

目 录

15. 氧

15.1 通论	2
1.1 氧在自然界中的分布	2
1.2 氧的同位素	2
1.2.1 不稳定同位素	2
1.2.2 稳定同位素	3
1.3 氧原子和单质分子的结构	5
1.3.1 氧原子的电子结构	5
1.3.2 氧分子的电子结构	6
1.3.3 氧的分子结构和晶体结构	7
1.3.4 臭氧的分子结构	8
1.4 氧在形成化合物时的价键特征	11
1.4.1 以氧原子作为结构基础的成键情况	12
1.4.2 以氧分子作为结构基础的成键情况	13
1.4.3 以臭氧分子作为结构基础的成键情况	13
参考文献	14
15.2 氧	15
2.1 发现史	15
2.2 制备	17
2.2.1 液态空气的分馏	18
2.2.2 水的电解	18
2.2.3 金属氧化物的热分解	19
2.2.4 过氧化物的分解	19
2.2.5 含氧酸盐的分解	20
2.3 物理性质	21

2.4 化学性质	25
2.4.1 氧气的化学作用	25
2.4.2 液态氧的化学行为	28
2.4.3 溶液中氧的化学作用	28
2.4.4 单一态氧的反应和光化氧化	29
2.4.5 氧电极	32
2.5 生理性质	33
2.6 除氧	35
2.7 分析	35
2.8 应用	36
2.9 氧原子和氧离子	36
2.9.1 原子氧	36
2.9.2 离子-分子反应	40
参考文献	40
15.3 氧化物	42
3.1 制备	42
3.2 结构	43
3.2.1 价键特征	43
3.2.2 晶体类型	45
3.3 同素异形现象	55
3.4 物理性质	56
3.5 化学性质	58
3.5.1 酸碱性	58
3.5.2 热化学性质	66
3.6 非化学计量的氧化物	68
参考文献	70
15.4 水	71
4.1 水的净化	71
4.1.1 饮水的净化	71
4.1.2 硬水的软化	73
4.1.3 纯水的制备	75

4.2	水的结构	76
4.3	物理性质	78
4.4	化学性质	82
4.4.1	热稳定性	82
4.4.2	自偶电离	82
4.4.3	同单质作用	84
4.4.4	同化合物反应	84
4.4.5	催化作用	89
4.4.6	水合作用	89
4.5	水合物	89
	参考文献	93
15.5	过氧化氢	95
5.1	发现史	95
5.2	分子结构	95
5.3	物理性质	97
5.4	化学性质	99
5.4.1	氧化还原性	99
5.4.2	羟基性质	108
5.5	制备	109
5.5.1	酸解过氧化物法	109
5.5.2	电解-水解法	110
5.5.3	自动氧化法	111
5.6	用途	112
5.7	过氧化氢合物	113
	参考文献	113
15.6	过氧化物和含有 $O_2^{\pm}$ 物种的化合物	115
6.1	离子型过氧化物和氢过氧化物	115
6.2	共价型过氧化物	117
6.2.1	过渡金属的过氧化物	117
6.2.2	过氧酸和过氧酸盐	118
6.2.3	其它过氧化物	122

6.3 非化学计量的过氧化物	123
6.4 载氧体	123
6.5 超氧化物	125
6.5.1 制备	125
6.5.2 性质	126
6.6 二氧基盐	126
6.6.1 制备	126
6.6.2 性质	127
参考文献	128
15.7 臭氧和臭氧化物	129
7.1 臭氧	129
7.1.1 发现史	129
7.1.2 制备	129
7.1.3 物理性质	131
7.1.4 化学性质	131
7.1.5 分析	137
7.1.6 应用	137
7.2 臭氧化物	138
7.2.1 制备	138
7.2.2 结构	139
7.2.3 性质	140
参考文献	142

16. 硫

16.1 概述	144
1.1 简史	144
1.2 硫的一般性质及立体化学	145
1.3 硫的同位素	147
1.4 硫在自然界的存在形式	149
1.4.1 自然界中的单质硫	149

• x •

1.4.2	自然界中的化合态硫	149
1.4.3	自然界中的有机硫	150
1.5	硫的用途	151
	参考文献	152
16.2	单质硫	153
2.1	硫的生产	153
2.1.1	从自然硫的矿床提取	153
2.1.2	从黄铁矿石制取	154
2.1.3	从天然气、煤气和工业废气中回收	154
2.2	硫的提纯	156
2.3	硫的同素异形体	157
2.3.1	固态硫	158
2.3.2	液态硫	162
2.3.3	硫蒸气	163
2.4	硫的物理性质	164
2.5	单质硫的反应	166
	参考文献	170
16.3	硫的化合物	171
3.1	硫的氢化物	171
3.1.1	硫化氢	171
3.1.2	多硫化氢	174
3.2	硫的卤化物	176
3.2.1	氟化硫	176
3.2.2	氯化硫	180
3.2.3	溴化硫和碘化硫	181
3.3	硫的氧化物	182
3.3.1	一氧化二硫	182
3.3.2	一氧化硫	183
3.3.3	三氧化二硫	183
3.3.4	二氧化硫	184
3.3.5	三氧化硫	190

