

目 录

4. 铍

4.1 铍和碱土金属的概述	3
1.1 IIA 族和 IA 族性质的对比	3
1.2 IIA 族中铍的独特性	4
参考文献	5
4.2 单质	6
2.1 历史、存在和分布	6
2.2 生产和工业用途	9
2.2.1 从矿物提取铍的化合物	9
2.2.2 金属铍的制备	11
2.2.3 铍的用途	12
2.3 铍的性质	13
2.3.1 核性质	13
2.3.2 物理性质	15
2.3.3 化学性质	15
2.4 生物活性和安全措施	17
2.4.1 生物活性	17
2.4.2 安全措施	18
2.5 分析化学	18
2.5.1 铍和其他元素的分离	18
2.5.2 含铍样品的破坏和溶解	19
2.5.3 容量法	19
2.5.4 重量法	20
2.5.5 比色法或荧光法	20
2.5.6 其他方法	20

参考文献	21
4.3 铍的合金	22
3.1 概论	22
3.2 铍铜合金	23
3.3 其他铍合金	23
参考文献	24
4.4 铍的简单化合物	25
4.1 氢化物	25
4.1.1 氢化铍的制备	25
4.1.2 氢化铍的性质	26
4.1.3 硼氢化铍	27
4.2 卤化物	27
4.2.1 氟化物	28
4.2.2 氯化物	32
4.2.3 溴化物	36
4.2.4 碘化物	37
4.2.5 氰化物	37
4.3 氧化物、氢氧化物和含氧酸	38
4.3.1 氧化铍	38
4.3.2 氢氧化物和含氧酸	40
4.4 硫化物、硒化物和碲化物	46
4.5 氮化物和叠氮化物等	46
4.6 碳化物和硅化物	47
4.7 硼化物和硼酸盐	48
4.8 碳酸盐、硅酸盐和铝硅酸盐	49
4.9 硝酸盐、磷酸盐和砷酸盐	50
4.10 硫酸盐和硒酸盐	52
4.11 卤酸盐	54
参考文献	54
4.5 有机铍化合物	55
5.1 烷基铍化合物	55

5.1.1	二甲基铍	55
5.1.2	二乙基铍	56
5.1.3	其他二烷基铍化合物	57
5.2	二芳基铍	57
5.3	烷基铍氢化物	58
5.4	铍的醇化物和酚盐	58
5.5	烷基卤化铍	59
	参考文献	60
4.6	铍的配合物	61
6.1	铍与含 IVA 族给予体原子 (C) 配体的配合物 ...	62
6.2	铍与含 VA 族给予体原子 (N,P) 配体的配合物 ...	63
6.3	铍与含 VIA 族给予体原子 (O) 配体的配合物 ...	66
6.3.1	有机酸为配体的配合物	66
6.3.2	二酮类为配体的配合物	72
6.3.3	羟基酸为配体的配合物	74
6.3.4	铍的配位聚合物	75
6.4	铍与含 VIIA 族给予体原子 (F、Cl、Br、I) 配体的配合物	77
	参考文献	79

5. 碱土金属(镁、钙、锶、钡、镭)

5.1	碱土金属的通性	83
	参考文献	92
5.2	碱土金属元素	93
2.1	发现史	93
2.2	存在和分布	95
2.3	工业生产和用途	100
2.3.1	镁	100
2.3.2	钙	104
2.3.3	锶和钡	106

2.3.4	镭	107
2.4	碱土金属的实验室制备	107
2.4.1	镁	107
2.4.2	钙、锶和钡	108
2.5	晶体结构和同素异形体	110
2.6	物理性质	112
2.7	核性质	114
2.8	化学性质	116
2.9	碱土金属的生理作用	121
2.10	分析化学	129
2.10.1	定性和半定量分析	129
2.10.2	定量分析	131
	参考文献	135
5.3	合金	137
	参考文献	147
5.4	碱土金属的简单化合物	148
4.1	氢化物	148
4.1.1	氢化镁	148
4.1.2	氢化钙、氢化锶和氢化钡	150
4.1.3	硼氢化合物和铝氢化合物	153
4.2	卤化物	154
4.2.1	氟化物	154
4.2.2	氯化物	156
4.2.3	溴化物	161
4.2.4	碘化物	164
4.2.5	比较二卤化物的结构	165
4.2.6	MHX	166
4.3	氰化物和氰氨化物	167
4.4	氧化物和氢氧化物	168
4.4.1	氧化物 (MO)	168
4.4.2	氢氧化物 (M(OH) ₂)	171

4.5	过氧化物、超氧化物和臭氧化物	173
4.5.1	过氧化物	173
4.5.2	超氧化物	174
4.5.3	臭氧化物	174
4.6	硫化物、硒化物和碲化物	174
4.6.1	制备	175
4.6.2	性质和用途	176
4.7	氮化物、叠氮化物和磷化物	176
4.7.1	氮化物	176
4.7.2	叠氮化物	177
4.7.3	过氮化物	179
4.7.4	磷化物	180
4.8	硼化物、碳化物和硅化物	180
4.8.1	硼化物	180
4.8.2	碳化物	181
4.8.3	硅化物	182
4.8.4	碱土金属与 IVA 族元素的二元化合物	183
4.9	碳酸盐和有机酸盐	183
4.9.1	碳酸盐	183
4.9.2	有机酸盐	186
4.10	铝酸盐、硅酸盐和铝硅酸盐	188
4.10.1	铝酸盐	188
4.10.2	硅酸盐和铝硅酸盐	190
4.11	钛酸盐	195
4.12	第 VA 族含氧酸盐	197
4.12.1	硝酸盐	197
4.12.2	磷酸盐	200
4.12.3	其他	211
4.13	第 VIA 族含氧酸盐	212
4.13.1	硫酸盐	212
4.13.2	亚硫酸盐	217
4.14	第 VIIA 族含氧酸盐	219

参考文献	220
5.5 有机金属化合物	222
5.1 格氏试剂	222
5.2 其他有机碱土金属化合物	224
5.6 碱土金属的配合物	226
6.1 以N为给体原子的配合物	226
6.2 以O为给体原子的配合物	227
5.7 IIA族金属的低氧化态	229
5.8 镧的特殊性能	231
参考文献	231

6. 硼

6.1 前言	235
参考文献	236
6.2 硼的存在及单质	238
2.1 硼在自然界的存在	238
2.2 单质硼的制备	238
2.3 单质硼的结构和性质	240
2.3.1 单质硼的结构	240
2.3.2 单质硼的物理性质	244
2.3.3 单质硼的化学性质	247
参考文献	250
6.3 硼化物	251
3.1 引言	251
3.2 金属硼化物的制备	254
3.3 二元金属硼化物的结构和成键	257
3.3.1 结构	257
3.3.2 成键	269
3.4 金属硼化物的性质、用途和硼合金	273

3.4.1	物理性质	273
3.4.2	化学性质	276
3.4.3	硼化物的用途和硼合金	280
参考文献		282
6.4	硼烷及其衍生物	283
4.1	概论	283
4.1.1	硼烷及其衍生物的命名	284
4.1.2	硼烷及其衍生物的结构和成键	287
4.2	乙硼烷 (6) B_2H_6	290
4.2.1	制备	290
4.2.2	分子结构和物理性质	291
4.2.3	化学性质	292
4.3	丁硼烷 (10) B_4H_{10}	302
4.3.1	制备	302
4.3.2	分子结构和物理性质	303
4.3.3	化学性质	304
4.4	戊硼烷 B_5H_9 和 B_5H_{11}	306
4.4.1	B_5H_9 的制备	306
4.4.2	B_5H_9 的分子结构和物理性质	306
4.4.3	B_5H_9 的化学性质	308
4.4.4	B_5H_{11}	310
4.5	己硼烷 B_6H_{10} 和 B_6H_{12} 以及 $B_6H_6^{2-}$ 离子	312
4.5.1	B_6H_{10}	312
4.5.2	B_6H_{12}	314
4.5.3	$B_6H_6^{2-}$ 离子	315
4.6	辛硼烷 B_8H_{12} 、 B_8H_{14} 、 B_8H_{16} 和 B_8H_{18} 以及 $B_8H_6^{2-}$ 离子	316
4.6.1	B_8H_{12}	316
4.6.2	B_8H_{14} 、 B_8H_{16} 和 B_8H_{18}	317
4.6.3	$B_8H_6^{2-}$ 离子	318
4.7	壬硼烷 (15) B_9H_{15} 以及 $B_9H_4^{3-}$ 离子	319
4.7.1	正 $-B_9H_{15}$ 和异 $-B_9H_{15}$	319

4.7.2	$B_9H_4^{2-}$ 离子	320
4.8	癸硼烷 $B_{10}H_{14}$ 和 $B_{10}H_{16}$	321
4.8.1	$B_{10}H_{14}$	321
4.8.2	$B_{10}H_{16}$	329
4.9	$B_{10}H_{10}^{2-}$ 和 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子	330
4.9.1	$B_{10}H_{10}^{2-}$ 离子	330
4.9.2	$B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子	332
4.10	几种高级硼烷和硼烷阴离子	334
4.10.1	$B_{14}H_{10}$	334
4.10.2	$B_{18}H_{22}$	335
4.10.3	$B_{20}H_{14}$	336
4.10.4	$B_{20}H_8^{2-}$ 离子	337
4.11	碳硼烷	340
4.11.1	网式碳硼烷	340
4.11.2	巢式碳硼烷	341
4.11.3	闭式碳硼烷	343
4.11.4	碳硼烷阴离子的金属配合物	351
4.12	四氢硼酸盐	361
	参考文献	361
6.5	硼的含氧化合物	363
5.1	硼的氧化物	363
5.2	硼酸	365
5.3	硼酸盐	374
	参考文献	380
6.6	硼的氮化合物和磷化合物	381
6.1	硼的氮化合物	381
6.1.1	氮化硼	381
6.1.2	间三氮三硼环(6)	384
6.2	硼的磷化物	386
6.2.1	磷化硼	386
6.2.2	膦基硼烷(硼膦烷)	387
	参考文献	389

6.7 硼的卤化物	391
7.1 三卤化硼和四卤硼酸盐	391
7.1.1 三卤化硼的制备	391
7.1.2 三卤化硼的结构和物理性质	392
7.1.3 三卤化硼的化学性质和四卤硼酸盐	393
7.2 四卤化二硼和其它低卤化硼	404
参考文献	410
6.8 硼的化学分析	411
参考文献	413

7. 铝

7.1 单质	417
1.1 发现史、存在和分布	417
1.1.1 发现史	417
1.1.2 存在和分布	417
1.2 生产和工业用途	418
1.3 物理性质	420
1.4 化学性质	424
1.5 毒性	425
1.6 铝的分析化学	426
1.7 合金	427
参考文献	428
7.2 铝的化合物	429
2.1 铝的氢化物	429
2.1.1 氢化铝的配位化合物	429
2.1.2 铝的硼氢化物	430
2.2 卤化物	432
2.2.1 单卤化物	432
2.2.2 三卤化铝	433

2.2.3	三氟化铝	436
2.2.4	三氯化铝	438
2.2.5	三溴化铝	443
2.2.6	三碘化铝	444
2.2.7	三卤化铝的配位化合物	445
2.3	氟化物	451
2.4	氧化物和氢氧化物	452
2.4.1	氢氧化铝	454
2.4.2	羟基氧化铝	455
2.4.3	氧化铝	458
2.5	含 Al—S、Al—Se 键的化合物及碲化物	459
2.6	铝的氮、磷、砷和锑的化合物	462
2.6.1	氮化铝	462
2.6.2	胺基铝和亚胺基铝化合物	463
2.6.3	叠氮化铝	465
2.6.4	磷化铝、砷化铝、锑化铝	466
2.6.5	三异硫氰酸铝	468
2.7	碳化物、硅化物、碳酸盐	468
2.7.1	碳化铝	468
2.7.2	硅化铝	469
2.7.3	碳酸铝	470
2.8	硼酸盐、硼化物	470
2.8.1	硼酸铝 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{B}_2\text{O}_3$	470
2.8.2	硼化铝	471
2.9	羧酸铝	471
2.9.1	甲酸铝	471
2.9.2	乙酸铝	472
2.9.3	其他羧酸铝	472
2.10	醇铝	473
2.11	硅酸盐	475
2.11.1	含有有限的硅-氧团的铝硅酸盐	475
2.11.2	含有无限单链 $(\text{SiO}_2)_n^{2n-}$ 或双链 $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$ 的铝	

硅酸盐	476
2.11.3 层型铝硅酸盐	476
2.11.4 骨架型硅酸盐	477
2.12 硝酸盐	479
2.13 磷和砷的含氧酸盐	480
2.13.1 亚磷酸铝	481
2.13.2 磷酸铝	481
2.13.3 硫代磷酸铝	483
2.13.4 亚砷酸铝和砷酸铝	483
2.14 硫、硒、碲的含氧酸盐	484
2.14.1 溶剂化的 Al^{3+} 离子	484
2.14.2 亚硫酸铝	485
2.14.3 硫酸铝	486
2.14.4 矾	487
2.14.5 其他硫的含氧酸铝盐	489
2.14.6 铝和其他的含氧酸盐	489
2.15 卤氧酸盐	489
2.15.1 氯酸铝和高氯酸铝	489
2.15.2 溴酸铝	490
2.15.3 碘酸铝	491
2.16 铝酸盐	491
2.16.1 Al^{3+} 在溶液中的水解	491
2.16.2 碱金属铝酸盐	492
2.16.3 碱土金属铝酸盐	494
2.16.4 稀土和其他铝酸盐	496
参考文献	497
7.3 有机铝化合物	498
3.1 有机铝化合物的一般制备方法	498
3.2 有机铝化合物的特性	500
3.3 三烷基铝和三芳基铝及其反应	502
3.3.1 三烷基铝的物理性质	502
3.3.2 三甲基铝	502

3.3.3 三芳基铝	503
3.3.4 三烷基铝和三芳基铝的反应	504
3.4 有机铝化合物与烯烃的反应	506
3.5 取代的有机铝化合物 R_2AlX 及 $RAI X_2$	508
3.5.1 有机铝的卤化物	508
3.5.2 有机铝的氢化物	510
3.6 四烷基铝盐 $M^+AlR_4^-$	512
参考文献	513

8. 镓 分 族

8.1 绪论	517
参考文献	521
8.2 镓	522
2.1 发现史	522
2.2 存在与分布	523
2.3 同位素	524
2.4 生产和提纯	526
2.4.1 从铝矾土矿生产铝的过程中回收镓	526
2.4.2 从锌冶炼中回收镓	528
2.4.3 镓的溶剂萃取法	528
2.4.4 镓的提纯	531
2.5 用途	532
2.6 物理性质	534
2.7 化学性质	535
2.8 毒性	535
2.9 合金	536
2.10 氢化物	540
2.10.1 镓 (I) 氢化物	540
2.10.2 镓 (III) 氢化物	540
2.11 卤化物	544

2.11.1	镓 (I) 卤化物	544
2.11.2	高镓 (III) 卤化物	549
2.11.3	镓 (I)-镓 (III) 混合卤化物	552
2.11.4	含氧、硫、硒和碲的卤化物	554
2.11.5	含卤素配体配合物	554
2.12	氧化物、氢氧化物	556
2.12.1	氧化物	556
2.12.2	氢氧化物	559
2.13	硫化物、硒化物和碲化物	562
2.13.1	硫化物	562
2.13.2	硒化物	564
2.13.3	碲化镓	565
2.14	氮化物、胺化物和亚胺化物	567
2.14.1	氮化物和迭氮化物	567
2.14.2	胺化物和亚胺化物	568
2.15	磷化物、砷化物和锑化物	568
2.15.1	磷化镓	568
2.15.2	砷化镓	570
2.15.3	锑化镓	571
2.15.4	镓的多元化合物	571
2.16	碳化物和硅化物	572
2.17	含氧酸盐	572
2.17.1	第 VIIIA 族含氧酸盐	572
2.17.2	第 VIA 族含氧酸盐	573
2.17.3	第 VA 族含氧酸盐	575
2.17.4	碳酸盐	576
2.18	有机酸盐及其衍生物	577
2.18.1	羧酸盐	577
2.18.2	醇盐和酚盐	579
2.18.3	β -二酮盐	579
2.19	有机镓化合物	580
2.19.1	烷基镓化合物及其衍生物	580
2.19.2	芳基镓化合物及其衍生物	585

参考文献	586
8.3 铟	587
3.1 发现史	587
3.2 存在与分布	587
3.3 生产和提纯	588
3.4 用途	589
3.5 物理性质	591
3.6 化学性质	592
3.7 核性质	592
3.8 毒性	593
3.9 合金	593
3.10 氢化物	596
3.10.1 铟烷 InH_3 , $(\text{InH}_2)_2$ 和 $(\text{InH})_n$	596
3.10.2 氢化铟酸铟	596
3.10.3 其他氢化物	597
3.11 卤化物	597
3.11.1 铟(I) 卤化物	597
3.11.2 铟(III) 卤化物	599
3.11.3 铟(I)-铟(III) 混合卤化物	602
3.11.4 含氧、硫、硒和碲的卤化物	602
3.11.5 含卤素配体配合物	603
3.12 氧化物、氢氧化物	605
3.12.1 氧化物	605
3.12.2 氢氧化物	606
3.13 硫化物、硒化物和碲化物	607
3.13.1 硫化物	607
3.13.2 硒化物和碲化物	609
3.14 氮化物	610
3.15 磷化物、砷化物和锑化物	610
3.16 碳化物	611
3.17 含氧酸盐	612

3.17.1	第 VI ^{II} A 族含氧酸盐	612
3.17.2	第 VIA 族含氧酸盐	612
3.17.3	第 VA 族含氧酸盐	613
3.17.4	第 IVA 族含氧酸盐	614
3.18	有机酸盐及其衍生物	614
3.18.1	羧酸盐	615
3.18.2	β -二酮盐	615
3.18.3	醇盐	616
3.19	有机铟化合物	616
3.19.1	三烷基和三芳基铟 (R_3In)	616
3.19.2	二烷基和二芳基衍生物 (R_2InX)	617
3.19.3	一烷基和一芳基衍生物 ($RInX_2$)	618
3.19.4	茂基铟 (C_5H_5In)	618
	参考文献	618
8.4	铊	620
4.1	发现史	620
4.2	存在与分布	620
4.3	生产与用途	621
4.3.1	生产	621
4.3.2	用途	622
4.4	物理性质	623
4.5	化学性质	624
4.6	核性质	625
4.7	毒性	626
4.8	合金	627
4.9	氢化物	627
4.9.1	铊 (I) 氢化物	627
4.9.2	铊 (III) 氢化物	628
4.10	卤化物	629
4.10.1	铊 (I) 卤化物	631
4.10.2	铊 (III) 卤化物	636
4.10.3	含卤素配体的配合物	639

4.11 氧化物和氢氧化物	644
4.11.1 氧化物	644
4.11.2 氢氧化物	646
4.11.3 铊酸盐	647
4.12 硫化物、硒化物和碲化物	647
4.12.1 硫化物	647
4.12.2 硒化物和碲化物	649
4.13 氮化物、磷化物、砷化物和锑化物	651
4.14 碳化物和硅化物	653
4.15 含氧酸盐	653
4.15.1 第 VIIA 族含氧酸盐	653
4.15.2 第 VIA 族含氧酸盐	655
4.15.3 第 VA 族含氧酸盐	658
4.15.4 第 IVA 族含氧酸盐	663
4.16 有机酸盐及其衍生物	665
4.17 有机铊化合物	670
4.17.1 单有机铊 (I) 衍生物 (RTl)	670
4.17.2 单有机铊 (III) 衍生物 ($RTlX_3$)	671
4.17.3 二有机铊 (III) 衍生物 (R_2TlX)	672
4.17.4 三有机铊 (III) 衍生物 (R_3Tl)	674
参考文献	675
8.5 镓、铟和铊的测定	677
5.1 镓的测定	677
5.2 铟的测定	679
5.3 铊的测定	681
参考文献	683
主题索引	685
分子式索引	694

4. 铍

4.1 铍和碱土金属的概述^[1-5]

周期系 IIA 族包括铍、镁、钙、锶、钡和镭六种元素，由于钙、锶和钡的氧化物在性质上介于“碱性的”（碱金属的氧化物和氢氧化物）和“土性的”（难熔的氧化物如 Al_2O_3 ）之间，故称为碱土金属。镭虽然是放射性元素，但是它的化学性质和钡很相似，因此通常列为碱土金属。镁的许多性质同钙、锶和钡相类似，习惯上把镁也包括在碱土金属之中。也有人把铍列入碱土金属。本卷鉴于铍符合周期表中“对角元素相似规则”，它的性质更类似铝，所以把铍和碱土金属分开讨论。

1.1 IIA 族和 IA 族性质的对比

周期系 IIA 族元素原子的最外层原子轨道上都有两个 s 电子，即 ns^2 构型。在 ns^2 层内层则为惰性气体电子构型，所以它们是典型的氧化态为 +2 的金属元素，IIA 族元素的单质构成一组变化很有规律的高度活泼的金属，它们的原子半径比较大，但是由于比相邻的 IA 族元素的原子增加一个核电荷，因而原子核对最外层电子的引力增加了，结果它们的原子半径比同周期碱金属为小，因此要失去一个电子也就比相应的碱金属困难，这可以从比较它们的第一电离势而得到证明。失去两个外层电子后，更增强了核电荷的影响，因此所有这些 M^{2+} 离子的半径都比等电子的即同周期的碱金属 M^+ 离子要小，IIA 族金属的成键电子数是碱金属的两倍，所以相对于碱金属来说本族金属有较高的熔点和沸点，并有较大的密度和硬度，虽然使 IIA 族金属原子气化和离子化而成为 M^{2+} 离子所需要的能量要比 IA 族金属原子成为 M^+ 离子的能量大得多，但由于所高出的能量与固体盐的高晶格能和离子

表 4.1 第 IIA 族元素原子和单质的基本性质

元 素	铍	镁	钙	锶	钡	镭
符 号	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
原子量	9.01218	24.305	40.08	87.62	137.33	226.0254
在地壳中的丰度 (ppm)	6	20900	36300	300	250	1.3×10^{-4}
价电子层构型	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
原子半径 ($\text{\AA}$)	0.89	1.36	1.74	1.91	1.98	
离子半径 M^{2+} ($\text{\AA}$)	0.27(4)	0.72(6)	1.00(6)	1.18(6)	1.34(6)	1.48(8)
原子体积 (cm^3/g)	4.85	14.0	26.3	33.6	36.4	45.2
密度 (g/cm^3)	1.85 (20 $^{\circ}\text{C}$)	1.74 (5 $^{\circ}\text{C}$)	1.54 (20 $^{\circ}\text{C}$)	2.63 (20 $^{\circ}\text{C}$)	3.51 (30 $^{\circ}\text{C}$)	5 (计算)
沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	2970 (666.6 Pa)	1090	1490	1380	1640	<1140
熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	1278 $\pm$ 5	648.8	842—8	769	725	700
硬度(金刚石=10)	4	2.5	2	1.8	—	—
第一电离势 (kJ/mol)	894.1	733.9	587.0	546.8	500.4	507.1
第二电离势 (kJ/mol)	1746.2	1442.6	1139.7	1058.6	959.4	979
$M^{2+}(\text{g})$ 水合热 (ΔH_h) (kJ/mol)	-2494.1	-1920.9	-1596.9	-1443.1	-1305.0	—
电负性	1.47	1.23	1.04	0.99	0.97	0.97
标准电极电势 (V)	-1.85	-2.37	-2.87	-2.89	-2.90	—
偏摩尔熵 (S^0) (e.u.)	-55	-28.2	-33.2	-9.4	3	—

1) 离子半径一栏中括号内数字是指配位数。

水合 $[M^{2+}(\text{aq})]$ 的高水合能相互抵消而有余, 因此从铍到钡的标准电极电势同从锂到铯的标准电极电势相近。

1.2 IIA 族中铍的独特性

铍和碱土金属相比, 性质上差别较大, 由于铍处于周期表的第

二周期,它的半径特别小,并具有高的电荷密度和较高的电负性,所以它主要形成共价型化合物,而碱土金属主要生成离子型化合物。在水溶液中, Be^{2+} 离子使水分子强烈地和有序地在它的周围取向,因此 Be^{2+} 离子溶液有低的偏摩尔熵 (S°) 和高的粘度,铍盐广泛地发生水合作用,因而增大了铍离子的有效半径。

Be^{2+} 和 Al^{3+} 的离子势 ($\phi = Z/r$) 很接近 (分别为 6.45 和 6.00), 而 Mg^{2+} 为 3.08。所以铍的许多化学性质表现出和铝相似 (对角元素相似规则)。例如金属铍和金属铝一样,表面上生成惰性和不透气的氧化膜;在酸介质中溶解速度比较慢,与热水则不作用;在浓硝酸中呈钝态;它们和氢氧化钠溶液作用都能放出氢气并分别生成铍酸盐和铝酸盐;它们的氢氧化物都是两性的;它们的盐类普遍水解; Be_2C 和 Al_4C_3 一样,水解都生成甲烷。

比较中性原子的电离势,铍和碱土金属元素相差较大,而和锌很接近, Zn^{2+} 离子有较强的极化能力,并有较大的变形性,而 Be^{2+} 离子的变形性较小但有更强的极化能力。因此, Zn^{2+} 离子和 Be^{2+} 离子对相同阴离子之间的相互作用几乎同样大,表现在铍和锌的某些化合物的性质特别相似,例如,它们都有相同的碱式羧酸盐 $\text{M}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6$; 都有 M_2SiO_4 型矿物;在晶体结构中, BeO 的低温变体和 ZnS 的纤维锌矿结构相似,都属于六方晶系; $\text{Be}(\text{OH})_2$ 多晶中最稳定的一种与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 结构相似; BeS 则有 ZnS 闪锌矿结构,都属于立方晶系。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, Jr. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Vol. 1, 531—590 (1973).
- [2] R. C. Weast (ed.), "Handbook of Chemistry and Physics", 59th CRC Press, (1978—1979).
- [3] H. Remy, "Treatise on Inorganic Chemistry", Vol. 1, Elsevier, 234—239 (1956).
- [4] «无机化学»编写组,«无机化学»(下册),人民教育出版社(1978).
- [5] N. V. Sidgwick, "The Chemical Elements and Their Compounds", Vol. 1, 197—218 (1952).

4.2 单 质^[1-3]

2.1 历史、存在和分布

许多世纪以前,人们就知道有铍的化合物存在,它以海绿宝石和纯绿宝石的形式存在,统称为绿柱石。但是一直到 1798 年, Vauguelin 才从纯绿宝石中分离出铍的氧化物。这种氧化物和 Al_2O_3 相似,但也有它自己的特性:不生成矾;能溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液中;不能被草酸钾或酒石酸钾所沉淀;由它生成的盐有甜味。因此, Vauguelin 称这种元素为 glucium (Gl), 即甜的意思。在 1828 年 Wohler 和 Bussy 分别用金属钾还原氧化铍得到粗的金属铍粉末后,就引入了 beryllium (Be 铍)这个名词,直到 1957 年 IUPAC (国际理论与应用化学联合会)才正式确认它为 beryllium。人们对铍的氧化数曾产生很多争论,首先, Berzelius 认为铍的氧化数为 2 或 4,后来他发现铍和铝的化学性质很相似,他就把铍的氧化数改为 3,他从氯化铍和硫酸铍的实验测得铍的化合比为 4.7,因而它的原子量就应当是 14,但是 Менделеев 认为这种原子量 14 的元素在他的周期表中找不到适当的位置,他建议铍的氧化数为 2,如 BeCl_2 , 铍的原子量应当为 9,这样他就能正确地把铍放在周期表中锂和硼之间的位置,1889 年 Nilson 和 Patterson 用充分干燥和纯的氯化铍精确地测定了氯化铍的蒸气密度,证明 Менделеев 的预言是正确的。

铍为地壳中稀有元素之一,它的丰度估计是 6 ppm (也有人认为 10 ppm)^[2]。近代发展的一种探测铍的野外工具发现了大量的铍矿,这种仪器叫测铍仪 (berylometer)^[3],它利用核反应: ${}^9\text{Be} + \gamma \longrightarrow {}^8\text{Be} + n$ (快),其中 γ 辐射是由 Sb^{124} 提供的,所产生的快中子进入仪器的检测头,因而速度减慢,然后用一载有 ${}^{10}\text{Be}$ 的 ZnS 荧

光屏检出,又把光转变为电脉冲,最后由定标器计数。这种仪器测定矿物含 BeO 的灵敏度达 0.01% 或更低。

地壳中铍的丰度低是由于铍能和高能的质子和高能的中子反应。铍在冷的星际物质中比在太阳和星球气氛中有比较高的丰度,就是由于在冷的星际物质中铍的上述反应较少,当地壳中大的熔融岩块凝固时,铍被富集在残余的岩浆中,所以常常发现铍存在于伟晶岩中,在最后部分花岗岩的拱顶区结晶出来,这样铍就得到了富集,常常形成大的绿柱石晶体。

最丰富且在工业上最重要的铍矿物是绿柱石,在伟晶岩中存在的铍也是以绿柱石形式出现的。近来人们已经对来自非伟晶岩的铍如硅铍石、硅酸铍石、硅钡铍矿更感兴趣。绿柱石的结构绘示在图 4.1。

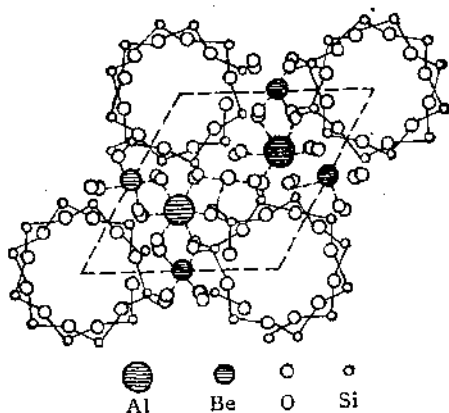


图 4.1 绿柱石 ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) 的结构图
注: 为了清楚起见,图中省略了很多氧原子

有时伟晶岩中只生成绿柱石矿物,但是绿柱石更常作为副产物而回收,当收取其他矿物如长石、云母、红云母(一种锂矿)、铌铁矿、钽铁矿和锡石时,就把绿柱石作为副产物回收,大约 $1/3$ 的绿柱石是用手拣法回收的,这样得到的晶体或碎块很少小于 $2-3\text{cm}^3$

表 4.2 铍的矿物^[1]

中 名 称 英	组 成	晶 系
绿柱石 beryl	$3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	六方 $a = 9.188 \text{ \AA}$, $c = 9.189 \text{ \AA}$, $Z = 2$
硅铍石 Phenacite	BeSiO_4	六 方
金绿石 chrysoberyl	BeAl_2O_4	斜 方
硅酸铍石 bertrandite	$\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$	斜 方
硅钡铍石 baryllite	$\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	斜 方
日光石榧子石 helvine	$(\text{Mn, Fe, Zn})_3\text{Be}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$	异构物

的。人们曾作了不少努力设法回收细小的绿柱石粒子，发现采用浮选法回收是成功的，如用氢氟酸处理或在硫酸存在下用氟化物预先处理，再用油酸或松根油浮选，从含 0.03—0.06% Be 的伟晶岩中可以得到含 0.7—3.5% 铍的富集物。富集物中仍含有云母、锂辉石、长石、石英和磷灰石等杂质。但至今还没有一种方法在工业上大规模采用，这是因为目前对铍的需要量还是有限的，也由于非绿柱石的重要性日益增长之故，我国有色金属研究院某选矿室最近已研究成功绿柱石的简易浮选流程，并在我国第一个绿柱石浮选厂投产，其原理是：在不同的碱性介质中，各种矿物的天然可浮性有着明显的不同，并发现少量 Fe^{3+} 离子的存在对浮选分离是有利的， Ca^{2+} 和 OH^- 离子的存在则是绿柱石具有足够可浮性的必要条件，‘简易浮选流程’的主要控制因素是所用药剂（三碱—— Na_2CO_3 、 NaOH 和 Na_2S 作为强抑制剂，和两皂一油——氧化石蜡皂、环烷酸皂和柴油作为强捕收剂）的比例、用量和搅拌强度以及浮选充气量。

2.2 生产和工业用途

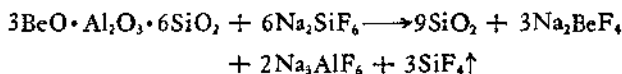
2.2.1 从矿物提取铍的化合物

铍的矿石和精矿的组成复杂,含铍量低,矿物中含有大量氧化硅和氧化铝,分离困难,因此从矿物中提取铍的过程比较复杂。

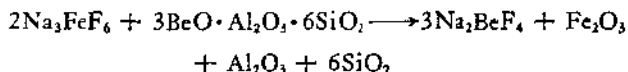
在常压和一般加热条件下,绿柱石不能与普通的酸作用,仅氢氟酸能与它直接作用。可是,如果把它加热到高温或同时再用一些化学物质与它作用,就能破坏绿柱石结构。因此工业上从绿柱石提取铍的方法有两种:

(1) 氟化物法 (Copaux 法)

在 700—750℃ 焙烧绿柱石和 Na_2SiF_6 的混合物,然后用水沥取可溶性铍化物 Na_2BeF_4 , 反应如下:

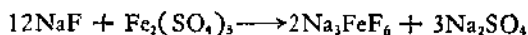


但是在实际操作中, Copaux 反应难于处理,因为有大量 SiF_4 气体生成,同时大量消耗 Na_2SiF_6 , 成本太高,于是许多人对此法作了改进,如 Kawecki 用 Na_3FeF_6 代替 Na_2SiF_6 , Na_3FeF_6 在 750℃ 仅与绿柱石中 BeO 成份作用,而且在以后的过程中,氟能被大量回收为 Na_3FeF_6 , 并循环使用,反应如下:



先将绿柱石粉末和 Na_3FeF_6 混合,制成煤球状物,在 750℃ 烧结,然后把反应产物压碎、磨细并用水沥取,滤去不溶物,在含有 Na_2BeF_4 和 Na_3FeF_6 的稀滤液中,加入适量 NaOH 使 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 沉淀分离,所得 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 主要是胶状 β 型,但因含有少量粒状 α 型,故过滤和洗涤并不困难,产率约为 90%,这样制得的 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 可以作为生产铍铜或其它铍合金的原料,也可以用作制高纯铍的原料。

在稀的滤液中含有 NaF , 可用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液处理,使生成 Na_3FeF_6 沉淀而加以回收。



(2) 硫酸盐萃取法

在 1600—1650℃ 把绿柱石在电炉中熔化，倒入冷水中迅速冷却成玻璃体。绿柱石玻璃体已失去晶状结构，能与稀 H_2SO_4 (20—40%) 作用。对稀酸作用的反应活性取决于它的组成(见图 4.2)。理想组成的绿柱石 $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 生成一种活性玻璃体，由此很容易用稀酸把铍萃取出来，但是商品绿柱石通常含有一定量的碱性组分(碱金属氧化物)，使玻璃体的组成落在图 4.2 中沥取曲线的最低点。在这种情况下，需要把它再加热到 1000℃ 以增加玻璃体的化学活性。这一过程使玻璃体起部分反玻璃化作用，即部分玻璃态变为结晶态，因而生成 BeAl_2O_4 、 BeO 和 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ，此外还可能有 $\text{Be}-\text{Al}$ 正硅酸盐。这些反玻璃化的玻璃体和硫酸一起加热时就被碎了。

如果矿物中所含 BeO 少于 10% 时，上述方法达不到预期的效果。因此，另一种方法是加少量碱(如 CaO) 到低品位矿物中，

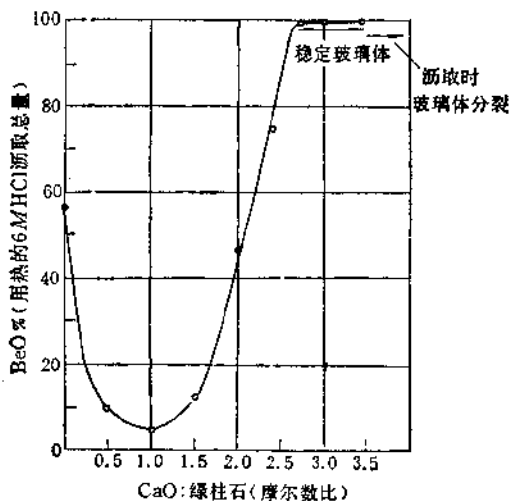
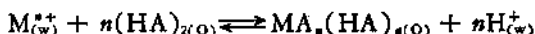


图 4.2 逐步加入 CaO 的 $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 混合物，熔融和骤冷后产生的玻璃体的沥取度^[4]

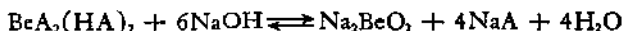
其用量取在图 4.2 曲线中最低点的右边,以变更玻璃体的组成。这样所有阳离子,包括铍和铝,都能被稀酸萃取,仅留下 SiO_2 。

近来已发现工业规模的非绿柱石的铍矿物,如硅酸铍石、硅钡铍石等,这些矿石比绿柱石易熔,并可用中强酸直接萃取铍。

在上述过程中得到的酸液,可用溶剂萃取法回收铍。溶剂可以是阳离子交换型的或阴离子交换型的,前者如双-(2-乙基己基)磷酸(EHP)在煤油中的溶液($0.5M^{1)}$),并加入约4%辛醇;萃取条件是:较低的水溶液浓度($<0.3M$)和使用过量萃取剂。萃取作用可用下式表示:



其中O和W分别代表有机相和水相,这一萃取虽然速度较慢,但是当pH在0.5—1.0范围时这种萃取剂对 Be^{2+} 离子有较好的选择性,使 Be^{2+} 离子易与 Al^{3+} 离子分离,萃取时 Be^{2+} 离子不能与 Fe^{3+} 离子分离,需要用强碱反萃取才能使铍与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀分离(当 Fe^{3+} 离子浓度较大时,乳化严重,操作困难)。反应式如下:



把溶液煮沸,铍就沉淀为氢氧化铍而少量铝留在溶液中。最后把氢氧化铍灼烧,可得到纯度为99%的 BeO 。

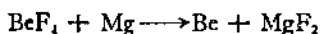
近来有用伯胺如1-(3-乙基戊基)-4-乙基辛胺在pH 2—3范围内快速选择萃取硫酸盐溶液中的铍,再用 $1M\text{H}_2\text{SO}_4$ 反萃取 BeSO_4 。也有一些人在pH 4.5—9.2范围内,用 C_7 — C_{12} 脂肪酸混合物作为萃取剂。如果水相中有 Al^{3+} 离子存在,萃取率明显增加,因为 Al^{3+} 离子在水相中阻止 BeOH^{+} 离子的生成,而 BeOH^{+} 离子不容易被脂肪酸萃取^[8,9]。但此法也存在不少缺点,如乳化问题和脱脂问题不易解决。

2.2.2 金属铍的制备

虽然专利和技术的文献中有许多制备金属铍的方法,但是只

1) M 在法定计量单位中为非许可单位, $1M = 1\text{mol/l}$ 。

有二种方法在工业上应用。一种是用镁还原 BeF_2 而制得金属铍。



但用此法制备金属铍有不少困难,主要是由于反应强烈放热,甚至可能引起爆炸,镁的沸点又较低(1100°C),而 MgF_2 的熔点(1400°C)比铍的熔点(1283°C)高,产物与 MgF_2 分离比较困难。

Kjellgren 改用过量的 BeF_2 , 反应炉内涂一层石墨,镁金属和固态 BeF_2 加入坩埚中,温度维持在 900°C 以控制反应,使反应所放的热马上被吸收,这些热量部分用于熔融固态 BeF_2 , 部分用于加热反应物质,过量的 BeF_2 与 MgF_2 生成炉渣,而炉渣的熔点低于铍的熔点,在铍熔化时炉渣的粘度足以促使反应生成的铍粒子聚结成块。氟化铍法制铍的优点是:通过用水沥取的方法,金属铍易于和炉渣分离,并且过量 BeF_2 也能溶解 BeO , 这样在铍粒子生成时,不致生成 BeO 膜,从而使金属有效地聚结成块,但所用原料氟化铍必须是高纯度的。

另一种制取铍金属的方法是熔融盐的电解法。由于熔融的铍盐几乎不导电,必须采用配合物如用氧氟化铍($2\text{BeO} \cdot 5\text{BeF}_2$)加氟化钡和氟化钠做成电解质。比较简单的方法是用氯化钠和氯化铍($\text{NaCl}-\text{BeCl}_2$)或氯化锂、氯化钾和氯化铍($\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{BeCl}_2$)熔融电解。镍坩埚作为电解槽,同时作为阴极,阳极是石墨棒,通过坩埚盖板插入坩埚的中心。坩埚外面用电加热,电解时的温度,对 $\text{NaCl}-\text{BeCl}_2$ 电解质为 $350-400^\circ\text{C}$, 对 $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{BeCl}_2$ 电解质为 $450-550^\circ\text{C}$ 。电解得到的金属铍以碱液(1:100)溶解除去 Al_2O_3 , 又以稀硝酸(1:100)除去 BeO , 所得片状铍的含铍量不低于 99%, 铍的提取率达 75%。片状铍先用水压机压成块状,然后在 BeO 坩埚中通氢气加热到 1400°C 熔化,冷后成锭块,锭块在真空中重熔,冷后得到的金属铍其纯度为 99.8%。

2.2.3 铍的用途

铍是轻而坚硬的金属,虽然它比较脆和延性不大,但是它能应用于核动力反应堆,现在更多用于宇宙空间方面的建筑材料,这些

材料要求高的熔点、大的热容量和大的比强度(强度/重量),铍比其他金属都好。铍广泛地应用于合金材料,最重要的合金是铜-铍-钴合金,含 2% 的铍就可以大大地增加铜的耐磨损、耐腐蚀和机械性能而不影响原来铜的易加工性和铜的导电和导热性。

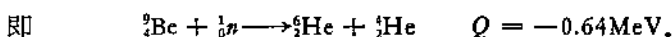
铍的原子量低,因此 X 射线对它有高的穿透性,是铝的 17 倍,又由于铍的高熔点和强度,它很适合于作为 X 射线管的窗孔,并应用于 X 射线治疗和 X 射线研究轻金属。

2.3 铍 的 性 质

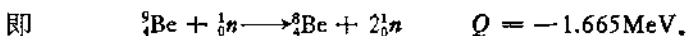
2.3.1 核性质

铍只有一种稳定核素 ${}^9\text{Be}$ 。它的最重要性质是对热中子的吸收截面很小,一束每平方厘米每秒 4×10^4 的热中子对 1 克 ${}^9\text{Be}$ 照射三年所产生的 ${}^{10}\text{Be}$ 的量,只有 $6\mu\text{Ci}$ 的放射活性,此外铍有高的原子密度(每立方厘米有 0.124×10^{24} 个原子)和低的原子质量,因此它和碰撞粒子间能有效地传递动量。这些性质都使铍(金属铍、 BeO 或 Be_2C)成为一种有效的中子减速材料。它也可用作中子反射器,使中子漏出量减到最小,所以它能使中子反射器反应堆的临界质量减少。

铍的核电荷少,因此 ${}^9\text{Be}$ 同中子、 γ 射线、特别是带电粒子的反应要比重元素的效果好。它对中子的主要反应是: ${}^9\text{Be}(n, \alpha){}^6\text{He}$,



和 ${}^9\text{Be}(n, 2n){}^8\text{Be}$,



阈值(即临界值,最低能量)分别为 0.71 和 2.7 MeV。后一反应的重要性在于它可以作为反应堆内的中子源,理论上要求中子和 ${}^9\text{Be}$ 核有一最低能量 1.665 MeV 或者中子有最低能量 $(10/9) \times 1.665 = 1.85$ MeV,这个反应才能进行。实际上反应的阈值是 2.7 MeV,那是因为生成的 ${}^8\text{Be}$ 不是处在基态而是处在激发态 (2.43MeV)。

铍的一个重要核反应是 ^9Be 受到 γ 辐射的照射放出光中子。反应 $^9\text{Be}(\gamma, n)^8\text{Be}$ 的 Q 值为 -1.665 MeV ，此数也就是反应的阈值，因为光子的动量是小的。生成的 ^8Be 同位素立刻衰变为二个 He 原子，带有约 0.09 MeV 的动能， 1.665 MeV 阈值是任何元素产生光中子的最低值，如 $^2\text{D}2.23$ 、 $^{17}\text{O}4.14$ 、 $^{13}\text{C}4.95$ 和 $^6\text{Li}5.66\text{ MeV}$ 。这个反应的 γ 辐射源可以是 Ra 或 ^{89}Y ，但是最方便的是 ^{124}Sb ，它的 γ 射线具有 1.69 MeV 的能量，因此生成的中子具有 0.025 MeV 的能量。

当非常高能的 γ 辐射，如电子加速器中提供的 γ 射线照射铍时，发生其他的反应，例如 $^9\text{Be}(\gamma, p)^8\text{Li}$ ， $Q = -16.885\text{ MeV}$ ； $^9\text{Be}(\gamma, d)^7\text{Li}$ ， $Q = -16.693\text{ MeV}$ ；和 $^9\text{Be}(\gamma, 2n)^7\text{Be}$ ， $Q = -20.561\text{ MeV}$ 。这些反应至今尚无实用价值。

铍核和带电粒子的一个重要反应就是 $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$ ， $Q = 5.704\text{ MeV}$ 。这个反应使得 Chadwick 发现了中子。虽然反应是放热的，但是在 α 粒子能量低于 0.5 MeV 时，电荷屏蔽 (charge barrier) 产生的中子截面可以忽视。高于此数时，截面随着 α 粒子的能量增加而增加，反应也产生 γ 射线，那是因为 ^{12}C 核处于激发态，当它转变为基态时，就有 γ 射线放出。这一反应通常作为实验室内的中子源，方法是把铍与一个外来 α 射线源 (如 Ra) 密切混合，或做成均匀的 PuBe_{13} 合金而利用 Pu 的 α 射线源以进行反应。

^9Be 和质子进行如下反应： $^9\text{Be}(p, \gamma)^{10}\text{B}$ ， $Q = 6.587\text{ MeV}$ ； $^9\text{Be}(p, \alpha)^6\text{Li}$ ， $Q = 2.126\text{ MeV}$ ； $^9\text{Be}(p, D)^8\text{Be}$ ， $Q = 0.559\text{ MeV}$ ；和 $^9\text{Be}(p, n)^9\text{B}$ ， $Q = -1.851\text{ MeV}$ 。应用后一反应可从回旋加速器的内靶得到中子，这是生产单一能量的中子的好方法。 ^9Be 和氘核的反应如 $^9\text{Be}(d, n)^{10}\text{B}$ ， $Q = 4.363\text{ MeV}$ ，是中子的丰富来源，超过阈值 0.9 MeV 时，产率随着氘核的能量增加而增加。

铍的放射性同位素有 ^6Be 、 ^7Be 、 ^8Be 和 ^{10}Be 四种，其中以 ^7Be 为最常见，它经常被用作铍的示踪物，应用时计算它的 γ 辐射。可以由质子碰撞 ^{12}C 或回旋加速器内的 ^7Li 而制得，反应如 $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$ ， $Q = -1.644\text{ MeV}$ 被用作单能中子源。 ^{10}Be 是铍的最稳定的

放射性同位素,它本来是示踪工作很方便的同位素,但是生产成本比 ^7Be 为贵,这是因为 ^9Be 的很低的中子截面使 $^9\text{Be}(n,\gamma)^{10}\text{Be}$ 不适用,而要从另一反应 $^7\text{Li}(\alpha,p)^{10}\text{Be}$, $Q = -2.564 \text{ MeV}$ 来制备之故。

表 4.3 铍的放射性同位素

同位素	原子质量	半衰期	蜕变能	衰变产物
^4Be	6.0197	约 0.4 秒	—	
^7Be	7.0169	53.37 ± 0.11 天	0.862	^7_3Li , 俘获电子, 放出 γ 射线
^8Be	8.0053	约 10^{-16} 秒	0.096	$^8\text{Be} \rightarrow 2^4_2\text{He}$
^{10}Be	10.0135	$2.7 \pm 0.4 \times 10^6$ 年	0.555	$^{10}\text{Be} \rightarrow e^- + ^{10}_5\text{B}$, 无 γ 射线

2.3.2 物理性质

铍的一种最重要的物理性质是它的各向异性现象。这是由铍的六方密堆积结构产生的。这种现象对于所有对结构敏感的性质是重要的。例如经过压力加工的金属铍,其纵断面和横断面的硬度是不相同的。某一试样横断面的硬度为 64 (布氏硬度),而纵断面的则为 81.2。由于很难制得非常纯的铍,所以文献中所给的铍的物理常数往往变化很大。铍的主要物理性质总结于表 4.4 中。

2.3.3 化学性质

在高温时铍是一种活泼金属,这就使得生产高纯铍的工艺变得困难,常温时铍和铝一样,对空气的氧化作用有颇大抵抗力。虽然 BeO 的生成热 $\Delta H_{298} = -599.1 \text{ kJ/mol}$, 但是 BeO 的体积大于 Be 的体积,因此生成的 BeO 成为表面膜,保护了金属铍,使它不致于进一步氧化,冷的浓硝酸使铍纯化,但金属铍可溶于盐酸和稀的硫酸和硝酸中。氢氧化钠或氢氧化钾的溶液能溶解铍而放

表 4.4 铍的物理性质

密 度	原子体积	离子半径
1.8477g/cm ³ 或 0.124 × 10 ²⁴ 原子/cm ³	4.85cm ³ /g	0.31 Å
熔 点	熔化潜热	沸点(外推)
1283℃	14.6 ± 0.8 kJ/mol	2570℃
蒸发潜热	比 热	熵 S ₂₉₈
308.8 kJ/mol	$c_p = 19.00 + 8.58 \times 10^{-5} T - 3.35 \times 10^{-8} T^2$ J/deg · g	金属 9.54 J/deg · mol 蒸气 136.23 J/deg · mol
熔	晶 形	固体蒸气压
固体 600—1560K $\Delta H = 18.08T + 4.56 \times 10^{-3}T^2 - 6234$ J/mol 液体 1560—2200K $\Delta H = 25.43T + 10.74 \times 10^{-3}T^2 - 5552$ J/mol	α 或低温形 β 或高温形 六方 体心立方 $a = 2.856 \text{ Å}$ $a = 2.551 \text{ Å}$ $b = 3.5832 \text{ Å}$ $\alpha \rightarrow \beta 1250^\circ\text{C}$ $c/a = 1.5677$	$\log p(\text{atm}) = 6.186 + 1.454 \times 10^{-4}T - (16.73 \pm 80)T^{-1}$ $T = ^\circ\text{C}$

出氢气，并生成铍酸盐。氟化氢铵溶液也能很快地溶解铍，生成 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ ，这是工艺上一个重要的反应：



铍有较高的电负性(1.47)，所以它在许多化合物中形成共价键。基态时铍的电子结构为 $1s^2 2s^2$ ，在化合物中形成共价键时，一个 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道进行 sp 杂化生成二个线性 sp 杂化轨道，二个价电子分配在这二个杂化轨道上，与二个其他原子形成二个 σ 键。气态氯化铍单体就是这种线性结构分子， $\text{Cl}:\text{Be}:\text{Cl}$ 。在某些情况下共价铍化合物是聚合物，因为它们是缺电子化合物，如铍的氢化物和铍的烷基化合物。

铍能生成范围很广的配合物，其中铍接受二对共享的电子，生

成以四个 sp^3 杂化轨道的 σ 键构成的四面体。这种共价键有较大的极性 $\text{Be}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$ 。与碱土金属或锌不同，象周期表中第二周期的其他元素一样，铍的配位数不能扩大到 6，因为铍的原子太小，不可能利用 $3d$ 轨道进行 sp^3d^2 杂化。

表 4.5 周期表中第二周期元素的电离势 (kJ/mol)^[1]

元素	第一电离势	第二电离势	第三电离势
Li	517.1	7259	11748
Be	894.1	1747.2	14765
B	795.8	2413.7	3639.7
C	1080.7	2340.1	4594
N	1395.4	2840.9	4552
O	1306.2	3373.6	5272
F	1671.9	3357.2	6012

比较铍与周期表第二周期中邻近几种元素的电离势(表 4.5)，可以看到铍的第一电离势比锂大，这是因为铍比锂多了一个核电荷，核对 $2s$ 电子的引力较大之故。铍的第一电离势也比硼大，主要是因为硼的电子已占有 $2p$ 轨道，受到饱和的 $2s$ 层电子的屏蔽效应，这种效应大得足以克服所增加的一个核电荷的影响。第二和第三电势的数值只是说明从 $1s$ 轨道上比从 $2s$ 轨道上电离出电子要困难得多。

2.4 生物活性和安全措施

2.4.1 生物活性

以尘埃、烟雾或空气溶胶(烟雾剂)形式存在的单质铍或铍化合物具有很强的毒性。一切简单的铍化合物，如 BeF_2 、 BeO 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 BeSO_4 、 BeCl_2 等都是有毒的危险物质，但是铍的重要矿

物绿柱石却不是危险物质，吸入上面这些固体尘埃会导致肺炎症和慢性铍中毒。近来报道^[2,3]铍化合物和砷化合物一样，与核酸生成配合物，在器官中积聚足够量时就能生癌^[9]，可溶性铍盐特别是氟化铍接触到皮肤时，会产生皮肤炎。

2.4.2 安全措施

在实验室或工厂的空气中，铍元素的最大允许量平均每天 8 小时应当不超过 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。此外，即使每天平均量可能是少于 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，人们也不能在短时间内（例如半小时）停留于 Be 浓度超过 $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的环境中。处理铍化合物的工厂附近，平均每月的浓度不能超过 $0.01\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在小心管理和通风很好的实验室里，空气的平均铍污染量仅在 $0-0.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，远低于 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。但是铍的最大允许浓度 $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ 是有人类和动物实验的可靠科学根据的，因此应该特别注意不要超过这个数字。

不管铍是以什么形式保存，实验室里应当保持不超过 500g 铍的总量，否则，万一有火灾，铍化合物会被蒸发并吹散出来，造成对环境的危害。

由于铍中毒主要来自含铍的尘埃，因此对于会产生尘埃的操作，例如灼烧沉淀或处理铍的挥发物或干燥固体，必须在手套箱或在适当通风的气橱内进行。对含铍溶液的处理要比干燥化合物的危险性小得多，为了小心起见，可在敞开实验室内进行操作。但是溅出的铍溶液蒸发时就变成有毒的铍尘，这种溅出的影响可以设法减少到最低限度，例如在一个无吸收性的操作盘（象聚氯乙烯盘）上进行操作，任何含铍的溢出液体可用湿布立刻擦去，然后把盘和布冲洗干净。

2.5 分析化学^[1-9]

2.5.1 铍和其他元素的分离

铍在定性分析化学中属于氢氧化铍组。在 pH8.5 时，氨把铍

与同组元素铁、铝和铬完全沉淀下来。所有氟化物、二氧化硅、有机物质和磷酸盐都不能存在，必须预先除去。8-羟基喹啉能把铍和铝很好地分离，铝先以 pH5.7 的醋酸和醋酸的缓冲溶液中沉淀出来，而铍在碱性介质中被 8-羟基喹啉沉淀。由于铍不能被铜铁试剂沉淀，因此能用铜铁试剂把它和铁或钛分离。其他金属如铬、锡、铅、锌、钼、钽或镍能在汞阴极电解分离，而铍留在溶液里。

在含丁酸和 EDTA 的溶液中，调节 pH 到 9.6，然后用氯仿萃取铍 3—4 次，可以把铍完全萃取出来，与铅和铁很好分离。

2.5.2 含铍样品的破坏和溶解

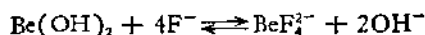
将铍矿物或含铍固体全部溶解常常是困难的，必须用 Na_2CO_3 、KOH 或 NaF 熔融或用 Na_2O_2 处理或用 NH_4F 在低温熔融。粉状铍矿可以用氢氟酸与硝酸或高氯酸长时间处理而溶解。

氟化物熔融法优点是快速并能把 SiO_2 转变为 SiF_4 挥发除去，但是又需要用浓 H_2SO_4 赶去氟化氢。实验室里一般要用 NaF 熔融法或 Na_2O_2 处理法。对 BeO 或其他高温 ($>1500^\circ\text{C}$) 处理过的含铍产物，最好用 KOH 熔融法、地质化学的野外操作则用 NH_4F 低温熔融为宜。身体检查的样品多半只用 KHSO_4 熔融。

2.5.3 容量法

现在还没有真正令人满意的容量法可以用来测定铍，人们往往用间接法测定它，如酸-碱滴定法。用 NH_3 在 pH8.5 把铍从硫酸盐或氯化物溶液中沉淀为氢氧化铍，然后加入过量 KF 或 NaF 使铍成 BeF_4^{2-} 配离子。释出的 OH^- 离子的量正比于铍的量，可用标准酸滴定。许多元素如 Al、Zr、稀土、U 和 Th 等都会干扰。由于反应并不是化学计量的，所以所有操作都必须精确地标定，而且所用的标准酸也要用完全相同的方法标定。

反应式：
$$\text{Be}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Be}(\text{OH})_2$$



2.5.4 重量法

重量法只应用于精确测定高品位铍矿中的铍含量。两种主要测定铍的重量法是把铍分别沉淀为 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 和 BeNH_4PO_4 ，灼烧沉淀，分别称定为 BeO 和 $\text{Be}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 。很明显，磷酸盐法的优点是对每 0.5 摩尔铍，磷酸盐的量要比氧化物大 3.834 倍。灵敏度相应就提高了。EDTA 同许多金属能生成高度稳定的配合物而同铍生成的配合物稳定性较低，因此可以先用 EDTA 把干扰元素掩蔽起来。但溶液中不得有 F^- 离子，因为它能和 Be^{2+} 离子生成稳定配合物而使沉淀不完全。

2.5.5 比色法或荧光法

对-硝基苯基-偶氮-5-甲基苯二酚-[1,3] (商品名 Zenia)，络蓼醇 (azurolo)S (3''-硫-2'', 6'-二氯-3,3'-二甲基-4-羟基-品红酮-5,5'-二羧酸钠盐)和铍试剂 (berillon) [8-羟基萘-3,6-二磺酸-(1-偶氮-2')-1,8'-二羟基萘-3',6'-二磺酸四钠盐]是最重要的检定或测定铍的试剂。铍试剂似乎是最令人满意的比色试剂，在强碱中是品红到紫色。它和铍的配合物是蓝色的。铍试剂法是地质化学野外勘测时快速和灵敏的分析铍的方法。

当铍和桑色素 (morin) (3,5,7,2,4-五羟基黄酮) 在 pH 大于 11.0 的 NaOH 溶液中反应时，产生黄绿色荧光。这是铍的最灵敏的化学检定法，也可以作为定量测定。但是它并非铍的特效试剂，因此必须预先把铍和其他元素分离。在控制条件下，检出限量为 $0.0005 \mu\text{gBe}$ ，对于 $0.25 \mu\text{gBe}$ 的准确度约为 0.5%，因此可以用于空气或生物物质如人血原形质中微量铍的测定。

2.5.6 其他方法

铍分析的一种很重要的方法是光中子反应 $^9\text{Be}(\gamma, n)^8\text{Be}$ 。产生的中子数直接正比于铍的量。 γ 射线源是 2.39 MeV 的 ^{124}Sb ，释出的中子由围绕着样品的 5 个 BF_3 计数器来计数。对于 2% 的

准确度至少要有 6000 总计数。只有希土元素(特别是 Gd) 和硼会干扰,它们能吸收中子,因而减少计数。但是只有它们达到相当大的数量才有明显的干扰。

光中子法既可用于固体样品的非破坏性鉴定,也能用于含有 F^- 的铍溶液鉴定,未知样品必须与一标准样品在相同条件下对比,并作背景校正。样品和标准样的体积必须相同,它们的密度和质点大小也应当相似。光中子法适合于鉴定和勘测铍矿。

小便、粪便和指甲样品中痕量铍可用无焰原子吸收光谱法测定。

铍矿的分析可用测铍仪,详见本章 4.2 节。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, Jr. (ed), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Vol. 1, 531—590 (1973).
- [2] R. E. Kirk and D. F. Othmer, (ed.), "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed., Vol. 3, 450 (1967).
- [3] D. A. Everest, "The Chemistry of Beryllium", (1964).
- [4] 稀有金属, 1, 29 (1979).
- [5] 稀有金属知识, «铍», (1975).
- [6] F. D. Smell, (ed.), "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Vol. 7, 129—140 (1968).
- [7] *Analyst*, 81, 83 (1961).
- [8] A. B. Новасенова, И. Т. Д., Ж. Н. Х., 7, 1289 (1962).
- [9] C. A., 85, 127615g (1976).

4.3 铍的合金^[1-3]

3.1 概 论

铍的合金可以分为三类：① 铍基合金，内含少量改良剂；② 金属间化合物；③ 最重要的是少量铍加到其他基底金属中。由于铍的六方紧堆结构和铍单晶的各向异性现象，铍在室温时只有有限的延性。淬火处理可以使杂质进入分离相中，因而可以增加一些延性。加入金属去氧剂（如 Zr、Al、Ca 或希土）都没有得到好的效果。如果把多晶铍微粒的大小再设法减小（如 10μ ），使裂缝难以跨过微粒界面，则可改善它的脆性。方法是把铍料烧结，表面产生一层很薄的氧化铍，这种含氧化铍的铍，其颗粒可以小到 10μ 。

曾有人设想，如果人们能够把铍在高温时的体心立方结构随着温度降到室温而保持下来，不就可以改进铍的延性了吗？因为在体心立方结构中的离位移动比在六方紧堆结构中通常要容易。有人在铍中加入铜、钴特别是镍，确实降低了铍的 α 型和 β 型晶体的转变温度。但是迄今还不能使体心立方的结构变体在室温时保持下来。

铍和许多高熔点过渡元素可生成金属间化合物，如 MoBe_2 、 MoBe_{12} 、 ZrBe_{13} 、 $\text{Nb}_2\text{Be}_{17}$ 和 $\text{Ta}_2\text{Be}_{17}$ 等，这些化合物质量轻、强度大、抗氧性高，通常这类合金可用作高温材料。因为在这些合金的表面能生成一层氧化铍的保护膜，所以它们有高的抗氧性。在高温时它们仍保持原来的机械强度，在 1500°C 时破裂模数超过 1400 kg/cm^2 。虽然它们在低温时是脆的，但是在高于 1350°C 时有一定的塑变性。制备这些合金时，可以把铍与有关金属放在一起，用热压或冷压烧结技术，但要求用尽可能低的温度以减少铍由于蒸发

造成的损失。

铍在铜基合金中作为少量合金剂是众所周知的，这类合金属于沉淀硬化体系。铍加到镍基合金中也产生相似的沉淀硬化合金。少量的铍可以改进镍、铝和镁基合金的抗腐蚀性和抗氧化性。这些性能都反映出 BeO 的高稳定性并能形成保护性的表面膜。

3.2 铍铜合金

铍在铜中的溶解度，在 900°C 时为 2.7%，在室温时减少到 0.2%。含有 0.4—2.75% 铍的铜合金在水中快速淬火，能把铍保留在固溶体中。再把这种合金控制加热到 $350\text{—}550^{\circ}\text{C}$ ，即可逐步沉淀出十分细小的 CuBe ，并成为一个分开相。这样铜原子不能离位移动，因而增加了合金的强度、硬度、疲劳强度和抗磨性，而铜母体的高热导和高电导则充分保存下来。所以铍铜合金可用作带电弹簧、保险丝夹连接器、塑膜、隔膜和电极等。由于铍铜合金不发火花，这种合金做的工具就可用在可燃固体和爆炸气体的场合。如果将合金加热的时间延长，会使 CuBe 微粒结合在一起，而会发生“老化”现象，因而降低了强度。

目前最重要的铍铜合金是铍-铜-钴三组份合金。最普通的含 1.90—2.50% 铍和约 0.5% 钴。

3.3 其他铍合金

铍镍合金中约含 2.6% 铍，这种合金可以热处理并有高的机械强度，它和高强度的不锈钢相似。可用以制造仪器弹簧、表弹簧和机械加固器等。

二元铍铁合金的粒状结构太粗，不适于工业应用。含镍和铬的铍钢则在高温时有高的强度和硬度。

含 0.005% 铍的镁或镁合金，可大大降低镁的可燃性并减缓在熔点时的氧化作用。但是，这样少量铍的加入会使镁合金的粒

结构变粗,影响了它的某些用途。

加 0.1—0.5% 的铍到铝中有助于铝合金的铸造。近来铍-铝合金变得重要了。一种称为“锁合金”(lock alloy),其重量组成为 62% 铍和 38% 铝,具有高模数、低密度和容易成型等性能。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, Jr. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Vol. 1, (1973).
- [2] R. E. Kirk, and D. F. Othmer, (ed.), "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd Ed., Vol. 3, (1967).
- [3] D. A. Everest, "The Chemistry of Beryllium", (1964).

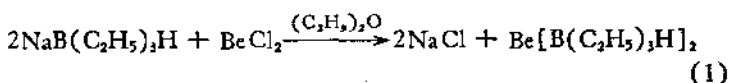
4.4 铍的简单化合物^[1-13]

4.1 氢化物

4.1.1 氢化铍的制备

铍与碱土金属不同，氢化铍不是由单质直接合成的，而是由 LiAlH_4 和 BeCl_2 或 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 在醚中反应而制得的。这样得到的白色固体常含有一定量的醚，最好的产品仅含有 70—80% (摩尔) 的 BeH_2 。1962 年以后若干年，为了制造火箭推进剂，许多美国专利都提到了 BeH_2 的制造，1974 年发表了这些专利^[7]。

将 BeH_2 与叔胺的加合物进行热分解，得到的产物纯度可达 93.5%。因为 BeH_2 与叔胺的反应是选择性的，可用于同其他杂质分离，所以这是一种提纯 BeH_2 的方法。另一种是二步反应：

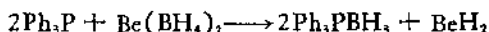


将第一步中生成的 $\text{Be}[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]_2$ 溶于乙醚中，过滤除去 NaCl ，浓缩到原来体积的 40%，然后把浓缩液倒入沸腾的二甲苯中，进行第二步反应，蒸馏除去醚、二甲苯和 $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 后，产物分析得到 94.4 (摩尔)% 的 BeH_2 ，杂质为 $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 。

在高温 (约 300℃) 和高压 (63000 kg/cm²) 下进行稠化熔化，得到晶状 BeH_2 。不同方法制得的无定形 BeH_2 所用稠化熔化的条件也有所不同。用碱金属和碱土金属氟化物作为添加剂，可以减少压力和缩短加热时间。X 射线衍射法显示出晶体为六方晶系^[7]， $a = b = 4.14\text{--}4.20 \text{ \AA}$ ， $c = 6.76 \text{ \AA}$ ，计算密度为 0.82 g/cm³。

还有几种制备 BeH_2 的较好方法。如 $\text{Be}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ 在 210℃

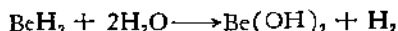
时热解产物含 96—98% (摩尔) BeH_2 。最好的产品, 含 99.5% (摩尔) 的 BeH_2 是由 Ph_3P 和 $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ 在闭管中于 180°C 加热制得的。



用苯萃取除去 Ph_3PBH_3 , 留下不溶的白色固体氢化铍。

4.1.2 氢化铍的性质

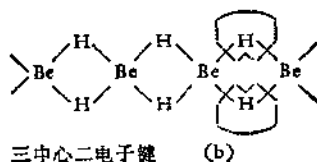
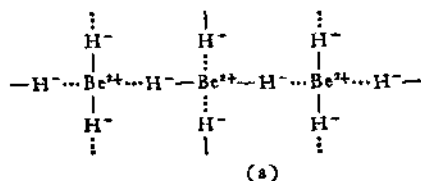
不纯的氢化铍不稳定, 在 125°C 分解为 Be 和 H_2 , 遇水全部水解。



但是高纯度的氢化铍是相当稳定的, 约在 $200\text{—}220^\circ\text{C}$ 才分解, 它的水解也要在稀酸中才能完成。

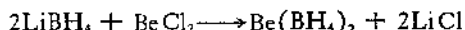
BeH_2 作为火箭推进剂时, 具有不稳定和其他预料不到的性能。它很容易被沸水分解, 但是人们发现其水解的抑制作用与推进剂中 BeH_2 的稳定性有一定关系, 因此常用水解测试来定性地选择使 BeH_2 稳定的条件。例如在 100°C 的水中, 一小时有 15.5% 的 BeH_2 水解, 当加入为 BeH_2 重量的 0.05—0.2% 的碱金属或碱土金属的碳酸盐时, 可以大大减少水解作用。其他如 B、Si、P、S 和 VIB 族元素的碱金属盐或含氧酸盐以及烷基苯磺酸盐等也能大大阻止 BeH_2 的水解作用, 即能使 BeH_2 稳定化^[7]。

氢化铍是一种三维离子型聚合物 (a), 也有人认为是缺电子簇状化合物, 二个铍原子之间有二个氢桥相联, 形成三中心二电子键 (b)^[7]

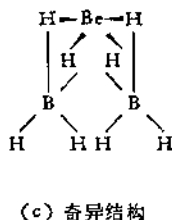
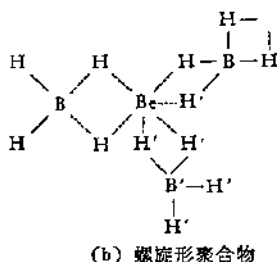


4.1.3 硼氢化铍

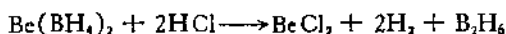
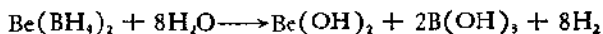
硼氢化铍 $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ 可通过下列反应来制备:



$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ 在 123°C 熔化, 91°C 升华。红外和电子衍射实验证明它具有不对称的桥式结构 (a)。其中 $\text{Be}-\text{H}$ 键比 $\text{B}-\text{H}$ 键要长。固体的 X 射线分析证明它属于四方晶系, $a=13.59\text{Å}$, $b=9.92\text{Å}$, 但还不能得到分子的形状。又有人提出螺旋形聚合物结构 (b)^[9], 以为 $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ 是由 $\text{BH}_4 \cdot \text{Be}$ 和 BH_4 二个单元组成的螺旋形聚合物, 属四方晶系, $a=13.62\text{Å}$, $b=9.10\text{Å}$ 。从详细的气相红外研究数据^[4,6], 有人提出了奇异结构 (c)^[6], Be 和二 B 原子几乎成等边三角形并和与其相连的 H 原子共平面, 有两个 $\text{Be}-\text{H}-\text{B}$ 桥对 Be 成 90° 。



$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ 和 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 相似, 在空气中能自燃; 与水猛烈反应; 与酸反应生成乙硼烷。



4.2 卤化物

从 A 和 B 两个原子电负性之间的关系和 $\text{A}-\text{B}$ 键的本质可以

推算出卤化铍中键的离子性成分如下： $\text{Be}-\text{F}$ 80%； $\text{Be}-\text{Cl}$ 42%； $\text{Be}-\text{Br}$ 35% 和 $\text{Be}-\text{I}$ 25%。因此可以认为铍的氟化物基本上是离子型的，而其他几种卤化物主要是共价型的。它们的性质也因此有显著的差别，如氟化铍能生成特别稳定的配合物氟铍酸盐；氟化铍和氟铍酸盐与二氧化硅和硅酸盐相似。其他卤化铍则没有这种性质。氟化铍不能和中性配体生成配合物，而其他卤化铍则易生成这类配合物。

4.2.1 氟化物

(1) 氟化铍的制备

由于 $\text{BeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体在脱水时会水解，因此不能用湿法制备 BeF_2 。可以用无水 HF 气体与 BeO 在 220°C 作用而制得 BeF_2 。最方便的制法是在 $270-280^\circ\text{C}$ 在 CO_2 气流中热解 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ ，而 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 的制备是将 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 溶解在 NH_4HF_2 的水溶液中，然后蒸发得到的。氟化铍容易吸水，所以难以制成纯态。其中含氧杂质可用无水 HF 处理除去。

(2) 氟化铍的性质

氟化铍和氟铍酸盐的结构分别与二氧化硅和硅酸盐相似。在氧化物和氟化物体系之间普遍存在着这种相似性，这是因为 O^{2-} 和 F^- 离子的半径相近（分别为 $1.40 \text{ \AA}$ 和 $1.36 \text{ \AA}$ ）并且他们的极化度也相似。如果这两类化合物中阳离子也有相近的半径和相似的极化能力，而氟化物中阳离子的电荷又为氧化物中阳离子电荷的一半时，则氟化物同氧化物的结构和性质很相似，但前者的键较弱，因而熔点、硬度等较低，而化学活性则高些。我们称这类氟化物为氧化物的弱变模型。正如 CaF_2 是 ThO_2 的弱变模型， CaF_2 的熔点和硬度比 ThO_2 要低些，而溶解度和化学活性则要高些。

BeF_2 和 SiO_2 一样，容易形成玻璃体，而难于形成晶体。Warren 和 Hill 利用经典的 X 射线研究，提出 BeF_2 玻璃体和透明的 SiO_2 相似，具有不规则的网状结构，其中铍原子被四个氟原子成四面体包围着，而氟原子则被两个铍原子所包围。这种结构和熔融 BeF_2

的高粘度和低电导相一致,在熔点时 BeF_2 的粘度和电导分别为 $>10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 和 10^{-8} s 。红外光谱对这两种玻璃体的测定指出 $\text{Be}-\text{F}$ 的键力常数(表示键的强度)只有 1.1×10^5 而 $\text{Si}-\text{O}$ 键为 $4.0 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$ 。人们在 14 和 16μ 处观察到了 BeF_2 的谱带,但是在 10.5 和 11.5μ 处也观察到另外两条属于含氧杂质的谱带,这表明无水 BeF_2 体系中常有含氧杂质。氟化铍玻璃体在加热到高于 230°C 时自发结晶,生成石英型结构 ($a = 4.750 \text{ \AA}$, $c = 5.188 \text{ \AA}$)。正如 SiO_2 是多晶型一样, BeF_2 的石英型也存在两种型式,低温时为 α -型,加热到 227°C 时转化为 β -型,转化热为 314 J/mol 。这种转化是可逆的,冷到室温时又是 α -型。石英型 BeF_2 的某些热力学数据列于表 4.6 中。有人提出 BeF_2 的其他两种构型,但尚未完全被确证。

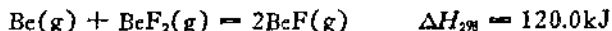
BeF_2 与其他卤化铍不同,它在蒸气相不是二聚体。蒸气的电子衍射指出 $\text{Be}-\text{F}$ 的键距为 $1.43 \text{ \AA}$ 。其蒸气有相当大的热稳定

表 4.6 石英型氟化铍的热力学数据^[1]

热力学常数	数 值
$H_{f,298}^\circ$ (结晶体)	-1013.8 kJ/mol
S_{298}° (结晶体)	$53.34 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$
$G_{f,298}^\circ$ (结晶体)	-966.29 kJ/mol
$H_{f,298}^\circ$ (玻璃体)	-782 kJ/mol
S_{298}° (玻璃体)	$219.2 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$
$H_{\text{升熔},298}$	231.4 kJ/mol
$C_{p,298}$ (结晶体)	51.84 J/deg
$H(\alpha \text{ 石英型} \rightarrow \text{玻璃体})$	4.707 kJ/mol
蒸气压 ($372-1099^\circ\text{C}$)	$\log P_{\text{mmHg}}^\circ = 10.457 - (10.967)/T$
外推 (bp.)	1283°C
$H_v(\text{bp.})$	210.0 kJ/mol

1) mmHg 在法定单位制中为非许用单位, $1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$ 。

性, 在 3000 K 和 2×10^{-4} atm 时有近 50% 的 BeF_2 离解为 BeF 。下面这个吸热反应进一步证明了 BeF_2 的稳定性。



BeF(g) 的生成热 ΔH_{298} 是 -167 kJ/mol 。

(3) 无水氟化铍体系

氟铍酸盐和硅酸盐的结构也很相似。 $\text{NaF}-\text{BeF}_2$ 体系是 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 体系的弱变模型, Na_2BeF_4 和 Na_2BeF_6 相似于 Ca_2SiO_4 和 CaSiO_3 。 $\text{MgF}_2-\text{BeF}_2$ 体系又相似于 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 体系, 它们不生成化合物。 $\text{CaF}_2-\text{BeF}_2$ 体系则为 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 和 $\text{ThO}_2-\text{SiO}_2$ 体系的弱变模型, 它们都仅生成一种化合物: CaBeF_4 、 ZrSiO_4 和 ThSiO_4 。这些化合物都有固液异组成的熔点。

氟化物和氧化物的模型关系有很大的限制, 因为究竟那些氟化物体系是某一特殊氧化物体系的弱变模型, 常常是不能预测的。例如某些作者认为 Li_2BeF_4 与 Be_2SiO_4 和 Zn_2SiO_4 相似, 而另一些作者则认为 Li_2BeF_4 与 Mg_2SiO_4 相似。近来从单晶 X 射线研究看出 Li_2BeF_4 与 Be_2SiO_4 同型, 并测得 Li_2BeF_4 具有六方系单元晶胞结构, $a = 13.29 \text{ \AA}$ 和 $c = 8.91 \text{ \AA}$ 。 F^- 离子以四面体形状配位到 Be^{2+} 和 Li^+ 离子周围, 这些四面体共用所有的顶角而形成三维网状结构。 $\text{Be}-\text{F}$ 的平均键长为 $1.55 \text{ \AA}$ 。 Li_2BeF_4 晶体有一种异常的结构特征, 晶体中存在着直径约为 $2 \text{ \AA}$ 的连续沟槽, 槽穿过晶体而平行于 c 轴。这些穴道提供了如 H_2 气在晶体中进行快速扩散的途径。此外, KZnBe_3F_9 和 $\text{BaTiSi}_3\text{O}_{10}$ 也具有相同结构, 前者是六方系单元晶胞, $\text{Be}_3\text{F}_9^{3-}$ 离子由三个 BeF_4 四面体组成, 每个四面体中共有二个 F 原子。

晶状氟铍酸盐特征性质是它具有多种晶体构型。与硫酸盐结构非常相似的是在室温下能稳定存在那种氟铍酸盐。例如 BaBeF_4 有三种变体:



只有正交晶格的 α -型与 BaSO_4 有相同结构。 $a = 8.87 \text{ \AA}$, $b = 5.30 \text{ \AA}$, $c = 7.02 \text{ \AA}$ 。

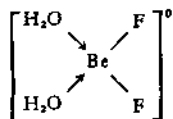
在美国,为了发展熔融盐原子能反应堆,人们曾对 BeF_2 熔盐体系做了大量工作。在 $\text{NaF}-\text{BeF}_2-\text{ThF}_4$ 体系和 $\text{NaF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$ 体系中发现存在着 $\text{NaF} \cdot \text{BeF}_2 \cdot \text{ThF}_4$ 、 $\text{NaF} \cdot \text{BeF}_2 \cdot 3\text{ThF}_4$ 和 $\text{NaF} \cdot \text{BeF}_2 \cdot \text{UF}_4$ 等化合物。

氟化铍体系又和硅酸盐相似,容易生成玻璃体。对于硅酸盐体系, SiO_2 的含量太低,易产生混浊的玻璃体。而对于氟化铍体系,生成稳定玻璃体的条件则比较难于确定。 BeF_2 的含量太低时,由于互不混溶或结晶作用,同样生成混浊的玻璃体。但是如果 BeF_2 的含量太高,也会生成混浊玻璃体,因为氟化铍玻璃体容易同痕量水作用。 BeF_2 的含量越高,越容易发生水解作用而生成混浊玻璃体。

用电子显微镜对氟铍酸盐玻璃体进行观察,已经证明玻璃体中有小滴组织,小滴的直径约为几百埃。硅酸盐玻璃体中也有相似现象。氟铍酸盐玻璃体的微结构组织一般比硅酸盐玻璃体粗大些,这可能是由于氟化物玻璃体的较弱结构(力常数较小),使 H_2 气等扩散过程更易在其中进行。氟铍酸盐玻璃体经过热处理后,生成细粒晶状产物,它和硅酸盐体系形成的陶瓷型材料相似。

(4) 氟化铍的水溶液

氟化铍是一种吸水性物质,在水中具有很大的溶解度,但溶解速率是很慢的。 BeF_2 和 SiO_2 在溶解度方面有这样大的差别又一次证明了氟化物体系的键较弱。在 25°C BeF_2 的溶解度约为 25 mol/l , 相当于 2 摩尔 H_2O 中有 1 mol 的 BeF_2 , 所以人们曾提出溶液中存在着下面的配合物。



其溶液的电导低且重量摩尔凝固点下降小,这也证明氟化铍在水中是一种弱电解质。但是近期的测定,发现它的溶液中存在着 BeF^+ 、 BeF_2 、 BeF_3^- 和 BeF_4^{2-} 等配离子,这些离子的相对浓度取决于 F/Be 比和 pH 值(表 4.7),其中含 BeF_4^{2-} 离子的化合物最易从溶

液中结晶析出, 现已从 $\text{NH}_4\text{F}-\text{BeF}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中分离出 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_6$ 和 NH_4BeF_3 ; 从 $\text{NaF}-\text{BeF}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中分离出 Na_2BeF_4 、 NaBeF_3 和 $4\text{NaF} \cdot 3\text{BeF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 也已分离得到 K_2BeF_4 、 KBeF_3 和 KBe_2F_5 以及相应的铍化合物。

表 4.7 铍的氟配合物的稳定常数

T(°C)	介 质	数 值
5	0.5MNaClO ₄	$\log K_1^* = 2.23, \log K_2^* = 0.85$
25	0.5MNaClO ₄	$\log K_1^* = 2.12, \log K_2^* = 0.85, \log K_3^* = 0.03$
25	2MHClO ₄	$\log K_1^* = 1.99, \log K_2^* = 1.12, \log K_3^* = 0.38$

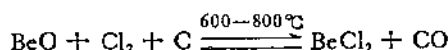
注: K^* , 连续常数; $K_n^* = \frac{[\text{BeF}_n][\text{H}^+]}{[\text{BeF}_{n-1}][\text{HF}]}$

BeF_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 离子电荷相等、结构相同以及大小相近, 它们的相应化合物也有明显的相似性。例如, 这两类化合物的溶解度相似 (银盐例外, Ag_2BeF_4 易溶而 Ag_2SO_4 比较难溶); 它们的 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 盐分别含有 6.6 和 7 个结晶水分子, 并且是同晶形的; BeF_4^{2-} 与碱金属能生成复盐如 $\text{M}^+\text{BeF}_4 \cdot \text{M}^+\text{BeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 和硫酸复盐相似; X 射线法证明 BaBeF_4 又和 BaSO_4 同晶形等。

4.2.2 氯化物

(1) 无水氯化铍

氯化铍的四水合物, 在蒸发时容易水解, 所以制备无水氯化铍也必须用干法。最方便的制法按下式进行:



也可用 S_2Cl_2 或 COCl_2 与 BeO 作用, 或由 Be_2C 在 800°C 直接同 Cl_2 作用而制取 BeCl_2 。

无水氯化铍是一种雪白色易升华的固体; 熔点分别有报道为 399°C 、 404°C 和 416°C ; 沸点分别有报道为 482°C 、 488°C 和 520°C 。

℃。现在还不能确定哪种数据是正确的,一般引用熔点 405℃,沸点 488℃。

氯化铍易挥发,其挥发性在实际工作中已被广泛利用。

在不同温度下氯化铍的蒸气压变化见表 4.8 中。

表 4.8 不同温度下氯化铍的蒸气压

温度(℃)	291	328	365	395	411	435	461	487
蒸气压 (bar)	0.00132	0.0066	0.0264	0.0792	0.132	0.264	0.492	1.0032

BeCl₂ 的蒸气压与温度的相互关系绘示于图 4.3 中^[3]。

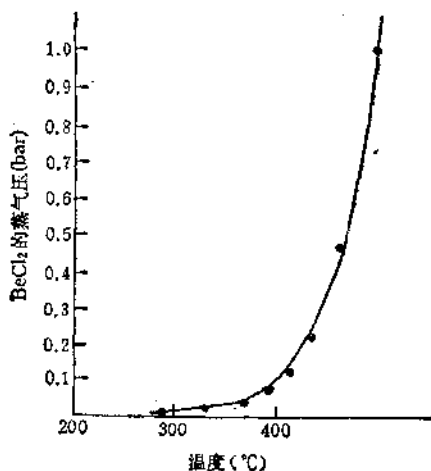


图 4.3 BeCl₂ 的蒸气压与温度的关系

氯化铍的蒸气压在达到熔点 405℃ 之前就是显著的,而在更高的温度下,其蒸气压更急剧增加。

氟化铍存在着多种晶形,这主要由于晶体中存在着以不同方式堆积的 BeCl₂ 四面体。因此晶体之间的互变是缓慢的,受热后产生少量的变化。四种晶形的转变总结于表 4.9 中。

由于同时存在着稳定和介稳平衡,就使晶型之间的互变复杂化, α' - 和 α - 型可能是相同的,是斜方晶体, $a=9.86\text{ \AA}$, $b=5.36\text{ \AA}$,

$c = 5.22 \text{ \AA}$, $Z = 4$; β' -型是立方晶体, $a = 8.27 \text{ \AA}$, $Z = 8$; 而 β -型是斜方晶体, $a = 16.08 \text{ \AA}$, $b = 14.48 \text{ \AA}$, $c = 10.10 \text{ \AA}$, $Z = 36$.

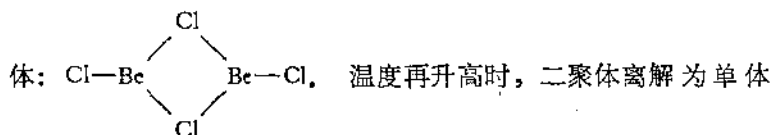
表 4.9 BeCl_2 的多晶转变

转变温度 $T(^{\circ}\text{C})$	转变
250	$\beta \rightarrow \beta'$ (稳定) $\alpha' \rightarrow \beta'$ (介稳)
340	$\beta' \rightarrow \beta$ (稳定) $\beta' \rightarrow \alpha$ (介稳)
403	$\beta \rightarrow \alpha$ (稳定)
410	$\beta \rightarrow \text{液体}$ (介稳)
415	$\alpha \rightarrow \text{液体}$ (稳定)

表 4.10 氯化铍的热力学数据

热力学常数	数值
$\Delta H_{f,298}^0 (\alpha' \text{ 型})$	-489.9 kJ/mol
$\Delta H_{f,298}^0 (50\% \alpha' \text{ 型}, 50\% \beta' \text{ 型})$	-494.76 kJ/mol
$\Delta H_{f,298}^0 (\text{混合 } \alpha \text{ 和 } \beta \text{ 型})$	-493.7 kJ/mol
$\Delta H_{f,298}^0 (\text{Be}_2\text{Cl}_4)$	-821.3 kJ/mol
$S^0 (\alpha \text{ 型})$	$82.68 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$
$S^0 (\beta \text{ 型})$	$75.81 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$
$S^0 (\text{BeCl}_2(\text{g}))$	$221.8 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$
$S^0 (\text{Be}_2\text{Cl}_4(\text{g}))$	$387.0 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$
$\Delta H_{\text{升华},298}^0 (\text{混合 } \alpha' \text{ 和 } \beta \text{ 型})$	138.49 kJ/mol
$\Delta S_{\text{升华},298}^0 (\text{混合 } \alpha \text{ 和 } \beta \text{ 型})$	$180.7 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$
$\Delta H_{\text{熔化},415}^0 (\alpha \text{ 型})$	8.66 kJ/mol
$\Delta H_{\text{转变},403}^0 (\beta \rightarrow \alpha)$	6.23 kJ/mol

氯化铍在 500—600℃ 的气相中缔合,将生成含有氯桥的二聚



BeCl_2 , 在 1000℃ 完全离解。电子衍射和光谱测定证明单体是直线型的,气态氯化铍中 $\text{Be}-\text{Cl}$ 的键长为 $1.77 \text{ \AA}$, 比固相中 $\text{Be}-\text{Cl}$ 的键长 ($2.02 \text{ \AA}$) 短些,这是由于固体中是 sp^3 杂化,而蒸气中则为 sp 杂化。

熔融氯化铍是电的不良导体,但是只要加入很少量的碱金属氯化物,它的导电性就能大大增加。在 $\text{MCl}-\text{BeCl}_2$ 熔融物中,铍存在于阳离子中或存在于阴离子中取决于组份的相对浓度。适当控制条件能把 M_2BeCl_4 从熔盐中分离出来。从熔点和焓值可以看出钾盐比锂盐或钠盐更具有离子性(见表 4.11), M_2BeCl_4 也能存在于无水体系中,但明显地比 M_2BeF_4 不稳定。有人证明 NaBeCl_4 也能作为介稳相存在。

表 4.11 氯铍酸盐的性质

化合物	熔点(°C)	$H_{f,298}^\circ (\text{kJ/mol})$
Li_2BeCl_4	367 (固液异组成)	-1320.0
Na_2BeCl_4	320 (固液异组成)	-1324.2
K_2BeCl_4	530 (固液同组成)	-1406.7

有人证明存在着一价的氯化铍。如在低电流密度条件下,铍阳极溶解在 BeCl_2 和其他氯化物熔体中可以生成 BeCl 熔体,反应如下: $\text{Be}^{2+}(\text{熔体}) + \text{Be} \rightleftharpoons 2\text{Be}^+(\text{熔体})$ 含有 Be^+ 的熔盐混合物外观与原来熔体混合物相似,但加水时前者能放出 H_2 。气相 BeCl 可由下式得到: $\text{BeCl}_2(\text{g}) + \text{Be}(\text{l}) \longrightarrow 2\text{BeCl}(\text{g})$ 在 1300—1450℃ 之间,上面反应的自由能变化是正值,所以不能自发进行,数值是 $\Delta G = 372, 794 - 164.8T(\text{K}), \text{J}; \Delta H_{f,298}^\circ[\text{BeCl}(\text{g})] = 15.5 \pm 15.9 \text{ kJ/}$

mol; $S_{\text{BeCl}_2(\text{g})}^\circ = 221.8 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$

(2) 氯化铍水溶液体系

一边浓缩 BeCl_2 水溶液, 一边通入 HCl 气体, 就可以得到吸水性的水合氯化铍固体. 虽然通常以 $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 表示它, 但是分析所得组分近似于 $\text{BeCl}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$. 苏联工作者 Сетенеко 和 Турова 提出如下结构: $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 成为紧密堆积层, 过量水填充在层与层之间的沟槽中. 例如在 $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 0.25\text{HCl}$ 化合物中, 二分子的水, 一分子的乙醚, 和 0.25 分子的 HCl 是间充物.

氯化铍和氟化铍不同, 它在水溶液中是一种强电解质. Prytz 用电位法证明 $\text{BeCl}_2\text{-KCl}$ 溶液中不存在铍的氯配合物. Kraus 等则已经确定水中存在着弱的铍的氯配合物, 例如 Kraus 用阴离子交换树脂能从 12M LiCl 中提取出 BeCl_2^- , 而 Ohtalei 和 Yamasaki 用阳离子交换、Hardy 等用溶剂萃取法都能够从 BeCl_2 的浓 HCl 溶液中得到 BeCl^+ 配阳离子. 前者还用 pH 电位法测得 $\log K = -0.66$, 但是始终没有人能够从水溶液中制得氯铍酸盐. 所研究过的体系包括: $\text{BeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$, $\text{BeCl}_2\text{-M}^{\text{I}}\text{Cl-H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{铍和碱金属}$), $\text{BeCl}_2\text{-M}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ba, Zn 和 Hg}$) 和 $\text{BeCl}_2\text{-AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$. Slaovo 曾把 HgCl_2 加到 BeCl_2 的浓 HCl 中, 得到 $\text{BeCl}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 在其他条件下得到了 $\text{Be}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀. 由于 Sillen 等认为后者的分子式应是 $[\text{BeOH}]_3[\text{HgCl}_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 所以 Slaovo 认为前者的分子式应是 $\text{Be}[\text{HgCl}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 但这二种化合物都不能认为是氯铍酸盐^[3].

无水氯化铍易溶于醇和醚中, 它易同有机物生成加合物(详见配合物部份). 氯化铍像氧化铝一样, 可以作为 Friedel-Crafts 反应的催化剂, 但要求比用氧化铝催化剂时的温度要高. 此外, 氯化铍还可以作为聚合作用的催化剂(如环氧化物的聚合).

4.2.3 溴化物

溴化铍和氯化铍相似, 也不能用湿法制备. 它可由溴同氧化

铍和碳的混和物在 1100—1200℃ 作用而制得；或由溴同金属铍 (550℃) 或碳化铍 (500℃) 作用而制得。BeBr₂ 在 488℃ 熔融，但于 473℃ 就升华。生成热 ΔH_{298}^0 (晶体) = -332.2 KJ/mol，溴化铍属斜方晶系， $a = 10.32 \text{ \AA}$ ， $b = 5.52 \text{ \AA}$ ， $c = 5.54 \text{ \AA}$ 。溴化铍没有多晶性，它的化学性质与氯化铍相似。

溴化铍易溶于水，生成水合铍阳离子。无论是在水溶液体系或无水介质中，均尚未制得溴铍酸盐。BeBr₂ 能溶于极性有机溶剂中，生成 BeBr₂ · 2X 型的加合物，这里 X 为乙醇、乙醚或吡啶等中性分子，溴化铍也可作为 Friedel-Crafts 催化剂，但效果比氯化铍差。

4.2.4 碘化物

在 600—700℃ 用氮气与碘化氢的混合气体通过金属铍或碳化铍时，得到碘化铍。也可在密封管中加热碘和铍而制得。BeI₂ 容易水解，制备时必须隔绝水气。其水解程度如此之大，以致不可能制得 BeI₂ · 4H₂O。

碘化铍存在着多晶形。由升华制得的和低温存在的是 α -型，属斜方晶系， $a = 11.18 \text{ \AA}$ ， $b = 5.94 \text{ \AA}$ ， $c = 6.04 \text{ \AA}$ 。在 290—370℃ 时，它转变为体心正交晶系的 β' -型， $a = 18.0 \text{ \AA}$ ， $b = 16.69 \text{ \AA}$ ， $c = 11.43 \text{ \AA}$ 。高于 370℃ 时，得到四方晶系的 β -型， $a = 5.84 \text{ \AA}$ ， $b = 5.70 \text{ \AA}$ 。碘化铍的熔点为 510℃，沸点为 590℃，生成热 $\Delta H_{f,298}^0$ (晶体) = -164.8 kJ/mol。温度接近熔点时，气相中的碘化铍与氯化铍、溴化铍一样也是二聚体。但是当温度升高时，它离解为单体。电子衍射测定证明，单体中 Be—I 的键长为 2.12 Å。碘化铍的蒸气相当稳定，温度低于 1200℃ 时未见它有明显地分解为铍和碘的作用。尚未制得碘铍酸盐。

4.2.5 氰化物

当向过量的 HCN 苯溶液中加入二甲基铍的醚溶液时，即析出 Be(CN)₂ 沉淀，同时放出甲烷。它可能具有交联的聚合结构，

4.3 氧化物、氢氧化物和含氧酸

4.3.1 氧化铍

氢氧化铍、硫酸铍或硝酸铍经强热都可产生白色的氧化铍粉末。但是纯的氧化铍则是从提纯了的醋酸氧铍(又名碱式醋酸铍) $\text{Be}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和硝酸共热而制得,或从醋酸氧铍的水溶液中慢慢蒸去醋酸,让氢氧化铍沉淀析出,然后强热,即可得到纯的氧化铍。

氧化铍的晶体为纤维锌矿(ZnS)结构,其中O原子位于四面体的顶点排在铍的周围,而其他碱土金属的氧化物都是氯化钠结构。在室温时 $a = 2.689 \text{ \AA}$, $c = 4.3 \text{ \AA}$; 在 2000°C 时 $a = 2.76 \text{ \AA}$, $c = 4.47 \text{ \AA}$; 高于 $2050\text{—}2150^\circ\text{C}$ 时,纤维锌矿结构转变为四方晶型(类似金红石)的变体, $a = 4.25 \text{ \AA}$, $c = 2.74 \text{ \AA}$ 。这种高温相不能用骤冷法保存下来。

氧化铍是一种好的耐火材料,它有高的熔点(高于 2500°C)和良好的化学稳定性(见表 4.12),它的导热性比一些金属要好,也比任何非金属好。因此由它制成的耐火陶瓷材料有高的抗热冲击性。这些材料可用以制造熔炼特殊金属的坩埚、特殊热电偶和保护套管和火箭燃烧室的喷咀等。它既有好的导热性和低的热膨胀率,又具有电绝缘性(甚至在接近熔点的高温),在电子工业中得到广泛的应用。主要用于制造电子管和晶体管中的绝缘散热板,使用这种散热板,可以提高输出功率和实现微型化。在大规模集成电路中使用氧化铍底板日益增多。此外,它对中子有低的核截面和好的减速性能。因此氧化铍可用以建造高温核反应堆。

在任何温度下,金属铍表面均会生成一层氧化薄膜,用电子衍射法对 BeO 薄膜进行结构研究证明,在室温下金属铍生成厚度均匀、致密而又很薄的 BeO 保护膜。在 $20\text{—}200^\circ\text{C}$ 时, BeO 晶体膜有 $\sim 10 \text{ \AA}$ 的厚度,并且是任意取向的。温度升高时, BeO 晶体的体积会增大,致膜厚度不均匀,同时轴向组织得到发展。低于

300℃ 时, BeO 结晶厚度为几十埃数量级, 800℃ 时则有几千埃数量级。

表 4.12 氧化铍的热力学和物理性质

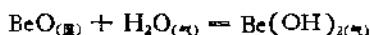
性 质	数 值
$\Delta H_{f,298}^0$	-610.9 kJ/mol
$\Delta S_{f,298}^0$ (晶体)	14.1 J/deg, mol
$\Delta S_{f,298}^0$ (气体)	199.5 J/deg · mol
ΔG_T^0 (298—1557 K)	$1,200,389 + 13.89T \log T - 234.7T$ (kJ/mol)
ΔG_T^0 (1557—2000 K)	$1,221,309 + 13.89T \log T - 248.19$ (kJ/mol)
mp · (℃)	2530 + 30
bp · (℃)	约 3900
ΔH_m	71.1 kJ/mol

表 4.13 单晶 BeO 的热膨胀性

T(℃)	α_s	α_c
18	53×10^{-7}	51×10^{-7}
1075	110×10^{-7}	98×10^{-7}

电子显微镜研究发现, 在温度高于 600℃ 时, BeO 膜表面存在着针状结晶, 这种结晶的直径约为几百个埃, 而它们的长度为 2—3 μ , 生长方向同 [110] 的轴向一致。除此之外, 也生成氧化物的鳞片。氧化层在高温下 (>650℃) 失去保护作用可能和这些结构有关^[9]。

氧化铍很不容易挥发, 但是在水蒸气存在下, 它的挥发性大大地增加, 由于发生了如下反应:

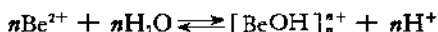


使得它在水中的溶解度非常小，碱金属不能把它还原。铍在高温时和它作用生成 Be_2C 。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BeO}$ 体系有两种化合物： $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (熔点 1910°C) 和 $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (熔点 1870°C)， CaO-BeO 、 SrO-BeO 和 BaO-BeO 体系在平衡条件下都得到组成相当于 $\text{M}_2\text{Be}_3\text{O}_5$ (即 $2\text{MO} \cdot 3\text{BeO}$) 的低共熔物。如果把上述熔融低共熔物急速冷却，则可得到组成 $\text{M}_2\text{Be}_3\text{O}_5$ 的结晶相，其中 $\text{Ca}_2\text{Be}_3\text{O}_5$ 是立方晶体， $a = 14 \text{ \AA}$ ，熔点 1380°C ； $\text{Sr}_2\text{Be}_3\text{O}_5$ 是斜方晶体， $a = 7.13 \text{ \AA}$ ， $b = 9.01 \text{ \AA}$ ， $c = 18.5 \text{ \AA}$ ； $\text{Ba}_2\text{Be}_3\text{O}_5$ 也是斜方晶体， $a = 7.40 \text{ \AA}$ ， $b = 9.40 \text{ \AA}$ ， $c = 19.4 \text{ \AA}$ 。

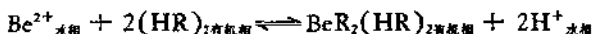
4.3.2 氢氧化物和含氧酸

Be^{2+} 离子的水解作用和生成多核化合物的两种倾向支配着铍的水溶液化学。 Be^{2+} 离子的离子势 ϕ 值(即 z/r 值)较大，它在水溶液中强烈地吸引和极化周围的水分子，并把这些水分子中的质子排斥到其他水分子上去，留下 OH^- 离子和 Be^{2+} 离子接触。整个过程随着溶液的 pH 增加而增强，如下式所示：



这样大的 ϕ 值同样也说明了铍的两性性质。Cartledge 给出的离子势与酸碱性质的关系为： $\sqrt{\phi} < 2.2$ 为碱， $\sqrt{\phi} > 3.2$ 为酸，而 $3.2 > \sqrt{\phi} > 2.2$ 为两性。 Be^{2+} 的 $\sqrt{\phi}$ 为 2.54，而 Mg^{2+} 为 1.76，所以铍是两性的，而碱土金属是碱性的，这也说明了 Be^{2+} 对离子交换树脂以及溶剂的亲合力，例如对于磺酸型的阳离子交换树脂的亲合力， $\text{Be}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ ，因为对于强酸型树脂， ϕ 值大的 Be^{2+} 离子有较大的水合能力，它容易留在树脂外比较稀的溶液中，而使 ϕ 值小的较大阳离子留在树脂相中。对于弱酸型树脂如羧酸型，特别是磷酸型阳离子交换树脂，亲合力相反， Be^{2+} 最易进入树脂相中，那是由于 Be^{2+} 离子强烈水解，排斥质子，而弱酸型树脂又易接受质子，成为 $\text{Be}^{2+} \cdots \text{OH}^- \cdots \text{H}^+ \cdots \text{X}^-$ 结构，因此含有 $\text{RPO}(\text{OH})_2$ 和 $(\text{RO})_2\text{POOH}$ 基团的树脂是对 Be^{2+} 离子有选

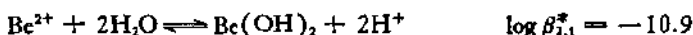
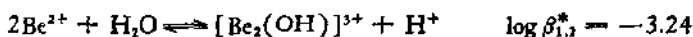
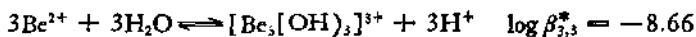
择性的阳离子交换树脂,同样,烷基磷酸萃取剂可以从水溶液中选择萃取 Be^{2+} 离子到非极性溶剂(如苯或煤油)中。对于低的 Be^{2+} 离子浓度,反应如下:



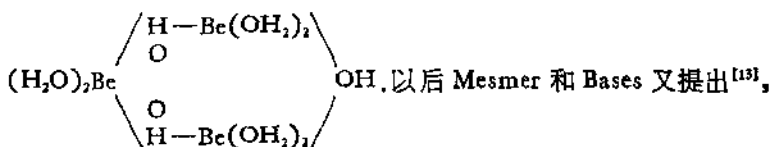
如果水相中 Be^{2+} 离子浓度高,同时 pH 又大于 3,则萃取得到的铍盐成为碱式多核化合物。

水合铍离子容易水解生成多核化合物,特别是铍盐溶液能够溶解 8 倍(摩尔)的 BeO 。Sidgwick 和 Lewis 提出,溶解过程中生成 $[\text{Be}(\text{OBe})_2]^{2+}$ 配离子,这样既提高了溶液的 pH 值,又增加了溶液中的离子浓度,因此增加了 Be^{2+} 离子的水解聚合度。

关于 Be^{2+} 的水解问题曾有过不少的研究,普遍认为,向铍盐水溶液中加碱,当 $n=1$ 时(n 为结合到每个 Be^{2+} 离子上的 OH^- 数),溶液是清澈的;当 $n>1$ 时开始析出沉淀,对卤化物来说, $n=2$ 时沉淀完全;对含氧酸盐(如硫酸盐和硝酸盐)来说,当 $n=1.8-1.9$ 时沉淀就完全了。这些现象说明,沉淀物并不是纯的 $\text{Be}(\text{OH})_2$,它们还含有一些盐的阴离子。既然沉淀只有在 $n>1.0$ 时才产生,因而人们提出用 $[\text{Be}_n(\text{OH})_n]^{n+}$ 表示可溶的水解配合物,Kakihana 和 Sillen 等用实验和计算证明最有利的是生成 $n=3$ 的物质,并给出下列平衡:



从图 4.4 可知,铍的总浓度在 1—100 mM 范围内, $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ 为主要聚合产物。他们还提出了它的结构式为



铍浓度较高时,还能生成 $\text{Be}_5(\text{OH})_5^{5+}$,他们计算了几种水解产物的热力学常数。总结于表 4.14^[14] 中。

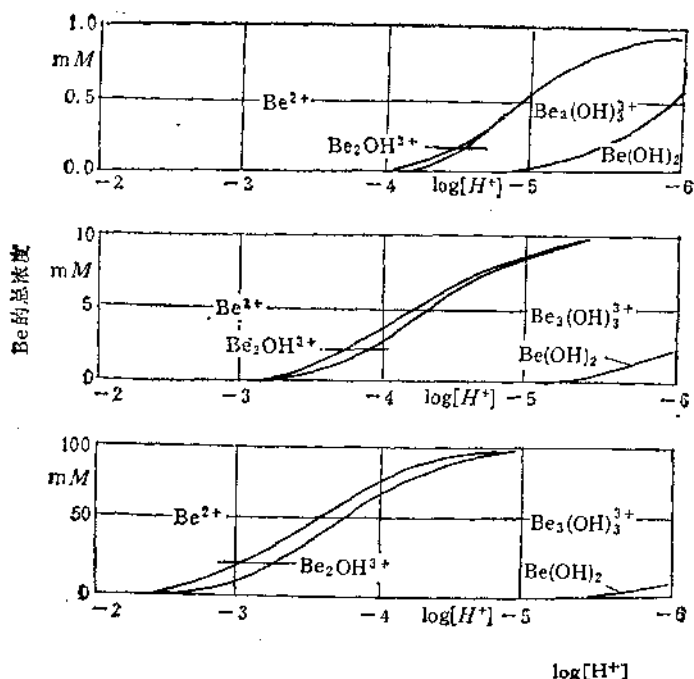


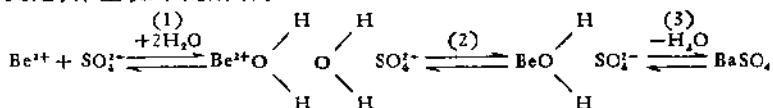
图 4.4 水解配位分布图 (Be 的总浓度分别自 0 到 1、10 和 100 mM 对 $\log[H^+]$ 作图)^[17]

表 4.14 Be^{2+} 离子几种水解产物的热力学常数

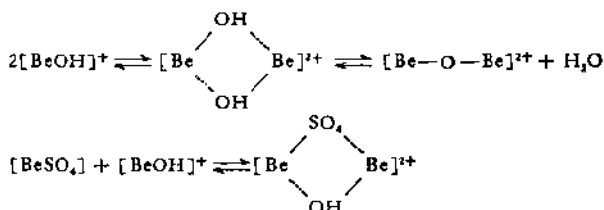
物质	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/deg · mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
$Be_2(OH)^{3+}$	-60.7	-20.9	5.86	-979.0
$Be_3(OH)_3^{3+}$	-51.0	-66.9	64.0	-1801.6
$Be_3(OH)_3^{3+}$	-145.6	-189.5	147.3	-3416.2

超声吸附滞缓法是研究阳离子水化学的有效方法。该方法的原理是：在外界参数(如温度或压力)突然发生变化时，平衡就受到干扰。当体系又接近于新的平衡时，时间滞后了，而这种时间滞

后与正向和逆向反应的速率常数有关。Caldin 和 Eigen 等曾对许多正负离子电荷之比为 2:2 的电解质, 在 $1 \times 10^4 - 3 \times 10^8$ C/S 频率范围内作超声吸附测定, 所得曲线一般有二个频率极大值, 每一个极大值和滞缓过程有关。如 Eigen 等对硫酸铍溶液的超声吸附测定, 作出如下的解释:



第一过程中, 二个水合离子通过扩散过程互相靠近, 产生特殊的相互作用。这种扩散过程的滞后时间太短, 超声吸附无法测得, 第二过程意味着阴离子的脱水过程, 这个过程和较高频率的极大值是一致的, 它和阳离子的本质无关。第三过程是阳离子的脱水过程, 脱水后的 Be^{2+} 阳离子和 SO_4^{2-} 阴离子生成内离子对, 这个过程相应于较低频率的极大值, 它特别易受到阳离子的影响。 Be^{2+} 离子在 (3) 式的速率常数要比碱土金属阳离子的相应速率常数小得多。 BeSO_4 还在 pH 3—4.5 之间显示另二个滞后效应, 相当于水解产物, 它们都取决于 H^+ 离子浓度和 Be^{2+} 离子浓度。 Diebler 和 Eigen 认为这两个滞后效应可用以下反应式表示^[3]:



氢氧化铍有三种形式^[11]: (1) 加化学计量的碱到铍盐的冷溶液中, 得到一种胶态氢氧化铍; (2) 从热溶液沉淀或煮沸铍酸盐溶液所得到的是一种无定形产物, 久置后得到下面两种晶体之一; (3) 不管溶液中 $\text{Na}_2\text{O}:\text{BeO}$ 的比值如何, 如果 NaOH 的总浓度超过 1.0 M, 则析出稳定的斜方晶系氢氧化铍沉淀; (3) 如果 NaOH 的总浓度降到 0.5 M 以下, 同时 $\text{Na}_2\text{O}:\text{BeO}$ 的比值减少到 1.5:1 以下, 主要析出介稳状态的四方晶系氢氧化铍沉淀。X 射线测定也

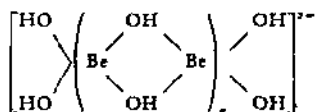
证明,介稳态具有四方系晶胞, $a = 10.88 \text{ \AA}$, $c = 7.83 \text{ \AA}$; 稳定态具有斜方系晶胞, $a = 4.61 \text{ \AA}$, $b = 7.02 \text{ \AA}$, $c = 4.52 \text{ \AA}$ 。与稳定的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 有相同结构的氢氧化铍和多数二价金属氢氧化物不同,它没有层状结构,而是由 OH 基团在 Be^{2+} 阳离子的周围成四面体排列。这一方面是由于 Be^{2+} 离子的高场强把羟基拉到比层状结构更为密集的堆积结构中,另一方面也由于 Be^{2+} 离子太小,它的配位数不可能大于 4。此外稳定晶形的氢氧化铍的红外吸收光谱指出,它和其他晶形氢氧化物一样也存在着氢键,把 14 种氢氧化物晶体的红外吸收极大值对由晶体测量所得的氢氧化物的半径作图,得到一条光滑曲线,唯有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的极大值不在曲线上,这二种氢氧化物的特殊性可能是由于它们的羟基受到 Zn^{2+} 和 Be^{2+} 离子的特别大的极化作用,这一实验结果与前面对 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的特殊晶体结构所作的解释相一致。

氢氧化铍加热能失水。Duval 用热天秤实验证明温度在高于 950°C 时, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 会全部变成 BeO 。但是在高于 1200°C 时,气相中还会存在着 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 。在 $1300\text{--}1600^\circ\text{C}$ 之间,水蒸气又与 BeO , $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 作用生成氢氧化铍,并在 1500°C 时,已测得在 BeO 上的 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分压为 73.33 Pa 。Von·Wartenberg 证明,熔融的 BeO 能吸水,固化时又放出水。他认为温度高于 2000°C 时, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 既存在于气相中,也存在于熔融 BeO 熔体中。总之,这些条件还有待于进一步探讨。

表 4.15 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的热力学性质

物 质	$\Delta H_{f,298}^\circ (\text{kJ/mol})$	$\Delta S_{f,298}^\circ (\text{J/deg} \cdot \text{mol})$
$\text{Be}(\text{OH})_2$ (晶)斜方晶形	-904.2	46.9
$\text{Be}(\text{OH})_2$ (晶)四方晶形	-907.1	—
$\text{Be}(\text{OH})_2$ (气)	-661.1	—

氢氧化铍是两性的,胶态氢氧化铍易溶于过量碱中,生成同多阴离子:



其中 n 取决于溶液中 $\text{Na}_2\text{O}:\text{BeO}$ 的比值和 OH^- 离子的总浓度, 在较低的 $\text{Na}_2\text{O}:\text{BeO}$ 比 ($\sim 1.5:1$) 和 NaOH 浓度低于 1 M 时, 溶液不稳定, 呈丁铎尔 (Tyndoll) 效应, 这意味着它们是水溶胶, 在室温长时间放置沉淀出四方系的 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 晶体。增加碱的浓度时, 聚合度会逐渐减少, 最后生成单核的铍酸根阴离子 $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。在解聚的同时, 溶液的稳定性增加。煮沸铍酸盐的溶液时, 粒状 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的沉淀随着 $\text{Na}_2\text{O}:\text{BeO}$ 比值的增加而减少, 如图 4.5 所示^[1,3], 那主要是因为碱浓度较低的情况下, 聚合度大的铍酸盐, 由于它们的电荷/铍原子的比值较单核 $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ 离子的比值为小, 而比较容易结合在一起并聚沉下来。

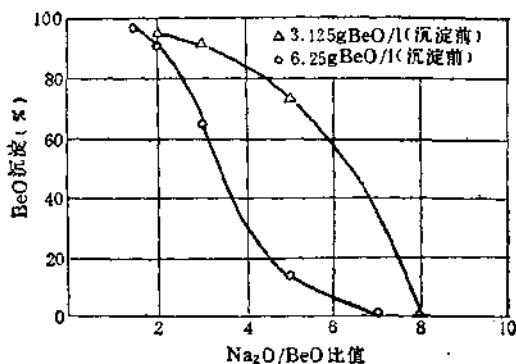


图 4.5 铍酸盐溶液在 95°C 时的稳定性(加热两小时后).
 $\text{Na}_2\text{O}:\text{BeO}$ 摩尔比的影响。

氢氧化铍和氢氧化铝不同, 新沉淀的氢氧化铍除能溶于酸和碱以外, 还易溶于过量的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液中, 但不溶于乙胺中。

向铍酸盐溶液中 ($\text{Na}_2\text{O}:\text{BeO} \leq 2:1$, 碱浓度低于 2.5 M), 加入 Ca^{2+} 或 Sr^{2+} 离子就有铍酸钙或铍酸锶沉淀产生, 其中 Ca (或 Sr): Be (摩尔比) 从 $1:2$ 变化到 $1:9$ 。Everest 等认为这些物质具有层状结构, Ca^{2+} 或 Sr^{2+} 离子可能是夹在氢氧化铍的层与层之间。

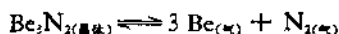
因此, 这里氢氧化铍单元是层状结构而不是正常的四面体结构^[3],

4.4 硫化物、硒化物和碲化物

硫化铍、硒化铍和碲化铍都可由单质直接作用而制得。它们都具有闪锌矿结构, $a = 4.862 \text{ \AA}$; $5.129 \text{ \AA}$; $5.615 \text{ \AA}$; 密度分别为 2.273 g/cm^3 ; 4.315 g/cm^3 和 5.090 g/cm^3 。硫化铍对冷水稳定, 但被沸水水解为 BeO 。在空气中加热硫化铍, 它将被氧化为 BeO 和 SO_2 。当它渗有微量杂质时能发黄光。

4.5 氮化物和叠氮化物等^[1,3]

Be_3N_2 是由氮与金属铍在 $1100-1500^\circ\text{C}$ 作用制得的, 它是一种白色晶状物质。在 2200°C 熔化并分解, 在真空中温度高于 1400°C 时它按下式反应而气化:

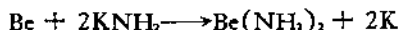


$\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$ 具有稳定的体心立方晶型, $a = 8.142 \text{ \AA}$, 生成热为 -589.9 kJ/mol 。在 $298-1000^\circ\text{C}$ 范围内生成自由能为 $-56358.48 + 169.9 T \text{ J/mol}$ 。 $\beta\text{-Be}_3\text{N}_2$ 在高温下存在, 属六方晶系, 它可由 $\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$ 升华或加热到 1400°C 而制得(用痕量的硅化物作为催化剂)。生成热为 -571.9 KJ/mol 。

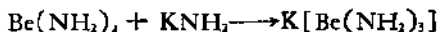
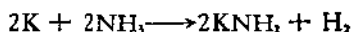
Be_3N_2 被水分解放出氨, 它更易被酸或碱分解。在空气中加热到 600°C , 它将很快被氧化。因此当它作为高温耐火材料时, 应该避免让它同氧或水接触。在氨气流中把 Be_3N_2 和 Si_3N_4 加热到 $1800-1900^\circ\text{C}$ 时生成纤维状结构的 BeSiN_2 , $a = 2.869 \text{ \AA}$, $c = 4.668 \text{ \AA}$ 。这种结构容易变为斜方晶型, $a = 4.977 \text{ \AA}$, $b = 7.747 \text{ \AA}$, $c = 4.674 \text{ \AA}$, 其中二个 Be 原子和 2 个 Si 原子配位在以 N 原子为中心的四面体角顶上, 反过来, N 原子又配位在以 Be 原子或 Si 原子为中心的四面体角顶上, 这些四面体形成平行于 a 轴的曲折的链, 铍原子的键与硅原子的链交叉着。 BeSiN_2 的物理性质和化学

性质很像 AlN ，可用作陶瓷材料。

金属铍与溶于液氨中的 KNH_2 作用，生成铍的胺化物 $\text{Be}(\text{NH}_2)_2$ ，反应如下：



铍之所以能取代电正性更大的钾，那是由于 $\text{Be}(\text{NH}_2)_2$ 的溶解度低，使反应向右进行。但是在金属铍的催化作用下，溶剂氨和新生成的钾又会起反应，生成 $\text{K}[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]$ ：



纯的 $\text{Be}(\text{NH}_2)_2$ 已由金属铍和氨在高压和 $130-370^\circ\text{C}$ 下相互作用而制得，它属于四方晶系， $a = 10.18 \text{ \AA}$ ， $c = 16.14 \text{ \AA}$ 。在 230°C 时脱氨生成 BeNH ；在 250°C 则分解为 Be_3N_2 。

当 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 和 HN_3 的醚溶液在 -116°C 相互作用时，析出白色粉状的叠氮化铍 $\text{Be}(\text{N}_3)_2$ 沉淀。它能溶于有机溶剂(如 THF)中。 $\text{Be}(\text{N}_3)_2$ 与碱土金属的叠氮化物相似，化学性质也相当稳定。在火焰中略显爆炸性，但对碰撞并不敏感。但其很易水解。

铍与红磷按摩尔比混合，逐渐加温到 1000°C ，可以分离出具有四方系晶胞的 BeP_2 。它有稳定的化学组成，粉末X射线图指出： $a = 7.08 \text{ \AA}$ ， $c = 15.06 \text{ \AA}$ ， $Z = 4^{[12a]}$ 。另一种磷化铍 Be_3P_2 也是四方系晶体，粉末X射线图得到 $a = 10.22 \text{ \AA}$ ， $c = 20.39 \text{ \AA}$ ， $Z = 32^{[12b]}$ 。

铍与 As 或 Sb 在闭管中进行固态反应，得到 BeAs_2 和 BeSb_2 ，它们在大气中是稳定的，具有变形的闪锌矿结构，并有半导体性质^[12c]。

4.6 碳化物和硅化物

Be_3C 是由铍与碳在约 1700°C 直接作用制得的，或由 BeO 在高于 1900°C 被碳还原而得，但是它在 2200°C 就会分解成铍蒸气和石墨。它是一种坚硬和透明的晶体，由于痕量碳的存在，它的颜

色由琥珀色变到深棕色。它的耐磨性可与金刚砂相比。可在高温高压下把它加工,并用作耐火材料。 Be_2C 能被水或稀酸慢慢水解;能被碱很快地水解而生成甲烷。如果用 Be_2C 作为高温材料,必须涂上金属或含硅的釉,以免受大气侵蚀。

Be_2C 具有立方系反萤石结构, $a = 4.342 \text{ \AA}$, 并可看作是含有 Be^{2+} 和 C^{4-} 离子的类盐碳化物。形式上它是甲烷的简单取代衍生物。由于紧密堆积的 C^{4-} 离子之间留下的空隙很小,因此甲烷的金属取代物只有像 Be^{2+} 这样小的离子才能生成,而 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 离子等就不能生成甲烷的取代衍生物。它们只能生成乙炔的衍生物如 MgC_2 、 CaC_2 等。干燥的乙炔与铍粉在 450°C 作用可以得到乙炔衍生物 BeC_2 [13]。

铍的硅化物尚未制得。在 Be-Si 体系中只有一个简单的低共熔物(在 1090°C 含 39% (重量)的 Be)。

4.7 硼化物和硼酸盐

通过对 $\text{BeO-B}_2\text{O}_3$ 体系的研究表明,存在着气相为 $\text{Be}(\text{BO}_2)_2$, 而固相为 $\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (mp 1495°C) 的化合物,它们的热力学常数列于表 4.16 中。

表 4.16 $\text{Be}(\text{BO}_2)_2(\text{气})$ 和 $\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_5(\text{晶})$ 的热力学常数

	$\Delta H_{f,1500}^\circ (\text{kJ/mol})$	$S_{1500}^\circ (\text{J/deg} \cdot \text{mol})$
$\text{Be}(\text{BO}_2)_2 (\text{气})$	-1356	531
$\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_5 (\text{晶})$	-3117	452

铍和硼在 1400°C 直接作用能生成三种硼化物, Be_3B , BeB_2 和 BeB_4 。 BeB_4 也可能存在。其中 Be_3B 的化学活性最高,呈铜红色,具有立方系萤石结构, $a = 4.661 \text{ \AA}$ 。稀酸能将其水解,放出硼的氢化物。其他几种硼化物则不溶于酸。

这些化合物可被用作耐火材料,它们在 O_2 或 N_2 中加热时,由于生成一层保护膜,故只能慢慢地发生作用, C 对它们的作用则较快,因为表面生成的 Be_2C 不能起保护作用。

把铍的硼化物与 C 在 $1600-2000^\circ C$ 熔结,得到混合铍硼碳化物 BeC_2B_3 和 BeC_3B_{12} 。 BeC_2B_3 为六方系晶体, $a = 10.84 \text{ \AA}$, $c = 6.18 \text{ \AA}$ 。

同许多其他金属硼化物一样,铍的硼化物的分子式不能用通常的化合价的概念来说明。在整个晶体中,硼原子可能联成链状、层状或三维网状结构, Be 原子则填充在硼的骨架中间。

4.8 碳酸盐、硅酸盐和铝硅酸盐

向铍盐溶液中加入碳酸钠时,有碳酸氧铍(或称碱式碳酸铍)沉淀析出。由于 Be^{2+} 离子的水解而使溶液呈酸性,故同时有 CO_2 逸出。碳酸氧铍沉淀实际上是 $Be(OH)_2$ 和 $BeCO_3$ 的混合物,一般这两者的比值为 2—5,比值是随着沉淀温度的升高而增加,新沉淀的碳酸氧铍在 $80^\circ C$ 脱水,高于 $300^\circ C$ 脱 CO_2 。这种分别脱水和脱 CO_2 的事实,证明它是一种混合物,而不是化合物。这种混合物加热到 $550^\circ C$ 变为 BeO 。

当向氢氧化铍的悬浮液中通入 CO_2 时,在加压的 CO_2 的作用下,可以得到 $BeCO_3 \cdot 4H_2O$ 。X 射线分析证明,它属于六方晶系, $a = 5.12 \text{ \AA}$, $b = 15.77 \text{ \AA}$ 。它和碱土金属碳酸盐的热分解次序为: $Be \gg Mg > Ca > Sr > Ba$, 这和其他铍含氧酸盐的热分解性质是一致的。

碳酸氧铍或氢氧化铍能溶于 $NaHCO_3$ 或 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液生成 $M_3[Be_3O(CO_3)_6]$ 晶体,这里 M 是 K、Na 或 NH_4 。M 也可以是配位离子,如 $\frac{1}{3} [Co(NH_3)_6]^{3+}$ 。而 $Al(OH)_3$ 则不溶于 $NaHCO_3$ 溶液中。利用这个反应可以分离 Be^{2+} 和 Al^{3+} 离子。

硅铍石 Be_3SiO_5 是铍的最熟知和最简单的硅酸盐。它存在于

自然界中,也能人工合成。例如,在碱金属氟铍酸盐的存在下,把 SiO_2 和 BeO 的混合物加热到 $1200\text{—}1300^\circ\text{C}$ 时,首先生成挥发性的 BeF_2 和 SiF_4 ,然后硅铍石慢慢地从蒸气相沉积在一个冷的表面上。将固态 Be_2SiO_4 加热到高于 1560°C 时分解为 BeO 和 SiO_2 ,虽然它可溶于沸腾的浓 $\text{H}_2\text{SO}_4(85\%)$ 中,但通常不溶于酸性物质。硅铍石的 ΔH_{298}° 和 ΔS_{298}° 值分别为 -50.2 kJ/mol 和 $-64.4\text{ J/deg}\cdot\text{mol}$ 。

铍的硅酸盐中量重要的是绿柱石 $3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$,它是主要的商品铍矿石,但也可由人工合成,天然绿柱石中, BeO 的含量往往达不到理想值 13.96% ,而是 $10\text{—}12\%$,因为在它的结构中常包含着水和碱金属。加热到 $800\text{—}900^\circ\text{C}$,将慢慢失去水份, 1490°C 时出现液态, 1590°C 时变成熔体,熔体冷却时,不再生成绿柱石,而是根据冷却条件生成各种玻璃体。

X 射线法对绿柱石的研究表明,绿柱石含有不连续的 $\text{Si}_4\text{O}_{18}^{12-}$ 环状阴离子,环与环互相堆积,而环里面每个 SiO_4 基团中两个 O 原子被两边各一个 SiO_4 基团所共用,因此,得到 $\text{Si}_4\text{O}_{18}^{12-}$ 的比值,这些 $\text{Si}_4\text{O}_{18}^{12-}$ 离子被四配位的 Be^{2+} 离子和六配位的 Al^{3+} 离子对称地包围着;金属离子完全被硅酸根环所屏蔽,这说明了绿柱石的化学惰性。总的来看,绿柱石结构象一个蜂窝,有敞开的沟槽通过硅酸根环的中心,这些敞开的沟槽使晶体能容纳如 He 或 H_2O 这类小分子。绿柱石的结构见图 4.1。

4.9 硝酸盐、磷酸盐和砷酸盐

将氢氧化铍或碳的铍溶解在稍微过量的稀硝酸中,可以得到 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体,在较浓的硝酸中,则可结晶出硝酸铍的三水、二水和一水合物,三水合物是工业产品。把四水合物作差热分析,加热到 60°C 时它就熔化在自己的结晶水中,在 $100\text{—}200^\circ\text{C}$ 之间,既脱水又放出氮的氧化物。高于 250°C 时,硝酸盐完全变为 BeO 。和碱土金属的水合硝酸盐一样,三水和四水合盐的热分解

是先通过水解生成 HNO_3 , 然后再分解, 而不是 NO_3^- 离子的热分解。

与一般硝酸盐一样, 硝酸铍在水中的溶解度很大, 且有 Be^{2+} 离子的水解作用。但是与其他阳离子不同, 硝酸铍溶液中的 Be^{2+} 和 NO_3^- 离子之间几乎没有相互作用, 因此, Be^{2+} 离子几乎不影响水溶液中 NO_3^- 离子的拉曼光谱。

无水 BeCl_2 与醋酸乙酯和 N_2O_4 的混合物或与液态 N_2O_5 作用, 分别制得 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$ 或 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{N}_2\text{O}_5$ 。在真空中将它们加热, 高于 50°C 时放出氮的氧化物, 留下的是无水 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ 。无水 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ 再加热到约 125°C 时突然分解, 放出 N_2O_4 , 而得到硝酸氧铍 $\text{Be}_2\text{O}(\text{NO}_3)_6$, 它是一种挥发性的无色晶体。

对于磷酸铍虽然人们已经做了大量工作, 但是由于 Be^{2+} 离子易于水解, 产品很容易变成各种碱式磷酸盐, 因此对于 $\text{BeO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 体系尚需作系统研究。人们最熟悉的磷酸盐是 $\text{BeNH}_4\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 1$), 它是将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 加到 pH 5.2—5.5 的铍盐溶液中而制得的。它可应用于铍的重量分析。当 pH 比 5.2 低得多时, 一些 BeHPO_4 同时沉淀析出, 因此含 NH_3 量较理论值偏低。 $\text{BeNH}_4\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 加热到 250°C 时脱去水合水, 400°C 时释出 NH_3 , 生成 BeHPO_4 , 但转变不完全, 500°C 时释出组分水, 700°C 时完全转变为 $\text{Be}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 。 BeNH_4PO_4 属四方晶系, $a = 12.96 \text{ \AA}$, $c = 9.65 \text{ \AA}$ 。 BeHPO_4 也属四方晶系, $a = 9.05 \text{ \AA}$, $c = 9.65 \text{ \AA}$ 。

正磷酸根离子与溶液中的 Be^{2+} 离子反应能生成弱配合物。阳离子交换法能把铍与其他元素分离就是利用 $\text{BeH}_2\text{PO}_4^+$ 配合物的生成。在 90% H_3PO_4 中则生成阴离子铍磷酸盐配合物, 因而它能被阴离子交换树脂所截留 (0.3 M Be/g 树脂)^[3]。

氢氧化铍或碳酸铍溶解于亚磷酸中能制备 $\text{BeHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 加热到约 400°C 它将分解。

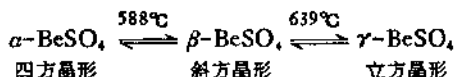
砷酸盐和磷酸盐相似, 加 $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$ 到 pH 6.5—7.0 的铍盐溶液中, 得到 $\text{BeNH}_4\text{AsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 1.5$)。 250°C 失去水合水, 约 400°C 失去 NH_3 和组分 H_2O , 生成 $\text{Be}_3\text{As}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Be}_3(\text{AsO}_4)_4$ 。

的混合物,高于 900℃ 时又放出 As_2O_3 和 O_2 ,而在高于 1200℃ 时只剩下 BeO ,从砷酸盐的热分解可以看出,铍盐比碱土金属盐的热稳定性差,这和其他铍盐如硫酸铍等是一致的,且又例证了 Be^{2+} 离子对阴离子的极化效应。

4.10 硫酸盐和硒酸盐

硫酸铍是所有铍的含氧酸盐中研究的最完全也是最重要的化合物,蒸发氧化铍、碳酸铍或氢氧化铍在稀硫酸中的溶液,能得到 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。此外也存在一水、二水和五水合物。与 MgSO_4 、 ZnSO_4 和其他一些盐的水合物一样,五水合物在低于 -16℃ 才生成,一水合物最稳定,现还没有得到过酸式或碱式硫酸铍。

从热浓硫酸溶液中可以析出无水四方 $\alpha\text{-BeSO}_4$,也可将 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在空气中加热到 400℃ 去水而制得 $\alpha\text{-BeSO}_4$ 。无水硫酸铍有几种构型,转变条件如下:



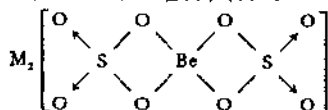
从 $\alpha \rightarrow \gamma$ 变化的总焓值为 13.8 kJ/mol,这与其他硫酸盐的转化热相似,如 K_2SO_4 为 8.95 kJ/mol, Ag_2SO_4 为 15.6 kJ/mol。 $\gamma\text{-BeSO}_4$ 在 650℃ 开始分解为 BeO 和 SO_2 。在 750℃ BeSO_4 上面的 SO_2 蒸气压为 0.485 bar,而 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 则有 1.197 bar。 BeSO_4 较 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 不易分解,因此也可以把它们的硫酸盐通过分级热分解反应来分离 Be 和 Al。

虽然硫酸铍的热稳定性相当高,但比碱土金属硫酸盐的稳定性的要低。例如 MgSO_4 加热到白热还保持稳定。这种差别主要由于 Be^{2+} 离子具有强的极化作用,使 S—O 键松弛而减少硫酸根的稳定性,拉曼光谱测定证明,晶状硫酸盐中 S—O 键的振动频率随着阳离子 ϕ 值(电荷/半径)的增加而增加,红外光谱测定也得到了相同结论。

$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 易溶于水(在 25℃ 和 18℃ 时,它的溶解度分

别为 42.5 和 37 g/100 g 水),在有 BeO 存在时溶解度明显地增加。而有 H₂SO₄ 存在时则减少。在 100% H₂SO₄ 中它的溶解度小到可以忽略不计;在 80—98% (以重量计) H₂SO₄ 中, BeSO₄ 的溶解度不超过 2.5%,然而在这样浓的硫酸中会生成 BeSO₄ 的过饱和介稳溶液,溶解度的测定是困难的。

硫酸铍和碱金属硫酸盐反应生成复盐,如在 Na₂SO₄-BeSO₄-H₂O、K₂SO₄-BeSO₄-H₂O 和 (NH₄)₂SO₄-BeSO₄-H₂O 体系中曾分离出 3 Na₂SO₄ · BeSO₄、K₂SO₄ · BeSO₄ · 2 H₂O、(NH₄)₂SO₄ · BeSO₄ · 2 H₂O (低于 50℃)和 (NH₄)₂SO₄ · BeSO₄ (高于 50℃),Sidgwick 曾对这些化合物提出了双螯合结构:



二个水分子和 SO₄²⁻ 阴离子结合在一起。但是还没有得到 X 射线实验的证实。

此外也曾有人研究过 BeSO₄ 同其他硫酸盐的体系,但没有证明复盐的存在,特别是下列体系: LiSO₄-BeSO₄-H₂O、Ag₂SO₄-BeSO₄-H₂O、FeSO₄-BeSO₄-H₂O、CuSO₄-BeSO₄-H₂O、CaSO₄-BeSO₄-H₂O 和 Al₂(SO₄)₃-BeSO₄-H₂O。无水硫酸铍熔盐体系中只研究了 Na₂SO₄-BeSO₄ 体系,热分析研究证明生成了 Na₂SO₄ · BeSO₄、

表 4.17 硫酸铍的热力学性质

相	$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{kJ/mol})$	$\Delta S_{f,298}^{\circ}(\text{J/deg} \cdot \text{mol})$	$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{kJ/mol})$	$C_p(\text{J/deg} \cdot \text{mol})$
$\alpha\text{-BeSO}_4$ (晶)	-1194.5	77.91	-1087.8	85.8
BeSO ₄ · H ₂ O (晶)	-1518.4	110.4	-1347.2	126
BeSO ₄ · 2H ₂ O (晶)	-1817.5	174.9	-1596.2	163
BeSO ₄ · 4H ₂ O (晶)	-2417.9	236.4	-2075.7	243
K ₂ SO ₄ · BeSO ₄ (晶)	-2672.3	253.6	-2443.4	197
K ₂ SO ₄ · BeSO ₄ · 2H ₂ O	-3272	—	—	—

$3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BeSO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{BeSO}_4$ 三种化合物。

表 4.17 列出了硫酸铍及其某些复盐的热力学常数。

$\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制法和 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 相似。它在 75°C 脱水生成 $\text{BeSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，但是同时有挥发作用和 Se 被部分还原。如果把 $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 放在装有 P_2O_5 的干燥器中放置，可得到纯的二水合物。 $\text{BeSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在真空中加热到 $215-220^\circ\text{C}$ 得到无水 BeSeO_4 。从生成热 (BeSeO_4 为 -892.4 kJ/mol ， BeSO_4 为 -1194.5 kJ/mol) 可以证明硒酸铍比硫酸铍的稳定性差。

4.11 卤 酸 盐

BeO 溶解在稍为过量的 HClO_4 中可以得到 $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。它很易吸水和易溶于水。很稳定，在高氯酸根离子开始分解之前，它不会失水。它与吡啶作用生成 $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{Py}$ ，加热到 $85-150^\circ\text{C}$ 时失去两分子吡啶而形成 $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Py}$ 。在 $300-400^\circ\text{C}$ 失去全部吡啶，同时 ClO_4^- 离子也分解。

用同样方法可以制得 $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。这些晶体也都易溶于水。已经有人制得了 $\text{Be}_3(\text{IO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。

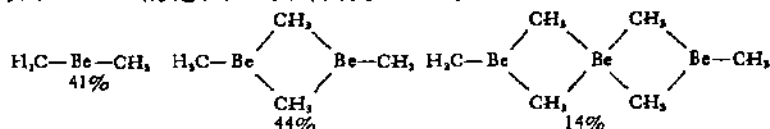
参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1(1973).
- [2] R. E. Kirk and D. F. Othmer, ed., "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed., Vol. 3 (1967).
- [3] D. A. Everest, "The Chemistry of Beryllium" (1964).
- [4] H. J. Emeléus, "Inorganic Chemistry, Series 1", Vol. 1, 33-67(1972).
- [5] "Annual Reports in Inorganic and General Syntheses", p. 2-5(1974).
- [6] "Annual Reports on the Progress of Chemistry", Vol. 67(A), 257(1970).
- [7] J. D. Lee, "A new Concise Inorganic Chemistry", 3rd ed, Chapter 4(1977).
- [8] D. S. Marynick and W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, 11(4) 820(1972).
- [9] И. И. Паниров 著, 逢永秀译, 《铍的氧化与保护》.
- [10] R. A. Mercer and R. P. Miller, *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 28, 61(1966).
- [11] R. E. Mesmer and C. F. Bascas, Jr., *Inorg. Chem.* 6, 1951(1967).
- [12] (a) *C. A.* 84, 11620(1976); (b) *C. A.* 84, 52510(1976); (c) *C. A.* 85, 185039 (1976).
- [13] Friedhelm Korte ed., "Methodium Chemicum", Vol. 7, p. 11-12, p. 65, p. 70, p. 74-77.

变形的分别为 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 和 BeCl_2 的四面体, 在二甲基铍中 $\text{C}-\text{Be}-\text{C}$ 角为 114° , 大于四面体角, 而 $\text{Be}-\text{CH}_3-\text{Be}$ 角则为 66° 。

二甲基铍没有熔点, 加热升华, 外推沸点为 $217^\circ\text{C}/1\text{ atm}$ 。温度高于 200°C 时分解, $(\text{BeCH}_2)_n$ 为中间产物, Be_2C 则为最终产物, 它在空气中特别是潮湿空气中能自燃。它被水完全猛烈分解生成 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 和甲烷。

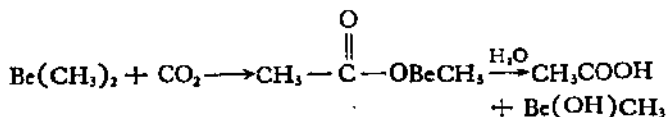
二甲基铍的蒸气类似氯化铍, 除单体外还有二聚体和三聚体。如在 180°C 的饱和蒸气中含有以下组分:



单体是直线型的, 含有 sp 键, 其他则为缺电子化合物。Coats 指出: 聚合体中 C 和 Be 都可利用四个原子杂化轨道 (sp^3), 组成三中心分子轨道 $\text{Be}(sp^3) + \text{C}(sp^3) + \text{Be}(sp^3)$, 每一个这种分子轨道由二个电子占入, 形成一个弯曲的 $\text{Be}-\text{C}-\text{Be}$ 键, 其中每个 $\text{Be}-\text{C}$ 键可以看作半键。

二甲基铍缺电子的特征, 正如氯化铍一样, 使它易于生成配位化合物。但是只有强给予体的分子才与二甲基铍络合, 因为配位原子的稳定性次序如下: $\text{N} > \text{P} > \text{O}$ 。

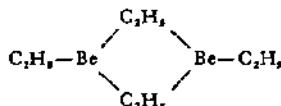
二甲基铍与乙硼烷 (B_2H_6) 作用, 开始生成不稳定而易升华的固体, 大概是 $\text{MeBe} \cdot \text{BH}_3$ 。进一步和 B_2H_6 反应得到 BeB_2H_6 , 二甲基铍有几个反应是典型的格氏反应, 例如它同 CO_2 的乙醚溶液作用, 水解后生成醋酸。反应如下:



5.1.2 二乙基铍

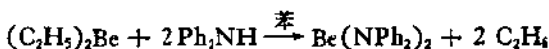
二乙基铍的制法与二甲基铍相同, 但是残留的少量乙醚可以通过在 0.133 Pa 压力下回流 24 小时, 接着蒸馏而除尽, 它在 65°C

(0.133 Pa 时)沸腾,在 -80°C 凝成玻璃体。它能强烈地缔合。分子量测定指出,它在环乙烷或苯中是二聚体。



而在电子给予体溶剂(如醚或二噁烷中)则是单体。温度高于 65°C 开始分解,在 $190-200^{\circ}\text{C}$ 很快分解。热分解过程是复杂的,主要产物为 C_2H_6 、 C_2H_4 和 C_4H_{10} , 还有少量的 3-己烯、1,3-环己二烯和苯。残渣是粘性油状物(可能是 $\text{Be}_3\text{H}_2\text{Et}_4$), 易水解生成 H_2 、 C_2H_6 和 C_2H_4 。

它和二苯胺的苯溶液作用生成白色粉状物 $\text{Be}(\text{NPh}_2)_2$, 反应如下:



产物不溶于烃中,它可能是一种聚合物。

5.1.3 其他二烷基铍化合物

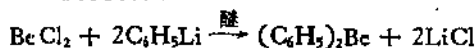
二-正丙基铍、二-异丙基铍和二-叔丁基铍都可用与二甲基铍同样的方法制备。它们的性质也相似。其中仅二-叔丁基铍不能制成无醚物质,因为它的挥发性太大,稳定性又差。

$(\text{Me}_3\text{CH})_2\text{Be}$ 在 50°C 开始慢慢地失去丙烷, 200°C 时很快热解为异- $\text{C}_3\text{H}_7\text{BeH}$ 的聚合物,同时放出丙烯。在 $220-250^{\circ}\text{C}$ 异- $\text{C}_3\text{H}_7\text{BeH}$ 分解为 Be 、 H_2 、 C_3H_4 、 C_3H_6 和有机残渣,而 $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Be}$ 在 200°C 直接进行以下分解反应:



5.2 二芳基铍

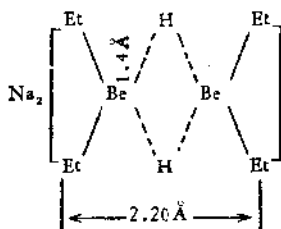
二芳基铍是由氯化铍和苯基锂在醚溶液中相互作用而制得的,同时有 LiCl 沉淀析出:



有过量苯基锂存在时,则生成 $\text{Li}[\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 。二苯基铍在 160°C 分解。它在非极性溶剂(如庚烷)中是聚合物,但在含氧溶剂如四氢呋喃(THF)中测是单体。

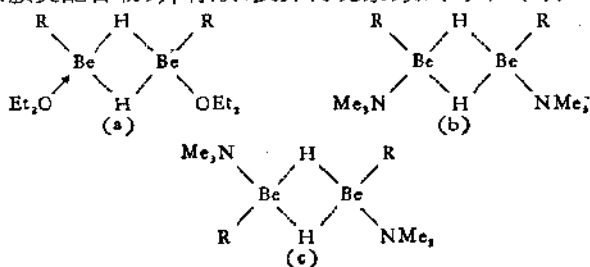
5.3 烷基铍氢化物

在 Me_2Be 或 Et_2Be 的醚溶液中加入 NaH 时,有 NaMe_2BeH 或 NaEt_2BeH 沉淀析出。在 20°C 时乙基化合物在醚中的溶解度为 30 g/l ,而甲基化合物则仅为 1.6 g/l 。晶体结构研究证实了乙基化合物具有氢桥结构:



二个 Na^+ 离子离氢桥 $2.4\text{ \AA}$, 因此形成一个以氢桥为中心的变形四面体。 $\text{Na}-\text{H}$ 距离和 NaH 化合物中的距离相同。

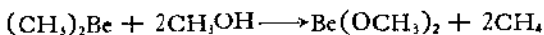
LiH 、 BeBr_2 和 Me_2Be 在醚的悬浮液中反应,生成可溶于醚的二聚物,蒸去醚后所得的液体,其结构如(a);在苯中加入胺类则变为叔胺类配合物,并有顺、反异构现象,如(b)和(c)。



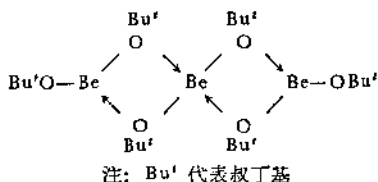
5.4 铍的醇化物和酚盐

过量的醇和二烷基铍的醚溶液作用可得到烷氧基铍,即铍的

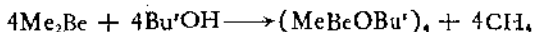
醇化物。如用甲醇时,得到的是甲氧基铍。



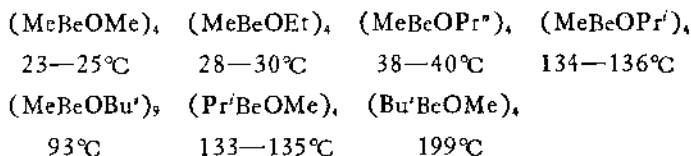
甲氧基铍和乙氧基铍都不溶于有机溶剂中。它们既不熔融也不升华。但叔丁氧基铍在 112℃ 熔融,它易溶于苯或己烷中生成三聚体。可能具有如下结构:



如果二烷基铍和不足量的醇相互反应,则得 RBeOR' , 如:

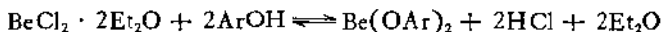


已经制得的 $(\text{MeBeOR})_4$ 有如下几种(分子式下面分别表示它们的熔点):



这些烷基铍醇盐在苯中都是四聚体,仅 $(\text{EtBeOEt})_3$ 为三聚体,这是由于 $-\text{CEt}_3$ 基团很庞大之故。

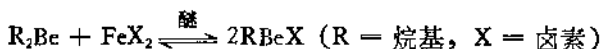
相应酚盐的制法如下:



它们都是白色吸水物质,在空气中慢慢地水解,加热时逐渐失重。

5.5 烷基卤化铍

过去曾有人报道 R_2Be 和 BeX_2 之间没有反应,那是由于样品不纯和醚溶剂的卤代作用。现在由低温核磁共振光谱、沸点升高法分子量测定和选择沉淀法等证明存在着如下反应:



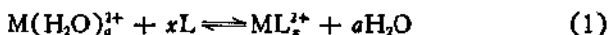
平衡有利于 RBeX 的生成^[3]。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar et al, ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1 (1973).
- [2] D. A. Everest, "The Chemistry of Beryllium", (1964).
- [3] H. J. Emeléus, "Inorganic Chemistry, Series 1", Vol. 1 (1972).
- [4] Friedhelm Korte ed., "Methodium Chemicum", Vol. 7, p. 77—82 (1977).

4.6 铍的配合物

与碱金属及碱土金属一样，铍配合物中的化合键主要是离子型的。键的强度随着金属离子和配体两者的电荷增加而增加，也随着金属离子半径减少而增加，也就是随着金属离子的离子势 ϕ 值 ($\phi = Z/r$) 增加而递增，但是这种关系不是决定配合物稳定性的全部因素。现在考虑下面螯合反应：



其中 x 个螯合剂分子从金属 M 上置换 a 个水分子。我们再引入二个热力学的基本公式：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

$$-\Delta G = RT \ln K_{\text{螯}} \quad (3)$$

这里 ΔG 代表配合物的生成自由能变化； ΔH 为焓变； $K_{\text{螯}}$ 为螯合反应的稳定常数。

金属离子的 ϕ 值越大， a 值也就越大，这就意味着螯合反应的结果使质点数增加。质点数的增加使 ΔS 增加。从 (2) 式可知，如果反应 (1) 中 ΔH 没有明显变化， ϕ 值增加导致 ΔG 更负，又从 (3) 式可知 $K_{\text{螯}}$ 因而更大，即该螯合物更稳定。这适用于一类稳定性主要取决于熵变因素的配合物，如 M^{2+} -1,3-二酮类配合物中，稳定性次序是：



另一类配合物中，对同一配体不同阳离子的反应焓值变化 ΔH 比较大，则上述关系就不适用了，如 M^{2+} -EDTA 螯合物，热力学数据列于表 4.16 中。虽然配合物生成时熵变 (ΔS) 按预期那样，随着 ϕ 值增加而增加，但是由于 Mg 配合物的 ΔH 为正值，其稳定性会低于 Ca 配合物。这是因为在 Ca 配合物中的四面体几乎没有张力，而较小的 Mg^{2+} 离子配合时张力较大，因此变为吸热反应，即

ΔH 为正值,可以想象, Be^{2+} 离子络合时吸热更多, ΔH 更正, Be-EDTA 螯合物的稳定性更差。它的 $\log K$ 值为 3.8, 比 Mg-EDTA 螯合物的 $\log K$ 值小得多, 这里 $K = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$ 。其他配体如苹果酸、酒石酸、NTA (氮三乙酸) 等也有类似情况。

表 4.18 碱土金属-EDTA 螯合物生成的热力学常数和
稳定常数⁽¹⁾

	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/deg · mol)	$\log K$
Mg	-48.74	15.27	211.3	8.69
Ca	-59.99	-26.99	112.5	10.96
Sr	-48.41	-17.20	106.3	8.63
Ba	-43.51	-20.21	79.5	7.76

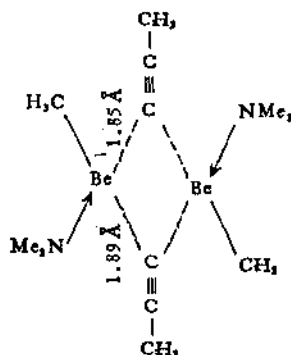
有些简单的铍配合物已在上面各节中提及, 如卤化物中和烷基化物中已涉及一些。下面讨论周期表各族中主要给予体原子和铍生成的配合物。

6.1 铍与含 IVA 族给予体 原子 (C) 配体的配合物

除有机铍化合物中许多聚合物以外, 还有二环戊二烯铍 Cp_2Be 。红外光谱研究和电子衍射研究表明二环戊二烯铍的结构是: 二个对称 $\text{C}_5\text{H}_5(\text{Cp})$ 环平行, 环与环的垂直距离 $h = 3.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$, 中心原子铍与一个环戊二烯环比较接近, $h_1 = 1.485 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $h_2 = 1.980 \pm 0.010 \text{ \AA}$ 。Morgan 等提出, 固态和气态的 Cp_2Be 最好分别表示为 $[(\text{CpBe})^+\text{Cp}^-]$ 和 $[(\text{Cp}^-\text{Be}^{2+}\text{Cp}^-)]$ 。

甲基-1-丙烯基铍-三甲基胺的二聚体 $[\text{MeBeC}\equiv\text{CMe} \cdot \text{N}$

Me_3C], 是单斜晶体, $a = 13.371 \text{ \AA}$, $b = 9.290 \text{ \AA}$, $c = 7.249 \text{ \AA}$. 这是第一个完全鉴定的含有炔桥的配合物, 二个丙炔基作为成桥基团, 生成了一个以 Be_2C_2 为中心的环, 结构式表示如下:



此外还有 $\text{PhC}\equiv\text{CBeOPh} \cdot \text{THF}$ 和 $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Be}_2(\text{O}i\text{Bu})_2$ 配合物。

CH_3Li 和 $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ 在乙醚中反应, 生成一类铍酸配合物 $\text{Li}_n\text{Be}_m(\text{CH}_3)_{2m+n}$ 。红外光谱测定和质子 NMR 研究都证明存在着 $n = 1, 2, 3$ 和 $m = 1; n = 1, m = 2$ 的铍酸配合物。

铍酸配合物 $\text{LiBe}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{Li}_2\text{Be}(\text{CH}_3)_4$ 与 LiAlH_4 在乙醚中反应时能生成 Li_2BeH_4 。铍酸配合物 $\text{LiBe}_2(\text{CH}_3)_5$ 被 LiAlH_4 在乙醚中还还原时, 则得到 Li_2BeH_5 。铍酸配合物 $\text{LiBe}_2(\text{CH}_3)_5$ 与 LiAlH_4 在乙醚中反应, 则生成不定组成的化合物。

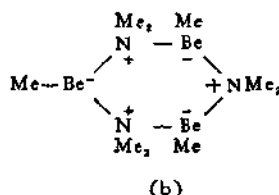
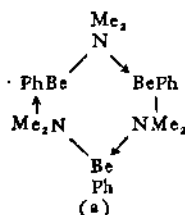
用 AlH_3 作为还原剂时, 铍酸配合物 $\text{LiBe}(\text{CH}_3)_3$ 与 AlH_3 在乙醚中反应得到 LiBeH_3 。

6.2 铍与含 VA 族给予体原子 (N, P) 配体的配合物

把过量铍粉加到 $(\text{NCS})_2$ 的醚溶液中, 在 -78°C 制得 $\text{Be}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ 配合物, 二噁烷可以取代醚而成为 $\text{Be}(\text{NCS})_2 \cdot$

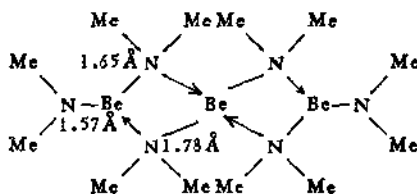
$(C_4H_9O_2)_2$ 在乙腈溶液中可制得 $MeBe(NCS)_3 \cdot nMeCN$ 。

仲胺如 Me_2NH 和 Ph_2NH 与 Ph_3Be 作用时, 由于胺氢的影响, 将分别生成 $(PhBeNMe_2)_3$ 和 $(PhBeNPh_2)_3$ 。在这两种配合物中, 铍的配位数为 3, 结构如 (a) 所示。它们能很快和含有水份的 N_2 或水作用。光谱表明 $(MeBeNMe_2)_3$ 也有类似结构, Coats 等则以结构 (b) 表示之。

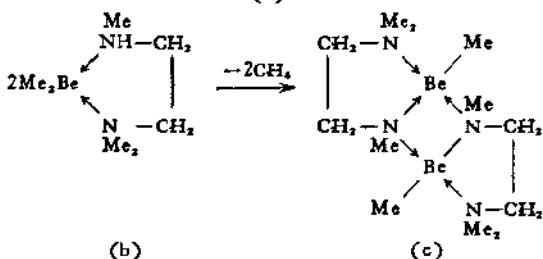


$(MeBeNMe_2)_3$ 在溶液中是三聚体, 但在室温是玻璃体 $(MeBeNMe_2)_n$ 。用热力学控制离解度的方法研究 $RBeNR'_2$ 型配合物。了解到所有二甲基胺合物都是三聚体, 而连在 N 原子上的二个基团大于甲基时, 由于位阻效应, 只能生成二聚体, 仅 $(MeBeNEt_2)_2$ 例外。在 $[Be(NMe_2)_2]_3$ 中明显地存在着位阻效应, 这种三聚体呈

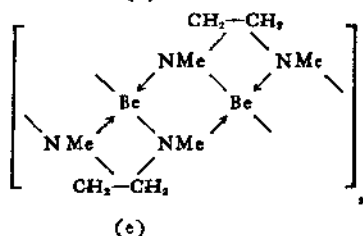
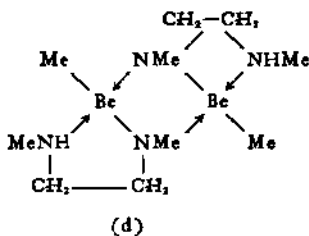
链状结构, 其中端基 $\begin{array}{c} C \\ \diagup \\ N-Be \\ \diagdown \\ C \end{array}$ 是共平面的。结构式如下:



胺氢的影响也可以从下面例子中看出: $Me_2N-CH_2-CH_2-NMe_2$ 与 Me_2Be 只能生成加合配合物 (a), 而 $MeNH-CH_2-CH_2-NMe_2$ 则可从加合物 (b) 中失去 CH_4 而成二聚物 (c)。



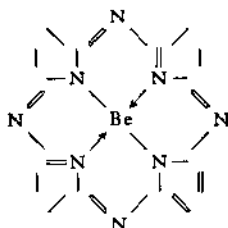
$\text{MeNH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NHMe}$ 则先生成二聚体加合物 (d), 再失去 CH_4 生成多聚物 (e).



锌和镁也能生成类似的配合物。

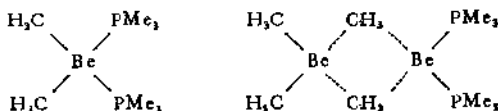
二甲基铍、二乙基铍或二苯基铍都能与联吡啶反应生成 $\text{Bipy} \cdot \text{BeR}_2$ 型的有色配合物。Coats 和 Green 认为这是由于 BeR_2 中一个电子从 $\text{Be}-\text{R}$ 中一个键跃迁到 Bipy 中最低未占的轨道 (LUMO) 上, 因而产生这些颜色。从这种观点可以认为, 激发态配合物中 $\text{Be}-\text{R}$ 键是一个电子给予体。

金属铍溶于酞菁中,得到铍酞菁配合物 $\text{PcBe}^{[1,3]}$ 。X射线研究表明,它的晶胞为四方晶系, $a = 21.2 \text{ \AA}$, $b = 4.84 \text{ \AA}$, $c = 14.7 \text{ \AA}$, 与 Mn(II) 、 Fe(II) 、 Co(II) 、 Ni(II) 和 Cu(II) 的酞菁配合物是同晶型的。 PcBe 是平面结构而不是 Be 的正常四面体结构,因此这种构型是不稳定的。由于 PcBe 容易与二个水分子结合,因此可以假定 PcBe 中二个 Be-N 键断裂,代之以 Be-O 键,使 Be 仍获得四面体结构。



PcBe 的结构

较弱的配体分子如 PMe_3 与二甲基铍的配合亲合势只有大约像二甲基铍分子相互之间的亲合势那么大,因此它们能生成不同的 Be:P 比和不同键长的配合物。 PMe_3 则作为链终点的基团^[1]。如:



6.3 铍与含 VIA 族给予体原子 (O) 配体的配合物

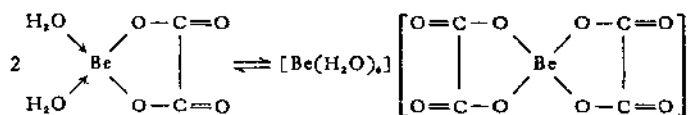
6.3.1 有机酸为配体的配合物

(1) 草酸铍

用制备铍的一般含氧酸盐同样的方法,可以制得 $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。草酸铍是唯一可溶的、氧化态为 +2 的金属草酸盐。它与其他多数铍盐不同,生成三水合物而不是四水合物。在 $40-120^\circ\text{C}$ 之间失水生成 $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,而在 $200-320^\circ\text{C}$ 之间部分分解,生成

碱式盐 $8\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{Be}(\text{OH})_2$ 。在高于 320°C 时再分解为 BeO 。草酸盐热分解是生产超纯 BeO 的一种方法。

电导法和凝固点法测定都证实 Be^{2+} 离子被 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子强烈地络合。Sidgwick 和 Lewis 指出,在 BeC_2O_4 溶液中存在着下面的平衡式:



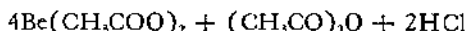
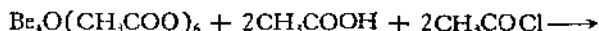
此外每个 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子和一个 H_2O 分子结合,所得到的是三水合物。阴离子交换树脂或长链胺的溶剂能够萃取它,以及 $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 物质的存在,这些事实都证明了溶液中确有 $[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3^{2-}$ 离子存在。

(2) 正羧酸铍

铍的正羧酸盐都要在严格无水的条件下制备,因为只要有相当于 $1/4$ 摩尔羧酸铍量的水,就能使它全部水解为含氧酸盐。反应如下:

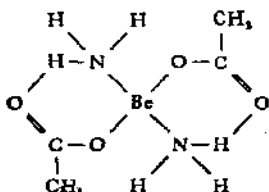


正醋酸铍是由醋酸氧铍(又称碱式醋酸铍)同冰醋酸和乙酰氯作用而制得的。



其他正羧酸盐(包括甲酸盐)都是用无水 BeCl_2 与相应酰氯作用而制得。

正醋酸铍和乙氧基铍 $\text{Be}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 相似,能形成三维交联聚合物。它的配位能力颇强,因此它既不溶化(加热即分解)也不溶于溶剂。它和铝、钪以及碱土金属的醋酸盐相似,能与气态或液态的氨作用,生成 $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 配合物。同样也能和甲胺或乙胺生成配合物。这些配合物的分子结构中有氢键存在,例如:



(3) 羧酸氧铍

羧酸氧铍是一类很重要的铍化合物,其中又以醋酸氧盐 $\text{Be}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ 最为人们所熟悉.它们的主要制法可以总结为四种^[1]:

1) 溶解 BeO 或氢氧化铍于相应有机酸或相应酸酐中,通过蒸发得到一种固体或油状液体.用氯仿或石油醚萃取,然后从溶液中重结晶.只有甲酸得到的是正盐,因为正甲酸盐比它的含氧盐较为稳定.

2) 有机酸对碳酸氧铍作用,这是制取甲酸氧盐的一个方法,也可将正甲酸盐加热到 $250-260^\circ\text{C}$ 来制备.

3) 有机酸或酸酐与无水 BeCl_2 作用,一般得到羧酸氧盐,只有在小心控制的条件下,才能生成正羧酸盐.

4) 有机酸或酰氯与铍的其他羧酸氧盐作用可制得该酸的含氧盐.此法为制备混合羧酸氧盐提供了有用的方法.混合羧酸氧盐也可由不同羧酸盐混合熔融而制得. Hardt 把醋酸氧盐和丙酸氧盐一起熔融或把乙酰氯与丙酸盐作用或把丙酸与醋酸氧盐作用,制备了一系列混合盐: $\text{Be}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_x(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_y$ ($x+y=6$).

这些羧酸氧盐是非电解质,不溶于冷水而溶于氯仿或苯等有机溶剂中.它们具有确定的熔点,通常能升华或蒸馏而不分解(表 4.19).在一般情况下,它们对热稳定,不被氧化,在热水中慢慢水解.无机酸能使它们分解成相应的铍盐和有机酸.

X 射线分析测定醋酸氧铍的结构如图 4.6 所示^[1]. 分子本身是四面体对称结构,中心为氧原子,四个铍原子位于四面体的顶点,六个醋酸根离子则连接在四面体的六条棱边上.醋酸氧铍的晶体属于立方晶系.当醋酸根中的氢原子被甲基置换后,将失去

一些对称性, 如丙酸氧盐和异丁酸氧盐将分别变为斜方和三斜晶系, 同时它们的熔点也因而降低了(见表 4.19)。醋酸氧铍本身也有几种晶形, 至少还有两种单斜晶形。把立方晶体加热到 145—150℃ 得到高温单斜晶体, 而在热的四氢化萘中把醋酸氧铍重结晶

表 4.19 羧酸氧铍的物理性质

化合物	分子式	熔点(℃)	沸点(℃)
甲酸盐	$\text{Be}_2\text{O}(\text{HCOO})_4$	升华	
醋酸盐	$\text{Be}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_4$	285	330
丙酸盐	$\text{Be}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_4$	138, 120	340
丁酸盐	$\text{Be}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_4$	27	239(2.5kPa)
异丁酸盐	$\text{Be}_2\text{O}[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_4$	88	336
异戊酸盐	$\text{Be}_2\text{O}[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO}]_4$	液	254(2.5kPa)
苯甲酸盐	$\text{Be}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$	317	
邻氯苯甲酸盐	$\text{Be}_2\text{O}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_4$	255	
三醋酸三丙酸盐	$\text{Be}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3$	141, 127	330
二醋酸四异丁酸盐	$\text{Be}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_4$	-15	351

得到第二种单斜晶体。此外, 在 40℃ 时立方晶体发生有序—无序的转化, 在转变点反复加热或冷却时, 并未发生重结晶现象, 因此这种转化不是相变, 可能是由于羧基中的 O 原子绕着 C—C 键转动所致。

铍的羧酸氧盐与二噁烷或 SO_2 等附加物反应生成笼状包合物, 如 $\text{Be}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{SO}_2$ 或 $\text{Be}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 1.5\text{NO}_2$ 。Семенов 提出了生成笼状物的机理: 醋

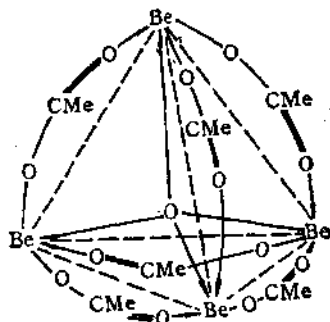


图 4.6 醋酸氧铍的结构

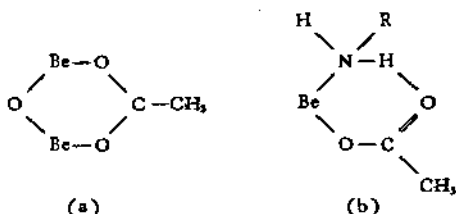
酸氧铍分子的配位数已达到饱和,如果分子内部的键系没有经受广泛的断裂,就难于或不能再生成正常的配键。然而这种大分子(如 $\text{Be}_4\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_6$ 的摩尔体积为 51.6ml, $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6$ 为 125ml) 有高的极性,增加了含氧盐和配合组分之间的色散力,因而有利于生成笼状物。

Семевенко 进一步指出,这些笼状配合物的极限结构应为 $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCOO})_6 \cdot 2\text{X}$, 这里 X 是半径约为 $2\text{ \AA}$ 的球形分子。因为 Be_4O 四面体的表面有四个凸出处和四个凹陷处,所以在晶格中两个相邻的羧酸氧盐分子就有二种堆集的方式,或是一个分子的凸出处配合到另一个分子的凹陷处或是二个分子的凹陷处碰在一起生成一个封闭的孔穴,因此最多能容纳 $2x$ 笼合客体,孔穴的最大数目大致是醋酸氧铍分子数的二倍。

氨和胺类与醋酸氧铍能生成许多化合物,例如在 -33°C 的液氨中生成 $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 12\text{NH}_3$, 它易于失去 NH_3 生成 $\text{Be}_4\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 4\text{NH}_3$ 和 $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 3\text{NH}_3$, 到 $100-120^\circ\text{C}$ 则失去全部的氨得到氨和醋酸氧铍。在室温时这些氨配合物慢慢地分解为 $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{NH}_3$, 它们在水和无水乙醇中溶解后分解。甲胺、乙胺、丁胺和吡啶也与它生成类似化合物。所有这些配合物都是相对不稳定的,受热或溶解在氯仿等溶剂中分解为原来的组分。

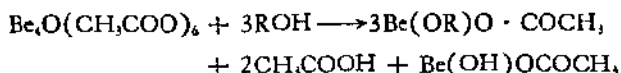
胺合物生成时位阻效应起重要作用,例如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 能够而 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 则不能够与醋酸氧铍结合。 CH_3CN 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 CH_3NO_2 的几何构型都与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 相似,但是它们不能与醋酸氧铍生成配合物。胺合物的分解温度与胺的沸点无关,并且在分解时有显著的热变化。这些性质都不属于真正典型的笼状物。而且,吡啶和丁胺的分子都太大,不能容纳在醋酸氧铍晶格中半径为 $2\text{ \AA}$ 的孔穴里。

Everest 认为如果把 $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ 分子的结构分析成六个六节环 (a), 它的胺合物就可以看作是把这种六节环 (a) 重新排列成另一个新的六节环 (b)。

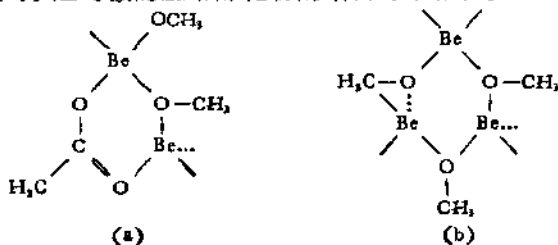


很明显,在醋酸氧铍分子中不可能只破裂一个环,至少要破裂三个环,留下三个是从上面一个 Be 原子分别与另外三个 Be 原子联成的环;最多破裂四个环,留下两个 Be 原子联成的环和另外两个 Be 原子联成的环。所以胺合物中有三个或四个胺分子。所提出的结构也说明 $(C_2H_5)_2NH$ 和 $(C_2H_5)_3N$ 之所以不能与醋酸氧铍生成胺合物,以及 CH_3CN 、 C_2H_5Br 和 CH_3NO_2 不能与它络合,因为它们都不可能用氢键生成六节环。

醋酸氧铍或它的胺合物能同醇类反应,生成一类没有完全研究清楚的奇异物质,如 $Be_4O(CH_3COO)_6$ 与 CH_3OH 、 C_2H_5OH 或 C_4H_9OH 一起煮沸,分别生成 $Be(OCH_3)OCOCH_3$ 、 $Be(OC_2H_5)OCOCH_3$ 、和 $Be(OC_4H_9)OCOCH_3$ 。反应如下:

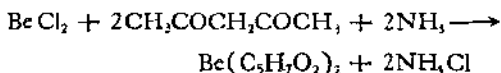


如果用醋酸氧铍的胺合物,则不需加热反应就能发生。这些醇化物醋酸盐不溶于醇而能溶于氯仿或甲腈等有机溶剂中,沸点升高法测定证明它们是聚合物。外推到无限稀溶液法证明: $Be(OC_2H_5) \cdot OCOCH_3$ 的分子量为 3480, $Be(OC_4H_9) \cdot OCOCH_3$ 的分子量为 5670,即分别含有 31 和 40 个单体。Новаселова 提出如下的结构单元 (a),这与铍的正常醇化物的结构 (b) 相似。

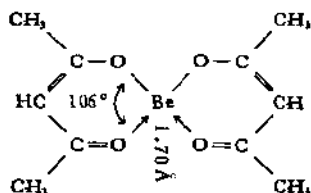


6.3.2 二酮类为配体的配合物

铍的 1,3-二酮类配合物也是一类重要配合物,其中乙酰丙酮合铍是最被人所熟知的。把乙酰丙酮的氨溶液加到铍盐的水溶液中即可析出乙酰丙酮铍盐沉淀。它可以溶在少量苯中,然后加石油醚再沉淀提纯。反应如下:

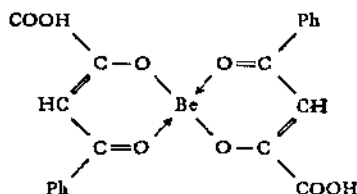


也可以在硫酸铍溶液中加入过量 NaOH , 然后加入乙酰丙酮而制得, 该配合物是无色单斜晶体, 溶于有机溶剂, 不溶于水但能被热水、酸或碱分解。X 射线和红外光谱研究证明它的结构如下^[1]:



其中四个 O 原子成四面体排列在 Be 原子的周围, 每个乙酰丙酮基基本上是平面型的。O—Be—O 角为 106° ; Be—O 是 $1.70 \text{ \AA}$ 。其他 1,3-二酮类配合物示于表 4.20。

苯甲酰丙酮酸本身没有旋光活性, 而它的铍配合物则显示旋光活性, Mills 和 Gotts 分离了这两种旋光异构体, 因而证明了 Be 的四面体构型, 也证明羧基中的 O 直接连在 Be 原子上生成螺环化合物。



也有人报道了已经分离出其他铍盐的旋光异构体, 例如苯甲酰丙

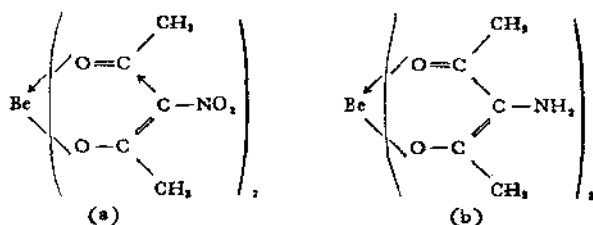
酮配合物等。

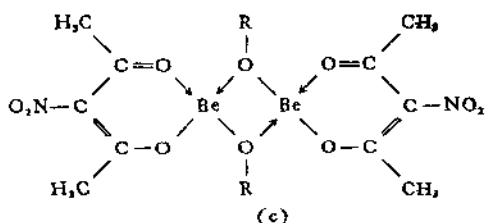
硝酸铍的三水盐与乙酰丙酮的乙酸酐溶液作用能得到亮黄色晶体双(3-硝基-2,4-戊二酮基)合铍(a),在加压和镍催化剂存

表 4.20 铍的 1,3-二酮类配合物

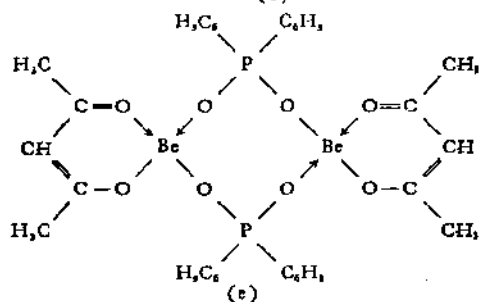
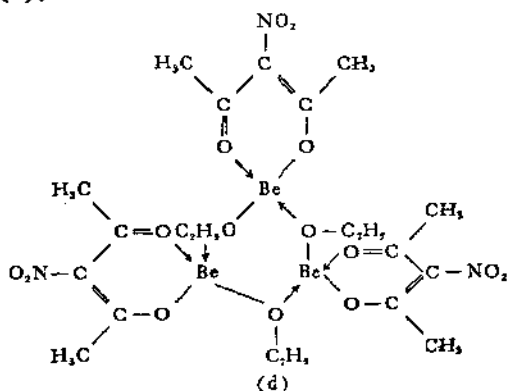
配体	配合物的熔点(°C)
乙酰丙酮	108.5
庚二酮-2,4	18
3-乙酰己酮-2	135—137
3-乙基戊二酮-2,4	140
5,5,-二甲基环己烷-1,3-二酮	315
乙酰三氟丙酮	112
苯甲酰三氟丙酮	143
苯甲酰丙酮	210
二苯甲酰甲烷	214
间-和对-硝基苯甲酰丙酮	207,243
二特戊酰甲烷	93—97
二-(3-硝基-2,4-戊二酮)-铍	186
二-(3-胺基-2,4-戊二酮)-铍	248

在下,还可利用氢把它还原为相应的氨基化合物(b)。用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 可使乙酰丙酮合铍在乙酸酐中硝化,得到含羟桥的二聚体(c)。





这里 $R = H, CH_3$ 或 C_2H_5 。先制得含羟桥, 即 $R = H$ 的配合物, 然后让它与甲醇或乙醇作用, 就得到 $R = CH_3$ 或 C_2H_5 的配合物。在 R 为 C_2H_5 时, 还可生成三聚体 (d)。如果用二苯基次膦酸根阴离子作为偶合剂, 则得到二- μ -二苯基次膦基-双(2,4-戊二酮)-二铍 (e)。



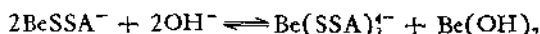
6.3.3 羟基酸为配体的配合物

铍与羟基酸如柠檬酸、酒石酸和水杨酸及它们的衍生物的配

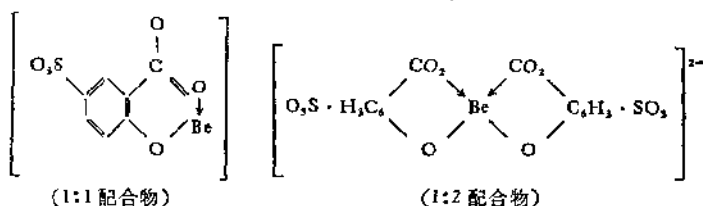
合物也是重要的。它们不仅在溶液中是稳定的，而且有时可以分离出固体，如铍的水杨酸配合物 $\text{Be}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等。用 5-磺酸基水杨酸根 (HSSA^{2-}) 为配体时，分光光度研究证明，在 $\text{pH} 2-6$ 之间能生成 1:1 配合物，配合时酚基中的氢被铍所置换。



这里 $\text{HSSA}^{2-} = ^-\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \cdot \text{CO}_2^-$ 。pH > 7 时，1:1 配合物转化为 1:2 配合物，一半量的铍沉淀为 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 。



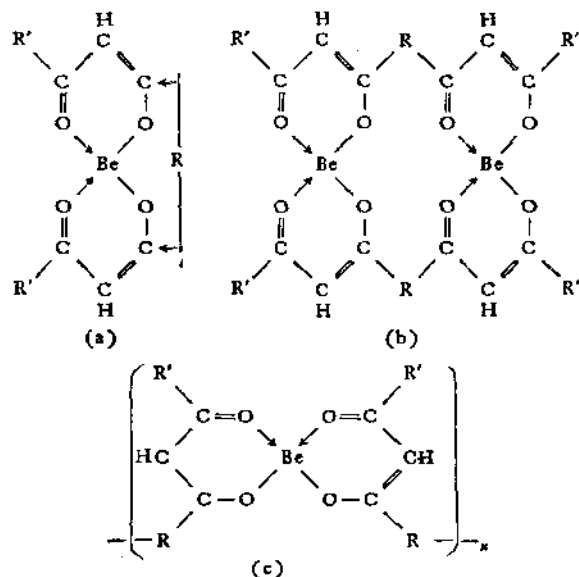
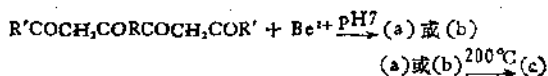
1:1 配合物和 1:2 配合物的结构式表示如下^[3]：



铍和柠檬酸 (H_3Cit) 在 $\text{pH} 3-4$ 范围能生成三种配合物： BeH_2Cit^+ 、 BeHCit 和 BeCit^- 。配合时柠檬酸分子中羟基的氢并不被铍所置换，这是由于柠檬酸中羟基的酸度比水杨酸中酚基的酸性要低。pH 在 8 以上则得到 $\text{Be}:\text{H}_3\text{Cit} = 2:1$ 的配合物^[3]。同样在碱性溶液中，每个酒石酸分子也能与多个铍原子配合。虽然配合物的本质尚不清楚，但是从氢氧化铍在酒石酸钠水溶液中的稳定性可以知道这些配合物是相当稳定的^[3]。

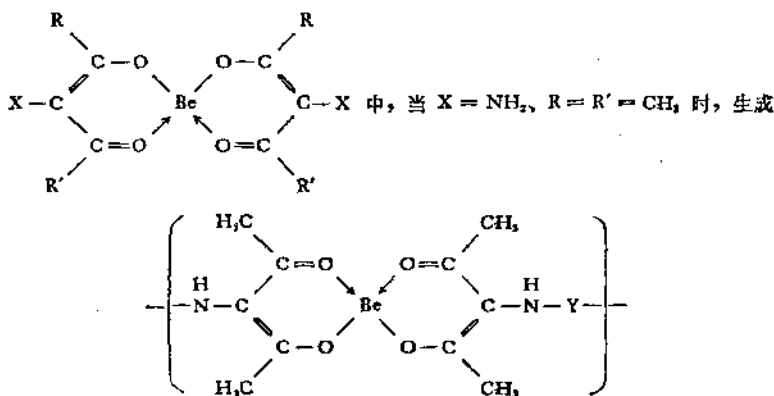
6.3.4 铍的配位聚合物

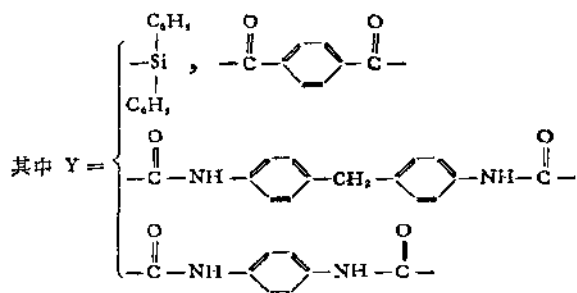
有些铍的配合物可以制成铍的配位聚合物。在中性介质中，铍盐与双 (1,3-二酮) 类化合物反应能生成大环化合物 (a) 或 (b)。把 (a) 或 (b) 加热到熔点以上，它们将聚合成无定形物质 (c)。例如 (a) 中 $\text{R}' = \text{CH}_3$ 、 $\text{R} = (\text{CH}_2)_6$ 时，在常压下，于 200°C 加热 15 分钟便得到 (c)。该配位聚合物在室温时是柔韧的，温度在 35°C 时转变为玻璃体。反应如下：



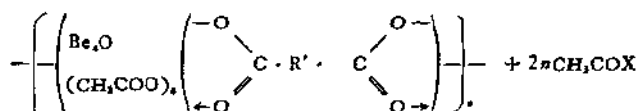
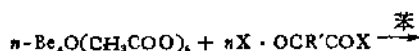
R 含 6 个或 6 个以上的 C 时,有利于生成 (a), 较短的 R 链有利于生成 (b)^[13]。

此外,铍的 1,3-二酮类配合物单体与各种双功能团有机分子也可生成聚合物^[13]。例如在

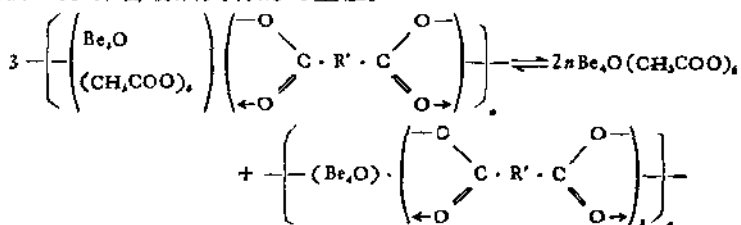




把醋酸氧铍的两个醋酸基用一个二元酸代替可得到另一类铍聚合物。实验步骤是：把等摩尔的醋酸氧铍和二元酰氯在苯或甲苯中缩合，然后加入低沸石油醚使聚合物凝聚^[1,3]。



当只含有脂肪酸的配位聚合物在少量溶剂中增塑时，弹性不太大，仅能抽成短纤维。这些线状聚合物在室温时慢慢歧化，加热时歧化更快，生成交联聚合物和含氧羧酸盐单体。此反应破坏了原来线状聚合物所具有的可塑性。



6.4 铍与含 VIIA 族给予体 原子 (F、Cl、Br、I) 配体的配合物

在卤化物中曾提及铍能生成 M_2^+BeF_4 、 $\text{M}^{2+}\text{BeF}_4$ 、 $\text{M}_2^+\text{BeCl}_4$

和 $M^{+}BeCl_2$ 等配合物。X 射线晶相分析和真空中红外光谱研究证明, $(NH_4)_2BeF_4$ 热分解生成 NH_4BeF_3 和 NH_3BeF_3 。

最近有人研究了焦氟铍酸盐 $MLi_2Be_2F_7$ 的晶体结构, 当 $M = Rb, Cs, NH_4$ 和 Tl 时, 它们的结构相似, 但 Na 盐结构则不同。X 射

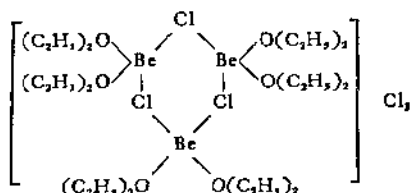
表 4.21 氯化铍和中性配体的配合物

配体	配合物	性质
醇、酚	组成不清楚	
醚	$BeCl_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$	白色结晶 mp. $43^\circ C$, 在空气中分解, 溶于苯、 CS_2 、 CCl_4 中
醛	$BeCl_2 \cdot 2CH_3CHO$	
酮	$BeCl_2 \cdot 2CH_3COCH_3$ $BeCl_2 \cdot 2CH_3COCH_3 \cdot 4C_6H_6$	mp. $40^\circ C$, 易失去苯
四氢呋喃 (THF)	$BeCl_2 \cdot 2THF$	
硝基苯	$BeCl_2 \cdot 2C_6H_5NO_2$	
NH_3	$BeCl_2 \cdot 2NH_3$ $BeCl_2 \cdot 4NH_3$ $BeCl_2 \cdot 6NH_3$ $BeCl_2 \cdot 12NH_3$ $BeCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot 4CH_3COCH_3$	较稳定 室温时稳定, $156^\circ C$ 的 NH_3 压仅 6 mmHg $-50^\circ C$ 在空气中分解 $-50^\circ C$ 在空气中分解 干空气中失去丙酮, 但不失 NH_3
胺	$BeCl_2 \cdot 4CH_3NH_2$ $BeCl_2 \cdot 2(C_2H_5)_2NH$, $BeCl_2 \cdot 2BuNH_2$	不溶于水
乙二胺	$BeCl_2 \cdot 2NH_2CH_2CH_2NH_2$	
胍和苯胍	$BeCl_2 \cdot 3NH_2CH_2CH_2NH_2$ $BeCl_2 \cdot 3NH_2NH_2$ $BeCl_2 \cdot 3NH_2NHC_6H_5$	
HCN	$BeCl_2 \cdot 4HCN$	
CH_3CN	$BeCl_2 \cdot 2CH_3CN$	

线测得 $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ 的晶体属单斜晶系, $a=12.376 \text{ \AA}$, $b=4.948 \text{ \AA}$, $c=10.054 \text{ \AA}$ [9]。

虽然 BeCl_4^{2-} 的稳定性比 BeF_4^{2-} 差, 但是 BeCl_2 比 BeF_2 容易和中性配体生成配合物。 BeF_2 只与 NH_3 生成 $\text{BeF}_2 \cdot \text{NH}_3$ 不稳定配合物, 而 BeCl_2 与许多中性配体也能生成多种配合物 (见表 4.21) [10]。这些配合物都能被水分解, 因而都只能在无水条件下制备。

在 BeCl_2 与中性分子生成的配合物中, 氨合物和醚合物研究的较多。在四种氨合物中, $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 和 $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 比较稳定, 但是 $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 最难制备, 因为由 $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 脱 NH_3 制备时, $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 亦部分分解。 $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 属斜方晶系, $a=6.78 \text{ \AA}$, $b=11.06 \text{ \AA}$, $c=8.74 \text{ \AA}$ 。 $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ 属六方晶系, $a=7.65 \text{ \AA}$, $c=20.00 \text{ \AA}$, 加热到 $100-200^\circ\text{C}$, 它分解为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 和聚合的 $\text{Cl}-\text{Be}-\text{OEt}$, $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ 能溶于苯、 CCl_4 等有机溶剂中。在苯中测得偶极矩为 6.74D 。由于加合二个乙醚分子使直线型的 BeCl_2 变成近乎四面体的 $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, 所以这样大的偶极矩可能来自于二个乙醚分子以及 BeCl_2 分子的变形。已经证明在浓的醚溶液中, $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ 能生成三聚体, 它的结构如下 [11]:



BeBr_2 生成类似的 $\text{BeBr}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ 配合物, 属单斜晶体, 熔点为 53°C , 70°C 开始分解, $160-170^\circ\text{C}$ 全部分解。 BeI_2 不溶于乙醚, 但可生成 $\text{BeI}_2 \cdot 2\text{Me}_2\text{O}$ 配合物, 它与 NH_3 生成 $\text{BeI}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 、 $\text{BeI}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 和 $\text{BeI}_2 \cdot 13\text{NH}_3$ 等配合物。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar et al, ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1 (1973).

- [2] D. A. Everest, "The Chemistry of Berillum" (1964).
- [3] B. Morosin and J. Howatson, *J. Organometallic Chem.*, **29**, 7(1971).
- [4] E. C. Ashby and H. S. Prasad, *Inorg. Chem.*, **14**, 2869(1975).
- [5] N. V. Sidgwick, "The Chemical Elements and Their Compounds", Vol. 1 (1952).
- [6] "Annual Reports on the Progress of Chemistry", Vol. **68**(A), 256 (1971).
- [7] G. E. Coats and M. Tranah, *J. Chem Soc. A*, 236(1967).
- [8] А. В. Новаселова, И. Т. Д., *Ж. Н. Х.*, **9** 1141(1964).
- [9] *C. A.* **85**, 395202 (1976).

5. 碱土金属 (镁、钙、锶、钡、镭)

5.1 碱土金属的通性

在 4.1 节中曾提及碱土金属是由于它的性质介乎碱金属和土金属 (IIIA 族金属) 之间而得名的。例如, 碱土金属的氧化物和氢氧化物同碱金属一样是强碱性的, 但溶解度则小得多; 碱土金属的氧化物与土金属的氧化物相似, 有很高的熔点, 氧化镁甚至可作为高温材料。碱土金属的单质无疑都属于轻金属 (除镭外), 因为它们的密度低于 5。镭则是 ^{226}U 的蜕变产物, 是放射性元素。

碱土金属中最有代表性的元素是钙; 镁在某些性质方面却与 IIB 族的锌更相似; 钡和镭的密度比其他碱土金属大得多, 但其他物理性质和化学性质都很相似。镁和锌的氢氧化物的溶解度都比氢氧化钙小, 而硫酸盐的溶解度则相反。IIA 族元素性质的递变规律和 IA 族很相似。正如铍的一些性质与铝相似那样, 锂的一些性质与镁相似 (对角规则); 而正如镁和锌之间的关系, 钠的一些特性与 IB 族接近。这些变化趋势影响到元素在自然界的分布, 也影响到它们的用途, 但是本族性质的差异只是局部的, 而且还有确定的规律, 所以从总体来讲不会因此而影响到周期表作为一种分类体系的价值。

所有五种碱土金属元素都是强电正性的, 在化合物中都是以氧化态 +2 为特征, 只在很少地方出现氧化态为 +1 (后面专节讨论), 这是因为每个中性原子的最外层都有两个 s 电子 (ns^2), 所以它们很容易失去这两个电子而保持惰性气体的稳定电子结构。这种二价的 M^{2+} 离子没有成单电子, 因此它们的化合物都是反磁性的, 并且是无色的 (除非阳离子有颜色)。

由于碱土金属, 特别是钙、锶和钡的电正性较大, 它们的原子从配体分子接受电子对而生成配合物的能力很小。随着金属的原子序数增加, 配位能力逐渐减小。这种变化也表现在某些盐类的

水合度方面,如表 5.1 所示^[2,3]。铍的离子半径太小,没有 d 电子轨道可以利用,配位数为 4 时已达到饱和状态。

表 5.1 碱土金属盐类的结晶水

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
MCl_2	4	12,8,6,4	6,4,2,1	6,2,1	2	2
MBr_2	4	10,6,4	6	6,2	2,1	2
MCO_3	4	5,3,1	6,1	0	0	
MI_2		10,8,6	6	6,2,1	6,2,1	
$M(HCOO)_2$	0	2	0	2	0	
MC_2O_4	3	2	0	2,5,1	3,5,2,0,5	
$M(CH_3COO)_2$		4	2,1	4,5	3,1	
$M(NO_3)_2$		9,6,3	1	1	1	
$M(NO_3)_4$	4	9,6,2	4,3,2	4	0	
MSO_3		6,3	2	0	0	
MSO_4	4,2	12,7,6,1	2,0.5	0	0	
$MSeO_4$	4	7,6,2,1		0	0	
$M(ClO_3)_2$		6,4	6,4,2	3,0	1	
$M(BrO_3)_2$		6	1	1	1	
$M(IO_3)_2$		10,4	6,1	6,1	1	
$M(ClO_4)_2$	4	6,4,3,2	0	4,2,2/3	3,1	
$M(IO_4)_2$		10		6	0	

这种随着金属原子序数增加配位能力减小的性质也可从 $CaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 和 $BaCl_2$ 与含氧有机化合物配合的范围看出。

既然碱土金属易电离成氧化态为 +2 的阳离子,而且随着原子序数的增大,这种倾向也增大,因此碱土金属的化学主要是它们的盐类(即离子型化合物)的化学。而所有盐类最重要的性质是它们在水中的溶解度和水合作用。金属盐类在水中的溶解度一般依照它们的水合度的大小而变化。从表 5.1 可知,随着原子序数的

增加,碱土金属盐类的水合度逐渐减小,因而它们的溶解度一般也逐渐降低。金属离子的水合度也可以与离子的淌度作一比较:

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
离子淌度 (25℃)	30	55.5	59.8	59.8	64.2

碱土金属中 Mg^{2+} 的淌度最小,水合度最大; Ba^{2+} 的淌度最大,水合度最小^[3]。

表 5.2 钙、锶和钡的氯化物与含氧有机化合物的配合范围^[3]

$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
苯酚、酚	—	—
醇、酮	醇、酮	—
甘油、糖	甘油、糖	甘油、糖
羧酸	羧酸	羧酸

表 5.3 不同钡盐的溶解度范围

$S > 1$	$1 > S > 0.01$	$S < 0.01$
氯化物	氢氧化物	碳酸盐
溴化物	氟化物	草酸盐
碘化物	丙二酸盐	氟硅酸盐
硫化物	琥珀酸盐	硫酸盐
叠氮化物	苯甲酸盐	铬酸盐
甲酸盐	亚硫酸盐	碘酸盐
醋酸盐	硒酸盐	
亚硝酸盐	溴酸盐	
硝酸盐		
氯酸盐		
高氯酸盐		

盐类溶解度既随着阳离子不同而变化,又与阴离子性质有关。溶解度的大小一般可分为(1)易溶,即摩尔溶解度 $S > 1$; (2) 溶解, $1 > S > 0.01$ 和 (3) 微溶, $S < 0.01$ 。由于碱土金属中,通常 Ba^{2+} 离子化合物的溶解度最小,因此可以用 Ba^{2+} 离子为标准,比较阴离子对溶解度的影响,如表 5.3 所示^[2]。

其次比较碱土金属阳离子对溶解度的影响。多数化合物的溶解度次序为 $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$ (还包括镭盐,但数据不多,如硫酸盐、氯化物和溴化物的溶解度小于相应的钡盐)。但是氢氧化物、氟化物和草酸盐的次序则相反,即 $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ 。钙、锶和钡的高氯酸盐以及多数有机酸盐的溶解度则随原子序数的变化很小。 Mg^{2+} 离子化合物的溶解度与其它碱土金属相差较大,如以草酸盐为例,比较 IIA 族元素的相对溶解度如下^[2]:

Ba 55000; Mg 43; Ca 1; Ba 8

对于任何一种阴离子,碱金属盐类的晶格能和水合能都随着金属离子半径的增大而减小,为了使物质溶解,水合能必须大于晶格能。从钙到钡,离子半径逐渐增大,晶格能和水合能都逐渐减小。晶格能的减小有利于溶解度的增大,但是水合能的减小则都使溶解度降低。如果由钙到钡,化合物的水合能的减小比晶格能快,则它们的溶解度便依次降低。大多数盐类是如此。但氢氧化物和氟化物则相反,晶格能的减小比水合能快,因此溶解度依次增大。

表 5.4^[2,4] 和表 5.5 分别列出了一些盐类的溶解度和生成热。

碱土金属盐在含氧有机化合物中的溶解度也随着原子序数的增加而减小。以乙醇为例, BeCl_2 在乙醇中溶解度很大, MgCl_2 在乙醇中较大, CaCl_2 稍小 (约 30 g/100g 乙醇), SrCl_2 很小, BaCl_2 几乎不溶 (仅微溶于甲醇)^[3]。

在 IIA 族化合物中,铍以离子键存在倾向极小,而钡则最大。 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 离子的稳定无水盐是人们熟知的,但没有找到 Be^{2+} 离子的无水盐。它们化合物的离子特征随着金属电负性的减小而增加,这可由表 5.6 表示出来^[3,6]。

表 5.4 碱土金属盐类在水中的溶解度 (g/100g 水)

	Mg		Ca		Sr		Ba		Ra	
	25°C	100°C	25°C	100°C	25°C	100°C	25°C	100°C	25°C	100°C
氟化物 MF_2	0.0076(18) ¹⁾	—	0.0017	—	0.011(0)	0.012(27)	0.12	—	—	—
氯化物 MCl_2	54.25(0)	72.7	74.5(20)	159	53.8(20)	100.8	37.5	59	24.5 ¹⁾	—
溴化物 MBr_2	101.5(20)	125.6	14.2(20)	312	100(20)	222.5	104(20)	149	70.6 ¹⁾	—
碘化物 MI_2	148(18)	164.9	209(20)	426	165.3(0)	383	170(0)	205(20) ¹⁾	—	—
氢氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$	9×10^{-4} (18)	0.004	0.185(0)	0.077	0.41(0)	21.83	418 ¹⁾	—	—	—
碳酸盐 MCO_3	0.0106	—	0.0014	0.0018(75)	0.0011(18)	0.065	0.0022(18)	0.0065	—	—
醋酸盐 $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	63.4(20) ¹⁾	VS	37.4(0)	29.7	36.9	36.4	58.8(0)	75	—	—
草酸盐 MC_2O_4	0.073	0.08 ¹⁾	6.7×10^{-4} (13)	1.4×10^{-3}	0.0051(18)	0.15 ¹⁾	0.0093(18)	0.0228	—	—
硝酸盐 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$	75.1 ¹⁾	—	121.2(18)	376	70.9(18)	100(90)	8.7(20)	34.2	13.9(20)	—
硫酸盐 MSO_4	26(0)	73.8	0.209(20)	0.1619	0.0113(0)	0.014(30)	2.46×10^{-4}	4.13×10^{-4}	2×10^{-4}	5×10^{-4} (45)
高氯酸盐 $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$	128.6(18)	VS	S	S	174.9(18)	VS	27.4(15) ¹⁾	111.2 ¹⁾	—	—
高氯酸盐 $\text{M}(\text{ClO}_3)_2$	99.3(20)	VS	188.6	VS	310	VS	198.5	562.3	—	—
溴酸盐 $\text{M}(\text{BrO}_3)_2$	42(18) ¹⁾	VS	VS	VS ¹⁾	33(18) ¹⁾	—	0.3(0) ¹⁾	5.67 ¹⁾	—	—
碘酸盐 $\text{M}(\text{IO}_3)_2$	10.2(20) ¹⁾	19.3 ¹⁾	0.20(15)	0.67(90)	0.03(15)	0.8	0.008(0)	0.97	0.0175(0)	0.170

1) 摘自文献 [4]; 2) 一水合物; 3) 二水合物; 4) 四水合物; 5) 六水合物, 括号内数值为除 25°C 和 100°C 以外的其他温度。

表 5.5 碱土金属某些化合物 MX 的生成热 (kJ/mol)

X	Mg	Ca	Sr	Ba
(AsO ₄) ₂	-3059.8	-3330.5	-3350.1	-3421.7
HAAsO ₄ · H ₂ O	—	-1715.4	—	-1721.7
Br ₂	-5188.2	-674.9	-715.9	-754.8
Br ₂ · 6H ₂ O	-2407.5	-2498.7	-2528.8	-1365.2(2)
C ₂	-87.9	-62.8	—	—
CO ₂	-1111.7	-1207.1	-1218.4	-1218.8
(HCO ₃) ₂	—	-1353.5	—	-1366.1
C ₂ O ₄	—	-1389.9	—	-1521.7($\frac{1}{2}$)
C ₂ O ₄ · 2H ₂ O	—	-1962.7	-2109.6($2\frac{1}{2}$)	-1966.9
(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	—	-1485.3	-1492.4	-1485.7
(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ · H ₂ O	—	-1778.6	-1636.8($\frac{1}{2}$)	—
(CN) ₂	—	-184.9	—	-200.4
CN ₂	-252.3	-351.4	—	-266.9
Cl ₂	-641.8	-795.0	-828.4	-860.2
Cl ₂ · H ₂ O	-967.3	-1109.2	-1136.8	-1164.8
Cl ₂ · 2H ₂ O	-1280.3	-1403.7	-1438.0	-1461.9
Cl ₂ · 4H ₂ O	-1899.5	-2009.2	—	—
Cl ₂ · 6H ₂ O	-2499.5	-2607.5	-2623.8	—
OCls	—	-747.3	—	—
(ClO ₄) ₂	-588.3	—	—	-806.7
CrO ₃	-1331.8	-1379.0	—	-1428.0
F ₂	-1124.2	-1214.6	-1214.6	-1200.4
H ₂	—	-188.7	-177.0	-171.1
I ₂	-359.8	-534.7	-566.9	-602.5

表 5.5 (续)

X	Mg	Ca	Sr	Ba
$I_2 \cdot 8H_2O$	—	-2931.7	-2391.6(6)	-2678.2(7)
N_2	-461.1	-431.8	-390.8	-363.6
$(NO_2)_2$	—	-746.0	-750.2	-728.0
$(NO_3)_2$	-789.5	-937.2	-976.1	-992.0
O	-601.6	-635.5	-590.4	-558.1
$(OH)_2$	-924.7	-986.6	-959.4	-946.4
P_2	—	-504.2	—	—
$(PO_4)_2$	-4022.9	-4126.3	-4130.9	-4175.6
S	-347.3	-482.4	-452.3	-443.5
SO_4	-1278.2	-1432.6	-1444.7	-1465.2
$SO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	—	-1575.3	—	—
$SO_4 \cdot 2H_2O$	-1597.9	-2021.3	—	—
Se	—	-312.5	—	-594.1

注：括号内的数字表示结晶水数，该数与第一行所列数字不同。

表 5.6 IIA 族金属某些二元化合物的晶格

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
MO	纤维锌矿	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
MS	闪锌矿	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
MSe	闪锌矿	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
MTe	闪锌矿	闪锌矿	NaCl	NaCl	NaCl
MF ₂	方晶石	金红石	萤石	萤石	萤石
MCl ₂	链状结构	CdCl ₂	稍变形的金红石	萤石	PbCl ₂
MBr ₂		CdI ₂	稍变形的金红石	歪曲的PbCl ₂	PbCl ₂
MI ₂		CdI ₂	CdI ₂	—	PbCl ₂

表 5.7 碱土金属某些化合物的高解压

化合物	高解压	达到高解压的温度 (°C)				
		Be	Mg	Ca	Sr	Ba
M(OH) ₂	1333.22Pa		300	390	466	700
MCO ₃	101325Pa	25	540	900	1287	1360
MO	101325Pa				357	840

表 5.8 碱土金属的稳定同位素

元素	符号	原子序数	原子量 ¹⁾	天然同位素	百分比(%)	质量偏差 ²⁾
镁	Mg	12	24.305	24	78.73	0.01496
				25	10.13	0.01416
				26	11.17	0.01741
钙	Ca	20	40.08	40	96.97	0.03741
				42	0.64	0.04137
				43	0.145	0.04122
				44	2.06	0.04451
				46	0.0033	0.0463
				48	0.185	0.0476
锶	Sr	38	87.62	84	0.56	0.0866
				86	9.86	0.0906
				87	7.02	0.0911
				88	82.56	0.0944
钡	Ba	56	137.33	130	0.101	0.0938
				132	0.097	0.0943
				134	2.42	0.0957
				135	6.59	0.0944
				136	7.81	0.0956
				137	11.31	0.095
				138	71.66	0.095
镭	Ra	88	226.0254	226 ³⁾		0.025

1) 根据 1977 年修订的国际原子量表;

2) 同位素原子中所有粒子的质量之和与该同位素的原子质量之差;

3) 天然放射性同位素。

从表 5.6 可以看出,所有铍的化合物都是共价晶格,而其他金属化合物只有在阴离子半径大和变形性大时才是共价晶格。这些金属离子的极化能力随着原子序数增大而减弱,例如 $M(OH)_2$ 、 MO 和 MCO_3 的热稳定性从 Be 到 Ba 依次增强,这可从它们到达某一离解压的温度看出,如表 5.7 所示^[3]。

表 5.9 碱土金属的电子构型

层	亚层	该元素每层电子数				
		Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
K	1s	2	2	2	2	2
L	2s	2	2	2	2	2
	2p	6	6	6	6	6
M	3s	2	2	2	2	2
	3p		6	6	6	6
	3d			10	10	10
N	4s		2	2	2	2
	4p			6	6	6
	4d				10	10
	4f					14
O	5s			2	2	2
	5p				6	6
	5d					10
P	6s				2	2
	6p					6
Q	7s					2

钙、锶和钡金属溶于冷水而放出氢气。从镁的标准电势来看,也应有类似反应,但事实上它相对不活泼,这是由于镁金属表面上能生成一层氢氧化镁的保护膜之故。

所有碱金属在氧气中燃烧都可生成氧化物 MO 。 MO 溶于水

生成氢氧化物,原子序数愈大,作用愈猛烈。 $M(OH)_2$ 的碱性由镁到钡逐渐增强。

钙、锶和钡都能生成过氧化物 MO_2 , 并且它们都能从金属盐溶液中以 $MO_2 \cdot 8H_2O$ 形式沉淀析出。铍没有过氧化物。镁的过氧化物不沉淀,不能从氧化物中得到,只能间接制得。钙、锶和钡的过氧化物随着原子半径的增大其稳定性增强。

表 5.8 表示碱土金属天然稳定同位素的组成^[6]。表 5.9 列出碱土金属的电子构型。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar et al, ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry" Vol. 1, pp. 591—669(1973).
- [2] N. V. Sidelgwick, "Chemical Elements and Their Compounds" Vol. 1, pp. 219—281(1952).
- [3] P. J. Durrant and B. Durrant, "Introduction to Advanced Inorganic Chemistry", p. 418—451(1962).
- [4] R. C. Weast ed., "Handbook of Chemistry and Physics", 59th ed., (1978—1979).
- [5] National Academy of Sciences, National Research Council, Nuclear Science Series, "The Radiochemistry of Ba, Ca and Sr" (1960).
- [6] J. J. Logowski, "Modern Inorganic Chemistry", p. 233—252 (1973).

