

目 录

12. 氮

12.1 引言	3
1.1 氮的存在和意义	3
1.2 氮的同位素	4
1.3 氮的键合特征	6
1.4 氮的氧化还原性	9
参考文献	11
12.2 分子氮	12
2.1 氮气的制备	12
2.2 分子氮的性质和化学键	13
2.2.1 分子氮的物理性质和化学性质	13
2.2.2 分子氮的结构和化学键	14
2.3 活性氮	15
2.4 分子氮的配位化合物	17
2.4.1 双氮配合物的制备	18
2.4.2 双氮配合物的结构	19
2.4.3 双氮配合物的化学键	25
2.4.4 双氮配合物的化学性质	28
参考文献	31
12.3 氮的氢化物	33
3.1 氨	33
3.1.1 氨的生产	33
3.1.2 氨的结构和化学键	36
3.1.3 氨的性质和反应	39

3.2 液氨	46
3.2.1 液氨的溶解性	46
3.2.2 液氨的酸碱性	48
3.2.3 金属-液氨溶液	49
3.3 铵盐	53
3.4 氨的衍生物	54
3.4.1 氮化物	54
3.4.2 羟胺	59
参考文献	62
12.4 氮的氧化物	65
4.1 氮的氧化物的结构	65
4.2 氧化二氮	69
4.3 一氧化氮	70
4.3.1 一氧化氮的制备和性质	70
4.3.2 一氧化氮的配位化合物	72
4.4 二氧化氮和四氧化二氮	81
4.4.1 二氧化氮、四氧化二氮的性质和平衡	81
4.4.2 液态四氧化二氮	82
4.4.3 氮的氧化物对大气的污染及防治	84
4.5 五氧化二氮	86
参考文献	87
12.5 氮的含氧酸和含氧酸盐	90
5.1 氮的含氧酸的结构	90
5.2 硝酸和硝酸根	92
5.2.1 硝酸	92
5.2.2 硝酸盐	95
5.2.3 硝酸根的配位化合物	98
5.3 亚硝酸和亚硝酸根	108
5.3.1 亚硝酸和亚硝酸盐	108
5.3.2 亚硝酸根的配位化合物	111
5.4 硝鎓离子和硝鎓盐	121

5.5 连二亚硝酸	122
参考文献	123
12.6 含氮—氮键的化合物	126
6.1 联氨	126
6.1.1 联氨的生产和用途	126
6.1.2 联氨的结构和性质	128
6.1.3 联氨的配位化合物	132
6.2 叠氮化物	136
6.2.1 叠氮化物的制备	136
6.2.2 叠氮化物的结构和化学键	138
6.2.3 叠氮化物的性质	140
6.2.4 叠氮根的配位化合物	143
参考文献	149
12.7 氮的卤化物	151
7.1 氮-卤素二元化合物	151
7.1.1 三卤化氮	151
7.1.2 四氮胍	155
7.1.3 二氟二胺	158
7.2 四氟铵盐	159
7.3 卤胺	161
7.4 氮的含氧卤化物	162
7.4.1 亚硝酰卤化物	162
7.4.2 硝酰卤化物	164
参考文献	165
略语表	166

13. 磷

13.1 引言	171
13.2 磷的存在	171

参考文献	174
13.3 磷的制备	175
参考文献	179
13.4 磷的同素异构体	180
4.1 白磷	180
4.2 红磷	183
4.3 黑磷	187
4.4 玻璃态磷	189
4.5 液态磷	189
4.6 磷蒸气	191
参考文献	192
13.5 磷的化学性质	193
参考文献	197
13.6 磷化物	198
6.1 磷化物的制备	198
6.2 磷化物的性质	199
6.3 金属磷化物的用途	212
参考文献	213
13.7 磷的氢化物	214
7.1 磷	214
7.1.1 制法	214
7.1.2 磷的结构和物理性质	215
7.1.3 磷的化学性质和毒性	217
7.2 磷的化合物	219
7.3 双磷及其他磷的氢化物	220
参考文献	223
13.8 卤化磷和拟卤化磷	224
8.1 四卤化二磷	224
8.1.1 四氟化二磷	224
8.1.2 四氯化二磷	225

• x •

8.1.3	四碘化二磷	226
8.2	三卤化磷	227
8.2.1	制法	227
8.2.2	结构和物理性质	229
8.2.3	化学性质	229
8.2.4	三拟卤化磷及混合三卤、拟卤化磷	234
8.3	五卤化磷	235
8.3.1	制法	235
8.3.2	五卤化磷的结构	236
8.3.3	五卤化磷的性质	238
8.3.4	混合五卤化磷	240
8.3.5	多卤化磷	242
8.4	磷酰卤、硫代磷酰卤及有关化合物	244
8.4.1	磷酰卤的制法	244
8.4.2	磷酰卤的结构	246
8.4.3	磷酰卤的化学性质	246
8.4.4	焦磷酰卤	249
8.4.5	磷酰拟卤及磷酰混合卤拟卤	252
8.4.6	硫代磷酰卤	253
	参考文献	257
13.9	磷的氧化物	258
9.1	六氧化四磷	258
9.1.1	六氧化四磷的制备	258
9.1.2	六氧化四磷的结构和性质	258
9.2	十氧化四磷	260
9.2.1	制法	260
9.2.2	十氧化四磷的结构	261
9.2.3	十氧化四磷的性质	264
9.3	磷的其他氧化物	267
9.3.1	P_2O_4	267
9.3.2	$(PO_2)_n$	268
9.3.3	$P_2O_4(?)$	268

9.3.4 PO	268
参考文献	268
13.10 磷的硫化物	270
10.1 三硫化四磷	270
10.1.1 制法	270
10.1.2 性质	271
10.2 四硫化四磷	274
10.3 五硫化四磷	275
10.4 七硫化四磷	275
10.5 九硫化四磷	276
10.6 十硫化四磷	276
10.6.1 制法	277
10.6.2 性质和结构	277
10.7 其他硫化磷	279
10.8 氧硫化磷	280
10.9 硒化磷和碲化磷	281
参考文献	282
13.11 磷的含氧酸及含氧酸盐	283
11.1 次磷酸及其盐	288
11.2 亚磷酸及其盐	290
11.3 连二磷酸及其盐	292
11.4 其他低氧化数 ($<V$) 的磷的含氧酸	294
11.5 磷酸	305
11.6 偏磷酸、焦磷酸及多磷酸	309
11.6.1 焦磷酸	309
11.6.2 二偏磷酸	311
11.6.3 环偏磷酸	312
11.6.4 过磷酸	313
11.7 钠的(正)磷酸盐	313
11.8 钾、铵的(正)磷酸盐	314
11.9 钙的磷酸盐	315

11.9.1	磷酸二氢钙	315
11.9.2	磷酸一氢钙	316
11.9.3	磷酸钙	317
11.10	某些三价金属的磷酸盐	320
11.11	焦磷酸盐	323
11.12	三聚磷酸钠或三磷酸钠	325
11.13	四聚磷酸盐和四磷酸盐	327
11.14	长链聚磷酸盐	328
11.15	偏磷酸盐	331
11.16	超磷酸盐	337
11.17	磷酸(盐)和某些其他含氧酸(盐)的缩合盐	337
11.17.1	砷磷酸盐	338
11.17.2	硫磷酸盐	339
11.17.3	硅磷酸盐	339
11.17.4	铬磷酸盐	340
11.17.5	钒磷酸盐	340
11.18	含磷的杂多酸盐	340
11.19	过氧磷酸盐和磷酸盐的过氧化氢合物	341
11.20	硫代磷酸(盐)	343
	参考文献	345
13.12	氮和磷直接结合的化合物	346
12.1	磷的氨基化合物	346
12.1.1	三氨基磷	346
12.1.2	磷的含氧酸的氨基化合物	346
12.2	氨基衍生物的磷化合物	349
12.3	单磷氮烯	351
12.4	环二磷氮烯	352
12.5	环聚磷氮烯	354
12.5.1	环聚磷氮烯的制备	354
12.5.2	环聚磷氮烯的化学性质	356
12.5.3	环聚磷氮烯的结构	361

14. 砷 分 族

14.1 砷分族元素概述	369
1.1 砷、锑、铋的成键特性和立体化学	370
1.2 砷、锑、铋不同氧化态化合物的氧化还原性和热力学稳定性	371
参考文献	372
14.2 砷	374
2.1 元素砷	374
2.1.1 砷的发现和历史	374
2.1.2 砷的存在与分布	375
2.1.3 砷的生产与应用	376
2.1.4 砷的同位素	376
2.1.5 砷的物理性质	377
2.1.6 砷的化学性质	379
2.1.7 砷的分析方法	381
2.2 合金和金属间的化合物	383
2.2.1 砷与 s 区元素的金属互化物	384
2.2.2 砷与 p 区元素的金属互化物	385
2.2.3 砷与 d 区元素的金属互化物	387
2.3 砷的氢化物	389
2.3.1 氢化物的制备	389
2.3.2 氢化物的性质	390
2.4 砷的卤化物	391
2.4.1 概述	391
2.4.2 三卤化砷	392
2.4.3 砷的低价卤化物	396
2.4.4 五卤化砷	397
2.4.5 卤氧化物	398

2.5 砷的氧化物和含氧化合物	400
2.5.1 砷(III)的氧化物、含氧酸及其衍生物	400
2.5.2 砷(V)的氧化物及其含氧酸	404
2.5.3 砷的混合价态氧化物	406
2.5.4 亚砷酸酯和砷酸酯	407
2.6 砷的硫属化合物	407
2.6.1 砷的硫化物	407
2.6.2 砷的硒化物和碲化物	411
2.7 砷的配合物	412
2.7.1 砷(III)化合物作为给予体的配合物	413
2.7.2 砷(III)化合物作为接受体的配合物	413
2.7.3 砷(V)化合物作为接受体的配合物	415
2.8 砷的有机衍生物	416
2.8.1 配位数为2的有机砷化合物	416
2.8.2 配位数为3的有机砷化合物	417
2.8.3 配位数为4的有机砷化合物	420
2.8.4 配位数为5的有机砷化合物	422
参考文献	423
14.3 铋	424
3.1 元素铋	424
3.1.1 铋的发现和历史	424
3.1.2 铋的存在与分布	424
3.1.3 铋的生产与应用	425
3.1.4 铋的同位素	426
3.1.5 铋的物理性质	426
3.1.6 铋的化学性质	427
3.1.7 铋的分析方法	429
3.2 合金和金属间化合物	430
3.2.1 铋与s区元素的金属互化物	431
3.2.2 铋与p区元素的金属互化物和合金	432
3.2.3 铋与d区元素的金属化合物	434
3.3 铋的氢化物	434

3.3.1	氯化物的制备	434
3.3.2	氯化物的性质	435
3.4	铋的卤化物	435
3.4.1	三氯化铋	435
3.4.2	五氯化铋	439
3.4.3	混合卤化物	441
3.4.4	卤氧化物	442
3.5	铋的氧化物及含氧酸	442
3.5.1	铋(III)的氧化物和含氧阴离子	443
3.5.2	铋(V)的氧化物、含氧酸及其盐	444
3.5.3	混合价态氧化物	447
3.6	铋的硫属化合物	448
3.6.1	铋的硫化物	448
3.6.2	铋的硒化物与碲化物	450
3.7	铋的配合物	451
3.7.1	铋(III)的卤素配合物	451
3.7.2	铋(III)的其他配合物	454
3.7.3	铋(V)的配合物	456
3.8	铋的有机衍生物	460
3.8.1	配位数为2的铋有机化合物	460
3.8.2	配位数为3的铋有机化合物	460
3.8.3	配位数为4的铋有机化合物	465
3.8.4	配位数为5的铋有机化合物	466
	参考文献	468
14.4	铋	470
4.1	元素铋	470
4.1.1	铋的发现和历史	470
4.1.2	铋的存在和分布	471
4.1.3	铋的生产和应用	472
4.1.4	铋的同位素	482
4.1.5	铋原子的性质及单质的物理性质	483
4.1.6	铋的化学性质	484

4.1.7 铋的金属间化合物及合金	485
4.1.8 铋在生物体内的作用	488
4.1.9 铋的分析化学	489
4.2 铋的氢化物	490
4.3 铋的卤化物	491
4.3.1 铋(III)的卤化物	491
4.3.2 铋(V)的卤化物	493
4.3.3 铋的低卤化物	494
4.4 铋的卤氧化物	496
4.5 铋的氧化物及含氧化合物	496
4.6 铋盐	498
4.6.1 硝酸铋(III)	498
4.6.2 硫酸铋(III)	498
4.6.3 磷酸铋(III)	499
4.7 铋的硫属化合物	499
4.7.1 硫化铋(III)	499
4.7.2 硒化铋(III)和碲化铋(III)	500
4.8 铋的簇状化合物	500
4.9 铋的配合物	502
4.10 铋的金属有机化合物	504
4.10.1 铋(III)的金属有机化合物	505
4.10.2 铋(V)的金属有机化合物	506
参考文献	508
主题索引	509
分子式索引	514

12. 氮

12.1 引言

氮是元素周期表中第 V 主族的第一个元素。它是在 18 世纪 70 年代初期从空气中发现的。第一个认识到氮是空气组分之一的是瑞典的 Scheele。在发现氮气以后,仅过了一两年时间就发现了氧气,从而对空气的性质有了进一步的认识。后来 Lavoisier 根据氮气的惰性给氮取名为“azote”,“azote”来自希腊文,原意是“无益于生命”。此词至今仍保留在法语中。俄语中的“Aзот”也是从它演变而来。在英语中,词头“az-”仍用来命名某些氮的化合物,如叠氮化物称作“azide”,联氨称作“hydrazine”等。我国曾把氮气称作“淡气”,表示冲淡了空气的意思。氮的拉丁名称“nitrogenium”来自英语的“nitrogen”,意即“硝之源”^[1,2]。

从发现氮到现在的两个世纪以来,氮的化学有了很大的发展,并且了解到它和生命、工农业生产以及尖端技术等各个方面都有着密切的联系。

氮化学涉及的面很广。除无机化学外,大部分属于有机化学、生物化学或生物无机化学的研究范围。由于《无机化学丛书》专题 38 将专门介绍生物无机化学,故本专题将不涉足氮的生物无机化学,以免重复。当然更不包括氮的有机化学和生物化学。

1.1 氮的存在和意义

氮在地壳中的重量百分含量是 0.0046%,绝大部分以氮分子(N_2)的形式存在于大气中。大气中含 78% (体积)的氮气,还有少量氨,以及因雷电的作用使空气中的氮和氧化合而形成的少量氮的氧化物,此外,由于石油燃烧、汽车废气等因素造成的大气污染,也使氮的氧化物的浓度有所增加。大气中的氮因细菌、闪电

和化学作用得到固定;因细菌和燃烧使有机物质分解得到释放,氮在大气中的浓度是这二者之间平衡的结果。土壤中氮的含量不高,约为1%。氮的天然矿藏主要有印度硝石(KNO_3)和智利硝石(NaNO_3)。生物体中的蛋白质、酶和维生素等都含有氮,氮对于生命有着极其重要的意义。

大气中的氮气是取之不尽、用之不竭的天然资源,从空气中分离出来的氮气,不仅是常用的保护气氛,而且用它作原料还可制得一系列重要的无机产品(图12.1),特别是各种肥料。随着世界人口的增长,对粮食的需求日益增加,氮肥的用量也越来越大。除氮肥外,硝酸是重要的基本化工原料,制造炸药、染料及医药等各种产品都离不开它。

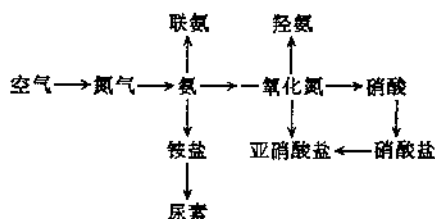


图 12.1 以氮气为原料的重要无机产品

1.2 氮的同位素

已知氮有7种同位素(表12.1)^[3]。天然存在的稳定同位素有 ^{14}N 及 ^{15}N ,它们的丰度比为273:1。其它五种同位素: ^{12}N , ^{13}N , ^{16}N , ^{17}N 及 ^{18}N 均为放射性同位素。寿命最长的 ^{15}N 半衰期接近10min,对于大多数化学实验,氮的放射性同位素寿命太短,因此,有关同位素效应及跟踪的研究大都采用 ^{15}N 同位素。

^{14}N 和 ^{15}N 两种稳定同位素都可用于核磁共振(NMR)研究,但它们存在着各自的问题^[4]。 ^{14}N 的天然丰度很高,为99.64%,所以它的NMR信号较易观测到,但 ^{14}N 的核自旋量子数 $I=1$,即 ^{14}N 核具有四极矩。若氮原子在某种化合物中处于非球形对

表 12.1 氮的同位素

同位素	天然丰度(%)	原子质量	半衰期	衰变方式	衰变能 (MeV)
^{13}N			0.011 s	β^+	16.4
^{13}N			9.97 min	β^+	1.19
^{14}N	99.64	14.00307			
^{15}N	0.36	15.00011			
^{15}N			7.2 s	β^-	10.44
^{17}N			4.16 s	$\beta^- (\eta)$	8.68
^{18}N			0.63 s	β^-	13.9

称的电场中,则 ^{14}N NMR 信号的线宽就会变得很宽,通常在 100 到 1000 Hz 之间,即 14 到 138 ppm 之间 (在 2.35 T)。若分子中存在一种以上的氮原子,就难以分辨,因为尽管氮总的化学位移范围很广,约为 1000 ppm,但对某一特定的化合物,化学位移仅为 50 ppm 左右。

鉴于上述原因,人们的注意力逐渐转移到 ^{15}N 上。 ^{15}N 曾因灵敏度低,特别是它的天然丰度仅为 0.36%,而被忽视。但 ^{15}N 的核自旋量子数 $I = 1/2$,实验证明它具有内在的窄的线宽,缺点是灵敏度低。 ^{14}N 及 ^{15}N 核性质的比较列于表 12.2 中^[5]。

表 12.2 ^{14}N 和 ^{15}N 核性质的比较

	^{14}N	^{15}N
天然丰度(%)	99.64	0.36
自旋量子数 I	1	1/2
2.35 T 时 NMR 频率 (MHz)	7.23	10.13
对 ^1H 的相对灵敏度(核数相等)	0.00101	0.00194
对 ^{13}C 的相对灵敏度(天然同位素丰度)	17.22	0.0214

尽管 ^{15}N 同位素的 NMR 信号极弱,但 Fourier 变换 (FT) NMR 谱仪的出现和发展开拓了 ^{15}N NMR 的道路。70 年代以来,由于 FT NMR 谱仪的改进,使得那些在天然丰度下灵敏度极低的核的研究成为可能。应用天然丰度或经富集的 ^{15}N NMR 谱

可以研究有机分子的结构、分子间的相互作用、化学反应机理、无机和有机金属化合物，甚至在生物分子等方面已有不少应用。由于氮在有机及生物化学中的特殊地位，随着 NMR 实验技术的改进和灵敏度的不断提高，可以预期 ^{15}N NMR 在不久的将来一定会成为研究分子结构及其他方面的一个重要手段。

1.3 氮的键合特征

氮原子的基态电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^3$ ，即它有 5 个价电子，其中 3 个 $2p$ 电子分别分布在 p_x 、 p_y 、 p_z 轨道中，且自旋平行。基态的光谱项为 ^4S 。氮原子的某些物理性质列于表 12.3 中^[6]。

表 12.3 氮原子的物理性质

性质	温度(K)	数值
原子序数		7
原子量		14.006747
原子半径		0.92 Å
非极性共价半径		0.75 Å
原子体积		15.95 cm ³
电负性		2.93 (Sanderson) 3.05 (Pauling)
电子亲和势		3.85 kJ · mol ⁻¹
第一电离能		14.54 eV
ΔH_f°	298.15	472.70 kJ · mol ⁻¹
ΔG_f°	298.15	455.57 kJ · mol ⁻¹
S_o	298.15	153.23 J · K ⁻¹ · mol ⁻¹
C_p°	298.15	20.79 J · K ⁻¹ · mol ⁻¹

氮能形成众多的化合物，其中多数属于有机化学的范围。基于上述氮原子的电子构型，它能获得电子，或与其他原子或基团共享电子以满足八隅律。氮仅能从电正性高的元素那里夺取电子，形成离子型的氮化物， Li_3N 和 Na_3N 就是两例。大多数氮的化合物属共价型，可通过下列几种途径来实现八隅体^[6,7]。

(1) 获得电子形成电子对键

氨基离子 NH_2^- 及亚氨基离子 NH^{2-} 属此类。

(2) 共享电子对形成单键

典型的例子是 NH_3 及 NF_3 分子, 其中氮和氢或氟原子共享电子对, 形成三个共价单键。此类分子一般具有三角锥形的立体结构, 只有少数例外, 如在铱的配位离子 $[\text{Ir}_3\text{N}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{4-}$ 中, 氮原子位于平面三角形的中心。

(3) 共享电子对形成双键

在有些化合物中, 氮原子形成一个单键及一个双键。例如, 偶氮化合物中含 $-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{N}}-$ 键; ONCl 分子中含 $\text{O}=\ddot{\text{N}}-\text{Cl}$ 键, 且呈弯曲形; NO_2^- , NO_3^- 等含氧酸根阴离子中也存在着双键。

(4) 共享电子对形成叁键

氮分子 N_2 中便存在这种叁键, 即: $\text{N}\equiv\text{N}$ 。氮和碳、硫等原子之间也能形成叁键, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $\text{F}_3\text{S}\equiv\text{N}$ 就属此例。

(5) 失去电子形成电子对键

表 12.4 氮实现八隅体的途径

类型	键型	实例
获得电子, 离子	N^{3-}	Li_3N , Na_3N
获得电子, 共享	HN^{2-} H_2N^-	Li_2NH KNH_2 , $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$
共享电子, 单键	$\text{:N}-$	NH_3 , NCl_3
共享电子, 双键	$\text{N}=\text{N}$ 或 $\text{N}=\text{N}$ $\text{N}=\text{O}$	N_2F_2 , N_2H_4 ONCl
共享电子, 叁键	$\text{:N}\equiv\text{N:}$ $-\text{C}\equiv\text{N:}$ $\text{:C}\equiv\text{N:}$	N_2 MeCN , $(\text{CN})_2$ KCN , NaCN
失去电子, 共享	NH_2^+ N_2H_5^+	NH_4Cl , NH_4NO_3 $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$

表 12.5 某些氮键的键长和键能

键	典型分子 或离子	键级	键长 (Å)	键 能 (kJ · mol ⁻¹ , 298K)
N—H	NH	1	1.084	356
	NH ₃	1	1.031	390.8
	NH ₄ ⁺	1	1.034	360
	HN ₃	1	1.012	356
N—C	MeNH ₂	1	1.47	291.6
N=C	(MeC=NOH) ₂	2	1.29	615
N≡C	NCCN	3	1.16	824
	HCN	3	1.15	824
N—N	N ₂ H ₄	1	1.45	159
	NH ₂ NO ₂	1	1.40	280
	N ₂ O ₄	1	1.75	218
N=N	MeN=NMe	2	1.24	414
	N ₂ O	2	1.29	498
	N ₂ ⁺	2.5	1.12	842.7
N≡N	N ₂	3	1.098	941.8
N—O	NH ₂ OH	1	1.47	192
	HO—NO ₂	1	1.36	238
	NO ₃ ⁻	1.33	1.23	381
	MeNO ₂	1.5	1.22	431
	N ₂ O	1.5	1.19	615
	NO ₂	1.75	1.197	468
N=O	N ₂ O ₄	1.75	1.18	—
	HONO	2	1.20	611
	NO ₂ ⁺	2	1.154	665
N≡O	NO	2.5	1.15	627.2
	NO ⁺	3	1.06	1048.1

氮能失去一个电子, 形成四个共价键。NH₄⁺, N₂H₅⁺, (C₂H₅)₄N⁺ 等阳离子均属此类。它们也可看作由孤对电子的质子化而来, 如:



表 12.4 总结了上述各种途径。

值得注意的是, 在少数化合物中, 氮原子并不具备八隅体的构

型, 典型的实例有 NO 及 NO_2 , 其他还有 $(\text{O}_3\text{S})_2\text{NO}^{2-}$ 等。它们都有一个未成对的电子, 是顺磁性物质。这些化合物的结构通常用分子轨道法描述。

氮的电负性很高, 因此, 它的氢化物可参与氢键的形成。其中氮既可作为质子的给予体, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{O}$ 等); 又可作为接受体, $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}-\text{X}$ 。

氮分子以及其他很多含氮的分子或离子, 还可作为电子对给予体向金属离子配位, 形成配位化合物。 $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{NO}_3)_2$, $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co}(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$, $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{NO})_2]$ 就是为数众多的过渡金属配位化合物中的几例。

关于氮的单质及其化合物的结构将在有关的各节中介绍。为了便于比较, 表 12.5 列出了某些典型分子的结构参数^[6]。

1.4 氮的氧化还原性

氮的氧化态可由 -3 到 +5 (表 12.6), 因此, 氮的氧化还原性质很复杂。现将某些重要的标准电极电势数据列于表 12.7 中^[3,6]。电势图则表示在图 12.2 中。

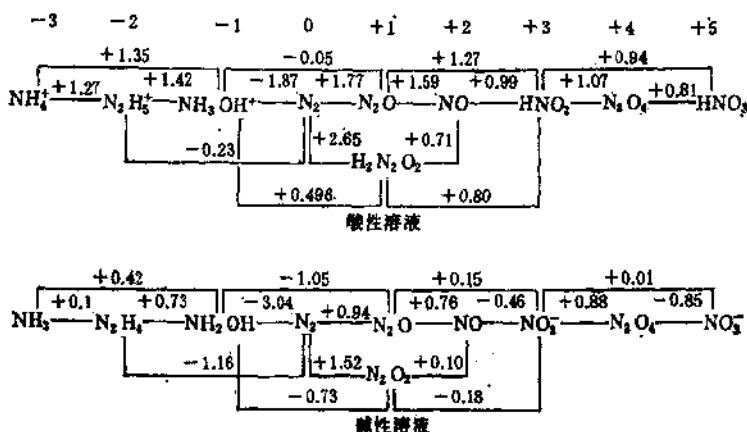


图 12.2 氮及其化合物在水溶液中的电势图

表 12.6 氮的氧化态

氧化态	实 例
-3	NH_3 , NH_4^+ , 氮化物
-2	N_2H_4 , N_2H_5^+
-1	NH_2OH , H_2NF , NH_2OH^+
-1/3	HN_3 , 叠氮化物
0	N_2
+1	N_2O , $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$, HNF_2
+2	NO , N_2F_2
+3	HNO_2 , NO_2^- , ONF , NF_3
+4	NO_2 , N_2O_4
+5	N_2O_5 , HNO_3 , NO_3^-

表 12.7 某些氮的半反应的标准电极电势

半 反 应	标准电极电势 $E_{1/2}^\circ$ (V)
$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{HN}_3$	-3.1
$\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{NH}_4\text{OH}^+$	-1.87
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1.16
$\text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{NH}_2\text{OH} + 4\text{OH}^-$	-1.05
$2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{OH}^-$	-0.85
$\text{N}_2\text{O}_2^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{NH}_2\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0.73
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0.46
$\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0.23
$2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_2^{2-} + 4\text{OH}^-$	-0.18
$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{NH}_4\text{OH}^+$	-0.05
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	+0.01
$2\text{NO} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_2^{2-}$	+0.10
$2\text{NO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + 6\text{OH}^-$	+0.15
$2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{OH}^-$	+0.73
$2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	+0.76
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.80
$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.81
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{NO}_2^-$	+0.88
$\text{NO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.94
$\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0.99

续表 12.17

半 反 应	标准电极电势 $E_{298}^{\circ}(\text{V})$
$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.03
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HNO}_2$	+1.07
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.27
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_4^+$	+1.27
$\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	+1.35
$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.42
$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	+1.59
$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2.65

参 考 文 献

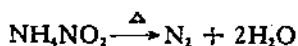
- [1] 《化学发展简史》编写组, 化学发展简史, 科学出版社, 1980.
- [2] 凌永乐, 化学元素的发现, 科学出版社, 1981.
- [3] R. C. Weast (Editor), Handbook of Chemistry and Physics, 63th Ed., CRC Press, 1982.
- [4] R. K. Harris and B. E. Mann (Editor), NMR and the Periodic Table, Academic Press, 1978.
- [5] G. C. Levy and R. L. Lichter, Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Wiley, 1979.
- [6] J. C. Bailar, Jr., H. J. Emeléus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson (Editorial Board), Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3, Pergamon, 1973.
- [7] F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4th Ed., Wiley, 1980.

12.2 分子氮

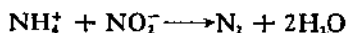
2.1 氮气的制备

氮在自然界主要以双原子分子的形式存在于大气中，因而工业上由液态空气分馏来获得氮气，产品通常贮存在钢瓶中出售。从空气分馏得到的氮气纯度约为 99%，其中含少量的氧气、氩气及水等杂质。

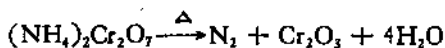
实验室制备少量氮气的方法很多。例如，可由固体亚硝酸铵的热分解来产生氮气。



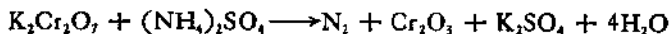
此反应剧烈，不易控制。故常采取在饱和亚硝酸钠溶液中，滴加加热的饱和氯化铵溶液，或直接温热饱和亚硝酸铵溶液的办法来得到氮气。这样制得的氮气含少量氨、一氧化氮、氧气及水等杂质。



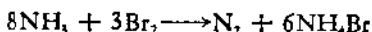
重铬酸铵热分解也能产生氮气：



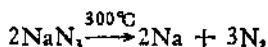
上述反应是爆发式的，但若加入硫酸盐则可控制。



将氨气通入溴水也能制备氮气。经净化除去少量氨、溴及水等杂质后，可得较纯的氮气。



光谱纯的氮气则可由小心地加热非常干燥的叠氮化钡或叠氮化钠而制得。



2.2 分子氮的性质和化学键

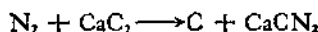
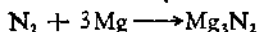
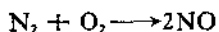
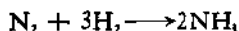
2.2.1 分子氮的物理性质和化学性质

分子氮的重要物理常数列于表 12.8 中^[1]。

表 12.8 分子氮的重要物理常数

性质	温度 (K)	数值
转变温度 (α -立方到 β -六方)	35.61	-237.55°C
熔点	63.14	-210.01°C
沸点	77.36	-195.79°C
临界温度	126.2	-146.95°C
临界压力		3.40 MPa
转变热 (α - β)	35.61	228.9 J · mol ⁻¹
熔化热	63.14	720 J · mol ⁻¹
蒸发热	77.36	5.586 kJ · mol ⁻¹
C_p° (热容)	298	29.12 J · K ⁻¹ · mol ⁻¹
离解能		941.8 kJ · mol ⁻¹
固体密度 (α -型)	20.6	1.0265 g · cm ⁻³
(β -型)	63	0.8792 g · cm ⁻³
液体密度	76.21	0.8163 g · cm ⁻³
气体密度	273.1/101.3 kPa	1.25046 g · cm ⁻³
液体介电常数	78.5	1.455
液体粘度	64	2.10 × 10 ⁻⁵ Pa · s
液体表面张力	70	4.624 × 10 ⁻³ N · cm ⁻¹

众所周知,分子氮不活泼。室温下,氮气仅能和金属锂反应,生成氮化锂。它还能和某些过渡金属配合物反应,生成双氮配合物(2.4节)。提高温度,氮的活泼性增加,特别是在催化剂的作用下。典型的反应如下:



利用氮气的惰性,可将它用作保护气氛。

2.2.2 分子氮的结构和化学键

氮分子的结构式为 $\text{:N}\equiv\text{N:}$, 即两个氮原子间以叁键相结合, N—N 距离为 $1.0976 \text{ \AA}$ 。和其他具有叁键的体系, 如 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$, $\text{CO}(\text{:C}\equiv\text{O:})$, $\text{HCN}(\text{H}-\text{C}\equiv\text{N:})$ 等比较, N_2 显得特别不活泼。氮分子的这种稳定性, 可从它的分子轨道能级图中得到回答。

氮的分子轨道能级图已由紫外光电子能谱的实验及理论计算得到^[2-4]。为了比较, 图 12.3 表示了 C_2H_2 , CO , N_2 , NO 及 O_2 5 种分子基态的电子结构及相对能级。为了清晰起见, 图 12.4 表示出 N_2 分子基态的能级状态^[9]。

由图 12.3 及图 12.4 可见, 氮分子基态的电子结构为:

$$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$$

它和乙炔分子基态的电子结构不同, 后者为

$$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4$$

换句话说, N_2 分子的 HOMO 是 $\sigma_g 2p$, 它的能量很低, 因此, N_2 的电离能 (15.58eV) 很高, 接近氮的值 (15.75eV)。在 N_2 分子中, $\pi_u 2p$ 分子轨道的能量比 $\sigma_g 2p$ 的低, 而电离能较高; 而在

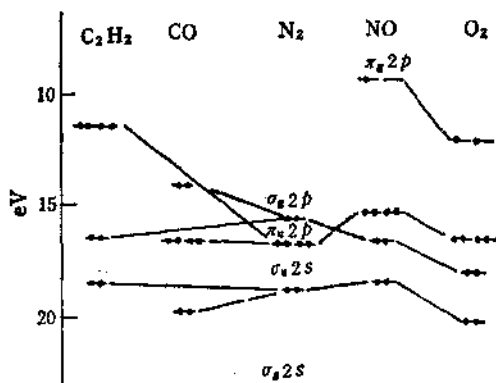


图 12.3 相对能级图(用绝热的电离能)

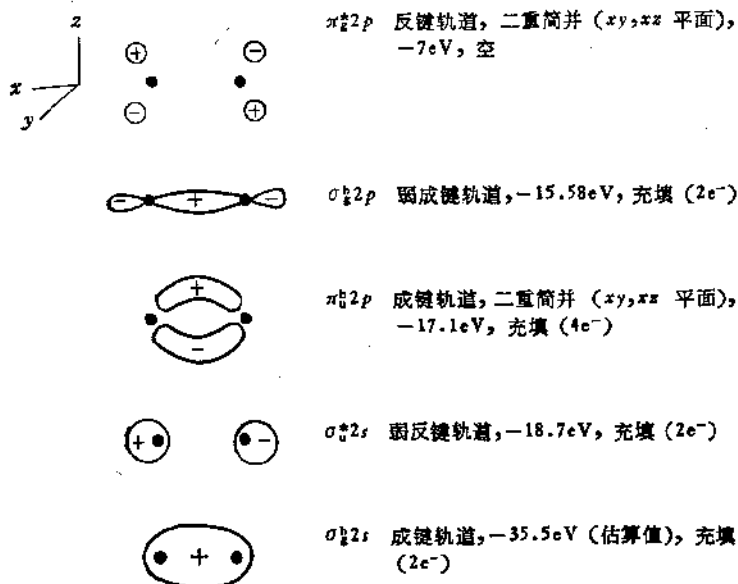


图 12.4 N_2 分子轨道能级状态

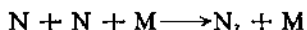
C_2H_2 中, π_u2p 电子的电离能仅为 11.4eV 。同时, N_2 分子的 π_g^*2p 轨道 (LUMO) 比 σ_g^2p 轨道 (HOMO) 能量高 8.6eV 。它仅能为电正性高的碱金属等提供的电子所占领, 而在 σ_g^2p 及 π_g^*2p 之间又无其他的轨道。这就在很大程度上解释了分子氮的不活泼性。

2.3 活性氮

氮气在 $\sim 13\text{Pa}$ 的低压下放电, 产生桃色的辉光。放电终止后仍可产生黄色的余辉, 并可持续数分钟之久。上述辉光气称为活性氮, 主要含氮分子及处于基态 (^4S) 的氮原子^[6-9]。当氮原子处于 ^4S 态时, 三个 $2p$ 电子分占三个 p 轨道, 且自旋平行。活性氮中基态氮原子的存在已为实验所证实。例如, 活性氮的顺磁共振

谱中, 仅含一来自 1S 态的三重态。在质谱中, 质量数为 14 的峰的数值约为 14.8eV, 非常接近氮原子的第一电离能 (14.54eV)。此外, 在活性氮的真空紫外光谱图中, 由 1S 态氮原子产生的吸收峰在 1200 Å 的位置上。

余辉是由激发态氮分子的发射谱带所造成的, 而激发态氮分子则是由氮原子重新结合得来的。氮原子重新结合成氮分子是一个三体碰撞过程:

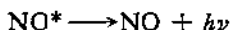
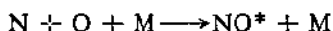


式中“M”为氮分子或放电管壁。这是一个较慢的过程, 因此, 氮原子的寿命相对是较长的。

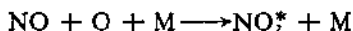
气流中原子态氮的浓度可用 NO 来测定, 即所谓的气相“滴定”。



若以很慢的速度通入 NO, 则氮原子处于过量, 即 $[NO] < [N]$ 。于是过量的氮原子和氧原子作用, 产生激发态 NO^* 分子。它能发射出 NO 典型的紫色到蓝色的 β 带及 γ 带。

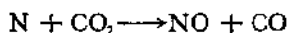


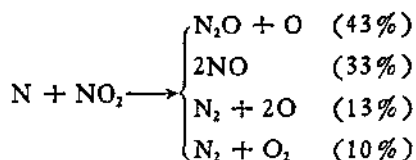
若 NO 以很快的速度通入, 则 NO 处于过量, 即 $[NO] > [N]$ 。于是氮原子迅速地耗尽, 致使氧原子和过量的 NO 反应, 结合形成 NO_2^* , 后者能发射出绿黄色的气辉。



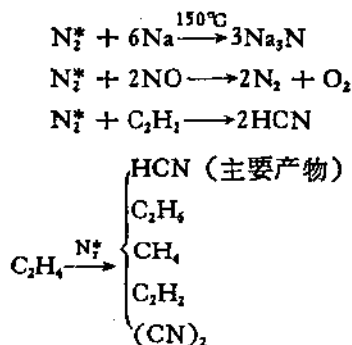
在气相“滴定”的等当点, 即 $[NO] = [N]$ 时则无发射, 呈现昏暗的状态。因此, 当缓慢地增加 NO 的流速时, 颜色依次由黄、紫、蓝、暗色变为绿黄色。在昏暗的“终点”时, NO 的流速可用以指示活性氮中 $N(^1S)$ 原子的浓度。

活性氮中的 $N(^1S)$ 原子有很好的化学活性, 例如:





激发态的 N_2^* 分子也较通常的氮分子活泼，以下几个反应就是有力的证明：



2.4 分子氮的配位化合物

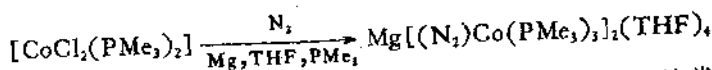
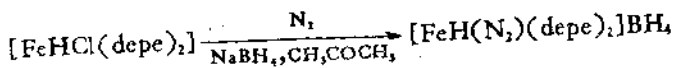
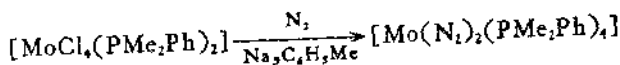
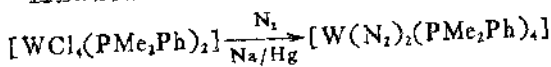
1965 年 Allen 等在水溶液中，用水合肼还原 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 企图制备 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 时，意外地得到了第一个含分子氮的配合物——二氯化双氮·五氨合钌(II)， $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 。它在红外光谱中，在 $\sim 2100\text{cm}^{-1}$ 处有一强吸收带^[10]。这一发现震惊了化学界，打破了长期以来认为氮分子不能作为 π 接受体，不能形成配合物的传统观念。从此，新的分子氮配合物不断涌现。人们期望通过氮分子和过渡元素的配位，削弱氮分子的叁键，活化氮分子，以利于将氮还原成氨，从而达到固氮的目的。迄今为止，已制得的氮分子配合物数以百计，几乎遍及周期表上从 IVB 到 VIII 族所有的过渡元素。这类配合物现通称双氮配合物，有关的综述不断地发表^[5,11~13]。

2.4.1 双氮配合物的制备

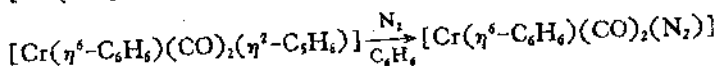
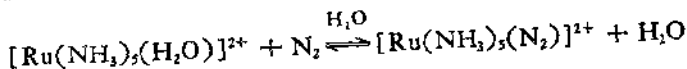
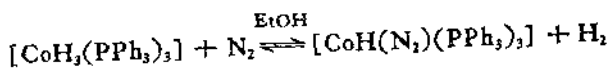
制备双氮配合物的途径,大体上可分为以下三类^[3,19]:

(1) 直接法

直接用氮气和金属配合物在强还原剂存在下进行反应。

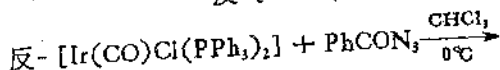
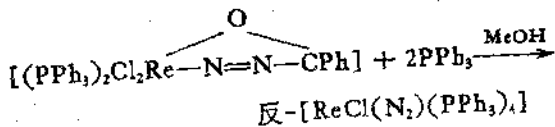
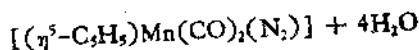
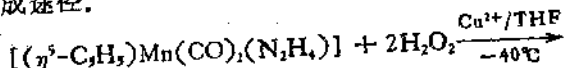


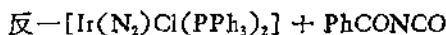
某些金属配合物中的活性配体可直接被氮分子取代。这类反应通常在温和的条件下进行,且反应可逆。



(2) 间接法

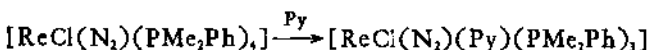
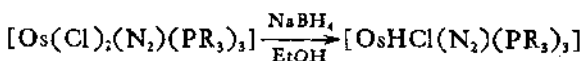
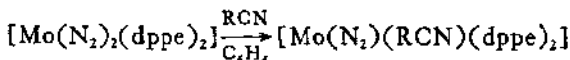
将含 N—N 键的配体转变成 N_2 , 这是大多数双氮配合物的合成途径。





(3) 取代法

通过取代法，一种双氮配合物可转变成另一种双氮配合物。



除以上三类主要的制备方法以外，还可由其他的途径获得双氮配合物。最近报道由低温光解羰基化合物可产生不稳定的双氮配合物。例如，在 -79°C 下，用紫外光光解溶于液态 $\text{Xe}-\text{N}_2$ 混合物的 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ，产生一系列 $\text{Cr}(\text{CO})_{6-x}(\text{N}_2)_x$ ($x = 1-5$) 配合物，产物已为 RI 光谱所证实^[14]。 $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{N}_2)$ 分子在液 Xe 中，在 -35°C 下稳定； $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{N}_2)_2$ ，则在 -90°C 就不稳定。类似地，在 -159°C 下，在粘稠状的 $\text{Kr}-\text{N}_2$ 混合物中，光解 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 可得到 $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{N}_2)$ ，此产物不稳定^[15]。

2.4.2 双氮配合物的结构

在双氮配合物中，氮分子通常以端基或桥式端基的形式和金属原子结合，少数以侧基或桥式侧基的形式出现(图 12.5)。

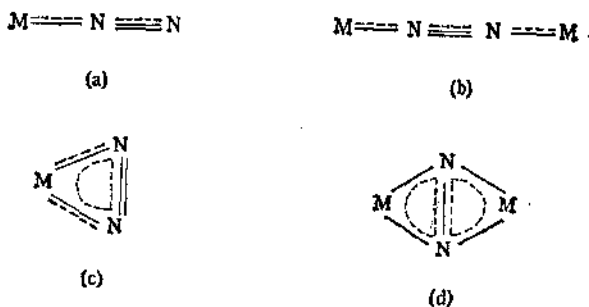


图 12.5 氮分子和金属原子的几种配位方式
(a) 端基 (b) 桥式端基 (c) 侧基 (d) 桥式侧基

表 12.9 某些螯基双氮配合物的结构数据

化 合 物	$\nu_{\text{N-M-N}}$ (cm^{-1})	键长 ($\text{\AA}$)		键角($^\circ$)	文 献
		M-N	N-N	M-N-N	
N_2	2331	—	1.0976	—	
反-[Mo(N ₂) ₂ (dppp) ₂]	—	2.014	1.118	176.6	[16]
ReCl(N ₂) ₂ (PMo ₂ Ph) ₂	1922	1.97	1.06 ^{a)}	177	[17]
CoH(N ₂) ₂ (PPh ₃) ₂	2085	1.829	1.123	178	[18]
	2105	1.784	1.101		
[Ru(N ₂)(NH ₃) ₂]Cl ₂	2112	2.10	1.12 ^{a)}	180	[19]
[Ru(N ₂)(N ₂)(en)](PF ₆)	2103	1.894	1.106	179.3	[20]
RhH(N ₂)[PPh(C ₆ H ₅) ₂] ₂	2155	1.970	1.074	线形	[21]
[Rh(N ₂)(NH ₃) ₂]Cl ₂	2105	2.10	1.12	线形	[22]
	2025				
[Os(N ₂)(NH ₃) ₂]Cl ₂	2010	1.842	1.12	178.3	[23]

a) 由于晶体的无序性,不可能准确测定.

(1) 端基

表 12.9 列出了某些端基双氮配合物的结构参数和 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键的 IR 伸缩振动频率 $\nu_{\text{N}\equiv\text{N}}$ 。为了比较,表中同时列出了氮分子相应的数据。

在含端基的双氮配合物中, $\text{N}-\text{N}$ 距离通常在 $1.10-1.12 \text{ \AA}$ 之间,仅比氮分子的 $\text{N}\equiv\text{N}$ 距离 ($1.0976 \text{ \AA}$) 稍长,且有些还在实验的误差范围内。键角 $\text{M}-\text{N}-\text{N}$ 接近 180° , 这表明 $\text{M}-\text{N}-\text{N}$ 基本上为线形。在第一个双氮配合物 $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 的晶体结构中, N_2 配体随机地占据着八面体 6 个配位位置中的任一个, $\text{N}-\text{N}$ 距离也不能准确地测定。图 12.6 表示了类似的双氮配合物 $[\text{Os}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 的结构,其中存在着分立的 $[\text{Os}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 结构单元。Os 原子以及周围 3 个 NH_3 分子中的 N 原子还有 N_2 分子处于同一平面上,另外 2 个 NH_3 分子中的 N 原子几乎正对着 Os 原子的上方与下方。

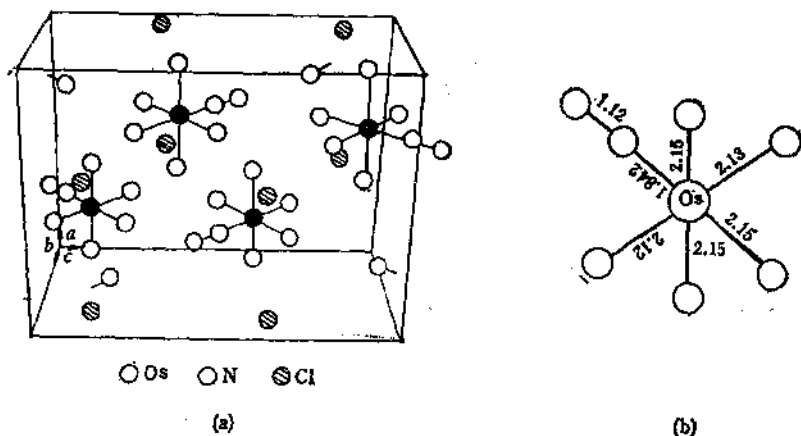


图 12.6 $[\text{Os}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 的结构 (H 原子未示出)

(a) $[\text{Os}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 结构中的晶胞

(b) $[\text{Os}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 离子的结构及键长 ($\text{\AA}$)

在双氮配合物 $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{N}_2)(\text{en})_2](\text{PF}_6)_2$ 中,存在着分立的 $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{N}_2)(\text{en})_2]^+$ 及 PF_6^- 离子。在正离子中, Ru 处于 6 个

N原子的八面体配位中,这6个N原子来自三种不同的配位体.为了比较 Ru—N 之间的距离,图 12.7 示出了 $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{N}_3)(\text{en})_2]^+$

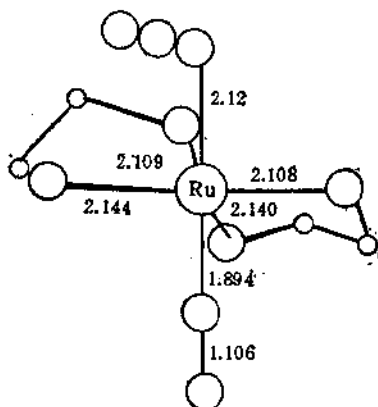


图 12.7 $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{N}_3)(\text{en})_2]^+$ 离子的结构

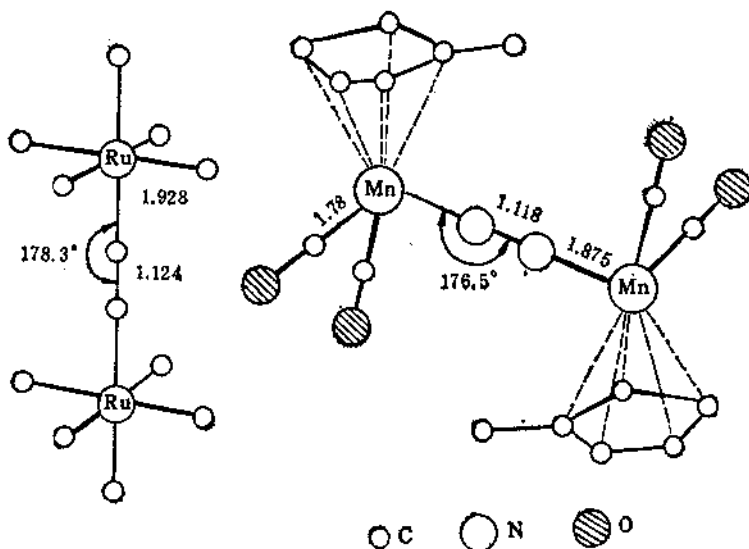


图 12.8 $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\}_2(\mu\text{-N}_3)]^{4+}$ 离子的结构

图 12.9 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-N}_3)$ 的结构

表 12.10 某些含桥式端基双氮配合物的结构数据

化 合 物	$\nu_{\text{N-N}}$ (cm^{-1})	键长 (Å)		键角 (°)	文献
		M—N	N—N		
$[\text{Zr}(\eta^3\text{-C}_3\text{Me}_3)_2(\text{N}_2)]_2(\text{N}_2)$	1556(b) 2006(t) 2041(t)	2.075(b) 2.087 2.188(t)	1.182(b) 1.115(t)	176.7(b) 177.4 177.9(t)	[24]
$[\text{TaCl}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\}(\text{THF})]_2(\text{N}_2)$ $\sim 0.7\text{CH}_2\text{Cl}_2$	—	1.796	1.282	178.91	[25]
$\text{MoCl}_4(\text{OMe})(\text{N}_2)_2\text{ReCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$	1660	Re—N 1.82 Mo—N 1.90	1.18	Re—N—N 179.6 Mo—N—N 178.7	[26, 27]
$\text{MoCl}_4[(\text{N}_2)_2\text{ReCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$	1800	Re—N 1.75 Mo—N 1.99	1.28	—	[28]
$[\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Me})(\text{CO})_2]_2(\text{N}_2)$	1971 (戊烷)	1.875	1.118	176.5	[29]
$[\text{Co}(\text{N})_2(\text{PMe}_2)_2]_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	2068 (己烷)	Mg—N 2.04 Co—N 1.72	1.16	Mg—N—N 158	[30]
$[\text{Ni}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]_2(\text{N}_2)$	—	1.78	1.12	178.3	[31]
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\}_2(\text{N}_2)](\text{BF}_4)$	2050— 2100	1.928	1.124	178.3	[32]

离子的结构。由图所标键长数据可见, $\text{Ru} \equiv \text{N}_2$ 间的距离 ($1.894 \text{ \AA}$) 虽比 $\text{Ru}-\text{N}_3$ 及 $\text{Ru}-\text{en}$ 间平均的单键键长 ($2.125 \text{ \AA}$) 短,但仍比 $\text{Ru}=\text{N}$ 间的双键距离长。例如,在 $\text{K}_3[\text{Ru}_2\text{NCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 中, $\text{Ru}=\text{N}$ 的距离为 $1.718 \text{ \AA}$ 。

(2) 桥式端基

表 12.10 列出了某些含桥式端基的双氮配合物的结构数据。图 12.8 及 12.9 表示了两种有关的分子结构或结构的主要部分。

(3) 侧基

在橙红色的 $\text{K}[\text{Co}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_3]$ 晶体中, N_2 分子以端基的形式和 Co 原子结合,但和 K^+ 离子却有端基及侧基两种形式(图 12.10)^[3]。其中 $\text{Co}-\text{N}$ 距离 $1.71 \text{ \AA}$, $\text{N}-\text{N}$ 距离 $1.16-1.18 \text{ \AA}$, $\text{K}-\text{N}$ 距离 $2.76-2.93 \text{ \AA}$ 。 $\text{K}[\text{Co}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_3]$ 的 THF 溶液的 $\nu_{\text{N} \equiv \text{N}}$, 在 RI 光谱中为 1868 及 1843 cm^{-1} 。

如前所述, $\text{RhH}(\text{N}_2)[\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ 中的 N_2 分子以端基的形式和 Rh 原子结合(表 12.9)。耐人寻味的是类似的化合物

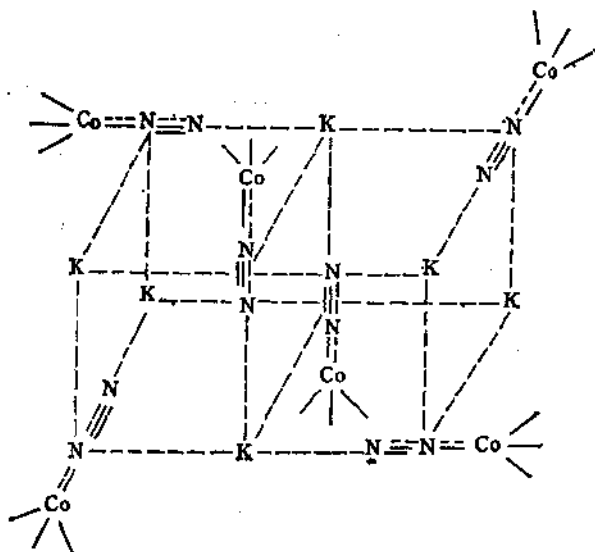


图 12.10 $\text{K}[\text{Co}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_3]$ 的晶体结构

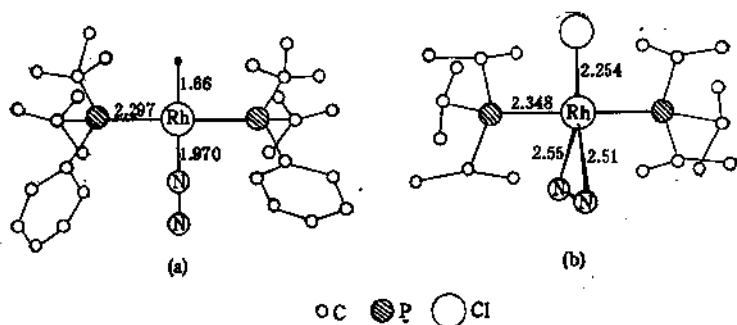


图 12.11 $\text{RhH}(\text{N}_2)[\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (a) 和 $\text{RhCl}(\text{N}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_7)_3]_2$ (b) 的结构

$\text{RhCl}(\text{N}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_7)_3]_2$ 却是侧基型的^[34]。后者的 $\text{Rh}-\text{N}$ 距离分别为 2.51 及 2.55 Å，而 $\text{N}-\text{N}$ 距离 (0.83 Å) 却比 N_2 分子的 $\text{N}-\text{N}$ 距离短，显然这个误差是由晶体的无序引起的。但出乎意料，上述两个双氮配合物的 $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ 值却很接近，分别为 2155 及 2100 cm^{-1} 。为便于比较，图 12.11 表示了它们的结构。

(4) 桥式侧基

镍形成一些颇不寻常的双氮配合物，它们具有复杂的晶体结构。深红色的 $[(\text{PhLi})_2\text{Ni}_2(\text{N}_2)(\text{Et}_2\text{O})_2]_2$ 配合物就是一例^[37]。其中 $\text{Ni}-\text{N}$ 的平均距离为 1.93 Å， $\text{N}-\text{N}$ 距离 1.35 Å， $\text{Ni}-\text{Ni}$ 距离 2.687 Å。图 12.12 表示了该配合物的骨架结构。配合物 $[\text{Ph}(\text{Na} \cdot \text{OEt})_2(\text{Ph}_2\text{Ni})_2(\text{N}_2)\text{NaLi}_2(\text{OEt})_4 \cdot \text{OEt}_2]_2$ 又是另一实例^[38]。其中 $\text{Ni}-\text{N}$ 的平均距离为 1.97 Å， $\text{N}-\text{N}$ 距离 1.36 Å， $\text{Ni}-\text{Ni}$ 距离 2.754 Å。图 12.13 表示了该分子中 N_2 和 Ni 及 Li 原子间的关系。由图可见， N_2 分子和 $(\text{Ph}_2\text{Ni})_2$ 体系中的 Ni 原子以桥式侧基的形式配位。由于这类配合物为数较少，尚不能得出一般的规律，但从上述两例可以看到，其中的 $\text{N}-\text{N}$ 距离是各类双氮配合物中最长的。

2.4.3 双氮配合物的化学键

N_2 和 CO 是等电子体，因此， $\text{M}-\text{N}_2$ 间的化学键性质和

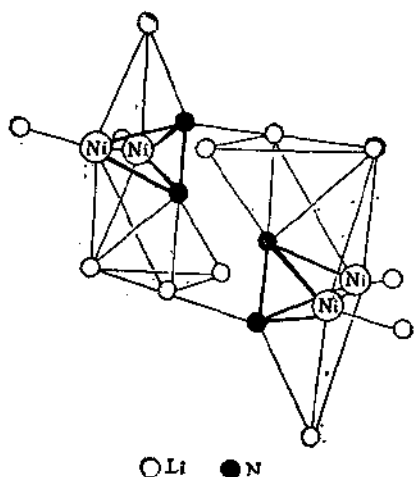


图 12.12 $[(\text{PhLi})_2\text{Ni}_2(\text{N}_2)(\text{Et}_3\text{O})_3]_4$ 分子的骨架结构

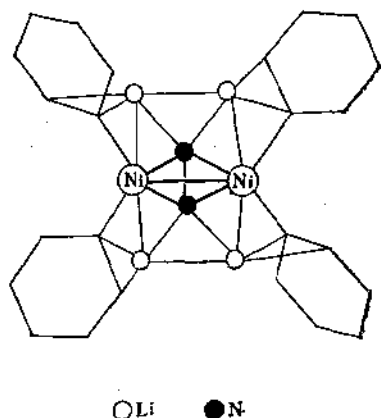


图 12.13 $[\text{Ph}(\text{Na} \cdot \text{OEt})_2(\text{Ph}_2\text{Ni})_2(\text{N}_2)\text{NaLi}_4(\text{OEt})_4 \cdot \text{OEt}_2]_2$ 分子中 N_2 和 Ni , Li 原子间的关系

$\text{M}-\text{CO}$ 相似,即在双氮配合物中, N_2 既是 σ 给予体,又是 π 接受体。按照分子轨道法的处理, $\text{M}-\text{N}_2$ 间的化学键是 N_2 的 σ_z^b ($2p$) 及 $\pi_z^*(2p)$ 分子轨道和金属原子对称性匹配的 d 轨道重叠的结果(图 12.14)^[5]。

由图 12.14 可见, $\text{M}-\text{N}_2$ 之间的化学键,除有 $\text{M} \leftarrow \text{N}_2$ 的 σ

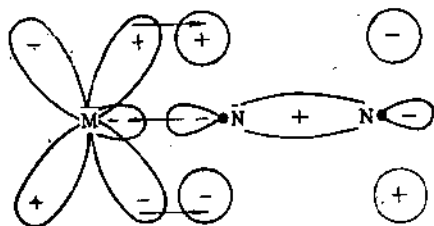


图 12.14 M—N₂ 键示意图

键以外,还有 $M \rightarrow N_2$ 的反馈键 ($d\pi \rightarrow p\pi$)。结果形成一个协同的 $\sigma - \pi$ 配键,即 σ 键的加强,导致 π 键的同时加强。

M—N₂ 和 M—CO 的化学键性质虽相似,但羰基配合物却比双氮配合物稳定,这又是由于 N₂ 和 CO 在电子结构上的差别所造成的。N₂ 分子的电子结构已在 2.2.2 节中述及。CO 分子的 HOMO 虽然也是 $\sigma_2 p$ (图 12.3), 但和 N₂ 分子的主要区别在于: 从能量上看, CO 的 HOMO (-14.0eV) 不如 N₂ 的 (-15.58eV) 稳定。这可从电离掉一个电子后,相应键长的变化中得到说明。当 $\text{CO} \rightarrow \text{CO}^+$, C—O 键长由 $1.128 \text{ \AA}$ 缩短至 $1.115 \text{ \AA}$; 而当 $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+$, N—N 键长则由 $1.0976 \text{ \AA}$ 增加至 $1.117 \text{ \AA}$, 此外, CO 和 N₂ 的电荷分布情况也不同。CO 是异核双原子分子, 碳原子和氧原子的半径、电负性等均有所不同, 导致 CO 分子具有一个小的偶极矩 ($\mu = 0.2\text{D}$)。理论计算指出, 碳原子孤对电子的电荷密度比氧原子的大。N₂ 分子则是非极性的同核双原子分子。此外, CO 分子的 HOMO (σ 轨道) 和 LUMO (π^* 轨道) 的能量差 (-6eV) 比 N₂ 分子的小 0.6eV , 而大多数金属原子的 d 轨道, 在能量上和 CO 的 σ 及 π^* 轨道较匹配。这种内在的因素增强了羰基配合物的稳定性。

在双氮配合物中, 由于 M—N 间 $\sigma - \pi$ 配键的形成, 使得 N≡N 键级有所降低, 键长有所增加。这可从 N≡N 键的伸缩振动频率的数值中得到说明。Raman 光谱的实验结果表明, N₂ 分子的伸缩振动频率为 2331cm^{-1} 。在含端基的双氮配合物中, N≡N 键

的伸缩振动在 IR 中出现强的吸收带。从表 12.9 的数据可见,在双氮配合物中, $\nu_{N\equiv N}$ 由数值均比 N_2 分子的有不同程度的降低,而 N—N 键长则比 N_2 分子有所增加。X 射线光电子能谱 (XPS) 的实验结果也表明在双氮配合物中, N_{1s} 结合能的数值均比 N_2 分子的 409.93 eV 有所降低(表 12.11)^[13]。同时,在 M—N—N 中,由于两个氮原子所处的化学环境不同,结合能出现了化学位移,外端的氮原子负电荷密度较高,结合能的数值较低。

表 12.11 若干双氮配合物的 XPS 数据

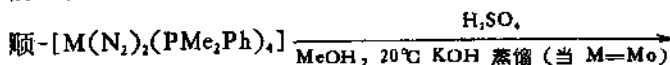
化 合 物	E_B	$N_{1s}(eV)$
$Mo(N_2)_2(dppe)_2$	399.6	398.6
$Mn(\eta^5-C_5H_5)(N_2)(CO)_2$	403.0	401.8
$ReCl(N_2)(PMe_2Ph)_4$	400.1	398.4
$ReCl(N_2)(Py)(PMe_2Ph)_3$	399.8	398.3
$FeH_2(N_2)(PPh_3)_3$	400.1	399.0
$[RuCl(N_2)(diars)_2](SbF_6)$	402.3	400.7
$IrCl(N_2)(PPh_3)_2$	400.4	399.1

2.4.4 双氮配合物的化学性质

双氮配合物的化学反应,主要有以下 4 类^[9,13]:

(1) 还原反应

化学家对双氮配合物最大的兴趣是希望能找到一种在常温、常压下,就能将 N_2 配体还原成 NH_3 的体系,以实现化学固氮的目的,但目前能成功地还原得到氨或联氨的稳定的双氮配合物为数不多,其中氨产率较高的为 1975 年 Chatt 合成的顺- $[M(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ 和反- $[M(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ ($M = Mo, W$) 等^[37,38]。前者在 20℃ 无氧的条件下,在甲醇溶液中用硫酸处理,可产生氨。



M 为 Mo 或 W, 反应产物及 NH_3 的产率不同。当 $M=W$ 时,

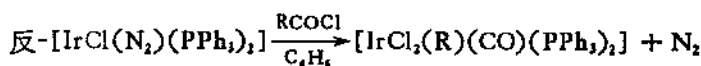
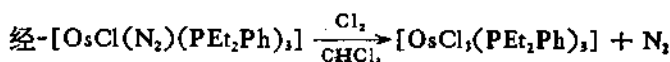
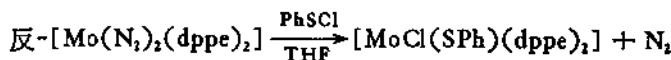
NH_3 产率最高, 可达 90%, 最终产物主要是 W(VI) 的氧化物. 当 $\text{M} = \text{Mo}$ 时, 则 NH_3 产率较低, 仅为 36%, 产物的组成尚不清楚. 上述钨、钼双氮配合物和硫酸的反应结果列于表 12.12 中, 若用其它的酸处理, 也可产生氨, 但不如硫酸有效.

表 12.12 钨、钼双氮配合物和硫酸反应产生的氨及联氨的产率

化 合 物	溶 剂	$\text{NH}_3(\%)$	$\text{N}_2\text{H}_4(\%)$
顺- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$	MeOH	90	2
	THF	46	13
顺- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$	MeOH	36	<1
	THF	35	<1
反- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMePh}_2)_4]$	THF	36	15
反- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMePh}_2)_4]$	THF	4	<1

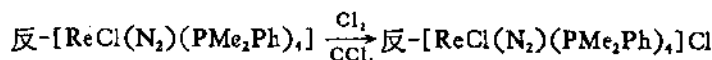
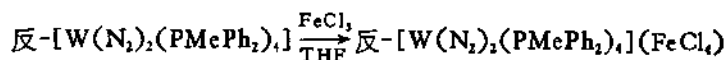
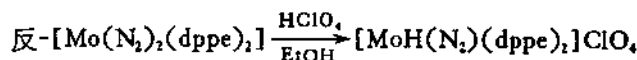
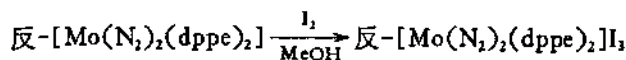
(2) 氧化反应

双氮配合物对氧化剂特别敏感, 其中有相当一部分在中心金属原子或离子被氧化的同时, 失去氮分子, 如:



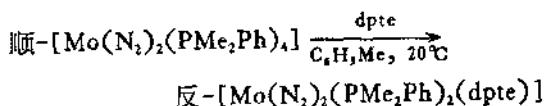
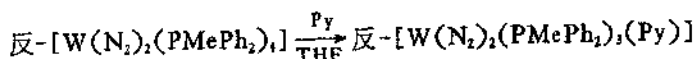
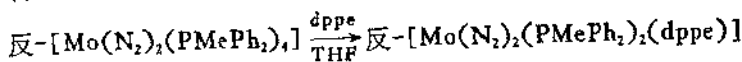
($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 等)

但也有些双氮配合物, 在中心离子被氧化时并不失去氮分子, 如:

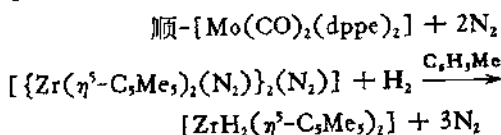
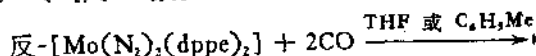
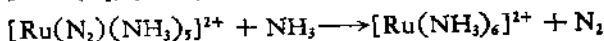


(3) 取代反应

有些比较稳定的双氮配合物在进行配体的取代反应时，仍保持着 $M-N_2$ 之间的化学键，例如：

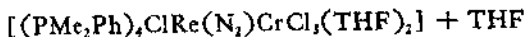
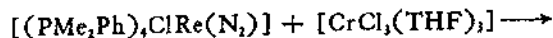
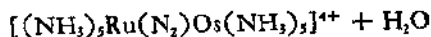
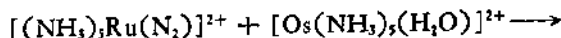
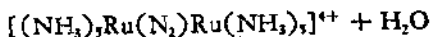


但更多的是取代 N_2 配体的反应，其中有些还是可逆的，例如：



(4) Lewis 碱反应

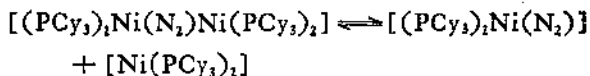
在含端基的双氮配合物中， $M-N-N$ 外端的氮原子具有较高的负电荷密度。因此，单核的双氮配合物可作为 Lewis 碱参与反应，形成同核或异核的桥式端基双氮配合物。例如：



其中的 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 基团还可为 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_2$ 、 TaCl_3 、 NbCl_3 等很多 Lewis 酸所取代，形成相应的双氮配合物。

利用双氮配合物的 Lewis 碱反应，可制得一系列双核或叁核的双氮配合物。当然，从原则上讲，桥式端基配合物也可解离成单

核的端基双氮配合物。这类反应的实例有:



在上述4类反应中,最有实际意义并受到极大关注的是双氮配合物的还原反应。从过渡金属双氮配合物在常温常压下还原产生氨,取得的某些重大突破是可喜的。但还存在一系列的问题,如中心金属离子的再生等。因此目前尚无实用价值。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, Jr., H. J. Emeléus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson (Editorial Board), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, 1973.
- [2] M. I. Al-Joboury, D. P. May and D. W. Turner, *J. Chem. Soc.*, 616 (1965).
- [3] D. W. Turner and D. P. May, *J. Chem. Phys.*, **45**, 471 (1966).
- [4] R. S. Mulliken, *Can. J. Chem.*, **36**, 10 (1958).
- [5] D. Sellmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **13**, 639 (1974).
- [6] W. L. Jolly, *The Inorganic Chemistry of Nitrogen*, Benjamin, 1964.
- [7] A. N. Wright and C. A. Winkler, *Active Nitrogen*, Academic Press, 1968.
- [8] R. Brown and C. A. Winkler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9**, 181 (1970).
- [9] 戴安邦等译,科学技术百科全书,第七卷,无机化学,科学出版社,1980.
- [10] A. D. Allen and C. V. Senoff, *Chem. Commun.*, 621(1965).
- [11] J. Chatt, F. R. S. and G. J. Leigh, *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 121 (1972).
- [12] A. D. Allen, R. O. Harris, B. R. Loescher, J. R. Stevens and R. N. Whiteley, *Chem. Rev.*, **73**, 11 (1973).
- [13] J. Chatt, J. R. Dilworth and R. L. Richards, *Chem. Rev.*, **78**, 589 (1978).
- [14] J. J. Turner, M. B. Simpson, M. Poliakoff and W. B. Maier II, and M. A. Graham, *Inorg. Chem.*, **22**, 911 (1983).
- [15] W. B. Maier, M. Poliakoff, M. B. Simpson and J. J. Turner, *J. Mol. Struct.*, **80**, 83 (1982).
- [16] T. Uchida, Y. Uchida, M. Hidai and T. Kodama, *Acta Cryst.*, **B 31**, 1197 (1975).
- [17] B. R. Davis and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **10**, 576(1971).
- [18] B. R. Davis, N. C. Payne and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **8**, 2719 (1969).
- [19] F. Bottomley and S. C. Nyburg, *Acta Cryst.*, **B24**, 1289(1968).
- [20] B. R. Davis and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **9**, 2768(1970).
- [21] P. R. Hoffman, T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka and J. A. Ibers, *Inorg.*

Chem., 15, 2462 (1976).

- [22] F. Bottomley and S. C. Nyburg, *Chem. Commun.*, 897(1966).
- [23] J. E. Fergusson, J. I. Love and W. T. Robinson, *Inorg. Chem.*, 11, 1662 (1972).
- [24] R. L. Sanner, J. M. Manriquez, R. E. Marsh and J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 8351 (1976).
- [25] M. R. Churchill and H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.*, 21, 218 (1982).
- [26] M. Mercier, R. H. Crabtree and R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 808(1973).
- [27] M. Mercier, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1637 (1974).
- [28] P. D. Cradwick, J. Chatt, R. H. Crabtree and R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 351 (1975).
- [29] M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Zeiner, P. S. Skell and W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15, 695(1976).
- [30] R. Hammer, H-F. Klein, U. Schubert, A. Frank and G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15, 612 (1976).
- [31] P. W. Jolly, K. Jones, C. Krüger and Y. H. Tsay, *J. Organometal. Chem.*, 33, 109 (1971).
- [32] I. M. Treitel, M. T. Flood, R. E. Marsh and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 6512 (1969).
- [33] R. Hammer, H-F. Klein, P. Friedrich and G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16, 485 (1977).
- [34] C. Busetto, A. D. Alfonso, F. Maspero, G. Perego and A. Zazzetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1828 (1977).
- [35] C. Krüger and Y-H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12, 998 (1973).
- [36] K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts and Y-H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 74 (1976).
- [37] J. Chatt, A. J. Pearman and R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1853 (1977).
- [38] J. Chatt, A. J. Pearman and R. L. Richards, *Nature*, 253, 39 (1975).

12.3 氮的氢化物

3.1 氨

3.1.1 氨的生产

自从 1913 年在德国建立了第一个用 Haber 法生产合成氨的工厂以后,合成氨的工业飞速发展。但是氨的合成过程,不论是合成条件、工艺路线、催化剂成分还是设备结构等方面,原则上都和最初的方法相似,即在高温、高压及催化剂存在下,用氢气和氮气直接合成氨。

目前,氨的合成一般分为低压、中压及高压法三种。压力低于 200atm 的称低压法,高于 600atm 的称高压法,介于 200—350atm 的称中压法。以上三种方法各有优缺点。我国中型以上的合成氨厂大都采用中压法,操作压力为 320atm 左右。因为在这样的压力条件下,设备困难不太大,氨的合成效率也比较高^[1]。

氨的合成反应式为:



这是一个体积减少、放热的可逆反应,且要在催化剂存在下,反应才能较快地进行。实验表明,在无催化剂存在的情况下,即使温度达 700—800℃,压力达 1000—2000atm,反应仍然进行得很慢。只有在 850—900℃, 4500atm 下才能不外加催化剂,而氨的合成率高达 97%,估计这是由于反应器的器壁参与催化作用的结果。

从化学平衡的角度来看,温度越低,压力越高,平衡时混合气中氨的含量也越高。这种情况可从表 12.13 及图 12.15 中清楚地看到。

合成氨反应的平衡常数很小(表 12.14),所以在工业上采取气体循环的流程。即反应后通过冷却把混合气中的氨分离出来,

表 12.13 平衡时混合气中的氢含量 (V%)

温 度 (°C)	压 力 (atm)					
	100	150	200	300	600	1 000
300	52.04	—	64.24	70.96	84.21	92.55
400	25.37	32.83	38.82	48.18	65.20	79.82
450	16.40	22.32	27.40	35.87	53.71	69.69
500	10.51	14.87	18.81	25.80	42.15	57.47
550	6.82	9.91	12.82	18.23	31.63	41.16
600	4.52	—	9.15	13.77	23.10	31.43

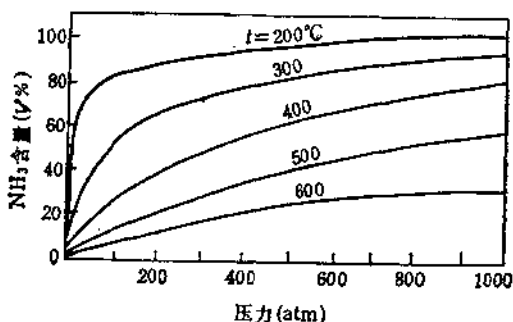


图 12.15 平衡时混合气中氢含量和温度、压力的关系

以利于反应朝着氨合成的方向进行,然后补充新鲜的氢气和氮气,继续循环。

表 12.14 合成氨反应中温度、压力和平衡常数的关系

温 度 (°C)	平衡常数 K_p			
	100 atm	300 atm	600 atm	1000 atm
400	0.0137	0.0169	0.0275	0.0594
450	0.00725	0.00884	0.0129	0.0233
500	0.00402	0.00498	0.00651	0.00978

从动力学的角度来看,决定反应速率的一步是氮分子在催化剂表面的吸附分解反应,这一步所需的活化能相当高,反应速率

慢,而催化剂表面的氢化及氨的脱附所需的活化能很低,因而反应速率快。类似地,对于氨的分解,氨在催化剂表面的吸附和脱氨是快的,而氮分子的解吸一步是慢的。据此, Temkin 和 Pyzhev 提出了如下的速率方程:

$$\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k_1 p_{\text{N}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} \right) - k_2 \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)$$

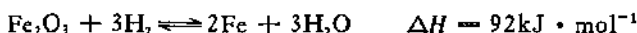
式中 k_1, k_2 分别为正、逆反应的速率常数, $p_{\text{H}_2}, p_{\text{N}_2}, p_{\text{NH}_3}$ 分别为 $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{NH}_3$ 的分压。若用逸度代替分压,并引入校正因子,则上述速率方程适用于高压:

$$\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k_1 f_{\text{N}_2} \left[\frac{f_{\text{H}_2}^3}{f_{\text{NH}_3}^2} \right]^\alpha - k_2 \left[\frac{f_{\text{NH}_3}^2}{f_{\text{H}_2}^3} \right]^{1-\alpha} \frac{\exp(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)P}{RT}$$

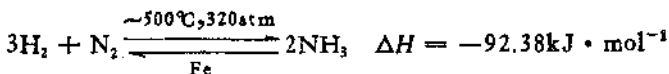
式中乘幂 $\alpha < 1$, 通常取 0.5。 $\bar{V}_2$ 和 $\bar{V}_1$ 分别为吸附的氮和过渡态的摩尔体积分数, P 为总压。实验结果证实了氮分子的化学吸附是决速步骤,而修正的 Temkin-Pyzhev 方程和实验数据相符^[2]。

由合成氨的速率方程可见,正反应的反应速率和反应物的分压成正比,而逆反应的则与之成反比,因而提高压力可加速氨的生成。提高温度也有利于加快反应速率,所以我国中压法合成氨的温度大致控制在 460—550℃ 之间,视不同的催化剂型号略有上下。

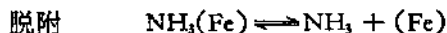
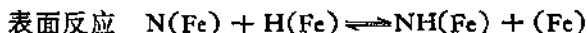
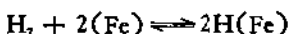
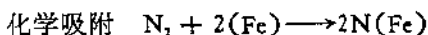
可用作氨合成的催化剂很多,如 Os, Fe, Pt, Mn, Mo, W 和 U 等,其中以 Os 和 U 的活性最高。但工业上选择催化剂除了要考虑活性以外,还要考虑其他很多因素,如要成本低、抗毒性强、寿命长、机械强度高、制造方便等。目前,工业上都采用铁催化剂,并加入 Al_2O_3 和 K_2O 等助催化剂。实际生产中采用铁的氧化物 Fe_2O_3 及 FeO , 使用前用氢气和氮气的混合气体将它们还原为具有活性的金属铁 ($\alpha\text{-Fe}$)。



综上所述,中压法生产合成氨的反应可表示如下:



在铁催化剂上进行的合成氨的反应机理大体上可分成下列步骤^[3]:



Haber 法生产氨是当前工业上制造氮肥最主要的方法。氨水虽可直接用作氮肥,但它易挥发,运输、贮存都较困难,因此,一般都将其加工成硫酸铵、碳酸氢铵、硝酸铵或尿素等固体氮肥。氨不仅对农业有着重要的意义,而且也是重要的工业原料。例如,氨可加工成胺或磺胺,后二者又是合成纤维及制药的重要原料。尿素是高效肥料,也是制造塑料、合成纤维及医药的原料。在食品冷冻工业上,氨又是最常用的致冷剂。硝酸铵不仅是氮肥,而且还可作炸药,用于开发矿山、隧道等。在化工工业上,利用氨氧化法来制硝酸。众所周知,硝酸是基本化工产品,很多重要的工业部门都离不开它。总之,合成氨工业在国民经济中占有重要的地位。

3.1.2 氨的结构和化学键

氨分子具有三角锥形的几何构型,属 C_{3v} 点群(图 12.16)。电子衍射的实验结果表明,气态 NH_3 分子的键角 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 为 109.1° , $\text{N}-\text{H}$ 键长 $1.019 \text{ \AA}$, 氨分子的三角锥形和平面排列之间的能量差很小,仅为 $24.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此,分子中的氮原子,有两个等同的平衡位置,它们位于三个氢原子所在平面的两侧 [图 12.17(a)]。氮原子由平面一侧的平衡位置 ($+r_0$) 跨越到另一侧的平衡位置 ($-r_0$), 需攀越一高势能态。图 12.17(b) 表示出氨分子的势能随氮原子离氢原子平面距离的变化关系。由图 12.17

可见,在氨分子的势能曲线上,出现两个最低值,相应于氮原子处在氢原子平面两侧的平衡位置上。这时氮原子距氢原子平面 $0.38 \text{ \AA}$ 处。图中虚线表示未发生这种转变时,氨分子的势能。 NH_3 的振动能态可分裂为对称 (s) 及不对称 (as) 的振动,可由 RI 及微波谱测定^[2]。

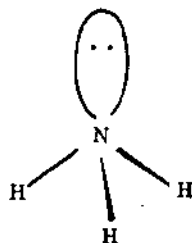


图 12.16 氨分子的几何构型

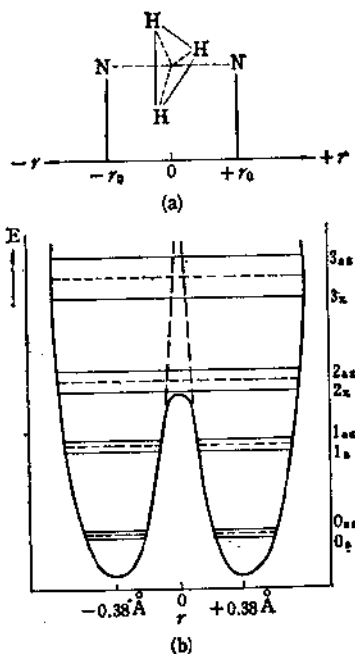


图 12.17 氨分子势能随氮原子离氢原子平面距离的变化关系

距离为 $3.38 \text{ \AA}$ 。这种“结构单元”通过不对称的、非线形的氢键连接起来。和中心氮原子键合的三个氢原子分别和另外三个氨分子形成氢键。中心氨分子的氮原子又通过氢键和其他三个氨分子结

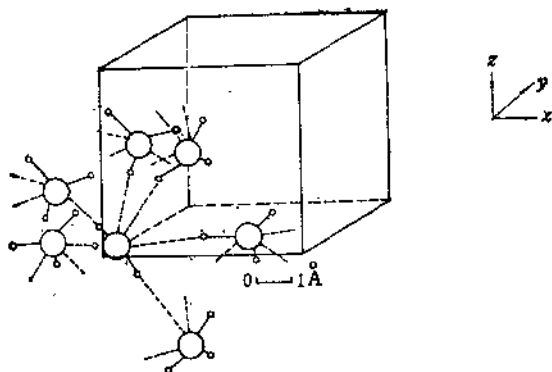


图 12.18 固态氨结构示意图

合,实际上每个氮原子和 6 个氢原子连接,其中三个为正常的共价键,三个相当于氢键的距离(图 12.18)^[4]。在固态氨中, H—N—H 键角和气态氨接近, 为 107° , 但 N—H 键距却比气态氨明显地增长, 为 $1.13 \text{ \AA}$ 。氨分子的结构参数列于表 12.15 中。

表 12.15 氨分子的结构数据

	键长、键角或其他	数值	文献
电子衍射	N—H 键长	$1.019 \text{ \AA}$	[5]
	键角 H—N—H	109.1°	
	三角锥高	$0.381 \text{ \AA}$	
X 射线衍射	N—H 键长	$1.13 \text{ \AA}$	[4]
	N—N 距离	$3.380 \text{ \AA}$	
	键角 H—N—H	107°	
	键角 N—N—N	$118.05^\circ, 71.66^\circ$	
离解能	$D(\text{NH}_2-\text{H})$	$435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	[2]
	$D(\text{NH}-\text{H})$	$368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	$D(\text{N}-\text{H})$	$368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	

分子束电偏转 (molecular beam electric deflection) 的研究表明, 氨分子能形成聚合体。通式为 $(\text{NH}_3)_n$ ($n = 1-6$)^[6]。其中 $(\text{NH}_3)_2$ 呈极性, 因而推测在它的结构中仅含一个氢键。 $n \geq 3$

的聚合体则为非极性,此与环状的氢键结构相符(图 12.19).

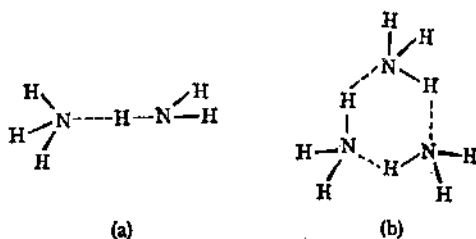


图 12.19 氨分子的二聚体 (a) 及三聚体 (b) 的结构

3.1.3 氨的性质和反应

氨是有刺激性臭味的无色气体,极易溶于水。由于氨分子间存在着氢键,所以它的熔点(-77.74°C)和沸点(-33.42°C)比同族其它元素的氢化物都高。氨的临界温度为 132.4°C , 临界压力为 112.3atm , $\Delta H_f^{\ominus}$ 为 $-46.11\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^{\ominus}$ 为 $-16.48\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

氨在低温下形成两种稳定的水合物,即 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (图 12.20)^[7], 它们的熔点分别为 -79.0 及 -78.8°C 。这两种水合物的晶体结构均已测定^[8,9]。测定结果表明,其中并不存在 NH_4^+ , OH^- 离子或分立的 NH_4OH 分子,而是氨分子和水分子以

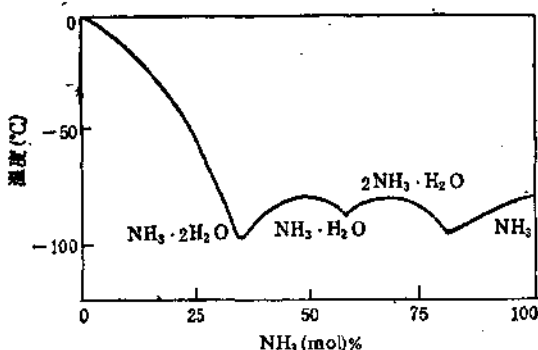


图 12.20 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的相图

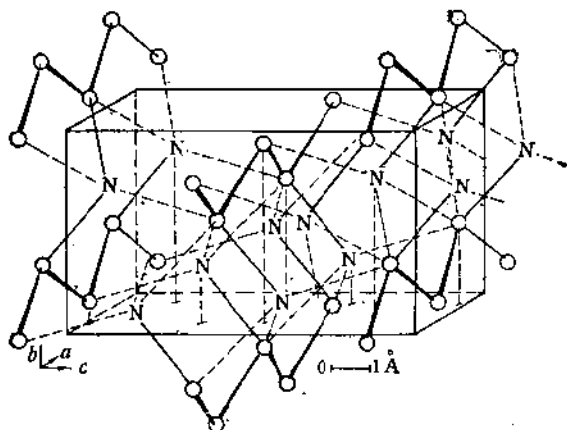
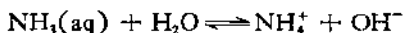


图 12.21 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体中水分子链与氨分子的交联方式

复杂的氢键相联。例如，在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体中，水分子以氢键 ($2.76 \text{ \AA}$) 联成平面的锯齿状链，这些链又通过氨分子交联成三维结构。其中 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ 型的氢键较短，为 $2.78 \text{ \AA}$ ；而 $\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ 型的则较长，为 $3.21, 3.26$ 及 $3.29 \text{ \AA}$ 。图 12.21 表示了 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构，图中短氢键以实线表示，长氢键以虚线表示。

氨的水溶液中存在以下平衡：



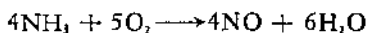
$$K_{298} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.81 \times 10^{-5}$$

NMR 的实验结果表明，在氨水中，氨分子的氢原子和水分子的氢原子迅速地进行交换，而在气相或液氨中，这种交换很慢^[10]。

氨有以下几类重要的化学反应：

(1) 氧化反应

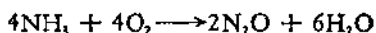
氨能进行一系列的氧化反应^[2]，如



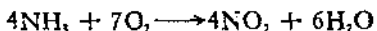
$$\Delta H_{298} = -906.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298} = -1267.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298} = -1103.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298} = -1134.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



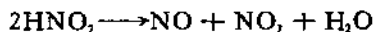
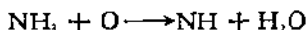
$$\Delta H_{298} = -1809.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

其中最重要、最有实际意义的是氨氧化生成一氧化氮的反应，它是工业制硝酸的基础。为使氨有效地转化成一氧化氮，通常采用铂，或在反应温度下挥发性较小的铂-铑催化剂，进行选择性的催化氧化。

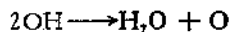
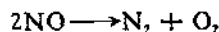
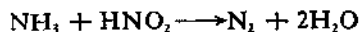
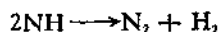
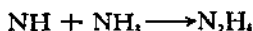
一般认为，氧化反应是通过氨分子和吸附在铂表面的氧之间的碰撞发生的，但目前分离出多种中间产物，因而对反应的起始产物尚存在分歧。已经提出的几种反应机理，包括最初形成亚氨基、硝酰基或羟胺。

亚氮机理：

产生 NO 的反应：

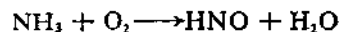


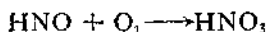
副反应：



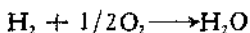
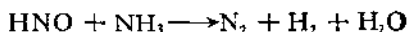
硝酰机理：

产生 NO 的反应：



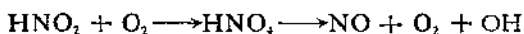
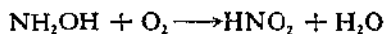
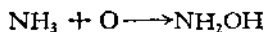


副反应:



羟胺机理:

产生 NO 的反应:



副反应:

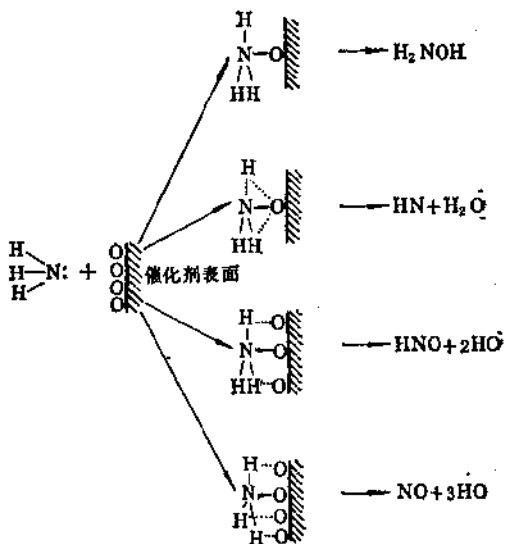
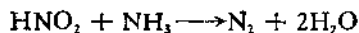
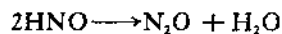
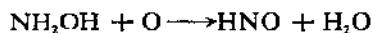
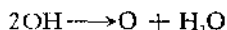
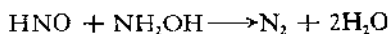


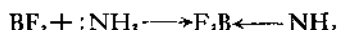
图 12.22 氮氧化的机理



形成上述三种最初产物的途径表示在图 12.22 中。由图可见，氨分子首先通过氮原子上的孤对电子和吸附在催化剂表面的氧原子配位。氨分子中的氢则和配位的氧，或其它吸附在催化剂表面的氧原子形成氢键。然后，经过同分异构化形成羟胺，或脱氢形成硝酰、亚氨，甚至一氧化氮。

(2) 加合反应

氨分子的氮原子上有一对孤对电子，它可以作为 Lewis 碱与 Lewis 酸发生加合反应。例如，和 BF_3 形成如下的加合物：

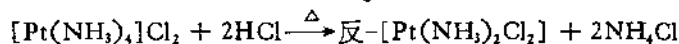
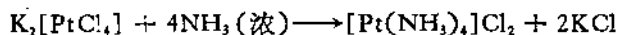


氨溶于水形成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等水合物；和酸反应，形成相应的铵盐，如 NH_4Cl ， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ， NH_4NO_3 等；和二氧化硫反应，则形成 $\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_2$ ， $(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2$ 等加合物^[11]。

氨能和金属，特别是过渡金属形成大量的配合物，其中氨分子用它的孤对电子和中心金属离子形成 σ 配键。例如，往硫酸铜溶液中加入过量的氨水，溶液由浅蓝色转变成深蓝色，再加入乙醇，便可得到深蓝色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结晶。又如顺式和反式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 是铂(II)的两个极其重要的配合物。它们不仅在配位理论的发展过程中起过作用，而且在 20 世纪 60 年代中期又发现顺- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 对癌症有一定的疗效。顺式的同分异构体可直接由氨水和四氯合铂(II)酸钾反应制得^[12]：



反式的同分异构体则需通过如下的途径制备：



显然，这是受反位效应支配的结果。

氨的配合物不仅数量多，而且研究得较深入，包括它们在水溶液中的稳定性、反应动力学、振动光谱、电子吸收光谱以及晶体结构

表 12.16 若干氨和过渡金属离子形成的配合物

配合物	M—NH ₃ 平均键长(Å)	文献
[Cr(NH ₃) ₆][CuBr ₂]	2.059	[13]
[Cr(NH ₃) ₆][FeF ₆]	2.073	[14]
[Cr(NH ₃) ₄ (OH) ₂ Cl ₂ · 4H ₂ O]	2.08	[15]
[Co(NH ₃) ₆]I ₃	1.936	[16]
[Co(NH ₃) ₆][Co(CN) ₆]	1.972	[17]
[Co(NH ₃) ₅ (N ₃)](N ₃) ₂	1.966	[18]
[Co(NH ₃) ₅ (NO ₂ C ₆ H ₄ N ₃)]Cl ₂	1.972	[19]
Ni(NH ₃) ₆ (NO ₃) ₂	2.07	[20]
Ni(NH ₃) ₆ (NCS) ₂	2.13	[20]
Ni(NH ₃) ₆ (NCS) ₂	2.07	[20]
[Ru(NH ₃) ₆]I ₃	2.144	[21]
[Ru(NH ₃) ₆](BF ₄) ₃	2.104	[21]
[Ru(NH ₃) ₅ NO ₂][Cl · H ₂ O]	2.127	[22]
[(NH ₃) ₅ Ru(NH ₃) ₂ Ru(NH ₃) ₄][Cl ₄ · 4H ₂ O]	2.137	[23]
[Rh(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂	2.055	[24]
[Rh(NH ₃) ₅ Br]Br ₂	2.056	[24]
[Os(NH ₃) ₅ N ₃]Cl ₂	2.14	[25]
[Ir(NH ₃) ₅ (SCN)](ClO ₄) ₂	2.121	[26]
顺-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	2.01	[27]
反-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	2.05	[27]
[Cu(NH ₃) ₄](SO ₄ · H ₂ O)	2.032	[28]
[Cu(NH ₃) ₄](CuCl ₂) ₂ · H ₂ O	2.025	[29]
[Cu(NH ₃) ₄](CuBr ₂) ₂	1.996	[29]
[Cu(NH ₃) ₄](CuI ₂) ₂	2.14	[29]

等许多方面。表 12.16 列出了某些氨的配合物及相应的 M—NH₃ 键长的数据, 图 12.23 表示了其中的一例 [Rh(NH₃)₅Cl]²⁺ 离子的结构。

氨不仅是一个常见的单齿配体, 而且还有许多有机胺, 包括乙二胺、二乙三胺等以及某些含氮原子的杂环化合物如吡啶、联吡啶等, 均可成为单齿、双齿或多齿配体。它们都和过渡金属形成为数众多的配位化合物。

(3) 取代反应

若 NH₃ 分子中的一个或一个以上的氢原子被其它原子或基

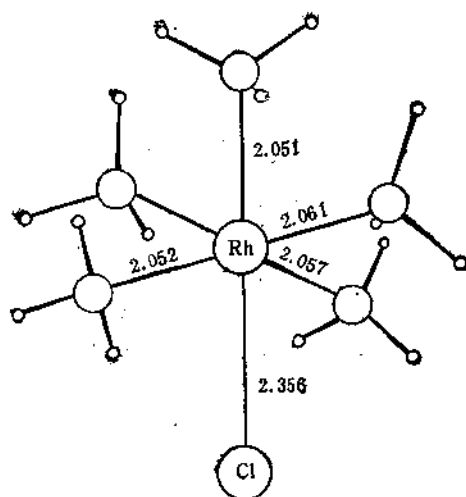
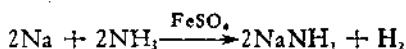


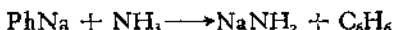
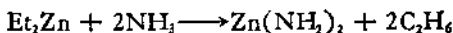
图 12.23 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 离子的结构

团所取代,则生成相应的氨基($-\text{NH}_2$)、亚氨基($>\text{NH}$)或氮化物($\equiv\text{N}$)。

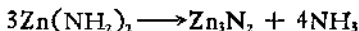
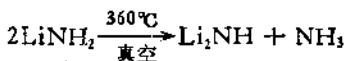
当存在痕量催化剂时,碱金属或碱土金属和液氨反应,产生相应的金属氨基化物,例如:



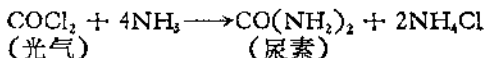
类似的氨基化物也可由金属-烷基或金属-芳香基化合物和氨反应制得。

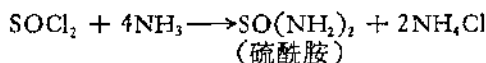


由金属氨基化物可进一步得到金属亚氨基化物或氮化物,如:



除金属外,氨中的氢原子还可被非金属或有机基团取代,例如:





上述反应实际上是氨参与的复分解反应,类似于水解反应,所以又称为氨解反应。被有机基团取代的实例有: Ph_3GeNH_2 , LiNMe_2 , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$, Et_2NH 和 $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ 等,不胜枚举。

3.2 液 氨

尽管液氨的沸点很低,且有刺激性气味,但它却是除水以外最重要的无机溶剂,也是研究得较多的非水溶剂之一^[17,30,31]。和水类似,液氨也是高度缔合的液体,实验结果表明,在液氨中,每个氨分子周围平均有 11 个其它的氨分子^[32]。液氨的气化热很高,沸点时为 $23.35\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,所以它是一种常用的致冷剂。液氨和水某些物理性质的比较列于表 12.17 中。

表 12.17 液氨和水的某些物理性质的比较

性质	NH_3	H_2O
沸点(°C)	-33.42	100
凝固点(°C)	-77.74	0
比电导 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	1×10^{-11}	4×10^{-8}
介电常数	22.7(-50°C)	81.7(18°C)
密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.6900(-40°C)	1.00(4°C)
偶极矩(D)	1.49	1.84

3.2.1 液氨的溶解性

液氨之所以能成为优良的溶剂,是因为氨是极性分子,它的介电常数较高,而溶剂化能由 Born 方程决定,

$$\Delta E = \frac{e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

式中 ϵ 为介电常数, r , e 分别为气态离子的半径及电荷。

若干无机盐在液氨中的溶解度汇集于表 12.18 中。由于液氨

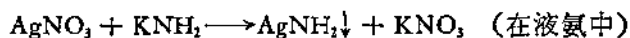
表 12.18 若干无机盐在液氨及在水中溶解度的比较

无 机 盐	液氨中溶解度, 25°C ^{a)} (g/100g NH ₃)	水中溶解度 ^{b)} (g/100cm ³ H ₂ O)
NH ₄ Cl	102.5	29.7
NH ₄ Br	237.9	59.8
NH ₄ I	368.4	154.2
NH ₄ SCN	312.0	128
NH ₄ ClO ₄	137.9	10.74
NH ₄ NO ₃	390.0	118.3
NH ₄ Ac	253.2	148(4°C)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	0.0	57.5(10°C)
(NH ₄) ₂ CO ₃ · H ₂ O	0.0	100(15°C)
NaF	0.35	4.22(18°C)
NaCl	3.02	35.7
NaBr	137.95	79.5
NaI	161.9	158.7
Na ₂ CO ₃	0.0	7.1
Na ₂ SO ₄	0.0	4.76
Na ₂ SO ₃	0.0	12.54
Na ₂ Cr ₂ O ₇	0.05(18°C)	87.3(20°C)
KCl	0.04	34.7(20°C)
KBr	13.5	53.48
KI	182	127.5
K ₂ CO ₃	0.0	112(20°C)
K ₂ Cr ₂ O ₇	0.02(18°C)	4.9
AgCl	0.83	8.9 × 10 ⁻² (10°C)
AgBr	5.92	8.4 × 10 ⁻⁶
AgI	206.84	3 × 10 ⁻⁷

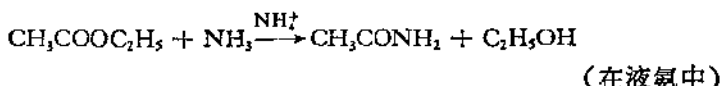
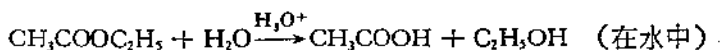
a) 在加压的情况下。

b) 除注明的外, 均为 0°C。

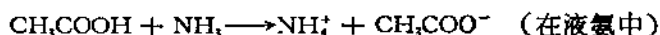
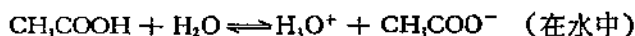
的介电常数比水低(表 12.17), 预期在液氨中离子-溶剂间的作用力较水的弱, 除非该离子为 Brönsted 酸或 Lewis 酸, 因为氨能接受质子, 或与许多金属离子形成配合物。确实离子性物质在液氨中的溶解度比在水中的小, 特别是那些具有一2 或 -3 价负离子的盐, 它们在液氨中实际上不溶或微溶(表 12.18), 因为它们的晶格



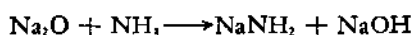
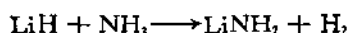
氨解反应:



由于液氨的碱性比水强,因此,大多数在水中的弱酸在液氨中却是强酸,乙酸便是其中的一例。



少数化合物,如碱金属氢化物及氧化物等的碱性比氨基离子强,它们能从氨分子中夺走质子。



3.2.3 金属-液氨溶液

碱金属和碱土金属(除铍外)等电正性金属能溶于液氨形成均相溶液,某些碱金属的溶解度列于表 12.19 中。

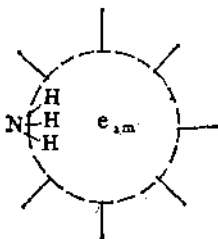
表 12.19 碱金属在液氨中的溶解度

金属	温度 (°C)	溶解度 mol 金属/1000g 氨	mol 氨/mol 金属
锂	-33.2	15.66	3.75
	-63.5	15.41	3.81
钠	-33.8	10.72	5.48
	-50	10.89	5.39
钾	-33.2	11.86	4.95
	-50	12.3	4.9
铯	-50	25.1	2.34

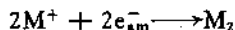
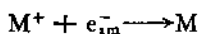
金属-液氨的稀溶液具有相同的吸收光谱,和金属的性质无关,谱图中有一强而宽的吸收带,它的最大值约在 15 000 Å 处,但

尾部一直延伸到可见光的范围内,所以溶液显蓝色。金属-液氨的稀溶液具有异常高的电导率,甚至高于任何电解质在任何已知溶剂中的电导率。稀溶液的摩尔磁化率接近 1mol 自由电子,浓度增加到 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上,则摩尔磁化率降得很低,基本上相当于电子全部配对。

现在认为,金属-液氨溶液的上述光学、电学和磁学性质,是由于金属溶解后,形成氨合金属正离子和氨合电子 e_{am}^- 所致。在稀溶液 ($< 0.001\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中,它们基本上是独立的。每个氨合电子存在于一个大的溶剂的空腔里,空腔的周围有定向的、氨的偶极子,使它能稳定地存在,如:

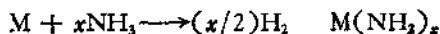


在中等浓度 ($\sim 0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的溶液中,金属正离子和电子重新结合,发生下列过程:



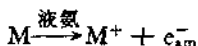
式中“M”表示简单的离子对,其中氨合金属正离子和氨合电子借库仑力联系在一起。“ M_2 ”则表示两个氨合金属正离子和两个氨合电子的聚集体,其中两个电子的自旋相反。溶液浓度再增大,则进一步聚集。在很浓的溶液里,由于没有足够的氨分子和电子形成溶剂化物,电子又参与到金属键中,这时溶液的电导率接近纯金属。

所有的金属-液氨溶液都处在一种亚稳状态,它们能分解产生氢气和金属氨基化物。



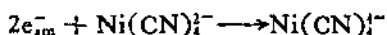
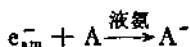
在低温或纯净的情况下,反应缓慢。若有催化剂,如过渡金属盐存在,则反应迅速进行。

金属-液氨溶液是强还原剂,因为它含氨合电子:

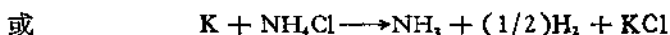
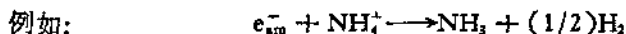
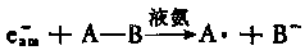


大多数金属-液氨溶液中的反应,具有下列几种起始步骤之一:

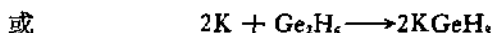
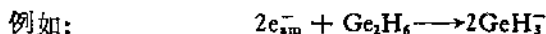
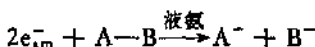
(1) 简单地加合电子,而无键的断裂:



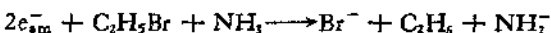
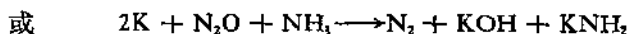
(2) 加合一个电子,并发生键的断裂:



(3) 加合两个电子,并发生键的断裂:

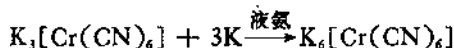


这类反应还包括下列形式的氨解反应:

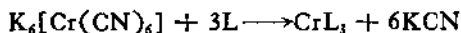


金属-液氨溶液在无机合成中占有重要的地位,尤其对于合成低氧化态的过渡金属化合物更是一种优良的介质。这是因为金属-液氨溶液本身具有还原性,能使低价化合物趋向稳定。例如,

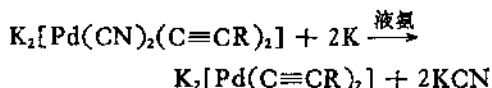
铬(0)的配合物可在液氨中用钾还原六氰合铬(III)酸钾得到:



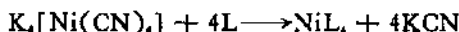
上述反应产物又是制备其他一系列铬(0)中性配合物的中间体, 如:



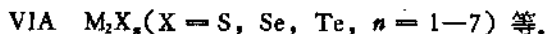
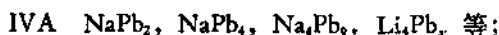
第 VIII 族的某些金属元素也有类似的反应, 如:



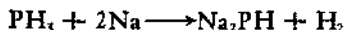
它们也可作为合成其它配合物的中间体, 如:



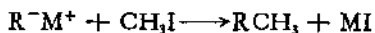
此外, IVA, VA 及 VIA 族的某些元素, 在金属-液氨溶液中能形成原子簇, 尽管目前对这类颜色很深的物质还了解甚少, 但按照它们的化学计量可表示为:



金属-液氨溶液还能和那些在液氨中表现出酸性的物质, 像某些共价型氢化物及其衍生物反应形成金属盐, 并放出氢气。



某些酸性较弱的有机化合物, 不能和氨基离子反应, 但却能和金属-液氨溶液反应, 形成稳定的金属衍生物。它们是有机合成中有用的中间体。例如, 在液氨中制备的碱金属衍生物 RM , 可用作烃化剂。



3.3 铵 盐

氨与硫酸、硝酸、盐酸直接发生中和反应，便生成相应的硫酸铵、硝酸铵和氯化铵。若在一定温度下，将二氧化碳通入氨水至饱和，然后冷却，便析出碳酸氢铵：

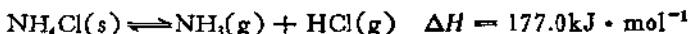


铵盐的性质和碱金属盐，特别是钾盐和铷盐非常相似，因为铵离子的半径（1.43 Å）和钾离子（1.33 Å）及铷离子（1.48 Å）的半径接近。铵盐和钾盐或铷盐常为同晶型。

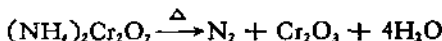
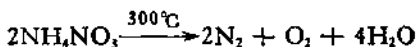
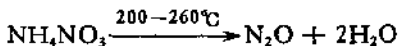
铵盐大都易溶于水（表 12.18）。由强酸形成的铵盐，水溶液显弱酸性。



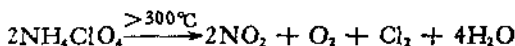
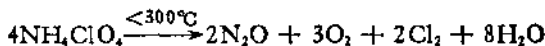
固态铵盐加热时，易分解放出氨，例如：



上述反应是可逆的，即氨和氯化氢在气相又会重新结合生成氯化铵。因此，可用于提纯铵盐。若组成铵盐的酸有强氧化性，则可将氨进一步氧化，生成氧化二氮或氮气。再提高温度，则氧化二氮又分解生成氮气和氧气。如：



在硝酸铵的分解中，硝酸有催化作用，可能引起爆炸，必须多加注意。高氯酸铵的热分解也依赖于温度。



硫酸铵、硝酸铵及碳酸氢铵等除了是常用的固体氮肥以外，氯化铵是媒染剂，且还可用于电池、焊接和镀锡作业中。氯化铵用于

焊接的作用是：当它和赤热的金属接触时，便分解为氨和氯化氢，后者能溶解金属氧化物，生成挥发性的氯化物，起到清洗金属表面的作用，使焊药更好地附着在金属表面上。

3.4 氨的衍生物

氨的衍生物种类很多，除氨基化物、亚氨基化物、氮化物以外，还有羟胺、联氨以及大量的有机胺，因此，不可能一一述及。本节仅讨论氮化物及羟氨，12.6 节将介绍联氨。

3.4.1 氮化物

氮的化学性质稳定，但在一定条件下，却能和大多数元素结合形成相应的氮化物。按照它们的性质和结构，可将氮化物分为 4 类，即类盐、金属、非金属（类金刚石）及挥发性氮化物。现分别加以讨论：

（1）类盐氮化物

由 IA、IIA 及 IIIB 族金属元素形成的氮化物以离子键为主，称类盐氮化物。它们易水解，和水反应放出氨并形成相应的氧化物或氢氧化物。在类盐氮化物中，唯有氮化锂 Li_3N 受到工业技术上的重视。它是一种离子导体，也是当前能提供的最好的固体锂电解质之一。IIIB 族金属元素形成的氮化物则为金属导体或至少是半导体，它们代表了由类盐到金属氮化物的过渡态。

氮化锂呈深红色，熔点 813°C ，晶体结构具有六方对称性。它在潮湿的空气里稳定，因其表面覆盖了一层以 LiOH 为主要成分的保护层。 Li_3N 具有高的各向异性的离子电导率，室温下垂直于 c 轴方向上的电导率比平行于 c 轴方向上的高两个数量级（表 12.20）。此外， Li_3N 的电子电导率极低，在 $20\text{—}200^\circ\text{C}$ 的范围内低于 $10^{-9}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1[33]}$ 。

氮化锂作为固体电解质的突出优点是制备简单，可在 200°C ， 10atm 下由 Li 和 N_2 直接反应形成；在潮湿的气氛中稳定；且 Li_3N

能和固态或液态的金属锂共存，直到它的熔点，这就有可能在锂电池中以金属锂为阳极，直接和 Li_3N 电解质接触。此外，在常温下 Li_3N 的离子电导率高，而电子电导率低到可忽略不计。目前，以 Li_3N 作固体电解质的全固态锂电池有 $\text{Li}/\text{Li}_3\text{N}/\text{PbI}_2$ 和 $\text{Li}/\text{Li}_3\text{N}/\text{Li}_3\text{N} + \text{TiS}_2$ 电池等^[34,35]。

表 12.20 Li_3N 的离子电导率 σ 和活化焓 H 的数值

化合物	H (eV)	$\sigma_{300\text{K}}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\sigma_{400\text{K}}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\sigma_{500\text{K}}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Li_3N 单晶 ($\perp \text{C}$)	0.29	1.2×10^{-3}	8×10^{-3}	4×10^{-2}
Li_3N 单晶 ($\parallel \text{C}$)	0.49	1×10^{-8}	6×10^{-4}	8×10^{-3}
Li_3N 烧结体	0.29	1.5×10^{-3}	1×10^{-2}	3×10^{-2}

表 12.21 金属氮化物的性质和结构

氮化物	颜色	结 构	密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	硬 度 ^{a)}
TiN	金黄	fcc NaCl 型	5.43	2950	HM2000
ZrN	浅黄	fcc NaCl 型	7.3	2980	HM1520
HfN	绿黄	fcc NaCl 型	14.0	3330	HM1640
VN	棕	fcc NaCl 型	6.10	2350	HM1500
NbN	深灰	fcc NaCl 型	8.47	2630d	HM1400
σ -TaN	深灰	六方	14.3	2950d	HM1100
δ -TaN	黄灰	fcc NaCl 型	15.6	2950d	HM3200
CrN	灰	fcc NaCl 型	6.14	1080d ^{b)}	HM1090
Mo_3N	灰	fcc	9.46	790d ^{c)}	HM1700
W_3N	灰	fcc	17.7	d	—
TbN	灰	fcc NaCl 型	11.9	2820	HM600
UN	深灰	fcc NaCl 型	14.4	2800	HK580
PuN	深灰	fcc NaCl 型	14.4	2550	—

a) HM = 微硬度, HK = Knoop 硬度。

b) 在 0.1MPa 时。

c) 在 0.7MPa 时。

(2) 金属氮化物

金属氮化物主要包括 IVB—VIIB 族的过渡金属氮化物。它

们的某些性质和结构类型列于表 12.21 中^[36]。此类氮化物一般具有金属的性质,例如,金属的光泽和导电性。高硬度、高熔点和耐腐蚀是它们的特征。在它们的晶体结构中,氮原子占据着立方或六方密堆积金属晶格的间隙,成为间隙化合物,因而倾向于形成非化学计量化合物,组成可在一定的范围内变动。 $\text{VN}_{0.37-0.43}$, $\text{VN}_{0.72-1.04}$; TiN_{1-x} , $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$; ZrN_{1-x} 和 TaN_{1-x} 就是其中的几例^[37-39]。

由于金属氮化物具有高熔点、高硬度、高温化学稳定性及良好的导热、导电性,已广泛地应用于耐高温、耐磨损领域。例如,含 TiN 涂层的高速钢切屑工具比相应的高速钢或烧结碳化物工具有明显的优越性。前者能减少磨损,提高切屑速率,延长刀具的使用寿命。TiN 还在手饰工业上用作金色涂料,主要用于涂表壳。

UN 和 ThN 之所以受到重视并经过较深入的研究,是因为目前使用的氧化物陶瓷核燃料如 UO_2 等,最大的缺点是导热性差,因此,设想以 UN 或 ThN 作核燃料和反应堆,因为它们对反应器的覆盖层——钼是稳定的。

(3) 非金属(类金刚石)氮化物

非金属氮化物包括 IIIA 和 IVA 族元素的氮化物,如 BN, AlN, GaN, InN 和 Si_3N_4 等。它们的化学性质稳定,硬度高、熔点高,大都是绝缘体或半导体。此类氮化物以共价键为主,结构单元为四面体的 M_4N_4 , 类似于金刚石,故又称作类金刚石氮化物。虽

表 12.22 非金属氮化物的性质和结构

氮化物	结 构	密 度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	稳定的最高 温度($^{\circ}\text{C}$)	硬 度
BN	六方	2.3	3000	类似石墨
BN	fcc 闪锌矿型	3.4	2000	接近金刚石
AlN	六方 纤锌矿型	3.05	2200	HM1230
GaN	六方 纤锌矿型	5.0	600 ^{a)}	—
Si_3N_4	六方	3.2	1900	HM3340

a) 在真空中。

然 BN 最常见的结构形式类似于石墨,但在高压下有催化剂存在时能转变成类似于金刚石的结构,故也归在类金刚石氮化物一类中。表 12.22 汇集了此类氮化物的某些性质和结构类型^[36]。

Si_3N_4 是非金属氮化物中极其重要的一个。它兼有一系列优越的性能,包括高强度、高硬度、耐氧化、耐腐蚀和抗热冲击,是一种颇有前途的高温结构材料。近年来, Si_3N_4 陶瓷已成为金属切削工具的一种重要材料,并有可能取代高温蠕变、强度差以及不耐氧化腐蚀的金属材料,用于燃气轮机等动力机械中,借以提高工作温度,减少摩擦损耗,从而达到提高热机效率,降低能源消耗的目的^[40~43]。

除 Si_3N_4 外,其他非金属氮化物也有许多重要的用途。例如,立方 BN 虽不及金刚石硬,但它在高温下对铁系元素的抗腐蚀性却优于金刚石。立方 BN 制成的刀具用于淬火钢、抗磨合金铸铁、冷硬铸铁以及耐磨合金等的精密加工和高速切削等方面已取得良好的经济技术效益。

AlN 的优点是室温强度高,且强度随温度的升高下降较慢。它的导热性好,热膨胀系数小,是一种良好的耐热冲击材料。AlN 具有优良的抗熔融金属侵蚀的能力,是熔铸纯铁、铝或铝合金理想的坩埚材料。AlN 还是电绝缘体,有良好的介电性能,用作电器元件也很有希望^[44]。

(4) 挥发性氮化物

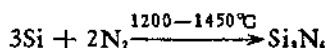
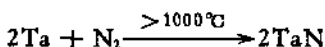
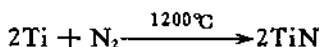
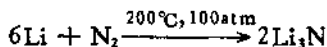
挥发性氮化物是指某些非金属元素形成的氮化物,它们在常温下为气体、液体或挥发性的固体。在这类氮化物中,最重要的是氨(氢的氮化物)和各种氧的氮化物。它们在各有章节中叙述,此处将不涉及。卤素的氮化物将在 12.7 节中介绍。硫能形成多种氮化物,如 S_4N_4 , S_2N_2 和 $(\text{SN})_x$ 等。 S_4N_4 可由 NH_3 和 S_2Cl_2 反应形成,熔点 178°C 。 S_4N_4 晶体为电绝缘体, 25°C 的电导率仅为 $10^{-14}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。 S_2N_2 在室温下为无色晶体,可由 S_4N_4 在一定条件下分解而来。 S_2N_2 可聚合形成 $(\text{SN})_x$, 后者为金黄色晶体,具有金属光泽。在空气中加热到约 240°C 时,便发生爆炸分解,在真

空中加热到约 135℃ 便升华^[45]。挥发性氮化物还有 (CN)₂, PN, AsN 等, 不拟详述。

制备以上各类氮化物的方法很多, 但主要有以下几条途径:

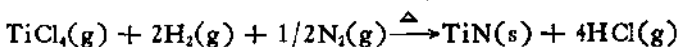
(1) 单质直接氮化法

许多氮化物可在一定条件下由单质直接和氮气反应形成, 例如:



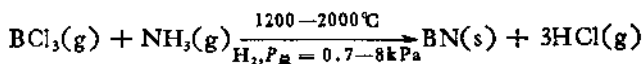
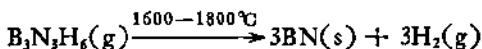
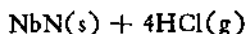
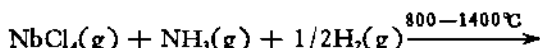
(2) 化学气相沉积法

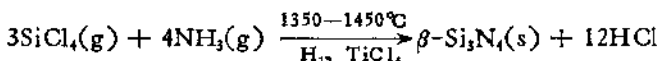
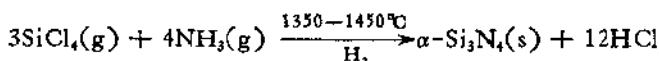
化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法是当前获得高纯度、高密度氮化物涂层和薄膜最有效的方法之一。例如, 用流动法使 $\text{TiCl}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$ 混合气体与石墨片表面接触, 石墨片采用外部加热, 结果基片在温度较低的区域形成红棕色的涂层; 温度较高的区域形成金黄色的涂层; 在 1200—1300℃ 的区域则形成针状晶须^[46]。



$$\Delta H = 50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

能用 CVD 法在钢、铸铁或烧结碳化物等衬底上产生氮化物涂层的其他气体混合物还有很多, 例如^[47-52]:

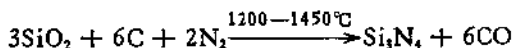
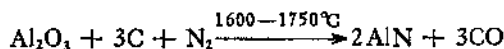




CVD 的缺点是需要很高的温度才能得到附着性强的致密涂层,若用等离子辅助 CVD,可大大地降低氮化物的沉积温度^[53,54]。

(3) 氧化物碳热还原法

某些氮化物如 AlN 和 Si₃N₄ 等可用氧化物碳热还原法制得,此类反应的热力学和动力学性质已作了较深入的研究^[44,55,56]。



除上述三种途径外,氮化物还可通过其他的方法制备,如由一种氮化物制备另一种氮化物,或由其他金属化合物制备等,此处不一一述及^[57-61]。

3.4.2 羟胺

羟胺 NH₂OH 可看作是 NH₃ 分子中的一个 H 原子被 OH⁻ 基取代而来。它的碱性比氨弱。



$$K = 6.6 \times 10^{-9} (25^\circ\text{C})$$

羟胺可用二氧化硫或电解法,在严格控制反应条件的情况下还原硝酸盐或亚硝酸盐得到;也可在催化剂存在下,在盐酸溶液用氢气还原二氧化氮来制备。羟胺是白色固体,熔点 33°C,但必须保存在 0°C,以免分解。常见的大都是羟胺的水溶液或盐,如 (NH₂OH)Cl, (NH₂OH)NO₃ 及 (NH₂OH)₂SO₄ 等。它们是稳定的、水溶性的白色固体。

羟胺有顺式和反式两种几何异构体(图 12.24)^[62]。若 OH 基绕 N—O 键转动一定的角度,还可产生一系列扭曲的中间状态。X 射线晶体结构的测定表明, N—O 键长为 1.47 Å。从氢键的情况判断,羟胺在固态的结构和反式构型一致^[63]。气态可能是顺式和

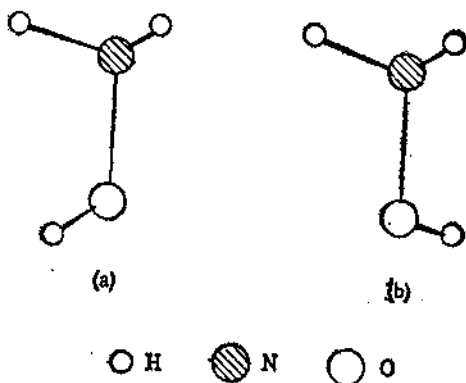


图 12.24 羟胺的两种几何异构体

(a) 顺式 (b) 反式

反式构型的混合物,同时不排除扭曲状存在的可能性,因为 RI 光谱的实验结果表明,羟胺分子属 C_s 点群,唯一的对称元素是含 N—O 及 O—H 键,且平分 H—N—H 键角的镜面。

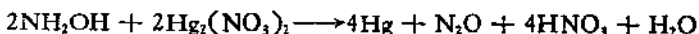
在碱性溶液中,羟胺主要按下式分解:



在酸性溶液中,主要的分解产物为氧化二氮:



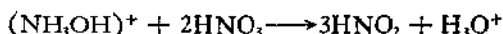
羟胺既可作氧化剂又可作还原剂,但以还原性为主。羟胺的还原产物在不同的情况下不同。例如,它和溴化银反应,产生氮气及氧化二氮;和硝酸亚汞反应,则主要产物为氧化二氮。



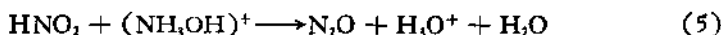
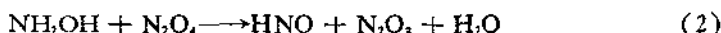
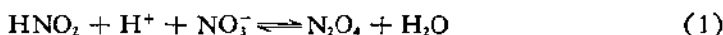
羟胺可被亚硝酸或硝酸氧化。和亚硝酸的反应通常在酸性介质中进行:



和硝酸的反应,只有在硝酸的浓度较高时才能发生,在 25℃,所需硝酸的最低浓度 $\sim 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该反应有一诱导期,随后是一个快的自催化过程,亚硝酸是主要的催化剂。羟胺被硝酸氧化为亚硝酸的反应可表示为:



反应历程则可用式(1)~(5)来表示^[64]:

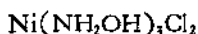
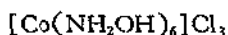


式(2)是决定反应速率的一步。由此可见,羟胺被硝酸氧化的产物是氧化二氮和亚硝酸,并有若干中间产物。

羟胺盐还原铁(III)的反应是定量的,但历程很复杂^[65]。总反应可表示为:



羟胺可作为配体,和钴、镍、锌等金属离子形成一系列配合物^[66],例如:



在形成配合物时,羟胺既能以氮原子又能以氧原子作为配位原子,即具有 $\text{M} \leftarrow \text{NH}_2\text{OH}$ 和 $\text{M} \leftarrow \text{ONH}_2$ 两种配位形式。例如,由 $(\text{NH}_2\text{OH})\text{Cl}$ 和 ZnO 反应得到的配合物,经 IR 证明为

$\text{Zn}(\text{ONH}_2)_2\text{Cl}_2$, NH_2OH 和 ZnCl_2 的反应产物则依赖于溶剂。若用丁醇作溶剂,配体具有 NH_2OH 的形式;若用乙醇作溶剂,则为 $\text{NH}_2\text{OH}/\text{ONH}_2$ 的混合体系,IR 谱图上同时出现此二者的特征峰。但 $(\text{NH}_2\text{OH})\text{Br}$ 和 ZnO 或 NH_2OH 和 ZnBr_2 的反应产物,配体均具有 NH_2OH 的形式。类似地,由 $(\text{NH}_2\text{OH})\text{Cl}$ 和 CoCO_3 反应得到的产物为 $\text{Co}(\text{ONH}_2)_2\text{Cl}_2$, 而 $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_4]\text{Cl}$ 中的配体却为另一种形式。

参 考 文 献

- [1] 上海吴泾化工厂,氮的合成工艺与操作,燃料化学工业出版社,1974.
- [2] J. C. Bailar, Jr., H. J. Emeléus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson (Editorial Board), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, 1973.
- [3] 唐有祺,化学动力学和反应器原理,科学出版社,1978.
- [4] I. Olovsson and D. H. Templeton, *Acta Cryst.*, 12, 832 (1959).
- [5] O. Bastiansen and B. Beagley, *Acta Chem. Scand.*, 18, 2077 (1964).
- [6] J. A. Odutola, T. R. Dyke, B. J. Howard and J. S. Muentzer, *J. Chem. Phys.*, 70, 4884 (1979).
- [7] W. L. Jolly, *The Inorganic Chemistry of Nitrogen*, Benjamin, 1964.
- [8] I. Olovsson and D. H. Templeton, *Acta Cryst.*, 12, 827 (1959).
- [9] W. J. Siemens and D. H. Templeton, *Acta Cryst.*, 7, 194 (1951).
- [10] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Wiley, 1980.
- [11] I. C. Hisatsune and J. Hecklen, *Can. J. Chem.*, 53, 2646 (1975).
- [12] G. B. Kauffman and D. O. Cowan, *Inorg. Syn.*, 7, 239 (1963).
- [13] S. A. Goldfield and K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 10, 2604 (1971).
- [14] V. K. Wieghardt and J. Weiss, *Acta Cryst.*, B 28, 529 (1972).
- [15] S. J. Cline, D. J. Hodgson, S. Kallese and S. Larsen, *Inorg. Chem.*, 22, 537 (1983).
- [16] N. E. Kime and J. A. Ibers, *Acta Cryst.*, B 25, 168 (1969).
- [17] M. Iwata and Y. Saito, *Acta Cryst.*, B 29, 822 (1973).
- [18] G. J. Palenik, *Acta Cryst.*, 17, 360 (1964).
- [19] C. B. Storm, C. M. Freeman, R. J. Butcher, A. H. Turner, N. S. Rawan and P. O. Johnson, *Inorg. Chem.*, 22, 678 (1983).
- [20] M. A. Poraj-Kojic, A. S. Antzishkina, L. M. Dickareva and E. K. Jukhnov, *Acta Cryst.*, 10, 784 (1957).
- [21] H. C. Stynes and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 10, 2304 (1971).
- [22] F. Bottenmley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2148 (1972).
- [23] M. T. Flood, R. F. Ziolo, J. E. Earley and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 12, 2153 (1973).

- [24] R. S. Evans, E. A. Hopcus, J. Bordner and A. F. Schreiner, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **3**, 235 (1973).
- [25] J. E. Fergusson, J. L. Love and W. T. Robinson, *Inorg. Chem.*, **11**, 1662 (1972).
- [26] H. D. Flack and E. Parthe, *Acta Cryst.*, **B 29**, 1099 (1973).
- [27] G. H. W. Milburn and M. R. Truter, *J. Chem. Soc., A*, 1609(1966).
- [28] B. Morosin, *Acta Cryst.*, **B 25**, 19 (1969).
- [29] A. A. G. Temlinson, B. J. Hathaway, D. E. Billing and P. Nichols, *J. Chem. Soc., A*, 65 (1969).
- [30] O. Popovych and R. P. T. Tomkōns, *Nonaqueous Solution Chemistry*, Wiley, 1981.
- [31] J. J. Lagowski, *J. Chem. Edu.*, **55**, 752 (1978).
- [32] R. F. Kruh and J. I. Petz, *J. Chem. Phys.*, **41**, 890 (1964).
- [33] U. v. Alpen, *J. Solid State Chem.*, **29**, 379 (1979).
- [34] S. Furukawa, K. Meriwaki and K. Nishio, JP 60189169; JP 60189170.
- [35] B. Knutz and S. Skaarup, *Solid State Ionics*, **18**—**19**, 783 (1986).
- [36] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd. Ed., Vol. 13, p. 871, Wiley, 1981.
- [37] O. N. Carlson, J. F. Smith and R. H. Nafziger, *Metallurgical Transactions*, **17A**, 1647 (1986).
- [38] W. Lengauer, *J. Less-Common Met.*, **125**, 127 (1986).
- [39] J. G. Desmaison and W. W. Smeltzer, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 354(1975).
- [40] 殷之久、陈人鹏、李家治、符锡仁, *新型无机材料*, **9**, 28(1981).
- [41] J. Aucote and S. R. Foster, *Mater. Sci. Technol.*, **2**, 700 (1986).
- [42] F. L. Riley and S. J. Millsom, *Mater. Sci. Technol.*, **2**, 891 (1986).
- [43] A. Bennett, *Mater. Sci. Technol.*, **2**, 895 (1986).
- [44] 黄莉萍、黄熊璋、符锡仁、沈宝珍, *硅酸盐学报*, **14**, 332(1986).
- [45] M. M. Tabes P. Love and L. F. Nichols, *Chem. Rev.*, **79**, 1 (1979).
- [46] A. Kato and N. Tamari, *J. Cryst. Growth*, **29**, 55 (1975).
- [47] T. Watari, Y. Takakura, M. Murakami and A. Kato, *J. Mater. Sci.*, **19**, 2915 (1984).
- [48] T. Matsuda, H. Nakae and T. Hirai, *J. Mater. Sci.*, **23**, 509 (1988).
- [49] H. Hannache and R. Naslain, *J. Less-Common Met.*, **95**, 221 (1983).
- [50] P. J. Bern and D. S. Robertson, *J. Mater. Sci.*, **15**, 3003 (1980).
- [51] T. Hirai and S. Hayashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C-88 (1981).
- [52] K. Oda, T. Yoshio and K. O-Oka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C-8 (1983).
- [53] A. Michalski and A. Sokolowska, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1842 (1985).
- [54] M. Konuma, Y. Kanzaki and O. Matsumoto, *J. Less-Common Met.*, **75**, 1 (1980).
- [55] S.-C. Zhang and W. R. Cannon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 691(1984).
- [56] 刘方兴, 雅著, *硅酸盐通报*, **6**, 27; 36(1987).
- [57] D. L. Segal, *Trans. J. Br. Ceram.*, **85**, 184 (1986).
- [58] G. M. Brown and L. Maya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 78 (1988).

- [59] H. Jacobs and J. Bock, *J. Less-Common Met.*, **134**, 215 (1987).
- [60] M. Uno, M. Katsura and M. Miyake, *J. Less-Common Met.*, **121**, 615 (1986); **135**, 25(1987).
- [61] G. M. Demynshev, E. E. Koshchug, N. N. Repnikov and R. K. Chuzhko, *J. Less-Common Met.*, **107**, 59 (1985).
- [62] P. A. Giguere and I. D. Liu, *Can. J. Chem.*, **30**, 948 (1952).
- [63] E. A. Meyers and W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, **8**, 583 (1955).
- [64] J. R. Pembbridge and G. Stedman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1657 (1979).
- [65] G. Bengtsson, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 1717 (1973).
- [66] M. N. Hughes and K. Shrimanker, *Inorg. Chim. Acta*, **18**, 69 (1976).

