{X}_2$ ); B. Beagley et al., *Trans Faraday Soc.*, 1969, 65, 2300 (关于其它  $\text{S}-\text{S}$  和  $\text{S}-\text{X}$  键的参数)。

—80°C 时,用  $\text{Cl}_2$  处理硫的氯化物,便得到  $\text{SCl}_4$  黄色晶体。超过—31°C 它就离解,它的结构可能是  $\text{SCl}_3^+\text{Cl}^-$ 。

**硒和碲的卤化物** 它们的氟化物  $\text{MF}_4$  是非常活泼的。虽然气态的  $\text{SeF}_4$  和  $\text{TeF}_4$  为一具有赤道孤对电子( $C_{2v}$ )的  $\psi$ -三角双锥结构。然而晶状  $\text{TeF}_4$  则是畸变的四方锥  $\text{TeF}_5$  单元藉顺式  $\text{Te}-\text{F}-\text{Te}$  单桥<sup>③</sup>连接起来的链状结构。

硒和碲的六氟化物和  $\text{Te}_2\text{F}_{10}$  ( $\text{Se}_2\text{F}_{10}$  还未发现)比硫的同系物更为活泼。 $\text{TeF}_6$  在水中,24 小时内完全水解。含  $\text{TeF}_5$  基团的化合物如  $\text{TeF}_5\text{Cl}$  也是已知的<sup>④</sup>。

硒和碲的氯化物及溴化物虽易水解,但热稳定性较高,其它性质与硫的那些化合物类似。在气态,只有  $\text{TeCl}_4$  是稳定的,而  $\text{SeCl}_4$  易离解成  $\text{SeCl}_2(\text{g})$  和  $\text{Cl}_2$ ;  $\text{SeBr}_4$  甚至在溶液中也会离解<sup>⑤</sup>。

关于四卤化物的结构存在着不少争论<sup>⑥</sup>。 $\text{TeCl}_4$  在气态时具有  $\psi$ -三角双锥结构( $C_{2v}$ );固态时为一个类立方烷结构的  $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ ,其中碲原子与三个邻近的氯原子及三个较远的桥连的氯原子相结合。这种结构可描述成一种  $\text{TeCl}_3^+$  和  $\text{Cl}^-$  的点阵,这样才能解释熔融的  $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$  的导电性。 $\text{TeCl}_4$  的三聚物和四聚物在苯溶液中是存在的。 $\text{SeCl}_4$  和  $\text{TeBr}_4$  的结构与  $\text{TeCl}_4$  相似。

硒和碲的卤化物既和路易斯酸也和路易斯碱形成加合物,又能和卤离子形成卤代络合离子;而且形成阳离子的倾向也很大。

③ A. J. Edwards and F. I. Hewaidy, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2977.

④ G. W. Fraser, R. D. Peacock and P. M. Watkins, *Chem. Comm.*, 1968, 1257; A. Engelbrecht, W. Loreck and W. Nehoda, *Z. anorg. Chem.*, 1968, 360, 88.

⑤ G. A. Ozin and A. Vander Voet, *Chem. Comm.*, 1970, 896; N. Katsaros and J. W. George, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 759.

⑥ B. Buss and B. Krebs, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2795; I. R. Beattie, J. R. Horder and P. J. Jones, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 329; K. J.

Wynne and P. S. Pearson, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 106; R.

Ponsjonen and D. J. Stufkens, *Rec. Trav. Chim.*, 1971, 90, 521.

络合物 氟化物是相当弱的碱,但它能与 CsF 化合。如果四氟化物和 CsF 反应,只能生成  $\text{MF}_5$ , 而  $\text{TeF}_6$  和 CsF 反应则能得到一个化学计量的产物  $\text{Cs}_2\text{TeF}_8$ 。但是它的结构不清楚。把  $\text{Cs}^+$  加到 40% HF 的  $\text{TeO}_2$  溶液中很容易地制得  $\text{TeF}_5^-$  离子的盐。这个离子是带一个孤对电子的  $\psi$ -八面体结构<sup>③</sup>。

虽然有  $\text{MX}_6$  存在的证明,然而四卤化物  $\text{MCl}_4$  和  $\text{MBr}_4$  也通常形成络阴离子  $\text{MX}_6^{2-}$ 。因此把  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  溶于强盐酸中加 KCl 后用气体 HCl 饱和混合物,即得到  $\text{K}_2\text{SeCl}_6$  盐。不管想象的孤对电子是否存在,各种证据已经表明  $\text{SeCl}_6^{2-}$ ,  $\text{TeCl}_6^{2-}$  和  $\text{TeBr}_6^{2-}$  离子具有规则的八面体( $Q_h$ )对称结构<sup>④</sup>(参看 4-7 节讨论)。

下列几方面表明  $\text{MX}_4$  有形成阳离子的倾向:

(a) 熔融的  $\text{TeCl}_4$  有类盐的导电性。在极性溶剂  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  或 DMF 中,卤化物的行为象 1:1 的电解质;(b) 有许多四卤化物的加合物或取代烷基的卤化物(值得注意的是  $(\text{CH}_3)_3\text{TeCl}$ <sup>⑤</sup>),它们能形成一种导电溶液和在固态中又可能是离子型。因此,  $\text{MCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$  最好写成  $[\text{MCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$ ; 在  $\text{SeF}_4 \cdot 2\text{NbF}_5$  的复杂结构中<sup>⑥</sup>可以检出  $\text{SeF}_5^+$  离子;  $\text{TeF}_4$  和  $\text{Me}_3\text{N}$  及其它配位体 L 的加合物是  $[\text{L}_2\text{TeF}_3]^+[\text{TeF}_5]^-$  型<sup>⑦</sup>。然而,在离子化溶剂中,卤化物生成  $[\text{TeX}_3\text{S}_2]^+$  类离子, S 代表  $\text{CH}_3\text{CN}$  或  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  等溶剂分子。在  $\text{CH}_3\text{CN}$  中的  $\text{SeCl}_4\text{py}_2$ , 假设它有导电性似乎是错误的,这种

③ S. H. Mastin, R. R. Ryan and L. B. Asprey, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 2100.

④ T. C. Gibb, R. G. Gresser, N. N. Greenwood and A. C. Sarma, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 213 (参看铈的卤化物、氧化物和含氧酸的 Mössbauer 光谱和结构)。

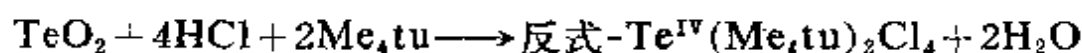
⑤ M. T. Chen and J. W. George, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 4580.

⑥ A. J. Edwards and G. R. Jones, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1891.

⑦ N. N. Greenwood, A. C. Sarma and B. P. Straughan, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1561.

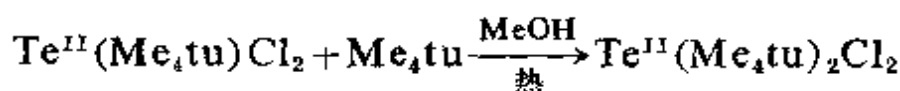
络合物和  $\text{TeCl}_4\text{py}_2$  或许都是一类带反式吡啶的分子<sup>⑧</sup>。

碲的其它卤络合物 碲能形成许多 II 价或 IV 价状态的络合物。大家较熟悉的是以硫脲(tu)或取代的硫脲化合物作为配位体所形成的卤络合物。在浓盐酸溶液中,  $\text{TeO}_2$  与四甲基硫脲( $\text{Me}_4\text{tu}$ ) 反应能制得红色  $\text{Te}^{\text{IV}}$  化合物:



这些化合物是带反式硫原子的八面体结构。但是, 没有证据说明反式硫原子上的孤对电子对它们立体化学的影响<sup>⑨</sup>(参看  $\text{TeX}_6^{2-}$ )。

在盐酸浓度为 4M 的甲醇溶液中, 取代的硫脲化合物还能作还原剂:



红

黄

$\text{Te}^{\text{II}}$  络合物既有顺式的、也有反式的  $\text{TeL}_2\text{Cl}_2$  (L 代表硫脲)。L 过量时则得  $\text{TeL}_4^{2+}$  型的络离子。它们大约都是近似于平面结构, 四甲基硫脲络合物、 $\text{SeCl}_2\text{L}$  和  $\text{TeCl}_2\text{L}$  似是三配位的, 它们是一种由轴向的两个氯原子和两个赤道孤电子对所组成的三角双锥体<sup>⑩</sup>。

钋的卤化物 钋的卤化物与碲的卤化物有不少相似处,  $150^\circ\text{C}$  以上挥发, 而且能溶于有机溶剂。钋的卤化物和碲的卤化物都极易水解并形成络合物。例如,  $\text{Na}_2[\text{PoX}_6]$  和  $\text{Na}_2[\text{TeX}_6]$  就是同晶

<sup>⑧</sup> I. R. Beattie *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 482; N. Katsaros and J. W. George, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 3, 3503.

<sup>⑨</sup> S. Husebye and J. W. George, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 313.

<sup>⑩</sup> P. J. Hendra and Z. Jovic, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 911; O. Foss in *Selected Topics in Structure Chemistry*, Univ. Press, Oslo, 1967, p. 145; K. J. Wynne and P. S. Pearson, *Chem. Comm.*, 1971, 293.

型的。能够说明挥发性的氟化钋存在的证明为数极少。金属钋也能溶于氢氟酸中, 形成氟络合物。

### 15-11 氧化物

本族元素的主要氧化物列在表 15-4 中。

表 15-4 硫、硒、碲<sup>b</sup> 和钋的氧化物<sup>a</sup>

$\left\{ \begin{array}{l} \text{S}_2\text{O} \\ \text{SO} \end{array} \right\}^c$ $\text{SO}_2$  b. p. $-10.07^\circ\text{C}$ m. p. $-75.5^\circ\text{C}$ $\text{SO}_3$ m. p. $16.8^\circ\text{C}(\gamma)$ b. p. $44.8^\circ\text{C}$	$\text{SeO}_2$ Sub. $315^\circ\text{C}$  $\text{SeO}_3$ m. p. $120^\circ\text{C}$	$\text{TeO}_2$ m. p. $733^\circ\text{C}$  $\text{TeO}_3$ dec. $400^\circ\text{C}$ $\text{Te}_2\text{O}_5$ dec. $>400^\circ\text{C}$	$\text{PoO}_2[\text{PoO}(\text{OH})_2]$
--	---	---	---

<sup>a</sup>  $\text{TeO}(\text{g})$ ,  $\text{PoO}$  和  $\text{S}_2\text{O}_3$  已有报导。

<sup>b</sup> 见 W. A. Dutton and W. C. Copper, *Chem. Rev.* 1966, **66**, 657 (碲的氧化物及含氧酸)。

<sup>c</sup> 不稳定。见课本。

**氧化二硫** 用辉光放电通过  $\text{SO}_2$ , 或者别的方法均可产生  $\text{S}_2\text{O}$ 。在过去相当长的时间内, 曾把这种气体误认为是  $\text{SO}$ 。实际上, 它的组成是  $\text{S}_2\text{O}$  和  $\text{SO}_2$  的等摩尔混合物。而双游离基,  $\text{SO}$ , 特别活泼, 可作为反应中的一种中间体被检出,  $(\text{SO})_2$  也可用质谱仪检出。一般认为  $\text{S}_2\text{O}$  具有  $\text{SSO}$  结构。它在常温下不稳定, 易分解成  $\text{SO}_2$  和氧化物的聚合物。从气态冷凝到  $-196^\circ\text{C}$ , 就变成橙红色。

**二氧化物** 在空气中燃烧本分族单质时, 就能得到二氧化物  $\text{MO}_2$ 。虽然燃烧硫时, 也形成少量  $\text{SO}_3$ 。另外, 在空气中加热各种硫化物也能产生  $\text{SO}_2$ 。金属硒和碲与热硝酸反应, 分别形成

$\text{H}_2\text{SeO}_3$  和  $2\text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$  后, 再加热这些化合物, 逐去水和硝酸, 可得到  $\text{SeO}_2$  和  $\text{TeO}_2$ 。

$\text{SO}_2$ 、 $\text{SeO}_2$  和  $\text{TeO}_2$  在结构上是很不相同的。 $\text{SO}_2$  是气体,  $\text{SeO}_2$  是白色挥发性固体,  $\text{TeO}_2$  是非挥发性白色固体, 气态的  $\text{SO}_2$  和  $\text{SeO}_2$  是一种弯曲的对称分子; 在它们的结构中, 较短的 S—O 和 Se—O 键距意味着分子内存在着相当程度的多重键。这是由于氧的充满的  $p\pi$  轨道和硫的空  $d\pi$  轨道的重叠, 可能形成  $p\pi-p\pi$  键及  $p\pi-d\pi$  键。目前已经知道  $\text{SO}_2$  经固化后形成一种分子晶格。而  $\text{SeO}_2$  形成无限长的链状结构(图 15-10)。

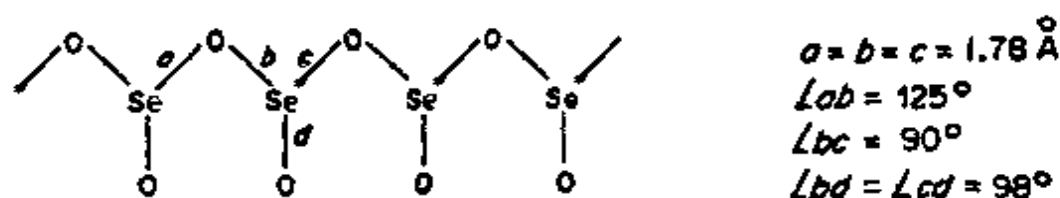


图 15-10  $\text{SeO}_2$  无限长链的一部分。

从角度的数值(见图)可见, 这些链不是个平面的。 $\text{TeO}_2$  和  $\text{PoO}_2$  均存在两种形式。 $\alpha\text{-TeO}_2$  具有四方锥体结构, Te 在锥顶, 四个氧原子在底上。

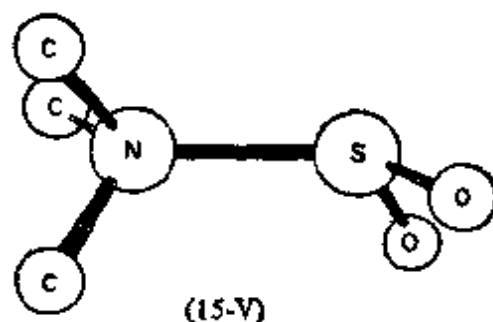
二氧化硫 在酸性溶液中, 它是一种弱的还原剂。但在碱性溶液中却有较强的还原性, 而且形成了亚硫酸根离子。

液体  $\text{SO}_2$  是一种有用的非水溶剂<sup>⑤</sup>。虽然它是一种相当弱的离子化介质( $\epsilon = 15.1$ ,  $0^\circ\text{C}$ ), 但是它能溶解许多有机物和无机物。因此, 在核磁共振研究及制备反应中常用它作溶剂。几乎对液体  $\text{SO}_2$  的自电离作用的证据很少。而它的导电性( $3 \times 10^{-8} - 2 \times 10^{-7}$

⑤ N. H. Lichtin, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 1963, 1, 75; T. C. Waddington in *Non-Aqueous Solvent Systems*, T. C. Waddington, ed., Academic Press, 1965; C. C. Addison, W. Karcher and H. Hecht, *Chemistry in Liquid Dinitrogen Tetraoxide and Sulphur Dioxide*, Vol. III, *Chemistry in Non-Aqueous Ionizing Solvents*, Pergamon Press, 1968; D. F. Burrow in J. J. Lagowski, ed., *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, Vol. 3, Academic Press, 1970.

欧/厘米)主要是纯度的一种反映。

$\text{SO}_2$  有孤对电子, 因此可作为一种路易斯碱, 也可当作一种路易斯酸。 $\text{SO}_2$  与某些胺作用, 形成 1:1 的晶体电荷传递络合物。可以推测, 络合物中的电子是从氮原子转移到定域在 S 原子上的反键接受轨道。 $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{SO}_2$  络合物是最稳定的一种<sup>②</sup>, 它的结构如式(15-V)所示; 这里,  $\text{SO}_2$  分子的大小在络合物形成过程中似乎没有改变。 $\text{SO}_2$  和卤离子在水溶液中和在非水介质中都能形成络合物;  $\text{SO}_2\text{F}^-$  络离子(15-22 节)可看成是一种特别稳定的溶剂合物<sup>③</sup>。



$\text{SO}_2$  与醌醇及某些其它含有氢键化合物虽能形成晶体, 但这些晶体是包合物, 在  $\text{SO}_2 \cdot \sim 7\text{H}_2\text{O}$  的情况中是包合物的水合物(5-6 节)。

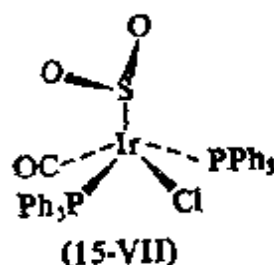
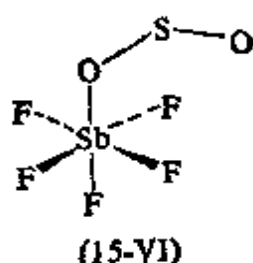
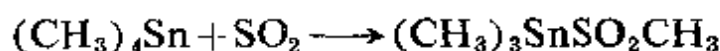
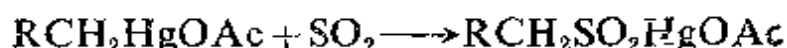
$\text{SO}_2$  能以各种不同的连接方式与许多金属化合物形成络合物。有趣的是在晶体化合物  $\text{SbF}_5 \cdot \text{SO}_2$  中, 由于  $\text{SO}_2$  作为一种过酸体系的溶剂(5-12 节), 其连接的方式如(15-V1)<sup>④</sup>所示。 $\text{SO}_2$  也与过渡金属形成各种络合物, 与  $\text{M}-\text{M}$  及  $\text{M}-\text{C}$  键进行“插入”反应。这些反应将在 24-A-3 节讨论。插入反应不限于过渡金属,

<sup>②</sup> J. Grundnes and S. D. Christian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 2239; D. Van der Helm, J. D. Childs and S. D. Christian, *Chem. Comm.*, 1969, 887.

<sup>③</sup> E. J. Woodhouse and T. H. Norris, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 614; A. Salama *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1112.

<sup>④</sup> J. W. Moore, H. W. Baird and H. B. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 1359.

SO<sub>2</sub> 也能插入到 Sn—C 和 Hg—C 键中去。例如：<sup>⑤</sup>



MCl(CO)(SO<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Rh 或 Ir) 中的键 (15-VII) 不同于 SbF<sub>5</sub> 化合物中的键。前者 S 原子和金属直接相连<sup>⑥</sup>。虽然在不同的化合物中键的情况存在着显著的差异。但是一般地说，M—S 键只是出现在过渡金属化合物中。在铱化合物中，IrSO<sub>2</sub> 基团是有长的 Ir—S 键 (2.49 Å) 的非平面结构，其几何构型和 Me<sub>3</sub>N·SO<sub>2</sub> 相似。金属可以看成是电子给予体。而在八面体的络合物 [RuCl(SO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl 中，Ru—S 键长为 2.07 Å，RuSO<sub>2</sub> 基团是平面的<sup>⑦</sup>。这就暗示由钌充满的 d 轨道与硫的反键 π 轨道重叠形成 π 键。

三氧化硫 SO<sub>3</sub> 在本族元素的三氧化物中，是唯一重要的。二氧化硫和氧分子的作用，可得到三氧化硫。从热力学的观点看，这一反应的进行是非常有利的，但是如果没有催化剂反应速度极慢。海绵状的铂、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 NO 在各种条件下都可以作为这一反应的催化剂。SO<sub>3</sub> 与水剧烈作用形成硫酸。从实际效果出发，工业上

<sup>⑤</sup> W. Kitching, C. W. Fong and A. J. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 767;

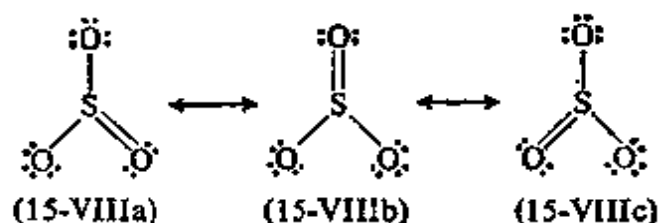
C. W. Fong and W. Kitching, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3790.

<sup>⑥</sup> S. J. La Placa and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 405; K. W. Muir and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1920.

<sup>⑦</sup> L. H. Voigt, J. L. Katz and S. E. Wiberley, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 1157.

常用浓硫酸吸收  $\text{SO}_3$  制成发烟硫酸 (5-13 节), 然后再稀释。  $\text{SO}_3$  也用来制备磺化油和烷基芳烃磺酸盐的去污剂。  $\text{SO}_3$  也是一个强的氧化剂一般任意性较大然而它能选择氧化五氯甲苯或类似于醇的化合物<sup>⑤</sup>。

气相中  $\text{SO}_3$  自由分子为平面三角形结构。这种结构可认为是一种涉及  $p\pi-p\pi$  S—O 键的共振混合式如 (15-VIII) 所示。这里 S—O 键长很短 (1.41 Å), 可以用氧的充满的  $p\pi$  轨道和 S 的空的  $d\pi$  轨道经过重叠形成附加的  $\pi$  键来解释。



根据  $\text{SO}_3$  中的 S 对电子的亲合势, 对那些不优先被氧化的路易斯碱来说,  $\text{SO}_3$  作用象一种非常强的路易斯酸而不足为奇的。因此三氧化硫与吡啶, 三甲基胺, 二氧杂环己烷反应生成晶体络合物。这些晶体络合物和  $\text{SO}_3$  本身一样可用作有机化合物的磺化剂<sup>⑥</sup>。

固态三氧化硫的结构是复杂的。据了解至少存在三种很清楚的相。第一种是  $\gamma\text{-SO}_3$ , 它是由蒸气冷凝到  $-80^\circ\text{C}$  (或更低一些) 而形成的。这是一种具有结构 (15-IX) 环状三聚合物的类冰固体。

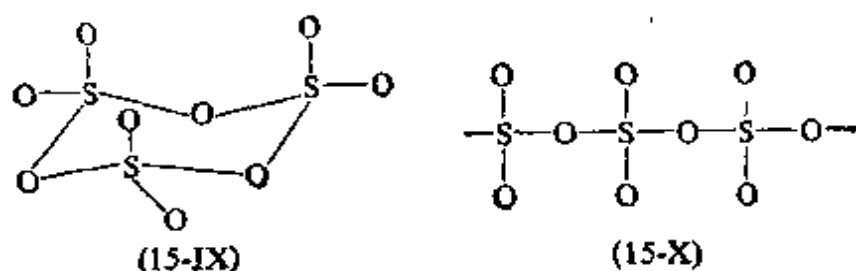
较稳定的一种类石棉态  $\beta\text{-SO}_3$ , 具有连接  $\text{SO}_4$  四面体的无限长的螺旋式的链状结构 (15-X)。  $\alpha\text{-SO}_3$  是最稳定的形式, 也具有类石棉状态, 大概是相似的链相并接成层状。

液体  $\gamma\text{-SO}_3$  是单聚体-三聚体的混合物。加入硼酸可使其稳

<sup>⑤</sup> V. Mark *et. al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3538.

<sup>⑥a</sup> E. E. Gilbert, *Chem. Rev.*, 1962, **62**, 549 ( $\text{SO}_3$  和它的加成物与有机化合物的反应)。

定。当痕量水存在时, 纯的  $\gamma$ - $\text{SO}_3$  容易聚合。



三氧化硒 在  $150\text{--}160^\circ\text{C}$  用  $\text{P}_2\text{O}_5$  使  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  脱水即可制得  $\text{SeO}_3$ 。它是强氧化剂, 遇水迅速再水化。 $\text{SeO}_3$  溶于液态  $\text{HF}$  而生成氟硒酸,  $\text{FSeO}_3\text{H}$  (参看  $\text{FSO}_3\text{H}$ , 5-13 节)。它是一种粘性的发烟液体<sup>59</sup>。

三氧化碲 由  $\text{Te}(\text{OH})_6$  脱水制得。橙色的  $\text{TeO}_3$  和水的反应很慢。但是, 它能迅速地溶于碱中形成碲酸盐。

## 含 氧 酸

### 15-12 概述

S、Se 和 Te 都能形成含氧酸。硫的含氧酸不仅最重要而且数量也最多。硫的某些含氧酸和磷的某些含氧酸一样, 只能以阴离子或盐的形式出现, 就酸本身而言, 实际上是不存在的。表 15-5 列出的硫的各种含氧酸是根据结构类型分组的。当然, 这种分类法在某种程度上带一定的任意性, 不过, 它和下面所要讨论的那些酸的顺序是一致的。硒和碲所形成的已知酸中, 没有一个含类似于 S—S 键那种结构的含氧酸。

---

<sup>59</sup> A. J. Edwards, M. A. Monty and R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, 557.

表 15-5 硫的重要含氧酸

名 称	分 子 式	结 构 式 <sup>b</sup>
含 一 个 硫 原 子 的 酸		
亚硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_3^*$	$\text{SO}_3^{2-}$ (在亚硫酸盐中)
硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O}-\text{S}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$
含 两 个 硫 原 子 的 酸		
硫代硫酸	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{S}-\text{S} \\   \\ \text{O} \end{array}$
连二亚硫酸	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4^*$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{HO}-\text{S}-\text{S}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
焦亚硫酸 (二亚硫酸)	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5^*$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{HO}-\text{S}-\text{S}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
连二硫酸	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{HO}-\text{S}-\text{S}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
焦硫酸 (二硫酸)	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{HO}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
含三个或三个以上硫原子的酸		
连多硫酸	$\text{H}_2\text{S}_{n+2}\text{O}_6$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{HO}-\text{S}-\text{S}_n-\text{S}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$

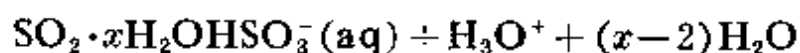
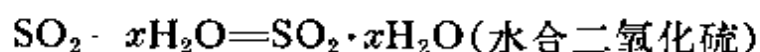
续表

名 称	分 子 式	结 构 式 <sup>b</sup>
过 氧 酸		
过一硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_5$	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{HO}-\text{O}-\text{S}-\text{OH} \\   \\ \text{O} \end{array}$
过二硫酸	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\   \qquad \qquad   \\ \text{HO}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}-\text{OH} \\   \qquad \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$

<sup>a</sup> 游离酸是未知的。<sup>b</sup> 所列结构,绝大多数是从该酸所形成盐的阴离子推理出来的。

### 15-13 亚硫酸

$\text{SO}_2$  易溶于水,得到显酸性的水溶液,人们一直称之为亚硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_3$ )溶液。实际上,在这一溶液中不存在或只存在极少量  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 。所谓的水合物  $\text{H}_2\text{SO}_3 \cdot \sim 6\text{H}_2\text{O}$  是气体  $\text{SO}_2$  的水合物  $\text{SO}_2 \cdot \sim 7\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{SO}_2$  在水溶液中的平衡最好表示为:



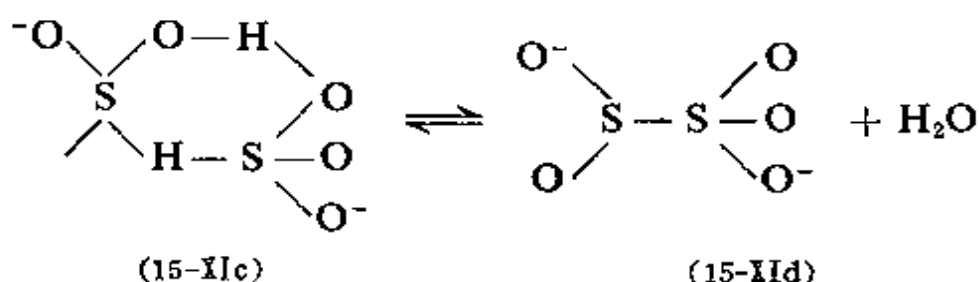
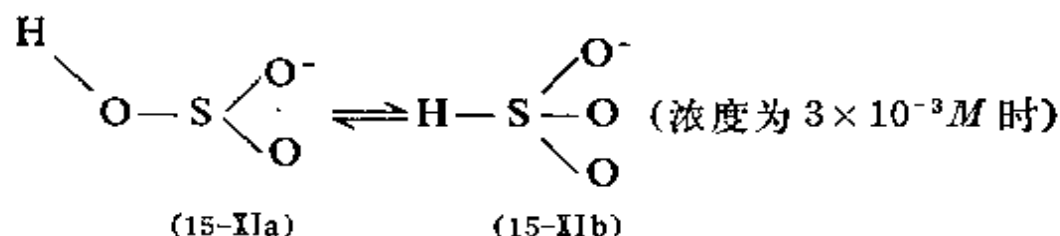
“亚硫酸”的第一步电离常数应确切地定义为:

$$K_1 = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{溶解了的总 SO}_2] - [\text{HSO}_3^-] - [\text{SO}_3^{2-}]}$$

$$= 1.3 \times 10^{-2}$$

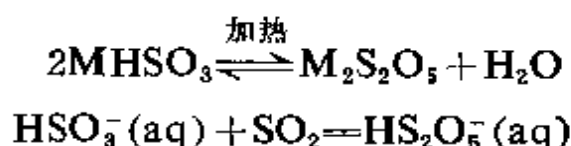
亚硫酸虽然并不存在,但:含  $\text{HSO}_3^-$  的酸式亚硫酸盐和含  $\text{SO}_3^{2-}$  的亚硫酸盐是众所周知的。晶体中的  $\text{SO}_3^{2-}$  离子是角锥形的,但在酸式亚硫酸盐溶液中好像有四种结构。低浓度时,有两种互

变异构体(15-XIa, b)。在高浓度 ( $10^{-2}M$ ) 下, 这两种互变体由于氢键的作用, 得到(15-XIc)的结构, 后者又和焦亚硫酸根离子(15-XId)处在同一平衡中。



$$K = \frac{[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]^2} = 7 \times 10^{-2} \text{ 摩}^{-1}$$

只有碱金属的亚硫酸盐和酸式亚硫酸盐是常见的。它们都有很好的水溶性。加热酸式亚硫酸盐的固体, 或者使  $\text{SO}_2$  通入酸式亚硫酸盐的水溶液中去, 得到焦亚硫酸盐:



焦酸, 如第五章(5-13 节)中曾经讨论过的焦硫酸,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , 的结构中, 通常都有氧桥。然而, 焦亚硫酸根离子有一个 S—S 键, 因此是一种非对称性结构,  $\text{O}_2\text{S}-\text{SO}_3(\text{C}_s)$ ⑩。某些亚硫酸盐的重要反应如图 15-11 所示。

$\text{SO}_2$  和亚硫酸盐的水溶液都具有还原性, 因此常常用来作为还原剂:

⑩ A. W. Herlinger and T. V. Long, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2861; R. Naylor, J. B. Gill and D. C. Goodall, *Chem. Comm.*, 1971, 671.

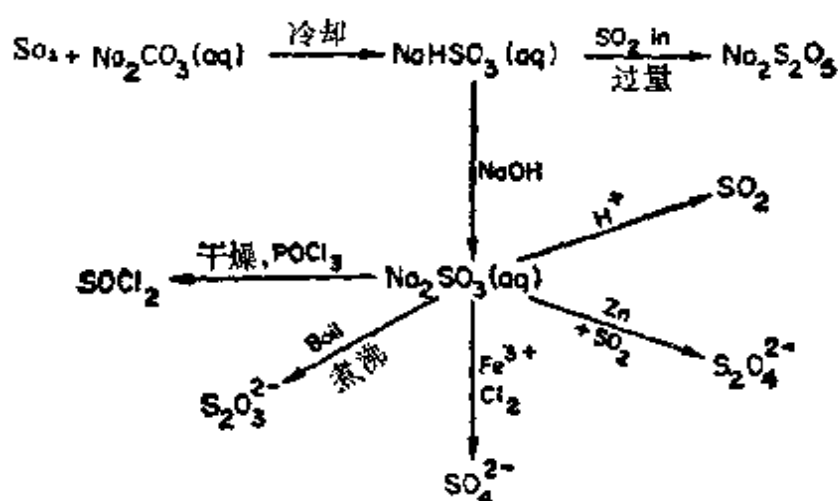
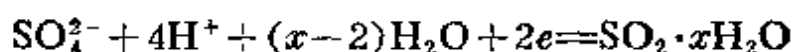
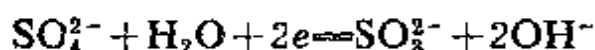


图 15-11 某些亚硫酸盐的反应



$$E^\circ = 0.17 \text{ 伏}$$



$$E^\circ = -0.93 \text{ 伏}$$

在碱性溶液中，亚硫酸盐所以具有强还原性，都认为是溶液中由于存在着那种带 S—H 键的互变异构体 (15-XIb) 所引起的。亚硫酸二酯、二烷基亚硫酸盐  $\text{OS}(\text{OR})_2$  和链烷磺酸酯  $\text{RSO}_2(\text{OR})$  的互变异构体也均存在。

#### 15-14 亚硒酸和亚碲酸

$\text{SeO}_2$  易溶于水，形成一种结构为  $\text{OSe}(\text{OH})_2$  的亚硒酸溶液<sup>①</sup>。拉曼光谱证明，亚硒酸在水溶液中的电离是微不足道的，而在部分中和或者完全中和的溶液中，形成了  $\text{HSeO}_3^-$  和  $\text{SeO}_3^{2-}$  离子。这两种离子的盐可以分离出来。当  $\text{HSeO}_3^-$  离子的浓度超过 4M 时，形成了焦亚硒酸根离子：



① G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, 1967, 46, 1870.

固体酸尽管会风化,但仍能分离。X-射线研究也已证明,层与层之间以氢键连接起来的角锥形的  $\text{SeO}_3$  基团确实存在。亚硒酸及其盐均是中强氧化剂。



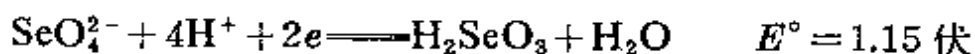
它们能氧化  $\text{SO}_2$ 、 $\text{HI}$  和  $\text{H}_2\text{S}$  等物质。

$\text{TeO}_2$  实际上是不溶于水的,至于它的饱和溶液( $\sim 10^{-5}M$ )还未听说过,而且,它的水合物也未曾分离出。从  $\text{TeO}_2$  的强碱性溶液中,可以分离晶状亚碲酸盐、酸式亚碲酸盐和各种焦亚碲酸盐。

### 15-15 硒酸和碲酸(关于硫酸见 5-13 节)

亚硒酸盐的剧烈氧化,或者使熔融的硒和硝酸钾作用便能制得硒酸或它的盐。游离酸为无色晶体,熔点  $57^\circ\text{C}$ 。它的水化物结构酸性的强度及其盐的性质等方面都和硫酸十分相似。尤其是它的盐大多数都和相应的硫酸盐及酸式硫酸盐是同晶型的。

拉曼光谱指出,硒酸溶液体系中的  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ 、 $\text{HSeO}_4^-$  及  $\text{SeO}_4^{2-}$  和硫酸溶液中的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HSO}_4^-$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  十分相似,但和碲酸溶液体系中相应基团的差别较大。它和硫酸之间的不同主要表现在稳定性较小,如加热到  $200^\circ\text{C}$  以上便放出氧气。从动力学上看,硒酸的氧化速度不快,但它是强氧化剂。



焦硒酸盐是存在的。在晶体中似乎含有  $[\text{O}_3\text{SeOSeO}_3]^{2-}$  离子,而在溶液中,似乎含有  $[\text{SeO}_3(\text{OH})]^-$  离子。

碲酸晶体  $\text{Te}(\text{OH})_6$  与硫酸和硒酸有很大差别。它是由氢键结合起来的八面体分子。

碲酸及其盐可以用  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{CrO}_3$  等强氧化剂氧化碲或  $\text{TeO}_2$  而制得。碲酸是一种中强氧化剂,但动力学上是慢的氧化剂( $E^\circ = 1.02$  伏),象硒酸。它是一种很弱的二元酸( $K_1 \approx 10^{-7}$ )。在

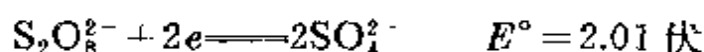
已知的各种化学计量的碲酸盐中,即使不是全部,也是大部分都含  $\text{TeO}_6$  八面体<sup>②</sup>。例如  $\text{K}[\text{TeO}(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2[\text{TeO}_2(\text{OH})_4]$  和  $\text{Hg}_3\text{TeO}_8$ 。

## 15-16 过氧酸

Se 和 Te 的过氧酸是未知的。

过二硫酸能从它的铵盐或钠盐中得到。这两类盐,可通过相应的硫酸盐,在低温、高电流密度的条件下,经电解后的电解液中结晶析出。 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  离子有  $\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3$  结构,每个 S 原子周围具有近乎于四面体的角度。

过二硫酸根离子也是一种最强、最有用的氧化剂:



这类氧化反应的机理或许是相当复杂的。根据许多氧化反应系  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的单电子还原:



足以证明在反应过程中游离基离子  $\dot{\text{SO}}_4$  的形成<sup>③</sup>。 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  进行的氧化过程,往往很慢。但是,有催化剂存在,反应就进行得特别迅速。 $\text{Ag}^+$  离子通常作为该反应的催化剂。关于催化过程的正确机理并不十分清楚<sup>④</sup>, 似乎在  $\text{Ag}^+$  和  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  之间先形成一种弱的 1:1 的络合物,而起迅速反应的氧化剂是  $\text{Ag}^{\text{II}}$ 。

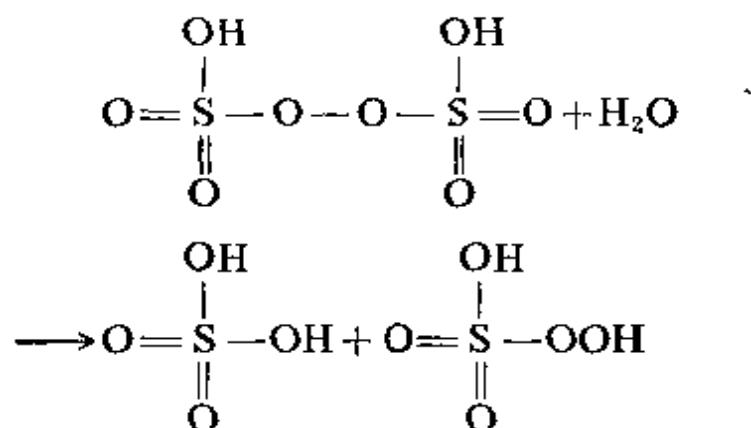
\* 原文有误——译者注

② O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*, 1970, **24**, 3178; N. E. Erickson and A. G. Maddock, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 1665.