5.2 碱土金属元素

2.1 发现史

早在人们开始知道用火的时期,就可能已经知道自然界存在着石灰石,并能把它分解为石灰。古时候人们把消石灰用作灰泥。公元一世纪就记载着用石膏作灰泥。把大理石应用于建筑物、纪念碑和雕像的事由来已久。“Calcium”(钙)这个字来自拉丁文“Calx”,意思是石灰。早期,人们没有认识到石灰石中会含有不同含量比例的镁,直到炼丹术时期人们对于较重的碱土金属还是一无所知的。然而,在古代巴比伦使用玻璃器的同时,有一个小小的成就,就是应用了菱镁矿。Pling 描述了尼罗河发源地附近的山洞里如何开采石棉矿。

几世纪来,矿泉水曾被用来治疗疾病,既可以外洗,也可以内服。1618 年在英国 Epsom 发现了矿泉,从而使这个地区成为有名的场所。N. Grew 研究了这种盐水,并在 1695 年分离出固体的 Epsom 盐(即泻盐),确认它与当时其它已知的盐是不同的。以后知道,把硫酸加到海水制造的盐卤中可以得到与泻盐相似的物质。与此同时,应用 M. Valentini 在 1707 年提出的方法,煅烧硝石残渣制备了一种名叫白苦土的万应灵药。F. Hoffmann 观察到用硫酸分别处理白苦土和石灰,所得产物是不同的。Joseph Black 于 1775 年确立了石灰石、石灰和镁氧矿之间的相互关系,但直到大约 1778 年, T. Bergman 和 A. Lavoisier 才明确提出这些“土质”都是氧化物而不是单质。

现在大家熟知的重晶石矿物(BaSO_4)是在 17 世纪于意大利的 Balogna 首先被发现的。V. Cascariolo 在 Paterno 山上收集了重晶卵石,并且发现当与可燃物在一起加热到红热,然后曝置在

太阳光下,这些卵石就会发出一些莹光.虽然许多人用这种物质做过实验,但是很长一段时间对它的性质是不了解的. A. Marggrat 在 1750 年证明它是硫酸盐. C. Scheele 在 1774 年研究软锰矿时,发现软锰矿石中有一些白色类似石膏的晶体, J. Gahn 证明这些晶体与波隆纳石(即重晶石)相同. 1779 年 Scheele 用重土制备碳酸钡并证明重土与石灰是不相同的. 1784 年 W. Withering 把 M. Boulton 所收集的一种矿物鉴定为天然碳酸钡矿,现在人们称它为毒重石.

1787 年左右,在苏格兰 Strontian 地方的铅矿中发现一种矿物,原来以为它是碳酸钡, 1790 年 A. Crawford 发现它是与碳酸钡不同的化合物,可能来自一种新的土质,就用地名命名为锶土. T. C. Hope 证实了 Crawford 的工作,并在 1791 年明确地区分了钡、锶和钙的化合物. 他还注意到它们的盐类还有焰色反应,钡盐的火焰是黄绿色、钙盐是橙红色而锶盐是亮红色.

Joseph Priestly 在 1794 年对氧的研究和 Humphry, Davy 在 1807 年用电解熔融氧化钾制备钾时,最终确证这些碱土是氧化物而不是单质. Davy 继续试验用钾分别与石灰、苦土等熔融,但是由于没有适当的设备,不能把单质分离出来.同时 J. J. Berzelius 用氧化物和汞的混合物分别制得钡汞齐和钙汞齐. Davy 因而在 1808 年电解较多的氧化汞和潮湿的碱土混合物(混合比 1:3)得到足量的汞齐,然后蒸去汞而溜下单质金属. 于是一年之内用类似的方法分离出了碱土金属钙、锶、钡和镁,当然还不是非常纯的. R. Bunsen 约在 50 年后用电解 SrCl_2 得到几克锶. Guntz 在 1905 年用汞齐蒸馏法得到 98.5% 的钡,以后从氢化物分解制得了 99.5% 纯度的钡.

1831 年 A. Bussy 改进了镁的制备方法,把氧化镁和钾放在玻璃管中加热. 1852 年 R. Bunsen 制备镁和 1855 年 A. Mattiessen 制备钙都是采用电解熔融盐制备单质的方法.

碱土金属最晚发现的元素是镭. 1896 年 A. H. Becquerel 观察到,一块未受光照的照相板在靠近铀的化合物时,显有曝过光的

现象,以后证明这一现象是由铀发出的穿透性辐射引起的。Becquerel还注意到:①照相底片黑化的程度与铀的化合物种类无关,但与化合物中所含的铀量成正比。②从铀发出的射线和X射线一样能使电器放电。居里夫人继续 Becquerel 的工作,发现在她可利用的元素中,只有钍和铀能产生电离辐射。她还注意到沥青铀矿显示出的放射性超过了铀含量所能显示的放射性。居里夫人和她的丈夫皮尔居里 (Pierre Currie) 从 Bohemia, Joachimsthal 矿中得到几吨铀的残渣,他们和 M. C. Bémont 进行了艰辛的分级操作,开始时他们用铋作为载体,因而发现了钋 (Po)。以后他们发现最强的放射性在钡的沉淀物中,于是他们在结晶 BaCl_2 中得到最终产物 RaCl_2 。E. Demarcy 研究了镭的发射光谱,而居里夫人和 A. Debierne 于 1910 年分离出了镭金属单质。经过无数研究工作者的努力,才知道镭是铀自发裂变过程的产物。

2.2 存在和分布

碱土金属的化学活性很大,所以它们都以化合物形式存在于自然界中。这几种金属中有的很普遍而有的很稀少,例如在火成岩中,Ca 占原子丰度的第五位,Mg 是第七位,Ba 和 Sr 分别占第 21 和第 22 位,而 Ra 则列在丰度表近末尾的位置。表 5.10 是碱土金属在不同的自然环境中的平均分布数据。

工业上钙化合物的主要来源是石灰石。石灰石组成了地壳表面大部分的沉积床。海洋生物如牡蛎和珊瑚等在海底沉积作用过程中变为化石,形成巨量的碳酸钙沉积;也有些石灰石是从海水中直接沉积下来的。石灰石的成份主要是方解石 (Calcite) CaCO_3 ,同时含有少量 Mg、Si、Fe 和 Al 的氧化物、有机物质以及其它痕量杂质。方解石的分布,量既丰富,范围又广,几乎所有发达国家都在开采,主要生产国家是苏联、美国、西德、法国和意大利,我国著名产地为河南、河北、四川、湖南、安徽、江西等省^[3]。大理石是由粗粒状至细粒状的方解石在地壳压力下集合而成。我国产地云南

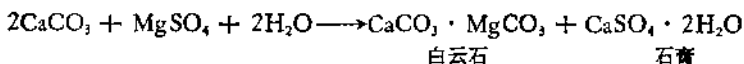
表 5.10 碱土金属的丰度

元素	火成岩 百万分之几 (重量)	土 壤 百万分之几 (重量)	硅酸盐岩石 百万分之几 (重量)	月球岩石 百万分之几 (重量)	海 洋 百万分之几 (重量)	太阳大气 原子数/百 万个硅原子
Mg	18,700	6,000	178,00	42,000	1,310	7.9×10^3
Ca	29,600	13,700	19,700	103,000	420	4.4×10^3
Sr	340	300	10—20	166	8—12	12.6
Ba	650	500	6—7	210	0.03	4.0
Ra	9×10^{-7}	8×10^{-7}	1×10^{-7}	—	1×10^{-10}	—

大理最为著名，因而称为大理石。意大利和美国都产优质的大理石。冰洲石是最纯的方解石，是无色透明晶体，有良好的光学性能，因产于欧洲的冰岛而得名。可供显微镜、偏光计、比色计制造尼科耳 (Nicol) 镜之用。白垩 (Chalk) 是细粒的粉状 CaCO_3 ，我国河南的内乡，钜平和南召等地都产之，泥灰石是杂有粘土和砂砾的碳酸钙，性脆，可供制水泥之用。此外，石灰岩在风化过程中，先溶解而形成碳酸氢钙 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ，进入溶液，又因蒸发使 CO_2 大量逸出使 CaCO_3 复行沉淀，于是形成石钟乳和石笋。我国广西桂林和南宁等地的有名的溶洞，就是这样演变而来的。以上种种都属方解石类的 CaCO_3 ，属六方晶系。

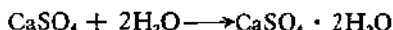
文石是另一类 CaCO_3 晶体，属斜方晶系。钙、锶和钡都有文石类的碳酸盐。因为 Ca^{2+} 的离子半径 ($1.01 \text{ \AA}$) 正好处于六方晶系和斜方晶系要求的离子半径之间，所以 CaCO_3 可以有方解石和文石二类不同的构型。文石在自然界的分布远小于方解石，为热溶作用过程最后阶段的低温矿物，见于喷出岩的孔洞中以及温泉的沉积物中。美国 Florida 和 Bahamas 的石灰岩，主要是由文石组成的。我国浙江的长兴、河北的周口店亦产之。

由于 CaCO_3 和 MgCO_3 能生成混晶，因此镁灰石矿较为普遍，其中以白云石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 为主，它属六方晶系，是含 MgSO_4 的热水溶液对石灰岩作用的产物，反应如下：



我国白云石分布很广,有的以白云岩产出,亦有的与石灰岩相间共存。白云石用途很广,既是 Ca 又是 Mg 的来源;常用作冶金工业的耐火材料和熔剂;与石棉混合,可作绝热材料等。

另一类钙的重要矿物是石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 属单斜晶系,主要是化学沉积作用的产物。通常是白色,个别无色透明晶体,称为透石膏。石膏是由硬石膏水化而成。硬石膏 CaSO_4 属斜方晶系。硬石膏层在地表露头部分,由于外部压力的降低,受地面水作用而转变为石膏,反应如下:



同时体积显著增大,引起石膏层一些复杂的褶皱和断裂,这是石膏矿床共同的现象。石膏和硬石膏大量形成于盐湖中,所以常与岩盐共生。在岩石风化壳中,硫化物矿床的氧化带以及石灰岩受富含硫酸的水溶液作用时都可以形成石膏。世界产地以美法两国最多,其次为加拿大、意大利、奥地利和英国等。我国石膏产地分布很广,如广西怀远(宜山)的透石膏,可作光学仪器之用,一般则用于塑造模型、制造墙板和水泥等。

磷灰石 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 即 $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 属六方晶系。世界产地以苏联最多,其次为加拿大、挪威等国。氟石或萤石 CaF_2 , 属等轴晶系。我国浙江各地盛产萤石。开采这两类矿石,目的在于利用它们的磷酸盐和氟化物成分。

在火成岩中,钙是以硅灰石出现,也存在于许多复杂的硅酸盐中,常含 Mg、Al、Fe、Ti 或 Cr。钙斜长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 或 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 属三斜晶系,是最普通的含钙硅酸盐岩石。由于岩石的风化作用,土壤中总会含有 Ca 和 Mg。天然水渗过土壤或岩石时吸取 Ca 和 Mg, 变为硬水。

天然卤水及其蒸发残留物是 CaCl_2 、 MgCl_2 和 MgSO_4 的重要来源。海水蒸发而产生的古代矿床是镁矿物的丰富来源,兹列举于下:光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 属斜方晶系,但大多为白色脂肪样的块状及粒状物,能发强萤光。我国许多盐湖沉积物中,富

产光卤石;无水钾镁矾 $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, 属等轴晶系;硫酸镁石 $MgSO_4 \cdot H_2O$, 属单斜晶系,通常则为块状、粗粒状及细粒状,它是泻盐等受压力作用脱水而成,常与石膏、光卤石以及岩盐同地产出;泻盐 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 属斜方晶系,泻盐应用于医药、纺织、造纸等工业;溢晶石 $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$, 属六方晶系,但普通多呈块状或球状;水氯镁石 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 呈粒状、片状以及纤维状,产量很少,德国 Stassfurt 盐沉积物中含有以上这些矿物。在卤水和海水中可用石灰沉淀出 $Mg(OH)_2$, 这是镁的最丰富的来源。

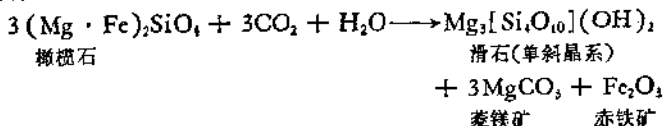
天然 MgO 以方镁石存在,但比较少见。大量的氧化镁则来自上述的 $Mg(OH)_2$ 沉淀、天然的水镁石 $MgO \cdot H_2O$ (六方晶系)和碳酸盐菱镁矿 $MgCO_3$ (六方晶系)。

某些二价阳离子的离子半径如下:

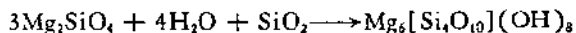
	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}
离子半径 (Å)	0.75	0.79	0.79	0.91	1.01

从离子半径很容易看出, Mg 、 Zn 和 Fe 彼此能广泛地互换, 如菱镁铁矿 $(Mg, Fe)CO_3$ 的组成在很大的范围内变化。这种类质同晶的互换还可以部分地扩展到 Mn , 但对 Ca 则没有或很少, Ca 与 Mn 之间形成完全类质同晶, 而 Ca 与 Mg 等只能组成复盐如白云石, 其中 $(Ca, Mg)CO_3$ 的成分变化的范围很小。苏联是世界上最大的菱镁矿产地。其他重要产地还有捷克斯洛伐克、奥地利、希腊、中国、北朝鲜、印度和土耳其。我国菱镁矿的储量较大, 分布在辽宁、吉林、湖北、山东等省, 主要由含 Mg 热水溶液与白云岩或石灰岩互相交换而成。

天然含镁的硅酸盐矿中, 滑石或皂石 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ 或 $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ 、多种石棉、某些云母以及粘土等, 都具有良好的物理性能, 其中滑石往往由含有碳酸的热溶液与富含 Mg 的矿物作用而生成, 同时菱镁矿和赤铁矿与之共生, 反应如下:



主要石棉矿物为蛇纹石石棉,又称纤维蛇纹石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_2$, 既 $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 属单斜晶系,生成条件与滑石类似。如



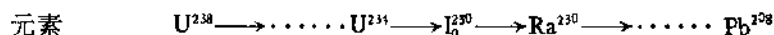
我国蛇纹石石棉产地很多,其中某地所产的石棉最长纤维可达100cm以上,为世界上所罕见。英国、加拿大、南罗得西亚以及苏联都有大量矿床。美国则产短纤维的石棉。火成岩中含镁矿物有橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 、顽辉石 MgSiO_3 以及一些复杂硅酸盐如普通角闪石和黑云母等。有一种硅镁镍矿 $(\text{Ni}, \text{Mg})\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 产量多者可用以提取镍,主要产地在非洲。尖晶石 MgAl_2O_4 即 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 属等轴晶系,是一种变形的镁铝酸盐,有时可用作宝石,主要产地在亚洲各地。

锶主要以碳酸盐矿和硫酸盐存在。天青石 SrSO_4 , 属斜方晶系,类质同晶混杂物有 Ca 和 Ba。碳酸锶矿 SrCO_3 , 属斜方晶系,经常含 CaO,有时含 BaO、PbO 等。天青石较碳酸锶矿多,它们主要产于英国,一般少量散布在其他碱土金属矿物中。几乎所有石灰石与白云石都含有微量 Sr。古代含铷(Rb)矿物如磷云母多半含有 Sr^{87} , 它放射性 Rb^{87} 的蜕变产物。根据 Ahrens 对芬兰的一些岩石的研究,认为花岗岩中 Sr 含量的 4—9% 和花岗岩-片麻岩中 Sr 含量的 20—30% 都来自 Rb^{87} 的蜕变产物。

与锶相似,钡的主要矿物也是硫酸盐矿和碳酸盐矿。重晶石 BaSO_4 属斜方晶系,类质同晶混有 Sr 和 Ca。它经常作为金属硫化物矿床中的脉石矿物,与方铅矿、闪锌矿、辰砂等共生,也见于沉积锰矿、铁矿和浅海沉积中,主要成结核出现。世界许多地方有大量的沉积物,如美洲的美国、墨西哥、加拿大和秘鲁;欧洲的西德、苏联、意大利、希腊、爱尔兰和法国;非洲的摩洛哥和阿尔及利亚;亚洲的中国、北朝鲜和伊朗。碳酸钡矿或毒重石属斜方晶系,常见于热液矿床中,与方解石、白云石、铅锌矿、硫化物、尤其是重晶石共生。主要产地是英国。钡和锶相同,两者都没有独自の硅酸盐矿,但是如果有些硅酸盐矿中含有 Ca、Pb 或 K 时, Ba 和 Sr 可以置换一种或几种上述元素而以微量存在其中,钡矿物中常含有一些锶,

同样铀矿物中也常含有一些钡。BaSO₄ 和 BaCO₃ 在水中的溶解度很小,因此天然卤水中最多只含痕量的钡。

镭没有长寿命的或稳定的同位素,都与铀共生。镭是铀的放射性蜕变过程中的某一中间产物。把铀放射系中寿命很短的元素略去不计,它的蜕变过程如下:



半衰期(年) 4.5×10^9 2.48×10^5 8.0×10^4 1.6×10^3 稳定

在此体系中,组分达到放射平衡时,除第一种和最后一种元素外,每一种元素的蜕变速度和生成速度维持相等。因此不管用什么分离方法,一种铀矿中所含镭的量总是正比于铀的含量。Ra/U(观察值)约为 1mg/3kg。

铀主要矿物是沥青铀矿,其主要成分为 U₃O₈、钒酸钾铀矿 K₂O · 2U₃O₈ · V₂O₅ · 3H₂O、铜铀云母 CuO · 2UO₃ · P₂O₅ · 8H₂O 和钙铀云母 CaO · 2UO₃ · P₂O₅ · 8H₂O。铀的重要产地在扎伊尔、南非、加拿大西北部、捷克和美国的新墨西哥州等。由于放射性同位素都可从核反应堆中原子裂变获得,所以天然镭的需求能大大地减少。虽然化学处理铀矿的量日益增加,但实际上其中的镭都未回收。

海水中 Ra²³⁰ 的浓度小于由 U²³⁸ 浓度所计算的量,但又大于与之平衡的又存在于海水中的 I₀ 所计算的量,这显然与上述放射平衡有矛盾。解释是: I₀ 与同位素 Th 共沉淀并积聚在海洋沉积物中。由于 Ra 直接由 I₀ 蜕变而来,一部分镭就由沉积物沥滤而出,并回到水相,因此在海洋中镭的量多于与 I₀ 平衡所计算的量。但是从沉积物中沥滤到水相中的不可能是全部的镭,因此海水中镭的量又少于由 U²³⁸ 浓度所计算的量。

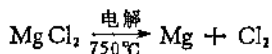
2.3 工业生产和用途^[1,2]

2.3.1 镁

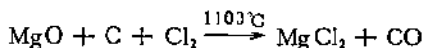
工业上金属镁的生产常采用电解法和热还原法,主要用氯化

镁电解。电解法又分为两种，一种是在 1896 年由德国首先采用，原料要求用无水 MgCl_2 ，此法现在较少应用。另一种是约在 1915 年由美国发展，原料改用部分水合盐，即 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 。这两种电解法主要的区别在于 ① 得到原料氯化镁的方法不同；② 电解槽的结构不同；③ 生产 Cl_2 的条件不同。 Cl_2 是需要循环使用的。热还原法主要用硅铁作用为还原剂。也可用 CaC_2 、Al 和 C 为还原剂，但热还原法较少使用。

(1) 无水氯化镁电解法



从电解槽出来的 Cl_2 用以生产无水 MgCl_2 。方法是先把菱镁矿 MgCO_3 煅烧成 MgO ，与粉碎的焦炭或其它还原剂混合，做成小球，然后在氯化器中加热到 1100°C 进行氯化，生产出熔融无水氯化镁。反应如下：



每个电解槽中有三个石墨阳板和六个钢阴极，槽内衬以耐火材料，用电流把电解槽加热到 750°C ，操作电流为 20,000 安培，电流效率约 90%，但能量消耗较高，平均每磅镁消耗 9.2 千瓦时。金属纯度达 99.95%。

英国和欧洲一般沿用此法，美国在第二次世界大战时也建立了一个大的企业，并与制金属钛企业联合起来。方法是用电解得到的 Mg 与 TiCl_4 作用，生产金属钛，副产物无水 MgCl_2 又回到制镁电解槽。因此可以尽量减少由 MgO 制无水 MgCl_2 的操作。

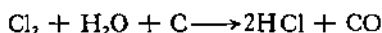
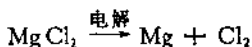
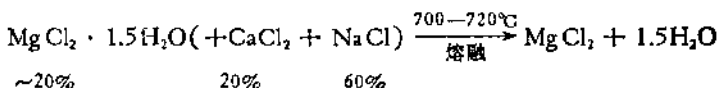
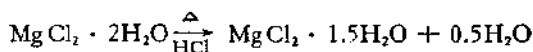
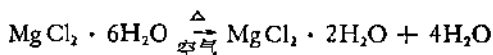
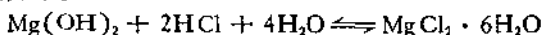
(2) 水合氧化镁电解法

加石灰至海水中可沉淀出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，反应如下：



用盐酸处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 得到 MgCl_2 溶液，先蒸发得到 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，再蒸发大致成为 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。最后在 HCl 或 Cl_2 气氛中蒸发得到 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ，然后把 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 放入熔融氯化

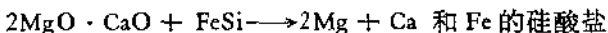
物(含有 NaCl 和 CaCl_2) 的槽中,蒸发掉余下的水份。经过电解制得 Mg (镁的电正性比钙和钠都小)和 Cl_2 。生成的 Cl_2 在天然气和水蒸汽中燃烧转化成 HCl , HCl 又使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中和为 MgCl_2 。反应如下:



制得的金属镁纯度 $>99.8\%$, 电流效率 $75-80\%$, 电能消耗为 18.5kWh/kgMg 。

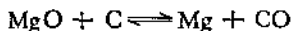
(3) 热还原法

热还原法中最重要的是用硅铁形式的 Si 作为还原剂, 实际操作是用 75% 硅铁。此法在 1934 年由德国首创, 由于反应需要很高的温度而被其它方法所取代。以后由加拿大的 L. M. Pidgeon 修改和发展, 所以又称 Pidgeon 法。1970 年加拿大建立了生产镁的工厂, 用 Ni-Cr 钢做曲颈瓶, 装料为 227kg 煅烧过的白云石和硅铁, 抽空到低于 26.7Pa 的压力, 在 $1150-1170^\circ\text{C}$ 反应几小时, 小心控制凝聚温度, 可生产出高纯镁 (99.98%)。反应如下:



(4) 其他工业制法

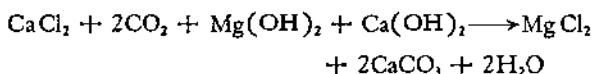
Hangsgirg 的碳还原法



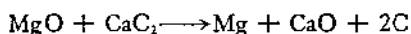
此反应必须在 1800°C 或更高温度的电弧炉中进行。因为反应是可逆的, 在这样高的温度下, 两种产物都是挥发性的, 必须用油、氢气或天然气等迅速冷却以回收镁。此法在第二次世界大战时

曾成功地应用过。在和平时期不能与前面几种方法相竞争。

有的工厂利用 Solvay 制纯碱法的副产物 CaCl_2 ，与煅烧过的并且消化了的白云石反应制成 MgCl_2 。



在英国有一段时间曾用 CaC_2 在真空中 $1200-1600^\circ\text{C}$ 还原 MgO 。



Mg 被蒸出和冷凝回收。

镁金属或合金有低的密度和一定的化学活性，因而可用作结构金属。生产镁的原料是取之不尽的海水，而其他结构金属都会受到原料(最经济的矿床)将会消耗殆尽的威胁。随着其他结构金属生产的逐年困难和费用逐年增加，制镁工业的重要性逐年增大。以美国为例，1915 年每磅镁价格 5 美元，逐年降价，于 1943—1949 年减至每磅 20.5 美分，以后价格稍有上升，至 1957—1966 年每磅为 36 美分，1972 年还停留在每磅 38 美分。所以人们认为镁可能是世界上最有用的金属。

所生产的镁大部分用于制备轻合金，主要是铝合金。大多数工业铝加入高达 5% 的镁，可以获得较好的机械性能并改进了可焊性，也改进了温和碱性条件下的抗腐蚀性。其次是锌合金，锌加入少量的镁可用于模铸或锻造，以增强抗蠕变强度。以镁为主要成份的合金，通常含有铝和锌，最普通的一种称为 A263 (ASTM 体系)，含有 6% Al 和 3% Zn。人们常常为着某种目的而加入其他元素。例如锰基合金中加入稀土和钍，使之能在较高温度仍保持抗张强度和抗蠕变性。因此这些合金应用于航空铸件和汽车部件，也用于轻便工具、行李包装和装卸货物的设备。在制造这些物体时，要求 ① 易于机械加工；② 必须采取措施使结构合金有最大的抗腐蚀性；③ 没有会生产偏析的杂质(尤其是 Fe 和 Ni)；④ 在含有铬酸盐的槽中浸渍，作表面处理，使其生成保护膜。由于 MgO 在纯水或碱溶液中溶解度低，镁本身就很不抗侵蚀，但是加热和盐

类的存在都会加速腐蚀。

另一方面镁的化学活性在某些地方却变为有利条件，例如镁之易被酸侵蚀性可应用于影印板。镁与一种糊状电解质之间存在着一定电位，可用于制造一种特殊类型的干电池，这种干电池像 Leclanché 锌电池，又类似普通的锌-锰干电池，但以单位重量计有较高的电压和较大的电容量。镁在电动序表中占较高的位置，因而可用作消耗性的阳极，而使其他金属得到阴极保护，如水加热器、船体和地下管道等都可用此法保护。

镁还有许多其他用途，例如，在有机合成中作为格氏试剂；在制造钛、锆、铪、铀、铍等金属时作为还原剂；在炼钢中作为去氧剂和去硫剂；镁应用于球墨铸铁中趋势日益增多，其中镁能改变碳相的分布情况，生成强度大为增加的“延性铁”；由于镁燃烧时发出强的白光，因此也用于火炬和闪光粉中。

1969 年世界产镁量 220,000 吨，1972 年产量达到 300,000 吨。按产量计算，主要生产国家为美国、前苏联、挪威、加拿大、意大利、日本和法国。

2.3.2 钙

与镁相似，钙的工业制法也是用电解法和热还原法。经济上后法优于前法。

(1) 电解法

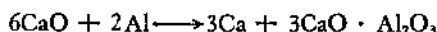
从 1905 年至 1940 年间，金属钙都是用电解法生产的。所用原料是 Solvay 法制纯碱的副产物 CaCl_2 ，无水 CaCl_2 中加少量 CaF_2 或 KCl 作为电解质。电解槽采用内衬为石墨的钢箱，阴极是石墨或铁，并用水冷却。当产物钙积聚时，阴极就逐渐上升。当熔融的钙在阴极沉积时，就凝固成粘附的物质，同时被一层电解槽料所保护，使不被氧化。如果钙在熔点以下沉淀，则会得到海绵状产物。电解开始时，于 CaCl_2 中通入交流电加热，以达到 $780-800^\circ\text{C}$ 的操作温度以后电解时所用的直流电维持温度。化学效率约 60%（根据消耗每磅 CaCl_2 所得钙的量计算），功率消耗为 $33-55\text{kwh/l}$

kg.

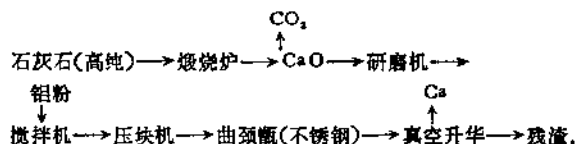
电解所得产物钙屑中含有不少氟化物、氧化物、氮化物、碳化物、碱金属和其他碱土金属,再熔化时可以除去不少杂质,但是仍然有大于 0.5% 的氯和显著量的氮存在。

(2) 铝热法

1920 年 Biltz 首先采用铝还原石灰的方法,进行小规模试验。以后在第二次世界大战初期,新英石灰公司发展了此法,开始以工业规模生产钙。反应如下:



此反应的有利条件是:在反应条件下除 Ca 以外,所有产物和反应物都不挥发。铝还原法流程图如下:



用过量石灰粉与铝粉混合,压成块状,装入不锈钢的管式蒸馏瓶中。抽真空至小于 2.7Pa,然后将管的装料一端用电炉加热至 1200℃,另一端则用水冷却。铝气化并与固态石灰反应。生产出来的钙升华到冷端收集。杂质有 0.3—0.6% Mg, 0.1—0.2% Al, 0.01—0.02% Mn, 0.02—0.1% N, 0.01% Fe 和 0.02% Si。

重蒸馏提纯钙:在真空度小于 0.67 Pa, 冷凝器温度为 300 ± 50℃ 时,在气体燃烧炉中将蒸馏器加热到 900—925℃。如表 5.11 所示^[2],重蒸馏不能减少镁的含量。许多研究工作者通过分级蒸馏从 Ca 中除去 Mg,有的曾得到 99.9⁺% 纯度的 Ca,其中含 Mg 量小于 0.01%。某实验室还得到 100g 99.95% 的 Ca,其中含 Mg 量小于 1ppm。这种 Ca 用于制备高纯 U 等。Alexander 发明了一种除去 Na 和 K 的方法,只要把蒸馏出来的钙蒸气通过 TiO₂、ZrO 或 Cr₂O₃ 的粉末,碱金属就变为不挥发的 Na₂O 或 K₂O。

CaC₂ 于石墨容器中,在真空和很高温条件下,可以分解而制成金属钙。

表 5.11 重蒸馏对钙金属纯度的影响

杂质	蒸馏前,重量%	蒸馏后,重量%
Al	0.1	0.002
Mg	0.5	0.5
Mn	0.05	0.002
N	0.06	0.005
Fe	0.01	0.03
Si	0.02	0.001

钙的用途: 近年来钙的最重要用途之一是作为制备许多稀有金属的还原剂。由于金属钙的高电正性以及 CaO 和 CaX_2 (X 为卤素) 的高生成热, 所以钙成为许多金属和合金制备的有效还原剂。如制备 Zr 、 Hf 、 V 、 W 、 Th 、 U 、 Y 、 Sc 和多数稀土金属时, 就是将它们的氧化物或氟化物用 Ca 还原而成。

高纯的 Ca 可用于制备 CaH_2 , 而 CaH_2 则用作 UO_2 、 V_2O_5 、 TiO_2 和 Nb_2O_5 等的还原剂, 同时又是 H_2 的一种来源。

精炼铅时, 把 Ca 加到熔融 Pb 中, Ca 与杂质生成不溶于铅的化合物 Bi_2Ca_3 以除去 Bi , 因而使 Pb 中的 Bi 含量降低到 0.05% 以下。

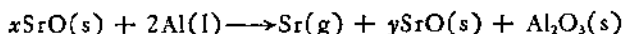
利用钙的化学活性, Ca 可作为 Fe 合金除 C 和除 S 剂、某些有机溶剂的干燥剂、石油的去 S 剂以及提纯 Ar 等惰性气体的氮吸收剂。

用 H_2 还原 Ca 和 Fe 的甲酸盐所制得的 Ca 和 Fe 混合物是制造高强度永久磁铁的材料。

虽然钙的用途不少, 但需要量不大, 因而总产量不高。

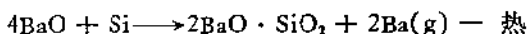
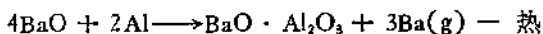
2.3.3 铯和钡

由于电解产生的 Sr 溶于电解质中, 因此不能用电解法制铯。Guntz 和 Galliot 首次成功地用铝热法还原 SrO 制得金属铯。



如果操作在真空中进行, Sr 蒸气将凝聚在仪器的较冷部位, 促使反应向右进行。设备与制 Mg 相似。

同样, 在 900℃ 时 Ba 也溶于 BaCl₂ 中, 溶解度达 30%, 因此也不能用电解法制 Ba 和用 C 还原法制 Ba。因生成 BaC₂ 而不能被采用。制备 Ba 的有效方法是铝热法或 Si 还原法。反应如下:



两个反应都是吸热反应。

可用真空蒸馏得到液态 Ba。制 Mg 的热蒸馏法可应用于制 Ba, 只要将冷凝系统作一些修改即可。金属三相点的蒸气压控制着真空中的冷凝状态。

	Ba	Ca	Mg
真空度 (Pa)	0.66	239.98	333.30
状态	真空蒸馏为液体	真空升华为固体	

Sr 在工业上没有用途, 实验室仅需要少量 Sr。由加拿大制镁公司生产。Ba 或 Ba-Al 合金可用于无线电真空中除去最后残留的气体。Ba 是最合适的真空吸气剂, 因为 Ba 既稳定又能完全处理, 又有活性能束缚住没用的气体。

2.3.4 镭

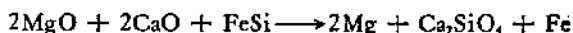
作为金属镭没有什么工业用途。镭盐最大的用途是作发光材料 (RaBr₂) 和医疗用途以及工业的射线照相 (RaSO₄, 因 RaSO₄ 不潮解)。

2.4 碱土金属的实验室制备

2.4.1 镁

早期人们用于分离 Mg 的方法, 基本上都可用在实验室中制

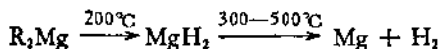
备 Mg。由于工业上已能生产很纯的 Mg，可直接应用于实验室，无需在实验室中再制备它了。如果确有必要制备少量的 Mg，则最方便的方法是 Pidgeon 和 Alexander 所提出的方法，反应如下：



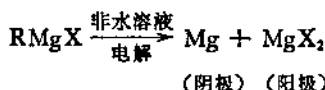
反应在一长而狭的钢弹中进行。将弹中装料的一端加热至 1150℃ 或更高温度，另一端用空气冷却。逐渐生成的 Mg 升华而出，在冷端凝聚。不需要抽真空，因为开始生成的 Mg 会扫除弹中所有的 O₂ 和 N₂。反应完毕后，必须让体系完全冷却后方能启盖。

此外下面几种方法也能在实验室中制得金属镁^[7a]。

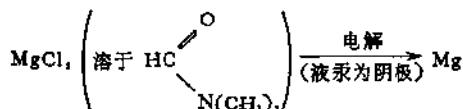
① 二烷基镁在约 200℃ 分解为氢化镁，再加热到 300—500℃，氢化镁进一步分解为 Mg 和 H₂。



② 格氏试剂在非水溶液中进行电解，阴极得到镁，阳极得到卤化镁。



③ 将 MgCl₂ 溶于二甲基甲酰胺中，用液汞作阴极进行电解可得到镁。

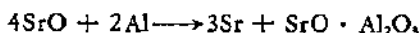


镁的提纯是在不锈钢容器中用重复升华的方法进行的。

近代工业生产的镁含有约 2ppm 的 Fe，1ppm 的 Cr 和小于 1ppm 的 Ca、Cu 和 Si

24.2 钙、锶和钡

钙和钡可以从工业产品中购买，锶则较难买到。这三种金属都可用铝热法在实验室制备。反应如下：

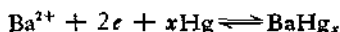


所用仪器与制 Mg 相同,但要求完全抽空,因为这些元素的蒸气压较低,并需用水将另一端冷却。Ca 和 Sr 可以直接冷凝为固体,而 Ba 先冷凝为液体。因此所用设备的设计要考虑到这些差别。建议条件如下:

金属	投料 (g)		温度 (°C)	时间 (h)
	氧化物	铝		
Ca	100	15	1200—1300	5—8
Sr	100	20	1300—1400	5
Ba	120	18	1200—1300	5—8

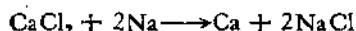
反应完毕,冷却、通入 Ar 气,然后开启弹盖。Danner 曾提出过制备很纯 Ba 或 Sr 的类似方法。

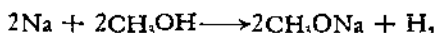
Ba 或 Sr 的汞齐适于作为还原剂。如果在真空中把汞蒸出,也可作为 Ba 和 Sr 金属的来源。汞齐的制备如下^[8,12]:



在 250ml 烧杯中装入 250g Hg 和 100ml BaCl₂ (或 SrCl₂) 在水中的饱和溶液。将一根铂丝封在一支玻璃管的一端,使之和 Hg 相接触以作为阴极。用一块 5—10cm² 的铂箔作为阳极。电流强度为 1.75—2.5 A 经过电解池的电压降为 6—7 V 电解 120—140 分钟,不时搅动 Hg 以防止汞表面形成壳层。电解完成后依次用水、乙醇和乙醚洗涤汞齐,贮存于密闭容器中。

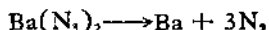
粉状钙也可以从 CaCl₂ 和金属钠制备^[4]。在 Ar 气保护下,用过量的 Na 在 850°C 反应 5 分钟,然后在 750°C 用 Ar 气吹出 Na 蒸气。冷却到室温,加少量矿物油以保护浮在混合盐上面的 Na-Ca 金属混合物。在电热板上加热混合物至 110°C,当上面的重金属熔化时,倒入矿物油中。在凝固的金属混合物里,金属钠中包藏着 10—20% 微细分散的钙晶体。把凝块切成小块,在 N₂ 气保护下逐块用甲醇处理。钠与甲醇作用生成的甲醇钠溶于甲醇中,而钙则留在容器底部。倾析分离出甲醇溶液,则得金属钙。反应式如下:





镭汞齐也可用上面制钡汞齐的电解方法制得，只是规模更小。用 RaCl_2 为原料，生成的汞齐经蒸去汞而得到镭。一部分镭能与所用石英管作用。

金属钡也可在 180°C 分解其叠氮化物而制得。反应如下：



用类似方法，Ebber 曾制得 Ra-Ba 合金，Herschfinkel 曾制备了不纯的 Ra 金属。分解温度在 $180-250^\circ\text{C}$ 。

2.5 晶体结构和同素异形体

碱土金属的晶型、原子半径以及晶格常数数据列于表 5.12^[3] 中。和铍一样，镁在以固相存在的整体温度范围内，形成六方密堆积 (hcp) 的晶体，如图 5.1 所示结构，其中八个黑球代表一个单元晶胞中每个顶点的 Mg 原子，而含有小点的球代表接近单元晶胞中心的 Mg 原子。为了表示一个完整的六方晶系，用远离中心的白球表示某些近邻的 Mg 原子。每个原子有 12 个近邻原子，相距几乎都是 $a = 3.20 \text{ \AA}$ ，而对应位置的原子所组成的平面则相距 $c = 5.20 \text{ \AA}$ 。

钙在低于 300°C 和锶在低于 215°C 时都是面心立方 fcc 结构，如图 5.2 所示，fcc 结构和上述的 hcp 结构都是球体互相接触、具有最大空间利用率 74.05% 的堆积结构。在钙的晶格中， $a = 5.59 \text{ \AA}$ ，每个原子有 12 个近邻原子，相距为 $a/\sqrt{2} = 3.95 \text{ \AA}$ 。在锶的晶格中， $a = 6.05 \text{ \AA}$ ， $a/\sqrt{2} = 4.28 \text{ \AA}$ 。温度较高时，钙和锶都有不同构型的结晶，也就是每种元素有几种同素异形变体。

金属钡象钠一样，是体心立方 (bcc) 结构。这种晶系的空间利用率为 68.02%。每个原子有 8 个近邻，相距为 $\frac{\sqrt{3}}{2} a = 4.34 \text{ \AA}$ 。镭有同样的晶系，早期有估计数值，直到 1968 年 Weigel 和 Trinkl 发表了实验结果后，才得到唯一的晶格常数 $a = 5.15$ ，列

于表 5.12 中。表 5.12 中镭的两种原子半径是分别属于配位数 8 和 12 的。

表 5.12 碱土金属单质的晶型

单质	温度(°C)	构型	堆积型	原子半径(Å)	晶格常数	
					a	c
Mg	<0—650	—	hcp	1.60	3.20	5.20
Ca	<0—300	α	fcc	1.97	5.59	
	300—450	β	fcc(较低对称性)	1.87		
	>450	γ	hcp	1.81	3.98	6.52
	>450	*	bcc		4.48	
Sr	<0—215	α	fcc	2.13	6.07	
	215—605	β	hcp	2.02	4.31	7.05
	>605	γ	bcc	1.95	4.84	
Ba	<0—700	—	bcc	2.17	5.01	
Ra	<0—700	—	bcc	2.23, 2.32	5.15	

* 表示有痕量的氮化物存在。

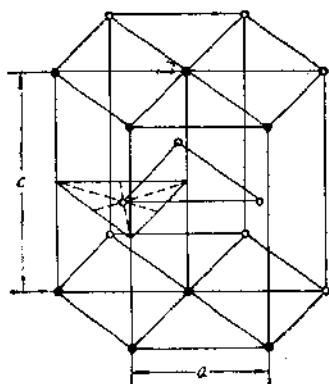


图 5.1 六方密堆积结构

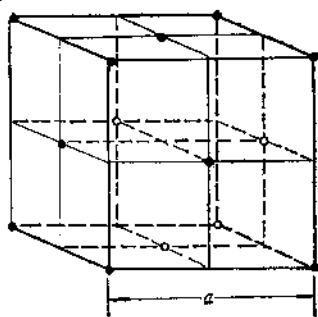


图 5.2 面心立方结构

Ca 和 Br 都有几种晶系的变化,而晶系的变化常影响到熔点和沸点的不规则变化。

Mg 和 Sr 之间不形成固熔体,因为它们在常温下不是同晶型的。Sr 和 Ca 或 Ba 都能形成固溶体,但是 Ca 或 Ba 在晶体中互相替换的组成范围是有限的,如当温度或压力大范围变化时,表现出固溶体组成变化不大。这是由于原子半径差别大以及晶体结构转变的能力有限所致。

2.6 物理性质^[1,2,10]

碱土金属的新切断面呈典型的银白色金属光泽,铍色如黄铜,在潮湿空气中都很快失去光泽。它们都相当软,且随着原子量的减少其硬度和抗张强度增加。它们的熔点高于相应的 IA、IIB 和 IIIA 族元素,但低于多数其他金属。镁在碱土金属中熔点是最低的,室温时硬度最大。由于它有中等硬度以及较大的延展性,所以可发展成薄片或拉成丝。镁也是用作结构材料的唯一碱土金属。由刮痕试验测得镁的硬度约为 2.5 (莫氏标准)。镁的电导约为铜的 9/25 或铝的 12/19,热导为铜的 5/13 或铝的 7/9。钙在惰性气体保护下,在 400℃ 可挤压成丝或棒,也可铸成锭。

碱土金属的机械性能和电学性能在相当大程度上取决于单质的结晶条件,而结晶条件又取决于样品的热处理和机械处理。纯度也是一个因素,但是内部纯度的微小变化对性质不会有太大的影响。表 5.13 列出了碱土金属某些物理性质的数值,其中括号内的数值是估算的。

表 5.14 中收集了用以计算熔融金属的液体密度和表面强力的公式^[10],式中 T 代表绝对温度。所有表面张力与温度所作的直线相交于接近 $\sigma = 0$ 的点和所有密度与温度所作的直线是平行的。这些都说明碱土金属有相等的表面能以及碱金属在液态时性质的相似性。

图 5.3 是碱土金属的蒸气压曲线。与碱金属不同，所有碱土金属单质气化时都表现出单原子分子的理想气体特性。

表 5.13 碱土金属的物理性质

性质和单位	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
密度 (gcm^{-3}) (20°C)	1.738	1.55	2.63	3.52	5 ¹⁾
原子体积 (cm^3/mol) (20°C)	13.98	25.9	33.3	37.9	41
硬度 (Brinell) (20°C)	38	14			
(Rockwell) (20°C)	50	42			
弹性模数 (kg/mm^2)	4570	2400	(1600)	1290	(1900)
抗张强度 (kg/m^2)	9,842,966	4,851,176			
电阻 ($\mu\Omega\text{cm}$) (20°C)	4.46	3.5	23	50	(100)
热导 ($\text{J/cm} \cdot \text{deg} \cdot \text{sec}$) (20°C)	1.55	1.26			
热容 ($\text{J/g} \cdot \text{deg}$)					
固态 (20°C)	1.025	0.653	0.305	0.2042	(0.126)
液态 (927°C)	1.448	0.75	0.40	0.297	(0.209)
熔点 ($^{\circ}\text{C}$) ¹⁾	649	842	768	727	700
沸点 ($^{\circ}\text{C}$) ¹⁾	1090	1484	1384	1640	<1140
熔化热 (J/g)	368	213	93.7	58.2	(38)
蒸发热 (J/g)	5242	3862	1799	1021	(502)

1) R. C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics 59th ed. (1978--1979).

表 5.14 液态金属的性质

液态金属	密度 (g/cm^3)	表面张力 (J/cm^2)
Mg	$1.834 - 2.647 \times 10^{-4}T$	$721 \times 10^{-3} - 0.149 \times 10^{-7}T$
Ca	$1.613 - 2.21 \times 10^{-4}T$	$472 \times 10^{-3} - 0.100 \times 10^{-7}T$
Sr	$2.648 - 2.62 \times 10^{-4}T$	$392 \times 10^{-3} - 0.085 \times 10^{-7}T$
Ba	$3.59 - 2.74 \times 10^{-4}T$	$351 \times 10^{-3} - 0.075 \times 10^{-7}T$

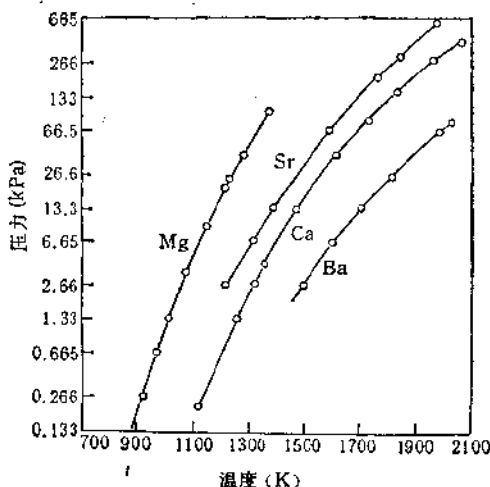


图 5.3 碱土金属的蒸气压曲线

2.7 核 性 质

当一个含有不同同位素的单质受到中子撞击时，可产生新的同位素。其数量和种类是原来同位素的核性质、同位素之间的比例以及中子能量的函数。表 5.1 已列出碱土金属的稳定同位素的天然丰度。有一种重要的核性质称为中子俘获截面，它是确定一种同位素接受一个中子的能力。表 5.15 列出碱土金属同位素实验测得的中子俘获截面的数值，单位为毫靶 (mb)，1 靶 (barn) 等于 10^{-24} cm^2 。但是这个单位只是作为衡量中子与原子核相互作用几率的大小，而不是真正的面积。除非另有注明，表 5.15 中的数据都摘自 Heeth 所汇编的数据，是属于用热中子流每毫秒照射 2000 次的数。凡有二个数值之处，每一个表示一种特殊同位素的生成，其中有一个 (m) 是通过内转换 (internal transition) 进行蜕变的。略去精确度的估算，误差一般为 10—25%。表中所列每种元素的第一个数值是其稳定同位素的天然混合物的平均截

面。

以钙为例，具有相当高截面的 ^{40}Ca 俘获一个中子而生成 ^{41}Ca ，同时放出 γ 射线。但是由于天然钙的同位素中只有 2.06% 为 ^{40}Ca ，所以 ^{41}Ca 的产率是低的。 ^{41}Ca 是不稳定的，半衰期为 165 天，失去一个电子 (β^-) 后，蜕变为钪的同位素 ^{41}Sc ，没有 γ 辐射。

已经报道的碱土金属的人工放射性同位素镁有 5 种、钙 8 种、锶 13 种、钡 9 种以及镭 15 种(不包括由铀天然蜕变而来的 ^{226}Ra)。这些人工放射性同位素蜕变时多半放出电子 (β^-) 或正电子 (β^+) 或轨道电子俘获，半衰期都很短。数据来自 Heath 的手册。

许多镭同位素的热中子截面是已知的，但是没有包括在表 5.15 中。这些截面一般很大，例如 ^{226}Ra 的热中子截面约为 206 靶 (barns)。 ^{226}Ra 以及所有它以下的同位素蜕变时均放出 α 粒子，而 ^{223}Ra 则是例外。

从可利用性以及要求足够长的半衰期的观点来看，仅几种碱

表 5.15 热中子俘获截面

Mg		Ca		Sr		Ba	
同位素	截面 (mb)	同位素	截面 (mb)	同位素	截面 (mb)	同位素	截面 (mb)
天然混合物	64	天然混合物	440	天然混合物	1210	天然混合物	1200
24	52	40	220	84	650(到 85 m) 400(到 85)	130	2500(到 131 m) 11000(到 131)
25	180	42	700				
26	30	43	6200	86	1300	132	700
		44	1100	87	—	134	160(到 135 m) 2000(到 135)
		46	250	88	5	135	5800
		48	1100			136	10(到 137 m) 400(到 137)
						137	5100
						138	3500

土金属同位素可用作放射性示踪原子。其中一些列示于表 5.16^[1]中。测定许多元素包括 ^{86}Sr 的中子截面以及从载体上分离出放射性产物的典型方法, Bayhurst 和 Prestwood 都已在文献中写出。进行放射性同位素操作时, 要求采取适当的安全措施, 并且要严格遵守管理条例。

表 5.16 作为放射性示踪原子的同位素

同位素	来 源	半衰期	蜕变产物
^{27}Mg	$^{26}\text{Mg}(n, \gamma)$, (Triga 反应器)	9.5分	β^- , ^{27}Al
^{28}Mg	$^{26}\text{Mg}(\alpha, 2p)$, (39 MeV 回旋加速器)	21小时	β^- , ^{28}Al (也有活性)
^{45}Ca	$^{44}\text{Ca}(n, \gamma)$, (Triga 反应器)	165天	β^- , ^{45}Sc
^{89}Sr	$^{88}\text{Sr}(n, \gamma)$ $^{89}\text{Y}(n, p)$	52天	β^- , ^{89}Y
^{90}Sr	核裂变	28.1年	β^- , ^{90}Y (也有活性)
^{131}Ba	$^{130}\text{Ba}(n, \gamma)$	12天 ¹⁾	^{131}Cs (也有活性)
^{139}Ba	$^{138}\text{Ba}(n, \gamma)$ $^{139}\text{La}(n, p)$	82.9分	β^- , ^{139}La
^{140}Ba	核裂变	12.8天	β^- , ^{140}La

1) 轨道电子俘获。

2.8 化学性质

碱土金属的化学性质取决于原子失去两个电子生成二价阳离子的容易程度, 也取决于离子与其他元素离子生成化合物时所排列的几何结构。一般来说, 较重碱土金属和较强氧化性的其他元素, 反应较易发生。这可从表 5.17 中汇列出的氧化物、氮化物和氯化物的生成热变化情况看出。

碱土元素的电离势、变形性和电负性, 都是有规则地随着原子序数的增大而减少, 但从 Ca 到 Ba 没有多大变化。它们的电极电势也有类似情况, 只是数值上随着原子序数的增大而增大。因此碱土金属, 特别是 Ca、Sr 和 Ba 的性质差别不大。以电负性为例, 碱土金属的电负性相差不大, 仅略大于碱金属的电负性, 且两族元

表 5.17 碱土金属的几种化合物的生成热 (kJ/mol)^[12,14]

	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
氧化物 (MO)	-610.0 -601.2 ^{1), 2)}	-636	-590.8	-558.1	(-544)
氮化物 (M ₃ N ₂)	-482.0 -461.1 ¹⁾	-429.3 -431.8 ²⁾	-381.6	-376.6	(-368)
氯化物 (MCl ₂)	-631.8 -641.4 ^{1), 2)}	-799.1 -795.8 ^{1), 2)}	-826.8 -828.4 ²⁾	-857.7 -860.2 ²⁾	(-887)

1) 数据来自 JANAF 表, 其他的生成热数据取自 H. Remy, "Treatise on Inorg. Chemistry", Vol. I, p237 (1956);

2) R. C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 59th ed. (1978-1979).

素之间有一定相似性。Mg 最大 1.56, Ca 1.22, Sr 1.10, Ba 1.02, Ra 最小, 估计为 1.0。与电负性数值相一致, Ca、Sr 和 Ba 的氧化物是强碱性的, 并且它们的稳定盐中存在着简单的金属离子 (M^{2+})。

虽然镁的电极电势高 (-2.37V), 但是镁是碱土金属中最稳定的元素。它不被大气和一些化学介质所侵蚀, 这主要是由于它能生成氧化物或氟化物等保护膜。如果经过阳极处理, 则氧化物膜的保护性能更好。点燃镁的细粉或薄片, 就产生眩目的闪光, 但是厚度超过 0.125 英寸 (0.318cm) 的大面积镁片就难以燃烧。因为金属传热很快, 而 MgO 是很差的传热体, 所以镁就不能象钢那样用氧焰切割。镁的焊接最好是在惰性气体如氦或氩气中进行, 使其不致于生成 MgO 或 Mg₃N₂。

镁粉易点燃, 如果以高于爆炸下限的浓度将镁粉悬浮在空气中点燃, 它将猛烈爆炸。在实验室试验进程中, 可观察到压力很快升高。因此要强调在生产、加工和处理镁粉时, 必须采取一切可能的保护措施。用 Clement-Fraser 仪器测定, 压力升高的最大速率大约为 266 Pa/sec, Hartmann 仪器记录的速度达 1662.5 Pa/sec^[2]。

金属镁的最重要反应之一是与水的反应。新切开并去掉油脂的镁屑, 在常温常压下, 可与纯水作用生成 H₂。由于生成不溶的

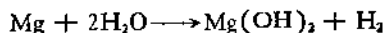
表 5.18 镁金属的反应^[1]

试剂	反应条件	反应情况	产 物
H ₂ O ₂ 空气	570℃, 200atm, 有MgI ₂ 存在 在熔点 600℃ 以上, 块状金属 ①室温条件 ②高温	燃烧发亮光 表观上没有反应 燃烧发亮光 无反应	MgH ₂ MgO 表层 MgO 阻止进一步反应 MgO 和 Mg ₃ N ₂
H ₂ O	①冷水对纯金属 ②水蒸汽对纯金属 ③冷水对镁汞齐	无反应	MgO 和 H ₂ MgO 和 H ₂
SO ₂ , CO ₂ , NO, NO ₂	红热	燃烧	主要是 MgO
CO	高温		MgO
B ₂ O ₃	热		Mg ₃ B ₂
SiO ₂	热	猛烈反应	Mg ₂ Si
BaO ₂	灼烧	爆炸	
N ₂ NH ₃ NH ₄ NaNH ₂ 或 KNH ₂	800—850℃ 热 用 I ₂ 在 350—400℃ 活化 热		Mg ₃ N ₂ Mg ₃ N ₂ Mg(NH ₂) ₂ Mg(NH ₂) ₂ + Na 或 K
C S P	600℃ 热	无反应	MgS Mg ₃ P ₂
As Si		反应 反应	
HF	① 干燥 ② 水溶液	反无应 金属溶解	MgF ₂
F ₂ Cl ₂ I ₂	① 纯蒸汽, 600℃ ② 湿 H ₂ ③ I ₂ 在无给予体的溶剂中 ④ I ₂ 在有给予体的溶剂中	燃烧发亮光 燃烧发亮光 几乎无反应 猛烈反应 慢反应 快反应	MgF ₂ MgF ₂ MgCl ₂ MgI ₂ MgI ₂ MgI ₂
稀酸 碱		快反应 无反应	Mg 盐, 酸不被还原

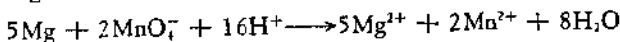
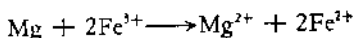
表 5.18 (续)

试剂	反应条件	反应情况	产物
C_2H_5OH	被 I_2 活化		$Mg(OC_2H_5)_2$
CH_3OH	$200^\circ C$		$Mg(OCH_3)_2$
C_6H_5I	① $500^\circ C$		MgC_2
	② $600^\circ C$		$MgC_1 + Mg_2C_2$
CH_4	$750^\circ C$		仅 Mg_2C_2
烷基或芳 基卤化物 (F 化物 除外)	醚溶液		格氏反应
Hg (CH_3) ₂	醚溶液		$Mg(CH_3)_2$

$Mg(OH)_2$ 膜,反应会自动停止。在高温下化学活性增强。第二次世界大战时,曾把镁用于手提氢气发生器以充装气象气球。当时把水蒸汽通过热金属镁以发生反应。



镁的电极电势较高体现了它的强化学活性,它能从 Zn^{2+} 离子溶液中置换出 Zn , 同样也能与 Fe^{3+} 、 H^+ 或 Hg^{2+} 离子反应。在中性或碱性溶液中反应很难进行,而在盐酸等稀酸性溶液中,反应能顺利地进行,因为酸阻止了 $Mg(OH)_2$ 膜的生成。镁可将许多元素还原为中间氧化态,例如



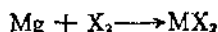
将混合均匀的 Mg 和 Fe_2O_3 点燃,反应很猛烈,并产生很高热量,这和铝粉的还原作用类似,反应如下:



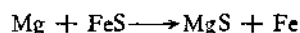
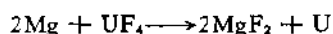
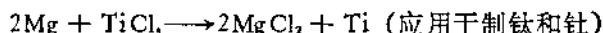
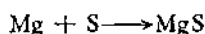
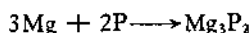
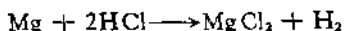
除 HF 以外,所有的普通酸都易与镁作用。 HF 酸则是由于生成难溶的 MgF_2 膜而中断反应。

金属镁与单质卤素能直接结合。在某些有机溶剂中或在高温而没有 O_2 或 N_2 存在时都可能发生此类反应,但在干燥的溴中稳

定。



在高温和没有或极少 O_2 或 N_2 存在时, 镁的其他反应如下:

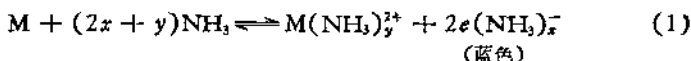


镁和 FeS 的反应可应用于铸铁中脱硫, 只要在熔化的普通脆性铸铁铸模之前, 加入少量的镁 (0.2% 或更少), 即可将硫脱除, MgS 成为熔渣。脱硫后的铸铁显有加强的韧性和延性。

表 5.19 钙、锶和钡的反应^[9]

试剂	反应情况和产物
空气	所有三种金属都生成 MO 和 M_2N_2 , Ca 主要生成 Ca_2N_2 , Ba 主要生成 BaO
O_2	所有三种金属都燃烧成 MO
N_2	缓慢加热, 所有三种金属都生成 M_2N_2
H_2O	所有三种金属都生成 $\text{M}(\text{OH})_2$ 和 H_2 , 反应随着原子序数增大而更猛烈, 但 Ba 不如 Na 猛烈
ROH	都可生成 $\text{M}(\text{OR})_2$ (醇化物) 和 H_2
H_2	缓慢加热, 都直接结合为 MH_2 , Ca 比 Ba 容易
NH_3	在 NH_3 中加热时生成 M_2N_2 和 MH_2
液 NH_3 ^[12]	都能溶解生成 $\text{M}(\text{NH}_3)_6$, 溶液呈深蓝至黑色, 蒸发后残渣为金黄色或紫铜色, 有催化剂存在时, 氨合物分解为 $\text{M}(\text{NH}_2)_2$ (氮化物), 真空中进一步加热可分解为 MNH (亚氮化物) 或 M_2N_4 (过氮化物)
CO_2	高温时作用都生成 MC_2 和 MO
酸	和镁一样, 生成盐类和 H_2

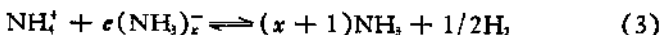
碱土金属溶于液氨生成溶剂化电子的蓝色溶液。含等当量的碱土金属和碱金属液氨溶液, 有相同的可见光谱, 这种光谱来自与溶剂化电子有关的跃迁。碱土金属在液氨中失去两个电子:



镁溶于纯氨不生成蓝色溶液。如果延长时间和将液氨加热至沸腾则有 H_2 放出。如果有强碱如 $NaOCH_3$ 或 KNH_2 存在,立即生成蓝色溶液。此现象可解释如下: 因为 Mg^{2+} 离子有相当高的电荷密度,因此,如果 Mg 起 (1) 式反应,就会强烈地加氨分解(类似于 Al^{3+} 在水中的水解):



(1) 式的溶剂化电子和 (2) 式的 NH_4^+ 离子反应生成 H_2 :



有强碱在时, (2) 式平衡向左移, 使 NH_4^+ 离子的浓度减到可忽略不计, 于是 (3) 式反应并不发生, 因此溶液变成蓝色^[8]。也可预期 Be 溶于液氨的情况将与 Mg 相似, 因为 Be^{2+} 离子的电荷密度比 Mg^{2+} 离子更高^[8]。

钙、锶和钡很活泼,需要把它们保持在惰性气体中或贮存在煤油中。它们与较不活泼金属的氧化物、硫化物或卤化物在高温时都能作用,夺取其中的氧、硫或卤素。

多数钡化合物的生成自由能比其他碱土金属相应化合物的生成自由能有较低的值,因此 Mg 和 Ca 可还原 BaO ,但是产物总是合金。用镁处理 BaO 能生成“活化”的合金,用于吸收氧化性气体。

钡能与多数金属作用。但铁是最不易与它作用的金属。钡与许多金属如 Mg 、 Pb 、 Pt 、 Si 、 Sn 、 Zn 、 Al 和 Hg 作用生成合金或金属间化合物。作为金属还原剂来说,钡不如钙。

2.9 碱土金属的生理作用^[1,2,9]

除镁以外,人们不能直接与碱土金属接触,因为这些金属易被湿气所腐蚀,而腐蚀产物都是强碱,会伤及皮肤。

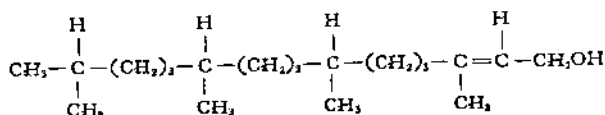
在潮湿的土壤中存在 Mg^{2+} 离子和 Ca^{2+} 离子,它们在大多

数表面水所溶解的固体中分别占 5% 和 25%。所以它们可被各种动物和植物所利用,对动植物的生存起着重要作用。

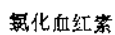
1906 年当 Tswett 发表了用色谱吸附分析把叶绿素分离成组分后不久, R. Willstätter 证明镁以配位键存在于叶绿素分子中。Willstätter 对叶绿素进行了大量的研究工作,并出版了第一部关于叶绿素的书籍,因此在 1915 年得到了诺贝尔奖金。以后许多工作者对叶绿素作了大量工作,发表了不少文章,出版了专集论文。叶绿素之所以如此重要,是因为它在阳光影响下能在植物体内起光合作用。它的最主要成分是叶绿素 a 和叶绿素 b,在较高等植物中 $a:b = 2.5 \pm 0.5 - 1.0$ 它们都能溶于丙酮、苯、 CS_2 或二噁烷中,但在冷的甲醇中溶解得很少。经特殊处理可得到叶绿素 a 的蓝-黑色针状结晶,叶绿素 b 为深绿色片状结晶^[2]。

近年来日本 Tanaka 和 Hara 观察了营养液中谷类光合作用的活性与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度的关系。他们发现,需要多于 0.6 mgMg/dm^3 才能产生叶绿素,其中 20% 的 Mg 用于生成叶绿素。当 Ca/mg 比值高时, Mg 对叶绿素生成的影响减小,因而叶子的光合作用活性减少。为了诱导一片叶子的光合作用活性, Ca 含量应至少为 0.4—0.9%, Mg 含量为 0.15—0.5% 以及 Mg/Ca 比为 0.3—1.0^[15]。

叶绿素 a 和叶绿素 b 都是含镁的吡咯衍生物,为不饱和伯醇即叶绿醇 $C_{20}H_{39}OH$ 的酯,后者的结构式为:



有趣的是,叶绿醇也是维生素 E 和维生素 k 的组分。叶绿素 a 在不同植物中与脂蛋白以不同方式组合得到三种配合物,它们具有不同的吸收光谱,故分别称为 Ca695 (少量), Ca685 和 Ca672。比较叶绿素 a、叶绿素 b 和氯化血红素 (哺乳动物血中存在) 的结构,可以看出它们的结构非常相似^[2]。



叶绿素为什么能依靠叶绿素 a 和叶绿素 b 使植物进行光合作用,把空气中的 CO_2 与 H_2O 制成碳水化合物,这是一个很多人研究而尚未完全弄清楚的问题。现在许多研究工作者正在设法模拟叶绿素 a 和 b 来进行人工模拟光合作用。

钙和镁都能调节植物和动物体内磷酸盐的输送和沉积。骨和牙中钙、镁的含量特别高。有证据表明血液中钙镁与钠钾之比对循环系统是重要的。

钙对于所有细胞生物体都是必需的。无论在肌肉、神经、粘液和骨骼中都有与 Ca^{2+} 离子结合的蛋白质。在食物中需要不断提供钙质,因此钙有许多重要的生理功能,如钙是乳汁的正常成份;它在凝血过程中也起重要作用;它在控制肌肉细胞和神经细胞的反应中起着不可缺少的作用;它影响细胞膜的渗透作用;它还在某些酶体系中起作用等等。一个成年人每天需要钙的正常量为 0.7—1.0 g。

钙约占人体重量的 2%,而其中约 99% 的量是在骨骼和牙齿中。一种羟基磷酸盐 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{OH}$ [即 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$] 是这些结构的主要无机物组分。在血中钙的正常浓度为每 100ml 血浆 9—11.5mg。一部分以 Ca^{2+} 离子存在而另一部分则结合到血红蛋白上。

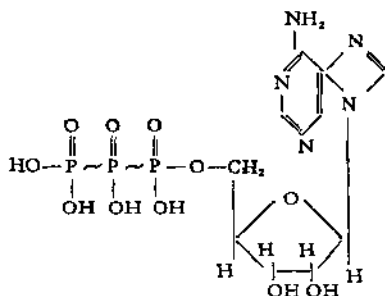
肌肉和神经细胞对外来刺激的反应受到 Na^+ 、 K^+ 、 OH^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 H^+ 离子相对浓度的影响。这些离子之间的浓度比值通常比任何一种离子的浓度更为重要。例如: Ca^{2+} 和 K^+ 离子的相对浓度对控制心脏肌肉的反应是重要的。 Na^+ 和 K^+ 离子的增加,能使神经易受刺激,但可由 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子来抵消。在人体组织或液体中维持这些离子浓度呈一定比例分布,对传递和执行神经脉冲是最宜的。

现在人们已经清楚,在放松神经传递器时,需要 Ca^{2+} 离子。神经受到刺激时,神经末梢释出原肾上腺素酶。当没有 Ca^{2+} 离子存在时,这两者并不释出。某些激素的分泌与放松神经传递器一样,也与 Ca^{2+} 离子有关。激素结合到特殊靶细胞膜上,并刺激腺苷酸

环化酶,把 ATP 转化为环状 -AMP*. 环状 -AMP 与 Ca^{2+} 离子一起能引起许多功能。

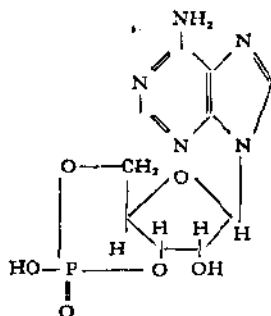
钙在组织中必须起正常作用才能维持无机盐的平衡。例如抽风与血中 Ca^{2+} 离子浓度过低有关,其特征表现为刺激反应性的增加和肌肉的抽动。只要注射钙化合物如葡萄糖钙的溶液,就可以立即解除此病。

* ATP 即三磷酸腺苷,是生物细胞中游离存在的主要核苷酸之一。其结构式如下:



它的分子中含有两个高能磷酸键(以~表示)。高能磷酸键键能约为 50, 208 J/mol, 而普通磷酸酯键键能为 8368 J/mol, 因此, ATP 是生物体中主要的贮能物质。在代谢过程中,对于能量的贮存、转移和利用起着极其重要的作用。

环状 -AMP 即 3',5'-环状磷酸腺苷,也是生物细胞中普遍存在的一种游离核苷酸。其结构式如下:



环状 -AMP 在生物体中是作为激素作用的第二信使,具有广泛的控制及调节机体的生化和生理功能作用。当从内分泌腺所分泌的激素(作为第一信使)到达该激素所起作用的靶细胞膜时,与细胞膜结合并刺激存在于膜中的腺苷酸环化酶把细胞中的 ATP 转化为环状 -AMP。这个环状 -AMP 在细胞内呈现出激素的作用。

Ca^{2+} 离子在骨细胞和原形质之间进行连续交换,是一种自调节机制。由于这种自调节作用,血中钙的浓度水平就能维持在正常范围以内。骨结构主要由不溶性的 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 组成,小部份较不安定的 Ca^{2+} 离子沉积物与碳酸盐和柠檬酸盐结合在一起。在血和骨中, Ca^{2+} 离子(有时还有 Mg^{2+} 离子)的交换很快,因而可以维持血中 Ca^{2+} 离子的正常浓度。如果血中 Ca^{2+} 离子的浓度水平变得非常低,甲状旁腺将受到刺激,把骨中不易溶的结构物溶解下来,使血的原形质中 Ca^{2+} 离子浓度维持在正常水平。

血的凝结是一系列的复杂反应。其中包括在凝血激活酶与 Ca^{2+} 离子共同的催化下,原形质中不活泼的辅酶、凝血酶原转变为凝血酶。如果一系列反应中停止了其中任何一个,就会阻止凝血作用。所以如取消 Ca^{2+} 的作用就会阻止凝血作用。在血的分析样品中需要加入 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 以使 Ca^{2+} 离子沉淀为 CaC_2O_4 而除去,这样才能保持血液不凝结。如果这种血是用于输血的,则不能用有毒的草酸盐而应改用柠檬酸盐使 Ca^{2+} 离子成为电离度小的配合物而降低浓度。

人们已经知道肠粘液蛋白质中维生素D促进了使原蛋白质转化为与 Ca^{2+} 离子能结合的蛋白质的过程,在这种蛋白质中同时有磷酸根存在。很可能在天门冬氨酸和谷氨酸中的羧基和磷酸根参与钙离子的结合。比较二价阳离子对这种蛋白质的亲和力为; $\text{Ca}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \sim \text{Co}^{2+}$ 。在老鼠肝和牛肝的线粒体中,糖蛋白(可能是糖磷蛋白)都有两类不同 Ca^{2+} 离子键合的位置。

电子显微图证明,组成肌肉纤维的原纤维是由肌动蛋白(薄纤维)和肌动球蛋白(原纤维)有规则地排列组成。肌动蛋白纤维又由三种蛋白质——球状肌动蛋白、球状肌钙蛋白和纤维状原肌球蛋白组成的。 Ca^{2+} 离子原来储存在肌质网膜(S、R、膜)中,由外界来的冲力很快传播到S、R膜上, Ca^{2+} 离子通过S、R膜,再结合这三种蛋白质之一称为肌钙蛋白上,拧开肌动蛋白,使之结合到载有ATP的肌动球蛋白头上,并催化ATP水解成ADP。同时,

释放出的能量强迫肌动球蛋白头和肌动蛋白纤维之间的桥旋转到一个新的角度,这样就把原纤维和薄纤维拉在一起,缩短了肌肉。当新的 ATP 结合到肌动球蛋白头上时,桥就分开,冲力消失后, Ca^{2+} 离子很快被活性 Ca 泵再吸回到肌质网中。结合 Ca^{2+} 离子的蛋白质肌钙蛋白是由三个亚单位组成的: TN-I, TN-T, TN-C。TN-I 对 ATP 酶有抑制作用, TN-T 结合到原肌球蛋白上,而 TN-C 结合着 Ca^{2+} 离子。 Ca^{2+} 离子结合到肌钙蛋白上时改变了后者的构型,通过原肌球蛋白传递到肌动蛋白,抑制住 ATP-肌动球蛋白头配合物的 ATP 水解,这就引起一次肌肉的收缩。

Ca^{2+} 离子结合到某些酶上,使酶变成活性构型或使酶稳定。如 α -淀粉酶 (α -amylase) 是一种很被人熟知的能被 Ca^{2+} 离子稳定化的酶。人们认为稳定化是通过在某些氨基酸残基之间生成一个桥团而达到的,此桥团的稳定化作用类似于二硫桥。胰线脱氧核糖核酸酶 A 能被 Ca^{2+} 离子稳定化,不起蛋白质水解作用,并找到了两种类型的 Ca^{2+} 离子结合位置。

表 5.20 中列出了某些神经组织中结合钙的蛋白质^[9]。

表 5.20 神经组织中结合钙的蛋白质

蛋白	来源	分子量	非蛋白质组织	结合钙的强度 (稳定常数)
CBP-I	猪脑	13,030	10mol 的磷酸盐	4.0×10^4
CBP-II	猪脑	13,000		4.0×10^4
CBP	枪螯和乌贼 的光学耳朵	13,000—15,000		1×10^3
S-100	哺乳动物脑	7,000(亚单位)		9.6×10^3

生物体中 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 生成不溶化合物,这类化合物被有机体利用或为硬的骨骼或壳料。各种生物中钙化的骨骼和硬壳列于表 5.21^[9]。

表 5.22 中总结了钙结合蛋白的性质^[12]。钙结合常数在 10^3 — $10^7/\text{mol}$ 范围,这意味着不同的蛋白质控制的游离 Ca^{2+} 离子的浓度在 10^{-3} — 10^{-7}mol/l 。这是在不同生物体中找到的 Ca^{2+} 离子浓

度范围,在稳定常数和蛋白质功能之间似乎有一种相互关系。

表 5.21 各种有机体的钙化骨骼和硬壳

生物类别	磷酸钙	碳酸钙	草酸钙
无脊椎动物	存在于原生动物,腔肠动物,节肢动物和腕足动物中	存在于大多数骨中,如硬壳、软壳、外骨骼和内骨骼	偶然从昆虫卵中和幼虫表皮中找到
脊椎动物	存在于骨骼、齿质和珐琅质中,沉积在钙化的角蛋白中	存在于鸟和爬行动物的蛋壳中和在钙化了的角蛋白中	存在于软组织中并存在于与骨结合的地方
低等生物	存在于某些细菌中	存在于细胞中	存在于某些藻类和大多数苔藓和蕨类中

表 5.22 钙结合蛋白质的性质

蛋白质	分子量	磷酸根	糖类	钙结合常数 (mol)	每摩尔结合的 Ca^{2+} 摩尔数
微细的白蛋白 (Parvalbumin)	12,000	无	无	$\begin{cases} 10^7 \\ 5 \times 10^4 \end{cases}$	$\begin{matrix} 2 \\ 3 \end{matrix}$
线粒体中 Ca^{2+} -结合蛋白质(牛类)	42,000	有	有	$\begin{cases} 10^7 \\ 10^3 \end{cases}$	$\begin{matrix} 3 \\ 2.5 \end{matrix}$
糖蛋白(软骨)	200,000		有	$\begin{cases} 10^7 \\ 10^4 \end{cases}$	$\begin{matrix} 2 \\ 600 \end{matrix}$
肌钙蛋白-C (Troponin-C)	24,000	无	无	5×10^6	1
鸟类肠内 Ca^{2+} -结合蛋白质	26,000	有	无	2.6×10^6	3—5
线粒体 Ca^{2+} -结合蛋白质(老鼠)	67,000	有	有	$\begin{cases} 2.5 \times 10^8 \\ 2 \times 10^3 \end{cases}$	50
肌质网 (Sarcoplasmic reticulum)	7,000—10,000			$\begin{cases} 2 \times 10^6 \\ 10^4 \end{cases}$	
胰腺 DN 酶 A	31,000	无	无	$\begin{cases} 7 \times 10^4 \\ 5 \times 10^3 \end{cases}$	$\begin{matrix} 2 \\ 3 \end{matrix}$
CBP II-(猪脑)	11,500	有	有	4×10^4	
CBP (枪乌贼和乌贼)	14,000			4×10^4	
(Calsequestrin)	44,000	无	无	2.5×10^5	43
S-100	7,000			1×10^3	8—10

锶是痕量元素，常伴有钙，尚未发现有明显的生理作用。在医药上 SrBr_2 曾被用作含 Br^- 离子的镇静剂。锶的可溶盐都是极毒的，实际上 BaSO_4 乳剂常口服作为 X 射线透视肠胃道的不透明剂。

钡盐的毒性是刺激肌肉(不发生神经刺激作用)，对心脏很毒，像毛地黄强心剂的作用一样，能引起心室的纤维性抖动。钡中毒的征兆是：过量流涎、呕吐、腹绞痛、猛烈腹泻、痉挛性的发抖、强脉、高血压以及肾、肠和胃出血。 BaCl_2 的致命量为 0.8—1.0g。溶解度较小的 BaS 和 BaCO_3 的致命量较之为大些，但要注意，他们在胃里可被 HCl 转化为溶解度大的 BaCl_2 。钡中毒死亡很快，一般为几小时到几天。

在化学性质上镭和钡十分相似。由于稀少，人们不大会碰到足量的镭以引起任何中毒现象。但是镭的放射性能损坏细胞，也可能会改变染色体。镭盐早就用于治疗癌病，但是现在大部分已被 ^{60}Co 所代替。应该采取措施，避免不受控制地暴露于镭或其他元素的放射性同位素中(如 ^{90}Sr) 而受到伤害。

2.10 分析化学^[1,2,6,10]

2.10.1 定性和半定量分析

在经典的定性分析系统中，是先以氯化物、硫化物或氢氧化物的沉淀除去碱土金属和碱金属以外的阳离子，然后在 NH_3 和 NH_4Cl 存在下，调节 pH 为 10，用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 将 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 离子一起沉淀为碳酸盐。加入 NH_4Cl 的目的是降低 OH^- 离子的浓度，使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不沉淀。经过滤分离后把这些碳酸盐沉淀溶于 HCl 中，用此接近于中性的溶液分别检定 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 离子。如取部分溶液加入饱和 CaSO_4 溶液，有白色硫酸盐沉淀就证明 Ba^{2+} 或 Sr^{2+} 离子的存在。加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的稀醋酸溶液有黄色沉淀证明有 Ba^{2+} 离子存在。上面的溶液先用稀醋酸酸化，然后加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液，白色沉淀表示可能有 Ca^{2+} 离子存在， Sr^{2+} 和

Ba^{2+} 离子也会干扰,所以必须用焰色反应确证之。

用上面的 BaCrO_4 和 CaC_2O_4 沉淀,分别加入少量 HCl 使成较浓溶液,或将原始溶液浓缩,然后用铂丝圈沾取溶液放在火焰上灼烧,砖红色火焰将证明有 Ca^{2+} 离子存在, Sr^{2+} 呈鲜红色而 Ba^{2+} 离子呈黄绿色。

取过滤出 BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 后的滤液数滴,加入 2 滴三乙醇胺溶液,1 滴铬黑 T 溶液,此时溶液呈红色。再加入 EDTA 溶液变为蓝色,证明有 Mg^{2+} 离子存在。检出限量为 $0.03\mu\text{g}$ 。也可取过滤碳酸盐沉淀后的滤液,加入 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液可直接将镁沉淀为 MgNH_4PO_4 。如果 Mg 量很少,应先驱除铵盐,溶于一滴 HCl 和少许水中,取出一部分加稀 NaOH 溶液沉淀为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。另一部分再用 MgNH_4PO_4 沉淀确证之。

表 5.23 碱土金属有用的光谱线

方法	波长 (nm)				
	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
电弧光谱	516.7	612.2	460.7	553.6	482.6
	518.4	422.7	420.6	611.1	
火花光谱	279.6	393.4	407.8	455.4	468.2
	280.3	396.8	421.6	493.4	381.4
火焰光谱	285.2	422.7	460.7	553.6	
	383.8 ¹⁾	622.0 ¹⁾	407.8	493.4	
原子吸收	285.2	422.7	460.7	553.6	
	202.5	239.9	407.8	455.4	

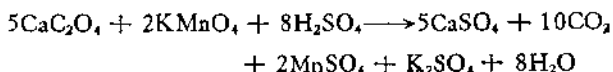
1) 表示带中心波长。

碱土金属的现代定性分析和半定量分析是应用光谱法进行测定。表 5.23 中表示出用不同方法所采用的合适的谱线^[1]。当然它们的完整光谱还含有许多其他谱线,而其他元素或化合物的谱线或谱带也会引起正的干扰。阴离子中如 PO_4^{3-} 可与碱土金属生成挥发性低的化合物,因此易于引起负的干扰。但是可以在样品和基准物中都加入过量钼盐以消除此干扰。

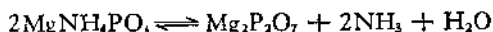
2.10.2 定量分析

(1) 重量法和容量法

在许多实际工作中,因为锶和钡的含量一般很少,故一般只要求测定钙和镁。首先,在中性弱酸性或氨溶液的样品中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,使 Ca^{2+} 离子以 CaC_2O_4 沉淀析出而与 Mg^{2+} 离子分离。过滤晶状 CaC_2O_4 沉淀,并用稀 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液洗涤。由于沉淀中可能包藏一些或吸附一些 MgC_2O_4 ,用稀酸溶解 CaC_2O_4 沉淀进行一次再沉淀。灼烧沉淀物以 CaO 形式称重,或把沉淀溶于稀 H_2SO_4 中,用标准 KMnO_4 溶液滴定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的含量。反应如下:



将两次沉淀的滤液合在一起,加入 NH_4OH 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,使 Mg^{2+} 沉淀为 MgNH_4PO_4 。如果滤液中含有碱金属元素,也要再沉淀一次,最后沉淀通常以灼烧为 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的形式称重。反应如下:



另一种测定镁的方法是:除去所有的干扰元素后,在氨水介质中用 8-羟基喹啉沉淀。在 105°C 或 160°C 将沉淀烘干后,分别以 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_2\text{Mg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或无水 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_2\text{Mg}$ 称重。也可灼烧为 MgO ,或在酸性溶液中用 KBrO_3 - KBr 标准溶液与 8-羟基喹啉反应,过量的 Br_2 则以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液进行碘量法返滴定。

硫酸钡沉淀不能用于分离,因为它的溶解度太小,难于进一步操作。但是硫酸钡沉淀作为最后一步沉淀,并进行称量,则比较有利,因为它易于干燥、称量或放射性计数^[6]。在 5—500 mg 量范围内的钡通常可用 BaSO_4 重量法测定。在含有 Ba^{2+} 离子的热溶液中,加入稍微过量的稀 H_2SO_4 可使 BaSO_4 沉淀完全,然后过滤、洗涤并在 800 — 850°C 灼烧和称量。如果 Pb^{2+} 离子没有预先除去,当加入 SO_4^{2-} 离子时会引入 PbSO_4 沉淀。 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 与 Ba^{2+}

共沉淀的方法是：加入相当于所有碱土金属总量的 EDTA，再加入比 Ba^{2+} 离子稍过量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，然后逐渐加入 MgCl_2 溶液以置换 BaEDTA^{2-} 配合物中的 EDTA，使得 BaSO_4 沉淀析出。

采用 Rawson 法能很好地分离锶和钙。此法是用浓 HNO_3 萃取干燥过的硝酸盐，其中 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 可溶于浓 HNO_3 ，而 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 不溶。硝酸浓度以 60—80% 为宜。70—80% HNO_3 虽然能使 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 完全沉淀，但同时会含有一些 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。只有用 60% HNO_3 所沉淀的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 可减少受 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的沾污^[6]。如果有 Ba^{2+} 离子存在，则它会与 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 沉淀混在一起。不溶的硝酸盐晶体在 135℃ 干燥、称量，然后将此硝酸盐结晶溶于水中，在 NH_4Ac 存在下，使 Ba^{2+} 离子沉淀为 BaCrO_4 ，溶液中纯的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 可以结晶回收。如果有镭存在，它总是和 Ba^{2+} 离子混在一起。

硬水是由于水中存在着 Ca^{2+} 盐和 Mg^{2+} 盐，因此在水质分析中， Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子的测定是很重要的。早期都是用皂化法估计水的硬度，方法是测量用以沉淀碱土金属的钠肥皂溶液的量。当皂液刚加到过量时，摇动测定液产生泡沫，表示已达终点。现此法和其他费时的测定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的方法已经被络合滴定法所代替。

(2) 钙、镁的络合滴定

用 EDTA 标准溶液滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子是目前广泛采用的方法。首先取一份溶液，调节 pH 为 10，用络黑 T 为指示剂，以 EDTA 标准溶液滴定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子的总量。另取一份溶液，用 NaOH 调节 pH 约为 12.5，此时 Mg^{2+} 离子形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀或生成 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 羟基配合物，然后用红紫酸铵或铬蓝-黑 R 为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定 Ca^{2+} 离子。

如有 Sr^{2+} 离子存在，则结果包含在 Ca^{2+} 离子含量中。天然水中不大可能会有 Ba^{2+} 离子，即使有也可以加入 SO_4^{2-} 除去干扰。有关碱土金属与 EDTA 的配合常数如下：

M-EDTA^{4-} 在 20℃， $\mu = 0.1$ 条件下的稳定常数^[6]：

	Mg	Ca	Sr	Ba
pK	8.67	10.59	8.63	7.76

MgEDTA²⁻ 的稳定性小于 CaEDTA²⁻ 的稳定性, 这种特殊情况是由于配体太大而 Mg²⁺ 离子太小, Ca²⁺ 离子能生成最稳定的 EDTA 配合物而 Ba²⁺ 离子 EDTA 配合物最不稳定。如有 Fe³⁺ 和 Al³⁺ 等离子存在, 可用三乙醇胺在酸性介质中把它们掩蔽起来, 使不致于干扰 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 离子的滴定。

(3) 比色法

表 5.24 中列出了用于鉴定或分光光度测定痕量碱土金属的几种试剂, 并附列了参考文献^[1]。迄今还未见关于铯和钡特效试剂的报道, 对所列试剂的概述和用途可参考文献 [15], 在大多数情况下, 碱土金属离子必须先与其他金属离子分离, 以免干扰。

表 5.24 碱土金属的比色试剂^[1]

检测离子	试剂
Mg ²⁺	钛黄
Ca ²⁺	乙二醛肟二(2-羟基缩苯胺)
Ca ²⁺ 、Sr ²⁺ 和 Ba ²⁺	喇叭偶氮(III) 邻甲酚酞络合酮
Ba ²⁺	玫棕酸钠

(4) 离子交换与放射分析法^[6]

离子交换法不能快速分离碱土金属, 但是可用于把碱土金属与裂变产物和中子辐射产物相分离以及碱土金属自己互相分离, 从而引进放化了测定。用磺酸型阳离子交换树脂或用强碱型的阴离子交换树脂都能达到分离的目的。

阳离子交换: Dowex-50 (相当于国产强酸 1[#]) 吸附相同价态离子的次序是: 水合度较小的离子首先吸附, 碱土金属中 Ba²⁺ 离子先被吸附, 然后 Sr²⁺ 离子, Ca²⁺ 离子最后。当用配合剂从树脂上淋洗碱土金属离子时, 淋出次序取决于金属配合物的相对稳

定性,一般 Ca^{2+} 离子先淋出。例如在 Dowex-50 树脂 $1\text{ cm}^2 \times 15\text{ cm}$ 的柱上, Tompkins 分离放射活性的 Sr、Ba 和 Ra。原始溶液含 20 mg Sr^{2+} 离子、 20 mg Ba^{2+} 离子和 $20\text{ }\mu\text{g Ra}^{2+}$ 离子,用 0.5 mol/l 柠檬酸铵溶液淋洗,调节 pH 为 7.8,流速为 0.3 ml/min 。最初 4 ml 的淋出液中包含所有的 Sr^{2+} 离子,第二个 4 ml 中包含所有的 Ba^{2+} 离子,最后 $8-10\text{ ml}$ 中是 Ra^{2+} 离子。又如用 Dowex-50 离子交换法进行尿中锶和钡的放射分析。尿中所含碱土金属先变为 EDTA 配合物,调节 pH 为 5.5,然后通过交换柱。用柠檬酸和 EDTA 的溶液($\text{pH}1.5$)淋洗 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,再用 0.5 mol/l HCl 溶液淋洗 Na^+ ,最后用 6 mol/l HNO_3 溶液从柱上淋下 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} ,然后进行放射分析。

阴离子交换: Dowex-1 (相当于国产强碱 201[#]) 柱先经碱处理,然后用以分离 ^{90}Sr 和 ^{90}Y 。 ^{90}Y 成为 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 留在柱上,也可用强碱型的 Dowex-1 柱分离 ^{140}Ba 和 ^{140}La 。 Ba^{2+} 和 La^{3+} 在 0.1 mol/l 的 HCl 溶液中通过柱时, ^{140}La 留在柱上,淋出液中含纯 ^{140}Ba ,再用水洗出混在柱中的 ^{140}Ba ,进行放射分析。柱上的 ^{140}La 可用稀 HNO_3 溶液淋出。也可用 0.05 mol/l 柠檬酸铵 ($\text{pH}7.5$) 处理树脂,然后用以分离碱土金属。如将 MCl_2 加到柱上,用 $\text{pH}7.5$ 的 0.05 mol/l 柠檬酸盐溶液淋洗, Ba^{2+} 先被淋出,然后为 Sr^{2+} ,最后为 Ca^{2+} 离子。

(5) 其他方法

在水溶液或混合溶剂中,适当调节 pH 值和适当的配合剂,就能用色谱法分离碱土金属离子。

中子活化分析对检定锶和钡都是很灵敏的,但对于钙和镁的灵敏度较差。X 光荧光法对钙和锶比对钡和镁灵敏。碱土元素都显示出极谱波,但数值在很负的范围 ($-1.8- -2.3\text{ V}$),因而极谱法难得应用于碱土金属的分析测定。在地球化学研究中,同位素稀释质谱法有时用于测定锶,但较少用于测定钡。Ingamells 等曾报道了测定硅酸盐岩石中钡和锶的分析方法研究^[3],如同位素稀释质谱法、火焰发射光谱和火焰吸收光谱、发射光谱分析和放射光

谱测定、X光荧光光谱和中子衍射法等仪器分析方法以及经典重量法(如硫酸钡法和铬酸钡法测钡)。

其中同位素稀释质谱法、放射光谱测定以及X光荧光法中的直接稀释技术都能满意地测定硅酸盐岩石中钡和锶的含量。原子吸收光谱以及X光荧光光谱中 LiBO_2 熔融法都只能满意地测定锶而难以测定钡。重量法测钡只适应于高百分含量的钡。

应用离子选择电极可以测定溶液的活度而不是浓度。现在已经设计出适用于钙或钡溶液的电极,测钙电极用含有部分酯化的磷酸的液膜,而测钡电极用含 BaSO_4 的硅酮橡胶或石蜡的膜。但是它们的选择性都没有完全达到要求。

天然矿石中痕量钍的测定一般是根据钍的放射性或它的子体氡的放射性。经典的射气法是在电离室中收集发射出来的氡,然后对射出的 α 粒子计数。 1g 钍每天产生 $1.2\mu\text{g}$ 的氡。平衡时约存在 $6.5\mu\text{g}$ 的氡,相当于标准条件下 0.66mm^3 的体积。少量的钍样可以直接对 α 粒子计数。扣去来自氡的 α 粒子。如果已达到平衡也可以计算 γ 辐射。这两类计数法中,任何一种都能在适当的分光计中进行。

工业量钍的检定通常直接以溴化物或氯化物称量。事先熔融排除湿气,其纯度可用比色法测定。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar et. al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry" Vol. 1(1973).
- [2] R. E. Kirk and D. F. Othmer, ed., "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed, (1967) (a) Mg: Vol. 12, pp. 667—736; (b) Ca: Vol. 3, pp. 917—925 Vol. 4, pp. 1—27; (c) Sr: Vol. 19, pp. 48—54; (d) Ba: Vol. 3, pp. 77—97; (e) Peroxides of Alkaline Earths Vol. 14, pp. 750—751; (f) Chlorophyll: Vol. 5, pp. 339—344; (g) Titanates of Alkaline Earths: Vol. 20, pp. 411—413 (h) Hypochlorite of Perchlorates of Earths: Vol. 5, pp. 16—20; pp. 67—70.
- [3] 张守范编,《矿物学》,第五篇,第六章和第十三章(1957).
- [4] T. P. Whaley, "Inorganic Syntheses", E. G. Rochow ed., Vol. VI, 18(1963).
- [5] P. J. Darrant and B. Darrant, "Introduction to Advance Inorganic Chemistry" (1962).
- [6] National Academy of Sciences, National Research Council, Nuclear Science Series, "The Radiochemistry of Ba, Ca and Sr", (1960).

- [7] Friedhelm Korte, "Methodicum Chemicum" Vol. 7, "Main group Elements and Their Compounds", (a) pp. 84—100; (b) pp. 101—111; (c) pp. 12—15; (d) pp. 70—71 (1977).
- [8] J. J. Lagowski, "Modern Inorganic Chemistry", (1972).
- [9] E. I. Ichiro Ochiai, "Bioinorganic Chemistry, An Introduction", Part II, Chapter 15, Section 4(1977).
- [10] C. D. Ingamells, D. H. Anderson et al., *Anal. Chim. Acta*, 53, p. 345—360. (1971).
- [11] 徐祖耀著,《金属学原理》,上海科学技术出版社,第一版,第152—157页,(1964).
- [12] B. C. Marklein et. al., "Inorganic Syntheses", H. S. Booth, ed. Vol. 1, p. 11(1939).
- [13] R. Remy, "Treatise on Inorganic Chemistry" Vol. 1, p. 237, (1956).
- [14] R. C. Weast, ed., "Handbook of Chemistry and Physics" 59th ed. (1978—1979).
- [15] C. A. 77, 113060C(1972).
- [16] E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd ed., Interscience Publishers, Inc., New York (1959).

5.3 合金^[1,4]

碱土金属的合金主要是镁的合金。

用在镁合金中主要的合金元素是铝、锰、钍、稀土、铈、锡、锌和锆。加入稀土金属的镁合金，加热温度高达 300℃ 时，仍然保持着很好的机械强度，而其他合金在高于 150℃ 时，强度即很快减弱。典型镁合金的弹性模数约为 45.5 万 kg/cm²，刚性模数约为 16.8 万 kg/cm²，泊松比 (Poisson's ratio) 为 0.35。

图 5.4—图 5.8 表示某些常见的合金元素与镁组成二元体系的相图。图 5.9 表示最重要的三元体系 Mg-Al-Zn 的相图^[1,2]。工业上应用的大多数镁合金是含富镁的固溶体或以中间相作为第二组分的亚低共熔体。从图 5.4 可以看出，在平衡条件下，Mg-Al 体系 α 固溶体在低共熔温度下 (437℃) 含铝量可以高达 12.7%。但

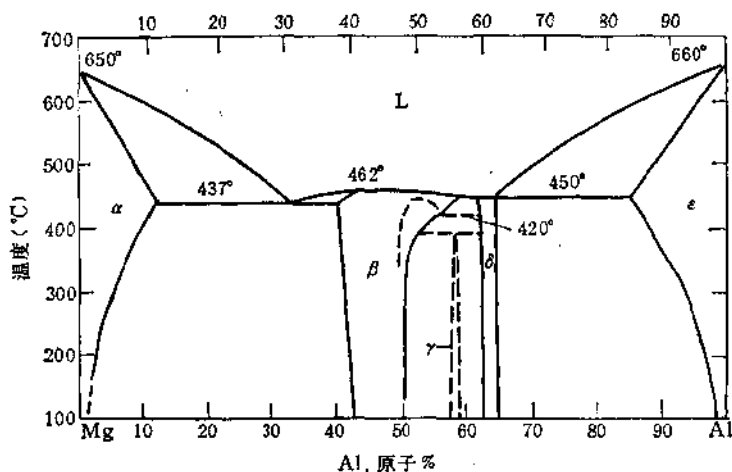


图 5.4 Mg-Al 体系。这一体系是很重要的，因为铝是作为常温下所有铸件和锻件合金的一种成分

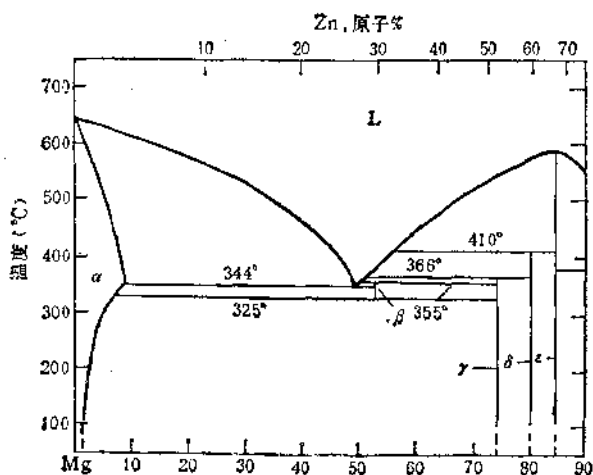


图 5.5 Mg-Zn 体系,这一体系的重要性在于锌在铸造和锻造合金中具有增强的特性

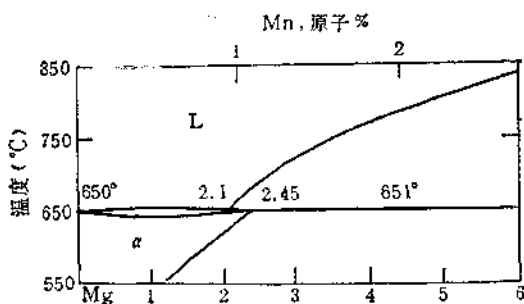


图 5.6 Mg-Mn 体系,这一体系之所以重要是因为 Mn 能增强合金的耐腐蚀性和强度

是,由于铝能慢慢地扩散,使得原晶体产生一种晶内偏析现象,形成了一种由富镁晶体(即 α 固溶体)和 β 相组成的低共熔体。因

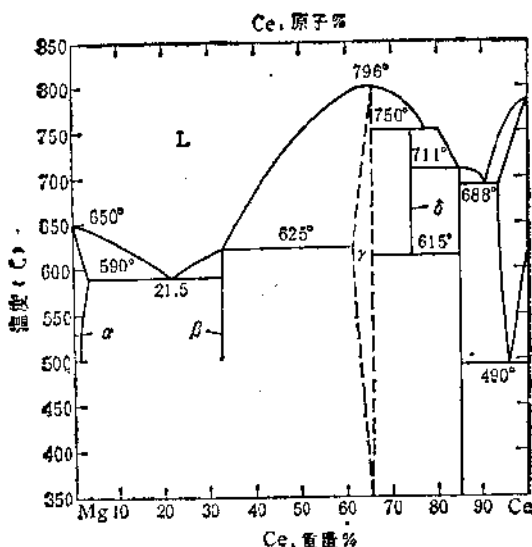


图 5.7 Mg-Ce 体系。这一体系是重要的,因为 Ce 是高温抗蠕变合金的重要成分

此,在镁铝合金中,铝以固溶体和金属中间相存在。在 Mg-Al 合金中加入 Zn,将大大地改变它的低共熔结构,变成一种所谓“断离”的共熔体,其显微结构的特征是富镁固溶体包围着大块的化合物 $Mg_{17}(Al,Zn)_{10}$ 晶体。

通常应用于制造其他金属合金的方法也可用以制造镁合金。首先把镁锭在钢制的坩埚中熔融,然后加入其他合金元素。铝和锌的加入通常是把它们装于钢制的多孔性的篮内并悬浮在镁熔体中;锰可以以金属的形式加入,但加入氯化物会更好;稀土金属一般是以混合稀土的形式加入;锆和钍是以含有高浓度锆和钍的镁合金加入。为了保护熔体以防止氧化,一般在镁合金的熔融操作中都要加入氯化物作为熔剂,一种典型熔剂的组成是: 55% KCl, 28% $MgCl_2$, 9% $BaCl_2$, 6% NaCl 和 2% $CaCl_2$ 。镁合金比其他大多数结构金属更容易机械加工,与铝合金相比,加工镁合金所需要的

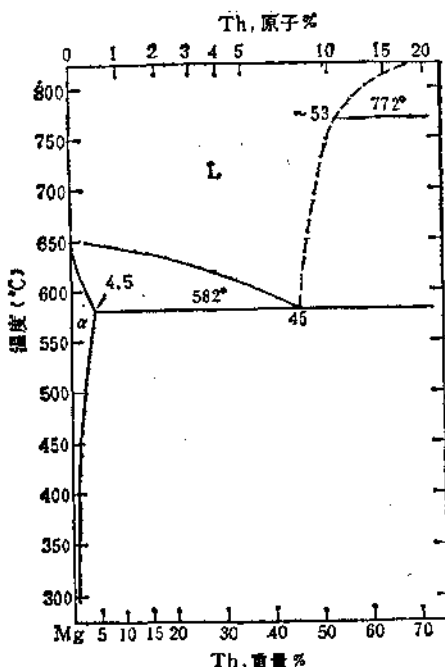


图 5.8 Mg-Th 体系。Th 是高温抗蠕变合金的重要成分

动力只有它的二分之一强。

镁合金的用途,分为结构上的应用和非结构上的应用两类。

根据镁合金的化学性质,它们在非结构上的应用主要有以下几种。例如,镁合金作为阳极常常附在地下管道、水加热器、坦克和船体等以提供阴极保护;在干电池和蓄电池中,也应用相当大量的镁合金;由于镁合金具有优良的蚀刻性和好的机械性能,因此广泛用于制版术等等。

由于镁合金具有很好的机械强度和质轻的特点,因此它们是很重要的结构材料。航空工业应用了大量的镁合金。随着火箭、导弹、人造地球卫星和各种空间运载工具的发展,镁合金的用量越来越多。有趣的是,由于在空间运载工具中广泛地应用镁合金,目

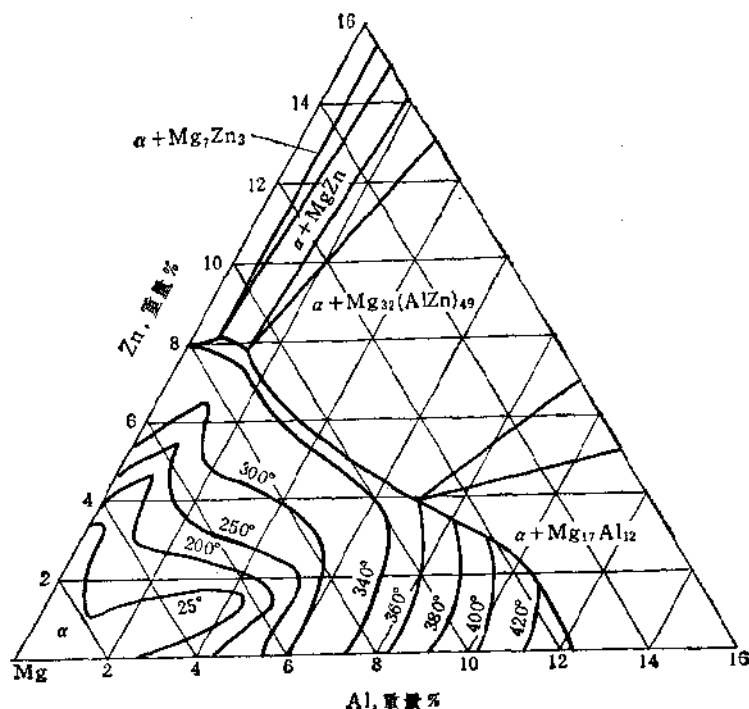


图 5.9 Mg-Al-Zn 体系。它是在常温下应用的最重要的基底合金

前在空间轨道上的镁比任何其他金属都多。直升飞机需要极轻的材料，因此镁合金广泛地应用于直升飞机的制造。为了军事器材空运的需要，镁合金也成为各种运输工具、枪炮另件、帐篷支架、通讯器材等重要结构材料。此外，镁合金也已成功地用于制造各种类型汽车的部件。

镁合金除了高机械强度和质轻的特点以外，还有许多优良的性能，如减震性，热学性能，电学性能等。因此，镁合金被选为制造特殊另件的材料，例如根据它的电学性能，在很多电学器材如轻便天线、雷达制图控制台、发报机与接收机、导弹制导系统、磁带卷盘等都都用到了镁合金。

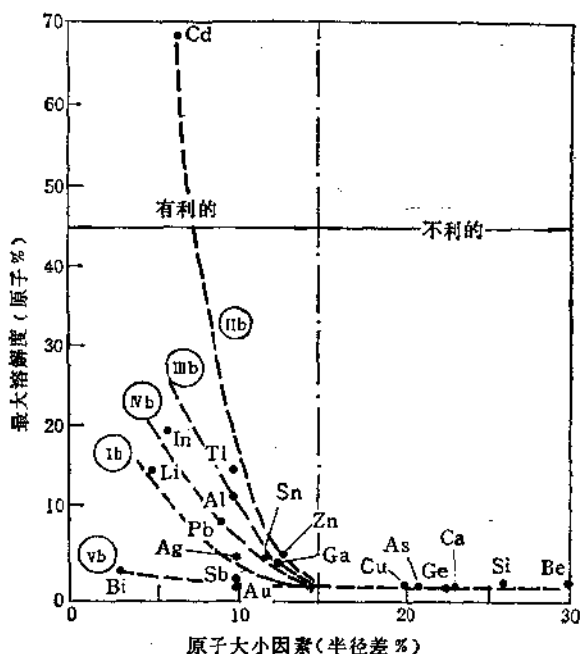


图 5.10 周期表中各族金属原子大小对于金属在熔融 Mg 中溶解度的影响

钙合金主要在工业上有重要用途。把 Ca-Si 合金加入钢中以控制晶粒的大小和阻止碳化物的形成。少量的钙能改善某些铝合金的性质。有时把钙加入到熔融的铅中，由于生成难溶的化合物 Bi_2Ca_3 而除去铅中的 Bi。Ca-Fe 合金可作为强的永久磁铁。钡除了作为“吸气剂”可从真空中除去最后的痕量气体外，没有以金属形式大量应用；Ba-Al 合金同样用作“吸气剂”。

镁合金除了在工业上的应用外，在发展合金的一般理论方面也起着很重要的作用。Carapelle 以镁合金作为例子，证明了不同元素在所给元素中固溶体的含量是两种元素半径比和溶质相对于溶剂价数的函数。此关系示于图 5.10 中。又已进一步证明，电负性也是一个重要的变量。图 5.11 表示几种元素在镁中的溶解度

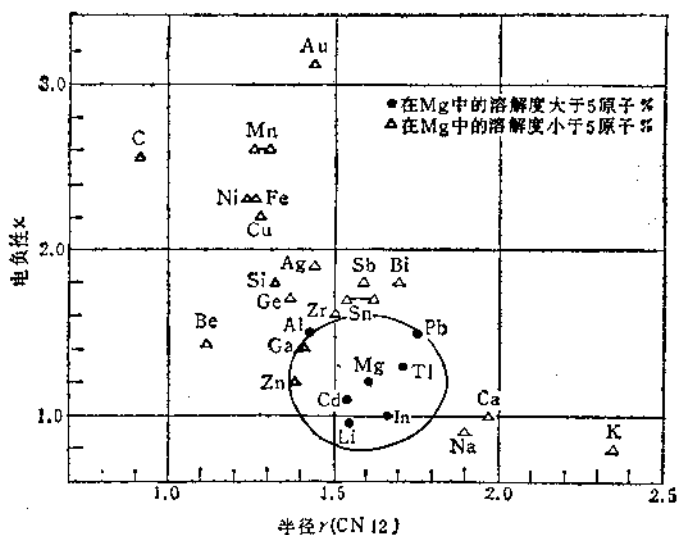


图 5.11 电负性与原子大小之间的关系图。原子大小以配位数为 12 的原子半径表示, 已知这些元素在 Mg 中的溶解度

与电负性的关系^[1]。近年来另一些作者也作出了类似的图形, 由于他们选择不同的参数, 图形稍有变化。

有一类重要的二元合金, 其组成为 AB_2 , 当组成为 A 原子的直径 d_A 和组成为 B 原子的直径 d_B 之比约为 1.2:1 时, 这类化合物称为 Laves 相。这方面最早的研究工作是由 Laves 及其合作者所进行的, 因此得名。Laves 相的晶体结构是 $MgCu_2$ 、 $MgZn_2$ 或 $MgNi_2$ 三种结构之一。这三种结构是密切相关的类质同晶体。

已发现的 Laves 相有二百多种, 其中 IIA 族金属的合金属于这一类化合物的有二十多种, 表 5.25 列出了这些 IIA 族金属 Laves 相的结构类型。

实际上, 组成 Laves 相的组份, 可以位于周期表中的任何一族。有时, 同一元素既可作为 A 组份与原子直径较小的组份形成 Laves 相, 又能作为 B 组份与原子直径较大的组份形成另一 Laves

表 5.25 II_A族金属 Laves 相的结构类型

MgCu ₂ 型结构	MgZn ₂ 型结构	MgNi ₂ 型结构
AgBe ₂	BaMg ₂ MnBe ₂	ReBe ₂
CsAl ₂	CaAg ₂ MoBe ₂	MoBe ₂
CeMg ₂	CaCd ₂ ReBe ₂	WBe ₂
LaMg ₂	CaLi ₂ SrMg ₂	(后两种 Be 过量)
TiBe ₂	CaMg ₂ VBe ₂	
	CrBe ₂	
	FeBe ₂	

相。例如 MgCu₂ 与 CaMg₂; AgBe₂ 与 CuAg₂ 等。原子直径极小的金属如铍只能作为 B 组份,而原子直径较大的金属如铈只能作为 A 组份。

MgCu₂ 的结构如图 5.12 所示^[4],是立方结构。其中 Mg 原子的位置如图 5.13(a) 所示^[4],属于金刚石型的结构,如将这个立方体的对角线竖立,就成为图 5.13(b) 所示的位置^[4]。如以三个互相垂直的平面将图 5.12 所示的大立方体分成 8 个小立方体,Mg 原子除位于大立方体的顶角及面心外,还位于 4 个互不相邻的小立方体的中心,因此,每个晶胞含有 8 个 Mg 原子。在没有 Mg 原子的 4 个小立方体中,可形成 4 个四面体,四面体的重心和小立方体的中心重合,Cu 原子位于四面体的顶角上,因此,每个晶胞含有 16 个 Cu 原子。由此可见,每个晶胞共含有 24 个原子。由 MgCu₂ 立方体结构可以看到,每个 A 原子(Mg)和另外 4 个 A 原子以相等间距($d_{\text{Mg-Mg}} = 3.05 \text{ \AA}$)邻接,在较小间距处与 12 个 B 原子邻接($d_{\text{Mg-Cu}} = 2.92 \text{ \AA}$),因此 A 原子的配位数为 16。每个 B 原子(Cu)与 6 个 B 原子($d_{\text{Cu-Cu}} = 2.49 \text{ \AA}$)和 6 个 A 原子相邻接,它的配位数为 12。

MgZn₂ 的结构如图 5.14(a) 所示^[4],其中 A 原子的排列与纤维锌矿相同,如图 5.14(b) 所示^[4]。MgZn₂ 为六方结构,B 原子也是

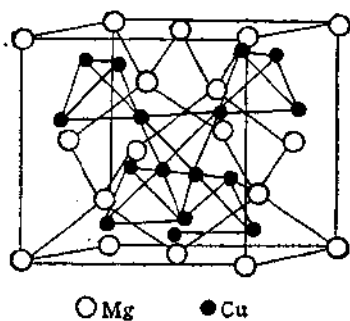


图 5.12 MgCu_2 结构

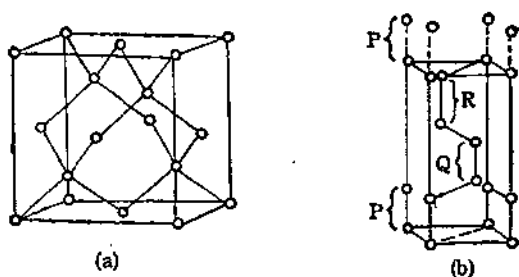


图 5.13 MgCu_2 结构中 A 原子的位置

位于四面体的顶角上。和 MgCu_2 一样, A 原子的配位数为 16, B 原子的配位数为 12。

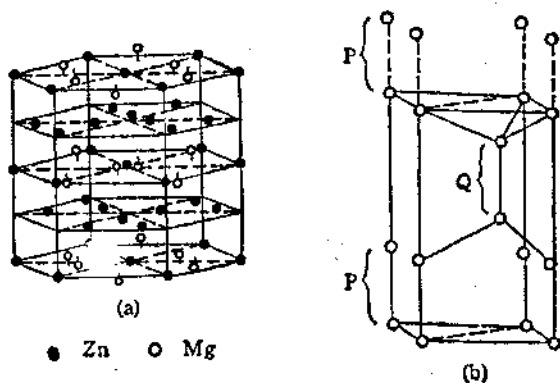


图 5.14 MgZn_2 结构

MgNi_2 具有比 MgZn_2 更复杂的六方结构, 它的六方结构是介乎 MgCu_2 与 MgZn_2 之间的结构。其中 B 原子位于图 5.15 (a) 所示的四面体顶角上^[14], 在 A 原子所构成的空间内。A 原子的排列如图 5.15(b) 所示^[14]。

由图 5.13(b)、图 5.14(b) 和图 5.15(b) 可见, 在 MgCu_2 结构

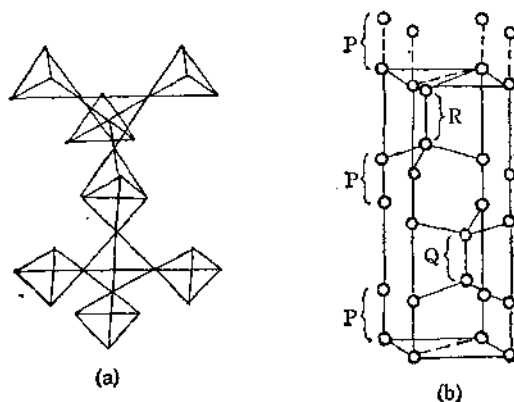


图 5.15 MgNi_2 结构

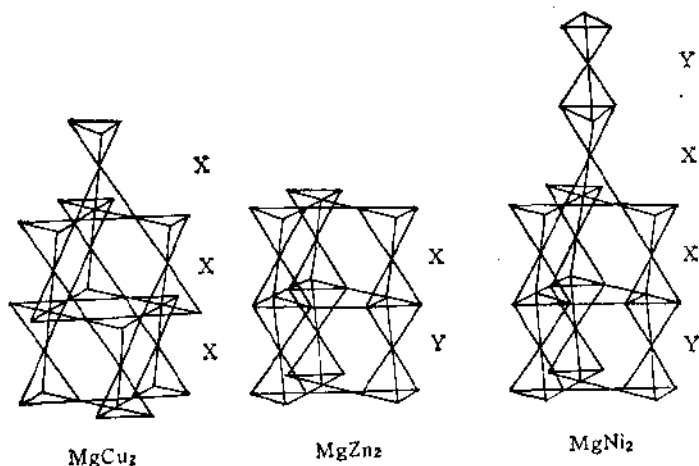


图 5.16 在三种 Laves 相中 B 原子的四面体排列

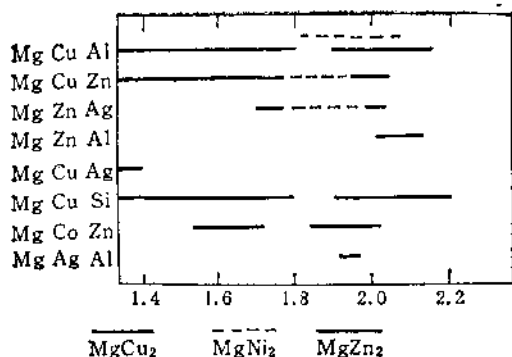


图 5.17 对于各种合金不同 Laves 相稳定的电子密度范围

中，A 原子从底面向上排的次序为 PQRP……；在 MgNi_2 结构中，A 原子从底面向上排列次序为 PQRP……，可见， MgNi_2 结构是 MgCu_2 和 MgZn_2 的混合结构。

图 5.16 表示三种 Laves 相中 B 原子的四面体排列^[1]。图中 X 和 Y 代表四面体的两种堆积类型。

镁合金体系指出，决定 Laves 相的结构不仅仅是原子的大小。在混合型合金 $\text{Mg}(\text{B}^{\text{I}}, \text{B}^{\text{II}})$ 中（这里 B^{I} 和 B^{II} 是 Cu、Ag、Zn、Co、Al 或 Si），电子密度显示出主要因素。每一种混合型合金，在不同的电子密度下，可能呈现不同的结构。三种不同结构的稳定性范围表示于图 5.17^[1] 中。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar et al., ed. "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol 1 (1973)
- [2] R. E. Kirk and D. F. Othmer, ed., "Encyclopedia of Chemical Technology" 2nd ed. (a), Vol. 12, p. 667-736(1967).
- [3] C. D. Ingamells and D. H. Anderson, et al., *Anal. Chim. Acta*, 53 (1971)
- [4] 徐祖耀著，《金属学原理》，上海科学技术出版社，第一版（1964）。

5.4 碱土金属的简单化合物

4.1 氢化物^[1,3,5]

自从 Hurd 编者《氢化物化学》一书^[1]以来, IIA 族元素的氢化物化学一直未曾有大的发展。在氢化物方面, 镁与钙、锶、钡的性质有特别明显的差别。从周期表的位置可以推测, MgH_2 的性质介于 NaH 和 AlH_3 之间。虽然人们常把 MgH_2 划分为离子型的类盐氢化物, 实际上它与 NaH 等有明显的不同, 而它更像 BeH_2 和 AlH_3 , 常以氢桥联成聚合物分子。但是从双原子分子 $\text{M}-\text{H}$ 中键的强度和键的长度数据来看, 碱土金属与碱金属氢化物是平行的, 如表 5.26 所示。

表 5.26 类盐氢化物和它们的某些性质

盐	结 构	ΔH_f^{298} (kJ/mol)	M—H 键长(Å)	M—H (双原子分子) 键强 (kJ/mol)	H ⁻ 的表观 半径 (Å)
LiH	NaCl 型	91.2	2.04	250.6	1.36
NaH	NaCl 型	56.5	2.44	201(±21)	1.47
KH	NaCl 型	57.7	2.85	183.2(±14.6)	1.52
RbH	NaCl 型	47.3	3.02	167(±21)	1.54
CsH	NaCl 型	49.8	3.19	178.2(±3.8)	1.52
CaH ₂	稍歪的斜方晶系	174.5	2.33	167.8	1.35
SrH ₂	稍歪的斜方晶系	177.4	2.50	163(±8)	1.36
BaH ₂	稍歪的斜方晶系	171.5	2.67	180(176±14.6)	1.34
MgH ₂	金红石型	74.5	1.95	197(±50)	1.30

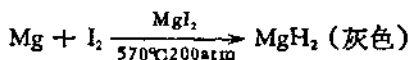
注: 括号内数据来自文献[6]。

4.1.1 氢化镁

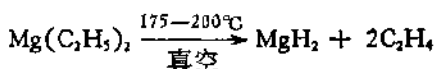
氢化镁的制法有以下几种:

(1) 镁在适当压力的氢气中 (H_2 的压力高于 MgH_2 的分解

压)燃烧,用 MgI_2 为催化剂,产率为 60%。



(2) 烷基镁或格氏试剂的热分解作用。

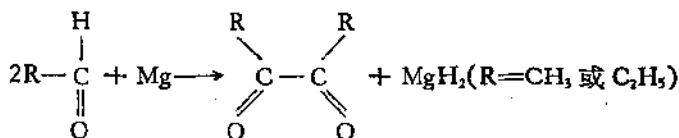
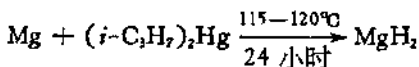


(3) 烷基镁和乙硼烷或氢化铝锂等活泼氢化物作用。

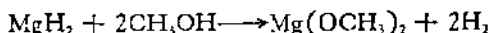


$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{LiAlH}_4 \rightleftharpoons \text{MgH}_2 + \text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (其中氢被逐一置换)
如果乙硼烷过量,它将与产物 MgH_2 作用而生成硼氢化镁 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 。

(4) 其他制法。



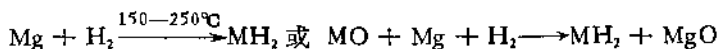
MgH_2 为白色、非挥发性的固体物质。在空气中能自燃,而灰色的 MgH_2 在空气中不自燃。X 射线研究证明: (1) 法或 (3) 法制得的 MgH_2 都是金红石结构。每个 Mg 原子与六个 H 原子等距离,而每个 H 原子又与三个 Mg 原子等距离。这种结构是与 BeH_2 的缺电子结构不相似的。Mg—H 距离为 $1.95 \text{ \AA}$, 最短的 H—H 的距离为 $2.49 \text{ \AA}$, 其他为 $2.76 \text{ \AA}$ 。 MgH_2 具有较高的热稳定性,加热到 300°C 才显著地分解。它不溶于醚的性质,过去常用以证明它是聚合物,但现在又用来证明它是离子型化合物。由单质直接反应而得到的 MgH_2 通常是亮灰色粉末,在空气中稳定,与水或醇激烈地作用。这与它作为强还原剂的性质是一致的。



它的衍生物硼氢化镁 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 和铝氢化镁 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 与 MgH_2 一样,在某些有机合成中可作为有效的还原剂。

4.1.2 氢化钙、氢化锶和氢化钡

这三种氢化物都可由氢气与金属直接作用而制得,或用氧化物、卤化物等被还原剂 Mg 、 H_2 等还原成金属,再与氢气直接作用。



也可用 Cd 合金(如 Cd-Sr 或 Cd-Ba) 和汞齐在氢气流中蒸馏而制得。其中仅 CaH_2 能比较大量地制备。

工业规模地制取 CaH_2 是将块状金属钙在氢气中于约 400°C 下加热,直至所有钙都转化为 CaH_2 为止。如果将温度提高到接近于 600°C ,则可用不纯的 H_2 制备,因为在此条件下, Ca 与 CO 或 CO_2 都不起反应。生成 CaH_2 的反应是强烈放热反应。商品 CaH_2 中含有少量金属钙,一般是暗灰色的。速率研究证明^[3],用蒸馏得到的活性钙氢化速度最快,在 250°C 反应两小时基本上即可完全转化为 CaH_2 ,而没有蒸馏过的金属在此时间内仅 90% 氢化。

许多专利提出,用活性金属在 H_2 中可还原钙化合物而生成含有 CaH_2 的混合物,如表 5.27 所示^[3c]。

钙、锶、钡的氢化物在生成时,与碱金属氢化物一样,都有比金属体积缩小的现象,但程度较小。例如 CaH_2 约缩小 4.2%,而

表 5.27 来自钙化合物的 CaH_2

来 源	还 原 剂	温度($^\circ\text{C}$)	转化率(%)
CaC_2	H_2 , 600 大气压	600—700	65
CaCl_2	Na , H_2	300—450	98.9
CaO	Al , H_2	700—800	约 100
CaO	Mg , H_2	> 843	约 100

SrH_2 约减少 13.3%.

CaH_2 、 SrH_2 和 BaH_2 的性质很相似,都是白色结晶。它们的结构和一些性质列于表 5.28^[9]中。

表 5.28 CaH_2 、 SrH_2 和 BaH_2 的结构和一些物理性质

	CaH_2	SrH_2	BaH_2
熔点(°C)	(约 600°C 分解)	(675°C 分解)	(675°C 分解)
密度(g/cm ³)	1.9	3.72	4.21
斜方晶系 $a(\text{\AA})$	5.936	6.363	6.788
$b(\text{\AA})$	6.838	7.343	7.829
$c(\text{\AA})$	3.600	3.875	4.167

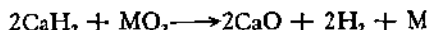
注: 括号内数据来自文献[6]。

这些氢化物不能溶于一般有机或无机溶剂中,但能溶于碱金属氯化物的低共熔混合物中(如 LiCl 和 KCl)。它们的活泼性随着金属的原子量增加而增强。它们都是强还原剂,还原性也是以 BaH_2 为最强。它们都易被水分解,其中 BaH_2 最为强烈。它们在干燥空气中都不与氧化物或氮气反应。 CaH_2 经点燃后能在空气中燃烧生成 CaO 和 H_2O 。当温度高于 500°C 时, CaH_2 与 N_2 反应生成 Ca_3N_2 。 SrH_2 经点燃后生成的 SrO 和 BaH_2 在潮湿空气中自燃而生成的 BaO ,都形成保护薄膜,使燃烧过程缓慢。

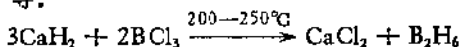
CaH_2 的离解压力,在 600°C 为 0.1mmHg,在 1000°C 为 760 mmHg。而 SrH_2 和 BaH_2 更不稳定。它们的分解压力随着组成而变化,即与自由金属的存在有关。在相同温度下, BaH_2 的分解压最高。Johnson 等对 CaH_2 的分解压力曾作过详细研究。研究表明,只有在金属钙与 CaH_2 的混合物中, CaH_2 含量在 20—90% 范围内变化时, CaH_2 的分解压力才不变。当 CaH_2 含量 >90% 时,分解压力随 CaH_2 的含量增加而突然增高。若含量 <20%,分解压力就随着 CaH_2 的含量减小而突然降低。

它们与醇类能缓慢地作用,生成醇盐和氢气,高温时它们能还

原很多物质，如与卤素、氮、硫和其他氧化剂反应。特别是它们能将许多金属氧化物还原为金属的性质，广泛地应用于工业中。如用 CaH_2 还原 TiO_2 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 CuO 、 MnO_2 、 PbO_2 、 SnO_2 、和 WO_3 等。还原时一般将金属氧化物微粒与过量 CaH_2 的粉末仔细混合，并于 $600-1000^\circ\text{C}$ 加热，反应如下：



反应时通入 H_2 ，以驱除空气。此法的一个特点是反应时生成的 CaO 以及未起作用的 CaH_2 可以用水从反应产物中洗去，从而得到纯的金属。在较高温度下， CaH_2 可以还原许多卤化物，如 CCl_4 、 BCl_3 、 SiCl_4 等。



为了避免乙硼烷的热解，可以用 N_2 、 H_2 等任何气体冲淡 BCl_3 蒸气。用同样方法也可以制取硅烷、锗烷等共价氢化物。

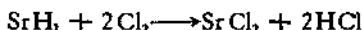
CaH_2 在高温下与 S 作用生成 CaS 。我们可利用这个反应来测定石油产品或橡胶中的 S 。 CaH_2 还可还原无机硫酸盐为硫化物，所以可以用作分析试剂，测定不溶性硫酸盐中的 S 。

由于 CaH_2 与水作用不猛烈，产生的氢气不会着火，所以 CaH_2 的主要用途是作为便于运输的氢气发生剂。 1kgCaH_2 与水作用，约生成 1000l 的 H_2 (0°C ， 1atm)。每千克 CaH_2 所生成的 H_2 可于 126atm 下以每分钟 93 升的速度释出。第二次世界大战中， CaH_2 被大量用作氢发生剂，以充装信号气球和气象气球。 CaH_2 也是很有效的干燥剂，实验室中可以干燥醚等各种有机溶剂，工业上用以干燥变压器油以及除去氢气中的痕量水份。 CaH_2 与痕量水份的作用如此完全以致可用于测定苯或四氯化碳等有机溶剂中的痕量水份。反应时放出的 H_2 可准确测定。此法测定的水份含量为 0.1% 时，准确度可达 0.001% 。 CaH_2 也可用以测定含有结晶水的盐中的水份含量。

在有机反应中， CaH_2 并不是好的还原剂，而是有用的缩合剂。例如在 CaH_2 存在下，丙酮在沸点时缩合为 4-甲基戊烯-3-

酮-2, 即异丙叉丙酮或称茺基化氧($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$)。喹啉在 220°C 时被缩合为缩式喹啉。CaH₂ 在 450°C 可还原氧化二苯基($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$) 为联苯 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$ 。

SrH₂ 在室温时不与卤素作用。稍微加热即与 Cl₂ 作用生成 SrCl₂ 和 HCl。



红热时它也能与 Br₂ 或 I₂ 反应。

在没有水份存在时,即使温度高达 $500-600^\circ\text{C}$, SrH₂ 在空气中也不会燃烧,红热时它与 S 作用,生成 SrS, 与 N₂ 反应生成 Sr₃N₂。

SrH₂ 与氯酸盐、高氯酸盐、铬酸盐等固体氧化剂的混合物,稍微加热,即能激烈反应而发生爆炸。

SrH₂ 与水激烈作用生成 Sr(OH)₂ 和 H₂, 与醇的反应则比较缓和。

SrH₂ 在许多有机反应中可以代替 CaH₂ 作为还原剂或缩合剂。

BaH₂ 的性质与 CaH₂ 或 SrH₂ 相似,但更为活泼,是更强的还原剂。在有机反应中,它同样可用作还原剂或缩合剂。

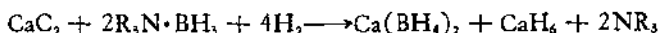
Ca、Sr 和 Ba 的 MHX 化合物很像云母。它们的制法是熔融 MH₂ 和 MX₂ 或在 900°C 时在氢气流中加热 M 和 MX₂。它们的结构与 PbClF 相似。CaHX、SrHX 和 BaHX 的熔点分别为 700 、 840 和 850°C 。当格氏试剂 RMgX 被还原时,可制得 $\text{MgHX} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ 。如除去乙醚会使 MgHX 分解。在 LiH-MH 体系中, Ca、Sr、Ba 都有三元化合物 LiMH₂ 存在。

4.1.3 硼氢化合物和铝氢化合物

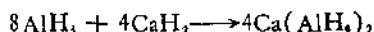
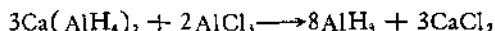
硼氢化镁 MgB_2H_6 由 MgH_2 和 B_2H_6 在乙醚溶液中加压制得,并在 180°C 真空中除去乙醚。它的结构尚未见报道。它是无色固体,在空气中能慢慢水解,散发出乙硼烷的臭味,但不能自燃。熔点 320°C 。它与 HCl 和 BCl₃ 作用产生乙硼烷。与电正性更大

的金属氢氧化物反应,产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和相应的硼氢化物。

钙、锶和钡的硼氢化物与硼氢化镁相反,它们是典型的离子型化合物,较少溶于 THF 中。它们的分解温度从 CaB_2H_6 为 320°C 增加到 BaB_2H_6 为 400°C 。它们由 B_2H_6 和 MH_2 在 THF 中作用制得。硼氢化钙也可用 CaC_2 与胺合甲硼烷在氢气氛、 230°C 、 250atm 下反应制得。反应如下:



铝氢化钙已被许多工作者制得,所以它的存在是无可争议的了。但铝氢化镁的存在则不能确证。人们由 CaH_2 与 AlCl_3 在 THF 溶液中得到 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$, 也可由 AlH_3 与 CaH_2 反应制得。下面是部分半循环过程:



也有人报道由 CaH_2 、Al 和 H_2 可直接合成 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ 。还提到存在着高一级的同系物,如 $\text{Ca}(\text{Al}_7\text{H}_7)_2$ 和 $\text{Ca}(\text{B}_7\text{H}_7)_2$ 等。人们对其性质尚未研究,仅知道 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ 是强还原剂。

Wiberg 和 Bauer 首先报道了 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 的存在。他们将 MgBr_2 与 LiAlH_4 在乙醚中反应而制得了 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$, 并详细报道了该化合物的性质。

4.2 卤 化 物

4.2.1 氟化物

碱土金属最重要的氟化物是氟化钙,又称萤石。对氟来说,萤石也是唯一的富矿。在墨西哥、美国、中国和意大利等每年开采共几百万吨。萤石的主要用途是:(1)生产碱性平炉钢时作为熔剂;(2)可用于生产氢氟酸、氟和氟化物;(3)玻璃制造工业中作为熔剂和不透明剂。在饮水中加入 1 至 1.5ppm 的氟化物(主要是氟化钙),可以减少蛀牙。很纯的萤石用于制造 apodiomatic 透镜。由于高级萤石稀少,故每年只能生产约一吨这种透镜。 BaF_2 主要用作熔

剂和搪瓷玻璃中的不透明剂，在一定程度上也用于金属热处理和制造飞机中发电机的碳刷。

表 5.29 碱土金属氟化物的物理性质^[13]

性 质	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂	RaF ₂
熔点(°C)	1263(1220)	1418(1382)	1400	1320(1355)	1327
熔化热 (kJ/mol)	56.9(24.7)	29.7(17.2)	18.0	12.6	—
沸点(°C)	2227	2500	2460	2260(2137)	1927
蒸发热 (kJ/mol)	272.0	—	—	347.3	—
H _f (kJ/mol) (25°C)	-1102.9	-1215.0	-1215.0	-1200.8	-1205
S(kJ/mol)(25°C)	13.7	16.5	—	—	—
晶格能 (kJ/mol)	2908	2611	2460	—	—
M上的电荷	0.81	0.93	0.98	1.01	—
F上的电荷	-0.41	-0.47	-0.49	-0.51	—
密度 (g/ml)	—	3.18	4.24	4.89	—
磁化率 (10 ⁻⁶ c · g · s)	-22.7	-28.0	-37.2	-51.0	—
电离焓 (kJ/mol)	2582	2188	2054	1966	—
键长 MX ₂ (Å)	1.77	—	2.20	2.32	—

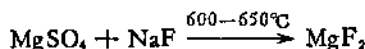
注：表中括号的数据摘自文献[6]。

碱土金属氟化物的某些物理性质列于表 5.29^[13,61]中，其中 RaF₂的一些数据是估计的。氟化物能稍为水解。由于碱土氟化物有较高的晶格能，因此在水中的溶解度较小，只有 MgF₂的溶解度稍大一些(18°C, 0.0076g/100g 水)。F⁻离子的测定一般可以沉淀为 CaF₂。

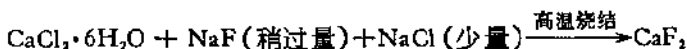
在实验室中，碱土金属的氟化物是由 HF 与碳酸盐反应制得的。



工业上制备高纯氟化物的方法如下：



在 1320°C 升华可以得到纯 MgF_2 晶体。



BaClF 可从水溶液中沉淀析出，而 Ba_2ClF_3 则由 BaClF 与 BaF_2 熔融制得。现已制得碱土金属 $\text{M}'\text{M}^{\text{II}}\text{F}_3$ 的复合氟化物，其中 M' 为碱金属，它们以钙钛矿结构结晶出来，或成稍为歪曲的变体。Wells 早在 1962 年在《结构无机化学》书中就列出如下结构：

立方体	四方体	单斜体
RbCaF_3	NaMgF_3	KMgF_3
CsCaF_3	CsMgF_3	RbMgF_3
		KCaF_3

含有 MgF_4^{2-} 阴离子的化合物也是已知的。硅氟酸钡 BaSiF_6 曾用作植物杀虫剂，它的杀虫效果来自所释出的 F^- 离子。

RaF_2 最好由 RaCO_3 和 HF 制备。早在 1936 年 Schulze 对 RaF_2 作了 X 射线的晶体结构研究，提出 Ra^{2+} 的配位数为 6，它的离子半径为 $1.56 \text{ \AA}$ 。

Ca 、 Sr 、 Ba 的氟化物与 PbF_4 生成的三种不同的结构。钡盐 BaPbF_6 有类似 SiF_6^{2-} 的配合阴离子 PbF_6^{2-} 。锶盐 SrPbF_6 含有链性结构的 $(\text{PbF}_3)_n^{2-}$ 离子和 F^- 离子，而 $(\text{PbF}_3)_n^{2-}$ 的排列是以共有对角 F^- 离子的八面体排成长链，钙盐仅为复盐，没有形成配离子。

4.2.2 氯化物^[1,2]

氯化镁是工业上最重要的镁盐。商品中有无水 and 六水两种形式。如果把它们放置潮湿的大气中，这两种形式的盐都会潮解，直至生成饱和溶液。表 5.30 表示不同温度下氯化镁在水中溶解度和相变情况。

表 5.30 不同温度下氯化镁在水中的溶解度和相变情况

温度(°C)	溶解度 (gMgCl ₂ /100g 溶液)	固 相
-10	11.1	冰
-20	16.0	冰
-30	19.4	冰
-33.6	20.6	冰 + MgCl ₂ ·12H ₂ O
-20	26.7	MgCl ₂ ·12H ₂ O
-16.4	30.6	MgCl ₂ ·12H ₂ O
-16.8 ¹⁾	31.6	MgCl ₂ ·12H ₂ O + MgCl ₂ ·8H ₂ O(α)
-17.4 ¹⁾	32.3 ³⁾	MgCl ₂ ·12H ₂ O + MgCl ₂ ·8H ₂ O(β)
-19.4 ¹⁾	33.3 ³⁾	MgCl ₂ ·12H ₂ O + MgCl ₂ ·6H ₂ O
-9.6 ²⁾	33.9 ³⁾	MgCl ₂ ·8H ₂ O(β) + MgCl ₂ ·6H ₂ O
-3.4 ²⁾	34.4	MgCl ₂ ·8H ₂ O(α) + MgCl ₂ ·6H ₂ O
0	34.5	MgCl ₂ ·6H ₂ O
10	34.9	MgCl ₂ ·6H ₂ O
20	35.3	MgCl ₂ ·6H ₂ O
40	36.5	MgCl ₂ ·6H ₂ O
60	37.9	MgCl ₂ ·6H ₂ O
80	39.8	MgCl ₂ ·6H ₂ O
100	42.2	MgCl ₂ ·6H ₂ O
116.7 ²⁾	46.2	MgCl ₂ ·6H ₂ O + MgCl ₂ ·4H ₂ O
152.6	49.1	MgCl ₂ ·4H ₂ O
181.5 ²⁾	55.8	MgCl ₂ ·4H ₂ O + MgCl ₂ ·2H ₂ O
186	56.1	MgCl ₂ ·2H ₂ O

1) 共饱和点; 2) 转变点; 3) 不稳定.

也可以总结为: 在不同的温度范围内, 与水溶液平衡的不同固相如下:

温度范围(°C)	稳定水合物
<-16.8	MgCl ₂ ·12H ₂ O
-16.8--3.4	MgCl ₂ ·8H ₂ O (α-和 β-)
-3.4--116.7	MgCl ₂ ·6H ₂ O
116.7--181.5	MgCl ₂ ·4H ₂ O
>181.5	MgCl ₂ ·2H ₂ O

镁是海水中占第二位的普通阳离子，浓度为 1272ppm (海水中钠最多，浓度为 18,980ppm)，可以认为都以氯化物存在。从海水中回收镁盐的方法是用石灰石或白云石从海水中沉淀出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。矿物氯镁石 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在自然界中并非广泛存在。镁在自然界更重要的来源则是光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，它是盐湖里的沉积物。光卤石主要作为提取钾的原料，母液含有高达 28% 的 MgCl_2 。蒸发此母液，首先结晶析出残余的钾与钠的混合盐 (KCl 和 NaCl 以及一些 MgSO_4)，留下较纯的镁盐溶液。当从地下盐卤中提取溴化物时，也可得到副产物氯化镁，它是以溢晶石 $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 形式存在，把其中的钙沉淀为碳酸盐除去。

表 5.31 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水时发生的反应^[1]

阶段	温度范围(°C)	反 应
1	95—115	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
2	135—180	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
3	185—230	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$
4	>230	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$

无水 MgCl_2 可由 MgO 直接氯化而制得。但是一般是从水合物制备。水合物脱水的方法不能用一般的加热方法，因为加热时水合物会水解为含氧的氯化物。表 5.31 表示出 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加热脱水时所发生的反应。制得纯水盐的最好途径是在 450 °C 通入干燥的 HCl 气流，熔融 NH_4Cl 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以先制得 $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。当所有水份被除去后，将化合物在 712 °C 熔化，除去 NH_4Cl 。Richards 曾应用此法制得纯品以测定镁的原子量。如果含有杂质氧原子，则熔融物会稍呈混浊。实验室里也可用其他方法制备无水 MgCl_2 ，如在 800 °C 和 CO 气氛下，用 Cl_2 与

MgO 作用。工业上最重要的制法是两步脱水法。第一步是在空气中蒸发得到 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，然后在 HCl 气氛中再脱除两分子的水合水。但是这样的体系腐蚀性大，因此操作范围受到限制。将 NH_3 加到 MgCl_2 的水溶液中，将有 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 沉淀析出。 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 与镁屑混合，加热到 430°C 可得到无水 MgCl_2 。

在美国生产的无水 MgCl_2 ，除了大部分用以制取金属镁以外，还用以制造氯化镁水泥和墙上灰泥，也可作为防火和除尘的成分，例如作为采矿木材和铁路枕木的防火剂。在冬天氯化镁也被用以涂在矿石车内，以防止矿石冻结在车的边上或底上。

天然氯化钙通常与大量氯化镁混在一起。分离过程的第一步是将复盐盐晶石 $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 沉积出来。这种天然物质多半用于肮脏道路上的防尘和使土壤稳定化，少量则用于消除矿井中的尘埃。

CaCl_2 是索尔维法制造纯碱的副产物。生产一吨纯碱就有稍多于一吨的氯化钙产生。总的反应如下：



其中真正产生氯化钙的一步是：



此法产生的氯化钙，仅小部分回收。回收是在旋转蒸发器中进行的，通常只得到二水合物。纯的氯化钙则由大理石溶于盐酸中而制得。

氯化钙的主要用途是将它加到混凝土混合物中，使混凝土在初凝时较快地凝结，以提高强度。尤其是冬天，混凝土中更需要加入氯化钙以加速凝固。

不同温度下，氯化钙在水中溶解度如下：

温度 ($^\circ\text{C}$)	-54.9	0	10	20	40	60	100	260
溶解度 (g/100g 水)	42.5	60	65	75	115	137	159	347

因此氯化钙溶液可作为冷冻工厂的传热剂，控制公路、街道和人行道铺砌料上的冰和雪，以及防止煤或矿石在船运或储存时冻结。在拖拉机充气轮胎中，可用氯化钙溶液增加牵引力。在较高温度，

氯化钙溶液可作为热浴溶剂。氯化钙溶液也能用于防火。

氯化钙有四种水合物,其中最重要的是六水物和二水物,另外两种都是四水物。与溶液相接触时,稳定范围分别为:

水合物 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

稳定温度范围($^{\circ}\text{C}$) -54.9—29 29—45 45—175

由于无水 CaCl_2 水合为 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时是强烈放热的 (-90.8kJ/mol), 因此它广泛地被作为干燥剂。将无水 CaCl_2 露置于空气中, 吸取足够水份而溶解的最低相对湿度(rh)和温度的关系如下:

$rh(\%)$ 20 30 40 43

$t(^{\circ}\text{C})$ 37.8 23.3 6.7 5.6

又 25°C 时片状氯化钙的吸湿性如下:

$rh(\%)$ 36 60 70 80 85 90 95

$\text{H}_2\text{Okg/1kgCaCl}_2$ 0.45 0.73 0.91 1.27 1.59 2.27 3.81

由于它的反应活性,使其应用受到限制。例如与 NH_3 作用生成 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, 所以不能用以干燥氨气。

CaCl_2 易溶于醇,包括较高级的醇,它与异丁醇和戊醇能生成加合物。有一种复盐 $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 它的结晶形状为细长针形。曾有人建议用过热蒸气与 CaCl_2 作用,可大规模制备盐酸。

溶解 SrCO_3 于盐酸中制得氯化锶。加醇到氯化锶的水溶液中使 SrCl_2 沉淀。通过几次沉淀可以提纯氯化锶。当它从低于 61.5°C 溶液中结晶时,析出的是六水合物 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。这是一种易潮解的六方针状晶体,与 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 同晶形。高于 61.5°C 结晶时,析出的则是长方片状的二水合物 $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。此外还有一水合物 $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。饱和溶液在 117°C 沸腾。氯化锶在水中的溶解度较氯化钙小,如 100°C 时为 $100.8\text{g}/100\text{g}$ 水。

以前是由熔融重晶石与氯化钙反应制备氯化钡,由于此法分解不完全,并有副反应,后来则在熔融重晶石中加入煤,生成 BaS , 然后将 BaS 溶液与盐酸反应。



所产生的 H_2S 可以各种硫化物回收。氯化钡在 100°C 的溶解度仅是 0°C 时溶解度的两倍，因此必须用蒸发和结晶相结合的方法才能得到纯的氯化钡。生产照相纸、皮革和布帛时所需要的硫酸钡粉也由它制得。它也可作为实验试剂以及作为制造金属镁的溶剂。它的熔点较低(963°C)，因而可用于表面硬化和热处理的浴器中。

常温结晶时得到 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，它是扁平四方正交片状晶体。加热时生成 $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，高于 121°C 失去全部结晶水。无水 BaCl_2 很容易吸水。氯化钡有剧毒！

BaCl_2 和一些氯化物易生成低共熔混合物，例如：

体 系	$\text{BaCl}_2\text{-KCl}$	$\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$	$\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2$
低共熔温度($^\circ\text{C}$)	672—680	654	631
组成	$\text{BaCl}_2\text{-}2\text{KCl}$	39mol% BaCl_2	

在 HCl 和 CCl_4 蒸气的混合气体中，将 RaSO_4 加热到红热时制得无水 RaCl_2 。将 RaCO_3 溶解于盐酸中制得二水合物 $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，它在温度高于 1000°C 时失水。当 RaCl_2 放置在潮湿的大气中，会产生次氯酸味道，这表明有 Cl_2 气释出。

表 5.32 中列出了碱土金属氯化物的某些主要物理性质^[1]。

4.2.3 溴化物

溴化镁存在于海水、某些矿泉、盐湖和一些沉积物中。当温度高于 0°C 时，从水溶液中析出的是六水合物 $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，它非常容易吸水，并与 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 同晶形，熔点为 174.2°C ，在 HBr 蒸气流中将六水合物加热或在 N_2 气氛中热解复盐 $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{MgBr}_2$ 都能制得无水 MgBr_2 ，其熔点为 711°C 。温度低于 0°C 时从水溶液中结晶所得薄片则为 $\text{MgBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，还未确证有较低的水合物

表 5.32 碱土金属氯化物的物理性质^[1,6]

性 质	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂	RaCl ₂
熔点(°C)	708(714)	772(782)	873(875)	963	(1000)
$\Delta H_{\text{熔化}}(\text{kJ/mol})$	43.1(33.9)	28.4(25.5)	17.2	22.6	
沸点(°C)	1412	>1600	1250	1560	
$\Delta H_{\text{蒸发}}(\text{kJ/mol})$	136.8	—	—	—	
$\Delta H_f(\text{kJ/mol})$ 25°C	-641.8	-795.0	-414.2	860.2	
熵(J/deg mol) 25°C					
密度(g/ml)	2.32	2.15	3.05	3.86(α), 3.92(β)	(4.91)
晶格能(kJ/mol)	2489.5(2326)	2247(2226)	2117(2130)	2042(2033)	
电离焓(kJ/mol)	2280	1929	(1832)	1736	
M上的电荷	0.68	0.79	0.84	0.87	
Cl上的电荷	-0.34	-0.40	-0.42	-0.44	
磁化率 ($10^{-6} \text{c} \cdot \text{g} \cdot \text{s}$)	-47.4	-54.7	-63.0	-72.6	
键长(Å)	2.18	—	2.67	2.82	
溶解度 (g/100g水)20°C	(52.25)	(74.5)	(53.8)	(37.5), α , 26 ⁹	

存在。MgBr₂ 易溶于醇中。Menschuthein 曾报道过 MgBr₂ 与有机物质生成的许多配合物，例如 MgBr₂·6CH₃OH(mp. 190°C) MgBr₂·6C₂H₅OH(mp. 108.5°C)，MgBr₂·6C₃H₇OH(mp. 52°C)，MgBr₂·6C₃H₁₁OH(mp. 46°C)，MgBr₂·6CH₃COCH₃(mp. 92°C)等。从乙醚溶液中在不同温度下可得不同的醚合物：

温度(°C)	0	20	30
醚配合物	MgBr ₂ ·3(C ₂ H ₅) ₂ O	MgBr ₂ ·2(C ₂ H ₅) ₂ O	MgBr ₂ ·(C ₂ H ₅) ₂ O

它们的热重分析研究结果已有过报道，也已分离出配合物

表 5.33 碱土金属溴化物的物理性质^{[1], [6]}

性 质	MgBr ₂	CaBr	SrBr ₂	BaBr ₂	RaBr ₂
熔点(°C)	711	730	643	847	723
ΔH_f (kJ/mol)	34.7	17.6	20.0	25.1	
沸点(°C)	—	812	分解	分解	900(升华)
ΔH_f (kJ/mol) 25°C	-517.6	-674.9	-715.9	-754.8	
熵 (J/deg · mol)	—	129.7	—	—	
晶格能 (kJ/mol)	2100	—	—	—	1292
M 上电荷	0.61	0.73	0.77	0.80	
Br 上电荷	-0.31	-0.36	-0.39	-0.40	
密度 (g/ml)	3.72	3.35	4.22	4.78	5.79
磁化率 (10 ⁻⁶ c · g · s)	-72.0	-73.8	-86.6	-92.0	
键长 MX ₂ (Å)	2.34	—	2.82	2.99	
溶解度 (g/100g 水)	101.5	142	100	104.1	

MgBr₂·2(*n*-C₄H₉)₂O, MgBr₂ 与苯胺、甲酸、乙酸和 THF 生成一系列相似的配合物。MgBr₂ 也易与 NH₃ 分子生成 MgBr₂·6NH₃ (立方晶体)、MgBr₂·2NH₃ 和 MgBr₂·NH₃, 并与其他卤化物生成一系列复盐, 如 KBr·MgBr₂·6H₂O 和 NH₄Br·MgBr₂·6H₂O, 它们与光卤石同晶型。

海水中的 MgBr₂ 是 Br₂ 的主要来源, 可用氯气通入海水中制取 Br₂, 反应如下:



MgBr_2 可用作镇静剂以治疗神经紊乱症，它也用于干电池的电解质糊状物中。

钙、锶和钡的溴化物需要量较少，可用一般实验室方法制备，例如可将 HBr 或 Br_2 作用于这些金属的氧化物、碳酸盐、氢氧化物等而制得。T. W. Richards 曾小心地制备了 SrBr_2 和 BaBr_2 ，用以测定 Sr 和 Ba 的原子量，并详细地说明了无水 MBr_2 的制备方法。 CaBr_2 和 SrBr_2 很容易吸水，生成 $\text{MBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。从水溶液析出的也是六水合物。溴化钙只有一种六水合物。溴化锶在温度高于 88.6°C 时生成二水合物 $\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。溴化钡的水合物中以二水合物为最稳定，是单斜三棱形晶体，与 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 同晶型。温度高于 75°C 时失去一分子水而成 $\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。这三种溴化物易溶于醇中，也能与醇生成加合物，但生成加合物的能力明显地比 MgBr_2 差。它们能和碱金属卤化物生成一系列复盐。 SrBr_2 也可以作为镇静剂。

氢溴酸作用于红热的 RaCl_2 时，能制得无水 RaBr_2 。据报道，溴化镭有六水合物和二水合物两种水合物。无水 RaBr_2 在约 900°C 时升华，它比 BaBr_2 的挥发性大。 $\text{RaBr}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在 20°C 的溶解度为 $70.6\text{g}/100\text{g}$ 水。

碱土金属溴化物的某些物理性质列于表 5.33 中。

4.2.4 碘化物

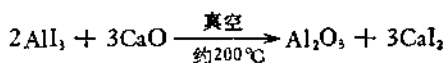
碘化镁的化学性质和溴化镁十分相似。它有三种水合物，它们的一些性质比较如下：

水合物	$\text{MgI}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
存在温度($^\circ\text{C}$)	<8	$8-44$	>44
溶解度($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$)	$81.0(20^\circ\text{C})$	$89.8(43^\circ\text{C})$	$90.9(120^\circ\text{C})$

八水合物、六水合物和无水 MgI_2 都易潮解，并在加热时生成碘。将 $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 先在干燥的 HI 气流中加热，继在 N_2 气氛中加热，可以制得无水 MgI_2 。 MgI_2 也溶于醇和许多其他有机溶剂

中,生成一系列加合物。氨合物有 $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 和 $\text{MgI}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ 两种。

钙、锶和钡的碘化物一般是由 HI 与碳酸盐反应而制得的, G. P. Bate 曾制备很纯的 CaI_2 以测定原子量。近来也有人用下法制备纯 CaI_2 ^[3]:



将 CaI_2 先萃取到水中,然后结晶回收提纯。碘化物的水合范围也是很大的,与其他卤化物对比,碘化物的水合物更为稳定。温度低于 34°C 时 $\text{BaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是稳定的,高于 34°C $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 稳定,高于 98.9°C 生成 $\text{BaI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。二水合物加热到 539°C 可得无水 BaI_2 。 $\text{SrI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在低于 84°C 时稳定,温度升高就失水为二水合物和一水合物,表 5.34 列出碱土金属碘化物的某些物理性质^[1]。

表 5.34 碱土金属碘化物的物理性质^[1,4]

性 质	MgI_2	CaI_2	SrI_2	BaI_2
熔点($^\circ\text{C}$)	—	740(764)	507(515)	711
$\Delta H_{\text{熔}}(\text{kJ/mol})$	—	—	—	28.4
沸点($^\circ\text{C}$)	—	约1100	分解	分解
$\Delta H_f(\text{kJ/mol})$	-359.3	-534.7	-566.9	-602.5
焓 ($\text{J/deg} \cdot \text{mol}$)	—	142.3	—	—
晶格能 (kJ/mol)	1946	1895	—	—
M 上的电荷	0.49	0.60	0.64	0.67
I 上的电荷	-0.24	-0.30	-0.32	-0.34
密度 (g/ml)	4.25(4.43)	3.96	4.55	4.92(5.15)
磁化率 ($10^{-6} \cdot \text{g} \cdot \text{g}$)	-111.0	-109.0	-112.0	-124.0
溶解度 (g/100g 水) 20°C	约 148	209	179.6	205.3

注: 括号内数值引自文献[6]。

4.2.5 比较二碘化物的结构

表 5.35 列出了 MX_2 晶体的结构^[1]比较。

这些结构可用阳离子和阴离子半径之比(r_c/r_a)来说明(见碱

表 5.35 碱土金属二卤化物的晶体结构

	Mg	Ca	Sr	Ba
氟化物	R	F	F	F
氯化物	D	C	F	P
溴化物	I	C	S	P
碘化物	I	I	—	P

注: R = 金红石 TiO_2 型, 6 配位;

F = 萤石 (CaF_2) 结构, 8 配位;

D = CaCl_2 结构, 6-配位层状结构;

C = CaCl_2 , 变形金红石结构, 有两个近邻和四个远邻;

I = CdI_2 型, 6-配位层状结构;

S = SrBr_2 型, 9-配位, 只有五个近邻;

P = PbCl_2 型, 9-配位。

金属卤化物)。较大阳离子倾向于形成配位数较高的结构。在过渡金属的二卤化物中也是如此。这些变化事实上不能仅仅用离子键来说明,某些不规则的地方必须归之于特殊的共价相互作用。从化合物的分子束研究进一步证明了 MX_2 中键的共价性。如果这些化合物有偶极矩,它们在不均匀的磁场里就受到弯曲,只有弯曲的分子才有偶极矩,这些弯曲的分子可能是共价性的。直线(l)和弯曲的(b)分子表示如下:

	F	Cl	Br	I
Mg	l	l	l	l
Ca	b	l	l	l
Sr	b	b	l	l
Ba	b	b	b	b

4.2.6 $\text{MHX}^{[3]}$

所有碱土金属的 MHX 类型化合物都已制得($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 和

1). 将格氏试剂 C_2H_5MgX 还原、热分解或加氢分解, 都可得 $HMgX$ 。烧结 MgX_2 和 MgH_2 , 也可得到 $HMgX$ 。Ca、Sr 和 Ba 的 HMX 化合物可以由 MH_2 和 X_2 熔融制得, 也可由金属和 X_2 在 H_2 气中加热制得。在 $690-860^\circ C$ 范围对 MX_2-MH_2 体系进行热分析, 测定了它们的熔点。又从 X 射线分析证实了这 9 种物质都是化合物, 而不是混合物。

4.3 氰化物和氰氨化物

$Mg(CN)_2$ 是由细碎的 Mg 和 NH_4CN 在液氨中反应制得。生成的 $Mg(CN)_2 \cdot 2NH_3$ 可在真空中加热脱 NH_3 。大量的 $Ca(CN)_2$ 则由氰氨化钙 $CaCN_2$ 和 C 在 $NaCl$ 存在下加热而制备。需要注意的是每批产物生成后必须立即冷却, 以防止逆反应而再生成 $CaCN_2$ 。Sr $(CN)_2$ 和 Ba $(CN)_2$ 比 $Ca(CN)_2$ 稳定得多, 因此可以直接由 HCN 与 $Sr(OH)_2$ 或 $Ba(OH)_2$ 在水中或在石油醚中作用制得。

$Ca(CN)_2$ 可用于沥取矿石中的贵金属。它与 Ag 或 Au 生成可溶性的氰配合物, 反应如下:

$$4M + 4Ca(CN)_2 + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Ca[M(CN)_2]_2 + 2Ca(OH)_2$$

$Ca(CN)_2$ 的水解分二步, 其中间物是碱式氰化钙 $Ca(OH)CN$ 。酸能使它分解生成 HCN 。它与 Fe^{2+} 盐反应生成 $Ca_2[Fe(CN)_4]$ 。在水中与 S 生成 $Ca(CNS)_2$ 。

氰氨化钙 $CaCN_2$, 俗称石灰氮。它是由 N_2 与 CaC_2 (电石) 在电炉中加热至 $1000-1100^\circ C$ 反应而制得的。世界年产量约为几十万吨。它是一种重要的氮肥, 所含的氮不能被植物利用, 它必须经过水和二氧化碳的转化作用, 才能被植物吸收。它也是制备双氰胺 $H_2NC(:NH)NHCN$ 和蜜胺 $C_3N_6(NH_2)_3$ 的原料。

$CaCN_2$ 的熔点为 $1340^\circ C$, 但是在常压下它在 $1150-1200^\circ C$ 就升华。它是菱形结晶, 其中 $Ca-N$ 键距为 $2.46 \text{ \AA}$, $N=C=N^{2-}$ 离子中 $C-N$ 键距为 $1.22 \text{ \AA}$, $N=C=N^{2-}$ 离子和 $O=C=O$ 为等电子体, (CO_2 中 $C-O$ 键距则为 $1.16 \text{ \AA}$)。酸溶液能使 $CaCN_2$,

转化为氨基氰 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ 。

4.4 氧化物和氢氧化物

4.4.1 氧化物(MO)

MgO 在自然界中能以矿物方镁石存在,但是方镁石不是 MgO 的主要来源。 Mg 与 VIA 族元素的反应较猛烈,因此 MgO 和 MgS 都需间接制备。 MgO 是许多镁化合物热分解的最终产物,通常在回转窑内煅烧 MgCO_3 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 制得。在 350°C 左右 MgCO_3 开始分解,在 600°C 反应一小时可以完全分解为 MgO 和 CO_2 。也可以从 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 或 MgSO_4 制得 MgO ,如 MgSO_4 在 H_2 、 CO 或 H_2S 等还原气氛中分解可得到 MgO 。

CaO (生石灰)可由煅烧 CaCO_3 而大量制备。从所发现的古窑的残留物判断,远在石器时代就已有这种制备方法。制造 CaO 的石灰窑,必须能在一定的时间内使石灰石的温度升高到 1100°C ,同时又能快速地排除 CO_2 。生石灰用量不大,纯的 CaO 用于制造电石 CaC_2 ,但大部分消化成熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。熟石灰是一种廉价碱,工业上广泛用于制造漂白粉、氢氧化钠等,并且是一种重要的建筑材料。

SrO 仅需少量制备,可以在电炉中强热 SrCO_3 而得。 SrO 主要作为锶盐的来源。从 BaCO_3 制取 BaO 需要加入 C 或在更高的温度 1400°C 煅烧,因为 BaCO_3 比 Mg 、 Ca 和 Sr 的碳酸盐更稳定。加入 C 以后可使 CO_2 转化为 CO ,因而使生成的 CO_2 迅速除去,反应便能较快进行。碳酸盐热稳定性的顺序,可由如下数据看出:

	MgCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
当 $p_{\text{CO}_2} = 1\text{atm}$ 时的分解温度($^\circ\text{C}$)	540	900	1290	1360

BaO 主要用于制造润滑油的去垢剂。

这些氧化物最重要的化学性质就是与水的反应。除 MgO 外

表 5.36 在不同温度下煅烧 $Mg(OH)_2$ 所得的 MgO 的密度

$t(^{\circ}C)$	600	710	850	1000	1200	1400	1500	1800
密度 (g/cm^3)	2.94	3.04	3.22	3.39	3.48	3.52	3.56	3.57

表 5.37 碱土金属氧化物的物理性质^{[1], [2]}

性 质	MgO	CaO	SrO	BaO
熔点($^{\circ}C$) ^{[1], [2]}	2642(2852)	2707(2614)	2430	1923
ΔH_m (kJ/mol) ^[2]	77.4	(51.0)	(69.9)	57.7
沸点($^{\circ}C$) ^{[1], [2]}	3600	2850	[3000]	[2000]
ΔH_f (kJ/mol) ^[1]	653	615	674	464
ΔH_f (kJ/mol) ^[2]	-601.6	-635.5	-295.4	-279.1
S° (J/deg·mol) ^[2]	26.8	39.7	54.4	70.3
晶格能(kJ/mol) ^[1]	3795	3414	3217	3029
M上的电荷 ^[1]	0.50	0.57	0.59	0.61
密度 (g/cm^3) ^[2]	3.58	3.25	4.7	5.72
磁化率($10^{-6}c \cdot g \cdot s$)	-10.2	-15.0	-35.0	-29.1
键强(kJ/mol) ^{[1], [2]}	347	368	402	527
	(393.7±35.1)	(462.8±14.6)	(454.4±14.6)	(562.7±14.6)

1) 来自文献[1]; 2)来自文献[6];()号内是与1)不一致的2)的数据;[]号内是不大确定的数据。

其他氧化物都能很快生成 $M(OH)_2$, 并放出大量热量, 反应热的数据如下:

反应热 ($MO + H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2$)(kJ/mol)

MgO	CaO	SrO	BaO
40.6	66.5	81.6	102.5

一般来说, 反应活性取决于有效表面积。例如熔融的 MgO 只有在粉碎时才能与水作用, MgO 易与 CO_2 反应, 这是碳酸盐热分

解的逆反应。钡和锶的氧化物与氧反应生成过氧化物。

MgO 是 fcc 晶体结构。熔融后所得到的 MgO 晶体,其密度与 X 射线数据计算得到的 (3.58g/cm^3) 是一致的。但是在不同温度煅烧 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀所得到的 MgO, 其密度随着煅烧温度提高而增大,数据见表 5.36。MgO 的化学性质随着煅烧温度和时间而变化。当煅烧温度提高时,密度随之增大,而反应活性则降低。在 $400\text{--}900^\circ\text{C}$ 温度范围所制得的 MgO 易溶于水,并很容易水合,甚至在冷水中就能水合。

氧化物的某些物理性质列于表 5.37 中。MgO 对可见光和近紫外光都有很强的反射能力,因此可以用作光学仪器的反射器和作为白色的标准物。此外它还用于制造耐火材料、金属、氯氧水泥和各种药物。

除镁外,其他碱土金属与第 VIA 族元素组成的化合物都具有 NaCl 晶格。由于 Mg^{2+} 阳离子和第 VIA 族阴离子的大小悬殊,因而它生成纤维锌矿结构更为稳定。在晶格中离子间距离($\text{\AA}$)列表如下^[1]:

MgO 2.104	CaO 2.401	SrO 2.573	BaO 2.762
MgS 2.595	CaS 2.843	SrS 3.004	BaS —
MgSe 2.726	CaSe 2.956	SrSe 3.113	BaSe —
MgTe —	CaTe 3.172	SrTe 3.324	BaTe —

现将这些化合物的晶格能列于表 5.38^[1] 中,表中数字主要在于表示它们变化的趋向,而不在于它们的精确数值。

表 5.38 碱土金属与第VIA族元素的化合物的晶格能 (kJ/mol)

	O	S	Se	Te
Mg	3795	3196	3071	2837
Ca	3414	2958	2858	2694
Sr	3217	2824	2736	2594
Ba	3029	2690	2611	2485

4.4.2 氢氧化物 ($M(OH)_2$)

碱土金属氢氧化物的共同特性是在水溶液中能离解出 OH^- 离子而呈碱性, 以及与 CO_2 作用生成碳酸盐。它们在 $25^\circ C$ 的第一离解常数列于表 5.39 中^[1]。 $M(OH)_2$ 加热脱水将变为 MO 。 $M(OH)_2$ 的热稳定性随碱土金属原子序数增加而增强, 这可由离解出 1333 Pa 水蒸汽压的温度而得到证明^[4]。

表 5.39 碱土金属氢氧化物的一些性质

	$Mg(OH)_2$	$Ra(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
产生 1333 Pa 水蒸汽压的温度($^\circ C$)	300	390	466	700
第一离解常数 (pK 值)	2.58	1.30	0.96	0.64

$Mg(OH)_2$ 的天然矿物水镁石, 具有 CaI_2 层状结构。中子衍射证明: 在同一层中每个 Mg^{2+} 离子被 6 个 OH 根所包围, 而每个 OH 根与同层的三个 Mg^{2+} 离子生成三个键, 并与邻层的三个 OH 根相接触。OH 根垂直于层, 并由于 Mg^{2+} 离子的电正性, 把质子排斥到层的另一边, 因此层与层之间并无氢键形成, 各层之间是靠范德华力结合在一起的。活性 MgO 经水合作用生成 $Mg(OH)_2$ 晶体, 即便是从镁盐溶液中沉淀析出的胶状 $Mg(OH)_2$, 从 X 射线衍射分析结果证明也是粗的晶体。 $Mg(OH)_2$ 溶解度很小, 然而它

是强电解质。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在高于 350°C 时开始热分解,但是完全脱水要在 1800°C 以上。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgO 一样,在大气中久置会逐渐变成组成为 $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的碱式碳酸盐。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的结构与水镁石一样,也是 CdI_2 层状结构。 Ca 、 Sr 和 Ba 的 $\text{M}(\text{OH})_2$ 都是由 MO 水合而成,一般的性质都相似。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度反常,随温度升高而减少。由于消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是最便宜的碱,因此应用很广。又消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的体积比生石灰 CaO 大一倍,因此可用以分裂木材和岩石。早在古希腊时代的建筑结构中就已用到消石灰——砂灰泥。灰泥的凝结是由于①过量水的蒸发;②砖或水泥块的吸水;③消石灰和空气中 CO_2 作用,生成的 CaCO_3 附着和嵌在砂粒之间,因此生成坚固而多孔的结构。

$\text{Sr}(\text{OH})_2$ 在水中的溶解度随温度的变化较大,如 0°C 时为 $0.41\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$, 而 100°C 时为 $21.83\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ 。因此可以在水溶液中用结晶法与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 分离。 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 与有机酸生成不溶性金属皂,与蔗糖和甘油生成不溶性配合物。煤焦油工业的副产物经 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 处理后,可以作为许多聚乙烯塑料的稳定剂。在欧洲, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 广泛用于甜菜的精炼加工,它先生成不溶性的双糖盐,然后分离、精炼,当通入 CO_2 时,又把蔗糖释出,同时生成难溶的 SrCO_3 。 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 也可用于改进油漆的干燥特性。

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ 有多种水合物,一水合物晶体的水蒸汽压非常小,因而要完全除水是很困难的,在 15°C 各种水合物的水蒸汽压数据如下:

水合物	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 3 \rightarrow 7\text{H}_2\text{O}$
水蒸汽压(Pa)	1519.9	327.97
	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	173.32	~ 0.0

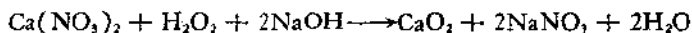
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ 可作为油的添加剂以及高温润滑剂中钡脂的成份。

4.5 过氧化物、超氧化物和臭氧化物

所有碱土金属都可生成含有过氧离子 O_2^{2-} 的过氧化物 MO_2 ，此外还制得 Ba、Sr 和 Ca 的含有超氧离子 O_2^- 的超氧化物。也曾报道过 Ca 和 Ba 的含臭氧离子 O_3^- 的臭氧化物。

4.5.1 过氧化物

BaO_2 和 SrO_2 是由 BaO 和 SrO 分别在约 550°C 和 400°C 在 O_2 或在空气中加热制得的， SrO 和 O_2 的反应需在高压下进行，而少量的水可大大加速 BaO_2 的生成， MgO_2 和 CaO_2 的含水产品可由 H_2O_2 与相应的盐在碱溶液中反应制得，反应如下：



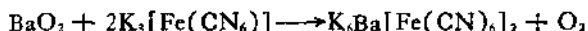
无水化合物则由超氧化钾 KO_2 与相应硝酸盐在液氨中制得。完全无水的 MgO_2 尚未制成， $CaO_2 \cdot 8H_2O$ 可以放在 P_2O_5 上面脱水，工业产品只能得到 50% 的 MgO_2 或 60% 的 CaO_2 ，其他成分主要是氧化物 MgO 或 CaO 。

MgO_2 具有黄铁矿结构，钡、锶和钙的 MO_2 则是 CaC_2 结构。在 BaO_2 和 MgO_2 中 $O-O$ 距离为 $1.49-1.50 \text{ \AA}$ 。 BaO_2 、 SrO_2 和 CaO_2 的稳定性依次递减，这与它们在 100°C 的离解压分别为 10^{-11} 、0.1 和 50 大气压相一致。

Ca、Sr 和 Ba 的过氧化物八水合物 $MO_2 \cdot 8H_2O$ ，能从 pH 较高的 H_2O_2 溶液中沉淀析出。它们都是无色晶状物，具有链状结构， $-O_2^{2-}-(H_2O)_4-O_2^{2-}-(H_2O)_4-$ 这些链是由金属离子和氢键连在一起的，也曾报道过它们的二水合物，但已证明它们只是混合物。

Sr 和 Ba 还有一种氢过氧化物 $M(HO_2)_2$ ，它们是由 $M(HO_2)_2 \cdot H_2O_2$ 在干燥空气流中除去 H_2O_2 而制得的，而 $M(HO_2)_2 \cdot H_2O_2$ 则由无水 MO_2 与 H_2O_2 作用而制得。这些化合物的结构都已被确定。

本世纪 20 年代以前, H_2O_2 都是从 BaO_2 制得。一般先由空气氧化 BaO 制得 BaO_2 , 然后再用硫酸与 BaO_2 作用, 使 Ba^{2+} 离子沉淀为 BaSO_4 , 从而制得 H_2O_2 , BaSO_4 副产物可用作白色颜料。 BaO_2 和铁氰化钾有一特殊反应, 它们互相作用可放出 O_2 , 反应如下:



这是一个定量反应, 因此能用以测定不纯物质中过氧化物的含量, MgO_2 和 CaO_2 在医药上可用作抗酸剂, 例如 MgO_2 是解胃酸药中的抗发酵成份, CaO_2 还用作牙膏成份和各类种子的无害消毒剂。 SrO_2 用于制造烟火。

4.5.2 超氧化物

CaO_2 和 MgO_2 在约 200°C 与湿空气反应能生成少量的超氧化物, 一般可用 MO_2 与 H_2O_2 加热制得超氧化物 $\text{M}(\text{O}_2)_2$ 。苏联学者利用 $\text{Me}_2\text{M}^+\text{O}_2^-$ 在液氨中独特的溶解度, 制备了 $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ ^[8]。加热 MO_2 或 $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 时也常得到含有一些 $\text{M}(\text{O}_2)_2$ 的产物, 因此碱土金属的超氧化物常与过氧化物混合在一起。有人企图用复分解反应, 使 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 与 KO_2 作用制取 $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$, 结果仅得到一种超氧化物和过氧化物的混合物 $\text{K}_2\text{Ba}(\text{O}_2)_2\text{O}_2$ 。

4.5.3 臭氧化物^[9]

现已成功地制备了臭氧化钡 $\text{Ba}(\text{O}_3)_2$, 制法是把 BaO_2 和 O_3 在氟利昂-12 介质中在 -100°C 时反应而得到。也已测得了它的 ESR 谱。它在 -70°C 以上是不稳定的, 分解的初始产物为 $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$ 。

4.6 硫化物、硒化物和碲化物

碱土金属和 VIA 族元素组成的二元化合物中, 除 BaS 以外, 由于它们是磷光体而受人注意。作为磷光体, 其性质与物质的纯度

有很大关系,因此人们研究和设计了大量的制备方法以期得到较纯净的物质。除了制得简单二元化合物以外,也曾制备了氢硫化物和多硫化物。

4.6.1 制备

二元化合物 My ($y = \text{S}, \text{Se}$ 和 Te) 可以由单质直接合成,但是由于反应太猛烈,故不能得到纯物质。高纯物质的制备,通常是将硫酸盐 MSO_4 或其它相应的盐还原或与一种卤化物反应而制得。工业上用煤(一份)在高温下还原磨碎的重晶石 (BaSO_4) (四份),每年可生产几十万吨的黑灰 (BaS 为主要成份)。生产方法有分批生产和连续生产两种。分批生产时,3小时后温度达 $1150-1200^\circ\text{C}$,此时还原反应已完成,过度加热会降低产率。连续生产时还原温度一般在 1232°C (2250°F)。杂质对反应有相当大的影响,如高含量的铁和硅杂质能使相当多的可溶性 BaS 转变为复杂的不溶于水但溶于酸的硅酸钡、铁酸钡和碳酸钡。少量杂质在很大程度上也减少了黑灰中 BaS 的回收率,例如原矿石中 Fe_2O_3 的量从 1.0 增加到 2.0%,就可把 BaS 的含量从约 90% 降低到 76—78%。

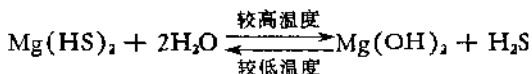
高纯硫化镁 MgS 是用纯的无水 MgCl_2 在纯 H_2S 气流中于 1050°C 燃烧制得。这里纯的无水 MgCl_2 则是由 MgCl_2 和 NH_4Cl 在溶液中反应,先结晶出 $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 在 120°C 干燥,然后在干燥 HCl 中燃烧而制得的。

SrS 和 CaS 的制备与 BaS 类似,可用 C 或 H_2 还原 SrSO_4 和 CaSO_4 而制得。 SrSe 的制备也可用 NH_3 还原 SrSeO_3 。 RaS 可用 CaH_2 、 CaC_2 或二者的混合物还原 RaSO_4 而制得。

多硫化物的制法:在 N_2 气氛下将 S 溶于液 NH_3 中,然后将金属锶一份一份加入。产品是黄色的 SrS_2 、橙黄色的 SrS_3 或 SrS_4 。如果用适量的 S 处理 $\text{M}(\text{HS})_2$ ($\text{M} = \text{Sr}$ 和 Ba) 的醇溶液或水溶液,将得到橙红色的 SrS_3 、 BaS_3 和 BaS_4 。用这种方法不能制得 Ca 的多硫化物。

4.6.2 性质和用途

MgS 是红棕色立方晶体,具有 NaCl 晶格。它比较稳定,温度高于 2000℃ 时才分解。但是它很容易水解生成 $\text{Mg}(\text{HS})_2$ 。在较高温度下 $\text{Mg}(\text{HS})_2$ 也会进一步水解,但这是一种可逆反应。人们可以利用下面平衡反应在改变温度的条件下纯化 H_2S :



MgS 在工业上并不重要,但它和其它金属可以生成发光磷光体。如在用交流电电致发光的 ZnS-Cu 化物磷光体中,用高达 20 摩尔 % 的 MgS 代替 ZnS,可使发射光移到较短的波长处。

SrS 是无色或浅灰色立方晶体或粉末,具有 NaCl 晶格。SrS 几乎不溶于水,但能溶于酸并分解。在水中加热时水解为 $\text{Sr}(\text{HS})_2$ 和 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 。 $\text{Sr}(\text{HS})_2$ 溶于冷水,给水溶液加热时会进一步水解。SrS 可用作脱毛剂或用于发光漆中。

BaS 是无色立方晶体。易溶于水并水解为 $\text{Ba}(\text{HS})_2$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。BaS 的饱和溶液冷却时析出 $\text{BaS} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 六方片状晶体。纯的 BaS 或含有痕量其他金属化合物时,呈现磷光现象。BaS 溶液对皮肤和毛发有腐蚀性和脱毛作用。

Ba 和 Sr 的一些多硫化物是易吸水的无定形固体,在没有空气存在的条件下加热,可以转变为晶体。 $\text{SrS}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为红色晶体,熔点为 25℃,能溶于水和醇中。

4.7 氮化物、叠氮化物和磷化物^[1,3]

4.7.1 氮化物

氮化镁 Mg_3N_2 是由镁粉直接和 N_2 在 800—900℃ 反应制得的。如果要求制备纯的无氧化物的 Mg_3N_2 时,需要用干燥的 NH_3 代替 N_2 。

Mg 的氮化作用在 415℃ 时的反应速率接近于直线速率定

律。有一种连续制备粉状 Mg_3N_2 的方法是让熔融 Mg 在 $800-900^\circ C$ 与 Mg_3N_2 的移动粒子相接触, 熔融的 Mg 就在移动粒子之间流动而使粒子表面涂上一层 Mg 的薄膜, 然后薄膜又氮化成为 Mg_3N_2 。

Ca 主要在两个最佳温区吸收氮气, 分别为 $400-460^\circ C$ 和 $850-950^\circ C$ 。干燥的 N_2 通过细碎的电解制得的钙, 在 $400-460^\circ C$ 加热 4 小时后, Ca_3N_2 产率为 20%, 而在 $900^\circ C$ 加热 1 小时, 则产率为 70%。如果用在铁坩埚或瓷坩埚中并在真空中重新熔化的 Ca , 在 $440^\circ C$ 与 N_2 加热 0.5 小时, 产率达 96—98%。加入 0.5—1% 的碱金属, 可使反应温度降低。因为在 Ca 和 N_2 反应以前, 碱金属升华到 Ca 的上面使反应容易发生。

Sr 和 Ba 在 N_2 气流中加热可得到 Sr_3N_2 和 Ba_3N_2 。 Ba 对 N_2 的亲合力较高, 不需要把 Ba 粉碎, 反应温度如下:

Sr_3N_2	Ba_3N_2
初始生成温度($^\circ C$) 380	260
大量生成温度($^\circ C$) 460	560

Mg_3N_2 和 Ca_3N_2 都具有反 Mn_2O_3 结构, 磷化物和砷化物也有此结构。而铈化物和铈化物则是反 La_2O_3 结构。 Mg_3N_2 是黄绿色到棕黄色粉末, 在潮湿空气中很快水解为 NH_3 和 $Mg(OH)_2$, 它不溶于有机溶剂中, 工业上 Mg_3N_2 并不重要, 可用作干燥剂, 也用于橡胶的配方。

碱土金属的氮卤化物 (M_2NX) 曾在 N_2 气中烧结无水卤化物和氮化物而制得, Ba_2NCl 的熔点为 $965^\circ C$, 能被冷水分解, 而 Ca_2NCl 则只被热的无机酸显著分解。

4.7.2 叠氮化物^[1]

镁的叠氮化物 $Mg_2(N_3)_2$ 容易制备, 可由 MgH_2 或 MR_2 (R = 烷基) 与氢叠氮酸 HN_3 在低温和乙醚溶液中反应生成。 $Ca(N_3)_2$ 由

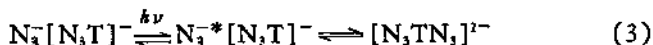
$\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 和 N_2O 反应制得。在减压条件下在 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的水溶液或悬浮液中通入 NH_3 , 可制得 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 的水溶液, 加入丙酮使 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀析出。(低温时则为 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) 沉淀。二者都可在真空中用 P_2O_5 脱水。 $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ 和 $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ 也可用类似方法制备。 $\text{Ra}(\text{N}_3)_2$ 也已制得, 可用 HN_3 作用于 RaCO_3 的方法制备。

Ca 和 Sr 的叠氮化物都是斜方晶体。每个单元晶胞有八个分子。 $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ 的结构已完全确定。 N_3^- 离子是成直线形的, $\text{N}-\text{N}$ 距离都是 $1.12 \text{ \AA}$ 。 $\text{N} \xrightarrow{1.12 \text{ \AA}} \text{N} \xrightarrow{1.12 \text{ \AA}} \text{N}$, 靠近 Sr^{2+} 离子的八个 N 原子分成两组, 四个一组, $\text{Sr}-\text{N}$ 分别为 $2.63 \text{ \AA}$ 和 $2.77 \text{ \AA}$, 较短的距离比正常离子键为短。

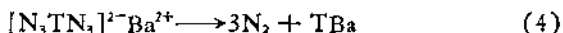
叠氮化物的稳定性随着分子量的增加而减弱。 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 在高于 45°C 时分解为 Ba_3N_2 , 加热 $\text{Ra}(\text{N}_3)_2$ 则分解为 Ra 。Jacob 等完整地研究了 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 的光化学分解。由于活化能的不同, 产生了两种过程^[11]。第一种是光解新制备的 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$, 光解作用取决于电子阱的生成, 电子阱 (T) 可能来自三种情况: ① 晶体中含有杂质离子; ② 晶体缺陷, 即阴离子空缺; ③ 位错中的凹陷或凸出处。这三种情况都具有作为电子受体的必要性质。在完整的晶体中激发了的 $\text{N}_3^* \cdot$ 只能在适当寿命以后蜕变为正常基态 N_3^- 。但是如果 N_3^- 的邻位有一个电子受体 (电子阱) 则此激发了的电子就可能发生部分或全部转移到电子阱 T 中。反应如下:



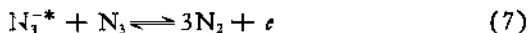
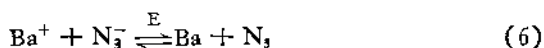
这里 * 号和 $[-]$ 号都表示激发态。在 $[\text{N}_3\text{T}]^-$ 相当长的寿命内, (2) 式重复进行, 往往又能使相邻的 N_3^- 激发, 如 (3) 式所示:



这种激发了的 $\text{N}_3^* \cdot$ 或回到基态, 同时放出光子, 或进行化学分解如 (4) 式所示:



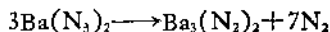
第二种光和热分解机理，取决于自由 Ba 原子 (Pre-nuclei) 的存在。自由 Ba 原子经光电离成 Ba^+ ， Ba^+ 离子在热能 ($E = 1.0\text{eV}$) 的活化下，接受邻近 N_3^- 的电子使 N_3^- 成游离的 N_3 。与其相邻的 N_3^- ，经光照活化为 N_3^* 后，与 N_3 生成 N_2 分子，同时放出电子。释出的电子又与邻近有正穴的 Ba^{2+} 离子再生成 Ba 原子，又成为活性中心，如 (5)–(8) 式所示：



第一种情况，活化能为 21kJ/mol 。第二种情况活化能为 84kJ/mol 。在 X 射线的作用下， $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 能很快分解，根据中子衍射测定结果， $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 的结构是无限的 Ba—N 键的链带，链带旁又填充了长的 Ba—N 键。 Ba^{2+} 离子被 9 个 N_3^- 离子所围绕，这 9 个 N_3^- 离子构成一个直角三角柱，N—N 距离为 $1.16\text{\AA}$ 。

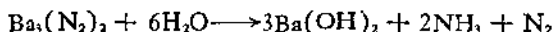
4.7.3 过氮化物^[3]

叠氮化物在无水的苯烷中进行热分解，生成过氮化物 $\text{M}_3(\text{N}_2)_2$ ，其中 M 为 Ca、Sr 和 Ba，反应如下：



Ba、Sr 和 Ca 的叠氮化物完全分解为过氮化物所需的时间分别为 40 分、8 小时和 1 小时。

过氮化物是非常容易和 O_2 或 H_2O 反应的。其水解反应如下：



$\text{H}_2\text{NNHNNH}_2$ (四氮烷) 为中间产物，因此 Y. Okamoto 提出过氮化物可能是四氮烷盐。Ba 和 Sr 的过氮化物可以在醚中与肼

反应生成胂盐 $MNNH_2$ ，胂化合物是黄色粉末，温度高于 300°C 时会发生爆炸性分解。过氮化物可贮存于萘烷或其他对质子惰性的有机溶剂中。

4.7.4 磷化物

所有碱土金属都能生成磷化物 M_3P_2 。碱土金属和红磷在封闭管中反应或用 H_2 气流把 P 的蒸气通过金属表面都可制取磷化物。Ca、Sr 和 Ba 的磷化物也可用磷酸盐在电弧中用 C 还原来制备。除了正常磷化物 M_3P_2 以外，在不同加热条件下，往往得到其他许多磷化物，如 CaP 、 SrP_2 、 Sr_4P_3 、 SrP 、 Sr_4P_3 、 BaP_2 、 Ba_4P_3 和 Ba_4P_3 等^[3]。

M_3P_2 在惰性或还原气氛下是稳定的，如 Ba_3P_2 到 840°C 分解， Ca_3P_2 到 1240°C 才分解。 M_3P_2 易与水或湿空气作用生成 pH_3 。在 300°C 时， M_3P_2 与 O_2 能很快反应。

Mg_3P_2 具有立方反 Mn_2O_3 结构。每个 Mg 原子被四个 P 原子所包围，这四个 P 原子位于变形四面体的四个角上， $Mg-P$ 距离分别为 2.2、2.6、2.9 和 $3.0\text{ \AA}$ ， $Mg-Mg$ 距离与金属本身中的 $Mg-Mg$ 距离相同，都是 $3.2\text{ \AA}$ 。这种结构是金属键和共价键共存的一种中间态。

Ca 和 PH_3 在液氨中可生成 $Ca(PH_2)_2 \cdot 5NH_3$ ，它的热分解随温度的升高而得到不同的磷化物^[3]：

分解温度($^\circ\text{C}$)	100	100—600	1000
分解主要产物	$CaPH$	CaP	Ca_3P_2

和 Mg_3P_2 一样， Mg_3As_2 和 Mg_3Sb_2 都可在高温从单质制备。 Mg_3P_2 是亮黄色， Mg_3As_2 是棕红色而 Mg_3Sb_2 是灰黑色。

4.8 硼化物、碳化物和硅化物

4.8.1 硼化物

Mg 和 B_2O_3 一起加热可得到 Mg_3B_2 ，同时还有硼酸镁和其他

含氧化合物生成。Stock 在其对硼氢化合物化学的研究中曾用过 Mg_3B_2 。他将 Mg_3B_2 磨成细粉并与过量 Mg 粉混合,在 H_2 气氛中均匀地加热,即可制得硼氢化物。但大部分的硼氢化物是用盐酸使 Mg_3B_2 水解。如用磷酸水解,产率较高。值得注意的是,水解时只能将 Mg_3B_2 加入酸中而不能相反。显然硼氢化物混合物的组成取决于制备的方式,此法现已被许多重现性好得多的方法取代。

B 和过量 Mg 在 $700-1000^\circ\text{C}$ 作用几小时或用碳化硼和 Mg 或 MgO 在 H_2 气氛中加热到 $800-1500^\circ\text{C}$,也都能得到 MgB_2 。加热 MgB_2 到高于 1000°C 可得到 MgB_4 和 MgB_6 等,所以一般制得混合物 MB_n ($n=2, 4$ 和 6)。 MgB_2 的结构和 AlB_2 一样是层状结构。B 原子位于由金属原子组成的层与层之间的三角柱孔穴内。

Ca 、 Sr 和 Ba 的硼化物为 CaB_6 结构,每个 B_6 基团构成一个八面体,八面体与八面体之间通过角顶相连。碱土金属则位于 24 个 B 原子(即四个八面体)所包围的大孔穴中。如图 5.18 所示:

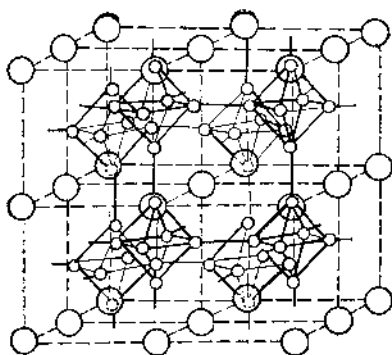


图 5.18 CaB_6 的晶体结构

4.8.2 碳化物

所有碱土金属都有碳化物 MC_2 和乙炔化物 $\text{M}(\text{HC}_2)_2$ 。 Mg 还有 Mg_3C_2 。 $\text{M}(\text{HC}_2)_2$ 很不稳定,且稳定性明显地随着分子量的增加而减弱,如 $\text{Ba}(\text{HC}_2)_2$ 在室温下几分钟内就分解了。所有碳化物

都是离子型的。

将金属溶于液氨中并通入乙炔,则得到 $M(HC_2)_2$ 。此类乙炔化物很快分解为 MC_2 , 因此可用于制备碳化物 MC_2 。碳化物通常用电弧熔融石墨和金属或氧化物而制得, 也可用含碳物质的气体通过加热的金属或氧化物粉末来制备。

MC_2 在室温下的晶体具有 CaC_2 结构, 即 M^{2+} 和 C_2^{2-} 离子形成类似于 $NaCl$ 晶格的排列, 但由于阴离子与一个晶轴成平行的排列, 因此晶体的对称性由立方系变为四方系。C—C 的键长为 $1.20 \text{ \AA}$, 这与同 N_2 分子等电子的 C_2^{2-} 离子的估计值是一致的。与此种电子的定域相一致, MC_2 的晶体是绝缘体, 而 LaC_2 (C—C 键长为 $1.28 \text{ \AA}$) 和 UC_2 (C—C 键长为 $1.34 \text{ \AA}$) 则为金属导体。 CaC_2 能生成三种其他容易辨认的多晶型: 一种在低于 25°C 时稳定; 一种是高于 447°C 时稳定具有 $NaCl$ 结构的立方体; 另一种则是具有很小晶胞的 CaC_2 III 的介稳相。

CaC_2 是工业上重要的化学产品。它的最大用途是生产乙炔。此外 CaC_2 也用于制造 $CaCN_2$, 并在冶金工业中作为脱硫剂和脱氧剂。

镁是碱土金属中唯一生成 M_2C_3 的一种元素。 Mg_2C_3 是六方晶体。当 Mg 粉和 CH_4 或 C_2H_2 蒸气在约 700°C 作用时, 能生成暗灰色的 Mg_2C_3 , 加热 Mg_2C_2 也可得到 Mg_2C_3 。 Mg_2C_3 的水解产物为 $CH_3-C\equiv CH$, 同时有少量 $CH_2=C=CH_2$ 生成。人们曾提出 Mg_2C_3 晶体中含有 $(C\equiv C=C)^-$ 离子, 但没有报道过它的结构测定。用重水能使 Mg_2C_3 重水解, 生成含重氢的不饱和烃。这是合成某些含重氢有机化合物的较为方便的方法。

4.8.3 硅化物

Mg_2Si 可以在真空中或 H_2 气氛下加热单质而制得。制备时一般要用过量的 Mg 。它是蓝色至银色的发光晶体。与 Mg_2Ge 、 Mg_2Sn 和 Mg_2Pb 相似, Mg_2Si 是一种绝缘体, 并具有反萤石结构。它们都不是合金。 Mg_2Si 的重要性在于它能被 HCl 水解而

生成硅烷, Stock 在研究硅的氢化物时就是以它作为产生硅烷的原料。此法现已被 SiX_4 与复合氢化物的反应所代替。

已知 Ca 有三种硅化物 Ca_2Si 、 CaSi 和 CaSi_2 。 Ca_2Si 属于 PbCl_2 晶格,这是一种典型的类盐结构,适合于像 Ca 这样电正性的阳离子。 CaSi 中含有的 Si 原子组成了 $-\text{Si}-\text{Si}-$ 链,其中 Si—Si 距离是 $2.47 \text{ \AA}$,仅比单质硅 ($2.35 \text{ \AA}$) 稍大。 CaSi_2 的结构是 Ca^{2+} 离子排列在 Si 原子层状密堆积之间的中心,每个 Si 原子与近邻的三个 Si 原子都相距 $2.48 \text{ \AA}$,而每个 Ca 原子与六个近邻的 Si 原子都相距 $2.99 \text{ \AA}$ 。用盐酸的醇溶液将 CaSi_2 水解得到不明确的化合物 $\text{Si}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。它在空气中能自燃,并且是一种还原剂,能很快被热水所水解。Sr 也有 Sr_2Si 、 SrSi 和 SrSi_2 三种硅化物。Ba 则只有 BaSi_2 和 Ba_2Si 两种。

4.8.4 碱土金属与 IVA 族元素的二元化合物

碱土金属和 Ge 生成的化合物一般有 M_2Ge 、 MGe 和 MGe_2 三种。Mg 则只有 Mg_2Ge 一种,它的熔点为 1115°C ,具有反萤石结构。从 Ca-Ge 的相图中可以看到有 Ca_2Ge 、 CaGe 和 CaGe_2 三种化合物。此外也曾报道过有 Ca_7Ge 和 Ca_{11}Ge 。在充满 Ar 气的电弧炉内加热 Ba 和 Ge,可以生成 BaGe 。已知 Ba_2Ge 、 BaGe 和 BaGe_2 的熔点分别为 940°C 、 1145°C 和 1050°C 。

Mg 与 Sn 或 Pb 能生成 Mg_2Sn 或 Mg_2Pb 化合物。它们和 Mg_2Si 一样是绝缘体并属于反萤石结构。根据量子力学计算,晶体中一个电子的能态数等于价电子数与原子数之比, Mg_2Si 等的能态数等于 $8/3$ 这表示价带和导带之间有接近的三个能级。因此电子不能跃迁到导带上,因而不能导电故其不是离子型的晶体。

4.9 碳酸盐和有机酸盐

4.9.1 碳酸盐

碱土金属的碳酸盐矿广泛分布于自然界中,这些矿物一般是

制备碱土金属和它们的化合物的原料。碳酸镁的最重要矿物是菱镁矿 MgCO_3 和白云石 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ，此外还有一些含水碳酸盐。具有强烈双折射的冰洲石的 CaCO_3 单晶是稀有的，这种单晶用于制造光学仪器如 Nicol 稜镜。白色大理石也是一种纯的碳酸盐，它的晶体紧压在一起。蛋壳、蚌壳和白垩的主要成份都是 CaCO_3 晶体。白垩是由细小的海洋生物贝壳组成的。珊瑚、珍珠和某些贝壳则是由文石组成，而文石是在常温时处于介稳状态的 CaCO_3 晶体。菱锶矿 (SrCO_3) 储量不多，分布也不广。毒重石是 BaCO_3 的主要矿物，天然矿物不足以供应所需的 BaCO_3 ，因而 BaCO_3 需从黑灰 BaS 和 CO_2 或 Na_2CO_3 制取。 RaCO_3 通常在镭盐溶液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 沉淀析出，它在水中的溶解度比 BaCO_3 大。

大量菱镁矿和白云石用于制造平炉法炼钢工业中的碱性耐火砖和衬壁、隔热物质以及各种耐火材料。 MgCO_3 也用于油漆和油墨工业。它可用作纸、塑料、油漆和橡胶等物的填料。碱式碳酸镁也用于制备固体的火箭燃料。石灰石大量用于建筑材料和制造水泥。农业上用于中和土壤中的酸性和作为饲料添加剂。石灰石还用在钢铁工业中，作为熔剂以生成熔渣。

如果我们需要较纯的 CaCO_3 ，则先把石灰石煅烧成生石灰；生石灰再加水成消石灰，并制成石灰乳；然后在适当条件下通入 CO_2 使成沉淀 CaCO_3 。利用氨碱法生产中的副产物 CaCl_2 ，将 CaCl_2 溶液在适当条件下混合 Na_2CO_3 或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液，也可得到沉淀 CaCO_3 。沉淀 CaCO_3 主要用于制造油漆、塑料、橡胶和纸张。 SrCO_3 主要用于制造各种锶盐。用 SrCO_3 为原料制造的锶玻璃，可用于彩色电视管。在某些波长下，它比钡玻璃能更有效地阻止辐射。 BaCO_3 是最主要的钡盐。加热分解比较困难，这可从不同温度下 CO_2 的蒸气压数据得到证明：

温度(°C)	997	1017	1095	1157	1177	1297
蒸气压(Pa)	0	667	15,999	45,329	59,995	101,325

它的用途有五个方面：①生产钡盐的原料；②除去水溶液中的硫

酸盐,同时也除去重金属和其他碱土金属离子;③陶瓷工业中的熔剂;④由于它的光学特性,可制光学玻璃,特别是作为精细玻璃器皿(如阴极射线管)的成份;⑤表面硬化槽中的碳载体。

碱土金属碳酸盐 MCO_3 的晶体结构有两种:方解石型和文石型,它们都是由 CO_3^{2-} 离子和 M^{2+} 离子的晶格所组成。 Mg^{2+} 离子最小,生成方解石型晶体,其中 Mg^{2+} 离子被 6 个 O 原子所包围。较大的 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 离子生成文石型晶体,具有 9 个最近的 O 原子。不大不小的 Ca^{2+} 离子在常温既生成六方方解石型晶体,也生成斜方文石型晶体,如图 5.19 所示。

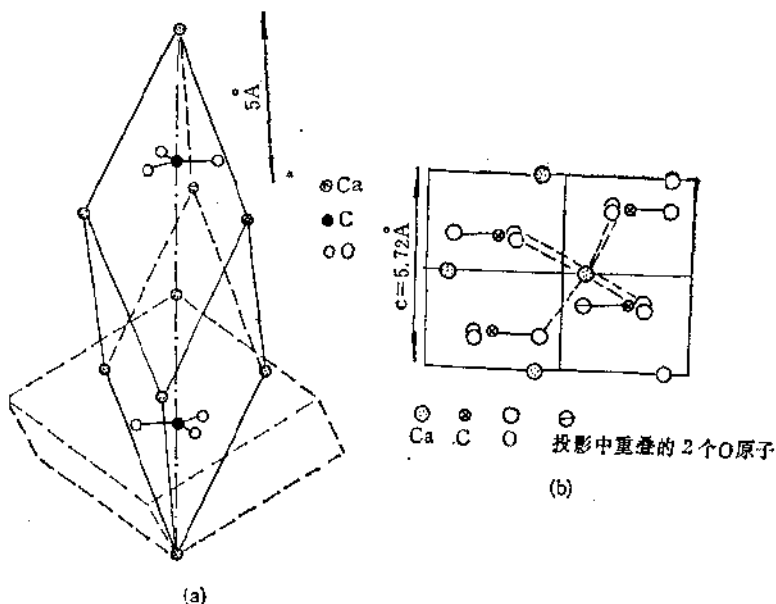


图 5.19 (a) 方解石单晶,指出裂开的菱形六面位置;
(b) 文石晶格的投影。

碳酸盐受热迅速分解为氧化物 MO 。 MgCO_3 在温度高于 500°C 时能很快分解生成 MgO 。石灰石在回转窑和垂直窑中煅烧,约在 800°C 迅速分解。 BaCO_3 最稳定, 1300°C 以上才迅速分解,如表 5.40 所示。

表 5.40 碱土金属碳酸盐的分解温度

温度(°C)	400	450	500	540	700
MgCO ₃	13.3	906.6	13,332	99,592	—
CaCO ₃	0	0	13.3	40.0	2,933
BaCO ₃	0	0	0	0	0

碱土金属的碳酸盐都不溶于水。由于 MCO_3 在水中的水解度比较大,因此只有在指定的 CO_2 压力下所给的溶解度数据才有意义。所有的 MCO_3 都能溶解于能生成可溶性碱土金属盐的酸中,如 HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 和 I) 和 HNO_3 等。这也是制备这些盐类的主要方法。 MgCO_3 生成 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 三种水合物,它们在 CO_2 气氛下都是稳定的。 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在 $<13.5^\circ\text{C}$ 稳定, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 $13-50^\circ\text{C}$ 稳定。在空气中它们都能慢慢地转化为碱式盐 $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。 MgCO_3 在水中的溶解度随着温度的升高而减小,如在一个大气压的 CO_2 下,它的溶解度数据为:

温度(°C)	3.5	12	18	22	25	30	40	50
溶解度, g/100g 溶液	3.65	2.65	2.21	2.00	1.87	1.58	1.18	0.95

CaCO_3 一般生成六水合物 $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

4.9.2 有机酸盐^[4]

(1) 甲酸盐

镁的甲酸盐是二水合物 $\text{Mg}(\text{OCHO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 110°C 脱水成无水盐。在乙醇中溶解度较小。甲酸钙是无水盐 $\text{Ca}(\text{OCHO})_2$, 稍溶于乙醇。甲酸铍也是二水合物, 65°C 脱水成无水盐, 不溶于乙醇和乙醚。甲酸钡是无水盐, 能微溶于乙醇。

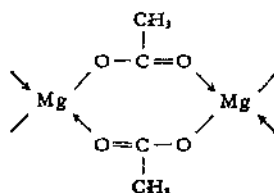
(°C, 1atm 下) 及盐的分解压力(Pa)

900	1000	1100	1200	1300
—	—	—	—	—
105,724	391,967	1,165,234	—	—
26.7	360.0	2,359.8	12,266	50,929

(2) 醋酸盐

镁的醋酸盐是四水合物 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 熔点为 66°C . 无水盐的制法是: 加热 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 用乙醚洗涤产物, 在 60°C 干燥. 熔点为 323°C . 醋酸钙是二水合物, 在 84°C 转化为一水合物, 不溶于乙醇. 醋酸铈是四水合物, 在 95°C 转化为半水合物. 醋酸钡为三水合物, 在 25°C 转化为一水合物, 在 40°C 又转化为无水盐. 它稍溶于乙醇. 它有两种酸式盐: $\text{BaAc}_2 \cdot \text{HAc}$ 和 $\text{BaAc}_2 \cdot 2\text{HAc}$.