12.4 氮的氧化物

氮能形成多种氧化物,氧化态为+1到+6。已知的氮的氧化物列于表 12.23 中^[1],其中 N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_4 及 N_2O_5 是很早就知道的; NO_2 是在含 N_2O 和 O_2 的低压放电管中形成的,它的寿命很短; N_2O_2 则为 NO 的二聚体,有时用化学式 $(\text{NO})_2$ 表示。此外,还有不稳定的氧化四氮 (N_4O) 及二氧化四氮 (N_4O_2)。

在氮的化学中,氧化物是研究得较深入的一类化合物,因为它们广泛地用于有机及基本化学工业中作硝化剂或氧化剂。氮的氧化物又是主要的大气污染源之一,因此,了解它们的反应,对研究大气及环境化学有着重要的意义。此外,在配位化学中,氮的氧化物又是常见的配位体。

4.1 氮的氧化物的结构

氮的氧化物的结构示于图 12.25 中,相应的结构数据汇集在

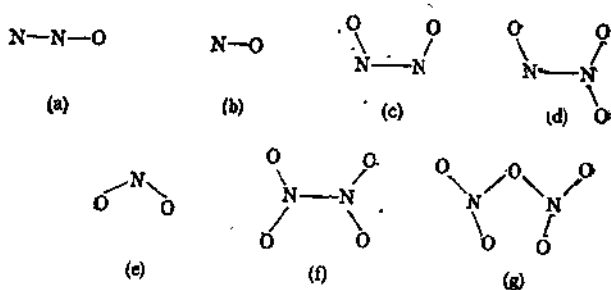


图 12.25 氮的氧化物的结构

(a) $\text{N}_2\text{O}(\text{C}_{\infty v})$ (b) NO (c) $\text{N}_2\text{O}_3(\text{C}_{2v})$ (d) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{C}_2)$
 (e) $\text{NO}_2(\text{C}_{2v})$ (f) $\text{N}_2\text{O}_2(\text{D}_{2h})$ (g) N_4O_2

表12.23 氮的氧化物

分子式	氧化态	名称	颜色	温度(°C)	活性
N_2O	+1	氧化二氮	无色	m.p.—90.8, b.p.—88.5	相当不活泼
NO	+2	一氧化氮	无色	m.p.—163.6, b.p.—151.8	中等活泼
N_2O_2	+2	二氧化二氮	液: 深蓝 固: 浅蓝	f.p.—100.6, d.3.5	$>-30^{\circ}C$, 开始明显解离, $N_2O_2 \rightleftharpoons NO + NO_2$
N_2O_3	+3	三氧化二氮	棕色	m.p.—11.20, b.p.21.15	相当活泼
NO_2	+4	二氧化氮	无色	b.p.21.2	气态极易解离为 NO_2 , 液态部分解离
N_2O_4	+4	四氧化二氮	无色	m.p.30, d.47	气态不稳定
N_2O_5	+5	五氧化二氮	无色		很不稳定
NO_2, N_2O_4	+6	三氧化氮			

表 12.24 中^[2]。

表 12.24 氮的氧化物的结构数据

氧化物	键长(Å)		键角(°)			实验方法	文献
	N—O	N—N	ONO	NNO	NON		
N ₂ O	1.186	1.127		180		红外光谱 微波谱	[3]
	1.188	1.129		180			
NO	1.154					微波谱	
N ₂ O ₂	1.161	2.237		99.6		微波谱 X射线衍射	[4] [5-7]
	1.15	2.18		101			
N ₂ O ₃	1.142 ^{a)}			105.1 ^{a)}		微波谱	[8]
	1.202 ^{b)}	1.864	129.8	112.7 ^{b)}			
	1.217 ^{c)}			117.5 ^{c)}			
NO ₂	1.193		134.1			微波谱 电子衍射	
	1.202		134.0				
N ₂ O ₄	1.21	1.73	133	113.5		X射线衍射	[9]
	1.21	1.75	135	112.5		X射线衍射	
	1.190	1.782	135.4	112.3		电子衍射	
N ₂ O ₅	1.188		133.3 ^{d)}		~114	电子衍射	[10]
	1.499						

a) 亚硝酸酐； b) 顺式硝基氧； c) 反式硝基氧； d) 硝基。

由图 12.25 可见, N₂O 为线形结构,偶极矩接近零(0.17D),而仅多一个电子的 NO₂ 分子却为弯曲形,ONO 键角为 134°。这种几何构型上的差别可从分子轨道法的计算结果中得到回答。图 12.26 表示了 AY₂ 型分子的 Walsh 图^[11]。N₂O 分子的价电子数为 16,它的 HOMO(1π_g) 当弯曲时能量升高,因而它是一个线形分子,NNO 键角为 180°。NO₂ 的价电子数为 17,它的 HOMO 为 2π_u。从 Walsh 图上可清楚地看到: 2π_u 在弯曲时能量明显地下降,换句话说,若分子呈弯曲形则成键倾向明显地增加,因而 NO₂ 分子呈弯曲形。和上述情况一致,若 N₂O 的一个价电子由 1π_g 激发到 2π_u 上,分子呈激发态,则平衡的几何构型通常转变为

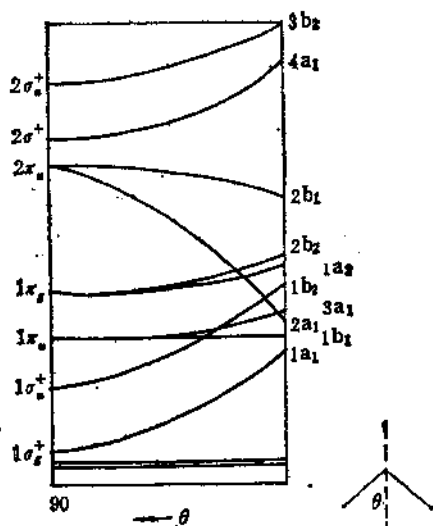


图 12.26 AY_2 型分子的 Walsh 图

弯曲形。此外,对于 N_2O 分子,不对称的 $N-N-O$ 结构比对称的 $N-O-N$ 结构稳定,因为充填电子的 π 分子轨道宁可让电负性较大的氧原子占据端梢的位置^[12]。

NO 分子的电子构型为 $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\sigma_2)^2(\pi)^4(\pi^*)$ 。由于反键的 π 轨道上有一个未成对的电子,致使气态 NO 分子具有顺磁性,且键级为 2.5。相应的 $N-O$ 键长为 $1.15 \text{ \AA}$,介于 NO^+ 中叁键键长 ($1.06 \text{ \AA}$) 和典型的双键键长 ($\sim 1.20 \text{ \AA}$) 之间,这和上述电子结构一致。 NO 在固态发生聚合作用,沸点时,蒸气中存在着二聚体^[13]。它具有顺式平面结构。二聚体中无未成对的电子,但它具有弱的固有的顺磁性,而与温度无关^[14]。二聚体的结合能小于 $10.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,此与长的 $N-N$ 键一致。

N_2O_2 , N_2O_3 和 N_2O_4 可视为由 NO 和 NO_2 基团按不同的方式结合而来。它们都是平面型分子,且中间的 $N-N$ 键特别长。 N_2O_2 , N_2O_3 和 N_2O_4 均能形成稳定性较差的同分异构体。以 N_2O_4 为例,图 12.25(f) 是它最稳定的一种构型,其中的 $N-N$ 键

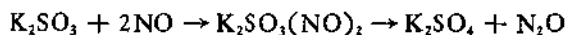
(1.78 Å) 比联氨 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ 中的 $\text{N}-\text{N}$ 键 (1.47 Å) 长。分子轨道法的计算表明, 虽然这种长的 $\text{N}-\text{N}$ 键为 σ 型, 但由于该电子对是离域的, 且成对地充填在分子轨道上, 排斥力强, 致使 $\text{N}-\text{N}$ 键特别长, 而力的微妙的平衡宁可采取此种具有弯曲形 $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 基的共面结构^[4]。 N_2O_4 中 $\text{N}-\text{N}$ 键转动势垒的估计值约为 $9.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

N_2O_5 在气态的结构如图 12.25(g) 所示。固态的稳定形式为 $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$, 即为硝酸硝鎓。

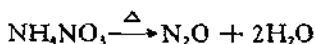
由于氮的氧化物种类颇多, 本节只可能就某些重要的氧化物作较深入的介绍。

4.2 氧化二氮

实验室制备少量氧化二氮, 可将一氧化氮气体通入亚硫酸钾溶液得到。



也可通过硝酸铵的热分解来得到:



分解作用约在 170°C 开始。由于反应放热, 并可能导致爆炸, 因此, 需注意控制温度 ($<250^\circ\text{C}$), 同时防止产生的水倒流进入熔体。产物含少量一氧化氮及氮气等杂质, 为除去一氧化氮, 可将混合气体通过硫酸亚铁溶液。此外, 硝酸铵中不得含氯离子, 否则便催化分解得到氮气。但若加热含少量氯离子的硝酸铵的硝酸或硫酸溶液, 可得到很纯的氧化二氮。硝酸铵固体热分解法也可用于工业上生产氧化二氮。工业上还可通过氨氧化法来生产, 此反应的产物虽然相当复杂, 但若在 $200-300^\circ\text{C}$, 用含铁或铋的锰作催化剂, 氧化二氮的产率可达 88%; 在 200°C , 用 $\text{MnO}-\text{BiO}$ 催化剂, 产率可达 71%。

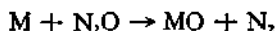
氧化二氮在室温下为无色气体。和氮的其它氧化物比较, 相当不活泼, 常温下不和卤素、碱金属等起反应, 和氢的主要反应是:



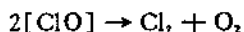
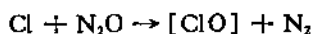
H_2 — N_2O 混合气的燃点比 H_2 — O_2 混合气的低,但放出的热量却比 H_2 — O_2 反应的高,原因是使 N_2O 分子发生解离所需的能量 ($188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 低于 O_2 分子的 $251 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当然, H_2 — N_2O 的反应不仅和 N_2O 的解离有关,它的反应历程是很复杂的。

H_2 — N_2O 混合气的爆炸极限很宽,即使将 N_2O 稀释至含 79% 的 N_2 气,和 H_2 气混合仍能发生爆炸。不仅如此, N_2O 对 H_2 — O_2 的反应也极为敏感,若在 H_2 — N_2O 的混合气中加入 O_2 气,立即发生燃烧,或由于自催化反应的结果,引起爆炸。

某些金属,若它们的碳、磷、硫或氧化物的生成热较高,则在氧化二氮中加热,能发生燃烧,甚至比在空气中烧得更旺,反应结果形成氧化物和氮。



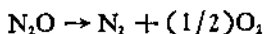
和原子氯反应,产生的中间氧化物分解,最终得到相应的单质。



在约 200°C , 氧化二氮和熔融的氨基化钠或氨基化钾反应,产生叠氮化物。



高于 585°C , 氧化二氮分解为氮气和氧气。

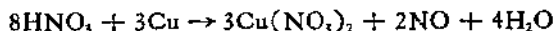


氧化二氮俗称笑气,可作麻醉剂。

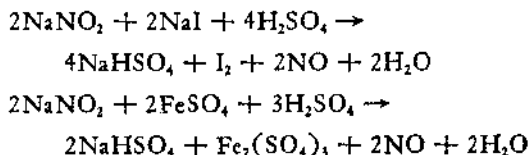
4.3 一氧化氮

4.3.1 一氧化氮的制备和性质

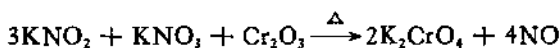
从工业角度看,一氧化氮是所有氮的氧化物中最重要的一个。它是氨氧化制硝酸的必经之路。在实验室制备少量一氧化氮,则可通过还原硝酸、硝酸盐或亚硝酸盐来得到。例如:



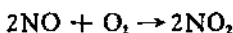
由下列水溶液的反应,可得相当纯的 NO:



NO 还可通过干法制备:



气态 NO 无色,但在液态或固态却为蓝色。遇氧立即氧化成二氧化氮:



毫无疑问,此为 NO 最重要的化学反应。动力学研究表明,上述反应是简单的三级反应,遵循下列速率方程^[12]:

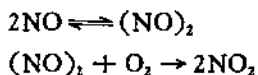
$$\frac{-d[\text{NO}]}{dt} = -2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

高于 360°C, 逆反应明显,速率方程为:

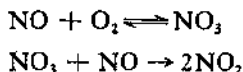
$$\frac{-d[\text{NO}]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] - k'[\text{NO}_2]^2$$

反应机理包括形成 (NO)₂ 或 NO₃, 或二者均有。

形成 (NO)₂:



形成 NO₃:



除氧以外,臭氧、硝酸等也能将一氧化氮氧化成二氧化氮。

一氧化氮能和氟、氯或溴形成亚硝酸卤化物 XNO。它们的物理性质及结构数据列于表 12.25 中。

亚硝酸卤化物的稳定性由氟到溴依次降低,室温下 ClNO 约有 0.5% 分解成 Cl₂ 和 NO, 而 BrNO 则有 ~7% 分解。

在 25°C 及 101.3kPa 下, NO 是热力学不稳定的。在高压

表 12.25 亚硝酰卤化物的物理性质及结构数据

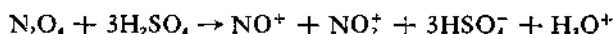
性 质	FNO	ClNO	BrNO
气体颜色	无色	橙黄色	红色
熔点(°C)	-133	-62	-56
沸点(°C)	-60	-6	~0
结构	弯曲形	弯曲形	弯曲形
X—N(Å)	1.52	1.95	2.14
N—O(Å)	1.13	1.14	1.15
键角X—N—O(°)	110	116	114

下,它很易在 30—50°C 的范围内歧化分解。

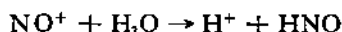


前已述及,在 NO 分子中, π^* 轨道上有一未成对的电子,若丢掉该电子则转变为亚硝酰离子 NO^+ 。由于移走的是反键轨道上的电子,致使 NO^+ 离子的化学键比 NO 的强,表现在 NO^+ 的键长比 NO 的缩短了 0.09 Å,而伸缩振动频率则由 NO 的 1840cm^{-1} 增加到 NO^+ 的 $2150\text{—}2400\text{cm}^{-1}$ 。

亚硝酰离子能形成多种离子型化合物,例如, N_2O_3 或 N_2O_4 溶于浓 H_2SO_4 中,便产生 NO^+ 离子:



氢硫酸亚硝酰 $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$ 是铅室法制硫酸的重要的中间产物。 NO^+ 离子的离子型化合物还有 $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$, NO^+BF_4^- , $\text{NO}^+\text{MoF}_6^-$, $(\text{NO}^+)_2\text{PtCl}_6^{2-}$, $\text{NO}^+\text{FeCl}_4^-$, $\text{NO}^+\text{AsF}_6^-$ 和 $\text{NO}^+\text{SbCl}_6^-$ 等。所有 NO^+ 的盐都易水解。



有关 NO^+ 的离子化合物还将在 4.4 节中涉及到。

NO^+ 离子和 CO 是等电子体,与 CO 类似,它能和金属原子或离子形成一系列配合物(4.3.2 节)。

4.3.2 一氧化氮的配位化合物

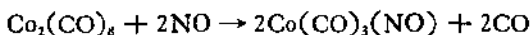
一氧化氮的金属二元化合物为数极少,已经证实的有

$\text{Cr}(\text{NO})_4$ [16,17], 它具有四面体的结构。 $\text{Co}(\text{NO})_3$ 也曾有过报道 [18], 但需进一步证实。然而, 含一氧化氮配体的化合物, 即亚硝酰配合物, 却为数甚多。

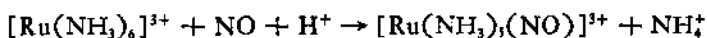
近 20 年来一氧化氮的配位化学发展迅速, 合成了大量的亚硝酰配合物, 而且对它们的结构和化学键性质作了较深入的研究。一个重要的因素是由于 NO 是大气污染的主要有害物之一。防治大气污染, 除改善燃烧条件, 减少生成氮的氧化物以外, 还需发展催化剂, 使 NO 转化为毒性较低的物质, 因为 NO 的分解或还原反应, 在动力学上是惰性的。采用的催化剂大多数是金属或金属氧化物, 因此, 需要了解 NO 分子是如何和催化剂表面的金属中心作用的, 这就在某种意义上促进了亚硝酰配位化学的发展。

(1) 亚硝酰配合物的制备

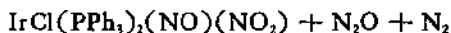
一氧化氮和某些羰基化合物反应可制得相应的亚硝酰、羰基配合物, NO 和 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ ($\text{M}=\text{Ru}$ 或 Os) 反应生成 $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ 或 $\text{M}_3(\text{CO})_{10}(\text{NO})_2$ 就是两例 [18,19]。



某些其它的过渡金属配合物也能直接和一氧化氮反应, 如 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 在酸性介质中和 NO 反应, 产生 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]^{3+}$ [20]。



往某些金属配合物的溶液里通入 NO 时, 除生成亚硝酰配合物外, NO 还发生歧化反应, 歧化产生的 NO_2 也同时和中心金属离子配位, 例如 [21]:

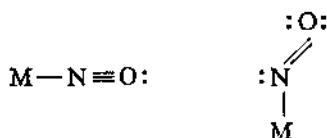


关于亚硝酰配合物的合成, 文献 [22] 作了较全面的综合, 此处不详述。

(2) 亚硝酰配合物的结构

在亚硝酰配合物中, $M-N-O$ 有线型和弯曲型的两种构型。弯曲型的通常指那些键角介于 $120-140^\circ$ 之间的; 线型的则包括那些稍偏离 180° , 或键角由 160° 到 180° 的配合物; 键角在 150° 左右的为数较少。 $M-N-O$ 取线型或弯曲型的决定因素还不完全清楚, 但已了解到中心离子的电子构型会影响 $M-N-O$ 的键角。例如, 在五配位的四方锥配合物中, d^6 构型通常为线型, 而 d^8 构型则为弯曲型。

线型及弯曲型的两种极端情况, 可分别用 NO^+ 及 NO^- 表示, 即:



前者可视为叁电子给予体, 后者则视为单电子给予体。某些含线型或弯曲型 $M-N-O$ 键, 即端梢 NO 的配合物, 列于表 12.26 中。

图 12.27 表示了 $[Ru(NO)_2Cl(PPh_3)_2]^+$ 离子的结构, 其中 $Ru(II)$ 处于变形四方锥的配位环境中, 线型 NO 占据锥底的位置, 弯曲型 NO 则处于轴向的位置上。

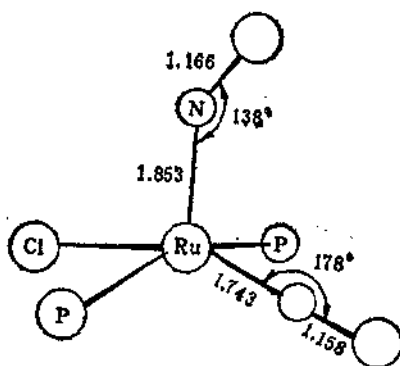


图 12.27 $[Ru(NO)_2Cl(PPh_3)_2]^+$ 的结构 (Ph 基未示出)

表 12.26 若干含端基—氧化氮的配合物

化 合 物	键角M—N—O (°)	ν_{NO} (cm^{-1})	文 献
$\text{Ru}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$	180.0	1876	[23,24]
$\text{Fe}(\text{NO})[\text{S}_2\text{CN}(\text{CHMe}_2)_2]$	179.0	1695	[25]
$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_4]^{2-}$	177.1	1755	[26]
$\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2]$	176.8	1900	[27,28]
$\text{FeH}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	175.1	1690	[29]
$\text{K}[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	174.3	2006	[30]
$\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$	170.4	1690	[31]
$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$	170.0 168.8	1816 1711	[32]
$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{W}(\text{NO})_2\text{Cl}$	169.0 168.4	1650 1733	[32]
$\text{Co}(\text{NO})_2\text{I}(\text{PPh}_3)$	165.2 163.3	1830 1771	[33]
$[\text{Rh}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{ClO}_4)$	158.9	1759 1714	[34]
$\text{Fe}(\text{NO})(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2)$	158.4 ^{a)} 155.2	1650	[35]
$\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$	139	1626	[1]
$[\text{Ru}(\text{NO})_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	138 ^{b)} 178	1687 1845	[36]
$\text{Co}(\text{NO})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CHMe}_2)_2\}_2$	129.2	1610	[37]
$\text{Rh}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$	125	1620	[21]
$[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+$	124.1	1680	[21]
$\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$	123	1560	[21]
$[\text{Co}(\text{NO})\text{Cl}(\text{en})_2]^+$	121	1611	[1]
$\text{Ir}(\text{NO})\text{IMe}(\text{PPh}_3)_2$	120	1525	[1]

a) 化合物具有两种结构上独立的分子。

b) 一为弯曲型,一为线型(图 12.27)。

在亚硝酰配合物中, NO 配体除端基外, 还有边桥基和面桥基的结合方式。和羰基化合物类似, 边桥基有对称和不对称之分。图 12.28—12.30 分别表示了 $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{NO})]_2$ ^[38], $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{NO})_2]_2$ ^[39] 及 $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Mn}_2(\text{NO})_4]$ ^[40] 分子的结构。由图可见, 在 $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{NO})]_2$ 分子中, 仅含 $(\mu_2\text{-NO})$ 基, Fe—Fe 键长 2.326 Å, 相当于 Fe=Fe 双键, 而 Fe—Fe 单键键长在

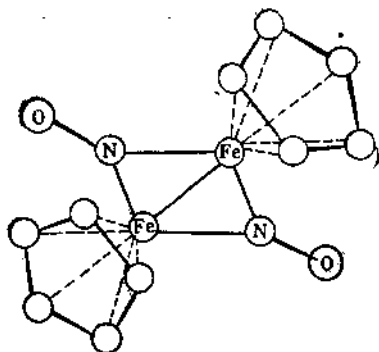


图 12.28 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu_2\text{-NO})]_2$ 的分子结构

2.50—2.70 Å 的范围内。在 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{NO})_2]_2$ 分子中, 既含边桥 NO 基, 又含端梢 NO 基。而在 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Mn}_3(\text{NO})_4]$ 分子的结构中, 含两种不同的桥基, 即边桥基 ($\mu_2\text{-NO}$) 和面桥基 ($\mu_3\text{-NO}$), 它们位于锰原子所在平面的两侧。

综上所述, 在亚硝酰配合物中, NO 配体和金属原子的结合方式有四种: (1) 端基, 直线型; (2) 端基, 弯曲型; (3) 边桥基; (4) 面桥基。

(3) 亚硝酰配合物的化学键性质

一氧化氮仅在反键的 π 轨道上比一氧化碳多一个电子, 因此, 和羰基配合物类似, 过渡金属的亚硝酰配合物也存在 $\text{M} \rightarrow \text{NO}$ 的

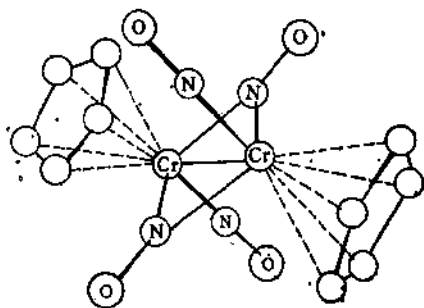


图 12.29 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\mu_2\text{-NO})(\text{NO})]_2$ 的分子结构

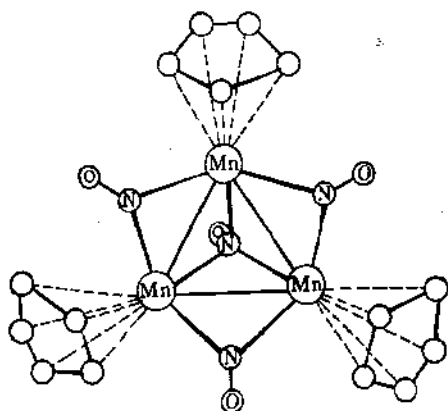
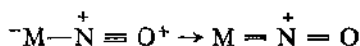


图 12.30 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Mn}_2(\mu_1\text{-NO})(\mu_2\text{-NO})_3]$ 的分子结构

反馈键 ($d\pi \rightarrow p\pi$), 可表示为:



由于N的电负性(3.0)比C(2.6)的大,因此,可以预期,NO的 π 接受性比CO强,即 $\text{M} \rightarrow \text{NO}$ 的反馈键比 $\text{M} \rightarrow \text{CO}$ 的强。和羰基配合物类似,亚硝酰配合物的N—O伸缩振动频率,也可用以定性的比较反馈键的倾向,即 $\nu_{\text{N-O}}$ 的数值越低,反馈键越强。表12.27比较了若干八面体构型 $[\text{M}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{2-}$ 线型亚硝酰配合物的 $\nu_{\text{N-O}}$ 值。由表12.27可见,反馈键的倾向按Fe, Mn, V的顺序依次递增,相应的N—O键长也递增。对于线型和弯曲型的端基亚硝酰配合物,总趋势是弯曲型的 $\nu_{\text{N-O}}$ 值较低(表12.26)。

亚硝酰配合物中 $\text{M} \rightarrow \text{NO}$ 反馈键的倾向,不仅可用红外光谱来研究,还可用X射线光电子能谱,通过测定N 1s及O 1s的电

表 12.27 若干同类亚硝酰配合物的 $\nu_{\text{N-O}}$ 值

化 合 物	键角M—N—O (°)	$\nu_{\text{N-O}}$ (cm^{-1})	N—O键长 (Å)	文献
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	178.3	1939	1.13	[41,42]
$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	174.3	1725	1.21	[43,44]
$\text{K}_3[\text{V}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	171.4	1530	1.29	[45]

子结合能 E_B 来研究。表 12.28 比较了若干 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{diars})_2\text{X}]^{m+}$ 类型配合物的 IR 和 XPS 的测定结果^[46]。若以 $E_B(\text{N } 1s)$ 对 $\nu_{\text{N-O}}$ 值作图,则接近线型关系(图 12.31)。由此可见, $\text{N } 1s$ 电子结合能的数值也可用以定性比较 $\text{M} \rightarrow \text{NO}$ 反馈键的相对强弱,即结合能的数值越低,反馈键越强。对于表 12.28 所列的配合物,由上往下反馈键的倾向依次增强。

表 12.28 若干 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{diars})_2\text{X}]^{m+}$ 配合物的 IR 和 XPS 数值

编号	化合物	键角 $\text{M}-\text{N}-\text{O}$ ($^\circ$)	$\nu_{\text{N-O}}$ (cm^{-1})	$E_B(\text{N } 1s)$ (eV)
1	$[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}(\text{diars})_2](\text{BF}_4)_2$	180	1883	403.2
2	$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{NCS})(\text{diars})_2](\text{ClO}_4)_2$	180	1870	403.2
3	$[\text{Fe}(\text{NO})\text{I}(\text{diars})_2](\text{ClO}_4)_2$	180	1835	402.5
4	$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{diars})_2](\text{ClO}_4)_2$	168	1760	402.1
5	$[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}(\text{diars})_2](\text{BPh}_4)$	160	1620	400.2
6	$[\text{Fe}(\text{NO})\text{I}(\text{diars})_2]\text{I}$	160	1620	399.7

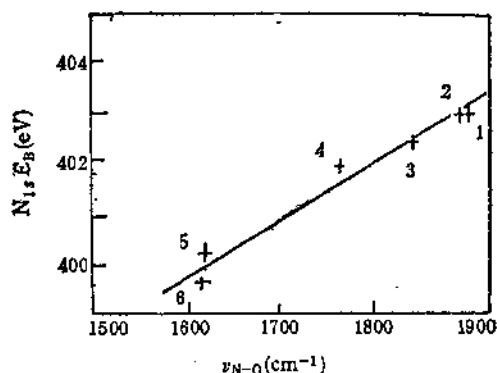


图 12.31 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{diars})_2\text{X}]^{m+}$ 配合物的 $E_B(\text{N } 1s) - \nu_{\text{N-O}}$ 图

对于同一族的配合物 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{Cl}](\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W})$, $\text{N } 1s$ 和 $\text{O } 1s$ 的电子结合能由铬到钨显著降低(表 12.29)^[47], 表明 $\text{M} \rightarrow \text{NO}$ 反馈键的倾向由铬到钨依次递增。这是符合一

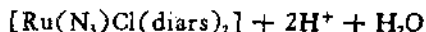
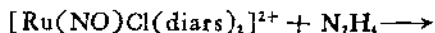
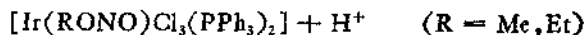
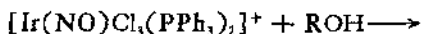
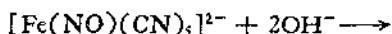
表 12.29 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{NO})_2\text{Cl}]$ 的 XPS 数据

化合物	$E_B(\text{eV})$	
	N 1s	O 1s
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$	407.47	539.45
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}$	407.35	538.98
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{NO})_2\text{Cl}$	407.23	538.67

般规律的,因为同族过渡元素自上而下 π 给予性增强。

(4) 亚硝酰配合物的化学反应

过渡金属亚硝酰配合物的发现虽已有一个多世纪的历史,而且 NO^+ 又是 CO 的等电子体,但对亚硝酰配合物化学反应的了解和研究却远不如对羰基配合物。一个重要的因素是 $\text{M}-\text{NO}$ 间的化学键很强,缺乏活性。例如,配体取代反应对羰基配合物是一类很重要的反应,但对亚硝酰配合物,类似的反应却少见。不仅如此, $\text{M}-\text{NO}$ 中一氧化氮配体的反应也较少。当然,这类反应有时也能发生,例如, OH^- , ROH 和 N_2H_4 等亲核剂能进攻某些 $\text{M}-\text{NO}$ 中的配体,发生如下的反应^[21,48]:

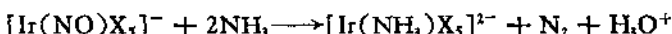
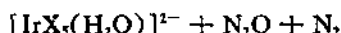
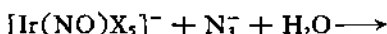
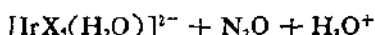
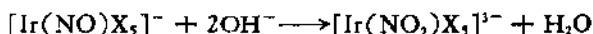


经过对大量亚硝酰配合物的研究,发现,凡是 $\nu_{\text{N-O}} \geq 1890\text{cm}^{-1}$ 的线型 $\text{M}-\text{NO}$, 至少能和一种以上的亲核剂反应。表 12.30 列出了一些实例。上述现象可解释为: $\nu_{\text{N-O}}$ 的数值高意味着 $\text{M} \rightarrow \text{NO}$ 的反馈键弱,即 NO^+ 的负电荷密度低,因而可作为亲电子剂发生反应。以 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{X}_2]^-$ 离子为例,当 $\text{X} = \text{Cl}$ 时, $\nu_{\text{N-O}} = 2006\text{cm}^{-1}$; 当 $\text{X} = \text{Br}$ 时, $\nu_{\text{N-O}} = 1953\text{cm}^{-1}$, 这在亚硝酰配合

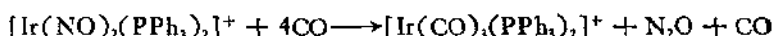
表 12.30 若干能和亲核剂反应的亚硝酰配合物

化 合 物	$\nu_{N-O}(cm^{-1})$	亲 核 剂
$[Ir(NO)Cl_2]^-$	2006	OH^- , NH_3 , N_3^- , NH_2OH
$[Ir(NO)Br_2]^-$	1953	OH^- , NH_3 , N_3^- , NH_2OH
$[Ir(NO)Cl_2(PPh_3)_2]^+$	1945	$MeOH$, $EtOH$
$[Fe(NO)(CN)_5]^{2-}$	1938	OH^- , SH^- , NH_2OH , N_3^-
$[Ru(NO)(NH_3)_5]^{1+}$	1925	OH^- , NH_2OH , N_2H_4
$[Ru(NO)(CN)_5]^{1-}$	1927	OH^-
$[Os(NO)(CN)_5]^{1-}$	1905	OH^-
$[Ru(NO)Cl(diams)_2]^{1+}$	1886	OH^- , N_3^- , N_2H_4 , $PhNHNH_2$

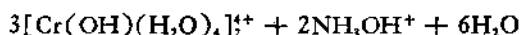
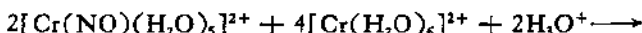
物中几乎是最高值。它们能发生一系列如下的反应:



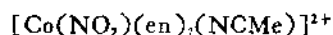
$[Ir(NO)_2(PPh_3)_2](PF_6)$ 能和 CO 反应, 结果 NO 配体被还原为 N_2O [49]。



其他的还原反应还有: $[Cr(NO)(H_2O)_5]^{2+}$ 和 Cr(II) 在酸性溶液中, 反应产生 NH_3OH^+ 等。



亚硝酰配体还能被氧化, 例如, $[Co(NO)(en)_2]^{2+}$ 离子在碱性溶液中和氧发生如下的反应:

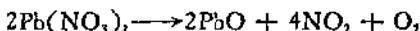


关于亚硝酰配合物的化学反应, 不拟作更多的介绍。除文中所引文献外, 文献 [50] 也对此类配合物的反应, 作了详细的综述。

4.4 二氧化氮和四氧化二氮

4.4.1 二氧化氮、四氧化二氮的性质和平衡

工业上用以制取硝酸的二氧化氮，是用空气氧化一氧化氮而来。实验室则可用硝酸铅的热分解来制备少量二氧化氮。



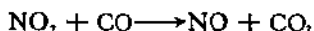
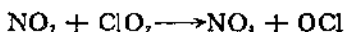
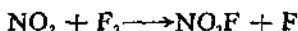
产生的气体通过冷凝器以去除少量的硝酸，然后再通过五氧化二磷进行干燥。

二氧化氮为棕色、顺磁性的物质。二氧化氮分子有一个未成对的电子，它的很多反应类似于自由基。例如，它从饱和碳氢化物中夺走氢的反应：

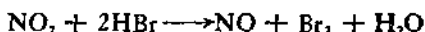
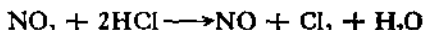


和不饱和碳氢化物、芳香族碳氢化物的加成反应以及二聚反应等。因此， NO_2 在有机合成中用作硝化剂或氧化剂。

二氧化氮的其它化学反应有：



在较高的温度下，亚硝酸酯卤化物发生分解，在这种情况下的反应可表示为：



NO_2 能发生聚合作用，形成 N_2O_4 ，后者是无色、反磁性的物质。



NO_2 和 N_2O_4 之间的平衡强烈地依赖于温度。在固态，全部为 N_2O_4 。液态发生部分解离。在凝固点 -11.20°C 时，液相含 0.01% 的 NO_2 ，呈浅黄色；达沸点 21.15°C 时， NO_2 的含量增至 0.1%，液

体呈深红棕色。在 100℃ 时, 蒸气的组成是: 90% 的 NO_2 及 10% 的 N_2O_4 。当温度超过 140℃, N_2O_4 全部解离。分子束质谱的研究表明, NO_2 还存在三聚体、四聚体和五聚体^[51], 但在通常的条件下, 尚未证实此类聚合体的存在。

4.4.2 液态四氧化二氮

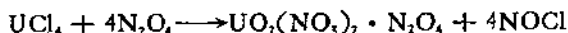
由于液态四氧化二氮是火箭推进系统的有效氧化剂, 又常和二甲基联氨一起用作火箭燃料, 因而对四氧化二氮的非水溶液化学进行过较为详尽的研究^[52]。

液态四氧化二氮的自电离可用下式表示:

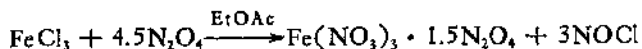


它的介电常数为 2.42, 接近于苯的数值(2.28), 因而此二者的溶液性质相似。例如, 许多有机化合物, 包括脂肪族、芳香族的碳氢化合物, 以及卤化物、硝基化物、羧酸、酯、酮等, 均可溶于液体 N_2O_4 中。相反, 金属盐却不溶于纯 N_2O_4 液体中, 但由于工业上所用的 N_2O_4 中总含有少量的水, 致使金属盐微溶。

值得注意的是, 正因为液体 N_2O_4 的介电常数低, 它才能被有机溶剂稀释并形成稳定的溶液, 且仍电离出 NO^+ 及 NO_3^- 离子, 只不过电离的程度不同而已。例如, 用 CH_3NO_2 稀释后的 N_2O_4 溶液, 能使许多金属, 如 Zn 和 U 的反应速率大大地提高, 而反应产物不变, 但这时产物却可溶于该混合溶剂中。用 CH_3NO_2 作稀释剂的优点是, 它不和 N_2O_4 反应, 而介电常数(37)却较高。又如四氯化钛能和四氧化二氮发生如下的反应:

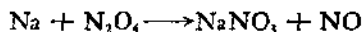


但由于 UCl_4 不溶于液态 N_2O_4 , 故反应速率慢。若用 N_2O_4 和 CH_3NO_2 的混合液, 则反应速率加快。有些氯化物, 如 FeCl_3 和 CrCl_3 等, 在上述混合液中仍不能顺利地进行反应, 则可选用电子给予体溶剂, 如采用 N_2O_4 -EtOAc 混合液。

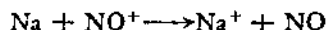


液体四氧化二氮仅能和少数金属直接反应, 形成相应的硝酸

盐,并释放出一氧化氮,例如:



上述反应实为电子由金属原子转移到 NO^+ 离子上,即



在低温和加压的条件下,部分 NO 仍滞留在溶液里,并和 N_2O_4 结合形成蓝绿色的 N_2O_3 。除碱金属外, Ag , Zn , Hg 也能和液体 N_2O_4 反应。在 N_2O_4 - EtOAc 混合液中, U , Mn , Co , Cu , Cd 和 In 等金属也能与之反应,但 Fe , Ni , Cr , Pt 和 Al 等仍无反应。

金属和非水溶剂的反应,取决于两个主要的因素:(1)发生电子转移;(2)形成的金属离子即刻离开金属表面。倘若溶液中存在合适的配体,便能使金属离子以配离子的形式进入溶液。在 N_2O_4 溶液中, NO_2^- 离子能作为配体,某些给电子溶剂也是良好的配体。

凡能和 N_2O_4 反应的金属及其化合物,几乎都产生硝酸盐和四氧化二氮的加合物 $\text{M}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{N}_2\text{O}_4$ 。这类化合物的热稳定性差别甚大,其中有些温热即释放出 N_2O_4 , 如 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{N}_2\text{O}_4$ ($y = 1$ 或 2) 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{N}_2\text{O}_4$ 等;有些则很稳定,加热分解为相应的氧化物, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot y\text{N}_2\text{O}_4$ ($y = 1$ 或 1.5) 即为几例。

一度曾认为 $\text{M}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{N}_2\text{O}_4$ 的晶体结构中包含 N_2O_4 分子,因此,采用“加合物”一词,但近来X射线晶体结构的测定结果表明,其中并无分立的 N_2O_4 分子。它们实际上是金属-硝酸根配离子的亚硝酸盐。例如,以化学式 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$ 表示的化合物,实际上是离子型化合物 $(\text{NO}^+)_2[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3]^{2-}$ 。以化学式 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ (棕色)及 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{N}_2\text{O}_4$ (黄棕色)表示的两种化合物,前者经 IR 测定,表明其中含 NO^+ 离子,实为 $(\text{NO}^+)[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$; 后者经X射线晶体结构及振动光谱的测定,表明实为 $(3\text{NO}^+ \cdot \text{NO}_2^-)[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]^{3-}$ 。图 12.32 及 12.33 分别表示了 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$ 离子及 $\text{N}_4\text{O}_{13}^{3+}$ 基的结构。由图 12.32 可见,负离子中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 是 8 配位的,在它的周围有 4 个对称的

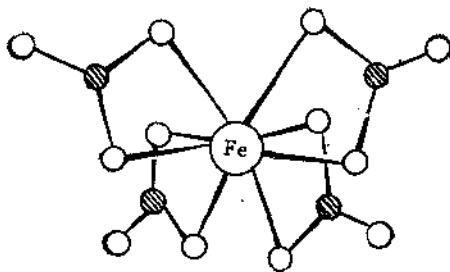


图 12.32 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$ 离子的结构

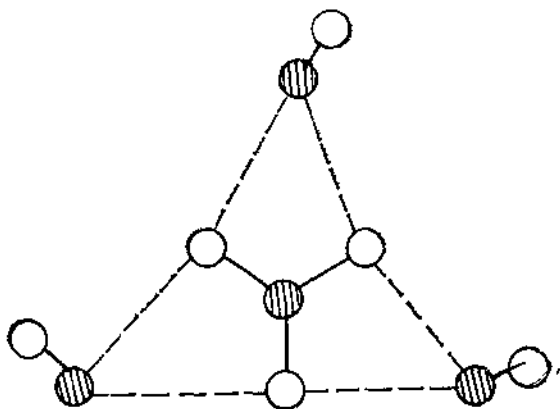


图 12.33 $\text{N}_4\text{O}_8^{2+}$ 基团的结构

双齿 NO_3^- 配体。图 12.33 示出了正离子中 NO^+ 及 NO_3^- 的相对位置,其中 NO^+ 的一端位于 NO_3^- 离子 $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 键角的平分线上,总体可视为 $\text{N}_4\text{O}_8^{2+}$ 基团。

上述铁的化合物具有很大的实际意义。Apollo 号宇宙飞船在执行空间任务时,火箭中的液体 N_2O_4 贮存于含铁的容器中。结果,腐蚀产物中即含此类化合物,它可自液体 N_2O_4 中分离出来。

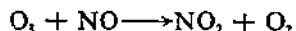
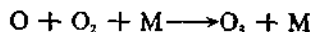
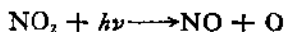
4.4.3 氮的氧化物对大气的污染及防治

NO 和 NO_2 的混合物常用 NO_x 来表示,它是城市空气污染

的主要危害之一。全世界每年因燃烧产生的氮的氧化物，估计约为 10^5 t，其中主要是 NO 。尽管 N_2 和 O_2 直接化合形成 NO 的反应自由能为很大的正值 ($+84\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，在 298K 时的平衡常数很小 (5.27×10^{-31})，但在高温燃烧的条件下，仍有少量 NO 形成，其形成速率强烈地依赖于温度。此外， NO_x 还来自燃料本身含氮化合物的氧化。 NO 很易被空气氧化成 NO_2 ，后者更为有害。在清洁的空气中， NO_x 的含量为 0.001—0.01ppm；而在污染的空气中，则为 0.01—0.5ppm。

光化学烟雾的形成也和 NO_x 有关^[36]。在通常使用汽油作燃料的情况下，汽车排出的废气中就含可观的碳氢化合物和一氧化氮，它们在高温度、强阳光、低温度的异常气候条件下，进行光化学反应，就有可能形成光化学烟雾。世界上第一次严重的光化学烟雾，于 1946 年发生在美国洛杉矶市，以后又曾在其他国家的大城市出现过。

虽然空气中主要的一级污染物为碳氢化合物和 NO ， NO 本身并不吸收大气低层的辐射线，但 NO 很容易转化成 NO_2 ，后者能吸收大气低层的可见光及紫外光，发生光化学反应，产生臭氧、过氧基、烷基、聚合物以及有机硝基化物等二级污染物。例如：



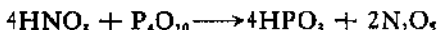
式中 M 表示 N_2 、 O_2 或其他分子。 O 、 O_3 和碳氢化合物反应，又能形成一系列稳定的化合物或自由基。这些自由基和 NO 、 NO_2 或自由基之间又能发生反应，形成其他的自由基或稳定的产物。总之，光化学烟雾包含了一系列复杂的链锁反应。这些由 NO 而来的二级污染物能刺激眼睛，缩短视程，造成肺水肿。 NO_2 能进入人体血液，形成氧化血红蛋白，使血红蛋白丧失输氧功能。光化学烟雾还能危害农作物和观赏植物。

为防治光化学烟雾，除了从工厂、汽车的设计进行改进以外，也采用某些物理或化学的方法。但 NO_x 的去除相当困难，主要

原因是烟道气中 NO_x 的主要成分 NO ，相对来说较稳定。此外，烟道气中水蒸气、 CO_2 和 SO_2 等的浓度通常高于 NO ，而这些物质又比 NO 活泼。现时虽采取了一些措施，进行过一些研究。例如，已发现 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO})]^{2+}-\text{Y}$ 型沸石在高于 50°C ， NO 分压低于 133Pa 时，是用氨将 NO 还原成氮及水的活性催化剂^[57,78]。除催化还原、催化分解以外，还有用硅胶或分子筛进行吸附，或利用物理方法进行分离等。但烟道气净化除 NO_x 的问题，仍然是环境化学及工业上治理污染的一个重要的研究课题。

4.5 五氧化二氮

五氧化二氮是硝酸的酸酐，可通过五氧化二磷使硝酸脱水得到：



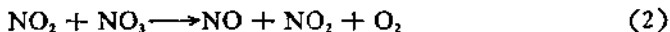
N_2O_5 很不稳定，有时甚至会引起爆炸。因此制备时，或者在 -10°C ，将浓硝酸逐滴加到大大过量的五氧化二磷上，然后在约 35°C 缓慢地进行蒸馏；或者将硝酸预冷至 -78°C ，再加入五氧化二磷，然后使混合物缓慢地回升到室温。

五氧化二氮还可通过臭氧氧化二氧化氮来制备。

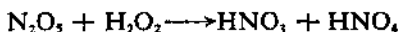


为避免干燥 NO_2 所遇到的困难，可首先用干燥的 O_2 气氧化干燥的 NO ，待反应完全后，通入 O_2-O_3 的混合气。

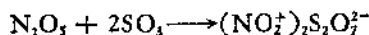
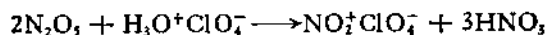
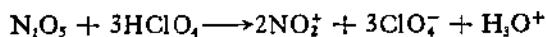
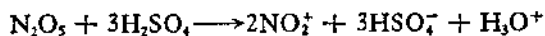
气态 N_2O_5 热分解的机理，一般认为分如下三步^[59]：



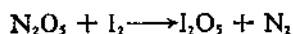
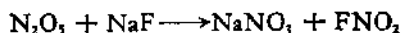
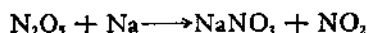
五氧化二氮和过氧化氢反应，除产生硝酸外，还得到过硝酸。



在硝酸、高氯酸、硫酸或磷酸等非水溶剂中，五氧化二氮能解离产生硝鎓离子，为制备硝鎓盐提供了一条简便的途径。



由于 N_2O_5 的强氧化作用,它能和还原剂,包括某些金属和有机物等,发生剧烈的反应,形成硝酸盐或氧化物。例如:



参 考 文 献

- [1] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Wiley, 1980.
- [2] A. J. Vosper, in *Internat. Rev. Sci., Inorg. Chem.*, Series Two, Vol. 2, p. 124, Butterworths, London, 1975.
- [3] J. L. Griggs, Jr., K. N. Rao, L. H. Jones and R. M. Potter, *J. Mol. Spectrosc.*, **25**, 34 (1968).
- [4] S. G. Kukolich, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4715 (1982).
- [5] W. N. Lipscomb, F. E. Wang, W. R. May and E. L. Lippert, Jr., *Acta Cryst.*, **14**, 1100 (1961).
- [6] W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **54**, 3659 (1971).
- [7] C. E. Dinerman and G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.*, **54**, 3660 (1971).
- [8] A. H. Brittain, A. P. Cox and R. L. Kuczkowski, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1963 (1969).
- [9] B. W. McClelland, G. Gundersen and K. Hedberg, *J. Chem. Phys.*, **56**, 4541 (1972).
- [10] B. W. McClelland, *Diss. Abs. Int.*, **B 32**, 2099 (1971).
- [11] J. K. Burdett, *Molecular Shapes*, Wiley, 1980.
- [12] S. D. Pevermhoff and R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2473 (1968).
- [13] S. Skaarup, P. N. Skanke and J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6106 (1976).
- [14] D. C. Frost, C. A. McDowell and N. P. C. Westwood, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **10**, 293 (1977).
- [15] A. G. Sykes, *Kinetics of Inorganic Reactions*, Pergamon, 1970.
- [16] M. Herberhold and A. Razavi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **11**, 1092 (1972).
- [17] B. I. Swanson and S. K. Satija, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **40** (1973).
- [18] I. H. Sabherwal and A. B. Burg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1001 (1970).
- [19] J. R. Norton, J. P. Collman, G. Dolcetti and W. T. Robinson, *Inorg. Chem.*

- 11, 352 (1972).
- [20] J. N. Armon, H. A. Scheidegger and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5928 (1968).
- [21] R. Eisenberg and C. D. Mayer, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 26 (1975).
- [22] K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, **14**, 317 (1975).
- [23] B. L. Haymore and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **14**, 3060 (1975).
- [24] F. Bottomley, *Coord. Chem. Rev.*, **26**, 7 (1978).
- [25] R. I. Butcher and E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **19**, 3622 (1980).
- [26] J. Kopf and J. Schmidt, *Z. Naturforsch.*, **32B**, 275 (1977).
- [27] J. T. Veal and D. J. Hodgson, *Acta Cryst.*, **B 28**, 3525 (1972).
- [28] J. R. Daring, W. A. McAllister, J. N. Wills, Jr. and E. E. Merrett, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1091 (1966).
- [29] M. Cygler, F. R. Ahmed, A. Forgues and J. L. A. Roustan, *Inorg. Chem.*, **22**, 1026 (1983).
- [30] F. Bottomley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2538 (1975).
- [31] G. R. Davies, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. H. B. Mais and P. G. Owston, *J. Chem. Soc. A*, 1275 (1970).
- [32] T. J. Greenhough and B. W. S. Kolthammer, *Acta Cryst.*, **B 36**, 795 (1980).
- [33] B. L. Haymore, J. C. Huffman and N. E. Butler, *Inorg. Chem.*, **22**, 168 (1983).
- [34] J. A. Kaduk and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **14**, 3070 (1975).
- [35] K. D. Karlin, H. N. Rabinowitz, D. L. Lewis and S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **16**, 3262 (1977).
- [36] C. G. Pierpont and R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **11**, 1088 (1972).
- [37] G. A. Brewer, R. J. Butcher, B. Letafat and E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **22**, 371 (1983).
- [38] J. L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V. W. Day and S. D. A. Iske, *J. Organometal. Chem.*, **64**, C 16 (1974).
- [39] J. L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer and V. W. Day, *J. Organometal. Chem.*, **64**, C10 (1974).
- [40] R. C. Elder, *Inorg. Chem.*, **13**, 1037 (1974).
- [41] G. Ber, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 174 (1961).
- [42] P. T. Manoharan and W. C. Hamilton, *Inorg. Chem.*, **2**, 1043 (1963).
- [43] A. Tullberg and N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 1462 (1967).
- [44] F. A. Cotton, R. R. Monchamp, R. J. M. Henry and R. C. Young, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 28 (1959).
- [45] S. Jagner and N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1988 (1970).
- [46] P. Brant and R. D. Feltham, *Inorg. Chem.*, **19**, 2673 (1980).
- [47] H. W. Chen, W. L. Jolly, S. F. Xiang and P. Legzdins, *Inorg. Chem.*, **20**, 1779 (1981).
- [48] F. Bottomley, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 158 (1978).
- [49] B. F. G. Johnson and S. Bhaduri, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 650 (1973).
- [50] J. A. McCleverty, *Chem. Rev.*, **79**, 53 (1979).
- [51] S. E. Novick, B. J. Howard and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, **57**, 5619

- (1972).
- [52] C. C. Addison, *Chem. Rev.*, **80**, 21 (1980).
 - [53] C. C. Addison, L. J. Blackwell, B. Harrison, D. H. Jones, N. Logan, E. K. Nunn and S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 347 (1973).
 - [54] L. J. Blackwell, E. K. Nunn and S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2068 (1975).
 - [55] T. J. King, N. Logan, A. Morris and S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 554 (1971).
 - [56] J. H. Seinfeld, *Air Pollution: Physical and Chemical Fundamentals*, McGraw-Hill, 1975.
 - [57] K. A. Windhorst and J. H. Lunsford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 852 (1975).
 - [58] K. A. Windhorst and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1497 (1975).
 - [59] G. J. Audley, D. L. Baulch, I. M. Campbell and L. T. Hamill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 433 (1980).

12.5 氮的含氧酸和含氧酸盐

氮能形成多种含氧酸,其中以硝酸(HNO_3)最为重要。亚硝酸(HNO_2)不稳定,仅存在于溶液中。连二亚硝酸($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$)干燥时极易爆炸,水溶液则较稳定。次硝酸($\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$)存在于液氨中。过硝酸(HNO_4 , $\text{HOO}-\text{NO}_2$)也很不稳定,即使在 -30°C , 仍能猛烈分解,并发生爆炸。

5.1 氮的含氧酸的结构

重要的氮的含氧酸和相应的酸根负离子的结构示于图 12.34 中,结构数据汇集在表 12.31 中。

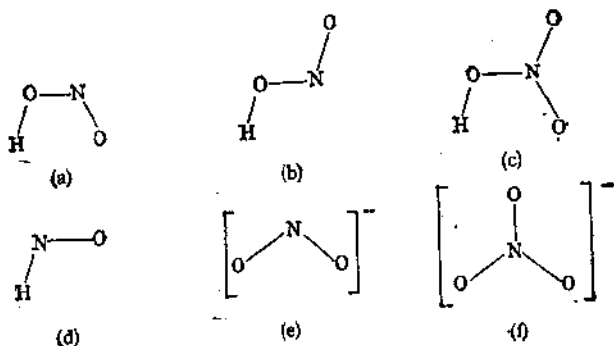


图 12.34 若干氮的含氧酸和酸根负离子的结构

(a) 顺亚硝酸 (b) 反亚硝酸 (c) 硝酸
(d) 亚硝酸酐 (e) 亚硝酸根 (f) 硝酸根

亚硝酸具有顺式和反式两种几何异构体,其中反式的较稳定。这两种异构体均为平面型分子,但由于顺- HNO_2 存在分子内的氢键,故在键长和键角上都有一定的差别。

表 12.31 若干氮的含氧酸和酸根阴离子的结构数据

酸或酸根	键长 (Å)			键角 (°)			实验方法	文 献
	N—O	O—H	N—H	O—N—O	N—O—H	H—N—O		
顺-HNO ₂	1.185 ^{a)}	0.982		113.6	104.0		微波谱	[1]
	1.392 ^{b)}							
反-HNO ₂	1.432 ^{b)}	0.958		110.7	102.1		微波谱	[1]
	1.170 ^{c)}							
HNO ₂	1.199 ^{a)}	0.964		115.9 ^{a)}	102.2		微波谱	[2]
	1.406 ^{b)}			130.3 ^{d)}				
	1.211 ^{c)}			113.8 ^{c)}				
HNO	1.212		1.063			108.6	电子吸收光谱	[3]
NO ⁻	1.26						间接估计	[4]
NaNO ₂	1.24			115			X射线衍射	[3]
NaNO ₃	1.241			120			X射线衍射	[3]
	1.256			120			中子衍射	[5]

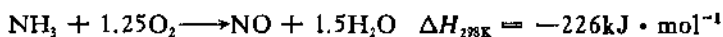
a) 端相顺式氧; b) 中心氧; c) 端相反式氧; d) 硝基。

气态 HNO_3 为平面型分子 [图 12.34(c)]。硝酸和水的加合物主要有 $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，它们的晶体结构均已用 X 射线衍射法进行过测定。 $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 85K 及 225K 的晶体结构中，均含 H_3O^+ 及 NO_3^- 离子，可用式 $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{NO}_3)^-$ 表示。其中 H_3O^+ 离子通过氢键和三个 NO_3^- 离子相连，构成无限层状结构^[6]。 $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中的另外两个水分子，则通过短氢键和 H_3O^+ 离子联系在一起，形成 H_7O_3^+ 。 H_7O_3^+ 基团又通过一较长的氢键相互联接成螺旋体。这些螺旋体再进一步通过氢键和 NO_3^- 离子形成 $(\text{H}_7\text{O}_3^+)(\text{NO}_3^-)$ 的三维结构^[7]。

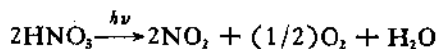
5.2 硝酸和硝酸根

5.2.1 硝酸

硝酸是重要的基本化工原料。工业上是在 Pt 或 Pt-Rh 催化剂存在下，在 750—900℃，首先用空气氧化氨形成一氧化氮，然后进一步将一氧化氮氧化成二氧化氮，最后用水吸收来生产硝酸的^[8]。



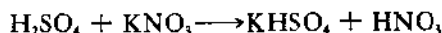
由于 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系在 120.5℃ 形成最高恒沸混合物，其中含 68.5% 的 HNO_3 ，故浓 HNO_3 的重量百分浓度为 68.5%，密度 $1.4089\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，相当于 $15.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。硝酸无色，但由于光化学分解产生二氧化氮，常显黄色。



发烟硝酸是由浓硝酸溶解过量的二氧化氮得到，颜色由黄到红褐色不等，取决于 NO_2 溶解的量。

纯硝酸的收集方法是，在 0℃ 或 0℃ 以下，用纯硫酸处理硝酸钠或硝酸钾，然后在暗处，全部使用玻璃仪器，并在无真空油脂的

条件下,进行真空蒸馏,在低于硝酸凝固点的温度下收集得到。



若用浓硝酸和 95—100% 的硫酸,按 1:3 体积混合,在 0℃ 左右进行减压蒸馏,并重复操作两三次。蒸馏液在 0℃ 或 0℃ 以下收集保存,也能得到纯硝酸^[9]。上述两种制备纯硝酸的方法,均适用于实验室规模。

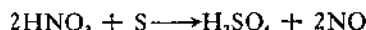
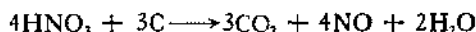
纯硝酸为无色液体或白色晶状固体。沸点为 82.6℃,凝固点为 -41.6℃,14℃ 时的介电常数为 50。它只有在低于凝固点的温度以下才稳定,高于凝固点,则分解产生 NO_2 和 O_2 。但实际上,纯硝酸可在 0℃ 保持数小时而无明显的分解。

液态纯硝酸发生如下的自电离^[10]:



由上式可见,在纯硝酸的自电离过程中产生水。Raman 光谱证实水分子确实存在于纯硝酸中。凝固点降低法的测定结果也表明水分子处于非离解状态。加水到 3.6% (重量),酸的电导率反而降低。由此表明,在此限度内, H_2O 仍处于分子状态,并抑制了硝酸的自电离作用。若用纯硝酸处理无水金属氯化物,结果得到的并非无水硝酸盐,而是相应的水合物。例如,用纯 HNO_3 处理 MCl_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 或 $\text{M}'\text{Cl}_3$ ($\text{M}' = \text{Cr}, \text{Fe}$), 得到 $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{M}'(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 处理 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 则得到 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.67\text{H}_2\text{O}$ 。凡此种事实,均表明纯硝酸中的水是由自电离产生的。因此,确切地说,无水硝酸仅存在于固态。

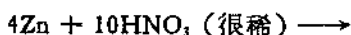
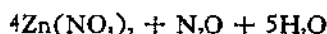
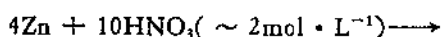
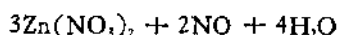
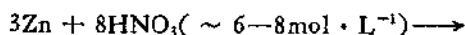
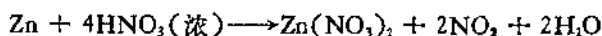
浓硝酸最特征的化学性质是它的强氧化性。有机物或碳能被它氧化成二氧化碳,单质硫则被氧化成硫酸:



金属,除金、铂、铑等少数几种以外,都能和硝酸起反应。铁、铝、铬遇冷的浓硝酸,表面生成一层致密的氧化物,阻止金属进一步被氧化,这种现象称“钝化”。

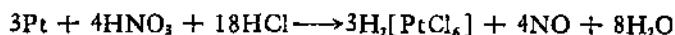
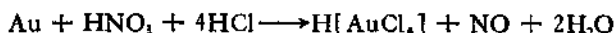
金属和硝酸的反应速率以及硝酸的还原产物,强烈地依赖于

酸的浓度。硝酸由浓到稀,主要的还原产物由 NO_2 , NO 到 N_2O , 某些活泼金属还能将很稀的硝酸还原为 NH_3 。以锌和硝酸的反应为例:

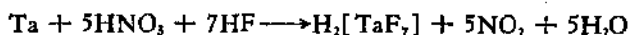


值得注意的是,硝酸和金属的反应极其复杂,产物往往不是单一的某一种。

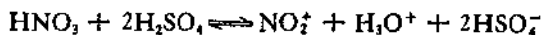
金和铂等贵金属虽不和硝酸反应,但它们却能溶于王水(浓 HNO_3 和浓 HCl 体积比为 1:3 的混合物)。后者除了有强氧化性以外,还能作为配体,形成配合物。



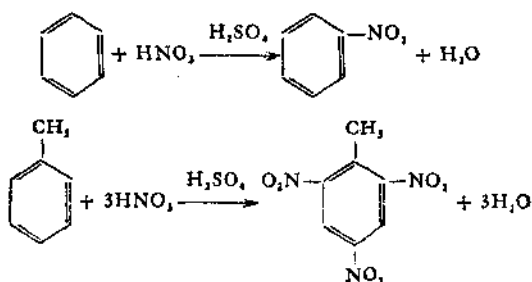
类似地,钽可溶于浓硝酸和氢氟酸的混合酸中。



此外,浓 HNO_3 和浓 H_2SO_4 的混合酸还是有机合成中常用的硝化剂,这是因为其中存在 NO_2^+ 离子:



它对于芳香族的硝化反应具有特殊重要的意义。例如:



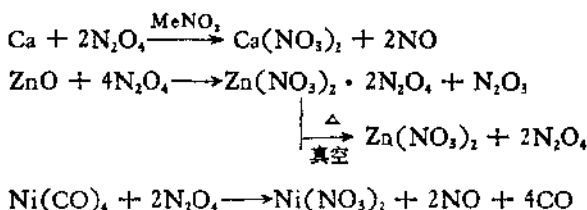
硝酸是重要的基本化工产品,很多工业部门,如冶金、化工、化肥、炸药等,都离不开它。例如,在制造炸药的过程中,硝酸用以硝化有机化合物,如制硝化甘油、三硝基甲苯、硝化纤维等。大量的硝酸还可制各种硝酸盐。众所周知,硝酸铵可用作肥料和炸药。此外,在尖端技术中, $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4(1)$ 的混合物是火箭发动机中的氧化剂。

5.2.2 硝酸盐

许多金属都能形成硝酸盐,包括无水盐或水合物。制备硝酸盐最简单的方法是:直接用硝酸和金属、金属氧化物或碳酸盐反应,然后从水溶液中结晶析出。大多数金属硝酸盐都可用此法得到。以碱土金属为例,在 20°C , 它们的结晶分别为: $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。其中除钡外,均为水合物。加热钙或锶的水合物,可得无水盐;但加热铍或镁的水合物则发生水解,得不到相应的无水盐。因此,除了从水合物加热脱水以外,无水硝酸盐还可通过其它途径制备^[1]:

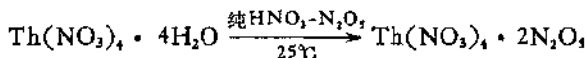
(1) 在液态 N_2O_4 中反应

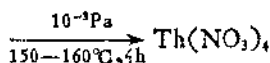
某些金属、金属氧化物或其它形式的化合物可在液态 N_2O_4 中反应,得到相应的无水硝酸盐。例如:



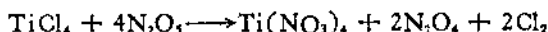
(2) 在纯 $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_5$ 或液态 N_2O_5 中反应

无水金属盐和纯 HNO_3 作用,得不到无水硝酸盐(见 5.2.1 节),但若有 N_2O_5 存在,即使有少量水,也会转变成硝酸。例如:



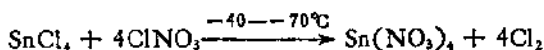
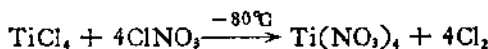


液态 N_2O_5 和金属氧化物或氯化物反应，产生的加合物在真空中热分解，也能得到无水硝酸盐，如：

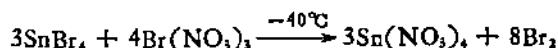


(3) 和卤素的硝酸盐反应

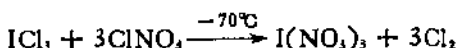
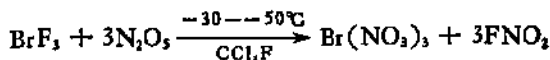
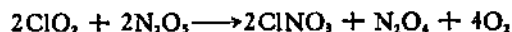
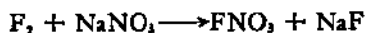
ClNO_3 能和许多金属或金属氯化物反应，但 ClNO_3 的熔点 (-107°C) 很低，反应必须在低温下进行，例如：



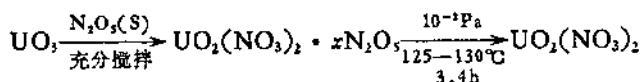
类似的反应还有：



卤素的硝酸盐可通过下列方法制备：



某些金属除能形成硝酸盐以外，还能形成通式为 $\text{MO}_x(\text{NO}_3)_y$ 的碱式硝酸盐，如 $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$ ， $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{VO}_2(\text{NO}_3)$ ， $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{ReO}_3(\text{NO}_3)$ ， $\text{FeO}(\text{NO}_3)$ ， $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 及 $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ 等。其中有些是在 N_2O_5 中反应得到的，例如^[12]：



$$(x = 0.99-1.09)$$

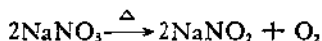
挥发性的 $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$ ，则由真空中加热 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ 得到。

大多数硝酸盐为离子型晶体，易溶于水。某些无水盐具有挥发性，如 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ ， $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ ， $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 及 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 等。 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 和 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 是强氧化剂，遇有机物甚至会引起燃烧或

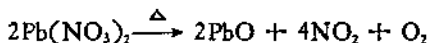
爆炸。

硝酸盐的热分解,有以下三种不同的形式:

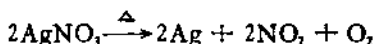
(1) 碱金属和碱土金属的硝酸盐,热分解产生亚硝酸盐和氧气,如:



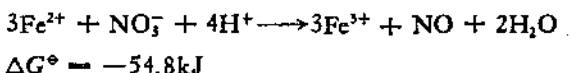
(2) 电位序在镁和铜之间的金属硝酸盐,热分解产生金属氧化物,如:



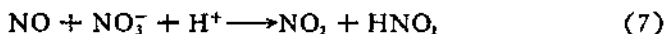
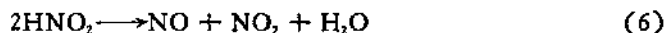
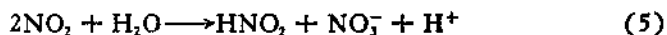
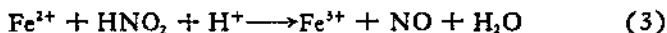
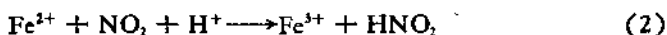
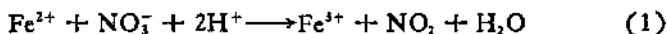
(3) 电位序在铜以后的金属硝酸盐,热分解产生相应的金属单质,如:



硝酸根离子可在酸性介质中,通过和铁(II)反应产生棕色环加以定性检出。总反应为:



该反应在分析化学上的应用虽已超过一个世纪,但反应机理却是在不久前经分光光度法及电位滴定法的系统研究后才弄清楚的^[1]。现已了解到,上述反应主要有7步:



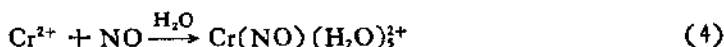
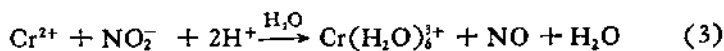
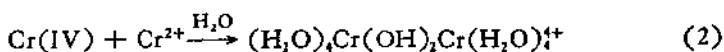
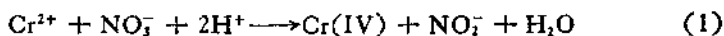
棕色环是由 FeNO^{2+} 所引起(4),而决定反应速率的则是最后的一步(7)。

类似的氧化还原反应,反应机理也很复杂。以硝酸根离子和铬(II)在酸性介质中的反应为例^[14],当 NO_3^- 离子的浓度大于

Cr(II) 时,按照化学计量, 1mol HNO₃ 和 4mol Cr(II) 反应, 产生的 CrNO²⁺, Cr³⁺ 和 Cr(OH)₂Cr⁴⁺ 离子的比为 1:1:1, 总反应可表示为



经研究发现, 该反应的机理为



5.2.3 硝酸根的配位化合物

硝酸根离子是一个常见的配体, 它不仅在水溶液中和金属离子形成配合物, 还能在某些非水溶液中形成^[49]. 前已述及金属-硝酸根配离子的亚硝酸盐, 如 (NO)₂[Cr(NO₃)₃] 和 (NO)₂[Sc(NO₃)₃] 等(见 4.4.2 节). 金属离子还能在液态 N₂O₄, N₂O₅ 或 N₂O₅-纯 HNO₃ 体系中, 和硝酸根离子形成配合物. 例如, 在 HNO₃ 溶液中, Rb[AlCl₄] 和过量的 N₂O₅ 反应, 产生 Rb[Al(NO₃)₄]; 在 N₂O₅-纯 HNO₃ 溶液中, AlBr₃, K[AlCl₄] 和 KNO₃, N₂O₅ 按不同的比例反应, 产生 K₂[Al(NO₃)₃] 或 K₃[Al(NO₃)₄]; 等摩尔 GaBr₃ 及 LiBr 或 NaBr 的混合物和 N₂O₅ 反应, 产生 Li[Ga(NO₃)₄] 或 Na[Ga(NO₃)₄] 就是其中的几例^[49].

现已了解, 硝酸根和金属离子可按多种不同的方式配位, 包括单齿、双齿、叁齿或端梢、桥式等(图 12.35).

(1) 对称的双齿硝酸根[图 12.35(a)]

在这类配合物中, 金属离子和两个配位氧原子间的距离基本上等同. 这种结合方式不仅存在于简单的挥发性硝酸盐, 如 Ti(NO₃)₄, Sn(NO₃)₄ 和 Co(NO₃)₃ 等的结构中, 也存在于硝酸根离子的配合物中. 表 12.32 举出了若干实例. 由表 12.32 可见, 这类配合物的 M—O(1) 和 M—O(1') 键长差别甚小, 一般不超过

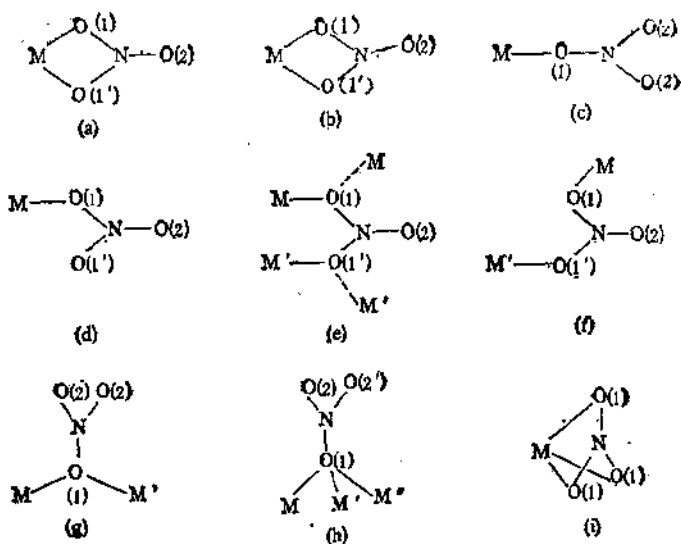


图 12.35 硝酸根和金属离子 (M) 的几种可能的配位方式

- (a) 双齿, 对称 (C_{2v}) (b) 双齿, 不对称 (C_s) (c) 单齿 (C_{3v})
 (d) 单齿 (C_s) (e) 双齿, 桥式 (C_{2v}) (f) 双齿, 桥式 (C_s)
 (g) 单齿, 桥式 (C_{2v}) (h) 单齿, 桥式 (C_s) (i) 叁齿 (C_{3v})

0.1 Å; N—O(1)和 N—O(1') 键长基本相等; O(1)—N—O(2) 和 O(1')—N—O(2) 两个键角, 一般只有 1—2° 的上下, 有些甚至相等。

含对称双齿硝酸根的配合物, 大多数具有高配位数, 例如, 有些 Ce(III), Ce(IV) 或 Th(IV) 离子的配位数高达 12。在 $Mg_3[Ce(NO_3)_6]_2 \cdot 24H_2O$ 及 $Mg[Th(NO_3)_6] \cdot 8H_2O$ 等配合物中, 中心离子周围的 12 个配位氧原子构成接近正二十面体的几何形状。在它们的晶体中, Mg(II) 均以水合离子的形式存在, 因此, 用式 $[Mg(H_2O)_6]_2$, $[Ce(NO_3)_6]_2 \cdot 6H_2O$ 及 $[Mg(H_2O)_6][Th(NO_3)_6] \cdot 2H_2O$ 表示更为确切。图 12.36 表示了 $[Ce(NO_3)_6]^{4-}$ 离子的结构。在配合物 $[Th(NO_3)_4(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ 中, Th(IV) 的配位数为 11, 其中 8 个配位氧原子来自 4 个双齿的 NO_3^- 配体, 另外 3 个配位氧原子则来自 3 个 H_2O 分子。

表 12.32 若干含对称双齿硝酸根的配合物

化 合 物	键 长 ($\text{\AA}$) ^{a)}				键角($^{\circ}$) ^{a)}		文 献
	M—O(1)	M—O(1')	N—O(1)	N—O(1')	O(1)—N—O(1') (2)	O(1')—N—O (2)	
$(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Mn}(\text{NO}_2)_2]$	2.245	2.290	1.22	1.20	122.5	123.9	[17]
$(\text{Ph}_4\text{As})[\text{Fe}(\text{NO}_2)_2]$	2.13	2.14	1.27	1.27	123	123	
$\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{Me}_3\text{PO})_2$	2.17	2.15	1.23	1.22	121.4	122.7	[18]
$\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$	2.22	2.22	1.25	1.25	121	121	
$\text{Mg}_2[\text{Ce}(\text{NO}_2)_4]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2.680	2.616	1.270	1.272	122	122	[19]
$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_2)_4]$	2.514	2.512	1.280	1.286	125.6	120.5	[20]
$[\text{Th}(\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.60	2.68	1.28	1.23			[21]
$[\text{Th}(\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.554	2.573	1.275	1.264	122.5	123.0	[22]

a) 表中仅列出其中一个 NO_2 配体的结构数据。

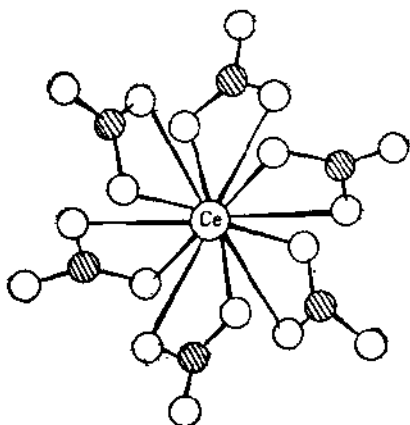


图 12.36 $\text{Mg}_3[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 中 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ 离子的结构

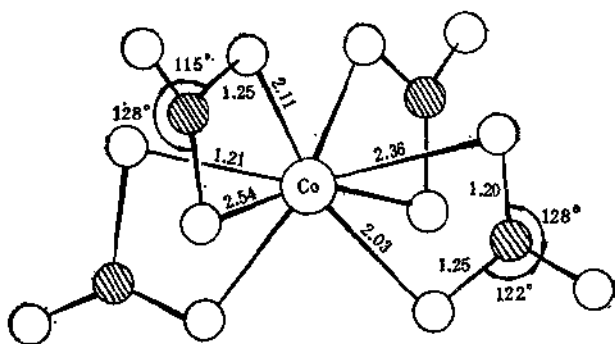


图 12.37 $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$ 中 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 离子的结构 (C_2 接近 D_{2d})

(2) 不对称的双齿硝酸根(图 12.35b)

和对称的双齿硝酸根不同,在这类配合物中,金属原子和两个配位氧原子间的距离相差较大,约为 $0.2\text{—}0.7\text{ \AA}$, $\text{O}(1)\text{—N—O}(2)$ 与 $\text{O}(1')\text{—N—O}(2)$ 两个键角的差别也较前一类大. $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$ (图 12.37) 就是其中的一例,其他的实例归纳在表 12.33 中.

造成硝酸根离子不对称的原因,至少有以下两个因素:

表 12.33 若干含不对称双齿硝酸根的配合物

化 合 物	键 长 (Å)		键 角 (°)		文 献
	M—O(1)	M—O(1')	O(1)—N—O(2)	O(1')—N—O(2)	
$(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_2]$	2.11	2.54	115	128	[23]
$\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{MeCN})_2$	1.89	2.50	122	130	
$\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4)$	2.010	2.490	119.3	124.0	[24]
$\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	1.992	2.653	119.2	122.1	[25,26]
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NO}_2)_2$	2.11	2.38	126	125	
	2.12	2.65	116	120	

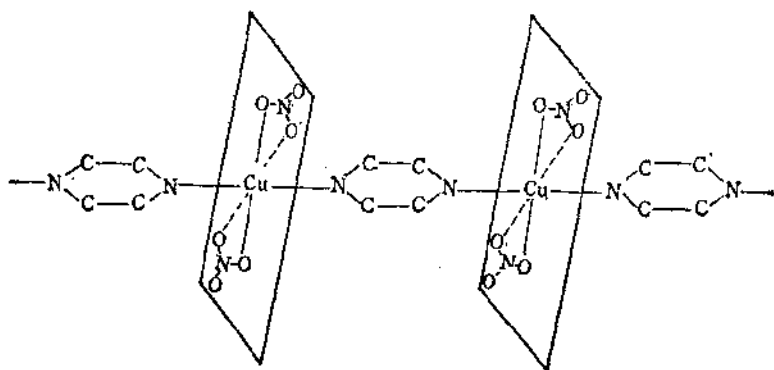


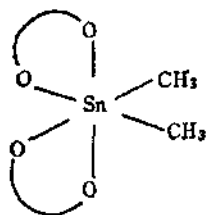
图 12.38 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4)$ 的结构

(a) 金属离子的电荷分布，对硝酸根的两个配位氧原子来说是不对称的。例如， $\text{Mn}(\text{II})$ ， $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Co}(\text{II})$ 都能和 NO_3^- 离子形成配位数为 8 的配合物，它们接近于 D_{2d} 点群的构型。但 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$ 离子以及 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 和 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 都含对称的双齿硝酸根，而 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{1-}$ 离子却含不对称的双齿硝酸根。这能从中心离子的电子构型上得到一些启示。从电子构型来看， $\text{Ti}(\text{IV})$ 为 d^0 ， $\text{Mn}(\text{II})$ 及高自旋的 $\text{Fe}(\text{III})$ 为 d^5 ， $\text{Sn}(\text{IV})$ 为 d^{10} ，它们的电荷分布都是球形对称的。但高自旋的 $\text{Co}(\text{II})$ 却为 d^7 ，它的电荷分布显然是不对称的。

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4)$ 的几何构型为畸变的八面体，同时分子聚合成链状(图 12.38)。在该配合物中， $\text{Cu}(\text{II})$ 的 6 个配位原子，除 2 个是氮原子外，其余是 4 个氧原子，它们分属两个不对称的双齿硝酸根离子。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{MeCN})_2$ 及 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的情况类似，它们均含一个桥式硝酸根及一个不对称的双齿硝酸根配体。显然，此与 $\text{Cu}(\text{II})$ 的 d^9 电子构型分不开。

(b) 在配合物中，存在着反位效应很强的其它配体，而且仅和硝酸根的两个配位氧原子中的一个处于反位。例如， $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 的几何构型基本上为八面体，但两个反位效应强的甲基互相处于顺式的位置上，因此，它只和其中的一个配位氧原子处于

反位，致使两个硝酸根配体均成为不对称的，可以简单的示意如下：



(3) 单齿硝酸根[图 12.35(c)]

属于此类的硝酸根配合物有 $\text{Re}(\text{NO}_3)(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, 顺- $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{Me}_2\text{SO})_2$, $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ 及 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 等(表 12.34)。图 12.39 表示了 $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ 离子的结构。在 $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ 离子中, $\text{Au}(\text{III})$ 的电子构型为 d^8 , 它处于平面正方形的配位环境中, 每个配位位置为一个单齿硝酸根配体所占据。顺- $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{Me}_2\text{SO})_2$ 的结构类似。

(4) 双齿桥式硝酸根[图 12.35(e)]

某些 $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 的配合物, 如 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{NO}_2)$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 等含双齿的桥式硝酸根配体。以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{NO}_2)$ 为例^[30], $\text{Cu}(\text{II})$ 离子处于略变形的四方锥配位环境中[图 12.40(a)], 锥底强的 $\text{Cu}-\text{O}$ 键长在 $1.95 \text{ \AA}$ 左右, 轴向较弱的 $\text{Cu}-\text{O}$ 键长为 $2.31 \text{ \AA}$, 此为

表 12.34 若干含

化 合 物	距 离
	M—O(1)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2.079
顺- $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{Me}_2\text{SO})_2$	2.066
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{12}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	2.36
$\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$	2.02
	1.99

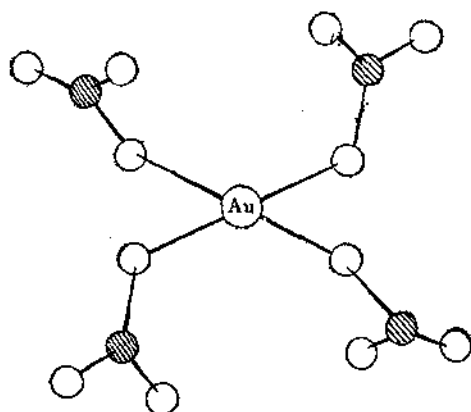


图 12.39 $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ 离子的结构

CH_3NO_2 的单齿配位氧原子,其余所有的硝酸根配体都是双齿的,其中两个配位氧原子分别和两个不同的 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子结合。它们联成波浪形的层状结构,层与层之间由范德华力相联系[图 12.40 (b)]。

(5) 单齿边桥式硝酸根[图 12.35(g)]

配合物 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{Py})_2]_2 \cdot \text{Py}$ 是含单齿边桥式硝酸根配体的一个实例(图 12.41)^[31]。它是一个具有对称中心的二聚体,除含不对称的双齿硝酸根离子以外,还含图 12.35 (g) 所示的单齿 $(\mu_2\text{-NO}_3^-)$ 离子,其中 $\text{Cu}(\text{II})$ 为 6 配位,它的两个配位氧原子

单齿硝酸根的配合物

(Å)	键角 (°)		文 献
	$\text{O}(1)-\text{N}-\text{O}(2)$	$\text{O}(1')-\text{N}-\text{O}(2)$	
3.10	118.5	123.8	[27]
			[28]
3.09	119	122	
2.85	114	129	[29]
2.87	112	131	

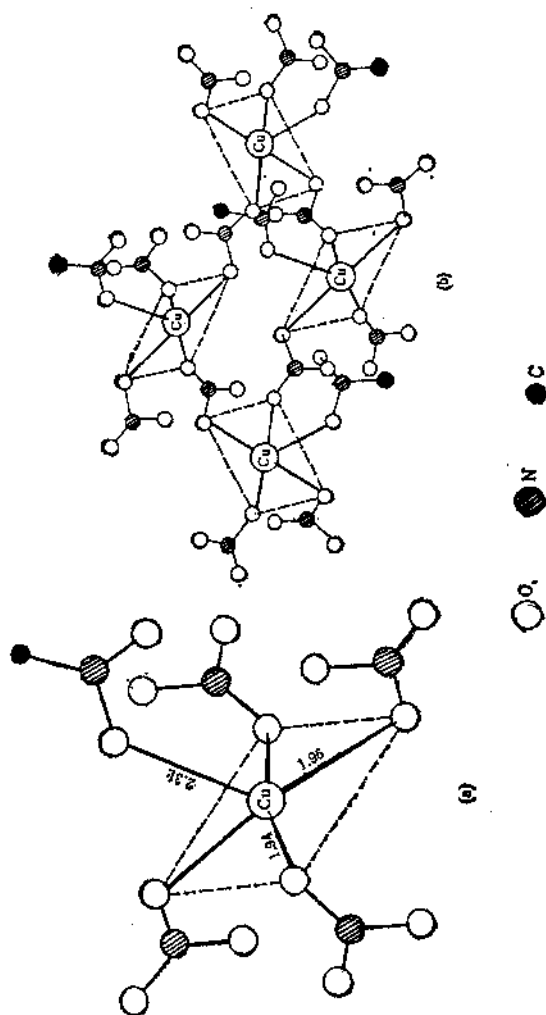


图 12.40 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{NO}_2)$ 的结构

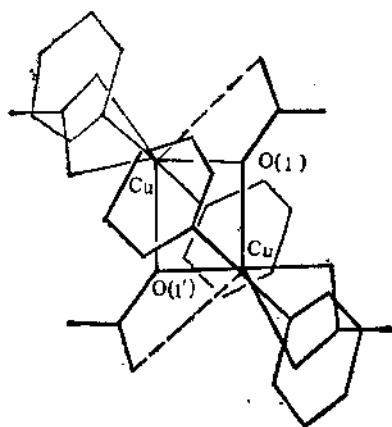


图 12.41 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{Py})_2]$ 的结构

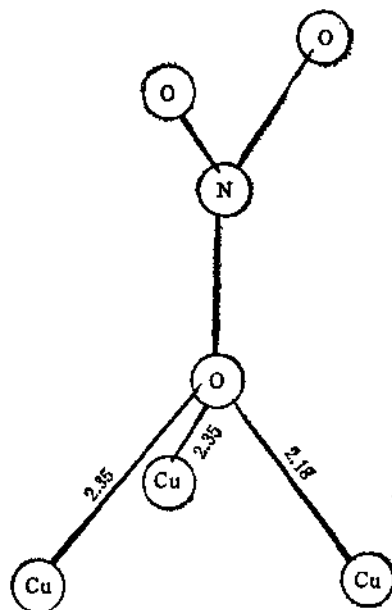


图 12.42 $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$ 分子中的 $(\mu_3-\text{NO}_3)$

来自一个不对称的双齿硝酸根离子；另外两个配位氧原子，即 O(1) 及 O(1') 分别来自两个单齿的 $(\mu_2-\text{NO}_3)$ 离子，也正是

通过 O(1) 及 O(1'), 才导致二聚体的形成; 其余的两个配位原子, 为两个吡啶配体中的氮原子。在 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{Py})_2]$ 的二聚体中, 两个铜原子及四个硝酸根基本上共面。

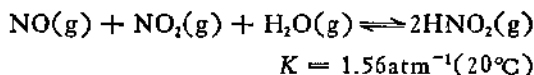
(6) 单齿面桥式硝酸根 [图 12.35(h)]

含 $(\mu_3\text{-NO}_3)$ 配体的实例有 $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$ 。图 12.42 表示了其中有关部分的结构。

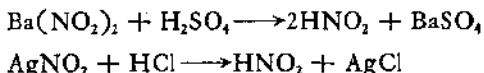
5.3 亚硝酸和亚硝酸盐

5.3.1 亚硝酸和亚硝酸盐

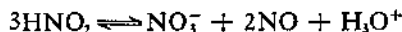
气态的亚硝酸可通过下列反应得到:



液态亚硝酸尚未得到过。亚硝酸的水溶液为弱酸 ($\text{p}K_a \approx 3.3$, 25°C), 它很容易通过酸化亚硝酸盐的溶液制得:



上述反应需在低于室温的条件下进行, 因为亚硝酸的水溶液不稳定, 它会按下式分解:



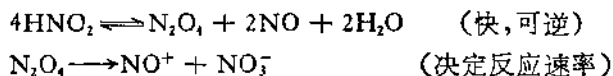
正反应的速率方程为:

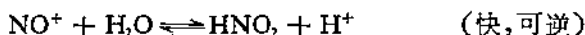
$$-\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = \frac{k_1[\text{HNO}_2]^4}{p_{\text{NO}}^2}$$

逆反应的速率方程为:

$$\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = k_2[\text{HNO}_2][\text{NO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]$$

若浓度用摩尔(mol), 压力用大气压(atm), 时间用分(min) 来表示, 则在 25°C 时, $k_1 = 46$, $k_2 = 1.6$ 。分解过程的机理如下:





当亚硝酸溶液的浓度约为 $0.05\text{--}0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在中等浓度的无机酸 ($4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中, 会脱水形成三氧化二氮:

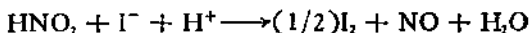


20℃时, 用不同方法测定的近似平衡常数 $[\text{N}_2\text{O}_3]/[\text{HNO}_2]^2$, 在数值上差别较大, 一般在 $7.5 \times 10^{-3}\text{--}0.2\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 在无机酸浓度较高的情况下, 则产生亚硝酸离子:

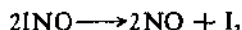
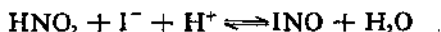


pK_a 的数值在 $-6.5\text{--}8.5$ 的范围内^[32].

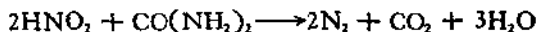
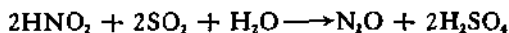
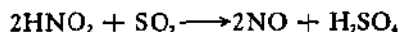
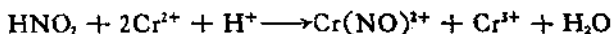
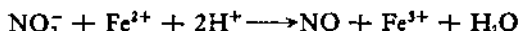
亚硝酸既有氧化性, 又有还原性, 而以前者为主. 例如, 亚硝酸可定量地氧化碘离子, 分析上用以测定亚硝酸根的含量, 总反应为:



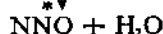
最初反应产生亚硝酸酰卤化物, 然后再产生碘:



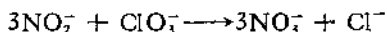
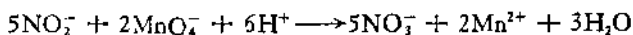
HNO_2 还能氧化 Fe^{2+} , SO_2 和尿素等, 本身被还原为 NO , N_2O 或 N_2 :



亚硝酸和羟胺在中性或酸性介质中的反应, 可用下式表示:



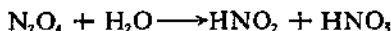
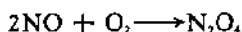
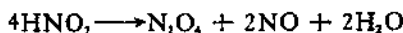
HNO_2 遇强氧化剂,如 KMnO_4 , KClO_3 和 H_2O_2 等,则显还原性,如:



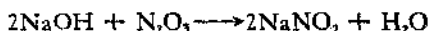
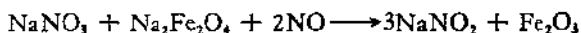
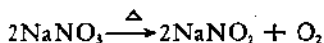
亚硝酸和过氧化氢反应,也产生硝酸根离子,但过程中形成过氧亚硝酸 HOONO 中间体,它是硝酸的同分异构体。



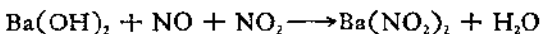
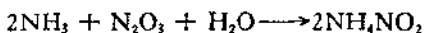
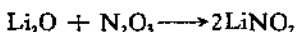
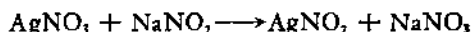
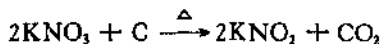
亚硝酸被空气中的氧气氧化的过程,实际上是氧化亚硝酸分解产生的一氧化氮,形成四氧化二氮,后者再和水反应:



简单的金属亚硝酸盐中,实际上只有碱金属、碱土金属、铊、铋、汞(Ⅰ)和银(Ⅰ)的亚硝酸盐是稳定的。其中亚硝酸钠可由下列方法制备,并通过重结晶提纯。

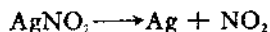


制备亚硝酸盐的其它途径还有许多,如:

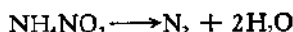


碱金属(包括铵)和碱土金属的亚硝酸盐易溶于水,而重金属的亚硝酸盐则微溶。碱金属亚硝酸盐直至熔化仍不分解,其它的则在较低的温度下便开始分解。分解产物一般为金属氧化物、一

氧化氮和二氧化氮,但银盐热分解产生银:



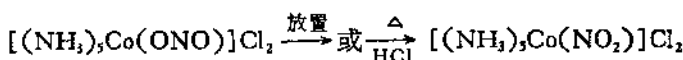
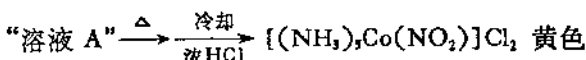
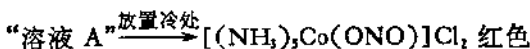
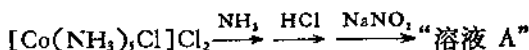
固体亚硝酸铵还可发生爆炸分解:



5.3.2 亚硝酸根的配位化合物

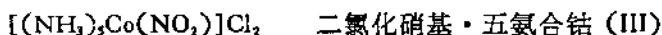
亚硝酸根 NO_2^- 的氮原子或氧原子都能和金属原子配位,形成配合物,因此,它能以不同的配位原子、不同的结合方式和金属原子形成多种结构类型的配合物。它的键合异构现象早已为人们所知。最初发现的一对键合异构体,也正是 NO_2^- 的配合物。

1894年,与 Werner 同时代的 Jørgensen 用下述方法制得了两种不同的 NO_2^- 和 Co(III) 的配合物^[33]:



Jørgensen 和 Werner 一致认为,这是一对同分异构体,是由于 NO_2^- 和 Co(III) 的键合方式不同引起的。他们根据类似化合物的颜色,判断红色的配位原子是氧,黄色的配位原子是氮。此后虽曾在同行中引起过很大的争论,但一系列的实验,包括 ^{18}O 标记同位素对同分异构化反应的研究^[34], X射线衍射法对晶体结构的测定(图 12.43)^[35,36]等,最终证明 Jørgensen 当初根据化合物颜色作出的判断是正确的,它们无疑是一对键合异构体。

为了区别上述键合异构体中的配体,其一称为亚硝酸根 (nitrito),另一称为硝基 (nitro),即:



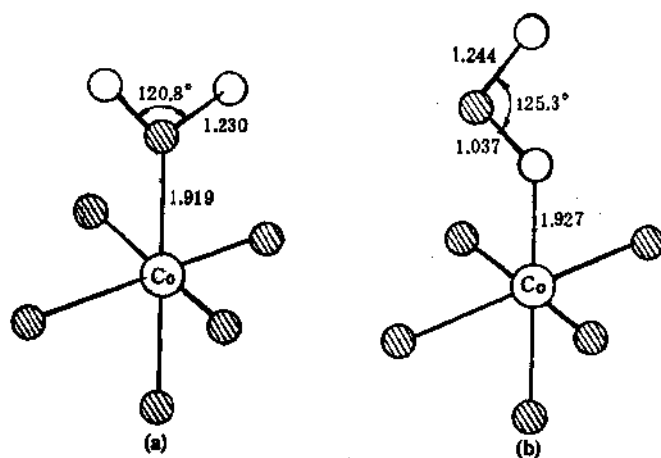


图 12.43 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ (a) 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$ (b) 的结构

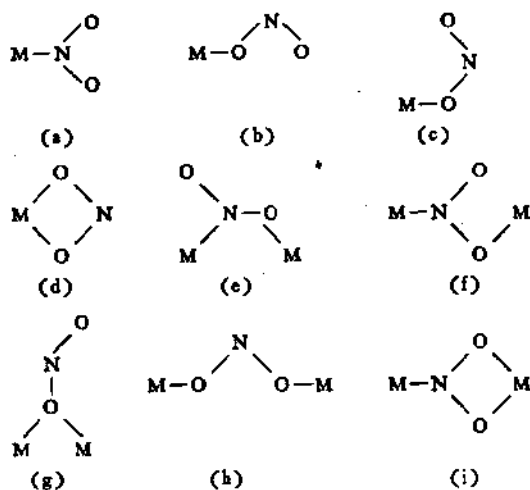


图 12.44 亚硝酸根和金属离子 (M) 几种可能的结合方式

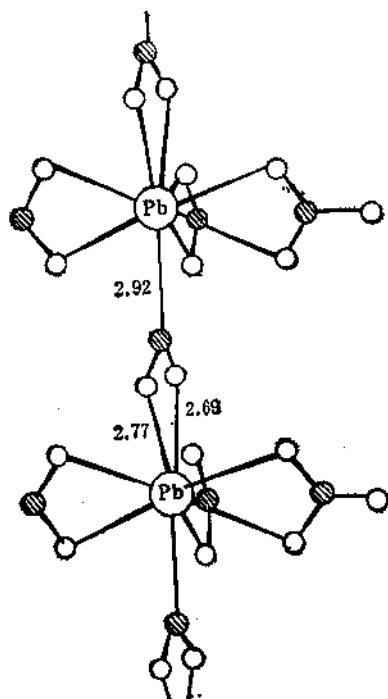


图 12.45 $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$ 离子的结构

NO_2^- 离子不仅可以上述两种结合方式和金属离子形成配合物,现在了解,它们还有许多其他的配位方式(图 12.44)。X射线结构分析已经证实过渡金属-亚硝酸根配合物中,存在着图 12.44 中 (a)~(g) 的结构^[37],虽然 (i) 的结合方式尚未在过渡金属配合物中发现过,但它却存在于 $\text{K}_2\text{Cd}[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]$, $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2(\text{en})$ 及 $\text{K}_2\text{Pb}(\text{NO}_2)_6(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (图 12.45) 等非过渡金属配合物的结构中^[38],只有 (h) 的结合方式尚未最后确定。本节拟就几种常见的配位方式作进一步的介绍。

(1) 硝基[图 12.44(a)]

如前所述,金属-硝基表示 NO_2^- 为单齿配体,配位原子为氮。许多除 NO_2^- 离子外,还含氨或胺配体的 Co(III) , Ni(II) , Ru(III) ,

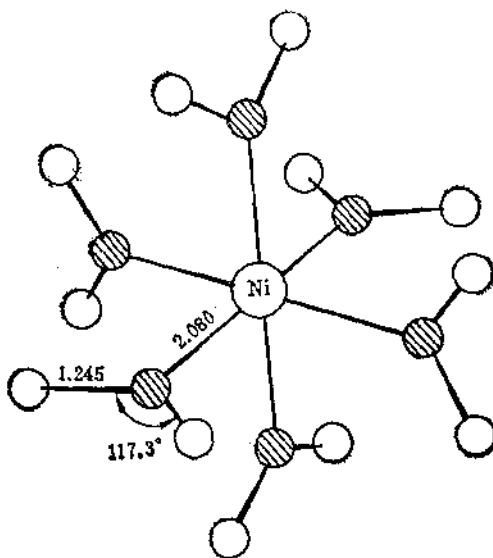


图 12.46 $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ 离子的结构

$\text{Rh}(\text{III})$, $\text{Pd}(\text{II})$ 和 $\text{Pt}(\text{II})$ 的配合物, 以及 $\text{M}(\text{NO}_2)_6^{n-}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{3+} , Rh^{3+} , La^{3+} , Pt^{4+}), $\text{M}'(\text{NO}_2)_4^{2-}$ ($\text{M}' = \text{Pd}^{2+}$, Pt^{2+}) 等都以这种方式配位。图 12.46 表示了 $\text{K}_2\text{Ba} \cdot [\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ 中 $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ 离子的结构。表 12.35 列出了某些含硝基配合物的结构数据。

(2) 亚硝酸根[图 12.44(b)]

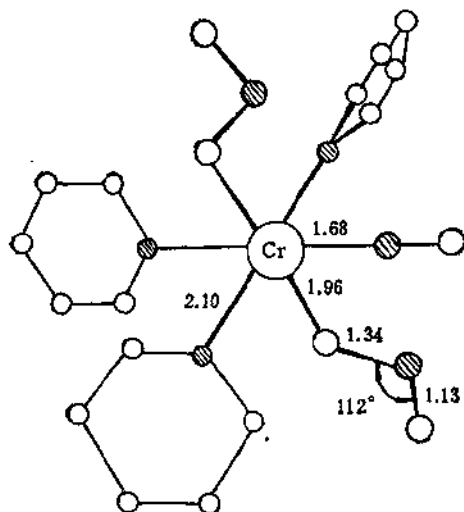
金属-亚硝酸根表示 NO_2^- 为单齿配体, 配位原子为氧, 另一氧原子处于金属原子的反位上。

在过去很长的一段时间里, 只知道某些热力学不稳定的 $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Rh}(\text{III})$, $\text{Pt}(\text{II})$ 的亚硝酸根配合物属于这一类型, 但最近制得了一系列稳定的 $\text{M}-\text{ONO}$ 配合物, 其中 $\text{M} = \text{Cr}(\text{III})$, $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 等。图 12.47 表示了 $\text{Cr}(\text{ONO})_2(\text{NO})(\text{Py})_2$ 分子的结构。表 12.36 列出了某些亚硝酸根配合物的结构数据。

(3) 单齿亚硝酸根[图 12.44(c)]

表 12.35 若干含硝基配合物的结构数据

化合物	键长(Å)		键角(°)	文献
	M—N	N—O	O—N—O'	
$K_2Ba[Ni(NO_2)_6]$	2.080	1.245	117.3	[39]
反- $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]Ac$	1.932	1.240	120.9	[40]
反- $[Co(NO_2)(en)_2(NCS)](SCN)$	1.914	1.210, 1.189		[41]
反- $[Co(NO_2)(en)_2(NCS)](ClO_4)$	1.881	1.22	121.5	[42]
$[Co(NO_2)_4(en)_2]^+$	1.93	1.20, 1.26	121	[43]
$Ni(NO_2)_4(NH_3)_2$	2.150	1.240, 1.255	117.0	
$Na_2[Ru(NO_2)_4(NO)(OH)] \cdot 2H_2O$	2.078	1.212, 1.213	120.1	[44]
$K_2Pb[Cu(NO_2)_4]$	2.111	1.260	117.9	[45]

图 12.47 $Cr(ONO)_4(NO)(Py)_4$ 分子的结构

(3) 和 (2) 的区别在于: 前者未和金属原子键合的氧原子和金属原子处于顺式, 而后者处于反式的位置, 即前者未键合氧原子和金属原子之间的距离较后者近。(3) 也可以看作是高度不对称的双齿硝酸根配体, 其中两个 $M—O$ 间的距离差别较大。图

表 12.36 若干含亚硝酸根配合物的结构数据

化 合 物	键长(Å)		键角(°)		文 献
	M—O	N—O	M—O—N	O—N—O	
$[\text{Cr}(\text{ONO})_2(\text{NOXPy})_2] \cdot \text{Py}$	1.96	1.34, 1.13	115.0	112	[46]
$[\text{Co}(\text{ONO})_2(\text{en})_2(\text{NCS})]\text{I}$	1.915	1.30, 1.24	115.1	112.8	[42]
$[\text{Co}(\text{ONO})_2(\text{en})_2(\text{NCS})](\text{ClO}_4)$	1.875	1.30, 1.25	115.0	112.8	[42]
$[\text{Ni}(\text{ONO})_2(\text{Py})_2] \cdot 2\text{Py}$	2.048	1.05, 1.26	149	123	[47]
$\text{Ni}(\text{ONO})_2(\text{N}_3\text{N'-dimen})_2$	2.113	1.288, 1.215	119.3	115.1	[48]
$\text{Zn}(\text{ONO})_2(\text{N}_3\text{N'-dimen})_2$	2.221	1.302, 1.191	118.0	114.6	[49]

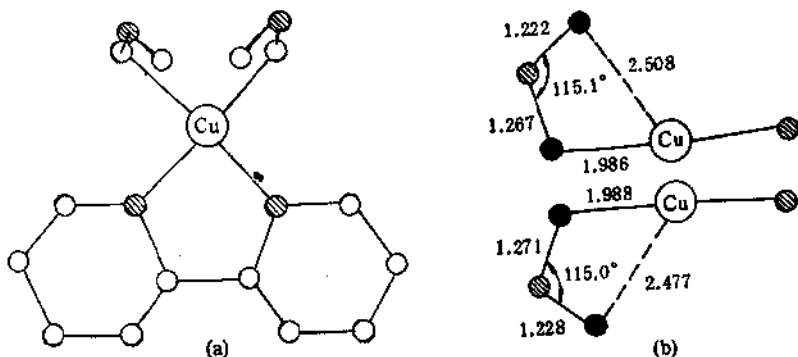


图 12.48 $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{N})_2(\text{bipy})]$ 的结构
(a) 全貌 (b) $\text{Cu}-\text{O}_2\text{N}$ 部分

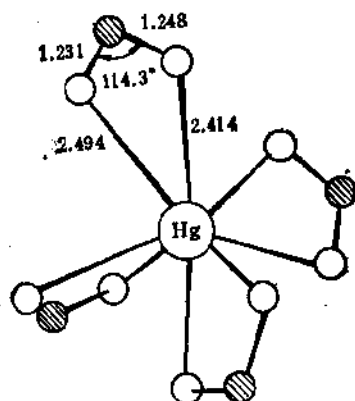


图 12.49 $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{N})_4]^{2-}$ 离子的结构

12.48 表示了上述结构特点, 在配合物 $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{N})_2(\text{bipy})]$ 中, 两个 $\text{Cu}-\text{O}$ 间的距离约相差 $0.5 \text{ \AA}$ ^[50]。属于同类型的配合物还有 $\text{Cs}_2[\text{Zn}(\text{O}_2\text{N})_4]$ 等, 其中两个 $\text{Zn}-\text{O}$ 距离分别为 2.085 及 $2.536 \text{ \AA}$, 相差 $0.45 \text{ \AA}$ 。

(4) 双齿亚硝酸根[图 12.44(d)]

双齿亚硝酸根又称螯合型, 螯合型配体有对称和不对称之分,

表 12.37 若干双齿亚硝酸根配合物的结构数据

化 合 物	键长(Å)		键角(°)		文 献
	M—O	N—O	O—M—O'	O—N—O'	
$[\text{Ni}(\text{O}_2\text{N})(\text{bipy})_2](\text{NO}_3)$	2.132, 2.110	1.241, 1.262	59.2	113.6	[51]
$[\text{Ni}(\text{O}_2\text{N})(4\text{-mepv})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	2.106, 2.106	1.25, 1.25	59.4	113.2	[52]
$[\text{Ni}(\text{O}_2\text{N})(3\text{-mepv})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	2.144, 2.090	1.260, 1.261	59.2	112.0	[52]
$[\text{Cu}(\text{O}_2\text{N})(\text{bipy})_2](\text{NO}_3)$	2.238, 2.329	1.234, 1.207	52.5	111.9	[53]
$[\text{Zn}(\text{O}_2\text{N})(\text{en})_2](\text{NO}_2)$	2.240, 2.240	1.234, 1.234	55.2	114.4	[49]
$[\text{Zn}(\text{O}_2\text{N})(\text{en})_2](\text{ClO}_4)$	2.251, 2.274	1.248, 1.258	54.6	111.7	[54]
$\text{Cd}(\text{O}_2\text{N})_2(\text{en})$	2.31, 2.37	1.25, 1.28	51.3	106.5	[55]
$\text{K}_2[\text{Cd}(\text{O}_2\text{N})_4]$	2.406, 2.406	1.26, 1.26	50.4	109.1	
$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{O}_2\text{N})_2](\text{NO}_3)$	2.509, 2.390	1.23, 1.22	49.8	115.1	[56]
	2.494, 2.414	1.231, 1.248		114.3	
	2.566, 2.394	1.232, 1.250		114.8	

表 12.38 若干含 $\mu-(\text{N},\text{O})$ 桥式亚硝酸根配合物的结构数据

化 合 物	键长(Å)			键角(°)	文 献
	M—O	M—N	N—O		
$[\text{Co}_2(\text{NO})_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.923	1.905	1.290, 1.212	114.7	[57]
	1.917	1.901	1.306, 1.203	117.4	
$[\text{Co}_2(\text{NO})_2(\text{NH}_3)(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.896	1.915	1.307, 1.227	113.7	[58]
	2.070	2.078	1.259, 1.230	115.6	
$[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(3\text{-mepyr})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	2.080	2.135	1.279, 1.227	114.8	[32]
$[\text{Ni}_2(\text{NO})_2(\text{OH})(\text{en})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.088	2.138	1.258, 1.224	115.2	[60]
	2.082	2.102	1.285, 1.220	116.3	
	2.138	2.158	1.343, 1.175	113.3	

表 12.39 若干含 $\mu-\text{O}$ 桥式亚硝酸根配合物的结构数据

化 合 物	键长(Å)			键角(°)	文 献
	M—O	M—N	N—O		
$[\text{Co}_2(\text{NO})_2(\text{NO})_2(\text{N}_3\text{O}_2)_2]$	2.009, 1.976	1.354, 1.199		112.9	[63]
	2.079, 2.097	1.305, 1.197		114.4	
	2.037, 2.037	1.24, 1.17		123.6	
$[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(3\text{-mepyr})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$					[52]
$[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(4\text{-mepyr})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$					[52]

前者两个M—O键长相等或基本相等，后者稍有差别。在这类配合物中，O—M—O'键角较小，约在50—60°之间。图12.49表示了 $K_3[Hg(O_2N)_4](NO_3)$ 中 $[Hg(O_2N)_4]^{2-}$ 离子的结构。表12.37汇集了某些双齿亚硝酸根配合物的结构数据。

(5) μ -(N,O) 桥式亚硝酸根[图12.44(e)]

μ -(N,O) 桥式亚硝酸根通常存在于二聚、三聚或五聚配合物中。 $[Co_2(NO_2)_2(OH)(NH_3)_6]^{3+}$ (图12.50)^[57], $[Co_2(NO_2)_2 \cdot (NH_2)(NH_3)_6]^{4+}$ ^[59], $K_2[Pt_3(NO_2)_6O] \cdot 3H_2O$ ^[59] 及 $[Ni_3(NO_2)_4(OH)_2(en)_4]^{6+}$ ^[60] 等配合物就是几例。表12.38列出了某些此类配合物的结构数据。

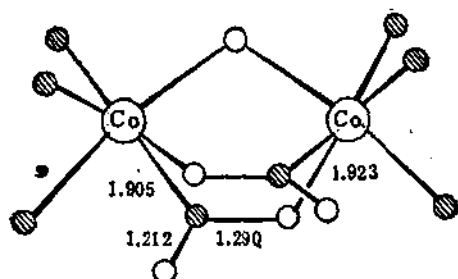


图12.50 $[(NH_3)_4Co(\mu-NO_2)_2(OH)Co(NH_3)_2]^{3+}$ 离子的结构

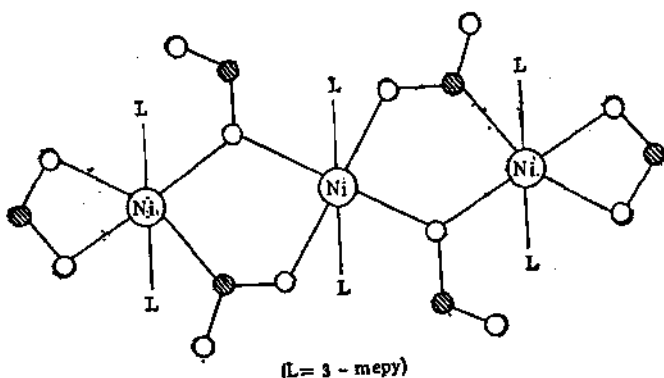
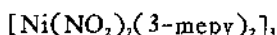


图12.51 $[Ni(NO_2)_4(3-mepy)_2]_3$ 三聚体的结构

图 12.44 (f) 所示的另一种 μ -(N, O) 型桥式亚硝酸根很少见。迄今为止,仅发现了 $\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NO})_2^{[61]}$ 及 $[\text{Ni}(\text{NO}_2)(\text{en})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$ 或 BF_4^-)^[54,62] 等少数几个配合物。

(6) μ -O 桥式亚硝酸根[图 12.44(g)]

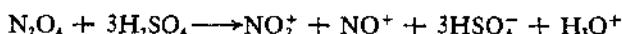
某些含 μ -O 型桥式亚硝酸根的配合物列于表 12.39 中。实际上在这些聚合体中,往往存在着一种以上的配位方式:



就是一例(图 12.51)。在它的结构中,除含 μ -O 及 μ -(N, O) 型桥式亚硝酸根以外,在端梢的位置上还有螯合型的双齿亚硝酸根配体。

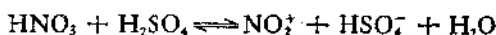
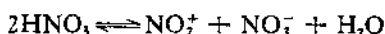
5.4 硝鎓离子和硝鎓盐

硝鎓离子 NO_2^+ 不仅存在于液态 HNO_3 的自电离中,也存在于 N_2O_4 , N_2O_5 的 H_2SO_4 , HNO_3 或 HClO_4 溶液中:

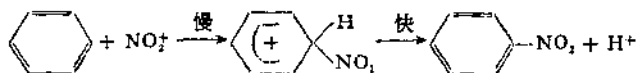


波谱的研究证实了上述溶液中 NO_2^+ 离子的存在,例如,它在 Raman 光谱中的峰值在 1400cm^{-1} 左右。

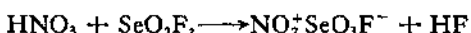
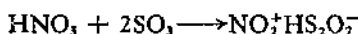
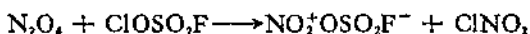
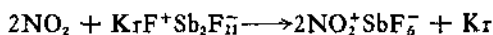
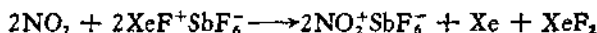
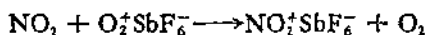
在深入研究芳香化合物硝化反应动力学的过程中,发现真正起作用的是由以下形式离解产生的硝鎓离子:



因此,硝化过程可用下式表示:



硝鎓盐除了可用 N_2O_5 来制备(见 4.5 节)以外,还有许多其他的制备方法,如:



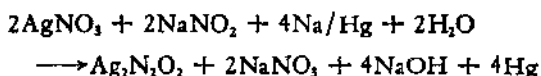
硝酸盐的化学性质很活泼，它们遇潮气迅速水解。 $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ 和有机物猛烈反应，但它却能在硝基苯溶液中实现硝化反应。

5.5 连二亚硝酸

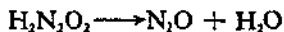
连二亚硝酸 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 可通过它的银盐和无水氯化氢，在乙醚介质中反应得到。过滤除去反应产生的氯化银，待滤液中的乙醚挥发后，便可得到 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 的白色片状结晶。



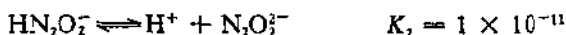
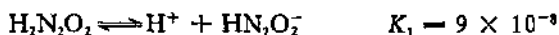
连二亚硝酸银则可通过钠-汞齐还原硝酸银来制备。



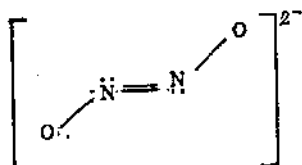
干燥的 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 晶体极易爆炸，水溶液则较稳定，但仍按下式逐渐分解：



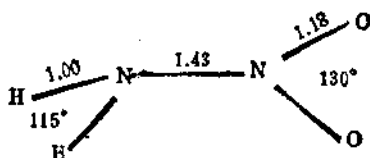
它的水溶液是二元弱酸。



关于连二亚硝酸及其酸根阴离子的结构，由于缺乏必要的结构参数，还不完全清楚。但从紫外吸收光谱、振动光谱及核磁共振谱等实验结果来看，连二亚硝酸根离子含有 $\text{N}=\text{N}$ 双键，且为反式构型：

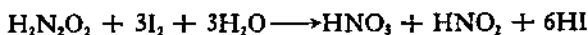


相应的连二亚硝酸也具有上述对称的结构。它的同分异构体硝酸铵 NH_4NO_3 则具有完全不同的结构：

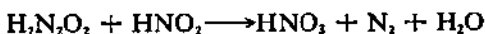


它也是一个弱酸，25℃ 时， $K = 2.6 \times 10^{-7}$ 。

连二亚硝酸在不同的酸、碱介质中，表现出还原性或氧化性，但以前者为主。例如，它被碘氧化：



此反应可用以分析连二亚硝酸。 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 的稀溶液能将 HNO_2 氧化为 HNO_3 ，本身则被还原为 N_2 ，浓度较高时还形成 N_2O 。



参 考 文 献

- [1] A. P. Cox, A. H. Brittain and D. J. Finnigan, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2179 (1971).
- [2] A. P. Cox and J. M. Riveros, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3106 (1965).
- [3] A. J. Vosper, in *Internat. Rev. Sci., Inorg. Chem.*, Series Two, Vol. 2, p. 124, Butterworths, London, 1975.
- [4] M. W. Siegel, R. J. Celotta, J. L. Hall, J. Levine and R. A. Bennett, *Phys. Rev.*, **A 5**, 607 (1972).
- [5] G. L. Paul and A. W. Pryor, *Acta Cryst.*, **B 28**, 2700 (1972).
- [6] R. G. Delaplane, I. Taesler and I. Olovsson, *Acta Cryst.*, **B 31**, 1486 (1975).
- [7] I. Taesler, R. G. Delaplane and I. Olovsson, *Acta Cryst.*, **B 31**, 1489 (1975).
- [8] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd, Ed., Vol. 15, p. 853, Wiley, 1981.
- [9] S. A. Stern, J. T. Mullhaupt and W. B. Kay, *Chem. Rev.*, **60**, 185 (1960).
- [10] C. C. Addison, *Chem. Rev.*, **80**, 21 (1980).

- [11] C. C. Addison and N. Logan, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **6**, 72 (1964).
- [12] G. Gibson, C. D. Beintema and J. J. Katz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 110 (1960).
- [13] I. R. Epstein, K. Kustin and L. J. Warshaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3751 (1980).
- [14] H. Ogino, K. Tsukahara and N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 308 (1974).
- [15] C. C. Addison, N. Logan, S. C. Wallwork and C. D. Garner, *Quart. Rev.*, **25**, 289 (1971).
- [16] C. C. Addison (Senior Reporter), *Inorganic Chemistry of the Main Group Elements (A Specialist Periodical Report)*, Vol. 5, p. 173, The Chemical Society, London, 1978.
- [17] J. Drummond and J. S. Wood, *J. Chem. Soc. A*, 226 (1970).
- [18] F. A. Cotton and R. H. Soderberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2402 (1963).
- [19] A. Zalkin, J. D. Forrester and D. H. Templeton, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2881 (1963).
- [20] T. A. Brincke and J. Delgaudio, *Inorg. Chem.*, **7**, 715 (1968).
- [21] G. Johnsson, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 389 (1968).
- [22] J. C. Taylor, M. H. Mueller and R. L. Hitterman, *Acta Cryst.*, **20**, 842 (1966).
- [23] J. G. Bergman, Jr. and F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **5**, 1208 (1966).
- [24] A. Santoro, A. D. Mighell and C. W. Reimann, *Acta Cryst.*, **B 26**, 979 (1970).
- [25] J. Garaj, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 1710 (1968).
- [26] B. Morosin, *Acta Cryst.*, **B 26**, 1203 (1970).
- [27] F. P. Gallazer, D. Weigel and M. Prettre, *Acta Cryst.*, **22**, 699 (1967).
- [28] D. A. Langa, C. R. Hare and R. G. Little, *Chem. Commun.*, 1089 (1967).
- [29] C. D. Garner and S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc. A*, 3092 (1970).
- [30] B. Duffin and S. C. Wallwork, *Acta Cryst.*, **20**, 210 (1966).
- [31] A. F. Cameron, K. P. Forrest, R. H. Nuttall and D. W. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 210 (1970).
- [32] G. Stedman, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **22**, 114 (1979).
- [33] S. M. Jørgensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **5**, 168 (1894).
- [34] R. K. Murmann and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4886 (1956).
- [35] O. Börtin, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2890 (1968).
- [36] I. Grenthe and E. Nordin, *Inorg. Chem.*, **18**, 1869 (1979).
- [37] M. A. Hitchman and G. L. Rowbottom, *Coord. Chem. Rev.*, **42**, 55 (1982).
- [38] M. Nardelli and G. Pelizzi, *Inorg. Chim. Acta*, **38**, 15 (1980).
- [39] S. Takagi, M. D. Joesten and P. Galen-Lenherst, *Acta Cryst.*, **B 31**, 1970 (1975).
- [40] P. C. Cagnon, J. R. Mazon and A. L. Beauchamp, *Acta Cryst.*, **B 34**, 1128 (1978).
- [41] O. Börtin, *Acta Chem. Scand.*, **A 30**, 503 (1976).
- [42] I. Grenthe and E. Nordin, *Inorg. Chem.*, **18**, 1109 (1979).

- [43] K. Matsumoto and H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1755 (1972).
- [44] S. H. Smonsén and M. H. Mueller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 309 (1965).
- [45] D. L. Cullen and E. C. Lingafelter, *Inorg. Chem.*, **10**, 1264 (1971).
- [46] C. M. Lukehart and J. M. Troup, *Inorg. Chim. Acta*, **22**, 81 (1977).
- [47] A. J. Finney, M. A. Hitchman, C. L. Raston, G. L. Rowbottom, B. W. Skelton and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **34**, 2095 (1981).
- [48] A. J. Finney, M. A. Hitchman, C. L. Raston, G. L. Rowbottom and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **34**, 2047 (1981).
- [49] A. J. Finney, M. A. Hitchman, C. L. Raston, G. L. Rowbottom and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **34**, 2061 (1981).
- [50] F. S. Stephens, *J. Chem. Soc., A*, 2081 (1969).
- [51] A. J. Finney, M. A. Hitchman, D. L. Kepert, C. L. Raston, G. L. Rowbottom and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **34**, 2177 (1981).
- [52] A. J. Finney, M. A. Hitchman, C. L. Raston, G. L. Rowbottom and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **34**, 2125 (1981).
- [53] I. M. Procter and F. S. Stephens, *J. Chem. Soc., A*, 1248 (1969).
- [54] A. J. Finney, M. A. Hitchman, C. L. Raston, G. L. Rowbottom and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **34**, 2159 (1981).
- [55] P. Phavanantha, Ph.D. Thesis, University of London, 1970.
- [56] L. F. Power, J. A. King and F. H. Moore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 93 (1976).
- [57] V. U. Thewalt, *Acta Cryst.*, **B 26**, 81 (1970).
- [58] V. U. Thewalt and R. E. Marsh, *Inorg. Chem.*, **9**, 1604 (1970).
- [59] A. E. Underhill and D. M. Watkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 5 (1977).
- [60] A. J. Finney, M. A. Hitchman, C. L. Raston, G. L. Rowbottom and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **34**, 2139 (1981).
- [61] C. E. Stouse and B. I. Swanson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 55. (1971).
- [62] M. G. B. Drew, D. M. L. Goodgame, M. A. Hitchman and D. Rogers, *Chem. Commun.*, 477 (1965).
- [63] R. Bau, I. H. Sabherwal and A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4926 (1971).

12.6 含氮—氮键的化合物

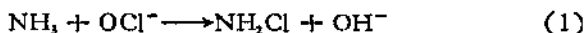
6.1 联 氨

6.1.1 联氨的生产和用途

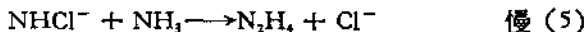
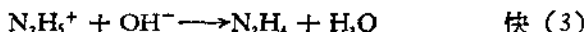
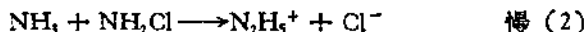
联氨 (N_2H_4) 又名肼。工业上生产联氨的主要方法仍是 1907 年的 Raschig 合成法。此法基于在碱性溶液中,用次氯酸盐部分氧化氨。总反应为:



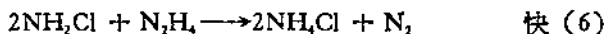
上述反应的机理很复杂,它依赖于—氯胺的开始形成:



这一步进行得很快,而且很完全。从—氯胺到联氨,或者先通过氨的亲核进攻(2),继而中和(3);或者先通过形成—氯胺离子(4),然后再通过氨的亲核进攻(5)^[1]:

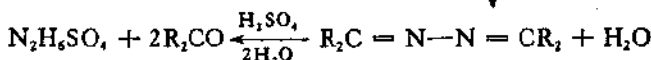
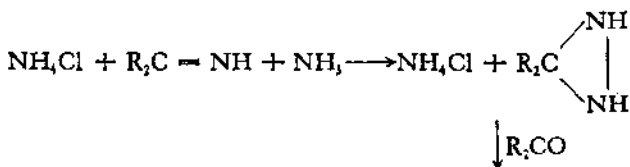
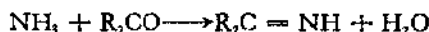
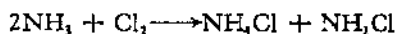


—氯胺又能进一步和产生的联氨发生反应:

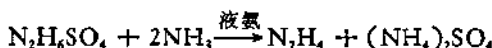
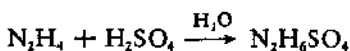


显然,反应(6)并不是人们所期望的,特别是它的反应速率比反应(2),(3)或反应(4),(5)都快。现已了解,反应(6)能为痕量的金属离子,特别是 Cu(II) 离子所催化,即使它的含量仅为 ppm 数量级。Raschig 发现加入粘结剂或明胶可抑制反应(6),并有利于联氨的形成。在最佳的反应条件下,水合肼 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的产率可达 60—70%。

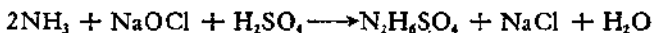
改进的 Raschig 法包括氨和氯在酮溶剂中反应,最后产生硫酸胍:



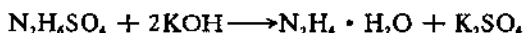
为得到无水胍,可在胍的浓溶液中,加入固体苛性钠(或钾)脱水,继而蒸馏;也可在它的稀溶液中,加入稀硫酸,首先得到硫酸胍沉淀;经过滤、干燥后和液氨反应,使硫酸铵沉淀析出,蒸发去除氨以后,便留下无水胍。



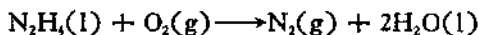
实验室制备少量硫酸胍也可采用 Raschig 法,并加石灰水或乙二胺四乙酸钠,以螯合痕量的重金属离子,避免后者催化分解产物。



硫酸胍仅微溶于冷的稀酸,必要时可通过过滤,并从热的水溶液中重结晶。少量水合胍则可通过蒸馏硫酸胍的碱性溶液,收集 117—119℃ 的馏分得到:



联氨很稳定。它在空气中燃烧,放出大量的热,并转变成氮气:



$$\Delta H = -621.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

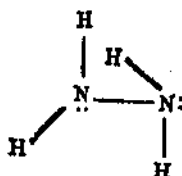
因此,联氨及其衍生物主要用作导弹及火箭的燃料。联氨若和适当的氧化剂,如液氧、过氧化氢、硝酸或氟结合使用,能产生很高的

排气速率及推动力。同时,由于它本身的稳定性,易于贮存,适合于瞬间的应用。缺点是它的凝固点(2℃)偏高,在高空会固化,因而常使用它的衍生物,如二甲基胍等,或和联氨混合使用。

联氨是一个颇为吸引人的还原剂,因为它本身的氧化产物在多数情况下是氮气。联氨能将很多金属盐还原为金属,包括银在内,这是传统生产镜子的方法。联氨及其盐还是有机合成及分析化学中常用的还原剂。

6.1.2 联氨的结构和性质

气相联氨的电子衍射结构数据为: N—N 距离 1.449 Å, N—H 距离 1.022 Å, N—N—H 键角 112.0°, 表明氮原子以 sp^3 杂化轨道成键^[1]。25℃ 时, N_2H_4 分子呈扭曲状:



IR 和 Raman 光谱的研究表明, N_2H_4 分子具有 C_2 点群的对称性^[2]。

无水联氨在室温下为无色发烟液体,介电常数高。联氨重要的物理常数列于表 12.40 中。

联氨为二元碱,碱性比氨弱:



$$K_1 = 8.5 \times 10^{-7} (25^\circ C)$$



$$K_2 = 8.9 \times 10^{-16} (25^\circ C)$$

因而它能形成两个系列的盐。 $N_2H_5^+$ 的盐在水中稳定, $N_2H_6^{2+}$ 的盐则强烈地水解。

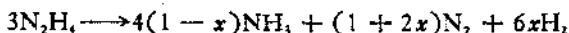
联氨主要的化学反应有:

(1) 分解反应

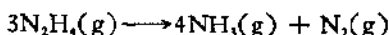
表 12.40 联氨的物理性质

物理性质	温度(K)	数 值
熔点	275.15	2.0℃
沸点	386.65	113.5℃
临界温度	653.15	380℃
临界压力		14.7MPa
密度(固体)	258	1.146g·cm ⁻³
密度(液体)	298	1.00g·cm ⁻³
蒸气压(固体)	273	347Pa
蒸气压(液体)	298	1.92kPa
介电常数	298	51.7
偶极矩	291—298	1.83—1.85D

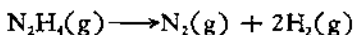
在联氨的分解产物中,稳定的只有氨、氮气和氢气。分解反应的通式可表示为:



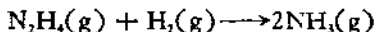
在不同的条件下,分解产物不同,可由式中不同的 x 值表示出来。单个的分解反应则可表示为:



$$\Delta H = -156.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



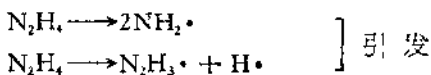
$$\Delta H = -95.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

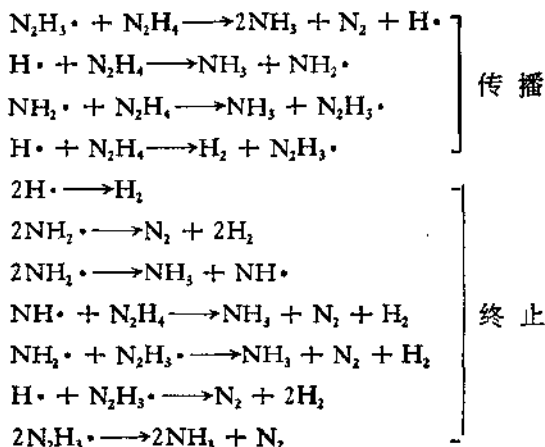


$$\Delta H = -187.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例如,气态 N_2H_4 在 250—310℃,在硅上进行热分解,产物相当于 $x = 0$; 在铂上分解,则 $x = 0.25$ 。

实验证明,在气态联氨的分解反应中,包括亚胺、酰胺、氨及联氨自由基等一系列中间产物。历程可分为引发、传播及终止三个阶段:

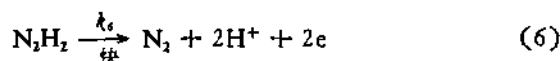
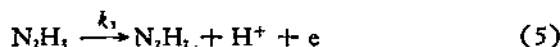
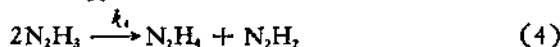
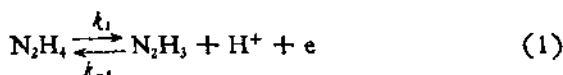




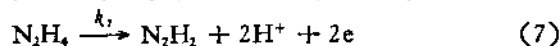
(2) 氧化反应

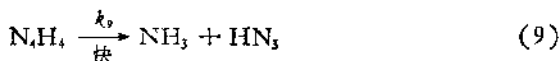
联氨和空气的混合物能在高于 130℃ 的情况下，在金属燃烧器中点燃。若有铂催化剂存在，甚至在 30℃ 就能点燃。

联氨既有还原性又有氧化性，但以还原性为主。它在水溶液中的氧化还原反应极其复杂，过程中产生一系列的中间产物，如 N_2H_2 ， N_2H_3 ， N_4H_6 等。50 年代通过对 N_2H_4 和 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 在酸性溶液中反应动力学的研究，推广提出了联氨氧化的一般历程^[4]。单电子氧化反应的历程可表示如下：

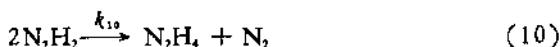


最终产物为氮气。两电子氧化反应的历程则假设如下：

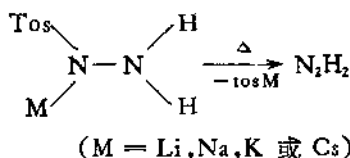




最终产物为 NH_3 及 HN_3 。 N_2H_2 也发生如下的反应,以代替(6)和(8):



上述一系列中间产物,又为以后的实验进一步证实。例如,二亚胺(N_2H_2)和氨的混合物可通过气态联氨的微波放电得到^[7]。纯的二亚胺可通过碱金属的甲苯磺酰肼(tosylhydrazide)热解得到^[6]:



据报道,不同的金属以及碱金属甲苯磺酰肼经不同的预处理,可以得到三种不同结构的二亚胺,即顺- N_2H_2 、反- N_2H_2 及异- N_2H_2 (图12.52)。Li, Na, K 以及经老化处理的 Cs 的甲苯磺酰肼热分解可得顺式及反式的 N_2H_2 , 高于 -180°C 时,主要歧化分解为 N_2 和 N_2H_4 。新鲜制备得到的 Cs 的甲苯磺酰肼热分解,则得到异- N_2H_2 , 它很容易进行同分异构化,并在高于 -240°C 分解成 N_2 , N_2H_4 和 NH_3 。

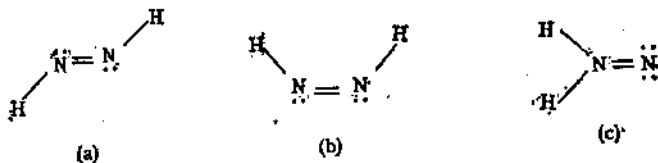
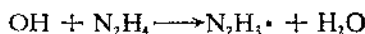


图 12.52 二亚胺三种可能的异构体

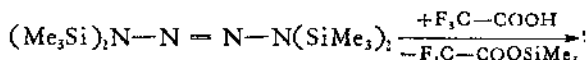
(a) 反- N_2H_2 (b) 顺- N_2H_2 (c) 异- N_2H_2

$\text{N}_2\text{H}_3\cdot$ 是在水溶液中,用脉冲辐射研究氢氧基(OH)氧化联氨的反应中观测到的^[7]。 $\text{N}_2\text{H}_3\cdot$ 衰变形成四氮烷 N_4H_6 , 该短寿命

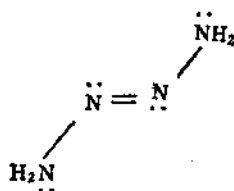
的反磁性中间体,是一个“饱和”的分子($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{NH}-\text{NH}_2$).