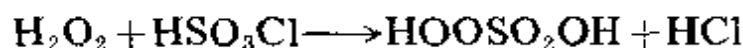
③ W. K. Wilmarth and A. Haim in *Peroxide Reaction Mechanisms*, J. O. Edwards, ed., Interscience, 1962; D. A. House, *Chem. Rev.*, 1962, **62**, 185; D. E. Pennington and A. Haim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3700; F. Seco and S. Celsi, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 1092.

④ 参看 J. D. Miller, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, 2348.

过一硫酸(Caro 酸)可由水解过二硫酸制得:



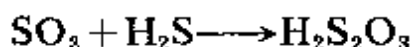
浓的过氧化氢与硫酸或氯磺酸作用,也能生成过一硫酸:



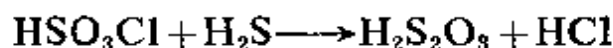
只能得到不纯的过一硫酸盐(如  $\text{KHSO}_5$ ), 其中混有  $\text{K}_2\text{SO}_4$  及  $\text{KHSO}_4$ 。过一硫酸盐的水溶液分解,主要的产物是  $\text{O}_2$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  也有少量  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 。

## 15-17 硫代硫酸

将硫和亚硫酸盐溶液共沸,或分解连二亚硫酸盐均易得到硫代硫酸盐。常温下,游离的硫代硫酸是不稳定的。但是,在  $-78^\circ\text{C}$  时,可作为一种醚化物从下列反应中分离出来:



或者,利用下述反应,从溶剂中游离出来:



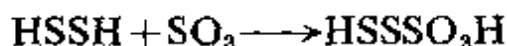
生产碱金属的硫代硫酸盐主要用于照相术,用它们溶解乳剂中未反应的溴化银形成络离子  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$  和  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 。硫代硫酸根离子也能和其它金属离子形成络合物。

硫代硫酸根离子具有  $\text{S}-\text{SO}_3$  结构<sup>⑤</sup>, 其中  $\text{S}-\text{S}$  键长为 2.013

⑤ S. Baggio, *Acta Cryst.*, 1969, A, 25, 5119.

$\pm 0.003 \text{ \AA}$ , S—O 键长为  $1.468 \pm 0.004 \text{ \AA}$ 。这种键长意味着, 有些 S—S  $\pi$  键和相当程度 S—O  $\pi$  键与在  $\text{SO}_4^{2-}$  中相似,  $\text{SO}_4^{2-}$  中 S—O 键长是  $1.44 \text{ \AA}$ 。

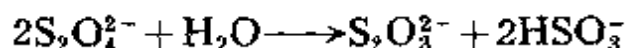
上面提到的  $\text{SO}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的反应可延伸到一系列的硫烷-磺酸  $\text{HS}_x\text{SO}_3\text{H}$ :



只有在低温, 在乙醚溶液中, 硫烷-磺酸才是稳定的。它们的盐对热不稳定, 而且易和水反应。

### 15-18 连二亚硫酸

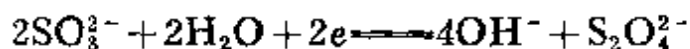
通常用锌粉还原含过量  $\text{SO}_2$  的亚硫酸盐溶液, 便得到连二亚硫酸根离子,  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 。含这种离子的溶液极不稳定, 而且根据下述的计量关系, 以一种复杂的方式<sup>⑥</sup>分解:



不含氧气的连二亚硫酸盐溶液, 在可逆的离解过程中, 由于生成了游离基离子  $\dot{\text{S}}\text{O}_2^-$ , 因此显示很强的电子自旋共振信号。



上述溶液经空气氧化, 并在酸性溶液中分解, 迅速生成单质硫。连二亚硫酸的锌盐或钠盐, 在碱性溶液中, 是一种强的快速还原剂。



$$E^\circ = -1.12 \text{ 伏}$$

当催化剂 2-蒽醌磺酸盐(Fieser 溶液)存在时, 用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  水溶液能有效地除去惰性气体中的氧。

连二亚硫酸根离子的结构(图 15-12)有几个明显的特点。掩蔽的( $C_{2v}$ ) 构型和 S 原子的  $sp^3$  四面体杂化所导致的很小  $\alpha$  角

<sup>⑥</sup> L. Burlamacchi, G. Guarini and E. Tiezzi, *Trans. Faraday Soc.*, 1969, 65, 496; W. J. Lem and M. Wayman, *Canad. J. Chem.*, 1970, 48, 2778

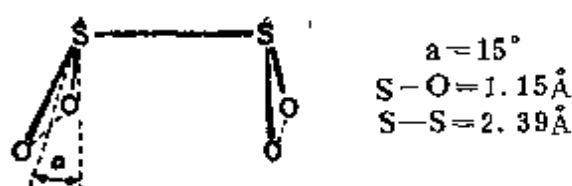


图 15-12  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  中  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  离子的结构

( $35^\circ$ ), 使有显著负电荷的氧原子靠得很近; 其次, S—S 键长比二硫化物、多硫化物中的 S—S 键长 ( $2.0\text{—}2.15\text{\AA}$ ) 要长许多。这种长键认为是由于硫原子上  $dp$  杂化键产生对孤对电子的排斥力使 S—S 键减弱。弱的 S—S 键与该离子的强还原性是一致的; 与  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  和示踪的  $^*\text{SO}_2$  之间进行快速交换的现象也是一致的。

### 15-19 连二硫酸

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  乍看起来好像是多硫酸盐 ( $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ , 下节讨论) 的最简单同系物。然而, 连二硫酸及其盐的性质和多硫酸截然不同。而且, 从结构的观点考虑, 连二硫酸也不能认为是多硫酸盐系列中的一员。因为, 连二硫酸不像  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_8$  及其所有的高级同系物  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_8$  那样, 它的分子中没有一个仅仅和其它的硫原子相连的硫原子, 而却有一个  $\text{O}_3\text{S—SO}_3$  结构, 每个硫原子周围的键角近似于四面体的。S—O 键长较短 ( $1.43\text{ \AA}$ ; 和  $\text{SO}_4^{2-}$  中的  $1.44\text{ \AA}$  比较), 这一点再次地暗示了它有明显的双键特性<sup>⑥</sup>。

常用二氧化锰氧化亚硫酸盐或  $\text{SO}_2$  溶液制取连二硫酸盐。



作为副产品形成的硫的其它含氧酸盐, 用  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  沉淀后, 于是结晶出  $\text{BaS}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。用硫酸处理这个溶液, 可得到游离的酸溶液。若用适当的碱中和则可制备各种相应的盐。连二硫酸是一种较稳定的强酸。浓溶液或者温热时, 才慢慢分解。 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  离子本身

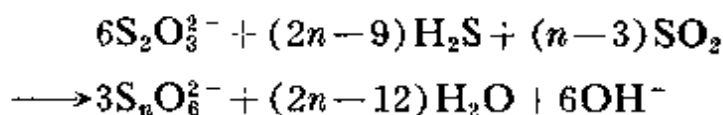
⑥ I. R. Beattie, M. J. Gali and G. A. Ozin, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, 1001.

更加稳定，连二硫酸盐的水溶液即使煮沸也不分解。虽然在它的分子中含有一个中间氧化态的硫原子，但是和大多数的氧化剂或还原剂不起作用。据推断，可能是动力学上的原因。

## 15-20 连多硫酸盐<sup>⑧</sup>

连多硫酸盐的阴离子具通式 $[\text{O}_3\text{SS}_n\text{SO}_3]^{2-}$ 。游离酸不稳定，迅速分解成 $\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$ ，有时能分解成 $\text{SO}_4^{2-}$ 。另外，酸式盐是不存在的。 $n=1-4$ 的多硫酸盐阴离子已十分肯定。根据分子中硫原子的总数，可以把它们分别命名为：连三硫酸 $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ ，连四硫酸 $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ 等。在这些阴离子中都有硫链。这样，就结束了那种认为在连多硫酸根离子中也许存在多个 $\text{S}\rightarrow\text{S}$ 键的较老的提法。连多硫酸根离子的链状结构和 $\text{S}_8$ 环中的某几部分十分相似，而末端硫原子的构型， $-\text{S}-\text{SO}_3$ ，近似于四面体。连多硫酸盐还可看作是硫烷的衍生物。因此，也可用硫烷二磺酸来命名。如连四硫酸盐可以叫做二硫烷二磺酸盐。除了这些结构上有显著特征的连多硫酸盐外，含硫原子数一直到20个的其它连多硫酸盐也已制得。

连多硫酸盐有各种制备方法。在 $\text{As}_2\text{O}_3$ 存在下，用 $\text{SO}_2$ 还原硫代硫酸盐溶液，可制得连多硫酸盐的混合物；若用 $\text{H}_2\text{S}$ 与 $\text{SO}_2$ 水溶液反应，获得一种所谓发肯罗德(Wachenroder)溶液。能生成多硫酸盐的一般化学反应能达到很长的键：

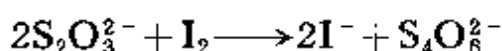


选择合适的方法极易制得各种连多硫酸盐。如 $\text{H}_2\text{O}_2$ 与冷的饱和硫代硫酸钠反应便能得到连三硫酸盐：



碘的容量测定反应中，硫代硫酸盐和碘作用，生成了连四硫酸盐：

<sup>⑧</sup> J. Janickis, *Accounts Chem. Res.*, 1969, 2, 316.



各种含 Se 和 Te 的这类化合物, 如  $\text{Se}_n\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  ( $2 \leq n \leq 6$ )、 $\text{O}_3\text{S}_2\text{SeS}_2\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{O}_3\text{S}_2\text{TeS}_2\text{O}_3^{2-}$  也是已知的。

## 含氧卤化物和卤代含氧酸

### 15-21 含氧卤化物

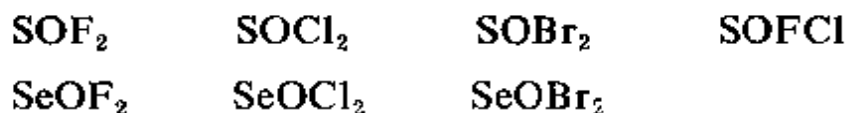
在含氧卤化物中, 只知道 S 和 Se 能形成十分肯定的含氧化合物。它们有三种主要的形式:

(a) 亚硫酸基的和氧硒基的卤化物,  $\text{SOX}_2$  和  $\text{SeOX}_2$ ;

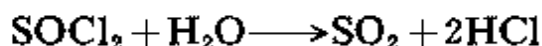
(b) 磺酰基卤化物,  $\text{SO}_2\text{X}_2$ , 和它们的一种硒的同系物,  $\text{SeO}_2\text{F}_2$ ;

(c) 许多更复杂的硫的含氧氯化物和含氧氟化物。

亚硫酸基和氧硒基的卤化物有:

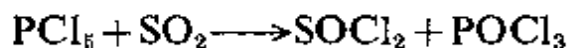


除亚硫酸二氟外, 这些化合物均能和水迅速、有时甚至剧烈反应并完全水解:

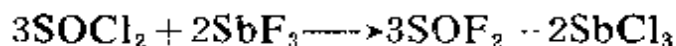


而亚硫酸二氟只和水缓慢作用。

这些卤化物的制备方法很多,  $\text{SOCl}_2$  常常是通过下列反应制得:



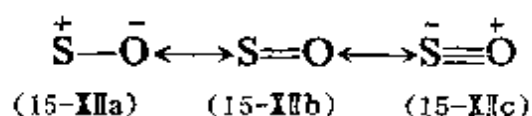
$\text{SOCl}_2$  在  $\text{SbCl}_5$  (Swarts 试剂) 存在下, 与  $\text{SbF}_3$  反应, 可以制取  $\text{SOF}_2$ :



用无水氟化氢处理  $\text{SOCl}_2$ , 可大规模地生产  $\text{SOF}_2$ 。同样地, 在

0°C 时, 用 HBr 处理  $\text{SOCl}_2$ , 也可制得  $\text{SOBr}_2$ 。SOClF 是在制备  $\text{SOF}_2$  过程中的一种副产品。二氯化氧化硒可由四氯化碳中的  $\text{SeCl}_4$  和  $\text{SeO}_2$  的反应得到。因此用  $\text{AgF}$  或  $\text{HgF}_2$  与  $\text{SeOCl}_2$  中的卤素进行交换, 就可得到二氟氧化硒。用溴处理 Se 和  $\text{SeO}_2$  的混合物或者用  $\text{SeBr}_2$  和  $\text{SeO}_2$  反应都可得到  $\text{SeOBr}_2$ 。

在常温或低于常温的真空中, 卤化亚硫酸及卤氧化硒是稳定的。强热时, 即分解, 产物为二氧化物、游离卤素和较低价卤化物所组成的混合物。它们的结构是角锥形(图 15-13)的。S 和 Se 原子用一组近似的  $sp^3$  杂化轨道状态, 每一个硫(或硒)原子上都有一对未共用的电子。卤化亚硫酸上的 S—O 键是正则结构(15-XII a, b, c)的明显的共振混合体。在 b 和 c 的多重键是由于氧的充满  $p\pi$  轨道和硫的空  $d\pi$  轨道重叠形成了多键。和预期的 S—O 单键的键长为  $\sim 1.7\text{\AA}$  相比, 键长为  $\sim 1.45\text{\AA}$  的硫氧键表明, 其净的键级大约为 2。按照系列:  $\text{OSBr}_2 < \text{OSCl}_2 < \text{OSF}_2$  的顺序, 键级也依次增大。其中卤素的电负性越大, 所引起的  $\text{O} \rightarrow \text{S}$  的配位  $\pi$  键的程度也越显著。



卤化亚硫酸常用来从金属氧化物、氢氧化物和水合氯化物中制取无水的金属卤化物。

亚硫酸、和氧硒基的卤化物利用氧上的孤对电子, 能够起弱的路易斯碱的作用; 使人更诧异的是, 它利用空的  $d$  轨道, 也能起路易斯酸的作用。化合物  $\text{SeOCl}_2 \cdot 2\text{py}$  的结构如图 15-13(b) 所示。

$\text{SO}_2\text{X}_2$  型的含氧卤化物叫做磺酰基卤化物, 为大家熟悉的这类化合物有:  $\text{SO}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{FCl}$  和  $\text{SO}_2\text{FBr}$ 。其中以磺酰基氯化物和氟化物最为重要。在催化剂的存在下,  $\text{SO}_2$  和  $\text{Cl}_2$  直接反应可形成磺酰基的氯化物。磺酰基的氟化物可以利用  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  的

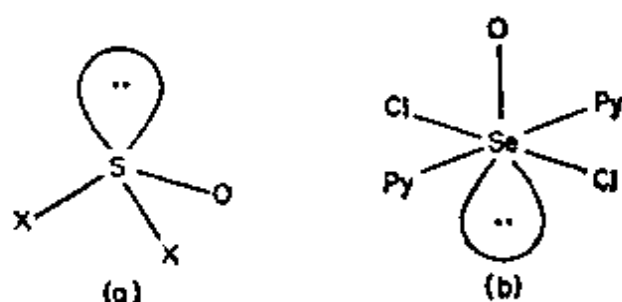
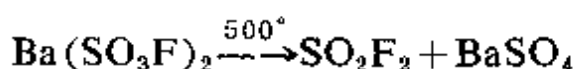


图 15-13 (a) 亚硫酸基卤化物  $\text{SOX}_2$  的结构  
(b)  $\text{SeOCl}_2 \cdot 2\text{py}$  的结构。

氟化反应或氟代硫酸钡的热分解而制得：



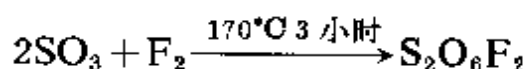
磺酰基氟化物是一种化学惰性的气体。甚至在  $150^\circ\text{C}$  也不和水作用，在强的碱溶液中则慢慢地被水解。磺酰基氯化物不如氟化物稳定，低于  $300^\circ\text{C}$  时，就热分解，和水的作用也很快。在潮湿空气中，强烈冒烟。可用作氯化剂。

$\text{SeO}_2\text{F}_2$  已从温热硒酸钡与氟磺酸的混合物制得。它是一种较活泼的气体，容易被水解。

已知磺酰基卤化物为畸变的四面体结构，其  $\text{S—O}$  键与亚硫酸基卤化物的相似。

某些更复杂的硫的含氧氯化物、含氧氟化物和它们的结构一起列在表 15-6 中。这些分子的结构，大部分是从  $^{19}\text{F}$  核磁共振研究中测出的。

过氧二磺酰基的二氟化物（沸点  $67^\circ\text{C}$ ，熔点  $-51.6^\circ\text{C}$ ）是由  $\text{SO}_3$  的氟化反应得到的：



$120^\circ\text{C}$  时， $\text{O—O}$  键断裂，使  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  离解<sup>⑥</sup>，形成一种深棕色的顺磁性物质。

<sup>⑥</sup> P. M. Natkowitz and G. Vincow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 5956.



$\text{FSO}_3$  是强氧化剂，而且是制备其它硫的含氧氟化物的万能试剂<sup>⑦</sup>。如它和  $\text{F}_2\text{CO}$  作用得到  $\text{CF}_3\text{OOSO}_2\text{F}$ ，而和  $\text{Br}^-$  或  $\text{I}^-$  反应则生成  $\text{X}(\text{SO}_3\text{F})_4^-$ 。

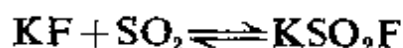
表 15-6 某些硫的复杂含氧卤化物

化 合 物	结 构	化 合 物	结 构
$\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{F}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{F} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	$\text{SOF}_6$	
$\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$	大概和 $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ 的结构相似		
$\text{SOF}_4^+$		$\text{S}_2\text{O}_8\text{F}_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{F}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}-\text{F} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ <p>结构不清楚，可能是</p>
$\text{SO}_3\text{F}_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{F}-\text{S}-\text{OF} \\   \\ \text{O} \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \text{S}_3\text{O}_8\text{F}_2 \\ \text{S}_3\text{O}_8\text{Cl}_2 \end{array} \right\}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \quad   \\ \text{X}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{X} \\   \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$

a  $\text{SOF}_4$  与  $\text{SbF}_5$  或  $\text{AsF}_5$  的加合物中，有离子  $\text{SOF}_4^+$  (M. Browstein, P. A. W. Dean and R. G. Gillespie, *Chem. Comm.*, 1970, 9)。

## 15-22 卤代含氧酸

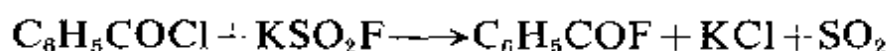
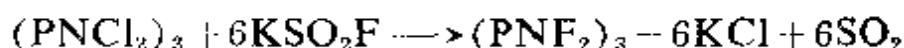
氟代亚硫酸只以盐的形式存在。这种盐是由  $\text{SO}_2$  和碱金属氟化物作用而形成的。例如：



在常温下，此盐具一可测量的离解压。因此是一种有用的、而且是

⑦ J. K. Ruff and R. F. Merritt, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1219.

便利的温和氟化剂。例如:



磺酰基卤化物, 在形式上可看成是硫酸中的二个 OH 基被卤素原子取代后的衍生物。因此, 只要硫酸中的一个羟基被卤素取代了, 那么, 磺酰基卤化物的酸— $\text{FSO}_3\text{H}$  (5-13 节),  $\text{ClSO}_3\text{H}$  和  $\text{BrSO}_3\text{H}$  就得到了。

**氯磺酸**, 是一种发烟的无色液体。遇水爆炸性水解, 不形成盐。用干的  $\text{HCl}$  气处理  $\text{SO}_3$  时便可制取氯磺酸。它主要用在有机化合物的磺化反应中。

溴磺酸, 在  $-35^\circ\text{C}$ , 在液体  $\text{SO}_2$  中,  $\text{SO}_3$  和  $\text{HBr}$  反应制得。在其熔点 ( $8^\circ\text{C}$ ) 便分解成  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

### 补 充 读 物

Abrahams, S. C., *Quart. Rev.*, 1956, **10**, 407 (一篇 O, S, Se, Te, Po 的立体化学的杰出评论),

Bagnall, K. W., *The Chemistry of Se, Te and Po*, Elsevier, 1966 (普通无机化学)。

Banks, R. E., and R. B. Haszeldine, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1961, **3**, 408 (S 和 Se 的多氟代烷基衍生物)。

Becke-Goeching, M., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1960, **2**, 159 (氮化硫化学)。——, *Quart. Rev.*, 1956, **10**, 437 (氮化硫化学)。

Breslow, D. S., and H. Skolnik, *Multisulfur and Sulfur-Oxygen, Five- and Six-Membered Heterocycles*, Wiley, 1967。

Cady, G. H., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1960, **2**, 105 (含氟的硫化合物)。

Cilento, G., *Chem. Rev.* 1960, **60**, 147 (关于 d 轨道在有机硫化学中应用结果的综述)。

Cooper, W., ed., *The Physics of Selenium and Tellurium*, Perga-

- mon Press, 1969. —, ed., *Tellurium*. Van Nostrand, 1971 (萃取, 化学行为及其应用).
- Cruickshank, D. W. J., *J. Chem. Soc.*, 1961, 5486 (S—O 键中  $d\pi-p\pi$  成键的详细讨论).
- Foss, O., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1960, 2, 237 (关于含 S—S 键化合物的综合报告).
- George, J. W., *Progr. Inorg. Chem.*, 1960, 2, 33 (Vb 和 VIb 族元素的卤化物与含氧卤化物).
- Gosselck, J., *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 1963, 2, 660 (关于有机硒化物的评论).
- Janssen, M., ed., *Organosulfur Chemistry*, Wiley, 1967.
- Karchner, J. H., *Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds*, Part 1, Interscience Wiley 1970.
- Kharasch, N., and C. Y. Meyers, eds., *The Chemistry of Organosulfur Compounds*, Pergamon Press, several volumes (包括某些无机论题, 例如各种酸).
- Liler, M., *Reaction Mechanism in Sulfuric Acid and Other Strong Acid Solutions*, Academic Press, 1971.
- Milligan, B., and J. M. Swan, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1962, 12, 73 (含硫芳基的盐和烷基硫代硫酸酯<Bunte 盐>).
- Nickless, G., ed., *Inorganic Sulfur Chemistry*, Elsevier, 1968 (一篇内容广泛的论文).
- Parker, A. J., and N. Kharasch, *Chem. Rev.*, 1959, 59, 583 (S—S 键的断裂).
- Price, C. C., and S. Oae, *Sulfur Bonding*, Ronald Press, 1962 (硫醚、砜和亚砜中的键及其化学性质).
- Quarterly Reports on Sulfur Chemistry*, and *Annual Reports on Mechanism and Reactions of Sulfur Compounds*, Intra Science Research Foundation, Santa Monica, Calif.
- Rao, S. R., *Xanthates and Related Compounds*, Dekker, 1971.
- Reid, E. E., *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, Chemical Publishing Co., 1963 (第 V 卷包括  $CS_2$ , 硫脲等).

- Roy, A. B. and P. A. Trudinger, *The Biochemistry of Inorganic Compounds of Sulphur*, Cambridge Univ. Press, 1970.
- Schenk, P. W., and R. Steudel, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 1965, **4**, 402 (关于较低价硫的氧化物及多氧化物的评论).
- Schmidt, M., *Inorg. Macromol. Rev.*, Vol. 1, 1969 (含硫多聚物).
- Senning, A., ed., *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Dekker (在印刷中的书籍).
- Specialist Periodical Reports. Chemical Society, London; *Organic Compounds of Sulphur, Selenium and Tellurium*, D. H. Reid, Senior, Reporter, Vol. 1, 1970.
- Sulphur Manual*, Texas Gulf Sulphur Co., New York, 1959.
- Symposium on the Inorganic Chemistry of Sulfur*, Chem. Soc. (London), Spec. Publ. No. 12, 1958.
- Taller, W. N., ed., *Sulphur Data Book*, McGraw-Hill, New York, 1954.
- Thorn, G. D., and R. A. Ludwig, *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Elsevier, 1962.
- Tobolsky, A. V., ed., *The Chemistry of Sulfides*, Wiley, 1968 (关于各种课题的论集, 大部分是聚合物和生物体系, 但也包括 N—S 键的化学).
- Van der Heijde, H. B., in *Organic Sulfur Compounds*, N. Kharasch, ed., Pergamon Press, London, 1961 (各种无机含硫酸).
- Yost, D. M., and H. Russell, *Systematic Inorganic Chemistry* (第 V 和第 VI 族元素), Prentice-Hall, 1946 (选择 S, Se 和 Te 的有关方面).

(高忆慈译)

## 第十六章 第VII族元素: F, Cl, Br, I, At

### 概 述

#### 16-1 电子结构和价键

第VII族元素(卤素)的某些重要性质列于表 16-1 中。因为本族元素原子和稀有气体结构相比仅少一个电子, 因此这些元素很容易生成  $X^-$  阴离子或共价单键。它们的化学基本上完全是非金属的化学, 并且总的说来, 单质及其化合物的性质随着体积的增大而逐渐变化。和其它族一样, 第二周期元素 F 和第三周期元素 Cl 之间的差别较其它相邻元素之间的差别要大, 但除 Li—Cs 族外, 本族和周期表中任何其它族相比其元素具有更多的类似性。

表 16-1 卤素的某些性质

元素	电 子 结 构	电离势 (电子 伏特)	电子亲 合势 <sup>a</sup> (千焦/ 克原子) (298°C)	离解能 (千焦/ 摩)	沸 点 (°C)	熔 点 (°C)	晶体 半径 $X^-(\text{\AA})^c$	共价 半径 $X(\text{\AA})$
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	17.42	339	153 <sup>b</sup>	-118	-233	1.19	0.71
Cl	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	12.96	355	242	-34.6	-103	1.70	0.99
Br	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$	11.81	331	193	58.76	-7.2	1.87	1.14
I	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$	10.45	302	150	184.35	113.5	2.12	1.33
At	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	—	—	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> 取自 R. S. Berry and C. W. Reimann, *J. Chem. Phys.*, 1963, 38, 1541. 单位为电子伏特。Allred-Rochow 给出的电负性值是 4.10, 2.83, 2.74, 2.21, 1.96。

<sup>b</sup> 一般采用值。质谱分析光离解得  $D_0 = 129.5$  千焦/摩。为什么这个数值非常低一直未能弄清(H. Dibler, J. A. Walker and K. E. McCulloh, *J. Chem. Phys.*, 1969, 50, 4593)。

<sup>c</sup> 拉德(Ladd)半径。

氟的特殊活泼性, 下面讨论是低键能的反映, 但氟与其它卤

素之间其它的基本差别则来自于它的小的体积和大的电负性。

负一价卤离子的配位数通常仅为—,但在某些金属化合物中能获得成桥卤化合物(见 16-10 节),这里配位数为二,而在某些金属原子簇化合物中(见 19-11 节)还发现存在配位数为三三桥连卤离子。

在  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{BrF}_5$  和  $\text{IF}_5$  这样的卤素氟化物中,表观氧化态和配位数显然较高,当然只有在这些化合物和  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  或  $\text{I}_2\text{O}_5$  这样含氧化合物中是这种情况。卤素原子在含氧离子中除为了平衡氧化还原反应方程式方便的氧化数的形式意义(如在  $\text{ClO}_4^-$  中 Cl 为 +7)外,很少说卤原子是处于正氧化态。这种表观氧化数与实际电荷分布没有关系。

对于氟,很少确证有正电行为——除非大概在  $\text{FCl}_2^+$  离子中,即使形式上的正电行为也不存在;在氧的氟化物中,相对于氧,氟原子大概多少总带些负电;而在  $\text{ClF}$  中,氯的核四极偶合的研究指出实际的电荷分布是 Cl 上有部分的正电荷。

在其它卤素化合物中,键的极性表明像在  $\text{ICl}$  中  $\text{I}^+\text{Cl}^-$  或者在  $\text{ICN}$  中  $\text{I}^+\text{CN}^-$  这种形式的重要性。一般说来,当某个卤素原子与另一较自己电负性更强的原子成键时,该键一定有极性而在该卤素原子上带有部分的正电荷。虽然如此,仍然还是存在一些 Cl、Br、I 的化合物可以认为具有正电卤素,例如像下面要讨论的  $\text{Cl}_3^+$ ,  $\text{Br}_3^+$ ,  $\text{I}_3^+$  离子。

即使是对于本族最重的成员,砹,对任何广义的金属行为也很少有证据。

## 单 质

没有一个卤素在自然界以单质状态存在,这是由于它们高的

活泼性所致。所有卤素都以双原子分子存在,由于是均核,故没有固有偶极。在凝聚相起作用的仅是微弱的范德华力,因此卤素的熔点和沸点的趋势与稀有气体是一致的。在这两种情况下,起决定作用的因素是范德华力的增加量;后者随原子或分子体积以及极化性的增大而增大。单质及其共价化合物随体积增大颜色加深一般说来是由于在吸收光谱中电子吸收谱带逐步向长波方向移动的缘故。

## 16-2 氟

氟广泛地存在于自然界,主要形式是萤石,  $\text{CaF}_2$ ; 冰晶石,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ; 和氟磷灰石,  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$ 。在地壳中的丰度(0.065%)较氯(0.055%)高。

从估计的氟的标准电极电势 ( $E^\circ = +2.85$  伏)清楚地表明为什么早先力图在水溶液中采用对制备氯 ( $E^\circ = 1.36$  伏)适用的电介法来制备元素氟失败了。莫桑(Moissan)于1886年第一次分离出该元素并开创了氟及其化合物的化学。用电介法制得淡绿色的气体氟。虽然无水 HF 不导电,但加入无水 KF 则制得导电溶液。最常用的电介质是于  $70-100^\circ\text{C}$  熔化的  $\text{KF}\cdot 2-3\text{HF}$  和于  $150-270^\circ\text{C}$  熔化的  $\text{KF}\cdot\text{HF}$ 。当熔点变得过高时,电介质可以通过从贮罐中引来 HF 重新饱和而再生。用于氟的电介池有很多设计,它们都是钢、铜或莫涅耳合金结构,(在电介过程中这些金属变为被一层不反应的氟化物膜所覆盖)采用钢或铜为阴极,未石墨化碳为阳极。虽然氟经常是在金属容器中处理,在实验室只要除掉强烈腐蚀玻璃的微量 HF,氟也能在玻璃容器中处理。除掉微量 HF 是将气体通过氟化钠或氟化钾,它们与 HF 生成二氟化物  $\text{MHF}_2$ , 达到的。

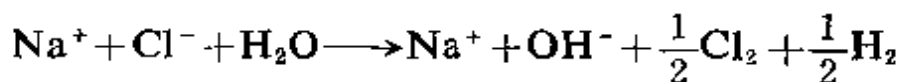
在所有元素中,氟在化学上最活泼,在常温和提高温度能与除

了氧和轻稀有气体以外的所有元素直接化合,反应常常极为剧烈。氟还与很多其它化合物,特别是有机化合物作用,使其破坏而变为氟化物,有机物在氟气体中常常着火并燃烧。

氟的这种大的反应活性部分原因是在于氟分子中 F—F 键的低离解能(表 16-1)和原子氟的反应是强放热性这种事实。对于这种反常数值一般所接受的解释是由于非成键电子之间的斥力引起的。然而近来指出<sup>①</sup>,在硷金属和某些共价氟化化合物的键能中发现每个氟原子有相当数值的去稳定化效应;而氟的电子亲合势较按照其它卤素的趋势所预计的也要低约 110 千焦/摩\*。由此看来,F—F 键的反常性应该归结为在 F 原子中加入电子所致。因为 F 原子极小的体积(原子半径: F, 0.57; Cl, 0.98; Br, 1.12; I, 1.32),在氟原子中加入电子于是使所有价层电子之间的排斥能产生异常大的增加。正是这种排斥能增大作用从而使与加入电子成键的能量较预计的要低约 110 千焦/摩。因此 F<sub>2</sub> 的低离解能可以认为是由于其中一个氟原子与另一氟原子提供来成键的电子相互作用的结果。类似的效应也能用来解释 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 中的低的键能。

### 16-3 氯

氯在自然界主要以海水和各个内地盐湖中的氯化钠形式存在以及据推测是史前的盐湖蒸发而成的固体沉积物。在工业上,氯几乎全部都是通过电解食盐水制得<sup>②</sup>。



电解食盐水的缺点是同时生产氢氧化钠和使用汞为电极,不可避免地汞的流失具有严重的污染危险。老的 Deacon 流程的一

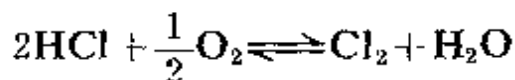
---

\* 注意在电离势上没有反常性。

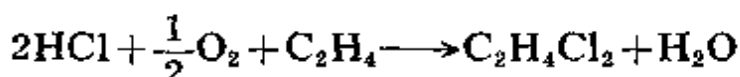
① P. Politzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6235.

② *Chem. Eng. New*, Nov. 9, 1970, p. 32.

个新的改进对单独生产氯的流程将是可取的。



它在平衡上不利，但当使用氧化氮为催化剂和用硫酸除去水使平衡移动<sup>②a</sup>该流程也许会变为是经济的。有关的流程是氯氧化反应，在该反应中平衡通过氯变为二氯乙烷移走而移动：



二氯乙烷热解为氯乙烯，后者进而用于聚合。

通过电解在氯化工艺中作为付产物得到的 22% 的热的氢氯酸也能获得氯和氢。

氯是淡绿色气体，中等程度地溶于水并与之反应（见 16-13 节）。当氯气在 0°C 通入  $\text{CaCl}_2$  的稀溶液中，生成羽毛状结晶的“氯的水合物” $\text{Cl}_2 \cdot 7.3 \text{H}_2\text{O}$ 。这个物质是气体-水合物型的包合物（见 5-6 节），这种结构中的全部中等孔隙和 ~20% 的较小孔隙被氯分子所填充。

#### 16-4 溴

溴基本上是以碱金属和碱土金属的溴化物盐形式存在，其量较与之共生的氯要少得多。溴从食盐水和海水中于 pH~3.5 下氯化，进而用空气流吹出获得。

在室温下，溴是较重的易流动的深红色液体。中等程度地溶于水中（33.6 克/升，25°），与非极性溶剂如  $\text{CS}_2$  和  $\text{CCl}_4$  混溶。与 Cl 相似，生成结晶水合物，但在结构上与氯的不一样。

#### 16-5 碘

碘以食盐水中的碘化物和钠、钙的碘酸盐形式存在。各种海

---

②a *Chem. Eng. New, May. 5, 1969. 14.*

生生物也富集着碘。碘的生产或是使  $I^-$  氧化或是使碘酸盐还原为  $I^-$  进而氧化为单质。具体方法显著地随原料不同而改变。一般所采用的，必要时也适用于实验室采用的氧化反应是在酸性溶液中用  $MnO_2$  氧化  $I^-$  (也用于从  $X^-$  制备  $Cl_2$  和  $Br_2$ )。

碘是略具金属光泽的黑色固体。在常压下不经熔化而升华(紫色蒸气)。微溶于水 (0.33 克/升,  $25^\circ$ )。易溶于  $CS_2$  和  $CCl_4$  这样的非极性溶剂中而得到紫色溶液，光谱研究指出在溶液中存在一定程度的“二聚作用”<sup>③</sup>：



在不饱和烃、液体  $SO_2$ 、醇和酮这样溶剂中碘溶液为棕色，而在苯中为浅红棕色(见文)。

碘与淀粉生成人所熟知的兰色络合物，在这里碘原子在多糖的直链淀粉的管道中排列成线状<sup>④</sup>。

## 16-6 砹, At, 元素 85<sup>⑤</sup>

元素 85 的同位素被确认是铀和钍自然衰变系的短寿命产物。获得足够量的元素以能研究其某些性质第一次是采用回旋加速器反应： $^{209}Bi(\alpha, 2n)^{211}At$  实现的。元素命名为砹取自于希腊语的“不稳定”。已知大约有 20 种同位素，寿命最长的是  $^{210}At$ ，其半衰期仅为 8.3 小时，因此虽然某些化合物， $HAt$ 、 $CH_3At$ 、 $AtI$ 、 $AtBr$  和  $AtCl$  已得到质谱上的确认<sup>⑥</sup>，但却不能得到宏观量的砹。我们

③ D. D. Eley, F. L. Isack and C. H. Rochester, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, 1651.