不管在溶液中还是在固态, 醋酸镁生成自配合物. 这可从下面许多实验事实得到证实: ①它的浓溶液有很大的粘性, 在 $5.4m$ 溶液中粘度是水的 1.55 倍; ② $1m \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液的冰点下降值仅为 $1m \text{MgCl}_2$ 溶液的 $1/3$; ③ 用露点法测定蒸气压也得到证实; ④ $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液的最大电导值出现在 $0.5m$ 溶液中, 而 MgCl_2 的电导极大值出现在 $1.25m$ 溶液中, 其数值 5 倍于醋酸镁. 当溶液稀释时, 以上这些特性将减弱. 因此 Rivett 提出二聚物的螯合环结构式为:



(3) 草酸盐

所有碱土金属草酸盐几乎都是不溶于水的。草酸镁相当稳定,生成二水合物如 $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。溶液中也生成自配合物,与其他多价阳离子和多价阴离子所生成的盐一样,它具有明显的过饱和能力,如 MgO 溶于 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的量比饱和溶液大 300 倍而没有一点固体盐析出。

草酸钙在水中的溶解度极小,可用以定量测定 Ca^{2+} 或 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子。草酸钙有三水合物和一水合物两种,三水合物于 130°C 转化为一水合物,一水合物于 200°C 脱水为无水盐,并于 430°C 分解。草酸锶的水合物有 $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 两种。草酸钡含 3.5 个水分子,约在 0°C 转化为二水合物, 40°C 又转化为半水合物。钡还有一种酸式盐 $\text{Ba}(\text{OCOCOOH})_2$, 有二水合物和一水合物两种,它们比正盐易溶于水。

有些羧酸镁也应用于医药上,如扁桃酸盐 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOO})_2\text{Mg}$, 油酸盐 $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2\text{Mg}$ 和硫代马来酸盐 $\text{HC CSS} \begin{matrix} \parallel \\ \text{HC CSS} \end{matrix} \text{Mg}$ 等。溶液的电导测定指出,钙、锶和钡的草酸盐没有生成配合物。

4.10 铝酸盐、硅酸盐和铝硅酸盐

4.10.1 铝酸盐

镁和铝生成混合氧化物 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 或 MgAl_2O_4 , 它也可以称为偏铝酸镁。这就是著名的尖晶石。矿物尖晶石广泛存在于自然界中。天然尖晶石晶体通常呈八面体,可能有不同的颜色,其中大多数是黑色的,也有的呈红色、蓝色或绿色。颜色美丽而透明的尖晶石即为贵重的宝石。尖晶石属等轴晶系,比重 3.5—4.1, 硬度 7.5—8.5 Mohs 标度。具有优良的耐热性能,可作为制造耐火材料的原料。也可作为搪瓷和釉的着色剂。世界上天然宝石的主要产地是斯里兰卡、泰国和缅甸等国家。尖晶石不仅天然生产外,还可由人工合成。合成尖晶石在氢氧炉中进行,可由粉末状 MgO 和 Al_2O_3 均匀混合,在温度约 1000°C 烧结而成。因为它是在过量的

Al_2O_3 存在下制造的, 因此, 合成尖晶石是 MgAl_2O_4 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的固溶体, 这就是它与天然矿物的主要区别。

在普通的尖晶石 MgAl_2O_4 中, 如果 Mg^{2+} 被其他二价离子如 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、等所替换, 而 Al^{3+} 被其他三价离子如 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ga^{3+} 等所替换, 则生成一系列组成和结构相类似的化合物, 统称为尖晶石类化合物, 可用一般式 AB_2O_4 或 $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ 来表示。例如 ZnAl_2O_4 (锌尖晶石)、 MnAl_2O_4 (锰尖晶石)、 FeAl_2O_4 (铁尖晶石)、 MgFe_2O_4 (镁铁尖晶石)、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$ (磁铁矿)等。在尖晶石类化合物的结构中, 氧原子以立方密堆积排列, 而 M^{2+} 和 M^{3+} 充填在它形成的四面体和八面体孔穴中。在单位晶胞内, 共有 64 个四面体孔穴和 32 个八面体孔穴。 M^{2+} 和 M^{3+} 在四面体和八面体孔穴中的充填形式分为两类。一类即所谓正常尖晶石, 例如 MgAl_2O_4 , 在它的单位晶胞中 Mg^{2+} 只占据 1/8 四面体孔穴, 而 Al^{3+} 占据 1/2 八面体孔穴, 因此单位晶胞的组成为 $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ 。另一类是所谓“反”(或“逆位”)尖晶石, 例如 MgFe_2O_4 、 FeFe_2O_4 等, 在它们的结构中, 所有的 M^{2+} 离子和一半的 M^{3+} 离子交换了位置, 即 M^{2+} 和一半的 M^{3+} 占据八面体孔穴, 而另一半的 M^{3+} 占据四面体孔穴。因此 Barth 等建议不用一般式 AB_2O_4 而用 $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$ 或 $\text{M}^{\text{III}}(\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}})\text{O}_4$ 来表示“反”尖晶石的组成, 例如 $\text{Fe}(\text{MgFe})\text{O}_4$ 。

有几种无水铝酸钙曾被鉴定过。其中已用结晶学清楚地研究过的有: $\text{CA}_6(\text{C}=\text{CaO}, \text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 CA_2 和 CA 。 CA_6 与磁性铅酸盐 $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 是类质同晶体。锆和铈也有类似的化合物。 CA_2 属于单斜晶系, 其中 Ca 原子的配位是非常不规则的。 CA 的结构可以看作是 β -磷石英的畸变。 C_5A_2 和 C_{12}A_7 虽已鉴定过, 但它们的结构尚未被充分分析研究。

有多种水合铝酸钙, 其中主要的有如下几种: $\alpha_1\text{-C}_4\text{AH}_{10}(\text{H}=\text{H}_2\text{O})$ 、 $\alpha_2\text{-C}_4\text{AH}_{10}$ 、 $\alpha\text{-C}_4\text{AH}_{13}$ 、 $\beta\text{-C}_4\text{AH}_{13}$ 、 $\beta\text{-C}_2\text{AH}_8$ 、 $\alpha_1\text{-C}_2\text{AH}_8$ 、 $\alpha_2\text{-C}_2\text{AH}_8$ 。所有这些化合物都是六方片状的。 C_4AH_{10} 是六方菱形; C_3AH_6 是立方体; $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_9$ 是正交片状。最简单的制备方法

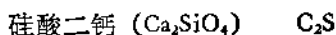
是由氢氧化钙和氧化铝凝胶作用而成,此反应是比较快的。

4.10.2 硅酸盐和铝硅酸盐

自然界中广泛存在着硅酸盐(包括铝硅酸盐),地壳主要是由硅石和各种硅酸盐构成的。长石、云母、粘土、滑石等都属于天然的硅酸盐。碱土金属中, Mg 和 Ca 在地壳中含量非常丰富, 分别占第七位和第五位(根据原子%计算), 并且又能生成稳定的碱性氧化物。因此在自然界中, 碱土金属硅酸盐数量繁多。关于各种各样硅酸盐的结构与性能将在本丛书第三卷中详细讨论。这里只简单地讨论一些主要类型的碱土金属硅酸盐(包括铝硅酸盐)在自然界的存在状况及其在理论上和工业上的特殊意义。

正硅酸盐 M_2SiO_4 是最简单的天然硅酸盐, 其中 M 代表碱土金属或其他二价金属, 例如 Mg、Fe、Mn 等。在正硅酸盐内, Si 与四个氧原子形成四面体结构, 这个四面体也是所有天然硅酸盐晶体的基本结构单位。橄榄石就是正硅酸盐最典型的一种代表, 它的组成为 $9Mg_2SiO_4 \cdot Fe_2SiO_4$ 。 γ - Ca_2SiO_4 和钙镁橄榄石 $CaMgSiO_4$ 也都具有橄榄石的结构, 但是为了容纳离子半径较大的 Ca^{2+} 离子, 此结构稍为伸长一些。组成相当于 $m[Mg_2SiO_4] \cdot n[Mg(OH)_2]$ 的矿物称为硅镁石类, 当 $n = 1$ 时, 此矿物有块状硅镁石 ($m = 1$)、粒状硅镁石 ($m = 2$)、硅镁石 ($m = 3$) 和斜硅镁石 ($m = 4$) 等。石榴石 $M_3^{II}M_3^{III}(SiO_4)_3$, 也是一类正硅酸盐矿物, 式中 M^{II} 为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} , 而 M^{III} 为 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 或 Fe^{3+} 。钙铝榴石 $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ 、钙铬榴石 $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$ 和钙铁榴石 $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ 就是这类矿物的一些例子。

硅酸盐水泥(波特兰水泥)的化学主要也是正硅酸盐的化学。它是由粘土和石灰石调匀, 放入旋转炉中烧成熔块, 混入少量石膏, 磨粉后制成。在水泥化学中, 大量地应用符号 C(CaO)、M(MgO)、A(Al_2O_3)、S(SiO_2) 和 H(H_2O) 来表示水泥的组成, 例如水泥的三种主要成分表示如下:



硅酸三钙 (Ca_3SiO_5) C_3S

铝酸三钙 ($\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$) C_3A

对水泥起主要作用的是硅酸三钙 C_3S ，它能使水泥糊状物很快硬化。由于硅酸钙水合物在水泥硬化方面起着重要的作用，因此 Taylor 曾经详细地讨论了硅酸钙水合物的化学。图 5.20^[1] 表示主要的硅酸钙水合物的组成范围。图 5.21^[2] 表示它们的稳定性范围。

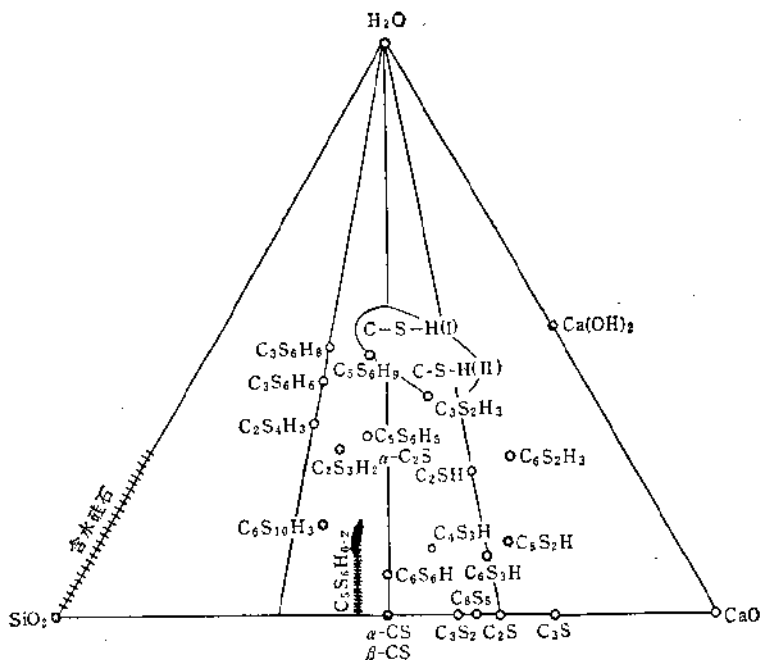


图 5.20 主要的硅酸钙水合物的组成

硅-氧四面体 SiO_4^{4-} 能共用氧原子而结合成多硅酸根离子，其中最简单的是由两个四面体结合而成的二硅酸根离子 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 。在碱土金属天然硅酸盐中，含有 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 离子的不多。其中令人感兴趣的是符山石 $\text{Ca}_{10}\text{Al}_4(\text{MgFe})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{SiO}_4)_5(\text{OH})_4$ ，这是因为在此矿石中含有两种不同类型的硅酸根离子 SiO_4^{4-} 和 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 。

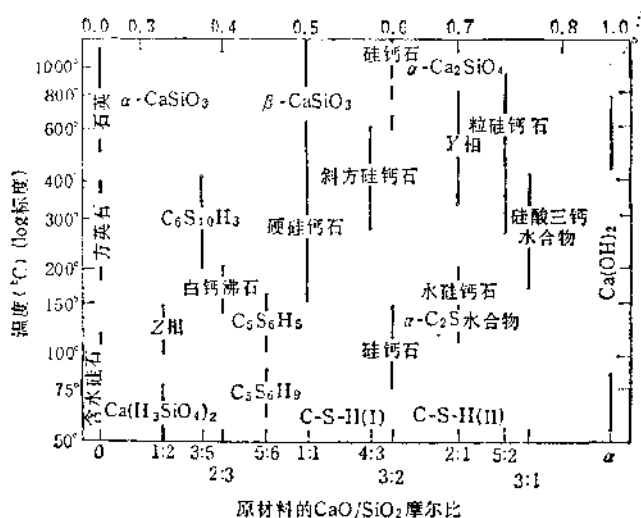


图5.21 在水热条件下已较明确的无水和水合的钙的硅酸盐稳定性的大致范围

- 1) 垂直线的位置表示化合物中 Ca/Si 的摩尔比;
- 2) 每一条线的伸展表示化合物生成的温度范围;
- 3) 名称偏移直线的两边表示化合物不仅由指定的 Ca/Si 比混合物生成,而且由低于或高于比值的混合物生成;
- 4) 波状底线表示可变组成, 温度高于 374°C 时, 饱和水蒸汽压是假定的, 较高温度下水蒸汽压假设大约为 400kg/cm^2 .

三个和六个 SiO_4^{4-} 四面体可以形成环状的 $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ 和 $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ 离子。在碱土金属硅酸盐中, 蓝锥矿 $\text{BaTiSi}_3\text{O}_{13}$ 和绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 就是这类硅酸盐的典型代表。这些环状结构排列成平面, 平面与平面之间是金属离子, 例如在蓝锥矿中是 Ba^{2+} 和 Ti^{4+} 离子, 在绿柱石中是 Be^{2+} 和 Al^{3+} 离子。

实际上多数天然硅酸盐是复杂的链状或层状结构。硅-氧四面体 SiO_4^{4-} 可以连接成单链型的 $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ 离子和双链兼具环状结构的 $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$ 离子。辉石和闪石是这两类硅酸盐的典型代表。顽辉石 MgSiO_3 和透辉石 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ 就是含有单链的辉石。金属离子属于链与链之间。透辉石中的 Ca^{2+} 离子并不是简

单地替换顽辉石中半数的 Mg^{2+} 离子, 因为 Mg^{2+} 的配位数为 6, 而 Ca^{2+} 的配位数为 8。β-硅灰石 CaSiO_3 有一度曾经被认为含有环状结构, 但是现在似乎可以把它归属于辉石类, 这是由于半径较大的 Ca^{2+} 离子扭歪了直链, 以致有一个由三个硅-氧四面体所组成的重复单位。透闪石 $(\text{OH})_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$ 是具有双链兼环状结构的天然硅酸盐的代表。金属离子也是处于链与链之间。同晶型的替换作用在这类硅酸盐中是很普遍的, 因为只有考虑到 Mg^{2+} 的 6 配位和 Ca^{2+} 的 8 配位, 总数 14 个正电荷可以由各种不同的方式构成, 例如钠闪石 $\text{Na}_2\text{Fe}^{II}\text{Fe}^{III}(\text{Si}_4\text{O}_{11})\text{OH}$ 可以看成是透闪石中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 分别被 Na^+ 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 替换的产物。

链状结构还可以进一步互相交联而成四面体的层状结构。在四面体层状结构中, 每一个硅-氧四面体都以三个顶点相连接, 因此其经验式为 Si_2O_5 。金属离子属于层与层之间, 具有这样结构的矿石, 例如云母, 很容易分裂为薄片, 因为层与层之间只有微弱的静电引力。在这类复杂的硅酸盐中, 它们的基本性质主要是由硅-氧四面体骨架的排列形式所决定的, 而与阳离子的本质关系较少。实际上几乎没有什么矿物的组成是恒定的, 尤其是 Mg^{2+} 离子的含量经常都是可变的, 并且可由不同量的 Na^+ 离子和 Al^{3+} 离子所替换。四面体层状的硅酸盐还有一个特点, 即层与层之间的金属离子很容易水合, 因此这一类矿物经常含有结晶水。

图 5.22 表示层状硅酸盐的两种主要层状结构。图中表示出层的四面体结构和 Pauling 的简化示意图。纤维蛇纹石 (或称温石棉) $\text{H}_3\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5$ (即 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_5$) 属于 (a) 类型。这是石棉的最普通形式, 并且是具有最优良的纺织性能的形式。在蛇纹石矿脉中, 它能以一大束长达 5cm 的非常柔韧的晶体存在。在天然产物中, 一般含有约 3% 或 4% 的氧化铁存在。当把纤维蛇纹石加热到高于 500°C 时, 它就逐渐失去结晶水, 因而降低了强度。但是, 脱除了结晶水的蛇纹石已用来作为耐热材料的成份。滑石 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 是 (b) 型结构的一个很好例子。这种层状物是电中性的, 因此层与层之间的吸引力很微弱, 所以这种材料很容易断

裂。在它的组成中, Mg 与 Si 之比值可能在较大的范围内变化。滑石有许多优良的性能,例如很软、高度的润滑性、很低的含水量、很好地吸收油脂的能力、化学惰性以及很低的导电性等。因此它在工业上有很大的应用价值,主要用于陶瓷、涂料、杀虫剂、橡胶填料等,也少量(约占总产量的 2%)用于生产化妆品。冻石(块滑石)是一种无细粒的坚实的大块滑石,它可以加工成任何所需要的形状。皂石是一种含滑石量很高的质软的绿色岩石,它用于制造耐化学腐蚀材料的表面。

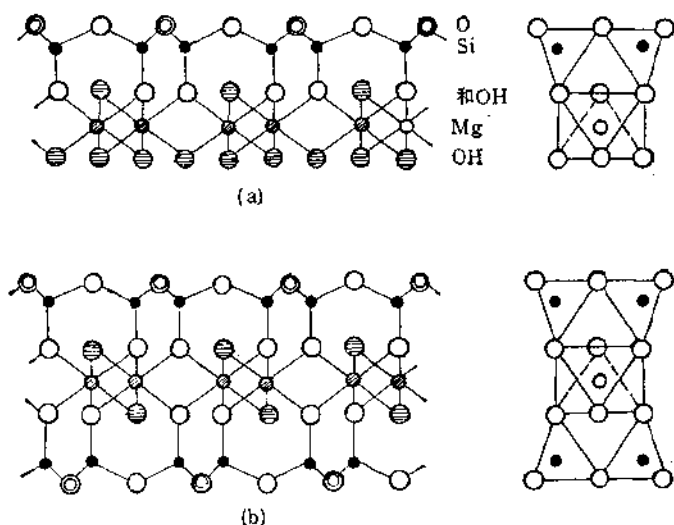


图 5.22 在纤维蛇纹石 $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_6$ (a) 和滑石 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (b) 中 Mg—Si—O 层的排列。右边的示意图是由 Pauling 设计的表示完整结构的简化图。

如果滑石中 1/4 硅原子被 Al^{3+} 离子所替换,则形成带负电荷的层。它们的电荷可以由 K^+ 离子的插入而得到平衡,例如金云母 $\text{KMg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$ 。 K^+ 离子在较大的空隙中被 12 个氧原子所包围,因此静电力较弱,晶体容易裂开。在脆性云母中,例如珍珠云母 $\text{CaAl}_2(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}$,由于硅被第二个 Al^{3+} 所替换,因此静电力加倍增大。其中二价的 Ca^{2+} 离子占据了等当量的一价 K^+ 。

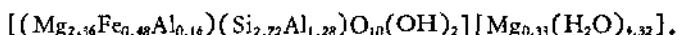
离子的位置。它们的硬度 (Mohs 标度)如下:

滑石 1—2

云母 2—3

脆云母 3.5—5

还有一大类的矿物,其中云母型的层与层之间的金属离子是水合的,其所引起的较弱的静电引力由四面体中铝(Al^{3+})替换硅(Si^{4+})产生平衡。蒙脱石(微晶高岭土)就是其中一例,它的组成可以写成 $\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{0.33}$ 。替换作用也可以发生在四面体的顶角位置上,例如蛭石



这些类型的化合物都是粘土矿物的重要组份,它们影响着粘土的许多特征性质,例如柔软性、易水合和阳离子交换等。

4.11 钛 酸 盐^[1]

碱土金属的钛酸盐在自然界虽然可以找到,但是品位很低,因此价值不大。通常用纯的 MO 与 TiO_2 在熔点以下加热合成。Mg 有三种钛酸盐:①偏钛酸镁 MgTiO_3 是菱形结构的白色固体。熔点 1565°C , 密度 3.84g/ml 。它是陶瓷电介质的组份,这种含钛陶瓷是一种优良的高频电容器介质;②正钛酸盐 Mg_2TiO_4 是立方晶体,熔点 1840°C ;③二钛酸盐 MgTi_2O_6 属斜方晶系,熔点 1645°C 。自然界的钙钛矿是偏钛酸钙 CaTiO_3 , 它也可由等摩尔的 CaO 和 TiO_2 混合加热而制备。反应在 700°C 开始,在 1350°C 加热 10 小时反应完成。这种合成的钙钛矿是单斜(假立方)晶体, $a = b = c = 7.65\text{ \AA}$, $\beta = 90.6^\circ$ 。天然品一般是黄、棕或灰色,合成的则为白色。熔点 1980°C , 密度 4.02g/ml 。 CaTiO_3 在 21°C 的介电常数为 140, 它也是陶瓷电介质的重要材料。钙钛矿 CaTiO_3 的结构绘示于图 5.23 中。

SrTiO_3 的熔点为 2080°C , 介电常数为 310, 属立方晶系 $a = 3.90\text{ \AA}$, 密度 5.12g/ml 。它也是陶瓷电介质的添加剂。应用

Verneuil 法可以制备刚玉——一种特别纯的 SrTiO_3 。方法是在 TiCl_4 溶液中沉淀出锆钛草酸复盐，经煅烧后成为刚玉。由于这种刚玉的折射率接近于金刚石，而色散又大得多，因而由它雕出的宝石显示出美好的光辉和耀目的色彩。但是它比较软（Mohs 氏标度 6—6 1/2）。

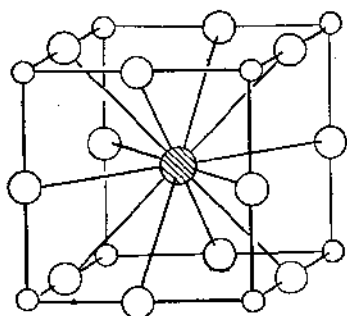


图 5.23 CaTiO_3 (钙钛矿) 的结构

(偏)钛酸钡 BaTiO_3 熔点为 1625°C ，具有立方、四方、斜方、三角和六方五种结晶构型。立方晶体在高于 120°C 稳定；四方晶体在 $5-120^\circ\text{C}$ 之间稳定；斜方晶体在 $-90-5^\circ\text{C}$ 之间稳定；三角晶体在低于 -90°C 稳定；六方晶体和其他四种晶形具有极不相同的原子排列，它在 1460°C 以上是稳定的，它之所以能在室温存在只是由于相互转化速率很慢。四方晶型具有重要电学性能，它在 a 方向有很高的介电常数（约 4000），而在 c 方向的介电常数则小得多。密度为 6g/ml 。当它暴露在高的直流电场中，能永久极化，但温度必须低于 120°C 。如高于该温度，四方晶型将变为立方晶型，这种效应也就消失了。极化了的 BaTiO_3 具有两种特殊的有用的性质：一种是铁电性，即在电场影响下晶体能自发极化，与铁磁性相似。另一种是压电性，即能发生电振动和机械振动的相互转化；在晶体上加压可产生电位差，而这种电位差就使晶体发生膨胀或收缩。由于这种可逆效应， BaTiO_3 应用于留声机的拾音器，水下侦察设备和超声装置的功率传送器。 BaTiO_3 作为压电器比其他

压电器如石英更为方便,因为它易于加工成所需要的形状。 BaTiO_3 的高介电常数及其温度系数使它可作为体积小的高值电容器和温度补偿零件。制备陶瓷形式的 BaTiO_3 时,先紧密混合适量的 BaCO_3 和 TiO_2 ,并在约 1300°C 煅烧,把烧结物与少量加添成分一起磨成细粉,加压或铸成所要的形状,然后小心地用火加热以得到内部良好的结晶生长和最大的密度。

4.12 第 VA 族含氧酸盐

4.12.1 硝酸盐

碱土金属的硝酸盐都可以用 HNO_3 与碳酸盐或氧化物作用而制取。它们在水中的溶解度随温度升高而明显地增大,我们可以利用这种性质用于分离和提纯。无水 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 是难于制备的,一种制法是把硝酸乙酰酯或 NO_2 与 MgO 作用。通常以潮解的六

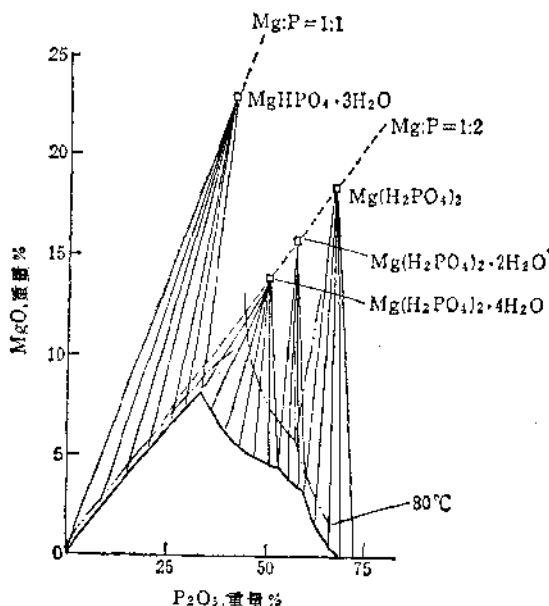


图 5.24 25°C 时, $\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 体系的相图

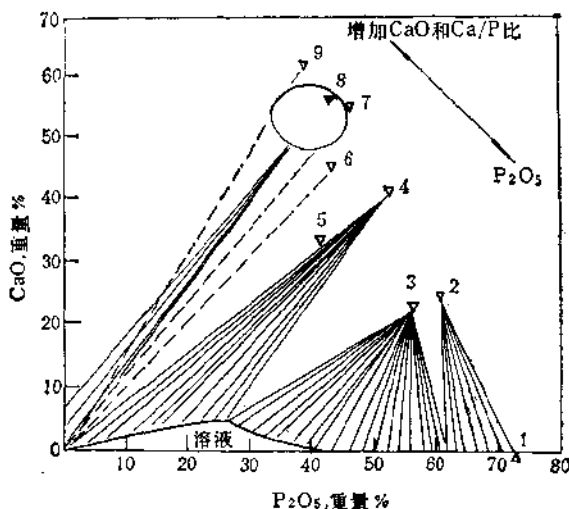


图 5.25 25℃ 时, $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 体系的相图

1. H_3PO_4 ; 2. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; 3. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 4. CaHPO_4 ; 5. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 6. $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
 7. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; 8. $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$; 9. Ca_3PO_7 .

水合物出售。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 $-18-56^\circ\text{C}$ 温度范围内是稳定的固相, 它是无色单斜晶体, 熔点 89°C 。加热到熔点以上即脱水, 同时水解而生成碱式盐如 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。约 400°C 完全分解转化为 MgO 。一种二水合物 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 在 $56-130^\circ\text{C}$ 稳定。高于 130°C 无水物是稳定的。这些硝酸镁都可溶于甲醇和乙醇中, 并和尿素、苯胺、吡啶和 N_2O 生成加合物。碱土金属现已有三种碱式硝酸盐 $\text{MgO} \cdot 2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{MgO} \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $3\text{MgO} \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

虽然 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 可用作化学试剂, 并可用作催化剂, 但是现在它的主要用途是浓缩硝酸。由于 66% 的 HNO_3 有一恒沸点, 因此不能用简单蒸馏法浓缩。过去用浓 H_2SO_4 脱水, 现在已改用 72% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓缩。其原理是利用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系的平衡关系和利用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 比 HNO_3 对水分有更高

的亲合力,最后可以蒸出 90—95% 的 HNO_3 蒸气组分。具体操作方法是:先将 MgCO_3 和 60% HNO_3 作用,并蒸发至 72% 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,然后送入盘式冷提塔,在塔内与 60% HNO_3 接触,由于 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 比 HNO_3 有更大的吸水能力,可从 HNO_3 溶液中吸取水分,得到 HNO_3 浓度高于 66% HNO_3 的恒沸物,因而可以蒸出 90—95% 的 HNO_3 。在 170—180℃ 蒸馏物底部流出的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,其浓度已降到约 60%。将此 60% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液在真空蒸发器中再浓缩至 72%,然后循环使用。如果需要更浓的 HNO_3 ,可将 90—95% HNO_3 馏出物引入精馏塔,可蒸出 99.5% 的 HNO_3 。未蒸出部分降为 80—90% 的 HNO_3 ,可送回到前面的冷提塔。虽然整个操作条件会腐蚀容器,需要用特殊建筑材料,但是用硝酸镁法浓缩硝酸比用浓 H_2SO_4 脱水剂有如下几个优点:① H_2SO_4 浓缩车间的费用较大,而热效率较低;② 硝酸镁法生产的 HNO_3 浓度较大,纯度较高;③ 此法更适用于自动化

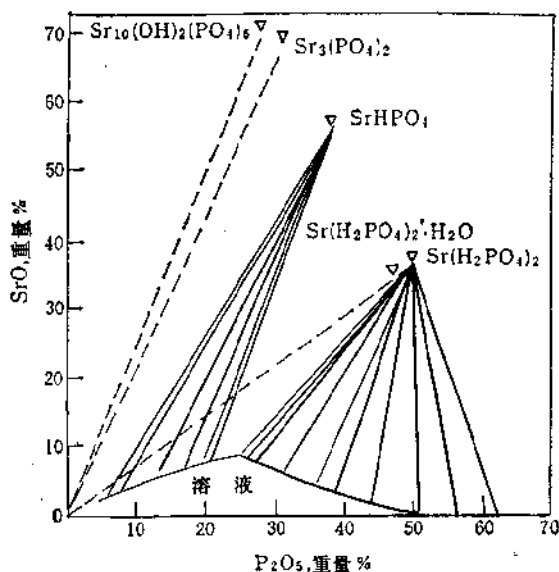


图 5.26 25℃ 时, $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 体系的相图

操作。在英国, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的生产完全是为了浓缩硝酸之用。

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 用于制造烟火, 能分别发出绿色的和红色的焰火和曳光弹。这些硝酸盐很容易分解为 MO 。在 20°C Ba 、 Sr 和 Ca 的硝酸盐溶液中, 分别结晶出 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。后两种水合物经加热易成为无水盐 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。

4.12.2 磷酸盐^[1,12]

碱土金属能生成多种磷酸盐, 其中最重要的是钙的磷酸盐。

从 25°C 、 1atm $\text{MO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 体系(其中 M 为 Mg 、 Ca 、 Sr 和 Ba) 的相图可以看出, Mg 的主要磷酸盐是 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (矿物镁磷酸石, 属斜方晶系) 和 $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (单斜晶系), 此外还有无水 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot$

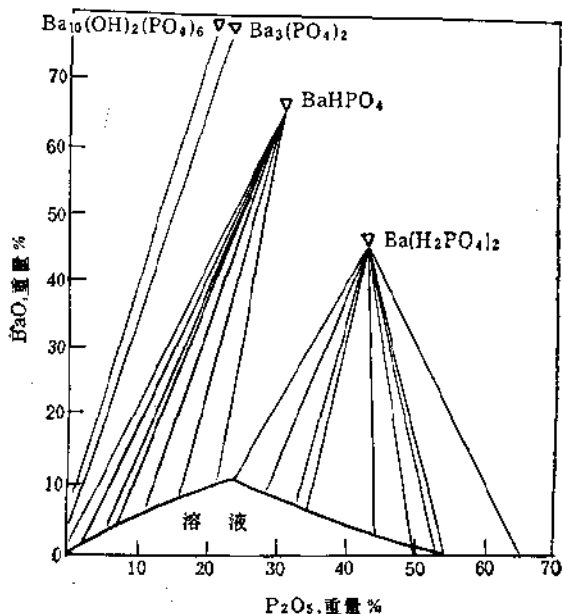
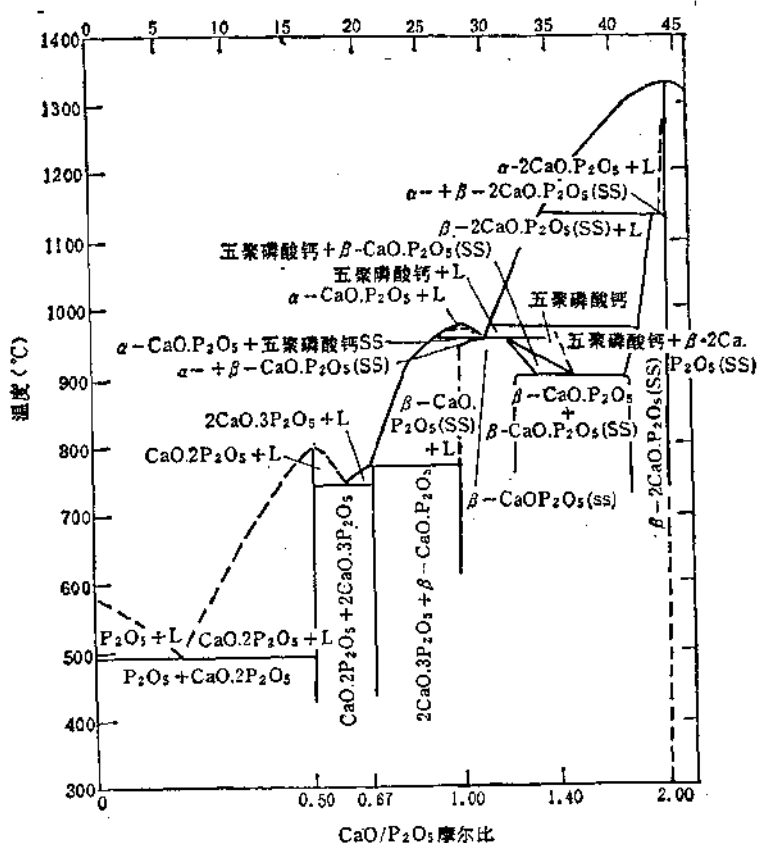


图 5.27 25°C 时, $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 体系的相图

4H₂O, 如图 5.24 所示.

Mooney 和 Aia 曾对 Ca、Sr、Ba 的磷酸盐作了详细的总结。Ca 的重要正磷酸盐有 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ (六方晶系)、无水盐 CaHPO_4 (三斜晶系)、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (与石膏相同的层状结构)、无水 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (三斜晶系)、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (三斜晶系)、 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 如图 5.25 所示。Sr 的磷酸盐有无水 SrHPO_4 (β -型斜方晶系和 β -型三斜晶系)、



$\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (常温不稳定的六方晶系)、 $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (常压不稳定)、 $\text{Sr}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 和 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (斜方六面体), 如图 5.26 所示。Ba 的磷酸盐有 $\text{Ba}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 、 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ (六方晶系)、 BaHPO_4 (斜方六面体) 和 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 如图 5.27 所示。

Van Wager 所作 P_2O_5 - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 体系的相图如图 5.28 所示。它共有七种晶相, 其中两种磷酸盐、两种偏磷酸盐、两种焦磷酸盐和一种五聚磷酸盐 (tromelite)。所有这些磷酸盐在水中或其他中性溶剂中的溶解度都不大, 因此难于制备纯化化合物。

Ca、Sr 和 Ba 的正磷酸盐与碱土金属氢氧化物的碱性强弱相一致, 钙盐最易水解, 钡盐最难水解。它们能生成多种铵盐如 $\text{CaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{NH}_4\text{H}_7(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2$ 等。正磷酸盐在水中的化学通性示于图 5.28, 这也是常用的制备方法。

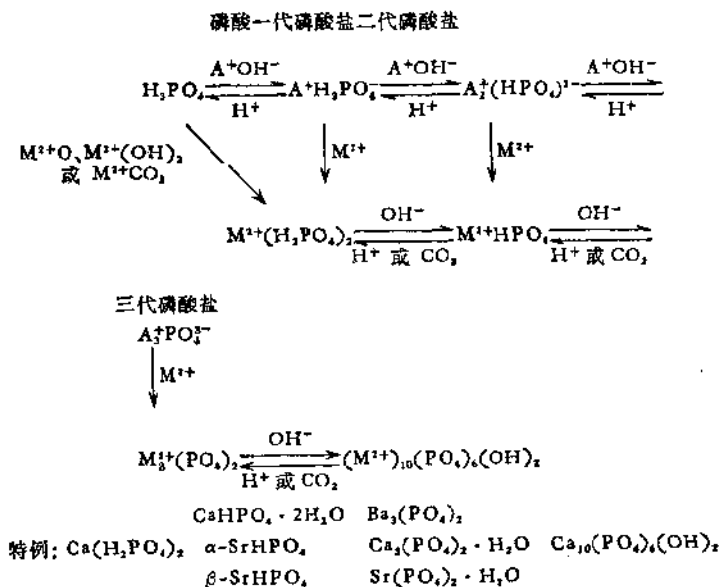


图 5.29 从水溶液中沉淀碱土正磷酸盐的一般图解

注: $\text{A}^+ = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$

表 5.41 碱土金属硝酸盐在水溶液中制备的方法

化 合 物	一 般 制 法
钙化合物	
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	CaO 在过量 H_3PO_4 中, 于 $125-130^\circ\text{C}$ 蒸发
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaO 在过量 H_3PO_4 中, 于 $35-40^\circ\text{C}$ 蒸发
CaHPO_4	CaO 在过量 H_3PO_4 中, 于 $100-110^\circ\text{C}$ 加热; 或 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 作在, $\text{pH} = 3$ 和 83°C
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaO 在过量 H_3PO_4 中, 低于 25°C 时慢慢氨化; 或用氨化了的 CaCl_2 加于 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中, $\text{pH} < 5$, 30°C
$\text{Ca}_2\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.5ml NaAc 在 40°C 时混合
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 和约 $1\%\text{Mg}^{2+}$ 或 Mn^{2+} 在 70°C 混合
羟基(钙)磷灰石 摩尔比 Ca/P	
1) 1.41	稀 CaCl_2 + 过量稀 Na_2HPO_4 , 25°C
2) 1.50	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加入稀 H_3PO_4 中, 以酚酞为指示剂, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 慢慢水解(得到好的晶体)
3) 1.61	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加入稀 H_3PO_4 中, 然后煮沸
4) 1.67	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加入稀 H_3PO_4 中, 煮沸时中和
5) 1.75	新鲜沉淀出的磷酸三钙加石灰
锶化合物	
$\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	SrO 在过量 H_3PO_4 中, 低于 60°C 蒸发
$\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	SrO 在过量 H_3PO_4 中, 真空蒸发
$\beta\text{-SrHPO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 加于 Sr^{2+} 中, 低于 25°C
$\alpha\text{-SrHPO}_4$	Sr^{2+} 加入高于 50°C 的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 中
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (大的单晶)	SrHPO_4 在索格利特 (Soxhlet) 器中慢慢水解
羟基锶磷灰石	
1) $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	在氨化了的 SrCl_2 中加入 Na_2HPO_4
2) $\text{Sr}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$	SrO 加于 H_3PO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 中, 以乙二胺调节 pH 至 12
钡化合物	
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	BaO 在过量 H_3PO_4 中, 低温蒸发
BaHPO_4	BaO 加入过量 H_3PO_4 中
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 加于 Ba^{2+} 中 或 BaCl_2 加 KH_2PO_4 , 用 NaOH 维持中性

表 5.41(续)

化 合 物	一 般 制 法
羟基钡磷灰石	
1) 非化学计量的	BaCl_2 , Na_2HPO_4 和 NaOH , 100°C
2) $\text{Ba}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 1000°C

制备各种正磷酸盐时,应注意以下因素的影响: pH 值、温度、反应剂的浓度、反应剂混合的方法和杂质以及螯合阳离子的影响。表 5.41 表示了水溶液中制备碱土正磷酸盐的条件。

水溶液中制备正磷酸盐还采用均相沉淀法,如在 60°C 以上将大大过量的尿素加到氧化物的酸性(过量 100% 的 H_3PO_4) 溶液中。当尿素分解为 NH_3 和 CO_2 时,溶液 pH 慢慢地升高,逐渐迫使 H_3PO_4 中和到 HPO_4^{2-} 而产生 MHPO_4 沉淀。沉淀速率一般随温度、尿素浓度和碱土金属离子浓度的增加而提高,而随着 H_3PO_4 浓度增加而降低。用此法已制得 BaHPO_4 、 α -和 β - SrHPO_4 、 CaHPO_4 和 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的大晶体(长 1cm)。

碱性磷酸盐,如 $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{M}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$, 可在高温固相反应中以化学计量制得,如表 5.42 所示。

表 5.42 制备碱土正磷酸盐的固态方法

化 合 物	制备的一般方法
$\beta\text{-Ca}_2(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCO}_3$, 1000°C 。该化合物在阿波罗-12 飞行中在月球上找到。
$\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$	$\text{CaHPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, 300°C ($8.916 \times 10^7 \text{ Pa}$)
$\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2$	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{SrCO}_3$, 1000°C
$\text{Sr}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$	$6\text{SrHPO}_4 + 4\text{SrCO}_3$ 或 $3\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2 + \text{SrCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 1150°C
$\text{Ba}_2(\text{PO}_4)_2$	$2\text{BaHPO}_4 + \text{BaCO}_3$, $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$
$\text{Ba}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$	$3\text{Ba}_2(\text{PO}_4)_2 + \text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 1000°C

一代正磷酸盐 $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的加热反应非常复杂。一方面由于生成链状聚合物,另一方面由于过去错误地对一代正磷酸盐的加热产物都用了“偏磷酸盐”这个名称,实际上在许多场合出现聚磷酸盐。现将 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 由空气或水蒸

表 5.43 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 由空气或水蒸汽的焙烧产物(纸色谱分析测定)

温度(°C)	产 物	
	曾 称 为	确 定 为
250	无定形偏磷酸钙	低分子量和高分子量的聚磷酸盐
270—280(水汽)	酸性焦磷酸钙	酸性二聚磷酸盐 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)$
300	三偏磷酸钙	三偏磷酸盐 $\text{Ca}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$
340—360	γ -偏磷酸钙 ¹⁾	59% “不动”的聚磷酸盐 ¹⁾ ; 30% 三聚磷酸盐; 其余为正磷酸盐和二聚磷酸盐
500	四偏磷酸钙	四偏磷酸盐 $\text{Ca}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_2$ 或 $\text{Ca}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})$
920	五聚磷酸钙	83% 五聚磷酸盐 $\text{Ca}_5(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$; 其余为二聚、三聚和正磷酸盐
970	α -偏磷酸钙	98.5% “不动”的多聚磷酸盐 ¹⁾ , mp. 98°C

1) 含少量水分(1.45%), 每个链含有约 200—600 个 P 原子。

2) α -偏磷酸钙的“不动”的多聚磷酸盐每个链含有约 10,000 个 P 原子。

表 5.44 一代正磷酸锶 $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的衍生物

温度(°C)	差热分析结果	相应于 Thilo 和 Grunze 的发现物
100	$\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	晶状正磷酸盐
190—250	$\text{Sr}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)$	晶状二聚磷酸盐
320—330	$\gamma\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$	三偏磷酸盐+低分子量的聚磷酸盐
420	$\beta\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$	中间分子量的聚磷酸盐
850	$\alpha\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$	高分子量的聚磷酸盐, mp. 980°C

表 5.45 一代正磷酸钡 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的衍生物

加 热 进 程		色 层 分 析
温度(°C)	产 物	
180—220	$\text{Ba}_{n/2}(\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1})_2$	低分子量和高分子量的聚磷酸盐 ($n = 1 \sim 10$)
400	$\text{Ba}_{n/2}(\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1})_2$	仅高分子量的聚磷酸盐
1275(真空)	$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{P}_2\text{O}_5$	mp. 845±5°C, 875°C, 860°C

汽焙烧的各种产物摘要列于表 5.43^[14]。

锶的一代正磷酸盐热降解作用列于表 5.44 中；钡盐的焙烧产物列于表 5.45 中。

在二代磷酸盐 MHPO_4 中，仅钙有水合二代正磷酸盐 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。它脱水为无水 CaHPO_4 的过程是复杂的，中间物至少有 $\text{CaHPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ，这与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的脱水过程很相似。无水物 MHPO_4 加热形成焦磷酸盐 $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ，一般反应如下：

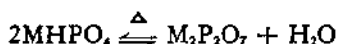


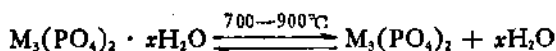
表 5.46 中列举了 Ca、Sr、Ba 的各种焦磷酸盐的生成温度。

表 5.46 MHPO_4 在空气中、不同温度下加热形成的各种焦磷酸盐

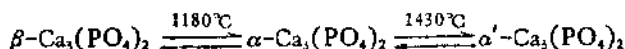
钙		锶		钡	
盐	温度(°C)	盐	温度(°C)	盐	温度(°C)
$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	320—400	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}^{1)}$	300	$\alpha\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$	385
$\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	700—750	$\beta\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	400, 575 ¹⁾	$\delta\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$	790
$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1140	$\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	760—800		

1) 只是在 $\beta\text{-SrHPO}_4$ 为起始物质的情况。

三代正磷酸盐的加热反应比较简单。首先是水合物的脱水作用：



Sr 和 Ba 只有一种无水盐，而钙则有几种构型变化，表示于下式：



在溶液中曾发现 Mg^{2+} 等比 Ca^{2+} 小的阳离子能使 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 稳定存在。在固态时， Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 等阳离子同样地也对 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 有稳定作用，而 Ba^{2+} 离子则有利于 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的形成。

成。

计算溶度积时, Neuman 强调需要考虑离子强度和活度, 我们称它为热力学溶度积, 以避免有大的误差。例如对于生物血浆所得二代正磷酸盐, 若不用活度而用浓度时, 误差高达1200%。表 5.47 列出钙盐稀溶液在 25℃ 时的热力学溶度积数据; 表 5.48 列出 Sr、Ba、Mg 盐稀溶液在 38℃ 的热力学溶度积数据。

表 5.47 正磷酸钙盐稀溶液在 25℃ 的热力学溶度积负对数

化 合 物	pK_{sp}
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.14
CaHPO_4 和 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.66, 6.56, 7.91(90℃)
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	26, 32.5(38℃)
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	46.9
$\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$	115

表 5.48 锶、钡、镁的正磷酸盐稀溶液在38℃的热力学溶度积负对数

化 合 物	pK_{sp}	化 合 物	pK_{sp}
SrHPO_4	7.06	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	29.34(离子强度 0.0008)
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	27.8	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	27.2
BaHPO_4	7.56		

由表中数据可以看出, 随着 Ca/P 摩尔比的增加和温度的升高, 溶解度明显地降低。

比较上面表 5.47 和表 5.48 的数据, 不考虑温度上的差别, 溶度积的大小次序如下:



这里 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的溶度积特别小的不正常位置, 可能与少量 Mg^{2+} 等离子的存在使 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶体的稳定性增强有关。

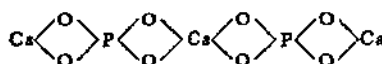
表 5.49 列出钙的磷酸盐的生成热、焓和熵值。锶和钡在生成热方面的少量数据都是比较早就有的,数据的准确性可能有问题,而它们的焓和熵值则人们知道的更少。

表 5.49 钙的正磷酸盐在 298.16K 的热力学数据

化 合 物	$\Delta H^0(\text{kJ/mol})$	$H^0-H_2^0(\text{J/mol})$	$S^0(\text{J/mol deg})$
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 (\text{c})$	-3114.6 -3121.3		
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{c})$	-3422.5 -3437.2	41631	259.8 207.9
(1) 重新计算	-3,422.1		
(2) 重新计算	-3,417.5		
$\text{CaHPO}_4 (\text{c})$	-1,820.9-1,818.8		87.9, 117.2, 80.3
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{c})$	-2,410.0-2,408.7		167.4, 195.4
$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{c})$	-4,137.6	38,836	240.91
$\beta\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7 (\text{c})$		31,087	189.33
$\beta\text{-Ca}_2(\text{PO}_3)_2 (\text{c})$		23,911	146.94
$\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6 (\text{c})$		126,942	776.1
$\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 (\text{c})$		128,491	780.7

X 射线粉末衍射分析得到了 Ca 、 Sr 、 Ba 的一些磷酸盐的晶体结构数据。钙的一代和二代正磷酸盐单晶的大小列于表 5.50。

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (石膏) 的结构有明显的相似性。已知石膏结构具有 CaSO_4 和 H_2O 的交替层,可以推测磷酸盐也有层状结构,结构分析证实了这点。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结构是由 H_2O 分子和 PO_4^{3-} 离子隔离的 CaPO_4 平行薄板所组成的,而 CaPO_4 薄板则是由 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 组成的平行链构成:



平均键长:

Ca—O $2.52 \pm 0.037 \text{ \AA}$

P—O $1.52 \pm 0.040 \text{ \AA}$

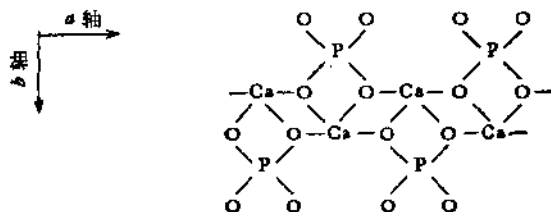
O—O(PO_4 内) $2.48 \pm 0.050 \text{ \AA}$

表 5.50 一代和二代正磷酸盐的单晶的大小

化 合 物	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	α	β	γ	Z
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (三斜晶系)	5.55	7.60	9.07	$121^\circ 54'$	$108^\circ 48'$	$87^\circ 23'$	2
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (三斜晶系)	5.67	11.92	6.51	$98^\circ 11'$	$118^\circ 31'$	$83^\circ 9'$	2
	5.61	11.89	6.46	$98^\circ 36'$	$118^\circ 0'$	$83^\circ 23'$	2
CaHPO_4 (三斜晶系)	6.91	6.66	7.02	$96^\circ 7'$	$103^\circ 53'$	$89^\circ 11'$	4
CaHPO_4 (斜方晶系)	14.08	17.10	4.61				
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (三斜晶系)	5.812	15.18	6.239	90°	$116^\circ 25'$	90°	4

H_2O 分子位于薄板之间, 而成对的 PO_4^{3-} 基团横越对称中心, 每个 Ca 配位 8 个 O, 其中 4 个在它自己的链上, 2 个在相邻的两个链上, 以及薄板间的 H_2O 分子和 PO_4^{3-} 基团各出一个 O。对于 H 原子没有提出确切的位置, 可能处于相邻两个 PO_4^{3-} 四面体的 O 原子之间, 而 PO_4^{3-} 基团是接近一个 H_2O 分子的。氢键的形成把相邻薄板连在一起。

CaHPO_4 结构是三维 PO_4^{3-} 四面体的网状结构, 中间插入 Ca^{2+} 。结构向 c 轴投影则显示出 $\text{Ca} \cdots \text{PO}_4 \cdots \text{Ca}$ 双链沿 a 轴延伸。 b 轴方向 $\text{Ca} \cdots \text{PO}_4$ 成为交叉上下排列, 如下图所示:



平均键长:

Ca—O $2.46 \pm 0.039 \text{ \AA}$

P—O $1.54 \pm 0.040 \text{ \AA}$

O—O (PO₄ 内) $2.51 \pm 0.055 \text{ \AA}$

同样H原子没有得到确切的位置,可能位于相邻 PO₄³⁻ 基团的O原子之间。

三代正磷酸盐 M₃(PO₄)₂ 中 Sr₃(PO₄)₂ 和 Ba₃(PO₄)₂ 的结构是等同的,它们和 β-Ca₃(PO₄)₂ 都属于菱形和六方形晶系, 它们的单晶数据列于表 5.51。

表 5.51 碱土金属三代正磷酸盐的单晶大小

化合物	单 斜 晶 胞				
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β	Z
α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	12.86±0.02	9.11±0.01	15.23±0.02	125°20'±12'	8
化合物	菱 形 晶 胞				
	μ(Å)	α	a(Å)	b(Å)	Z
β-Ca ₃ (PO ₄) ₂	13.65	44°06'	10.25±0.03	36.9±0.1	7
	13.70	44°16'	10.32±0.02	37.0±0.05	7
Sr ₃ (PO ₄) ₂	7.295	43°21'	5.389	19.79	1
Ba ₃ (PO ₄) ₂	7.712	42°35'	5.601	21.00	1

表 5.52 磷灰石单晶的大小

磷 灰 石	a(Å)	c(Å)	c/a	磷 灰 石	a(Å)	c(Å)	c/a
Ca ₁₀ F ₂ (PO ₄) ₆	9.37	6.88	0.735				
Ca ₁₀ (OH) ₂ (PO ₄) ₆	9.42	6.88	0.730	Sr ₁₀ (OH) ₂ (PO ₄) ₆	9.76	7.27	0.745
Ca ₁₀ Cl ₂ (PO ₄) ₆	9.52	6.85	0.720	Ba ₁₀ F ₂ (PO ₄) ₆	10.22	7.67	0.750
Sr ₁₀ F ₂ (PO ₄) ₆	9.72	7.27	0.749	Ba ₁₀ (OH) ₂ (PO ₄) ₆	10.19	7.70	0.756

Ca、Sr、Ba 各种磷灰石单晶的大小和它们的焦磷酸盐单晶的大小分别列于表 5.52 和表 5.53 中。

已知碱土金属次磷酸盐有: Mg(H₂PO₂)₂·6H₂O、Ca(H₂PO₁)₂、

表 5.53 碱土焦磷酸盐单晶的大小

焦磷酸盐	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	Z
α -多晶型物(斜方晶系)				
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	8.44	12.52	5.26	4
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	8.87	13.27	5.39	4
$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$	9.35	13.87	5.61	4
β -多晶型物(四方晶系)				
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	6.56	—	23.86	8
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	6.92	—	24.79	8

$\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。它们都易溶于水。

碱土金属的亚磷酸盐很难溶于水。 Mg 的六水合物 $\text{Mg}(\text{HPO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构已经测定,在每一个 HPO_3^{2-} 基团中, H 和三个 O 原子在以 P 为中心的四面体的四个角上。这种晶体与 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是同晶型的。

不溶的连二磷酸盐可用沉淀法制备。有些是水合物,如 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。把正盐溶于连二磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 中,然后由真空蒸发或加入乙醇就有酸式盐结晶析出。 Ca 、 Sr 、 Ba 都有 $\text{MH}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的酸式盐。

4.12.3 其他

碱土金属的偏锑酸盐 MSb_2O_6 是六方晶系。 M^{2+} 和 Sb^{5+} 离子在分开的层中,从 Ca^{2+} 离子半径($0.99 \text{\AA}$)到 Ba^{2+} 离子半径($1.35 \text{\AA}$)都能适合此种层状结构,只是把层与层的距离推远一些。因此单晶中垂直于 $\text{Sb}-\text{O}$ 层的距离从 $5.222 \text{\AA}$ 增大到 $5.289 \text{\AA}$ 。有人提出砷的相应化合物有类似结构,但尚需进一步证实。

砷酸钙和它的碱式盐 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2$ 曾用作杀虫剂。这些粉末对棉桃象鼻虫是有效的,而象鼻虫中某些品种对有机杀

虫剂产生了抗药性。反胃、麻痹和休眠是无机含砷制剂的典型作用。硝酸盐也用于控制草皮中的酸苹果草。

4.13 第 VIA 族含氧酸盐

4.13.1 硫酸盐

碱土金属硫酸盐已被广泛地研究过。主要研究的不是阳离子或阴离子,而是集中于研究这些盐类的水合物和配合物的生成。从水溶液中不能得到无水 MgSO_4 。硫酸镁共有七种水合物,无水物只能从一种水合物脱水(有浓 H_2SO_4 存在)制得。 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在自然界中以硫镁矾形式存在,而 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (称泻盐)则以泻盐矿形式存在。 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 可以稳定的正交晶型 (I) 和不稳定的单斜晶型 (II) 存在, (I) 在常温的水溶液中是稳定相,而 (II) 在某些条件下低于 4°C 时结晶析出。

由于存在着不少介稳相,并且达到平衡的速度较慢,因此 $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的溶解度关系很复杂。各种硫酸镁水合物都能生成过冷溶液和介稳固相。 $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中相转变点与相应的固相示于表 5.54 中。

表 5.54 $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的相转变点

固 相	温度($^\circ\text{C}$)	浓 度($\text{gMgSO}_4 / 100\text{gH}_2\text{O}$)
冰- $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-15	39.4
冰- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (II)	-8.4	31.6
冰- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (I)	-5.2	27.95
冰- $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-3.8	21.95
$\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (I)	1.8	27.2
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (II)- $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(23)	(43.6)
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (I)- $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	48.2	49.5
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	67.5	56.6
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(75)	(62.7)
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	77.5	62.0

体系中 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (II) 是不稳定的。 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 只是在 48.2—67.5℃ 温度范围是稳定相,而在其他温度都是介稳相。硫酸镁 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在高于 67.5℃ 时是稳定的。它的溶解度随着温度升高而迅速减少。

$t(^{\circ}\text{C})$	67.5	100	126	150	170	195
溶解度 ($\text{gMgSO}_4/100\text{gH}_2\text{O}$)	56.6	50.4	39.3	23.9	8.9	1.9

当水合物脱水时,在比较低的温度(250℃)可能发生水解。但是如果在一些浓 H_2SO_4 的存在下进行加热,可以得到相当稳定的无水 MgSO_4 ,即使加热到约 800℃ 也不再分解了。在 900℃ 可以观察到分解作用。在 1100℃ 几小时内完全分解为 MgO 、 O_2 、 SO_2 和 SO_3 。有 C 存在时 750℃ 的分解作用如下:



无水 MgSO_4 易吸水,与湿空气接触它逐渐生成 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_3 气生成水合氨化物 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。硫酸镁溶于硫酸溶液中得到酸式硫酸盐 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ 的结晶。将 MgO 加入 MgSO_4 的饱和溶液中,可以制得碱式盐 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{MgO} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{MgO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (或 $13\text{H}_2\text{O}$)。

MgSO_4 与碱金属以及其他碱土金属硫酸盐能组成许多复盐,并可作为天然矿石存在于海洋盐沉积物中。在控制温度和浓度条件下,这些复盐也可以从相应盐溶液中制得。表 5.55 中列出了某些较重要的复盐。

人工制备的软钾镁矾可用作肥料,特别适用于对 Cl^- 离子敏感的植物。 MgSO_4 的用量少但用途广泛。纯盐可用 H_2SO_4 与 MgO 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作用而制得;粗盐可从矿石或 MgSO_3 的氧化或 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 MgCO_3 作用等法制得。

表 5.55 MgSO_4 的复盐

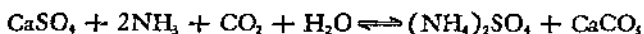
分子式	矿 石 名	
	中 文	英 文
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	白钠镁矾	astrakanite
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	钠镁矾石	loewite
$3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$	硫酸钠镁石	vanthoffite
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$	无水钾镁矾	langbeinite
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	钾镁矾	leonite
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	软钾镁矾	schoerite
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	杂卤石	polyhalite
$2\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	钾盐镁矾	kainite

硫酸钙在自然界存在有两种形式,硬石膏即无水 CaSO_4 和二水合物即石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。另一种重要的形式为烧石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。对硫酸钙的研究如此活跃主要在于它的工业价值,石膏遍布世界各国,以致大多数国家在本国能适量自给。主要矿藏来自海洋沉积物,特殊形式有如下几种:

(1) 雪花石膏——较纯的石膏,质软而致密。很久以来就被用来雕成坛、壶及其他小器皿,做成石膏像,雕塑成各种艺术品等。

(2) 透明石膏——片状的纯石膏,长和宽可达数呎,厚度达数吋,并且是完全透明的,破裂下来的部份也是具有相似性质的平行四边形。薄片石膏可使光偏振,因此用于偏振光仪器。它与云母不同,一旦歪曲,将不能恢复原状。

(3) 硬石膏——天然无水 CaSO_4 。它的溶解度与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相同,但是并不迅速与水作用生成水合物,因此不能用以制造石膏,但可用于制备 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。



(4) 纤维石膏——形似石棉,成平行线状。沉积在石膏矿附近,是由带有溶解石膏的地下水蒸发而得,因此又称为二级石膏。

(5) 土石膏——含 60—90% 的石膏，混以各种砂土和腐殖质，沉积于地面附近，它是由带有石膏溶液的地下水流到地表面时蒸发生成的。曾用于制造烧石膏和建筑材料，现在已失去它的工业价值。

(6) 石膏砂——广泛分布于地面。这些沉淀物中常含杂质 Na_2SO_4 ，因此不能用于建筑或水利方面的材料。

各种硫酸钙都一定程度地溶于水，生成 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子。 CaSO_4 对其他物质呈惰性，几乎不溶于有机溶剂，不会引起有机反应，仅活性无水 CaSO_4 能立即从有机物和体系中吸取水份。在 900—1200℃ 范围内分解， $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3$ ， CaO 可直接应用， SO_3 可作为副产物。反应时，加入 NaCl 和湿空气可以增加分解反应的速度。加入石英则可使分解温度从 1200℃ 降低到 1000℃。

石膏可用以制备卜特蓝水泥，可延长水泥凝固的时间；可以改良土壤，磨成粉末的石膏与粪肥混合，可以固定挥发性的和可溶性的含氮化合物，因而阻止含氮化合物因挥发和浸沥而散失；还可以中和黑碱土中因碳酸盐反应而产生的碱性；石膏可用于制造着色玻璃，在玻璃原料中加入少量 CaSO_4 、 Si 和 Al ，把化合态的“S”还原成游离的 S，因而产生乳白色或琥珀色；此外石膏还用于油漆、药物、纸的填料、杀虫药粉以及水的处理等。

加热石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可得到烧石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 。烧

石膏与适量的水混和搅拌，然后倒入并压紧在模具中，可做成所需要的模型，应用于建筑、牙科和骨科等，还可以铸造小的低熔金属或合金的模，如铝制品。石膏和砂、纤维等混合可制造各种墙灰和墙板。如果将聚四氟乙烯（Teflon）、烧石膏和水的混合物倒入模中，加热使聚合物熔化，然后溶去 CaSO_4 ，可留下多孔的聚四氟乙烯的模型。

纯石膏加热到 650℃ 以上即完全脱水。所得无水硫酸钙与天然的硬石膏有相同的晶体结构，不溶于水，称为僵烧石膏。磨细后

可作金氏 (Keene) 干固水泥的基底, 也是最光亮而价廉的纸张填料。如果将任何一种石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加热到 128°C , 先得到烧石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, 再加热到低于 300°C 所得无水 CaSO_4 可溶于水, 保持原来石膏的形式、形状和多数的物理性质、其晶格保持不变。它的水蒸气压力很低, 约 0.667Pa , 吸水能力很强。这种无水石膏称为可溶无水石膏。无水 CaSO_4 是好的干燥剂, 它可以在

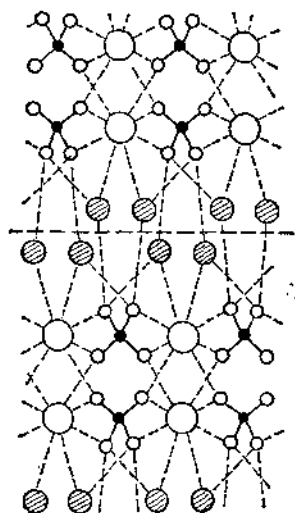


图 5.30 石膏的层状结构



$190-220^\circ\text{C}$ 均匀地加热而再生, 一次装料可供数百次之用。由于可溶无水 CaSO_4 表现中性、稳定、体积不变、化学惰性、不溶于有机溶剂、无毒、不易腐蚀、价廉等特点, 因此比其他干燥剂有更广泛的应用, 如用于冰箱中吸收冷冻剂的水份, 以防在膨胀阀处结冰, 也常用作拼接电话电缆和精密仪器的干燥剂。

粒状或粉状无水石膏在潮湿大气中, 可以很快地吸收水份。从吸水实验证明, 无水石膏 CaSO_4 可以和含水约 6.6% 的烧石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot$

$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 并存。又 X 射线分析证明, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的晶格可吸收 0.5mol

左右的水份而不会严重改变结构, 这又意味着无水物和半水合物可以并存, 且有相同的结构。此外 Powell 实验证明, 从 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 完全脱水, 可产生 38% 体积的空隙, 因此得到结论, 这几种硫酸钙的结构基本上相似, 吸水量超过 6.6% 时, 表示吸附的水保留在空隙之中。石膏是层状结构, 层与层之间通过水分子的氢键连在一起, 这就证明了石膏的破碎, 仅是普通的分裂。每个 H_2O 分子连接在一个 Ca^{2+} 离子和相邻两层各一个 SO_4^{2-} 离子的 O 原子

上, $\text{H}_2\text{O}-\text{OSO}_3$ 距离为 $2.82 \text{ \AA}$, 质子顺磁共振测出水分子中 $\text{O}-\text{H}$ 距离为 $0.98 \text{ \AA}$ 。从石膏中脱去水合水时并不会使层结构有更大的扭变, 如图 5.29 所示。 $\text{S}-\text{O}$ 距离分两类, $1.479 \text{ \AA}$ 和 $1.497 \text{ \AA}$, 后者的长度代表其中的 O 原子通过氢键结合到水分子上, 因而 $\text{S}-\text{O}$ 的键长增加了。

硫酸锶在自然界以天青石存在。它是无水物, 加热到 1580°C SrSO_4 分解为 SrO 和 SO_3 。硫酸钡的主要矿石是重晶石, 它常与其他矿石共生在一起, 它是 Ba 化合物的主要来源。 BaSO_4 是正交晶体, 在 1580°C 熔融而分解。在水中溶解度非常小 (30°C 为 $3.5 \times 10^{-4} \text{ g/100gH}_2\text{O}$), 所以无毒。对误食 Ba^{2+} 化合物中毒者, 应立即服 Na_2SO_4 溶液, 使 Ba^{2+} 离子转化为 BaSO_4 沉淀。 BaSO_4 溶于浓 H_2SO_4 生成酸式盐, 用水稀释时又沉淀为 BaSO_4 。 BaSO_4 常用作作为不透明对照介质, 供 X 射线透视胃肠之用, 并作为止泻和缓冲粉末。磨细的重晶石可用于油井处理, 它与膨润土以及其他化学药品做成的泥浆, 钻井时可以把污物和地下岩石漂浮除去, 又由于这种泥浆比重大, 可以阻止岩粒沉积堵塞油井, 并使钻头易于抽出, 还可放在钻孔壁上封住井壁。磨细和漂白的重晶石可作为油漆填料。当重晶石作为白色颜料时, 由于折射率较低, 需与折射率高的 ZnS 、 TiO_2 等共沉淀, 如纯 $\text{BaS} + \text{纯 ZnSO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$ (锌钡白)。钡化合物与原料的关系示意于图 5.30 中

从含 Ra 的矿物中萃取镭时, 产品一般为 RaSO_4 。 RaSO_4 的最重要性质是有非常低的溶解度 (20°C 为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ g/100gH}_2\text{O}$), 可利用 RaSO_4 和 BaSO_4 的溶解度的差别, 分离 Ra 和 Ba 。

4.13.2 亚硫酸盐

碱土金属的亚硫酸盐 MSO_3 通常用适当可溶的碱土盐和可溶的亚硫酸盐作用, 或用 SO_2 作用于 $\text{M}(\text{OH})_2$ 或碱式碳酸盐而制得, 如在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或碱式碳酸镁的悬浮液中通入过量 SO_2 , 先生成 $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, 逐渐加热该清液可以制得六水合物 $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。此六水合物在 60°C 发生相变, 从正交晶系转变为六方晶系, 100°C

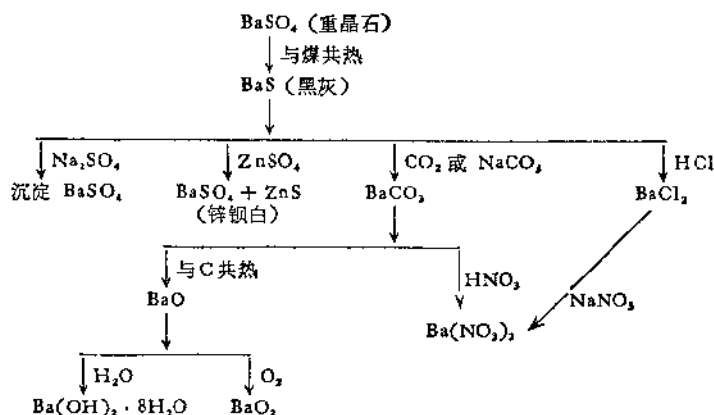


图 5.31 钡化合物及其与原料的相互关系

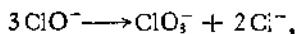
转化为三水合物 $\text{MgSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。由于转变速度较慢，因此在转变温度上下，两种固相都出现介稳状态。亚硫酸钙也有六水合物和三水合物两种，性质与镁盐类似，但温度高于 100°C 时 $\text{CaSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 继续失去一分子水成为二水合物。与其他亚硫酸盐相似，碱土金属的亚硫酸盐受热易分解为 MO 和 SO_2 。亚硫酸盐水溶液在空气中能慢慢地被氧化为 MSO_4 。

MgSO_3 和 CaSO_3 都被用于制造纸浆。纸浆工业中一个最大问题是处理含有木质素的黑液。 MgSO_3 与木质素能生成可溶于水的木质素磺酸盐而除去。 MgSO_3 法的优点是能综合利用废液中的无机和有机物质。因为 MgSO_3 在相当低的温度就能分解为 MgO 和 SO_2 ，且这两者能循环使用。同时，黑液中的木质素和其他有机物质能作为燃料以提供操作过程中所需的能源。操作过程中应该注意两点，一是温度避免过高，要使回收的 MgO 处于活性状态而能循环使用，二是在气体吸收塔中应使过量的 O_2 维持在最低程度以减少 MgSO_4 的生成。 MgO 的回收率一般达 75—88%，S 的回收率达 66—70%。用 MgSO_3 法比用 CaSO_3 法制造的纸浆更柔软、强度稍大和对折叠性有较高的耐受力。

4.14 第 VIIA 族含氧酸盐

次氯酸钙和它的有关化合物是次氯酸和“有效氯”的方便而稳定的原料。这主要是应用它们的杀菌性和表现为漂白能力的氧化性。所谓漂白液 (bleaching liquor) 是 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 和 CaCl_2 的溶液, 其中含 85—100g/l 的有效氯。可将不纯 Cl_2 气(含 H_2 和 CO_2) 通入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的悬浮液中而制得。在高浓度时可以结晶出 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$, 其大量应用于漂白纸浆。

次氯酸钙的稳定性与含水量成反比, 一般含水量在 1% 以下。工业品每年约分解 1—4%, 其中 2/3 变为氯酸钙, 其余变为 Cl_2O 。分解反应是强放热反应。一定量中只要有任一部份达到 180℃, 分解作用就会持续到全部分解为止。



将 Cl_2 气通到石灰浆中可制备大量的二水合物 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。不同的工艺可制得不同形式的晶体。一种完好的晶体称为半碱次氯酸钙 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2$, 由于它的碱性太高, 使用不便, 因而年产量很小。在制备次氯酸钙时, 如果在温度低于 22℃ 就停止通 Cl_2 气至石灰浆中, 有时会生成四碱次氯酸钙 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 它的长针形结晶可使槽浆“冻结”而使生产报废。真正的漂白粉分子式可写成 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。这是一种不易吸水的干粉。早在 1798 年 Charles Tennant 曾首先以生产漂白粉作为运输 Cl_2 的一种方法。

碱土金属的氧化物或碳酸盐和 NH_4ClO_4 共热可得到无水 $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ 。碱性愈强的金属作用得愈快, 并且反应温度也愈低。 $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ 在水和一些有机溶剂中的溶解度很高, 示于表 5.56 中。

它们还有许多水合物和氨合物, 如二水、三水、四水和六水合

表 5.56 25℃ 时 $M(\text{ClO}_4)_2$ 在水和一些有机溶剂中的溶解度 ($\text{g} \cdot 100\text{g}$ 溶剂)

化合物	H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COCH_3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	100	52	24	43	0.29
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	189	237	166	62	0.26
$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	310	212	181	150	不溶
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	198	217	125	125	不溶

物在室温时都是稳定的。无水 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 对水有很大的亲合力。 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 水合为 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 所放出的水合热大于 P_2O_5 与水作用生成 H_3PO_4 所放出的热,因此它是一种良好的干燥剂。对白色正交晶体 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结构研究表明,每个 H_2O 分子只有一个相邻的 Mg^{2+} 。值得注意的是, Bacarella 等曾用无水 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 吸收甲醇、乙醇、丙酮、吡啶、乙腈氨和硝基甲烷的蒸气,因而认为 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 在分析工作中可作为一般蒸气的吸收剂,但是用 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 干燥有机物蒸气时曾发生过爆炸现象。因此使用时必须参考有关文献资料。

顺便提及,用酸水解 XeF_6 时能生成 $\text{Xe}(\text{OH})_6$ 酸。再用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 滴定 $\text{Xe}(\text{OH})_6$ 酸,生成微溶的 Ba_3XeO_6 ,后者在 250℃ 分解为 BaO 、 Xe 和 O_2 。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. I(1973).
- [2] R. E. Kirk and D. F. Othmer, ed., "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed., (1967).
- [3] Friedhelm Korte, "Methodicum Chemicum", Vol. 7, Main Group Elements and Their Compounds, (1977).
- [4] N. V. Sidgwick, "Chemical Elements and Their Compounds", Vol. I(1952).
- [5] D. T. Hurd, "An Introduction to the Chemistry of the Hydrides", Chapter V and VI (1952).
- [6] R. C. Weast ed., "Handbook of Chemistry and Physics", 59th ed., (1978—1979).
- [7] Kurt Niedenzu and Hans Zimmer, "Annual Reports in Inorganic and Gen-

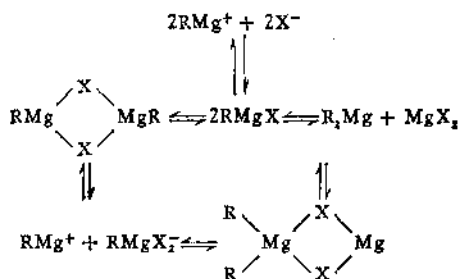
- eral Syntheses", p. 2, (1972).
- [8] M. F. Lappert, ed., "Inorg. Chem. Series 1", Vol. 1, Main Group Elements, p. 22, (1972).
- [9] M. F. Lappert, ed., "Inorg. Chem. Series 2", Vol. 1, Main Group Elements, p. 19(1975).
- [10] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 2nd ed., p. 698(1952).
- [11] P. W. M. Jacobs et al., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1113(1962).
- [12] Richard W. Mooney and Michael A. Aia, *Chem. Revs.*, **61**, 434(1961).

5.5 有机金属化合物^[1,3]

除镧以外，所有碱土金属都有脂肪族和芳香族的衍生物。研究得最多的是有机金属镁的化合物，因为他们既是重要的合成试剂，又是重要的催化剂。在有机金属化合物的一般领域中，碱土金属化学是最活跃的。有机金属化合物的化学活性是由两方面控制的，即有机基团的正碳离子特性和金属的缺电子特性。在简单的 $R-M-X$ 化合物中，通过分子内的相互作用或通过由配位体（特别是溶剂分子）给予电子，可减少电子不足的情况，因而增强了它们的稳定性。

5.1 格氏试剂

格氏试剂是以 Victor Grignard (1871—1935) 而命名的，它是一种溶剂合的 $RMgX$ 分子，其中 X 为卤素。 $RMgX$ 一般都与溶剂分子络合，有些无溶剂合的格氏试剂是在没有给予体的溶剂中直接由 Mg 和 RX 或 ArX 反应而制得的。格氏试剂的结构往往不大确定，并且也很少是化学计量的。它们可能是由两个卤素原子或两个烷基桥联的链状聚合物，通常习惯于用 $RMgX$ 作为格氏试剂的分子式。但是即使不去考虑其中的溶剂分子，这也不是令人满意的分子式。正确的表示法可以用下面平衡式来表示：

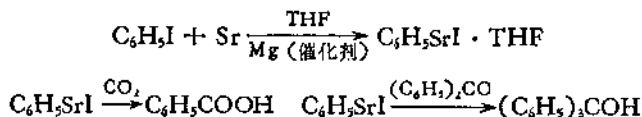


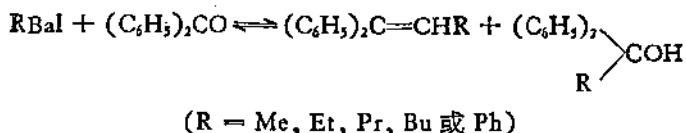
请注意,这里的分子表示式中是卤桥而不是烷基桥。关于这一点,在测定乙醚中不同的烷基镁卤化物的缔合度时,得到了最有力的证明。当烷基是甲基或乙基时,由于它们的体积较小和电负性较大,对成桥是有利的,但实际上缔合度反而比其他烷基的格氏试剂都小。

Mg 在生成有机金属化合物时是有其独自特点的,因为电负性比它更大的金属所生成的有机金属化合物更为活泼,实验条件则难于掌握。所以格氏试剂的重要性主要是由于它们易于合成,而且金属镁一般不需要预先净化。合成的方法是,在备有搅拌和冷凝装置的反应器中,将镁屑悬浮于溶剂中,然后慢慢地加入 RX 溶液。操作时必须排除空气和湿气,因此要求用干燥的乙醚或其他溶剂。反应初始阶段是缓慢的,因为镁屑与空气接触中,原来都已生成了一层氧化物保护膜,而试剂穿透镁屑的氧化膜需要一段时间。有时可加入一粒碘的晶体以缩短引发期。试剂必须小心地混合,因为反应是放热的,易于失去控制。 CH_3I 对制备 CH_3MgX 是最合宜的试剂,但是溴化物用得最多。为了减少副产物 R_2 的生成,一般采用较不活泼的溴化物。

乙醚是最常用的溶剂。但为了特殊的目的也应用其他溶剂。例如反应需要在高温下进行时可用二正丁醚;有时需要用与最后合成物有不同沸点的溶剂;有时要求用一种有强给予体的溶剂以促进格氏试剂的生成;THF 也是经常应用的溶剂。如果需要溶剂的沸点与 RX 的沸点相接近最为合宜时,格氏试剂的合成就以烃类为溶剂。

格氏试剂的最重要的无机反应是用于与另一金属的 $\text{M}'\text{X}$ 相反应,以制备 M' 的有机金属化合物。在高压的 H_2 下,格氏试剂生成一种烃和 MgH_2 ,在需要用重氢 D_2 制备含重氢的烃和 MgD_2 时,这是一个有用的反应。格氏试剂大量用于有机合成中,例如:

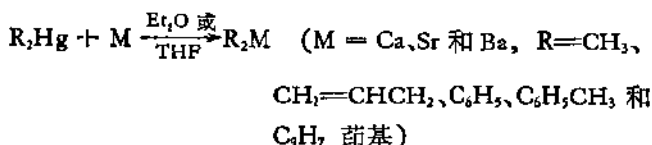




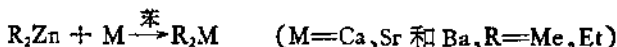
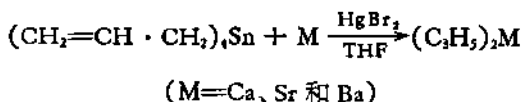
5.2 其他有机碱土金属化合物

人们已经制得了二烷基和二芳基化合物 R_2M 和 Ar_2M (M = Mg, Ca, Sr 和 Ba)。环戊二烯与 Mg 在 THF 中作用可以得到 $\text{Cp}_2\text{Mg} \cdot 2\text{THF}$, 120℃ 脱除溶剂得到 Cp_2Mg 。用类似方法可制得 Cp_2Ca , 并测定了结构。 Cp_2Sr 和 Cp_2Ba 也都被制得。

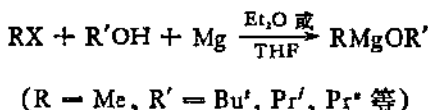
R_2Mg 在格氏试剂部分已提及, Ca, Sr 和 Ba 的 R_2M 可以从 R_2Hg 、 R_2Zn 、 R_2Cd 或 R_2Sn 的交换反应制取:



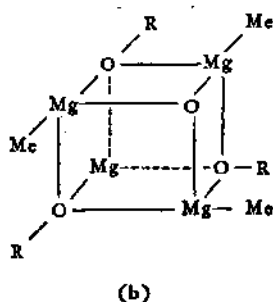
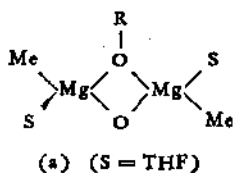
其中金属的反应活性次序为: $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$, 而产物的活泼性次序则为: $\text{R}_2\text{Ba} > \text{R}_2\text{Sr} > \text{R}_2\text{Ca}$



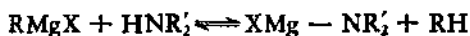
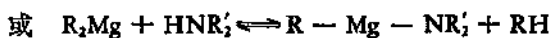
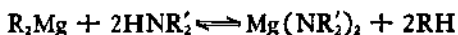
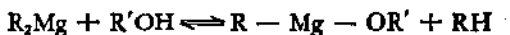
Mg 与 Be 相似, 也能生成烷基烷氧基镁化合物, 如下面反应所示:



在 THF 中得到二聚体 (a), 在 Et₂O 中得到立方烷四聚体 (b) 和直线形低聚物。



还有一系列类似反应，可制备其他有机镁化合物。



$X - Mg - NR'_2$ 又可应用于有机合成。

5.6 碱土金属的配合物

碱土金属特别是 Mg 的配合物早为人们所熟知, 这些配合物中的配位体必须具有强给电子本领。因此给电子原子一般限于 O 或 N。它们与 O 的配位能力较强, 与 N 的配位能力较弱, 与 C 或卤素配位很弱。碱土金属本身配位能力的大小次序为: $Mg > Ca > Sr > Ba$ 。对于碱土金属配合物的物理化学研究较少, 因此它们的热力学数据也较少。

6.1 以 N 为给体原子的配合物

碱土金属的氨配合物研究较多, 它们在 25℃ 液氨中的氧化电位分别为:

	Mg	Ca	Sr	Ba
电位 (V)	1.74	2.17	2.3	2.2

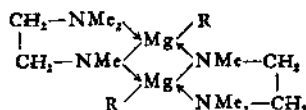
当蒸发 Ca 在液氨中的溶液时, 能得到稳定沉淀物六氨合钙 $Ca(NH_3)_6$ 。从 $CaCl_2$ 和 $CaBr_2$ 的各种氨合物在 25℃ 的离解压可以看出它们的稳定性变化情况:

$CaCl_2 \cdot 8NH_3$ 压力 (Pa)	$CaCl_2 \cdot 4NH_3$ 153,320	$CaCl_2 \cdot 2NH_3$ 38,663		
$CaBr_2 \cdot 8NH_3$ 压力 (Pa)	$CaBr_2 \cdot 6NH_3$ 91,992	$CaBr_2 \cdot 4NH_3$ 2,533	$CaBr_2 \cdot 2NH_3$ 2.53	$CaBr_2$ 0.113

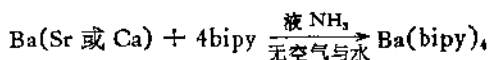
在 23℃ 水溶液中 $M(NH_3)_6^{2+}$ 的各级生成常数如下:

	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
Mg^{2+}	0.23	-0.15	-0.42	-0.7	-0.95	-1.3
Ca^{2+}	-0.2	-0.6	-0.8	-1.1	-1.3	-1.7

Mg^{2+} 的 N, N, N'-三甲基乙二胺的配合物是二聚体, 如下式:



天然产物中叶绿素 a 和叶绿素 b 是 Mg 的稳定配合物 (见 5.2.9)。此外还有四联吡啶配合物等



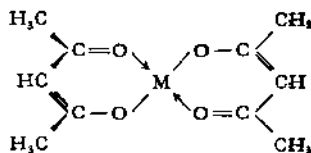
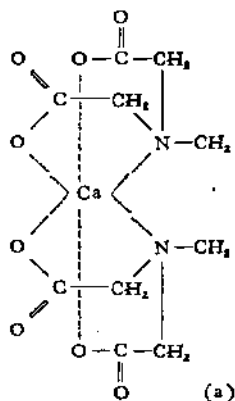
四联吡啶钡对空气是敏感的,有顺磁性。蒸去 NH_3 后留下黑色结晶,可在 THF 中重结晶提纯。

6.2 以 O 为给体原子的配合物

Mg 和 Ca 的 EDTA 螯合物 (4 个 O 和 2 个 N 为给体原子) 是众所周知的稳定配合物,应用于分析测定 Ca 和 Mg。[Ca EDTA] $^{2-}$ 的结构式如(a)式所示。Sr 和 Ba 也能与 EDTA 生成螯合物,但螯合物的稳定性较差。它们在 20℃ (离子强度为 0.1) 的 pK 值如下:

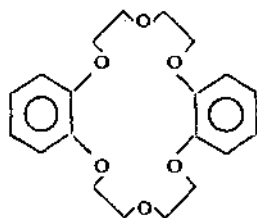
	[Mg EDTA] $^{2-}$	[Ca EDTA] $^{2-}$	[Sr EDTA] $^{2-}$	[Ba EDTA] $^{2-}$
pK	8.69	10.59	8.63	7.76

与 Be 一样,碱土金属都能与乙酰丙酮生成螯合物,结构式如(b)所示。

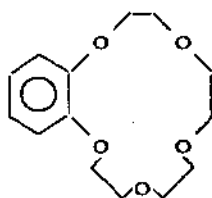


(b) M = Mg, Ca, Sr 和 Ba

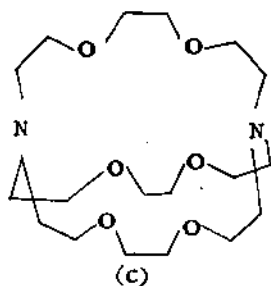
此外，大环醚的碱土金属配合物也已被制得。大环醚包括冠醚(大单环多元醚)和窝穴体(含桥头氮原子的大二环多元醚)两类，(a) (b) 和 (c) (d) 分别为这两类化合物的典型代表。



二苯并-18-冠-6 (a)

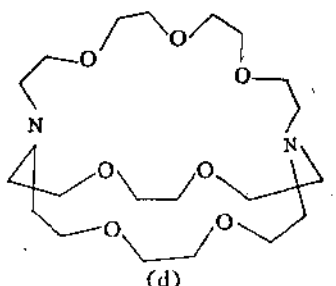


苯并-15-冠-5 (b)



(c)

窝穴体[2,2,2] (c)



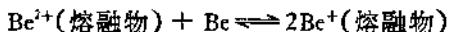
(d)

窝穴体[3,2,2] (d)

它们都能与碱土金属离子生成配合物。据初步测定结果表明，窝穴体(c)与碱土金属的配合物的稳定常数次序为： $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 。因此可用此配体慢慢地溶解 BaSO_4 。由于较大的离子更适于装入笼内，因此有人用窝穴体[2,2,2]的钾盐喂老鼠，成功地从老鼠身上除去了 ^{85}Sr 。

5.7 IIA 族金属的低氧化态

虽然 IIA 族金属的化合物几乎总是以 M^{2+} 离子存在的,但是在特殊条件下也存在 M^+ 离子的化合物。已经证明,Be 在氯化物体系中就存在着 Be^+ 。在低电荷密度的条件下,Be 金属的阳极溶解于 $BeCl_2$ 的熔融物中,发生如下反应:



含有 Be^+ 离子的熔融混合物在外观上和原来的 Be^{2+} 盐熔融物很相似,但是加水后会放出 H_2 ,证明有 Be^+ 离子存在。气相的 $BeCl$ 也可由下面的反应获得:



在 1300℃ 和 1450℃ 之间,反应的自由能变化为正值:

$$\Delta G = [372,794 - 164.8T(K)]J;$$

$$\Delta H_{f,298}^0(BeCl_g) = 15.5 \pm 15.9 kJ/mol$$

$$\text{和 } S^0(BeCl_g) = 221.8 J/deg \cdot mol.$$

碱土金属的气相化合物 MX 也经证明是存在的,其中 M 为碱土金属, X 为卤素。它们的键能大都被准确测定过,表 5.57 中列出了所有 MX 的键能,并与相应碱金属卤化物的键能(列于括号内)作对比。

由于实验困难较大,碱土金属在它们熔融卤化物中的溶液比碱金属的相应体系研究得较少,与碱金属的情况一样, M 在 MCl_2 中的溶解度随碱土金属的原子序数增加而递增:

$Mg-MgCl_2 < 0.5$, $Ca-CaCl_2 \ 2.7$, $Sr-SrCl_2 \ 5.5$, $Ba-BaCl_2 \ 20 mol \%$ 。

$Sr-SrCl_2$ 体系的比电导随浓度成直线增大。 $Ca-CaCl_2$ 体系与 $Na-NaCl$ 体系相似,比电导随浓度增加而减小。 $Na-NaCl$ 体系中这种行为归之于 Na^+ 离子的生成,因此在 $Ca-CaCl_2$ 体系

表 5.57 碱土金属与卤素在 MX 中的键能 (kJ/mol)

MgF 441.4(477)	CaF 523(498)	SrF 525.4(485)	BaF 565(502)
MgCl 343(407.9)	CaCl 339(422)	SrCl (422)	BaCl 485(444)
MgBr 314(362.8)	CaBr (381)	SrBr (422)	BaBr (378.2)
MgI 284(304)	CaI 293(322)	SrI (322)	BaI (343)

中也可能生成 Ca_2^{2+} 离子。

5.8 镭的特殊性能

镭和镭化物的化学性质与钡和钡化物非常相似，已在前面各节与其他碱土金属同时叙述过。这里要特别指出的是它的放射性，也就是金属镭和镭盐都会不断发出热、光和各种射线。每个镭原子 Ra^{226} ，无论是单质或化合态，放出一个 α 粒子，同时自己变成另一个元素氡 Rn^{222} 。氡原子很快又放出一个 α 粒子，变成 RaA 原子，是钋 Po 的同位素，当第三个 α 粒子射出时， RaA 又变成 RaB ，是铅 Pb^{214} 的同位素。以后又分别射出 β 粒子和 α 粒子等，最后成为铅的稳定同位素。在射出 α 粒子或 β 粒子的同时，往往伴随着放出 γ 射线。

放射性的特点是，放射强度与化合态无关，只与放射元素如 Ra 的含量成正比。由于放射性能量很大，比同样重量的碳原子燃烧时释出的能量约大百万倍，因此放射性既不可逆，放射强度又不随温度而改变。如把镭的样品放在液态空气这样低的温度或放在高温炉内加热，放射速率并不改变。

镭和其他放射性元素一样，它逐渐消失的规律是，在一定时期内一半量消失变成氡，又在同样长时期内消失未衰变的一半，剩下的 $\frac{1}{4}$ 以同样速率消失下去。因此不同的放射性元素有各自的半衰期，有的非常长，可达几亿年，如铀的一种同位素的半衰期为 4.6×10^9 年，有的半衰期非常短，如 ThC' 的半衰期只有几亿分之一秒。镭的半衰期为 1.6×10^3 年。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1 (1973).

- [2] Frieelkefm Korte, "Methodicum Chemicum" Vol. 7, Main Group Elements and their Compounds, (b) pp. 101—111 (1977).
- [3] A Specialist Periodical Report, "Organometallic Chemistry", Vol. 1 (1972); Vol. 3(1975); Vol. 4 and Vol. 5(1976).

6. 硼

6.1 前 言

硼(B)是周期系 IIIA 族的第一个元素,原子序数为 5,原子结构为 $1s^2 2s^2 2p^1$,原子量为 10.81。天然硼由两种稳定同位素 ^{10}B (质量为 $10.0129 a.u.$) 和 ^{11}B (质量为 $11.00931 a.u.$) 组成,它们的相对丰度分别为 19.78% 和 80.22%^[1]。

硼的第一电离能为 800.5 kJ/mol (8.296 eV),第二、三、四、五电离能分别为 2426.5 kJ/mol (25.149 eV)、 3658.7 kJ/mol (37.920 eV)、 25018.1 kJ/mol (259.298 eV) 和 32816.8 kJ/mol (340.127 eV)^[2]。硼的电子亲合能为 31.8 kJ/mol (0.33 eV)^[2];电负性为 2.01 (Allred 标度)^[3]。

从几种单质硼晶体中最短的 B-B 键键长来看^[4],硼原子的共价半径为 $0.80\text{—}0.855 \text{ \AA}$ 。 B^{3+} 离子的有效半径为 $0.10 \text{ \AA}$ (配位数 3)、 $0.11 \text{ \AA}$ (配位数 4) 和 $0.27 \text{ \AA}$ (配位数 6)^[5]。

硼具有较强的形成共价键的倾向,主要呈现非金属性。从单质和化合物的性质来看,硼同硅很相似,是周期系中“对角线相似”的主要实例之一。

硼原子的价电子层结构是 $2s^2 2p^1$,但它的主要氧化态不是 +1 而是 +3,这是因为它额外形成两个共价单键所释放出来的能量超过了将 $2p^1$ 状态激发到 $2s^1 2p^2$ 状态所需的能量。为了增强成键能力,硼原子的一个 s 轨道和两个 p 轨道杂化形成三个 sp^2 杂化轨道(在同一平面上互成 120° 角)而与其它原子成键。

在硼的 +3 氧化态化合物中,共价态硼原子的外电子层为 $2s^2 2p^1 2p^2 2p^0$,比稀有气体 Ne 原子的结构少一对电子,出现一个空轨道。因此,这种化合物叫做“缺电子化合物”。这类化合物有很强的接受电子对的能力,表现为很容易形成聚合型分子或稳定

的配位化合物,并且是一类路易斯酸。

硼砂是人类最早利用的含硼化合物。早在公元前 2000 年,硼砂就已被人们用来处理和焊接黄金了。在古埃及和古罗马时期用它来制造硬质玻璃。到公元 300 年时,已有由硼砂制成的珐琅质。9 世纪末在阿拉伯炼金术士的手稿中采用 baurach 这个词来称呼硼砂。在 18 世纪以前我国西藏盐湖的硼砂,通过印度转销曾控制了国际市场,直到美国发现了盐湖硼砂之后,西藏硼砂才失去了市场。人们对硼砂进行真正的化学研究大约始于 18 世纪初,并在那时制备了硼酸。1808 年人们用金属钾还原硼酸第一次制备了不纯的单质硼。1812 年通过氨和三氟化硼作用制备了历史上第一个配位化合物。1909 年有人通过单质区域熔融提纯第一次得到了高纯度单质硼,在电弧温度下用氢还原三氯化硼也制得了高纯硼。1912 年硼和氢的二元化合物问世,从此开辟了一个新的共价化学领域^[4]。

由于硼原子具有很强的成键本领以及单质硼和硼化合物具有复杂多变的结构,所以硼化学的发展和结构化学的发展有着密切联系。近 30 年来,随着结构化学在理论和实验技术上的不断发展,使硼化学也得到了迅猛的发展;而硼化学的发展又向价键理论提出了新挑战,促使共价键理论也获得了新进展(例如多中心键理论的建立等)。此外,单质硼和硼化合物有许多重要用途,因而硼化学在无机化学发展中占有独特的地位。从发展来看,硼化学有可能与碳化学媲美,形成另一个独立的化学领域,给人们提供丰富多彩的研究课题和物质来源而造福于人类。

参 考 文 献

- [1] R. C. Weast (ed.), "Handbook of Chemistry and Physics", 55th ed., CRC Press (1974—1975).
- [2] J. A. Dean (ed.), "Lange's Handbook of Chemistry", 11th ed., McGraw-Hill (1973).
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Interscience (1972).

- [4] N. N. Greenwood, 11. Boron in "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1, Eds. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon (1973).
- [5] H. A. Shannon, *Acta Cryst.*, A32(5), 751(1976).

6.2 硼的存在及单质

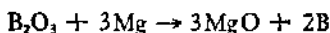
2.1 硼在自然界的存在^[1,2]

硼是自然界中分布较广的元素，作为微量元素它存在于土壤中；海水里含硼量约为几个 ppm；据估计，地壳中的硼含量约为 10 ppm。

硼在自然界主要以含氧化合物形式存在，如硼酸、各种硼酸盐和硼硅酸盐、硼酸在火山区分布较广，常常含于某些温泉中。在自然界存在的各种硼酸盐和硼硅酸盐中，人们最为熟悉的是硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)，它是一种重要的硼矿。其它如：方硼矿 ($\text{Mg}_3\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot \text{MgCl}_2$)、纤维硼镁石 ($\text{Mg}(\text{BO}_2)\text{OH}$)、硼钠钙石 ($\text{NaCa}(\text{B}_2\text{O}_3) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、斜方硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 和硬硼钙石 ($\text{CaB}_4\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 等也是较为重要的硼矿。另外，还有以氟硼酸盐形式存在的硼矿如 $(\text{K}, \text{Cs})\text{BF}$ 和 NaBF_4 ，但很少见。

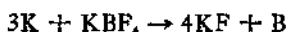
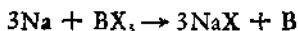
2.2 单质硼的制备^[2,3]

单质硼最普通的制备方法是用镁在高温下还原氧化硼：



用氢氧化钠、盐酸和氢氟酸仔细处理反应产物后，可以制得纯度为 95—98% 的棕色无定形硼。

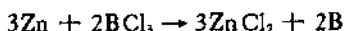
在 350℃ 以上，通过钠(或钾)与卤化硼(或氟硼酸盐)反应：



也可制得纯度为 98% 的无定形硼。总之，用金属 (Li, Na, K, Be、

Mg、Ca、Al、Fe、Zn 和 Hg) 甚至非金属 (C、Si 和 P)，在高温下还原氧化硼、硼酸、硼砂、卤化硼或氟硼酸盐，都可制得不同纯度的无定形硼。

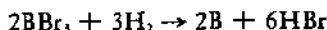
在 850—900℃ 下通过锌与三氯化硼蒸气反应：



可以制得大晶体的硼（纯度约 96%）。

用金属或石墨电极，电解熔融的硼酸盐或氟硼酸盐或 $\text{KBF}_4\text{-KCl}$ 熔体（可以不断增添 B_2O_3 ）或 $\text{KBF}_4\text{-KCl-NaCl}$ 熔体或 $\text{KBF}_4\text{-KF-KCl}$ 熔体，都能够制得不同纯度的无定形硼。不过，电解产生的硼并不是在电极上直接生成的，而是通过电解析出的活泼金属与硼酸盐或氟硼酸盐反应产生的。用蒙铜（一种镍、铜、铁、锰的合金）作阳极，致密石墨作阴极，电解 $\text{KBF}_4\text{-KF-KCl}$ 熔体所产生的硼，经洗涤后其纯度一般为 94—96%。如果电解条件选择得好，仅用钾盐不用钠盐，硼的纯度可达 99.5%。

将三氯化硼和氢的混合气体，通过 1000℃ 以上的高温钨丝（或钼丝），可以形成较高纯度（99.9% 以上）的硼。为了便于操作和容易还原，可以用三溴化硼代替三氯化硼：



一般来说，在温度低于 1000℃ 时只能形成无定形硼；温度在 1000℃ 左右时以生成 α -菱形硼晶体为主；在 1100—1200℃ 时以 β -菱形硼晶体为主；在 1150—1300℃ 时以四方硼-I 晶体为主；在 1280—1500℃ 时以四方硼-III 晶体为主。由于其它因素：气体的组成、流速、热丝材料的性质和温度梯度，都会影响到晶形，因此产物常常是几种同素异形体的混合物。

在 800—1000℃ 的钼丝上热分解三碘化硼，可制取纯度高于 99.95% 的 α -菱形硼。在钨丝或氮化硼表面上同样也可以进行这种热分解^[4]。热分解硼的氢化物或在 800—1200℃ 下使单质硼在硼-铂熔体内结晶，也能得到 α -菱形硼^[4]。在 1100—1300℃ 的钨丝或钼丝上热分解三溴化硼，还可能制得一种混有其它变体的四方硼-II 晶体。

总之,金属热还原法只能制得纯度不高的无定形硼;电解法也只能制取纯度不高的无定形硼,但比较便宜;而热丝法和热解法则是目前制备较高纯晶态硼的常用方法。

为了得到高纯硼,可用真空熔炼和区域熔融等方法提纯单质硼,但这时要十分注意选择坩锅材料。因为在温度高于 1500°C 时,单质硼是很活泼的。

2.3 单质硼的结构和性质

2.3.1 单质硼的结构^[2,3]

单质硼有好几种同素异形体,除无定形硼外,据目前所知,就有六种晶状变体: α -菱形硼、 β -菱形硼、四方硼-I、四方硼-II、四方硼-III和六方硼。这些变体都是由硼原子构成的二十面体或二十面体碎片,以不同方式结合而成。因此,在晶状硼中硼原子的二十面体是一种重要的结构单元(图 6.1)。在每个二十面体中,12个硼原子占据在角顶上,这个二十面体有20个等边三角形面和30条棱边;这个多面体有6个五重旋转对称轴(即两个相对的角顶连线)、10个三重旋转轴(即两个相对的三角形中心连线)、15个二重轴(即两条相对棱边的中点连线)。就是说,在每个二十面体中共有31个旋转对称轴。另外,它还有15个通过两条相对棱边中

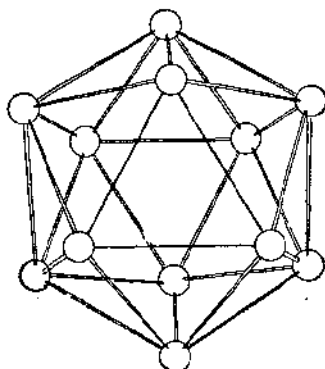


图 6.1 二十面体



图 6.2 α -菱形硼中的二十面体

点的镜面。

α -菱形硼是晶状硼的最常见变体，在这种变体中大体上规则的 B_{12} 二十面体形成稍有变形的立方密堆积。在每个二十面体内部，相邻硼原子之间的键长分别为 $1.73 \text{ \AA}$ 、 $1.78 \text{ \AA}$ 和 $1.79 \text{ \AA}$ (图 6.2)，平均值是 $1.77 \text{ \AA}$ 。二十面体的排列可把二十面体点阵划分成六方晶胞 ($a_0 = 4.908 \text{ \AA}$ ， $c_0 = 12.567 \text{ \AA}$) 来描述。晶胞的底面(图 6.3 中的虚线)由图 6.1 中用 e 和 $\bar{e}$ 标记的硼原子组成，每个二十面体的六个 $e(\bar{e})$ 硼原子和六个相邻二十面体的 $e(\bar{e})$ 硼原子

分别通过  三中心键(图 6.3 中的点线，键长 $2.025 \text{ \AA}$) 连结，

用 1 标记的三中心键的轨道重叠中心低于用 2 标记的重叠中心。这种由三中心键连结而成的二十面体层，一层层地重叠起来，相邻两层之间的 B_{12} 二十面体由图 6.1 中用 r 和 $\bar{r}$ 标记的硼原子分别通过正规的 B—B 二中心键(键长 $1.71 \text{ \AA}$) 连结，这种二中心键在每个 B_{12} 二十面体的上面和下面各有三个(图 6.3 中没有表示出来)。

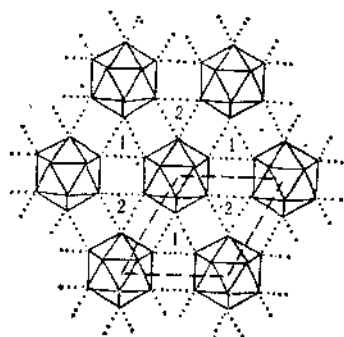


图 6.3 α -菱形硼晶格底面上 B_{12} 二十面体的密堆积排列(点线表示三中心键，虚线表示六方晶胞底面)

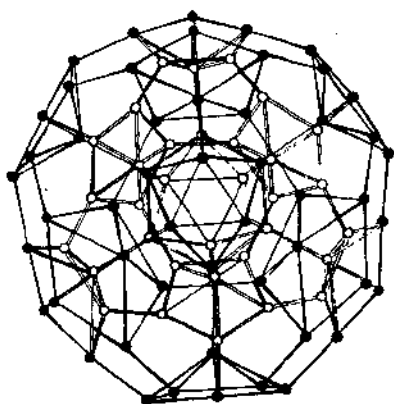


图 6.4 β -菱形硼中的 B_{12} 单元

β -菱形硼是一种结构较复杂的变体，它的点阵和 α -菱形硼属同一空间群，但晶格常数为 $a_0 = 10.145 \text{ \AA}$ ， $\alpha = 65.28^\circ$ ，每个晶胞含 105 个硼原子，有 $B_{34} + 2B_{10} + B$ 的复杂排列。其中的 B_{34} 单元(图 6.4) 以自己的三个准五重轴，沿菱形晶胞轴取向，形成菱形晶胞的骨架。这种连接方式使相邻 B_{34} 单元各以一个“半二十面体”准确地对合而成完整的二十面体。在晶胞的三重轴周围还留下六个空穴，这些空穴由不在三重轴上的六个 B_{34} 单元上的六个“半二十面体”包围而成。填满这六个空穴需要两个图 6.5 所示的 B_{10} 子单元。每个子单元都有一个 9 配位的硼原子，九个 8 配位的硼原子，它们形成有 3 个五角形面和 5 个三角形面的多面体。这些五角形面连同 9 配位的硼原子组成三个密集的半二十面体，能准确地和三个空穴对合，形成三个完整的二十面体。两个 B_{10} 子单元使每个晶胞增加 20 个硼原子。 B_{10} 子单元的 9 配位硼原子定位在晶胞的三重轴上，它的 8 配位硼原子中有六个为两个二十面体共有，另三个只属于一个二十面体。两个 B_{10} 子单元共有六个只属于一个二十面体的硼原子，这六个硼原子形成一个八面体，在这八面体的中心还有一个硼原子，它是晶胞的第 105 个原子，也是最后

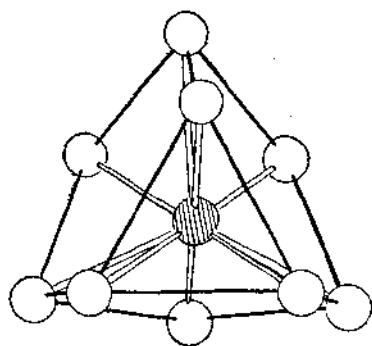


图 6.5 β -菱形硼中的二十面体子单元 B_{10} 。

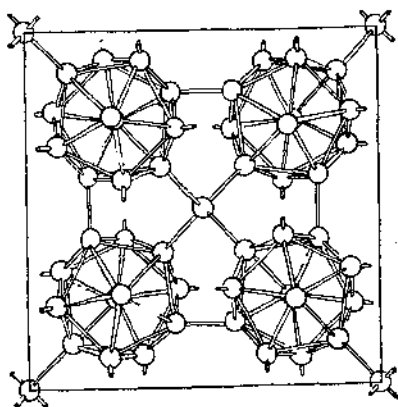


图 6.6 α -四方硼晶格中四个 B_{10} 二十面体的排布(沿 c 轴方向投影)

一个原子。 β -菱形硼中的 B_{12} 单元内的B-B键长比 α -菱形硼中的 B_{12} 单元内的B-B键长有所增加,平均为 $1.83 \text{ \AA}$ 。 β -菱形硼是一种在相当宽的温度范围内热力学较稳定的变体,当熔融的硼结晶时,一般总是得到这种变体。

四方硼有三种变体: α -四方硼(或四方硼-I)、四方硼-II和四方硼-III。后两者发现较晚,结构较复杂,尚未有详细的说明。在此仅就 α -四方硼的结构略作介绍。

α -四方硼的晶胞大小为 $a_0 = 8.75 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.06 \text{ \AA}$,含50个硼原子。结构单元也是稍有变形的 B_{12} 二十面体,但比 α -菱形硼中的二十面体略大,B-B键长为 $1.75-1.85 \text{ \AA}$,平均值是 $1.805 \pm 0.015 \text{ \AA}$ 。每个晶胞含四个这样的二十面体单元和两个单个的硼原子。每个二十面体的12个硼原子通过12个向外的键与别的硼原子相结合。其中,10个硼原子直接与其它二十面体中的硼原子结合,B-B键平均键长为 $1.68 \pm 0.03 \text{ \AA}$;另2个硼原子则分别通过单个硼原子与其它二十面体结合,每个单个硼原子形成四个同样的B-B键(键长为 $1.60 \text{ \AA}$),如图6.6所示。

六方硼的结构尚未见详细报道,不过它的晶胞大小已有数据。现将它随同其它硼变体的晶胞常数汇列在表6.1中,供参考。

表 6.1 六种硼变体的晶胞常数

变 体	$a_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	α	单元晶胞的原子数
α -菱形硼	5.057	—	58.06°	12
六方晶胞	4.908	12.567	—	36
β -菱形硼	10.145	—	65.28°	105
六方晶胞	10.96	23.78	—	324
四方硼-I	8.75	5.06	—	50
四方硼-II	8.57	8.13	—	约 78
四方硼-III	10.12	14.14	—	约 192
六方硼	8.932	9.8	—	约 90

2.3.2 单质硼的物理性质^[2,3]

单质硼是高熔点、高沸点和难挥发 (在 2187K 时, 蒸气压为

表 6.2 单质硼的一些热力学性质

性 质	数 据								
熔点	$2450 \pm 20 \text{K}$								
沸点	3931K								
熔化热	$\Delta H_m^\circ = 22.55 \text{kJ/mol}$								
升华热	$\Delta H_{s,0}^\circ = 550.6 \pm 16.74 \text{kJ/mol}$ $\Delta H_{s,298.15}^\circ = 555.6 \pm 16.7 \text{kJ/mol}$								
气化热	$\Delta H_g^\circ = 507.5 \pm 16.7 \text{kJ/mol}$								
蒸气压	$\log P_{\text{atm}}(s) = 7.239 - 28840/T \quad (1781-2152 \text{K})$								
热焓函数	$B(g), H_{298.15}^\circ - H_0^\circ = 6,323.7 \text{J/mol}$ (计算)								
自由能函数	$B(g), -G_{298.15}^\circ - H_0^\circ/298.16 = 132.168 \text{J/deg} \cdot \text{mol}$ (计算)								
热膨胀系数 (α)	<table border="1"> <thead> <tr> <th>单 晶</th><th>多 晶</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$5.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$</td><td>$4.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \quad (25-300^\circ\text{C})$</td></tr> <tr> <td>$6.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$</td><td>$6.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \quad (300-800^\circ\text{C})$</td></tr> <tr> <td>$6.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$</td><td>$7.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \quad (800-1050^\circ\text{C})$</td></tr> </tbody> </table>	单 晶	多 晶	$5.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	$4.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \quad (25-300^\circ\text{C})$	$6.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	$6.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \quad (300-800^\circ\text{C})$	$6.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	$7.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \quad (800-1050^\circ\text{C})$
单 晶	多 晶								
$5.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	$4.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \quad (25-300^\circ\text{C})$								
$6.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	$6.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \quad (300-800^\circ\text{C})$								
$6.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	$7.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \quad (800-1050^\circ\text{C})$								
热导	3W/cm deg (最大值) 0.6W/cm deg (300K)								
熵									
晶态(β -菱形)	$S_{298.15}^\circ = 5.870 \pm 0.4 \text{J/deg} \cdot \text{mol}$								
液态	$S_{298.15}^\circ = 14.782 \text{J/deg} \cdot \text{mol}$								
气态	$S_{298.15}^\circ = 153.339 \text{J/deg} \cdot \text{mol}$								
无定形	$S_{298.15}^\circ = 6.544 \text{J/deg} \cdot \text{mol}$								
热容									
晶态(β -菱形)	$C_{p,298.15} = 11.088 \text{J/deg} \cdot \text{mol}$								
无定形	$C_{p,298.15} = 11.958 \text{J/deg} \cdot \text{mol}$								
转化热	(无定形 $\rightarrow$ 晶体) 5.0kJ/mol								

$5.1 \times 10^{-2} \text{Pa}$; 在 2410K 时, 约为 1.3Pa) 的固体, 它的一些热力学性质汇列在表 6.2 中^[2]。

无定形硼和 β -菱形硼的密度是相同的, 都比 α -菱形硼和高压变体的密度约小 5%。硼丝(纤维)具有相当大的抗张强度和挠曲强度, 对于应力是完全弹性的。单质硼脆而坚硬, 以 Mohs 硬度计(15 分制标度)它的硬度为 11, 仅次于 B_4C (硬度为 12)、立方 BN (硬度为 14) 和金刚石(硬度为 15)。现将单质硼的一些力学性质, 择要汇列在表 6.3 中^[2]。

表 6.3 单质硼的一些力学性质

性 质	数 据
密度	
无定形	$2.350 \pm 0.005 \text{ g/cm}^3$ (室温)
β -菱形硼 (99.5%)	2.35 g/cm^3 (25°C)
α -菱形硼	$2.45-2.46 \text{ g/cm}^3$ (22.6°C)
高压变体	$2.46-2.52 \text{ g/cm}^3$
液体	2.08 g/cm^3 (在熔点以上 50°C 时)
抗张强度(抛光的丝)	$3447.5-4826.5 \times 10^3 \text{ N/cm}$ (室温)
挠曲强度(丝)	约 $1379 \times 10^3 \text{ N/cm}^2$ (室温)
压缩强度	$5171.25 \times 10^3 \text{ N/cm}^2$ (有 B_2O_3 粘结剂)
Young's 模量	$4826.5 \times 10^4 \text{ N/cm}^2$ (室温)
最大内聚强度(计算)	$2689.05 \times 10^3 \text{ N/cm}^2$
Mohs 硬度(15分制标度)	11
线性压缩系数	1.8×10^{-7} (30°C)
体积压缩系数	$3.0-5.5 \times 10^{-7}$ (20—30°C)
表面张力	$(1060 \pm 50) \times 10^{-7} \text{ N/cm}$ (在熔点以上 50°C 时) $(1008 \pm 50) \times 10^{-7} \text{ N/cm}$ (在熔点时)
粘度	$41-106 \times 10^{-3} \text{ kg/m} \cdot \text{sec}$ (2035—2077°C)

单质硼具有很高的电阻系数, 痕量杂质对它的电学性质影响特别灵敏; 最纯的晶体往往是 p-型半导体。现将单质硼的一些电学性质汇列在表 6.4 中^[2]。

单质硼的光学性质与它的结构和所含的杂质有密切关系。 α -菱形硼和四方硼可以透过黄色到红色范围的可见光, 而 β -菱形硼

表 6.4 单质硼的一些电学性质

性 质	数 据
电阻系数	
α -四方硼	$10^6 \text{ Ohm cm (25}^\circ\text{C)}$
β -菱形硼	$7 \times 10^{12} - 4 \times 10^{13} \text{ Ohm cm (-180}^\circ\text{C)}$ $1.5 \times 10^6 - 6.6 \times 10^6 \text{ Ohm cm (室温)}$
多晶	$10^6 \text{ Ohm cm (20}^\circ\text{C)}$ $10^3 \text{ Ohm cm (175}^\circ\text{C)}$ $10 \text{ Ohm cm (400}^\circ\text{C)}$
能带隙(激活能,内禀区, $>200^\circ\text{C}$)	
热的	$\Delta E_g = 1.26 - 1.52 \text{ eV}$
光的	$\Delta E_g = 1.32 - 1.60 \text{ eV}$
Hall 效应	$\Delta E_g = 1.38 \text{ eV}$
电导率是 T 的函数 ($-70 - 700^\circ\text{C}$)	$\sigma_T = \sigma_{\text{exp}}(-\Delta E_g/2kT) + \sigma_{\text{exp}}(-\Delta E_g/2kT)$ ($\Delta E_g = \text{激活能(内禀区)} = 1.39 \text{ eV}$) ($\Delta E_g = \text{激活能(外赋区)} = 0.42 \text{ eV}$)
温差电势率, Q	
β -菱形硼区域熔炼的	Q 从 $630 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 降到 $330 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ($180 - 620^\circ\text{C}$)
β -菱形硼	Q 从 $630 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 降到 $370 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ($300 - 700^\circ\text{C}$)
β -菱形或 α -四方硼多晶	Q 从 $150 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 降到 $660 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ($\text{室温} - 300^\circ\text{C}$) ¹⁾
β -菱形硼单晶	$Q_{\text{max}} = 760 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ (100°C)
介电常数	
β -菱形硼(区域熔炼)	9.3 (估计值)
β -菱形硼	10.5—11.5 ($0.4 - 0.65 \mu$)
β -菱形硼单晶	9.3(1.3eV); 10.5(1.5eV); 11.63 (最大 2.60eV)
Hall 常数, R_H	
β -菱形硼	$R_H = 2 \times 10^{10} \text{ cm}^3/\text{coulomb}$ (室温) $= 10^3 - 10^6 \text{ cm}^3/\text{coulomb}$ (室温) $= 0.1 - 10^2 \text{ cm}^3/\text{coulomb}$ ($300 - 600^\circ\text{C}$)

表 6.4 (续)

性 质	数 据
迁移率	
上限	$\mu \leq 1.3 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} (-70 \sim +50^\circ\text{C})$ $\mu < 1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} (\text{室温})$ $\mu \approx 1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ $\mu_n = 6 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} (\text{室温})$ $\mu_p = 4 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} (\text{室温})$ $\mu = 0.4 \sim 3.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$
载流子浓度	$n = 2.4 \times 10^5/\text{cm}^3 (\text{室温})$ $p = 1.5 \times 10^7/\text{cm}^3 (\text{室温})$ $\sim 10^{13}/\text{cm}^3 (\text{室温})$ $10^{12} \sim 10^{19}/\text{cm}^3 (300 \sim 600^\circ\text{C})$
空穴迁移率与电子迁移率之比	$C = M_h/M_e = 2.7 \sim 2.9 (275^\circ\text{C})$

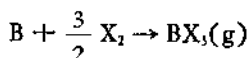
1) 在 434.28atm 下。

可以透过 $0.9 \sim 8\mu$ 波长范围的红外线, 并在 $3 \sim 4\mu$ 处有最大的透射率, 在 0.8μ 处有一个吸收限。β-菱形硼单晶对 $0.41 \sim 0.65\mu$ 波长的光, 折射率 $n = 3.29 \sim 3.40$ 。β-菱形硼对 $8.8 \sim 3.1\mu$ 波长的光, 反射率从 $20 \pm 1\%$ 增至 $29 \pm 4\%$ 。α-菱形硼和 β-菱形硼对光的吸收系数是各向异性的, 它们都是二向色性的晶体^[2]。

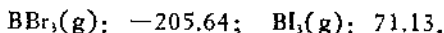
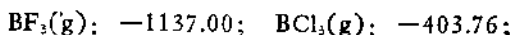
2.3.3 单质硼的化学性质^[2,3]

单质硼在常温下可与氟直接化合, 而与氧的化合仅能发生在表面上。在 300°C 以下, 硼对其它非金属是惰性的; 但只要条件合适, 它几乎可以与所有非金属(除碲外)反应。硼不能直接与氢和稀有气体反应。

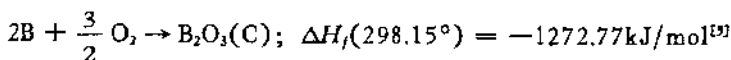
粉末状无定形硼在 20°C 时就可自发地与氟反应, 而与氯、溴、碘的反应则分别要在 400°C 、 600°C 、 700°C 时进行:



粗大的晶体硼与卤素反应都要求有较高的温度。三卤化硼在25℃下的标准生成热 $\Delta H_f(\text{kJ/mol})$ 分别为^[2]:

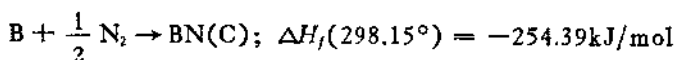


硼与氧大约在 450℃ 时可以迅速发生反应,但因生成的 B_2O_3 覆盖层阻碍继续氧化,所以反应会逐渐停顿下来,而使氧化作用不完全。如果在较高温度下反应,则反应速度将受玻璃状 B_2O_3 液层的扩散作用控制。在 1000℃ 以上反应,由于 B_2O_3 覆盖层蒸发而使反应得以不断进行。但对于块状硼来说,即使在 1200℃ 时,它的抗氧化性仍可与一些难熔金属媲美。硼与氧起完全反应时的方程式为:



硼与硫在 600℃ 时反应生成 B_2S_3 ;与硒反应要求温度高一些,生成 B_2Se_3 。熔化的碲不与硼作用。当将摩尔比为 12:1 的硼和硫的混合物迅速加热至 1600—1700℃ 时,可生成 B_{12}S 。

硼粉与氮在 1050—1200℃ 下反应可生成 BN:



硼与磷要在 1000℃ 时才能完全反应生成 BP。硼与砷在 800℃ 时加压能反应生成 BAs 。

硼在 900℃ 以上可与金刚石反应;在 1200—1250℃ 时可与碳纤维反应,生成 B_{12}C_3 (或 B_4C);在 2000℃ 以上的高温下,硼与碳可形成一系列产物,但它们的性质尚未弄清。硼与硅在低于 1370℃ 时反应生成 B_3Si ,而在高于 1370℃ 时反应则生成 B_5Si 。在所有的反应中,晶体硼都要比无定形硼反应慢。

硼可与许多金属直接反应生成金属硼化物,但并不与锆反应。某些金属(如 Rb、Cs; Cu、Ag、Au; Zn、Cd、Hg; Ga、In、Tl;

Sn、Pb; Sb、Bi 等)的硼化物有的虽有报道,但化学式尚未确定;有的则尚无报道。

硼可在高温下与许多氧化物反应,生成 B_2O_3 或它的衍生物。一般纯度的粉状硼可与沸水缓慢地反应,而在赤热下反应会变得很猛烈。在 830°C 时将水蒸气通过硼时会生成 $B_3O_3H_3$ 和少量的 $B_3O_4H_3$ 。将硼和 B_2O_3 的粉状混合物在真空中加热到 900°C 时没有反应;但到 1050°C 即可发生反应,在反应器的冷阱处得到一种组成为 BO 的升华物,呈琥珀色玻璃状。将这种氧化物加热到高于 450°C 时会发生歧化作用而又变成 $B + B_2O_3$ 。在 $1000-2000^\circ\text{C}$ 时蒸气分子的组成为 B_2O_2 。

粉末状的晶体硼可被浓 H_2O_2 或 30% H_2O_2 和浓 HNO_3 的混合溶液缓慢地氧化,但不能被 30% H_2O_2 和稀 HNO_3 的混合溶液侵蚀。在 1200°C 时,硼可与 CO 反应;在暗赤热时,可以在 CO_2 中燃烧,都生成 B_2O_3 和 C。在赤热时,粉末状硼可与 N_2O 和 NO 反应,生成 B_2O_3 和 BN;并在同样条件下也能还原 P_2O_5 、 As_2O_3 、 As_2O_5 和 SO_2 。

硼可以把许多金属(如 Cu、Sn、Pb、Sb、Bi、Fe 和 Co 等)氧化物还原成金属。硼与熔化的 Na_2O_2 反应可生成硼酸钠熔体。碱土金属氧化物一般不能被硼还原。在 1300°C 的真空中,硼与 Al_2O_3 作用生成 AlO 和 BO;在 1800°C 时与 ZrO_2 作用生成 Zr 和 BO;在 1400°C 时与 MgO 作用生成 Mg 和 B_2O_3 。

在水溶液里,即使是胶态硼也不会与非氧化性酸(如氢氟酸、盐酸和氢碘酸)起反应,可是 30 筛孔的 94—98% 硼却能在 300°C 时与无水 HF 进行放热反应而生成 BF_3 。硼与硝酸的反应情况,不仅取决于硼的纯度和表面积,而且也与硝酸的浓度和温度有关;实验证明,用热的 1:1 硝酸与硼反应最为有效。热的浓 HNO_3 和王水可以从碳化硼中除去游离的硼。浓 H_2SO_4 和浓 HNO_3 2:1 的混合酸是分析化学中用以溶解单质硼的最满意的试剂。热的浓 H_2SO_4 或硫酸和铬酸的混合酸都不能溶解硼。

晶状硼对沸热的浓 NaOH 溶液或 500°C 左右的熔融 NaOH

有耐蚀性,但在 537℃ 时它会缓慢地溶解在熔融的 NaOH 中。在分析化学里,用熔融的 Na_2CO_3 或 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaNO}_3$ 混合物来溶解硼,是由于在形成透明熔体时的温度已达 850—900℃,足以保证硼起完全反应。过硫酸铵水溶液对硼的作用很慢。单用焦硫酸钾或在其中加氧化剂都能完全溶解硼。高碘酸钾水溶液与硼反应则更为有效。

用氢稀释的硫化氢在 1500℃ 时可与硼反应生成 B_2S_3 。在 850—900℃ 时用 H_2Se 来进行同样的反应,可生成 B_2Se_3 。在高温下,使硼与 Sn、Pb、As 和 Sb 的硫化物反应,都可生成 B_2S_3 。硼可以熔化在氮化硼中而不起反应。但是,在 1500—2000℃ 和 50000—90000 atm 时,硼可与 Li_3N 和 Mg_3N_2 反应生成立方 BN。硼在 1400—1700℃ 时可与 AlP 反应,生成 B_{13}P_2 ; 在 300℃ 时,可与 CaH_2 反应生成 CaB_6 ; 在室温下,可与 NO_2F 反应生成 NO_2BF_4 等等。

总之,硼在化学性质上主要表现为非金属,但在晶态时呈现某些金属性。因此,人们常将它列为半金属或准金属元素。硼的化学活性与纯度、粉细度和反应条件有密切关系。高纯晶态硼是相当稳定的,而一般纯度的粉状无定形硼则比较活泼;高纯硼即使是粉细的也较稳定,但在高温或强氧化剂作用下,还是相当活泼的。

参 考 文 献

- [1] W. A. Gale, Chapter 1 in "Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes", Ed. R. M. Adams, Interscience (1964).
- [2] N. N. Greenwood, II. Boron in "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1, Eds. J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon (1973).
- [3] A. E. Newkirk, Chapter 6 in "Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes", Ed. R. M. Adams, Interscience (1964).
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Interscience (1972).
- [5] J. A. Dean (ed.), "Lang's Handbook of Chemistry" 11th ed., McGraw-Hill (1973).

6.3 硼 化 物

3.1 引 言

硼化物一般是指硼与电负性比它小的元素化合而成的二元化合物。绝大多数的硼化物是硼与金属所形成的二元化合物。但有时人们把一些电负性比硼略大的非金属(如 P、As 等)与硼形成的二元化合物也列入硼化物。另外,还有人把一些含硼的三元物相,例如 $\text{Cr}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ 和 $(\text{Fe},\text{Ni})_{23}\text{B}_6$ 等也称为硼化物。本章主要讨论二元金属硼化物。

在二元金属硼化物中,只有极少数是按组分元素的正常氧化态互相化合的。例如 Ti_3B_4 可认为是氧化态为+4 的钛与氧化态为-3 的硼形成的化合物; FeB 可认为是氧化态为+3 的铁与氧化态为-3 的硼形成的化合物。而其余大多数金属硼化物的组成都是无法用正常氧化态来说明的,例如 LiB_4 、 CaB_6 、 AlB_{12} 、 V_3B 、 Cr_4B 和 Mn_nB 等等。现将目前确知的二元金属硼化物按周期表汇列在表 6.5 中^[1]。

从组成来看,二元金属硼化物约有二十四种型式。其中有六种型式(M_2B 、 MB 、 MB_2 、 MB_3 、 MB_4 和 MB_{12})较为常见,数量超过 70%。其中以 MB_2 型最为普遍,很多金属都能形成这种硼化物。此外,还有许多不定组成的非整比物相也是已知的。

根据晶格中金属原子与硼原子的比例不同,文献上常常将金属原子相对比较多的硼化物,例如 M_3B 、 M_7B_3 、 M_2B 、 M_3B_2 甚至 MB 和 M_3B_4 等型式的硼化物,叫做富金属的硼化物;硼原子显著多的硼化物叫做富硼的硼化物。周期系 VB—VIII 族的过渡金属多形成富金属的硼化物;而那些电正性较大的金属,如碱金属、碱土金属、IIIB 族和 IVB 族的过渡金属、镧系和锕系金属,则主要形成富

表 6.5 确知的二

(括号内的化合物

LiB_4 (LiB_6)	Be_2B Be_3B Be_4B Be_5B_2 BeB_6 BeB_{12}					
NaB_4	MgB_2 MgB_4 MgB_6 MgB_{12}					
KB_4	(CaB_2) CaB_4 CaB_6	ScB_2 ScB_4 ScB_6 ScB_{12}	(Ti_2B) TiB Ti_2B_2 TiB_2	V_2B V_3B_2 VB V_4B_4 V_2B_3 VB_4	Cr_2B Cr_3B Cr_4B_2 Cr_3B_2 CrB Cr_2B_2 Cr_3B_4 CrB_2 , CrB_4 (CrB_6)	Mn_2B Mn_3B MnB Mn_2B_2 Mn_3B_2 MnB_2 MnB_4
(RbB_6)	SrB_6	YB_2 YB_4 YB_6 YB_{12} YB_6	ZrB ZrB_2 ZrB_3 ZrB_{12}	(Nb_2B) Nb_3B_2 NbB Nb_3B_4 NbB_2	Mo_2B Mo_3B_2 MoB MoB_2 Mo_2B_2 MoB_4 , MoB_{12}	Tc_3B Tc_2B_2 TcB Tc_2B_4 TcB_2
(CsB_6)	BaB_6	La_2B LaB_2 LaB_4 LaB_6 (LaB_{12})	HfB HfB_2	Ta_2B Ta_3B_2 TaB Ta_2B_2 TaB_2	W_2B WB WB_2 W_4B_2 WB_4 WB_{12}	(Re_2B) Re_3B Re_2B_2 (Re_3B_2), ReB (Re_3B_4), (Re_2B_2) ReB_2 , (Re_2B_2) ReB_2
CeB_4 CeB_6	PrB_4 PrB_6	NdB_4 NdB_6	Pm	SmB_4 SmB_6	EuB_4 EuB_6	GdB_2 GdB_4 GdB_6 GdB_{100}
ThB_4 ThB_6 ThB_{12} ThB_{16}	Pa	UB_2 UB_4 UB_{12}	NpB_2 NpB_4 NpB_6 NpB_{12}	(PuB) PuB_2 , PuB_4 PuB_6 , PuB_{12} PuB_{100}	AmB_4 AmB_6	Cm

元金属硼化物

是尚未肯定的)

					B		
					AlB ₂ (AlB ₄) AlB ₁₀ α -AlB ₁₂ β -AlB ₁₂ γ -AlB ₁₂		
Fe ₂ B FeB	Co ₃ B Co ₂ B CoB	Ni ₃ B Ni ₂ B Ni ₃ B ₂ Ni ₄ B ₃ NiB (Ni ₂ B ₃) NiB ₂ NiB ₁₂	(CuB ₁₂)	Zn	Ga	Ge	
Ru ₇ B ₃ Ru ₁₁ B ₃ RuB _{1.1} Ru ₂ B ₃ RuB ₂ Ru ₃ B ₃	Rh ₇ B ₃ (Rh ₃ B) RhB _{1.1} (RhB ₂)	Pd ₃ B Pd ₄ B ₂ (Pd ₂ B)	(AgB ₂)	Cd	In	Sn	(BSb)
(OsB) OsB ₃ Os ₂ B ₃	IrB _{1.1} (IrB ₂)	Pt ₃ B Pt ₂ B Pt ₂ B ₂ PtB	(AuB ₂)	Hg	Tl	Pb	Bi

TbB ₂ TbB ₄ TbB ₆ TbB ₁₂ TbB _{~70}	DyB ₂ DyB ₄ DyB ₆ DyB ₁₂	HoB ₂ HoB ₄ HoB ₆ HoB ₁₂ HoB _{~70}	ErB ₂ ErB ₄ ErB ₆ ErB ₁₂	TmB ₄ TmB ₆ TmB ₁₂	YbB ₄ YbB ₆ YbB ₁₂ YbB _{~70}	LuB ₃ LuB ₄ LuB ₆ LuB ₁₂
Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

硼的硼化物。

人们对二元金属硼化物的认识,也有一个逐步深入的过程.例如:过去曾被广泛用来制备低级硼烷的“ Mg_3B_2 ”,人们到1959年才知道它原来是一种复杂的镁在 MgB_2 中的固溶体;碱金属硼化物是在1963年才制备出来的;早先报道的 CrB_4 到1968年才知道是 CrB_4 ; ThB_{18} 和 ThB_{65} 也是到了1968年才被制备出来; Np 和 Am 等超铀元素的硼化物,只是在1969年之后才逐步制备出来;那些组成很特殊的硼化物如 AlB_{10} 和 YB_{45} ,是在1967年和1969年通过x射线衍射分析之后才被确定的等等^[1].据报道,1977年人们通过在惰性气体或真空中熔融锂和硼两种单质的混合物,制得了四方晶的 LiB ^[2].总之,二元金属硼化物迄今仍是一个正在发展中的领域。

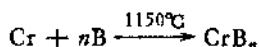
在此也简述一下与二元金属硼化物相类似的三元物相金属硼化物.这类金属硼化物目前已经知道得很多,有些甚至二元硼化物尚未确知,而同类的三元物相却已经制备出来了.例如:已经稳定地制得了 $Cr_{23}(C,B)_6$,并且知道它具有 $Cr_{23}C_6$ 结构,可是至今 $Cr_{23}B_6$ 还没有合成出来;同样, $(Fe,Ni)_{23}B_6$ 和 $(Fe,Re)_{23}B_6$ 都已制得,但它们的母体 $Fe_{23}B_6$ 却尚未制备出来;又如 $Fe_3(B,C)$ 和 $(Fe,Ni)_3B$ 等已经制得,而 Fe_3B 还没有制备出来等等^[1].在这些三元物相中,只要在合成时调节括号内两种元素的相对量,便可出现各种组成的化合物,在此原子的大小和可利用的电子数是决定因素.不久前,人们在一种充氦气的钢弹中,将单质放在钽坩埚里加热,又分别制得了三种纯的三元金属硼化物: Li_2RhB_2 、 $LiPdB$ 和 $Li_{1.63}IrB_2$ ^[3].

3.2 金属硼化物的制备^[1]

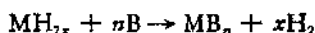
制备金属硼化物大约有如下十种方法:

(1) 单质的直接化合

这是一种制取少量硼化物供研究之用的方法:例如:

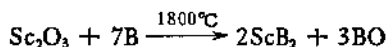


产品的纯度主要取决于金属，因为单质硼中的杂质往往是挥发性的，当然还要防止坩埚材料对产品的污染。用金属氢化物与单质硼作用制备金属硼化物的方法，也可包括在这种方法中：



(2) 用单质硼还原金属氧化物

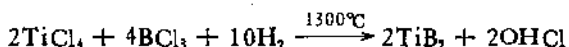
用单质硼热还原金属氧化物可以制备很纯的硼化物，因为在反应中氧能与硼形成挥发性氧化物而被除去，但很浪费单质硼。例如：



前两年，人们在真空中的 ZrB_2 容器内用单质硼（过量 3—7%）热还原稀土氧化物制得了立方十二硼化物 MB_{12} ($\text{M} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)^[4]。

(3) 用氢气还原卤化硼和金属卤化物的混合物

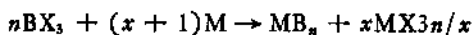
在氢气中，使卤化硼和挥发性金属卤化物的混合物在金属丝上进行热解反应，可以制备少量很纯的金属硼化物。例如：



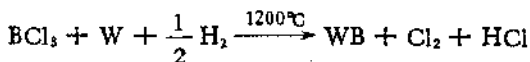
但是，这种方法不能制备铌、钽、钼和钨的硼化物，因为在低于形成这些金属硼化物所需温度下就会沉积出金属单质。用硼烷还原金属的挥发性化合物来制备金属硼化物，也属于这种方法。

(4) 用金属还原卤化硼

在高温下，某些金属可以还原卤化硼生成金属硼化物和金属卤化物。借挥发或浸溶以除去金属卤化物便可制得金属硼化物：



某些过渡金属如钼和钨，它们同卤化硼反应时并不生成金属卤化物，特别是在氢气中，只会生成金属硼化物、氢气和氯化氢，所以这种方法最适于制备这些金属的硼化物。例如：



如果用金属氧化物代替金属,则产率很低,并且产品不纯。

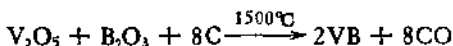
(5) 电解熔盐

将三氧化二硼(或硼砂)和金属氧化物一起熔解在一种适当的熔盐如碱金属或碱土金属的卤化物或氟硼酸盐中,在700—1000℃下用石墨做阳极,石墨或钢做阴极进行电解,在熔盐中不断按比例添加原料以保持最佳的电解质浓度,在阴极上就会沉积出金属硼化物。

这种方法可以制备许多金属硼化物,有些已达到工业生产水平。但是有三个缺点:电流效率低、可能生成几个硼化物的物相以及产品难以从熔盐中纯净地分离出来。不过,碱土和稀土金属的六硼化物,铁、钴、镍、钼和钨的硼化物,用熔盐电解法来制备是比较好的。

(6) 用碳还原三氧化二硼和金属氧化物的混合物

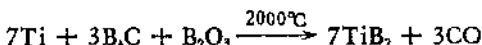
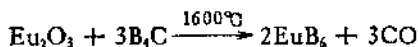
在高温下,用碳还原三氧化二硼和金属氧化物的混合物,可以较大量地制备金属硼化物。例如:



但由于在高温下各种氧化物的挥发度不同,会引起化学组成上的变化,而且产品很可能被中间产生的硼或碳化硼和碳污染,因此这种方法不宜于小规模操作。用这种方法制备钛、锆、钒、铌和钽的二硼化物,CrB 和 VB, 以及钼的低硼化物较为合适。

(7) 用碳化硼还原金属氧化物

碳化硼是一种最实用和经济的硼原料,它能与许多金属或金属氧化物反应。碳化硼是通过三氧化二硼在约 1600℃ 高温下与碳反应来合成的,产量可按吨计。用碳化硼来制备金属硼化物时,原料用量可按碳化硼中的碳或三氧化二硼中的氧完全形成一氧化碳而被除去来计算。例如:



为了确保碳或氧以一氧化碳形式完全除去,必要时可补充加入三

氧化二硼或碳。这种方法可以大规模制备六硼化物、四硼化物和许多过渡金属的二硼化物。

(8) 用金属还原三氧化二硼和金属氧化物的混合物

用活泼金属如碱金属和钙作还原剂，还原三氧化二硼和金属氧化物的混合物，可以制备某些金属的硼化物。例如可以用熔融的钠来还原三氧化二硼和二氧化钛的混合物以制备 TiB_2 。但是，用镁或铝作还原剂所得产物不能使人满意，因为产品很容易被难熔和不溶于酸的氧化物所污染，此外，有时还会生成三元硼化物如 $\text{Mo}_7\text{Al}_6\text{B}_7$ 。

用某种金属还原三氧化二硼制取这种金属的硼化物，也可包括在这种方法内。例如，早先人们通过镁还原三氧化二硼来制备 MgB_2 （实际上是镁在 MgB_2 中的一种复杂固溶体）。

(9) 用金属与碳化硼反应

某些金属如锂与碳化硼反应也能生成金属硼化物如 LiB_4 。但产品都会被游离的石墨所污染。

(10) 在水溶液中用硼氢化钠还原金属离子

例如，人们通过钴(II)盐在水溶液中与 NaBH_4 反应制得了硼化钴^[5]。这种沉淀硼化物是活性催化剂。

3.3 二元金属硼化物的结构和成键

3.3.1 结构^{[1][6]}

在二元金属硼化物的晶体中，硼原子的空间排布是多种多样的。在许多富金属的硼化物晶体内存在着成单的硼原子，这些硼原子以不同的方式间充在金属晶格的孔隙里、随着晶格中硼原子的比例增大，硼原子将依次地形成原子对、“之”字形链、分支链、双链、平面网络和皱褶网络，以至最后形成硼原子的三维网络。现仅就以下几种硼化物的结构概述如下：

(1) 具有成单硼原子或硼原子对的结构

凡具有这种结构的硼化物，几乎都是金属原子比硼原子显著

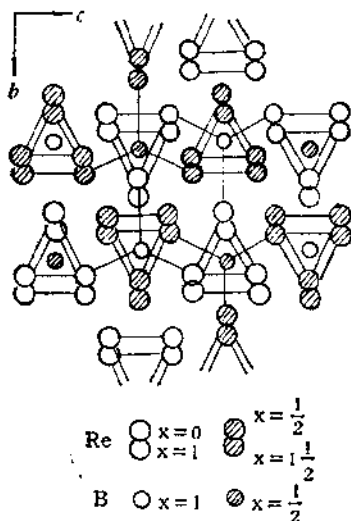


图 6.7 Re_xB 的晶体结构(稍微倾斜于 a 轴的投影)

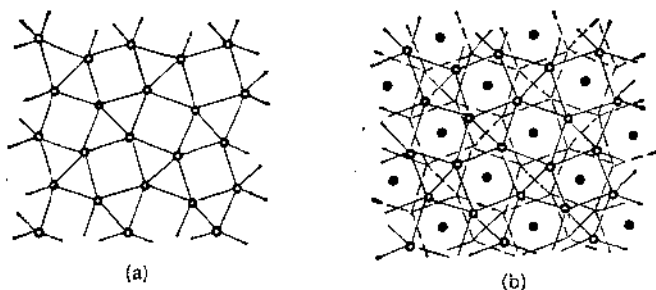


图 6.8 (a)金属原子的 A 层; (b) A 层和 $A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$ 层的叠合(底面上的投影). 在 CuAl_2 结构中, 金属原子层的叠合次序是 $A-A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}-A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}-A-A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$; 在 Cr_2B_3 结构中, 金属原子的叠合次序是 $A-A-A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}-A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}-A-A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$. 硼原子处在正方反棱柱体的“孔穴”中.

多的富金属硼化物。当硼原子和金属原子的半径比 r_B/r_M 超过 0.414, 最有利于金属对硼取八面体配位。三角棱柱体配位的“理想”比率是 0.528, 但实际观察到比率在 0.64 到 0.71 范围内通常采

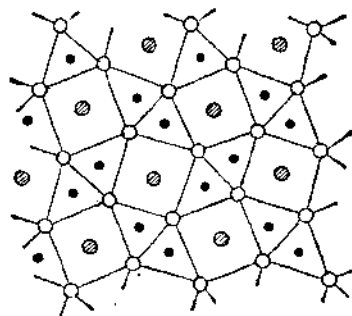


图 6.9 M_2B_2 的结构(金属原子底面 A 上的投影)○代表金属原子;●代表在三角棱柱体格点上的硼原子对;●代表在立方体格点上的硼原子,

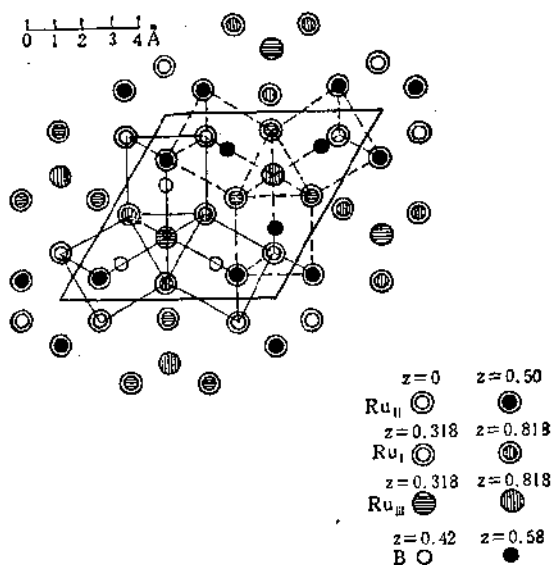


图 6.10 Ru_2B_2 的结构(底面上的投影)

用这种几何配位。 Re_3B (图 6.7) 和 Co_3B 、 Ni_3B 、 Pd_3B 都形成三角棱柱体堆积。许多 M_2B ($M = Ta, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni$) 化合物和 Cr_5B_3 采用更复杂的 $CuAl_2$ 型金属原子堆积(图 6.8)。

它的一种变体是 M_3B_2 ($M = V, Nb, Ta$) 采用的 U_3Si_2 结构 (图 6.9)。式为 M_2B_3 ($M = Re, Ru, Rh, Tc$) 的硼化物也是金属原子和硼原子大体以密堆积方式组成的三角棱柱体间充物 (图 6.10)。具有成单硼原子的其它结构类型还有 Be_2B 采用的反 CaF_2 结构和 PtB 采用的反- $NiAs$ 结构。在采用 $CuAl_2$ 结构的硼化物里, 各层内的金属原子比硼原子多两倍, 所以它们的组成为 M_2B , 如果在这种结构里减少一半硼原子, 将形成 Mn_4B 的结构。

(2) 具有硼链的结构

当硼原子相对于金属原子的比例增大时, 就会开始形成硼原子对, 在 Cr_5B_3 和 M_3B_2 结构中就已经可以看到这种倾向了。随着比例接近于 MB 时, 就往往会形成斜方晶 (FeB 或 CrB) 或四方晶 (MoB) 结构。在这些结构中, 金属原子堆积成三角棱柱体, 硼原子的“之”字形链穿过各个棱柱体的一部分四边形面; 而各个硼原子则被金属原子三角棱柱体所配位 (图 6.11)。斜方或单斜 Ni_3B_2 的结构都是同样情况, 只是堆积更复杂一些而已 (图 6.12, 图

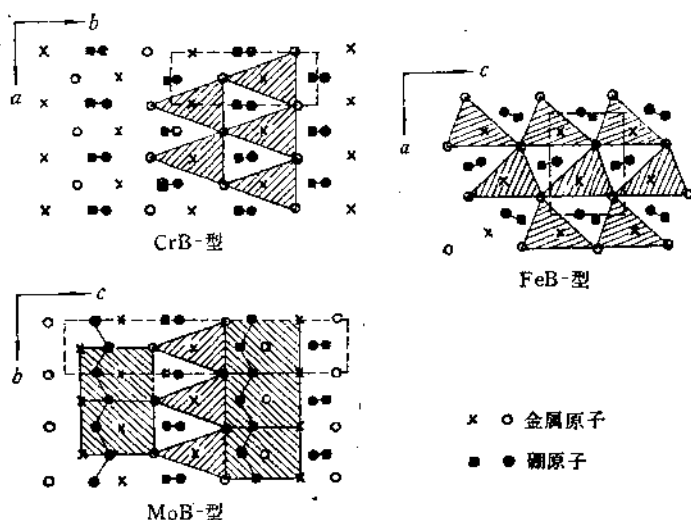


图 6.11 具有硼链的硼化物结构投影 (○和×相距 $\frac{1}{2}$ 层)

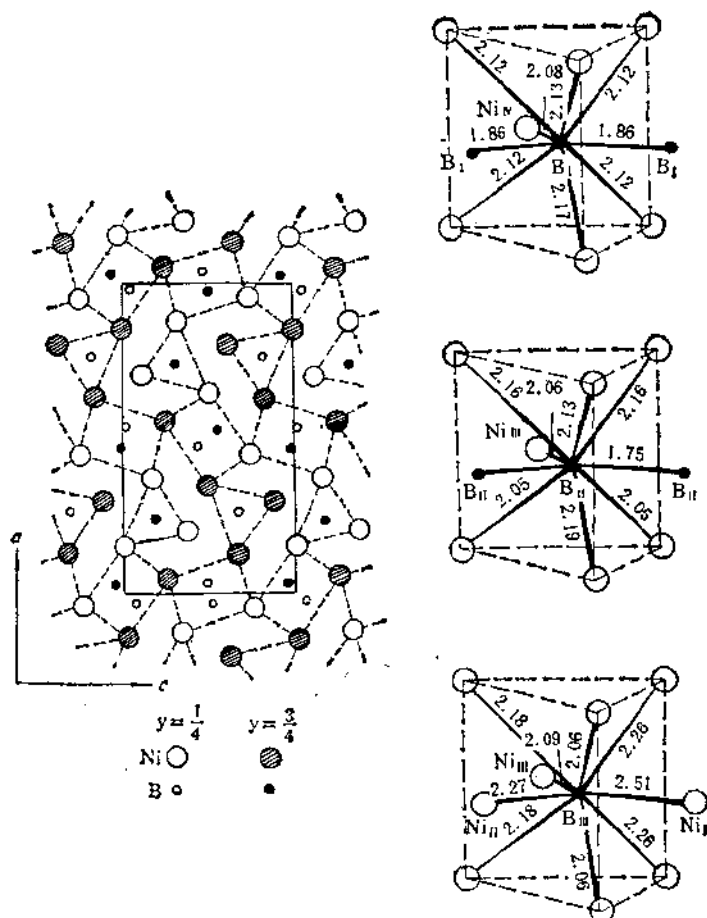


图 6.12 斜方 Ni_4B_3 的结构在(010)晶面上的投影以及硼原子的三种型式的环境

6.13).

显然,所有这些富金属硼化物的多种多样的化学组成,全都植根于各种堆积模型的巧妙安排,以及三角棱柱体单元格点的占有关系。图 6.14 概括了硼原子在三角棱柱体单元中的四种理想环境。分支链硼化物 Ru_{11}B_8 的独特结构和化学组成是由硼原子在

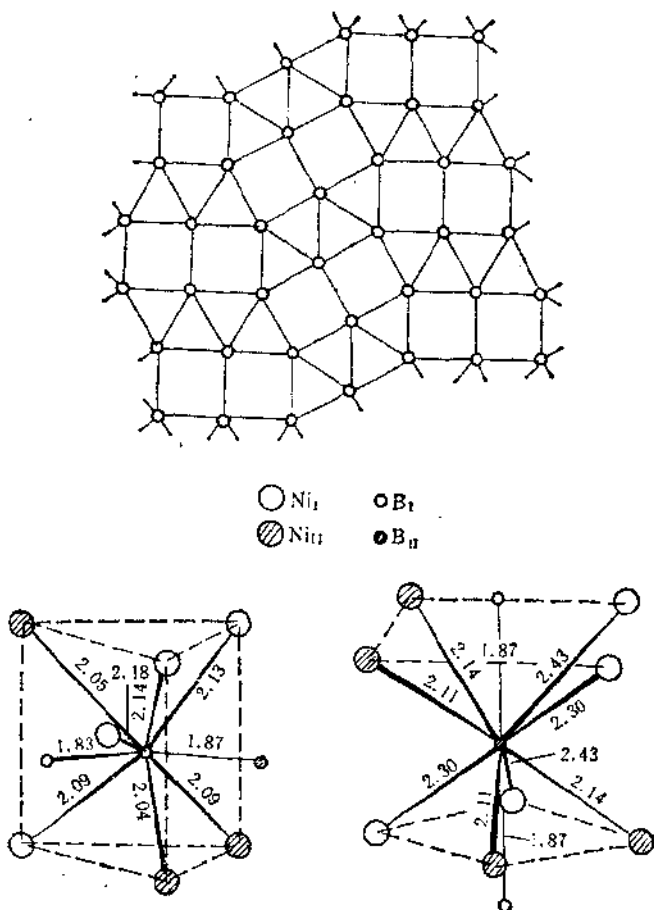


图 6.13 单斜 Ni_2B 晶体中平行于(202)晶面的镍原子层以及硼原子的两种型式的环境

单元晶胞中同时具有这四种型式的配位而衍生出来的；这种结构作为单链硼化物向双链硼化物 M_2B_4 ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mn}$) 过渡的一种标志，是有重要意义的。

(3) 具有二维硼网的结构

有这种结构的大多数硼化物，其组成接近于 MB_2 ，而六角形的

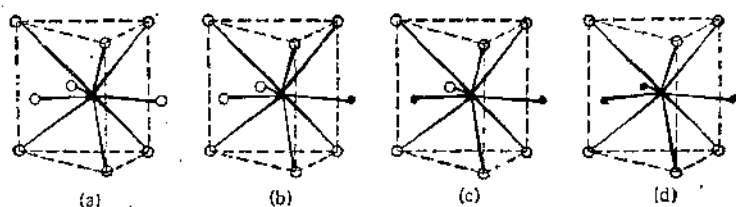


图 6.14 (a) 在 Re_2B_3 , Fe_2C , Th_2Fe_3 和斜方 Ni_4B_3 (有 B_{III} 原子的) 同晶型物相中硼原子的理想环境; (b) 在 U_2Si_2 和 Cr_2B_3 同晶型物相中硼原子的理想环境; (c) 在斜方 Ni_4B_3 (有 B_I 和 B_{II} 原子的)、单斜 Ni_4B_3 (有 B_I 原子的)、 FeB , CrB , MoB 和 Ta_2B_3 同晶型物相中硼原子的理想环境; (d) 在 Ta_2B_3 , AlB_2 , Mo_2B_3 和 W_2B_3 同晶型物相中硼原子的理想环境(在最后两种构型里,只有硼原子处在“1”号孔穴中,才具有 d 的环境)。

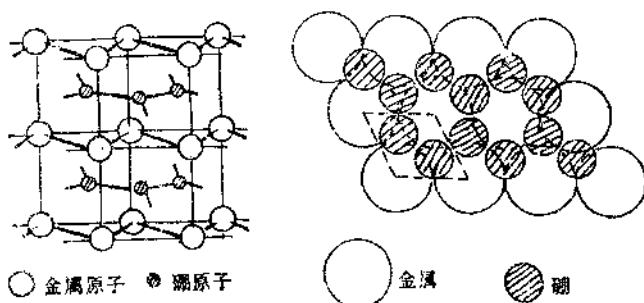


图 6.15 AlB_2 的晶体结构以及沿着 c 轴投影的原子排列(用虚线圈出的是一个单元晶胞)。

AlB_2 结构是其中的主要结构型式。如图 6.15 所示,这类结构是由交替着的金属原子和硼原子的平面或皱褶六角形网层构成的;环绕硼原子仍有三角棱柱体配位。六角形网层堆积次序的变化衍生出其它的结构类型。金属层的堆积次序,垂直堆在前一层上面的记作 A , 中间隔一层的记作 B , 中间隔两层的记作 C 。图 6.15 所示的 AlB_2 结构型式,其金属原子层的堆积次序为 $AAA\cdots$ 。硼原子层插在金属层之间,它们可以构成如图 6.16 所示的平面六角形网层 H 或 H' , 或者皱褶六角形网层 K 或 K' 。于是,在文献上常把这类层网结构的各种型式用金属原子层和硼原子层的堆积次序编

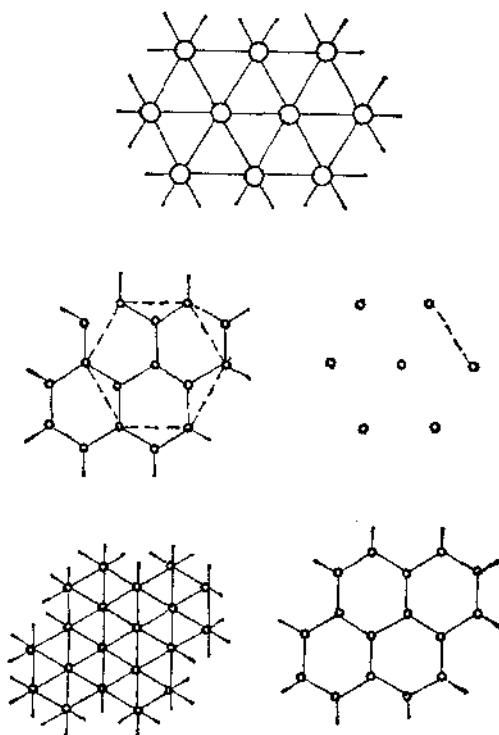


图 6.16 在一些富硼的硼化物结构中所含的金属原子层 (A, B, C) 和硼原子层 ($H, H'; K, K'$)

排在一起来表示。例如, AlB_2 结构的堆积次序为 $AH AH \cdots$, 所包括的硼化物是 MB_2 ($M = Mg, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn$, 镧系, U, Pu); ReB_2 结构的堆积次序为 $AK' BK'$; WB_2 ($'W_2B_5'$) 结构的堆积次序为 $AH AK' BHBK' \cdots$, 所包括的硼化物是 M_2B_5 ($M = W, Ti$); Mo_2B_5 结构的堆积次序为 $AH AK BHB-KCHCK \cdots$; 等等。由于在这些层网结构中刚硬的硼原子网层起着支配作用, 所以其中的 B-B 间距离几乎是恒定的, 常常接近于硼原子正常共价半径之和 ($2 \times 0.87 \text{ \AA} = 1.74 \text{ \AA}$)。对于金属原子半径大于 $1.53 \text{ \AA}$ 的金属硼化物来说, 晶胞的 a 轴会变长一些, B-B 间

距离可能会增大一些,例如在 ZrB_2 中的 B-B 间距离为 $1.83 \text{ \AA}$, 在 YB_2 中则为 $1.90 \text{ \AA}$; 当然, c 轴也会变长一些。

(4) 具有三维硼网的结构

具有这类结构的硼化物有四种主要型式: 四方晶的四硼化物 MB_4 , 立方晶的六硼化物 MB_6 , 立方晶的十二硼化物 MB_{12} 和以碳化硼 $B_{12}C_3$ (即 B_4C) 结构型式为基础的各种斜方晶物相。前三者将分别概述于下, 而最后一种型式, 在此仅就 B_4C 的结构稍作介绍, 与它有关的物相就不作介绍了。

1) 金属四硼化物 MB_4 的结构

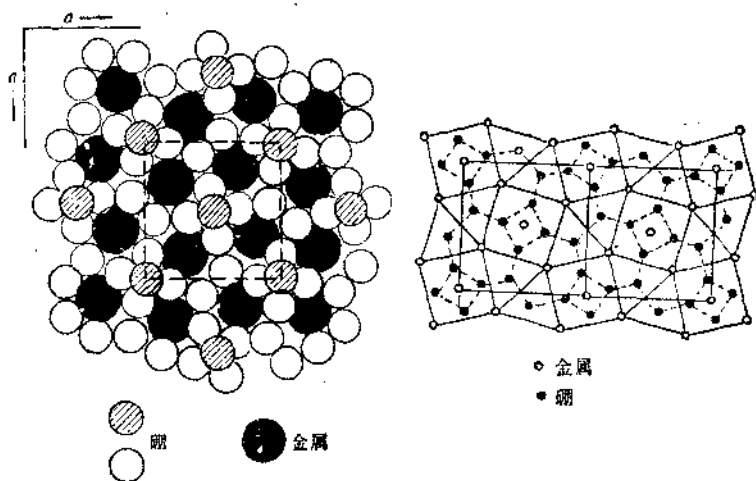


图 6.17 在 MB_4 中的原子排列(沿 c 轴投影)

MB_4 的结构是 MB_2 结构(二维硼网结构)和 MB_6 结构(三维硼网结构)之间的过渡。如图 6.17 所示, 在这种结构中, 硼原子构成一种规则的正方形和七边形混合网孔, 每个正方形是一个 B_6 八面体的部分, 每个七边形中的三个硼原子并不是两个相邻八面体的部分, 而是在金属原子三角棱柱体的中心, B_6 八面体本身都处在金属原子的立方体内。这样一来, 每个金属原子在平面中有五个(而不是六个)金属原子与它最邻近, 金属原子的堆积可被想像为

一串立方体的曲折。在每个单元晶胞(图 6.17 中虚线所示)内,都有一个立方体堆积留下的空间,容纳四个三角棱柱体配位的硼原子,每个立方体内正好容纳一个 B_6 八面体。有这种结构的典型代表是钙、钪、镧系和锕系金属的四硼化物。

2) 金属六硼化物 MB_6 的结构

在碱金属、碱土金属、镧系和锕系金属的六硼化物中, B_6 八面体作为结构单元排列成简单的立方晶格,位于这种晶格体心上的金属原子排列成另一个简单立方晶格,这两个立方晶格互相穿插,从而形成了一种相似于 $CsCl$ 型的体心立方晶格。如图 6.18(a) 所示,在 B_6 八面体的所有六个方向上都分别与其它 B_6 八面体连接在一起,构成一种刚硬的、开放的硼框架,而每个八面体则被金属原子的一个立方体所包围。同样,每个金属原子也被八个 B_6 单元(在一个立方体的角上)包围在中央,以致每个金属原子同等地被 24 个硼原子有效地配位着,如图 6.18(b) 所示。硼框架是刚性的, B-B 间距离除 BaB_6 外都是在 $1.70-1.74 \text{ \AA}$ 范围内。由于 Ba 原

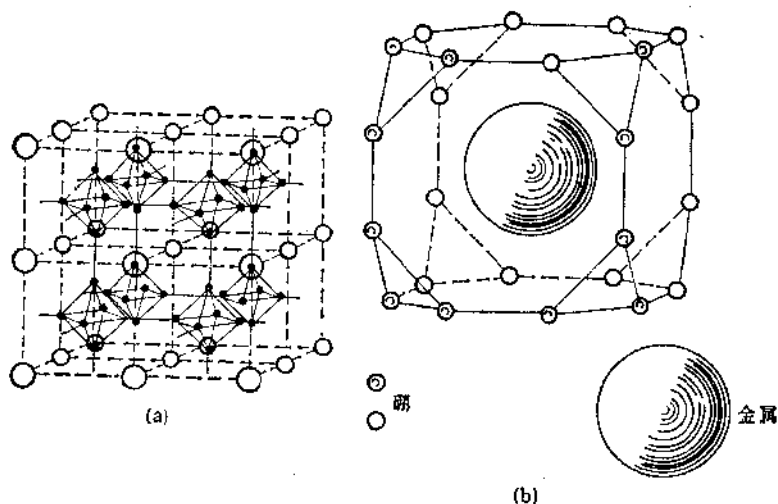


图 6.18 在立方晶 MB_6 结构中的 (a) B_6 八面体, (b) 每个金属原子周围的硼原子配位

子比较大,所以使 B-B 间平均距离增大到 1.77 Å。

3) 金属十二硼化物 MB_{12} 的结构

许多大的电正性金属所形成的 MB_{12} 硼化物也具有刚硬的、开放的硼原子框架结构。这种结构如图 6.19(a) 所示,可认为是由金属原子的面心立方体和 B_{12} 立方八面体的面心立方体穿插在一起构成的 NaCl 型晶格,其中,金属原子和 B_{12} 立方八面体在晶格结点上交替地出现,致使每个金属原子被一种含有 24 个硼原子的“硼笼”所包围,如图 6.19(b) 所示。换句话说,这里的 B_{12} 单元是由相邻的硼笼接触在一起构成的,它的中心点正好处在 NaCl 型晶格 Cl^- 离子所占的位置上。

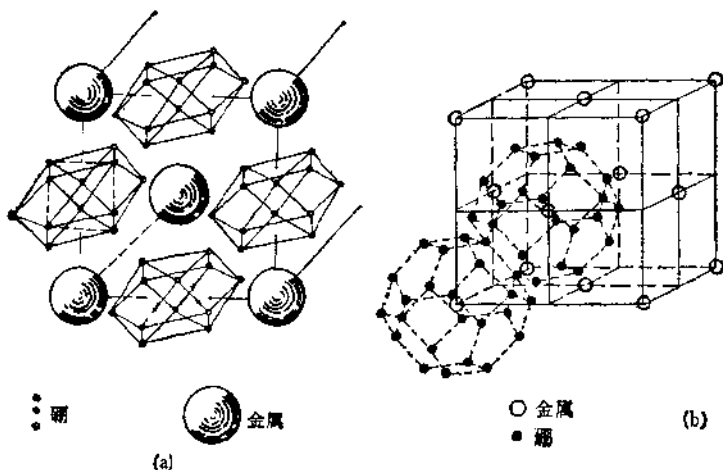


图 6.19 (a) 在 MB_{12} 中,金属原子和 B_{12} 立方八面体的面心晶格;
(b) 在 MB_{12} 中,金属原子被 24 个硼原子的立方八面体配位

4) 碳化硼 $B_{12}C_3$ (即 B_4C) 的结构

碳化硼的结构如图 6.20 所示,在一种基本的菱形单元晶胞中,其结构基础是 B_{12} 二十面体(不是在 MB_{12} 中的立方八面体)和直线型 C_3 基团。在这种基本结构内部,如果用其它原子或原子组合来代替线型 C_3 基团,就可以出现各种组成的富硼硼化物和 $B_{12}C_3$ (即 B_4C) 的同类物,例如 $B_{13}C_2$ (即 C_3 基团中一个碳原子被硼原

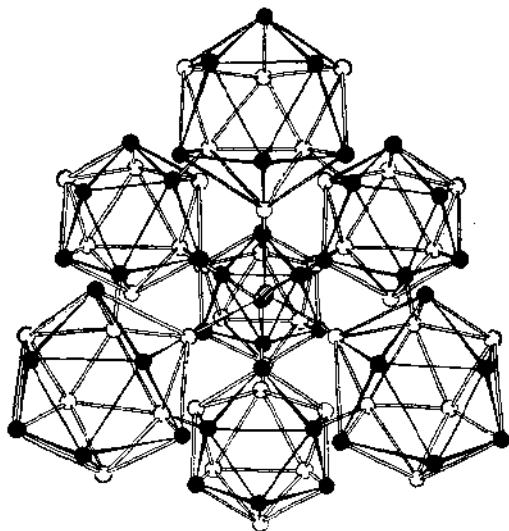


图 6.20 碳化硼的结构(沿着三重轴透视)这张透视图显示了中央的三原子线型链被菱形联结的八个二十面体之中的七个二十面体所包围,是一个单元晶胞的轮廓。黑白球都是代表硼原子,是为了衬托对比

子代替了)、 $B_{12}Si_2$ 和 $B_{12}P_2$ (即由较大的硅原子和磷原子形成的 Si_2 和 P_2 单元代替了 C_3 基团)等,不过, C_3 基团中的三个碳原子不可能全部被硼原子代替,因为硼原子比碳原子大,并且它缺电子。

在 $B_{12}C_3$ (即 B_4C) 结构中, B_{12} 二十面体内的 B-B 间距离是 $1.789 \text{ \AA}$ (α -菱形硼中的二十面体内 B-B 间距离平均为 $1.77 \text{ \AA}$), 二十面体之间的 B-B 间距离是 $1.718 \text{ \AA}$, B- C_3 间距离是 $1.604 \text{ \AA}$, C_3 链内部 C-C 间距离是 $1.435 \text{ \AA}$, C_3 链与最接近的硼原子成 99.9° 角,这说明只有容易采用四面体配位方式的原子才能成为键的端梢原子。

除了上述四种结构外,还有一些更为复杂的三维硼网物相如 AlB_{10} 和 YB_{66} 等,它们的结构请查阅参考文献[1],在此就不再介绍了。在这里要附带提及的一个问题是关于铝的十二硼化物 AlB_{12} 。具有这个组成的硼化物有三种晶型: α - AlB_{12} 、 β - AlB_{12} 和 γ - AlB_{12} , 但它们的详细情况还不够清楚。从它们的性质都非常相

似于单质硼以及晶胞的大小来看,可认为它们的主要结构单元都是 B_{12} 二十面体。还有一种所谓“单斜 AlB_{12} ”,现在已经知道它在结构上实际上和 β -菱形硼相同。

3.3.2 成键^[1]

金属硼化物的成键包括两个内容:硼原子或硼原子组合(原子对、原子链或原子网)与有关的金属原子之间,通过电子得失(或转移)的成键;以及硼原子组合内部硼原子之间共价的成键。一般认为,在富金属的硼化物如 M_3B 和 MB 中,电子是从硼原子或硼原子组合向金属原子转移而成键的,在富硼的硼化物如 MB_4 、 MB_6 和 MB_{12} 中,正好相反,电子是从金属原子向硼原子组合(即硼网)转移而成键的。二硼化物 MB_2 则是二者之间的过渡。

(1) 富金属硼化物的成键

根据一般的电负性和共价键理论来看,在金属硼化物成键时似乎应该是电子从电负性小的金属原子向“缺电子”的硼原子(或原子组合)转移。但是,这种观点仅适用于一般化合物,对于金属物来说是不适用的。多种实验证明,在富金属的硼化物中,电子的转移正好相反,是由硼向金属转移电子。因而,在过渡金属硼化物中的最高硼含量是随着金属的原子序数增大(即 d 能带中的空位减少)而降低的。根据 CrB 、 MnB 、 FeB 、 CoB 、 NiB 、 Fe_2B 和 Co_2B 的磁性测定,更直接地证明了电子是从硼原子(或硼链)向部分填满的金属能带上转移的。通过 Mössbauer 谱,还可进一步证明这一点。

(2) 富硼硼化物的成键

我们首先以 MB_6 为例来讨论富硼硼化物的成键。人们认为在 MB_6 中 B_6 单元的八面体框架分子轨道是由硼原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道构成的,并且常作的近似处理认为共振积分与重叠积分是成正比的。 B_6 八面体的对称性以及它在简单立方晶格结点上的重复排列,决定了每个硼原子沿着立方晶格的棱边方向,使用了两个 sp 杂化轨道,在杂化轨道的两个垂直方向上还有两个互成 90° 角

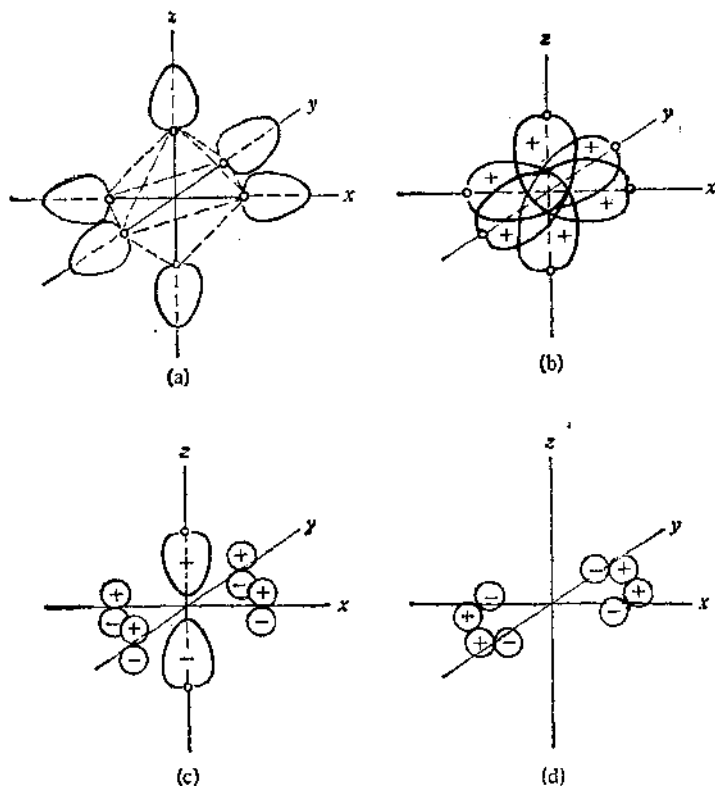


图 6.21 B_6 八面体的轨道对称性

- (a) 六个波瓣向外的 sp 杂化轨道, 用来与相邻的八面体形成 σ 键;
 (b) 六个波瓣向内的 sp 杂化轨道, 用来形成 a_{1g} 框架成键分子轨道;
 (c) t_{1g} 框架成键分子轨道之一(另两个分子轨道在 YZ 和 ZX 平面上)的诸分量;
 (d) e_g 框架成键分子轨道之一(另两个分子轨道在 YZ 和 ZX 平面上)的诸分量。

的纯 p 轨道。每个硼原子的一个 sp 杂化轨道波瓣指向八面体外如图 6.21(a) 所示, 并分别与相邻八面体的一个同样的轨道重叠形成 σ 键, 而构成立方晶格。每个硼原子的另一个 sp 杂化轨道波瓣指向八面体内, 并在八面体内成键。于是, 在 B_6 单元中存在着一个由 6 个内向 sp 杂化轨道组成的 a_{1g} 框架成键分子轨道 (图 6.21 (b)), 三个 π 对称的 t_{1g} 框架成键分子轨道 (其中之一表示在图

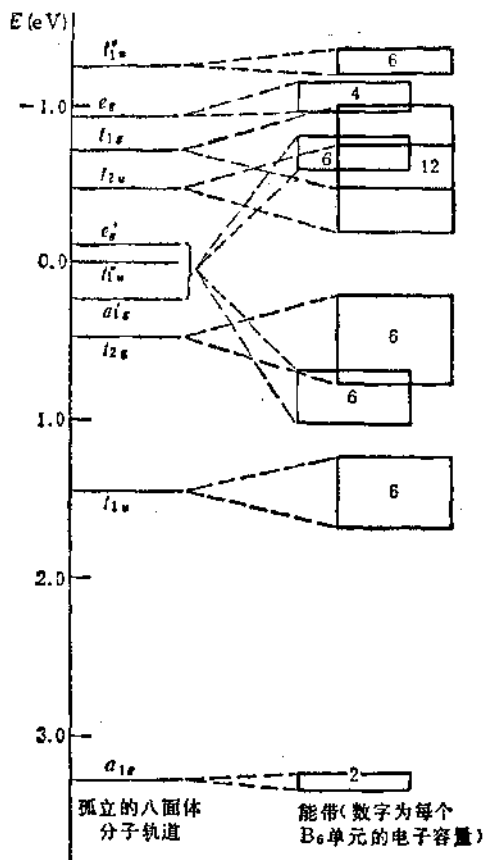


图 6.22 MB_6 中的分子轨道和能带

6.21(c) 中), 以及三个 δ 对称的 t_{2g} 框架成键分子轨道(其中之一表示在图 6.21(d) 中)。各原子轨道的所有其它线性组合有些形成非键轨道, 有些形成反键轨道。完全填满 B_6 八面体的成键分子轨道需要 20 个电子 (每个 B_6 单元的 6 个电子是在向外的八面体之间的 σ 键上, 14 个电子是在图 6.21(b)、(c)、(d) 所示的七个成键分子轨道上)。六个硼原子自己只能提供 18 个成键电子, 要完全填满其共价结合的网络, 每个 B_6 单元必需输入 2 个电子, 这 2

个电子将由金属原子供应,例如 $\text{Ca}^{2+}(\text{B}_6)^{2-}$ 。

现将金属六硼化物的分子轨道和能带表示在图 6.22 中。从这里可以看到,每个 B_6 单元开始都需要 20 个电子。最高占有的分子轨道和最低未占的分子轨道之间的能量隙,将决定二价金属的六硼化物是绝缘体还是半导体。据上述简单理论表明,在 MB_6 中似乎有一个约为 1eV 的相当大的能量隙存在,但通过更精确的计算指出,能量隙要小得多 (0.1—0.4eV)。这同已知的 CaB_6 、 SrB_6 和 BaB_6 有半导体性质是相符的。从镧系金属六硼化物的磁性来看,可以认为金属原子几乎都是三价的。从导电性数据来看,在许多镧系金属六硼化物中每个金属原子只有一个传导电子,另外两个电子已经转移给 B_6 八面体了,其中,只有 EuB_6 和 YB_6 是例外,每个金属原子的传导电子几乎等于零,这就是说,金属原子的氧化态已从 3 降到 2 了。值得注意的是,这两种六硼化物的晶格常数也有一种异常的增大,呈现明显的二价特征。

其它多硼化物的成键,也可以用同样的方法来定性地描述。就 MB_{12} 而言,那些离析出来的 B_{12} 立方八面体可认为都是通过定域的键连接起来的,这些键是由向外指的分子轨道重叠而成的。在剩下的 16 个分子轨道中,13 个是成键轨道,3 个是非键轨道。当所有的成键轨道填满了电子时,每个 B_{12} 单元需要 38 个电子 ($12 \times 1 + 13 \times 2$)。十二个硼原子自己只能提供 36 个电子,其它 2 个电子只能从金属原子那里转移过来,所以可表示为 $\text{M}^{2+}(\text{B}_{12})^{2-}$ 。同样地,在四硼化物 MB_4 (单元晶胞是 M_4B_{16}) 中,硼框架需要 56 个电子,其中十六个硼原子自己只能提供 48 个电子 (3×16),还有 8 个电子是由四个金属原子提供的 (每个金属原子各提供 2 个电子)。

除了上述三种组成的富硼硼化物外,还有许多其它组成的富硼硼化物的成键情况,在此就不再列举了。

(3) 金属二硼化物的成键

MB_2 具有六角形硼网结构,是富金属硼化物和富硼硼化物之间的过渡。因此,对于二硼化物的成键,两个方向的电子转移都应

该考虑。如果电子从硼转移给金属,则意味着六角形硼网内部三角形共价键每个硼原子的可用电子数将少于3个;反之,如果电子从金属转移给硼,则意味着除了三个三角形 σ 单键之外,还应该像石墨那样存在有 π 键。

根据 MB_2 结构中六角形硼网的牢固性和刚性,晶格常数在平面内的相似性(即B—B间距离几乎是固定的),以及垂直于平面方向的热膨胀系数比较大等这样一些事实,可以认为 MB_2 的成键是:在六角形硼网的平面内,硼原子之间是通过三角形共价单键(σ 键)结合的,电子从金属转移给硼,随之而形成硼层之间的 π 键。这种设想,同 ^{11}B 的核磁共振耦合常数和Knight位移也是相一致的。于是,二价金属的二硼化物可表示为 $M^{2+}(B^-)_2$,其中,硼层与石墨是等电子的。 YB_2 的导电性同它内部每个金属原子有1个自由电子即 $Y^{3+}(B^-)_2e^-$ 很吻合,是这种设想的一个重要例证。对于某些特殊的金属来说,在它们的二硼化物中,每个金属原子转移给六角形硼网的电子数,也可能是0—1之间。

3.4 金属硼化物的性质、用途和硼合金

3.4.1 物理性质^[1,6]

硼化物的物理性质像单质硼的物理性质一样,明显地取决于它们的纯度。由于制备高纯硼化物很困难,所以各种文献上的物理常数往往出入很大。现将一些典型的硼化物,主要是金属硼化物,也包括几种非金属硼化物的密度、熔点、生成热、电阻系数和显微硬度汇列在表6.6中^[1],以供参考。

从熔点来看,重要的非金属硼化物 B_4C 的熔点很接近于单质硼的熔点(2200—2300℃)。富金属硼化物的熔点,一般都相近于它们的母体金属,但是,富硼硼化物的熔点主要反映了硼框架的性质,当然,金属原子的半径大小和电离能有时也起明显的作用。另外还可以看到,某些高熔点过渡金属的二硼化物 MB_2 ($M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$)的熔点,既比它们的母体金属高,又比单质硼

表 6.6 一些典型硼化物的主要物理性质

	密度 (g/cm ³)	熔点 (°C)	生成热 (kJ/mol)	电阻系数 25°C (μ Ohmcm)	冷显微硬度 (VHN) (kg/mm ²)
CaB ₆	2.46	2230		>200	2750
AlB ₃	3.16	1710			980
α-AlB ₁₂	2.58	2050			2400
LaB ₆	4.72	2230		15	2700
B ₄ C	2.52	2350	-59		≈4000
TiB ₂	4.52	2980	-280	9-15	3250
ZrB ₂	6.09	3040	-305	7-10	2250
HfB ₂	11.20	3250	-330	10-12	2900
ZrB ₁₂	3.63	2680	-502	60-80	
BN (六方)	2.27	≈3000(d)	-255	绝缘体	230
BN (立方)	3.48				
BP	2.4	1100(d)	-418		3500
VB ₂	5.10	2400	-100	16-38	2100
NbB ₂	7.21	3000	-167	12-65	2100
TaB ₂	12.60	3100	-197	14-68	2000
CrB ₂	5.20	1900	-130	21-56	≈1900
"MoB ₂ "	7.78		-96	20-40	
"Mo ₂ B ₃ "	7.48	2100	-84	18-45	2350
W ₂ B ₅	13.1	2200	-75	21-56	2650
Fe ₂ B		1390			
Co ₂ B		1265			1150
ThB ₄	8.45	2200	-218		2650
UB ₄	9.38	2100			2500

高。

金属二硼化物、六硼化物和十二硼化物的线性热膨胀系数 α 都很小,而且一般要比它们的母体金属小。例如: $\alpha(\text{MB}_2)$ 为 $(4-8) \times 10^{-6}$; $\alpha(\text{MB}_6)$ 为 $(6-8) \times 10^{-6}$; $\alpha(\text{MB}_{12})$ 为 $\sim 3 \times 10^{-6}$ 。在硬度方面,MB 的 Vickers 硬度模数通常在 $2000-3600 \text{ kg/mm}^2$ 范围内; MB_2 在 $2000-3400 \text{ kg/mm}^2$ 范围内; MB_6 在 $2000-3000 \text{ kg/mm}^2$ 范围内。

磁性测定指出,VB 和 CrB 都有 Curie-Weiss 顺磁性,但 NiB 仅显微弱的 Pauli 顺磁性(磁化率 $= 4.0 \times 10^{-8} \text{ emu}$)与温度无关; MnB、FeB、CoB 和 Fe_2B 都有铁磁性,其中 MnB 在室温下的自发磁化强度高达 $140 \pm 1 \text{ gauss cm}^3/\text{g}$ 。MnB、FeB 和 Fe_2B 的铁磁性 Curie 温度分别为 289°C 、 309°C 和 742°C 。大多数二硼化物是顺磁性的,但 ZrB_2 是抗磁性的。除 Sm 外,镧系金属六硼化物的磁矩都是与 M^{3+} 离子的存在相一致的。表 6.7 列出了若干镧系金属六硼化物的磁矩^[1]。

表 6.7 若干镧系金属六硼化物的磁矩

	YB_6	LaB_6	CeB_6	PrB_6	NdB_6	SmB_6	GdB_6	YbB_6
μ 实验 / BM	0	0	2.61	3.37	3.63	2.52	7.67	4.58
μ 计算 (M^{3+}) / BM	0	0	2.56	3.62	3.68	1.60	7.94	4.50

从电学性质来看,有相当一部分金属硼化物的电阻系数比较小,类似于金属。除表 6.6 中所列的一些金属硼化物外,还有如 Ni_3B ($\rho = 25.5 \mu \text{ ohmcm}$)、VB ($\rho \sim 35 \mu \text{ ohmcm}$) 和 CrB、NbB ($\rho \sim 65 \mu \text{ ohmcm}$) 等电阻系数也比较小。NbB 在相当高的温度 (8.25 K) 下会变成超导体,另外,还有几个多金属硼化物也能在 1.28 K 以上的温度下检出超导性,如 Ta_2B 、 Nb_2B 、 Mo_2B (4.74 K)、 W_2B (3.10 K) 和 Ru_2B_3 (2.58 K) 等。

许多金属二硼化物的热电功率、Hall 常数和电阻系数都已在参考文献[6]中被列成表,它们的 Hall 常数都是负值(电子导电

性),尤其是 TiB_2 、 ZrB_2 和 HfB_2 的值特别大。它们的电阻系数都在 $10\text{--}70\mu\text{ Ohm cm}$ 范围内。

金属六硼化物有些是半导体,有些有金属性。在室温下,碱土金属六硼化物的电阻系数比较大 ($\rho = 80\text{--}220\mu\text{ Ohm cm}$),能带隙约为 0.4eV (CaB_6 和 SrB_6) 和 0.1eV (BaB_6),Hall 常数的大小提供了这些六硼化物的传导电子数 (0.05 至 0.08 个/每个金属原子),证实了前面所述的成键分析是对的。对比之下,镧系金属六硼化物(除 Sm 外)在室温下的电阻系数就相当小了($\rho = 20\text{--}40\mu\text{ Ohmcm}$),类似于金属,而且可以预料,它们的传导电子数大约是 1 个/每个金属原子。镧系金属六硼化物还有一个重要性质是具有很低的功函数(或逸出功),这种性质使它们可以应用于电子装置。

3.4.2 化学性质^[1]

金属硼化物的化学性质,和物理性质一样,在许多方面相似于相应金属的碳化物、氮化物、硅化物和磷化物。周期系 IA、IIA 和 IIIB 族(包括镧系和锕系)金属的硼化物往往可被水分解而生成硼的氢化物,可是,IVB—VIB 族过渡金属的硼化物则趋于耐高温和化学惰性。由于对金属硼化物的化学性质了解得比较少,所以这方面的资料不够多,且无系统。再说,过去的许多工作是用不纯的材料来做的,所提供的资料往往不可靠,有些甚至是有矛盾的。

硼化物的一般特征是化学惰性,特别是对非氧化性试剂更是如此。在氧化剂存在下,硼化物的惰性是随着硼含量的增加而增强的。另外,它们的反应性能不仅取决于纯度,而且还与样品的粉碎程度有关。现将金属硼化物在酸溶液中的溶解(反应)情况汇列在表 6.8 中^[1],供参考。

对盐酸和硫酸来说,大约可作如下的概括:

- ① 主族元素硼化物的耐蚀能力,随着硼含量的增加而增强;
- ② 过渡金属硼化物的耐蚀能力,随着金属原子的原子序数增加而增强。

表 6.8 金属硼化物在酸溶液中的溶解情况

盐 酸		硫 酸		硝 酸	
溶解	不溶解	溶解	不溶解	溶解	不溶解
	NaB_6		NaB_6	$\text{Be}_2\text{B}_3, \text{BeB}_2$	
$\text{Be}_2\text{B}_3, \text{Be}_2\text{B}$	$\text{BeB}_3, \text{BeB}_6$	Be_2B	$\text{BeB}_2, \text{BeB}_6$	$\text{BeB}_3, \text{BeB}_6$	
$\text{MgB}_2, \text{MgB}_4$	$\text{MgB}_6, \text{MgB}_{12}$	MgB_3	$\text{MgB}_6, \text{MgB}_{12}$	MgB_3	
AlB_2	AlB_{12}		AlB_{12}	AlB_{12}	
	$\text{M}^{\text{II}}\text{B}_6, \text{LnB}_6$		$\text{M}^{\text{II}}\text{B}_6, \text{LnB}_6$	$\text{M}^{\text{II}}\text{B}_6, \text{LnB}_6$	
$\text{ThB}_4, \text{UB}_4$	$\text{ThB}_6, \text{UB}_{12}$	$\text{ThB}_4, \text{UB}_4$	$\text{ThB}_6, \text{UB}_{12}$	$\text{ThB}_4, \text{ThB}_6$	
$\text{TiB}_2, \text{ZrB}_2$	$\text{TiB}_3, \text{ZrB}_2$	$\text{TiB}_2, \text{ZrB}_2$	$\text{TiB}_3, \text{ZrB}_2$	$\text{TiB}_3, \text{ZrB}_2$	
VB_2	$\text{VB}_3, \text{NbB}_3, \text{TaB}_2$	VB_2	$\text{VB}_3, \text{NbB}_3, \text{TaB}_2$	VB_3, VB_2	$\text{NbB}_3, \text{TaB}_2$
$\text{Cr}_4\text{B}_3, \text{Cr}_2\text{B}_3$		$\text{Cr}_4\text{B}_3, \text{Cr}_2\text{B}_3$		$\text{Mo}_2\text{B}_3, \text{MoB}$	$\text{Cr}_4\text{B}_3, \text{Cr}_2\text{B}_3$
$\text{Cr}_3\text{B}_3, \text{Cr}_3\text{B}_{22}$		$\text{Cr}_3\text{B}_3, \text{Cr}_3\text{B}_{22}$		$\text{Mo}_3\text{B}_3, \text{Mo}_2\text{B}_3$	$\text{Cr}_3\text{B}_3, \text{Cr}_3\text{B}_{22}$
$\text{CrB}_2, \text{Cr}_2\text{B}_4$		$\text{CrB}_3, \text{CrB}_4$			$\text{CrB}_2, \text{Cr}_2\text{B}_4$
CrB_2		CrB_2		Mo_2B_3	CrB_2
$\text{MoB}, \text{Mo}_3\text{B}_4$	$\text{Mo}_2\text{B}_3, \text{W}_2\text{B}_3$	$\text{Mo}_2\text{B}_3, \text{MoB}$	$\text{MoB}, \text{Mo}_2\text{B}_3$	$\text{WB}_3, \text{W}_2\text{B}_3$	
Mo_2B_3	$\text{WB}_3, \text{W}_2\text{B}_3$		W_2B_3	$\text{MnB}_3, \text{MnB}_2$	
$\text{MnB}_3, \text{MnB}_2$	CoB_3, NiB	$\text{MnB}_3, \text{MnB}_2$	CoB_3, NiB	$\text{CoB}_3, \text{Fe}_2\text{B}_3, \text{FeB}$	
$\text{Fe}_2\text{B}_3, \text{FeB}$	Pt_2B_3	Fe_2B	$\text{FeB}_3, \text{Pt}_2\text{B}_3$	$\text{Ni}_2\text{B}_3, \text{NiB}$	

注: M^{II} 代表碱土金属; Ln 代表镧系金属。

就所有研究过的金属硼化物来说,除 Cr 的硼化物外,它们都能被硝酸溶解,而 Cr 的硼化物只能与沸热的硝酸反应,这与金属 Cr 对硝酸有钝化作用一致的。氢氟酸可以侵蚀低级硼化物(如 VB_2 、 FeB 、 CrB 、 Cr_3B_4 和 UB_4),但对大多数较高级的硼化物(如 TiB_2 、 VB_2 、 Pt_2B_3 、 LnB_6 、 ThB_6 和 UB_{12})没有作用。所有硼化物都能溶解在诸如王水、硝酸和硫酸、硝酸和过氧化氢等这样一些氧化性混合酸中。

大多数硼化物能耐抗水溶性碱,但有一些(如 TiB_2 、 ZrB_2 、 VB 、 VB_2 、 NbB_2 、 Mo_2B_3 和 MnB_2)可以缓慢地同碱溶液作用。有报道说 MnB 和 MnB_2 不仅会与氨水反应,甚至还会与水反应。

金属硼化物往往可与无水酸反应。例如:在 200°C 下 CrB_2 和 NiB 与盐酸吡啶反应,可分别生成 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{CrCl}_3$ 以及 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{NiCl}_2$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{NiCl}_4$ 的混合物。同样地,熔融的盐酸苯胺可与 NiB 反应生成聚合的 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{NiCl}_2$ 。有一些反应产物是很特别的,例如 VB_2 与无水醋酸和苯甲酸反应,将生成成桥的二聚钒(III)羧酸盐。氯磺酸在 140°C 时可与 VB_2 、 NbB_2 、 CrB_2 和 CaB_6 完全起反应,产生 SO_2 和 HCl ,同时伴有 SO_2Cl_2 和 Cl_2 产生,而这些金属化合物则分别变成 VCl_4 、 Nb_2O_5 、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 CaSO_4 。无水氟化氢在 225°C 时可与 CaB_6 、 TiB 、 MnB 和 MoB 反应。在赤热时, MB_6 、 CrB 、 MnB 和 MnB_2 可与无水氯化氢反应, ThB_4 同无水 HCl 的反应温度可稍为低一些,产物往往是 H_2 、 BCl_3 和低价的金属氯化物。

各类硼化物都能与氟剧烈地反应,但与其它卤素的反应将缓慢得多,有时往往还需要给以强烈加热。

许多硼化物像它们的母体元素一样,在室温下可以不受空气的氧化。而在加热时,所有硼化物都能被空气氧化,不过,氧化速度差别很大,将取决于它们的纯度、粉细程度、有关金属的性质以及是否形成氧化物或硼酸盐保护层。反应温度处于 $400-1700^\circ\text{C}$ 范围内,反应温度的高低顺序为: $(\text{CoB}, \text{NiB}) < (\text{FeB}, \text{Fe}_2\text{B}, \text{WB}) < (\text{MoB}) < (\text{W}_2\text{B}, \text{VB}_2) < (\text{MnB}_6, \text{NbB}_2, \text{TaB}_2, \text{MoB}_2) < (\text{TiB}_2, \text{ZrB}_2, \text{HfB}_2) < (\text{CrB}, \text{CrB}_2)$ 。由于单质硫与硼化物作用不会生成保护层,所以在 $400-700^\circ\text{C}$ 时,反应即可迅速进行,生成 B_2S_3 和金属硫化物。

各类硼化物也有耐氮化的性质,如碱土金属六硼化物在高温下可以不受氮和氨的作用,而 CaB_6 至少在 2000°C 时还是稳定的。有报道说,在铍的硼化物表面上有一层 Be_3N_2 保护层,因而它们对氮和氨相当稳定,但尚未能检出氮化硼的存在。人们对 Cr 、 Fe 、

和W的硼化物在氨气中的氮化作用进行了仔细的研究后指出：产物是氮化硼和金属氮化物的混合物，金属氮化物的组成取决于反应温度而不是原材料。

在制备金属硼化物时，石墨通常是在所需高温下能保持足够机械强度的唯一材料，所以了解碳和金属硼化物之间的反应条件是相当重要的。据报道，有些硼化物在同碳一起加热时会转变成相应的碳化物。例如铍的硼化物会转变成 Be_3C ，当硼含量升高时，这种转变反应就要求较高的温度。钨的各种硼化物同碳一起加热时，会全部转变成 WB 。碱土金属六硼化物至少可以稳定到 2000°C 而 ZrB_2 可以稳定到 1600°C 。

现将各类金属硼化物与熔融的氢氧化物、氧化物、过氧化物、氧化性盐类和非氧化性盐类的反应情况概括在表 6.9 中^[1]，以供参考。

表 6.9 金属硼化物与熔融的氢氧化物、氧化物、过氧化物和盐类的反应情况(+表示反应;×表示不反应)

硼化物	M_2CO_3	MOH	MHSO_4	MNO_3	MClO_3	MO_2	PbO_2
$\text{BeB}_2, \text{BeB}_6$	+						
CaB_6	+	+	+	+		+	+
LnB_6	+	+	+	+		+	+
ThB_4		+					
$\text{UB}_{12}, \text{UB}_{10}$						+	+
$\text{TiB}_2, \text{VB}_2$	+	+	+			+	+
NbB_2	+	+					
TaB_4		+					
Cr_3B_2	+	+		+			
CrB		+	+		+	+	
Mo_2B		+					
MnB	+						
FeB_2, CoB	+	+		+	+		
Pt_2B_3	+	+		×	+		

据报道，有几个硼化物是不受卤化物和氰化物这样一些非氧

化性熔盐侵蚀的,同样,有一些硼化物(如 TiB_2 、 ZrB_2 、 CrB_2 等)是可以不受那些不易形成硼化物的熔态金属(如 Cu 、 Zn 、 Mg 、 Al 、 Sn 、 Pb 、 Bi 等)侵蚀的。总之,除了在氧化条件下之外,金属硼化物都是化学惰性的。

3.4.3 硼化物的用途^[1]和硼合金^[7]

硼化物在工业上有广泛的用途,这是由它们的特殊物理性质和化学性质决定的。大批生产的硼化物几乎都是耐高温的粉剂。由于它们难熔、坚硬和难延展,所以在加工成型时只能采用粉末冶金工艺和制陶技术。

过渡金属硼化物如 TiB_2 、 ZrB_2 和 CrB_2 等,可用来做涡轮机的叶片、燃烧室衬里、火箭喷嘴、烧蚀挡板以及磁流体发电的电力发生部件。对于熔融的金属、矿渣和盐类有耐蚀性,所以有些硼化物或表面涂硼化物的金属可用来做高温反应容器、蒸发舟、坩埚、泵片、热电偶套和冶炼炉的风阻。有些金属硼化物在高温下可耐化学腐蚀,并有良好的导电和导热性,因此有人建议用它们来做铝电解槽的阴极、静电沉淀器中的电极导线、热交换材料和高温电接触器。沉淀出来的镍和钴的硼化物,可以做氯化反应或脱氢反应的多相催化剂,它们的活性可以和 Raney 镍相媲美,但不自燃,并具有高度的抗疲劳性。

有些富硼硼化物可以做半导体材料。 CaB_6 砖是很便宜的中子防护板。在生产高导电硼时, CaB_6 是有效的去氧剂。在铝中分散 50% 的 TiB_2 可以形成一种高强度、低膨胀性的特种合金。

在此要提一下碳化硼的用途。它是一种优质磨料,其硬度稍次于金刚石。有时,碳化硼也可用来做喷砂器的喷管、制动器和离合器的材料以及高温轴承。碳化硼还广泛地被用来做合成金属硼化物、三氯化硼和硫化硼的原料。另外,它和其它硼化物常在核动力工业中做控制材料和防护材料。

硼除了与金属形成金属硼化物外,还可与一些金属和非金属形成硼合金。硼合金在黑色冶金和有色冶金工业中有着广泛的用

途。例如硼铁是炼钢时的去氧剂和硼加入剂；在钢中含 0.001% 以下的硼时，就可增加淬硬性。又例如碳化硼(含铁)合金和锰硼(含铁)合金都是有色合金冶炼中的清洁剂和去氧剂；硼化钙(含铁、碳)合金是冶炼高导电铜和其它铜合金的去氧剂；镍硼(含碳、铝、硅)合金是冶炼镍基高温合金的去氧剂等等。现将一些常见的硼合金及它们的组成介绍于下：

碳化硼合金：52—58% B，32—39% C，其余是铁；

硼化钙合金：40—45% B，30—35% Ca，14—18% C，其余是铁；

硼铁合金：10—14% B，其余是铁；

硼铁合金：17.5% B(最低量)，1.5% Si，0.5% C，0.5% Al，其余是铁；

硼铁合金：19.0% B(最低量)，其余是铁；

锰硼合金：17.5% B，75% Mn，3% C，1.5% Si，其余是铁；

镍硼合金：15—18% B，1.5% Si，1.0% Al，0.5% C，其余是镍；

硅铁合金(硼轴承)：0.04—0.08% B，47—51% Si，其余是铁；

铁钛合金(硼轴承)：0.33% B，27—32% Ti，2.25% Si，1.5% Al，0.15% Cu，0.10% C，0.03% P，其余是铁；

铁钛合金(硼轴承)：0.11—0.15% B，66—68% Ti，3.50% Al，0.10% C，0.10% Si，0.10% Cu，0.03% P，其余是铁；

铁锆合金(硼轴承)：0.2—0.5% B，50—60% Zr，10—13% Al，8.0% C，0.8% Mn，0.5% Si，其余是铁；

Borosil 合金：3.5% B，43% Mn，其余是铁；

Carbortam 合金：1.5% B，1.70% Ti，6.0% C，3.0% Si，1.5% Al，其余是铁；

Grainal No.1 合金：0.2% B，25.0% V，15.0% Ti，10.0% Al，其余是铁；

Grainal No. 79 合金：0.5% B，20.0% Ti，13.8% Al，8.0% Mn，5.0% Si，4.0% Zr，其余是铁。

参 考 文 献

- [1] N. N. Greenwood, 11. Boron in "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1, Eds. J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon (1973).
- [2] V. P. Sorokin, P. I. Gavrilov, E. V. Levakov, *Zh. Neorg. Khim*, 22(3), 595 (1977).
- [3] W. Jung, B. Schmidt, *Naturwissenschaften*, 63(12), 583(1976).
- [4] L. L. Moisecko, V. V. Odintsov, G. A. Ivashina, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz.* 20(5), 159(1977).
- [5] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Interscience (1972).
- [6] E. Post, Chapter 5 in "Boron Metallo-Boron Compounds and Borates", Ed. R. M. Adams, Interscience (1964).
- [7] Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed., Vol. 3, Interscience (1964).