纯的四氮烯 N_4H_6 也已经得到^[9]:



反应在 -78°C 于二氯甲烷溶剂中进行。由于 N_4H_6 仅微溶于二氯甲烷,因而以无色固体的形式析出,进一步可通过升华提纯。 N_4H_6 具有反式的结构:



除 N_2H_4 和 Fe(III) 的反应外,一系列动力学的研究表明, N_2H_4 和 Cr(VI) , Mo(VI) 和 Ce(IV) 等在水溶液中的氧化还原反应,也都具有复杂的历程^[9]。

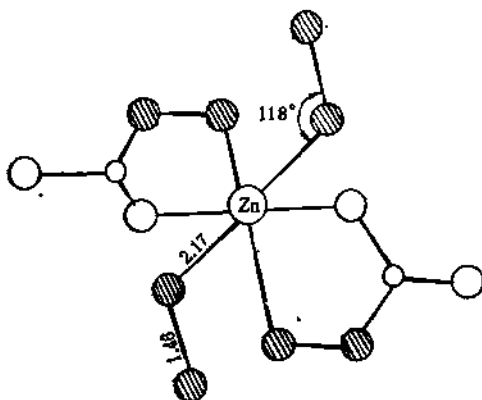
6.1.3 联氨的配位化合物

联氨不仅可以作为一个还原剂,和过渡金属化合物发生氧化还原反应,而且它又是一个 Lewis 碱,可以作为配体,和过渡金属离子形成配合物。联氨既可作为单齿又可作为双齿配体^[4]。表 12.41 列出了若干含单齿联氨配体的配合物。图 12.53 表示了 $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2]$ 的结构,其中 N_2H_4 配体中的 $\text{N}-\text{N}$ 键长 ($1.46 \text{ \AA}$) 和 N_2H_4 分子中的基本相同。 Mn , Co , Ni 的类似配合物和 Zn 属同晶形。

表 12.42 列出了若干含双齿桥式联氨配体的配合物。图 12.54 表示了 $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]_n$ 的结构。它具有无限长链的结构,其中含顺式双齿桥联 N_2H_4 分子^[10,11]。其他 $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{X}_2]_n$ 的结构类

表 12.41 若干含单齿联氨配体的配合物

化 合 物	制 备
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2]\text{X}$ X = BPh ₄ 或 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_2]$ M = Mo 或 W	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{CO})_2\text{Cl} + \text{N}_2\text{H}_4(96\%)$, 在 CH_2Cl_2 中
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2]\text{X}$ X 同上	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl} + \text{N}_2\text{H}_4(96\%)$, 在 C_6H_6 中
反- $[\text{Rh}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{en})\text{Cl}]^{2+}$	反- $[\text{Rh}(\text{en})_3\text{Cl}_2]^{2+} + \text{N}_2\text{H}_4$
$\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}_2)_2$ M = Mn, Co, Ni 或 Zn	$\text{M(II)} + \text{N}_2\text{H}_4(85\% \text{ aq}) + \text{CO}_2$, 在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中
$\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$	$\text{CoCl}_2 + \text{无水 N}_2\text{H}_4$

图 12.53 $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}_2)_2]$ 的结构
(H 原子未示出)

似。

联氨配合物的 IR 光谱研究表明, N_2H_4 分子在 1098cm^{-1} 处的伸缩振动吸收带, 对 $\text{M}-\text{N}_2\text{H}_4$ 的键型及 M 的性质很敏感。在配合物中, 相应的 $\nu_{\text{N-N}}$ 的数值升高, 双齿联氨配合物大致在 $1150-1170\text{cm}^{-1}$ 的范围内, 如 $\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ 的 $\nu_{\text{N-N}}$ 值为 1156cm^{-1} [102]。由于 1098cm^{-1} 吸收带数值的升高几乎和 870cm^{-1} 吸收带数值

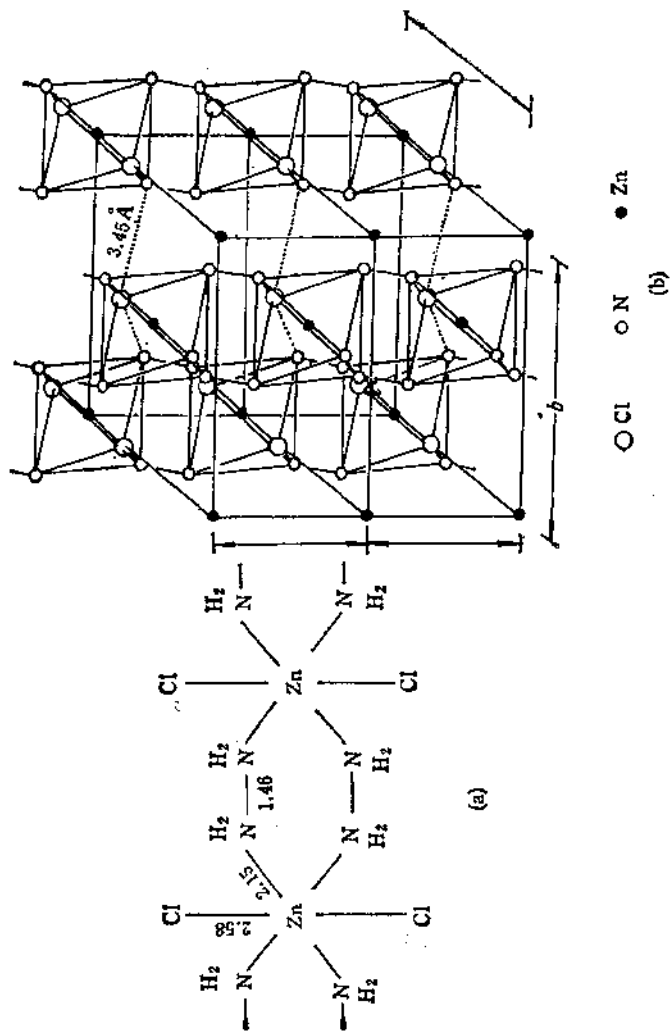


图 12.54 $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]_n$ 的结构
(a) 结构示意图 (b) 结构中的链

表 12.42 若干含双齿桥式联氨配体的配合物

化 合 物	制 备
$[M(N_2H_4)_2X_2]$ $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ 或 Cd $X = Cl, Br, I, CH_3, CO_2, NCS$ 或 SCN	$M(II) + N_2H_4(85\%aq)$
$[M(N_2H_4)_2(NO_3)_2]$ $M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ 或 Cd	$[M(H_2O)_2](NO_3)_2 + N_2H_4(85\%aq)$, 在 $NH_3 \cdot H_2O$ 中
$Fe(N_2H_4)_2X_2$ $X = Cl, Br$ 或 I	$FeCl_2$ 的 C_2H_5OH 溶液 + 无水 N_2H_4
$[{(R_2PhP)}_2Ru^{II}X_2]_2(N_2H_4)_2$ 当 $X = Cl, R = Me, Et, Bu^+$ 或 Ph 当 $X = Br, R = Me$ 或 Et	经 $-[(R_2PhP)_2Ru^{III}X_2]$ + $N_2H_4(85\%aq)$, 在 CH_3OH 中回流
$[{(R_2P)}_2RhCl_2]_2(N_2H_4)_2$ $R = Et$ 或 Bu^+	面 $-[(R_2P)_2RhCl_2] + N_2H_4Cl$ 在 CH_3OH 中回流
$[{(Et_2PhP)}_2Os^{III}Cl_2]_2(N_2H_4)_2$	经 $-[(Et_2PhP)_2Os^{III}Cl_2]$ + $N_2H_4(85\%aq)$, 在 CH_3OH 中回流

的升高平行, 因此, 单齿联氨配合物仍沿用过去惯用的 $930-980cm^{-1}$ 吸收带来加以鉴别^[13]。一般认为, 联氨配合后 ν_{N-N} 频率的升高是由于 N_2H_4 中孤对电子的斥力, 在它们键合以后发生相应的变化所致。

联氨的烷基及芳基衍生物也可作为配体, 和过渡金属离子形成配合物, 而且也有单齿和双齿之分。单齿的实例有经 $[(Me_2PhP)_2 \cdot M(N_2H_5Ph)Cl_2]$ ($M = Ru$ 或 Os), $[Ni(N_2H_5Me)_6]Cl_2$ 及 $[Ti(H_2N-NMe_2)_4]X_4$ ($X = Cl, Br$ 或 I) 等; 双齿桥式的实例有 $[M(N_2H_5Me)_2Cl_2]$ ($M = Co$ 或 Ni) 等。

此外, $N_2H_4^+$ 离子也可作为配体。例如, 联氨和氯化铜 (II) 在酸性水溶液中反应, 至少能形成四种不同的配合物^[14]: (1) 白色反磁性的 $Cu(N_2H_4)Cl$; (2) 黑色顺磁性的 $Cu_2(N_2H_5)_2Cl_6$, 其中铜为混合价态, 即 $2Cu(I)$ 和 $Cu(II)$; (3) 蓝色 $Cu(II)$ 的配合物

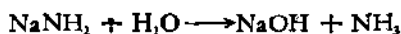
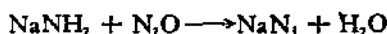
$\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 (4) 绿色 $\text{Cu}(\text{II})$ 的配合物 $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 。IR 的研究表明, 在黑色、蓝色及绿色的三种配合物中, 均存在 N_2H_5^+ 配离子。 N_2H_5^+ 离子的其他配合物还有 $\text{M}(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{SO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 或 Zn) 和 $\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_5$ 等。

6.2 叠氮化物

6.2.1 叠氮化物的制备

纯的叠氮化氢凝固点 $\sim -80^\circ\text{C}$, 沸点 35.7°C , 具有特强的爆炸性。虽然它可由熔融的硬脂酸和叠氮化钠作用得到, 但需有特殊的安全防护措施。因此, 在可能的情况下, 应尽量用它的稀溶液。后者可用 40% 的硫酸来酸化叠氮化钠的碱性溶液, 然后蒸馏得到含 3% HN_3 的溶液。

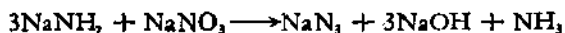
在金属叠氮化物中, 由于叠氮化钠比较稳定, 因此, 它是制备其他叠氮化物的主要原料。叠氮化钠的生产已商品化。它可由氧化二氮通入熔融的氨基化钠得到, 反应产生的水立即和过量的氨基化钠作用, 生成氨:



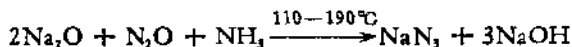
总反应为:



叠氮化钠还可通过其它的方法制得。例如, 在 175°C 下, 将粉末状的硝酸钠加到氨基化钠中, 产率达 65%。



在氨基化钠的工业生产较难实现的情况下, 也可用氧化钠作原料:

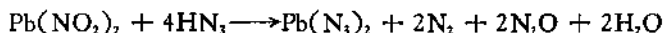


叠氮化钠易溶于水, 并可在水溶液中重结晶。

叠氮化铝可从叠氮化钠及可溶性铅盐的混合溶液中沉淀得到:

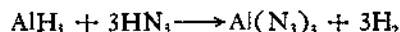
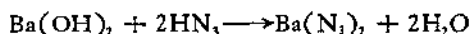
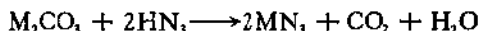


但由于沉淀法得到的产品常被其他的离子所沾污，而用氧化铅和叠氮酸反应的缺点是：不溶性的叠氮化铅仅在氧化铅的表面生成，加上操作叠氮酸溶液具有很大的危险性。为克服上述困难，可用纯亚硝酸铅的水溶液和叠氮酸的醇溶液反应，产物除不溶性的叠氮化铅和水以外，均为气体：

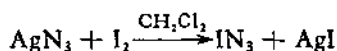


叠氮化铅广泛地用作起爆剂。这并非因为它具有超级起爆性能，而是因为某些不利条件下，特别是在潮湿的条件下，它仍具有可靠性。

其他的金属叠氮化物，一般由叠氮化氢或它的钠盐，通过互换反应制得，如：

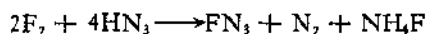


共价型的叠氮化物，如 IN_3 ，可在 0°C ，在叠氮化银的二氯甲烷溶液中，边搅拌边滴加碘的二氯甲烷浓溶液。待二氯甲烷蒸发后，便得到金黄色的针状 IN_3 结晶^[19]。

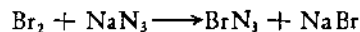
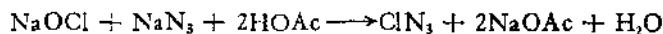


由于 IN_3 的爆炸性，只能制备少量的产物。

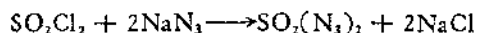
其他共价型的叠氮化物，如 FN_3 ， ClN_3 ， BrN_3 和 $\text{SO}_2(\text{N}_3)_2$ 等，可在一定条件下，通过下列反应制得：



(黄绿色气体)



(橙色液体)



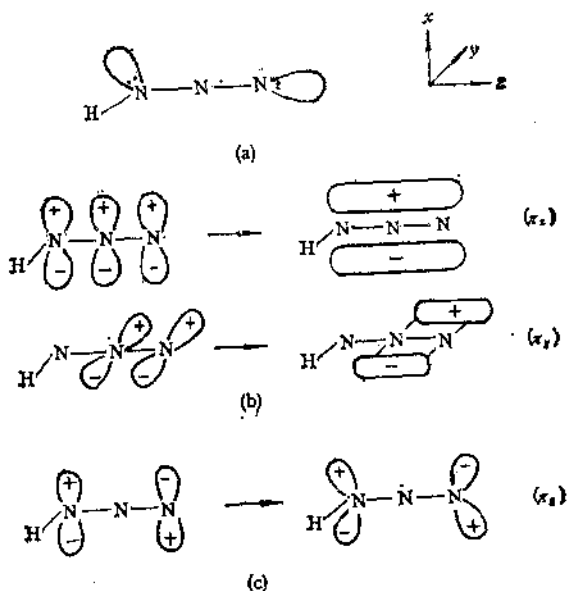


图 12.55 HN_3 分子化学键的分子轨道法描述

(a) 孤对电子和 σ 键 (b) 成键的 π 分子轨道 (c) 非键的 π 分子轨道

FN_3 和 $\text{SO}_2(\text{N}_3)_2$ 均不稳定, ClN_3 也能自发爆炸。

6.2.2 叠氮化物的结构和化学键

电子衍射法对叠氮化氢分子结构的测定结果表明, HN_3 中的三个氮原子处于线形, 但两个 $\text{N}-\text{N}$ 距离有明显的差别。 $\text{HN}-\text{N}_2$ 距离为 $1.24 \text{ \AA}$, 而 HN_2-N 距离仅为 $1.134 \text{ \AA}$ 。上述数值和有机叠氮化物的一致 (见表 12.43)。X 射线及中子衍射对金属叠氮化物结构的研究表明, 分立的叠氮根离子虽然也为线形, 但两个 $\text{N}-\text{N}$ 距离相等, 均为 $1.15 \text{ \AA}$ 。表 12.43 列出了相应叠氮化物的结构数据。

按照分子轨道理论的描述, HN_3 分子的 16 个价电子中有两对孤对电子, 6 个价电子形成 3 个 σ 键, 4 个价电子形成两个 π 键, 剩下的 2 个价电子分布在非键轨道中 (图 12.55)。

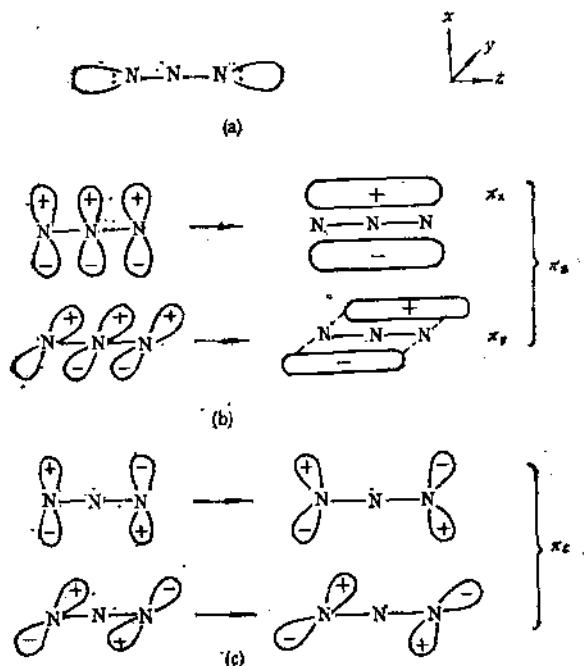


图 12.56 N_3^- 离子化学键的分子轨道法描述

(a) 孤对电子和 σ 键 (b) 成键的 π 分子轨道 (c) 非键的 π 分子轨道

表 12.43 若干叠氮化物的结构数据

化 合 物	键长($\text{\AA}$)		键角($^\circ$)	
	$\text{N}-\text{N}_1$	N_2-N	$\text{H}-\text{N}-\text{N}$	$\text{C}-\text{N}-\text{N}$
HN_3	1.24	1.134	112.6	
MeN_3	1.24	1.10		120
$(\text{NCN})_3$	1.26	1.11		113
MN_3	1.15	1.15		

叠氮根离子(N_3^-)属 $D_{\infty h}$ 点群的构型。它是线形对称的, 价电子数为 16, 和 NCN^{2-} 离子、 CO_2 分子等电子、等结构。 N_3^- 离子的分子轨道法描述及分子轨道近似能级图分别表示在图

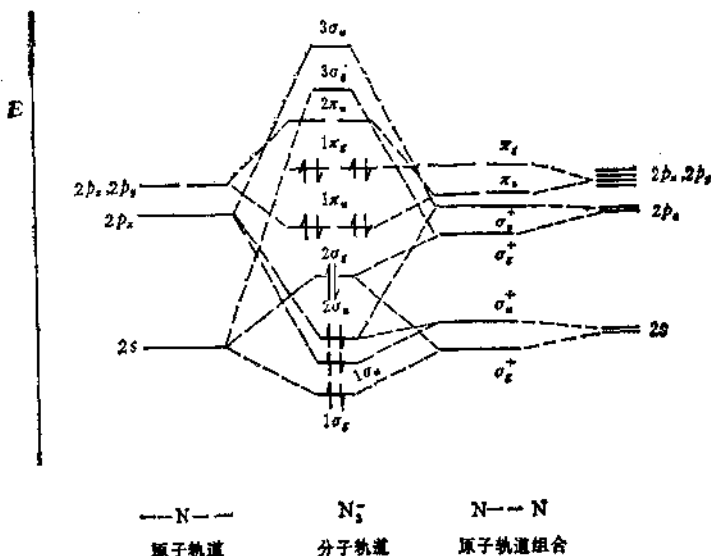
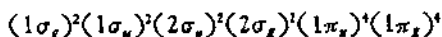


图 12.57 N₂⁻ 离子的分子轨道近似能级图

12.56 及 12.57 中。由图 12.57 可见, N₂⁻ 离子的电子结构为

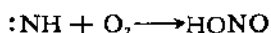
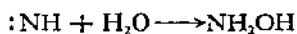
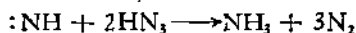
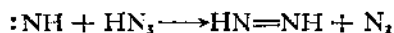


最高占领轨道为非键轨道。

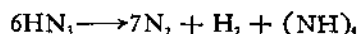
6.2.3 叠氮化物的性质

(1) 叠氮化物的分解

绝大多数叠氮化物进行爆炸分解,但有很多方法,例如,通过热化学、光化学或放电法,可控制反应使之缓慢地进行分解。爆炸分解的结果是产生相应的单质;缓慢分解,则可得到一系列其他的分解产物。例如,HN₃的分解,首先是分子中最长的,也是最弱的 N—N 键,即 HN—N₂ 键的断裂,产生单质氮和亚氨基。亚氨基再进一步形成二亚氨或氨。若有水或氧存在,则产生羟氨或亚硝酸。二亚氨曾用质谱法在叠氮化氢的放电分解产物中观测到。反应式为:

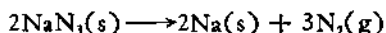


叠氮化氢的热分解若在 1000℃ 及低压条件下进行,产物收集在用液氮冷却的表面上,则反应为:



在 -196℃, 蓝色的顺磁性物质 (NH)₂ 不活泼, 但在 -150—-125℃ 之间, 则转变成无色的叠氮化铍^[16]。

金属叠氮化物的分解反应, 倘若总过程是放热的, 则通常引起爆炸。但由于产物是单质, 因而分解热即相当于该化合物的标准生成焓(表 12.44)。碱金属叠氮并不爆炸, 只是平稳的分解, 如:



在有些情况下, 生成氮化物。如:

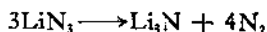
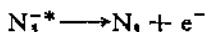
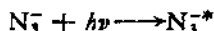


表 12.44 若干金属叠氮化物的标准生成焓及起爆速率

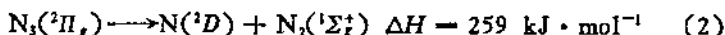
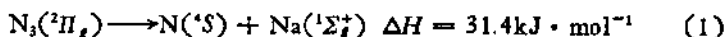
叠氮化物	ΔH_f° (kJ · mol ⁻¹)	起爆速率 (m · s ⁻¹)	叠氮化物	ΔH_f° (kJ · mol ⁻¹)	起爆速率 (m · s ⁻¹)
LiN ₃	10.9		NH ₄ N ₃	112.1	
NaN ₃	21.3		CuN ₃	281.2	2720
KN ₃	-1.3		AgN ₃	310.5	2170
Ca(N ₃) ₂	46.0		Hg ₂ (N ₃) ₂	592.0	2350
Sr(N ₃) ₂	7.1		α-Pb(N ₃) ₂	483.3	2300
Ba(N ₃) ₂	-22.2		β-Pb(N ₃) ₂	484.5	

重金属叠氮化物的分解是由于叠氮根离子的激发, 结果一个电子跃迁到导带, 产生叠氮基:



基态的叠氮基 (¹Π_g) 解离成基态的 N 和 N₂, 是选律禁阻的 [式

(1) 解离成激发态的N和 N_2 , 虽是选律允许的, 但需要 $259 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的热[式(2)], 因而在常温下并不重要。两个叠氮基之间的相互作用也是选律允许的, 这是一个放热的过程[式(3)]。可以认为, 式(3)在固体离子型叠氮化物的分解中是重要的一步。



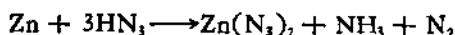
经验证明, 叠氮化物迅速的放热分解能导致爆炸点火或起爆, 但其中的原因尚不十分清楚。除均匀或局部加热以外, 电流、撞击、摩擦、超声波、冲击波或强光照射等都会引起重金属叠氮化物的爆炸。

(2) 叠氮化物的反应

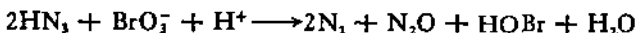
叠氮化氢溶于水, 形成弱酸性的叠氮酸溶液。它的强度和乙酸相当:



叠氮酸虽是一个弱酸, 但却可溶解金属并放出氨及氮气:

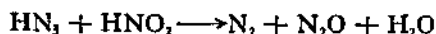


叠氮酸的某些氧化反应已经过较深入的研究。例如, 溴酸盐氧化叠氮酸的反应, 在后者过量的情况下, 按下式进行:

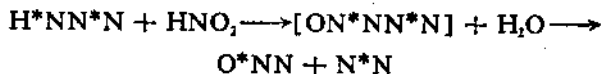


此外, 还产生少量溴。上述反应的机理曾用 ^{15}N 标记同位素进行过研究。

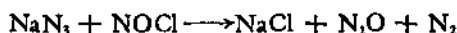
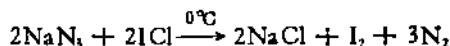
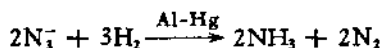
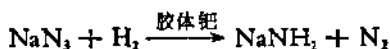
另一详细研究过的实例, 是叠氮酸被亚硝酸氧化的反应。此反应定量地进行:



用 ^{15}N 标记同位素试验的结果表明, 亚硝酰叠氮化物是一个中间产物, 它可在低温下分离出来:



某些典型的金属叠氮化物的反应, 可用以下反应式表示:

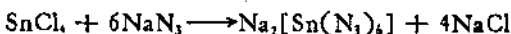
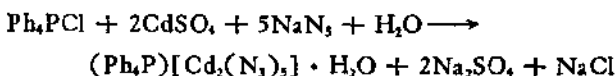
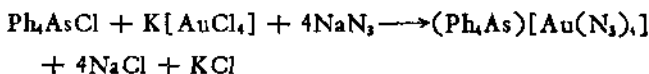
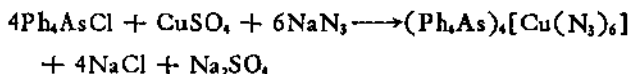
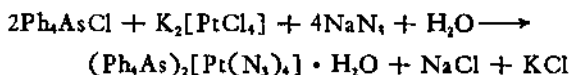
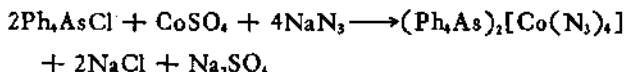
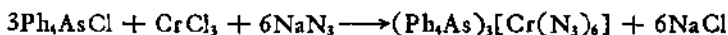


6.2.4 叠氮根的配位化合物

(1) 叠氮根配合物的制备和结构

叠氮根离子能和金属离子形成一系列配合物^[17]。但这个领域的化学发展得比较晚，它直到 20 世纪 60 年代初期才被注意。这无疑和金属叠氮化物的易爆性以及对其震动的高度敏感性分不开。

目前，不仅合成出许多叠氮根配合物，而且对它们的结构和化学反应也进行了大量的研究。例如，通过下列反应可制得一系列的叠氮根配合物：



根据 X 射线晶体结构的测定，在配合物中，叠氮根离子可以端基或桥基的方式和金属离子相结合（图 12.58）。在桥基中又可分为两种情况：一种是叠氮根离子通过同一端梢的氮原子和两个金属原子结合，形成一个四员杂环，即 M_2N_2 环[图 12.58(b)]；另一

表 12.45 若干含端硝基氮根 配合物的结构数据

化 合 物	键长 (Å)		键角 (°)		文 献
	M—N(1)	N(1)—N(2) N(2)—N(3)	M—N(1)—N(2)	N(1)—N(2)—N(3)	
MoN(N ₂)(dppe) ₂	2.20	1.23, 1.16	167.1	179.0	[18]
[Fe(N ₂) ₂] ¹⁻	2.041	1.16(平均)	124.8		[19]
[Co(N ₂)(NH ₃) ₂] ¹⁺	1.943	1.208, 1.145	125.2	179.3	[20]
顺-[Co(N ₂) ₂ (en)](NO ₃)	1.99	1.11, 1.14	120	179	[21]
Ni(N ₂)(NO)(PPh ₃) ₂	2.018	0.977, 1.282	128.1	175.1	[22]
Cu(N ₂)(NH ₃) ₂	2.053	1.186, 1.139	121.4	177.6	[23]
Cu(N ₂)(C ₆ H ₅ N) ₂	2.01	1.23, 1.19	119.2	177.6	[24]
Cu ₂ (N ₂) ₂ (CH ₃ PPH ₃) ₂	2.040	1.196, 1.076	132	179	[25]
Zn(N ₂)(NH ₃) ₂	2.006	1.176, 1.149	132	178.7	[26]
Zn(N ₂) ₂ (C ₆ H ₅ N) ₂	1.945	1.153, 1.133	129.0	176.3	[27]

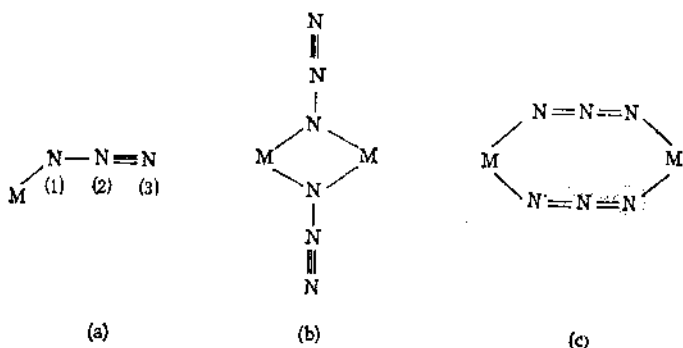


图 12.58 叠氮根离子和金属离子的结合方式
(a) 端基 (b) 和 (c) 桥基

种是叠氮根离子通过两个端梢的氮原子，分别和两个金属原子结合，形成一个八员杂环，即 M_2N_6 环[图 12.58(c)]。

已知端梢的叠氮根配合物为数较多，而桥式的较少。表 12.45 列出了若干含端梢 N_3^- 配体的实例。图 12.59 表示了 $Zn(N_3)_2 \cdot (C_2H_5N)_2$ 分子的结构。其中 $Zn(II)$ 处于接近四面体的配位环

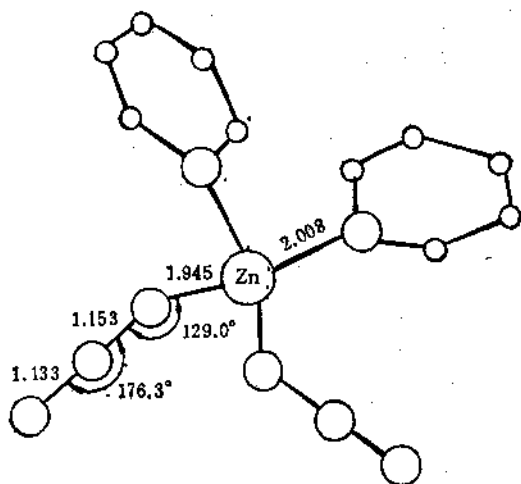


图 12.59 $Zn(N_3)_2(C_2H_5N)_2$ 分子的结构

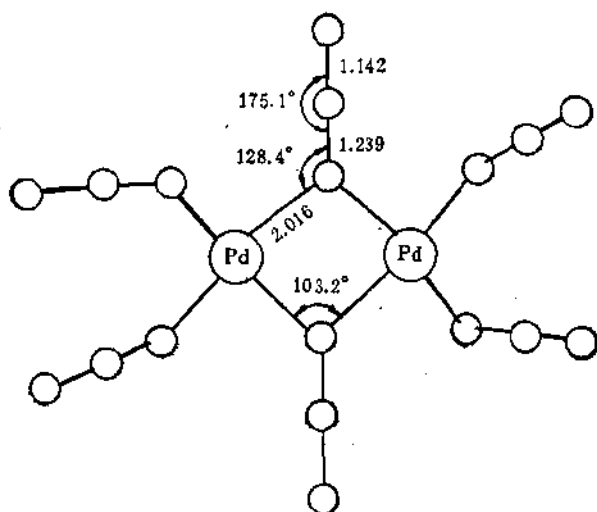


图 12.60 $[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4(\mu\text{-N}_3)_2]^{2-}$ 离子的结构

境， $\text{Zn}-\text{N}(1)-\text{N}(2)$ 为非线形，而 $\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{N}(3)$ 则为线形。

含桥式叠氮根配合物的实例有： $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mn}_2(\text{N}_3)_5(\text{CO})_6]^{[28]}$ ， $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]$ (图 12.60) $^{[29]}$ 及 $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)_2]_2$ (图 12.61) $^{[30]}$ 等。前二者含 M_2N_2 四员杂环，后者含 M_2N_6 八员杂环。由图 12.61 可见， Cu_2N_6 环为非平面型，其中两个 N_3 配体间的倾斜角为 38.8° ，每个 $\text{Cu}-\text{N}_3-\text{Cu}$ 桥也不在同一平面上。

统观以上的化合物可见，配合物中的叠氮根基本上为线形。它们在有些情况下是对称的，而在另外一些情况下是不对称的，即两个 $\text{N}-\text{N}$ 距离有明显的差别，而且较长的 $\text{N}-\text{N}$ 距离总发生在中间的氮原子以及和金属离子配位的氮原子之间。

过渡金属叠氮配合物可用略高于 2000cm^{-1} 的强 IR 吸收峰加以鉴定。此峰相应于叠氮根离子的不对称伸缩振动。例如， $\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ 和 $[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$ 峰的位置分别在 2080 和 2033cm^{-1} 处。叠氮根对称的伸缩振动吸收峰发生在约 1300cm^{-1} 处。此峰虽弱，但在许多叠氮配合物中仍能观测到。

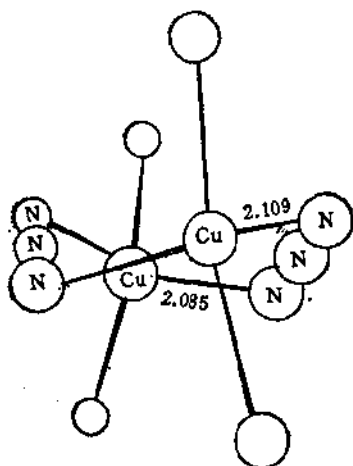
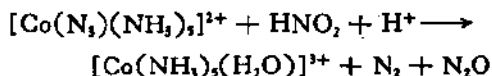


图 12.61 $[\text{Cu}(\mu\text{-N}_3)(\text{PPh}_3)_3]_2$ 的结构

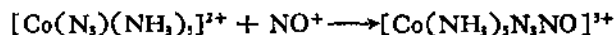
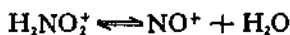
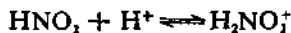
(2) 叠氮根配合物的化学反应

(a) 氧化反应

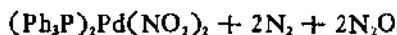
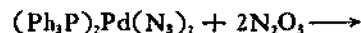
叠氮根配合物可被亚硝酸氧化。例如， $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 和亚硝酸在高氯酸盐介质中的反应，可用下式表示：

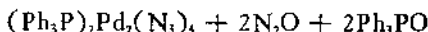
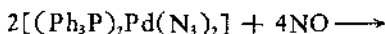


反应过程中，产生不稳定的亚硝酰叠氮化物中间产物。它释放出 N_2 和 N_2O 后，转变为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ 。反应机理可表示如下^[10]：

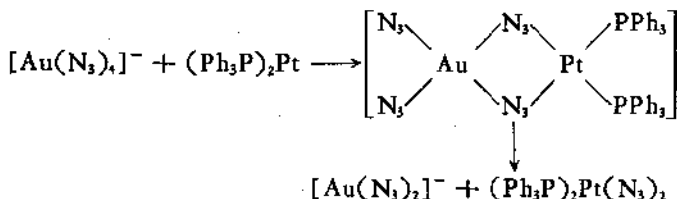


叠氮根配合物还可被 N_2O_3 及 NO 等氧化，如：



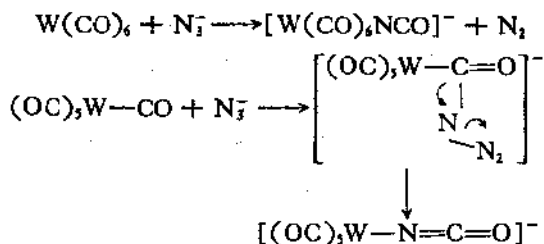


通过氧化加成反应还可制备某些叠氮配合物。例如， $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ 和 $(\text{Ph}_3\text{P})_n\text{Pt}$ ($n = 3, 4$) 在 $\text{THF}-\text{C}_6\text{H}_6$ 溶液中产生 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ 的反应，可视为叠氮基和铂(0)化合物的氧化加成反应。现认为该反应具有内界机理，过程中产生一桥式的双核中间体：



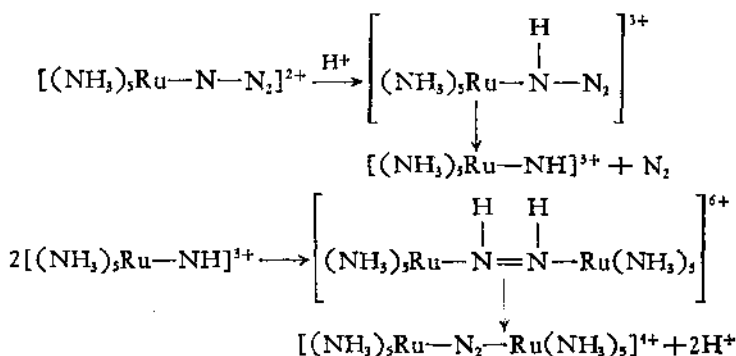
(b) $\text{MN}-\text{N}_2$ 键的劈裂反应

叠氮根离子和金属羰基化合物反应，可得含异氰酸根的配合物。过程中叠氮根离子首先进攻亲电的碳原子，然后经过重排，失去氮分子，形成异氰酸根配合物。如：



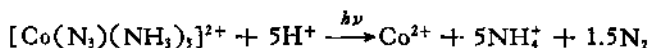
类似地， CO 和某些叠氮根配合物，如 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ ， $(\text{Ph}_3\text{P})_3\cdot\text{Rh}(\text{N}_3)$ ， $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{N}_3)(\text{CO})$ 或 $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ 等反应，也能得到相应的异氰酸根配合物。动力学研究表明，反应的第一步是 CO 和金属原子结合，然后发生类似于上述反应的重排。这类反应之所以引起人们的关注，是由于其中包含了 $\text{MN}-\text{N}_2$ 键的劈裂。

$\text{MN}-\text{N}_2$ 键劈裂的另一反应实例是： $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 经酸催化分解，产生桥式双氮配合物 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\mu-\text{N}_2)\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 的反应。反应机理可描述为：



(c) 光解反应

许多过渡金属-叠氮根配合物发生光解反应的最初产物为叠氮活性自由基 $\text{N}_3\cdot$ 。例如，用高压汞灯辐射 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{CN})_5]$ ， $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 的水溶液或甲醇溶液所产生的 $\text{N}_3\cdot$ 自由基，曾在室温下用自旋捕集法观测到它的 ESR 信号^[32]。用 2537 Å 的光照射 $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 溶液的研究表明，最初产生的 $\text{N}_3\cdot$ 自由基劈裂并形成 N_2 分子。最终产物主要是 Co^{2+} 和 N_2 ：



用电荷转移范围内的光 (2630 及 3130 Å) 照射 $[\text{Cr}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 的水溶液，也观测到类似的光解反应。若照射的范围局限在配位场跃迁的范围内，则只形成 $[\text{Cr}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 。

参 考 文 献

- [1] G. Yagil and M. Anbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1797 (1962).
- [2] Y. Merino, T. Iijima and Y. Murata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 46 (1960).
- [3] J. R. Durig, S. F. Bush and E. E. Mercer, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4233 (1966).
- [4] F. Bottomley, *Quart. Rev.*, **24**, 617 (1970).
- [5] C. Willis and R. A. Back, *Can. J. Chem.*, **51**, 3605 (1973).
- [6] N. Wiberg, G. Fisher and H. Backhuber, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 780 (1977).
- [7] E. Hayon and M. Simic, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 42 (1972).
- [8] N. Wiberg, H. Bayer et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 177; 178 (1975).
- [9] G. Stedman, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **22**, 113 (1979).
- [10] A. Ferrari, A. Braibanti and G. Bigliardi, *Acta Cryst.*, **16**, 498 (1963).

- [11] A. N. Scoville and W. M. Reiff, *Inorg. Chim. Acta*, **68**, 57 (1983).
- [12] A. Anagnostopoulos, D. Nicholls and J. Reed, *Inorg. Chim. Acta*, **32**, L17 (1979).
- [13] D. N. Sathyanarayana and D. Nicholls, *Spectrochim. Acta*, **34 A**, 263 (1978).
- [14] D. B. Brown, J. A. Donner, J. W. Hall, S. R. Wilson, R. B. Wilson, D. J. Hodgson and W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **18**, 2635 (1979).
- [15] K. Dehnicke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 553 (1976).
- [16] F. O. Rice and T. A. Luckenbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2681 (1960).
- [17] Z. Dori and R. F. Ziolo, *Chem. Rev.*, **73**, 247 (1973).
- [18] J. R. Dilworth, P. L. Dahlstrom, J. R. Hyde and J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **71**, 21 (1983).
- [19] J. Drummond and J. S. Wood, *Chem. Commun.*, 1373 (1969).
- [20] G. J. Palenik, *Acta Cryst.*, **17**, 360 (1964).
- [21] V. M. Padmanabhan, R. Balasubramanian and K. V. Muralidharan, *Acta Cryst.*, **B 24**, 1638 (1968).
- [22] J. H. Enemark, *Inorg. Chem.*, **10**, 1952 (1971).
- [23] I. Agrell, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1281 (1966).
- [24] I. Agrell, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 1667 (1969).
- [25] A. P. Gaughan, R. F. Ziolo and Z. Dori, *Inorg. Chem.*, **10**, 2776 (1971).
- [26] I. Agrell and N. -G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1630 (1971).
- [27] I. Agrell, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1247 (1970).
- [28] R. Mason, G. A. Rusholme, W. Beck, H. Englemann, K. Joos, B. Lindenberg and H. S. Smedal, *Chem. J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 496 (1971).
- [29] W. P. Fehlhammer and L. D. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3377 (1972).
- [30] R. F. Ziolo, A. P. Gaughan, Z. Dori, C. G. Pierpont and R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **10**, 1289 (1971).
- [31] A. Haim and H. Taube, *Inorg. Chem.*, **2**, 1199 (1963).
- [32] D. Rehorek, P. Thomas and H. Hennig, *Inorg. Chim. Acta*, **32**, L1 (1979).

12.7 氮的卤化物

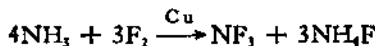
由于对高能氧化剂的需求,特别是为了寻找可能满足尖端技术需要的化学燃料或推进剂,使氮的卤化物化学得到了发展,其中最引人注意的是氮的氟化物。

氮和卤素除了能形成一系列的二元化合物,如 NX_3 , XN_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I), N_2F_4 , N_2F_2 等以及它们的衍生物以外,还能形成其它类型的化合物,如卤胺 H_2NX , HNX_2 , 亚硝酰卤化物 XNO , 硝酰卤化物 XNO_2 等。本节仅重点介绍其中的几类。

7.1 氮-卤素二元化合物

7.1.1 三卤化氮

三氟化氮 NF_3 在室温下是无色、无味的气体,沸点为 -129.01°C ,凝固点为 -206.79°C 。它可由电解熔融的 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 制得,也可由氨和氟直接反应得到:



电子衍射的实验结果表明, NF_3 分子具有三角锥的结构,类似于 NH_3 分子。 $\text{F}-\text{N}-\text{F}$ 的键角为 102.5° , $\text{N}-\text{F}$ 键的键长为 $1.37 \text{ \AA}$ 。它的偶极矩很小,仅为 0.234D 。有趣的是在 NF_3 分子中,虽然 $\text{F}-\text{N}-\text{F}$ 的键角比 NH_3 分子的小, $\text{N}-\text{F}$ 键的极性比 $\text{N}-\text{H}$ 键的强,但 NF_3 分子的偶极矩却比 NH_3 分子的 1.47D 小得多。造成这种情况的原因,可从图 12.62 中得到回答^[1]。由图 12.62(a) 可见,在 NH_3 分子中,孤对电子与氮原子的偶极矩和 $\text{N}-\text{H}$ 键偶极矩的方向一致,这两部分偶极矩加合的结果,使 NH_3 分子具有强的极性。在 NF_3 分子中,情况却不然,其中孤对电子

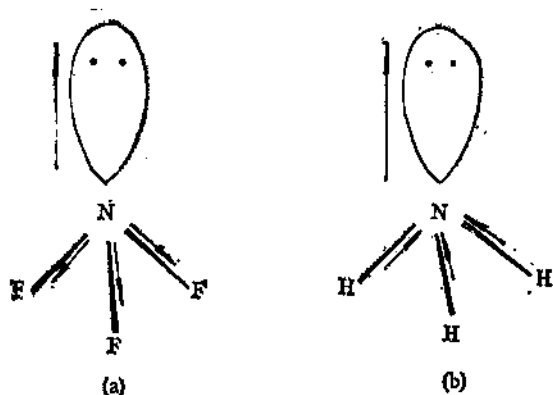
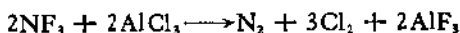


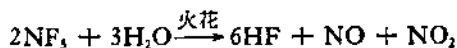
图 12.62 NF_3 分子 (a) 和 NH_3 分子 (b) 偶极矩比较示意图
(箭头方向表示由“+”到“-”)

与氮原子的偶极矩和 $\text{N}-\text{F}$ 键偶极矩的方向不一致[图 12.62(a)], 它们相互抵消了一部分, 致使 NF_3 分子的偶极矩很小。

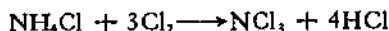
三氟化氮颇稳定, 这和它的生成热 ΔH_f° 为 $-124.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 有关。常温下它不和水、稀酸或稀碱作用。 NF_3 似乎不具有碱性, 它的质子亲和势较氨分子的小 $234 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而质子亲和势的大小可用以衡量物质碱性的强弱^[2,3]。通常 NF_3 要到 $250-300^\circ\text{C}$ 时才表现出它的活性, 但它在 70°C 就能和 AlCl_3 迅速地反应:



NF_3 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, H_2 , NH_3 , CO 或 H_2S 等的混合气体, 遇火花即发生猛烈的爆炸, 如:



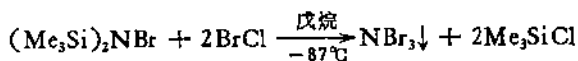
三氯化氮 NCl_3 是淡黄色油状物, 沸点 $\sim 71^\circ\text{C}$ 。易溶于 CCl_4 , C_6H_6 等有机溶剂中。它的水溶液可方便地由铵盐溶液中通入氯气得到:



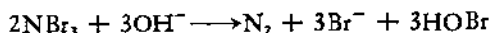
NCl_3 具有光敏性和爆炸性, 这和它的生成热 ΔH_f° 为 $230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 一致。

IR 及 Raman 光谱的研究表明, NF_3 在溶液中具有三角锥的几何形状, 属 C_{3v} 点群的构型。电子衍射^[4]及微波谱^[5,6]证实气态 NCl_3 也具有三角锥的结构, 其中 $\text{Cl}-\text{N}-\text{Cl}$ 的键角为 107° , $\text{N}-\text{Cl}$ 的键长为 $1.76 \text{ \AA}$ 。X 射线结构分析表明, 三氯化氮晶体中存在着分立的锥形 NCl_3 分子, 它们在平行于 010 面的方向上构成层状结构^[7]。在 NCl_3 分子中, $\text{N}-\text{Cl}$ 距离为 $1.71-1.78 \text{ \AA}$, 平均 $1.75 \text{ \AA}$, 接近于 OCNCl , OSNCl 等分子中 $\text{N}-\text{Cl}$ 单键的数值 ($\sim 1.7 \text{ \AA}$)。 $\text{Cl}-\text{N}-\text{Cl}$ 的键角在 105.1 到 109.6° 之间, 即它们略偏离理想的 C_{3v} 对称性, 这种畸变可认为是由于很弱的分子间作用力的不同所造成^[8]。

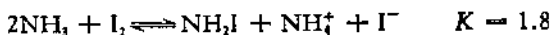
三溴化氮 NBr_3 最初由溴和铵盐在酸性溶液中的反应观察到, 其中氮和溴的比例可通过紫外吸收光谱法确定^[9]。用乙醚从水或水-甲醇的溶液中萃取 NBr_3 , 继而在 -110°C 时, 在氟利昂-12 中沉淀, 第一次分离出了含 NBr_3 的固体^[10]。纯的 NBr_3 固体则可通过下列反应得到:



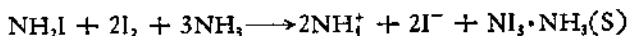
NBr_3 呈深红色, 热稳定性很差, 即使在 -100°C 的低温下, 在 Nujol-戊烷的悬浮液中, 只要稍受机械干扰就会发生爆炸。低温下 ($< -80^\circ\text{C}$), NBr_3 能溶于极性溶剂而不发生分解。根据动力学的研究, 它在水溶液中的分解反应具有很复杂的历程, 总反应可用下式表示^[11]:



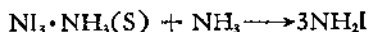
三碘化氮能形成一系列的加合物, 且以聚合体的形式存在。例如, 碘和氨水反应, 产生碘代胺:



若碘的浓度足够大, 则黑色的 $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ 可沉淀析出:



$\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ 可溶于过量的氨水中, 产生 NH_2I :



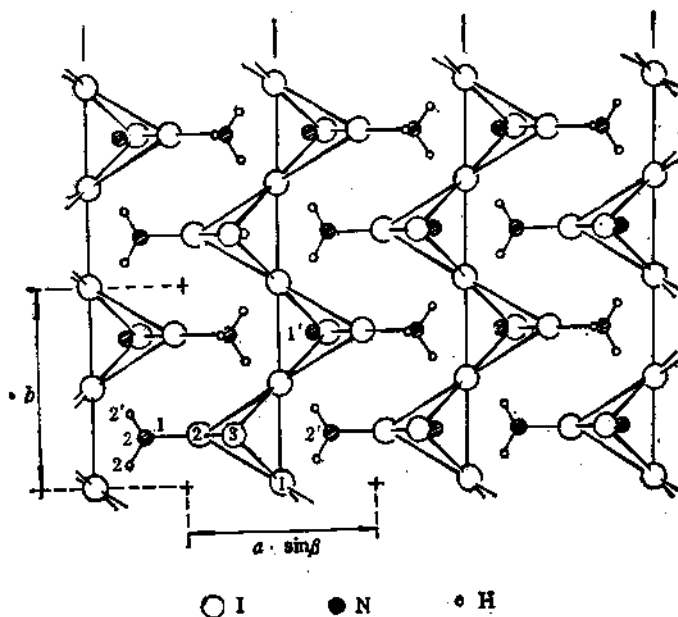


图 12.63 $(\text{Ni}_3 \cdot \text{NH}_3)_6$ 在 001 面上的投影图

$\text{Ni}_3 \cdot \text{NH}_3$ 对震动、对光都很敏感，它能爆炸分解，产生氮、碘及氢。

$\text{Ni}_3 \cdot \text{NH}_3$ 是一个聚合物。在它的晶体中含一N—I—骨架，而不是分立的 Ni_3 结构单元(图 12.63)^[8,12]。由图 12.63 可见，在 $(\text{Ni}_3 \cdot \text{NH}_3)_6$ 的结构中， Ni_3 四面体联成一条含—N—I—N—I—的无限锯齿形长链，其中的碘原子为图中的 I_1 ， I_1' 等。这些链又通过 Ni_3 四面体中其余的两个碘原子，即图中的 I_2 ， I_3 等和相邻的链（相距 $3.36 \text{ \AA}$ ）联成一片。这种 Ni_3 四面体的链状结构在许多方面类似于硅酸盐中的 SiO_4 四面体。

Ni_3 四面体略有畸变，其中含两对等距离的 N—I 键。N—I— I_1 和 N—I— I_1' 键为 $2.30 \text{ \AA}$ ；N—I— I_2 和 N—I— I_3 键则 $\sim 2.15 \text{ \AA}$ 。每个四面体中有一个 I 原子和一个 NH_3 分子联系在一起，如图中的 I_2 和 N_2 ，它们的距离为 $2.53 \text{ \AA}$ 。

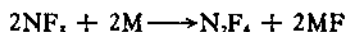
在 $(\text{Ni}_3 \cdot \text{NH}_3)_n$ 的晶体结构中,除含 Ni_4 四面体外,还有另一特征,那就是 N1—I1'—N1' 、 N1—I2—N2 或 N1—I3—I2 基团为线形或接近线形。现认为上述基团中的化学键最好用分子轨道理论的 3 中心 4 电子键来描述。值得注意的是, N1—I1'—N1' 基团是完全对称的,即无分子内或分子间化学键的区别。

Ni_3 和 NH_3 除了可形成 $\text{Ni}_3 \cdot \text{NH}_3$ 以外,还可形成 $\text{Ni}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{Ni}_3 \cdot \sim 5\text{NH}_3$ 等加合物。此外,还可和其它一系列的碱形成加合物,如 $\text{Ni}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, $\text{Ni}_3 \cdot \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$, $\text{Ni}_3 \cdot \sim 5.5 \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ 和 $\text{Ni}_3 \cdot \sim 2.5\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 等。

氮和卤素除能形成 NX_3 类型的化合物以外,在某些特殊的实验条件下,还可形成 NX_2 或 NX 。例如, $\text{Cl}_2\text{—N}_2\text{—Ar}$ 或 $\text{Br}_2\text{—N}_2\text{—Ar}$ 混合气体通过低压微波放电管,可在低温下观测到 NCl_2 或 NBr_2 的 IR 谱。通过放电法也曾观测到活性氮和氯或溴作用产生 NCl 或 NBr ^[13,14]。此外,氮和卤素还能形成混合卤化物,如 NClF_2 和 NCl_2F 等。

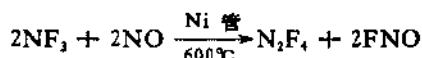
7.1.2 四氟肼

四氟肼 N_2F_4 的沸点为 -73°C ,凝固点为 -164.5°C 。它可由在还原剂存在的条件下,加热 NF_3 得到:



($\text{M} = \text{Cu}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ 等)

NF_3 和 NO 的混合物,在一定温度下通过镍管也可得到 N_2F_4 :



上述制备方法之所以可行,其中的一个因素是和 NF_3 分子中 N—F 键的键能有关^[15]。表 12.46 比较了 NF_3 和 NH_3 分子的键能的数值。由此可见,打断 NH_3 分子第一个 N—H 键所需要的能量,高于打断其余两个 N—H 键的平均值;而 NF_3 分子的情况恰好相反,打断第一个 N—F 键所需要的能量,低于打断其余两个 N—F 键的平均值。这种能量上的差别,意味着从 NF_3 分子中夺

表 12.46 三氟化氮和氨分子键能的比较

化学键	键 能 (kJ · mol ⁻¹)	化学键	键 能 (kJ · mol ⁻¹)
H ₂ N—H	435	F ₂ N—F	238
HN—H	368 (平均)	FN—F	297 (平均)
H ₂ N—NH ₂	251	F ₂ N—NF ₂	84

去第一个氟原子比较容易。

实验结果表明, N₂F₄ 和二氟氨自由基处于平衡之中:



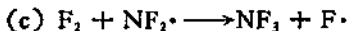
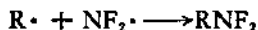
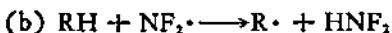
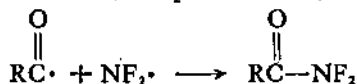
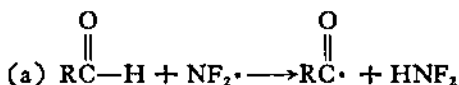
即使在室温下, N₂F₄ 也解离产生极少量的二氟氨自由基。升高温度,解离增加。150℃ 时, $k = 0.03$ 。在较高的压力下,从冷的气体中凝固出来的固体无色,但在较低的压力下,从热的气体中凝固出来的固体则为深蓝色,此颜色即来自二氟氨自由基。

正由于上述平衡的存在,使 N₂F₄ 具有一系列典型的自由基反应,如:

(1) 偶联反应



(2) 取代反应



(3) 加成反应

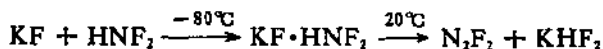
体中,反式构型较扭曲构型的稳定。它们的 N—N, N—F 键长均为 1.489 及 1.375 Å, 只是两面角 θ 不同而已。在扭曲状的构型中, θ 为 67.1°。

在 N_2H_4 和 N_2F_4 分子中, N—N 单键的键长有较明显的差别, 它们分别为 1.45 及 1.49 Å。这和分子的稳定性相对应。在 N_2H_4 中, N—N 键的解离能为 $251 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而在 N_2F_4 中仅为 $84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $N_2(\text{CF}_3)_2$ 则特别稳定, 其中的 N—N 键长 (1.40 Å) 在三者中最短。

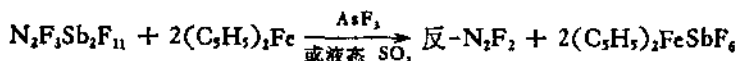
7.1.3 二氟二胺

二氟二胺 N_2F_2 又称二氟化二氮。它具有顺、反两种异构体。在顺- N_2F_2 的结构中, N=N 距离为 1.209 Å, N—F 距离为 1.409 Å; 在反- N_2F_2 的结构中, N=N 距离为 1.224 Å, 较顺式的长, N—F 距离为 1.398 Å, 较顺式的略短。在顺式异构体中, 两个氟原子不在同一平面内, 这可能是由于电子互斥及空间位阻所引起^[10]。

N_2F_2 可由叠氮化钠和氟反应得到, 也可由 $\text{KF} \cdot \text{HNF}_2$ 的热分解得到:



由 $\text{N}_2\text{F}_3\text{Sb}_2\text{F}_{11}$ 和二茂铁反应, 则只得到反式异构体:



N_2F_2 两种异构体的某些物理常数列于表 12.47 中。由表中所列生成热的数值来看, 在热力学上顺- N_2F_2 较稳定, 但实际上它对玻璃、Hg、 AsF_3 等的作用较反式的活泼得多。例如, 顺- N_2F_2 能在两周内和玻璃完全反应, 形成 SiF_4 和 N_2O , 而反- N_2F_2 经过一个月仍无明显变化。顺- N_2F_2 还能在常温下和 AsF_3 反应, 形成 $\text{N}_2\text{F}_2 \cdot \text{AsF}_3$, 但反- N_2F_2 却不和 AsF_3 作用。 SbF_3 和 N_2F_2 的两种异构体均能反应, 形成 $\text{N}_2\text{FSb}_2\text{F}_{11}$ 。 ^{19}F NMR 的研究结果表明, $\text{N}_2\text{F}_2 \cdot \text{AsF}_3$ 也是一个盐, 即为 $\text{N}_2\text{F}^+ \text{AsF}_4^-$ 。

表 12.47 N_2F_2 两种异构体的物理性质

物理性质	顺- N_2F_2	反- N_2F_2
沸点(°C)	-105.7	-111.4
熔点(°C)	<-195	-172
生成热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	68.6	81.2

N_2F_2 的同分异构化反应热为 $12.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。它能于 70—90°C 下在不锈钢反应器中进行,但却不能在石英器皿中发生。这可能是由于该反应需有金属氟化物来催化的缘故。

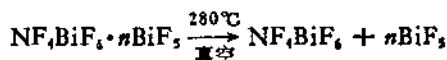
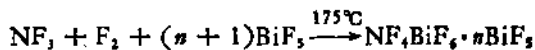
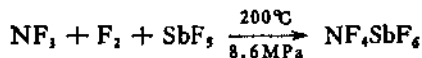
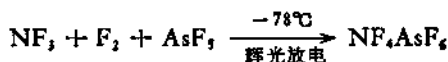
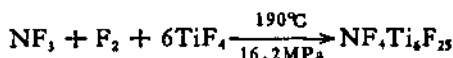
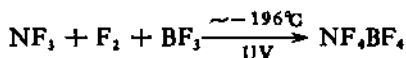
7.2 四氟铵盐

尽管四氟铵盐稳定的母体分子五氟化氮并不存在,但目前已合成出一系列的四氟铵盐^[17-19]。除含 BF_4^- , GeF_4^- , GeF_5^{2-} , SnF_5^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- 及 BiF_6^- 等阴离子的 NF_4^+ 盐以外,还有含过渡元素的四氟铵盐,如 $(\text{NF}_4)_2\text{TiF}_6$ 和 $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ 等。

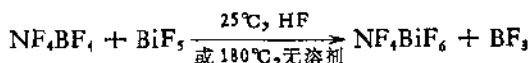
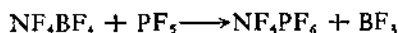
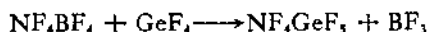
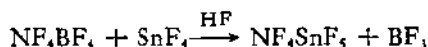
四氟铵盐的制备,大体上可通过以下三条途径:

(1) 直接反应

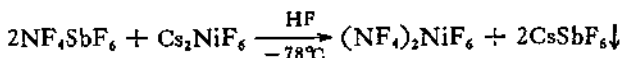
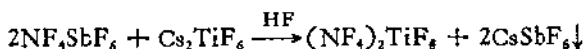
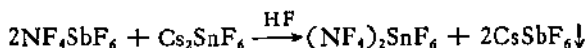
由三氟化氮(NF_3)、氟(F_2)及相应的氟化物在一定条件下,直接反应得到四氟铵盐,如:



(2) 置换反应



(3) 复分解反应



许多已知的四氟铵盐为白色、吸湿性的结晶，包括 NF_4GeF_6 ， $(\text{NF}_4)_2\text{GeF}_6$ ， NF_4SnF_6 ， $(\text{NF}_4)_2\text{SnF}_6$ ， NF_4PF_6 和 NF_4BiF_6 等，但 $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ 却是一个深红色的固体。四氟铵盐在室温下稳定。它们的分解温度各有差异。 $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ 在 $80-128^\circ\text{C}$ 间按下式分解：

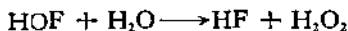
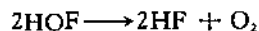
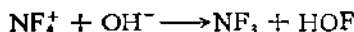


$(\text{NF}_4)_2\text{SnF}_6$ 和 NF_4SnF_6 直到 200°C 以上仍是稳定的。它们的热分解温度尚难以确定，因为分解产物之一是不挥发的 SnF_4 固体。 $\text{NF}_4\text{SbF}_6 \sim 318^\circ\text{C}$ 熔化， NF_4BiF_6 在封闭的毛细管中 $\sim 341^\circ\text{C}$ 熔化。

四氟铵盐易按下式水解：



水解产生的 NF_3 是定量的，但氧气却不然，因为过程中还形成过氧化氢：



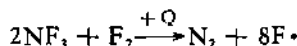
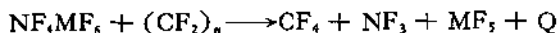
反应产生的 H_2O_2 和 O_2 的比例随实验条件而异。 $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ 的

水解和它的四氟铵盐不同,它的水解产物中还包含二氟化氧:

$$2(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6 + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{NF}_3 + 10\text{HF} + 2\text{O}_2 + \text{OF}_2 + 2\text{NiF}_2$$

水解产生的 NF_3 和 NiF_2 是定量的,但 OF_2 和 O_2 的比例则在不同的实验中不同。

近年来四氟铵盐的合成及其化学之所以引人瞩目,主要是因为它们有可能作为固体火箭燃料 $\text{NF}_3\text{-F}_2$ 气的发生剂。设想一种主要由四氟铵盐及少量燃料,如 Teflon 粉末组成的固体推进剂,在它充分氧化燃烧时,按下列反应直接产生氟原子:



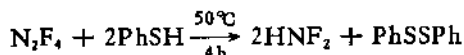
反应产生的热量 Q 足以使其余的 NF_4MF_6 达到高温,并使大部分 NF_3 和 F_2 解离成氟原子。对于 $\text{NF}_3\text{-F}_2$ 气发生剂,所依据的原理类似,只不过燃烧所需的温度较低,因为不需使 NF_3 和 F_2 解离成氟原子。

设想用四氟铵盐作 $\text{NF}_3\text{-F}_2$ 气发生剂的优点是: $1\text{cm}^3(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ 固体分解产生的氟气,比液态氟在 -187°C 下产生的氟气多 12%,且 $(\text{NF}_4)_2\text{MF}_6$ 在常温下稳定,可安全地贮存。此外,不需要专门的低温冷却设备。

7.3 卤 胺

卤胺包括 HNX_2 和 H_2NX 两种类型的化合物,但目前仅分离出 HNF_2 和 H_2NCl 等少数几种化合物^[20]。

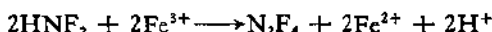
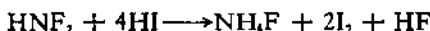
二氟胺(HNF_2)是很不稳定的爆炸性物质,沸点为 -23.6°C 。它可通过四氟肼和苯硫酚作用得到:



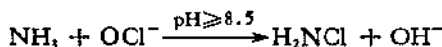
也可由尿素通过氟化继而水解来制得:



HNF_2 被氢碘酸定量地还原；又能被铁(III)氧化，产生 N_2F_4 ：

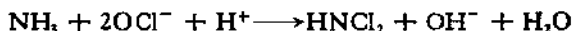


一氯胺 H_2NCl 可由氨水和次氯酸盐溶液在 $\text{pH} \geq 8.5$ 的情况下反应产生：

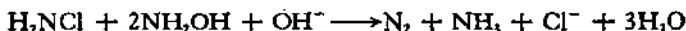
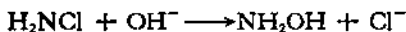


若在真空的条件下，经蒸馏、干燥可分离出 H_2NCl 。

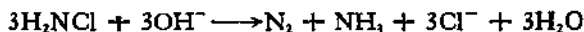
纯的二氯胺 HNCl_2 尚未被分离出来，但氨水和次氯酸在 $\text{pH} \sim 5$ 的条件下作用，能得到 HNCl_2 的水溶液：



H_2NCl 是 Raschig 法合成联氨的重要中间产物（见 6.1 节）。在碱性溶液中，它经羟胺，最后分解产生氮气和氨：



总反应为：



7.4 氮的含氧卤化物

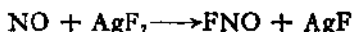
氮的含氧卤化物主要有亚硝酰卤化物 XNO 和硝酰卤化物 XNO_2 两个系列^[20]。

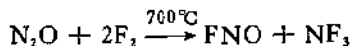
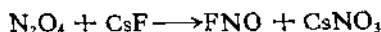
7.4.1 亚硝酰卤化物

亚硝酰卤化物均可由卤素和一氧化氮直接作用制得：

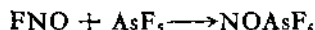


亚硝酰氟 FNO 还可通过下列方法得到：

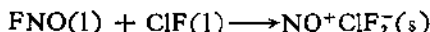




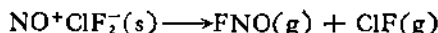
FNO 很容易和金属反应,产生金属氟化物;和氟化物反应,产生亚硝酸酯盐,如:



在 -78°C 及真空的条件下, FNO 和 ClF 能形成 1:1 的化合物 $\text{NO}^+\text{ClF}_2^-$ [21]:



产物为白色固体,低于 -110°C 下稳定。它无稳定的液态,在 25°C 完全分解为气体:

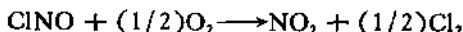


类似的亚硝酸酯盐还有 $\text{NO}^+\text{ClF}_4^-$, 它比 $\text{NO}^+\text{ClF}_2^-$ 稍稳定。

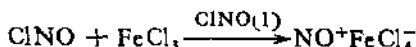
亚硝酸氯 ClNO 能和其他的卤素反应,如:



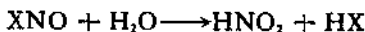
氧化亚硝酸氯,则分解生成 NO_2 和 Cl_2 气:



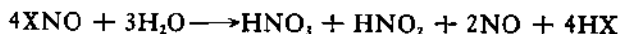
液态 ClNO 能用以制备亚硝酸酯盐,在制备的过程中,它同时还是一个介质。如:



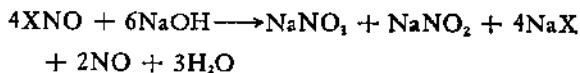
亚硝酸酯卤化物和水电解产生亚硝酸,再进一步产生硝酸和一氧化氮。



总反应为:

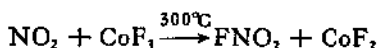
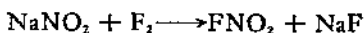
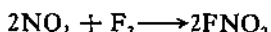


和碱有类似的反应:



7.4.2 硝酰卤化物

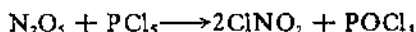
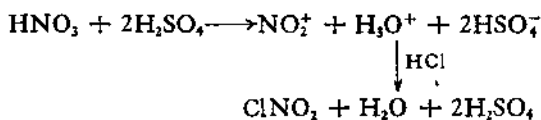
硝酰氟可由单质氟或金属氟化物氟化二氧化氮或亚硝酸钠得到,如:



硝酰氯可由氯磺酸和无水硝酸的反应来制备。

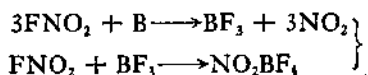
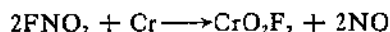
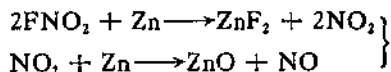


类似地,任何能产生硝酸离子 NO_2^+ 的反应,只要有氟存在,都能产生硝酰氟。如:

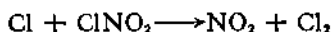
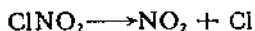


此外, 还曾报道过硝酰溴存在于 Br_2 和 $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ 混合物体系中。

硝酰氟 FNO_2 和大多数金属反应, 形成金属氟化物及氧化物; 和某些金属反应则形成氟氧化物, 硝酰氟几乎能和所有的非金属反应, 产生硝酰盐, 如:



硝酰氯约在 120°C 按下式分解:



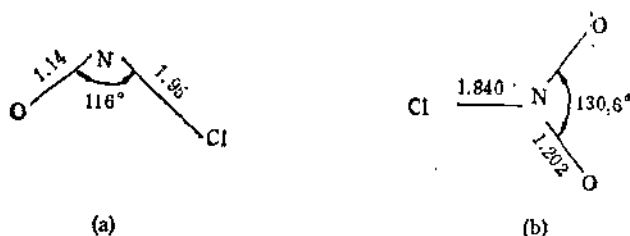
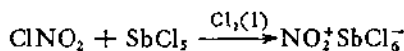


图 12.65 亚硝酸酐 (a) 和硝酸酐 (b) 的结构

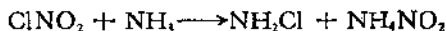
它和一氧化氮反应，产生亚硝酸酐和二氧化氮。和金属卤化物反应，则产生硝酸盐：



硝酸酐和水反应，产生硝酸和盐酸：

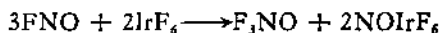
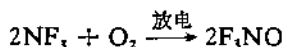


遇氨发生下列反应：



在上述两类氮的含氧卤化物中，亚硝酸酐为弯曲形分子；硝酸酐为平面形分子，属 C_{2v} 点群的构型。图 12.65 表示了 ClNO 和 ClNO_2 分子的结构。

氮的含氧卤化物还有 XONO_2 ($\text{X} = \text{F}$ 或 Cl) 和 F_3NO 等。前者是卤素的硝酸盐，其中 FONO_2 易爆；后者是一个稳定的气体，常温下不和玻璃或汞作用，遇水也不发生水解。 F_3NO 可通过以下反应制备：



在 -196°C ， F_3NO 光解产生 $\text{F}_2\text{NO}\cdot$ 自由基。含 $\text{F}_2\text{NO}\cdot$ 自由基的化合物有 FSO_2ONF_2 ， SF_5ONF_2 及 CF_3ONF_2 等。

参 考 文 献

[1] W. L. Jolly, The Inorganic Chemistry of Nitrogen, Benjamin, 1964.

- [2] D. Holtz, J. L. Beauchamp, W. G. Henderson and R. W. Taft, *Inorg. Chem.*, **10**, 201 (1971).
- [3] M. A. Haney and J. L. Franklin, *J. Phys. Chem.*, **73**, 4328 (1969).
- [4] H. B. Burgi, D. Siedman and L. S. Bartell, *J. Mol. Struct.*, **10**, 3138 (1971).
- [5] G. Cazzoli, *J. Mol. Spectrosc.*, **53**, 37 (1974).
- [6] G. Cazzoli, P. G. Favero and A. D. Borgo, *J. Mol. Spectrosc.*, **50**, 82 (1974).
- [7] H. Hartl, J. Schöner, J. Jander and H. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **413**, 61 (1975).
- [8] J. Jander, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **19**, 1 (1976).
- [9] H. G. Gorchov and J. C. Morris, *Inorg. Chem.*, **4**, 899 (1965).
- [10] K. U. Thiedemann, Ph. D. Thesis, University of Heidelberg, 1971.
- [11] G. W. Inman, Jr., T. F. Lapointe and J. D. Johnson, *Inorg. Chem.*, **15**, 3037 (1976).
- [12] H. Hartl, H. Bärnighausen and J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **357**, 225 (1968).
- [13] K. S. Raxworthy and L. F. Phillips, *Can. J. Chem.*, **42**, 2928 (1964).
- [14] C. K. Kohlmeier and L. Andrews, *Inorg. Chem.*, **21**, 1519 (1982).
- [15] J. K. Ruff, *Chem. Rev.*, **67**, 665 (1967).
- [16] M. J. Cardillo and S. H. Bauer, *Inorg. Chem.*, **8**, 2086 (1969).
- [17] K. O. Christe et al., *Inorg. Chem.*, **15**, 1275; 3037 (1976).
- [18] K. O. Christe et al., *Inorg. Chem.*, **16**, 353; 849; 937; 2238 (1977).
- [19] K. O. Christe et al., *Inorg. Chem.*, **17**, 759; 3189 (1978).
- [20] J. C. Bailar, Jr., H. J. Emeléus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson (Editorial Board), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, 1973.
- [21] K. O. Christe and J. P. Guertin, *Inorg. Chem.*, **4**, 905 (1965).

略 语 表

Ac	CH_3COO^-	乙酸根离子
aq	aqueous	水溶液或水合的
as	asymmetry	不对称
b	bridging	桥基
bipy	bipyridine	联吡啶
b. p.	boiling point	沸点
Bu ⁿ	<i>n</i> -butyl	正丁基
CVD	chemical vapor deposition	化学气相沉积
Cy	cyclohexyl	环己基
d	decompose	分解
depe	$\text{Et}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_3$	
diars	1,2-(Me ₂ As) ₂ C ₆ H ₄	
<i>N,N</i> -dimen	<i>N,N</i> -dimethylethane-1,2-diamine	

	<i>N,N</i> -二甲基乙烷-1,2-二胺	
<i>N,N'</i> -dimen	<i>N,N'</i> -dimethylethane-1,2-diamine	
	<i>N,N'</i> -二甲基乙烷-1,2-二胺	
dppe	Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂	
dppe	PhSCH ₂ CH ₂ SPh	
en	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	
ESR	electron spin resonance	电子自旋共振
Et	ethyl	乙基
fcc	face-centered cube	面心立方
f. p.	frozen point	凝固点
g	gaseous state	气态
HOMO	the highest occupied molecular orbital	最高充填分子轨道
IR	infrared	红外
LUMO	the lowest unoccupied molecular orbital	最低空分子轨道
M	metal	金属
Me	methyl	甲基
mepy	methylpyridine	甲基吡啶
m. p.	melting point	熔点
NMR	nuclear magnetic resonance	核磁共振
Ph	phenyl	苯基
Py	pyridine	吡啶
s	symmetry	对称
t	terminal	端基
THF	tetrahydrofuran	四氢呋喃
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	X射线光电子能谱

13. 磷

13.1 引言

磷是 VA 族的元素，它和氮的关系犹如 VIA 族中硫和氧的关系。如一般情况下， O_2 , N_2 为双原子分子，而硫、磷为多原子分子且有多种同素异形体；虽然氮、磷都有氧化数为 V 的化合物，但磷在成键时可利用 d 轨道；氮、碳、氧原子之间能以 p_x-p_x 重键互相结合，而磷、硫以 d_x-p_x 和氮、氧形成重键……

自 1669 年 H. Brandt 从尿中分离出磷以来，磷及其化合物在实际生产、科研中已经占有很重要的位置。

13.2 磷的存在

磷在地壳中分布很广，其丰度为 0.142%，介于氯 (0.228%) 和碳 (0.134%) 之间。1669 年从尿中得到磷，稍后从骨头、鸟粪中获取磷，19 世纪中叶以后，主要从磷矿中制取磷 (表 13.1)。

磷几乎全是以磷酸盐形式存在于自然界，已经发现的磷酸盐矿有 200 余种，具有工业价值的是磷灰石和磷矿岩。

磷灰石的组成接近于 $M_5(PO_4)_3X$ ， X^- 为 F^- , Cl^- , OH^- , M^{2+} 为 Ca^{2+} 。在有些情况下， Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , RE (稀土) Na^+ 等能取代 Ca^{2+} 。其中最重要的是氟磷酸钙 $Ca_5(PO_4)_3F$ 。地壳中约 95% 的磷以磷灰石矿物形式存在，它分布很分散，几乎存在于所有的火成岩中 (平均含量为 0.13%)。世界上最大的磷灰石矿 (火成岩) 在前苏联科拉半岛上。

磷块岩当地下水富含二氧化碳和有机酸时，能溶解原生磷灰岩下淋。一部分下淋液遇石灰岩，经反应生成磷块岩堆积，而大部分下淋液把磷带进海洋，被生物吸收，经一系列作用，析出磷酸盐

表 13.1 磷化学发展大事记

年代	人名和工作内容
1669 年	H. Brandt 从尿中分离出磷
1688 年	B. Albino 从植物中检出磷
1693 年	R. Boyle 用碳还原尿中磷酸盐得单质磷
1694 年	R. Boyle 制得 P_4O_{10} 和 H_3PO_4
1769 年	J.G. Gahn 和 C.W. Scheel 发现人、兽骨中含有磷
1779 年	J.G. Gahn 发现磷氯铅矿, 此后 J.L. Proust 发现更大量的磷灰石矿
1783 年	P. Gengembre 制得磷 (PH_3)
1808 年	J.L. Gay-Lussac 和 L.J. Thenard 制得 PCl_3 和 PCl_5
1816 年	P. L. Dulong 首次指出有两种氧化磷
1833 年	T. Graham 指出有正、偏、焦三种磷酸盐, 接着 J.J. Berzelius 制得焦磷酸
1834 年	F. Wöhler 和 J. Von Liebig 制得 $(PNCl_2)_3$ (当时认为是 $P_3N_3Cl_3$)
1840 年	Richmond 证实骨头肥料是磷在起作用
1843 年	J. Murray 获得制造过磷酸钙的专利
1844 年	A. Albright 为制火柴开始在英国生产单质磷
1845 年	T. Fleitmann 和 W. Henneberg 制得聚磷酸
1848 年	A. Schrötter 发现无定形红磷
1850 年	工业上开始以湿法制磷酸
1880 年	A. Glatzel 提出四偏磷酸根为环状结构 (后于 1937 年由 L. Pauling 和 J. Sherman 证实偏磷酸根为环状结构)
1888 年	J. B. Readman 用电热法制单质磷
1898 年	H. Sévène 和 E. D. Cahen 制造摩擦火柴
1916 年	D. W. Bridgmann 在高温、高压条件下合成黑磷
1929 年	C. H. Fiske 和 Y. Subbarow 从肌肉纤维中发现三磷酸腺苷 (ATP) (20 年后 A. Todd 因合成 ATP 获 1957 年诺贝尔化学奖)
1932 年	G. Embden 和 O. Meyerhof 阐明糖原酵解过程。1937 年 H. A. Krebs 阐明葡萄糖的氧化过程
1935 年	由 $^{31}P(\pi, \gamma)$ 制得 ^{32}P
1940 年	所有细胞中含有高聚磷酸酯(核酸), 它是染色体的组分
1951 年	W. C. Dickinson 首次测量 ^{31}P NMR 化学位移 (PCl_3 , PBr_3 , $BOCl_3$ 相对于 H_3PO_4)
1953 年	F. H. C. Crick, J. B. Watson 和 M. H. F. Wilkins 确定核酸为双螺旋结构

续表 13.1

年代	人名和工作内容
1961年	A. B. Burg 首次制得二配位磷的化合物 $\text{Me}_3\text{P} = \text{PCF}_3$; T. E. Gier 首次制得一配位磷化合物, $\text{HC}\equiv\text{P}$
1966年	G. Märkl 首次合成杂环磷化合物(似吡啶) $\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{P}$
1971年	A. J. Ashe 制得 $\text{C}_3\text{H}_2\text{P}$

沉于海底(在海深 50—150 m 处),同时沉出的还有海绿石、褐铁矿、方解石、白云石、高岭土、石英等,经过地质变迁成磷块岩。

磷块岩中所含磷矿物具有高分散度,所以它的组成尚未确定。一般认为有三个相:氟磷酸钙,碳磷灰石(少量)及羟基磷灰石(少量)。

目前世界上磷矿的年产量已超过 1 亿 t,其中约 80% 是由美国、摩洛哥、前苏联、突尼斯等国开采的。

我国磷矿也很丰富,主要产地在云南昆阳、贵州开阳、及西沙群岛的鸟粪层。

有些磷灰石矿可以直接用于生产,有的则需经过选矿后再用。如前苏联科拉半岛的磷矿经浮选后得 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 含量为 88% 的磷灰石。磷块岩的晶粒很细,所以不易选矿。到目前为止,开采的磷矿主要被用来生产磷肥。当用硫酸处理结晶状磷灰石制造过磷酸钙时,因反应在矿物颗粒表面进行,所以完全反应所需的时间是硫酸和多孔性磷块岩反应时间的三倍。但在用电炉法生产单质磷时,两种磷矿的差别不明显。

磷矿不仅是提取磷的原料,而且也是氟、钙、稀土、铀的原料。如美国佛罗里达州磷块岩中含低于 0.018% 的 U_3O_8 ,摩洛哥等地磷块岩中含 0.001—0.016% 的 U_3O_8 ,南非、挪威等地火成岩磷矿中含 0.001—0.03% U_3O_8 。磷矿是提取铀的一种重要原料。渤海湾沉积物中铀的平均含量为 1.6—6.3 ppm。

纯的氟磷酸钙应含 42.22% P_2O_5 [或 92.2% 的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] 及 3.77% F。实际矿物由于有共晶取代物存在,平均含 40% P_2O_5 ,相

当于 87% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 及 2.8—3.4% F. 摩洛哥磷矿的品位很高, 含 34% P_2O_5 . 相当于 74% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

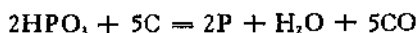
参 考 文 献

- [1] «化学发展简史»编写组, 化学发展简史, p.86. 科学出版社, 1980.
- [2] Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. VIII, p.729, 1928; Vol.VIII supp III, Longmans, 1971.
- [3] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the elements, p. 547. Pergamon, 1984.
- [4] A. D. F. Toy (Ed. By Bailor), Inorganic chemistry, Vol. II, p. 389, Pergamon, 1973.
- [5] J. R. Van Wazer, Phosphorus and its compound, Interscience, 1958.

13.3 磷 的 制 备

还原磷酸或某些磷酸盐可制得单质磷。

1693 年 R. Boyle 用炭还原尿中磷酸盐制得单质磷。1762 年 S. A. Marggraf 加热尿、炭末、氯化铅的混合物——实际上是用炭还原铅的磷酸盐得到单质磷。稍后,有人用炭还原磷酸得磷。



早在 1829 年 F. Wöhler 就指出,二氧化硅能促进炭还原磷酸钙的作用,但直到 1867 年 Auberton 和 Boblique 才首次提出用这种方法制单质磷。1888 年 J. B. Readman 用电炉法生产单质磷。虽然目前生产设备已经有了很大的改进,但基本上仍沿用

表 13.2 常压下磷酸三钙和碳、二氧化硅的反应

序号	反 应	反应热 (kJ · mol ⁻¹)	温度 (K)	SiO ₂ /CaO 质量比	P ₂ O ₅ /C 质量比
1	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} = 3\text{CaO} + \text{P}_2 + 5\text{CO}$	1753.7	1658	—	2.37
2	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{C} = \text{Ca}_3\text{P}_2 + 8\text{CO}$	2783.7	1963	—	1.48
3	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{C} = 3\text{Ca} + \text{P}_2 + 8\text{CO}$	3139.5	1953	—	1.48
4	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$	443.1	2583	1.07	—
5	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{SiO}_2 = (\text{CaO})_2 \cdot (\text{SiO}_2)_2 + \text{P}_2\text{O}_5$	458.0	2663	0.72	—
6	$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 = 3(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{P}_2\text{O}_5$	979.2	2823	0.54	—
7	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2 = (\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$	547.8	3133	0.36	—
8	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 + 5\text{C} = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{P}_2 + 5\text{CO}$	1527.6	1463	1.07	2.37
9	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{SiO}_2 + 5\text{C} = (\text{CaO})_2 \cdot (\text{SiO}_2)_2 + \text{P}_2 + 5\text{CO}$	1544.4	1473	0.72	2.37
10	$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 + 10\text{C} = 3(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{P}_2 + 10\text{CO}$	3152	1533	0.54	2.37
11	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2 + 5\text{C} = (\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2 + \text{P}_2 + 5\text{CO}$	1634.2	1553	0.36	2.37

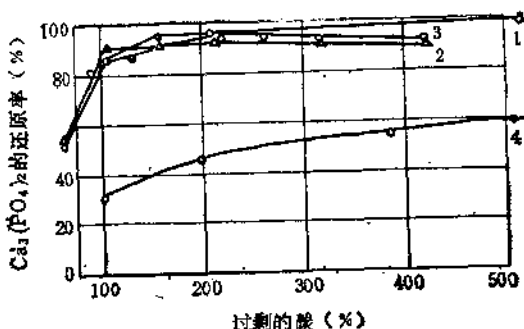
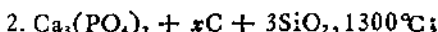
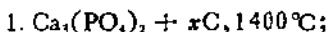


图 13.1 过量的碳的用量对磷酸钙还原率的影响(加热时间: 60min)



时, SiO_2 对反应的影响不明显。

目前电炉法的炉料都是由磷矿 (P_2O_5 含量一般在 26% 以上)、含碳物 (无烟煤或焦炭) 和石英砂按一定的比例组成, 其中 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{C} = 2.3 - 2.6$, (还原反应的计量比为 2.37) 反应区的温度为 1673—1773K, 生成物是磷和 CO, 经电除尘、冷却后在水面下收集得白磷 (CO 可作燃料)。

反应过程中还有许多副反应。原先磷矿里的 Fe_2O_3 被还原后生成磷铁沉于炉底



生成磷铁的量及其组成和磷矿中原先的含铁量有关。当用磷灰石精矿时, 磷铁的大致组成是: 约 72% 铁, 24—26% 磷, 0.5—0.8% 钒, 0.8—1.2% 锰, 0.4—0.6% 铬, 0.8—1.1% 钛。

磷铁在冶金工业中被用来生产含磷量高的钢和铁, 也可把它制成其他磷酸盐、肥料。

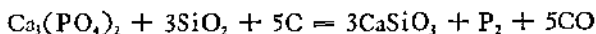
磷矿中有 CaF_2 和 SiO_2 时, 将导致硅的挥发



当磷蒸气在水面下收集时, SiF_4 被水吸收生成硅酸, 从而污染磷。

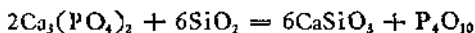
为抑制硅的挥发,应配成碱性炉料, $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 0.8-1.2$ 。

还原法制备单质磷的反应式为:

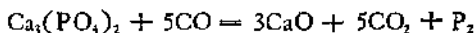


其反应机理至今尚有不同的见解:

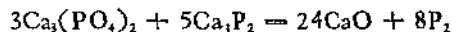
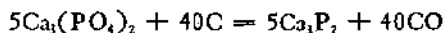
酸性氧化物置换历程:



一氧化碳还原历程:



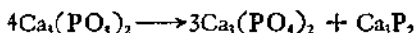
磷化物生成历程:



因为 (1) SiO_2 置换 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的反应需在很高的温度 ($>2573\text{K}$) 下进行 (表 13.2 中 4—7 反应), 而碳于 1073K 就能还原氧化磷, 即当有碳时, 可促进酸性氧化物置换反应; (2) 电炉法炉渣中含有大量的 CaSiO_3 , 所以, 接受酸性氧化物, 置换历程观点的人较多。此外, 和固相间反应相比, 在熔融硅酸钙中反应要容易得多。

F. Dorn 从实验证明: 当有 CO 时, 是 CO 发生的还原反应, 而后 CO_2 被还原成 CO , 继续反应。 CO 扩散入磷矿物颗粒 (还有碳) 之间, 而生成的 P_2 和 CO_2 扩散出来。有一个实验事实表明这种观点是有根据的: 把 CO 通入碳和磷酸盐矿不直接接触的体系, 还原反应仍能进行。

碳还原 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 生成 Ca_3P_2 的反应 (表 13.2 中的 2) 只有在较高温度下才能进行。于 1773K 时, 只有 $<0.2\%$ 的磷生成 Ca_3P_2 。F. Dorn 计算表明, 只有在 P_2 的压力为 10^4bar 时, 碳才能直接还原 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 为 Ca_3P_2 。由此可见, 这种观点和热力学数据不符。D. I. Krikliivyi 等则认为, 中间物亚磷酸钙歧化时有 Ca_3P_2 生成,



电炉法生产 1t 磷需磷矿 7—10t, 焦炭 1.4—1.6t, 石英砂不足 3t。副产物有磷铁 (0.1—0.5t)、炉渣 (6.5—11t)、含 CO 的气体约 4000m³ (其中含 0.05% 磷)。电除尘捕集的灰尘中含约 22% 有效的 P₂O₅ (0.05—0.35t)。

电炉法中磷的收率约 92%, 其余 8% 主要在炉渣和磷铁中。生产 1t 磷约需 13200kWh。由于电热法耗能大, 若采用综合生产方法可降低成本。目前已经实现在生产磷的同时得磷铁、水泥的工艺。有人提出同时生产磷和碳化钙的方法。

用甲烷代替碳作还原剂时发现, 过程中生成的炭附在磷矿石表面阻碍还原反应的进行。

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{CH}_4 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{CaSiO}_3 + \text{P}_2 + 5\text{CO} + 10\text{H}_2\text{O}$
然而改用气态物为还原剂的反应温度较低, 甲烷为 1373K, 氢为 1473K, 一氧化碳为 1523K。若用以上三种气体混合物作还原剂, 磷矿石表面将不生成炭。

参 考 文 献

- [1] A. D. F. Toy (Edit. by J. C. Bailor), *Inorganic chemistry*, Vol. II, p. 391—394, Pergamon, 1973.
- [2] H. H. Franck and H. Huldner, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **204**, 97—139 (1932).
- [3] Д. И. Криклявыи, Э. П. Весоловский, А. И. Климовиц, Ж. Прик. Хим. **50**(5), 957—961 (1977).
- [4] V. N. Belov, C. A. 9283054.
- [5] I. D. Grigoréva, C. A. 8839493.
- [6] M. K. Hussein, G. A. Koltz, A. E. Soba, A. M. El-Roudi, C. A. 8692514.

13.4 磷的同素异构体

磷有三种主要的同素异构体：白磷、红磷及黑磷。三种磷均有几种变体，白磷有二种变体，黑磷有四种变体，红磷则有多种变体。

4.1 白 磷

在水面下收集磷蒸气得白磷，它是最活泼的磷。

白磷有比较纯的商品(主要杂质是砷，一般含量低于 0.02%，还有痕量有机物)。因市售白磷常带有黄色，所以又称黄磷。极纯的白磷，因晶体大小不同而呈现无色或白色。

提纯白磷有多种方法，如用酸处理法，水蒸气蒸馏法、区域熔融法及在高温下使磷(PH_3)在高纯氢气中分解可得高纯的磷(供制半导体用)。

白磷是蜡状物质，质地很软，其硬度(莫氏)为 0.5，稍硬于金属钠(0.4)。白磷非常活泼，在空气中的燃点为 317.2K，所以要把白磷保存在水面之下。

白磷有两种变体，“高”温下稳定的 α 型及在 101325Pa 下，于 196.3K 转变为“低”温下稳定的 β 型，转变温度因压力增大而升高，转化热(196.3K)为 15.9kJ/mol P_4 。

在 101325kPa 和 607950kPa 时，白磷熔点分别为 346.96 及 467.2K



液态磷和 α 型白磷的蒸气压和热容为：

固态：蒸气压 $\lg p = -\frac{3297.1}{T} + 11.776$ (p 为 Pa, T 为 K)

$$\text{热容 } c_p = (89.84 + 1.202t) \text{ J/K} \cdot \text{mol P}_4 \\ (0 < t < 44^\circ\text{C})$$

$$\text{液态: 蒸气压 } \lg p = -\frac{2757.5}{T} + 10.0764$$

$$(p \text{ 为 Pa}, T = 323-423\text{K})$$

$$\text{热容 } C_p = (100.24 - 0.3986t - 0.0001644t^2) \text{ J/K} \cdot \text{mol P}_4 (25^\circ\text{C} < t < 97^\circ\text{C})$$

白磷不溶于水 (288K, 饱和溶液中含 0.0003% 磷), 易溶于 CS_2 , PCl_3 , POCl_3 , $\text{SO}_2(\text{l})$, $\text{NH}_3(\text{l})$, 能溶于 Et_2O , C_6H_6 ... 有机溶剂。在 CS_2 中重结晶可得十二面体的白磷。

白磷的两种变体均由 P_4 构成。β 为斜方晶体, α 型为立方体心晶格。关于白磷的晶体结构至今尚不完全清楚。它的晶胞很大, 含 56 个 P_4 分子, $a = 1851\text{pm}$ 。

表 13.3 白磷在 CS_2 , Et_2O , C_6H_6 中的溶解度 (g/100g 溶剂)

溶剂 \ 温度(K)	263	268	273	278	283	288
CS_2	45.8	72.3	434	587	880	—
Et_2O	—	—	0.43	0.62	0.85	0.90
C_6H_6	—	—	1.51	1.99	2.40	2.70

溶剂 \ 温度(K)	293	298	303	308	313
CS_2	—	—	—	—	—
Et_2O	1.03	1.39	1.76	2.00	—
C_6H_6	3.20	3.70	4.59	5.16	5.75

P_4 是由四个磷原子组成的四面体分子, P—P 核间距为 221 pm, 在每个轴上的转动惯量为 $2.51 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ 。Pauling 和 Simonetta 认为 P_4 中的 P 以 sp^d 间杂化轨道成键, 其中 $3s$, $3d$ 成分极少, 主要是 $3p$ (约含 98%)。P—P—P 键角为 60° , 计算结果表明, 键的张力为 95.4 kJ/mol P_4 , 所以 P_4 很活泼。

未成键的电子对主要是 s 成分。Arnold 计算若 P_4 中的 P

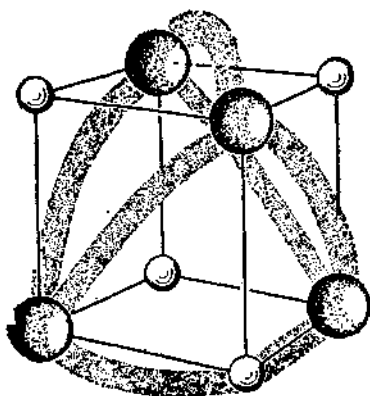


图 13.2 P_4 的价层电子密度

以 pd^2 杂化轨道成键, 则键角为 $66^\circ 26'$, 若使之成 60° , 则张力为 $38.32 \text{ kJ/mol } P_4$. 但欲使 $1 \text{ mol } 3p$ 电子跃迁到 $3d$ 轨道吸收 811.7 kJ 热量, 所需能量大于上述以 p 轨道成键为主的弯键结构. Hart, Robin 及 Kuebler 以 SCF-CI 近似计算 P_4 中的 P 以 $3p$ 原子轨

表 13.4 α -白磷的某些物理性质

原子量 30.97376

晶体结构 立方体心, $a = 1851 \text{ pm}$, 晶胞中有 56 个 P_4

293K 介电常数 4.1 cgs

电阻 $1.0 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ (284K)

密度 $1.828 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

固态摩尔原子体积 16.9 cm^3

熔点 317.26K

熔化热 $\Delta H_{17.14}^\circ = 2.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} P_4$

沸点 453.66K

三相点 968.16K, 83.3 atm

表面张力 $43.09 \text{ dyn}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{cm}^{-1}$ (257.46K), $35.56 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ (405.26K)

升华压

温度(K)	293.16	298.16	303.16	308.16	313.16
$p(\text{Pa})$	3.33	5.73	9.60	11.87	16.27

P-P 键能 $79.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

离子半径 P^{3-} 185pm, 共价半径 (+3) 110pm

1) $1 \text{ dyn} = 10^{-9} \text{ N}$.

道为基础的电子光谱,在 4—9eV 区间内和实验值半定量相符. 计算还表明: P_4 分子中有强 π 键. 由价层电子得到的电子密度图可知,最高密度对称地处于四面体 P_4 分子中每个棱边的上部.

4.2 红 磷

红磷有几种变体,它们的密度在 $2.0\text{—}2.4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间,熔点在 858—873 之间. 红磷颜色由深红色、褐色到紫色. 一般大晶体呈紫色,粉细状固体呈深红色. 市售的红磷几乎全是无定形的(低于 673K 时由白磷转化而成).

表 13.5 红磷的几种变体

变 体	晶体构型	密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	升华热 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	备 注
红磷-I	无定形	2.16	19.7	733K 转化为红磷-II
红磷-II(?)	六方(?)	2.31	24	793K 转化为红磷-III
红磷-III(?)	六方(?)	2.31	—	813K 转化为红磷-IV
红磷-IV	四方	2.31	28	
红磷-V	三方	2.31	28.8	
红磷-VI	?	?		于 573K, 105bar 下形成深红色
褐磷	?	?	分解	热磷蒸气经液氮冷却,在约 123K 时转化为白磷(80%)和红磷 (20%)

T. W. De Witt 和 S. Skolnik 认为白磷在 523—623K 下转化为红磷是一级反应,活化能为 $161.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 频率因子为 4.17×10^{12} , 和单分子反应的理论值 $K'T/h = 1.2 \times 10^{13}$ 相近. 当有催化剂时,如加碘(0.01—0.1% 质量)或硫(0.5—1.5% 质量)入液态白磷,开始转化反应的速度大大增快(不是一级反应),但不久反应速度就和没有催化剂一样了,又为一级反应. Dewiff 和 Skolnik 认为加硫和碘引起和温度无关的链式反应. 从反应速度增快情况看,一个碘原子相当于 40 个硫原子的作用,而碘或硫原子存在于产物之中. 转化过程中,当有 6—10% 白磷转化时,有许

多颗粒直径为 $20-30\mu\text{m}$ 的红磷悬于液态白磷中；当白磷转化率增大到 50% 以前，红磷颗粒增多，同时颗粒长大，成半流体；随着白磷继续转化则得固态物。在 673K，约 1.5h，几乎所有的白磷都转化为红磷。

紫外光也能促进白磷转化为红磷，所以纯的白磷应保存在暗处。溶于某些溶剂的白磷也可能转化为红磷而析出。如在 PBr_3 中，白磷转化为红磷是一级反应，活化能 $18.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；光照也能催化白磷在 PCl_3 中转化为红磷的反应，可认为此过程是 P_4 解离为 P_2 ，后者重新聚合成红磷。于 723—823K 在超过磷蒸气压条件下连续转化成无定形红磷。

磷蒸气和热钨丝接触，在 473—698K 器壁上得到的也是无定形红磷。

测定无定形红磷的径向密度分布曲线（和液态磷相似，见图 13.8），在距离为 229pm 处有一峰，表明每个磷原子周围有三个磷原子；距离为 350pm 处有第二个峰，表明次近处有 6.7 个磷原子。因此，无定形红磷中 PPP 键角为 99° 。

一般认为催化白磷转化为红磷的原子常接在生成的红磷结构的末端。M. Ya. Kraft 和 V. P. Parini 指出：因磷原子聚合度不同和末端集团（常常是杂质）不同得性质各异的红磷。光照射溶于有机溶剂的白磷，所得红磷中含有少量来自有机溶剂的杂质，如溶剂为有机卤化物，则附在红磷上的有机基团很牢固，即使在沸水中也不能把它除掉；当用 HNO_3 氧化红磷时，则生成烷基或芳基次膦酸。

对无定形红磷进行差热分析实验得到三个放热峰，第一个峰在 733K，第二个峰在 793K，第三个峰于约 813K。第一峰的热效应为 $836.8\text{J}\cdot\text{molP}$ ，第二、第三个峰的热效应分别为前者的 $1/3$ ， $1/4$ 。第一峰表示红磷-I（无定形红磷）于 733K 转变为红磷-II，第二峰表示红磷-II 转化为红磷-III，第三峰为红磷-III 转化为红磷-IV。红磷-II、红磷-III 的 X 射线衍射图的线条都较弱，而红磷-IV 的 X 射线衍射线较强，表明结晶较好。红磷-IV 可能是四

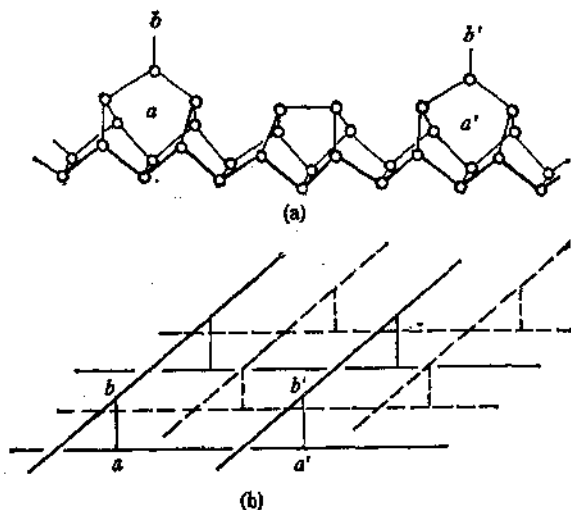


图 13.4 Hittorf 磷的结构

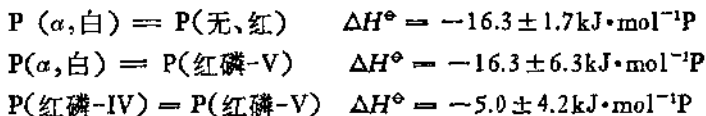
84个磷原子，结构很复杂，重复单元为21个原子，层间靠范氏力结合，层内 P—P 平均键长为 221.9pm，平均键角为 100.9°。

Rubenstein 和 Ryan 将红磷于 573—883K 间加热后测其 X 射线衍射数据、扩散反射光谱等只发现红磷有两种变体：低于 693K 加热得深红色产物和高于 709K 加热得深褐色到橘红色的产物。前者与红磷-IV、后者和红磷-V类似。

红磷-VI 呈深红色，于 573K、106kbar 下处理白磷得到红磷-VI。

1273K 的磷蒸气于液氮温度下冷凝得褐磷，其中可能含有 P_2 ，当温度高于 173K，褐磷发生不可逆反应转化成 α 白磷 (80%) 和红磷 (20%)。而在 77K 于石英汞灯照射下，白磷能转化为褐磷。

白磷转化为红磷的热焓 (298.16K)

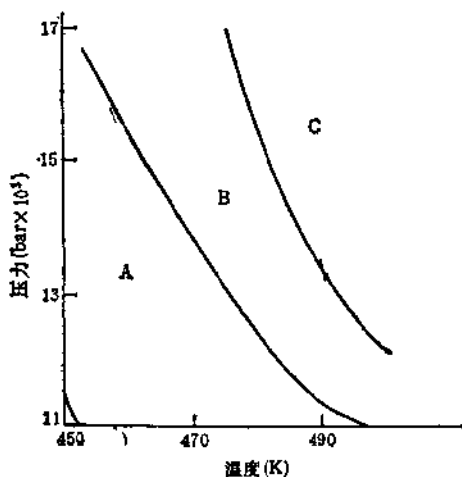


4.3 黑 磷

已经知道的黑磷变体有四种：斜方、菱形、立方及无定形。

P. W. Bridgman 于 473K, 12159kbar 下处理白磷制得斜方黑磷(密度为 $2.69\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 和无定形黑磷(密度为 $2.25\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。斜方黑磷在很大的压力下能和其他两种黑磷变体，立方和菱形发生可逆性变化(后两种变体在常压下不可能存在)。

无定形黑磷在高温、高压下转化为斜方黑磷(图 13.5)。



A 无定形黑磷， B 形成无定形黑磷转化为晶体， C 黑磷晶体

图 13.5 形成黑磷的条件

K. Pätz 根据白磷在不同压力、温度下开始转化为黑磷的数据提出如下关系式：

$$p = -mT + p_0$$

$p_0 = 193273\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$, $m = 379\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, T 为某压力($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)下白磷开始转化为黑磷的温度(K)。当有黑磷晶核时，白磷开始转化为黑磷的温度下降。

1955 年 Kreh 等用汞作催化剂开始了在常压下合成黑磷的

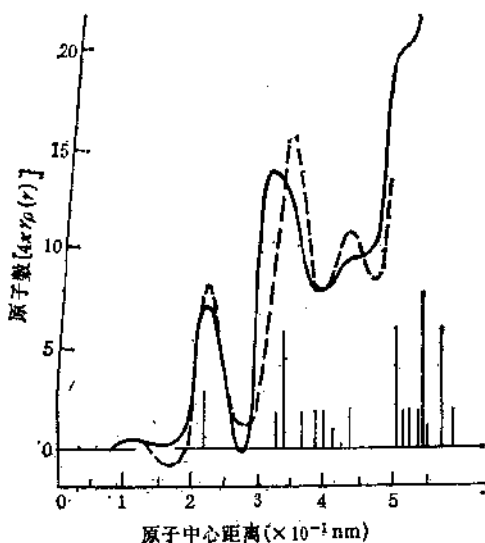
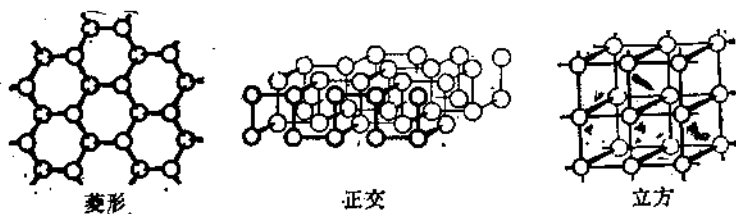


图 13.6 黑磷的径向密度分布曲线



平行于 (010) 面折皱的磷原子层

$$d_1 = 224.4 \text{ pm}, d_2 = 222.4 \text{ pm}$$

$$\nu_1 = 96.34^\circ, \nu_2 = 102.09^\circ$$

图 13.7 黑磷的结构

工作。混合等质量的白磷和汞,并加少量黑磷晶种,在 553K 保温三天,再在 633K 恒温一天,而后再在 653K 保持三天得斜方黑磷。产物中的汞可加铅使成汞剂而除去,(除到 1%,原子)而后用金代铅可使产物中汞量下降到 0.5% (原子)。

X 射线测定黑磷的径向密度分布发现,无定形磷和斜方黑磷很相似。在每个磷原子的最近距离为 227pm 处有三个磷原子,次近距离在 334pm 处。由此算得黑磷中的键角为 95.6° 。

A. Brown 和 S. Rundqvist 测定在液铋中精制过的针状晶黑磷的结构知: 空间群 $Cmca$, $Z = 8$, 斜方晶体, $a = 331.4\text{pm}$, $b = 1048\text{pm}$, $c = 437.6\text{pm}$.

由 X 射线衍射结果表明: 斜方黑磷于 83—102kbar 下转化为 A7(As) 型黑磷, $a = 337.7\text{pm}$, $c = 880.6\text{pm}$, $d = 3.56\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($p = 100\text{kbar}$). 于 $111 \pm 9\text{ kbar}$ 下菱形和立方黑磷发生可逆转化. 当在约 124kbar 时, X 射线衍射数据表明是立方黑磷, $a = 237.7\text{pm}$, 密度为 $3.83\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. 常压下只有菱形晶体.

斜方黑磷晶格中 75% 的磷原子可被砷原子取代. 斜方黑磷是扁平结构, 似石墨和云母, 是一种半导体, 273.16K 电阻率为 $0.711\Omega \cdot \text{cm}$, 300—700K 的电阻率系数为:

$$4.6 \times 10^{-3} \exp(0.35/2kT) \Omega \cdot \text{cm}$$

高温下, 斜方黑磷是真正的半导体.

单质磷中, 斜方黑磷的化学活泼性最弱, 在空气中相当稳定, 甚至很难用火柴把它引燃.

4.4 玻璃态磷

Ellis 于高于 523K, 12kbar 条件下处理白磷, 得到玻璃态磷. 当把等质量白磷和汞的混合物于 653K 加热使之转化为黑磷的过程中也有玻璃态磷形成.

玻璃态磷质软, 它是一个绝缘体, 室温下表面电阻大于 $1000\Omega \cdot \text{cm}$, 在液氮温度下增大为 $10^9\Omega \cdot \text{cm}$.

有汞存在时, 玻璃态磷于 673K 转化为黑磷, 而在密封管中加热渐渐变为红磷. 少量玻璃态磷于 673K 加热 4d, 完全转化为红磷.

4.5 液态磷

由白磷、红磷、黑磷熔融或由磷蒸气冷凝而成的液态磷都是相

同的。

液态磷的蒸气压 (318—623K) 及密度 (283—553K, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、粘度 (20—140 $^{\circ}\text{C}$, cP) 为:

$$\lg p_{\text{mm}} = 18.8192 + (1.074 \times 10^3 T) \\ - 3.906 \lg T - (3.467 \times 10^3) T$$

$$d = 1.7862 - (9.195 \times 10^{-4})t$$

$$\lg \eta = -1.3879 + \frac{514.4}{273.2 + t}$$

一般商品白磷熔融得到的液态磷呈稻草色, 若其中含有少量胶体红磷则带红色色泽。一般液态磷中的主要杂质是氧化物和含氧酸(浮于表面)。纯化液态磷的一种简便方法: 在室温下, 将液态磷和稀 H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液混合放置一天, 经蒸馏及用水洗涤可得较纯的液态磷。

298.16K, 水在液磷中的溶解度为 $3.9 \pm 0.5 \text{mg/g}(\text{P}_4)$ 或 $6.7 \times 10^{-3} \text{ml}(\text{H}_2\text{O})/\text{ml}(\text{P}_4)$, 汞溶于液态磷的量达 $0.29 \text{mg/g}(\text{P}_4)$ 或 $1.76 \times 10^{-4} \text{mol/mol P}_4$ 或 $3.7 \times 10^{-3} \text{ml/ml}(\text{P}_4)$ 。含水液磷的密度和粘度明显低于纯液态磷。如 323K 无水液磷密度由 1.740 下降为 $1.737 \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (含水液磷)。

$$d = 1.782 - (9.0 \times 10^{-4})t \quad (t = 45-95^{\circ}\text{C})$$

$$\eta = 3.314 - (9.65 \times 10^{-2})t + (1.279 \times 10^{-3})t^2$$

$$- (5.76 \times 10^{-6})t^3 \quad (t = 45-95^{\circ}\text{C})$$

常压下液态磷的沸点为 553.7K, 临界温度为 968K, 临界压力为 83.3bar。由于在 623—783K 很快变成红磷, 所以在此温度区间没有液态磷。

液态磷极易过冷, 曾制得过 201.9K 液态磷(低于白磷熔点约 116K₁)。过冷液磷的结晶速度极快, 如在 295.2K (低于白磷熔点约 22K), 过冷液态磷结晶的线速度为 $210 \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

298.2K, 液态磷的电导为 $4 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ (和水、醇相近), 318.2K 的介电常数为 3.85 (和 C_6H_6 相近)。

用X射线衍射法测定液态磷所得径向分布密度曲线见图 13.8。

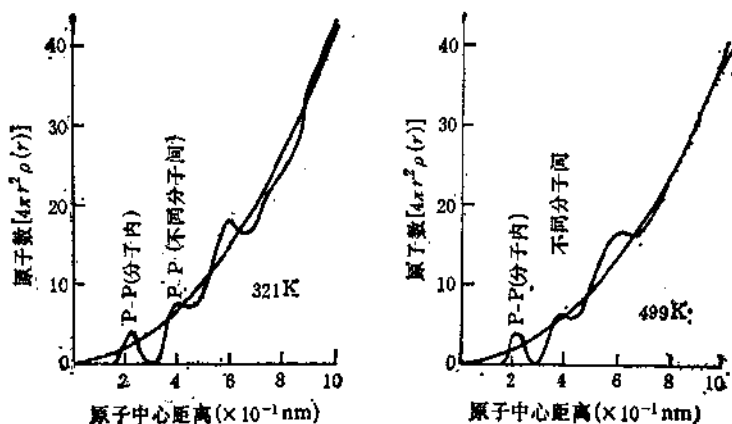


图 13.8 液态磷的径向分布曲线

图中有三个峰，其径向距离分别在 225, 390 及 590pm 处。第一峰下的面积相当于 2—9 个磷原子，表明在 225pm 处，每个磷原子周围有三个相邻的磷原子。鉴于第一个峰峰形的对称性，表明液态磷中每个磷原子的情况或相同或近似，此结果强烈支持了液态磷中有对称的 P_4 四面体存在。第二峰示每个磷原子周围有 6—8 个相邻磷原子。第三峰于 321K 时于 590pm 处，499K 时为 610pm（两者的差值是受热膨胀之故），示每个磷原子于次近距离内有 32—33 个磷原子。

4.6 磷 蒸 气

磷蒸气中含有 P_4 四面体分子，P—P 键长为 221pm。温度到达 1073K 时，有少量 P_4 解离为 P_2 ，于 1173—1473 间 P_4 , P_2 处于平衡态。



$$\lg K_{(b,ar)} = \lg (p_{P_2}^2 / p_{P_4}) = 7.5844 - 11489/T \quad (T, K)$$

P_2 为 $P \equiv P$ ，键长为 189.5pm，在更高温度下 ($>2473K$)， P_4 解离为 P 。

参 考 文 献

- [1] R. R. Hart, M. B. Robin, N. A. Kuebler, *J. Chem. Phys.*, 42(10), 3631 (1965).
- [2] McGilvery James, D. S. Viroram, Can. 1091896.
- [3] И. А. Фролов, Ж. Прик. хим. 51(4) 721—723, (1978).
- [4] A. N. Nesmeyanov, Vapor Pressure of Chemical elements, pp 286—292, Elsevier, 1963.
- [5] Von H. Thurn, H. Kreh, *Acta Cryst.*, B25, 125, (1969).
- [6] Jerry Donohue, The structures of elements, pp 289—301, John Wiley & sons: 1974.
- [7] B. Wolfgang, B. Eberhard, J. Manfred, T. Frank, Ger (East) 135281.
- [8] D. M. Yost, H. Russel, Systematic Inorganic chemistry, pp 157—168, Prentice, 1946.
- [9] H. Kreh, Inorganic Synthesis, Vol. VII, p. 60, McGraw-Hill, 1963.
- [10] K. Pätz, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 299, 297—300, (1959).
- [11] J. D. Cox, I. Drowart, L. G. Hepler, etc. CODATA Bull 28171978; C. A. 89136652.

13.5 磷的化学性质

磷的核外 15 个电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 。在含磷的物质中, 磷的配位数有 1, 2, 3, 4, 5, 6 及少数 7, 8, 9 等几种, 其中以 3, 4, 5 较为重要。

表 13.6 磷的立体化学

配位数	立体构型	实 例
0	—	$> 2473\text{K}, \text{P}_4 \rightleftharpoons 2\text{P}$
1	—	$> 1073\text{K}, \text{P}_4 \rightleftharpoons 2\text{P}_2, \text{HC}\equiv\text{P}, \text{FC}\equiv\text{P},$ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}, \text{CF}_3\text{C}\equiv\text{P}\cdots$
2	角型	$\text{CH}_2=\text{PH}_2, \text{CH}_2=\text{PCl}_2, \text{CH}_2=\text{PBr}_2, \text{CH}_2=\text{PF}_2$ 环 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}, \text{P}_4^{2-}$ (和 P_4S_6 是等电子体)
3	平面三角	$\text{PhP}[\text{Mn}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$
	三角锥	$\text{P}_4, \text{PH}_3, \text{PX}_3, \text{P}_4\text{O}_6$
4	四面体	$\text{PH}_4^+, \text{Cl}_3\text{PO}, \text{P}_4\text{O}_{10}, \text{PO}_4^{3-}$
5	三角双锥	$\text{PF}_5, \text{PPH}_5$
	四方锥	$\text{Co}_2(\text{CO})_8(\mu-\text{CO})_2(\mu_4-\text{PPH}_5)_2$
6	八面体	$\text{PF}_6^-, \text{PCl}_6^-$
	三角棱柱	Hf_2P_2

三配位磷化合物中磷原子上有一对孤对电子, 所以是电子对给予体, 能和某些化合物结合, 如成 $\text{H}_3\text{PBF}_3, \text{R}_3\text{PAlR}_3, (\text{R}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ 等。在发生化学反应时, 磷上的这对孤对电子易和其它物质形成活性配合物, 如两种三卤化磷中卤素原子的交换反应; PX_3 易被氧化成 $\text{POX}_3, \text{PX}_5$ 等, 总地来说, 三键合磷化合物较为活泼。

四配位磷化合物的种类、数目比其它配位(数)磷化合物多, 也更为稳定。其稳定性和相应化合物中形成 $d-p \pi$ 键有关。

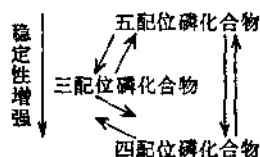
四配位磷能以 $\text{P}-\text{O}-\text{P}, \text{P}-\text{N}-\text{P}$ 相联构成链状、环状、平

面、笼形及立体网状结构。

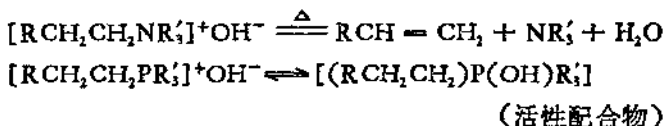
五配位磷化合物不很多，其中P以 sp^3d 轨道形成 PX_5 ($X = F, Cl, Br, Ph, OPh \cdots$)。五卤化磷中除 PF_5 外，其他均易以四配位磷存在，如固体 PBr_5 由 $PBr_4^+ Br^-$ 组成，在高介质常数的溶剂中， PBr_5 电离为 PBr_4^+ 、 Br^- ；固态 PCl_5 由 $PCl_4^+ PCl_6^-$ 组成， PCl_5 和 MCl_3 的加合物中含有 $PCl_4^+ MCl_4^-$ ($M = B, Al, Cr, Fe, Au, Ti$)。

六配位磷化合物很少，如 PX_6^+ ($X = F, Cl, Ph, OR \cdots$)。

三、四、五配位磷化合物的稳定性比较如右图所示。



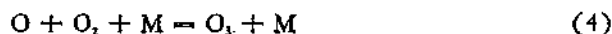
和氮不同，在化合物中P能以 d 轨道成键，如 PF_5 、 PO_4^{3-} 等，所以四配位氮、磷相应化合物的性质不同：



上述活性配合物就是P直接以 d 轨道成键的。

和周期表中处于对角线位置的碳相比，磷的卤化物、氢化物要活泼得多。P—O—P键水解倾向和酯中C—O—C相近，而远强于醚中C—O—C的水解倾向。

磷蒸气和氧间有冷焰（发光）和燃烧（磷焰）两种反应（图13.9）。冷焰反应是恒温下化学磷光支链反应，其历程如下：



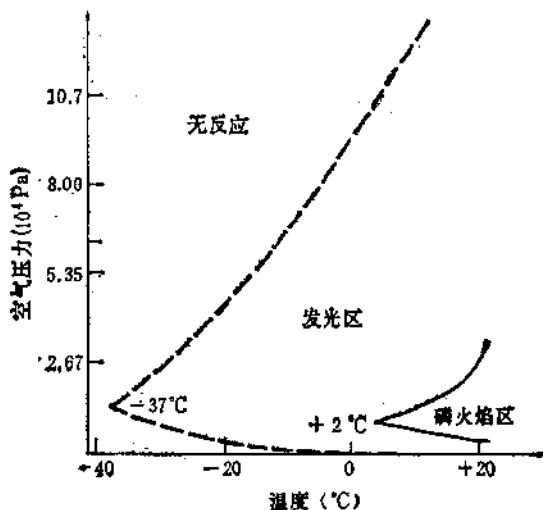
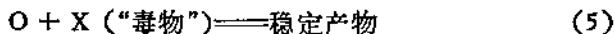


图 13.9 干空气中温度对磷氧化的影响

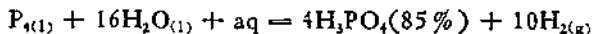


其中(1)是起始反应。因反应速度和温度无关,表明活化能为零。 P_4O 是不溶性红色固体,它在最终产物中的含量可高达 30%。(2)中的M是其他原子,也可以是P和O原子。(3)是连续支链放热反应。(4),(5),(6)是终止反应,其中(4)是三分子反应,活化能为 $18.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,产物 O_3 又能进入链反应。

磷发光支链链式反应的链中心是O和 P_4O_n (n 不大于 9),最终产物以 P_4O_{10} 为主,也含有低氧化数磷的氧化物。

质谱光度数据 (mass spectrophotometric data) 表明,红磷和空气中氧的反应起始于红磷表面的气相中。

在实验室规模研究知道,有催化剂存在时,白磷、红磷和水经过几步反应生成 H_3PO_4 , H_2 及少量 H_3PO_3 和 PH_3 :



生成的 H_2 可供合成氨用。

磷的某些其他性质和用途

白磷剧毒, 对人的致死量为 0.1 g 。动物试验结果, 在磷量为 $1\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 空气中最长生活时间为 $6-8\text{ h} \cdot \text{d}^{-1}$, 空气中磷的最大允许含量为 $0.1\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。进入人体的磷为血液和肝所吸收, 长期使用白磷的工作人员患慢性病——骨疽, 对牙齿和颌造成“磷毒性颌疽”。要尽可能勿使白磷接触皮肤和衣服。

磷中毒可立即服用含 0.25 g 硫酸铜溶液以固定磷, 并尽快洗胃, 接着服用泻药 (MgSO_4), 再服用维生素 B, C, 葡萄糖酸钙、注射葡萄糖、胰岛素等。中毒病人需进食高蛋白、低脂肪的食物。

红磷的毒性要弱得多, 而磷 (PH_3) 比白磷更容易使人中毒。

自然界只有一种稳定的磷同位素, $^{31}\text{P}(30.97376)$, 另有多种放射性同位素, 其中 ^{28}P , ^{29}P , ^{30}P 为缺中子的核, 半衰期极短。 ^{32}P , ^{33}P 是磷的标记原子。 ^{33}P 的有机物和无机物商品至少有 16 种。制备 ^{33}P 的反应是: $^{33}\text{S}(n, p)^{33}\text{P}$ 。 ^{32}P 的制法有:

表 13.7 磷的几种同位素

	半衰期	蜕 变	蜕变能量 (MeV)	质点能量 (MeV)	质点强度
^{28}P	0.28s	β^+	13.8	10.6	50%
^{29}P	4.4s	β^+	4.95	3.96	
^{30}P	2.50min	β^+	4.24	3.27	
^{31}P	14.3d	β^-	1.710	1.710	100%
^{32}P	25d	β^-	0.248	0.249	100%
^{33}P	12.4s	β^-	5.1	5.1	75%
				3.2	25%



后一种方法产物的比活度高。

^{32}P 标记化合物已作为商品出售, 如 $^{32}\text{PBr}_3$, $^{32}\text{P}_4\text{O}_{10}$, $^{32}\text{PBr}_3$, $\text{K}_3^{32}\text{PO}_4$ 及 ^{32}P (红磷)……

$^{37}\text{Cl}(n, 2p)^{36}\text{P}$, ^{36}P 的 $t_{1/2} = 5.9 \pm 0.4 \text{ s}$.

^{26}P , ^{27}P , ^{41}P , ^{42}P 均有报道。

由于白磷易自燃故用它起火，第二次世界大战中曾用白磷制燃烧弹和烟剂，也曾把白磷和芥子气混在一起作毒气弹，白磷燃烧以扩散芥子气。

红磷被用作火柴摩擦面常用的两种配料比——50% 红磷，30% 玻璃粉，15% 胶粘剂，5% 的红磷稳定剂 ZnO 或 CaCO_3 ；红磷 49.5%， Sb_2S_3 27.6%， Fe_2O_3 1.2%，胶粘剂 20.9% 及水。

绝大部分的磷被制成磷酸及其盐。磷酸盐是金属处理剂，也被用来制软饮料。

还有一些磷被制成硫化物、卤化物、氧化物，用于生产火柴及某些有机合成。

参 考 文 献

- [1] D. M. Yost, H. Russel, *Systematic Inorg. Chem.*, p. 168—175, Prentice-Hall, 1946.
- [2] A. D. F. Toy, Edit. By Bailor, *Inorg. Chem.*, Vol. II, p. 389, Pergamon, 1973.
- [3] L. Pauling, M. Simonetta, *J. Chem. Phys.*, **20**, 29, 1952.
- [4] L. R. Maxwell, S. B. Herdricks and, V. M. Moseley, *J. Chem. Phys.*, **3**, 699, 1935.
- [5] V. I. Kosyakov, F. Ya. Givelsheina, A. H. Mikheev, C. A. 93 214707.
- [6] T. Helena, Ger offen DE 3323135; C. A. 100123482.
- [7] A. Loewensuhuss, Y. Marcus, *Chem. Rev.*, **89**(2), 89—115, 1984.
- [8] J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*, Vol. I, p. 95, Interscience, 1958.
- [9] A. D. F. Tor, Edit. By Baior, *Inorg. Chem.*, Vol. II, Pergamon, 1973.
- [10] D. J. Vieira, G. W. Bufler etc., *At Masses Fundam Constants*, 6th, 69—75, 1980.
- [11] T. J. M. Symoms, *At Masses Fundam Constauts*, 6th, 61—68, 1980.