3.4 硫的含氧酸及其盐	193
3.4.1 次硫酸及其盐	193
3.4.2 亚硫酸及其盐	193
3.4.3 硫酸和硫酸盐	196
3.4.4 硫的焦酸和焦酸盐	203
3.4.5 过氧硫酸及其盐	206
3.4.6 硫代硫酸及其盐	208
3.4.7 连二硫酸及其盐	211
3.4.8 连多硫酸和它们的盐	212
3.4.9 连二亚硫酸及其盐	213
3.5 卤磺酸	215
3.5.1 氟磺酸	215
3.5.2 氯磺酸和溴磺酸	216
3.6 亚硫酸酐	217
3.7 硫酸酐	220
3.8 氮化硫	221
3.8.1 四氮化四硫	221
3.8.2 二氮化二硫	224
3.8.3 二氮化四硫	225
3.8.4 $S_4N_4^+$ 离子	226
3.8.5 S—N 环系的其他离子	227
3.9 亚氨基硫	228
3.9.1 亚氨基七硫	228
3.9.2 二亚氨基六硫	229
3.9.3 三亚氨基五硫	230
3.9.4 四亚氨基四硫	230
3.10 硫的卤氮化物	231
3.10.1 硫的氟氮化物	231
3.10.2 硫的氯氮化物	232
3.11 硫的氧氮化物	233
3.12 硫化物	234
3.12.1 一般介绍	234

3.12.2	碱金属硫化物	236
3.12.3	碱土金属硫化物	238
3.12.4	硼族元素硫化物	239
3.12.5	碳族元素的硫化物	240
3.12.6	磷、砷、锑、铋的硫化物	244
3.12.7	锌、镉、汞的硫化物	246
3.12.8	过渡金属的硫化物	247
3.12.9	铜系和铜系元素的硫化物	250
3.12.10	硫化物溶解度大小的一般规律	251
3.13	多硫化物	252
3.14	硫氰、硫氰酸及其盐	254
3.15	硫酸的氨基和亚氨基化合物	256
3.15.1	氨基磺酸及其盐	256
3.15.2	亚氨基二磺酸及其盐	257
	参考文献	258
16.4	含硫化合物在生物体中的作用	260
4.1	重要的含硫有机化合物	260
4.2	具有重要生物功能的含硫化合物	261
4.2.1	铁硫蛋白	261
4.2.2	硫氧还蛋白	262
4.2.3	胰岛素	263
4.2.4	谷胱甘肽	264
4.2.5	固氮酶	264
4.2.6	辅酶 A	265
4.2.7	生物素	266
4.2.8	硫胺素	267
4.3	硫及其无机化合物在生物体中的转化	268
4.4	硫及其某些化合物对人体的危害	271
4.4.1	硫化氢的毒性	271
4.4.2	二氧化硫的毒性	272
4.4.3	三氧化硫的毒性	273
4.4.4	二氯化二硫和二氯化硫的毒性	273

4.4.5 硫酰氟的毒性	274
4.4.6 硫酰氯的毒性	274
4.4.7 亚硫酰氯的毒性	274
4.4.8 二硫化碳的毒性	275
4.4.9 碳酰硫的毒性	277
4.4.10 单质硫的毒性	277
参考文献	278
16.5 硫及其无机化合物的分析	279
5.1 单质硫的分析	279
5.1.1 单质硫的定性分析	279
5.1.2 单质硫的定量分析	279
5.2 氢硫酸及可溶性硫化物的分析	281
5.2.1 硫离子和氢硫离子的定性分析	281
5.2.2 可溶性硫化物的定量分析	282
5.3 硫酸及其可溶性盐类的分析	283
5.3.1 硫酸根离子的定性分析	283
5.3.2 硫酸根离子的定量分析	284
5.4 可溶性亚硫酸盐的分析	286
5.4.1 亚硫酸根离子的定性分析	286
5.4.2 二氧化硫水溶液及可溶性亚硫酸盐的定量分析	287
5.5 可溶性硫代硫酸盐的分析	288
5.5.1 硫代硫酸根离子的定性分析	288
5.5.2 可溶性硫代硫酸盐的定量分析	288
5.6 过二硫酸根离子的分析	289
5.6.1 过二硫酸根离子的定性分析	289
5.6.2 过二硫酸根离子的定量分析	289
5.7 可溶性硫氰酸盐的分析	290
5.7.1 硫氰酸根离子的定性分析	290
5.7.2 可溶性硫氰酸盐的定量分析	291
参考文献	291