6.4 硼烷及其衍生物

4.1 概 论^[1,2]

硼可以形成一系列共价型氢化物, 由于这些氢化物在性质上类似于碳的氢化物(“碳烷”即烷烃)和硅的氢化物(硅烷), 所以把它们叫做硼烷。

人们对硼烷的研究大约始于 1912 年前后, 到了 1933 年已有专题评论发表。五十年代以来, 由于高能燃料的研究以及应用现代技术如红外光谱、核磁共振谱等研究硼烷类化合物的结构, 使硼烷化学有了新的发展。目前确知的硼烷中性分子已超过二十种, 包括: B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_5H_{11} 、 B_6H_{10} 、 B_6H_{12} 、 B_6H_{14} 、 B_6H_{16} 、 B_6H_{18} 、 B_7H_{15} 、异- B_7H_{15} 、 $B_{10}H_{14}$ 、 $B_{10}H_{16}$ 、 α - $B_{10}H_{18}$ 、 β - $B_{10}H_{18}$ 、 $B_{10}H_{20}$ 、 $B_{14}H_{18}$ 、 $B_{14}H_{20}$ 、 $B_{16}H_{20}$ 、 $B_{18}H_{22}$ 、异- $B_{18}H_{22}$ 和 $B_{20}H_{16}$ 等; 其中, 1933 年时确认的只是前五种和 $B_{10}H_{14}$ 。

除了中性分子外, 还有大量的多种多样的硼烷阴离子。这些阴离子大体上可分为三类:

(1) $B_nH_n^{2-}$ 系列的阴离子。

已确知的这类阴离子有 $B_5H_5^{2-}$ 、 $B_7H_7^{2-}$ 、 $B_8H_8^{2-}$ 、 $B_9H_9^{2-}$ 、 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 、 $B_{11}H_{11}^{2-}$ 和 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 等。这些离子的结构都是完整的硼原子多面体闭合结构, 内部的成键相似于它们相应的中性硼烷分子。

(2) 由已知(或假设)的硼烷通过脱质子作用或 H^- 离子加成作用, 从结构上或化学上衍生出来的阴离子。

这类阴离子包括 BH_4^- 、 $B_2H_7^-$ 、 $B_3H_8^-$ 、 $B_4H_7^-$ 、 $B_5H_8^-$ 、 $B_5H_{10}^-$ 、 $B_6H_9^-$ 、 $B_6H_{12}^-$ 、 $B_6H_{14}^-$ 、 $B_{10}H_{13}^-$ 、 $B_{10}H_{12}^{2-}$ 、 $B_{10}H_{14}^{2-}$ 、 $B_{10}H_{15}^-$ 、 $B_{11}H_{14}^-$ 和 $B_{11}H_{13}^{2-}$ 等。

(3) 由连接的氢化硼单元衍生出来的阴离子。

这类阴离子包括 $B_{18}H_{21}^-$ 、 $B_{20}H_{18}^-$ (有两种异构体)、 $B_{25}H_{19}^-$ (有两种异构体)、 $B_{26}H_{18}^-$ (有三种异构体)和 $B_{24}H_{15}^-$ 等。

在硼烷阴离子中, 如有一个或多个 B^- 被等电子的碳原子代替, 便形成一系列碳硼烷, 如 $B_nC_2H_{n+2}$ 。但是, 还有许多碳硼烷如 $B_4C_2H_6$ 等在硼烷阴离子系列中是没有类似物的。目前, 碳硼烷已经发展到有数千个化合物, 形成了一个相当广阔的领域。

除碳硼烷外, 还有氮硼烷、磷硼烷和硫硼烷等其它杂原子硼烷类衍生物, 在此就不列举了。总之, 硼烷及其衍生物是一个非常广泛、复杂和多变的化学领域, 它们不仅有特别的制备方法、性质和用途, 而且在结构上还自成体系, 形成了一个独特的以硼原子簇多面体为基础的化合物结构种类。在所有的硼原子簇多面体中, 最重要的多面体是由十二个硼原子构成的 B_{12} 二十面体。大多数硼烷及其衍生物的结构几乎都可看成是 B_{12} 二十面体的碎片或碎片连接体。

4.1.1 硼烷及其衍生物的命名

硼烷及其衍生物的命名是一个比较复杂的问题, 参考文献[3]已详细地提出了一个有关硼烷及其衍生物的命名法建议, 在此仅作如下几点概要的介绍和说明。

(1) 硼烷分子中的硼原子数目, 在英文名称里是通过一个拉丁词头来表示的, 在中文名称里可以用天干或数字来表示, 氢原子数目都可用名称后面圆括号里的阿拉伯数字来表示。例如: B_5H_9 的英文名称是 pentaborane (9), 中文名称是戊硼烷 (9); $B_{16}H_{20}$ 的英文名称是 hexadecaborane (20), 中文名称是十六硼烷 (20)。

(2) 具有闭合结构(即硼骨架是完整的多面体, 所有的棱面都是三角形的结构)的硼烷及其衍生物, 英文名称常用斜体字词头“*clos-*”来标明; 中文名称前可用“闭式-”来标明。

非闭合结构的 B_nH_{n+4} 系列, 英文名称常用斜体字词头“*nido-*”来标明; 中文名称前可用“巢式-”来标明。例如, $B_{10}H_{14}$ 的英文名称是 *nido-decaborane* (14); 中文名称是巢式-癸硼烷 (14)。

非闭合结构的 B_nH_{n+6} 系列, 英文名称常用斜体字词头 “*arachno-*” 来标明; 中文名称前可用“网式-”来标明。例如, B_5H_{11} 的英文名称是 *arachno-penta borane* (11); 中文名称是网式-戊硼烷(11)。

由两个或两个以上较简单的结构单元连接而成的硼烷, 英文名称叫做 *conjuncto-borane*; 中文名称叫做联式-硼烷。例如, $(B_5H_9)_2$ 的英文名称是 *conjuncto-decaborane* (16); 中文名称是联式-癸硼烷(16)。

(3) 有取代基的硼烷, 取代基将依次列入名称中, 类似于碳烷。例如 $B_{10}H_8I_2$ 的英文名称是 *decaiodo-decaborane* (14); 中文名称是十碘(代)癸硼烷(14)。

(4) 硼原子的编号, 对于巢式和网式硼烷来说, 是根据分子的平面投影图(从骨架结构敞口部分的对面来观察而绘制的), 如图 6.23 所示, 从十二点钟位置(即图内第一个编号处)开始, 先内后外地顺时针方向编号。

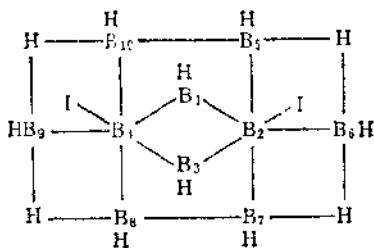


图 6.23 $2,4-I_2B_{10}H_{12}$; 2,4-二碘代癸硼烷(14)

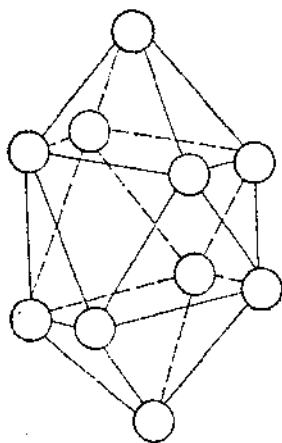


图 6.24 闭式- $B_{10}H_{12}^{2+}$ 离子

对于闭合硼烷来说, 如图 6.24 所示, 在垂直于最长最高次轴的各个平面内相继依次进行硼原子编号; 在每个垂直于这个对称

轴的平面内,编号都从同一个包含这个轴的参考平面开始,依顺时针方向进行。这个编号规则,也适用于增加一个骨架原子就变成闭式结构的硼烷,只要闭式结构有多于三个垂直于最高次对称轴的原子平面。

(5) 符号和数字的用法仿照标准的有机化学命名法。

(6) 在 BH_2 基或有取代的 BH_2 基中,对于那些指向背离母体多面体中心的氢原子或取代基,在英文名称里常标以斜体字词头“*exo-*”,而其余的则标以“*endo-*”;中文名称里可分别用“外-”以及“内-”来表示。成桥的取代基用“ μ ”来标明。

(7) 硼烷阴离子及其衍生物的名称一般按照配位化合物的命名原则来命名。不论 B—H 键有无极性,均称“hydro-”,即“氢合”某硼酸根(习惯上略去合字)。离子的电荷,可表示在名称词尾的圆括号内。为了明了,在某硼酸根的英文名称前常添加 *nido-*、*arachno-*、*closa-* 和 *conjuncto-* 等斜体字词头;中文名称里则可分别添加巢式-、网式-、闭式-和联式-等词头。例如:

$\text{B}_{10}\text{H}_{12}^-$ 的英文名称是 decahydro-*closa*-decaborate (2-), 中文名称是十氢合-闭式-癸硼酸根(2-)。

$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 的英文名称是 sodium decahydro-*closa*-decaborate (2-), 中文名称是十氢合-闭式-癸硼酸(2-)钠(或二钠)。

$\text{K}_2[\text{Zn}_3(\text{BH}_4)_8]$ 的英文名称是 potassium octakis (tetrahydroborato)-trizincate (2-), 中文名称是八个四氢硼酸根合三锌酸(2-)钾(或二钾)。

(8) 碳硼烷作为硼烷的一种含杂原子的衍生物,其命名法基本上与硼烷相同;碳原子的编号方法,一般来说也同硼原子一样,但在名称中要把碳原子的位置标明并尽可能给予最低的编号。不过,在文献中常出现许多编号不一致的名称。现仅举三例来说明一下碳硼烷的一般命名法:

1) 闭式-1,2- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ (图 6.25) 的英文名称是 1,2-dicarba-*closa*-hexaborane (6); 中文名称是 1,2-二碳代-闭式-己硼烷(6)。在这个命名中,以己硼烷(6) $[\text{B}_6\text{H}_6]$ 作为假想母体,有两个

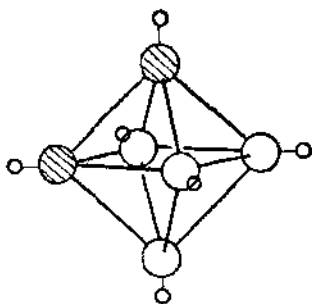


图 6.25 闭式-1,2- $C_2B_4H_6$

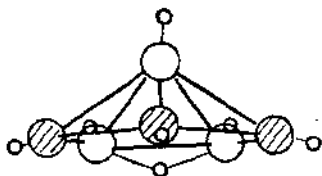


图 6.26 巢式-2,3,6- $C_3B_3H_7$

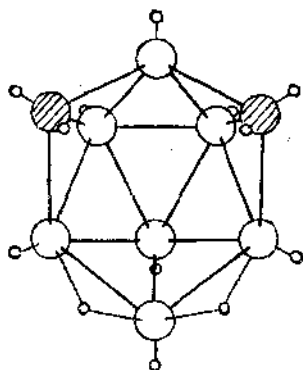


图 6.27 网式-1,3- $C_2B_7H_{11}$

B 原子被两个 C 原子所代替,碳原子处在 1,2 位置上。

2) 巢式-2,3,6- $C_3B_3H_7$ (图 6.26) 的英文名称是 2,3,6-tricarba-*nido*-hexaborane (7); 中文名称是 2,3,6-三碳代-巢式-己硼烷(7)[有时也称 1,2,3 (或 2,3,4)-三碳代-巢式-己硼烷(7)]。

3) 网式-1,3- $C_2B_7H_{11}$ (图 6.27) 的英文名称是 1,3-dicarba-*arachno*-nonaborane (13); 中文名称是 1,3-二碳代-网式-壬硼烷(13)[也可以叫做 4,6-二碳代-网式-壬硼烷(13)]。

4.1.2 硼烷及其衍生物的结构和成键

硼烷类化合物是一类“缺电子化合物”,为了说明它们的结构,

人们提出了三中心两电子共价键的成键原理。这种原理认为在硼烷及其衍生物的分子或离子中，除了有正规的两中心两电子共价键外，还存在着三种型式的三中心两电子共价键： $B-H-B$ 硼

氢桥键（可表示为 $B \begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} B$ ）、闭合型的 $B-B-B$ 键（可表示为



和开口型（或桥式） $B-B-B$ 键（可表示为 $B \begin{array}{c} B \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} B$ ）。

根据这种成键原理，诺贝尔奖金获得者 Lipscomb 运用半拓扑学的方法成功地描述了许多已知几何构型的硼烷类化合物内部的成键方式，并且还预言了一些构型未知的分子和离子内部的成键情况^[4]。

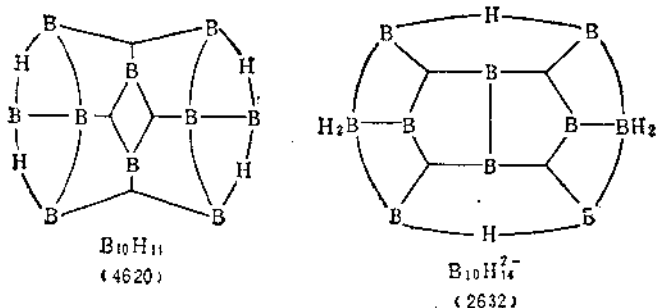


图 6.28 $B_{10}H_{14}$ 分子和 $B_{10}H_{14}^{2-}$ 离子的半拓扑结构

当硼烷的组成确定以后，用半拓扑学方法能够画出一种平面投影图。在这种图的下面，还常用圆括号列出硼烷中所含 BHB 键的数目 (s)，BBB 键的数目 (t)，正规 $B-B$ 键的数目 (y) 和 BH_2 基的数目 (x)，即 ($styx$)。图 6.28 是 $B_{10}H_{14}$ 分子和 $B_{10}H_{14}^{2-}$ 离子的半拓扑结构图。由这种图能一目了然地看出硼烷类化合物的成键方式。这种方法的一个基本假定是，每个硼原子至少形成一个正规的 $B-H$ 键，这个键在半拓扑图上是省略不画的。基于这个假定用代数方法也常能方便地确定 ($styx$)。这是因为，每个硼原

子可用于成键的原子轨道有四个 ($2s, 2px, 2py, 2pz$), 价电子有三个。在形成一个正规的 B—H 键后, 剩下三个成键轨道和两个价电子。如硼烷的分子式为 B_sH_{s+t} , 它能形成 s 个 BHB 键(每个键相当于两个 B 轨道, 一个 B 电子, 一个 H 原子), t 个 BBB 键(三个 B 轨道, 两个 B 电子), y 个 B—B 键(两个 B 轨道, 两个 B 电子), x 个 BH_2 基(相当于一个额外的 B—H 键, 合一个 B 轨道, 一个 B 电子, 一个 H 原子), 则必有电子数平衡 $s + 2t + 2y + x = 2p$, 轨道数平衡 $2s + 3t + 2y + x = 3p$ 和氢原子数平衡 $s + x = q$ 。解这三个联立方程, 并记住 s, t, y 和 x 都只能取非负整数, 由此得出的 $(styx)$ 只能是有限的几组。为唯一地确定成键方式, 不论是作半拓扑图还是采用代数方法, 有时必须考虑分子的对称性和化学性质。

定域两中心键和三中心键的概念, 在说明对称性较低或者具有多面体碎片结构的硼烷及其衍生物的成键时是比较成功的。可是, 对于那些对称性较高或者具有闭合多面体结构的硼烷及其衍生物(如 B_5H_9 、 $B_{10}H_{10}^-$ 和 $B_{12}H_{12}^-$ 等), 就不大合适了; 这时, 应该用一种在讨论富硼硼化物成键时曾经介绍过的更为通用的多中心分子轨道法来说明较为合适^[9]。在研究硼烷及其衍生物的结构方面, 研究成果一直在不断地有所发展^[6]。

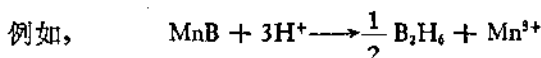
在研究高级硼烷、碳硼烷及它们的衍生物的结构时, 人们总结出一套规律: 即这类化合物(包括硼烷阴离子和碳硼烷阴离子)的骨架结构, 可以从它们所含的骨架成键电子对的数目推导出来; 成键电子对的总数减去分配给每个骨架原子的一个端梢 B—H 键或 C—H 键一对电子之后, 余下的电子对数目就是骨架成键电子对的数目; 就一种具有 n 个骨架原子的高级硼烷或碳硼烷(包括分子和离子)而言, 如果它的骨架成键电子对数目为 $(n+1)$ 时, 它将采取闭合结构, $(n+2)$ 和 $(n+3)$ 时, 则将分别采取巢式和网式结构^{[7][8]}。

4.2 乙硼烷(6) B_2H_6

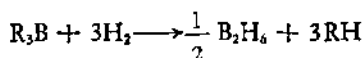
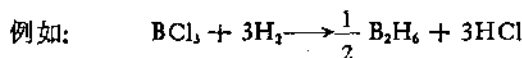
4.2.1 制备^{[1][2]}

制备乙硼烷(6)一般有六类方法:

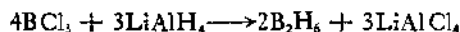
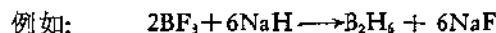
(1) 用质子(H^+)进行阳离子取代作用。



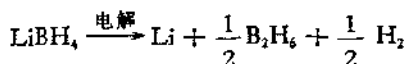
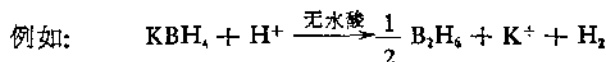
(2) 用单质氢(H_2)进行氢化反应。



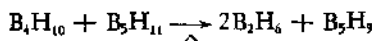
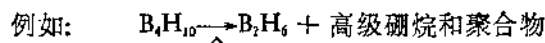
(3) 用金属氢化物和复合氢化物(H^-)进行阴离子取代作用。



(4) 通过质子迁移作用或电解作用,从 BH_4^- 离子中脱去 H^- 。

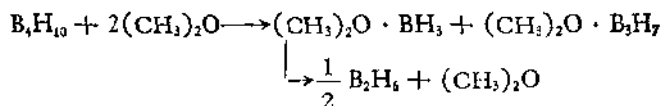


(5) 高级硼烷的热降解。



(6) 通过配位作用使高级硼烷降解。

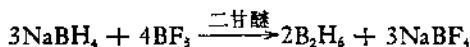
例如:



最初,人们是通过热分解硼化镁的水解产物 B_4H_{10} 来制备 B_2H_6 的;后来,采用下列反应制得了纯度为 90—95% 的 B_2H_6 :

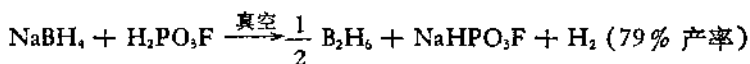
$$3LiBH_4 + (C_2H_5)_2O \cdot BF_3 \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} 2B_2H_6 + 3LiF + (C_2H_5)_2O$$

为了避免使用挥发性醚类和产生副产物 (C_2H_5F) ,有人用二甘醚(diglyme; $(CH_3O \cdot CH_2CH_2)_2O$) 代替乙醚作溶剂,用便宜的 $NaBH_4$ (或 KBH_4) 代替 $LiBH_4$ 来制备 B_2H_6 :



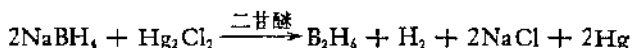
但因只有 4/7 的硼转化为 B_2H_6 ,因而结果是不能令人满意的。

在实验室里,通过无水酸对 $NaBH_4$ (或 KBH_4) 进行质子迁移作用,也可方便地制取 B_2H_6 。例如:



如果用无水硫酸,则将会被部分地还原成 SO_2 和 H_2S ;用无水磷酸时,产率为 70%。应该注意,所有这些反应都是强烈放热的,反应物过快混合都会引起危险的猛烈反应。

有一种制备 B_2H_6 的方法可以不用气态反应剂和挥发性醚类,也可以不要加热:



产品较纯,产率可达 98%,溶剂和汞都可回收。另外还有一些便于发生和计量、可用于硼氢化反应和其它反应的乙硼烷制法,在此就不再列举了。

4.2.2 分子结构和物理性质^[1]

乙硼烷(6)的分子结构和分子内部的电荷分布如图 6.29 所示,这是一种由两个对称的三中心 BHB 氢桥键所构成的分子。其中两个硼原子各用两个 sp^2 杂化轨道分别与两个氢原子的 $1s$ 轨道重叠而成两个互为 $\sim 120^\circ$ 角的 σ 键(B—H 键),这四个键同处在一个平面上,共用 8 个成键电子,每个硼原子又用第三个 sp^2 杂化轨道和余下的一个 p 轨道组合而成两个轨道 ϕ ,一个指向平面的上

边,一个指向平面的下边,分别与一个“桥氢”原子的 $1s$ 轨道对称地组合而成两个成键 BHB 分子轨道,构成两个三中心 BHB 桥键,并正好用上其余的 4 个价电子。

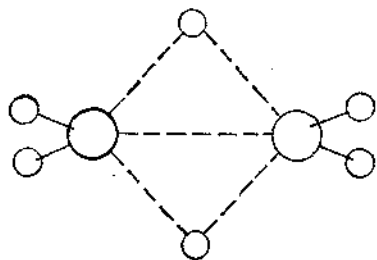


图 6.29 B_2H_6 的分子结构

在这个结构中,两个硼原子之间的距离虽然与单质硼内的 $B-B$ 键很相近,但二者没有直接成键,而是通过两个 BHB 桥键连接在一起的。所以它们之间不能旋转。

B_2H_6 是一种无色气体,在常压于 $180.6K$ 液化,它至少有两种晶状变体:低温的 α 型和高温的 β 型,二者的转变温度大约是 $60K$ 。现将它的物理性质和热力学性质汇列在表 6.10 中^[1]。

B_2H_6 在二甘醚 (diglyme) 中的溶解度为: $7.4mg/g$ 溶剂 ($20^\circ C$, $1atm$); $29.5mg/g$ 溶剂 ($20^\circ C$, $5.01atm$)。下面一些数据是它在其它溶剂中的溶解度 ($20^\circ C$, $1atm$ 时每 ml 溶剂溶解 B_2H_6 气体的 ml 数):

硝基苯——24.7; 液体石蜡——10.02; 糠醛——10.52; 乙基溶剂——1.71; 硅酮——8.8; 二癸基酞酸酯——8.7; $(C_2H_5O)_2SiH$ ——4.7; $(C_2H_5O)_4Si$ ——5.8。 B_2H_6 在各种溶剂中的溶解热,一般是在 $4-209kJ/mol$ 范围内。

乙硼烷 (6) 虽然是一个吸热化合物,但相当稳定。如果 β -菱形硼的原子化热是 $562.7kJ/mol$, 则 B_2H_6 的原子化热是 $2397.9kJ/mol$ 。这就是说, B_2H_6 分子内的化学键是比较牢固的。根据间接法估算 $B_2H_6 \rightarrow 2BH_3$ 的离解能大约是 $92kJ/mol$, $B-H$ 键的平均键能大约是 $384.6kJ/mol$ 。

4.2.3 化学性质^[1,2]

乙硼烷 (6) B_2H_6 的化学性质相当活泼,即使是在室温或低于

表 6.10 B₂H₆ 的物理性质和热力学性质

性 质	数 据
熔点(°C)	-164.85
沸点(°C)	-92.59
液体密度 (g/cm ³)	0.4282 (沸点, 1atm.)
气体密度 (g/cm ³)	1.947×10^{-3} (沸点, 1atm.)
molar 体积 (cm ³ /mol)	64.67 (沸点, 1atm)
临界温度(°C)	16.71
临界压力 (atm)	39.52
临界体积 (cm ³ /mol)	166.9
气化热 (kJ/mol)	14.318 (沸点, 1atm)
气化熵 (J/mol · K)	79.287 (沸点, 1atm)
热函 (kJ/mol)	11.954 (25°C, 1atm)
熵 (J/mol · K)	232.00 (25°C, 1atm)
比热 C _p (J/deg · mol)	56.90 (25°C, 1atm)
热容商 C _p /C _v	1.1790 (25°C, 1atm)
生成焓 (kJ/mol)	35.6 (25°C, 1atm)
生成熵 (J/mol · K)	-171.42 (25°C, 1atm)
Gibbs 生成自由能 (kJ/mol)	86.61 (25°C, 1atm)
粘度 (N s/cm ²)	77.6×10^{-13} (26.85°C, 1atm)
表面张力 (N/cm)	18.32×10^{-7} (-120.3°C)
液体的介电常数	$2.3721 - 0.0027653T$
导热系数 (J/cm · s · K)	217.6×10^{-6} (26.85°C, 1atm)
磁化率	-2.1×10^{-8}
第二维里系数 (cm ³ /mol)	-227
Joule-Thomson 系数 (K/atm)	1.1088 (25°C, 1atm)

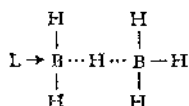
室温时, 它也可以与各种无机分子和有机分子起反应。这一方面是由于它是吸热化合物, 但更主要的是由于硼对氟、氧、氮、磷等这

些电负性元素有很大的亲合力。反应的结果，往往是 B—H 键和 BHB 桥键断裂而形成 B—F、B—O、B—N、B—P 等键。

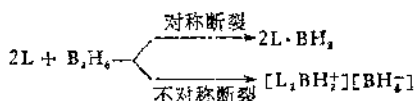
乙硼烷(6)的化学反应，从产物来看一般可概括为下列几类：加合反应；取代反应；加成反应(或硼氢化反应)；起还原作用的反应和其它反应。不过，这样的分类并不是绝对的，因为它们之间可能会出现重叠，更没有涉及反应历程。现通过一些实例来介绍一下它的各类反应：

(1) 加合反应

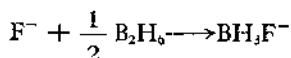
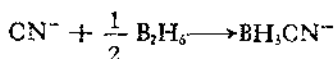
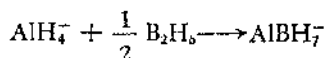
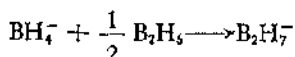
B_2H_6 可以与许多配位体形成单桥加合物，尽管这些化合物不一定可以分离出来。例如： $C_2H_5N \cdot B_2H_6$ ， $(C_2H_5)_2N \cdot B_2H_6$ ， $NH_3 \cdot B_2H_6$ ， $CH_3NH_2 \cdot B_2H_6$ 和 $(CH_3)_3N \cdot B_2H_6$ 等等。这些加合物的结构大概可以表示为：



不过，在正常情况下反应还会继续下去，进一步与第二个配位体作用，或者发生对称断裂的加合反应，或者发生不对称断裂的加合反应：



在对称断裂反应中，除中性分子外，各种阴离子也可以起配位基的作用。例如：

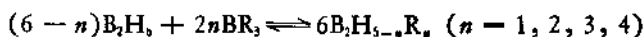


此外,与 SiH_3^- 、 GeH_3^- 、 RCO_2^- 、 CNO^- 、 R_2NCS^- 、 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 SCN^- 和 N_3^- 等阴离子还可进行生成不稳定加合物的对称断裂反应。 B_2H_6 还会与一些金属羰基阴离子进行显著的对称断裂反应,生成络合物。例如: $[(\text{CO})_5\text{MnBH}_3]^-$ 、 $[(\text{CO})_5\text{ReBH}_3]^-$ 和 $[(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBH}_3]^-$ 等。

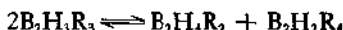
乙硼烷(6)与氨、甲胺和二甲胺可直接生成不对称断裂产物: $[\text{L}_2\text{BH}_2^+][\text{BH}_4^-]$ ($\text{L} = \text{NH}_3$ 、 CH_3NH_2 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$)。但三甲胺的不对称断裂产物 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2\text{BH}_2^+\text{BH}_4^-$, 要通过其它途径来制备。另外, B_2H_6 也能与二甲亚砜进行不对称断裂反应,生成 $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_2\text{BH}_2^+\text{BH}_4^-$ 。

(2) 取代反应

B_2H_6 分子中的端梢氢原子,可被一些有机基团取代而形成许多乙硼烷(6)的有机衍生物:



但要想取代桥氢原子形成五、六取代物,则总是会引起桥键的断裂而发生歧化作用。其它取代物如三取代物,也会发生歧化作用:

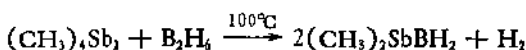


不过,这种歧化常常很慢,甚至还可将各个化合物通过低温精馏分离出来。

通过 B_2H_6 与有机金属化合物反应,也可在它的端梢移接上有机基团。例如:

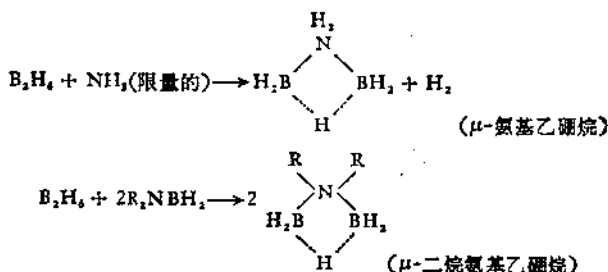


可是,有些有机金属化合物可使 B_2H_6 断裂桥键而放出 H_2 。例如:



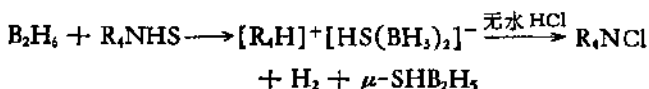
当然,烷基乙硼烷并非一定要直接通过 B_2H_6 来制备。

B_2H_6 与有限量的 NH_3 和 R_2NBH_2 ($\text{R}=\text{CH}_3$ 、 C_2H_5 等)在合适的条件下作用,可分别产生乙硼烷的桥式取代物:



μ -二甲胺基乙硼烷 (6) $[\mu\text{-(CH}_3)_2\text{NBH}_2]$ 也可通过 B_2H_6 与 $[(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2]^-$ 反应^[9]或别的方法^[9]来制得。在这些桥式取代物中, $\mu\text{-NH}_2$ 和 $\mu\text{-NR}_2$ 的结合比 BHB 桥键牢固, 例如 $\mu\text{-NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ 在加热时 BHB 键断开而失去 $\frac{1}{2}\text{B}_2\text{H}_6$, 但 $\mu\text{-NH}_2$ 结合将保存下来而形成聚合物 $(\text{H}_2\text{NBH}_2)_n$ 。通过气相热解 $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ 可以制得两个桥氢被取代的乙硼烷 $\mu\text{-}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{H}_4$ ^[10]; 从这个含有 B_2N_2 四元环的化合物在乙醚中于室温下与 LiH 反应要几个月之后才能产生 $\text{Li}[(\text{CH}_3)_2\text{NHB}_2]$ 来看^[11], 也说明 $\mu\text{-NR}_2$ 的结合是牢固的。

通过 B_2H_6 进行下列连续反应, 可制得 $\mu\text{-SHB}_2\text{H}_5$:



这是一种不够稳定的桥式取代物, 它的甲基衍生物 $\mu\text{-CH}_3\text{SB}_2\text{H}_5$ 也是已知的, 也是不够稳定的。

B_2H_6 的卤代作用只能发生在一个端梢 H 原子上, 不能发生在两个或两个以上的端梢 H 原子上, 更不能发生在“桥氢”原子上, 这可能是由于卤原子吸引电子的能力大, 会破坏 BHB 桥键所致, 故至今尚未能制得 $\text{B}_2\text{H}_5\text{F}$ 。在三种已知的卤代乙硼烷中, $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (熔点 -143°C , 外推沸点约为 -11°C) 最不稳定, 在空气中易自燃, 可通过在过量氢存在下对 BCl_3 进行放电作用来制备, 但就乙硼烷的取代作用而言, 可通过下列平衡来制取:



B_2H_5Br 和 B_2H_5I 同样可以通过 B_2H_6 和 BX_3 ($X=Br, I$) 之间的平衡来制备, 这种方法经改进后可使 80% 的 B_2H_6 转化成 B_2H_5X ^[12]. 对于 B_2H_5Br 来说, 还可通过单质 Br_2 对 B_2H_6 进行直接的取代反应来制备:

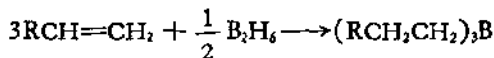


由于单质 Cl_2 对 B_2H_6 的反应太猛烈, 单质 I_2 对 B_2H_6 的反应太缓慢, 所以 B_2H_5Cl 和 B_2H_5I 二者都不宜用这种直接取代反应来制备。

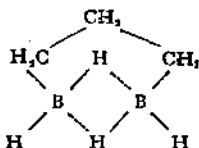
(3) 加成反应(或硼氢化反应)

在有机合成中, B_2H_6 是一种有多方面用途的反应试剂, 并且使用比较方便。 B_2H_6 的加成反应涉及范围较广, 在此只能择要介绍。

B_2H_6 在室温下能平稳而又迅速地与烯烃发生加成反应, 几乎定量地生成有机硼烷:

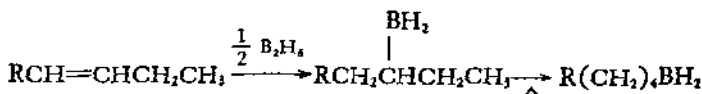


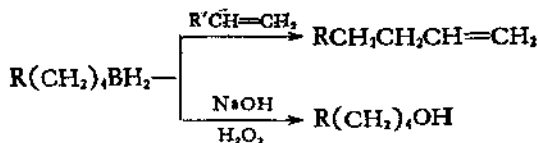
它还可以同共轭二烯的两个双键发生反应; 但是不能同芳环反应。与丙二烯反应时, 最初生成环状 1, 2-丙撑乙硼烷,



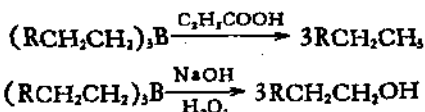
但很快就会聚合起来。乙炔也可以迅速地硼氢化, 并且三键还会进行双硼氢化作用。

内烯烃可以通过硼氢化作用之后先进行热异构化生成端梢硼烷, 然后再使它转化而成为具有端梢烯键的烯烃, 或水解而成为具有端梢羟基的伯醇:

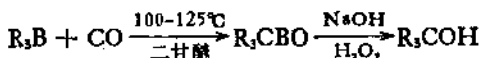




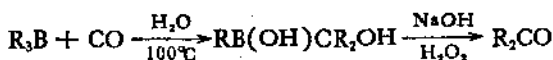
硼氢化作用的重要性在于能容易地提供有机硼烷, 而有机硼烷可使用于各种合成反应里。举例来说, 有机硼烷可与无水羧酸发生加质子分解作用, 生成饱和烃; 与碱性过氧化氢进行水解作用, 生成伯醇, 这两种产物所具有的碳原子数都同原先的烯烃碳原子数相等:



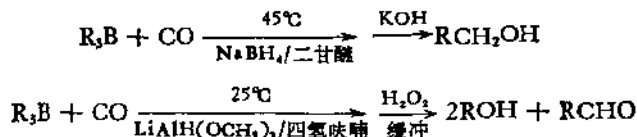
有机硼烷与 CO 在二甘醚中进行加热反应, 可使硼原子上的烷基转移给碳, 从而生成叔醇:



有机硼烷在水存在下与 CO 进行加热反应, 可生成链长超过原先烯烃两倍的醇:



在较低的温度下, 有 NaBH_4 或 $\text{LiAlH}(\text{OCH}_3)_4$ 存在时, 可生成伯醇或醛, 它们的链长都增加了一个碳原子:



此外, 有机硼烷 R_3B 还可被铬酸氧化成羧酸; 可与碱性硝酸银反应生成烷烃 $\text{R}-\text{R}$; 可与 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl}$ 和 I_2/OH^- 反应分别生成卤代烷 RCl 和 RI ; 可与 NH_2Cl 或氨基磺酸反应生成伯胺等等。

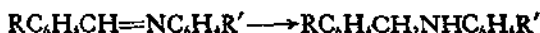
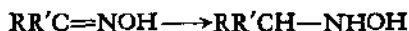
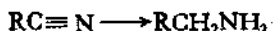
(4) 起还原作用的反应

B_2H_6 是一种亲电子还原剂, 它可优先对分子中电子密度高的

位置起作用。根据反应的最后效果来看，它的还原反应可概括为如下几种形式：

1) 加两个或四个氢原子之后，没有键断裂的还原反应。

这种还原反应几乎都是同它的加成反应联系在一起的。例如前面提到的 B_2H_6 可使烯烃和炔烃转化成烷烃，就是这种还原反应。对于异极的双键和三键， B_2H_6 的加成作用总是常规地将 BH_2 基加到电子较多的原子上去，如加到 $C=O$ 基的氧原子上去，加到 $C=N$ 基的氮原子上去。于是，通过加质子分解作用，醛变成伯醇，酮变成仲醇（在 BF_3 存在下，可能发生 $>C=O$ 完全被还原成 $>CH_2$ 的反应）；同样地，腈被还原成胺，脞被还原成 N -烷基脞胺，Schiff 碱被还原成仲胺：



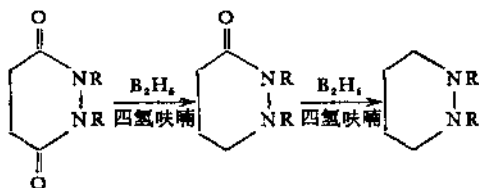
2) 加两个氢原子之后，有键断裂的还原反应。

这种还原反应基本上是发生在单键被还原时，当然，也是同它的加成反应联系在一起的。不过，对于 $C-C$ 键来说，除了具有空间张力的环丙烷外，在常况下几乎都不发生这种还原裂解。环氧化合物也会被还原裂解，但诸如四氢呋喃那样的环醚即使在加热下反应也非常缓慢。缩醛和缩酮都较易发生这种还原反应，其中的一个 $C-O$ 键将被裂解，生成醚和醇：



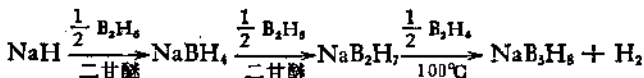
3) 脱除一个或几个氧原子的还原反应。

这种还原反应可以加氢原子也可以不加氢原子。例如：磷氧化物 $(C_6H_5)_3PO$ 和 $[(CH_3)_2N]_3PO$ 几乎都可定量地被还原成相应的磷 $(C_6H_5)_3P$ 和 $[(CH_3)_2N]_3P$ ；氧化吡啶可被还原成吡啶；芳族的亚硝基化合物都能被还原成胺。去氧加氢还原作用的又一个例子是下列反应：



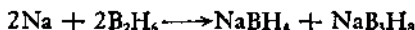
(5) 其它反应

B_2H_6 与碱金属氢化物在适当的溶剂中反应,可形成越来越复杂的硼氢酸盐:

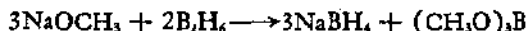


甚至可形成高级硼烷阴离子 $B_nH_n^{2-}$ 。在加压下有一种醚(如四氢呋喃)存在时, MgH_2 和 CaH_2 也可进行同样的反应。

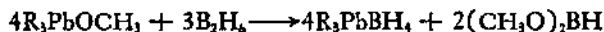
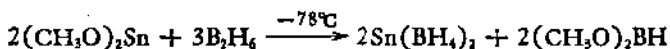
B_2H_6 与钠、钾和钙等金属的反应较缓慢,需要有好几天的功夫,但在一种醚存在下,可使反应变快:



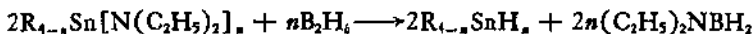
B_2H_6 在醚溶液中可与某些醇盐反应生成四氢硼酸盐,并将烷氧基转移给硼原子。例如:



这样的反应可用来制备新的四氢硼酸盐。例如:

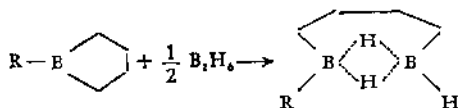


二烃氨基同样可以转移给硼原子:

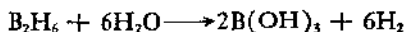


还有其它许多在硼化合物中引入 B—N 键的 B_2H_6 的反应,在此就不列举了。

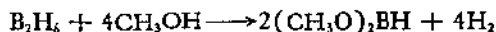
B_2H_6 与某些环状有机硼烷作用,会使环打开而引入 BH_3 。例如:



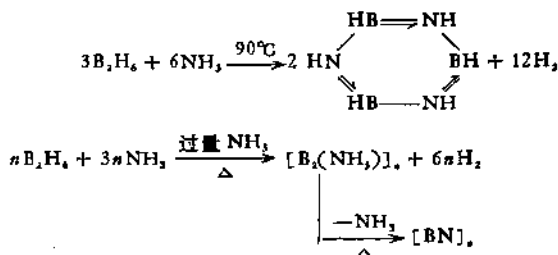
B_2H_6 在常温下与水反应生成硼酸和氢:



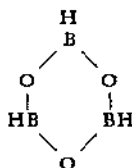
但在 -130°C 时, 形成 $B_2H_6 \cdot 2H_2O$, 其结构可能是 $(H_2O)_2BH_2^+BH_2^-$ 或 $H_2O \cdot BH_3$; 据报道, 它与甲醇和乙醇在低温下也有同样的反应^[3]. 不过, 在常况下 B_2H_6 可发生醇解作用:



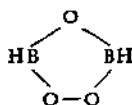
B_2H_6 与氨的作用, 除了在低温 (-120°C) 下可发生不对称断裂反应外, 在 90°C 下将会发生成环反应形成六元的硼氮环; 在加热和过量氨的作用下, 又会形成亚胺基硼聚合物, 进一步加热便生成氮化硼:



纯 B_2H_6 在室温下对于空气和氧是稳定的, 在空气中的闪点是 $145-150^\circ\text{C}$, 在氧中的闪点是 $130-145^\circ\text{C}$. 不过, 在温度超过 110°C 时已可进行缓慢的氧化反应了, 该反应历程尚未弄清, 可能是一种支链自由基历程. 在不同条件下, B_2H_6 的不完全氧化产物是 $H_3B_3O_3$ 和 $H_2B_2O_3$, 它们的结构式是:



$H_3B_3O_3$ 的结构三硼三氧环(3)



$H_2B_2O_3$ 的结构二硼三氧环(2)

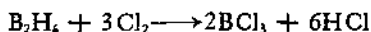
B_2H_6 在氧或空气中燃烧, 其单位重量的燃烧热仅次于 H_2 , BeH_2 和 BeB_2H_3 :





为此,乙硼烷(6)及其衍生物曾作为潜在的高能燃料和推进剂而被广泛地研究过。不过,由于各种技术困难,至今未实际采用。

B_2H_6 与氟的反应,即使在低温下也能自发地进行。与氯的反应,在常温下是爆炸性的,而且还会有一些单质硼析出;在较低的温度下,反应比较缓和,可定量地按下式进行:



与溴的反应,甚至在光照和加热下也比较缓慢,纯 B_2H_6 几乎不与碘反应。

除上述这些反应外, B_2H_6 还可在不同条件下进行热解和光解反应,转化成高级硼烷和硼烷阴离子,其中有些反应将在后面有关部分提到,在此不予列举了。

4.3 丁硼烷(10) B_4H_{10}

4.3.1 制备^[1,2]

B_4H_{10} 早先都是用酸分解金属硼化物来制备的,后来大多是通过热解 B_2H_6 来制备:



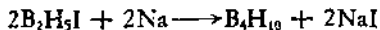
在大量氢气存在下,使 B_2H_6 在 100°C 时进行 10 分钟热降解反应,也可制取 B_4H_{10} :



将 B_2H_6 在 $0-25^\circ\text{C}$ 和 $1999.8-2666.4 \text{ Pa}$ 下进行 1 分钟受控的气相水解反应,可以定量地生成 B_4H_{10} :



通过碘代乙硼烷与金属钠的反应,也能制备 B_4H_{10} :



另外,利用多磷酸与 $(\text{CH}_3)_4\text{NB}_3\text{H}_8$ 或 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHB}_3\text{H}_8$ (这两种化合物可分别由 B_2H_6 和 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 来制取)作用,也能制备少量的

B_4H_{10} 。

4.3.2 分子结构和物理性质^[1]

丁硼烷(10)的分子结构和内部的电荷分布如图 6.30 所示。在这个结构中 B_2 和 B_4 两个硼原子各与两个端梢氢原子构成一个 BH_2 基 ($B \begin{smallmatrix} \nearrow H \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ 的键角为 122°)；这两个硼原子又分别通过两个 BHB 氢桥键与 B_1 和 B_3 两个硼原子相联结。 B_1 和 B_3 两者直接以 B—B 单键结合；它们还分别与一个氢原子形成 B—H 键，B—B 键和 B—H 键之间互成 118° 角。 B_1 和 B_4 之间的距离是 $1.84 \text{ \AA}$ ， B_2 和 B_4 之间的距离是 $2.88 \text{ \AA}$ 。 $\angle B_1B_2B_3 = 98^\circ$ ； $B_1B_2B_3$ 平面和 $B_1B_3B_4$ 平面间的二面角约为 121° 。

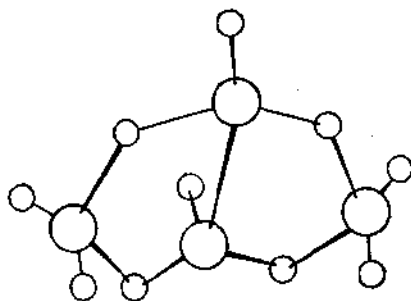


图 6.30 B_4H_{10} 的分子结构

表 6.11 B_4H_{10} 的一些物理性质和热力学性质

性质	数 据	性质	数 据
熔点	-120°C	气化热	27.07 kJ/mol
沸点	18°C (1.0133bar) 3°C (0.516bar)	气化焓	$93.7 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$
密度(液体)	0.56 g/cm^3 (-35°C)	生成热	57.7 kJ/mol
(固体)	0.70 g/cm^3	原子化热	4.385 kJ/mol
偶极矩	$0.56 \pm 0.01\text{D}$ (在苯中)	电离能	$10.4 \pm 0.1 \text{ eV}$

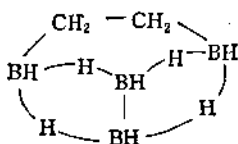
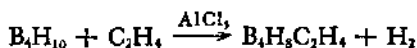
B_4H_{10} 是一种无色的液体或气体,在室温下沸腾,具有难闻的气味。它的热稳定性较差,致使难以精确测定其物理性质。现选择一些较为可靠的数据汇列表 6.11 中^[1],供参考。

B_4H_{10} 在水中的溶解度很小,会漂浮在冷水中缓慢地水解,但没有 B_2H_6 容易水解。 B_4H_{10} 可以任意溶解在苯和二硫化碳中。

4.3.3 化学性质^[1,2]

B_4H_{10} 在室温下会降解而成 B_2H_6 和 H_2 ; 在适度热解时能产生 B_5H_9 、 B_5H_{11} 、 B_6H_{12} 、 B_6H_{14} 、 B_7H_{15} 和 $B_{10}H_{14}$ 等较高级的硼烷。

B_4H_{10} 与 $(CH_3)_2Hg$ 或 $1, 2-(CH_3)_2B_2H_4$ 反应可生成 $2-CH_3-B_4H_9$ 。在 $AlCl_3$ 存在下, B_4H_{10} 与 $CH_2=CH_2$ 反应会产生一种特别的化合物,这种化合物可通过一种 $100-0^\circ C$ 的热冷反应器分离出来:



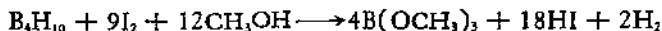
这种产物在 $0^\circ C$ ($14.5 mmHg$) 下沸腾; 在 $30\% H_2O_2$ 作用下, 可氧化水解而成乙二醇 $HOCH_2CH_2OH$; 与 CH_3OH 作用发生醇解而成 $(CH_3O)_2BCH_2CH_2B(OCH_3)_2$ 。

B_4H_{10} 与 $CH\equiv CH$ 在室温下作用可生成巢式-碳硼烷 $2, 3, 6-C_3B_3H_7$ 的一甲基和二甲基衍生物; 在 $100^\circ C$ 急骤反应, 会生成一系列从 $C_2B_3H_5$ 至 $C_2B_6H_{10}$ 闭式-碳硼烷的衍生物。

纯 B_4H_{10} 在空气中不会自燃; 在燃烧时, 部分氧化的产物是 B_2H_6 、 H_2 和 $H_2B_2O_3$ 。它的水解和乙醇解反应相当慢, 最终产物是 $B(OH)_3$ 和 $B(OC_2H_5)_3$; 但也曾分离得到一些聚合产物和别的中间产物, 例如在浓 KOH 作用下产生的 $KOBH_3$ 。

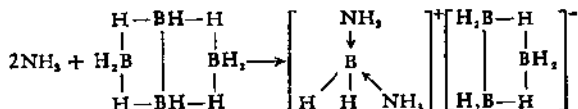


这种产物在空气中是稳定的，具有强还原性。在 I_2 存在下， B_4H_{10} 的甲醇解作用会立即发生，并且反应是定量的：



B_4H_{10} 在 -15°C 下与 Br_2 反应 12—18 小时，可生成 $2\text{-BrB}_4\text{H}_9$ (熔点 -37°C)；在 AlCl_3 存在下，与 HCl 反应将缓慢地生成 BCl_3 。

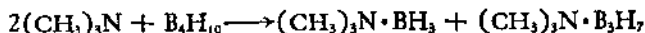
B_4H_{10} 在气相中与 NH_3 反应或在 -78°C 下于醚中与 NH_3 反应，都生成二氨合物 $(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2^+\text{B}_3\text{H}_8^-$ ：



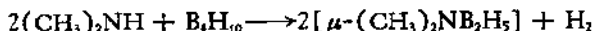
在醚中与 NaH 、 KBH_4 、 $\text{KB}(\text{OCH}_3)_4$ 、 KNH_2 或 KOH 作用下，也同样生成不对称裂解产物，例如：



B_4H_{10} 与叔胺的裂解反应，跟与氨的反应不同，生成的不是 BH_2^+ 加合物和 B_3H_8^- ，而是 BH_3 和 B_3H_7 的加合物。例如：

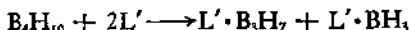
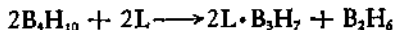


当然，也会发生较复杂的副反应。与二甲胺的反应随反应条件而变，可生成桥式取代的乙硼烷^[1,2]：



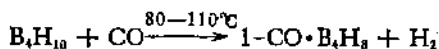
也可生成 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{BH}_2^+\text{B}_3\text{H}_8^-$ ^[13]。与甲胺作用，将发生跟氨相同的不对称裂解反应，生成 $[(\text{CH}_3)\text{NH}_2]_2\text{BH}_2^+\text{B}_3\text{H}_8^-$ ^[13]。

B_4H_{10} 与某些弱配位体 L (二甲醚、四氢呋喃、乙二醇醚、二甲基硫、噻吩)作用，可离析出 B_2H_6 ；与一些配位体 $\text{L}'(\text{R}_3\text{N}、\text{CN}^-、\text{R}_2\text{O}、\text{R}_2\text{S})$ 还可进一步作用，全部生成 BH_3 和 B_3H_7 的加合物：



更弱的配位体 (如 CO) 虽然不能使 B_4H_{10} 裂解，但可与它形成不

稳定的加合物,并失去 H_2 :

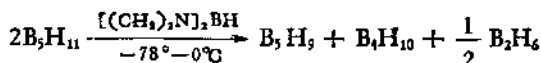
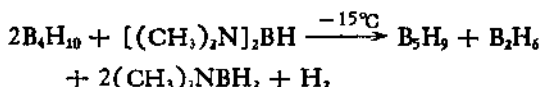


4.4 戊硼烷 B_5H_9 和 B_5H_{11}

4.4.1 B_5H_9 的制备^[1,2]

将 B_2H_6 和五倍于其体积的 H_2 混合,通过一种电热反应器,在低于 1atm 下进行热解反应,可较大量地制备 B_5H_9 。混合气体在反应器中停留的时间,随温度而变,一般来说,在 $250^\circ C$ 下是 3 秒钟;在 $240^\circ C$ 下是 5 秒钟;在 $225^\circ C$ 下是 15 秒钟,产率可达 60—80%。在适中的温度下,进行一段时间的恒温热处理, B_5H_9 的纯度可达 99%。这是由于 B_5H_9 的热稳定性在液态硼烷中是最高的,在热处理时其它硼烷都会转化成不挥发的聚合物。

使 $B_5H_8^-$ 质子化也可制备 B_5H_9 。在真空下, $B_5H_8^-$ 和 B_5H_{11} 与多磷酸进行质子化反应,产物中也有 B_5H_9 。路易斯碱的 B_5H_7 加合物,能催化 B_4H_{10} 转化成 B_5H_9 ; $[(CH_3)_2N]_2BH$ 也可催化 B_4H_{10} 或 B_5H_{11} 转化成 B_5H_9 :



一种简便的实验室制法是:使 B_2H_6 在一端为 $180^\circ C$,另一端为 $-80^\circ C$ 的反应器中进行两天半热解作用,同时生成的 B_4H_{10} 和 B_5H_{11} 可用热处理法除去,或用上面的催化转化法转变成 B_5H_9 。热解 $[(C_6H_5)_4N]^+[B_5H_7Br]^-$ 也可便利地制备较纯的 B_5H_9 ^[14]。

4.4.2 B_5H_9 的分子结构和物理性质^[1]

戊硼烷 (9) 的分子结构和内部电荷分布如图 6.31 所示,它是

表 6.12 B₅H₉ 的物理性质和热力学性质

性 质	数 据
熔点(°C)	-46.8
沸点(°C)	60.0
密度 (g/cm ³)	0.6404-0.000883T
蒸气压 (mmHg)	$\log P = 5.6352 - 1384/(T+250), (25-75^\circ\text{C})$ $\log P = 4.4803 - 730/(T+160), (75-125^\circ\text{C})$
临界温度(°C)	244
临界压力 (atm)	37.9
偶极矩 (D)	2.13(g); 3.4(l)
介电常数	28(0°C)
折射系数	1.4445
表面张力(N/cm)	$\gamma = [(71.1 - 0.143T)\alpha^{2/3}] \times 10^{-7}$
动态粘度 (poise)	$\eta = 0.4988 (25^\circ\text{C})$
运动粘度 (centistoke)	$\log \nu = (344475/T) - 1.45851$
导热系数 (W/(m ² ·K))	$K_L = 0.49628 - 38.84 \times 10^{-5}T, (T = K)$
从原子出发的生成热 (kJ/mol)	4571.98
S°(J/deg·mol)	98.45(g), 184.76(l)
C _p °(J/deg·mol)	79.50(g), 149.79(l)
ΔH° _f (kJ/mol)	164.4(g), 32.6(l)
ΔG° _f (kJ/mol)	275.93(g), 161.5(l)
ΔH _m (kJ/mol)	6.134
ΔS _m (J/deg, mol)	27.02
ΔH _v (kJ/mol)	32.22
ΔS _v (J/deg·mol)	97.5

一种对称性较高的结构。

B₅H₉ 是一种无色的挥发性液体, 它的物理性质和热力学性质汇列在表 6.12 内^[1]。

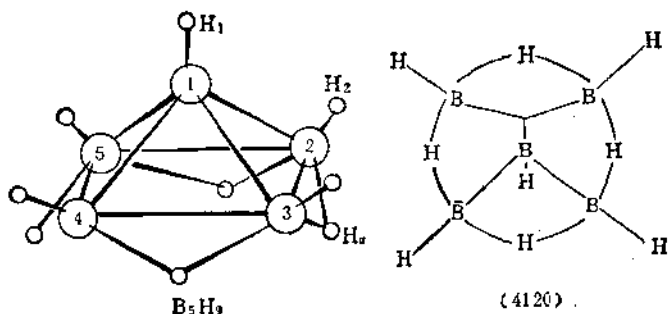


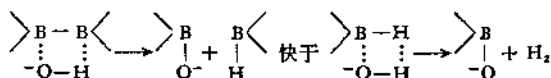
图 6.31 B_5H_9 的分子结构

B_1-B_2 1.66—1.70 Å; B_2-B_3 1.77—1.80 Å; B_1-H_1 和 B_2-H_2 1.20—1.23 Å; B_3-H_3 1.35—1.36 Å; $\angle B_1B_2B_3 = 120 \pm 20^\circ$; $B_1B_2B_3$ 平面和 $H_\mu B_2B_3$ 平面之间的夹角 $187 \pm 10^\circ$ (H_1 和 B_1 分别为顶端氢和顶端硼; H_3 和 B_3 分别为底端氢和底端硼; H_μ 为桥氢)。

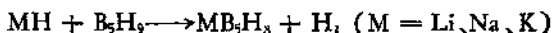
4.4.3 B_5H_9 的化学性质^[1,2]

B_5H_9 在空气或氧中燃烧将产生 B_2O_3 和 H_2O , 但难以定量反应。虽然它在空气中不发生强烈的反应, 可是在合适的条件下它可能自燃、爆炸甚至爆鸣, 它的不完全氧化反应相当复杂, 能产生 H_2 、 B_2H_6 和一种白色固体, 这种固体可能是 $B_3H_7O_3$ 和 $B_4H_{10}O$ 或 $B_4H_{10}O$, 这也许跟反应条件有关。

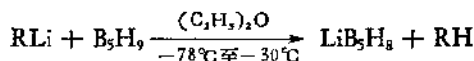
B_5H_9 不能和水混溶, 但能缓慢地与水反应; 水中如有二氧杂环己烷, 水解将加快进行。它溶解在 30% NaOH 中几乎没有气体产生。在室温下, 它的甲醇解作用要过夜才能接近完成; 与烷基硫醇作用将发生裂解反应放出 H_2 并生成有三个烷硫基的硼烷。 B_5H_9 在水解和醇解时, 它的 B—B 键可能比 B—H 键更易起反应 (被氧化时也一样), 即



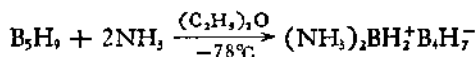
B_5H_9 与碱金属氢化物反应, 将放出 H_2 并产生 $B_5H_8^-$:



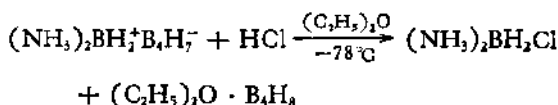
与甲基锂和正丁基锂也会发生类似的反应:



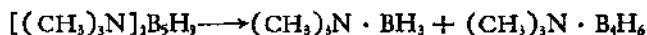
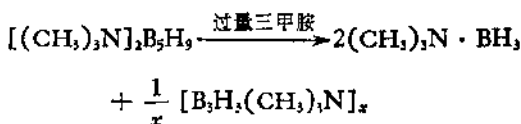
B_5H_9 在 $-78^\circ C$ 的乙醚溶液中可与氨生成不对称裂解的二氮合物:



这种产物只有在低于 $0^\circ C$ 时才是稳定的;在 $-78^\circ C$ 的乙醚溶液中与过量 HCl 作用,将定量地发生下列反应:



B_5H_9 与二甲胺作用形成三聚二甲胺基硼烷 $[(CH_3)_2N]_3B_5H_9$; 与三甲胺作用先形成固体加合物 $[(CH_3)_3N]_2B_5H_9$, 这种加合物无论是在过量或没有过量三甲胺的情况下, 将分别发生下列两种裂解反应:



B_5H_9 与三甲磷也可形成 1:2 加合物, 这种加合物在过量 1 摩尔三甲磷的作用下, 将产生 $[(CH_3)_3P]_2B_5H_9$ [5]。

B_5H_9 可直接被 Br_2 或 I_2 卤化而成 1-卤代戊硼烷(9):



相应的 $1-ClB_5H_8$ 可在 $0^\circ C$ 下在有 BCl_3 和 $AlCl_3$ 存在时用 Cl_2 处理 B_5H_9 来制备; 没有 $AlCl_3$ 将形成低产率的 $2-ClB_5H_8$; 在较强烈的条件下能生成 1, 2- $Cl_2B_5H_7$, 这种二氯代物在六亚甲基四胺作用下会异构而成 2, 3-二氯代物和 2, 4-二氯代物的混合物。2- BrB_5H_8 和 2- IB_5H_8 可通过 1- XB_5H_8 的碱催化异构作用来制备。用 SbF_5 氟化 2- IB_5H_8 可生成 2- FB_5H_8 。

B_5H_9 与烷基卤进行 Friedel-Crafts 亲电子烷基化作用,可生成顶端氢原子被取代的 $1-RB_5H_8$ 。这种烷基取代物也可在亲电子催化剂存在下,通过 B_5H_9 与烯烃直接反应来生成;但在胺或醚的诱导下会发生亲核反应而生成底端氢原子被取代的烷基取代物。

B_5H_9 的桥式取代物可通过 LiB_5H_8 与 $(CH_3)_3SiCl$ 、 R_3GeCl 或 R_3PCl 的反应来制备;用 $(CH_3)_2BCl$ 处理 LiB_5H_8 可以得到高产率的 $\mu-(CH_3)_2B \cdot B_5H_8$ 。

B_5H_9 与 $Fe(CO)_5$ 作用会生成一种橙色液体 $B_4H_8 \cdot Fe(CO)_5$ ^[16]。在乙醚中 B_5H_9 与 $Fe(CO)_5$ 和 $LiAlH_4$ 反应,将生成乙硼烷(6)合六羰基二铁化合物 $B_2H_6 \cdot Fe_2(CO)_6$ ^[17]。

B_5H_9 与碳、乙炔或其它炔类反应时,将生成碳硼烷。例如, B_5H_9 与碳反应生成 CB_3H_7 和 $C_2B_3H_7$;在 $215^\circ C$ 时与乙炔反应生成 CB_3H_7 的 C-甲基异构体;在放电下与乙炔反应生成 $C_2B_3H_5$ 、 $C_2B_4H_6$ 的两种异构体以及 $C_2B_3H_7$ 。

4.4.4 B_5H_{11} ^[1,2]

通过乙硼烷(6)在较低的温度($<175^\circ C$)下进行短时间的热解反应,可很容易地制得 B_5H_{11} 。使 B_4H_{10} 和 B_2H_6 在一种热($120^\circ C$)-冷($-30^\circ C$)反应器中起反应,也能很顺利地制取 B_5H_{11} :



通过 $B_4H_7^-$ (可由 B_4H_{10} 与 KH 或 NH_3 作用等方法制取)在约 $-35^\circ C$ 的乙醚溶液中与 B_2H_6 反应先形成 $B_5H_{12}^-$, 然后使 $B_5H_{12}^-$ 与液态 HCl 作用,也可制备 B_5H_{11} ^[18]。

B_5H_{11} 的分子结构和内部电荷分布如图 6.32 所示,它是一种网式分子。

B_5H_{11} 是一种无色流动性液体,挥发性比 B_5H_9 稍为低一些。现将它的物理性质和热力学性质汇列于表 6.13 中^[1]。

B_5H_{11} 的化学性质同物理性质一样,也不如 B_5H_9 研究得多。总的来说, B_5H_{11} 没有 B_5H_9 稳定。例如: B_5H_{11} 在 $60^\circ C$ 时可缓慢分解成乙硼烷和少量癩硼烷;在 $100^\circ C$ 时它将迅速分解而成乙

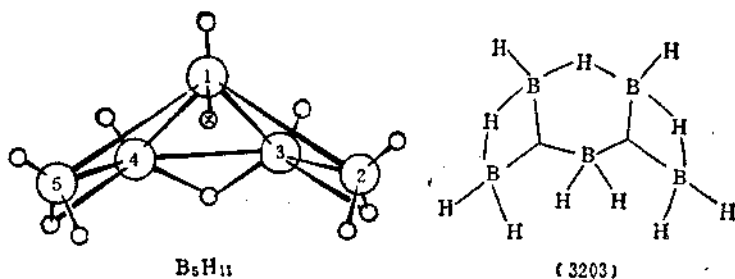


图 6.32 B_5H_{11} 的分子结构

B_1-B_2 1.77 Å; B_1-B_3 1.73 Å; B_2-B_3 1.75 Å; B_3-B_4 1.77 Å; B_4-B_{ext} 1.07 Å; $B-H_{ext}$ 1.24 Å; $\angle B_2B_1B_3 = 107^\circ$. H_{ext} 类似于桥氢 H_{br} , 介于 H_{br} 和外部氢 H_{ext} 之间的中间状态; B_1-H_1 间距离 1.68 Å.

表 6.13 B_5H_{11} 的物理性质和热力学性质

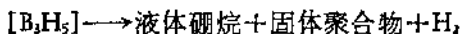
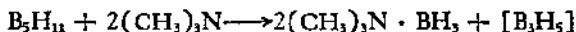
性 质	数 据	性 质	数 据
熔点(°C)	-122	S° (J/deg · mol)	293
沸点(°C)	65	ΔS_m (J/deg · mol)	31.84
蒸气压(mmHg)	$\log P = 7.8533 - 1675.7/T$ 67 (或 92.9 ± 4)	ΔH_p (kJ/mol)	31.84
ΔH_f° (kJ/mol)		ΔS_p (J/deg · mol)	94.1
$\Delta G_f^\circ(298)$ (kJ/mol)	201		

硼烷和 B_5H_9 等等.

B_5H_{11} 可定量地水解而成 B_4H_{10} 、 $B(OH)_3$ 和 H_2 :

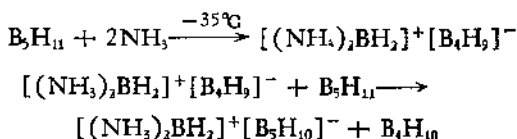


B_5H_{11} 与强路易斯碱的反应往往是复杂的. 例如它与三甲胺的反应:

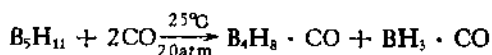


这种反应可用来制备己硼烷。相反, B_5H_{11} 与二甲醚反应却可生成一种能分离出来的加合物 $[(CH_3)_2O]_2 \cdot B_5H_{11}$; 这种加合物也许是 B_5H_{11} 碱催化分解生成 B_6H_{10} 、 B_7H_8 、 B_4H_{10} 和 B_5H_9 时的中间体。

B_5H_{11} 与 NH_3 可在 $-35^\circ C$ 下生成不对称裂解的二氨合物, 这种产物在过量 B_5H_{11} 作用下将放出 B_4H_{10} 而产生 $B_5H_{10}^{[8]}$:



B_5H_{11} 与某些弱配位体(如 CO 和 PF_3) 作用, 将形成裂解产物 $L \cdot B_4H_8$ 和 $L \cdot BH_3$:



B_5H_{11} 在 $AlCl_3$ 存在下与烷基卤反应并不生成烷基戊硼烷(11), 而是生成游离的链烷和一种卤代戊硼烷(11); 与乙烯在 $25^\circ C$ 反应, 主要产物是 $(C_2H_5)_3B_5H_{10}$, 同时也生成少量的 $C_2H_5B_4H_8$ 、 B_4H_{10} 、 $(C_2H_5)_2B_3H_8$ 、 $C_2H_5B_2H_5$ 、 B_2H_6 和 H_2 ; 它与乙炔反应, 将生成烷基戊硼烷(11)和碳硼烷。

4.5 己硼烷 B_6H_{10} 和 B_6H_{12} 以及 $B_6H_5^-$ 离子

4.5.1 $B_6H_{10}^{[1,2]}$

酸解硼化镁或硼化铍; 热解乙硼烷以及在真空下用多磷酸对 $[(C_2H_5)_3NH]^+ [B_5H_{11}]^-$ 进行加质子作用, 都可产生少量的 B_6H_{10} 。通过 B_5H_{11} 的碱催化互变制备 B_6H_{10} , 产率有时可达 30% 左右。下列数据是 B_5H_{11} 在五种碱催化剂作用下转化成其它硼烷的典型产率(以 mol% 计):

催 化 剂	温度范围	B_2H_6	B_4H_{10}	B_5H_9	B_6H_{10}
$[(CH_3)_2N]_2BH$	$-78-0^\circ C$	11	19	37	8.4
$(CH_3)_3N \cdot BH_3$	$-20-0^\circ C$	32	6.5	10	13
三甲胺	$-130-10^\circ C$	13	12	20	17
二甘醚	$-20^\circ C$	18	33	2	24
二甲醚	$-78-20^\circ C$	25	22	3	26

在乙醚中使 B_6H_{11} (由 $B_{10}H_{14}$ 降解制取) 进行有限的水解, 可几乎定量地制得 B_6H_{10} ; 利用 B_2H_6 与 LiB_3H_8 反应, 也能制备 B_6H_{10} ^[9]。近来, 人们通过 B_5H_9 的溴化产物 $1-BrB_5H_9$ 在乙醚中与 KH 作用产生 $K[1-BrB_5H_9]$; 然后使它与 B_2H_6 反应可制得 B_6H_{10} ^[19]。

B_6H_{10} 的分子结构和内部电荷分布如图 6.33 所示, 其偶极矩计算值为 3.69D。它是一种活泼的中等挥发性的液体, 熔点 $-62.3^\circ C$ 、沸点 $108^\circ C$; $S^\circ(298K) = 291.2J/deg \cdot mol$; $\Delta H_f^\circ(298K) = 71kJ/mol$; $\Delta G_f^\circ(298K) = 188.3kJ/mol$; 蒸气压 $\log P_{mmHg} = 6.4529 + 1.75 \log T - 0.00561T - 2270/T$

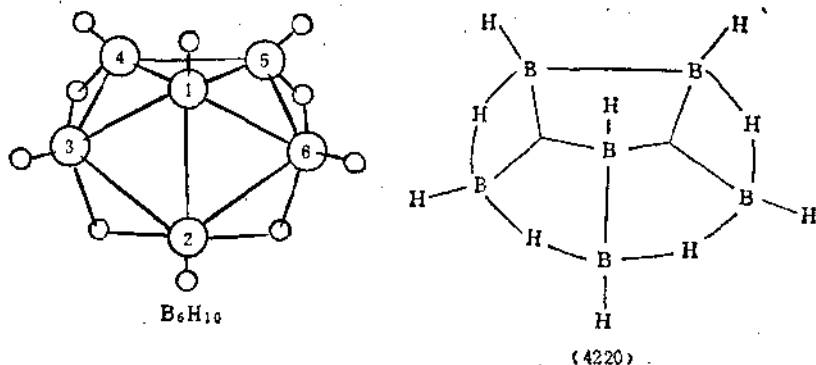
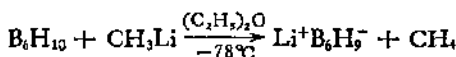


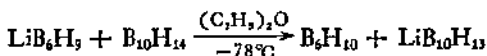
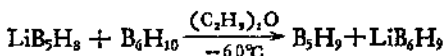
图 6.33 B_6H_{10} 的分子结构

B_1-B_1 1.74 Å; B_1-B_2 1.75 Å; B_1-B_4 1.80 Å; B_2-B_3 1.79 Å;
 B_3-B_4 1.74 Å; B_4-B_5 1.60 Å.

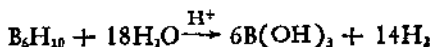
按理论推测, B_6H_{10} 可先发生顶端氢的取代反应, 后发生底端氢的取代反应, 但这些简单的亲电子或亲核取代反应几乎未见报道。不过, B_6H_{10} 在 -78°C 的乙醚中可与甲基锂和氢化钠(钾)作用脱去一个桥氢而形成 $B_6H_9^-$:



$B_6H_9^-$ 在室温下分解的很缓慢, 比 $B_5H_8^-$ 稳定。另外, 我们可以通过下列反应看到, B_5H_9 、 B_6H_{10} 和 $B_{10}H_{14}$ 之间的相对酸度(给出质子的能力)是随硼烷分子的变大而增强的:



在 200°C 的气相中, 用二甲基乙炔来处理 B_6H_{10} , 可产生少量的碳硼烷 $(CH_3)_2C_2B_6H_6$; 在紫外光照射下, 产率可达 12%。 B_6H_{10} 与 $Fe_2(CO)_9$ 作用将生成一种挥发性黄色晶体 $\mu-Fe(CO)_4-B_6H_{10}^{10}$ 。 B_6H_{10} 与 $(C_6H_5)_3P$ 作用可生成加合物 $(C_6H_5)_3P \cdot B_6H_{10}$ 。 B_6H_{10} 即使在 90°C 的水中, 16 小时后也不会水解完全; 与 30% 的碱作用, 只会放出很少量的 H_2 。但是, 在酸性条件下它将立即完全水解:



4.5.2 $B_6H_{11}^{11,12}$

B_6H_{11} 最初是从 B_6H_{10} 和其它硼烷的混合物中分离出来的。通过 $(CH_3)_4N^+B_5H_8^-$ 在 40°C 时与聚磷酸反应, 可生成 4% 的 B_6H_{11} (同时有 43% 的 B_4H_{10} 和 14% 的混合戊硼烷)。在 110°C 下, 使 B_5H_9 与 B_4H_{10} 作用(10 分钟)来制备 B_5H_{11} 时, 或者在 110°C 和 0°C 的一种热-冷管式反应器中进行热解 B_4H_{10} 时, 都能产生 B_6H_{11} 。在 25°C 下缓慢地分解 B_5H_{11} :



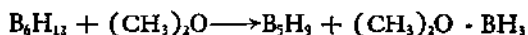
然后通过气相色谱法提纯,可以较简便地制得 B_6H_{11} 。通过 $B_5H_5^-$ 与 B_2H_6 进行加成反应先生成 B_6H_{11} ,而后使 B_6H_{11} 与液态 HCl 作用来生成 B_6H_{11} ,是一种较新的制法^[10]。

B_6H_{11} 的分子结构尚未最后确定,据知与 B_5H_{11} 的结构有密切联系。 B_6H_{11} 的熔点为 $-82.3^\circ C$,沸点(外推法)为 $80-90^\circ C$,挥发性稍大于 B_6H_{10} , $-23^\circ C$ 时的蒸气压为 $560.0 Pa$, $0^\circ C$ 时为 $2266 Pa$, $\Delta H_f^\circ = 110.9 kJ/mol$ 。

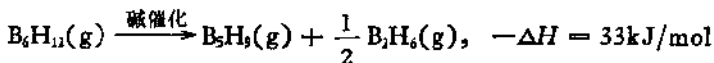
同 B_5H_{11} 一样, B_6H_{11} 在过量水存在下也可几乎定量地水解而成 B_4H_{10} :



B_6H_{12} 与二甲醚作用可分离出一个 BH_3 基而产生 B_5H_9 :

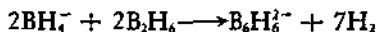


B_6H_{12} 经碱催化重排而成 B_5H_9 和 B_2H_6 的焓变计算值为:



4.5.3 $B_6H_6^{2-}$ 离子^[11]

在 $100^\circ C$ 的 $NaBH_4$ 二甘醚(diglyme)溶液中通入 B_2H_6 ,然后在 $162^\circ C$ 将所得的混合物回流 16 小时,便可产生 $B_6H_6^{2-}$ 离子:



以四取代铵盐 $[(CH_3)_4N]_2B_6H_6$ 计,其产率为 5—11%。还有一种制备 $B_6H_6^{2-}$ 的途径是在乙醇、四氢呋喃或 1,2-二甲氧基乙烷中,用空气逐步氧化 $B_5H_9^{2-}$,使之连续降解而生成 $B_5H_9^{2-}$ 、 $B_5H_8^{2-}$ 、 $B_5H_7^{2-}$,最后可产生 $B_6H_6^{2-}$ 离子。

$B_6H_6^{2-}$ 离子的结构如图 6.34 所示,是一种对称的等边八面体闭式结构。

$B_6H_6^{2-}$ 的铵盐、钾盐和铯盐都是已知的,其中铯盐的热稳定性比较好,在封管中加热到 $600^\circ C$ 还是稳定的。银盐不够稳定,对热和光都是敏感的,会爆炸。 $B_6H_6^{2-}$ 在中性和碱性水溶液中是稳定

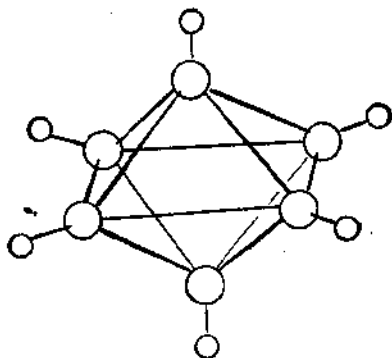


图 6.34 $B_6H_6^{2-}$ 离子的结构

的，但在酸性溶液中将立即水解。 $B_6H_6^{2-}$ 与 $NaOBr$ 作用可溴化而成 $B_6Br_6^{2-}$ ，这种离子跟 $B_6H_6^{2-}$ 不同，在酸性溶液中是稳定的。

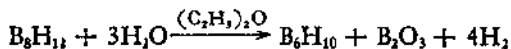
4.6 辛硼烷 B_8H_{12} 、 B_8H_{14} 、 B_8H_{16} 和 B_8H_{18} 以及 $B_8H_8^{+}$ 离子

4.6.1 $B_8H_{14}^{[1]}$

当 B_2H_6 和 B_5H_9 的气态混合物 (2:1) 同氢气一道在低压 (1600Pa) 下通过 2700V 交流电放电装置时，将低产率地生成不太稳定的 B_8H_{12} ，用分级凝聚法可将它以纯晶体形式分离出来。在 B_5H_9 进行一级分解时，也能产生 B_8H_{12} ；异- B_5H_9 在 -35°C 以上分解时，同样也能产生 B_8H_{12} (同时还生成 $B_{10}H_{14}$ 和正- $B_{10}H_{14}$)。

B_8H_{12} 的分子结构如图 6.35 所示，这是一种 B_{12} 二十面体的碎片结构：

B_8H_{12} 在乙醚中与水反应，可几乎定量地产生 B_6H_{10} ：



过量的水会进一步使 B_6H_{10} 水解而成 B_4H_{10} 。 B_8H_{12} 与 NaH 作用放出 H_2 ，并生成一种自由基离子 $\cdot B_8H_{12}$ ，经 HCl 处理便可形成

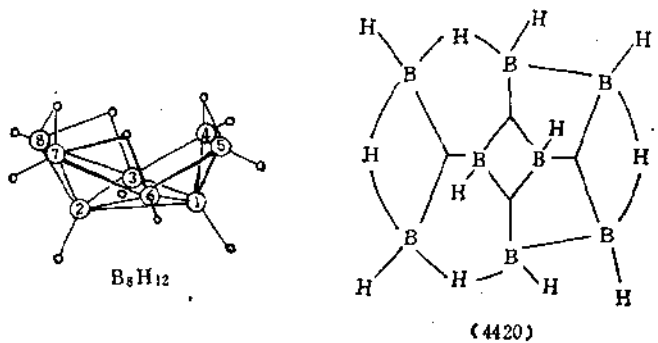


图 6.35 B_8H_{12} 的分子结构

B_1-B_2 , 1.674 Å; B_7-B_8 , 1.707 Å; B_1-B_2 , 1.830 Å 和 1.826 Å; 端梢 $B-H$ 1.047—1.138 Å; 桥氢键都是不对称的, B_3-H-B_7 差异最大, $B-H$ 是 1.300 Å 和 1.506 Å.

B_8H_{14} , B_8H_{11} 与 KB_6H_7 反应的产物,经酸化后可产生一种新的硼烷 $B_{11}H_{20}$ (产率不高)^[20]. 另外, B_8H_{11} 可与许多配位体如 $(C_2H_5)_2O$ 、 $(CH_3)_3N$ 和 CH_3CN 等生成加合物 $L \cdot B_8H_{11}$.

4.6.2 B_8H_{14} 、 B_8H_{16} 和 $B_8H_{13}^{[1]}$

B_8H_{14} 可由 B_8H_{11} 通过两步合成法来制备: 首先用钠汞齐或 NaH 处理 B_8H_{11} , 并加入 $(CH_3)_4NCl$ 使产物形成沉淀 $(CH_3)_4N^+B_8H_{12}^-$, 然后在一种特别设计的仪器中用液态 HCl 来处理沉淀, 便可生成 B_8H_{14} . B_8H_{11} 在高于 $-30^\circ C$ 时会完全分解成 B_6H_{11} , 在 $100^\circ C$ 的水中加热 24 小时, 会完全水解. 室温下, B_8H_{14} 可与 CO 反应生成 $BH_3 \cdot CO$ 、 B_4H_{10} 和 $B_4H_7 \cdot CO$. B_8H_{14} 的分子结构尚未最后确定.

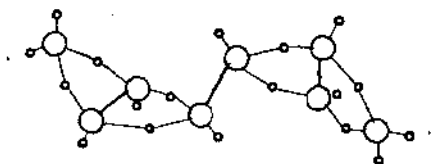


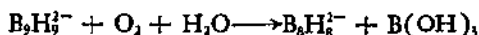
图 6.36 B_8H_{14} 的分子结构

B_3H_6 可在一种 $140^\circ\text{C}/-20^\circ\text{C}$ 的流动骤冷体系中通过 B_3H_9 与 B_3H_6 的反应来制备(同时有高级硼烷生成)。它不太稳定,分子结构尚未完全确定。

B_3H_9 是 B_3H_6 与聚磷酸作用时的微量产物。它的分子结构如图 6.36 所示,是一种由两个 B_3H_3 单元通过一个 $B-B$ 键连接起来的分子。

4.6.3 $B_3H_3^{2-}$ 离子^[1]

$B_3H_3^{2-}$ 离子可通过 $B_3H_6^{2-}$ 离子的局部氧化降解来制取。在 70°C 下将 $Na_2B_3H_6$ 在 1,2-二甲氧基乙烷中的悬浮液煮沸 15 分钟,使之生成含自由基离子 $\cdot B_3H_3$ 的深红色溶液,而后通入 2 小时空气使它渐渐褪色,最后加入 C_2OH 以生成 $C_2B_3H_3$, 产率约 40%:



$C_2B_3H_3$ (密度 $2.34\text{g}/\text{cm}^3$) 在真空中加热到 600°C 时还是稳定的。除了铯盐外, $Rb_2B_3H_3$ 、 $[Zn(NH_3)_4]B_3H_3$ 、 $[Cd(NH_3)_4]B_3H_3$ 和 $[(C_6H_5)_3P(CH_3)]_2B_3H_3$ 都是已知的。 $B_3H_3^{2-}$ 会被含水的酸和氧化剂(如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+}) 迅速地降解。在 $NaOBr$ 作用下, $B_3H_3^{2-}$ 会溴化而成 $B_3Br_3H_3^{2-}$ 离子,这种离子对酸性介质是稳定的。

$B_3H_3^{2-}$ 离子的结构如图 6.37 所示,是一种稍微变形的硼原子十二面体闭式结构:

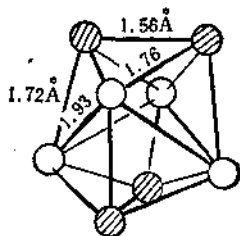


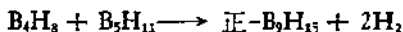
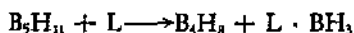
图 5.37 $B_3H_3^{2-}$ 离子的结构

每个 B 原子都各与一个 H 原子连结;各个 B-H 距离在 $1.11-1.25(\pm 0.14)\text{Å}$ 范围内。

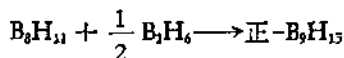
4.7 壬硼烷(15) B_9H_{15} 以及 $B_9H_2^{2-}$ 离子

4.7.1 正- B_9H_{15} 和异- B_9H_{15} ^[1]

将 B_2H_6 通过一种放电装置,可制取少量的正- B_9H_{15} 。在 0°C 下使 B_5H_{11} 与六亚甲基四胺反应,可得到产率为 13% 的正- B_9H_{15} , 这个反应可能是分两步进行的:



在室温下,使 B_2H_6 和 B_5H_{11} 进行加压(约 25 atm)缓慢(要几天时间)反应,也能合成正- B_9H_{15} 。在 -30°C 时,液态 B_2H_6 与 B_8H_{14} 反应也可产生正- B_9H_{15} :



正- B_9H_{15} 的分子结构如图 6.38 所示,它是一种不易挥发(28°C 时蒸气压为 106.7 Pa)、熔点为 2.6°C 的无色液体。在氨或液态氨中的钠汞齐作用下,正- B_9H_{15} 会发生脱质子反应而形成 $B_9H_{14}^-$ 离子。它与乙腈作用,将发生裂解反应,产生 $B_8H_{12} \cdot \text{NCCH}_3$, 同时还会形成一些聚合物 $(-\text{BNCCH}_3)_3$ ^[8]。

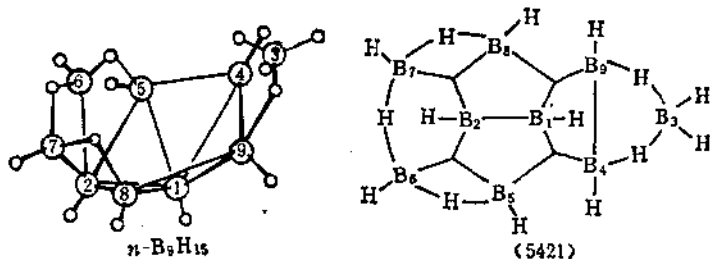


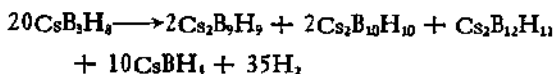
图 6.38 正- B_9H_{15} 的分子结构

除了 B_4-B_5 1.30 Å; B_2-B_7 和 B_2-B_8 1.82 Å; B_4-B_5 和 B_5-B_9 1.95 Å 外,其它 B-B 距离都是 1.75—1.77 Å。

在 -80°C 时, 用干燥的 HCl 处理 KB_9H_{14} , 可制备 异- $\text{B}_9\text{H}_{15}^-$. 但是, 这种化合物在高于 -35°C 时就会分解成 $\text{B}_8\text{H}_{13}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}^-$ 和 正- $\text{B}_{10}\text{H}_{12}^-$ 并放出 H_2 ; 在 100°C 时与甲醇作用 9 小时之后, 可以完全被降解. 异- $\text{B}_9\text{H}_{15}^-$ 的分子结构尚未确定. 值得提起的是, 在甲苯中用过量的 CH_3CN 处理异- $\text{B}_9\text{H}_{15}^-$, 可定量地生成 $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{B}_9\text{H}_{13}^-$, 其结构已经测得; 可认为这是一种不稳定 壬硼烷 (13) 的加合物. 在乙醚中, 用干燥的 HCl 处理 MB_9H_{14} , 还能得到这种 壬硼烷的乙醚合物 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{B}_9\text{H}_{13}^-$; 通过配位体的置换作用, 又可从乙醚合物转化成其它配位体的加合物 $\text{L} \cdot \text{B}_9\text{H}_{13}^-$.

4.7.2 $\text{B}_9\text{H}_9^{3-}$ 离子^[1]

在真空下, 在 230°C 时热解 $\text{Cs}_3\text{B}_9\text{H}_9$ 可产生 $\text{B}_9\text{H}_9^{3-}$ 离子:



将热解产物放在水中煮沸、过滤, 可以分离得到不溶解的 $\text{Cs}_2\text{B}_9\text{H}_9$. 在有醚存在时, 可提高 $\text{B}_9\text{H}_9^{3-}$ 离子的产率, 合理选择阳离子、溶剂 (如果需要溶剂的话) 和加热速度, 可控制合成 $\text{B}_9\text{H}_9^{3-}$ 、 $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{3-}$ 或

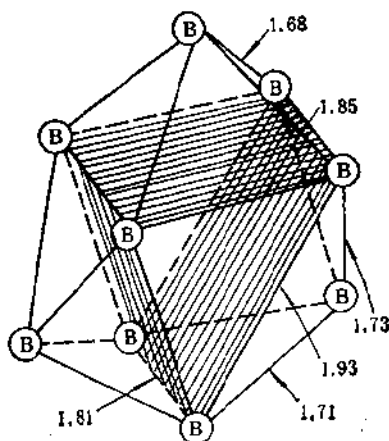


图 6.39 $\text{B}_9\text{H}_9^{3-}$ 离子的结构

$B_{11}H_{12}^-$ 。另外, $B_9H_7^-$ 离子还可通过 $Na_2B_{10}H_{10}$ (240℃) 或 $B_{10}H_7^-$ (310℃) 的热解来制备。除铯盐外, 它的铊(I)盐和铷盐都是已知的。 $B_9H_7^-$ 离子的结构如图 6.39 所示, 在三角棱柱的三个面上带三个“帽子”。

$Cs_2B_9H_7$ 的热稳定性稍差于 $Cs_2B_8H_6$ 和 $Cs_2B_7H_5$ (氧化作用大约始于 575℃)。在空气的连续氧化下, $B_9H_7^-$ 可逐步降解而成 $B_8H_6^{2-}$ 、 $B_7H_5^{2-}$ 和 $B_6H_6^{2-}$ 离子。 $B_9H_7^-$ 离子也只在中性和碱性的含水介质中稳定, 在酸性介质(如稀醋酸)中, 将很快地(几分钟内)降解。在碱性溶液中将 $B_9H_7^-$ 溴化可产生 $B_9Br_6H_7^{2-}$ 离子, 这种离子仍然是容易酸解的。

4.8 癸硼烷 $B_{10}H_{14}$ 和 $B_{10}H_{16}$

4.8.1 $B_{10}H_{14}$ ^[1,2]

$B_{10}H_{14}$ 早先是通过 B_2H_6 在一定温度(115—120℃)和压力(1atm)下, 进行缓慢(2天)的热解作用来制备的(产率 10%), 醚可以起催化作用, 并提高其产率。例如在二甲醚存在下, 150℃ 热解 B_2H_6 15—30 分钟, $B_{10}H_{14}$ 的产率可达 60%。通过 $NaBH_4$ 与 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 反应先产生 $B_{11}H_{11}^-$ 离子, 随后再氧化这种中间产物可以较简便地制得 $B_{10}H_{14}$ ^[21]。另外, 通过 B_2H_6 与 B_5H_9 的反应, B_2H_6 与 B_4H_{10} 的反应, 或者热解 B_4H_{10} 等方法也能制得 $B_{10}H_{14}$ 。 $B_{10}H_{14}$ 在高温下很容易热解而产生高聚物, 即使在室温下也会慢慢地产生高聚物。为了得到较纯的 $B_{10}H_{14}$, 可采用简单的真空升华或重结晶(在环己烷中)法来提纯。

$B_{10}H_{14}$ 的分子结构如图 6.40 所示, 这是一种 B_{12} 二十面体的碎片结构, 其中硼原子的电子电荷密度大小次序为^[6]:

$$6, 9 > 5, 7, 8, 10 > 1, 3 > 2, 4$$

$B_{10}H_{14}$ 是一种无色的挥发性晶体, 它的物理性质和热力学数据汇列在表 6.14 中^[1]。

在室温下, $B_{10}H_{14}$ 在各种溶剂中的溶解度 (g/100g 溶剂) 分

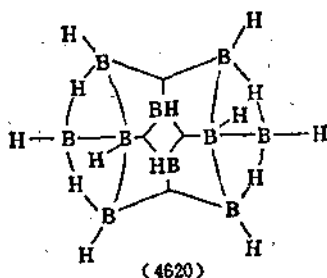
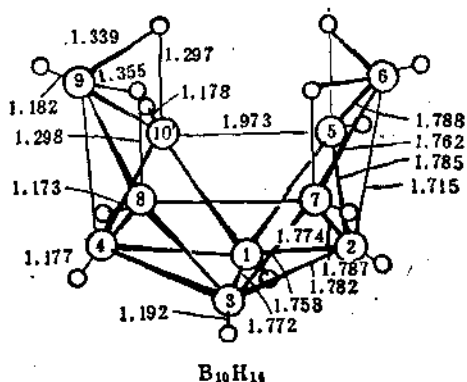


图 6.40 $B_{10}H_{14}$ 的分子结构

别为:

$CH_3COOC_2H_5$ (50); CS_2 、 $CH_3CH_2CH_2Br$ 、 $CH_3CH_2CH_2CHO$ 、 C_6H_6 、 $(CH_3CO)_2O$ (20); CH_3COOH (10—20); $(C_2H_5O)_3B$ 、 CCl_4 (10); $CH_2(CH_2)_4CH_3$ (4—5); $CH_3(CH_2)_5CH_3$ (2).

应当注意, $B_{10}H_{14}$ 在四氯化碳(或其它一些氯代烃)中的溶液对震动是很敏感的,受到撞击时会爆炸; $B_{10}H_{14}$ 本身又有高毒性,应防止吸入人体内或渗入皮肤。不过, $B_{10}H_{14}$ 在潮湿空气中是不易降解的,稍加小心还是可以安全和方便地操作它的。

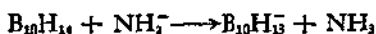
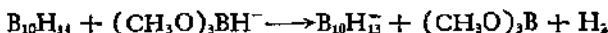
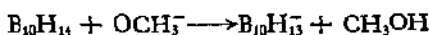
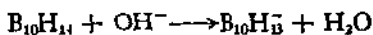
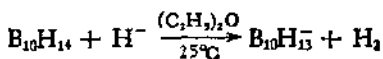
$B_{10}H_{14}$ 的化学性质大体上可通过以下几种化学反应反映出来:

表 6.14 $B_{10}H_{14}$ 的物理性质和热力学性质

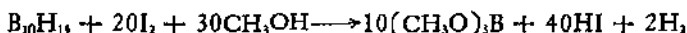
性 质	数 据
熔点(°C)	99.5
沸点(°C)	213
密度 (g/cm^3)	液体 0.78(100°C); 固体 0.92(99°C)
偶极矩 (D)	3.17(在 CS_2 中); 3.62(在 C_6H_6 中)
molar 磁化率 ($c \cdot g \cdot s$)	-116×10^{-6}
蒸气压 (mmHg)	$\log P(l) = 16.63911 - 1.07975 \times 10^{-3}T - 4225.345/T$ $\log P(s) = 11.482 - 3799/T$
$\Delta H_f^\circ(kJ/mol)$	109(g), 33(l), -67(s)
$\Delta G_f^\circ(kJ/mol)$	29.3(g), 272(s)
$S^\circ(J/deg \cdot mol)$	350.6(g), 177.74(s)
$C_p^\circ(J/deg \cdot mol)$	219.32(s)
$\Delta H_f^\circ(kJ/mol)$	76.69 (298K)
$\Delta H_m(kJ/mol)$	32.6
$\Delta H_v(kJ/mol)$	48.5
$\Delta S_m(J/deg \cdot mol)$	87.4
$\Delta S_v(J/deg \cdot mol)$	130.1

(1) 提供质子的反应

在适当的条件下,强碱可从 $B_{10}H_{14}$ 中提取一个质子而使之成为 $B_{10}H_{13}^-$ 离子(有时是溶剂合离子)。例如:



作用将定量地按下式进行反应:



这个反应可应用于分析化学。在 AlCl_3 存在下, 通过 Br_2 与 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的反应; 或者, 在 FeCl_3 存在下, 用溴化乙烯来处理 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, 都可制得一溴代癸硼烷(14)。在 Friedel-Crafts 催化剂存在下, 通过卤仿与 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 反应, 也能产生一卤代和二卤代癸硼烷(14)。用 1, 1-二氟乙烷和 AlCl_3 来处理 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, 可制得 1-氯代和 2-氯代癸硼烷(14)。

通过烷基卤和催化剂(如 AlCl_3 和 FeCl_3 等)对 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 进行 Friedel-Crafts 烷基化反应, 可以制取烷基化的癸硼烷(14)。例如, 通过甲基化反应将主要产生 $2\text{-CH}_3\text{B}_{10}\text{H}_{13}$; $2, 4\text{-(CH}_3)_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 和 $1, 2\text{-(CH}_3)_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$; $1, 2, 3\text{-(CH}_3)_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ 和 $1, 2, 4\text{-(CH}_3)_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$; 以及 $1, 2, 3, 4\text{-(CH}_3)_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 。这是同 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 分子内硼原子上的电子密度分布状况完全一致的。这种亲电子取代作用同样也发生在 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的乙基化过程中。

硼烷的亲核取代作用, 一般来说没有亲电取代作用那样特征, 但对于 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 却有几个例子是已知为亲核取代的。例如, 甲基锂和乙基锂可使 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 进行亲核取代作用而主要产生 $6\text{-CH}_3\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ 和 $6\text{-C}_2\text{H}_5\text{B}_{10}\text{H}_{13}$, 另外, 也生成少量的 $5\text{-CH}_3\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ 、 $6, 5(8)\text{-(CH}_3)_2\text{-B}_{10}\text{H}_{12}$ 和 $6, 9\text{-(CH}_3)_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 。 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 与 Grignard 试剂作用可生成“癸硼烷基 Grignard”试剂 $\text{B}_{10}\text{H}_{13}\text{MgI}$ 和 $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{MgI})_2$ 。通过这两种试剂与烷基氟作用能制备烷基癸硼烷, 与苯基氯作用能制备苯基癸硼烷。

(4) 生成加合物的反应

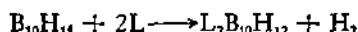
在室温下的醚溶液中, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 与 NaCN 反应先形成一种有色的 $\text{NaB}_{10}\text{H}_{14}\text{CN}$, 随后它分解而放出 H_2 , 并生成一种稳定的醚合物:



通过这种途径可以生成 $\text{NaB}_{10}\text{H}_{12}\text{CN} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 、 $\text{NaB}_{10}\text{H}_{12}\text{NCO} \cdot 2.5(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NB}_{10}\text{H}_{12}\text{SCN}$ 、 $\text{NaB}_{10}\text{H}_{12}\text{OCH}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}_2$ 和

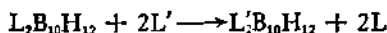
$(\text{CH}_3)_4\text{NB}_{10}\text{H}_{12}\text{C}(\text{CN})_3$ 等加合物。

在通常情况下, 1mol $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 可与 2mol 配位体作用形成各种 1:2 的加合物:



这种反应当初是在 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 乙腈溶液中沉淀出 $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 时发现的。除乙腈外, 能与 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 形成这类加合物的配位体主要还有: 其它腈类、胺类、酰胺、硫脲、四氮杂茂、二羟基氨基腈、磷、磷化氧、亚磷酸酯、次磷酸酯、胂、硫化物和亚砷等。有人还制得了 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 与双齿配位体形成的加合物 $\text{L} \cdot \text{B}_{10}\text{H}_{12}$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$)。

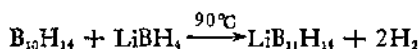
$\text{L}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 加合物中的配位体可按配位能力由弱到强而进行置换:



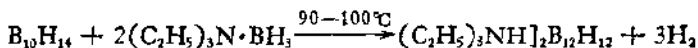
一般情况下, 配位体的置换顺序是 $\text{R} \cdot \text{C}(\text{NH}_2)_3 \cdot \text{NH} \geq (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \approx (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \approx \text{C}_6\text{H}_5\text{N} > (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P} > \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 = \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 > (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCN} > \text{CH}_3\text{CN} > (\text{CH}_3)_2\text{S}$ 。磷类配位体的置换顺序是 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \approx (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH} \approx \text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2 > [(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P} > (\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} > \text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 > (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P} > [(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PCl} > \text{C}_6\text{H}_5\text{PClN}(\text{CH}_3)_2$ 。硫化物配位体的置换顺序是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} > (\text{CH}_3)_2\text{S} > \text{C}_6\text{H}_5\text{OS}$ 。 $\text{L}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 加合物有时还可失去 1mol 配位体而形成 $\text{LB}_{10}\text{H}_{12}$ (如 $(\text{CH}_3)_2\text{SB}_{10}\text{H}_{12}$)。

(5) 骨架加成反应

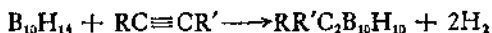
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 在一甘醚 (monoglyme) 中与 LiBH_4 反应会放出 H_2 而先形成 $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ 离子:



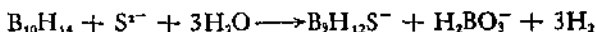
这种离子仅缺一个骨架硼原子就能构成 B_{12} 二十面体, 所以它进一步反应便可形成闭式- $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^-$ 离子。 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 与 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ 反应, 可直接形成 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^-$ 离子, 并且产率较高:



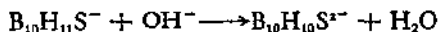
另外, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 还能进行许多杂环加成反应。例如在 CH_3CN 或 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 这样一些弱碱存在下, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 可与炔类反应形成碳硼烷的衍生物:



在 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的 B_{10} 骨架中,不仅可以加入碳原子,而且还能加入硫原子形成硫杂硼烷阴离子 $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{S}^{2-}$ 。这种阴离子的合成通常是分步进行的,首先是 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 在水溶液中与 S^{2-} 离子反应生成 $\text{B}_9\text{H}_{12}\text{S}^-$:



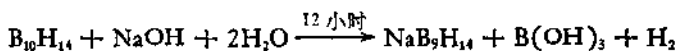
然后使 $\text{C}_5\text{B}_9\text{H}_{12}\text{S}$ 在 200°C 下脱氢而转化成 $\text{C}_5\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{S}$, 最后用碱处理 $\text{C}_5\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{S}$ 而形成 $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{S}^{2-}$:



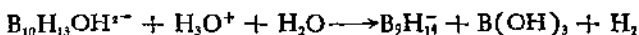
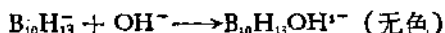
$\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{S}^{2-}$ 离子可与许多过渡金属的离子形成络合物。

(6) 骨架降解反应

$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 在室温下是不容易水解的(10天仅水解10%),只有到 200°C 时才会完全水解。在等摩尔强碱的水溶液中, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 能缓慢地水解而成 $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$ 离子:



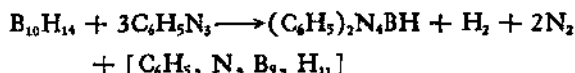
强碱量加倍可使反应迅速生成一种无色的中间产物,而后再缓慢地降解而成 $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$, 如果此时将溶液酸化,则中间产物的降解作用将加快, $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$ 的产率也较高:



在非离子配位体存在下,使 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 进行受控的溶剂分解作用,可产生 $\text{L}\cdot\text{B}_9\text{H}_{14}$ 型加合物,它是 $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$ 离子的等电子体。在二氧杂环己烷的水溶液中, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 与 NCS^- 离子反应,会产生 $\text{B}_9\text{H}_{13}\text{NCS}^-$ 。

$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 在甲醇作用下可更进一步地降解而成 $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$ 离子,如果有碘的诱导,将彻底分解而成 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ (见169页)。 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$

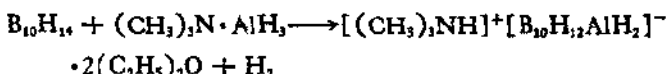
可与叠氮苯 $C_6H_5N_3$ 进行一种特别的反应,产物是一种含一个硼原子和四个氮原子的五元环:



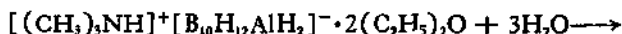
这种产物的性质曾被深入地研究过,但反应残余物的性质尚未弄清。

(7) 形成金属配合物的反应

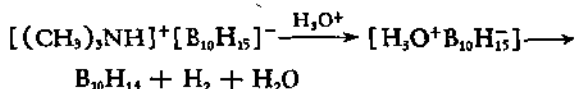
$B_{10}H_{14}$ 在室温下的乙醚中与 $(CH_3)_3N \cdot AlH_3$ 反应,会生成一种很活泼的化合物:



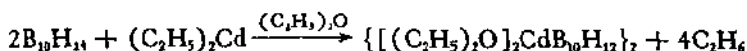
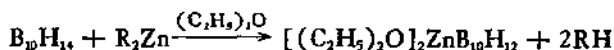
这种化合物可认为是金属离子 (Al^{3+}) 被 $B_{10}H_{12}^-$ 离子螯合而成的配合物。这种配合物遇到含羟基的化合物(如水、甲醇和乙醇等)会发生很猛烈的反应,若有大量乙醚存在,则反应可缓和地进行,放出 $1\text{mol } H_2$, 并产生 $B_{10}H_{15}^-$:



用 $(CH_3)_4NCl$ 来处理水解产物,可生成 $[(CH_3)_4N][B_{10}H_{15}]$, 使这种水解产物通过阳离子交换剂之后,再用甲醇来处理它,将会放出 H_2 而重新生成 $B_{10}H_{14}$:



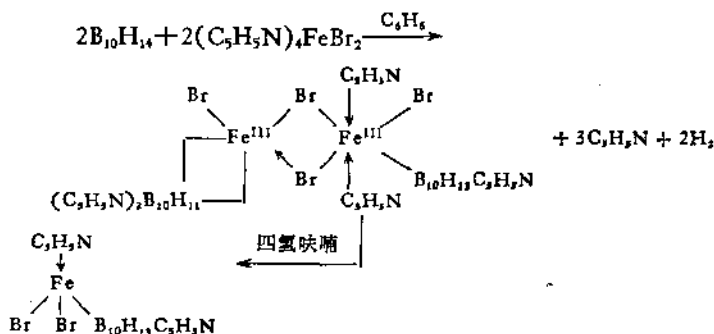
在醚类溶剂(乙醚、四氢呋喃)中,在稍高的温度下, $B_{10}H_{14}$ 与锌和镉的二烷基和二芳基化合物反应,都能生成配合物:



根据结构测定,镉的这种配合物是二聚的,其中镉原子处在成桥位置上;锌的这种配合物很可能也是二聚的。在水溶液中,锌的这种配合物与 $(CH_3)_4NCl$ 作用,可产生 $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$; 镉的二聚配

合物在水解时也会产生同类的络离子。

$B_{10}H_{14}$ 在苯中与亚铁配合物 $(C_5H_5N)_4FeBr_2$ 作用, $Fe(II)$ 被氧化而成 $Fe(III)$, 产物是一种不溶性的棕色配合物, 这种产物在四氢呋喃中会裂解而成高自旋的四面体 $Fe(III)$ 配合物 $C_5H_5NFeBr_2B_{10}H_{13}C_5H_5N$:

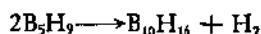


$B_{10}H_{14}$ 在室温下的乙醚中与三甲基铊反应, 会产生两种产物: $[(CH_3)_3Tl]^+[B_{10}H_{13}]^-$ 和 $[(CH_3)_3Tl]^+[(CH_3)_2TlB_{10}H_{12}]^-$; 前者是简单的盐, 后者是配合物^[8]。在醚溶液中, 这两种产物与过量的 HCl 反应都会重新形成 $B_{10}H_{14}$, 并有计算量的二甲基氯化铊生成。

除了以上所述的化学性质外, $B_{10}H_{14}$ 在室温下对空气是稳定的, 到 $100^\circ C$ 左右时将会与氧发生爆炸反应。

4.8.2 $B_{10}H_{16}$ ^[11]

在氢气流中, 使 B_5H_9 通过一种放电装置, 或用中子照射 B_5H_9 , 都可产生一定量的联式- $B_{10}H_{16}$:



$B_{10}H_{16}$ 的分子结构如图 6.41 所示, 是一种由两个戊硼烷单元通过顶端连接而构成的分子。

联式- $B_{10}H_{16}$ 可溶于非极性溶剂 CS_2 中; 在真空中, 它可稳定到 $170^\circ C$ 。在 HBr 或 HI 的作用下, $B_{10}H_{16}$ 会裂解而成 B_5H_9 及其卤代物:

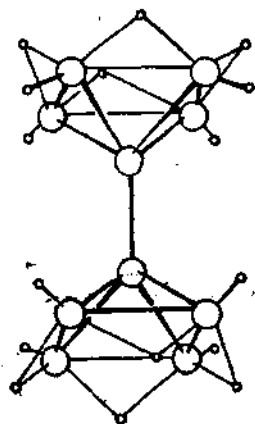
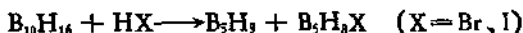
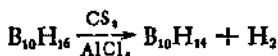
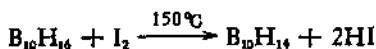


图 5.41 $B_{10}H_{16}$ 的分子结构



在碘的作用下,或在 CS_2 中在 $AlCl_3$ 的催化作用下, $B_{10}H_{16}$ 会发生重排反应而转化为巢式- $B_{10}H_{14}$, 与乙烯作用, 也会发生这种重排反应:

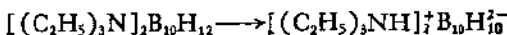
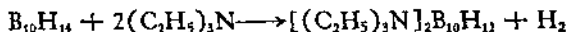


另外, $B_{10}H_{16}$ 与一些配位体如吡啶、1, 2-二甲基吡啶还会形成 $L_2B_{10}H_{12}$ 型配合物。

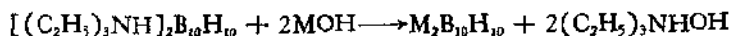
4.9 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 和 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子

4.9.1 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 离子^[1]

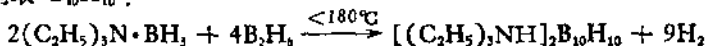
在煮沸的二甲苯中, 使 $B_{10}H_{14}$ 与 $(C_2H_5)_3N$ 反应, 可制得 $[(C_2H_5)_3NH]^+ B_{10}H_{10}^{2-}$ (粗盐产率为 93%):



用碱金属氢氧化物来处理产物,将会生成更稳定的碱金属盐:



在较低的温度下,通过 $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$ 与 B_2H_6 的缩合作用也能制取 $B_{10}H_{10}^{2-}$:



另外,热解 $(C_2H_5)_4NBH_4$ ($185^\circ C$) 和 $(C_2H_5)_4NB_2H_6$ 等,也都能形成 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 离子。不久前,有人通过 $(C_2H_5)_4NCl$ 和 KBH_4 在少量水存在下进行反应合成了 $B_{10}H_{10}^{2-}$, 产率较高^[22]; 还有人通过 $R_3N \cdot BH_3$ ($R=CH_3$ 或 C_2H_5) 和 $NaBH_4$ 在 $180^\circ C$ 的癸烷中进行反应也较好地制得了 $B_{10}H_{10}^{2-}$ ^[23]。

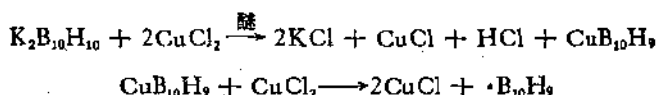
$B_{10}H_{10}^{2-}$ 离子的结构如图 6.24 所示,它是一种闭式结构,其中的 $B_1 - B_2$ 距离为 $1.73 \text{ \AA}$, $B_2 - B_3$ 为 $1.86 \text{ \AA}$, $B_2 - B_6$ 为 $1.81 \text{ \AA}$ 。根据高锰酸盐氧化含水 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 而成 $B(OH)_3$ 的量热法研究,表明, $B_{10}H_{10}^{2-}$ 离子的 $\Delta H_f^\circ(298) = 92 \pm 21 \text{ kJ/mol}$; 它的 $S^\circ(298) = 251 \pm 18 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$; $\Delta G_f^\circ(298) = 272 \pm 21 \text{ kJ/mol}$ 。在空气中, $B_{10}H_{10}^{2-}$ 离子的热稳定性也较好。在溶液中,它的极谱半波电位是 $+0.85 \text{ V}$ 。

闭式- $B_{10}H_{10}^{2-}$ 离子在水溶液或酒精溶液中与氯、溴、碘或 N-碘代琥珀酰胺起卤化作用,可以产生 $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$ ($n=1-10$) 混合物。有些卤代物如 $Cs_2B_{10}H_2Cl_8$ 、 $(H_2O)_2B_{10}Cl_{10}$ 、 $Cs_4B_{10}H_3Br_7$ 、 $Cs_2B_{10}Br_{10}$ 和 $Cs_2B_{10}I_{10}$ 等已被分离出来。在碱性试剂的作用下, $B_{10}H_{10}^{2-}$ 会打开其闭合结构而形成 $2-BrB_{10}H_{11}$ 。除卤代物外, $B_{10}H_{10}^{2-}$ 离子还有许多其它取代基如 $-OH$ 、 $-OR$ 、 $-SH$ 、 $-SR$ 、 $-COR$ 、 $-OCOR$ 、 $-R$ 、 $-CN$ 、 $-N_3$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NCO$ 、 $-COOR$ 、 $-NH_2$ 和 $-NNAr$ (Ar = 芳基) 等的取代物。另外, $B_{10}H_{10}^{2-}$ 离子与 $C_7H_7Br_2$ (tropenium bromide) 作用,还可形成赤道位置取代的 $C_7H_7 \cdot B_{10}H_7$, 甚至双赤道位置取代的 $(C_7H_6)_2B_{10}H_6$ 。

用过量的亚硝酸处理 $(NH_4)_2B_{10}H_{10}$, 然后再用 $NaBH_4$ 酒精溶液来还原,可制得 $B_{10}H_8(N_2)_2$ 。因中间物易爆炸,反应机理尚未弄清楚。在这种重氮化合物里的重氮很易被某些亲核物质如

氨、胺、腈、 N_3^- 、 OH^- 、 H_2S 和 CO 等取代而形成 $\text{L}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$ 型配合物。

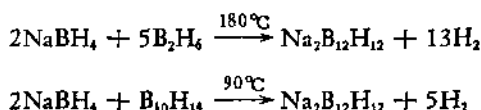
$\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ 离子在室温下可定量地被中性 KMnO_4 氧化而成 $\text{B}(\text{OH})_3$ 。被无水 CuCl_2 氧化时会产生自由基：



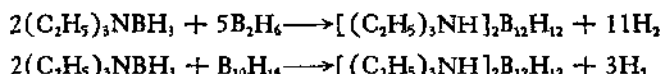
$\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ 离子与 NO_2 反应会生成一种蓝色离子 $[\text{B}_{20}\text{H}_{16}\text{NO}]^{3-}$ ，这种离子对氧化剂和碱都是稳定的，但其中的 NO 基团可被 Raney 镍上的氢还原成 NH_2 。这种离子有不少的卤代物，已被分离出来的有 $[\text{B}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_8\text{NO}]^{3-}$ 、 $[\text{B}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_{16}\text{NO}]^{3-}$ 、 $[\text{B}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{NO}]^{3-}$ 和 $[\text{B}_{20}\text{H}_{16}\text{I}_7\text{NO}]^{3-}$ 等。

4.9.2 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 离子^[1]

在三乙胺或二甘醚的存在下，通过 B_2H_6 或 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 与 NaBH_4 反应可大量地制备 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 离子：



也可以用 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBH}_3$ 来代替 NaBH_4 ：



近年来，有人通过 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBH}_3$ 和 NaBH_4 （或 KBH_4 ）在 200—250℃ 的癸烷（或十二烷）中反应，高产率地（93—95%）合成了 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [23][24]。

$\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 离子的结构如图 6.42 所示，它是一种完整的闭式 B_{12} 二十面体，相似于 α -菱形硼中的 B_{12} 二十面体。

根据 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 离子被 KMnO_4 氧化成 $\text{B}(\text{OH})_3$ 时的反应热测定以及熵变的估算， $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 离子的 $\Delta H_f^\circ(298) = 46 \pm 42 \text{ kJ/mol}$ ， $\Delta S^\circ(298) = 259 \pm 17 \text{ J/deg}\cdot\text{mol}$ ， $\Delta G_f^\circ(298) = 264 \pm 42 \text{ kJ/mol}$ 。

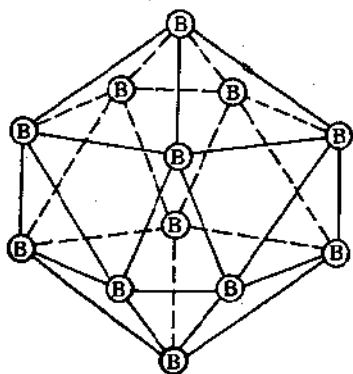


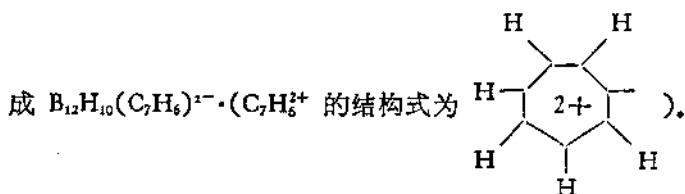
图 6.42 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子的结构

每个硼原子各与一个氢原子以 B—H 键结合,在 30 条棱边 (B—B 键)中有 6 条是 $1.755 \text{ \AA}$,其余 24 条是 $1.780 \text{ \AA}$ 。

$B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子具有高度的对称性,因此它的取代异构体是比较少的,可以预期它的一取代物只有一种可能性,二取代物将有三种可能性 (1,2-、1,7-和 1,12-),三取代物将有五种可能性 (1,2,3-、1,2,4-、1,2,7-、1,2,8-和 1,2,12-)。在酸性介质中,调节 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 与 CO 反应的条件,可以制取其羰基衍生物 $B_{12}H_{11}CO^-$ 和 $B_{12}H_{10}(CO)_2$ 的 1,7-、1,12-异构体,用这些异构体作原料,通过配位体的取代作用,可制备别的衍生物。实际上,CO 与酸性 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 反应,开头是先生成 $B_{12}H_{11}(COOH)^+$ 和 $B_{12}H_{10}(COOH)_2^+$,随后再脱除羟基而产生羰基衍生物。在强酸性介质中,用碱性配位体(如砷、磷胺、四甲基脲、膦、硝基苯和 N-甲基吡咯烷酮)来处理 $B_{12}H_{12}^{2-}$,将形成一系列衍生物 $LB_{12}H_{11}$ 和 $L_2B_{12}H_{10}$ 。如果用羟胺磷酸水溶液来处理 $B_{12}H_{12}^{2-}$,则将产生 $(NH_3)_2B_{12}H_{10}$ 的所有三种可能的二取代异构体,利用它们各自在水中和在乙腈中的溶解度,便可将它们分离出来。

$B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子直接卤化可生成各种卤代物,例如: $B_{12}H_6Cl_6^{2-}$ 、 $B_{12}H_6Br_6^{2-}$ 、 $B_{12}H_2Br_{10}^{2-}$ 、 $B_{12}Br_{12}^{2-}$ 、 $1,2-I_2B_{12}H_{10}^{2-}$ 和 $1,7-I_2B_{12}H_{10}^{2-}$ 等。卤化作用也可用 HX 来进行。单质 F_2 虽然会使 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 降解,但可使 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 形成 $B_{12}F_{11}OH^{2-}$ 。在 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子上还可引入许多别

的取代基如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-\text{N}=\text{NAr}$ (Ar =芳基)、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{R}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOR}$ 和 $-\text{CONH}_2$ 。苯酰氧与 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^-$ 反应可产生硼-氧结合的产物, 这种产物可溴化而成 $\text{B}_{12}\text{Br}_{10}(\text{OH})_2^-$ 。 $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2$ 与 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 反应能生



通过羰基衍生物可间接制取 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^-$ 的类卤取代物, 但只能得到一取代和二取代物。要得到进一步的取代物, 可通过卤代物的光诱导亲核反应来制备, 例如在 CN^- 存在下长时间光照 $\text{B}_{12}\text{Br}_{12}^-$ 可产生 $\text{B}_{12}\text{Br}_3(\text{CN})_9^-$, $\text{B}_{12}\text{H}_2\text{Br}_{10}^-$ 可产生 $\text{B}_{12}\text{H}_2\text{Br}(\text{CN})_9^-$, $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^-$ 可产生 $\text{B}_{12}\text{Cl}_5(\text{CN})_7^-$ 。

$\text{B}_{12}\text{H}_{12}^-$ 离子的完整二十面体结构, 使它相当稳定, 即使到 $+1.4\text{V}$ 时还不会被氧化。在乙腈中, 以标准甘汞电极作参比电极, 它的阳极氧化波是 $+1.50\text{V}$, 其电极氧化产物为 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^+$ 离子, 这是一个通过氢桥把两个 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^-$ 单元连接起来而成的高级硼烷阴离子 $[\text{H}_{11}\text{B}_{12}-\text{H}-\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{3-}$ 。

4.10 几种高级硼烷和硼烷阴离子

4.10.1 $\text{B}_{16}\text{H}_{20}^{[1]}$

$\text{B}_{16}\text{H}_{20}$ 是热解 $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{B}_3\text{H}_3$ 所得的产物之一。它的结构如图 6.43 所示, 它是一种没有对称要素的分子。关于它的性质, 人们了解得还很少。据知, 在路易斯碱 L ($\text{L}=(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$) 的作用下, 它会裂解, 首先是生成 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, 其次是生成 $\text{L}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, 另外还有一些其它产物。它是一种类似于 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的强酸, 在水溶液中不够稳定, 受控水解时会产生一种新的硼烷 $\text{B}_{14}\text{H}_{18}^{[8,23]}$ 。

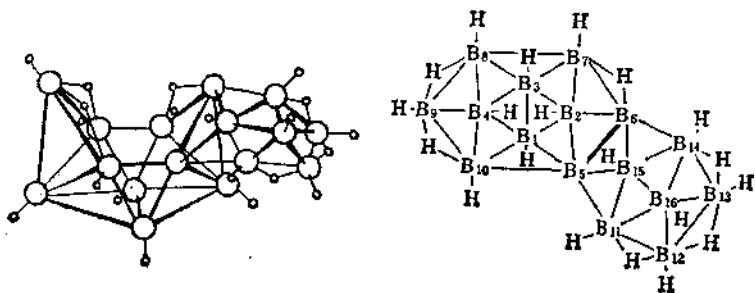
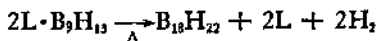


图 6.43 $B_{18}H_{22}$ 的分子结构

4.10.2 $B_{18}H_{22}^{[1]}$

将 $[(C_2H_5)_3NH]_2B_{20}H_{18}$ 乙醇溶液通过一种酸性离子交换树脂可以得到产率为 60% 的正- $B_{18}H_{22}$ 。热解 $(C_2H_5)_2O \cdot B_9H_{13}$ 和 $(CH_3)_2S \cdot B_9H_{13}$ 可分别制得正-、异- $B_{18}H_{22}$ ：



这两种十八硼烷(22)的结构如图 6.44 所示,都是由两个相同的癸硼烷单元在两个硼原子处耦合而成的分子,但正- $B_{18}H_{22}$ 具有中心对称结构(图 6.44(a)、(b)),异- $B_{18}H_{22}$ 则具有镜面对称结构(图 6.44(c))。

这两种十八硼烷(22)在水溶液中表现为一元酸和二元酸,分别形成正- $B_{18}H_{21}^-$ 、异- $B_{18}H_{21}^-$ 和正- $B_{18}H_{20}^{2-}$ 、异- $B_{18}H_{20}^{2-}$ 离子;在无水条件下,它们与(正)丁基锂反应也会分别生成正-(异-) $B_{18}H_{20}^{2-}$ 离子:



正-(异-) $B_{18}H_{20}^{2-}$ 离子类似于 $B_{10}H_8^{2-}$ 离子,可与过渡金属的膦化物和羰基化物反应,生成 $(B_{18}H_{20})ML_n$ 型配合物^[8]。正- $B_{18}H_{22}$ 与吡啶反应会生成一种橙色的取代物 $B_{18}H_{20}(C_5H_5N)_2$; 异- $B_{18}H_{22}$ 与环己基胺作用可生成碳硼烷 $B_{18}H_{20}CNH_2C_6H_{11}$ ^[8]。

$B_{18}H_{22}$ 与乙腈之间未见有反应,但三甲胺可从 $B_{18}H_{22}$ 中提取

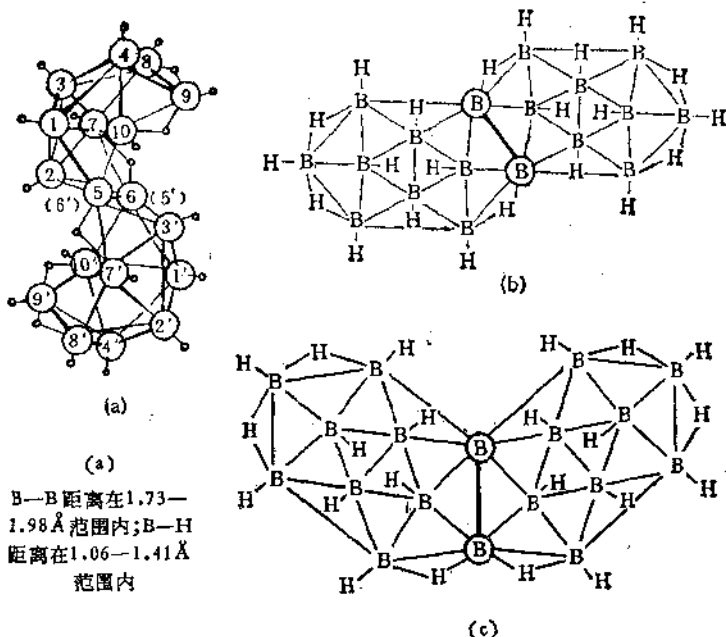


图 6.44 正- $B_{18}H_{22}$ 和异- $B_{18}H_{22}$ 的分子结构

一个桥氢而形成 $(CH_3)_3NH^+B_{18}H_{21}^-$ 。将正- $B_{18}H_{22}$ 直接碘化可产生正- $B_{18}H_{21}I$ 。用钠汞齐还原这两种十八硼烷(22)，先生成绿色的自由基离子 $\cdot B_{18}H_{21}$ ，而后分别生成正-(异-) $B_{18}H_{21}^-$ 离子。

4.10.3 $B_{20}H_{16}^{(13)}$

$B_{20}H_{16}$ 的特征是分子中氢原子数少于硼原子数。将用氢气为载体的 $B_{10}H_{14}$ 蒸气通过由两个铜电极构成的 1700V 交流电放电装置，可产生 $B_{20}H_{16}$ 。在低压和催化剂 $(CH_3)_3BNHCH_3$ 的存在下，将 $B_{10}H_{14}$ 加热到 350℃ 也能制得 $B_{20}H_{16}$ (产率 15%)。

$B_{20}H_{16}$ 的分子结构如图 6.45 所示，这是一种由两个癸硼烷单元在四个硼原子处稠合而成的闭式结构，分子中除四个“稠接硼原子”外，其余十六个硼原子各与一个氢原子结合，并没有 BHB 桥。

$B_{20}H_{16}$ 是一种在高真空下能升华、对热很稳定的无色化合物，

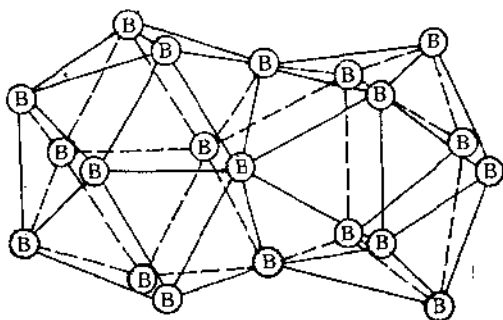


图 6.45 $B_{10}H_{14}$ 的分子结构

它有吸水性,与水形成强酸性溶液,从中可分离出 $(H_2O)_2[B_{20}H_{16} \cdot (OH)_2]$, 这种酸的 CS^+ 盐和 $(CH_3)_4N^+$ 盐都是已知的。 $B_{20}H_{16}$ 还可与一些路易斯碱反应,生成加合物 $L_2 \cdot B_{20}H_{16}$ 。 $B_{20}H_{16}$ 与乙醇作用最终形成 $[B_{20}H_{16}(OC_2H_5)_2]^{2-}$ 离子。

4.10.4 $B_{20}H_{17}^-$ 离子^[1]

在水溶液中,用 Fe^{3+} 或 Ce^{4+} 氧化闭式- $B_{10}H_{10}^{2-}$, 主要产物是 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 离子。 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 离子是一种中间产物,可通过形成复盐 $[(C_2H_5)_3NH]_2B_{20}H_{18} \cdot [(C_2H_5)_3NH]_2B_{20}H_{19}$ 的形式分离出来。这种氧化作用也可用电化学方法来进行。在 $0^\circ C$ 时,用 Ce^{4+} 氧化 $B_{10}H_{10}^{2-}$, 或者用活泼金属(如 Mg 、 Al 、 Zn) 还原 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 都可得到 $B_{20}H_{19}^{3-}$, 用 Fe^{3+} 氧化 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 的浓溶液,可高产率地制得 $B_{20}H_{19}^{3-}$ 。

$B_{20}H_{18}^{2-}$ 离子有两种异构体: 正常 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 离子和感光异构的 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 离子, 它们的结构如图 6.46、6.47 所示。正常 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 离子是由两个 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 单元通过

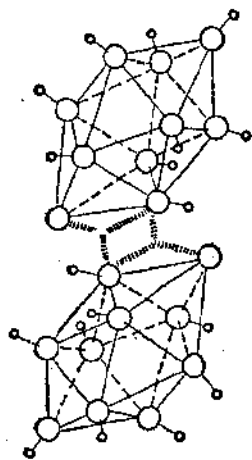


图 6.46 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 离子的结构

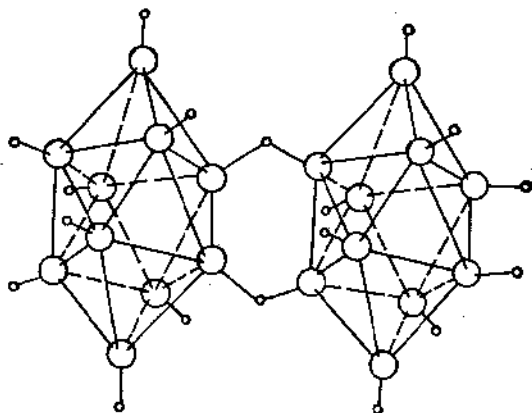


图 6.47 感光异构 $B_{20}H_{18}^-$ 离子的结构

两个三中心 BBB 键结合而成的，感光异构 $B_{20}H_{18}^-$ 离子则是通过两个三中心 BHB 键结合而成的。感光异构体加热到 100°C 时能转化成正常结构。

$B_{20}H_{17}^-$ 离子很可能是由两个 $B_{10}H_{10}^-$ 单元共用一个普通的桥氢原子结合而成的。由于桥联位置不同，所以这种离子也有异构现象。如果把闭式 $B_{10}H_{10}^-$ 多面体中两个轴顶上的硼原子称为轴顶硼(用 a 表示)，垂直于长轴的两个平面上的八个硼原子称为“赤道”硼(用 e 表示)，则 $B_{20}H_{17}^-$ 离子应该有三种可能的异构体。由两个轴顶硼和一个桥氢构成 BHB 键而形成的 $B_{20}H_{17}^-$ 离子，称为 aa 异构体，其余还有 ee 异构体和 ae 异构体。曾被分离出来的两种异构体以 ae 异构体最稳定，它的结构如图 6.48 所示。

在液氨中用金属钠还原 $B_{20}H_{18}^-$ 离子还可产生一种 $B_{20}H_{18}^-$ 离子。由于这种离子是由两个 $B_{10}H_{10}^-$ 多面体单元各用一个“赤道”硼原子而直接以 B—B 键结合而成的，所以是 ee 异构体。这种离子在酸催化下，会相继出现其它两种异构体，它们分别是 ae 和 aa 异构体。这三种 $B_{20}H_{18}^-$ 离子异构体的结构可用图 6.49 来表示。

$B_{20}H_{18}^-$ 离子与 OH^- 反应会产生 $B_{20}H_{18}^-$ 的衍生物 $B_{20}H_{17}\text{OH}^{2-}$ ，

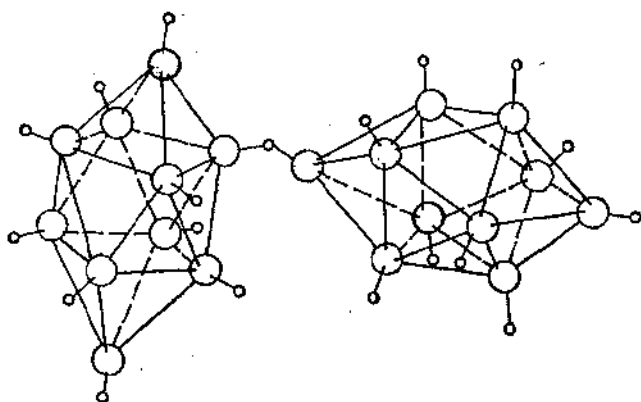


图 6.48 最稳定的 $B_{20}H_{19}^-$ 离子 (*ac*) 异构体

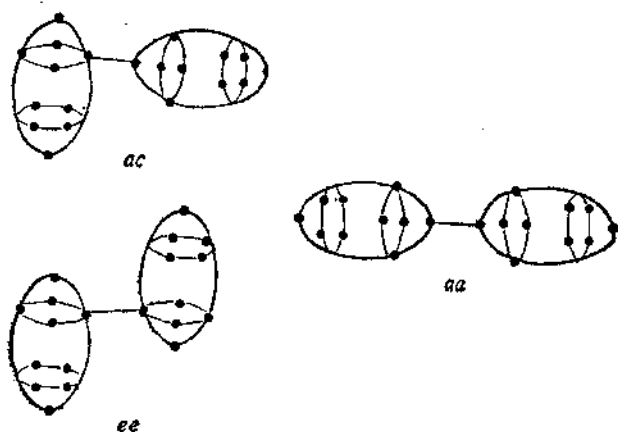


图 6.49 $B_{20}H_{18}^-$ 离子三种异构体的结构示意图

这种离子有四种异构体, 但加质子之后都变成同一种 $B_{20}H_{19}OH^{2-}$ 离子(即 *ac*- $B_{20}H_{19}^-$ 上有一个赤道—OH 基)。另外, $B_{20}H_{18}^-$ 离子与氯替和溴替琥珀酰亚胺反应, 将部分卤化而产生 $B_{20}H_{12}Cl_6^{2-}$ 和 $B_{20}H_{11}Br_5^{2-}$ 。

4.11 碳 硼 烷

碳硼烷可分为三类:

(1) 闭式碳硼烷

这类碳硼烷的通式为 $C_nB_{n-1}H_{n-1+2}$, 骨架成键电子对的数目是 $n+1$, 其中最常见的是 $n=2$, 分子式为 $C_2B_{1-1}H_{2-1+2}$ 的碳硼烷. $C_2B_{1-1}H_{2-1+2}$ 中一个或两个碳原子被等电子的 B^- 代替时, 可分别形成 $CB_{1-1}H_{2-1+2}$ 和 $B_nH_{n+1}^-$ 离子, 而一个碳原子被等电子的 BH 单元代替时, 将形成 $CB_{n-1}H_{n+1}$ 碳硼烷.

(2) 巢式碳硼烷

这类碳硼烷的通式为 $C_nB_{n-1}H_{n-1+4}$, 骨架成键电子对的数目是 $n+2$. 其中的碳原子被 B^- 或 BH 代替时便形成与巢式硼烷 B_nH_{n+4} 有关的各种碳硼烷, 甚至形成 B_nH_{n+4} 及其阴离子.

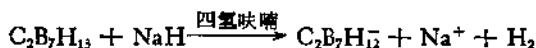
(3) 网式碳硼烷

这类碳硼烷的通式为 $C_nB_{n-1}H_{n-1+6}$, 骨架成键电子对的数目是 $n+3$. 在结构上, 这类碳硼烷与网式硼烷 B_nH_{n+6} 是有联系的.

在这三类碳硼烷中, 据目前所知, 网式碳硼烷数量最少, 闭式碳硼烷数量最多. 限于篇幅, 在此仅能作一些简介.

4.11.1 网式碳硼烷^[1,5]

用铬酸氧化闭式-2,3- $C_2B_7H_{11}$, 可制得网式-1,3- $C_2B_7H_{13}$, 其结构如图 6.27 所示. 这是人们最早制得的网式碳硼烷. 在二苯醚中, 在 200—250°C 下热解 1,3- $C_2B_7H_{13}$ 将形成闭式 1,7- $C_2B_6H_8$ 、4,5- $C_2B_7H_9$ 和 1,6- $C_2B_8H_{10}$, 还可间接形成 1,10- $C_2B_8H_{10}$. 网式-1,3- $C_2B_7H_{13}$ 脱去一个或两个桥氢, 可分别形成 $C_2B_7H_{12}^-$ 和 $C_2B_7H_{11}^{2-}$ 两种碳硼烷阴离子, 例如:



如果用 B_2H_6 来处理上述两个反应的产物, 可较高产率地合成闭式-1,6- $C_2B_8H_{10}$ ^[5], 以及巢式-5,7- $C_2B_8H_{12}$ ^[6], 副产物是 $NaBH_4$ 。在 1,3- $C_2B_7H_{10}$ 的一个或两个碳原子上连接一个苯基、一个甲基或两个甲基的衍生物都是已知的, 并且还制得过网式-1,3- $(CH_3C)_2-B_7H_{10}^-$ 离子。

据报道, 通过巢式-5,6- $C_2B_8H_{12}$ 的碱性乙醇分解, 可低产率地生成网式- $C_2B_8H_{14}$ (熔点 $143^\circ C$)^[6]。

4.11.2 巢式碳硼烷^[4,5]

常见的巢式碳硼烷有两种: 一种是与 B_5H_9 等电子的 1,2- $C_2B_5H_7$; 另一种是与 B_6H_{10} 等电子的巢式-1,2- $C_2B_7H_9$ (图 6.50)、2- CB_5H_9 (图 6.51)、4,5- $C_2B_6H_8$ (图 6.52)、2,3,6- $C_3B_5H_7$ (图 6.26) 和 3,4,5,6- $C_4B_4H_6$ (图 6.53)。这些都属于小巢式碳硼烷。它们中的大多数以及它们的烃基衍生物, 都可在较缓和的条件下, 通过硼烷与炔类反应来制取, 条件强烈一些, 就会形成闭式碳硼烷。例

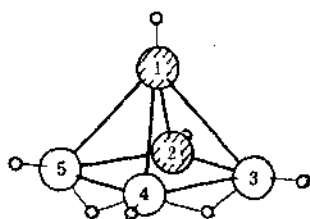


图 6.50 巢式-1,2- $C_2B_5H_7$

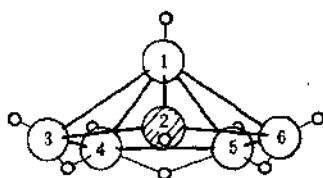


图 6.51 巢式-2- CB_5H_9

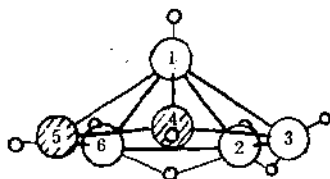


图 6.52 巢式-4,5(或2,3)- $C_2B_6H_8$

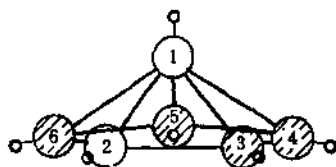
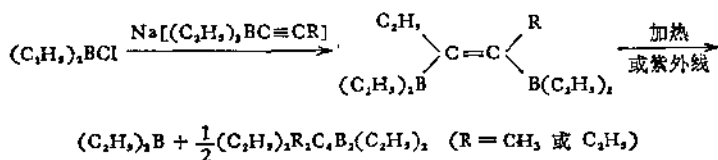


图 6.53 巢式-3,4,5,6(或
2,3,4,5)- $C_4B_4H_6$

如, B_5H_9 与 C_2H_2 在 215°C 下反应可生成产率为 30—40% 的巢式-2,3- $C_2B_4H_8$ (即 4,5- $C_2B_4H_8$) 和巢式-2- CB_3H_7 的几种甲基衍生物,但在 $450-500^\circ\text{C}$ 时或放电条件下或紫外线照射下,便形成小闭式碳硼烷 1,5- $C_2B_3H_5$, 1,2-和 1,6- $C_2B_4H_6$ 以及 2,4- $C_2B_3H_7$ 。又如, B_5H_{10} 与 C_2H_2 按 1:10 混合在 50°C 下气相反应 24 小时,可产生最小的巢式碳硼烷 1,2- $C_2B_3H_7^{[8]}$,但在 100°C 时将生成闭式碳硼烷。在 100°C 的二甘醚中,使闭式- $C_2B_4H_6$ 与 $(CH_3)_4NBH_4$ 反应^[9],或在 600°C 和 550°C 下分别热解 1- $CH_3B_3H_8$ 和 1,2- $(CH_3)_2B_3H_6^{[10]}$,都可产生巢式-2- CB_3H_7 。液态 B_5H_9 与 $LiC\equiv CCH_3$ 反应,将生成 2- $C_2H_3CB_3H_7$ 和 2- CH_3 -2,3- $C_2B_4H_8$ 。在 $25-70^\circ\text{C}$ 下,使 B_5H_{10} 与 C_2H_2 进行气相反应,可产生巢式-2,3,6(即 2,3,4)- $C_2B_3H_7$ 的一些烷基衍生物^[8]。在低压下于 550°C 热解 1,2-四甲撑乙硼烷(6),或在 50°C 下使 1,2- $C_2B_3H_7$ 与 C_2H_2 反应^[8],都可产生巢式 3,4,5,6(即 2,3,4,5)- $C_4B_2H_6$,这种四个碳原子的巢式碳硼烷的全烷基取代衍生物 $(C_2H_5)_4R_2C_4B_2$ 可通过 $(C_2H_5)_3BCl$ 与 $Na[(C_2H_5)_3BC\equiv CR]$ 进行如下的反应来制取:



除 4,5- $C_2B_4H_8$ 外,其它小巢式碳硼烷的化学性质了解得都很少。有报道说,在 -30°C 和 -10°C 以下,4,5- $C_2B_4H_8$ 可分别被 $Cl_2/AlCl_3$ 和 $Br_2/AlBr_3$ 卤化而成 3-卤代物;在 300°C 下与 $(CH_3)_3B$ 反应能生成闭式 2,4- $C_2B_3H_7$ 的甲基衍生物;在 215°C 下与 $(CH_3)_3Ga$ 进行气相反应,会生成一种闭式-镓杂-碳硼烷的甲基衍生物 1- CH_3Ga -2,3- $C_2B_4H_8^{[8]}$;在二甘醚中与 NaH 作用,将使它脱去一个桥氢而形成 $C_2B_4H_7^-$ 离子。

一些较大的巢式碳硼烷及它们的阴离子,在此不予介绍了,有的也许会在后面提及。

4.11.3 闭式碳硼烷^[1,5]

常见的闭式碳硼烷通式为 $C_2B_mH_{m+2}$ (或 $C_2B_{m-2}H_m$), 其中 $m = 3, 4, 5$ 和 CB_5H_7 都属于小闭式碳硼烷; $m = 6, 7, 8, 9$ 的, 则属于中等闭式碳硼烷。大的闭式碳硼烷主要是指 $C_2B_{10}H_{12}$ 的三种异构体: 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$ (邻-碳硼烷)、1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ (间-碳硼烷) 和 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$ (对-碳硼烷)。

小闭式碳硼烷可通过下列途径来制备:

- 1) 硼烷与炔类在高能条件下进行反应;
- 2) 巢式碳硼烷的转化作用;
- 3) 烃基硼烷的热解和放电作用;
- 4) 硼烷与碳蒸气反应。

它们的烃基衍生物可用下列方法来制备:

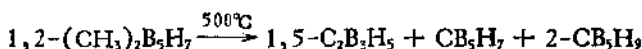
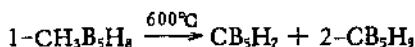
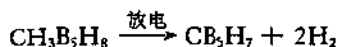
- 1) 烃基硼烷与炔类反应;
- 2) 炔基硼烷的硼氧化作用;
- 3) 烃基硼烷的卤代物与碱金属进行脱卤作用。

除了硼烷与炔类反应会产生少量的 $C_2B_6H_8$ 和 $C_2B_8H_{10}$ 外, 以上这些途径和方法都不大容易产生大于 $C_2B_5H_7$ 的闭式碳硼烷。

最小的闭式碳硼烷 1,5- $C_2B_3H_5$ (图 6.54), 可通过 B_5H_9 与 C_2H_2 在 490°C 下反应, 或快速热解巢式- $C_2B_4H_6$ (有 $(CH_3)_3B$ 存在下) 来制取。在 500°C 下热解 1- $(C_2H_5)_2B_5H_9$ 也可产生 1,5- $C_2B_3H_5$ ^[8]。它的熔点为 -126.4°C , 沸点为 -3.7°C 。在 25°C 下, 它的纯液体会缓慢地分解而成较高级的碳硼烷 (包括 $C_2B_4H_6$ 和 $C_2B_6H_8$); 在 350°C 时更易形成由两个 $C_2B_3H_5$ 单元通过 B—B 键结合起来的联碳硼烷 $C_4B_6H_8$ ^[8]。在室温下, 闭式 1,5- $C_2B_3H_5$ 对空气、水、三甲胺或丙酮都没有反应; 不过, 在 -78°C 下, 它可与 $(CH_3)_3N$ 形成 1:1 加合物, 但这种加合物在室温下就分解了。闭式-1,5- $C_2B_3H_5$ 在卤化和被 NO_2 氧化时会完全降解; 但在 165°C 时, 它可缓慢地与 $CH_3C\equiv CH$ 作用形成链烯基的衍生物^[8]。它可能还有两种异构体: 1,2-和 2,3- $C_2B_3H_5$, 但都尚未能制得, 不过,

在无声放电下使 B_5H_6 与炔类反应,可产生 $1,2-C_2B_5H_7$ 的甲基衍生物。

闭式- CB_5H_7 (图 6.55) 可通过 $CH_3B_5H_8$ 放电分解或热解来制备,也可通过 $1,2-(CH_3)_2B_5H_7$ 的热解来制备^[8]。



CB_5H_7 与 NaH 反应会失去 H_2 而形成 $CB_5H_6^-$ 离子,这种离子与 HCl 作用又可重新形成 CB_5H_7 。

在紫外线照射下,巢式- $C_2B_4H_6$ 能转化成一定量的闭式- $1,2-C_2B_4H_6$ (顺式异构体,图 6.25),这种顺式异构体在 $250^\circ C$ 时会重排而成闭式- $1,6-C_2B_4H_6$ (反式异构体)。这两种异构体的熔点、沸点分别为:

$1,2-C_2B_4H_6$, 熔点 $-25^\circ C$ 、沸点 $39^\circ C$ 。

$1,6-C_2B_4H_6$, 熔点 $-32^\circ C$ 、沸点 $27^\circ C$ 。

据报道, $1,6-C_2B_4H_6$ 在室温下对空气、水、氨和丙酮没有反应,但与 $(CH_3)_3N$ 会缓慢地反应而生成巢式衍生物^[8]。

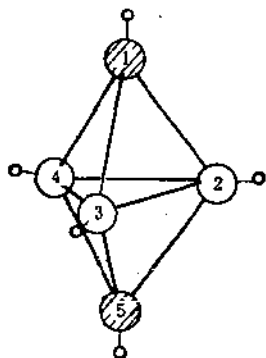


图 5.54 闭式- $1,5-C_2B_5H_7$

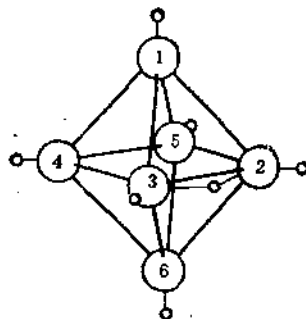
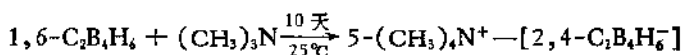


图 6.55 闭式- CB_5H_7



1,6- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ 与正丁基锂作用将生成 $\text{LiCB}_4\text{H}_4\text{CLi}$, 这种产物与 CH_3I 作用时, 可生成 $\text{CH}_3\text{CB}_4\text{H}_4\text{CCH}_3$, 溴化时, 也产生碳原子上的氢被取代的衍生物。但是, 在 AlBr_3 存在下直接溴化 1,6- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ 将产生硼原子上的氢被取代的衍生物^[8]。

闭式-2,4- $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ 是所有小闭式碳硼烷中最容易制取的化合物。当热解巢式- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ 时, 可制得产率为 40% 的 2,4- $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$; 在无声放电下, B_2H_6 与 C_2H_2 反应也可有效地产生这种闭式碳硼烷。它的分子结构如图 6.56 所示, 它是一种极性分子, 偶极矩为 1.32D。这种闭式碳硼烷通过与正丁基锂作用所产生的 $\text{LiCB}_5\text{H}_5\text{--CLi}$, 可制得其碳原子上的氢被烷基取代的衍生物; 用 X_2/AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 进行卤化作用, 将产生 5 号硼原子上的氢被卤代的衍生物; 没有 AlCl_3 的氯化作用, 将生成 1 号和 3 号硼原子上的氢被氯代的衍生物。闭式-2,4- $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ 在室温下可被碱完全降解。

关于中等闭式碳硼烷: $\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_8$ 、 $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9$ 、 $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ 和 $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ 的情况, 在此不予列举了, 请查阅参考文献[1]、[5]和[8]。

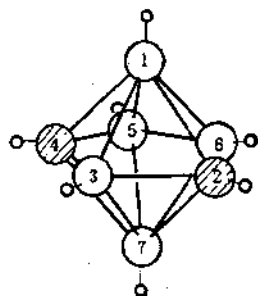


图 6.56 闭式-2,4- $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$

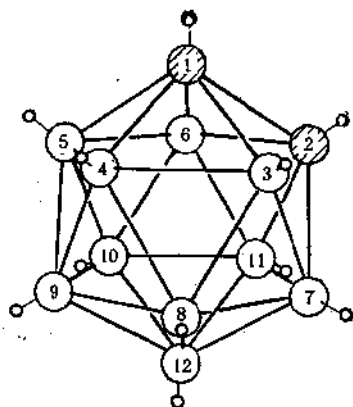
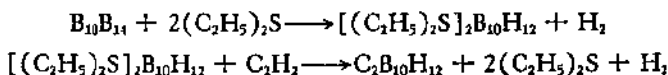
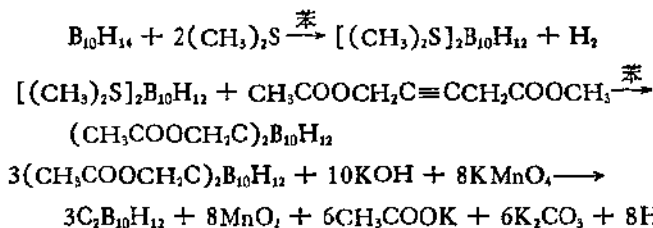


图 6.57 闭式-1,2- $\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_{10}$

在大闭式碳硼烷中, 1, 2- $C_2B_{10}H_{12}$ 最容易制备, 其分子结构如图 6.57 所示。在某种溶剂(如苯、正丙基醚)中, 有路易斯碱(如 $(C_2H_5)_2S$)存在下, 通过 $B_{10}H_{14}$ 与 C_2H_2 反应, 便可制取闭式 1, 2- $C_2B_{10}H_{12}$:



还有一种制法是:



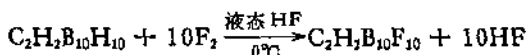
将闭式-1, 2- $C_2B_{10}H_{12}$ 加热到 470℃, 可使它在气相中进行重排, 几小时后, 可得到闭式-1, 7- $C_2B_{10}H_{12}$ (产率 90%); 如果在 600℃ 下进行 30 秒钟重排, 产率几乎是定量的。在 700℃ 下将 1, 7- $C_2B_{10}H_{12}$ 加热几秒钟, 可产生 20% 产率的闭式-1, 12- $C_2B_{10}H_{12}$ 。

1, 2- $C_2B_{10}H_{12}$ 和 1, 7- $C_2B_{10}H_{12}$ 都是极性分子, 偶极矩分别为 4.31—4.53D 和 2.76—2.85D, 1, 12- $C_2B_{10}H_{12}$ 则是非极性分子。三者的熔点分别为 320℃、265℃ 和 261℃, 晶态标准生成焓 ΔH_f° (kJ/mol) 分别为 -169.9 ± 10.0 , -240.6 ± 10.9 , $-310.9 \pm 10.9^{[8]}$ 。根据燃烧热和升华热计算, 1, 2-和 1, 7- $C_2B_{10}H_{12}$ 的气态标准生成焓 ΔH_f° (kJ/mol) 分别为 -110.4 ± 10.9 和 $-177.8 \pm 14.2^{[8]}$ 。在这三种异构体分子中, 碳原子的电负性较强, 它们的电子密度要比所有硼原子来得大, 而硼原子上的电子密度, 据理论计算, 在 1, 2-异构体内是 9, 12 > 8, 10 > 4, 5, 7, 11 > 3, 6; 在 1, 7-异构体内是 9, 10 > 5, 12 > 4, 6, 8, 11 > 2, 3; 在 1, 12-异构体内十个硼原子的电子密度则是相同的, 而且所带的电荷很少。

这三种二碳代-闭式-十二硼烷(12)的异构体, 对于空气、水、热、氧化剂(如 $KMnO_4$ 、 H_2O_2) 和还原剂, 都是稳定的, 不过, 1, 2-

异构体和 1,7-异构体较易在甲氧基离子 CH_3O^- 和胂 NH_2-NH_2 等亲核物质的作用下,失去一个靠近两个碳原子的骨架硼原子,而形成巢式- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ 离子;但 1,12-异构体就没有这种性质。

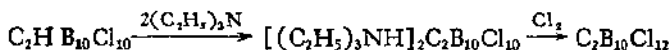
这三种异构体在液态 HF 中都可被 F_2 氟化而形成硼原子上的氢被氟取代的衍生物,在此条件下,碳原子上的氢都不受影响:



要使碳原子上的氢也被氟取代,可先通过它们的 C, C'-二锂(代)衍生物与 ClO_3F 作用,然后再用 F_2 来氟化:

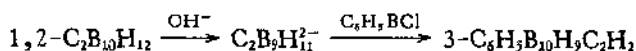


在选择溶剂、控制反应时间和反应温度、光照或使用催化剂的情况下,1,2-异构体可被 Cl_2 直接氯化而成各种氯代物: $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2$ (有两种异构体)、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_4$ (有两种异构体)、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_2\text{Cl}_8$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 和 $\text{C}_2\text{HClB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 。如果用 N-氯代琥珀酰胺来氯化,还可得到全氯代衍生物 $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{12}$;通过 $\text{C}_2\text{HB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 与三乙胺先形成盐之后再氯化,可得到全氯代衍生物:

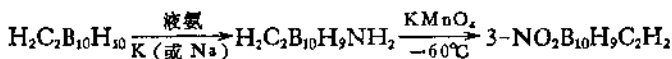


在 AlBr_3 催化下,用 Br_2 来溴化 1,2-异构体,可逐步产生: 9- $\text{BrB}_{10}\text{HC}_2\text{H}_2$, 9,12- $\text{Br}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{C}_2\text{H}_2$, 8 (或 10), 9,12- $\text{Br}_3\text{B}_{10}\text{H}_7\text{C}_2\text{H}_2$ 和 8,9,10,12- $\text{Br}_4\text{B}_{10}\text{H}_6\text{C}_2\text{H}_2$ 。这同理论上计算出的硼原子上电子密度大小次序是一致的。1,7-异构体在进行同样的亲电子卤化作用时所表现出来的硼原子电子密度大小次序,为 9, 10 $\geq$ 4, 6, 8, 11 $>$ 5, 12 $\gg$ 2, 3, 同理论计算结果有些差异。与前两种异构体不同, 1,12-异构体很不易进行亲电子卤化作用,这也是同理论计算相一致的。

通过闭合二十面体的先降解后复原的途径,可生成 1,2-异构体在 3 号硼原子上氢被取代的衍生物。例如:

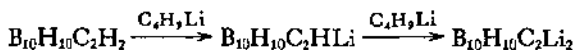


另外,在液态氨中用钾或钠还原 1, 2-异构体, 也可以在 3 号硼原子上代入取代基, 先形成 $-\text{NH}_2$ 基, 然后再氧化成 $-\text{NO}_2$ 基:

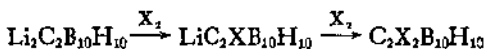


通过 $-\text{NH}_2$ 基衍生物还可转化成其它取代基的衍生物。

闭式 1, 2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 碳上的氢呈弱酸性, 可与正丁基锂发生分步反应形成 C-锂代和 C, C'-二锂代衍生物, 所以它是二元酸:

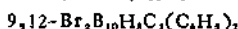
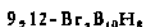
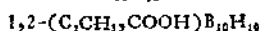


这两种 C-锂代衍生物很象有机锂化物 RLi , 当它们与各种反应剂作用时, 可在闭合二十面体的碳原子上连接各种无机和有机基团, 形成大量的闭式-1, 2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 的衍生物。例如:



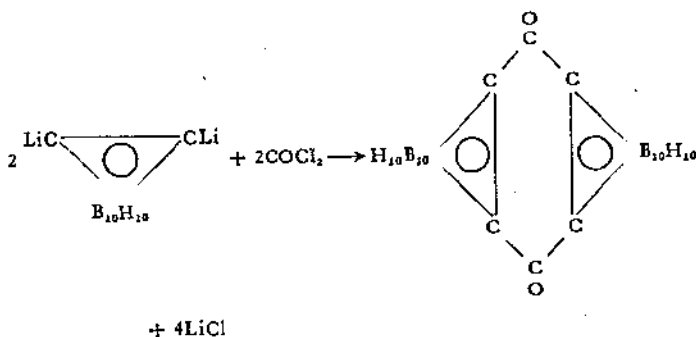
(R 和 R' 代表烷基或芳基, X 代表卤原子, M 代表 Si、Ge、Sn 等)

闭式-1, 2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 及其衍生物的化学反应是多种多样的, 其中还有一部分是成环反应, 限于篇幅, 在此不予详述了, 如有需要请查阅参考文献[1]、[5]、[8]。人们为了方便明了地表达闭式-1, 2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 及其衍生物的化学反应, 特别是成环反应, 常用如下符号来表示这种闭式碳硼烷及其衍生物:

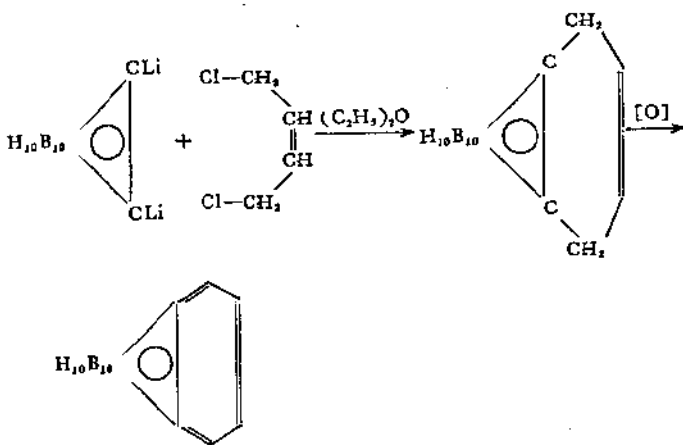


在上列符号中三角形代表闭合的笼体，圆圈代表碳硼烷的不定域电子体系。下面介绍几种 1, 2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 及其衍生物的成环反应，供参考。

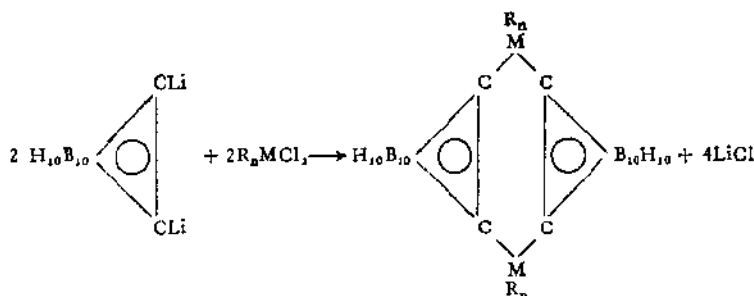
(1) $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 与 COCl_2 反应:



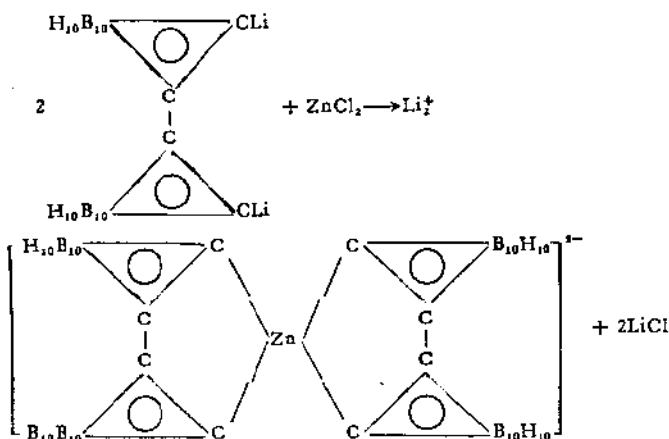
(2) $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 与 $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 反应，反应产物可氧化成苯并碳硼烷:



(3) $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 与 R_nMCl_2 ($\text{R}_n\text{M} = (\text{CH}_3)_2\text{Si}, \text{C}_6\text{H}_5\text{P}, \text{C}_6\text{H}_5\text{As}$) 反应:



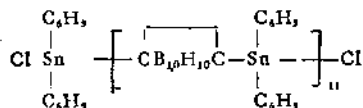
(4) $\text{LiCB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CLi}$ 与 ZnCl_2 反应⁽⁶⁾:



闭式 $1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 与它的 $1,2$ -异构体相比,碳原子上的氢更易被金属原子取代,因而它的衍生物也是很多的. 一般来说, $1,7$ -异构体的衍生物要比同类的 $1,2$ -异构体的衍生物的极性小、易挥发和熔点低.

闭式 $1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 是三种异构体中最不易得的一个,因此对它的研究也最少. 据报道,在 AlCl_3 催化下在 CCl_4 中回流, $1,12$ -异构体可发生亲电子氯化作用,生成硼原子上的氢被氯取代(一氯、二氯、三氯和四氯代)的衍生物,溴化和碘化作用,只能产生一卤代和二卤代衍生物. 当 $1,12$ -异构体与正丁基锂作用形成 C -锂代和 C, C' -二锂代衍生物之后,可制取它的 1-COOH 、 $1,12$ -

$(\text{COOH})_2$ 、1, 12-(SH) $_2$ 和 1, 12-(SCl) $_2$ 衍生物, 但当 1, 12- $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 与 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ 作用时, 将生成聚合物:



这三种异构体虽然都可生成聚合物, 但 1, 7-异构体生成的聚合物通常要比 1, 2-异构体所形成的聚合物用处多, 并且稳定。人们通过 1, 7-异构体已合成出一种非常耐热的聚-*m*-碳硼烷硅氧烷人造橡胶 (Dexsil)。

4.11.4 碳硼烷阴离子的金属配合物^[1, 2, 8]

如前所述, 强碱 CH_3O^- 或 N_2H_4 可使闭式-1, 2 和 1, 7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 降解而成 $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$, 这种离子经质子化之后便形成巢式- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ 。因为母体有两种异构体, 所以形成的巢式-碳硼烷也有两种异构体, 但两者失去的都是 3 号硼原子。因而, 这两种巢式-碳硼烷分别为 (3), 1, 2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (图 6.58) 和 (3), 1, 7- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ 。括号中的 (3) 代表脱掉硼原子的位置, 读作 3-脱硼。于是, 这两种巢式-碳硼烷异构体的名称叫做 3-脱硼-1, 2 (或 1, 7)-二碳代-巢式-十一硼烷 (13)。作为二元酸, 它们都可被碱滴定成 (3), 1, 2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ 。

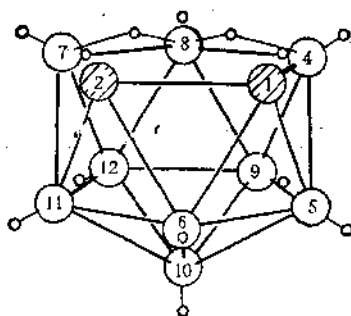


图 6.58 巢式 (3), 1, 2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$

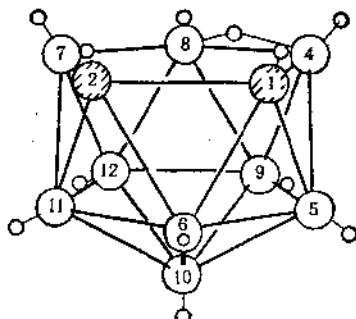


图 6.59 巢式 (3), 1, 7- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$

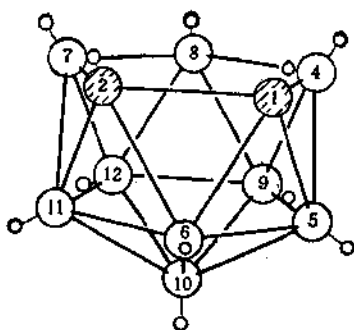


图 6.60 巢式(3),1,2- $C_2B_9H_{11}^-$

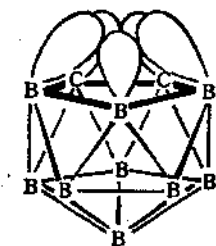
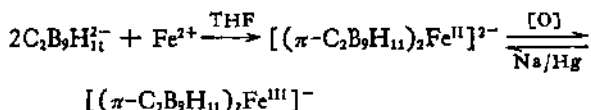


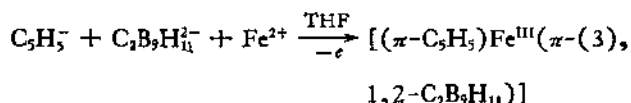
图 6.61 巢式(3),1,2-和1,7- $C_2B_9H_{11}^-$ 的开口五边形面

离子(图 6.59)和(3),1,7- $C_2B_9H_{11}^-$ 离子,与更浓的碱溶液(或NaH)作用,还可进一步形成(3),1,2- $C_2B_9H_{11}^-$ 离子(图 6.60)和(3),1,7- $C_2B_9H_{11}^-$ 离子。

巢式(3),1,2- $C_2B_9H_{11}^-$ (或(3),1,7- $C_2B_9H_{11}^-$) 有一个开口的五边形面(图 6.61),在其上的三个B原子和两个C原子各有一个 sp^3 杂化轨道指向脱硼的3-位上。根据理论计算,这5个 sp^3 杂化轨道中共有6个电子,这正好类似于环戊二烯基离子 $C_5H_5^-$,在成键性质上与 π -环戊二烯基离子 $C_5H_5^-$ 是等电子的。所以,它们可与许多过渡金属离子形成二茂铁形式的配合物。例如,在四氢呋喃(THF)中,(3),1,2- $C_2B_9H_{11}^-$ 与 $FeCl_2$ 反应会生成一种 $Fe(II)$ 的夹心式配合物,并在空气中还会被氧化而成红色的 $Fe(III)$ 的相应配合物(图 6.62)



如果反应中加入 NaC_5H_5 ,则可生成混合型夹心式配合物(图 6.63):



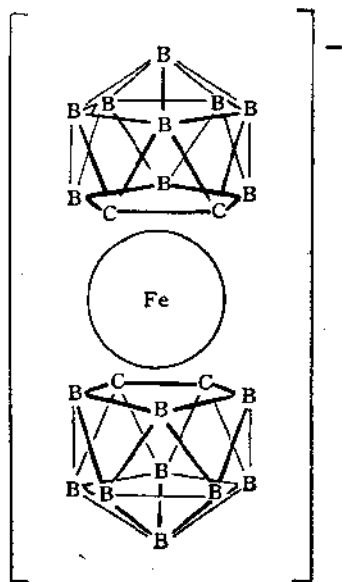


图 6.62 $[(\pi-C_2B_9H_{11})_2Fe]^-$

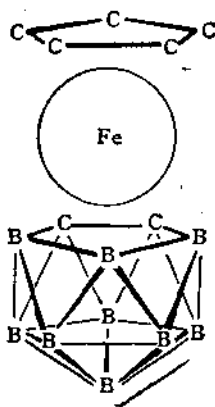
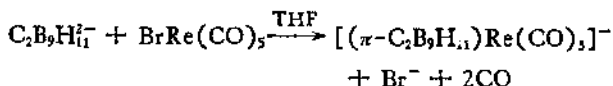


图 6.63 $[(\pi-C_5H_5)Fe(\pi-C_2B_9H_{11})]$

这是一种紫色化合物,熔点为 182°C 。同类的 Co(II) 和 Co(III) 的配合物,用相似的方法也能制得,这些配合物一般为黄色或橙色,熔点在 $250-300^\circ\text{C}$ 左右。据报道,能够与 $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 离子生成夹心式配合物;与 $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 和 $C_5H_5^-$ 离子生成混合型夹心式配合物的金属离子是很多的,其中包括 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn 、 Re 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Pd 、 Cu 、 Ag 、 Au ; 和 Be 等。

当某些过渡金属的羰基化合物与 $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 离子作用时,也能生成混合配位体的配合物。例如,在四氢呋喃中使 BrRe(CO)_5 与 $\text{Na}_2C_2B_9H_{11}$ 反应,能生成一种淡黄色的配合物 $[(\pi-C_2B_9H_{11})\text{Re(CO)}_3]^-$ (图 6.64):



用 BrMn(CO)_5 代替 BrRe(CO)_5 进行如上反应,将生成 $[(\pi-$

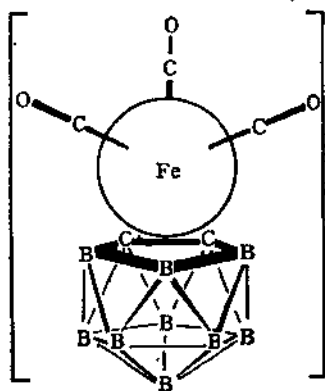


图 6.54 $[(\pi-C_2B_9H_{11})Re(CO)_3]^-$

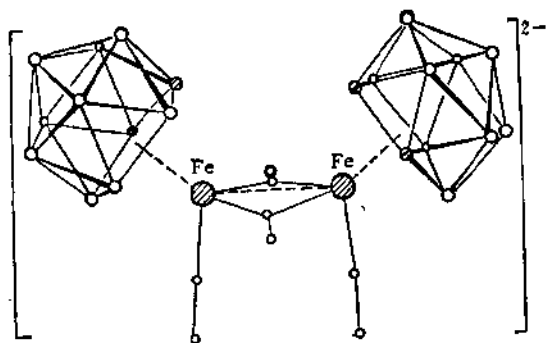
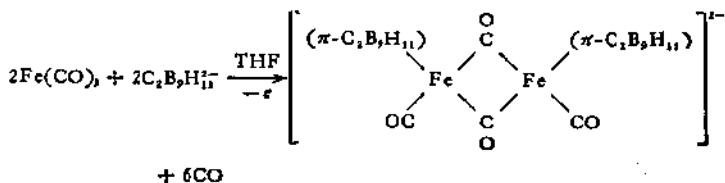
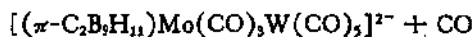
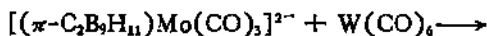
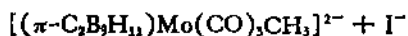
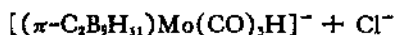
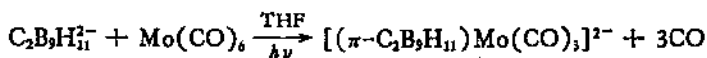


图 6.55 $[(\pi-C_2B_9H_{11})_2Fe_2(CO)_4]^{2-}$

$C_2B_9H_{11})Mn(CO)_3]^-$ 。如果使 $Fe(CO)_5$ 和 $1,2-C_2B_9H_{11}^-$ 离子在四氢呋喃中回流，则生成的将是一种双核配合物 $[(\pi-C_2B_9H_{11})_2Fe_2(CO)_4]^{2-}$ (图 6.65)；



不过,当用 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 代替 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 进行如上反应时,生成的却是单核配合物 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ 。有趣的是,在紫外线照射下由 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 与 $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ 离子反应生成的配合物 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Mo}(\text{CO})_3]^{2-}$, 还可在 HCl 或 CH_3I 作用下进一步接受配位体,形成多配位体的配合物;在 $\text{W}(\text{CO})_6$ 作用下,能生成一种双核的含金属-金属键的配合物(图 6.66):



据报道,不仅 Mo 有这样的反应, Cr 和 W 同样也可以进行这类反应,生成相应的配合物。

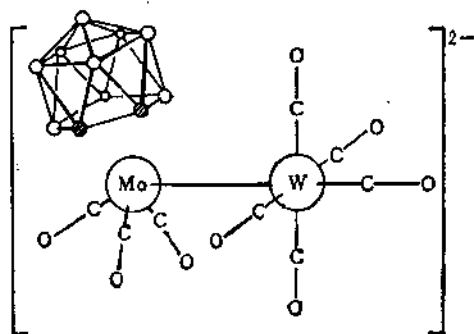


图 6.66 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{W}(\text{CO})_5]^{2-}$

在热的碱溶液中用 $1, 2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ 离子与 CoCl_2 反应制取 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ 时,有一种产率为 1% 的红色双核副产物 $[(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10})\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^{2-}$ (图 6.67) 生成。在这种双核配合物的结构中,两个 $\text{Co}(\text{III})$ 核是通过一种篮子似的十原子

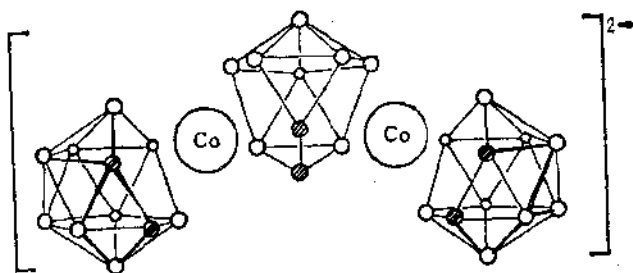


图 6.67 $[\pi\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})\text{Co}(\pi\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^{2-}$

多面体 $(3,6)\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}^-$ 离子桥连起来的, 在 100°C 的 30% NaOH 溶液中, 使 $[(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{Co}^{\text{III}}]^-$ 离子与 CoCl_2 反应几个小时, 可以较高产率地(约 15%)生成这种双核配合物。如果进一步进行强碱的降解作用, 还可以生成三核配合物 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})\text{Co}^{\text{III}}(\pi\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^{3-}$ 。

有些配合物的结构是很有趣的。例如, 在 CS_2 中用 AlCl_3 处理 $\text{K}[(\pi\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ 后再通入 HCl , 能生成一种中性的配合物 $[(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{CoS}_2\text{CH}]$ (图 6.68), 产率为 70%。在这种配合物的结构中, $\text{Co}(\text{III})$ 离子被两个参差的 $1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$ 离子配位着, 这两个配位体离子又分别在 8 和 8' 号硼原子上通过一种 $-\text{S}-\overset{+}{\text{C}}-\text{S}-$ 单元跨连了起来。又如, 在冷的 40% NaOH 水溶液

液中由 Cu^{2+} 离子与 $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$ 离子作用可以生成一种深蓝色配合物 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{Cu}]^{2-}$ (图 6.69)。在这种配合物的结构中, 由于两个配位体离子分别地向两侧平行位移了 $0.6\text{\AA}$, 致使 $\text{B}-\text{Cu}$ 间距离比 $\text{C}-\text{Cu}$ 间距离要短。除 $\text{Cu}(\text{II})$ 外, $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{III})$ 和 $\text{Au}(\text{III})$ 等金属离子也能与 $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$ 离子形成这种结构的配合物。这些金属离子一般都含有 8 个或 8 个以上的 d -电子。人们常常把前面介绍的 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{Fe}]^-$ 的结构叫做对称结构, 而把 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{Cu}]^{2-}$ 的结构叫做滑动结构。

巢式 $(3)\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$ 离子的 C , C' -二甲基衍生物

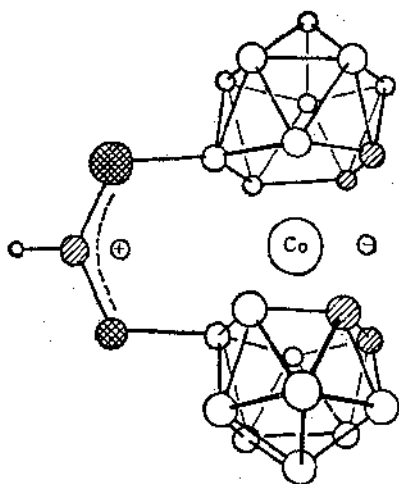


图 6.68 $[(C_2B_5H_9)_2CoS_2CH]$

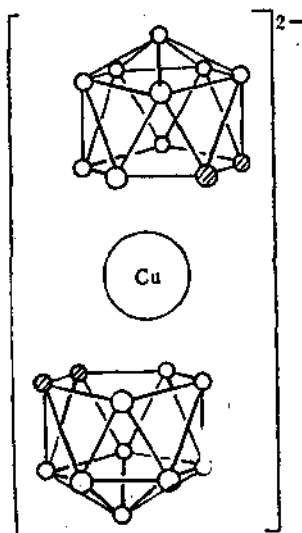
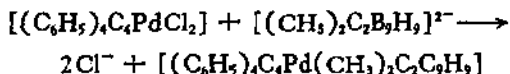
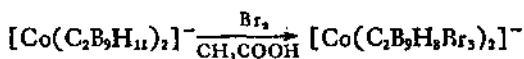


图 6.69 $[(\pi-C_2B_5H_{11})_2Cu]^{2-}$

$(CH_3)_2C_2B_5H_7^{2-}$ 离子与 Ni 和 Pd 所形成的配合物都是已知的, 并且 Ni(IV) 的配合物在一定条件下还会发生重排作用, 由 $[\pi-(3)-1, 2-(CH_3)_2C_2B_5H_7]Ni^{IV}[\pi-(3)-1, 2-(CH_3)_2C_2B_5H_7]$ 转变成 $[\pi-(3)-1, 2-(CH_3)_2C_2B_5H_7]Ni^{IV}[\pi-(4)-1, 2-(CH_3)_2C_2B_5H_7]$. 此外, $(CH_3)_2C_2B_5H_7^{2-}$ 离子在与 $(C_6H_5)_4PdCl_2$ 作用时, 还可以生成一种混合配位体的红色中性配合物(图 6.70):



巢式 $(3)-1, 2-C_2B_5H_7^{2-}$ 离子的溴代物与 Co(III) 所形成的配合物, 可以通过下列取代反应来制备:



在这里的溴代作用一般总是发生在离开两个碳原子最远的 8, 9 和 12 号硼原子上。

除了巢式 $-C_2B_5H_7^{2-}$ 离子及其衍生物外, 还有不少碳硼烷阴离

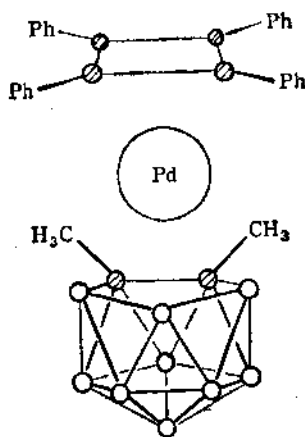
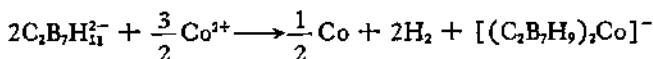
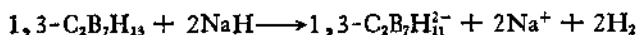


图 6.70 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CpPd}(\pi\text{-(CH}_3)_2\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9)]$

子也能与过渡金属形成配合物。例如，通过网式-1,3- $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{11}$ 与 NaH 作用生成的 1,3- $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{11}^{2-}$ 离子，在室温下于乙醚中与无水 CoCl_2 反应可以生成巢式- $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9^{2-}$ 离子与 Co(III) 构成的配合物：

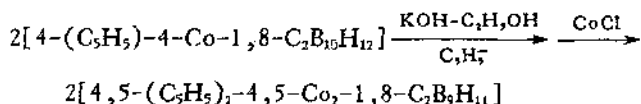


这是一种红色配合物，在它的结构中两个配位体阴离子是高度对称的，它们的碳原子都是在 6 和 7 号位置上。当反应在 70°C 下进行，生成的将是一种棕色变体，配位体阴离子中的两个碳原子都是在 1 和 6 号位置上。将红色和棕色两种变体分别在 250°C 和 315°C 下加热，它们都会发生重排作用而变成另一种橙色变体，配位体阴离子中的两个碳原子都在 1 和 10 号位置上。如果将上述的 $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{11}^{2-}$ 离子和 BrMn(CO)_5 一起放在四氢呋喃中回流，则碳硼烷阴离子将会降解掉一个硼原子而生成另一种碳硼烷阴离子的混合配位体的配合物 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_6\text{H}_8)\text{Mn(CO)}_3]^-$ 。

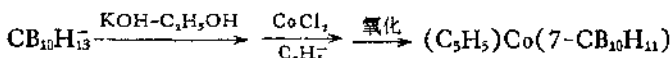
不仅较大的碳硼烷阴离子可以作为配位体与过渡金属形成配合物,即使是相当小的碳硼烷阴离子如 $C_2B_4H_7^{2-}$ 和 $C_2B_3H_7^{2-}$ 等也能与过渡金属形成配合物,例如 $[(C_2B_4H_7)Fe(CO)_3]^{2-}$ 和 $[(C_2B_3H_7)Fe(CO)_3]^{2-}$ 等。另外,某些含其它杂原子的碳硼烷阴离子如 $CB_9H_{10}P^{2-}$ 及其衍生物和 $CB_9H_{10}As^{2-}$ 及其衍生物等,也可以作为配位体形成单配位体或混合配位体的配合物,例如 $\{[(3)-1,7-B_9H_9CHP]_2Fe^{II}\}^{2-}$ 、 $\{[(3)-1,7-B_9H_9CHPCCH_3]_2Fe^{II}\}$ 以及 $[(C_2H_5)Co^{III}(1,2-B_9H_9CHAs)]$ 等。应该指出,不仅是过渡金属能够与碳硼烷阴离子形成配合物,实际上,某些主族元素如 Be、Al、Ga、In、Ge、Sn 和 Sb 等也能与碳硼烷阴离子形成配合物,限于篇幅,就不予列举了。

在过渡金属和碳硼烷阴离子所形成的配合物中,钴的配合物研究得比较广泛,特别是碳硼烷阴离子和环戊二烯离子与钴所形成的混合配位体配合物,研究得也许更多一些。因而,除了前面已经提到过的一些钴配合物外,在此很有必要再选择一些内容作一下专门的介绍。

据报道,在 $CoCl_2$ 和 C_5H_5Na 存在下,通过萘钠对单核的钴碳硼烷配合物的还原作用,可以合成 $[(C_5H_5)_2Co_2C_2B_nH_{n+2}]$ 和 $[(C_5H_5)_3Co_3C_2B_nH_{n+2}]$ 两系列双核和三核的混合配位体钴配合物^[26]。同时,还可通过下列反应将单核配合物转变成双核配合物,其中的碳硼烷阴离子将被降解一个硼原子^[27]:



在类似的情况下, $2,1,6-(C_5H_5)_3CoC_2B_7H_9$ 可被转变成 $1,8,2,3-(C_5H_5)_3Co_2C_2B_7H_9$, 也很可能被转变成 $1,2,8,3,6-(C_5H_5)_3Co_3C_2B_7H_9$ ^[28]。有人通过下列反应合成了 $[(C_5H_5)Co(7-CB_{10}H_{11})]$ ^[29]:

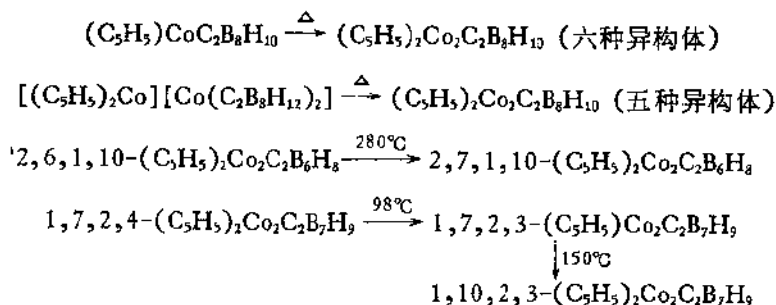


在以较小的碳硼烷阴离子作为配位体的配合物方面,人们通过气

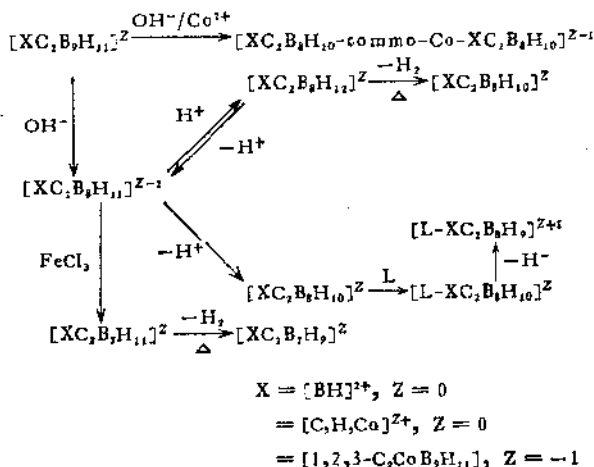
相或溶液中的反应由 1,5- $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ 直接合成了 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CoC}_2\text{B}_3\text{H}_5$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$, 并用相似的方法制得了 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}_3\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7$ (两种异构体)^[30]。在空气、水和丙酮存在下通过 $\text{NaC}_2\text{B}_4\text{H}_7$ 与 CoCl_2 和 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ 的反应, 可以制得 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(2, 3-\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_5)$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(2, 3-\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7)$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2(2, 3-\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5)$ ^[31]。另外, 人们还制得了钴和铁以及钴和镍混合金属双核配合物: $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ 、 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ ^[32] 和 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}^{\text{III}}(\text{CB}_7\text{H}_8)\text{Ni}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ ^[33]。

经 ^{11}B 和 ^{13}C 核磁共振各向同性位移实验证明, 在 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_n\text{H}_{n+2})$ 和 $\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_n\text{H}_{n+2})_2$ ($n = 6-9$) 配合物中, 电子是从配位体向金属离子离域的, 而在二十面体的 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物中, 情况正好相反^[34]。

过渡金属和碳硼烷阴离子所形成的配合物在适当的加热条件下, 往往会发生热重排反应。这种热重排在前面已有过介绍。对于钴的配合物来说, 它们的热重排反应也是相当特征的, 在这方面也有专门的报道^[35, 35]。下列这些重排反应就是其中的几个实例:



为了概括说明一些较大的碳硼烷及碳硼烷阴离子之间; 碳硼烷阴离子与钴所形成的配合物之间; 碳硼烷阴离子和 C_5H_5^- 离子与钴所形成的混合配位体配合物之间的降解作用、质子化作用、脱质子和脱 H^- 离子作用、脱 H_2 作用以及跟路易斯碱反应等的变化情况, 人们设计了如下的一个示意图^[37], 这个图对于我们了解有关这些内容的相互联系也许是有帮助的。



4.12 四氢硼酸盐

请参阅《无机化学丛书》第一卷第二专题 2.5.2 节。

参 考 文 献

- [1] N. N. Greenwood, 11. Boron in "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1, Eds. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon (1973).
- [2] R. M. Adams, Chapter 7 in "Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes", Interscience (1964).
- [3] R. M. Adams, K. L. Loening, *Inorg. Chem.*, 7, 1945(1968); R. M. Adams, *Pure Appl. Chem.*, 30, 683(1972).
- [4] G. W. Campbell, JR., 3. The Structures of the Boron Hydride in "Progress in Boron Chemistry", Vol. 1, Eds. H. Steinberg, A. L. McCloskey, Pergamon (1964).
- [5] N. F. Travers, 3. Boron Hydrides in "Inorganic Chemistry", Series One, Vol. 1, Consultant ed. H. J. Emeleus, Ed. M. F. Lippert, Butterworths, University Park (1972).
- [6] W. N. Lipscomb, *Pure Appl. Chem.*, 29(4), 493(1972).
- [7] K. Wade, *Chem. Comm.*, 792(1971); R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, 10, 210 (1971).
- [8] M. G. H. Wallbridge, N. Davies, 3. Boron Hydrides in "Inorganic Chemistry", Series Two, Vol. 1, Consultant ed. H. J. Emeleus, Ed. M. F. Lippert, But-

terworth, University Park, (1975).