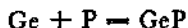
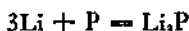
13.6 磷 化 物

磷几乎能与所有的元素形成二元磷化物。许多金属有多种磷化物,如钛、钽、钨、铌各有五、六种磷化物,镍的磷化物至少有八种: Ni_3P , Ni_5P_2 , Ni_{12}P_7 , NiP_2 , Ni_3P_4 , NiP , NiP_2 , NiP_3 。而在普通条件下,铅、铋、铊却没有稳定的磷化物。

60年代以来,制得了较纯的磷化物,所以才能研究它们的性质。

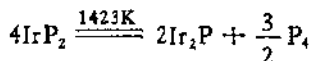
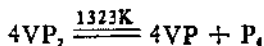
6.1 磷化物的制备

1. 在真空或保护气氛(以防止磷的损失)下,金属和红磷或磷蒸气(常用 H_2 , CO 作载气)直接化合生成相应的磷化物。

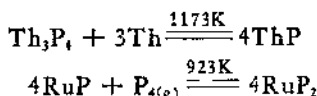


若金属容易挥发、易被氧化,也可用石蜡或熔融氯化锂作覆盖层。若某金属和磷只生成一种磷化物,则可将多余的磷蒸出。

若某金属能和磷形成多种磷化物,一般含磷多的对热不稳定,因此,可藉含磷多的磷化物的热分解来制备含磷少的相应磷化物。

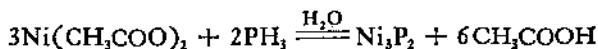
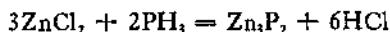
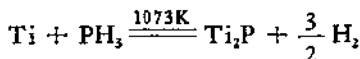


某些含磷多的磷化物和计量金属反应生成含磷少的磷化物。另一方面,在不太高的温度下,含磷少的磷化物能和磷化合生成含磷多的相应磷化物:



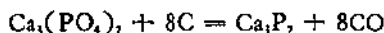
若用电弧熔化技术使单质间进行反应,则反应温度较高,所得产物(磷化物)较纯。

2. 磷和金属、金属氧化物、卤化物或硫化物反应



1473—1673K 间硫化硼和磷反应生成磷化硼。

某些金属磷酸盐和碳或氢反应

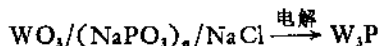


磷酸盐矿、铜矿和焦炭混合,在电炉中加热得相应磷化物。

3. 磷化钙和金属(钛、钒、锰、钴、铬、铌、钽、钼、钨)或金属氯化物反应



4. 高温下电解重金属氧化物(或盐类)和碱金属磷酸盐熔体,得相应的金属磷化物,如



6.2 磷化物的性质

就组成而言,磷化物可分成三类:

$M/P > 1$, 富金属磷化物,往往具有高硬度、高熔点、导电、金属光泽等特性。

$M/P = 1$, 一磷化物

表 13.8 金属磷化物

磷化物	颜色、晶型、结构	结构参数 (pm)	制法	性质
Li_3P	红褐色、六方、 Na_2As 结构	$a = 427.3, c = 759.5$ $\text{Li} - \text{Li} = 253, \text{Li} - \text{P} = 264, \text{P} - \text{P} = 426$	$\text{Li} + \text{P} (\text{ac})$, 反应不完全	密度 $1.43 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (298K), 和水反应生成 PH_3
LiP	具有金属光泽的黑色针状物	$a = 555, b = 490,$ $c = 1019, \beta = 117.1^\circ$	$\text{Li}_3\text{P} + \text{P} (\text{ac})$	
Na_4P	暗色、六方、 Na_2As 结构	$a = 499, c = 881.5$ $\text{Na} - \text{P} = 309, \text{Na} - \text{Na} = 293, \text{P} - \text{P} = 498$	$\text{Na} + \text{P}$	密度 $1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (298K), 和水作用生成 PH_3
KP_{11}	透光、红色扁平针状、三斜	$a = 2274, b = 969$ $c = 721, \alpha = 116.7^\circ$ $\beta = 97.5^\circ, \gamma = 90.0^\circ$	$\text{K} + \text{P} (\text{ac})$ 于 573—593K 加热	在空气中稳定, 不和水反应, 被氧化性酸侵蚀
Be_3P_2	褐色、立方、反- Mn_2O_3 结构	$a = 1017, \text{P} - \text{P} = 359$ $\text{Be} - \text{P} = 220$	$\text{Be} + \text{P} (\text{ac})$	密度 $2.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (298K) 和水反应生成 PH_3
Mg_3P_2	黄灰色、立方、反- Mn_2O_3 结构	$a = 1203$	$\text{Mg} + \text{P} (\text{ac})$	密度 $2.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Ca_3P_4	红褐色、四方	$a = 544, c = 659$	$\text{Ca} + \text{P (re)}$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{焦炭}$	密度 $2.51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (288K) 惰性气氛下加热 1523K 稳定; 在湿空气中释 PH_3 ; 573K 在 O_2 中燃烧
CaP	四方	$a = 593, c = 794$		
Ti_3P	Ti_3P 型	$a = 995.9, c = 498.7$	$\text{Ti} + \text{P (re)}$ 于 1073K 48h	
Ti_3P_2	Mn_3Si_2 型	富钛: $a = 721.8$ $c = 508.3$ 富磷: $a = 723.4$ $c = 509.0$		
TiP	钢灰色、 TiP 型、六方	$a = 349.9, c = 1170.3$		密度 $3.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\alpha\text{-ZrP}$	NaCl 型	$a = 524.4$		$\alpha\text{-ZrP}$ 中可能含氧
$\beta\text{-ZrP}$	TiP 型、六方	$a = 368.4, c = 1255.4$	$2\text{Zr} + \text{P}_4 = 2\text{ZrP}_2$ $4\text{ZrP}_2 \rightarrow 4\text{ZrP} + \text{P}_4$	$\beta\text{Zr}_{1.99}\text{P} \xrightleftharpoons[1173\text{K}]{>1673\text{K}} \alpha\text{Zr}_{1.99}\text{P}$ + P
Zr_3P	Ti_3P 型	$a = 1080, c = 535.5$	$\text{ZrP}_{1.3} + \text{Zr}$	
ZrP_2	灰色、 PbCl_2 型	$a = 649.4, b = 874.3,$ $c = 351.4$	$\text{Zr} + \text{P}_4$	密度 $5.55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

续表 13.8

磷化物	颜色、晶型、结构	结构参数 (pm)	制 法	性 质
HfP	TiP型, 六方, 立方	$a = 365, c = 1237$	Hf + P 于石英管中加热	HfP (六方) 在真空中加热到 1873K 以上转化为 HfP (立方)
V ₃ P	Ti ₃ P 型	$a = 938.7, c = 475.6$	V + P (无氧)	
VP	灰色, 六方, NiAs 型	$a = 318, c = 622$	电解含 V ₂ O ₅ 的偏磷酸盐熔体	密度 $4.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
VP _{1.7}		$a = 632.4, c = 726.7$	35—55 kbar, V + P	
Nb ₃ P ₄	单斜	$a = 1495, b = 344$ $c = 1385, \beta = 104.74^\circ$		
NbP	NbAs 型	$a = 333, c = 1138$	Nb + P 热到 1273K, 慢冷	
NbP ₂	NbAs ₂ 型	$a = 887.2, b = 326.6$ $c = 751.9, \beta = 119.10^\circ$		
TaP	黑色, NbAs	$a = 331.9, c = 1134.1$		密度 $10.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
TaP ₂	黑色, NbAs ₂	$a = 886.1, b = 326.8$ $c = 748.8, \beta = 119.31^\circ$		密度 $8.41 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Co ₃ P	灰黑色, Fe ₃ P 型	$a = 918.6, c = 455.8$		

Cr ₁₇ P	六方	富铬: $a = 1555, c = 331.9$ 富磷: $a = 1554, c = 313.3$		密度 $6.1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 熔点 1788K
CrP	灰黑色, MnP	$a = 536.3, b = 311.3,$ $c = 601.8$		和稀酸慢反应, 密度 $5.3\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Mo ₃ P	灰黑, α -V ₃ S 型	$a = 979.4, c = 482.7$	从 MoP 熔合金中得到	密度 $9.07\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (298K) 化学惰性
Mo ₄ P ₃	Mo ₃ P ₂ 型	$a = 12.43, b = 316,$ $c = 2044$	Mo + P (电弧)	高于 1623K Mo ₃ P ₃ 稍有分 解
MoP	灰色, WC 型	$a = 322.3, c = 319.1$		密度 $6.58\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
MoP ₂	MoP ₃ 型	$a = 314.5, b = 1118.4$ $c = 498.4$		密度 $5.35\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
W ₃ P	四方	$a = 989, c = 481$	电解 (Na ₃ PO ₃) ₂ /NaCl/WO ₃	
WP	钢灰色, MnP 型	$a = 573.2, b = 324.9$ $c = 622.2$		密度 $12.3\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
WP ₂	黑色, MoP ₂	$a = 316.6, b = 1116.1$ $c = 497.3$		密度 $9.17\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
MnP ₃			30—55 kbar 下, Mn 和 P 在四方容器中反应	
MnP	灰色, 正交	$a = 525.8, b = 317.2$ $c = 591.8$	电解 NaCl, Na ₃ P ₂ O ₇ , Na ₂ B ₄ O ₇ , NaPO ₃ , MnO ₂ 熔体	密度 $5.0\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 熔点 1466K

续表 13.8

磷化物	颜色、晶型、结构	结构参数 (pm)	制 法	性 质
Mn_3P	Fe_3P 型	$a = 918.1, c = 456.8$		
Mn_2P	灰色、 Fe_2P	富锰: $a = 608.1, c = 346.0$ 富磷: $a = 605.9, c = 344.0$		密度 $6.32 g \cdot cm^{-3}$, 熔点 $2000 K$
Re_2P	反- $PbCl_2$ 型	$a = 554.0, b = 293.9, c = 1004.0$		
Re_4P_4	单斜	$a = 1218, b = 604, c = 301, \beta = 114.073^\circ$	$Re + P (x_{Re})$	
Fe_3P	钢灰色、 Fe_3P	$a = 910.7, c = 446.0$	$3Fe + P (x_{Fe}) \rightarrow Fe_3P$ $\Delta H = -146.4 kJ \cdot mol^{-1}$	密度 $7.11 g \cdot cm^{-3}$, 熔点 $1439 K$
Fe_2P	钢灰色、六方、 Fe_2P	$a = 586.5, c = 345.6$	$2Fe + P (x_{Fe}) \rightarrow Fe_2P$ $\Delta H_{993K} = -144.4 kJ \cdot mol^{-1}$	密度 $6.77 g \cdot cm^{-3}$, 熔点 $1643 K$
FeP	灰色、正交、 MnP 型	$a = 519.1, b = 309.9, c = 579.2$	$Fe + P (x_{Fe}) \rightarrow FeP$ $\Delta H_{993K} = -104.6 kJ \cdot mol^{-1}$	密度 $6.07 g \cdot cm^{-3}$ (298 K) $4FeP \rightarrow 2Fe_3P + P_2$ $\Delta H_{Fe} = 335.6 kJ \cdot mol^{-1}$
FeP_2	正交、 FeS_2 型(白铁矿)	$a = 497.1, b = 565.4, c = 271.9$	$Fe + 2P (x_{Fe}) \rightarrow FeP_2$ $\Delta H_{993K} = -142.3 kJ \cdot mol^{-1}$	密度 $4.95 g \cdot cm^{-3}$ $2FeP_2 \rightarrow 2FeP + P_2$ $\Delta H_{Fe} = 280.3 kJ \cdot mol^{-1}$

Ru_3P	反- $PbCl_2$ 型	$a = 590.2, b = 385.9,$ $c = 689.6$			
RuP	MnP 型	$a = 552.0, b = 316.8,$ $c = 512.0$			
RuP_2	FeS_2 型(白铁矿)	$a = 511.5, b = 588.8,$ $c = 287.0$			
OsP_2	灰黑色, FeS_2 型(白铁矿)	$a = 509.8, b = 589.8,$ $c = 291.8$	$Os + P(\alpha_{Os})$		高于1473K 分解为 Os 和 P
Co_2P	灰色, 反 $PbCl_2$ 型	富钴: $a = 564.6, b = 351.3,$ $c = 660.8$ 富磷: $a = 563.4, b = 350.5,$ $c = 660.1$	$2Co + P(\alpha_{Co}) \rightarrow Co_2P$ $\Delta H^\circ = -179.9 kJ \cdot mol^{-1}$		密度 $6.4 g \cdot cm^{-3}$, 熔点 1659K, 和稀酸发生燃烧反应
CoP	灰色, MnP 型	$a = 507.7, b = 328.1,$ $c = 558.7$	$Co + P(\alpha_{Co}) \rightarrow CoP$ $\Delta H^\circ = -125.5 kJ \cdot mol^{-1}$		密度 $6.24 g \cdot cm^{-3}$
CoP_2	灰色, $CoAs_2$ 型	$a = 770.6$	$Co + 3P(\alpha_{Co}) \rightarrow CoP_2$ $\Delta H^\circ = -217.6 kJ \cdot mol^{-1}$		密度 $4.26 g \cdot cm^{-3}$ $2CoP + P_4$ $\Delta H^\circ = 299.6 kJ \cdot mol^{-1}$
Rh_3P	钢灰色, 反 CaF_2 型	$a = 549.8$	Rh_3P 热分解		密度 $9.13 g \cdot cm^{-3}$, 化学 惰性, 极硬
Rh_2P_3	灰黑色, Rh_3P_4 型	$a = 1166.2, b = 331.7,$ $c = 999.4$	$Rh + P(\alpha_{Rh})$		极硬, 化学惰性
RhP_2	$FeAs_2$ 型	$a = 574.3, b = 579.4,$ $c = 583.7, \beta = 112.92^\circ$			

续表 13.8

磷化物	颜色、晶型、结构	结构参数 (pm)	制 法	性 质
RhP ₃	钢灰色, CoAs ₃ 型	$a = 799.6$		密度 $5.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Ir ₂ P	淡紫色、立方、反 CaF ₂ 型	$a = 554.3$	IrP ₃ 热分解	硬, 化学惰性, 被熔融分解
IrP ₂	灰黑色, FeAsS 型	$a = 574.6, b = 579.1, c = 585.0, \beta = 110.6^\circ$	Ir + P (H ₂)	1503K 时还原稳定
IrP ₃	CoAs ₃ 型	$a = 799.6$		
Ni ₃ P	银灰色、四方、Fe ₃ P 型	$a = 895.4, c = 438.6$	$3\text{Ni} + \text{P}(\text{H}_2) \rightarrow \text{Ni}_3\text{P}$ $\Delta H_f = -202.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	密度 $7.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (298K) 1173K 分解为 Ni ₃ P ₂
NiP	NiP 型	$a = 605.0, b = 488.1, c = 689.0$		
NiP ₂	黑色光泽、条状晶体		Ni + P 65kbar, 1473K	密度 $4.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
NiP ₃	钢灰色, CoAs ₃ 型	$a = 781.9$	Ni 或 NiSn 合金 + P ₂ (用 HCl 溶去 Sn, P ₂) Ni + 3P(H ₂) $\rightarrow$ NiP ₃ , $\Delta H_f = -138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	密度 $4.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (291K) $4\text{NiP}_3 \rightarrow 4\text{NiP}_2 + \text{P}_4$ $\Delta H_f = 180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Pd ₃ P	Fe ₃ C 型	富钨: $a = 564.5, b = 755.8, c = 507.1$, 富磷: $a = 598.0, b = 744.0, c = 516.4$		

Pd_3P_2	斜方	$a = 728, c = 110.12^\circ$		
PdP_2	NiP_2 型	$a = 620.7, b = 585.7, c = 587.4, \beta = 111.8^\circ$		计算密度 $5.631 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
PdP_3	CoAs_3 型	$a = 770.5$		
Pt_3P_2	单斜	$a = 106.3, b = 538.2, c = 734, \beta = 92.89^\circ$		
PtP_2	FeS_2 型(硫铁矿)	$a = 569.6$	$\text{Pt} + \text{P}_2$ 石英管 923K 30天, 慢冷(30天)达室温	密度 $9.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 熔点高于 1773K
Cu_3P	钢灰色、金属光泽、六方、 Cu_3As 型	$a = 695, c = 715$	$3\text{Cu} + \text{P}(\text{石墨}) \rightarrow \text{Cu}_3\text{P}$ $\Delta H_f^\circ = -138.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ Cu_3P 于 888--903K 加热, 电 解 CuO/NaPO_3	密度 $7.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 熔点 1295K, 导电, 易碎, 可被空 气氧化
CuP_2	灰黑色、 CuP_2 型	$a = 580.2, b = 480.7, c = 752.3, \beta = 112.68^\circ$	$\text{Cu} + 2\text{P}(\text{石墨}) \rightarrow \text{CuP}_2$ $\Delta H_f^\circ = -83.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	密度 $4.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 和强氧 化性酸作用
AgP_2	CuP_2 型	$a = 621.8, b = 505.6, c = 780.4, \beta = 113.48^\circ$	$\text{Ag} + \text{P}(\text{石墨})$	
Zn_3P_2	钢灰色、 Zn_3P_2 型	$a = 811, c = 1147$	Zn 盐 + PH_3 , ZnP_2 热分解 $3\text{Zn} + 2\text{P}(\text{石墨}) \rightarrow \text{Zn}_3\text{P}_2$ $\Delta H_f^\circ = -165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	导电, $> 620 \text{ K}$ 分解为单质
ZnP_2	红色、四方; 黑色、单斜	$a = 508, c = 1859, a = 885, b = 729, c = 756, \beta = 102.3^\circ$	$\text{Zn} + \text{P}(\text{石墨})$	密度 $3.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

续表 13.8

磷化物	颜色、晶型、结构	结构参数 (pm)	制 法	性 质
Cd_3P_2	钢灰色、四方	$a = 876, c = 1231$	Cd 盐 + PH_3	良导体
CdP_2	桔红色、四方	$a = 529, c = 1974$	$\text{Cd} + \text{P}$ 加热反应	不和水作用, 和酸生成 PH_3 , (慢)
Bi_3P_2		$a = 598.4, c = 1185.0$	$\text{B} + \text{P}$ 加热 101 bar, 1873 K	
BP	红褐色、立方	$a = 453.8,$ $B \cdots P = 196.4$	$\text{ZnP}_2 + \text{BBr}_2, 1173\text{K},$ $\text{B} + \text{P}; \text{P}_2\text{S}_5 + \text{NH}_3$ 于 1473—1673 K; 773 K 在红磷上面 BCl_3 和 H_2 作用	在沸水中稳定, 被沸液碱分 解 $\Delta H^\ominus = -121\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
AlP	灰白色、立方、ZnS 型	$a = 345.1, \text{Al} - \text{Al} = 384$ $\text{Al} - \text{P} = 234$	P 加入熔 Al 中	不溶于沸水, 和稀 HCl 作用 释 PH_3 , 密度 $2.42\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 熔点 $>1973\text{K}$, 纯 AlP 可 作半导体用
GaP	立方、ZnS 型	$a = 345.06$	$\text{Ga} + \text{P}$ 加热 $\text{Ga} + \text{PCl}_3 \rightarrow \text{GaP} + \text{GaCl}_3$	
InP	立方、ZnS 型	$a = 366.88$	$\text{In} + \text{P}, \text{In} + \text{P}_2\text{O}_3,$ $\text{In} + \text{ZnP}_2$	1288 K 分解
SiP ₂	GeAs ₂ 型	$a = 399, b = 1008,$ $c = 343.6$	$\text{Si} + \text{P}$ 1173 K	

GeP	SiAs 型	$a = 1514, b = 363.8$ $c = 919$	$\text{Ge} + \text{P} \xrightarrow{1173\text{K}} \text{GeP}$ $\Delta H^\circ = -648\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
SnP	似硅, 具金属光泽, 六方	$a = 878, c = 598$		密度 $4.98\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 573K 时不溶于 HNO_3
LaP	立方	$a = 602$	$\text{La} + \text{P}$	和水作用生成 PH_3
CeP	立方, NaCl 型	$a = 591$		
PrP	NaCl 型	$a = 587$		
Th_2P_4	灰黑色, 金属光泽, 立方	$a = 861.8, \text{Th} - \text{P} = 298,$ $\text{P} - \text{P} = 320$	$\text{Th} + \text{P}$	密度 $8.44\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 和冷 HCl 作用释 PH_3
ThP	灰黑色, NaCl 型 (缺 P)	$a = 583$		密度 $8.81\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
UP	灰黑色, 金属光泽, 立方, NaCl 型	$a = 558.9$	$\text{U} + \text{PH}_3, \text{UO}_2 + \text{C} + \text{PH}_3$	密度 $10.16\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (298K), 熔化前分解为单质
U_2P_3	体心立方	$a = 821$		密度 $10.0\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
PuP	立方, NaCl 型	$a = 564.4$	$\text{PuH}_3 + \text{PH}_3 \xrightarrow{673-873\text{K}} \text{Pu}_2\text{P}_3 + 3\text{H}_2$	2273K 不熔, 分解

$M/P < 1$, 富磷的磷化物, 往往具有较低的熔点, 热稳定性差等特性。

三种磷化物在性质、结构上的差异相当明显, 所以要分别讨论。

富金属的磷化物的熔点一般都较高(高于 1273K):

Fe_3P 1439K, Fe_2P 1638K, Rh_2P 1773K, Cu_3P 1296K,

Pd_3P 1320K, Ni_3P 1243K, Ni_2P 1383K, Mn_3P 1502K,

Mn_2P 1600K, Ti_2P 2193K,

富过渡金属磷化物 ($<60\% \text{ P}$) 一般为暗色, 不溶于水, 化学稳定性和热稳定性都较高, 此外还有金属光泽, 高硬度、高导电和高导热性能。除个别外, 不和稀酸、稀碱溶液反应。其中研究得最仔细的是铁的磷化物, 铁中含有少量磷, 其耐腐蚀性有所提高。工业上大量生产的磷铁中含有 Fe_3P 和 Fe_2P [顺便提及, 在陨石和月亮岩石中有 $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$]。

某些过渡金属磷化物具有非整比性, 如 Pd_3P 的组成实为 $\text{Pd}_3\text{P}_{0.75} \sim \text{Pd}_3\text{P}$, Co_2P 的组成实为 $\text{Co}_2\text{P} - \text{Co}_{1.75}\text{P}$, 它们是缺陷化合物。

应该指出: 磷化物的稳定性、硬度、熔度等一般均低于硅化物、硼化物。

一磷化物 MP , 就其结构而言, 大致可分成三类:

六方结构的 MP (钛、锆、钒、铌、钽、铬、锰、铁、钴、钉、钼、钨), 常是灰黑色的高熔点的致密物质, 含有部分金属键和共价键。其中多数在高温下仍很硬, 化学稳定性仍很高及具抗氧化性。所以 TaP , MoP , WP 是制作宇宙火箭前锥体的材料。

具有闪锌矿结构的 MP (硼、铝、镓、铟), 具有高硬度、高熔点及半导性, 它们的能隙 (eV) 分别为

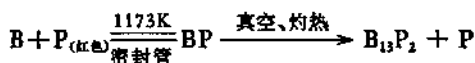
BP 6.0, AlP 2.5, GaP 2.24, InP 1.27

相应的砷化物也具备半导性。目前对 GaP-GaAs 体系研究得很仔细, $\text{GaAs}_2\text{P}_{1-x}$ 固熔体因组成 (x) 不同可控制其能隙, GaAsP 用于制发光二极管。

表 13.9 金属磷化物结构举例

磷原子连结方式	结 构	实例
单独磷原子	MnP 闪锌矿 NaCl 反-CaF ₂ Zn ₂ P ₃	TiP, FeP, CoP, WP... AlP, GaP, InP LaP, PrP, UP Ir ₂ P, Rh ₄ P Cd ₄ P ₃
P ₂	黄铁矿	PtP ₂ , NiP ₂
笼状 P ₄ ³⁻ P ₁₁ ³⁻ P ₁₂ ³⁻		Sr ₃ P ₁₄ , Ba ₃ P ₁₄ , M ₃ P ₇ (M, 碱金属) Na ₃ P ₁₁ (Ph ₄ P) ₃ P ₁₆
环状 P ₄ ³⁻ 平面 P ₆ 环	CoAs ₃	K ₄ P ₆ , Rb ₄ P ₆ RhP ₃ , IrP ₃ , CoP ₃ , NiP ₃
链状, 单链 双链		PdP ₂ , BaP ₃ , NiP ₂ , CdP ₂ Zn ₂ PbP ₁₀ , Cd ₂ PbP ₁₀ , Hg ₂ PbP ₁₀
层状		CdP ₄ , CuP ₂ , AgP ₃

一磷化硼可由红磷和硼于 1173K 在密封管中反应制得。BP 在加压条件下, 热到 2773K 仍稳定, 但在真空中加热, 即分解为 B₁₃P₂

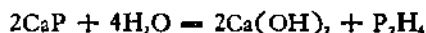


一磷化硼很硬, 低于 1073K 抗氧化, 不溶于热酸和浓碱溶液, 673K 时和碱反应生成磷。

一磷化铝在湿空气中逐渐水解, 在水、酸溶液中剧烈水解。一般认为, 水解是离子型磷化物的一个特性。但高纯 AlP 在水中却是稳定的。

具有食盐型结构的是 MP (铀、钚、镭、镧、锆) 及 α-ZrP。

此外, 还有一些一磷化物 MP (硅、锗、锡) 的组成比较复杂。CaP, SrP 中含有 P₄³⁻ 离子, 其水解产物中含有 P₂H₄。



富磷的磷化物有离子型和非离子型两类，其中的磷原子以聚集体存在，有笼状结构 (P_4^{3-} , P_{11}^{3-} , P_{16}^{3-})、环状结构 (P_6^{4-})、链状结构、层状结构。

碱金属、碱土金属的富磷磷化物，一般不易溶于水和发生水解反应。含链状 P_6^{4-} 阴离子的不溶性磷化物有： LiP_3 ， LiP_7 ， KP_{15} ， RbP_3 ， BaP_3 ， TlP_3 ， RbP_7 ， CsP_7 ， LaP_7 等。

过渡金属的富磷磷化物中含有聚合磷，但不是聚合磷的阴离子。

此外，还有一些多元的含磷化合物，如 $LiMgP$ ， $ZnPbP_{14}$ ， Cu_4SnP_{19} ， Li_3AlP_2 ...

若快冷含有硼(或碳)、磷和一种或多种金属的熔体，则得无序合金，叫做玻璃态金属 (vitreous metals) 或无定形合金 (Amorphous alloys) 或金属玻璃 (metallic glasses)，如 $Fe_{80}P_{13}C_7$ ， $Fe_{80}P_{14}B_6$ ， $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ ， $Ni_{79}P_{21}$ ， $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ ， $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ ， $Mo_{60}Re_{16}P_{10}B_{10}$ ， $Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$... 它们具有高强度和高抗蚀性、抗磨性。其中的 MPS ($M = Rh, Co, Ni, Ir$) 具有半导性， $M-P-S$ ， $M-P-Se$ 玻璃可作光导纤维。

6.3 金属磷化物的用途

磷铁(含 23—29% 磷)被用来制备高强度的钢，含 0.1—0.3% (合金化的)磷可大大提高钢的强度及抗腐蚀性能。磷铁是电炉法制单质磷的副产物，一般商品磷铁中还含有少量硅、铬、钒及其他杂质。 Ir_2P 极硬，化学稳定性也高，被用于作笔尖。

磷化镁在潮湿空气中释出相当于其一半质量的磷。磷化铝也能在湿空气中释出剧毒的磷，因此被用作谷物烟熏剂。

磷化铜被用作脱氧剂。

一磷化镓等被用作半导体。某些复合磷化物，如 $In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y$ ，在半导体工作方面很有前途。

参 考 文 献

- [1] B. Aronsson, T. Lundström and S. Rundqvist, *Borides, Silicides, Phosphides*, John Wiley and Sons, 1965.
- [2] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 3rd. Ed. 56—68, Elsevier, 1985.
- [3] C. B. Morrison, S. M. Bedair, *J. Appl. Phys.*, **53**(12) 9058—9062 1982.
- [4] A. T. Gorelenok, V. M. Mdivani, P. P. Moskvina, U. S. Sorokin, and A. S. Vaykov, *J. Cryst. Growth*, **60**(2), 355—362(1982).
- [5] N. Logan, D. B. Sowerby, *Inorg. Chem. of the main group elements*, Vol. IV, p. 277, Burlington House, 1977.
- [6] A. D. F. Toy, Ed. by Bailon, *Inorg. Chem.*, Vol. II, Pergamon, 1973.

13.7 磷的氢化物

从 18 世纪后半叶开始研究磷的氢化物以来,了解得最多的是磷(phosphine), PH_3 及双磷(diphosphine), P_2H_4 。被分离得到的还有 P_3H_3 , P_4H_4 , P_5H_5 , P_6H_6 ... 最近合成了双磷烯(diphosphene)的衍生物 $\text{R}-\text{P}=\text{P}-\text{R}$, 而 $\text{R}_3\text{P}=\text{PR}'$ 早已经被制得了。 PH 只有光谱意义,其 $\text{P}-\text{H}$ 键长为 143pm,相当于单键。

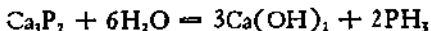
木星大气中有 PH_3 。K. Werner 和 W. Jan 从理论上分析认为:磷烷(PH_3)分解为磷和氢时释热 $159\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

磷化合物, PH_4X 均不稳定。

7.1 磷

7.1.1 制法

1. 金属磷化物和水作用是最简便的制磷方法,如

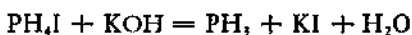


这种制法的产率几乎是定量的,一次可得 10mol 的磷(制备金属磷化物的方法也很简单)。

金属磷化物和水作用的产物中常含有氢和双磷及高级磷等杂质。磷在常温下能自燃,这与其中含双磷有关。由于双磷的沸点(329.2K)高于磷的沸点(185.4K),因此可用冷凝的方法分离双磷。

2. 碘化磷和碱作用是制备极纯磷的方法



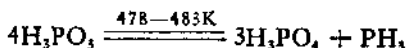


3. 白磷和碱溶液 (~30%) 作用



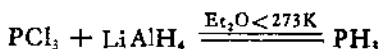
工业上就是用这个方法制备磷,产物中含双磷,专利报道:在 C_{5-10} 醇存在时或加表面活性剂可连续生产磷。

4. 低氧化态磷含氧酸的热分解作用



产率为 97%。

5. 三卤化磷被还原



此外, Akiniev 等报道:在 CO_2 激光作用下磷蒸气和氢气作用得磷。

7.1.2 磷的结构和物理性质

常温下,磷是无色气体。

磷是由 P 原子上的 p 轨道和 H 原子上的 s 轨道结合而成, P—H 键长为 142 pm, H—P—H 键角为 93.6° , 分子的偶极矩为 0.55 D, P—H 平均键能为 $320\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 是 C_{3v} 构型。P 原子上孤对电子主要是 s 轨道特性。

固态磷有四种变体,相互间的转变温度和 ΔH° 见下表。

转变温度 (K)	$\Delta H^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\gamma \xrightarrow{30.29} \alpha$	82
$\alpha \xrightarrow{49.43} \beta$	777
$\beta \xrightarrow{88.10} \delta$	485

磷在水中的溶解度不大,当 p_{PH_3} 为 13.3—93.3 kPa 时,溶解度符合 Henry 定律。如在 297.5 K 下,

$$\beta = \frac{\text{液相中 } \text{PH}_3 \text{ 的浓度}}{\text{气相中 } \text{PH}_3 \text{ 的浓度}} = 0.201$$

其水溶液呈中性。

溶于水的磷逐渐分解为氢、磷及近似组成为 P_2H 的固态磷的氢化物。

磷较易溶于有机溶剂。

PH_3 溶于液氨形成的溶液能导电。电解 PH_3 的液氨溶液在

溶剂 (温度, K)	$\text{H}_2\text{O}(290)$	$\text{C}_6\text{H}_6(293)$	CH_3COOH (293)	$\text{C}_6\text{H}_6(295)$	$\text{CS}_2(294)$
ml PH_3 / 100ml 溶剂	26	286	319	726	1025

a) 环己烷。

表 13.10 磷的物理性质

密度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 1.5293 (273.2K , 101.3kPa)

(l) $0.744 + 0.00005952(186.8 - T)$

液磷的蒸气压 $\lg p_{(\text{cm})} = 9.73075 - 1.7853 \times 10^{-2}T + 2.9135 \times 10^{-5}T^2$
 $- 1.0273 \times 10^{-8}T^3$

液磷的表面张力 $22.783 \text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1} (167.3\text{K})$

固态磷的升华压 $\lg p_{(\text{cm})} = \frac{-895.700}{T} + 6.86434 \quad (T > 128\text{K})$

临界温 324K , 临界压力 64.6bar , 临界体积 4.6ml

熔点 139.50K , 沸点 185.53K

蒸发热 $14.62 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 熔化热 $1.13 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

生成热 $+9.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 生成自由焓 $+13.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 熵 $210.7 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

电离能 10.0eV , 电子亲和能 0.5eV

质子亲和能 $\text{PH}_3(\text{g}) + \text{H}^+_{(\text{g})} = \text{PH}^+_{(\text{g})} \quad \Delta H^\ominus = 786.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

酸常数 $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{PH}^-_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K = 1.6 \times 10^{-19}$

碱常数 $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{PH}^+_2 + \text{OH}^- \quad K = 4 \times 10^{-28}$

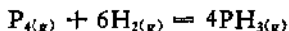
核磁共振 (H_3PO_4 化学位移) 22.8ppm

191nm 处有一强吸收带

阳极上析出单质磷,因此可认为液氮中有 $\text{NH}_4^+\text{PH}_2^-$ 存在。

7.1.3 磷的化学性质和毒性

PH_3 是具有令人不愉快的鱼腥味的气体,受热分解为单质。

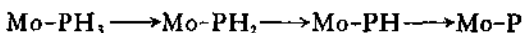


温度(K)	627	677	731	771
$K(\text{bar}) \times 10^2$	10	5.6	2.5	1.9

其实在室温下, PH_3 也明显分解,不过分解速度很慢,所以室温下 PH_3 还是比较稳定的。 PH_3 经光解生成双磷。

PH_3 的分解是一级反应, 773K 时分解反应的速度常数 为 $8 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ 。 磷化氙, PD_3 光化学分解反应速度是 PH_3 的 1.1 倍。

PH_3 ($p_{\text{PH}_3} = 0.067-40\text{kPa}$) 在钨丝 (823K) 上的热分解是单元反应,和压力关系不大;在钼丝 (737K) 上,低压热分解是单分子反应,压力增大时为零级反应。 H. W. Melville 等认为, PH_3 在钼丝上热分解反应是分步进行的,产物 PH_2 , PH 及 P 被钼强烈吸附,当



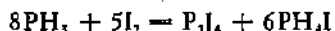
形成 P_2 , H_2 后脱附。 PH 和周围的 O_2 结合成 HPO_2 , 如 O_2 少, 则分解为 P_2 而挥发。

PH_3 很活泼, 在空气中的自燃温度约 423.2K。 和空气混和, 遇火爆炸, 爆炸下限为 1.79% (体积)。 爆炸是一个支链式的反应且受杂质的影响, 有些“惰气”, 如 H_2 , N_2 , Ar , Ne , CO_2 及 SO_2 均能降低爆炸下限, 另一些“惰气”则提高爆炸下限, 如 C_2H_4 , C_6H_6 , CCl_4 及 $\text{Pb}(\text{Et})_4$ 。 爆炸反应产物是磷的各种氧化物 (含氧酸) 及水。

PH_3 在氯中燃烧时呈浅绿色火焰, 在 Br_2 中立即自燃:

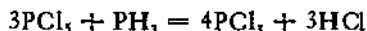


和 I_2 反应生成 P 和 HI ，还能发生下列反应：



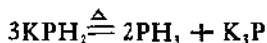
PH_3 和 S 作用生成 H_2S 和硫化磷的混合物， P_4S_2 ； PH_3 和 H_2S 反应的速度比前者要慢得多，生成 H_2 和 P_4S_x 。

和 PX_3 作用生成单质磷和相应的 HX ；和 PX_3 作用生成 PX_3 和 HX



PH_3 具有强还原性，能还原多种金属的化合物。如 KMnO_4 被还原成 MnO_2 ， Mn_2O_3 ； CuSO_4 被还原成 Cu_2SO_4 ， Cu 或 Cu_3P ； AgNO_3 被还原成 Ag_3P 或 Ag ；氯化金(III)， AuCl_3 被还原成 AuP 或 Au ； HgCl_2 被还原成 Hg_2Cl_2 。许多非金属化合物也能被 PH_3 还原，如 H_2SO_4 被还原成 S 和 SO_2 ；Arzoumanidis 等利用 H_2O_2 在 PH_3 在酸性介质中生成 H_3PO_2 ，后者和非过渡金属氧化物等作用转化成相应次磷酸盐。

PH_3 上的氢可被碱金属取代。如在乙醚中， PH_3 和三苯基甲基钠作用得 NaPH_2 。这类化合物受热分解，如



在 HCl 溶液中， PH_3 和甲醛反应生成氯化四(羟甲基)磷：

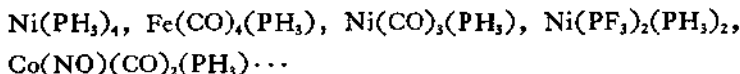


它被用作棉织物的防火剂。

PH_3 分子中有一对孤对电子，所以能生成许多加合物。 PH_3 和液态 HCl 作用生成氯化磷， PH_4Cl 。后者和 BCl_3 反应生成 PH_4BCl_4 。 PH_3 易和 Lewis 酸结合，如低温下和 BF_3 反应生成 H_3PBF_3 ，在此化合物中， P 原子和 B 原子都是四配位的； 163KPH_3 和 B_2H_6 生成 H_3BPH_3 ，产物能溶于液氨，温度上升到 213K ，有 PH_3 释出及生成其组成近似为 $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot \text{PH}_3 \cdot \text{NH}_3$ 的白色固体，后

PH_3 与无水 AlX_3 作用形成 $\text{H}_3\text{P} \cdot \text{AlX}_3$ (X 为 Cl , Br , I), 其中 P 原子和 Al 原子都是四配位。 PH_3 和某些固态盐形成典型的配合物, 如 $\text{CuCl} \cdot 2\text{PH}_3$ (易分解为 $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$), $\text{AgI} \cdot \text{PH}_3$ (易分解为 $2\text{AgI} \cdot \text{PH}_3$), $\text{AuI} \cdot \text{PH}_3$ 及 $\text{TiCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 2$)。

PH_3 还能取代羰基化合物中的 CO 。如在紫外线照射下, PH_3 和羰基铬反应生成 $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_4$, $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3$ 。磷配合物还有:



在这类配合物中只含一种配位体 PH_3 的不多。

这些配合物的生成和稳定性表明: 在形成配合物时, 一方面 PH_3 把电子对给予金属原子形成 σ 键; 另一方面, P 原子上的空轨道和过渡金属 d 轨道上的电子发生 π 键合。所以, d 电子多的过渡金属, 如铂、金和 PH_3 的配合物更为稳定。同理, PH_3 的有机取代物, 如三乙基磷, Et_3P 也能和过渡元素形成稳定的配合物。

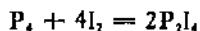
PH_3 剧毒。当空气中有 2ppm PH_3 时, 即能闻到其臭味, 人在 50—100ppm 环境中只能生活 1h, 浓度达 400ppm 时, 人立即死亡。8h 工作环境, PH_3 在空气中的最大浓度为 0.3ppm。气体中的 PH_3 可被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 Ag_2CrO_4 、活性炭、漂白粉的悬浊液除去。空气中微量的 PH_3 可根据用 AgNO_3 浸过的硅胶变黑情况测量到 ppb 数量级。 PH_3 对昆虫的毒性有实际意义, 研究较多。

7.2 磷的化合物

PH_3 和 HX 作用生成相应的卤化磷:



研究得最多的是碘化磷。一般是在二硫化碳中使白磷和碘作用生成 P_2I_4 , 蒸出溶剂后, 加计量的水生成 H_3PO_4 和 PH_4I



PH_4I 是无色的四方晶体, (其中 PH_4^+ 和 NH_4^+ 相同, 是正四面体

构型) $a = 637.7\text{pm}$ $c = 463.6\text{pm}$, P—H 键长为 141.4pm , P—H...I 间有氢键。

PH_4Br 也是无色四方晶体, $a = 604.2\text{pm}$, $c = 437.8\text{pm}$, 晶格能为 $636.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PH_4I 为 $590.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

在同温度下, PH_4Cl , PH_4Br 的升华压均比 PH_4I 大。

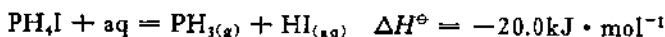
PH_4Cl	温度(K)	243	280	286	291	297	301.5	318
	压力(kPa)	101.3	1175	1955	2766	3961	4781	8641
PH_4Br	温度(K)	193	237	259	273	287.4	296	311.8
	压力(kPa)	0.133	0.532	2.26	7.45	21.1	38.7	105.6
PH_4I	温度(K)	288	303	313	323	333	335.6	339
	压力(kPa)	4.79	14.3	26.5	49.0	87.8	101.3	122

合成 PH_4Cl 必须在低温 (238K) 或常温加压 (287.2K, 2026kPa) 条件下进行。

PH_3 和 H_2SO_4 于 248—253K 作用得白色易潮解的固体, 一般认为这是 $(\text{PH}_3)_2\text{SO}_4$ 。它在常温下强烈分解。在 233—248K 以铂为阳极、汞为阴极, 电解这个盐的溶液, 阴极有磷汞齐生成。

在 253K 下, PH_3 和 HClO_4 作用形成高氯酸磷, PH_4ClO_4 晶体。

由于 $-\text{PH}_3$ 的碱性极弱, 所以磷离子极易水解, 如



在液态 HCl , HBr 中已制得 $\text{PH}_4\text{BF}_3\text{Cl}$, PH_4BCl_4 , PH_4BBr_4 及 $\text{PH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ 等磷的化合物。

季磷的氢氧化物, R_4POH 是强碱。和季铵型化合物不同, 它不是典型的离子型化合物, 可溶于有机溶剂。

值得指出的是, Trinquier 等认为磷离子 (PH_4^+) 的稳定性不如锗和 AsH_4^+ 。

7.3 双磷及其他磷的氢化物

双磷 (P_2H_4) 是 Ca_3P_2 水解时生成的少量产物, 沸点 329.2K ,

熔点 174.2K。因此,在 174—273K 间可将 P_2H_4 从主要水解产物 PH_3 中分出,再进一步分馏提纯。Ferris 指出,对 PH_3 进行光解反应可得 P_2H_4 。

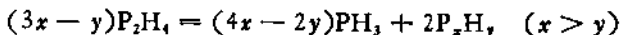
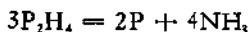
表 13.11 P_2H_4 的蒸气压

温度 (K)	203	217	224	233
蒸气压 (kPa)	0.133	0.372	0.559	0.865

温度 (K)	248.6	253	265	273	284
蒸气压 (kPa)	2.39	3.10	6.42	10.4	19.3

低温下测定其蒸气密度,知双膦为 P_2H_4 。它的蒸发热为 $28.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 285K 液态 P_2H_4 的密度为 $1.02\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 计算 H_2P-PPH_2 键能为 $310.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

高于室温, P_2H_4 分解为膦和氢或固态低氢化物。

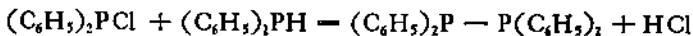


PH_3 在粗糙表面上的分解反应更快。于 273.2K 时,只要几分钟即可检出 P_2H_4 分解生成的产物。新制得的液态 P_2H_4 ,在室温下放置一天即显黄色,几天之内液态物质固化,再放置一些日子,因释出了 PH_3 ,残留固态的组成近似 P_2H_4 ,是无定形黄色固体。

P_2H_4 于 300K 热分解得四膦-6, P_4H_6 。高于 450K 热分解生成三膦-5, P_3H_5 。

质谱数据表明: P_2H_4 分解产物中还有 P_3H_4 , $P_{11}H_6$ 。

P_2H_4 的有机衍生物早在 19 世纪就已经被确定了,如



四苯基双膦是一种晶体物质,熔点为 304K。

1965 年以来,在磷化钙水解产物、双膦热分解产物中发现许多磷和氢的化合物,其中 P_3H_3 , P_4H_6 , P_5H_5 及 P_7H_3 曾被分离得纯物,余皆为混合物。

	$P_n H_{n+1}$	$P_n H_n$	$P_n H_{n-1}$	$P_n H_{n-2}$	$P_n H_{n-3}$	$P_n H_{n-4}$	$P_n H_{n-5}$	$P_n H_{n-6}$	$P_n H_{n-7}$	$P_n H_{n-8}$	$P_n H_{n-9}$	$P_n H_{n-10}$	$P_n H_{n-11}$	$P_n H_{n-12}$	$P_n H_{n-13}$
P_1	$P_1 H_2$														
P_2	$P_2 H_3$	$P_2 H_2$													
P_3	$P_3 H_4$	$P_3 H_3$	$P_3 H_2$												
P_4	$P_4 H_5$	$P_4 H_4$	$P_4 H_3$	$P_4 H_2$											
P_5	$P_5 H_6$	$P_5 H_5$	$P_5 H_4$	$P_5 H_3$	$P_5 H_2$										
P_6	$P_6 H_7$	$P_6 H_6$	$P_6 H_5$	$P_6 H_4$	$P_6 H_3$	$P_6 H_2$									
P_7	$P_7 H_8$	$P_7 H_7$	$P_7 H_6$	$P_7 H_5$	$P_7 H_4$	$P_7 H_3$	$P_7 H_2$								
P_8	$P_8 H_9$	$P_8 H_8$	$P_8 H_7$	$P_8 H_6$	$P_8 H_5$	$P_8 H_4$	$P_8 H_3$	$P_8 H_2$							
P_9	$P_9 H_{10}$	$P_9 H_9$	$P_9 H_8$	$P_9 H_7$	$P_9 H_6$	$P_9 H_5$	$P_9 H_4$	$P_9 H_3$	$P_9 H_2$						
P_{10}	$P_{10} H_{11}$	$P_{10} H_{10}$	$P_{10} H_9$	$P_{10} H_8$	$P_{10} H_7$	$P_{10} H_6$	$P_{10} H_5$	$P_{10} H_4$	$P_{10} H_3$	$P_{10} H_2$					
P_{11}															
P_{12}															
P_{13}															
P_{14}															
P_{15}															
P_{16}															
P_{17}															
P_{18}															

这些磷的氢化物都含有 P—P 骨架,但结构不详(某些烷基衍生物的结构已被测定)。它们都很活泼,易被氧化或易发生歧化反应。

参 考 文 献

- [1] Hestermann Klaus, Stenzel Juergen, Heymer Gero, May Christon, Ger Offen 2549084.
- [2] Stenzel Juergen, Heymer Gero, May Christon, Ger Offen 2632315
- [3] N. N. Akinfiev, T. V. Kuznetsova, A. N. Spachkov, G. F. Sosnina C. A. 1008037.
- [4] Nippon Chem. Industrial Co Ltd JPn Kokai Tokkyo Koho, J. P. 5849608 C. A. 9960642.
- [5] J. P. Ferris, R. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**(8), 1922—1927, (1981).
- [6] G. Trinquier, Deudey Jean-Pierre, D., G. Caruana, Y. Madaule, *J. Amer. Chem. Soc.*, **106**(17), 4794—4799 (1984).
- [7] H. J. Banks, C. A. 871010.
- [8] M. Baudler, *Pure and Appl. Chem.*, **53**, 755(1980).
- [9] K. Werner, W. Jan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**(4), 953—960 (1982).

13.8 卤化磷和拟卤化磷

磷和卤素形成三个系列的化合物： P_2X_4 ， PX_3 ， PX_5 。12种卤化磷均已被合成，其中 P_2Br_4 (1973年)， PI_3 (1975年) 是近期才合成的。此外，还有混合卤化磷 PX_2Y ， PX_2Y_2 ，拟卤化磷 [如 $P(CN)_3 \cdots$] 及多卤化磷 (如 PCl_3Br_4 ， PCl_3Br_5 ， PCl_2Br_3 ， PBr_7 ， PBr_{11} 等)。

配位数为6的卤化磷， PF_6^- ， PCl_6^- 能较稳定地存在。但二配位的二卤化磷是不稳定的。如高温、低压下， P_2F_4 分解成 PF_3 基，后者不稳定，极易互相结合成 P_2F_4 。锂原子和 PCl_3 或 PBr_3 反应过程中生成不稳定的 PCl_2 和 PBr_2 基。 PCl_3 光解过程生成 PCl_2 和 PCl_4 。

光谱数据证明有一卤化磷， PCl ， PBr ， PI 存在。恒温下， PCl_3 经闪光光解得 PCl 自由基。 $P_2I_4 \cdot AlI_3$ 热分解生成 $PI_3 \cdot AlI_3$ 的同时得 $(PI)_n$ 聚合物。

8.1 四卤化二磷

四卤化二磷是含 $P-P$ 键的三配位的卤化磷。 P_2I_4 于19世纪就已制得，后于1910年制得 P_2Cl_4 ，1966年制得 P_2F_4 ，1973年制得 P_2Br_4 。

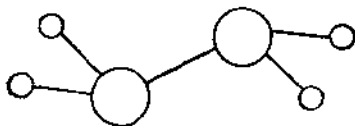


图 13.10 P_2F_4 的结构

8.1.1 四氟化二磷

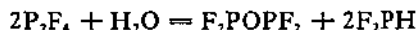
PF_2I 和 Hg 作用生

成 P_2F_4 (产率为 86%)。

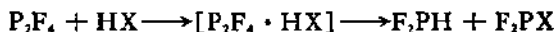


产物经蒸气密度等方法测定,确证是 P_2F_4 , 而不是 PF_2 。NMR 和 Raman 光谱测知 P_2F_4 是反式结构。

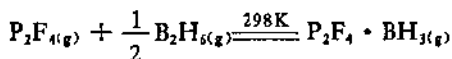
P_2F_4 和痕量 H_2O 或和 O_2 生成 μ -氧二(二氟代磷):



P_2F_4 和 Brönsted 酸, 如 HX 作用生成过渡态配合物, 而后分解为 PF_2H , PF_2X 。



P_2F_4 和 Lewis 酸, 如 B_2H_6 作用得相对稳定的 $\text{B}_2\text{F}_4 \cdot \text{BH}_3$ 。



它缓慢分解为 $\text{F}_2\text{P} \cdot \text{BH}_3(g)$ 及黄色固体 $(\text{PF})_n$ 。由于最终产物中没有 P_2F_4 , 因此认为 $\text{P}_2\text{F}_4 \cdot \text{BH}_3$ 中的 B—P 键是较强的。

1173K P_2F_4 热分解为三(二氟代磷)磷, $\text{P}(\text{PF}_2)_3$ 。

总的来看, P_2F_4 参与的化学反应, 多数情况下是在 P—P 键处断裂, 或形成加合物。

8.1.2 四氯化二磷

低压下 PCl_3 和 H_2 的混合气经放电得 P_2Cl_4 。当混合气总压为 2.53kPa 时, 生成 P_2Cl_4 为 $3.5\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$; 总压为 0.67kPa, 生成 $0.7\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

P_2Cl_4 于 273.2K 可保持 420d, 在此期间它缓慢分解为 PCl_3 和黄色固体[是 P 和 $(\text{PCl})_n$]。 P_2Cl_4 在碱性介质中水解, 产物经阴离子交换色谱证明, 一半生成 P_2H_4 , 另一半则成 $\text{P}_2(\text{OH})_4$, 后者在水中转化为 H_3PO_2 和 H_3PO_3 。

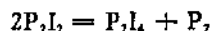
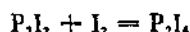
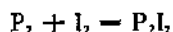
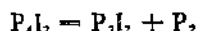
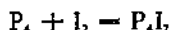
P_2Cl_4 分子中每个 P 原子上有一对孤对电子, 所以是 Lewis 碱。 273.2K 时, 大过量 P_2Cl_4 和 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 作用生成 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}_2\text{Cl}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{CO})(\text{P}_2\text{Cl}_4)_3$, $\text{Ni}(\text{P}_2\text{Cl}_4)_4$, 其中 P_2Cl_4 是单基配体, P_2Cl_4 和大过量 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 作用时, P_2Cl_4 是双基配体形成

(CO)₃NiP₂Cl₄Ni(CO)₃; 两者的摩尔比适中时, 产物中含有 P₂Cl₄ 以单基和双基配位的配合物。

273.2K 有 BBr₃ 存在时, P₂Cl₄ 分解为 PCl₃ 和 (PCl)_n, 再和 BBr₃ 进行卤离子交换。若有足量 BBr₃, 最终生成 PBr₃ · BBr₃。

8.1.3 四碘化二磷

于 453—463K 加热碘和红磷的混合物; 将 PI₃ 和红磷置于碘化正丁烷中加热; 在 CCl₄ 或 CS₂ 中白磷和碘作用, 冷却得橘色晶体等方法均能制得 P₂I₄。Wyllie 等认为 P 和 I₂ 在 CCl₄ 中发生了链式反应



288K 在 CO₂ 气氛下, 于不透光反应容器中的速度表示式为:

$$\frac{-d[I_2]}{dt} = \frac{40[P_4][I_2]^2}{[I_2] - 0.04[P_4]} \left\{ 1 + \frac{6[P_4][I_2]}{[I_2] - 0.04[P_4]} \right\}$$

反应速率为 10⁻³mol · L⁻¹ · min⁻¹。光、氧对上述反应都有影响。

表 13.12 P₂X₄ 的物理性质

化合物	熔点 (K)	沸点 (K)	ΔH _f [⊖] (kJ · mol ⁻¹)
P ₂ F ₄	136.5	266.8	
P ₂ Cl ₄	245	453	-443.5
P ₂ I ₄	398.5	分解	-82.7

P₂I₄ 为三斜晶体, 空间群为 P $\bar{1}$, 晶胞中含一个 P₂I₄。

P₂I₄ 溶于 CS₂ 和 O₂ 作用生成不稳定、组成可变的黄色聚合物, (P₂I₂O₆)_n; 和 S 生成 P₂I₄S₂; 和 Br₂ 成 PBrI₂ (产率 90%)。

P₂I₄ 在冰水中就能水解, 产物有 PH₃, P₂H 及 H₃PO₂, H₃PO₃,

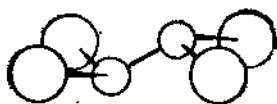


图 13.11 P_2I_4 的结构

H_3PO_4 , $(HO)_2(O)PP(O)(OH)_2$ 等。

总之, P_2I_4 参与的反应,多数情况下是断 $P-P$ 键。

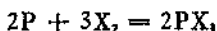
[附] 目前对 P_2Br_4 了解不多,它可由 $C_2H_5-PBr_3-Al_2Br_6$ 反应体系中得到。

8.2 三 卤 化 磷

四种三卤化磷都是易挥发、活泼的化合物,其中最重要的是三氯化磷。

8.2.1 制法

1. 单质直接化合



工业上生产 PCl_3 的方法是:将 Cl_2 通入 P (过量) 于 PCl_3 的溶液中,经分馏提纯得无色液体。

溴蒸气作用于白磷或红磷; Br_2 和 P (过量) 于 PBr_3 溶液作用,都能得到无色液态 PBr_3 。

碘和白磷 (P 和 I 的原子比为 1:3) 反应的主要产物是 PI_3 。

氟和磷作用时有大量 PF_3 生成,所以不用此法制 PF_3 。

2. 三氯化磷的制法

用氟化剂 (AsF_3 , ZnF_2 , SbF_3 , NaF , HF , $CaF_2 \cdots$) 对三卤(氯、溴)化磷进行氟化

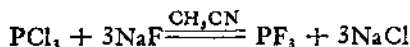
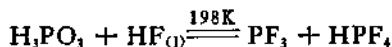


表 13.13 三氯化磷、三拟卤化磷的性质

化合物	物理状态 (298K)	熔点 (K)	沸点 (K)	密度 (g·cm ⁻³)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	NMR化学位 移 (H ₃ PO ₄)	P—X 键长(pm)	XPX 键角(°)
PF ₃	无色气体	121.5	171.77	—	-945.71	-97	156 ^{a)}	96.3
PCl ₃	无色液体	179.4	349.1	1.5751(293)	-289.2(g)	-219.4	204	100
PBr ₃	无色液体	231.5	446.1	2.852(288)	-321.8(l) -188.3(l)	-227	222	101
PI ₃	红色六方晶体	334.2	>473(分解)	—	-45.6	-178	243	102
P(CN) ₃	白色针状晶体	476	433—453(L)	—	—	135.7	179	—
P(NCO) ₃	—	271	442.3	1.439(298)	-96.4	-96.4	—	—
P(NCS) ₃	—	269	393/0.13Pa	—	-85.6	-85.6	—	—
PF ₂ Cl	无色气体	108.2	225.7	—	—	—	—	—
PF ₂ Cl ₂	无色气体	129	286.9	—	—	—	P—F 135 P—Cl 202	102
PF ₂ Br	无色液体	139.2	256.9	2.181(273)	—	—	—	—
PFBr ₂	无色液体	158	351.4	2.1810(273)	—	—	—	—
PF ₂ (NCO)	—	165	285.5	1.444	—	-130.6	—	—
PCl ₂ (NCO)	—	174	377.5	1.513(286)	—	-165.7	—	—
PF(NCO) ₂	—	218	371.7	1.475	—	-127.9	—	—
PCl(NCO) ₂	—	223	407.6	1.505	—	-128	—	—
PBr(NCO) ₂	—	—	—	—	—	-126.7	—	—

*) P—F 单键键长为 174 pm.

198K 时, H_3PO_3 和液态 HF 反应生成 PF_3 (一次可制得 50g)



其他的三卤化磷也能发生类似的卤离子交换反应, 如



但一般不用这个方法制备其他三卤化磷。

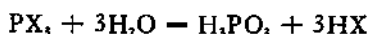
8.2.2 结构和物理性质

PX_3 是由 P 原子上 p 轨道和 X 原子上 p 轨道重叠而成的三角锥形分子, P 上残留一对孤对电子。它们的溶、沸点都较低。

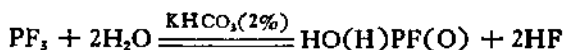
固态 PF_3 有两个转变温度, 83.91 和 110.72K, 相应转变热为 251 和 2311J·mol⁻¹。三相点为 122.01K, 熔化热为 937J·mol⁻¹, 蒸发热为 14.58kJ·mol⁻¹。液态 PF_3 的自电离极弱, 其比电导只有 $4.2 \times 10^{-10}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。低温下 PCl_3 (133K) 和 PBr_3 (193K) 为斜方晶, 空间群为 P_{212121} 。

8.2.3 化学性质

PX_3 均易水解, 生成 H_3PO_3 和 HX



在湿空气中, PF_3 发生缓慢的水解作用, 在水中稍快, 而在碱性溶液中很快。在 KOH 溶液中水解得 K_2HPO_3 和 KF , 但在稀的 KHCO_3 溶液中水解得一氟代亚磷酸 $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}$: ($\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}$ 能被 Br_2 氧化。)



H_3PO_3 在 HF 中, 也有 $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}$ 生成:

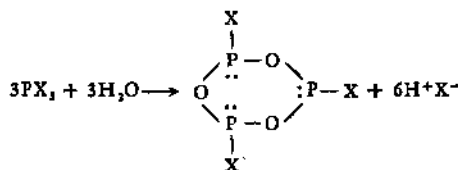
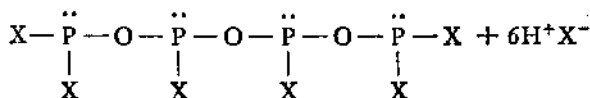
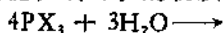


PCl_3 的水解反应很剧烈。低温、在微碱性介质中水解产物为 HPO_3^{2-} , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5^{2-}$ 及少量 $\text{HP}_2\text{O}_5^{3-}$, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5^{2-}$, HPO_4^{2-} 。在碱性介质中, 产物中 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5^{2-}$ 量减少, HPO_3^{2-} 量增多。

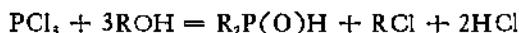
PBr_3 , PI_3 更易水解。 PBr_3 在酸性介质中水解为 H_3PO_3 和 HX 的释热 $281.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 若控制条件, 水解产物中有聚磷酸盐。 PI_3 水解产物中除 HI 和 H_3PO_3 外, 还有相当量的 PH_3 和含有 $\text{P}-\text{P}$ 键的化合物。

因此, 在制 PX_3 时必须保持干燥, 否则将有含 $\text{P}-\text{O}$ 键的化合物混杂在产物中(后者可经分级蒸馏提纯)。

在浓的 PF_3 , PCl_3 和水的混合液中, 有很复杂的水解产物, 可能是链状或环状的物质或其他产物,



PCl_3 和醇、酚的反应:

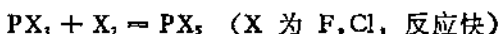
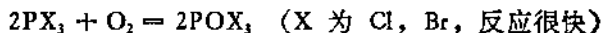


第二个反应, 当有叔胺时生成亚磷酸三酯, $\text{P}(\text{OR})_3$:



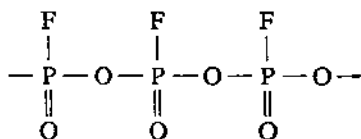
就 PCl_3 和醇、酚反应产物而言, 和三氯化磷的水解反应相似, 都是 PX_3 中的 X 被 OH , OR , OC_6H_5 所取代。 其区别是, 水解(最终)产物中磷的含氧酸是四配位的, 而醇解、酚解的产物可能是三配位磷的化合物或四配位的膦酸二烷基酯。

PX_3 极易被 O_2 , S , X_2 氧化:



PCl_3 和 O_2 的反应比较顺利; PBr_3 和 O_2 的反应不易控制, 可能发生爆炸反应而生成 P_4O_{10} 和 Br_2 。

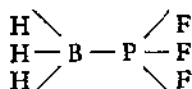
198K PF_3 和 O_2 的混合物经放电得聚合态, 最终产物为白色的固体 $\text{P}_2\text{O}_{10}\text{F}_{15}$, 后者于 273K 分解为 POF_3 , PF_3 , $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ 及易潮解、易水解的 $(\text{PO}_2\text{F})_n$ 。



其他氧化剂, 如 N_2O_4 也能和 PX_3 反应。低温下两者反应生成 $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ 和 $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ 。

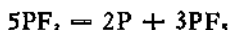
PX_3 是电子对给予体, 能形成一系列的配合物。

过量 BF_3 和 B_2H_6 反应或 BF_3 取代 H_3BCO 中的 CO 均能生成 H_3BPF_3 , 其结构为



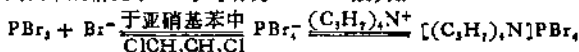
由于 P 原子上孤对电子和 B 原子上的电子成 σ 键, 对 P—F 的斥力减弱, 所以化合物中 P—F 的键长短于 PF_3 中的键长, 为 153.8pm, FPF 键角略大于 PF_3 的键角为 99.8° ; 但 P—B 键长为 183.6pm, 短于 BP (闪锌矿结构) 的键长 (196pm) 的原因, 目前尚不清楚。

PF_3 和 KF 放在一起历经三个月都未见反应, 表明 KF 不易和 PF_3 配位。473K 气态 PF_3 和 KF 反应得红色产物, 是发生了下列反应之故:



PX_3 是弱的 Lewis 碱¹⁾, 碱性顺卤素原子量的增大而加强。

1) 只在个别情况下 PX_3 才作为 Lewis 酸, 如

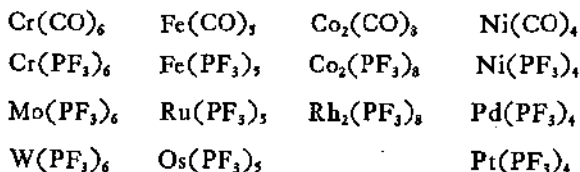


(黄绿色溶液)

(黄色)

PF_3 , PCl_3 不易和 BF_3 , AlCl_3 形成加合物, 而 PCl_3 , PBr_3 易和强的 Lewis 酸, BBr_3 成加合物, 如 Cl_3PBBR_3 (熔点 315.2K)。后者在放置过程中发生卤原子交换变成 BCl_3 和 PBr_3 。作为 Lewis 碱, PCl_3 比 P_2Cl_4 弱。

PF_3 能和许多过渡金属形成低氧化态的配合物。在这类化合物中不仅其配位数和相应的羰基化合物相同,



而且相应化合物的某些性质也很相似。如 $(\text{PF}_3)_2\text{PtCl}_2$ 和 $(\text{CO})_2\text{PtCl}_2$ 的偶极矩分别为 4.4D 和 4.65D。 PF_3 , CO 的混合化合物也有不少, 如 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PF}_3$ 。

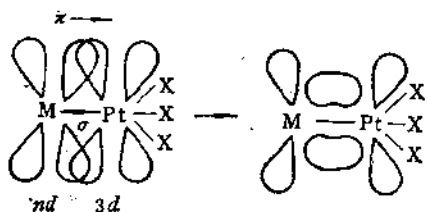
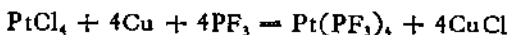
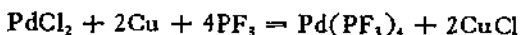
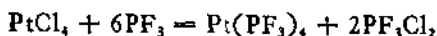
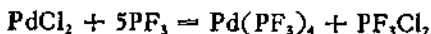
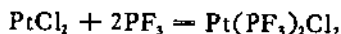
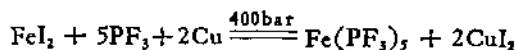


图 13.12 PF_3 和 Pt 间的 π 键

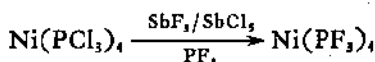
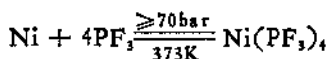
加压下, PF_3 和 Pd (II), Pt (IV) 化合物作用得无色、极易挥发的 $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$, $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ 。反应中 PF_3 既是还原剂又是配位体。若反应时有 Cu , 则 Cu 是还原剂



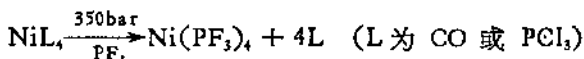
类似的反应还有:



此外, Ni 能直接和 PF_3 , $\text{Ni}(\text{PCl}_2)_4$ 和 SbF_3 , Ni 化合物和 PF_3 反应均能生成 PF_3 和 Ni 的配合物。



PF_3 还能和羰基化物, 如羰基镍中羰基发生取代反应生成 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ 。 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ 中 $\text{Ni}-\text{P}$ 键长较短, 为 212pm, 表明 Ni 和 P 间有 π 键合。

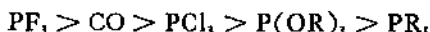


若 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ 和高压 CO (350bar) 反应, 生成羰基镍。

总之, 作为配位体, PF_3 和羰基相似。由于 PF_3 中的 P 原子和过渡金属配位, 致使配合物中的 PF_3 更不容易水解。所以, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ 在蒸馏时只发生部分的水解作用。

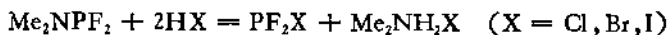
其他 PX_3 也能形成和上述类似的配合物。如 $(\text{X}_3\text{P})\text{M}(\text{CO})$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{Ni}(\text{PX}_3)_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)。但在这些化合物中, $\text{P}-\text{M}$ 间的 π 键合不明显, 所以化合物中的 PX_3 仍能发生明显的水解反应。

作为 π 受体, PF_3 强于其他配位体 (NO^+ 除外):



两种 PX_3 分子间能发生卤离子交换反应。如混合 PCl_3 和 PBr_3 , 则得 PCl_2Br , PClBr_2 ; 混合 PBr_3 和 PI_3 生成 PBr_2I , PBrI_2 。含氟的混合三卤化磷则需在加热的条件下或用氟化剂才能得到。如 PCl_3 和 CaF_2 , 加热 PF_3 和 PCl_3 的混合物, NH_4F 和 PCl_3 反应, 均能生成 PF_2Cl , PFCl_2 。 CaF_2 和 PBr_3 作用得 PF_2Br , PFBr_2 。

制备含氟 PF_2X 的一种有效方法是于低温下, 用 HX 和 Me_2NPF_2 作用, 后者断开 $\text{P}-\text{N}$ 键:



这个反应是完全的, 但产物较易发生歧化反应, 如 PF_2I 于 4.92kPa 下, 一天分解 1%; 37.2kPa 时, 每天分解 6%。

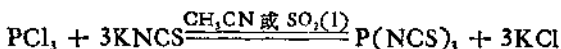
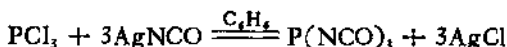
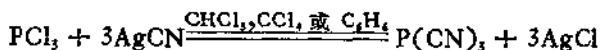
除含氟的混合三卤化物比较稳定,能被分离外,其他的混合三卤化物均不稳定,分解速度很快,除非在 77K。经 NMR, Raman 及 IR 光谱证实,它们的存在则是确定无疑的。Raman 光谱还证实 PFCl_2 和 PFBr_2 混合时生成 PFClBr :



总之,混合三卤化磷的化学性质,除具有和三卤化磷相似的水解,如 PF_2Cl 在空气中水解也很慢, PFCl_2 水解稍快,但不如 PCl_3 那样在空气中冒烟, PF_2Br , PFBr_2 能在空气中冒烟,加合和被氧化外,还容易发生歧化反应。

8.2.4 三拟卤化磷及混合三卤、拟卤化磷

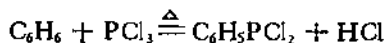
在非水溶剂中用金属拟卤化物和 PCl_3 作用制备三拟卤化磷。如

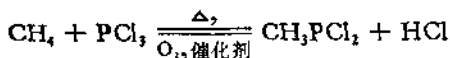


含氟的混合拟卤化物,可用氟化剂 SbF_3 对 $\text{P}(\text{NCO})_3$, $\text{P}(\text{NCS})_3$ 进行部分氟化得到,如 $\text{PF}_2(\text{NCO})$, $\text{PF}_2(\text{NCS})$ 。其他混合拟卤化磷可使三卤化磷和三拟卤化磷进行卤-拟卤交换反应得到。如混合 PCl_3 - $\text{P}(\text{NCO})_3$, PCl_3 - $\text{P}(\text{NCS})_3$ 生成 $\text{PCl}(\text{NCO})_2$, $\text{PCl}_2(\text{NCO})$, $\text{PCl}_2(\text{NCS})$ 。

三卤化磷都有毒。 PF_3 毒性表现为它和血红蛋白中的铁配位(和 CO 相似)。空气中含 PCl_3 大于 $0.4\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 就能使人中毒。人在 PCl_3 含量为 600ppm 的环境中数分钟即可死亡。 PCl_3 还损伤皮肤。

PCl_3 是制备 PCl_5 , POCl_3 , PSCl_3 的中间物,也是制备有机磷(含 P—C 键)的原料:





$\text{PBr}_3, \text{PI}_3$ 是制备 HX 和 H_3PO_3 的中间物。

PCl_3 用于半导体生产,在硅片上扩散得 pn 结。

$\text{PCl}_3, \text{PBr}_3$ 是重要的卤化剂,能和许多有机物,尤其是和羧酸生成酰氯(溴):



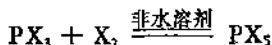
PCl_3 和醇、酚作用生成亚磷酸三(或二)酯。

8.3 五 卤 化 磷

4 种五卤化磷均已被制得,其中最重要的是 PCl_5 。

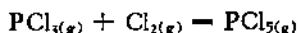
8.3.1 制法

1. 三卤化磷和相应卤素反应



PF_3 和 F_2 生成 PF_5 的反应很完全,但没有实际意义。

PF_5 在较高温度下明显分解,因此只能在控制的条件(主要是温度)下使 PCl_3 和 Cl_2 反应制备 PCl_5 ——这是一个二级反应。



$T (\text{K})$	422.6	473.1	502.2	556.0	623.0
$K \times 10^3 \text{Pa}$	122.6	5.82	1.75	0.205	0.0234
$\Delta H^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-89.71	-89.70	-89.33	-89.16	-88.74

工业上制备 PCl_5 的方法是:把 Cl_2 通入 PCl_3 于 CCl_4 的溶液中生成 PCl_5 。

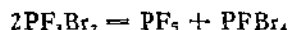
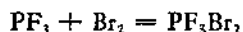
PBr_5 极易分解,在液态 PBr_5 中或 PBr_3 于非极性溶剂中即有解离,所以用 PBr_3 和 Br_2 作用制备 PBr_5 时,必须避免升温 and 需过量的 Br_2 。

2. 用氟化剂和五氯化磷作用



氟化剂是 CaF_2 , AsF_3 ...

P_4O_{10} 和 CaF_2 作用生成 PF_5 。 PF_3 和 Br_2 作用生成三氟二溴化磷, PF_3Br_2 , 后者歧化为 PF_5 和 PBr_4F 。



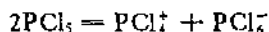
美国专利报道, 过量 HSO_3F 和磷酸盐(骨头、矿石)在水气催化下得 PF_5 , POF_3 。

1978 年用 HI , LiI , NaI 或 KI 和在 CH_3I 中的 PFCl_5 反应制得 PI_5 。

8.3.2 五卤化磷的结构

PF_5 是三角双锥形的分子, 其中 P 原子以 sp^3d 轨道分别和 5 个 X 成键, 属 D_{3h} 。其中 sp_x, p_y 组成赤道面, p_z, d_{z^2} 成两轴向键。这两轴向键 P—X 键长略长于赤道面 P—X 键长。 PF_5 中分别为 158 和 153pm, PCl_5 为 214 和 202pm。然而 PF_5 于 173K, 其 ^{19}F NMR 谱中只有一个简单的氟共振峰, 表明在毫秒单位级时, PF_5 中的 5 个 F 是等价的, 这是因为轴向 F 和赤道面上 F 的交换极快 (1960 年 Berry 提出的假旋转作用, pseudo rotation)。

固态 PCl_5 中的结构单元是 $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ 。前者 P 以 sp^3 杂化轨道成键, P—Cl 键长为 197pm, 后者 P 以 sp^3d^2 杂化轨道成键, 键长为 204 (平面)、208 (端) pm。 $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ 为 CsCl 构型。固态 $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ 升华得 PCl_5 , 溶于非极性溶剂, 如 CCl_4 , C_6H_6 中, 以 PCl_5 存在, 溶于极性溶剂, 如硝基甲烷、硝基苯、甲腈中, 有下列二个平衡:



浓度大时, 以前一种平衡为主, 低浓度时则以后一种平衡为主。

PCl_5 的离子异构现象已有报道。

固态 PBr_5 的结构单元是 $\text{PBr}_4^+\text{Br}^-$, 阳离子为四面体构型,

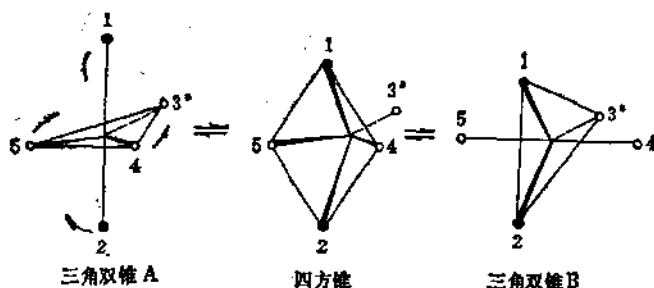
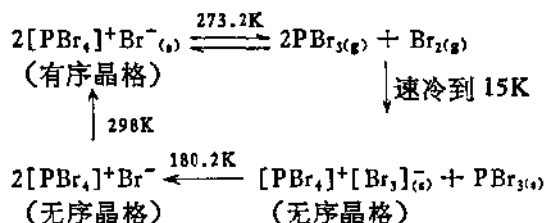


图 13.13 Berry 假旋转作用 (轴向和赤道面位置互换)

P—Br 键长为 215 pm。蒸气态 PBr_5 分解为 PBr_3 和 Br_2 ，将蒸气迅冷到 15K，成 PBr_3 ， PBr_5 的无序晶格，后者为 $\text{PBr}_4^+\text{Br}^-$ 。热到 180.2K 成 $\text{PBr}_4^+\text{Br}^-$ ：

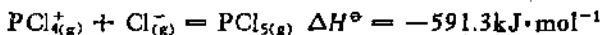
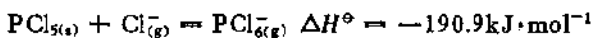
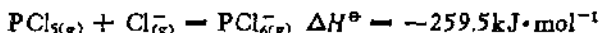


PI_3 在溶液中是 PI_2^+I^- ，固态中也可能是 $[\text{PI}_4]^+\text{I}^-$ 。

测定 PCl_5 的蒸气密度，未发现缔合分子。但在 PCl_5 的质谱结果中示有 P_2Cl_5 ， P_2Cl_7 ， P_2Cl_9 ，存在。有人认为这些物质是因为在室温下存在着下列平衡：

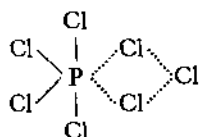


P_2Cl_{10} 是由氯桥键把 PCl_5 结合在一起。 PCl_4^+ ， PCl_6^- 的 ΔH_f° 为 -462.4 和 $-880.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



在 CCl_4 中测定 PCl_5 和 Cl_2 间的同位素 (^{36}Cl) 交换反应发现，赤道面上三个短键 (P—Cl) 中的 Cl 和 Cl_2 的交换速度

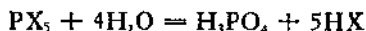
远远快于轴向端 Cl 和 Cl_2 的交换速度，而分子内部赤道面上的 Cl 和轴键上 Cl 的交换速度很慢，因此认为氯和五氯化磷的交换过程中生成



8.3.3 五氯化磷的性质

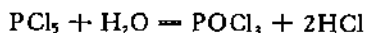
PX_5 不如 PX_3 稳定，其热稳定性按卤素原子量增大次序而急剧减弱。573K 时，五氟化磷尚稳定，473K PCl_5 分解量将近一半，液态 PBr_5 就明显分解了， PI_5 更不稳定。

PX_5 极易水解成 H_3PO_4 和 HX ：

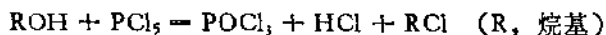
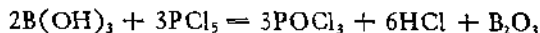
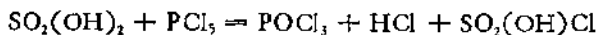


PCl_5 、 PBr_5 的水解反应都很剧烈，所以在制备和使用 PCl_5 时必须保持干燥。 PF_5 水解能力弱于 PCl_5 。干的 PF_5 523K 也不侵蚀玻璃。

PCl_5 和限量水作用生成 POCl_3 ：



含有 OH 的许多化合物也都能和 PCl_5 发生反应，如

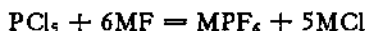


PF_5 和 NH_3 作用：



产物中的 $(\text{H}_2\text{N})_2\text{PF}_3$ ，相当于水解产物 $(\text{HO})_2\text{PX}_3$ ，后者脱去一个 H_2O 成 POX_3 。表明 PF_5 和 NH_3 的作用和 PX_5 的限量水解作用相似。但 PCl_5 和 NH_3 反应的最终产物是 $(\text{PN})_n$ 。此外还生成稳定的 NH_4PF_6 ，这也是 PF_5 区别于 PCl_5 的一个性质。

MF 和 PCl_5 共热, 直接化合成 MPF_6 。MF 和 PF_5 一起加热也能生成 MPF_6 。



若用 NH_4F , KF , 产率达 70—80%。反应释热, 表明 MPF_6 相当稳定, 可重结晶提纯。 PF_6^- 中 P—F 键长为 159 pm。

HPF_6 是强酸, 其碱金属盐呈中性。和 PF_5 不同, 即使于 373K 在碱性介质中数日也不水解。 MPF_6 盐的溶解度和高氯酸盐相近, 在 293.2K 的溶解度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 见下表。

	K^+	Rb^+	Cs^+	Me_4N^+	Et_4N^+
PF_6^-	0.432	0.076	0.030	0.0077	0.0294
ClO_4^-	0.120	0.071	0.084	0.0632	0.1056

PF_6^- 是很稳定络离子。由 Raman 光谱证明: $\text{SF}_6\cdot\text{PF}_5$ 由 $[\text{SF}_6]^+[\text{PF}_6]^-$ 组成。 MPF_6 盐只有微弱的毒性。 $\text{KPF}_6(\text{s})$ 的 $\Delta H_f^\circ = -2337\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

PF_6^- 作为配位体, 其配位能力极弱, 甚至弱于 ClO_4^- 。

PCl_5 和许多金属氯化物形成加合物。如 $\text{PCl}_5\cdot\text{AlCl}_3$ 是无色粉末 (熔点为 616K)。这个化合物能溶解于硝基苯、乙腈……溶于硝基苯形成的溶液导电性良好, 迁移数实验证明, 阴极区的磷量增多, 而阳极区的铝量增多, 即磷在阳离子中, 而铝在阴离子, 是 $[\text{PCl}_4]^+[\text{AlCl}_4]^-$ 。

$\text{PCl}_5\cdot\text{FeCl}_3$, $\text{PCl}_5\cdot\text{F}_2\text{Cl}_3$, $\text{PCl}_5\cdot\text{CrCl}_3$, $\text{PCl}_5\cdot\text{AuCl}_3$, $\text{PCl}_5\cdot\text{TiCl}_3$ 的结构和 $\text{PCl}_5\cdot\text{AlCl}_3$ 相似, 均含有 $[\text{PCl}_4]^+$ 及正四面体的 $[\text{MCl}_4]^-$ 。而在 $3\text{PCl}_5\cdot\text{BiCl}_3$, $2\text{PCl}_5\cdot\text{MCl}_4$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Te}, \text{Pt}$), $\text{PCl}_5\cdot\text{MCl}_3$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Mo}, \text{W}$) 中是 $[\text{PCl}_4]^+$ 和正八面体的 $[\text{MCl}_6]^-$ 。在固态 PCl_5 中, 可被看成是一个 PCl_5 给予 Cl^- , 而另一个 PCl_5 接受 Cl^- 。

PBr_5 和金属溴化物的加合物中也含有 $[\text{PBr}_4]^+$ 。

8.3.4 混合五卤化磷

常见的混合五卤化磷有 PF_3X_2 , PF_2X_3 , PFX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 及 PCl_3Br_2 。含碘的混合五卤化磷很少。

PFCl_4 , PF_2Cl_3 , PF_3Cl_2 及 PF_4Cl 的结构和偶极矩 (μ) 如下:

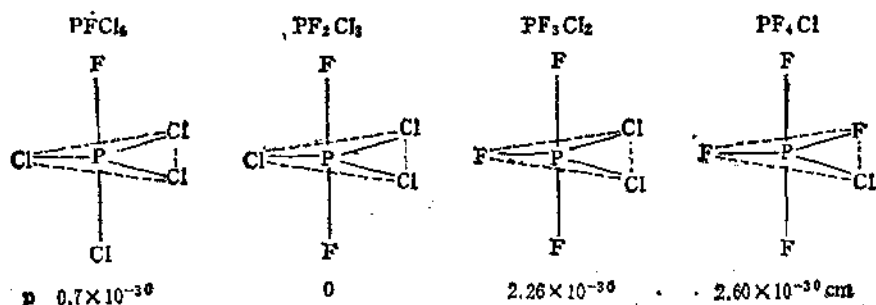


图 13.14 氟氯化磷 (V) 的构型和偶极矩 (μ)

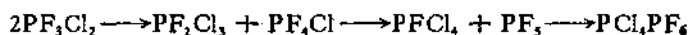
化学式为 PF_3Cl_2 的, 有二种化合物: PF_3Cl_2 及 PCl_4PF_6 。

PF_3 和 Cl_2 作用得 PF_3Cl_2 , (熔点 148.2K, 沸点 290.2K) 结构如上。

用 AsF_3 对 PCl_5 进行氟化得 $\text{PCl}_4^+\text{PF}_6^-$



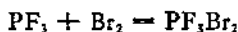
PCl_4PF_6 是白色固体, 303K 升华并分解, 分解时只有部分转化为 PF_3Cl_2 。 PF_3Cl_2 在乙腈中的导电能力很弱, 而 PCl_4PF_6 在乙腈中的导电能力很强。表明虽然 PF_3Cl_2 和 PCl_4PF_6 的化学式相同, 但性质是不同的。 PF_3Cl_2 很容易转化为 PCl_4PF_6 , 转化的历程可能是:



PCl_4PF_6 升华是上反应的可逆反应, 有部分转化为 PF_3Cl_2 。

化学式为 PF_3Br_2 的也有二种化合物。

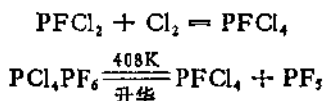
PF_3 和 Br_2 作用制得熔点为 253.2K 的 PF_3Br_2 。



PF_3Br_2 于 293.2K 挥发并分解。

用 AsF_3 对固态 PBr_3 进行氟化得 PBr_4PF_6 (408K 升华并分解)。因 PBr_4^+ 和 AsF_3 交换卤原子的反应速度很慢, 比 PF_3Cl_2 和 AsF_3 的反应速度慢得多, 所以 AsF_3 和 PBr_3 作用时较易生成 PF_3 。

PFCl_4 可由下列反应制得:

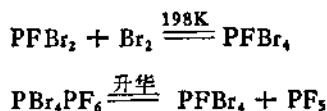


若有 AsF_3 存在, 后一个反应在 343K 就能进行。

PFCl_4 的熔点为 214.2K, 沸点约 340.2K。液体 PFCl_4 转化为白色固体, 后者于 448K 升华, 在加压力下于 450K 熔化。

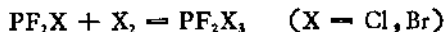
固体 PFCl_4 溶于甲腈中, $0.0621\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液的电导为 $1.03 \times 10^{-3}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 表明固体可能是离子结构, PCl_4^+F^- 或 $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_4\text{F}_7^-$ 。实验证明在 CH_3CN 溶液中有 PCl_4F_7^- 存在。

PFBr_4 可由 PFBr_2 和 Br_2 反应制得或 PBr_4PF_6 升华生成 PFBr_4 :



PFBr_4 分子不稳定, 于 243K 转化为固体。固体于 360.2K 熔化并分解。固体溶于甲腈能导电, 表明固体是离子型化合物, 是 PBr_4^+F^- 或 $\text{PBr}_4^+\text{PF}_6^-$ 。此外, $[\text{PBr}_4]\text{F}\cdot 2\text{CCl}_4$ 也已被制得。

PF_2X_3 可由 PF_2X 和 X_2 作用制得



PF_2Cl_3 的熔点为 210.2K。

PX_5 中的卤原子还可以被烷基取代, 如甲基取代物 $\text{PF}_5(\text{CH}_3)_n$, $\text{PF}_2(\text{CH}_3)_3$, $\text{PCl}_3(\text{CH}_3)_2$ 。

此外, PHF_4 , PH_2F_3 均已被制得:



$\text{P}_2\text{Cl}_4\text{Br}$ 是浅黄色晶体。把 Br_2 (0.120mol) 滴入 PCl_3 (0.240mol) 在 $30\text{cm}^3\text{PCl}_3$ 的溶液中, 过滤, 用 PCl_3 和 C_6H_6 洗涤, 经真空干燥得黄色产物。它的晶体由 6PCl_4^+ , 2PCl_3 , Br^+ , 4PCl_5^- , 4Br^- 组成。

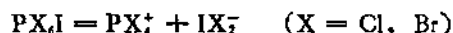
8.3.5 多卤化磷

卤化磷中 $\text{X}/\text{P} \geq 7$ (原子数比) 的叫多卤化磷, 如 PCl_6I , PCl_5BrI , PCl_3Br_4 , PClBr_5I , PBr_7 , PBr_6I , PCl_2Br_7 , PCl_3Br_6 , $\text{PCl}_3\text{Br}_{10}$, PBr_{17} , $\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$ 等。

结构测定和 $\text{P}-\text{X}_2$ 二元体系是研究多卤化磷的重要方法。

X 射线衍射测定 PCl_6I 的晶体中含有 PCl_4^+ 和 ICl_2^- 。 PCl_4^+ 是四面体结构, $\text{P}-\text{Cl}$ 键长为 197pm , ICl_2^- 为线型结构, $\text{I}-\text{Cl}$ 键长为 236pm 。从结构来看, 这个化合物应叫做二氯化碘化四氯化磷。

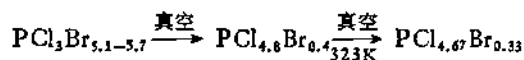
PX_6I 在甲腈中的电导表明存在下列平衡:



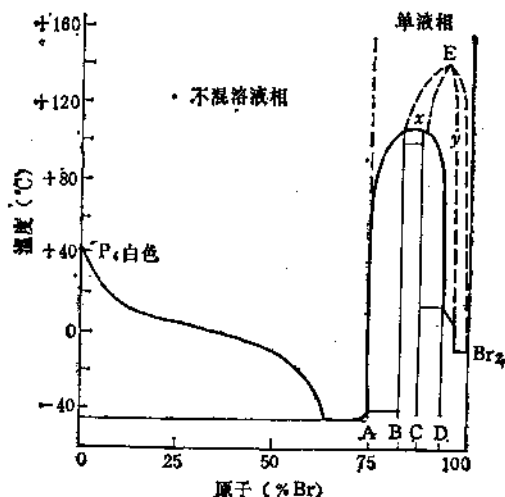
$\text{P}-\text{X}_2$ 二元体系中研究得最详尽的是 $\text{P}-\text{Br}_2$ 。

$\text{P}-\text{Br}_2$ 体系中有四个固相。 PBr_3 (无色)、 PBr_5 (黄色)、 PBr_7 (红色)、 PBr_{17} (红色)。 PBr_3 , PBr_5 已如前述。 PBr_7 的结构和 PCl_6I 相似, 即由 $[\text{PBr}_4]^+[\text{Br}_3\text{I}]^-$ 组成。 PBr_{17} 中可能有 Br_2 , 就像水合晶体中的水那样。

PCl_3 和 Br_2 反应除生成 PCl_3Br_2 外还有 PCl_3Br_n ($n = 4-10$), 示有 $[\text{PCl}_3\text{Br}]^+[\text{Br}(\text{Br}_2)_n]^-$ 。实验表明 PCl_mBr_n 是非整正化合物



在 AsCl_3 中, PCl_3 和 Br_2 反应得亮黄色 $\text{PCl}_{4.5}\text{Br}_{0.5}$ (其组成和

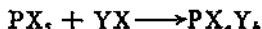
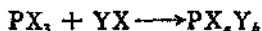


A 无色 PBr_3 , B 黄色 PBr_2 , C 红色 PBr_2 , D 红色 PBr_2 , x, y 为两种不混溶的液体, 温度高于 140°C 混溶 (93.5 原子% Br)

图 13.15 磷-溴体系

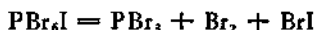
$\text{PCl}_{4.67}\text{Br}_{0.33}$ 相近)。在硝基苯中 PCl_3 和 Br_2 作用生成 $\text{PCl}_3(\text{Br}_2)_n$, 如 $\text{PCl}_3(\text{Br}_2)_2$ 或 PCl_3Br_4 。

含碘的多卤化物可以由 PX_3 或 PX_5 和 IX 反应生成。反应物-卤化碘 IX 相当于卤素, 因此制备多卤化磷的方法可用下式表示:



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Y} = \text{Br}, \text{I}, a + b \geq 7$ 。

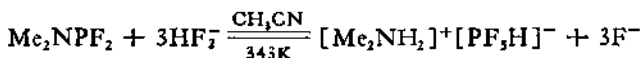
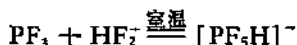
多卤化磷和多卤化物相同, 存在着解离平衡, 如 PCl_6I , PBr_6I 在非极性溶剂 (CCl_4) 中的平衡关系:



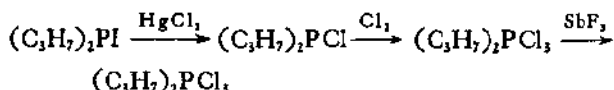
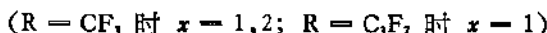
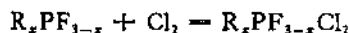
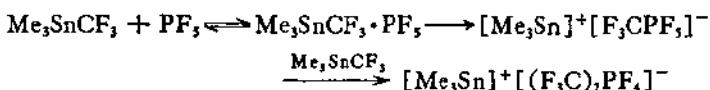
在极性溶剂 (CH_3CN) 中的电离平衡已如前述。

除上述三、四、五、六配位的磷的卤化物外, 还有许多含有其他

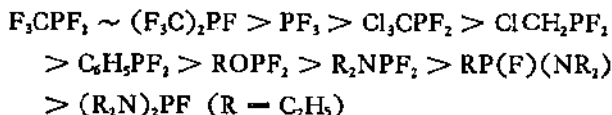
取代基的磷的卤化物，其中含无机取代基的如：



含有有机取代基(指P直接和C相连)的如：



近 20 余年来，对有机取代基卤化磷的合成、性质、结构及作为配位体形成配合物的研究非常多。反式- $\text{L}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ 络合物中 π 接受能力的顺序为：



读者如有兴趣可参考有关文献(在 7.4 节后)。

8.4 磷酰卤、硫代磷酰卤及有关化合物

POX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 叫磷酰卤 (phosphoryl halides) 或正磷酰卤 (orthophosphoryl halides)，或三卤(一)氧化磷 (phosphorus monoxytrihalides)。PSX₃ 是硫代磷酰卤 (thiophosphoryl halides)。

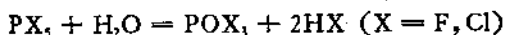
8.4.1 磷酰卤的制法

制备 POX_3 的方法很多，以所用的原料分，大致有五种。

1. 以三氯化磷为原料

于 293—323K 使纯 O_2 通入液态 PCl_3 生成 $POCl_3$ 。若容器内液态 PCl_3 足够深(如 1m), 则吸收 O_2 很完全。当 $POCl_3$ 在 PCl_3 中的量超过 95% 时, PCl_3 吸氧能力下降。

2. 以五氯化磷为原料和含羟基(OH)的化合物作用
 PF_5 或 PCl_5 和限量水反应:



PCl_5 和 $H_2C_2O_4$ 作用(这是实验室制磷酰氯的方法)。



PBr_5 和 CH_3COOH 反应:



PBr_5 和叔丁醇反应:



3. 以五氧化二磷为原料

P_4O_{10} 和 PCl_5, PBr_5 作用:



这个反应的产率高达 80%。

P_4O_{10} 和气态或液态 HF, IF_3 或 FSO_3H 的反应均能得到磷酰氟 POF_3 。

4. 对磷酰卤(氯、溴)进行氟化制备磷酰氟, 溴(碘)化制磷酰溴(磷酰碘)

$POCl_3$ 和氟化剂反应:



(MF 是 $PbF_2, ZnF_2, AgF, NaF, MgF_2$ 等)

若用 $SbCl_3$ 和 $POCl_3, POBr_3$ 进行氟化, 产物是 POF_3, X_3 。

353K 在无水 $AlCl_3$ 催化下, $POCl_3$ 和 HBr 作用生成 $POBr_3$,



若 HBr 量不足, 生成磷酰混合卤 $POCl_2Br$ 。

1973 年用 LiI 和 $POCl_3$ 作用, 首次合成 POI_3 。

5. 其他方法

其他方法很多,如把 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 和 MgF_2 混合物热到 1023K 直接生成 POF_3 , SO_3 和 PSCl_3 作用生成 POF_3 .

8.4.2 磷酰卤的结构

POX_3 分子中的 P 是四配位的. 键长见表 13.15. $\text{P}-\text{O}$ 的键长短于 158pm, 示有双键. $\text{P}-\text{F}$, $\text{P}-\text{Br}$ 键长也明显短于单键键长, 因此都被认为有 π 键成分, 如 $\text{P}-\text{F}$ 相当 $\frac{\pi}{3}$ 键/ 1σ 键. $\text{P}-\text{Cl}$ 中 π 键成分极少.

POCl_3 的空间群是 P_21_1 , $a = 918.5\text{pm}$, $b = 932.6\text{pm}$, $c = 574.9\text{pm}$, 计算密度为 $2.07\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

POBr_3 是斜方晶体, 空间群为 P_21_1 , 晶胞中有四个分子, $a = 946.7\text{pm}$, $b = 993.8\text{pm}$, $c = 619.2\text{pm}$.

8.4.3 磷酰卤的化学性质

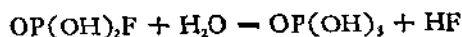
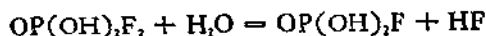
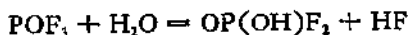
常温下, POF_3 是无色气体, POCl_3 是无色易挥发的液体, POBr_3 是无色固体, POI_3 是暗紫色固体.

POX_3 在空气中因水解而冒烟. 和水作用生成 H_3PO_4 和 HX :



若 POX_3 和少量水反应, 产物中将含有 $\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$ 键的化合物.

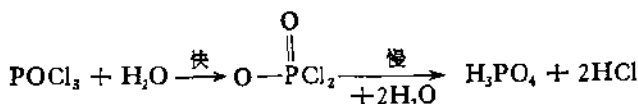
相对而言, POF_3 的水解能力较弱, 当它发生水解时, 生成二种中间物:



若在微碱性介质中, 生成的一氟代磷酸、二氟代磷酸可被分离. 室温下, 这二个中间物尚称稳定. POCl_3 , POBr_3 水解的中间物尚未

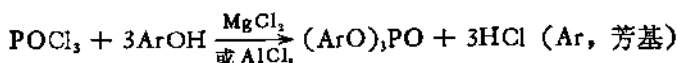
被分离过。

pH = 7 时, POCl_3 的水解分两步进行:



在后一步慢反应中,二个 Cl 几乎同时水解。

POX_3 中的 X 也可被氨基、烷氧基、硫醇基取代:



产物 $(\text{RO})_3\text{PO}$ 是中性物质,为避免它和 HCl 进一步作用,反应时需加一些碱性物质以中和 HCl。

POX_3 能和许多物质形成加合物。 POF_3 能和 BF_3 , SbF_3 , ... 形成以氧键合的、1:1 加合物。和四氯化锡生成 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ 。

POCl_3 , POBr_3 形成加合物的倾向强于 POF_3 , 形成的加合物也比较稳定。 POCl_3 和 BBr_3 , BCl_3 , AlBr_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SbCl_3 , SnCl_4 , TeCl_4 , MoCl_5 等形成 1:1 的加合物,经 X 射线衍射实验证明,它们都是通过氧进行键合的,如 $\text{Cl}_3\text{PO} \rightarrow \text{SbCl}_5$ 。室温下 POCl_3 和 MgBr_2 形成的 $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{POCl}_3$, $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{POCl}_3$, 及 $\text{AlI}_3 \cdot 2\text{POCl}_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$, $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$, ... 等也都是通过氧键合在一起的。其中 POCl_3 和 ZrCl_4 , HfCl_4 形成的加合物的分级蒸馏被用来分离锆和铪。 POCl_3 和 NbCl_5 , TaCl_5 的加合物,经分级蒸馏可分离铌和钽。

$\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ 的 $\Delta H_f^\circ = -77.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 它不溶于有机溶剂,因此加适量 POCl_3 可除去 Friedel-Craft 反应中的 AlCl_3 。

POCl_3 还能和金属氧化物或氢氧化物结合。如 $\text{CaO} \cdot 2\text{POCl}_3$, $\text{MgO} \cdot 2\text{POCl}_3$, $\text{MgO} \cdot 3\text{POCl}_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{POCl}_3$ 。

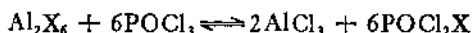
POCl_3 是一种无质子溶剂,其某些性能和水相似。

在 POCl_3 中, Al_2X_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 不仅生成了 AlX_4^- , 还

表 13.14 磷酸氯和水某些物理性质的比较

化合物 物理性质	POCl_3	H_2O
熔点, 沸点 (K)	274.5, 378.3	273.2, 373.2
蒸发热 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	33.723	40.627
电导 ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1.6×10^{-6}	4.3×10^{-6}
自电离	$\text{POCl}_3 \rightleftharpoons \text{POCl}_2^+ + \text{Cl}^-$ $2\text{POCl}_3 \rightleftharpoons \text{POCl}_2^+ + \text{POCl}_2^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
酸, 形成和溶剂相 同的正离子	$\text{POCl}_3\text{Br} \rightleftharpoons \text{POCl}_2^+ + \text{Br}^-$ $\text{POCl}_3 + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{POCl}_2^+ + \text{AlCl}_4^-$ (Lewis 酸)	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
碱, 形成和溶剂相 同的负离子	$\text{PCl}_3 \rightleftharpoons \text{PCl}_2^+ + \text{Cl}^-$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{POCl}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NPOCl}_2^+ + \text{Cl}^-$ (Lewis 碱)	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

有 $\text{Al}(\text{OPCl}_2)_3^{3+}$ 生成。这就表明反应时还发生了卤原子的交换作用



Gutmann 总结了化合物在 POCl_3 中有以下 4 种行为:

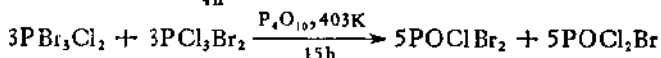
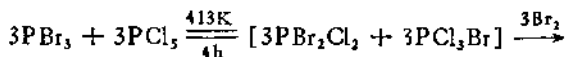
(1) 在 POCl_3 中, MgCl_2 , BCl_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 及 MoCl_5 生成溶剂合物或加合物;

(2) POCl_3 和 MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ZnO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 形成可被分离的固体;

(3) HgCl_2 , ICl , PCl_5 , AsCl_3 在 POCl_3 中能导电,但并不形成固态的加合物;

(4) PBr_3 , PCl_3 , SOCl_2 , SiCl_4 溶于 POCl_3 中,对溶液的导电无影响。

混合卤氧化磷有 POFCl_2 , POF_2Cl , POCl_2Br , POClBr_2 , POF_2Br , POFBr_2 等。而 POCl_2Br , POClBr_2 可用下法制得:



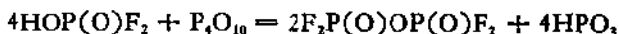
POCl_3 和 POBr_3 混合得 POCl_2Br , POClBr_2 各种 POX_3 的含量因反应开始时 POCl_3 和 POBr_3 的相对用量而异(图 13.15)。

POCl_2Br 的熔点为 $283.2\text{--}284.2\text{K}$, 沸点 $325.2\text{--}326.2\text{K}$ (5.19kPa), 408K (21.0kPa); POClBr_2 的熔点为 304.2K , 沸点 322.2K (1.60kPa), 438K (100.7kPa)。

[附] 于 $\sim 1100\text{K}$, Ar 气氛下, POCl_3 和 Ag 作用生成 POCl (M. Binne Wies 等, 1983)。

8.4.4 焦磷酸酯, $\text{P}_2\text{O}_5\text{X}_4$

焦磷酸酯 HPO_3F_2 经 P_4O_{10} 脱水缩合得 $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_4$



$\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_4$ 经 NMR, Raman 光谱测定为对称构型、沸点为 344K 。

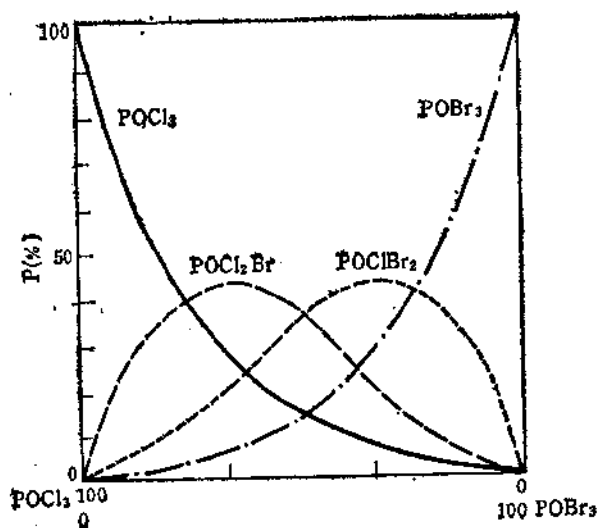
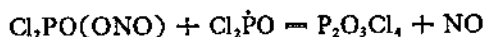
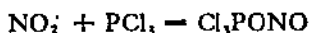


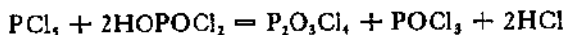
图 13.16 混合卤(氯、溴)氧化磷

$P_2O_3Cl_4$ 是无色、在空气中冒烟的液体。熔点 108K，沸点 483—488K (分解)，液态密度为 $1.58g \cdot cm^{-3}$ 。

制备 $P_2O_3Cl_4$ 的方法很多。 PCl_3 在低温下和 N_2O_4 反应生成 $P_2O_3Cl_4$ (产率 10%) 及四磷酰氯, $P_4O_4Cl_{10}$ 。生成 $P_2O_3Cl_4$ 的反应历程为:



PCl_5 和 HPO_2Cl_2 反应得 $P_2O_3Cl_4$, 产率 > 90%。



PCl_5 和 P_4O_{10} 的摩尔数按 4:1 混合, 于 378K 作用得 $P_2O_3Cl_4$, 产率为 59%。

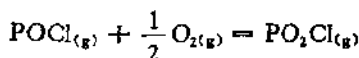
$P_2O_3Cl_4$ 最早是 $POCl_3$ 在湿空气中水解产物中被发现的。



按 $POCl_3$ 计, 产率为 15%。

将 $POCl_3$ 和 P_4O_{10} 混合置于密封管中加热到 473K, 经 48 h, 蒸出物中有 $P_2O_3Cl_4$ 和未反应的 $POCl_3$, 残留物中含有缩合磷酸氯(玻璃状) $(PO_2Cl)_n$, 可从后者中分离得到 $(PO_2Cl)_3$ 。

质谱法证明有下列平衡存在:



$PO_2Cl_{(g)}$ 的生成焓为 $-264.9 kJ \cdot mol^{-1}$ 。

$P_2O_3Cl_4$ 的结构和 $P_2O_3F_4$ 相似, 是对称结构。

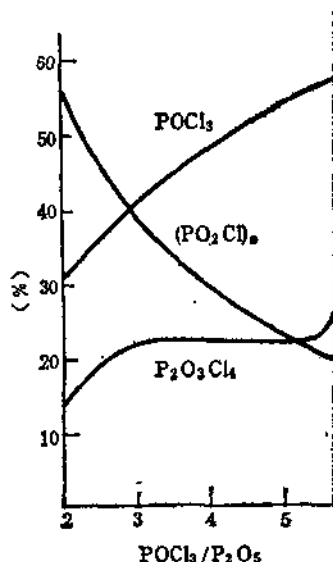
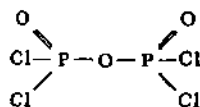
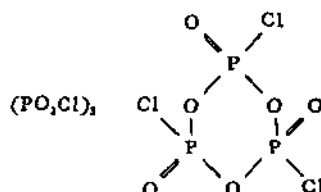
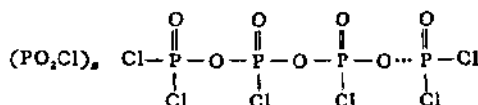
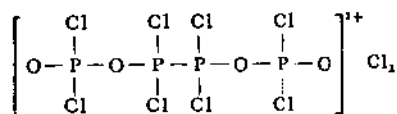


图 13.17 混合卤氧化磷合成的原料比

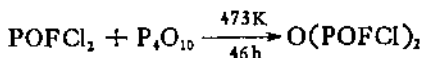
其他两种卤氧化磷的结构被认为是:



四磷酸氯的结构为:



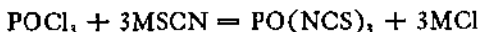
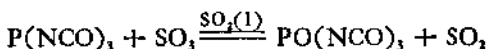
焦磷酰的混合卤化物也已被制得:



NMR 结果表明它是对称结构。

8.4.5 磷酰拟卤及磷酰混合卤拟卤

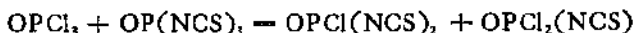
磷酸拟卤有 $\text{PO}(\text{NCO})_3$, $\text{PO}(\text{NCS})_3$, ..., 可用氧化剂氧化三拟卤化磷或拟卤化物和磷酰氯作用制得:



在甲腈中, POCl_3 和 NH_4SCN , 在 C_6H_6 中 POCl_3 和 AgSCN , KSCN , NaSCN 作用制得相应磷酰化合物。

磷酰(混合)卤拟卤 $\text{OPF}_2(\text{NCS})$, $\text{OPF}(\text{NCS})_2$, $\text{OPCl}_2(\text{NCS})$, $\text{OPCl}(\text{NCS})_2$, $\text{OPFCl}(\text{NCO})$, $\text{OPF}_2(\text{NCO})$, $\text{OPCl}_2(\text{NCO})$... 均已被制得。

磷酰卤和磷酰拟卤之间进行卤一拟卤交换得相应的磷酰(混合)卤拟卤:



PCl_5 和氨基甲酸乙酯, H_2NCOOEt 作用生成 $\text{POCl}_2(\text{NCO})$:



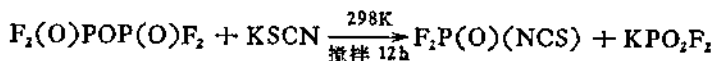
$\text{POCl}_2(\text{NCO})$ 可在常压下蒸馏提纯。

含氟的磷酰(混合)卤拟卤则是用氟化剂对磷酰化合物进行氟化,或以 $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$ 为原料制备:

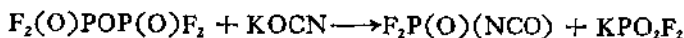


这是一个放热反应,速度也很快。产物是无色、在空气中冒烟的液体,易挥发但不易分解,常压下较稳定,易和氟原子发生交换反应。 $[\text{OPF}_2(\text{NCO})]$, $[\text{OPFCl}(\text{NCO})]$ 的沸点分别为 341.2—341.7K,

374.5K]

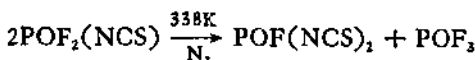


摩尔比 1 1.2 沸点 308.8K/11.6kPa



沸点 332.2K

此外磷酰(混合)卤拟卤的歧化反应是制备另一种磷酰卤拟卤的方法:

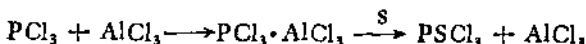


产率 40%。OPF(NCS)₂ 于 337.7K 466Pa 下沸腾。

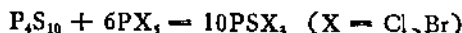
8.4.6 硫代磷酰卤

制备方法大体上和制 POCl₃ 相似。

以 AlCl₃ 为催化剂, S 对 PCl₃ 直接进行反应:



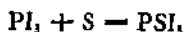
P₂S₅ 和 PCl₃, PBr₃ 反应:



P₂S₅ 在 CCl₄ 中加热制得 PSCl₃:

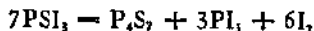


在避光条件下, 于 CS₂ 中 PI₃ 和 S₈ (摩尔比为 8:1) 反应得 PSI₃:



在避光条件下, 273.2K 于 CS₂ 中, P 和 S, I₂ 作用, 经数日得 PSI₃。

PSI₃ 不稳定, 293.2K 分解, 光和热均能加速其分解:



含氟的硫代磷酰卤需用氟化剂制备, 如用 SbF₃ 对 PSCl₃, PSBr₃ 氟化得 PSF_{3-x}Cl_x, PSF_{3-x}Br_x。

表 13.15 磷酸酯和硫代磷酸酯的某些性质

	298K 状态	熔点(K)	沸点(K)	ΔH_{fo} (kJ·mol ⁻¹)	结 构 参 数			NMR 化学位移 (H ₃ PO ₄)
					P—O, P—S	P—X	XPX	
POF ₃	无色气体	233.9 104kPa	233.3		156pm	152pm	107°	35.5
POCl ₃	无色液体	274.3	378.1	-579.1(g) -615.5(l) -628.9(s)	156	198	106°	2.2
POBr ₃	固体	328	464.7	-447.3(s)	141	206		102.9
POI ₃	固体	325	—	—	—	—	—	—
POF ₂ Cl	无色气体	176.6	276.1	—	—	151(F) 201(Cl)	106°	15
POFCl ₂	无色液体	192.9	325.9	—	154	150(F) 194(Cl)	106°	0
POF ₂ Br	无色液体	188.2	304.0	—	—	—	—	—
POFBr ₂	无色液体	155.8	383	—	—	—	—	—

POCl_2Br	—	283~284	325.3/ 5.2kPa	—	—	—	—	—
POClBr_2	—	304	322/11.6kPa	—	—	—	—	—
PSF_3	无色气体	124.4	220.8	—	185	151	99.5°	32.4
PSCl_3	无色液体	238	398	—331.4	194	201	107°	-28.8
PSBr_3	黄立方晶体	310.8	485(分解)	—	189	213	106°	111.8
PSI_3	红褐色固体	321	—	—	—	—	—	—
PSF_2Cl	无色气体	117.8	279.3	—	—	—	—	50.0
PSFCl_3	无色液体	177	337.8	—	—	—	—	—
PSF_2Br	—	136.1	308.5	—	187	145(F) 214(Br)	106°	28.6
PSFBr_2	—	197.8	398.3	—	187	150(F) 218(Br)	—	—
$\text{PSF}_2(\text{NCS})$	—	—	363	—	—	—	—	—
$\text{PS}(\text{NCO})_2$	无色液体	281.8	488	—	—	—	—	—

PSCl_3 在常温下呈液态, $\Delta H_f^\circ = -331.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在空气中冒烟, 在水中水解为 H_3PO_4 , HCl 和 H_2S , 在碱性溶液中水解可得一硫代磷酸钠, $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ 。

PSBr_3 是黄色固体。熔点 311.0 K , 沸腾 (485 K) 时有部分分解。

PSF_3 , POCl_3 , POBr_3 , POI_3 都是四面体构型。

PSCl_3 能和许多金属卤化物作用形成含 PSCl_2^+ 的固态物。如 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PSCl}_3$ 为 $\text{PSCl}_2^+ \text{AlCl}_4^-$, $\text{PSCl}_3 \cdot 2\text{AlCl}_3$ 为 $\text{PSCl}_2^+ \text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ 。

POX_3 及其某些取代物和金属卤化物形成的加合物中也有含磷的正离子, 如

$\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ 是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}^+ \text{AlCl}_4^-$

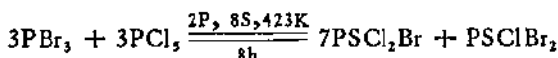
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$ 是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}^+ \text{Al}_2\text{Cl}_7^-$

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSCl} \cdot \text{AlCl}_3$ 是 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}^+ \text{AlCl}_4^-$

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSCl} \cdot 2\text{AlCl}_3$ 是 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}^+ \text{Al}_2\text{Cl}_7^-$

和 POX_3 相同, PSX_3 通过 S 原子和其他化合物结合。由于硫是典型的软碱, 所以易和软酸——过渡金属、(重)卤素, 以 sp^3 杂化的碳原子结合。

硫代磷酰混合卤中的 PSCl_2Br , PSClBr_2 可由下法制得



PSCl_2Br 的沸点: 316.2 K (1729 Pa), 427 K ($9.75 \times 10^4 \text{ Pa}$)

PSClBr_2 的沸点: 443 K ($1.007 \times 10^5 \text{ Pa}$)

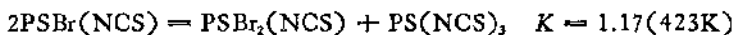
卤硫代磷除上述外还有 PS_2Cl_3 , PS_2Cl_2 , PS_2Br , $\text{P}_2\text{S}_3\text{Br}_4$, P_2SBr_6 , $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2$, PSI , P_2SI_2 , P_2SI_4 , PS_2I_3 等。

硫代磷酰拟卤及硫代磷酰(混合)卤拟卤的制法和 POX_3 相似, 如硫代磷酰卤和硫代磷酰拟卤间进行卤-拟卤交换反应, 硫代磷酰拟卤进行氟化或硫代磷酰(混合)卤拟卤的歧化等反应:

交换: $\text{SPBr}_3 + \text{SP}(\text{NCS})_3 = \text{SPBr}(\text{NCS})_2 + \text{SPBr}_2(\text{NCS})$

歧化:

$2\text{PSBr}_2(\text{NCS}) = \text{PSBr}_3 + \text{PSBr}(\text{NCS})_2$ $K = 0.523 (423 \text{ K})$

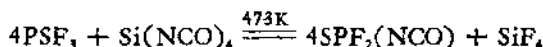


氟化

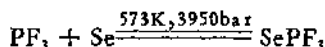


上述氟化体系于 339—340K/200Pa 蒸发得 $\text{PSF}(\text{NCS})_2$, 产率为 45%。

PSF_3 和拟卤化硅反应得硫代磷酰氟拟卤化物:



硒代磷酰氟, SePF_3 可由下列反应制备



参 考 文 献

- [1] J. P. Nxon, Chemistry of Phosphine, Adv. in Inorg. and Radiochem, Vol. 13, p. 363, Academic Press, 1970.
- [2] R. Schmutzler and O. Stelzer, Ed. By. C. C. Addison and D. B. Sowerby, Halides of phosphorus, Inorg. series one, Vol 2, p. 61 Butter worth, 1972.
- [3] R. G. Kalbardkeri, D. K. Padma, A. R. Murthy, Indian J. Chem. Sect A, 20A(1), 83—84 (1981).
- [4] E. Renee, G. Jean, C. R. Hebd Seances, C. A. 9046846.
- [5] V. P. Spiridonov, H. A. Ishchenko, L. S. Ivashkevich, J. Mol. Struct., 72, 153—162 (1981).
- [6] A. Finch, P. N. Gates, H. D. Jenkins, K. P. Thakur, J. Chem. Soc. Commun., 12 579—580 (1980).
- [7] G. Nathauson, B. Gitlin, A. M. Rosan, J. T. Yardly, J. Chem. Phys., 47(1) 361—369 (1981).
- [8] K. Olie, Acta. Cryst., B27, 1459 (1971).
- [9] Kirk-Othmer, Encycl. Chem. Tech, 2nd Ed., Vol. 15, p. 304, 1968; 3rd Ed., Vol. 10, p. 779—788, Wiley, 1980.
- [10] C. G. Barlow, I. F. Nixon and M. Webster, J. Chem. Soc., (A), 2216 (1968).
- [11] V. Gutmann, Z. anorg. u. allgem. Chem., 269, 279 (1952); 270, 179 (1952).
- [12] H. W. Roesky, Angew. Chem. Int. Edn. Engl., 6, 90 (1967).
- [13] Von Hethert Grunze, Z. anorg. u. allgem. Chem., 256, 63—72 (1958).

13.9 磷的氧化物

最重要的氧化磷是 P_4O_6 和 P_4O_{10} , 此外还有 $PO, PO_2, P_4O_7, PO_3 \cdots$.

9.1 六氧化四磷

9.1.1 六氧化四磷的制备

白磷被氧化成 P_4O_6 的作用因反应温度、气体流速、气体中除氧外其他气体的种类和量、白磷的分散程度及容器的几何形状而异。

白磷置于内径为 17 mm 管内于 419—423 K, 通入气压为 12.0 kPa 气体 (含 75% O_2 和 25% N_2), 流速为 30 L/h, 生成 P_4O_6 , 产率 (按白磷量计) 为 50%, 产物中含少量白磷。在汞弧灯照射下使 (此) 白磷转化为红磷, 然后加热蒸出 P_4O_6 纯制或于 CS_2 中重结晶纯制。

于 823—873 K, 9.3 kPa 下使白磷和 N_2O 反应生成 P_4O_6 , 产率为 50%。把 O_2 通入白磷的 CCl_4 溶液, 得浅黄色物, 后者经真空干燥得白色 P_4O_6 。研究工作报道: 低温等离子体作用于 $P, P_4O_{10}, Ca_3(PO_4)_2$ 混合物生成 P_4O_6 。

东德专利报道: 白磷和 CO_2 (摩尔比为 1:1.5—15) 在 1000—1700 K 瓷管中经 0.3 s, 后于 1×10^{-3} s 内使混合产物 P_4O_6 和 P_4O_{10} 迅速冷却到 600 K, 两种氧化物可藉真空蒸馏分离 (另一产物——CO 可作燃料)。

9.1.2 六氧化四磷的结构和性质

蒸气密度法及溶于苯测定凝固点的测定, 均表明, 此物是以

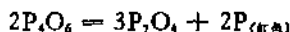
P_4O_6 存在的,而不是 P_2O_3 (三氧化二磷是老的名称)。

P_4O_6 为 Td 结构, P—O 键能为 $360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{f,0}^\circ = -1640.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (按 $P_4O_{10(s)}$ 的 $\Delta H_f^\circ = -2983.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的计算值), 升华热为 $66.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $P_4O_{6(l)} = P_4O_{6(g)}$, $\Delta H^\circ = 39.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{(443.56K)}^\circ = 87.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。介电常数 3.2(295K), 表面张力为 $36.58 \text{ dyn} \cdot \text{cm}$ (307.5K)。 P_4O_6 的蒸气压(kPa)。

温度 (K)	323	333	343	353	373	393	413	433	443
p(kPa)	1.08	1.81	2.93	4.60	10.4	21.3	39.8	69.2	88.8

P_4O_6 和过量的冷水混合并振荡, 最终生成亚磷酸, H_3PO_3 。若不振荡则分成两层, 两层相互发生反应得 H_3PO_3 和少量 H_3PO_4 , P, 还可能有 P_2O 等。 P_4O_6 和热水的反应较为剧烈, 生成 H_3PO_4 , PH_3 及红磷。

P_4O_6 在 473—673 K 下置于密封管, 减压时按下式发生热分解反应



P_4O_6 在空气中加热燃烧的现象因 P_4O_6 纯度、反应条件、 P_4O_6 中所含磷的量而异。 燃烧时有绿色光焰 (298 K 白磷在 P_4O_6 中的溶解度为 $1.7 \text{ g}/100 \text{ g } P_4O_6$, 体系的化学式是 $P_{2.00}O_{2.91}$ 或 $P_{1.06}O_{3.00}$), 绿色光焰因 p_{O_2} 增大而加强, $p=1\text{bar}$ 时最强。 P_4O_6 中因含有的白磷及有少量湿气, 在燃烧时才显现绿光, 而纯 P_4O_6 被氧化时不显绿色。

P_4O_6 吸收 O_2 的速度和 O_2 分压的平方根成正比关系

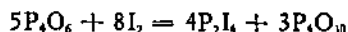
$$-\frac{dp_{O_2}}{dt} = k_2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

k_2 值取决于液态 P_4O_6 的表面积、蒸发速度及温度。在 313.5 K, 将 5 ml 液态 P_4O_6 置于容积为 25 ml 的容器中, 氧分压改变和反应时间的关系如下:

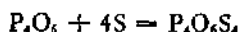
时间(min)	0	90	240	625
$p_{O_2}(\text{kPa})$	279.6	269.5	253.0	220.4

当有湿气存在时,含白磷的 P_4O_6 和 O_2 反应的产物是 PO_2 和 P_4O_{10} 的混合物。

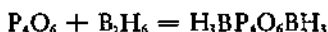
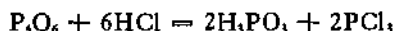
P_4O_6 和 Cl_2 , Br_2 反应生成 $POCl_3$, $POBr_3$ 。 P_4O_6 和 I_2 的反应很慢,生成红色物。在加压条件下, P_4O_6 和 I_2 在 CCl_4 的溶液反应,析出橘红色的 P_2I_4 :



高于 423 K, S 也能氧化 P_4O_6 。



P_4O_6 和 HCl 反应生成 PCl_3 和 H_3PO_3 , 和 B_2H_6 反应则生成 $H_3BP_4O_6BH_3$:



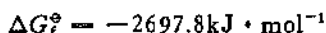
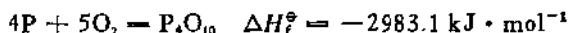
P_4O_6 能取代羰基镍中的羰基,生成 $P_4O_6[Ni(CO)_3]_4$, $(P_4O_6)_2Ni(CO)_2$, $Ni(CO)(P_4O_6)_3$, $Fe(CO)_4(P_4O_6)$ 。在后一个化合物中是, P_4O_6 中的一个 P 原子和 Fe 原子配位。

P_4O_6 是具有令人不愉快气味的极毒物。

9.2 十氧化四磷

9.2.1 制法

磷和足量氧反应生成 P_4O_{10}



产物中常含有少量 P_4O_6 , 后者于 448—473 K 间长时间通空气或 O_3 可使之转化为 P_4O_{10} 。商品的纯度为 99.5%, 主要杂质是 P_4O_6 (约 0.01%) 和水。于 1073—1273 K 下, 白磷 $(0.4-0.8 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1})$

和过量干空气(过量系数为 2.30—2.55)作用得可供电工工业用的纯 P_4O_{10} [金属杂质总量为 $5 \times 10^{-3}\%$, 硫为 $(5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4})\%$].

高温下(约 1273 K), P_2O_5 被 CO_2 氧化成 P_4O_{10}



1273 K 时,平衡体系中 P_2O_5 和 P_4O_{10} 之摩尔比为 1:1, CO_2 和 CO 之摩尔比为 2:1.

$K_4P_2O_7$ 和 SO_3 作用生成 K_2SO_4 和 P_4O_{10} .

9.2.2 十氧化四磷的结构

P_4O_{10} 分子为 T_d 构型

由键长可知 $P-O'$ 为双键.

	$P-O(\text{pm})$	$P-O'(\text{pm})$	$P-O-P$	键角 $\angle O-P-O'(^{\circ})$
P_4O_6	165	—	128	99
P_4O_{10}	160	140	124	$102, OPO'117$

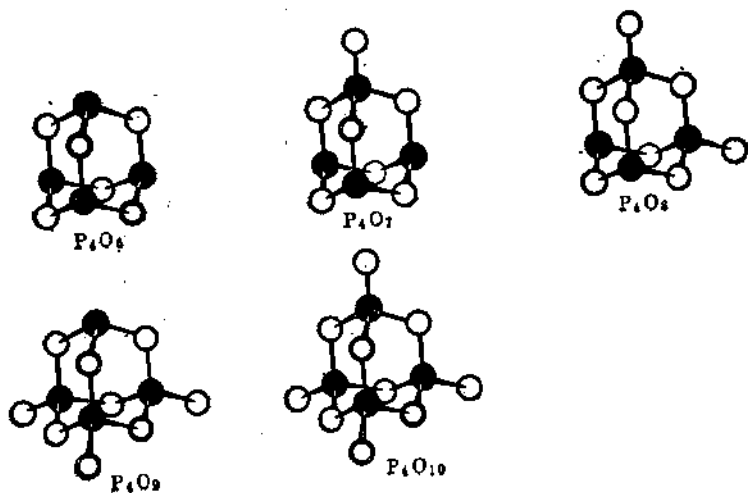


图 13.18 磷的氧化物的结构

固态、液态 P_4O_{10} 的结构比较复杂。常温下 P_4O_{10} 至少有三种晶体和二种无定形变体。

由气态 P_4O_{10} 冷凝得到的是无定形。商品 P_4O_{10} 接近于无定形。无定形 P_4O_{10} 在真空中或 CO_2 中升华得六方晶体，称为 H 型。H 型在不同温度下加热（加热的时间长短不同）得斜方晶体，

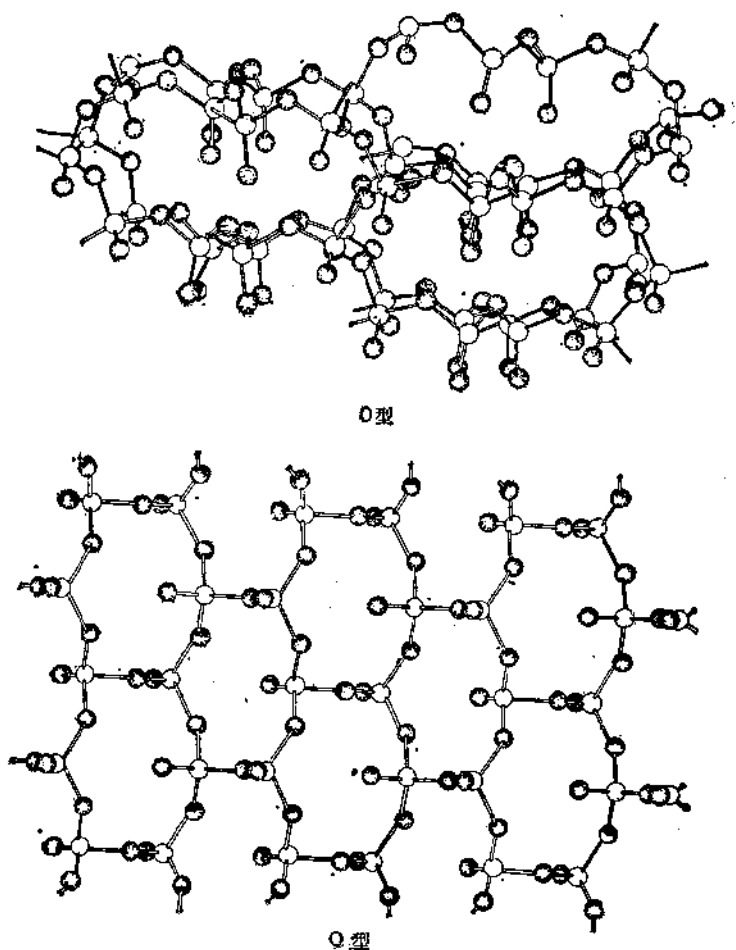
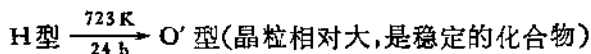
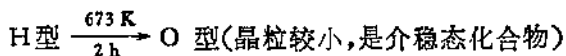


图 13.19 O 型和 O' 型 P_4O_{10} 的结构(白球是磷原子)

称为O型和O'型。



H型熔化为不稳定、具有较高蒸气压的液体。后者冷凝生成和无定形体相似的物质。O型、O'型熔融得粘度大、蒸气压低的液体,这种液体被迅速冷却得玻璃态物质。

H型晶体中的键长、键角均和 P_2O_5 分子相近,所以H型刚熔化时都是 P_4O_{10} 。H-型中含有独立的 P_4O_{10} 。

O型是片状结构,有10个P和10个O组成环,O'型也是片状结构,含有6个P和6个O组成的环。O型和O'型都是由 PO_4 四面体排列形成的。其键长等均和 P_2O_5 分子不同。 $\text{P}-\text{O}$ 156 pm, $\text{P}-\text{O}'$ 为149pm, $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 角 145° 。因为两者相互间的转化是 PO_4 的重排,所以必须在升温条件下,经较长时间加热才能完成。在高压釜中、低于熔点加热,H型首先转化成O型,然后再转化为O'型,可能就是 PO_4 重排需要时间的缘故。

此外,一般固态物熔融不会发生过热的现象,但O'型可过热10 K,这可能和熔化时 PO_4 重新组合成极粘的聚合物有关。

玻璃态 P_2O_5 是由不同 $\text{P}-\text{O}$ 数目环组成的三维结构。

以上物质都是由 PO_4 单元结合而成的。

无定形 P_4O_{10} 的蒸气压于631 K达1 bar 973—1673 K测得其蒸气的分子量为 302 ± 2 (P_4O_{10} 为284),可能是蒸气中有少量聚合态或超磷酸之故。

表 13.16 H型、O型、O'型 P_2O_5 的某些物理性质

P_2O_5	三相点		熔点 (K)	沸点 (K)	$\Delta H^\circ_{\text{融}}$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H^\circ_{\text{熔}}$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H^\circ_{\text{汽}}$ (kJ·mol ⁻¹)	密度 (g·cm ⁻³)
	温度(K)	压力 (kPa)						
H型	693	479.9	693	733(升)	67.78	27.20	95	2.3
O型	835	58.1	835	878	78.24	32.22	152	2.72
O'型	853	73.8	853	878	78.24	21.76	142	2.89

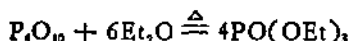
9.2.3 十氧化四磷的性质

P_4O_{10} 的脱湿能力极强,即使在 363 K 脱湿能力仍然很强。室温下, P_4O_{10} 可使体系内残余 $p_{H_2O} < 1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 。

三种晶体 P_4O_{10} 开始的脱湿能力相近, O 型、O' 型吸湿速度减慢,这可能和 PO_4 四面体连接成巨型结构有关。

P_4O_{10} 吸湿后在固态表面形成磷酸,从而阻碍内层 P_4O_{10} 和湿气的反应。若把 P_4O_{10} 分散在玻璃棉上再使用,其吸湿的效率较高。

P_4O_{10} 溶于水的最终产物是 H_3PO_4 , 溶解热为 $188.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。工业上大量 P_4O_{10} 就是被用来制备 H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$ 及磷酸酯。



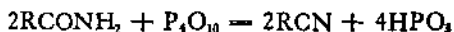
H 型 P_4O_{10} 极易溶于水,溶解时发生嘶嘶声, O' 型 P_4O_{10} 的溶解要慢得多, O 型溶解最慢,即使在 363 K, 溶解速度仍很慢。

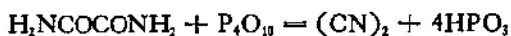
H 型溶于冰冷水中有 80% 转化为四偏磷酸 $(HPO_3)_4$ 。纸上色层实验结果表明: 77% 的 P_4O_{10} 转化为环状 $(HPO_3)_4$, 15% 转化为 $H_2P_3O_{10}$, 8% 转化为 H_3PO_4 , $(HPO_3)_3$, $H_6P_4O_{13}$ 等。

O 型、O' 型的水解产物中有一定量的聚合酸。

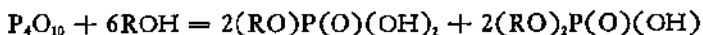
事实上, P_4O_{10} 水解反应是很复杂的,其间水分子促使 $P-O-P$ 键断裂,由于断裂不同部位的 $P-O-P$, 故生成不同的产物,然而水解的最终产物却都是 H_3PO_4 。 P_4O_{10} 和 100% H_2O_2 反应只生成过一磷酸, H_3PO_5 , 而没有四偏磷酸,因后者在有一定量 H_2O_2 时便迅速被水解。

P_4O_{10} 还能从某些含羟基、酰胺的化合物中脱水,如

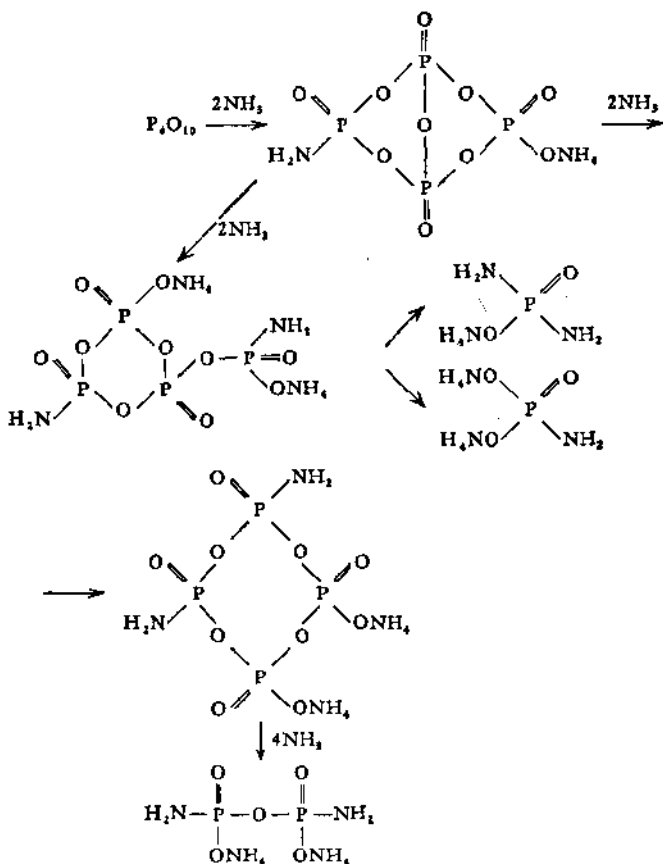




P_4O_{10} 和 ROH (醇)作用,因反应物相对用量不同,生成酸性或中性的磷酸酯。



P_4O_{10} 和足量的 NH_3 作用生成链状、环状酰氨基衍生物和铵盐:



有时生成结构不详的含有 $\text{P}-\text{N}-\text{P}$ 及 PONH_2 的白色粉末(被

用来作防火剂)。

P_4O_{10} 和 N_2O_5 反应得玻璃状的化学式为 $P_2O_5 \cdot 2NO$ 的白色固体。 P_4O_{10} 和 NO 反应也能生成上述白色固体。

虽然 P_4O_{10} 能和碱性化合物、许多含氧的有机化合物反应,但在室温下干燥的 P_4O_{10} 和(干燥)碱性氧化物并不反应。加适量水就能促进反应进行,或加热就发生激烈的自催化反应。如在室温下,混合干的等摩尔 P_2O_5 和 CaO 并无反应,加少量水,反应立即发生。若混合反应物的质量足够大,能起火(此时将有部分 P_2O_5 挥发)。

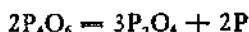
P_4O_{10} 和 Na_2CO_3 , Na_2SO_4 反应释出 CO_2 , SO_3 。

P_4O_{10} 和某些卤化物,如 HCl , CaF_2 反应生成 POF_3 , $POCl_3$ 及磷酰混合卤化物等。

9.3 磷的其他氧化物

9.3.1 P_2O_4

P_4O_6 热分解得白色固体 P_2O_4 :



P_2O_4 于 453 K 升华, 623 K 在空气中转化成 P_4O_{10} 。

P_2O_4 溶于水得 H_3PO_4 和 H_3PO_3 的混合溶液。

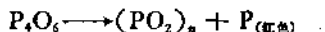
P_2O_4 的晶体有两种: α 型(菱形)含 P_4O_6 和 P_4O_8 , 其平均组成为 $P_4O_{8.1} \sim P_4O_9$; β 型(单斜)由 P_4O_7 和 P_4O_8 组成, 化学式为 $P_4O_{7.7} \sim P_4O_8$ 。 P_4O_7 比 P_4O_6 多了一个(端基)氧(图 13.18), 其中 $P^V-O_{(8)}$ 为 144 pm, $P^V-O_{(\mu)}$ 为 159 pm, $P^{III}-O_{(\mu)}$ 为 168 pm。

α 型、 β 型的结构参数相近, 但晶体密度不同。纯的 P_4O_7 , P_4O_8 , P_4O_9 很难得到, 已经证明 P_4O_8 为无定形。

P_4O_6 和 P_4O_{10} (mol 比为 1:2) 在苯中回流 34 h, 得约等摩尔 P_4O_7 和 P_4O_8 。

9.3.2 $(\text{PO}_2)_n$

在 473~523 K 真空条件下加热 P_4O_6 数日,发生下列反应



用分级升华的方法可分离红磷和 $(\text{PO}_2)_n$ 。产物是光亮透明的晶体,密度为 $2.537 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (295.8 K)。由蒸气密度测得的分子量 (293—741) 因温度而异。如 1673 K 为 459 ± 20 。若按 459 计算,相当于 P_7O_{14} , 但很可能是 P_8O_{16} 。

$(\text{PO}_2)_n$ 是笼形化合物,在空气中易潮解,易溶解于水,溶解时发出嘶嘶声,溶液中有 H_3PO_3 和 $(\text{HPO}_3)_n$ 并有少量 PH_3 释出。

热和光对 $(\text{PO}_2)_n$ 均无明显的作用。

9.3.3 $\text{P}_2\text{O}_6(?)$

低压 (133 Pa) 下, P_4O_{10} 和 O_2 的混合气通过有静放电装置的热管,得蓝紫色固体。若过氧化磷的化学式是 P_2O_6 , 则它在蓝紫色固体中它的含量为 2%。

干的蓝紫色固体在室温下能稳定存在几天。在减压条件下,此物受热 (403 K) 分解释出 O_2 。 P_2O_6 溶于水得到不稳定的、具有强氧化性的过磷酸溶液,它能使 KI 转化为 I_2 。

过氧化磷可能是 P_4O_{11} 和 P_4O_{12} 的混合物,只是 P_4O_{10} 中部分 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 转变为 $\text{P}-\text{O}-\text{O}-\text{P}$ 。

9.3.4 PO

273.2 K POCl_3 在氯化三乙基铵, Et_3NHCl 中电解,或 POCl_3 和 Mg 在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中反应得褐色物 $(\text{PO})_n$ 。此物不溶于水,比较稳定。

参 考 文 献

- [1] D. M. Yost and H. Russel, *Systematic Inorganic Chemistry*, p. 175, Prentice-Hall, 1946.

- [2] J. R. Van Wazer, Phosphorus and its Compounds, Vol. I, p. 270, Interscience, 1958.
- [3] A. D. F. Toy, Ed. By Bailor, Inorganic Chemistry, Vol. II., Pergamon, 1973.
- [4] K. Hertzog, Ger (East) 139 426; C. A. 95206228.
- [5] V. S. Shipovskov, S. I. Vol'fkovich, R. G. Aziev, Tezisy Dokl Vsesimp Phazmokhin, 2nd, 2. p. 247—250, 1975, C. A. 88123283.
- [6] G. V. Astakhova, E. B. Minorova, N. D. Talanov, C. A. 9225041.