17. 硒 分 族

17.1 概述	294
1.1 发现史	294
1.2 存在和分布	295
1.3 用途	295
1.3.1 硒和碲的用途	295
1.3.2 钋的用途	297
1.4 生理活性	298
1.5 分析化学	299
1.5.1 分析试样的分解	299
1.5.2 定性检定	299
1.5.3 定量分析	300
参考文献	304
17.2 单质	305
2.1 制备和生产	305
2.1.1 硒、碲的工业生产	305
2.1.2 钋的制备	310
2.2 提纯	311
2.2.1 硒的提纯	311
2.2.2 碲的提纯	314
2.2.3 钋的提纯	316
2.3 同素异形体	317
2.3.1 硒的同素异形体	317
2.3.2 碲的同素异形体	320
2.3.3 钋的同素异形体	320
2.4 同位素	321
2.5 物理性质	321
2.6 化学性质	326
参考文献	327

17.3 无机化合物	328
3.1 引言	328
3.2 氢化物	330
3.2.1 硒化氢和碲化氢	330
3.2.2 钋化氢	332
3.3 金属的硫属化物	333
3.4 卤化物	334
3.4.1 低卤化物	335
3.4.2 一卤化物	336
3.4.3 二卤化物	339
3.4.4 四氟化物	341
3.4.5 四氯化物	345
3.4.6 四溴化物	349
3.4.7 四碘化物	351
3.4.8 六氟化物	353
3.4.9 混合卤化物	355
3.5 卤氧化物	357
3.5.1 硒(IV)和碲(IV)的二卤氧化物	357
3.5.2 二卤十一氧化六碲	361
3.5.3 二氟二氧化硒	362
3.5.4 含五氟氧硒基的卤氧化物	363
3.5.5 含五氟氧碲基的卤氧化物	365
3.5.6 八氟二氧化二硒和八氟二氧化二碲	367
3.6 拟卤化物	368
3.6.1 一氟化硒和一硫氰酸硒	368
3.6.2 二氟化硒和二氟化碲	369
3.6.3 二硫氰酸硒,二硫氰酸碲和二硒氰酸硒	370
3.6.4 硒、碲的双(三氟甲基)氮氧化物和四氟化钋	371
3.7 氧化物	372
3.7.1 二氧化物	373
3.7.2 三氧化物	377
3.7.3 五氧化物	380

3.8	氢氧化物、含氧酸及含氧酸盐	381
3.8.1	亚硒酸、亚碲酸、氢氧化钋(IV)和相应的含氧酸盐...	382
3.8.2	硒酸、硒酸盐、原碲酸和碲酸盐	386
3.8.3	卤基含氧酸和卤基含氧酸盐	393
3.8.4	过氧酸和过氧酸盐	404
3.8.5	硫代含氧酸和硫代含氧酸盐	405
3.8.6	含氧酸的氨基衍生物	412
3.9	硫属互化物	416
3.9.1	硒和硫的互化物	416
3.9.2	碲和硫及碲和硒的互化物	417
3.9.3	硫化钋	418
3.10	氮化物	418
3.10.1	四氮化四硒	418
3.10.2	氮化碲	419
3.10.3	其它氮化物	420
3.11	碳化物	420
3.11.1	一硒化碳和二硒化碳	420
3.11.2	硒硫化碳和碲硫化碳	421
3.11.3	碳基硒、碳基碲和碳基钋	422
3.11.4	硒代碳酸盐	422
3.12	卤酸盐和高卤酸盐	423
3.12.1	卤酸盐	423
3.12.2	高卤酸盐	423
3.13	硫酸盐和铬酸盐	424
3.13.1	硫酸盐	424
3.13.2	铬酸盐	425
3.14	硝酸盐和磷酸盐	425
3.14.1	硝酸碲(II)和碱式硝酸碲(IV)	425
3.14.2	硝酸钋和碱式硝酸钋	426
3.14.3	磷酸盐	426
3.15	碳酸盐和有机酸盐	427
3.15.1	碳酸盐	427