- [9] P. C. Keller, *Inorg. Synth.*, 17, 34(1977).
- [10] P. C. Keller, *Inorg. Synth.*, 17, 32(1977).
- [11] P. C. Keller, *Inorg. Synth.*, 14(2), 440(1975).
- [12] J. E. Drake, B. Rapp, C. Riddle, J. Simpson, *Inorg. Synth.*, 18, 145(1978).
- [13] A. R. Dodds, G. Kodam, *Inorg. Chem.*, 16(11), 2900(1977).
- [14] G. E. Ryschkewitsch, V. H. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92(12), 6258(1975).
- [15] R. K. Hertz, M. L. Denniston, S. G. Shore, *Inorg. Chem.*, 17(9), 2673(1978).
- [16] L. G. Sueddon, A. Davison, S. S. Wreford, *J. C. S., Chem. Commun.*, (17), 718(1974).
- [17] E. L. Anderson, T. P. Fehlner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100(14), 4606(1978).
- [18] H. D. Johnson, S. G. Shore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 3798(1971); R. J. Rummel, H. D. Johnson, I. S. Jaworski, S. G. Shore, *ibid.*, 97(19), 5395(1975).
- [19] R. J. Rummel, H. D. Johnson, V. T. Bric, S. G. Shore, *Inorg. Synth.*, 19, 247(1979).
- [20] J. C. Huffman, D. C. Moody, R. Schaeffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97(6), 1621(1975).
- [21] G. B. Dunks, K. P. Ordonez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100(8), 2555(1978).
- [22] 张国敏、祝虹, *化学学报*, 36(4), 315(1978).
- [23] V. V. Volkov, I. S. Posnaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (2), 400(1980).
- [24] V. V. Volkov, I. S. Posnaya, *Zh. Neorg. Khim.*, 20(10), 2824(1979).
- [25] S. Hermanek, K. Fetter, J. Plesek, L. T. Todd, A. R. Garber, *Inorg. Chem.*, 14(9), 2250(1975).
- [26] W. J. Evans, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, 13, 869(1974).
- [27] D. F. Dustin, M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 3462(1974).
- [28] W. J. Evans, M. F. Hawthorne, *J. C. S. Chem. Comm.*, 706(1973).
- [29] R. R. Rietz, D. F. Dustin, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, 13, 1580(1974).
- [30] V. R. Miller, L. G. Sneedon, D. C. Beer, R. N. Grimes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 3090(1974).
- [31] R. N. Grimes, D. C. Beer, L. G. Sneedon, V. R. Miller, R. Weiss, *Inorg. Chem.*, 13, 1138(1974).
- [32] D. F. Dustin, W. J. Evans, M. F. Hawthorne, *J. C. S. Chem. Comm.*, 805(1973).
- [33] C. G. Salentin, M. F. Hawthorne, *J. C. S. Chem. Comm.*, 560(1973).
- [34] R. J. Wiersma, M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 761(1974).
- [35] W. J. Evans, C. J. Jones, B. Štib'z, M. F. Hawthorne, *J. Organometallic Chem.*, 60, C27(1973).
- [36] W. J. Evans, M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 301(1974); D. F. Dustin, W. J. Evans, C. J. Jones, R. J. Wiersma, H. Gong, S. Chan, M. F. Hawthorne, *ibid.*, 96, 3085(1974).
- [37] C. J. Jones, J. N. Francis, M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 7633(1973).

6.5 硼的含氧化合物

硼是一种亲氧元素,在自然界除了有一些含氟的化合物外,基本上都是以含氧化合物的形式存在。包括氧化硼、硼酸和各种硼酸盐在内的无机硼-氧化学是硼化学中最老的分支,就结构化学而言,这个分支的复杂性和多样性并不亚于前面所介绍的硼化物和硼烷。在这里,将主要讨论无机的硼氧化合物,也可能简单提及一些含 B-O 键的有机化合物。

5.1 硼的氧化物^[1,2]

硼的主要氧化物是三氧化二硼 (B_2O_3), 它很难形成晶体,常以玻璃体形式出现。虽然硼在空气或氧中可直接加热生成 B_2O_3 , 但一般总是通过硼酸 H_3BO_3 的脱水来制备 B_2O_3 。在 200—400℃ 下,使硼酸进行真空脱水,可得到非常干燥的 B_2O_3 ; 在大气中脱水,即使加热到 1000℃ 以上,也难以除去最后的痕量水。

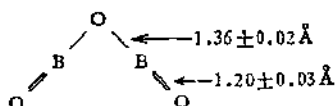
在常压下,使液态 B_2O_3 于 200—250℃ 范围内结晶,可形成普通的六方晶体 α - B_2O_3 ; 在 40000atm 和 600℃ 下结晶,将形成高温高压型的单斜晶体 β - B_2O_3 。在 22000atm 和 400℃ 时, α - B_2O_3 可转变成 β - B_2O_3 ; 后者的密度为 2.95g/cm³, 比前者约大 20%。表 6.15 汇列了 B_2O_3 的一些物理性质和热力学数据,其中的晶体都是指普通的六方晶体。^[2,3]

常见的 B_2O_3 玻璃体在 325—450℃ 时软化,其密度随受热情况的不同而有一个变化范围。玻璃体 B_2O_3 的结构很可能是一种由许多三角形 BO_3 单元通过共用的氧原子部分有序地连接而成的网络结构。其中,硼原子和氧原子相间的 B_2O_3 六元环占优势。在较高的温度下,玻璃体内部结构的无序度增加;超过 450℃ 时将会

表 6.15 B_2O_3 的一些物理性质和热力学数据

性 质	数 据
熔点($^{\circ}C$)	450
沸点($^{\circ}C$)	2250(外推的)
密度(g/cm^3)晶体	2.46
无定形体	1.80—1.84
液体	$1.3388 + 228/T$ ($600K < T < 800K$) $1.3947 + 157.9/T$ ($T > 1000K$)
转化热(kJ/mol)	-18.24(无定形 $\rightarrow$ 晶体)
蒸气压(mmHg)	$\log P = 6.742 - 16960/T(K)$
$\Delta H_f(kJ/mol)$	374.0
$\Delta H_m(kJ/mol)$	22.18
介电常数	3.5(低温)、25(500 $^{\circ}C$)
$\Delta H_f^{\circ}(kJ/mol)^{[53]}$	-1272.77(晶)、-1254.53(无定形)、-843.79(气)
$\Delta G_f^{\circ}(kJ/mol)^{[53]}$	-1193.70(晶)、-1182.4(无定形)、-831.99(气)
$S^{\circ}(J/deg \cdot mol)^{[53]}$	53.97(晶)77.8(无定形)、279.70(气)
$C_p^{\circ}(J/deg \cdot mol)^{[53]}$	62.93(晶)、61.1(无定形)、66.86(气)

形成有极性的 $B=O$ 基;高于1000 $^{\circ}C$ 时,蒸气将完全由单体分子组成,其结构为:



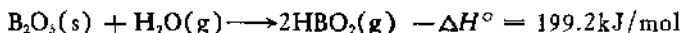
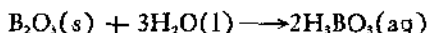
$B-O-B$ 键角尚未确定,可能是 95° 或 125° 。

$\alpha-B_2O_3$ 晶体的结构,据报道是由两组变了形的 BO_4 四面体通过六方对称结合而成,不过,键长变化很大,这种说法曾被人们怀疑过。

B_2O_3 是酸性氧化物,在熔融时可溶解许多金属氧化物,形成

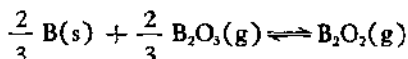
有色硼酸盐玻璃。它被碱金属、镁和铝等还原成不纯的单质硼，但即使在赤热下也不能被碳还原（高温下会形成碳化硼）。在 600℃ 下， B_2O_3 与 NH_3 反应可生成 BN，与 CaH_2 反应将生成 CaB_6 。

B_2O_3 溶于水放出大量热形成 H_3BO_3 溶液；在高温的热蒸气中，它主要形成挥发性偏硼酸：



无定形 B_2O_3 变成晶体 H_3BO_3 的水合热为 $-76.40 \pm 0.33 \text{ kJ/mol}$ 。 B_2O_3 最主要的用途是制造硼硅酸盐玻璃。另外，还可考虑用它来做特殊的高温非水溶剂。

在高温下，硼或硼化物被部分氧化将产生低氧化态的氧化硼 (BO)_x；在 1000—1300℃ 时产生 B_2O_2 蒸气，这种氧化物在冷凝时歧化而成 B 和 B_2O_3 ，据计算，下列反应：



的反应热为 $141.0 \pm 14.6 \text{ kJ/mol}$ ，由此导出 $B_2O_2(g)$ 在 OK 时的生成热为 $-464.0 \pm 29.3 \text{ kJ/mol}$ 。人们将这种氧化硼的结构定为 $O=B-B=O$ ，并且已经假设了它在固相中的聚合形式。除此之外，报道，硼还有一些低氧化态的氧化物如 BO 、 B_4O_5 、 B_6O 和 B_7O ，但它们的化学式和结构式都尚未完全确定。

5.2 硼 酸^[1,2]

硼的主要含氧酸是正硼酸 H_3BO_3 或 $B(OH)_3$ ，它常以矿物形式出现在自然界中。用无机酸处理各种硼酸盐，都可形成 H_3BO_3 。正硼酸在高于 100℃ 时很易脱水而成不同的偏硼酸 HBO_2 变体。图 6.71 为 $H_2O-B_2O_3$ 体系的相图；表 6.16 为相图内有关各点的熔点。

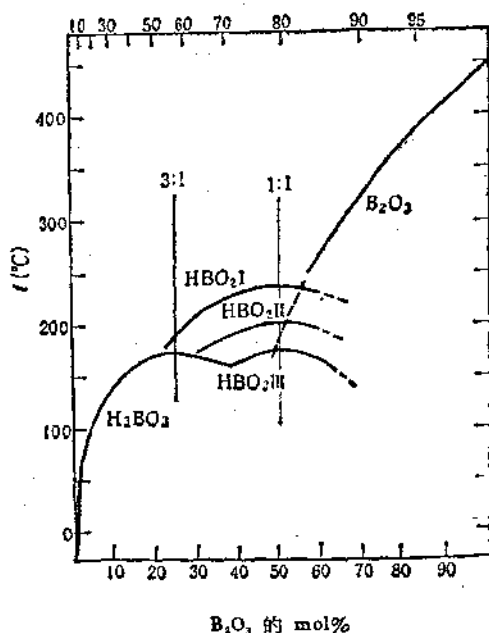
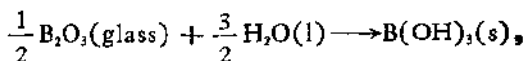


图 6.71 $\text{H}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系的相图

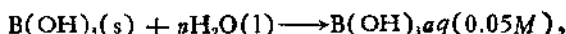
表 6.16 $\text{H}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系中的熔点

体 系	B_2O_3 (重量%)	熔 点 ($^{\circ}\text{C}$)
H_2O	0.00	0.0
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$	1.28	-0.76(低共熔点)
H_3BO_3	56.30	170.9
$\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{HBO}_2(\text{I}) + \text{液体}$	51	169 (异元熔点)
$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HBO}_2(\text{II})$	61.6	169.6(低共熔点)
$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HBO}_2(\text{III})$	69.8	158.8(低共熔点)
$\text{HBO}_2(\text{I})$	79.45	236
$\text{HBO}_2(\text{II})$	79.45	200.9
$\text{HBO}_2(\text{III})$	79.45	176.0
$\text{HBO}_2(\text{III}) + \text{B}_2\text{O}_3$	82.5	235 (低共熔点)
B_2O_3	100.00	450

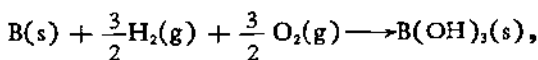
以下为硼酸的一些热力学数据^[2]:



$$-\Delta H^\circ = 38.200 \pm 0.16 \text{ kJ}$$



$$-\Delta H^\circ = 21.614 \pm 0.15 \text{ kJ}$$



$$-\Delta H^\circ(298) = 1096.88 \pm 1.34 \text{ kJ}$$

硼酸在热蒸汽中较易挥发,它在不同温度的水蒸汽中,蒸气压分别为^[2]:

温度(°C)	109	129	142	159	180
H_3BO_3 蒸气压(Pa)	82.66	359.97	839.92	1155.90	1999.8

硼酸在水中的溶解度随温度升高而迅速增大^[3]:

温度(°C)	0	20	40	60	80	100
溶解度(g H_3BO_3 /100g H_2O)	2.66	5.04	8.72	14.81	23.75	40.25

正硼酸晶体的密度为 $1.435 \text{ g/cm}^3 (15^\circ\text{C})$ ^[3], 其结构如图 6.72 所示,是一种片层结构,其中氢键起支配作用,许多平面三角形 BO_3 单元是通过不对称的氢键连接起来的。在这种结构中,平面内原子之间的距离比较短,而层与层之间的距离 ($3.181 \text{ \AA}$) 比较大。因此, H_3BO_3 晶体容易在平面层之间裂解。

偏硼酸有三种变体,它们的密度和标准生成热分别为^[2]:

	密度 (g/cm^3)	$\Delta H_f^\circ(298^\circ)(\text{kJ/mol})$
正交 $\text{HBO}_2(\text{I})$	2.486	-805.79 ± 1.67
单斜 $\text{HBO}_2(\text{II})$	2.045	-797.5 ± 2.09
斜方 $\text{HBO}_2(\text{III})$	1.784	-797.5 ± 4.2 (或 -790.86)

正硼酸在低于 130°C 时脱水形成斜方 $\text{HBO}_2(\text{III})$, 其晶体结构如图 6.73 所示,也是一种片层结构,在平面内 BO_3 单元通过氢键相连接, $\text{B}-\text{O}$ 距离为 $1.37 \text{ \AA}$, B_3O_3 六元环内 $\text{O}-\text{O}$ 距离为 $2.37 \text{ \AA}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 距离为 $2.74 \text{ \AA}$ 。将 $\text{HBO}_2(\text{III})$ 继续加热到 150°C 时,便会转化为单斜 $\text{HBO}_2(\text{II})$, 其结构则是由许多两

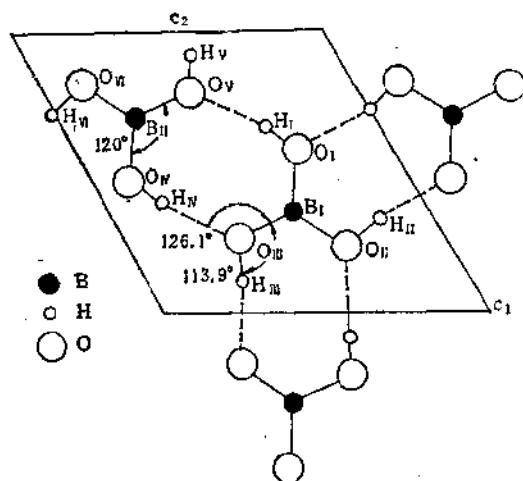


图 6.72 正硼酸晶体的片层结构

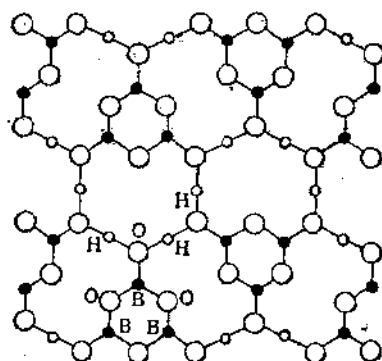
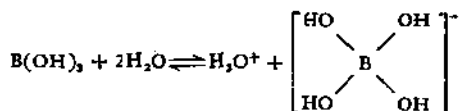


图 6.73 斜方偏硼酸的晶体结构

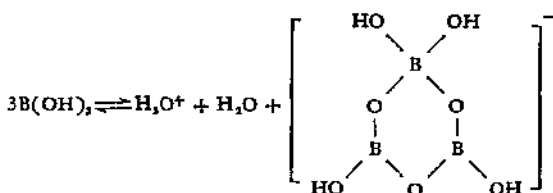
端连接起来的组成为 $\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})(\text{OH}_2)$ 的“之”字形链构成的；同一层内的“之”字形链和不同层的“之”字形链之间都是通过氢键连接起来的。其中， $2/3$ 的硼原子处在平面的 BO_3 单元内， $\text{B}-\text{O}$ 的平均距离为 $1.367 \text{ \AA}$ ， $1/3$ 的硼原子处在四面体 BO_4 单元内， $\text{B}-\text{O}$ 的平均距离为 $1.472 \text{ \AA}$ 。正交 $\text{HBO}_2(\text{I})$ 是在 $\text{HBO}_2(\text{II})$ 加热到高于 150°C 时生成的，它有一种 BO_4 四面体的三维网络结构，其中

的B—O距离分别为1.436、1.465、1.482和1.503 Å,在这种结构里,BO₄四面体之间的氢键比较强(O—H...O距离为2.487 Å),因此这种变体的密度是三个变体中最大的。

硼酸在水溶液中基本上都是以未电离的B(OH)₃单体存在,但有少部分B(OH)₃分子与水中的OH⁻络合,而使溶液呈微酸性,表现为一元弱酸(pK = 9.25)^[2]:



据报道,在稀溶液中(≤0.025M)硼酸确以B(OH)₃和[B(OH)₄]⁻形式存在,但浓度较高时,溶液的酸性会明显增强。通过pH和电导率的研究,人们认为在较浓的硼酸溶液中形成了较强的三聚硼酸(pK = 6.84)^{[2][4]}:

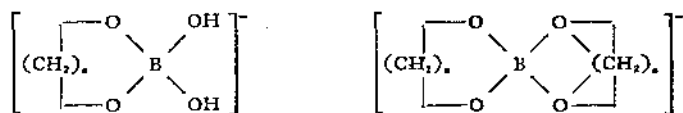


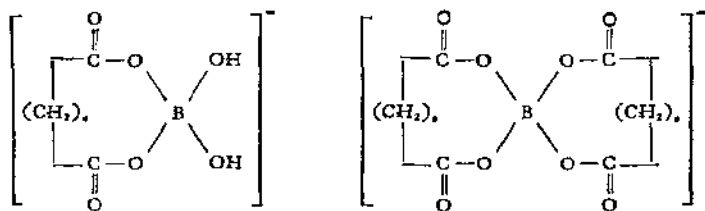
甚至还有四聚硼酸H₂B₄O₇(pK₁~4, pK₂~9)^[3]形成。另外,在硼酸和硼酸盐的混合溶液中,也证实有三聚硼酸根离子存在^[2,4]:



当然,关于多硼酸及多硼酸根的存在形式,说法是很多的。但是,最为流行的多硼酸根离子是HB₂O₄⁻、H₂B₃O₇⁻、B₄O₇⁻、HB₄O₇⁻和B₅O₈⁻。其中以三硼酸根离子较为合理和确实。

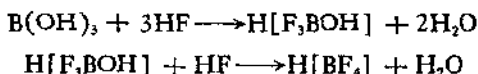
硼酸和硼酸盐可以非常迅速地 with 点多元醇^[5]和α-羟基羧酸^[6]形成稳定的螯合物,其中以1:1型为主,也有1:2型的,它们的结构式分别为:





硼酸的酸性在多元醇(如甘油、甘露醇)的螯合作用下,可以大为增强,例如在甘露醇存在下,硼酸的电离常数可增大 10^4 倍(即从 pK 9.25 增大到 5.15)^[2],这是分析化学中可以在甘露醇存在下用 NaOH 溶液滴定硼酸的基础。一元醇、乙二醇或反式-环戊二醇-1,2 跟硼酸并不显示这种螯合作用,但顺式-环戊二醇-1,2 却能进行这种螯合作用,因而在立体化学中可用它来判别环戊二醇是顺式还是反式。

硼酸在水溶液中与氢氟酸反应可立即形成三氟硼酸,随后再缓慢地转化而成四氟硼酸:

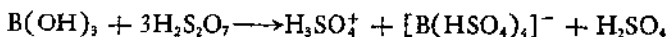
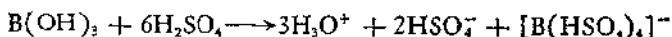


实际上,从硼酸到四氟硼酸有一个完整的变化系列: $H[B(OH)_4]$ 、 $H[FB(OH)_3]$ 、 $H[F_2B(OH)_2]$ 、 $H[F_3BOH]$ 、 $H[BF_4]$, 其中, $H[FB(OH)_3]$ 只是一种暂时出现在含水体系中的中间产物; $H[F_2B(OH)_2]$ 则是一种浆状液体,在干燥空气中稳定,沸点约 $160^\circ C$; 纯 $H[F_3BOH]$ 最好是在水中加入饱和量的 BF_3 来制备; $H[BF_4]$ 则是 BF_3 与 HF 直接加合的产物。

硼酸在各种非水溶剂中的化学性质,特别是在液态氨、吡啶、二氧杂环己烷、甲醇和硫酸中的化学反应已有过充分的研究^[3]。硼酸在这些非水溶剂中的溶解,并非一般溶解,而往往是发生了化学反应。例如硼酸溶解在液态氨中($25^\circ C$ 时的溶解度为 $1.92g/100g$ NH_3)就发生了如下的反应:



溶解在硫酸和发烟硫酸中将发生下列反应:

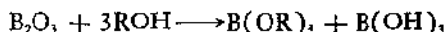


硼酸在水溶液中与过氧化氢反应生成过硼酸（过氧硼酸）溶液，溶液中很可能含有过一硼酸根离子 $[\text{HOQB}(\text{OH})_2]^-$ 。碱金属过硼酸盐（过氧硼酸盐）都是大家熟知的氧化剂，它是许多洗涤剂的重要成份。在硼酸盐中加入过氧化氢，或者用过氧化钠处理硼酸，或者用电解法氧化碱金属硼酸盐，都可生成碱金属过硼酸盐（过氧硼酸盐）。不过，有人认为产物是不相同的，应该用不同的化学式： $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 来表示，前者为过氧硼酸盐，后者为硼酸盐的过氧化氢合物^[4]。在过硼酸盐（过氧硼酸盐）中，以四水合物 $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （即 $\text{Na}[\text{HOQB}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）最为重要，这种化合物可以逐步脱水成 $\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 而并不损失“过氧”的功能，但在高温下就会分解成无水 NaBO_2 。

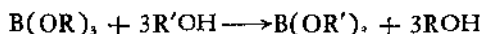
硼酸与一元醇反应可生成三烷基硼酸酯：



这是一种酯化平衡，当除去生成的水或硼酸酯时，可以使平衡移向生成物。用过量的硼酸酐代替硼酸也能制得三烷基硼酸酯：

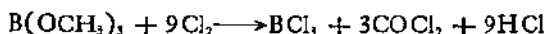
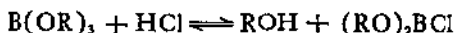
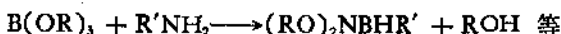
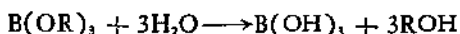
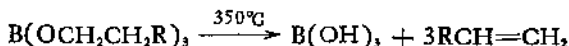


此时可以避免脱水，对于低级醇的硼酸酯来说有些优点，但只有一半的硼被酯化。三氯化硼的醇解也可以生成三烷基硼酸酯，这将在后面提到。另外，高级醇的硼酸酯还可以方便地通过低级醇的硼酸酯与高级醇进行酯基转移作用来制备：

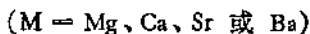
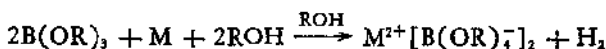
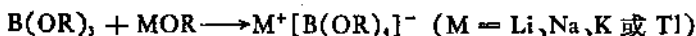
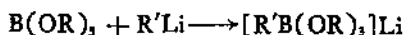


三烷基硼酸酯是挥发性液体或白色不挥发固体化合物，它们一般都具有母体醇所赋予的特殊香味，沸点随 R 的碳原子增加而升高，密度一般都小于水，折射率随链长的增加而增大，燃烧时火焰呈绿色。它们的化学反应很多，其中包括：热解成烯烃的反应；水解成母体醇的反应；与胺类进行的氨基醇化作用；以及与 HCl 或 Cl_2 进

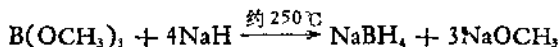
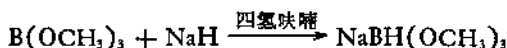
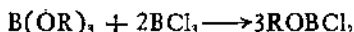
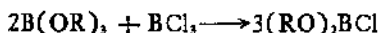
行的氯化作用。例如:



下列反应也是三烷基硼酸酯的相当重要的化学反应:

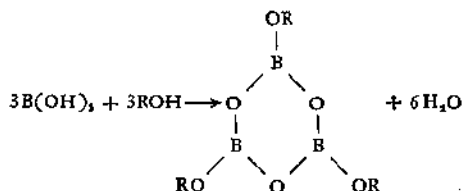


前两种反应的产物经酸化之后,可以分别生成芳基硼酸 $[\text{ArB}(\text{OH})_3]$ 和烷基硼酸 $[\text{RB}(\text{OH})_3]$; 后两种反应可以用来制取硼的配位体为芳氧基或烷氧基的对称性配合物。另外还有一些反应也是值得提起的:

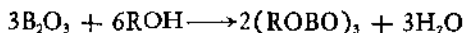
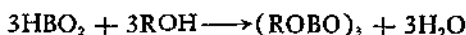


前两种反应可用来制取氯化的烷氧基硼, 后两个反应则是制取强还原剂 $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ 和 NaBH_4 的反应^[4]。有关三烷基硼酸酯的化学反应还有不少,限于篇幅,在此不再列举了。

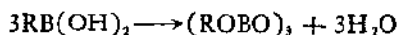
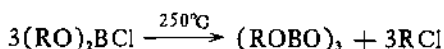
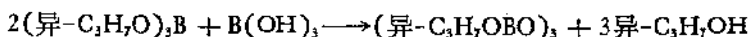
硼酸在加热下与适当摩尔比的一元醇反应,还能生成烷氧基硼氧环 $(\text{ROBO})_3$:



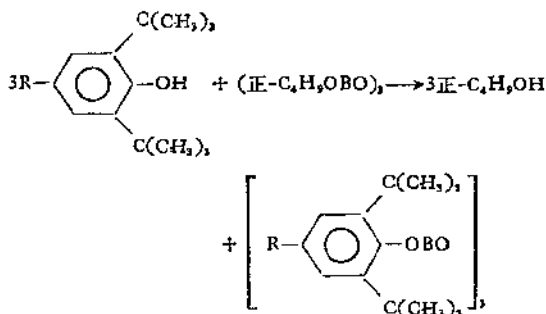
反应产生的水，可通过抽空或形成共沸混合物加以除去。偏硼酸和硼酸酐也可以与一元醇反应，生成同样的产物：



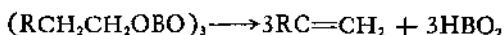
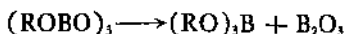
硼酸与三烷基硼酸酯反应以及热解氯化二烷氧基硼或烷基硼酸，也都能生成烷氧基硼氧环：

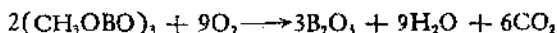


除了(异-C₃H₇OBO)₃的熔点为50℃、(正-C₆H₁₁OBO)₃的熔点为150℃和(C₆H₅OBO)₃的熔点为225℃外，多数烷氧基硼氧环是粘滞的吸湿性液体。烷氧基硼氧环中的烷氧基通过酯基转移作用是是可以更换的，例如：



据报道，烷氧基硼氧环在蒸馏时会发生歧化分解；热解时往往产生烯烃；高温氧化时会生成玻璃状硼酸酐：



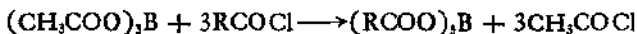


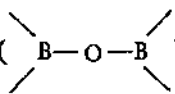
它们的水解和醇解也是典型的反应。

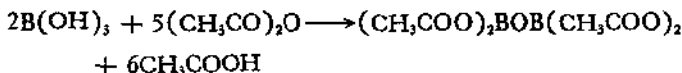
硼酸与酰氯反应可以生成酰氧基硼烷:



硼酸酐与乙酸酐反应;三卤化硼、乙硼烷(6)或三烷基硼烷与羧酸反应也都能生成酰氧基硼烷。酰氧基硼烷一般都是些吸湿性单体化合物,熔点往往在 90—150℃ 范围内。其中的乙酰氧基硼烷,当它与别的酰氯反应时,乙酰基将很容易被取代出来而生成另一种酰氧基硼烷:

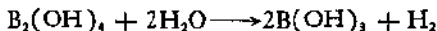


硼酸还可以与乙酸酐反应生成一种对称的()四乙酸取代物:



这种化合物也可以通过三烷基硼酸酯或三氯化硼与乙酸酐反应来制备。

除了上述的正硼酸、偏硼酸和多硼酸之外,还存在一种二硼酸 $\text{B}_2(\text{OH})_4$, 这种化合物可通过 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{B}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2$ 水解来制取。在室温下, $\text{B}_2(\text{OH})_4$ 对水是稳定的,但硫酸尤其是氢氧化钠有催化作用,可促使它水解而成硼酸,并放出氢:



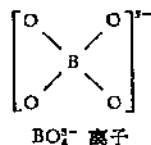
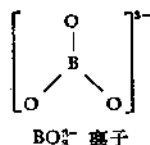
小心地使 $\text{B}_2(\text{OH})_4$ 脱水,可制得 B_2O_3 。

5.3 硼 酸 盐^[2,4]

自然界中存在着各种硼酸盐,它们常常以水合物形式出现。无水硼酸盐一般是通过熔融硼酸和金属氧化物的混合物来制备,而水合硼酸盐则是通过结晶的方法从水溶液中制备。

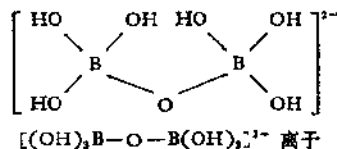
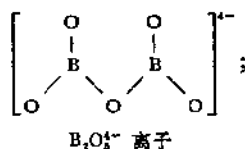
在硼酸盐的晶体结构中,构成硼酸根阴离子的基本结构单元

是平面三角形的 BO_3 单元和四面体的 BO_4 单元。有些硼酸盐的酸根离子是由一个 BO_3 单元或一个 BO_4 单元形成的单核阴离子构成的：

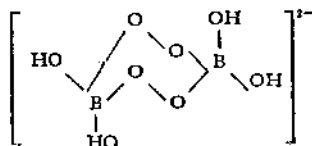


前一种单核阴离子出现在希土正硼酸盐 MBO_3 、硼钙锡矿 $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$ 、镁硼石 $\text{Mg}_2(\text{BO}_3)_2$ 和硼铍石 $\text{Be}_2(\text{OH})\text{BO}_3$ 等的晶体结构中；后一种单核阴离子出现在锆石型 TaBO_4 、硼钽石 $(\text{Ta}, \text{Nb})\text{BO}_4$ 和碲硼钙石 $\text{Ca}_2\text{H}_4\text{BaAsO}_8$ 等的晶体结构中。当 BO_4 单元中的氧原子被氢氧基团代替时，便构成与 BO_3^{3-} 离子构型相似的单核四羟基阴离子 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ，在氯硼铜石 $\text{CuB}(\text{OH})_4\text{Cl}$ 结构中就有这种离子。

有些硼酸盐的酸根离子是由两个 BO_3 单元或两个 BO_4 单元通过共用的氧原子连接而成的双核阴离子构成的：

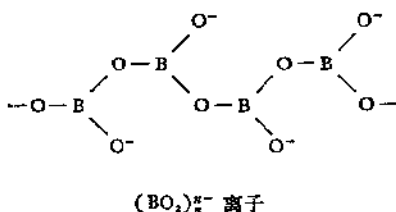
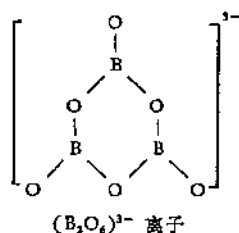


前一种双核阴离子出现在某些焦硼酸盐 ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$) 的晶体中；后一种双核阴离子出现在柱硼镁石 $\text{MgB}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$ 晶体中。在过氧硼酸钠 $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体中存在的过氧硼酸根离子 $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$ ，也是双核阴离子：



所以,过氧硼酸钠的化学式写成 $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 更为合适。

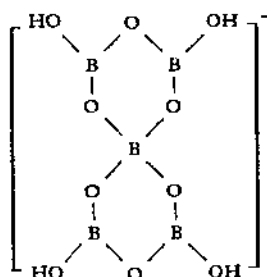
在某些偏硼酸盐如 NaBO_2 和 KBO_2 结构中,存在着由三个 BO_2 单元通过共用氧原子连接而成的三核环状阴离子 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$, 因而它们的分子式应该是 $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$ 和 $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$; 但是,在另一种偏硼酸盐如 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 结构中,其酸根离子则是由 BO_2 单元形成的多核长链阴离子 $(\text{BO}_2)_n^{2n-}$ 构成的:



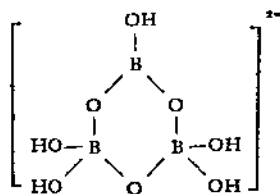
由 BO_2 单元构成的三维多核阴离子,可以在一种硼硅酸盐矿电气石的结构中找到;但在另一种硼硅酸盐矿硅钙硼石 $\text{CaB}(\text{OH})\text{SiO}_3$ 的结构中,却存在着由四面体 $\text{BO}_2(\text{OH})$ 单元构成的多核片层阴离子。在化合物 BPO_4 和 BaSiO_4 以及矿石 NaBSi_3O_8 和 $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{18}$ 的晶体中,还可找到由 BO_4 单元构成的三维多核结构。

在多硼酸盐的晶体结构中, B_3O_3 六元环也是一种基本结构单元。这种环可由 BO_2 或 BO 单元构成,也可由两者混合起来构成。具有这种环的多硼酸根离子,其稳定性取决于环中所含的四面体配位的硼原子,没有这种硼原子的多硼酸根离子是不稳定的,如偏硼酸盐中的 $\text{B}_3\text{O}_3^{3-}$ 离子和偏硼酸 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$, 将会迅速水合而失去它们原有的结构。所以,在水合体系中由含一个或两个四面体配位硼原子的 B_3O_3 环构成的多硼酸根离子最为常见,在这些多硼酸根离子中,四面体配位的硼原子数与硼原子总数之比等于阴离子的电荷数与硼原子总数之比。例如:四水合五硼酸钾 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (即 $\text{KB}_5\text{O}_8(\text{OH})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) 就是一种由含两个 B_3O_3

环, 共用一个四面体配位硼原子, 离子电荷为-1 的螺环形阴离子 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 构成的水合多硼酸盐, 矿石三斜硼钙石 $\text{CaB}_2\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和板硼石 $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 两者同样都是由含一个 B_3O_3 环, 环中有两个四面体配位硼原子, 离子电荷为-2 的环形阴离子 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ 构成的水合多硼酸盐:

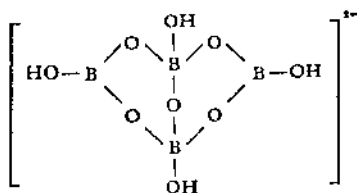


$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 离子



$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ 离子

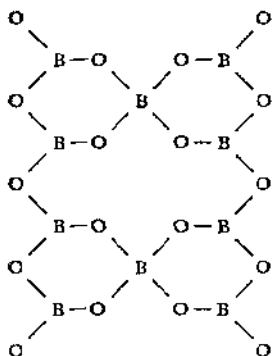
在硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 晶体中, 含有一种四核阴离子 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$:



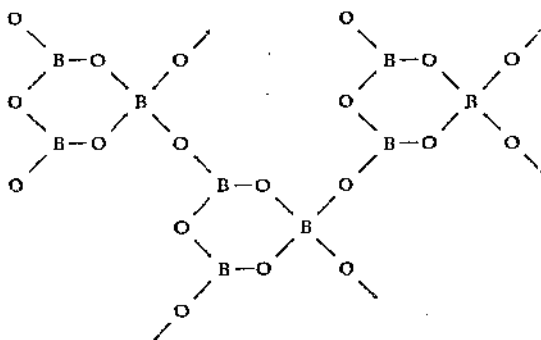
这种阴离子是由两个 B_3O_3 环通过两个四面体配位的硼原子耦合而成的, 每个环含两个 BO_2 单元(共用)和一个 BO_3 单元。因此, 硼砂的化学式应该是 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。

B_3O_3 环上的四面体配位硼原子, 可以耦合其它的结构单元构成更复杂的多硼酸根阴离子, 所生成的多硼酸根阴离子还可通过共用氧原子连接成链状、片状或三维网络状多硼酸根阴离子。例如, 无水 KB_3O_8 就是由前面所述的四水合物结构中的螺环形 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 离子, 通过 OH 基之间的缩水作用而形成螺旋形

链，相邻的螺旋形链连接成一种复杂的三维网络阴离子构成的：



无水 CsB_3O_5 的阴离子则是由前面所述的三硼酸根离子 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ ，通过 OH 基之间的缩水作用，彼此共用四个外部氧原子，形成一种平行连接的螺旋形链构成的：



$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的结构是由聚合的硼砂阴离子形成的两个三维联结网络构成的。

现将碱金属硼酸盐和硼酸铵在不同温度下于水中的溶解度汇列在表 6.17 中^[1]，供参考。

表 6.17 碱金属硼酸盐和磷酸铍盐在不同温度下于水中的溶解度(以无水盐的重量%计)

温度(°C)	0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$							20.88	24.34	27.99	31.79	36.2	41.2
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.2—2.5	2.55	2.81	2.90	3.01	3.26	3.50	3.76	4.08	4.35	4.75	5.17
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}^{1)}$	0.88	1.42	2.51	3.34	4.63	9.40						
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$						7.40	7.84	8.43	9.43	10.58	11.8	13.4(101.2°C)
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	6.28	8.10	10.55	12.20	13.75	17.40	21.80	26.90	32.25	37.84	43.80	50.30
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}^{2)}$	1.18	1.76	2.58	3.13	3.85	6.00	9.55	15.90				
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$								16.40	19.49	23.38	28.37	34.63
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$								14.82	17.12	19.88	23.31	28.22
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	14.50	17.0	20.0	21.7	23.6	27.9	34.1					
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$								38.3	40.7	43.7	47.4	52.4
$\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.56	2.11	2.82	3.28	3.80	5.12	6.88	9.05	11.7	14.7	18.3	22.3
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		9.02	12.1	13.6	15.6	19.4	24.0	28.4	33.3	38.2	43.2	48.4
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		42.3	43.0	43.3	43.0	45.0	46.1	47.2	48.2	49.3	50.3	
$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.58	2.0	2.67	3.10	3.58	4.82	6.52	8.69	11.4	14.3	18.1	23.75(102°C)
$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.6	1.85	2.5	2.97	3.52	4.8	6.4	8.31	10.5	13.8	18.0	23.45(101.65°C)
$\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			36.8(18°C)									
$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.75	5.26	7.63	9.00	10.8	15.8	21.2	27.2	34.4	43.1	52.7	
$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	4.00	5.38	7.07	8.03	9.10	11.4	14.4	18.2	22.4	26.4	30.3	

1) $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 转变点 36.9°C 或 40°C;2) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 转变点 60.7°C, 溶解度 16.6% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 转变点 53.6°C, 溶解度 36.9% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

参 考 文 献

- [1] N. P. Nies, G. W. Campbell, Chapter 3 in "Boron, Metallo-Boron Compounds and Borane", R. M. Adams (Ed.), Interscience (1964).
- [2] N. N. Greenwood, 11. Boron in "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. I. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson (Eds.), Pergamon (1973).
- [3] J. A. Dean (Ed.), "Lange's Handbook of Chemistry", 11th ed. McGraw-Hill (1973).
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson (Eds.), "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed. Interscience (1972).
- [5] R. F. Nickerson, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **32**, 1401(1970).
- [6] K. Kustin, R. Pizer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 317(1969).

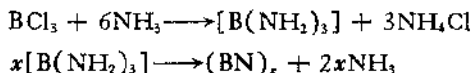
6.6 硼的氮化合物和磷化合物

6.1 硼的氮化合物

硼的含氮化合物范围相当广，主要内容有氮化硼、胺-硼烷加合物、氨基硼烷、氨基二硼化合物和硼氮环等。其中，硼氮环代表了最大的一类硼-氮化合物，它们不仅包括间三氮三硼环(6)及其衍生物(对称取代的、不对称取代的和聚合的间三氮三硼环)，而且还包括二氮二硼环($-\text{BH}-\text{NH}-$)，的衍生物和硼氮八环(或四氮四硼环)($-\text{BH}-\text{NH}-$)，的衍生物(二氮二硼环和四氮四硼环本身都是未得肯定)；另外还有许多其它的硼-氮环状化合物。限于篇幅，在此仅概要介绍氮化硼和间三氮三硼环(6)本身的有关内容。

6.1.1 氮化硼^[1,2]

氮化硼(BN)，是人们知道得最早的硼-氮化合物，它的几种结构变体同碳的几种变体很相似，这主要是由于 B—N 基团和 C—C 基团是等电子体，并且两者的大小基本相同所造成的。它有不少制备方法。在实验室里，可通过熔融硼砂和氯化铵的混合物来制备较纯的氮化硼。用过量的液氨处理三氯化硼，然后在 750℃ 下使反应混合物在氨气中热分解，便可制得纯度为 99.4% 的氮化硼：



在工业上，通常是在 500—950℃ 的氨气中熔融尿素和硼酸来制取氮化硼的。产物是一种无定形体，在微量氧化硼存在下，经低于 1800℃ 的高温处理，便可转化为六方系晶体。六方系 BN 是一种

常见的变体,其层状结构与(图 6.74)石墨相似,每个层是由许多扁平的 B_3N_3 六角形单元构成,层之间的堆积正好是上层六角形单元中的硼原子与下层六角形单元中的氮原子联系在一起。层与层之间的结合能约为 17kJ/mol 。

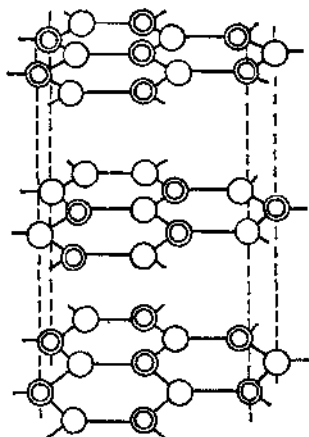


图 6.74 六方系 BN 的结构

六方系 BN 和石墨是最接近的类似物,两者在结构上的差异仅在于层堆积的性质。石墨是一种密堆积层状结构,其中有半数原子处在相邻层的六角环中心之间。不过,这两种材料中的原子间力很相似,所以使人觉得堆积的不同是次要的。现将这两种材料的晶胞大小和密度并列在表 6.18 中^[2],以供对比。

在六方系 BN 中,硼和氮之间都是通过 B—N 键连接起来的,同一层内的 B—N 键键长是 1.446Å ,大大地小于硼原子和氮原子的单键共价半径之和,但与石墨中同一层内的 C—C 键键长(1.45Å)很接近。层与层之间的距离,六方系 BN 为 3.30Å ,石墨为 3.345Å ,也比较接近。最初人们根据 B—N 键的键长比两个原子的单键半径之和短得很多这一事实,提出了在六方系 BN 中同层硼原

表 6.18 六方系 BN 和石墨的晶胞大小和密度

	a (Å)	c (Å)	c/a	密度 (g/cm^3)	
				计算值	实验值
六方系 BN	2.504	6.661	2.66	2.27	2.29
石 墨	2.464	6.736	2.73	2.26	2.255

子和氮原子之间有部分双键结合的看法。后来,这种看法得到了 ^{11}B 核磁共振研究工作者的支持,并算出了在六方系 BN 中的键有 45% 的双键性质。不过,也有人认为白色、低电导率的六方系 BN

中不会有离域的电子存在, B—N 键必然是单键。看来, 这个问题还有待于进一步探讨。

六方系 BN 是一种洁白润滑性很好的耐高温晶体。它的绝缘性能特别好, 即使在高温下, 其绝缘性能也超过最耐高温的氧化物, 它的电阻率在 2000℃ 时是 $1900\text{Ohm} \cdot \text{cm}$, 在室温时是 $>10^{12}\text{Ohmcm}$ 。它的折射率 >1.74 , 抗磁性磁化率为 $-0.4 \pm 0.1 \times 10^{-6}\text{cgsemu/g}$, 热膨胀系数为 $40.5 \times 10^{-6}/\text{deg}$ (c 轴方向), $-2.9 \times 10^{-6}/\text{deg}$ (a 轴方向)。它的红外光谱在 1372 和 812cm^{-1} 处有两个吸收带。

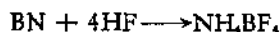
在温度接近 1800°C 和压力为 85000atm 时, 六方系 BN 可转变成一种具有闪锌矿结构的立方变体, 这种转化作用可被碱金属和碱土金属催化。立方系 BN 的晶格常数为 $3.615\text{\AA}$ (金刚石为 $3.567\text{\AA}$)。在 50000atm 和 2500°C 下, 立方系 BN 也可转变为六方系 BN。在低温下, 通过静压力, 即使没有催化剂, 六方系 BN 也可转变成一种纤锌矿变体。如果采用适当的六方系 BN 粉料, 在较低的压力和温度下, 也可转变成立方系 BN^[3]。据报道, 立方系 BN 非常坚硬, 其硬度甚至超过金刚石, 或者说能划伤金刚石^[4]。

有关氮化硼化学性质的报道, 特别是它的水解作用, 往往是相互矛盾的。这可能是由于各种合成方法所制得的产品, 在纯度上或结构上不相同造成的。

氮化硼与单质氟反应, 可定量地产生 BF_3 和 N_2 :



但与氟化氢作用, 则定量地产生 NH_4BF_4 :



后一个反应可用于定量的测定 BN。

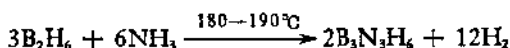
氮化硼对其它无机酸和化学试剂都有耐蚀性。水不能浸蚀它, 但热的浓碱可使它分解。它的熔点近 3000°C 。在真空下, 到将近 2700°C 它才开始离解; 在空气中, 到 1200°C 以上才开始氧化。

BN 的高度化学稳定性和热稳定性, 使它可做坩埚材料或其

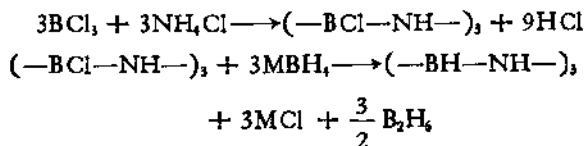
它耐火器材。在高温下能保持其高绝缘性，又使它可以做优质的电绝缘材料；具有良好的导热性，还使它可以做受热器、电子管底座和晶体管电路，以代替有毒和不易加工的 BeO 。六方系 BN 粉末是一种耐高温的固体润滑剂。高硬度的立方系 BN ，可做耐高温的磨料和磨具。

6.1.2 间三氮三硼环(6)^[1,2]

人们第一次得到的间三氮三硼环(6)是从 B_2H_6 与 NH_3 反应的混合产物中分离出来的：

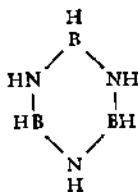


由于产率低和工艺上有困难，所以这是一种不能令人满意的制法。一种较好的合成方法是先通过 BCl_3 与 NH_4Cl 反应生成 B-三氯代间三氮三硼环，然后再用 LiBH_4 或 NaBH_4 来还原这种产物而制取间三氮三硼环(6)：



($\text{M} = \text{Li}$ 或 Na)

间三氮三硼环(6)是一种无色液体，它的分子结构如下所示，它是由 BH 基和 NH 基交替组成的一种平面六角形环：



其中， B—N 键长 $1.44 \text{ \AA}$ 、 N—H 键长 $1.02 \text{ \AA}$ 、 B—H 键长 $1.20 \text{ \AA}$ 。由于间三氮三硼环(6)在结构和物理性质上跟苯极为相似，所以人们将它叫做“无机苯”。现将两者的物理性质并列在表 6.19

表 6.19 间三氮三硼环(6)和苯的一些物理性质

物 理 性 质	硼 氮 环	苯
分子量	80.5	78.1
熔点(K)	216	279
沸点(K)	328	353
Trouton 常数	21.4	21.1
等张比容	208	206
临界温度(K)	525	561
沸点时的液体密度(g/cm ³)	0.81	0.81
熔点时的固体密度(g/cm ³)	1.00	1.01
熔点时的表面张力(N/cm ²)	31.1×10^{-7}	31.0×10^{-7}

中^[2],供比较。

间三氮三硼环(6)容易与水、甲醇和卤化氢形成 1:3 加合物。热解它的甲醇加合物能生成 B-三甲氧基硼氮环(—BOCH₃—NH—)₃,并放出氢。在贮存时,它会缓慢地分解,在加热水解时,会生成 B(OH)₃和 NH₃。间三氮三硼环(6)能光解而产生氢、硼氮苯、联硼氮环和一种不挥发的聚合物,还可能生成一种中间产物 H₄N₃B₃^[2]。

间三氮三硼环(6)还容易与单质氯、溴和碘作用,其中与溴作用的产物已经确定是 1:3 加合物,热解这种加合物可产生 B-三溴代间三氮三硼环,并放出溴化氢。另外,间三氮三硼环(6)在溴化苯基镁的作用下,会生成一种 B—苯基、二苯基和三苯基间三氮三硼环的混合物,在三卤化硼作用下,会生成 B-三卤代间三氮三硼环。

间三氮三硼环(6)质子化可形成 H₃B₃N₃H₄⁺,失去质子可形成 H₃B₃N₃H₃,其质子亲合能大于磷化氢、环丙烷、丙二烯等的质子亲合能,但小于氨的质子亲合能。据化学电离质谱法研究指出,它是一种较强的碱,其质子亲合能为 $8.8 \pm 0.3 \text{ eV}^{[2]}$ 。

由此可见,间三氮三硼环(6)虽在结构上和物理性质上同苯很相似,但在化学性质上与苯是有根本区别的,是一种非芳香化合物。根据分子轨道法计算和由取代作用所得的实验结果,人们认

为在平面的 B_3N_3 环中 B—N 之间除了有 σ 键(电子从 B 向 N 偏移)外,还有部分的 π 键(电子从 N 向 B 偏移)存在,由于前者超过后者,所以其中的氮原子都相对地显负电性^[4]。

6.2 硼的磷化物

硼的含磷化合物比含氮化合物范围要小得多。以硼烷为电子对接受体,磷化合物为电子对给予体所生成的配合物是最大的一类硼的含磷化合物,这类化合物在讨论硼烷时多少已经提到一些,在此就不再赘述了。类似于间三氮三硼环(6)的硼磷化合物尚未确知,但其它成环的硼磷化合物是已知的。在这里,将概要介绍硼和磷的二元化合物(磷化硼)和膦基硼烷(或称硼膦烷)。

6.2.1 磷化硼^[1]

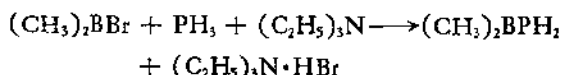
将单质硼和红磷的混合物加热到 900—1000℃,可以制得化学式为 BP 的磷化硼,它是一种高折射的红棕色晶体。热解 $PCl_3 \cdot BCl_3$; 使硼与 Zn_3P_2 或 PH_3 反应;用氢还原 BCl_3 和红磷的混合物以及使 BCl_3 与 PH_3 、 AlP 或 Zn_3P_2 进行复分解反应,都可制备 BP。这种磷化硼是立方系 BN 的类似物,具有闪锌矿结构,其晶格常数为 4.54 Å, B—P 键长 1.96 Å。

立方系 BP 不受沸热的浓无机酸侵蚀,也不受沸热的碱溶液侵蚀,但在事先加热下可明显地受熔融 NaOH 的侵蚀。在空气中,它的耐氧化作用可达 1000℃ 左右,但在 500℃ 左右时可被氯化。

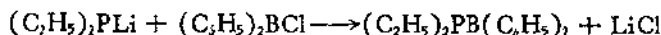
在高压下,立方系 BP 可稳定到 2500℃;在真空中,超过 1100℃ 它就会分解。BP 部分失去磷将形成另一种磷化硼 $B_{12}P_{1.8}$ 。据报道, $B_{12}P_{1.8}$ 的晶体结构为类碳化硼型,是由 B_{12} 二十面体和交联它们的 P_2 链结合而成的, P_2 链上的位置大约只有 70% 被磷原子占据,晶胞间的孔穴大约有 7% 被磷原子占据,所以它的平均组成是 $B_{12}P_{1.8}$ 。

6.2.2 膦基硼烷(硼膦烷)^[1]

在三乙胺存在下,通过磷化氢与二甲基溴硼烷反应,人们制得了第一个单体硼膦烷 $(\text{CH}_3)_2\text{BPH}_2$:

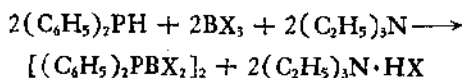


根据凝固点下降法测定分子量证明,产物最初是单体分子,但过了几小时之后就在溶液中聚合了。无论是它的单体或聚合体,对于空气和湿气都是很敏感的。后来,人们又通过金属的膦盐与二芳基氯硼烷的复分解反应,高产率地制得了几种 B-二芳基硼膦烷。例如:

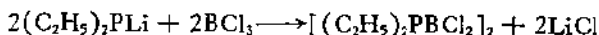


跟 $(\text{CH}_3)_2\text{BPH}_2$ 完全不同,这些四取代的硼膦烷几乎不会聚合,并且对于空气和水都是稳定的。随后,人们通过二甲胺基氯代硼烷与金属膦盐进行类似的复分解反应,或与 $(\text{CH}_3)_3\text{SiPR}_2$ 进行脱 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 反应,也分别制得了一些 B-二胺基硼膦烷如 $[(\text{CH}_3)_2\text{NP}]_2\text{BR}_2$ 等。这些硼膦烷都是易被氧化和水解的。在参考文献 [1] 中,汇列了一些单体硼膦烷的熔点。

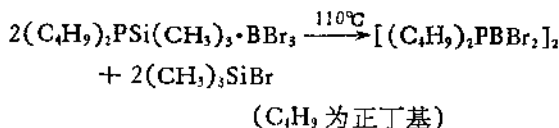
在三乙胺存在下,通过二取代膦与三卤化硼反应可制得环二硼膦烷的 B-四卤代衍生物。例如:



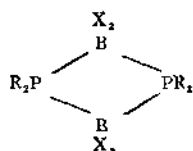
用金属的膦盐与三氯化硼进行复分解反应,也可制得环二硼膦烷的 B-四氯代衍生物。例如:



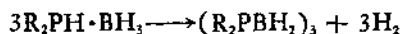
另外,通过如下的磷-硅键裂解反应,也可制备 B-卤代的环二硼膦烷:



人们认为 B-四卤代环二硼磷烷最合理的结构是:

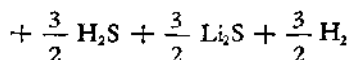
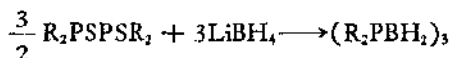
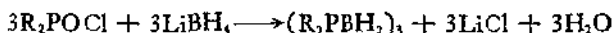


热解二烷基膦-硼烷加合物可以制得环三硼磷烷:

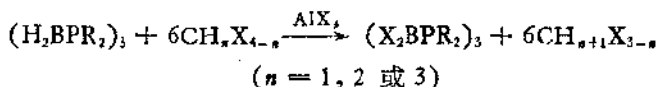


(R 为烷基或芳基)

这种反应除了主要产生环三硼磷烷外,还往往产生其它的聚合物。用 $LiBH_4$ 还原二烷基磷酰氯或四烷基二膦化二硫,也可产生环三硼磷烷:



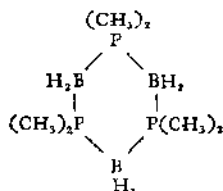
在少量三卤化铝催化下,将环三硼磷烷和卤代烷一起回流,可制得 B-六卤代-P-六烷基环三硼磷烷(或 B-六卤代-P-六烷基间三磷三硼环):



如果用 N-溴代或 N-碘代琥珀酰亚胺来做卤化剂,则可制得环三硼磷烷的 B-一溴代或 B-一碘代的衍生物,通过这种一碘代的衍生物进行某些复分解反应,可在 P-六烷基环三硼磷烷的一个硼原子上引入其它的取代基。

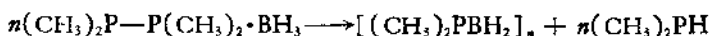
环三硼磷烷类化合物大多数都是无色晶体,化学稳定性和热力学稳定性都较好。例如, P-六甲基环三硼磷烷 $[(CH_3)_2PBH_2]_3$ 在真空中加热到 $250^\circ C$ 时还是完全稳定的,到 $360^\circ C$ 时只是很缓慢地分解,但在空气中分解作用会大大地加快。它本身是不易水解的,但它的 B-六卤代衍生物要比它容易水解,溴代物比氯代物

易水解，氟代物和碘代物最容易水解。据测定，P-六甲基环三硼磷烷的结构为^[4]：



热解仲磷-硼烷加合物可得到少量的环四硼磷烷。据知，P-八甲基环四硼磷烷 $[(CH_3)_2PBH_2]_4$ 的结构是一种褶皱的硼、磷原子交替构成的八元环，在热稳定性方面它比 $[(CH_3)_2PBH_2]_3$ 的六元环较差，并且容易水解。在参考文献[1]中汇列了一些环硼磷烷的熔点。其中除一小部分在室温下是液体外，多数环硼磷烷是固体。

热解二烷基磷-硼烷加合物时，除了产生环三硼磷烷和环四硼磷烷之外，通常还生成一些聚合硼磷烷，但大多数产量非常小。不过，在热解四甲基联磷-硼烷加合物时，却得到了一种产率约为50%的白色热塑性聚P-二甲基硼磷烷：



在叔胺存在下，热解二甲基磷-硼烷加合物也可得到一种相似的聚合物。用这些方法所得到的聚合物都是热塑性的，并且都可溶于热苯中，在化学稳定性上它们与环硼磷烷相似，据推测都是一些线型聚合物。另外，人们通过共热解二烷基磷-硼烷加合物与戊硼烷、氨基磷以及烷撑二磷的混合物，还制得了交联的或热固的聚合硼磷烷，这些聚合物都是不溶性的也不是热塑性的，但它们的热稳定性和化学稳定性都比简单的聚合物好。

参 考 文 献

- [1] K. Niedenzu, J. W. Dawson, "Boron-Nitrogen Chemistry", Springer-Verlag (1965).
- [2] N. N. Greenwood, II. Boron in "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1, Eds. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon (1973).

- [3] M. Wakatsuki, K. Ichinose, T. Aoki, *Mater. Res. Bull.*, 7(9), 999 (1972).
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed. Interscience (1972).
- [5] R. H. Cragg, 5. Other Aspects of Boron Chemistry in "Inorganic Chemistry", Series Two, Vol. 1, Consultant ed. H. J. Emeléus, Ed. M. F. Lappert, Butterworths, University Park (1975).

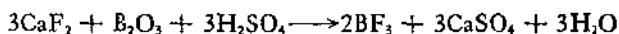
6.7 硼的卤化物

硼的卤化物包括：三卤化硼、四卤化二硼、其它低价卤化硼和四卤硼酸盐。在此将主要介绍三卤化硼和四卤化二硼。

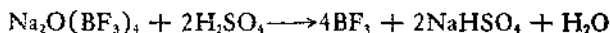
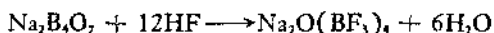
7.1 三卤化硼和四卤硼酸盐

7.1.1 三卤化硼的制备^[1]

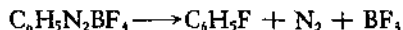
三氟化硼在工业上早先是通过浓硫酸处理萤石和氧化硼或硼酸盐的混合物来制备的：



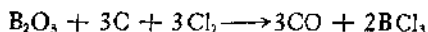
但这种方法的产率很低，现在基本上是通过下列两步反应来制备三氟化硼：



在实验室里，热分解一种氟硼酸的重氮盐，可以得到很纯的三氟化硼：



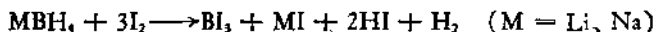
三氯化硼在工业上一般是在高于 500℃ 的温度下对碳和氧化硼(或硼酸盐)的混合物进行氯化来制取的：



产品中常含有少量的光气。在实验室里，可通过单质硼的直接氯化，或三氟化硼和三氯化铝的复分解反应，以制备较纯的三氯化硼。

三溴化硼可用制取三氯化硼的类似方法来制备，产品中含有的单质溴可通过金属汞处理来除去。

三碘化硼可通过 LiBH_4 和 I_2 在己烷中回流, 或者在 125°C 和 200°C 时使 I_2 分别与 LiBH_4 和 NaBH_4 反应来制备:



将粗产品溶在 CS_2 中与锌汞齐一起回流, 可以除去其中的少量杂质 (I_2), 随后, 将除去溶剂的产品进行真空升华, 便可得到较纯的三碘化硼。在赤热下使 HI 与 BCl_3 作用也可制得 BI_3 [2]。

在 $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 通过相应的卤素单质与碳化硼和硼化钙的混合物反应, 也能制备高纯度的 BCl_3 、 BBr_3 和 BI_3 [3]。

7.1.2 三卤化硼的结构和物理性质 [1]

三卤化硼都是平面等边三角形分子。其中, 硼原子用三个 sp 杂化轨道分别与三个卤原子以 σ 键结合, 剩下一个垂直于分子平面的 $2p$ 空轨道, 三个卤原子也各采取 sp^2 杂化态, 其中各有一个 p 轨道 (已充有 2 个电子) 与分子平面垂直, 这四个互相平行的 p 轨道共有 6 个电子, 形成一种四中心六电子 π 键, 键能大约分别为

表 6.20 三卤化硼的一些物理性质和热力学性质

性 质	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
熔点($^\circ\text{C}$)	-127.1	-107	-46	49.9
沸点($^\circ\text{C}$)	-99.9	12.5	91.3	210
$\log P(\text{mmHg})$	a	b	$1752/T + 7.691$	—
密度 (g/cm^3)	$c; *2.99 \times 10^{-3} \text{g}/\text{l}(\text{g})$	$*1.373^{90}$	$*2.6954^{90}$	$*3.35^{90}$
临界温度($^\circ\text{C}$)	-12.25	178.8	300	—
临界压力 (atm)	49	*38.2	—	—
$\Delta H_f^\circ(\text{g})(\text{kJ}/\text{mol})$	*-1,137.00	*-403.76	*-205.64	*71.13
$\Delta G_f^\circ(\text{g})(\text{kJ}/\text{mol})$	*-1120.35	*-388.74	*-232.46	*20.75
$S^\circ(\text{g})(\text{J}/\text{deg} \cdot \text{mol})$	*254.01	*289.99	*324.13	*349.07
$C_p^\circ(\text{g})(\text{J}/\text{deg} \cdot \text{mol})$	*50.46	*62.72	*67.78	*70.79
B-X 键能 (kJ/mol)	645.59	443.9	368.2	266.5

注: 带*号的数据引自参考文献 [5]。

a $1174.4/T + 1.75 \log T - 0.013350T + 8.0536$

b $1364.8/T + 1.75 \log T - 0.0032734T + 4.2790$

c $1.699 - 0.00445(t + 125)$ ($t = -124.3^\circ\text{C}$ 至 -102.4°C)

201 (BF_3)、126 (BCl_3) 和 109 (BBr_3) $\text{kJ/mol}^{[1]}$ 。从 π 轨道的能量推导出来的分子 π -稳定化能的次序是 $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3 \sim \text{BI}_3^{[3]}$ 。据测定, BF_3 中的 $\text{B}-\text{F}$ 键长为 $1.295 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $\text{F}-\text{B}-\text{F}$ 键角为 120° ; BCl_3 中的 $\text{B}-\text{Cl}$ 键长为 $1.72 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $\text{Cl}-\text{B}-\text{Cl}$ 键角为 $120 \pm 3^\circ$; BBr_3 中的 $\text{B}-\text{Br}$ 键长为 $1.87 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $\text{Br}-\text{B}-\text{Br}$ 键角为 $120 \pm 6^\circ^{[4]}$; BI_3 中的 $\text{B}-\text{I}$ 键长为 $2.10 \pm 0.04 \text{ \AA}^{[1]}$ 。

纯三卤化硼都是无色的, 但 BBr_3 和 BI_3 会因光照游离出卤素单质而变得带有颜色。表 6-20 中汇列了一些三卤化硼的物理性质和热力学性质^[1], 以供参考。

7.1.3 三卤化硼的化学性质和四卤硼酸盐^[1,2]

三卤化硼都是硼原子配位未饱和的缺电子化合物, 因此它们的化学性质主要表现为路易斯酸的性质, 能够与许多路易斯碱形成多种稳定性不同的加合物或配合物。在大多数路易斯碱中, 给予体原子是周期表中第 VA 族 (N 、 P 、 As) 和第 VIA 族 (O 、 S) 的成员。许多事实说明, 三卤化硼作为接受体, 它们的强度次序为 $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$ 。通过 BF_3 、 BCl_3 和 BBr_3 与硝基苯或吡啶之间的反应热测定, 可以定量地反映出这种次序。另外, BBr_3 -吡啶配合物和 BBr_3 -哌啶配合物的晶体生成热都大于 BCl_3 相应配合物的晶体生成热, 而 BCl_3 -乙腈配合物的晶体生成热又大于 BF_3 -乙腈配合物的晶体生成热, 以及在这三种三卤化硼中只有 BBr_3 能与 PCl_3 和 PBr_3 形成配合物, 而 BCl_3 与 POCl_3 形成的配合物要比 BF_3 与 POCl_3 形成的配合物稳定, 也同样说明了这样的强度次序。通过一系列 $\text{R}_2\text{NO} \cdot \text{MX}_3$ ($\text{M} = \text{B}$ 或 Al , $\text{X} = \text{F}$ 、 Cl 或 Br) 配合物溶液的电子自旋共振研究, 根据已配合的 NO 基中 ^1N 的自旋密度, 人们也提出了接受体的强度次序为 $\text{AlCl}_3 \approx \text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3^{[3]}$ 。这样的强度次序是由多种因素决定的, 因为当一种三卤化硼与某一种路易斯碱配合时, 分子结构将要由原来的平面三角形(硼原子 sp^2 杂化)变为三角锥体(硼原子 sp^3 杂化), 需要足够的能量来克服各种阻力。其中, 克服原来分子中的 π 键是一

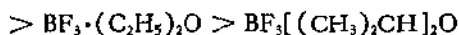
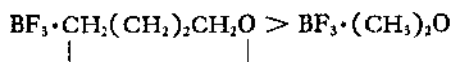
个主要因素,而三卤化硼分子中的 π 键强度是按 $\text{BBr}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BF}_3$ 次序显著递增的,因此造成了上述的接受体强度次序。 BI_3 的强度并不如预期的那样大,这可能是由于碘原子的位阻效应和屏蔽作用所致。

三卤化硼与路易斯碱形成的配合物,其稳定性一方面取决于接受体的性质,另一方面也取决于给予体的性质。例如, BF_3 -吡啶配合物可在 300°C 时蒸馏而不分解,但 BF_3 -碳酸氯配合物仅能在低于熔点 -134.3°C 的温度下以固态存在,即使在这样的低温下,它的蒸气也已完全离解成组份分子了。

在大多数的情况下,配位基的性质对配合物的稳定性有明显的作用。例如 $(\text{CH}_3)_3\text{P}\cdot\text{BF}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ 是类似物,但前者的稳定性比后者差,很易离解。又例如在室温和 8666Pa 个大气压下 $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ 有 20% 离解成它的组份分子;在同样条件下 $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot\text{BF}_3$ 就有 95% 以上离解了。这就是说,氮和氧作为配位基与硼形成配键都比它们的同族元素稳定。

配位基上连接的官能团也会影响配合物的稳定性。一般来说,三卤化硼与胺类、烷基取代的酰胺和腈类形成的配合物,其稳定性是依次降低的,与醚类、醇类和羰基化合物形成的配合物,其稳定性也是依次降低的。就同一种配位基来说,如果它连接的电负性取代基愈多,则配合物的稳定性愈差。例如 $\text{BF}_3\cdot\text{NCH}_2\text{Cl}_2$ 的稳定性比 $\text{BF}_3\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 差,而 NCl_3 就不能与 BF_3 形成配合物了。

三卤化硼配合物的稳定性还与空间张力和位阻效应有关。例如,在水溶液中 $\alpha\alpha'$ -二甲基吡啶的碱性比吡啶强,但 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{BF}_3$ 却比 $\alpha\alpha'-(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{BF}_3$ 稳定。醚合物的稳定性顺序为:

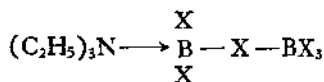


由于腈类与三卤化硼形成 1:1 配合物时所构成的 $\text{B}-\text{N}\equiv\text{C}$ 基团是直线型的,所以位阻效应对这类配合物的稳定性几乎无影响。与此不同,尽管三卤化硼与氮配位基形成的配合物一般要比磷配位

基形成的配合物稳定,但 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\cdot\text{BF}_3$ 却是稳定的,而 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ 则不能与 BF_3 形成配合物.这显然是由于苯基的位阻效应造成的.类似的情况也发生在 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{BCl}_3$ 比 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{BCl}_3$ 稳定上.

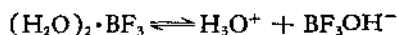
有一些三卤化硼配合物的稳定性还往往来自晶格能和溶剂合作用.另外,接受体和给予体的数量比也对配合物的稳定性有影响.

据报道,在低温下 BF_3 和 NH_3 除了可形成 1:1 配合物 $\text{BF}_3\cdot\text{NH}_3$ 外还能形成 1:2、1:3 和 1:4 的配合物.1:1 和 1:2 的水合物和醇合物也是已知的.所有这些超过 1:1 的氨合物、水合物和醇合物都可认为是过量的配位基通过氢键与 1:1 配合物结合而成的产物.某些叔胺如 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 在低温下还能与三卤化硼形成不稳定的 2:1 配合物如 $(\text{BCl}_3)_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.人们认为在这类配合物中在硼原子之间存在着单卤桥:

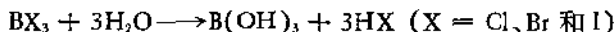


BF_3 也可与一些醚类形成 2:1 配合物,甚至还能与乙醚形成 3:1 配合物 $3\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,而这些配合物在超过它们的熔点时,都会离解成相应的 1:1 配合物.

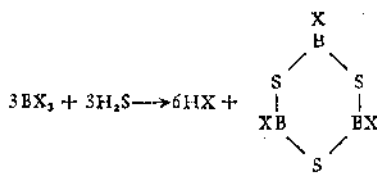
三卤化硼与路易斯碱形成配合物时,如果给予体原子直接与氢原子相连,则生成的配合物往往是不够稳定的,较易发生 $\text{B}-\text{X}$ 键的加质子分解作用失去 HX 而分解,有时甚至不等形成配合物就分解了.在这方面, BF_3 的配合物是较难发生这种分解作用的,这是由于 $\text{B}-\text{F}$ 键强度较大所致.



然而,其它三卤化硼遇水将立即完全水解而生成 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 HX :

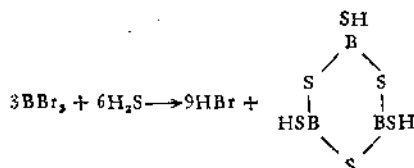


又例如,三氟化硼在低温下可与 H_2S 形成 1:1 配合物(熔点 -137°C),这种配合物在熔点时将大量地离解成组份分子,三氯化硼在低温下也能形成这种 1:1 配合物(熔点 -35.3°C),但在稍高的温度下将分解而放出 HCl 。三溴化硼与 H_2S 也同样会发生这种分解作用:

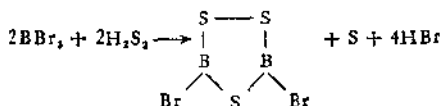


($\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br)

三溴化硼与过量的 H_2S 还会发生如下反应:



BBr_3 还能与 H_2S_2 反应生成一种五元的硼-硫环:

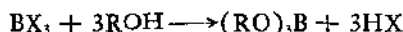
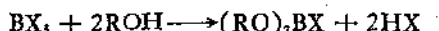
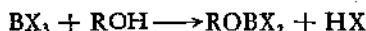


三氟化硼与醇类所形成的 1:1 和 1:2 的配合物,在液态时都能发生一定程度的电离:

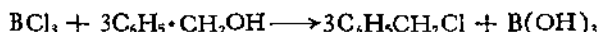
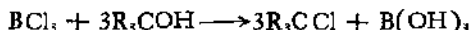


在后一种醇合物中,第二个醇分子都是通过氢键结合的,与 BF_3 配合时,醇类给予体的强度次序为 $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} >$

$C_3H_7OH > C_4H_9OH$ 。其它三卤化硼与低级醇将迅速反应生成烷氧基卤化硼和硼酸酯:



与高级醇的反应比较缓慢。如果是叔醇或苯甲醇与 BCl_3 反应, 则将生成烷基氯或苄基氯和硼酸:

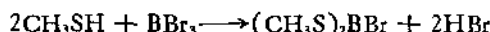


三氯化硼在低温下可与烷基硫醇形成 1:1 配合物, 但高于 $-20^\circ C$ 将脱去 HCl :

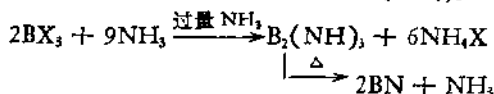
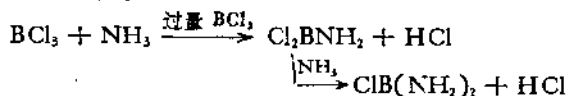


三溴化硼与烷基硫醇将发生下列反应而生成三烷基硫代硼酸酯。

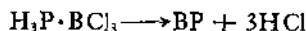
例如:



三氟化硼与氨形成的 $BF_3 \cdot NH_3$ 晶体能在真空中升华, 但温度超过 $125^\circ C$ 将分解而成 NH_4BF_4 和 BN 。其它三卤化硼与氨将发生猛烈的反应, 生成胺和亚胺类化合物, 亚胺类化合物热分解时则生成 BN 。例如:

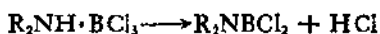
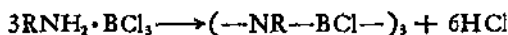


BF_3 仅在低温下能与 PH_3 形成配合物, 但即使在 $-100^\circ C$ 以下也不能与 AsH_3 形成配合物。其它 BX_3 与 PH_3 或 AsH_3 都可形成 1:1 配合物, 其中 $H_3P \cdot BCl_3$ 在强热下会分解而成 BP :

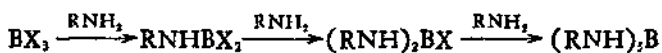


BF_3 很易与伯胺或仲胺形成 1:1 配合物, 这些配合物仅在高温下才失去 HF 。例如, 在苯中回流 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 和 $C_6H_5NH_2$

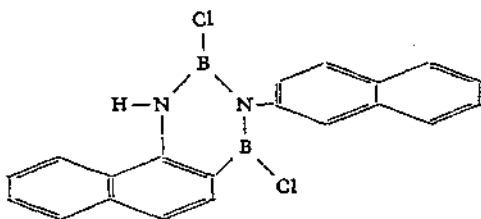
或 $(C_6H_5)_2NH$, 便可分别生成 $C_6H_5NH_2 \cdot BF_3$ 或 $(C_6H_5)_2NH \cdot BF_3$, 加热到 $280^\circ C$, 前者将失去 HF 而生成间三氮三硼环的衍生物 $(C_6H_5NBF_3)_3$, 后者将生成 $(C_6H_5)_2NBF_2^{[3]}$. 仔细控制伯胺和仲胺的用量, 其它 BX_3 也能形成 1:1 配合物, 但它们都很易热解失去 HX . 例如:



如果反应物用量控制得好, 三卤化硼与伯胺将可形成一系列胺基硼烷的衍生物:



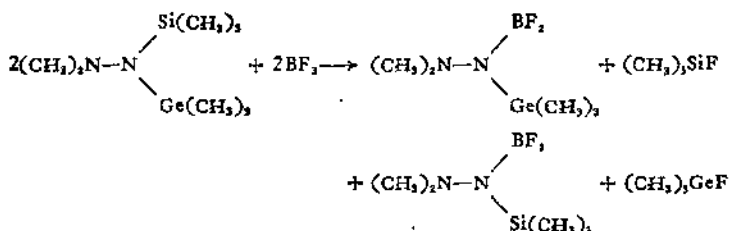
BCl_3 在沸热的 C_6H_5Cl 中与 α -萘胺反应, 将经由中间产物 α - $C_{10}H_7NH_2 \cdot BCl_3$ 和 α - $C_{10}H_7NH \cdot BCl_2$ 而最后生成如下的产物^[4]:



伯胺和仲胺也能与 BF_3 形成 1:1 配合物, 但稳定性比相应的胺基配合物差, 较易离解. BBr_3 和 BI_3 与二苯胺形成的 1:1 配合物, 在叔胺中回流很易失去 HX :

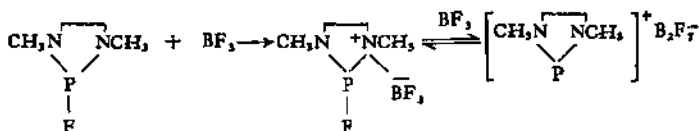


BF_3 或 BCl_3 与甲胍之间一般可形成 1:1 配合物, 不过, BF_3 能使硅和锗的胍衍生物发生 $Si-N$ 键和 $Ge-N$ 键的解离^[5]:

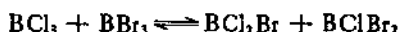


BF_3 和 BCl_3 都可与若干种氨基酸酯形成配合物, 其中, BF_3 与甘氨酸甲酯或 β -氨基丙酸甲酯的配合物都可转化成为相应的 N-取代的硼氮环衍生物。另外, BBr_3 或 BI_3 都能解离蛋氨酸中的醚侧链^[3]。

BF_3 还能进行一种有趣的反应, 反应中先形成加合物, 而后再可逆地出现一个独特的阳离子和阴离子体系^[3]。

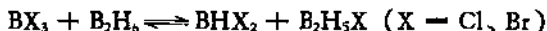


人们研究了 BCl_3 和 BBr_3 以及 BF_3 和 BCl_3 两种混合物的 Ramman 光谱和红外光谱之后发现, 在这两种混合物体系中都发生了卤原子的再分配反应, 出现了硼的混合卤化物:



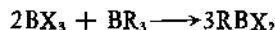
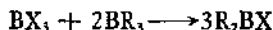
不过, 这些混合卤化物都未曾分离出来。另外, 通过核磁共振的研究证明, 在 BF_3 、 BCl_3 和 BBr_3 以及 BCl_3 、 BBr_3 和 BI_3 两种三元混合物体系中, 分别形成了 BFClBr 和 BClBrI 。

类似的再分配反应也发生在某些三卤化硼和乙硼烷之间:

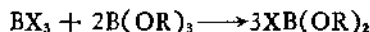


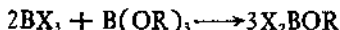
主要产物是二卤代硼烷 BHX_2 和一卤代乙硼烷 $\text{B}_2\text{H}_5\text{X}$ (卤原子在端梢上), 中间产物有一卤代硼烷 BH_2X 和不对称二卤代乙硼烷 $\text{B}_2\text{H}_4\text{X}_2$ 。

三卤化硼与三烷基硼烷或三芳基硼烷之间还会发生许多交换反应, 这些反应是制备烷基硼的卤化物和芳基硼的卤化物的基础:

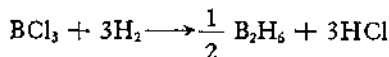


类似的交换反应也可发生在三卤化硼和三烷氧基硼烷或三芳氧基硼之间:

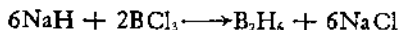




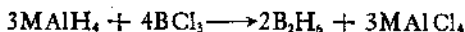
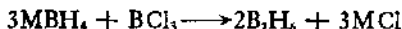
三卤化硼在还原剂作用下,可被还原成 B_2H_6 。例如在电弧下或在高温活泼金属上面,氢气可将 BCl_3 还原成 B_2H_6 :



这是乙硼烷的制备反应之一。不过,在高温和在有活泼金属存在下用氢还原 BF_3 或 BBr_3 制备 B_2H_6 的产率比较低。碱金属或碱土金属氢化物也能将适量的 BX_3 或在某些溶剂中的 BX_3 溶剂合物还原成 B_2H_6 。例如:



碱金属的复合氢化物同样能将 BX_3 还原成 B_2H_6 。例如:

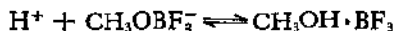
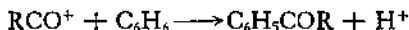
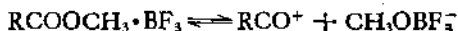
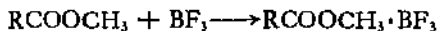


除了 BF_3 呈显惰性之外, BCl_3 和 BBr_3 也能被一系列硅烷如 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 或 ClSiH_3 等还原,较高产率地产生 B_2H_6 ^[3]。此外,在加热下碱金属或碱土金属可将 BX_3 还原成单质硼,用其它金属还原时,几乎都生成金属硼化物。 BeB_{12} 可将 BCl_3 还原成高纯硼。

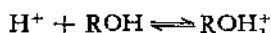
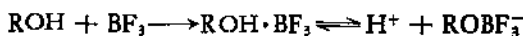
三卤化硼特别是 BF_3 对许多有机反应有着良好的催化性能,所以它们是有机关成的常用催化剂。它们在许多催化过程中的作用至今尚未完全弄清楚,但一般认为在很多情况下是由于它们形成了配合物,产生了离子型中间产物的缘故。例如在芳烃的 Friedel-Crafts 合成中, BF_3 的催化作用可能是由于形成了碳镓离子:



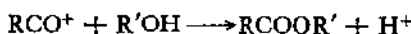
在制备酮时,可能是由于形成了酰基碳镓离子:



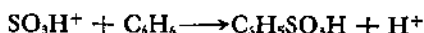
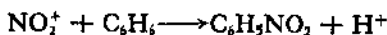
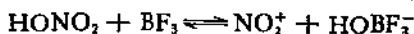
在醇形成醚的过程中, BF_3 的作用在形式上很象一种脱氢剂:



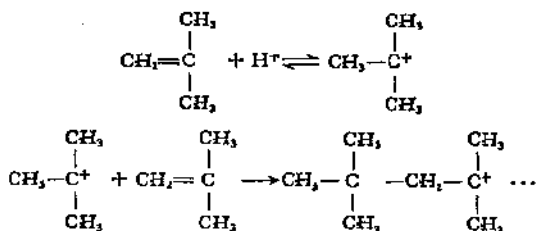
在羧酸的酯化过程中,也起着类似的作用:



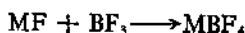
在芳族化合物的硝化和磺化过程中,很可能分别形成了硝酰和磺酰阳离子:



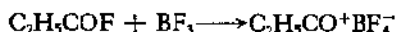
在一种质子助催化剂(如水)存在下, BF_3 对烯烃聚合的催化作用,很可能是首先形成碳鎓离子,而后是烯分子一个接一个地进行链式加成反应:



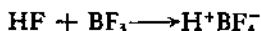
三卤化硼除了如上所述的配合反应、 $\text{B}-\text{X}$ 键加质子分解反应、卤原子的再分配和交换反应、还原反应以及催化反应等化学性质之外,还具有加合一个相应的卤离子形成四卤硼酸根离子 BX_4^- 的性质。对 BF_3 来说,它无论在有或没有惰性溶剂的情况下,都很容易与金属氟化物加合而成四氟硼酸盐:



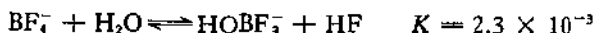
适于这种反应的非水溶剂有液态的 HF 、 BrF_3 、 AsF_3 和 SO_2 等。 BF_3 与某些共价氟化物如 NO_2F 、 RCOF 等也能进行类似的反应。例如：



在低温下， BF_3 与 S_2F_2 可生成 $\text{S}_2\text{F}^+\text{BF}_4^-$ [3]。虽然 BF_3 不会与无水 HF 作用，但在水溶液中可与氢氟酸形成四氟硼酸：



这种酸并不能以纯态游离出来，在稀水溶液中会部分水解而产生羟基氟硼酸根离子： HOBFB_3^- 、 $(\text{HO})_2\text{BF}_2^-$ 和 $(\text{HO})_3\text{BF}^-$ 。碱金属四氟硼酸盐在水溶液中也有一些水解：

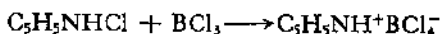


在浓溶液中，这类盐还能以无水形式沉淀出来。有些四氟硼酸盐如 AgBF_4 和 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ ，还能溶解在某些有机溶剂（如二乙醚、苯和硝基甲烷）中。 BF_4^- 离子呈四面体，在铷盐中的 $\text{B}-\text{F}$ 键长为 $1.43 \text{ \AA}$ 。

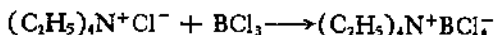
BCl_3 在 500°C 的密闭容器内与 KCl 、 RbCl 和 CsCl 反应，可形成相应金属的四氯硼酸盐；用硝基苯做溶剂，可以在较低的温度下完成这种反应：



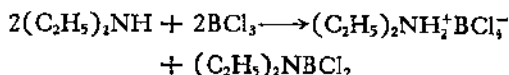
NaCl 在这些条件下都不会与 BCl_3 作用。这就是说，要使 BCl_4^- 离子稳定必须要有较大的阳离子。用二氯甲烷做溶剂，通过盐酸吡啶与 BCl_3 反应，可以制得吡啶的四氯硼酸盐：



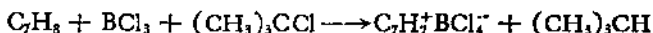
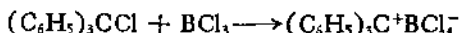
用三氯甲烷或无水氯化氢做溶剂，使氯化四烷基铵与 BCl_3 反应，还可制得四烷基铵的四氯硼酸盐。例如：



各种胺类与 BCl_3 反应也可生成四氯硼酸盐。例如：



另外,人们通过 BCl_3 与三苯甲基氯反应,以及在特丁基氯存在下,使 BCl_3 与环庚间三烯反应,分别制得了三苯基碳硼和萘硼的四氯硼酸盐:



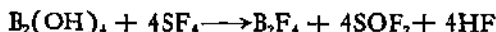
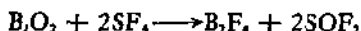
通过 BCl_3 、 PCl_3 和 NH_4Cl 之间的反应,可制取氯化磷氮硼的四氯硼酸盐 $[\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{P}=\text{N})_n\text{PCl}_3]^+\text{BCl}_4^-$, 阳离子中的 n 取决于反应温度;通过 BCl_3 、 PCl_3 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 之间的反应,可制备 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_3]^+\cdot\text{BCl}_4^-$ [3]。所有这些四氯硼酸盐都是容易水解的,水解速度取决于阳离子的大小,碱金属的四氯硼酸盐遇水将猛烈水解,而四烷基铵、碳硼和萘硼等的四氯硼酸盐水解得比较缓慢。

与上述四氯硼酸盐相应的大阳离子的四溴硼酸盐和四碘硼酸盐大体上也可用类似的方法制备,它们也都是容易水解的。同一种阳离子的四卤硼酸盐,它们的稳定性次序为 $\text{MBCl}_4 > \text{MBr}_4 > \text{MBI}_4$ 。其中,四碘硼酸盐在光照下容易析出单质碘而呈紫色。由不同的卤原子混合配位的某些四卤硼酸根离子也是存在的,如 BF_3Cl^- 。

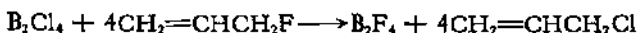
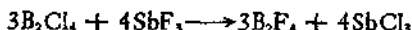
三卤化硼还有一些化学性质在此值得一提。例如: BBr_3 、 BI_3 和 BF_3 溶解在液态氯化氢中时, Br 和 I 原子都会被 Cl 原子取代出来,而 BF_3 不发生这种作用; BCl_3 溶解在焦硫酸中时能生成 $\text{HB}(\text{HSO}_4)_4$; BF_3 在硝酸中可形成加合物 $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{BF}_3$ (熔点 42°C), 在液相中存在着 $\text{NO}_2^+(\text{BF}_3)_2\text{OH}^-$ [3]。又如: BF_3 或 BCl_3 在金属表面上有吸收作用能形成金属表面配合物, BF_3 的金属表面配合物对空气是稳定的,在 Ni 或 Pd 上的 BF_3 可被 CO 取代,在 V 或 Cu 上的 BF_3 则不能被取代;另外, BX_3 ($\text{X} = \text{F}$ 、 Cl 、 Br) 还能与平面正方形的 Pt^{II} 的卤配合物构成双核的桥联 Pt^{II} 配离子 [3]。再如: BX_3 与六氟代丙酮或其它多氟代酮类反应,可高产率地生成全卤代有机硼酸酯; $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 在合成肽时可有效地除去特丁氧基羰基氮保护基,它和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 或 $(\text{CH}_2\text{SH})_2$ 的混合物在室温下可脱去碳水化合物中的邻苄基 [3]。

7.2 四卤化二硼和其它低卤化硼^[1,6]

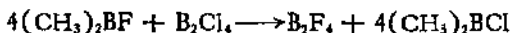
在 -80°C 左右, 用 SF_4 对 B_2O_3 、 $\text{B}_2(\text{OH})_4$ 和 $\text{B}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 进行氟化都可制得 B_2F_4 :



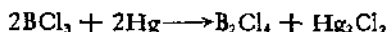
早先是通过 SbF_3 或 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{F}$ 对 B_2Cl_4 氟化来制备 B_2F_4 的:



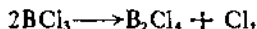
后来也有人通过 $(\text{CH}_3)_2\text{BF}$ 与 B_2Cl_4 的反应来制备 B_2F_4 ^[7]:



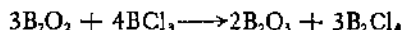
B_2Cl_4 是同系列低卤化硼中最早制得的化合物。当初人们是通过浸在液态 BCl_3 里的锌电极进行电弧放电来制取 B_2Cl_4 , 但产率很低且杂质很多。后来, 改进为在 BCl_3 蒸气中用汞电极(或铜电极)放电来制备 B_2Cl_4 , 效果较好。汞电极放电的还原反应, 在产生 B_2Cl_4 的同时还有 Hg_2Cl_2 生成:



用微波激发 BCl_3 也可生成 B_2Cl_4 , 副产物是 Cl_2 :



在 $200-250^{\circ}\text{C}$ 的 B_2O_3 上面通过 59995Pa 的 BCl_3 蒸气也能产生 B_2Cl_4 :

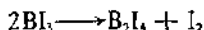


但产率不高。在室温下, 通过 B_2F_4 与 BCl_3 反应, 可得到较高产率(80% 以上)的 B_2Cl_4 ^[7]。用铜蒸气还原 BCl_3 , 并通过低温冷凝, 可以在实验室里较高产率地制备 B_2Cl_4 ^[3,8]。

将 BBr_3 蒸气通过辉光放电的两个镍电极; 或者在 -80°C 下使 BBr_3 与 B_2Cl_4 反应, 都可制备 B_2Br_4 :

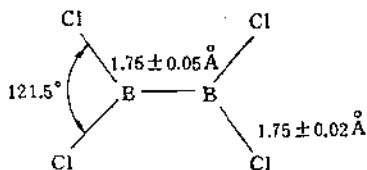
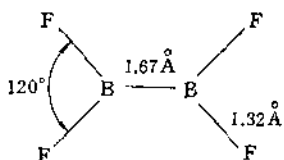


低压 BI_3 蒸气通过射频放电约有 30% B_2I_4 产生；



反应中还有其它低碘化硼生成。为了得到较纯的 B_2I_4 ，可将产物在 $60-70^\circ\text{C}$ 和 $1.33 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 以下进行升华提纯。

在 B_2X_4 中， B_2F_4 和 B_2Cl_4 的分子结构已经测出。在固态时，这两种化合物都是平面的中心对称分子：



在液态和气态时，这两种分子内的两个 BX_2 平面都分别扭成互为 90° 角^[1]。

在室温下， B_2F_4 是无色气体， B_2Cl_4 和 B_2Br_4 是无色液体，而 B_2I_4 是淡黄色固体。它们的熔点和沸点分别为^[1]：

	B_2F_4	B_2Cl_4	B_2Br_4	B_2I_4
熔点($^\circ\text{C}$)	-56.0	-92.6	—	125 (分解)
沸点($^\circ\text{C}$)	-34 ⁽¹⁾	65.5 ⁽²⁾	22.5 (733.3 Pa)	60 ($1.33 \times 10^{-2}\text{Pa}$)

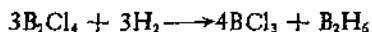
⁽¹⁾ $\log P_{\text{mmHg}} = 9.009 - 1466/T$

⁽²⁾ $\log P_{\text{mmHg}} = 8.057 - 1753/T$

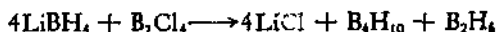
四卤化二硼的热稳定性都远不如相应的三卤化硼，其中最稳定的 B_2F_4 ，在室温下每天也会有 8% 的分解^[1]。 B_2Br_4 在室温下会很快歧化分解，甚至真空蒸馏也难以进行。 B_2I_4 有一定的稳定性，因为它在室温下是固体。四卤化二硼歧化分解时生成三卤化硼和氧化态低于 +2 的硼的低卤化物聚合物：



B_2Cl_4 在气相中与 H_2 反应,生成 B_2H_6 和 BCl_3 [2,3]:

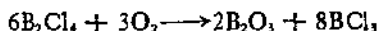


液态 B_2Cl_4 与 H_2 反应,或者在乙醚溶液中进行反应,由于 B_2Cl_4 会与生成的 B_2H_6 发生副反应,而使反应产物复杂化。 B_2Cl_4 在低温(如 -45°C) 和没有溶剂的条件下,还能与 LiBH_4 和 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 迅速反应,产物是含有 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 和微量 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的混合物,这些硼烷的比例量随温度不同而稍有变化。据认为,最初的反应是:



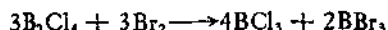
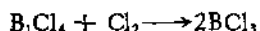
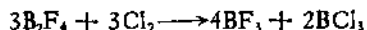
其它的硼烷是由不稳定的丁硼烷热分解产生的。不过,在四氢呋喃中 B_2Cl_4 并不会与 LiAlH_4 或 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ 反应产生任何挥发性氢化物。 B_2Cl_4 与 $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ 的反应只是生成 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 和含硼的黑色固体。

B_2Cl_4 曝置在空气或氧中将燃烧而成 B_2O_3 和 BCl_3 , 并产生美丽的绿色火焰:



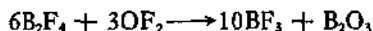
B_2F_4 与氧的反应是复杂的,所生成的固体残渣含有硼、氧和氟,其中氟的含量是可变的。

B_2F_4 很易与氯反应,生成 BCl_3 和 BF_3 的混合物。同样地, B_2Cl_4 也很易与氯和溴反应:



但在室温下 B_2Cl_4 并不会与碘、硫或二氧化硫反应;在 0°C 时,也不会与 HCl 和 HI 反应。

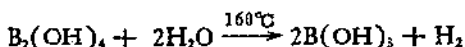
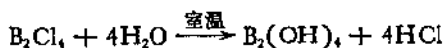
B_2F_4 和 OF_2 的混合物可在低温(如 -78°C) 下燃烧,生成 BF_3 和 B_2O_3 :



同样, B_2F_4 与某些金属氧化物(如 HgO 、 MnO_2 和 CuO 等)接触也会猛烈地反应,生成 BF_3 和 B_2O_3 , 反应的猛烈程度和金属氧化

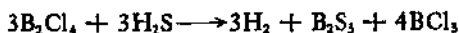
物在加热时放出氧的难易程度是一致的。

B_2Cl_4 在室温下很易与过量的水反应, 生成二硼酸; 在 $160^\circ C$ 时, 二硼酸将进一步与水反应放出 H_2 而转化成硼酸:



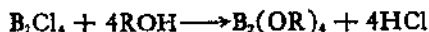
碱的存在可起催化作用。类似的情况也发生在 B_2F_4 、 B_2Br_4 和 B_2I_4 的水解作用中。

B_2Cl_4 在室温下可与 H_2S 发生如下反应:



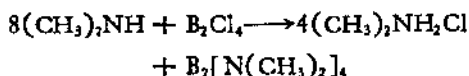
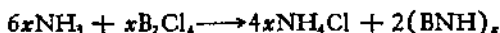
不过, 在 $-80^\circ C$ 时可形成两种加合物: $B_2Cl_4 \cdot H_2S$ 和 $B_2Cl_4 \cdot 2H_2S$ 。

B_2Cl_4 与甲醇或乙醇作用会醇解而产生相应的四烷氧基二硼:



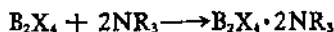
在反应混合物中加入三甲胺有助于除去 HCl 。

B_2Cl_4 与过量的氨或二甲胺反应, 将分别生成 $(BNH)_4$ 或 $B_2[N(CH_3)_2]_4$, 并都失去 HCl :



前者为白色固态聚合物, 水解时产生 NH_3 和微量的 H_2 , 大概还有 $B_2(OH)_4$; 后者为乙硼烷(4)的二甲胺衍生物。

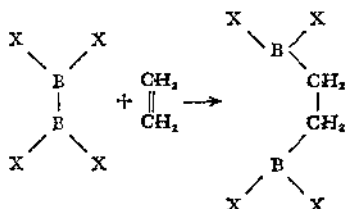
B_2Cl_4 和 B_2F_4 都是二元路易斯酸, 都能与三甲胺或三乙胺形成 1:2 配合物:



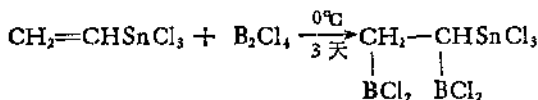
这类配合物的形成会大大增强它们本身的热稳定性。例如, $B_2Cl_4 \cdot 2N(CH_3)_3$ 能在 $90^\circ C$ 真空升华, 在 $228^\circ C$ 熔化而无显著的分解, 即使在 $250^\circ C$ 时, 也不会离解。另外, 两者也能与乙腈、膦、三氯化磷、二甲醚、二乙醚和二甲硫等形成 1:2 配合物; 还能与 N, N, N', N' -四甲基乙二胺、四甲基二膦和 1, 2-二甲氧基乙烷等双齿配位体形成 1:1 配合物。据报道, B_2Cl_4 与 $(CH_3)_4NCl$ 或 PCl_5 在

低温液态 HCl 中反应可形成 $B_2Cl_4^{2-}$ 离子。

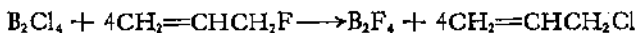
B_2Cl_4 和 B_2F_4 还有与不饱和的有机分子进行加成反应的性质。例如，两者分别在 -80°C 和 -23°C 时能与乙烯进行加成反应，生成 1, 2-双(二卤硼基)乙烷：



类似的反应也可发生在 B_2Cl_4 与丙烯、顺式或反式的丁烯-2、4-氯丁烯、3-氯丙烯或环己烯之间以及 B_2F_4 与丁烯-2 或 4-氯丁烯之间，只是反应温度和反应速度不同而已。某些不饱和的金属有机化合物如乙烯基三氯代锡烷等，也能进行这种加成反应：

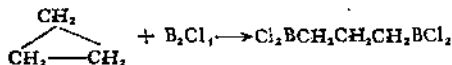


值得指出的是 B_2Cl_4 并不能与 3-氟丙烯发生加成反应，而只能进行卤原子的交换反应：

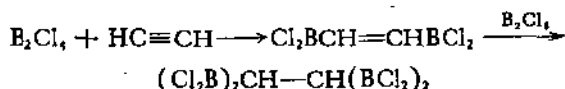


B_2F_4 与 3-氟丙烯之间也不发生加成反应，只是促进后者发生聚合作用，类似的情况也出现在 B_2Cl_4 与异丁烯之间。

B_2Cl_4 与丁二烯或环己二烯-1, 3 之间的加成反应可以是 1:1 加成，也可以是 2:1 加成，主要取决于反应物之间的比例。 B_2Cl_4 在 0°C 时也能与环丙烷进行加成反应，生成 1, 3-双(二氯硼基)丙烷：

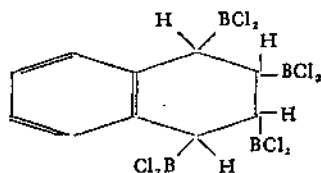


B_2Cl_4 在 -48 — 120°C 时可与乙炔进行分步加成反应，先生成 1, 2-双(二氯硼基)乙烯，再生成 1, 1, 2, 2-四个(二氯硼基)乙烷：



据报道, B_2F_4 在 140°C 时也能进行类似的反应。

B_2Cl_4 在室温下还可缓慢地与苯反应, 但不是生成加成产物而是得到取代产物二氯化苯基硼 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ 。在室温下, 它与萘进行长时间作用后会生成一种黄色液体 $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot 2\text{B}_2\text{Cl}_4$, 据证实其结构为:



将 B_2Cl_4 以每小时 10mg 的速度通过汞放电管时, 会产生一种淡黄色的挥发性固体 B_4Cl_4 (熔点 95°C)。据测定, B_4Cl_4 分子是由一个 B_4 四面体和四个向外均衡伸出的 $\text{B}-\text{Cl}$ 键组合而成, 其中 $\text{B}-\text{B}$ 键长 $1.70 \pm 0.04 \text{ \AA}$, $\text{B}-\text{Cl}$ 键长 $1.70 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 。 B_4Cl_4 可稳定到 200°C 左右, 在干燥空气中会自燃, 遇水和甲醇时会水解和醇解而产生 H_2 , 加碱时会进一步放出 H_2 , 与二甲基锌作用生成 $\text{B}_4\text{Cl}_3\text{CH}_3$, 与二甲胺作用生成 $\text{B}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ 等等^[1,2]。

B_2Cl_4 热分解时的歧化产物, 除 BCl_3 外还有大量氧化态低于 +2 的硼的低氯化物形成, 其中有微量的 B_4Cl_4 、较多量的大红色的顺磁性固体 $\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}$ (熔点 $115 \pm 1^\circ\text{C}$)、橙色的固体 B_9Cl_9 和紫红色的固体 B_8Cl_8 ^{[1][2]}。

在 -78°C 下用 SO_2Cl_2 对 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ 进行氧化氯化作用, 在先产生 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{B}_9\text{Cl}_9]$ 之后, 接着可得到产率为 30—40% 的 B_9Cl_9 , 这种中性簇化合物在二氯甲烷溶液中可被 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NI}$ 定量地还原成 $\text{B}_9\text{Cl}_9^{2-}$ ^[9]。

B_2X_4 热分解时, 会分别产生聚合的 $(\text{BX})_n$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$)、 $(\text{BF})_n$ 、是不挥发的黄色固体, $(\text{BBr})_n$ 和 $(\text{BI})_n$ 是能真空升华的

固体, 都具有很强的还原性^[1]。在高温低压下, 使 BX_3 蒸气通过电弧放电装置或晶体硼的上面, 会出现 BF 、 BCl 和 BBr 的蒸气, 它们的存在可用光谱来证实。它们的一些热力学性质和核间距如表 6.21 所示^[1]。

表 6.21 气态 BX 的一些热力学性质和核间距

	$BF(g)$	$BCl(g)$	$BBr(g)$
$\Delta H_f^\circ(kJ/mol)$	247	314	281.2
$\Delta G_f^\circ(kJ/mol)$	234	284	238.5
$S^\circ(J/deg \cdot mol)$	151.17	213.17	225.1
$C_p^\circ(J/deg \cdot mol)$	29.54	31.59	—
$r_o(\text{\AA})$	1.265	1.716	1.87

参 考 文 献

- [1] N. N. Greenwood, 11. Boron in "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1, Eds. J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon (1973).
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3th ed., Interscience (1972).
- [3] R. H. Cragg, 5. Other Aspect of Boron Chemistry in "Inorganic Chemistry", Series Two, Vol. 1, Consultant ed., H. J. Emeléus, Ed. M. F. Lippert, Butterworths, University Park (1975).
- [4] R. C. Weast (ed.), "Handbook of Chemistry and Physics", 55th ed., CRC Press (1974—1975).
- [5] J. A. Dean (ed.), "Lange's Handbook of Chemistry", 11th ed., McGraw-Hill (1973).
- [6] R. J. Brotherton, 1. The Chemistry of Compounds which contain Boron-Boron Bonds, in "Progress in Boron Chemistry", Vol. 1, Eds. H. Steinberg, A. L. McCloskey, Pergamon (1964).
- [7] R. H. Cragg, 5. Other Aspect of Boron Chemistry in "Inorganic Chemistry", Series One, Vol. 1, Consultant ed., H. J. Emeléus, Ed. M. F. Lippert, Butterworths, University Park (1972).
- [8] P. L. Timms, *Inorg. Synth.*, 19, 74(1979).
- [9] R. M. Kabbani, E. H. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (11), 462(1978).

6.8 硼的化学分析

硼的化合物在灼烧时能产生绿色火焰，是人们最早用来分析鉴定硼的方法基础。实际上，在没有铜和钡的情况下，焰色试验确是分析鉴定硼化合物的较可靠而又灵敏的方法。在检验时，一般是将样品溶解在浓硫酸中，加入甲醇使之产生挥发性的硼酸甲酯，然后点燃化合物，如果产生绿色火焰，证明有硼存在。这种方法可检出 $1\mu\text{g}$ 硼^[1]。

人们根据硼化合物的不同形式，设计出了各种分析鉴定硼的点滴反应，有些点滴反应的灵敏度是相当高的。例如：用氯化三苯四唑啉 (Triphenyltetrazolin Chloride) 鉴定硼烷(或硼氢化物)的点滴反应，其检出限量为 $0.005\mu\text{g}$ 硼烷(癸硼烷、戊硼烷、乙硼烷和硼氢化物)，最低浓度为 $1:10,000,000$ ，这种鉴定反应还可用来进行定量分析^[2]；用 N,N-二乙基烟酰胺鉴定癸硼烷的点滴反应，检出限量为 $1\mu\text{g}$ ，最低浓度为 $1:50,000$ ^[2]；鉴定硼酸的姜黄素点滴反应，检出限量为 $0.02\mu\text{g}$ 硼，最低浓度为 $1:2,500,000$ ；羟基蒽醌包括茜素 S、红紫素和醌茜素的点滴反应，检出限量分别为 $1.0\mu\text{g}$ 、 $0.6\mu\text{g}$ 和 $0.06\mu\text{g}$ 硼；p-硝基苯偶氮铬变酸的点滴反应，检出限量为 $0.08\mu\text{g}$ 硼(在 0.04ml 中)，最低浓度为 $1:7,500,000$ ^[2]。以上这些硼酸的鉴定反应都可用在定量分析中^[2]。另外，1,1'-二蒽酰亚胺 (1,1'-dianthrimide)、胭脂红或胭脂红酸的浓硫酸溶液，也是既可用于定性鉴定又可用于定量分析硼的灵敏试剂^[1-3]。

对于有机硼化合物(如 $\text{RB}(\text{OH})_2$ 等)来说，二苯卡巴腴是一种很好的络合显色剂，既可定性又可定量比色 ($\lambda_{\text{max}} = 551\text{nm}$)^[1]。还有五甲基栎精 (pentamethylquercetin)、四溴柯嗪 (tetrabromochrysazin)、二氨柯嗪 (diamino chrysazin)、蜡啉紫 (waroline purple)、绛酸 (rufianic acid)、氟钛酸和过氧化氢、以及桑色素

等也是人们曾用过的试剂^[1]。

在硼的定量分析中,容量法是相当重要的。其中,在多元醇(甘油或甘露醇)存在下,以酚酞为指示剂,用标准碱溶液滴定硼酸的方法,是一种经典的酸碱滴定法,至今仍是人们常用的好方法。另外,有两种新的酸碱滴定法在此值得一提。一种叫做测温酸碱滴定法,即当标准碱溶液滴定试样溶液中的酸时,终点是通过测量中和反应放出的热来确定的。不过,这种方法所用的滴定剂浓度必须比试样溶液中的酸的浓度大 100 倍,这样可以使热容的变化降到最小,试样溶液中正硼酸的最佳浓度为 10^{-3} — $10^{-4}M$ 。另一种叫做测电流酸碱滴定法,这实际上就是标准的果糖溶液(将果糖溶解在 $0.1M LiCl$ - $0.1M LiOH$ 溶液中的溶液)与硼酸盐溶液所进行的电流滴定。因为,在 $0.1M LiCl$ - $0.1M LiOH$ 中的果糖,其极谱波的降低(或称衰减)是与所加入的硼酸根离子的浓度成正比的。方法中应用的电压为 $-2.05V$ 。在此电压下,所有起极谱作用的阳离子都有干扰,必须事先通过 H 离子型阳离子交换树脂除去。 Li^+ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 不干扰。 BrO_3^- 和 IO_3^- 的干扰也要预先在碱性溶液中用 SO_2 处理来排除。对于在 $25ml$ 溶液中含 0.5 — $2.00mg$ 硼的试样来说,其准确度约为 $\pm 0.01mg$ ^[4]。

在测定硼氢化物试样中的硼含量时,通常采用氧化还原滴定法。这时,硼氢化物将在强碱性溶液中被过量的次氯酸盐定量地氧化而成偏硼酸根:

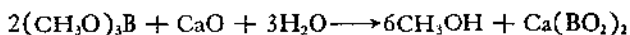


剩余的次氯酸盐将通过溶液酸化后加入碘化钾析出碘,然后用标准硫代硫酸钠溶液滴定来测得^[4]。

四氟硼酸盐的试样,可通过沉淀滴定法测定其硼含量。对含量小的四氟硼酸盐来说,将是一种分配滴定。这种方法可在硼酸盐和氟化物存在下进行滴定,用二氯甲烷作溶剂,因为它的分配系数高。在用标准的氯化四苯砷(tetraphenylarsonium Chloride)滴定四氟硼酸盐时,前者不仅是一种沉淀剂,而且还是一种萃取剂。终点可用测光度法或测电流法来确定,在高浓度时,这两种方法所

得的滴定曲线是一致的。 NO_3^- 、 ClO_3^- 、 ReO_4^- 等都会被萃取,所以必须除去。含 51.7—1068.5 μg 硼的试样,标准误差为 0.6%^[4]。

硼也可以通过偏硼酸钙的称量形式用重量法测定。这时,硼酸盐试样中的硼将在盐酸存在下与甲醇形成硼酸甲酯,并使它定量地蒸馏出来,用水中的已知量氧化钙吸收而皂化成偏硼酸钙:



经蒸发、干燥、灼烧和恒重,增加的重量即为 B_2O_3 的重量^[1,3]。不过,因操作繁琐,硼的重量分析已很少被使用。

无论是定性还是定量,都必须首先使试样中的硼进入溶液。为此,如何很好地分解各种试样是一个十分重要的问题。晶体硼几乎不溶于酸或碱溶液,但可熔解在熔融的苛性碱中;硼酸盐是能够溶于水或稀酸中的;合金可用稀酸或加入过氧化氢的稀酸来溶解;硼化物和玻璃可用熔融的碳酸钠来分解。对于含硼的有机化合物来说,可根据它们的反应活性,用各种方法使它们氧化而分解,但必须避免形成碳化硼。下面是一些氧化分解含硼有机物的方法^[1]:

- 1) 在 25 atm 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 的氧弹中燃烧;
- 2) 在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下进行高温催化氧化;
- 3) 在一种含有氧气的 Shöniger 烧瓶中燃烧;
- 4) 在装有过氧化钠的 Parr 弹中燃烧;
- 5) 用过氧化氢、过二硫酸钾、三氟过氧醋酸或浓硝酸分解;
- 6) 在 200—400 $^{\circ}\text{C}$ 的封管中,用发烟硝酸氧化。

必须注意,在所有硼的分析工作中,应该避免使用硼硅酸盐玻璃器皿。对于温度不高、作用不剧烈的反应以及后来的滴定或比色,可以使用石英器皿、钠玻璃容器或塑料容器;必要时,都应使用惰性金属容器。

参 考 文 献

- [1] N. N. Greenwood, 11. Boron in "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1, Eds, J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson,

Pergamon (1973).

- [2] F. Feigl, V. Anger, "Spot Test in Inorganic Analysis", 6th ed., Elsevier (1972).
- [3] W. Wagner, C. J. Hull, G. E. Markle, "Advanced Analytical Chemistry", Reinhold (1956).
- [4] W. Wagner, C. J. Hull, "Inorganic Titrimetric Analysis", Marcel Dekker (1971).

7. 铝

7.1 单 质^[1-7]

1.1 发现史、存在和分布

1.1.1 发现史

史前时代,人们就已经使用含铝矿物——粘土来制作陶器。古代希腊和罗马曾把明矾用做止血药和在染棉织品时用做媒染剂。1761年 de Morveau 建议将明矾中的主要元素叫 Alumine。1787年 Lavoisier 注意到这是一种未发现的金属氧化物。

1825年 H. C. Oersted 将氯气通入红热的氧化铝和木炭的混合物中,制备了氯化铝,然后用钾汞齐将铝还原出来,第一次制备出不纯的金属铝。1827年 E. Wöhler 用钾还原氯化铝得到较纯的灰色金属铝粉末,并描述了它的许多性质。直到1854年法国化学家 H. St. C. Deville 改进了以前的制备方法,用钠来还原氯化铝,生产出产率较高的比较纯的金属铝(约为92%)。同年 Deville 和德国的 R. Bunsen 各自在实验室首次用电解熔融的氯化铝钠(NaAlCl_4)方法制得金属铝(约为96%)。现用的工业电解铝方法是美国的 Charles Martin Hall 和法国的 Paul-Louis Heroult 在1886年同时发明的。此法是将溶解在熔融冰晶石中的氧化铝用直流电电解。这一方法的要点仍是近代铝冶金工业的基础。

1.1.2 存在和分布

铝是地球表面上存在的最丰富的金属元素,并且分布广泛,在地壳中铝含量高达8.8%(重量)。但是自然界从来未发现过游离态的铝。海水中平均含0.16—0.19g/ton的铝。铝广泛存在于植物

中,特别是在潮湿和酸性的土壤中生长的植物有相当高的含铝量。

几乎在所有岩石中均含有硅酸铝矿物。在火成岩中最重要的含铝矿物是长石,约占火成岩的 59.5% (重量)。含铝的主要矿物形式是硅酸盐矿物及其风化产物粘土矿和氧化物矿物。

在适宜的气候条件下,含铝矿物由于风化作用较彻底,某些矿物可以被溶解,铝可以从溶液中以粘土矿物或氢氧化物形式,或二者同时沉淀出来。氧化铝与硅石结合成粘土矿物,粘土矿物脱硅后形成氧化铝矿,而氢氧化铝也可以再硅化形成粘土矿。自然界中的氧化铝有: 铝土矿(水铝矿、粘土矿、石英等矿物的混合物), 一水软铝石 (boehmite, $\alpha\text{-AlO}\cdot\text{OH}$), 一水硬铝石 (diaspore, $\beta\text{-AlO}\cdot\text{OH}$), 三水铝石 (gibbsite, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), 三羟铝石 (bayerite, $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$) 和刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)。

在适宜的气候和温度条件下,重要的含铝矿物如长石和类长石分解为粘土矿: 伊利石 (illite $\sim 13.5\% \text{ Al}$), 高岭石 (Kaolinite $\sim 20\% \text{ Al}$) 和蒙脱石 (montmorillonite $\sim 11\% \text{ Al}$)。粘土矿物进一步风化,分解出硅石和水合氧化铝。其中铝的含量也进一步得到提高如: 三水铝石 ($\sim 34.6\% \text{ Al}$), 一水软铝石或一水硬铝石 ($\sim 45\% \text{ Al}$) 和胶体氢氧化铝。

用以生产铝的典型铝土矿含 Al_2O_3 40—60%, SiO_2 1—15%, Fe_2O_3 7—30%, TiO_2 1—5%, 结合水 12—13%。

1.2 生产和工业用途

生产铝一般有两个步骤: ①从矿石中提取和纯制氧化铝并脱水, ②将氧化铝溶解在熔融的冰晶石中电解。

铝土矿是最常用的原料。一般用拜耳法 (Bayer Process) 处理铝土矿。该法首先将矿石粉碎,然后在 140—230℃ 和加压下用苛性钠溶液(每升 Na_2O 80—110g) 溶解。一水氧化铝矿物要比三水氧化铝矿物较难溶解,所以处理一水氧化铝矿物所用的苛性钠浓度要提高到每升 Na_2O 220g, 温度提高到 300℃, 压力升高

到 150atm^[3]。溶解后生成易溶的铝酸钠，不溶的残渣(“红泥渣”)用倾泻法和过滤法除掉。这些残渣主要含有铁、钛、和钒的氧化物，还有硅铝酸钠。后者的量是由溶液中可溶性碱金属的硅酸盐量所决定的。冷却后，溶液中铝酸钠是过饱和的，加入回收的三水合氧化铝晶种并搅拌，溶液中的氧化铝将以三水合氧化铝的形式析出，洗涤后放在温度高达 1300℃ 的转炉中煅烧，得到无水氧化铝(含 0.3% 苏打，少于 0.1% Fe_2O_3 和 SiO_2)^[3]，含碱的滤液在浓缩后可再循环使用。

当铝土矿含二氧化硅很高时要用联合法处理。这种方法是先用拜耳法处理铝土矿，然后将含有不溶性杂质及硅酸铝钠的红泥渣与氧化铝、碳酸钠一起煅烧，红泥渣中各种形态的氧化铝将都形成铝酸钠，然后将铝酸钠用水浸取，从所得溶液中可回收氧化铝^[3]。

氧化铝能溶解在熔融的电解质中。熔融电解质的组分是：冰晶石(Na_3AlF_6) (占大部分)，2—8% 的 Al_2O_3 和大约 10% 的 CaF_2 和 NaF (用以降低熔点和改善操作条件)。电解池是长方形的内衬耐火砖的钢槽，碳极为衬里并作为阴极。实际上在电解过程中熔融的铝覆盖在碳极上。为防止引入杂质，阳极是用纯碳(煅烧的石油焦或沥青焦)制成的。可改变阴、阳极的距离以调节电流的热效应，维持操作温度为 960—970℃，电流效率为 85—92%。电解池终端电压为 4—6V (因炉大小和条件而异)，一个电解槽系列可以有 50—200 个电解池，用虹吸法将熔融态铝从电解池注入大坩锅中，然后倒入模中成型得到铸锭，这种电解铝(原铝)的平均纯度为 99.8%。

用 Hoopes 电解精炼法，铝的纯度可超过 99.99%。精炼法电解的电解质有两类：氟氯化物(AlF_3 、 NaF 、 BaCl_2)和纯氟化物(AlF_3 、 NaF 、 BaF_2)，电解温度约为 760—800℃。1954 年在巴黎召开的国际会议上 Chaudron 介绍了区域精炼法 (Zone refining)。用该法炼铝其纯度可达 99.9996%^[1]

由于金属铝的密度小，它的合金被广泛用于建筑、交通、电力、

化学、食品包装、机器制造和日用品等工业。其中建筑业用铝量最大。

虽然铝的单位截面积电导只有铜的 60%，但它比铜轻而便宜，因此常用铝做电线、导电板及各种电工制品。铝是一种战略金属。在军事工业上用铝合金可制造飞机、舰艇、装甲车和坦克的部件。高纯铝具有更好的导电性，可塑性，反光性和抗腐蚀性，其中最有价值的是它的抗腐蚀性，因为它的表面有一层致密的氧化保护膜，纯度愈高氧化膜愈牢固。高纯铝还用做各种无线电器件，天文望远镜的反射镜，装浓硝酸和双氧水的容器。导弹、人造卫星和宇宙飞船也都大量用铝和铝的合金。最重要的铝的化合物有氧化物、氯化物、硫酸盐、明矾等。三水氧化铝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$) 是制备大多数铝化合物的原料。某些铝的化合物在医药上得到应用。铝的卤化物是重要的 Friedel-Crafts 反应的催化剂。许多有机铝化合物是重要的催化剂和其他化学试剂。目前有机铝化合物最重要的用途是作为合成聚乙烯、聚丙烯和聚丁二烯的助催化剂。

1.3 物理性质

铝是银白色的金属。硅、铁等杂质的存在会使它变为暗蓝灰色。铝质轻，没有毒性和磁性，撞击时不产生火花。纯铝很软，硬度是 2.9 (莫氏硬度)，但它与 Cu、Mg、Si、Mn 等许多金属可以形成强度高而重量轻的铝基合金。延展性好(延性在金属中居第六位，展性居第二位)。密度在 20℃ 时为 $2.6989\text{g}/\text{cm}^3$ 。自然界的铝均为 ^{27}Al ，它的热中子截面仅为 0.21b (靶恩)。由于它的热中子截面小和辐射产物 (^{28}Al) 的半衰期短，因此铝可以用于核反应堆。早期的反应堆就是用铝作为铀燃料的套管和用作堆里盛冷却剂的导管和配件。铝的同位素有 ^{23}Al 、 ^{24}Al 、 ^{25}Al 、 ^{26}Al 、 $^{26m*}\text{Al}$ 、

* 质量数在后面有 m 表明是一种亚稳状态或同质异能状态，在这一状态中有足够长的半衰期，它与基态无关。

表 7.1 铝的物理性质

铝在地壳中的丰度(质量%)	8.8
(原子%)	6.6
在海水中的丰度 g/ton	0.16—0.19
原子体积 cc/gatom	9.995
原子量	26.98154
原子化: 化为基态原子 (25°C)	
所需热量 (kJ)	326
沸点(°C)	2467
熔点(°C)	660.37
键能(同核, 单键, 计算值)	
(kJ/mol)	200.0
导热率 (w/m · K)	234.46
晶体结构: 晶系	立方(立方面心)
空间群	$Fm\bar{3}m-0h^+$
结构型式	Cu
晶格常数 a	4.04959
b	—
c	—
密度 (g/cm ³)(20°C)	2.6989
熔点时密度(液体)	2.37
熔化时密度变化(%)	-6.4
核间距(固体)	2.8635(25°)
弹性模数 (kg/mm ²)	722
(Psi)	(20°C 退过火的)
电子亲和能 (eV)	0.52
电负性	
Allred-Rochow ($H = 2.1$)	1.47
Mulliken ($H = 2.1$)	1.81
Pauling ($H = 2.1$)	1.61
Sanderson ($H = 3.55$)	2.25
电子结构(基态)原子	Ne, $3s^2 3p^1 ({}^2P_{1/2})$
Al ⁺	Ne, $3s^2 ({}^1S_0)$
Al ³⁺	Ne, (${}^1S_0$)
焓 (298.15K)(25°C)	
(kJ/mol)	4.577
熵 (298.15K)	
(J/K · mol) 晶体	28.35 ± 0.08

表 7.1 (续)

气体	164.440±0.030
生成热(气体) (298.15K) (kJ/mol)	329.7±0.40
X射线特征激发电势 (K层)(KV)	1.55
线性热膨胀系数×10 ⁻⁶ (°C)	23.03(20°) 24.9(30—300°)
纯金属本身的摩擦系数	1.3
霍尔系数 (Hall constant) $R_H \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{c}$ (室温)	-0.379±0.035
硬度(莫氏硬度)	2.75
热容 (J/kg·K)	903.1
熔化热 ΔH_m (J/g)	397
热容 (C_p) (J/kg·mol·deg(25°C))	24367.18 29307.60
$C_p = a + bT + cT^{-2}$ a ($c = 0$) b	20682.79 12392.93
系数的应用范围	25°C—熔点
升华热 ΔH_m° (J/mol)	314,010
水化热 ΔH (kJ/mol) 单个的 3+ 离子	-4707
电离能 (eV)	
第一电离能	5,986
第二电离能	18,828
第三电离能	28,447
第四电离能	119,99
天然同位素丰度(%)	²⁷ Al(100)
晶格能 $\Delta H^\circ_{\text{晶}}$ (kJ/g·atom)	324.01
磁化率 $1g(\text{c} \cdot \text{g} \cdot \text{s} \text{ 单位} \times 10^{-6})$ $1g \cdot \text{atom}(\text{c} \cdot \text{g} \cdot \text{s} \text{ 单位} \times 10^{-6})$	0.6276 +16.5 (固态, 室温) +12.0 (液态)
M ³⁺ 极化力	9.23
原子半径 (Å) (Bragg-slater)	1.25
离子半径 (Å) M ³⁺	0.39 (配位数 4) 0.48 (配位数 5) 0.535 (配位数 6)
反射率(%)	85—90

表 7.1 (续)

电阻(微欧姆·厘米)(°C)	(电镀光亮, 可见光) 2.62(9) 2.6548(20)
温度系数	0.00429(20°C)
标准电极电位 $M^{3+} + 3e \rightarrow M$	-1.66
超导转变温度 (K)	1.183 (量热法) 1.196 (磁法)
表面张力 (N/cm)(°C)	915×10^{-4} (660)
抗拉强度 (kg/mm)(°C)	1.27(20) 退火过的
热电势 (mV) 相对于 Pt,	+0.42
冷端 (0°C), 热端 (100°C)	
热中子吸收截面 (barns)	0.215
范氏半径(气体) (Å)	1.046
蒸气压方程式	(1200—2800K) $A = 16,450$ $B = 12.36$ $C = -1.023$
$\log P(\text{mmHg}) = \frac{A}{T} + B + C \log T$	-0.0627(1273K) -0.526(1377K) 2.93(1473K) 2.42×10^{-4}
给定温度下 (K) 的蒸气压 (N/m ²)	0.0045(660) 0.0029(770) 0.0025(800)
$1\text{N/m}^2 = 0.750 \times 10^{-2}\text{mmHg}$ $= 0.9869 \times 10^3\text{atm}$	
在熔点的蒸气压 (N/m ²)	
粘度(泊)(°C)	

²³Al、²⁹Al 和 ³⁰Al, 只有 ²⁶Al 的半衰期超过 10 分钟。

铝为面心立方晶格。不太纯的铝由于杂质的析出而使晶格收缩。铝具有高导电率、高导热率和高反射率, 铝对可见光和紫外光的反射性是普通金属中最高的。铝是可以用作近似黑体的物质。在红外区铝的反射性仅次于金和银。在室温下, 纯铝(99.99%)的电导率是国际精炼铜标准(IACS)的62%(体积), 20°C时约为 $2.8\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 。这表明铝的单位质量电导约为铜的两倍。

热导与杂质和冷加工的程度有关。合金的热导和电导比纯金属都低。大多数铝合金的电导是纯铝的40—50%, 而热导为

0.30—0.45cgs 单位。

纯铝的热膨胀系数 ($\sim 24 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $20-300^{\circ}\text{C}$) 是钢的两倍。高硅铝合金的膨胀系数是铝合金中最低的。

铝在绝对温度 1.2K 以下变为超导体。

铝的电阻率随温度下降而降低,因此,为了减少电能消耗常常用冷却来降低电磁导体的温度。由于铝的磁阻饱和值低(约为 20 K, 99.999% Al, $20 \times 10^{-4}\text{T}$) ($\text{T} = 1\text{Wb}/\text{m}^2$), 因此在高磁场强度的磁铁中经常用到铝。

氢气是仅有的可微溶于固态或熔融态铝的气体, 在 400°C 时 100g 金属铝中可溶解 0.003cm^3 的 H_2 (标准状态), 660°C 时可增加到 0.05cm^3 。

由于铝的微观结构取向是无规则的, 所以它的弹性常数是各向同性的。弹性常数为(单位 N/cm^2): 泊松比 0.345×10^6 ; 体积模数 7.52×10^6 ; 杨氏模数 7.06×10^6 ; 刚性模数 2.62×10^6 。

1.4 化学性质

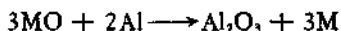
铝原子的电子构型是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ 。除在高温时铝有 +1, +2 价的化合物外, 在通常条件下铝在化合物中都显 +3 价。

铝在空气中是稳定的。铝能抗海水、多种淡水和化学试剂的侵蚀。这是由于在铝表面能生成一层薄而透明的坚韧的氧化保护膜, 这一天然的氧化铝薄膜达到一定厚度就自动停止生长, 其厚度由环境和暴露时间而定, 在干燥空气中和室温下约为 $50\text{\AA}$, 最厚可达 $100\text{\AA}$ 。熔融的铝被一层较厚的氧化物所保护, 因此如不搅拌, 液态铝的氧化进行得很缓慢。用湿的氯化汞摩擦铝的表面可破坏其氧化膜, 汞齐化的表面在潮湿空气中迅速氧化而生成珊瑚状或须状的氧化铝。粉状铝能与沸腾的水迅速反应生成氢气和氢氧化铝, 但与冷水反应缓慢。

纯度为 99.950% 的铝能抗多数酸的腐蚀, 但它能溶于王水。因此铝可用以贮藏硝酸、浓硫酸、有机酸和许多其它的化学试剂。

它的氧化物薄膜可溶于碱性溶液中，因此铝同碱性溶液作用能生成可溶性铝酸盐和氢气。

在高温时铝能还原许多含氧化合物，尤其是金属氧化物。这类反应能释放出大量的热，从而使整个反应迅速完成，因此通常可以在坩埚中简便地制备某些金属（如 Mn、Cr、Mo）和合金（如 Fe-Ti，Al-Ti，Si-Al-Ti）这类反应称为铝热反应，其反应式可表示如下：



铝还可还原硅石、硅酸盐，特别是玻璃，这种反应可在远低于铝的熔点时发生。

铝能与溴、碘激烈反应生成三卤化物。加入合适的情性溶剂（非羟基的）可以减慢这种反应，加热时铝可与干燥无氧的氯气或氯化氢气体反应，生成挥发性的三氯化铝。在电弧下或有助熔剂时铝可与氮反应生成氮化物。加热时，铝还可与其它许多非金属（B、Si、P、As、S、Se、Te）反应，并可与大多数金属反应生成金属间化合物或合金。在高温下（约 2000℃）铝与碳反应生成 Al_4C_3 ，但铝不能与氧反应。

在加热时铝可还原许多卤化物 M_mX_n （即 S_2Cl_2 ， Se_2Cl_2 ， PCl_3 ， AsCl_3 ， SbCl_3 ）生成 AlX_3 。室温时铝不与 O_2 、 CO_2 和 CO 作用。

1.5 毒 性

金属铝广泛用作烹调器皿，铝的化合物用于发酵粉中，也常用做饮用水的净水剂，至今未发现铝有毒性。铝的化合物（氢氧化物、磷酸盐、碱式碳酸盐等）已广泛用于治疗胃溃疡、十二指肠溃疡和胃酸过多症，即使大剂量口服都无显著的毒性反应。铝的化合物存在于大部分天然水和食物中，也并无有毒的记载。但在工业中已发现铝化合物能引起皮炎和支气管哮喘。

1.6 铝的分析化学

在分析样品中,当铝是主要成分时,常用于测定铝的方法有 EDTA 和酸碱中和等容量法。根据情况也可采用以铜铁试剂(亚硝基苯胍胺)分离杂质后的八羟基喹啉重量法。测定微量或痕量铝时可用埃利罗青及铬天蓝 S 比色法、荧光法、发射光谱法、火焰光度法、原子吸收光谱法和极谱法以及有关的技术。这些方法和技术已有许多总结文献可供参考。

铝没有特征的点滴反应,人们常常利用生成有色的吸附配合物或“沉淀色料”进行鉴定。在弱碱或氨存在的条件下,可用天然或合成的染料(如茜素、试铝灵、羊毛铬花青、苏木精、靛茜素等)使之着色。一些能水解产生不溶性氢氧化物的金属离子对这些鉴定反应有干扰。上述这些试剂也可以用做比色测定,乙二醛对铝的鉴定反应受到 Cd^{2+} 和 Ca^{2+} 的干扰,但这些干扰是容易消除的。检出和稀释极限是 $0.5\mu\text{g Al}$, 1:100000。

因为铝与伴生元素化学性质极为相似,在混合物中定量测定它相当困难,所以需要先进行分离。常用的分离方法有氨、苯甲酸铵、氢氧化钠等沉淀分离法;离子交换及萃取分离法等。其中以铜铁试剂-三氯甲烷萃取法对于从大量铁钛中分离铝的效果较好,目前很少使用离子交换法及汞阴极电解法来分离测定铝。

铝与 EDTA 的络合稳定常数 $\log K = 16.13$,但在室温下络合反应速度很缓慢,只有加热至沸才能很好络合。

铝的 EDTA 滴定方法有两种,即间接滴定法和氟化钠(钾)取代法。间接滴定法是在含铝的溶液中加入过量的 EDTA,调节 pH 为 4.5,煮沸,然后再用其它金属盐回滴过量的 EDTA 从而得出铝含量。此法选择性较差。氟化钠(钾)取代法是先在溶液中加入 EDTA,再加入氟化钠取代 Al-EDTA 配合物中的铝,然后用锌盐(或铜、铅盐)滴定释出的 EDTA。这种方法选择性较高。

在 1M 盐酸溶液中用铜铁试剂-三氯甲烷萃取分离杂质后,

再用 8-羟基喹啉沉淀铝。沉淀的组成是 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON})_3$ ，其分子量很大，其中三氧化二铝的量只占 11.1%，因此可用于测定低含量的铝。

1.7 合 金

铝可与许多元素(包括镧系和锕系元素)形成金属互化物，它们的相图和应用已有专门报道。可与铝形成金属互化物的元素有：Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, La, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pr, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr, Nb, Nd, Np, Pu, Sr 和 Ta。这些元素溶于铝能形成复杂的二元体系，生成一种或多种金属互化物。一般在冷却时发生分解，少数情况固化时不发生分解。大多数金属互化物是由转熔反应形成的，也就是说在冷却适合组成的液体混合物时，已经沉淀出的固相与余留下的液相发生反应形成新的物相——金属互化物。为数众多的三元和四元相图已由 L. A. Willey 提供。

Be, Ga, Si, Ge, Sn, Zn 和 Hg 能与 Al 形成简单的低共熔物。Na, K, Rb, Cs, In, Tl, Pb 和 Cd 在熔铝中的溶解度有限，形成简的偏晶型体系。

在工业上应用的铝合金中主要掺合元素有 Mg, Si, Cu, Zn, Mn, Ni。适量加入这些元素与铝能形成固溶体。在规定用途的特殊合金中常加入少量其它元素：Cr, Zn, V, Pb 和 Bi。制做精细的浇铸构件常加入 Ti。含锰合金 (Mn 1.2%) 具有中等强度，且易加工，可做炊具和包装材料；Al-Mn-Mg 合金强度较大，可用做建筑材料；易加工和抗侵蚀的 Al-Mg 合金用于船舶制造；若提高 Mg 含量可增强合金的强度；Al-Cu-Mg-Mn 合金强度大，能用于航空工业和交通运输业；Al-Si 合金可用于制做铸件。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, H. J. Emel'eus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry" Vol.1 Pergamon (1973).
- [2] "Handbook of Chemistry and Physics", 61 th ed, (1980-1981).
- [3] 《科学技术百科全书》七卷, 238—243, 科学出版社(1980).
- [4] K. 格里奥特海姆等,《铝电解原理》,冶金工业出版社(1982).
- [5] 邱所贤等,《铝电解》,东北工学院(1980).
- [6] 《岩石矿物分析》编写小组,《岩石矿物分析》,北京地质出版社(1974).

7.2 铝的化合物

2.1 铝的氢化物

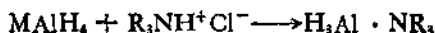
详见《无机化学丛书》第一卷专题 2. 氢。

2.1.1 氢化铝的配位化合物

AlH_3 作为路易斯酸可与路易斯碱 L 在一定条件下络合成 1:1 或 1:2 的配合物。用四氢铝酸盐还原 AlCl_3 , 随所用溶剂不同而得到 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{OEt}_2$ 、 $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ 、 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$ 、 $\text{AlH}_3 \cdot \text{NPr}_2\text{Et}$ 和 $\text{AlH}_3 \cdot \text{NPr}_3$, 或用 LiAlH_4 与 Me_3NHCl 反应:



用 MAlH_4 与 R_3NHCl 反应亦可得到配合物

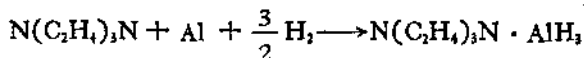


(M : 碱金属; R : 烷基)

光谱和晶体结构研究表明, 在 $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$ 中铝是四配位, 该化合物是四面体型结构。 $(\text{Me}_3\text{N})_2\text{AlH}_3$ 是三角双锥体结构, 在这一结构中存在着直线型 $\text{N} \longrightarrow \text{Al} \leftarrow \text{N}$ 骨架。室温下 $(\text{Me}_3\text{N})_2\text{AlH}_3$ 能部分分解:



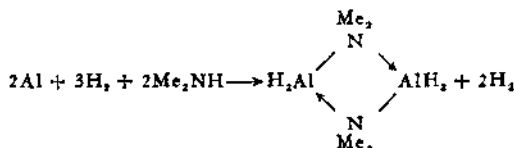
金属铝与路易斯碱 L 在氢气中可直接反应生成配合物 LAlH_3 。如在 70°C , 在一定压力下与路易斯碱 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 反应:



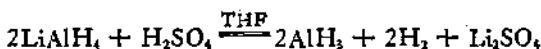
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NAlH}_3$ 的晶体是聚合物结构, 平面形的 AlH_3 可与二胺分子的任一端的 N 原子相联, $\text{Al}-\text{N}$ 键长是 $2.195 \text{ \AA}$ (在

(Me_3N) $_2\text{AlH}_2$ 中该键长是 $2.18 \text{ \AA}$)。

铝胺氢化物 $\text{H}_{3-n}\text{Al}(\text{NR}_2)_n$ 可用相似方法制取:

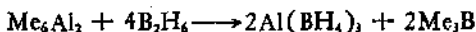


AlH_3 、 LiAlH_4 、或衍生物 $\text{AlH}_{3-n}\text{X}_n$ ($\text{X} = \text{NR}_2$ 、 OR 、卤素) 的溶液在有机化学中可作为选择性还原剂。严格控制 $100\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 与 LiAlH_4 在四氢呋喃溶液中进行反应, 所得的 AlH_3 溶液比较稳定, 适合于上述用途。

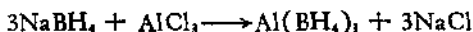


2.1.2 铝的硼氢化物

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 起初是用三甲基铝与过量的二硼烷反应来制备的:



更方便的制法是用 AlCl_3 与 NaBH_4 在 $100-150^\circ\text{C}$ 在没有溶剂的情况下进行反应:



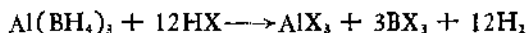
如果卤化铝过量则产生氯化硼氢化铝 $\text{ClAl}(\text{BH}_4)_2$ 或 Cl_2AlBH_4 。 NaBH_4 是用 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 与 NaH 在 250°C 反应制取的。通过 AlCl_3 与 LiBH_4 或 KBH_4 反应亦可得到 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 。

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 是挥发性的无色液体, 沸点为 44.5°C , 熔点为 -64.5°C ($\log P_{(\text{mmHg})} = 7.808 - \frac{1565}{T}$), 是铝化合物中最易挥发的。它在空气中会猛烈氧化, 但在真空中保持低于 25°C 时分解很慢。在加热至 70°C 时 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 分解失去氢并形成不同的非挥发性产物。反应的第一阶段是先分解为硼烷, 这是一个可逆反应:

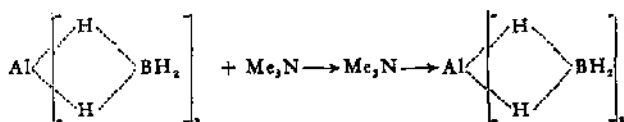


许多硼氢化铝的反应与上述反应是一致的。这些反应产生许多复杂的混合物, 例如 AlH_3 , B_2H_6 , $\text{H}_n\text{Al}(\text{BH}_4)_{3-n}$ 等。 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 与

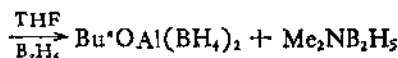
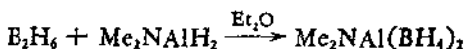
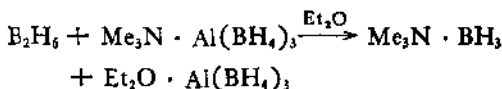
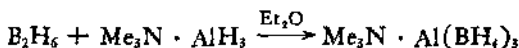
水或质子试剂 HX 猛烈反应放出氢气:



在气相中 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 以单体形式存在。每个 BH_4^- 通过二个氢桥与中心的铝原子相连, 六个氢桥成三角棱柱体分布在铝的周围。电子衍射法测定有关的原子间距为: $\text{Al}-\text{H}$, $1.80 \text{ \AA}$; $\text{B}-\text{H}$, $1.82 \text{ \AA}$; $\text{Al}-\text{B}$, $2.14 \text{ \AA}$; $\text{B}-\text{H}$, $1.20 \text{ \AA}$; 桥键键角 $\text{H}-\text{Al}-\text{H}$, 73° ; $\text{H}-\text{B}-\text{H}$, 114° ; $\text{H}-\text{B}-\text{H}$, 46° 。 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 与三甲基胺反应能生成 1:1 配合物 $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Al}(\text{BH}_4)_3$:



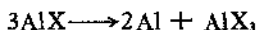
AlH_2B “桥”仍然保持不变。在室温下无法确定这一化合物中氢原子的位置, 总的结构是四面体型。在 -160°C 下该化合物的三个 BH_4^- 的配位体并不是等同的。 Al 周围有五个 H 基本上在一个平面上, 有一个 H 占据五角双锥的一个顶点上, 另一顶点被 N 占据。 $\text{H}-\text{Al}-\text{N}$ 在一个轴上。有关的原子间距: $\text{Al} \cdots \text{N}$, $2.00 \text{ \AA}$; $\text{Al} \cdots \text{H}$, $1.97 \text{ \AA}$; $\text{B} \cdots \text{H}$, $1.43 \text{ \AA}$; $\text{Al} \cdots \text{B}$, $2.23 \text{ \AA}$, $\text{B}-\text{H}$, $1.19 \text{ \AA}$ 。 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 还可与 $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{O}$ 、 THF 或 Me_2NH 生成 1:1 的配合物, 与 MeNH_2 生成 1:2 的配合物, 与 NH_3 生成 1:6 的配合物 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。根据 ^{11}B 核磁共振谱确定该化合物为离子结构: $[\text{AlH}_2(\text{NH}_3)_4]^+[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_4]^- (\text{BH}_4^-)_2$ 。已知二硼烷与三甲基胺-氢化铝配合物反应可生成许多种硼氢化铝:



2.2 卤化物

2.2.1 单卤化物

在高温下铝与 AlF_3 或 AlCl_3 反应可生成 AlF 和 AlCl 。 AlF 在常温下是稳定的，即使在湿空气中也是稳定的。但其它单卤化物在常温下则按下列反应歧化为金属和 AlX_3 ：



根据在高温下得到的微波谱数据计算的单卤化铝的键长和离解能列于表 7.2 中。

表 7.2 气态下铝的单卤化物核间距 $d(\text{M-X})$ 和离解能 $D(\text{M-X})^{(1)}$

	F	Cl	Br	I
$d(\text{\AA})$	1.6544	2.1298	2.295	2.56
$D(\text{kJ/mol})$	653	490	439	364

Grimm 及 Waddington 等人曾假定 AlX 是卤化钠型离子晶格，并计算了上述反应的熵变、歧化热和单卤化物的生成热。Waddington 等人又假定 AlX_2 是卤化镁型离子晶格，也计算了类似的数据均列于表 7.3 中。

表 7.3 单卤化铝和二卤化铝的生成热(ΔH_f)和歧化热

($\Delta H_{\text{歧化}}$) (按假定晶形计算)

	$-\Delta H_f(\text{kJ/mol})$		$-\Delta H_{\text{歧化}}(\text{kJ/mol})$	
	AlX	AlX_2	$\text{AlX}^{(1)}$	$\text{AlX}_2^{(2)}$
F	393	774	105	230
Cl	188	272	46	201
Br	126	146	50	205
I	46	-8	59	218

1) 指 $\text{AlX} \longrightarrow 2/3\text{Al} + 1/3\text{AlX}_3$ 的焓变；

2) 指 $\text{AlX}_2 \longrightarrow 1/3\text{Al} + 2/3\text{AlX}_3$ 的焓变。

人们利用高温下的微波吸收谱测定了 AlF 的核四极偶合常数、旋转常数和超精细结构常数。对 AlX ($\text{X} = {}^{35}\text{Cl}$, ${}^{37}\text{Cl}$, ${}^{79}\text{Br}$, ${}^{81}\text{Br}$ 和 I) 也进行了类似的测定。从 ${}^{27}\text{Al}$ 的偶合常数计算出来的铝的电负性是 1.3。有人曾报道过在铝的成键轨道中含 27% s 轨道成分。在 $\text{Al}-\text{X}$ 键中, 该键的离子性对 Cl 、 Br 和 I 分别为 92、 ≥ 87 和 85。

2.2.2 三卤化铝

三卤化铝是一类重要的化合物, 在电解铝的生产中需要大量的三氟化铝, 三氯化铝有许多用途, 特别是在 Friedel-Crafts 反应中作为酸催化剂更显得重要。三溴化铝也有类似的应用。

从氟到碘, 铝的三卤化物的化学键从离子键向共价键过渡。这些化合物在常温下是稳定的。 AlF_3 晶体属六方密堆积到立方密堆积的过渡型结构, AlCl_3 晶体是层状结构。在 AlF_3 晶体中铝的配位数是六, 周围的卤离子呈八面体分布。其中三个 F 在距离铝 $1.70 \text{ \AA}$ 位置上, 另三个 F 在 $1.89 \text{ \AA}$ 位置上, 在由 Cl 密堆积所形成 AlCl_3 晶体的八面体空隙中, $2/3$ 为 Al^{3+} 离子所占据。与 AlF_3 、 AlCl_3 不同, AlBr_3 晶体具有 Al_2Br_6 的分子结构, 两个 Al 分别处在由 Br 密堆积所形成的相邻的两个四面体空隙中。其结构如下图 7.1 所示。

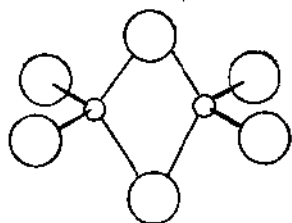
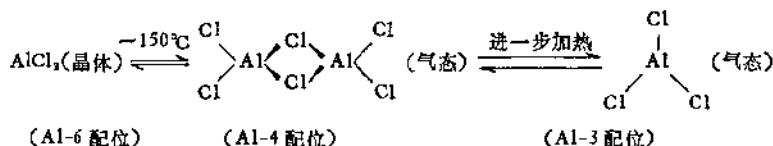


图 7.1 Al_2Br_6 分子的结构

AlI_3 也有类似的结构。

AlF_3 是很稳定的离子晶体, 加热到 1300°C 才升华为 AlF_3 分子。固体 AlCl_3 的电导在温度升高到接近熔点时迅速增加, 在熔点时电导降为零, 这一性质与它的层状结构有关。在溶化时它的密度变化很大 (约 45%), 这是由于此时 Al 的六配位离子晶体变为四配位的 Al_2Cl_6 分子所造成的。 AlCl_3 几乎能溶解于所有的有机溶剂中。约在 150°C 即可气化成 Al_2Cl_6 , 在高温下解离为平面

形的 AlCl_3 (Al 是三配位的)。



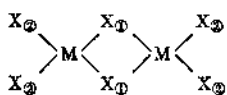
激光拉曼光谱再一次证实卤化铝在熔融状态下也存在着独立的 Al_2X_6 分子 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。在 $225-450^\circ\text{C}$ 时 Al_2Cl_6 的激光拉曼光谱有九条谱线, 经过分析表明它的结构对称性属 D_{2h} 点群, 这与以前的测定结果是一致的。 Al_2Br_6 , Al_2I_6 的激光拉曼光谱也证实它们的结构对称性属 D_{2h} 点群, 这表明在这些分子之间没有明显的金属之间的作用^[2]。

表 7.4 Al_2Cl_6 的拉曼光谱数据

状态, 温度	液, 225°C	气, 225°C	气, 450°C
频率 (cm^{-1})			
	104, 强, 极化	77, 很弱, 去极化	
	119, 强, 去极化	99, 很强, 极化	
	116, 弱, 去极化	117, 强, 去极化	115, 很强, 极化
	218.5, 很强, 极化	165, 弱,	168, 弱
	290, 中强, 极化	217, 中强, 极化	217, 中强
	341, 很强, 极化		285, 很弱
		336, 强, 极化	336, 中强
			385, 很弱
	440, 弱, —		438, 中强
	512, 中强, 极化	510	501, 中强
	608, 中强, 极化	612, 弱, 去极化	608, 中强

Wade 曾利用热力学数据计算了三卤化铝和三甲基铝的桥键和末端键的键能。他发现在所有 Al_2X_6 形式的化合物中末端键长 (M-X_∞) 总比桥键键长 ($\text{M-X}_\text{桥}$) 短些。这是因为末端键能比桥键键能大的缘故, 还应指出甲基所形成的桥键键能较卤桥键能为小, 因为卤桥有两个双电子键而甲基桥只有一个双电子键。

据报道, 最近有人用新方法测定了液相和气相的三氯化铝的密度 (D) 并提出了更精确的计算公式 (温度范围为: $188-$

			$\angle \text{XMX}$ 键角 ($^\circ$)	
			$d_{\text{M-X}}$ 核间距 ($\text{\AA}$)	
	$d_{\text{M-X}^\oplus}$	$d_{\text{M-X}^\ominus}$	$\angle \text{X}^\oplus \text{MX}^\oplus$	$\angle \text{X}^\ominus \text{MX}^\ominus$
Al_2Cl_6	2.06	2.21	79	118
Al_2Br_6	2.21	2.33	87	115
Al_2I_6	2.53	2.58	102	112
Al_2Me_6	1.95	2.12		

296 $^\circ\text{C}$)

液相:

$$D = 1.9089 - 5.524 \times 10^{-3}T + 1.8584 \\ \times 10^{-5}T^2 - 3.474 \times 10^{-8}T^3$$

气相:

$$D = -0.25748 + 3.7958 \times 10^{-3}T \\ - 1.92624 \times 10^{-5}T^2 + 3.6065 \times 10^{-8}T^3 \\ (T = ^\circ\text{C}, D = \text{g/cm}^3)$$

熔融状态 AlCl_3 (192—220 $^\circ\text{C}$), AlBr_3 (100—240 $^\circ\text{C}$) 和 AlI_3 (200—400 $^\circ\text{C}$) 的粘度可用 Arrhenius 公式: $\eta = A \exp(E_\eta/RT)$ 计算。

从下面各表中所列出的铝三卤化物的物理性质常数、热力学数据、振动光谱和拉曼光谱数据可以看出从氟化铝到碘化铝性质的递变情况。

表 7.5 三卤化铝晶体的性质^[1]

	F	Cl	Br	I
熔点($^\circ\text{C}$)	—	192.4	97.8	189.4
升华温度 (1atm, $^\circ\text{C}$)	1272	180	256 ¹⁾	381—2 ³⁾
$\Delta H_f(\text{kJ/mol})$	299.2 ²⁾	117.2 ³⁾	36.0 ³⁾	112.1 ³⁾
$\Delta H_m(\text{kJ/mol})$	—	35.1	11.3	15.9
$\Delta H_f^\circ(25^\circ\text{C}, \text{kJ/mol})$	-1497	-707	-527	-310
$\Delta G_f^\circ(25^\circ\text{C}, \text{kJ/mol})$	-1418	-632	-506	-251
$S(25^\circ\text{C}, \text{J/mol}\cdot\text{deg})$	67	109	180	188
$C_p(25^\circ\text{C}, \text{J/mol}\cdot\text{deg})$	75.3	92	100.4	98.7
分子量	83.98	133.34	266.71	407.69
密度 (25 $^\circ$, g/cm^3)	2.88	2.44	3.29	3.98

1) 液体的沸点; 2) 单分子; 3) 双聚分子。

表 7.6 Al_2X_3 中 Al-X 键的生成热和键能 $E(\text{Al-X})$ (kJ/mol)^[11]

	Cl	Br	I	H	Me
$\Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{X}_3)(\text{g})$	1293	971	519		230
$E(\text{Al-X})_{\text{桥}}$	289	251	192	172	151
$E(\text{Al-X})_{\text{末端}}$	381	322	259	272	255

表 7.7 气态 AlX_3 的热力学数据和原子间距^[12]

	AlF_3	AlCl_3	AlBr_3	AlI_3
$\Delta G^\circ(25^\circ\text{C}, \text{kJ/mol})$	1184	569	452	251
$\Delta H_f^\circ(25^\circ\text{C}, \text{kJ/mol})$	1201	586	423	205
$S(25^\circ\text{C}, \text{J/mol}\cdot\text{deg})$	276	314	356	364
$\Delta H_{\text{键合}}(\text{kJ/mol})^{1)}$	109	63	59	50
$\Delta H_{\text{重整}}(\text{kJ/mol})^{2)}$	—	134	117	79
$E(\text{Al-X})(\text{kJ/mol})$	—	427	360	285
$r(\text{Al-X})(\text{\AA})$	1.63	2.14	2.27	2.44

1) 指气相 $\text{AlX}_3 \rightarrow \frac{1}{2}(\text{Al}_2\text{X}_6)$ 这一过程的焓变;

2) 重整能——分子由平面型变为角锥型 ($\angle\text{XAlX}$ 为 109°) 所需的能量。

2.2.3 三氟化铝

无水三氟化铝是白色晶体。与其它铝的三卤化物不同, AlF_3 在大部分有机溶剂和无机溶剂中都不溶解。它在水中的溶解度 25°C 时为 0.41%, 在溶液中含有 HF 的情况下, 溶解度随 HF 量的增加而增大, 最高达 25% (重量), 这是由于生成了 AlF_6^{3-} 的结果。它的晶型是三角偏方三八面体, 通常以顶角为 $88^\circ 49'$ 的菱面体形式存在, 空间群是 $R\bar{3}2-D_3$ 。在晶胞中有两个 AlF_3 , $a_0 = 5.039 \text{\AA}$, $a = 58^\circ 31'$ 。折射率是 1.376。在晶体中 Al 是八面体配位最稳定, F 是 2 配位, 3 个 Al-F 键键长为 $1.89 \text{\AA}$, 3 个 Al-F 键键长为 $1.70 \text{\AA}$, Al 与 Al 的间距为 $3.51 \text{\AA}$, F 与 F 的距离为 $2.53 \text{\AA}$ 。在 1 大气压下, AlF_3 在 1272°C 升华, 生成平面三角形的 AlF_3 分子, 其中 Al-F 键键长为 $1.63 \text{\AA}$ 。

AlF_3 可用下列三种方法制备^[9]:

表 7.8 双聚三卤化铝 $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{X}_6$ 的振动光谱数据^[1]

	Al_2F_6	Al_2Cl_6	Al_2Br_6	Al_2I_6
A_g ν_1 Al-Y 伸缩 R	(936)	501	417	348
ν_2 Al-X 伸缩 R	(602)	336	210	148
ν_3 Al-Y ₂ 剪式 R		217	140	95
ν_4 环形弯曲 R		115	70	56
A_g ν_5 AlY_2 扭转	(191)			
B_{1g} ν_6 Al-X 伸缩 R	(874)	438	354	(301)
ν_7 Al-Y ₂ 摇摆 R	(326)	168	85	82
B_{1g} ν_8 Al-Y 伸缩 IR	995 _强	625 _强	502 _强	415 _强
ν_9 AlY_2 分子前后 俯仰振动 IR	340 _强	(194)		
ν_{10} IR			(18)	(13)
B_{2g} ν_{11} Al-Y 伸缩 R	(970)	608	485	405
ν_{12} AlY_2 分子前后 俯仰振动 R	(259)	(142)	114	63
B_{2g} ν_{13} Al-X 伸缩 IR	600 _强	420 _{中强}	345 _{中强}	291 _强
ν_{14} Al-Y ₂ 摇摆 IR	(232)	(114)	90 _{中强}	64 _{很弱}
B_{2g} ν_{15} Al-Y ₂ 扭转 R	(336)	(163)	(103)	54
B_{2g} ν_{16} AlY_2 伸缩 IR	805 _{中强}	484 _强	375 _强	320 _强
ν_{17} 环形弯曲 IR	575 _强	(375)	198 _强	140 _{中强}
ν_{18} AlY_2 剪式 IR	300 _强	(175)	111 _{中强}	81 _强

注: 1) 频率单位是 cm^{-1} ;

2) R——拉曼光谱, IR——红外光谱;

3) 括号中频率由标准坐标分析计算而来;

4) 气相拉曼光谱是 $\text{Al}_2\text{X}_6/\text{AlX}_3$ 混合物 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I) 的光谱5) Al_2F_6 的数据是这样得到的: a. 假定 Al_2F_6 的对称性属 D_{3h} , b. 测出隔离基团样品的频率,在此基础上估算气相频率。表 7.9 气相单体三卤化物 MX_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 拉曼光谱的特征的收频率 ($\nu_1, \nu_2, \text{cm}^{-1}$)^[1]

	MCl_3	MBr_3	MI_3
$\text{M} = \text{Al}$	371, 146	228, 93	156, 64
$\text{M} = \text{Ga}$	382, 128	219(237), 83	147, 50
$\text{M} = \text{In}$	350, 94	212, 62	151, 44



AlF_3 与水生成含水分子数不定的水合物 $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。也可生成含水分子数一定的水合物 $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$ 或 9)。在低温下 AlF_3 可以从水溶液中以 $\text{AlF}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 形式结晶出来, 高于 8°C 这种水合晶体不稳定。 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 常以两种形式存在, 在 25°C 以下 Al 与氢氟酸反应可得溶解度很大的、介稳的 $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 在 100°C 从水溶液中结晶出来的是溶解度小的 $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (25°C 稳定, 密度是 2.09g/cm^3)。将 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加热到 200°C 时, 将失去 70% 的水; 到 700°C 时则失去大部分残余水, 并失去一些 HF 而转变为 Al_2O_3 , 尤其是在超过 300°C 迅速加热的情况下该现象更易发生。在工业上是用水合氧化铝与氢氟酸反应制备 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的。在约 700°C 由氟化氢气体与氧化铝反应来制备 AlF_3 时, 由于产生的水蒸气可以从反应体系中除掉, 产物基本上是无水的氟化铝。通过 ^1H 和 ^{19}F 核磁共振研究已经证明, 在 AlF_3 水溶液中含有六配位的离子 $[\text{AlF}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{3-x[2]}$ 。

氟化铝在浓硫酸中能缓慢地溶解, 并放出氟化氢。它与浓碱溶液反应生成铝酸根离子, 与熔碱反应生成氟化物和铝酸盐。氟化铝与碱金属氟化物或其它强金属性元素的氟化物作用可生成含有 AlF_6^{3-} 的复盐。

电解铝工业中需要大量的三氟化铝, 因为它是熔融电解质的一个组份(其它组份是 Na_3AlF_6 、 Al_2O_3 和 CaF_2)。据统计每生产一百吨铝需要 3 吨三氟化铝。三氟化铝还可用于陶瓷、焊接剂和催化剂。

2.2.4 三氟化铝

三氟化铝是无色结晶, 在空气中易潮解、冒烟 ($\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$)。无水 AlCl_3 的密度为 2.44g/cm^3 , 常温下可以挥发, 无水 AlCl_3 几乎可以溶解在所有的有机溶剂中, 也

易溶于水,并强烈水解。溶解在盐酸中,结晶可得 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 是无色易潮解的晶体。氨气通过无水 AlCl_3 可生成 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, 它是白色粉末, 180°C 失氨。在给电子溶剂中 AlCl_3 能形成配合物,通常形成 L_nAlCl_3 型配合物 (L = 溶剂分子, $n = 1, 2$ 或 3) 偶尔也形成 LAl_2Cl_6 型配合物。 AlCl_3 在有机溶剂中常带有颜色,这是由于它能与可降解的杂质进行反应的结果,如要得到清澈透明的溶液,可将二次升华的 AlCl_3 溶解在已用 AlCl_3 处理、提纯过的溶剂中。

以前是采用以下步骤来制备三氯化铝的,在 $850\text{--}900^\circ\text{C}$ 下在焦炭与氧化铝的混合物中通入氯气,若用氯气与金属铝直接反应,则更方便,产品也纯,反应产生的热量足可以维持金属呈熔融状态,使反应能继续进行。工业上用此法生产 AlCl_3 时需要冷却。由于 AlCl_3 在一大气压下于 180°C 升华,因此管道温度应保持在 180°C 之上,以防止管道堵塞,反应通常是在高于金属熔点 (660.37°C) 的温度下进行的。

通常制得的粗三氯化铝因含有杂质(过量的金属、氯化物、铁、痕迹量有机物)而呈显各种颜色(桔红、黄、绿、灰色)。这些杂质能适当提高 AlCl_3 的催化活性。将氯气与铝在 $600\text{--}650^\circ\text{C}$ 下进行反应,产物再在氩气下蒸馏或直接用干燥氯化氢与分析纯的铝反应,都可得到比较纯的 AlCl_3 。粗的商品 AlCl_3 (常含有 FeAl_3) 可用升华法提纯。该方法是在粗 AlCl_3 中加入 10% 的干燥 NaCl 和少量的铝或锌或钠,然后加热使 AlCl_3 升华得以提纯。 AlCl_3 可用下述方法拉制大的单晶:即慢慢地提拉放在 210°C 浴中的装有 AlCl_3 的密封管子,使其均匀地降温。加热装有 AlCl_3 的密封管时要特别小心,否则会发生危险。因为 AlCl_3 本身会产生压力,装料时水解产生的氯化氢气的解吸也会产生压力。另外,当 AlCl_3 熔化时,由紧密的离子晶格转变为体积较大的 Al_2Cl_6 分子 (AlCl_3 固体密度为 $2.44\text{g}/\text{cm}^3$, 25°C ; 液体密度为 $1.31\text{g}/\text{cm}^3$, 200°C , 3atm), 其体积几乎膨胀一倍,也会产生巨大的压力。

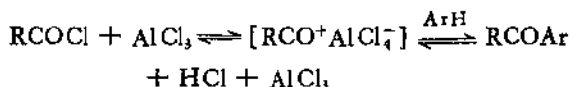
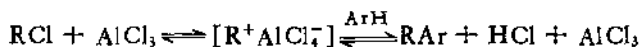
AlCl_3 是单斜晶系,空间群为 $C_2^2-C_2$, 晶胞参数是 $a = 5.91\text{\AA}$,

$b = 10.24 \text{ \AA}$, $c = 6.16 \text{ \AA}$, $\beta = 71^\circ 21'$. 每个晶胞含有四个化学式单位。

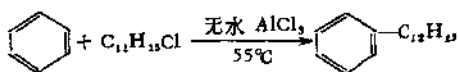
在液相、在低温的蒸气中和在某些惰性溶剂中(如四氯化碳)三氯化铝以二聚物 Al_2Cl_6 形式存在。在 200°C 蒸气中主要是 Al_2Cl_6 随着温度升高, 单分子 AlCl_3 , 数目增加, 在 750°C 时 AlCl_3 占绝大多数。二聚物的解离焓 ($\text{Al}_2\text{Cl}_6 \rightarrow 2\text{AlCl}_3$) 是 125.4 kJ/mol 。液体三氯化铝的电导很小 ($< 3 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 200°C), 这反映了它的共价性。

无水三氯化铝主要用来做 Friedel-Crafts 反应的酸性催化剂。Friedel-Crafts 反应广泛用于各类有机化工生产和精细有机合成。Friedel 和 Crafts 1877 年发现的这个反应, 早先一般是指卤化烷或酰卤等在 Lewis 酸(如 AlCl_3) 作用下, 对芳香族化合物的环系进行的烷基化反应和酰化反应。他们认为反应过程中 AlCl_3 是有效的催化剂。烯烃和炔烃的酰化反应以及烯烃的聚合反应都可以看作 Friedel-Crafts 反应的扩展。

烷基化和酰基化反应的过程, 可以看作亲电子的烷基 R^+ 或酰基 RCO^+ 进攻芳香环系 (Ar) 所发生的亲电子取代反应:

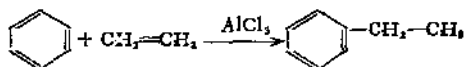


工业上常利用 Friedel-Crafts 反应生产各种重要的有机化合物。例如生产市售的洗涤剂(主要成分是十二烷基苯磺酸钠):



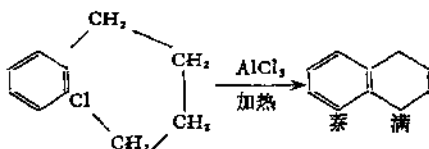
(由十二烷基苯生产十二烷基苯磺酸钠)

芳环上引入烷基最常用的烷基化试剂, 除卤化烷外还有烯烃和醇

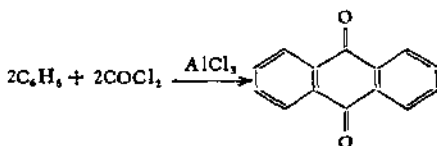


工业上重要的化工原料乙苯、丙苯等大都是利用 Friedel-Crafts 反应来进行芳环上的烷基化的。

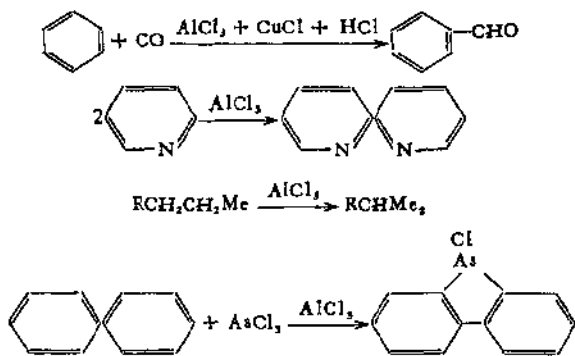
通过烷基化还可以进行闭环反应,合成环状化合物:



用酰基化反应可合成芳酮。染料工业中所需的蒽醌就是以光气为酰化剂合成的:



还可利用 Friedel-Crafts 反应进行各种缩合反应、异构化反应及环化反应:



有关上述反应的综合评述可查阅参考文献 [4]。

显然 Friedel-Crafts 反应等化学反应都表明 AlCl_3 对 Cl 有很大的亲合力,从而生成 AlCl_4^- 。因此在需要生成离子质点的反应时就要用 AlCl_3 。在 Friedel-Crafts 反应中 AlCl_3 可以认为是起这种作用的催化剂。许多实验已经证明确实存在着 AlCl_4^- 。据

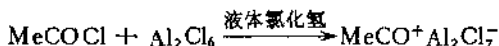
报道有人从 $\text{CH}_3\text{COCl}-\text{AlCl}_3$ 体系中分离出一种粘稠的化合物。该化合物的红外光谱表明该化合物有三种存在形式：两种是离子形式的，一种是配合物形式的。离子形式是： $(\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{O})^+(\text{AlCl}_4)^-$ （在 $\nu_{\text{CO}} = 2200\text{cm}^{-1}$ 有谱线）；杂化超共轭类乙烯酮结构 $(^+\text{CH}_2=\text{C}=\text{O})(\text{AlCl}_4^-)$ （在 $\nu_{\text{CO}} = 2300\text{cm}^{-1}$ 有谱线）据说在用 Friedel-Crafts 反应合成酮的过程中第一阶段的活性物质是含氧碳的氯化铝。配合物对反应机理并不重要^[2]。

AlCl_3 与 Cl^- 有很大的亲合力还导致生成一些不常见的阳离子。在 SOCl_2 存在的条件下 S_4N_4 与 AlCl_3 反应可得到 $\text{S}_4\text{N}_4^+\text{AlCl}_4^-$ 结晶。当 AlCl_3 与一些金属在它们的卤化物存在的条件下进行反应可以生成多原子金属簇阳离子，它们的 AlCl_4^- 盐已被分离出来。这些阳离子是 Cd_3^+ ， Hg_3^+ ， M_3^+ （ $\text{M} = \text{Se}$ 或 Te ） Te_2^+ ， M_8^+ （ $\text{M} = \text{Bi}$ 或 Se ）和 Bi_3^+ 等。此外 AlCl_4^- 的一系列其它盐也已被制备出来。例如 Bu^+PCl_3 ， PCl_4^+ ， $\text{Cl}_3\text{PNHMe}^+$ ， NP_2Cl_6^+ ， SCl_4^+ ， $\text{Al}(\text{NH}_3)_3^+$ ， $\text{Al}(\text{MeCN})_6^+$ ， $\text{Al}(\text{DMSO})_6^+$ 和 $\text{Al}(\text{OPCl}_2)_3^+$ 。

在 AlCl_3 与碱金属卤化物的熔盐体系中也表现出 AlCl_3 对 Cl^- 有很强亲合力。例如在 $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ 的熔盐体系中，测定了该体系在 $180-1080^\circ\text{C}$ ， $15-80\text{mol}\%$ AlCl_3 的电导，发现 $50-50\text{mol}\%$ AlCl_3-KCl 体系的电导最大。这是因为在这个条件下 KAlCl_4 最多。另外用激光拉曼光谱研究了 $50-50\text{mol}\%$ $\text{AlCl}_3-\text{NaCl}$ 体系 (225°C) 观测到 AlCl_4^- 的四条基本振动光谱： ν_1 ， 351cm^{-1} ，极强，极化； ν_2 ， 121cm^{-1} ，强，去极化； ν_3 ， 490cm^{-1} ，中强； ν_4 ， 186cm^{-1} ，强，去极化。研究 $50-50\text{mol}\%$ AlCl_3-KCl 体系也观测到 AlCl_4^- 的类似的谱线： ν_1 ， 350 ； ν_2 ， 122 ； ν_3 ， 487 和 ν_4 ， 182cm^{-1} ^[2]。

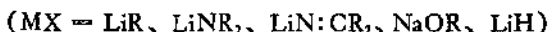
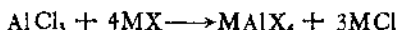
下面列出常见的氯铝酸盐及其熔点： LiAlCl_4 ，熔点 143.5°C ； NaAlCl_4 ，熔点， 200°C ； KAlCl_4 和 CuAlCl_4 ，熔点， 233°C ； AgAlCl_4 、 BaAl_2Cl_6 和 NH_4AlCl_4 ，熔点 304°C 。 NaAlCl_4 中 $\text{Al}-\text{Cl}$ 的核间距是 $2.13\text{\AA}$ （X射线衍射）， KAlCl_4 中是 $2.16\text{\AA}$ （电子衍射

法)。在液态氯化氢中 Al_2Cl_6 与 MeCOCl 反应可得 Al_2Cl_7^- 的盐:

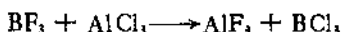


这个盐有一个卤桥, Al_2Cl_7^- 的结构是 $\text{Cl}_3\text{Al}(\text{Cl})_2\text{AlCl}_2$, 末端键 ($\text{Al}-\text{Cl}$) 是 $2.10 \text{ \AA}$, 桥键 ($\text{Al}-\text{Cl}$) 是 $2.24 \text{ \AA}$, 而键角 AlClAl 是 111° 。

在合成铝的其它化合物时,以三氯化铝为原料是很方便的。例如:



它也可以把某些非金属的氟化物转变为氯化物例如:



$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 50% AlCl_3 在盐酸中的水溶液都是重要的工业原料。水合氯化铝最好由水合氧化铝和盐酸反应来制备。在肥皂工业中盐析出丙三醇、制备除臭剂和木材防腐剂都要用到它。在 0°C 以下由三氯化铝水溶液中析出的结晶是 $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2.5 三溴化铝

三溴化铝是无色、六角形片状晶体。容易吸潮水解。与制备 AlCl_3 相似,也可用金属在溴气氛中加热来制备三溴化铝,并可用蒸馏法提纯。晶体属单斜晶系,空间群是 $P2_1/a-C_{2v}^2$, 晶胞参数是 $a = 10.20$, $b = 7.09$, $c = 7.48 \text{ \AA}$, $\beta = 96^\circ$, 密度是 3.29 g/cm^3 。它的键参数已列在表 7.7 中。

与氯化铝相似,在液相或气相中都存在着 AlBr_3 和 Al_2Br_6 之间的平衡。

溴化铝与水猛烈反应,与分子量比较小的醇反应也很猛烈。它能溶解(比 AlCl_3 更容易)。在苯、己烷、二硫化碳、丙酮、氯仿、硝基苯和腈类中。在惰性溶剂中以二聚物 Al_2Br_6 形式存在。在电

子对给予体溶剂中,能生成配合物 LAlBr_3 或 $\text{L}_2\text{AlBr}_2^+\text{AlBr}_4^-$, 在 AlBr_3 的 PhNO_2 (Ph 为苯基)、 MeCN 和 PhCN 溶液中,由于生成了 $\text{L}_2\text{AlBr}_2^+\text{AlBr}_4^-$ 而使溶液可以导电。 AlBr_3 比 AlCl_3 在烃类中有更大的溶解度,因此它在 Friedel-Crafts 反应中有更大的催化活性。但 AlBr_3 因价格高而限制了它的广泛应用。

在空气中加热三溴化铝可失去溴变为氧化铝。与氯化氢反应能迅速生成 AlCl_2Br , 最后生成 AlCl_3 。与路易斯碱(L)生成配合物,最普通的实验式是 LAlBr_3 。熔融的 AlBr_3 与其它金属溴化物或溴化铵反应可得四溴铝酸盐 MAlBr_4 ($\text{M} = \text{Li}$, 熔点 197°C ; Na , 201°C ; K , 191°C ; Ag , 215°C ; NH_4 , 232°C) 或 $\text{M}(\text{AlBr}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mg}$, Ca , Zn , 或 Cd) 或七溴二铝酸盐 MAl_7Br_7 ($\text{M} = \text{Li}$, Na , K , Ag , NH_4)。

将无水溴化铝小心地溶解在氢溴酸中或者将金属铝或水合氧化铝溶解在氢溴酸中都可得到三溴化铝溶液。在 20°C 下由这些溶液中析出的结晶是 $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 熔点 93°C , 密度 $2.54\text{g}/\text{cm}^3$, 是一种淡黄色针状晶体。在 -9°C 时析出的结晶是 $\text{AlBr}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 。加热这两种水合晶体都将失去水和溴化氢变为 Al_2O_3 。

2.2.6 三碘化铝

三碘化铝是无色或淡棕色易潮解的片状物。熔点 189.4°C 。碘与过量铝粉在密封管中在 300°C 下加热 24 小时可制备三碘化铝。在 150°C 下可进行真空升华提纯。 AlI_3 与水激烈反应。在空气中加热可得到 Al_2O_3 和 I_2 。它的蒸气易燃,燃烧时火焰呈桔红色,生成氧化铝雾。碘化铝蒸气与空气混合后加热会爆炸。 AlI_3 溶解在含羟基的溶剂中将被分解;在惰性溶剂中以 Al_2I_6 形式存在;在电子对给予体溶剂中将生成配合物。将铝或水合氧化铝溶解在氢碘酸中可生成 $\text{AlI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (熔点 185°C) 和 $\text{AlI}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}^{[3]}$ 。

当把 AlI_3 和 Pr_4NI (碘化四正丙基胺)溶解在二氯甲烷中,不仅生成 AlI_4^- 还生成 AlI_3Cl^- 、 $\text{AlI}_2\text{Cl}_2^-$ 、 AlHCl_2^- 以及 AlCl_4^- 。这些质点用 ^{27}Al 核磁共振谱很容易得到鉴别,因为铝周围卤素原

子分布不同,这些质点有不同的化学位移。

2.2.7 三卤化铝的配位化合物

三卤化铝作为路易斯酸可以与多种多样的路易斯碱形成为数众多的三卤化铝的路易斯酸碱加合物。这是第三族元素最重要的一种化学现象。路易斯碱包括大量有机化合物如芳烃、烯、卤代烷、卤代芳烃、氧鎓卤化物 ($R_3O^+Cl^-$)、胺、硝基化合物、腈、醚、醛、酮、醇、羧酸、酸酐、酯、酰胺、酰卤以及各种类型有机磷、砷、硫化合物。无机化合物如过渡金属卤化物也可以作为路易斯碱与三卤化铝加合。1963年以前有关三卤化铝的配位化学已由 Greenwood 和 Wade 做了很好的总结。

下面首先介绍第五族到第七族元素配位原子及不同配位数与三卤化铝所形成的配合物的性质及结构。然后介绍不饱和配合物的情况。最后介绍三卤化铝与其它金属离子的化合物所形成的配合物。

三卤化铝最常见的路易斯酸碱加合物形式是 $LAiX_3$ (L: 路易斯碱)。常见的配位原子是N和O。加合物的作用力与配位原子种类、配位数和路易斯酸碱的强度有关。强度差别很大,可以从范氏力直到稳定的共价键。加合物中铝的最常见的配位数是4。

虽然含磷、锑的配合物已有报道,但在第五族中最常见的配位原子还是氮。最常见的氮的配合物是 $Me_3N \cdot AlCl_3$ 。X射线结构分析测出,它具有类甲烷的结构。铝周围是近似四面体配位, $Cl-Al-Cl$ 角为 112° , $NaCl$ 角为 107° , 原子间距为 $Al-N$ $1.96 \text{ \AA}$, $Al-Cl$ $2.12 \text{ \AA}$ 。 $AlBr_3$ 与 PEt_3 、 PBr_3 、 PPh_3 和 $SbBr_3$ 也可形成类似的1:1配合物。

用X射线系统地研究了吡啶-卤化铝体系,确定了下列化合物的结构: $(C_5H_5N)_n AlX_3$ ($X = Cl, Br, n = 1, 2, 3$) 和 $(C_5H_5N)_n AlI_3$ ($n = 1, 3$)。这些化合物的熔融态具有低电导(由 $1-10 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)说明它们主要是共价键。它们的生成热和配位键、解离能呈有规律的变化。

表 7.10 第三族卤化物 MX_3 与吡啶生成的配合物的生成热 (kJ/mol)

化 合 物	$-\Delta H_f(c)^{1)}$	$-\Delta H_f(g)^{2)}$	$D(L - \text{MX}_3)^{3)}$
Py, BCl_3	169.9	158.6	285.3
Py, BBr_3	196.4	182.0	291.6
Py, AlCl_3	119.7	191.2	323.4
Py, AlBr_3	136.4	189.5	307.9
Py, AlI_3	126.8	183.7	264.0
Py, GaCl_3	124.7	146.9	247.7
Py, GaBr_3	121.3	141.0	236.8
Py, GaI_3	113.4	120.0	194.5

1) 指液体吡啶与凝聚态(液体或固体)生成固体 $\text{Py} \cdot \text{MX}_3$;

2) 指气相反应 $\text{Py}(g) + \text{MX}_3(g) \rightarrow \text{Py} \cdot \text{MX}_3(g)$;

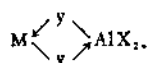
3) $D(L - \text{MX}_3)$ 是键的解离能,它由下关系式得到,

$$D(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - \text{AlX}_3) = \Delta H_f(g) + \Delta H_{\text{蒸发}}.$$

上述数据表明,以吡啶作为参比物,路易斯酸的酸度大小顺序是 $\text{AlX}_3 > \text{BX}_3 > \text{GaX}_3$; $\text{AlCl}_3 > \text{AlBr}_3 > \text{AlI}_3$ 。以四乙基吡啶为参比物也得到类似的变化趋势。从上述顺序可以比较出在卤化铝配合物中配位键的强度。

有人利用红外移动测知,各种咪唑衍生物都是用类吡啶氮而不是用亚胺氮与铝配位的^[2]。

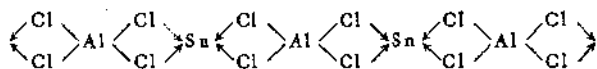
卤化铝与其它含金属的化合物所生成的配合物可以有下述两种方式生成: ① 金属作为路易斯碱 $\text{M} \rightarrow \text{AlX}_3$, ② 与金属相联结的集团作为路易斯碱,如: (i) 在金属与铝之间生成单桥 $\text{M}-\text{Y} \rightarrow \text{AlX}_3$, (ii) 生成双桥键



最普通的形式是这种双桥键的配合物。第(i)种形式的配合物已报道的只有 $\text{Y} = \text{Me}$ 。

1968年 Auel 和 Amma 报道了含有 AlCl_4^- 的一系列化合物的制备方法及其特征。这些化合物是 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{Sn}(\text{AlCl}_4)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{Pb} \cdot (\text{AlCl}_4)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot 2\text{TlAlCl}_4$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{TlAlCl}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{BiCl}_2\text{AlCl}_4$ 。第一个化合物的结构已经测定,它主要是由 Sn^{2+}

和正四面体 AlCl_4^- 所组成的键。

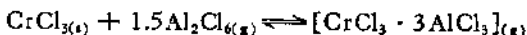


在 Sn^{2+} 周围有三种配位情况，与具有两个给体的 AlCl_4^- 的末端 Cl 相联，对称配位的苯分子可以认为是躺在链的表面。 Sn^{2+} 周围的几何构型可近似地看作是五角双锥体。

将金属钛与三氯化铝放在一起熔融，进行反应所生成的 $\text{Ti}(\text{AlCl}_4)_2$ ，具有类似的金属离子和 AlCl_4^- 四面体的链。X 射线衍射法测定晶体结构表明这种固体是由与两个 AlCl_4^- 四面体相联接的扭曲的 TiCl_6 八面体的链所组成。相邻的链并没有联结在一起^[2]。

CuAlCl_4 是一个与上面讨论的相类似的配合物，它可以与芳香溶剂进行络合反应。X 射线结构测定表明苯分子用 C-C π 键与 Cu^I 成键，而在上述的 Sn^{II} 的配合物中苯分子是对称地生成配位键。已报道过甲苯与 CuAlCl_4 的离解能为 $47.8 \pm 1.3 \text{ kJ/mol}$ 。这与已知的金属-芳烃之间的作用能是相一致的^[2]。

氯化铝与金属氯化物如 NaCl , MgCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , MnCl_2 , NdCl_3 , UCl_3 , CrCl_3 等在高温下可生成能挥发的化合物。例如温度超过 550°C NaCl 与 AlCl_3 可生成挥发性的 $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$ ，在 500°C 左右与 CrCl_3 进行如下反应：



有人假定在这个化合物中八面体 CrCl_6 与三个四面体共边，能形成类似配合物的还有 NbCl_5 , UCl_3 , VCl_3 等金属卤化物。人们预言这些配合物可能采取如下的结构：

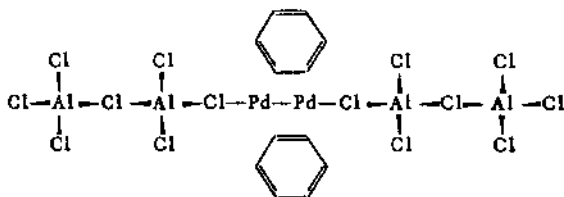
- (1) $\text{MCl} \cdot \text{AlCl}_3 (\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3)$ 有一个四面体。
- (2) $\text{MCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3 (\text{BeCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3)$ 有两个四面体共面
- (3) $\text{MCl}_2 \cdot 2 \text{AlCl}_3 (\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{AlCl}_3)$ MCl_6 八面体与 AlCl_4^- 四面体公用二个面。
- (4) $\text{MCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3 (\text{FeCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3)$ 两个四面体共边。
- (5) $\text{MCl}_3 \cdot 3 \text{AlCl}_3 (\text{NbCl}_5 \cdot 3 \text{AlCl}_3)$ MCl_6 八面体与三个

AlCl_3 四面体共棱。

(6) $\text{MCl}_4 \cdot 2\text{AlCl}_3 (\text{UCl}_4 \cdot 2\text{AlCl}_3)$ MCl_4 八面体与 AlCl_3 四面体共用二个棱。

(7) $\text{MCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3 (\text{UCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3)$ MCl_5 八面体与一个 AlCl_3 四面体共用一个棱。

在有 Al 和 AlCl_3 存在的条件下, CrCl_3 与苯反应可生成二苯化铬。可是如果用 PdCl_2 进行同样的合成, 则可生成不常见的配合物: $[\text{PdAlCl}_4\text{C}_6\text{H}_6]$ 和 $[\text{PdAl}_2\text{Cl}_7\text{C}_6\text{H}_6]$ 它们的结构可用单晶方法测定。后者的结构是:

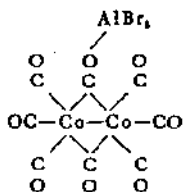


前者的结构与此相似, 只是没有两个末端的 AlCl_3 分子。目前讨论这种结构的主要兴趣在于这种分子中只有一个氯桥。在一般情况下相同的 Al-Cl-M 桥键(在 Al-Cl-Al 中是 $2.25 \text{ \AA}$, 在 Al-Cl-Pd 中是 $2.15 \text{ \AA}$) 比 Al-Cl 末端键 ($2.13 \text{ \AA}$) 要长些。然而在 Al_2X_6 的双桥键中, Al-X-Al 键角大约为 87° , 而在上述配合物中相应的键角则为 115.6° 。当 Cl 桥键与铝所成的键长变小时, Cl-Al-Cl 角将增加。 [$\text{Cl}_6-\text{Al}-\text{Cl}_6 = 96.5^\circ$, $\text{Cl}_6-\text{Al}-\text{Cl}_t = 107.7^\circ$, $\text{Cl}_t-\text{Al}-\text{Cl}_t = 113.3^\circ$]。对这种化合物键角键长的差别有人认为是桥键 Al-Cl-M 中 Al 原子的 p 轨道成分比在末端键中要大的缘故。

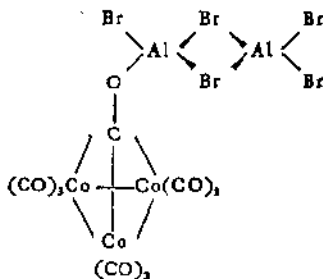
$(\text{CO})_5\text{MnX}$, $(\text{h}^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeX}$ 和 $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{FeX}_2$ 与 AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 反应能生成 1:1 的配合物。这些配合物中单个卤桥起着重要作用。

在 1958 年 Chini 和 Ercohi 分离出了对空气敏感的加合物 $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$, 关于这个化合物的结构曾引起过许多推测。Shriver 和他的同事以及 Schmid 等人重新鉴定了这个化合物。

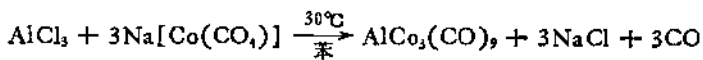
两个组都报道了这个化合物的红外光谱在大约 1600cm^{-1} 处有一个新的强的谱带，这可归结为在 $\text{M}-\text{CO} \rightarrow \text{AlBr}_3$ 中 CO 的伸缩振动。根据 Shriver 关于羰基桥的路易斯碱碱度的研究，两个组都认为这个化合物具有如下结构：



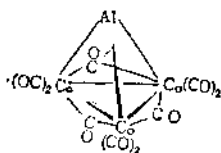
这个化合物涉及到卤化铝的铝金属有机化合物的第一个例子。将这一化合物溶在苯中加热到 60°C 可得到更有意思的化合物 $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2$ ，它是 AlBr_3 的加合物或者是在 NMe_3 存在的条件下可做为胺的加合物。



由下面的反应可以分离出只含铝的金属簇化合物。这一化合物的红外光谱在羰基区与 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 很相似。

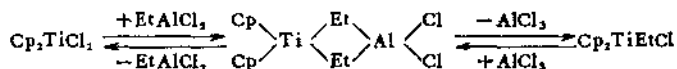


因此人们认为 AlCo_3 簇与 Co_4 簇很相似。

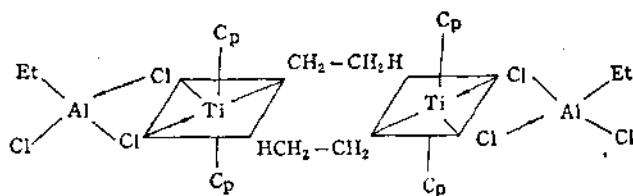


含金属钛的化合物与有机铝卤化物所生成的配合物是重要的催化剂。通过对这一化合物的研究可以了解到在乙烯聚合作用中 Ziegler-Natta 催化剂的作用。

1967 年 Henrici-Olivé 和 Olivé 总结了关于均相 Ziegler-Natta 催化剂(如 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 \cdot \text{EtAlCl}_2$) 的作用得到这样的结论 ① 虽然在这样的体系中 Ti^{IV} 被还原为 Ti^{III} , 但催化活性质点中含有 Ti^{IV} ② 还原过程与聚合过程是密切相联的。③ 关键的物质是 Cp_2TiEtCl 。在下述平衡中可生成乙基钛 (IV)



他们假定在下面所表示的两个 $\text{Cp}_2\text{TiEtCl} \cdot \text{EtAlCl}_2$ 配合分子互相作用时可进行还原反应。



可以认为与铝相联的卤桥削弱了 $\text{Ti}-\text{Et}$ 键, 因此氢原子可以由一个配合物的乙基上转移到可以被诱导的空配位上。接着氢又转移到第二个配合物的配位乙基上, 从而消除乙烷并生成还原质点 $\text{Cp}_2\text{TiCl} \cdot \text{EtAlCl}_2$ 。乙烯从第一个配合物中消失也导致 $\text{Ti}^{\text{III}}-\text{Al}$ 配合物的生成。

Henrici-Olivé 和 Olivé 证明了乙烯占据右上方那个配合物的空配位上可以降低 $\text{Ti}-\text{Et}$ 键的稳定性。加入乙烯确实可以大大提高反应速度。

电子自旋共振研究表明, 被还原的 Ziegler-Natta 催化剂的 $\text{Cp}_2\text{Ti} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{AlCl}_2 \end{matrix}$ 体系存在着顺磁的 Ti^{III} 。由核的四极偶合常数和线宽确定:

(1) 第三族卤化物对 Cp_2TiCl 的路易斯酸度的顺序为:



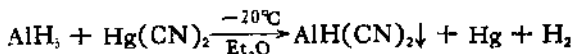
(2) EtAlCl_2 和 MeAlCl_2 都能与 Cp_2TiCl 生成双卤桥。

(3) HAlCl_2 和 Cp_2TiH 是用氢桥而不是用氯桥联结。

2.3 氰化物

氰化铝 (I) (AlCN) 将氮化铝与石墨或碳化铝在 1500—1860 K 下加热可得到能短时间存在的气体 AlCN , 在冷却时它可分解为氮化铝和碳。质谱分析表明它可能生成两种同分异构物 AlCN 和 AlNC 。 AlCN(g) 的标准生成热 ΔH_f° 为 553.5 kJ/mol, 原子化热为 1255 kJ/mol。

氰化铝 (III) (Al(CN)_3) 在过量的 HCN 与 AlH_3 的乙醚溶液中反应可产生乙醚的加合物 $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{Al(CN)}_3$ 沉淀。在空气中它可暂时存在, 但可被水分解为 $\text{Al(OH)}_3 + 3\text{HCN}$ 。过量的氰化氢与 LiAlH_4 的乙醚溶液反应可产生不大稳定的四氰铝酸盐沉淀, 它是无色的无定形粉末, 在室温下即使没有湿气和氧气它也能分解, 失去氰根生成黄色物质。在水中它分解为 Al(OH)_3 、 LiCN 和 HCN 。用二个摩尔的 HCN 与一个摩尔 LiAlH_4 的乙醚溶液反应, 产生混合的氰氢化物 $\text{LiAlH}_2(\text{CN})_2$ 。 Hg(CN)_2 与 AlH_3 的乙醚溶液反应产生氢化二氰铝 AlH(CN)_2 :



HCN 与三烷基铝 R_3Al 反应能制备出氰化二烷基铝 R_2AlCN :

2.4 氧化物和氢氧化物

铝的氧化物和氢氧化物有 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO} \cdot \text{OH}$, Al_2O_3 三种形式。它们有着广泛的用途, 在铝化学中占有重要地位。氧化铝主要用于生产金属铝。在陶瓷、耐火材料、医药、吸附剂、催化剂及其载体等方面氧化铝也有重要应用。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在化工、石油工业中是很重要的, 因为它有很强的吸附能力(称“活性氧化铝”)、催化活性和热稳定性^[11]。

氧化铝和氢氧化铝都有许多变体, 有多种多样的结构, 在命名和译名上尚未统一。主要形式有: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO} \cdot \text{OH}$, Al_2O_3 , 它们各自有自己的变体。现分述如下:

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 变体有 $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, 水铝石 (Gibbsite 或称 Hydrargillite)

$\alpha_1\text{-Al}(\text{OH})_3$ 拜铝石 (Bayerite)

$\alpha_2\text{-Al}(\text{OH})_3$ 诺铝石 (Nordstrandite)

$\text{AlO} \cdot \text{OH}$ 变体有 $\gamma\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ 薄水铝石 (Boehmite)

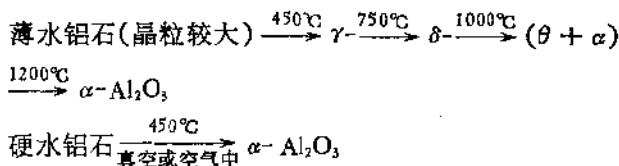
$\alpha\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ 硬水铝石 (Diaspore)

$\gamma'\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ 假薄水铝石 (Pseudo-boehmite)

Al_2O_3 变体约有八种* (χ -, η -, γ -, δ -, κ -, θ -, ρ -, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

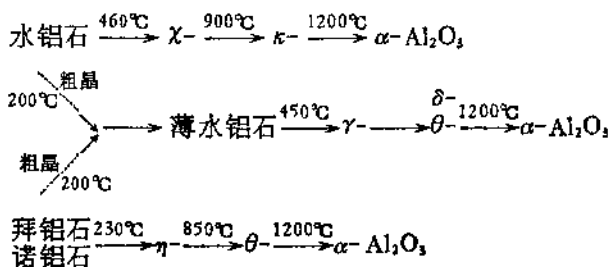
现将各种水合氧化铝的热转化过程图示如下:

(1) 在空气中^[10]:

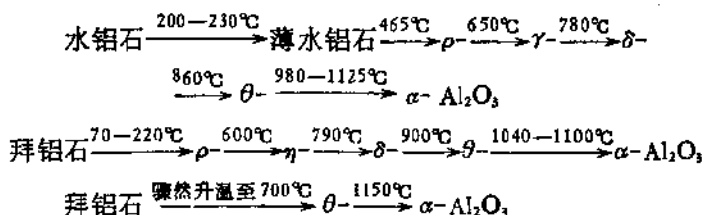


* ρ : 无定形的; χ : 立方的; η : 立方尖晶石的; δ : 正交的; γ : 立方的; κ : 正交的; θ : 单斜的; α : 三方的。

(2) 在空气中^[11]:



(3) 真空中^[13]:



由此可见水合氧化铝的热转化是比较复杂的。中间相的种类与原始物体、加热条件(压力、温度、空气或真空)都有关系。一般说单水氧化铝(即 $\text{AlO} \cdot \text{OH}$ 型)脱水过程较简单,三水氧化铝(即 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 型)脱水过程较复杂。 γ -三水氧化铝和 α -三水氧化铝同是三水铝石,但它们的脱水情况并不相同。

有的文献指出水蒸气对某些相的生成有催化作用。因此在真空中和空气中出现的中间相是不同的。

关于中间相的数目看法也不尽相同。比较多的文献认为 δ - Al_2O_3 和 θ - Al_2O_3 属两种不同的结构,而有的文献则认为 δ 和 θ 的晶体结构相同^[8]。Wells^[13]指出 δ 和 θ 都是高结晶相。 δ 是尖晶石的超结构。 θ 相与 α 相结构相同。 $1/2$ 金属占据四面体空隙,其余金属占据八面体空隙,O原子是立方密堆积。

只有硬水铝石加热可直接得到 α - Al_2O_3 ,而 γ -、 α_1 -、 α_2 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 需经长时间加热才能得到 α - Al_2O_3 。

从组成为 Al_2O_3 到 $\text{AlO} \cdot \text{OH}$ (即从 Al_2O_3 到含有15%水分的 Al_2O_3),在这个范围内已经确定有六个不同的相(γ -、 δ -、 κ -、

η -, θ - 和 χ - Al_2O_3)。 α - Al_2O_3 是无水氧化铝。原来以为 β - Al_2O_3 是 α - Al_2O_3 的变体,实际上它是含钠离子的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

在质谱中气化 Al_2O_3 可得到 AlO 、 Al_2O 、 Al_3O 的碎片。它们的原子化焓分别为 481 ± 21 , 1025 ± 29 , 1527 ± 29 kJ/mol。

一些氧化铝和氢氧化铝的标准生成热列于表 7.11 中。

表 7.11 氧化铝和氢氧化铝的标准生成热

物质名称	$\Delta H_f^\circ, 298\text{K}(\text{kJ/mol})$
Al_2O_3 α -刚玉	-1675.7
γ -刚玉	-1665 $\pm$ 8
ρ -刚玉	-1636 $\pm$ 8
$\text{AlO} \cdot \text{OH}$ 薄水铝石	-1975
硬水铝石	-2004 $\pm$ 4
$\text{Al}(\text{OH})_3$ 水铝石	-2563
拜铝石	-2553

2.4.1 氢氧化铝

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 的三种变体: 水铝石 (γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$), 拜铝石 (α_1 - $\text{Al}(\text{OH})_3$), 诺铝石 (α_2 - $\text{Al}(\text{OH})_3$), 其中以水铝石最为重要,它是铝矾土的主要组份,是拜耳法的中间产物。这三种变体都是层型结构,层内都是 OH^- 的 AB 双层密堆积。三者差别在于层与层

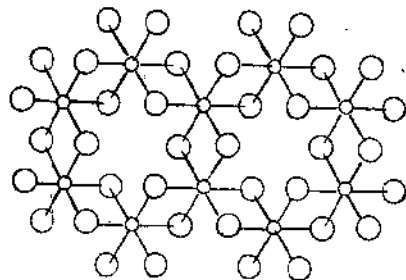


图 7.2 理想的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 层 笔划重的圈表示 OH^- 在纸面上, 笔划轻的圈表示 OH^- 在纸面下; 小圈表示 Al 在纸面上。