13.10 磷的硫化物

硫化磷有：四硫化三磷 (P_3S_4)、四硫化四磷 (P_4S_4)、五硫化四磷 (P_4S_5)、七硫化四磷 (P_4S_7)、九硫化四磷 (P_4S_9) 及十硫化四磷 (P_4S_{10})，其中以 P_4S_3 和 P_4S_{10} 较为重要。

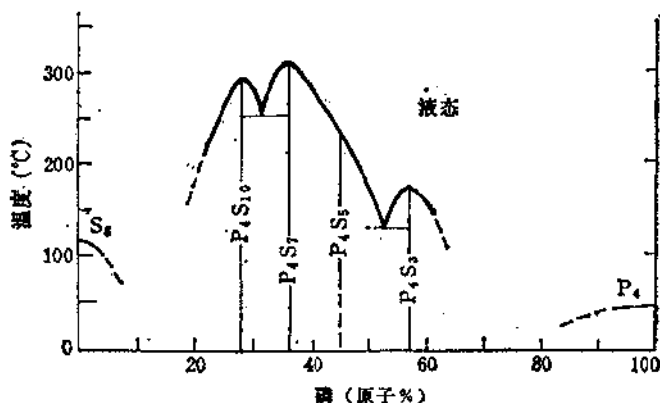


图 13.21 硫-磷相图

10.1 三硫化四磷

10.1.1 制法

S 和 P 在惰性气氛下,于 453 K 发生放热反应得 P_4S_3 。因为反应放热所以制备时要采取连续加料的办法以控制反应速度。产物可在常压下蒸馏提纯或在甲苯中重结晶提纯。

过量红磷和硫(粉)在 CO_2 气氛下热到 373 K 就发生反应。反应后加热是为了减少产物中含硫较多的硫化磷的量。冷却后用 CS_2 萃取,或在 CO_2 气氛下蒸馏,得易溶于 CS_2 , C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$,

的黄色斜方晶体。

工业生产是于 603 K 在 CO_2 气氛下使红磷和硫反应得含杂质的 P_4S_3 。在铸铁容器中于 593—653 K 使熔硫和熔(白)磷反应。反应物加完后,再加热数小时,产物经真空蒸馏或(和)水或 HCO_3^- 溶液洗,于 313—323 K 真空干燥而成。

其他生产 P_4S_3 的方法有: PH_3 和 S 反应生成 P_4S_3 和 H_2S 。
 PH_3 和 SOCl_2 或 SO_2Cl_2 反应生成 P_4S_3 。

10.1.2 性质

P_4S_3 在苯中溶液的沸点升高数据表明,化合物的分子量为 228—264 (P_4S_3 的化学式量是 220),故是 P_4S_3 ; 蒸气密度法测定的分子量,973 K 时为 219,1023 K 时为 213,仍与化学式 P_4S_3 相符,同时表明 P_4S_3 在高温下不易分解。

P_4S_3 是最易溶解的硫化磷,能溶于 CS_2 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, PCl_3 , PSCl_2 等,溶解度也较大(表 13.17),如 290 K 时 100 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 中能溶解 31.2 g P_4S_3 。

室温下, P_4S_3 和空气无作用,于 413—423 K 在空气中被氧化,同时发生磷光(现象和白磷、 P_4O_6 被氧化相似)。343 K 在空气或干氧 ($p_{\text{O}_2} = 51.55 \text{ kPa}$) 中出现周期性的磷光, p_{O_2} 逐渐增大,仍有磷光,当 $p_{\text{O}_2} = 51.89 \text{ kPa}$ 时无磷光。

常温下, P_4S_3 在水中是稳定的,但在沸水中发生缓慢的水解反应。和冷 HCl , H_2SO_4 的作用也很慢,与冷 HNO_3 作用得磷和磷的含氧酸,与王水(在适当的条件下)生成 H_3PO_4 和 H_2SO_4 。在碱性溶液中, P_4S_3 的水解反应速度较快,生成 S^{2-} , PH_3 , H_2 , H_2PO_4^- 及 HPO_4^{2-} , 这种溶液经过阴离子交换柱可得一硫代亚磷酸盐。

P_4S_3 水解产物中有 H_3PO_3 和 H_3PO_2 及其他物质,见表 13.18。

P_4S_3 溶于液 NH_3 (240 K), 得 $(\text{NH}_4)_2[\text{P}_4\text{S}_3(\text{NH}_3)_2]$ 固态物,其中 NH_2 和三配位的磷相连,此固体热到 423—453 K 又分解为 P_4S_3 。

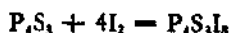
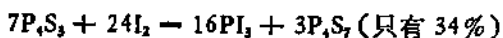
表 13.17 硫化磷的

	P_4S_6	$\alpha-P_4S_6$	$\alpha-P_4S_7$
颜色: 固态	黄 色	浅黄色	黄色
液态	褐黄色	—	—
晶型	斜 方	单斜	单斜
晶胞参数(pm)	$a = 966$ $b = 1060$ $c = 1367$	$a = 977.9$ $b = 905.5$ $c = 875.9$ $\beta = 102.65^\circ$	$a = 641.2$ $b = 1090.3$ $c = 669.4$ $\beta = 111.66^\circ$
熔点(K)	434—435	503(分解)	433—493
沸点(K)	680—681	—	—
密度, 290K(g·cm ⁻³)	2.03	2.22	2.17(298)
溶解度, 253 K	11.1	—	—
(g/100g CS ₂), 273K	27	—	—
290K	100	—	—
蒸发热(kJ·mol ⁻¹)	63.6	—	—
在水中 ^{a)}	几乎不作用	—	—
在空气中 ^{b)}	几乎不分解	—	—

a) 水解首先断 P—S—P 键, 然后断 P—P 键; b) 硫化磷对热稳定性的顺序

P_4S_6 溶于 CS_2 在无水、无氧条件下是稳定的。溶液吸收空气中氧, 将析出黄色 $P_4O_6S_2$ 晶体。在 CS_2 中, P_4S_6 和 S 在漫射日光照射下生成 P_4S_7 和 P_4S_{10} , PS_2 。其中 P_4S_{10} 可能是 P_4S_6 和 $(PS_2)_x$ 的混合晶体。

在 CS_2 中 P_4S_6 和 I_2 发生下列二个反应:



此外还有 $P_4S_3I_8$ 生成(P_4S_7 , P_4S_{10} 不被 I_2 氧化)。在 CS_2 中 P_4S_6 和 PI_3 作用生成 $\beta P_4S_3I_8$ 。

P_4S_6 和 Br_2 反应时, 每个 P_4S_6 消耗大量的 Br_2 :



上述反应并不完全。由于 P_4S_6 易挥发, 故可用真空升华的方法分

某些性质

β - P_4S_7	α - P_4S_7	β - P_4S_7	P_4S_{10}
金黄色	近白色 亮黄色	白色	黄色 红褐色
单斜 $a = 638.9$ $b = 1096.6$ $c = 661.3$ $\beta = 115.65^\circ$	单斜 $a = 890$ $b = 1744$ $c = 678$ $\beta = 92.73^\circ$	斜方 $a = 814$ $b = 1143$ $c = 1139$	三斜 $a = 907$ $b = 920$ $c = 924$ $r = 110.18^\circ$
—	578—583	375	559—563
—	796	568	790—792
—	2.19	—	2.09
—	—	—	0.0833
—	0.005	—	0.182
—	0.029	—	0.222
—	93.72	—	94.56
—	快分解	分解	慢分解
—	分解	—	慢分解

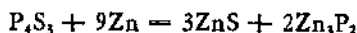
是 $P_4S_3 > P_4S_7 > P_4S_{10}$.

表 13.18 几种硫化磷的水解产物

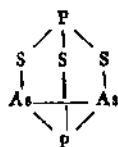
水解产物	碱性溶液中的收率(%)			酸性溶液中的收率(%)		
	P_4S_3	P_4S_7	P_4S_{10}	P_4S_3	P_4S_7	P_4S_{10}
H_2S	94.2	90.0	90.0	—	90.0	78.0
PH_3	5.0	3	—	—	2.5	—
H_3PO_2	15.0	2	10.0	—	1.0	10.0
H_3PO_3	75.0	38	—	—	39	0.0
H_3PO_4	0.0	57	80.0	—	57	85.0
H_2	0.4	—	—	—	—	—

离 P_4S_3 和 P_4S_{10} .

P_4S_3 和 Zn 反应生成 Zn_3P_2



773 K 把 P_4S_3 和 As_2S_3 置于密封管中加热, 得混合笼状化合物, $P_4As_2S_3$



大量的 P_4S_3 被用来制造火柴。

10.2 四硫化四磷

P_4S_4 于 1976 年才被合成它有两种结构:

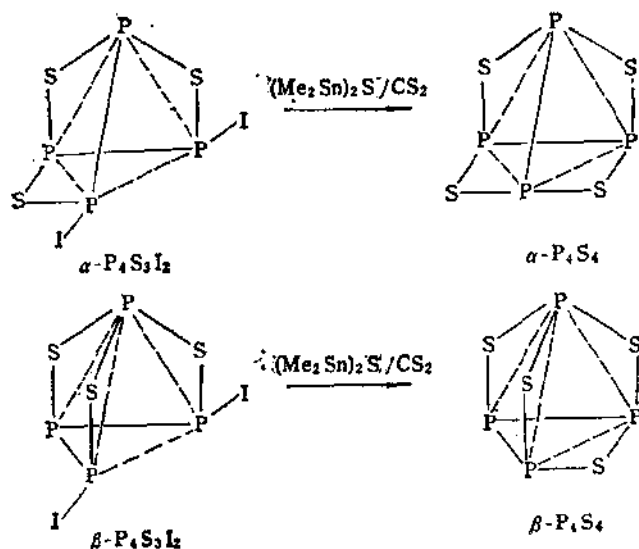


图 13.22 两种四硫化四磷的制备反应

$\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ 具 D_{2d} 对称, $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ 为笼状结构。两者熔融时均分解为 P_4S_3 , P_4S_7 及 $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ 。

10.3 五硫化四磷

P_4S_5 (11g) 和 S (3.5g), I_2 (0.1g) 催化剂于 100 cm^3 CS_2 中, 经漫射日光照射三天得 α - P_4S_5 , 产物在 CS_2 中重结晶, 得亮黄色晶体。在冷 CS_2 中分子重排得 β - P_4S_5 。

红磷和硫加热至熔、慢冷, 用 CS_2 萃取得 P_4S_5 。熔化时, P_4S_5 分解, 熔体慢冷时, 则发生下列可逆反应



P_4S_5 于 443 K 分解, 所以在 P - S 相图上(图 13.21)没有 P_4S_5 。 P_4S_5 在 CS_2 的溶液中, 测得其分子量为 294 – 342 (P_4S_5 为 284)。 P_4S_5 的熔化温度区很宽, 为 443 – 493 K 。

P_4S_5 和液 NH_3 (240 K) 反应得 $P_4S_5 \cdot 6NH_3$, 实际是 $(NH_4)_3P_2S_5(NH_2)_3$ 。

10.4 七硫化四磷

取计量的 P_4S_3 和 P_4S_{10} 置于 CS_2 中, 加热到 373 K 得 P_4S_7 , 纯 P_4S_7 为无色或浅黄色晶体。

P 和 S (摩尔比为 $4:7$) 和 5% P_4S_3 混合, 置于硬质试管中加热, 直到蒸发开始, 冷却后用 CS_2 溶解 P_4S_3 (P_4S_3 比 P_4S_7 更易溶于 CS_2) 而得到 P_4S_7 。虽然 P_4S_7 是最难溶于 CS_2 中的硫化磷, 但 P_4S_7 仍可在 CS_2 中重结晶。

在碘催化下, P 和 S 经漫射日光照射数天得 P_4S_7 。室温下在 CS_2 中的 P_4I_4 和 S_8 经漫射日光照射五天, 得 P_4S_7 的大晶体。

在沸点时 (796 K) 测定其分子量, 表明以 P_4S_7 存在。温度升高, P_4S_7 明显分解, 其蒸气的分子量于 973 K 为 337 , 1073 K 为 202 , 1173 K 为 179 , 1273 K 为 167 (只有 P_4S_7 摩尔质量 348 的一半)。在 CO_2 气氛下, P_4S_7 蒸馏而不分解。

P_4S_7 有两种晶形, α 和 β 。 β 型是对称的, 见图 13.23。 P_4S_4

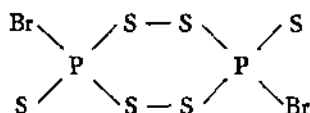
和 P_4S_6 混合熔融得 P_4S_7 ，它是缺硫的 P_4S_7 ，叫 α - P_4S_7 。一般认为 α - P_4S_7 中含少量 P_4S_5 、 P_4S_6 (P_4S_7 缺一、二个末端的硫)。

P_4S_7 有明显的水解性质，在酸、碱溶液中水解生成 H_3PO_4 、 H_3PO_3 、 H_2S 及少量 PH_3 。

P_4S_7 和液 NH_3 (240K) 反应生成 $(NH_4)_3PS_4$ 、 $(NH_4)_2PS_3NH_2$ 、 $(NH_4)_3P_3S_3(NH)_3$ 及 $NH_4P_2(S)N$ (四种物质的摩尔比为 1:2:1:1)。

在 CS_2 中， P_4S_7 和 C_2H_5OH 作用生成 $(EtO)_2P(S)SH$ 和 $(EtO)_2PP(OEt)SH$ ，后者易分解为 $(EtO)_2P(S)SEt$ 和 $(EtO)_2P(S)H$ 。

在 CS_2 中， P_4S_7 和 Br_2 反应生成 $P_2S_7Br_4$ (熔点 363 K) 及 $P_2S_6Br_2$ (熔点为 391 K)。后者是环状结构。



10.5 九硫化四磷

在 CS_2 中， P_4S_7 和 P_4S_{10} 作用生成 P_4S_9 ，



P_4S_{10} 和 PCl_3 或 $P(C_6H_5)_3$ 作用也生成 P_4S_9 ，



和 α - P_4S_7 相似， P_4S_9 也是缺硫化合物，其组成常为 $P_4S_{8.5}$ 。

P_4S_9 有 α 、 β 两种晶体。 α 的熔点为 513-543 K， β 的熔点为 523-532 K。 P_4S_9 也能水解。

10.6 十硫化四磷

P_4S_{10} 是了解得最清楚、也是在工业上最重要的硫化磷。

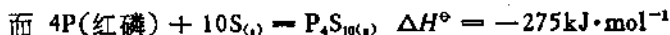
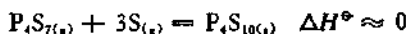
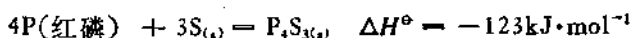
10.6.1 制法

在惰性气氛下,按 2P (白磷)和 5S 计量连续加料,温度升高达 573 K,产物经蒸馏纯化得 P_4S_{10} 。

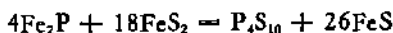
2P (红磷)+5S (外加 1% 过量的 S)在抽空的容器中热到 973K,此时管内压力升高达几个 bar,反应完毕后慢冷,用 CS_2 萃取、重结晶得浅黄色的漂亮晶体 P_4S_{10} 。

在 CS_2 中,加 2P (红磷)和 5S (另加 10% 的过量 S),得十硫化四磷;或在 CS_2 中,加 S, P, $C_{10}H_8$ (萘)慢升温达 423-473 K,冷却得 P_4S_{10} 。

上述诸法都是以磷而不是用其他含硫较少的硫化磷为原料制备 P_4S_{10} 的原因是和反应的 ΔH° 值有关。



此外,磷铁和硫、硫化铁反应也能得到 P_4S_{10} :



10.6.2 性质和结构

P_4S_{10} 的蒸气压

$$\lg p_{(Pa)} = -\frac{4940}{T} + 11.30$$

测定它在 CS_2 溶液中的沸点升高,知其分子量为 449—491,和 P_4S_{10} (444)相符。

P_4S_{10} 的结构和 H 型 P_4O_{10} 相似。晶胞中有二个 P_4S_{10} 。

硫化磷都是笼状结构,其中 P_4S_{10} 只有六元 P—S—P 环,而其他硫化磷有五元、四元、三元环, P_4S_3 中没有六元环。这是因为除 P_4S_{10} 外, P_4S_3 , P_4S_4 , P_4S_5 , P_4S_7 中都有 P—P 键。从 P—S_(μ)

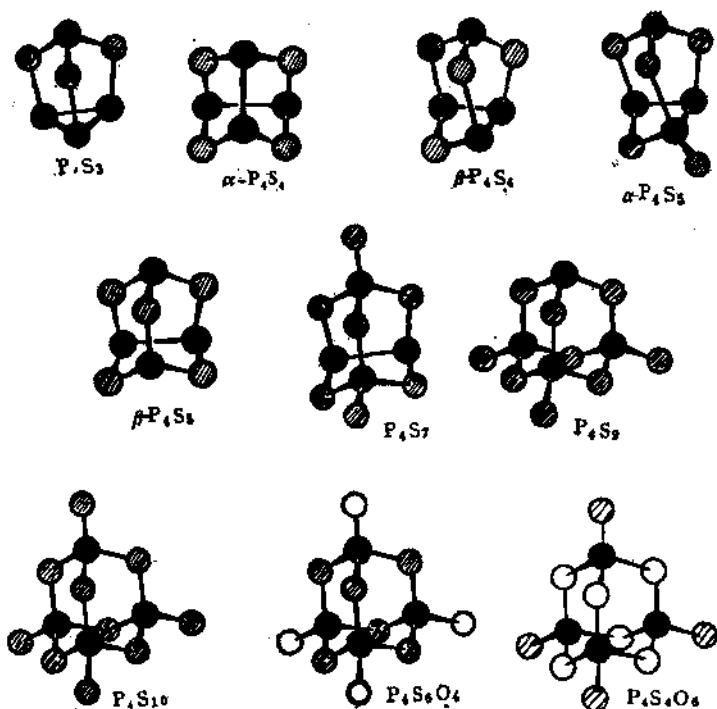
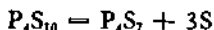


图 13.23 硫化磷及 $P_4S_5O_3$, $P_4O_5S_4$ 的结构

键长看,主要是 σ 键,末端 $P-S$ 上是 π 键。

P_4S_{10} 熔融时很快失去一个角硫成 P_4S_8 ,后者甚至在冷的熔体仍能存在。

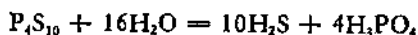
P_4S_{10} 沸腾时分解,开始分解的方程式为



蒸气冷凝时发生逆向反应。若蒸气于极冷(如液态空气温度)表面上冷凝得绿色晶体,此物在 173 K 转化为黄色晶体。

美国专利报道真空蒸馏可得纯度高于 99.98 % 的 P_4S_{10} 。

P_4S_{10} 的水解产物是 H_2S 和 H_3PO_4 ;



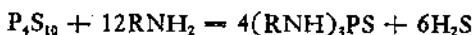
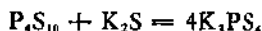
也可能有硫代磷酸的中间物生成。在 373 K, P_4S_{10} 于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐
酸中的水解速度很快, 而于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 中, 1 h 后, 约有
75% 转化为 H_3PO_3S 和 $H_3PO_3S_2$ 。

P_4S_{10} 和含有羟基的醇、酚作用生成二烷(芳)基硫代磷酸酯



二烷(芳)基磷酸酯的锌、钡盐是润滑油的添加剂, 也是抗氧化剂、洗
涤剂、抗蚀剂……某些短链烷基二硫代磷酸酯的钠、铍盐是从尾矿
中分出如 ZnS 、 PbS 的浮选捕集剂。

P_4S_{10} 和 K_2S 反应生成 K_3PS_4 。 P_4S_{10} 也能和液 $NH_3(240K)$,
 RNH_2 反应:



P_4S_{10} 和 PCl_5 混合于密封管内在 423 K 加热得 $PSCl_3$, 与
 HF , PF_3 在加压条件下反应生成 PSF_3 :



十硫化四磷有毒, 在空气中的允许含量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

10.7 其他硫化磷

其他硫化磷有 P_4S_2 , $(PS)_n$, P_2S_3 , P_4S_6 , PS_2 等。

PCl_3 和 H_2S 作用得化学式为 P_2S_3 的产物。用 CS_2 萃取后,
从 CS_2 溶液中得到 P_4S_3 和 P_4S_7 的混合物。因此被认为: 即使
开始生成了 P_2S_3 , “也会”又在室温下歧化分解。

Foerthmann 和 Schneider 在研究 S—P 相图时指出, 有熔
点为 319 K 的 P_4S_2 存在, 它是针状晶体。

环硫代亚磷酸盐 $(PS_2)_n^{2-}$ 是由磷和多硫化物作用制得的。若
用红磷, 产物为无水 $M_2^+[\text{环 } P_6S_{10}]$, $M_3^+[\text{环 } P_6O_{12}]$ 若用白磷则得
 $(NH_4)_4[\text{环 } P_4S_6] \cdot 2H_2O$ 。其中 $P_4S_6^{4-}$ 是四配位 P 的同(元)素环,

P 原子处于平面四方位置, P—P 键长为 228 pm。

10.8 氧 硫 化 磷

氧硫化磷有 $P_4O_6S_4$, $P_4O_6S_6$, $P_4O_6S_8$, $P_6O_{10}S_8$ 等, 其中了解最多的是 $P_4O_6S_4$ 。

于 N_2 或 CO_2 气氛下, 慢加热 P_4O_6 和 S 的混合物到 327—441 K, 反应于 2—3 s 内迅速完成。反应物的量较大时, 发生爆炸。正常情况下得羽毛状晶体或黄色固体, 于 413—423 K 升华得无色易潮解产物 $P_4O_6S_4$ 。混合 P_4O_{10} 和 P_4S_{10} (摩尔比为 3:2) 并加热也生成 $P_4O_6S_4$ 。

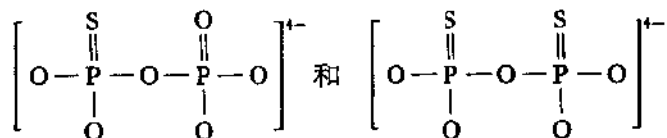
$P_4O_6S_4$ 易溶于 CS_2 , 约 383 K 熔化成粘稠液体, 568 K 挥发。每次蒸馏, 馏出液中只有 50—60% 的产物, 其余的成了聚合物。蒸气密度法测得其分子量为 343 ($P_4O_6S_4$ 的分子量为 348), 表明在 673 K 时, $P_4O_6S_4$ 分解不明显。

$P_4O_6S_4$ 为四方晶体。Raman 光谱、中子衍射等结果表明, 它的结构和 P_4O_{10} , P_4S_{10} 相似(图 13.23), 4 个硫原子分别位于顶端的位置, P—O 键长为 161 pm, P—S 键长为 185 pm。由键长看, P—S 间为双键。

$P_4O_6S_4$ 易水解, 其水解能力和 H-型 P_4O_{10} 相似, 比 P_4S_{10} 要快。



373 K 时, $P_4O_6S_4$ 于 HCl ($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中经 1h 生成 H_3PO_4 。而在 $NaOH$ ($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中的主要水解产物是 PO_3S^{2-} ,

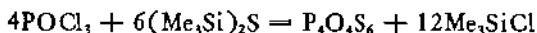


(一硫代焦磷酸盐和二硫代焦磷酸盐)

$P_4O_6S_4$ 与液 NH_3 置于封管中, 在室温下反应生成 $(NH_4)_2P$

•O₂S(NH₂)和 PS(NH₂)₃.

P₄O₆S₆ 是笼状化合物,其熔点为 563—568 K, 结构和 P₄O₆S₄ (图 13.22)相似,不过硫原子和氧原子互换了位置. 此物可由下列反应制得:



在 CS₂ 中, P₄S₃ 被 O₂ 氧化成 P₄O₆S₃, 是黄色无定形物质.

P₆O₁₀S₅ 至今尚未测定其结构, 它很可能是混合物.

10.9 硒化磷和碲化磷

硒化磷中了解得最清楚的五硒化二磷, P₂Se₅.

计量磷和硒于 723 K 加热 12 h, 得黑紫色无定形固体. 它在 CCl₄ 中重结晶生成黑色针状晶体. 此物在空气中稳定, 在湿空气中生成 H₂Se. P₂Se₅ 受热分解为相应的单质.

P₂Se₅ 和液 NH₃ 的反应, 因温度不同生成 (NH₄)₃PSe₃NH₂, (NH₄)₃PSe₄, (NH₄)₂[PSe₂(NH₂)(NH)]. P₂Se₅ 和烷基胺, RNH₂ 反应生成 (RNH)₃PSe 和 (RNH)₂PSeSe⁻RNH₃⁺.

P₂Se₅ 能和某些金属硒化物生成加合物, 如 2CuSe·P₂Se₅ 和 2Ag₂Se·P₂Se₅.

三硒化四磷 在有焦炭时, 计量白磷和硒于庚烷中加热回流得红色固体 P₃Se₄ (产率 55—60%), 其熔点为 518—519 K.

P₄Se₃ 和液 NH₃ (反应得 (NH₄)₂[P₄Se₃(NH₂)₂], 后者于 293 K 失 NH₃ 成 (NH₄)₂[P₄Se₃(NH)], 继续加热到 363 K 成 NH₄[P₄Se₃NH₂], 473 K 又成 P₄Se₃.

三碲化二磷 把白磷和碲混合置于密封管中加热到 593 K, 生成黑色的 P₂Te₃. 后者对热不稳定, 受热分解为单质.

P₂Te₃ 不溶于水、有机溶剂, 在干燥空气中较稳定, 但在湿空气中水解.

参 考 文 献

- [1] J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*, pp.289—308, Interscience, 1958.
- [2] A. D. F. Toy, Ed. By Bailor, *Inorganic Chemistry*, Vol. II, Pergamon, 1973.
- [3] M. Pietro, U.S. 4374706.
- [4] M.C. Demarcq, *Phosphorus Sulfur*, 11(1), 65—69 (1981). C. A. 98163329.
- [5] R. Blachnik, V. Rabe, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 461, 87—90(1980).
- [6] R. Thamm, G. Heckmann, E. Fluck, *Phosphorus Sulfur*, 11 (3), 273—278 (1981); C.A. 95214372.
- [7] P.C. Minshall, G.M. Sheldrick, *Acta Cryst Sect B*, B34(4), 1326—1328 (1978).

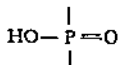
13.11 磷的含氧酸及含氧酸盐

磷的含氧酸及其盐是最重要的磷的化合物，其种类仅次于硅的含氧酸（盐）。然而磷酸及其盐的结构大致有以下五种基本类型：

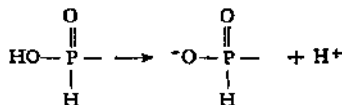
- (1) 含氧酸根中的磷都是四配位，其中至少含一个 $\text{P}=\text{O}$



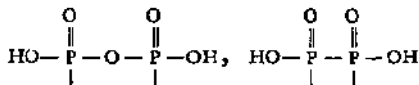
- (2) 含氧酸中至少含有一个可电离的 $\text{P}-\text{OH}$



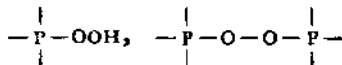
- (3) 某些含氧酸(及其盐)中含有不能电离的 $\text{P}-\text{H}$



- (4) 能以 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 或 $\text{P}-\text{P}$ 相连。前者是共用 PO_4 四面体的角氧形成链状、环状结构



- (5) 形成过氧磷酸，其中含有过氧键，



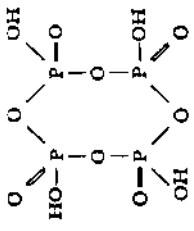
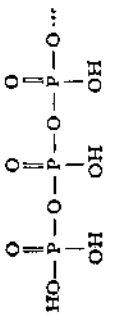
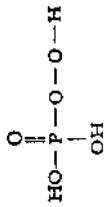
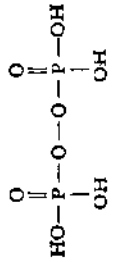
若 P 原子和四个 O 原子相连，其氧化数为 $+V$ ；若一个 $\text{P}-\text{OH}$ 被 $\text{P}-\text{P}$ 键取代， P 的氧化数降 1，如连二磷酸， $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ；若一个 $\text{P}-\text{OH}$ 被 $\text{P}-\text{H}$ 取代，则 P 的氧化数降 2，为 $+III$ ，如亚磷酸 H_3PO_3 ；若有二个 $\text{P}-\text{H}$ ，则 P 的氧化数降 4，如次磷酸， H_3PO_2 。

表 13.19 磷的含氧酸

分子式(磷的氧化数)	名 称	结 构 式
H_3PO_3 (+I)	次 磷 酸 hypophosphorous acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ (+III)	焦亚磷酸 二亚磷酸 pyrophosphorous acid diphosphorous acid	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{H} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
H_3PO_3 (+III)	亚 磷 酸 phosphorous acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ (+IV)	二磷(IV)酸 连二磷酸 diphosphoric (IV) acid hypophosphoric acid	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{P}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (+III, +V)	异连二磷酸 isohypophosphoric (III, V) acid	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$

$H_3PO_4 (+V)$	磷酸 phosphoric acid	$\begin{array}{c} O \\ \\ HO-P-OH \\ \\ OH \end{array}$
$H_4P_2O_7 (+V)$	二磷(V)酸 diposphoric (V) acid 焦磷酸 pyrophosphoric acid	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ HO-P-O-P-OH \\ \quad \\ OH \quad OH \end{array}$
$H_5P_3O_{10} (+V)$	三磷酸 Triphosphoric acid	$\begin{array}{c} O \quad O \quad O \\ \quad \quad \\ HO-P-O-P-O-P-OH \\ \quad \quad \\ OH \quad OH \quad OH \end{array}$
$H_{n+1}P_nO_{3n+1} (+V)$	聚磷酸 polyphosphoric acid ($n=17$, 已被分离过)	$\begin{array}{c} O \quad O \quad O \\ \quad \quad \\ HO-P-O-[P-O]_n-P-OH \\ \quad \quad \\ OH \quad OH \quad OH \end{array}$

续表 13.19

分子式(磷的氧化数)	名称	结构式
$(\text{HPO}_3)_n$ (+V)	四偏磷酸 cyclotetra meta phosphoric acid	
$(\text{HPO}_3)_n$ (+V)	偏磷酸 polymetaphosphoric acid	
$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	过一磷酸 peroxo monophosphoric acid	
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_9$	过二磷酸 peroxo diphosphoric acid	

磷在酸性介质中的电势图:

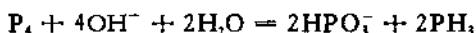
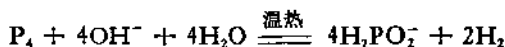
-0.411												
H_3PO_4	-0.933	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	0.380	H_3PO_3	-0.499	H_2PO_2^-	-0.508	P	-0.097	P_2H_4	0.006	PH_3
	-0.276						-0.502			-0.063		

碱性介质中的电势图:

PO_4^{3-}	-2.18	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	-0.061	HPO_4^{2-}	-1.57	H_2PO_3^-	-2.03	P	-0.9	P_2H_4	-0.8	PH_3
	-1.12						-1.73			-0.89		

11.1 次磷酸及其盐

次磷酸盐可由白磷和碱溶液的反应制得:



若用 NaOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的混合物作碱,则于 353—363 K 得 NaH_2PO_2 (产率 53—59%)。工业生产用石灰浆作碱,实验室则用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和白磷作用,通 CO_2 除去多余的氢氧化物,过滤后在低于 318 K 蒸馏浓缩得钙,钡的次磷酸盐(专利报道:电解氧化白磷-碱金属氢氧化物的溶液,得相应的次磷酸盐。).

次磷酸盐经酸化得次磷酸, H_3PO_2 。如 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 和等摩尔 H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应均得 H_3PO_2 溶液;次磷酸钡, $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 和等摩尔 H_2SO_4 作用可制得较纯的 H_3PO_2 。纯 H_3PO_2 可用乙醚进行液液萃取的方法得到。

在弱酸性介质中, PH_3 和 I_2 作用生成 H_3PO_2 (在强酸性介质中,过量 I_2 将把 H_3PO_2 氧化成 H_3PO_3); NaOCl 和 PH_3 作用生成 NaH_2PO_2 。

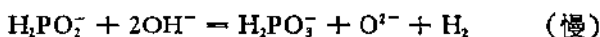
H_2PO_2^- 为变形四面体构型。如在 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ 中,磷原子为四配位, $\text{P}-\text{O}$ 键长为 151 pm, $\text{P}-\text{H}$ 为 150 pm, HPH_2OPO 键角分别为 92° 和 120° 。

纯 H_3PO_2 是白色晶体,熔点为 299.7 K,易过冷成粘稠液体。它是一元酸, $\text{p}K_a = 1.1$ (293—298 K)。 H_3PO_2 是强还原剂,其水溶液不易被(空气中)氧氧化,相对而言,稀($\leq 20\%$)溶液较易被氧化成 H_3PO_3 。于 413 K, H_3PO_2 分解为 H_3PO_4 , PH_3 及 H_2 ; 在碱液中分解为 HPO_3^{2-} 和 H_2 , 分解速度因 C_{OH^-} 增大而加快。



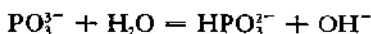
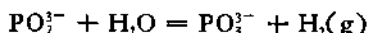
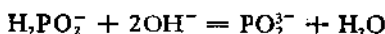
分解反应速度表达式及反应历程为

$$-d[\text{H}_2\text{PO}_2^-]/dt = k[\text{H}_2\text{PO}_2^-][\text{OH}^-]^2$$



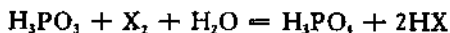
于 323—363 K, $C_{\text{OH}^-} = 6\text{—}12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碱液中, 分解的反应速度表达式及历程为:

$$-d[\text{H}_2\text{PO}_2^-]/dt = k[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$$



H_2PO_2^- 中的 H 和水中 H 的交换速度极慢, 而酸根中的 O 和水中 O 原子交换较快, $t_{1/2} = 70 \text{ h}$ (313K), $t_{1/2} < 0.2 \text{ h}$ (373K)

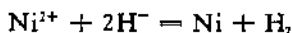
碱金属、碱土金属及多数重金属的次磷酸盐都易溶于水。次磷酸盐具有强还原性, 能把 Ag(I) , Ag(II) 还原为 Ag , Cu(II) 还原为 Cu(I) 和 Cu , 把 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 还原为 Cr(III) ; 能被 Cl_2 , Br_2 , I_2 氧化成 H_3PO_3 , 甚至 H_3PO_4 :



近 20 余年来, 大量的水合次磷酸钠, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在工业上被用作还原剂, 尤其是用于在金属、非金属或塑料表面化学镀镍 (阀、泵表面镀镍后耐腐蚀), 表面镍层一般是无定形及含 6—15% 磷 (含量因 H_2PO_2^- 浓度而定), 镀层的硬度因在加热时生成 Ni_3P 而增强。

化学镀镍的镀液, 除含有 NaH_2PO_2 $10\text{—}50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $10\text{—}30 \text{ g}$ NiCl_2 或 NiSO_4 外, 还要加乳酸 (是配位体以防止 NiHPO_3 沉淀) 苹果酸盐或琥珀酸盐 (加速镍沉积) 及铅盐 (稳定剂)。

一般认为化学镀镍的历程为:



在金属 (如钢或铝) 表面上化学镀镍的一般条件是 $\text{pH} = 4\text{—}6$, 温度为 363 K。

在适宜的条件下, 1h 能在 45 m^2 面积上镀成 $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚的镍层(相当于 10 kg 镍)。

在塑料表面进行化学镀镍前, 需预镀一层钯。在非导体、塑料表面上化学镀镍的一般条件是 $\text{pH} = 7-8$, 温度为 $298-323\text{ K}$ 。

NaH_2PO_2 也被用于化学镀钴、锡。

因 NaH_2PO_2 具有强还原性, 被用作聚酰胺对光、热的稳定剂。

遇更强的还原剂(如锌), H_3PO_2 被还原成 PH_3 。

H_3PO_2 中的 H 被有机基团取代成 $(\text{HO})(\text{O})\text{P}(\text{H})\text{R}$, 叫次膦酸(phosphinic acid), 其盐是次膦酸盐(phosphinite)。

11.2 亚磷酸及其盐

H_3PO_3 可由 P_4O_6 和冰水反应制得:



因制备 P_4O_6 很困难, 所以这个方法没有多大的实用意义。

工业制法是, 用 N_2 把 PCl_3 喷入 458 K 含有过量水蒸气的反应器中, 产物除 H_3PO_3 外, 还含有 HCl 、少量 H_3PO_4 ($<1.4\%$) 和 H_2O ($<1.5\%$)。

其他制法: 把 PCl_3 加入浓 HCl , 加热到 453 K 以赶走 HCl 得含有少量 H_3PO_4 的 H_3PO_3 ; 在冰浴中把水加到 PCl_3 在 CCl_4 的溶液中, 使 PCl_3 水解, 分出的水层于 333 K 真空脱去 HCl 和水得纯的 H_3PO_3 ; 在有 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 存在的强碱性中把 H_2PO_2^- 氧化成 BaHPO_3 , 后者和 H_2SO_4 反应得 H_3PO_3 溶液。顺便提及, 在有 HI 时, 白磷和水反应生成 PH_3 和 H_3PO_3 , 把 H_2S 通入 PbHPO_3 的悬浊液, 过滤掉 PbS 及除掉剩余的 H_2S 后, 溶液经浓缩后得不含 H_3PO_4 的 H_3PO_3 。

H_3PO_3 是无色、易潮解的固体, 极易溶解于水, 298.4 K 100 g 饱和溶液中含 82.6 g H_3PO_3 , H_3PO_3 溶解时释热, 为 $544\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

H_3PO_3 的熔点为 $344.9-346.8\text{ K}$, 熔融吸热量为 12.85

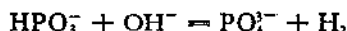
$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

强热 H_3PO_3 或其溶液,发生自氧化还原反应,产物中有 PH_3 和 H_3PO_4 :



H_3PO_3 是二元酸, $K_1 = 5.1 \times 10^{-2}$, $K_2 = 1.8 \times 10^{-7}$ (291K). 它能形成二系列的盐, 即正盐, 如 Li_2HPO_3 , $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, K_2HPO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及酸式盐, 如 LiH_2PO_3 , $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$, $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ (M 为 Ca, Sr, Ba). 其中碱金属的正盐(锂盐难溶)、酸式盐均易溶于水, 如 273.2 K 时 100 g 饱和溶液中含 35.9 g $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 而其他金属的亚磷酸盐较难溶解. 如 303 K 时, 100 g 饱和溶液中含 0.627 g $\text{BaHPO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

HPO_3^{2-} 在碱性介质中比次磷酸根稳定, 如于 393 K, 在 50% NaOH 溶液中加热 1 h, HPO_3^{2-} 并不分解. 但在很浓的碱性溶液中, 如在 85% NaOH 溶液中沸热 6 h, 则定量按下式分解:

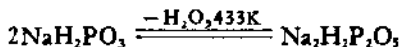


HPO_3^{2-} 可作配位体, 如生成 $\text{K}[\text{Cr}(\text{HPO}_3)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. 其中的 P 原子也可能在某些条件下作为中心体形成配合物, 如 $\text{Na}_3[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

HPO_3^{2-} 为变形四面体结构. 如在 $\text{MgHPO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 P—O 键键长为 151 pm.

H_3PO_3 中与 P 原子直接相连的 H 和水溶液中的 H 交换较快 $t_{\frac{1}{2}} = 200\text{min}$ (296K). 溶液的酸性增强 (如外加 HCl) 交换速度加快. 但 HPO_3^{2-} 中的 H 和水溶液中 H 的交换速度很慢.

酸式亚磷酸盐小心加热脱水生成焦亚磷酸盐.

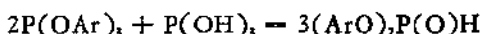
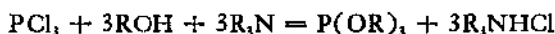
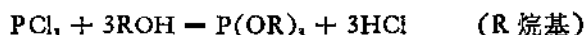


焦亚磷酸盐的溶液在室温下比较稳定, 在沸热条件下水解较快, 在强酸、强碱性条件下水解速度更快, 303 K 时, $\text{pH} = 5-7$, $t_{\frac{1}{2}} = 1000\text{h}$, $\text{pH} = 4$, 60h, $\text{pH} = 3$, 8h, $\text{pH} = 1.5$, 5 min.

亚磷酸(盐)是强还原剂,能使 Ag(I) 成 Ag , 热浓 H_2SO_4 成 SO_2 。但在常温下,它和 X_2 , HgCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的反应速度较慢。于 333—343 K, 能把 H_2SO_3 还原为 S 和少量 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 。

H_3PO_3 中与 P 原子直接相连的 H 被有机基团 (R) 取代的产物,如 $(\text{HO})_2\text{P(O)R}$ 叫膦酸 (phosphonic acid)。

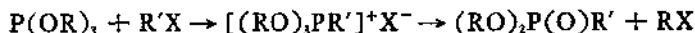
PCl_3 和 ROH 反应生成亚磷酸三烷基酯, P(OR)_3 或亚磷酸二烷基酯, $(\text{RO})_2\text{P(O)H}$



亚磷酸三甲酯能直接转化为甲基膦酸二甲酯



而其他的亚磷酸三烷基酯则需和卤化烷反应,经中间物——磷的化合物而转化为烷基膦酸二烷基酯



亚磷酸酯也具有强还原性。 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ 被用作聚乙烯醇的稳定剂。

11.3 连二磷酸及其盐

分子式和 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 相符的酸有二种异构体,即含有 P—P 键的连二磷酸 $(\text{HO})_2\text{P(O)P(O)(OH)}_2$ 和含有 $\text{P}^{\text{III}}\text{O—P}^{\text{V}}$ 的异连二磷酸 $\text{HO(H)P(O)OP(O)(OH)}_2$ 。

室温下用 NaClO_2 氧化红磷,再用 NaOH 中和使溶液的 pH 为 5.2,得溶解度较低的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体;若溶液的 pH—10,则得 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:



278 K 下把红磷加入剧烈搅拌的 NaOH ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 NaOCl ($1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的混合溶液中,反应得 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$:

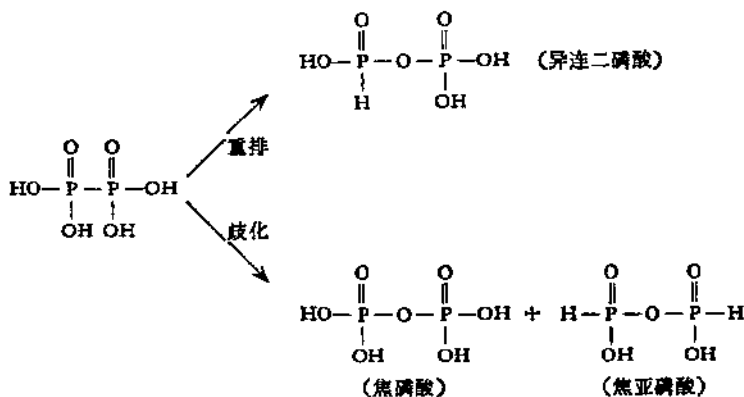


使 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ 溶液流过 H 型离子交换树脂, 可得二水合连二磷酸, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 即 $[\text{H}_3\text{O}]_2[(\text{OH})\text{P}(\text{O})_2\text{P}(\text{O})_2(\text{OH})]$ 。纯的二水合连二磷酸是无色、易潮解的固体, 经 P_2O_{10} 脱水二个月得无水 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 。 H_2S 和难溶的 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_6$ 反应也能得无水 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 。

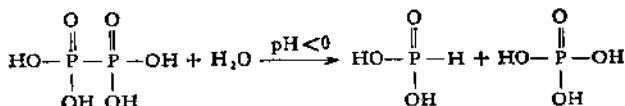
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 是四元酸, $K_1 = 6 \times 10^{-3}$, $K_2 = 1.5 \times 10^{-3}$, $K_3 = 5.4 \times 10^{-8}$, $K_4 = 9.3 \times 10^{-11}$ (298.2 K)。由 K_1 值得知, 电离第一、第二个 H^+ 的倾向相近, 而 K_2, K_3, K_4 间有明显的差别, 所以易形成二氢盐, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 一氢盐 $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及正盐 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 而不易形成三氢盐。

除锂外, 碱金属的连二磷酸盐易溶于水, 如 298K 时, 100g 饱和溶液中只含 0.058 g $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 而 100 g 饱和溶液中含 1.49 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (钾盐的溶解度更大)。 $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 难溶于水。

无水和二水合 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 于 273.2 K 时, 在空气中是稳定的。温度升高将发生重排或歧化反应生成异连二磷酸、焦磷酸和焦亚磷酸。



在酸性介质中, 则按下式分解:

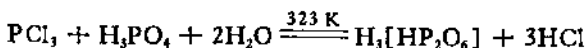


298 K, 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 中, 反应的 $t_{1/2} = 180 \text{ d}$, 在 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 中, $t_{1/2} < 1 \text{ h}$.

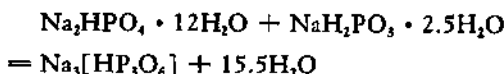
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 在碱性介质中(即 $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$)却相当稳定. 在 80% NaOH 中加热到 473 K 也不分解.

异连二磷酸的核磁共振谱表明: 酸中的二个 P 原子是不同的, 有 P—H 键, 但没有 P—P 键, 所以其结构式为 $(\text{HO})(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$.

异连二磷酸是由 PCl_3 和计量的 H_3PO_4 , H_2O 于 323 K 作用制得的:



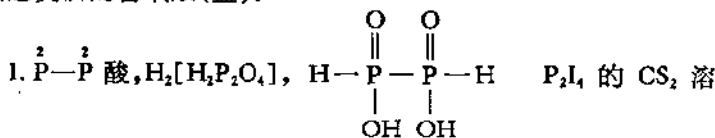
$\text{H}_3[\text{HP}_2\text{O}_6]$ 是三元酸, 其钠的正盐可用等摩尔 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ 加热到 453 K 而制得



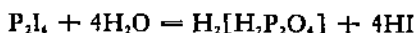
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 的还原性不强, X_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 都不能氧化它. 室温下, 虽能和 KMnO_4 反应, 但速度很慢, 加热则速度较快.

11.4 其他低氧化数(<V)的磷的含氧酸

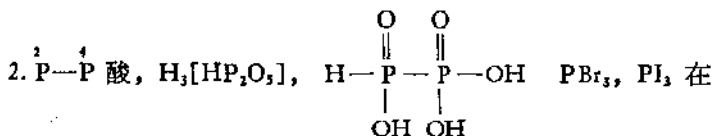
除熟悉的磷的含氧酸(盐)外, 还合成了一系列含有二个或二个以上磷原子(磷的平均氧化数小于 V)的含氧酸. 本世纪五六十年代 Blaser 和 Worms 在这方面作了大量的工作, 下面沿用他们建议的写法——P 元素符号上部的数字表示其氧化数——分别介绍这类磷的含氧酸(盐).



液于 273.2 K 水解生成 $\overset{2}{\text{P}}-\overset{2}{\text{P}}$ 酸:

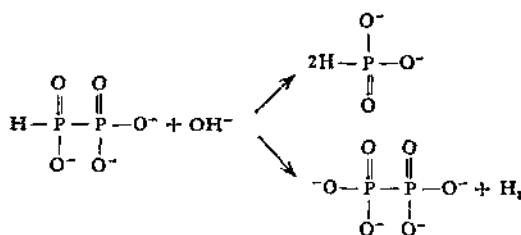


$\overset{2}{\text{P}}-\overset{2}{\text{P}}$ 酸很不稳定, 易发生歧化反应, 产物为 PH_3 , H_3PO_3 或 H_3PO_4 。它在 $\text{pH} \sim 7$ 的溶液中比较稳定。在中性、酸性、碱性介质中, (空气中的) O_2 或 I_2 能把它氧化成 $\overset{2}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸或 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸。



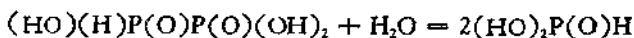
NaHCO_3 的悬浊液中, 于 $273-278 \text{ K}$ 水解生成 $\overset{2}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸的钠盐和连二磷酸的钠盐。产物在水中重结晶得 $\text{Na}_3[\text{HP}_2\text{O}_5] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。

$\overset{2}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸的盐在碱性介质中比较稳定, 如在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中煮沸 1 h 也未见分解。但在 $30\% \text{ NaOH}$ 中煮沸 6 h , 有 60% 分解了; 在 $40-60\% \text{ NaOH}$ 中煮沸, 分解较快。分解反应有以下二种:



在 $80\% \text{ NaOH}$ 中加热, 有 (83%) 转化为 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸的盐和释放出氢 (即上面第二个反应式)。

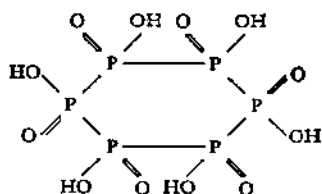
在酸性介质中的水解速度较快, $1 \text{ mol } \overset{2}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸水解成 $2 \text{ mol } \text{H}_3\text{PO}_3$;



298 K 时, 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$, 经 30 min 就完全转化了; 293 K , 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 中, $t_{\frac{1}{2}} = 20 \text{ min}$ 。

$\overset{2}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸在酸性介质中, 被 Br_2 氧化成 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, 而在 NaHCO_3 溶液中, 溴能定量地把它氧化成焦磷酸盐。

3. 环 $\left(\overset{3}{\text{P}}\right)_6$ 酸, $\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{12}$,

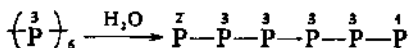


红磷在 KOH 溶液中的悬浊液和 KClO 或 Br_2 反应得少量 $\left(\overset{3}{\text{P}}\right)_6$ 酸的钾盐。按所用氧化剂 KClO 计,产率为 3%。因 $\left(\overset{3}{\text{P}}\right)_6$ 酸的钠盐的溶解度远小于相应钾盐的溶解度(100 mL 水溶解钾盐 170 g,钾盐 20 g,钠盐 0.2 g),所以 KClO 中的杂质钠将混在钾盐晶体中析出。产物中含 80—85% 的钾盐、16—18% 的钠盐及 1% 的碱土金属盐。

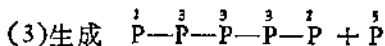
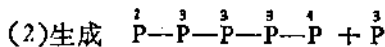
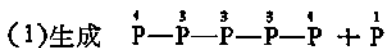
$\left(\overset{3}{\text{P}}\right)_6$ 酸在酸性介质中水解生成 H_3PO_3 (76%) 及少量 H_3PO_2 (12%)、 H_3PO_4 (12%)。而在碱性介质中较易水解,其产物为 HPO_3^{2-} , $\overset{2}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸盐及少量 $\overset{1}{\text{P}}$ 酸盐和 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 盐。

纯的钾盐在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中煮沸 60—120 min 完全水解。若原先的钾盐中含有 1% 的碱土金属盐,则在同样的条件下只需 15—30 min,分解反应就完全了。这表明碱土金属盐有催化作用。

实际上, $\left(\overset{3}{\text{P}}\right)_6$ 酸(盐)的水解是比较复杂的,如



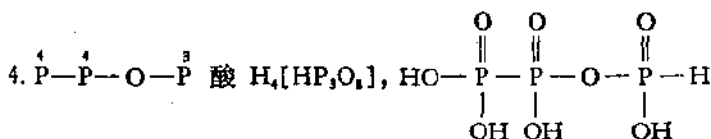
快水解得 $\text{P}-\text{P}-\text{P}-\text{P}-\text{P}$ 酸,共有三组可能的产物。



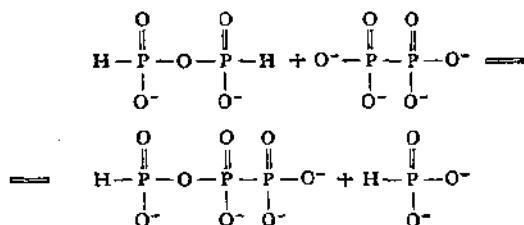
在 NaHCO_3 溶液中, $\left(\overset{3}{\text{P}}\right)_6$ 阴离子被 I_2 氧化成 $\overset{5}{\text{P}}$, $\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$,

$\overset{4}{\text{P}}-\overset{3}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$, 可能还有 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{3}{\text{P}}-\overset{3}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 盐; 被 Br_2 氧化的产物为 $\overset{3}{\text{P}}$, $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{3}{\text{P}}$, $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$, 可能还有 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{3}{\text{P}}-\overset{3}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$.

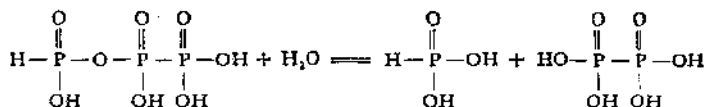
X 射线衍射测定铈的 $(\overset{3}{\text{P}})_6$ 酸盐的结果表明: 6 个 P 原子组成折缀环, 其中每个 P 原子和另外二个 P 原子、二个 O 原子配位。



焦亚磷酸盐和连二磷酸盐溶液加热到沸腾, 即得相应的盐:



此盐在中性溶液中水解速度甚慢, 在弱酸、碱性介质中水解成 $\overset{3}{\text{P}}$ 和 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸:



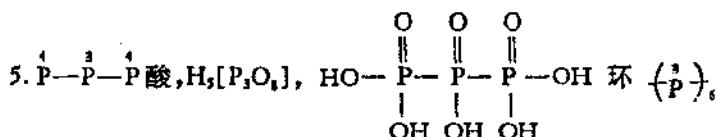
在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中很快水解为 HPO_4^{2-} 和 $\text{P}_2\text{O}_4^{2-}$, 其半反应时间 $t_{1/2} \sim 100 \text{ min}$ (273.2K)。

在强酸溶液中, $1 \text{ mol } \overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸水解得 $2 \text{ mol } \overset{3}{\text{P}}$ 酸和 $1 \text{ mol } \overset{3}{\text{P}}$ 酸(因为 $1 \text{ mol } \overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸水解成 $1 \text{ mol } \overset{3}{\text{P}}$ 酸和 $1 \text{ mol } \overset{3}{\text{P}}$ 酸)。

在 NaHCO_3 溶液中, Br_2 , I_2 能把它氧化成 $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$, $\overset{3}{\text{P}}$, $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{3}{\text{P}}$ 。

室温下, 在中性溶液中 $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 的阴离子和 $\overset{3}{\text{P}}$ 的阴离

子化合成 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 和 $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{3}{\text{P}}$ 。

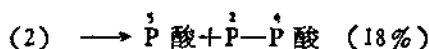
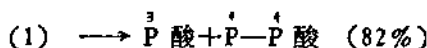


酸根在 KHCO_3 溶液中被 I_2 氧化成钠的 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{3}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸盐, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (产率 19.2%)。

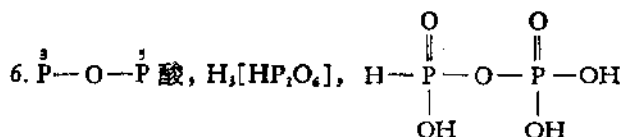
NaClO 溶液氧化红磷或在碱性溶液中溴和红磷反应的产物中, 含有少量 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{3}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸盐(按氧化剂计, 其产率为 2.5—3.3%)。

碱金属的 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{3}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 盐均能溶于水, 而碱土金属盐难溶。

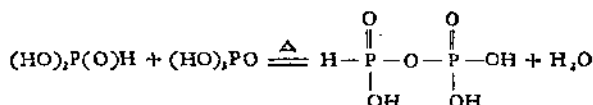
$\overset{4}{\text{P}}-\overset{3}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 阴离子对碱稳定, 在 60% NaOH 溶液中沸热几小时只有部分分解。在酸性溶液中, $\overset{4}{\text{P}}-\overset{3}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 的稳定性介于 $\overset{2}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 和 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 之间, 它在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 按下式水解:

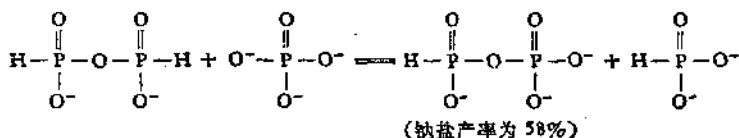


298K 时的 $t_{1/2} = 220 \text{ min}$ 。但在 HClO_4 溶液中只生成 $\overset{3}{\text{P}}$ 酸和 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸。

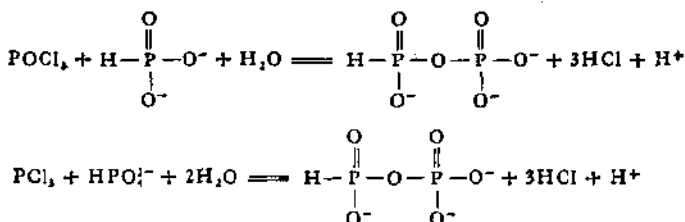


$\text{H}_2[\text{HP}_2\text{O}_6]$ 就是前述异连二磷酸。 H_3PO_3 和 H_3PO_4 的混合物脱水得异连二磷酸盐。也可由焦亚磷酸和磷酸盐的反应或其他反应制得





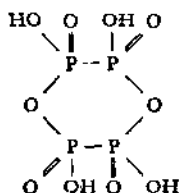
或



钠的异连二磷酸盐有 $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 其晶体或在中性溶液都比较稳定,但在酸性、碱性介质中水解为亚磷酸(盐)和磷酸(盐),在 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 中的 $t_{\frac{1}{2}} = 7.3\text{h}$ (293K); $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中的 $t_{\frac{1}{2}} = 3\text{min}$ (298K). 在 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中完全水解的时间为 120 min (298K),而在 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 需 60 min (373K). 其水解速度介于 $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{3}{\text{P}}$ 和 $\overset{5}{\text{P}}-\text{O}-\overset{5}{\text{P}}$ 之间; 其盐的溶解度也介于两者之间, $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{3}{\text{P}}$ 钡盐为 $1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{3}{\text{P}}$ 钡盐可溶, $\overset{5}{\text{P}}-\text{O}-\overset{5}{\text{P}}$ 钡盐难溶。

在 NaHCO_3 溶液中 $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{3}{\text{P}}$ 被 Br_2 氧化成 $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{5}{\text{P}}$ 。

7. 环 $(\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}-\text{O})_2$ 酸, $\text{H}_4[\text{P}_4\text{O}_{10}]$,



2mol 连二磷酸钾, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 和乙酸酐, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 发生脱水反应生成环 $(\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}-\text{O})_2$ 酸。

273.2K 氯化铯和环 $(\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}-\text{O})_2$ 酸盐反应得四铯盐。

表13.20 低氧化数磷的含氧酸及其盐

含氧酸	中性溶液	碱金属氢氧化物		
		0.1 mol · L ⁻¹ NaOH 298 K, 30 min	1 mol · L ⁻¹ NaOH 373 K, 60 min	其他条件
$\overset{1}{\text{P}}$ 酸	S	S	S	20% NaOH, 沸热 1h $\rightarrow \overset{3}{\text{P}} + \text{H}_2(\text{Q})$
$\overset{1}{\text{P}}-\overset{1}{\text{P}}$ 酸	S			
$\overset{1}{\text{P}}$ 酸	S	S	S	50% NaOH, 393 K, 1h.....S 85% NaOH 沸 6h $\rightarrow \overset{3}{\text{P}} + \text{H}_2(\text{Q})$
$\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{3}{\text{P}}$ 酸	S	$\rightarrow 2\overset{3}{\text{P}}(\text{Q})$	$\rightarrow 2\overset{3}{\text{P}}(\text{Q})$	0.1 mol · L ⁻¹ NaOH, $t_{\frac{1}{2}} = 2-3\text{min}$ (293 K) 0.5 mol · L ⁻¹ KOH, $t_{\frac{1}{2}} = 1-1.5\text{min}$ (273 K) 0.1 mol · L ⁻¹ NaHCO ₃ , $t_{\frac{1}{2}} = 24\text{h}$ (293 K)
$\overset{3}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸	S	S	S	2 mol · L ⁻¹ NaOH, 沸 1h.....S 40% NaOH $\xrightarrow{\text{沸}} \begin{cases} \rightarrow 2\overset{3}{\text{P}} \\ \rightarrow \overset{1}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}} + \text{H}_2 \end{cases}$
环 $\left(\overset{3}{\text{P}}\right)_n$ 酸	S			NaOH $\rightarrow \overset{3}{\text{P}} + \overset{3}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 等
$\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{3}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸	S			0.5 mol · L ⁻¹ NaOH $\rightarrow \overset{3}{\text{P}} + \overset{1}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ $t_{\frac{1}{2}} = 100-110\text{min}$ (273 K)

的水溶液和酸、碱、氧化剂的反应

无 机 酸			氧 化 剂	
1mol · L ⁻¹ HCl 298 K, 100min	4mol · L ⁻¹ HCl 373 K, 60min	其他条件	NaHCO ₃ 和 I ₂	NaHCO ₃ 和 Br ₂
S	S		S	→ $\overset{\cdot}{P}(Q)$
			→ $\overset{\cdot}{P}-\overset{\cdot}{P}$ + $\overset{\cdot}{P}-\overset{\cdot}{P}$	
S	S		→ $\overset{\cdot}{P}(Q)$	→ $\overset{\cdot}{P}(Q)$
→ $2\overset{\cdot}{P}(Q)$	→ $2\overset{\cdot}{P}(Q)$	0.2mol · L ⁻¹ HCl, $t_{\frac{1}{2}} = 1\text{min}$ (298K)	S	→ $2\overset{\cdot}{P}(Q)$
→ $2\overset{\cdot}{P}(Q)$	→ $2\overset{\cdot}{P}(Q)$	0.5mol · L ⁻¹ HCl, $t_{\frac{1}{2}} = 20\text{min}$ (293K)	→ $\overset{\cdot}{P}-\overset{\cdot}{P}(Q)$	→ $\overset{\cdot}{P}-O$ - $\overset{\cdot}{P}(Q)$
		最终 → $\overset{\cdot}{P} + \overset{\cdot}{P} + \overset{\cdot}{P}$	→ $\overset{\cdot}{P}-\overset{\cdot}{P} + \overset{\cdot}{P}$ - $\overset{\cdot}{P}-\overset{\cdot}{P} + \overset{\cdot}{P}$ 等	→ $\overset{\cdot}{P} + \overset{\cdot}{P}-$ O - $\overset{\cdot}{P}$ 等
→ $\overset{\cdot}{P} + \overset{\cdot}{P}-\overset{\cdot}{P}$	→ $2\overset{\cdot}{P} + \overset{\cdot}{P}$		S	→ $\overset{\cdot}{P} + \overset{\cdot}{P}-$ O - $\overset{\cdot}{P}$ 等

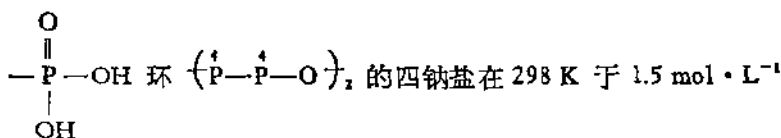
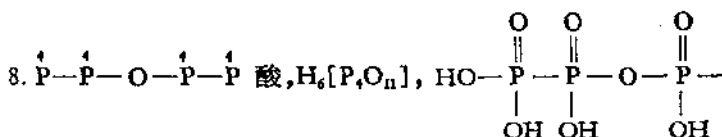
含 氧 酸	中 性 溶 液	碱 金 属 氢 氧 化 物		
		0.1mol· L ⁻¹ NaOH 298k, 30min	1mol· L ⁻¹ NaOH 373K, 60min	其他条件
$\overset{4}{P}-\overset{3}{P}-\overset{4}{P}$ 酸	S	S	S	60% NaOH 沸热 12h... 少量分解
$\overset{3}{P}-O-\overset{5}{P}$ 酸	S	S	$\rightarrow \overset{3}{P} +$ $+ \overset{4}{P}(Q)$	0.5mol·L ⁻¹ KOH, $t_{\frac{1}{2}} = 37h(298K)$ 1mol·L ⁻¹ KOH, $t_{\frac{1}{2}} = 7.3h(293K)$
$\overset{4}{P}-\overset{4}{P}$ 酸	S	S	S	NaOH(初80%,终90%)473K, 1h...S 熔 NaOH,593K,30min $\rightarrow \overset{4}{P}(Q)$
环($\overset{4}{P}-\overset{4}{P}-O$) ₃ 酸	S			0.25mol·L ⁻¹ $\rightarrow \overset{4}{P}-\overset{4}{P}-O-\overset{4}{P}-\overset{4}{P}$, $t_{\frac{1}{2}} = 138min(293.4K)$ 1.5mol·L ⁻¹ NaOH $\rightarrow \overset{4}{P}-\overset{4}{P}-O-$ $\overset{4}{P}-\overset{4}{P}$, 3.5h (298K) 60% NaOH, 423K, 2h $\rightarrow 2\overset{4}{P}-\overset{4}{P}$
$\overset{4}{P}-\overset{4}{P}-O-\overset{5}{P}-\overset{4}{P}$ 酸	S			2mol·L ⁻¹ NaOH, 沸热 30min... 少量分解 60% NaOH, 423K $\rightarrow 2\overset{4}{P}-\overset{4}{P}(Q)$
$\overset{5}{P}-O-\overset{4}{P}-\overset{4}{P}$	S	S		2.5mol·L ⁻¹ KOH,沸热 1h... 分解 5-10%

注: S, 稳定; Q, 定量; $t_{\frac{1}{2}}$, 半反应时间; S⁰, 稳定几小时。

续表 13.20

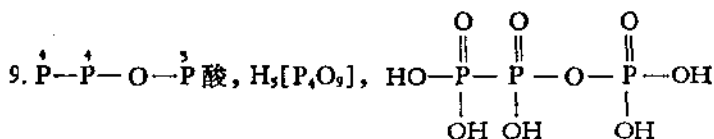
无机酸			氧化剂	
1 mol · L ⁻¹ HCl 298 K, 100 min	4 mol · L ⁻¹ HCl 373 K, 60 min	其他条件	NaHCO ₃ 和 I ₂	NaHCO ₃ 和 Br ₂
		$1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3, t_{\frac{1}{2}} = 3.7 \text{ h}$ (298 K) $\begin{array}{l} \rightarrow \overset{3}{\text{P}} + \overset{2}{\text{P}} - \overset{4}{\text{P}} \\ \rightarrow \overset{3}{\text{P}} - \overset{4}{\text{P}} + \overset{1}{\text{P}} \rightarrow 2\overset{3}{\text{P}} + \overset{5}{\text{P}} \end{array}$	S	$\rightarrow \overset{3}{\text{P}} - \text{O}$ $-\overset{4}{\text{P}} - \overset{4}{\text{P}}$
$\rightarrow \overset{3}{\text{P}} + \overset{5}{\text{P}}(\text{Q})$	$\rightarrow \overset{3}{\text{P}} + \overset{5}{\text{P}}(\text{Q})$	$0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}, t_{\frac{1}{2}} = 3 \text{ min}$ (298 K)	S	$\xrightarrow{\text{慢}} \overset{3}{\text{P}} -$ $\text{O} - \overset{5}{\text{P}}(\text{Q})$
S	$\rightarrow \overset{3}{\text{P}} + \overset{5}{\text{P}}(\text{Q})$	$1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}, 298 \text{ K}, 30 \text{ h} \dots$ 分解几个百分	S	$\rightarrow \overset{3}{\text{P}} - \text{O}$ $-\overset{5}{\text{P}}(\text{Q})$
		无机酸, 沸热 $\rightarrow 2\overset{3}{\text{P}} + \overset{5}{\text{P}}$	S	S
		$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3 \rightarrow 2\overset{4}{\text{P}} - \overset{2}{\text{P}},$ $t_{\frac{1}{2}} = 52 \text{ min} (293 \text{ K})$ 热无机酸 $\rightarrow 2\overset{3}{\text{P}} + 2\overset{5}{\text{P}}$	S ^b	S ^b
		$0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3 \rightarrow \overset{3}{\text{P}} + 2\overset{5}{\text{P}},$ $t_{\frac{1}{2}} = 95 \text{ min} (298 \text{ K})$ 浓无机酸沸热 $\rightarrow \overset{3}{\text{P}} + 2\overset{5}{\text{P}}(\text{Q})$	S	S

环 $(\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}-\text{O})_2$ 酸的阴离子于 433 K 在 60% KOH 溶液中水解成连二磷酸盐。在中等条件下水解生成焦亚磷酸盐。

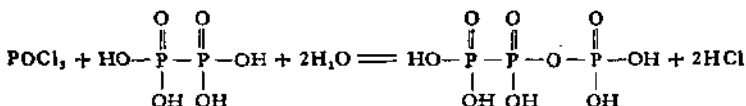


NaOH 溶液中水解成 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}-\text{O}-\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸的六钠盐(产率很高)。

$\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}-\text{O}-\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸根在碱性介质中比较稳定,但在 60% NaOH 溶液中加热到 423 K,定量水解成连二磷酸盐。在热的酸性溶液中水解成 H_3PO_3 , H_3PO_4 及中间物, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 。



H_3PO_3 和 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 缩水得 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}-\text{O}-\overset{3}{\text{P}}$ 酸。也可由下法制取:



还可利用 Br_2 氧化 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{3}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ (在 NaHCO_3 的溶液中)生成 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}-\text{O}-\overset{3}{\text{P}}$ 盐。

$\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}-\text{O}-\overset{3}{\text{P}}$ 阴离子在 60% KOH 溶液中水解生成 $\text{P}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 PO_4^{3-} , 在稀强酸溶液中的水解产物为 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 和 H_3PO_4 。

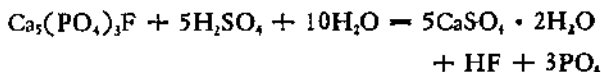
此外,还有 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ (即连二磷酸,如前所述), $\overset{3}{\text{P}}-\text{O}-\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}-\text{O}-\overset{3}{\text{P}}$ 酸及 $\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}-\text{O}-\overset{4}{\text{P}}-\overset{4}{\text{P}}$ 酸等。

上述各种磷的含氧酸至今尚无实际用途。

11.5 磷 酸

H_3PO_4 是化学工业上一种重要的酸, 目前年产几百万吨。制备 H_3PO_4 的方法有湿法和热法二种。

湿法制 H_3PO_4 就是用强酸处理磷灰石, 其反应式为:



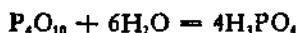
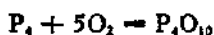
过滤除去 CaSO_4 (消耗 1 t 磷灰石约生成 1.5 t 石膏) 及其他不溶性杂质(如 SiO_2), 并使氟转化为难溶的硅氟酸钠, Na_2SiF_6 , 得到不同浓度的 H_3PO_4 溶液(溶液浓度因反应器装置而异, 为 35—70%), 而后蒸浓。

湿法制得的 H_3PO_4 , 因含有 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , F^- ... 呈暗绿色甚至褐色。此法适用于制磷肥。

若用 HCl 处理磷酸盐矿, 得 H_3PO_4 和 CaCl_2 。用有机溶剂, 如丁醇或戊醇或酮(C_4)(或醚)萃取出 H_3PO_4 , 而和 CaCl_2 分离, 再用水反萃 H_3PO_4 。水溶液经蒸发得较浓的 H_3PO_4 。蒸发时逸出的 HCl 经回收后被用来处理磷酸盐矿。这种处理方法, H_3PO_4 的总收率高达 94—96%。(从 1962 年开始, 此法已在日本、巴西和以色列等国建厂投产。)

用 HNO_3 处理磷酸盐矿制备磷酸方法的困难是, 较难从 H_3PO_4 溶液中分出 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。一般用冷却的方法使 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以晶体析出, 得 Ca^{2+} 含量较少的 H_3PO_4 。如果用这种方法得到的 H_3PO_4 制造肥料, (如再用氨中和 H_3PO_4 生成氮磷复合肥料), 那末用 HNO_3 处理磷灰石矿的方法还是可取的。[于 333—363 K, 用 HNO_3 和 P 反应, 其速度因 HNO_3 浓度 (5.5 和 7.9 mol · L⁻¹) 增大而加快, 反应活化能分别为 58.2 ± 4.2, 37.2 ± 4.2 kJ · mol⁻¹。]

热法制 H_3PO_4 是在不锈钢容器中, 将熔磷喷入空气和水蒸发的混合气中时发生了以下的反应:



热法可以制得各种高浓度的 H_3PO_4 ，最高浓度可达 116%。若通入 H_2S ，使其中的砷成 As_2S_3 沉淀，过滤得很纯的 H_3PO_4 。再用水稀释成 85% 的商品 H_3PO_4 。

$POCl_3$ 溶于水，于 $\geq 393\text{ K}$ 加热除 HCl 和 H_2O 得高纯、较浓 ($\geq 70\%$) H_3PO_4 。

热法 H_3PO_4 的纯度比湿法 H_3PO_4 高。如下表所示：

	湿法 H_3PO_4	纯化过的湿法 H_3PO_4	热法 H_3PO_4
P	0.8(质量百分)	0.08	0.0001
SO_4	2.2	0.2	0.02
CaO	0.06	0.005	0.001
Fe_2O_3	1.2	0.005	0.0003
Al_2O_3	1.7	0.01	0.0003
SiO_2	0.07	0.1	0.0015

浓 H_3PO_4 溶液脱水得无色 H_3PO_4 晶体(熔点为 315.5 K)，它是含有氢键的层状结构物。每个 H_3PO_4 形成多个氢键，键长分别为 253 和 284 pm 。

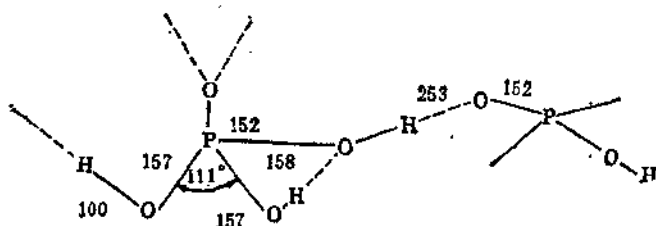


图 13.24 磷酸中的氢键

熔融 H_3PO_4 脱水生成 $H_4P_2O_7$ ，



当温度稍高于熔点时，达到上述脱水平衡需几周的时间。若温度升高，脱水所需的时间将缩短。随着脱水反应的进行，反应体系的

熔融温度逐渐降低,于 307.8 K 时,平衡体系中含 6.5% (mol) 的 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 。

由于在熔融 H_3PO_4 中有氢键,所以容易过冷成粘稠状液体。318 K 时的粘度为 76.5 cP, 298 K 时为 177 cP (作为对比列出: 293.2 K 时水的粘度为 1.00 cP, 298.2 K 时纯 H_2SO_4 为 24.5 cP)。

熔融 H_3PO_4 中存在着自电离,故能导电



其中的 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 也能发生给予质子的反应



达平衡时, H_3O^+ 和 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^-$ 的浓度各(约)为 0.28 mol/1000 g 溶剂, H_2PO_4^- 约 0.26 mol/1000 g 溶剂, $\text{P}(\text{OH})_4^+$ 约 0.54 mol/1000 g 溶剂。

纯 H_3PO_4 中加少量水,或从浓 H_3PO_4 溶液中可得半水合物, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (熔点为 302.5 K)。其晶体是由二个相似的 H_3PO_4 分子以氢键结合的骨架状结构。

$\text{H}_3\text{PO}_{4(s)}$ 的 $\Delta H_f^\circ = -1281.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{H}_3\text{PO}_4(l)$ 的 $\Delta H_f^\circ = -1270.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = -1124.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

常温下 (291 K), H_3PO_4 溶液浓度为 45—47% 时比电导最大。

H_3PO_4 是三元酸,它们的电离自由焓变(298 K) 等见下表。

	$\Delta H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	K_a
第一步电离	-7.87	12.13	7.11×10^{-3}
第二步电离	4.14	41.09	7.99×10^{-8}
第三步电离	14.64	66.9	4.8×10^{-13}

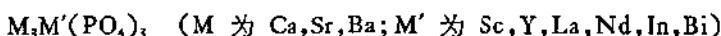
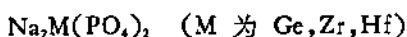
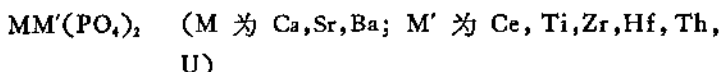
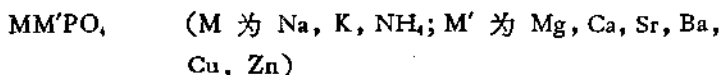
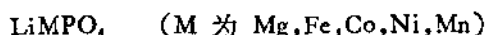
用 NaOH 滴定 H_3PO_4 溶液, 在 pH ~ 4.5, 9.5 处分别有二个突跃点。前者用甲基橙作指示剂, 后者需用酚酞作指示剂。

H_3PO_4 能形成三系列的盐,即 MH_2PO_4 , M_2HPO_4 , M_3PO_4 。除碱金属(锂除外)、铵的磷酸盐易溶于水外,其他金属的磷酸盐均难溶于水。其中某些磷酸盐的溶解度非常小,故可用 H_3PO_4 直接和相应盐溶液制备,如生成铅、镧系元素的磷酸盐。大多数金属的酸式磷酸盐的溶解度大于相应的正盐。用强酸处理磷酸盐矿制磷肥就是使难溶磷酸盐转化为溶解度稍大的酸式磷酸盐的一个实例。

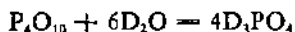
钢、铁、铝、锌、镁、铅等金属都能和 H_3PO_4 作用,在稀 H_3PO_4 溶液中,钢、铁表面形成保护层;镍、铜和 H_3PO_4 的作用不明显,而银、铂、锆、钼等金属不和磷酸作用。

H_3PO_4 - H_2CrO_4 , H_3PO_4 - H_2SO_4 的混合液是电抛光铝、钢的电解液; H_3PO_4 - HNO_3 混合液是铝的化学抛光液,一种典型抛光液的组成为: H_3PO_4 60—64%, H_2SO_4 23—27%, HNO_3 10—14%, CuSO_4 0.3—0.7% 及 KMnO_4 0.3—0.7%。

H_3PO_4 和其他酸、胂、有机溶剂等形成加合物,如: $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{Et}_2\text{OH}_3\text{PO}_4$, $\text{Me}_2\text{COH}_3\text{PO}_4$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 。 H_3PO_4 能形成一系列的复盐:



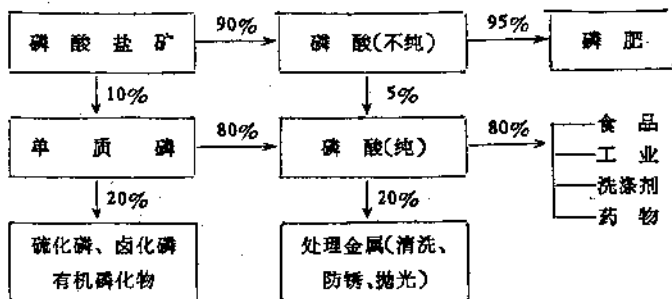
胍磷酸可由(胍)重水和十氧化四磷反应制得:



D_3PO_4 的粘度为 231.8 cP, 熔点为 319.2 K, 密度为 $1.9083 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, (H_3PO_4 为 1.8683), 电导为 $2.818 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (H_3PO_4 为

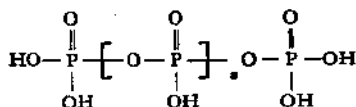
4.675×10^{-2}), 折射率 n_D^{20} 为 1.4430 (H_3PO_4 为 1.4503)。

目前磷酸盐矿的用途和用量(%)如下图所示:



11.6 偏磷酸、焦磷酸及多磷酸

P_4O_{10} 和少量水反应, P_4O_{10} 溶于 H_3PO_4 溶液或 H_3PO_4 脱水均能生成由二个或二个以上 H_3PO_4 缩水形成的聚磷酸



$n=0$ 为焦磷酸, $H_4P_2O_7$; $n=1$ 为三聚磷酸, $H_5P_3O_{10}$; $n=2$ 为四聚磷酸 $H_6P_4O_{13}$...

稀 H_3PO_4 加热到约 422 K 得浆状浓 H_3PO_4 , 后者于 423—433 K 只能失少量水。于 485—486 K 逐渐失水生成主要是含 $H_4P_2O_7$ 溶液。达 528—533 K 得几乎是纯 $H_4P_2O_7$, 563—573 K 形成 HPO_3 , 温度继续升高, HPO_3 增多。

缩合磷酸体系实际上是多种磷酸的混合物。如 67.4—89.4% P_2O_5 和 H_2O 体系(纯 H_3PO_4 含 72.4% P_2O_5)的组成如表 13.21。

11.6.1 焦磷酸

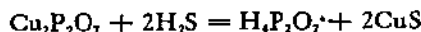
纯的 $H_4P_2O_7$ 中含 79.8% 的 P_2O_5 , 然而这种组成磷酸中的 $H_4P_2O_7$ 中只有 42.5%, 其余 H_3PO_4 为 17.2%, $H_5P_3O_{10}$ 为 25%,

表13.21 综合磷磷体系各种磷的百分含量

总 P_2O_5 %	P_2O_5 H_2O	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	高粱	三偏	四偏
67.4	0.263	100.0																
68.7	0.279	99.7	0.33															
70.4	0.302	96.2	3.85															
71.7	0.321	91.0	8.86	痕量														
73.5	0.352	77.1	22.1	0.79														
73.9	0.360	73.6	25.1	1.34														
75.7	0.394	53.9	40.7	4.86	0.46													
77.5	0.438	33.5	50.6	11.5	2.68	0.74	痕量											
79.1	0.481	22.1	46.3	20.3	7.82	2.26	1.02	0.34										
80.5	0.523	13.8	38.2	23.0	13.0	6.86	3.38	1.67	1.03	0.22								
81.0	0.542	12.2	34.0	22.7	14.6	8.42	4.36	2.27	1.41	0.56	痕量							
81.2	0.549	10.9	32.9	22.3	15.0	9.36	5.41	2.85	1.75	0.97	0.36	0.05						
82.4	0.594	7.32	23.0	19.3	15.9	12.3	8.21	5.73	3.89	2.52	1.36	0.91	0.14					
84.0	0.667	3.92	11.8	12.7	12.0	10.5	8.97	7.99	6.62	5.63	4.54	3.72	3.03	2.46	1.68	痕量	6.63	
85.0	0.717	2.28	6.36	7.32	8.01	8.17	7.67	7.22	6.93	6.42	5.89	5.27	4.69	3.99	3.83	16.9		
85.3	0.736	1.87	4.73	6.33	6.58	6.66	6.71	6.36	6.11	5.88	5.46	5.07	4.90	4.64	4.38	25.6		
86.1	0.787	1.46	2.81	3.74	4.43	4.52	4.77	4.79	4.93	4.67	4.54	4.67	4.63	4.38	4.17	43.5	0.17	
87.1	0.860	0.83	1.81	2.17	2.53	3.09	3.39	3.46	3.33	3.55	3.47	3.45	3.52	3.26	3.23	61.1	痕量	
87.9	0.920	0.50	0.82	1.56	1.76	1.72	2.03	2.13	2.26	2.07	2.26	2.06	2.20	1.99	2.30	76.4	0.42	0.11
89.4	1.066	1.88	1.52	0.77	0.61	0.62	0.68	0.54	0.71	0.86	1.03	0.98	1.16	1.23	1.37	86.8	1.17	0.41

$\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 为 10.5%, 余为较长链的磷酸。

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 CuSO_4 作用得 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 沉淀, 后者和 H_2S 作用生成 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$:

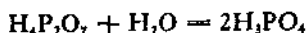


含 79.8% P_2O_5 的 H_3PO_4 溶液冷却结晶得熔点为 327.5 K 的 I 型 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 。把 I 型 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 置于密封器中在 323.2 K 加热数小时转化为于室温下稳定的 II 型 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (熔点为 347.7 K)。

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{s})$ 的 $\Delta H_f^\circ = -2251 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{l})$ 的 $\Delta H_f^\circ = -2284.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 熔化热为 $9.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 为四元酸, 291 K 时的 $K_1 = 1.4 \times 10^{-1}$, $K_2 = 1.1 \times 10^{-2}$, $K_3 = 2.1 \times 10^{-7}$, $K_4 = 4.1 \times 10^{-10}$ 。能形成 $\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{M}_2\text{HP}_2\text{O}_7$ 及 $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 而较不易形成 $\text{MH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 。

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 在水溶液中逐渐转化为 H_3PO_4 :



303 K, 0.1 mol $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ / 1000 g (溶剂) 水解反应的 $t_{1/2} = 183 \text{ h}$, 333 K $t_{1/2} = 7.7 \text{ h}$ 。

11.6.2 二偏磷酸

冰磷酸在 573 K 短时间加热得到在室温下能水解的二偏磷酸, $(\text{HPO}_3)_2$, 叫偏磷酸-I



若于 491 K 加热 20 h 或 628 K 加热 30 min, 得到不溶于水、热稀 HNO_3 , 但能溶于 NaOH 并发生水解作用的偏磷酸-II。

偏磷酸-I 在 673 K 以上加热得透明的、水溶性的偏磷酸-III, 后者在红热条件下加热 12 h 转化成偏磷酸-IV。偏磷酸-IV 在水中发出崩解的声音, 所以叫“裂解酸”(crackly acid)。然而偏磷酸-IV 难溶于水, 所以开始得到的是浊液, 放置, 浊液逐渐变清, 最后得真溶液。

气态 $(\text{HPO}_3)_2$ 比较稳定, 而液态有发生聚合的倾向。

11.6.3 环偏磷酸

三偏磷酸, $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 和四偏磷酸, $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 都是由 P—O 相间而成的环状结构物。按 IUPAC 命名规则应叫环三、环四磷酸。

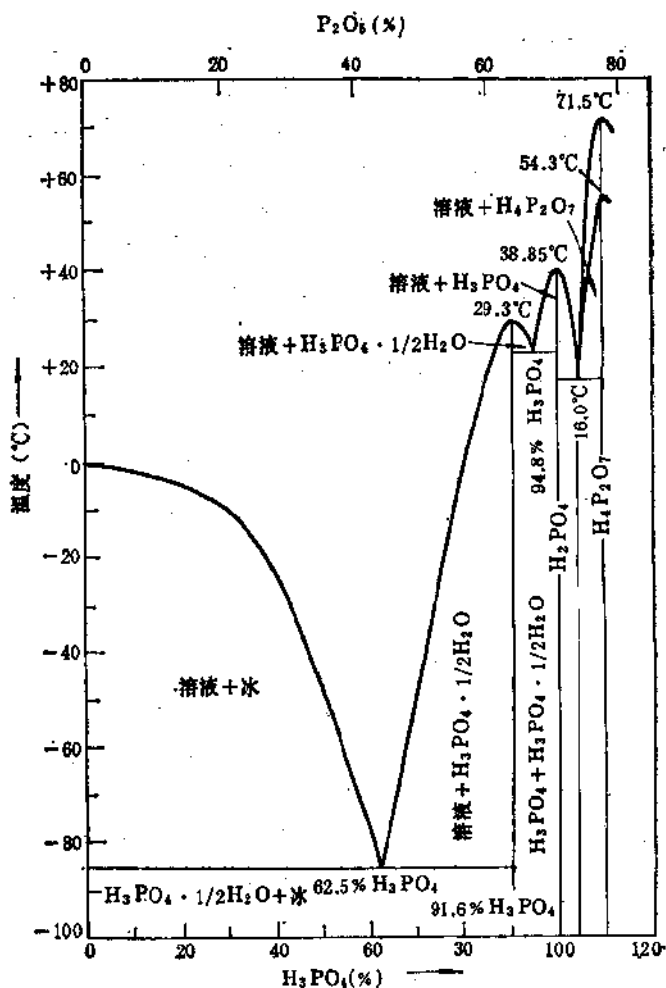


图 13.25 P_2O_5 - H_2O 相图

环- $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 可由环- $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 溶液通过 H 型交换树脂制得。六方晶 P_6O_{10} 和冰水反应得环- $\text{H}_4\text{P}_6\text{O}_{12}$ ，为防止环- $\text{H}_4\text{P}_6\text{O}_{12}$ 进一步水解，可用碱把 $(\text{HPO}_3)_4$ 中和成 $\text{Na}_4(\text{P}_6\text{O}_{12})$ 。

11.6.4 过磷酸

过磷酸¹⁾ (super phosphoric acid) 是 H_3PO_4 和 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 组成的混合物，其共熔点为 289.2 K，含 105—107% 的磷酸（相当于含 75—77% 的 P_2O_5 ）。

由湿法制得的含 70% P_2O_5 的超磷酸中，40% 的 P_2O_5 以 H_3PO_4 存在，40% 为 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ，5% 为 $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ，余 15% 的 P_2O_5 以长链磷酸存在。过磷酸易于以液态运输和使用。

11.7 钠的(正)磷酸盐

在 298—373 K 温度区间里，可从溶液中得到下列晶体：

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \quad n = 0, \frac{1}{2}, 6, 8, 12, \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \quad n = 0, 2, 7, 8, 12$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \quad n = 0, 1, 2$ 以及 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ，即 $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)_2$ ， $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ，即 $\text{Na}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$ ， $2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 。

用 NaOH 或 Na_2CO_3 中和 H_3PO_4 ，于 $\text{pH} \approx 4.5$ 时可得无色菱形晶体 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (330.4 K 熔化，373 K 脱水)；于 $\text{pH} \sim 9.2$ 时，得无色菱形 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 晶体 (311 K 熔化，373 K 失水，在空气中风化)。在制备 Na_2HPO_4 时除 pH 外，还要严格控制反应物的浓度和温度。若浓度大、温度高，则将有少量 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 生成。

H_3PO_4 和过量 NaOH 反应能得到 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。因过量 NaOH 的浓度不同，还能生成含 NaOH 的 Na_3PO_4 晶体，含 NaOH 量最高的是 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 1/4\text{NaOH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。

1) 此处把 super phosphate 译成过磷酸盐，但其中没有过氧键。

许多钠盐能和 Na_3PO_4 的水合物结合。如 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 1/4\text{NaNO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 1/4\text{NaOCl} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 1/5\text{NaCl} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 1/7\text{NaMnO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 。

无水 Na_3PO_4 是由 Na_2O 和 P_2O_5 (摩尔比为 3:1) 于 673 K 以上反应制得的。

酸式磷酸钠被用来配制缓冲溶液, $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ 也是维持血液 pH 的缓冲对——相当于 $0.0087 \text{ mol H}_2\text{PO}_4^- \text{ L}^{-1}$ 和 $0.0304 \text{ mol HPO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ 组成的 $\text{pH} = 7.413 (298\text{K})$ 的溶液。固态 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 被用于“储热”系统——熔解吸热, 再次固化释热, 如 $150 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} (8:2)$ 混合物于 333 K 熔化后, 把 283 K 空气吹过此熔体周围可得 293 K 空气 ($10 \text{ dm}^3/\text{min}$) 达 2h 以上。

11.8 钾、铵的(正)磷酸盐

已经制得的钾、铵的(正)磷酸盐有: KH_2PO_4 , $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0, 3, 6$, $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=3, 7, 9$ 及 $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0, 1, 2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 。

用计量 KOH 和 H_3PO_4 作用生成 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 K_3PO_4 。

把 NH_3 气导入 $\sim 80\% \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液, 在 $\text{pH} = 3.8 \sim 4.5$ 可得 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 晶体, $\text{pH} = 8.05 \sim 8.15$ 得 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 晶体。为防止生成物分解, 反应温度应低于 323 K。室温下, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 不稳定可释出氨, 酸式磷酸铵的热稳定性比磷酸铵高, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的热分解温度分别为 303, 413, 443 K。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 于 403—723 K 能形成链状磷酸铵, 环 $(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、环 $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$; 于 823—1223 K 成超磷酸盐。

正磷酸盐中含有 PO_4^{3-} 离子, 磷酸二氢盐, 如 KH_2PO_4 晶体中有氢键, 其中 $\text{P}-\text{O}$ 键长为 151 pm, $\text{P} \cdots \text{OH}$ 为 155—158 pm,

氢键键长为 250 pm。

酸式磷酸盐受热成偏、焦磷酸盐，若酸式盐含结晶水，则首先失水。如 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 于 385, 405, 431 K 分别丢失一个结晶水，674 K 转化为 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 。 KH_2PO_4 于 523~563 K 分解为 KPO_3 (523 K 分解成 $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的速度常数为 3.7×10^{-3} , 563 K 为 19.3×10^{-3})。

钾的磷酸盐被用于配制缓冲溶液、作肥料用等，铵的磷酸盐除被用作复合肥料， $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 还可作纤维织物的抗火剂，这是因为它们受热分解成 NH_3 和 H_3PO_4 ，而 H_3PO_4 是纤维素转变为炭的催化剂(炭燃烧比纤维燃烧缓和)。又，一方木材吸收 96 kg 酸式磷酸铵即可阻燃。

稀 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液的 pH 为 7.85，加热至沸失 NH_3 ，若保持沸热 2.5 h，溶液的 pH 降为 5.78。这个性质被用于使胶体羊毛染料沉积在羊毛织物上(因羊毛染料在碱性溶液中能保持其分散状态，而在酸性溶液中立即沉淀)。

11.9 钙的磷酸盐

碱土金属氧化物或氢氧化物和 H_3PO_4 作用生成酸式盐、正盐。碱土金属的可溶性盐溶液和碱金属的(正)磷酸盐溶液反应生成较难溶解的碱土金属的磷酸盐。低温下反应得含水晶体，高温下得无水盐。如低于 313 K 得 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，373—383 K 得 CaHPO_4 。

$\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 的相图见图13.26。

11.9.1 磷酸二氢钙

石灰和计量 H_3PO_4 反应析出 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体。若将这个反应体系蒸干，部分 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 将分解为 H_3PO_4 和 CaHPO_4 ，蒸干的产品中含 8—9% 的 CaHPO_4 (析出晶体中含 5.8% CaHPO_4)，产物中的 H_3PO_4 可用 CaO 使之进一步转化。

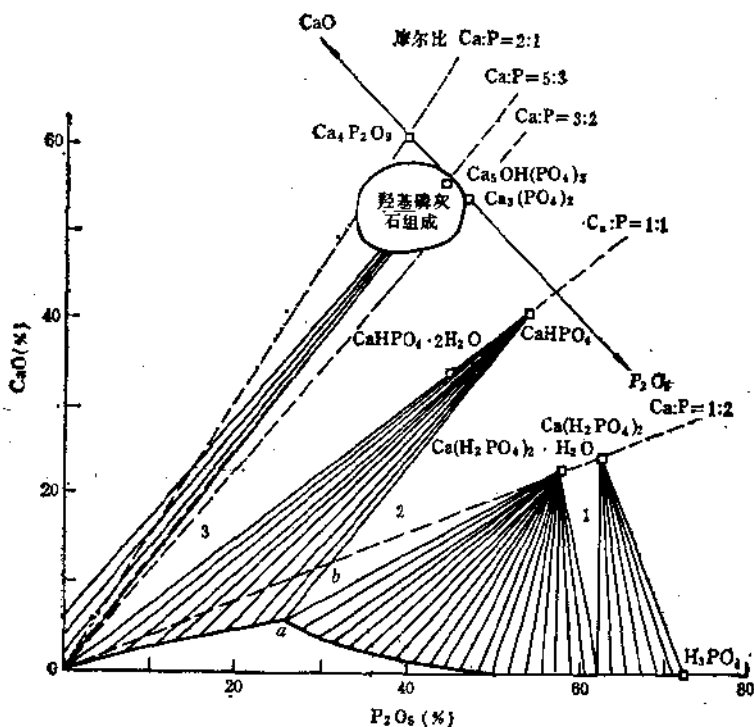


图 13.26 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 体系

若产物中含 H_3PO_4 ，则易吸水并将促进 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 转化为 H_3PO_4 和 CaHPO_4 。

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的溶解积为 7.19×10^{-2} (298K)。

11.9.2 磷酸一氢钙

石灰浆和 H_3PO_4 于 411—413 K 反应可制得 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。然而产物不稳定，经 $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3PO_4 转变为羟基磷酸钙和 H_3PO_4 。过量的水、升高温度均有利于这个转化反应。若溶液中有 F^- ，也有利于上述转化反应，不过产物是 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 。

为使 CaHPO_4 能较稳定地存在，可在制备时加少量 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 。

或加 2—3% 的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 。虽然两种物质使 CaHPO_4 变得较为稳定,其机理目前尚不清楚,但已确证 $0.0005 \text{ mol Mg}^{2+}/\text{L}$ 就可抑制 $\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的进一步水解。

CaHPO_4 和 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶度积为 2.18×10^{-7} (298K)。 CaHPO_4 于 423 K 开始,并于 673 K 明显分解得焦磷酸钙。 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是制造牙膏的原料。

11.9.3 磷酸钙

343 K, 有 1% Mg^{2+} 或 Mg^{2+} (稳定剂) 时, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 与 Na_2HPO_4 反应生成磷酸钙, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。若把石灰浆加入 H_3PO_4 溶液,则产物中含有羟基磷酸钙。

通常以 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 或 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 表示羟基磷酸钙。实际上其组成因合成方法不同而异, Ca/P 摩尔比为 1.41—1.75 (理论摩尔比为 1.67)。

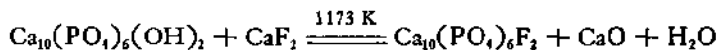
Ca/P 摩尔比	制 法
1.41	298K, 稀 CaCl_2 溶液加入过量 Na_2HPO_4 溶液
1.50	把 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加入 H_3PO_4 中,直到酚酞变色,或 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 慢水解
1.67	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液和稀 H_3PO_4 溶液加热至沸并中和
1.75	新沉淀的“磷酸钙”加石灰

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 的溶度积为 $10^{-67.5}$ 。

羟基磷灰石对热是稳定的,在 1273 K 时也不失水(1273K 真空中下水),达 1773 K 时失水。



1173 K 时,与 CaF_2 反应生成氟磷灰石



磷灰石 (apatite) 是一类矿物的总称。由于它常和其他矿物混淆,所以磷灰石的希腊文原意是“骗子” (deceiver)。

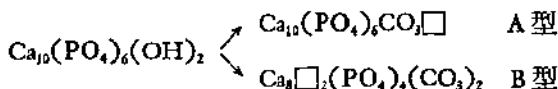
磷灰石的化学式为: $M_{10}(\text{RO}_4)_6\text{X}_2$ 。其中M为 Na, K, Ca, Sr, Mn, Pb, Zn, Cd, Mg, Fe(II), Al 及稀土(尤其是 Ce), X 为 F, OH, Cl, Br, R 为 P, As, V, S, Si, Ge 及 Cr。

矿物学上把天然磷灰石分成两类: (1) 阳离子以 Ca^{2+} 为主的磷灰石系列, 其中X主要是 F, OH; R以P为主, 可被 S, Si 取代一定量, 但这类磷灰石矿物中的大多数不含 As, 尤其是不含 V; (2) 阳离子以 Pb^{2+} 为主的磷氯铅矿(pyromorphite) 系列。其中 X^- 主要是 Cl^- 等较大的阴离子, PO_4 易被 VO_4 , AsO_4 取代。在磷氯铅矿系列中, 很少发现有 SO_4 , SiO_4 取代 PO_4 的矿物。

从结构上看, 磷灰石都是六方系, 可以是缺 Ca 的非整比化合物。如新沉淀生成的无定形磷酸钙被认为是磷灰石结构, 其组成为 $\text{Ca}_9\Box(\text{PO}_4)_6\Box_2$ ($\Box$ 表示缺位)。现将一些六方磷灰石的 a, c (pm) 值列出如下:

	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$
a(pm)	942.3	936.7	964.2	976.1
c(pm)	687.5	688.4	676.4	673.9
	$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
a(pm)	974.5	1015.3	1028.0	933.5
c(pm)	726.5	773.3	765.1	666.4
	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$	$\text{Pb}_9\text{K}_2(\text{PO}_4)_6\Box_2$	$\text{Pb}_9\Box(\text{PO}_4)_6\Box$
a(pm)	963.3	973.3	982.6	982.7
c(pm)	648.4	648.8	730.4	735.7

碳酸根也能取代磷灰石而形成非整比化合物:



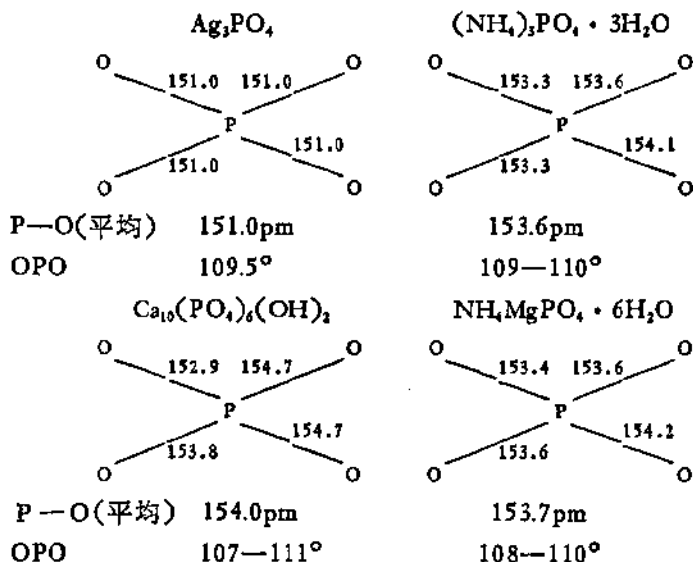
A型: CO_3^{2-} 取代 OH^- , 出现一个空位;

B型: CO_3^{2-} 取代 PO_4^{3-} 和 OH^- , 产生阳离子缺位。

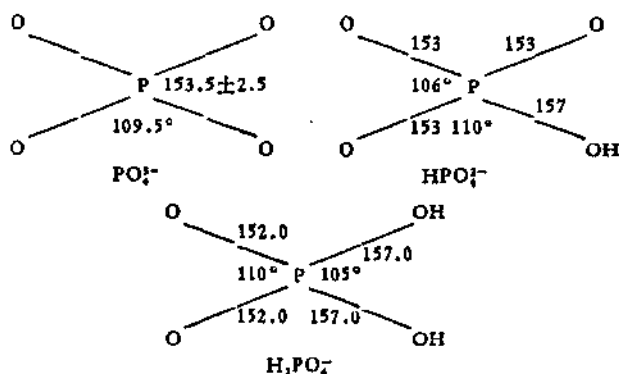
最近报道: $\text{A}^1\text{B}^{11}\text{PO}_4$ ($\text{A}^1 = \text{Na, K; B}^{11} = \text{Ca, Sr, Zn, Cd, Pb}$) 单晶是铁电体。

上面介绍了磷酸盐和酸式磷酸盐, 其中磷酸根和酸式磷酸根的结构为

磷酸根, PO_4^{3-} 为四面体, 但由 IR, Raman, NMR 谱对固态、液态或溶液的数据表明: 在晶体中, PO_4^{3-} 并不是正四面体结构, 而略有变形, 而在稀溶液中 PO_4^{3-} 变形不明显。



酸式根中有 OH 和 P 相连, 所以其变形比上述 PO_4^{3-} 更为明显。

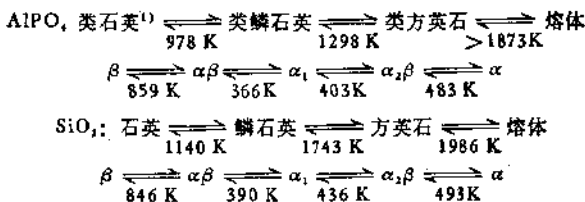


另外, 某些聚磷酸钙呈纤维状, $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ 的直径为 $3\mu\text{m}$, 长度可达 3 cm。

11.10 某些三价金属的磷酸盐

MPO_3 , M 为 B, Al, Ga, Fe, Mn 是一类共价型的化合物,其中的 M 和 P 都是四配位氧,相当于二氧化硅晶体中的硅原子被 M 原子和 P 原子有规则的取代了。

BPO_3 , AlPO_3 是 SiO_2 的等电子体。 AlPO_3 有 6 种型态,其结构均和二氧化硅相似(列出 SiO_2 以资比较):



和石英相似, AlPO_3 , BPO_3 都很硬、熔点高 (BPO_3 的熔点高于 1923 K) 及难溶于水。和石英不同的是,在低于熔点 200—300 K 时,即失“ P_2O_5 ”,即使有此性质,这二种磷酸盐仍被用作耐火材料。

由于 SiO_2 和 AlPO_3 结构的相似性,两者在一定的限量内形成固熔体。和纯二氧化硅相同,纯 AlPO_3 , BPO_3 也不能形成玻璃体。

BPO_3 , AlPO_3 分别可由下列反应制得:



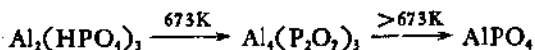
BPO_3 , AlPO_3 是催化剂, AlPO_3 还被用作吸附剂。作催化剂、吸附剂用的 AlPO_3 可由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 H_3PO_4 423—473 K 加热制得。

水合磷酸铝的结构和无水磷酸铝不同,前者是由水合 Al^{3+} 和

1) 类石英, berlinite.

PO_4^{3-} 结合而成的固体。

酸式磷酸铝有： $\text{AlH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{HPO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$, $\text{AlH}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Al}(\text{H}_2\text{IO}_4)_3$ 。酸式磷酸铝(无水或含水)受热时缩合成多磷酸盐



实际上脱水产物是混合物,其中有无水酸式磷酸铝、磷酸铝及无定形物质,具体组成因反应条件而异。

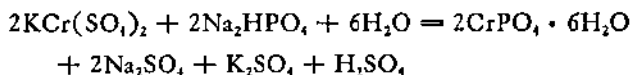
铁的磷酸盐有： $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 及 FePO_4 , $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。 FePO_4 和 AlPO_4 是等结构体。酸式磷酸铁有： FeHPO_4 , $\text{FeHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 。铁(II)和铁(III)的混合磷酸盐有： $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ (即 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{FePO}_4$), $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}$ (即 $\text{FePO}_4 \cdot \text{FeO}$), $\text{Fe}_3\text{PO}_4 \cdot \text{O}_3$ (即 $\text{FePO}_4 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 等(实验测定 FePO_4 中还含有少量 $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ 及 $\text{Fe}_3\text{P}_5\text{O}_{17}$)。

无水磷酸铬可迅速把 H_2CrO_4 和 H_3PO_4 的混合溶液加热到 973 K 而得到:



它是无定形粉末,长时间加热成晶体。

水合 CrPO_4 , $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和许多其他铬盐相似,有紫色和绿色两种晶体。紫色晶体由 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 PO_4^{3-} 组成,溶于水得紫色溶液。在有 CH_3COONa 存在时, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ 和 Na_2HPO_4 于约 273 K 反应得紫色晶体。

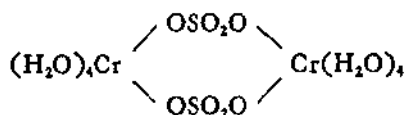


高于 293 K, 紫色溶液转化为含有 CrHPO_4^+ , $\text{Cr}(\text{PO}_4)_2^+$ 等的绿色溶液。虽然在 343 K 时仍为绿色溶液,但其中含有多核配离子。

绿色磷酸铬中可能含有铬(III)和水及磷酸根的多核配离子。

表 13.22 几种正磷酸盐的晶型、密度及溶解度

正磷酸盐	晶 型	密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	溶解度 ($\text{g}/100\text{g}$) 溶液 (298.2K)
LiH_2PO_4		2.461	—
Li_3PO_4	正交	2.537	0.03
$\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	三角	1.645	不溶
KH_2PO_4	四方	2.338	20.0
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	—	33
K_3PO_4	正交	2.564	19.3
$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	单斜	1.574	16.7
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	四方	1.803	29.5
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	单斜	1.619	41.8
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	正交	2.10	0.025
$\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	单斜	—	0.31
SrHPO_4	正交	3.544	不溶
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	三斜	2.9	—
BaHPO_4	正交	4.165	0.015
AlPO_4	六方	2.59	不溶
$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	正交	2.53	不溶
$\text{NH}_4\text{CaPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	单斜	1.561	不溶
$\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		—	3×10^{-3}
$\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	正交	—	不溶
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	正交	—	不溶
Ag_3HPO_4	三角	—	不溶
Ag_3PO_4	立方	6.57	不溶
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	三斜	—	不溶
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	正交	3.998	不溶
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	正交或三斜	3.03	不溶
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	三斜	2.742	不溶
Ti_3PO_4	针状	6.89	0.5
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	正交或单斜	2.87	不溶
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	2.58	不溶
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	六方	7.1	1.4×10^{-3}
BiPO_4	单斜	6.323	不溶
CePO_4	正交或单斜	5.22	不溶
$\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	四方	—	不溶



用 HF , CrPO_4 , 水合氧化铝的混合物和铝反应, 得组成为 $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 的绿色物质. 这种物质附着在金属表面, 具有较强耐腐蚀性. 对涂料有较强的吸着力.

独居石 $[(\text{La}, \text{Ce}, \text{Th})\text{PO}_4]$ 也是一种磷酸盐矿物, 此外还有磷钇矿, YPO_4 . 它们都是稀土元素的主要矿物 (其中常含少量四价钍).

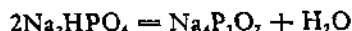
四价金属钛、锆、锡等的酸式磷酸盐也已经制得. 室温下, Zr^{4+} 盐溶液和 H_3PO_4 溶液混合得凝胶, 其中 $\text{Zr}/\text{P} \sim 0.5-2.1$. 层状结构的 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 很有趣, 其层间的水量可变. 此外, $\text{Ti} \cdot (\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 也已被制得.

钙铀云母也是磷酸盐矿物 $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 6-10$.

11.11 焦磷酸盐

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 生成四系列的钠盐, 如 $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0.6$), $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1.9$) 及 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0.10$).

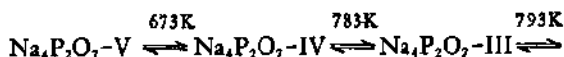
Na_2HPO_4 受热脱水生成 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. 脱水过程的热重分析结果表明: 在 $603-613\text{ K}$ 就能脱水, 实际生成 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的温度是 773 K .

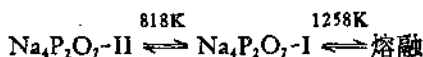


上述反应需在白金容器中进行, 因为 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 能溶解 SiO_2 .

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 能溶于水并可在水中重结晶提纯, 于 $272.8-352\text{ K}$ 间得到水合晶体, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

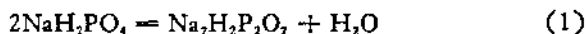
无水 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 有五种晶体, 相互间的转变温度如下:



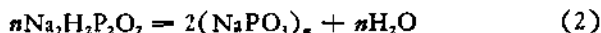


用适量 HCl 酸化 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，在不高于 308 K (分出 NaCl) 得 $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 晶体，约 303 K 得 $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。后者于 423 K 温度下脱水数日得无水盐 $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ 。

NaH_2PO_4 受热脱水生成 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ：



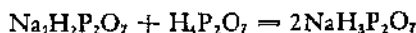
这个脱水反应是在一定的水蒸气分压下，于 498—523 K 下完成的。一定的水蒸气分压是为了避免 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 进一步脱水。



反应(1)、(2)的水蒸气分压和温度的关系如下表：

温度(K)	373	393	413	423	443	513	553
(1) $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (kPa)	0.89	4.80	25.8	99.8	—	—	—
(2) $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (kPa)	—	—	—	—	1.47	39.4	101.3

273 K 混合等摩尔 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ，真空蒸发得 $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 晶体：



焦磷酸的四种钠盐都能溶于水，其溶解度如下表所示：

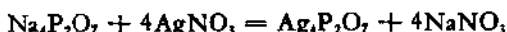
	$\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
溶解度 (g/100g 溶液)	62.7 ²⁹¹	14.95 ²⁹¹	28.17 ²⁹¹	8.14 ²⁹¹

a) 298 K, g/100g H_2O ; 1% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液的 pH = 10.2.

室温下 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的溶液是比较稳定的。在酸性介质中和加热的条件下，较易转化为 H_3PO_4 ，如在 1 mol H^+ /1000g 溶剂中， $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 于 293 K 完全水解需 172 h，在 313 K，只需 16 h。而 1% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液(不加酸)于 343 K 加热 60 h，未见明显水解。

钾、铵的焦磷酸盐有 $\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{M}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ 及 $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，也都是易溶于水的物质。

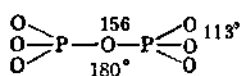
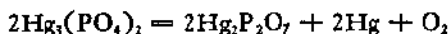
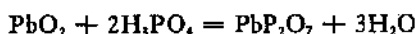
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液和过量易溶金属盐, 如 Ag^+ , Cu^{2+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Fe^{3+} 等作用生成相应的难溶焦磷酸盐, 如



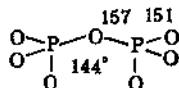
某些二价金属的焦磷酸盐可用热分解含铵的磷酸盐或相应的酸式磷酸盐制得:



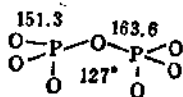
制备其他金属焦磷酸盐的方法还有许多种, 如



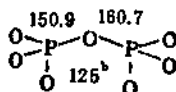
$\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$



$\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$



$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$



KAlF_2O_7

图 13.27 几种焦磷酸盐的结构

焦磷酸盐中均含有焦磷酸根, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子。各种焦磷酸盐中的 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 的 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 键角不尽相同, 为 $120^\circ-180^\circ$ 。此外, $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 中 $\text{P}-\text{O}$ 键的键长比末端 $\text{P}-\text{O}$ 键的长(图 13.27)。

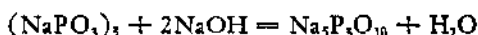
11.12 三聚磷酸钠或三磷酸钠

Na_2O 和 P_2O_5 (摩尔比为 5:3) 的清凉熔体经冷却得 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ 。

加热 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 (摩尔比为 2:1) 固体混合物也生成 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 。

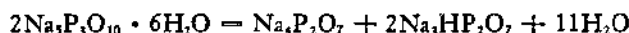


环- $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 在碱中水解生成 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$:



$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 有六水合物和无水盐两种。无水盐又有两个相, 即低温稳定的 II 相及于 743 K 转变为高温下稳定的 I 相。由于 II 相很难转变成 I 相, 所以在常温和干燥的条件下, I 相、II 相都是比较稳定的。然而 I 相水合快, 生成 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的速度也快; II 相溶解慢, 生成 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的速度也较慢, 且易形成过饱和溶液。

室温下, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于密封体系中的水解反应式为:



而在 373 K 水解的主要反应式为:

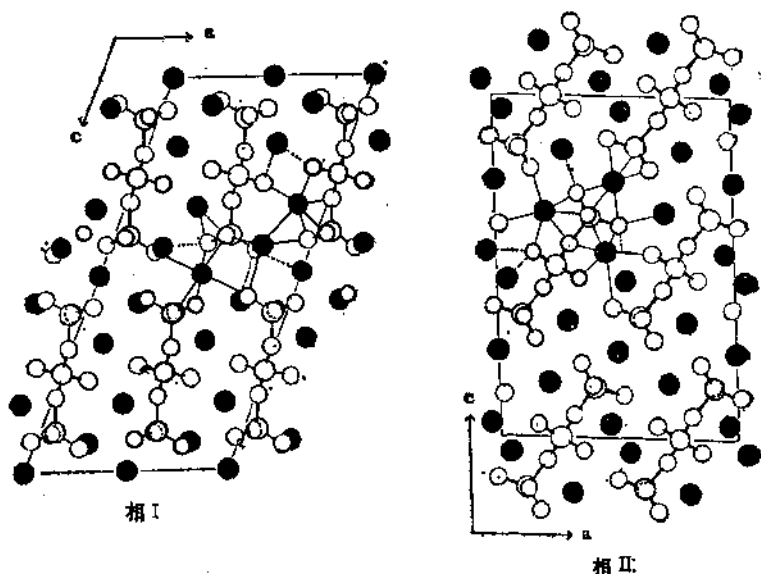
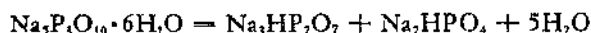


图 13.28 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 的结构

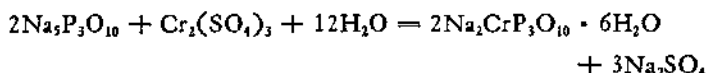
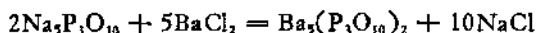


$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ I 相、II 相的结构见图 13.28。I 相中 Na^+ 是四配位氧,而 II 相中的 Na^+ 是六配位氧。

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 易溶于水,室温下 100 g 水中能溶解 15 g。1% 溶液的 $\text{pH} = 9.7$ 。它在溶液中逐渐水解生成 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 Na_3PO_4 , 373.2 K, 在其自身 pH 的条件下,水解一半需 6 h。

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 溶液和适量 HClO_4 、 CH_3COOH 混合,再加乙醇得 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$ 。

目前已知的三聚磷酸盐有近百种,其中锂盐的制法和钠盐相同。钠盐是制备其他三聚磷酸盐的原料,如



因 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 和金属离子有较高的配位作用及能使尘粒胶溶或悬浮,所以大量 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 被用来制洗涤剂。

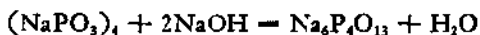
表 12.23 Ca^{2+} 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ 配位自由焓变 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 及解离常数

	温度(K)	pH	$\text{Ca} + \text{L} = \text{CaL}, \Delta G^\ominus$	$\text{p}K_i$
Ca^{2+} 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	298	10—12	-31.8	5.60
	310	10—12	-34.3	5.75
	323	10—12	-36.4	5.86
Ca^{2+} 和 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	298	10—12	-39.6	6.90
	310	10—12	-40.6	6.80
	323	10—12	-41.8	6.72
Ca^{2+} 和 $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$	298	10—12	-41.8	7.28
	310	10—12	-42.7	7.17

11.13 四聚磷酸盐和四磷酸盐

环- $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 于 313 K 在碱性介质中水解生成四聚磷酸钠

($\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$):



从溶液中得到的是油状或玻璃状的产物，而不易得到晶体。

$\text{P}_4\text{O}_{13}^{4-}$ 是链状结构，它在中性、碱性介质中比较稳定，在 $\text{pH} = 10$ ，于 338.5K 时 $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 还比较稳定。溶液 pH 下降， $\text{P}_4\text{O}_{13}^{4-}$ 明显水解。水解从链状结构的末端开始，断裂为 PO_4^{3-} 和 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 酸根，接着 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 再水解(图13.29)。

已经制得的四聚磷酸盐并不多。如 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ ， $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ ， $\text{Bi}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ ， $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 等。

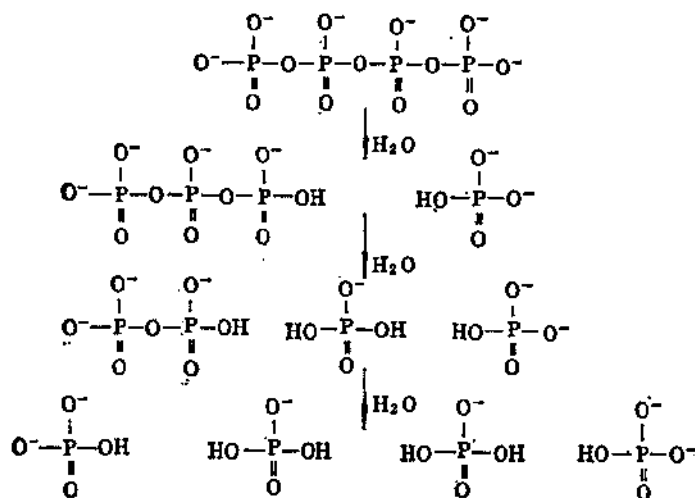


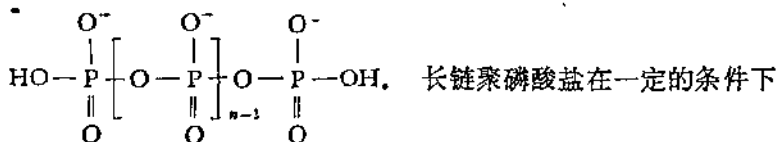
图 13.29 $\text{P}_4\text{O}_{13}^{4-}$ 的水解

11.14 长链聚磷酸盐

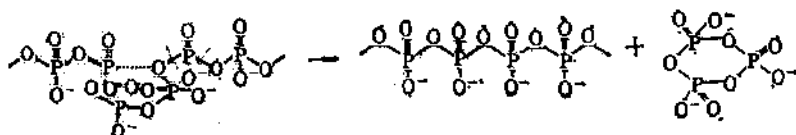
链状 $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n-2)-}$ 中， $n > 50$ 时，称其为长链聚磷酸盐。一般长链磷酸盐的 $n = 500 - 10000$ 。 n 很大时， $3n + 1 \approx 3n$ ，可用化学式 $(\text{PO}_3)_n^{(n-1)-}$ 表示，和环状结构的环磷酸盐的化学式相同。所

1) 单个 PO_3^- 已在高分辨质谱仪中观察到，请参考：J.H.Donald etc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101(24), 7409 (1979)。

以在早期文献中常把多聚磷酸盐和环磷酸盐混淆了。长链多聚磷酸盐的两端均有一个 OH, 故真正的化学式是 $H_2P_nO_{3n+1}^-$, 即



能成环, 成环机理如下式:



NaH_2PO_4 在高于 523 K 脱水生长链状多聚磷酸钠 (Maddrell 盐), 它有两种构型。若将 $Na_2O/P_2O_5 = 1$ 的熔体慢冷, 则得另一种长链多聚磷酸盐 (Kurrol 盐)。 NaH_2PO_4 在低于熔点长时间加热也得到 Kurrol 盐。 Kurrol 盐也有两种。

Maddrell 盐和 Kurrol 盐均能溶于水。 Kurrol 盐还能溶于焦磷酸盐溶液成为高粘度的溶液。

$NaNH_4HPO_4$, NaH_2PO_4 或 $Na_2H_2P_2O_7$ 加热到熔融, 迅速冷却得玻璃状多聚磷酸钠。工业上的一种制法是, 把 NaOH 喷成雾和 P_4O_{10} 直接反应, 于干冷的金属表面迅速冷却得玻璃状产物。其中 90% 为高分子量的多聚磷酸盐的混合物, 余 10% 为环磷酸盐, 它具有无毒, 对染料、织物无影响, 不燃等性质。

1833 年 Graham 制得首先玻璃状磷酸钠, 故称 Graham 盐, $(NaPO_3)_n$ 。 1848 年 Fleitman 和 Henneberg 用铵盐处理 Graham 盐, 发现只有 5/6 的 Na^+ 能被 NH_4^+ 取代, 提出 $n = 6$, 所以又把 Graham 盐叫做六偏磷酸钠。以后的实验事实表明六偏磷酸钠这个名称和事实不符。(但这个错误的名称至今仍在用)

Graham 盐的聚合度因脱水温度的升高、反应体系中的低水蒸汽压(为了控制链状磷酸盐两端的 OH)而增大。如三偏磷酸钠于

923 K, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 7.33\text{kPa}$ 条件下加热后迅速冷却, 产物的平均聚合度(n)为 60。新鲜制得的 Graham 盐的平均聚合度为 100—125, 还含环状的 $(\text{PO}_3)_n^{n-}$, 如

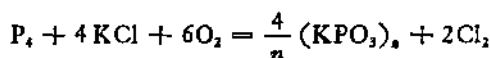
环中 P 原子数	3	4	5	6	≥ 7
%	3—9	2.5	0.75	0.5	<0.5

玻璃状磷酸盐易溶于水, 能和 Ag^+ , Pb^{2+} 产生相应的沉淀, 但和 Ca^{2+} 生成稳定的配离子, 所以在工业上用它作为水处理“除钙”的试剂。被用来“除钙”的试剂中含 67.8% P_2O_5 , 相当于 $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1.1:1$ (摩尔比), 其 mol 质量为 1500—2000, 平均聚合度($n =$)15—20。

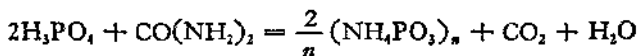
室温下, 多聚磷酸盐在中性溶液中还比较稳定, 在酸性介质和加热的条件下, 水解加速。水解反应历程是逐个断开末端的 $\text{PO}_4 \cdots$

多聚磷酸的酸式盐 $[\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3]_n$ 和 $[\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_4]_n$ 也已被制得。

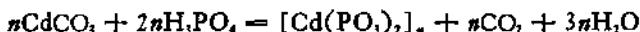
多聚磷酸钾可由以下两个方法制得:



把 NH_3 通入含 P_2O_5 为 85% 的多磷酸溶液, 将生成物加水, 使 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ 沉出。热 H_3PO_4 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 反应得尿素的磷酸盐, 后者在低温下就能分解成多聚偏磷酸铵:



能由磷酸二氢盐热分解生成多聚磷酸盐的, 除钠、钾盐外, 还有锂、铷、铯、铍、钙、锶、钡、铅、铝及铁盐。氧化物或碳酸盐和过量磷酸反应生成链状多聚磷酸盐的, 有铝、铁、铋、镉等。



长链多聚磷酸盐具有多晶型的特点。如 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 有四种晶

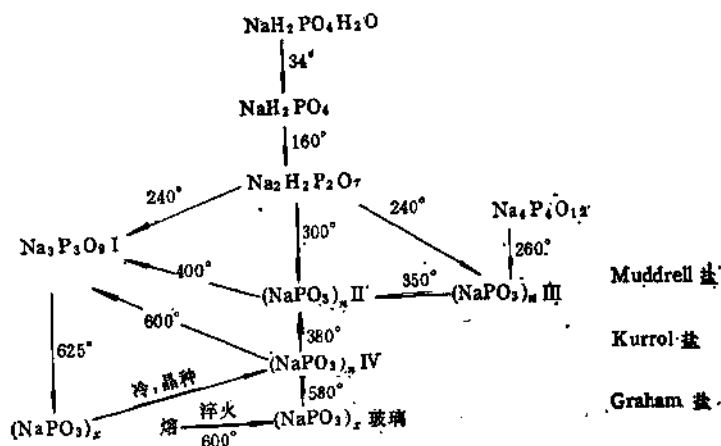


图 13.30 缩合磷酸钠之间的关系

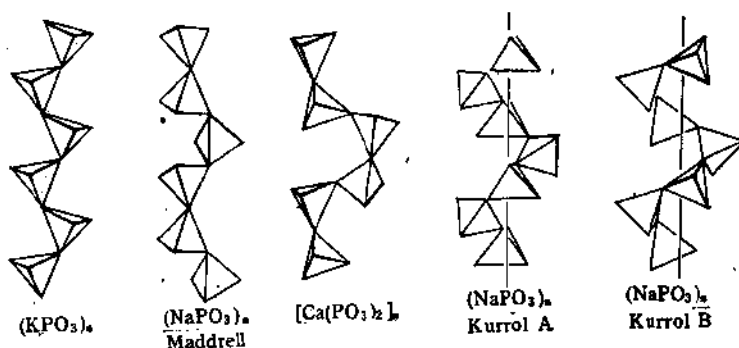


图 13.31 几种链状聚磷酸盐的结构

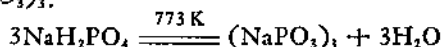
型, NH_4PO_3 有五种晶型, KPO_3 有四种, NaPO_3 有多种。多晶型是因为链构型间的微弱区别及聚合度不同之故。如一种 $(\text{NH}_4 \cdot \text{PO}_3)_n$ 的平均 $n = 50 - 200$, 而另一种的 $n = 10^3$; 又如, α, β - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 的 $n = 10^4$, 而 r 和 δ 型的 $n = 200 - 600$ 。

11.15 偏磷酸盐

具有环状结构偏磷酸钠的化学式为 $(\text{NaPO}_3)_n$, 其中 $n =$

3—8 均已被分离和鉴定,无疑更大的环状偏磷酸根存在于玻璃状的偏磷酸盐中。长期以来,被误认为是六偏磷酸钠的物质中,实际上不含或仅含少量六偏磷酸钠。直到 1968 年,六偏磷酸盐才被分离和测定其结构。

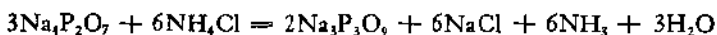
控制加热条件(573—873 K, 最佳温度为 773 K)使 NaH_2PO_4 转化成 $(\text{NaPO}_3)_3$:



$(\text{NaPO}_3)_3$ 中常见的稳定型是 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ -I, 它是易溶盐, 又叫 Knorre 盐。 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ -I 于 690 K 在密封管内(有少量水气)将转化为 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ -II。

于 603 K 加热 Na_2HPO_4 (3 份)和 NH_4Cl (1 份)混合物, 6h 后, 得 Knorre 盐。

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 NH_4Cl 共热生成 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$:



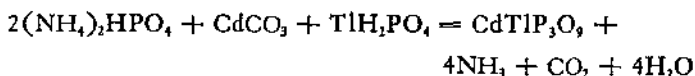
上述方法制得的产物中, 除 $(\text{NaPO}_3)_3$ 外, 还有其他的磷酸钠。基于 Pb^{2+} , Ag^+ 等不和 $(\text{NaPO}_3)_3$ 产生沉淀, 所以加 Pb^{2+} 或 Ag^+ 盐可使 $(\text{NaPO}_3)_3$ 和其他磷酸盐分离。

$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 在水溶液中重结晶得 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 后者在空气中易风化, 受热脱水成 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 。当 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱水时, 发生部分的开环作用。

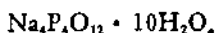
$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 易溶于水, 室温下饱和溶液的浓度为 18%, 其碱土金属及镧系元素盐的溶解度较小, 如 $\text{Ba}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ 为 1.03%, 因此, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液和镧系元素的可溶性盐溶液作用生成 LnP_3O_9 。

$\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 可用加热 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 和 KH_2PO_4 的混合物制得。

三偏磷酸形成一系列复盐 $\text{MM}'\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{M}=\text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{Ag}$, $\text{M}'=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$, 可由下列反应制得:



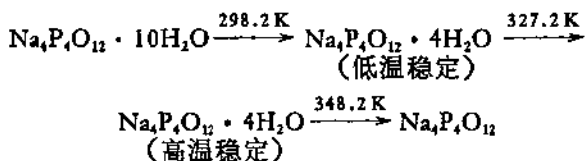
$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 可由下列反应制得: 六方 P_4O_{10} 于 288 K 水解, 产物用 30% NaOH 中和到 $\text{pH} \approx 7.0$, 加入 NaCl , 于 298 得到



许多金属的磷酸二氢盐(如 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , CO^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) 在一定的条件下加热得相应的 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$.

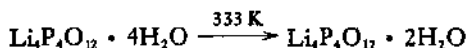
$\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (M 为 Cu, Zn) 和 Na_2S 或 K_2S 反应得 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{K}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$.

$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 受热脱水



$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 于 523 K 在空气中少量水作用下形成链状似 Maddrell 盐.

四水合四偏磷酸锂易脱去二个水分子:



最后二个水不易脱去. 在高温下脱水时开环成为高分子量的聚磷酸盐.

$\text{K}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于 373 K 脱水成 $\text{K}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$. 高于 373 K, $\text{K}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 和空气中水气作用成 Kurrol 盐.

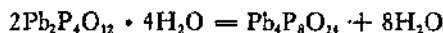
$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 于 673 K 加热转化为 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, 类似的钾盐于 473 K 由四偏磷酸盐转化为三偏磷酸盐. 总之, 从热力学角度看, 四偏磷酸盐不如三偏磷酸盐稳定.

玻璃态磷酸钠 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比 ≤ 1.25) 中含有少量 $(\text{NaPO}_3)_3$, $(\text{NaPO}_3)_6$, 已被分离得到.

将 $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比 = 1.4 的混合物加热到 548 K, 然而冷却得 $(\text{LiPO}_3)_6$ 及少量 $\text{Li}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$. 若将此锂盐溶液通过 H 型交换树脂, 流出液用 Na_2CO_3 中和到 $\text{pH} = 5-6$, 再加入醇, 则有 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 针状晶体析出. 后者于 393 K 脱水生成无水盐.

四偏磷酸铅, $\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 共热时, 前者发生

热重排反应生成八偏磷酸铅, $\text{Pb}_4\text{P}_8\text{O}_{24}$, 产率为 70%, 其余 30% 转变为摩尔质量更高的偏磷酸铅:



$\text{Pb}_4\text{P}_8\text{O}_{24}$ 和 Na_2S 作用生成 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

八偏磷酸钠的复盐 $\text{M}_2\text{Cu}_3\text{P}_8\text{O}_{24}$, $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$, 也已被制得.

偏磷酸盐的水解(为了比较, 把焦磷酸盐、多聚磷酸盐并在一起讨论):

$\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ (相对而言)不容易水解. 353 K 溶液中有下列平衡:



355 K 时, 6000 份 H_2PO_4^- 和 16 份 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 处于平衡态. $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 水解反应的 $\Delta H^\circ = -19.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G^\circ = -13.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

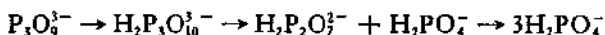
338.5 K 时 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 的水解速度常数(k)随溶液的 pH 而变.

pH	2.0	2.8	3.0	4.9	5.0	6.0	9.3	10.9
$k \times 10^4$ (min)	5.4	4.04	3.31	2.99	2.90	1.25	0.1	0.048

pH 越小, 水解速度越快.

$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 在 $\leq 293 \text{ K}$ 的中性溶液中是稳定的. 在 2 mol NaOH/L 中定量转化为 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$. 另一方面 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和乙酸酐作用(333 K, 5 d)生成环状 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 于酸性介质中容易发生水解. 水解是一级反应.

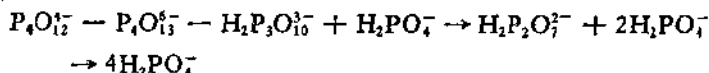


pH = 8.0, 353 K 时, $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ 水解速度比 $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 慢得多, 所以在溶液中不易测出后两者. pH = 10, $T = 413 \text{ K}$ 则能定量转化成 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 的转化反应因其他某些阳离子存在而加速.

$\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 在碱中水解为 $\text{P}_4\text{O}_{13}^{3-}$ 是二级反应.