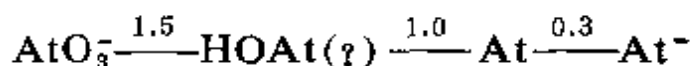
④ a H. J. Keller and K. Seibold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1310.

④ V. D. Nefedov, Yu. V. Norseyev, M. A. Toropova and V. A. Khalkin, *Russ. Chem. Rev.*, 1968, 37, 87; A. H. W. Aten, Jr., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1961, 6, 207.

⑤ E. H. Appelman, E. N. Sloth and M. H. Studier, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 766.

对于碲的化学的知识主要是根据它的示踪物研究得到的。这种研究指出,它的行为和按照其它卤素外推所预计的差不多。该元素稍有点挥发性。稍溶于水,和碘相似能从水中被苯和四氯化碳所萃取,和碘相似不能从碱性溶液中萃取。

$\text{At}^-$  通过  $\text{SO}_2$  或锌还原制得但不能被亚铁离子(这点对  $\text{At}^-$  的氧化势提供了一定启示)还原制得。该离子被  $\text{AgI}$  和  $\text{TlI}$  沉淀带下。在一定程度上,溴和铁离子将其氧化大概生成  $\text{AtO}^-$  或  $\text{HAtO}$ 。  $\text{HClO}$  或热  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  将其氧化成被  $\text{IO}_3^-$  载附的阴离子,因而可能是  $\text{AtO}_3^-$ 。在分离  $[\text{Ipy}_2]^+$  盐时,碲也被载附表示  $[\text{Atpy}]^+$  能存在。在  $0.1M$  酸中,电极电势大致是:



对于  $\text{At}^+$  离子的存在也有一些证据<sup>⑥</sup>。

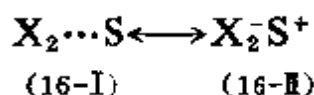
## 16-7 卤素的电荷传递络合物<sup>⑦</sup>

上面已经谈到,碘在有机溶剂中的溶液其颜色依赖于溶剂的本性。对于给予体溶剂中的棕色溶液,已知存在溶剂化和 1:1 络合物,  $\text{I}_2 \cdots \text{S}$ , 的形成作用。这种相互作用称为“电荷传递”型,其络合物称为电荷传递络合物。这种名称是从相互作用的本性衍生出

⑥ Yu. V. Norseyev and V. A. Khalkin, *J. Inorg. Nuclear. Chem.*, 1968, 30, 3239.

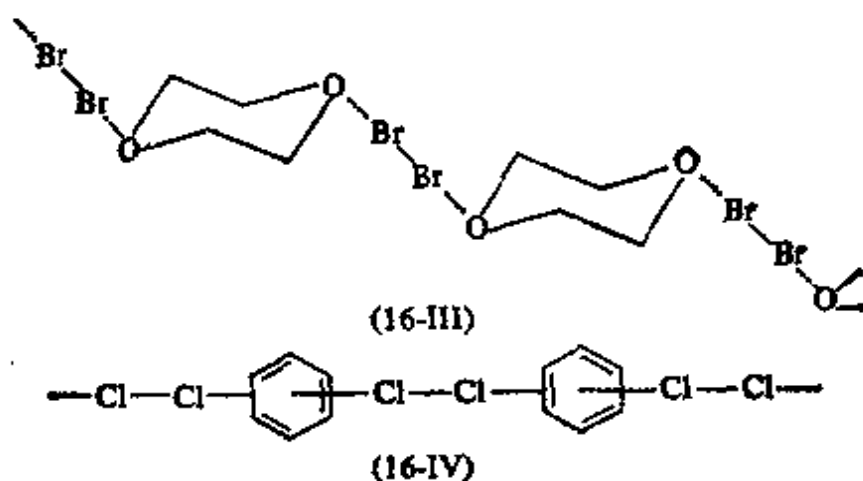
⑦ L. J. Andrews and R. M. Keefer, *Molecular Complexes in Organic Chemistry*, Holden-Day, 1964; C. K. Prout and J. D. Wright, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1968, 7, 659(固体供受络合物的结构); H. A. Bent, *Chem. Rev.*, 1968, 68, 587(一般供受相互作用); R. S. Mullikan and W. B. Person, *Molecular Complexes*, Interscience-Wiley, 1969; and in *Physical Chemistry*, Vol. 3, D. Henderson, ed., Academic Press, 1969; M. J. Blandamer and M. F. Fox, *Chem. Rev.*, 1970, 70, 59; R. Foster, *Organic Charge Transfer Complexes*, Academic Press, 1969; 作为一个好的例子,  $\text{I}_2-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  见 L. M. Jullien, W. E. Bennett and W. B. Person, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6195.

来的,在这种作用中,结合能来自于电荷的部分传递。体系的基态能描述为(16-I)和(16-II)的共振杂化但以前者为主。电子跃迁到也是(6-I)和(16-II)所描述的共振杂化但以后者为主的激发态,这是这类络合物的特征跃迁。这种跃迁通常存在于可见区或可见区的附近从而引起它们典型地深色。这种跃迁称为电荷传递跃迁。



尽管碘研究的最广泛,其实氯和溴也具有类似的性质。对于一个给定的给予体,强的电荷传递吸收谱带在紫外区的频率与给予体溶剂分子的电离势有关,电荷的传递既能来自于 $\pi$ 电子体系,如在苯中,也能来自于孤对电子,如在醚或胺中。电荷传递光谱和电荷传递络合物在化学上的其它领域也同样重要。

对于卤素和 ICl 这样的卤素互化物,电荷传递络合物事实上能以结晶状态分离出来,尽管常常须要低温。例如二噁烷与  $\text{Br}_2$  给出链状结构的化合物(16-III),在该化合物中  $\text{Br}-\text{Br}$  之间距离( $2.31\text{\AA}$ )仅较在  $\text{Br}_2$  本身中( $2.28\text{\AA}$ )稍长一点。在苯的化合物中



(16-IV), 卤素分子位于垂直于环中心轴的方向。其它像  $(\text{CH}_3)_3\text{NI}_2$  和  $(\text{CH}_3)_2\text{COI}_2$  这样的结晶全都像在  $\text{N} \cdots \text{X}-\text{X}$  中那样,一个卤素与给予体原子相连,而另一个指向外侧。在很多化合

物中,特别是含O和N的给予体的化合物中,存在有与氢键相当类似的相互作用。

在某些情况下,卤素与给予体之间的作用会变的足够强以致使X—X键断裂。例如,对于 $R_2Y \cdot X_2$ 型加合物,这里Y为O、S、Se或Te,如果Y较X电负性更大,组份 $R_2Y$ 和 $X_2$ 则保持它们的本性,否则将发生 $X_2$ 对Y的氧化加成(24-A-2节)生成如 $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SCl}_2$ 或 $\text{Me}_2\text{TeCl}_2$ 这样的络合物,这种络合物具有以卤化物原子为轴的三角 $\psi$ 双锥的结构<sup>⑧</sup>。对于吡啶最终结晶产物是 $[\text{Py—I—Py}]\text{I}$ ,其实后者能看作是 $\text{I}^+$ 的配位络合物。

在某些情况下,电荷传递络合物可能是卤素反应中的中间产物<sup>⑨</sup>。例如 $\text{I}_2$ 与 $\text{KCNS}$ 在水中反应开始给出黄色溶液,随后在中性或碱性溶液中存在一个缓慢反应:



## 卤 化 物

除He、Ne、Ar外,周期表中所有元素,常常以几种氧化态,生成卤化物。一般说来,卤化物是最重要和最普遍的化合物。卤素的晶体半径和共价半径列于表16-1中。

对卤化物的分类法几乎与卤化物存在的类型一样多——而卤化物类型是很多的。不仅存在包括从具有分子晶格的简单分子到复杂的聚合物和离子点阵的二元卤化物,而且还有氧卤化物、羟卤化物以及不同结构类型的其它络合卤化物。

<sup>⑧</sup> N. C. Baenziger, R. E. Buckles, R. J. Maner and T. D. Simpson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 5749; G. C. Haywood and P. J. Hendra, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1760.

<sup>⑨</sup> 参见 E. M. Kosower, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 1965, 3, 81.

## 16-8 无水卤化物的制备

尽管单个卤素化合物的制备在全书中都提及到,但无水卤化物在化学上由于十分重要,以致需要指出某些更重要的一般制法。

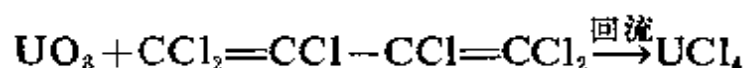
1. 直接反应 对于所有卤化物来说,这个方法大概是最重要的制备方法,根据实际情况,适当选用卤素或者它们的酸。

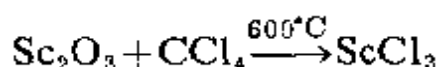
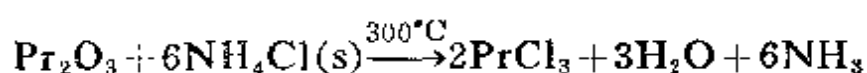
许多金属在低氧化态的简单氟化物是通过将它们的氧化物,碳酸盐等溶解于 HF 中进而干燥产品或者通过干式反应获得的。高氧化态氟化物,如  $\text{AgF}_2$  或  $\text{CrF}_4$ , 通常要求采用氟单质或  $\text{ClF}_3$  这样的强氟化剂与金属、金属的低氧化态氟化物或其它盐作用。对于过渡金属的氯化物、溴化物、碘化物在干式反应中,一般必须提高温度。当采用四氢呋喃或某些醚作为介质时,与  $\text{Cl}_2$  或  $\text{Br}_2$  的反应常常要快得多,这时所获得的卤化物为溶剂合物。当可能存在于不同氧化态时,  $\text{F}_2$  和  $\text{Cl}_2$  通常较溴或碘给出较高氧化态。非金属,如磷,通常不用加热即很易反应,它们与氟的反应可以是爆炸性的。

2. 卤素交换 该法对于氟化物特别重要,很多氟化物通常都是从氯化物通过与  $\text{CoF}_3$ 、 $\text{AsF}_3$ 、 $\text{AsF}_5$  等这样的不同金属的氟化物相作用制得的;这类取代反应大量用于有机氟化物(16-19 节)。

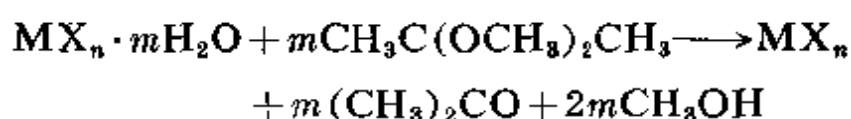
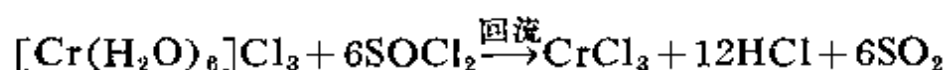
很多 Cl、Br、I 的化合物不论是与单质还是与酸 HX 都发生迅速的卤素交换反应。由于反应通常是生成平衡混合物,所以试剂通常要求过量。

3. 用卤素化合物卤化 这是一个重要方法,特别是对于金属氟化物和氯化物。反应通常是在加热下用  $\text{BrF}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ 、六氯丁二烯和六氯丙烯与金属无水化合物,一般是氧化物、作用:





4. 水合卤化物脱水 水合卤化物通常很易从水溶液中获得。它们有时能在真空中加热而脱水，但这样常导致生成含氧卤化物或杂质产物。不少试剂能用来促使脱水。例如， $\text{SOCl}_2$  常用于氯化物脱水。另一个相当广泛使用的试剂是 2,2-二甲氧基丙烷。



在很多情况下，丙酮和(或)甲醇变为与金属配位，但适当的加热与抽气一般便给出非溶剂合卤化物。

## 16-9 二元离子性卤化物

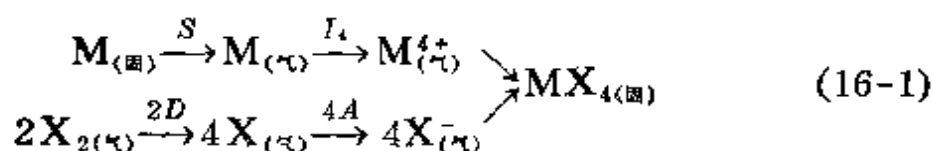
大部分金属卤化物都是以离子性为主的物质<sup>⑩</sup>，虽然在某些情况下部分共价键也是重要的。实际上，从按全部实际意义来说是纯离子性的卤化物，通过中间性质的卤化物到基本上是共价性的卤化物应存在均匀的渐变。作为一个大致的标准，我们能将晶格由单个离子而不是由确定的分子单位所组成的卤化物，尽管在金属-卤素相互作用中仍可能存在着相对明显地共价性，认为基本上是离子性卤化物。“离子性”这个术语从来不是全部按词意来采用的。我们以  $\text{AlCl}_3$  (9-4 节) 作为这个最典型的边缘情况可清楚的看到过分认真地采用这种“离子性”和“共价性”乃至“离子”和“分子”的大致分类的危险， $\text{AlCl}_3$  具有延续结构，其中 Al 占据氯原子密堆积点阵的八面体孔隙，这类非分子结构能够算是

<sup>⑩</sup> R. G. Pearson and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 358 (离子特性的讨论)

明显地离子性的物质, 但是  $\text{AlCl}_3$  在低温下 ( $193^\circ\text{C}$ ) 便熔化成含  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  的分子液体, 这些分子与  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  非常相似, 后者不论是在溴化物的固态还是液态中都存在。因此, 虽然  $\text{AlCl}_3$  不能简单地称之为分子卤化物, 而将其称之为离子性卤化物也是过于简化了。

$\text{F}^-$  的半径相当小,  $1.19\text{\AA}$ , 几乎与氧离子,  $\text{O}^{2-}$  ( $1.25\text{\AA}$ ), 一样, 因此, 很多氟化物与氧化物都是具有类似化学式和晶体结构的离子性化合物, 例如,  $\text{CaO}$  和  $\text{NaF}$ 。具有相同化学式的其它卤化物通常生成完全不同的晶格, 甚至可能给出分子晶格, 例如氯和其它卤素的化合物常与硫化物类似, 就像氟化物常与氧化物类似一样。在某些情况下, 氟化物完全是离子性而其它卤化物则为共价性; 例如  $\text{CdF}_2$  和  $\text{SrF}_2$  具有  $\text{CaF}_2$  的晶格 (几乎所有的二氟化物都具有萤石或金红石结构), 但  $\text{CdCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$  具有层状格子, 其金属离子被氯原子的八面体所包围。

很多金属在其氟化物中呈现它们的最高氧化态。让我们考虑一下方程 (16-1) 中的玻恩-哈伯循环 (Born-Haber Cycle):

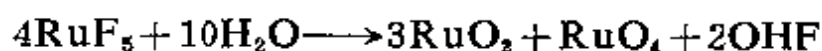


$(A - D/2)$  的数值是从  $\frac{1}{2}$  摩尔  $\text{X}_2$  生成一克离子  $\text{X}^-$  的能量改变, 对于所有卤素这个值均为  $\sim 250$  千焦。和  $I_4$  相比,  $S$  在所有情况下都较小。虽然  $\text{MX}_4$  的结构以及该结构的晶格能不知道, 使我们不可能确定  $4\left(A - \frac{D}{2}\right)$  加上晶格能是否将和  $(I_4 + S)$  相补偿, 但我们仍能说, 晶格能因而也是生成高氧化态离子性卤化物的势能对于氟化物来说将是最大的, 这是因为一般说来, 对于一定大小的阳离子, 最小的阴离子即  $\text{F}^-$  将提供最大的晶格能。

然而对于特别是由过渡金属生成的非常高的氧化态, 例如

$\text{WF}_6$  或  $\text{OsF}_6$ , 可用的能量完全不足以容许和这些离子, 比方说  $\text{W}^{6+}$  或  $\text{Os}^{8+}$ , 生成离子晶格; 因此这些氟化物是气体、挥发性液体或与非金属共价氟化物十分类似的固体。至于金属的氟化物是离子性还是分子性的问题不能确切地预料, 而类型之间的区别也不总是很明显。

上面已经谈过, 也能得到高氧化态离子性化合物, 有时甚至较氟化物的还高, 例如  $\text{RuF}_6$  和  $\text{RuO}_4$ 。高氧化态的氟化物常常水解, 其重要因素是离子性和共价性氧化物具有较大的稳定性和  $\text{HF}$  在水溶液中低的离解度。例如:



碱金属, 可能锂除外, 碱土金属, 确证铍除外, 大多数镧系元素的卤化物和  $d$  组金属及铜系元素的某些卤化物可以认为主要是离子性物质。但随着金属的电荷/半径比的增加共价性增加。例如考虑这样的顺序  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ScCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ;  $\text{KCl}$  完全是离子性, 而  $\text{TiCl}_4$  基本上是共价分子化合物。与之类似, 对于具有不同氧化态的金属, 其低氧化态卤化物趋向于离子性, 而高氧化态卤化物则趋向于共价性。引以为例的如  $\text{PbCl}_2$  和  $\text{PbCl}_4$  以及  $\text{UF}_4$ , 它是离子性固体, 而  $\text{UF}_6$  却是气体。

卤素离子的大小和可极化性对确定卤化物的特征也是重要的。这里一个经典的例子是铝的卤化物,  $\text{AlF}_3$  基本上是离子性,  $\text{AlCl}_3$  具层状结构, 而  $\text{AlBr}_3$  和  $\text{AlI}_3$  则是以共价二聚体存在。

绝大多数离子性卤化物溶于水生成水合金属离子和卤离子, 但  $+3$  和  $+4$  氧化态的镧系和铜系元素生成不溶于水的氟化物。 $\text{Li}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$  和  $\text{Ba}$  的氟化物也是难溶的, 锂的化合物可以用氟化铵沉淀。铅生成难溶盐  $\text{PbClF}$  能用于  $\text{F}^-$  的重量测定。 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的氯化物、溴化物和碘化物也是十分难溶的。在以离子性为主的某元素卤化物的系列  $\text{MF}_n \rightarrow \text{MI}_n$  中, 溶解度可按两

个顺序变化。在所有四个卤化物基本上都是离子性的情况下，溶解度按碘化物>溴化物>氯化物>氟化物的顺序降低，这是因为决定因素是晶格能，后者随卤素离子半径的减小而增大，在碱金属、碱土金属和镧系元素卤化物中就是这种顺序。另一种情况是如果共价性相当重要，顺序则会反过来，正如像在人所共知的银和汞的卤化物的情况那样，使氟化物最易溶而碘化物最难溶。

很清楚，不可能进行太简单的归纳，而金属卤化物的性质决定于若干因素的相互影响。

## 16-10 分子卤化物

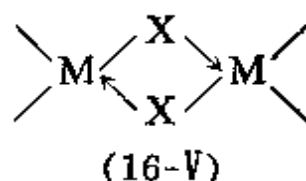
单个分子由范德华力而多半是偶极-偶极及偶极-诱导偶极力结合在一起组成的固体将具有低的晶格能，因此一般分子卤化物较离子卤化物易挥发得多。可能在金属-卤素共价性的增加和生成分子化合物趋势的增加之间存在着某种大致关系，正因为这样，分子卤化物也有时称为共价卤化物。但分子卤化物这种名称较好，因为它反映了事实。

大部份电负性元素以及很高氧化态的金属生成分子卤化物，其中最重要的是卤化氢(5-13节)。

酸的强度按  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$  顺序增大已于 5-9 节讨论。 $\text{H}-\text{X}$  键能和热稳定性按  $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$  的顺序，即随着卤素原子序数的增大明显降低。这种顺序也不同程度地存在于如 C、B、Si、P 等，它们生成一组分子卤化物的所有元素中。卤素互化物在下面讨论。

在两个或，不太常见的三个其它原子之间卤桥的生成是一个重要的结构特征。在两个金属原子之间最通常的情况是含有两个卤素原子，如(16-V)所示，但含有一个或三个桥原子的例子也是有的。在较早的文献中，这种桥常作为含对一个金属原子生成共价

键,对另一个金属原子给予电子对,如(16-V)来描述。其实,事实上在每种情况下结构数据均指出,每个成桥卤原子的两个键都是等价的,因此(16-V)这样的表述是



不合适的。分子轨道理论提供了一个简单灵活的表述。

如图 16-1a 所示,每个金属原子提供一个多少指向成桥的卤原子,  $\text{X}^-$ , 的空  $\sigma$  轨道, 这些轨道是  $\phi_1$  和  $\phi_2$ 。  $\text{X}^-$  离子具有四个充

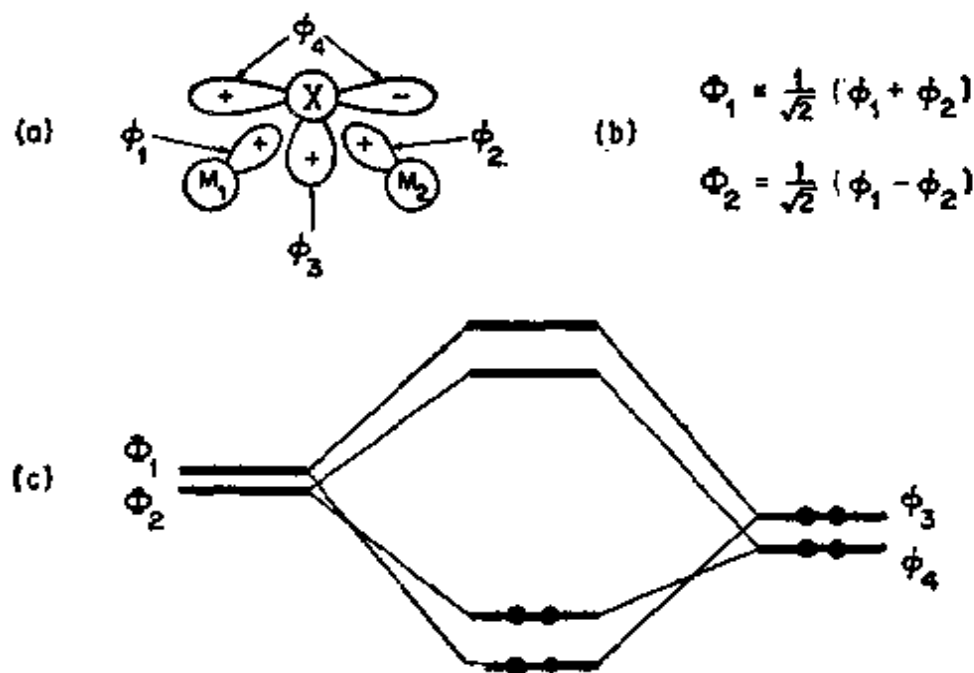
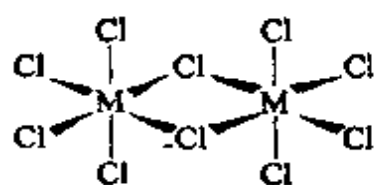


图 16-1 成桥卤离子体系,  $\text{MXM}$ , 分子轨道

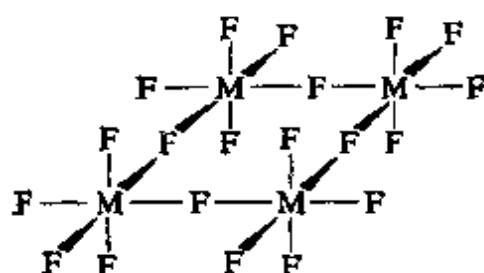
满的价层轨道。其中一个(可以取作  $s$  轨道,  $p$  轨道或杂化轨道),  $\phi_3$ , 如图所示指向下, 另一轨道,  $\phi_4$ , 是纯  $p$  轨道。金属轨道能组合(图 16-1b)为对称轨道,  $\Phi_1$ , 和反对称轨道,  $\Phi_2$ , 它们分别与  $\phi_3$  和  $\phi_4$  作用而生成成键和反键轨道, 如图 16-1c 所示。这时四个电子占据两个成键分子轨道, 得平均  $\text{M}-\text{X}$  键级为 1。这对  $\text{M}-\text{X}-\text{M}$  角度没有严格限制也是证明; 事实上, 对于  $\text{Cl}$  和  $\text{Br}$  虽然大多数都是

在  $70-110^\circ$  范围, 但从  $60-180^\circ$  范围都曾发现过。

对于  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$ , 折桥形是特征的, 但氟桥却既可是折形也可是直线形。例如, 在  $\text{BeF}_2$  中存在有无穷链,  $\cdots\text{BeF}_2\text{BeF}\cdots$ , 和在  $\text{BeCl}_2$  中一样是折形桥。但是过渡金属的五卤化物却表现出明显地不同。虽然五氯化物以折形桥  $\text{M}-\text{Cl}-\text{M}$  二聚[见(16-VI)], 而五氟化物却以直线形  $\text{M}-\text{F}-\text{M}$  桥生成环状四聚体(16-VII)。氟



(16-VI)



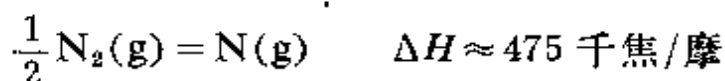
(16-VII)

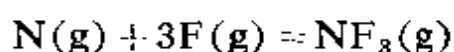
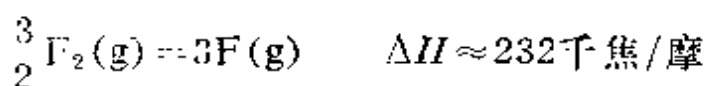
化物可以采取具有直线形的四聚结构, 部份原因是和氯相比氟的

体积较小, 这种小的体积在  $\text{M} \begin{matrix} \text{F} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \end{matrix} \text{M}$  体系中将导致过大的  $\text{M}\cdots$

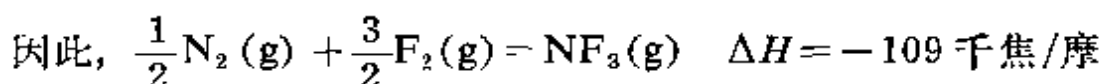
$\text{M}$  斥力的缘故。直线形  $\text{M}-\text{F}-\text{M}$  桥的另一个突出的例子存在于  $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\text{F}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  中, 这个  $\text{Al}-\text{F}-\text{Al}$  链的直线性部份可能是由于氟的已充满  $2p\pi$  轨道与铝原子的空  $3d\pi$  轨道部份重叠的结果, 从而使  $\text{AlF}$  键呈现某些  $\pi$  键特性。

**分子氟化物** 存在很多分子氟化物, 但是很清楚, 由于氟的高电负性, 在这些化合物中的键总是倾向极强的极性。因为  $\text{F}_2$  的低的离解能和很多与  $\text{F}$  形成的键具有相当高的能量(如:  $\text{C}-\text{F}$ , 486;  $\text{N}-\text{F}$ , 272;  $\text{P}-\text{F}$ , 490 千焦/摩), 分子氟化物生成时常放出大量热; 这点刚好与和氮反应时的情况相反, 在那里,  $\text{N}_2$  中键的很强使氮化物绝大部份是吸热的。有趣的是, 当这两种效应发生直接对抗时氟呈现的放热倾向总是占优势。例如对于  $\text{NF}_3$  有:





$$-3E_{\text{N-F}} \approx -3(272) = -816 \text{ 千焦/摩}$$

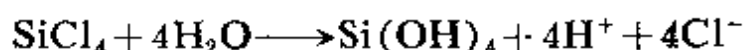
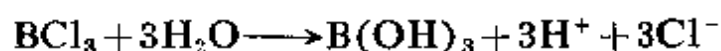


氟的高电负性常对含几个氟原子的分子的性质以明显地影响。其典型表现有这样一些事实：(a)  $\text{CF}_3\text{COOH}$  是强酸，(b)  $(\text{CF}_3)_3\text{N}$  和  $\text{NF}_3$  不具碱性，(c) 与  $\text{CH}_3$  的化合物相比，在阴离子取代反应中  $\text{CF}_3$  的衍生物被亲电子试剂进攻要难得多。 $\text{CF}_3$  基团可看作是一种大的，其电负性大约和  $\text{Cl}$  相当的假卤素。

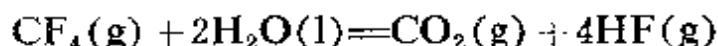
无论是金属还是非金属的分子氟化物通常都是气体或挥发性液体，但其它卤素的类似物常常不是这样，其原因部份是对于氟允许有较高配位数而产生的体积因素，部份是上面讨论的有关高氧化态的稳定性和生成共价键的因素。当中心原子具有适当可用的空轨道，以及特别是如果  $\text{M-F}$  单键的极性足使明显的电荷留在  $\text{M}$  上，比方说像在  $\text{SF}_6$  中那样时，那末通过氟的已充满  $p$  轨道与中心原子的空轨道多重叠就能生成重键。这种多重键可能是很多与氟形成短而强的键的主要因素。离子-共价共振也可能是一个有贡献的因素——事实上，即使不是这样，则仅是用来表示同一事物的另一种方式。作为这方面的例子是第二，第三过渡系元素的六氟化物，在这里金属-氟的伸缩频率和稳定性趋势通过某些  $(\text{F}) p\pi \rightarrow d\pi(\text{M})$  成键非常容易解释。因此，和预计的一样，氟与那些处于过渡元素重端的富电子金属，如  $\text{Pd}$  和  $\text{Pt}$ ，形成的键的稳定性最低。对于含氯络合物， $\text{MCl}_6^{2-}$ ，则发生相反的情况，这和预计假设除了  $\sigma$  键外，还包含有  $(\text{M}) d\pi \rightarrow d\pi(\text{Cl})$  成键是一致的（参考20-12节）。

分子氟化物的挥发性是由于氟很难被极化以及没有对于其它类型引力所适宜的外层轨道使得除了范德华力外不存在分子间成键作用的缘故。

**反应性** 某个分子卤化物的详细的性质与所含具体元素有关, 这些均在其它各章适宜的地方讨论。这里所讨论的仅是分子卤化物的一个相当一般的性质, 即它们容易水解而生成氢卤酸和另一元素的酸。典型的例子是:



当达到最大共价数时, 像在  $\text{CCl}_4$  或  $\text{SF}_6$  中那样, 卤化物对水可以完全是惰性的。但是这仅是动力学因素而不是热力学因素的结果。例如对于  $\text{CF}_4$ , 反应



的平衡常数约  $10^{28}$ 。如下的事实很好地证明必须要有一种进攻方式:  $\text{SF}_6$  不水解, 而  $\text{SeF}_6$  和  $\text{TeF}_6$  于  $25^\circ\text{C}$  即水解, 这种水解是通过仅对硒和碲才可能的配位层的扩大而实现的。

## 16-11 卤素络合物

所有的卤离子都能作为配位体作用而与不同的金属离子或共价卤化物生成络合物, 如  $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{FeCl}_4^-$ 、 $\text{HgI}_4^{2-}$  等, 以及与其它配位体一起生成混合络合物, 如  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^+$ 。我们仅作某些一般的叙述, 介绍这些络合物的一些典型性质, 而详细的讨论将留待涉及其络合元素的化学的其它章节。

这里要谈的一个重要的共同问题是涉及几个卤离子对某个金属离子的相对亲合力, 但对这个问题没有一个简单的回答。对于结晶物质, 很明显晶格能起着重要作用, 确实也存在着像  $\text{BF}_4^-$ 、

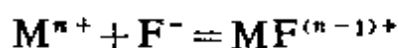
$\text{BCl}_4^-$ 、 $\text{BBr}_4^-$  这样的情况,在这三个卤络离子中,后两个仅能和大的阳离子以晶体盐的形式存在,显然在这里晶格能起作决定性的作用。在考虑络离子在溶液中的稳定性时,认识如下两点是重要的: (a) 络合物的稳定性不仅包含  $\text{M}-\text{O}$  键的绝对稳定性,而且还包含相对于离子—溶剂键的稳定性。(b) 一般说来,整个序列的络合物都存在,即  $\text{M}^{n+}(\text{aq})$ 、 $\text{MX}^{(n-1)+}(\text{aq})$ 、 $\text{MX}_2^{(n-2)+}(\text{aq})$ 、 $\dots$ 、 $\text{MX}_x^{(n-x)+}(\text{aq})$ , 这里  $x$  是金属离子的最大配位数。其实这两点对于溶液中所有类型的络合物也都是重要的。

综合所有关于卤素络合物稳定性的可信赖的数据发现,稳定性一般按  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  的顺序降低;但是对于某些金属离子,顺序正好相反,即  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ 。对于这两种顺序或相对于卤离子存在两类接受体没有给出严格的理论解释。很可能电荷/半径比,可极化性和采用空的外层  $d$  轨道进行反馈键的能力是重要的因素。根据一些令人信服的结果似乎可以认为取代反应稳定性顺序为  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  的络合物,  $\text{M}-\text{X}$  键强的实际顺序是  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ , 因此离子大小和极化度显得是决定因素。

对于小体积、高电荷阳离子生成含氟络合物的一个不利因素是竞争水解,即使在高浓度下,很多含氟络合物也水解,在高氧化态时尤其如此。一个广泛采用的经验关系式<sup>①</sup>是:

$$\log Q = -1.56 + 0.48 Z_+^2 / r_+$$

$Q$  是反应

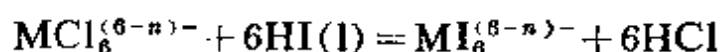


的形成常数,  $Z_+$  和  $r_+$  是阳离子的电荷和半径。要强调的是所有  $\text{HBF}_4$  和  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  这样的络氟“酸”由于质子仅能与溶剂分子结合而必定是强酸。

① R. E. Mesmer and C. F. Baes, Jr., *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 618.

在考虑下面这样一些现象时大量涉及空间效应的影响, 例如  $\text{FeCl}_4^-(\text{aq})$  虽然是作为铁与  $\text{Cl}^-$  的最高级络合物存在, 而  $\text{FeF}_6^{3-}$  却更稳定, 类似的情况如  $\text{CoCl}_4^{2-}$ 、 $\text{SCl}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$  是最高级的含氯形式, 而相对应的却有  $\text{CoF}_6^{3-}$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$ 。但在很多这样的情况下, 详尽的结构分析加上考虑可能的键长和卤离子的范德华半径指出, 单独这种空间效应并不能产生在最大配位数上的这种差别。因此这方面有待进一步的研究。

虽然含碘的络合物一般最不稳定, 在水中离解并且不稳定, 但是如果使用腈、 $\text{CH}_3\text{NO}_2$  这样的非水溶剂或液体  $\text{HI}$ , 甚至金属  $\text{M}^{n+}$  也能氧化  $\text{I}^-$ , 得到大量络阴离子<sup>②</sup>。使用液体  $\text{HI}$  使这种可能性产生的原因是因为  $\text{HCl}$  的生成自由能较  $\text{HI}$  高约 85 千焦/摩, 以致在无水反应:



中, 平衡向右进行, 而  $\text{HCl}$  较大的挥发性提供了额外的推动力。

最后应该指出的是将卤离子络合平衡用来与阴离子交换树脂相配合以达到分离金属离子。一个极端情况的例子是  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ , 这两个离子采用经典的方法是不易分离的, 但将它们的浓盐酸溶液通过一个阴离子交换柱则能有效的分离。 $\text{Co}^{2+}$  相当容易生成络阴离子  $\text{CoCl}_3$  和  $\text{CoCl}_4^{2-}$ , 但即使在所能达到的最高  $\text{Cl}^-$  的活度下, 在水溶液中似乎也没有任何镍的氯络阴离子, 尽管在熔融盐体系或在非水解质中能得到四氯镍酸盐。更一般的是: 有效的分离依赖于适当利用两种阳离子之间形成络合物的差别——这两种阳离子都具有某种程度生成卤络阴离子的倾向。

<sup>②</sup> J. L. Ryan. *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2053, 2058.