的重叠方式不同。层内的八面体空隙有 $2/3$ 被 Al^{3+} 占据, 空的八面体空隙比被占据的空隙稍小, 因此使晶体稍有变形^[9]。

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 层可用图 7.3 表示。Al 在八面体中心, 它的周围有 6 个 OH^- 。八面体有三个边被共用。

拜铝石中氧原子呈近似的六方密堆积, 层间关系是 $\parallel AC \parallel AC \parallel AC \parallel^*$, 密度是 2.53 g/cm^3 。水铝石中间层关系是 $\parallel BC \parallel CB \parallel BC \parallel$, 密度是 2.42 g/cm^3 。诺铝石则处于一种中间状态, 层间堆积方式类似于水铝石。由于堆积方式不同所以它们的层间距也不同^[10]。

$d(\text{\AA})$

拜铝石 4.72

诺铝石 4.79

水铝石 4.85

自然界中的水铝石, 既有结晶状, 又有胶体。结晶状沿 001 面有完整解理。胶体水铝石见于许多铝土矿中。

在 $40-60^\circ\text{C}$ 将 CO_2 通入 $\text{pH} > 12$ 的 NaAlO_2 溶液, 就可得到纯的水铝石 ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$)

拜铝石 ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) 在自然界中并不存在。但可用许多方法制备。在 20°C 下快速通 CO_2 到 $\text{pH} > 10$ 的 NaAlO_2 溶液中, 或者在低于 70°C 时将乙醇铝水解, 或在室温下将铝汞齐水解都可以制得拜铝石。

诺铝石的制备比较困难, 直到五十年代才制备出来。先用氨水中和铝盐溶液得到沉淀, 再将沉淀在 58°C 下于乙二胺溶液中老化 60 天即可制得。它存在于自然界。

2.4.2 羟基氧化铝

羟基氧化铝 ($\text{AlO} \cdot \text{OH}$) 有两种变体: $\alpha\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ (硬水铝石, Diaspore) 和 $\gamma\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ (薄水铝石 Boehmite)。

* ABC 是互相错开的密置层。

$\alpha\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ 是由许多 AlO_6 八面体构成的。Al 在八面体中央，O 原子在八面体顶点上，八面体通过共面形成双链，再共用顶点形成三维骨架结构。图 7.3 表示了 AlO_6 八面体的连接方式。从图中可看出在此结构中 O 原子是六方密堆积。每个 O 原子都与三个 Al^{3+} 相联接，Al—O 键长为 $1.86\text{\AA}$ ，并形成二个氢键，此 O—H—O 键长为 $2.65\text{\AA}$ 。

从图 7.4 可以看出在 $\gamma\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ 中有二套 O 原子，一套 O 原子与 4 个 Al^{3+} 相联，另一套 O 原子则与二个 Al^{3+} 相联，并参与

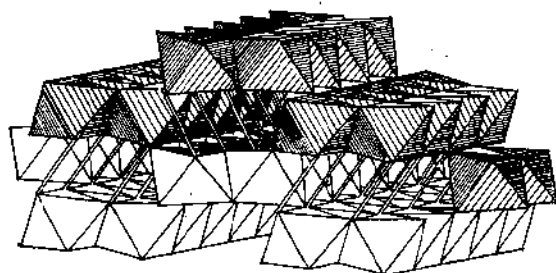


图 7.3 $\alpha\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ 的结构
图中八面体表示 $[\text{AlO}_6]$ ，双线表示 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 键。

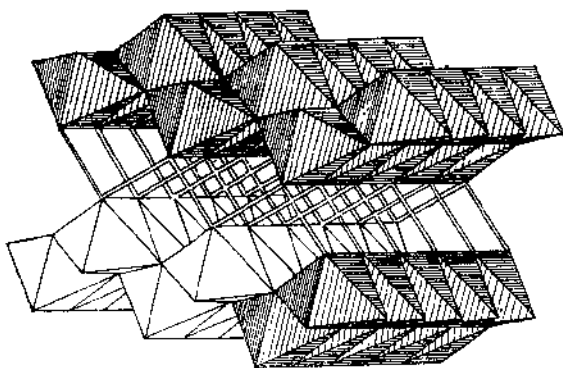


图 7.4 $\gamma\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ 的结构
图中八面体表示 $[\text{AlO}_6]$ ，双线表示 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 键。

两个氢键的形成。与 $\alpha\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ 不同, $\gamma\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ 是层状结构。

$\alpha\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的 O 原子都是六方密堆积。加热 $\alpha\text{-AlO} \cdot \text{OH}$, 脱水后可直接得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

就 $\gamma\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ 整体来说 O 原子并不是立方密堆积, 但层内 O 原子是立方密堆积的。加热脱水可得到具有催化活性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (尖晶石结构, O 原子也是立方密堆积)。进一步加热最后也得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

羟基氧化铝在自然界既有典型的晶体也有胶体。硬水铝石存在于铁矾土或粘土中。

将薄水铝石放入 0.4% 的 NaOH 溶液中, 加入 5% 自然界产的硬水铝石, 在高压釜中用水蒸气加热到 380°C 、500atm, 反应一星期后, 可制得硬水铝石。温度在 275°C — 425°C 之间, 水蒸气压力大于 140atm 下, 所有的氢氧化物和氧化铝, 在加入硬水铝石晶种时都可转化为硬水铝石。

薄水铝石是欧洲铝矾土的主要成分。在高压釜中将水铝石在 300°C 下用水热法处理二小时, 可制得结晶很好的薄水铝石。

将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体在 $\text{pH} > 12$ 和 80°C 下老化可制备胶体薄水铝石。

除了上述两类结晶态水合氧化铝外, 还有低结晶态的氧化铝水合物, 它们统称为凝胶。凝胶结构中的水分子数不很确定。它是制备水合氧化铝过程中最先生成的物相。其中一种物相的结构是无定形的, 称为无定形凝胶 (Amorphous gel)。它的组成中 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 3—5。另一种凝胶的物相结构类似薄水铝石, 但晶体很不完整, 故称假薄水铝石 (Pseudo-Boehmite) 它的组成中 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 1.20—2.0。还有一种凝胶, 它的物相结构类似于拜耳石, 但晶体也不完整, 面间比稍大, 故称假拜耳石 (Pseudo-Bayerite)。

在催化剂制备中最重要的是拜耳石和假薄水铝石。水铝石和诺铝石只是以杂相形式偶尔出现。

2.4.3 氧化铝

刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Corundum) 是白色结晶, 呈菱形六面体状, 密度是 4.0g/cm^3 , 非常硬(莫氏硬度为 8.8), 熔点为 $2055 \pm 6^\circ\text{C}$, 它是电绝缘体。刚玉结构中 O 原子是六方密堆积, Al^{3+} 填在 $2/3$ 八面体空隙中。在 AlO_6 八面体中, 3 个 $\text{Al}-\text{O}$ 键长为 $1.89\text{\AA}$; 3 个 $\text{Al}-\text{O}$ 键长为 $1.93\text{\AA}$ 。图 7.5 表示出了 C'A 与 C''B 层的堆积情况。与活性氧化铝不同, 刚玉耐酸而不吸附水。

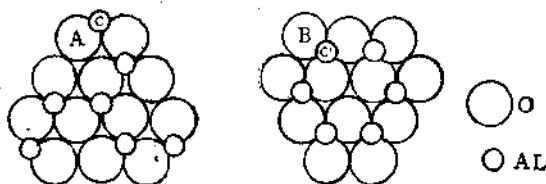


图 7.5 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中氧和铝原子的密置层

刚玉和人造刚玉(铝矾土在电炉中熔化后制得)可作磨料或抛光材料。氧化铝体须可作增强复合材料。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是具有缺陷的尖晶石结构。尖晶石的单位晶胞中有 32 个立方密堆积的 O 原子, 形成 16 个八面体空隙和 8 个四面体空隙。而在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中只有 $21\frac{1}{3}$ 个铝原子任意分布在这些空隙当中。因此还有 $2\frac{2}{3}$ 个空位^[9]。

金属铝表面生成的氧化铝是具有缺陷的岩盐结构。其中阴阳离子的排列, 如在岩盐中一样, 但有 $1/3$ 阳离子空穴。经过阳极氧化处理, 可以得到抗腐蚀的(致密的)氧化薄膜。

光电子能谱研究表明 O_{1s} 与 Al_{2p} 间电子能量差在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中是 $456.82 \pm 0.98\text{eV}$, 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中是 $457.04 \pm 0.14\text{eV}$ 。这种关系对具有 4 配位或 6 配位的 Al 在各种类型的尖晶石中也是适合的。因此它们可以作为测定含有 Al_2O_3 的物质的光电子能谱的标准物^[8]。

人们原来以为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 是 Al_2O_3 的一种变体,所以叫 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。但 X 衍射分析证明它是一种近于有缺陷的尖晶石结构。在晶胞中 58 个原子有不少于 50 个原子按尖晶石结构的方式排列。大的 Na^+ 离子或 K^+ 离子存在于具有尖晶石结构的片之间,可以使得结构稳定。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的空间群是 $P6_3/mmc$ 。理想的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成是 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, 纯单晶的组成在 $9-10 \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ 间变动。很纯的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶的组成是 $\text{Na}_{2.58}\text{Al}_{22.41}\text{O}_{31}$ 。在熔融情况下, Na^+ 离子可被其它单价阳离子 (Ag^+ , K^+ , Rb^+) 变换。产物与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 同晶。 Ag^+ 盐与 $\text{NOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ 反应, NO^+ 取代 Ag^+ 产生 $(\text{NO}^+)_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 。人们对 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 重新感兴趣,是由于它的离子电导很大,因此它是制作固体电池的理想材料。

铝和其它金属可形成混合氧化物。红宝石的组成是氧化铝中含有痕量的 Cr^{3+} 。蓝宝石的组成是 Al_2O_3 中含有痕量的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 或 Ti^{4+} 。人造红宝石或蓝宝石可作为激光光源产生相干光。在混合氧化物诸如尖晶石 Mg_2AlO , 或铝铍石 BeAl_2O 中, Al_2O_3 中的 Al 在八面体或四面体空隙中被其它阳离子所取代。

按结构系列可将氧化铝分为下面几类:

α 系列 O 原子呈六方密堆积, 排列方式是 $\|AB\|AB\|\cdots$, 其中包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\beta\text{-AlO} \cdot \text{OH}$ 热分解产物

β 系列 呈交替密堆积晶格, 排列方式是 $\|ABAC\|ABAC\|\cdots$ 或 $\|ABAC\|CABA\|\cdots$, 其中包括 χ -, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$

γ 系列 呈立方密堆积, 即 $\|ABC\|ABC\|\cdots$ 。 β -三水铝石及一水软铝石的热分解产物, 如 γ -, δ -, η - 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皆属此系列。

2.5 含 Al—S、Al—Se 键的化合物及碲化物

在高温下铝蒸气与气态硫、硒、碲反应, 可以生成只能瞬时存

在的气态质点 AlX 、 Al_2X 和 Al_2X_2 ($\text{X}=\text{S}$ 、 Se 、 Te) 和 AlTe_2 。质谱测定双原子分子 AlX 的键能: AlS , 373.6 ± 7.9 ; AlSe , 337.6 ± 10.0 ; AlTe , $267.8 \pm 10.0 \text{ kJ/mol}$ 。

在常温下只有 Al_2S_3 、 Al_2Se_3 和 Al_2Te_3 是稳定的。用适当比例的组份元素在高温下反应可以制备这些化合物。 Al_2S_3 , 700—1000°C, 6—8 小时; Al_2Se_3 , 1000°C, 24 小时; Al_2Te_3 , 1000°C, 1 小时。

已知 Al_2S_3 有四种结构形式: α 、 β 、 γ 型和在高压下具有四面体形式的有缺陷的尖晶石结构的 δ 型。 Al_2Se_3 和 Al_2Te_3 同 α 、 β - Al_2S_3 一样具有纤锌矿结构, 但只有 $2/3$ 阳离子空位被铝原子占据。

Al_2S_3 、 Al_2Se_3 和 Al_2Te_3 的一些性质列在表 7.13 中。表中 ΔE 值与它们的半导体禁带宽度有关。该值在相邻的 II-VI 和

表 7.12 M_2X_3 型化合物结构型式

($\text{M} = \text{Al}$ 、 Ga 、 In ; $\text{X} = \text{S}$ 、 Se 、 Te)

元 素	S	Se	Te
Al	α , ω^{11} β , ω^{11} γ , $\text{Al}_2\text{O}_3^{11}$ (刚玉型) δ , 有缺陷的尖晶石型	ω^{11} ω^{11}	ω^{11}
Ga	α , ω^{11} β , $\omega^{11} > 600^\circ\text{C}$ γ , $S^{11} < 550^\circ\text{C}$	S^{11}	S^{11}
In	α , γ' - $\text{Al}_2\text{O}_3^{11}$ β , 尖晶石型	α , γ' - Al_2O_3 S^{11}	α , γ' - Al_2O_3 S^{11}

注: $\text{Al}_2\text{O}_3^{11}$: $21 \frac{1}{3}$ 个金属原子无序地分布在尖晶石结构中的 8 个四面体空隙和 16 个八面体空隙;

γ' - $\text{Al}_2\text{O}_3^{11}$: 在尖晶石结构中金属原子优先占据八面体空隙;

ω^{11} : 无序的纤锌矿结构;

ω^{11} : 有缺陷的纤锌矿结构;

ω^{11} : 有序的有缺陷的纤锌矿结构;

S^{11} : 无序的闪锌矿结构。

III-V 族 (MX 型) 化合物之间。例如 ΔE 值按 $\text{AlP} < \text{Al}_2\text{S}_3 < \text{MgS}$ 次序增加。

表 7.13 Al_2S_3 、 Al_2Se_3 、 Al_2Te_3 的性质

	$\alpha\text{-Al}_2\text{S}_3$	Al_2Se_3	Al_2Te_3
颜色	白	灰	暗灰
密度 (g/cm^3)	2.32	3.91	4.5
$\Delta H_f^\circ, 298\text{K}$ (kJ/mol)	-724	-565	-326
空间格子 ($\text{\AA}$) a	6.42	3.89	4.07
c	17.83	6.30	6.93
$\Delta E(300\text{K}, \text{eV})$	4.1	3.1	2.2
电导 ($300\text{K}, \text{s/cm}$)	—	—	185

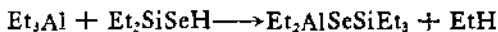
所有这些化合物遇水都迅速地完全地水解成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{H}_2\text{X}(\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te})^{[1]}$

人们现在已经了解了许多包括 $\text{M}^{II}\text{Al}_2\text{X}_4(\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ 型化合物在内的三元化合物(例如 MnAl_2S_4)。它们的电学性质与相应的二元化合物 Al_2S_3 相近。这些三元化合物比 Al_2X_3 型化合物水解性稍弱, 化学性质较稳定。类似的化合物, 通式可表示为 $\text{L}_6\text{M}_2\text{Al}_2\text{S}_{14}$ 和 $\text{L}_6\text{Al}_{10/3}\text{S}_{14}$ (L : 稀土, M : 过渡元素)。这类化合物的制法和结构均有报道^[2]。

R_3Al 与金属硫化物或金属硫醇盐反应可制得含 Al-S 键的有机衍生物如: $\text{MeAl}(\text{SMe})_2$, $(\text{Et}_2\text{AlSSiMe}_3)_3$, $[\text{EtAl}(\text{SSiEt}_3)_2]_{1.4}$, $(\text{AlSSiEt})_x$ 及 Et_2AlSNa 。现将典型的制法表示如下:



Et_3Al 与 Et_3SiSeH 反应得到不同的化合物。



$\text{Al}(\text{SeR})_3$ 与某些过渡金属的卤化物反应可生成相应的衍生

物 $M(\text{SeR})_4 (M = \text{Ti, Zr, W})^{[3]}$ 。

2.6 铝的氮、磷、砷和锑的化合物

铝与第V族元素化合能生成1:1的二元化合物,即所谓III-V族化合物。它们具有一定的离子性,但基本上仍是共价化合物。这些化合物具有半导体性质,很有实用价值。含有Al—N键的化合物尤其是它的有机化合物为数众多。铝除了二元的氮化物,还有三元的氮氧化物和碳氮化物,如 $(\text{AlN})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ 、 $(\text{AlN})_x(\text{Al}_4\text{C}_3)_y$ 。另外,还有许多氨基铝化合物,在这类化合物中与Al相连的 NH_2 基的数目可由1增至6,其组成可表示为 $\text{X}_n\text{Al}(\text{NH}_2)_{3-n} (n = 0, 1, 2)$ 或 $\text{M}'_x\text{Al}(\text{NH}_2)_{3+x} (x = 1, 2)$ (M' : 一价碱金属离子)。最常见的是它们的衍生物,如二烷基胺衍生物 $\text{X}_n\text{Al}(\text{NR}_2)_{3-n}$ 等、亚胺衍生物 $\text{Al}(\text{N}:\text{CR}_2)_3$, 以及含有NH或NR的亚胺衍生物,还有叠氮化物 $\text{X}_n\text{Al}(\text{N}_3)_{3-n} (n = 0, 1, 2)$ 。

2.6.1 氮化铝

和镓、铟不同,铝与氮可直接化合为氮化铝。在 1600°C , 100 atm下氮与铝可以直接进行反应。在 600°C 时通入氯气可除去未反应的杂质。铝与喷射出来的氮的等离子体或与低气压的氮-氮等离子体反应,或在 1300°C 时将 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ 热分解,都可制得氮化铝。它是黄色粉末或玻璃状物体,化学性质稳定,耐酸,耐碱。在 $1400\text{--}2000^\circ\text{C}$ 下升华可得到具有半导体性质的纯的氮化铝单晶。具有纤锌矿结构,铝与氮都是四配位,但并不是规则的正四面体。由于结构类似于金刚石,因此AlN极为坚硬。在AlN晶体结构中两种Al—N键的键长分别为 $1.885\text{\AA}$ 和 $1.917\text{\AA}$,键角 $\angle\text{NAlN}$ 是 107.7° 和 110.5° 。AlN晶体密度为 3.05g/cm^3 ,标准生成热 ΔH_f° 为 -241.4kJ/mol 。人们曾研究过AlN单晶的红外和双光子红外吸收光谱。有关它的光学和电学性质可参见专著。在很低的压力和 1400°C 的条件下AlN能分解为组份元素,

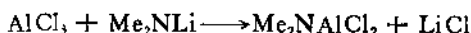
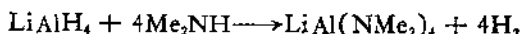
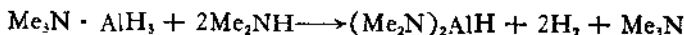
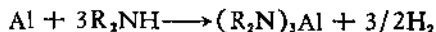
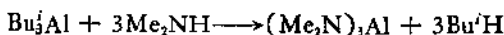
但并未熔化。在 2200℃, 4atm 下 AlN 熔融。人们在质谱中已检测到 Al_2N 的存在。

在 1000℃ 下氮和氧化铝反应可生成氧氮化物 $\text{AlN}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ ($x \geq 1$) (产物中还有 AlN)。铝, 氧化铝, 氮气三者直接反应也可产生氧氮化物。将氮化铝与相近比例的 Al_2C_3 反应或将铝和碳在氮气氛下反应, 都可制得碳氮化物 $\text{Al}_2\text{C}_3(\text{AlN})_x$ ($x \geq 1$)。这些化合物 (如 $\text{Al}_2\text{C}_3\text{N}_4$, $\text{Al}_6\text{C}_3\text{N}_2$) 的结构介于 AlN 与 Al_2C_3 之间。

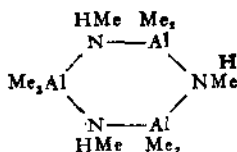
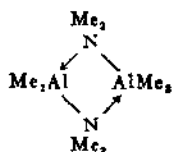
2.6.2 胺基铝和亚胺基铝化合物

有关氨基铝化合物 $\text{X}_n\text{Al}(\text{NH}_2)_{3-n}$ 的性质人们现了解得较少, 仅知道它们易失去氨, 能生成组份不固定的氨基 (NH_2 —), 亚胺基 ($\text{HN}=\text{}$) 或氮基 ($\text{N}=\text{}$) 的混合物。然而, 某些四氨基铝盐 $\text{M}^+\text{Al}(\text{NH}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{或 Cs}$) 和五氨基铝盐 $\text{M}^+\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ ($\text{M} = \text{Na}$) 已从铝与碱金属的液氨反应液中分离得到晶体。这两种晶体都含有八面体 $\text{Al}(\text{NH}_2)_6$ 单位, 每个八面体有四个或两个 NH_2 桥基。

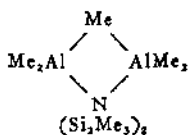
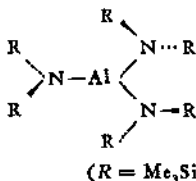
二烷胺基铝化合物 $\text{X}_n\text{Al}(\text{NR}_2)_{3-n}$ 或 $\text{M}^+\text{Al}(\text{NR}_2)_4$ 更易被制备, 因此更引起了人们的重视。它们可通过以下反应制得:



在胺基铝化合物 $\text{X}_n\text{Al}(\text{NR}_2)_{3-n}$ 中, 除了因 R 基太大妨碍缔合外, 一般是缔合的。它们能形成四元环 $(\text{AlN})_2$ 或六元环 $(\text{AlN})_3$ 。例如二甲胺基铝化合物 $(\text{Me}_2\text{AlNMe}_2)_2$ 是二聚的, 有如下的 $(\text{AlN})_2$ 四元环结构; 而甲胺基铝化合物 $(\text{Me}_2\text{AlNHMe})_3$ 形成折迭的 $(\text{AlN})_3$ 六元环结构:



在化合物 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Al}$ 中 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ 基团的大小会影响它缔合, 这种化合物具有如下图所示的螺旋桨式的结构。而在化合物 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAlMe}_3$ 中, 基团 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ 并不妨碍缔合, 它以氮和碳原子为桥, 将铝原子连结在一个折迭的 (AlNAIC) 环中:

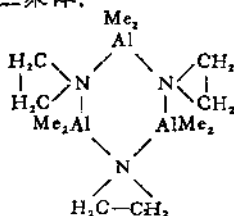


亚胺基铝化合物 $\text{RN}(\text{AlX}_2)_2$ 或 RNAIX 可能有更高层次的缔合结构, 因为亚胺基 RN 能够形成三个 $\text{Al}-\text{N}$ 键。

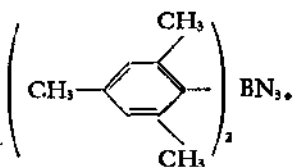


化合物 $(\text{PhAlNPh})_3$ 的结构是以 Al_3N_3 立方体为基础的, 其中 $\text{Al}-\text{N}$ 键长为 $1.93 \text{ \AA}$ 。化合物 $\text{Al}_4\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe})_2$ 有更复杂的笼状结构: 铝原子排列成四面体, 而四个 NMe_2 和二个 NMe 基团为桥键, 连接着六条四面体的棱。铝与 NMe_2 基团中配位数为 4 的氮原子间距离为 $1.90-1.94 \text{ \AA}$, 铝与 NMe 基团中配位数为 3 的氮原子间距离为 $1.79 \text{ \AA}$ 。

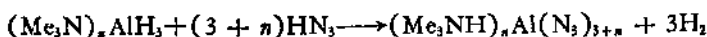
环状亚胺基铝衍生物, 通式为 $\text{R}_i\text{AlN}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2$, $x = 1, 2, 3$ 或 4 , $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ 或 Bu^* 。例如化合物 $x = 1$, $\text{R} = \text{Me}$ 时, 核磁共振谱证明它是三聚体:



成四唑，与氟化二苯基硼 $\left(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \right)_2 - \text{BF}$ 反应生成

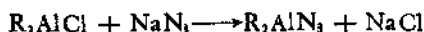
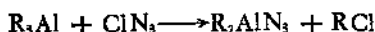
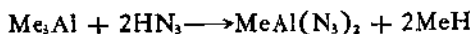


四叠氮铝盐 $\text{R}_3\text{NH}^+ \cdot \text{Al}(\text{N}_3)_4^-$ 和五叠氮铝盐 $(\text{R}_3\text{NH}^+)_2 \cdot \text{Al}(\text{N}_3)_5^-$ 是由 $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$ 或 $(\text{R}_3\text{N})_2\text{AlH}_2$ 与 HN_3 在四氢呋喃中反应制得的：



四叠氮铝盐 $\text{M}^+\text{Al}(\text{N}_3)_4^-$ 作为火箭推进物而获得专利。

有机铝叠氮化物 R_2AlN_3 或 $\text{RAl}(\text{N}_3)_2$ 可由如下反应制备：



叠氮化二甲基铝 Me_2AlN_3 ，沸点 65°C (133.3Pa)；叠氮化二乙基铝 Et_2AlN_3 ，沸点 63°C (0.133Pa)。它们是非爆炸性的，但对空气和水汽有很强的反应活性。用冰点降低法测定，它们在苯中是三聚体 $(\text{R}_2\text{AlN}_3)_3$ ，具有六元环 $(\text{AlN})_3$ 结构。

2.6.4 磷化铝、砷化铝、锑化铝

磷化铝，砷化铝，锑化铝都是半导体。有关它们的半导体性质、制备和提纯方法已有过详细的总结^[19]。与 AlN 不同，它们都是闪锌矿结构。

Al 与 P 只能生成一种二元化合物 AlP 。在 $900-950^\circ\text{C}$ 下将铝与磷化锌 (Zn_3P_2) 反应可得 AlP 。升华后纯度可提高到 99% 以上。磷与过量铝在 1350°C 反应 2 小时，随后缓慢冷却到室温即

表 7.14 AlN、AlP、AlAs、AlSb 的物理常数

	AlN	AlP	AlAs	AlSb
密 度	3.26	2.40	3.81	4.15
结构型式	纤维锌矿(扭曲)	闪 锌 矿	闪锌矿	闪锌矿
晶胞常数(Å)	$a = 3.11,$ $c = 4.978$	5.467	5.662	6.1355
Al—X (X=N、 P、As、Sb) 键长(Å)	1.885, 1.917	2.367	2.45	2.66
Al—X 键能 (kJ/mol)	—	212.5 ± 12.5	—	—
生成热(25°C) (kJ/mol)	-318.0	-166.5	-116.3 ± 2.1	12 ± 10.5
比热 c_p (J/g· atom·K)	—	$-7,372 + 24.73T$	—	$-7,966 + 28.99T$
熔点(°C)	2750—2850	2000	1740 ± 20	1060
禁带(eV)	4.26	$2.42(20^\circ\text{C})$	$2.13(22^\circ\text{C})$	1.6
熔化热(kJ/mol)	—	—	24.48	58 ± 2.1
介电常数	—	8.5	10.3	10.2

可得到黄色磷化铝结晶。用热的 1,2-二溴乙烷处理,可除去未反应的金属。在熔融的金属铝中亦可合成和培养 AlP 结晶。

磷化铝在潮湿空气中分解为氧化铝和磷,在惰性气氛中在约 1100°C 以下是稳定的,在 700°C 以上与氧反应可生成斜方的 AlPO_4 。AlP 与水或稀碱反应是缓慢的,与稀硝酸激烈反应放出 PH_3 。

砷、锑与磷一样也只能生成一种二元化合物 AlAs, AlSb。

在 1100°C 下将被气态砷所饱和的氢气流与熔融的铝接触可制得高纯的结晶状砷化铝。过量的 Al 也能用 1,2-二溴乙烷除去。在熔融的铝、镓、锡中重结晶可得桔黄色的 AlAs。

在安瓿中抽成真空或在氩气氛中按化学计量使 Al 与 Sb 进行反应可制得 AlSb。在氩气氛中重结晶所得到的纯度的 AlSb,

可用于在熔融态下拉单晶。AlAs 与 AlSb 在真空中都是稳定的,即使在室温下也能被水和潮湿空气分解生成氧化铝、AsH₃ 或 Sb、H₂。

AlSb 有很高的整流系数(大约为 10⁴),可用作整流二极管。它具有合适的禁带宽度,适于做太阳能电池。

2.6.5 三异硫氰酸铝

用三异硫氰酸的醚溶液与铝反应可得三异硫氰酸铝 Al(NCS)₃,与醚的配合物。利用这一反应可使芳香烃硫氰酸化。Al(CN)₃ 与 S 或 Se 的液氨溶液反应可制出氨的配合物 Al(NCO)₃。

2.7 碳化物、硅化物、碳酸盐

铝除了有二元的碳化物外还有三元的碳化物,碳氮化物和碳氧化物,它们的通式为 Al₄C₃ · nAlN (n = 1, 2, 3, 4), Al₄C₃ · nAl₂O₃ (n = 1 或 4)。碳氮化物的结构介于 AlN 和 Al₄C₃ 之间。Al₄C₃ 只能在空气中短暂存在。许多 M_xAl_yC_z 型、M_xAl_ySi_z 型化合物已被制备出来(M: 第二种金属)。一些不定组成的碳酸盐也已被制出。

2.7.1 碳化铝

在没有氧气或氮气的情况下,将铝和碳一起加热可得 Al₄C₃。在 1000℃ 以下反应缓慢。该反应是可逆反应,在 1300—1500℃ 碳化铝分解:



高温下铝与四氯化碳、糖、一氧化碳反应或氧化铝与碳反应都可制得含有杂质的碳化铝。氧化铝与碳反应或在高温下铝与碳反应制得的 Al₄C₃ 都含有 Al₄C₃ · Al₂O₃ 和 Al₄C₃ · 4Al₂O₃ 等杂质。

碳化铝是一种浅黄色、坚硬、透明的菱形六面体结晶,密度为

$2.36\text{g}/\text{cm}^3$, 是离子晶体, 在此结构中金属原子可以是 4、5、6 配位, $\text{Al}-\text{C}$ 键长在 $1.90-2.22\text{\AA}$ 之间, 最短的 $\text{C}-\text{C}$ 键是 $3.16\text{\AA}$ 。 Al_4C_3 在常温下不导电。热水或稀酸可使 Al_4C_3 迅速水解。 Al_4C_3 与水反应产生甲烷 ($\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$)。X 射线研究证实 Al_4C_3 与乙炔不同, 它有单个的碳原子存在。大气中氧可使 Al_4C_3 表面氧化, 在燃烧时产生 Al_2O_3 和 CO_2 。 Al_4C_3 也能与其它氧化剂 (Cl_2 、 Br_2 及煮沸的浓硫酸) 反应。也可以被碱金属或碱土金属还原 ($2\text{Al}_4\text{C}_3 + 3\text{Ca} \rightleftharpoons \text{CaC}_2 + 8\text{Al}$)。在 300°C 时 Al_4C_3 与干燥的氯化氢反应可以生成二氯甲基铝 MeAlCl_2 。 Al_4C_3 与 HCl 和 BGI_3 的混合物反应生成氯化甲基硼 (MeBCl_2 、 Me_2BCl)。

Al_2OC 具有无序的纤维锌矿结构, 而 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ 是三维网状结构, 它含有 AlO_2C 四面体, 这些四面体交替地共角和共棱, $\text{Al}-\text{O}$ 键长在 $1.71-1.87\text{\AA}$ 之间, $\text{Al}-\text{C}$ $1.91-1.98\text{\AA}$, $\text{Al}\cdots\text{Al}$ $2.63\text{\AA}$ 。

Al_4C_3 与 AlN 在高温下按适当比例混合在氮气氛下反应可生成一系列碳氮化物 $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{AlN})_n$ ($n=1, 2, 3, 4$)。这些化合物的结构介于 AlN 和 Al_4C_3 之间。在 Al_4C_3 与 AlN 所生成的均相物质中, 如同氮原子一样, 铝永远是 4 配位(四面体配位), 而碳原子则可以是 4、5 或 6 配位。和 Al_4C_3 相类似, 这些化合物中的金属—碳键是缺电子的。

铝与碳反应有 $(\text{AlC})_2$ 生成, 这可由质谱鉴定其存在。



人们已经知道有许多种三元的金属铝碳化物的存在, 特别是可表示为 $\text{M}_3\text{Al}_2\text{C}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Sc}$ 或 Cr) 类型的三元化合物。在这些化合物中碳原子是八面体配位。在真空炉中加热 Al 、 C 、 Si , 可制得 $\text{Al}_4\text{C}_3\text{Si}$ 。

2.7.2 硅化铝

铝与硅并不能发生反应。 $\text{Al}-\text{Si}$ 相图表明只存在一个低共

熔混合物,它含有 11.7% 的 Si, 熔点是 577℃。但却有许多三元的铝硅化合物 $M_xAl_ySi_z$, 如 $Ca_2Al_4Si_3$ (立方), $Ca_3Al_6Si_2$ (六方), Ni_2AlSi , Pd_4Al_3Si , Co_2AlSi_2 (六方)和 Co_3Al_3Si (立方)等。

在硅中掺入极少量的 Al 可制备 P 型半导体,因为每一个铝原子比主晶体中每个原子少提供一个电子。

2.7.3 碳酸铝

将二氧化碳通入铝酸钠或铝酸钾溶液中,可以产生不定组成的碱式碳酸盐沉淀。在沉淀中碳酸盐的含量随反应条件而变化。当沉淀在 75℃ 加热时碳酸盐的含量会急剧减少,碳酸盐的含量还可能与沉淀中碱金属的含量有关。人们现已制备出近似组成为 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot 3H_2O$ 的化合物。应用这种化合物可配制用来降低胃酸的解酸剂。

2.8 硼酸盐、硼化物

2.8.1 硼酸铝 $(Al_2O_3)_nB_2O_3$

$Al_2O_3-B_2O_3$ 混合氧化物体系是有实用价值的。从这个混合氧化物体系可以制备出表面具有 Al_2O_3 催化活性的物质,也可以合成纤维材料(可作石棉代用品)。 $(Al_2O_3)_n \cdot B_2O_3$ 可形成一系列化合物, $n > 1$ 的物质能稳定存在,已证明存在 $n = 2$ (固液异成分的熔点为 1050℃) 和 $n = 2.5$ (固液异成分的熔点为 1440℃) 的物质。这些氧化物的生成热为:



$$\Delta H(1250^\circ C) = 46 kJ/mol$$



$$\Delta H(1500^\circ C) = 176 kJ/mol$$

在 100℃ 下用 AlF_3 与 B_2O_3 反应可制得 $Al_{18}B_4O_{33}$ 。在 1050—1450℃ 时该硼酸盐分解为固体 Al_2O_3 和气体 B_2O_3 ; 在有 Al 存在时还可生成气体 $AlBO_2$ ($\Delta H_{f(1500^\circ C)}^\circ = -569 \pm 13 kJ/mol$) 和气

体 $\text{AlBO}(\Delta H_{f(1500^\circ\text{C})}^\circ = -159 \pm 13 \text{ kJ/mol})$ 。

2.8.2 硼化铝

硼化铝的结构与金属互化物相似，其结构主要取决于铝金属和硼的晶体结构而不取决于它们的化合价关系。铝的硼化物有 AlB_3 、 AlB_4 和 AlB_{12} 。二硼化物 AlB_2 可由单质在 600°C 以上反应生成。它是层状结构，Al 原子直接重叠 (A, A 方式)，B 原子充填在 Al 原子直接重叠而形成的三角柱中，即硼层放在两个铝层之间。硼层与石墨结构相同，硼原子联结成六角网状，每一个 B 原子与其它三个 B 原子的距离为 $1.73 \text{ \AA}$ ，有六个铝原子与 B 相联接，它们占据在三角柱的顶点上。 AlB_2 可溶解在稀盐酸中产生具有还原性的溶液，该溶液可能含有 $\text{HB}(\text{OH})_2^-$ 。在 920°C 以上 AlB_2 分解生成 AlB_{12} 。也可用铝热法由 B_2O_3 或其它含硼矿物制取 AlB_{12} 。它在 1900°C 分解为元素单质，十二硼化铝含有二十面体的 B_{12} ，由 Al 原子把它们联结起来。 AlB_2 不溶于稀盐酸和硫酸，但能溶于硝酸中。 AlB_2 和 AlB_{12} 的标准生成热分别为 $-67 \pm 13 \text{ kJ/mol}$ ， $-201 \pm 42 \text{ kJ/mol}$ 。最近的工作没有证实早期文献中谈到的十硼化铝。但 AlB_2C_4 确实存在。有一系列 AlB_xC_y 型化合物，在这种类型化合物中二十面体 B_{12} 通过 B_3C 或四面体 B 彼此联结起来。如在碳硼烷 $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 中一样，碳有可能进入二十面体 B_{12} 中。

2.9 羧 酸 铝

2.9.1 甲酸铝

将刚沉淀的氢氧化铝溶于浓的甲酸溶液可制得水合二甲酸铝盐 $\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结晶。水合三甲酸铝 $\text{Al}(\text{O}_2\text{CH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 由于容易发生过饱和现象，结晶较困难，所以只有在含过量的甲酸的溶液中才析出晶体。还可以用三氯化铝与甲酸钠反应来制备。甲酸铝的甲酸溶液在工业上用于防水织物或造纸。甲酸铝

溶液可单独使用也可与淀粉、酪朊、树脂或硅酮一起使用。甲酸铝也可用于制造止汗药,还可作棉织品染色的媒染剂。

2.9.2 乙酸铝

由铝或氯化铝与乙酸及醋酐混合物加热反应可制备三乙酸铝 $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$ 。也可由氢氧化铝与乙酸的中和作用或硫酸铝与乙酸钡的复分解作用制得。二乙酸铝 $\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 由铝酸钠溶液与醋酸反应或者由水合氯化铝与醋酸钠反应制备;它也可用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与含水的醋酸反应制备。如果用稀醋酸反应,则生成单醋酸盐 $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)$ 。三种醋酸铝都是白色粉末。它们在工业上的用途类似甲酸铝。

三醋酸铝与液氨作用能生成加合物 $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3 \cdot 3\text{NH}_3$, 在室温下放出氨。三醋酸铝在约 $120\text{--}140^\circ\text{C}$ 失去醋酐生成碱式醋酸盐,其组分近似于 $\text{Al}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\text{O}$ 或 $\text{Al}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6\text{O}$; 在 200°C 进一步分解为 $\text{Al}(\text{O}_2\text{CCH}_3)\text{O}$ 。用 $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和醋酐反应也能制备类似的化合物 $\text{M}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6\text{O}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{1-n}$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Fe}$ 或 Cr)。它们的结构类似于碱式醋酸铍或碱式醋酸锌,中心是三角形配位的氧原子,构成 OM_3 而成为核心。三对醋酸根桥联着 OM_3 的金属原子。

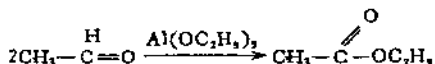
2.9.3 其他羧酸铝

铝与较高级的羧酸形成的盐,类似于甲酸或乙酸的铝盐。例如二丙酸铝 $\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_2$ 和三丙酸铝 $\text{Al}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_3$ 。碱式二硬脂酸铝 $\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3]_2$ 在苯溶液中是缔合的,它可能是通过羧基为桥而缔合的。

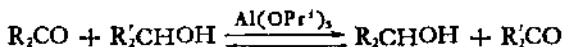
二元羧酸容易与铝配位形成配位阴离子,二草酸铝离子 $\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 及三草酸铝离子 $\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 就是这种配位阴离子,其钾盐 $\text{K}_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 可用草酸 (3mol) 加到铝 (1mol) 的氢氧化钾水溶液 (3mol) 中来制备,加入乙醇能促进结晶。

2.10 醇 铝

醇铝 Al(OR)_3 ，特别是异丙醇铝 $\text{Al(OPr}^i)_3$ ，在有机合成中有着重要的作用，所以特别引起人们的重视。例如在 Фищенко 反应中，以乙醇铝为催化剂，可以使醛经过歧化作用而生成酯。工业上制备乙酸乙酯就是用这个方法：

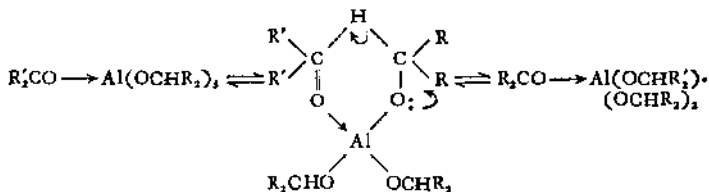


又如异丙醇铝在二级醇(通常用异丙醇)存在下，可将醛或酮还原为醇(Meerwein-Ponndorf-Verley 还原)。这个还原作用是专一的，如果醛酮分子内含有其它不饱和基时，它只将羰基还原为羟基，其它基团不受影响。

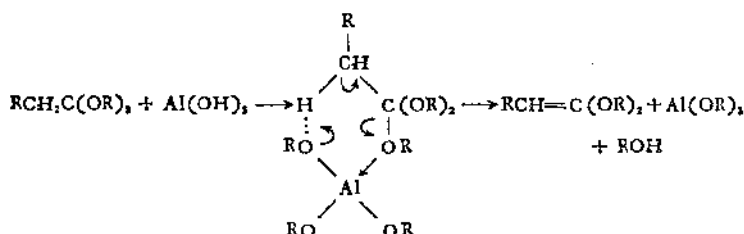


这反应是可逆的。因此在异丙醇铝 $\text{Al(OPr}^i)_3$ ，或叔丁醇铝 $\text{Al(OCu}^t)_3$ 存在下，用大大过量的丙酮可将醇氧化为醛或酮(Oppenauer 氧化)。

有人认为这一反应过程中在 $\text{R}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow$ 与 $\text{R}_2\text{CH}-\text{O}-\text{Al}$ 之间发生了 H^- 的转移。很可能经过下列的过渡状态：



原酸酯与醇铝共热失去醇而转变为稀酮的缩酮。这一过程也可能是经过一个环状的过渡状态。所用的醇铝以异丙醇铝和叔丁醇铝为最佳。

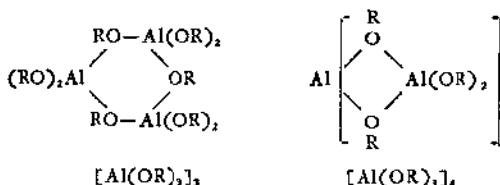


醇铝的制备，可用铝与相应的醇反应。反应需要活化。可用 HgCl_2 或 I_2 为活化剂。例如异丙醇在填满铝的塔中回流，可制得 $\text{Al(OPr}^i)_3$ 。更高级的醇铝可以由异丙醇铝与醇的置换反应来制备。



另外，还可使用三氯化铝为原料制备醇铝，例如 $\text{AlCl}_3 + 3\text{LiOR}$ 或 $\text{AlCl}_3 + \text{过量的ROH}$ ，后者需用 NH_3 除去生成的 HCl 。

异丙醇铝 $\text{Al(OPr}^i)_3$ 是一种白色的固体，在 $118-138^\circ\text{C}$ 范围内熔融为一种粘滞的液体，沸点为 124°C (400Pa)， $140-150^\circ\text{C}$ (1599Pa)。它必须保存在干燥气氛中，因为其很易水解为 Al(OH)_3 和 $3\text{Pr}^i\text{OH}$ 。它的熔融过程有一温度范围，并且很易呈过冷状态，这是由于 $\text{Al(OPr}^i)_3$ 的缔合程度易变化之故。新制得的固体 $\text{Al(OPr}^i)_3$ 含有三聚体 $[\text{Al(OPr}^i)_3]_3$ 和四聚体 $[\text{Al(OPr}^i)_3]_4$ ，它们的结构已由 ^1H 核磁共振谱测知：



纯的四聚体可用吡啶除去三聚体后获得。苯甲醇铝 $\text{Al(OCH}_2\text{Ph)}_3$ 也是四聚体。叔丁醇铝 $\text{Al(OBu}^t)_3$ 、三氯乙醇铝 $\text{Al(OCH}_2\text{CCl}_3)_3$ ，则有二聚体结构 $(\text{RO})_2\text{Al(OR)}_2\text{Al(OR)}_2$ 。混合的醇盐多半也有类似的结构，即以烷氧基为桥连接铝与另一个金属原子。这样的

混合醇盐如 $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OEt})_4]_2$, 熔点 129°C ; $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OPr}')_4]_2$, 熔点 20°C ; $\text{Ca}[\text{Al}(\text{OPr}')_4]_2$, 熔点 124°C ; $\text{KAl}(\text{OBu}')_4$, 熔点 164°C 。

醇铝在有机溶剂中有一定的溶解度, 所以在制备其它铝化合物时, 它可作为中间体。例如, 它与羧酸反应可生成羧酸铝盐 $\text{Al}(\text{O}_2\text{CR})_3$ 。异丙醇铝是制造甘氨酸铝的中间体。甘氨酸铝是一种止汗剂。

乙酰丙酮铝盐 $[\text{Al}[(\text{MeCO})_2\text{CH}]_3]$ 是一种白色单斜晶体, 熔点 194°C , 沸点 315°C , 可以由 AlCl_3 与 $(\text{MeCO})_2\text{CH}_2$ 反应来制备或者由氢氧化铝与乙酰丙酮反应慢慢地生成。它不溶于水, 在有机溶剂中以单体溶解。

8-羟基喹啉铝 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_3$ 是与醇铝有关的化合物。它属于芳氧基衍生物, 是重量法测定铝的重要化合物。

2.11 硅 酸 盐

地壳中含有大量的二氧化硅及硅酸盐矿物, 而很多硅酸盐矿物中含有铝, 因此铝有着内容丰富的硅酸盐化学。在硅酸盐结构中硅与氧的结合力起着主要的作用, 硅氧的结合方式决定着整个硅酸盐的结构。硅酸铝结构形式繁多, 部分原因是由于化学计量及硅酸阴离子结构的多样性。在硅酸盐中既有有限的硅-氧团如独立的 SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, 又有无限的单链 $(\text{SiO}_3)_n^{4n-}$, 双链 $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$, 层型结构 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ 。 Al^{3+} 与其他离子可取代硅进入硅氧四面体, 这样就使结构更复杂多样。长石类硅酸盐就具有这样复杂的骨架, 如钾长石 $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ 含有 $(\text{AlSi}_3\text{O}_8)_n^{4n-}$ 骨架。

在铝硅酸盐中, 铝原子不但可以存在于硅氧四面体中, 也可以存在于骨架中。 Al^{3+} 与 O^{2-} 的半径比为 0.43, 很接近于临界值 0.414, 因此在铝硅酸结构中 Al^{3+} 的配位数既可为 6 又可为 4。

2.11.1 含有有限的硅-氧团的铝硅酸盐

立方晶系的石榴子石类含有独立的 SiO_4^{4-} , 在镁铝石榴石

$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 和钙铝石榴子石 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 中, Al^{3+} 、 Mg^{2+} 在 O^{2-} 的八面体中配位数为 6 而 Ca^{2+} 的配位数为 8。红柱石、蓝晶石、硅线石的组成都是 Al_2SiO_5 , 它们都有独立的 SiO_4 , 而 AlO_6 八面体则联结成链。十字石 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 的结构是由蓝晶石中的 Al_2SiO_5 层与 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 层交互堆积而成。其中 Fe 是 4 配位。在符山石 $\text{Ca}_{10}\text{Al}_4(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_4$ 和绿帘石 $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ 中, 硅存在于两种硅—氧团即 SiO_4^{4-} 和 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 中, 这种情况是很少见的。含有 $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ 的铝硅酸盐矿物有电气石 $\text{CaMg}_3\text{Al}_6(\text{BSi}_3\text{O}_9)_3(\text{OH}, \text{F})_4$, 含有 $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ 的有绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ 。在绿宝石的结构中 Be^{2+} 在四面体的空隙内, 而 Al^{3+} 在八面体的空隙内。

2.11.2 含无限单链 $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$ 或双链 $(\text{Si}_2\text{O}_7)_n^{4-}$ 的铝硅酸盐

在这类硅酸盐中, 链内的 Si—O 键比链间的 A—O 键要强很多 (A 为正离子, 周围有 6 或 8 个氧原子配位)。因此这类硅酸盐易沿链间断开。

含无限单链 $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$ 的铝硅酸盐有人造锂钠硅酸盐和辉石类硅酸盐如锂辉石 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, 硬玉 $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$ 等。

角闪石类硅酸盐含有双链 $(\text{Si}_2\text{O}_7)_n^{4-}$, 如钠铁闪石 $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ 。在 $(\text{Si}_2\text{O}_7)_n^{4-}$ 中有一个 Si 原子被 Al 原子取代则成为 $(\text{AlSi}_2\text{O}_7)_n^{4-}$ 。

在链型硅酸盐中, Al^{3+} 、 Mg^{2+} 存在于硅氧链间的八面体中。

2.11.3 层型铝硅酸盐

层型硅酸盐含有硅氧层 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-}$ 。许多不同形式的铝硅酸盐也具有层状结构。云母类和粘土类硅酸盐是具有这种结构的分布最广的铝硅酸盐。最简单的是单层结构 $(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5$ 与阳离子在一起的铝硅酸盐。在这样的结构中 AlO_4 或 SiO_4 四面体与相邻的四面体共用三个顶点。具有这种结构的矿物较少。如果单层中未公用的顶都指向一边, 则两个这样的层可以通过共用氧结合

在一起而成为双层,具有 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2$ 的组成,因为这时所有的顶都共用了。六方的 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 就具有这样的结构。

最重要的某些层型结构是由一个硅氧层与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结合在一起组成的新层,它的组成是 $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ 。在这样的层中 Si 是四面体配位,而 Al 是八面体配位。粘土类硅酸盐矿物具有这种结构。其中的典型矿物是高岭土,还有地开石、埃洛石和珍珠陶土。如果两个硅氧层与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结合在一起组成新层,则它的组成是 $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 。叶腊石就具有这种结构。膨润土(Al 被 Mg—Na 取代)和蛭石(含有 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 及 Al^{3+})也属叶腊石型结构。这些粘土矿物有不同的工业用途。高岭土可做陶瓷器和填料等。钠膨润土在水中易膨胀,铸造时它可用做砂的粘结剂,钻油井时用它作为增稠剂。蛭石的应用范围更广,从土壤改良到塑料和水泥的填料都用到它。

云母类硅酸盐结构与叶腊石结构类似。不同的是云母类是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与二个 $(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 层联成一个双层,而电价较低,半径较大的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 与 O^{2-} 之间离子键使各个双层成一体。这类结构的矿物有白云母 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, 金云母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, 镁绿泥石 $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{AlO}_5$, 和珍珠云母 $\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。

叶腊石矿物由中性的层组成,因此双层间易劈裂,硬度也小。云母类矿物层间靠电价较小,半径较大的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 胶合,因此硬度不大,也较易解离。但随阳离子电价的增加结合力也增加,因此就不难理解珍珠云母的硬度比白云母要大。

在绿泥石中层型结构有进一步的变化。这里有带有正电荷的金属羟基层(典型结构是 $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_4^+$)。它可以插入到两个带负电荷的硅铝酸盐层(从 $[\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]^-$ 到 $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2]^-$)中。

2.11.4 骨架型硅酸盐

有三种重要的硅酸盐具有无限的骨架型结构。它们是长石类

硅酸盐,沸石类硅酸盐,群青类硅酸盐。这类硅酸盐中 AlO_4 四面体与 SiO_4 四面体联成一个骨架,在空隙中填入电价较低、半径较大的 K^+ , Ba^{2+} 和 Na^+ , Ca^{2+} 等。结构中 $(\text{Si} + \text{Al}) : \text{O}$ 永远是 1:2。长石具有比较紧密的结构,而沸石和群青的结构较松散,水分子、阳离子甚至大的阴离子都可填充进去。

(1) 长石类硅酸盐

2/3 的岩石界系长石类硅酸盐。例如花岗石含有长石,云母,石英。典型的长石是钠长石 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, 正长石 KAlSi_3O_8 , 钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, 钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。各种长石的骨架是相似的,这种骨架是由链通过较少的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键结合而成。这种骨架空隙较大,可以容纳大的阳离子,而通常在层型、链型出现的较小的阳离子 (Fe , Cr , Mn , Mg), 一般在长石中不出现。

(2) 沸石类硅酸盐

沸石类硅酸盐的结构一般要比长石类更空旷。水分子可进入骨架空隙成为结构水,受热后又可释出。此外气体 CO_2 或 NH_3 、乙醇、和汞都可进入骨架空隙。它们具有能交换阳离子的功能,含钠沸石长久以来用来软化水,工业上用做软水剂,使用过的沸石可用盐水再生。并可利用沸石有较大的阳离子交换容量来改良土壤。天然沸石——菱沸石具有干燥剂及分子筛的作用,可用于酸性气体的干燥;丝光沸石可用以消除 SO_2 ;斜发沸石对 Sr^{2+} 及 Cs^+ 离子有选择交换能力,可用来处理放射性废物。典型的沸石有杆沸石 $\text{NaCa}_2(\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{20}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 方沸石 $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$, 菱沸石 $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{20}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 八面沸石 $\text{NaCa}_2(\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{20}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 白榴石 $\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$; 铯榴石 $\text{Cs}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 片沸石 $\text{Ca}_2(\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{20}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 钠沸石 $\text{Na}_2(\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{20}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 钡沸石 $\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和组成为 $\text{M}_2^{II}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{M}_2^{II}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的人造沸石,对它们的结构 Wells 曾进行过评述性描述。

(3) 群青类硅酸盐

群青类硅酸盐既包括有色的可做颜料的硅酸盐(如天青石)也

包括结构与群青很相似的无色矿物(如方钠石)。这类硅酸盐的结构特征就是许多阴离子 (Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} 或 Te^{2-}) 可填充到骨架空隙中。与长石类相仿,与沸石类不同,群青类硅酸盐一般并不含有结构水。重要的群青类硅酸盐有: 群青 $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$, 方钠石 $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$, 黝方石 $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{SO}_4$, 日光柘榴子石 $(\text{Mn}, \text{Fe})_8(\text{Be}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$ 。群青类硅酸盐亦可与溶液和熔融液体进行离子交换。群青本身是一蓝色的颜料,其颜色是由于在结构中有 S^{2-} 存在。

2.12 硝酸盐

除了硝酸盐和碱式硝酸盐,铝没有其它的氮的含氧酸盐。硝酸盐有三种水合物 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6, 8$ 或 9)。以 NO_3^- 为配体可与铝形成各种配位离子如 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_4]^-$, $[\text{Al}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ 等。

早期人们曾用水合物制备无水 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 但没有成功,七十年代有的文献曾报道用被 NO_2 饱和的发烟硫酸做脱水剂,由水合硝酸铝脱水制备无水 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 获得了成功。同一作者还用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 制备出 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=8, 6, 5, 4, 2$)^[1]。还有文献报道可用硝酸氯与三溴化铝反应来制备无水 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 。它是一种白色粉末,在真空中加热能分解。

用硫酸铝溶液与硝酸铅或硝酸钡反应可得硝酸铝水溶液,蒸发滤液可得 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的菱形结晶(熔点 73.5°C)。工业上用酸处理铝矾土或铝矿石亦可得这种硝酸盐。加热 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 可得到 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和无定形的 $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 。新制备的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与硝酸反应或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 热分解可得各种形式的碱式盐。九水合硝酸铝在水中溶解度很大 ($63.7\text{g}/100\text{ml}$, 25°C), 在乙醇中溶解度更大 ($100\text{g}/100\text{ml}$)。硝酸铝在 $>80\%$ 和 $73-80\%$ 的硝酸中分别结晶出 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6, 9$) 的生成热分别为

-2849kJ/mol 和 -3758kJ/mol。

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 是单斜晶体,空间群是 $P2_1/a$; 晶胞参数为 $a = 10.86$, $b = 9.59$, $c = 13.83 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 96^\circ 10'$, 密度为 1.72 g/cm^3 。其中三个水分子与 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 中的 H_2O 和 NO_3^- 以氢键相联结。

在 $500-700^\circ\text{C}$ 下加热 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 它将全部分解为无定形氧化铝。在 $100-150^\circ\text{C}$ 下加热时约有 75% 的硝酸盐发生这种转化。当用煮沸的水加热可得易溶的碱式盐 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 。硝酸铝水溶液在静置时水解(加热时迅速)为胶状碱式盐和氢氧化铝。

铝的六氨合物 $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ 及其氧化衍生物 $[\text{Al}(\text{ND}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ 已经被制备出来。将上述六氨合物热分解可得到 $[\text{Al}(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$ 及其氧化衍生物。六氨合物的对称性属 O_h , 中心是 AlN_6 , 在 470cm^{-1} , 490cm^{-1} 出现的峰被认为是分属于 $\nu_1(A_g)$ 和 $\nu_3(F_{1u})$ 。当除去一摩尔 NH_3 之后 NO_3^- 进入内界, 降低了骨架的对称性, 使对称性降低为 C_{4v} , 这就增加了红外光谱的复杂性。 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{NO}_3)_3$ 的红外光谱为 $\nu_3(F_{1u})$ 在 613cm^{-1} , $\nu_4(F_{1u})$ 在 315cm^{-1} , 而 $\nu_1(A_g)$ 在拉曼光谱中 529cm^{-1} 处出现^[2]。

无水或水合硝酸铝与过量纯的 N_2O_5 反应可生成 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$, 其结构为 $\text{NO}_2^+[\text{Al}(\text{NO}_3)_4]^-$, 是一种白色粉末, 在室温下稳定。含有同样阴离子的化合物还有 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Al}(\text{NO}_3)_4]$ 和 $\text{NO}^+[\text{Al}(\text{NO}_3)_4]^-$ 等。有文献报道说, 用 AlBr_3 与 N_2O_5 在 0°C 反应也可制出含有硝酸根配位离子的盐。它们的红外光谱与早期制备出的同类化合物相似。测得 $\text{NO}_2^+[\text{Al}(\text{NO}_3)_4]^-$ 的生成热为 $-997.5 \pm 1.7 \text{ kJ/mol}$ 。在 N_2O_5 的硝酸饱和溶液中 AlBr_3 与 CsNO_3 (摩尔比为 1:2) 反应可得到 $\text{Cs}_2[\text{Al}(\text{NO}_3)_5]$ ^[2]。

2.13 磷和砷的含氧酸盐

已经制备出的酸的铝盐有: 次磷酸 H_3PO_2 , 亚磷酸 H_3PO_3 ,

焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，多聚磷酸 $(\text{H}_3\text{PO}_4)_n$ 和四聚偏磷酸 $(\text{HPO}_3)_4$ 。

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 与游离酸反应可以制得碱式盐。铝有许多含有 M^+ , M^{2+} 离子(即碱金属或碱土金属)的复盐。少数硫代磷酸盐及砷的含氧酸盐也已有报道。在这些化合物中重要的有磷酸铝(自然界存在着无水 AlPO_4 及其水合物)和绿松石(turquoise) $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。后者的结构已经被测定。由于铜的含量不同，它的颜色由天蓝→浅绿→蓝→苹果绿。它具有腊状光泽，在薄边处呈半透明状，密度为 $2.6\text{--}2.8\text{g/cm}^3$ 。

在这个领域中，最近的工作集中在具有 Al-O-P 键的多聚化合物方面，这可能是由于它们可做阻燃剂和稳定剂，或者把兴趣集中在磷酸铝、亚磷酸铝，焦磷酸铝的配位离子上。

2.13.1 亚磷酸铝

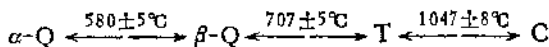
将铝盐溶液与 50% 次磷酸，在 $80\text{--}90^\circ\text{C}$ 下加热一小时，可缓慢沉淀出结晶状的无水次磷酸铝 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ 。

通过亚磷酸铵与铝盐水溶液反应可制得亚磷酸铝。

2.13.2 磷酸铝

将中性铝盐溶液加入碱金属的磷酸盐中可得到胶状磷酸铝 $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。将铝酸钠溶液用浓磷酸酸化，在密封管中加热 (250°C) 几个小时，可得到结晶状的 $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。它难溶于水 ($K_{sp} = 3.87 \times 10^{-24}$, 25°C)，微溶于浓盐酸和浓硝酸中，其熔点为 $1850 \pm 50^\circ\text{C}$ ， $d(23^\circ\text{C}) = 2.56\text{g/cm}^3$ 。已经制备出几种水合磷酸铝，并用红外光谱、X 射线和热分析法进行了鉴定。据报道有人用商品 $\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ 制备出了抗氟化氢腐蚀的拉曼样品池(Raman cell)。

AlPO_4 与石英是类质同晶。石英中的硅可被 Al 与 P 取代 ($\text{Al} + \text{P}$ 与 2Si 是等电子体)。和石英一样， AlPO_4 在室温到 1200°C 范围内有四种稳定的结晶形式，它们相似于 α -石英(Q)、 β -石英(Q)、磷石英(T)和方英石(C)



磷石英相和方石英相在 $93 \pm 5^\circ$ 和 $215 \pm 5^\circ$ 有介稳平衡。磷铝矿 (α) 的热力学数据是 $\Delta H_f^\circ = -414.4$ $\Delta G_f^\circ = -1601.2$ kJ/mol, $S^\circ = 21.70$, $C_p^\circ = 93.18 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$ 。人们用 X 光粉末法测定了 $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶胞大小及原子间距^[2]。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 平衡体系在 60°C 时存在有正磷酸盐 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2$) 和 $\text{AlH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 9$)。已经制备出来 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 的几种有机衍生物, 如 $\text{Al}(\text{O}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_3$, 等。

磷酸盐 $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ 和 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 在高温下都分解, 前者在 400°C 下分解为焦磷酸, 后者在 250°C 呈玻璃状, 它们在高温下产生长链多聚磷酸盐和四聚偏磷酸盐。人们已经用 X 光粉末法测定了 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 的结构。

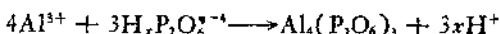
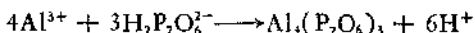
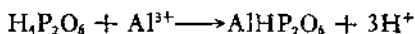
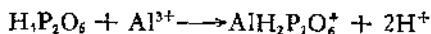
用氧化铝或三氯化铝与磷酸在 $300\text{—}500^\circ\text{C}$ 下反应, 并在此条件下结晶, 可制备出铝的二、三、多聚磷酸盐及四聚偏磷酸盐。它们在水中不溶解。当加热到 $900\text{—}1000^\circ\text{C}$ 时多聚磷酸盐转化为四聚偏磷酸盐 (熔点 $1230\text{—}1250^\circ\text{C}$)。在 1000°C 以上便逐渐失去 P_2O_5 。四聚偏磷酸铝 $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{11})_3$ 的振动光谱表明它基本上是离子结构。

磷酸铝最重要的用途是做高温粘合剂。当耐火材料用磷酸铝水溶液粘合在一起时, 即使在高温下也能持久地保持粘合的牢固性。铝的多聚磷酸盐及偏磷酸盐可用于制造玻璃、陶瓷和催化剂。

将新制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和磷酸共煮可制得碱式磷酸铝。

$(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Al}(\text{PO}_4)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 已从溶液中被分离出来。这表明水溶液中存在着 $[\text{Al}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ 。 $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Al}(\text{PO}_4)_2]$ 的各种水合物已被制备出来。并已得到 $\text{Ba}_3[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3]_2$ 。

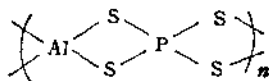
人们用电导滴定或电位滴定来研究连二磷酸及其盐与 Al^{3+} 的反应。已证实 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 与 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 或 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ 存在着下列一系列反应^[3]:



用核磁共振谱 (^{27}Al 、 ^1H 、 ^{31}P 、 ^{19}F 等) 研究铝的溶液化学, 可提供关于铝配合物的重要信息。 Al^{3+} 在磷酸溶液中的核磁共振谱, 特别是在低温下 ^{31}P 的数据表明, 该溶液中含有质点: (i) 与未解离的酸形成的 $[\text{AlH}_2\text{PO}_4]^{3+}$; (ii) $[\text{AlH}_2\text{PO}_4]^{2+}$ 与 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]^+$ 可交换; (iii) $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ ($n \geq 2$), 但未解离酸的状态是不清楚的^[2]。

2.13.3 硫代磷酸铝

在 650°C 下, 在硫的气氛下加热 AlP 可得到 AlPS_4 。它是一种白色针状或片状物, 在空气中非常易潮解和分解, 并能放出 H_2S , 同时具有与 SiS_2 相似的链。



据报道将 Al-P-S 混合物在密封管中反应可制得 $\text{Al}_2\text{P}_2\text{S}_7$, $\text{Al}_2\text{P}_3\text{S}_9$ 和 $\text{Al}_3\text{P}_3\text{S}_6$ 。

2.13.4 亚砷酸铝和砷酸铝

将酸化的 $\text{K}_2\text{As}_2\text{O}_7$ 加入冷的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 饱和溶液中可沉淀出 AlAsO_3 , 它在酸、碱中都溶解。由 Al_2O_3 在 As_2O_5 的水溶液中可结晶出铝的正砷酸盐 $\text{AlAsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_3(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。还可以得到其它水合物。将 NaNO_2 与 H_3AsO_4 溶液或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 K_2HAsO_4 溶液在密封管中于 250°C 下长时间加热, 可得到六角的 AlAsO_4 。与 AlPO_4 一样, 它也是石英的同晶物, 是单斜晶体, 在高压下是金红石型多晶。铝的焦砷酸盐也已被制得。

2.14 硫、硒、碲的含氧酸盐

2.14.1 溶剂化的 Al^{3+} 离子

近期的研究工作表明可用物理测试手段探测金属离子内界配位的溶剂分子的数目。核磁共振谱 (n. m. r) 已广泛地应用于研究 Al^{3+} 在溶液中的行为, 主要的工作集中在 Al^{3+} 在 AlL_4^{3+} ($\text{L} =$ 氧原子做为配位原子的配位体) 的配位情况。

在低温下浓盐酸中, 由于体相水与结合水之间的质子交换所引起的水位移的交换微扰是可以忽略的, 因此可利用体相水与结合水之间化学位移的差别来估计铝的溶剂化数目。用早期的文献数据, 并对水化水的化学位移 (δ) 进行校正, 在 5°C 下所得到的 Al 的配位数近于 6, 这与低温下得到的积分值是一致的。这个结果否定了以前由计算得出的配位数为 13 的结论。在混合溶剂: H_2O -dmso、 H_2O -tmso 或 H_2O -THF ($\text{dmso} = \text{Me}_2\text{SO}$, $\text{tmso} = (\text{CH}_3)_3\text{SO}$) 中含有 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 和作为惰性稀释剂的丙酮, 在低温下质子交换是慢的, 于是体相水与结合水的信号就可以分开了, 直接积分可给出最临近配位层内的水分子数目, 以及在某些情况下

与 Al^{3+} 接触,这与 n. m. r. 的实验结果是一致的。

已经发现用 ^{13}C n. m. r. 谱可以将 dmso 溶液中的结合溶剂和游离溶剂区分开来,因此可以用 ^{13}C 的 n. m. r. 代替 ^1H 的 n. m. r. 来研究溶剂化层。据知应用电导法可以测定在 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3\text{-H}_2\text{O-HClO}_4$ 体系中 Al^{3+} 的溶剂的数目。

现在人们有理由确认 Al^{3+} 在水和有机溶剂(除去醇)中的配位数是6,人们的兴趣已集中在体相与结合溶剂质点间的交换机理方面。有人已经测定了 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 与 H_2O 的质子交换速率,得知这种质子交换比全部水分子之间的交换还要多。这种质子交换的动力学是复杂的, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的酸式离解和 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$ 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 与二个或更多个水分子之间的反应都牵连在一起。Takahashi 用 n. m. r. 进行了类似的研究。他认为质子交换有三种方式: (i) H^+ 由 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 转移到 H_2O 上; (ii) 借助于 H_2O , H^+ 由 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 转移到 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ 上; (iii) 在 Al^{3+} 和 H^+ 的溶剂化层之间 H_2O 的交换。相对于 (ii) (iii) 的反应, (i) 的速度可以忽略。在 Al^{3+} 的水及 dmso 溶液中,当水的摩尔比小于0.75时,体相与结合的 dmso 分子直接交换;而当水是高浓度时,则进行间接交换,包括 dmso 被水取代随后 H_2O 又被 dmso 取代。 $\text{Al}(\text{dmt})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{dmso})_6^{3+}$ 和 $\text{Al}(\text{tmp})_6^{3+}$ 的活化能和频率因子是很相似的。

人们已用 n. m. r. 法及X射线法对含 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 八面体的固体如 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{RuCl}_6]4\text{H}_2\text{O}$ 等进行了研究。从X射线法得知 Al^{3+} 占据在变形的八面体中心, Al-O 的平均距离为 $1.880(4)\text{\AA}$ 。

2.14.2 亚硫酸铝

将新制备的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解在 SO_2 水溶液中,在不同的压力和温度下,可产生水化物沉淀 $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_3$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_3$ 。但并不存在 $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ 。

2.14.3 硫酸铝

硫酸铝是最有价值的铝盐,大量用于做净水剂和造纸充填剂,还有许多其它用途。关于硫酸铝的物理和化学性质以及在工业上的应用已有不少文章进行了总结。用20—50%的热硫酸来煮铝矾土或粘土可制备商业用的硫酸铝。当蒸发和除去固体沉淀之后,在正常情况下可以得到 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 。用拜耳法所得到的

纯氧化铝水合物代替铝矾土可得到不含铁的硫酸铝。人们已经介绍了许多水合的碱式和酸式盐,对水溶液中溶解度的研究表明硫酸铝有各种水合物 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 27, 18$ 或 16 (最后一个可在 -19 到 95° 范围内结晶)。

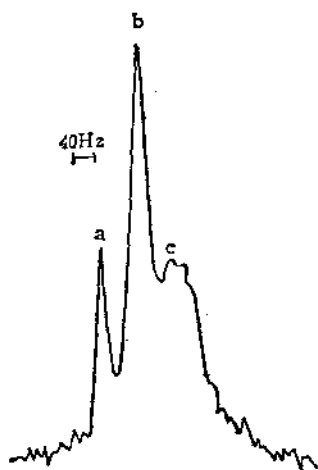


图 7.6 含有大大过量硫酸的硫酸铝溶液的 ^{27}Al 的 n.m.r 谱 a. $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; b. 可能是 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4)^{2+}$; c. 含有配位硫酸的配位离子。

近年来有人用 ^{27}Al 的 n.m.r. 法对硫酸铝水溶液进行了深入的研究,证明在铝的八面体配合物中含有配位的 SO_4^{2-} , 图 7.6 表明,除了在 3.3ppm 处有 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的共振峰外,还存在着质点 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{SO}_4)_x^{(3-2x)+}$ (x 可能是 1), 在强磁场出现的共振峰可能是由 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{H}_2\text{SO}_4)^{3+}$ 质点

引起的。以前的工作曾检出有二聚物 $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ 的存在。这表明在硫酸铝溶液中有着复杂的平衡。因此有人认为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中 x 值是值得考虑的。有人已经做了 $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$ 体系的 n.m.r. 谱。按照 IR 的数据在浓溶液或惰性盐存在的情况下, SO_4^{2-} 以单配位基形式与 Al^{3+} 配位^[2]。

硫酸铝在高温下(大约 150°C) 水解,大部分的产物是

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。明矾石 $\text{K}_2[\text{Al}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_2]$ 晶格中的 K^+ 被 H_3O^+ 取代就成为该化合物。在 100°C 以上其它的水解产物也有文献介绍。将铝溶解在硫酸中可得到碱式盐 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ，在这一化合物中 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ 与硫酸根和水分子以氢键相联。当硫酸铝水溶液（或其它铝盐）用碱处理时则发生缩合反应，这一反应是通过一系列碱式多核的铝阳离子进行的。用质谱分析无水硫酸铝热分解的最初产物为 SO_2 、 O_2 ，最终产物是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。关于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的热分解产物说法不一。有两位作者用的都是 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ，他们都认为中间产物有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ；而有一位作者则认为还有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 生成。非明矾石型的复盐如 $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ （熔点 675°C ）是很少的。

用 MHSO_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 与 NOAlCl_4 在 $75\text{—}200^\circ\text{C}$ 反应可得碱金属二氯硫酸铝 $\text{MAlCl}_2\text{SO}_4$ 。

2.14.4 矾

“矾”一般是指复盐 $\text{M}^I\text{M}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ （矾也有类似的复盐）。它们具有相同的结构，例如钠矾 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，铁矾 $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和铬矾 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。在矾中 6 个水分子以八面体形式配位于 M^{III} 的周围，而另外 6 个 H_2O 则将这些离子与硫酸根连接起来。虽然矾在外观上具有相同的对称性（空间群 $P6_3$ ），但仍然可以把它们分为三组（ α ， β ， γ ），因为它们的内部结构稍有差别。这是由于一价正离子大小不同引起的。 Li^+ 比 K^+ 小很多不能形成稳定的复盐；另一方面镧系元素 M^{III} 的半径大也不能形成矾。 Ti ， V ， Cr ， Mn ， Co ， Ga ， In ， Rh ， Ir 可以成矾。 $\text{Na}(\gamma)$ ， $\text{K}(\alpha)$ ， $\text{Cs}(\beta)$ 矾的存在说明矾有三种形式（ α ， β ， γ ）。有的文献详细地介绍了一些矾的结构，多晶型，密度，晶体常数，介电常数，弹性系数，热膨胀系数和热弹性系数。

在矾中 M^+ 可被 N_2H_5^+ 、 NH_4OH^+ 或 $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_3^+$ 取代但不能被更大的烷基铵离子取代。在“假矾” $\text{M}^{II}\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

中 M^{2+} 取代了矾中两个 M^+ ，但它们的结构与矾是不同的。

可利用 IR 对矾进行较深入的研究。在 $M^I M^{III}(SO_4)_2$ 中， M^{III} 对振动频率的影响比 M^I 要大。 $T_{2g}(S-O)$ 和 $T_{2g}(O-S-O)$ 的分离说明铝与硫酸根之间的键有一些共价键的性质。IR 光谱还指出在 $NaAl(SO_4)_2$ 矾中， SO_4^{2-} 具有 C_{2v} 或更低的对称性，而其余部分具有 C_{3v} 对称性。比较 α 矾 $M^I[Al(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$ ($M^I = K, NH_4^+, Rb$) 在 300K 和 100K 的红外光谱发现有 $\nu_2(SO_4^{2-})$ 谱带出现，证明了 SO_4^{2-} 的变形。钾矾在 100K 时有四条谱带：2870, 2980, 3145, 3230 cm^{-1} 。有人认为这是由于 H_2O 变形引起的，有人则认为这是氢键引起的。关于 $Al(H_2O)_6^{3+}$ 骨架结构的存在，意见是一致的，有的文献认为在 880, 840 和 730 cm^{-1} 处出现谱带是由于化合物 $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 有 OH 桥的缘故^[7]。

$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ 热分解的情况，文献报道是相互矛盾的。有人认为 120℃ 脱水变为无水盐，高于 800℃ 复分解则放出 SO_3 ，剩下 K_2SO_4 和 Al_2O_3 。也有人认为在 120℃, 230℃, 320℃ 分别失去 4, 6, 2 个水。还有人认为 780℃ 下复分解产物是 K_2SO_4 , $\gamma-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$ 和 $3K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ 。此外有人说在 700—900℃ 时于空气中加热得到 K_2SO_4 和 $\gamma-Al_2O_3$ 。 $(NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ 加热依次失去 21, 24 个水。

纯铝钾矾的质子弛豫时间很长，因此它有希望做为存储极化的晶体。在广泛温度范围内已经测定过许多矾的 ^1H , ^{27}Al n. m. r. 谱。有些矾的溶解热和生成热的测定工作也已进行。 $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ 的 $\Delta H_{\text{溶解}} = -2472.7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f = -5938.8 \text{ kJ/mol}$ 。

矿物钠明矾的单晶是 $NaAl(SO_4)_2 \cdot 11H_2O$ ，空间群是 C_{2v} ，含有独立的 $Al(H_2O)_6^{3+}$ ，Al-O 平均距离为 1.878 Å。根据 X 光数据人们已经讨论了在 $NaAl(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n=12$, 苏打矾； $n=11$, 钠明矾； $n=6$, 斜钠明矾) 体系内的结构转变。

人们对矾和其他硫酸盐配合物感兴趣是由于它们可以作为磁性离子的主体晶体。利用在 M^{3+} 和 M^{2+} 存在下生长的硫酸盐配

合物单晶 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，可以测定在已知对称性的晶格上金属离子的极化光谱或电子自旋共振谱 (e. s. r)。利用这种掺杂的单晶方法可以测定晶体中过渡金属的电子能级。

2.14.5 其他硫的含氧酸铝盐

将 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的醚溶液和 AlH_3 或 LiAlH_4 混合可合成硫代硫酸盐 $\text{Al}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ 或 $\text{LiAl}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ 。钡盐与硫酸铝进行复分解反应可制备连二硫酸盐 $\text{Al}_2(\text{S}_2\text{O}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和连四硫酸盐 $\text{Al}_2(\text{S}_4\text{O}_6)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。铝与有关的游离酸反应可制中性的或碱式氨基磺酸盐。

2.14.6 铝和其他的含氧酸盐

用碱金属亚硒酸盐与其他铝盐水溶液反应可沉淀出碱式亚硒酸铝，但用 SeO_2 与铝盐反应则碱式盐就变为中性亚硒酸盐 $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。这种亚硒酸盐加热时先分解为三水合物，然后分解为 Al_2O_3 和 SeO_2 。有几种酸式盐在 1900 年以前就被制备出来了。

氢氧化铝与稍过量的硒酸反应很容易制备纯的 $\text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 。它的溶解度和一般性质与相应的硫酸盐很相似。例如它也生成许多碱式盐及矾型复盐。 $\text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 的热重分析表明它在 $350-400^\circ\text{C}$ 时变为无水盐，同时 $\text{Se}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Se}^{\text{IV}}$ 。用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 H_2SeO_4 反应可制备 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8][\text{SeO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，它的结构与相应的硫酸盐相同。

Berzelius 在 1834 年制得铝的碲化物和碲酸盐。将很细的粉状 Al_2O_3 和 TeO_2 ，在 $650-700^\circ\text{C}$ 下于空气中加热 20 小时，可合成出 Al_2TeO_6 ，它可用作陶瓷和油漆的颜料。

2.15 卤 氧 酸 盐

2.15.1 氯酸铝和高氯酸铝

将 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液混合可得到氯酸铝盐溶液

液,蒸发后结晶,可得到 $\text{Al}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

将 AlCl_3 和 AgClO_4 的有机溶液(如甲醇或苯)混合可制备无水的高氯酸铝。在 150°C 下蒸发滤液可得到 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 。将 AlBr_3 溶解在近于 100% 的高氯酸中可得到水合盐 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 。用 30% 高氯酸热溶液溶解适量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 随后冷却至 -15°C 就可得到无色的针状 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 。这种针状物加热失水,在 178°C 时分解为 $\text{Al}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2$ 。高氯酸铝有好几种水合物 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3, 4.5, 6, 9, 15$); 在碱金属高氯酸盐存在下可分离出配合物 $\text{M}[\text{Al}(\text{ClO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$), 在这些化合物中高氯酸根是以单基方式与铝配位的。

因为高氯酸根与铝的配位倾向小,所以在研究与以氧原子作为配位原子的配位体所形成的加合物时,常用高氯酸铝作为路易斯酸。因此对具有单配位基的配位体,由 Al 与配位体的摩尔比可确定在无水配位化合物中金属离子的配位数,以及配位体的电子构型和空间构型。在下述的化合物中 Al^{3+} 大概是近于八面体形式配位: $[\text{Al}(\text{tmso})_6](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Al}(\text{tmp})_6](\text{ClO}_4)_3$, $\text{Al}[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O}) \cdot \text{NMe} \text{P}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$), $[\text{Al}(\text{pydo})_6](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{pydo} = 2\text{-吡啶}$), $[\text{Al}(\text{dmso})_6](\text{AlX}_4)_3$, $[\text{Al}(\text{dmso})_6]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_4$), $[\text{Al}(\text{dmmp})_6](\text{ClO}_4)_3$ 和 $\text{Al}(\text{POCl}_3)_6$ 。这表明裸露的 Al^{3+} 有六配位的强烈倾向,至少对氧配位原子是这样的。

因为高氯酸根与 Al^{3+} 的配位倾向小,所以可利用高氯酸铝来研究铝的水解。在 25°C 下人们测定了 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 在 1M NaClO_4 溶液中的酸度,平衡并进行了离心实验,这些实验结果都表明溶液中存在着 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 和 $\text{Al}_3(\text{OH})_3^{5+}$ 。这些质点也存在于碱式盐晶格中。

2.15.2 溴酸铝

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ 溶液进行复分解反应可制得溴酸铝,蒸发滤液可得到 $\text{Al}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 结晶。这种晶体的熔点为

62℃, 加热到 100℃ 以上可分解。

2.15.3 碘酸铝

蒸发 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_6$ (摩尔比为 1.0—1.5:1.0) 的硝酸溶液可得到原高碘酸铝 $\text{Al}(\text{IO}_6)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的立方晶体。在 130℃ 以上它分解为无水碘酸盐 $\text{Al}(\text{IO}_3)_3$ 。 AlIO_3 与 LiIO_3 可生成复盐, 利用这一性质可以从大量的 Na^+ 中分离出 Li^+ 。

2.16 铝 酸 盐

2.16.1 Al^{3+} 在溶液中的水解

关于铝盐水解的研究已经进行有一个世纪了。人们应用许多技术进行了广泛的研究, 但由于使用不同的方法往往得到相互矛盾的结论。在酸碱介质中水合质点的本性现还有许多争论。Greenwood 等人对这些问题进行了简明的总结。他们发现 ^{27}Al 的 n. m. r. 对这些溶液中质点的水解是灵敏的, 能够测出 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$, $\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}^{5+}$ 的可靠浓度, 这样就将这一问题的研究深入了一大步。

测定铝盐溶液的电势可以得到水解情况的一些信息。将碱加入到稀的铝盐溶液中一直到 Al^{3+} 与 OH^- 的摩尔比为 1:2.5 时, 溶液的 pH 改变都不大。若假定生成 $\text{Al}_n(\text{OH})_{2n}^{(n-3)+}$ 质点 ($n=2-13$), 则这一现象可以得到解释。另一方面, 在铝盐溶液中加入酸, 从测定 pH 值得到的结论是只有单核水解质点 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, 或者是单核和双核质点。而用冰点降低法则表明, 当加入碱直至 12.5 摩尔时还未有大质点生成。用八羟基喹啉萃取法证明存在有 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 和多核质点。电泳和溶解度数据表明溶液中存在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 。离心试验表明当加入碱时聚合度从 1 大约增加到 11。这与电势测定的结果是一致的, 即溶液中存在单聚物、双聚物和 Al_n 质点。用凝聚法也可以获得关于水解的信息。在铝盐溶液中使碘化银凝聚最有

效的组分是带有四个电荷的水解所得到的阳离子质点。铝酸钾、钠、锂的溶液的拉曼光谱表明在 $\text{pH} = 10.0 - 12.8$, Al^{3+} 与 OH^- 能形成络合离子, 当 $\text{pH} > 12.9$ 时有 AlO_2^- 出现; 而 $1-4\text{M}$ 铝盐的拉曼光谱表明溶液中并不存在 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$, 存在的质点是 $[(\text{OH}^-)_2\text{Al}(\text{OH}^-)_2]_n$ 。

Mesmer 和 Baco 在高温下对酸性介质的铝溶液进行了电势测定。他们发现假定在酸介质中存在着小的质点 $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_5^{3+}$ 和大的聚合物 $\text{Al}_{14}(\text{OH})_{21}^{11+}$, 则能够与测定数据相符合。但假定 $\text{Al}_3(\text{OH})_5^{3+}$ 与二聚和三聚离子在一起也能与数据相符合。Greenwood 等人测定 ^{27}Al 和 ^1H 的 n.m.r. 谱, 得到分立的 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、二聚离子 $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ 以及多聚离子 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ 的峰。即说明存在着 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 质点是比较可靠的。因为从高度水解的溶液得到的固体进行 X 光结构分析表明该固体中有 Al_{13} 质点。这一质点是由 12 个 AlO_4 四面体共边, 而它们的顶点则有规则地排列在 AlO_4 四面体周围, 溶液的 X 射线数据也证实溶液中存在这个离子。 AlCl_3 水溶液的情况比较简单, 该溶液中只存在未水解的 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和二聚离子。只有在 pH 值很高和溶液陈化之后, 才有多聚离子出现。若有弱的窄的多聚的 ^{27}Al 峰出现, 则表明含有对称的 AlO_4 四面体, 并且它是多聚物中总的 Al^{3+} 的一部分, 其余的 Al^{3+} 存在于变形的八面体中, 上述两个研究组都认为在一定范围的水解条件下, 除上述质点外还必须假定有其它质点存在, 它们可能是八聚物 $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_4^{4+}$ 和三聚物 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{3+}$ 。从 ^{27}Al 共振谱数据可以充分证明在溶液中铝大部分是以 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 二聚物和多聚物形式存在, 但中间产物 Al_{6-8} 的多聚物的存在也是肯定的。电势滴定和 ^{27}Al 的 n.m.r. 谱还证实存在少量的 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 。

2.16.2 碱金属铝酸盐

碱金属铝酸盐的结构数据比相应的碱土金属铝酸盐的数据要

少,人们已经获得了 α 和 β - Li_3AlO_4 的 X 射线数据,但它们的整个结构尚未测定出来。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3$ 结晶的空间群是 $P6_3/mmc$, 结构类似于 β - Al_2O_3 。在两个含有 Na^+ 的镜面之间相距 $15.9 \text{ \AA}$, 两个镜面之间构成类尖晶石单元,单元内氧原子是立方密堆积,间隙中有 Mg 或 Al。单元之间被许多线型的 Al-O-Al 柱所隔开。三种氧化物的理想化学式是 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, 它的主要形式是 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (β'' -氧化铝),它的结构也类似于 β - Al_2O_3 。它有三个厚度为 $11 \text{ \AA}$ 的尖晶石单元被 Al-O-Al 柱子间隔开。在含有氧原子柱的底面上 Na^+ 可以在这个面上扩散。文献中曾报道了合成 MAlOCl_2 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$)、 $\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Li_3AlO_4 、 Li_2AlO_4 、 $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)、 $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ 和铯的 β -铝酸盐的方法,并获得了它们的 X 射线谱图,但关于这些化合物的结构资料还很少。用质谱挥发法研究 $\text{LiAlO}_2(\text{s})$ 和 $\text{NaAlO}_2(\text{s})$, 表明它们可分解为气态金属、氧和 Al_2O_3 。人们已经测定了它们的反应热。已经有人证明在浓的铝酸盐溶液中存在的质点有 NaAlO_2 , $3\text{NaAlO}_2 \cdot \text{Na}_3\text{AlO}_3$ 和 $3\text{NaAlO}_2 \cdot 2\text{Na}_3\text{AlO}_3$ 。Durig 等人计算了 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的势能常数和平均振幅。有人讨论了高温下二铝酸锂的水解;在 25°C 下铝酸钾与硫酸的相互作用; $\text{Rb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 的化学性质;铝酸盐溶液的复分解反应;混合的碳酸盐和铝酸盐的热分解。用 Mössbauer 谱研究了 ^{57}Fe 在铝酸盐中的行为。

水泥化学与碱金属的碳酸铝盐的一些性质密切相关,因此研究这些盐的性质是很重要的。尽管人们对这些盐进行了一些红外光谱的研究,例如得知 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($m=2, 3, 4$) 以及含 K^+ , Rb^+ 的铝酸盐在 $470-492\text{cm}^{-1}$ 处有相应于 $\nu(\text{AlO}_4)$ 的吸收峰。但有关它们的结构数据仍然少见。在含有 H_2O 与 Al_2O_3 的摩尔比大于 2 的化合物中有非化学键的水存在,也可能存在变形的 $\text{CO}_3^{2-}(\text{C}_{2v})$ 。 $\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在 $504-516\text{cm}^{-1}$ 处有一很强的红外光谱,这可能是由于八面体配位的 $\nu(\text{Al-O})$ 引起的。这些化合物可能含有

$\text{MAlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$, $\text{NH}_4[\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 n. m. r. 谱与化学式 $\text{NH}_4[\text{Al}(\text{OOH})\text{HCO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 是相一致的。尖晶石型铝酸锂 LiAl_2O_3 已应用于作为光学研究的基质晶格及 $^{57}\text{Fe}^{3+}$ Mössbauer 谱的研究。

2.16.3 碱土金属铝酸盐

(1) 铝酸钡

比较早的文献已经总结了混合金属氧化物体系 $\text{B}_x\text{A}_y\text{H}_z$ ($\text{B} = \text{BaO}$, $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$) 的合成方法。并指出了水合分子的确数数目。除了 $\beta\text{-BAH}_2$ 和新的五(或六)水合物外,以前知道的所有的铝酸钡均已被制备出来。Dent-Glascoer 等人对铝酸钡的结构资料进行了总结,列于表 7.15 中。

表 7.15 铝酸钡水合物的结构数据

化 学 式	空间群	结 构 的 简 明 描 述
$2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	<i>P1</i>	双核阳离子 $\text{Al}_2(\text{OH})_{10}^{4+}$ 和 Ba^{2+} 阳离子, 铝的配位多面体是变形的八面体, 化合物是 $\text{Ba}_2[\text{Al}_2(\text{OH})_{10}]$
$\text{Ba}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	<i>1a3d</i>	在变形的八面体中 Al 被六个 OH^- 所围绕, Ba 周围有八个 OH^- , 已经获得其红外光谱, 钡类似于水合石榴石
$\alpha\text{-BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Pbca</i>	配位阴离子 $[\text{AlO}(\text{OH})_7]_{\infty}^{4-}$, $\text{AlO}_2(\text{OH})_2$ 四面体通过共角形成螺旋形单链, 化合物是 $\alpha\text{-Ba}[\text{AlO}(\text{OH})_7]_2$
$\alpha\text{-BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>P1</i>	四个共边的八面体形成簇状物, 这四个八面体的化学式是 $[\text{Al}_4(\text{OH})_{16}]^{4+}$, 它们通过 Ba^{2+} 和氢键联结在一起
$\gamma\text{-BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Fdd2</i>	四面体共顶角形成了链, 链的组成是 $[\text{AlO}(\text{OH})_7]_{\infty}^{4-}$, 化学式是 $\gamma\text{-Ba}[\text{AlO}(\text{OH})_7]_2$
$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>Pm3m</i>	红外光谱中有 OH 的伸缩振动和 H_2O 的弯曲振动也就是表明存在有缩合的 AlO_4 四面体

表 7.15 表明在铝酸盐中随着氧与铝的比例下降, 多面体缩合程度增加, 这个过程一直进行到铝的配位数由 6 到 4。图 7.7 可以更

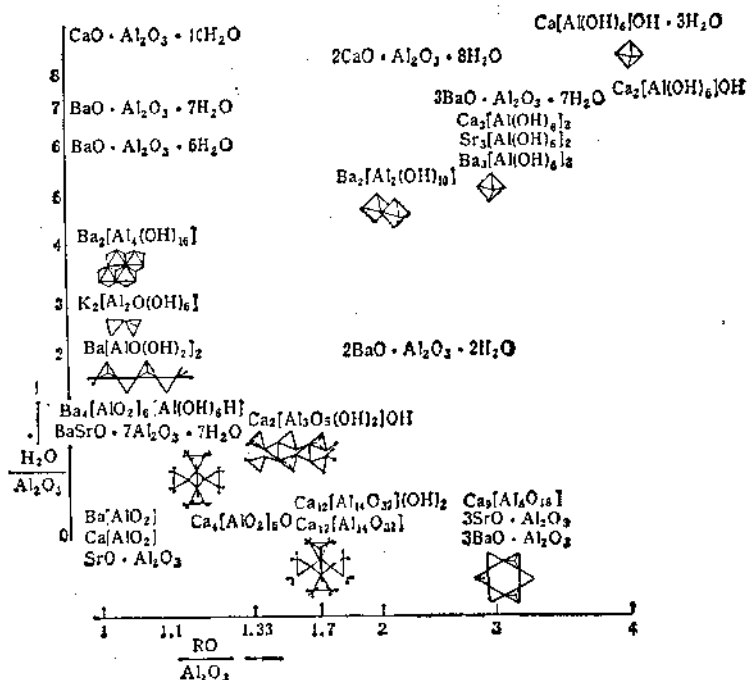


图 7.7 RO-Al₂O₃-H₂O 体系的化合物, R = Ca, Sr, Ba
K₂[Al₂O(OH)₆] 并不是碱土铝酸盐, 但考虑到完整性还是列入图中; 在方括号内的阴离子是经 X 光结构分析的结构式; 非完整的四面体表明共用顶角形成了无限的链, 也就是说 Ca₂[Al₃O₅·(OH)₂]OH 的阴离子是层状结构。

精确地说明这一结论。虽然对铝酸盐溶液的本性还未能了解的十分清楚, 但可以指出当 B₂AH₆, B₂AH₅, BAH₄ 依次从溶液中结晶出来时, 溶液的 pH 值是下降的。因此在强碱性溶液中 Al(OH)₄³⁻ 是可以存在的; 与此相反, 在 pH 值很低时则缩合成团, 最后变成 Al(OH)₃ 沉淀。

有人用 BaCO₃ 与 Al₂O₃ 在电炉中 (1250—1450℃) 反应合成了 BaO · Al₂O₃、3BaO · Al₂O₃、BaO · 6Al₂O₃。已经测得它们的反应活化能、热容和焓。3BaO · Al₂O₃·(6—7)H₂O 在甲醇中极易溶解。红外光谱表明在这种化合物中存在着单个的 Al(OH)₄³⁻,

由X光数据可以认为还存在着游离的 OH^- 。

(2) 铝酸钙和镁

对含有 Al_2O_3 和 CaO 的混合氧化物人们已经研究了一百多年。这些化合物被广泛应用在水泥和陶瓷工业中。图 7.8 中 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体的空间群是 C_{2v} ，骨架由在链中的 AlO_4 四面体组成。它与 SrAl_2O_7 同晶。将正交晶系的 $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脱水可得到四钙铝酸盐 $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ，它的空间群是 $I\bar{4}3m$ ，由 AlO_4 四面体构成。这些四面体通过共顶角形成无限的网状结构 $(\text{AlO}_2)_2^-$ 。正确的表达式应为 $2[\text{Ca}(\text{Al}_2\text{O}_4)_2\text{O}] \cdot 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （空间群 $I\bar{4}3d$ ）的准确强度数据表明在该结构中存在共顶角的 AlO_4 四面体，还有某些 7 配位的 Ca^{2+} 。按照 X 光显微照像分析，在 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ， $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中 Al^{3+} 是四配位的，但在 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 中 Al^{3+} 有 4, 6 两种配位。这一结论与用 IR 导出的结果有些不同。二钙铝酸盐 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 是正交的体心结构，与 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 是同晶形。

(3) 尖晶石型

最初尖晶石这个名词专门指 MgAl_2O_4 。现在则用来描述具有同样结构型式的化合物。镁铝尖晶石仍然是重要的研究课题。通常把它作为已知对称性的基本晶格来研究杂质离子的电子结构和光谱。有人用 ^{27}Al 的 n. m. r. 和 ^{57}Fe 的 Mössbauer 谱测定了尖晶石的电场梯度。对于尖晶石单晶的生长技术人们也进行了研讨。关于尖晶石阳离子的分布，氧的作用，有序度，非计量化合物 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN}$ 以及 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的热分解也都有报道。另外，人们曾用 X 光衍射法测定了部分二价阳离子在 NiAl_2O_4 、 CuAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 中的四面体位置。

2.16.4 希土和其他铝酸盐

在 Al_2O_3 中掺杂 Nd^{3+} 可以做固体激光器。这个事实使人们对希土氧化物——氧化铝体系又重新产生了兴趣。早期相图显

示的化合物有 $3\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (石榴石结构), $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (钙钛矿结构)以及 $2\text{M}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} =$ 希土阳离子). 对 $2\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的X射线研究表明它是单斜晶体, 铝是四面体配位, Eu^{3+} 占据在 6, 7 配位的位置上. 化合物 $2\text{M}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 是同晶型的. 由 GdAlO_3 的极化红外反射光谱 ($100-1200\text{ cm}^{-1}$) 设想它的空间群是 $Pnma (D_{2h}^{14})$. 含有杂质 Nd^{3+} 的 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ 晶体的 e. s. r.、荧光光谱以及吸收光谱都表明有 4 和 6 配位的铝. 熔融碱土金属氧化物, 希土氧化物和氧化铝的混合物可以得到混合氧化物 $\text{CaD}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ 和 $\text{SrD}_2\text{Al}_2\text{O}_7$. 在一般条件下可以合成含有 Y 和 Gd 的二元铝酸盐. 利用 Al-O-Al 键的弯曲和伸缩振动带可以对后者进行研究和鉴定. 高压下合成的单晶 MAIO_3 ($\text{M} = \text{D}_2 \rightarrow \text{Lu}$), 用X射线法进行鉴定表明从 Sm 到 Lu, a, c 轴变短, b 轴变长. 一个轴变长可能是由于从 La 到 Gd 配位数在逐渐变化.

$\text{Bi}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ 的X射线分析显示出 $\text{Bi}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Bi}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ 同反铁磁性的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ 的结构极为相似. 有人在低温下测定了希土石榴石型化合物 $\text{Gd}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的 ^{27}Al 的 n. m. r. 用以研究精细的相互作用以及温度对晶体场梯度的依赖关系.

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, H. J. Emel'evs, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1 Pergamon Press (1973).
- [2] M. F. Lappert, "Inorganic Chemistry Series Two", Vol. 1 Butterworths University Park Press (1975).
- [3] A. F. Wells "Structural Inorganic Chemistry", 4th ed, Clarendon Press (1975).
- [4] 天津大学有机化学教研室编,《有机化学》(1979).
- [5] H. Remy, "Treatise on Inorganic Chemistry" Vol. 1 Elsevier Publishing Company (1956).
- [6] 朱洪法,《催化剂载体》,化学工业出版社(1980).
- [7] 唐有祺,《结晶化学》,高等教育出版社(1957).
- [8] 张明海,张曼清,石油炼制, 11, 56 (1979).
- [9] J. Beretka, M. J. Ridge, JCSA, 12, 2106 (1967).
- [10] Akitt, J. W., Greenwood, N. N., Khandelwal, B. L., and Lester, G. D., J. C. S., Dalton trans., 604 (1972).

7.3 有机铝化合物

有机铝化学的范围很广泛。铝能以 σ 键与有机基团相连, 形成中性衍生物 R_nAlX_{3-n} ($n = 1, 2, 3$; $X = H, F, Cl, Br, I, OR, O_2CR, OSiR_3, O_2PR_2, OSPR_2, S_2PR_2, SR, NR_2, NCR_2, N_3, PR_2, AsR_2, CN, SCN$ 等; $R =$ 烷基、芳基、不饱和烃基等) 及配位阴离子 $M^+AlR_nX_{4-n}^-$ ($n = 1, 2, 3, 4$; $X =$ 卤素、 H 、 OR 等)。它也能与某些烯烃形成弱的 π 配合物。

虽然人们知道有机铝化合物已有一百多年的历史, 但在早期很少引入重视。只有在 1950 年左右 K. Ziegler 及其同事的两个发现之后, 有机铝化合物才具有了实际生产意义。

K. Ziegler 的两个发现: 一是用金属铝、烯烃和氢能直接合成三烷基铝; 二是把烷基铝化合物加到烯烃中, 能生成 $C-C$ 键。后者是开辟高分子新领域的关键。

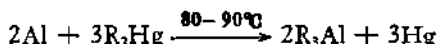
在工业上, 有机铝化合物主要用于烯烃的聚合作用。它是烯烃定向聚合反应的 Ziegler-Natta 催化剂的必要组分。它也用于制造长链醇(大约 14 个碳的醇), 用于制造去垢剂以及用于由丙烯制造异戊二烯(合成橡胶的原料)。它们也可用作还原剂和烷基化剂。例如由三乙基铝电解合成四乙基铝等。

有机铝化学在不少书刊上曾作过介绍。1972 年出版了有机铝化合物的专著《Organoaluminium Compounds》, 概括了 1971 年前的主要的有关文献。1972 年后每年出版的《Organometallic Chemistry》有前一年的有关文献的综述。

3.1 有机铝化合物的一般制备方法

烷基铝的制备有多种方法。在实验室中, 一般是通过金属铝

和烷基汞反应制备三烷基铝:



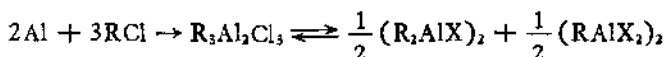
工业上有两种主要的合成方法,这两种方法都是以金属铝为原料.一种是用金属铝与卤代烷反应制备有机铝卤化物;另一种是由金属铝与烯烃和氢直接合成三烷基铝或氢化二烷基铝.

铝与卤代烷反应的产物是倍半卤化烷基铝:

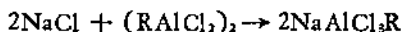


反应是放热的,一般是在无溶剂或在惰性的烃类溶剂中进行.只有有限的有机铝化合物可用此反应制得.例如铝与氯甲烷、氯乙烷反应较容易,与氯苯反应较困难.反应中卤代烷可用氯代烷、溴代烷或碘代烷.它们的反应性按 $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$ 顺序降低.反应开始一般较慢,为加快金属铝活化,可加入三卤化铝、三烷基铝或结晶碘,有利于反应的起动.

倍半卤化烷基铝对空气敏感,它在室温下是液体,但无敏锐的沸点,在加热时发生歧化反应.所以反应产物很可能不是单一的倍半卤化烷基铝 $\text{R}_3\text{Al}_2\text{X}_3$,而是以二聚的 $(\text{R}_2\text{AlX})_2$ 和 $(\text{RAlX}_2)_2$ 的混合物存在:



反应产物 $(\text{R}_2\text{AlX})_2$ 和 $(\text{RAlX}_2)_2$ 如果沸点差别较大,可用分馏法分离.如果反应产物要求是单卤化物 $(\text{R}_2\text{AlCl})_2$,可将 NaCl 加到反应混合物中,使 $(\text{RAlCl}_2)_2$ 变为 NaAlCl_2R ,然后减压蒸馏,可得纯的 $(\text{R}_2\text{AlCl})_2$.



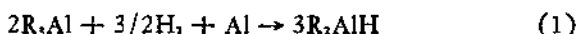
如果需要三烷基铝或三芳基铝 R_3Al ,可以用金属钠作还原剂与 $(\text{R}_2\text{AlCl})_2$ 反应而得.例如:



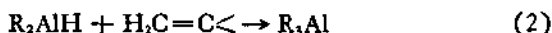
合成有机铝化合物的另一个重要方法是直接合成法或称 Ziegler 合成法.即由金属铝与烯烃和氢在压力下合成三烷基铝或

氢化二烷基铝。这是工业上制造三乙基铝、三丙基铝、三异丁基铝及氢化二异丁基铝等化合物的重要途径。

铝和氢直接反应不容易生成 AlH_3 。但活化的铝在预先制备好的三烷基铝存在下能吸收氢：



生成的氢化二烷基铝又按 Марковников 规则的方向加到烯烃中：

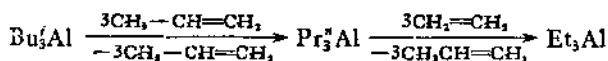


总的反应式：



反应 (1) 和 (2) 能够分开进行 (两步操作) 或同时进行 (一步操作)。选择哪一种操作是由控制副反应的需要决定的。例如两步合成操作对三乙基铝的制备是主要的，而三异丁基铝则采用一步合成为宜。两步合成开始要加入大量的三烷基铝，而一步合成开始仅需要使金属铝活化的三烷基铝。三异丁基铝是用铝与活化剂 (Bu_3Al)，加入液体异丁烯 $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 和氢，在 200atm，80—110° 一步反应来制得的。

由三异丁基铝 Bu_3Al 为原料，用烯烃置换法，能够制备其它的三烷基化物 (Me_3Al 除外)：



3.2 有机铝化合物的特性

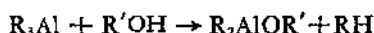
有机铝化合物的大多数化学性质都是以有机铝单体的 Lewis 酸性为依据的。它的 Lewis 酸性是与铝原子有构成电子八隅体的倾向直接有关的。三烷基铝的配合性很强。它与中性的 Lewis 碱例如醚可生成 1:1 的醚合物 $\text{R}_3\text{Al} \cdot \text{OEt}_2$ 。三甲基铝乙醚合物 $\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{OEt}_2$ ，沸点 68°C/2000Pa；三乙基铝乙醚合物 $\text{Et}_3\text{Al} \cdot \text{OEt}_2$ ，沸点 112°C/1600Pa。三甲基铝同三甲胺或三甲膦都能络合，它们同铝的络合强度有如下次序：



三烷基铝可与阴离子生成有机铝配位阴离子，例如 AlEt_3Cl^- 。有机铝化合物比硼、镓或铟的有机衍生物的 Lewis 酸性强。铝化合物形成配合物比硼化合物空间阻碍小（铝配位四面体共价半径为 $1.26 \text{ \AA}$ ，硼为 $0.88 \text{ \AA}$ ）。

有机铝化合物容易自身缔合，也是由于其 Lewis 酸性。有机铝的醇盐、胺化物、硫醇盐、膦化物、卤化物等大多数是以二聚或齐聚（即低聚）为特征的。这是由于 Lewis 酸的铝中心原子与电负性大的原子的孤对电子结合的结果。而在二聚的三烷基铝及齐聚的氢化烷基铝中，则形成了缺电子的桥键。这情况类似于二硼烷 B_2H_6 。在三烷基铝或三芳基铝 R_3Al 中，除非 R 基团太大而不允许形成桥键外，通常都是以含缺电子桥键的二聚体 $\text{R}_2\text{AlR}_2\text{AlR}_2$ 存在。

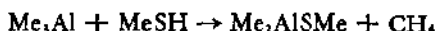
有机铝化合物有许多容易进行的反应，都是先由 Lewis 碱与铝中心原子配位，随后 $\text{Al}-\text{C}$ 键断裂，发生质子转移。例如三烷基铝与醇反应，得到有机铝醇盐：



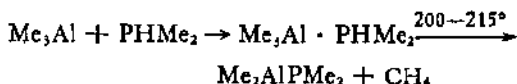
与氨或一级、二级胺反应得到有机铝胺化物：



与硫醇反应得到有机铝硫醇盐：



与膦反应得到有机铝膦化物：



三烷基铝对氧化剂（包括分子氧）有高的反应性，而三芳基铝对氧的反应性较低。缔合较弱的化合物反应性较高，而缔合较强的化合物反应性则大大降低。

3.3 三烷基铝和三芳基铝及其反应

3.3.1 三烷基铝的物理性质

三烷基铝化合物几乎都是无色液体或低熔点的固体。因为它们对空气中的氧和水非常敏感，所以必须保存在惰性气体中。较轻的三烷基铝暴露在空气中易自燃，使用时必须严格遵守安全规则。

一些简单的三烷基铝的物理性质见表 7.16。

表 7.16 简单的三烷基铝的物理性质^[2]

单体分子式	熔点(°C)	沸点 (°C/Pa)	密度 (g/cm ³ , 25°C)
Me ₃ Al	+15	126/1.0×10 ³ , 25/1.6×10 ²	0.748
Et ₃ Al	+45.5 ¹⁾ , -46.8 ¹⁾	194/1.01×10 ³ , 100/1.73×10 ² 68-70/2.67×10 ²	0.832
n-Pr ₃ Al	-60, -84	110/1.33×10 ³ , 56/26.7	0.821
i-Pr ₃ Al	+2	44-46/2.67×10 ²	
n-Bu ₃ Al	-27	120/2.67×10 ²	0.816(30°C)
i-Bu ₃ Al	+6	86/1.33×10 ³	0.781
t-Bu ₃ Al		20/0.133	

¹⁾ 双晶的

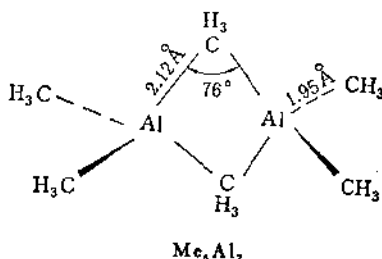
表中许多数据并不是特别精确的。这是由于三烷基铝的反应性——热分解为氢化烷基铝以及易与烯烃反应之故。例如，三乙基铝中含有少量的氢化乙基铝以及二乙基丁基铝等杂质。

由表可见，三烷基铝的沸点不是随烷基大小的增加而逐渐减小的。这是由于烷基大小也影响缔合程度。正烷基衍生物(Et₃Al)₂、(PrⁿAl)₂、(Bu₃Al)₂在室温下都是二聚体，而分支链烷基铝例如 Pr₃Al、Bu₃Al 和 (Me₃C-CH₂)₃Al 则表现出较小的缔合倾向。

3.3.2 三甲基铝

三甲基铝 Me₃Al₂ 在室温下是清澈而易流动的液体。它在空

气中能自燃，遇水发生爆炸式分解(分解为甲烷及氢氧化铝)。它可在 1 大气压下蒸馏而无变化(较高级的烷基铝易失去烯烃形成氢化物)。它在溶液甚至在蒸气相中都缔合为二聚体。其结构是通过甲基桥把两个铝原子连在二聚体中，所形成的四元环是对称的。原子间距离为 Al—C (末端) 1.95 Å；Al—C (桥上) 2.12 Å；Al···Al 2.61 Å；桥角 Al—C—Al 76°。



在低压 (4.0 KPa) 215°C 时，三甲基铝蒸气主要是以单体存在。用电子衍射法测定和 Raman 光谱分析证明单体 Me_3Al 有一个三角形的平面结构 (D_3 对称性)，其 Al—C 距离为 1.96 Å。 Me_6Al_2 在室温下 ^1H 核磁共振谱只有一个单峰，这是由于末端和桥上的甲基迅速交换所致；而在 -70°C 则有两个尖锐的峰，积分比例为 1:2，它们分别代表了桥上二个甲基上的六个氢及末端四个甲基上的十二个氢。这说明在 -70°C 时它们的交换是足够慢的。在红外光谱中，甲基弯曲振动吸收在 1440cm^{-1} (不对称，弱) 和 1255cm^{-1} 及 1208cm^{-1} (桥和末端的甲基，对称，强)；末端的 Al—C 伸展振动吸收在 772cm^{-1} (不对称) 和 616cm^{-1} (对称)。

气态 Me_6Al_2 离解为两个 Me_3Al 单体的热焓是 83.7 kJ/mol。 Me_6Al_2 的桥键和末端键的 Al—C 键离解能分别是 151 和 255 kJ/mol。

3.3.3 三芳基铝

三芳基铝在工业上不易得到。一般在实验室内是由其它金属(如镁或汞)的芳基衍生物来制备的。例如三苯基铝可用金属铝与

Ph_2Hg 在沸腾的甲苯中反应或用三氯化铝与 PhLi 反应来制备。

三芳基铝对氧只有中等的反应性，但对水或醇有较高的反应性。三苯基铝与氯化二苯基铝有中等热稳定性，加热到 200°C 以上慢慢分解。

三苯基铝 $(\text{Ph}_3\text{Al})_2$ ，熔点 $225-228^\circ\text{C}$ ，它的晶体结构如同 Me_6Al_2 的结构。两个桥上的苯基在与 $\text{Al}\cdots\text{Al}$ 轴成直角的平面上。原子间距离： $\text{Al}-\text{C}$ （末端） $1.96\text{ \AA}$ ； $\text{Al}-\text{C}$ （桥上） $2.18\text{ \AA}$ ； $\text{Al}\cdots\text{Al}$ $2.70\text{ \AA}$ ，键角 $\text{Al}-\text{C}-\text{Al}$ 77° 。

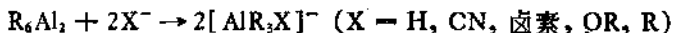
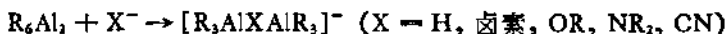
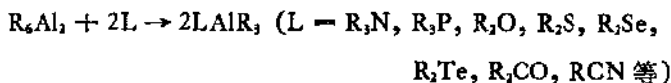
混合的芳基烷基铝，例如二甲基苯基铝，是由三甲基铝与三苯基铝以 2:1 比例制备的。熔点 $98-103^\circ\text{C}$ 。它也是以二聚体 $\text{Me}_2\text{AlPh}_2\text{AlMe}_2$ 存在的，其中也有苯基桥。

3.3.4 三烷基铝和三芳基铝的反应

三烷基铝及三芳基铝的典型反应如下：

(1) 与 Lewis 碱反应

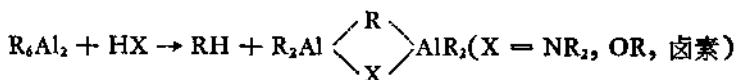
三烷基铝和三芳基铝与 Lewis 碱迅速反应，放出热量，形成 1:1 配合物 LAlR_3 。如果三烷基铝或三芳基铝是缔合的话，则先裂开“缺电子”桥：

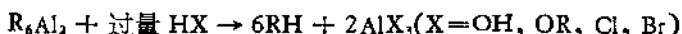
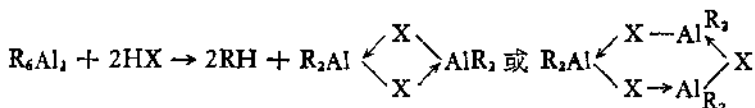


三烷基铝或三芳基铝的配合物一般为白色的晶体或无色液体^[2]。

(2) 与质子酸反应

质子酸 $\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{X}}$ 将 $\text{Al}-\text{C}$ 键裂开将产生烃 RH ：

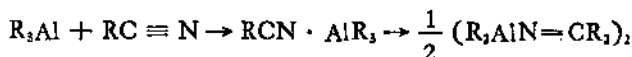




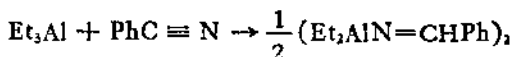
测定三烷基铝或三芳基铝在水解或醇解时产生的烃 RH 的量, 可用来分析它们的含量。

(3) 与不饱和化合物反应

不饱和化合物可以嵌进 Al—C 键中。例如:



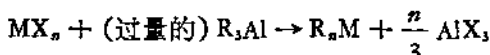
假如烷基 R 有连在 β 碳原子上的氢, 则消除一个烯烃分子后, Al—H 加到不饱和键中。例如:



有机铝化合物与烯烃的重要反应将在 3.4 节中讨论。

(4) 交换反应

有机铝化合物可以用来制备比铝电正性更小的元素 (如硼、镓、硅、锗、锡等) 的烷基或芳基衍生物。由烷基铝或芳基铝与这些元素的卤化物或醇盐反应, 便可生成相应元素的烷基或芳基衍生物:



(M = B, Ga, Si, Ge, Sn 等, X = 卤素, OR)

混合的有机铝衍生物可以用两种不同的三烷基或三芳基铝 (R'_3Al) 和 (R''_3Al) 的平衡反应来制得:



三烷基铝或三芳基铝与卤化铝反应产生有机铝卤化物:



(5) 氧化

三烷基或三芳基铝燃烧 (在空气中可能是自燃) 产生 Al_2O_3 、

H₂O 和 CO₂。用限量的氧温和氧化,产生 Al—OR 基。它可能经过过氧化物 Al—OOR 中间体。三烷基或三芳基铝与卤素反应产生 Al—X 键和 RX。

(6) 还原

三烷基或三芳基铝与碱金属反应,产生四烷基铝盐:



(7) 末端分解

在 50—200℃ 范围内加热,带 β 氢的烷基铝失去烯烃,留下有机铝氢化物:



加热至约 300℃,它们分解为金属、氢和混合的烃类。

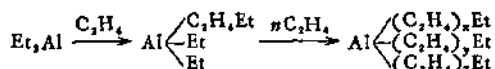
3.4 有机铝化合物与烯烃的反应

有机铝化合物与烯烃的反应是一个重要的反应。Al—H 或 Al—C 键与烯烃加成,烯烃嵌入单体的烷基铝化合物中,产生长链衍生物。这反应可能是从富电子的双键与 Lewis 酸的铝中心原子间的反应开始的,可能经过不饱和键与铝的 π 配合物中间体。

最普通的例子是氢化二烷基铝的 Al—H 键加到烯烃中去,这是 Ziegler 直接合成法的重要一步。也是三烷基铝(最常用三异丁基铝)用烯烃置换法生成另一种三烷基铝的关键反应。

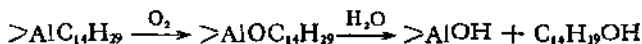
三烷基铝的 Al—C 键连续加到烯烃中去,产生长链衍生物,即所谓“增大反应”。产物的链长可由温度、压力及接触时间控制。

例如:



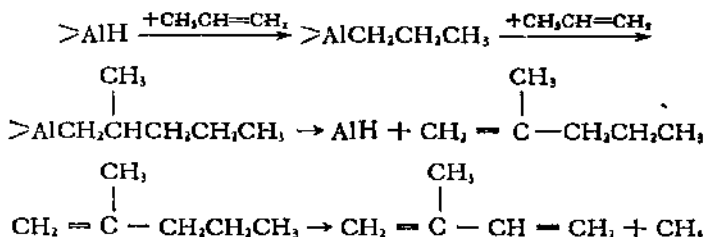
“增大反应”的产物经氧化或用烯烃取代,为工业上提供了一个合成中等链长(C₁₀—C₂₀)、不分支的醇或烯烃的有价值的路线。例如含 14 个 C 原子、不分支的脂肪醇,在工业上用于合成去垢剂。

它是由“增大反应”的产物控制氧化制得的：



“增大反应”在 Ziegler-Natta 催化剂作用下大大加快。应用 Ziegler-Natta 催化剂可使烯烃定向聚合。Ziegler-Natta 催化剂有多种配方，但一般至少有两个组分，有时有三个：(1) 周期表 I 至 IV 主族正电性高的金属化合物。最常用是三烷基铝、氢化或卤化烷基铝，甚至金属铝。但也可能是铍、镁、锌或锂的化合物。(2) 第一长周期过渡金属的卤化物、醇盐或其它衍生物。常用的是金属的低氧化态的化合物。最常用是 TiCl_4 或 TiCl_3 。但钒、铬或钴的化合物也被应用。(3) 有时加入一个碱。例如醚或三级胺。Ziegler-Natta 催化剂组分及其比例的选择、物理状态、制备方法决定了聚合物的收率、分子量及空间规则性。

在 Ziegler-Natta 催化剂中，其活性据认为是在部分烷基化的、低氧化态的过渡金属的配合物上。它提供了空位可让烯烃占据，随后烯烃就嵌入相邻的金属—碳键之中。该催化剂的特征是在较高级烯烃或双烯聚合时有空间规则性——定向聚合。例如，丙烯聚合时，常用三氯化钛与氯化二乙基铝或三乙基铝为催化剂，得到空间规则的聚丙烯。但如果单用有机铝化合物作催化剂，则会引起丙烯的二聚合反应，得到 2-甲基戊烯-1。它断裂时得到异戊二烯(合成橡胶的原料)和甲烷。



关于 Ziegler-Natta 催化剂可参看 Ketley 较全面的综述 (The Stereochemistry of Macromolecules, Vol. 1)。Ziegler 对于有机铝化学有许多重要贡献，他的工作概况可参看 1968 年发表

的文章 (*Advances in Organometal, Chem.* 6(1), 1968).

3.5 取代的有机铝化合物 R_2AlX 及 $RAI X_2$

已经知道有许多有机铝化合物属于 R_2AlX 及 $RAI X_2$ 类型。它们在形式上是三烷基铝或三芳基铝 R_3Al 的一个或二个烷基(或芳基)被其它原子或基团 X 取代而衍生得来的。 $X = H, F, Cl, Br, I, OR, O_2CR, OSiR_3, O_2PR_2, OSPR_2, S_2PR_2, SR, NR_2, NCR, N_3, PR_3, AsR_3, CN$ 等。其中有一些在前面章节中已讨论过。详细的论述请参看文献。本节仅讨论一些典型的卤化物及氢化物。

3.5.1 有机铝的卤化物

由金属铝与卤代烷反应能制备有机铝的卤化物。三烷基(或三芳基)铝与三卤化铝或卤化氢的反应是制备卤化物 $R_3Al_2X_3, R_4Al_2X_3, R_2Al_2X_3$ 等的另一条路线。

有机铝卤化物大多是无色的易挥发的液体或低熔点固体。除碘代甲基铝外,其它卤代烷基铝在蒸馏纯化时对热是足够稳定的。它们对空气中氧的敏感性比三烷基或三芳基铝小些。 $Al - C$ 键对氧化或水解断裂的反应性依下列次序降低: $R_3Al > R_2AlX > RAlX_2$ 。而它们的 $Al - X$ 键易被水解或醇解断裂。较常见的卤代烷基铝化合物的物理性质见表 7.17。

有机铝的氯化物、溴化物和碘化物一般是二聚体。它们的结构是以卤素桥为基础的。例如二氯化甲基铝 $(MeAlCl_2)_2$ 是通过氯原子桥连在一起的二聚体。它的二个甲基是反式排列的。平均键长 $Al - Cl$ (桥) $2.25 \text{ \AA}$, $Al - Cl$ (末端) $2.05 \text{ \AA}$;

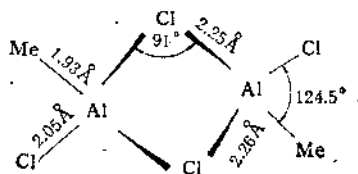
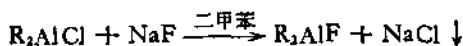


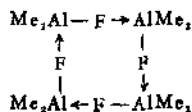
表 7.17 卤化烷基铝的物理性质^[1]

分子式	沸点(°C/Pa)	熔点(°C)	密度 (g/cm ³), °C
Me ₂ AlH	80.5—81/2.13×10 ³ ; 109—110.5/6.67×10 ³ (部分歧化)		
MeAlH ₂	歧化	68—71	
Me ₂ AlBr	54/2.27×10 ³ ; 74—77/6.67×10 ³ ; 150/1.01×10 ⁴		
Me ₂ AlBr ₂		4	
MeAlBr ₂	93/2.13×10 ³	79	
Me ₂ AlCl	92—93/2.67×10 ³ ; 119/1.01×10 ⁴	—40; —21	
Me ₂ Al ₂ Cl		23	
MeAlCl ₂	94.5—95/1.33×10 ⁴ ; 152/1.01×10 ⁴	72.7	
Et ₂ AlH	100/6.67×10 ³ ; 118—120/5.33×10 ³	—57	1.583, 25
EtAlH ₂	158—160/5.33×10 ³	39—40	
Et ₂ AlBr	147—148/6.67×10 ³		1.286, 30
EtAlBr ₂	120—122.5/1.33×10 ³	23.5—24.5	
Et ₂ AlCl	127/6.67×10 ³ ; 100/2.27×10 ³ ; 60/2.53×10 ³	—74; —85	0.961, 25
Et ₂ Al ₂ Cl ₂		—20	
EtAlCl ₂	113/6.67×10 ³ ; 100/4.0×10 ³ ; 60/6.67×10 ³	32	1.207, 50
Pr ₂ AlH	153—156/5.60×10 ² —6.27×10 ³		
PrAlH ₂	142—143/67—93	3—4	
Pr ₂ AlCl	80/1.33×10 ³		0.930, 30
<i>i</i> -Bu ₂ AlCl	147/6.67×10 ³ ; 86—88/40; 60/40	—39	0.905, 25; 0.945, 20
<i>i</i> -BuAlCl ₂	77/1.33×10 ³	—30	1.121, 30
Me ₂ AlF	68—70/2.0×10 ³ ; 98—100/1.07×10 ⁴		
Et ₂ AlF	105—106/2.67×10 ³ —4.0×10 ³		
<i>n</i> -Pr ₂ AlF	122—123/67		
<i>i</i> -Bu ₂ AlF	86—88/27—40		

有机铝氟化物 R₂AlF 一般是用卤素的交换反应制备的。即用干燥的粉末氟化钠与相应的氯化二烷基铝在热的二甲苯中搅拌反应, 除去沉淀的 NaCl, 产物经减压蒸馏得到:

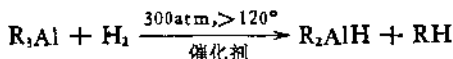


有机铝氟化物通常是玻璃状液体，它们的粘度比相应的氯、溴和碘化物为高。说明它们有较高的缔合程度。经测定表明氟化二乙基铝 (Et_2AlF) 和氟化二甲基铝 (Me_2AlF) 在苯溶液中是四聚体 $(\text{R}_2\text{AlF})_4$ 。它们的结构类似于四聚的腈化物 $(\text{R}_2\text{AlCN})_4$ ，含有以线型 AlFAl 为单位的八元环 $(\text{AlF})_4$ 。

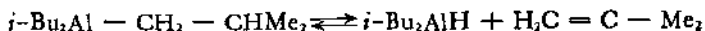


3.5.2 有机铝的氢化物

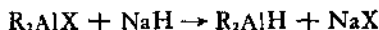
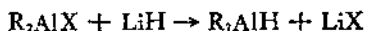
有机铝的氢化物是由金属铝、烯烃和氢直接合成三烷基铝的中间体。Ziegler 合成法的第一步就是由三烷基铝制备氢化二烷基铝的好方法。三烷基铝还可用氢气氢解或与氢化铝锂反应来制备氢化二烷基铝：



三烷基铝通过消除烯烃也可制备氢化二烷基铝。但这是一个可逆反应。只有烷基在 β 位有分支(即能产生 1, 1-二取代乙烯)，反应才有利于消除烯烃。而 Et_3Al 和 R_3Al 的平衡主要倾向左边。

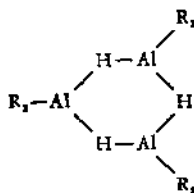


此外，氢化二烷基铝可由卤化二烷基铝用氢化锂或氢化钠反应来制备：



氢化二烷基铝一般是无色液体。氢化物比它们的母体三烷基铝对氧和水汽有更高的反应性。氢化二乙基铝和氢化二异丁基铝在苯中是三聚体，而一些更高级的有分支的氢化二烷基铝可能是二聚体。氢化二烷基铝三聚体 $(\text{R}_2\text{AlH})_3$ 具有六元环 $(\text{AlH})_3$ ，

结构。



(R_1AlH)₃ 的六元环结构

每个 $AlHAl$ 桥键的缔合热是 $62.7-83.6\text{kJ/mol}$ (参比 Me_2Al_2 中每个 $AlMeAl$ 桥键是 41.8kJ/mol)。它们的红外光谱由于 $AlHAl$ 伸展振动,所以在约 1800cm^{-1} 有明显的吸收。简单的氢化二烷基铝物理性质见表 7.18。

表 7.18 氢化二烷基铝的物理性质^[2]

分子式	熔点(°C)	沸点 (°C/Pa)	密度 (g/cm^3 , 25°C)	缔合程度
Me_2AlH	粘滞的油	$43/1.33 \times 10^4$	—	2—3 (蒸汽压分子量法) 3 (渗透压法)
Et_2AlH	-58	$65-67/1.33 \times 10^2$; $77/1.33 \times 10^4$	0.8123	3 (冰点降低法)
Pr_2AlH	-60	$55-56/0.133$		
Pr_2AlH	-62	$94-96/1.33 \times 10^2$	0.797	
$i\text{-Bu}_2AlH$	-80	$114/1.33 \times 10^3$	0.798	3 (冰点降低法)
	-70	$140/5.33 \times 10^4$		2.45 (在非中冰点降低法);

由下列方法制备的二氢化单烷基铝 $RAIH_2$ 是以加合物 $L \cdot AlRH_2$ 形式存在的:

- (1) 由 $L \cdot AlR_3 + 2L_2AlH_3$
- (2) 由 $L \cdot AlH_3 + R_2Ag$
- (3) 由 $L \cdot AlRCl_2 + 2LiH$ (例如 $L = Me_3N$)

氢化二苯基铝 Ph_2AlH , 熔点: $156-158^\circ\text{C}$ (分解) 和二氢化苯基铝 $PhAlH_2$, 熔点: $124-130^\circ\text{C}$ (分解)。它们由 $Ph_3Al + AlH_3$ 在乙醚中制备的。

3.6 四烷基铝盐 $M^+AlR_4^-$

四烷基铝盐 $M^+AlR_4^-$, 其中 M 是 Li 、 Na 或 K 等碱金属。它们可用碱金属与三烷基铝反应制备: $3M + 4R_3Al \rightarrow 3M \cdot AlR_4 + Al$ 或者由碱金属烷化物与三烷基铝制备: $RM + R_3Al \rightarrow M \cdot AlR_4$ 。

四烷基铝盐一般是灰白色的固体, 在空气中易发烟和燃烧。常见的四烷基铝盐的熔点见表 7.19。

表 7.19 四烷基铝盐 $M^+AlR_4^-$ 的熔点

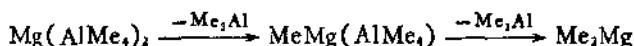
化 合 物	熔 点(°C)	化 合 物	熔 点(°C)
$LiAlMe_4$	260 (分解)	$NaAlPr_4$	54 ~ 56
$LiAlEt_4$	163 ~ 165	$NaAl^iBu_4$	79 ~ 82
$LiAlPr_4$	180 ~ 182	$NaAlBu_4$	67 ~ 69
$LiAl^iBu_4$	170 ~ 175	$KAlMe_4$	264 (分解)
$LiAlBu_4$	181 ~ 183	$KAlEt_4$	80 ~ 82
$NaAlMe_4$	221 ~ 225	$KAlPr_4$	液体(室温)
$NaAlEt_4$	122 ~ 124	KAl^iBu_4	47 ~ 48

四烷基铝盐在烃溶剂中的溶解度依如下次序递增: $M = K < Na < Li$ 和 $R = Me < Et < Pr$ 。例如化合物 $LiAlEt_4$, 能够用苯-环己烷混合液重结晶, 并能真空升华, 而钾盐实际上不溶于烃溶剂中。四烷基铝盐易溶于四氢呋喃和醚中, 并能生成配合物。如四甲基铝钠与四氢呋喃生成 1:1 配合物。

四甲基铝的钾盐、铷盐、铯盐和四乙基铝的锂盐的结构已由 X 射线结晶学测定。这些晶体的晶格是由交替的碱金属阳离子和四烷基铝阴离子以链状结构组成的。只有在锂化合物中, 碱金属原子和烷基间有明显的共价键。Al—C 键长在 $CsAlMe_4$ 中为 1.95 Å; 在 $LiAlEt_4$ 中为 2.02 Å; 在 $RbAlMe_4$ 中为 2.06 Å; 在 $KAlMe_4$ 中为 2.10 Å。

镁的化合物 $Mg(AlMe_4)_2$, 熔点 39°C。可以由 $Me_2Mg +$

Al_2Me_6 来制备。它具有桥的结构 $\text{Me}_2\text{AlMe}_2\text{MgMe}_2\text{AlMe}_2$ 。其中 $\text{Mg}-\text{C} 2.21 \text{ \AA}$; $\text{Al}-\text{C}$ (桥上) $2.10 \text{ \AA}$, $\text{Al}-\text{C}$ (末端) $1.97 \text{ \AA}$, $\text{Mg}-\text{Al} 2.70 \text{ \AA}$ 。它在加热时逐步失去 Me_2Al :



四烷基铝盐电解, 在阳极产生烷基。阳极如果用合适的金属(例如铅)制造, 那么可以用这个方法烷基化制备四乙基铅。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1 (1973).
- [2] T. Mole and E. A. Jeffery, "Organoaluminum Compounds", Elsevier, New York (1972).
- [3] K. Ziegler, *Organometallic Chemistry*, Ch. 5, (ed. H. Weiss), Reinhold, New York (1960).
- [4] R. Köster and P. Binger, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 7, 263, (1965).
- [5] A. N. Nesmeyann and R. A. Sokolik, "The Organic Compounds of Boron, Aluminium, Gallium, Indium and Thallium", North-Holland, Amsterdam (1967).
- [6] G. E. Coats, M. L. H. Green and K. Wade, "Organometallic Compounds" 3rd Ed. Vol. 1, Methuen, London (1967).
- [7] D. Seyferth and R. B. King (Eds), "Annual Surveys of Organometallic Chemistry (1965-1967)", Continued Since 1968 as *Organometal. Chem. Rev. B*.
- [8] J. B. Farmer and K. Wade, "Internat. Rev. Sci. Inorg. Chem. Series 1", 4, 105, (1972).
- [9] G. E. Coats, M. L. H. Green, P. Powell and K. Wade, "Principles of Organometallic Chemistry", Methuen, London (1968).
- [10] A. D. Ketley (Ed), "The Stereochemistry of Macromolecules", Vol. 1, Dekker, New York (1967).
- [11] K. Ziegler, *Advances in Organometal. Chem.*, 6, 1, (1968).

8. 镓 分 族

8.1 绪 论^[1-3]

镓、铟、铊和硼、铝同属周期表中 IIIA 族元素，由于它们在地壳中是分散存在的，至今未发现可供开采的单独矿物。故被称为希散元素。镓、铟、铊的物理化学性质列于表 8.1。

表 8.1 镓、铟、铊的物理化学性质

	镓	铟	铊
在地壳中的丰度(质量%)	1.5×10^{-3}	1×10^{-3}	3×10^{-3}
(原子%)	4×10^{-4}	1.5×10^{-4}	3×10^{-4}
在海水中的丰度(g/ton)	5×10^{-4}	—	—
原子体积(cc/g atom)	11.8	15.71	17.25
原子化: 化为基态原子 (25°C) 所需要的热量(kJ)	276	243	184
沸点(°C)	2403	2080	1457 ± 10
熔点(°C)	29.78	156.61	303.5
键能(同核、单键、计算值) (kJ/mol)	157.3	123.9	61.5
导热率(W/m · K)	29.31—37.68 (30°C)	82.061(0—100°C)	39.356(0—100°C)
晶体结构: 晶系	斜方晶系	四方晶系	α , 六方晶系 β , 立方晶系
空间群	$Cmca-D_{2h}^{11}$	$14mmm-D_{2h}^{14}$	$P6_3/mmc-D_{6h}$; $Fm\bar{3}m-O_h$
结构型式	Ga	In	Mg Cu
晶格常数 a	4.5198	4.5979	3.4566 3.882
b	7.6602	—	— —
c	4.5258	4.9467	5.5248 —
密度(g/cm ³)(20°C)	5.907	7.31	α , 11.85; β , 11.86—11.87
熔点温度时固态的密度	5.904(29.65°C)	—	244°C和 290°C时, 11.54
熔点温度时液态的密度	6.095(29.8°C)	7.03(153°C)	11.29
熔化时密度变化(%)	+3.4	-2.5	-3.23
核间距, 固态(°C)	2.44, 2.71, 2.74	3.2511, 3.3730 (20)	(α 型, 18)3.4076, 3.4566

表 8.1 (续)

	镱	铟	铊
弹性模数 (kg/mm^2)	—	1070(20℃, 退过火的)	810(20℃, 退过火的)
硬度(莫氏硬度)	1.5	1.2	1.2—1.3
热容($\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$)	0.3711(0—16)	0.2376	α , 0.1322(18); β , 0.1632(230)
熔化热 ΔH_{fus} (J/g)	80.16	28.4	21.09
升华热 ΔH_{sub} (J/mol)	270886	237391	180032
M^{3+} 离子的水化热 ΔH (kJ/mol)	-4732	—	-4234
电离能 (kJ/mol)			
第一电离能	577	558.1	589.1
第二电离能	1984.5	1819.6	1970.2
第三电离能	2961.8	2704.5	2874
第四电离能	6192	5246	4895
磁化率 $1\text{g}(\text{c} \cdot \text{g} \cdot \text{s} \text{ 单位} \times 10^{-6})$	-0.31(17℃)	-0.56(20℃)	α , -0.249(20℃); β , -0.158(> 235℃) > -0.131(300℃)
$1\text{g atom}(\text{c} \cdot \text{g} \cdot \text{s} \text{ 单位} \times 10^{-6})$	-21.6(固体 17℃) +2.5(液体 40℃)	-64.0(室温)	-50.9(α , 室温) -26.8(液体, 300℃)
M^{3+} 离子的极化力	7.80	3.54	2.72
原子半径 ($\text{\AA}$) (Bragg-Slater)	1.30	1.55	1.90
M^{3+} 离子半径 ($\text{\AA}$)	0.62	0.81	0.95
反射率(%)	75.6(4360 $\text{\AA}$)	—	—
电阻 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) (℃)	a , 17.4; b , 8.1; c , 54.3	8.37(20)	16.6; 74(液体, 303)
温度系数	0.0039(固体, 0—29.8℃) 0.07—0.09(液体 30℃)	—	—
标准电极电位 $\text{M}^{3+} + 3e \rightarrow \text{M}$	-0.53	-0.345	-0.3363 ($\text{Tl}^+ + e \rightarrow \text{Tl}$)

表 8.1 (续)

	镓	铟	铊
电子亲和能 (eV)	0.18	0.20	2.1
电负性:			
Allred-Rochow ($H = 2.1$)	1.82	1.49	Tl(III) 1.44
Mulliken ($H = 2.1$)	1.95	1.80	
Pauling ($H = 2.1$)	1.81	1.78	2.04
Sanderson ($H = 3.5$)	3.23	2.86	3.02
电子结构(基态):			
原子	Ar, $3d^{10}4s^24p$ ($2P_{1/2}^0$)	Kr, $4d^{10}5s^25p$ ($2P_{1/2}^0$)	Xe, $4f^{14}5d^{10}6s^26p$ ($2P_{1/2}^0$)
M^+ 离子	Ar, $3d^{10}4s^2(^1S_0)$	Kr, $4d^{10}5s^2(^1S_0)$	Xe, $4f^{14}5d^{10}6s^2(^1S_0)$
M^{3+} 离子	Ar, $3d^{10}(^1S_0)$	Kr, $4d^{10}(^1S_0)$	Xe, $4f^{14}5d^{10}(^3D_1)$
焓 (298.15K) (kJ/mol)	5570	6602	6828
焓 (25°C) (J/deg·mol)			
晶体	40.88	57.82	64.18
生成热(气体) (298.15K) (kJ/mol)	276.1	243.5	186.2
X 射线特征激发电势 (kV)			
K	10.4	27.9	85.2
L	1.31	4.28	15.3
M		0.83	3.71
N		0.12	0.86
霍尔系数 (Hall constant)			
$R, \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{C}$ (室温)	-0.63	-0.24 $\pm$ 0.03	+0.24
超导转变温度 (K)			
量热法	1.087	3.3966	2.36
磁法	1.091	3.4035	2.392
表面张力 (N/cm $\times$ °C)	$592 \times 10^{-3}, 735 \times 10^{-3}$ (H_2 或 CO_2 , 30°C)	$(602 - 0.10T) \times 10^{-3}$	
抗拉强度 (kg/mm)(°C)	2.0-3.8 (纯度 99.9%)	0.3 (纯度 99.9%)	0.981(20°C)(1300 Psi)
热电势 (mV) 相对于 Pt, 冷端 (0°C), 热端 (100°C)	—	+0.69	+0.58
热中子吸收截面 (barns)	2.77 $\pm$ 0.12 (天然同位素)	190 $\pm$ 10 (天然同位素) $63(^{113}\text{In}), 197(^{115}\text{In})$	

表 8.1 (续)

	镓	铟	铊
给定温度下 (K) 的蒸气压 (N/m^2), $1\text{N/m}^2 =$ 0.750×10^{-2} $\text{mmHg} = 0.9869 \times$ 10^5 atm	0.161(1230) 0.775(1274) 1.41(1327)	0.00834(1000) 0.207(1128) 1.62(1333)	1.63×10^{-4} (623) 3.64×10^{-2} (743) 9.87×10^{-2} (773)
在熔点的蒸气压 (N/m^2)	9.31×10^{-16}	1.42×10^{-17}	5.33×10^{-4}
粘度(帕)($^{\circ}\text{C}$)	0.0204(29.8) 0.0164(100) 0.00756(600)	0.0169(200) 0.0132(300)	0.0265 (熔点) 0.0105 (1000K)

镓、铟和铊具有 ns^2np^1 的价电子层结构, +3 是它们的特征氧化态, 这族元素的 +I 氧化态从上至下趋向稳定, Tl(I) 明显地较 Tl(III) 稳定, 这可归因于惰性电子对效应的影响, 这种影响使 s 电子失去或参与共价键的形成变得困难, 其原因尚难用电离势的大小来加以解释。例如 Ga、In、Tl 的第二和第三电离势之和, In(46.89eV) 比 Ga(51.3eV) 低, Tl(50.2eV) 位于两者之间, 显然这是与本族元素氧化态的递变规律相矛盾的。然而它们形成三价化合物的键能却是从上至下有规律地递减, 例如它们的三氯化物的键能 (kJ/mol) 分别为: Ga, 242; In, 206; Tl, 153, 这说明惰性电子对的成键能力从上至下逐渐减弱。

镓、铟和铊与本族元素硼的性质差别较大, 而和铝相似。它们皆为金属, 其晶体皆为金属晶格, 原子间的金属键较易断开, 故熔点较低, 但沸点则较高, 因此它们的液态温度范围很宽, 其中铊的这种性质尤为显著, 液态范围竟宽达二千多度。

在三卤化物、三烷基化物和三氢化物中, 与相应的硼化合物相比有不少相似点。例如 MX_3 型化合物具有作为 Lewis 酸的行为, 它能接受中性配体分子或阴离子生成四面体型化合物, 除铊外, Lewis 酸的强度按 $\text{Al} > \text{Ga} > \text{In}$ 的顺序减弱。但是与硼仍有明显的区别, 例如当硼形成 $\text{Me}_2\text{B} = \overset{+}{\text{N}}\text{Me}_2$ 时, Al、Ga 和 In 形成二聚体如 $[\text{Me}_2\text{AlNMe}_2]_2$, 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;又如,所有卤化硼都是单体,而 Al、Ga 和 In 的类似卤化物却是二聚体;最后,和硼相反,Al、Ga 和 In 有明显的水合阳离子(例如水合离子 $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$)、含氧阴离子的盐和配合物,均以八面体存在,对 Al^{3+} (水合)离子来说,其配位数为 6,已由 ^{17}O 核共振研究所证实。

参 考 文 献

- [1] F. A. Cotton (ed.), 北京师范大学等校译,《高等无机化学》,上册,人民教育出版社,9(1981).
- [2] J. C. Bailar Jr. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Vol. 1(1973).
- [3] 武汉大学、吉林大学等校编,《无机化学》,下册,高等教育出版社,9(1983).

8.2 镓

2.1 发现史^[1-3]

法国化学家 Paul Émile Lecoq de Boisbaudran 应用光谱分析法,对镓的同族元素的发射光谱进行了长期研究,发现这些元素的谱线以相同的排列重复出现,并有规律地变化。因此他推测在铝和铟之间应存在着一种未被发现的元素,于是他从 1865 年开始对许多矿物进行了分析,希望找到这种新元素,但均未成功。直到 1868 年,他收集到了 Pyrénées 的锌矿,他把这种锌矿溶于过量的盐酸中,然后加入一些锌,发现在锌的表面上有沉积物产生,把此沉积物放在氢氧焰或电火花中灼烧,发现大致在波长 $4170\text{ \AA}$ 和 $4040\text{ \AA}$ 处有两条紫色的谱线。他用了七年时间,终于在 1875 年最后确认这一新元素的存在,他用法国古代的名称 Gallia 命名这一新元素为 Gallium,元素符号 Ga,我国称为镓。同年,他把从几百公斤闪锌矿中制得的氢氧化镓溶于氢氧化钾溶液中进行电解,首次获得 1g 多重的金属镓,并测定了镓的一些重要性质。

由于俄国化学家 Д. И. Менделеев 早在 1871 年就预言,在他的化学元素周期表中,铝和铟之间存在着一种“类铝”的元素,尚待在光谱研究中发现,并对“类铝”的重要性质作了科学的预言。因此当 Boisbaudran 把所测得的关于镓的某些性质简要地发表在《巴黎科学院院报》上后,不久就收到了 Менделеев 的来信,在信中他指出:在报告中关于镓的比重是不正确的,它不应该是 4.7,而应是 5.9—6.0。为此 Boisbaudran 重新仔细地清除了混入镓中的杂质,并再次测定了镓的比重,结果是 5.94,与 Менделеев 的预言完全吻合。所以镓的发现不仅是一种化学元素的发现,而且进一步证实了化学元素周期律的伟大意义。

2.2 存在与分布^[1,4,5]

镓在地壳中的丰度约为 $1.5 \times 10^{-3} \%$ 。镓的丰度不仅超过了许多稀有元素,而且还超过了某些普通元素,例如铟、砷等。但是镓在地壳中的分布极其分散。1956年 Rumford 曾报道在非洲发现了一种带有金属光泽、硬度为 3.0—3.5、密度为 4.40 g/cm^3 、其组成

表 8.2 $\text{AlO}(\text{OH})$ 和 $\text{GaO}(\text{OH})$ 的晶胞参数

	阳离子半径($\text{\AA}$)	晶 胞 参 数		
		a	b	c
$\text{AlO}(\text{OH})$	0.57	4.40	9.38	2.83
$\text{GaO}(\text{OH})$	0.62	4.53	9.76	2.97

表 8.3 某些矿物中镓的含量

矿 物	$\text{Ga}_2\text{O}_3(\%)$
硫镓铜矿 CuGaS_2	32.3
硫镓铜矿 Cu_3GeS_4	0.76—1.85
闪锌矿 ZnS	0.001—0.01
美国闪锌矿	0.01—0.1
黄铜矿 CuFeS_2	0—0.01
黄铁矿 FeS_2	0—0.01
霞石 $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$	0.01—0.02
明矾石 $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	0.001—0.003
铝矾土矿	0.002—0.003
长石	0.001—0.0025
独居石 $(\text{Ce}, \text{La}, \dots)\text{PO}_4$	0.001—0.01
石膏矿 CaSO_4	0—0.001
花岗岩	0.002
伟晶岩脉矿石	0.01
烟煤	0—0.003
海水	$5 \times 10^{-7} \text{ g/ton}$
殒石	微量

为 CuGaS_2 的镓矿。其他如硫铜锗矿 Cu_3GeS_4 ，含镓量约为 1%，含锗量 5—8%。但由于这些矿物储量极少，工业上没有实用价值，所以一般认为镓没有自己的单独矿物。

地球化学表明，在地壳中镓是和它在周期表中的相邻元素 Zn、Al、In、Ge、Tl 等共生矿物中。从表 8.2 看出，具有水铝石结构的 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 $\text{GaO}(\text{OH})$ 的晶胞参数和三价阳离子半径都很接近。另外，镓以 GaAs 的形式存在于立方晶系的闪锌矿 (ZnS) 的晶格内，它们的晶胞参数 (ZnS : $a=5.412 \text{ \AA}$; GaAs : $a=5.635 \text{ \AA}$) 和核间距 (ZnS $2.35 \text{ \AA}$; GaAs $2.44 \text{ \AA}$) 也很接近。因此镓通常和 Ge、In、Tl 一起伴生于锌的硫化物矿和铝矾土矿中。表 8.3 列出某些矿物、岩石、煤和海水中镓的百分含量。其中最重要的矿物是闪锌矿和铝矾土矿。目前工业生产镓及其化合物主要来源于这两种矿物在冶炼过程中所产生的残渣。某些煤燃烧后的烟道灰中(煤加热时， Ga_2O 在 $650-700^\circ\text{C}$ 升华)所含的镓已开始作为镓的来源之一。

2.3 同 位 素

镓在自然界中存在两种同位素 ^{69}Ga ，60.4% 和 ^{71}Ga ，39.6%，其他均为放射性同位素。表 8.4 列出了镓同位素的某些性质和主要生产方法。

镓的放射性同位素通常是从加速器或反应堆中得到，然后用化学方法(如离子交换、溶剂萃取、分级沉淀或吸附等)进行分离和提纯。例如目前应用于某些肿瘤定位和造影的无载体 ^{67}Ga 是在加速器中用下述五种核反应来制备： α 粒子轰击天然铜靶， $^{63}\text{Cu}(\alpha, 2n)^{67}\text{Ga}$ ； ^3He 轰击天然铜靶， $^{63}\text{Cu}(^3\text{He}, n)^{67}\text{Ga}$ ；氘核轰击天然锌靶， $^{66}\text{Zn}(d, p)^{67}\text{Ga}$ 和 $^{67}\text{Zn}(d, 2n)^{67}\text{Ga}$ ；质子轰击天然锌靶， $^{67}\text{Zn}(p, n)^{67}\text{Ga}$ 和 $^{68}\text{Zn}(p, 2n)^{67}\text{Ga}$ ； α 粒子轰击天然镓靶， $^{69}\text{Zn}(\alpha, p)^{67}\text{Ga}$ 和 $^{64}\text{Zn}(\alpha, n)^{67}\text{Ga}$ $\xrightarrow{18.7 \text{ 分}}$ ^{67}Ga ，这样制得的

表 8.4 镓的同位素的某些性质和主要生产方法

同位素	丰 度	半衰期	衰变类型	衰变能 (MeV)	主要生产方法
$^{62}_{31}\text{Ga}$		0.1178 秒	β^+	7.80	
$^{63}_{31}\text{Ga}$		31 秒	β^+ , EC	5.5	$^{63}\text{Cu}(\alpha, 4n)$ $^{60}\text{Ni}(^6\text{Li}, 3n)$ $^{58}\text{Ni}(^4\text{Ni}, n)$
$^{64}_{31}\text{Ga}$		2.6 分	β^+ , EC	7.08	$^{63}\text{Cu}(\alpha, 3n)$ $^{64}\text{Zn}(p, n)$ $^{64}\text{Zn}(d, 2n)$
$^{65}_{31}\text{Ga}$		15.2 分	β^+ , EC	3.26	$^{63}\text{Cu}(\alpha, 2n)$ $^{66}\text{Zn}(d, n)$ $^{66}\text{Zn}(p, \gamma)$
$^{66}_{31}\text{Ga}$		9.4 小时	β^+ , EC	5.175	
$^{67}_{31}\text{Ga}$		78.1 小时	β^+ , EC	1.0003	$^{67}\text{Zn}(d, n)$ $^{63}\text{Cu}(\alpha, 2n)$ $^{67}\text{Zn}(p, n)$
$^{68}_{31}\text{Ga}$		68.3 分	β^+ , EC	2.919	^{68}Ge 子体 $^{63}\text{Cu}(\alpha, n)$ $^{68}\text{Zn}(p, n)$ $^{67}\text{Zn}(d, n)$ $^{69}\text{Ga}(n, 2n)$
$^{69}_{31}\text{Ga}$	60.4%				
$^{70}_{31}\text{Ga}$		21.1 分	β^-	1.66	$^{69}\text{Ga}(n, \gamma)$ $^{71}\text{Ga}(n, 2n)$ $^{70}\text{Ge}(n, p)$
$^{71}_{31}\text{Ga}$	39.6%				
$^{72}_{31}\text{Ga}$		14.10 小时	β^-	4.00	$^{71}\text{Ga}(n, \gamma)$ $^{72}\text{Ge}(n, p)$ $^{71}\text{As}(n, \alpha)$
$^{73}_{31}\text{Ga}$		4.9 小时	β^-	1.55	$^{73}\text{Ge}(n, p)$ $^{74}\text{Ge}(d, 2n)$
$^{74}_{31}\text{Ga}$		7.9 分	β^-	5.60	$\text{Ge}(d, \alpha)$ $\text{Ge}(n, p)$
$^{75}_{31}\text{Ga}$		2 分	β^-	3.3	$\text{Ge}(n, pn)$ $\text{Ge}(\gamma, p)$
$^{76}_{31}\text{Ga}$		32 秒	β^-		
$^{77}_{31}\text{Ga}$		17 秒	β^-		

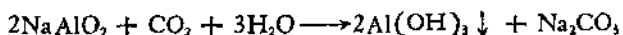
^{67}Ga 总是混杂着其它同位素(如 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu 、 ^{64}Zn 、 ^{67}Zn 、 ^{68}Zn 和 ^{70}Zn 等),一般可用离子交换法或溶剂萃取法加以分离。在 ^{67}Ga 产品中同时会有 ^{66}Ga 生成,但 ^{66}Ga 的半衰期较短(9.4 小时),只要在用 ^{67}Ga 之前,先放置几天即可消除 ^{66}Ga 的影响。

2.4 生产和提纯^[1,4-8]

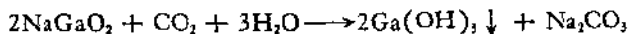
目前世界上约 90% 的镓是作为炼铝工业的副产品获得。其余 10% 的镓主要是从锌冶炼的残渣中回收。并开始从某些煤烟灰中提取镓。一般方法是先将镓从分散的残渣中富集,然后用溶剂萃取等方法进行分离和净化,再用电解法制得粗的金属镓。若要得到用于半导体材料的高纯镓(含镓 99.9999% 以上),通常还需要进一步用电解精制、拉单晶或区熔等方法进行提纯。

2.4.1 从铝矾土矿生产铝的过程中回收镓

把铝矾土矿放入高压釜中,在加压下用氢氧化钠处理(Bayer 法),使镓和铝一起转变成可溶性的镓酸盐和铝酸盐溶于溶液中,往此溶液中加入少量作为晶种的氢氧化铝晶体,此时,大部分铝成为白色的晶态氢氧化铝析出,镓和部分铝留在溶液中。过滤后,往滤液中通入 CO_2 ,使溶液的 pH 值降低,由于铝和镓的氢氧化物从碱性溶液中开始沉淀的 pH 值(分别为 10.6 和 9.7)不同,所以剩下的铝按下列反应式大部分沉淀析出,而大多数镓仍留在溶液中。



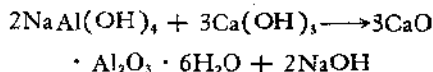
将沉淀物滤出,再向溶液中通入 CO_2 ,此时,镓和残留的铝一起形成氢氧化物共沉淀。



由于它们开始沉淀的 pH 值相差不大,只能达到使镓富集的目的。一般还需要通过溶剂萃取、电解等方法进一步使镓和铝分离。例如,用 CO_2 调节初始浓度为 9—10 g/l Al_2O_3 , 60—80 mg/l Ga_2O_3 ,

的碱性溶液的 pH 值,最后的沉淀物中含镓量可提高到 3%。

Frarg 曾提出往铝酸盐溶液中加入氢氧化钙的方法富集镓,铝酸盐和氢氧化钙生成微溶的 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。



镓也将形成类似的化合物 $3\text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 但它的溶解度 (20°C , 0.79% Ga_2O_3) 比铝酸钙大。因此用这种方法可使溶液中的镓浓度比铝高 6—7 倍。从铝酸盐溶液中回收镓有二种工艺流程。一种是把含镓的氢氧化物用氢氧化钠溶液溶解, 以不锈钢作阳极和阴极, 在 $80-90^\circ\text{C}$ 的条件下进行电解, 液态镓聚集在电解槽的底部, 可定时取出, 这样制得的镓含量为 96—99%, 并含少量锌、铁、铝和 $<0.01\%$ 的硅、钛、锡、钼、镁、铜和汞。另一种是用盐酸溶解后, 经乙醚萃取和通入硫化氢以除去重金属, 然后电解, 这样可制得较纯的金属镓。

在上述过程中, 仍会有一部分镓留在氢氧化铝中, 这部分镓在电解炼铝时和铝一起在阴极析出。当铝以三层电解法精炼时, 镓富集在残留的阳极合金内, 根据原料来源不同, 其中约含 0.2—0.3%

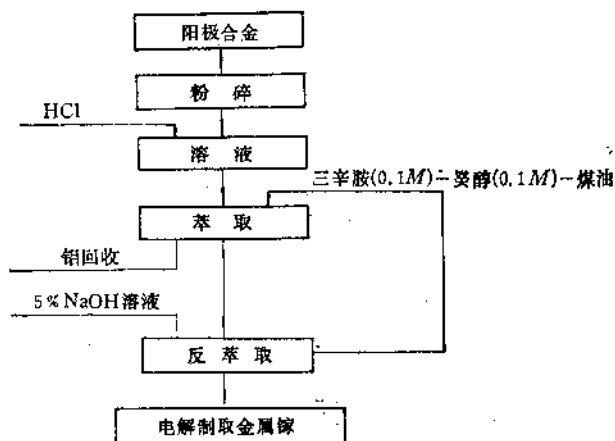


图 8.1 从阳极合金中回收镓

Ga, 50—60% Al, 30—35% Cu, 4—8% Fe, 1—3% Si 和微量的 Mg、Zn、Pb、Co 和 Ni 等。从阳极合金中回收镓通常是用 6M HCl 将它溶解, 并利用铝和镓的氯化物在饱和盐酸溶液中的溶解度(室温下, 每 1000g 溶液溶解 1.09g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 130g GaCl_3) 有显著差别而加以分离, 然后用溶剂萃取法提纯, 最后用电解法从碱性溶液中制取金属镓(图 8.1)。

2.4.2 从锌冶炼中回收镓

随着湿法炼锌的发展, 镓主要残留在锌浸出渣和锌置换渣中, 一般是先用盐酸或硫酸将渣溶解, 根据金属的氢氧化物在溶液中开始沉淀的 pH 值(表 8.5) 不同进行沉淀分离, 然后用有机萃取剂萃取镓, 反萃取液中的镓水解成氢氧化镓沉淀, 过滤后, 用氢氧化钠溶液将沉淀溶解, 并在碱性溶液中电解制取金属镓, 产品的含镓量为 99.99%。

表 8.5 镓和一些金属的氢氧化物开始沉淀的 pH 值

金 属	浓度(g/l)	开始沉淀 pH
Fe(III)	2.0	1.7
Al(III)	1.0	4.0
Cu(II)	2.0	4.4
Zn(II)	100—120	5.5—5.6
Cd(II)	0.3	7.5
Fe(II)	0.5	8.5
Co(II)	0.05	8.5
Mn(II)	0.5	9.0
Ga(III)	0.2	3.0—5.0

2.4.3 镓的溶剂萃取法^[6-8]

Swift 最早提出了用乙醚从 5.5—6M HCl 溶液中萃取镓的方

表 8.6 乙醚从 6M HCl 溶液中萃取某些金属的萃取率 (E%)

金 属	E %	金属	E %
Al	0	In	0
Be	0	Cu	痕量
Bi	0	Pt	痕量
W	0	Se	痕量
Fe(II)	0	Hg	痕量
Cd	0	Zn	痕量
Co	0	As(V)	2—4
Mn	0	Ir	5
Ni	0	Sb(III)	6
Os	0	Sn(IV)	17
Pd	0	Sn(II)	15—30
稀土金属	0	Te	34
Rh	0	Ge	40—60
Ag	0	As(III)	68
Pb	0	Mo	80—90
Ti	0	Sb	81
Th	0	Au	95
U	0	Tl(III)	90—95
Cr	0	Ga	97—98.5
Zr	0	Fe(III)	99
V	痕量		

法,从表 8.6 可以看出,在 6M HCl 溶液中 Cu(II)、Al(III) 等不被萃取,但 Fe(III) 和 Ga(III) 同时被萃取,所以在萃取前需要用铁粉先将 Fe(III) 还原为 Fe(II),乙醚萃取镓虽能取得较好的分离效果,但由于乙醚易挥发,常酿成火灾,故不适用于工业生产。Fisher 和 Lauter 曾提出用沸点较高的二异丙醚和二异丁醚萃取

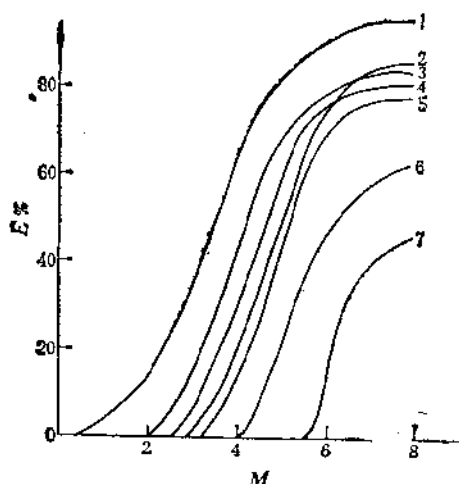


图 8.2 醚类萃取铈(III)的萃取率(E%)和盐酸浓度(M)的关系曲线

1.乙醚; 2.甲基乙基醚; 3.乙基己基醚; 4.甲基丁基醚; 5.二异丙醚; 6.二丁醚; 7.二戊醚。

表 8.7 用某些萃取剂萃取铈, HCl 浓度和分配系数的关系
(溶液中铈的浓度为 81.6mg/l)

萃 取 剂	在不同浓度 HCl 溶液中铈的分配系数							
	2.0M	3.0M	4.7M	5.7M	6.6M	7M	8M	9M
乙醚	0.029	0.023	43	49	13	—	2	—
异丙醚	—	0.2	25	32—52	—	2500	—	—
醋酸丁酯	—	—	64	≥300	≥300	≥400	72	28
乙酸戊酯	—	—	20	110	140	196	≥400	170
苯甲酸乙酯	—	—	0.95	17	110	—	—	—
异戊醇	—	—	20	110	230	—	—	—
己醇	—	—	18	160	230	—	—	—
苯甲醇	—	—	21	110	130	—	—	—
苯乙酮	—	—	125	140	140	—	—	—
环己酮	240	—	—	—	—	—	—	—
n-三辛胺	14.5	140	1500	—	—	~10 ⁴	—	—
三-(2-乙基己基)胺	21.0	5600	~10 ⁴	—	—	—	—	—

镓的方法。图 8.2 绘出了在 $\text{GaCl}_3\text{-HCl}$ 体系中用某些醚类萃取镓的萃取率和 HCl 浓度之间的关系曲线。醚类对镓的萃取率受到盐析剂的影响，因此需要往水相中加入碱金属或碱土金属的卤化物来提高萃取率，其萃取能力按氯化物 $\gt$ 溴化物 $\gt$ 碘化物顺序递减在氟化物体系中镓不能被醚类萃取。

某些酯类、醇类、酮类和伯、仲、叔胺等对镓的萃取也已有报道(表 8.7)。其中某些胺类萃取剂在盐酸体系中的分配系数可达 10^4 数量级。

含磷的有机萃取剂，如磷酸三丁酯(TBP)能与 GaCl_3 形成 $\text{GaCl}_3 \cdot 3\text{TBP}$ ($>2M \text{HCl}$) 和 $\text{HGaCl}_4 \cdot 2\text{TBP}$ ($<2M \text{HCl}$)。当镓浓度为 1g/l ，有机相和水相的体积比为 $1:2$ 时，在 $2.10\text{--}6.10 M \text{HCl}$ 或 $1.2M \text{HCl}$ ， $2\text{--}4M \text{NH}_4\text{Cl}$ 的溶液中， 100% TBP 可定量萃取镓。在 HCl ($6M$)-TBP (20%)-煤油体系中，镓的萃取率约为 85% 。在 HCl ($4M$)-TBP (25%)-苯体系中，镓也能被定量萃取。并和铟(III)、铊(III)分离。De Schepper 采用 TBP 从锗厂排放液中萃取回收镓。先在 $4M \text{HCl}$ 溶液中，将 Fe(III) 还原为 Fe(II) ，再用水解法反萃取，镓的回收率为 99.5% 。干燥产品中含 50.9% Ga 和 1% Fe。二-2-乙基己基磷酸(P_{204} , D_2EHPA)从 $0.1 M \text{HCl}$ 中可以萃取 99% 以上的镓。有人用 $\text{P}_{204}\text{-C}_{50}$ ，氧膦酸从锌浸出渣中回收镓、铟、锗，萃取率分别为 97.1% ， $\sim 100\%$ 和 99.6% 。反萃率为 $\sim 100\%$ ， 99.3% 和 $\sim 100\%$ ，并获得纯度为 99.99% 的 Ga、In 和 Ge。

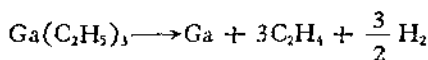
其它如 8-羟基喹啉， β -二酮类等萃取剂均能有效地萃取镓，但因价格昂贵，仅用于镓的分析化学中。

2.4.4 镓的提纯

工业上制得的粗镓含有少量铝、铜、铁和锌等杂质。欲得到高纯镓还需要进行提纯。提纯镓的主要方法有：化学处理、电解精制、真空蒸馏、区熔和拉单晶提纯等。

(1) 用三乙基镓提纯镓

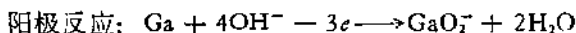
先将工业镓制成粗的三乙基镓 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ，再用蒸馏法提纯三乙基镓，在稀有气体保护下，用汞气灯辐射的紫外光照射，使已被提纯的三乙基镓按下列二个反应式分解制得镓：



这样制得的镓纯度为 99.999%。

(2) 电解法精制镓

以一条铂丝插入待提纯的金属镓中为阳极，以另一条铂丝插入高纯镓 (99.9999% Ga) 中为阴极，用 NaOH 水溶液做电解液，在一个圆形的有机玻璃的电解槽内进行电解，电流密度为 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ ，温度 40°C 。



电解过程中，电位在镓后面的杂质（如 Fe、Cu 等）落集在阳极区的底部；在镓前面的杂质（如 Al、Na、Zn 等）被留在溶液中而不会同镓一起在阴极析出。 Mg^{2+} 离子则以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀析出。用这种方法经过一次电解可使镓的含量从 99.99% 提高到 99.999%，经过二次电解可得到纯度为 99.9999% 的高纯镓。

卤化镓熔融电解制取镓，这是一种用经过严格提纯的卤化镓为电解质，用铂作阳极和阴极。阳极电流密度在 $5\text{--}10\text{A}/\text{dm}^2$ 之间，相应的电压为 $0.5\text{--}1\text{V}$ 。当阳极表面为 1.6dm^2 时，24 小时可制得 1kg 的高纯镓，其中 Ga 99.99999%；Cu、Pb $< 10^{-5}\%$ ；Zn $< 10^{-7}\%$ 。

制备 7 个“9”的高纯镓可用电解精制后的镓（6 个“9”的镓），用拉单晶提纯法使其含量达到 99.99999%。

2.5 用 途^[1,4,9,10]

镓最重要的用途是它和 As、Sb、P 组成的二元化合物（GaAs、GaSb 和 GaP）能被用作为半导体材料。目前应用最广泛的是磷

化镓，它用于制作微波振荡二极管、肖脱基势垒二极管、变容二极管以及红外线发光二极管和激光器等。由于砷化镓的电子迁移率和禁带宽度比硅、锗大(电子迁移率: Si $1900\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$, Ge $3800\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$, GaAs $8500\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$; 禁带宽度: Si 1.107eV , Ge 0.67eV , GaAs 1.35eV), 所以可作高频大功率器件的材料。砷化镓电池可应用于光电技术, 例如通过镓、氯化氢和含有适当量掺杂剂的砷反应, 使其沉积在涂有石墨衬底的钨上, 可制得砷化镓薄膜同质太阳能电池。目前为开发能源正在发展此项研究, 据太阳能研究协会估计, 美国光电技术部门对镓的需要量, 在 2000—2020 年间, 每年需要增加 500—2000 吨镓。

镓的沸点和熔点相差 2373°C , 因此可用来制造测温范围较宽的石英套管高温温度计($600\text{—}1300^\circ\text{C}$)。用 Ga 和 Bi、Pb、Sn、Cd、In 等能制成低熔合金。表 8.8 列出了一些低熔合金的组成(重量%)和熔点, 这些合金已用于制造防火信号材料、电路熔断器中。

表 8.8 镓的一些低熔合金

组 成 重 量(%)					熔点($^\circ\text{C}$)
Ga	In	Zn	Sn	Tl	
61	25	1	13		3
62	25		13		5
62.5	21.5		16		10.7
69.8	17.6		12.5		10.8
67	29	4			13
76	24				16
82		6	12		17
92			8		20
95		5			25
99.5				0.5	27.3

镓铂、镓铟和镓钯合金是良好的镀牙材料。由于镓对光的反射能力强，液态镓对波长在 $4000\text{--}7000\text{ \AA}$ 的各种光都有较高的反射率，同时液态镓又能很好地粘附在玻璃表面上，因此用两块加热的玻璃片将镓压在中间即可制造特种光学镓镜，它对波长为 $4360\text{ \AA}$ 和 $5890\text{ \AA}$ 的光的反射率分别为 75.6% 和 71.3% 。镓的低蒸气压被用于真空装置的液封(如用于质谱仪入口系统的密封)。

此外，镓铅合金可代替汞做医疗器械上紫外线辐射灯的阴极，它所发射的宝石蓝和红色光能提高治疗效果。

镓盐已被用于发光油漆的活化剂。镓还用来制备某些有机合成的催化剂，如 SiO_2 (33%)- Al_2O_3 (5%)- Ga_2O_3 用作碳氢油类裂化催化剂，这种催化剂不但活性大，而且能降低碳氢油类裂化所产生的油焦和气体。

某些放射性同位素(如 ^{67}Ga)可用于观察癌症的部位。由于镓和许多金属能形成合金，所以在发展新的抗腐蚀材料方面有着广阔的前景，如往铝合金中加入少量镓可增强合金的硬度，镓还能提高纯镁和镁锡合金的抗腐蚀性能。

纯镓可作为核反应堆的热交换介质，虽然它的中子俘获截面大是一种缺点，但镓的液态温度范围宽、蒸气压低是其他金属所不及的。 V_3Ga 、 Nb_3Ga 和 Zr_3Ga 等是在低温下具有超导性的材料。

2.6 物理性质

镓的某些物理性质见表 8.1。固态镓的外观略带蓝色，质软，有延展性。液态镓呈银白色，镓晶体属于斜方晶系，电阻率按其晶轴的 3 个方向不同而不同，所以晶轴是各向异性的。液态镓的温度范围很宽，而且液态镓易出现过冷现象，温度低于凝固点的纯镓，有时仍能保持液态达数月之久，它的最低过冷温度可达 -120°C 而不凝固，如向过冷的液态镓中加入一小块镓晶体或进行搅拌和振荡，液态镓很快就凝固为固态。

由于很纯的镓也难免含有高挥发性的 Ga_2O_3 ，以及测定方法

不同,目前有关镓的沸点报道各不相同(如有1983℃、2250℃、2237℃和2403℃等)。液态镓的蒸气压很低,1350℃时镓的蒸气压仅为133.322Pa,镓的密度随状态不同而改变,所以镓从液态变为固态时,体积增大。镓在熔点时从液态变为固态的膨胀率为3.4%,固态变为液态,每克镓的体积收缩0.005cm³

2.7 化学性质

镓在化学反应中氧化态表现为+1、+2和+3,其中+3是镓最稳定的氧化态。镓和锌、铝类似,均属于两性金属,它既溶于酸也溶于碱。它们的标准电极电势分别为: $E_{Ga^{3+}/Ga}^{\circ} = -0.56V$, $E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0.76V$, $E_{Al^{3+}/Al}^{\circ} = -1.66V$, 镓的化学活性类似锌而比铝低。在常温下,由于镓表面形成一层很薄的氧化膜,阻止了镓继续被空气中的氧所氧化,所以它在常温和干燥空气中是稳定的,在潮湿空气中镓会失去光泽,在红热的干燥空气中由于表面被氧化成Ga₂O而呈灰蓝色。在1000℃则全部被氧化,镓和100℃以下的水不起作用,但在200℃的加压水蒸汽中镓被氧化。

镓在冷的硝酸中钝化(表面生成Ga₂O₃保护膜)。镓缓慢地溶于冷的硫酸和盐酸中,较快地溶于热的硝酸、高氯酸、浓的氢氟酸和盐酸-硝酸、盐酸-高氯酸等混合酸中。镓易溶于浓的强碱溶液形成镓酸盐。

镓在加热时能很快同卤素、硫等非金属反应生成相应的卤化物和硫化物。

2.8 毒性

据报道长期接触镓的化合物会引起龋齿和骨关节痛。对动物试验表明,吸收大量氯化镓能使动物出现严重虚弱,畏光和消化不良性腹泻以及失明和后肢麻痹,血液中氮含量增高等症状。解剖检查还发现有肺出血和水肿,肾色苍白,肾皮出血等现象。将镓涂

擦在动物已有炎症的皮肤上，能使炎症加剧。由于在一般原料中含镓量较低，故不致对人体产生危害。

2.9 合金

金属镓在高温下可以和许多金属形成金属化合物或固溶体。Ga 和 In、Sn、Bi、Zn 等能形成一系列低熔合金；和 V、Nb、Zr 等形成如 GaV_3 、 GaNb_3 和 GaZr_3 等在低温下具有超导性能的合金。镓和各族金属形成的二元合金分别概述如下：

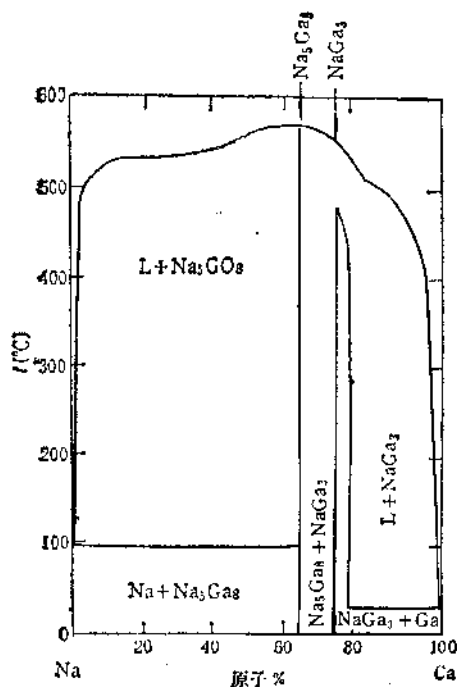


图 8.3 Na-Ga 合金体系相图

气中失去光泽，它能缓慢地溶于稀酸中。

镓和铜族金属 Ga 和 Cu 在高温下可形成 Cu_3Ga (A_3)，

镓和 IA 族金属在常温下碱金属难溶于镓中。钠和钾在液态镓中的溶解度分别为 0.001% (30°C) 和 4×10^{-6} % (32°C)。Ga 和 Li 在氩气中，700°C 时形成体心立方结构的 LiGa ，它在高温下和 Na、K 形成 Na_3Ga_3 ，mp. 556°C； NaGa_3 ，mp. 497°C (图 8.3) 和 K_3Ga_3 ，mp. 620°C。 Na_3Ga_3 能缓慢地溶于乙醇和冷水中，易溶于热水和酸中。 NaGa_3 具有金属光泽，在干燥的空气中稳定；在湿空

Cu_3Ga_9 , CuGa_2 . 镓铜合金有较好的延展性,但随着镓含量的增加,导电性将下降; Ga 和 Ag 形成 Ag_3Ga , Ag_2Ga_3 ; 在加热下镓溶于金中形成 AuGa , AuGa_2 , Au_3Ga 和 Au_7Ga_3 , AuGa_2 是 CaF_2 型的立方结构,将 Au_3Ga 和 AuGa 加热至 286°C 得到 Au_7Ga_3 , 这些合金的硬度普遍增加,但导电性比纯金低。

镓和 IIA 族金属 在熔融态镓和镁可形成 Mg_5Ga_2 (正交体心), Mg_2Ga (*czz*), MgGa 和 MgGa_2 (图 8.4); 和其它金属形成 MGa_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). 当镁中含少量镓时,可增强镁的可锻性和抗腐蚀性,但镓含量为 53.4—74.1% 时,合金变得脆而硬。

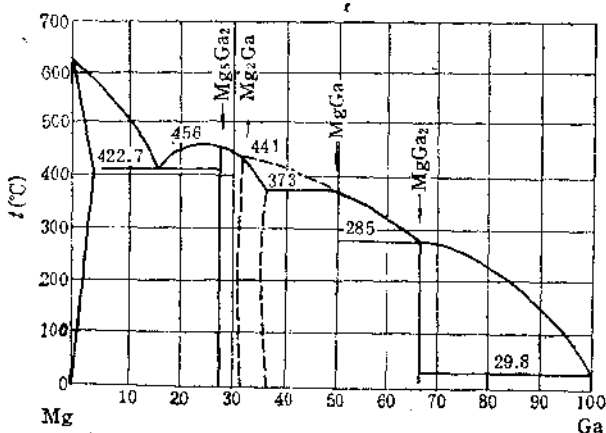


图 8.4 Ga-Mg 合金体系相图

镓和锌族金属不形成金属化合物 (图 8.5), 含 Ga5% (重量) 的低熔 Zn-Ga 合金 mp. 25°C , 镓和汞形成汞齐, 由于镓和汞的密度不同, 汞齐的上层含镓量比下层高。在常温下它们仅相互微溶, 随着温度升高溶解度逐渐增大, 关于镓在汞中或汞在镓中的溶解度数据目前仍不一致, 汞齐已被应用于从铝酸盐溶液中电解回收镓。

镓和 IIIA 族金属 Ga 和 Al、In、Tl 不形成金属化合物, 铝中含少量镓对铝的机械和电学性质影响很小, 但镓含量增大时, 化学稳定性有所降低, 在潮湿空气中缓慢地被腐蚀。含 Ga24.8% 的

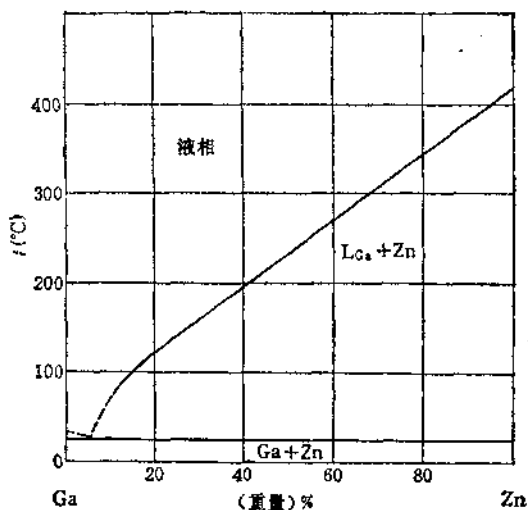


图 8.5 Ga-Zn 体系相图

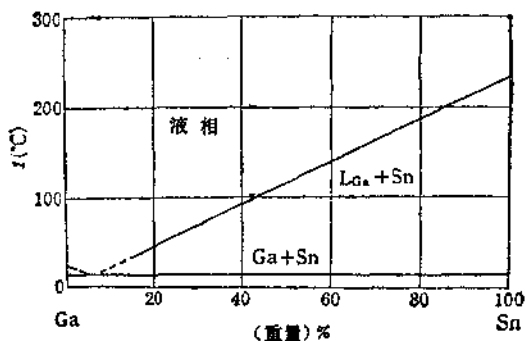


图 8.6 Ga-Sn 体系相图

Ga-In 合金, 熔点 15.73°C 。

镓和 IVA 族元素 在 Ga-Si 固溶体系中有一种含 Si 0.5—0.55% 的低共熔体 ($\text{mp.} \sim 18^{\circ}\text{C}$)，硅溶于镓中时吸热 67.8kJ/mol ，镓的加入降低了硅的电导和硬度。锗溶于镓中时吸热 34.7kJ/mol 其溶解度随温度升高而增加。当镓在锗中的比例增大

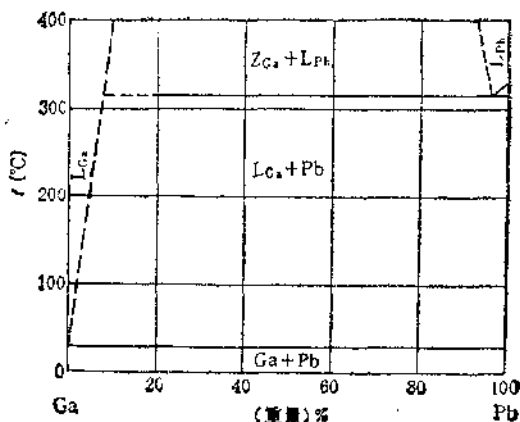


图 8.7 Ga-Pb 体系相图

时, 电阻率、硬度相应下降。Ge-Ga 合金具有半导体性质并用作半导体材料。镓微溶于固态锡中(图 8.6), 液态可以以任意比例互溶, 含 Sn 8% 的低共熔物 mp. 15°C。镓不溶于固态铅, 在液态铅中可溶解 5% (重量) 的镓(图 8.7)。

镓和过渡金属 钛、锆在 540—600°C 易和镓作用并形成一定结构和超导临界温度的金属间化合物, 如 Ti_3Ga (六方结构), Ti_2Ga (六方结构), $TiGa(DO_{19})$, $TiGa_3(DO_{22})$; Zr_5Ga , Zr_2Ga_3 , $ZrGa_3(DO_{22})$; 钒易和镓反应形成 $V_3Ga(3A_{15})$ (16.8K), V_6Ga_5 , VGa , V_2Ga_5 (四方结构 Mn_2Hg_5 型) (3.55K), $V_{15}Ga$ (9.15K), Nb_3Ga (14.5K)。镓很难和钽作用, 即使在高温下亦难作用。钽在镓中的溶解度在 450°C 为 0.01%, 800°C 1.3%。

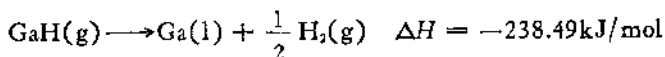
铬、钼和镓反应可形成立方结构的 $GaCr_3$ 、 Ga_4Cr 和 Ga_2Mo 、 $GaMo_3(A15)$ 、 Ga_4Mo 。超导临界温度分别为: 9.5, 0.75, 9.5K, 铁、钴、镍易和镓形成金属间化合物或固溶体, Fe_3Ga (立方), $CoGa(B2)$, Ni_3Ga , $Ni_2Ga(B8)$, Ni_3Ga 和 Ni_2Ga_3 (棱形结构), 这类合金通常能使硬度增强。高温下, 镓和铑、钯、铂形成 $GaRh$ (立方), Ga_7Pd_3 (体心立方结构), $GaPd$ (立方), $GaPd_2$ (斜方) 和 $GaPd_3$; Pt_4Ga (单斜), $Pt_3Ga(LI_2)$, Pt_5Ga_3 (斜方), $PtGa$

(B2O), Pt_2Ga_3 (立方) PtGa_2 (立方) Pt_3Ga_7 (立方); 镓和镧系、钪系金属元素能生成 MGa_2 (C32; $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$), UGa , UGa_2 , UGa_3 等。

2.10 氢化物^[1,4,11]

2.10.1 镓(I)氢化物

在氢气和氮气的气氛中, 2300℃ 时镓蒸气的紫外吸收光谱显示出具有键长 1.72 Å 的双原子分子 GaH 的谱线。从光谱估计的键离解能在 269.20—283.68 kJ/mol 之间。 GaH 之所以不稳定是由于镓具有高的蒸发热 (297 kJ/mol) 和氢分子离解能 (435 kJ/mol)。因此 GaH 易离解。



2.10.2 镓(III)氢化物

一种非配位的氢化镓的报告最先出现于 1963 年。三氢化镓 (GaH_3) 是一种粘胶状液体, 高于 -15℃ 时, 分解, 它能与多种配位基 (H^- 和具有给体原子 N, P, As, O 或 S) 形成配合物。人们研究四氢镓酸盐已有一定的历史, 其中以锂盐最为重要。

(1) 氢化镓 (III)

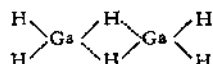
在 -20℃ 至 -15℃ 利用置换反应可得到非配位的 GaH_3 , 如:



GaH_3 是一种略显极性的粘胶油状体, 不溶于非极性溶剂中, 它的熔点是 -15℃, 在室温时分解为镓和氢气。 GaH_3 像 IIIA 族 (B, Al, In) 的氢化物一样, 纯的单体至今尚未制得。已知加入乙醚作为溶剂可增强氢化镓单体的稳定性, 生成 $\text{GaH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, 低于 35℃ 不分解, 但室温时逐渐转化为多聚物 (GaH_3)_n。

氯化镓 GaCl_3 与氢化铝锂 (LiAlH_4) 在乙醚中的反应是制

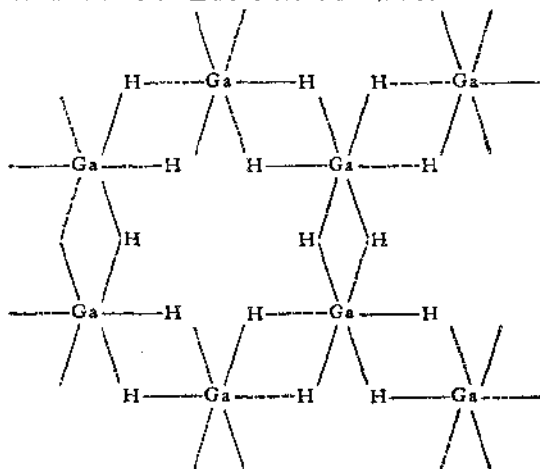
备 GaH_3 二聚体 $(\text{GaH}_3)_2$ 的一种方便的方法。 GaCl_3 像硼与铝的相应化合物一样,是共价不饱和的,可作为一种电子受体。因此假设像乙硼烷的结构一样,在 $(\text{GaH}_3)_2$ 分子中有两个氢桥,即:



乙镓烷在 -21.4°C 熔化,是一种可流动的无色液体。它对热是比较稳定的,但在 130°C 时开始分解成为金属镓和氢气。于 0°C 时 GaH_3 的多聚体 $(\text{GaH}_3)_n$ 可由在乙醚中的氢化镓锂溶液与三氯化镓反应而制得。



$(\text{GaH}_3)_n$ 是一种白色固体,比低分子的氢化镓稳定得多。与水反应很慢,但与稀酸猛烈反应,同时逸出氢气。在真空下加热至 140°C 开始释放出氢气,在 $380-400^\circ\text{C}$ 多聚体完全分解为镓和氢气。在多聚体 $(\text{GaH}_3)_n$ 中镓原子的配位不是(如在乙镓烷中) 4,而是(如在氯化铝中) 6,但它们的结构是相似的。



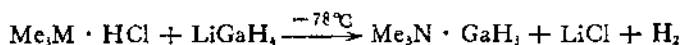
氢化镓(III)具有相当强的还原能力,但至今尚未找到有任何实际应用。

(2) 氢化镓(III)的加合物

通过对 GaH_3 与含 N、P、As、O 和 S 基的加合作用的研究,

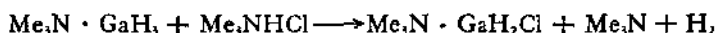
使人们获得了很多结构方面的知识(主要来自振动光谱), 以及不同系列配体的加合物的稳定性顺序。

和大多数基团不同, 三甲基胺与 GaH_3 有两种加合物 (1:1 和 2:1)。无色的 1:1 加合物的熔点为 70.5°C , 它是 GaH_3 最稳定的加合物。它的制备方法可作为制备许多加合物的代表:



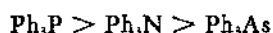
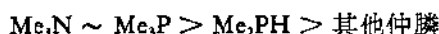
而第二种加合物的稳定性则弱得多。

$\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{GaH}_3$ 能与一些配位基团起取代反应(例如与 Me_2NH), 与卤化剂也能发生某些反应, 这些反应在硼烷或铝烷的化学中是没有前例的, 例如:



Me_2NH 加合物能很快失去 H_2 而形成 $\text{Me}_2\text{N} = \text{GaH}_2$, 在气态中 $\text{Me}_2\text{N} = \text{GaH}_2$ 是单体, 而在苯溶液中是二聚体。

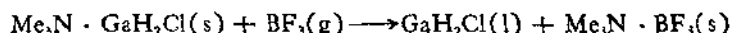
与 N、P、As、O 和 S 配位原子所形成的镓烷加合物其稳定性按下列顺序减小:



和硼化学的情况不同, 仲磷的加合物很弱, 而且当磷上有较高级烷基或芳基取代基时会变得更弱。在 $\text{Me}_2\text{PH} \cdot \text{GaH}_3$ 的分解中 $\text{Me}_2\text{P} \cdot \text{GaH}_2$ 仅是一种短暂的中间体。 $\text{Me}_3\text{As} \cdot \text{GaH}_3$ 的不稳定性是由于砷和金属之间的 $d_\pi-d_\pi$ 相互作用不足以补偿弱的 As-Ga σ -键。($d_\pi-d_\pi$ 在稳定砷-过渡金属配合物中是很重要的)

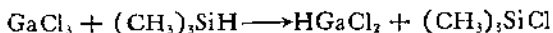
(3) 其他镓(III)氢化物

卤代氢化镓 $\text{GaH}_2\text{X}_{1-n}$ 在 -20 至 -15°C , 可利用有关的置换反应制备卤代二氢化镓。



GaH_2Cl 是一种粘性油状液体, 略显极性, 不溶于非极性溶剂中。

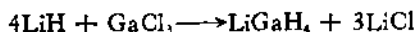
二卤代镓烷是相对稳定的。GaHCl₂ 和 (GaHBr₂)₂ 皆可利用 Me₃SiH 和 GaX₃ (X = Cl, Br) 之间的复分解反应而制得,例如:



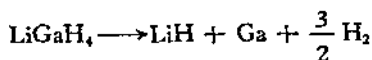
这些卤代化合物在 29℃ 熔化,在 150℃ 时完全分解为 H₂ 和 Ga₂Cl₃。

四氢化镓酸盐 锂、铯 (III) 和银的四氢化镓酸盐含有阴离子 GaH₄⁻, 对于 IIIA 族的其他元素来说此类化合物也已经制得。在配位的氢化镓中氢带有一个负电荷,它与水和含有羟基的化合物猛烈反应,且具有强的还原能力。因为它们对热更稳定和更易溶于有机溶剂中,所以比起简单氢化物来说在实际应用方面更为方便。

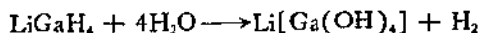
LiGaH₄ 是用三氯化镓的乙醚溶液与过量四倍的氢化锂 细粉反应而制得:



这个反应早期是在 -80℃ 升至室温的加热过程中进行的。以后改用 GaCl₃ 或 GaBr₃ 与 LiH 在室温时合成。反应分二步,首先生成 Li(GaX₂H) 中间物,然后混合物在 35℃ 水浴中加热得到 LiGaH₄。它是一种白色的固体,在室温时慢慢地分解,在 150℃ 时则很快分解。

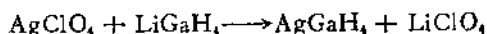
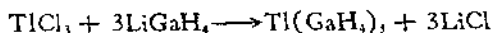


人们认为 LiGaH₄ 的分解反应加快是由于反应产生的细的镓粉起催化作用的结果。它与水剧烈反应放出氢气。



LiGaH₄ 溶于乙醚,是一种强的还原剂,但与 LiAlH₄ 相比则为较温和的还原剂。

Tl(GaH₄)₃ 和 AgGaH₄ 是用 LiGaH₄ 的乙醚溶液分别与 TlCl₃ (-115℃) 或 AgClO₄ (-100℃) 的复分解反应而制得。



$\text{Tl}(\text{GaH}_2)_3$ 是一种白色固体, 在乙醚溶液中, 当温度低于 -90°C 时稳定, -90°C 以上分解形成金属铊、氢气和 $\text{GaH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 。

AgGaH_4 是一种不溶于乙醚的橙红色固体, 它是不稳定的, 在乙醚溶液中 -75°C 时很快分解, 析出银并放出氢气, 同时形成 $\text{GaH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 。分解析出的 Ag 又能催化 GaH_3 的分解反应。

二元银氢化物与二元锂氢化物一样, 热稳定性从 $\text{B} \rightarrow \text{Ga}$ 逐渐减弱, 如

$\text{AgH} \cdot \text{BH}_3$	$\text{AgH} \cdot \text{AlH}_3$	$\text{AgH} \cdot \text{GaH}_3$	
开始分解温度($^\circ\text{C}$)	-30	-50	-75

此外尚有二元镓氢化物 $\text{Ga}(\text{AlH}_4)_3$ 和 $\text{Ga}(\text{BH}_4)_3$, 它们分别是不稳定和很不稳定的。

(4) 有机氢化镓

用三甲基镓和氢气可制备二聚氢化二甲基镓, 它高于 130°C 分解为镓、三甲基镓和氢气。四氢化铝酸锂与三烷基镓反应生成氢化烷基镓锂。氢化镓和三甲胺与甲胺反应制得三聚氢化甲胺基镓 ($(\text{CH}_3)_3\text{NHGaH}_2$), 并生成 $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{GaH}_2$ 。

2.11 卤 化 物^[1,4,13-18]

镓能形成 $\text{Ga}^{\text{I}}\text{X}$ 、 $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{X}_4]$ 和 $\text{Ga}^{\text{III}}\text{X}_3$ 型卤化物。

2.11.1 镓 (I) 卤化物

(1) 氟化镓 (I)

气态的一氟化镓是在 $\sim 1400^\circ\text{C}$ 时加热金属镓与 AlF_3 而获得。一氟化镓的离解能为 $577 \pm 14.6 \text{ kJ/mol}$ 。在分子中 $\text{Ga}-\text{F}$ 的距离为 $1.775 \text{ \AA}$ 。至今, 纯净的一氟化镓未曾获得。

(2) 氯化镓 (I)

在约 800°C 时把三氯化镓蒸气通入熔化的金属镓中可得到一氯化镓。它作为一种棕色的升华物收集在反应器的冷却的表面

上。

制备纯净的一氯化镓是困难的,甚至当一氯化镓全部分离后,仍然含有它自身的歧化产物。

液态的一氯化镓是无色的,而固态是暗棕色的。 GaCl 具有很强的吸湿性,溶于水时歧化为镓和 GaCl_3 。



在高温下一氯化镓是稳定的,当温度降低时,会部分发生歧化。

GaCl 有正的生成热,气态分子中 Ga^+ 的半径为 $0.66 \pm 0.03 \text{ \AA}$, $\text{Ga}-\text{Cl}$ 的核间距为 $2.20 \text{ \AA}$ 。

(3) 溴化镓 (I)

很难得到纯净状态的一溴化镓。在一支密闭的石英管中加热三溴化镓与金属镓至 500°C 以上,可获得一溴化镓。

对同位素组成为 $^{69}\text{Ga}^{79}\text{Br}$ 的转动光谱测定,得到 $\text{Ga}-\text{Br}$ 的核间距为 $2.3525 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ 。

在湿气存在下一溴化镓水解,镓逐步地被氧化成三价状态。

(4) 碘化镓 (I)

在密闭干燥的石英管中加热三碘化镓与金属镓或碘与过量的金属镓可获得一碘化镓。

一碘化镓熔化时呈现暗色。

GaCl 、 GaBr 和 GaI 与卤离子接受体(如三卤化铝)能形成更稳定的化合物(例如 $\text{Ga}^+[\text{AlCl}_4]^-$)。

表 8.9 一卤化镓的生成自由能和离解能

	ΔH_f°	ΔG_f°	离解能
GaF	-251.9	—	577 ± 14.6
GaCl	-79.9	-106.3	$480.3, 482.4$
GaBr	-49.8	-90.0	393 ± 3.8
GaI	28.9		$318 \pm 67, 276 \pm 4$

表 8.10 氯化镓的物理性质

	GaF ₃	GaCl ₃	GaBr ₃	GaI ₃
熔点(°C)	>1000	77.75	122.3	211.5
ΔH 熔化(kJ/mol)	~3975	21.8		
沸点(°C)		201.2	279	346
ΔH_{vap} (kJ/mol)		51.5, 49.4 (熔点); 43.9, 47.7 (沸点)		75.7 (熔点), 61.4 (沸点)
液态蒸气压等式 $\log P(\text{mmHg})$		$-\frac{17,600}{4.57T} - \frac{15}{1.986} \times \log T + 31.312$	$-\frac{14,300}{4.57T} + 8.554$	$-\frac{27,800}{4.57T} - \frac{20}{1.986} \times \log T + 40.822$
升华热		71.1 (熔点)	57.7	96.2(25°C)
S° (J/deg·mol)	84	142	180	
ΔH_f° (固)(kJ/mol)	-1163	-524.7	-386.6	-238.9
ΔG_f° (固)(kJ/mol)	-1085.3	-454.8	-359.8	
二聚体离解热(kJ/mol)		87.9	76.6	~46
二聚体离解度(%单体)		0.2 (熔点), 2.0 (沸点), 100(400°C)	14 (熔点), 30 (沸点)	92 (沸点)
密度 (g/cm ³)	4.475	2.47(25°C) 2.0536 (熔点)	3.69(25°C)	4.15

水中溶解度	$2.4 \times 10^{-3} \text{ g/l}$				
电导 ($\text{ohm}^{-1}, \text{cm}^{-1}$) 液态 固态		1.86×10^{-4}	1.19×10^{-4}	118.2×10^{-4} 56×10^{-4}	
晶体结构	菱形	三斜			
体系空间群 型 晶格常数	$R\bar{3}C$ FeF_3 $a = 5.20$ $\alpha = 57.5^\circ$	$P1$ $a = 6.94, b = 6.84,$ $c = 6.82$ $\alpha = 119.5^\circ, \beta = 90.8^\circ$ $\gamma = 118.6^\circ$			
摩尔/单位晶胞		一个 Ga_2Cl_6			
表面张力 (N/cm)		$\sigma = [27.30 - 0.105$ $\times (T - 78)] \times 10^{-3}$ $T = 71 - 140^\circ\text{C}$	$\sigma = [35.5 - 0.15$ $\times (T - 120)] \times 10^{-3}$ $T = 117.8 - 135.9^\circ\text{C}$		
线性膨胀系数(熔点)		$(90 - 120) \times 10^{-6}$	$(80 - 95) \times 10^{-6}$	$(60 - 80) \times 10^{-6}$	
溶解热 (kJ/mol) 在 9.2% HCl 0°C 27°C		159.0 ± 1.26 163.2	153.6 160.7 ± 0.8	132.6 ± 0.4 138 ± 1.2	

表 8.10 (续)

	GaF ₃	GaC ₂	GaBr ₃	GaI ₃
IR 与拉曼谱(cm^{-1}) $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ 力常数 (GaX_2 在 $\nu_1, \nu_2/\text{cm}$)		346, 114, 386, 149 2.50×10^4	210, 71, 278, 102 2.8×10^4	145, 52, 222, 73 1.57×10^4 [705] 1.265×10^4 [519]
熔融态的密度 (g/cm^3) d_4'		71—196°C $2.0531 - 0.00209 \cdot$ ($t - 78$)	117.8—135.9°C $3.119 - 0.00247 \cdot$ ($t - 120$)	207—309°C $3.600 - 0.00224 \cdot$ ($t - 211$)
二聚体离解常数 ($\log K_p$)		$-2100 + 9.947$ $4.57T$	$-18500 + 9.802$ $4.57T$	11000 $4.57T + 7.87$
水解常数 (25°C)		1.4×10^{-4}	4.6×10^{-4}	—

2.11.2 高镓(III) 卤化物

(1) 氟化镓(III)

在氩气中, $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ 热分解生成无水三氟化镓, 用 HF 在 N_2 气保护下同加热到 550°C 的金属镓反应, 也可得到无水 GaF_3 .