低于室温, $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 在 pH = 5 — 10 的水溶液中比较稳定. 但在低 pH 值的溶液中, 低于 313 K 明显水解, 水解过程是先开环,

接着断末端的 PO_4 。



在强碱溶液中 $\text{P}_4\text{O}_{11}^{3-}$ 的水解速度比 $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 慢。

$\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ 水解速度比 $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 快, 333 K 这两种偏磷酸盐水解的 $t_{1/2}$ 见下表。 $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 水解的活化能为 $83.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

pH	$\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$	$\text{P}_4\text{O}_{11}^{3-}$
1	17 min	2.48 h
2	1.7 d	6.5 d
7	69.3 d	116.5 d

小环(偏)磷酸酸盐在 NaOH 溶液中的水解开环反应比大环(偏)磷酸盐容易。如在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中, $(\text{NaPO}_3)_3$ 水解开环反应的 $t_{1/2} = 4.5 \text{ h}$, $(\text{NaPO}_3)_4$ 的 $t_{1/2} = 150 \text{ h}$, $(\text{NaPO}_3)_5$ 的 $t_{1/2} = 200 \text{ h}$, $(\text{NaPO}_3)_6$ 的 $t_{1/2} = 1000 \text{ h}$ 。

高分子量多磷酸盐的水解反应也和 pH 及温度有关。如 333 K 时水解反应的 $t_{1/2}$ 和 pH 的关系为

pH	1	3	5	8
水解反应的 $t_{1/2}$	22.8 min	6.7 h	4.4 d	45.4 d

若有其他离子, 则多磷酸盐水解速度增快。如 333 K, $\text{pH} = 8$ 时 k (有其他金属阳离子) 和 k_0 (无其他金属阳离子) 的比值

阳离子	Li^+	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}
k/k_0	1.08	1.56	1.69	2.78	3.52	7.50

溶液中若有 Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} 及 Ln^{3+} (稀土) 还能加速水解反应。

偏磷酸盐的结构。 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 中的 P_3O_9 六元环是椅形结构, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 P_6O_{18} 十二元环中的六个 P 原子共面。环四偏磷酸盐中 P_4O_{10} 八元环的构型各不相同(见图 13.31)。

在溶液中，环偏磷酸盐和链状多聚磷酸盐有以下几个区别：

(1) 双向纸上色层可分离环偏磷酸盐和链状多聚磷酸盐。

(2) 环偏磷酸盐

只有一个特征的 ^{31}P 的核磁共振峰，而链状多聚磷酸盐有不止一个共振峰。

(3) 环偏磷酸盐上的 H^+ 都是强酸，而链状多聚磷酸中除了每个 P 上有一个表现为强酸的 OH 基外，末端两个 P 原子上都有一个弱酸 OH。

(4) 和链状多聚磷酸盐相比，环偏磷酸盐 ($n < 6$) 的溶解度较大，不易形成配合物及在碱溶液中较易水解。

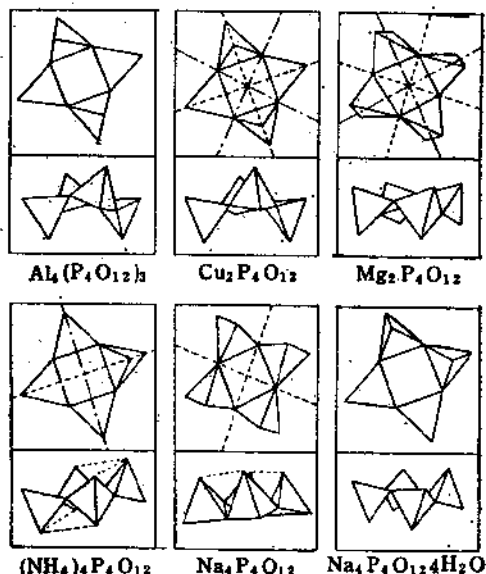


图 13.32 几种 $\text{M}_3\text{P}_4\text{O}_{12}$ 的结构

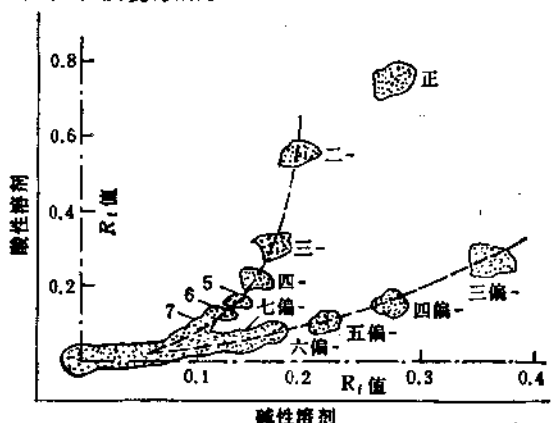
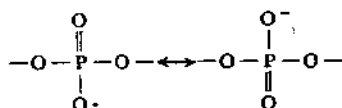


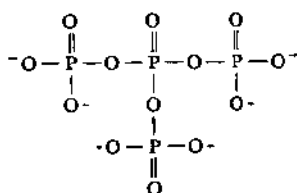
图 13.33 磷酸钠玻璃的二因次色层分析

11.16 超磷酸盐

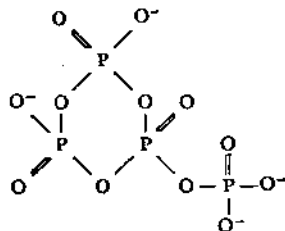
在缩合磷酸盐中,若有些 PO_4 四面体分别以角氧和另外三个 PO_4 四面体相联结的盐,叫超磷酸盐 (ultraphosphate),化学式中 $\text{M}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 < 1$ 。和前述 PO_4 四面体以两个角氧分别和另外二个 PO_4 四面体相联形成的环、链状磷酸盐不同,超磷酸盐中的某个 PO_4 分别和三个 PO_4 (以氧原子)相连,它即使和湿气接触也极易水解,这是因为在前两者的结构中因共振作用而趋于稳定,而超磷酸盐中的某些 PO_4 不可能有共振能:



简单的超磷酸盐和链、环状磷酸盐是异构体,如



P_4O_{15} (超磷酸盐)



P_4O_{15} (超磷酸盐)

虽然至今尚未分离得到这两种超磷酸盐,但一般认为,它们存在于高聚合磷酸盐的裂解产物中。

11.17 磷酸(盐)和某些其他含 氧酸(盐)的缩合盐

四面体构型的其他元素的含氧酸根 SO_4 , CrO_4 , AsO_4 , VO_4 , SiO_4 , AlO_4 都能和 PO_4 以角氧相联结成各种缩合盐。其中 SO_4 , CrO_4 和 PO_4 结合时,只能共用二个氧原子, AsO_4 , VO_4 , SiO_4 ,

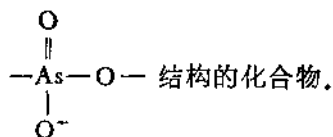
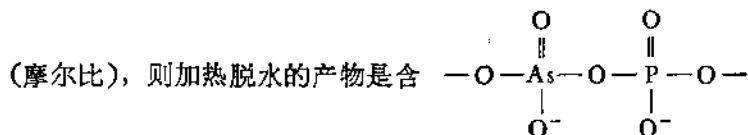
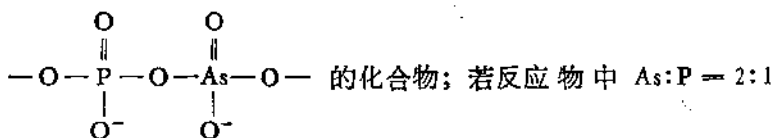
AlO_4 和 PO_4 结合时,可以共用三个氧原子,而和 SiO_4 , AlO_4 的结合可共用四个氧原子。

含 PO_4 的混合缩合盐中含有 $\text{P}-\text{O}-\text{X}$ (X 为上述其他成酸元素)结构,它们存在于玻璃态的混合物中,只有个别得到了晶体,如 AlPO_4 。

11.17.1 砷磷酸盐

含有 $\text{P}-\text{O}-\text{As}$ 结构的盐,叫砷磷酸盐 (arsenato phosphate)。

等摩尔 Na_2HPO_4 和 Na_2HAsO_4 混合加热脱水,得主要含

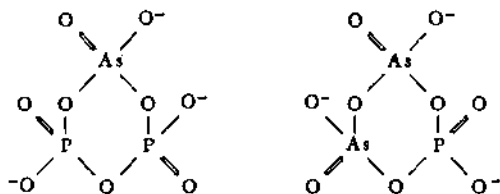


若把 NaH_2PO_4 和 NaH_2AsO_4 的混合物加热到熔融,得含 $\text{P}-\text{O}-\text{As}$ 长链、类似于 Graham 盐的玻璃态物质。这种玻璃态物质易溶于水,其密度和化合物中 As/P 比成线性关系。

砷磷酸盐易发生水解作用。水解倾向 $\text{As}-\text{O}-\text{As} > \text{As}-\text{O}-\text{P} > \text{P}-\text{O}-\text{P}$,表明含砷量高的砷磷酸盐溶于水时,容易发生水解反应,生成短链的产物。

聚多砷磷酸盐玻璃于 743 K 加热 24 h,得到类似于 Maddre 盐,这种盐溶解于水的速度很慢。

钾的砷磷酸盐中含有六元环,其中含一或二个 As ;



11.17.2 硫磷酸盐

含有 $P-O-S$ 结构的盐,叫硫磷酸盐 (sulfatophosphate).

将 Na_2SO_4 , P_4O_{10} , $Na_5P_3O_{10}$ 的混合物 (其中 Na_2O 量小于 P_2O_5 和 SO_3 的量)于 673K 加热到熔融,迅速冷却得硫磷酸盐。

把 $Na_3P_3O_9$ 或 Graham 盐加入熔融的 $Na_4P_2O_7$ (673K) 中也能得硫磷酸盐。

硫磷酸盐的水解速度: $S-O-S > S-O-P > P-O-P$.
 333 K, 于 $pH = 3-14$, $S_2O_4^{2-}$ 水解的 $t_{1/2} = 0.12 \text{ min}$. 硫磷酸盐末端的 SO_3Na , 于 $pH = 4.5$ 时水解反应的 $t_{1/2} = 7.5 \text{ h}$, $pH = 13$ 的 $t_{1/2} = 11.7 \text{ h}$. 而 $P-O-P$ 于 $pH = 4.5$ 时水解的 $t_{1/2} = 4.4 \text{ d}$, $pH = 8$ 时 $t_{1/2} = 18.5 \text{ d}$.

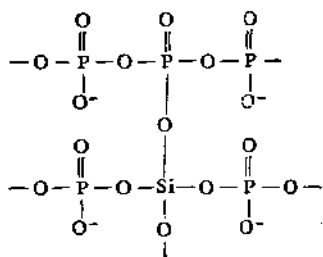
11.17.3 硅磷酸盐

偏磷酸钙和硅胶于 1253 K 加热,得玻璃状共聚物. 若 SiO_2 含量 $\leq 12.5\%$, 则共聚物能完全溶解于水,得清亮的溶液;若 $SiO_2 > 12.5\%$, 则不能完全溶解. 色谱数据表明: 可溶性硅磷酸盐玻璃中的链长因 Si 量增多而变短. 就是说,有 $Si-O-P$ 存在,但 $Si-O-P$ 不如 $P-O-P$ 稳定.

在 $NaPO_3-SiO_2$ 体系中,当 $P/Si = 0.5-4$ 时,不生成共聚物.

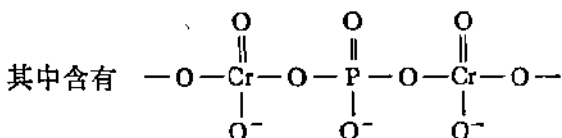
有人认为,磷酸盐中引入的 SiO_2 起着将 $P-O-P$ 交链的作用.

在某些硅磷酸盐中, Si 为六配位氧. [如在 SiP_2O_7 和 $Si_3(PO_4)_3$ 中]



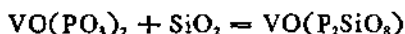
11.17.4 铬磷酸盐

BaCO_3 和在 H_3PO_4 溶液中的 H_2CrO_4 作用生成铬磷酸盐



11.17.5 钒磷酸盐

偏磷酸氧钒(IV)和 SiO_2 在一定的蒸气压下反应生成钒(IV)磷酸盐。



多磷酸钠 ($\text{Na}/\text{P} = 1.1$) 和不同量 $\text{V}_2\text{O}_5, \text{Na}_2\text{CO}_3$ 热到 1173K (熔化), 迅速冷却生成暗棕色到黄色 (P/V 比增大) 的玻璃体。 $\text{P}/\text{V} = 3$ 时, 约有 19% $\text{V}(\text{V})$ 被还原成 $\text{V}(\text{IV})$; $\text{P}/\text{V} > 50$, 则有 7—8% 的 $\text{V}(\text{IV})$ 。

含 $\text{P}-\text{O}-\text{V}$ 的盐极易水解。因 $\text{P}/\text{V} = 1$ 的水解产物中, 就磷而言 89% 为 H_3PO_4 , 余 11% 为 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 表明 $\text{P}/\text{V} = 1$ 中, P 和 V (基本上是) 交替出现在链上。

11.18 含磷的杂多酸盐

磷酸分别和钼酸、钨酸形成钼磷酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 和钨磷酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 它们是典型的杂多酸。

含磷的杂多酸有两个主要系列： $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 和 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ (Mo, V 也能形成类似的杂多酸), 前者称十二钨磷酸, 后者是九钨磷酸的二聚体。前者是由四组三个 WO_6 八面体分别对 PO_4 中的四个氧配位; 从结构上看, $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 结构中去掉“底部”三个 WO_6 八面体成 $W_9O_{31}^-$, 二个 $W_9O_{31}^-$ 结合成 $W_{18}O_{62}^{2-}$ (图 13.34)。

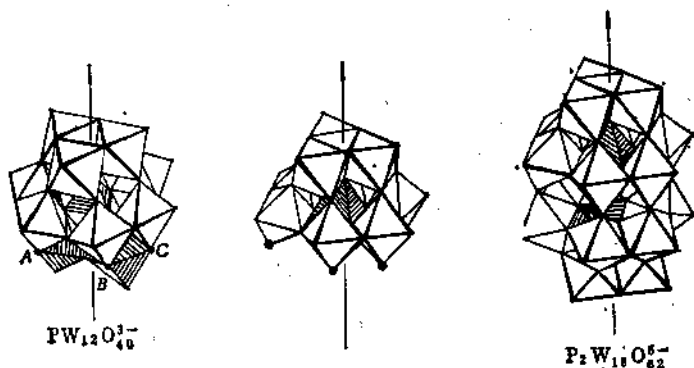


图 13.34 钨(钼)磷杂多酸根结构

正磷酸盐、钼酸铵、硝酸混合生成黄色十二钼磷酸铵 $(NH_4)_3 \cdot H_4[PMo_{12}O_{42}] \cdot H_2O$, 此反应在分析化学上被用来检定 H_3PO_4 及其盐(此时, 偏磷酸(盐)、焦磷酸(盐)等不生成黄色物, 除非它们在酸性介质中水解生成 H_3PO_4 , 而水解需要一定的时间)。

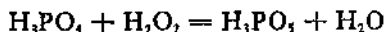
钼(钨)磷酸被还原为钼(钨)磷蓝, 在分析化学上是一个常用的反应。十二钨磷酸铵是甲醇转为碳氢化物的高效催化剂。

11.19 过氧磷酸盐和磷酸盐的过氧化氢合物

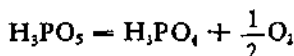
含有过氧键的磷酸(盐)叫过氧磷酸(盐)。过氧磷酸(盐)共有三种: 过氧磷酸(peroxomono phosphoric acid) $PO(OH)_2(OOH)$ 、过氧二磷酸(peroxodi phosphoric acid) $(HO)_2(O)P(OO)P(O) \cdot (OH)_2$ 及二过氧磷酸(diperoxo monophosphoric acid) $PO(OH) \cdot (OOH)_2$ 。

H_3PO_3 只能在溶液中存在, 可由 95.3% H_2O_2 和浓 H_3PO_4 作

用,或过氧二磷酸水解制得:



过一磷酸, H_3PO_3 是三元酸, $K_1 = 8 \times 10^{-2}$, $K_2 = 3 \times 10^{-6}$, $K_3 = 2 \times 10^{-11}$ (298.2K). H_3PO_3 不稳定, 在酸性介质 (HClO_4) 中分解为 H_3PO_4 和 H_2O_2 , 酸越浓、分解速度越快。



H_3PO_3 是强氧化剂, 能把 I^- 氧化成 I_2 。

过(氧)二磷酸, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ 是四元酸 ($K_1 \approx 2$, $K_2 = 3 \times 10^{-1}$, $K_3 = 6.6 \times 10^{-6}$, $K_4 = 2.1 \times 10^{-9}$)。虽然纯 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ 至今尚未制得, 但其盐是存在的。

在有 KF 和 K_2CrO_4 存在时, 阳极 (Pb) 氧化 K_2HPO_4 和 K_3PO_4 得 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$, 同时生成少量 K_3PO_3 (后者经放置过夜就分解掉了)。

$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ 溶液和某些金属盐(如 Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , $\text{Li}^+ \dots$) 等反应生成相应的难溶产物。

和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 相似, $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ 也能和碱金属、碱土金属等离子发生配位作用, 不过其配位能力弱于 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 和相应金属离子的配位能力。

室温下, $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ 在中性或碱性溶液中较为稳定, 而在酸性介质中较易水解为 H_3PO_4 和 H_3PO_3 。

$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ 和 NaClO_4 或 NaClO_4 和 HClO_4 的混合溶液作用制得 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8$ 或 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ (酸式盐):



固态 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ 受热分解为 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 O_2 。

在酸性介质中 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ 有氧化性, 但氧化反应速度远慢于 K_3PO_3 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ 氧化 I^- 成 I_2 的速度就很慢。

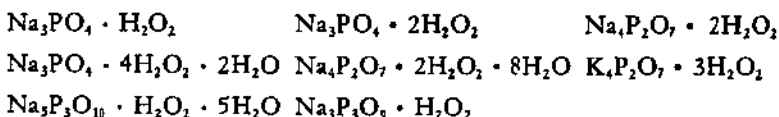
二过氧磷酸, $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 是不稳定的化合物, 可由 H_2O_2 和 P_4O_{10}

或焦磷酸氯的反应制得



低于 273.2 K, 在磷酸盐(偏磷酸盐、焦磷酸盐)和 H_2O_2 , H_2O 的体系中, 能生成一系列的过氧化氢合物。化合物中的 H_2O_2 相当于结晶水, 溶解时释出 H_2O_2 。绝大多数过氧化氢合物在低于 373 K 时就分解了, 因此可能被用作漂白剂。

钠、钾磷酸盐的过氧化氢合物有:



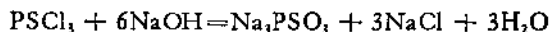
固态 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 在室温下比较稳定, 放置一个月才损失 1% 的氧, 5% 水溶液放置一周就损失 5% 活性氧。在 353 K 的失氧, 是一个完全的反应, 痕量重金属阳离子加速其分解。

低温下用紫外线辐照过氧化氢合物, 能释出 HO_2 自由基。

11.20 硫代磷酸(盐)

磷酸(盐)中的一个或几个氧原子被硫原子取代生成硫代磷酸(thiophosphoric acid 或 phosphorothioic acid) (盐)。

一硫代磷酸钠是由 PSCl_3 在 378 K 的 NaOH 溶液中水解生成的



一硫代磷酸钠, $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ 在常温下比较稳定, 释放 H_2S 的速度很慢, 温度达 333 K 速度就很快了。

在 1023 K, N_2 气氛下, NaPO_3 和 Na_2S 作用生成无水 $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ 。



无水 $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ 是最稳定的硫代磷酸盐, 固态物在空气中热到 373 K 还是相当稳定的。

在酸性介质中, $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ 和 I_2 作用生成 $\text{HO}_3\text{PSSPO}_3\text{H}^{2-}$ (和

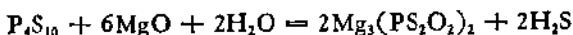
I_2 与 $S_2O_3^{2-}$ 作用生成 $O_3SSSSO_3^{2-}$ 相似)。

二硫代磷酸盐可由 P_4S_{10} 和被 H_2S 饱和的 $NaOH$ 溶液于 293.2 K 反应生成, 经分离得 $Na_3PS_2O_2 \cdot 11H_2O$ 和 $Na_3PS_3O \cdot 10H_2O$ 。323K, P_4S_{10} 在 $NaOH$ 溶液中发生部分水解反应的主要产物是 $Na_3PS_2O_2$



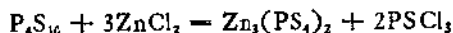
低于 321 K, 从溶液中析出 $Na_3PS_2O_2 \cdot 11H_2O$, 在较高的温度下, $Na_3PS_2O_2$ 发生明显的水解作用。

P_4S_{10} 和 MgO 的悬浊液, 于 273 K 反应生成二硫代磷酸镁:



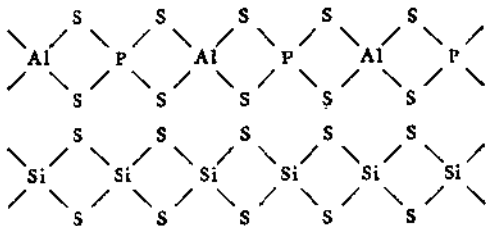
P_4S_{10} 和 Na_2S 溶液反应得 $Na_3PS_4 \cdot 8H_2O$ 晶体, 而四硫代磷酸钾, K_3PS_4 , 则需由 P_4S_{10} 和 $K_2S \cdot 5H_2O$ 熔融制得。

许多四硫代磷酸盐是在无水条件下, 由金属氯化物 (如 Cu , Ag , Zn , Pb , Cd , Ni , Sn) 和 P_4S_{10} 直接反应制得:



在无 O_2 , 无水条件下, 计量的 P , B 和 S 在密封管中加热, 得无色的 BPS_4 。它有较易水解和相对稳定的聚合态共两种构型。

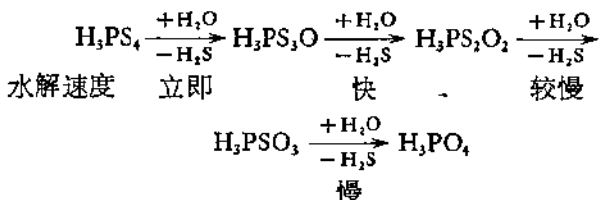
AlP 和 S 于 923 K 在密封管中加热, 得 $AlPS_4$ 。它是易潮解、在空气中能释出 H_2S 的物质。它和 $2SiS_2$ 是等电子体, 结构相似。



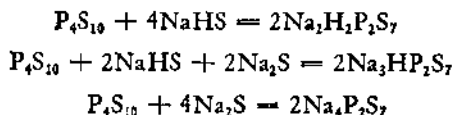
Na_3PS_4 溶液和某些重金属盐反应得相应的重金属硫代磷酸盐, 后者和酸反应得相应的 H_3PS_4 。

H_3PS_4 能水解释出 H_2S , 其水解速度因酸中硫原子数增多而

加快



硫代焦磷酸盐则是由 P_4S_{10} 与 Na_2S 或(和) NaHS 作用制得的:



参 考 文 献

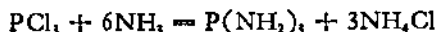
- [1] W. C. Fernelius, K. Loening, Roy M. Adams, *J. Chem. Educ.*, **53**(11), 726 (1976); **54**(1), 30 (1977).
- [2] G. G. Arzoumanidis, K. V. Darragh, US 4265866.
- [3] G. N. Babkin, E. S. Bugenoo, S. M. Elizarova, A. Iskakov, USSR Su 896077; C. A. 96 171108.
- [4] A. K. Indrayan, S. K. Mishra, Y. K. Gupta, *Inorg. Chem.*, **20**(2), 450 (1981); **20**(6), 1924 (1981).
- [5] B. Blaser and K. H. Worms, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **300**, 225 (1959).
- [6] T. A. Williams, Ger offen 2365883; C. A. 87 8092.
- [7] Maruyama Kensaku, Kobayakawa Tadohiro, Yamagami Masao, Japan Kokai, 7722596; C. A. 8787127.
- [8] Ishibashi Hiroki, Tagami Shizuo, Jpn kokai Tokkyo koho 80 20203; C. A. 9397762.
- [9] R. F. Jameson, *J. Chem. Soc.*, 752, (1959).
- [10] Friderichs Peter, Friderichs Weinle Wiltrant, Ger Offen 2753598.
- [11] W. E. Brown, L. W. Chow, *J. Cryst. Growth*, **53**(1), 31 (1981).
- [12] Eguchi, Koichi, Toyozawa Yuji, Yamazoe Noboru, Seiyama Tetsuro, *J. Catal.*, **83**(1), 32 (1983).
- [13] H. Hayashi, J. B. Moffat, *J. Catal.*, **83**(1), 242 (1983).
- [14] C. C. Kirche, S. R. Crouch, *Anal. Chem.*, **55**(2), 242 (1983).
- [15] L. C. Washburn, R. L. Hayes, *Inorg. Synth.*, Vol. 17, 193—194 McGraw Hill, 1977.

13.12 氮和磷直接结合的化合物

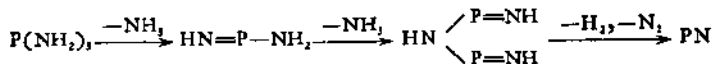
12.1 磷的氨基化合物

12.1.1 三氨基磷

PCl_3 和 NH_3 在 CHCl_3 中, 于 195 K 反应生成三氨基磷, $\text{P}(\text{NH}_2)_3$:

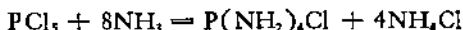


产物 $\text{P}(\text{NH}_2)_3$ 很难和 NH_4Cl 分离。室温下, $\text{P}(\text{NH}_2)_3$ 释 NH_3 , 在稍高的温度下, 失 NH_3 反应按下式进行:

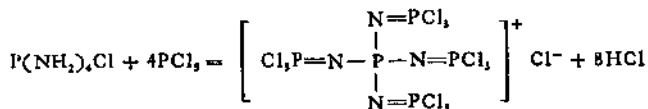


PN 是不溶于液 NH_3 , CHCl_3 的黄色无定形物质。

[附] PCl_3 和液 NH_3 于 203 K 作用只能生成氯化四氨基磷, $\text{d}(\text{NH}_2)_4\text{Cl}$ ($\text{P}(\text{NH}_2)_4$ 至今尚未制得)。



真空蒸出 $\text{P}(\text{NH}_2)_4\text{Cl}$, 产物可在 CH_3OH 中重结晶。纯物质于 473 K 分解。反应时, 若 PCl_3 过量, 则将和产物继续反应:

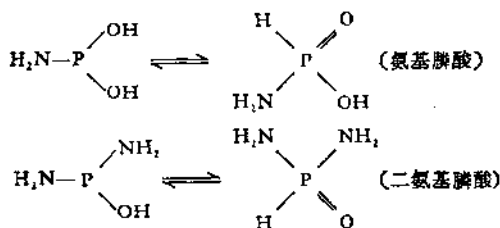


和 PCl_3 不同, PF_3 和 NH_3 反应生成 $\text{PF}_3(\text{NH}_2)_2$ 和 NH_4PF_6 。

12.1.2 磷的含氧酸的氨基化合物

H_3PO_4 中的 OH 被 NH_2 取代生成一氨基磷酸, $\text{PO}(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$; 二氨基磷酸, $\text{PO}(\text{NH}_2)_2(\text{OH})$ 及三氨基磷酰, $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ 。

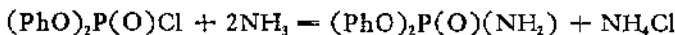
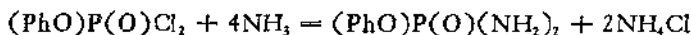
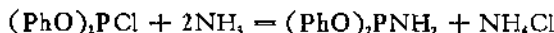
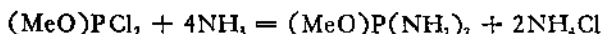
H_3PO_3 的氨基化合物有氨基亚磷酸, $\text{P}(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$; 二氨基亚磷酸, $\text{P}(\text{NH}_2)_2(\text{OH})$ 及三氨基磷, $\text{P}(\text{NH}_2)_3$ 。前两种是三配位的磷化合物和四配位磷的化合物处于平衡状态:



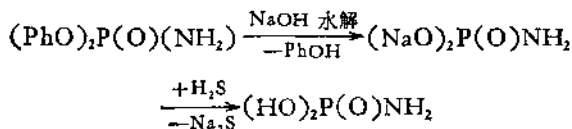
这些化合物中的H被X(卤素)或有机基团取代又是一大类化合物(包括有机磷化合物)。如 $\text{R}_2\text{PNR}'_2$ 氨基磷, $\text{RP}(\text{NR}'_2)_2$ 二氨基磷, $(\text{RO})_2\text{PNH}_2$ 氨基亚磷酸酯, $(\text{RO})\text{P}(\text{NH}_2)_2$ 二氨基亚磷酸酯, X_2PNR_2 二卤化氨基磷, $\text{XP}(\text{NR}_2)_2$ 卤化二氨基磷, $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NR}'_2$ 氨基氧化磷, $\text{RP}(\text{O})\cdot(\text{NR}'_2)_2$ 二氨基氧化磷, $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{NR}_2$ 氨基磷酸酯, $\text{ROP}(\text{O})\cdot(\text{NR}'_2)_2$ 二氨基磷酸酯, $\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{NR}_2$ 二卤氨基氧化磷, $\text{XP}(\text{O})\cdot(\text{NR}_2)_2$ 卤二氨基氧化磷……

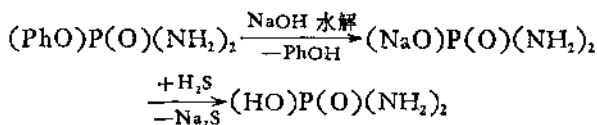
[附] 上列化合物中的氧可全部或部分被硫取代,则成相应的硫代化合物。

上述化合物一般是用相应卤素的磷化合物与氨、氨基化合物作用制得:



其中的酯,在酸中经水解后,再通入 H_2S , 可制得相应的酸:

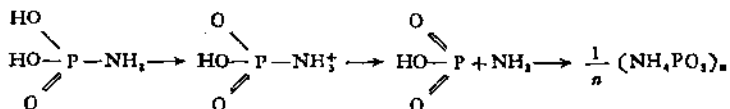




氨基磷酸 $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})(\text{NH}_2)$ 的酸性 ($\text{p}K_{\text{a}1} = 3.4$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 8.15$) 强于二氨基磷酸的酸性 ($\text{p}K_{\text{a}} = 4.8$)。

室温下, $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})(\text{NH}_2)$ 水解速度很慢, 373 K 时较快, 其水解产物是 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 。

$\text{PO}(\text{OH})_2(\text{NH}_2)$ 于 373 K 加热数小时, 转化为易溶的多聚磷酸盐:



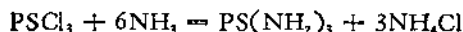
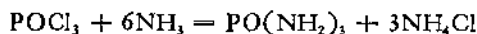
$\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ 在碱性介质中水解成 $\text{PO}(\text{OH})(\text{NH}_2)_2$ 。

二氨基亚磷酸可由 P_4O_6 和 NH_3 在 C_6H_6 中反应生成:



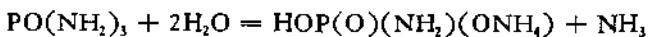
产物是白色易溶于水的粉末, 溶解时释放大量的热。

POCl_3 或 PSCl_3 和 NH_3 反应生成 $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ (三氨基磷酰) 或三氨基硫代磷酰, $\text{PS}(\text{NH}_2)_3$:



$\text{PO}(\text{NH}_2)_3$, $\text{PS}(\text{NH}_2)_3$ 都是无色易溶于水的晶体。为使 NH_4Cl 和产物分离, 加入二乙胺, 使 NH_4Cl 转化为可溶于水的氯化二乙铵和释出 NH_3 。

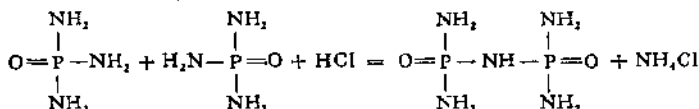
$\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ 在稀酸中或潮空气中转化为氨基磷酸一铵, $\text{HOP}(\text{O})(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4)$, 若在 NaOH 中水解, 则生成氨基磷酸一钠, $\text{HOP}(\text{O})(\text{NH}_2)(\text{ONa})$:



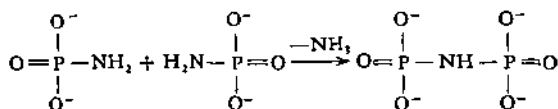
总的来看, $\text{P}-\text{NH}_2$ 发生水解的倾向强于 $\text{P}-\text{OH}$ 。

和含氧酸相同, 许多氨基化合物也能发生缩(氨)合反应, 如

往 $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ 在乙醚中的悬浊液 (263K) 通入 HCl 的反应:



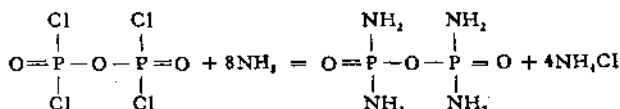
$\text{Na}_2\text{PO}_3(\text{NH}_2)$ 在真空中于 483 K 经 7 d, 缩氨成亚氨基二磷酸四钠:



生成物可在水中重结晶得 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{NH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。它和 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 互为等电子体, 然而前者的溶解度 (34.8g/1000g 水) 大于后者 (11.1g/1000g 水)。

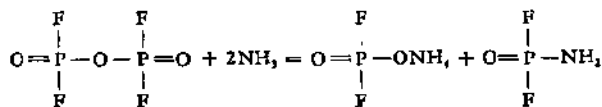
$\text{PO}(\text{NH}_2)_3$, $\text{PS}(\text{NH}_2)_3$ 受热分别转化为 $(\text{PON})_n$, $(\text{PSN})_n$ 。

$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ 和干燥的 NH_3 反应得无色、无嗅的四氨基焦磷酸



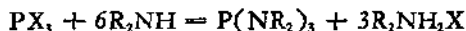
若有水存在时, 则生成 $\text{HOP}(\text{O})(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{OP}(\text{O})(\text{NH}_2)_2$, $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ 。

$\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ 和 NH_3 反应生成二氟代磷酸铵, 二氟氨基氧化磷



12.2 氨基衍生物的磷化合物

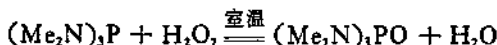
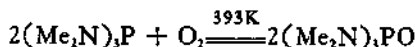
含有 $\text{P}-\text{NR}_2$ 的化合物可由卤化磷和 R_2NH 直接反应制得:



$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 中的 $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{—P}$ 为平面三角构型, N—P 键长为 163 pm (P—N 单键键长为 177 pm), 表明还有 $2p(\text{N}) \rightarrow 3d(\text{N})$ 的 π 键。

$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 的性质:

1. 和 O_2 , S , X_2 , H_2O_2 反应生成 $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{SP}(\text{NMe}_2)_3$, $[\text{XP}(\text{NMe}_2)_3]\text{X}$ 。



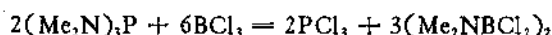
2. $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 是 Lewis 碱, 能和 MeI 成 $[\text{MeP}(\text{NMe}_2)_3]\text{I}$, 与 B_2H_6 成 $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PBH}_3$ 。

3. 和醇、其他氨基化合物反应, 如与乙醇反应得 $\text{P}(\text{OEt})_3$, 与苯胺得 $(\text{Me}_2\text{N})\text{P}(\text{NHPh})_2$ 。

4. 和其他三配位磷的化合物进行交换。如和 PCl_3 发生交换反应得 $\text{PCl}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{PCl}_2(\text{NMe}_2)$ 。

$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 也能和 CdI_2 加合得 $\text{CdI}_2[\text{P}(\text{NMe}_2)_3]$, 或取代羰基镍中的一氧化碳成 $\text{Ni}(\text{CO})_{2,3}[\text{P}(\text{NMe}_2)_3]_{2,1}$ 。

5. $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 中的 P—N 键在室温下可被 HBr , BCl_3 拆开:

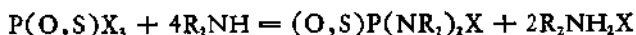
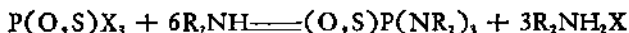


POCl_3 和 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 反应得 $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$:

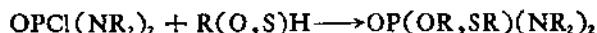
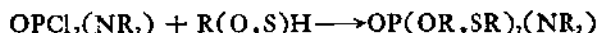


$\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ 磷酰六甲基胺 (hexa methyl phosphoamide, HMPA) 的偶极矩 $\mu = 5.54\text{D}$, 是易挥发的无色液体, 是一种优良的非质子传递的极性溶剂, 能溶解离子型化合物。碱金属溶于 HMPA 得蓝色溶液, 它和 Na 的液 NH_3 溶液相似, 具有顺磁性。能以其氧原子和过渡金属配位成为配合物。如 $\text{Cr}[\text{OP}(\text{NMe}_2)_3]_6 \cdot (\text{ClO}_4)_2$, $\text{Th}[\text{OP}(\text{NMe}_2)_3]_2\text{Cl}_4$, $\text{Co}[\text{OP}(\text{NMe}_2)_3]_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn} \cdot [\text{OP}(\text{NMe}_2)_3]_4(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Fe}[\text{OP}(\text{NMe}_2)_3]\text{Cl}_3$ 。

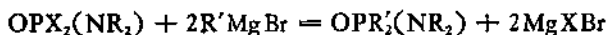
POX₃, PSX₃ 和 R₂NH 的反应为:



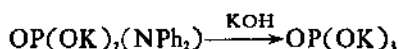
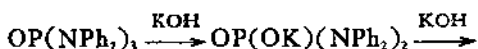
OPX(NMe₂)₂, OPX₂(NMe₂) 中的 X 能和醇或硫醇作用



若和 Grignard 试剂反应,生成含 P—C 键的磷有机化合物



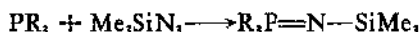
PO(NR₂)₃ 中的 P—N 键在碱性溶液中发生逐步水解反应



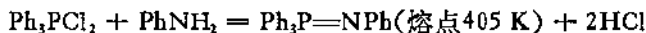
12.3 单磷氮烯¹⁾

单磷氮烯(monophosphazene)是含有 P=N 双键的 R₃P=NR', 有以下二种合成的方法.

1. Staudinger 法: 三配位磷化合物, PCl₃, P(OR)₃, P(NR₂)₃, PPh₃, PPh₂Cl, PR₂Cl 和有机叠氮化合物 PhN₃, RSO₂N₃, PhCON₃, Ph₃SiN₃, Me₃SiN₃ 反应. 如



2. Kirsanov 法: 以 PCl₃, Ph₃PCl₂, PF₃Cl₂, (PhO)₃PCl₂ 为磷的原料和 NH₃, PhNH₂, RCONH₂, ArSO₂NH₂, SO₂(NH₂)₂ 作为氮的原料合成单磷氮烯

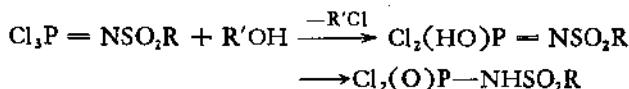
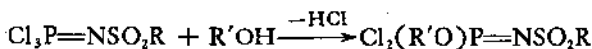


单磷氮烯 Cl₃P=NR' 在水中完全水解生成 H₃PO₄, HCl 及

1) 有人把 phosphazene 译为磷腈.

胺的磷酸盐。

单磷氮烯的化学反应有两类： $R'OH$ 发生(对磷的)亲核反应及 EtI 等和 N 的结合：



$Ph_3P=NH + X_2 \longrightarrow Ph_3P=NX + [Ph_3PNH_2]X (X = Cl, Br, I)$
 $[Ph_3PNH_2]X$ 和 Et_3N 作用又生成单磷氮烯：

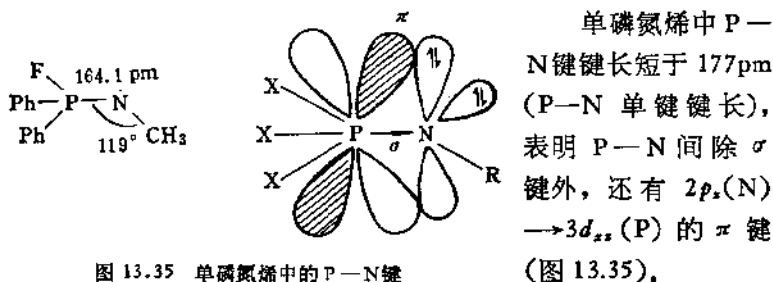
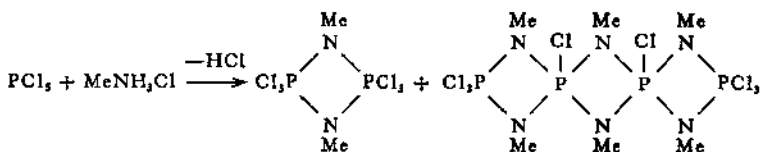


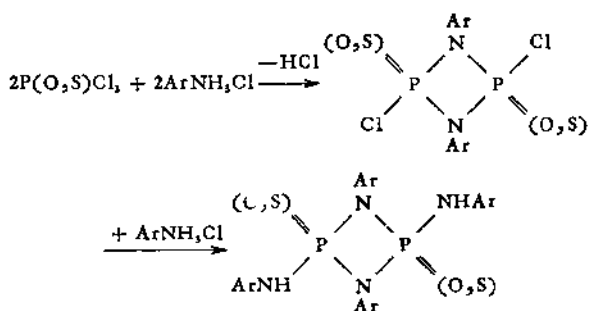
图 13.35 单磷氮烯中的 $P-N$ 键

12.4 环二磷氮烯

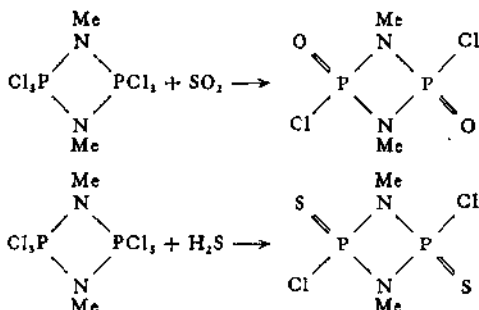
这类化合物有二种， $(X_3PNR)_2$ 和 $[X(O,S)PNR]_2$ ，后者叫环二磷氮烯 (cyclodiphosphazane)，或环二磷氮。

PCl_5 、 POX_3 或 PSX_3 和 RNH_2 (或其盐酸盐) 反应得 $(X_3PNR)_2$ 或 $[X(O,S)PNR]_2$ 。



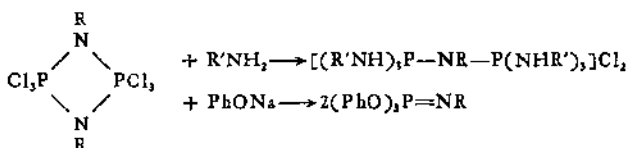


环二磷氮也可以用 $\text{P}_2\text{Cl}_6(\text{NMe})_2$ 和 SO_2 或 H_2S 反应制得:

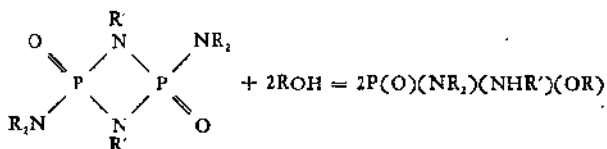


环二磷氮一般为晶态物质,极易水解。

(三氯)环二磷氮较活泼,胺、醇、醇盐都能使它开环:



醇、酚能使环二磷氮开环:



$(\text{Cl}_2\text{PNMe})_2$ 可取代羰基铬, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 中二个 CO 成 $(\text{Cl}_2\text{PNR})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ (可能是 N 对 Cr 配位)。

$(\text{Cl}_2\text{PNMe})_2$ 中的 N 以 sp^2 轨道成键, P 原子以三角双锥构型

成键。P—N 竖键键长为 178 pm，是由 N 原子把电子对给予 P 原

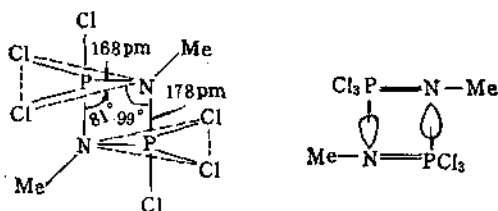


图 13.36 $(\text{Cl}_3\text{PNMe})_2$ 的结构

子成 σ 键；P—N 赤道键键长为 168 pm，表明它有双键，即 $2p(\text{N}) \rightarrow 3d(\text{P})$ 。P—N 竖键键能为 $289 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，赤道 P—N 键键能为 $326 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$[\text{ClP}(\text{S})(\text{NMe})]_2$ 中 P—N 键键长为 167 pm，表明有双键，即 $2p_r(\text{N})$ 与 $3d_r(\text{P})$ 形成 π 键。其中 PNP 在同一平面上。

$[(\text{NHPh})\text{P}(\text{O})(\text{NPh})]_2$ 中 P—N 键键能为 $330 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

12.5 环聚磷氮烯

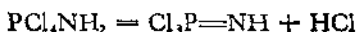
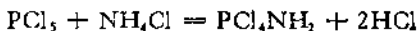
12.5.1 环聚磷氮烯的制备

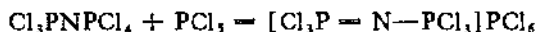
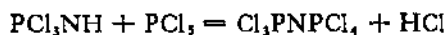
PCl_5 和 NH_4Cl 于密封管中加热，或在某些溶剂（如沸点为 419 K 的 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ）中迴流得 $(\text{PNCl}_2)_n$ 。如 0.50 mol PCl_5 和 0.50 mol NH_4Cl 于 1000 cm^3 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 中迴流 3h，得（95% 产率）环状结构的产物，其中 $(\text{NPNCl}_2)_3$ 占 60%， $(\text{NPNCl}_2)_4$ 为 20%， $(\text{NPNCl}_2)_{5,6,7}$ 为 20%。金属 $(\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{4+})$ 氯化物是上述反应的催化剂，其中 ZnCl_2 的催化效率最高。

上述反应经 NMR 分析，释出 HCl 速度、溶液的电导等数据，被认为是分两步进行的。第一步于 1h 内完成近 80%：



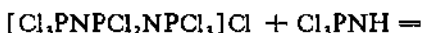
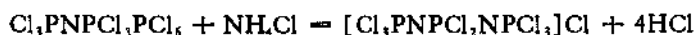
NMR 数据表明过程中有 PCl_4NH_2 ， PCl_3NH 中间物生成：





第二步反应中 $\text{P}_2\text{NCl}_{12}$ 量减少, 链状、环状产物产量增多。

链生长的反应:



环化反应:

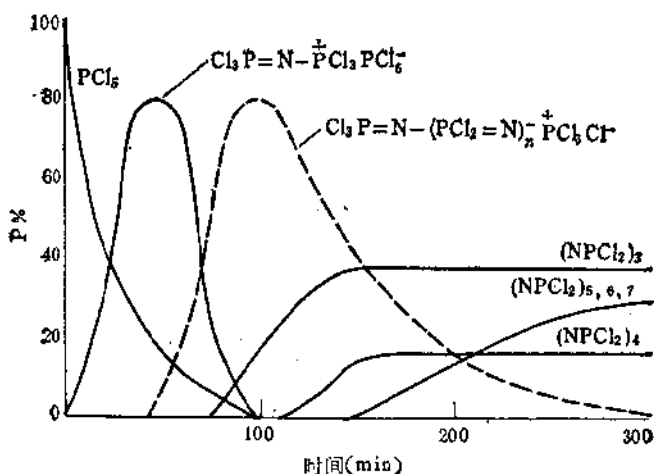
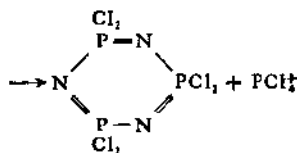
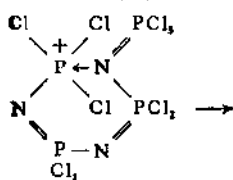
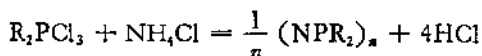
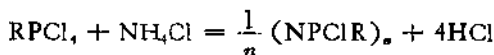
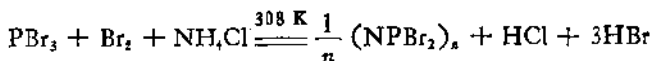


图 13.37 氯化铵和五氯化磷反应过程体系的组成

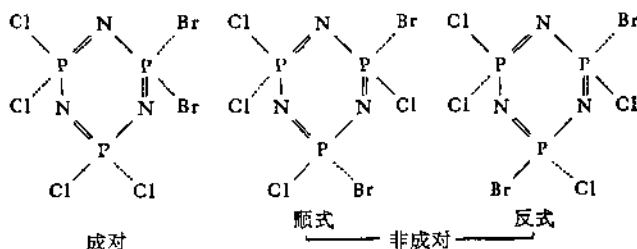
$\text{R}_2\text{PCl}_4, \text{R}_2\text{PCl}_3$ 或 PBr_3 和 Br_2 与 NH_4Cl 作用得相应的产物



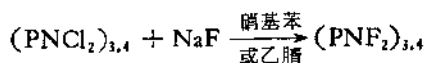


制备 $(\text{NPBr}_2)_n$ 需在 1, 2 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ 中进行, 若用 1, 1, 2, 2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, 则产物中含有氯的化合物。

若用 PCl_5 和 NH_4Br 或 PCl_5 , PBr_3 , Br_2 和 NH_4Br 反应得 $\text{P}_3\text{N}_3\text{Br}_n\text{Cl}_{6-n}$, 其中 $\text{P}_3\text{N}_3\text{Br}_2\text{Cl}_4$ 有三种异构体:



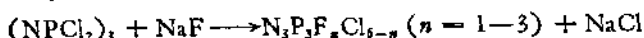
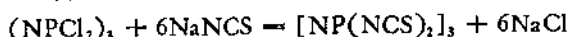
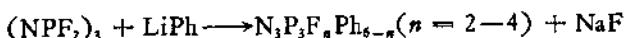
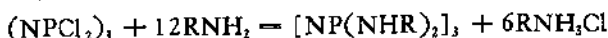
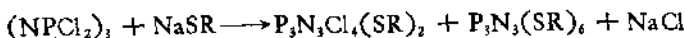
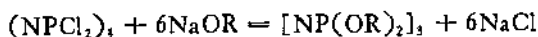
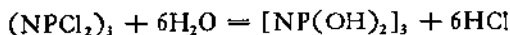
$(\text{PNF}_2)_{3,4}$ 可用 $(\text{PNCl}_2)_{3,4}$ 和 NaF 反应制得



$(\text{PNF}_2)_3$ 和 $(\text{PNF}_2)_4$ 在室温下都是无色液体, 它们的气化热分别为 $31.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $37.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

12.5.2 环聚磷氮烯的化学性质

1. $(\text{PNCl}_2)_n$ 发生亲核取代反应, 其中的 Cl 全部或部分被 $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{OC}_6\text{H}_5$, 胺, 伯胺, 仲胺, 金属有机试剂或某些金属盐取代:



亲核取代反应有成对(geminal)取代和非成对(non geminal)取代二种。

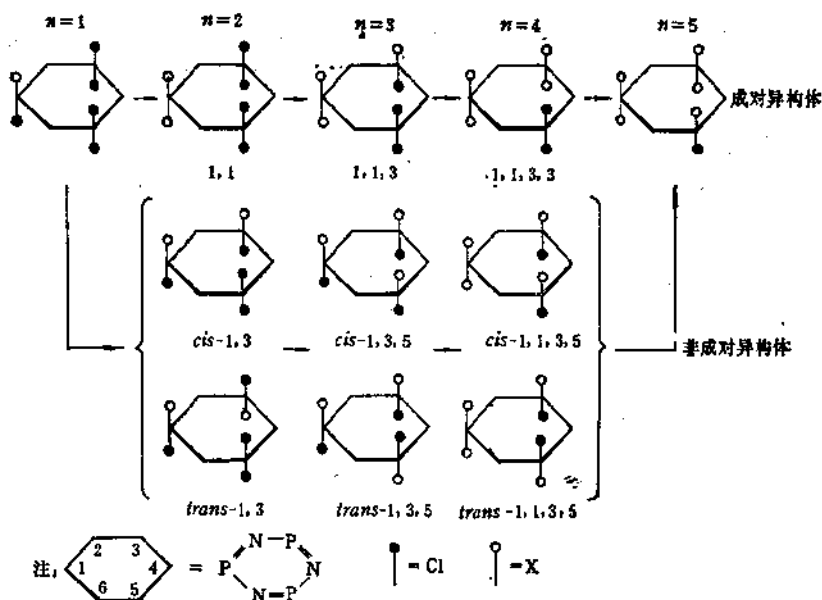
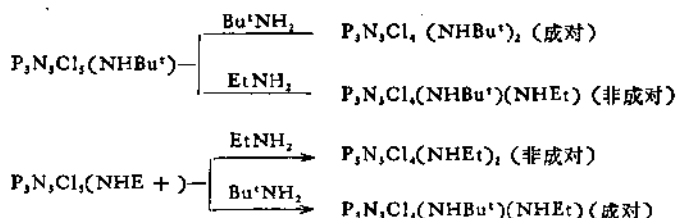


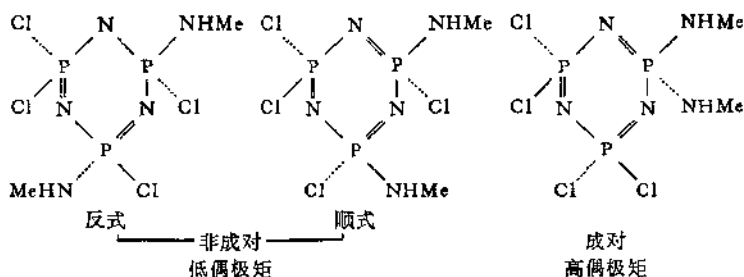
图 13.38 环三磷氮烯的取代异构体

一般强碱性取代基,如 MeNH_2 , Me_2NH 等在低温下反应得非成对的取代产物,而在高温下得成对的取代产物。 NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 取代得成对的产物。若 RNH_2 中 R 的碳数较多 (如 R 为 *t*-Bu), 则产物中以成对的组成为主。



甲基胺和 $(\text{PNCl}_2)_3$ 反应得一取代物和二取代物。后者应该

有三种异构体(但至今只分离得到二种)



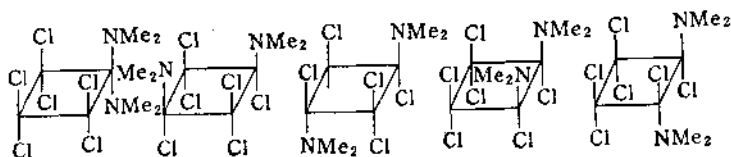
量最多,熔点377 K

量最少,熔点422.2K

$(\text{NP}(\text{Cl}_2)_2)_3$ 和 NaOCH_3 , NaOC_4H_9 在相应醇中的反应速度表达式, 对 $(\text{PN}(\text{Cl}_2)_2)_4$ 和 NaOR 均为一级, 对 ROH 为零级, 故认为这个反应的历程是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 历程。

$(\text{PN}(\text{Cl}_2)_2)_4$ 和 NH_3 反应得二、四或全取代产物 $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$ 。
 $(\text{PN}(\text{Cl}_2)_2)_{3,6,7,8}$ 和 NHMe_2 反应得全取代产物 $[\text{PN}(\text{NHMe})_2]_{3,6,7,8}$ 。

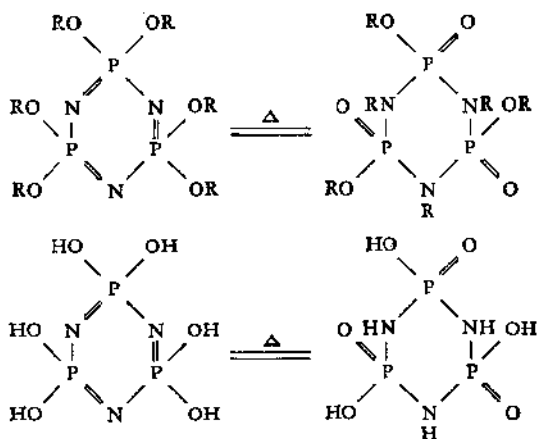
四聚体的非全取代物的异构体比三聚体多。如 $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_6(\text{NMe}_2)_2$ 应该有五种异构体。



而三聚体的二取代物只有三种异构体。

2. 热重排反应

烷氧基环磷氮烯受热发生重排得 N-烷基环磷氮



3. 形成加合物

$[\text{NPMe}_2]_3$ 能和 TiCl_4 , SnCl_4 成 1:1 的配合物, 和 Na_2PtCl_6 也能形成配合物。据认为是以 N 和 M 配位的 (红外光谱数据表明有 Ti-N 键)。

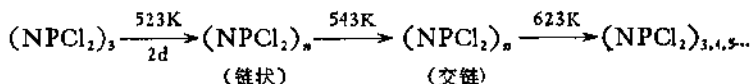
$[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_3$ 能生成 $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_4 \cdot \text{W}(\text{CO})_6$, 其中有一个环上的 N 和一个外向环上的 N 和 W 配位, 而在 $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_6 \cdot \text{CuCl}^+$ 中, 有环上的四个 N 和 Co 配位 [图 13.39(f)]。

此外 $(\text{NPMe}_2)_4\text{Mo}(\text{CO})_4$, $(\text{NPMe}_2)_4\text{W}(\text{CO})_4$ 也已被制得。

4. 聚合能和聚合平衡

环聚磷氮烯于 523 K 聚合成橡胶状的聚合物。聚合是放热过程, 释放的热量因环增大而减小, 如 $(\text{PNCl}_2)_3$ 的聚合热为 $5.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 $(\text{PNCl}_2)_4$ 为零。 $(\text{PNCl}_2)_3$ 晶体在 X 射线照射下也能聚合。

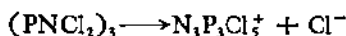
高聚合物于 623 K 解聚为低聚合物和环聚物, 873 K 以上解聚为低聚合物, 解聚率达 76—82%。



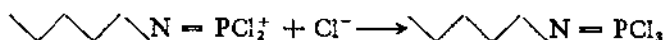
n 高达 15000 以上, $(\text{NPF}_2)_3$ 开环聚合成链状聚合物 (即上式中的第一步反应) 的温度为 623 K。羧酸、酮、醇、硝基苯、某些

金属(锌、锡)等都是上述反应的催化剂。由于叔丁基过氧化物对上述聚合反应无效应及 523 K 用 ESR 未测到自由基,所以认为上述聚合反应是离子的过程。

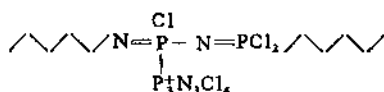
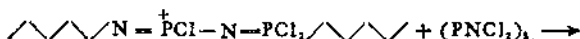
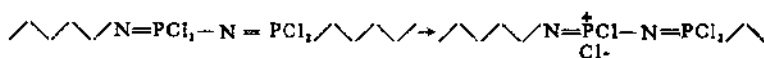
$(\text{PNCl}_2)_3$ 开始聚合是二级反应,活化能为 $239 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 升温时,链状三聚物和环状三聚物处于平衡状态。链生长的过程是:



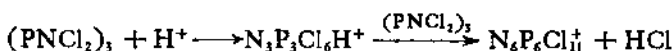
遇 Cl^- 即中止。



交链过程是:

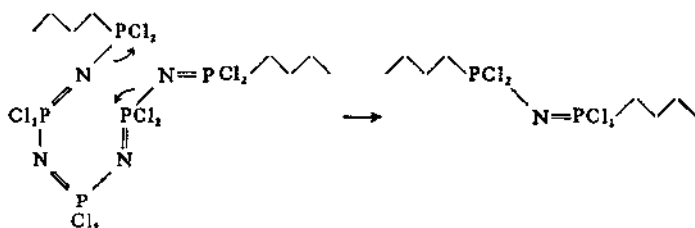
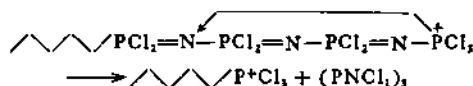


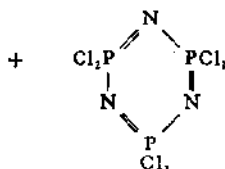
反应器壁上的 H^+ 也能对反应起催化作用:



某些金属氯化物可使链状 $(\text{PNCl}_2)_n$ 趋于稳定,可能是 MCl_3 接在链末端之故。

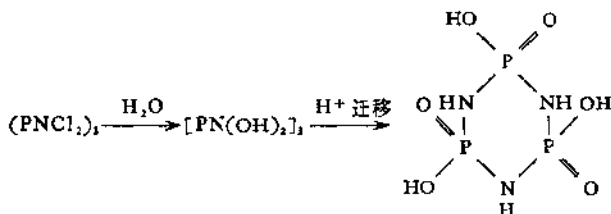
链状高聚物解聚为低聚物的历程可能是:





5. 水解作用

$(\text{PNCl}_2)_3$, $(\text{PNF}_2)_3$ 水解性质都不很强 [$(\text{PNCl}_2)_3$ 能在水中进行水蒸气蒸馏]。相对说来,四聚物水解能力稍强,此外四聚物的水解产物却比三聚物水解产物更为稳定。两种产物上的 H^+ 都能迁移到环内的氮原子上:



$\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_3\text{Cl}$ 水解产物为 $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_3\text{OH}$, 后者不发生质子迁移反应, 因 Ph 是推电子的, 使 O 的碱性强于 N。

$(\text{PNCl}_2)_4$ 中的 $\text{P}-\text{Cl}$ 较易水解, 即使在潮湿空气中也发生慢降解作用。

其他磷氮烯化合物, 特别是“氧”“氨基衍生物”的取代物不易水解。如烷氧基衍生物在冷水中是稳定的, 而在热 HCl 中能分解。氟代烷氧基衍生物更为稳定, 只有在 $\text{NaOH}-\text{CH}_3\text{OH}$ 中, 于 348 K 保持 7d 后才会分解。

就水解反应而言, 三聚芳氧基衍生物也比相应四聚物稳定。

总之, $(\text{NPCl}_2)_{3,4}$ 被有机基团取代后, 在空气、溶液中变得更为稳定, 如三氟代乙氧基的取代物在碱溶液中经数日也不分解。

12.5.3 环聚磷氮烯的结构

$(\text{PNF}_2)_3$ 中, P 和 N 相间成六元环, $\text{P}-\text{N}$ 键长为 156pm; X 射

线衍射结果表明： $(\text{PNCl}_2)_2$ 中也是 PN 相间成六元环，P—N 键长为 160 pm； $(\text{PNF}_2)_4$ 中 PN 相间成八元环，P—N 键长为 151 pm……在环 $(\text{PNX}_2)_n$ 中，PN 键长约在 150—160 pm 之间，若 X 是电负性强的取代基(如氟)时，则 P—N 键长更短；若 X 为电子给予体(如 CH_3)，则 P—N 稍长，可达 160 pm，但均短于 P—N 单键键长 (178 pm)，表明 P—N 环中还有 π 键。由于 P—N 键存在 $d\pi-p\pi$ 共轭稳定作用，故化合物骨架比较稳定。

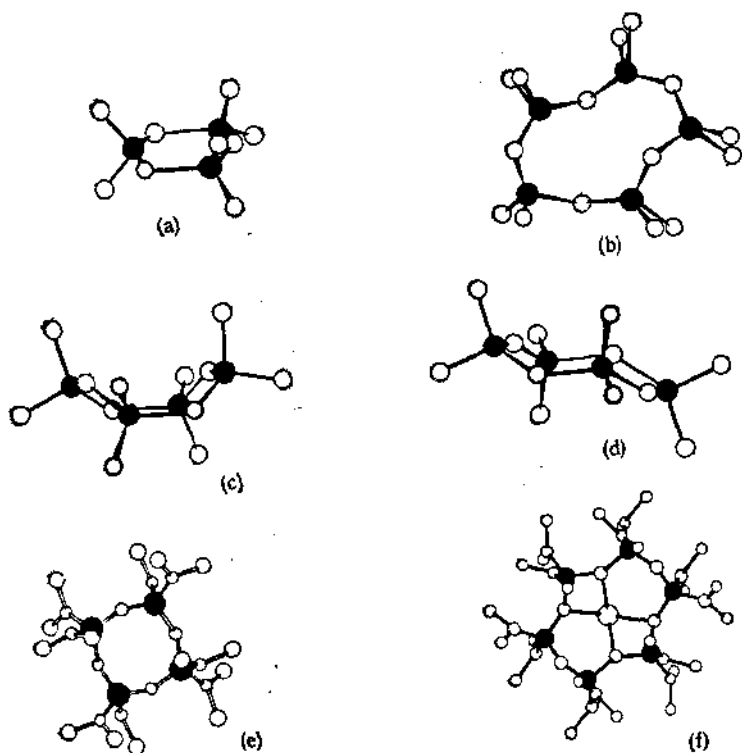
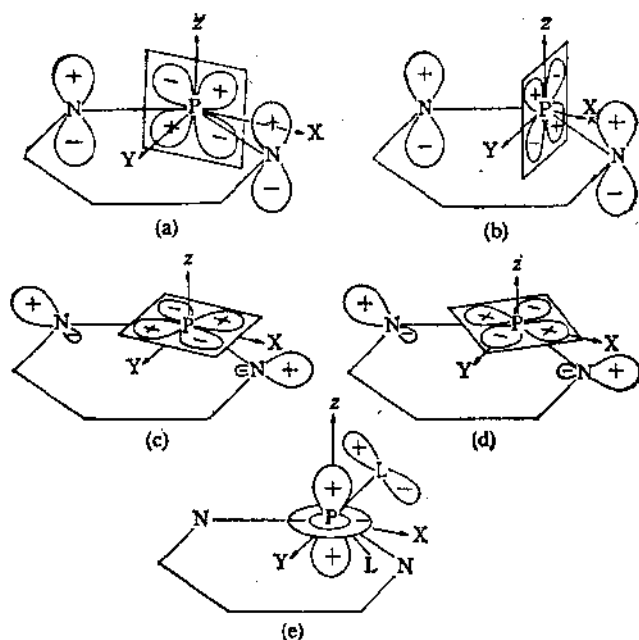


图 13.39 环磷氮烯的构型

环磷氮烯中的 P 为四配位，以四个电子成四个 σ 键(二个和 N



环 π 键: (a) d_{xz} , (b) d_{yz} , 环 π' 键: (c) d_{xz} , (d) $d_{x^2-y^2}$, 环外 π 键 (e) d_{x^2}
图 13.40 环三磷氮烯的 π 键

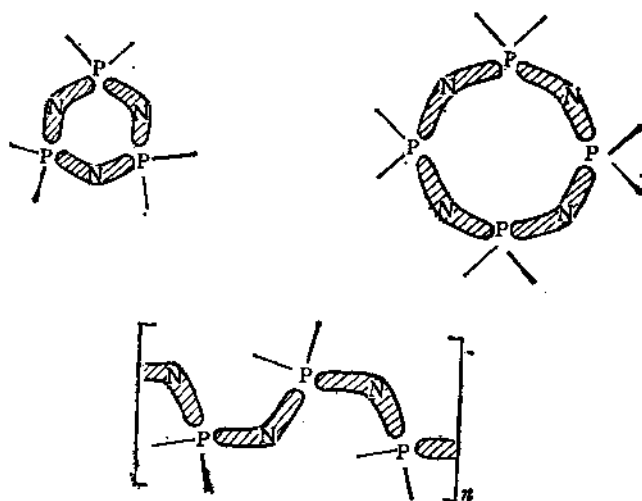


图 13.41 岛型结构

表 13.24 某些环磷氮

	键 长 (pm)		键 角 ($^{\circ}$)			PN 环 构型	伸张频率 P—N (cm^{-1})
	P—N	P—X	NPN	PNP	XPX		
(PNF ₂) ₃	156	152	119.4	120.3	99.9	平面环	1297
(PNF ₂) ₄	151	151	122.7	147.4	99.9	平面环	1419
(PNCl ₂) ₃	160	204	119.6	119.4	101.9	平面环或 稍有折皱	1218
(PNCl ₂) ₄	157		121.2	131.3	102.8	折皱环	1310
(PNCl ₂) ₅	152		118.4	148.6	102.0	平面环	1355
(PNCl ₂) ₆	156			147.5			1325
P ₃ N ₃ Cl ₃ Br ₃							
P ₃ N ₃ Cl ₄ Br ₂							
P ₃ N ₃ Cl ₅ Br							
(PNBr ₂) ₃	158		117	126.8	102.5	折皱环	1175
(PNBr ₂) ₄							
(PNMe ₂) ₃	160		119.8	131.9	104	折皱环	
[PN(NMe ₂) ₂] ₃	158		120	133	104	折皱环	
[PNO ₂ C ₆ H ₄] ₃	158		117.5	122.5	97	稍有折皱	

原子、二个和X原子),NPN 键角约 120° ,环外 XPX 键角约 100° ; N 为二配位 (和二个 P 结合), 环内 PNP 键角从 (PNCl₂)₃ 的 119.6° 到 (PNCl₂)₅ 的 148.6° , 相差 $\sim 30^{\circ}$; N 上孤对电子在 sp^2 的一个轨道上,(N 上)另一个电子在 $2p$ 轨道上,它们和 P 上的 $3d$ 电子成 π 键。因结合不同,有二种 π 键。

N 上孤对电子 (sp^2 轨道上的)和 P 上空的一个 $3d_{xy}$ 或 $3d_{x^2-y^2}$ 成在平面上的 π' 键;

N 上未成对的一个 p 电子和 P 上未成对的一个 $3d_{xz}$ 或 $3d_{yz}$ 形成垂直于 PN 环的 π 键。

强电负性的取代基 (如氟), 将压缩 $3d_{xz}$ 或 $3d_{yz}$ 轨道, 在 PN 环上易成离域 π 键。如 (PNF₂)₃ 中 P—N 为“拟芳烃环”, 其他大多数聚磷氮烯 (链状、环状) 均为“岛型” π 键。

烯化合物的性质

熔点(K)	沸点(K)	NMR 85% H ₃ PO ₄	晶 格 参 数				密度 (g·cm ⁻³)
			a(pm)	b(pm)	c (pm)	β	
299	323		694.8	1219.0	872.3		2.237
301— 302	362.7		740	1383	516	109.5°	2.239
385.8	529	-20	1415	620	1307		1.99
395.8	601.5	+7	1082		595		2.18
314.3	497/ (1.7kPa)	+17	1937	1542	623		2.02
365.3	535/ (1.7kPa)	+16	1060	1070	1140	α=93.5° β=90° γ=117°	1.96
395.5—396.5			1424	628	1300		2.27
405.5—408			1427	634	1302		2.44
440.5—442			1429	648	1333		2.84
465			1443	1336	663		3.182
475			1118		629		3.439

环磷氮烯 (PNX₂)_n 中 P—N 键的键能约 303 kJ·mol⁻¹, 介于 P—N 单键键能(290kJ·mol⁻¹) 和双键键能(~400kJ·mol⁻¹) 之间, 而 P—X 键键能比相应 PX₃ 中 P—X 键键能略大.

	P—X 键能 (kJ·mol ⁻¹)	PX ₃ 中 P—X 键能 (kJ·mol ⁻¹)
(NPCl ₂) ₃	336	319
(NPM ₂) ₃	286	256
(NPPH ₂) ₃	337	282
[NP(OC ₆ H ₁₁) ₂] ₃	556	385

参 考 文 献

- [1] J. R. Van wazer, Phosphorus and its Compounds, Vol. I, 309—328, Interscience (1958).
- [2] A.D.F. Toy, Ed. By Bailor, Inorganic chemistry, Vol. II, 453—468, Pergamon (1973).
- [3] D. E. C. Corbridge, Phosphorus, an outline of its chemistry, Biochemistry and Technology, 3rd Ed., 287—354, Elsevier (1985).
- [4] L. Meznik, B. Thomas, W. Toepelmann, Z. anorg., 22(6), 211 (1982).
- [5] H. R. Allcock, Chem. Revs., 72, 315 (1972).

14. 砷 分 族

14.1 砷分族元素概述

周期表 VA 族元素的同族关系体现了从非金属到金属的一个完整过渡：氮、磷是典型的非金属元素，砷、锑具有两性和准金属的性质，铋在物理和化学方面都明确地显示出金属性。

砷分族包括砷、锑、铋三元素。它们的原子和氮、磷的一样，具有 ns^2, np^3 的价层电子构型。而显著差别则在于次外层不是 8 电子构型，而是 $(n-1)s^2, (n-1)p^6, (n-1)d^{10}$ 的 18 电子构型。这种构型使 As, Sb, Bi 虽然经过了前面过渡元素收缩而其原子半径仍明显大于 N 和 P，同时 18 电子层离子的变形性和极化能力均较强，导致了 As, Sb, Bi 与 N, P 在相似的基础上又存在显著的差异。这种结构也是砷分族自身有较多相似性和同族递变规律性的基础。表 14.1 列出了砷、锑、铋原子的性质。

表 14.1 As, Sb, Bi 的原子性质

化合物 物理性质	As	Sb	Bi
原子序数	33	51	83
原子量	74.92159	121.757	208.98037
电子构型	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
共价半径(pm)	121	141	146
离子半径 M^{3+} (pm)	69	96	120
金属半径(pm)	139	159	170

As, Sb, Bi 的电离能较大，但又显著地小于 N 和 P，这和它们原子结构因素相吻合。表 14.2 列出了它们的电离能、电负性和水溶液中 M^{3+}/M 的电极电势。

由上表可以看出，无论是 $I(1)$ ，或 $I(1), I(2), I(3)$ 之和均随原子序数增大而减小。这可能是影响同族性质递变的重要因素之一。但由于离子半径的增大使水合能降低，明显地抵消了电离

能的减小,所以 As, Sb, Bi M^{3+}/M 电对的电极电势彼此接近, 其中 Bi^{3+}/Bi 的 φ° 值为 +0.32 V, 说明本族金属性最强的铋仍然是一个很不活泼的金属。本分族元素的电负性值都接近于 2, 同样说明它们既非典型的非金属亦非典型的金属。

表 14.2 As, Sb, Bi 的电离能、电负性和电极电势

	As	Sb	Bi
$I(1) (kJ \cdot mol^{-1})$	947	834	703
$I(2) (kJ \cdot mol^{-1})$	1798	1592	1609
$I(3) (kJ \cdot mol^{-1})$	2734	2450	2466
$I(4) (kJ \cdot mol^{-1})$	4834	4255	4370
$I(5) (kJ \cdot mol^{-1})$	6040	5400	5403
$I(6) (kJ \cdot mol^{-1})$	12300	10420	8520
电负性 Pauling	2.18	2.05	2.02
Allred-Rochow	2.20	1.82	1.67
$\varphi_A^\circ(M^{3+}/M)(V)$	0.25	0.21	0.32

1.1 砷、锑、铋的成键特性和立体化学

砷分族原子的价层电子构型为 ns^2np^3 , 与 N, P 一样, 它们的氧化态通常是 +3 和 +5。由于惰性电子对效应明显加强, 所以它们最典型的氧化态是 +3。但是原子的电离能数值较大, 简单的 M^{3+} 离子只有 Bi^{3+} 和 Sb^{3+} 存在于少数几种盐的晶体中, 没有证据表明溶液中存在 $[M(H_2O)_6]^{3+}$ 离子, 甚至简单的金属氧基离子 MO^+ 的存在也是值得怀疑的。本分族的 $M(III)$ 基本上是以共价成键。M 原子通常以不等性 sp^3 杂化轨道组成三个 σ 键并保留 ns^2 孤电子对。如在气态中存在的 MX_3 单分子合乎逻辑地呈三角锥形。As, Sb, Bi 组成共价键的能力不如 N 和 P, 并按 $As > Sb > Bi$ 依次减弱。应当指出, 在配合物中 $M(III)$ 既可作为电子对的给予体也可作为电子对接受体进一步形成配位键。

本分族元素的 +5 氧化态的全部存在于共价键的化合物中。 $M(V)$ 一般采取 sp^3d 杂化, 形成三角双锥形取向的 5 个 σ 键, 例

如,一些五卤化物 MX_5 , 在它们的含氧酸根 MO_4^{3-} 中, M(V) 可以认为采取 sp^3 杂化, 形成三个 σ 单键、一个 σ 键和一个 π 键组成的双键。从而使酸根呈现四面体形。在一些卤素配离子 $[\text{MX}_6]^-$ 中, M(V) 以 sp^3d^2 形式杂化, 形成正八面体取向的 6 个 σ 键。

砷分族能与碱金属及碱土金属组成氧化态为 -3 的化合物, 如 Li_3As , Mg_3As_2 , Na_3Sb , Ca_3Sb_2 , K_3Bi , Ba_3Bi_2 等。但是, 结构分析表明, 这些化合物中并不真正存在 M^{3-} 离子, 实际上它们有的类似合金, 其中存在着某种程度的金属键; 有的含有 M^{2-} 聚合阴离子。

近年发现, 砷分族元素原子自身组成单键或双键的化合物。如双胂 $\text{R}_2\text{As}-\text{AsR}_2$, 双锑 $\text{R}_2\text{Sb}-\text{SbR}_2$ 和双铋 $\text{R}_2\text{Bi}-\text{BiR}_2$, 胂烯 $\text{RAs}=\text{AsR}$ 等。但至今尚未发现 $\text{Sb}=\text{Sb}$, $\text{Bi}=\text{Bi}$ 的化合物。

更进一步的研究工作表明, 砷分族元素可以生成一系列簇状阳离子和阴离子。例如, 在化合物 $\text{Bi}_4\text{Cl}_{28}$ 中含有三帽三棱柱形的 Bi_3^{3+} 阳离子, 在熔盐中存有 Bi_3^{3+} , Bi_4^{4+} , Bi_5^{5+} 等簇合离子。上面提到, 砷分族元素与高电正性 IA 和 IIA 元素生成的化合物具有金属键和离子键的共同特征, 称为 Zintl 相, 有时把其中含有的聚合阴离子 M_n^{n-} , 即称为 Zintl 阴离子, 实际是簇合阴离子的一类。例如, As_3^{3-} , Sb_3^{3-} , Bi_3^{3-} , 它们具有平面正方形的几何结构; As_4^{4-} , Sb_4^{4-} , Bi_4^{4-} 具有单帽三棱柱形, 以及 As_5^{5-} , As_6^{6-} , As_7^{7-} 等。可以看出, 在上面这些簇合离子中, 砷分族元素的形式氧化态是从 +1 到 -1 之间的一些分数。关于簇合键的各个方面是化学键理论近年研究的重要课题。

1.2 砷、锑、铋不同氧化态化合物的氧化还原性和热力学稳定性

本分族不是典型的金属和非金属元素, 它们的单质不具有强的氧化性或还原性。元素的最高氧化态(+5)的化合物却具有一定的氧化性, 特别是 Bi(V) 的化合物具有很强的氧化能力, 例如, 酸

性溶液中的铋酸钠就是著名的氧化剂。Bi(V)的氧化性比As(V), Sb(V) 强得多, 不仅因为 Bi 的 $I(4), I(5)$ 比 Sb 大, 而且由于 $6s^2$ 的惰性电子对效应更强, 把它们激发至 $6d$ 空轨道需要很大的能量。另一方面, 砷分族氧化态为 -3 的化合物却具有一定的还原性。

图 14.1 是砷分族元素不同氧化态的 Gibbs 自由能(ΔG°) 图。

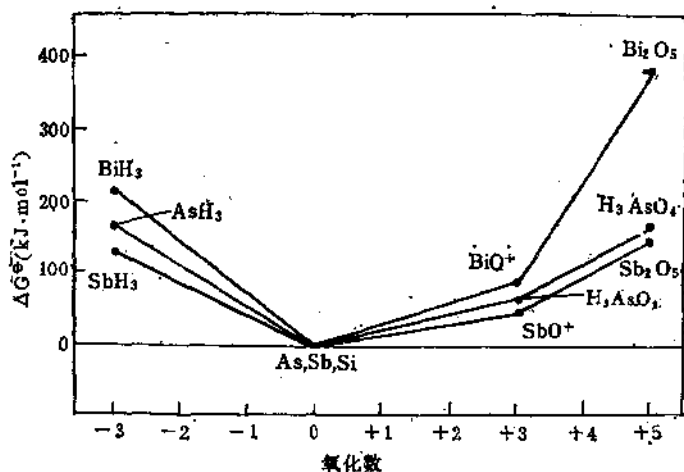


图 14.1 As, Sb, Bi 不同氧化态的 Gibbs 自由能 ($\text{pH} = 0$)

由图可以看出, Bi_2O_5 在转变为 BiO^+ 时, ΔG 值降低很多, 所以它很不稳定, 是强氧化剂。Sb(V), As(V) 进行同样的转变, ΔG° 降低很少, 故氧化性不强。由图还可以看出, $\text{M(III)} (\text{H}_2\text{AsO}_5, \text{SbO}^+, \text{BiO}^+)$ 较稳定, 不会歧化为氧化数等于 0 及 +5 的化合物。图上还表明, $\text{M}(-3)$ 转变为 M 时, Gibbs 自由能也有较多的下降。这就是上面提到 M^{3-} 化合物具有一定还原性的热力学根据。不过, 比较常见的化合物只有 AsH_3 。

参 考 文 献

[1] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 637—644,

Pergamon Press, 1985.

- [2] J. D. Smith, The Chemistry of Arsenic Antimony and Bismuth in J. D. Bailar ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2, Pergamon Press, 547—557, 1973.
- [3] P. A. Cotton & G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5th edition, A Wiley-Interscience Publication, 1988.
- [4] G. P. Smith, Chemistry of the Lower Oxidation States of Bismuth in D. B. Sowerby, "Inorganic Chemistry Series Two" (International Review of Science), 270—271, Butterworths London University Press, 1975.
- [5] 曹锡章等修订,无机化学,第二版,下册,145—147,高等教育出版社,1984.
- [6] A. J. Ashe III, *et al.*, *Organometallics*, Vol. 2, 1573, 1859, 1983.
- [7] F. Calderazzo *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 507(1983).
- [8] Therald Moeller, Inorganic Chemistry—a Modern Introduction, 183—185, John Wiley & Sons, Inc. 1982.
- [9] C. N. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6063 (1980).
- [10] R. B. Heslop, K. Jones, Inorganic Chemistry, A Guide to Advanced Study, 1976. 中译本,北京工业学院等译,高等无机化学中册,高等教育出版社,245—247,1982.

14.2 砷

砷发现于远古，自那时起人们就开发利用它的特性。当今它又在现代电子技术中起着重要的作用。

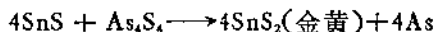
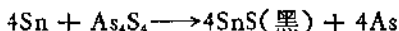
2.1 元素砷^[1-3]

2.1.1 砷的发现和历史

人们在古代就知道，砷的化合物可作为颜料和药物，我国西周时代(约公元前 11 世纪到公元前 771 年)已用雌黄(As_2S_3)画绘织物，战国时代(公元前 475—前 221 年)已用雄黄(As_4S_6)和雄石(FeAsS)治病。晋朝葛洪(283—363 年)的《抱朴子》(定稿约在 317 年)中进一步描述了对砷的化合物的实验，“取雌黄雄黄烧下，其中铜铸以为器覆之，……百日此器皆生赤乳，长数分”(赤乳是指升华的晶体)。公元 6 世纪北魏末期贾思勰在《齐民要术》中指出，雄黄和雌黄粉与胶水混合浸纸可防虫蠹。明朝李时珍(1522—1596 年)在《本草纲目》中对雄黄、雌黄和砒石(As_2O_3)作了更详细的记载：“生者名砒黄、炼者名砒霜。……砒黄治疟疾、肾气……解热毒、治痰壅……”。这些应用一直保持至今。

在欧洲，公元 1 世纪，希腊医生曾用焙烧砷的硫化物矿制得三氧化二砷，作为药物。罗马博物学家 Pliny 则记下了在金矿和银矿中发现砷的硫化物，并称它为 Auripigmentum (Auri, 金黄色; Pigmentum, 颜料; 整个词的意思就是“金黄色的颜料”), orpiment (雌黄)一词就是由它演变来的。更早一些，希腊哲学家 Aristotle (公元前 384—前 222 年)的著作中也记载过 Arsenikon，当今称之为雌黄，Arsenic (砷)就是来源于它。

有些外国学者认为单质砷是德国的 Albertus Magnus (1193—1280 年) 于 1250 年用雌黄与肥皂共同加热首先制得的。1649 年 J. Schröder 刊行的《药典》中列举了用木炭还原氧化砷和用石灰使雌黄分解, 还原制取单质砷的两种方法后, 单质砷得到进一步肯定。但应该注意到, 单质砷在古代就可能分离出来了。我国葛洪在《抱朴子·仙药篇》中写道: “又雄黄……饵服之法, 或以蒸煮之; 或以酒饵; 或先以硝石化为水乃凝之; 或以玄胴肠裹蒸之于赤土; 或以松脂和之; 或以三物炼之, 引之如布, 白如冰……”。今天^[4]用雄黄、松脂、硝石(1:1:0.5)合炼, 可安全地得到如冰霜的单质砷。隋末唐初的医药大师孙思邈(581—682 年)在《太清丹经要诀》中有“伏雄雌二黄用锡法”, 即“雄黄十两, 末之。锡三两。铛中合熔, 出之, 入皮袋中揉使碎。入坩埚中火之, 其甘(坩)埚中安药了, 以盖合之, 密固入风炉吹之, 令坩同火色。寒之开, 其色似金。”这显然是发生下述反应后得到了单质砷的。



首先制得单质砷的是中国炼丹家, 而不是 A. Magnus。

2.1.2 砷的存在与分布

砷是一种广泛分布于自然界的元素。克拉克数为 5×10^{-4} , 宇宙丰度为 $4.0(\text{Si} = 10^6)$ 。

除发现少量的天然砷外, 已知有 150 多种含砷矿物, 最普通的矿物是:

砷化物矿, 如砷黄铁矿(FeAsS), 硫砷黄铁矿(FeAsS_2), 辉砷镍矿(NiAsS), 砷镍矿(NiAs_2), 砷铁矿(FeAs_2), 红砷镍矿(NiAs)。

硫化物矿, 如雌黄(As_2S_3)、雄黄(As_4S_4)。

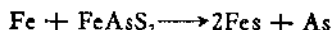
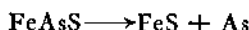
氧化物矿, 如白砷矿(As_2O_3)。

砷酸盐矿, 如毒石($\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

此外, 海水中平均含有 $1.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的砷, 在矿泉水、土壤和人体中都有微量的砷。

2.1.3 砷的生产与应用

将砷黄铁矿或硫砷黄铁矿与废铁一起隔绝空气加热(650—700℃),砷便升华出来。



可在空气中直接加热贫矿或矿渣,使 As_2O_3 挥发出来,收集后再用焦炭在 700—800℃ 下还原得到砷。因砷矿常和镍、铜、锡矿共存,所以砷的氧化物也可从提取上述金属的烟道灰中得到。

制备杂质在 1 ppm 以下的超纯砷时,最难除去的杂质是锑和硫。因此,一般将砷先在 H_2 中提纯后,再采用下列方法进一步提纯:

(1) 从熔融的铅的溶液中升华(大部分硫作为硫化铅留下)。

(2) 熔融的砷在高压下结晶。

(3) 将砷转化为胂,再经碱洗涤、干燥后,在 600℃ 分解成砷。

超纯砷是一种重要的半导体材料,可作为硅的掺杂物,它与 Al, Ga, In 组成 III—V 半导体合金,在电子、激光和光存贮技术中起着重要作用。砷的主要用途是与铅组成合金,加入少量砷可改进蓄电池用 Pb/Sb 的性能,铅字合金的硬度和可铸性。制造枪弹时也常在铅中加入 0.5% 的砷,以增加熔融金属表面的张力,使铅丸保持球状。砷的化合物常具有毒性(但未见砷本身及其硫化物 As_2S_3 的中毒事件的报道),故较多地用于杀虫剂、除草剂。此外也有一些砷的化合物作为颜料。

2.1.4 砷的同位素

砷只有一种稳定的同位素 ^{75}As (目前只知道 22 种元素只有一个稳定同位素),其他都不稳定,半衰期很短(见表 14.3)。其中 ^{75}As 和 ^{76}As 可作正电子源。 ^{76}As 和 ^{77}As 是 β 射线源,适用于痕量实验和活性分析。

表 14.3 砷的同位素

同位素	半衰期	衰变模式
^{69}As	15 min	β^{+}
^{70}As	52 min	β^{+}
^{71}As	62 h	EC 70% β^{+} 30%
^{72}As	26 h	β^{+} 78%, EC 22%
^{73}As	76 d	EC
^{74}As	18 d	β^{+} 29%, β^{-} 32%, EC 39%
^{75}As	稳定	自然丰度 100%, 质量 74.9216
^{76}As	26.5 h	β^{-}
^{77}As	39 h	β^{-}
^{78}As	91 min	β^{-}
^{79}As	9 min	β^{-}
^{80}As	15 s	β^{-}
^{81}As	33 s	β^{-}

注: β^{+} 为正电子发射; EC 为电子俘获; β^{-} 为电子发射。

2.1.5 砷的物理性质

砷的物理性质可参见表 14.1 和 14.4。

砷有黄、灰、黑三种同素异形体。在室温下最稳定的是灰色的、菱形的金属型的、 α -砷。它的结构如图 14.2 所示。按照 8— N 规则, 每个砷原子以三个单键相互联接, 形成折叠式排列的片层, 用实线表示。用虚线表示的为相邻的另一片层, 这一片层中的 As 原子正对着上一片层的空穴。每个砷原子与片内相邻的砷原子间的最短距离 r_1 为 251.7 pm; 与相邻片上砷原子间的最短距离 r_2 为 312 pm。每个砷原子与三个相距为 r_1 的砷原子, 在一边呈棱锥形配位, 与三个相距为 r_2 的砷原子在另一边呈棱锥形配位。

α -As, α -Sb, α -Bi 是等结构体, 但随着原子序数的增加, 金属性递增, 两相邻片间的界限越来越模糊, 即 r_2/r_1 值越来越小, 如表 14.5 所示。

将砷蒸气(已知它是以四面体的 As_4 分子存在, As—As 距离

为 243.5 pm)迅速冷至低温即得黄砷。它是立方晶形,可能是由呈四面体的 As_4 单元组成的。它不溶于水,溶于 CS_2 (溶解度: 46°C,

表 14.4 砷的热力学性质

特 性	砷
熔点(°C)	816(在 3.91 MPa 下)(α -As)
沸点(°C)	615(升华) (α -As)
密度 $\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	5.7(α -As), 2.0(黄砷)
标准生成焓 $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0(α -As), 15(黄砷)
标准生成自由焓 $\Delta G_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0(α -As)
标准熵 $S^\circ(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	35
标准摩尔热容 $C_p^\circ(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	25
摩尔熔化热 $\Delta H_m(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	28
摩尔升华热 $\Delta H_s(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	36
25°C 时的电导率 $\kappa(\text{MS}\cdot\text{m}^{-1})$	2.7

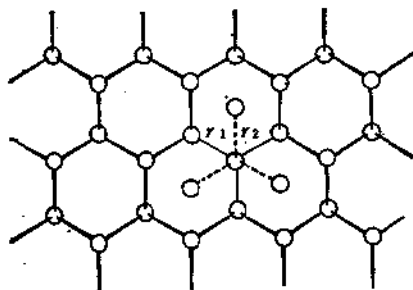


图 14.2 α -As 的结构

100 mL 溶 11 g; 0°C, 4g; -80°C, 0.8g)。它是亚稳态的, 见光很快转变为灰砷。

有汞存在下, 于 100—175°C 加热 无定形砷, 可得到一种与黑磷等构的多晶, 称为黑砷^[6]。它是正交的, 由结合双层的原子

表 14.5 α -M(As, Sb, Bi) 中原子间的最近距离

α -M	$r_1(\text{pm})$	$r_2(\text{pm})$	r_2/r_1	键角 M-M-M(°)
α -As	251.7	312.0	1.240	96.7
α -Sb	290.8	335.5	1.153	95.6
α -Bi	307.2	352.9	1.149	95.5

链组成。每个砷原子与二个最近的和一个稍远的砷原子相邻, 层与层之间的键比灰砷中的弱。在 280°C 以上单向地变为灰砷。

As, Sb, Bi 的熔点依次递降, As 最高; 但它们的沸点依次升

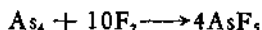
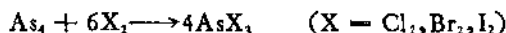
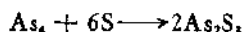
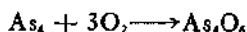
高,As 最低,因此,砷在标准压力下没有液态范围,而 Sb 和 Bi 则有一较宽的液态范围。这可从单质结构加以解释。在单质砷中每一个 As 原子有三个相距较近的、相互吸引较强的 As 原子,单质锑和铋中与每一个原子相邻的六个配位原子分布得比较均匀,即每一个原子的作用是较均匀地分布在较多的相邻原子上,因此,虽然液态砷原子化比锑、铋困难,但是它保持三个相邻原子,形成 As_3 , 就比锑和铋分别形成 Sb_4, Bi_4 更容易。已经证明,在沸点下砷蒸气是 As_4 分子,而锑和铋的蒸气中 Sb_4, Bi_4 较少,有较多的被离解了。

灰砷有较好的传热和导电性能,因为在垂直于分子层方向上原子的相互作用是较弱的。也正是这一原因导致其单晶的导电性和导热性是各向异性的。

2.1.6 砷的化学性质

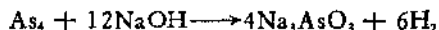
1. 单质的反应

在常温下,灰砷在空气中是稳定的,黄砷则被氧化,同时发出冷光。但加热时灰砷和多晶砷都能与氧、硫和卤素等非金属化合,生成三价的化合物。而砷与氟还能生成五氟化物。



水和非氧化性酸不与砷反应,但稀硝酸和浓硝酸能分别把砷氧化成 H_3AsO_3 和 H_3AsO_4 。热浓硫酸能将砷氧化成 As_4O_6 。

熔碱能将砷氧化成亚砷酸盐并析出氢:



但碱的水溶液就不与砷作用。

在高温下砷也能与大多数金属反应,生成合金或金属间化合物(参见 2.2 节)。

2. 砷的化合物的类型及其立体化学

基态砷原子的电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ 。测得基态谱项为 4S ，表明它有三个单电子占据的轨道，即价电子层结构为 $4s^2 4p^1 4d^1 4f^1$ 。

砷的化学行为与氮有显著的不同。形成 MM 重键有明显的阻碍，它宁可形成三个 σ 键，而不像 N_2 分子那样容易形成一个 σ 键和二一个 π 键。例如，早已知道含 As—As 单键的环状分子 $(AsR)_n$ ($n = 3-6$)，但含 As=As 键的化合物[如 $(Me_3Si)_3CAs=AsC(SiMe_3)_3$ ，图 14.3]是近年来才被合成和确定的^[7]。另一方面，As 的空 d 轨道参加成键，在能量上是可取，常以 sp^3d 、 sp^3d^2 轨道成键，并且在许多化合物（如 AsO_4^{3-} ， R_3AsO ）中， $d\pi - p\pi$ 键尤为显著。砷原子作为电子给予体成键时，与 As 成键的电子接受体原子如果其充满电子的轨道与 As 的空 d 轨道对称性匹配，便产生反馈形成多重键，所以 As 与过渡金属形成的许多配合物[如 $(AsCl_3)_3Mo(CO)_3$] 中 $d\pi - d\pi$ 键有重要的贡献。表 14.6 列出了砷的普通化合物类型和立体化学情况。

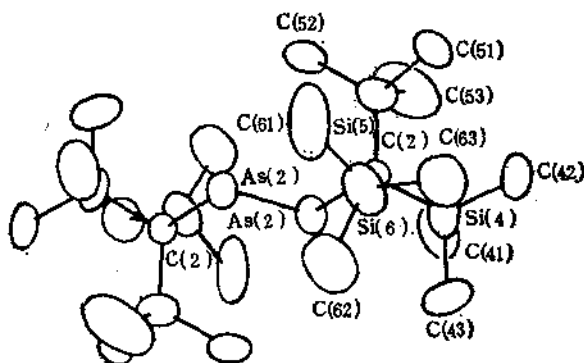


图 14.3 $(Me_3Si)_3CAs=AsC(SiMe_3)_3$

3. 生物作用

砷和它的所有化合物几乎都是剧毒的。内服 0.1 g As_2O_3 (砒霜)就可使人致死，空气中砷的最高许可浓度为 $0.0003 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在砷的化合物中 AsH_3 是最毒的。

表 14.6 一般含砷化合物的成键轨道类型和几何构型

氧化态	轨道	成键电子对	孤电子对	分子形状	实 例
III	p^3	3σ	1	三角锥	$\text{As}(\text{SiH}_3)_3$
III	sp^3	3σ	1	三角锥	AsF_3
V	sp^3	4σ	0	四面体	$[\text{AsPh}_4]^+$
V	sp^3	$4\sigma, 1\pi$	0	四面体	$\text{AsO}_4^{3-}, (\text{CH}_3)_3\text{AsO}(\text{OH})$
V	sp^3d	5σ	0	三角双锥	AsF_5
III	sp^3d	4σ	1	变形四面体	$\text{AsCl}_3 \cdot \text{NMe}_3, \text{AsCl}_4^-$
III	sp^3d^2	5σ	1	四方锥形	
V	sp^3d^2	6σ	0	八面体	$[\text{AsF}_6]^-$

砷中毒后并不是立刻发作的，而是在几小时或更长时间后才表现出来，因此，危险性更大。

到目前为止，砷的中毒机理被认为是由于它封锁了蛋白质的氢硫基或者是从酶的活性中心置换了铜或锌。

砷中毒的解毒药可用由氧化镁和硫酸铁溶液新制得的氢氧化铁(III)悬浮液，也可用二硫代丙三醇。后者可把砷从体内排出。

2.1.7 砷的分析方法^[8,9]

1. 分离方法

正如大家所知，在酸性溶液中用 H_2S 或硫代乙酰胺可将 $\text{As}(\text{III})$, $\text{Sb}(\text{III})$ 和 $\text{Bi}(\text{III})$ 沉淀为硫化物。利用 Bi_2S_3 不溶于 Na_2S_x ，而将其分出，再利用在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上 HCl 中形成 SbCl_4^- ，而又将 As_2S_3 与 Sb_2S_3 分离开来。

但在砷的定量分析中，就常以 AsH_3 形式分离提纯。例如，用锌与盐酸($3-6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)或电解方法将砷还原成 AsH_3 ，所得的 AsH_3 可用碱性碘溶液吸收，也可先加热它，生成砷镜后再用次溴酸盐溶解，或先用固体 HgI_2 吸收后再用 I_2 溶液吸收。

将砷(V)用肼还原，并在较浓 HCl ($5-7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中蒸馏可得氯化砷，蒸馏物收集在水、硝酸、碱性碘溶液或过氧化氢溶液中。

$8-12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 的 AsCl_3 溶液可被苯、氯仿或 CCl_4 等

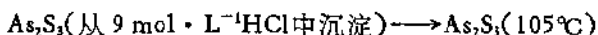
溶剂萃取。稀盐酸、水或稀氨水也可将砷从有机溶剂中反萃取出来。

此外,在 $\text{pH} = 8-9$ 条件下,用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可把砷(V)以砷酸高铁方式定量地沉淀下来。或用磷酸镁铵与砷(V)共沉淀,或从氟化铵溶液中与水合二氧化锰共沉淀而将 As 分离出来。

2. 测定方法

As 很易用容量分析法测定。常用 I_2 , 溴酸钾、碘酸钾、高锰酸钾与 $\text{As}(\text{III})$ 进行反应。 As_2O_3 还可作为标定 KMnO_4 的原始标准物质使用。

常用的重量分析方法中,砷的沉淀形式和称量形式(加热灼烧温度)如下:



在分光光度法中,常用砷钼蓝法和二乙基氨基萘酸银 (Ag-DDTC) 法。前者是将 $\text{As}(\text{V})$ 与钼酸铵反应,生成几乎无色的钼砷杂多酸,然后用肼、 SnCl_2 或抗坏血酸将此钼砷酸还原成砷钼蓝。在水相或用一种含氧的有机溶剂萃取后,用 800 nm 波长进行测定。后者是将 AsH_3 用二乙基氨基萘酸银的吡啶溶液吸收,得到红紫色砷-DDTC 配合物,用 $\lambda_{\text{max}}(535\text{nm})$ 测定。

在极谱法中,可测得 $\text{As}^{3+} \longrightarrow \text{As} \longrightarrow \text{As}^{3-}$ 的还原波(如在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 中 $\text{As}^{3+} \longrightarrow \text{As}$ 的还原波为 -0.43 V),并用它进行测定。

微量的砷也可用发射光谱和原子吸收光谱进行测定。用于发射光谱分析波长是: 228.81 nm, 234.98 nm, 278.02 nm。原子吸收光谱分析可采用波长是 193.7 nm,可测出 2 ppm As。

3. 经典验 As 法

MarSh 法: AsH_3 加热分解成砷镜。 SbH_3 也有类似反应,但

As 可以被 NaOCl 氧化,而 Sb 则不能。

Gutzeit 法: 用浸有 HgBr_2 的纸条试验 AsH_3 ,也可用 HgCl_2 或 AgNO_3 , 但它们不能鉴别 AsH_3 和 SbH_3 ,而 HgBr_2 则与 AsH_3 和 SbH_3 分别显出不同的颜色。

Fleitmann 法: 在碱溶液 ($\text{Al} + \text{NaOH}$)中制得 AsH_3 , 此时 SbH_3 不能形成。

2.2 合金和金属间的化合物^[1,6,10,11]

砷可与大多数金属相作用,所得物质的典型组成是: M_3As , M_2As , M_4As , M_3As , M_2As , M_3As_2 , M_5As_3 , M_4As_3 , M_5As_4 , MAs , M_3As_4 , M_2As_3 等。由于这些物质化学计量的多样性、结构的复杂性和化学键的中间特性,将它们分类是困难的。但也正是它们的有趣结构或有价值的物理性质,而受到人们的注意。

表 14.7 砷的金属间化合物

化合物	结 构	化合物	结 构	化合物	结 构
Li_3As	$\text{Na}_3\text{As}(\text{DO}_{18})$	CrAs	$\text{MnP}(\text{B31})$	Cu_3As	$\text{Cu}_3\text{P}(\text{DO}_{21})$
LiAs	单斜的	Mn_2As	正交的	Cu_3As_2	四方形的
Na_3As	(DO_{18})	Mn_2As	$\text{Cu}_2\text{Sb}(\text{C38})$	Cu_3As	六方形的
K_3As	$\text{Na}_3\text{As}(\text{DO}_{18})$	MnAs	NiAs, MnPb	Zn_3As_2	$\text{Zn}_3\text{P}_2(\text{D5}_9)$
Rb_3As	$\text{Na}_3\text{As}(\text{DO}_{18})$	Fe_2As	$\text{Cu}_2\text{Sb}(\text{C38})$	ZnAs_2	正交的
Mg_3As_2	$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{D5}_3), \text{L}_{23}\text{O}_3$	FeAs	$\text{MnP}(\text{B31})$	AlAs	$\text{ZnS}(\text{B3})^d$
		FeAs_2	$\text{FeS}_2(\text{C18})^c$	GaAs	$\text{ZnS}(\text{B3})^d$
MAs^a	$\text{NaCl}(\text{B1})$	CoAs	$\text{MnP}(\text{B31})^b$	InAs	$\text{ZnS}(\text{B3})^d$
TiAs	$\text{TiP}(\text{B}_1), \text{NiAs}$	CoAs_2	CoSb_2	GeAs	ZnS
TiAs_2	正交的	CoAs_3	(DO_2)	GeAs_2	GaTe
V_3As	$\text{Cr}_3\text{Si}(\text{A15})$	Ni_2As_2	六方形的	Sn_3As_3	正交的
VAs	$\text{MnP}(\text{B31})$	NiAs	(B8)	SnAs	$\text{NaCl}(\text{B1})$
VAs_2	NbAs_2	NiAs_2	$\text{FeS}_2(\text{C18})^c$		
Cr_2As	$\text{Cu}_2\text{Sb}(\text{C38})$	NiAs_3	$\sim \text{CoAs}_3(\text{DO}_2)$		

a. $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ 系, Ac 系。

b. 其中许多为多晶,可用 NiAs 和 MnP 结构。

c. FeS 的白铁矿结构采用 C18 , 黄铁矿用 C2 。

d. 闪锌矿结构用 B3 。

金属键是各向同性的,因此,金属与金属形成广泛的固溶体。但是当原子的半径大小和电子键合状态差异相当大时,它们之间就不形成单纯的固溶体,而倾向于形成金属互化物。砷与金属的作用中也表现出这一倾向。

2.2.1 砷与 s 区元素的金属互化物

砷的电负性与碱金属和碱土金属的电负性相差很大,因此,它们之间的金属互化物有类盐的特征。砷与碱金属的最典型的化合物是 M_3As (其中 $M = Li, Na, K, Rb$), 可视为 $M_3^+As^{3-}$ 。 Na_3As 的结构如图 14.4。它是反氟铯長矿结构,由相等数目的 As 原子

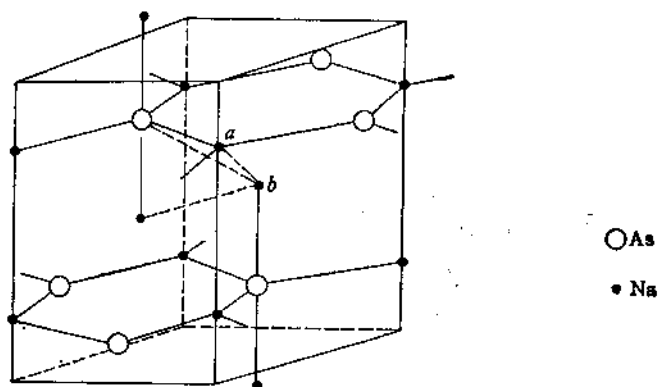


图 14.4 Na_3As 的结构

和 Na 原子形成像氮化硼那样的六边形的网状结构,余下的钠原子以层状排列在网孔的两边。每一个砷原子(如图中有间两个砷)与 5 个较近的 Na 原子相邻,后者位于一个三角双锥体的顶点(As—Na 距离: 3 个为 294 pm, 2 个为 299 pm)。此外,每一个 As 原子还和 6 个较远的 Na 原子(以 330 pm)相邻,这 6 个 Na 原子形成一个三棱柱。所以 As 原子配位数为 11。其中的 Na 原子也可分为 a, b 两类。a 类 Na 原子在 As—Na 的六边形网中,每个 Na 与 3 个 As 原子以 294 pm 和 6 个 Na 原子以 330 pm 相邻;

b 类 Na 原子不在 As-Na 的六边形网中, 每个 Na 原子与 4 个在扭曲了的四面体角上的 As 原子 (3 个为 330 pm, 1 个为 299 pm) 和 6 个 Na 原子 (3 个为 328 pm, 3 个为 330 pm) 相邻。这种结构显示了金属的高配位数, Na-Na 间的距离都比金属钠中 Na-Na 的距离 (371.6 pm) 小。所以这些化合物既表明其金属导电性也表明是半导体。

砷与碱土金属的典型化合物是 Mg_3As_2 , 具有 La_2O_3 结构。它可视为离子型晶体 $\text{Mg}_3^{2+}\text{As}_2^{3-}$ 。

在化学上碱金属与碱土金属的砷化物易被氧化, 并为水和酸分解。水解时可得到产率很高的氢化物。

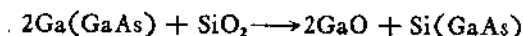
这些化合物通常按比例用元素直接反应来制备的。用砷和碱金属在液氨中反应也很易得到碱金属的砷化物。

2.2.2 砷与 p 区元素的金属互化物

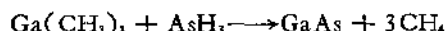
由于半导体工业发展, III—V 族间金属互化物的研究引起了人们的极大兴趣。特别从 1965 年 J.J. Scheer 等发表 GaAs-Cs 是一个新型光电发射体以后, IIIA—VA 族化合物成了光电发射材料的主攻方向。已知 As 与 Al, Ga, In 都给出 MAs 类型的化合物。在常压下它们都是立方闪锌矿结构 (见表 14.7)。

IIIA—VA 族化合物, 可用相应元素按化学计量在高温下直接反应获得。例如制备 GaAs, 可将 As 和 Ga 分别放在封闭的石英管的两端, Ga 慢慢加热到 GaAs 的熔点, 而 As 加热到 605℃, 使 As 的蒸气压保持在 91.193 kPa。反应生成的 GaAs 锭从一头开始固化, 使杂质从锭中一点点分离出来。

这些化物的应用, 在大多数的情况下都要求严格控制杂质的含量, 所以这些化合物的纯制成为生产中的一个重要问题。通常从下面几个方面考虑: ①原料要纯; ②须排除氧和水的影响; ③防止高温下容器带入杂质, 例如硅可以从石英反应器中进入熔融的砷化镓中:



④这些化合物在熔点下都有可察觉的解离压力(见表14.8),会影响用料的化学量比;⑤进行区域熔炼提纯。在半导体器件生产中,目前主要选用易提纯的金属有机化合物,通过气相化学沉积法来制造 GaAs,如



IIIA—VA 族化合物半导体与 Si, Ge 是等电子半导体。IIIA—VA 族半导体的重要价值就是它们延伸了 Si, Ge 性质的范围。如 GaAs 的禁带宽度虽比 Si 稍大,但电子迁移率比 Si 大五倍。熔点比 Si 低。表14.8列出了砷与 IIIA 族元素化合物的一些性质。

表 14.8 As 与 IIIA 族化合物的性质

性质	AlAs	GaAs	InAs
颜色	橙色	灰色	灰色
熔点(°C)	1740	1240	943
离解压(熔融下)(kPa)	1.013	0.912	0.304
$\Delta H_f^\ominus$ (kJ·mol ⁻¹)	-146.5	-83.7	-54.4
$S_{298}^\ominus$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)		63	75.8
$\Delta G_f^\ominus$ (kJ·mol ⁻¹)		-77.5	-50.3
E_g (kJ·mol ⁻¹) ^a	208	138	34
电子迁移率(m ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)		0.85	3.3
空穴迁移率(m ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)		0.042	0.046
介电常数		12.5	14

a. E_g 是充满电子的满带上部 and 空的导带下部之间的能级宽度,简称带隙能,或禁带宽度。

从上表可以看出:As 与 IIIA 族金属间的化合物(MAs)的熔点和带隙能 E_g 都随M的原子序数增加而递减。

这些化合物(AlAs, GaAs, InAs)都是立方 ZnS 结构(见表14.7),没有对称中心,所以[111]和 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 晶面是不等价的。在[111]晶面,1个金属原子M与3个As原子键合,而在 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 晶面,1个As原子与3个M原子键合,这种差异在化学上明显地表现出来,例如用HF—HNO₃腐蚀时,[111]晶面比 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 晶面更快。

这些化合物也能被潮湿空气缓慢地分解,因此,用它们做成的

半导体器件应完全封闭,以防止与大气反应。

As 与 Ge, Sn 也易形成化合物(见表 14.7)。如砷化锗有 GeAs (熔点 373°C), GeAs_2 (熔点 732°C)。 GeAs_2 是正交的, 层状结构, 每一个 Ge 原子有 4 个相邻的 As 原子。与金属砷中的情况一样, 每个砷原子与 3 个较近的和 3 个较远的砷原子相邻, As—As 间距离分别为 250 pm 和 315 pm。砷与锡形成化合物 SnAs 和 Sn_4As_3 。 SnAs 有 NaCl 结构, 可视为 $\text{Sn}^{2+}\text{Sn}^{4+}\text{As}_2^{4-}$, 3.41—3.65 K 为超导体。 Sn_4As_3 是立方的结构, 在 1.16—1.19 K 为超导体。

砷与铟、铋也形成一些合金, 砷的原子数在 9—40% 的砷铟合金在 240—310 K 具半导体性质。

2.2.3 砷与 d 区元素的金属互化物

砷与 d 区元素形成许多化合物, 它们的结构也是多样化的(见表 14.7)。但 MAs , MA_2 , MA_3 类型较多。

在 MAs 型的化合物中, 一部分具有 NaCl 结构, 配位数为 6, 如 ScAs , YAs 等。但 NiAs 结构就是其最普通的结构类型之一。 TiAs , MnAs , CoAs , NiAs 都具此结构。 NiAs 结构如图 14.5, 属于六方晶系。它是由金属原子 Ni 排成三棱柱体, 再将三棱柱体周期性地排列而成的结构。As 原子位于由 6 个 Ni 原子形成的三棱柱体的中心, 每个砷原子有 6 个相邻的镍原子。但是, 不是每个三棱柱体的中心都填有 As 原子, 而只填充了一半。在每一个镍原子周围有 6 个相邻的砷原子(它们位于八面体的顶角, Ni—As 距离为 243 pm)和 2 个相邻的镍原子(Ni—Ni 距离为 252 pm), 即镍的配位数为 8。每一单位晶胞中含有 2 个 Ni 原子和 2 个 As 原子。

如果在 NiAs 结构中的中间层所有的 Ni 原子都没有, 就变成 MX_2 型, 如 NiTe_2 的结构。但对于 As, Sb, Bi 是从未达到 MX_2 。当部分填充中间层时, 化合物组成则在 M_{1+x}X_2 ($0 < x < 1$) 内。这就解释了此结构化合物的组分常常在较广的范围内变动的原

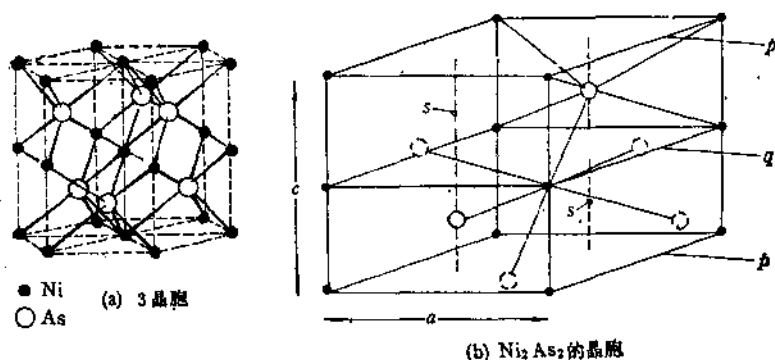


图 14.5 NiAs 结构

实际组成为 M_{1+x}X_2 , 接近 MA_2 型的化合物中, 既有白铁矿结构(如 NiAs_2), 也有黄铁矿结构(如 PdAs_2 , PtAs_2)或压缩的白铁矿结构(如 RuAs_2 , OsAs_2)。它们都包括 As_2 基团。 NiAs_2 , PdAs_2 , PtAs_2 与 FeS_2 (黄铁矿) 有相同的价电子数 (Ni, Pd, Pt 比 Fe 多 2 个价电子, 而 As_2 比 S_2 少 2 个电子)。在这些结构中, 每个金属原子 M 与 6 个 As 原子在八面体方向上相邻, 每个 As 原子也与 6 个 M 原子在八面体方向上相邻。

MA_3 型化合物, 如 CoAs_3 , RhAs_3 , IrAs_3 有立方(折叠)结构。 CoAs_3 的单位晶胞是由 8 个 Co 原子和 24 个 As (即 6 个 As_4) 组成, 如图 14.6。每一个砷有 4 个相邻原子, 由 2 个 Co 和 2 个 As

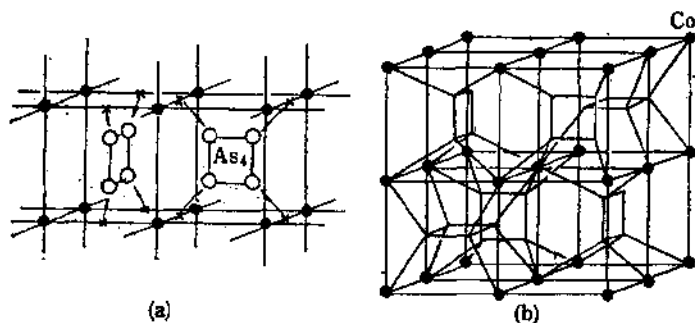


图 14.6 CoAs_3 的立方结构

组成,它们位于几乎是正四面体的顶角上[见图 14.6(a)],每一个 Co 有 6 个 As 相邻,它们处于稍微扭曲了的八面体顶角上[如图 14.6(b),中心 Co 原子与每个 As_4 环上的一个 As 相连]。 As_4 是一平面环,但并非正方形,直角的两边分别为 246 pm 和 257 pm (正四面体 As_4 分子中 As—As 为 244 pm)。

2.3 砷的氢化物^[1,10,12]

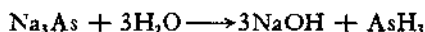
昔日 Marsh 和 Gutzeit 试砷法都是通过 AsH_3 的反应确定的,今天 AsH_3 也是半导体生产用气体。可以说 AsH_3 在过去和现在都是引人注意的化合物。

2.3.1 氢化物的制备

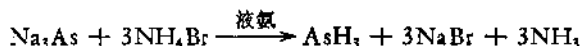
砷不能直接与 H_2 反应生成 AsH_3 。通常用初生态氢还原含砷的化合物制备 AsH_3 :



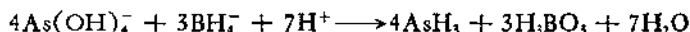
但得到的是只含 25% AsH_3 的混合气体。用正电性元素(Na, Mg, Zn 等)的砷化物与水或稀酸反应也是常用的方法,如



但产物中又往往夹杂砷的低价氢化物,须用真空法进行分离。不过用 NH_4Br 在液氨中分解 Na_3As 可得高纯度的 AsH_3 , 产率达 90%:



也可用电化学还原砷盐的酸性或碱性溶液来制备。然而较好的方法是在低温下,在乙醚中用 $LiAlH_4$ 或 $LiBH_4$ 还原 $AsCl_3$, 或者用 KBH_4 还原 $Na[As(OH)_4]$ 来制备:



在用酸与金属砷化物反应或用 BH_4^- 还原亚砷酸盐制备 AsH_3 ,

时, As_2H_4 和 As_2H_2 作为副产物而分离过出来。在臭氧发生器中通入 AsH_3 , 进行无声放电也可得到它们, 但产率非常低。试图用温和还原剂例如 SnCl_2 还原 AsH_3 , 没有得到低价氢化物, 得到的是单质砷。看来需在过量的 AsH_3 存在下才能形成 As_2H_4 和 As_2H_2 。

2.3.2 氢化物的性质

表 14.9 列出了 AsH_3 的一些物理性质。

表 14.9 $\text{AsH}_3, \text{SbH}_3$ 的一些物理性质

性 质	AsH_3	SbH_3
熔点($^{\circ}\text{C}$)	-116.3	-88
沸点($^{\circ}\text{C}$)	-62.4	-18.4
密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.640(209)	2.204(255)
$\Delta H_f(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	66.4	145.1
键能 $E_{\text{M-H}}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	247	255
键长 (M-H)(pm)	151.9	170.7
键角 $\text{HMH}(^{\circ})$	91.83	91.3
偶极矩 $10^{30}\mu(\text{C} \cdot \text{m})$	0.733	0.383
振动频率 (cm^{-1})		
$\nu_1(a_1)$	2116	1891
$\nu_2(a_2)$	905	781.5
$\nu_3(e)$	2123	1894
$\nu_4(e)$	1003	831
核磁共振(ppm), (TMS=10.0)	8.50	8.62

AsH_3 是毒性非常大的无色气体。

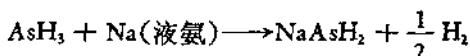
AsH_3 的生成热为正值, 这说明它在热力学上是不稳定的, 一般在 $250-300^{\circ}\text{C}$ 就分解为相应的元素。然而它在室温下分解缓慢, 说明在动力学上还有一定的稳定性。

AsH_3 的分解是一级反应。将 AsH_3 和 AsD_3 的混合物分解可得到 HD , 但 AsH_3 和 D_2 的混合物的分解就得不到 HD , 交换只发生在与 As 成键的 H 上。这也证明砷不能直接与 H_2 反应生成 AsH_3 。

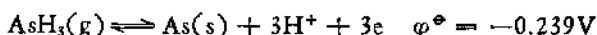
到目前为止还没有证明液态 AsH_3 有缔合现象, 说明分子间

不存在氢键,所以 AsH_3 只微溶于水(但能溶于有机溶剂), AsH_3 的给电子能力也很差。很难与质子形成砷盐,只与少数 Lewis 酸形成配位化合物。在 AsH_3 中,键角 $\text{H}-\text{As}-\text{H}$ 为 91.8° , 接近于 90° , 表明 As 原子几乎是用纯净的 p 轨道成键,孤电子对占有 s 轨道,这可以解释为什么 AsH_3 的配体性质很弱。

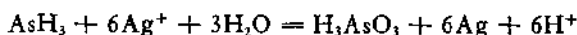
当 AsH_3 除去一个质子时,形成含有 AsH_2^- 阴离子的衍生物。例如把 AsH_3 加到蓝色的碱金属-液氨溶液中,溶液会迅速褪色:



AsH_3 是一个较强的还原剂,

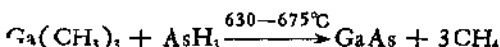


能与大多数无机氧化剂作用,如



这就是 Gutzeit 试砷法。因此可用 AgNO_3 溶液来吸收气体中的 AsH_3 。

在半导体研究中,利用高纯 AsH_3 与金属有机化合物加热,已经成功地制备了一系列 III—V 族的化合物,如



砷的其他氢化物研究较少。 As_2H_4 是对热不稳定的液体,外推沸点 $\sim 100^\circ\text{C}$, 在室温下很容易分解为 AsH_3 和组成大致为 $(\text{As}_2\text{H})_x$ 的聚氢化物的混合物。

2.4 砷的卤化物^[1,6,10,12-15]

2.4.1 概述

已知砷的卤化物见表 14.10。4 种三卤化砷都属已知,但二卤化砷只知 As_2I_4 , 五卤化砷只知 AsF_5 和 AsCl_5 二种。 AsCl_5 是 1976 年才证实的^[9], 是在 -105°C 下用紫外线照射液氯中的 AsCl_3 合成的。五溴化砷和五碘化砷尚未制得,大概是因为 As(V) 对于

表 14.10 砷的卤化物

	F	Cl	Br	I
As	— AsF ₃ AsF ₅	— AsCl ₃ AsCl ₅	— AsBr ₃	As ₂ I ₄ AsI ₃

还原性较强的 Br⁻, I⁻ 的氧化。

对 AsX₃ 蒸气的电子衍射或微波研究和对 AsX₃ 结晶的 X 射线研究都证明它们是三角锥形分子 (C_{3v})，用电子衍射也证明了 AsF₅ 是三角双锥分子 (D_{3h})，见表 14.11。AsX₃ 的振动光谱也很好表现了属于 C_{3v} 对称分子的 4 条基本谱线：

	AsF ₃	AsCl ₃	AsBr ₃	AsI ₃
$\nu_1(a_1)(\text{cm}^{-1})$	700	411	272	216
$\nu_2(a_1)(\text{cm}^{-1})$	340	195	130	94
$\nu_3(e)(\text{cm}^{-1})$	643	380	287	221
$\nu_4(e)(\text{cm}^{-1})$	272	159	100	70

表 14.11 卤化砷的结构数据

化合物	As—X(bm)	键角 X—As—X(°)	方法	参考文献
AsF ₃	170.6	96.2	微波	[3]
AsCl ₃	216.1	98.7	微波	
AsBr ₃	233	99.7	电子衍射	
AsI ₃	255	100.2	电子衍射	
AsCl ₃	217	97.7	X 射线	
AsBr ₃	236	97.7	X 射线	
AsI ₃	259	99.7	X 射线	
AsF ₅	171.1(纵向) 163.6(平伏位置)			

2.4.2 三卤化砷

AsX₃ 是液体或低熔点的固体，AsF₃, AsCl₃ 和 AsBr₃ 都有较大的挥发性。AsX₃ 的熔点、沸点、密度基本上是随分子量递增而逐渐递增的(见表 14.12)。只有 AsF₃ 的熔点和密度反常，比 AsCl₃

的提高。

AsX_3 的化学性质,主要有:

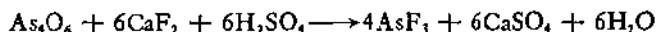
- (1) 水解反应;
- (2) 卤化反应;
- (3) 与卤素、氧等氧化剂的反应;
- (4) 与有机胺、醇的反应;
- (5) 与卤化物的反应。

表 14.12 AsX_3 的一些性质

物理性质 \ AsX_3	AsF_3	AsCl_3	AsBr_3	AsI_3
颜色	无色	无色	浅黄	红色
熔点(°C)	-6.0	-16.2	+31.2	140.4
沸点(°C)	62.8	130.2	221	~400
密度 $\rho(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.666(273)	2.205(273)	3.66(288)	4.39(288)
$\Delta H_f^\ominus(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-956.5	-305.0	-197.0	-58.2
$S^\ominus(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	181.2	207.5	—	277.4
$\Delta G_f^\ominus(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-909.2	-256.9	—	-78.9
电导率 $\kappa(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$2.4 \times 10^{-3}(298)$	$10^{-3}(292)$	$1.6 \times 10^{-2}(298)$	

1. 三氟化砷

原则上 AsX_3 都能直接用 X_2 与 As 或 As_4O_6 反应来制取,但 AsF_3 容易与过量 F_2 反应生成 AsF_5 , 故通常在铅甑中加热 As_4O_6 , CaF_2 和浓 H_2SO_4 的混合物来制取 AsF_3 :



因为 AsF_3 很易发生水解,所以上述制备反应中也不能用 HF 水溶液代替 CaF_2 与浓 H_2SO_4 的混合物。

AsF_3 是有毒的液体。 AsF_3 (还有 SbF_3) 是将非金属卤化物转化为氟化物的重要试剂。它极易使卤化磷氟化而制得氟化磷:

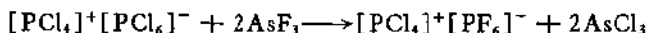


氟化剂 MF_3 氟化 $\text{E}-\text{Cl}$ 的能力,取决于形成 EF_3 和 MCl_3 时每一摩尔键的生成自由焓变的差,

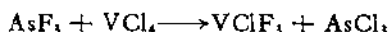
$\Delta G'/n = [\Delta G_f(\text{ECl}_n) - \Delta G_f(\text{MF}_n)]/n$. 例如



即 AsF_3 的氟化能力比 SbF_3 的弱。但是若制备高沸点的氟化物就宁可使用 AsF_3 , 因为反应生成的 AsCl_3 (沸点 130°C) 可用蒸馏方法从产物中去掉。用 AsF_3 进行选择氟化也是可行的。例如



AsF_3 也可氟化一些金属卤化物, 如



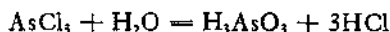
AsF_3 也广泛地作为饱和卤代烷的氟化剂。

将 Cl_2 通入用冰冷却的 AsF_3 中, 生成混合卤化物 AsCl_2F_3 , 在过量的 AsF_3 中能导电, 可能是以 $[\text{AsCl}_4]^+[\text{AsF}_6]^-$ 形式存在。

AsF_3 与 P_4O_6 在室温下就发生爆炸式的反应, 给出产物有较大变动。

2. 三氯化砷

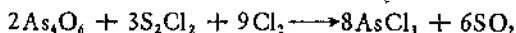
AsCl_3 是油状液体。与 PCl_3 相似, 在水中发生水解:



但 AsCl_3 水解能力较 PCl_3 弱, 它介于非金属卤化物 PCl_3 与金属卤化物 CaCl_2 之间。因此, 在浓 HCl 中 As^{3+} 是存在的, 而 P^{3+} 即使在最浓的 HCl 中也不存在。

AsCl_3 水解的能力比 AsF_3 弱, 即随着卤素原子量的增加而逐渐减弱。

鉴于 AsCl_3 容易发生水解这一性质, AsCl_3 除了可直接用 As 与 Cl_2 反应制得外, 还常用下述二种方法制备: (1) 在 HCl 气流中加热 As_4O_6 或蒸馏 As_4O_6 , NaCl 和 H_2SO_4 混合物, (2) 在通氯下加热回流 As_4O_6 与 S_2Cl_2 的混合物:



也可由 As_2O_3 和 HCl 或 NH_4Cl 在 250°C 反应制得。

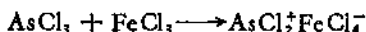
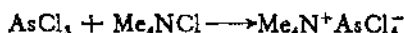
AsCl_3 已用作不同反应中的非水溶剂。它具有较大的液态范

围(见表 14.12), 较低的粘度 η (1.23cp), 中等的介电常数 ϵ (1.28) 和较小的电导率 κ ($1.4 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$).

液态 AsCl_3 导电可视为是自离解作用,



如果在其中加授受卤离子的化合物 Me_4NCl , FeCl_3 时, 其导电性增加.



FeCl_3 的 AsCl_3 溶液用 Me_4NCl 进行滴定, 终点达到最小值, 同时也分离出固体化合物 $\text{Me}_4\text{N}^+ \text{AsCl}_4^-$, 说明了 AsCl_3 的自离解反应存在.

AsCl_3 与 KCl^* 之间的交换是很容易的, 这为制备标记的 AsCl_3^* 提供了一个方便方法. AsCl_3 与其他卤化砷之间的交换反应也是容易进行的. 但交换产物很难以纯物质形式离析出来. 如 AsCl_3 与 AsF_3 在室温下的交换反应, 用核磁共振谱观察到三个信号: 强吸收, 40.4 ppm, 是 AsF_3 , 弱信号 49 和 67.4 ppm, 分别是 AsF_2Cl 和 AsFCl_2 . 并有下列平衡常数:

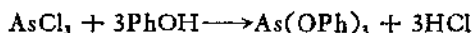


AsCl_3 与一些高价金属卤化物的交换反应, 往往伴随着氧化还原反应, 如

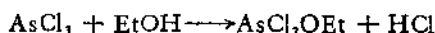
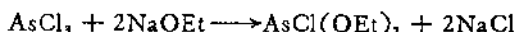


AsCl_3 与 MoF_6 和 UF_6 反应, 则分别给出 $\text{Mo}_2\text{Cl}_3\text{F}_6$ 和 UF_4 . 但 AsCl_3 与 WF_6 不发生反应.