3.15.2 硒(II)和碲(II)的烷基和芳基硫代磷酸盐	427
3.15.3 有机羧酸盐	428
3.16 醇盐	429
3.16.1 四烷氧基硒及其衍生物	429
3.16.2 四烷氧基碲及其衍生物	430
3.17 硒、碲的聚合阳离子化合物	431
3.17.1 硒的聚合阳离子化合物	432
3.17.2 碲的聚合阳离子化合物	435
3.17.3 聚合阳离子的化学反应	437
参考文献	437
17.4 配合物	439
4.1 含卤配合物	439
4.1.1 碲(II)的含卤配合物	439
4.1.2 硒(IV)、碲(IV)和钼(IV)的含卤配合物	439
4.1.3 碲(VI)的含卤配合物	442
4.1.4 硒、碲的四卤化物与某些卤化物(Lewis酸)的加合物	444
4.2 含氧酸配合物	446
4.3 氧给予体配合物	447
4.3.1 碲(IV)的氧给予体加合物	447
4.3.2 硒(IV)、碲(VI)和钼(IV)的氧给予体加合物	448
4.4 氮给予体配合物	448
4.4.1 硒(I)、硒(IV)和碲(VI)的氮给予体加合物	449
4.4.2 碲(IV)的氮给予体加合物	451
4.5 硫给予体配合物	456
4.5.1 硒的硫给予体配合物	456
4.5.2 碲(II)的硫给予体配合物	457
4.5.3 碲(IV)的硫给予体配合物	466
参考文献	469
17.5 有机化合物	471
5.1 硒醇和碲醇	473
5.1.1 制备	473
5.1.2 性质和反应	474

5.2 硒醚、碲醚和钼醚 R_2X	475
5.2.1 制备	475
5.2.2 物理性质和反应	477
5.3 二硒醚和二碲醚	478
5.3.1 制备	478
5.3.2 性质和反应	479
5.4 亚硒碲和亚碲碲	479
5.4.1 制备	479
5.4.2 性质和反应	481
5.5 硒碲和碲碲	482
5.5.1 制备	482
5.5.2 性质和反应	483
5.6 有机基一卤化硒	483
5.6.1 制备	483
5.6.2 性质和反应	484
5.7 有机基三卤化硒和碲	484
5.8 二有机基二卤化硒、碲和钼	485
5.8.1 二有机基二卤化硒	485
5.8.2 二有机基二卤化碲和二有机基二卤化钼	487
5.9 三和四有机基硒和碲的化合物	488
5.9.1 三有机基硒、碲、钼盐	488
5.9.2 四有机基硒和碲	489
5.10 有机基硒、碲含氧酸	491
5.10.1 次硒酸	491
5.10.2 亚硒酸和亚碲酸	491
5.10.3 硒酸	493
5.11 硒氰酸酯和异硒氰酸酯	494
5.11.1 硒氰酸酯	494
5.11.2 异硒氰酸酯	495
5.12 含碳-硒和碳-碲双键的化合物	496
5.12.1 硒醛和碲醛	496
5.12.2 硒酮和碲酮	497

5.12.3	硒羧酰胺	498
5.12.4	硒脲	499
5.13	硒、碲和钋的 β -二酮衍生物	500
5.14	硒、碲的杂环化合物	501
5.14.1	环硒醚和环碲醚	501
5.14.2	不饱和环硒醚	502
5.14.3	1,4-二氧杂环己烷的类似物	503
5.14.4	硒氮杂环	504
5.14.5	其它硒杂环	505
5.15	生物重要性的有机硒化合物	506
5.15.1	含硒氨基酸	506
5.15.2	含硒的肽	509
	参考文献	510
	主题索引	511

15. 氧

15.1 通 论^[1-5]

1.1 氧在自然界中的分布^[6]

氧是自然界中分布最广和含量最多的元素,它遍及岩石层、水层和大气层。在地壳中的总含量以质量计约占 48.6%,在岩石层中,氧的主要存在形式是二氧化硅、硅酸盐以及其它氧化物和含氧酸盐,其含量以质量计约占岩石层的 47%。在覆盖地球表面四分之三的海水中,以质量计氧占 89%。在大气层中,氧主要以单质状态存在,其含量以质量计约占 23%,以体积计约占 20.9%。单质氧有两种同素异形体,即氧和臭氧。在高空约 25km 高度处有一臭氧层,它是由氧吸收了太阳的紫外光生成的,这一臭氧层减弱了太阳的强辐射而使地球上的生命体免遭危害。而在高空约 100 km 高度,以原子状态存在的氧比分子状态的氧可能还要多。

在动植物体内,水占一半以上,例如在体重为 70kg 的人体内约含有 40kg 的水。再加上其它含氧物质的存在,氧的总含量便占了动植物体的大部分。

1.2 氧的同位素^[7-9]