## 氧化物、含氧酸及其盐

### 16-12 氧化物

氯、溴、碘的氧化物列于表 16-2。氟的氧化物已于十四章(14-4 节)讨论；虽然这些化合物由于氟的电负性最大而称为氧的氟化物，但其它卤素的氧化物因为氧比它们的电负性大，尽管对于氯来说相差不是很大，都方便而且适宜地称之为卤素氧化物。所有氧化物在形式上都可以看作是适当含氧酸的酸酐或混合酸酐，不过它们在这方面的化学很少有实际意义，对其大部份来说，它们既不普遍也不特别重要。

表 16-2 卤素的氧化物

氟 <sup>a</sup>	沸点 (°C)	熔点 (°C)	氯	沸点 (°C)	熔点 (°C)	溴 <sup>b</sup>	沸点 (°C)	碘 <sup>c</sup>
F <sub>2</sub> O	-145	-224	Cl <sub>2</sub> O	~4°	-116	Br <sub>2</sub> O	-18	I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-57	-163	Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>d</sup>					
			ClO <sub>2</sub>	~10°	-5.9	Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 或 BrO <sub>2</sub>		I <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
			Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	44.5	-117			
			Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		3.5	BrO <sub>2</sub>		I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
			Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	82°	-91.3	Br <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (?)		I <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

a 见 14-4 节    b 加热分解    c 爆炸    d 低于 0°C 爆炸。

氯的氧化物 所有氯的氧化物都特别活泼并且不稳定，倾向于在不同条件下爆炸。大概最特征的是一氧化氯，Cl<sub>2</sub>O。在室温下这是一个淡黄到红色的气体。当加热或打火花时极易爆炸，分解为 Cl<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>。溶于水生成含有一定浓度 HOCl 的橙黄色溶液，在形式上 Cl<sub>2</sub>O 是 HOCl 的酸酐；溶于碱生成次氯酸盐。Cl<sub>2</sub>O 为

<sup>13</sup> B. Beagley, A. H. Clark and T. G. Hewitt, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 658.

角形( $111^\circ$ )对称,  $\text{Cl}-\text{O}=1.71\text{\AA}$ <sup>⑭</sup>。一氧化氯由氯气或四氯化碳的氯溶液处理新制的氧化汞而得:

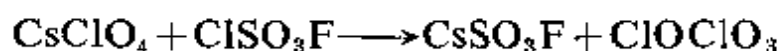


二氧化氯也极为活泼并且易于非常剧烈的爆炸<sup>⑮</sup>, 显然只有低于 $\sim 50\text{mm}$ 分压的 $\text{ClO}_2$ 的空气混合物才是安全的。 $\text{ClO}_2$ 作为非常活泼的氧化剂用于某些工艺中并且有相当大规模的生产, 但总是在需要时就地生产。制备最好是用湿的草酸于 $90^\circ\text{C}$ 还原 $\text{KClO}_3$ , 这时所放出的 $\text{CO}_2$ 也用来作为 $\text{ClO}_2$ 的稀释剂。商业上, 这种气体是通过氯酸钠在含有 $0.05-0.25M$ 氯离子的 $4-4.5M$ 硫酸中与二氧化硫的放热反应制得的:



$\text{ClO}_2$ 在室温下是淡黄色气体, 这种分子是 $\text{Cl}-\text{O}=1.47\text{\AA}$ 的角形( $118^\circ$ )结构<sup>⑯</sup>。虽然 $\text{ClO}_2$ 是奇电子分子, 但没有明显地二聚倾向, 这大概是因为该电子较其它像 $\text{NO}_2$ 这样的奇电子分子更有效地非定域化。 $\text{ClO}_2$ 溶于水, 在暗处直到8克/升的溶液也是稳定的, 但在日光下缓慢分解为 $\text{HCl}$ 和 $\text{HClO}_3$ 。在碱性溶液中相当迅速地生成亚氯酸根和氯酸根的混合物。酸性溶液要稳定得多<sup>⑰</sup>, 而开始还原到 $\text{HClO}_2$ , 进而分解为 $\text{HCl} + \text{HClO}_3$ 。 $\text{ClO}_2$ 在低温下的光解反应的生成物确信是 $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ——一个易爆炸的暗棕色固体<sup>⑱</sup>。

四氧化二氯或高氯酸氯,  $\text{ClOClO}_3$ , 按如下反应制得:



室温下短时间稳定, 较其同系物 $\text{FOClO}_3$ 和 $\text{BrOClO}_3$ 要稳定得

---

⑭ E. T. McHale and G. Von Elbe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2795; *J. Chem. Phys.*, 1968, 72, 1849.

⑮ A. H. Clark and B. Beagley, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 46.

⑯ R. K. Murmann and R. C. Thompson, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, 32, 1405.

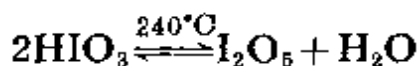
多<sup>⑦</sup>。

六氧化二氯,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ , 是红色油状液体由臭氧与  $\text{ClO}_2$  作用制得, 不稳定, 即使在其熔点也分解为  $\text{ClO}_2$  和  $\text{O}_2$ 。与有机物和其它还原剂剧烈反应, 与水或碱反应生成氯酸根和高氯酸根的混合物。结构未知。

七氧化二氯是最稳定的氯的氧化物, 是一种油状液体, 用  $\text{P}_2\text{O}_5$  在  $-10^\circ\text{C}$  下对高氯酸脱水, 在小心防爆下进行真空蒸馏而生成。与水和  $\text{OH}^-$  作用重新生成高氯酸根。电子衍射指出结构为  $\text{O}_3\text{Cl OClO}_3$ ,  $\text{ClOCl}$  的键角是  $118.6^\circ$ <sup>⑧a</sup>。

溴的氧化物 溴的氧化物全都为非常低的热稳定性。 $\text{Br}_2\text{O}$  是暗棕色液体, 高于  $-50^\circ\text{C}$  便以相当速度分解。 $\text{Br}_3\text{O}_8$  (也称是  $\text{Br O}_3$ ) 是白色固体, 高于  $-80^\circ\text{C}$  便不稳定除非在臭氧气氛中才稳定。 $\text{BrO}_2$  是黄色固体, 从  $-40^\circ\text{C}$  左右开始便不稳定, 在某些条件下该化合物在真空中分解, 放出  $\text{Br}_2\text{O}$  变成白色固体可能是  $\text{Br}_2\text{O}_7$ 。

碘的氧化物 碘的氧化物中白色结晶的五氧化碘最重要, 按反应



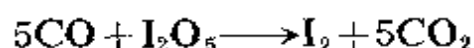
制得。该化合物含有共用一个氧的  $\text{IO}_3$  三角锥而给出  $\text{O}_2\text{IOIO}_2$  结构单元, 但是由于极强的分子间  $\text{I}\cdots\text{O}$  作用致使生成三维网状结构<sup>⑧b</sup>。它稳定到  $300^\circ\text{C}$  左右并熔化分解为碘和氧。它是碘酸的酸酐并立即与水作用。五氧化二碘作为氧化剂与各种物质, 如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{CO}$  作用。它的一个重要应用是作为测定  $\text{CO}$  的试剂, 这时定量生成的碘按标准碘量法测定:

---

⑦ C. J. Schack *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1387; 1971, 10, 1278, 1589.

⑧a J. D. Witt and R. M. Hammaker, *Chem. Comm.*, 1970, 667.

⑧b K. Selte and A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, 1970, 24, 1912.



其它碘的氧化物,  $\text{I}_2\text{O}_4$ 、 $\text{I}_4\text{O}_9$  和  $\text{I}_2\text{O}_7$  的性质不太确定。当加热到  $100^\circ\text{C}$  时, 它们便分解为  $\text{I}_2\text{O}_5$  和碘或者碘和氧。黄色固体  $\text{I}_2\text{O}_4$  由  $(\text{IO})_2\text{SO}_4$  部份水解获得(下面讨论), 似乎是具有以  $\text{IO}_3$  基团交联的聚合  $\text{I}-\text{O}$  链的网状结构。 $\text{I}_4\text{O}_9$  能从  $\text{I}_2$  与臭氧化的氧作用获得, 可以看作是类似交联的  $\text{I}(\text{IO}_3)_3$ 。 $\text{I}_2\text{O}_7$  由 65% 发烟硫酸与  $\text{HIO}_4$  作用以橙色聚合固体获得, 但是在 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中  $\text{HIO}_4$  分解为  $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  和  $\text{H}_2\text{IO}_3^+$ 。

### 16-13 含氧酸

已知的卤素含氧酸列于表 16-3 中。这些酸及其盐的化学是十分复杂的。所有酸的溶液及某些阴离子的溶液均能通过游离卤素与水或碱的水溶液作用获得。我们首先讨论这些反应。下面, 卤素这个词仅指氯、溴、碘而言

表 16-3 卤素含氧酸

氟	氯	溴	碘
$\text{FOH}$	$\text{ClOH}^a$ $\text{HClO}_2^a$ $\text{HClO}_3^a$ $\text{HClO}_4$	$\text{BrOH}^a$ $\text{HBrO}_2(\gamma)^a$ $\text{HBrO}_3^a$ $\text{HBrO}_4^a$	$\text{IOH}^a$ — $\text{HIO}_3$ $\text{HIO}_4$ , $\text{H}_5\text{IO}_6$ , $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_6$

<sup>a</sup> 未能获得纯态。

**卤素与  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{OH}^-$  的反应** 如果充分并且合理地利用按电极电势及平衡常数形式表示的热力学数据, 加上考虑竞争反应的相对速度, 在这些反应方面能够发现明显的顺序。基本热力学数据列于表 16-4 中, 从中可以得出所有必要的电极电势和平衡常数。

卤素全都一定程度地溶于水 但是在所有这些溶液中由于发

生迅速的歧化反应，使有些成份并不是以溶剂合的卤素分子形式存在。下面两个平衡可用来确定溶液的性质：

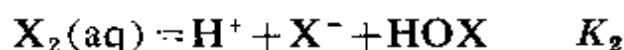
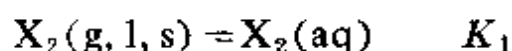


表 16 4 卤素反应的标准电极电势

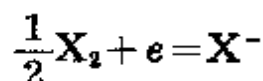
(单位 伏)

反 应	Cl	Br	I
(1) $\text{H}^+ + \text{HOX} + e = \frac{1}{2}\text{X}_{2(\text{g, l, s})} + \text{H}_2\text{O}$	1.63	1.59	1.45
(2) $3\text{H}^+ + \text{HXO}_3 + 3e = \frac{1}{2}\text{X}_{2(\text{g, l, s})} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.64	—	—
(3) $6\text{H}^+ + \text{XO}_3^- + 5e = \frac{1}{2}\text{X}_{2(\text{g, l, s})} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.47	1.52	1.20
(4) $8\text{H}^+ + \text{XO}_4^- + 7e = \frac{1}{2}\text{X}_{2(\text{g, l, s})} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.42	1.59 <sup>b</sup>	1.34
(5) $\frac{1}{2}\text{X}_{2(\text{g, l, s})} + e = \text{X}^-$	1.36	1.07	0.54 <sup>a</sup>
(6) $\text{XO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{X}^- + 2\text{OH}^-$	0.89	0.76	0.49
(7) $\text{XO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{X}^- + 4\text{OH}^-$	0.78	—	—
(8) $\text{XO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{X}^- + 6\text{OH}^-$	0.63	0.61	0.26
(9) $\text{XO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{X}^- + 8\text{OH}^-$	0.56	0.69 <sup>b</sup>	0.39

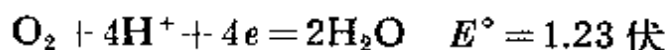
<sup>a</sup> 表示在水溶液中  $\text{I}^-$  能被氧氧化。

<sup>b</sup> 从 G. K. Johnson *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1990, 9, 119 的数据计算得来。

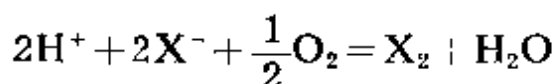
对于不同卤素的  $K_1$  值是:  $\text{Cl}_2$ , 0.062;  $\text{Br}_2$ , 0.21;  $\text{I}_2$ , 0.0013。  $K_2$  值能从表 16-4 中的电极电势计算，对于  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$  分别是  $4.2 \times 10^{-4}$ ,  $7.2 \times 10^{-9}$ ,  $2.0 \times 10^{-13}$ 。我们还能从



和



确定反应



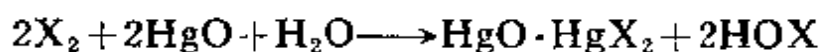
的电极电势对于氟、氯、溴、碘分别是—1.62; —0.13; 0.16; 0.69V。

因此对于 25°C 卤素在水中的饱和溶液有表 16-5 所示的结果。在氯的饱和水溶液中, 次氯酸有相当的浓度; 在溴的饱和水溶液中, HOBr 的浓度较小; 而在碘的饱和水溶液中, HOI 的浓度可忽略不计。

表 16-5 在卤素水溶液中的平衡浓度, 25°C, 摩/升

	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
总溶解度	0.091	0.21	0.0013
X <sub>2</sub> (aq) 浓度摩/升	0.061	0.21	0.0013
[H <sup>+</sup> ] = [X <sup>-</sup> ] = [HOX]	0.030	1.15 × 10 <sup>-3</sup>	6.4 × 10 <sup>-6</sup>

次卤酸 FOH 是无色化合物, 熔点—117°C, 对热不稳定, 25°C 时的半衰期小于 1 小时, 将 F<sub>2</sub> 在冰上通过而在阱式捕集器中收集得此气体<sup>⑮</sup>。FOH 与水迅速反应。其它 XOH 化合物也不稳定, 不能制得纯态。在水中它们的离解常数为 HOCl, 3.4 × 10<sup>-8</sup>; HOBr, 2 × 10<sup>-9</sup>; HOI, 1 × 10<sup>-11</sup>。不难看出, 卤素与水的反应由于不利的平衡不是制备次卤酸水溶液的适宜方法, 适用的一般方法是卤素与充分搅动的氧化汞悬浮液作用

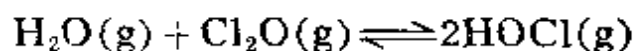


HgO 与 I<sub>2</sub> 的类似反应能用来从醇中生成有机次碘酸盐, 它们能用作氧化剂<sup>⑮a</sup>。次卤酸是好的氧化剂, 特别是在酸性溶液中(见表 16-4)。

在气相, HOCl 按如下平衡生成:

⑮ H. M. Studier and E. H. Appelman. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 2349.

⑮a A. Goosen and H. A. H. Lane. *J. Chem. Soc.*, B 1969, 995.



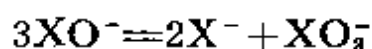
蒸气的微波研究<sup>⑩</sup>得到的参数是  $\text{H}-\text{O}=0.97\text{\AA}$ ,  $\text{O}-\text{Cl}=1.69\text{\AA}$ ,  $\angle\text{HOCl}=103\pm 3^\circ$ 。

次卤酸根原则上全部都能通过将卤素溶于硷中按通式:



得到, 这些反应的平衡常数全都有利——对于  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$  和  $\text{I}_2$  分别是  $7.5 \times 10^{15}$ ,  $2 \times 10^8$  和 30——而且反应迅速。

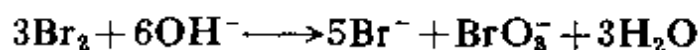
但是次卤酸根在硷性溶液中倾向进一步歧化而生成卤酸根:



使情况复杂化。对于该反应, 平衡常数对于每个卤素也都非常有利,  $\text{ClO}^-$  是  $10^{27}$ ,  $\text{BrO}^-$  是  $10^{15}$ ,  $\text{IO}^-$  是  $10^{20}$ 。因此将卤素溶于硷中所获得的实际产物依赖于开始产生的次卤酸根进行歧化的速度, 而这些速度对于不同卤素是不同的, 并且随温度而改变。

$\text{ClO}^-$  在室温和低于室温时, 歧化速度缓慢, 因此当氯与“冷”碱作用时自然获得相当纯的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{ClO}^-$  溶液。在  $\sim 75^\circ\text{C}$  的热溶液中, 歧化速度相当快, 在适当条件下能以好的产率得到  $\text{ClO}_3^-$ 。

$\text{BrO}^-$  即使在室温也具有中等程度的歧化速度, 因此  $\text{BrO}^-$  只有在  $0^\circ\text{C}$  左右才能得到并保存。在  $50-80^\circ\text{C}$  温度下获得一定量的  $\text{BrO}_3^-$ :

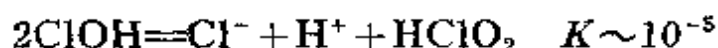


$\text{IO}^-$  的歧化速度在所有温度下都非常快, 因此在溶液中不存在  $\text{IO}^-$ 。碘与碱的反应按溴与碱的类似反应方程式定量地生成  $\text{IO}_3^-$ 。

现在我们来考虑尚未提到的含氧酸根与已经讨论过的含氧酸根之间的平衡与动力学关系。亚卤酸根和亚卤酸不是卤素的水

<sup>⑩</sup> D. C. Lindsey, D. G. Lister and D. J. Millen. *Chem Comm.*, 1969, 950.

解制得的。 $\text{HIO}_2$  明显地不存在,  $\text{HBrO}_2$  的存在仍有疑问, 而  $\text{HClO}_2$  又不能由  $\text{ClOH}$  的歧化所生成, 如果没有别的原因那就是平衡常数极为不利:



虽然反应



在平衡上是有利的, 但是  $\text{ClO}^-$  歧化为  $\text{ClO}_2^-$  和  $\text{Cl}^-$  (见上) 在平衡上更为大大有利, 以致第一个反应观察不到。

最后我们可以来考虑一下通过卤酸根的歧化来获得高氯酸根的可能性。因为  $\text{HXO}_3$  和  $\text{HXO}_4$  都是强酸, 这些平衡与 pH 值无关。反应:

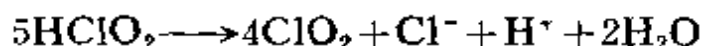


的平衡常数虽然高达  $10^{29}$ , 但是在溶液中, 即使  $100^\circ\text{C}$ , 反应进行得也非常缓慢, 因此不易制得高氯酸盐。不论是高溴酸盐还是高碘酸盐因其平衡常数分别是  $10^{-33}$  和  $10^{-53}$  都不能在相应的歧化反应中得到。

唯一确知的亚卤酸是亚氯酸, 在水溶液中用硫酸处理亚氯酸钡的悬浮液, 然后过滤掉硫酸钡沉淀制得。这是一个相当弱的酸 ( $K_a \approx 10^{-2}$ ), 并且不能分离出游离态。亚氯酸盐,  $\text{MClO}_2$ , 本身是通过  $\text{ClO}_2$  与碱溶液作用制得的:



亚氯酸用作漂白剂。在碱性溶液中, 亚氯酸根在长时间沸腾下也稳定, 于  $25^\circ\text{C}$  没有光照的情况下可保持一年不变, 然而在酸性溶液中迅速分解并被  $\text{Cl}^-$  所催化:



但反应机理是复杂的<sup>②</sup>。

② R. G. Keefer and G. Gordon. *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 239.

**卤酸** 仅知道碘酸以游离状态存在。这是用浓硝酸、过氧化氢、臭氧或某些其它强氧化剂氧化碘而获得的稳定的白色固体。正如已经指出的那样, 碘酸能脱水成为酸酐  $I_2O_5$ 。  $KHI_2O_6$  这样的盐能以固态存在可能是由于有利的晶格能和低的溶解度。在水溶液中主要物种是  $IO_3^-$  <sup>②</sup>。 氯酸与溴酸 在溶液中最好是由硫酸处理相应的卤酸钡制得。

所有卤酸都是强酸和强氧化剂; 还原机理, 例如被  $I^-$  还原, 是非常复杂的 <sup>②a</sup>。正如按八隅体所预计的一样, 卤酸根全都是在卤素价电子层中存在一个未公用电子对的角锥形结构。

某些正四价金属离子——特别是 Ce、Zr、Hf 和 Th——的碘酸盐能从 6N 硝酸中沉淀出来, 从而提供了一个有效的分离方法。

**高氯酸盐** 虽然  $ClO_3^-$  歧化成  $ClO_4^-$  和  $Cl^-$  在热力学上是非常有利的, 但反应在溶液中进行得非常缓慢, 因而不能构成一个合用的制备方法。高氯酸盐通常是由氯酸盐的电解氧化制得的。高氯酸的性质已在 5-13 节进行了讨论。

差不多实际上所有正电性金属的高氯酸盐都是知道的。除某些低电荷, 大体积的阳离子高氯酸盐, 如  $CsClO_4$ 、 $RbClO_4$  和  $KClO_4$  外, 全都易溶于水。含有四面体  $ClO_4^-$  离子的固体高氯酸盐常与其它四面体阴离子, 例如  $MnO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $BF_4^-$  的盐同晶。高氯酸离子一个特别重要的性质是它在络合物中很少有作为配位体的倾向。利用这种性质, 高氯酸盐广泛用于络离子生成的研究中, 其假设是: 没有必要因为高氯酸盐的存在而需要考虑对结果进行某些修正。这种假设对于水溶液虽然常常可能是正确的, 但也有一些现象表明, 当没有其它配位体来竞争时, 高氯酸根也呈现给予体能力。 $(CH_3)_3SnClO_4$  和  $[Co(MeSC_2H_4SMe)_2(ClO_4)_2]$  给这方面

---

<sup>②</sup> R. A. Direk *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **77**,

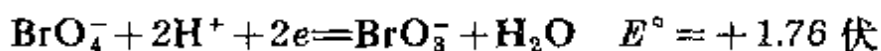
提供了特别令人信服的实例;但是在某些情况下,例如  $\text{Copy}_4(\text{ClO}_4)_2$ , 即使在水溶液中, 某些络合作用也是可能的。(见 21-8 节)<sup>②</sup>。要避免使用如  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$  这样的有机金属离子, 因为这样的盐常有爆炸的危险; 采用性质与  $\text{ClO}_4^-$  非常相似的三氟甲基磺酸离子,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{PF}_6^-$  或  $\text{BF}_4^-$  较好, 即使是  $\text{BF}_4^-$  和  $\text{PF}_6^-$  也能作为配位体作用<sup>②a</sup>。虽然  $\text{ClO}_4^-$  从电极电势上看是好的氧化剂:



但在水溶液中仅被  $\text{Ru}^{\text{II}}$ 、 $\text{V}^{\text{II}}$ 、 $\text{V}^{\text{III}}$  和  $\text{Ti}^{\text{III}}$  还原<sup>③</sup>。尽管用  $\text{Eu}^{2+}$  或  $\text{Cr}^{2+}$  还原在电极电势上更为有利却没有反应发生, 原因不完全清楚。

**高溴酸和高溴酸盐** 高溴酸仅在最近才制备出来, 而在此以前有很多文章在理论上断言它是不存在的<sup>④</sup>。这是一个在所有能用的制备方法都使用之前就得出某些化合物不存在的愚蠢结论的极好例子。

#### 电极电势



表明只有最强的氧化剂才能生成高溴酸盐<sup>②a</sup>。臭氧( $E = +2.07$  伏)和  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $E = +2.01$  伏)没有使之氧化可能是动力学的原因。高溴酸盐是较  $\text{ClO}_4^-$  (1.23 伏)或  $\text{IO}_4^-$  (1.64 伏)更强的氧化剂; 对

②a 见, 如, A. F. M. Barton and G. A. Wright, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1747, 2096.

② W. C. Jones and W. E. Bull, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1849.

②a H. G. Mayfield and W. E. Bull, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 2279; P. Legzdins *et al.*, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 3322.

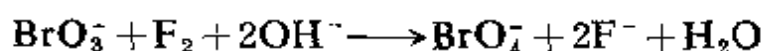
③ K. W. Kallen and J. E. Early, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1152; E. Bishop and N. Adams, *Talanta*, 1970, 17, 1125.

④ 参见 M. M. Cox and J. W. Moore, *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 627.

②a G. K. Johnson *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 119.

于这种反常现象没有一个令人满意的解释，而这种高氧化态的类似不稳定性也存在于其它第一长周期元素中，例如在 S、Se、Te 族中的 Se。

少量的高溴酸或高溴酸盐能通过  $\text{BrO}_3^-$  的电解氧化或与  $\text{XeF}_2$  作用制得，但最好是用氟在 5M NaOH 溶液中氧化  $\text{BrO}_3^-$  制备。采用更为复杂的程序能得到纯溶液<sup>②</sup>



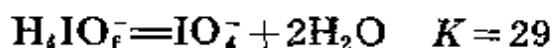
$\text{HBrO}_4$  溶液能浓缩到 6M (55%) 而不分解，即使高达 100°C 也长期稳定。能获得直至 83% 的更浓的溶液但不稳定，水合物， $\text{HBrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  可结晶出来。该离子为四面体结构<sup>③</sup>，其  $\text{Br}-\text{O} = 1.61\text{\AA}$  (参考  $\text{ClO}_4^-$  中  $\text{Cl}-\text{O} = 1.45\text{\AA}$ ， $\text{IO}_4^-$  中  $\text{I}-\text{O} = 1.79\text{\AA}$ )。

在稀溶液中，25°C 时高溴酸是弱氧化剂，缓慢地被  $\text{I}^-$  或  $\text{Br}^-$  还原但不被氯还原。但是 3M 高溴酸很容易氧化不锈钢，12M 酸迅速氧化  $\text{Cl}^-$  并且与薄纸接触爆炸。高于 6M 的溶液异常不稳定但不爆炸。

纯的高溴酸钾稳定到 275°C，随即分解为  $\text{KBrO}_3$ ；甚至  $\text{NH}_4\text{BrO}_4$  也能稳定到 170°C 左右<sup>④</sup>。

**高碘酸和高碘酸盐** 高碘酸以四面体离子  $\text{IO}_4^-$  在溶液中以及某些水合形式中存在。高碘酸盐的复杂性与所知道的 Sb 和 Te 的含氧酸相类似，而在化学计量上高碘酸盐常与碲酸盐类似。

在酸性溶液中主要平衡是：



② E. H. Appelman, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 223.

③ S. Siegel, B. Fain and E. H. Appelman, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1190.

④ J. N. Keith and I. J. Solomon, *Inorg. Chem.* 1970, 9, 1560.

在 25°C 水溶液中主要是以高碘酸根  $\text{IO}_4^-$  形式存在, 其水合形式称为正碘酸根。有一些证据指出, 在非常浓的酸中, 例如 10M  $\text{HClO}_4$ , 生成  $\text{I}(\text{OH})_2^+$  离子。各种与 pH 值有关的平衡均迅速达到;  $\text{IO}_4^-$  水合的动力学研究指出这种水合平衡既可按一步也可按二步途径进行(图 16-2), 后者的可能性更大。

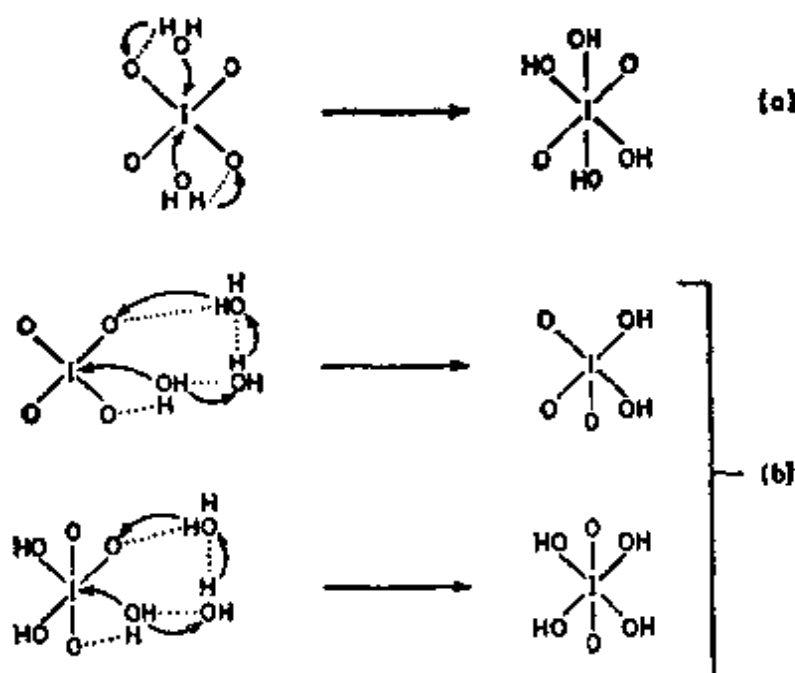
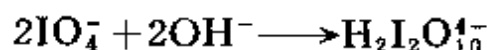


图 16-2  $\text{IO}_4^-$  水合成  $\text{IO}_2(\text{OH})_2^-$  机理示意图 (a)一步 (b)二步  
虚线表示氢键。

有几种形式的高碘酸盐, 但一般均在结构中存在着一个  $\text{IO}_6$  的八面体。最通常的是  $\text{NaH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$  和  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$  这样的酸式盐, 但当  $\text{CsOH}$  加到  $\text{H}_5\text{IO}_6$  溶液中则生成高碘酸盐  $\text{CsIO}_4$  的沉淀<sup>②</sup>。游离酸  $\text{H}_5\text{IO}_6$  能 80°C 脱水成  $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_6$ , 在 100°C 脱水成  $\text{HIO}_4$ 。

在碱性溶液中, 高碘酸盐二聚<sup>②, ③</sup>:



② R. M. Kress, H. W. Dogden and C. J. Nyman, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 446.

③ J. Aveston, *J. Chem. Soc., A*, 1963, 273; G. J. Buist, W. C. Hipperson and J. D. Lewis, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 307.

在溶液中的二聚离子大概和结晶盐  $K_4H_2I_2O_{10} \cdot 8H_2O$  中所发现的单个离子  $[O_3(OH)IO_2IO_3(OH)]^{4-}$  一样, 该离子是具有共用一个棱边的两个八面体  $IO_6$ 。  $Cs^+$  盐能通过将  $CsIO_4$  与过量  $CsOH$  一起加热而制得, 在  $60^\circ C$  脱水成  $Cs_4I_2O_8$ 。<sup>②</sup>

高碘酸的主要特征是强氧化剂, 反应一般平稳而且迅速, 因而用于分析上, 例如能将亚锰离子氧化成高锰酸根反应中可以放出臭氧(来自于氧原子)而不是过氧化氢。

高碘酸及其盐通常也用于有机化学<sup>③</sup>。

## 卤素互化物及其离子

### 16-14 概观

卤素生成二元或三元相互结合的化合物。除  $BrCl$ 、 $ICl$ 、 $ICl_3$  和  $IBr$  外, 这些化合物全都是  $ClF$ 、 $BrF_3$ 、 $IF_3$  和  $IF_7$  这样的卤素氟化物(表 16-6)(下面)。三元化合物仅以多卤离子存在, 它们的基本类型列于表 16-7 和 16-8 中。

所有卤素间化合物都是  $XX'_n$  型, 这里  $n$  为奇数, 当  $n$  大于 1 时,  $X'$  总是较轻的卤素。因为  $n$  总是奇数, 故所有卤素互化物都为抗磁性, 所有价电子都是以共用(成键)或以未共用电子对的形式存在。由于一般奇电子分子很少并且不稳定似乎这也是合理的, 可以预计任何其它新的卤素互化物——如果发现的话——也将是含有偶数原子的。三元卤素互化物尚属未知, 虽然曾力图制得它们。这可能是因为生成的任何三元化合物很容易重新分配而生成(可能是)更稳定的二元化合物和(或)卤素混合物的缘故。另外一个普遍现象是具有高  $n$  值的化合物的稳定性随  $X$  的增大

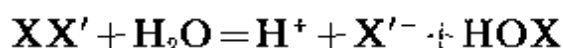
---

<sup>②</sup> B. Sklarz, *Quart. Rev.*, 1967, **21**, 3; G. Dryhurst, *Periodate oxidation of Diols and Other Functional Groups*, Pergamon Press, 1970.

和  $X'$  的减小而增大。

卤素互化物的结构在不同准确程度上都是已知的。它们的结构和用分子的电子构型<sup>③</sup>来说明结构已在第四章中讨论过。

在化学上卤素互化物全都很活泼。是腐蚀性氧化剂,与大部份其它元素作用生成卤化物的混合物。全都或多或少的易于水解(某些,如  $\text{BrF}_3$ , 在这水解时有爆炸的危险),在某些情况下按方程式



进行。双原子化合物常常加到乙烯双键上并且能与较重的碱金属和碱土金属作用而得到多卤化合物的盐。

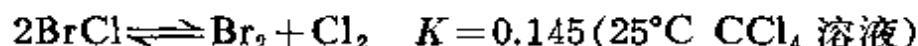
双原子化合物是  $\text{ClF}$ 、 $\text{BrF}$ 、 $\text{IBr}$  和  $\text{ICl}$ 。在物理性质上它们通常具有组份卤素的中间性质。当然它们都是极性分子而卤素分子不是。 $\text{ClF}$  为无色;  $\text{BrF}$ 、 $\text{BrCl}$ 、 $\text{ICl}$  和  $\text{IBr}$  是红色或浅红棕色。除在光谱上以微量发现外,不存在有  $\text{IF}$ ; 显然是  $\text{IF}$  太不稳定,容易歧化为  $\text{IF}_3$  和  $\text{I}_2$  以致于分离不出来。其它能分离出来的双原子化合物对于歧化具有不同程度的稳定性并存在有如下的稳定性顺序:  $\text{ClF}(2.9 \times 10^{-11}) > \text{ICl}(1.8 \times 10^{-3}) > \text{IBr}(4.9 \times 10^{-2}) > \text{BrCl}(0.34)$ , 括号中的数字是气相化合物和单质在  $25^\circ\text{C}$  标准状态下的歧化常数。在这个顺序中没有列入  $\text{BrF}$ , 这是因为  $\text{BrF}$  极不稳定,其特征歧化是成为  $\text{Br}_2$  和  $\text{BrF}_3$ ; 这不是因为  $\text{BrF}$  键特别弱(210 千焦/摩),而是歧化产物很稳定。

$\text{ClF}$  能在  $220-250^\circ\text{C}$  下直接反应制得并且通过蒸馏很容易从  $\text{ClF}_3$  中分离出来,但最好是用  $\text{Cl}_2$  和  $\text{ClF}_3$  在  $250-350^\circ\text{C}$  下反应制得。 $\text{BrF}$  也可以从  $\text{Br}_2$  与  $\text{F}_2$  直接反应得到,但由于它很易歧化从未得到过高纯度  $\text{BrF}$ 。用液氯和按化学计量固体碘作用得到液体产物,冷却使其固化得到浅棕红色片状( $\beta$  形)的一氯化碘。它

---

③ B. M. Deb and C. A. Coulson, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 958

很易转化为 $\alpha$ 形血红色针状体。 $\text{BrCl}$ 不稳定<sup>⑩a</sup>：



固体 $\text{IBr}$ 可以由元素直接化合得到,在蒸汽状态吸热并大量离解。尽管 $\text{BrX}$ 化合物不稳定,但用 $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ 处理 $\text{Br}_2$ 而获得的氟磺酸盐 $\text{BrOSO}_2\text{F}$ <sup>⑩b</sup>能稳定到 $150^\circ\text{C}$ 。

三氯化碘, $\text{ICl}_3$ ,也是用液氯与化学计量的碘(与 $\text{ICl}$ 类似)相作用,或用不足量的碘然后蒸发过量的氯而得到。它是绒毛状的橙色粉末,高于室温则很不稳定。

最重要和研究的最多的化合物是卤氟化物。

## 16-15 卤氟化物<sup>⑪</sup>

这些化合物以及它们的某些重要物理性质列于表 16-6 中。

表 16-6 卤氟化物的某些物理性质

	熔点( $^\circ\text{C}$ )	沸点( $^\circ\text{C}$ )	比电导 <sup>a</sup> $25^\circ\text{C}$ (欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$ )	结 构
$\text{ClF}$	-156.6	-100.1	—	平面,畸变“T”形 正方锥
$\text{ClF}_3$	-76.3	11.75	$3.9 \times 10^{-9}$	
$\text{ClF}_5$	-103	-14	—	
$\text{BrF}$	-33	20	—	平面,畸变“T”形 正方锥
$\text{BrF}_3$	9	126	$>8.0 \times 10^{-9}$	
$\text{BrF}_5$	-60	41	$9.1 \times 10^{-9}$	
$\text{IF}_3$	—	—	—	正方锥 五角双锥
$\text{IF}_5$	10	101	$5.4 \times 10^{-9}$	
$\text{IF}_7$	6.45 <sup>c</sup>	—	—	

a 根据能被痕量水水解的可能性来看,文献中的数据可能非常不准确。

b 于氟利昂(Freon)中在 $-78^\circ\text{C}$ 采用 $\text{I}_2$ 的氟化获得,断定是黄色粉末, $-35^\circ\text{C}$ 以上分解成 $\text{I}_2$ 和 $\text{IF}_5$ 。

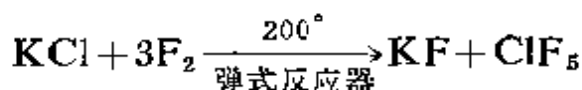
c 三相点,在一个大气压下于 $4.77^\circ$ 升华。

⑩a T. Surles and A. I. Popov, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2049.