AsCl_3 与醇反应(在碱存在下或与醇钠反应)生成亚砷酸酯:

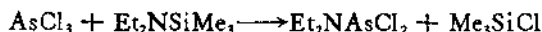
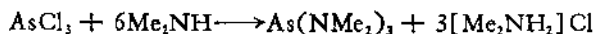


部分取代也是可能的, 如

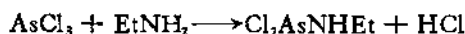


即生成 $\text{AsCl}_2(\text{OR})$ 和 $\text{AsCl}(\text{OR})_2$ 是优先的。这与 AsCl_3 与卤化物的交换反应一样。

AsCl_3 与仲胺以及含 $\text{Si}-\text{N}$ 键化合物反应生成胺基衍生物:



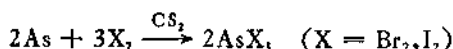
AsCl_3 与伯胺则发生如下反应:



$(\text{ClAsNEt})_n$ 是挥发性小的液体或固体。

3. 三溴化砷和三碘化砷

AsBr_3 和 AsI_3 都可在 CS_2 中回流相应的元素获得:

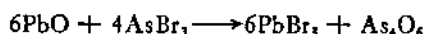


用 AsCl_3 与三溴化硼或三碘化硼反应也可方便地得到 AsBr_3 或 AsI_3 , 如



在热浓 HCl 中, 将 AsCl_3 与 KI 相互作用也可得到 AsI_3 , 并常用此法回收砷。

三溴化砷可作溴化剂, 如

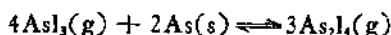


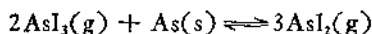
即由较弱的 $\text{As}-\text{Br}$ 键形成了较强的 $\text{As}-\text{O}$ 键, 而使反应发生。

Raman 光谱对 AsBr_3 和 AsCl_3 混合物研究, 也证明了混合卤化物 AsCl_2Br 和 AsClBr_2 的存在, 但直到目前, 这些纯物质并没有分离出来。

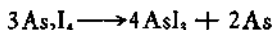
2.4.3 砷的低价卤化物

As 的低价卤化物只有 As_2I_4 已确定。将研细的砷与碘按化学比混合, 放在充有 CO_2 或加有八氢化萘的密封管中, 加热到 260°C 则可制得。用 Raman 光谱对 $\text{As}-\text{I}$ 系统的研究表明, AsI_3 与 As 在 300°C 下按下式相互作用:





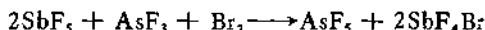
As_2I_4 具有 $\text{I}_2\text{As}-\text{AsI}_2$ 结构, 是红色晶体, 熔点 137°C 。可在 CS_2 中, -20°C 下重结晶提纯。它易水解和氧化, 在温热的 CS_2 溶液中 As_2I_4 发生歧化, 但在惰性气氛中可稳定到 150°C 。 400°C 下 As_2I_4 按下式发生歧化:



2.4.4 五卤化砷

1. 五氟化砷

AsF_5 可用 F_2 与 As 或 As_2O_5 直接反应来制备。在低于 55°C 时, 用 SbF_5 和 Br_2 处理 AsF_3 也可得到 AsF_5 :



AsF_5 熔点 -79.8°C , 沸点 -52.8°C , 密度 $2.33 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (-55°C)。从热力学来考虑, 它是稳定的, $\Delta H_{f,298}^\circ = -1238 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S_{298}^\circ = 326.3 \text{ J}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, $\Delta G_{f,298}^\circ = -1172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

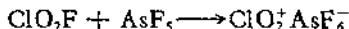
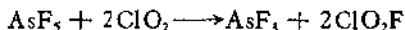
AsF_5 的化学性质, 相当多地表现在作为氟离子的接受体反应中, 即发生



例如, 在 HF 溶液中,

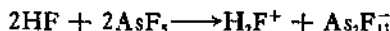


AsF_6^- 的形成稳定了阳离子, 因此, Cl^{3+} , Cl_2F^+ , ClO_2^+ , Br_3^+ , O_2^+ , SeF_3^+ , F_2NO^+ , N_2F^+ , NO_2^+ , NO^+ , XeF^+ 和 XeF_3^+ 等的六氟砷酸盐都已知。在形成六氟砷酸盐的反应中, AsF_5 往往还是一个氧化剂。例如, 在 SO_2 中 AsF_5 与 Sb 反应形成 $(\text{Sb}_n)^{n+}(\text{AsF}_6^-)_n$, 自己还原成 AsF_3 。在 HF 溶液中, AsF_5 与 S_8 反应生成 $\text{S}_8^{2+}(\text{AsF}_6^-)_2$ 和 $\text{S}_8^+ \text{AsF}_6^-$, 与硒反应生成 $\text{Se}_3^{2+}(\text{AsF}_6^-)_2$ 。 AsF_5 与 ClO_2 作用得到了 $\text{ClO}_2^+ \text{AsF}_6^-$, 并推测是 ClO_2 被氧化成 ClO_2F , 随后完成氟化:



在 SO_2 或 HF 溶剂中, 在 -78°C 下 AsF_5 借氟桥形成二聚

体 $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$:



$\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ 能以 Et_4N^+ 盐离析出来。

在强碱溶液中 AsF_6^- 并不水解, 但加酸转化为 HAsF_6 后就将与水反应, 形成 HAsF_6OH :



此酸 HAsF_6OH 产生 AsF_6OH^- 离子。

当用 Cl_2 卤化 AsF_3 和 AsCl_3 的混合物或用 ClF_3 氟化 AsCl_3 时得到了 $[\text{AsCl}_4]^+[\text{AsF}_6]^-$, 熔点 130°C (分解)。这种混合的五卤化合物是容易离析出来, 并且至少有离子型和四聚体型二种。

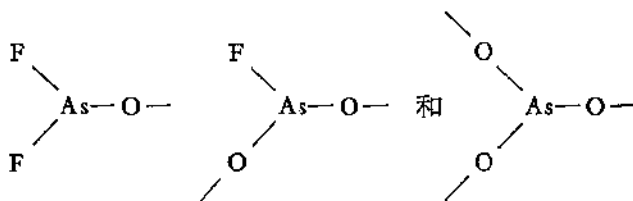
2. 五氯化砷

直至 70 年代初 AsCl_5 是否存在的问题仍在继续讨论, 实际上对于它的存在越来越持否定态度。从 1834 年 Liebig 第一次试图合成到 1976 年真正合成出 AsCl_5 , 经过了 140 多年。

AsCl_5 是浅黄色的固体, 不稳定, 在 -50°C 熔化时就有部分分解。Raman 资料表明, 它具有三角双锥结构, $\text{As}-\text{Cl}$ 键强度没有很大削弱, $4s, 4p, 4d$ 轨道将能量提高是它的不稳定的重要因素。

2.4.5 卤氧化物

在砷的化合物中也得到了少数几个卤氧化物。在封闭管子中, 在 320°C 下加热 As_4O_6 与 AsF_3 得到了 AsOF 。但它的特性还没有完全了解。而对三氧化砷溶于三氟化砷的溶液进行 ^{19}F 核磁共振谱测定, 则表明这个溶液是一个多物种的随机混合物, 含有三种



基团以及游离的 AsF_3 。单个的物质并未分离出来。对 $\text{As}_4\text{O}_6-\text{AsCl}_3$ 和 $\text{As}_4\text{O}_6-\text{AsBr}_3$ 体系的冰点降低、沸点升高和核磁共振测

定也表明其中存在着多种聚合物种。

浓三氯化砷水溶液 ($\text{As}:\text{H}_2\text{O}$ 在 0.1—0.05 之间) 的 Raman 光谱表明有 H_2OAsCl_2 配合物的形成, 可能处于这样的平衡中:

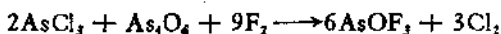


AsOF_3 可按下述反应得到:



AsOF_3 (沸点 -25.6°C)

当等摩尔 As_2O_3 和 AsCl_3 混合物与 F_2 作用也得到 AsOF_3 ,



和 AsCl_3 的合成一样, AsOCl_3 也直到 1976 年才真正合成出来。它是在 $\text{CFCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶剂中, 在 -78°C 下, 用臭氧与 AsCl_3 作用合成出来的。 AsOCl_3 是真正含有 $\text{As}=\text{O}$ 双键的少数化合

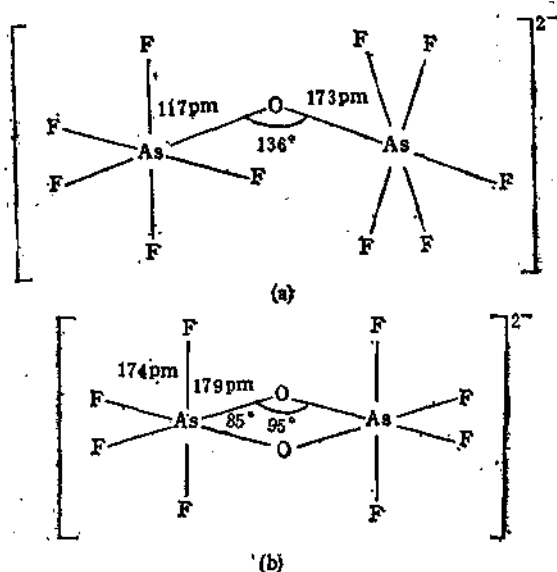
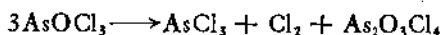


图 14.7 $[\text{F}_4\text{As}-\text{O}-\text{AsF}_4]^{2-}$ 和 $[\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2]^{1-}$ 结构

物之一。在 -25°C 缓慢分解(它比 AsCl_3 更稳定), 0°C 时则立即分解:



也得到了—些多核卤氧阴离子,例如在 $\text{K}_2[\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Rb}_2[\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 盐中含有氧桥双核阴离子 $[\text{F}_2\text{As}-\text{OAsF}_3]^{2-}$, 如图 14.7 (a)所示。也有 $[\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2]^{2-}$, 在这个结构中 4 个 F 和 2 个 O 原子组成 6 配位八面体,如图 14.7(b)。

2.5 砷的氧化物和含氧化合物^[1,6,10,12]

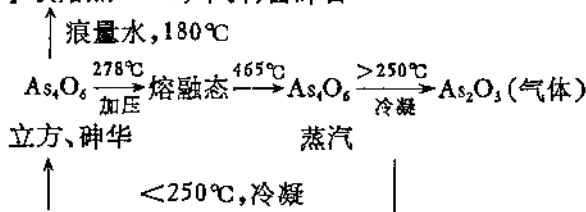
本节将砷的氧化物、含氧酸及其衍生物放在一起讨论。

2.5.1 砷(III)的氧化物、含氧酸及其衍生物

砷有两种常见氧化物: $\text{As}_2\text{O}_3(\text{III})$, $\text{As}_2\text{O}_5(\text{V})$ 砷的氧化物比氮的氧化物要少,这可能是由于砷难以成双键之故。

$\text{As}(\text{III})$ 的氧化物至少有二种多晶变体: 白砷石和砷华。

As_2O_3 (熔点 312°C) 单斜, 白砷石



As_4O_6 分子的结构与 P_4O_6 类似, 见图 14.8。在 800°C 以上, As_4O_6 蒸汽部分分离解成含有 As_4O_6 和 As_2O_3 分子的平衡混合物。而 1800°C 的蒸气全是 As_2O_3 分子组成的。从分子态 As_4O_6 单元转化成多聚的 As_2O_3 , 密度增加 8.7%, 从 3.89 增至 $4.23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 并伴随着 As—O 键的断裂与重排。

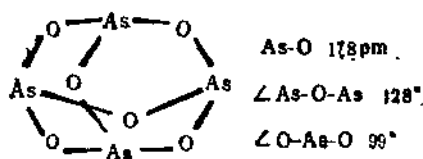


图 14.8 As_4O_6 结构

排。

有两种结构近似的单斜 As_2O_3 : 白砷石 I 和白砷石 II。二者都有 A_2X_3 型化合物的最简单的层状结构

(图 14.9)。即砷原子的 6^3 网通过氧原子连接起来, 是折叠式的, 其中键角 $\text{O}-\text{As}-\text{O}$ 为 95.5° , $\text{As}-\text{O}$ 为 179pm 。As 原子在 O 原子平均平面的上面或下面, 白砷石-I 和白砷石-II 的不同仅仅是砷原子排列不同:

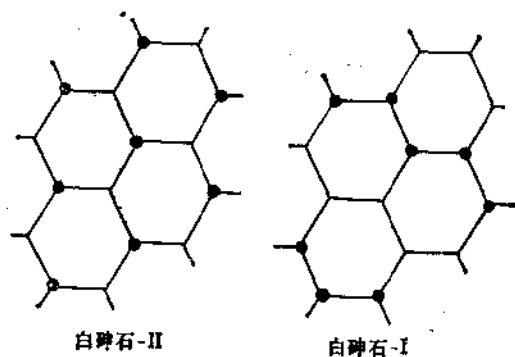
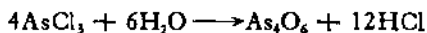


图 14.9 白砷石结构

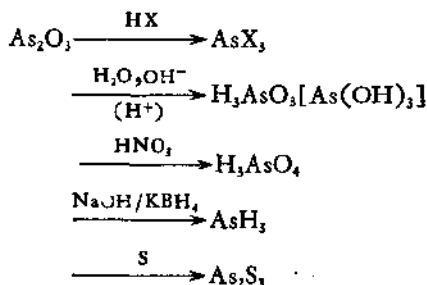
As(III) 的氧化物是砷的最重要的化合物, 是制备砷的其他化合物的原料。一般可用下述方法获得:

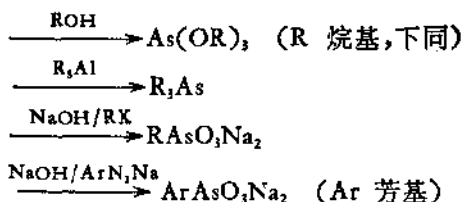
- (1) 在空气中燃烧砷。
- (2) 煅烧砷的化合物(如煅烧砷黄铁矿 FeAsS)。
- (3) AsCl_3 的水解:



产物的进一步提纯主要采用升华方法。

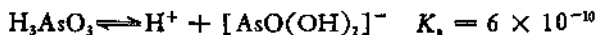
As_2O_3 的主要反应如下:





As_4O_6 在水中的溶解度与溶液的 pH 值关系极大。在 25°C 下, 100g 纯水能溶 2.16g As_4O_6 , 在稀 HCl 中, 随着 HCl 浓度升高其溶解度降低, 在约 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中降到最小值, 为 1.56g/100g 纯水。以后其溶解度又继续增加, 这与在高浓度 HCl 中形成 As—Cl 键的配合物有关。

As_4O_6 在水溶液中的物种也取决于溶液的 pH 值。在中性或酸性溶液中, 主要物种是亚砷酸 As(OH)_3 , 但迄今还未离析出来, 它只存在于水溶液中。在碱性溶液中, 它作为一个酸离解, 已证明 $[\text{AsO(OH)}_2]^-$, $[\text{AsO}_2(\text{OH})]^{2-}$ 和 $[\text{AsO}_3]^{3-}$ 阴离子的存在。 25°C 时,



即正亚砷酸 H_3AsO_3 是一个非常弱的酸。在酸性溶液中, 亚砷酸可按碱式电离:



$$K_b = [\text{As(OH)}_2^+][\text{OH}^-]/[\text{As(OH)}_3] = 10^{-14}$$

即亚砷酸的碱性比其酸性更弱。

H_3AsO_3 与 H_3PO_3 [HPO(OH)_2] 的结构不同, Raman 光谱表明亚砷酸中没有 As—H 键存在。 As(OH)_3 的质子核磁共振谱只出现一个峰, 表明 As(OH)_3 中所有质子是等价的。

蒸发 As(III) 的氧化物的碱溶液可以得到亚砷酸盐, 例如将 As_4O_6 与 Na_2CO_3 溶液共煮, 即得 Na_3AsO_3 溶液。 Ag_3AsO_3 也是原亚砷酸盐的一个例子。将亚砷酸的中性溶液与硝酸银作用就得黄色 Ag_3AsO_3 沉淀:



它溶于稀硝酸、氨水和乙酸中。亚砷酸与硫酸铜作用可形成酸式

亚砷酸铜 CuHAsO_3 ，它易溶于无机酸和氨水。

偏亚砷酸 HAsO_2 在溶液中存在的证据不多，但却得到了许多偏亚砷酸盐，如 M^+AsO_2 (M^+ 表示一价金属离子)。其结构是一个由 AsO_2 基团组成的角锥体借共角连成的多聚阴离子链，并共用 Na^+ 离子，见图 14.10。

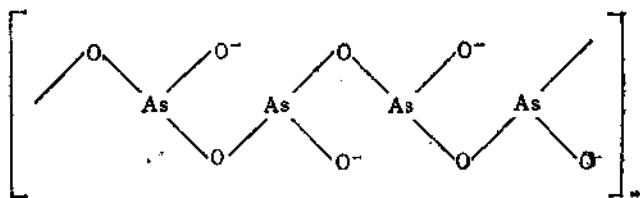


图 14.10 $(\text{NaAsO}_2)_\infty$ 结构

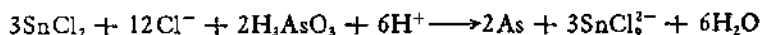
碱金属的亚砷酸盐是易溶于水的，碱土金属的亚砷酸盐的溶解度就较小，而重金属亚砷酸盐则几乎皆不溶。亚砷酸钠用作长效杀虫剂、杀菌剂和除草剂。 $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{AsO}_3$ (称为巴黎绿) 和 CuHAsO_3 (称为 Scheel 绿) (或其脱水化合物 $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_5$) 可作为绿色颜料。

As(III) 既可作氧化剂，也可作还原剂。它们的电极电势见表 14.13。可以看出： As(III) 的氧化性是弱的。在碱溶液中， Zn 、 Al 等正电性金属能将其还原成 AsH_3 。

表 14.13 砷的标准电极电势

氧化态	电极反应	$\varphi^\circ(\text{V})$
酸性	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{AsH}_3$	-0.60
	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.25
	$\text{H}_2\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.56
碱性	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.68
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.71

但在酸性介质中比在碱性介质中要强些。例如在浓盐酸中与二氯化锡作用生成黑棕色的砷：



亚砷酸的这一性质与 Hg(II, I) , Se(IV, VI) 和 Tc(IV, VI) 的类似。

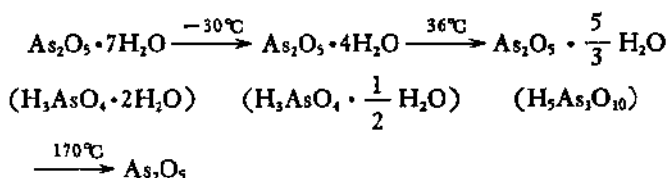
As(III) 的还原性与其氧化性相反,在碱性介质中要强些。可与浓硝酸、 Cl_2 、 I_2 等作用。例如在一个酸的缓冲溶液如碳酸氢根离子存在下 ($\text{pH} = 8$),亚砷酸能使 $\text{I}_2\text{-KI}$ 溶液很快褪色,反应完全:



但是 pH 值强烈地影响电对 As(V)/As(III) 的电极电势。随着溶液 pH 值的降低 $\varphi_{\text{As(V)/As(III)}}$ 将增加, As(III) 的还原性减弱,上述反应将向逆方向进行。

2.5.2 砷(V)的氧化物及其含氧酸

As_4O_{10} 不能像 P_2O_5 那样由单质直接氧化得到,因它在高温下会分解而失去氧。由 As_4O_6 直接氧化成 As_4O_{10} 即使在一定压力下的纯氧中也不能定量地进行。因此,五氧化二砷最好用加热砷酸的水合物来制备。



由于砷酸脱水分步进行,实验室用浓硝酸与砷或 As_4O_6 反应得到的溶液,在不同的温度下重结晶可以得到不同的固体,只有进一步加热才可能得到 As_2O_5 。

As_2O_5 结晶具有由等数目的四面体 AsO_4 和八面体 AsO_6 基团(As-O 分别为 168 和 182 pm)共角相连组成的复杂的 3D 格架。

As_2O_5 在空气中吸潮,易溶于水(20℃时每 100 g 水溶解 230 g)。它与 P_2O_5 不同,对热不稳定,在熔点附近(300℃)即失去 O_2 ,变成 As_2O_3 。它是强氧化剂,能将 SO_2 氧化成 SO_3 :



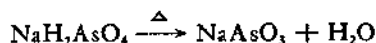
正是由于 As_2O_3 的热稳定性差,易水解,加上单晶培养困难,以致不久以前对它的结构才有所了解,虽然它是最早知道的氧化物之一。

As_2O_3 溶于水可得砷酸 H_3AsO_4 。或用浓硝酸处理砷(可得白色结晶 $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$),或在加压下催化处理 As_2O_3 , 空气和水来制备。 H_3AsO_4 是三元酸,在 25°C 下,其 $pK_1 = 2.2$, $pK_2 = 6.9$, $pK_3 = 11.5$ 。

As_2O_3 溶于水形成正砷酸的过程很慢,若用碱溶液则相当快地生成砷酸盐。除正盐外,两种酸式盐 $\text{M}^+\text{H}_2\text{AsO}_4$ 和 $\text{M}_2^+\text{HAsO}_4$ 也存在,如 KH_2AsO_4 , CsH_2AsO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, $\text{MgHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHAsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。这些砷酸盐中的砷是四面体配位的,含有 AsO_4^{3-} (Na_3AsO_4), $\text{AsO}_2(\text{OH})_2^-$ (NaH_2AsO_4) 和 $\text{AsO}_3(\text{OH})_2^-$ ($\text{MgHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHAsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 离子,其中 $\text{As}-\text{O}$ 为 167 pm , $\text{As}-\text{OH}$ 为 173 pm 。已知 YAsO_4 和 YPO_4 是等构体, KH_2AsO_4 和 KH_2PO_4 也是等构体。 AsO_4^{3-} 离子振动频率指定为

ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
813	343	813	402	cm^{-1}

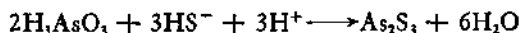
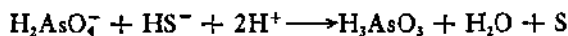
虽然未能从 H_3AsO_4 水合物脱水制得原砷酸、焦砷酸、和偏砷酸,但相应的盐都是已知的,其结构和相应的磷酸盐相似。如加热 NaH_2AsO_4 可得偏砷酸钠:



NaAsO_3 是一个无限的长链多聚物,有一个三聚的重复单元; LiAsO_3 也是类似的,但具二聚的重复单元(图 14.11); 然而 $\beta\text{-KAsO}_3$ 就形成环状的三聚阴离子 $\text{As}_3\text{O}_9^{3-}$ 。 $\text{As}_3\text{O}_9^{3-}$ 也是环状的。这些盐的阴离子通式是 $[\text{As}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$ 。

砷酸及其盐的氧化性不强,但仍是其重要性质,如通 H_2S 于略加酸化的砷酸盐中不会立即发生沉淀,而 As(V) 将被还原成

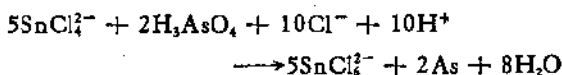
As(III), 而后发生沉淀:



与 SO_2 作用则还原成亚砷酸:



在用浓盐酸酸化后, SnCl_2 将把它还原成黑色的 As:



在稀盐酸中与电正性强的金属如 Zn, Al 反应, 则给出 AsH_3 。例如



与 BH_4^- 反应也给出 AsH_3 :

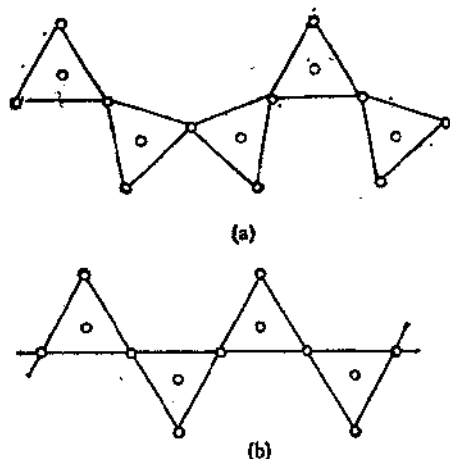
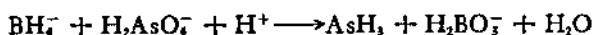


图 14.11 (a) NaAsO_4 和 (b) LiAsO_4 的重复单元

砷酸盐用于制药和杀虫剂。如 Na_2HASO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, PbHASO_4 等是农林中常用的杀虫剂。也已知 $\text{M}'\text{H}_2\text{AsO}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) 是铁电体。

2.5.3 砷的混合价态氧化物

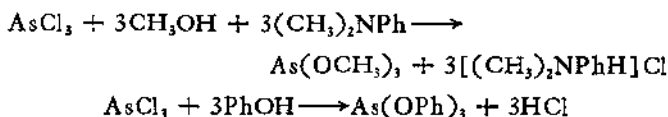
最典型的一种是 As_2O_5 , 它实际含 As^{III} 和 As^{V} 二种价态, 可视为 As_2O_3 和 As_2O_5 加合起来的氧化物 $\text{As}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$ 。在高压釜中在氧的存在下, 加热立方 As_2O_3 , 则可得到 As_2O_5 。它是层状结构, 可视为在单斜 As_2O_3 的六角网结构 (见图 14.9) 中 As 原子交替地附加氧原子。因此, 一半 As 原子各形成 3 个三角锥键 ($\text{As}-\text{O}$ 181 pm,

O—As—O90°), 余下的 As 原子各形成 4 个四面体键(桥键 As—O 172pm, 末端 As—O 161 pm). 即在 As(III)As(V) 中 As(III) 的配位数为 3, 呈三角锥形; As(V) 的配位数为 4, 呈四面体。

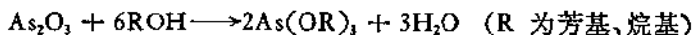
2.5.4 亚砷酸酯和砷酸酯

亚砷酸酯 $\text{As}(\text{OR})_3$ 可用下述方法制备:

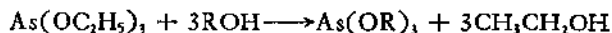
(1) 三氯化砷与醇(或酚)反应, 如



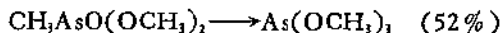
(2) 三氧化砷与醇反应, 如



(3) 酯转移反应, 如



(4) 烷基砷酸酯的异构化作用, 如



砷酸酯有 $(\text{RO})_3\text{AsO}$ 和 $(\text{RO})_3\text{As}$ 二种, 它们可用与制备亚砷酸酯类似的方法来制备。

这些酯都是挥发性物质, 热稳定性也较差。

2.6 砷的硫属化合物^[1,6,10,12,16]

2.6.1 砷的硫化物

已知砷的硫化物有 6 种: As_2S_3 , As_2S_5 , As_4S_3 , As_4S_4 , As_4S_5 , As_4S_6 。天然的硫化物有 As_2S_3 和 As_4S_4 。黄色的 As_2S_3 俗称雌黄 As_4S_4 俗称雄黄, 呈桔红色。它们都有着古老的历史。但是对砷的硫化物结构的了解仅是近几十年的事, 而且至今对五硫化二砷的结构也不甚清楚。

这些砷的硫化物结构可通过 As_4 结构来了解。从 As_4 四面体出发, 在每一个棱上插入 1 个 S 原子, 形成 6 个 S 桥, 就产生

As_4S_6 。如果 As_4 四面体的 6 个棱中只有 3, 4, 5 个棱插入 S 原子, 就分别产生 As_4S_3 , As_4S_4 和 As_4S_5 , 如图 14.12 所示。

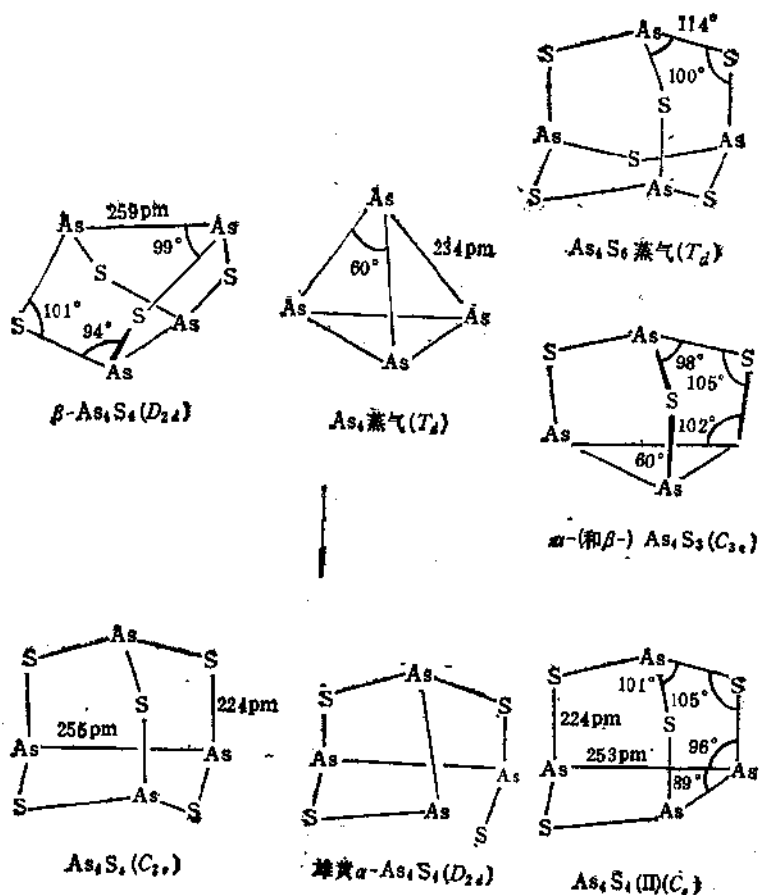


图 14.12 一些硫化砷的结构

1. 三硫化二砷

As_2S_3 是 As_2S_5 的二聚体, 雌黄蒸气就是 As_2S_3 分子, 其结构与 As_2O_3 和 P_2O_3 的结构类似。单斜 As_2S_3 是层状结构, 与 As_2O_3

类似。每一个砷原子锥体地同 3 个 S 原子成键。As—S 224 Pm, 键角 S—As—S 为 99°(图 14.13)。

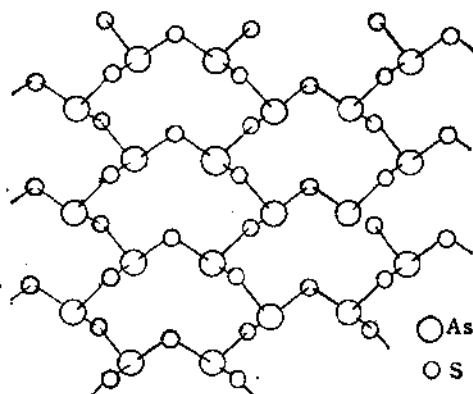
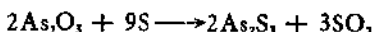
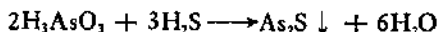


图 14.13 As_2S_3 的结构

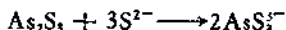
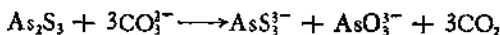
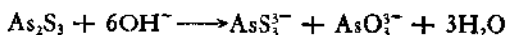
As_2S_3 是容易升华的固体(熔点 230℃, 沸点 707℃)。它可由硫和砷或 As_4O_6 和 S 加热制得:



将 H_2S 通入酸化的亚砷酸溶液中则得到无定形的沉淀。并且当溶液 pH 值为 1~2 时, 沉淀是定量的。

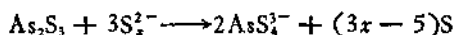


As_2S_3 不溶于水, 甚至在浓 HCl 中也不溶解(有别于 Sb_2S_3 , 见 448 页), 但是, As_2S_3 易溶于碱金属的氢氧化物、碳酸盐和硫化物中, 生成硫代亚砷酸盐:

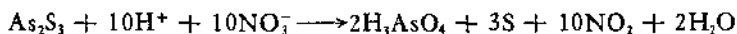


后一反应在分析化学中常用来溶解 As_2S_3 。当上述溶液酸化时, 二硫化砷又重新沉淀出来。

As_2S_3 与碱金属或氨的多硫化物作用, 被氧化成硫代砷酸盐而溶解。



这也是定性分析中的重要反应。过氧化氢和浓硝酸也是可将 As_2S_3 氧化成砷酸而将其溶解。



但 As_2S_3 在空气中燃烧只给出氧化亚砷和 SO_2 ，和 Cl_2 反应则转化为 AsCl_3 和 S_2Cl_2 。

As_2S_3 也可被还原成 As_4S_4 ：

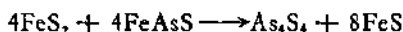


在砷和锡的混合溶液中检验砷时常得到红色沉淀，就是有此反应之故。

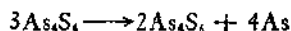
2. 四硫化四砷

雄黄是具有 As_4S_4 分子的晶体。在 As_4S_4 分子中有 2 个 As—As 键和 4 个 S 桥。由于 2 个 As—As 键连接方式不同，而有两种几何异构体(见图 14.12)。一种是 2 个 As—As 键交叉，它有较强的对称性，4 个 As 原子都一样，均与 1 个 As 和 2 个 S 原子相键合，雄黄就具有这种结构。另一种是 2 个 As—As 键相毗连，它具有三种情况的砷：(1) As—2As, S (表示有 1 个 As 原子与 2 个 As 原子和 1 个 S 原子键合)；(2) As—3S；(3) As—As, 2S。这种异构体 $\text{As}_4\text{S}_4(\text{II})$ 是与 P_4S_4 的几何异构体相似的。 As_4S_4 已经用等原子数的相应单质加热到 500—600℃，然后迅速冷却到室温得到，用 CS_2 重结晶后得到桔黄色片状晶体。

工业上常用煅烧黄铁矿与砷黄铁矿(按 $\text{As}:\text{S} = 15:27$) 来制备 As_4S_4 ：



As_4S_4 不溶于水。它的热稳定性较好，能在常压蒸馏而不分解，但在空气中 As_4S_4 受阳光照射后会转变成雌黄 As_2S_3 和 As_2O_3 的混合物。当 As_4S_4 与 KNO_3 一并加热，则会燃烧，并产生极美丽的白光，因此， As_4S_4 常常用于制造烟火。与 KOH 共热， As_4S_4 则歧化分解为 As_4S_6 和 As：



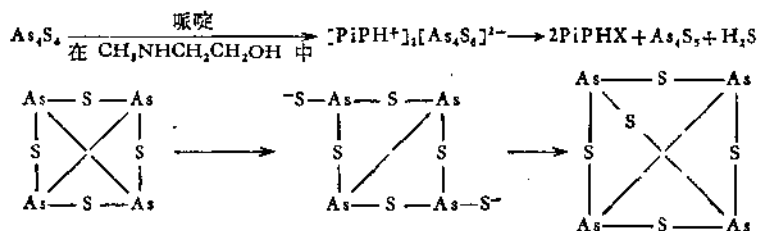
As_2S_5 进而与 KOH 反应生成硫代亚砷酸盐和亚砷酸盐 (见前)。

在我国雄黄一向用作颜料、药材和烟火成分。

3. 砷的其他硫化物

将 As 和 S 按 As_4S_3 化学比例混合加热可得到 As_4S_3 。用升华法进一步提纯后, 可得桔黄色结晶。其结构如图 14.12, 有 $\alpha\text{-As}_4\text{S}_3$ 和 $\beta\text{-As}_4\text{S}_3$, 二者的不同仅在于分子单元的排列不同。 $\beta\text{-As}_4\text{S}_3$ 在室温下是稳定的变体。 $\alpha\text{-As}_4\text{S}_3$ 在 130°C 以上是稳定的。前几年才合成的它的等电子阳离子原子簇 As_3S_4^+ (黄色) 和 As_3Se_4^+ (橙色) 也有同样的分子构型^[6]。

当加热 As_4S_3 与 S 的 CS_2 溶液合成 As_4S_6 时, As_4S_3 作为一种副产物偶然得到的, 也可用 $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ 阴离子的异裂方法制取 As_4S_3 :



As_4S_3 是橙色的类针状结晶。分子形式(图 14.12)与 $\text{As}_4\text{S}_6(\text{II})$ 类似, 只是多了一个 S 原子桥。它与 P_4S_3 不同, 只有一个 $\text{As}-\text{As}$ 键, 没有 $\text{As}=\text{S}$ 结构。

As_2S_3 结构还不知道。据说迅速地将 H_2S 通到用冰冷却的砷酸的浓 HCl 溶液中可得到 As_2S_3 。在室温下和慢慢通 H_2S 时, 砷酸将被还原成亚砷酸而得到 As_2S_3 。或者将 As 与 S 熔融, 用氨水萃取, 然后在 0°C 下用 HCl 酸化萃取液而得到。在空气中超过 95°C 它就分解为 As_2S_3 和 S 。

2.6.2 砷的硒化物和碲化物

已知的砷的硒化物和碲化物有: As_2Se_3 , As_4Se_3 , As_4Se_6 , As_2Te_3 。

这些硒化砷和碲化砷几乎总是这样制备的：首先直接混合适当比例的单质，在约 500℃ 下加热，然后冷至 220—280℃。

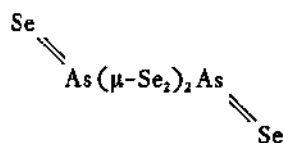
三价砷的硒化物和碲化物的一些性质见表 14.14，同时也列入了硫化物的性质，以便比较。

As_2Se_3 与 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 是同晶的，鲜红色的 $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ 与 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 等构。颜色较淡的 $\beta\text{-As}_2\text{Se}_3$ 也含有相同的分子单元。而 As_4Se_4 与雄黄 As_4S_4 是等构物。

表 14.14 三价砷的硫化物、硒化物和碲化物 (As_2X_3) 的一些性质

性质	As_2S_3	As_2Se_3	As_2Te_3
颜色	黄色	棕色	
熔点(℃)	320	380	360
沸点(℃)	720		
密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	3490	4800	6250
$E_g(\text{eV})$	2.5	2.1	~1

杂环阴离子 $\text{As}_2\text{Se}_3^{2-}$ 不久前也作为橙色 $[\text{Na}(\text{Crypt})]^+$ 盐离子析出来了。这个阴离子在链状结构中由六元杂环 $\{\text{As}_2\text{Se}_4\}$ 组成，每一个 As 原子带有一个外向的 Se 原子，整个分子具 C_{2v} 对称：



固体的 As_2X_3 都是半导体，其带隙能的变化，对一个给定的 X (S, Se, Te) 来说，按 As, Sb, Bi 次序降低，对给定的 $E(\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})$ 来说，则按 S, Se, Te 次序降低。随着掺杂不同，它们可作 n 型半导体，也可作 p 型半导体。这些化合物引起人们的注意是与它们的半导体性质分不开的。此外，它们易形成玻璃态，并且可让大部分红外光通过。

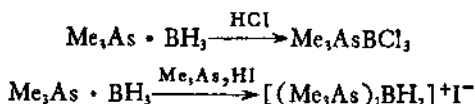
2.7 砷的配合物^[1,10,12,14,15]

氧化值为 +3 的 As 原子保留着孤电子对，故在形成配合物

时,它可作为电子对的给予体。但 As 原子又有可利用的低能量的 d 轨道,不管其氧化值为 +3,还是 +5,都可接受孤电子对,因而又可作为电子对的接受体。

2.7.1 As(III) 化合物作为给予体的配合物

三卤化砷都是较弱的 Lewis 碱,它们与较强的电子接受体才能形成稳定的配合物。当三卤化砷中的卤素离子 X^- 为推电子的烷基取代时,其 Lewis 碱性将强些,如 R_3As 已是一软碱,因此与软酸 BH_3 和交界酸 SO_2 形成的配合物 $Me_3As \cdot BH_3$, $Ph_3As \cdot BH_3$ 和 $Ph_3As \cdot SO_2$ 都是已知的(但 $Ph_3Sb \cdot BH_3$ 和 $Ph_3Bi \cdot BH_3$ 就尚未得到)。对它们的研究也较多,如 $Me_3As \cdot BH_3$ 可进行下列反应:



$[(Me_3As)_2BH_2]^+$ 盐很易在温水中重结晶。与 NH_4PF_6 进行交换反应生成 $[(Me_3As)_2BH_2]^+ PF_6^-$ 。

Me_3As^+ 型配合物也是已知的。

2.7.2 As(III) 化合物作为接受体的配合物

三卤化砷作为电子对的接受体,常形成配合物 $AsX_3 \cdot L$ 和 $AsX_3 \cdot L_2$ (L 是单齿配体)。例如对于卤素离子, AsX_3 是强的接受体,获得了 AsX_4^- 和 AsX_5^{2-} 型配合物。 $AsX_3(Cl, Br)$ 与联吡啶、1,10-菲咯啉和邻苯二甲基胺形成 1:1 和 1:2 的配合物也是已知的。

AsX_4^- 为三角双锥构型,通常孤电子对在赤道位置。例如,在 $AsX_4^-(X = Cl, Br, I)$ 的四烷基铵盐中,它就是 C_{2v} 对称 [图 14.14 (a)]。但 IR 和 Raman 资料表明 $AsCl_4^-$ 是 C_{3v} 对称。 AsX_5^{2-} 是四方锥结构,孤电子对在其第 6 个八面体顶点位置上 [图 14.14 (b)]。 $As(III)$ 的 $As_2Cl_8^{2-}$, $As_2Br_8^{2-}$ 和 $(AsBr)_n$ 也已知。前二者结

构如图 14.14 (c) 所示,是由二个 AsX_4 四方锥共棱组成,后者与 PyHSbCl_4 结构(图 14.23) 相同。

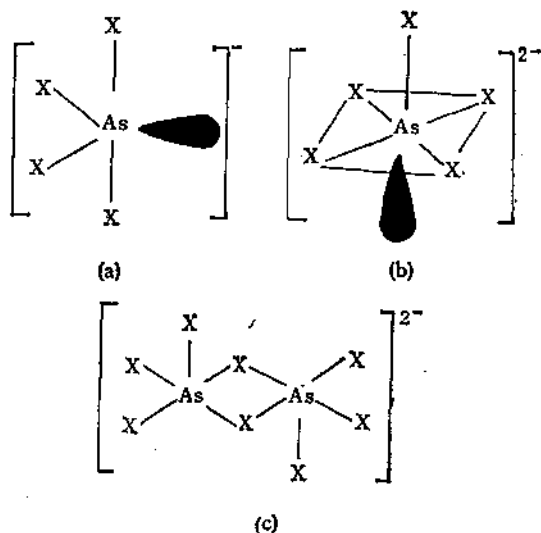
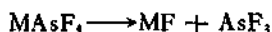


图 14.14 AsX_4^- , AsX_5^- 和 As_2X_7^-

这些配合物通常是用三卤化物与相应的卤素离子直接反应制备的。三氟化砷与碱金属氟化物 (Na , Li 的氟化物除外) 形成 MA_2F_6 的稳定性,随 M 原子量的增加而增加。例如,反应

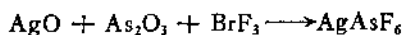


在 100°C 时的分解压, KAsF_6 为 18.24 kPa , CsAsF_6 为 7.09 kPa 。 AsF_6^- 盐是吸潮的,并且很快为水分解。 AsCl_3 在氯化氢的水溶液或乙醚溶液中都证实了有 AsCl_4^- 形成。但在乙醚中 AsCl_3 与 HBr 或 AsBr_3 与 HCl 形成混合卤离子配合物 AsCl_3Br^- , AsBr_3Cl^- 就还未证实。

也有 $[\text{AsX}_6]^{3-}$ 出现在若干化合物中,如在 $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_{12}$ 中,但其中的 $\{\text{AsCl}_6\}$ 基团是高度扭曲了的八面体,以致有分立的 AsCl_3 分子,其 $\text{As}-\text{Cl}$ 键长为 225 pm , 嵌入 Cs^+ 和 Cl^- 离子之间 ($\text{As}-\text{Cl}^-$ 为 275 pm)。

2.7.3 As(V) 化合物作为接受体的配合物

AsX_3 是比相应的 AsX_5 较强的电子对的接受体。最典型的是六氟砷酸盐的形成,有二种类型: $\text{M}^+[\text{AsF}_6]^-$ 和 $[\text{As}_2\text{F}_{5n+1}]^-$ 。 $\text{M}^+[\text{AsF}_6]^-$ 可用氟化物与 AsF_3 加热制得,也可用强的氟化剂与 As_2O_3 作用制得,如



这些盐的晶体结构,在阳离子较小的情况下,如 Li^+ 和 Na^+ 盐为 NaCl 型,在 NaCl 晶格的阴离子处为 AsF_6^- 八面体所取代,每一个阳离子有 6 个氟原子相邻。阳离子较大的盐,如 Rb^+ 和 Cs^+ 盐为 CsCl 型,阳离子有较大的配位数。 AsX_6^- 离子的一些性质见表 14.15。

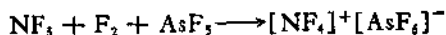
表 14.15 AsX_6^- 离子的一些性质

物理性质	AsF_6^-	AsCl_6^-
As—X 键长 (pm)	169	
紫外吸收 λ_{max} (nm)		329
振动光谱 (cm^{-1})		
$\nu_1(a_g)$	685	337
$\nu_2(e_g)$	576	289
$\nu_3(t_{2g})$	699	333
$\nu_4(t_{2g})$	392	220
$\nu_5(t_{2g})$	372	202

AsF_3 与非金属氟化物(A—F)形成许多低挥发性的加合物。通常发生氟转移,而给出离子结构:



这些反应也是制备新的阳离子的一般方法。 NF_4^+ , RCO^+ , Bu^+ , O^+ , FCl_2^+ , ClF_2^+ , IF_2^+ 等阳离子化合物都已制得。如



但是 AsCl_3 与强的氟化物给予体才能形成加合物,给出 AsCl_6^- , 如 $\text{AsCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ 是 $[\text{PCl}_4]^+[\text{AsCl}_6]^-$ 。

六氟合砷酸(V)离子是很难水解的,所以它可以从水溶液中用硝酰阳离子(NO^+)或四苯基砷阳离子(AsPh_4^+)定量地沉淀出来。将六氟合砷酸盐与酸式阳离子树脂交换,蒸发所得溶液即可得无色结晶 $\text{HAsF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

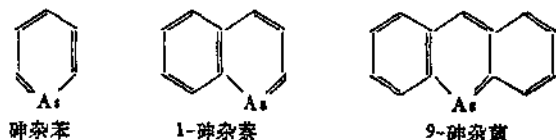
$[\text{As}_2\text{F}_{11}]^-$ 则是属于 $[\text{As}_n\text{F}_{3n+1}]^-$ 型的,是在过量的 AsF_5 存在下形成的。

2.8 砷的有机衍生物^[1,10,12,15,18]

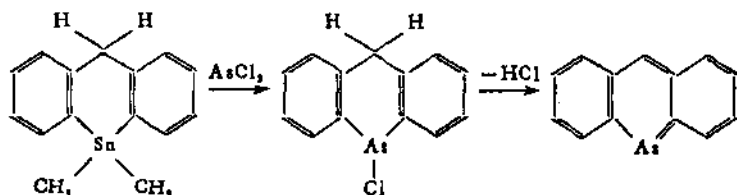
自 1760 年 L. C. Cadet 用氧化砷(III)与乙酸钾一起加热得到 $\text{Me}_2\text{AsAsMe}_2$ 和 $\text{Me}_2\text{AsOAsMe}_2$ 以后,发现了成千上万的砷有机衍生物。这些化合物与磷的化合物很类似。

2.8.1 配位数为 2 的有机砷化合物

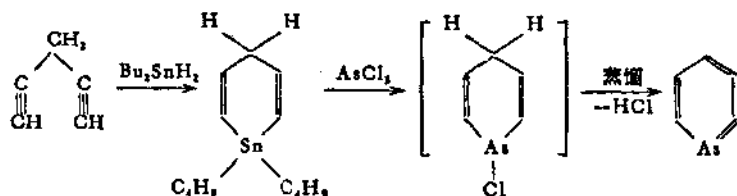
这种类型的化合物比较少。下列化合物可作为几个例子。



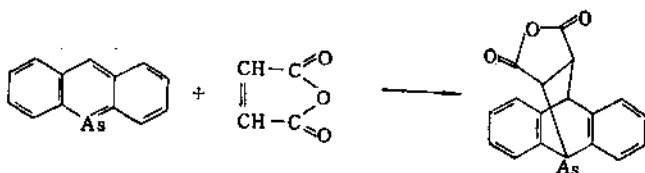
在它们之中,先合成出来的是 9-砷杂蒽,是从有机锡制得的,



砷杂苯是 1971 年合成的:

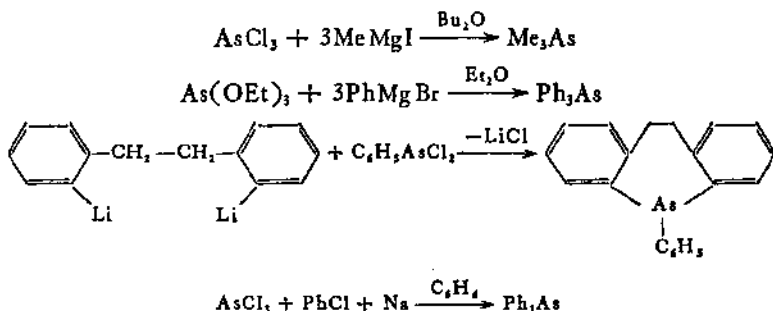



 也已制得。从化学键来看,它们属于含 $M \equiv C$ 键的金属有机化合物。如 9-砷杂蒽能与亲双烯体——顺丁烯二酸酐进行双烯合成:

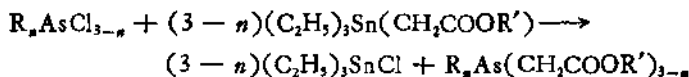


2.8.2 配位数为 3 的有机砷化合物

最典型的是 AsX_3 ($X = \text{卤素}, OR, NR_2$) 分子中三个基团同时为有机官能团取代的有机衍生物。这类化合物通常用 Grignard 试剂、有机锂或钠-卤代烷 (Wurtz 试剂) 与 AsX_3 反应合成的。例如:



近年来从有机锡制取有机砷的方法发展很快。如



这一反应操作简便,在 100°C 下,1 h 即可完成,同时无需溶剂,反应混合物中也没有树脂状残余物。

烷基砷 R_3As 在空气中很易氧化,必须在惰性气氛中进行操

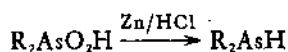
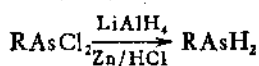
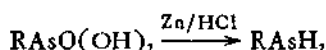
作,但芳基砷是较稳定的。在水或酸中它们不发生水解。不过电负性大的有机基团(如 CF_3 , C_6H_5 —)的砷的化合物被浓碱水溶液所分解。 R_3As 分子在气相和固相都是角锥形的,然而可靠的结构数据不全。它们的一些物理性质见表 14.16。

表 14.16 三甲基砷和三苯基砷的一些性质

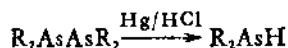
物理性质 \ 化合物	Me_3As	Ph_3As
熔点(°C)	-87	61
沸点(°C)	50	
ΔH_f° (kJ · mol ⁻¹)	-14.8 ± 5(l) 15.3 ± 5(g)	292 ± 8(s) 292 ± 10(g)
As—C 键长 (pm)	195.9 ± 1	196—199
键角 C—As—C(°)	96 ± 3	102
偶极矩 (C · m)	2.86×10^{-30}	4.10×10^{-30}

在配位数为 3 的砷有机化合物中,除上面讨论的 R_3As 型的化合物外,含有 As—H 键和 As—X 键的化合物 R_2AsH , RAsH , R_2AsX , RAsX_2 也是常见的。

砷酸和卤化砷还原是制备伯砷和仲砷的重要方法:

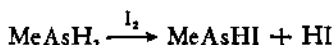


合成仲砷还常用四烷基二砷作原始物:

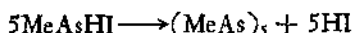


CF_3AsH_2 , $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ 的制备最好从 CF_3AsI_2 和 $(\text{CF}_3)_2\text{AsI}$ 出发,并用 HI/Hg 作还原剂。

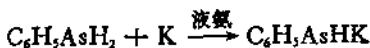
RAsH_2 , R_2AsH 不与水反应,但易被空气和卤素氧化,如



并进一步发生五聚甲基砷,



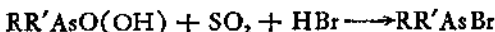
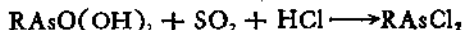
$\text{RAsH}_2, \text{R}_2\text{AsH}$ 中的氢原子可被碱金属和碱土金属取代, 如



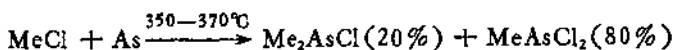
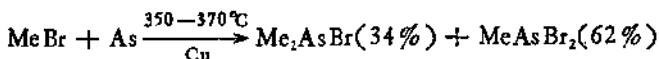
上述产物与卤代烃作用, 进一步烃基化:



在相应的氢卤酸的存在下, 用 SO_2 , 次磷酸、三氯化磷还原砷酸或次砷酸来制备砷的卤化物是合适的:



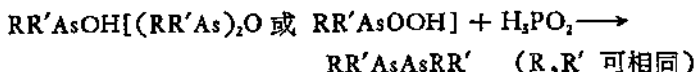
用卤代烷或某些卤代芳烃与砷反应, 在铜的催化下可得到卤化砷的混合物, 如



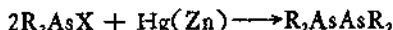
所得反应物可用蒸馏方法把它们分开。这些砷的卤素衍生物的分子都是角锥形的, 其性质与 R_3As 和 AsX_3 性质相似。

含 $\text{As}-\text{As}$ 键的双砷化合物又叫 cacodyl, BuSen 曾用二甲基氯化砷与锌作用制得四甲基联砷 $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ 。下列方法对合成双砷化合物是特别有用的:

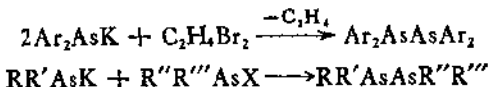
(1) 用次磷酸 H_3PO_2 还原次砷酸、次砷酸酐或砷酸



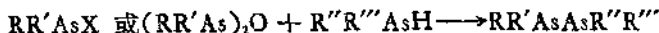
(2) 用次磷酸或金属还原卤化砷



(3) 用二溴乙烷或卤化砷与砷的碱金属化物作用, 如



(4) 用卤化砷或次砷酸酐与砷化砷反应



最后的二种方法原则上可合成非对称的双胂化物。[但常常获得的是 $(RR'As)_2$ 和 $(R''R'''As)_2$ 的混合物。]如从 $(CH_3)_6C_6H_5AsCl$ 制得了一种具有特殊立体异构现象的双胂, 即 $As-As$ 单键相互对旋有一定能障(约 113 kJmol^{-1}), 因此在低温下, 可以分离出 4 种异构体, 称为旋转异构体 (rotamer)。 $As-As$ 键旋转的障碍来自其中的 $d\pi-p\pi$ 键。

双胂化合物是容易氧化的, 有较大的挥发性, $[(CF_3)_2AsAs-(CF_3)_2]$ 沸点 106°C , $Me_2AsAsMe_2$ 熔点 -1°C , 沸点 78°C , $Ph_2AsAsPh_2$ 沸点 127°C , 在空气中自燃。

具有一 $As=As$ 一重键的偶胂基化合物知道的较少。[2, 4, 6- $(t\text{-Bu})_3C_6H_2$] $As=AsCH(SiMe_3)_2$ 和 $(Me_3Si)_3CAs=AsC(Me_3Si)_3$ 是二个最先确定含 $-As=As-$ 结构的化合物。它们的合成方法分别是:

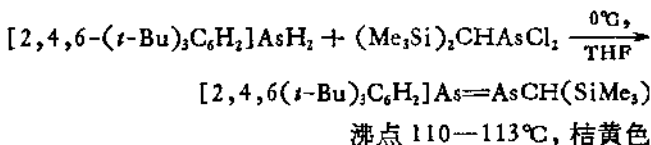
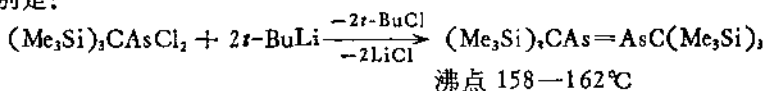
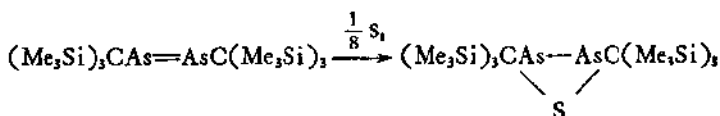


图 14.3 列出了一个具 $-As=As-$ 重键化合物的结构。 $-As=As-$ 键长为 222 pm 。它可与 S_8 进行加成反应,



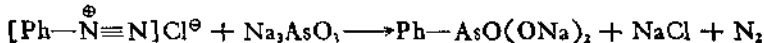
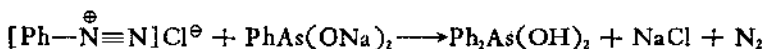
在药典中已有多种含砷化合物 (如 606 胂凡钠明, 914 新胂凡钠明) 写成偶胂化合物, 但没有结构数据证实。它们具有抗原虫病的功效。

2.8.3 配位数为 4 的有机砷化合物

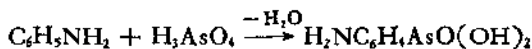
这类化合物有一大部分可视为砷酸和亚砷酸的衍生物, 一般

按下列方法合成。

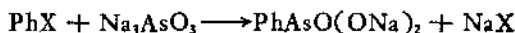
经典的 H. Bart 反应 用相应的含砷化合物与重氮盐反应,如



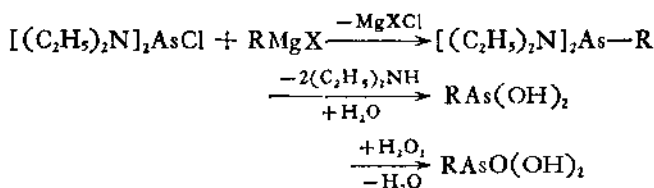
M. A. Béchamp 反应 用砷酸与苯胺反应



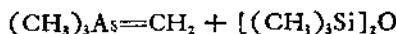
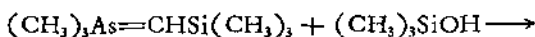
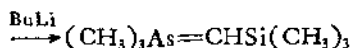
G. Meyer 反应 用芳卤与亚砷酸盐反应



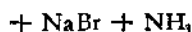
Grignard 反应



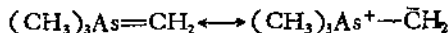
配位数为 4 的有机砷化合物中,应特别提出砷叶立德[三烷基亚甲砷,如 $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$], 它是有机合成中一个很有用的试剂。三甲基亚甲砷可以这样合成:



也制得了三苯基砷叶立德,



三甲基亚甲砷是固体,加热 60°C 以上则分解。它是以共振形式存在的,



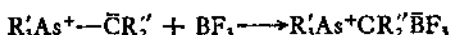
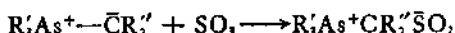
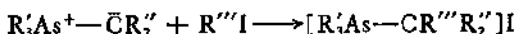
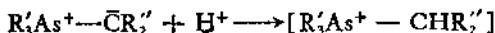
写成一般式:



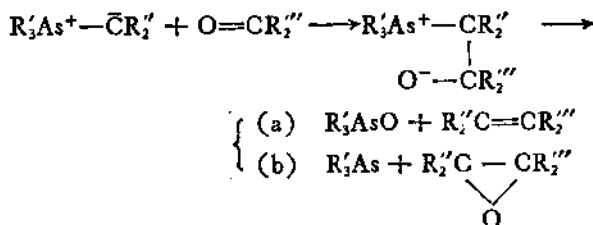
砷叶立德的热稳定性和化学稳定性取决于其分子中 R' 和 R'' 在

极化结构中调节电荷的能力。

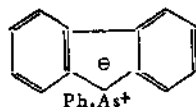
砷叶立德的反应与磷叶立德非常相似，主要有



砷叶立德与羰基化合物反应，有二种产物，



究竟按那种反应进行，取决于 R' 和 R'' 。例如由砷叶立德



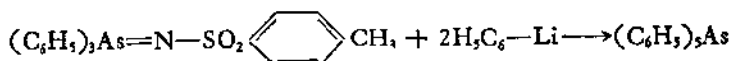
与乙醛反应主要按(a)进行。亚乙基富烯得率 91%。

2.8.4 配位数为 5 的有机砷化合物

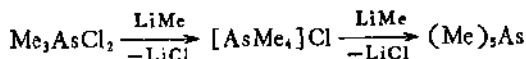
配位数为 5 的第一个芳香烃的砷化合物 $(C_6H_5)_3As$ (熔点 150 °C) 是 1950 年合成的。



现在采用下述反应合成，可达 72% 产率：

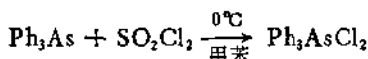
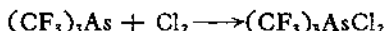


$(Me)_3As$ 是无色的、具挥发性、易流动的液体。用下法合成：

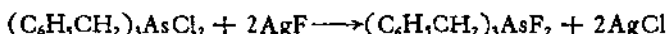


但是最易获得的配位数为 5 的有机砷化合物是 R_3AsX_2 ，通

常用 X_2 或 SO_2Cl_2 在惰性溶剂中氧化三烷基或三芳基砷来制备:



它们的氟化物可用置换方法从相应的氯化物中得到:



固态 R_3AsCl_2 为三角双锥结构, 电负性最大的 Cl 原子占据二个顶角。 R_3AsCl_2 可在含浓的 Cl^- 的水溶液中重结晶, 但在稀的溶液中就会发生水解。

$R_2AsCl_3, RAsCl_4$ 的稳定性比 R_3AsCl_2 小得多, 不再讨论。

参 考 文 献

- [1] J. D. Smith, *Arsemic Antimony and Bismuth*, "Chapter 21 of Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, 1975.
- [2] 日本分析化学会编, 邵俊杰译, 周期系与分析化学, 人民教育出版社, 1981.
- [3] [美] 韦克思著, 黄素封译, 化学元素的发现, 商务印书馆, 1965.
- [4] 赵匡华、张惠珍, 化学通报, 10, 57 (1985).
- [5] 王奎克、朱晨, 化学通报, 1, 56 (1982).
- [6] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, 1984.
- [7] A. H. Cowley et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 383 (1985).
- [8] [波] Z. 马钦科著, 元素的分光光度测定, 地质出版社, 1983.
- [9] 冯树屏著, 砷的分析化学, 中国环境科学出版社, 1986.
- [10] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, 1984.
- [11] 周公度, 无机结构化学(无机化学丛书, 十一卷), 科学出版社, 1982.
- [12] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1986.
- [13] K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)*, 15, 377 (1976); *ibid.*, 15, 766 (1976).
- [14] C. C. Addison and D. B. Sowerby, *Inorganic Chemistry Series One*, Vol. 2, Main Group Elements of Groups v and VI, London, Butterworths, 1972.
- [15] Hans Zimmer and Kurt Niedenzu ed., *Methodicum Chemicum*, Vol. 7, Part B, Main Group Elements and Their Compounds, York, Academic Press, 1978.
- [16] B. H. Christian et al., *Inorg. Chem.*, 20, 3410—3420 (1981).
- [17] G. O. Doak and L. D. Freedman, *Organometallic Compounds of Arsenic Antimony and Bismuth*, Wiley, New York, 1970.
- [18] G. Märkl, H. Baier et al., *Angew. Chem. Int. Edn. (Engl.)*, 14, 719 (1975).

14.3 锑

3.1 元素 锑^[1-7]

3.1.1 锑的发现和历史

传说锑的化合物可治癫痫,但用于僧侣无效,故元素锑被称为 Atin (反)-monachan (僧侣),即 antimonium (antimony)。的确,在古代就已知道锑的硫化物,并用于医药和化妆。如公元前 16 世纪在纸莎草中就提到 Sb_2S_3 。Pliny (约公元 50 年)的书中记载了含硫化锑的 7 种医药处方。从古墓中发现东方妇女用硫化锑描眉化妆甚多,旧约圣书中也有过同样的记载。

金属锑也使用得很早,法国化学家 M. Berthelet,曾分析过一只公元 4000 年前的加勒底¹⁾ (Chaldean) 壶的碎片,它几乎是纯金属锑制成的。在埃及公元前 2500—2200 年前就有过镀锑铜 (Antimony-Coated Copper) 工艺。我国汉代(公元前 206—公元 220 年)青铜制件中,铜镜含锑 1.48%,箭头含锑 8.00%。但是,直到 1556 年法国冶金学家 G. Agricola 在《论金属》中,才正式提出锑是一种独立金属的见解。后来,1615 年,Libavius 叙述过用铁还原辉锑矿 (Sb_2S_3) 得到金属锑。以德国修道士 Basil Valentine 的名字出版的《锑的胜利车》,虽然详细论述了金属锑的制备、性质及其许多化合物,但众说纷纭,对作者和写作时间都有较大出入,可能是一个虚拟的人名。

3.1.2 锑的存在与分布

锑的克拉克数为 5×10^{-3} , 比 As 的小,但是因为形成了矿床,

1) 古巴比伦南部地区。

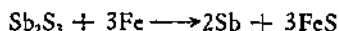
所以能很好地开发利用。已鉴定的，有固定成分的含锑矿有 112 种之多，但具有工业价值的只有 10 多种。最重要的是辉锑矿 (Sb_2S_3)。其他硫化矿还有锑硫镍矿 (NiSbS)，硫汞锑矿 (HgSb_4S_9)，黝铜矿 (Cu_3SbS_3)，硫铜锑矿 (CuSbS_2)，脆硫锑铅矿 ($\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$) 等。除硫化矿外，就算氧化矿了，如方锑矿 Sb_4O_6 ，锑赭石 (Sb_2O_3)，黄锑华 ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。这些矿大部分产于辉锑矿床的露头部分或近地表处，是硫化锑矿的风化产物。也发现天然锑存在，但非常少。水中也含有微量锑，海水中锑含量约为 0.2—1ppb，温泉中约为 0.02—0.9 ppm。锑的宇宙丰度为 0.246 ($\text{Si}=10^6$)。锑矿分布相当广泛。我国的贮藏量为世界第一，分布于湖南、广东、广西、云南、贵州、四川等省。此外阿尔及利亚、玻利维亚、秘鲁、墨西哥、南斯拉夫等也是主要出产国。

3.1.3 锑的生产与应用

锑有三种主要工业品，即生锑、锑氧(或锑白)和纯锑(金属锑)。生锑为纯净的 Sb_2S_3 。辉锑矿的熔点仅为 550°C ，加热至此温度以上，辉锑矿熔化而与脉石分开，趁热铸锭就是生锑。

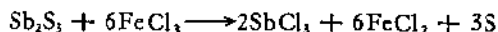
金属锑的冶炼有火法和湿法。

火法冶炼锑是将废铁与辉锑矿共熔、硫变为硫化铁渣、锑还原为金属锑，



这一方法称为沉淀熔炼法。对于贫矿，首先转化为挥发性的 Sb_2O_3 ，令其与脉石分开。然后再用焦炭作还原剂， Na_2CO_3 作助熔剂，将 Sb_2O_3 还原为金属锑。

湿法冶炼又分碱性浸出法和酸性浸出法。前者首先用 Na_2S 和 NaOH 处理锑精矿(如辉锑矿)，使硫化锑转变为 Na_3SbS_3 溶液，然后再电解。后者是用 FeCl_3 处理矿石，然后再电解 SbCl_3 溶液(或熔融态)。



电子和半导体工业要求纯度在 99.999% 以上的高纯锑，上述

二种方法都不能达到,而是采用一种另外的化学方法。例如将 Sb 转化为 $\text{HSbCl}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 提纯后让其水解为氧化物, 然后再用纯 H_2 还原。小规模生产时可用区域熔炼和真空蒸馏方法进一步提纯。最难除去的杂质是与锑形成共沸和固熔体的元素, 如 As, Sn 和 Bi。加少量 Al 回流可将 As 去掉。

单质锑除高纯单晶作半导体材料外, 其他应用不多。目前世界生产的锑, 用于制造合金和以锑化合物形态用于化学制品的数量接近各半。主要合金是硬铅, 用于铅蓄电池铅板, 耐酸铅管等; 巴比脱合金, 用于轴承; 锑锡合金, 用于印刷活字。锑化合物, 大量使用的是锑白。目前世界锑及其化合物的产量估计在 $8 \times 10^5 \text{ kg}$ 以上, 我国锑产量常居世界首位。今后, 我国锑的化学应该得到更大的发展。

3.1.4 锑的同位素

已知锑的同位素约有 30 个, 但稳定的同位素只有 ^{121}Sb 和 ^{123}Sb 。它们的一些性质列入表 14.17。不过, ^{124}Sb (半衰期 60.4 d, 放出 β 射线, 产物 ^{123}Sb) 和 ^{122}Sb (半衰期 2.8 d, 放出 β 97%, EC 3%, 产物 ^{121}Sb) 都是很有用的示踪物。二者都可由相应的天然同位素进行 (n, γ) 反应制得。

表 14.17 ^{121}Sb 和 ^{123}Sb 的一些性质

性 质	^{121}Sb	^{123}Sb
质量	120.9038	122.9041
丰度(%)	57.25	42.75
自旋	5/2	7/2
核磁共振强度 (相当于恒场中 ^1H 的强度)	0.16	0.046
电四极矩 $\times 10^{27} (\text{Cm}^2)$	-0.8	-1.0

3.1.5 锑的物理性质

锑的一些物理性质列于表 14.18 中。已知 Sb 有 6 种同素异

构体。最稳定的是 α -Sb, 它与 α -As 为等构体。其余 5 种是: 在 -90°C 以下才稳定的黄色异构体、冷却气态 Sb 得到的黑色异构体、用电解法得到的具爆炸性的异构体、以及用高压技术合成出来的二种异构体 (在 $5 \times 10^9 \text{Pa}$ 压力下, 从 α -Sb 得到一种立方晶格, a_0 为 296.6 pm 的异构体。 α -Sb 原来的菱面角从 57.1° 增加到 60.0° , 原子位置也有少许变动, 使得每个 Sb 原子有 6 个等距离的配位原子。继续加压到 $9 \times 10^9 \text{Pa}$ 得到另一种异构体, 它具有六方紧密堆积结构, 原子间距离为 328 pm , 配位数为 12)。

Sb 的熔点比 As 低, 但沸点就比 As 高, 挥发性显著的低, 因而在正常大气压下 Sb 有较长的液态温区, 而 As 则无液态区。

Sb 是易碎的金属、淡白色, 电阻率较大 ($4.17 \times 10^{-7} \Omega \text{m}$), 它比 Sn ($1.15 \times 10^{-7} \Omega \text{m}$), Pb ($2.2 \times 10^{-7} \Omega \text{m}$) 的还大。一般金属熔化时导电性降低, 但锑和铋熔化时的导电性就升高, 即表明其熔态比固态有较大的金属性。

表 14.18 Sb 的一些物理性质

物 理 性 质	α -Sb
熔点($^{\circ}\text{C}$)	630.7
沸点($^{\circ}\text{C}$)	1587
蒸气压达	
$1.01 \times 10^3 \text{Pa}$ 的温度($^{\circ}\text{C}$)	734
$1.01 \times 10^4 \text{Pa}$ 的温度($^{\circ}\text{C}$)	952
$1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 的温度($^{\circ}\text{C}$)	1247
密度 (25°C) (kgm^{-3})	6697
硬度 (Mohs)	33.5
电阻率 (ρ) (Ωm)	4.17×10^{-7}

3.1.6 锑的化学性质

1. 单质的反应

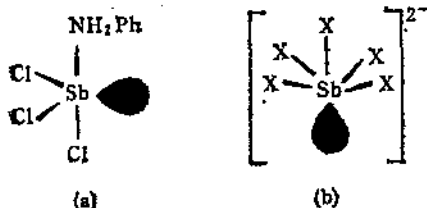
在室温下 Sb 对空气和水蒸气是稳定的。在控制条件下加热锑可氧化成 Sb_2O_3 , Sb_2O_4 或 Sb_2O_5 。与卤素反应时, Sb 与 F_2 生成 SbF_3 , Sb 与 Cl_2 生成 SbCl_3 和 SbCl_5 , 而 Sb 与 Br_2 和 I_2

则只能生成 SbBr_3 和 SbI_3 。在加热时 Sb 与 S 也发生反应,生成 Sb_2S_3 , 但 Sb 不与 H_2 直接反应。

稀酸与 Sb 不反应, 但王水可溶解 Sb 并形成 SbCl_6^- 。在浓 H_2SO_4 中生成 $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ 。熔融碱能与 As 反应, 但对锑就没有明显的作用。

2. 锑的化合物的类型及其立体化学

Sb 原子基态的电子分布是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$ 。 Sb 与 As 类似, 主要是形成氧化态为 III 和 V 的化合物。这些化合物的立体化学列于表 14.19。 sp^3 杂化的典型构型是正四面体, 但 Sb 与 As 不同, Sb 没有正四面体化合物。 R_3Sb 通过 Sb 作配体与 Ph_3P 作为配体情况相当, 只形成一种畸变的四面体构型。与 As 一样, Sb 的 d 轨道可参加成键, 因此, 共价数可超过 4, 且常用 sp^3d 和 sp^3d^2 轨道。 sp^3d 杂化可以成三角双锥和四方锥两种构型。 SbCl_5 是三角双锥体, 处于“赤道”上的键较短 (229pm), 轴上的键较长 (234pm)。若三角双锥分子中的配位原子有两种不同卤素时, “赤道”位由电负性最大的原子占据。然而 R_3SbX_2 中, 烷基在“赤道”位。 $(p\text{-甲基})_3\text{Sb}$ 也是三角双锥构型, 但 Ph_3Sb 是四方锥形。 SbF_4^- , $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NH}_3$ 也可按 5 个电子对, 其中有一孤对的三角双锥来考虑。孤电子对占“赤道”位之一。实际上就是变形四面体 (a)。 sp^3d^2 杂化有八面体和四方锥构型。除六卤离子 $[\text{SbCl}_6]^-$ 为八面体外, 五卤化物作为接受体接受一对电子也成为八面体, 如 $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$ 。 $[\text{SbBr}_6]^{2-}$ 是变形八面体, 因为有 14 个价电子, 其中有一孤电子对影响离子的形状, 但变形很小 (正



八面体中 $\text{Sb}-\text{Br}$ 为 279.5pm, SbBr_6^{2-} 中 $\text{Sb}-\text{Br}^-$ 为 256.4pm)。

SbF_6^- , SbCl_6^- 按六个电子对, 其中有一孤对的八面体, 孤电子对占轴向位之一, 故为正四面锥, 但考虑孤对-成键对的排斥大于成键-成键对, Sb 原子处在四个卤原子的平面之下 (b). 也发现表 14.19 中未包括的一些反常键, 如形成一个平面的 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{C}_6\text{H}_5]_2$ (见图 14.29).

表 14.19 一般 Sb 化合物的成键及其立体化学

氧化态	轨道	成键电子对	孤对电子	分子形状	实例
III	sp^3	4σ	0	变形四面体	
III	sp^3	3σ	1	三角锥	SbCl_3
V	sp^3d	5σ	0	三角双锥	SbCl_5
				四方锥	Ph_4Sb
III	sp^3d	4σ	1	变形四面体	$\text{SbF}_4^-, \text{SbCl}_4^-, \text{NH}_4\text{Ph}$
V	sp^3d^1	6σ	0	八面体	SbCl_6^-
III	sp^3d^1	5σ	1	四方锥	$\text{SbCl}_5^-, \text{SbF}_5^-$
III	sp^3d^2	6σ	1	变形八面体	SbCl_6^-

3.1.7 铈的分析方法

1. 分离方法

常用于铈的分离方法有沉淀法、离子交换法、萃取法和蒸馏法。

在没有大量的、有干扰的分析组 I (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+}) 和分析组 II [Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , As(III) , Bi(III) , Hg^{2+}] 金属离子存在下, 铈可以借硫化氢从 $0.5-1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 或 $\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中沉淀出来。它也可从酸性介质 (HNO_3 , H_2SO_4) 中以水合铈酸的形式分离出来, 用含水的二氧化锰作为收集剂。

Sb(III) 通过与阳离子树脂交换, 可用酒石酸盐作淋洗液, 淋洗出来。而与酒石酸配合较弱的 Cu , Ni , Co , Cd , Zn , Mn(II) , Fe(III) 和 Bi 仍保留在交换柱上。用强碱性阴离子交换树脂可以把氯化铈 (V) 配合物保留在树脂上。

Sb(III) 也可用 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.005-0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI}$

作用形成 SbI_3 ，而被苯萃取，再与 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 作用锑又被反萃取出来，而氯化锑(V)配合物能从 $1\text{—}10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中被异丙醚所萃取。

由于 SbH_3 是挥发性氢化物，故常用 HCl 与汞齐或含硫酸铜的硫酸溶液中用 Zn 还原含锑化合物，以 SbH_3 形式分离出来。

2. 测定方法

最普通的方法是借显色反应建立起来的分光光度法。用苯或二异丙醚萃取 SbCl_6^- 与若丹明 B 形成的离子缔合配合物 $[\text{若丹明 B}]^+[\text{SbCl}_6]^-$ ，可得紫红色溶液。在二异丙醚溶液中吸收光谱 $\lambda_{\text{max}} = 552\text{nm}$ ($\epsilon = 9.7 \times 10^4$, $a = 0.80$)，在苯溶液中 $\lambda_{\text{max}} = 565\text{nm}$ 。本法需将 Sb(III) 氧化为 Sb(V) ，最常用的氧化剂是硫酸铈(IV)。 Sb(III) 在硫酸介质中与 KI 形成绿黄色的 $[\text{SbI}_6]^-$ 溶液，在 425nm ($\epsilon = 4.0 \times 10^3$, $a = 0.033$) 和 330nm 处呈现最大吸收。用硫脲显色 $\lambda_{\text{max}} = 337\text{nm}$ 或 470nm ，用二乙基二硫代氨基甲酸显色 $\lambda_{\text{max}} = 400\text{nm}$ ，用甲基荧光酮显色 $\lambda_{\text{max}} = 530\text{nm}$ ($\epsilon = 4.0 \times 10^4$)。

在重量法中， Sb 的称量形式和加热温度如下：

Sb_2O_3 (700—950℃)

Sb_2S_3 (176—275℃)

硫脲剂盐在 200℃ 以下是 $\text{Sb}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS})_3$ ，在 600℃ 以上是 Sb_2O_3 。

在极谱法中，可以利用 $\text{Sb}^{3+} \text{—} \text{Sb}^0 \text{—} \text{Sb}^{5+}$ 的还原波进行定量测定。

在原子吸收光谱中， Sb 采用波长为 217.6nm ，检测灵敏度为 0.5ppm 。用于发射光谱分析波长是 $231.2, 252.9, 259.9$ 和 288.0nm 。

3.2 合金和金属间化合物^[1,7,8]

锑与金属形成的合金及金属间化合物(表 14.20)与砷的相

似。

表 14.20 铋的金属间化合物的结构

化合物	结 构	化合物	结 构	化合物	结 构
Li ₃ Sb	Na ₃ As, Li ₃ Bi ^{a)}	Ti ₃ Sb	Cr ₃ Si(A15) ^{b)}	CoSb ₂	CoAs ₂ (DO ₂)
Na ₃ Sb	Na ₃ As(DO ₁₈)	TiSb	NiAs(B8)	Ni ₃ Sb ^{d)}	Cu ₃ Ti ^{a)}
NaSb	LiAs	TiSb ₂	CuAs ₂ (C16)	NiSb	NiAs(B8)
K ₃ Sb	Na ₃ As(DO ₁₈)	V ₃ Sb ^{d)}	Cr ₃ Si(A15)	NiSb ₂	FeS ₂ (C18) ^{e)}
KSb	LiAs	VSb	NiAs(B8)	Cu ₃ Sb	Li ₃ Bi, Cu ₃ Ti ^{f)}
Rb ₃ Sb	Na ₃ As, Li ₃ Bi ^{a)}	VSb ₂	CuAl ₂ (C16)	Cu ₃ Sb ₂ ^{f)}	
Cs ₃ Sb	~NaTi(B32)	CrSb ^{d)}	NiAs(B8)	Cu ₂ Sb	(C38)
Mg ₃ Sb ₂	La ₂ O ₃ (D5 ₂)	CrSb ₂	FeS ₂ (C18) ^{e)}	ZnMg ₂ Sb ₂	La ₂ O ₃
Ca ₃ Sb ₂ ^{b)}		Mn ₃ Sb	Cu ₃ Sb(C38)	ZnSb	CdSb(Be)
Sr ₃ Sb ₂ ^{b)}		MnSb	NiAs(B8)		
Ba ₃ Sb ₂ ^{b)}		Fe ₃ Sb ₂	Ni ₃ In(B8 ₁)	AlSb	ZnS(B3) ^{g)}
		FeSb	NiAs(B8)	GaSb	ZnS(B3) ^{g)}
M ₃ Sb ₂ ^{f)}	Th ₃ P ₄ (D7 ₁)	FeSb ₂	FeS(C18) ^{e)}	InSb	ZnS(B3) ^{g)}
MSb ^{c)}	NaCl(B1)	CoSb ^{d)}	NiAs(B8)	SnSb	NaCl(B1)
MSb ₂ ^{e)}	LaSb ₂	CoSb ₃	单斜		

a) 已知多种变体, b) 这些化合物由相图推得的, c) M 为 Sc, Y, La 系和 Ac 系元素, d) V, Cr, Co 的若干其他化合物和 Fe—Co—Ni 的化合物已知, e) FeS₂(C18) 表示白铁矿结构, f) 其他一些 Cu—Sb 化合物也已知, g) B3 表闪锌矿结构。

3.2.1 铋与 s 区元素的金属互化物

铋与碱金属主要形成组成为 M₃Sb 和 MSb 的化合物, 与碱土金属主要形成 M₃Sb₂ 组成的化合物(见表 14.20)。

在研究对光电灵敏的铯合金时, P. Görlich 于 1936 年发现铯与铋的组合在可见光区具有比当时已知的任何材料都要高得多的量子效率。这种当时称为“合金”的物质, 原来就是一种化学计量组成为 Cs₃Sb 的半导体化合物。Li₃Sb, Na₃Sb, K₃Sb 和 Rb₃Sb 也是半导体, 但这四种材料在可见光区的量子产率都比 Cs₃Sb 的低。如表 14.21 所示。这些化合物都可由相应的金属直接作用得到。例如把蒸发的铋膜暴露于铯蒸气中就可得到 Cs₃Sb。它们都易氧化, 并为水所分解而放出氢化铋 SbH₃。

对 Cs—Sb 体系已发现 Cs_3Sb , Cs_5Sb , Cs_7Sb , Cs_9Sb_4 , CsSb , CsSb_2 和 Cs_3Sb_7 等 7 种化合物。其它碱金属体系也有类似的铋化合物存在。 K_3Sb , Rb_3Sb , Cs_3Sb 都具 MgCu_2 结构。 NaSb , KSb 则具有由 Sb 原子组成的平行的螺旋结构 $(\text{Sb}_n)^{n-}$, 其 Sb—Sb 键长 $\sim 285 \text{ pm}$ (单质铋中为 291 pm)。这一结构在溶液中还部分保留, 一般表示为 $\text{M}_n^+(\text{Sb}_n)^{n-}$ 。 $(\text{Sb}_n)^{n-}$ 与元素 Se, Te 的相应链是等电子体。

铋和多种碱金属形成的化合物可以用作灵敏度较高的光电阴极, 从而引起了多碱铋的研究。目前已实际应用的材料倾向于 Na_2KSb 和 K_2CsSb 。

铋与碱土金属的互化物的生成热和熔点虽然都比相应的碱—铋化合物高, 但化学性质还是相似的。

表 14.21 一些碱—铋化合物的性质

物 质	晶 体 结 构	最大量子产率	$E_g (\text{eV})$	导电的极性
Li_3Sb	六角 (Na_3As)	?	1.0 ?	n ?
Na_3Sb	六角 (Na_3As)	0.02	1.1	n
K_3Sb	立方	>0.07	1.4	p
	六角 (Na_3As)	0.07	1.1	n
Rb_3Sb	立方 (Li_3Bi)	0.10	1.0	p
	六角 (Na_3As)	?	?	n
Cs_3Sb	立方 ($\sim \text{NaTi}$)	0.15	1.6	p
Na_2KSb	立方 (AlCu_2Mn)	0.30	1.0	p
K_2CsSb	立方 (AlCu_2Mn)	0.30	1.0	p

3.2.2 铋与 p 区元素的金属互化物和合金

铋与 IIIA 族元素 Al, Ga, In, Tl 形成的化合物已有广泛研究。与 As 的相应化合物相同, AlSb , GaSb , InSb 都是立方结构。这些化合物都可由相应的金属直接在高温下反应制得。它们的一些性质列于表 14.22。这些半导体与 Si, Ge 是等电子结构。 GaSb 晶体的禁带宽度和 Ge 差不多, 电子迁移率比 Ge 大 1.5 倍。从禁带宽度看, AlSb 较接近太阳光的频率, 作为太阳能

电池材料能有较高的转换率。IIIA—VA 族化合物在潮湿空气中会缓慢分解，所以这些锑化物作为半导体器件时都应密封起来。

表 14.22 Sb 与 IIIA 族化合物的性质

性质 \ 化合物	AlSb	GaSb	InSb
熔点(°C)	1060	712	525
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-104.7	-44	-33.5
$S^\circ(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	63	75	86.2
$\Delta G_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-77.5	-37.6	-25.1
电子迁移率 ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.02	0.4	7.8
空穴迁移率 ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.042	0.14	0.075
$E_g(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	144.75	64.66	17.37
反射指数	3.18	3.74	3.96
介电常数	11	15	17

锑与 IIIA 族元素也形成一些固溶体，如 $(\text{GaIn})\text{Sb}$ 。

锑与锡、铅易形成一系列合金。较重要的有：

巴比合金 (I. Babbitt 于 1839 年提出的)，它有二种主要产品，一种组成是 80—90% Sn, 0—5% Pb, 5% Cu；另一种组成是 75% Pb, 12% Sn, 13% Sb, 0—1% Cu，即含锑的合金。它们均可用作重轴承合金。

白镞亦称作皮尤特锡基合金 (Pewter)，其组成是 90—95% Sn, 1—8% Sb, 0.5—3% Cu，可用于装璜和维修。可浇铸、弯曲、拉伸、并捻。

活字金属 (type metals) 是含 Sb 和 Sn 的铅基合金。其中 Sb 和 Sn 的含量约为 2:1 (重量)。当锑、锡含量增加时，合金硬度和耐磨性都增加。因为锑与锡也形成化合物 SnSb ，它是立方结构，是坚硬的。在锡合金中， SnSb 分散在 Sn-Cu-Sb 基质中。在铅基合金中，以 Sb—SnPb 低共熔体存在。含 Sb75% 以上的合金，冷凝时体积膨胀，因此能铸造出精密花纹。

一些三元低共熔体 Sb-Sn-Bi 和四元低共熔体 Sb-Sn-Bi-Cd

成为易熔合金基础。

3.2.3 铟与d区元素的金属化合物

铟与d区元素间的化合物与相应的砷的化合物相似(比较表14.20与表14.7),主要结构为 CoAs_2 (如 ScSb , YSb , LaSb , CoSb 等), NiAs (如 TiSb , VSb , CrSb , MnSb , FeSb , CoSb , NiSb)和 FeS_2 (如 CrSb_2 , FeSb_2)。这些化合物的结构在前面已有论述。

3.3 铟的氢化物^[1,7,10]

3.3.1 氢化物的制备

SbH_3 (铟烷)与砷烷一样,不能由单质铟和分子氢直接制备,可用通常制备共价氢化物的方法制得 SbH_3 。最重要的方法有:

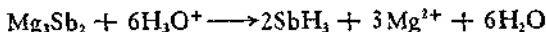
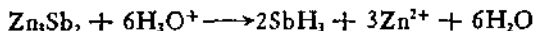
1. 用 LiAlH_4 或 NaBH_4 , KBH_4 还原卤化铟,如



此反应产率高达90%以上。若在水溶液中反应,产率很低,如 SbCl_3 与 KBH_4 作用产率不超过30%。

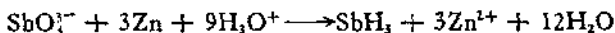
2. 金属铟化物与酸作用

首先将金属铟与 Na , Mg , Zn 等制成合金,然后与稀酸作用:



此法产率约为15%。

3. 用新生氢还原如



也可用电解 Sb(III) 溶液来制备 SbH_3 。

低价的氢化物 Sb_2H_4 已知制得。一般用上述头两种方法制备 SbH_3 时以副产物形式得到。

3.3.2 氢化物的性质

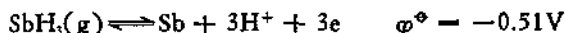
SbH_3 是极毒的无色气体。它的一些物理性质列于表 14.9。

SbH_3 分子是角锥体形，用微波方法测得键长 Sb—H 为 170.7 pm，键角 H—Sb—H 为 91.3° 。这个键角说明在 SbH_3 中金属原子主要是用 p 轨道成键。

SbH_3 是吸热化合物，对热稳定性很差，在室温下就能分解为相应的元素。 SbH_3 比 AsH_3 更不稳定，这与它们的标准生成焓变 ΔH_f° 递增 (AsH_3 为 $66.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, SbH_3 为 $145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 是一致的。

SbH_3 分子间没有氢键存在。它对质子的亲和力几乎是零，没有形成 SbH_4^+ 离子的倾向。 $[\text{SbH}_4]^+$ 还没有被描述过。

SbH_3 具有相当好的还原性，



能被空气中的氧及多数无机氧化剂水溶液氧化。

SbH_3 与金属一块加热时形成锑化物。这个反应在半导体技术中得到了应用。 SbH_3 也用作硅的气相 n 型掺杂剂。

3.4 锑的卤化物^[1,5,7-9,11,12]

已知锑的二元卤化物有 6 种： SbF_3 ， SbCl_3 ， SbBr_3 ， SbI_3 ， SbF_5 ， SbCl_5 。

3.4.1 三卤化锑

三卤化锑的结构数据已经得到。表 14.23 是用电子衍射方法对它们气态以及用 X 射线方法对它们的固态研究的结果。

气态 SbX_3 分子都是三角锥形。固态 SbCl_3 ， SbBr_3 是分子晶体， SbI_3 是独立分子的层状晶体，而 SbF_3 处于分子晶体和离子晶体的中间状态结构，其中 SbF_3 分子 (Sb—F ，192 pm) 通过 F 桥 ($\text{Sb} \cdots \text{F}$ ，216 pm) 连接起来，每一个 Sb 被高度畸变的八面

表 14.23 SbX_3 的结构数据

化 合 物	M—X (pm)	键角X—M—X($^\circ$)	方法 ^[1]
SbF_3	192	87.3	X 射线
SbCl_3	223	97.2	电子衍射
	234 (1个)	91 (1个)	X 射线
	237 (2个)	96 (2个)	
SbBr_3	249	98	电子衍射
α 晶体	250	95	X 射线
β 晶体	249	95	X 射线
SbI_3	272	99.1	电子衍射

体所围绕。

SbX_3 的振动光谱也呈现出属于 C_3 对称分子的 4 条基本谱线(见表 14.24)。

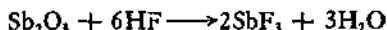
表 14.24 SbX_3 的一些性质

性质 \ SbX_3	SbF_3	SbCl_3	SbBr_3	SbI_3
颜色与状态	无色、结晶	白色、易潮结晶	白色、易潮结晶	红色、结晶
熔点($^\circ\text{C}$)	290	73.4	96.0	170.5
沸点($^\circ\text{C}$)	~345	233	288	401
密度($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)($^\circ\text{C}$)	4380(25)	3140(20)	4150(25)	4920(22)
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-915.5	-382.2	-259.4	-100.4
$S^\circ(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$		184	207	
$\Delta G_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		-324	-239	
振动光谱 (cm^{-1})				
$\nu_1(a_1)$		364	252	177
$\nu_2(a_1)$		164	103	89
$\nu_3(e)$		320	243	147
$\nu_4(e)$		134	83	71

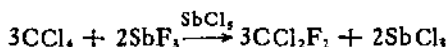
从表 14.24 可以看出:三卤化锑的熔点、沸点和密度除 $\text{SbF}_3 > \text{SbCl}_3$ 外,都是按 $\text{SbCl}_3 < \text{SbBr}_3 < \text{SbI}_3$ 变化的。这正反映出 SbF_3 的结构和化学键类型与 SbCl_3 有显著差异。

1. 三氟化锑

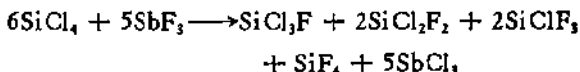
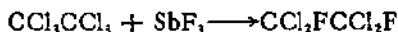
Sb(III) 的氧化物与氟化氢反应可制得 SbF_3 :



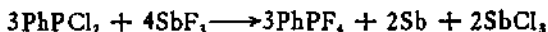
SbF_3 虽是中等活性的氟化剂(比 AsF_3 的活性强),但就是将非金属卤化物转化为氟化物的重要试剂,也是制备有机氟化物的 Swast 反应的重要试剂,如



CCl_2F_2 俗称氟里昂。



有时还伴随着 Sb(III) 的还原反应:

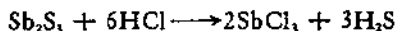


2. 三氯化锑、三溴化锑和三碘化锑

这三个卤化锑都可直接用相应卤素与金属锑或 Sb_2O_3 反应制得:



锑与溴化合时发生火花,故通常使饱和溴的氯气流通过锑粉来制备。 SbI_3 可用碘加到锑粉与苯的混合物中回流而高产率地制备。 SbCl_3 的制备也常用热浓 HCl 分解 Sb_2S_3 :



或加热 Sb 和 HgCl_2 混合物。这三个卤化锑都可在 CO_2 气流中升华或在非极性溶剂 CS_2 或苯中重结晶,进一步提纯。

SbCl_3 与 AsCl_3 一样也是一个易得的非水溶剂,并且具有较低粘度和中等大小的介电常数。它具有低电导率,这表明自离解作用不大。

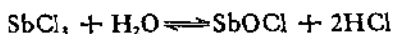


但是 SbCl_3 对 Cl^- 还是一个强接受体,许多氟化物溶于其

熔体中而成导电溶液。



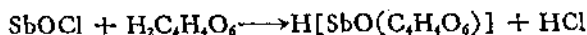
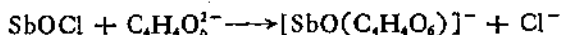
SbCl_3 , SbBr_3 和 SbI_3 都易水解。水解产物与水解反应条件(所加水量、溶液中游离酸含量、温度等)有关。例如 SbCl_3 溶于极少量的水中,溶液为透明,若继续用水稀释,则生成不溶于水的 SbOCl 和 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$:



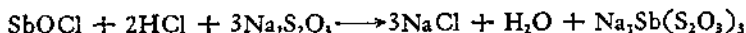
SbI_3 水解也得到 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 。在浓的氢卤酸中 SbX_3 的水解反应将被阻止,如



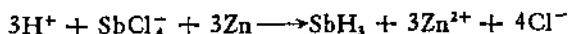
多数氧锑盐都不溶于水,但就全能溶于酒石酸或酒石酸盐,这是由于形成了酒石酸氧锑配离子所致:



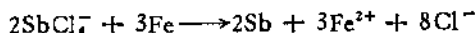
SbOCl 也溶于硫代硫酸钠:



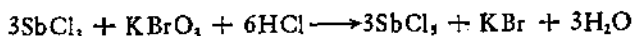
SbCl_3 与强还原剂如 Zn , Al , NaBH_4 等作用得到胂 SbH_3 , 如



与较弱还原剂如 Sn , Fe 和次磷酸等作用,则沉淀出黑色的锑,如

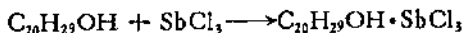


SbX_3 与强氧化剂作用则被氧化成 Sb(V) , 如



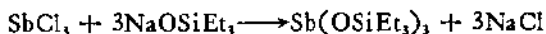
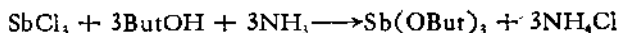
常利用这个反应测定合金、矿石中的含锑量。

SbX_3 也形成一些加合物。如将 SbCl_3 和维生素 A 分别溶于氯仿中,当将此二溶液混合后立刻形成蓝色加合物:

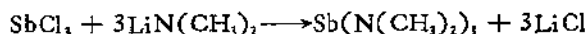


通过与含有标准维生素 A 之试样进行比色,可定量地测定试样中维生素 A 的含量。又如 SbI_3 在 CS_2 中与 S_8 混合则形成 $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$ 。

SbCl_3 与醇(特别有碱存在下)或醇钠反应生成亚锑酸酯, 如



SbCl_3 与第二胺或其锂的化合物反应, 则形成相应的氨的衍生物, 如



这些化合物及其衍生物是相当大的一类化合物。

3.4.2 五卤化锑

五卤化锑中只得到了 SbF_5 和 SbCl_5 。五溴化锑和五碘化锑尚未得到, 对较重的卤素离子来说, 这可能是 Sb(V) 的氧化性太强。 SbF_5 和 SbCl_5 的一些物理性质列于表 14.25。

表 14.25 SbX_5 的一些物理性质

物理性质	SbF_5	SbCl_5
熔点(°C)	8.3	4
沸点(°C)	141	140 (分解)
密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)(°C)	3110(25)	2350(21)
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		-440
$S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$		301.2
$\Delta G_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		-350
IR 光谱 (cm^{-1})	742s, 705s, 669s, 450w 310w, 200w	371vs, 154m(a ₁) 395vs, 68vw(e')
Raman 光谱 (cm^{-1})	718, 670s, 349w, 268mw, 231mw, 189mw, 140vw, 116vw	357vs, 307m(a ₁ '), 379w, 177m, 68m(e'), 165w(e'')

五氟化锑可直接由 F_2 与 SbF_3 或 Sb_2O_3 反应制得, 也可将 SbCl_5 与无水 HF 在 -30°C 回流, 然后分馏得到。

五氯化锑通常用氯气氧化熔融的 SbCl_3 来制备。但产物中含有二聚体 $\text{Cl}_4\text{Sb}(\mu\text{-Cl})_2\text{SbCl}_4$ 。

从 SbCl_5 的振动光谱可得出它是 D_{3h} 对称。在液态和 -63°C 下固态中 SbCl_5 都是三角双锥分子。液态 SbF_5 具顺桥式 $\{\text{SbF}_6\}$

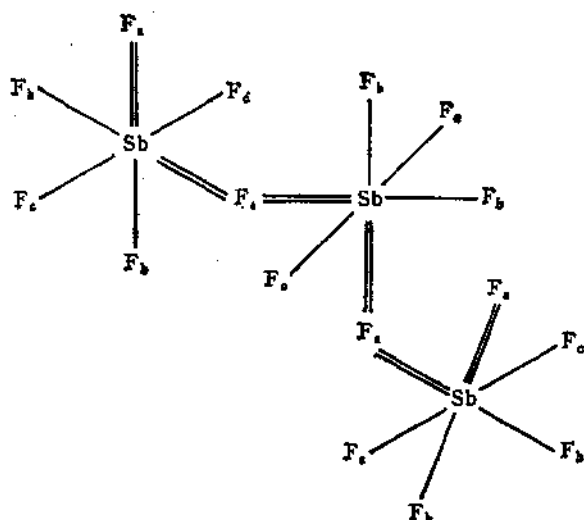


图 14.15 液态 SbF_5 结构

八面体的聚链结构(图 14.15)。用低温下 ^{19}F 的核磁共振谱确定了八面体中有三种不同类型的 F 原子: 桥式 (F_a), 对桥呈反式的 (F_b) 和呈顺式的 (F_c)。晶态 SbF_5 , 则为四聚分子的顺桥结构, 交错着的氟桥 $\text{Sb}-\text{F}-\text{Sb}$ 具有 141° 和 170° 的键角, 并且端点 $\text{Sb}-\text{F}$ 距离比桥式 $\text{Sb}-\text{F}_a$ 的短, 如图 14.16 所示。

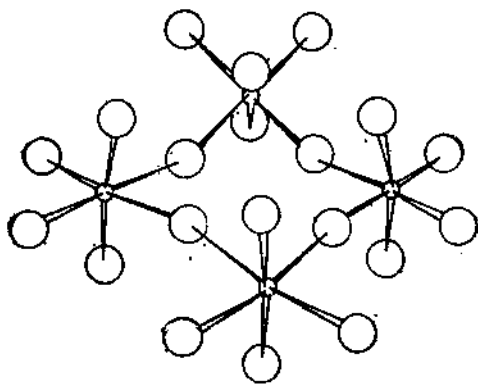
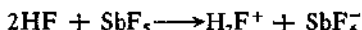
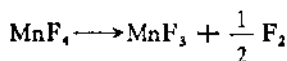
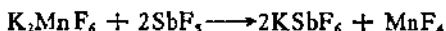


图 14.16 晶态 SbF_5 结构

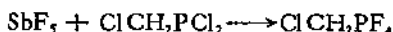
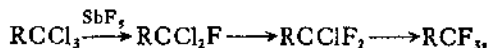
SbF₃ 为很粘的糖浆似的液体,这是与其为链状结构紧密相关的。SbF₃ 与电子对给予体有强烈的形成配合物的倾向,因此,在液体 HF 中, SbF₃ 能形成导电溶液:



利用这一反应,也可提高 HF 的酸性。SbF₃ 作为 Friedel-Crafts 反应催化剂也是利用它是一个强 Lewis 酸。利用 SbF₃ 为强 Lewis 酸,可将较弱的 Lewis 酸 MnF₄ 从稳定配离子 [MnF₆]²⁻ 的盐中置换出来,而实现了化学制 F₂ 的方法^[12]:

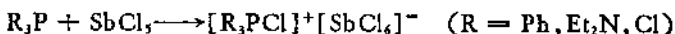
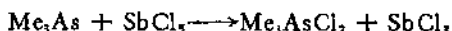
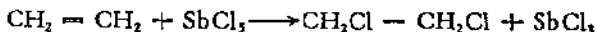


SbF₃ 也是很强的氟化剂和氧化剂,如



与其它非金属卤化物一样, SbF₃ 与水反应生成氧化物或卤氧化物。

纯的 SbCl₃ 是无色液体,但通常略带黄色。SbCl₃ 很易分解, 200℃ 以上则分解为 SbCl₃ 和 Cl₂。因此, SbCl₃ 常作为氯化物质的氯源,如



SbCl₃ 也和烷氧基及相关的金属衍生物反应,如

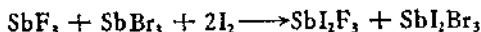


3.4.3 混合卤化物

在 As, Sb, Bi 三个元素中, Sb 较多地形成混合卤化物。

在用 SbF₃, AsF₃ 和 Br₂ 制备 AsF₅ 时,以副产物形式得到

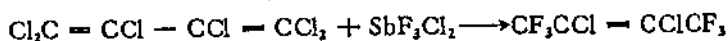
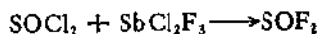
SbBrF_4 。用 Cl_2 与 SbF_3 的 SbCl_3 或 SbCl 溶液反应得到了 SbCl_4F , SbCl_3F_2 , SbCl_2F_3 。有人把它们视为复盐: $x\text{SbCl}_3 \cdot y\text{SbF}_3$ 。同样,在 SbCl_3 或 SbBr_3 溶液中的 SbF_3 与溴或碘反应也得到了类似的混合卤化物,如



当 I_2 溶于 SbF_3 时可以形成两种含碘混合卤化物: SbIF_4 (熔点 80°C), Sb_2IF_6 (熔点 $110-115^\circ\text{C}$)。

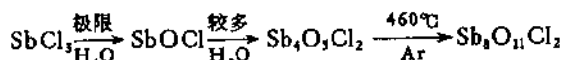
据报道,从金属有机化合物 $\text{EtSbI}_2\text{Br}_2$ 去掉溴乙烷也可得到 SbI_2Br (熔点 88°C)。

混合卤化物 SbCl_2F_3 (Swartz 试剂) 是比 SbF_3 更有效的氟化剂。



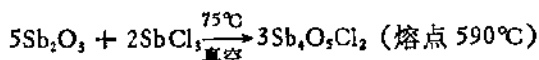
3.4.4 卤氧化物

前面已经提到, SbCl_3 水解有下列反应,



通常将 100g SbCl_3 放入 70ml 水中搅拌,放置数日即得 SbOCl 。所得产物是 SbOCl 的多聚体。其结构可视为 $[\text{Sb}_6\text{O}_6\text{Cl}_4]^{2+}$ 的多聚片被二个氯离子层所夹着。

也用于法制得了适合于研究铁电性质的无色单晶:



化合物 $\text{Sb}_4\text{O}_3(\text{OH})_3\text{Cl}_2$, $\text{Sb}_4\text{OCl}_{12}$ 也有报道。

其他卤氧化锑也可由控制 SbX_3 水解得到,如红色的 SbI_3 在空气中放置变黄即是水解生成碘氧化锑之故。

3.5 锑的氧化物及含氧酸^[1,5,7-9,11]

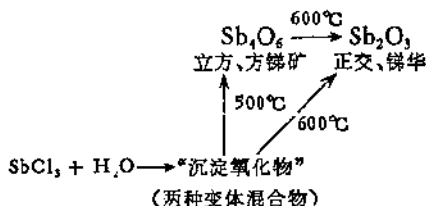
锑的主要氧化物是 Sb_2O_3 和 Sb_4O_{10} 。在 $800-900^\circ\text{C}$ 下较长

期地加热它们, 还可形成一种白色的化学计量式为 SbO_2 的不溶性粉末。现已发现它们是 Sb(III) 与 Sb(V) 为 1:1 的物种, 即 $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_4$ 或 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 。

3.5.1 锑(III)的氧化物和含氧阴离子

水解 SbX_3 很易得到 Sb_4O_6 , 也可在空气中加热金属锑或 Sb_2S_3 , 或将水蒸气与红热金属锑反应制得。

Sb(III) 氧化物至少有二种不同变体: 立方的方锑矿和正交的锑华, 它们相互关系可图示如下:



与砷的氧化物类似, 在蒸汽相中氧化亚锑分子是以二聚体形式 Sb_4O_6 存在的, 只有在高温下才分解为简单的分子 Sb_2O_3 。

X 射线研究表明, 立方的 Sb_4O_6 是分子晶体。Sb 与 3 个质点相邻, 呈角锥形, $\text{Sb}-\text{O}$ 键长 198 pm, 键角 ($\text{O}-\text{Sb}-\text{O}$) 96° 。正交的锑华的结构较复杂, 由锑、氧原子交错的长链构成无限的双链结构。键长 $\text{Sb}-\text{O}$ 201 pm, 键角 ($\text{O}-\text{Sb}-\text{O}$) 为 80° , 92° 和 98° , 键角 ($\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$) 为 116° 和 131° 。如图 14.17。两种变体

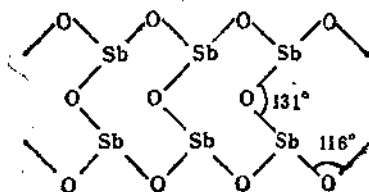


图 14.17 Sb_2O_3 (锑华) 结构

的物理性质也不同, 见表 14.26。

三氧化二锑几乎不溶于水 ($3 \times 10^{-3} \text{ mol Sb}_2\text{O}_3/\text{kg H}_2\text{O}$, 25°C)

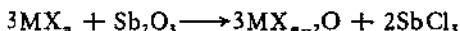
表 14.26 Sb(III) 氧化物的一些性质

性 质	Sb ₂ O ₃ (立方)	Sb ₂ O ₃ (正交)
熔点(°C)		655
沸点(°C)	1425	
ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	-720.5	-708.5
密度 (kg·m ⁻³)	5200	5790

和稀硫酸,但溶于浓 H₂SO₄, 硝酸、盐酸、草酸、酒石酸中,形成相应酸的盐或配离子: Sb₂(SO₄)₃, Sb(NO₃)₃, SbCl₃ 或 SbCl₄⁻, Sb(C₂O₄)₂⁻, Sb(C₄H₄O₆)₂⁻. Sb₂O₃ 也溶于强碱中,形成亚锑酸盐. 这些事实表明 Sb₂O₃ 是两性的. 但是到目前为止,对亚锑酸及其盐的特性描述甚少. 还没有得到 Sb(OH)₃, 以任何方法制备,得到的只是含水的氧化物 Sb₂O₃·xH₂O, 尽管亚锑酸盐十分稳定. 少数偏亚锑酸盐和聚亚锑酸盐也是已知的,如 NaSbO₂, NaSb₃O₇·H₂O, Na₂Sb₄O₇.

Sb(III) 也形成许多这样的化合物 M^{II}Sb₂O₄ (M^{II} = Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni 等). 它们和 Pb₃O₄ 是等价的. 这些化合物是由三角锥 {SbO₃} 和八面体 {M^{II}O₆} (或者稍微发生扭曲)构成. 如在 ZnSb₂O₄ 中, Sb—O 197 pm, Zn—O 211 pm, 键角 O—Sb—O 93.4°(2 个), 96.4°(1 个).

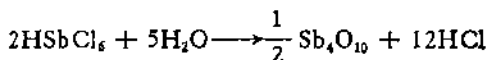
与 As(III) 的氧化物相似, Sb(III) 的氧化物也是合成锑化合物的方便的起始物. 并常用它与过渡金属卤化物反应, 来制取过渡金属卤氧化物:



SbCl₃ 具挥发性,很易除去. 此外, Sb₂O₃ 还有广泛的应用,如作为纤维、塑料与橡胶中的阻燃剂. 美国每年消耗约 10 000 t Sb₂O₃.

3.5.2 Sb(V) 的氧化物、含氧酸及其盐

水解六氯合锑酸可得 Sb(V) 的氧化物,



用氨水水解 SbCl_3 ，并在 275°C 下脱水或加硝酸于铋酸钾中也可制得。

关于 Sb_2O_3 的结构知道得很少。但一些热力学数据已经得到 ($\Delta H_f^\circ = 974\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = 830\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S^\circ 125\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。

将五氧化二铋溶于碱金属氢氧化物或与其固体共熔即得铋酸盐 $\text{M}^+[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ 。这些碱金属铋酸盐 $\text{MSb}(\text{OH})_6$ 与酸型离子树脂交换得到的“铋酸”，得到类强酸的滴定曲线特性， pK 值为 2.5。

但在长时期内，人们对 $\text{Sb}(\text{V})$ 的含氧化合物的认识不清楚。许多化合物被看成是与磷酸、砷酸盐有相同分子式的偏、焦铋酸盐。后来通过结构研究才发现它们与磷酸、砷酸不同。 $\text{Sb}(\text{V})$ 的含氧化合物不是以四面体为基础，都是氧原子对 $\text{Sb}(\text{V})$ 形成八面体配位。这些含氧化合物可分为二类：

(1) 含 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 离子的盐类。原以分子式 $\text{LiSbO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 表示的偏、焦铋酸盐中，事实上不存在偏、焦铋酸离子。焦铋酸盐 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构是 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ 。例如将一个“焦铋酸钠”溶液加到镁盐的溶液中，得到实验组成为 $\text{Mg}(\text{SbO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，被称为偏铋酸盐的化合物。但 X 射线研究结果表明它的分子式为 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ 。一些铋酸盐的正确结构式如下：

正确的结构式	旧的分子式
$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mg}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{SbO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
或 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$	(Co, Ni 盐类似)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{SbO}_3)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
$\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$\text{LiSbO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

NaSbF_6 部分水解的产物，原来写成 $\text{NaF}\cdot\text{SbOF}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，它的正确分子式是 $\text{Na}[\text{SbF}_6(\text{OH})_2]$ 。这也说明 NaSbF_6 和 $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 是结构相似的。

$\text{KSb}(\text{OH})_6$ 是检定 Na^+ 的试剂。 $\text{Pb}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 可作瓷器的黄色色料。

(2) 以 $\{\text{SbO}_6\}$ 八面体为基础的, 具有下列(或可能其它)类型的络氧化物: $\text{M}^{\text{I}}\text{SbO}_3$, $\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_6$, $\text{M}_2^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{M}^{\text{III}}\text{SbO}_4$.

在所有这些化合物中都含有 $\{\text{SbO}_6\}$ 八面体结构, 而仅仅是在晶格中连接方式不同而已。即 $\{\text{SbO}_6\}$ 八面体可能以共角、棱或面连接起来。图 14.18 给出了 LiSbO_3 的共棱八面体结构。所以把这些化合物看作络氧化物比看作不同类型的铋酸盐更合适。



图 14.18 在 LiSbO_3 中共棱的八面体 $\{\text{SbO}_6\}$

在 $\text{M}^{\text{I}}\text{SbO}_3$ 中主要有 NaSbO_3 和 KSbO_3 , 可在空气中分别加热 $\text{NaSb}(\text{OH})_4$ 和 $\text{KSb}(\text{OH})_4$ 制得。将 Sb_2O_3 与碳酸钠共熔也可制得 NaSbO_3 , 也有类似的 Ag 盐和 Li 盐。它们主要是钛铁矿结构。

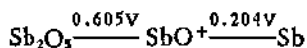
$\text{M}^{\text{III}}\text{SbO}_4$ 类型的化合物包括 FeSbO_4 , AlSbO_4 , CrSbO_4 , RhSbO_4 和 GaSbO_4 等为金红石结构。

$\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_6$ 型化合物有三种类型结构。离子半径较小的 Mg^{2+} 和某些 $3d$ 金属离子的化合物为三金红石结构。离子半径稍大的 Mn^{2+} 的化合物则取铋铁矿结构。M 离子半径为 100 pm 或稍大点则是六方结构。

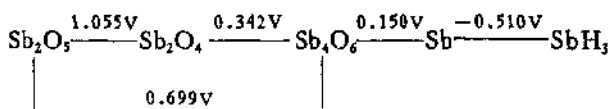
$\text{M}_2^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_7$ 型化合物有二种结构, $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ 为氟铝镁钠石结构, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ 为烧绿石 (pyrochlore) 结构。

铋的不同氧化态的电势图如下:

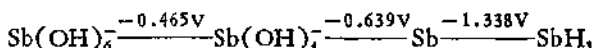
强酸性溶液



酸性和中性溶液



碱性溶液



可以看出, $\text{Sb}(\text{III})$ 在水溶液中不发生歧化, 锑元素本身也是一样。 $\text{Sb}(\text{III})$ 是中等强的还原剂, 可被 I_2 , KBrO_3 , KMnO_4 等氧化。正是利用它们建立了锑的容量分析方法。

3.5.3 混合价态氧化物

与 As_2O_4 一样, Sb_2O_4 也是混合价化合物 $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_4$, 并有

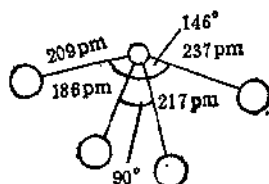


图 14.19 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 中 $\text{Sb}(\text{III})$ 的配位情况

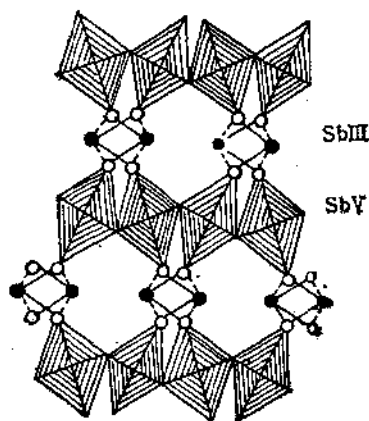


图 14.20 $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 结构

α -和 β - Sb_2O_4 两种变体。在每一种变体中 Sb(V) 有 6 个氧原子配位, 呈稍有变形的八面体。 Sb(III) 有 4 个氧原子配位, 但与 As_2O_3 中的 As(III) 不同, 不是呈三角锥形, 而是呈一边倒的锥体, 如图 14.19。

α -与 β - Sb_2O_4 两种变体的不同, 仅仅是 $\{\text{SbO}_6\}$ 与 $\{\text{SbO}_4\}$ 多面体堆积的不同。图 14.20 是 β - Sb_2O_4 结构。 $\{\text{SbO}_6\}$ 八面体用它们的平展顶角相连形成一多摺层状, Sb(III) 在两层之间。

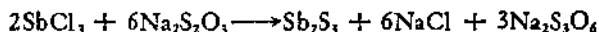
3.6 锑的硫属化合物^[1,5,7,8]

锑主要有下列硫化物、硒化物和碲化物: Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Sb_2S_5 。

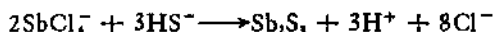
3.6.1 锑的硫化物

1. 锑 (III) 的硫化物

Sb_2S_3 可用加热单质锑和硫的混合物, 或升华氧化锑与硫的混合物制得。制备 Sb_2S_3 的较方便的方法是加热 SbCl_3 和硫代硫酸钠溶液:



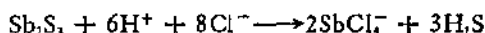
或通 H_2S 于 SbCl_3 的盐酸溶液中:



从上述溶液中沉淀出来的 Sb_2S_3 是桔黄色的, 在 CO_2 中将它加热至 200°C 时, 就可变成密度较大的深灰色斜方形变体。 Sb_2S_3 在自然界就是以深灰色的辉锑矿存在。它的结构如图 14.21 所示。它可视为由单元 (a) 组成链状结构 (b), 然后这些链又按 (c)(d) 那样进一步组合起来。

硫化锑 (III) 在室温下是稳定的, 但在空气中加热就转变成相应的氧化物, 也可被 H_2 或 Fe 还原为单质 Sb 。

Sb_2S_3 不溶于水, 但溶于热浓 HCl ,



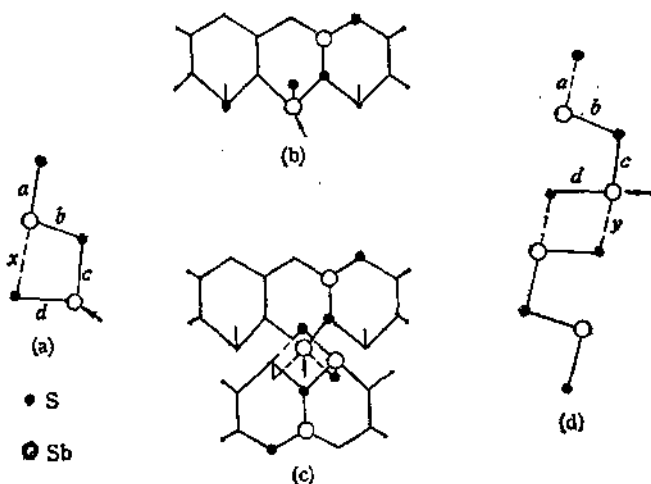
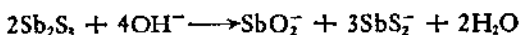
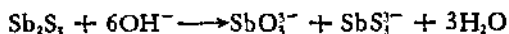


图 14.21 Sb_2S_3 结构

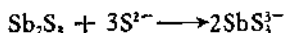
As_2S_3 不溶于 HCl , (因为 As_2S_3 酸性比 Sb_2S_3 强)故可利用上述反应从 As_2S_3 中分离和鉴别锑。 Sb_2S_3 也溶于碱金属氢氧化物溶液中,



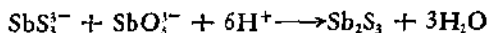
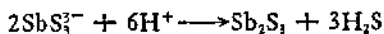
若 Sb_2S_3 与浓碱作用则有



然而 Sb_2S_3 在 NH_3 水和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液中则不溶, 这又可与 As_2S_3 相区别。但 Sb_2S_3 溶于硫化铵溶液, 生成硫代亚锑酸盐:



酸化硫代亚锑酸盐或亚锑酸盐和硫代亚锑酸盐溶液, Sb_2S_3 重又沉淀出来:

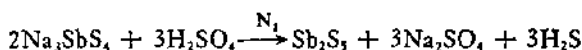


应该指出, 虽然 Sb_2S_3 能溶于碱金属或铵的多硫化物溶液中, 但从所得溶液就未曾得到硫代亚锑酸盐结晶。

Sb_2S_3 在工业上已实现相当大规模的生产,主要用于炸药、爆炸物和有色玻璃生产,也可作为塑料中的色料和焰火剂(Sb_2S_3 , Sb_2S_4 和 Sb_2OS_3 的混合物是绯红色的)。

2. 锑(V)的硫化物

曾报道用全硫代锑酸盐 (Schlippe's salt) 与稀硫酸或盐酸作用得到了 Sb(V) 的硫化物:



因此,工业上将 Sb_2S_3 与 S 在 NaOH 水溶液中煮沸,然后用 HCl 酸化的方法来制备 Sb(V) 硫化物,并作为橡胶硫化剂。但是未能从结构上证明其组成是 Sb_2S_5 。现在对 Sb_2S_5 是否存在表示怀疑^[3,4],所谓 Sb_2S_5 不是一个化学计量的实物,根据 Mössbauer 谱证明仅含有 Sb(III) 。

3.6.2 锑的硒化物与碲化物

锑的硒化物和碲化物都可用在封闭情况下在 $500-900^\circ\text{C}$ 灼烧化学计量的相应单质的方法制取。

Sb_2Se_3 与 Sb_2S_3 一样,是辉锑矿结构。它们的一些性质见表 14.27。

对这些化合物研究的兴趣,主要在于它们的半导体性质, n 型和 P 型半导体都可获得。表 14.27 中列出了 Sb_2X_3 带隙能量 E_g 。它们是按 $\text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ 次序下降。锑的硒化物和碲化物也有较大的热电子效应,它们可作为固态致冷剂。

表 14.27 锑的硫属化合物的一些性质

物理性质 \ 化合物	Sb_2S_3	Sb_2Se_3	Sb_2Te_3
颜色	黑色	灰色	灰色
熔点($^\circ\text{C}$)	546	612	620
密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	4610	5810	6500
$E_g(\text{eV}^a)$	1.7	1.3	0.3

a) $1\text{eV} = 96.485\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3.7 锑的配合物^[1,5,7,8,11,15]

3.7.1 锑(III)的卤素配合物

三卤化锑(SbX_3)是强的卤素离子的接受体。可形成 SbX_4^- , SbX_5^{2-} , SbX_6^{3-} 三类配离子。

通常可用三卤化锑与相应的卤素离子直接反应制备 Sb(III) 的配合物,特别是氟离子的配合物。在氢氟酸中用适量的三氧化二锑与碱金属的碳酸盐作用也可得到一系列的 Sb(III) 的氟离子配合物。

配合物 MSbF_4 可能发生低聚,它取决于金属阳离子的性质。如 NaSbF_4 有双聚倾向,图 14.22 (a); KSbF_4 则给出四聚环状阴离子,图 14.22(b),在这两种配合物中,锑都是五配位的。对较大的 K^+ 来说,还有 K_3SbF_5 , 其中锑也是五配位的,图 14.22(c)。

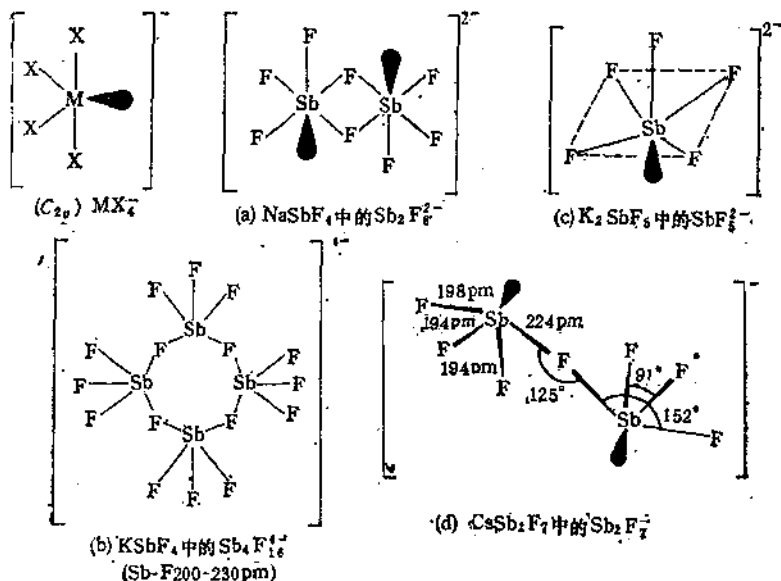


图 14.22 一些卤素合锑离子的结构

Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+ 除了与 SbF_6^{3-} 生成与 K_2SbF_7 等结构的盐外,其中离子半径较大的 Cs^+ 离子,还生成了稳定的 CsSb_2F_7 。在 CsSb_2F_7 中已经很好地确定了是 Sb_2F_7^- 阴离子[图 14.22(d)],这个阴离子是由二个扭曲了的三角双锥 $\{\text{SbF}_4\}$ 共用一个 F 原子,形成长桥构成的。其中每个 Sb 原子只与 4 个氟原子成键。大致有这样的倾向:大的配阴离子与大的阳离子成盐有较好的稳定性。所以 Sb_2F_7^- 离子的 K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Tl^+ 盐也是已知的。它们是 $[\text{SbF}_7(\text{SbF}_3)_n]$ 中 $n=3$ 的一种情况,在这些配合物中锑原子的配位数约为 3。但这些物种中锑原子间的氟桥是复杂的,还需进一步研究才能肯定。因为从水溶液中析出的固相,往往由于 $\text{Sb}-\text{O}$ 键的加入而弄复杂化了。

到目前为止,单核配合物 MSbF_6 还没有发现。

在 Sb(III) 的氯离子配合物中, MSbCl_4 , M_2SbCl_5 , M_3SbCl_6 型配合物是较多的。

刚刚指出,在 NaSbF_4 和 KSbF_4 中配位数为 5。但在 PyHSbCl_4 中阴离子是多聚的(图 14.23),Sb 原子的配位数上升到 6。3 个不同的 $\text{Sb}-\text{Cl}$ 键长(2 个长的 312pm, 2 个中间的 264pm, 2 个短的 238pm)部分地反映了孤电子对的影响。

$(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_5$ 中的 SbCl_5^{2-} 离子的结构也像 K_2SbF_7 中的 SbF_7^{3-} 一样[图 14.22(c)],描述为四方锥体,锑原子在四方锥底的下面一点(22pm), $\text{Sb}-\text{Cl}_m$ 键长 236pm, $\text{Sb}-\text{Cl}_n$ 键长 2 个 258pm, 2 个 269pm。

与 SbCl_5^{2-} 离子结构不同,在水溶液中, SbCl_5^{2-} 离子中锑的孤电子对没有占据配位位置,它与等电子体 TeCl_5^{2-} 一样,是八面体对称的。但在 MSbCl_4 晶体中就发生了畸变。

在 $\beta\text{-CsSb}_2\text{Cl}_7$ 中, Cs^+ 和 Cl^- 都是紧密堆积的, Sb(III) 处在其中的八面体间隙中。

上述一些离子的振动光谱 (cm^{-1}) 指定如下:

$[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{SbCl}_4]^-$	332, 293, 313, 248
$[\text{NH}_4]^+[\text{SbCl}_5]^{2-}$	445, 300, 285, 255, 230, 180

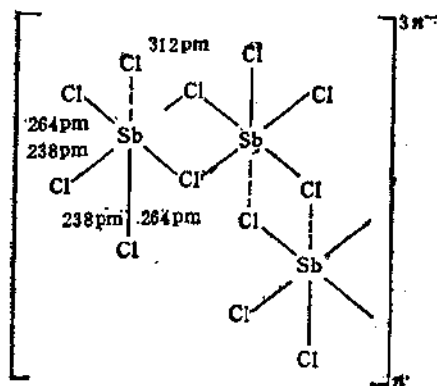
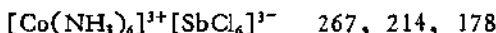
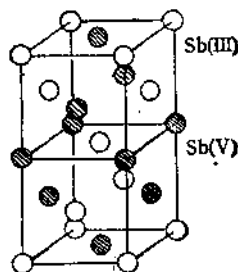
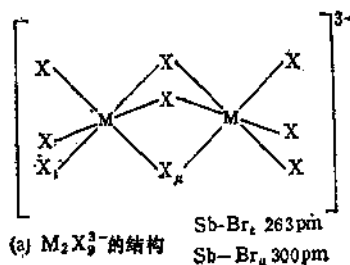


图 14.23 PyHSbCl_6 结构



Sb(III) 的溴离子配合物，已经作为有机碱的盐离析出来了。在氢溴酸中，将吡啶和三溴化锑反应，得到了 $\text{Sb}_2\text{Br}_9^{3-}$ 的盐。它是由二个 $\{\text{SbBr}_6\}$ 八面体共用一个公共面构成的，如图 14-24a。在这里， Sb(III) 的孤电子对没有占据配位位置。已知在 $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Br}_6^{3-}$ 中也是这样。而 $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$ ，它实际上是 $[(\text{NH}_4^+)_4(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Br}_6)^{3-} \cdot (\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6)^{-}]$ ，是 $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{Br}_6]^{3-}$ 和 $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]^{-}$ 离子的八面体相互交错着[图 14-24(b) 所示]。 $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{Br}_6]^{3-}$ 的这种结构支持 Sb(III)



(b) $(\text{NH}_4)_4(\text{Sb}^{\text{III}}_6\text{Br}_6)(\text{Sb}^{\text{V}}_6\text{Br}_6)$ 中 Sb^{III} 和 Sb^{V} 原子排列

图 14.24 $\text{Sb}_2\text{Br}_9^{3-}$ (a) 与 $(\text{NH}_4)_4(\text{Sb}^{\text{III}}_6\text{Br}_6)(\text{Sb}^{\text{V}}_6\text{Br}_6)$ (b) 结构

的孤电子对主要是 $5s^2$ 电子。从立体化学活性上也可感到, 在 $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{Br}_6]^{3-}$ 中 $\text{Sb}-\text{Br}$ 键长为 279.5pm , 比在 $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]^-$ 中的 $\text{Sb}-\text{Br}$ 键长 256.4pm 要长。但是在 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{Sb}(\text{III})$ 的卤素配合物中, 孤电子对对其配合物立体化学的作用随着中心原子的原子序和配位数增加, 以及卤素原子量的增加, 而越来越不明显。

3.7.2 锑 (III) 的其他配合物

$\text{Sb}^{\text{III}}\text{X}_3$ 作为电子对接受体也能与一些中性给予体形成配合物。

SbCl_3 与苯胺 (PhNH_2) 作用形成 $\text{SbCl}_3 \cdot \text{PhNH}_2$ 和 $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{PhNH}_2$ 。 $\text{Sb}-\text{N}$ 键相对地长些, 但可看到 PhNH_2 的孤电子对具有立体化学上的活性, 使 $\text{Sb}-\text{Cl}$ 键长发生了变化, 如图 14.25 所示。 SbCl_3 与哌啶 ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}$) 和哌嗪 ($\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4$) 则形成 $\text{SbCl}_3 \cdot \text{L}$ 和 $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{L}$ 两种类型的配合物。

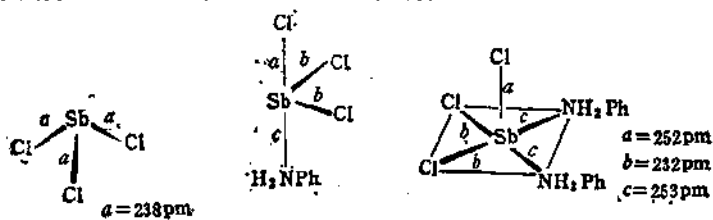
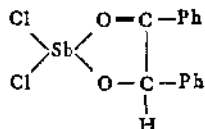


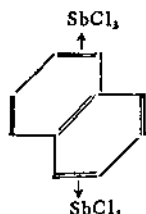
图 14.25 SbCl_3 及其与 PhNH_2 的配合物的结构

SbX_3 与含氧给予体形成的配合物有 $\text{SbX}_3 \cdot \text{L}$, $\text{SbX}_3 \cdot 2\text{L}$ 等。如 $\text{SbCl}_3 \cdot \text{Me}_3\text{PO}$, $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{Me}_3\text{PO}$, $\text{SbCl}_3 \cdot \text{MeSO}_2$, $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{Me}_2\text{SO}$, $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{MeCO}$, $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{POCl}_3$, 等。也已知 SbCl_3 与安息香形成配合物



SbCl_3 与苯形成配合物 $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, 与萘形成配合物

$2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$ 也早已知道。后者结构如下：



$\text{Sb}-\text{C}$ 键长 $\sim 337\text{pm}$ ，说明它们之间的作用是很弱的。

在水溶液中， Sb(III) 与草酸根、酒石酸根分别形成 $\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 和 $[\text{Sb}_2(\text{d}-\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]^{2-}$ 。 $\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 配离子是一个不完整的五角双锥结构[图 14-26(a)]，形成可离析的盐。 $[\text{Sb}_2(\text{d}-\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]^{2-}$ 如图 14.26(b) 所示。其钾盐 $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{d}-\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 300 多年前就称为“吐酒石”用于医药。

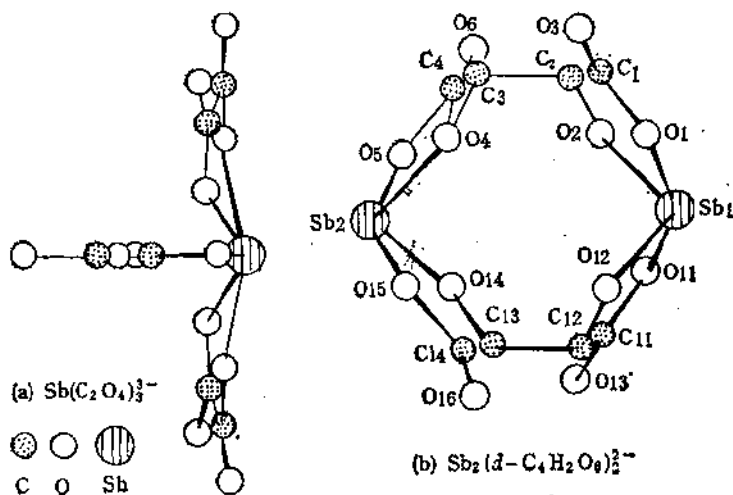


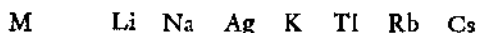
图 14.26 二个锑(III)的配离子

Sb(III) 可以作为 Lewis 碱，不管 Sb(III) 是与吸电子的卤素，还是与推电子的烷基形成的化合物都是 Lewis 碱，此时 Sb(III) 作为电子对给予体，可形成配位数为 4 的配离子或中性配合物。例如， $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}^+$ ， SbCl_4^+ 和 $\text{SbCl}_3 \cdot \text{BH}_3$ (在 20°C 分解)等。虽然给

电子能力按 $\text{AsX}_3-\text{SbX}_3$ 次序递降,但是 SbCl_3 与过渡元素形成配合物的能力是相当强的,甚至 SbCl_3 与羰基铁和羰基镍反应,生成 $\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{SbCl}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{CO})_4 \cdot \text{SbCl}_3$ 。这些化合物都是以 $\text{Sb}(\text{III})$ 为中心的原子呈四面体分布。

3.7.3 锑(V)的配合物

SbX_5 是一个很强的卤素离子的接受体,很易形成简单的六配位配离子 SbX_6^- 。通常用五卤化锑与相应的配体 X^- 直接反应即得。在 SbX_6^- 配离子中, $\text{Sb}(\text{V})$ 采用 sp^3d^2 杂化轨道。从一些盐的晶体结构表明了 SbX_6^- 几乎是对称的八面体,如



其中, R_1 菱形的 LiSbF_6 结构; R_2 菱形的 KO_3F_6 结构; C_1 面中心立方 NaSbF_6 结构;四方的 KNbF_6 结构。

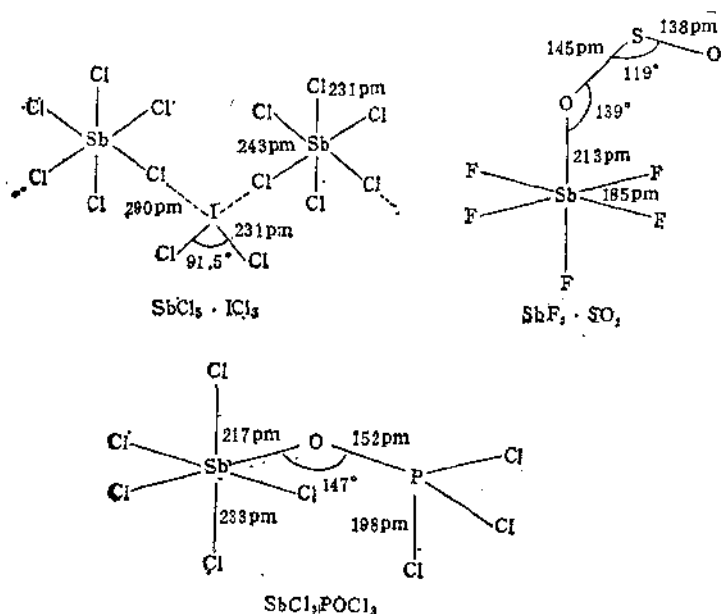
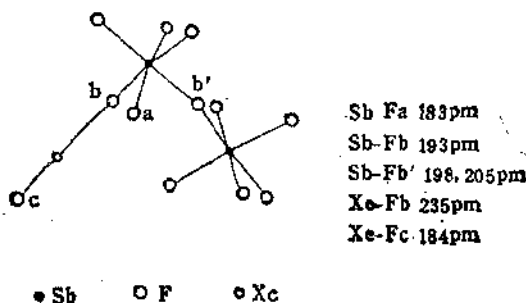


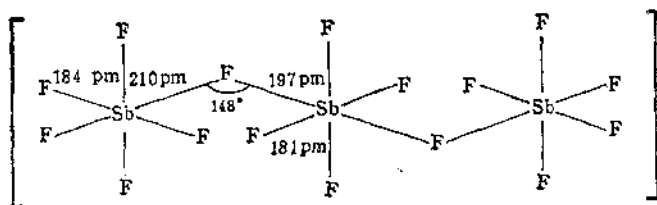
图 14.27 $\text{SbX}_5 \cdot \text{L}$ 配合物的结构

辐射 SbF_3 , F_2 和 O_2 的混合物得到一个白色 $\text{O}_2\text{Sb}_2\text{F}_{11}$ 结晶, 可视为 $\text{O}_2^{2-}[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$. 当降低压力和热至 110°C 时, 则失去 SbF_5 , 得到 $\text{O}_2^{2-}[\text{SbF}_6]^-$.

SbX_3 除了形成最简单的 SbX_6^- 离子外, 还形成大量的加合物, 例如 $\text{SbF}_3 \cdot \text{BrF}_3$, $\text{SbCl}_3 \cdot \text{ICl}_3$, $\text{SbF}_3 \cdot \text{SO}_2$, $\text{SbCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$, $\text{SbCl}_3 \cdot \text{PO}(\text{CH}_3)_3$, $\text{SbCl}_3 \cdot \text{N}_4\text{S}_4$ 等. 在这些化合物中, 中心体 Sb 原子为八面体配位, 但其第六个配位位置被给予体原子(卤素、氧、硫或氮)占据(如图 14.27). 并且这些八面体都受到了不同程度的扭曲. 它们也是难以用简单价键理论解释的. 例如 $\text{SbCl}_3 \cdot \text{ICl}_3$ 处于 $[\text{ICl}_2]^+[\text{SbCl}_6]^-$ 和 $[\text{SbCl}_4]^+[\text{ICl}_4]^-$ (或氯桥... $\text{Cl}-\text{ICl}_2-\text{Cl}-\text{SbCl}_3 \dots$)¹⁾ 之间, 而 $\text{SbCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ 则是分子晶体.



(a) $\text{XeF}_4 \cdot 2\text{SbF}_5$ 中的 $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 结构



(b) $\text{BrF}_3 \cdot 3\text{SbF}_5$ 中的 $\text{Sb}_2\text{F}_{12}^-$ 结构

图 14.28 $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 和 $\text{Sb}_2\text{F}_{12}^-$ 结构

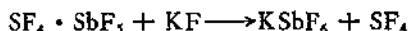
1) 由 SbCl_3 形成 SbCl_4^+ 时要给出 Cl^- , 因此, 反应中需很强的 Cl^- 接受体.