据报道,已知的氧的同位素的质量数为 14 至 20。其中,有稳定同位素,也有不稳定同位素。

1.2.1 不稳定同位素

氧的不稳定同位素已知有¹³O, ¹⁴O, ¹⁵O, ¹⁶O 和 ¹⁷O。它们的半衰期都相当短,因而不存在于自然界中,而都由人工合成。它们的半衰期以及有代表性的人工合成反应列于表 15.1 中。

表 15.1 氧的放射性同位素

同位素	生成反应	半衰期 (s)	衰变类型
^{13}O	$^{16}\text{O}(^3\text{He}, ^4\text{He})^{13}\text{O}$		
^{14}O	$^{16}\text{O}(^3\text{He}, n)^{14}\text{O}$	73	β^+
^{15}O	$^{16}\text{O}(^3\text{He}, \alpha)^{15}\text{O}$	122	β^+
^{19}O	$^{18}\text{O}(n, \tau)^{19}\text{O}$	29.4	β^-
^{20}O	$^{18}\text{O}(t, p)^{20}\text{O}$	14	β^-

在氧的不稳定同位素中, 虽然人们对半衰期较长的 ^{15}O 做了一些示踪研究工作, 但由于它们的寿命都不长, 以至于对它们的示踪研究工作都不能获得令人满意的结果。

1.2.2 稳定同位素

氧的稳定同位素有 ^{16}O , ^{17}O 和 ^{18}O 。在天然氧(包括单质和化合物)中, ^{16}O 的相对丰度最大, 而 ^{17}O 和 ^{18}O 的含量甚微。表 15.2 列出了氧的稳定同位素的质量和天然丰度。

表 15.2 氧的稳定同位素

同位素	质量	天然丰度(%)
^{16}O	15.994915	99.7587
^{17}O	16.999134	0.0374
^{18}O	17.999160	0.2039

显然, 氧的稳定同位素的存在比例在很大程度上依赖于氧的来源。鉴于物质的分子量影响其物理性质, 像水的蒸发等天然过程必然导致由不同氧的同位素组成的各种水的一定程度的分馏, 从而使得像 ^{18}O 的比例在水蒸气或其冷凝水中与在海水中有所不同, 据测定, ^{18}O 在新鲜水和海水中的丰度分别为 0.1981% 和 0.1995%; 即使在海水中, ^{18}O 的比例也与不同的深度有关。同样, 在大气中, ^{18}O 的比例也会与不同的高度有关, 下述事实可以说明这一点: 由大量潮湿空气而得的“初始雨水”比“最后雨水”要重。在含有氧的天然物的化学循环中, 同样存在着氧同位素的分馏。

由于包括氧在内的许多元素的原子量同所用的材料来源和处理方法有关,所以同许多元素的原子量并非固定不变一样,天然氧的表观原子量(15.9994)的变化量可以在 ± 0.0003 范围之内。

从天然氧中富集 ^{17}O 或 ^{18}O 的方法很多,但大多数皆依赖于单质氧 (O_2) 或氧的化合物(如 H_2O 或 N_2O) 的某些物理性质。实际上,最重要的方法是精馏水。据理论计算,精馏塔中需要 2500 块塔板。在商业上,富集到 98% (原子) ^{18}O 和 20% (原子) ^{17}O 的重水都是可用的。为了进一步富集 ^{17}O 或 ^{18}O , 可以首先电解通过上述方法而富集了 ^{17}O 或 ^{18}O 的水以得到氧气,然后让氧气进入热扩散分离柱,便可得到更高富集程度的 ^{17}O 或 ^{18}O 。通常,可用质谱仪分析测定挥发性的含氧标样中各种同位素的组成。

对氧同位素的研究已获得广泛的应用。在地质学中,其重要用途之一是做地质温度计。根据平衡条件下共生的矿物对之间同位素成分的差别,可以测定矿床和岩石的形成温度。例如可相当精确地测定各种硅酸盐矿物发育过程中的温度,若用石英-白云母的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 地质温度计,则可由石英-绢云母组合的直接同位素分析得到绢云母的形成温度。此外, ^{18}O 还可应用于探矿以及岩石和水的成因研究。在古气候学里,根据化石(如贝壳)内碳酸盐中氧同位素的定量测定,可以应用公式