⑩b A. M. Qureshi and F. Aubke, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1116.

⑪ L. Stein in *Halogen Chemistry*, V. Gutmann, ed., Vol. 1, Academic Press, 1967.

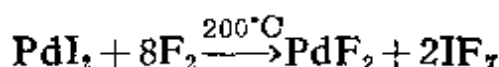
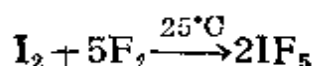
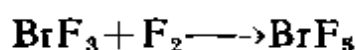
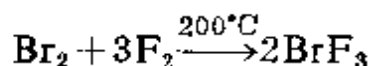
ClF 和 BrF 的制备已经谈过。ClF<sub>3</sub> 能在 200—300°C 由元素直接化合而得, 并且适宜于商业生产。将 ClF<sub>3</sub> 与 KF 反应转变成 KClF<sub>4</sub> 然后在 130—150°C 将该盐热分解可对 ClF<sub>3</sub> 进行纯化。高于 200°C 将 FCl<sub>3</sub> 与 F<sub>2</sub> 作用制得 ClF<sub>5</sub> 但最好是按反应:



制备。ClF<sub>5</sub> 是无色气体, 较 ClF<sub>3</sub> 不稳定一些, 高于 165°C 存在下列平衡<sup>②</sup>:



其它卤氟化物最好是按反应:

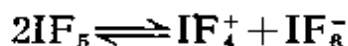


制备。

卤氟化物非常活泼, 与水或有机物剧烈反应甚至爆炸。它们对无机物或用氮稀释的有机物是强的氟化剂。最常用的化合物是 ClF、ClF<sub>3</sub> 和 BrF<sub>3</sub><sup>③</sup>。尽管通常能用的只是一些定性数据, 活泼次序毕竟有如下大致顺序:



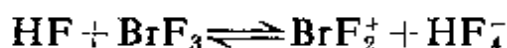
某些化合物, 特别是 ClF、BrF<sub>3</sub> 和 IF<sub>5</sub>, 具有高的气化熵, 这反映出它们在液态存在某种缔合; BrF<sub>3</sub> 和 IF<sub>5</sub> 还呈现有明显的导电性。考虑到这些现象, 假设除了本身离解外, 还通过氟桥而缔合。



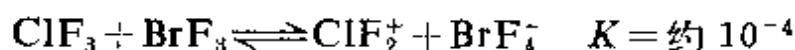
② G. A. Hyde and M. M. Bondakian, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2648.

③ T. Surles *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 611, 913.

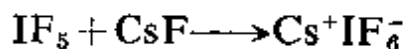
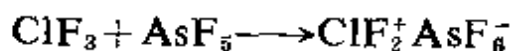
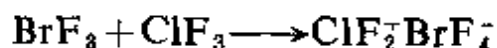
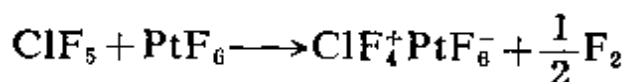
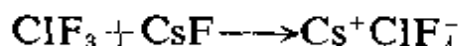
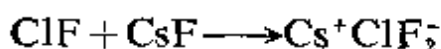
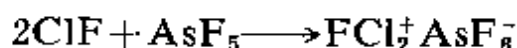
和其它溶剂体系类似——例如在液体  $\text{BrF}_3$  中,  $\text{BrF}_2^+$  将是“酸”而  $\text{BrF}_4^-$  是碱。事实上, 将适当的化合物, 例如  $\text{BrF}_3 \cdot \text{SbF}_5$  (或  $\text{BrF}_2^+ \cdot \text{SbF}_6^-$ ) 和  $\text{KBrF}_4$ , 溶解在  $\text{BrF}_3$  中得到高导电性溶液。在液体  $\text{HF}$  中, 平衡



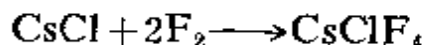
也得到了确切的证明<sup>②</sup>, 但在  $\text{ClF}_3$ - $\text{BrF}_3$  混合物中, 平衡是:



通过卤氟化物与路易斯酸, 如  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$  等, 或路易斯碱, 如  $\text{F}^-$  和  $\text{NOF}$ , 作用已制得了大量含有氟络卤素阳离子或氟络卤素阴离子的盐<sup>③-⑤</sup>(表 16-7)。虽然这些产物很明显是离子性, 但并不能得出全都是离子性的结论, 其中某些最好看作为是卤氟化物的加合物, 卤氟化物的作用象一种路易斯碱, 这类反应的例子是:



这些盐通过其它反应也能制得, 例如:



虽然 X-射线研究应能回答离子性的问题, 但结果并不总是清

② R. J. Gillespie and M. J. Morton, *Quart. Rev.*, 1971, 25, 553.

③ K. O. Christie and W. Sawodny, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 212.

④ S. P. Beaton et al., *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2175.

⑤ F. O. Roberts and G. Mamantov, *Inorg. Chem. Acta*, 1968, 2, 317.

楚的。例如在  $\text{ClF}_2^+$  和  $\text{BrF}_2^+$  的  $\text{SbF}_6^-$  盐中, Cl 和 Br 原子与两个氟较近而与另两个氟(属于  $\text{SbF}_6^-$  离子)较远成一强畸变的正方形<sup>③</sup>。因此至少大致可以说固体含有  $\text{XF}_2^+$  离子。类似的情况对于加合物  $\text{ICl}_3 \cdot \text{SbCl}_5$  也是存在的, 它也具有一个围绕 I 的 Cl 的畸变的正方形。

表 16-7 卤素的氟络阳离子和阴离子

母 体	阳离子	阴离子	母 体	阳离子	阴离子
$\text{ClF}$	$\text{FCl}_2^+$	$\text{ClF}_4^-$	$\text{BrF}_3$	$\text{BrF}_4^+$	$\text{BrF}_6^-$
$\text{ClF}_3$	$\text{ClF}_2^+$	$\text{ClF}_4^-$	$\text{IF}_5$	$\text{IF}_4^+$	$\text{IF}_6^-$
$\text{ClF}_5$	$\text{ClF}_4^+$	—	$\text{IF}_7$	$\text{IF}_6^+$	—
$\text{BrF}_5$	$\text{BrF}_4^+$	$\text{BrF}_6^-$			

象  $\text{IF}_6^-$  离子的  $\text{Cs}^+$  盐, 呈现较八面体低的对称性(参考  $\text{XeF}_6$  和 4-7 节的讨论)并且在固态应是聚合体<sup>④</sup>。虽然  $\text{BrF}_6^-$  已很好确认, 但对  $\text{ClF}_6^-$  却没有存在的证据<sup>⑤</sup>, 认为这是由于  $\text{ClF}_5$  具有一个定域的孤对电子和五个 F 原子从而在配位上讲已达到饱和的缘故; 与此相应,  $\text{ClF}_5$  也不呈现缔合。

对于某些阴离子物种, 已得到了很好的确认, 例如晶体的  $\text{KBrF}_4$  中和液体的  $\text{BrF}_3$  中存在正方形  $\text{BrF}_4^-$  离子<sup>⑥</sup>。

$\text{ClF}_3$  或  $\text{ClF}_5$  与  $\text{SbF}_5$  作用, 当反应物已小心纯化, 分别生成  $\text{SbF}_6^-$  的  $\text{ClF}_2^+$  或  $\text{ClF}_4^+$  盐, 否则生成组成未明的顺磁性物种<sup>⑦</sup>。

③ A. J. Edwards and R. J. C. Sills, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2697. K. O. Christie and C. J. Schack, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2296.

④ K. O. Christie and C. J. Schack, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1852; T. Surles *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2726.

⑤ K. O. Christie and J. S. Muirhead, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 7777.

## 16-16 其它卤素互化物离子<sup>④</sup>,<sup>⑤</sup>

除了上面讨论的氟络离子外,某些其它类型也是知道的,其例列于表 16-8 中。

表 16-8 多卤离子的主要类型<sup>a</sup>(除氟络离子外)

阳离子 $X_n^+$	阴离子 <sup>b</sup>		阳离子 $X_n^+$	阴离子 <sup>b</sup>	
	$X_3^-$	$X_5^-$		$X_7^-$	$X_9^-$
$Br_2^+$	$Cl_3^-$		$I_3^+$	$I_2Cl^-$	$I_5^-$
$I_2^+$	$Br_3^-$	$ICl_4^-$	$I_4^+$	$IBr_3^-$	
$Cl_3^+$	$I_3^-$	$IBrCl_3^-$	$ICl_3^+$	$ICl_2^-$	
$Br_3^{+a}$	$Br_2Cl^-$	$I_7Br_2Cl^-$	$I_2Cl^{+}(7)$	$IBrCl^-$	
$I_3^+$	$BrCl_2^-$	$I_3Cl^-$		$IBrF^-$	

<sup>a</sup> 也有  $I_7^-$ ,  $I_9Br^-$ ,  $Br_3Cl^-$ ,  $I_9^-$ ; 对于氟络形式见表 16-7。

<sup>b</sup> 一般作为大一价阳离子,例如  $Cs^+$ ,  $Et_4N^+$  等, 的盐存在

<sup>c</sup> 作为  $Sb_2F_{10}^-$  盐(A. J. Edwards and E. R. Jones, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 2318)

阴离子物种最早确认的一个是  $I_3^-$ , 其生成用来解释  $I_2$  在水中的溶解度由于加入  $KI$  而增加的现象。很少有其它阴离子在水溶液中是稳定的, 最稳定的是  $I_3^-$ 。在  $CH_3OH$  或  $CH_3CN$  这样的非水解质中, 则稳定性要高得多。很多阴离子, 特别是大的阴离子, 仅能与大的阳离子, 如  $Cs^+$  或  $R_4N^+$  存在于结晶盐中。这些阴离子及其盐通常是由  $X^-$  和  $X_2$  直接反应制得, 例如:



简单的  $X_3^-$  离子中,  $Cl_3^-$  最不稳定, 不过用氯饱和  $Cl^-$  的浓溶液时也能生成:



在溴体系中对于  $Br_3^-$  的存在有少量的证据, 但对于碘, 已十分肯定存在一系列多碘离子  $I_5^-$ ,  $I_7^-$  和  $I_9^-$ <sup>⑥</sup>。

④ A. I. Popov in *Halogen Chemistry*, V. Gutman, ed., Vol. I, p. 225, Academic Press, 1967.

$X_3^-$  为线形但不一定对称。在溶液中  $I_3^-$  似乎是对称的, 正如在  $Ph_4As^+I_3^-$  中那样; 但在  $CsI_3$  中存在两种 I—I 键距(2.83 和 3.03 Å), 在三碘化氢苯酰胺中则以长聚合链存在。在  $CsBr_3$ 、 $CsI_2Br$  和  $CsIBr_2$  中的阴离子也是不对称的<sup>②a</sup>。

$I_5^-$  离子(图 16-3)最好能描述为是由  $I^-$  和两个与之相当弱配位的  $I_2$  分子所构成;  $I_7^-$  似乎也能类似看待, 但  $I_5^-$  和两个  $I_2$  分子之间的键要弱得多——这样的排列是否能真正组成一个单独的“离子”是有问题的。

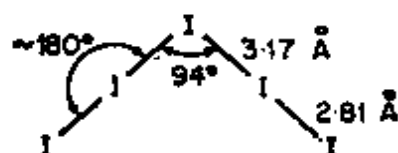
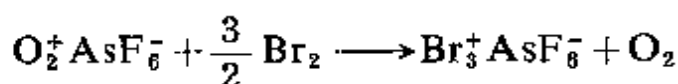
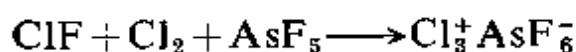


图 16-3 在  $[Me_4N]I_5$  中五碘离子  $I_5^-$  的结构

阳离子物种 没有  $X^+$  型的任何离子存在的证据, 但已知有  $Br^+$  和  $I_2^+$ 。  $Cl_3^+$  和  $Br_3^+$  离子按反应:



制得<sup>③</sup>, <sup>④</sup>。

含碘阳离子得到了较好的证实, 但它们仅存在于低亲核性介质中, 因为在较强的给予体溶剂中这些离子不是受到进攻就是被络合而生成像  $[py_2I]^+$  这样的络离子。

当碘溶于氟磺酸进而加入  $S_2O_6F_2$  进行氧化时, 随着所加氧化剂量的不同能获得  $I(SO_3F)_3$ 、 $I_2^+$ 、 $I_3^+$  和  $I_5^+$ <sup>④</sup>。例如等摩尔量反应

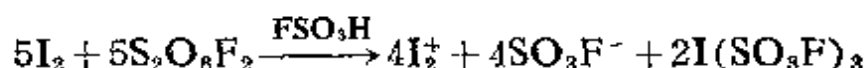
② L. E. Topol, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 736.

②a J. E. Davies and E. K. Nunn, *Chem. Comm.*, 1969, 1274.

③ O. Glemser and A. Sinali, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, 8, 517.

④ R. J. Gillespie, J. B. Milne and M. J. Morton, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2221

时有:



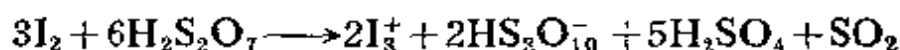
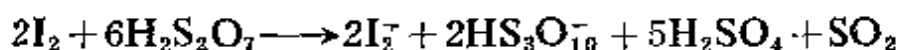
所生成的蓝色以及光谱行为曾被说成是  $\text{I}^+$ , 现在指出是由于  $\text{I}_2^+$  的缘故。

含有  $\text{I}_2^+$  离子的溶液具有  $\mu_{\text{eff}} = 2.0\text{B.M.}$  的顺磁性, 相应于每个  $\text{I}_2^+$  离子含有一个未成对电子如预期那样溶液在冷却时变为抗磁性并成棕色, 这归因于二聚作用:



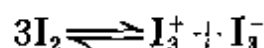
用  $\text{I}_2$  和  $\text{SbF}_5$  反应已制得  $\text{I}_2^+$  阳离子的溶液和固体<sup>⑤</sup>,  $\text{I}_2^+$  阳离子是蓝色。

$\text{I}_2^+$  和  $\text{I}_3^+$  的溶液能在发烟硫酸中氧化  $\text{I}_2$  制得:



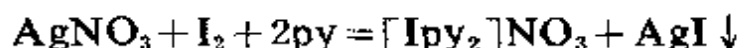
但  $\text{ICl}_3$  在发烟硫酸中生成  $\text{ICl}_2^+$ <sup>⑥</sup>。

最后, 熔融碘能导电, 这点能通过碘的自身离解来解释。



**卤素阳离子的络合物** 虽然  $\text{I}^+$  离子可能不存在, 但  $[\text{Ipy}_2]^+\text{X}^-$  ( $\text{X}^- = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{RCO}_2^-$  或  $\text{ClO}_4^-$ ) 或  $\text{IpyX}$  型化合物却是知道的, 后者中的阴离子如在  $\text{IpyONO}_2$  或  $\text{IpyOCOR}$  中也是配位的。

这样的化合物一般是在  $\text{CH}_3\text{Cl}$  中用化学计量的碘和过量吡啶与银盐作用而制得, 例如:



除去  $\text{AgI}$  后能从溶液中分离出络合物。在氯仿中电解  $[\text{Ipy}_2]^+\text{NO}_3^-$  在阴极得到碘; 然而  $\text{pyIOCOR}$  型的化合物在丙酮中仅为

⑤ R. D. W. Kemmitt et al., *J. Chem. Soc., A*, 1968, 682.

⑥ R. J. Gillespie and K. C. Malhotra, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1751.

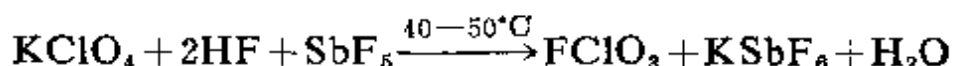
弱导电溶液。 $I_2$  和吡啶直接反应生成的化合物用 X-射线研究指出是含有一个与  $I_3^-$  和  $I_2$  分子在一起的平面离子  $[pyIpy]^+$ 。该类型的唯一其它离子  $[(NH_2)_2CS]_2I^+ \cdot I^-$  是碘与硫脲放在一起研磨制得的<sup>④7</sup>。

类似的但是不太稳定的氯和溴的络合物也是知道的。

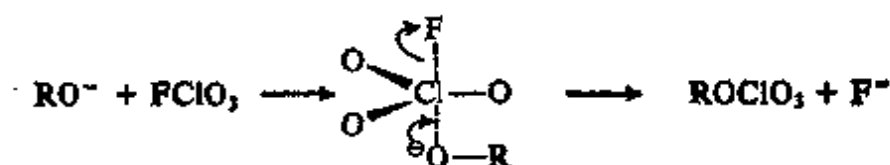
## 其它化合物

### 16-17 含氧卤氟化物<sup>④8</sup>

这类化合物中最重要的是氟化高氯酰,  $ClO_3F$ , 它可通过  $F_2$  或  $FSO_3H$  与  $KClO_4$  作用制得, 不过最好是用  $KClO_4$  与超级酸<sup>④9</sup>, (例如  $HF$  与  $SbF_5$  的混合物) 溶剂分解反应制得



这种有毒气体(熔点  $-147.8^\circ C$ , 沸点  $-46.7^\circ C$ ) 对热稳定到  $500^\circ C$ , 而且也不水解。加热时是一种强氧化剂并且具有选择氟化性, 特别是对  $CH_2$  基上氢被  $F$  取代的反应<sup>⑤0</sup>。也能用于有机化合物中引入  $ClO_3$  基团, 例如使  $C_6H_5Li$  转变为  $C_6H_5ClO_3$ , 在这些反应中  $FClO_3$  似乎是进攻氯原子的<sup>⑤1</sup>亲核试剂, 例如:



④7 H. Hope and G. H. Y. Lin, *Chem. Comm.*, 1970, 169.

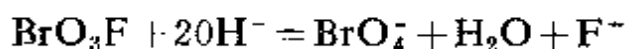
④8 V. M. Khutsoretskii, L. V. Okhlobystina and A. A. Fainzil'berg, *Russ. Chem. Rev.*, 1967, 36, 145(综合评论)

④9 C. A. Wamser, W. B. Fox, D. Gould, and B. Sukornick *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1933.

⑤0 M. Schlosser and G. Heinz, *Chem. Ber.*, 1969, 102, 1944.

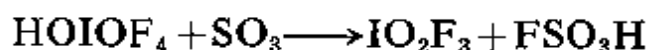
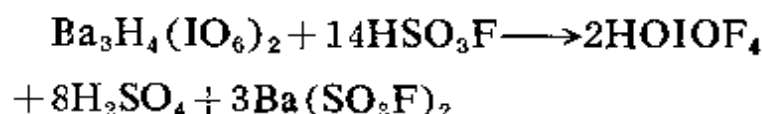
⑤1 W. A. Sheppard, *Tetrahedron Letters*, 1969, 83.

氟化高溴酰<sup>②</sup>, 熔点  $-110^{\circ}\text{C}$ , 按类似方法制得, 但较  $\text{ClO}_3\text{F}$  更活泼并且被碱所水解:



该反应大概是通过  $\text{OH}^-$  对 Br 的最初结合性进攻进行的。

其它化合物, 如爆炸性的  $\text{ClO}_2\text{F}$  由氟化氯的水解生成并与路易斯酸\*作用生成  $\text{ClO}_2^+$  离子的盐<sup>③</sup>,  $\text{ClOF}_3$  和  $\text{IO}_2\text{F}_3$ 。后者按反应



制得, 这种白色固体(沸点  $41^{\circ}\text{C}$ ) 在溶液中根据  $\text{F}^{19}$  的核磁共振光谱的结果似乎以两个三角双锥异构体形式存在<sup>④</sup>。

## 16-18 碘(III)的化合物

已知大量这类化合物, 其中绝大部分均含有机基团<sup>⑤</sup>。仅有的溴的化合物是  $\text{K}[\text{X}(\text{OSO}_2\text{F})_4]$  和  $\text{X}(\text{OSO}_2\text{F})_3$ , 这里  $\text{X} = \text{Br}$  或  $\text{I}$ <sup>⑥</sup>。如果在过量  $\text{I}_2$  的乙醚溶液中于  $-85^{\circ}\text{C}$  加入  $\text{AgClO}_4$  得到含有  $\text{I}(\text{ClO}_4)_3$  的黄色溶液:



在乙酸酐存在下发烟硝酸氧化碘生成  $\text{I}(\text{OCOCH}_3)_3$  化合物。

<sup>②</sup> H. H. Claassen and E. H. Appelman, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 622.

<sup>③</sup> K. O. Christie, C. J. Schack, D. Pilipovitch and W. Sawodny, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2489.

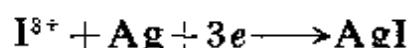
<sup>④</sup> A. Engelbrecht and P. Peterfy, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, 8, 768.

\* 原文有误——译者注

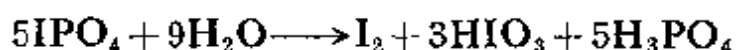
<sup>⑤</sup> D. F. Banks, *Chem. Rev.*, 1966, 66, 243(广泛评论)

<sup>⑥a</sup> H. A. Carter et al., *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2485.

在乙酸酐和磷酸存在下用浓硝酸氧化得到  $\text{IPO}_4$  化合物。对于这些化合物尽管没有直接的结构资料能被采用，但将它们看作是共价可能较好。虽然如此，但它们能发生电离，并且当  $\text{I}(\text{OCOCH}_3)_3$  在乙酸酐中的饱和溶液电解时，在镀银的铂网阴极上生成的碘化银的量与假设碘以  $\text{I}^{3+}$  存在按法拉第定律所计算的完全一样：



这些化合物对潮气敏感，高于室温则不够稳定。它们水解时  $\text{I}^{\text{III}}$  同时歧化。以  $\text{IPO}_3$  为例其反应为：



共价的  $\text{I}^{\text{III}}$  也知道在三苯基碘  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{I}$  以及大量二芳基碘鎓盐，如  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{X}^-$  中存在，后者中的 X 可以是某个普通阴离子。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ICl}$  这样的芳基化合物也是众所周知的并能通过直接反应制得；它们可以看作是具有以氯原子为轴，苯基和孤对电子在赤道面上的三角双锥结构。这些化合物能用于烯烃的氯化。

**含氧化合物** 所谓的硫酸亚碘酞， $(\text{IO})_2\text{SO}_4$ ，是用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用于  $\text{I}_2\text{O}_5$  和  $\text{I}_2$  所获得的黄色固体，具有以阴离子交联的聚合  $(\text{I}-\text{O})_n$  链。与此类似，在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中， $\text{HIO}_3$  如果浓度较低得到的是单体  $\text{IO}_2\text{HSO}_4$ ，但在高浓度时发生聚合而生成白色固体  $\text{I}_2\text{O}_5\text{SO}_3$ 。

## 氟的有机化合物<sup>⑧</sup>

虽然卤素生成无数有机化合物，但本书仅简要介绍某些有机氟化化合物的性质，尤其是其特殊的制备方法。

### 16-19 制法

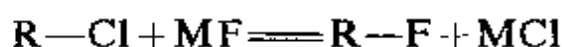
主要制法如下：

---

<sup>⑧</sup> W. A. Sheppard and C. M. Sharts, *Organic Fluorine Chemistry*, Benjamin, 1970(综合专论)

## 1. 用金属氟化物取代其它卤素

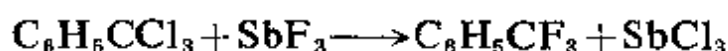
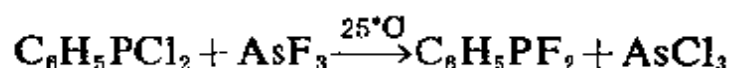
对于反应



的推动力,部份依赖于 MF 与 MCl 自由能的差值,这个差值与晶格能的差值大致相当。因为晶格能与离子间距离的倒数成正比,所以当从 MF 生成 MCl 时自由能的增加也就与在 MF 和 MCl 中离子半径之和的倒数差成正比。因此,阳离子 M 越大,则对于上述反应的自由能越有利,因此氟交换能力随着同晶化合物中金属离子半径的增大而增大。例如在碱金属中, LiF 最差, CsF 最有效。对于 AgF, 由于在 AgCl 中非离子键的贡献, 晶格能差值小使得 AgF 是非常强的氟化剂。

其它氟化剂有  $AgF_2$ 、 $CoF_3$ 、 $SbF_5$ (+ $SbCl_5$  催化剂)、 $HgF_2$ 、 $KHF_2$ 、 $ZnF_2$ 、 $AsF_5$  等, 它们在具体条件下各有其自己独特的长处。

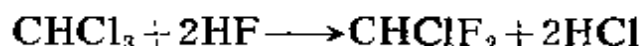
某些氟化例子是:



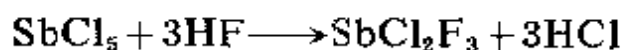
2. 用氟化氢取代其它卤素 显然这是一个不用金属氟化物而用 F 取代 Cl 在工业生产上十分想望的方法。无水 HF 比较便宜并能在不少情况下使用, 如



沸点  $-29.8^\circ C$     沸点  $23.7^\circ C$

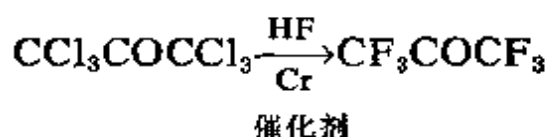


从  $CCl_4$  得到的产物是具有广泛用途的喷气推进剂。这样的反应要求  $SbCl_5$  作催化剂, 温度  $50-150^\circ C$ , 压力  $50-500$  磅/吋<sup>2</sup>。反应步骤似为:

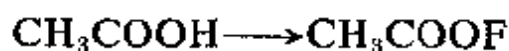
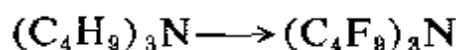
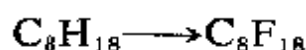
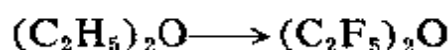




也有其它在较为温和条件下使用的催化剂, 一个重要的例子是在像下述反应中使用  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  或  $\text{Cr}^{\text{V}}$  的氟化物:

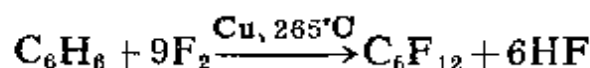


3. 用氟电解取代氢 不论是在实验室还是在工业上一个最重要的制法是在液体 HF 中在低于释放氟所要求的电压下 ( $\sim 4.5$ —6 伏) 电解有机化合物<sup>⑤</sup>。采用 Ni 为阳极, 钢为阴极的钢制电解槽, 氟化作用在阳极进行。尽管很多有机化合物在液体氟化氢中是导电的, 但仍需加入导电添加剂。这类氟化例子有:



4. 用氟直接取代氢 即使在通常条件下, 大部份有机化合物与氟混合会着火或爆炸, 但在适当条件下, 很多化合物直接氟化还是可能的。存在两种主要技术。

催化氟化是使反应物在催化剂存在下与用氮气稀释的氟相混合<sup>⑥</sup>。催化剂可以是铜网、镀银铜网或氟化铯。其中一例是:

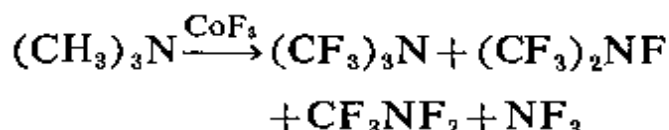


⑤ S. Nagase, *Fluorine Chem. Rev.*, 1967, 1, 77.

⑥ 作为参考见 M. Wechsberg and G. H. Cady, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 443.

目前发展的能得到高产率的工艺<sup>⑤</sup>包括有使热降低的反应器或容器固态反应物(液体或气体被冻结)与用氦气稀释的氟在此反应器内在低温下,相当长时间(12—36小时)的反应。这种工艺的目的在于在放热反应中产生的热(F取代H的全部热约420千焦/摩)——该热能会使C—C键断裂——缓慢地消散。取代反应呈几步进行,而每一步的放热都较C—C键的平均键能小,因此只要反应时间长得能允许单个反应进行完全,则可以产生没有降介的氟化作用。能按这种方式进行氟化的物质的例子有聚苯乙烯、蒽和多核烃,以及含与碳不同各原子的化合物如碳硼烷、 $\beta$ 三氯硼吡啶、酞菁等。

无机氟化物,如氟化钴,一般也用于有机物的气相氟化,如:



5. 氟取代氧 对氧的化合物特别有用且具选择性的氟化剂是 $\text{SF}_4$ (见15-10节),例如,可以使酮 $\text{RR}'\text{CO}$ 变为 $\text{RR}'\text{CF}_2$ 。

羧基化合物在 $\text{CsF}$ 存在下也能被 $\text{ClF}$ 催化氟化而生成氟代次氯酸盐 $\text{RR}'\text{CF}(\text{OCl})$ <sup>⑥</sup>。类似的反应是 $\text{CO}_2$ 与 $\text{F}_2$ 的 $\text{CsF}$ -催化反应得二氟代二(氟氧)甲烷 $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ <sup>⑦</sup>。

6. 其它方法 在不同的氟化反应中用 $\text{CsF}$ 作为催化剂已经谈及,另一个例子是



对于不饱和的氟碳化合物, $\text{F}^-$ 离子具有高亲核性而加入到极化了的三重键的正电中心。然后这样生成的负碳离子可以发生双

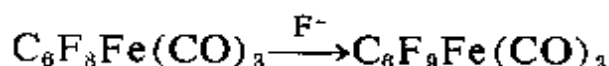
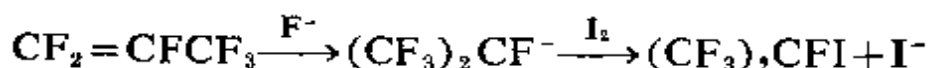
<sup>⑤</sup> J. L. Margrave and R. J. Lagow, *Chem. Eng. News*, 1970, Jan. 12, p. 10

<sup>⑥</sup> D. E. Gould et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2313.

<sup>⑦</sup> F. A. Hohorst and J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, 1958, **7**, 624.

键迁移或作为亲核试剂按  $S_N2$  机理消去  $F^-$  或其它离子。这类氟化物引发反应在合成上十分广泛<sup>②</sup>。这些反应能在 DMF 或二甘醇二甲醚中采用难溶的 CsF 或易溶的  $Et_4NF$  进行,也能采用溶于丁抱砒(二氧化噻茂烷)的  $KSO_2F$ (见 15-22 节)。

其例有:



最后,注意芳香重氮氟硼酸盐热分解可以得到氟代芳香化合物:



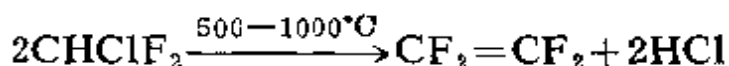
## 16-20 有机氟化合物的性质

C—F 键能固然非常高(486 千焦/摩, 参照 C—H 415 和 C—Cl 332 千焦/摩), 不过有机氟化物在热力学上并不一定特别稳定, 说得更确切一些, 氟衍生物之所以呈现低的反应活性是在于氟不能扩大其八隅体结构, 比方说在水解的第一步, 水不能对氟和碳进行配位; 然而氯由于能利用外层  $d$  轨道水配位则是可能的。因为氟原子体积小, 氢原子被氟原子取代较被其它卤原子取代而引起的张力和变形为最小。F 原子还能有效地屏蔽碳原子不受攻击。最后, 因为 C 与 F 成键可以看作碳是有效地被氟氧化(而在 C—H 中碳被还原), 因此没有被氧再氧化的趋势。氟碳化合物只能被热的金属, 如熔融的金属钠, 所攻击。裂解时, 氟碳化合物趋向在 C—C 键处断裂而不是在 C—F 键处。

② J. A. Young, *Fluorine Chem. Rev.*, 1967, 1, 359; J. S. Johar and R. D. Dresdner, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 683; 也见 L. L. German and I. L. Knunyantz, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1969, 8, 349(液体 HF 中的共轭加成)。

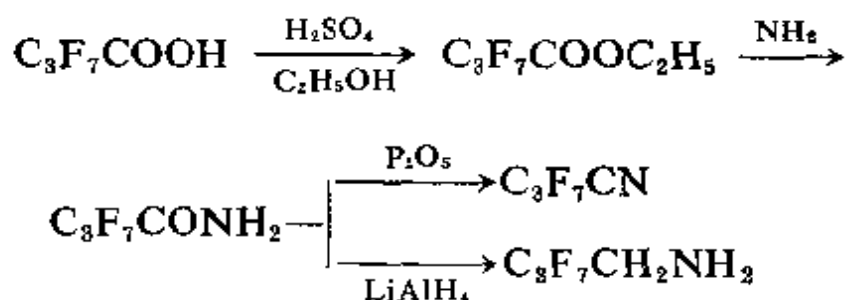
F 取代氢导致密度增大, 但不到其它卤素取代那种程度。全氟衍生物,  $C_nF_{2n+2}$ , 相对于其分子量和低的分子间力来说具有非常低的沸点。这种力的微弱性从聚四氟乙烯,  $(CF_2-CH_2)_n$ , 非常低的摩擦系数也可以看到<sup>③</sup>。

大量生产的重要有机氟化物是氟氯代烃和氟代烯烃, 前者用来作为无毒, 惰性制冷剂, 导弹推进剂和热传导剂; 后者用作游离基引发聚合的方法生产为油, 脂等的单体, 同时还作为化学中间体。 $CF_3CHBrCl$  和某些类似化合物是安全有效的麻醉剂<sup>③a</sup>。 $CHClF_2$  用来生产四氟乙烯:



在  $1500^\circ C$  以上几乎用任何来源的氟与碳反应都生成  $CF_2$  基, 将此  $CF_2$  基骤冷也能制得  $C_2F_4$ 。四氟乙烯, 沸点  $-76.6^\circ C$ , 能热聚或利用氧、过氧化氢等作为游离基引发剂在水乳剂中悬浮聚合。 $C_2F_4$  的一个方便的实验室来源是在  $500-600^\circ C$  热裂解聚合物。

氟代羧酸值得注意的首先是它们的强酸性——例如, 对于  $CF_3COOH$ ,  $K_a = 5.9 \times 10^{-1}$ ; 而  $CH_3COOH$  的  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ 。其次是羧酸的很多标准反应能在氟烷基不变化的情况下进行:



由  $P_2O_5$  作用于酸所获得的三氟乙酸酐在有机化学上广泛用

③ 对于氟化化合物的物理性质见 C. R. Patrick, *Chem. in Britain*, 1971, 154.

③a E. R. Larsen, *Fluorine Chem. Rev.*, 1969, 3.1

作酸存在下的乙酰化试剂。

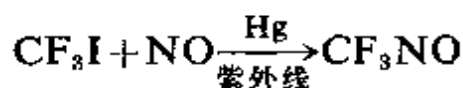
$C_nF_{2n+1}COOH$  酸通过, 例如  $I_2$  与银盐的作用, 可转化为全氟烷基卤化物。这些卤化物相当活泼, 虽然因为全氟烷基非常强的吸电子性使它们并不显示烷基卤化物的很多通常的亲核反应, 但当加热或受辐射时发生游离基反应。例如它们不易生成格氏试剂。反应



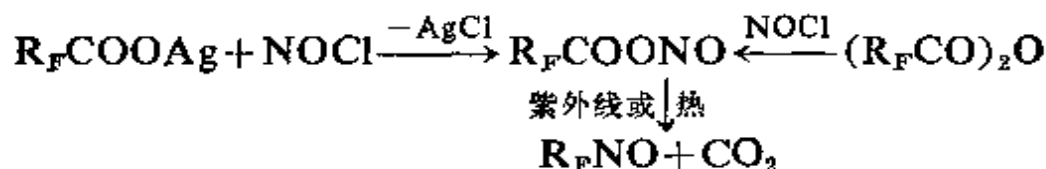
的键离解能只有 115 千焦/摩。 $CF_3I$  是制备三氟甲基衍生物的重要中间体。因此  $CF_3I$  和类似化合物与金属和非金属反应就形成了一大类  $CF_3$  的衍生物, 例如:



三氟甲基衍生物中有两种是特别值得提到的。三氟亚硝基甲烷,  $CF_3NO$ , 沸点  $-84^\circ C$ , 和有关化合物, 通式  $R_FNO$ , 能按反应

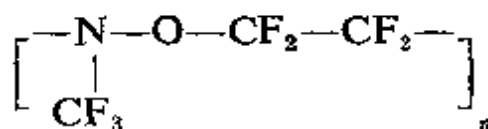


制得, 或按光解或热解反应



制得。

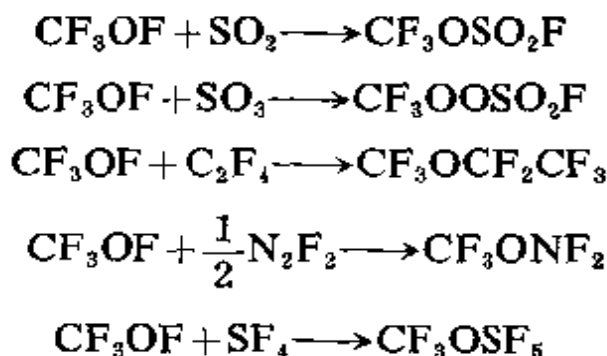
亚硝基化合物<sup>64</sup> 在低温下能与  $C_2F_4$  共聚生成非常稳定的橡胶状物质, 其形式是



第二种重要且有用的化合物是三氟(氟氧)甲烷,  $CF_3OF$ , (沸

<sup>64</sup> M. C. Henry, C. B. Griffis and E. C. Stump, *Fluorine Chem. Rev.*, 1967, 1, 3.