GaF_3 是无色针状体, 与 $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 相比它难溶于水. GaF_3 与 FeF_3 和 CoF_3 是等结构的, 晶体结构由密堆积的 F^- 组成, Ga^{3+} 占据在八面体的空隙中. $\text{Ga}-\text{F}$ 核间距为 $1.89 \text{ \AA}$, $\text{Ga}-\text{F}-\text{Ga}$ 键角为 145° , $\text{Ga}-\text{Ga}$ 核间距为 $3.16 \text{ \AA}$.

把氢氧化镓、氧化镓或金属镓溶于稍过量的氢氟酸(40%)中可制得 GaF_3 的溶液. 蒸发溶液至干, 可得 $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 它受热分解为 $\text{GaF}_2\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是一种白色的晶状粉末, 易溶于稀盐酸和浓的氢氟酸. 在晶体中, F^- 和 H_2O 分子占据八面体配位位置, 它与 $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是等结构的, 因此二者可生成无限混合的固溶体. $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的单晶参数为: $a=9.36 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c=9.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$. 25°C 时它在水中的溶解度为 4.1% , 在水溶液中能部分水解:



(2) 氯化镓(III)

在氯气流中燃烧镓或氯化氢气体(或亚硫酸氯)与加热的氧化镓($\geq 200^\circ\text{C}$)反应均可制得三氯化镓. 在氯气流中(或 Cl_2/N_2)重蒸馏, 随后采用真空升华或区域熔炼可制得无水纯三氯化镓. 其沸点随压力的变化为:

压力 (Pa)	13332	90259	93325	97325

沸点 ($^\circ\text{C}$)	133	196.4	197.7	199.5

三氯化镓具有分子晶格(桥式二聚体), 如图 8.8 所示.

二聚体分子为片状排列. 弱的分子间力使它的熔点较低(77.75°C), 熔化时密度只有微小的改变. 78°C 时二聚体的离解度仅为 0.2% .

无水三氯化镓具有很强的吸湿性, 在空气中吸收湿气而冒烟.

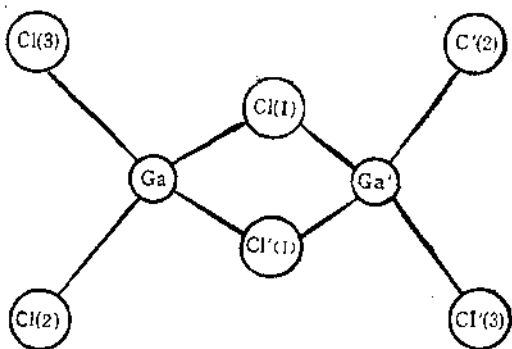


图 8.8 Ga_2Cl_6 的分子结构

而且逐步地转化为一种胶状物质。溶于水中放热，易溶于醚中。这一性质被用于镓的回收，即用乙醚、异丙醚、异丁醚以及用醋酸丁酯从 5.5Mmol/L 盐酸溶液中或从被易溶的氯化物所饱和的硫酸溶液中萃取镓。

浓的三氯化镓水溶液是稳定的，但在稀释时形成碱式盐沉淀，此沉淀能慢慢溶于稀盐酸中。在稀溶液中加热时会可逆地溶解。电位法研究给出了在 $0.004\text{—}0.25\text{mol/l}$ 浓度范围内的第一水解常数为 $1.4 \times 10^{-4}(25^\circ\text{C})$ 。



用强碱滴定三氯化镓时，当 $\text{Ga}^{3+}:\text{OH}^-$ 的比值为 $1:2.8$ 时可沉淀完全。在反应过程中，开始的两个阶段是生成可溶的和大量离解的碱式盐 $\text{Ga}(\text{OH})\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 。配位的水进一步被 OH^- 取代，同时伴随有不同单体阳离子的逐步凝聚和沉淀。

加热加合物 $\text{GaX}_3 \cdot \text{EtOH}$ 能够制得含有 $(\text{GaO})_3$ 的环状固体碱式卤化物 $[\text{Ga}(\text{OH})\text{X}_2]_3$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br)。

三氯化镓与 O, S, N, P 和卤离子能形成 $1:1$ 的配合物。其中 Cl^- 是较强的给体，比已测定的中性配体强 2 倍。气相中 $\text{GaCl}_3 + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{GaCl}_4^-$ 的生成热为 -335kJ/mol 。

在 CS_2 和 CCl_4 中测定三氯化镓的偶极矩为零。在苯中则

测出具有高的偶极矩 3.05D, 这显然是由于生成加合物 $\text{GaCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 的缘故。

利用 Ga/GaCl_3 和 $\text{HCl}/\text{H}_2(\text{Pt})$ 组成的原电池电动势的测定计算, 在 25℃ 时 $\text{Ga}^{3+} \longrightarrow \text{Ga}^0$ 还原的自由能: $\Delta F = 162.3 \text{ kJ/mol}$, 熵 $\Delta S = -164.0 \text{ kJ/mol}$ 和焓 $\Delta H = -211.3 \text{ kJ/mol}$ 。

(3) 溴化镓 (III)

由氮气或二氧化碳的快速气流带人的饱和溴蒸气与金属镓反应可方便地制得 GaBr_3 。镓与纯净的溴进行反应时能发生闪光, 甚至在 0℃ 时反应也很剧烈。挥发的三溴化镓冷凝在冷的接受器里。采用真空升华法可使 GaBr_3 纯化。所得到的 GaBr_3 是无色具有很强吸湿性的晶体。

在熔融状态和苯溶液中, 振动光谱显示出二聚体 Ga_2Br_6 的存在。有关 GaBr_3 和它的二聚体的一些数据列于表 8.10 中。

三溴化镓能形成具有 1, 2, 3, 4 个水分子的水合物, 奇怪的是还有每摩尔 GaBr_3 具有 15 摩尔 H_2O 的水合物。

(4) 碘化镓 (III)

镓溶解在回流的碘(过量 5%) 的 CS_2 溶液中, 能从冷却的浓溶液中分离出浅黄色的 GaI_3 结晶, 产率约 80%。采用升华或区域熔炼纯化 GaI_3 , 熔体是橙棕色。熔融的三碘化镓有过冷的倾向。X 射线粉末衍射模型和红外、拉曼振动光谱证明在固态和熔融状态的 GaI_3 是二聚体, 蒸气则是单体。 GaI_3 单体在 25℃ 用电子衍射测定得到 $d_{\text{Ga-I}} = 2.458 \pm 0.005 \text{ \AA}$ 。从四极共振光谱所得结论是: Ga-I 键的离子特征比 Al-I 键小。

蒸气压力随着温度的升高而显著地增加, 但在接近熔点时蒸气压有很轻微地变化。蒸气压与温度的依赖关系列于表 8.10。

GaI_3 单体和二聚体分子在蒸气中处于平衡状态 ($\text{Ga}_2\text{I}_6 \rightleftharpoons 2\text{GaI}_3$), 平衡常数随温度升高而增大的关系见表 8.10。沸腾时, 蒸气中含有大约 8% 的二聚体 Ga_2I_6 分子。

三碘化镓有吸湿性, 但与 GaBr_3 或 GaCl_3 相比则相对较弱。在真空中 160℃ 时升华, 在高温时部分分解并有单质碘的析出。

对于 GaCl_3 和 GaBr_3 的二聚体, 离解热大于单体与二聚体平衡时的气化热, 而 GaI_3 则相反。其离解度也随温度升高而降低。在 150°C 用光激发 GaI_3 蒸气, 由于以下反应而产生黄色荧光:



GaI_3 分子是抗磁性的, 其比磁化率为 -0.33×10^{-6} , 摩尔磁化率则为 -149×10^{-6} 。

(5) 氰化镓(III)和硫代氰酸镓

镓没有二元氰化物如 $\text{Ga}(\text{CN})_2$ 。在水溶液中镓与 NCS^- 能反应生成 $\text{Ga}(\text{NCS})_3$, 可以像 $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ 一样用乙醚或异戊醇萃取。 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Ba}(\text{NCS})_2$ 的复分解反应制成水合物 $\text{Ga}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。红外光谱证明 $\text{Ga}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是单体结构, Ga 是六配位的。

$\text{Ga}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于水、乙醇、甲醇、丙酮、乙腈、乙酸乙酯、硝基苯和乙醚中, 但不溶于二氯甲烷、环己烷和氯仿中。在热水中能很快水解。电位法和分光光度法测定了 $[\text{GaNCS}]^{2+}$ 的不稳定常数 ($\text{pK} = 2.15$ 和 2.26), 它的稳定性介于 $[\text{InNCS}]^{2+}$ 和 $[\text{AlNCS}]^{2+}$ 之间。

2.11.3 镓(I)-镓(III)混合卤化物

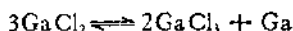
有希望制备二卤化物 (Ga_2Cl_4 , Ga_2Br_4 和 Ga_2I_4) 的方法之一是这种类型的反应:



这里 MX_2 表示汞、铅、铜或银的氯化物, 溴化物或碘化物。形成的二卤化物用苯和其他惰性溶剂萃取。例如, 在封闭管中加热金属镓与化学计量的汞(I)或汞(II)的卤化物可制得二卤化镓, 其结构式为 $\text{Ga}^+[\text{GaX}_4]^-$ 。此反应也可在苯中进行, 产量几乎是定量的。

在 $175-176^\circ\text{C}$, 白色晶状的二氯化物能熔化成无色的液体。 Ga_2Cl_4 的熔化热为 21.3kJ/mol , 生成热是 -703.7kJ/mol 。

在液态、固态和有机溶剂中的二氯化镓主要以二聚体存在,在高温蒸气态以单态存在,而单态 GaCl_2 是不稳定的。200℃ 以上,二氯化镓开始分解:



二氯化镓具有吸湿性,在空气中冒烟。其晶体吸收大气中的水汽而逐渐转变为糖浆状 的物质。二氯化镓溶于水中,溶液会慢慢地变为棕色,然后逐渐产生一种棉花状的白色沉淀,此沉淀可重新溶解在母液中,尤其在加热时。显然这是由于 Ga_2Cl_4 溶于水时发生了歧化和其他反应,产生使溶液着色的更低价的化合物。反应产物反过来又与水作用形成氢气和正三价镓的氢氧化物。当二氯化镓溶于矿酸时放出氢气。它也溶于苯。

二氯化镓具有还原性,它的溶液能还原高锰酸钾和其他氧化剂。

二溴化镓有两种变体。它的稳定 β -相在 165℃ 熔化;介稳的 α -相在 153℃ 熔化。两种变体的转化温度是 110℃。二溴化镓是一种无色的晶状物质,在熔融状态易产生过冷现象。金属镓溶解于二溴化镓中能生成一溴化镓,在 170℃ 时,二溴化镓可溶解 9.3% (摩尔)的金属镓。

黄色固态碘化物 211℃ 时熔化成一种深红色的液体。只在蒸气状态才存在单体分子 GaI_2 。与二氯化镓和二溴化镓相比,二碘化镓受热时易按下列反应部分发生歧化:



Ga_2Cl_4 和 Ga_2Br_4 与苯能形成 1:1 的配合物,可能的结构如图 8.9 所示。对于 $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{Ga}_2\text{Br}_4$, 已经得到其热力学数据,即

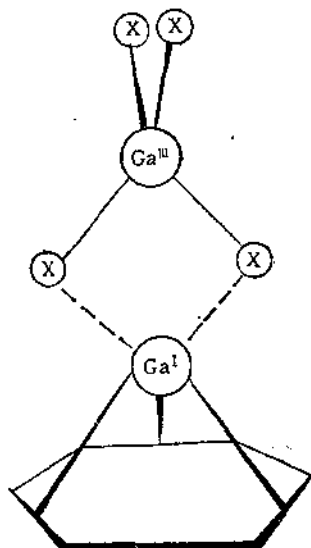


图 8.9 $\text{Ga}_2\text{X}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 的结构
($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)

$$\Delta H^\circ = 17.82 \text{ kJ/mol}, \Delta G^\circ = 11.63 \text{ kJ/mol}.$$

Ga_2Cl_4 , Ga_2Br_4 和 Ga_2I_4 与含氧、氮、硫、硒和碲等给体 (L) 在广泛范围内生成 $[\text{GaL}_4]^+ [\text{GaX}_4]^-$ 型的配合物。

2.11.4 含氧、硫、硒和碲的卤化物

(1) 卤氧化镓 (III) (见含氧酸盐部分)

(2) 卤硫化镓、卤硒化镓和卤碲化镓

将镓的硫属化物和适量的三卤化镓混合后加热, 几天后形成化合物 GaSX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I)、 GaSeX 和 GaTeX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I)。最适宜的温度是 $210\text{--}345^\circ\text{C}$ 。在镓的硫卤化物中, 硫氟化物 GaSF (似 GaOI) 的化学性质不活泼, 其余的对水很敏感, 尤其是 GaSeBr 、 GaSeI 和 GaTeI 。

2.11.5 含卤素配体配合物

三卤化镓, 尤其是三氯化镓与许多 Lewis 碱形成的配合物, 即使使用过量的碱, 也主要是生成含有 4-配位的 1:1 配合物 LGaX_3 。制备时最好在惰性溶剂中以适宜的比例混合反应剂, 生成的产物大多数是无色晶状的化合物。

三卤化镓配合物 下列一些 Lewis 碱能与 GaX_3 生成加合物 $\text{L} \cdot \text{GaX}_3$: 胺类、腈类、硝基化合物、酮类、醚类、硫化物、酰卤化物、烷基卤化物、碱金属卤化物、无机氮、磷和碲的给体 (如 NH_3 、 PCl_3 、 AsCl_3) 以及卤氧化物 (如 NOCl 、 POCl_3)。某些典型加合物的熔点如下:

$\text{L} \cdot \text{GaCl}_3$:

L	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$	PhCN	PhNO_2	Et_2O	Me_2CO	PhCOCl
mp. ($^\circ\text{C}$)	126	134	125	64	16	42	46

L	NH_3	POCl_3	KCl	GaCl_3
mp. ($^\circ\text{C}$)	124	118	259	172

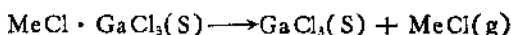
$\text{L} \cdot \text{GaBr}_3$:

L	Me_3N	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	Me_2O	POCl_3	POBr_3	GaBr_3
mp. ($^\circ\text{C}$)	200	126	8	115	154	166

L_2GaCl_3 (从相图研究所得):

L	C_2H_5N	$C_2H_{11}N$	Et_3O
mp.(°C)	113	112	9

这些加合物的离解度变化很大,例如 $RX \cdot GaX_3$ 加合物是易于离解的,从蒸气压测定所得的反应热可以例示:



$$\Delta H = 31.8 \text{ kJ/mol}$$

气相反应的数据证明,通过 O 原子(如醚类、酮类、 $POCl_3$) 或 N 原子(如腈类、胺类)配位的碱与 GaX_3 能生成稳定配合物。例如把 GaX_3 与不同比例的相应的碱在气相中混合,用量热计测量所产生的热,然后计算得到离解能。



X	Cl	Cl	Cl	Cl	Br
L	$POCl_3$	C_2H_5N	$C_2H_{11}N$	Et_3O	C_2H_5N
ΔH	96	146	159	92	159

再从这些数据推算下列键的离解能 $D(X \longrightarrow GaCl_3)(\text{kJ/mol})$

X	N	O	Cl
D	289	234	180

一般认为 1:1 加合物 $LGaX_3$ 的晶体结构是镓具有 4-配位的单体,但是对它们在溶液中或熔体中的电导进行广泛研究以后,已经证明其中多数的电导远大于共价结构所应具有的电导,并且在这些液体中或溶液相中可能存在着离子形式,诸如在 1:1 加合物 $L \cdot GaX_3$ 中有 $LGaX_3^+X^-$ 和 $[L_2GaX_3]^+[GaX_3]^-$ 存在,在 2:1 加合物 $L_2 \cdot GaX_3$ 中有 $L_2GaX_3^+X^-$ 存在。联吡啶配合物 $bipy-GaCl_3$ 已由 X-射线结晶学确定为 $[bipy_2GaCl]^+[GaCl_4]^-$ 的结构。

有人用振动光谱证实了以上的结构测定,并在许多场合下确定了给予体的位置,如三卤化镓与 $RCOCl$ ($R=Me, Ph$) 的加合

物是离子式 $\text{RCO}^+\text{GaCl}_4^-$ ，但与 POCl_3 的加合物则是共价型的 $\text{Cl}_3\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{GaCl}_3$ 。镓-卤素的振动光谱是随着配合物的结构变化而变化的。 GaX_4^- 离子的振动光谱频率如下：

$$\text{GaCl}_4^-: 346, 372-386\text{cm}^{-1}$$

$$\text{GaBr}_4^-: 210, 275-278\text{cm}^{-1}$$

$$\text{GaI}_4^-: 145, 222-226\text{cm}^{-1}$$

中性配合物 LGaX_3 在红外光谱中有二种 $\nu(\text{Ga}-\text{X})$ 式样：一种为 E ，它在比相应四面体阴离子 GaX_4^- 的 T_2 式样较高的频率处，另一种 A_1 在较低的频率处， $\nu(\text{Ga}-\text{X})$ 也随给予体原子的质量不同而稍有差异，在与氧给体原子的配合物中频率最高，在与磷给予体的配合物中频率最低。2:1 加合物 $(\text{Me}_3\text{N})_2 \cdot \text{GaCl}_3$ 是三角双锥结构，其中二个 Lewis 碱位于金属的反位，而三个 Cl 原子排列在金属原子周围的平面三角形顶点，在它的红外光谱中 365cm^{-1} 处有简单的金属-卤素伸缩振动吸收，这支持了此种结构的存在。唯一确定的六卤镓酸盐阴离子 GaF_6^{3-} 是八面体结构，它的红外光谱在 464cm^{-1} 处有一简单金属-卤素伸缩振动吸收。其他配合物光谱的详情可参考 Carty 的评论 (*Coord. Chem. Rev.* 4(1969) 29)。

2.12 氧化物、氢氧化物

2.12.1 氧化物

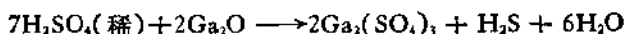
镓与氧能形成低氧化物 Ga_2O ，氧化物 GaO 和倍半氧化物 Ga_2O_3 。现已从高温下产生的光谱中检测到 GaO 的存在，并计算出气态分子 GaO 的离解能是 $483.8 \pm 12\text{kJ/mol}$ 。 Ga_2O 蒸气的电子衍射研究得出了 $d_{\text{Ga}-\text{O}} = 1.84 \pm 0.01\text{\AA}$ 和 $\angle \text{GaOGa} = 140 \pm 10^\circ$ 。

(1) 氧化镓 (I)

在真空下加热至 500°C ，镓能把 Ga_2O_3 还原到 Ga_2O ，这种低氧化物升华到容器经冷却的壁上，成为一种暗棕色的粉末。在

高真空中加热至 500℃ 在有金属镓存在的条件下, 采用反复升华的办法可提纯 Ga_2O_3 。在真空中加热至约 700℃ 以上 Ga_2O_3 歧化成 Ga_2O_3 和 Ga。 Ga_2O_3 在干燥空气中稳定, 它的密度为 4.77g/cm³, 摩尔容积是 32.3cm³(0℃) 和 32.6cm³(25℃), 生成热为 -356kJ/mol (固) 和 -88kJ/mol (气)。

Ga_2O_3 是一种强还原剂, 它能把稀 H_2SO_4 还原至 H_2S , 能猛烈地与溴作用并常伴随有发光现象, 用高锰酸盐或在空气中加热则被氧化为 Ga_2O_3 。



Ga_2O 与稀硝酸的反应很慢而且不完全, 与浓硝酸猛烈地反应以致于常常发生飞溅现象。

(2) 氧化镓 (III)

Ga_2O_3 是镓的氧化物中最稳定的。在空气中加热金属镓使之氧化或在 200—250℃ 时焙烧硝酸镓、氢氧化镓以及某些镓的化合物都可形成 Ga_2O_3 。 Ga_2O_3 有五种同分异构体: $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ 。其中最稳定的是 β -异构体, 当加热至 1000℃ 以上或水热条件下

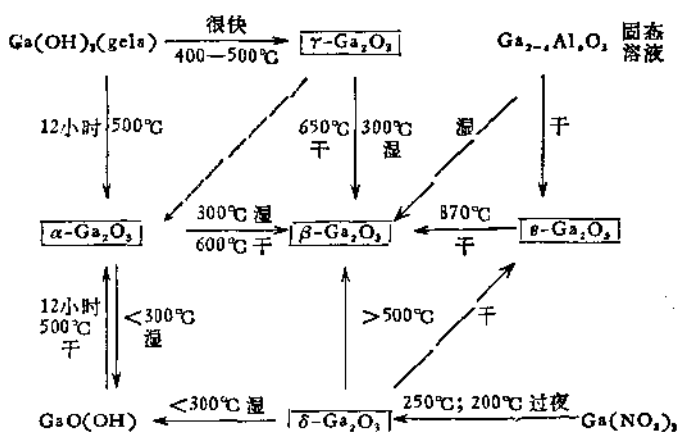


图 8.10 氢氧化镓的转化和脱水

(即湿法)加热至 300°C 以上时,所有其他的异构体都被转化为 β -异构体。可采用各自不同的方法制得各种纯的异构体。这些氧化物和它们的水合物之间的转变关系示于图 8.10。

把金属镓在空气中加热至 $420\text{--}440^{\circ}\text{C}$;焙烧硝酸盐使之分解或加热氢氧化镓至 500°C 等都可制得 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。

快速加热氢氧化物凝胶至 $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ 可制得 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 具有缺陷的尖晶石结构。

在 250°C 加热硝酸镓然后在约 200°C 浸渍 12 小时,可制得 $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$,它类似于 In_2O_3 、 Tl_2O_3 、 Mn_2O_3 和 Ln_2O_3 的 C-结构。

在 550°C 短暂加热(约 30 分钟) $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 可制得 $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。

将硝酸盐、醋酸盐、草酸盐或其他镓的化合物以及 Ga_2O_3 的任意其他异构体加热至 1000°C 以上均可分解或转化成 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。

用氢气或 CO 在 600°C 时可将 Ga_2O_3 还原为较低价态的氧化物。当加热至红热时可还原成金属镓。

Ga_2O_3 能与单质氟作用生成 GaF_3 , Ga_2O_3 溶于 50% 的 HF 中得到产物 $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。 Ga_2O_3 能溶于微热的稀硝酸、稀盐酸和稀硫酸中。经过灼烧的 Ga_2O_3 不溶于这些酸甚至于浓硝酸,也不溶于强碱的水溶液中,只能通过与 NaOH 、 KOH 或 KHSO_4 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 一起熔融才能使它溶解。与过量两倍的 NH_4Cl 在 250°C 一起熔融生成氯化镓。在红热时 Ga_2O_3 与石英反应形成玻璃体,但冷却时没有新化合物生成。红热时也能和上釉的瓷坩埚发生反应。

在加热的条件下 Ga_2O_3 能与许多金属氧化物起反应。现已测定了与碱金属氧化物反应(高于 400°C)所得到的镓酸盐 $\text{M}^{\text{I}}\text{GaO}_2$ 的晶体结构。与 Al_2O_3 和 Ln_2O_3 一样,它与 MgO 、 ZnO 、 CoO 、 NiO 和 CuO 反应能形成尖晶石型的 $\text{M}^{\text{II}}\text{Ga}_2\text{O}_4$ 。与三价金属氧化物反应的产物 $\text{M}^{\text{III}}\text{GaO}_3$ 通常有钙钛矿或石榴石型结构(如镧系镓酸盐 LnGaO_3)。而且有更为复杂的三元氧化物。人们研究过有关用于激光、磷光和发光材料的镓的混合氧化物。认为镓酸盐的

发光性质应归之于氧的空缺。因为 FeGaO_3 有令人感兴趣的电磁性质(即压电性和铁磁性)所以它的合成、稳定性和晶体结构已被深入广泛地研究。

$\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \approx 1$) 属于正交晶体, 晶胞参数是: $a = 8.75 \text{ \AA}$, $b = 9.40 \text{ \AA}$, $c = 5.07 \text{ \AA}$, 配位数为 8, 密度是 5.53 g/cm^3 。

$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ 的磁性和晶体结构也已被研究过。

2.12.2 氢氧化物

已知镓的氢氧化物有: GaOH , $\text{GaO}(\text{OH})$, $\text{Ga}_2\text{O}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 。纯的 GaOH 虽未分离得到, 但已被光谱分析所证实。从多方面也已证实了 $\text{Ga}_2\text{O}(\text{OH})_4$ 的存在。混合热的碳酸氢镓和硝酸镓溶液, 沉淀洗涤之后, 再在真空下干燥, 可制得 $\text{Ga}_2\text{O}(\text{OH})_4$ 。

(1) 偏氢氧化镓 $\text{GaO}(\text{OH})$

将 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 在 100°C 或在真空室温条件下用 P_2O_5 作干燥剂脱水, 也可以使 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 在水下长时间(6 天至 7 个星期)陈化来制备 $\text{GaO}(\text{OH})$, 它的晶体结构类似于水铝石。 $\alpha\text{-GaO}(\text{OH})$ 在 $110\text{--}300^\circ\text{C}$ 之间是稳定的。

(2) 氢氧化镓 $\text{Ga}(\text{OH})_3$

尽管焙烧过的 Ga_2O_3 具有吸湿性, 但 Ga_2O_3 难溶于水, 不与水作用, 因此不能用它来制备 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 。碱作用于镓盐溶液或酸作用于镓酸盐溶液可制备 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 。随着溶液 pH 升高, 水合镓(III) 离子逐步水解, 在不同 pH 范围内镓的不同水解物占优势的形式如下:

Ga^{3+} (pH 0—2.8), $\text{Ga}(\text{OH})^{2+}$ (2.8—3.5), $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$ (pH 3.5—4.5), $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 从 pH 3.0 开始出现, 在 pH 4.5 时占优势。

氢氧化镓或镓的碱式盐开始沉淀的 pH 值随溶液中 Ga^{3+} 的浓度增大和温度的升高而减小, 并与盐的阴离子有关。 25°C 时氯化物、溴化物、过氯酸盐和硝酸盐的溶液中浓度为 $0.06\text{--}0.18 \text{ mol/l}$ 的镓, 开始沉淀的 pH 是 $5.01\text{--}5.15$ 。同样条件下, 在硫酸

表 8.11 25℃ 时, Ga_2O_3 在氢氧化钠和氢氧化钾溶液中的溶解度

氢氧化钠	浓度 (mol/l) Ga_2O_3	氢氧化钾	浓度 (mol/l) Ga_2O_3
0.742	0.446	0.0507	0.098
1.51	0.547	0.542	0.224
1.62	0.492	2.45	0.615
2.49	1.106	4.127	0.755
4.33	1.302	5.82	1.508
4.85	1.479	6.51	2.336
5.81	2.045	7.41	3.325
6.95	2.579	8.12	4.183
7.37	2.756	8.63	3.399
7.57	3.212	8.56	2.862
7.85	3.397	9.18	2.644
8.24	3.420	10.23	1.768
8.62	3.759	10.83	1.337
9.15	3.372	12.18	0.734
9.78	3.101	14.42	0.416
10.41	3.493	14.58	0.420
10.80	4.042	15.09	0.382
11.20	2.423		
12.41	3.030		
13.02	2.248		
14.64	1.761		
15.25	0.974		
15.81	0.851		
18.52	0.193		

盐溶液中的 pH 值约为 2.8。据报道 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 溶于碱溶液中的 pH 是 11.06—11.62 (也有报道 $\text{pH} = 9.7$)。当有配位阴离子 (如 SO_4^{2-}) 存在时, 经常形成碱式盐。

刚沉淀的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 胶体是无定形的, 比起与空气接触一段时间的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 能较好地溶于苛性碱和氨中, 而且可转化为离子型可溶性的 $\text{M}^1\text{Ga}(\text{OH})_4$ 。导电性的测量显示出多核聚集体和具有大于四配位氢氧根离子的物质的存在。

当加热至 350℃, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 能部分脱水, 温度升至 420—

表 8.12 25℃ 时, 氢氧化镓在氨水中的溶解度

浓度 (mol/l)		溶液的电导 (s/cm)	
氨 初 始 溶 液	饱和和在溶液中的镓	初 始	氢氧化镓溶解后
0.000826	0.0001045	2.93×10^{-3}	3.18×10^{-3}
0.00248	0.0003135	5.395×10^{-3}	6.50×10^{-3}
0.00826	0.001045	1.008×10^{-2}	1.69×10^{-2}
0.0248	0.003135	1.777×10^{-2}	4.42×10^{-2}
0.083	0.0105	3.27×10^{-2}	1.28×10^{-1}
0.249	0.0315	5.7×10^{-2}	3.47×10^{-1}

500℃, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 失去水并转化为氧化物, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 甚至在冷的情况下也会失去一份水而形成 HGaO_2 , 因此有人认为 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 是偏镓酸的一水合物 $\text{HGaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

Yatsenko 和 Demenev 发现, 在 20—60℃ 范围内, 水合氧化镓从镓酸盐溶液中开始沉淀的 pH 是绝对温度的线性函数:

$$\text{pH} = \frac{2524}{T} + 2.32$$

不同温度下 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 的溶度积数值为: 25℃, 0.7×10^{-35} ; 1×10^{-34} ; 1.4×10^{-34} ; 70℃, 6.3×10^{-34} 。

$\text{Ga}(\text{OH})_3$ 相对地易溶于稀酸和稀碱溶液中, 也溶于氨水和碳酸铵溶液中。

氢氧化镓具有两性, 酸性略大于碱性, H_2GaO_4 第一级酸式离解常数为 1.4×10^{-7} , $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$ 的水解常数为 7.03×10^{-4} 。氢氧化铝的第一级酸式电离常数为 2×10^{-11} , 显示出它的酸性比氢氧化镓弱得多。

Ivamov-Emin 等人研究了氢氧化镓在氢氧化钠和氢氧化钾中的溶解度。

表 8.11 列出了在 25℃ 时氢氧化镓在不同浓度碱溶液中的溶解度。

表 8.12 列出在氨水溶液中氢氧化镓的溶解度和所形成的溶液

的导电性。

2.13 硫化物、硒化物和碲化物

2.13.1 硫化物

镓与硫可形成氧化态从 1 至 3 的一系列硫化物： Ga_2S ， GaS (Ga_2S_2)， Ga_4S_5 和 Ga_3S_5 。

(1) 一硫化二镓 (Ga_2S)

Ga_2S 不是从元素直接合成的，而是在 925°C 用氢气还原 Ga_2S_3 ，也可以在高真空中，在 $700-720^\circ\text{C}$ 用金属镓还原 Ga_2S_3 来制备。

Ga_2S 是一种灰或灰黑色固体，密度 $4.18-4.22\text{g/cm}^3$ 。它在 900°C 以下稳定， 900°C 以上会发生歧化反应：



在真空中加热至 800°C Ga_2S 分解成 Ga 和 Ga_2S_3 ，在 $960-1210^\circ\text{C}$ 的范围内蒸气压和绝对温度的关系可用下式表示

$$\log P_{\text{mmHg}} = -\frac{9098}{T} + 7.93$$

按上述关系式计算的 Ga_2S 沸点为 1530°C ，室温时 Ga_2S 在空气中能缓慢地水解释放出 H_2S 。它也能缓慢地被水和稀酸所分解并稀放出 H_2S 。

(2) 硫化镓 ($\text{GaS}(\text{Ga}_2\text{S}_2)$)。

将金属镓与硫按化学计量比 ($\text{Ga}:\text{S} = 2:1$) 混合，此混合物在 1100°C 开始反应，然后在 $1200-1250^\circ\text{C}$ 加热半小时即可制得 Ga_2S_2 。它是一种黄色层状晶体，熔点为 970 ± 3 或 $965 \pm 10^\circ\text{C}$ ，密度为 3.75g/cm^3 ；在 $900-1000^\circ\text{C}$ 时升华，高于熔点时分解；在高真空中加热至 700°C ，按下列反应发生歧化：



高于 1200°C ，发生下列反应：

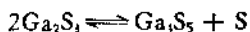


Ga_2S_3 对水稳定,几乎不溶于酸。在空气中加热被氧化并释放出 SO_2 。用 15% 沸腾的醋酸处理释放出硫化氢,与溴能剧烈反应。

磁性测定显示出 GaS 分子是抗磁性的,故被认为应是二聚体 Ga_2S_2 。X 射线衍射已确证在分子中有 Ga^{2+} 离子的存在。 GaS (如 GaSe 、 GaTe 和 InSe) 属于 $\text{M}^{\text{III}}\text{Y}^{\text{III}}$ 层状半导体。已讨论过它们的键长和基本的光学光谱和能带结构。在 100—603K 的整个温度范围内,层状 $\text{M}^{\text{III}}\text{Y}^{\text{III}}$ 晶体的导热性具有敏锐的各向异性现象。

(3) 五硫化四镓 (Ga_4S_5)

把金属镓和硫的 1:1 混合物加热至 1250℃ 时形成硫化物 Ga_4S_5 。当加热 Ga_2S_3 至 950℃ 以上时发生下列反应也可制备 Ga_4S_5 。



Ga_4S_5 的密度 $d_4^{20} = 3.82 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ 。

(4) 三硫化二镓 (Ga_2S_3)

在 950℃ 把 H_2S 通入金属镓中可制备 Ga_2S_3 。在真空中于 800℃ 时升华可得到细的白色晶体。在碘参与下采用化学迁移 (Chemical transport) 的方法可获得 Ga_2S_3 单晶。

纯的 Ga_2S_3 是白色晶体,它有三种晶型。 $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 为低温稳定构型具有闪锌矿的结构; $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 为高温稳定构型具有纤维锌矿结构;在 1000℃ 时通过退火 $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 可制得 $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, 具有纤维锌矿结构。因为 Ga_2S_3 和 ZnS 有着相似构型的品种,所以它们在矿物中共生。

Ga_2S_3 的物理常数:熔点约 1255℃, $\Delta H_{298} = 572.4 \pm 12.6 \text{ kJ/mol}$, 室温时的比磁化率为 0.34×10^{-6} , 摩尔磁化率为 80×10^{-6} , 比热为 $64.8 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$ 。

Ga_2S_3 在潮湿的空气中会慢慢分解并放出 H_2S , 与其他硫化物不同,它能完全地溶于稀盐酸中而放出 H_2S , 与溴猛烈作用被氧化为硫酸盐。水(尤其是热水)能使 Ga_2S_3 分解,但形成的硫化氢

防止了 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 的沉淀。与稀硝酸反应释放出 H_2S ，与浓硝酸作用则析出硫。强碱溶液能使硫化镓分解为镓酸盐和硫代镓酸盐。

(5) 含镓的三元硫化物： $\text{M}^{\text{I}}\text{GaS}_2$ ， $\text{M}^{\text{II}}\text{Ga}_2\text{S}_4$ ， $\text{M}^{\text{III}}\text{GaS}_3$

三元硫化物的通式是：

1) $\text{M}^{\text{I}}\text{GaS}_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{IA}, \text{TI}, \text{Cu}, \text{Ag}$)

2) $\text{M}^{\text{II}}\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{IIA}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ 等)

3) $\text{M}^{\text{III}}\text{GaS}_3$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Ln}$)

制备三元硫化物的方法有湿法和干法两种。在 900°C 时，在碱金属碳酸盐和 Ga_2O_3 的混合物中通入 H_2S 可制得 $\text{M}^{\text{I}}\text{GaS}_2$ 型的化合物 ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)。在 $900-1000^\circ\text{C}$ Ga_2S_3 与 Cu_2S 、 Ag_2S 和 Tl_2S 混合可分别制得 CuGaS_2 、 AgGaS_2 和 TlGaS_2 。 Ga_2S_3 与 $\text{M}^{\text{II}}\text{S}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) 的 1:1 混合物加热至 900°C 可制得 ZnGa_2S_4 、 CdGa_2S_4 和 HgGa_2S_4 。 $\text{M}^{\text{III}}\text{GaS}_3$ 的制备与 $\text{M}^{\text{II}}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 相似。

对于它们的有价值的电学性质，特别是关于单晶的生成和物理性质，已积累了大量的文献。例如 TlGaX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ 或 Te) 是 $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ 型半导体的类似物，而 CdGa_2S_4 则是具有压电性的化合物。

2.13.2 硒化物

已知镓的硒化物有 Ga_2Se_3 、 GaSe 和 Ga_2Se_5 。

加热硒和镓的混合物时，在冷凝物中有一种黑色的产物 Ga_2Se_3 ，已被 X-射线确证。

缓慢加热 1:1 硒和镓的混合物可合成 GaSe 。它是一种暗棕色闪光的片状晶体。 GaSe 和 GaS 一样是层状半导体，随着温度的降低， GaSe 光电效应最大值向短波方向移动。

加热硒和镓按化学计量的混合物可制得 Ga_2Se_3 。把硒化氢通入镓的浓度不低于 50g/l 的三氯化镓水溶液中 (pH 为 $6.5-7.0$)，可制得高纯度的 Ga_2Se_3 ，此反应需加热至 80°C ，时间为 $1-2$ 小时。

三元硒化物: ZnGa_2Se_4 、 CdGa_2Se_4 和 HgGa_2Se_4 的性质列于表 8.13。

表 8.13 镓和锗分族的三元硒化物的物理性质

化合物	颜色	晶格参数 ($\text{\AA}$)		密度 (g/cm^3)		结构
		a	c	X 射线衍射	比重测定	
ZnGa_2Se_4	亮棕	5.496	10.99	5.215	5.13	S_4^I D_{2d}
CdGa_2Se_4	暗绿	5.742	10.73	5.326	6.28	S_4^I
HgGa_2Se_4	黑	5.715	10.78	6.185	6.10	S_4^I

按化学计量混合相应的硒化物成糊浆状并在 900°C 加热 12—14 小时可制得 ZnGa_2Se_4 、 CdGa_2Se_4 和 HgGa_2Se_4 。它们属正方晶系, 硒原子形成一种接近立方晶格的密堆积晶格, 两种金属原子位于四面体的顶角。

2.13.3 碲化镓

镓的碲化物有 GaTe 、 Ga_2Te_3 、 Ga_3Te_4 和 GaTe_2 四种。

GaTe : 按化学计量熔化碲和镓的混合物可制得 GaTe , 它是由软的容易裂开的薄片所组成的。熔点是 $824 \pm 2^\circ\text{C}$, 在 8.0Pa 的碲蒸气下熔点为 $8.35 \pm 2^\circ\text{C}$, 密度 $d_4^{25} = 5.44\text{g/cm}^3$, X 射线衍射测得 $a = 23.80\text{\AA}$, $b = 4.076\text{\AA}$, $c = 10.48\text{\AA}$, $\beta = 45.50$ 。

随着温度的降低, GaTe 光电导最大值向短波长的方向移动。

Ga_2Te_3 : 按化学计量熔化镓和碲的混合物可制得 Ga_2Te_3 , 它是一种硬而脆的黑色结晶, 熔点为 $790 \pm 2^\circ\text{C}$, 在 266.64Pa 碲蒸气压下熔点是 $792 \pm 2^\circ\text{C}$, 密度 $d_4^{25} = 5.57\text{g/cm}^3$, 晶格参数 $a = 5.887 \pm 0.003\text{\AA}$ 。少量铜 ($\sim 10^{-5}$ 重量%) 的加入将导致新相的出现, 很明显它是 Ga_2Te_3 的异构体。

从电负性分析, Ga_2X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ 和 Te) 的离子性顺序为: $\text{Ga}_2\text{S}_3 > \text{Ga}_2\text{Se}_3 > \text{Ga}_2\text{Te}_3$ 。

Ga_3Te_4 : 按化学计量熔化镓与碲的混合物可制得 Ga_3Te_4 , 它

的热稳定性上限约为 $753 \pm 2^\circ\text{C}$ ，下限 610°C ，在这个温度范围内可观察到电阻方面的异常现象。

GaTe_3 : 从热分析中证实了 GaTe 的存在。固态 GaTe_3 稳定性的上限大约是 $429 \pm 2^\circ\text{C}$ ，而下限设想为 408°C 。 GaTe_3 属六方晶系，参数 $a = 6.43 \text{ \AA}$ ， $c = 14.2 \text{ \AA}$ 。

三元化合物: 在镓与其他金属碲化物的三元碲化物中，人们对 $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$ 系统进行了最透彻的研究。X射线结构分析证明所有的组成均为闪锌矿结构。如图 8.11 所示在广泛浓度范围内生成取代固熔体，已由热分析和密度测定所证实

在 900°C 时，熔化 ZnTe 和 CdTe 与 Ga_2Te_3 的混合物以及

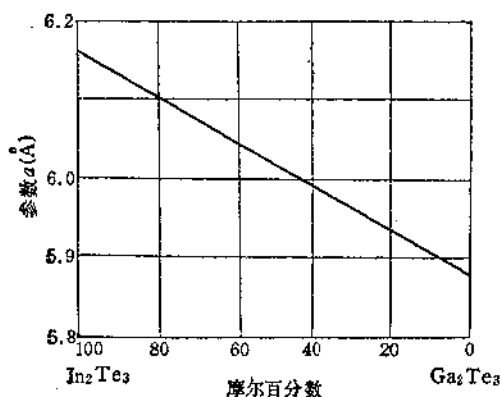


图 8.11 $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$ 体系参数 a 的变化

表 8.14 镓和锌分族的三元碲化物的物理性质

化合物	制备温度($^\circ\text{C}$)	晶格常数($\text{\AA}$)		密度 (g/cm^3)		结 构
		a	b	X 射线衍射	比重瓶 d_4^{25}	
ZnGa_2Te_4	900	5.925	11.85	5.674	5.57	S_4^I D_{2d}''
CdGa_2Te_4	900	6.081	11.79	5.771	5.63	S_4^I
HgGa_2Te_4	600—700	6.005	12.01	6.481	6.42	S_4^I D_{2d}''

在 600—700℃ 熔化 HgTe 与 Ga_2Te_3 的混合物将分别制得 ZnGa_2Te_4 、 CdGa_2Te_4 和 HgGa_2Te_4 。由于 HgGa_2Te_4 的不稳定，所以制备 HgGa_2Te_4 是困难的。

2.14 氮化物、胺化物和亚胺化物

2.14.1 氮化物和迭氮化物

(1) 氮化物

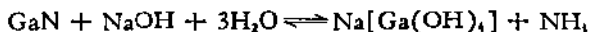
即使在 1000℃ 氮与镓也不直接反应。在氮气流中于 1050—1100℃ 加热金属镓 30 分钟可制得疏松的灰色粉末状氮化镓 GaN 。加入碳酸铵可提供气体以搅动液态金属，并促使与氮化剂的接触。

在干燥的氮气流中焙烧磨细的 GaP 或 GaAs 也可制得 GaN 。

GaN 在 1050℃ 开始分解： $2\text{GaN}(\text{c}) = 2\text{Ga}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ X 射线衍射已经指出 GaN 晶体属纤维锌矿晶格类型的六方晶系。晶格参数 $a = 3.180 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ， $c = 5.166 \pm 0.005 \text{ \AA}$ 。

在氮气或氮气流中当温度为 1000℃ 时 GaN 会慢慢挥发，证明 GaN 在较高的温度下是稳定的，在 1130℃ 时它们蒸气压比从焓和熵计算得到的数值低，这是由于有多聚体分子 $(\text{GaN})_n$ 的存在。

GaN 不被冷水或热水，稀的或浓的盐酸、硝酸和硫酸，或是冷的 40% HF 所分解。在冷的浓碱中也是稳定的，但在加热的情況下能溶于碱中：



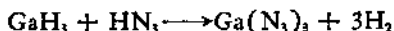
(2) 三元氮化物

已制得的三元氮化物有 $\text{Li}_3\text{Ga}_2\text{N}_2$ 、 $\text{Mn}_3\text{Ga}_2\text{N}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{Ga}_2\text{N}_2$ 、 $\text{Ta}_3\text{Ga}_2\text{N}_2$ 和 $\text{Co}_3\text{Ga}_2\text{N}_2$ 等。

(3) 迭氮化物

当温度低于 -116℃ 时，氢化镓 GaH_3 的乙醚溶液与过量的迭氮酸反应猛烈地释放出氢并生成迭氮化镓。在 -20℃ 时，反应

进行得很完全:



在室温时除去乙醚, $\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ 以一种无色的晶状物形式离析出来, 它能溶于四氢呋喃中且对湿气很敏感。

2.14.2 胺化物和亚胺化物

把过量的镓加入氢氧化钾的液氨溶液中, 可制得四氨基合镓酸钾 $\text{K}[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]$ 。 -36°C 时在液态氨中用 NH_4Cl 部分中和 $\text{K}[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]$, 可制得无定形的胺化镓 $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ 。在真空中加热至 $180-300^\circ\text{C}$ 时, 胺化镓酸盐分解, 生成二亚胺合镓酸钾 $\text{K}[\text{Ga}(\text{NH})_2]$ 。另外还有一种多聚体的亚胺镓烷 $(\text{HNGaH}_2)_n$ 存在。

2.15 磷化物、砷化物和锑化物

镓和 VA 族元素形成的 $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ 型 ($\text{A}=\text{Ga}, \text{In}$; $\text{B}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) 化合物是重要的半导体材料。应用最广泛的是 GaAs 。由于 $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ 型化合物性质相差极大, 因此可以根据不同的使用要求来选择不同的材料, 如 GaAs 、 ZnP 的电子迁移率比 Si 、 Ge 都大, 而且禁带宽度较宽, 是作为高频大功率器件的良好材料; InSb 、 InAs 禁带宽度很窄, 电子迁移率非常高, 是制造红外器件, 霍尔器件和磁阻器件的良好材料。

高纯度的半导体材料通常用区域熔炼和拉单晶的方法来制备, 并根据不同用途 (p 或 n 型) 需要添加一定的杂质。

2.15.1 磷化镓

磷化镓可通过下列反应制备:

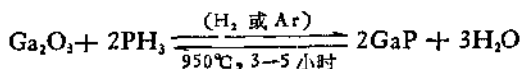
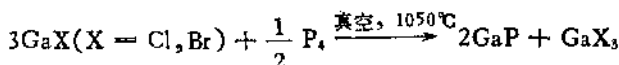
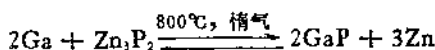
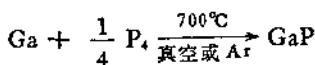


表 8.15 磷化镓、砷化镓和锑化镓的物理性质

	GaP	GaAs	GaSb
熔点(°C)	1465	1238	>12±0.3
$\Delta H_{\text{熔}}(\text{kJ/g}\cdot\text{atom})$		52.7	30.5±1.2; 32.6±0.4
热容 $C_p(\text{J/g}\cdot\text{atom})$ (K)	24.8(298—1200)	22.6 + 30.5×10 ⁻⁴ T ⁻¹ (298—1250)	26.4(298—985)
$-\Delta G_f^\circ(\text{kJ/mol})$	97.1±2.5 (从红磷)	-67.8	-38.9
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$	103.8±6.7 (从红磷)	-71	-41.8
离解热(气体分子, kJ/mol)	230±12.6	—	—
密度 (g/cm ³)	4.13	5.4	—
迁移率 (cm ² ·s ⁻¹ ·V ⁻¹)			
n	150	8500	4000
p	150	400	700
传导性 (Ohm ⁻¹ ·cm ⁻¹)			
电子介电常数, ϵ_0 (Å)	9.1	10.9	14.4
闪锌矿结构	10.300	10.684	11.561
立方晶格	5.4504±0.0008		



或收 PCl_3 与过量的镓在干燥的石英管中加热至 76°C , 这是制备 GaP 相当理想的方法。当反应过程趋于结束时把温度升至 600°C , 产率可达 95% 以上。

据最近报道, 最纯的 GaP 是在涂有氮化硼内层的石英管中并用 BN 制作的舟皿中合成的。分析表明, 它比用石英器皿合成的 GaP 的硅含量低, 并且有比较高的电阻率。

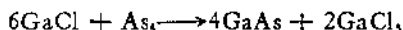
GaP 晶体属于纤维锌矿结构, 它有 n-型半导体性质, 而且有强的光电效应。

GaP 不溶于水,即使在沸水中加热也不溶。能微溶于浓的和稀的 (1:1) 盐酸和硫酸中,易溶于浓的和稀的 (1:1) 的硝酸中,溶于热碱并放出 PH_3 。

2.15.2 砷化镓

通常在抽空的石英管中将砷和镓混合并加热至 1280—1340℃ 即可制备 GaAs。考虑到高温下液态镓和砷蒸气有较大的反应活性,反应器材料的选择是很重要的。现已采用石墨容器,因为在这种容器中制得的 GaAs 所含的杂质极少。

经过深入地研究还得到了几种间接制备的方法,如选用合适的卤化镓用砷蒸气还原来制备 GaAs:



这种方法的优点是在远低于化合物的熔点时就能以令人满意的速率进行合成。

GaAs 为闪锌矿结构, GaAs 单晶呈有紫色色调的暗灰色。从 60K 到熔点的范围内对 GaAs 的磁性测量结果表明,随着温度的降低,抗磁性减弱。室温时磁化率是 -32.4×10^{-6} 。GaAs 具有 p-和 n-型导电性。

GaAs 对水和大气中的氧气是稳定的,不易被盐酸和硫酸分解而生成 AsH_3 , 在硝酸中钝化。GaAs 能溶解某些金属,在溶解 Cd 和 Zn 的过程中,是作为受体,即它们产生空穴传导;而 S、Se、Te 和 Ge 则作为给体,即作为电子传导。少量 In、Si、Ge、Sn 和 Sb 不改变 GaAs 的传导性。当 GaAs 同时掺入具有浅层的锌受体混合物和具有深层的氧给体混合物时,可得到高电阻的 GaAs。

Cu 表现出特殊性能,将 GaAs 与 Cu 加热至 840℃, n-型电导率的砷化物转变为具有 p-型电导率的晶体。

GaAs 中的激光作用是电子与空穴在结的 P 端重新结合的结果,正如 GaAs 二极管的光辐射一样,但后者的再结合是瞬间发生的,而在激光中的再结合是在共振结构中发生的。其中再结合发射的光子包括输入电流的所有能级,但是垂直于共振空穴边缘的

光子传播多半包含在结构内部,因此在这里所取方向传播的光子数是随着时间和电流而增加的。最后达到一个临界电流,在此值以上,所有更多的光子是向所取方向发射的,这就是激光作用。高的激光临界电流密度约为 $10,000 \text{ A/cm}^2$,它使结的温度增加,从而在激光一旦产生时辐射波长增加和输出功率减少。这类结激光可作为电泵,它既小又易于调节,而通常的光泵装置则庞大而复杂。

2.15.3 铟化镓

将化学计量的镓和铟的混合物加热熔融可以制得 GaSb , 然后可用区域熔炼提纯。

铟化镓在水和空气中稳定,难溶于盐酸和硫酸,在硝酸中钝化。

熔融的 GaSb 是有金属光泽的灰色液体。在常温下稳定,约在 400°C 时被空气中的氧气所氧化。

在 GaSb 中掺入 Cu 、 Cd 、 Zn 杂质形成 p-型半导体,掺入 Se 和 Te 等杂质成为 n-型半导体。它在酸中的溶解度与半导体的性质有关, n-型半导体晶体能溶于氢氟酸和硝酸中,而 p-型半导体晶体则溶于盐酸和硝酸的混合酸中。

2.15.4 镓的多元化合物

(1) Li_3GaP_2

加热过量 Li_3P 和 GaP 至 450°C 可制得 Li_3GaP_2 , 此二元磷化物中含有少量的 Li_3P , 它是具有萤石结构的棕色结晶, 晶格参数 $a = 11.76 \text{ \AA}$, 密度为 2.48 g/cm^3 。

(2) $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$

In 溶于 GaAs 中形成一个组成为 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 的固溶体的连续系列。但 GaAs 不与 Ge 形成固溶体, 仅有组成为 $\text{Zn}_{\frac{2}{3}}\text{Ge}_{\frac{1}{3}}\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的相。

(3) Li_3GaAs_2

把 Li_3As 和 GaAs 一起加热可能会生成 Li_3GaAs_2 , 它属于

四面体晶系,晶格参数 $a = 11.94 \text{ \AA}$ 和 $c = 12.13 \text{ \AA}$ 。

Li_3GaA_2 ($A = \text{N}, \text{P}, \text{As}$) 具有离子的结构。除了 GaA_3^{3-} 外没有观察到其他阴离子,这种离子结构是由于 N^{3-} 、 P^{3-} 、 As^{3-} 离子有相对高的电荷,化合物的热稳定性从 GaN 到 GaAs 稍有减弱。

2.16 碳化物和硅化物

镓的碳化物和硅化物因在室温不稳定而尚未得到过。但已研究过一些镓的三元碳化物的固体结构和电磁性质。有关镓、碳和锰、铁、钴、镍、铂、稀土元素等组成的三元化合物,如 $\text{Mn}_3\text{Ga}_2\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Ga}_2\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{GaC}_{0.5}$ 、 $\text{Ni}_3\text{GaC}_{0.1}$ 和 PtGaC_x 等都已有过研究。

2.17 含氧酸盐

2.17.1 第 VIIA 族含氧酸盐

(1) 次卤酸镓

加热等当量的金属与氧化镓和卤素可制得次卤酸镓

加热到约 300°C O_2 作用于 GaI_3 可以制备 GaOI (产率约 65%),其它次卤酸可以用 $\text{F}_2(20^\circ\text{C})$ 、 $\text{Cl}_2(150^\circ\text{C})$ 或 $\text{Br}_2(200^\circ\text{C})$ 与 GaOI 作用而制得。它们都是白色固体, GaOI 易溶于水; GaOBr 的溶解度不大,在水溶液中易水解; GaOCl 和 GaOF 几乎不溶于水。它们都不溶于无水有机溶剂。有 O_2 存在时, GaOX 在 500°C 分解为 Ga_2O_3 。

(2) 卤酸镓

混合氯酸钡和硫酸镓溶液可制得氯酸镓。除去 BaSO_4 之后,在真空干燥器中蒸发滤液直到白色,有针状的 $\text{Ga}(\text{ClO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体出现,它可通过在水和盐酸中重结晶来加以提纯,它溶于水而不溶于丙酮或乙醚。

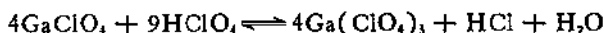
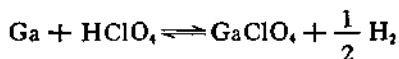
混合溴酸钡和硫酸镓溶液可制得溴酸镓,但是得不到晶体,因为在真空干燥器中蒸发溶液时溴酸镓会部分地分解而析出溴。至

今尚未找到制备纯溴酸镓的方法。

处理硝酸镓与计算量的 HIO_3 (1:3) 可制得碘酸镓。水浴蒸发后,从溶液中沉淀出组成为 $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的白色晶体,它难溶于水、乙醚和丙酮,但易溶于稀硝酸、稀盐酸和稀硫酸,浓盐酸能把它分解。用 NaIO_3 代替 HIO_3 ,则沉淀出组成为 $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的碱式盐,它微溶于水、乙醚和丙酮,而易溶于稀盐酸。

(3) 高氯酸镓

当镓溶于热的 11 M HClO_4 中会发生下列复杂反应:



在 125℃ 把 $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ 溶液在真空中蒸发得到正八面体的 $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,它易溶于水、乙醇和醋酸,在空气中 175℃ 分解形成碱式盐。高氯酸盐装在真空干燥器中,用浓硫酸作为干燥剂则得到 $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 。适当加热能转变为六水合物,进一步加热转变为 Ga_2O_3 。

2.17.2 第 VIA 族含氧酸盐

(1) 镓的硫酸盐

在加热下,镓或 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 溶于硫酸而生成硫酸镓 (III); 在 60—70℃ 把溶液蒸发浓缩,冷却后加入乙醇和乙醚的混合溶液可沉淀出硫酸镓的水合物 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; 采用慢慢蒸发 GaCl_3 和计算量的硫酸溶液也可制得 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 在大于 165℃ 时逐步加热脱水经 16、14、12、7 和 4.5 H_2O 至无水 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$,此过程是不完全可逆的。若加热至 520℃ 无水硫酸镓发生分解:



硫酸镓水溶液的水解随加热而加剧,并析出白色沉淀,冷却时沉淀又重新溶解。但长时间加热后的沉淀不再溶解。硫酸镓

的水解已被反复研究过,其水解产物可能是碱式盐 $\text{Ga}(\text{OH})\text{SO}_4$ 、 $[\text{Ga}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Ga}_3(\text{OH})_7\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

硫酸镓易形成复盐,它和碱金属离子能形成类似明矾的复盐 $\text{MGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)。在水溶液中水解生成明矾石型的碱式硫酸镓复盐 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})[\text{Ga}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ 。

(2) 亚硒酸盐和硒酸盐

亚硒酸与镓(III)在不同条件下可形成酸式、中性和碱式亚硒酸镓。也可通过把亚硒酸盐和任一种镓盐(例如硫酸盐)混合,经1至3天后可形成亚硒酸镓沉淀,这种沉淀的组成取决于各组分的相对比例。

在 $\text{pH} \approx 2$, $\text{Ga}^{3+}/\text{SeO}_3^{2-}$ 的比值从9到1,且总浓度恒定为 0.04mol/l 的稀溶液中,可形成碱式盐;当镓的浓度不变而改变亚硒酸的浓度, $\text{Ga}^{3+}/\text{SeO}_3^{2-}$ 的比值从16.6到4.2的条件下也形成碱式盐。用过氯酸溶液重结晶以及在 100°C 干燥,碱式盐的组成是 $\text{Ga}(\text{OH})\text{SeO}_3$ 。

在 $\text{pH} \approx 2$, 在同样浓度的溶液,而 $\text{Ga}^{3+}/\text{SeO}_3^{2-}$ 的比值从2.07到3.32的条件下,则沉淀出中性亚硒酸盐 $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。让和亚硒酸溶液接触的碱式亚硒酸盐静置6—8个月,也可制得中性盐。其分步反应如下:



在过量亚硒酸存在下,生成的是酸式亚硒酸镓 $\text{GaH}(\text{SeO}_3)_2$ 。它可在稀的高氯酸中重结晶。

从溶液中沉淀出的亚硒酸镓是一种无色的细小晶体,微溶于水、乙醇和乙醚,但能溶于稀的硫酸、盐酸、硝酸和高氯酸中。

加热煮沸 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 和硒酸的混合物,分离出残余的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$,在室温下用真空蒸发可制得硒酸镓 $\text{Ga}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 。

(3) 亚碲酸盐

三氧化二镓和二氧化碲在空气中加热至 $650-700^\circ\text{C}$,并保持

20 小时可以制得亚砷酸镓,它可作为陶瓷和涂料的色素。

2.17.3 第 VA 族含氧酸盐

(1) 硝酸盐

把镓或 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 溶于浓和热的硝酸中,冷却其饱和溶液,能析出大量透明的棱柱状硝酸镓水合物 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体,熔点约为 65°C ,在大气中潮解,具有很强反射光的能力。溶于水发生部分水解,能形成可溶于稀硝酸的絮状沉淀。硝酸镓能溶于乙醇但不溶于乙醚。

把硝酸镓溶于无水乙醇中,在 $40-50^\circ\text{C}$ 的水浴中温热,加入足量的乙醚(用钠干燥过),然后保存在用 CaCl_2 作干燥剂的真空干燥器中,直至乙醚蒸发除去为止,可得到碱式硝酸盐 $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。这种化合物是不吸湿的。

(2) 次磷酸盐、亚磷酸和磷酸盐

次磷酸是一价酸,它与镓形成碱式盐 $\text{Ga}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{GaO}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 。中性和酸式的次磷酸镓现还未曾制得。把新沉淀的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 溶于次磷酸中可制得 $\text{Ga}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,它溶于稀盐酸但不溶于乙醇和乙醚。混合硝酸镓溶液和次磷酸钠溶液则形成 $\text{GaO}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$,它不溶于水、乙醇或乙醚而溶于稀盐酸。

把新制备的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 溶于亚磷酸,可制得 $\text{GaH}(\text{HPO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,混合硝酸镓和亚磷酸钠溶液可制得碱式亚磷酸盐 $\text{Ga}(\text{OH})\text{HPO}_3$ 。它们都溶于稀盐酸而不溶于水、乙醇和乙醚。中性亚磷酸盐还未见报道。

无水的正磷酸镓(GaPO_4)和水合磷酸镓($\text{GaPO}_4 \cdot 2(3)\text{H}_2\text{O}$)以及酸式水合磷酸镓($\text{GaPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)现都已制得。

用 NaOH 中和 GaCl_3 和磷酸的混合溶液至 $\text{pH}=2.5-7.2$,可产生 $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。在较高的 pH 下则沉淀出碱式盐。在结构上二水合物可写成 $[\text{Ga}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_2)](\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H})(\text{PO}_4)_2$,方括号内的原子是互相连结的,形成无限的双链配合物。中心 Ga 原子是六配位,每个磷酸基的 O 原子配位到一个 Ga 原子上。 $\text{GaPO}_4 \cdot$

$2\text{H}_2\text{O}$ 在 200°C 易脱水得到无水的正磷酸镓 (GaPO_4)。 GaPO_4 有两种晶型: 低温石英型和白硅石型结构。

酸式磷酸盐 $\text{GaPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 GaPO_4 的浓磷酸溶液 (41—73% H_3PO_4) 中能成为大的棱柱体或针状结晶而析出来。随着温度的升高, 中性磷酸镓的溶解度减小, 而且在较浓的磷酸溶液中仍保持中性磷酸镓不变。例如, 在 25°C 和磷酸浓度大约为 17% 时, 中性磷酸盐转化为酸式盐; 而 75°C 时转化所需的磷酸浓度是 35%。

(3) 砷酸盐

在砷酸根离子存在下, 中和 GaCl_3 的盐酸溶液或酸化了的 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 能析出无定形的 $\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 在 $\text{pH}=3$ 时沉淀接近完全。在一支密闭管中将含有砷酸的某一种镓盐溶液加热至 200°C , 可制得砷酸镓晶体。无水 GaAsO_4 有低温石英结构, 晶格参数 $a = 5.00 \text{ \AA}$, $c = 5.68 \text{ \AA}$ 。加热至 1000°C 时, 发生热分解:



处理镓与适当过量的砷酸盐的强碱溶液可制得水合酸式盐 $\text{Na}[\text{Ga}(\text{HAsO}_4)_2] \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 。

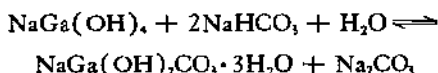
(4) 锑酸盐

前面曾描述过 GaSbO_4 的性质, GaSbO_4 结晶成为金红石型之后, 其晶格常数 $a = 4.60 \text{ \AA}$ 和 $c = 3.03 \text{ \AA}$ 。

2.17.4 碳酸盐

人们曾对酸式碳酸盐和碱性碳酸盐的形成和性质做过详细地研究, 但对于中性盐则了解得很少。

镓酸钠和碳酸氢钠溶液反应可制得碱式碳酸镓:



通过对沉淀物的化学分析、X 射线和差热分析研究, 已确证了此碱

式盐的存在。

上述反应不能反应完全,最佳沉淀 pH 是 9.2—10;减小 pH 值时,沉淀有可变的组成,而溶液碱性很强时沉淀又溶解。

Yatsenko 和 Demenev 曾指出获得正碳酸盐 $\text{Ga}_2(\text{CO}_3)_3$ 的可能性,还有报道认为正碳酸盐是一种白色胶体沉淀。

2.18 有机酸盐及其衍生物

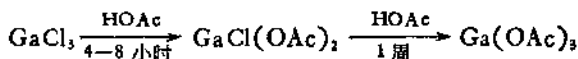
2.18.1 羧酸盐

镓与有机酸能形成中性、碱式盐和许多配合物。通常是用相应的有机酸溶解新沉淀的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$, 回流,再让产物结晶而得到的。例如甲酸与新沉淀的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 反应生成 $\text{Ga}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。这种碱式盐可溶于稀盐酸中。

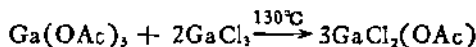
(1) 醋酸盐

过量的醋酸和三氯化镓或硫酸镓溶液反应,长时间静置后析出 $4\text{Ga}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体,它吸湿,在水中水解,不溶于冷的冰醋酸,通过长时间的干燥,脱水形成碱式盐 $\text{Ga}_2(\text{OH})_2(\text{OAc})_4$, 约 140°C 以上开始分解为 $\text{GaO}(\text{OAc})$ 。进一步加热到 159°C 分解为 Ga_2O_3 和乙醛。这二步反应都是吸热的 ($\Delta H_1 = 81.6\text{kJ/mol}$, $\Delta H_2 = 47.07\text{kJ/mol}$)。

三氯化镓的乙醚溶液与冰醋酸反应,加热至沸,最后可得 $\text{Ga}(\text{OAc})_3$:



制备 $\text{GaCl}_2(\text{OAc})$ 的方法是:

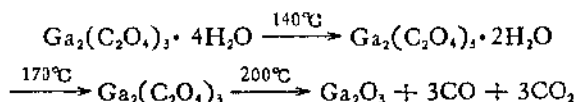


三种化合物 $\text{GaCl}_n(\text{OAc})_{3-n}$ ($n=0-2$) 都能水解,并使溶液呈酸性。

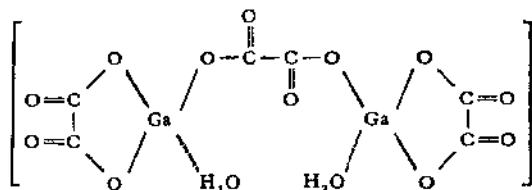
(2) 草酸盐

草酸盐体系现已研究得很完整。水浴加热 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 或 GaCl_3 与草酸的溶液,可制得中性盐 $\text{Ga}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2$ 或

4). 草酸镓是无色吸湿的晶状固体,能溶于硫酸和过量草酸中,受热时失去水、CO 和 CO₂:



在四水合草酸镓配合物中,两个水分子处于内界,另两个在外界,镓原子配位数为 4,其中一个草酸根离子桥联二个 Ga 原子,二水合草酸镓的结构可以这样表示:



草酸根离子对镓的配位随溶液中氢离子浓度减少而数目增大。如 $\text{pH} \leq 1$ 时形成 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$; $\text{pH} \geq 3$ 时 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 是主要的;在较高 pH 值的溶液中, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 占优势。这些离子的离解常数亦已测定,室温时分别为 $K_1 = 5.85 \times 10^{-9}$, $K_2 = 3.06 \times 10^{-6}$ 和 $K_3 = 3.3 \times 10^{-2}$ 。

在过量草酸中草酸镓能形成稳定的配位阴离子,而在同样条件下铝不形成稳定的配位阴离子,这种差异可用于镓和铝的分离,因此可用阴离子交换法分离镓(III)和铝(III)。配合物 $\text{M}[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ($\text{M}=\text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}$) 的制备和性质也已有过报道。

(3) 酒石酸盐

将新制备的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 溶于稀的酒石酸,经蒸发浓缩、结晶析出和重结晶可制得酒石酸镓 $\text{Ga}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。经研究证明在水溶液中,镓和酒石酸根能形成阳离子和阴离子类型的配位离子,在过量 GaCl_3 和较低 pH 时,先形成 $\text{Ga}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)^{2+}$;随着 pH 升高则转化为较稳定的 $\text{Ga}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)^+$; $\text{pH} \approx 7$ 时,又转化为稳定的 $[\text{Ga}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^{2+}$ 。配位阴离子 $[\text{Ga}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]^{2-}$ 存在于 $\text{pH} 2-2.9$, 最稳定的配位阴离子 $[\text{Ga}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^-$ 存在于 $\text{pH} > 3$ 。

一些酒石酸盐配合物已经被制得,如利用丙酮从相应的溶液中析出二元电解质 $[\text{Ga}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot \text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。配合物 $\text{Na}[\text{Ga}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 也已被制得。

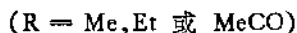
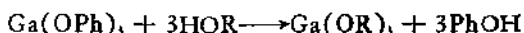
(4) 柠檬酸盐

柠檬酸和 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 反应可制得碱式柠檬酸镓 $\text{Ga}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, 为了研究镓的生理特性, 它已被用作为动物生理实验的药品。

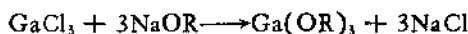
其他还有苯甲酸镓 $(\text{Ga}(\text{OOCPh})_3)$, 苯基醋酸镓 $(\text{Ga}(\text{OOCCH}_2\text{Ph})_3)$ (mp. 224°C) 和肉桂酸镓 $(\text{Ga}(\text{OOCH}=\text{CHPh})_3)$ (mp. 240°C)。分别可由相应的酸和金属镓在 230°C 、 225°C 和 175°C 反应 2—3 天制得。

2.18.2 醇盐和酚盐

在 $180-220^\circ\text{C}$ 持续加热 (2 天以上) 金属镓与苯酚 (如苯酚本身, 对甲酚和 β -萘酚) 的混合物可形成酚盐 $\text{Ga}(\text{OAr})_3$, 例如 $\text{Ga}(\text{OPh})_3$ (熔点 192°C) 和 $\text{Ga}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ (320°C 时分解)。 $\text{Ga}(\text{OPh})_3$ 可用以制备醇盐 $\text{Ga}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Me}$ 或 Et)。方法是酚盐与相应的沸腾的醇反应:



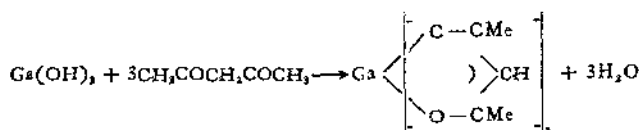
如三乙醇氧镓 $\text{Ga}(\text{OEt})_3$, 是无色针状晶体, 熔点为 144.5°C , 真空中可以升华。另一种合成醇盐的方法是在相应的醇中利用 GaCl_3 与 NaOR 的反应。



当使用过量的醇盐 (如 $\text{GaCl}_3 + 4\text{NaOR}$) 或利用下面反应 $\text{Ga}(\text{OR})_3 + \text{MOR}$, $\text{MGA}(\text{OR})_3 + 4\text{MOR}$, $\text{MGA}(\text{OR})_3 + 2\text{O}_2$ 或 $\text{MGA}(\text{OR})_3 + 4\text{ROH}$ 时, 可生成四烷氧基镓酸盐 $\text{M}^+\text{Ga}(\text{OR})_4^-$ 。

2.18.3 β -二酮盐

乙酰丙酮与新沉淀的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 反应可制得 $\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 。



它在苯中是单体，在 100℃ 以上的真空中升华。橙色乙酰丙酮酸镓的熔点是 194—195℃，其有二种晶型。Ga(C₅H₇O₂)₃ 的 α-型在 CS₂、甲醇或乙醇的溶液中结晶为六方形紫片体，密度 $d_4^{20} = 1.414\text{g/cm}^3$ 。β-型与 α-型可同时从丙酮或乙酸乙酯溶液中结晶出来。密度 $d_4^{20} = 1.408\text{g/cm}^3$ 。

乙酰丙酮酸镓晶体是二色性的：α-型沿着 a 轴透过橙色光，而沿 b 轴透过柠檬黄光。在 β-型中双折射是最显著的。

乙酰丙酮酸镓能很快溶于二硫化碳、甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、氯仿和苯中，因此在分析化学上用于溶剂萃取，但在乙醚和水中很少溶解。

2.19 有机镓化合物

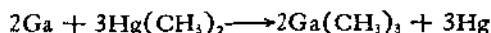
在分子中至少含有一个 Ga—C 键的那些化合物称为有机镓化合物。

2.19.1 烷基镓化合物及其衍生物

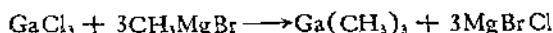
(1) 三烷基镓及其衍生物

1) 三甲基镓及其衍生物^[4,7]

用镓和二甲基汞反应来制备三甲基镓：



这个反应进行的很平稳，而且在 130℃ 是定量的反应；该反应需要在低温下加热几天，因为反应的唯一产物是三甲基镓，不需要再进行纯化，所以此法是很简便的。用 Grignard 试剂（如烷基卤化镁）和 GaCl₃ 反应也能制得 Ga(CH₃)₃：



该反应也可用有机锂或有机铝试剂代替 Grignard 试剂，如用后

者,必须过量,并加入 KCl 使生成的 R_3AlX 与它形成配合物,便于使产物分离。

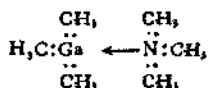
三甲基镓是一种无色流动性的液体, mp. -16°C ; bp. 56°C , 它在气态和液态中都是单体。它在环戊烷中的 ^1H 核磁共振谱在 9.97 τ 处有一单峰, 红外光谱中, GaCl_3 的不对称伸张振动在 587、577 和 571cm^{-1} 处产生三个一组的峰, 拉曼光谱则由于对称 GaCl_3 的伸张振动在 521.5cm^{-1} 处有一很强极化线, 在 Me_3Ga 中 $\text{Ga}-\text{C}$ 键的平均离解能是 $238 \pm 17\text{kJ/mol}$

Me_3Ga 有高的反应活性, 甚至在 -76°C 与氧气接触就会着火, 它的蒸气与空气的混合物在室温下就发生爆炸。

三甲基镓是路易斯酸, 它与给体如胺类, 腈类、醚类以及硫醚类配位, 得到四面体的四配位化合物。 Me_3Ga 是受体时, ^1H 核磁共振光谱研究指出其 Lewis 碱的强度按下列顺序递减。

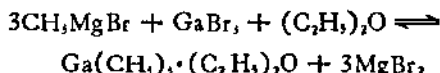


三甲基镓和胺类能形成稳定的配位化合物 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3$ 。在室温下三甲基镓与三甲基胺生成晶状的配合物 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ 。在这种配合物中 N 作为给体原子, 它的结构可表示如下:



三乙基胺按三甲基胺同样的反应式与三甲基镓进行反应生成 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 。

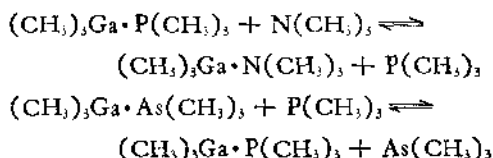
乙醚与三甲基镓在 N_2 气氛下按下列反应形成配合物 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$



3 摩尔氯化氢与三甲基镓反应, 生成甲基二氯化镓 $\text{Ga}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 。

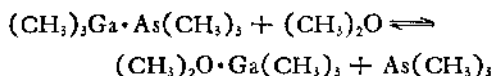
对于 VA 族, 甲基衍生物给体的性能按下列顺序递减: $\text{N} >$

$P > As > Sb > Bi$; 其中 $Bi(CH_3)_3$ 不能与 $Ga(CH_3)_3$ 反应。三甲基胺可从相应配合物中取代出三甲基磷, 而三甲基磷又可从具有三甲基镓的相应配合物中取代出三甲基腈:

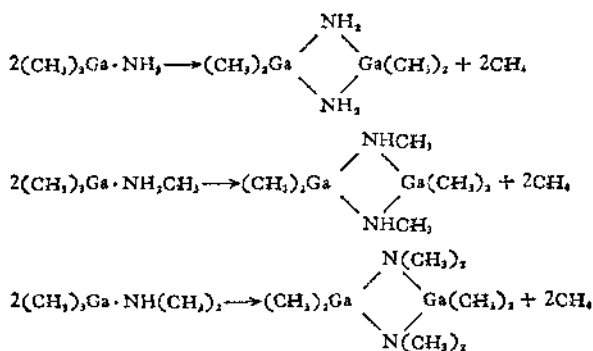


以上反应是定量的。

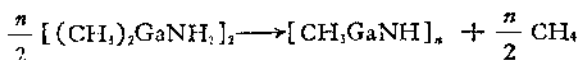
三甲基镓与 VIA 族元素的三甲基衍生物形成的配合物稳定性的顺序是 $O > Se > S = Te$ 。三甲基镓与甲醚形成的配合物, 其稳定性处于三甲基镓与 $P(CH_3)_3$ 和 $(CH_3)_3As$ 形成的配合物的稳定性之间, 正如下面反应所示:



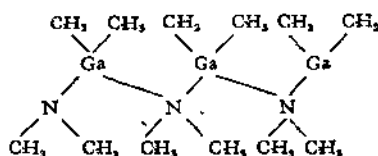
将三甲基镓的胺配合物加热至 $90^\circ C$ 释放出 CH_4 和生成桥式结构的二聚体分子:



加热至 $140^\circ C$ 以上, 有下列反应产生:



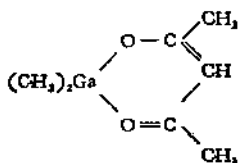
在某些条件下这些化合物可形成链状结构, 例如:



乙酰丙酮以下列方式与三甲基镓反应:

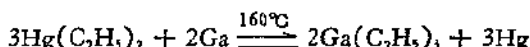


产物可用升华法提纯, 熔点 $21.8-22.0^\circ\text{C}$, 20°C 时的蒸气压为 1466 Pa , 其蒸气是单体, 假定在此化合物中镓的配位数为 4, 而且镓在六元环上, 分子结构可表示如下:



2) 三乙基镓及其衍生物

和制备三甲基镓的方法相似可按如下反应制备三乙基镓:

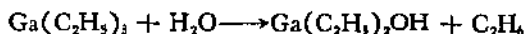


但更方便的制法是 GaBr_3 和 Et_3Al 反应.

三乙基镓是粘滞的液体, 具有特殊的臭味, 熔点是 -82°C , 沸点 143°C , 在 30°C 时的密度是 1.0576 g/cm^3 , 在蒸气中或在烃的溶液中是单体, 蒸气压

$$\log P = -\frac{2162}{T} + 8.083$$

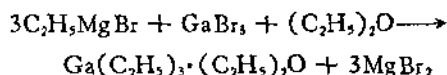
在空气中能自燃, 在干燥氧气中或与 6N HNO_3 接触即发生爆炸, 与水能剧烈反应释放出乙烷:



在 95% 的酒精中, 这个反应能明显地得到缓和, 它也是路易斯酸, 在 0°C 时和略过量的氨作用形成 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{NH}_3$. 它是无色的液体, 能溶于苯和乙醚中, 被空气中的湿气和水分分解而释放

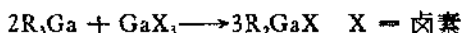
出乙烷。与 HCl 和 $6\text{NH}_4\text{SO}_4$ 反应分别生成 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 和 $[\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{SO}_4$, 并放出乙烷。

在氮气保护下, 用下述反应可以制得 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

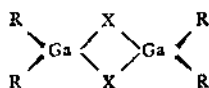


(2) 二烷基一卤化镓 (R_2GaX)

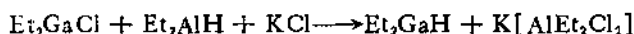
从三烷基镓, 通过镓—碳键的断裂或交换反应可制得 R_2GaX , 例如:



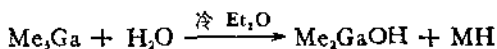
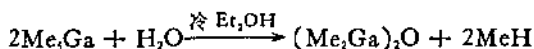
R_2GaX 是活泼的共价物质, 通常以二聚体 $(\text{R}_2\text{GaX})_2$ 溶于惰性溶剂(如烃), $(\text{R}_2\text{GaX})_2$ 具有以 $(\text{MX})_2$ 四元环为基础的结构:



典型的例子是卤化物: $(\text{Me}_2\text{GaCl})_2$ 熔点为 $45.3-45.6^\circ\text{C}$, 外延沸点为 154°C ; $(\text{Me}_2\text{GaBr})_2$ 熔点 $58.7-59.0^\circ\text{C}$; $(\text{Me}_2\text{GaI})_2$ 熔点 $53.2-53.7^\circ\text{C}$ 。这些物质与路易斯碱反应, 形成配位化合物 R_2GaXL , 例如 $\text{Me}_2\text{GaX} \cdot \text{NMe}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$, 熔点 112°C ; $\text{X} = \text{Br}$, 熔点 $134-136^\circ\text{C}$; $\text{X} = \text{I}$, 熔点 $127-128^\circ\text{C}$), R_2GaX 能被还原成氢化物 R_2GaH :

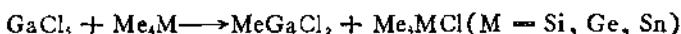


水解得到氢氧化物或氧化物, 也可直接从三烷基镓制备:

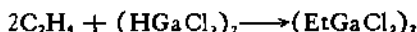


(3) 一烷基二卤化镓 (RGaX_2)

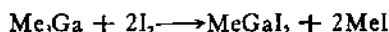
利用再分配反应, 可以制得镓的一取代有机衍生物, 例如:



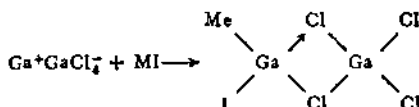
在适于制备某些烷基衍生物的反应中,在低温或室温下把氢化物 $(\text{HGaCl}_2)_2$ (从 $\text{GaCl}_3 + \text{Me}_3\text{SiH}$) 很快地加到乙烯中



20°C 时在苯或乙醚中,用碘可除去 Me_3Ga 的两个甲基:



MeI 与 Ga_2Cl_4 反应生成 $\text{MeGa}_2\text{ICl}_4$:



产物 MeGaX_2 通常将用以 $(\text{GaX})_2$ 四元环为基础的二聚体的结构 $(\text{RGaX})_2$ 。典型的例子是 $(\text{MeGaCl}_2)_2$, 熔点 75—76°C。

2.19.2 芳基镓化合物及其衍生物

镓和 $\text{Hg}(\text{Ph})_2$ 在 130°C 反应 3 天后可制得 Ph_2Ga , 熔点 166°C, 溶液中是二聚体,但在晶体中,分子间 Ga 与苯环上间位 C 相互作用,连结成链状结构,分子内 $\text{Ga}-\text{C}$ 键距为 1.95—1.97 Å, 而分子之间的 $\text{Ga}-\text{C}$ (间位)距离为 3.42 Å。

酚类和它们的衍生物也能与三甲基镓及其衍生物反应,在这些反应中,甲基被相应基团所取代。化合物 $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ 在 132°C 时熔化,它的分子是二聚体。

$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{OC}_6\text{H}_5)]_2$ 在 147°C 熔化,在苯溶液中它的一部分是以单体存在的。

$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{SC}_6\text{H}_5)]_2$ 在真空中于 120—125°C 时升华, 143—145°C 时熔化,在苯中它以单体存在。在真空中于 110—120°C 时升华,它的蒸气压很低,这显示出多聚体的形成。它能吸收三甲胺蒸气而形成配合物 $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{SC}_6\text{H}_5)] \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, 在 51°C 时熔化。 $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{SeC}_6\text{H}_5)]_2$ 可由苯硒酚与三甲基镓在苯中反应而制得,在 136°C 时熔化,在空气中由于水解和随后苯硒酚的氧化而转变为黄色。在苯中是二聚体。 $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{SeC}_6\text{H}_5)]_2$ 在 187—188°C 时熔化,在石油醚和苯中用沸点升高法测定其分子

量,证明其是二聚体分子,

比较含 O—, S—, Se— 苯酚衍生物的性质,可以看出配合物的稳定性依序减少 $O > S > Se$ 。上述二甲基镓的配合物是二聚体;其中镓原子被连结在四元环中,在四元环中 O、S 或 Se 原子与镓形成配位共价键。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, Jr. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Vol. 1, (1973).
- [2] M. E. Weeks, "Discovery of the Elements", 6th, edition, 673—675 (1960).
- [3] 《化学发展简史》编写组,《化学发展简史》,科学出版社,131(1980).
- [4] I. A. Sheka, J. S. Chaus and T. T. Mityureva, "The Chemistry of Gallium", Elsevier, Amsterdam (1966).
- [5] 郭承基,《稀有元素矿物化学》,科学出版社,(1965).
- [6] [苏] A. M. 罗津主编,袁承业等译,《萃取手册》,第一卷,原子能出版社,181—184(1981)
- [7] 《稀有金属》,1981(6),7—14.
- [8] A. De Schepper, *Hydrometallurgy*, Vol. 4, No. 3, 285—290(1979).
- [9] F. E. Karak, (ed.), *J. Metals*, 33, No. 9, 33—36(1981).
- [10] S. Shirley, (ed.), *Appl. Phys. Lett.*, 39, No. 10, 803—805(1981).
- [11] D. T. 赫尔德著,燕正曜译,《氢化物化学导论》,科学出版社,90—91(1959).
- [12] 《稀有金属》编写组,《稀有金属应用》,下册,冶金出版社,(1974).
- [13] P. J. Durrant, "Introduction to Advanced Inorganic Chemistry", W. Clowes & sons, London, 552(1962).
- [14] J. L. Margrave & P. Stupitanonda, *J. Phys. Chem.*, 59, 1231(1955).
- [15] S. C. Wallwork & I. J. Worrall, *J. Chem. Soc.*, 1816(1965).
- [16] M. J. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 2812(1970).
- [17] H. J. Emeléus, F. R. S. "Inorganic Chemistry" Series One, Butterworths, London, 123—127(1972).
- [18] M. F. Lappert, "Inorganic Chemistry" Series Two, Vol. 1, "Main Group Elements Hydrogen and Groups I-III", University Park Press 311—338(1975).
- [19] Fridhelm Korte, *Methodicum Chemicum*, Academic Press. Vol. 7, "Main Group Elements and Their Compounds", Part A, 207—211(1977).
- [20] R. E. Kirk and D. F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd. ed., Vol. 11, 604—620(1980).
- [21] A. Specialist Periodical Report, "Inorganic Chemistry of The Main-Group Elements", Vol. 5, 99—103(1975, 10—1976. 9).
- [22] R. B. 赫斯洛普和 K. 琼斯著,北京工业学院等译,《高等无机化学》中册,人民教育出版社,120—128(1981).

8.3 铟

3.1 发现史

1863 年 F. Reich 教授和他的助手 H. T. Richter 在一个偶然的会里发现了元素铟。当时 Reich 正在由硫化物矿组成的 Freiberg 的闪锌矿中寻找铊，他委托 Richter 对闪锌矿进行光谱检测。当放在铂丝上的闪锌矿样在本生灯火焰中加热时，他观察到了明亮的靛蓝色谱线，它与铯的谱线不相符。由于这种特征的谱线，新元素被命名为铟。Reich 和 Richter 后来发现有两条铟的谱线，较明亮的谱线比铯的蓝色谱线具有稍大的折射性，较弱的谱线具有更大折射性而且位置接近于钙的蓝色谱线。他们还制得了少量的氯化铟和水合氧化铟。在碳酸钠的存在下用木炭小心还原氧化物也制得了金属铟。

3.2 存在与分布

自然界中从未曾发现过自由态的铟。铟一般以低浓度分布于自然界中。在地壳中铟的丰度大约是 0.1ppm，与银大致相同。只是最近才确证了独立的稀有的铟矿物(如 InFeS_4 和 InCuS_2) 的存在。

通常在闪锌矿中能发现铟的存在。但在圆柱锡矿 (cylindrite)，黄铜矿 (chalcopyrite)，菱锌矿 (smithsonite)，钨矿物 (tungsten minerals)，锌铁矿 (franklinite)，水锌矿 (calamite)，明矾石，蔷薇辉石 (rhodonite)，金云母 (phlogopite)，菱铁矿 (siderite)，磁黄铁矿 (pyrrhotite)，锡石 (cassiterite)，黑钨矿 (wolframite)，钨锰矿 (hübnerite)，铌钽矿 (samarskite)，锡矿

石,铅锡铟的回收过程以及在“cottrel”(电吸尘器)烟道尘中也有铟存在的征候。在大多数矿物中铟的丰度大约是 0.001%,而某些矿物中含铟少于 0.0001%。

在火成岩活跃的熔岩阶段,铟被浓集于多金属的矿石中,例如闪锌矿中平均含铟 1440ppm 而黄铜矿中为 445ppm。尽管大量黄铁矿的基底金属沉积物中仅含 18ppm 的铟(在它们的黄铜矿组份中),但鉴于它们的巨大储量,这些沉积物是铟的重要潜在的来源。人们曾偶然发现在一些氢氧化铁中铟的浓集高达千分之几。通过地层的下降过程形成的沉积物中铟的含量变化于 10^{-6} 至 $10^{-3}\%$ 之间,泥质和沙质的沉积物比碳质的沉积物含铟量较大。在矿物中铟的浓度虽然主要取决于矿物形成液和沉积的条件,但是似乎还与主矿中的锡含量有关。

氧化了的锌矿如菱锌矿和皓矾(goslarite)其含铟量为原始闪锌矿的百分之一至十分之一。Murray 和他的同事在考察了成百种的锌、铅、银和金矿的样品之后,发现在 35000 吨的矿石沉积物中,平均每吨含有 55.28g 的铟。

在商业上,铟没有可开发的单独矿物,像其它较稀有的金属一样,它能富集于各种冶金操作的副产物中,如锌残渣和商业上可用为回收铟的冶金厂炉渣中。

3.3 生产和提纯

从冶金获得的残留物中回收铟。通过处理残留物,烟尘,炉渣和在熔炼锌以及熔炼铅的过程中回收金属铟。铟的主要来源之一是从闪锌矿提取锌之后的残留物中获得。粗铟的纯化是通过化学处理和电解。

具体处理的过程和方法甚多,下面略述几例。

在 Anaconda 方法中,焙烧过的闪锌矿或鼓风炉的烟雾通过稀硫酸沥取以除去其中的氧化锌,含铟的残留物溶于硫酸中。铟成为氢氧化物或亚硫酸盐沉淀,重新溶于酸且用硫化氢硫化。然

后通过用锌置换沉淀生产出海绵钼,进一步电解提纯钼。

Asarco 发展了两种独立的方法。第一种方法,用强酸沥取含钼残渣使钼成为磷酸盐沉淀,然后用热的氢氧化钠处理获得氢氧化钼。还原氢氧化物成为金属钼并进一步电解提纯。第二种方法,用稀硫酸沥取从锌-铅锭获得的氯化物炉渣,加入锌粉生产出海绵钼-锌。通过氯化然后电解进一步提纯海绵钼。

Rammelsberg 矿石加工法,将烤钵冶金法的残渣用稀硫酸沥取,用锌板处理溶液即可获得粗海绵钼。

在 Cerro de pasco 方法中,首先还原和熔化锡-钼浮渣,加入锌和铅的氯化物到融熔体中,用硫酸和盐酸的混合物湿磨氯化物炉渣并用钼条纯化溶液,然后用锌棒置换沉淀生产出纯钼(99.8%)。

在 Russian (苏联)方法中,在 70—80℃ 用酸沥取含 0.05—0.098% 钼的铅饼,然后用铁屑除铜。在 pH3.5—4.0 下加入氧化锌浮渣到此溶液中,过滤。然后将含 2.2% 钼的残留物溶于硫酸,并用烷基磷酸萃取钼。利用盐酸从有机相反萃取钼,最后用铝或锌置换沉淀成为海绵钼。通过进一步精炼可生产出五个九级别的钼。

Cominco 方法是先在电炉中还原含 2.5—3% 钼的废炉渣,然后在氟硅酸溶液中电解以上取得的金属锭,用硫酸沥取含 20—25% 钼的粘泥,用钼片除去溶液中的铜,用铝或锌置换沉淀获得海绵钼,进一步电解精炼可生产出 99.97% 纯度的钼,通过电解可提纯至 99.999%。

含有杂质锡、铜、锌、铋和铈的 99.5% 的工业纯钼,可以通过化学处理(先用稀 H_2SO_4)、电解、真空烧固和真空蒸馏等方法提纯至杂质 <1ppm。

3.4 用 途

钼有许多用途。特别有价值的是把钼涂盖在其他金属上以保

护它们免于磨损和腐蚀。涂盖方法有：(1) 电镀；(2) 成为液态喷涂金属；(3) 钢蒸气的冷凝；(4) 钢粉熔化和扩散至受热物体的表面；(5) 应用在合适的载体(如石油)中乳化的钢，然后把载体在真空中或在惰性介质中沸腾脱除。钢的电沉积已使用多年。沉积通常是通过热处理至使钢熔化进入基底金属，从而防止剥成薄片和脱落。它还可使金属产生高度的抗腐蚀性。把钢涂盖在引擎轴承中可消除由油引起的腐蚀而使表面有很好的润滑性质。

在与其他金属如铅、铜、铝和锌制成的合金中，少量钢的加入通常有硬化和强化金属的效果，而且有增强抵制丧失光泽和耐腐蚀的能力。使用 Zn-In 合金作为钢推进器的耐腐蚀涂盖层，以及在铝的拉丝中作为钢的喷丝头的涂盖层具有好的润滑性质且可延长喷丝头的寿命。由于它的优良的反射性能，可用作镜子和反射器的涂盖层。

低熔合金的制造，可溶性安全装置(热保护器)，热调节器，喷淋器和其他防火安全系统都使用了钢。向低熔的 Lipowitz's 合金 (50.1% Bi, 10% Cd, 26.6% Pb 和 13.3% 的 Sn) 中加入 18.3% 的钢可使熔点自 68℃ 降低至 48℃。在外科手术中使用钢与铋、铅、锡、镉和铟的合金，熔点为 49℃。加进钢的 Wood's 合金可用作玻璃-玻璃和金属-玻璃的胶粘剂。

由于钢有显著的润湿性和耐碱性，可被用作金属的焊料。富钢的焊料甚至能把金属联结到非金属上或薄的金属膜上，因此广泛用做高真空仪表的密封材料。

在有色金属中加入少量钢，能提高耐震裂和耐腐蚀性能。饰物在用作饰物的金 (25—55% Au)，银 (10—33% Ag)，钯 (2—25% Pd) 和铜 (10—25%) 的合金中加入钢，可提高饰物的硬度、耐久性、耐腐蚀性和增加饰物的色彩。通常使用的 75% Au, 20% Ag 和 5% In 的合金，俗称为“绿金”。

在电阻器、热电偶、电流计中使用钢丝，并在望远镜的瞄准器中作为格栅。在核反应器的控制棒中也使用钢合金，它在 (n, γ) 反应中消耗中子的功率，因为钢对中子辐射是敏感的，对于工人易

于辐射部位它可用作安全监控的标志。

在无线电工程和半导体技术中也经常广泛地使用铟。在锗晶体整流器和放大器的制造中，铟(可用来使锗间歇导电。在 p-n-p 型锗晶体管中铟是特别重要的，主要是由于液态铟有润湿锗表面的能力和在比较低的温度下能够使这两种金属熔合在一起。因为铟是一种很软的金属，熔化收缩期间在锗中不会引起压力。在某些铁磁合金如 Cu-Mn-In, Cu-Mg-In 和 Mn-C-In 以及在半导体如碲化铟，砷化铟和磷化铟中，铟有着广泛的用途。在某些红外探测器和磁电阻器制造中使用了碲化铟。

为了提高接触能力和耐腐蚀性，闭合开关的接触点，电仪器中的石墨刷和其他仪器的元件都应用了铟涂盖层。它与二氧化钛和钛酸钡有异常低的接触电阻使它能用在压电的元件和各类特殊的接触器中。

3.5 物理性质

铟类似于铂，是一种软的、带有蓝色色调的银白色金属，它有很好的延展性和可塑性，具有面心四方晶体结构。它比铅还软，用指甲可划痕，它与其他金属摩擦时能附着上去，甚至在液态氮温度下还能保持软性。它又类似于锡，当纯铟棒弯曲时能发出一种高音的“叫声”。

铟是唯一具有四方结构而又有 7% 偏离于面心立方结构的金属。因此，通过机械的孪晶的生成可使其变形而不显示面心立方结构，所以它具有可塑的性质，强可塑性是铟的最值得注意的特征。由于它不易硬化，所以它的延伸率反常的低，它能无限制地受压变形。

铟比锌或镉的挥发性小，但在氢气或真空中加热能够升华。

熔化的铟象镓一样能润湿干净的玻璃。

有关铟的物理化学性质见表 8.1。

3.6 化学性质

铟有一些化学性质与锌和铁相似，而其他的化学性质则与锡和铝相似。

铟有 1, 2 和 3 三种氧化态，三价最常见。三价的铟在水溶液中是稳定的，而一价化合物受热通常发生歧化。

铟是在空气中相当稳定的最软固态金属之一。在通常温度下，金属铟不被空气氧化，但在强热下它燃烧并伴随着无光的蓝红色火焰生成氧化铟 (III)。金属铟表面容易纯化，一旦暴露于大气，就出现类似于铝表面的薄膜，薄膜坚韧但易溶于盐酸。当温度升至稍高于它的熔点时，金属表面保持光亮；在高温下表面形成氧化物。然而，常温时在含有 CO_2 的潮湿空气中，尤其是被铁污染的铟易氧化。

块状铟不被碱、沸水和熔融的 NaNH_2 所侵蚀。但是分散的海绵状或粉状的铟能与水作用生成氢氧化物。它能慢慢地溶于冷稀的矿酸中，易溶于热的稀或浓的矿酸中生成铟 (III) 盐和氢气，溶于热的硝酸中生成铟 (III) 盐积氮的氧化物。它也能溶于草酸和醋酸。

加热时铟能与卤素、硫、磷以及砷、锑、硒、碲反应。它与氢和氮反应分别生成氢化物和氮化物，铟能与汞形成汞齐，铟与大多数的金属生成合金并伴随着明显的硬化效应。

铟在它的化合物中能形成共价键，这种性质能影响它的电化学行为。某些铟盐溶液有低的导电性，这表明了它们的非离子键的特性。铟的电极反应需要中等高的活化能。使用一种可以发生可逆电极反应的缔合电解质，能够电解加工铟。使用氰化物、硫酸盐、氟硼酸盐和氨基磷酸盐容易电镀铟。

3.7 核性质

天然存在的铟有二种同位素： ^{113}In 4.33%； ^{115}In 95.67%。

做为商品能够购买到 In-111 , In-114m 和 In-116m 的样品, In-111 和 In-114m 在 0.1M HCl 中成为氯化物, In-116m 以未加工的放射性铟的形式存在。

3.8 毒 性

铟及其化合物对人体没有明显的危害。临界值限度委员会(美国政府工业卫生联合会)已颁布 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 为铟的临界值限度。处理铟和铟的半导体器件制作二十年以上的经验证明铟对皮肤没有刺激或伤害,铟对呼吸系统也许有作用,通过消化系统摄入的铟大约占吸入的 0.5% ,而通过呼吸作用大约占 5% 。未曾报道过铟的工业中毒,这表明正常的安全和控制是可以避免铟中毒的。

铟盐和人体组织破伤部位接触是有毒的。口服铟盐的毒害则较低,小鼠实验表明,致命的铟氧化物量为 $10\text{g}/\text{kg}$ 体重。金属铟和它的氯化物、硫酸盐,对于人类的皮肤没有发现刺激性反应。建议有组织破伤的工作者勿接触铟或铟盐溶液。

咽下小剂量粉末铟或铟的衍生物几乎不发生显著的中毒。这可能是由于 In^{3+} 离子是在胃肠的粘液中,以及胃酸没有和金属发生作用的结果。

铟盐溶液具有相似于铝盐的味道。

3.9 合 金

铟与许多金属可以形成合金。铟在其合金中的化学行为是与它在周期表中的位置相一致的。

混合熔化的金属以制备合金。应注意海绵状铟分散得很细易被氧化,因此必须在惰性物质覆盖下熔化海绵铟或晶体铟以防氧化。通常使用石蜡、纯煤油和苛性碱与氰化钠的混合物以隔离空气,其中苛性钠是最常用的。

铟通常能增加基质金属的强度、硬度和抗腐蚀性。在硬化锡、铅方面是特别有效的。在富铟的合金中，铋是最有效的硬化剂，其次是镉，再次是铅。铟合金也包括许多相对低熔点合金。铟与铅、锡、铋和镉的低熔合金（47℃）被使用在外科的铸件、制模、透镜的保护上和用做电器保险丝等。In24%-Ga76% 合金在 16℃ 熔化并用于核反应堆以循环使用 γ 射线的活性，而 In5%-Ag15%-Cd80% 的合金则用于控制棒。锡-铟和铅-锡-铟焊料合金的熔点在 100—300℃ 范围内，而且对碱呈现良好的抗腐蚀性。50%—

表 8.16 一些较普通的铟合金

商业名称	组成(重量%)	熔点(℃)	用途
Cerrolow140	47.5% Bi, 25.4% Pb, 12.6% Sn, 9.5% Cd, 5% In	56—62	成形合金
Cerrolow105	43% Bi, 8% Sn, 22% Pb, 4% Hg, 5% Cd, 18—33% In	43.3	易熔合金
Cerro-Seal 35	50% Sn, 50% In	116—127	焊接玻璃到金属
Cerro-Seal 25	50% Cd, 50% In	108—239	
Incoro 20	In, Cu, Au	970—1015	真空管
Incoro 60	In, Cu, Au	860—900	铜焊和密封
Nioro	In, Ni, Sn	935	真空管铜焊和密封
Incosil 10	In, Cu, Ag	685—715	铜焊合金
Incosil 15	In, Cu, Ag	630—685	
Indalloy-1	50% Sn, 50% In	117	低熔焊料
Indalloy-2	80% In, Ag, Pb	156.7	
Indalloy-10	25% In, 75% Pb	230.0	
Indalloy-8	18.3% In + hipowitz ¹⁾	110.0	
Indalloy-12	5% In, 剩余部分 Ag 和 Pb	290.0	
核控制棒合金	15% Ag, 5% In, 80% Cd	775—825	核技术

1) 一种具有下列组成的低共熔型易熔合金：50% Bi, 26.7% Pb, 13.3% Sn 和 10% Cd。

50% 锡-铟合金能润湿玻璃、石英和许多陶瓷。

下面略述几种类型的铟合金。

1) 电子学方面的合金 铟与铋、砷和磷的合金已受到很大的注意(详细见化合物有关部分)。

2) 轴承合金 在大多数轴承合金中,铟看来是一种复合(或并合)材料而不是一种真正的合金组分。在使用中,铟通常被放置在基底金属上并通过加热扩散进入基底金属。在电炉或油浴中将被镀部分加热至约 175℃, 2 小时后可使扩散完成。一些典型的轴承合金是: Ag-Pb-In, Pb-Cd-In, Cd-Ag-Cu-In, Ag-Tl-In, Pb-Sn-In, Cd-Sn-In 和 Pb-Sn-Sb-As-In。这些金属可以根据需要按不同比例组合。

3) 铁磁合金 这些合金也被命名为 Heusler 合金。在这些合金中,用途最广的是 Cu-Mn-In 合金。其中 Cu/Mn 比是 2/1, 而铟含量以 5% (原子)的梯度变化于 0 至 60% (原子)之间。这些合理的结构研究指出它们具有有序的体心立方结构。

4) 其他合金 一些普通的和典型的铟合金与它们的组成、熔点和应用列于表 8.16。一些低熔点的铟合金列于表 8.17 中。

应用于牙科和宝石的含铟合金通常具有下列的组成: 5—65% Au, 2—30% Pd, 10—50% Ag, 10—25% Cu 和 0.5—5% In。

表 8.17 一些低熔点合金的组成

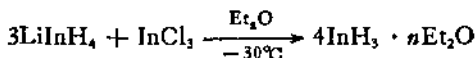
特 性	组成(重量%)	熔点(°C)
三元低共熔混合物	62.5%Ga, 21.5%In, 16%Sn	10.7
三元低共熔混合物	69.8%Ga, 17.6%In, 12.6%Sn	10.8
五元低共熔混合物	10.8%Sn, 40.8%Bi, 22%Pb, 18%In, 8.4%Cd	46.5
五元低共熔混合物	8.3%Sn, 44.7%Bi, 22.6%Pb, 19.1%In, 5.3%Cd	47.0
四元低共熔混合物	10.6%Sn, 49.5%Bi, 18.6%Pb, 21.3%In	58.2
三元低共熔混合物	16.5%Sn, 32.5%Bi, 51%In	65.0
二元低共熔混合物	67%In, 33%Bi	70
二元低共熔混合物	52%In, 48%Sn	117
二元低共熔混合物	75%In, 25%Cd	120

3.10 氢化物

铟的氢化物比镓的氢化物更不稳定。无配位的铟烷 (InH_3) 是一种极不稳定的气体,已描述过聚合氢化物 $(\text{InH})_n$ 和 $(\text{InH}_3)_n$ 。也已制得不稳定的锂盐 LiInH_4 和 LiInX_3H ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I) 和混合氢化物 $\text{In}(\text{MH}_4)_3$ ($M = \text{B}$ 或 Al)。

3.10.1 铟烷 InH_3 、 $(\text{InH}_3)_n$ 和 $(\text{InH})_n$

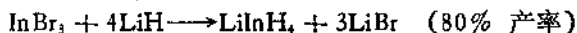
在熔化的金属铟上通入原子氢,在快速流动的系统中仅能短暂地产生单铟烷 InH_3 。质谱法能观测到它。非挥发性的“聚铟烷” $(\text{InH}_3)_n$ 可以从 InH_3 的乙醚溶液中沉积出来,后者可从 LiInH_4 制得:



所提及的溶液在 20°C 仅能慢慢地分解,产生 $(\text{InH})_n$ 。它在 340°C 以下是稳定的。已观察到的单体氢化物似乎太稳定,所以是不真实的。

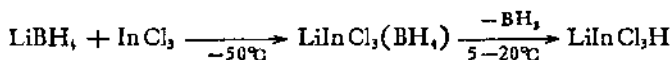
3.10.2 氢化铟酸锂

在 -25°C 氢化锂与氯化铟 (III) 或溴化铟 (III) 的乙醚溶液反应(摩尔比 4:1)生成 LiInH_4 溶液。



三乙醚加合物 $\text{LiInH}_4 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ 于 -30°C 在浓缩溶液时析出,温热至 0°C 加合物能很快分解。

在 LiH 和 InX_3 ($X = \text{Br}, \text{I}$) 的摩尔比为 1:1 时生成三卤氢化铟酸盐 LiInX_3H 。它们成为油性的和直至 0°C 时还是稳定的乙醚加合物,制备 LiInBr_3H 和较不稳定的 LiInCl_3H 的另一路线是经过四氢硼酸盐类似物:



3.10.3 其他氢化物

在四氢呋喃中三甲基铟与二硼烷反应 (-45°C) 产生 $\text{In}(\text{BH}_4)_3$ 的溶液。它在 -40°C 成为 $\text{In}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{THF}$ 结晶, 在真空中分解成 In , H_2 , B_2H_6 和 THF 。

三氯化铟与四氢铝酸锂反应产生白色的 $\text{In}(\text{AlH}_4)_3$, 它不溶于乙醚, 在 -40°C 时能缓慢地分解。

3.11 卤化物

铟能形成三种卤化物 $\text{In}^{\text{I}}\text{X}$, $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}\text{X}_4]$ 和 InX_3 。所有简单一卤化物 InX 都已被制得, 其中气态 InF 是在高温下制备的, 对于假定的混合卤化物虽然已计算出生成热, 但是一直未曾离析出铟的混合卤化物。对铟的混合卤化物在溶液中的稳定性也已作了研究, 并证实存在下列混合卤化物: InClBr^+ , InCl_2Br 和 InCl_3Br^- 。

3.11.1 铟 (I) 卤化物

(1) 氟化铟 (I)

在约 1400°C 时加热金属铟与 AlF_3 能获得气态 InF 。用质谱已测定 InF 的离解能为 $506 \pm 14.6 \text{ kJ/mol}$ 。

(2) 一卤化铟 $\text{InX} (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$

从组分元素或在真空中加热 ($315-350^{\circ}\text{C}$) 金属铟与 Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 或 HgI_2 可制备 $\text{InX} (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 。在加热的铟上面通过 InCl_3 蒸气能生成 InCl 。按类似的方法也可制得 InBr 或 InI 。

InCl 是一种能固化为黄色或红色块状的血红色液体。它被水歧化为 InCl_3 和金属铟, 但能溶于酸。 InCl 具有扭变的 NaCl 结构, 其中部分为 In-In 键。 InBr 是一种红色固体, 它在冷水中能缓慢地水解(加热时速度很快)歧化成 InBr_3 和 In 。 InI 是棕红

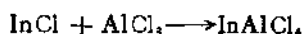
表 8.18 氯化铟的物理性质

	InF ₃	InCl	InCl ₃	InBr	InBr ₃	InI	InI ₃
熔点(°C)	1170	225	—	220	—	351	198
沸点(°C)	>1200	608	498(升华)	662	371(升华)	715	—
密度(g/cm ³)	4.39	4.18	3.45	4.96	4.74	5.32	4.72
相转化温度(°C)		125—135					
溶解热(kJ/mol)		428.4		385		330	
生成热							
ΔH_f° (固)(kJ/mol)		—186.2	—537.2	—175.3	—428.9	—116.3	—238
ΔH_f° (气)(kJ/mol)		—75	—374.0	—56.9	—282.0	+7.5	—120.5
汽化热(kJ/mol)							95.4
晶体结构	六方形	立方	单斜				单斜
体系空间群	$D_{6h}^d \sim R3c$	$P2_13$					$P2_1/c$
晶格常数	$a = 5.419$ $c = 14.43$	$a = 12.368 \pm 0.001$	$a = 6.41,$ $b = 11.10$ $c = 6.31,$ $\beta = 109^\circ 8'$				$a = 9.837,$ $b = 6.102,$ $c = 12.195,$ $\beta = 107.690$
摩尔/单位晶胞	32						2
水中溶解度	0.040g/100ml (20°C)	分解(快)	66.11g/100g 溶 液($d = 1.97$)22°C	分解(慢)	84.64g/100g 溶 液($d = 2.84$)22°C	2.2×10^{-7} (溶度积)	92.91g/100g 溶 液($d = 3.46$)22°C
乙醇中溶解度			53.2g 溶液($d = 1.40$)22°C		74.0g/100g 溶 液($d = 2.21$)24°C		

表 8.19 一卤化铟的生成焓和生成自由能 (kJ/mol)

	ΔH_f°	ΔG_f°
InF	-203.3	—
InCl	-186.2	—
InBr	-175.3	-169.0
InI	-116.3	-120.5

色固体, 升华时转变为绯红色。InI 对湿气是最不敏感的, 它被温水所水解(但仅在空气存在下)成为 In(OH), 和 HI 水溶液。高于 280℃ 受激发的 InI 蒸气能发出紫色光。正如所预期的, 一卤化物可与卤离子受体反应, 例如:



3.11.2 铟 (III) 卤化物

(1) 氟化铟 (III)

在 120—170℃ 的惰性气氛中 $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ 分解为 NH_3InF_6 , 后者在 300℃ 热解生成无色 InF_3 。结晶的 InF_3 在室温时慢慢地吸收氨形成 1:1 的加合物, 此加合物热解为 InN 。熔化按组分混合的氟化物 (InF_3 和 MF) 可获得六氟铟酸盐 M_3InF_6 (M = 碱金属等), 也可获得含有 $[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 和 $[\text{InF}_4]^-$ 的配合物。

在水溶液中 InF_3 被强烈地水解(含 3% InF_3 的水溶液, $\text{pH} \approx 2.75$)。溶液中含有 In^{3+} , InF^{2+} , InF_2^+ 和 InF_4^- 。

(2) 氯化铟 (III)

通过在过量氯气中加热铟或低氧化态的氯化铟, 或盐酸作用于金属铟都可制得 InCl_3 。它是一种白色晶状固体, 极易潮解, 溶于水和乙醇, 有高的蒸气压。

水合物 $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 可从铟和盐酸反应的溶液中结晶出来, 熔点为 56℃, 受热分解为 In_2O_3 。使 In_2O_3 与气态的 HCl (100

℃)或在密闭管中(300℃)与 SOCl_2 反应能制备无水的 InCl_3 。通过真空升华提纯生成极易吸湿的白色片状体。在蒸气中它是单体 ($d_{18-\text{Cl}} = 2.46 \text{ \AA}$)。熔化的三氯化物能导电。当量电导 (Λ) 与温度 ($t^\circ\text{C}$) 的关系是: $\Lambda = 14.7 - 0.017 (t - 586)$ 。振动光谱指出,在固态三氯化铟和三溴化铟中,金属原子在多聚体层晶格中是 6-配位的,因此在非给予体的溶剂中溶解度极低(如在 CCl_4 , C_6H_6 , TiCl_4 中实际上为零,在 S_2Cl_2 中为 0.047%)。对照在极性溶剂如氯仿,乙醇和丙酮中的溶解度分别为 1.5, 36.2 和 3.80 (20℃ 时,每 100 克饱和溶液中所含 InCl_3 的克数)。在具有氧和氮给予体的极性溶剂中由于配位结果它容易溶解。如同其他第 III 主族卤化物,它能与许多种 Lewis 碱,包括卤离子,形成配合物。

由于氢氯酸的加入增加了它在水中的溶解度(22℃ 时 $d_{1.96}$, 66.11g/100g 溶液)。与氯离子给予体反应生成含有 InCl_4^- (与 Et_3OH^+ , NH_4^+ , R_4N^+ , K^+ 等), InCl_5^{2-} (与 Ba^{2+}) 和 InCl_6^{3-} (与 In^+ , K^+ , Tl^+ 等)的配合物。

在 InCl_3 配合物中金属配位数可以是 4 (与 EtOAc 为 1:1), 5 (与许多其他物质)或 6 (与氮给予体)。

(3) 溴化铟 (III)

利用热的金属铟与夹带在快速的氮气或二氧化碳气流中的溴蒸气反应,可制得三溴化铟。也可由 InBr 和 InBr_3 形成三溴化铟并保留在反应器中。通过真空升华法使三溴化铟纯化,获得无色极易吸湿的三溴化铟晶体。它能溶于水和乙醇。

InBr_3 类似 GaBr_3 , 在熔融状态和在苯溶液中振动光谱证明了二聚体 (In_2Br_6) 的存在。

虽然 InBr_3 的酸性并不明显,但是当它们形成配合物时,铟和铟的三溴化物的性质都很象三氯化物。溴化铟已受到普遍的重视。铟配位数是 4、5 或 6,这取决于配位体。现已制得少数含有 InBr_4^- 或 InBr_6^{3-} 的盐。

(4) 碘化铟 (III)

铟溶于回流的碘(过量 5%) 的 CS_2 溶液中。在冷却浓的溶液时能析出浅黄色三碘化物晶体(产率 $\sim 80\%$)。在用二氧化碳饱和的空气中于 $150-200^\circ\text{C}$ 加热铟和碘蒸气也可制得 InI_3 ，它极易吸湿，能溶于水。

通过升华或区域熔炼能够纯化 InI_3 ，熔融体是暗棕色，高于 300°C ，熔融的 InI_3 明显地分解。X 射线粉末衍射图和振动(红外和 Raman) 光谱指出 InI_3 (象 AlI_3 和 GaI_3) 在固态和熔融状态是二聚体，而蒸气是单体。通过铟的四极共振光谱研究了在 InI_3 中的压力诱导相变。使用标记的 InI_3 已研究了卤素与烷基碘化物交换的速率， $\text{InI}_3 + \text{PrI}$ (碘丙烷) 是最快的 (22°C 在一分钟内为 100%)。 InI_3 与 O, S, N 和 P 给体形成相当数量的配合物。

(5) 氰化铟 (III)，六氰合铁酸铟

HCN 气体和 In 或 $\text{In}(\text{OH})_3$ 在 350°C 能以低的产率形成氰化铟 (III)。它易溶于水，但溶液能缓慢地失去 HCN 并沉积为 $(\text{In}(\text{OH})_3, \text{In}(\text{CN})_3)$ 溶于 (25°C , g/100g) 二甲苯 (0.12), 乙醇 (21.0), 丙酮 (1.71), 吗啉 (0.11), 苯胺 (0.08) 和乙醚 (> 30)。X 射线粉末图表明 $\text{In}(\text{CN})_3$ 为层状晶格。

将过量的铟盐水溶液加到六氰合铁 (II) 酸钾或六氰合铁 (III) 酸钾中能形成白色凝胶六氰合铁 (II 或 III) 酸铟 (III)。以离心机用蒸馏水洗涤凝胶直至上层清液无氯离子为止，然后在室温下空气干燥，快速干燥可以防止产物分解为普鲁士兰或滕氏兰。由于铁 (II) 氰化铟 (III) 的白色能保持长久不变，因此与许多其他铁 (II) 氰化物相比，它是特殊稳定的化合物，也是最难溶的铁 (II) 氰化物之一 (溶度积为 1.9×10^{-44})。

$\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ 和碱金属铁 (III) 氰化物在水溶液中反应，唯一的产物是黄色的 $\text{InFe}(\text{CN})_6$ 。在 $20.1 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 它的溶解度是 $(3.01 \pm 0.15) \times 10^{-3} M$ 。

3.11.3 铟(I)—铟(III)混合卤化物

在氯化氢中加热铟(200℃)或在 85:15 的氢气和氯化氢混合物中,缓慢地将 InCl_3 加热至低于 600℃ 都能获得 InCl_2 。按类似于 InCl_2 的方法也可制得 InBr_2 或 InI_2 。

InCl_2 是一种琥珀色的液体,固体为无色的晶体。水解时被分解为铟和 InCl_3 , InCl_2 与 SnCl_2 类质同晶; InBr_2 是一种淡黄色固体,在水中歧化为 InBr 和 InBr_3 ; InI_2 溶于乙醇。

事实上 InX_2 可视为 InX-InX_3 的混合卤化物。 InX-InX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 的相图研究指出有许多稳定的混合价态卤化物存在。现已报道过有下列固态化合物存在: InCl_2 , In_2Cl_3 , In_4Cl_7 , In_5Cl_9 , InBr_2 , In_2Br_3 , In_4Br_7 , In_5Br_9 和 InI_2 。化合物 InX_2 和 In_2Cl_3 的结构是 $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}\text{X}_3]$ 和 $\text{In}_2^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ 。

3.11.4 含氧、硫、硒和碲的卤化物

(1) 卤氧化铟(III)

已知制备卤氧化铟有下列几种方法: ① In_2O_3 和 InF_3 在密闭管中的反应(800—1000℃, 4—15 小时); ② 通过 InI_3 与 O_2 在少量水蒸汽存在下的反应(225℃); ③ 类似于镓的相应化合物,从 InOI 通过卤素取代能制备 InOBr 和 InOCl 。

加热时所有的氧卤化铟都歧化为 In_2O_3 和 InX_3 。0.25 克样品完全歧化的近似温度是: InOF 480℃, InOCl 430℃, InOBr 360℃ 和 InOI 320℃。

(2) 卤硫化铟(III)、卤硒化铟(III)、卤碲化铟(III)

在 200—440℃ 范围内加热 In_2S_3 、 In_2Se_3 或 In_2Te_3 和 InX_3 (1:1) 的混合物 1—5 星期能制得硫属卤化铟 [InSX , InSeX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I)] 和 InTeX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I)。X 射线粉末图测定了它们的晶体结构,证明化合物 InSCl , InSBr , InSeCl 和 InSeBr 的晶体均具有 CdCl_2 排列。人们曾试图制备 InSF 和 InTeF 但未获成功。

3.11.5 含卤素配体配合物

三卤化铟(尤其是三氯化物)与许多 Lewis 碱能形成配位化合物。在惰性溶剂中,混合适当比例的反应剂所制得的化合物大多数是无色晶体。其中金属原子的配位数是 5 或 6。

在形成金属具有配位数大于 4 的配合物方面,铟的倾向比镓大得多,这在典型配合物的化学计量中反映了这一点,如 L_2InX_3 和 L_3InX_3 是较常见的,而 $LInX_3$ 则比较少见。然而,正如下面所指出的,配合物的化学计量对于金属原子的配位数的确定决不是确切可靠的依据。

(1) 4-配位配合物

一些中性的加合物如磷的加合物 Ph_3PInI_3 (通过 X 射线结晶学已指出是单体)代表了在铟配位化学中主要的 $LInX_3$ 型加合物。已知的阴离子 InX_4^- ($X = Cl, Br$ 或 I) 的配合物 $R^+InX_4^-$, 当 $X = Cl$ 或 Br 时,条件(溶剂、反应剂比例, R 本身)需小心地控制,以避免更高电荷的阴离子 InX_5^{2-} 或 InX_6^{3-} 的生成。在非水溶液中从 $R_4N^+X^-$ 和 InX_3 能制得它们的四烷基铟盐。然而对较高配位数的碘化物阴离子 InI_3^- 或 InI_4^- 并未作研究。 $Et_4N^+InCl_4^-$ 的 X 射线结晶学的研究确证了其阴离子为四面体结构, d_{In-Cl} 为 $2.33 \text{ \AA}$ 。阴离子 InX_4^- 中 $In-X$ 的振动频率是 321 和 337 cm^{-1} ($X = Cl$), 197 和 239 cm^{-1} ($X = Br$), 139 和 185 cm^{-1} ($X = I$)。

四配位铟也存在于某些盐 $[InL_4]^{3+}[X^-]_3$ 的阳离子中,此处 L 是一种庞大的单齿配体如 Ph_3P , Ph_3PO 或 Ph_3As , 而 $X^- = ClO_4^-$ 或 NO_3^- 。从相应的水合盐的乙醇溶液中能制得它们。

(2) 5-配位配合物

已知有许多中性加合物 L_2InX_3 , X 射线结晶学研究了配合物 $(Ph_3P)_2InCl_3$ 并确定为三角双锥几何形,具有轴向的磷原子 ($In-P$, $2.71 \text{ \AA}$) 和赤道的氯原子 ($In-Cl$, $2.38 \text{ \AA}$)。虽然对于许多其他加合物 L_2InX_3 (例如 $L = Me_3N$, Ph_3PO , Et_2O ; $X = Cl$ 或

Br) 也可能有相似的几何构形, 但是碘化物加合物 $(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{InI}_2$ 的 X 射线结晶学研究表明它属另一种可能的几何构形, 它有离子的结构 $(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{InI}_2^+\text{InI}_4^-$ 。

5-配位的有氯代和溴代(但没有碘代)阴离子配合物 InX_5^{2-} , 对 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{InCl}_5$ 盐的 X 射线结晶学的研究表明此盐在金属周围含有四方锥体排列的氯原子(具有 $d_{\text{In-Cl}_{\text{顶点}}} = 2.415 \text{ \AA}$ 和 $d_{\text{In-Cl}_{\text{底}}} = 2.456 \text{ \AA}$) 这样一种结构对于主族元素的 5-配位配合物是罕见的, 它通常是三角双锥几何体。铊化合物 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{TlCl}_5$ 与 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{InCl}_5$ 是类质同晶, 然而, 化合物 $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{InBr}_5$ 是由 $2\text{Me}_4\text{N}^+ + \text{InBr}_4^- + \text{Br}^-$ 所组成。固态配合物通过 X 射线结晶学所确定的结构在溶液中不一定能保持, 例如, 在硝基甲烷中离子 InCl_5^{2-} 离解成为 InCl_4^- 和 Cl^- , 而在水溶液中离子 InCl_4^- 不具有它在非水溶液中所有的四面体结构。

(3) 6-配位配合物

在铟的配位化学中 6-配位是最常见的。在酸性铟盐水溶液中的 $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 离子中的水分子能被多种 Lewis 碱所取代, 形成配位阳离子 $[\text{InL}_6]^{3+}$ 或 $[\text{InL}'_6]^{3+}$, 此处 L 是单齿配体而 L' 是双齿配体(例如 $\text{L} = \text{Me}_2\text{SO}$, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$; $\text{L}' = 2, 2'$ -二吡啶基, 等等)。相似地, InCl_3 和 InBr_3 加进 3 摩尔单齿配体 Lewis 碱 (L), 假如这些碱分子不是太大, 则形成 6-配位中性配合物 L_3InX_3 , 氰酸铟 $\text{In}(\text{NCO})_3$ 和硫氰酸铟 $\text{In}(\text{NCS})_3$ 形成类似的加合物 $\text{L}_3\text{In}(\text{NCO})_3$ 和 $\text{L}_3\text{In}(\text{NCS})_3$ 。通过振动光谱已确定阴离子 InX_6^{3-} 是规则的八面体对称。已知还有许多混合配体如 $[\text{InCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, $[\text{InCl}_4(\text{urea})_2]^-$, $[\text{InCl}_4\text{bipy}]$ 和 $[\text{InCl}_2(\text{bipy})_2]^+$ 。最后这些例子被认为是实验式 $(\text{bipy})_{1.5}\text{InCl}_3$ 晶体中的离子, 此晶体可从 InCl_3 和二吡啶基在乙醇中制得; 在水溶液中, 用相同的试剂可得到 $\text{In}(\text{bipy})_3\text{Cl}_3$ 。

人们认为 6-配位铟也存在于相当于 InCl_4^- 和 InBr_4^- 化学计量的配合物之中, 额外的一个卤离子在铟配位界中估计是不占位置的。

3.12 氧化物、氢氧化物

3.12.1 氧化物

(1) 氧化物

文献中曾报道过铟的四种氧化物 In_2O_3 , In_2O , InO 和 In_3O_4 , 后者被认为是 In_2O_3 和 InO 的混合物。

在空气中燃烧铟或高于 850°C 焙烧氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐等均可获得 In_2O_3 。它是最常见的铟的氧化物。在低温下形成的 In_2O_3 是淡黄色无定形固体, 一经加热可逆地转暗至棕红色。黄色的 In_2O_3 易溶于酸和碱, 棕红色的相对地难溶。在 $400\text{—}500^\circ\text{C}$ 范围内用氢气或其他还原性气体(如干燥的氨气)易把 In_2O_3 还原为金属铟。在仔细控制的条件下还原为较低价态的氧化物。现已使用 In_2O_3 生产有色玻璃(黄色)。通过提高铟盐溶液的 pH 值, 水合氧化物可成为胶凝的化合物沉淀析出(通常认为是氢氧化物并写成 $\text{In}(\text{OH})_3$)。 In_2O_3 有立方的 Mn_2O_3 结构并与 Fe_2O_3 类质同晶而且与 MgO , CaO 和 CdO 形成类似于尖晶石复合氧化物或铁氧体。类似于铝和镓的三氧化物, In_2O_3 与较小正三价阳离子氧化物形成一系列阳离子有序物相 $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$ 。高压合成的斜方钙钛矿 $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$ 的阳离子之一是 In^{3+} 或 Tl^{3+} 。从组分氧化物 ($\text{Cs}_2\text{O} + \text{In}_2\text{O}_3$, 600°C , 8 天)能制得无色吸湿性的 CsInO_3 。

温度低于 400°C 时, 用氢气还原 In_2O_3 可制备 In_2O 。它是一种黑色晶状不具吸湿性的固体, 在冷水中溶解, 但不与水反应, 溶于盐酸放出氢气。 In_2O 蒸气的电子衍射研究给出 $d_{\text{In-O}} = 2.02 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 和 $\angle \text{InOIn} = 150 \pm 10^\circ$ 。 In_2O 的原子化热是 745 kJ/mol 。

在高真空或在还原性气体中加热 In_2O_3 时表面上形成灰白色的 InO 固体溶于酸。在高温下铟和氧形成的光谱上可观察到 InO 的存在。已计算出气态分子 InO 的离解能, 其上限是 $431 \pm 21 \text{ kJ/mol}$ 。

(2) 过氧化铟

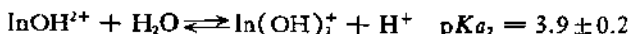
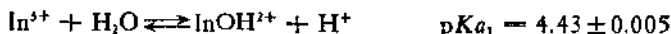
过氧化物 $\text{In}_2\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 4, 5, 6, 7, 8, 9$) 是已知的。-20℃ 时把 10% NaOH (100ml) 加到 InCl_3 (2.5g) 在 80—90% 的 H_2O_2 溶液 (10ml) 中, 能制得很不稳定的 $\text{In}_2\text{O}_7 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_9 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。在高于 0℃ 时脱水, 或通过使用 30% H_2O_2 能制得含氧较少的过氧化物。

3.12.2 氢氧化物

铟的氢氧化物有 $\text{InO}(\text{OH})$ 和 $\text{In}(\text{OH})_3$ 。在火焰中已检测到 InOH , 它的离解能是 $360 \pm 33 \text{ kJ/mol}$ 。

在加压下 (68—1700 大气压) 能制得晶状的 $\text{InO}(\text{OH})$ 。它具有变形的金红石结构。

铟(III)盐的水溶液中含有离子 $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, 而且在浓度低于 0.001M 时这些离子 pK 为:



在较高浓度下形成多核阳离子 $\text{In}[(\text{OH})_2\text{In}]_n^{(3+n)+}$, 第一步 $pK = 5.21$ 以后各步 $pK = 4.70$ 。往铟(III)盐(例如硝酸盐)的溶液中加入碱溶液或氨水在 $\text{pH} = 3.41—3.43$, 氢氧化铟开始析出沉淀, 硫酸铟和氯化铟除了形成氢氧化物外还形成碱式盐。在 100℃ 干燥后, 沉淀的组成相当于 $\text{In}(\text{OH})_3$ 。它具有 AX_3 型的最简单的(立方)三维构架(即 ReO_3 结构), 稍微扭变, 让位于 OH 根之间的氢键。

氢氧化铟(III)在水中中和在低浓度的碱中实际上是不溶的, 在 $\text{pH} 7.2$, 上清液达到 In^{3+} 最低溶解度为 $4.8 \times 10^{-8} \text{ mol/ml}$ 。在过量的碱溶液中氢氧化物被胶溶, 成为透明胶态溶液(由于吸收 OH^- 而稳定化)。在高浓度的碱溶液中氢氧化铟溶解转变为铟酸盐。由于陈化或由于铵盐的存在(减小了 OH^- 离子浓度)它在碱中的溶解度减少。在 Brauer's 推荐的过程中考虑到这些因素, 即在 100℃ 时往 InCl_3 水溶液加稍过量的氨水, 并在母液存在下将

沉淀静置陈化几小时,洗涤除去氯化物并在室温下干燥,可制得氢氧化铟。

在热的 15M 碱溶液中溶解新沉淀的氢氧化铟,随后冷却,已获得了下列晶状的羟基铟酸盐: $\text{Na}_3[\text{In}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{In} \cdot (\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Rb}_2[\text{In}(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 。它们能被水完全分解为 $\text{In}(\text{OH})_3$ 。

3.13 硫化物、硒化物和碲化物

3.13.1 硫化物

铟的主要硫化物是 In_2S_3 。In-S 系统的详细研究指出下列产物在室温下是稳定的: InS , In_3S_7 和 In_3S_4 。化合物 In_3S_7 相当于文献中常引述的 In_3S_5 。 In_3S_4 在 370°C 以上是稳定的。

块状 In_2S_3 是黑色的,而薄层的 In_2S_3 是黄色的。它们在冷水和热水中稳定。

(1) 硫化铟 InS 和 In_3S_7

在抽空密闭的石英管中分别熔化化学计量的铟和硫得到这两种硫化物。然后缓慢地分别冷却到 660—675°C 或 740—760°C 静置约一小时,取出前把管子冷却至室温,所得到的 InS 是红色晶体,斜方的单胞具有 $a = 3.944$, $b = 4.447$, $c = 10.648 \text{ \AA}$, 空间群 $Pmnn$, $Z = 4$ 。在 100—603K 和在不同结晶的方向测定了 InS 的导热性,在 90—760K 测定了导电性、Hall 系数和 Seebeck 系数。 InS 从液态 In 和气态 S_2 计算的生成热是 222kJ/mol。

In_3S_7 几乎是黑色的,单胞是单斜的。具有晶格参数 $a = 9.090$, $b = 3.887$, $c = 17.705 \text{ \AA}$, $\beta = 108.20^\circ$, 空间群 PZ_1/m , $Z = 2$, 这种结构是由两个分离的剖面组成,二者都有硫原子的近似立方密堆积排列与铟原子的八面体配位。

(2) 硫化铟 (III)

通过加热铟与硫或在铟盐的弱酸性溶液中通入 H_2S 或在 In_2O_3 上通过硫化氢都能制得 In_2S_3 。 In_2S_3 沉淀的颜色(从黄至红

棕)和晶体的大小都取决于形成的条件。 In_2S_3 溶于酸和硫化钠溶液。

从很弱的酸溶液或碱溶液中沉淀 In^{3+} 离子成为亮黄色的 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ 。从含有乙酸盐的乙酸溶液或从 $0.03\text{—}0.05\text{M}$ 盐酸溶液用硫化氢沉淀都能定量地得到硫化铟。先往 InCl_3 溶液中加入氨水直至恰好浑浊为止,再使用硫化铵也能定量地沉淀出 In_2S_3 。干燥后的沉淀呈橙色。往含 In^{3+} 离子的水溶液加入碱金属硫化物溶液首先产生 In_2S_3 (例如 $\text{Na}_2\text{S}/\text{InCl}_3 < 1$),而在 Na_2S 过量的情况下 In_2S_3 溶于过量 M_2S 生成硫代铟酸盐 MInS_2 。

$\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ 的晶体结构类似于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的立方密堆积,具有 In 的四面体 ($d_{\text{In-S}} = 2.32 \text{ \AA}$) 和八面体 ($d_{\text{In-S}} = 2.68 \text{ \AA}$) 配位以及 S-S 距离为 $3.79 \text{ \AA}$ 。低温异构体在接近 300°C 时不可逆地变为深红色的 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 。

$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 是具有阳离子缺陷的尖晶石结构。由于缺乏某些四面体配位的阳离子(在尖晶石中发现的),导致从理想化的位置变为可观的原子位移。晶状的 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 是一种 n 型半导体。通过介电常数的测量和吸收峰的边界随温度而有大的移动,确证了该晶格是高度离子性的。 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 具有光敏性,在低温时发射波长为 $0.75\text{—}0.88 \mu\text{m}$ 的红外辐射。 In_2S_3 的蒸气压如下面两式所示:

$$\log P_{\text{mm}} = (-11451/T) + 8.5 \quad (T = 675 - 800^\circ\text{C})$$

$$\log P_{\text{mm}} = (-9311/T) + 9.8 \quad (T = 800 - 925^\circ\text{C})$$

In-S 相图指出, $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 的熔点为 1098°C 。生成自由能作为组成和温度的函数测定为 $60.7\text{—}73.2 \text{ kJ/mol}$ 范围内。

(3) 含铟三元硫化物

三元硫化物的一般类型是:

(A) $\text{M}^{\text{I}}\text{YS}_2$ (M^{I} = 第一主族, $\text{Tl}, \text{Cu}, \text{Ag}$)

(B) $\text{M}^{\text{II}}\text{Y}_2\text{S}_4$ (M^{II} = 第二主族, $\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ 等等)

(C) $\text{M}^{\text{III}}\text{YS}_2$ (M^{III} = 稀土元素)

制备方法有湿法和干法两种。由于它们的有价值的电学性质,关于单晶的生长和物理性质方面已有广泛的研究。例如,铟化

合物 $TIYX_2$ ($Y = \text{In}$ 或 Ga ; $X = \text{S}$, Se 或 Te) 都是类似 $A^{III}B^{VI}$ 型的半导体。在真空中于 $400-1100^\circ\text{C}$ 下利用熔炼镱-硫族混合物或二元硫族化物的混合物可得到含镱三元硫族化物。用类似方法可制备化合物 $M^{II}Y_2S_4$ 和 $M^{III}YS_2$ 。

关于 ZnIn_2S_4 的结构和电学性质已有详细报道, 在蒸气相中使 ZnIn_2S_4 慢慢生长可制得单晶, 单晶具有光电导性。用类似方法可制得镱与镉或汞的三元硫化物 (MIn_2S_4) 的单晶。被痕量铜或金活化的 CdIn_2S_4 , 在强光照射下具有显著的光电导性。

3.13.2 硒化物和碲化物

通过 In-Se 和 In-Te 熔融体的 X 射线研究指出有十种二元化合物: In_3Se_3 , InSe , In_2Se_4 , In_2Se_3 , In_4Te_3 , InTe , In_2Te_4 , In_2Te_3 , In_3Te_2 和 In_2Te_5 。在密闭的真空管中, 按正确比例熔化组成元素能制得每种化合物。 In_3Se_3 相和 In_2Te_3 相中含有同核的三原子阳离子 $(\text{In}_3)^{3+}$ 。

InSe 是类似于 GaS 结构的层状半导体, 在室温下用 60KeV 电子照射时 InSe 能发射可见光。 InSe 具有变形的 NaCl 结构。在 InSe 中较长的 In-In 距离 ($3.16\text{\AA}$; In 的共价直径 $= 2.88\text{\AA}$), 是由于 $\text{In}^+ \cdots \text{In}^+$ 之间的相互排斥。在许多衍生的三元化合物中, 有些也是半导体, 例如 A^2MY_2 ($M = \text{In}$, $Y = \text{Se}$ 或 Te)。

半导性的化合物 In_2Se_3 和 In_2Te_3 具有缺陷的 ZnS 晶格, 其中非金属原子被三个金属原子和一个空缺按四面体的方式排列着。化合物 In_2Se_3 和 In_2Te_3 还有另外的多晶型晶体。 In_4Se_3 (六面体的) 和 In_2Te 的标准生成焓分别是 -318.0 ± 5.0 和 $-210.4 \pm 8\text{kJ/mol}$ 。

InTe 是四面体构型, 空间群 $14/mcm$ 。 In 原子位置有两种类型, 一种是接近于四面体配位, 另一种是被八个 Te 原子的笼所围绕, 其他二个 Te 原子在 c -轴方向上。

In_2Te_3 属单斜晶系, 空间群为 C_2 。这种结构是由四员的 In-In

Te 环构成,通过 Te₂单元连结起来。每个 In 原子是四面体配位, In—Te 的平均键长是 2.832 Å。

3.14 氮化物

在快速的氨气流中加热 (NH₄)₂InF₆ 或用氨在 620—630℃ 还原和氮化 In₂O₃ (4 小时)可制备氮化铟 InN。它具有纤维锌矿结构,是黑色稳定的粉末(大约 300℃ InN 仍是稳定的),易被酸和碱分解。

它是一种半导体(禁带的宽度, $\Delta E = 2.4\text{eV}$)。生成热(固态, 25℃)是 -17.6kJ/mol 。

3.15 磷化物、砷化物和锑化物^[1,3]

这些化合物都仅有 1:1 的化合物,且都结晶成具有闪锌矿排列的半导体,因此受到人们的极大的注意,尤其是锑化铟已被广泛地研究。

在空气中 InP > 700℃; InAs > 450℃ 时发生氧化。除在氧化剂存在外,不易受酸的腐蚀。

人们曾研究过 InAs 和 InSb 的催化活性。当作为 n 或 p 半导体掺入时,发现这两种状态之间系统的差异。对于象甲酸或乙醇的脱氢或乙烯的加氢反应,过量的传导状态所产生的活化能比空缺传导状态约高 33—79kJ/mol。后者说明非占据的电子状态或低的 Fermi 能有利于这类反应。

在石英管中,用高纯的氢气或惰性气体保护,将按组份量称量的高纯铟和锑在 635—650℃ 熔化可制得锑化铟。铟和锑化合生成一种单一的金属间化合物。在锑化铟中电子的流动性随温度变化而改变,如 300K 时为 $80,000\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$; 77K 时约大于 $500,000\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 。这种与它的狭窄的光谱间隙相结合的性质成为在光电导体和电磁仪表中使用 In-Sb 的原因。In-Sb 主要应

用于包括直流—交流转换器,回转器,绝缘体,瓦特计,放大器,物相辨别器,数字模拟编码器,激光器,微波激射器 (masers) 和接触电位计。

通过两种方法已制得砷化铟。在单式炉方法中,高纯的元素可直接反应,而在双式炉方法中必须在高于 In-As 的熔点温度时使砷的蒸气与铟反应。这种合金比 InSb 硬得多,在这种化合物中杂质对电子流动性是十分敏感的,如用 99.99% 铟和高纯砷合成 InAs ,其杂质浓度为 $1 \times 10^{17} \text{atom/cm}^3$ 时,电子流动性为 $15,000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$,而杂质浓度为 $2.3 \times 10^{18} \text{atom/cm}^3$ 时,它的电子流动性为 $24,000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 。 InAs 还具有小的谱带间隙。

通过熔化计量的两种元素可制备磷化铟。但即使在 700°C 和 350—400 小时之后铟和磷的反应也仅达 94—95%。磷化铟具有宽大的光谱间隙和高电阻率。虽然人们曾建议把磷化铟使用于晶体管中,但是至今制得的 InP 的纯度和结晶等级尚未达到锗晶体管水平。但 InP 用作微波振荡器和放大器预计比 GaAs 优越,它已成为新型异质结太阳能电池和微波通讯向毫米波段发展的新型材料。

表 8.20 铟的 IIIA—VA 族半导体化合物的一些性质

化合物	熔点($^\circ\text{C}$)	ΔG_f° (kJ/mol)	ΔH_f° (kJ/mol)	带宽 (eV)	迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)	电子介电常数
InSb	523	77.0	-89.7	1.34(OK)	5,000	9.6
InAs	942;936	53.6	-58.6	0.45(OK)	23,000 240	12.3
InP	1070	25.5	-30.5	0.17; 0.25	30,000 1,000	15.7

3.16 碳化物

室温下铟的碳化物不能稳定存在。已研究过一些三元碳化物的结构、磁性和电性质。通常比率为 In:C : 第三元素是 1:1:2 或 3, 如 Mn_3InC 和 $(\text{Ln})_3\text{InC}$ 。

3.17 含氧酸盐

3.17.1 第 VIIA 族含氧酸盐

现已知有氯酸铟(III)和高氯酸铟(III)两种,未制得铟的含氧溴酸盐和含氧碘酸盐。将氢氧化铟溶于过量相应酸的水溶液中能制得氯酸盐和高氯酸盐。蒸发后生成 $\text{In}(\text{ClO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (玻璃体)和 $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。稍经加热就发生分解。高氯酸铟与氧、氮和磷给体反应能生成 4-或 6-配位的 $\text{In}(\text{III})$ 配位阳离子。这里高氯酸根是非配位基。浓的高氯酸铟、硫酸铟和硝酸铟溶液的高粘度说明有大量的有序的水分子簇聚集于 In^{3+} 的周围。

3.17.2 第 VIA 族含氧酸盐

(1) 硫酸盐

金属铟或它的氧化物 In_2O_3 溶于热的硫酸生成 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液。硫酸铟是一种白色晶状、易潮解、易溶于水的固体。

将硫酸铟溶液蒸发浓缩,析出斜方晶体 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 在 500°C 加热 6 小时分解成无水硫酸盐;高于 800°C (1atm N_2 中)进一步分解为 In_2O_3 和 SO_3 。生成热是: $\Delta H_{298.15} = -2717.9 \pm 2.5 \text{ kJ/mol}$ 。在水中 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 的溶解度是 53.92% (20°C), 溶液中存在着配位离子 InSO_4^+ , $\text{In}(\text{SO}_4)_2^-$ 和 $\text{In}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ 。

蒸发中性溶液能析出碱式硫酸盐的混合物。长时间加热稀酸溶液可沉淀出含有限度的 In-OH-In 键的 $\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4$ 。

$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 和碱金属硫酸盐能够形成复盐 $\text{MIn}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (例如 $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 和 $\text{M}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (例如 $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Rb}$)。它们与 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构不同, 它们含有一个配位的硫酸根。 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 还能和铍或具有有机取代基的铍的硫酸盐生成复盐, 如 $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{In}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

已知的硫化物还有铟的氨基磺酸盐和连四硫酸盐。

(2) 亚硒酸盐和亚碲酸盐

在水溶液中从 InCl_3 , Na_2SeO_3 和 H_2SeO_3 能制得亚硒酸盐 $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

把铟溶解于 TeO_2 水溶液中可制备亚碲酸铟 $\text{In}_2(\text{TeO}_3)_3$ 。在弱酸性溶液中形成酸式亚碲酸盐 $\text{In}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 2\text{TeO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

3.17.3 第 VA 族含氧酸盐

(1) 硝酸盐

金属铟或氧化物溶解在硝酸中可制得硝酸盐。 InCl_3 与 N_2O_5 反应则可制得无水硝酸铟。蒸发硝酸铟溶液析出易溶于水的 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体,它在 100°C 脱水转变为一水合物。

从 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 已获得 1) 阳离子配合物和 2) 阴离子配合物,例如:

1) $\text{In}(\text{Me}_2\text{SO})_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{In}(\text{urea})_4(\text{NO}_3)_2$, $[\text{In}(\text{phen})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ 和同分异构的 $[\text{In}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{phen}$

2) $\text{Et}_4\text{N}[\text{In}(\text{NO}_3)_4]$

$\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 的红外光谱类似于等电子的 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 的红外光谱。 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加热分解经过 $\text{In}_2\text{O}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{In}_2\text{O} \cdot (\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$ 而变为 In_2O_3 。

(2) 磷酸铟 (III)

在 70°C 和 25°C 时对体系 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的相图研究表明下列盐是以稳定的固相存在:

$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (70°C); $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (25°C); $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (25°C)。

将适量的 NaOH 溶液加入有过量磷酸存在的铟盐溶液中,可制得 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。若在蒸汽浴上加热沉积出的 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 先用热的 $0.5\% \text{H}_3\text{PO}_4$ 洗涤,然后用热水洗,且在空气中干燥可得到 $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。在 800°C 虽然它能有效地保持组成 InPO_4 , 但它已失水变成黑色。

$\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是斜方晶体, $a = 10.36$, $b = 8.84$, $c = 10.19 \text{ \AA}$, $Z = 8$, 空间群 $Pbca(D_{2h}^{14})$, 其结构是复杂的三维网状, 其骨架是由 In 、磷酸根和一套水分子中的氧建立起来的。第二套氧原子位于骨架之外而未在系统中。

在 In^{3+} 的硫酸溶液中加入 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 能沉淀出各种焦磷酸盐: $\text{In}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{In}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{In}(\text{HP}_2\text{O}_7)$, 或 $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 。它们的形成取决于 pH 值。 pH 在 1.6 到 2.94 之间, 从 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \approx 1:1$ 的溶液中获得 $\text{In}(\text{HP}_2\text{O}_7)$; pH 在 1.2 到 2.3 之间时, $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 可从 4:3 的溶液中沉淀出来。在 $600-700^\circ\text{C}$ 这些盐脱水。 溶度积: InHP_2O_7 为 $(3.66 \pm 1.14) \times 10^{-13}$, 而 $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 为 $(3.35 \pm 1.16) \times 10^{-63}$ 。

通过离子交换技术能够检测 In 的阴离子和阳离子的焦磷酸盐配合物, 形成何种配合物与焦磷酸盐的浓度无关, 而取决于溶液的 pH 值, 例如 $\text{pH} 5.53$, 在 In^{3+} 水溶液中形成 $\text{InH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)^-$ 。

(3) 亚砷酸盐和砷酸盐

极谱测定证明在水溶液中亚砷酸钠与三氯化铟反应生成 InAsO_3 。在砷酸根离子存在下中和酸化了的铟盐 (氯化物或硫酸盐) 溶液时沉淀出砷酸盐 $\text{InAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

3.17.4 第 IVA 族含氧酸盐

In_2O_3 和 SiO_2 不能生成化合物。在 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 体系中于 1200°C 仅发现一种化合物 $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (焦锗酸铟)。

3.18 有机酸盐及其衍生物

在广泛范围内铟能形成羧酸盐 $\text{In}(\text{O}_2\text{CR})_3$ 、醇盐 $\text{In}(\text{OR})_3$ 和酚盐 $\text{In}(\text{OAr})_3$, 以及有关的阴离子配合物 $(\text{InO}_2\text{CR})^-$ 或 $\text{In}(\text{OR})_2^-$ 。但通常难以准确确定这些产物的组成, 只能近似地表示为: $\text{In}(\text{O}_2\text{CR})_3(\text{OH})$, $\text{In}(\text{O}_2\text{CR})(\text{OH})_2$, $\text{InO}(\text{O}_2\text{CR})$, 等等, 还能得到一些有机铟羧酸盐如 $\text{R}_2\text{In}(\text{O}_2\text{CR})$ 和醇盐 $\text{R}_2\text{In}(\text{OR})$ 。

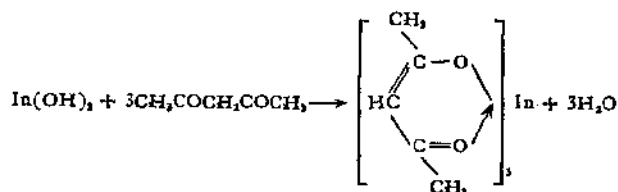
3.18.1 羧酸盐

将新沉淀的 $\text{In}(\text{OH})_3$ 溶于适宜的酸中(最好用回流),可制得中性的羧酸盐 $\text{In}(\text{O}_2\text{CR})_3$ 晶体,而更普遍的是碱式盐 $\text{In}(\text{O}_2\text{CR})_2 \cdot (\text{OH})$ 。无水醋酸与金属铟(甚至在回流条件下)的反应速度很慢。所以通常制备醋酸铟(可能以碱式盐形态)的方法是把 $\text{In}(\text{OH})_3$ 溶于无水醋酸中然后析出结晶。从 $\text{In}(\text{OH})_3$ 和 HCO_2H 也可制备碱式甲酸盐 $\text{In}(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{OH})_{1-n} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。通过回流氧化物与甲酸制得的甲酸铟(III),它的红外光谱证明甲酸铟是通过两个氧原子共价地键合到铟原子,但不能推断单独的羧基是螯合到一个铟原子或是桥联两个铟原子。

人们对草酸盐已有较系统的研究。用 InCl_3 和草酸的水溶液反应可制得水合草酸铟 $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 它受热分解。在含有过量草酸根离子的溶液中铟形成阴离子配位的草酸盐 $\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 和 $\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, 而且已制得它们的盐类,例如 $\text{NH}_4\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_3\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。当草酸根离子不足时生成碱式盐 $\text{In}(\text{OH}) \cdot (\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

3.18.2 β -二酮盐

铟能形成溶于乙醇和苯的三- β -二酮螯合物,其结构和铝、镓的同类螯合物相似。反应式如下:



$\text{In}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 以单体溶于苯中, 100°C 以上真空升华。它是黄棕色结晶,熔点为 $186-187^\circ\text{C}$ 。有两种晶型,从 CS_2 、 CH_3OH 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中结晶析出的是 α -型;从丙酮或乙酸乙酯中结晶析出的是带有 α -型的 β -型。

3.18.3 醇盐

铟和铝、镓等相似,都能形成醇盐,这些醇盐可以形成配合物,例如在过量的 Na(OR) 中能得到 NaIn(OR)_4 , In(OR)_3 溶于惰性溶剂中,与 Al(OR)_3 相似,都为聚合物,其中 In 的配位数都是 4。

3.19 有机铟化合物

铟以 +3 氧化态形成化合物 R_3In 、 R_2InX 和 RInX_2 以及某些配合物。铟也以 +1 氧化态(类似铊)形成一些衍生物 RIn 。+3 氧化态的有机铟化合物的性质介于铝和铊的相应化合物之间,例如它们通过缺电子的 MCM 桥而缔合的倾向比有机铝化物为小,并且它们的 $\text{M}-\text{C}$ 键也不易被含质子的试剂或不饱和化合物断裂。在 R_2MX 化合物中, $\text{M}-\text{C}$ 键的活性减少顺序如下: $\text{Al} > \text{Ga} \sim \text{In} > \text{Tl}$ 。

3.19.1 三烷基和三芳基铟 (R_3In)^[1,2,3]

通过下列的几种方法中的任一种方法均可制得三甲基、三乙基、三丙基和三苯基铟: ① 铟与烷基汞反应形成相应的烷基铟,并通过蒸馏以分离汞; ② InCl_3 与烷基锂反应; ③ Grignard 反应,使用长链醚或苯以消除铟化合物和醚之间强配位键的形成。

三甲基铟 (Me_3In), mp. 88.4°C , bp. 136°C , 是一种无色晶状,易溶于有机溶剂中。在 100°C ,由铟和 Me_2Hg 反应制得。在蒸气状态或溶液中(如苯), Me_3In 是单体,易聚合,水解后生成 MeIn(OH)_2 ,与稀的无机酸 HX 生成 InX_3 ,在空气中易自燃。

固体三甲基铟的结构是特殊的,它具有不对称的桥,即在晶体中它的三角平面分子能微弱地缔合成四聚体,在四聚体中金属铟被碳原子的一个变形三角双锥体所围绕。赤道 $d_{\text{In}-\text{C}} = 2.06$, 2.12 和 $2.15 \text{ \AA}$; 轴向 $d_{\text{In}-\text{C}} = 3.10$, $3.60 \text{ \AA}$ 。在 Me_3In 中平均

的 $\text{In}-\text{C}$ 键离解能是 163kJ/mol 。

其他已知的铟的三烷基化合物都是单分子。三乙基铟 $(\text{Et}_3\text{In})\text{mp.}83 \sim 84^\circ\text{C}(1.6\text{kPa})$ ，在空气中易自燃，在苯中是单体。

三苯基铟 $(\text{Ph}_3\text{In})\text{mp.}208^\circ\text{C}$ ，从铟与二苯基汞反应制得，从氯仿中可成为无色针状结晶析出。 Ph_3In 也是单分子结构。在晶体中它的分子微弱地缔合成链。

配合物 R_3InL (L 是 Lewis 碱)。典型的例子有 $\text{Me}_3\text{InNMe}_3$ ， $\text{mp.}66^\circ\text{C}$ ； $\text{Me}_3\text{InPMe}_3$ ， $\text{mp.}46^\circ\text{C}$ ； $\text{Me}_3\text{InAsMe}_3$ ， $\text{mp.}24^\circ\text{C}$ 。碱式配体比 Lewis 酸配体挥发性低和难被水解，氧化反应敏感性差，这些加合物比铝的类似配合物易离解。

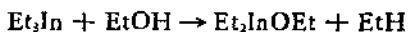
3.19.2 二烷基和二芳基衍生物 (R_2InX)

制备和性质可参考相应的镓化合物。

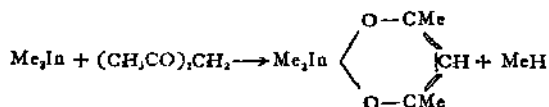
烷基铟在氧化和水解反应方面与镓的类似化合物表现出一些差别。较低的烷基铟在空气中能自燃，而较高的烷基铟易被空气氧化， Me_3In 在 -78°C 时缓慢地被氧化成氧化物 $(\text{Me}_2\text{In})_2\text{O}$ 和乙烷。在 20°C 时，两个 $\text{In}-\text{C}$ 键被水分子所断裂如下示：



在 0°C 时 $\text{Me}_3\text{InClO}_4$ 在水溶液中仍然是稳定的（仅在几天后分解），对水合阳离子 Me_2In^+ 进行光谱研究指出 $\text{C}-\text{In}-\text{C}$ 为线性骨架，这意味着 $\text{In}(\text{III})$ 是 5-或 6-配位 $[\text{Me}_2\text{In}(\text{OH})_{2,3}]$ 。在 Et_3In 中尽管在 90°C 时三个 $\text{In}-\text{C}$ 键都被断裂，而在冷水中仅断裂一个 $\text{In}-\text{C}$ 键。在乙醇中甚至在 70°C 时 Et_3In 也仅断裂一个键：



乙酰丙酮与 Me_3In 反应可形成螯合物：



3.19.3 一烷基和一芳基衍生物 ($R\text{InX}_2$)

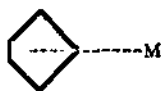
某些一取代的有机铟衍生物可以通过质子裂解二烷基衍生物而制得。



从 Et_3In 和 $(\text{Me}_2\text{SnS})_2$ 反应可制得 $(\text{EtInS})_x$ ，它不溶于水，可能是一种配位聚合物。

3.19.4 茂基铟 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{In}$)

茂基铟是铟在+1氧化态中唯一的有机衍生物，它是对湿气稳定对氧敏感的淡黄色晶状固体。 $\text{C}_5\text{H}_5\text{In}$ 是 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ 和 InCl_3 之间反应的主要产物，在此反应中还生成少量的三茂基铟化合物 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{In}$ ，大约在高于 160°C 时分解成铟(I)化合物。茂基铟易被稀硫酸分解。在晶体中，它形成交替的茂基环和铟原子的曲折链，金属—环的距离为 3.19Å ，金属—金属间距离为 3.99Å ，在蒸气中通过电子衍射表明它的结构类似铊的同类化合物，为“半-夹心型”结构。



参 考 文 献

- [1] Foster Dee Snell and Leslie S. Ettre, "Encyclopedia of Industrial Analysis", Vol. 14, 518—562(1971).
- [2] R. E. Kirk and D. F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd. ed., Vol. 13, 207—212(1981).
- [3] J. C. Bailar Jr. et. al. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1 (1973).
- [4] A. Specialist periodical Report, "Inorganic Chemistry of The Main-Group Elements", Vol. 5, 103—106(1975.10—1976.9).
- [5] R. B. 赫斯洛普和 K. 琼斯著, 北京工业学院等译, "高等无机化学"中册, 人民教育出版社, 120—128(1981).

- [6] M. F. Lappert, "Inorganic Chemistry" Series Two, Vol. 1, "Main Group Elements Hydrogen and Groups 1—II", University Park press, 311—338 (1975).
- [7] Friedhelm Korte, "Methodicum Chemicum", Academic Press. Vol. 7, "Main Group Elements and Their Compounds", Part A, 211—214(1977).

8.4 铊

4.1 发现史

1861 年 Sir William Crookes 记载了铊存在的第一个迹象。他是在用分光镜寻找某一硫酸厂的废渣中的铊时发现的，他在记录中这样写着：“突然一种亮绿色的线条闪入视域然而又很快地消失了。”他认为这种物料必定含有某种新元素。从光谱中绿色的光线联想起春天草木的颜色，所以他从希腊语 *thallos* (幼叶、嫩叶) 称这种元素为 *Thallium* (铊)。他在其创办和编辑的杂志中宣告了这一新发现。而且大约同一时间 (1862 年 3 月) 法国化学家 C.A. Lamy 在另一硫酸厂残渣的发射光谱中也观察到这种绿色的线条。关于谁第一个获得这种单体元素是有争执的。尽管通常认为铊的发现者是 Crookes，而 Lamy 确是首先获得了一定数量的铊。

4.2 存在与分布

铊是一种稀散元素，地壳中铊的含量估计变动于 0.1—10 ppm，但通常人们认为是 0.3 ppm。在山岩、陨星和植物中也曾发现含铊。

Tl^+ 和 Rb^+ 的半径很相近，这一事实支配着铊的地球化学。岩浆含钾矿物 (如长石和云母) 的后期结晶中浓集了铊和铷。铊不仅存在于氧化矿物中，也是一种亲硫元素，它与汞、镉、铟和锗一起存在，也以很小的浓度分散于其他重金属的硫化物矿中，所以几乎所有工业用的铊都是从硫化物矿的冶炼过程作为副产品的回收物中提取。

有少数含铊矿物如红铊矿 TlAsS_2 (59% Tl), 硫锑铊矿 $\text{TlAs}_2\text{SbS}_3$ (30% Tl), 硒铊银铜矿 $(\text{Cu}, \text{Tl}, \text{Ag})_2\text{Se}$ (17% Tl) 和红铊铅矿 $(\text{Tl}, \text{Ag})_2\text{S} \cdot \text{PbS} \cdot (\text{As}_2\text{S}_3)_2$, 其中最重要的矿物是硒铊银铜矿。在为数众多的岩石和许多含铜的黄铁矿中也发现痕量的铊。

当进入硫化物矿时, 两种相似的元素铊和铊由于半径方面的差异表现出很大不同。半径较小的铊通常取代在闪锌矿中的锌, 而半径较大的铊取代在方铅矿中的铅。

铊在月球岩中的丰度大约是在地球岩中的 1/300 至 1/100。这归因于月球的增大前后由于高温挥发而损失。

4.3 生产与用途

4.3.1 生产

(1) 粗铊的提取

在硫酸生产过程中黄铁矿的焙烧, 铅、锌生产过程中硫化铅矿和闪锌矿的焙烧, 铊都作为一种副产物被回收。这是铊的主要的商品来源。在焙烧或熔炼的操作温度下, 铊的化合物易挥发, 通常以氧化物或硫酸盐的形态被收集在烟道灰中, 其中铊的含量仍然很低。假如所含铊的化合物是可溶性的(硫酸盐, 氧化物等), 进一步富集的方法是先用水或用稀酸沥取。否则, 采用氧化焙烧, 硫酸盐化或用碱处理可使铊转变为可溶性化合物, 然后使铊作为 TlCl 或粗制的金属铊沉积出来。

(2) 提纯

1) 粗铊的纯化

粗铊常包含烟道灰中的其他元素, 特别是 Pb 、 Zn 、 Ni 、 Cd 、 In 、 Ge 、 Se 、 Te 和 As 。把铊溶于热的稀硫酸中, 再稍稀释, 然后滤掉 PbSO_4 沉淀。也可把铊溶于热的稀硝酸中, 然后加入稍过量的浓硫酸并加热直至冒出 SO_3 白烟, 使 TlNO_3 转化为 Tl_2SO_4 , 用水稀释后滤掉不溶性的 PbSO_4 , 处理过程中形成的少量 Tl(III)

可用 SO_2 还原之。

用 HCl 把 Tl^+ 重复沉淀为 TlCl ，继之以热的稀硫酸溶解以进一步提纯 Tl_2SO_4 。纯化后的 Tl_2SO_4 溶液供电解制备铊。

2) 电解 Tl_2SO_4 制备铊

为了避免锌的阴极离析和 Tl_2O_3 的阳极沉积需用硫酸酸化亚铊溶液。为了抑制在沉积的金属中包裹铊的硫酸盐，必须充分稀释溶液。使用低的电流密度以便使离析的金属呈结晶状和尽可能的致密。在实验室里，将短的铂丝电极浸没在溶液中 1cm，密封在玻璃管内的阳极插入溶液至容器的底面上。阴极正好低于液体的表面。用一支狭窄的玻璃叉耙经常地把离析的铊从阴极移开。用纯的沸水冲洗后贮存，以便聚集到一定数量后熔化。

4.3.2 用途

硫酸铊作为杀鼠剂和杀虫剂已被对其他动物毒害较小的杀虫剂所取代。尽管人们正在探索铊的化合物在化学合成方面的应用，但目前对铊或铊的化合物还没有找到重要的商业出路。虽然某些铊的合金具有独特的性质，但由于毒性极大，限制了它们的使用。

下面简述金属铊及铊的化合物的一些用途：由 72%Pb, 15% Sb, 8%Tl 和 5%Sn 组成的轴承在质方面已超越由铅基合金制成的最好轴承。由银和铊制成的轴承合金具有高的耐久性和很低的摩擦系数以及良好抗酸性能，它在机械性能方面胜过 Ag/Pb 和 Cu/Pb 合金。由金-银-铊制成的轴承合金 (25—50% Au, 25—50% Ag, 1—40% Tl) 有很高的抗腐蚀和很低的摩擦系数以及很高的耐久性能。

铅和含有 20%Tl 的合金在许多矿酸中的溶解度很小，因此在铜的电解中，使用由 70%Pb, 20%Sn 和 10%Tl 组成的合金可作为不溶性阳极。

最独特的铊合金是能形成低共熔混合物的汞-铊合金 (含 8.7%Tl, -59℃ 凝固，低于汞的凝固点大约 20℃)。即使在北

极或同温层也很少遇到比 -60°C 更低的温度,所以人们认为这种合金可用于温度计,电键,锁合和密封等场合。

少量的铊加添到钨制白炽灯丝中,可延长灯丝的寿命。

氧硫化铊对红外很敏感,用氧硫化铊制成的光电池,其光谱的长波部分和在低强度照明方面都胜过硒光电池。

在测辐射热的仪器(半导体对电磁发射光谱的可见部分的记录仪器)以及在照相曝光、测量星球辐射信号系统、光学光度计上对温度的控制和调节等仪器中都已使用氧硫化铊光电池。

现人们已开始使用溴化铊(42%)和碘化铊(58%)的晶体混合物作为信号系统的红外辐射源。在硝基苯的生产中使用铊作为催化剂。铊添加剂可增大光学玻璃的折射率。

铊在医药上有治疗作用,但由于其同时也含有毒性,因而限制了铊化合物在医药方面的应用。

4.4 物理性质

铊的外观和性质与铅很相似。它是一种灰白的、密度大而软的、容易铸模和可塑的(甚至用手也可塑造)金属。新切开的铊具有灰白的金属光泽,在空气中立即变暗,变成象铅的蓝灰色。与空气接触几天后在表面上形成厚的氧化物壳层。但与铅不同的是,铊的氧化层会继续发展。

铊具有三种晶型:低于 230°C 是六方密堆积晶格, 230°C 以上转化为体心立方晶格。在高压下形成面心立方型。这三种结构之间的三相点是 110°C 和 30kbar 。

铊的蒸气主要是单原子的,但象其他 IIIA 族金属一样,在石墨管状炉中加热至 2000°C 时,铊的双原子分子蒸气发射出可见带状光谱。

表 8.1 列出了铊的一些物理性质。

4.5 化学性质

铊虽是第三主族元素，但与三价的硼，铝，镓和铟不同。铊的化合物是一价或三价，而以一价为最稳定。这可能是所谓“惰性电子对”效应的一种表现。对于铊来说，失去唯一的一个 $6p$ 电子形成铊 (I)，比进一步失去 2 个 $6s$ 电子形成 $Tl(III)$ 更为容易。

铊是活泼金属，它的主要化学性质简述如下：

(1) 与空气、氧气和水的反应

铊在常温下在潮湿的空气中能很快被灰色的氧化亚铊所覆盖， 100°C 时 Tl_2O 变为棕色的 Tl_2O_3 薄膜。室温时氧气与铊反应生成两种氧化物 (Tl_2O 和 Tl_2O_3)，而臭氧只生成 Tl_2O_3 。铊不受绝对干燥的氧气、氮气和不含空气或氧气的水所影响，而溶有空气或氧气的水会很快腐蚀金属铊成为氢氧化亚铊 $TlOH$ 。

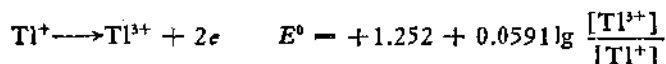
(2) 与酸、碱反应

铊能溶于氢氟酸中，但由于其他一卤化铊难溶于水，所以除氢氟酸外，其他氢卤酸与铊作用很微弱。铊易溶于硝酸和浓硫酸，在稀硫酸中溶解较慢。铊不溶于碱溶液如苛性钠和液氨。

(3) 与其他试剂的反应

铊不与 B、C、Si 或 Cl_2 化合。在 600°C 时能与氢气反应。原子氢被金属铊吸收形成不稳定的氢化物。在 620°C 时铊蒸气和 N_2 或 NH_3 反应获得 TlN 。通常温度下氟与铊激烈反应，但与其他卤素反应缓慢。铊熔化时能与磷蒸气反应。与 S、Se 和 Te 反应也需要升高温度，产物随试剂比例不同而异。铊溶于汞，能与大多数的金属形成合金。

$Tl(III)/Tl(I)$ 和 $Tl(I)/Tl$ 电对的标准电极电势：



在碱性溶液中的电势为：

和 $\text{OH}^- + \text{Tl} \rightarrow \text{TlOH(s)} + e, E_0^\circ = -0.3445\text{V}$
 $2\text{OH}^- + \text{TlOH(s)} \rightarrow \text{Tl(OH)}_3(\text{s}) + 2e, E_0^\circ = -0.05\text{V}$
 因此, 只能用很强的氧化剂如 MnO_4^- 和 Cl_2 在很强的酸性介质中才能将 Tl^+ 氧化成 Tl^{3+} , 相反, 在碱性介质中 Tl^+ 是强还原剂。

4.6 核 性 质

铊有两种稳定的同位素 (^{203}Tl 29.50%; ^{205}Tl 70.50%) 和多种

表8.21 铊的核素¹⁾

核素	质量 ²⁾	半衰期	衰变类型	制 备
^{191}Tl	190.97265	10m	EC, β^+	$^{191}\text{W}(^{18}\text{N}, 5n)$; 质子作用于 Hg
^{192}Tl	191.97258	11m	EC, β^+	$^{192}\text{Ta}(^{16}\text{O}, 5n)$; $^{192}\text{ConRe}$; 质子作用于 Hg
^{193}Tl	192.97112	23m	EC, β^+	$^{193}\text{W}(^{18}\text{N}, 5n)$; 质子作用于 Hg
^{194}Tl	193.97136	33m	EC	质子作用于 Hg, ^{194}Pb 的子体
$^{194\text{m}}\text{Tl}$		32.8m	EC	质子作用于 Hg
^{199}Tl	194.96999	1.16h	EC, β^+	$^{199}\text{Hg}(d, 3n)$; 质子作用于 Hg
^{200}Tl	195.97055	1.84h	EC	^{200}Pb 的子体, 质子作用于 Hg
				$^{207}\text{Au}(\alpha, 5n)$
$^{206\text{m}}\text{Tl}$		1.41h	EC, IT	质子作用于 Hg, $^{207}\text{Au}(\alpha, 5n)$
^{207}Tl	196.96957	2.84h	EC	$^{207}\text{Au}(\alpha, 4n)$; $^{208}\text{Hg}(d, 3n)$
^{208}Tl	197.97046	5.3h	EC, β^+	^{208}Pb 的子体; $^{207}\text{Au}(\alpha, 3n)$
$^{208\text{m}}\text{Tl}$		1.87h	IT, EC	$^{207}\text{Au}(\alpha, 3n)$
^{209}Tl	198.96978	7.4h	EC	$^{207}\text{Au}(\alpha, 2n)$; $^{209}\text{Hg}(d, 2n)$
^{210}Tl	199.97096	26.1h	EC, β^+	氦作用于 Hg; $^{207}\text{Au}(\alpha, n)$; $^{203}\text{Tl}(p, 4n)$
^{211}Tl	200.97074	74h	EC	^{211}Pb 的子体; 氦作用于 Hg
^{211}Tl	201.971971	12.0d	EC, β^-	$^{211}\text{Hg}(d, 2n)$; $^{211}\text{Hg}(d, n)$; $^{203}\text{Tl}(d, t)$
^{204}Tl	203.973868	3.773y ³⁾	β^- , EC	$^{203}\text{Tl}(n, \gamma)$

注: EC, 电子俘获;

IT 异构转化;

¹⁾ C. M. Lederer, J. M. Hollander and I. Perlman, "Tables of Isotopes," 6th ed., Wiley, New York (1968);

²⁾ A. H. Wapstra and N. B. Gove, *Nuclear Data Tables*, 9, 265 (1971);

³⁾ K. C. Jordon, J. H. Birden and B. C. Blanke, *J. Inorg. and Nuclear Chem.* 31, 2641 (1969).

放射性同位素。寿命最长的同位素样品 ^{201}Tl (β -发射体) 是在 0.1 MH_2SO_4 中以硫酸亚铊或铬酸亚铊形式掺合在银箔中。

表 8.20 中列出了半衰期超过 10 分钟的铊放射性同位素。

4.7 毒 性

铊的化合物是有毒的，亚铊的溶液有剧毒。人们已经研究过铊化合物对细菌、动物和人的毒性效应。从偶然的或治疗过程中吸收了含有铊的物质，会产生多种严重的或致命的后果。

硫酸铊对人致死量大约是 1.75 克。铊能会很快被胃或皮肤吸收；铊是一种累积性的毒物（每天只有 3.2% 被排泄）。在 1—5 天内就会出现中毒症状，它能引起胃肠和神经系统的紊乱。慢性中毒的征兆是：虚弱和极端的疼痛（多发性神经炎）和头发脱落。严重中毒则引起恶心、呕吐、腹泻、颤抖、极端的疼痛、虚脱、昏迷、痉挛甚至死亡（由于呼吸作用衰退，肺炎或循环失调）。铊中毒过的人类射线照相研究，由于铊存在于肝脏表现为肝的不透光性。

目前尚未弄清铊的毒性的生理机制，但研究已指出，在多种酶的活化作用中 Tl(I) 会取代钾离子。而且， Tl(I) 对钾的活化作用亲和力比钾约大十倍。假如 Tl(I) 的毒性是由于与钾竞争的结果，那么铊 (I) 几乎会影响所有的人体组织。如神经系统、心血管系统、肝脏、肾和肠道等，只有血液可能不受伤害。近代应用铊的核磁共振谱 (n.m.r.) 研究 Tl(I) 对酶的结合作用。尽管只是初步的探索，但对于铊 (I) 对酶结构和活性的研究，有可能产生重要的突破。

人们曾建议铊在大气中的浓度极限为 0.1mg 铊/ m^3 。

铊主要从尿中排除。二巯基丙醇 (BAL) 和普鲁士兰 (口服) 是有效的解毒剂。盐酸青霉素也用作铊 (I) 的解毒药，而且比前述两种化合物的副作用小。

4.8 合 金

除 Al、As、B、Fe、Mn、Ni 和 Zn 在液态铊中具有有限溶解度外，铊能与大多数金属形成合金。已测定过二元、三元、四元合金的最低共熔点。表 8.22 列出了其中的几种。

表 B.22 熔点低于 100℃ 铊的最低共熔的二元、三元和四元合金

组成(%)						最低共熔温度(℃)
Bi	Cd	Sn	Pb	Hg	Tl	
49.1	18.2	23.4			9.3	95
46.5		14.0	28.0		11.5	93
55.2			33.3		11.5	91
44.3	11.0		35.8		8.9	81
				59.5	40.5	0.6
				91.3	8.7	-59

4.9 氢 化 物

4.9.1 铊 (I) 氢化物

(1) TlH

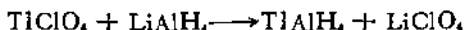
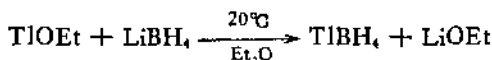
紫外光谱已发现在氢气中使铊蒸发可形成铊 (I) 氢化物。氢气在铜阳极和铊阴极之间通过放电产生的 TlH 可由光谱检出。铊与原子氢在 130℃ 反应也生成 TlH 。在 TlH 分子中核间距是 1.870 Å， TlH 键的离解能是 $192.5 \pm 19.2 \text{ kJ/mol}$ 。

TlBH_4 在真空中加热至 40℃ 或通过不稳定 TlH_3 的分解可制得聚合 TlH 。从 TlOEt 和二硼烷在乙醚中于 -20℃ 时反应也可制得 TlH 。

(2) TlBH_4 和 TlAlH_4

从铊 (I) 化合物和四氢硼酸锂或四氢铝酸锂在乙醚溶液中

的反应可制备配合物 TlMH_4 ,



硼氢化物 TlBH_4 只能缓慢地被水分解, 所以能够从 TlNO_3 和 KBH_4 的水溶液中制得, 用乙醇和乙醚快速洗涤, 可除去沉淀中的水。 TlBH_4 是白色固体, 不溶于水, 是强还原剂(例如它从银盐中沉淀出金属银)。它是离子化合物(属 NaCl 晶格, $a = 6.882 \text{ \AA}$)。

在水溶液中利用复分解反应可制备微溶的盐 $\text{Tl}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 和 $\text{Tl}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 。

4.9.2 铊(III)氢化物

LiTlH_4 是最稳定的铊(III)的氢化合物。曾报道过有 TlH_3 和 $(\text{TlH}_3)_2$ 存在, 但未得到证实。

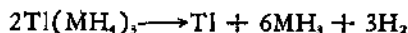
(1) LiTlH_4

-15°C 时 TlCl_3 和 LiH 在乙醚中进行反应, 然后把溶剂蒸出, 可制得 LiTlH_4 , 产率为 27%。 LiTlH_4 是一种对湿气敏感的白色固体, 高于 30°C 则其迅速分解, 生成 LiH 、 Tl 和 H_2 。在 0°C 的乙醚溶液中能保存几小时。稳定性的递减顺序(正如所预期的)为:



(2) $\text{Tl}(\text{AlH}_4)_3$ 和 $\text{Tl}(\text{GaH}_4)_3$

TlCl_3 和相应的 LiMH_4 在 -115°C 乙醚中生成难溶的 $\text{Tl}(\text{MH}_4)_3$ 。 $\text{Tl}(\text{AlH}_4)_3$ 在生成时就开始分解, $\text{Tl}(\text{GaH}_4)_3$ 在 -90°C 分解。



(3) $\text{TlCl}(\text{MH}_4)_2$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$)

在 -115°C 乙醚中 TlCl_3 与 AlH_3 或过量的 LiBH_4 反应可生成高度不稳定和难溶的白色氯化化合物, -95°C 它分解为

TlCl 、 H_2 和 B_2H_6 或 $(\text{AlH}_3)_n$ 。曾报道过化合物 $\text{TlCl}(\text{AlH}_3)_2$ 和 $\text{Tl}(\text{GaH}_4)_3$ ，在高于 -90°C 两者都发生分解。

4.10 卤化物

铊 (I) 卤化物在空气中是稳定的无色 (TlF , TlCl) 或黄色 (TlBr , TlI) 的固体。TlF 易溶于水，其余的微溶于水。铊 (I) 卤化物以离子性占优势且水溶液为中性。TlF 具有扭变的 NaCl 型结构，这种扭变本质上是 Tl^+ 和 F^- 离子之间的静电作用引起的。在铊 (I) 卤化物中共价键的成分在以具有双层斜方结构的 TlI 中达到最大值。TlCl 和 TlBr 皆属于 CsCl 型结构。氯化物、溴化物和碘化物曝光变为灰色，人们已广泛地研究过它们的紫外吸收光谱，由光电离作用推导出来的离解能与用其他方法获得的数值很接近。

	TlF	TlCl	TlBr	TlI
离解能 (kJ/mol)	441.4 ± 2.1	368.6 ± 2.1	330.1 ± 3.8	269.4 ± 2.1

在卤化亚铊蒸气中，氟化物主要是由 $(\text{TlF})_2$ 组成的，氯化物、溴化物和碘化物在熔点时的蒸气中二聚体分别约占 5%，0.5% 和 1% 的。

在水溶液中卤化亚铊不完全离解。在高浓度卤离子存在下形成的阴离子 TlX_2^- 、 TlX_3^{2-} 和 TlX_4^{3-} 。在 TlF - TlF_3 混合物的物相研究中已证实有几种混合氧化态的氟化铊。其他混合氧化态卤化物如 $\text{Tl}^{\text{II}}[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ 、 $\text{Tl}_3[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_6]$ 、 $\text{Tl}^{\text{II}}[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Br}_4]$ 和 $\text{Tl}_3[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Br}_6]$ 也已被研究。

三卤化物较不稳定，受热时失去卤素并易被湿气水解。三碘化物是一种亚铊盐。现人们已制得许多卤化铊 (III) 的配合物，尤其是与卤离子和与含氮或含氧给予体的配位化合物。

表 8.23 TiX 的某些物理性质

	TiF	TiCl	TiBr	TiI
熔点(°C)	322	430.8±0.5	460.0±0.5	441.6±0.5
沸点(°C)	826±5	720	815	823(β-TiI)
密度	8.23	7.004	7.227(17.3°)	7.29(α), 7.098(β), 14.7
溶解度, g/100H ₂ O, (°C)	80g(15°)	0.325g(20°), 0.783g(50°)	0.05767(25°)	0.06g(20°), 0.035g(60°)
晶体结构	斜方	b.c. 立方	0.132(50°C)	斜方
晶系空间群	$Pm2_1$		b.c. 立方	$Cmcm$
晶型	变形的 NaCl	CsCl	CsCl	
晶格常数 (Å)	$a = 5.175, b = 6.092, c = 5.488$	$a = 3.8340$	$a = 3.97$	$a = 4.582, b = 12.92, c = 5.251$
摩尔数/单位晶胞, Z	4			4
原子间距, Ti-X(Å)	2.0844	2.4848	2.6181	2.8135
蒸气	2.58(×4), 3.53(×2, 顺式)	3.325	3.436	3.36, 3.49(×4), 3.83, 3.87
固体, 通常结构		3.15	3.29	3.47
NaCl 结构		4.69×10^{-4}	5.26×10^{-4}	7.40×10^{-4}
压缩系数 (megabar ⁻¹)				
热力学				
ΔH_f° (kJ/mol, 25°C), 固态	-325.5 ± 4.2	-204.14	-173.2	-123.8
ΔG_f° (kJ/mol, 25°C)	-95.69	-184.93	-167.36	-125.39
S° (J/deg · mol, 25°C)		111.25	120.5	127.86±0.21
C_p° (J/deg · mol, 25°C)		50.92		
升华热(或为单体)				
ΔH_{sub}° (kJ/mol)	142.7 ± 0.4	102.1 ± 0.8	136.0 ± 0.4	139.3 ± 0.8
分子的离解能				
(±2.1 kJ/mol)	441.4	368.6	330.1	269.4
晶格能 (kJ/mol)	828	711.7	692.9	672.8
相变温度(°C)	81	31.9	29.8	169±2°, 178±1°
介电常数(20°C)		$2.20(730m\mu), 2.38(450m\mu)$		30
折射率				

4.10.1 铊(I) 卤化物

(1) 铊(I) 氟化物

TlF 在水中的溶解度为 80% (重量 %, 15℃), 在 HF 中溶解度为 580gTlF/100gHF(11.9℃). 将 Ti_2CO_3 加入 HF 水溶液中得到 TlF 溶液, 将溶液冷却能析出 TlF 晶体, 过滤(或蒸发至干), 在铂坩埚中熔化(最好在氮气中)、干燥得到白色的 TlF. 碳酸亚铊与 HF 气体反应也可制得无水的 TlF.

在晶体中每个 Tl 原子有六个邻接的 F 原子处在扭变的八面体中[四个近邻平均的 $d_{\text{TlF}} = 2.58 \text{ \AA}$ 而两个远隔的(反位) $d_{\text{TlF}} = 3.53 \text{ \AA}$]. 长键产生于两原子的厚层之间, 说明薄片的特性. 假定从离子键计算的晶格能为 724kJ/mol 与由 Born-Haber 循环所得到的晶格能 828kJ/mol 和从具有 $r = 2.58 \text{ \AA}$ 的 NaCl 型结构计算的晶格能 812kJ/mol 相比较, 说明由于 Tl^+ 离子的扭变在晶格能中大约有 88kJ/mol 的损失.

在蒸气中二聚体 $(\text{TlF})_2$ 占优势, 但也存在着单体、三聚体和四聚体.

在含卤配合物中最被熟知的是配位氟化物. 其有两种主要类型:

(i) $\text{TlF} \cdot \text{M}^n\text{F}_x$; $\text{TlM}^{\text{III}}\text{F}_4$ 和 $\text{TlM}^{\text{IV}}\text{F}_6$.

(ii) $2\text{TlF} \cdot \text{M}^n\text{F}_x$; $\text{Ti}_2\text{M}^{\text{III}}\text{F}_4$, $\text{Ti}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ 和 $\text{Ti}_4\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_{12}$.

$\text{TlM}^{\text{III}}\text{F}_4 (\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Fe})$:

从 Ti_2CO_3 溶液或加热的 Tl 在 35% HBF₄ 水溶液中能结晶析出 TlBF_4 , 通过在水溶液中重结晶可提纯 TlBF_4 . 低温形态的 TlBF_4 是斜方的 BaSO_4 型, 并与 CsBF_4 是同晶的. 在 203—206℃ 时它转变为另一种多晶体. 等摩尔的 TlF 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶于热的 HF 水溶液中, 经结晶后生成很稳定的 TlAlF_4 , 它微溶于水, 不溶于乙醇且熔化时不发生分解. 用类似方法制备的 TlFeF_4 与四方的 TlAlF_4 是同晶的.

把 TlF 加到 AsF_3 中可制备 $\text{Tl}^{\text{I}}\text{As}^{\text{III}}\text{F}_4$, 反应是自发的, 并

可在 AsF_3 中重结晶。 TlAsF_4 极易吸湿。 用同样方法可以制得 TlGaF_4 。 TlAsF_4 的水溶液和熔融物的导电性研究指出它是离子型的 ($\text{Tl}^+\text{AsF}_4^-$)。 在液态 HF 中加入等摩尔的两种组份氟化物, 然后蒸出过量的氟化氢可制得 $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Sb}^{\text{III}}\text{F}_6$ 和 $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Bi}^{\text{III}}\text{F}_6$ 。

$\text{TlM}^{\text{V}}\text{F}_6 (\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ru})$

这些化合物的制备方法有以下几种:

1) 氟化的直接化合。 如从 TlF 和 AsF_5 制备 TlAsF_6 ;
2) M_2O_5 在 HF 中和 TlF 反应。 如 TlF 在液态 HF 中和 Nb_2O_5 反应; 或 TlF 在 40% HF 水溶液中和 Sb_2O_5 或 V_2O_5 反应;

3) 复分解反应。 在甲醇的水溶液中从 TlOH 和 NH_4PF_6 或 TlClO_4 和 KPF_6 反应可制得 TlPF_6 。 化合物 TlPF_6 与 KPF_6 是同晶型的, 这说明了八面体 PF_6^- 的存在。

从 Tl_2CO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 可制得 Tl_2BeF_6 并能在水中重结晶。 它与 K_2SO_4 是同晶的。

在氟化氢中 TlF 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 反应可制备 Tl_2AlF_5 , 蒸发浓缩可得到无色针状的配合物。 它溶于水, 不溶于乙醇和乙醚, 加热分解为 TlF 和 TlAlF_4 。

Tl_2SbF_5 可用制备 NH_4^+ , Rb^+ 和 Cs^+ 的相应盐的方法来制备。 按组分比在稀 HF 水溶液中溶解 Tl_2CO_3 和 Sb_2O_3 并在 100°C 结晶可制得 Tl_2SbF_5 。 它与含有正方锥阴离子的离子型化合物 K_2SbF_5 是同晶的。

$\text{Tl}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6 (\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})$

从 MO_2 , HF 酸和 TlF 可获得这些氟配合物。

(2) 铊 (I) 氯化物

把氯离子 (来自盐酸或某种可溶性金属氯化物) 加到亚铊盐溶液中即析出 TlCl 。 在水中重结晶或在氮气中蒸馏可使产物纯化。 要制备高纯度 TlCl , 最好使用 Tl_2SO_4 和盐酸。 把盐酸 (0.25 M) 加到 Tl_2SO_4 溶液中 (在 1.5 升沸水中加 30 g Tl_2SO_4) 直至刚好出现沉淀为止。 冷却后, 用蒸馏水洗涤 TlCl 并真空干燥

(120℃)。

氯化亚铊与氯化银相似，一经曝光就会变暗，但高纯的 TlCl 不受光的作用。氢能把它还原成金属， Hg 在 120℃ 以上， Zn 则在 TlCl 的熔点以上把 TlCl 还原为 Tl ， TlCl 也不同于 AgCl ，它几乎不溶于氨水，卤化铊 (I) 在水中难溶并且不完全离解。

人们已测量过作为温度函数的纯 TlCl 和纯 TlBr 的温差电势率(275—400℃)。纯 TlCl 的温差电势率约为 -0.2mV/deg ，加入 PbCl_2 (0.01—0.5 摩尔%)后变得更负。

相图、电导测定和其他方面的研究证实了有许多 TlCl 的复盐存在，在表 8.24 中列出了复盐生成的体系。

表 8.24 具有 TlCl 的二元体系

体系	化合物中 $\text{TlX}:\text{X}$ 比率	熔点(℃)	体系	化合物中 $\text{TlX}:\text{X}$ 比率	熔点(℃)
$\text{TlCl}-\text{BeCl}_2$	2:1	458		3:2	225(n.c.) ¹⁾
	1:1	368			
$\text{TlCl}-\text{MgCl}_2$	3:1	—	$\text{TlCl}-\text{CuCl}$	2:1	225(n.c.)
	1:2	499	$\text{TlCl}-\text{AgCl}$	2:1	252(n.c.)
$\text{TlCl}-\text{CaCl}_2$	1:1	683	$\text{TlCl}-\text{ZnCl}_2$	3:1	—
$\text{TlCl}-\text{SrCl}_2$	1:1	569(分解)		2:1	352
$\text{TlCl}-\text{AlCl}_3$	1:1	297		1:2	226
	1:2	163(n.c.)	$\text{TlCl}-\text{ZnSO}_4$	1:1	440
$\text{TlCl}-\text{PbCl}_2$	3:1	397	$\text{TlCl}-\text{CdCl}_2$	1:1	436
	1:1	397(n.c.)	$\text{TlCl}-\text{HgCl}_2$	4:1	—
	1:2	427		1:1	224
$\text{TlCl}-\text{SbCl}_3$	1:1	—	$\text{TlCl}-\text{MnCl}_2$	1:1	497
$\text{TlCl}-\text{BiCl}_3$	3:1	413	$\text{TlCl}-\text{FeCl}_3$	2:1	290
	2:1	330(n.c.)		1:1	283

¹⁾ n.c., (non-Congruent) 非同成分的。

(3) 铊 (I) 溴化物

在亚铊溶液(例如高氯酸盐，硝酸盐或硫酸盐)中加含溴离子的水溶液(例如 HBr 溶液)可析出 TlBr 。用沸水煮解几次以纯

化产物，然后吸滤、干燥，并把它贮存在暗的干燥器里。它在 1 大气压和低于熔点 (460°C) 时升华，也可在氮气流中蒸馏提纯。

溴化铊(I)呈黄绿色，见光变为暗灰色。溴能把它氧化成 TlBr_3 ，而碘则与它产生 TlI 和 Br_2 。浓硝酸可将它氧化成 $\text{Tl}_3[\text{TlBr}_6]$ 。

人们现已制备了 TlBr 与 AlBr_3 ($\text{TlBr}:\text{X} = 1:1$ 和 $1:2$)， $\text{PbBr}_2(3:1, 1:1, 1:2)$ ， $\text{BiBr}_3(2:1)$ ， $\text{AgBr}(2:1)$ ， $\text{CaBr}_2(1:1)$ 和 $\text{HgBr}_2(1:1)$ 等复盐。

(4) 铊 (I) 碘化物

由于 TlI 在冷水中的溶解度低 (例如在 10°C 时为 0.036 g/l)，把计算量的碘离子 (例如 KI 或 HI) 加至可溶性的铊 (I) 盐 (例如硫酸盐或高氯酸盐) 溶液中可制得 TlI 。用水洗涤并在 110°C 干燥。应在红光下操作以避免光照分解。正如 TlCl 和 TlBr 一样， TlI 曝光时颜色的改变取决于沉淀的条件。

在大约 175°C 或 4.7 kbar 下 TlI 发生可逆的结构变化，即从较低对称性的斜方晶型变为亚稳态的红色的 8 配位数的立方晶型 (CsCl 结构)。6s 和 6p 能级的混合伴随着铊原子从八面体或立方体场的扭变。对 TlI 两种晶型的电子光谱和磁化率的估算提出在低温时它的能级混合大约是 71%，而在对称性更好的红色立方晶型的能级混合低于 28%。

升高温度， TlI 将变为更加紧密的 CsCl 排布。 TlI 受光照或 X 射线照射会发光。大约高于 160 kbar 的压力时它表现出金属的导电性。

TlI 在稀盐酸和稀硫酸中稳定，但热稀的或冷浓的硝酸能使它分解。在液氨中它与钠反应生成 NaTl 和 NaTl_2 。人们现已制得 TlI 与 $\text{PbI}_2(3:1, 1:1)$ ， $\text{SbI}_3(3:2)$ 和 $\text{BiI}_3(2:1)$ 的复盐。在水溶液中已制得 TlI_2^- ， TlI_3^{2-} 和 TlI_4^{3-} 的碱金属盐和铵盐并已测定了它们的稳定常数。

正如 $\text{KI} + \text{I}_2$ 可以生成 KI_3 ，在减压下蒸发等摩尔的 TlI 和 I_2 (在浓 HI 中) 溶液可以制备 TlI_3 。X 射线数据证明此黑色产

物的分子式为 $Tl^+(I-I-I)^-$

TlI 不溶于硫代硫酸钠溶液,也不溶于醋酸铵溶液。

(5) 铊(I) 氰化物、硫代氰酸盐和硒代氰酸盐

利用可溶性的铊(I) 盐(通常是硫酸盐或硝酸盐)和相应碱金属的拟卤化物生成沉淀物的办法可制得铊(I)拟卤化物 $TlCN$, TlN_3 , $TlCNS$, $TlSeCN$, $TlNCO$, $TlONC$ 和 $Tl_4(CN)_6$ 。利用 KCN 和 Tl^+ 型 Dowex-50 离子交换树脂上进行交换也可制得 $TlCN$ 。

1) 铊(I) 氰化物

$TlCN$ 在水中的溶解度是 $28^\circ C$ 时在 100 克水中 16.8 克,用 CH_3COOTl 和 KCN 能够制得 $TlCN$ 沉淀,因为两种反应剂和另一产物 CH_3COOK 比 $TlCN$ 更易溶解。因此通常用重结晶法提纯。用离子交换法能得到高纯的 $TlCN$ 。 $TlCN$ 的水溶液呈强碱性。固体的密度是 $5.96 g/cm^3$ 。 $TlCN$ 是离子型的盐($CsCl$ 晶格),具有抗磁性。人们已研究过晶体的热力学性质和相转化。它与 $AgCN$ 不同,不能与氰离子继续反应。

2) 铊(I) 硫代氰酸盐

把硫代氰酸根离子加到 Tl^+ 的水溶液中可产生 $TlSNC$ 沉淀,且能从水中重结晶。

$TlSNC$ 与 $KNCS$ 是类质同晶(斜方晶型, $a = 6.80$, $b = 6.78$, $c = 7.52 \text{ \AA}$),密度为 $4.90(20^\circ C)$,磁化率 $X_{mol} = -66.7 \times 10^{-6}$ 。在紫外光下发出红紫色的萤光。它微溶于水($0.032 g/l$, $20^\circ C$, 91% 离解)和甲醇。它的热力学性质列于表 8.25。

表 8.25 $TlCNS$ 的热力学性质

状 态	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/deg. mol)
固态	-28.4	-33.53	163
水溶液,标准状态, $m = 1$	-81.80	-60.29	269.9
水溶液,未离解;标准状态, $m = 1$	-69.41	-55.73	243.5

Tl^+ 与过量的 NCS^- 水溶液反应生成 $Tl(NCS)_2^-$ 和 $Tl(NCS)_3^-$ 。它象其他硫代氰酸盐一样能被热的稀酸所分解 (例如与盐酸反应产生 $HSCN$)。与溴和碘反应产生 $TlSCNX_2$ 。

3) 铊 (I) 硫代氰酸盐

在乙醇中 CH_3COOTl 和 $KNCS$ 作用能获得黄色的晶体 $TlNCS$ 。它的密度为 $5.64(20^\circ C)$; 属离子型化合物。

(6) 铊 (I) 的含氰配体配合物

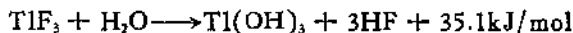
用 Tl^{III} , Fe^{II} , Ni^{II} , Pd^{II} , Cu^I , Ag^I , Zn^{II} 和 Cd^{II} 等能制得完好结晶状的氰配位 Tl^+ 盐如 $TlAg(CN)_2$, $Tl_2Zn(CN)_4$, $Tl_3Cu(CN)_6$ 等。从 $Tl_2O_3 \cdot xH_2O$ 和 20% HCN 水溶液可制备 $Tl_2(CN)_4$ 。它是一种真正的配合物 $Tl^+[Tl^{III}(CN)_4]$, 溶于水而不发生分解。从 Tl_2CO_3 和 $K_2Ni(CN)_4$ 能制备橙色的 $Tl_2Ni(CN)_6$ 晶体, 其有两种晶型。混合 Tl^+ 和 $Fe(CN)_6^{4-}$ 的水溶液, $Tl_4Fe(CN)_6 \cdot 2H_2O$ 即沉淀析出。人们现已制得混合的铁氰化物, 其中部分的 Tl^+ 能被 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cu^{2+} 或 $[UO_2]^{2+}$ 所取代。

4.10.2 铊 (III) 卤化物

(1) 氟化铊 (III)

在氟气、 BrF_3 或 SF_6 的气流中, 慢慢地加热铊 (III) 氧化物, 达到 $300^\circ C$ 时可形成白色的 TlF_3 。 TlF_3 可贮存在密闭的石英管中 (在氟气下)。它的生成热是 $-573 kJ/mol$, $mp. 550^\circ C$ (分解)。

晶态 TlF_3 是斜方的 ($a = 5.8$, $b = 6.97$, $c = 4.84 \text{ \AA}$), 密度是 $8.65 g/cm^3$ 。它的性质介于离子—共价键之间, TlF_3 与 $\beta-BiF_3$ 是同晶型物, 对湿气很敏感。



在水溶液中氟离子对 TlF_3 不发生配位作用 (与水中其他 TlX_3 离子的稳定性成对照)。在 $TlF-TlF_3$ 体系中四个中间相出现含有非配位的铊阳离子: $Tl_2F_3(Tl_2^{III}Tl^{III}F_4)$, $Tl_3F_5(Tl_2^{III}Tl^{III}F_5)$, $Tl_2F_4(Tl^{III}Tl^{III}F_4)$ 和 $Tl_3F_7(Tl^{III}Tl^{III}F_7)$ 。相反, 碱金属化合物

M_3TlF_6 含有分立的 $[TlF_6]^{3-}$ 配位离子。在 HF 中, TlF_3 的溶解度随着 KF 浓度增大而几乎线性的增大, 这是由于生成了弱的配合物。在液态 HF 中, $TlF_3(S) + F^- = TlF_4^-$, 其平衡常数是 1.3×10^{-2} 。

(2) 氯化铊 (III)

把 Cl_2 通入近沸的 $TlCl$ 在少量水中的悬浮液, 形成固态的 $Tl^{I}-Tl^{III}$ 氯化物, 它随后又溶解, 继续通入氯气并在约 $65^\circ C$ 蒸发浓缩, 得到细的无色针状 $TlCl_3 \cdot 4H_2O$, 使用亚硫酸氯能使它脱水变为 $TlCl_3$ (mp. $155^\circ C$)。制备无水 $TlCl_3$ 的一种较简易的方法是往 $TlCl$ 在乙腈的悬浮液中通 Cl_2 。四水合物的 mp. $37^\circ C$, 它在干燥空气中是稳定的且易溶于水 ($86.2g/100g$ 溶液, $17^\circ C$)。近来曾报道过一种制备纯 $TlCl_3$ 的改进方法, 即在密闭的管子里用 $NOCl$ 氯化金属铊、 $TlCl$ 或 Tl_2CO_3 生成配合物 $TlCl_3 \cdot NOCl$, 它在温和条件下分解成为 $TlCl_3$ 和 $NOCl$ 。

$TlCl_3$ 水合物是单斜晶体, 无水的 $TlCl_3$ 属 YCl_3 晶型。当它完美有序时相当于省略 $\frac{2}{3}$ 个阳离子的 $NaCl$ 排布。

预期离析出的 $TlCl_3$ 是具有偶极矩为零的正平面三角形分子, 它在二噁烷中的偶极矩 $\mu = 1.93D$; 在乙醚中为 $2.04D$; 在苯中为 $3.93D$ 。这只能用配合物的形成来解释。具有氧的给予体的配合物是在预料之中, 而在苯中的高偶极矩数值的原因尚不知道。

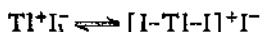
(3) 溴化铊 (III)

溴化铊在室温下不稳定, 但在水溶液中或作为四水合物是容易制得的。把溴加入搅动着的干燥溴化亚铊在乙醇中的悬浮液, 直至所有的固体溶解, 即制得在乙醇中(或其他惰性溶剂中)苍黄色的 $TlBr_3$ 溶液。假如反应在水中进行或在 $30^\circ C$ 浓缩溶液中可制得长的黄色针状的 $TlBr_3 \cdot 4H_2O$ 。它易溶于水。在真空中大约 $18^\circ C$ 或在空气中大约 $30^\circ C$ 发生分解, 形成“二溴化物” $Tl[TlBr_4]$ 、水和溴。

它易与如卤离子配体反应也能和具有给体氮和氧的分子反应。

(4) 碘化铊 (III)

室温时不存在固态的或在溶液中自由的碘化铊。有人认为“碘化铊 (III)” TlI_3 是过碘化铊 (I):



TlI_3 易丢失 I_2 ，它能溶于 C_2H_5Br 和 $C_6H_5NO_2$ 中。

电动势和溶解度测定表明，在碘离子较广的浓度范围内 Tl^{3+} 被 I^- 还原为 Tl^+ 。在高的碘离子浓度情况下形成配合物 TlI_4^- ；稳定常数 $\beta_4 = (4.6 \pm 1) \times 10^{35}$ 。形成配合物的趋势比氯化物和溴化物体系更强。

(5) 铊 (III) 的混合卤化物

1) 二氯氟化铊 ($TlFCl_2 \cdot 3H_2O$)

Cl_2 通入 TlF 在氢氟酸中的溶液可制备二氯氟化铊。在 30—40℃ 时进行反应直至开始形成白色晶体并又溶解。降低温度再在氯气气流中蒸发溶液可得到二氯氟化物的晶体，在干燥器里用五氧化二磷干燥之。减压下使其脱水成为白色晶状粉末的无水 $TlFCl_2$ ，它易吸湿和溶于无水乙醇中。

2) 二溴氟化铊 ($TlFBr_2$)

采用制备二氯氟化物的方法制备 $TlFBr_2$ 。它被水分解但吸湿性比 $TlFCl_2$ 较小，在真空中稳定。混合的氯溴化物可能是组份卤化物的混合物。

现已制得混合卤素的四卤铊 (III) 酸盐离子 $[TlX_4Y_{4-n}]^-$ 的盐，这里 X 或 Y = Cl, Br 或 I。化合物 $Tl_4Cl_2Br_2$ ， $Tl_4Cl_3Br_3$ 和 $Tl_4Cl_4Br_4$ 可能是六卤铊 (III) 酸的铊 (I) 盐。

(6) 氧卤化铊 (III) 和氧族卤化铊 (III)

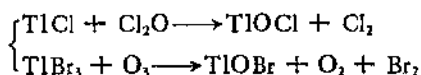
1) 氧卤化物 ($TlOF$, $TlOCl$, $TlOI$)

1909 年 Geweche 发现在 40% HF 中的棕色氢氧化铊悬浮体在铂坩埚中经缓慢加热变为橄榄绿色的固体。把它放在浓 H_2SO_4 的上方脱水得到产物 $TlOF$ 。它的显著的易脱水性暗示这

种产物可能是碱式氟化物(例如 $\text{TlF}(\text{OH})_2$) 而不是真正的氧氟化物。

因为铊(III) 化合物在升高温度时倾向于分解, 所以制备氧卤化物的最好方法是在相当低的温度下并选用强氧化剂。

TlCl 与 Cl_2O 在 4°C 长时间反应可合成氧氯化铊。 TlBr_3 与臭氧反应可制得氧溴化铊。 TlOBr 在 180°C 分解产生 Tl_2O 、 O_2 和 Br_2 。但没有关于氧碘化铊的报道。



2) 氧族卤化物

铊(I) 卤化物与 S 或 Se 在密闭管中于 180°C 加热 30 小时进行反应, 能制得氧族卤化物 TlChX ($\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。最后用区熔法提纯。它们不溶于水和有机溶剂, 遇碱和热的氧化性的酸发生分解。

4.10.3 含卤素配体的配合物

从第 4.5 节的标准电极电位已经知道在水溶液中 Tl^+ 远比 Tl^{3+} 稳定, $\text{Tl}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Tl}^+ \quad E^\circ = +1.25\text{V}$ ($E_f = +0.77, 1\text{M HCl}$; $+1.26, 1\text{M HClO}_4$)。 Tl^+ 离子对 pH 值不敏感而 Tl^{3+} 则即使在 $\text{pH}1.0-2.5$ 时也很易水解为 $\text{Tl}(\text{OH})^{2+}$ 和胶状氧化物, 还原电位明显地依赖于溶液的 pH 值和配位阴离子的浓度。从上面 1M HCl 的电位可以看出, Cl^- 对 Tl^{3+} 的配位比对 Tl^+ 更强, 因此它的还原电位下降。

(1) 铊(I) 卤化物配合物

在含有高浓度卤离子的溶液中明显地有卤化铊(I) 的配位阴离子形成, 配位数很少超过 4。在二甲亚砜作为溶剂时, TlX 中小于 1% 的 Tl 能形成各种配位阳离子和配位阴离子, 但也有大量的离子对存在, 这些配位离子的稳定常数列于表 8.26 中。

通过对铊(I) 卤化物的溶解度测定和发光光谱的研究, 在含氯化物和溴化物的水溶液中已检出了 TlX , TlX_2^- 和 TlX_3^{2-} 等。

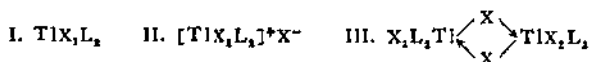
表 5.26 卤化铊 (I) 的配位阳离子和配位阴离子的稳定常数

配合物	稳定常数	配合物	稳定常数
Tl_2Cl^+	1000	$TlCl$	180
Tl_2Br^+	370	$TlCl_2^-$	2300
Tl_3I^{2+}	9	$TlCl_3^{2-}$	1460
Tl_3I^{2+}	74	$TlBr$	300
		$TlBr_2^-$	1000
		$TlBr_3^{2-}$	800
		TlI	73
		TlI_2^-	180
		TlI_3^-	230

用 Tl^+ 活化的碱金属卤化物能产生黄光,这是由于生成了卤阴离子,这类晶体磷光体已被用作闪烁辐射的检测器。

(2) 铊 (III) 卤化物配合物

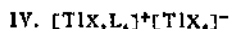
在三卤化铊配合物中,给予体可以是阴离子(由一种卤离子产生四卤、五卤或六卤的铊酸盐 (III)) 或中性分子(通常是具有氧或氮给体原子的有机分子)。含有机配体的三卤化铊配合物具有广泛的化学计量范围,但是配体分子的数目和配体的空间要求之间并不存在确定的相互关系,然而,中性的单齿配体 L 几乎都形成 TlX_3L_n 。这样的配合物有五种可能结构:



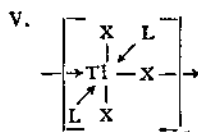
5-配位单体

4-配位离子单体

6-配位二聚物



配位离子二聚体



6-配位无限长的链

关于铊 (III) 的 4-和 6-配位的配合物研究现在已有不少报道,而关于 Tl^{3+} 的 5-配位的配合物研究近代也有一些专论。大多数铊 (III) 配合物可以在极性溶剂中采用经典的方法制备。在水溶液中由配体与卤化铊 (III) 直接作用可制得许多配合物。它

们的振动光谱已有详细的研究。表 8.27 列出了铊配合物中 Tl-X 的振动频率。

表 8.27 铊配合物中 Tl-X 的振动频率

配合物类型	$\nu(\text{Tl-X})$ 频率或范围 (cm^{-1})			
	L	X = Cl	X = Br	X = I
TlX_4^-		262, 280(R) 294 192, 264(R) 230	153, 161(R) 190, 195	
TlX_3L TlX_2L_2	Py (CH_3) ₂ SO Py $\frac{1}{2}(\text{bipy})$ $\frac{1}{2}(\text{phen})$	298, 309 293, 314(R) 224, 253, 268 247, 256, 272, 281 223, 230, 243, 272 292 231, 249, 279, 290 295 234, 246, 257, 267 292 249, 258, 272, 292 296, 299		136, 155, 168, 176
TlX_2L_2	$\gamma\text{-pic}$ $\frac{1}{3}(\text{terpy})$ $\frac{1}{2}(\text{pyrazine})$	235, 255 248, 285 229, 274, 290		
TlX_4L_2^+	$\frac{1}{3}(\text{terpy})$	270, 277, 308, 318		138, 150, 186
TlX_4L_2^-	$\frac{1}{2}(\text{bipy})$ $\frac{1}{2}(\text{phen})$	212, 235, 267 224, 236, 265	<200	

在 TlCl_3 的水溶液中有配合物 TlCl_4^+ 、 TlCl_3^+ 和 TlCl_2^+ (除 TlCl_3 外)存在,表 8.28 列出了它们的 Raman 光谱,这些是属于最

表 8.28 在水溶液中生成的铊(III)的各种氯配合物的拉曼光谱参数¹⁾

种 类	峰频率 (cm ⁻¹)	半高峰宽 (cm ⁻¹)	极化 ²⁾	相对强度
Tl ³⁺ (aq)	445—455	—	—	—
TlCl ²⁺	327	64	p	2.5
TlCl ₂ ⁺	320	62	p	6.1
TlCl ₃	313	43	p	10.0
TlCl ₄ ⁻	305	25	p	17.6
	81	48	dp	9.2
TlCl ₅ ²⁻	273	43	p	15.2

1) T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* 4(1965) 731;

2) p, 极化, dp, 去极化.