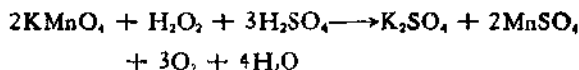
$$t = 16.5 - 4.38 + 0.14\delta^2$$

很容易地确定碳酸盐被沉积的温度即当时的气温。上式中, t 是以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的温度, δ 是样品和标准工作气体中 ^{18}O 含量之间的差值。碳酸盐中 ^{18}O 含量的这种应用有时被认作是碳酸盐温度计。在化学上, ^{18}O 已经广泛用于研究化学反应机理。例如,借助 ^{18}O 示踪同位素对高锰酸钾滴定过氧化氢的反应机理进行研究发现,所有过氧化氢中的氧全部被氧化成氧分子,而且所释出的氧分子全部来自过氧化氢的分解,无一来自高锰酸钾,所以滴定反应中被氧化的过氧化氢分子数必须等于释出的氧分子数,这就是说高锰酸钾同过氧化氢反应的化学方程式应是





而不是



^{18}O 也已用于研究某些分子的结构,例如像含氧简单分子的结构已经借助于 ^{18}O 的标样通过微波光谱实验而确定。在生物化学上,也常以 ^{18}O 作为示踪物而加以应用。

同位素 ^{17}O 尽管天然丰度小,但却是很重要的,因为它是具有核自旋的氧的唯一稳定同位素,因而它也是能用电子共振谱研究氧的核磁共振的唯一同位素。通过对 ^{17}O 核磁共振谱的研究,可以确定含氧物种中的氧是以两个共价单键或者是以一个共价双键同其它元素的原子相结合。例如,重铬酸根离子可以给出两种共振谱线,一种较强的谱线表明氧原子以一个共价双键同一个铬原子相键合,另一种较弱的谱线则表明氧原子以两个共价单键分别同两个铬原子相键合。通过 ^{17}O 的核磁共振谱,已对离子的水合进行了广泛研究,对 Be^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , VO^{2+} , Ti^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 等离子的配合物也进行了研究(例如区分 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 中的水和溶剂合水),同时提供了关于氢键和水溶液结构的某些知识。含有 ^{17}O 的有机化合物的电子自旋共振谱也很重要,因为它与这些化合物特别是杂环化合物的电子结构计算有关。以 ^{17}O 标记的 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 的精细相互作用常数已用作估量金属-氧键共价特性的基础。

1.3 氧原子和单质分子的结构^[10]

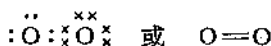
1.3.1 氧原子的电子结构

氧原子的核电荷数为 8; 其基态电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^4$ 。在 $2p$ 能级中,有两个电子是成对的,其它两个电子是成单的。这样,氧原子的价电子层结构也可示为 $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ 。

1.3.2 氧分子的电子结构

由氧原子结合成的氧单质包括氧(O_2)和臭氧(O_3)。它们的分子结构都可以应用价键理论和分子轨道理论来处理。首先讨论氧分子。

根据价键理论,一个氧原子的 $2p$ 原子轨道和另一个氧原子的 $2p$ 原子轨道,当其上的成单电子自旋方向相反时,则在沿轴方向上进行最大程度的同相重叠,形成一个共价单键(σ 键);同时 $2p_x$ 和 $2p_x$ 原子轨道也进行最大程度的同相重叠,形成另一个共价单键(π 键),从而结合成氧分子:



根据分子轨道理论,氧分子的分子轨道能级图如图 15.1 所示。

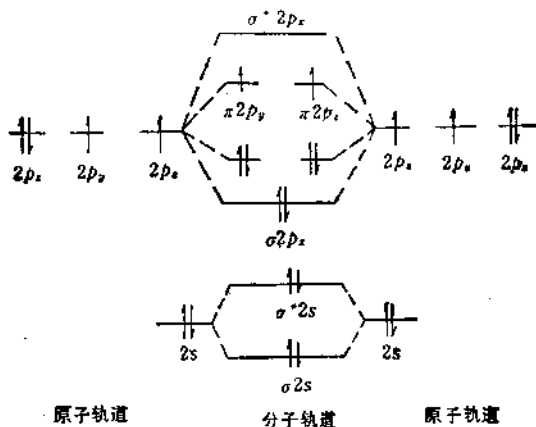


图 15.1 O_2 分子的分子轨道能级图(略去 σ_{1s} 和 σ_{1s}^*)

而其分子轨道表示式则为:

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma 2p_x)^2$$

$$(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi^* 2p_y)^1(\pi^* 2p_z)^1$$

在 O_2 的分子轨道中,成键的 $(\sigma_{1s})^2$ 和反键的 $(\sigma_{1s}^*)^2$ 以及成键的 $(\sigma_{2s})^2$ 和反键的 $(\sigma_{2s}^*)^2$ 对键的贡献互相抵销,实际对成键有贡献的是 $(\sigma 2p_x)^2$ 形成氧分子中的 σ 键以及 $(\pi 2p_y)^2$, $(\pi^* 2p_y)^1$ 和