点 $-95^{\circ}\text{C}$ ), 通过在  $\text{AgF}_2$  存在下, 用氟使  $\text{CH}_3\text{OH}$  或  $\text{CO}$  氟化制得。该化合物稳定至  $450^{\circ}\text{C}$ , 而且是一种活泼的强氧化剂而发生多种反应, 例如:



它也能氟化活泼的烯烃, 包括甾族化合物<sup>⑤</sup>。相应的双(氟氧)化合物,  $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ , 也是强氧化剂, 由  $\text{CsF}$  和  $\text{F}_2$  氟化  $\text{CO}_2$  制得<sup>⑥</sup>。

### 补 充 读 物

*Advances in Fluorine Chemistry*, J. C. Tatlow *et al.*, eds (氟化学各个方面的评论集)

Brown, D., *Halides of Lanthanides and Actinides*, Interscience-Wiley, 1968.

Canterford, J. H., and R. Colton, *Halides of First Row Transition Metals*, 1969; *Halides of Second and Third Row Transition Metals*, Interscience-Wiley, 1968.

Dehnicke, K., *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1965, 4, 22 (含氧卤化物的合成方法)。

Eagers, R. Y., *Toxic Properties of Inorganic Fluorine Compounds* Elsevier, 1969.

*Fluorine Chem. Rev.*, P. Tarrant, ed., Dekker, Vol. 1, 1967 (各种题目)。

*Halogen Chemistry*, V. Gutmann, ed., Academic Press, 1967 (针对化学的各个方面三卷)

---

⑤ D. H. R. Barton *et al.*, *Chem. Comm.*, 1968, 804.

- Jolles, Z. E., ed., *Bromine and its Compounds*, Benn, London, and Academic Press, New York, 1966(参考书).
- Journal of Fluorine Chemistry*, H. J. Emeléus and J. C. Tatlow, eds., Vol. 1, 1971.
- Kubo, M., and D. Nakamura, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1966, 8, 257(核四极共振研究,特别是对卤素化合物)
- Lawless, E. W., and I. C. Smith, *Inorganic High Energy oxidizers*, Dekker, 1969( $F_2$ 、卤氟化物与氮氟化物的性质)
- Mellor, J. W., *Comprehensive Treatise on Inorganic Chemistry*, Suppl. II, Pt. I, Longmans, Green, New York-London, 1956(包括所有 VII 族元素).
- Neumark, H. R., et al., *The Chemistry and Chemical Technology of Fluorine*, Interscience-Wiley, 1967.
- Novikov, S. S., V. V. Sevost'yanova and A. A. Fainzil'berg, *Russ. Chem. Rev.*, 1962, 671(正电性卤素有机化合物).
- Pattison, F. L. M., *Toxic Aliphatic Fluorine Compounds*, Elsevier, 1959.
- Pavpath, A. E., and A. L. Leffler, *Aromatic Fluorine Compounds*, Reinhold, New York, 1962(综合参考资料).
- Pennman, R. A., *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1379 (利用摩尔折射系数确定过渡金属含氟络合物的组成).
- Rudge, A. J., *Manufacture and Use of Fluorine and its Compounds*, Oxford Univ. Press, 1962.
- Scherer, O., *Technische Organische Fluor Chemie, Topics in Current Chemistry*, Vol. 2, Part 13/14, Springer Verlag, 1970.
- Schmeisser, M., and K. Brändle, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1963, 5, 41(卤素的氧化物和含氧氟化物: 综合评论)
- Schumaker, J. C., ed., *Perchlorates* (A. C. S. Monograph, No. 146), Reinhold, New York, 1960(高氯酸及其盐的详细评论).
- Sconce, J. S., ed., *Chlorine: its Manufacture, Properties and Uses* (A. C. S. Monograph, No 154), Reinhold, New York, 1962.
- Simons, J. H., ed., *Fluorine Chemistry Vols. I—V*, Academic Press,

New York, 1954(氟化学中单个课题的综合参考书).  
Treichel, P. M., and F. G. A. Stone, *Adv. Organometallic Chem.*, 1964,  
1, 143(金属的氟碳衍生物).  
Zinov'ev, A. A., *Russ. Chem. Rev.*, 1963, 268(高氯酸和  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ).

(吴集贵译)

# 第十七章 稀有气体

## 元 素

### 17-1 本族通性

稀有气体原子的闭合壳层电子结构是很稳定的，正如高的电离势，[尤其是较轻成员电离势更高(表 17-1)]所表明的那样。这些元素全都是低沸点气体，其物理性质随原子序数的增加呈现出相当有规律的变化。氦的沸点是所有已知物质中最低的。沸点与蒸发热随着原子序数的增大单调地增大。

表 17-1 稀有气体的某些性质

	外层 构型	原子 序数	第一电离能 (电子伏特)	正常沸点 K	$\Delta H$ 蒸发 千焦/摩	在空气中的 体积百分数 %	激发能 (电子伏特) $ns^2np^6 \rightarrow$ $ns^2np^5(n+1)s$
He	$1s^2$	2	24.58	4.18	0.09	$5.24 \times 10^{-4}$	—
Ne	$2s^22p^6$	10	21.56	27.13	1.8	$1.82 \times 10^{-3}$	16.6
Ar	$3s^23p^6$	18	15.76	87.29	6.3	0.934	11.5
Kr	$4s^24p^6$	36	14.00	120.26	9.7	$1.14 \times 10^{-3}$	9.9
Xe	$5s^25p^6$	54	12.13	166.06	13.7	$8.7 \times 10^{-3}$	8.3
Rn	$6s^26p^6$	86	10.75	208.16	18.0		6.8

蒸发热是用来克服原子之间引力所作功的量度。因为在稀有气体原子之间不存在一般电子成对作用，这些微弱力应该仅是范德华力或伦敦力，这样的力正比于原子的可极化性而反比于原子的电离势，因此它们随着体积和电子云弥散程度的增大而增大。

稀有气体参与同其它原子化学结合的能力是极为有限的，迄今知道的仅 Kr、Xe、Rn 能够如此，并且仅是与 F 和 O 的键才是稳定的。这种能力预计将随着电离能的降低和激发到具有未成对电

子状态的能量的降低而增大。从表 17-1 中电离能和激发过程的最低能量的数值可以看到, 化学活泼性从上到下将增大。按目前的知识来讲, 仅仅只有在 Kr 才开始具有实际的化学活性。Xe 的化学活性明显大得多。按理 Rn 的活性可能会更高, 但是因其最长寿命的同位素  $^{222}\text{Rn}$  的半衰期仅为 3.825 天, 以致于仅能进行痕量的研究, 因此估价它的活性是困难的。

## 17-2 存在、分离和应用

稀有气体作为微量组份存在于空气中(表 17-1)。在美国某些天然气中也发现含有氦(直至 9%) 这种氦无疑问是岩石中的放射性元素衰变产生的, 某些放射性物质中也含有吸留的氦, 加热便释放出来。所有氧的同位素都具放射性并且偶尔也根据这种同位素在放射性衰变系列的来源给以特殊的名称(例如, 钍射气、钍射气);  $^{222}\text{Rn}$  一般是通过从氯化镭溶液中抽气获得的。Ne、Ar、Kr 和 Xe 作为分馏液体空气制得。

稀有气体主要应用于焊接(氩提供惰性气氛), 和充气到灯泡无线电管(氩气)以及放电管(氖气)中; 氦在医疗上被用来作为  $\alpha$  质点源处理癌症。液氦广泛用于冰点降低测定并在化学反应中作为惰性保护气体使用。

由于放射性衰变而生成的 He 和 Ar 的量可被用来确定矿物样品的年代。例如在  $^{238}\text{U}$  衰变过程中, 生成八个  $\alpha$  质点; 通过氧化其它共存元素这些  $\alpha$  质点则获得电子而生成氦原子。如果矿石足够严密则将全部生成的氦全部捕集在里面。倘若测定所捕集的氦量和剩下的  $^{238}\text{U}$  便可计算样品的年代, 因为氦原子数量的  $1/8$  相当于已经衰变的  $^{238}\text{U}$  的量。铀中通常存在少量的钍, 它也产生  $\alpha$  放射衰变所以必须对钍进行校正。在含钾矿物中, 氩通过  $^{40}\text{K}$  的电子捕获而生成; 但这里由于  $^{40}\text{K}$  同时也产生  $\beta$  衰变而变

成  $^{40}\text{Ca}$  使情况要复杂些, 在这种情况下所测年代的准确性依赖于  $^{40}\text{K}$  分支(branching)比的准确测定。

Ar、Kr 和 Xe 在色合物中的捕集已在第五章中讨论过了。

### 17-3 氦的特性<sup>①</sup>

自然界中所存在的氦基本上全是  $^4\text{He}$ , 虽然  $^3\text{He}$  以  $\sim 10^{-7}$  克原子 % 程度存在, 后者能大量地通过核反应和氚的  $\beta$  衰变制得。

氦在绝对零度附近的压力-温度图如图 17-1 所示, 该图最明

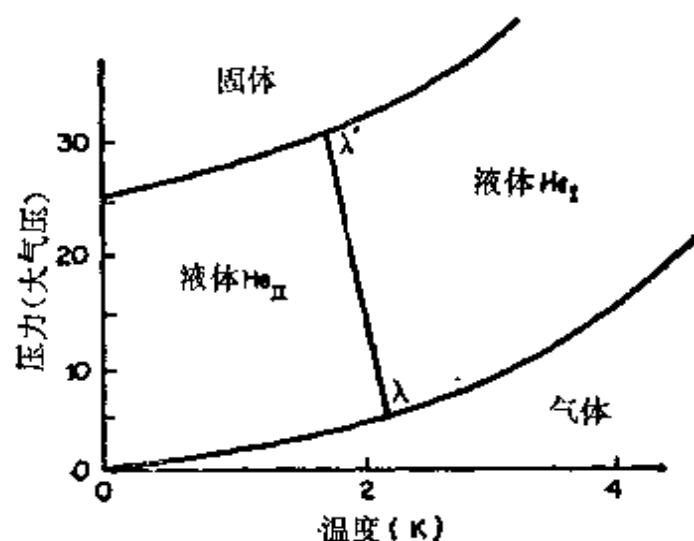


图 17-1 氦在绝对零度附近的相图

显的特点是氦没有三相点; 即不存在一个压力和温度的组合使固、液、气共存于平衡之中。氦是唯一知道的没有三相点的物质。氦也是唯一不能在大气压下固化的物质。氦这种对通常格式的偏离是由于量子效应的缘故, 它的零点能是如此的高以致超过微弱的原子间力, 如果不采用外部压力就不足以使氦原子结合成为晶体。氦的另一个更明显的特征是越过  $\sim 2.2^\circ\text{K}$  的  $\lambda$ - $\lambda'$  线发生从  $\text{He}_I$  转

① J. Wilks, *The properties of liquid and Solid Helium*, Oxford University Press, 1967; *The Technology of liquid Helium*, R. H. Kropschot, B. W. Birmingham and D. B. Mann, ed., Nat. Bur. Stand. Monograph No. 111, U. S. Govt. printing Office, Washington D. C., 1968; S. J. Putterman and J. Rudnick, *Physics Today*, 1971, 24, 39.

变为  $\text{He}_{\text{II}}$ 。这种转变的明显标志是  $\text{He}_{\text{II}}$  具有很低的熵从而产生异常大的比热。尽管如此,  $\text{He}_{\text{II}}$  还是具有真正液体的无序性, 但它是唯一呈现超导性的液体; 具有低到测不出的粘度并易生成仅几百个原子厚度的膜, 这种膜明显地没有摩擦而流动, 甚至向上越过容器边缘。对于这些性质迄今还没有十分满意的解释。

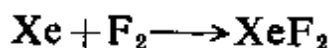
## 稀有气体的化学<sup>②</sup>

巴特列 N. Bartlett 发现  $\text{O}_2$  与  $\text{PtF}_6$  作用生成化合物  $[\text{O}_2^+][\text{PtF}_6^-]$  (14-5 节) 后在 1962 年他认识到: 因为氙的电离能与氧分子的几乎一样, 因此氙也将存在类似的反应。此后他通过 Xe 与  $\text{PtF}_6$  直接反应制得了一种红色晶体——最初认为是“ $\text{XePtF}_6$ ”(见下面)——确证了他的预言。这个发现导致氙化学迅速而广泛地发展。氙化合物中的结构以及成键的有关问题已在第四章中讨论。

### 17-4 氙的化学

氙只与氟直接反应, 但从 II 到 VIII 氧化态的化合物都是知道的, 其中某些极为稳定并能大量制得, 较为重要的化合物及它们的某些性质列于表 17-2。

氟化物      反应



② J. G. Malm and E. H. Appelman, *Atomic Energy Rev.* 1969, 7(3), 3, Internat. Atomic Energy, Vienna (详尽评述, 文献引至 1969); J. H. Holloway, *Noble Gas Chemistry*, Methuen, 1968 (包括历史); J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner and S. A. Rice, *Chem. Rev.*, 1965, 65, 119 (氙化合物中的键); H. Selig in *Halogen Chemistry*, V. Gutman, ed., Vol. 1, Academic Press, 1967 (氙的氟化物); *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Main. Suppl. to 8th ed., Vol. 1, *Noble Gas Compounds*, 1970 (包括包含物的极好的书单); L. Stein, *Yale Sci. Mag.*, 1970, 44, 2 (氙的化学)。

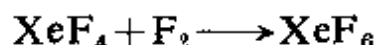
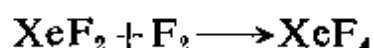
表 17-2 氙的主要化合物<sup>a</sup>

氧化态	化 合 物	形 态	熔点 (°C)	结 构	特 征
II	XeF <sub>2</sub>	无色晶体	129	线形	水解为 Xe + O <sub>2</sub> , 易溶于 HF (液)
IV	XeF <sub>2</sub> ·2SbF <sub>5</sub>	黄色固体	63	正方形	稳定, $\Delta H_f^{298} = -284$ 千焦/摩
	XeF <sub>4</sub>	无色晶体	117		
VI	XeOF <sub>2</sub>	无色晶体	31	畸变八面体	十分不稳定
	XeF <sub>6</sub>	无色晶体	49.6		稳定 $\Delta H_f^{298} = -402$ 千焦/摩
	CsXeF <sub>7</sub>	无色固体			>50°C 分解
	Cs <sub>2</sub> XeF <sub>8</sub>	黄色固体		阿基米德反式棱柱体 <sup>c</sup>	稳定到 400°C
	XeOF <sub>4</sub>	无色液体	-45	$\psi$ -八面体 <sup>b</sup>	稳定
	XeO <sub>3</sub>	无色晶体		$\psi$ -四面体 <sup>b</sup>	爆炸, $\Delta H_f^{298} = +402$ 千焦/摩吸湿性, 在溶液中稳定
	$nK^+ [XeO_3F^-]_n$	无色晶体		正方锥 (F-桥)	非常稳定
VIII	XeO <sub>4</sub>	无色气体		四面体	爆炸
	XeO <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	无色盐		八面体	阴离子 HXeO <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , H <sub>2</sub> XeO <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>3</sub> XeO <sub>6</sub> <sup>-</sup> 也存在

<sup>a</sup> 在质谱和发射光谱中也发现其它物种, 如 XeO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>。正方锥的 XeF<sub>5</sub><sup>+</sup> 和 T-形的 XeF<sub>3</sub><sup>+</sup> 离子也是知道的。

<sup>b</sup> 存在孤对电子。

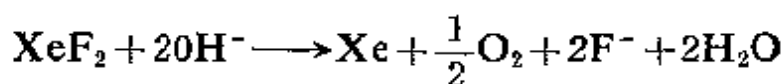
<sup>c</sup> 在 XeF<sub>6</sub> 和 NOF 生成的盐 (NO<sup>+</sup>)<sub>2</sub>[XeF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (F. W Petersen *et al.*, *Science*, 1971, 178, 1238)。



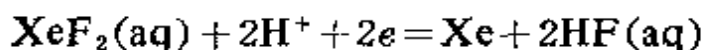
的平衡常数或者通过测定或者通过对 25—500°C 范围计算已经得到。研究结果明确指出仅存在这三种氟化物。上述反应仅在高于 250°C 才迅速达到平衡, 这是热法制备的下限温度。虽然原则上平衡常数的知识可允许用来选择制备某一化合物的反应条件, 但实际上这些方法是根据经验发展起来的。所有这三个氟化物都是

挥发性，在室温下易升华的物质。它们能长期地保存于镍或莫涅尔合金容器中，但  $\text{XeF}_4$  和  $\text{XeF}_6$  对水解特别敏感，痕量的水也应严格除去。

二氟化氙 最好是由  $\text{F}_2$  与过量的  $\text{Xe}$  在高压下反应制得，但也有其它一些方法，如  $\text{Xe}$  和  $\text{O}_2\text{F}_2$  在  $-118^\circ\text{C}$  下作用以及从  $\text{F}_2$  和  $\text{Xe}$  在低压下的混合物中捕集  $\text{XeF}_2$  的工艺。该化合物溶于水，在  $0^\circ\text{C}$  生成明显含有  $\text{XeF}_2$  分子的  $0.15M$  溶液；在稀酸中水解缓慢，但在碱性溶液中迅速水解：



这种溶液由于  $\text{XeF}_2$  而具有刺激性气味，是强氧化剂，例如将  $\text{HCl}$  氧化为  $\text{Cl}_2$ ， $\text{Ce}^{3+}$  氧化成  $\text{Ce}^{4+}$ ，估算其电极电势是：



$$E^\circ = +2.64 \text{ 伏}$$

$\text{XeF}_2$  还用来作为有机化合物的温和氟化剂，例如在溶液或气相中使苯转化为  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ③

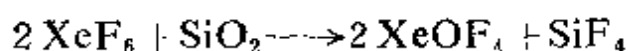
四氟化氙  $\text{XeF}_4$  是最易制得的氟化物，当  $\text{Xe}$  和  $\text{F}_2$  的 1:5 混合物在镍容器中于  $400^\circ\text{C}$  和约 6 个大气压下加热几小时基本上得到定量转化。除下面要讨论的有关水解外  $\text{XeF}_4$  的性质与  $\text{XeF}_2$  的相类似。 $\text{XeF}_4$  与氢反应迅速生成  $\text{Xe}$  和  $\text{HF}$ ；在压力下与氟反应生成  $\text{XeF}_6$ 。 $\text{XeF}_4$  专一氟化甲苯这样的取代芳烃环③<sup>a</sup>。

六氟化氙 制备六氟化氙要求的条件要苛刻得多，但在高压 ( $>50$  大气压) 和高温 ( $>250^\circ\text{C}$ ) 下仍能获得定量转化。 $\text{XeF}_6$  固体是无色但加热变黄进而成黄色的液体和蒸气；迅速与石英反应：

---

③ M. J. Shaw *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5096, 6498; D. R. Mackenzie and J. Fajer. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4994.

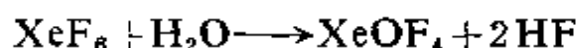
③<sup>a</sup> N. C. Chang *et al.*, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 4020.



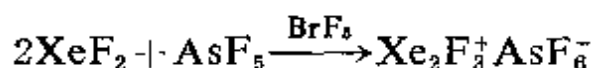
并极易水解。

结构上证明<sup>④</sup>  $\text{XeF}_6$  不是正八面体而应看作含有一对孤对电子, 这点通过与路易斯酸生成加合物(见下面)得到证实。在  $-80^\circ\text{C}$  研究  $\text{XeF}_6$  的立方物相指出含有  $\text{XeF}_5^+$  和  $\text{F}^-$  离子, 它们缔合为四聚和六聚环<sup>⑤</sup>。

含氧氟化物 共四氟化物就是刚刚提到的; 但最好是由  $\text{XeF}_6$  的部分水解制得:



氟化氙的络合物 氙的二、四、六氟化物均能作为氟化物给予体, 而  $\text{XeF}_6$  似乎还能作为接受体。因此这些氟化物与  $\text{AsF}_5$ 、 $\text{SbF}_5$  和  $\text{RuF}_5$  这样的含氟路易斯酸反应生成加合物<sup>⑥</sup>。 $\text{XeF}_2$  生成化学计量为  $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MF}_5$  和  $2\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_5$  的络合物; 而  $\text{XeF}_4$  生成  $\text{XeF}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 。虽然  $\text{XeF}_2 \cdot \text{IF}_5$  为分子晶格, 而其它加合物公认是离子型的, 含有  $\text{XeF}^+$  和  $\text{Xe}_2\text{F}_3^+$  离子, 例如:



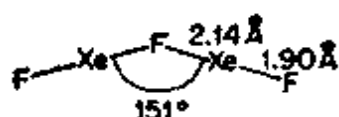
在  $\text{XeF}^+$  化合物中, 大概是由于  $\text{FXe}^+ \cdots \text{FMF}_5^-$  型强的共价贡献, 使阴离子有明显地变形<sup>⑥⑦</sup>。X-射线研究指出  $\text{Xe}_2\text{F}_3^+$  离子具有(17-1)的平面结构。

④ L. S. Bartell and R. M. Gavin, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1966, **48**, 2466.

⑤ G. R. Jones and R. D. Burbank, *Abstr. Amer. Cryst. Assoc. Meeting*, March, 1970.

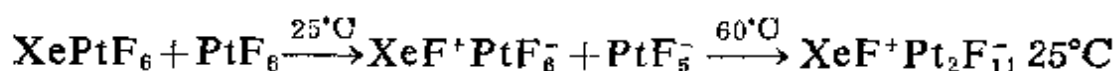
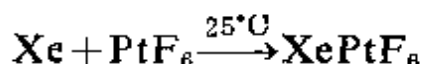
⑥ F. O. Sladky, P. A. Bulliner and N. Bartlett, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2179, 2183; J. H. Holloway and J. G. Knowles, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 756; G. R. Jones, R. D. Burbank and N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 1970, **9**, 2264; R. J. Gillespie, B. Landa and G. J. Schrobilgen, *Chem. Comm.*, 1971, 1543.

⑦ V. M. McRae, R. D. Peacock and D. R. Russell, *Chem. Comm.*, 1969, 62.



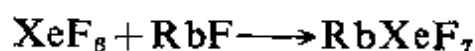
(17-D)

根据这些研究很清楚, 早先所提到的 Xe 与  $\text{PtF}_6$  的反应最好写为:



生成的产物似乎既含  $\text{XeF}^+ \text{PtF}_6^-$  也含  $\text{PtF}_5^-$ 。

六氟化氙也生成  $2 \text{XeF}_6 \cdot \text{SbF}_5$  这样的络合物, 并且与  $\text{PtF}_6$  的加合物已指出是  $\text{XeF}_5^+ \text{PtF}_6^-$ , 在该加合物中阳离子和阴离子之间通过氟桥而相互作用。 $\text{XeF}_6$  似乎还作为氟离子接受体, 因它与碱金属氟化物(除  $\text{LiF}$  外)生成七氟-或八氟氙(IV)-酸盐



其 Rb 和 Cs 盐是十分特征的, 分别在  $20^\circ\text{C}$  和  $50^\circ\text{C}$  以上分解:



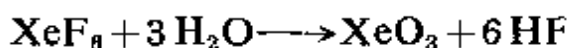
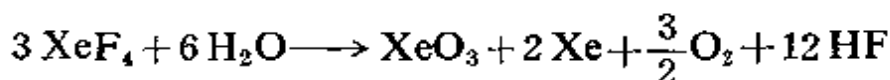
从  $\text{XeF}_6$  这样生成  $\text{XeF}_7^-$  和  $\text{XeF}_8^{2-}$  的盐与  $\text{UF}_6$  的行为类似。Rb 和 Cs 的八氟氙酸盐是迄今制得的最稳定的氙的化合物, 仅在  $400^\circ\text{C}$  以上才分解, 它们在空气中水解而生成含氙的氧化产物。 $\text{XeF}_6$  的氯化钠加合物低于  $100^\circ\text{C}$  分解能用来纯化  $\text{XeF}_6$ 。

也能制得氧氟阴离子, 但不能直接从  $\text{XeOF}_4$  制得。当  $\text{XeO}_3$  的溶液用  $\text{KF}$  或  $\text{CsF}$  作用时得到非常稳定的盐  $\text{MXeO}_3\text{F}$ ; X-射线研究指出阴离子是聚合的, 即以有角度的  $\text{Xe}-\text{F}-\text{Xe}$  桥连接的  $\text{XeO}_3$  基团链  $(\text{XeO}_3\text{F}^-)_n$ ⑧, 生成 Xe 的畸变正方锥的配位。由于聚合作用, 在  $\text{XeO}_3\text{F}^-$  中表面上的 10-价电子层实际上是 12-价

⑧ D. J. Hodgson and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 326.

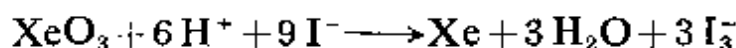
电子层(参照  $\text{BrF}_3$  和  $\text{I}_2\text{Cl}_6$ )。

**氙-氧化合物** 不论是  $\text{XeF}_4$  还是  $\text{XeF}_6$  都被水剧烈水解而生成显然是以不离解的  $\text{XeO}_3$  的形式存在的  $\text{Xe}^{\text{VI}}$ :



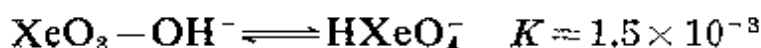
无色、无味、稳定而且浓度高达  $11M$  的  $\text{Xe}^{\text{VI}}$  的水溶液已制得。它们是非导体, 蒸发得  $\text{XeO}_3$ 。

三氧化氙是白色潮解性固体, 并危险性的爆炸; 这是在研究形成  $\text{XeF}_6$  时为什么需要特别小心避免水的一个重要原因。该分子为锥形( $C_{3v}$ )。  $\text{XeO}_3$  能被碘定量还原:

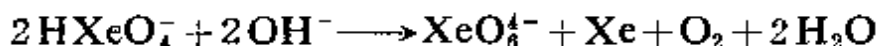


有一些证据指出在与醇的剧烈反应中生成氙酸酯。

在水中  $\text{XeO}_3$  大概是以  $\text{XeO}_3$  分子存在, 但在碱性溶液中有如下平衡:



溶液中的主要形式<sup>⑨</sup>,  $\text{HXeO}_4^-$ , 缓慢歧化生成  $\text{Xe}^{\text{VIII}}$  和  $\text{Xe}$ :



水合  $\text{Xe}^{\text{VIII}}$  不仅在上述歧化反应中生成, 而且当臭氧通过在碱中  $\text{Xe}^{\text{VI}}$  的稀溶液时也生成。这些黄色的高氙酸盐溶液是强而快速的氧化剂。

稳定的不溶性高氙酸盐能从  $\text{Xe}^{\text{VIII}}$  溶液中沉淀出来, 如  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ ; 前两个含有  $\text{XeO}_6$  八面体。高氙酸钠由于水解呈碱性, 并且已估算出如下平衡常数:

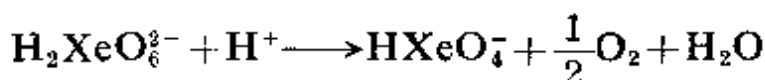
---

⑨ J. L. Peterson, H. H. Claassen and E. H. Appelman, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 619.

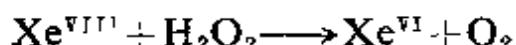
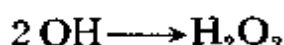
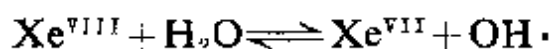


这样,即使在 pH 11—13,其主要形式也是  $\text{HXeO}_6^{3-}$ ⑩。从上述平衡得出:对于  $\text{H}_4\text{XeO}_6$ ,  $K_3^*$  和  $K_4^*$  分别是  $\sim 4 \times 10^{-11}$  和  $< 10^{-14}$ 。因此和  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  和  $\text{H}_5\text{IO}_6$  相比,  $\text{H}_4\text{XeO}_6$  似乎是特别弱的酸。

高铈酸盐的溶液被水还原,在 pH 11.5,速率是每小时约 1%,但是在酸性溶液中几乎是瞬时完成:

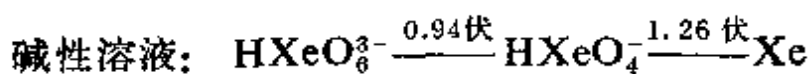
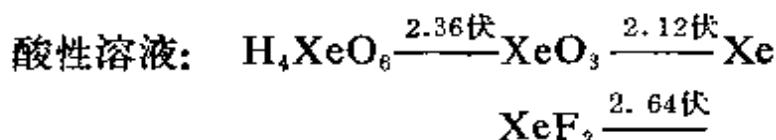


这种还原看来几乎全是按如下方式通过生成 OH 游离基进行的:



四氧化氙是浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用于高铈酸钡所生成的极不稳定的爆炸气体。根据电子衍射研究指出为四面体 ( $\text{Xe}-\text{O} = 1.736 \text{ \AA}$ )⑪。

氙的水溶液化学按电极电势简要总结为:



## 17-15 其它稀有气体的化学

氙与 F 和 O 以外的其它元素的键极不稳定。有一些证据说明

⑩ G. D. Downey, H. H. Claassen and E. H. Appelman, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1817.

\* 原文有误——译者注。

⑪ G. Gundersen, K. Hedberg and J. L. Huston, *Acta cryst.*, 1969, A, 25, 5124.

存在二氯化氙,  $\text{XeCl}_2$ , 它是通过对  $\text{Xe}$ 、 $\text{F}_2$  和  $\text{CCl}_4$  的混合物进行放电作用制得的。

$\text{CH}_3\text{F}$ 、 $\text{Xe}$  和  $\text{H}_2$  混合物的 70 电子伏特的离子回旋加速共振光谱指出  $\text{CH}_3\text{Xe}^+$  也是稳定的, 估算  $\text{Xe}-\text{C}$  键能约为 180 千焦/摩<sup>②</sup>。

二氟化氙是由  $\text{Kr}$  和  $\text{F}_2$  在  $-183^\circ\text{C}$  通过放电, 或用高能电子或质子照射气体制得; 为挥发性的白色固体, 在室温下缓慢分解; 是高活性的氟化剂。与  $\text{SbF}_5$  生成络合物  $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ , 后者大概是  $\text{KrF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ; 在其熔点 ( $50^\circ\text{C}$ ) 以下是稳定的。

电子衍射确认  $\text{KrF}_2$  为线型。

### 补 充 读 物

Cook, G. A., ed., *Argon, Helium, and the Rare Gases*, 2 Vols.,

Interscience-Wiley, 1961 (综合性, 不包括化学行为)。

Dalrymple, G. B. and M. A. Lanphere, *Potassium-Argon Dating*,  
Freeman, 1969.

(吴集贵译)

---

② D. Holtz and J. C. Beauchamp. *Science*, 1971, 173, 1237.

## 第十八章 锌、镉、汞

### 概 述

#### 18-1 在周期表中的位置；本族通性

这三个元素位于铜、银、金之后,在填满的  $d$  壳层之外,有两个  $s$  电子,它们的某些性质列于表 18-1。对铜、银、金来说,填满的  $d$  电子层可以失去 1 个或 2 个电子形成 II 或 III 氧化态的离子或络合物,而对第二族元素则不大可能,也没有证实过有高于 II 的氧化态,这是由于 Zn、Cd、Hg 具有很高的第三电离能,而溶剂化能或晶格能都不足以保持 III 氧化态的化学稳定性。

表 18-1 IIb 族元素的某些性质

	Zn	Cd	Hg
外层电子构型	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
电离能(电子伏特)			
第一	9.39	8.99	10.43
第二	17.89	16.84	18.65
第三	40.0	38.0	34.3
熔点( $^{\circ}\text{C}$ )	419	321	-38.87
沸点( $^{\circ}\text{C}$ )	907	767	357
气化热(千焦/摩)	131	112	61.5
$\text{M}^{2+} + 2e = \text{M}, E^{\circ}$ (伏)	-0.762	-0.402	0.854
$\text{M}^{2+}$ 离子半径( $\text{\AA}$ )	0.69	0.92	0.93

可是,在  $\text{M}_2^{2+}$  离子中与族价发生矛盾,其中只有  $\text{Hg}_2^{2+}$  在通常条件下稳定,还有如下面要讨论到的  $\text{Hg}_n^{2+}$  ( $n=3-6$ ) 离子。在本族或在第一、第二、第三长周期的元素都不生成带单个  $s$  电子的简单  $\text{M}^+$  离子,那样的离子或许可以预期也发生歧化反应如

$\text{Ga}^{II} \longrightarrow \text{Ga}^{I*} + \text{Ga}^{III}$  (9-11 节), 或是在金属—金属键中, 如  $\text{Ga}_2\text{S}^*$  和  $\text{Hg}_2^{2+}$ 。

由于本族元素不形成未满  $d$  壳层的化合物因此认为属于非过渡元素, 而根据同一判据可以认为 Cu、Ag、Au 是过渡元素, 这些金属较软和熔点低。Zn 和 Cd 较相邻的过渡元素具有更显著的正电性。然而, 在生成络合物的能力上, 特别是和氨、胺类、卤素离子及氰化物, 它们和  $d$  区元素有某些相似之处。必须记住, 甚至在与  $\text{CN}^-$  生成的络合物中, 金属与配位体间  $d\pi$  键合的可能性远低于  $d$  区过渡元素, 这是由于电子构型的关系: 它们没有羰基、亚硝酰, 烯烃等等的络合物, 而这些类型络合物在过渡元素中则是已知的。

Zn 与 Cd 的化学性质很相似而与 Hg 则差别很大, 甚至不能认为它们是同系列的元素, 我们将引证下述例子来说明;  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  的碱性大于两性的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , 但  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  是非常弱的碱。Zn 和 Cd 的氯化物基本上属离子型, 而  $\text{HgCl}_2$  为分子晶格。锌和镉是正电性金属而 Hg 具有高的正标准电极电势。此外,  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  离子与  $\text{Mg}^{2+}$  有某些类似 (见 18-9 节) 但  $\text{Hg}^{2+}$  则不然。虽然, 所有  $\text{M}^{2+}$  离子均易形成络合物, 但  $\text{Hg}^{2+}$  络合物的形成常数按数量级说要大于  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的络合物。

所有三个元素都生成多种共价键化合物,  $\text{M}^{2+}$  离子的极化能力要大于按与 Mg—Ra 族的离子半径比较所预期的数值, 这点与充满的  $d$  壳层易变形性有关。与 Mg—Ra 族的情性气体型离子  $ns^2 \longrightarrow ns, np$  激发能 (Zn、Cd、Hg 分别为 433, 408 和 524 千焦/摩尔) 相比 (包括它们生成两个共价键的能量), Zn、Cd、Hg 都高。其结果, (特别是对汞) 进一步加入配位体很困难。这大概就是 Hg 在

---

\* 在  $\text{Ga}_2\text{S}$  中式是  $\text{Ga}^I$  中虽是一价, 但不是单个  $s$  电子, 其构型为  $3d^{10}4s^2$ ——译注

最常见的配位数为二的主要原因。

## 18-2 立体化学

本族元素 II 价态的立体化学归纳于表 18-2; 有关  $\text{Hg}_2^{2+}$  化合

表 18-2 二价锌、镉、汞的立体化学

配位数	几何构型	实 例
2	直线型	$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ , $\text{HgO}$ , $\text{Hg}(\text{CN})_2$
3	平面型	$[\text{Me}_3\text{N}]^+ \cdot \text{HgX}_3^-$ <sup>a</sup>
4	四面体	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ , $\text{ZnCl}_2(s)$ , $\text{ZnO}$ $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , $\text{HgCl}_2 \cdot \text{OAsPh}_3$ <sub>2</sub>
5	平面型 三角双锥	双(glyciny)Zn TerpyZnCl <sub>2</sub> ; $[\text{Zn}(\text{SCN})\text{tren}]^+$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CdCl}_6]^{2-}$
6	正方锥 八面体	$\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (只有固态), $\text{CdO}$ $\text{CdCl}_2$ , $[\text{Hg}(\text{en})_3]^{2+}$
8	畸变正方反棱柱体 十二面体	$[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ $(\text{Ph}_4\text{As})_2\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

a  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Cs}^+$  盐并不含  $\text{HgX}_3^-$ 。而在如  $\text{HgX}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  的加合物中在链上只含有  $\text{HgX}_2$  和二氧杂环分子。(T. Brill, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, 32, 1868; T. Brill and Z. Z. Hugus, Jr., *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 984)。

b E. F. Epstein and I. Bernal, *J. Chem. Soc. A.*, 1971, 3628.

c J. Drummond and J. S. Wood, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 226.