在过量 SbF_5 存在下也形成 1:2, 1:3 的加合物, 如 $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$, $\text{PF}_5 \cdot 3\text{SbF}_5$ 。它们可分别视为 $[\text{XeF}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ 和 $[\text{PF}_4]^+[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$ 。添加少量的 BrF_3 于 Br_2 和 SbF_5 的混合物中也可得 $[\text{Br}_2]^+[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$ (熔点 69°C , 猩红色、顺磁物质)。 $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ 和 $[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$ 阴离子都有 F 桥结构(图 14.28)。 $[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$ 离子是反桥式八面体结构, 其 $\text{Sb}-\text{F}_\mu$ 键平均值为 203 pm , 与 $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ 中 $\text{Sb}-\text{F}_\mu$ 键平均值 (201 pm) 很接近。

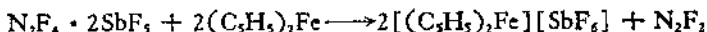
SbX_3 与醇、醚、酮、硫醇、硫醚等有机分子形成许多加合物。如 $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SbCl}_3$, $\text{ROH} \cdot \text{SbCl}_3$ 等。

也已知一些混合价加合物, 如 $\text{SbF}_3 \cdot \text{SbF}_5$, 它可视为假离子结构 $[\text{Sb}_2^{III}\text{F}_4]^{2+}[\text{Sb}^V\text{F}_6]_2^-$ 。用氟直接与金属锑反应得到了混合价加合物 $6\text{SbF}_3 \cdot 5\text{SbF}_5$ 。白色的高熔点的晶体 $\text{Sb}_{11}\text{F}_{43}$ 也可看作是由多聚链状阳离子 $[\text{Sb}_6^{III}\text{F}_{13}]_n^{2+}$ 和 5 个阴离子 $[\text{Sb}^V\text{F}_6]^-$ 组成的混合价加合物。

许多加合物与氟化钾反应, 如



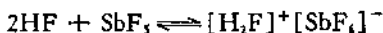
在这个反应中, 被置换的配体的挥发性大小是反应能否向右进行的一个重要因素。类似的反应也是已知的, 如



不过这里还伴随着氧化还原反应。

$\text{BrF}_3 \cdot \text{SbF}_5$ 是一个很好的氟化剂, 它可将 Al_2O_3 , CaO , ThO_2 等氧化物方便地转化为氟化物, 定量地释放出 O_2 , 而它的腐蚀性又比 BrF_3 本身小, 并且容易操作。

应特别指出, SbF_5 的许多加合物是液体的或固体的超强酸。这是因为 SbF_5 接受电子对能力较大, 可增加质子酸的酸度。如无水 HF 的酸度在 SbF_5 存在下增加(见表 14.28),



又如,

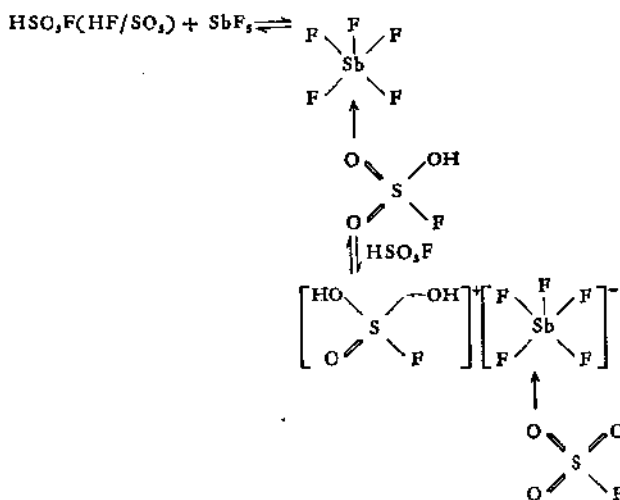


表 14.28 一些液体超强酸的酸强度

液体超强酸 ^{a)}	酸强度 (H_0) ^{b)}
HF	-10.2
H_2SO_4	-11.93
$\text{HF}-\text{SbF}_5$ (1:0.06)	-14.3
$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SO}_3$ (1:1)	-14.44
FSO_3H	-15.07
$\text{HF}-\text{SbF}_5$ (1:0.14)	-15.3
$\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ (1:0.05)	-18.24
$\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ (1:0.1)	-18.94
$\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ (1:0.2)	-20
$\text{HF}-\text{SbF}_5$ (1:0.03)	-20.3

a) 括号内是物质的量比。

b) H_0 称为 Hammett 酸度函数。因为 100% 硫酸的 H_0 为 -11.93, 所以 $H_0 < -11.93$ 的酸就是超强酸。

$\text{HF}-\text{SbF}_5$ 和 $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ 是最强的质子给予体, 能使所有的有机化合物质子化, 也能溶解金属放出 H_2 。

HF 和 SbF_5 能以任意比例互溶, 但其导电性在 SbF_5 为 3.5 mol% 时就有极大值。这是因为除了下一反应外,



当 SbF_5 浓度增加时,又发生如下反应:



而 $[\text{Sb}_{n+1}\text{F}_{5n+6}]^-$ 的流动性较 $[\text{SbF}_6]^-$ 小,致使导电性减弱。

水合物 $\text{HSbCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4.5, 2, 1$) 也是已知的,但 SbCl_6^- 离子只存在于浓 HCl 溶液中, HCl 浓度较小时发生部分水解,主要以 $[\text{Sb}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^-$ 形式存在。

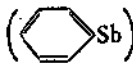


当溶液的 pH 值在 2—12 范围内, SbCl_5 水解是完全的,并且其水解反应是一个 $\text{S}_\text{N}2$ 反应。

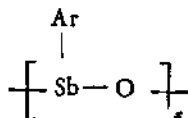
3.8 锑的有机衍生物^[1,7,9,16]

合成的第一个锑的有机化合物是三乙基锑,它是 1850 年 Löwig 和 Schweizer 首次公布的。到现在已有 100 多年,但近 20 多年来发表的文章就超过前 100 多年的总和。

3.8.1 配位数为 2 的锑有机化合物

1971 年 A. J. Ashe 合成了锑苯 SbC_6H_5 () , 它极不稳定,在 -80°C 就聚合成一个棕色的焦油状物质。

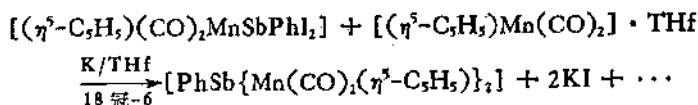
烷基氧锑如 CH_3SbO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SbO}$ 构成配位数为 2 的锑有机化合物的一大类。它们是白色非晶态粉末。但芳香氧锑(如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbO}$)一般都是通过氧桥的聚合物



3.8.2 配位数为 3 的锑有机化合物

一个激发人们兴趣的 3 配位有机锑化合物是 $[\text{PhSb}\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}]$ 。

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{]}_2$ ，它是第一个平面三角形 Sb(I) 化合物的实例^[10]。这个金色的结晶是用冠醚 (18 冠-6) 作催化剂 THF (四氢呋喃) 作溶剂，按下式合成的：



其结构如图 14.29。键角和键长数据表明桥连基团 $\{\text{PhSb}^{\text{I}}\}$ 被 Sb—Mn 间 π 相互作用所稳定。

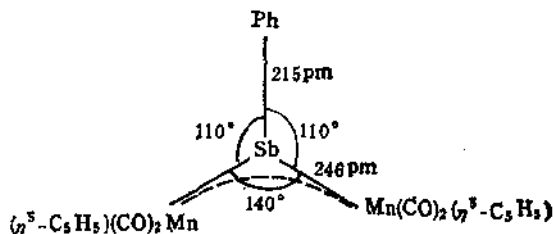
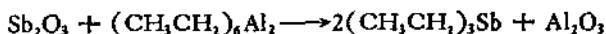


图 14.29 $[\text{PhSb}\{\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2]$ 结构

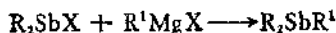
但是，最典型的是 SbR_3 (其中 R 为脂肪基团和芳香基团)、 R_2SbX 或 RSbX_2 (其中 X 代表无机或除 C 原子以外的与 Sb 键合的有机基团) 几种。

对称的化合物 SbR_3 的合成方法，最重要的是用 SbX_3 (X=卤素, OR, NR_2) 与 Grignard 试剂反应。如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 和 SbCl_3 在乙醚中回流 30min, 然后用 NH_4Cl 水溶液处理, 蒸馏分出的乙醚层, 可以 80—85% 产率获得 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}$ 。也可用有机锂和有机铝代替 Grignard 试剂。同时卤化锑与钠-卤代烷的反应也是很有用的方法。

Sb_2O_3 也可作为合成烷基锑的起始物, 如



非对称的烷基锑 $\text{R}^1\text{R}_2\text{Sb}$ 和 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Sb}$, 可从 R_2^3SbX (X=卤素, NR_2) 和 $\text{R}^2\text{R}^3\text{SbX}$ 或 R^1SbX_2 等中间物出发来制备。如





三烷基锑分子是三角锥结构, 锑原子上有未共用的电子对, 是电子对的给予体, 可与一些金属离子形成配合物。正由于此, 它们广泛用作催化剂。如三乙基锑在 Ziegler-Natta 合成中与 AlCl_3 , TiCl_4 , $\text{ZnCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2/\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 或 $\text{AlCl}_3/\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 作为烯烃聚合的共催化剂。三苯基锑也与一些催化剂组成对许多反应的共催化剂。

Ph_3Sb 也是聚酯和环氧树脂的阻燃剂。也发现它阻止钢在 $1-5\text{mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 或 HCl 中的腐蚀, 以及在有过量 I_2 的存在下可将 Pd^{2+} , 以 $\text{PdI}_2[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ 形式从水相萃入有机物相(如苯)中。

三烷基锑是无色的具挥发性的液体或固体。二个典型的三烷基锑的物理性质列于表 14.29 中。

表 14.29 SbMe_3 和 SbPh_3 的一些物理性质

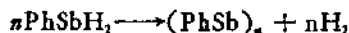
物理性质	SbMe_3	SbPh_3
熔点(°C)	-62	55
沸点(°C)	80	—
M—C 平均键能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	215	244

R_3SbX 和 RSbX_2 类型的化合物有烃基锑、烃基锑卤化物、烃基锑含氧化物等。

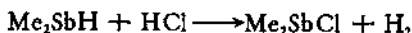
烃基锑一般可由相应的卤化物制得。如二甲基锑 Me_2SbH (沸点 60°C) 比较好的制备方法是将 Me_2SbBr 与 $\text{LiHB}(\text{OMe})_2$ ($1:2\text{mol}$) 放在二甘醇二甲醚 $[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]$ 中, 在 -40°C 反应。二乙基锑可用 LiAlH_4 还原相应的溴化物得到。用 NaBH_4 或 LiAlH_4 在 -50°C 乙醚中还原苯基碘化锑可得苯基锑。

同烃基肿一样, 烃基锑也是很毒的挥发性物质, 并且从 AsH_3 至 SbH_3 的稳定性明显降低也反映在它们的有机衍生物中, 即烃基锑比烃基肿更不稳定。在室温下贮存在玻璃管中的烃基锑会慢

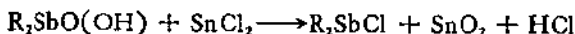
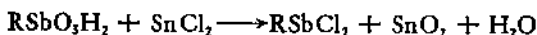
慢分解放出 H_2 :



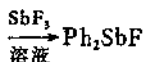
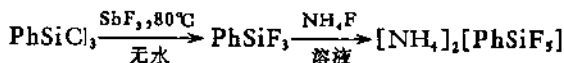
它们也很容易氧化为相应的 $RSb(OH)_2$, $R_2Sb(OH)$ 。烃基胂与酸作用则可转为相应卤化物:



用 SO_2 或 $SnCl_2$ 在氢卤酸中还原胂酸, 可得相应的烃基卤化胂:

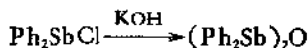
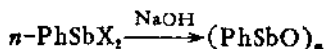


而 HI 或 NaI 与烃基氯化胂进行交换则得到烃基碘化胂。但 Ph_2SbF 就不能由氟化 Ph_2SbCl 或 SbF_3 苯基化得到。这个白色晶体 (m.p. $154^\circ C$) 是按下列步骤合成的:

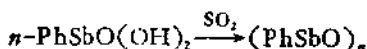


它是由 F 桥联接的假三角双锥体构成的无限链状结构, 图 14.30。

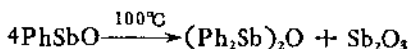
烃基胂含氧化合物, $(RSb)_2O$ 和 $(RSbO)_n$, 都可由相应烃基卤化胂在碱溶液中水解得来。如



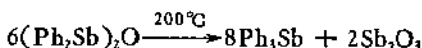
也可由烃基胂酸还原得到:



当加热 $PhSbO$ 时, 将失去 Sb_2O_3 , 得到 $(Ph_2Sb)_2O$:



但当温度较高时, $(Ph_2Sb)_2O$ 会继续失去 Sb_2O_3 :



$(Ph_2Sb)_2O$ 可被 H_3PO_2 还原为四苯基二胂:

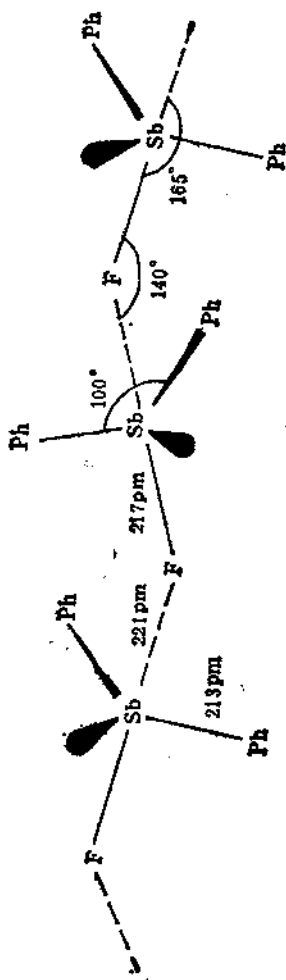


图 14.30 Pb_2SbF 结构

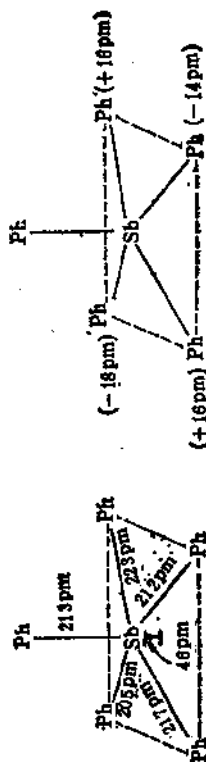
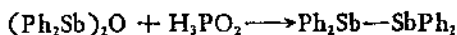
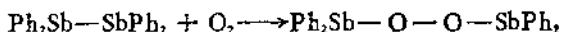


图 14.31 Pb,Sb 结构



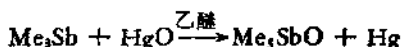
它在空气中吸收氧而得过氧化物。



3.8.3 配位数为 4 的锑有机化合物

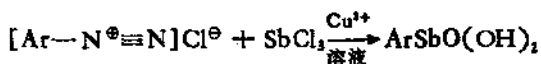
下面主要讨论 R_3SbO , $\text{R}_2\text{SbO}(\text{OH})$, $\text{RSbO}(\text{OH})_2$ 等化合物。

R_3SbO 通常由 R_3SbX_2 水解或从 R_3Sb 氧化得来。后一反应在空气中很难控制,较好的氧化剂是 HgO 和 H_2O_2 。如用无水乙醚中的 HgO 可将三甲基锑氧化,产率可达 70—90%,



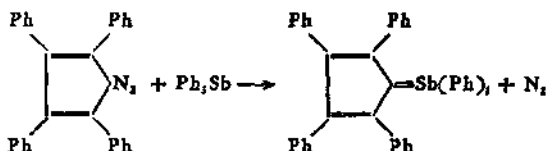
用 32% H_2O_2 的丙酮溶液,三苯基锑可被氧化为 Ph_3SbO , 产率在 80% 以上。

由芳香重氮化物与相应的卤化锑反应可得到芳烃基锑酸。

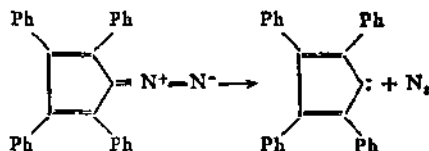


这些化合物常作为制备金属锑有机化合物的起始原料。

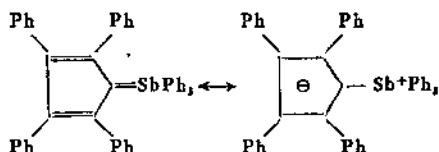
锑叶立德也已制得,可用重氮四苯基环戊二烯与 Ph_3Sb 反应得到,



这是制备 As, Sb, Bi 叶立德的通用方法。反应过程可理解为重氮四苯基环戊二烯失去 N_2 而成为相应的卡宾,



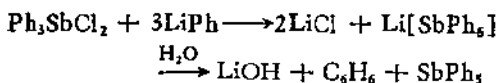
卡宾和 Ph_3Sb 结合成富烯, 然后 Sb 给出电子而得到叶立德:



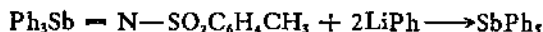
3.8.4 配位数为 5 的锑有机化合物

五苯锑 Ph_5Sb 引起了人们极大的注意, 因为它是主族元素中具有 10 个价电子分子, 但其结构与其说是三角双锥, 还不如说是四方锥的第一个已知的例子。如图 14.31 所示。这个分子中 Sb 原子处在由 4 个 C (Ph 中的) 原子构成的底的平均平面上 46 pm 处, 这 4 个 C 原子本身交错于这个底的上下约 16 pm。因此这个分子与真正四方锥稍有偏差, 但还有二重轴。AsPh₅ 和 Sb(4-MeC₆H₄)₅ 有三角双锥结构, 为什么 SbPh₅ 不采取三角双锥结构的理由还不清楚。可能部分地与晶体的密堆积力 (crystal packing force) 有关。另外, 四方锥和三角双锥构型有非常类似的能量, 分子间的力有一很小的变化就可以相互转化。

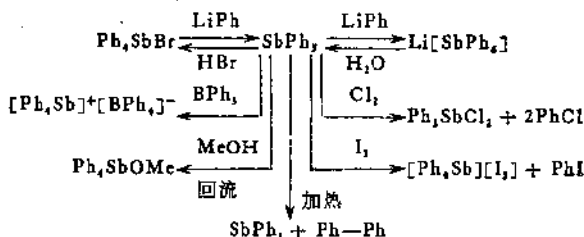
从 SbPh_3 出发, 经过氯化得到 Ph_3SbCl_2 , 然后再与 LiPh 反应即得 SbPh_5 :



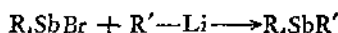
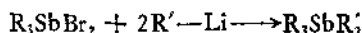
或按下式来制备:



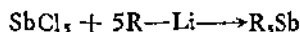
五苯锑的主要反应, 图示如下:



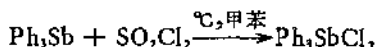
到目前为止五烷基锑未见描述,但是五甲基、五乙基、五乙烯基、五丙基锑都是已知的。SbMe₅ (熔点-19℃,沸点127℃)易氧化,也易水解。它类似于SbPh₅,与LiPh反应给出Li[SbMe₅],与BPh₃反应给出[SbMe₅]⁺[MeBPh₃]⁻。这些五烷基锑化合物的主要合成方法是:



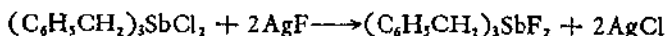
或



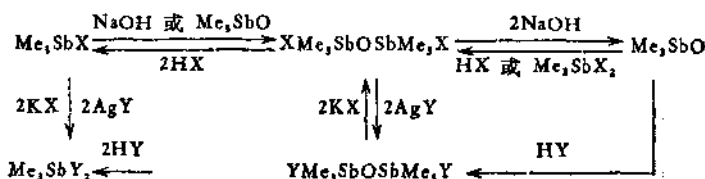
五配位的烷基卤化锑 R₅SbX_{5-n} 中,最容易获得的是 R₃SbX₂ 一般用 X₂ 或 SO₂Cl₂ 氧化 R₃Sb, 如



但相应的氟化物则从氯化物得来。

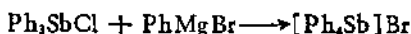


以 Me₃SbX₂ 作为代表,这类化合物的主要反应图示如下:

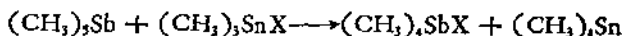


其中 X = Cl, Br, Y = NO₂。

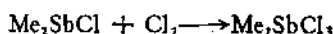
R₄SbX 型的化合物可由相应的 4 配位数的化合物与 Grignard 试剂反应制得,如



或者用适当的有机锡与有机锑反应,如



R₂SbX₃ 和 RSbX₄ 都比 R₃SbX₂ 更不稳定。它们常用适当烷基卤化锑与相应的卤素反应来制取,如





已知在有机溶剂,如 CH_2Cl_2 , CHCl_3 或 C_6H_6 中, Me_2SbCl_2 是具有平伏甲基的 C_{2v} 群对称,但是在固体中是氯桥连接的二聚体,甲基处于反式,分子具 D_{2h} 群对称,如图 14.32 所示。用 X 射线对 Ph_2SbCl_2 的分析也证明它有类似的 Cl 桥连接的二聚体结构

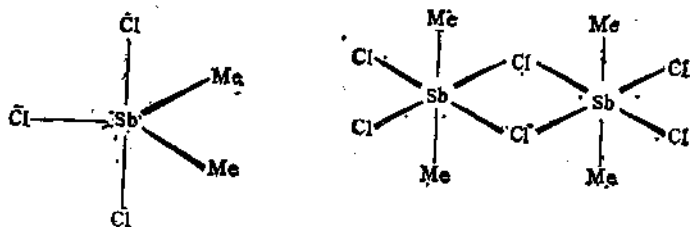


图 14.32 Me_2SbCl_2 的结构

参 考 文 献

- [1] J. D. Smith, Arsenic Antimony and Bismuth, (Chapter 21 of Comprehensive Inorganic Chemistry), Pergamon Press, 1975.
- [2] 日本分析化学会编,邵俊杰译,周期系与分析化学,人民教育出版社,1981.
- [3] 韦克思著,黄素封译,化学元素的发现,商务印书馆,1965.
- [4] J. Donohue, The Structure of the Elements, 436, Wiley, 1947.
- [5] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th ed., Oxford University Press, 1984.
- [6] [波] Z. 马钦科著,元素的分光光度测定,地质出版社,1983.
- [7] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, 1984.
- [8] F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5th ed., A Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons, 1988.
- [9] Hans Zimmer and Kurt Niedenzu ed., Methodicum Chemicum, Vol. 7, Part B, Main Group Elements and Their Compounds, York, Academic Press, 1978.
- [10] [苏] Г. Г. 杰维赫蒂, A. Л. 佐林著,解崇坤译,超纯挥发性无机氢化物,科学出版社,1985.
- [11] D. B. Sowerby ed., Main Group Elements Groups IV and V, London, Butterworths, 1975.
- [12] F. 巴索洛著,高亿慈等译,无机化学前沿,兰州大学出版社,1988.

- [13] G. Glong *et al.*, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, **5**, 21 (1969).
- [14] T. Birchall *et al.*, *Chem. Comm.*, 675 (1970).
- [15] [日] 田部浩三、野依良治著，崔圣范译，超强酸和超强碱，化学工业出版社，1986.
- [16] J. Von Seyerl and G. Huttner, *Angew. Chem., Int. Edn. (Engl)*, **17**, 843 (1978).

14.4 铋

4.1 元 素 铋

4.1.1 铋的发现和历史

铋有天然金属,从它的氧化物矿提炼铋只需用碳作还原剂,因此,据说它的发现比氮(1772年)、磷(1669年)要早,可能在中世纪人类就已经得到了金属铋。但长期以来一直把它误认为是砷、锑或

1753 年发表了 C. J. Geoffroy 的遗著《铋的化学分析》，书中认为铋是决不同于铅的另一金属。现在通常认为，铋作为一种独立金属的明确概念是自此书出版之后才开始确立的。

4.1.2 铋的存在和分布

在地壳中铋的平均含量为 0.008ppm，即每吨地壳物质平均仅含 0.008 克铋，它称得上是十分稀少的元素。铋的丰度大致是同分族元素锑 (0.2ppm) 的 1/25、碲 (1.8ppm) 的 1/225，它比银少 10 倍，仅与其它贵金属钯 (0.015 ppm)、铂 (0.01 ppm)、铑 (0.005ppm)，金 (0.004ppm) 的丰度相近。在地壳元素的丰度中铋排第 69 位。据估计，宇宙各种星球及星际介质中，铋的含量也是微不足道的。

铋在自然界有少数游离金属存在，但它主要以化合态存在于矿石中，一般是铋的氧化物 Bi_2O_3 ，硫化物 Bi_2S_3 ，及碱式碳酸盐 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 。含铋的主要矿物是：

1. 辉铋矿

它是铋的原生矿物，含有硫化铋，是冶炼铋的主要矿物。一般它与锡、铅、硒、碲、铜、砷等元素的硫化物共生，形成复合硫化物矿，如硒辉铋矿 $(\text{BiSe}_3\text{S}_3)$ ，碲辉铋矿 (BiTe_3S) ，铜铋矿 $[3(\text{Cu}_2\text{Ag}_3\text{Pb})\text{S} \cdot 4\text{Bi}_2\text{S}_3]$ 。

2. 铋华

这是铋的氧化物矿，常夹杂于辉铋矿内，一般认为它是由辉铋矿风化产生的。

3. 菱铋矿

它是含水不定的碳酸铋 $(n\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ，地质学家认为它也是由辉铋矿风化而成的。

上面提到游离态的天然金属铋，往往混存在砷、锑矿之内，它本身纯度有时可达 95—99.9%，然而数量很少。

已发现的铋矿均与其它金属矿物共生，很少形成有单独开采价值的铋矿床。

世界铋资源分布很不均匀。主要集中在南美洲、亚洲及澳洲一些地区。表 14.30 是世界铋资源的分布情况(不包括中国)。

表 14.30 世界铋资源

产 区	资源量 (t)	产 区	资源量 (t)	产 区	资源量 (t)
美国	13608	秘鲁	12702	日本	57607
加拿大	9072	法国	2268	澳大利亚	26309
墨西哥	14061	南斯拉夫	1361	南朝鲜	4536
玻利维亚	15876	非洲	907	其他	12701

我国的铋资源很丰富,主要分布在湖南、广东、江西等省。近年来在广西、云南、甘肃等地也有发现。我国铋矿大都与钨、钼矿共生。

4.1.3 铋的生产和应用

铋的主要矿物是辉铋矿 (Bi_2S_3) 及铋华 (Bi_2O_3)。但它们总是共生于某些金属如钨、钼、铅、锡、钼为主的矿物中。对这些主金属进行选矿(如磁选、重选、浮选)过程中,可以得到生产铋的铋精矿,后者含铋一般在 15% 以上,有的多达 60%。某些金属在冶炼或精炼时,也可得到含铋较高的副产物,如电解法精炼铅或锡所得的阳极泥、熔炼铅所得铅钙镁渣、熔炼锡所得锡钙镁渣等均可作为生产铋的原料,它们一般含铋为 5—15% 之间,所以铋常常作为 Pb, Sn 或 Cu 生产工艺的副产品。

铋的冶炼分粗炼及精炼两个阶段。

1. 铋的粗炼

粗炼通常使用“火法”,即高温熔炼法。根据铋精矿中成分不同,分别采用还原熔炼、沉淀熔炼和混合熔炼三种方法。

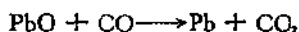
(1) 还原熔炼

这种方法适用于氧化铋精矿,将铋精矿同还原剂煤粉或木炭粉、焦炭粉一同加入高温炉中,同时还需加入一定量的熔剂使铋精矿中的脉石成分二氧化硅、氧化铝及氧化钙等形成熔渣(造渣作

用),溶剂通常使用纯碱及萤石,配料中有时还加入少量铁屑以除去氧化铋精矿中可能夹杂的硫。冶炼炉中主要是氧化铋的还原反应:

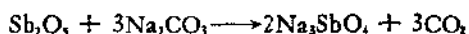
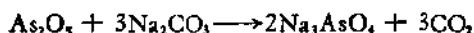
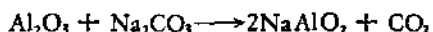
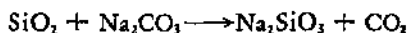


CO 还可能将杂质金属的氧化物还原,如

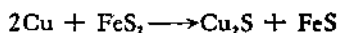


这些杂质金属溶于铋中组成还原熔炼产物粗铋。

冶炼炉中的造渣反应有:



上述反应产物中的易熔盐类组成冶炼炉中的稀渣。如果原料精矿中含铜较多时,为了回收铜,通常还在炉料中加入少量黄铁矿,与铜反应如下:

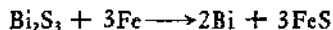


产物称为冰铜。由于稀渣、冰铜和粗铋的比重不同,在冶炼炉内分离成为上、中、下三层,上层为稀渣,中层为冰铜,下层为粗铋。

但是,由于氧化铋精矿来源有限,还原熔炼在治铋工业中实际采用的并不多。

(2) 沉淀熔炼

这种方法适用硫化铋精矿 与铋精矿一道在炉中同时加入还原剂铁屑,由于生成硫化亚铁的 Gibbs 自由能比生成硫化铋(以 1molS 计)的负值更大,所以硫化铋可被铁置换产生金属铋:



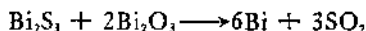
同时也有部分金属杂质从硫化物中被置换出来进入金属铋中组成粗铋,沉于冶炼炉的下层。这是沉淀熔炼的主要反应。同样,由于硫化铋精矿中含有脉石,须于炉中加入纯碱和萤石,使与脉石进行造渣反应。此外,置换反应产生的 FeS 与铋精矿中的 Cu_2S 组成冰铜。粗铋、冰铜、炉渣在炉内分为下、中、上三层,自下层所得即

为粗铋。

铋精矿中以辉铋矿居多，所以沉淀熔炼方法在冶铋中应用较为普遍。

(3) 混合熔炼

这种方法适用于硫化铋和氧化铋的混合精矿。在同一冶炼炉内对硫化铋进行置换沉淀熔炼，对氧化铋进行还原熔炼。应当指出，矿料中的硫化铋和氧化铋彼此还能进行氧化还原反应产生金属铋：

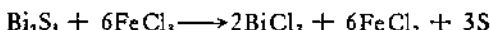


上述变化称为反应熔炼。这样就可减少炉料中添加剂的投入量。因为冶炼炉中同时进行着上述三类变化：沉淀熔炼、还原熔炼以及反应熔炼，故称为混合熔炼。

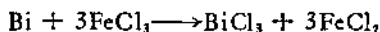
许多铋精矿都由硫化矿和氧化矿组成，所以混合熔炼应用也很广泛。有时为了减少添加剂的投入量，还在硫化铋精矿中加入一定比例的氧化铋渣，采用混合熔炼的方法。

有些硫化铋矿也可用湿法处理以生产粗铋。其方法大体可分为三个主要步骤。

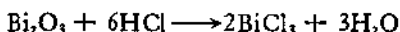
(1) 三氯化铁-盐酸浸出 在硫化铋矿中加入三氯化铁与盐酸的混合液，这时 Bi_2S_3 为 FeCl_3 溶解生成可溶性的三氯化铋：



同时， FeCl_3 还能溶解矿中夹杂的少量天然铋：

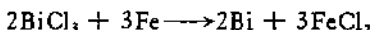


矿中如果含有氧化铋则为盐酸所溶解：



浸渍液中加入盐酸还在于防止 BiCl_3 水解为不溶性的 BiOCl 沉出。

(2) 铁粉置换 原料矿中各种形式的铋经浸出后都生成 BiCl_3 溶液。可加铁粉将金属铋置换出来：



这时沉淀出来的铋成为海绵状。

(3) 海绵铋的熔炼 将沉淀生成的海绵铋加热熔化铸成铋锭。但是,直接熔化海绵铋将发生严重的氧化,因此工业上实际熔化铋是在熔融的氢氧化钠(熔点 318.4°C , 密度 $2.13\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 中进行,这样既可防止铋氧化,而且生成的液铋(熔点 271°C , 同温液体密度为 $10.064\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 下沉易于聚集。同时,铋的氧化物及其中某些杂质亦能为 NaOH 所吸收。下层铋液经流铸成一定大小的铋锭。由于其中仍含有某些杂质,产品属于粗铋,须进一步精炼。

2. 铋的精炼

上面所述无论是火法或湿法,得到的均是粗铋,须进一步精炼才能成为商品铋。粗铋中所含杂质一般为 As , Sb , Te , 以及 Pb , Cu , Zn , Sn , Ag 等。精炼也分为火法精炼及电解精炼两种方法。

(1) 火法精炼 通常由下列工序组成:

(i) 熔析除铜及加硫除铜 由于铜与铋在固态时不互溶。图 14.33 示出了铜-铋系统的状态变化关系,可见这两种金属的共晶

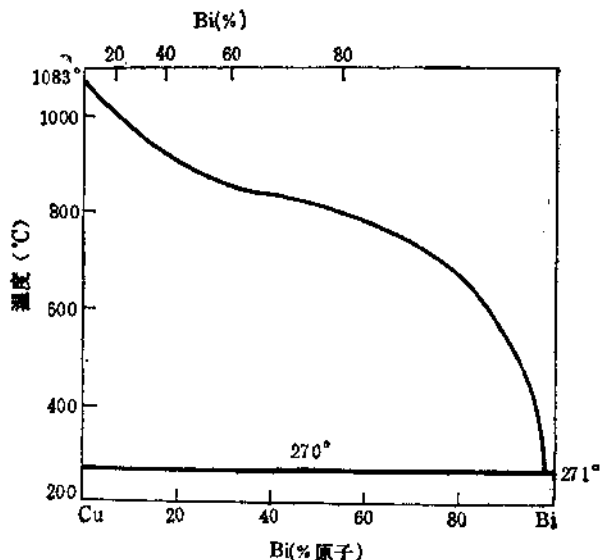
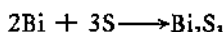


图 14.33 Cu-Bi 系统状态图

点为 271℃, 其中仅含铜 0.5% (原子) 或 0.15% (质量)。在共晶点以上析出的几乎全是由铜组成的固体, 所以将粗铋熔化以后进行冷却, 即有 Cu 逐渐析出, 分离除去, 称为熔析除铜。

也可采用加硫于熔融粗铋中以除铜的方法, 反应可能首先生成硫化铋:



但由于生成硫化亚铜的 Gibbs 自由能比硫化铋的负值更大 (以 1mol S₂ 计) (参阅图 14.34), 因此, Bi₂S₃ 可与 Cu 进一步发生下述反应:

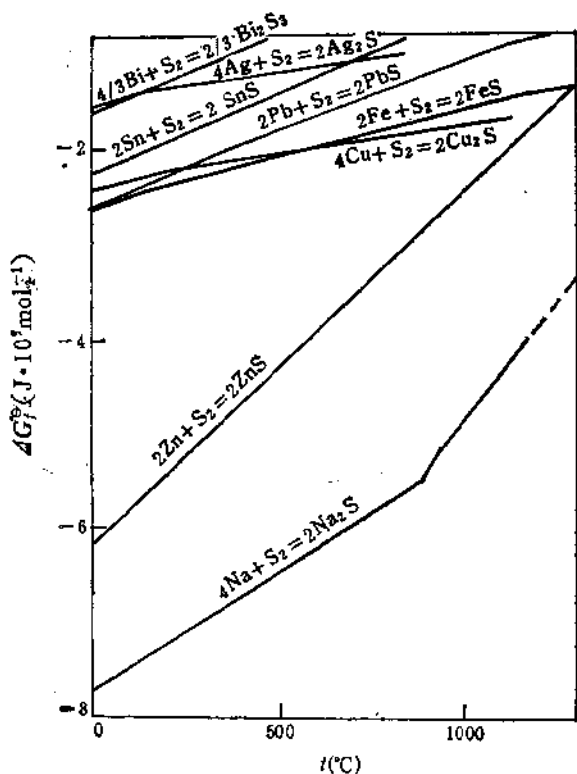
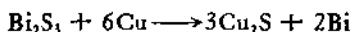


图 14.34 金属硫化物的生成 Gibbs 自由能与温度关系



生成的 Cu_2S 成渣浮于熔融铋的表面, 可以捞出加以分离。

(ii) 除砷、锑 由图 14-35 可知, As, Sb 氧化物的生成 Gibbs 自由能比氧化铋更负(以 1mol O_2 计)。于熔融粗铋中鼓入空气, 砷、锑将优先氧化成为 As_2O_3 及 Sb_2O_3 。这两种氧化物在高温 (700°C) 有极大的挥发性。因此可以在高温下鼓入空气除砷、锑; 也可能有少部分的砷、锑生成不易挥发的 As_2O_5 及 Sb_2O_5 , 但它们随即进入渣中而分离。

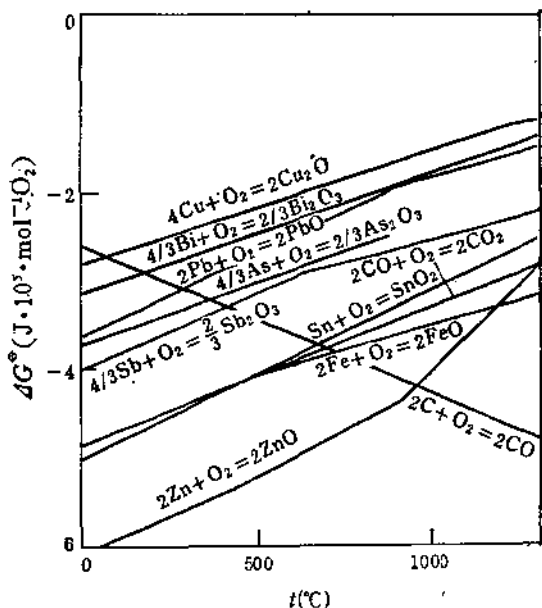
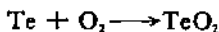


图 14.35 金属氧化物的生成 Gibbs 自由能与温度关系

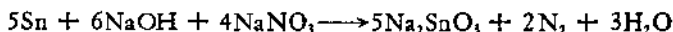
(iii) 除碲和锡 在除砷、锑后的熔铋中继续鼓入空气并加入氢氧化钠, 杂质碲经氧化后随即为 NaOH 所吸入成为亚碲酸钠:



将熔融物控制在 $500-520^\circ\text{C}$ 之间, 可保持反应在液态下进行, 反

应产物成为浮渣得到分离。

在铋液中除加入 NaOH 外,再加入 NaCl 及 NaNO₃, 可以除去杂质锡。其主要反应过程如下:



加入 NaCl 可以促进 NaOH 对生成 Na₂SnO₃ 的吸收,生成碱性浮渣使锡与铋得到分离。

(iv) 除银 下面是银-铋系统的状态图。

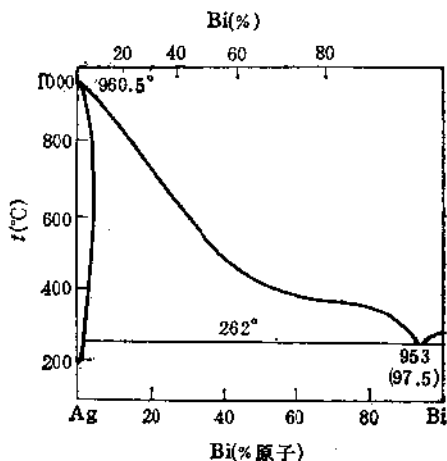


图 14.36 Ag-Bi 系统状态图

从图 14.36 可见银、铋在液态时完全互溶。在固态时生成有限固溶体。共晶点为 262°C, 共晶中含银 2.5%(重量)。可见虽然铋的熔点比银低得很多,但不能利用熔析法来分离银。

粗铋除银往往采用加锌的办法,后者能与银生成 AgZn₃ (熔点 665°C), Ag₂Zn₃ (熔点 656°C)等化合物。由于这些银、锌互化物几乎不溶于液铋而成为熔渣浮于表面,从而使银得到分离。

(v) 除锌、铅 铅是粗铋中的主要杂质,有时多达 20%,同时加锌除银后,铋中又溶解有约 2% 的锌。除去它们的有效方法是进行氯化。图 14.37 是一些金属氯化反应的 ΔG° -温度图,由图可以

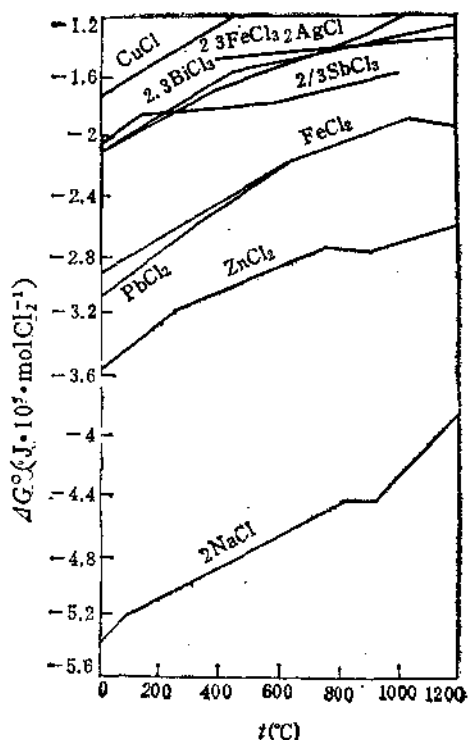
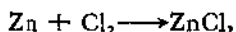
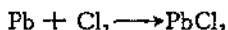
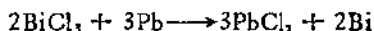
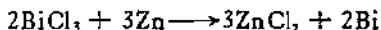


图 14.37 氯化物的生成自由能与温度关系

看出，生成氯化锌及氯化铅的 Gibbs 自由能的负值比生成 BiCl_3 更大。因此在熔融铋中通入氯气，锌、铅将发生氯化反应：



即使有少量 BiCl_3 生成，也会被 Zn 、 Pb 所还原：



当于熔铋中通入氯气时，首先生成 ZnCl_2 后者熔点为 383°C ，密度为 $2.9\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 比液铋小，因此，它上浮在液面。舀出以后，继续通入氯气，即有深灰色氯化铅生成，后者熔点为 498°C ，密度为

$5.99\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 也比液铋轻。如果把操作温度控制在 $350-400^{\circ}\text{C}$ 之间,生成的氯化铅成为固态上浮在液铋表面,可以捞出分离去。

除铅、锌之后的液铋中含有余氯及痕量的其它金属。此时在液铋中加入适量的 NaOH 及 KNO_3 , 并鼓入压缩空气,即可将残氯除去并可进一步降低 Fe , Zn , Pb 等杂质金属的含量。将生成残渣捞出以后,最后将所得精铋在模中浇铸成型。

我国对商品精铋的国家标准 (GB915-14) 规定如下:

品号	铋含量(%)	杂质最高含量(重量%)							
	$\text{Bi} \geq$	Cu	Pb	Fe	Zn	Ag	Sb	As + Te	Cl
1号铋	99.99	0.001	0.001	0.001	0.0005	0.004	0.0005	0.0005	0.0015
2号铋	99.95	0.003	0.01	0.001	0.005	0.02	0.002	0.001	0.005

(2) 电解精炼

将粗铋经火法初步精炼,除去其中大部分杂质特别是 As , Sb 及 Cu 等杂质后,铋含量大于 90% 时,浇铸成一定形状的铋锭作为电解时的阳极材料。阴极用原先电解析出的精铋铸成。电解液一般使用三氯化铁-盐酸系统,也可用硅氟酸铋-硅氟酸系统,通以直流电,阳极溶解,在阴极上析出精铋。

电解法精炼的铋一般含量仅达 99%, 其中杂质有铅、铜、砷、锑、碲、银等。须再经火法提纯,才能达到国家 1、2 号精铋的标准。60 年代以后,由于火法精炼技术的进步,所得精铋不但纯度较高,经济效益亦较电解法为佳。所以近年来,火法精炼铋已逐渐取代电解精炼的工艺。

铋是一种稀有金属,目前世界年产量约 4000 t 左右。主要产铋国家在北美有墨西哥、美国和加拿大,在南美有玻利维亚、秘鲁,在欧洲有比利时、西德和英国,在亚洲主要是中国和日本。此外澳大利亚也生产铋。其中日本的铋产量约占世界的 21.5%, 秘鲁占 17.2%, 玻利维亚占 16.7%, 墨西哥占 15.4%。近年来我国已成为世界主要产铋国家,产量约占世界的 15-20%。

铋的主要用途是制造易熔合金、作为冶金添加剂及用于制药工业等方面。

大量铋用于生产低熔合金。表 14.31 是一些商品易熔合金的成分及熔点。

表 14.31 一些商品易熔合金组成及熔点

商品名称	成分(%)	熔点(°C)
二元易熔合金	Bi 55.5, Pb44.5	124
易熔合金	Bi 48, Sb9, Sn14.5, Pb28.5	103
罗氏合金	Bi 50, Sn22, Pb28	96
伍德合金	Bi 50, Sn12.5, Pb25, Cd12.5	70
铋基易熔合金 117	Bi 44.7, Sn8.3, Pb22.6, Cd5.3, In19.1	47

易熔合金普遍用作电器保险、自动讯号器等。

由铋、锑、锡、铅组成的铅字活金为印刷术作出了不朽的贡献，但是激光照排发明以后，铋在这方面的应用无疑将会锐减。铋与锡、铅能组成优良的焊锡合金，用于军工生产。

铋也是一些工业合金的添加剂。例如，在钢中加入微量铋可以增强其加工性能。锻铸铁中加入微量铋可以提高其抗蚀性。青铜中添加少量铋可作耐磨轴承和齿轮。铅中含有 0.5% Bi 及 0.5% Pb 可以改善其加工性能，等等。

纯度为 99.9999% 的超纯铋是用硝酸铋经重结晶提纯后，加热分解成氧化物而后还原制成金属铋，再用真空蒸馏或区域熔炼进行精炼而得。超纯铋用于原子能工业及半导体工业。

铋的化合物在医药中有广泛的应用。硝酸氧铋、碳酸氧铋、碱式柠檬酸铋用于治疗胃病，某些铋的化合物也用于外科处理创伤和止血。铋在医药方面的应用超过其他各种用途。表 14.32 是美国 1977 年铋的各类消耗量分配及 2000 年铋需求的预测。

最近几年在超导研究中还发现铋是某些超导材料的成分。例如，1988 年合成的 Ca, Pb, Sr, Bi, Cu 的复合氧化物便是含

表 14.32 美国 1977 年铋的消耗及 2000 年需求预测^{a)}

用 途	1977 年消耗 (t)	2000 年预测 (t)
制药	529	816
易熔合金	253	454
冶金添加剂	191	318
其他	15	9
总计	988	1597

a) 至 2000 年世界铋的需求总量预计达 6000 t 左右。

铋的超导材料，并于 1989 年制成了它的薄膜，使之进入了实用阶段。

4.1.4 铋的同位素

铋的同位素共有 19 种(见表 14.33)。与砷相似，铋在自然界只有一种稳定同位素²⁰⁹Bi 存在，所以它的丰度是 100%。其余 18 种同位素都具有放射性，分属于三个蜕变系列。²⁰⁹Bi 的核自旋为 9/2，磁偶极矩为 4.039BM，核四极矩为 $-3.4 \times 10^{-23} \text{m}^2$ ，核磁共振强度 0.137 (相对于恒场中质子的强度)。²⁰⁹Bi 具有较大的热中子吸收截面 ($19 \pm 2 \text{mb}$, $1 \text{mb} = 10^{-27} \text{cm}^2$)，为强的中子吸收体。所

表 14.33 铋的同位素

同位素	半衰期	衰变方式	同位素	半衰期	衰变方式
¹⁹⁹ Bi	24m	EC ^{a)} , α	²⁰² Bi	$3.7 \times 10^3 \text{y}$	EC
²⁰⁰ Bi	35m	EC	²⁰⁹ Bi		
^{201m} Bi	52m	EC, α	^{210m} Bi	$3 \times 10^4 \text{y}$	α
²⁰¹ Bi	1.8h	EC	²¹⁰ Bi	5.01d	β^- , α
²⁰² Bi	95m	EC	²¹¹ Bi	2.15m	α , β^-
²⁰³ Bi	11.8h	β^+ , EC, α	²¹² Bi	60.6m	β^- , α
²⁰⁴ Bi	11.2h	EC	²¹³ Bi	47m	β^- , α
²⁰⁵ Bi	15.3d	β^+ , EC	²¹⁴ Bi	19.7m	β^- , α
²⁰⁶ Bi	6.24d	β^+ , EC	²¹⁵ Bi	7m	β^-
²⁰⁷ Bi	30y	EC			

a) EC 指电子捕获。

以铋在原子能工业中有一定的应用，还应该提到， ^{209}Bi 算是自然界中最重的稳定同位素，原子序数大于 83 的同位素全都是放射性的。

4.1.5 铋原子的性质及单质的物理性质

铋元素原子的基态电子构型具有氮族元素的典型结构 ns^2np^3 ，它的原子量 (208.9804) 由于没有同位素对丰度的干扰，能具有最大的准确值。铋的原子和离子半径在同族中是最大的，但它的电离能和电负性和锑十分相近。铋原子的一些性质列于表 14.34。

表 14.34 铋原子的性质

原子序数	83	电离能 (I)	$0.703\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
原子量 (1981)	208.98037	(II)	$1.610\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
电子构型	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	(III)	$2.466\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
共价半径 (Bi^{III} 单键)	150pm	(I + II + III)	$4.779\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
离子半径 Bi^{+3}	215pm	(IV + V)	$9.776\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Bi^{+3}	96pm	电负性	1.9
Bi^{+3}	76pm		

金属型铋 (α -铋) 与 α 型砷、锑的结构一样，具有层状结构，每个铋原子在同层中与三个相邻较近 (r_1) 的原子组成三棱锥形 (所以，同一层实际是皱纹形的面)，还与位于相邻层中三个较远 (r_2) 的铋原子组成三棱锥形。原子间的距离 r_1 及 r_2 按 As—Sb—Bi 依次增大，但 r_2/r_1 的比值却依次减小 (参见表 14.5)。这表明同层与邻层间的差异在减小，反映了原子金属性的增加，但直至铋的晶格也不是典型金属的紧密堆集。

在较大压力下，铋晶体和锑一样，将转变为简单立方晶格 (Bi—Bi 318pm)，在更高压力下，铋能形成体心立方晶格 (Bi—Bi 329pm)。

常温下，金属铋 (α -铋) 为银白色略带玫瑰红色，具有明显的

金属光泽。铋的一般物理性质载于表 14.35 中。

表 14.35 铋的一些物理性质

熔点(°C)	271.4	电阻 ($\mu\Omega\text{m}$)	
熔化热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	10.8	固体(20°C)	1.16
沸点(°C)	1564	固体(250°C)	2.60
密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	9.808	液体(271.4°C)	1.28
硬度 (Mohs)	2—2.5		
凝固时收缩率(%)	-3.32		

对比铋与同一分族元素砷、锑的物理性质,可以看出铋具有低得多的熔点,但是,它和锑一样,沸点却很高。表明铋、锑有较宽的液态温度范围。与此相反,砷在常压下没有液态,615°C时直接升华为气体。从表 14.5 所给 $\alpha\text{-As}$ 的晶体参数, r_2/r_1 数值较大,表明砷原子与同层三个砷原子组成的四面体比它与邻层三个砷原子组成的四面体紧密得多,所以砷易于生成 As_4 分子而气化。铋晶体中 r_2/r_1 要小些,故不易形成 Bi_4 的气态分子,从而保持了很宽的液态温度区间。金属铋凝固对体积收缩率为负值,即液态铋凝固时体积反而膨胀。在所有元素中只有 Bi, Ge, Ga 具有这种反常的性质。铋的这一特性导致它在合金中的许多重要用途。同时,从上表可以看出,铋在熔化后的导电性反比熔化前增大了,这在金属中也属反常现象。这些特性表明,液态铋的金属特征更为明显。从前面对铋晶体结构的介绍已经看出,在固体铋中,铋原子并不处于最紧密的排列,当铋熔化后,原子的配位数增高,出现了紧密排列,所以体积反而有收缩现象。同时,液态铋中金属键性质必然相应增强,故导电性增大。还应当提到,在所有金属中铋具有最高的抗磁性(质量磁化率为 $17.0 \times 10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) 和最高的 Hall 效应系数。

4.1.6 铋的化学性质

与砷、锑相似铋在常温下不与水及氧作用,所以铋在空气中是稳定的。在加热至熔点时,铋表面氧化生成灰黑色氧化物。铋能

与卤素直接作用生成 BiX_3 。在高温下,铋能与许多非金属及金属生成三价铋的化合物,铋的还原电势是正值,即在电动序中铋位于氢之后,所以铋不与非氧化性酸作用。铋能溶于热浓硫酸中,也能顺利地与硝酸作用。与砷、锑不同,铋有生成含氧酸盐的明显趋势,如 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, BiAsO_4 , $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$, BiPO_4 等。铋不与碱作用。

应当指出,铋与氧化剂作用时通常只生成 +3 氧化态的化合物。+5 氧化态铋远不如砷(V)及锑(V)稳定。这不仅因为铋的第 IV 及第 V 电离能之和 ($9.776\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 较大,而且还因为 $6s^2$ 的一个电子激发至 $6d$ 空轨道需要很大的能量,所以由低氧化态铋生成 $\text{Bi}(\text{V})$ 的化合物是很不容易的。

4.1.7 铋的金属间化合物及合金

铋能与许多金属生成铋化物。其中有些具有有趣的结构,有些存在有价值的物理性质而获得特殊的应用。

碱金属、碱土金属及钫、钷、镧系、铜系金属以及一些过渡后金属都能与铋组成金属间化合物。其中较为常见的二元互化物如表 14.36 所示。

由表 14.36 可以看出,铋与碱金属主要生成 M_3Bi 型铋化物,与碱土金属能生成 M_2Bi^2 型铋化物。这类铋化物虽然在形式上可以看成“盐型”化合物,写成 $\text{M}_3^+\text{Bi}^{3-}$ 和 $\text{M}_2^+\text{Bi}^{2-}$, 并在描述它们的化学反应时得到有效的利用,但是,实验表明,在它们的固相中,化合物的离子性实际较少而是具有较多的金属性。这主要因为在它们的晶体中配位数较高并且同类原子间的距离与其单质金属相近。然而很多这类化合物具有较高熔点,说明这些元素形成互化物后原子间增强了作用力。例如,铋的熔点为 271.4°C , 钠的熔点为 98°C , 而铋化钠 Na_3Bi 的熔点高达 840°C 。

图 14.38 是 Li_3Bi 的晶格结构,它是立方晶格。可以看出每个铋原子有 8 个邻近的 Li 原子 (a 或 b) 位于立方体的各顶角,并有 6 个稍远的 Li 原子 (c) 位于八面体的顶角。值得注意

表 14.36 铋的二元金属互化物

化合物	结 构	化合物	结 构	化合物	结 构	化合物	结 构
Li ₃ Bi	(DO ₄)	Mg ₃ Bi ₂	L ₂ O ₃ (DS ₁)	ZrBi ₂	斜方晶系	NiBi	NiAs(B8)
LiBi	CuAu(LI ₁)	Ca ₃ Bi ₂ ^{a)}		HfBi ₂		NiBi ₃	斜方晶系
Na ₃ Bi	Na ₃ As(DO ₁₀)	CaBi ^{b)}		V ₃ Bi	Cr ₂ Si(Al5)	Pd ₃ Bi ₂	Ni ₂ In(B8 ₁)
NaBi	CuAu(LI ₁)	Sr ₃ Bi ₂		Nb ₃ Bi		PdBi	
K ₃ Bi	Na ₃ As(DO ₁₀)	SrBi ₃	AuCu ₂ (LI ₁)	CrBi ₂		PtBi	NiAs(B8)
KBi ₂	MgCu ₂ (C15)	Ba ₃ Bi ₂		MnBi	NiAs(B8)	PtBi ₃	FeS ₂ (C2)
Rb ₃ Bi	~NaTi(B32)	BaBi ₃	CuTi ₂ (L ₁₀)	RuBi ₃	NiBi ₃	AgBi ₂	
RbBi ₂	MgCu ₂ (C15)	M ₃ Bi ^{b)}	Th ₃ P ₄ (DT ₁)	CoBi		Au ₂ Bi	MgCu ₂ (C15)
Cs ₃ Bi	~NaTi(B32)	MBi ^{b)}	NaCl(B1)	RhBi	NiAs(B8)	InBi	LiOH(B10)
CsBi ₃	MgCu ₂ (C15)	ThBi ₃	Cu ₂ Sb(C38)	RhBi ₂	CoSb ₂	InBi ₂	Ni ₂ In(B8 ₁)
		UBi ₂	Cu ₂ Sb(C38)	RhBi ₃	NiBi ₃		
		Ti ₃ Bi	四方晶系	IrBi ₂	CoSb ₃		
		Zr ₃ Bi		Ir ₂ Bi ₃	NiBi ₃		

a. 此化合物由相图导出。

b. M 代表 Sc, Y, 镧系及铜系元素。

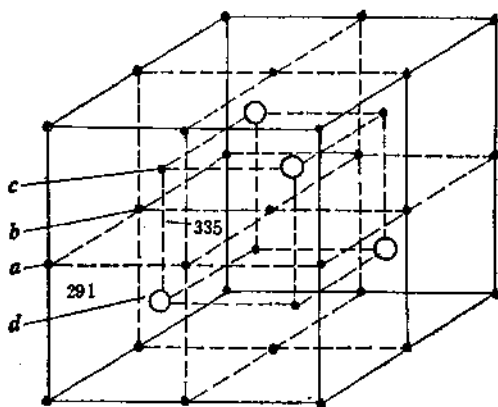


图 14.38 Li_3Bi 的晶格结构(距离单位为 pm)

的是其中锂原子分为两类：第一类 Li 原子 (a 或 b) 各有 6 个相邻的 Li 原子位于 335pm 远处(组成一个八面体), 还有 4 个与它相距 291pm 的 Li 原子(位于正四面体的四个顶角) 以及 4 个相距 291pm 的 Bi 原子(也位于正四面体的顶角); 另一类 Li 原子 (c), 它有 8 个相邻的 Li 原子位于 291pm 处组成立方体 8 个顶角, 还有 6 个 Bi 原子位于 335pm 处的八面体顶角。可见, 这类铋化物晶体中配位数高而且同类原子间距离与纯金属内部相近。例如, 在金属锂中 Li-Li 间的距离为 304pm, 而在 Li_3Bi 中, Li 原子间最短距离仅为 291pm。这类化合物还有明显的导电性(同类型的铋化物 M_3Sb 却具有半导性)。所以, 这一类铋的金属互化物 M_3Bi 从宏观及微观两方面都表现了明显的金属性特征。

上述铋化物 M_3Bi 部分地溶于融盐如 LiCl-LiF 或 NaCl-NaI 之中。应用冰点下降测定表明这类互化物也有极少电离, 如 $\text{Na}_3\text{Bi} \rightarrow 3\text{Na}^+ + \text{Bi}^{3-}$ 。碱金属铋化物容易被氧化并且能为水及酸所分解。

应当提到, 某些通常并不显 +1 价的金属却能生成 M_3Bi 型铋

化物,如 Ti_3Bi , Zr_3Bi , V_3Bi , Nb_3Bi 等。而+1价的碱金属有时却生成 MBi 型化合物,如 $LiBi$, $NaBi$ 。可见在金属互化物中化合价规则并非经常能得到满足,然而在互化物中原子间确实具有较强的作用力,表明化学键的存在。

铋与碱土金属的典型化合物为 M_3Bi_2 , 如 Ca_3Bi_2 , Sr_3Bi_2 , Ba_3Bi_2 , 它们的生成焓及熔点均较高。在化学性质方面类似于碱金属相应的铋化物,能水解并产生较多的氢化物。铋还能与碱土金属组成 MBi_3 型互化物,它们在低温下具有超导性(临界温度 $BaBi_3$ 5.69K, $SrBi_3$ 5.62K, $CaBi_3$ 1.7K)。

钪、钇、镧系和锕系元素与铋可以生成三类互化物: MBi , MBi_3 和 MBi_2 。 MBi 具有六配位的 $NaCl$ 型结构, M_3Bi_2 具有磷化钍(Th_3P_4)的体心结构。 MBi_2 为 Cu_2Sb 型结构。这些铋化物都有明显的金属性。

铋与过渡金属组成许多具有复杂相图的互化物、相似电子构型的过渡金属常常生成相似化学组成的金属铋化物。由于许多过渡金属含有未配对电子,所以这类互化物一般都是顺磁性的。有的可作磁性材料,例如, $MnBi$ 即是一种良好的永磁性材料。这类互化物低温下也有超导性,不过临界温度都很低,如 Re_3Bi 的临界温度为 2.2K, $RuBi$, 4.1 K, $RhBi$ 2.0 K, $NiBi$ 4.25 K, $PdBi$ 3.74K。它们这方面的特性,目前还不可能产生实用价值。

铋与过渡金属还可组成许多多元互化物,如 $RhBiSe$, $InBiTe$, $MgNiBi$, 等等,本书不作赘述。

铋与过渡后金属如 IIIA, IVA 族的金属也生成许多互化物,不过 III—V 半导体中,铋化物不具有重要性。但在锡、铅中掺入铋组成的二元或多元合金,许多具有重要工业用途。它们作为低熔合金大量用于锅炉及灭火器上的安全栓,有的也作为焊料,含铋的几种商业易熔合金已在本节的 4.1.3 小节中作了介绍。

4.1.8 铋在生物体内的作用

铋是人和生物体内非必需的微量元素。现代人体内含铋平均

为 0.03ppm, 比原始人高出约 30 倍。这是由于近世人类环境遭到污染和铋化合物广泛用来治病和制造化妆品的结果。据估算, 成人每天从食物中摄入铋量为 5—30 μg , 从空气和饮水中摄入铋很少。

科学研究表明, 人体摄入铋后, 大部分随粪尿排泄而出, 被吸收的量很少。对整个身体而言, 铋在体内的半衰期约为 5 天, 但用铋化合物治疗过的病人, 铋在肝脏细胞内可能贮留多年。

长期服用或接触高水平的铋, 可能引起肾损伤, 造成肾小管退化和坏死, 也能造成肝的脂肪性变和坏死。少数铋中毒病例导致神经系统机能性障碍和失调, 出现震颤、笨拙、步态不稳甚至神经错乱。但迄今尚未见到职业性铋中毒的报道。

4.1.9 铋的分析化学

砷分族元素的 M^{3+} 离子能在酸性溶液中与 H_2S 或硫代乙酸铵作用生成不溶于酸的硫化物沉淀, 这是经典分析中分离它们的基础。

As_2S_3 和 Sb_2S_3 能与 Na_2S_x 作用生成配离子而溶解, 而在同样情况下, Bi_2S_3 则不溶, 从而使 Bi^{III} 与 As^{III} 和 Sb^{III} 得到进一步分离, 或者利用 As_2S_3 及 Sb_2S_3 能溶于 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的强碱生成含氧阴离子或其硫代阴离子, 而 Bi_2S_3 不溶于碱, 也可使 Bi^{III} 与同分族元素分离。

利用氧化还原反应可以对 As^{III} 和 Sb^{III} 进行容量分析, 但这种方法不适用于铋, 因为通常的强氧化剂均不能将 Bi^{III} 氧化为 Bi^V 。

应用 $\text{H}_4\text{-EDTA}$ 可以对 Bi^{III} 进行配位滴定, 因为配离子 $[\text{Bi}(\text{EDTA})]^-$ 的生成常数很大 (10^{26}), 即使在强酸性溶液 ($\text{pH}=1-3$) 中 Bi^{III} 也能与之形成配离子。配位能力稍差的其它金属离子 (如碱土金属离子) 不会产生干扰。应用二甲苯橙作指示剂, 可以显示很灵敏的变色。

铋的重量分析可以利用下述几种形式:

	沉淀物	称量形式	灼烧温度(°C)
Bi^{III}	BiPO_4	BiPO_4	380—900
Bi^{III}	N-亚硝基- β 苯 胍铵配合物	Bi_2O_3	960
Bi^{III}	Bi (由 HCHO 还原或电沉积)		105

应用极谱法,可以获得 $\text{Bi}(+3) \rightarrow \text{Bi}(0)$ 的原还波,由此对铋进行定量测定。

分析少量的铋可以利用显色反应和比色分析。

KI 显色 (465nm)

硫脲显色 (337—470nm)

二巯代氨基甲酸显色 (400nm)

二甲苯酚橙显色 (540nm)

微量的铋可用发射光谱测定,

阴极发射 波长 289.8nm

阳极发射 波长 306.8nm

有时也使用原子吸收光谱测定微量铋,采用波长 223.1nm,检测灵敏度可达 0.5ppm。

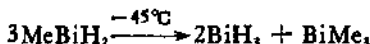
这种方法用以测定生物体内及环境样品中的铋特别方便。检测极限值为 $0.4\mu\text{gL}^{-1}$, 也能检出 1g 生物组织中含 $1.5\mu\text{g}$ 的铋, 相对误差不超过 5%, 生物样品一般要先用硝酸、硫酸和高锰酸钾一起进行湿法氧化,制成溶液,而后进行检测。最近报道,火花质谱已开始用于检测人体组织中的铋。检测极限值为 0.002mg/kg 湿重,但目前尚无资料对这种方法的精确度进行评价。

4.2 铋的氢化物

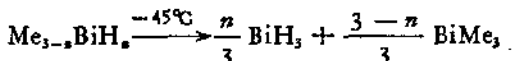
氢化铋 BiH_3 , 很不稳定,虽然很早就报道了它的存在¹⁾,但直

1) 1913 年 F. Paneth 首先用放射化学的示踪实验,鉴定出 BiH_3 的微量存在。

到 1961 年才有了它的正式制取方法¹⁾：以 MeBiH_2 为原料，在 -45°C 以下进行歧化，



也可用 Me_3BiH 为原料制取 BiH_3 。这一方法的反应通式为：



产物必须贮存在液氮中。

BiH_3 和 AsH_3 , SbH_3 一样，是剧毒物质。室温下是无色的气体，但数分钟内几乎完全分解。所以有关 BiH_3 的许多物理性质和结构参数都很难测得。用外推法获得的沸点是 16.8°C 。下面是 VB 族元素氢化物的沸点和标准生成焓的数值对比：

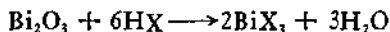
	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
沸点($^\circ\text{C}$)	-34.5	-87.5	-62.4	-18.4	+16.8
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-46.1	-9.6(?)	66.4	145.1	277.8

可以看出，As, Sb, Bi 氢化物的标准生成焓均是较大的正值，所以它们都是很不稳定的化合物。 BiH_3 的 ΔH_f° 的正值特别大，故尤不稳定。 BiH_3 的其他性质研究甚少。

4.3 铋的卤化物

4.3.1 铋(III)的卤化物

铋(III)的所有四种卤化物 BiF_3 , BiCl_3 , BiBr_3 和 BiI_3 都已制得，并已实现为商品化。与 As, Sb 的三卤化物不同， BiX_3 在强酸性溶液中不易水解，故可用过量的氢卤酸与 Bi_2O_3 作用来制取它们：



BiBr_3 和 BiI_3 也可用 BiCl_3 为原料分别与 BBr_3 和 BI_3 作用来

1) 早期以 KBH_4 作还原剂制取 BiH_3 ，未获成功，后来用 BiCl_3 在 LiAlH_4 的乙醚中，于 -100°C 下反应制得了 BiH_3 ，但产率不足 1%。

方便地制取它们。此外,还可应用“干法”(即元素直接合成法)来合成 BiX_3 。首先以氮稀释卤素的蒸汽,并使其与加热的金属铋作用,所得卤化铋以蒸馏或升华的方法提纯。

卤化铋(III)的几种重要物理性质列于表 14.37。为了便于比较,表中列入了 As, Sb 三卤化物的相应数据。

表 14.37 AsX_3 , SbX_3 及 BiX_3 的一些物理性质

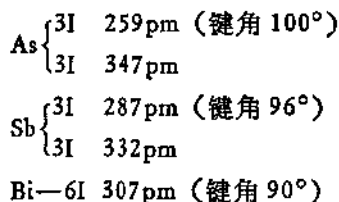
化合物	颜色状态 (25°)	熔点(°C)	沸点(°C)	密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$\Delta H_f^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
AsF_3	无色液体	-6.0	62.8	2.666(°C)	-956.5
AsCl_3	无色液体	-16.2	130.2	2.205(°C)	-305.0
AsBr_3	浅黄晶体	+31.2	221	3.66(15°C)	-197.0
AsI_3	红色晶体	140.4	~400	4.39(15°C)	-58.2
SbF_3	无色晶体	290	~345	4.38(25°C)	-915.5
SbCl_3	白色易潮晶体	73.4	232	3.14(20°C)	-382.2
SbBr_3	白色易潮晶体	96.0	288	4.15(25°C)	-259.4
SbI_3	红色晶体	170.5	401	4.92(22°C)	-100.4
BiF_3	灰白粉末	649	900	~5.3	-900
BiCl_3	白色易潮晶体	233.5	441	4.75	-37.5
BiBr_3	金黄色易潮晶体	219	462	5.72	-276
BiI_3	绿黑晶体	408.6	~542	5.64	-150

BiX_3 在常温下都是固体,颜色比 As, Sb 相应的卤化物略深。熔点、沸点比后者显著地高。值得注意的是, BiF_3 的熔、沸点比 AsF_3 及 SbF_3 的高,比同系卤化物 BiCl_3 , BiBr_3 及 BiI_3 的也高出许多。这表明 BiF_3 中键型具有明显的离子性。 BiX_3 的标准生成焓具有规律性的变化,负值依次减小,这与它们的热稳定性依次降低是相吻合的。

只有 BiCl_3 及 BiBr_3 确证了它们气态分子的结构参数: 它们都是三角锥形分子, $\text{Bi}-\text{Cl}$ 键长 250 pm, $\text{Bi}-\text{Br}$ 263 pm, 键角 ClBiCl 及 BrBiBr 都约为 100° 。研究表明, BiCl_3 , BiBr_3 的晶体中,仍然存在着类似气态中的三角锥形分子,而且键长及键角基

1) 用 F_2 直接氟化金属铋生成 BiF_3 。

本未变。例如,在 BiCl_3 晶体中, Bi 有三个最近的 Cl 原子,距离为 248pm , 键角约为 100° 。不过 Bi 原子周围还有距离稍远的 5 个 Cl 原子(其中两个与 Bi 相距 324pm , 三个与 Bi 相距 336pm), 上述 8 个 Cl 原子组成一个双帽三棱柱体。 BiI_3 的晶体中, Bi 位于 6 个 I 原子组成的八面体中心, 6 个 Bi—I 的键长均相等, 为 307pm , 键角为 90° 。而 AsI_3 及 SbI_3 晶体中的 As , Sb 原子虽然也位于由 6 个 I 原子组成的八面体内, 但与其中 3 个 I 原子相距较近, 与另 3 个 I 原子相距较远:



因此,在晶体中已经完全不存在 BiI_3 分子。有人认为,上述变化表明由共价型的 AsI_3 经过 SbI_3 而转变为离子型的 BiI_3 。但是, As , Sb , Bi 的电负性非常接近,不会带来明显的键型差别。上述变化很可能是 As , Sb , Bi 的原子体积逐渐增大, Bi 原子只能对称地充满由 6 个 I 原子组成的八面体空间内。 BiF_3 的晶体结构完全不同,它是离子晶体。在晶体中 Bi 为 9 个 F 原子所配位,组成三帽三棱柱形,其中 8 个 F 原子距 Bi 原子较近,一个较远。在这个晶体中,不存在可以辨认的单个分子。 BiF_3 的晶体结构特别紧密,所以它具有高熔点、高密度和极低的挥发性。

4.3.2 铋(V)的卤化物

铋的五卤化物已经确知的只有 BiF_5 , 它是由 F_2 与金属铋直接作用制成的¹⁾。常温下 BiF_5 是无色晶体,熔点为 151°C , 沸点为 230°C , 在 25°C 下,密度为 $5.4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。在 BiF_5 的晶体中, Bi 为

1) 将金属铋和氟在 200kPa 压力下加热至 $773-873\text{K}$, 产物进行升华即得白色针状结晶的 BiF_5 , J. Fischer, E. Rudzitis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6375 (1959).

6个F以八面体形配位,八面体 $[\text{BiF}_6]$ 单元以两个反位F原子依次相联组成链状结构。链中 Bi-F-Bi 桥联角是 180° 。参见图 14.39。

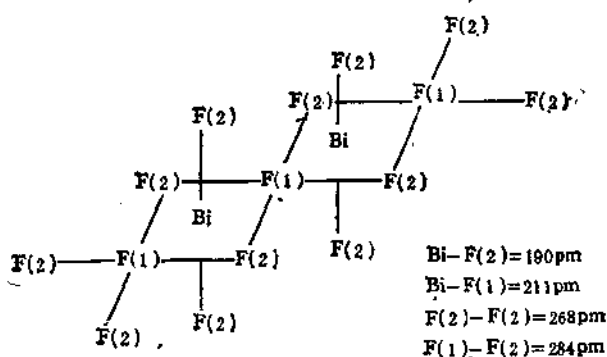


图 14.39 BiF_5 的晶体结构¹⁾

BiF_5 能与水剧烈作用,生成 O_3 , OF_2 等强氧化性气体以及棕色的沉淀物,后一产物可能是水合的氟氧化铋(V)。 BiF_5 也能迅速地与碘及硫等反应。 50°C 以上 BiF_5 能将石蜡油转化为氟碳化物, 150°C 以上它可把 UF_4 氟化成 UF_6 , 180°C 以上能将溴转化成 BrF_3 , 把氯转化成 ClF 等。所以 BiF_5 与 SbF_5 一样,既是强氧化剂也是有效的氟化剂。

Bi 不与重卤素形成五卤化物,这可能是 Bi(V) 对重卤素离子具有太强的氧化性,使它们不能稳定地存在。

4.3.3 铋的低卤化物

铋能形成氧化态为 +1 或小于 +1 的一些卤化物,总称它们为低卤化物。

铋的一卤化物 BiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 可以在加热 Bi-BiX_3 混合物时于平衡蒸气中出现:

1) C. Hebecker, Z. Anorg. Allg. Chem., **111**, 384 (1971).



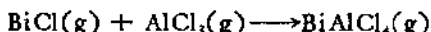
它们连同铋的一氯化物的离解焓 $\Delta H_{\text{B},298}^\circ$ 数据如下:

	BiF	BiCl	BiBr	BiI
$\Delta H_{\text{B}}^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	310	297	267	215

除 BiF 是离子化合物以外,其余都是共价化合物。

Bi^+ 离子的存在早在 1971 年已有明确鉴定。当时用 X 射线的衍射实验测定了氯配合物 $\text{Bi}_{10}\text{Hf}_3\text{Cl}_{18}$ 的结构,发现了 Bi^+ 离子,配合物的结构是 $(\text{Bi}^+)(\text{Bi}_9^+)(\text{HfCl}_6^-)_3$ 。

本世纪 70 年代初合成了 BiAlCl_4 :



据信其中也含有 Bi^+ 离子,它与四面体构形的配离子 AlCl_4^- 以强的离子键相结合。

将 Bi-BiCl₃ 的混合物加热至 325℃,然后缓慢降温至 270℃,过剩的 BiCl₃ 用升华或苯提取的方法分离除去。余下一种黑色晶体,组成为 $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$,相当于 Bi_6Cl_7 这种低卤化物。其结构颇为特殊,包括了铋的原子簇和两种氯配阴离子: $[(\text{Bi}_9^+)_2(\text{BiCl}_3^-), \cdot(\text{Bi}_2\text{Cl}_4^-)]$ 。在 Bi_9^+ 中 Bi 的形式氧化数为 +0.555,9 个 Bi 原子按三帽三棱柱形排布。阴离子 BiCl_3^- 中围绕 Bi 原子的 5 个 Cl 原子以四方锥形配位(八面体缺一角),估计在八面体缺角的方位上为 Bi 原子的孤电子对所占据。 Bi_2Cl_4^- 为底部共一个边的两个四方锥联接而成的双核配离子。参见图 14.40。

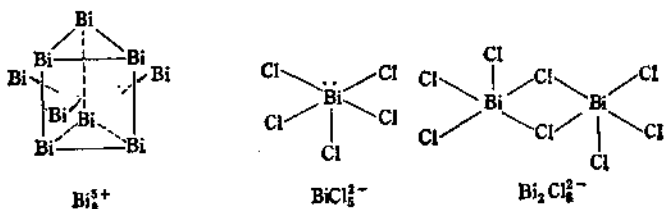
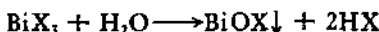


图 14.40 Bi_9^+ , BiCl_3^- , Bi_2Cl_4^- 的结构

其他还有一些低卤化铋如 Bi_3Cl , $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$, $\text{Bi}_6(\text{AlCl}_4)_2$ 等存在于熔盐中。

4.4 铋的卤氧化物

在 BiX_3 的浓盐酸液中逐渐加水稀释,使 BiX_3 部分水解,即可生成不溶性的卤氧化铋 BiOX 沉淀:



BiOF 及 BiOCl 也可用相应的 BiX_3 在空气中加热而得。

BiOF 为白色晶体,不吸潮。

BiOCl 及 BiOBr 也均为白色晶体,加热至 600°C 即分解为 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{X}_{13}$ 的复杂卤氧化物。它们与冷碱不作用,与热的浓碱液即可反应生成 Bi_2O_3 。

BiOI 是砖红色晶体,不与沸水作用,直接加热至 300°C 以上即分解。

4.5 铋的氧化物及含氧化合物

经仔细确证的铋的氧化物只有一种,即三氧化二铋 Bi_2O_3 。此物有多种变形,在常温下稳定的是 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$,它是单斜晶体。加热至 729°C , $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 即转变为立方晶系的 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$,此种形态直至 824°C 方才熔化。将 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 冷却,可以得到两种介稳状态的晶形:一种是 650°C 时,生成的正方晶形的 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$,另一种是 639°C 时生成的体心立方晶格的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 。

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 是黄色粉末,溶于酸而生成铋盐。与砷、锑相应氧化物不同的是它不溶于碱,所以 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 不具有两性而只显碱性,这是同族递变的明显现象。

铋盐溶液与碱液或氨水作用而生成白色沉淀的 $\text{Bi}(\text{OH})_3$,此物是无定形粉末,类似于其氧化物,完全只有碱性。 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 易溶于酸而生成含 $\text{Bi}(\text{III})$ 离子的溶液。但是,没有证据表明溶液中存在简单的 $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子。在中性的高氯酸盐中主要是聚合铋氧阳离子 $(\text{Bi}_4\text{O}_6)^{6+}$ 或者是其水合离子 $[\text{Bi}_4(\text{OH})_{12}]^{6+}$ 。当

溶液 pH 升高时,可以生成 $[(\text{Bi}_6\text{O}_6)(\text{OH})_6]^{3+}$ 直至产生铋氧基 $(\text{BiO})_n^{n+}$ 盐的沉淀。在 $[\text{Bi}(\text{OH})_{12}]^{6+}$ 中含有由 Bi_6 组成的八面体,其结构如图 14.41 中白球所示。

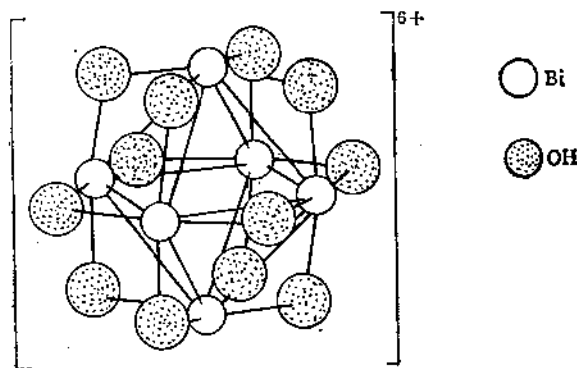


图 14.41 $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ 的结构

由上图可以看出,12个 OH^- 基位于 Bi 组成的八面体的12个棱边上,作为桥联顶角上 Bi 原子的基团。振动光谱实验表明, Bi 原子间存有某种较弱的化学键。用极强的氧化剂(如次氯酸钠)氧化 Bi_2O_3 ,或在 Bi^{3+} 的碱性溶液中加入强氧化剂,可生成棕黑色物质,此物可能是 Bi_2O_5 ,但它极不稳定,难于制得纯品。 Bi_2O_5 在 100°C 即迅速失去氧而变成 Bi_2O_3 。

Bi_2O_5 与 Bi_2O_3 不同,它是酸性的,存在有多种与之相对应的铋酸盐,最常见的是铋酸钠 NaBiO_3 。在 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 的强碱性溶液中加入强氧化剂(如 Cl_2)或加热 Na_2O_2 和 Bi_2O_3 的混合物均可制得 NaBiO_3 。铋酸钠是黄棕色固体,在酸性溶液中是极强的氧化剂 [$\varphi^\circ(\text{Bi}^{\text{V}}/\text{Bi}^{\text{III}}) = 2.03\text{V}$]。例如,钢铁试样中的锰可以直接为 NaBiO_3 氧化成高锰酸根,然后用比色法确定其浓度。但 NaBiO_3 的溶液很不稳定,在 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HClO_3 溶液中,避光可以保存数日。

与前面的砷、锑氧化物比较,可以看出它们存在下列两种变化趋势:(1)氧化物的稳定性随原子序数增加而降低,(2)同一

氧化态的氧化物随原子序数增大而碱性增强。

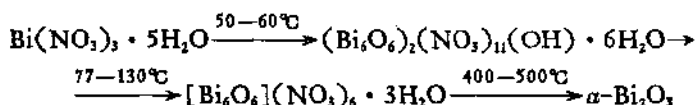
4.6 铋 盐

铋(III)的氧化物具有足够的碱性能形成一系列铋盐,包括一些弱酸的铋盐。

4.6.1 硝酸铋(III)

将铋(III)的氧化物或碳酸盐与浓硝酸作用,即生成硝酸铋,后者自溶液中析出五水合物 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的白色晶体。研究表明,在晶体中 Bi^{III} 为三个二齿配体 NO_3^- 及三个水分子配位形成高配位离子。这种高配位离子在重元素的水合盐中经常出现。

将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 直接加热,可得下面系列产物:



不含结晶水的硝酸铋至今尚未获得。

有充分证据表明,在硝酸铋的硝酸浓溶液中, Bi^{3+} 与 NO_3^- 生成了各种缔合物种: $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} \cdots \text{Bi}(\text{NO}_3)_4^-$, 其中 NO_3^- 主要表现为二齿配体。

将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于水或将它的浓硝酸溶液稀释时,均可产生不溶于水的碱式盐: BiONO_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (\text{OH})(\text{NO}_3)$ 及 $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的沉淀。后者含有 Bi_6 八面体,并在其一个面上以 μ_3 -桥联氧基与其它八面体依次相连。已知在碱式盐沉淀后的溶液中仍然含有 $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_4]^{6+}$ 单元¹⁾。

4.6.2 硫酸铋(III)

Bi_2O_3 或 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 与浓 H_2SO_4 作用可生成硫酸铋(III), 或

1) B. Sundvall, *Acta Chem. Scand.*, **93**, 434 (1980).

将金属铋与浓硫酸共同加热蒸发,也可生成硫酸铋(III),其结晶为白色固体 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 已知 $n = 2$ 或 7 。它与钇、镧、铈的硫酸盐是同晶形的。加热在 400°C 以下它并不分解,但 400°C 以上即分解为碱式盐和氧化铋(III)。硫酸铋遇水发生水解作用而生成不溶性碱式盐 $\text{Bi}(\text{OH})_3 \cdot \text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_4$ 。

在浓硫酸溶液中的硫酸铋(III)也不存在有单独的 Bi^{3+} , 而是一系列配离子 $[\text{Bi}(\text{SO}_4)_n]^{3-2n}$, $n = 1-5$ 。它们的稳定常数于 1970 年由 Fedorov 等测出¹⁾: $\lg \beta_1 = 1.98$, $\lg \beta_2 = 3.41$, $\lg \beta_3 = 4.08$, $\lg \beta_4 = 4.34$, $\lg \beta_5 = 4.60$ 。

4.6.3 磷酸铋(III)

氧化铋或氢氧化铋与磷酸作用即可生成磷酸铋(III) BiPO_4 。此物在原子能工业铀的分离中有重要用途。因为它的溶度积常数很小, $[\text{Bi}^{3+}][\text{PO}_4^{3-}] = 10^{-22}$ (在硝酸中), 不溶于中等浓度的硝酸或硫酸。当铋与 NO_3^- 形成稳定配离子时, 磷酸铋可以作为载体带着铀沉淀出来。由于磷酸铋可以溶于浓硝酸中, 故能再生出来循环使用。

高氯酸铋 $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 早已制得。此外铋还能形成一些有机酸的盐, 如甲酸铋、乙酸铋等。

4.7 铋的硫属化合物

4.7.1 硫化铋(III)

用金属铋与硫共熔能生成灰色晶状硫化铋(III)。如果把 H_2S 通入铋盐的酸性溶液中, 则得到暗棕色的硫化铋(III)沉淀。此物溶于硝酸及热的浓高氯酸, 但不溶于碱及硫化铵中。硫化铋与 Na_2S 或 K_2S 共熔, 可以生成 NaBiS_2 及 KBiS_2 等硫代亚铋酸盐。硫化铋与硫化铈是同晶型的, 具有较复杂的网状结构²⁾。

1) Kinberger, *Acta Chem. Scand.*, 24, 320 (1970).

2) A. F. Wells, *Structural Inorg. Chem.*, 908, Fifth Ed. 1984.

4.7.2 硒化铋(III)和碲化铋(III)

将按化学计量的铋和硒或碲熔封于石英管中,加热至 500—900℃即分别生成硒化铋 Bi_2Se_3 和碲化铋 Bi_2Te_3 。当石英管冷却以后即可得到深蓝色的晶体。其晶体结构也较复杂, Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 都具有无限的片状结构,可以认为它们含有片状的多聚分子,各层彼此以微弱的力量联系在一起。层内 Bi—Se 键长为 286 和 310pm, Bi—Te 为 306 和 324pm。

Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 都具有半导体性质,可以用严格的化学计量来控制使生产 n -型或 p -型化合物。例如,在生产 Bi_2Te_3 中过量的 Bi 可以产生 p -型化合物。这也许是由于 Bi 原子占据了晶体中某些 Te 的位置,而 Bi 比 Te 原子少一个价电子。反之,如碲过量则产生 n -型化合物。

铋(III)的硫、硒、碲化物的某些物理性质汇列于表 14.38 中。

表 14.38 Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 的物理性质

化合物 物理性质	Bi_2S_3	Bi_2Se_3	Bi_2Te_3
熔点(℃)	680(分解)	710	573
密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	7.39	6.82	7.7
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-143.1	-149.8	-77.4
$S^\circ(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	200.4		260.9
$\Delta G_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-140.6		-77.0

4.8 铋的簇状化合物

在铋的低卤化物一节中,已经提到 $\text{Bi}_4\text{Cl}_{10}$ 中含有 Bi_3^{3+} ,后者实际是铋原子簇。当有适当配位阴离子存在下,Bi 还能形成许多阳离子原子簇 Bi_n^{3+} 。目前已经得到确证的铋原子簇,如表 14.39 所示。

表中 Bi_3^{3+} , Bi_5^{3+} 及 Bi_7^{3+} 分别存在于熔盐中。图 14.42 示出

了 Bi_3^+ , Bi_4^+ 及 Bi_5^+ 等簇离子的结构。

表 14.39 铋的阳离子原子簇

阳离子	形式氧化态	原子簇结构	点群对称性
Bi^+	1.00		
Bi_2^+	0.33	三角形	D_{3h}
Bi_3^+	0.60	三角双锥形	D_{3h}
Bi_4^+	0.25	四方反棱柱形 ^a	D_{4h}
Bi_5^+	0.56	三帽三棱柱形	$C_{3h}(\sim D_{3h})$

a. B. Korb et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21, 445 (1982).

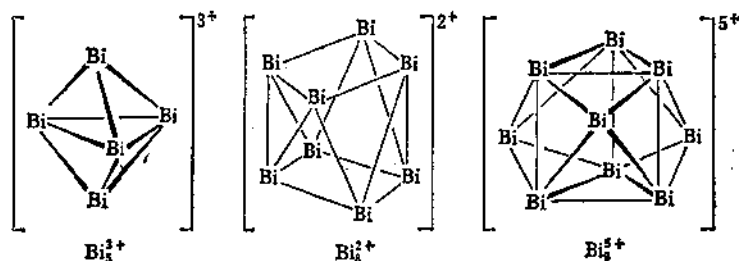


图 14.42 Bi 的阳离子簇的结构

Bi_3^+ 是 1963 年 A. Herschaft 等研究黑色次卤化铋 “ BiCl ” (实际是 $\text{Bi}_{12}\text{Cl}_{18}$) 的结构时发现的, 后来在化合物 $\text{Bi}_{10}\text{Hf}_5\text{Cl}_{10}$ 中也发现了这种离子, 其结构为 $(\text{Bi}_3^+)(\text{Bi}^+)(\text{HfCl}_5^{2-})_3$ 。

Bi_3^+ 是在抗磁性化合物 $\text{Bi}_3(\text{AlCl}_4)_3$ 中发现的。它是由 BiCl_3 , AlCl_3 与化学计量的铋在熔融 NaAlCl_4 中反应生成的。在同样情况下, 如果铋过量, 则得到 $\text{Bi}_3(\text{AlCl}_4)_2$ 。1978 年 R.C. Burns 等发现, 以 AsF_5 或其他五氟化物在液态 SO_2 中氧化铋, 最后也能得到 Bi_3^+ 的化合物:



在讨论 Bi_3^+ 原子簇的结构及键合时, $\text{Bi}^+(6s^2, 6p^2)$ 被认为只能向骨架键提供一对电子 ($6s^2$ 由于惰性不能参加到簇键中)。这样 Bi^+ 便与硼氢化合物中的 $\{\text{BH}\}$ 完全一样, 因为后者也只

能提供一对电子给硼簇键。因此，可以应用硼氢化物中已发展起来的理论来讨论铋的原子簇。例如，存在有 $[B_nH_n]^{2-}$ 的硼原子簇，那么， $[Bi]_n^{2-}$ 即 $[Bi_n]^{2-}$ 同样应该存在。所以在铋的原子簇中存在 Bi_3^+ ， Bi_3^+ 似乎是顺其自然的。照此类推，似乎可以预期存有 Bi_4^+ ， Bi_4^+ 这样的较大原子簇。但由于 Bi_4^+ 的最低非键轨道 (e_1 轨道能容纳四个电子) 被电子所占有，所以实际存在的是 Bi_3^+ 原子簇。而 Bi_3^+ 的最低非键轨道 a_2 能容纳 2 个电子，所以形成了降低两个正电荷的 Bi_3^+ 原子簇。

4.9 铋的配合物

铋 (III) 与同族的砷、锑一样，能组成两个系列的配合物： Bi^{III} 作为 Lawis 碱，原子上的孤对电子视为给体组成配合物，另一方面 Bi^{III} 作为路易斯酸也能接受电子对组成配合物。铋的后一类配合物是主要的。

BiX_3 与 As, Sb 的三卤化物一样，有接受给体孤对电子组成配合物的强烈倾向。例如，与 X^- 组成 BiX_4^- 配离子。

BiX_4^- 配离子常常有共聚的现象，组成多聚配位阴离子 $[BiX_4]_n^{n-}$ 。其中每个 Bi 都是六配位的八面体，依次共用一个边联接成链状阴离子。例如，四溴合铋的吡啶盐 (PYH $BiBr_4$) 及四碘合铋的 2-甲基吡啶盐 $[(2-MeC_5H_4NH)BiI_4]$ 中的 $BiBr_4^-$ 及 BiI_4^- 实际都是六配位的聚合链状阴离子。在八面体中，常常有 3 种不同距离的 Bi—X 键：两个较短的键(顺式)、两个中等距离的键(反式)和两个较长的键(顺式)。一般是：

$[BiBr_4]_n^{n-}$ 短键为 264pm，中间键为 283pm 及 287pm，长键为 308 及 327pm，

$[BiI_4]_n^{n-}$ 短键为 289pm，中间键 310 pm，长键 331 及 345pm。

也存在化学计量为 BiX_3 的配合物，一般也是六配位的聚合阴离子，参见图 14.43。由图可以看出，各个六配位的八面体彼此

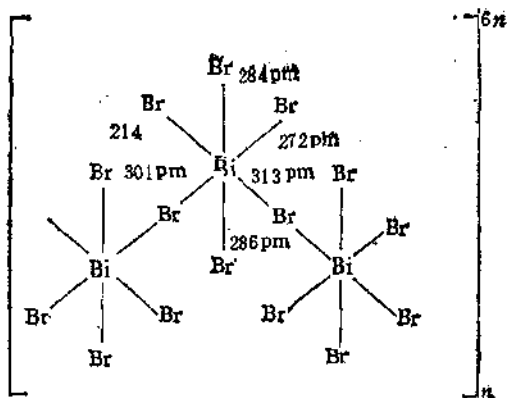


图 14.43 $(C_5H_{11}N)_{11}BiBr_8$ 中六配位的聚合阴离子

共用一个角而联接成链状聚合阴离子。值得注意的是，八面体中也有两个较短的键、两个中间距离的键及两个较长的键。两个较长的和较短的键都是顺式的。这里仍然可以看出中心原子上孤电子对的影响。

研究表明，也存在化学计量为 BiX_6^{3-} 的配合物，如 $(Me_2NH_2)_3 \cdot BiBr_6$ ，其中 $BiBr_6^{3-}$ 是八面体结构，但略有变形。

铋的卤素配合物中还有化学计量为 $Bi_2X_9^{3-}$ 这样的配离子，如配合物 $Cs_3Bi_2I_9$ ， $Cs_3Bi_2Br_9$ 及 $Cs_3Bi_2Cl_9$ 等。有意思的是它们的结构却彼此很不相同。 $Cs_3Bi_2Br_9$ 的晶体含 $BiBr_3$ 八面体，它以同

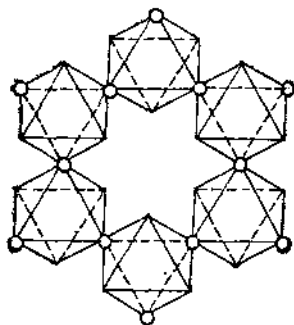


图 14.44 $Bi_2Br_9^{3-}$ 的结构

一个面上的3个顶点同其他3个八面体彼此相连,形成 C.C.P 层状结构。如图 14.44 所示。

$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的晶体中含有分离的 $\text{Bi}_2\text{I}_9^{3-}$ 离子,它由两个 BiI_6 八面体共一个面所组成,如图 14.45 所示,其键长 $\text{Bi}-\text{Br}_\mu = 294\text{pm}$, $\text{Bi}-\text{Br}_\mu = 324\text{pm}$ 。

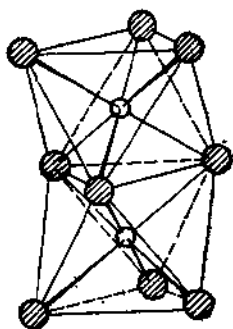


图 14.45 $\text{Bi}_2\text{I}_9^{3-}$ 的结构

在 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ 的晶体结构中含有四面体形的 BiCl_4 分子,它们浸没于 Cs^+ 和 Cl^- 离子之中。

前面提到, Bi^{III} 可作为给体组成配合物。但这种类型配合物不多,主要是 BiR_3 , 有时作为配位体形成某些配合物。在砷分族中原子作为 σ 给予体的能力依次下降: $\text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$ 。同时 Bi 的原子体积较大,当它配位时,产生不容忽视的空间效应,这是 Bi^{III} 作为给体组成配合物不多的原因。

已经报道了成百种由 As, Sb, Bi 的五卤化物组成的配合物,主要是组成六氟配离子,如 AgBiF_6 。但 Bi^{V} 的配合物为数不多。

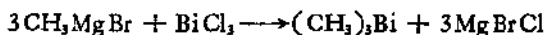
4.10 铋的金属有机化合物

铋能形成+3 及+5 价的金属有机化合物。

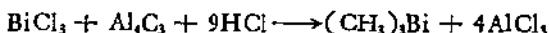
4.10.1 铋(III)的金属有机化合物

铋(III)的烷基及芳基衍生物 BiR_3 , BiPh_3 都已制得。但相应的一代及二代衍生物 RBiH_2 , R_2BiH 未能制成。

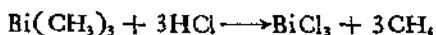
三甲基铋 $(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$ 是无色发烟的液体, 沸点 110°C , 一般用格利雅试剂 CH_3MgBr 与 BiCl_3 作用来制取它:



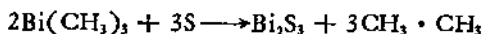
Al_2Cl_3 在盐酸溶液中与 BiCl_3 作用也能生成它:



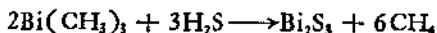
三甲基铋有较强的化学反应性。它能在空气中自燃, 与氯化氢作用能生成甲烷:



在沸腾的酒精溶液中, 三甲基铋能与硫作用能产生乙烷:



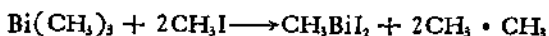
三甲基铋与乙醚溶液中的硫化氢作用能生成硫化铋和甲烷:



三甲基铋分子中的甲基能为氯或溴所取代:



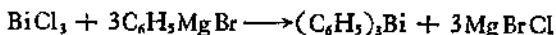
在 200°C 下三甲基铋与 CH_3I 作用, 分子中的甲基也能为碘所取代:



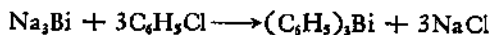
三甲基铋不溶于水, 能溶于一些有机溶剂。

三乙基铋可用上述类似的方法来制取。在常温下它是液体, 沸点 107°C 。同三甲基铋一样它不溶于水而溶于有机溶剂。加热到 150°C 时, 它会爆炸。

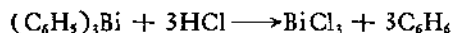
三苯基铋 $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 是无色结晶物质, 沸点为 78°C 。它可用格利雅试剂和三氯化铋作用来制取:



有时用铋钠合金与氯代苯作用也能生成三苯基铋:



三苯基铋在空气中是稳定的,但能被浓盐酸和硫酸所分解:



氯、溴对三苯基铋能产生加合生成二卤化物;碘在室温下不能发生类似反应,只能生成取代的二碘代物 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiI}_2$ 及一碘代物 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiI}$ 。

总的来看,As, Sb, Bi 3 元素的金属有机化合物 MR_3 及 MAR_3 通常都是无色挥发性的液体或固体,都具有三棱锥形的分子结构。现将 MMe_3 及 MPh_3 的某些物理性质列于表 14.40 中。

表 14.40 MMe_3 及 MPh_3 的物理性质

化合物	AsMe ₃	SbMe ₃	BiMe ₃	AsPh ₃	SbPh ₃	BiPh ₃
物理性质						
熔点(°C)	-87	-62	-86	61	50	78
沸点(°C)	70	80.6	110	7360	7220	—
密度(g·cm ⁻³)	1.124	1.52	2.3	1.22	1.43	1.59
M处键角(°)	96	—	97	102	—	94
M—C平均键能(kJ·mol ⁻¹)	229	215	143	267	244	177

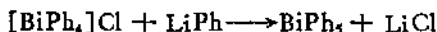
由上表可以看出,As, Sb, Bi 的有机化合物 MMe_3 及 MPh_3 中,有机砷最稳定,有机铋最不稳定。对于同一元素, MPh_3 比 MMe_3 稳定。

4.10.2 铋(V)的金属有机化合物

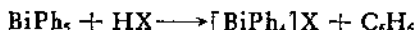
一般来说,有机铋(V)的化合物与砷、锑的相应化合物相似,但它们更不稳定,更难于制备。因此,已知的有机铋(V)的化合物不多。

五烷基铋尚未发现,已知有几种二卤代三烷基铋 R_3BiX_2 , 但却未制出 R_5BiX 及 RBiX_4 。然而砷、锑却有全部上述四卤代化合物。

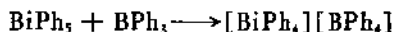
五苯基铋可以用下法制得: 用 LiPh 与 $[\text{BiPh}_4]\text{Cl}$ 或 $[\text{BiPh}_3]\text{Cl}_2$ 在 -75°C 下反应:



产物 BiPh_5 是紫色的晶体。五苯基铋不稳定,在室温下放置数日即全部分解。它也容易与 HX , X_2 等物作用,裂解放出苯分子或卤代苯,并形成季铋化合物:

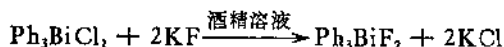


它能与 BPh_3 作用生成一种很不稳定的铋镆盐:



这个化合物在 228°C 熔化而不分解。

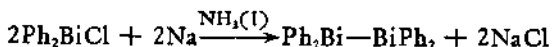
已经制出 4 种卤素的二卤代三苯基铋 Ph_3BiX_2 。氯代物及溴代物可用三苯基铋与氯、溴直接加合而成。氟代物是用二氯代物与氟化钾在酒精溶液中反应而得:



碘代物 Ph_3BiI_2 只能在 -80°C 的低温下,以碘与三苯基烷作用来制取它。这四种卤代物的稳定性依次降低,氟代物最稳定,碘代物最不稳定。它们受热均易分解,而碘代物在 0°C 以下已开始分解。分解产物一般是 Ph_2BiX 及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ 。

硝酸与三苯基铋作用可生成配合物 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$ 。在这里苯基虽被硝化,但仍不脱离铋。此物为淡黄色晶体,加热至 140°C 以上即分解。

应当提到,近年发现了一些含 $\text{Bi}-\text{Bi}$ 单键的有机铋¹⁾。其中最简单的是 $\text{R}_2\text{Bi}-\text{BiR}_2$ 。一般用 R_2BiX 以偶联方法来合成它们。例如,



当 R 是较小基团时,产物是橘红色、蓝色或紫色的固体。据信,不同的颜色来自分子间的缔合。但 $\text{Ph}_2\text{Bi}-\text{BiPh}_2$ 分子间不形成缔合键,故仍保持与单分子 $\text{Me}_2\text{Bi}-\text{BiMe}_2$ 相似的黄色。

大家知道含 $\text{N}=\text{N}$ 双键的化合物是很多的,最近在砷分族中

1) A. J. Ashe, III, *et al.*, *Organometallics*, 2, 1573, 1859 (1983); F. Calderazzo, *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 79, 507 (1983).

又发现了含 $P=P$, $P=As$ 及 $As=As$ 等双键的有机衍生物¹⁾, 但含 Sb 和 Bi 双键的金属有机化合物迄今未能发现。

参 考 文 献

- [1] N. N. Greenwood and Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, 637—697 (1985).
- [2] J. D. Smith, *The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth in J. D. Bailar ed., Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, 547—675, Pergamon Press, 1973.
- [3] F. A. Cotton & G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edition, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 382—442, 1988.
- [4] G. P. Smith, *Chemistry of the Lower Oxidation State of Bismuth in B. D. Sowerby, "Inorganic Chemistry Series two" (International Review of Science) Butterworth Co. (Publishers) Ltd*, 269—283, 1975.
- [5] R. B. Heslop, K. Jones, *Inorganic Chemistry (A Guide to Advanced Study)* (1976), 中译本, 高等无机化学中册, 高等教育出版社, 245—255, 1982.
- [6] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Edition, Oxford University Press, 1984.
- [7] 汪立果, 铋冶金, 冶金工业出版社, 1986.
- [8] 赵丹若, 稀有元素定性分析, 人民教育出版社, (1960).
- [9] 有色金属光谱分析法编写组, 有色金属光谱分析方法, 冶金工业出版社, 1978.
- [10] 稀有金属合金与有色金属合金分析编写组, 稀有金属合金和有色金属合金的分析, 冶金工业出版社, 1972.
- [11] J. S. Fritz and G. H. Schenk, *Quantitative Analytical Chemistry*, 4th edition, Boston, Allyn Bacon, 1979.
- [12] D. A. Skoog and D. M. West, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Philadelphia Saunders College Publishing, 1982.
- [13] 张德荣等, 金属毒理学手册, 四川科技出版社, 1985.
- [14] 日本分析化学会编, 邱俊杰译, 周期表与分析化学, 人民教育出版社, 1981.
- [15] 宋广舜等, 环境医学, 天津科技出版社, 1987.

1) A. H. Cowley and N. C. Norman, *Progr. Inorg. Chem.*, 1, 34(1986).
M. Yoshifuji et al., *Phosphorus Sulfur*, 11, 18(1983).

主 题 索 引

一 画
一卤化铋 494
一氧化氮 16 65 70

二 画
二亚胺 131
二过氧磷酸 341
二卤代三苯基铋 507
二氟二胺 158
二氧化氮 65 81
十氧化四砷 400
十氧化四铋 444
十硫化四砷 260
十硫化四磷 276
九硫化四砷 276
七硫化四砷 275
二偏磷酸 311

三 画
三乙基铋 505
三甲基铋 505
三苯基铋 505
三卤化氮 151
三氟化砷 392 393
三氯化砷 392 394
三溴化砷 392 396
三碘化砷 392 396
三氟化铋 435 436
三氯化铋 435 437
三溴化铋 435 437
三碘化铋 435 437
三氟化磷 227 231
三氯化磷 227 230 233
三溴化磷 227
三碘化磷 227
三拟卤化磷 234
三氨基磷 346

三硫化四磷 270
三硫化二砷 374 375 379 382
407 408
三硫化二铋 448 450
三硫化二铋 450
三硫化二铋 450
三硫化二铋 499 450
三聚磷酸盐 325
马特列尔 (Maddrell) 盐 329
三氧化二氮 65
三氧化二铋 496 498

四 画
双氮配合物 17
双磷 220
四溴化二砷 396
五氧化二氮 65 86
五卤化磷 235
五氟化砷 391 392 397
五氯化砷 391 392 398
五氟化铋 439
五氯化铋 439 441
五硫化四砷 407
五硫化二铋 450
五硫化四磷 275
五苯基铋 506
六氧化四磷 258
化学镀铋 289
长链磷酸盐 328

五 画
四氧化二氮 65 81
四氧化二磷 267
四硫化四砷 274
四硫化四砷 407 410
四氟砷 153 161
四氟砷盐 159
四氮烯 132

四氯化二磷 224
四聚磷酸盐 327
白磷 180
白磷石 400

六 画

亚硝酰卤化合物 162
亚硝酰配合物 73
亚硝酸 90 108
亚硝酸盐 108
亚硝酸根配合物 111
亚磷酸 290
亚磷酸盐 291
亚砷酸 402
亚砷酸盐 444
次硝酸 90
次磷酸 288
过硝酸 90
红磷 183
过一磷酸(盐) 341
过二磷酸(盐) 342
杂多酸盐(含磷) 340
合成氨速率方程 35
合成氨反应机理 36
多氯化磷 242

七 画

连二亚硝酸 122
连二磷酸 292
连二磷酸盐 293
卤胺 161
卤化磷 224
卤化磷 219
卤化铋(III) 491 492
卤化铋(V) 493
卤氧化磷 244
卤氧化砷 398
卤氧化铋 442
卤氧化铋 496
纯硝酸自电离 93
低氧化态(<V)磷的含氧酸 294
低熔合金 434 481
希托夫(Hittorf)磷 185
库罗尔(Kurrol)盐 329
克诺尔(Knorre)盐 332

冷焰 194

八 画

金属-液氨溶液 49
金属氮化物 55
金属磷化物 198
非金属(类金刚石)氮化物 56
单质砷的化学性质 379
单质铋的反应 427
单磷氮烯 351
环二磷氮烯 352
环聚磷氮烯 354
环偏磷酸 312
钒磷酸盐 340

九 画

氢化铋 490
氢氧化铋 496
氟磷酸钙 71
玻璃态磷 189
玻璃状磷酸盐 329
独居石 323
挥发性氮化物 57
活性氮 15

十 画

氮 33
生产 33
结构和化学键 36
性质 39
反应 39
水合物 39
氧化反应机理 41
配合物 43
衍生物 54
自电离 48
氮合电子 51
氨基亚磷酸 347
氨基磷酸 346
氨基磷酸酯 347
氨基磷 346
铵盐 53
类盐氮化物 54
氧化二氮 65 69
单硫化磷 280

格雷哈姆 (Graham) 盐 331
硅磷酸盐 339
砷
发现 374
存在和分布 375
生产 376
应用 376
砷的同位素 376
物理性质 377
砷的同素异形体 377
 α -砷中原子间距离 378
砷的化合物类型及其立体化学 379
砷及其化合物的生物作用 380
砷的分离和测定 381—382
砷的合金及其金属互化物 383
与 s 区元素的金属互化物 384
与 p 区元素的金属互化物 385
与 d 区元素的金属互化物 386
砷的氢化物 389
制备 389
性质 390
砷的卤氧化物 398
砷的标准电极电势 403
砷的配合物 412
As(III) 作为电子给予体 413
As(III) 作为电子接受体 413
As(V) 作为电子接受体 415
砷的有机化合物 416
配位数为 2 的化合物 416
砷杂苯 416
9-砷杂蒽 416
配位数为 3 的化合物 417
烃基砷的合成 417
伯砷和仲砷的合成 418
砷的卤化物的合成 419
双砷 (cacodyl) 419
重键偶砷基化合物 420
配位数为 4 的化合物 420
砷叶立德 421
配位数为 5 的化合物 422
五甲基砷 422
五苯基砷 422
砷酸 404
砷磷酸盐 405

铋 470
发现和历史 470
存在和分布 471
生产 472—480
应用 481
同位素 482
物理性质 483
化学性质 484
金属间化合物及合金 485
生物体内的作用 488
分析化学 489
卤化物 491—495
卤氧化物 496
氢化物 490
氧化物及含氧化物 496
硫属化合物 499
羧状化合物 500
配合物 502
金属有机化合物 504—507
 α -铋 483
铋华 472
铋化物 485
铋的二元金属互化物 486
铋的低卤化物 494
铋盐 498
铋酸钠 497
铋 173

十一画

液氮 46
溶解性 46
酸碱性 48
液态四氧化二氮 82
液态磷 189
羟胺 59
结构 59
性质 59
配合物 61
羟基磷酸钙 317
硒化磷 281
硒化砷 412
硒化铋 (III) 500
硒代磷酸酯 257
偏磷酸 311 312

偏磷酸钠 331
偏亚磷酸盐 403
偏磷酸及焦磷酸盐 405
混合价态(种的)氧化物 406
混合卤化磷 240
菱铁矿 471
铬磷酸盐 340

十二画

氮 3

存在 3
同位素 4
键合特征 6
标准电极电势 9
氮气的制备 12
氮气的性质 13
氮分子的结构 14
氮分子的化学键 14
氮的氧化物的结构 65
氮的含氧酸的结构 90
氮化物 54
氮化物的制备 58
氮的卤化物 151
氮-卤素二元化合物 151
硝酸 90 92
硝酸盐 95
硝酸铋(III) 498
硝酸根的配合物 98
硝酸根离子的定性检出 97
硝酸离子 121
硝酸盐 121
硝酸卤化物 164
联氨 126
结构 128
性质 128
配合物 132
硫酸胍 127
硫代磷酸盐 253
硫磷酸盐 339
硫化铋(III) 499
硫酸铋(III) 498
超磷酸盐 337
焦磷酸盐 323
铋 424

发现 424
存在与分布 424
生产 425
应用 426
铋的同位素 426
物理性质 427
铋的化合物的类型及立体化学 428
铋的分离方法 429
铋的测定方法 430
铋的合金及其金属间化合物 431
与s区元素互化物 431
与p区元素互化物 432
与d区元素互化物 434
铋的氢化物 434
合成 434
性质 435
铋的混合卤化物 441
 SbCl_2F_3 (Swartz 试剂) 442
铋的卤氧化物 442
 $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ 单晶 422
铋酸盐 445
铋的标准电极电势 446—447
铋的配合物 451
Sb(III) 作为电子接受体 451
与X-的配合物 451—454
与中性给予体配合物 454
Sb(III) 作为 Lewis 碱 455
 $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}^+$ 455
 $\text{SbCl}_3 \cdot \text{BH}_3$ 455
Sb(V) 作为电子接受体 456
 SbX_5 456
 $\text{SbX}_3 \cdot \text{L}$ ($\text{SbF}_3 \cdot \text{BrF}_3$, $\text{SbCl}_3 \cdot \text{ICl}_3$,
 $\text{SbF}_3 \cdot \text{SO}_2$, $\text{SbF}_3 \cdot \text{POCl}_3$) 457
超强酸及其性质 458—460
铋的有机化合物 460
配位数为2的化合物 460
铋苯 460
烷基氧铋 460
配位数为3的化合物 460
烷基铋 461—462
烷基卤化铋 462
烷基铋含氧化合物 463
配位数为4的化合物 465
 R_3SbO 465

$R, SbO(OH)$ 465
 $RSbO(OH)_3$ 465
铋叶立德 465
配位数为5的化合物 466
 Ph_3Sb 466
烷基氯化铋 Me_3SbCl_2 467
黑磷 187

十三画

叠氮化物 136
结构 138
化学键 138
性质 140
叠氮化钠 136
叠氮化铅 137
叠氮酸 137 142
叠氮酸根的配合物 143

十四画

褐磷 186
碲化磷 281
碲化砷 411
碲化铋(III) 500

十五画以上

磷 214
制备 214
物理性质 215

化学性质 217
结构 215
腈酸 292
磷
存在 171
物理性质 180, 183 187
化学性质 193
同素异形体 179
同位素 196
毒性 196
氢化物 214
氧化物 238
硫化物 270
卤化物 224
标准电极电势图 287
磷化物 198
富磷磷化物 199 210
富金属磷化物 210
制备 198
性质 199
磷灰石 171 318
磷块岩 171
磷焙 194
磷酰卤 244
磷酸 305
磷酸盐(钠、钾、铵、钙、铝、铁、镓、锡)
313 314 315 323 327 328
磷酸盐过氧化物 341

分子式索引

A

AgN_3 137
 AgNH_2 49
 AgNO_2 111
 AgNO_3 97
 AlAs 386
 AlN 56
 $\text{Al}(\text{N}_3)_3$ 137
 AlSb 432—433
 AsBr_3 392 396
 AsCl_3 392 394
 AsF_3 392 393
 AsH_3 389—391
 AsI_3 392 393 396
 AsCl_2^- 395
 AsCl_2 391 392 398
 AsF_2 397
 AsF_6^- 397
 AsOCl_2 399
 AsOF 398
 $\text{As}(\text{OPh})_3$ 395
 As_2O_3 (As_2O_5) 406
 As_2O_4 400
 As_2O_{10} 404
 As_2S_3 407 408
 As_2S_5 407
 As_4S_6 407 411
 As_4S_8 407 410
 As_4S_{10} 407 411
 As_4S_{12} 407
 As_4Se_6 411
 $\text{As}_4\text{Se}_{10}$ 411
 As_4Te_6 411

B

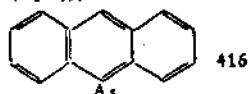
BN 56
 $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ 43

$\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 141
 $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ 108 110
 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 95
 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 95
 $\text{Be}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2$ 96
 Bi_3^+ 500
 Bi_3^{3+} 500 501
 Bi_3^{4+} 500 501
 Bi_3^{5+} 501
 BiBr 495
 BiCl 495
 BiF 495
 BiI 495
 BiBr_3 491 492
 BiCl_3 491 492 493
 BiF_3 491 492 493
 BiI_3 491 492 493
 BiF_5 493 494
 BiX_2^- 502
 $[\text{BiX}_4]_n^{n-}$ 502
 BiX_4^{2-} 503
 $\text{Bi}_2\text{Br}_7^{3-}$ 503
 $\text{Bi}_2\text{I}_7^{3-}$ 504
 $\text{Bi}(\text{Ph})_3$ 507
 $\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ 501
 BiOBr 496
 BiOCl 496
 BiOF 496
 BiOI 496
 BiOX 496
 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 496
 Bi_2O_3 496
 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 496
 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 496
 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 496
 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 496
 Bi_2O_5 497
 $[\text{Bi}_4(\text{OH})_{12}]^{4+}$ 497

Bi₂S₃ 499
 Bi₂Se₃ 500
 Bi₂Te₃ 500
 Bi(NO₃)₃ 498
 BiPO₄ 499
 Bi₂(SO₄)₃ 499
 BrN₃ 137
 Br(NO₂)₂ 96

C

CH₃CONH₂ 49
 (CH₃)₃AsAs(CH₃)₃ 419
 (CH₃)₃SbH 462 463
 (CH₃)₃SbSb(CH₃)₃ 463
 [(CH₃)₃Si]₂CA₂ = AsC[Si(CH₃)₃]₂
 380 420
 (CH₃)₃As 417 421
 (CH₃)₃As = CH₂ 421
 (CH₃)₃As 422
 (CH₃)₃Bi 505
 (CH₃)₃Ga 386
 C₂H₅As 416
 (C₆H₅)₃Sb{Mn(CO)₅(η⁵-C₅H₅)₂} 461
 (C₆H₅)₃SbF 463 464
 (C₆H₅)₃Sb-Sb(C₆H₅)₃ 463
 (C₆H₅)₃As 418
 (C₆H₅)₃As = CH₂ 421
 (C₆H₅)₃Bi 505 506
 (C₆H₅)₃BiF 507
 (C₆H₅)₃SbCl₂ 466
 (C₆H₅)₃As 422



CaHPO₄ 316
 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O 95
 Ca(H₂PO₄)₂ 315
 Ca₃(PO₄)₂ 317
 Ca₁₀(PO₄)₆F₂ 171 318
 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ 171 317
 Cd(N₃H₃)₂Cl₂ 136
 Cd(NO₂)₂ · en 118
 CIN₃ 137
 ClNO₂ 164

ClONO₂ 165
 CoAs₂ 388
 [Co(N₃X(PMe₂)₂)₂][Mg(THF)]₂ 18
 Co(N₃X(PPh₂)₂)₂H 18
 [Co(N₃X(NH₂)₂)₂]Cl₂ 149
 [Co(N₃)₂(en)₂]NO₂ 144
 [Co(NH₃)₆]₂ 44
 [Co(NH₃)₄][Co(CN)₄]₂ 44
 [Co(NH₃)₅(N₃)](N₃)₂ 44
 [Co(NH₃)₅(NO₂C₂H₄N₂)]Cl₂ 44
 Co(N₃H₄)₂Cl₂ 133
 [Co(NH₂OH)₂]₂Cl₂ 61
 [Co(NH₂OH)(en)₂]Cl₂ 61
 Co(NH₂OH)X(X = Cl, Br) 61
 [Co(NO)Cl(en)]⁺ 75
 Co(NO)₂I(PPh₂)₂ 75
 Co(NO){S₂CN(CHMe₂)₂}₂ 75
 Co(NO)(S₂CNMe₂)₂ 75
 [Co(NO₂)₂(en)₂]⁺ 115
 [Co(NO₂X(en)₂)(NCS)]ClO₄ 115
 [Co(NO₂X(en)₂)(NCS)]I 116
 [Co(NO₂X(en)(NCS)]SCN 115
 [Co(NO₂)₂(NH₃)₂]Ac 115
 [Co(NO₂X(NH₂)₂)₂]Cl₂ 111
 [Co₂(NO₂X(NH₂X(NH₂)₂)₂]Cl₂ · 4H₂O
 119
 [Co₂(NO₂)₂(NO)₂(N₂O₂)] 119
 [Co₂(NO₂)₂(OH)(NH₂)₂]Cl₂ · H₂O
 119
 Co(NO₂)₂ 96 98
 Co(NO₂)₂(Me₂PO)₂ 100
 CrN 55
 Cr(N₃X(CO)₂(C₆H₅)₂) 18
 [Cr(N₃X(NH₂)₂)₂]²⁺ 149
 [Cr(NH₃)₄][CaBr₂] 44
 [Cr(NH₃)₄][FeF₄] 44
 [Cr(NH₃)₄(OH)]₂Cl₂ · 4H₂O 44
 Cr(NO)₂ 73
 Cr(NO)₂Cl(C₆H₅)₂ 75 79
 [Cr(NO)₂(C₆H₅)₂]₂ 75
 Cr(NO)₂(NOX(Py))₂ 115
 Cr(NO₂)₂ · 2N₂O₄ 83
 Cs₂[Zn(NO₃)₄] 117
 Cs₂Sb 413

CuN_3 141
 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ 144
 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ 144
 $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ 146
 $\text{Cu}_2(\text{N}_3)_4\{(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}_2$ 144
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CuX}_2)_2(\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})]$ 44

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 44
 $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 135
 $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 136
 $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 136
 $\text{Cu}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}_4$ 135
 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{bipy})$ 117
 $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{bipy})_2]\text{NO}_3$ 118
 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 102
 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_3\text{NO}_2)$ 104
 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_4)$ 102
 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 104
 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 102
 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{MeCN})_2$ 102
 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_2$ 107
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)_2$ 100
 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{Py})_2]$ 105 107

E

$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mn}_2(\text{N}_3)_2(\text{CO})_6]$ 146

F

FN_3 137
 FNO 164
 F_2NO 165
 FeAsS 375 376
 FeAsS_2 375 376
 $[\text{Fe}(\text{N}_3)_2(\text{depe})_2]\text{H}[\text{BH}_4]$ 18
 $\text{Fe}(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)_2\text{H}_2$ 28
 $[\text{Fe}(\text{N}_3)_2]^{1-}$ 144
 $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{X}$
 $\text{X} = \text{BPh}_4, [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ 133
 $\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 133
 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ 75
 $\text{Fe}(\text{NO})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{S}_2$ 75
 $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{H}$ 75
 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_4]^{2-}$ 75
 $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_4]^{1-}$ 75 80

$\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CN}(\text{CHMe}_2)_2)_2$ 75
 $\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ 75
 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{diars})_2](\text{ClO}_4)_2$ 78
 $[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}(\text{diars})_2](\text{BF}_4)_2$ 78
 $[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}(\text{diars})_2](\text{BPh}_4)$ 78
 $[\text{Fe}(\text{NO})\text{I}(\text{diars})_2](\text{ClO}_4)_2$ 78
 $[\text{Fe}(\text{NO})\text{I}(\text{diars})_2]\text{I}$ 78
 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{NCS})(\text{diars})_2](\text{ClO}_4)_2$ 78
 $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot y\text{N}_2\text{O}_4 (y = 1, 1.5)$ 83

G

GaAs 383 385 386
 GaN 56
 GaSb 431 432 433

H

HN_3 137 142
 HNF_2 161
 HNO 91
 HNO_2 108
 HNO_3 90 92
 HNO_4 90
 H_2NCl 162
 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 122
 H_3PO_2 288
 H_3PO_3 290
 H_3PO_4 305
 H_3PO_5 341
 H_3AsO_3 400
 H_3AsO_4 404
 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_4$ 292
 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ 309
 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ 342
 HfN 55

I

IN_3 137
 $\text{I}(\text{NO}_3)_2$ 96
 InAs 383 386
 InN 56
 InSb 431 432 433
 $\text{Ir}(\text{N}_2)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ 19 28
 $\text{Ir}(\text{N}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 148
 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ 44

$[\text{Ir}(\text{NO})\text{Br}_2]^-$ 80
 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ 80
 $\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 75
 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ 79
 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_2]^-$ 80
 $\text{Ir}(\text{NO})\text{IMe}(\text{PPh}_3)_2$ 75

K

$\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ 104
 $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ 115
 $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]$ 118
 $\text{K}_2\text{Cd}[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]$ 113
 $\text{K}[\text{Co}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2)_2]$ 24
 $\text{K}_2[\text{Co}(\text{N}_2)(\text{CN})_2]$ 149
 $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4](\text{NO}_2)$ 118
 $\text{K}[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 75
 $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 77
 KN_3 141
 KNO_3 110
 K_3PO_4 341
 K_2HPO_4 341
 $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]$ 115
 $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{NO}_2)_2](\text{NO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 113
 $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2]$ 75
 $\text{K}_2[\text{V}(\text{NO})(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 77

L

LiN_3 141
 Li_3Bi 486 487
 Li_3N 54
 LiNH_2 45
 Li_2NH 45
 LiNO_2 110
 LiAsO_2 405 406

M

$[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{X}$
 $\text{M} = \text{Mo}, \text{W};$
 $\text{X} = \text{BPh}_4, [\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_4]$
 133
 $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{X}_2]_n$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe},$
 $\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I},$
 CH_3, NCS) 135
 $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4)]_2(\text{NO}_2)_2$ 135

$(\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd})$
 $\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4\text{Me})_2\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) 135
 $\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4\text{Ph})\text{Cl}_2(\text{PPhMe}_2)_2$ ($\text{M} = \text{Ru},$
 Os) 135
 $\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni},$
 Co, Zn) 136
 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NO}_2)_2$ 102
 Mg_2As_2 383 385
 $\text{Mg}_2[\text{Ce}(\text{NO}_2)_4]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 100
 $\text{Mg}[\text{Co}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2)_2]_2(\text{THF})_4$ 18
 $\text{Mg}(\text{N}_2)_2$ 137
 $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 95
 $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{Me})]_2(\text{N}_2)$ 22
 $\text{Mn}(\text{N}_2)(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 18 28
 $\text{Mn}_2(\text{NO})_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 75
 $\text{MoCl}_4[(\text{N}_2)\text{ReCl}(\text{PPhMe}_2)_2]_2$ 23
 $\text{MoCl}_4(\text{OMe})(\text{N}_2)\text{ReCl}(\text{PPhMe}_2)_2$
 23
 Mo_2N 55
 $\text{MoN}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2$ 144
 $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$ 20 28
 $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 18
 $\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{RCN})(\text{dppe})_2$ 19
 $\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 79

N

N_2 12
 N_2^+ 27
 NBr_3 153
 NCl_3 152
 NCl_2F 155
 NClF_2 155
 NF_3 151
 N_2F_2 158
 $\text{N}_2\text{F}_2 \cdot \text{AsF}_5$ 158
 N_2F_4 155
 $\text{N}_2\text{F}_4 \cdot 2\text{SbF}_6$ 157
 $\text{N}_2\text{F}_4 \cdot 3\text{SbF}_6$ 157
 NF_4AsF_6 159
 NF_4BF_4 159
 NF_4BiF_6 159
 NF_4GeF_6 159
 $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ 159
 NF_4PF_6 159

NF_3SbF_6 159
 NF_3SnF_6 159
 $(\text{NF}_3)_2\text{SnF}_6$ 160
 $(\text{NF}_3)_2\text{TiF}_6$ 159
 $\text{NF}_3\text{Ti}_2\text{F}_{11}$ 159
 NH_3 33
 $(\text{NH}_3)_n (n = 1-6)$ 38
 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 39
 $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 39
 N_2H_4 131
 N_2H_5 126
 N_2H_6 132
 NH_4OH 42 59
 $(\text{NH}_4\text{OH})\text{Cl}$ 59
 $(\text{NH}_4\text{OH})\text{NO}_3$ 59
 $(\text{NH}_4\text{OH})_2\text{SO}_4$ 59
 NH_4Ac 47
 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 100
 NH_4ClO_4 47 53
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 47
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 12 53
 NH_4HCO_3 53
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 314
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 47
 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 314
 NH_4N_3 141
 NH_4NO_3 110
 NH_4NO_2 47
 NH_4SCN 47
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 53
 $\text{NH}_4\text{X} (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 47
 $\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4$ 127
 $(\text{Nl} \cdot \text{NH}_3)_n$ 154
 $\text{Nl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ 155
 NO 16 41 65 70
 NO_2 65 81
 NO_3 66
 N_2O 65 69
 N_2O_3 65
 N_2O_4 65
 N_2O_5 65 81
 N_2O_6 65 86
 $\text{NO}_2\text{HS}_2\text{O}_3$ 122
 $\text{NO}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 122

NO_2SbF_6 122
 $\text{NO}_2\text{SeO}_3\text{F}$ 122
 Na_3As 383 384
 $\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_7$ 405 406
 Na_3N_3 12 136
 NaNH_2 45
 NaNO_2 110
 NaNO_3 97
 $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{NO})(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 115
 $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$ 143
 NbN 55
 NiAs 383 387 388
 NiAs_2 388
 $\text{Ni}(\text{N}_3)(\text{PCy}_3)_2$ 31
 $\text{Ni}_2(\text{N}_3)(\text{PCy}_3)_4$ 31
 $\text{Ni}_2(\text{N}_3)\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_2$ 23
 $\text{Ni}(\text{N}_3)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ 144
 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2$ 44
 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2$ 44
 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$ 44
 $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_5\text{Me})_4]\text{Cl}_2$ 135
 $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2$ 61
 $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})\text{X}_2 (\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_2)$ 61
 $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})\text{X}_2 (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$ 61
 $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})\text{X}_2 (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{ClO}_4)$
 61
 $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_4]\text{X}_2 (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_4)$
 61
 $[\text{Ni}(\text{NO}_2)(\text{bipy})_2]\text{NO}_3$ 118
 $[\text{Ni}_2(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 119
 $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(3\text{-mepy})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 118
 $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(4\text{-mepy})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ 118
 $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{N}, \text{N}'\text{-dimen})_2$ 116
 $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{Py})_2] \cdot 2\text{Py}$ 116
 $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ 104
 $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot 0.5\text{N}_2\text{O}_4$ 83
 NiP 206
 NiP_2 206
 NiP_3 206
 NiP_4 206
 Ni_3P 206

O

ONF 162
 $\text{Os}(\text{N}_2)\text{Cl}(\text{PPhEt}_2)_2$ 29
 $\text{Os}(\text{N}_2)\text{Cl}(\text{PR}_2)_2\text{H}$ 19
 $[\text{Os}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ 20 21 44
 $\text{Os}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_4(\text{PPhEt}_2)_4$ 135
 $[\text{Os}(\text{NO})(\text{CN})_2]^{1-}$ 80

P

P_4 181
 PH_3 214
 P_2H_4 220
 PBr_3 227
 PCl_3 227 230 233
 PF_3 227 231
 PI_3 227
 PBr_3 235
 PCl_3 235 238
 PF_3 235
 P_2Br_4 227
 P_2Cl_4 225
 P_2F_4 224
 P_2I_4 226
 $(\text{PNCl}_2)_n$ 354
 $(\text{PNF}_2)_n$ 361
 $\text{P}(\text{NH}_2)_2(\text{OH})$ 347
 $\text{P}(\text{NH}_2)_{3-n}(\text{OH})_n\text{O}$ 346
 $\text{P}(\text{NH}_2)_3$ 346
 $\text{P}(\text{NH}_2)_2\text{S}$ 348
 $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 350
 $\text{P}(\text{NMe}_2)_3\text{O}$ 350
 $\text{P}(\text{NMe}_2)_{3-n}\text{X}_n\text{O}$ 351
 $\text{P}(\text{NCO})_3$ 234
 $\text{P}(\text{NR}_2)_2\text{R}_2$ 347
 PO 268
 $(\text{PO}_2)_n$ 268
 P_2O_3 267
 $\text{P}_2\text{O}_5(?)$ 268
 $\text{P}_2\text{O}_5\text{X}_2$ 249
 P_4O_6 258
 P_4O_{10} 260
 POCl_3 245
 PO_2Cl 251

$\text{P}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 281
 $\text{P}_2\text{O}_5\text{S}_4$ 280
 PSX_3 253
 P_2S_3 273
 P_2S_4 274
 P_2S_5 275
 P_2S_6 275
 P_2S_7 276
 P_2S_{10} 276
 P_2Se_3 281
 P_2Se_4 281
 P_2Te_3 281
 $\text{Pb}(\text{N}_2)_2$ 136
 $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ 97
 $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2(\text{Me}_2\text{SO})_2$ 104
 PH_4X
 $(\text{Ph}_4\text{As})_4[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ 143
 $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Co}(\text{N}_3)_4]$ 143
 $(\text{Ph}_4\text{As})_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$ 102
 $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Cr}(\text{N}_3)_4]$ 143
 $(\text{Ph}_4\text{As})_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]$ 143
 $(\text{Ph}_4\text{As})[\text{Fe}(\text{NO}_2)_4]$ 100
 $(\text{Ph}_4\text{As})[\text{Mo}(\text{NO}_2)_4]$ 100
 $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4]$ 146
 $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 143
 $[(\text{PhLi})_2\text{Ni}_2(\text{N}_2)(\text{Et}_2\text{O})_2]$ 25
 $[\text{Ph}(\text{NaOEt})_2]_2(\text{Ph}_2\text{Ni})(\text{N}_2)\text{NaLi}_4$
 $(\text{OEt})_4 \cdot \text{OEt}_2$ 25
 $(\text{Ph}_2\text{P})[\text{Cd}_2(\text{N}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 143
 $(\text{PPhMP}_2)_2\text{ClRe}(\text{N}_2)\text{CrCl}_3(\text{THF})_2$
 30
 $\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2$ 148
 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 44
 PuN 55

R

$\text{Re}(\text{N}_2)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_4$ 18
 $\text{Re}(\text{N}_2)\text{Cl}(\text{PPhMe}_2)_4$ 20
 $\text{Re}(\text{N}_2)\text{Cl}(\text{Py})(\text{PPhMe}_2)_2$ 19 28
 $\text{Rh}(\text{N}_2)\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ 25
 $\text{Rh}(\text{N}_2)\text{H}[\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ 20 24
 $[\text{Rh}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ 20
 $\text{Rh}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ 148
 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ 44

$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}] \cdot \text{Cl}$, 44
 $\text{Rh}_2(\text{N}_3\text{H}_4)_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}^*$)
 135
 $\text{Rh}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 75
 $[\text{Rh}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$, 75
 $[\text{Ru}(\text{N}_2)\text{Cl}(\text{diars})_2](\text{SbF}_6)$, 28
 $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{N}_3)(\text{en})_2](\text{PF}_6)$, 20 21
 $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, 17 20
 $[\text{Ru}_2(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_4](\text{BF}_4)$, 148
 $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, 148
 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4](\text{BF}_4)$, 44
 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$, 44
 $[\text{Ru}_2(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 44
 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 44
 $\text{Ru}_2(\text{N}_3\text{H}_4)_2\text{X}_4(\text{PPhR}_1)_4$
 (当 $\text{X} = \text{Cl}, \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^*, \text{Ph}$;
 $\text{X} = \text{Br}, \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) 135
 $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{diars})_2]^{2+}$, 80
 $[\text{Ru}(\text{NO})_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$
 75
 $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{CN})_3]^{1-}$, 80
 $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2]^{3+}$, 80
 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$, 75

S

$(\text{SN})_2$, 57
 S_2N_2 , 57
 S_2N_4 , 57
 SbBr_3 , 435 436 437 438
 SbCl_3 , 435 436 437 438
 SbF_3 , 435 436 437
 SbH_3 , 434 435
 SbI_3 , 435 436 437
 SbCl_2F_3 , 442
 SbCl_2F_2 , 442
 SbCl_2F , 442
 SbCl_2 , 439 441
 SbF_3 , 439 440 441
 $\text{SbF}_3 \cdot \text{SO}_2$, 456 457
 SbCl_4^- , 451
 SbCl_3^{2-} , 451
 SbCl_2^{1-} , 451
 SbF_3^{2-} , 451
 $\text{Sb}_2\text{F}_4^{1-}$, 451

$\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, 457
 Sb_2F_{10} , 457
 $\text{Sb}_2\text{F}_{10}^-$
 $\text{SbCl}_2 \cdot \text{ICl}_3$, 456
 $\text{SbCl}_2 \cdot \text{POCl}_3$, 456
 SbMe_3 , 462
 SbMe_2 , 462
 SbO_2^- , 446
 Sb_2O_3 , 443 447
 Sb_2O_4 , 442 443 444
 Sb_2O_5 , 444
 $\text{Sb}(\text{OH})_3^-$, 445
 SbPh_3 , 462
 SbPh_2 , 464 467
 Sb_2S_3 , 448 449
 Sb_2S_5 , 448 450
 Sb_2Se_3 , 450
 Sb_2Te_3 , 450
 Si_3N_4 , 56
 SnAs_3 , 387
 Sn_2As_3 , 387
 $\text{Sn}(\text{NO}_2)_2$, 98
 $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$, 141
 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 95

T

Ta_2N , 55
 $\text{Ta}_2(\text{N}_3)_2\text{Cl}_4[\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(\text{THF}) \cdot$
 $\sim 0.7\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 23
 ThN , 55
 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, 95
 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 100
 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 100
 ThP , 209
 Th_2P_4 , 209
 TiN , 55
 $[\text{Ti}(\text{N}_2\text{H}_2\text{Me}_2)_4]\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
 135
 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, 98
 Ti_3P , 201
 Ti_4P_4 , 201

U

U

UN 55

UO₂(NO₃)₂ 82

UP 209

V

VN 55

VP 202

W

W₂N 55

W(N₃)₂(PPhMe₂)₄ 29

W(N₃)₂(PPh₂Me)₄ 29

W(NO)₂Cl(C₅H₅) 79

X

XNO(X = F, Br, I) 162

XONO₂(X = F, Cl) 165

Z

Zn(N₃)₂(NH₃)₂ 144

Zn(N₃)₂(Py)₂ 144

Zn(NH₃)₄ 48

[Zn(N₂H₄)₂Cl₂]_n 132

Zn(NH₂OH)₂X₂(X = Cl, Br, $\frac{1}{2}$ SO₄)

61

[Zn(NO₂Xen)₂]ClO₄ 118

[Zn(NO₂Xen)₂]NO₃ 128

Zn(NO₂)₂(N,N-dimen)₂ 116

Zn(NO₂)₂ 95

Zn(NO₂)₂(H₂O)₂ 104

Zn(NO₂)₂ · yN₂O₄(y = 1, 2) 83

ZnP₂ 207

ZrN 55

Zr₂(N₃)₂(C₆Me₅)₂ 23

ZrP 201

ZrP₂ 201