$(\pi 2p_x)^1$ 、 $(\pi^* 2p_x)^1$ 分别形成两个三电子 π 键,因此在氧分子中共有一个 σ 键和两个三电子 π 键。其分子结构的电子式可书写成:



两种理论处理氧分子的结果并非完全一致。按照价键理论的处理,氧分子中已无成单电子,但这不能解释氧分子具有顺磁性的性质。而按照分子轨道理论的处理,由于氧分子中尚存两个成单电子却解释了其顺磁性。分子轨道理论处理 O_2 分子结构所得的这一良好结果曾给该理论提供了最强有力的支持。按照分子轨道理论的处理,虽然每个氧分子中有两个三电子 π 键,但每个三电子 π 键有两个电子在成键轨道、一个电子在反键轨道,乃相当于半个正常 π 键,这样,两个三电子 π 键合在一起则正好相当于一个正常 π 键。因此,从键能和键长看仍相当于生成 $\text{O}=\text{O}$ 双键;据实验测得,其键能约为 494kJ/mol ,键长约为 120.7pm (参看表 15.3)。

表 15.3 O_2 分子在基态时的结构参数

键离解能 (eV)	5.114 ± 0.002
键长 (pm)	
据紫外光谱	120.7398
据电子自旋共振谱	120.741 ± 0.00002
键力常数 (N/m)	11.409×10^{-4}
电离能(绝热, eV)	12.075 ± 0.01
电子亲合能 (eV)	
第一	0.43 ± 0.01
第二 $[\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2^-(\text{g})]$	-6.7 ± 0.6
极化率: $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	1.2×10^{-24}
α_{zz}	2.4×10^{-24}
α_a	1.6×10^{-24}
自旋-轨道成对常数 (cm^{-1})	1.985

1.3.3 氧的分子结构和晶体结构

O_2 在基态时的一些分子性质,例如键长、键能、电离能、电子

亲合能等,已由众多的实验方法测定。表 15.3 列出了其中的若干结构参数。

显然,表 15.3 所列数据都是对气态 O_2 分子测定的。液态氧的 $O-O$ 键距尚未精确测定。但是,对三种固态形式 O_2 的衍射测量表明,其 $O-O$ 键距同游离 O_2 是一致的,而且其 $O-O$ 伸张频率随相变而仅有微小的变化。

晶体状态的氧有三种形态。它们的结构特征如表 15.4 所示。

晶态 $\gamma-O_2$ 比 $\beta-O_2$ 和 $\alpha-O_2$ 在较高温度形成;因此, $\gamma-O_2$ 的结构比 $\beta-O_2$ 和 $\alpha-O_2$ 更类似于液态氧。这与在熔化时有小的热量和体积变化相一致,也与 $\gamma-O_2$ 和液态氧有更类似的振动光谱相一致。 $\gamma-O_2$ 软而透明,密度较其它相为小。各相的物理性质

表 15.4 固态 O_2 的结构

形态	类别	空间群	单元晶胞大小	单元晶胞中的分子数
α	单斜	$C2/m(C_{2h}^2)$	$a = 5.403 \pm 0.005$ $b = 3.429 \pm 0.003$ $c = 5.086 \pm 0.005$	2
β	三方	$R\bar{3}m(D_{3d}^5)$	$a = 4.210 \pm 0.07$ $\alpha = 46^\circ 16' \pm 9$	3
γ	立方	$Pm\bar{3}n(O_h^2)$	$a = 6.83 \pm 0.05$	8

将在第 15.2 章第 2.3 节介绍。 $\alpha-O_2$ 的结构示于图 15.2 中: O_2 分子彼此平行,其分子轴垂直于 $(O-O)$ 平面;原子中心之间以及分子之间的距离(以 pm 为单位)皆已标出。在 $\alpha-O_2$ 中,其分子呈平行密堆积(图 15.3);而在 $\beta-O_2$ 中,其分子虽也呈平行密堆积,但略有扭曲(图 15.4);至于 $\gamma-O_2$, 则其分子的一部分呈球形,另一部分呈椭圆形(图 15.5),类似于 $\beta-F_2$ 的结构。