稳定的金属与氯配体的配合物, 例如 TlCl²⁺ 的标准生成自由能是 42.68 kJ/mol (TlBr²⁺ 54.39 kJ/mol)。已制得固态配合物 TlCl²⁺, TlCl₂⁺, TlCl₃ 和 TlCl₄⁻ (通常还有含 O、N 或 P 的给予体)。TlCl₃ 与螯合配体生成含有八面体的铊的多聚体配合物。已知还有混合卤化物的配合物, 其中 Cl 能部分地被 Br 或 I 所取代。例如已制得一系列 Et₃N · TlX₃ 类型的四卤铊酸盐 (X=Cl, Br 和 I) 并可利用 X 射线粉末照相和各类光谱进行检定。

人们现已制备了如 Cs₃Tl₂Cl₇ 和 K₃Tl₂Br₇ 等多核配合物; 阴离子是由具有一个共用面的两个 TlX₄ 八面体组成。这样的氯桥也说明了其他含氯配合物如 TlCl₃ · py₃ 的多聚作用。

1) 4-配位的配合物

为数众多的四氯铊(III)酸盐(包括 Tl(I) 盐如 Tl⁺[Tl^{III}Cl₄]) 是母体酸 HTlCl₄ 的衍生物。用干燥的氯气作用于水合的 TlCl₃ 可制得液态的水合酸 HTlCl₄ · 3H₂O。脱水即成为长针状的固体水合酸。它在潮湿的空气中易吸水。

在极性的有机溶剂中易制得季铵或季锗四氯铊酸盐, 例如 TlCl₃ 的乙腈溶液与适当的卤化四乙铵(反应物按 1:1 摩尔比) 形成 Et₄N · TlCl₃X (X=Cl, Br, I)。产物经蒸发后便结晶析出。[TlX₄]⁻ 离子 (X=Cl, Br 或 I) 在它们的盐中是四面体结构。混

合型 $[\text{TlX}_4\text{Y}_2]^-$ ($\text{X}=\text{Cl}$, $\text{Y}=\text{Br}$, I 和 $\text{X}=\text{Br}$, $\text{Y}=\text{I}$) 的电子吸收光谱证明它们也是四面体结构。

配合物 $\text{MTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{NH}_4, \text{K}$ 或 Rb) 和 CsTlBr_4 属同晶型, 为对称 O_h 立方体, 单胞含有 24 个分子。这些盐从两种溴化物的溶液中结晶析出。例如, 浓的 RbBr 溶液与三溴化铊溶液作用可沉淀出铊的四溴铊酸盐 $\text{Rb}[\text{TlBr}_4]$ 。振动光谱证明这些化合物含有四面体的 $[\text{TlBr}_4]^-$ 离子。

当有大的正一价阳离子如 R_4N^+ 或 R_4As^+ 存在时, 容易得到固态的四碘铊酸盐配合物, 例如用 NaI 可将 TlCl_3 转化成 TlI_3 , 然后用三苯基甲基钾碘化物使 $[\text{Ph}_3(\text{Me})\text{As}]^+[\text{TlI}_4]^-$ 沉淀析出。

2) 5-配位的配合物

现已制备了一些五氯铊 (III) 酸盐。例如, 把过量的 EtNCl 加到 TlCl_3 的乙腈溶液 (3:1 摩尔比) 中, 然后蒸发浓缩即可制得白色的 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{TlCl}_5$ 晶体 ($250-255^\circ\text{C}$ 分解)。

人们也已制得具有氧给体原子 (例如 Me_2SO , Ph_3PO) 和氮给体原子 (例如 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 邻-二氮杂菲) 的配合物, 但明确的五配位的例子不多。然而, $\text{TlCl}_3(\text{Me}_2\text{SO})_2$ 的全振动分析证实它是三角双锥形反式排布, $\text{TlCl}_3(\text{bipy})$ 可能也是 5-配位的化合物。在固态中化学计量的 TlCl_3Py_2 似乎是卤桥八面体的二聚体, 但在丙酮溶液中是离子 $[\text{TlPy}_4\text{Cl}_2]^+[\text{TlCl}_4]^-$ 化合物。

3) 6-配位的配合物

已知一些六氟铊 (III) 酸盐 (M_3TlF_6 , $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)。如其他六卤铊酸盐一样, 它们含有分隔的八面体 $[\text{TlX}_6]^{3-}$ 离子。

现已制备了许多六氯铊 (III) 酸盐, 但不能肯定它们是否都含有 $[\text{TlCl}_6]^{3-}$ 离子。振动频率 $\nu(\text{Tl}-\text{X})$ 通常是在 $290-224\text{ cm}^{-1}$ 。从含有 Cl^- 离子和两种金属离子成适当比例的水溶液中已得到下面一些六氯铊 (III) 酸盐 $\text{Li}_3\text{TlCl}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{TlCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, K_3TlCl_6 , $\text{Rb}_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$ 和 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{TlCl}_6$ 。例

如, 浓缩 TiCl_3 和 KClO_3 的摩尔比为 1:3 的混合物和过量的浓 HCl , 直至析出 $\text{K}_3\text{TiCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 在减压下, 约加热至 60°C , 脱水生成无水盐. 从 K_3TiCl_6 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ 水溶液中可制得 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{TiCl}_6]$. 每摩尔的 TiCl_3 与少于 3 摩尔的碱金属氯化物反应可得到钾、铷和铯的水合五氯铊(III)酸盐 ($\text{M}_2[\text{TiCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$).

4.11 氧化物和氢氧化物

4.11.1 氧化物

铊有四种氧化物, 黑色的 Ti_2O_3 , 棕黑色的 Ti_2O_5 , 黑色的 Ti_4O_7 和棕紫色的过氧化物 TiO_2 .

(1) 氧化铊 (I) (Ti_2O_3)

隔绝空气加热氢氧化铊 (100°C) 或碳酸盐 (370°C) 即可得到 Ti_2O_3 . 在氮气中把碳酸盐在 700°C 时加热能形成晶状的 Ti_2O_3 . 在颗粒状的铊上面通入空气和水蒸汽也可制得 Ti_2O_3 .

Ti_2O_3 的一些物理常数见表 8.29.

Ti_2O_3 具有吸湿性, 与水反应能生成 TiOH . 与酸作用生成盐, 与醇作用生成醇盐. 自然界中存在有 KTiO 和 RbTiO 两种混合氧化物. Ti_2O_3 可以任何比例溶于熔融的 B_2O_3 中 (1200°C). 从 Ti_2O_3 和 Ga_2O_3 (560°C , 72 小时) 可制得 TiGaO_3 . 用类似方法可制备 TiAlO_3 .

(2) 氧化铊 (III) (Ti_2O_5)

制备 Ti_2O_5 的方法有多种, 如把过氧化氢加入碱性的铊 (I) 溶液中可制得 Ti_2O_5 . 最使人满意的方法是用 Cl_2 或 Br_2 氧化 TiNO_3 溶液, 再用碱使棕色的水合氧化铊 (III) (约 $\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$) 沉淀, 经脱水干燥得到 Ti_2O_5 . Ti_2O_5 热分解为 Ti_2O_3 和 O_2 , 反应是可逆的, 在 1000K 的反应焓变是 251kJ/mol .



在表 8.27 中给出了黑色无定形 Ti_2O_5 的物理性质. Ti_2O_5 通

表 8.29 Tl_2O 和 Tl_2O_3 的物理性质

	Tl_2O	Tl_2O_3
晶体结构	菱形 $a = 12.73 \text{ \AA}$, $\alpha = 15^\circ 45'$, $Z = 2$ $d(Tl-O) = 2.19 \pm 0.005 \text{ \AA}$	Mn_2O_3 型 (D_{3h}) 每单胞 16 摩尔 $a = 10.54 \text{ \AA}$, $d_{Tl-O}(\text{平均}) = 2.26 \text{ \AA}$
密度	10.36	10.038(0°C)
熔点	$596 \pm 3^\circ\text{C}$ $354 \pm 2^\circ\text{C}$ 发生多晶转变	$716 \pm 2^\circ\text{C}$ (1 大气压的 O_2)
沸点	1080°C	1169°C
ΔH_f (kJ/mol)	-169.0 ± 5.8	-394.6 ± 3.3 (298K)
$\Delta H_{原子化}$ (kJ/mol)	611 (原子化)	
$\Delta H_{熔化}$ (kJ/mol)		14.6 ± 4
$\Delta H_{气态}$ (kJ/mol)	5.0	376(1000K)
电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		约 10^{-4}

常取 $C-M_2O_3$ 结构(其中金属配位成二个扭变的共边八面体,氧则为正四面体配位),但在 $500-600^\circ\text{C}$ 和 65kbar 压力下形成具有刚玉结构的美丽的黑色晶体.它不溶于水而溶于硝酸、醋酸和草酸中并生成盐. Tl_2O_3 与 $AlCl_3$ (24 小时, 300°C)和 S_2Cl_2 (475°C) 反应可分别生成 $TlCl$ 和 $Tl_3[TlCl_6]$. 含有 Tl^{III} 的一些三元氧化物描述如下.

(3) 铊(I)-铊(III)的混合氧化物 (Tl_4O_3)

在惰性气氛中加热 3:1 摩尔比的 Tl_2CO_3 和 Tl_2O_3 的混合物在 450°C 维持 18 小时,可制得混合氧化物 ($3Tl_2O \cdot Tl_2O_3$). X 射线衍射研究指出具有晶格参数 $a = 7.62$, $b = 3.47$, $c = 10.89 \text{ \AA}$, $\beta = 109.4^\circ$ 的单斜对称(空间群为 C_{2h}^2 或 C_2^2) 结构,每单位晶胞有两个 Tl_4O_3 化学式单位. 此化合物受光照时, 0.5mm 长

针状晶体的导电性增大约 10% 以上。当光照停止后导电性立即回复至原有的数值。

(4) 过氧化铌 (TiO_2)

在 20℃ 时用两个铂电极 (电压 3—4V, 电流密度 15—20A/dm²) 电解硫酸铌 (I) 和少量草酸的水溶液可制得 TiO_2 。从阴极取出棕紫色的 TiO_2 ，用水和乙醇洗涤，然后在真空中加热至 130℃ 干燥之。

TiO_2 不溶于水、碱和大多数稀酸。与稀盐酸和浓 H_2SO_4 作用能放出氧气。

4.11.2 氢氧化物

仅仅在没有氧气和二氧化碳存在的情况下，化学计量的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 Ti_2SO_4 作用可制得 TiOH 的水溶液。还原氧化铌的水合物也能获得 TiOH 水溶液。 TiOH 溶液可作为制备其他铌 (I) 化合物的原料，但不适用于制备游离的 TiOH 固体。在氧气存在下从金属铌和乙醇能制得固态的 TiOH 。表 8.30 中列出了 TiOH 在水中的溶解度。

表 8.30 TiOH 在水中的溶解度

温度(℃)	0	18.5	29	32.1	40	54.1	78.5	99.2
溶解度 (g/l)	25.4	34.3	39.8	41.1	49.5	65.0	103.3	148.2

TiOH 是淡黄色的针状晶体，室温时在空气中或在真空中变暗，受热分解为 Ti_2O 和 H_2O 。25℃ 的生成焓是 -238.9kJ/mol。 TiOH 溶液的拉曼光谱显示出它是离子化合物，电解时沉积出铌。

固体 TiOH 和它的水溶液易吸收氧气和二氧化碳。 TiOH 溶液呈强碱性，冷时能缓慢地与玻璃作用。

往铌 (III) 盐的水溶液中加入强碱只生成氧化物 Ti_2O_3 ，显然不存在 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ ，但是 $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 和 $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 可能存在于水中。

4.11.3 铊酸盐

铊(I)酸盐可看成是二元氧化物,将 M_2O ($M = K, Rb$) 和 Tl_2O 混合,加热至 $\sim 550^\circ C$ 可制得红色单斜晶体的 $KTlO$ 和 $RbTlO$ 。偏铊(III)酸盐 $MTlO_2$ ($M = \text{碱金属}$)也可用同样方法制备,它们具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构。正铊(III)酸盐只得到一种,是橙黄色的 Li_3TlO_3 ,它的制备需要在较高温度($800^\circ C$)加热摩尔比为 3:1 的 Li_2O 和 Tl_2O_3 。

其他多铊(III)酸盐有 $M_4Tl_2O_5$ 、 $M_7Tl_4O_7$ 和 $M_4Tl_4O_{11}$ ($M = Ag, Tl(I)$),将 Ag_2SO_4 或 Tl_2SO_4 溶液加至含有 50% 过量 $NaOH$ 的 Tl_2O_3 溶液中,析出的沉淀就是上述多铊(III)酸盐。曾报道过有 $Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba$ 和 Fe 盐,但它们是否都是真的多铊(III)酸盐,是值得怀疑的。

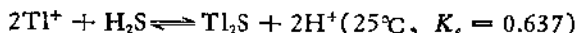
4.12 硫化物、硒化物和碲化物

4.12.1 硫化物

在铊-硫体系中,已被确认的硫化物有 Tl_2S 、 Tl_4S_3 、 TlS 、 TlS_2 和 Tl_2S_3 。铊(I)硫化物 Tl_2S 和混合硫化物 $TlS(Tl^+[Tl^{3+}S_2]^-)$ 是两种特征已很清楚的铊的硫化物。没有简单的硫化铊(III) Tl_2S_3 。结晶学的研究也证实了多硫化物 TlS_2 和混合氧化态硫化物 Tl_4S_3 的存在。从多硫化铵和铊盐制得了多硫化物 Tl_2S_3 ,它有红色和黑色两种形态。此外已报道过的硫化物还有 Tl_2S 和 Tl_4S_7 。

(1) 硫化铊(I) (Tl_2S)

H_2S 能从碱性亚铊盐溶液中沉淀出黑色的硫化铊(I):



Tl_2S 能溶于稀的矿酸中,但不溶于硫化铵。把组分元素混合并加热熔化也可形成硫化亚铊。如用干燥 H_2S 与乙醇中 $Tl(OEt)$ 反应能得到很细的活性很大的不含氧 Tl_2S 。电导测定表明熔融态的 Tl_2S 具有相当程度的离子性。

表 8.31 Ti_2S 的物理性质

密度 (g/cm^3)	8.39
熔点	448.5°C
熔化热 (kJ/mol)	12.6
$\Delta H_f^\circ(25^\circ\text{C})(\text{kJ}/\text{mol})$	-97.1
$\Delta G_f^\circ(25^\circ\text{C})(\text{kJ}/\text{mol})$	-93.68 $\pm$ 0.50
磁化率	-99.54 $\times 10^{-6}$
导电性 (s/cm)	
熔点时	1.75
771°C	33.8
溶解度 ($\text{g}/\text{l}, 20^\circ\text{C}$)	
水中	0.215
0.02 MH_2SO_4 中	1.451

Ti_2S 的层状结构类似于 PbI_2 , 仅有微小偏离。

在空气中 Ti_2S 易被氧化生成 Ti_2O 和 $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Ti_2O 又氧化为 Ti_2O_3 。65°C 时 Ti_2S 能被氢气缓慢地还原为 Ti 和 H_2S 。在乙醇中与溴或碘反应生成 Ti_2SBr_4 或 Ti_2SI_4 。现已制得复合物 $\text{PbS} \cdot \text{Ti}_2\text{S}$ 。有几种硫代酸的 Ti^{I} 盐也已制得, 例如 $\text{Ti}_3\text{M}'\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$)。

加热 Ti_2S 与 Se 和 Te 的混合物可生成铊 (III) 的衍生物 Ti_2SSe_2 和 Ti_2STe_2 。用上述方法, 可从 Ti_2Se 制得 Ti_2SeS_2 和 Ti_2SeTe_2 。

(2) 硫化铊 (I, III)

在抽空的 Pyrex 玻璃管中加热等摩尔的纯铊和重蒸馏过的硫可制得混合氧化态的硫化物 $\text{Ti}^{\text{I}}[\text{Ti}^{\text{III}}\text{S}_2]$ 。 TiS 和 TeSe 的晶体结构表明有两种不同氧化态的铊原子存在因而支持了铊 (I)-铊 (III) 硫化物的化学式。对它的化学性质的研究现尚未开展。

在密闭管中熔化组分硫化物可得到混合硫化物 (例如 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{S}_2$)。

$\text{Ti}-\text{S}$ 相图指出没有二元硫化铊 (III) Ti_2S_3 存在的迹象。在水溶液中 Ti^{3+} 和 S^{2-} 是不相容的。假如用硫化氢处理铊 (III)

盐溶液能立即沉淀出 $\text{Tl}_2\text{S-S}$ 混合物。

4.12.2 硒化物和碲化物

对 Tl-Se 和 Tl-Te 体系的研究表明可生成下列化合物： Tl_3Se_3 , Tl_2Se , Tl_4Se_3 , Tl_3Te_3 , Tl_2Te , TlTe 和 Tl_4Te_3 。在密闭管中,将组分元素混合,加热至约 400°C 可制备此类化合物。因为它们有令人感兴趣的并有潜在的用途,因此对它们的物理性质,尤其是电学性质已有详细的报道。 Tl_2Se 半导体薄膜能用于整流器部件中。

硒化铊(I) 具有四面体的结构,在晶胞中有十个分子 ($a_0 = 8.54 \text{ \AA}$, $c_0 = 12.71 \text{ \AA}$)。 Tl_2Te 的导电性随温度升高而增大,达到熔点时明显升高。这是因为在熔融状态,共价键形成一种链状结构,这些链的末端是电流的载体。熔融的 Tl_2Se 和 Tl_2Te 是半导体。许多工作者研究过液态半导体材料的电学性质 (Jobbe 和 Regel 的评论中包括直至 1960 年出版的大多数论著),但大多数注意力集中于含硒和碲的体系。部分工作者研究过 Tl-Se 或 Tl-Te 熔融体系,两个体系都显示出在相应于 Tl_2Se 和 Tl_2Te 的组成时电导为极小值。在该组成处绝对温差电势率能改变它的符号。用电子散射模型可解释这些结果。

Tl_2Se 与卤素反应能生成 Tl_2SeCl_4 、 Tl_2SeBr_4 和 Tl_2TeI_4 。

TlSe 的结构表明它的化学式为 $\text{Tl}^{\text{I}}[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Se}_2]$ 。铊原子有两种氧化态。其中一组按四面体型式被四个硒原子包围,另一组则有八个邻近的硒原子。前者通过硒原子形成四面体的链共用对面的棱而联结在一起,而后者处于链之间的八配位之中。



Tl 原子和它的八个相邻的 Se 原子之间的距离为 $3.42 \text{ \AA}$, 与在链中的 Tl-Se 原子间距离为 $2.68 \text{ \AA}$, 根据这一结果,人们提出了作为多聚阴离子 $(\text{Tl}^{\text{III}}\text{Se}_2)^{2-}$ 的亚铊盐的化学式是 $\{\text{Tl}^{\text{I}}[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Se}_2]\}_n$ 。

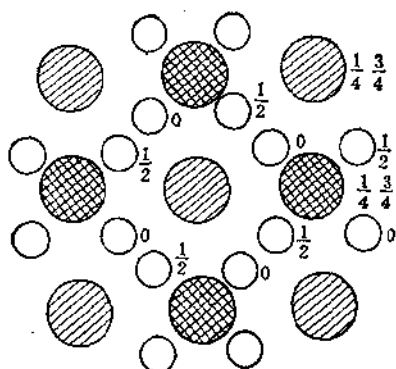


图 8.12 投影到底平面上的 TlSe 晶胞
大圆画网纹的为 Tl(I) ; 大圆画平行
线的为 Tl(III) ; 小圆为 Se 。

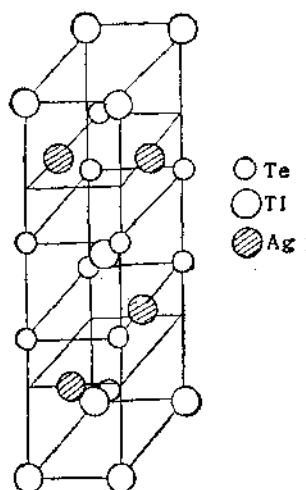
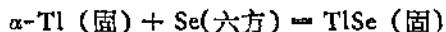


图 8.13 AgTiTe_2 的四方状态结构

人们已制得的三元化合物 MTlX ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)、 CuTlSe 和 AgTlSe 具有立方晶格。人们也曾制得几种其他铊 (I) 的复盐硒化物, 例如 $\text{Tl}^{\text{I}}(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Se}_2)$ 。

固态 TlSe 是一种半导体而且具有光电导性。下列反应的 ΔG 随温度而变化。



TlSe 的熔化热和升华热分别是 19.66 和 128.9 kJ/mol 。

TlTe 的结构比 TlS 或 TlSe 的结构复杂。它是 W_2Si_3 结构的取代物变体, 晶体的空间群 $I4/mcm$, $a = 12.95 \text{ \AA}$, $c = 6.18 \text{ \AA}$ 。链长是 $\text{Tl-Tl} = 3.52$ 和 $3.72 \text{ \AA}$, $\text{Tl-Te} = 3.42$ 和 $3.56 \text{ \AA}$ 以及 $\text{Te-Te} = 3.09$ 和 $3.38 \text{ \AA}$ 。

对于 Tl_2Se_3 化合物的存在人们曾有一些争论, 但是 Tl_2Te_3 则已确证。并已确定了 Tl_2Te_3 和 Tl_3Te_3 的晶体结构。后者是具

有 Tl-Te 和 Tl-Tl 二种相互作用的层状结构。 Tl_2Te 是一种半导体,人们已详细地研究过它的电学性质。

熔化组成元素可制得一些三元的铊(III)的硒化物和碲化物(例如 CuTlX_2 和 AgTlX_2 , $\text{X} = \text{Se}$ 或 Te)。 CuTlSe_2 属黄铜矿结构。 AgTlTe_2 属四方晶格,其中每个 Ag 原子位于 Te 原子组成的四面体的中心, Te 原子位于由四个 Tl 和二个 Ag 原子组成的不规则三角柱的中心, Tl 原子位于由 Te 原子构成的立方体的中心($\text{Tl-Te} = 3.42 \text{ \AA}$) 见图 8.13。

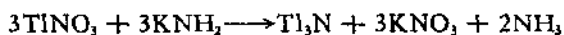
AgTlSe_2 的结构是由 Ag 和 Tl 原子组成的平面三角形网,而六个 Se 原子构成的环位于离这些平面较远的空间(Tl-Se 距离为 3.11, 3.20, 3.77 和 $3.84 \text{ \AA}$)。

4.13 氮化物、磷化物、砷化物和锑化物

铊(I)形成氮化物 Tl_3N 和叠氮化物 TlN_3 。虽然有混合氧化态的叠氮化物 $\text{Tl}[\text{Tl}^{\text{III}}(\text{N}_3)_2]$ 存在,但是铊(III)既不形成氮化物也不形成叠氮化物。虽然文献中曾提到两种磷化物 TlP_3 和 Tl_3P ,但是两者都没有得到令人满意的鉴定结果。有一种多磷化物 TlP_5 ,它是从 Tl 和 P 在 $700-800^\circ\text{C}$ 加热制得。铊与砷、锑和铋则形成合金。前面曾描述过金属间的化合物 Tl_3Sb 和 Tl_3Sb_2 。

(1) 氮化铊(I)(Tl_3N)

将等摩尔比的 TlNO_3 和 KNH_2 分别溶在液态氨中,一经反应便析出黑色 Tl_3N 沉淀。



人们试图用氨和 TlF 、 Tl_2O 或金属铊的反应来制备 Tl_3N ,但都未成功。

像某些其他重金属氮化物一样(例如 Hg_3N_2), Tl_3N 具有爆炸性,它对含质子的试剂的活性影响很大。受震动、受热或与水或稀酸作用都会发生爆炸。

Ti_3N 可溶于 TiNO_3 的水溶液和 KNH_2 的液氨溶液中 (产物不知道)。它的化学行为人们尚未研究过。

(2) 叠氮化铌 (I) (TiN_3)

把叠氮离子 (例如 NaN_3) 加到铌 (I) 盐 (例如 TiOAc) 的乙醇溶液中便沉淀出粉状叠氮化亚铌。在水中进行重结晶能获得黄色大颗粒晶体, 然后用乙醇洗涤, 在 50°C 干燥之。

虽然 TiN_3 含有更多的氮, 但是它比氮化物不易爆炸分解。当叠氮基与金属的化学键变成共价键占优势时, 叠氮化物的性质将发生变化, 令人感兴趣的是: NaN_3 、 RbN_3 和 TiN_3 属于同晶型。然而, 在 TiN_3 中反常短的 Ti-N 距离和随方向而变化的折射率都指出 TiN_3 与纯粹的离子化合物有一定程度的不同。在 291°C 或 29°C , 6.65Kbar 压力的情况下, 固态的 TiN_3 能发生形态转变, 成为无扭变的 CsCl 结构。当温度接近于熔点 (335°C) 时, 固态的 TiN_3 将慢慢地分解, 而到液态时能很快分解且发生爆炸。固体的分解开始于表面, 继续进行则在晶体所取的方向。这或许是与晶格的层状结构有关。在真空中低于熔点时 TiN_3 升华, 370°C 时分解, 430°C 爆炸。 TiN_3 与卤素反应产生 TiN_3X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{或 I}$)。

TiN_3 的生成热 $\Delta H = +233.5\text{kJ/mol}$, 晶胞常数 $a_0 = 6.23$, $c_0 = 7.37\text{\AA}$, 晶格能为 684.1kJ/mol 。对它的导电性, 红外光谱, 可见吸收光谱, 光电导性和在溶液中离子的活度人们都已有研究。

(3) Ti_2N_3

在干燥器中, 0°C 时, $\text{Ti}(\text{OH})_3$ 在氨溶液中可析出黄色针状的 $(\text{TiN}_3)_2$ 。它可能是混合的铌 (I)-铌 (III) 化合物 $\text{Ti}^+[\text{Ti}^{3+}(\text{N}_3)_4]^-$ 。受震动或经磨擦或受热都将导致爆炸。人们曾用电势测量研究过 Ti^{3+} -叠氮基配合物。 $\text{Ti}^{3+}-\text{N}^-$ 和 $\text{Ti}^{3+}-\text{N}_3^--\text{Cl}^-$ 的水溶液混合物的比色研究指出, 在溶液巾存在着 $[\text{Ti}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ti}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]^{3-}$ 和 $[\text{Ti}(\text{N}_3)_2\text{Cl}_4]^{3-}$ 。

现已制得两种三元氮化物 Ti_3TiN 和 Zr_2TiN , 前者具有

Ti₃TiC 结构,后者具有 Ti₂TiC 结构。

4.14 碳化物和硅化物

从未曾报道过碳化物和硅化物的存在。铌以可以忽略的程度溶于碳。液态铌和液态的硅同样是不可混合的。但是,有许多稳定的固态三元碳化物, Ti₃TiC, Y₃TiCx, Ce₃TiCx, Pr₃TiC, Nd₃TiC 和 Dy₃TiC, 它们具有钙钛矿结构(在表 8.30 列出)。这些碳化物具有面心立方晶形,铌原子位于立方体的顶角,而过渡金属原子在六个面的中心并形成围绕立方体中心位置上的碳原子的八面体。另一类三元碳化物 Ti₂TiC、Zr₂TiC 和 Hf₂TiC 具有 Cr₂AlC (H-相)的结构,其中碳原子也被过渡金属以八面体的形式围绕着(在表 8.32 列出)。

表 8.32 铌的三元碳化物

钙钛矿结构		Cr ₂ AlC(H-相)结构		
化合物	a(Å)	化合物	a(Å)	c(Å)
Ti ₃ TiC	4.209	Ti ₂ TiC	3.158	13.98
Y ₃ TiCx	4.389	Zr ₂ TiC	3.36	14.79
Ce ₃ TiCx	5.096	Hf ₂ TiC	3.32	14.63
Pr ₃ TiC	5.08			
Nd ₃ TiC	5.042			
Dy ₃ TiC	4.88			

4.15 含氧酸盐

4.15.1 第 VIIA 族含氧酸盐

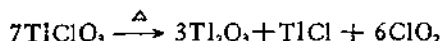
通常用相应的酸和 Ti₂CO₃ 或 TiNO₃ 或 Ti₂SO₄ 的复分解反应制备卤素含氧酸盐 (I) 盐。有铌 (III) 的氯酸盐、溴酸盐、碘酸盐和高氯酸盐;高溴酸盐或许可以制得。但至今没有铌 (III) 的

高碘酸盐。

(1) 氯含氧酸盐

从 TlOH , H_2O_2 和 ClO_2 可制得亚氯酸铊 (I) TlClO_2 , 它在室温时能慢慢分解, 加热则迅速分解。受撞击时发生爆炸。

氯酸铊 (I) 是由 TlOH 与 HClO_3 反应制得的, 它是单分子晶胞的菱形体 ($a = 4.43 \text{ \AA}$, $\alpha = 86^\circ 20'$), 与溴酸盐同晶型, 空间群 C_{3v} , 铊原子在每一个顶角, 一个卤原子在体心, 三个氧原子与在同一轴上的铊原子是等距离的。它的密度为 5.50 g/cm^3 , $\Delta H_f^\circ = -93.7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ = -35.6 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 287.9 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$, TlClO_3 在空气中是稳定的, 受热时发生分解:



在 196°C 时发生爆炸。

把 Tl_2CO_3 溶于高氯酸中或蒸发过量 HClO_4 和 TlNO_3 的溶液可制得 TlClO_4 。高氯酸亚铊与 KClO_4 具有相同结构。核磁共振谱指出高氯酸亚铊是高度离解的, 但较弱的酸和 TlOH 生成的盐在溶液中则形成离子对。

高氯酸亚铊现已成为制备各种铊 (I) 配合物的原料。

将 Tl_2O_3 和 HClO_3 的溶液蒸发, 浓缩可结晶析出四水合氯酸铊 (III)。利用 TlClO_3 和 AgClO_4 之间的复分解反应可制得高氯酸盐 $\text{Tl}(\text{ClO}_4)_3$ 。将 TlClO_4 在高氯酸溶液中经阳极氧化则制得 $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_3$ 。

(2) 溴、碘含氧酸盐

冷却 NaBrO_3 和 Tl_2SO_4 的混合溶液, 可结晶析出溴酸铊 (I) TlBrO_3 , 其热力学数据是: $\Delta H_f^\circ = -136.4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ = -53.14 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 168.6 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$ 。加热至 120°C 以上, TlBrO_3 可分解为 Tl_2O_3 、 Br_2 和 O_2 。溶解度研究表明在水溶液中 TlBrO_3 具有缔合作用。

当混合含有组分离子的水溶液时, 便可沉淀出碘酸铊 (I) TlIO_3 ($18-20^\circ\text{C}$ 在水中的溶解度是 $1.56 \times 10^{-3} \text{ M}$)。热力学数

据是: $\Delta H_f^\circ = -267.36 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ = -191.88 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 176.6 \text{ J/deg}\cdot\text{mol}$. 至今尚未确证 TlIO_3 的存在.

冷却 Tl_2CO_3 在 HBrO_3 中的浓溶液, 可析出白色吸湿性的溴酸铊 (III) $\text{Tl}(\text{BrO}_3)_3$ 晶体.

有多种水合的碘酸铊 (III), 如 $\text{Tl}(\text{IO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tl}(\text{IO}_3)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tl}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.15.2 第 VIA 族含氧酸盐

几乎所有的硫的含氧酸铊 (I) 盐都已被制得. 铊 (III) 能形成硫酸盐、碱式硫酸盐和几种复盐, 铊 (I) 和铊 (III) 类似的亚硒酸盐和硒酸盐, 以及硒代硫酸铊 (I) 也已被制得.

(I) 硫酸铊 (I)

将 TlOH 或 TlNO_3 溶于稀硫酸中可制得 Tl_2SO_4 , 然后可

表 8.33 Tl_2SO_4 的物理性质

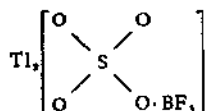
熔点 ($^\circ\text{C}$)	632
生成热 (ΔH_f°) 固态 (kJ/mol , 25°C)	-931.8
水溶液	-898.56
生成自由能 (ΔG_f°) 固态 (kJ/mol , 25°C)	-830.48
水溶液	-809.56
焓 (S°) 固态 ($\text{J/deg}\cdot\text{mol}$, 25°C)	230.5
水溶液	271.1
晶格能 (kJ/mol)	1719
晶体结构	正交的
转化温度(变为六方形的)	$500 \pm 2^\circ\text{C}$
密度 (D_4^{20})	6.765
溶解度 ($\text{gTl}_2\text{SO}_4/100\text{g}$ 溶剂)	
水 (0.2° , 15.6° , 100°C)	2.7, 4.3, 18.5
介电常数 (20°C)	25.5
磁化率 (20°C) (cgs)	-112.6×10^{-6}
折射率	
n_D	1.8704
n_B	1.8778
n_F	1.8964

在水中重结晶、用乙醇洗涤并在 150—170℃ 干燥之。纯的硫酸铊 (I) 可用电解法制备。它主要是离子型的。它的一些物理性质列于表 8.33。

硫酸铊 (I) 属于 D_{2h}^h 空间群, 在它的斜方的单胞中含有四个化学式单位。它与铬酸铊、 β -硫酸钾和 β -硫酸铷是同晶型的, 加热 (500℃, 而 K_2SO_4 为 583℃) 时转化为六方型晶体, 其中或许有硫酸根的定向力障碍。

正如其他硫酸盐一样, 室温时在接近饱和的硫酸铊 (I) 溶液中一部分离子会发生缔合, 但是, 拉曼光谱的频率表明, 至少有一个水分子占据在金属离子和硫酸根离子之间。使用脉冲辐射分析技术, 在 Tl_2SO_4 的水溶液中已证实有 Tl^{2+} 和 Tl_2^+ 离子存在。

在硫酸中 Tl_2SO_4 转化为具有两种多晶体 (针状体, α 和片状体, β) 的酸式盐。和 Na_2SO_4 类似, 硫酸铊 (I) 与 BF_3 能形成 1:1 的加合物 $Tl_2SO_4 \cdot BF_3$, 其中阴离子中的氧原子是作为给予体



Tl_2SO_4 与一价、二价、三价的金属硫酸盐能生成许多复盐。同时也有混合的铊 (I, III) 硫酸盐。在 10% 硫酸中蒸发等摩尔的 Tl_2SO_4 和 $Tl_2(SO_4)_3$ 的混合物可制得 $Tl^I Tl^{III}(SO_4)_2$ 。 Tl_2SO_4 与 SO_3 反应产生焦硫酸盐 $Tl_2S_2O_7$ 。电解 Tl_2SO_4 则产生过二硫酸盐 $Tl_2S_2O_8$ 。

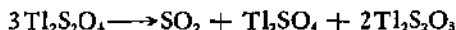
也已制得含卤硫酸盐, 如溴作用于 Tl_2SO_4 的水溶液产生浅黄色化合物 $Tl_2Br_2SO_4$, 按推理它可能是 $Tl^I [Tl^{III}Br_2SO_4]$ 。

(2) 亚硫酸盐和连二亚硫酸盐

混合含有相应离子的水溶液可得到亚硫酸铊 (I), (例如混合 Na_2SO_3 和 Tl_2SO_4 溶液)。它是一种白色的粉末, 密度为 6.42 (19.8℃), 在空气中稳定, 微溶于水 (3.23% Tl_2SO_3)。在强碱性溶液中它与 NO 反应产生二亚硝基亚硫酸盐 $Tl_2(NO)_2SO_3$ 。

把 SO_2 作用于金属铊可制得连二亚硫酸铊 (I) $Tl_2S_2O_4$, 也

可用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 从除去空气的 Tl_2CO_3 水溶液沉淀出 $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 。它是对空气敏感的固体。呈柠檬黄色,受热时分解为硫代硫酸盐:



(3) 硫代硫酸铊(I)和连硫酸铊(I)

通常通过复分解反应制备硫代硫酸盐,例如使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和过量的 TlNO_3 (或 Tl_2SO_4) 反应制备 $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 若 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 过量则产生 $\text{Na}[\text{TlS}_2\text{O}_3]$, 用同样的方法可得到钾盐 $\text{K}[\text{TlS}_2\text{O}_3]$, 乙醇能使 $\text{M}^+[\text{TlS}_2\text{O}_3]$ 成为一水合物沉淀。

通过对水溶液中配合物的研究, Nilsson 证实有下列配位体存在: $[\text{TlS}_2\text{O}_3]^-$ ($\log K_1 = 0.86$), $[\text{Tl}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ($\log K_2 = -0.14$), $[\text{Tl}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$ ($\log K_3 = -0.54$) 和 $[\text{Tl}_m(\text{S}_2\text{O}_3)_{m+2}]^{(m+2)-}$ ($m > 2$)。 TlNO_3 对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的电导滴定也证实了它们的存在。从水溶液中已分离出化合物 $\text{Na}_4[\text{Tl}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Tl}(\text{III})$ 能被硫代硫酸盐还原为 $\text{Tl}(\text{I})$ 。

通过相应的钡盐和铊盐进行复分解反应可制得连二和连三硫酸盐。 $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 在 215°C 以下是稳定的,但 $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 在 20°C 时就慢慢地分解。从 Tl_2O_3 和 $\text{BaS}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 (8:1)$ 可制备连四硫酸盐 $\text{Tl}_2\text{S}_4\text{O}_{10}$ 。

(4) 氨基磺酸铊(I)

可以用复分解反应来制取 TlSO_3NH_2 。如可从钠盐和甲酸亚铊制得 TlSO_3NH_2 。 TlSO_3NH_2 易从水中结晶析出,在 $139-140^\circ\text{C}$ 时熔化,但进一步加热则失氨经由亚氨基二磺酸盐 $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Tl})_2$ 分解为 $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 。

(5) 焦硫酸铊(I)和过硫酸铊(I)

加热 Tl_2SO_4 和 SO_3 可制得焦硫酸铊(I) $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 或 $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ 。电解 Tl_2SO_4 的硫酸溶液或与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 发生复分解反应都可制得过硫酸铊(I) $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 它在空气中很不稳定。易被过硫酸盐氧化。

(6) 硫酸铊(III)

Tl_2O_3 溶于稀硫酸中形成的硫酸铊(III) 能被水分解并以碱

式盐 $\text{Ti}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2$ 沉淀析出。它是含有 TiO_6 八面体的链状结构。

Ti_2O_3 在 45—50% 硫酸的溶液中能结晶析出酸式盐 $\text{TiH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。220℃ 时它分解为中性硫酸盐 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 。 Ti^{3+} 的硫酸基配合物比 Ti^+ 的稳定。

(7) 铈与硒的含氧酸盐

从 Ti_2CO_3 和相应的酸能制得中性和酸性的铈 (I) 的亚硒酸盐和硒酸盐。 Ti_2SeO_5 能微溶于水, 它和 $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 一样为正交晶体, 高于 630℃ 时亚硒酸盐能分解并放出 O_2 , 它能形成许多复盐。 硒代硫酸铈 (I) 和硒酸铈 (III) 在制备和性质方面分别与相应的硫代硫酸盐和硫酸盐相类似。

4.15.3 第 VA 族含氧酸盐

(1) 氮的含氧酸盐

铈 (I) 和铈 (III) 都能形成亚硝酸盐、硝酸盐和连二次硝酸铈 (I) $\text{Ti}_2\text{N}_2\text{O}_4$ 。

1) 亚硝酸铈 (I) 和连二次硝酸铈 (I)

在减压下约 40℃ 时蒸发 $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ (1:1) 的水溶液可析出黄色的 TiNO_2 。 TiNO_2 在水中的溶解度为: 0℃, 15.1%; 20℃, 28.7%; 50℃, 55.1% 和 110℃, 97.4%。 它的结构是 CsCl 型且主要是离子型化合物。 导电性测定表明其离解常数 $K = 0.16$ 。 对热的稳定性不如 KNO_2 。 大约在高于 120℃ 时它能从大气中吸收氧气, 高于熔点 (182℃) 时则分解:



从亚硝酸铈和亚硝酸盐 (Li , Ca , Sr , Ba , Cd , Hg , La , Ce , Pr 或 Nd 盐等) 的混合溶液可结晶析出复盐。 在具有配位阴离子的盐中如过渡金属的亚硝基配合物中, 铈能取代碱金属。

通过铈 (I) 盐和连二次硝酸钠的复分解反应可得到连二次硝酸铈 (I) $\text{Ti}_2\text{N}_2\text{O}_4$ 。

2) 硝酸铈 (I)

金属铊或 Tl_2CO_3 溶于稀硝酸,然后蒸发、浓缩、结晶、在水中重结晶,或通过 Tl_2SO_4 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的复分解反应都能制得 TlNO_3 。它是白色多晶型,约 300°C 以下是稳定的。在真空中 $800\text{--}900^\circ\text{C}$ 时它分解生成纯的 Tl_2O 、 NO 和 NO_2 。固态 TlNO_3 的红外光谱表明离子性占优势。但是晶格能指出它的某些共价特性比预料的稍高。在熔融物中 TlNO_3 主要是以离子存在。

硝酸亚铊能大量地溶于水(见表 8.32),所以被用作为制备其他亚铊盐的原料,例如制备 TlCl , TlBr , TlI , TlIO_3 和 Tl_2SO_4 等。

关于 TlNO_3 的物理和热力学数据见表 8.34。

表 8.34 TlNO_3 的物理性质

熔点($^\circ\text{C}$)	206
熔化热 (kJ/mol)	9.58
沸点($^\circ\text{C}$)	430°
热容, $C_p(273\text{--}345\text{K})$	$10.95 + 0.04266T$
密度(21.4 和 290°C)	5.555, 4.74
溶解度, $\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}(0.65^\circ\text{C}, 15.40^\circ\text{C}, 30.60^\circ\text{C}, 44.65^\circ\text{C}, 76.00^\circ\text{C}, 104.5^\circ\text{C}(\text{沸点}))$	4.07, 7.93, 14.63 24.98, 91.93, 593.9
(i) (ii)	
转化温度(八面体 $\rightarrow$ 六方 $\rightarrow$ 立方)	(i) 79°C , (ii) 144.6°C
晶格能	$\sim 690\text{kJ/mol}$
比电导	$0.364\text{--}0.540\text{s/cm}$

3) TlNO_3 的配合物

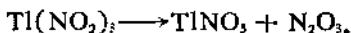
在任何对称中, s^2 电子是 σ -反键的,由于铊的 s^2 电子,使得铊(I)不易形成配合物。但是铊与尿素(TU)能形成 $\text{TlX} \cdot 4\text{TU}$ 配合物(X 为单电荷的阴离子)。这些配合物,在近似四方棱柱体中,铊原子邻近有八个硫原子。在 $\text{TlNO}_3 \cdot 4\text{TU}$ 中 Tl-S 距离为 $3.43\text{ \AA}$,接近于 $\text{Tl}^{\text{I}}(\text{Tl}^{\text{III}}\text{S}_2)$ 中的 Tl-S 距离($3.3\text{ \AA}$),因此把 Tl-S 键认为是静电引力占优势。但是 $\text{Tl}(\text{phen})_2\text{X}$ 和 $\text{Tl}(\text{bipy})_2\text{X}$ (X 包括 NO_3 , phen = 菲绕林, bipy = 联吡啶)的红外光谱表明给体 N 原子是四面体配位到中心铊原子上,其振动频率 ν_{TIN} 接近

于 120cm^{-1} 。

TlNO_3 (或 TlCl) 的水溶液能很快地与 $\text{Co}^{II}(\text{CN})_5^{3-}$ 水溶液反应, 生成独特的 $[(\text{CN})_5\text{Co-Tl-Co}(\text{CN})_5]^{2-}$ 。

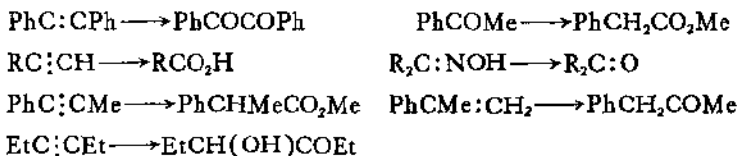
4) 亚硝酸铊 (III) 和硝酸铊 (III)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 Tl_2SO_4 在水溶液反应后, 把滤出液用乙醚萃取, 经蒸发除去乙醚便得到稻草黄色的 $\text{Tl}(\text{NO}_2)_3$ 。加热浓缩或减压都会引起 $\text{Tl}(\text{NO}_2)_3$ 分解, 在大气中固体变为棕色, 反应式为:



将溶有 Tl_2O_3 的热的浓硝酸溶液冷却, 能沉淀出无色晶体 $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3$ (或 4) H_2O 。在大气中或与水接触生成 $\text{Tl}(\text{OH})_3$ 和 HNO_3 。加热至 100°C 生成 Tl_2O_3 和 HNO_3 。它是一种强氧化剂。将氨加到经酸化的 $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 ($\geq 0.5\text{M HNO}_3$) 中能产生一种可溶于过量氨的白色沉淀。现还不清楚所形成的配合物的性质, 但它们受热后能分解为棕色的 Tl_2O_3 沉淀。电导测量已证实 N_2O_5 与 TlNO_3 反应可得到一种白色粉末, 它是离子性的 $\text{NO}^+\text{Tl}(\text{NO}_3)_4^-$ 配合物。

硝酸铊 (III) 可溶于像乙醇和 glymes (甘醇二甲醚 $\text{MeO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{Me}$) 的极性有机溶剂中。它已被应用于有机合成中作为 “Oxythallating” (铊氧化) 剂。例如, 它与烯类或炔类能形成不必分离的有机铊中间产物, 随后能转变成氧化产物 (酮、醛、羧酸或酯)。由使用 $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ 而产生的氧化作用 (通常在甲醇溶液中, 且一般作为酸性加工产物) 有如下的实例:



5) 硫代亚硝酸铊 (III)

在液氨中的四氮化四硫 ($\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{NH}_3$ 也许应是 $\text{H}_2\text{NSN}=\text{S}=\text{NH}$) 与在液氨中或在有机溶剂中的重金属盐反应, 能生成不稳定的硫代亚硝酸铊 (III)。硝酸亚铊能被转变为红棕色的 $\text{Tl}(\text{NS})_3$ 。

$\frac{1}{2} \text{NH}_3$ 而且 $\text{Tl}(\text{NS})_3 \cdot \frac{1}{2} \text{NH}_3$ 在真空中 48°C 时也能生成

$\text{Tl}(\text{NS})_3$ 。这种化合物极易受震荡或受热而爆炸,在沸水中它们转变为 Tl_2SO_3 和氨。

$\text{Tl}(\text{NS})_3$ 的结构尚未弄清,可能和 $\text{PbN}_2\text{S}_3 \cdot \text{NH}_3$ 相类似,含有 TlN_2S_2 环。另一种组成颇为奇特的硫代亚硝酰 $\text{Tl}_3(\text{NS})_4$ 是由乙醇中的 $\text{S}_2\text{N}_2\text{NH}_3$ 与过量的 TlNO_3 反应得到的沉淀物。

(2) 亚磷酸盐、磷酸盐和有关的化合物

现已知有含一个或两个磷原子的普通含氧酸的铊(I)盐和几种不完全检定的偏磷酸盐。已知具有 1, 2, 3 和 4 个硫原子的硫代一磷酸盐。已制得几种胺基和亚氨基磷酸盐。铊(III)化合物仅限于 TiPO_4 和 $\text{Tl}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_3$ 。

现已制得亚砷酸铊(I) TlAsO_2 和 Tl_3AsO_3 , 砷酸铊(I) $\text{Tl}_n\text{H}_{3n-4}\text{AsO}_4 (n = 1 - 3)$, 焦砷酸盐 $\text{Tl}_n\text{H}_{4n-6}\text{As}_2\text{O}_7 (n = 1, 2)$ 和四砷酸盐 $\text{Tl}_4\text{As}_4\text{O}_{12}$ 以及砷酸铊(III) TlAsO_4 。

从 $\text{Tl}_2\text{X} \cdot \text{M}_2\text{X} (\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})$ 相图研究已检出下列几种化合物。

1) 亚磷酸铊(I)

亚磷酸盐有吸湿性, 易溶于水。它们的性质类似于相应的钠盐。在无水乙醇中用 TlOH 或 Tl_2CO_3 中和亚磷酸 H_3PO_3 可沉淀析出 TlH_2PO_3 ($\text{mp. } 30^\circ\text{C}$)。从 TlOH 和 H_3PO_3 的饱和水溶液中也得到 TlH_2PO_3 。在空气中小于 115°C 是稳定的。同 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ 一样, 加热二氢亚磷酸铊(I) 可得到 $\text{Tl}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$, 所以二者也许有相似的结构, 即由 $\text{HO}-\text{P}(\text{O})\text{H}-\text{OP}(\text{O})\text{H}-\text{OH}$ 而不是由 $\text{HO}-\text{P}(\text{O})\text{H}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 衍生而来。

2) 连二磷酸铊(I)

从硫酸亚铊和相应的钠盐和钡盐进行复分解反应, 可方便地制得 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 的四铊和二铊盐。虽然二铊盐结晶较慢, 但是二者均微溶于冷水, 高于 200°C 二铊盐分解并释放出 PH_3 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ 的分解需要较高的温度)。

3) 磷酸二氢铊 (I)

TiH_2PO_4 能以无水状态结晶析出, 易溶于水。 Ti_2CO_3 在化学计量的稀 H_3PO_4 溶液中一旦加入乙醇即沉淀出 TiH_2PO_4 。晶体的熔点是 165°C , 属单斜晶形。它能定量地分解成 $\text{Ti}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (190°C) 和 TiPO_3 (440°C)。

Ti_3PO_4 仅微溶于水 (15°C , $0.50\text{g}/100\text{ml}$), 可是由于晶体的开放式结构而使它具有吸湿性。 Ti_3PO_4 的制法是煮沸 H_3PO_4 和 TiNO_3 的水溶液, 然后加入氨水以中和形成的酸。

4) 多核磷酸铊 (I)

在 190°C 加热可使 TiH_2PO_4 脱水生成酸式焦磷酸盐 $\text{Ti}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 其熔点为 270°C 。 $\text{Ti}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 的相图研究已证明了 $\text{TiH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的存在。从钠盐可以制得 $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (溶解度 $2.07 \times 10^{-2}\text{M}$)。它有两种形态其转变温度是 265°C 。极谱方法已证实多种 Ti^+ 的焦磷酸盐复合物(例如 $\text{TiP}_2\text{O}_7^{2-}$) 的存在。

$\text{Ti}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 在 400°C 完全变为一种高分子量的链状多核磷酸盐 $(\text{TiPO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。骤冷 $(\text{TiPO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的熔融体, 将获得一种含有长链阴离子的玻璃体和少量环状的三聚和四聚偏磷酸盐。

5) 硫代磷酸铊 (I) 和胺基磷酸铊 (I)

从 $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{S}_2$ 或 Na_2POS_3 和 TiNO_3 水溶液反应可制备硫代-磷酸铊 (I) $\text{Ti}_3\text{PO}_3\text{S}$, $\text{TiH}_2\text{PO}_3\text{S}$, $\text{Ti}_2\text{HPO}_3\text{S}_2$ 和 Ti_3POS_3 。硫代聚磷酸盐 $(\text{TiPS}_3)_n$ 在水和酸中是稳定的, 它可能是高分子量的共价多聚体。文献中已报道过 O, O-双取代的二硫代磷酸的铊 (I) 和二烷基铊 (III) 衍生物的制备方法和性质。

现已知的基磷酸盐有胺基-磷酸盐 $(\text{TiO})_2\text{PONH}_2$, 亚氨磷酸盐 $\text{Ti}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{NH}$, 三聚和四聚偏磷酸盐。

6) 磷酸铊 (III)

从 Ti_2O_3 和 H_3PO_4 可制备无水的 TiPO_4 ($350-400^\circ\text{C}$, 一星期)。 TiPO_4 分子结构中铊按八面体方式被六个氧原子配位, 每个 O 原子属于不同的磷酸根 [$d_{\text{Ti-O}} = 2.02\text{\AA}$ (2个 O) 和 $2.28\text{\AA}$

(4个O)]。它与 InPO_4 、 VCrO_4 和 CuCrO_4 是等结构的。 $\text{TlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结构也已确定。

Cl_2O 与溶于 POCl_3 中的 TlCl_3 反应可制得二氯磷酸铊(III) $\text{Tl}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_3$ 。红外光谱表明三个 O_2PCl_2 的螯合基团以八面体形式围绕着每个铊原子。

4.15.4 第 IVA 族含氧酸盐

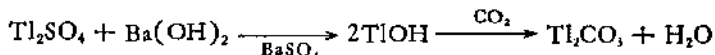
(1) 碳酸盐及其衍生物

铊(I)能形成碳酸盐、碳酸氢盐、三硫代碳酸盐和叠氮硫酸盐,而铊(III)则不能。已知有几种铊(I) $(\text{R}_3\text{NCS}_2\text{Tl})$ 和铊(III) $[(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3\text{Tl}]$ 的二硫代氨基甲酸盐已被制备。

1) 碳酸铊(I)和碳酸氢铊(I)

Tl_2CO_3 可以用实验室中制备碱金属碳酸盐的方法来制备。

使用氢氧化钡把热稀硫酸铊(I)溶液转化成为氢氧化物,滤液用 CO_2 饱和直至呈酸性。



碳酸盐经冷却分离析出并在水中重结晶,于 105°C 干燥之。它无色、针状、具有明显的对映体转化点的单斜晶体。其他物理性质列于表 8.35。

水解后水溶液呈强碱性,是典型的强碱性碳酸盐。其溶液能溶解酸性氧化物,尤其在加热时(包括沉淀的 SiO_2)。在室温时 Tl_2CO_3 稀溶液吸收二氧化碳生成 TlHCO_3 。它不溶于乙醇且不具有吸湿性。在空气中直至大约 175°C 还是稳定的。进一步加热会失去 CO_2 ; 在 368°C 时熔融物的离解压是 1atm。

碳酸亚铊与稀土碳酸盐能形成碳酸复盐: $2\text{Tl}_2\text{CO}_3 \cdot \text{M}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 0$ 或 6)。与 Th^{4+} 和 UO_2^{2+} 也能形成碳酸复盐。

2) 三硫代碳酸铊(I)

把 Tl^+ 的水溶液加到 $\text{Na}_2\text{CS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中能生成橙红色 Tl_2CS_3 沉淀。它在空气中 20°C 时是稳定的,但一旦受热则

很快分解为 Ti_2S 和 CS_2 。除碱金属和碱土金属的硫代碳酸盐以外,它是较为稳定的硫代碳酸盐之一。

表 8.35 Ti_2CO_3 的物理性质

熔点(°C)	272
转化温度(°C)	228
生成热, $\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$	-699.98
生成自由能, $\Delta G_f^\circ(\text{kJ/mol})$	-614.6
熵, $S^\circ(\text{J/deg} \cdot \text{mol})$	155.23
密度 (g/ml)	7.16
磁化率 (Xmol)	-101.4×10^{-6}
溶解度 ($\text{gTi}_2\text{CO}_3/100\text{gH}_2\text{O}$) (15.6, 18, 60, 100°C)	4.0, 5.2, 11.7, 22.4

受热时在水中的溶解度 (0.01g/l) 减小。它可溶于许多极性和非极性的有机溶剂中。红外光谱表明其离子性占优势。它在室温时对强碱水溶液和有机酸是稳定的。与矿酸反应能生成相应的盐。在 20°C 它与氯气反应生成 TiCl 和 TiCl_3 , 与溴生成 TiBr 并也可与其他氧化剂反应。

3) 叠氮硫代碳酸铊 (I)

由新制备的叠氮硫代碳酸水溶液和 Ti^+ 溶液反应能沉淀出极不稳定和易爆炸的化合物 TiCS_2N_3 。它是黄色晶体,不溶于水和大多数的有机溶剂中,微溶于甲醇和乙酸。它与稀酸作用缓慢,如稀 HCl 和稀 HNO_3 但与浓 H_2SO_4 作用发生爆炸。

4) 二硫代氨基甲酸铊

铊 (I) 水溶液与二烷基或二芳基胺、二硫化碳和氢氧化钠反应能制得二硫代氨基甲酸铊 (I):



二丙基二硫代氨基甲酸铊 (I) $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCS}_2\text{Ti}$ 的晶体结构表明:它是由二聚体的单元构成的。每个二聚体的中心部分是以四个几乎共平面的硫原子和两个铊原子排列成扭变的八面体。

通过 TiCl_3 和钠盐 $\text{R}_2\text{NCS}_2\text{Na}$ 之间的交换作用能制得二硫代氨基甲酸铊 (III) $[(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3\text{Ti}]$ 。

(2) 硅酸盐和锗酸盐

慢慢地把溶于稀 (2%) NaNO_3 中的稀 (2%) Na_2SiO_3 溶液加到 (4%) TlOH 中能得到不溶性的偏硅酸铊 (I) Tl_2SiO_3 。从 4% 的 Na_2SiO_3 和 11% 的 TlOH 可制备不溶性的黄色原硅酸盐 Tl_4SiO_6 。

快速冷却熔融的硅酸铊 (I) 能生成一种超常规高度折射率和分散性的玻璃体, 这种略呈绿色的玻璃体使人联想起黄玉 $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH}, \text{F})$ 。

加热高岭土和 Tl_2SO_4 能得到铝硅酸铊 TlAlSiO_4 。从含有这两种阳离子的冻胶通过水、热可合成 $\text{TlAlSi}_2\text{O}_6$ (或 $\text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)。后者具有方沸石 $[\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 型结构。

在 $800-1250^\circ\text{C}$ 和 1atm 或升高压力的情况下加热 Tl_2O 与 GeO_2 可制备锗酸铊 $\text{Tl}_2\text{Ge}_x\text{O}_{2x+1}$ ($x = 2-7$)。 Tl_2O 和 GeO_2 为 1:1 摩尔比的熔融物水解后生成 $\text{Tl}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 在 650°C 脱水变为 $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{16}$, 在高于 700°C 时, 变成 $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ 。人们曾用 X 射线粉末照相研究过 $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ 、 $\text{Tl}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16}$ 和 $\text{Tl}_3\text{HGe}_9\text{O}_{18}$ 。现已制得具有烧绿石结构的锗酸铊 (III) $\text{Tl}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$ 。

Tl (I) 和锗或锡与 H_2S 的共沉淀能得到 TlGeS_2 和 TlSnS_2 。

4.16 有机酸盐及其衍生物

(1) 羧酸铊 (I)

因为氢氧化亚铊是一种相当强的碱且易溶于水, 故可用酚酞等常用的酸碱指示剂。任何一种酸的盐都可以在水溶液中通过滴定而制得。另一种方法是把 Tl_2CO_3 溶于适当数量的酸中, 减压下蒸发, 盐即沉淀析出。用类似的方法也能制备其他酸性物质, 例如羟基酸、苯酚和 β -二酮类。用紫外光谱研究 Tl (I) 的羧酸苯酚和 β -二酮类的衍生物表明, 在这些衍生物中 $\text{Tl}-\text{O}$ 键比类似的碱金属-氧键具有相当多的共价特性。

在非水条件下,也能制备羧酸的铊(I)盐。将乙氧基铊(I)加入以乙醚或乙醇等为溶剂的羧酸溶液中,可定量的制得羧酸的铊(I)盐。这些盐对光不敏感,无色,是具有明显熔点并稳定的固体。

1) 甲酸铊(I)

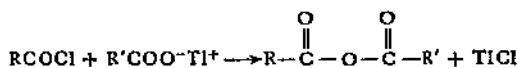
Brauer 以 Ti_2CO_3 或 TlOH 和甲酸反应制备了甲酸铊(I)。产物 101°C 熔化而不分解,熔化后呈一种无色的流动的熔融体,密度(104°C)为 4.967 。它具有吸湿性,易溶于水(10°C , $500\text{gHCOOTl}/100\text{gH}_2\text{O}$),在水中易形成高度流动的,无色、无味、具有高密度和十分稳定的溶液(10° 、 20° 、 50° 和 100°C 的饱和溶液的密度分别是 3.31 、 3.40 、 4.10 和 4.76g/ml)。它难溶于乙醇但易溶于甲醇,可在甲醇中通过重结晶来提纯。

2) 乙酸铊(I)

可用氢氧化铊(I)或碳酸盐和乙酸的反应来制备乙酸铊,然后经蒸发和在乙醇中重结晶来加以提纯。加计算量的乙酸于乙氧基铊(I)的乙醇溶液中,乙酸铊(I)便沉淀析出。产物 131°C 熔化,易溶于水。在溶液中它不完全离解。现把许多羧酸铊(I)配合物的稳定常数列于表 8.36。乙酸铊(I)与溴在乙酸中反应能形成 $\text{CH}_3\text{COOTlBr}_2$ 。

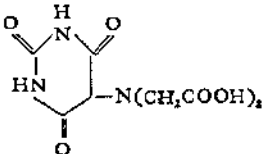
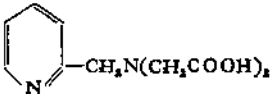
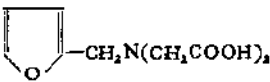
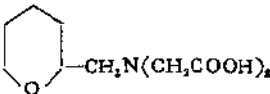
3) 羧酸铊(I)的合成价值

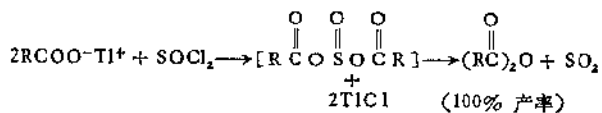
近代已发现羧酸铊(I)在有机合成中具有应用价值。例如,处理羧酸铊(I)与化学计量的酰基氯或芳酰基氯在乙醚中的悬浮液,然后过滤除去氯化铊(I),再蒸馏,除去乙醚,可定量地得到对称或非对称的羧酸酐。



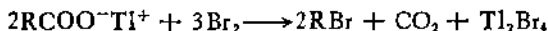
另一制备对称酸酐的方法是在室温时处理羧酸铊(I)与亚硫酰氯的乙醚的悬浮液,中间产物二酰基亚硫酸酯或二芳酰基亚硫酸酯会自发地失去二氧化硫:

表 8.36 羧酸铊 (I) 配合物在水溶液中的稳定常数

羧 酸	$\log K_1$	离子强度
乙酸	-0.11	0
柠檬酸	2.82	—
酒石酸	1.39	—
3,4-二羟基苯甲酸	2.38	—
3,4,5-三羟基苯甲酸	2.55	—
$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0.44	—
$(\text{CHSCH}_2\text{COOH})_2$	3.28	—
	5.99	0.1
	3.84	0.1
	3.11	0.1
	4.06	0.1
氨基三乙酸	4.74	0.1
乙二胺四乙酸	6.55	0.1
丙二胺四乙酸	3.90	0.1
戊二胺四乙酸	3.73	0.1
1,2-环己二胺四乙酸	5.84	0.1
1,2-环己二胺四乙酸	5.33	0.5
1,2-环己二胺四乙酸	6.7	0.1
二乙三胺戊乙酸	5.45	0.4
二乙三胺戊乙酸	5.94	0.1



在经典 Hunsdiecker 反应的改良法中,用溴的四氯化碳溶液处理正链烷酸的羧酸铊(I) 易产生正烷基溴:



羧酸铊(I) 也能与烷基碘反应形成碘化铊(I) 和相应的酯:



(2) 其他酸的铊(I) 盐

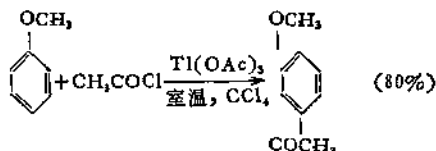
甲醇铊(I), 叔-丁醇铊(I), 戊醇铊(I) 和三甲基硅醇铊(I) 都是具有扭变的立方烷结构共价四聚体, 所以含有 3-配位铊。铊原子在四面体的顶角上。人们曾使用简单的拓扑学的等效轨函数近似法讨论过(TiOR), 和其他四面体分子的电子结构。结论是铊原子之间没有成键。

乙醇铊(I) 能溶于大多数的有机溶剂中(包括烃类), 所以与乙醇钠不同,它能够被用于非极性溶剂中的均相碱催化反应。

乙醇铊(I) 能与许多酸性有机物形成铊(I) 盐,而产物作为中间体在广泛的多样性的有机合成反应中得到应用。例如室温时苯酚的铊(I) 盐的乙醚悬浮液用等摩尔量酰基卤或芳酰基卤处理,可得到纯的苯酚酯,其产率很少低于 97%。用同样方法可制备苯酚甲苯磺酸盐。苯酚铊盐中的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键经历的插入反应是共价金属-氧键的典型例子。

(3) 羧酸铊(III) 盐

从 Ti_2O_3 和沸腾的冰醋酸可制备乙酸铊(III), 冷却时白色小片状结晶析出。它易水解并与乙酸铵形成复盐。乙酸铊(III) 和其他的羧酸经温和的复分解反应可制得其他羧酸铊(III)。 $\text{Ti}(\text{OAc})_3$ 和其他的铊(III) 化合物都是强的 Lewis 酸。例如它是一种很有效的 Friedel-Crafts 催化剂:

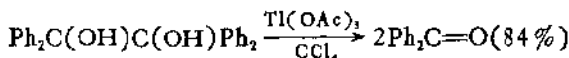


人们已发现乙酸铊(III) 与溴反应能实现全部是对位的溴化作

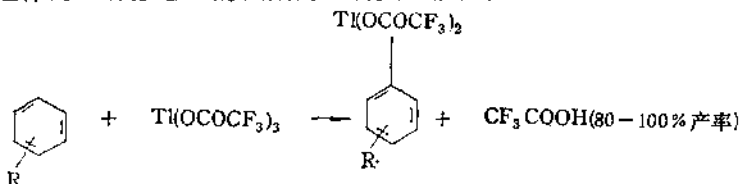
用,在此高度专一的亲电子反应中,溴-乙酸铊(III)-芳香底物的复合物似乎是中间物。



Ti(OAc)_3 用于使 α -二醇分裂,这说明了它的温和而有选择性的和非自由基的氧化性质。

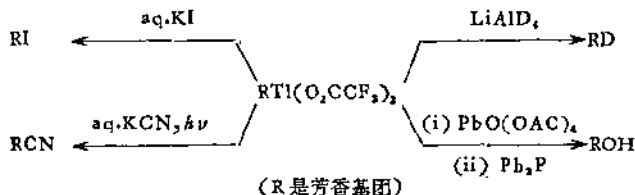


一种最通用的铊(III)反应剂是三氟乙酸铊(III)。它与芳香族底物反应(通常在室温)生成双三氟乙酸芳基铊(III),这说明它作为一种亲电子的试剂的显著反应活性。



这些双三氟乙酸芳基铊(III)在各种取代的芳香化合物的合成中是通用的中间体。例如,在室温时它与碘化钾水溶液能产生芳香碘化物,用四乙酸铝然后用三苯膦处理可以容易地制得苯酚。应该注意到上述反应中任何一个都不需要分离出中间体双三氟乙酸芳基铊。在三氟乙酸溶液中能进行铊(金属)化作用,然后把适当的试剂直接加入反应混合物。

对芳香脍的合成也可利用双三氟乙酸芳基铊作为中间体,而在 D_2O 中用氧化铝锂或铝汞齐还原分裂时则导致底物特有的氧化作用。这些反应概括如下。



4.17 有机铊化合物

有机铊化合物除茂基衍生物外,仅三价态是稳定的,现已有人发现了短寿命的有机铊(I)和有机铊(II)化合物存在的一些迹象。

所有饱和的、不饱和的和芳基的铊衍生物都是晶状的,大多数是无色的具有敏锐的熔点,仅较低级的三烷基铊是液体。

以前,铊及其衍生物很少被使用在有机化学方面,然而,最近几年,活性的有机铊(III)的中间体已被应用于大量的特定的有机转化反应中。

概括起来,铊能形成下列类型的有机衍生物:少数几种铊(I)有机衍生物 RTl ; 大量的铊(III)有机衍生物,如 $RTlX_2$, R_2TlX 和 R_3Tl 。其中最为人们所熟悉的是二烷基和二芳基衍生物 R_2TlX , 它们对空气和湿气都稳定,犹如阳离子盐 R_2Tl^+ 。三烷基铊和三芳基铊 R_3Tl 对比之下则反应活性大得多,对热呈相对的不稳定。对于一取代的化合物 $RTlX_2$, 虽然不如其他类型的化合物那样广泛地被研究过,但是在某些有机反应中仍然是重要的中间体。

4.17.1 单有机铊(I)衍生物(RTl)

铊(I)能形成一系列有关金属茂基的化合物如 C_5H_5Tl 等,它是一种对空气稳定的黄色晶体,生成自由能 $\Delta G_{298}^\circ = 177.0 \pm 2.1 \text{ kJ/mol}$ 。震荡 $TlOH$ 与茂的水溶液时即沉淀出 C_5H_5Tl , 在高度真空中大约 100°C 时升华。它的微波谱表明是“半夹心面包片”对称陀螺 C_{5v} 结构,金属原子与茂基环的中心距离为 $2.4 \text{ \AA}$, 而金属—碳距离为 $2.70 \text{ \AA}$ 。在晶体中,它形成 C_5H_5 单位和 Tl 原子交替的曲折链。它是从金属卤化物制备金属茂的一种有用的试剂,例如:



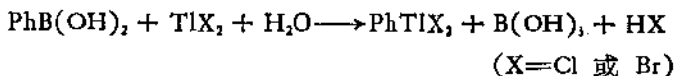
从烷基茂和 $TlOH$ 能制备烷基茂基铊(I) RC_5H_5Tl , 其对空气是

敏感的。

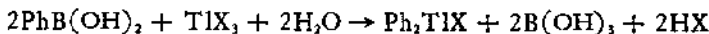
人们曾企图制备简单的烷基铊(I)或芳基铊(I) RTl ，现已告失败。苯基锂和氯化铊(I)反应能产生 Ph_3Tl 和金属铊(甚至在 -78°C)，而 TlX 与 Grignard 试剂 RMgX 生成金属和二取代的铊(III)化合物 R_2TlX 或偶合反应的产物 R_2 。 RTl 也许是这些反应的中间体，然而如同在三烷基铊(III)或三芳基铊(III) R_3Tl 的热分解中，也形成金属和混合烃类。

4.17.2 单有机铊(III)衍生物(RTlX_2)

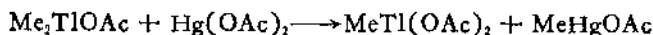
三卤化铊或三羧酸盐与有机硼、有机汞或有机锡反应能制备 RTlX_2 ，例如



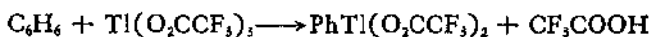
过量的苯基硼酸会导致二苯基铊的生成：



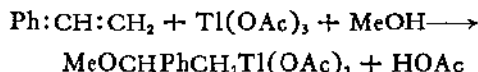
也可通过分裂二有机衍生物的一个 $\text{Tl}-\text{C}$ 键来制备，例如



还可利用羧酸铊(III)，最好用三(三氟乙酸)盐，使芳烃“铊化”而制备，例如



或通过烯的“氧铊化”来制备，例如



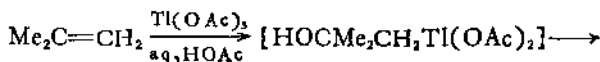
最后两种方法特别重要，用其可以直接合成有机铊化合物，这样更好地证明了有机铊化合物在有机合成中是有价值的中间体。

单有机铊(III)衍生物 RTlX_2 是共价化合物，例如二氯苯基铊 PhTlCl_2 ，其熔点为 235°C (分解)，它作为单体易溶于许多有机溶剂中，在丙酮中它是一种非电解质。它与碱金属化合物 MX ($\text{X}=\text{CN}, \text{OH}, \text{CNS}, \text{N}_3$) 反应形成衍生物 PhTlX_2 ，与 Lewis 碱反应形成加合物 $\text{PhTlCl}_2 \cdot \text{L}$ 。这些加合物在溶液中可电离。

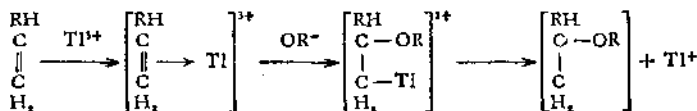
RTiX_2 在含有氯离子的溶液中成形如 $[\text{PhTiCl}_3]^-$ 和 $[\text{PhTiCl}_4]^{2-}$ 的配位阴离子。在某些用于制备芳基碘的反应中，碘离子能分裂金属—碳键，例如

$\text{ArH} + \text{Ti}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \longrightarrow \text{ArTi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 \xrightarrow{\text{KI}} \text{ArI} + \text{TIH}$ 将化合物 RTiX_2 热分解可得到 RX ($\text{X} = \text{CN}$ 或 NCS)。

烯类的氧钛化反应[即 X_2TiY (通常 $\text{Y} = \text{OR}$) 加到烯上]是有用的, 因为有机钛产物分解的残留物是一种氧化形态, 例如像乙二醇、醛或酮:

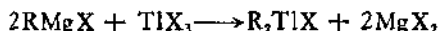


在钛化阶段也许包含金属—烯 π -配合物, 而在去钛化阶段也许包含碳钛离子:



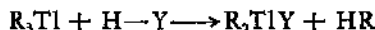
4.17.3 二有机钛 (III) 衍生物 (R_2TiX)

各种有机金属化合物可用于制备稳定的二有机钛衍生物, 其中有机锂化合物和 Grignard 试剂最常用来制备 R_2TiX :

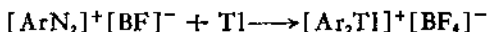


R_2TiX 是已知的有机金属化合物中最稳定的和具有最小反应活性的化合物之一。

三烷基和三芳基钛与“酸”(例如卤化氢、醇、茂、炔)反应生成相应的二有机钛化合物:



从金属钛与芳基重氮盐反应能制得二芳基钛 (III) 化合物:



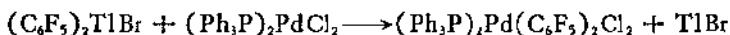
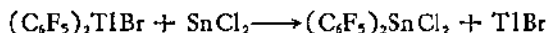
二有机钛卤化物 R_2TiX 是在 $180\text{--}300^\circ\text{C}$ 范围内熔化 (伴随分

表 8.35 化合物 R_2TiX 的熔点

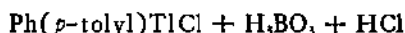
$R \backslash X$	Cl	Br	I	NO_3	CN
Me	>280	295	264—6	>300	275
Et	205—6	280	185—7	277	—
Pr	大约 200	188	183—5	348	—
Ph	>300	>290	—	—	318
C_6F_5	238—9	217—220	—	287—9	190

解)的晶状固体。表 8.35 列出了某些卤化物、硝酸盐和氰化物的熔点。 R_2TiX 与盐类 MY ($M = Ag, Tl, Li, Na, K$) 反应能使其阴离子组分得到取代,得到 R_2TiY 。与潮湿的氧化银反应则得到氢氧化物 R_2TiOH , 它是一种强碱,与酸 HY 同样能生成盐类 $R_2Ti^+Y^-$ 。它们的金属-碳键不能被空气或水氧化或水解而分裂,但它们能溶于水并电离成 $[R_2Ti(H_2O)_6]^+$ 和 Y^- 。当 $R = Me$ 时,溶液的拉曼光谱证实 $[Me-Ti-Me]^+$ 单元是直线型结构 (TiC_2 , 对称伸展频率是 $498cm^{-1}$), 而直线的 $[MeTiMe]^+$ 单元是在晶态二甲基铊卤化物以及许多其他的盐中存在的。在卤化物的晶体中,铊原子位于扭变的八面体中心,具有四个赤道配位的卤原子和两个轴向配位的甲基。弯曲的 $MeTiMe$ 单元存在于二甲基铊卤化物 Me_2TiX 、醇盐 Me_2TiOR 、硫醇盐 Me_2TiSR 和氮化物 Me_2TiNR_2 的惰性溶剂溶液中,当采取二聚体结构 $Me_2TiXTiMe_2$ 时,金属原子有扭变的四面体配位。在对化合物 R_2TiX (X 是可能的双齿)和配合物 R_2TiXL (L 是单齿或双齿 Lewis 碱) 广泛的研究过程中,已发现各种中间体的配位类型。如五氟苯基衍生物 $(C_6F_5)_2TiX$ 已被研究得很多。氢氧化物 $(C_6F_5)_2TiOH$ 则是包含三重桥 OH 基团和 5-配位金属原子的链状结构。

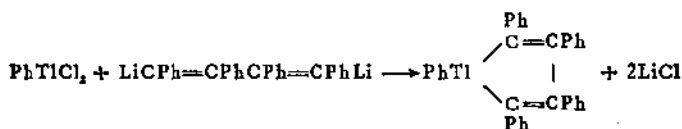
双五氟苯基铊溴化物与许多低价金属卤化物反应,能把五氟苯基基团转移到其他的金属上,在此过程中铊被还原为 $Ti(I)$, 例如



不同种类 $\text{R}'_2\text{TlX}$ 和 $\text{R}_2'\text{TlX}$ 之间有机基团的交换是不容易发生的, 如从含有阳离子 Me_2Tl^+ 和 Et_2Tl^+ 的盐的混合物所得到的质子核磁共振光谱表明并没有形成 MeEtTl^+ 的迹象。但是用分步合成法能制得混合型的 $\text{R}'\text{R}''\text{TlX}$, 例如



通过下列类型的反应铊能插入有机环中:



4.17.4 三有机铊(III)衍生物 (R_3Tl)

三烷基和三芳基铊的衍生物是较不稳定和活性大的物质。它们的合成需用高度活性的有机金属试剂或 Grignard 试剂的四氢呋喃溶液(二乙基醚溶液的活性是不够的)。

在甲基碘的存在下, 甲基锂作用于二甲基铊卤化物或碘化铊(I) 能制得三甲基铊 [(m.p. 38.5°C), b.p. (外推) 147°C]:



这个反应包括几个步骤, 其包括 MeTl 的形成和立即歧化为三甲基铊和金属铊, 后者具有很高活性, 与甲基碘反应再生成 MeTl 和 TlI 。

三甲基铊形成无色晶体, 其中三角平面 Me_3Tl 分子之间有微弱的缔合以提高金属的配位数到 5 (扭变的三角双锥体)。金属—碳键距离是: 分子内部, 2.22, 2.30 和 2.34 Å; 分子间, 3.16, 3.31 Å。它具有挥发性(20°C 时蒸气压约 666.6 Pa), 易溶于醚和苯中, 对光敏感, 除非贮存于黑暗中否则表面会沉积出一层金属的薄层。大约在高于 90°C 时, 它易分解且发生爆炸。

从 EtLi 和 Et_2TlCl , 从 EtLi , EtBr 和 TlCl , 或从 EtMgBr , EtBr 和 TlCl 在四氢呋喃中反应都能制得三乙基铊。它的熔点为 -63°C , 沸点(外推)为 192°C , 它是亮黄色液体, 当冷却至 -196°C 其颜色褪为无色。它具有微挥发性 (43°C 蒸气压 1mmHg), 在高于大约 125°C 时很快分解。

三异丁基铊在 75°C 蒸气压为 1.6mmHg , 呈苍黄色, 是一种对光敏感的液体。

三苯基铊可从 PhLi 和 Ph_2TlBr 反应制得, 熔点 $169-170^\circ\text{C}$, 在烃溶液中以无色针状结晶析出。它在高于熔点时分解为金属和烃, 包括联苯。它与汞反应产生铊汞齐和二苯基汞。它与像苯甲酰氯这类活性氯化物反应, 以一个苯基交换卤素而形成 Ph_2TlX 。

三烷基和三芳基的交换反应比二烷基和二芳基更易发生。例如, 室温时 Me_3Tl 和 Et_3Tl 在二氯甲烷或甲苯的溶液中反应, 从 ^1H 核磁共振光谱的研究可以证实 Me_2EtTl 和 MeEt_2Tl 的存在。

三烷基铊和三芳基铊的中性配合物 R_3TlL ($\text{L} = \text{Lewis 碱}$) 也是已知的, 三甲基铊对二乙醚的配位很弱它能很快地从乙醚溶剂中分离出来。现已知有晶状配合物 $\text{Me}_3\text{Tl} \cdot \text{NMe}_3$ (mp. 约 0°C) 和 $\text{Me}_3\text{Tl} \cdot \text{PMe}_3$ (mp. $27-28^\circ\text{C}$), 但它们在蒸气相中被相当程度地离解。IIIA 族元素的三甲基衍生物的 Lewis 酸度变化顺序为 $\text{B} < \text{Al} > \text{Ga} > \text{In} > \text{Tl}$ 。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar Jr. et al. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1 (1973).
- [2] A. G. Lee, "The Chemistry of Thallium", Elsevier, Amsterdam (1971).
- [3] R. E. Kirk and D. F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2 ed., Vol. 20, 63—69(1969).
- [4] D. T. Burns, A. Townshend and A. H. Carter, "Inorganic Reaction Chemistry" Vol. 2, "Reactions of The Elements and Their Compounds", Part B, 444—450(1981).

- [5] A. Specialist Periodical Report, "Inorganic Chemistry of The Main-Group Elements", Vol. 5, 106—108(1975.10—1976.9).
- [6] M. F. Lippert, "Inorganic Chemistry" Series Two, Vol. 1, "Main Group Elements Hydrogen and Groups I-III", University Park Press, 311—338(1975).
- [7] Friedhelm Korte, "Methodicum Chemicum", Academic press, Vol. 7, "Main Group Elements and Their Compounds", Part A, 214—222(1977).
- [8] R. B. 赫斯洛普和 K. 琼斯著,北京工业学院等译,《高等无机化学》中册,人民教育出版社, 120—128 (1981).

8.5 镓、铟和铊的测定

5.1 镓的测定

(1) 络合滴定法

较重量法简便,适用于分析含镓量为 0.25—50mg 的合金,加入过量的 EDTA,用埃络黑T为指示剂,在 pH9—9.5 以 Mn(II) 反滴定可以获得良好的结果^[1]。但在多数情况下需利用萃取法或离子交换法使镓富集并与伴随金属分离。

(2) 比色分析法

罗丹明 B 是一种高灵敏度显色剂的碱性染料,与金属络阴离子形成离子缔合物,常用于稀有分散元素的萃取比色测定,在 6M HCl 溶液中, Ga(III) 与罗丹明 B 能生成玫瑰红配合物,然后可用苯-醋酸丁酯混合萃取剂萃取后进行比色测定。Fe(III)、Ti(III)、Au(III)、Sb(V)、Mo(VI) 等元素能与罗丹明 B 反应妨碍测定,萃取前应加入 TiCl_3 将上述元素还原为低价,即可消除其干扰。Ueda, Joichi 等^[2] 曾用亚甲基二甲苯酚兰与镓在 pH1.3—1.7 时生成紫色红 1:1 配合物作分光光度测定,其最大吸收在 561nm,在 0.2—2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内符合 Beer 定律。

(3) 电化学分析法

韩铠^[3]以微分脉冲阳极溶出法测镓,探讨了苦杏仁酸中测镓的最佳条件,利用苯-乙酸乙酯萃取分离镓,以水反萃取的方法进行矿石中微量镓的测定,含镓 0.001—0.004% 试样的变差系数为 4—10%。谭政之^[4]报道了以示波极谱连续测定微量镓、铟的方法。铟、镓与溴邻苯三酚红 (BPR) 能形成电活性配合物,分别在 pH4.5—5.5 及 6.2—7.5 的醋酸钠介质中产生灵敏的吸附催化波,检出下限分别为 $2 \times 10^{-8}M$ 及 $1.4 \times 10^{-7}M$ 。试液于溴化钠-

硫酸介质中用乙酸乙酯一次萃取分离后可达到铟、镓的连续测定,该法可用于岩石和土壤分析.最近俞薇华^[5]等用荧光镓试剂离子选择电极作动力学分析测定痕量镓,详尽地讨论了用动力学方法测定镓的条件,测定下限可达 $0.005\mu\text{g/ml}$,测定纯铝杂质中痕量镓,可测出 $1 \times 10^{-3}\%$ 镓.

(4) 光谱分析法

对于发射光谱使用 294.4 和 287.4nm 的谱线可以检出 10^{-7}g 的镓,对更低含量的镓可使用 417.2 和 403.3nm 的谱线^[6]. 对原子吸收光谱法,在空气/乙炔火焰中镓 287.4nm 测定的灵敏度是 $2.2\mu\text{g/ml}/1\%$,检出限是 $0.1\mu\text{g/ml}$. 在氧化亚氮/乙炔火焰中镓 294.4nm 测定的灵敏度为 $1.0\mu\text{g/ml}/1\%$. 石墨炉原子吸收光谱法的检出限为 $1 \times 10^{-11}\text{g}$,样品中加入过量铵盐可以消除许多干扰^[7]. Gorlova, M · N. 和 Veller, N · D^[8] 曾报道了用原子吸收光谱法测定铝合金中的镓,混合样品 0.5g 和 50% (V/V)HCl30 ml 和几滴浓 HNO_3 ,加热分解,将该溶液在氧化亚氮/乙炔火焰中原子化,并于 287.4nm 处测定吸光度, Ga 在小于 $60\mu\text{g/ml}$ 校正曲线呈线性;若 $\text{Ga} < 0.2\text{mg/g}$,则在 HGA-74 石墨炉中电热原子化. 条件为在 100°C 干燥 20 秒,在 850°C 灰化 30 秒, 2600°C 原子化 6 秒, Ga 为 $0.01\text{—}0.05\mu\text{g/ml}$ 时校正曲线呈线性,但 $\text{Al} > 500\mu\text{g/ml}$ 干扰测定. 韩恒斌和倪哲明^[9]介绍了应用石墨平台技术的石墨炉原子吸收法测定土壤、地质和果叶样品中痕量镓的方法. 黄崇艺^[10]曾应用氧屏蔽空气/乙炔火焰原子吸收光谱法测定了铁矿石及冶炼中间产品中的镓. 0.1% 以上的镓可以直接测定,低含量的镓经苯萃取后测定,适用于 $0.001\text{—}0.1\%$ 的镓.

(5) 流动注射分析方法

近年来流动注射荧光法测定镓已被人们重视, N · Ishibashi^[11,12] 等发表了流动注射荧光法镓的选择性测定以及溶剂萃取流动注射分析以镓为试剂的荧光法测定.

5.2 铟的测定

(1) 重量法和络合滴定法

常用于对精矿、工业产品或合金中常量及微量铟的测定,各种方法的选择取决于伴生元素,大多数测定铟的方法只有在分离与其共存元素之后才能检测。重量法通常为铟的硫化物、8-羟基喹啉、氢氧化物或碱性盐,都能获得良好的结果^[13]。在 $\text{pH} = 10$ 的溶液中,以埃络黑 T 为指示剂用 EDTA 进行滴定,加入酒石酸作为辅助配合剂可防止氢氧化铟的析出,滴定在煮沸的溶液中进行^[1]。铟的滴定已应用于电介浴分析,在 $\text{pH} 2.5$ 时,以 CuY-PAN 为指示剂,可作银铟、铟砷碲和铟铈锡合金中铟的分析。

(2) 比色分析法

通常使用属于三苯甲烷类的碱性染料结晶紫作为显色剂,在 $3.0M \text{ H}_2\text{SO}_4$ 介质中,加入碘化钾,铟的碘化物配离子 (InI_4^-) 与结晶紫反应生成蓝紫色配合物,以苯萃取进行比色测定,在氢溴酸介质中,砷、锡、锑可借氢溴酸转化为溴化物而挥发除去。在 $4.5M \text{ HBr}$ 介质中,以硫代硫酸钠还原铁(III),以醋酸丁酯萃取溴化铟,然后在过氧化氢存在下以 $\text{HCl}(1:1)$ 反萃取,使铟与铁、铜、锌、汞、金、镓、铊等干扰元素分离,残留的微量铁和铜的干扰可通过加入硫代硫酸钠消除,本法测定铟含量为 $0.0001-0.01\%$ 。陈祥彬等^[14] 研究了阳离子及非离子型表面活性剂对铟-水杨基荧光酮络合反应的胶束增敏作用的适宜范围和吸收光谱特性,试验表明溴化十六烷基三甲基胺 (CTMAB) 增敏作用最强,摩尔吸光系数可达 1.8×10^5 。他考察了 40 多种离子对反应的影响,在 $0-15 \mu\text{g In}_2\text{O}_3/25\text{ml}$ 范围内符合 Beer 定律。Rakhmatullaev, K^[15] 等曾报道了一种测铟的方法,将铟从 $0.5M \text{ H}_2\text{SO}_4-2.5M \text{ NaI}$ 的 10% 二甲基酰胺水溶液萃入苯中,有机相分出后用 2-乙胺基-5-(2-吡啶偶氮)-对甲酚的醋酸铵缓冲液 ($\text{pH} 3.2$) 处理,于 535nm ($\epsilon = 31,000$) 测量所得溶液的吸光度,此法可用于铝加工厂的结块和

粉末分析。易安池^[16]等报道了以 TBP-HBr 体系萃取色层分离微量 In, 用苯萃取, 0.1% 丁基罗丹明 B 显色, 在波长 560nm 下进行比色测定的方法。Rao, R^[17]等又报道了一种方法, 用 40% Aliquat 336S 的二甲苯溶液从丙二酸盐溶液中萃取铟, 用 0.5M HCl 提取有机相, 蒸发所得的水相, 再加入 NaAc 缓冲液(pH=4) 和 0.1% 的 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚水溶液, 在 520nm 测定吸光度。

(3) 电化学分析法

极谱法是测定微量铟的灵敏、快速可靠的方法。叶利华^[18]对 In-铜铁试剂配合物在弱酸性介质中的极谱行为进行了研究, 发现在 pH3.8—6.3 的醋酸盐缓冲介质中, 于峰电位 $-0.80V$ 处均能产生灵敏度很高的极谱波, 选定最佳底液为 pH5 的 HAc-NaAc-铜铁试剂, 波长与浓度的线性范围为 $0.005-1\mu g/ml$ 。王宪章^[19]等发现在 $0.4M H_2SO_4-0.5MKSCN$ 介质中, 引入 $0.008M(C_2H_5)_4NBr$ 时, 可产生很灵敏不可逆的阴极导数峰, 峰电位为 $-0.67V$, 可检出 $1.8 \times 10^{-4}M$ 铟。孙世祥^[20]探讨了以 N_2 为固定相, 磺基水杨酸为流动相萃取的色谱法从矿石中分离镓、铟, 镓、铟的回收率分别在 96—104% 和 95—105% 之间, 镓以比色法测定, 铟以极谱法测定。有人曾报道过镓铟-茜素 S 配合物的示波导数极谱波, 对镓铟的灵敏度分别为 $0.01\mu g/ml$ 、 $0.005\mu g/ml$ 。

(4) 光谱分析法

利用 325.6nm 的谱线, 以直流电源电弧的中部照射狭缝, 灵敏度约为 $1.5\mu gIn$, 用靠近阴极部分的电弧照射, 灵敏度为 $0.2\mu gIn$ ^[21]。在空气/乙炔火焰中利用 304.0nm 的谱线, 铟的灵敏度为 $1\mu g/ml/1\%$, 检测限为 $0.02\mu g/ml$ 。原子吸收石墨炉法可以检测 $1 \times 10^{-11}g$ 的铟, 高浓度氯化物特别是盐酸会减小吸收信号, 铟在低于 $900^\circ C$ 时灰化不会损失^[7]。Bernal, J. L^[22] 等对 0.5g 铝合金样品以 $6M HCl$ 溶液稀释到 100ml, 1—30ppm (原子吸收光谱法, N_2O /乙炔火焰, 451.1nm) 和 1—100ppm (原子发射光谱法) In 校正曲线为直线。原子发射光谱法的检测限 ($\approx 0.5ppm$) 和变异系数 ($\approx 0.4\%$) 较原子吸收光谱法好 1—2 倍, 对含 5ppm

In 的溶液, 原子吸收光谱法对绝大多数元素 ($< 500\text{ppm}$) 不干扰, 但用原子发射光谱法分析时其干扰相当严重。姜淑清^[22]对矿石中 Ge、Tl、In、Ga 进行光谱定量测定, 以碳酸锂: 锌粉: 二氧化硅: 五硫化铟: 氟化钠 = 1.5:1:0.5:0.5 为缓冲剂, Sn、Bi 为内标, 直流电弧为激发光源, 分析范围为 0.0001—0.03%。

原子吸收光谱法测定铊时各种酸的干扰按 $\text{HCl} > \text{HBr} > \text{HClO}_4 > \text{HI} > \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$ 递减, 这与它们的铊化合物的解离能降低的次序一致^[23]。

5.3 铊的测定

(1) 重量法及络合滴定法

重量法是测定一价铊的主要方法, 包括碘化铊沉淀法, 铬酸铊沉淀法, 氢氧化物沉淀法, 无机络盐沉淀法及有机试剂沉淀法^[10]。兹简述络合滴定法分析一价铊。试样溶液中加入碘化钾使之生成黄色的 TlI 沉淀。将经过滤和用 KI 洗涤过的含有 10—30mg Tl 的 TlI 沉淀, 用数滴王水溶解, 使之氧化为 Tl(III) , 蒸发至近干以逐去生成的碘和氮的氧化物, 残渣用水沥取, 稀释至 100 ml, 加 5.0mg MgY , 用 1M NaOH 溶液中和, 加入 2ml pH 为 10 的缓冲剂, 以埃络黑 T 为指示剂, 用 0.01M EDTA 滴定到由红变蓝^[4]。有人比较了九种指示剂作 3—300mg Tl(III) 的滴定, 认为以 PAR 或 PAN 为指示终点最敏锐, 在 pH1—2 范围滴定, Pb、Co、Cr、Zn、Cd 及少量 Fe 和 Al (用氟化铵隐蔽) 不干扰^[23b]。

(2) 比色分析法

在氢卤酸存在下溶液中 Tl(III) 的氯化物络阴离子 TlCl_4^- 与结晶紫作用生成蓝紫色配合物, 以甲苯萃取进行比色测定, 溶液含 0.3—3 $\mu\text{gTl/ml}$ 服从 Beer 定律。Au(III)、Hg(II)、Sb(V) 等元素, 在 HCl 酸性溶液中形成氯化物络阴离子, 同样与结晶紫生成有色配合物干扰测定。在 3—6M H_3PO_4 酸性溶液中, 汞和锑不生成配合物, Au(III) 在此条件下能够显色, 对测定有干扰, 但在

分解试样时用 SnCl_2 处理, 可将金还原为金属态而消除干扰。试样中含有大量铅时, 必须在分解试样时避免生成大量硫酸铅以防止铊的吸附使结果显著偏低, 本法可测定含 Tl 量为 0.0005—0.001% 的试样。

Petrov, B. I.^[24] 等利用界面阴离子交换反应改善溶剂萃取 Tl 的选择性, Tl(III) 由 2M HCl 和 1M NaClO_4 (25—50ml) 的水溶液介质中用 0.1M 二安替比啉甲烷 CHCl_3 溶液萃取分离出来, 萃取物可以用络合法或分光光度法测定铊, 络合滴定法是用 pH4—5 的醋酸盐缓冲水溶液溶出铊, 然后以 10mM Na_2EDTA , 二甲苯酚橙作指示剂来滴定。分光光度法是把萃取物与 10ml 0.02% KI 水溶液混合振荡 2 分钟, 在 400nm 处测量有机相中 Tl-I^- 配合物的吸光度, 测定下限为 $0.4\mu\text{gTl/ml}$, Se、Ti、Zr、Hf、Th 和 Fe(II) 有干扰, 但可以用 2M HCl 萃取 Tl 并以 2M HCl—1M NaClO_4 淋洗几次萃取物予以消除。

复杂矿中含量在 0.0002% 以上的铊的测定, 是用 TBP—0.8M HBr 体系萃取色层富集铊, 再用抗坏血酸—柠檬酸钠—柠檬酸溶液洗脱铊, 最后以结晶紫比色测定^[25]。矿石中铊的测定也可用王水或 HF-HNO_3 混合溶液溶样, 蒸干, 于 H_3PO_4 介质中用 $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ 氧化铊, 用醋酸异戊酯萃取, 吸收波长 603nm, $\epsilon = 1.1 \times 10^3$ 。

(3) 电化学分析法

在 Tl 的电化学分析法中主要是极谱测定法, 铊的半波电位与支持电介质的组成无关, 其半波电位在 -0.46 至 -0.48V 之间。汪乃兴^[26]等报道了痕量铊的阳极溶出伏安法测定, 试验了不同介质等一系列条件中铊的阳极溶出行为, 检测限度可达 $5 \times 10^{-11}\text{M}$ 。毛禹平^[27]采用泡沫塑料快速分离大量干扰元素, 然后以铁粉还原 Ag、Au 等在泡沫塑料上的吸附, 以 0.1% KBr + 0.15% 饱和溴水 + 0.5% HCl 混合液漂洗, 再以 1% Na_2SO_3 解脱, 在 1% Na_2SO_3 + 0.3% KI 底液中测定铊的吸附催化波, 导数测定可达 $0.025\mu\text{g/ml}$, 可测样品中 0.0000X—0.0X% Tl; 0.0X% 以上的 Tl 经

1% Na_2SO_3 解脱后, 不加 KI, Tl 浓度在 20—2000 $\mu\text{g}/20\text{ml}$ 范围内与波高成正比。

(4) 光谱分析法

用空气/乙炔火焰法测定 Tl 时无干扰, 共振线为 276.8nm 时, 灵敏度为 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}/1\%$ 。检测限度约 0.02 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。高浓度 Tl 的测定时采用 377.6nm 共振线其灵敏度约为 3 $\mu\text{g}/\text{ml}/1\%$ ^[7]。在空气/乙炔火焰中, 采用 80% 乙醇溶液能提高灵敏度。在 0.5 M 高氯酸溶液中, Tl(I) 与磷钼杂多酸形成磷钼铊杂多酸 $[\text{Tl}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 沉淀, 分离后用高氯酸溶液洗涤沉淀, 置于 0.1M 氢氧化钠溶液中溶解, 再在空气-乙炔火焰中用钼 313.2nm 测定钼, 即可间接测定 2—20ppm Tl^[28]。铊的石墨炉法可测定至 $1 \times 10^{-11}\text{g}$, 由于 Tl 易挥发, 测定时必须预先分离有关的共存干扰元素。韩恒斌^[29]等研究了卤化物、硫酸盐和高氯酸盐以及各种阳离子对铊的干扰影响, 提出了应用涂铊(或涂钼)石墨平台以减少干扰, 并应用于直接测定碘化铊废水和人发中的痕量铊。铊的回收率为 92—100%。

参 考 文 献

- [1] G·施瓦岭巴赫, H·弗拉施卡著, 阎大任译, 《络合滴定法》, 冶金工业出版社 1981, 5.
- [2] Ueda, Joichi, Kitadani, Toshio, 日本化学会志, **12**, 1914—1917(1982).
- [3] 韩钊, 分析化学, **10**, 558(1982).
- [4] 谭政之, 分析化学, **10**, 525(1982).
- [5] 俞薇华, 尹杏娟, 汪厚基, 分析化学, **12**, 700(1984).
- [6] Board, "Comprehensive inorganic chemistry", Vol 1, 1072, First edition 1973.
- [7] Bernhard, Welz, "Atomic Absorption Spectroscopy" Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1973.
- [8] Gorlova, M·N.; Veller, N·D. *Завод. лаб* **48**, (12) 31—32(1982).
- [9] 韩恒斌, 倪哲明, 分析化学 **11**, 571(1983).
- [10] 黄崇艺, 分析化学, **11**, 135(1983).
- [11] N. Ishibashi, K. Kima and Y. Goto, *Anal. chim. Acta*, **114**, 325 (1980).
- [12] T. Imasaka, T. Harada, N. Ishibashi, *Anal. chim. Acta*, **129**, 195(1981).
- [13] 史慧明, 李玲颖, 叶率官, 沈含熙编: 《稀有元素分析化学》(下册), 人民教育出版社, 1964.
- [14] 陈祥彬, 韩丛晏, 袁正莲, 分析化学 **12**, 135(1984).

- [15] Rakhmatullaev, K., Zakirov, B. G. *Узб. хим. ж.*, **3**, 26—30 (1982).
- [16] 吴安池, 钟淑珍, 王平, 沈河山, *分析化学*, **9**, 347 (1981).
- [17] Rao, R. Raghun, khopkar, S. M., *Indian J. chem. Sect. A*, **21**, 498—500 (1982).
- [18] 叶利华, *分析化学*, **10**, 292 (1982).
- [19] 王宪章, 童明熙, 杜震, *分析化学*, **10**, 606 (1982).
- [20] 孙世祥, *分析化学*, **12**, 445 (1984).
- [21] Bernal, J. L.; Delnozal, M. J.; Deban, L.; Ailer, A. J. **29**, 1113—1116 (1982).
- [22] 姜淑清, *分析化学*, **10**, 102 (1982).
- [23] K. Fujiwara, *Anal. Chem.*, **47**, 1670 (1975).
- [23B] 张志华, 尹仲潮, 俞汝勤, *化学通报*, **34** (1956).
- [24] Petrov, B. I.; Moskvitonova, T. B., *Ж. анал. хим.*, **37**, 1185—1192 (1982).
- [25] 吴安池, 钟淑珍, *分析化学*, **10**, 426 (1982).
- [26] 汪乃兴, 宋鸿铤, *分析化学*, **9**, 9 (1981).
- [27] 毛禹平, 全国有色金属分析情报网 «1983 年电分析化学会议论文», 1983, 10, 烟台.
- [28] R. S. Danchik, *Anal. Letters*, **1**, 891 (1968).
- [29] 韩恒斌, 倪哲明, *分析化学*, **11**, 908 (1983).

主 题 索 引

一 至 九 画

三中心二电子键 26

测铍仪 21

十 画

铍 1

历史、存在、分布 6

化学性质 15

矿物 8

日光石榴石 8

纯绿宝石 6

金绿石 8

海绿宝石 6

硅铈铍石 8,11

硅铍石 8

硅铈铍石 8,11

绿柱石 7,50

分析化学 18—21

生物活性 17

用途 12

有机铍化合物 55

二乙基铍 56

二正丙基铍 57

二甲基铍 55

二异丁基铍 57

二异丙基铍 57

二芳基铍 57

二叔丁基铍 57

二聚体结构 57

三聚体结构 59

烷基氯化铍 59

烷基铍氢化物 58

酚盐 57

醇化物 59

合金 22

金属间化合物 22

铍基合金 22

锁合金 24

卤酸盐 54

高氯酸盐 54

高碘酸盐 54

制备 11

物理性质 15,17

氮化铍 47

氟化铍 79

制备 28

性质 12,28

氢化铍 25

制备 25

性质 26

硼氢化铍 27

氧化铍 38

砷化铍 47

氢氧化铍 40

铍的水解 41

铍的两性 41

超声吸附滞缓法 42

核性质 13

健康、安全措施 17,18

砷毒铍 47

配合物 61

二酮类配体 61

水杨酸配体 75

正癸酸铍 67

草酸铍 66

酒石酸配体 62

配位聚合物 75

氧配位原子 66

铍肽菁 66

铍酸配合物 41

氮配体原子 63

羟基酸配体 74

羧酸氧铍 68

碳配位原子 62
 醋酸铈铈结构 69
 硅酸铈 49
 硒化铈 46
 硒酸铈 54
 氮化铈 46
 铈化铈 47
 硫化铈 46
 硝酸铈 50
 硫酸铈 52
 硫酸复盐 53
 氯化铈 32,79
 叠氮化铈 47
 硬酸铈 48
 碳化铈 47
 碲化铈 46
 碱式碳酸铈 49
 碳酸铈 49
 磷化铈 47
 磷酸铈 51
 铈 620
 一卤化铈 631
 三芳基铈 670
 三烷基铈 670
 分析 681
 化学性质 624
 发现史 620
 存在、分布 620
 红铈矿 621
 红铈铅矿 621
 硒铈银铜矿 621
 硫铈铈矿 621
 生产 621
 粗铈的提取 621
 提纯 621
 合金 627
 用途 622
 甲酸亚铈 666
 有机酸盐及其衍生物 665
 三氟乙酸铈(III) 669,671
 三氟乙酸芳基铈(III) 669
 乙醇铈(I) 668
 三甲基硅醇铈(I) 668
 甲醇铈(I) 668

戊醇铈(I) 668
 叔-丁醇铈(I) 668
 羧酸铈(I) 665
 乙酸铈(I) 666
 甲酸铈(I) 666
 有机铈化合物 670
 三乙基铈 673
 三异丁基铈 675
 三甲基铈 674
 三苯基铈 675
 烷基茂基铈 670
 卤素配体配合物 639
 六氟铈(III) 酸盐 643
 六氯铈(III) 酸盐 643
 五氯铈(III) 酸盐 643
 四氯铈(III) 酸盐 642
 四碘铈(III) 酸盐 643
 季铵四氯铈(III) 酸盐 642
 季铵四氯铈(III) 酸盐 642
 卤化物 630
 铈(I) 氟化物 635
 铈(I) 氟化物 630,631
 铈(I) 氯化物 630,632
 铈(I) 溴化物 630,633
 铈(I) 碘化物 630,634
 氟化铈(III) 636
 溴化铈(III) 637
 碘化铈(III) 638
 氯化铈(III) 637
 物理性质 623
 氢化物 627
 四氢铝酸铈(I) 627
 四氢铝酸铈(III) 628
 四氢铈(III) 酸锂 628
 四氢镓酸铈(III) 628
 四氢硼酸铈(I) 628
 毒性 626
 氢氧化物 646
 氢氧化铈(I) 646
 氧化物 644
 过氧化铈 646
 氧化铈(I) 644
 氧化铈(III) 644
 铈(I)-铈(III) 混合氧化物

645

铊化作用 660,671

氧氯化铊 (III) 638

核性质 625

第 V A 族含氧酸盐 658

二氢亚磷酸铊 (I) 661

二氯磷酸铊 (III) 663

亚磷酸铊 (I) 661

亚硝酸铊 (III) 660

多核磷酸铊 (I) 662

连二次硝酸铊 (I) 658

连二磷酸铊 (I) 661

胺基磷酸铊 (I) 662

硫代亚硝酸铊 (III) 660

硫代磷酸铊 (I) 662

硝酸铊 (I) 658

硝酸铊 (III) 660

磷酸二氢铊 (I) 662

磷酸铊 (III) 662

第 IV A 族含氧酸盐 663

二丙基二硫代氨基甲

酸铊 (I) 664

二硫代氨基甲酸铊 (III) 664

三硫代碳酸铊 (I) 663

偏硅酸铊 665

铝硅酸铊 665

硅酸铊 (I) 665

锗酸铊 665

碳酸氢铊 (I) 663

碳酸铊 (I) 663

叠氮硫代碳酸铊 (I) 664

第 VI A 族含氧酸盐 655

亚硫酸盐 656

过硫酸铊 (I) 657

连二亚硫酸铊 (I) 656

氨基磷酸铊 (I) 657

硫代硫酸铊 (I) 658

硒酸铊 (III) 658

焦硫酸铊 (I) 657

硫代硫酸铊 (I) 657

硫酸铊 (I) 655

硫酸铊 (III) 657

第 VII A 族含氧酸盐 653

亚氯酸铊 (I) 654

高氯酸亚铊 654

溴酸铊 (I) 654

碘酸铊 (I) 654

硒化物 647,649

碲代硫酸铊 658

碲化铊 (I) 647

碲化铊 (I,III) 648

碲化物 653

氮化铊 (I) 651

叠氮化铊 (I) 652

碲化物 649

十 一 画

铋

分析化学 426

化学性质 424

生产 418

拜耳法 418

用途 419

发现史 417

存在、分布 417

铋土矿 418

合金 427

有机化合物 498

三芳基铋 503,499

三烷基铋 502,499

四烷基铋盐 512

有机铋卤化物 508

有机铋氧化物 510

有机铋氮化物 509

有机铋氟化物 508

有机铋溴化物 508

有机铋碘化物 508

有机铋砷化物 501

有机铋磷盐 501

有机铋磷化物 501

氢化二烷基铋 500

混合的芳基烷基铋 504

混合的烷基铋 502

卤化物 432

单卤化铋 432

三卤化铋 433

三氟化铋 433,436

三氯化铝 433,438
三溴化铝 433,443
三碘化铝 433,444
卤铝酸盐 489
高氯酸铝 489
氯酸铝 489
溴酸铝 490
碘酸铝 491
氢氧化铝 454
氧化铝 458
砷化铝 466
砷酸铝 483
铝酸盐 491
碱金属铝酸盐 492
碱土金属铝酸盐 494
硅化铝 469
硅酸盐 475
石榴子石 476
角闪石类硅酸盐 476
云母类硅酸盐 476
沸石类硅酸盐 478
群青类硅酸盐 478
硫酸铝 486
亚硫酸铝 485
矾 487
硝酸铝 479
氟化铝 (I) 451
氟化铝 (III) 451
硼化铝 471
硼酸铝 470
羧酸铝 471
甲酸铝 471
乙酸铝 472
碳化铝 468
碳酸铝 470
磷化铝 466
磷酸铝 481
铝 587
工业纯铝 588
分析 679
化学性质 592
六合草酸铝 615
六氟铁 (II,III) 酸铝(III) 601
发现史 588

存在与分布 587
丰度 587
矿物 587
生产和提纯 588
用途 589
合金 594
有机铝化合物 616
一烷基和一芳基衍生物 618
二烷基和二芳基衍生物 617
三乙基铝 617
三甲基铝 616
三苯基铝 617
茂基铝 618
卤化物 598
氯化铝 (I) 598
氯化铝 (III) 599
卤氧化铝 (III) 602
卤硫化铝 (III) 602
卤硒化铝 (III) 602
卤碲化铝 (III) 602
氟化铝 (III) 599
氟化铝 (III) 601
氟化铝 (III) 599
物理性质 591
氢化物 596
氯化铝酸锂 596
铝烷 596
聚铝烷 596
氧化物 605
水合氧化铝 605
过氧化铝 606
氢氧化物 606
砷化铝 611
核性质 592
海绵铝 589
第 V A 族含氧酸盐 613
无水硝酸铝 613
亚砷酸铝 614
砷酸铝 614
磷酸铝 (III) 613
第 IV A 族含氧酸盐 614
焦磷酸铝 614
第 VI A 族含氧酸盐 612
亚硒酸铝 613

亚砷酸铟 613
砷酸铟 612
第 VIIA 族含氧酸盐 612
高氯酸铟 612
氯酸铟 612
硒化物 609
硫化物 607
含氧三元硫化物 608
硫化铟 (I) 607
硫化铟 (III) 607
碲化铟 610
碲化物 611
氮化物 610
磷化铟 610

十 三 画

硼

分析化学 411
存在 238
四氢硼酸盐 361
卤化物 391
三卤化硼 391
四卤硼酸盐 393
四卤化二硼 404
其它低卤化硼 404
单质硼 238
化学性质 247
同素异形体 240
制备 238
物理性质 244
结构 240
氧化物 363
硅化物 268
氮化合物 381
间三氮三硼环(6) 384
氯化硼 381
硼化物 251
化学性质 276
用途 280
成键 259
制备 254
物理性质 254
结构 257
硼合金 281

硼烷及其衍生物 283
乙硼烷(6) 290
丁硼烷(10) 302
十八硼烷(22) 335
二十硼烷(16) 336
十六硼烷(20) 334
己硼烷(10) 312
己硼烷(12) 314
壬硼烷(15) 319
戊硼烷(9) 306
戊硼烷(11) 310
辛硼烷(12) 316
辛硼烷(14) 317
辛硼烷(16) 317
辛硼烷(18) 317
命名 284
结构和成键 287
癸硼烷(14) 321
癸硼烷(16) 329
硼烷阴离子 283
八氢合闭式辛硼酸根(-2) 318
九氢合闭式壬硼酸根(-2) 320
十氢合闭式癸硼酸根(-2) 330
十二氢合闭式十二硼酸根(-2) 330
十八氢合二十硼酸根(-2) 338
十八氢合二十硼酸根(-4) 338
十九氢合二十硼酸根(-3) 338
硼酸 365
硼酸盐 374
碳化硼 256
碳硼烷 340
网式碳硼烷 340
闭式碳硼烷 343
巢式碳硼烷 341
碳硼烷阴离子 286
金属配合物 351
膦基硼烷 387

碳化硼 386

十 四 画

碱土金属

乙炔化物 181

二元化合物晶格 180

三碳化二镁 182

土金属 83

分析化学 129

比色法 133

光谱线 130

色谱法 134

同位素稀释质谱法 134

定性、半定量 129

定量法 131

放射分析法 133, 135

钙、镁络合滴定 132

离子交换法 133

离子选择电极法 135

化学性质 116

生成热 117

电负性 116

钙、锶、钡反应 120

镁反应 117

水合度 84

反磁性 83

生理作用 121

叶绿素 a; 叶绿素 b 122, 227

钙 124

钡、锶、镭 129

镁 124

存在与分布 95

大理石 95

丰度 96

方解石 95, 185

无水钾镁矾 214

水氯镁石 98

水镁石 171

天青石 99, 217

白云石 97, 184

光卤石 97

尖晶石 99, 188

角闪石 99

花岗石 99

沥青铀矿 100

岩盐 98

泻盐 98, 212

钒酸钾铀矿 100

钙斜长石 97

毒重石 99, 184

钙铀云母 100

重晶石 99, 175, 217

萤石 97, 154

菱镁矿 98, 101, 184

菱铁矿 98

硅镁镍矿 99

铜铀云母 100

硫酸镁石 98

顽辉石 99

黑云母 99

沸晶石 98

过氧化物 173

水合物 173

多硫化铈钒 173

过氮化物 179

有机酸盐 186

甲酸盐 186

草酸盐 187

草酸镁自配物 188

酸式醋酸钡 187

醋酸盐 187

醋酸镁自配物 187

亚硫酸钙、镁 217

水合物 217

用途 218

次氯酸钙 219

二水合物 219

半碱性物; 四碱性物 219

漂白粉 219

有机金属化合物 222

二烷基化合物 224

格氏试剂制备 222

格氏试剂用途 223

卤化物 154

物理性质 155

结构 156

钙 104

工业制备 104

用途 106
实验室制备 109
砷酸钙 211
碱式砷酸钙 211
氟化物 154
制备 155
物理性质 155
钛酸盐 195
正钛酸盐 195
偏钛酸盐 195
偏钛酸钡 196
配合物 226
EDTA 配体 227
乙二胺配体 226
叶绿素 a, b 122, 227
配位能力 226
冠醚配体 228
氨合物 226
窝穴体配体 228
盐类结晶水 84
盐类溶解度 84
离子滴度 85
氢化物 148
氧化物 168
用途 168
制备 168
性质 168
通性 83
氢氧化钙 172
氢氧化钡 172
氢氧化镁 171
氢氧化锶 172
臭氧化钡 174
高氯酸盐 219
钡、锶 106
工业制备 106
用途 107
实验室制备 108
硒化物 175
硅化钙 183
硅化钡 183
硅化镁 182
硅化锶 183
铝氢化钙、镁 154

硅酸盐 190
正硅酸盐 190
石棉石 190
闪石 192
波特兰水泥 190
钙镁橄榄石 190
钠闪石 193
符山石 191
硅镁石 190
硅酸钙 190
温石棉 193
透闪石; 辉石 193
绿柱石 192
滑石 193
橄榄石 99
铝酸钙 189
铝酸钡、锶 189
铝酸镁 188
铝硅酸盐 190
云母 195
金云母; 珍珠云母 194
脆云母; 粘土 195
柱石; 蒙沸石 195
偏锑酸盐 211
氟化物 167
硫化物 174
氯化钙、锶、钡 177
氯化镁 176
氮卤化物 177
氟氯化钙 167
超氧化物 174
硝酸钙、锶、钡 200
硝酸镁 197
硫酸钙 84, 97, 214
土石膏; 石膏砂 215
石膏 97, 214
纤维石膏 214
透明石膏; 烧石膏 214
雪花石膏 214
硬石膏 97, 214
硫酸钡 214
重晶石 99, 214
硫酸镁 98, 212
水合物性质 212

软钾镁矾 213
 硫酸锶 217
 硫酸镭 217
 氯化钙 84, 104, 159
 氯化钡、锶 160
 氯化镁 84, 101, 156
 氯化镭 161
 溴化钙、锶、钡 164
 溴化镁 87, 161
 溴化镭 87
 碘化物 164
 硼化钙、锶、钡 181
 硼化镁 181
 多硼化物 181
 锕化钙、钡 183
 锕化镁 183
 硼氢化物 153
 叠氮化物 177
 叠氮化钡 178
 光解作用 178
 镁 100
 工业制备 100
 合金 137
 用途 103
 实验室制备 107
 碳化物 181
 碱式碳酸镁 184
 碳酸锶 184
 菱锶矿 184
 碳酸镁 186
 水合物;溶解度 186
 磷化物 180
 磷酸盐 200
 水合物;相图 200
 五聚磷酸盐 202
 次磷酸盐 210
 连二磷酸盐 211
 性质 200
 构型变化 206
 衍生物 205
 偏磷酸盐 204, 205
 焙烧产物 205
 镁磷酸石 200
 磷灰石 97, 210

镭 231
 同位素 115, 231
 制备;晶体结构 107, 110
 物理性质 113
 放射性 231
 核性质 115

十五画

铯 522
 分析 677
 化学性质 535
 发现史 522
 存在与分布 523
 生产和提纯 526
 从铝冶炼中回收铯 526
 从铯冶炼中回收铯 528
 电解法精制铯 531
 溶剂萃取法 528
 用途 532
 四烷基铯酸盐 579
 甲基二氯化铯 581
 四烷基合铯酸钾 568
 正磷酸铯 575
 同位素 524
 合金 536
 有机酸盐及其衍生物 577
 β -二酮盐 579
 乙酰丙酮酸铯 579
 羧酸盐 577
 肉桂酸盐 579
 柠檬酸盐 579
 酒石酸盐 578
 草酸盐 577
 醋酸盐 577
 醇盐和酸盐 579
 有机铯化合物及其衍生物 580
 芳基铯及其衍生物 585
 烷基铯及其衍生物 580
 二烷基铯 617
 三烷基铯及其衍生物 580
 三乙基铯及其衍生物 583
 三甲基铯及其衍生物 580
 卤化物 544
 卤氧化铯 554, 572

卤硒化镓 554
卤硫化镓 554
卤碲化镓 554
氟化镓 (I) 544
氟化镓 (III) 549
溴化镓 (I) 545
溴化镓 (III) 551
氯化镓 (III) 552
氯化镓 (I) 544
氯化镓 (III) 549
碘化镓 (I) 545
碘化镓 (III) 551
物理性质 534
氢化物 540
 二元镓氢化物 540
 四氢化镓酸盐 543
 有机氢化镓 544
 卤代二氢化镓 542
 氢化镓 (I) 540
 氢化镓 (III) 540
氢化烷基镓锂 544
胺化镓 544
氢氧化镓 559
氧化物 556
 氧化镓 (I) 556
 氧化镓 (III) 557
 砷化镓 570
第 V A 族含氧酸盐 575

次磷酸盐 575
亚磷酸盐 575
砷酸盐 576
硝酸盐 575
铋酸盐 576
磷酸盐 575
第 VI A 族含氧酸盐 573
 亚硒酸盐 574
 亚碲酸盐 574
 硒酸盐 574
 硫酸盐 573
第 VII A 族含氧酸盐 572
 次卤酸镓 572
 卤酸镓 572
 高氯酸镓 573
 溴酸镓 572
 氯酸镓 572
 碘酸镓 573
硫化物 562
 一硫化二镓 562
 三硫化二镓 563
 五硫化四镓 563
 硫化镓 562
氮化镓 567
铍化镓 571
碳化镓 572
叠氮化镓 567
磷化镓 568

分子式索引

A

AgAlCl_4 , 442
 AgBF_4 , 402
 AgGaH_4 , 543
 AgGaS_2 , 564
 Ag_3Ga_2 , 537
 AgTiSe_2 , 651
 AgTiTe_2 , 651
 AlAs , 467
 AlAsO_4 , 483
 AlB_2 , 252, 265
 AlB_{12} , 268
 AlBr_3 , 433, 443
 Al_2Br_4 , 433, 443
 $\text{Al}(\text{BrO}_3)_3$, 490
 Al_2C_3 , 469
 Al_2C_5 , 468
 AlCl_3 , 432
 AlCl_3 , 433, 438
 Al_2Cl_6 , 433, 439
 $\text{Al}(\text{ClO}_2)_3$, 489
 $\text{Al}(\text{ClO}_3)_3$, 490
 AlCN , 451
 AlF_3 , 432
 AlF_3 , 436
 AlN , 462
 $\text{Al}(\text{N}_3)_3$, 465
 $\text{Al}(\text{NCS})_3$, 468
 $\text{Al}(\text{NO}_2)_3$, 479
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 479
 Al_2O_3 , 458
 $\text{AlO} \cdot \text{OH}$, 453
 AlP , 466
 AlPO_4 , 481
 AlPS , 483

Al_2S_3 , 460
 AlSb , 467
 Al_2Se_3 , 460
 $\text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, 489
 $\text{Al}_2(\text{S}_2\text{O}_5)_3$, 489
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 486
 Al_2Si_2 , 469
 Al_2Te_3 , 460

B

B , 238
 B^{3+} , 235
 B_6 , 266, 271
 B_{10} , 242
 B_{12} , 241
 B_8 , 242
 $\text{B}_2 + 2\text{B}_{10} + \text{B}$, 242
 Ba , 120
 $\text{Ba}_2(\text{AsO}_4)_2$, 211
 BaB , 181
 $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 8
 BaBr_2 , 164
 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 187, 84
 BaCl_2 , 161
 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, 219, 84
 $\text{Ba}(\text{CN})_2$, 167
 BaCO_3 , 184, 84
 BaC_2O_4 , 188, 84
 BaCrO_4 , 130
 BaF_2 , 155
 $\text{BaGe}; \text{BaGe}_2; \text{Ba}_2\text{Ge}$, 183
 BaH_2 , 151
 $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$, 186, 84
 BaHPO_4 , 202
 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 210
 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 202

$\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 211
 BaI_2 165
 Ba_3N_2 177
 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 178
 $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ 84
 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 200
 BaO 168
 BaO_2 173
 $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$ 174
 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 172
 $\text{Ba}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_8$ 202, 204
 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 202
 BaPbF_6 156
 BaS 175
 BaSe 175
 BaSi_2 ; Ba_3Si_2 183
 BaSO_4 93, 99, 217
 BaAsO_4 211
 BaTiO_3 196
 BaNH_4PO_4 202
 Ba_2XeO_6 220
 BBr_3 248, 391
 B_2Br_4 404, 407
 $\text{B}_4\text{Br}_8^{2-}$ 316
 $\text{B}_{12}\text{Br}_{12}(\text{CN})_6^{2-}$ 334
 $\text{B}_2\text{Br}_4\text{H}^{1-}$ 318
 $\text{B}_2\text{Br}_4\text{H}_3^{1-}$ 321
 $\text{B}_{12}\text{Br}_{10}(\text{OH})_2^{2-}$ 334
 $\text{B}_2\text{C}(\text{B}_{10}\text{C}_2)$ 248, 267
 BCl_3 391
 B_2Cl_4 407
 $\text{B}_2\text{Cl}_4^{1-}$ 408
 B_4Cl_4 409
 B_6Cl_6 409
 B_8Cl_8 409
 $\text{B}_2\text{Cl}_4^{1-}$ 409
 $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 409
 BClBr_2 399
 BCl_2Br 399
 BClBrI 399
 $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{CH}_3$ 409
 $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6^{2-}$ 334
 Be 6

$\text{Be}_2(\text{AsO}_4)_2$ 51
 BeAl_2O_4 44
 BeAs_2 47
 $\text{Be}_2\text{As}_2\text{O}_7$ 51
 BeB_2 ; BeB_4 ; Be_2B 48
 $\text{Be}[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]_2$ 25
 $\text{Be}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 62
 $\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 57
 $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ 27
 $\text{Be}(\text{bipy})\text{R}_2$ 65
 $\text{Be}(\text{BO}_2)_2$ 48
 $\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 48
 BeBr_2 35
 $\text{BeBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 37
 Be_2C 5, 47
 BeC_2 48
 BeC_2B_2 ; $\text{BeC}_2\text{B}_{12}$ 49
 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 55
 $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 57
 $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 57
 $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 57
 $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CHO}$ 78
 $\text{BeCl}_2 \cdot n\text{CH}_3\text{CN} (n = 2, 4)$ 78
 $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 78
 $\{\text{Be}(\text{CH}_3)(\text{C} \equiv \text{CCH}_3)[\text{N}(\text{CH}_3)_3]\}_2$
 64
 $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 72
 $\text{Be}[\text{CH}_3\text{COC}(\text{NH}_2)\text{COCH}_3]_2$ 73
 $\text{Be}[\text{CH}_3\text{COC}(\text{NO}_2)\text{COCH}_3]_2$ 73
 $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 67
 $\{\text{Be}(\text{CH}_3)[\text{N}(\text{CH}_3)_3]\}_2$ 64
 $\text{Be}(\text{CH}_3)(\text{NCS})_3 \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ 64
 $[\text{Be}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)]_4$ 59
 $[\text{Be}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)]_4$ 59
 $[\text{Be}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_7)]_4$ 59
 $[\text{Be}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)]_4$ 59
 $\{\text{BeCl}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\}_2$ 78
 BeCl_2 32
 $\text{BeHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 51
 BeHPO_4 51
 $\text{BeCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 78
 $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{HCN}$ 78
 $\text{BeCl}_2 \cdot 2n\text{NH}_3 (n = 1, 2, 3, 5)$ 79
 $\text{BeCl}_2 \cdot 3\text{NH}_2\text{NH}_2$ 78

$\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 54
 $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{Py}$ 54
 $\text{Be}(\text{CN})_2$ 37
 $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 49
 $8\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{Be}(\text{OH})_2$ 67
 $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 66
 BeF_2 28
 BeH_2 25
 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}$ 51
 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{N}_2\text{O}$ 51
 BeO 38
 $n\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($n = 1, 3$) 40
 BeI_2 37
 $\text{BeI}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 79
 $\text{BeI}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 4, 6, 13$) 79
 $\text{Be}(\text{IO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 8$) 54
 $\text{Be}_2(\text{IO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 54
 BeN_4 46
 $\text{Be}(\text{N}_3)_2$ 47
 $\text{Be}(\text{NCS})_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 63
 $\text{Be}(\text{NCS})_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2)_2$ 63
 $\text{Be}(\text{NH}_2)_2$ 47
 $\text{Be}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 51
 $\text{Be}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 51
 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) 50
 $\text{Be}(\text{OR})(\text{CH}_2\text{COO})$ 71
 $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 8, 50
 $\text{Be}(\text{OCH}_3)_2$ 59
 $\text{Be}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 59
 $\text{Be}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2$ 59
 $\text{Be}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{COO})_6$ 38, 67
 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 40
 $\text{Be}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ 63
 $\text{Be}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5) \cdot \text{THF}$ 63
 $\text{Be}_2\text{O}(\text{NO}_3)_4$ 51
 $\text{Be}_2\text{O}(\text{RCOO})_6$ 68
 $\{\text{Be}(\text{OR})[\text{CH}_2\text{COC}(\text{NO}_2)\text{COCH}_2]\}_n$
 ($n = 2, 3$) 74
 $\text{BeP}_2; \text{Be}_2\text{P}_2$ 47
 BePc 66
 $\text{Be}(\text{RCOO})_2$ 67
 BeS 46
 BeSe 46
 $\text{BeSeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2, 4$) 54

BeSiO_4 49
 $\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ 8
 $\text{BeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2, 4, 5$) 52
 $\text{Be}(\text{SSA})^-; \text{Be}(\text{SSA})_2^{2-}$ 75
 BeTe 46
 BF_3 248, 383, 392
 $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 398
 $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH}$ 398
 BFCl_2 399
 BF_2Cl 399
 BF_4^- 395
 B_2F_4 404
 B_2H_7^- 315
 $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ 397
 $\text{B}_{12}\text{F}_{12}\text{OH}^{1-}$ 333
 BH_4^- 283
 B_2H_6 290, 342, 400, 406
 B_2H_7^- 283, 294
 B_3H_8^- 283
 B_4H_{10} 302, 290
 $(\text{B}_2\text{H}_5)_2$ 302
 B_2H_6 306, 289
 B_2H_{11} 306, 290, 310
 $\text{B}_4\text{H}_8^{2-}$ 283, 315
 B_6H_{10} 312
 $\text{B}_4\text{H}_{14}^-$ 315
 B_6H_{12} 312, 283
 $\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 283
 $\text{B}_4\text{H}_8^{2-}$ 318
 B_2H_{12} 316
 B_6H_{14} 317
 B_2H_{12} 317
 B_2H_7^- 320
 $\text{B}_2\text{H}_{14}^-$ 283, 327
 B_2H_{12} 319
 $\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ 330, 289, 320
 $\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ 283, 324, 327
 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 288, 321, 406
 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}^{2-}$ 288, 324
 $\text{B}_{10}\text{H}_{15}$ 283
 $\text{B}_{10}\text{H}_{16}$ 329
 $\text{B}_{11}\text{H}_{14}$ 283
 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 332, 289
 $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{Cd}[\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$ 328

$B_{10}H_{20}$ 283
 $B_{10}H_{20}$ 334
 $B_{10}H_{20}^-$ 335
 $B_{10}H_{21}^-$ 284
 $B_{10}H_{22}$ 335
 $B_{10}H_{22}^-$ 336
 $B_{10}H_{24}$ 336
 $B_{10}H_{18}^-$ 337
 $B_{20}H_{18}^-$ 338
 $B_{20}H_{19}^-$ 337
 $B_{24}H_{25}^-$ 234
 $BH_3 \cdot PF_3$ 312
 B_6H_5Br 305
 $B_{12}H_{12}Br_{10}^-$ 333
 $B_{20}H_{13}Br_6^{2-}$ 339
 $B_{18}H_2Br(CN)_5^{3-}$ 333
 $B_2H_4(CH_3)_4$ 295, 304
 $B_2H_4(C_2H_5)_2$ 312
 $B_2H_5 \cdot C_2H_5$ 312
 $B_4H_8 \cdot C_2H_4$ 312
 $B_5H_{10}C_2H_4$ 312
 $B_{10}H_{10}(CH_3)_3$ 325
 $B_{10}H_{11}(CH_3)_4$ 325
 $B_{10}H_{12}(CH_3)_2$ 325
 $B_{10}H_{11}CH_3$ 325
 $B_{10}H_{11}(C_2H_5)_2$ 325
 $B_2H_4[(CH_3)_3P]_2$ 309
 $B_{20}H_{12}Cl_6^{4-}$ 339
 $BH_3 \cdot CN^-$ 294
 $B_{18}H_{20}CNH_5C_4H_{11}$ 335
 $BH_3 \cdot CO$ 312
 $B_{12}H_{10}(CO)_2$ 333
 $B_{12}H_{11}(COOH)^{-}$ 333
 $B_{12}H_{10}(COOH)_2^{2-}$ 333
 BH_3F^- 294
 $B_2H_6 \cdot Fe_2(CO)_6$ 310
 $B_4H_8 \cdot Fe(CO)_3$ 310
 $B_6H_{10} \cdot Fe(CO)_4$ 314
 $B_{10}H_{10}I_{10}$ 285
 $B_{10}H_{13}I$ 324
 $B_{12}H_{10}I_2^{2-}$ 333
 $B_{18}H_{21}I$ 336
 $B_{10}H_{11}MgI$ 325
 $B_{10}H_{12}(MgI)_2$ 325

$B_{18}H_{20}ML_n$ 335
 $B_{10}H_8(N_2)_2$ 331
 $B_6H_{12} \cdot NCClH_3$ 317
 $B_2H_6 \cdot CO$ 312
 $B_{12}H_{11}CO^-$ 333
 $B_{12}H_{11}(COOH)^{2-}$ 333
 $B_2H_6 \cdot NC_2H_5$ 294
 $B_2H_5 \cdot N(CH_3)_3$ 309
 $B_2H_5[N(CH_3)_3]_2$ 309
 $B_2H_5 \cdot N(CH_3)_3$ 305
 $B_2H_5 \cdot NC_2H_5$ 305
 $B_4H_8 \cdot N(CH_3)_3$ 309
 $B_2H_5[N(CH_3)_3]_2$ 309
 $B_{11}H_{20}(NC_2H_5)_2$ 335
 $B_6H_{18} \cdot NCS^-$ 327
 $B_2H_6 \cdot NH_3$ 294
 $B_{12}H_{10}(NH_3)_2$ 333
 $B_2H_6 \cdot NHCH_3$ 294
 $[B_{20}H_{18}NO]^{3-}$ 332
 $B_6H_{12} \cdot NCClH_3$ 320
 $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$ 309
 $BH_3 \cdot NC_2H_5$ 305
 $B_2H_6 \cdot N(CH_3)_3$ 294
 $B_2H_6 \cdot N(C_2H_5)_3$ 294
 $[B_{20}H_{18}(OC_2H_5)_2]^{2-}$ 337
 $B_{10}H_{13}OH^{2-}$ 327
 $B_{20}H_{17}OH^{4-}$ 338
 $[B_{20}H_{18}OH]^{3-}$ 338
 $B_6H_{10} \cdot P(C_2H_5)_3$ 314
 $B_2H_6 \cdot PF_3$ 312
 $B_2H_5R_3$ 295
 $B_2H_6 \cdot R_n (n = 1, 2, 3, 4)$ 295
 $B_6H_{12}S^-$ 327
 $B_{10}H_{10}S^{2-}$ 327
 $BH_3 \cdot O(CH_3)_2$ 315
 $B_2H_5 \cdot O(CH_3)_2$ 290
 $B_4H_8 \cdot O(C_2H_5)_2$ 309
 $B_2H_{11} \cdot [O(CH_3)_2]_2$ 312
 $B_6H_{12} \cdot O(C_2H_5)_2$ 320
 $B_{10}H_{10} \cdot X_n^{2-} (n = 1 \sim 10)$ 331
 $B_2H_5X (X = Cl, Br, I)$ 295
 $B_2H_5X (X = F, Cl, Br, I)$ 309, 330
 $B_{12}H_8X_2^{2-} (X = Cl, Br)$ 333
 $B_{10}H_{12}Zn[O(C_2H_5)_2]_2$ 328

BI_3 392
 B_2I_4 405
 BN 250, 381
 $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 407
 $\text{B}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 407
 $(\text{BNH})_n$ 407
 $[\text{B}(\text{NH}_2)_3]_n$ 381
 $\text{B}_2\text{N}_2\text{H}_4$ 385
 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_4$ 384
 BO 365
 $[\text{B}(\text{HSO}_4)_2]^-$ 371
 BHX_n 399
 $\text{bipy} \cdot \text{GaCl}_3$ 555
 $\text{B}_3\text{O}_3^{2-}$ 376
 B_2O_3 365
 B_2O 365
 B_2O 365
 BO_3^{3-} 375
 BO_4^{4-} 375
 $(\text{BO}_2)_n^{2-}$ 376
 B_2O_2 249, 374
 B_2O_3 249
 $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ 375
 B_2S_3 250, 248
 B_2S 248
 B_2Se_3 248
 B_2Si 248
 B_2Si 248
 B_2Si_2 268
 $(\text{BX})_n$ 405, 409
 $\text{B}_{12}\text{X}_{12} (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$ 333
 $\text{B}_2\text{X}_4 \cdot 2\text{NR}_3$ 409
 $\text{B}(\text{OH})_2^-$ 369
 $\text{B}_2(\text{OH})_4$ 374, 407
 $\text{B}_2\text{O}_2\text{H}_2$ 249
 $\text{B}_2\text{O}_2\text{H}_2$ 249
 $\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ 376
 $[\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_2]^-$ 369
 $\text{B}(\text{OR})_3$ 371
 $\text{B}_2(\text{OR})_4$ 407
 BP 248, 386
 $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$ 386
 $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$ 268
 $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$ 250

BPO_4 376

C

Ca 104, 120
 $\text{Ca}(\text{AlH}_2)_2$ 154
 $\text{CaAl}_2\text{Si}_{11}\text{O}_{18}$ 97
 $\text{Ca}(\text{AsO}_4)_2$ 211
 CaB_2 250, 365, 181
 $\text{Ca}(\text{BH}_2)_2$ 154
 $\text{CaB}_2\text{H}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 238
 $\text{CaB}(\text{OH})\text{SiO}_3$ 376
 $\text{CaB}_2\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 377
 CaBr_2 164
 CaC_2 168, 182
 $\text{Ca}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ 187
 CaCl_2 86, 159
 $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 160
 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 219
 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 219
 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot \text{Y}_2\text{Ca}(\text{OH})_2$ 219
 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 219
 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 220, 84
 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ 167
 CaCN_2 167
 CaCO_3 95, 168, 184
 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 96
 CaC_2O_4 188
 CaCrO_4 88
 CaF_2 97, 155
 $\text{Ca}_2\text{F}(\text{PO}_4)_2$ 97, 210
 CaGe ; CaGe ; CaGe_2 183
 CaH_2 150
 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 160
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 184
 CaHPO_4 201
 $\text{Ca}_2\text{H}(\text{PO}_3)_2$ 201
 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 201
 $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 211
 CaI_2 165
 Ca_2N_2 177
 $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ 177
 $\text{Ca}_2\text{NE}_2\text{H}_7(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 202
 $\text{CaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 202

$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 84
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 200, 84
 CaO 168
 $3\text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 527
 CaO_2 173
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 172
 $\text{CaHA}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 211
 $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ 186, 84
 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_8$ 201
 Ca_3P_2 180
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 202
 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 211
 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 205
 CaS 175
 CaSe 175
 CaSi ; Ca_2Si ; CaSi_2 183
 $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 97, 214
 CaTiO_3 195
 CB_3H_7 344
 CB_3H_9 341, 342, 344
 $\text{CB}_3\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)$ 342
 $(\text{CB}_3\text{H}_{11})\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 359
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7$ 341, 342
 $(\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 359
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_8$ 342, 310
 $(\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_8)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 360
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7^-$ 342
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_8$ 341
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_8(\text{CH}_3)$ 342
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7$ 342, 310
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_8(\text{CH}_3)_2$ 314
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_8$ 340, 342
 $[(\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_8\text{Mn}(\text{CO})_5)]^-$ 358
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_{11}^{2-}$ 340
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_{12}$ 340
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_{13}$ 340
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_{10}$ 340, 304
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_{12}$ 341
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_8$ 344
 $(\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_8)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 360
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_{10}$ 341
 $[(\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_8\text{Br})_2\text{Co}]^-$ 357
 $[(\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_{10})_2\text{CoS}_2\text{CH}]$ 356
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_{11}$ 340

$\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_{11}^-$ 352
 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_{11})\text{Co}(\text{CO})_2]^-$ 355
 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_{11})\text{M}(\text{CO})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Mn}$) 353
 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_{11})\text{Mo}(\text{CO})_2]^{2-}$ 355
 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_{11})\text{Mo}(\text{CO})\text{CH}_3]^{2-}$ 355
 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_{11})_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{H}]^-$ 355
 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_{11})\text{Mo}(\text{CO})_2\text{W}(\text{CO})_2]^{2-}$ 355
 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_{11})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4]^{2-}$ 354
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_{12}$ 341, 351
 $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_{13}$ 341, 351
 $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 343, 346, 348
 $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{X}_{12}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) 347
 $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_7$ 341, 304
 $\text{C}_4\text{B}_4\text{H}_8$ 341
 $\text{C}_4\text{B}_4\text{H}_8$ 342
 CdGa_2S_4 564
 CdGa_2Se_4 565
 CdGa_2Te_4 567
 CdIn_2S_4 609
 Ce_2TlCl_x 653
 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TlBr}$ 674
 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TlOH}$ 673
 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_{11})_2\text{Co}]^-$ 352
 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_{11})_2\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_{10})]^{2-}$ 355
 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_{11})_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_{10})_2]^{3-}$ 356
 $[(\pi\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_{11})_2\text{Fe}]^{n-}$ ($n = 1, 2$) 352
 $[(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{B}(\text{OH})_2]^-$ 369
 $1\text{-CH}_3\text{Ga}-2,3\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_8$ 342
 $(\text{CH}_3\text{-C})_2\text{B}_7\text{H}_{10}^-$ 341
 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{BOB}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 374
 $\text{CH}_3\text{COOTlBr}_2$ 666
 $(\text{CH}_3\text{-NHGaH}_2)_3$ 544
 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{BH}_7\text{B}_7\text{H}_7$ 305
 $(\text{CH}_3\text{NH}_2)[\text{In}(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 612
 $[(\text{CH}_3\text{N})_2\text{P}]^+ \text{B}_4\text{F}_7^-$ 399
 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TlX}$ 673
 $[(\text{CH}_2)_4(\text{COO})_2\text{B}(\text{COO})_2(\text{CH}_2)_4]^-$ 370
 $[(\text{CH}_2)_4(\text{COO})_2\text{B}(\text{OH})_2]^-$ 370
 $[(\text{CH}_2)_4\text{O}_2\text{B}(\text{OH})_2]^-$ 369
 $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{SC}_6\text{H}_5)] \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ 585
 $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{SeC}_6\text{H}_5)]_2$ 585

$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 342
 $(\text{CH}_3)_3\text{GaAs}(\text{CH}_3)_3$ 582
 $(\text{CH}_3)_3\text{GaN}(\text{CH}_3)_3$ 581
 $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_3 \cdot \text{GaH}_3$ 581
 $[(\text{CH}_3)_3\text{GaNH}]_2$ 582
 $(\text{CH}_3)_3\text{GaNH}$ 581
 $(\text{CH}_3)_3\text{GaNH}(\text{CH}_3)_2$ 581
 $(\text{CH}_3)_3\text{GaNH}_2\text{CH}_3$ 581
 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}(\text{CH}_2\text{COCHCOCH}_3)_2$ 583
 $(\text{CH}_3)_2\text{Ga} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ 582
 $(\text{CH}_3)_2\text{Ga} \begin{array}{c} \text{NHCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NHCH}_3 \end{array} \text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ 582
 $(\text{CH}_3)_2\text{Ga} \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ 582
 $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 585
 $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{Cl})]_2$ 585
 $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{SC}_2\text{H}_5)]_2$ 585
 $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{SC}_2\text{H}_5\text{Cl})]_2$ 585
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BH}$ 300
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{B}$ 300, 323
 $\mu\text{-CH}_3\text{SB}_2\text{H}_7$ 296
 $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{BBr}$ 397
 $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{B}$ 397
 $(\text{CH}_3)_2\text{BPH}_2$ 387
 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{B} \cdot \text{B}_2\text{H}_7$ 310
 $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_6]_2\text{Ni}$ 357
 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 581
 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$ 582
 $(\text{CH}_3)_3\text{GaO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 581
 $(\text{CH}_3)_3\text{GaP}(\text{CH}_3)_3$ 582
 $(\text{CH}_3)_3\text{BCH}_2\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ 304
 $[(\text{CH}_3)_2\text{Ti}]^+[\text{B}_{10}\text{H}_{12}]^-$ 329
 $[(\text{CH}_3)_2\text{Ti}]^+[(\text{CH}_3)_2\text{TiB}_{10}\text{H}_{12}]^-$ 329
 $(\text{CH}_3)_3\text{Ni}^+\text{B}_{10}\text{H}_{11}^-$ 336
 $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+[\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{AlH}_2]^-$ 328
 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BH}_2^+\text{BH}_4^-$ 295
 $(\text{CH}_3)_4\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{SCN}$ 325
 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{B}_2\text{H}_7^-$ 317
 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_4$ 309
 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BPR}_2$ 387

$\mu\text{-(CH}_3)_2\text{N}]\text{B}_2\text{H}_4$ 296
 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]\text{BH}_2^+\text{B}_2\text{H}_7^-$ 305
 $(\text{CH}_3)_2\text{NNBF}_4\text{M}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}$) 398
 $[(\text{CH}_3)_3\text{PBH}_2]_2$ 387
 $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_2\text{BH}^+\text{BH}_4^-$ 295
 $(\text{CH}_3)_2\text{SbBH}_2$ 295
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ 347
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_6(\text{C}_6\text{H}_5)$ 347
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ 348
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ 348
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{X}_{10}$ 347
 $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{B}_2\text{X}_4$ 408
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}^+\text{BF}_4^-$ 402
 $(\text{CH}_3)_2\text{B}_{10}\text{N}_{12}\text{C}(\text{CN})_2$ 326
 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ 328
 $\text{C}_2\text{HClB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 347
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_2$ 347
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_3$ 347
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 347
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 347
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 347
 $[(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Co}(\text{CB}_2\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)]$ 360
 $[(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)]$ 360
 $[(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_{11})\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)]$ 360
 $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{NBH}_2$ 300
 $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{NH}_2^+\text{BCl}_4^-$ 402
 $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{NH}_2^+\text{B}_{10}\text{H}_{11}^-$ 324
 $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{PB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 387
 $[(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Ni}]^+[\text{B}_2\text{H}_4]^-$ 312
 $[(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{N}]^+\text{BCl}_4^-$ 402
 $\text{C}_2\text{X}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 348
 $[(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{PBBr}_2]$ 387
 $[(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{PCl}_2]^+\text{BCl}_4^-$ 403
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_7$ 331
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}^-$ 334
 $(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{B}_{10}\text{H}_8$ 332
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{BCl}_4$ 403
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NH}(\text{BCl})_2\text{NC}_2\text{H}_5$ 398
 $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot 2\text{B}_2\text{Cl}_4$ 409
 $\text{ClB}(\text{Nt}_2)_2$ 397
 $[(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_{n+2})] \quad (n = 6 - 9)$ 360
 $[(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_{n+2})] \quad (n = 6 - 9)$

359

 $[(C_2H_5)_3Co_2(C_2B_5H_{11})] (n = 6 - 9)$

359

 C_2H_5In 618 $[C_2H_5NH]^+ [BCl_4]^-$ 402 $C_2H_5NFeBr_2B_{10}H_{11}NC_2H_5$ 329 C_2H_5Ti 670 $(C_2H_5)_2NBF_3$ 398 $C_2H_5NBF_2$ 398 $(C_2H_5)_2NBH$ 328 $[(C_2H_5)_2PBX_2]_2$ 387 $(C_2H_5)_3C^+ [BCl_4]^-$ 403 $[Cl(Cl_2P=N)_2PCl_2]^+ [BCl_4]^-$ 403 $Cl_2B(CH_2)_3BCl_2$ 408 Cl_2BNH_2 397 $Cl_2POGaCl_2$ 556 $(Cl_2B)_2CHCH(BCl_2)_2$ 409 CoB 253 $Co(C_2B_5H_{11})_2 (n = 6 - 9)$ 360 Co_2B 253 Co_3B 253 $CsB_{10}H_{11}S$ 327 $Cs_2B_5H_6$ 315 $Cs_2B_5H_7$ 318 $Cs_2B_5H_8$ 320 $Cs_2B_{10}H_{10}$ 320 $Cs_2B_{12}H_{12}$ 320 $CsInO_2$ 605 $(C_2H_5)_3CH_2P^+B_{10}H_{11}^-$ 324 $[(C_2H_5)_3C_2Pd(CH_2)_2C_2B_5H_7]$ 357 $CoGa$ 539 Co_3GaCo_3 572 Co_6Ga_3N 567 $[(CO)_5Mn(C_2H_5)_3PBH_3]^-$ 295 $[(CO)_5MnBH_3]^-$ 295 $[(CO)_5ReBH_3]^-$ 295 CrB 252, 260 CrB_2 252 CrB_3 252 CrB_4 252 $CrGaN$ 567 Cr_4B 252 Cs_3TiBr_4 643 $Cs_3TiCl_4 \cdot H_2O$ 643 $CsTi_2Cl_4$ 642 $(Cu, Ag)TiSe$ 650 $CuB_{10}H_{11}$ 332 Cr_2B_3 252, 258 $Cr_{23}(C_2B)_6$ 251 CsB_5H_8 318 CsB_5O_8 378 $CuGa_2$ 537 $CuGaS_2$ 564 Cu_2Ga 536 Cu_3Ga 537 $Cu^{III}Ti^{III}S_4$ 648 $CuTiSe$ 650 $CuTiSe_2$ 651**E** $(EtGaCl_2)_2$ 585 Et_2GaH 584 Et_2In 617 Et_2InOEt 617 $(EtInS)_2$ 618 $Et_2NiInCl_2$ 603 $(Et_2N)_2InCl_2$ 604 $Et_2N[In(NO_2)_2]$ 613 $(Et_2N)[TiCl_2X] (X = Cl, Br, I)$
642 $(Et_2N)_2TiCl_2$ 643 $(Et_2N)TiX_3$ 642 Et_2Ti^+ 674 Et_2TiCl 674 EuB_6 252**F** FeB 253, 260 Fe_2B 253 $Fe_2(B, C)$ 254 Fe_3Ga 539 Fe_3Ga_2C 572 $(Fe, Ni)_3B$ 254 $(Fe, Ni)_{23}B_4$ 254 $(Fe, Re)_8B_8$ 254**G** $[Ga^+AlCl_4]^-$ 545

$\text{Ga}(\text{AlH}_4)_3$, 544
 $\text{Ga}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, 557
 GaAs , 570
 GaAsO_4 , 576
 $\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 576
 $\text{Ga}(\text{BH}_4)_3$, 544
 GaBr , 545
 GaBr_3 , 551
 GaBr_4^- , 556
 Ga_2Br_4 , 553
 Ga_2Br_6 , 551
 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 583
 GaClO_4 , 573
 $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$, 573
 $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 572
 $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \left(x = 6, 9\frac{1}{2}\right)$, 573
 $\text{GaCl}(\text{OAC})_2$, 577
 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, 584
 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_2$, 583
 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, 584
 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$, 583
 $[\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{SO}_4$, 584
 $[\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)]^+$, 578
 $[\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)]^-$, 578
 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_3$, 579
 $\text{Ga}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4)^{2+}$, 578
 $\text{Ga}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 578
 GaCl , 544
 GaCl_2 , 544, 549
 GaCl_4^- , 543, 550
 Ga_2Cl_6 , 543
 $\text{GaCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, 551
 GaH_3 , 540
 $(\text{GaH}_3)_2$, 541
 $[\text{GaH}_3]_2$, 540
 GaH_4^- , 543
 $\text{GaCl}_2(\text{OAC})_3$, 577
 $\text{Ga}(\text{CN})_3$, 552
 $\text{Ga}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, 577
 $\text{Ga}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} (x = 2, 4, n)$, 577
 GaF , 544
 GaF_3 , 549
 $[\text{GaF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^+$, 549

$\text{GaF}_2\text{OH} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 549
 $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 549, 558
 $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, 559
 GaH , 540
 $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 573
 $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 573
 $[\text{GaL}_4]^+[\text{GaX}_4]^-$, 554
 GaMo_4 , 539
 $\text{GaH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, 540
 $\text{Ga}(\text{HC}_2\text{H}_4\text{O}_2)^{2+}$, 578
 $[\text{Ga}(\text{HC}_2\text{H}_4\text{O}_2)]^{2-}$, 578
 GaHCl_2 , 543
 GaH_2Cl , 542
 $\text{GaH}(\text{HPO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 575
 GaHnX_{4-n} , 542
 GaI , 545
 GaI_3 , 551
 GaI_4^- , 554
 Ga_2I_6 , 553
 Ga_2I_8 , 551
 $\text{Ga}_2\text{In}_{1-x}\text{As}$, 571
 Ga_2O_3 , 557
 Ga_2Mo , 539
 GaN , 567
 $(\text{GaN})_2$, 567
 $\text{Ga}(\text{N}_3)_3$, 567
 $[\text{Ga}(\text{NCS})]^{2+}$, 552
 $\text{Ga}(\text{NCS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} (x = 0, 3)$, 552
 $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$, 568
 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 575
 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 575
 GaO , 556
 Ga_2O , 556
 GaOH , 559
 GaOH^{2+} , 550
 $\text{Ga}(\text{OH})_3$, 526, 559
 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 558
 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 558
 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 558
 $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 558
 $\text{ag-Ga}_2\text{O}_3$, 558
 GaO_7^- , 532
 $\text{Ga}(\text{OAC})_3$, 577
 $\text{Ga}(\text{OAC})_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 577

$\text{Ga}(\text{OAr})_3$ 579
 $\text{Ga}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ 579
 GaOCl 572
 $\text{Ga}(\text{OEt})_3$ 579
 GaOF 572
 $\text{Ga}(\text{OH})\text{SeO}_3$ 574
 $\text{Ga}(\text{OH})\text{SO}_4$ 574
 $[\text{Ga}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ 574
 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 561
 $\text{Ga}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)$ 579
 $\text{Ga}(\text{OH})\text{Cl}_2$ 550
 $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 550
 $\text{Ga}(\text{OH}) \cdot \text{HPO}_3$ 575
 $\text{Ga}(\text{OH}) \cdot (\text{H}_3\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 575
 $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 575
 $\text{Ga}(\text{OH})_3(\text{OAc})_3$ 577
 $\text{GaO}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ 575
 GaPd_n ($n = 1, 2, 3$) 539
 Ga_2Pd_3 540
 $\text{GaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$x = 0, 2(3)$] 575
 $\text{GaPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 576
 $\text{Ga}_2(\text{OH})_7\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 574
 $\text{Ga}(\text{OH})\text{X}_2$ 550
 GaOI 554, 572
 $\text{GaO}(\text{OAc})$ 577
 $\text{GaO}(\text{OH})$ 559
 $2\text{-GaO}(\text{OH})$ 559
 $\text{Ga}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 559
 $\text{Ga}(\text{OOCCH}=\text{CHPh})_3$ 573
 $\text{Ga}(\text{OOCCH}_2\text{Ph})_3$ 579
 $\text{Ga}(\text{OOCPh})_3$ 579
 $\text{Ga}(\text{OPh})_3$ 579
 $\text{Ga}(\text{OR})_3$ 579
 GaP 568
 GaSb 571
 GaSe 564
 GaRh 539
 GaS 562
 Ga_2S 562
 Ga_2S_3 562
 $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 563
 $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 563
 Ga_4S_3 563
 Ga_3Se 564

Ga_2Se_3 564
 GaSeBr 554
 GaSeI 554
 $\text{Ga}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 6, 16$) 574
 GaSeX 554
 GaSF 554
 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ 557
 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 573
 $\text{GaSO}_4(\text{OH})$ 574
 GaSX 554
 GaTe 565

H

HBF_4 370
 HBO_2 367
 $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_3$ 301
 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 369
 H_2BO_3 365
 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 301
 $\text{H}[\text{B}(\text{OH})_2]$ 370
 HfB 252
 $\text{H}[\text{FB}(\text{OH})_2]$ 370
 $\text{H}[\text{F}_2\text{B}(\text{OH})_2]$ 370
 $\text{H}[\text{F}_2\text{B}(\text{OH})]$ 370
 HfTiC 653
 HGaO_2 561
 $\text{HGaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 561
 HgGa_2S_4 564
 HgGa_2Se_4 565
 HgGa_2Te_4 567
 $(\text{H}_2\text{NBH}_2)_2$ 296
 $\text{HN}[\text{TiSO}_3]_2$ 657
 $[\text{HOC}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Ti}(\text{OAc})_2]$ 672
 $[(\text{HO})_2\text{B}-\text{O}-\text{B}(\text{OH})_2]^{2-}$ 375
 $(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{OH})_2]$ 337
 $\text{HTiCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 3$) 642

I

InAlCl_4 599
 $\text{In}(\text{AlH}_4)_3$ 598
 InAs 610
 InAsO_3 614
 $\text{InAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 614
 $\text{In}(\text{BH}_4)_3$ 596

$\text{In}(\text{BH}_3)_3 \cdot 3\text{THF}$ 598

$\text{In}(\text{bipy})_2\text{Cl}$, 604

InBr 598

InBr_2 602

InBr_3 598, 600

InBr_4^- 600

InBr_5^{2-} 600

In_4Br_4 602

In_2Br_2 602

$\text{In}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, 615

InCl 598

InCl_2 602

InCl_3 599

InCl_4^- 600

InCl_5^{2-} 600

InCl_6^{3-} 600

InCl_4^{2+} 604

In_2Cl_2 602

In_2Cl_4 602

In_2Cl_6 602

$[\text{InCl}_2(\text{bipy})_2]^+$ 604

In_2Br_2 602

In_2Br_4 600

InClBr^+ 598

InCl_2Br 598

InCl_3Br^- 598

$\text{InCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 599

$[\text{InCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 604

$\text{InCl}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ 603

$\text{In}(\text{ClO}_2)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 612

$\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ 612

$\text{In}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 612

$[\text{InCl}_4(\text{urea})_2]^-$ 604

$\text{In}(\text{CN})_3$ 601

$\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 615

$\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ 615

$\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 615

$[\text{InCl}_4(\text{bipy})]$ 604

InF^{2+} 599

InF_3 599

InF_4^- 599

$\text{In}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 601

$[\text{InF}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 599

$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 614

$(\text{InH})_2$ 596

InH_3 596

$(\text{InH}_3)_2$ 596

$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})^+$ 606

$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})^{2+}$ 606

$\text{In}(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ 614

$\text{In}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 614

InCuS_2 608

InF 598

InI 598

InI_2 602

InI_3 601

InI_4^- 603

InI_5^{2-} 603

$\text{In}^+[\text{In}^{III}\text{X}_4]^-$ 602

$[\text{InL}'_6]^{3+}$ ($\text{L}' =$ 双齿中性配体) 604

$[\text{InL}_6]^{3+}$ ($\text{L} =$ 单齿中性配体) 604

$[\text{InL}_4]^{3+}[\text{X}^-]_3$ 603

$\text{In}(\text{MH}_2)_3$ ($\text{M} = \text{B}$ 或 Al) 596

$\text{In}(\text{Me}_2\text{SO})_6(\text{NO}_3)_3$ 613

InN 610

$\text{In}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 614

In_2O 605

In_2O_3 599

In_2O_4 605

$\text{In}_2\text{O}_7 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 606

$\text{In}_2\text{O}_9 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 606

$\text{In}_2\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 4, 5, 6, 7, 8, 9$) 606

$\text{In}(\text{OAr})_3$ 614

InOBr 602

InOCl 602

InOF 602

InOH 606

InOH^{2+} 606

$\text{In}(\text{NCO})_3$ 604

$\text{In}(\text{NO}_3)_4^-$ 613

$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 613

InO 605

$\text{In}(\text{OH})\text{SO}_3$ 612

InOI 602

$\text{InO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 613

$\text{InO}(\text{OH})$ 606

$\text{In}(\text{OOCH})_2(\text{OH})_{2-x} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 615

$\text{In}(\text{OOCR})_3$ 614
 $\text{In}(\text{OOCR})_7^-$ 614
 $\text{In}(\text{OOCR})(\text{OH})_3$ 614
 $\text{In}(\text{OOCR})_2(\text{OH})$ 614
 $\text{InO}(\text{OOCR})$ 614
 $\text{In}_2\text{O}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$ 613
 $\text{In}(\text{OH})_3^+$ 606
 $\text{In}(\text{OH})_3$ 601
 $\text{In}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 615
 $[\text{In}(\text{OH})_2\text{In}]^{(8+*)}$ 606
 InP 611
 $[\text{In}(\text{Phen})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{Phen}$ 613
 $[\text{In}(\text{Phen})_3](\text{NO}_3)_3$ 613
 $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 613
 $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 614
 InS 607
 In_2S 607
 In_2S_3 607
 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ 608
 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 608
 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 613
 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 613
 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 613
 $\text{In}(\text{OR})_3$ 614
 $\text{In}(\text{OR})_4^+$ 614
 In_2Se_3 609
 In_4Se_3 609
 In_3Se_6 609
 InSeBr 602
 InSeCl 602
 $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 613
 InSeX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 602
 InSF 602
 InSO_4^+ 612
 $\text{In}(\text{SO}_4)_7^-$ 612
 $\text{In}(\text{SO}_4)_8^{2-}$ 612
 In_3S_4 607
 In_4S_3 607
 In_6S_7 607
 InSe 609
 In_2Te 609
 In_3Te 609
 In_2Te 609
 InTeF 602

$\text{In}_2(\text{TeO}_3)_3$ 613
 $\text{In}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 2\text{TeO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 613
 InTeX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 602
 $\text{In}(\text{urea})_3(\text{NO}_3)_3$ 613
 InX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 602, 598
 InX_3 602
 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 612
 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 612
 InSX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 602
 InTe 609
 In_2Te 609
 InX_3 616
 InX_3^{2-} 603
 InX_3^{3-} 604

K

$(\text{KCs})\text{BF}_4$ 402
 KB_2H_9 305
 KB_2O_4 376
 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 92
 K_2Ga 536
 $\text{K}[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]$ 568
 $\text{K}[\text{Ga}(\text{NH})_2]$ 568
 $\text{K}_3[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 615
 $\text{K}_3[\text{In}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 607
 KOBH_3 304
 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 53
 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ 98
 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{Br}_7$ 642
 $\text{K}[\text{TiS}_2\text{O}_6]$ 657
 $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{BH}_4)_2]$ 286

L

LaB_3 252
 $\text{L} \cdot \text{B}_3\text{H}_7$ ($\text{L} = \text{配体}$) 306
 $\text{L} \cdot \text{B}_2\text{H}_{12}$ 317
 $\text{L} \cdot \text{B}_3\text{H}_{13}$ 320, 327
 $\text{L} \cdot \text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 326
 $\text{L} \cdot \text{B}_{12}\text{H}_{12}^-$ 333
 $[\text{L}_2\text{BH}_2]^+\text{BH}_4^-$ 295
 $\text{L}_7\text{B}_{10}\text{H}_4$ 332
 $\text{L}_7\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 326
 $\text{L}_7\text{B}_{12}\text{H}_{10}$ 333
 $\text{L}_7\text{B}_{20}\text{H}_{18}$ 337

LGaX , 554
 L_2GaX , 555
 L_3InX , 604
 LiB 254
 LiB_2 252
 $\text{Li}_2\text{Be}_m(\text{CH}_3)_{2m+n}$ 63
 $\text{LiBe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 58
 $\text{LiB}_{10}\text{H}_{11}$ 314
 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 378
 $\text{Li}[(\text{CH}_3)_3\text{NHB}_2]$ 296
 $\text{LiC}_2\text{RB}_{10}\text{H}_{10}$ 348
 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 349
 LiGa 536
 Li_2GaAs_2 571
 LiGaH_4 541
 $\text{L}_3\text{In}(\text{NCO})_3$ 604
 $\text{L}_3\text{In}(\text{NCS})_3$ 604
 LiInX_3 604
 L_2InX_3 ($\text{L} = \text{Me}, \text{N}, \text{Ph}, \text{PO}, \text{Et}, \text{O}$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 603
 LiInBr_3H 596
 $\text{LiInCl}_3(\text{BH}_4)_2$ 596
 LiInCl_3H 596
 LiInH_4 596
 $\text{LiInH}_4 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ 596
 LiInX_3H ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 596
 $\text{Li}_{1.05}\text{IrB}_2$ 254
 LiPdB 254
 Li_3RhB 254
 $\text{Li}_3\text{TiCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 643
 Li_3GaN_2 567
 $\text{Li}[\text{Ga}(\text{OH})_2]$ 543
 Li_2GaP_2 571
 $\text{Li}[\text{GaX}_2\text{H}]$ 543
 Li_2TlO 647

M

MB_4 251, 265
 MB_6 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{B}$ (Lanthanoids, actinoids)) 252, 266, 275
 MB_{12} ($\text{M} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 252, 267
 M_2B ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Fe}$) 252, 259

M_2B_3 ($\text{M} = \text{W}, \text{Ti}$) 252, 259, 264
 M_2B_4 ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) 252, 260
 M_2B_6 ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mn}$) 252, 260
 M_2B_8 ($\text{M} = \text{Re}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Tc}$) 252, 260
 MB_2H_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 308
 $\text{M}^+\text{B}_2\text{H}_7^-$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 314
 $\text{M}_2\text{B}_4\text{H}_4$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Zn}(\text{NH}_4)_2, \text{Cd} \cdot (\text{NH}_4)_2, [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CH}_3)]$) 318
 $\text{M}^+[\text{B}(\text{OR})_4]^-$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 372
 MBr_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 164
 MB_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Mn}, \text{Ln}, \text{U}, \text{Pu}$) 252, 264
 MBCl_4 402
 $\text{M}_2\text{Be}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 40
 $\text{Me}[\text{Be}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4$ 等) 49
 $\text{Me}_2\text{AsGaH}_4$ 542
 $\text{MeCl} \cdot \text{GaCl}_3$ 555
 MeEt_2Tl 675
 Me_2EtTl 675
 $(\text{Me}_2\text{GaBr})_2$ 584
 MeGaCl_2 584
 $(\text{Me}_2\text{In})_2\text{O}$ 617
 Me_2InOH 618
 $\text{MeIn}(\text{OH})_2$ 617
 $\text{Me}_2\text{In}(\text{OH})_2$ 617
 $\text{Me}_2\text{InPMe}_2$ 617
 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{GaCl}_2$ 556
 $\text{Me}_2\text{N} \cdot \text{GaH}_3$ 584
 $\text{Me}_2\text{N} \cdot \text{GaH}_2\text{Cl}$ 542
 $\text{Me}_2\text{N} \cdot \text{GaH}_2\text{Me}$ 584
 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{InBr}$ 604
 $(\text{MeGaCl}_2)_2$ 585
 $(\text{Me}_2\text{GaCl})_2$ 584
 MeGaI_2 585
 $\text{MeGa}_2\text{ICl}_2$ 585
 $(\text{Me}_2\text{Ga})_2\text{O}$ 584
 Me_2GaOH 584
 $\text{Me}_2\text{GaX} \cdot \text{NMe}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 584
 Me_2In 616

$\text{Me}_2\text{InAsMe}_2$, 617
 $\text{Me}_2\text{InClO}_4$, 617
 $\text{Me}_2\text{InNMe}_2$, 617
 $\text{Me}_2\text{Tl} \cdot \text{NMe}_2$, 675
 Me_2TlNR_2 , 673
 Me_2TlOAc , 671
 $\text{Me}_2\text{Tl(OAc)}_2$, 671
 $\text{MeOCH(Ph)CH}_2\text{Tl(OAc)}_2$, 671
 Me_2PGaH_2 , 542
 $\text{Me}_2\text{PHGaH}_2$, 542
 $(\text{Me}_2\text{SO})_2\text{InI}$, 604
 Me_2Tl^+ , 673
 Me_2Tl , 674
 $\text{M}^{\text{I}}\text{GaS}_2 (\text{M}^{\text{I}} = \text{IA, Tl, Cu, Hg})$, 564
 $\text{M}^{\text{II}}\text{Ga}_2\text{S}_4 (\text{M}^{\text{II}} = \text{IIA, Zn, Cd, Hg 等})$, 564
 Me_2TlOR , 673
 $\text{Me}_2\text{Tl} \cdot \text{PMe}_2$, 675
 Me_2TlSR , 673
 Me_2TlX , 673
 $\text{Me}_2\text{TlXTIME}_2$, 673
 Mg , 118
 $\text{M}[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] (\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+)$, 578
 $\text{Mg}(\text{AlH}_2)_2$, 150, 154
 MgAl_2O_4 , 99, 188
 MgC_2 , Mg_2C , 181
 $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$, 119
 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 224
 $\text{M}^{\text{III}}\text{GaS}_2 (\text{M}^{\text{III}} = \text{Ln})$, 564
 $\text{MgGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} (\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+)$, 574
 MgB , 252, 181
 MgBr_2 , 161
 Mg_2B_2 , 254, 181
 MgB_2H_4 , 153
 $\text{Mg}(\text{BO}_2)\text{OH}$, 238
 $\text{Mg}_2\text{B}_4\text{O}_{10} \cdot \text{MgCl}_2$, 238
 $\text{MgHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 3, 7)$, 201
 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 0, 2, 4)$, 201
 MgI_2 , 164
 Mg_2N_2 , 176
 $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$, 176

$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, 130
 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 167
 MgCl_2 , 157
 $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 158
 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, 220, 84
 MgCO_3 , 98, 184, 84
 MgF_2 , 155
 MgGa , 537
 Mg_2Ga , 537
 Mg_2Ga , 537
 Mg_2Ga_2 , 537
 Mg_2Ge , 182, 183
 MgH_2 , 148
 Mg_2Pb , 183
 MgS , 175
 Mg_2Sb , 180
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 84
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 197, 84
 MgO , 168
 MgO_2 , 173
 $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$, 150, 120
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 171
 Mg_2P_2 , 180
 $\text{Mg}_2(\text{PO}_3)_2$, 200
 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 211
 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 206
 Mg_2Si , 182
 MgSiO_3 , 99, 190
 $[\text{Mg}, \text{Fe}]\text{SiO}_3$, 98, 190
 $[\text{Mg}, \text{Ni}]\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 99
 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$, 98
 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$, 99
 Mg_2Sn , 182
 MgSO_3 , 218
 MgSO_4 , 212
 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 98, 212
 MgTiO_3 ; MgTi_2O_7 ; Mg_2TiO_4 , 195
 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})[\text{Ga}_2(\text{OH})_4] (\text{SO}_4)_2 (\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+)$, 574
 $\text{M}_2\text{InF}_6 (\text{M} = \text{碱金属等})$, 599
 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb})$, 612
 MnB , 251
 Mn_2GaC , 572

Mn₃GaN 567

Mn₂InC 611

Mo₇Al₆B 257

MoB 251, 260

Mo₂B 252, 264

MoBe₃, MoBe₁₁ 22

N

Na₂[Be(C₂O₄)₂] 67

NaBF₄ 238

NaBH₄ 372, 380

NaB₂H₇ 380

NaB₂H₉ 380

Na₂B₁₀H₁₀ 331

Na₂B₁₀H₁₂ 324

NaB₁₀H₁₂CN 325

NaB₁₀H₁₂CN 325

NaB₁₀H₁₂NCO 325

NaBH(OCH₃)₂ 372

NaB₁₀H₁₂ · OCH₃ 325

NaBO₂ · H₂O₂ · 3H₂O 371

NaBO₂ · 4H₂O 371

Na₂B₂O₇ · 4H₂O 238

Na₂B₂O₇ · 10H₂O 238, 377

NaBSi₃O₈ 376

NaCa(B₂O₃)₂ · 8H₂O 238

Na(CH₃)₂BeH; Na(C₂H₅)₂BeH 58

NaGa 536

Na₃Ga₂ 536

Na [Ga(CHA₂O₂)₂] · 1 $\frac{1}{2}$ H₂O 576

NaGa(OH)₂CO₃ · nH₂O 576

NaGa(OH)₃ 560

Na₃[In(OH)₆] · 2H₂O 607

Na[In(OR)₃] 616

3NaSO₄ · BeSO₄ 53

Na₂TiCl₆ · 12H₂O 643

Na₂[B₂(O₂)₂(OH)₄] · 6H₂O 376

Na₂[Ti₂(S₂O₈)₂] · 8H₂O 657

NbB₂ 251

Nb₂Be₁₁ 22

Nb₂Ga 539

Nd₂TiC 653

(NH₄)₂BeF₆ 28

μ-NH₂B₂H₄ 296

[(NH₄)₂BH₂]⁺B₂H₇⁻ 305

[(NH₄)₂BH₂]⁺B₂H₇⁻ 309

[(NH₄)₂BH₂]⁺B₂H₇⁻ 312

[(NH₄)₂BH₂]⁺B₂H₇⁻ 312

(NH₄)₂BH₂Cl 309

(NH₄)₂B₂O₇ 370

(NH₄)₂GaF₆ 549

NH₄In(C₂O₄)₂ · H₂O 615

Na₂[TiS₂O₇] 657

(NH₄)In(SO₄)₂ · 12H₂O 612

(NH₄)₂TiCl₆ · nH₂O (n = 0, 2) 643

NiB 253, 261

Ni₂B 254

Ni₂B₂ 253

Ni₂Ga 539

Ni₂Ga₂ 539

Ni₂Ga 539

Ni₂GaC₆₀ 572

NiO · Fe₂₋₃Ga₂O₄ 559

NO₂⁺BF₄⁻ 250

NO₂⁺[(BF₃)₂OH]⁻ 403

NO⁺Tl(NO₃)₄⁻ 660

NH₄InF₆ 599

P

PbS · Ti₂S 648

Pd₂B 253

Ph₂Ga 585

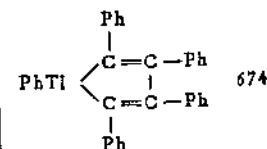
Ph₂In 617

(Ph₂P)₂InCl 603

Ph₂PfInI 603

Ph₂Tl 671

Ph₂TlBr 671



PhTiCl₄ 671

PhTi(O₂CCF₃)₂ 671

PhTiX₂ (X = Cl, Br, CN, OH, CNS, N₃)

671

Ph_2TiX 671
 PrTiCl 653
 PtB 253
 PtGa 539
 PtGa_2 540
 Pt_2Ga 540
 Pt_3Ga 539
 Pt_4Ga 540
 Pt_5Ga 539
 Pt_6Ga 572
 $[\text{PhTiCl}_2]^-$ 672
 $[\text{PhTiCl}_2]^{2-}$ 672
 $\text{PhTiCl}_2 \cdot \text{L}$ 671

R

Ra 107
 RaBr 164
 RaCl_2 161
 RaCO_2 184
 RaS 175
 RaSO_4 217
 R_2B 298
 RBeX 59
 RB_2H_4 309
 $\text{Rb}[\text{TiBr}_4]$ 643
 $\text{RbTiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 643
 RbTiO 644
 $\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{BH}_2$ 297
 $(\text{RCH}_2\text{CH}_2)_n\text{B}$ 297
 $(\text{RCOO})_n\text{B}$ 374
 $\text{RC}_2\text{H}_4\text{Ti}$ 670
 RCOOTi 668
 $\text{R}'\text{COOTi}$ 666
 Re_2B 252, 258
 R_2Ga 584
 R_2GaH 584
 $\text{Rb}[\text{In}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]$ 607
 $[\text{R}'\text{B}(\text{OR})_3]\text{Li}$ 372
 RBX_2 399
 R_2BX 399
 RIn 616
 R_2In 616
 R_3InL 617
 $\text{R}_2\text{In}(\text{O}_2\text{CR})$ 614

$\text{R}_2\text{In}(\text{OR})$ 614
 RInX_n 616
 R_2InX 616
 RMgNR' 225
 RMgOR' 224
 RMgX 222
 R_2NBCl_2 398
 $\mu\text{-R}_2\text{NB}_2\text{H}_4$ 296
 RGaX_2 584
 R_2GaX 584
 $(\text{R}_2\text{GaX})_n$ 585
 $(\text{NH})_3\text{B}_2$ 397
 ROBF_2 395
 $(\text{RO})_2\text{B}$ 373
 ROBX_2 372
 $(\text{RO})_2\text{BX}$ 397
 $(\text{ROBO})_n$ 373
 $(\text{R}_2\text{PBH}_2)_n$ ($n = 3, 4$) 388
 RSBCl_2 397
 RTl 670
 R_2Ti 670
 $[\text{R}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 673
 $\text{R}_2\text{NCS}_2\text{Ti}$ 664
 $(\text{R}_2\text{NCS}_2)_n\text{Ti}$ 664
 RNHBX_2 398
 $(\text{RNH})_n\text{BX}$ 398
 RTiX_2 670
 R_2TiX 670
 R_2TiXL 673
 R_2TiY (Y 表示如卤化氢、醇、炔、茂这类酸的酸根) 672
 Ru_2B_2 261
 R_2TiL 675
 R_2TiOH 673
 $\text{RTl}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ 669
 $\text{R}'\text{TiX}$ 674

S

$(\text{SBX})_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 396
 $[\text{SB}(\text{SH})_2]$ 396
 Sr 120
 SrF_2 155
 SrH_2 151
 SrHPO_4 201

S_2B_2Br , 396
 ScB_2 , 252
 $\mu-SHB_2H$, 296
 $Sr_2(AsO_4)_2$, 211
 $SrBr_2$, 164
 SrB_2 , 252, 181
 $Sr(CH_3COO)_2$, 187, 84
 $SrCl_2$, 160
 $Sr(ClO_4)_2$, 220, 84
 $SrCO_3$, 99, 168, 184, 84
 $SrC_2O_4 \cdot 2H_2O$, 188
 SrS , 175
 $SrSO_4$, 99
 $Sr(H_2PO_4)_2$, 202
 $Sr(H_2PO_4)_2$, 202
 $SrH_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$, 211
 SrI_2 , 163
 Sr_3N_2 , 177
 $Sr(N_3)_2$, 178
 $Sr(NO_3)_2$, 84
 $Sr(NO_3)_2$, 200, 84
 SrO , 168
 SrO_2 , 173
 $Sr(OH)_2$, 172
 $Sr_{10}(OH)_2(PO_4)_4$, 202
 $Sr_2(PO_4)_2$, 202
 $SrSi; Sr_2Si; SrSi_2$, 183

T

TaB_2 , 252
 Ta_2B_2 , 252
 Ta_2Be_{17} , 22
 Ta_2GaN , 567
 TbB_2 , 252
 TbB_{12} , 252
 TiB_2 , 252
 Ti_2B_2 , 252
 $TiGa$, 539
 $TiGa_2$, 539
 Ti_2Ga , 539
 Ti_2TiC , 653
 $TiAg(CN)_2$, 636
 $(TiAg)_2S \cdot PbS \cdot (As_2S_3)_2$, 621
 $TiAlF_3$, 631

Tl_2AlF_3 , 632
 $TlAlH_2$, 627
 $TlAlO_2$, 644
 $TlAlSiO_4$, 665
 $TlAlSi_2O_6$, 665
 $TlAsF_4$, 631
 $TlAsF_6$, 632
 $TlAsO_2$, 661
 $TlAsO_4$, 661
 Ti, TiC , 653
 Ti, TiN , 652
 $TlAs_2SbS_2$, 621
 Tl_2BeF_4 , 632
 $TlBF_4$, 631
 $Tl_2B_{10}H_{10}$, 628
 $Tl_2B_{12}H_{12}$, 628
 $TlBiF_4$, 632
 $Tl(bipy)_2X$ ($X = NO_3^-$), 659
 $TlBr$, 633
 $TlBr^{2+}$, 640
 $TlBr^-$, 640
 $TlBr_2$, 633
 Tl_2AsO_2 , 661
 $Tl_2As_2O_{12}$, 661
 $TlAsS_4$, 621
 $[TlBr_4]^-$, 643
 Tl_2Br^+ , 640
 Tl_2Br , 668
 $TlBrO_2$, 654
 $Tl(BrO_3)_3$, 655
 $Tl_2Br_2SO_4$, 656
 $TlChX$ ($Ch = S, Se; X = Cl, Br, I$), 639
 $TlCl$, 632
 $TlCl^{2+}$, 640
 $TlBr_4^{2-}$, 640
 $TlBr_2 \cdot 4H_2O$, 637
 $[TlCl_4]^{3-}$, 643
 Tl_2Cl^+ , 640
 $TlCl(AlH_3)_2$, 628, 630
 $TlCl_2(bipy)$, 643
 Tl_2Cl_2Br , 638
 Tl_2Cl_2Br , 638
 $TlCl_2 \cdot 4H_2O$, 617

$\text{TiCl}_3(\text{Me}_2\text{SO})_2$ 643	$\text{Ti}(\text{GaH}_4)_3$ 628, 543
$\text{TiCl}(\text{MH}_4)_2$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$) 628	TiGaO_2 644
$\text{TiCl}_3 \cdot \text{NOCl}$ 637	TiGaS_2 564
TiClO_2 654	$\text{Ti}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 661
TiClO_3 654	$\text{Ti}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ 662
TiClO_4 654	$\text{TiH}_2\text{PO}_3\text{S}$ 662
TiCl_4^- 640	$\text{Ti}_2\text{HPO}_4\text{S}_2$ 662
TiCl_4^+ 641	TiH 627
TiCl_3 637	TiH_2^- 634
TiCl_3^+ 640	TiH_2 634, 638
TiCl_3^+ 643	TiH_3^+ 634
$\text{Ti}_2(\text{CN})_2$ 635	TiH_3^+ 634
$\text{Ti}_2(\text{CN})_4$ 636	TiH_2^+ 642, 638
TiCNS 635	Ti_2I^+ 640
Ti_2CO_3 663	TiGeS_2 665
$2\text{Ti}_2\text{CO}_3 \cdot \text{M}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0$ 或 6) 663	TiH 627
Ti_2CS_3 663	TiH_2 627
$\text{Ti}(\text{ClO}_4)_3$ 654	$(\text{TiH}_2)_2$ 628
$\text{TiCl}_2 \cdot \text{Py}_2$ 642	$\text{Ti}_2\text{H}_{2-3}\text{AsO}_4$ ($n = 1-3$) 661
TiCN 635	$\text{Ti}_2\text{H}_{2-4}\text{AsO}_7$ ($n = 1, 2$) 661
$(\text{TiF})_4$ 631	$\text{Ti}_2\text{HGe}_2\text{O}_{11}$ 665
TiF_4^- 636, 637	$\text{Ti}_2\text{HGe}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 4$) 665
$[\text{TiF}_6]^{2-}$ 643	TiH_2PO_4 661
$[\text{TiFBr}_2]$ 638	TiH_2PO_4 662
TiFCl_2 638	$\text{TiH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 662
$\text{TiFCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 633	$\text{Ti}(\text{MH}_4)_3$ 628
$\text{Ti}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 636	$\text{TiM}^{III}\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Si}, \text{Fe}$) 631
TiFeF_6 631	Ti_2I^{1+} 640
$\text{TiF} \cdot \text{M}^+\text{F}_6$ 631	$\text{Ti}(\text{IO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2, 12, 15$) 655
$2\text{TiF} \cdot \text{M}^+\text{F}_6$ 631	TiHO_2 655
$\text{TiF}(\text{OH})_2$ 639	$\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{CN})_6$ 636
TiGaF_6 632	TiN, X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 652
TiCS_2N_4 664	TiNO_2 656
$\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{CN})_6$ 636	$\text{Ti}(\text{NO}_2)_2$ 650
TiF 631	TiNO 659
TiF_3 636	TiNO_2 659
Ti_2F_3 636	$\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 4$) 660
Ti_2F_4 636	$\text{Ti}_2\text{M}^{III}\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sb}$ 等) 631
$\text{Ti}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 665	$\text{Ti}_2\text{M}^{IV}\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ 等) 631
$\text{Ti}_2\text{Ge}_2\text{O}_{11}$ 665	TiN 652
$\text{Ti}_2\text{Ge}_2\text{O}_4$ 665	TiN_2 652
$\text{Ti}_2\text{Ge}_2\text{O}_{11}$ 665	Ti_2N 651
$\text{Ti}_2\text{Ge}_2\text{O}_{2+1}$ ($x = 2-7$) 665	$[\text{Ti}(\text{N}_3)_2]^{2-}$ 652

$[\text{Ti}(\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]^{3-}$ 652
 $[\text{Ti}(\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]^{4-}$ 652
 TiNCO 635
 $\text{Ti}(\text{NCS})_2$ 636
 $\text{Ti}(\text{NCS})_3$ 636
 $\text{Ti}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 658
 $\text{Ti}_2(\text{NO})_2\text{SO}_3$ 656
 $\text{TiNO}_3 \cdot 4\text{Tu}$ 659
 TiN_2S_2 661
 $\text{Ti}(\text{NS})_2$ 661
 $\text{Ti}_2(\text{NS})_2$ 661
 $\text{Ti}(\text{NS})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{NH}_3$ 660
 TiO_2 646
 $[\text{Ti}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$ 646
 $\text{Ti}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2$ 658
 TiOI 638
 TiONC 635
 $(\text{TiO})_2\text{PONH}_2$ 662
 $(\text{TiOR})_4$ 668
 $3\text{Ti}_2\text{O} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ 645
 TiP_3 651
 TiNCSe 635
 Ti_2O 644
 Ti_2O_3 644
 Ti_2O_3 645
 $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 644
 TiOAc 652
 $\text{Ti}(\text{OAc})_2$ 669
 TiOBr 638
 TiOCl 638
 $\text{Ti}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ 671
 Ti_3P 651
 TiP_3 651
 TiPF_6 632
 $\text{Ti}(\text{Phen})_2\text{X}(\text{X} = \text{NO}_2^-)$ 659
 TiPO_4 662
 Ti_3PO_4 662
 $\text{TiP}_2\text{O}_7^{2-}$ 662
 $\text{Ti}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_3$ 663
 Ti_2SbF_6 632
 Ti_2SBr_4 648
 $\text{Ti}^{II}[\text{Sb}^{III}\text{Se}_2]$ 649
 TiSe 649

$[\text{Ti}^{III}\text{Se}_4]_2^{2-}$ 649
 Ti_2Se 649
 Ti_2Se_3 549
 TiOEt 528
 TiOH 644
 TiOH^{2+} 639
 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ 646
 $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 646
 $\text{TiPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 663
 $(\text{TiPO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 662
 $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_6\text{NH}$ 662
 $\text{Ti}_3\text{PO}_4\text{S}$ 662
 Ti_3POS_3 662
 $(\text{TiPS}_3)_x$ 662
 $[\text{TiPy}_2\text{Cl}_2]^{+}[\text{TiCl}_4]^{-}$ 643
 TiS 647
 Ti_2Se_2 649
 Ti_2SeBr_4 649
 Ti_2SeCl_4 649
 Ti_2SeS_2 648
 Ti_2SeTi_2 648
 Ti_2Si_4 648
 Ti_2SiO_4 665
 Ti_2SiO_4 665
 $\text{TiSO}_4 \cdot \text{NH}_3$ 657
 Ti_2SSe_2 648
 Ti_2STe_2 648
 TiTe 649
 Ti_2Te 649
 Ti_2Te_2 650
 Ti_2Te_3 650
 TiS_2 647
 Ti_2S 647
 Ti_2S_2 647
 Ti_2S_3 647
 Ti_2S_4 647
 Ti_2S_5 647
 Ti_2Sb_2 651
 $\text{Ti}^{II}\text{Sb}^{III}\text{F}_6$ 631
 TiS_5S_2 665
 Ti_2SO_4 656, 661
 Ti_2SO_4 647, 655
 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_2$ 656
 $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 657
 $[\text{TiS}_2\text{O}_4]^{-}$ 657

Ti_2TeI_4 649
 $\text{Ti}^{\text{I}}[\text{Ti}^{\text{III}}\text{Br}_4]$ 637
 $\text{Ti}_1[\text{TiBr}_4]$ 634
 $\text{Ti}^{\text{I}}(\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}_4)$ 630
 $\text{Ti}^{\text{I}}[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{CN})_4]$ 536
 $\text{Ti}^{\text{I}}[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{N}_3)_4]$ 652
 $\text{Ti}^{\text{I}}[\text{Ti}^{\text{III}}\text{S}_8]$ 659
 $\text{Ti}[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2]$ 656
 $[\text{Ti}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 657
 $[\text{Ti}_m(\text{S}_2\text{O}_3)_{m+2}]^{(m+2)-}$ ($m \geq 2$) 657
 $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 656
 $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 657
 $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 657
 $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 657
 $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 657
 $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 657
 $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$ 656
 TiX 639
 $[\text{TiX}_4]^-$ 639, 630
 $[\text{TiX}_4]^{2-}$ 639, 630
 $[\text{TiX}_4]^{3-}$ 630
 $[\text{TiX}_4]^-$ 642
 $[\text{TiX}_4]^{3-}$ 643
 $[\text{TiX}_2\text{L}_2]^+\text{X}^-$ 640
 $[\text{TiX}_2\text{L}_2]^+[\text{TiX}_4]^-$ 640
 TiX_2L_2 640
 $[\text{TiX}_2\text{L}_2]$ 640
 $\text{TiX} \cdot 4\text{TU}$ 659
 $[\text{TiX}_{m-1}\text{Y}_n]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Y} = \text{Br}, \text{I}$ 和
 $\text{X} = \text{Br}, \text{Y} = \text{I}$) 643

U

UB_4 252
 UGa 540
 UGa_2 540
 UGa_3 540

V

VB 252
 VB_1 252
 V_2B 252
 VGa 539
 V_2Ga 539
 V_3Ga 535, 539
 $\text{V}_{1.5}\text{Ga}$ 539
 V_6Ga_3 539

W

WB 252
 W_2B_2 252, 264

Y

YB_2 252
 YB_3 252
 $\text{YB}_{1.5}$ 252, 268

Z

$[\text{Zn}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$ 328
 ZnGa_2S_4 564
 ZnGa_2Se_4 565
 ZnGe_2Te_4 566
 $\text{Zn}_{1/2}\text{Ge}_{1/2}\text{Ga}_{1/2}\text{As}$ 571
 ZnIn_2S_4 608
 ZrB 252
 ZrBe_{11} 22
 ZrGa_2 539
 Zr_2Ga_2 539
 Zr_3Ga 536
 Zr_3Ga 539
 Zr_2TlC 653
 Zr_2TlN 652