物的性质将在以后讨论, 在  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  离子中, 由于具有填满的  $d$  电子层故没有: 配位场稳定化效应, 它们的立体化学完全靠通过考虑离子的大小, 静电力和共价键力来确定。离子大小的影响使  $\text{Cd}^{2+}$  比  $\text{Zn}^{2+}$  表现配位数为六的可能性更大些。例如, 在  $\text{ZnO}$  晶格中  $\text{Zn}^{2+}$  处于被四个氧离子所包围的四面体孔隙中, 而  $\text{CdO}$  则具有岩盐结构。同理,  $\text{ZnCl}_2$  最少形成三种多晶型物, 其中两种或多种具有四面体配位的锌原子; 另一方面,  $\text{CdCl}_2$  则仅有一种正八面体配位的晶体。

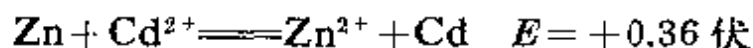
在它们的络合物中, Zn、Cd、Hg 的配位数通常分别为 4, 5 和 6, 对 Zn 说来, 配位数为五的络合物尤其常见<sup>①</sup>。在有机化合物中, 这三个元素的配位数则常为二, 此外, 只有汞通常还形成线型键, 例如 HgO。确实, 线型二配位对 Hg(II) 比其它任何金属更特征。

## 单 质

### 18-3 存在; 分离和性质

本族元素在自然界中丰度较低(Zn 和 Cd 在地壳中的含量约为  $10^{-6}\%$ ), 但由于它们易于从矿石中制取, 所以很早就为人们所认识。

锌广泛存在于多种矿物中, 但主要的来源是闪锌矿(ZnFe)S 它经常与方铅矿 PbS 共生。镉矿很罕见, 但因为它的化学性质与 Zn 相似, 因此以同晶型取代的方式存在于几乎所有的锌矿中。使它们分离有多种方法, 首先是进行浮选和焙烧, 一般是用高炉法把镉和锌一起回收<sup>②</sup>。Cd 总是作为付产品而且常用分馏法使之与 Zn 分离, 或用锌粉从硫酸盐溶液中使镉沉淀出来:



汞仅有的重要矿物是辰砂 HgS; 经焙烧生成氧化物后, 再在  $500^{\circ}\text{C}$  下分解使汞气化。

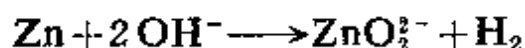
**性质** 这些元素的一些性质已列于表 18-1, 锌和镉是银白色, 有光泽但能变晦暗的金属, 与 Be 和 Mg 的结构相同, 但它们在结构上有偏差, 即沿着六方密堆积的六重轴的方向上拉长。汞在

① 参见 D. P. Madden, M. M. da Mota and S. M. Nelson, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 790.

② A. W. Richards, *Chem. in Britain*, 1969, 203; *Non-Ferrous Extractive Metallurgy in the United Kingdom*, W. Ryan, ed., Institution of Mining and Metallurgy, London, 1968.

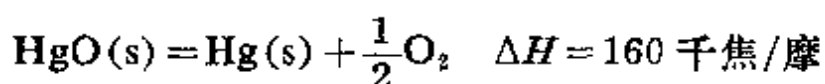
常温下为发亮的液体。就重金属而论,它们全具有显著的挥发性,当然,汞更是如此。<sup>③</sup>在 20°C 时, Hg 形成单原子蒸气并具有可观的蒸气压( $1.3 \times 10^{-3}$  mm)它在极性和非极性溶剂中同样具有惊人的可溶性<sup>④</sup>,例如, 25°C 时,在除净空气的水中饱和溶液的浓度为  $6 \times 10^{-8}$  克/克。由于汞的高挥发性和毒性,应经常把它保存在密闭的容器内并需在良好通风的地方操作。汞在稀的水溶液中甚至在汞盐溶液中都很容易损失<sup>④a</sup>,这是由于汞能被痕量的还原物质所还原以及由于  $\text{Hg}_2^{2+}$  的歧化反应所致。

Zn 和 Cd 都很容易与非氧化性酸作用而放出氢气并生成二价离子,而汞对非氧化性酸呈惰性。Zn 由于它具有生成锌酸根离子的能力因而也能溶于强碱中(见下式)一般写成  $\text{ZnO}_2^{2-}$ :



由于镉酸根离子的极微弱的稳定性,故镉与强碱不起作用。

在加热条件下,锌和镉很易与氧作用生成氧化物,虽然汞和氧在室温下相对于 HgO 是不稳定的,但生成速率非常缓慢,300—350°C 以有效的速率进行反应在 400°C 附近或更高的温度下稳定性关系相反, HgO 迅速分解成元素:



汞从空气中吸收氧并有再度放出纯氧的能力是拉瓦西(Lavoisier)和普里斯特利(Priestley)有关氧的早期研究工作中的相当重要内容。

这三个元素都能与卤素和如 S, Se, P, 等等的非金属元素直接化合。

③ 物理性质见 A. V. Grösse, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1965, 27, 773.

④ 见,如 J. N. Spencer and A. F. Voigt, *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 464, 471.

④a T. Y. Toribara, C. P. Shields and L. Koval *Talanta*, 1970, 17, 1025.

锌和镉能形成多种合金，其中有一些如黄铜在技术上有重要应用。汞能和其他很多的金属结合成汞齐，其中有些反应很难进行，但有些反应很剧烈如与钠和钾的反应。某些汞齐具有确定的组成，如  $\text{Hg}_2\text{Na}$ ，可以认为它们是化合物。不形成汞齐的某些过渡金属如铁，常用作贮放汞的容器。钠汞齐和汞齐化的锌常用作水溶液反应中的还原剂。

## 一 价 状 态

这种价态仅仅对汞是重要的，但存在  $\text{Zn}^{\text{I}}$  和  $\text{Cd}^{\text{I}}$  的不稳定。后两者虽则有  $\text{M}_2^{2+}$  型式的离子，但也已证明它们非常不稳定。当  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的水溶液被照射时可得到强还原性的  $\text{Zn}^+$  和  $\text{Cd}^+$  离子<sup>⑤</sup>。

在 500—700°C，把锌加到熔化的  $\text{ZnCl}_2$  中，冷却时则得到抗磁性的黄色玻璃状物，根据拉曼光谱和其它光谱研究<sup>⑥</sup>，证明玻璃状物含有  $\text{Zn}_2^{2+}$  离子。该物可溶于温热的  $\text{ZnCl}_2$  饱和溶液，所得到的黄绿色液体可以放置数天而不变。但若把它溶于  $\text{CH}_3\text{OH}$  或丙酮中，则不到一分钟就会分解而产生 Zn 的沉淀。

同样，当把熔化的镉放入熔融的卤化镉中则得到暗红色熔体出现这种深颜色可能由于  $\text{Cd}^{\text{I}}$  和  $\text{Cd}^{\text{II}}$  之间由卤桥相连接，因为在其它许多例子中，已知混合价态络合物均能导致深色。例如，把氯化铝加入  $\text{Cd}-\text{CdCl}_2$  熔体内可得到黄绿色熔体，研究这个物相和相应的溴化物相，表明有  $\text{Cd}^{\text{I}}$  存在，也能够从熔体中分离出黄色的

---

⑤ D. Meyerstein and W. A. Mulac, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1762; R. S. Eachus and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, 3080

⑥ D. H. Kerridge and S. A. Tariq, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, 1122.

固体来。它们是抗磁性的, 分子式可写成  $(\text{Cd}_2)^{2+}(\text{AlCl}_4)_2$ ⑦。当把这个固体加入给予体溶剂或水中时, 立刻产生金属 Cd 和  $\text{Cd}^{2+}$  离子, 因而, 不能证明在水溶液中有  $\text{Cd}^+$  存在这点也就不足为奇了。四卤铝酸根离子对  $\text{Cd}^{2+}$  离子的稳定化作用, 推测是由于降低了两种氧化态晶格能之差, 以及减弱了歧化作用趋势的原故。这种稳定化作用的一个类似情况也见于  $\text{Ga}^+\text{AlCl}_4^-$  中的  $\text{Ga}^+$ 。

从拉曼光谱得到 M—M 键的力常数值清楚地表明稳定性次序:  $\text{Zn}_2^{2+} 0.6$ ;  $\text{Cd}_2^{2+} 1.1$ ;  $\text{Hg}_2^{2+} 2.5$  毫达因/埃。它们可与  $\text{K}_2 0.98$ ;  $\text{Na}_2$  和  $\text{I}_2 1.7$  的数值相比拟。

#### 18-4 亚汞离子, 亚汞-汞间的平衡和亚汞化合物

在水溶液中使汞盐还原很容易得到亚汞离子  $\text{Hg}_2^{2+}$ , 它也容易再度氧化为  $\text{Hg}^{2+}$ 。

从许多证明途径都表明  $\text{Hg}_2^{2+}$  的双核性质, 现只摘录其中一些:

1. 亚汞化合物无论在固态或在溶液中都是抗磁性的, 而  $\text{Hg}^+$  应具有一个未成对电子。

2. 由 X-射线所确定的几种亚汞盐结构均表明有单个的  $\text{Hg}_2^{2+}$  离子存在。 $\text{Hg}-\text{Hg}$  间距离并非常数, (表 18-3) 且与阴离子的电负性无关。

3. 硝酸亚汞水溶液的拉曼光谱内有一条强的谱线, 只能认为是  $\text{Hg}-\text{Hg}$  键的伸缩振动。

4. 在各种平衡类型中, 只有当考虑亚汞离子仅以  $\text{Hg}_2^{2+}$  存在时, 才能得到不变的平衡系数。例如, 把过量汞加入到具有初始浓度为  $X$  摩尔的硝酸汞溶液中, 当  $\text{Hg}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  和亚汞离子间达到平衡

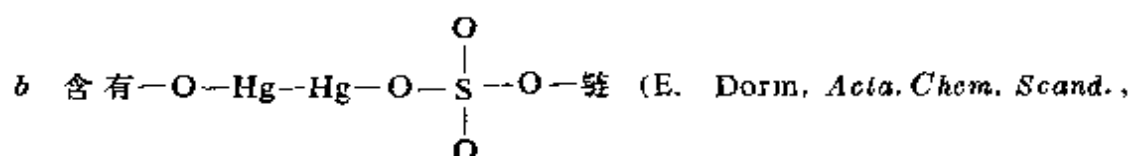
---

⑦ R. A. Potts, R. D. Barnes and J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2558.

表 18-3 亚汞化合物中的 Hg—Hg 键长<sup>a</sup>

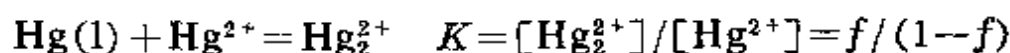
盐	Hg—Hg(Å)	盐	Hg—Hg(Å)
Hg <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2.51	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2.54
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2.53	Hg <sub>2</sub> (BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.51
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2.49	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.50
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	2.69		

<sup>a</sup> E. Dorm, *Chem. Comm.*, 1971, 466



1969, 23, 1607).

时(见下面);根据亚汞离子大概性质,可写出下列平衡系数:



$$= (2fX)^2/(1-f)X = 4f^2X/(1-f)$$

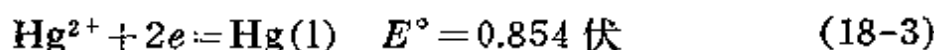
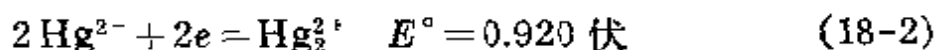
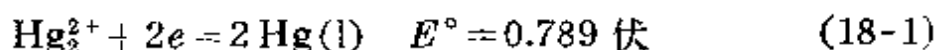
$f$  表示  $\text{Hg}^{2+}$  的初始浓度在达到平衡时所减少的份数,可用分析法或其它方法确定。当用不同的  $X$  值下的实验数据计算  $K$  和  $K'$  值时,发现前者的  $K$  值基本上是常数,而后者  $K'$  不是常数。

5. 亚汞盐溶液的电导值十分接近,并随浓度而变化,1-2 价态电解质的电导稍大于 1-1 价态电解质电导。

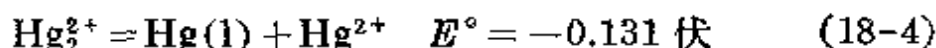
$\text{Hg}_2^{2+}$  中 Hg—Hg 键的强度要大于  $\text{Cd}_2^{2+}$  中的 Cd—Cd 键。这也反映在光谱离子键能的比较上  $\text{HgH}^+ > \text{CdH}^+$ 。定性地  $\text{Hg}_2^{2+}$  的稳定性可能与  $\text{Hg}^+$  离子大的电子亲合能有关。 $M^+$  的电子亲合能(等于金属的第一电离能), $\text{Hg}^+$  要比  $\text{Cd}^+$  大 1.4 电子伏特。引起这样的结果是由于 Hg 中的  $4f$  层对  $6s$  电子的屏蔽效应要相对地弱些。Hg 的高电离能也解释了所谓“惰性电子对”的现象,即汞的异常惰性和低的气化能。

$\text{Hg}^I\text{—Hg}^{II}$  平衡 了解这类平衡的热力学条件对了解亚汞的

化学来说是必不可少的,其中,重要的热力学数值是电极电势。



对于歧化平衡



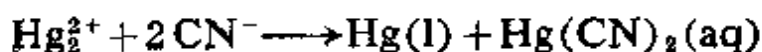
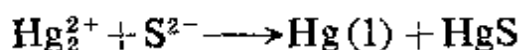
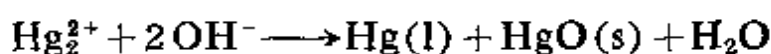
于是得到:

$$K = [\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}] = 6.0 \times 10^{-3}$$

利用标准电极电势可以清楚看出,只有电极电势在 $-0.79$ 到 $-0.85$ 伏范围内的氧化剂才能使 $\text{Hg}$ 氧化为 $\text{Hg}^I$ 但不能氧化到 $\text{Hg}^{II}$ 。没有遇见适合这种需要的普通氧化剂。但已发现,当用过量的氧化剂处理汞时,它全部转化为 $\text{Hg}^{II}$ ,可是,当汞过量 $50\%$ 以上时,则只得到 $\text{Hg}^I$ ,因为根据18-4式, $\text{Hg}(l)$ 很易把 $\text{Hg}^{2+}$ 还原为 $\text{Hg}_2^{2+}$ 。

从18-4反应的平衡常数表明,虽然 $\text{Hg}_2^{2+}$ 相对于歧化作用是稳定的,但只有在较小范围内稳定。因而,任何试剂如果它减弱 $\text{Hg}^{2+}$ 离子的活度(用沉淀或生成络合物的方法)的程度远大于它降低 $\text{Hg}_2^{2+}$ 的活度时,则将引起 $\text{Hg}_2^{2+}$ 的歧化作用。这样的试剂有很多。所以,稳定的 $\text{Hg}^I$ 化合物的数量是很有限的。

因此当 $\text{OH}^-$ 加入 $\text{Hg}_2^{2+}$ 溶液中时,就生成由 $\text{Hg}$ 和 $\text{HgO}$ 组成的黑色沉淀,显然,假如能把氢氧化亚汞分离出来的话,它将是一个比 $\text{HgO}$ 更强的碱。同样,若把硫离子加到含 $\text{Hg}^{2+}$ 溶液中将得到 $\text{Hg}$ 和非常难溶的 $\text{HgS}$ 混合物。氰化亚汞并不存在,因为 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 虽然可溶但离解度很弱。以上所引用例子的反应为:



亚汞化合物 如上所述, 氢氧化亚汞、氧化亚汞或硫化亚汞都不能通过把相应的阴离子加入到含  $\text{Hg}_2^{2+}$  水溶液中来制取。用其它的方法也未得到过这些化合物。

在少数的亚汞化合物中, 最熟悉的是卤化物。氟化物不稳定, 遇水分解生成氢氟酸和不能分离出来的氢氧化亚汞(它存在上述的歧化反应)。其他卤化物都极难溶, 因而阻止了它们水解或歧化生成  $\text{Hg}^{II}$  的卤络合物的可能性。已知的亚汞硝酸盐只有二水物  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , X-射线研究表明它含有  $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$  离子。已知的高氯酸盐有  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 它们都易溶于水  $\text{Hg}_2^{2+}$  的卤化物和其它难溶盐都可以方便地用相应的阴离子加到它们的溶液中来制备。其它已知的亚汞盐还有微溶的硫酸盐、氯酸盐、溴酸盐、碘酸盐和醋酸盐。

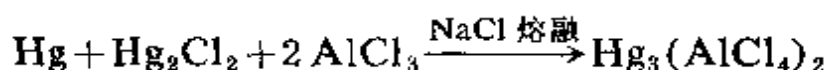
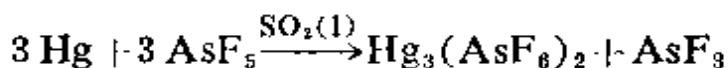
亚汞离子形成少数的络合物, 可能部分是由于  $\text{Hg}_2^{2+}$  形成配键的趋向低, 但更主要的原因可能是由于二价汞离子能和许多配位体, 如  $\text{CN}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、胺类和硫醚形成更稳定的络合物, 因此  $\text{Hg}_2^{2+}$  发生歧化反应。低碱性的氮配位体有利于  $\text{Hg}_2^{2+}$  的络合趋向, 故它能和苯胺(生成  $[\text{Hg}_2(\text{PhNH}_2)]^{2+}$ ) 以及和 1, 10-二氮杂菲形成较稳定的络合物。在  $[\text{Hg}_2\text{Phen}](\text{NO}_3)_2$  中, 配位体只与一个金属原子相连接<sup>⑧</sup>。

在溶液中使亚汞离子与配位体作用可以容易地制得亚汞络合物, 这些配位体形成基本上是离子型的金属—配位体键, 因而与汞(II)没有强的络合物。这类配位体如草酸盐、丁二酸盐、焦磷酸盐和三聚磷酸盐。与焦磷酸盐形成的络合物种类有  $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$  (pH 范围为 6.5—9) 和  $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{O}_7)\text{OH}]^{3-}$ , 已测定了它们的稳定常数。

⑧ R. C. Elder, J. Halpern and J. S. Bond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 6877.

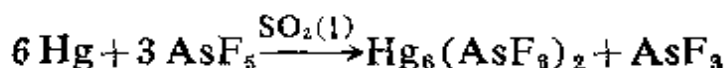
## 18-5 多汞阳离子

很早以前就知道, 当把汞慢慢地溶解在氟磺酸中就产生一个黄色溶液, 已指出这颜色是由三汞离子  $\text{Hg}_3^{2+}$  所引起。 $\text{Hg}_3^{2+}$  离子的金黄色盐可用氧化反应制得, 此反应类似于制备  $\text{Sn}^{2+}$  离子的盐的氧化反应<sup>⑧a</sup>(15-6 节)。



对  $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$  的X-射线研究表明, 多汞离子具有  $\text{Hg}-\text{Hg}=2.55\text{\AA}$  线型离子。

当用不同的化学计量的反应物时, 可以得到  $\text{Hg}_4^{2+}$ 、 $\text{Hg}_5^{2+}$  和  $\text{Hg}_6^{2+}$  离子, 例如:



## 锌和镉的二价化合物

## 18-6 氧化物和氢氧化物

金属在空气中燃烧或将碳酸盐硝酸盐热分解可以形成氧化物  $\text{ZnO}$  和  $\text{CdO}$ 。燃烧各种烷基化物则得到氧化物烟雾。氧化镉烟雾极毒。氧化锌呈白色, 加热时则变为黄色。氧化镉因制备过程加热情况不同而呈各种不同颜色, 从黄绿色过渡到棕褐色最后近于黑色。这些颜色是由不同的晶格缺陷所引起。这两种氧化物在很高温度下升华而不分解。

在相应盐的溶液中, 加碱则析出氢氧化物,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  和  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  的溶度积分别约为  $10^{-11}$  和  $10^{-14}$ , 但  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  比予期的

---

<sup>⑧a</sup> G. Torsi and G. Mamantov, *Inorg. Nuclear Chem. Lett.*, 1970, 6, 843; R. J. Gillespie *et al.*, *Chem. Comm.*, 1971, 782, 1168.

溶解更多,从下述平衡常数可以计算出。



此外,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  易溶于过量强碱中生成锌酸根离子, 可能是  $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^-$  或  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  型。在高浓度氢氧化物溶液中只观察到后者<sup>⑨</sup>。从浓溶液中还可结晶出锌酸盐固体如  $\text{NaZn}(\text{OH})_3$  和  $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ 。

$\text{Cd}(\text{OH})_2$  不溶于碱。 $\text{Zn}$  和  $\text{Cd}$  的氢氧化物易溶于过量浓氨水中形成氨络合物如  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。

### 18-7 硫化物、硒化物、碲化物

它们都是晶体, 不溶于水, 在八种化合物中具有三种结构类型, 如表 18-4 所示:

表 18-4  $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$  氧化物和硫属化物的结构<sup>a, b</sup>

金 属	O	S	Se	Te
Zn	W, Z	Z, W	Z	Z, W
Cd	NaCl	W, Z	W, Z	W

a W = 纤维锌矿结构; Z = 闪锌矿结构; NaCl = 岩盐结构。

b 存在两种构型时, 列在前面的为低温稳定构型。

岩盐和闪锌矿的结构在 2-2 节已有描述, 前者阳离子被六个阴离子以八面体配位, 所围绕。而后者阳离子被呈四面体形的四个阴离子所围绕。纤维锌矿的结构(来自纤维锌矿物, 是  $\text{ZnS}$  在高温下的稳定变体), 阳离子同样以四面体配位, 如图 18-1 所示。从 18-4 表可见  $\text{Zn}$  和  $\text{Cd}$  在它们的硫属化物中更倾向于四面体配位。

⑨ J. S. Fordyce and R. L. Baum, *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 843.

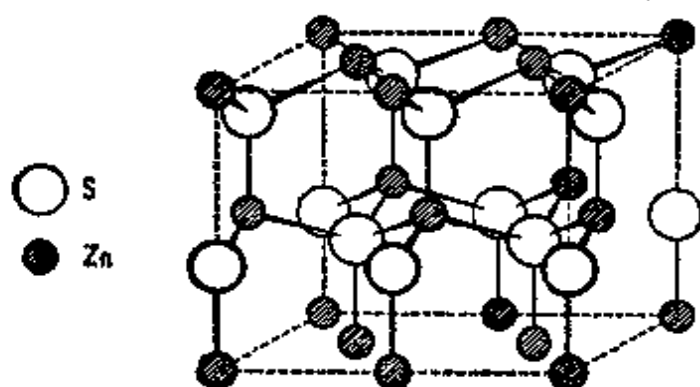


图 18-1 纤维锌矿结构

## 18-8 卤化物

锌和镉的所有四种卤化物都已知道，它们的一些有关性质列于表 18-5。

表 18-5 锌和镉的卤化物的某些性质

	在水中溶解度 (摩/升)	熔点(°C)	沸点(°C)	结 构
ZnF <sub>2</sub>	1.57 (20°C)	872	1502	金红石
ZnCl <sub>2</sub>	31.8 (25°C)	275	756	三种构型: 见本文 Zn 在四面体间隙的 阴离子立方密堆积
ZnBr <sub>2</sub>	20.9 (25°C)	394	697	
ZnI <sub>2</sub>	13 (25°C)	446	(升华)	
CdF <sub>2</sub>	0.29 (25°C)	1119	1747	萤石
CdCl <sub>2</sub>	7.7 (20°C)	868	980	Cd 在八面体间隙的 阴离子密堆积
CdBr <sub>2</sub>	4.2 (20°C)	568	1136	
CdI <sub>2</sub>	2.3 (20°C)	387	(升华)	

ZnF<sub>2</sub> 和 CdF<sub>2</sub> 表明比同元素的其它卤化物更明显地具有较大的离子性。因此它们具有高的熔点和沸点，微溶于水。后一事实不仅是由于氟化物的高晶格能所引起。而且是因为溶液中生成卤络合物增加了其它卤化物的溶解度，而氟化物并不存在这种情形。(见下述)

氧化物、溴化物和碘化物的结构可以看作是卤离子的密堆积排列,不同的特点在于  $\text{Zn}^{2+}$  离子占据四面体间隙中而  $\text{Cd}^{2+}$  离子占据八面体间隙。已知  $\text{ZnCl}_2$  至少具有三种多晶构型,实际上,其中两种相类似,并已证实  $\text{Zn}^{2+}$  离子位于四面体间隙内。拉曼光谱指出,随着浓度不同,  $\text{ZnCl}_2$  在水溶液中可存在下列形式,  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、 $\text{ZnCl}^+(\text{aq})$ 、 $\text{ZnCl}_2(\text{aq})$  和  $[\text{ZnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ , 但没有发现  $[\text{ZnCl}_3]^-$  或  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  的迹象(见下述)。

氧化锌是如此的易溶于水,以致  $\text{H}_2\text{O}-\text{ZnCl}_2$  摩尔数比值可以少于 2:1, 锌和镉的卤化物均易溶于乙醇、丙酮和类似的给予体溶剂中。在某些情况下可得到它们的加合物。

表面上, 卤化镉在水溶液中离解不完全, 属于弱电解质。在中等浓度下, 呈现大量不离解的  $\text{CdX}_2$  和聚合体物种<sup>⑩</sup>, 同时也存在表 18-6 中所示的其它物种。因而, 把溶液最好看作是平衡时所有可能存在的物种所组成的体系, 而不是简单地看作是一种弱电解质溶液。

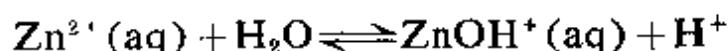
表 18-6 0.5M  $\text{CdBr}_2$  溶液中离解与不离解物种的近似浓度(25°C)

浓度(M)		浓度(M)	
$\text{Cd}^{2+}$	0.013	$\text{Br}^-$	0.200
$\text{CdBr}^+$	0.259	$\text{CdBr}_2$	0.164
$\text{CdBr}_3^-$	0.043	$\text{CdBr}_4^{2-}$	0.021

## 18-9 含氧酸盐和水合离子

含氧酸的盐如硝酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐、高氯酸盐和醋酸盐均可溶于水。 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  离子与  $\text{Mg}^{2+}$  有点相似, 它们的很多盐与镁盐同晶型, 例如  $\text{Zn}(\text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Hg}(\text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。它们的盐在水溶液中水解, 水合离子是十分强的酸。 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ (和  $\text{Hg}$ )的高氯酸盐溶液在浓度低于 0.1M 时, 只有  $\text{MOH}^+$

一种离子存在, 例如:



在更浓的镉溶液中主要物种为  $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$ :



络合阴离子存在时, 例如卤化物则可以得到如  $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$  或  $\text{CdNO}_3^+$  物种。<sup>⑩⑪</sup>。

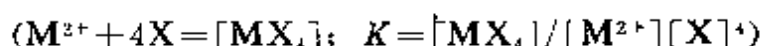
在真空中蒸馏正醋酸盐时生成与 Be 的氧络醋酸盐同晶型的碱式醋酸盐  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6$ , 铍的化合物不同, 它是晶体并迅速水解。这个差别是由于锌的配位数可以超过四。

锌、镉的碳酸盐和碱式碳酸盐也已知。

## 18-10 锌和镉的络合物

两个金属都能与卤化物生成络合阴离子, 但形成常数差别很大; 它们比相应  $\text{Hg}^{2+}$  络合物形成常数小许多数量级, 从表 18-7 和 18-8 中看是很清楚的。由于离子强度效应比较大, 精确的数值并不重要, 但能看出它们一些定性的特征, 氟的络合物难于形成, 亦从未分离出它们的固体。从锌和镉与  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  的络合作用的

表 18-7 Zn、Cd、Hg 的一些典型络合物的平衡常数



X	K		
	Zn	Cd	Hg
$\text{Cl}^-$	1	$10^3$	$10^{10}$
$\text{Br}^-$	$10^{-1}$	$10^4$	$10^{22}$
$\text{I}^-$	$10^{-2}$	$10^6$	$10^{30}$
$\text{NH}_3$	$10^3$	$10^7$	$10^{10}$
$\text{CN}^-$	$10^{21}$	$10^{16}$	$10^{41}$

⑩ J. W. Macklin and R. A. Plane, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 821.

⑪ A. R. Davis and R. A. Plane, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2565.

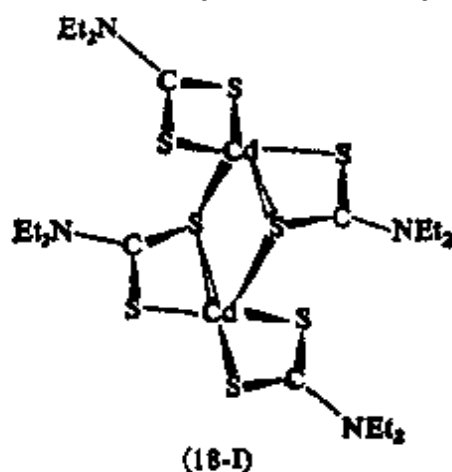
表 18-8 Zn、Cd 卤络合物的某些形成常数 (25°C)

卤素	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	介 质
Zn F	0.75	未观测	未观测	未观测	0.5—1.0M NaClO <sub>4</sub>
Cl	-1到+1.0	-1.0到+1.0	-1.0到+1.0	-1.0到+1.0	可变
Br	-0.60	-0.37	-0.73	0.44	离子强度=4.5
I	-2.93	1.25	-0.07	-0.59	离子强度=4.5
Cd F	0.46	0.07	未观测	未观测	1.0M NaClO <sub>4</sub>
Cl	1.77	1.45	-0.25	-0.05	2.1M KNO <sub>3</sub>
Br	1.97	1.25	0.24	0.15	1M KNO <sub>3</sub>
I	2.96	1.33	1.07	1.00	1.6M KNO <sub>3</sub>

四级反应常数可证明镉的络合物具有中等的稳定性而锌的络合物稳定性较低。 $\text{ZnX}_4^{2-}$  络合物可以作为大阳离子的盐分离出来而镉<sup>①</sup>形成  $\text{CdCl}_6^{4-}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  倾向于与 F 和 O 形成较强的键, 而  $\text{Cd}^{2+}$  与 Cl、S 和 P 配位体结合更强。

它们与氨和胺配位体形成络合阳离子已十分明确, 也能得到相应的晶体盐。

荒氨酸盐和其它硫化物的锌络合物是用硫使橡胶硫化重要的促进剂。同结构的 Zn 和 Cd 的化合物  $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_2$  通过二聚作用达到五-配位。如(18-I)中所示的 Cd, 其中有一个金属—硫



①a T. V. Long et al., *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 459.

的键要比其它的金属—硫键长得多<sup>⑫</sup>。这些二聚体可以被胺类分解而生成五-配位的 1:1 加合物<sup>⑬</sup>。锌的 $\beta$ -二酮酸盐与水、乙醇和含氮碱也生成五-配位的加合物<sup>⑭</sup>。实际上, 现在经常发现与 Zn 是五-配位的, 一个新近的例子是胍羧酸盐络合物,  $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{NHC}\text{OO})_2$ <sup>⑮</sup>

## 18-11 锌的生理作用

锌似乎是生理上最重要的金属之一, 其重要性在重金属 (除  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  外) 中可能是第二仅次于铁。在过去 15-20 年间, 鉴定出 25 种以上的含锌蛋白质, 其中多半是酶。在几种脱氢酶、醛缩酶、肽酶、磷酸酶、一种酵母的异构化酶、一种磷酸根转移酶和一种磷脂酶中都含有  $\text{Zn}^{2+}$  离子, 这证明它在碳水化合物、类脂化合物和实际上在所有有机体中蛋白质的代谢作用中的重要性<sup>⑯</sup>。

表 18-9 列出了小数已知锌作为基本组成的酶<sup>⑰</sup>。各种酶中研究最充分的有以下几种

表 18-9 一些含锌金属酶

名 称	分 子 量	Zn原子/摩	来 源
碳酸酐酶	~30,000	1	红血球
羧肽酶	~35,000	1	胰
脱氢酶	~85,000*	$\geq 2$	酵母, 肝
碱性磷酸酶	89,000	4	大肠杆菌

\* 有时是它的两倍, 显然包括在所有情况下亚单位~42,000。

⑫ J. F. Villa *et al.*, *Chem. Comm.*, 1971, 307.

⑬ S. K. Gupta and T. S. Srivastava, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1970, 32, 1611.

⑭ R. L. Belford *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1312.

⑮ F. Bigoli *et al.*, *Chem. Comm.*, 1970, 120.

⑯ B. L. Vallee and W. E. C. Wacker in *The Proteins*, H. Neurath, ed., Vol. V, 2nd edn., Academic Press, 1970.

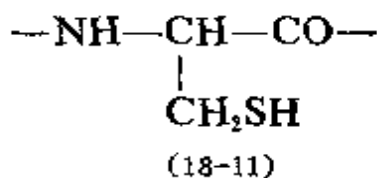
⑰ 见 A. F. Paresi and B. L. Vallee, *Amer. J. Clinical Nutrition*, 1969, 22, 1222.

醛醇脱氢酶 以不同形式含于酵母、马和人体中,用二磷酸吡啶核甙酸(DPN)作为辅因子。它能催化乙醇的氧化作用或乙醛的还原。晶体酵母中的醛醇脱氢酶的分子量为150,000,每一分子中含有四个  $Zn^{2+}$  离子可与四个 DPN 分子相结合。它的结构和化学性质仍未详细了解。

细菌内的碱性磷酸酶 能催化各种磷酸单酯的水解,也起着磷酸转移酶的作用。从大肠杆菌得到的一种碱性磷酸酶,每一亚单位内含四个  $Zn^{2+}$  离子,分子量为89,000。有关它的化学的许多问题仍有待于进行研究,它的结构也不知道。

羧肽酶 对蛋白质、肽和相应酯中的 C-末端氨基酸的水解作用有特效。牛胰中的羧肽酶的分子量为34,300。每个分子内含有一个锌原子。据化学和 X-射线结晶学研究的结果表明,  $Zn$  原子处于活性位置上,同时给出了酶如何作用和金属起什么样作用相当详细的观念<sup>⑧</sup>,  $Zn^{2+}$  离子通过两个 N 和一个 O 原子与酶相连接,再加上一个水分子就完成了—个畸变的四面体结构。当结合底物时,一个肽羰基取代水分子,于是含有被结合的羰基的肽键通过一系列的质子转移过程而发生水解。

金属硫因(Metallothioneins) 是稀奇的蛋白质,它们的作用还不知道,已发现它们存在于马、兔和人的肾、肝和内脏中。它们的分子量约为10,000,含约9%重量的金属和约1/3的氨基酸残基是半胱氨酸(18-II)。所含金属主要是锌,



但镉也有相当比例,金属硫因是已知的含镉的唯一生物物质。

---

<sup>⑧</sup> R. E. Dickerson and I. Geis, *The structure and Action of Proteins*, Harper and Row, New York, 1969, pp. 87—94.

## 二价汞化合物<sup>①</sup>

### 18-12 汞的氧化物和硫化物

将硝酸亚汞或硝酸汞徐徐加热,或在 300—350°C 下由汞和氧直接作用生成红色氧化汞。加热  $K_2HgI_4$  的碱性溶液同样得到红色氧化汞晶体。加  $OH^-$  于  $Hg^{2+}$  水溶液则析出黄色  $HgO$  沉淀。黄色与红色两种晶体的区别仅在于晶粒大小的不同。常见的氧化汞具有曲折链的结构,  $-Hg-O-Hg-$ 。其中  $Hg-O=2.03 \text{ \AA}$ ,  $\angle HgOHg=109^\circ$ ,  $\angle OHgO=179^\circ$ 。链与链之间只有弱的键合。 $Hg-O$  的最短距离为  $2.82 \text{ \AA}$ 。

没有得到过汞的氢氧化物,但它的氧化物可溶于水 ( $10^{-8}$  到  $10^{-4}$  摩/升,精确的溶解度数值依赖于粒子的大小)。得到的溶液一般假定为氢氧化物形式,虽然并没有证明是这种形式。这个“氢氧化物”是一种很弱的碱:

$$K=[Hg^{2+}][OH^-]^2/[Hg(OH)_2]=1.8 \times 10^{-22}$$

它有一些两性但碱性大于酸性,含水的红色  $HgO$  在  $HClO_4$  溶液中的平衡关系已用  $Hg^{2+}$ 、 $HgOH^+$  和  $Hg(OH)_2$  物种说明了。可是,甚至在  $2M$   $NaOH$  中也没证明有任何羟基络合物存在。另一方面,固态的混合氧化物如  $Hg_2Nb_2O_7$  则是已知的,所有这些化合物都含有链型  $O-Hg-O$  基团<sup>②</sup>。

硫化汞  $HgS$  是从水溶液中沉淀出的黑色、极难溶的化合物,溶度积为  $10^{-54}$ ,但硫化物的溶解度有时要比这个数字稍大些,这由于  $Hg^{2+}$  和  $S^{2-}$  离子有某些水解。黑色硫化物不如与辰砂矿相同

<sup>①</sup> K. Aurivillius, Arkiv Kemi, 1965, 24, 151; D. Grdeniř, Quart. Rev., 1965, 19, 303.

<sup>②</sup> A. W. Sleight, Inorg. Chem., 1968, 7, 1704.

的红色构型稳定，当加热或与多硫化物或氯化亚汞煮沸时则转变为红色构型。红色构型具有畸变的氯化钠晶格，其中 Hg—S 键与它们在 HgO 中的相似。黑色构型，如在黑辰砂矿中所发现的，也和硒化物、碲化物那样具有闪锌矿的结构。

### 18-13 卤化汞

氟化物基本上属离子型，它的晶体具有萤石结构，甚至冷水也能使它完全分解，如预料那样是一种离子化合物即由弱酸和很弱的碱所生成的盐。不仅汞(II)没有表现出形成 Hg—F 共价键的趋向，也没有已知的氟络合物。

与氟化物形成鲜明对比的是，其它卤化物表现了明显的共价特性。氯化汞晶体基本属分子晶格，两个短的 Hg—Cl 键距离大约与气态 HgCl<sub>2</sub> 的 Hg—Cl 键长相同，而相邻的最短距离则比它要长得多。(见表 18-10)。

表 18-10 卤化汞中 Hg—X 的距离(Å)

化 合 物	固 体			蒸 气
	其中两个	其中两个	其中两个	
HgF <sub>2</sub>	八个键均为 2.40			—
HgCl <sub>2</sub>	2.25	3.34	2.63	2.28±0.04
HgBr <sub>2</sub>	2.48	3.23	3.23	2.40±0.04
HgI <sub>2</sub> (红色)	四个键距为 2.78			2.57±0.04

在较大的 HgBr<sub>2</sub> 晶格中，每个 Hg 原子被六个 Br 原子围绕，但其中两个较其余四个更为接近因而可以认为有微扰 HgBr<sub>2</sub> 分子存在。正常的 HgI<sub>2</sub> 红色构型具有用 HgI<sub>4</sub> 四面体某些顶点连结起来的层状结构，但在 126°C 时它转变为黄色分子构型<sup>②</sup>。

气态下所有这三种卤化物显然是分子型，它们在溶液中也是

② A. J. Melveger et al., *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1630.

如此。与离子型的  $\text{HgF}_2$  相比, 其它卤化物具有十分低的熔点和沸点(表 18-11)。同时它们在许多有机溶剂中表现出显著的溶解度。在水溶液中它们几乎全部是  $\text{HgX}_2$  分子形式( $\sim 99\%$ ), 并有些水解, 基本的平衡反应如下<sup>②</sup>。



表 18-11 卤化汞的某些性质

卤化物	熔点( $^{\circ}\text{C}$ )	沸点( $^{\circ}\text{C}$ )	溶解度(摩尔数/100摩, $25^{\circ}\text{C}$ )			
			在水中	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_3$ 中	$\text{C}_6\text{H}_6$ 中
$\text{HgF}_2$	645 分解	—	水解	不溶	不溶	不溶
$\text{HgCl}_2$	280	303	0.48	8.14	9.42	0.152
$\text{HgBr}_2$	238	318	0.031	3.83	—	—
$\text{HgI}_2$	257	351	0.00023	0.396	0.566	0.067

#### 18-14 汞的含氧酸盐

汞盐中, 硝酸盐、硫酸盐、高氯酸盐都是离子型, 因此在水溶液中高度离解。由于氢氧化汞是极弱的碱, 所以这些盐的水溶液水解趋势很大, 因此必须酸化使之稳定。

在  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  的水溶液中, 主要是  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HgNO}_3^+$  和  $\text{Hg}^{2+}$  等物种, 而在高浓度  $\text{NO}_3^-$  时则生成  $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  络合阴离子<sup>③</sup>。

羧酸汞 特别是醋酸汞和三氟醋酸汞, 由于利用它们对不饱和和烃起反应因而显得特别重要, 如下面所讨论的。制备羧酸汞是将  $\text{HgO}$  溶于热酸中并进行结晶。三氟醋酸汞<sup>④</sup>还可溶于苯、丙酮和四氢呋喃(THF)中。而醋酸汞只溶于水 and 乙醇中, 这就增加了

② L. Ciavatta and M. Grimaldi, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, 30, 563.

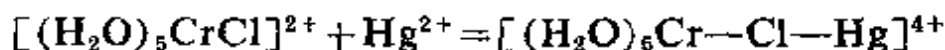
③ A. R. Davis and D. E. Irish, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1699.

④ H. C. Brown and M. H. Rei, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, 80, 5647.

三氟醋酸汞的用途。

其它汞盐如草酸汞和磷酸汞微溶于水。

汞离子能催化许多络合物的反应,<sup>②5</sup>如像 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 的水合作用,设想它是通过一个桥连的过渡态。例如:



### 18-15 汞的络合物

这类络合物有许多已在前面提到。 $\text{Hg}^{2+}$ 具有形成络合物的强烈趋势。它们的特征配位数是二和四,相应的立体化学排布是直线型和四面体。八面体配位通常很少见。已知还有少量的3-和5-配位数的络合物。在汞-配位体键中看来具有相当显著的共价特征,特别是在二-配位络合物中。最稳定的是那些具有C、N、P、S配位原子的络合物。

#### 卤素、假卤素络合物<sup>②6</sup>

在卤化物体系中存在下列平衡<sup>②7</sup>:



其平衡取决于卤离子的浓度在 $\text{Cl}^-$ 浓度为1M时主要是 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ ,但在磷酸三丁酯溶剂中最稳定的是 $[\text{HgCl}_3]^-$ ;在 $\text{Cl}^-$ 为 $10^{-1}\text{M}$ 时, $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{HgCl}_3^-$ 和 $\text{HgCl}_4^{2-}$ 之间的浓度大致相等。

氰化汞 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 、它含有线型 $\text{C}-\text{Hg}-\text{C}$ 键的单个分子<sup>②8</sup>,溶于 $\text{CN}^-$ 中只形成 $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ 和 $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ 离子<sup>②9</sup>。 $\text{SCN}^-$ 的络合

②5 如见, D. A. Buckingham *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 11; J. N. Armor and A. Haim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 861; S. W. Foong, B. Kipling and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., A.*, 1971, 118.

②6 G. B. Deacon, *Rev. Pure Appl. Chem. (Australia)*, 1963, 13, 189.

②7 J. E. D. Davis and D. A. Long, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2564.

②8 R. C. Seccombe and C. H. L. Kennard, *J. Organometallic Chem.*, 1969, 18, 243.

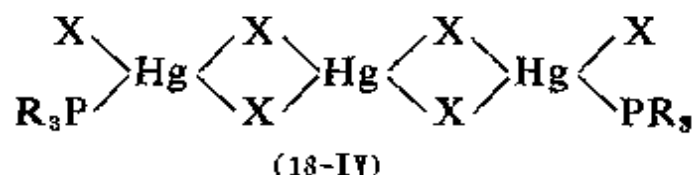
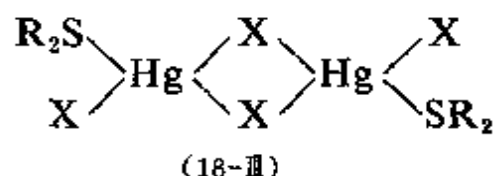
②9 K. G. Ashurst, N. P. Finkelstein and L. A. Goold, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1899.

行为与  $\text{CN}^-$  相似。

含氧酸离子络合物 存在好几种形式, 如  $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$  和  $[\text{HgOx}_2]^{2-}$ 。把  $\text{KNO}_2$  加入含  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4] \cdot \text{KNO}_3$  (亚硝酸根离子在此为双齿配位体) 的溶液中时, 产生黄色晶体, 它具有八配位数的强烈畸变的四方反棱柱体的结构<sup>③</sup>。

其它配位体 乙酰丙酮酸盐中含有与中心(或  $\gamma$ ) 碳原子相连的汞<sup>④</sup>。当亚汞的高氯酸盐和硝酸盐与含水丙酮反应时生成一种络合物, 它与烯醇酸盐型阴离子一样, 丙酮与汞连接。

汞与胂、膦、硫化物和二-或三-吡啶<sup>⑤</sup> 通常生成卤化汞络合物, 它们是单体如  $\text{L}_2\text{HgX}_2$  或是如 (18-III) 所示的二聚体。与  $\text{PR}_3$  或  $\text{AsR}_3$  则生成如 (18-IV) 所示的更多的桥连结构。



虽然有形成氨基金属化合物的趋向, 但多种胺与  $\text{Hg}^{\text{II}}$  生成络合物, 而且在水溶液中  $\text{Hg}^{\text{II}}$  对氮配位体的亲合力超过过渡金属对 N 的亲合力。除了  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$  型的氨和胺络合物之外, 在饱和的硝酸铵溶液中可以制得四氨络合物, 如  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Hgen}_3]^{2+}$  离子中的  $\text{Hg}^{\text{II}}$  与  $[\text{HgL}_6](\text{ClO}_4)_2$  类型络合物一样具有八面体配位。后者可通过加适当的氧给予体于  $\text{Hg}^{\text{II}}$  的高氯酸盐的

③ D. Hall and R. V. Holland, *Inorg. Chim. Acta*, 1969, 3, 235.

④ F. Bonati and G. Minghetti, *J. Organometallic Chem.*, 1970, 22, 5.

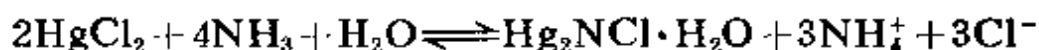
⑤ L. W. Houk and G. R. Dobson, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1846; A. R. Davis, C. J. Murphy and R. A. Plane, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 423.

酒精溶液中制得。

### 18-16 汞(II)与氮的新型化合物<sup>③</sup>

早在炼金术时期就已知道;当用氨水处理  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  时产生黑色残渣,这个反应一直用于定性分析中鉴定  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,但只是在不久之前才弄清楚这一反应的本质;残渣中含有  $\text{Hg}^{\text{II}}$  的氮化合物和金属汞。 $\text{Hg}^{\text{II}}$  的氮化物可以直接从  $\text{Hg}^{\text{II}}$  盐中制取。

在  $\text{HgCl}_2$  与氨的反应中,已知有三种产物,它们之间的比例与反应条件有关。这些可能的产物是  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  和  $\text{Hg}_2\text{NCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,它们按下式形成:



这表明,平衡是可变的,因而产物可以由控制不同的  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4^+$  浓度获得。在浓  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中,沉淀出二氨络合物  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,而用稀氨溶液和  $\text{NH}_4^+$  不过量时,则产生氮化物  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ 。在上述反应中可能得不到纯净状态的  $\text{Hg}_2\text{NCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  化合物但它可以通过用盐酸处理  $\text{Hg}_2\text{NOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  化合物(米隆碱)得到。米隆碱(Millons base)本身则可用氨水与黄色氧化汞作用来制取。

已经证明二氨络合物含有单个的四面体分子。氮化物则具有无限的链— $\text{Hg—NH}_2\text{—Hg—NH}_2\text{—}$ ,其中  $\text{N—Hg—N}$  部分是线型的,而氮四周是以四面体连结。氯离子位于链与链之间。类似的溴化物具有相同的结构。

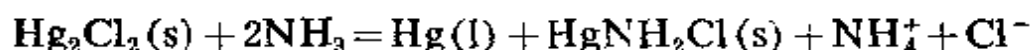
米隆碱具有由  $\text{Hg}_2\text{N}^+$  与  $\text{OH}^-$  离子所组成的三维骨架水分子

---

<sup>③</sup> D. Breitinger and K. Broderick. *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1970, 9, 357 (广泛评论)

占据填充稍宽的腔和孔道。已知的米隆碱的盐有许多,例如,  $\text{Hg}_2\text{NX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  或  $\text{I}^-$ ;  $n=0-2$ )。在这些化合物中,原有的骨架基本上保持不变,因此,它们是像沸石那样的离子交换剂。

回到本题所谈的内容,从氯化亚汞所生成的黑色残渣,它是由  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  和  $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  两者或其中之一与游离金属共同组成的。这些化合物的不溶性导致  $\text{Hg}_2^{2+}$  的歧化反应,例如:

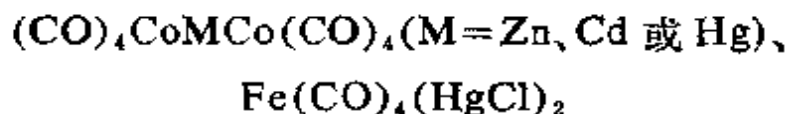


氨水与有机汞化合物,(如  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ )作用也生成胺基的衍生物  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg})_2\text{NH}_2^+$ ,它具有离子型的本性<sup>③</sup>。

至于  $\text{Hg}(\text{l})$  的任何过渡态的氨基金属化合物或氨化合物还没有得到证实。

## 18-17 带有金属-汞键的化合物

已知有大量的化合物,其中  $\text{Hg}$  原子与其它金属相连接。在络合物中十分普遍的是汞与过渡金属原子相连。这些化合物中最好记述为  $\text{Hg}^{\text{II}}$  的化合物。已知它们的结构具有  $\text{M}-\text{Hg}-\text{M}$  或  $\text{M}-\text{Hg}-\text{X}$  的线型键<sup>④</sup>。不仅是  $\text{Hg}$  而且  $\text{Zn}$  和  $\text{Cd}$  也形成类似的化合物<sup>⑤</sup>。一些典型的例子有



$h^5-\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2-\text{Hg}-\text{Co}(\text{CO})_4$ 。具有金属-金属键化合物的

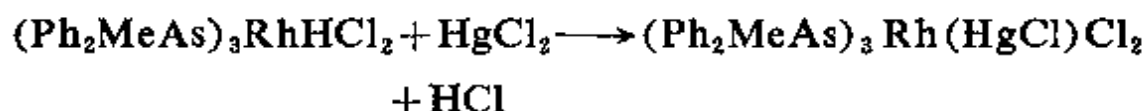
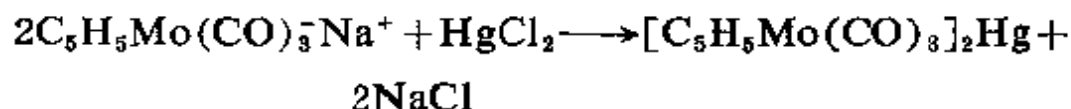
③ J. B. Deacon and J. M. S. Green, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1182.

④ W. P. Griffith, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 834; B. Lee, J. M. Burlitch and J. L. Hoard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 6363; A. R. Manning, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1018; G. M. Sheldrick and R. N. F. Simpson, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1005.

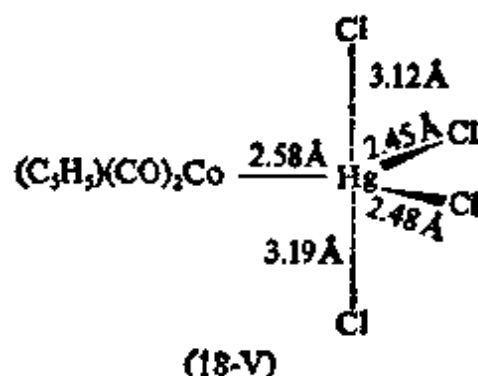
⑤ 例如见: J. M. Burlitch and A. Ferrari, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 563.

通性已在别处概述。

这类化合物有些是用  $\text{HgCl}_2$  与氢络合物或羰基化阴离子作用来制备的(22-7 节)例如,



对其它过渡金属络合物,  $\text{HgCl}_2$  可经过氧化—加成反应(24-A-2 节)以  $\text{HgCl}$  和  $\text{Cl}$  形式或是以  $\text{HgCl}_2$  分子形式加入<sup>②</sup>。后—加成反应的实例并不仅限于过渡金属。硫醚  $\text{R}_2\text{S}$  也可以形成“氧化加成物”, 如  $(\text{R}_2\text{S})\text{HgCl}_2$ 。加成物  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Co}\cdot\text{HgCl}_2$  具有(18-V)所示的结构, 其中, 邻近分子中弱配位氯原子占有了三角双锥轴向的位置。



## 金属有机化合物

### 18-18 有机锌和有机镉化合物<sup>③</sup>

有机锌化合物在历史上很重要<sup>④</sup>。由于它们是最早制备出来

<sup>②</sup> D. M. Adams, D. J. Cook and R. D. W. Kemmitt, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 1067.

<sup>③</sup> I. Sheverdina and K. A. Kocheskov, *The Organic Compounds of Zinc and Cadmium*, North Holland, 1967; G. E. Coates and K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 1, Methuen, 1967.

<sup>④</sup> 见 J. S. Thayer, *J. Chem. Educ.*, 1969, 46, 764.

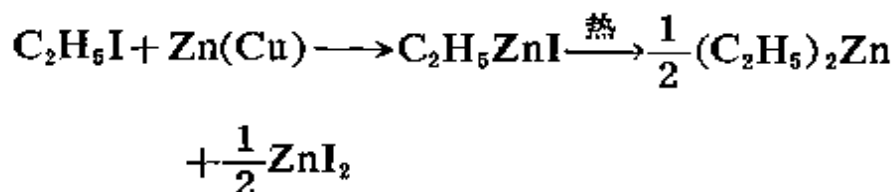
的金属有机化合物。在 1849 年。弗兰克兰德 (Frankland) 的这一发现在化学键近代概念的发展中起了决定性的作用。锌和镉化合物也是有趣的由于它们对于某种有机官能团的温和反应活性使它们有独特的合成能力。

已知的有机锌化合物有“ $RZnX$ ”和  $R_nZn$  类型。而镉, 除  $Bu^aCdCl$ <sup>④</sup> 之外, 已分离出来的只有  $R_2Cd$  化合物。 $RMX$  在溶液中的组成所显示的问题大致与格氏试剂相似。光谱的研究<sup>④<sup>a</sup></sup>指出, 在乙醚中占优势的是  $RMX$  这种类型, 例如:

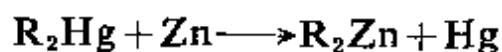


这是在  $MeCd$  中的本身交换, 而对  $Zn$ 、 $Ga$  和  $In$  的烷基化物的交换则是通过烷基桥的物种<sup>④</sup>。

使  $RZnI$  热分解可以得到烷基锌, 而  $RZnI$  则是由烷基碘与  $Zn-Cu$  对的反应来制备:



烷基化物也可以通过金属锌与有机汞化合物反应来制备, 这也是获得二芳基化物的最方便的方法。



或者用氯化锌与有机锂化合物或格氏试剂反应。

制备  $R_2Cd$  化合物的最好方法是用  $RLi$  或  $RMgX$  处理无水卤化镉。

④ J. R. Sanders and E. C. Ashby, *J. Organometallic Chem.*, 1970, 25, 277.

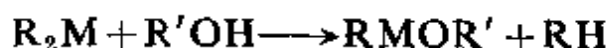
④<sup>a</sup> D. F. Evans and G. Fazakerley, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 182.

① W. Bremser, M. Winokur and J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 1080.

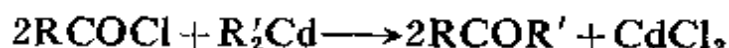
金属镉与烷基碘化物在二甲替甲酰胺或  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  中反应在溶液中可以得到  $\text{RCdI}$ 。

$\text{R}_2\text{Zn}$  和  $\text{R}_2\text{Cd}$  化合物是非极性液体或低熔点固体,可溶于大多数有机液体中。低烷基锌能自发燃烧,能与氧或水强烈反应。镉化合物对氧的敏感性较差,但热稳定性也低。

锌和镉的化合物都容易与含活泼氢的化合物(如各种醇)反应:



这和  $\text{RLi}$  或  $\text{RMgX}$  的反应大致相似,尽管它们的较低反应活性不可能允许和更多的标准试剂发生选择性的烷基化作用。一个重要的例子就是利用镉化合物从酰基氯化物合成各种酮:



和烷基锂或芳基锂可以生成象  $\text{Li}[\text{ZnPh}_3]$  和  $\text{Li}_2[\text{CdMe}_4]$ ②形式这样的络合物。而含氢的络合物如  $\text{Li}[(\text{Et}_2\text{Zn})_2\text{H}]$  似乎具有  $\text{Zn}-\text{H}-\text{Zn}$  桥式结构③。

#### 18-19 有机汞化合物④

大量的有机汞化合物是我们所熟悉的,其中一些还具有有益的生理性质。它们属于  $\text{RHgX}$  和  $\text{R}_2\text{Hg}$  型。通常用  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{RMgX}$  的相互作用来制取,但  $\text{Hg}-\text{C}$  键还可以通过下面讨论的其它途径得到。

$\text{RHgX}$  化合物是结晶固体,它的性质与  $\text{X}$  有关,当  $\text{X}$  为能与汞形成共价键的原子或基团,如  $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{SCN}$  或  $\text{OH}$  时,这种

---

② L. M. Sutz and B. F. Little, *J. Organometallic Chem.*, 1969, 16, 227; J. Yamamoto and C. A. Wilkie, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 1129.

③ G. J. Kubas and D. F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 1949.

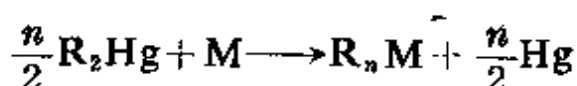
④ L. G. Makarova and A. N. Nesmeyanov, *The Organic Compounds of Mercury*, North Holland, 1967(综合性专论)

化合物更溶于有机溶剂而少溶于水为共价非极性物质, 当X为 $\text{SO}_4^{2-}$ 或 $\text{NO}_3^-$ 时, 化合物则象盐一样, 并推测是完全离子性的, 例如 $[\text{RHg}]^+\text{NO}_3^-$ 。醋酸汞的行为像弱电解质。Hg与碘化物或硫氰酸盐可形成络合阴离子, 例如 $\text{RHgI}_2$ 和 $\text{RHgI}_3^{2-}$ 。

汞的二烷基和二芳基化物为非极性分子, 容易挥发, 有毒的无色液体或低熔点固体。与Zn和Cd的烷基化物不同, 它们很少受空气和水的影响。大概是由于Hg—C键极性低以及汞对氧的亲合力低的缘故。可是, 它们具有光化学和热的不稳定性, 可以推测是由于键的强度低, 约在50—200千焦/摩范围内。在暗处, 汞化合物可以容易地保存达几个月之久。它的分解通常是通过Hg—C键的均裂和游离基反应进行<sup>⑤</sup>。

所有 $\text{RHgX}$ 和 $\text{R}_2\text{Hg}$ 化合物都是线型键。但已注意到在少数情况下与线型有偏离, 特别是在溶液中由于溶剂化效应可能导致非线型。茂基汞 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hg}$ <sup>⑥</sup> $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgX}$ <sup>⑥</sup>和茛基汞 $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Hg}$ <sup>⑦</sup>化合物是流动性液体。(见1-9和23-7节)。

二-烷基和二-芳基汞化合物的主要用途中, 一个很有价值的用途就是通过互换而制备其它金属有机化合物, 例如:

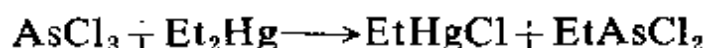


这个反应在与Li和Ca族, 以及与Zn、Al、Ga、Sn、Pb、Sb、Bi、Se和Te作用时基本上可达到完全。但与In、Tl和Cd的反应则已确证是可逆平衡。与活泼卤化物反应, 可达到部份烷基化, 例如:

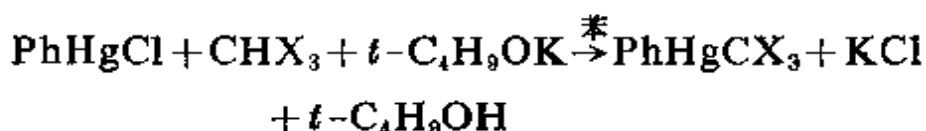
⑤ K. Bass, *Organometallic Chem. Rev.*, 1966, 1, 391.

⑥ E. Maslowsky and K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1108; W. Kitching and B. F. Hegarty, *J. Organometallic Chem.*, 1969, 16, p39; F. A. Cotton and T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 7281; P. West et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 5649.

⑦ F. A. Cotton and T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 3178.



全卤代汞化合物这一特殊种类,已在第十章概述部分提及,在有机物的转移反应中可用作产生二卤代亚碳的源,这类化合物的一个方便的制备方法<sup>④</sup>是:



关于有机汞化合物的反应机理已进行了十分广泛的研究,在此只能作简单叙述<sup>⑤</sup>。这类型的交换反应:



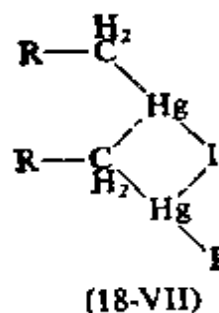
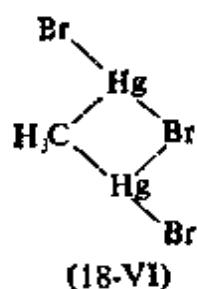
用示踪汞进行广泛研究后表明,当光学活性基团另丁基存在时,亲电子取代反应,  $S_E2$  的进行充分保留了原构型,这反应(它同样能被阴离子催化)被认为是通过一个像(18-VI)所示的环状过渡态进行。该反应有如:



平衡常数在  $10^5$ — $10^{11}$  间,进行速度慢且依赖于溶剂的性质。核磁共振研究也同样指出,在  $\text{RHgI}$  化合物溶液中,存在有 R 基团的较快的交换作用,其次,已假设这个反应历程也包括有一个环状的中问态或过渡态(18-VIII)。

④ D. Seyferth and R. L. Lambert, *J. Organometallic Chem.*, 1969, 16, 21; D. C. Muller and D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 1754, 5027.

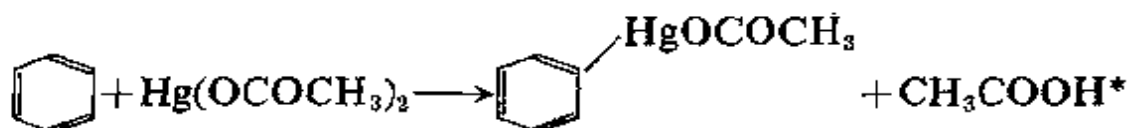
⑤ F. R. Jensen and B. Rickborn, *Electrophilic Substitution of Organomercurials*, McGraw-Hill, 1968; O. A. Reutov and I. P. Beletskaya, *Reaction of Organometallic Compounds*, North Holland, 1968(不管标题,本书主要论及汞的化合物); D. E. Matteson, *Organometallic Chem. Rev.*, A, 1969, 4, 263(一篇有关汞化合物亲电子取代反应的相当中肯的评论); R. E. Dessy and W. Kitching, *Adv. Organometallic Chem.*, 1966, 4, 268(包括 Hg—C 键的反应机理,汞化作用和氧汞化作用); W. Kitching, *Organometallic Chem. Rev.*, 1968, 3, 35, 61(汞化作用和氧汞化作用),



最后,我们注意到,汞被排放到周围环境包含着极大的危险<sup>⑤</sup>。如从用于生产 NaOH 和 Cl<sub>2</sub> 的电解池中散失的金属汞,或是作为拌种或杀菌剂的烷基汞化合物。这危险是生物学上的甲基化作用产生 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg 或 CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> 的结果。已知对维生素 B<sub>12</sub> 的模型如甲基代钴肼或甲基代五氰钴酸盐 (25-F 节) 中含有的 Co—CH<sub>3</sub> 键,将会发生 CH<sub>3</sub> 到 Hg<sup>2+</sup> 上的转移作用。有许多微生物大概通过类似的途径也能实现同样的功能。

汞化作用和氧汞化作用 形成 Hg—C 键的重要反应是加入汞盐,特别是醋酸汞、三氟醋酸汞或硝酸汞与不饱和化合物之间的加成反应<sup>⑥</sup>,也是一个适用于多种有机化合物合成的反应。

最简单的反应是芳族化合物的汞化反应,通常用醋酸汞在甲醇中作用来达到,例如:



甚至如三羰基环丁二烯铁那样的芳族金属有机化合物 (23-3 节) 也可以汞化<sup>⑦a</sup>。

用这个途径制备的芳基化合物,可使链烯和各种其它不饱和

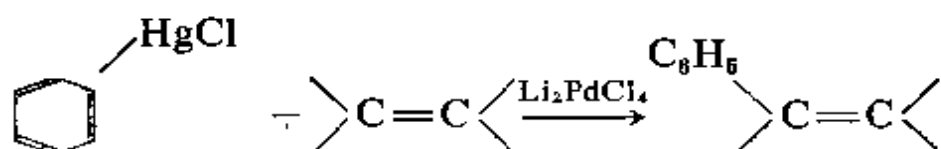
⑤ L. Dunlap, *Chem. Eng. News*, July 5th, 1971, p. 22.

⑥ 见 L. F. Fieser and M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley 1967, pp. 644—660.

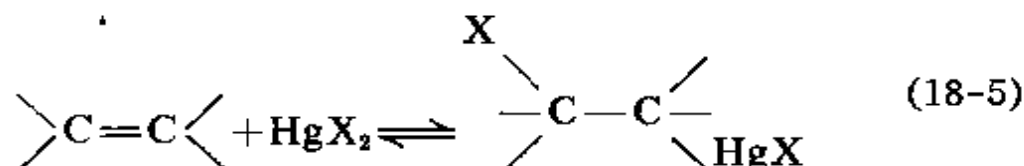
\* 原文 CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>, 有误——译者注

⑦a G. Amiet, K. Nicholas and R. Pettit, *Chem. Comm.*, 1970, 161.

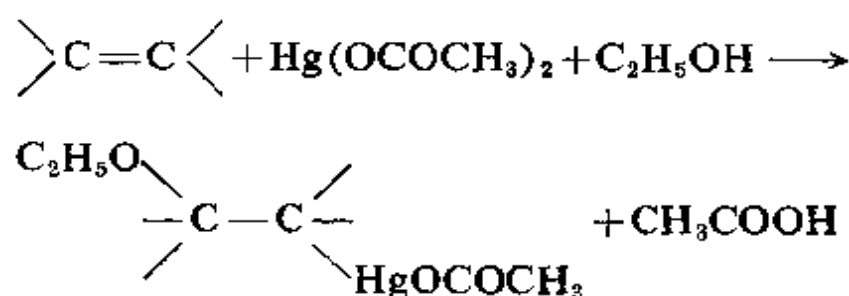
化合物达到芳基化<sup>⑤</sup>。钯化合物,一般是  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$ , 常用作转移剂。形成的有机钯化合物被认为是不稳定的中间产物; 这个反应可以用空气和  $\text{Cu}^{\text{II}}$  盐催化, 因为反应中形成的金属 Pd 溶于  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , 所产生的  $\text{Cu}^{\text{I}}$  又被空气所氧化。(参看 Wacker 法, 24-B-5 节)。一个典型的反应是:



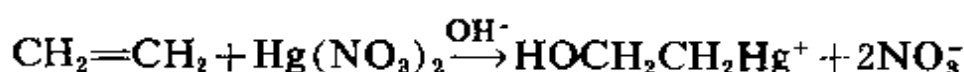
汞盐的这种互换作用并不局限于芳烃, 但与链烯则出现一般的可逆反应:



大多数情况下, 这一反应要在乙醇或其它含质子的介质中进行, 因此与溶剂的进一步反应能正常完成。这类反应被称为氧汞化反应(Oxomercuration), 例如:

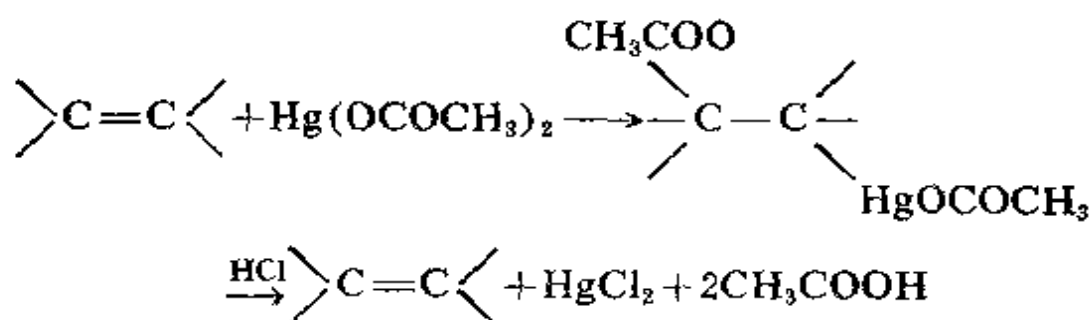


$\text{HgX}_2$  加到键两侧上的证明通常是间接的, 一般是通过观察水解产物的方法, 例如:



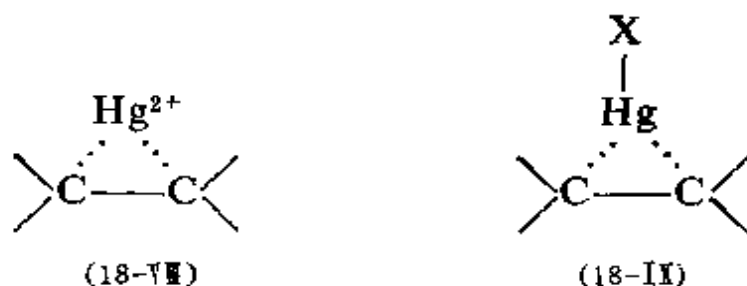
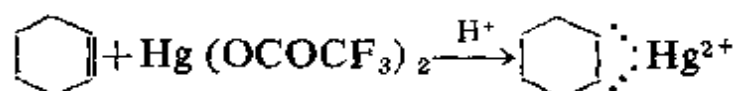
或是用盐酸作用使 Hg 转为  $\text{HgCl}_2$  除去, 它是加成的逆反应:

<sup>⑤</sup> R. F. Heck. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5518, 5542; 1969, **91**, 6707.



开始加成反应时的可逆性很容易利用 $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ 来确证。因为后者可溶于非极性溶剂, 当 $\text{X}=\text{OCOCF}_3$ 时, 加成反应(18-5)的平衡常数很容易测定, 而且, 它依赖于链烯和研究用溶剂的性质<sup>⑤</sup>。

在上述反应中, 认为形成了如(18-VIII)和(18-IX)型的汞鎓离子的中间产物<sup>⑥</sup>。确实, 在 $-70^\circ\text{C}$ 时, 于 $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$ 中通过下述反应, 已制得了长寿命的离子<sup>⑦</sup>。



上述加成类型已用于从链烯和其它不饱和化合物开始的简单

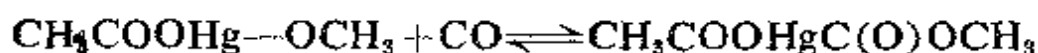
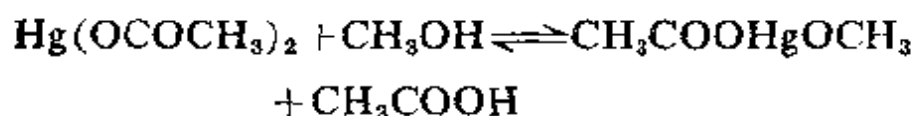
⑤ H. C. Brown and K. T. Liu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1760; R. D. Bach and H. F. Henneke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5589; J. E. Byrd and J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6967.

⑥ 例如见, D. J. Pasto and J. A. Gontarz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 7480.

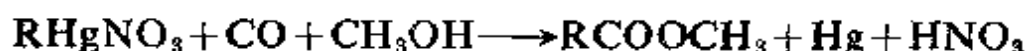
⑦ G. A. Olah and P. R. Clifford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1262, 2920.



物。虽然三个反应机理还未详细确定，但实际上已表明一氧化碳插入到溶剂化汞离子所含的 Hg 和 O 之间，



通过加热或用浓盐酸作用，可以使 CO 从化合物中再生。在 25 大气压下，发生如下反应：



### 补充读物

Bidstrup, P. L., *Toxicity of Mercury and its Compounds*, Elsevier, 1964.

Chizhikov, D. M., *Cadmium*. Pergamon Press, 1966 (主要是生产技术)

Fleischer, A., and J. J. Lander, *Zinc-Silver Oxide Batteries*, Wiley, 1971.

Roberts, H. L., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1968, 11, 309 (是一本有关汞化学的卓越著作，包括有用的热力学和共它的数据。)

(马敏庄译)