1.3.4 臭氧的分子结构

微波及电子衍射实验指出:臭氧分子(O_3)中的三个氧原子呈等腰三角形配置,键角为 116.8° ,键长为 127.8pm ,并具有 C_{2v} 。

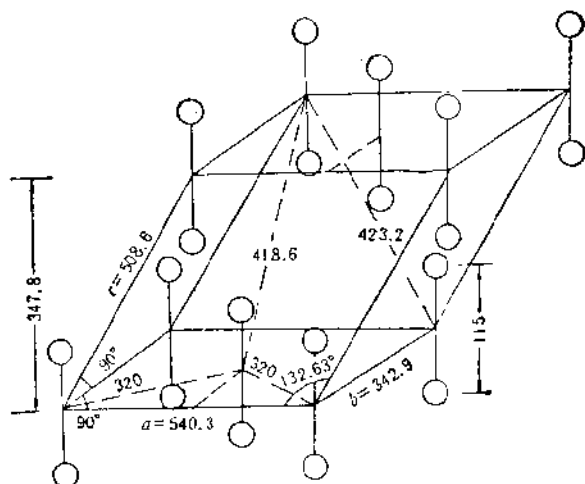


图 15.2 $\alpha\text{-O}_3$ 的结构

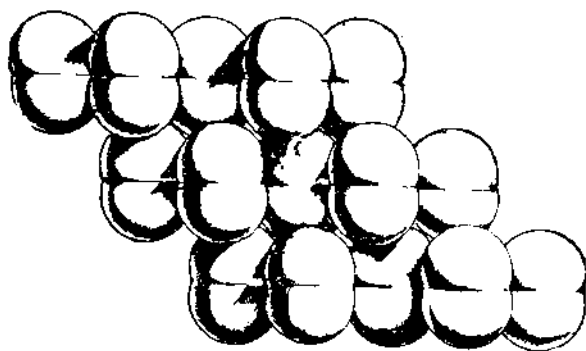
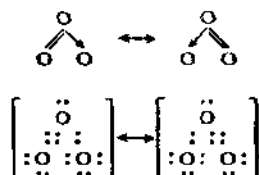


图 15.3 $\alpha\text{-O}_3$ 中分子的堆积

对称。

应用价键理论处理 O_3 分子结构的结果是：角顶氧原子与下端两个氧原子之间分别存在着双键和单键。但实际上这两种键是等同的，为了解释这种等同性，该理论假定臭氧分子处于以下两种结构间的共振：

即



应用分子轨道理论处理 O_3 分子结构的结果是：角顶氧原子与下端两个氧原子之间分别存在着 σ 键，在三个氧原子之间还存在着一种含 4 个电子的不定域的 π 键，即所谓的 3 中心 4 电子

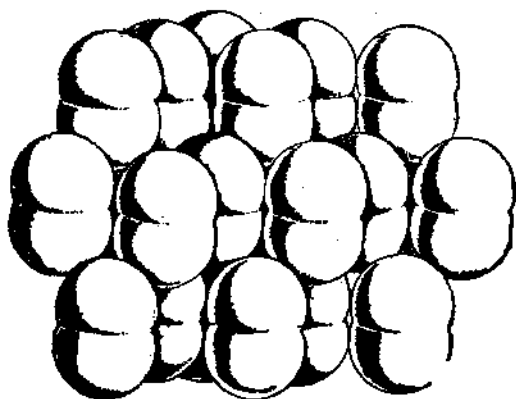


图 15.4 $\beta\text{-O}_3$ 中分子的堆积

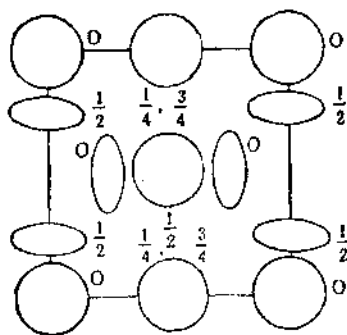


图 15.5 $\gamma\text{-O}_3$ 的结构 (4个 O_3 分子自由旋转呈球形，4个 O_3 分子呈椭圆形)



图 15.6 臭氧分子的结构

大 π 键, 用符号 Π_3^2 表示, 如图 15.6 所示。

按照分子轨道理论, 臭氧分子中 Π_3^2 分子轨道的形成是这么考虑的: 在每个氧原子都采取 sp^2 杂化轨道形成两个 σ 键之外, 每个氧原子都余下一个 p 轨道, 其中顶端氧原子的 p 轨道中有一对电子, 下端两个氧原子的 p 轨道中仅各有一个电子; 而这组平行的 p 轨道可以进行线性组合, 形成三个分子轨道: 一个是成键轨道 (ϕ_1), 另一个是非键轨道 (ϕ_2), 第三个是反键轨道 (ϕ_3), 轨道能量依次升高, 四个电子中的两个充填于成键轨道中, 另两个在非键轨道中。臭氧分子中 π_3^2 分子轨道能级示意于图 15.7 中。

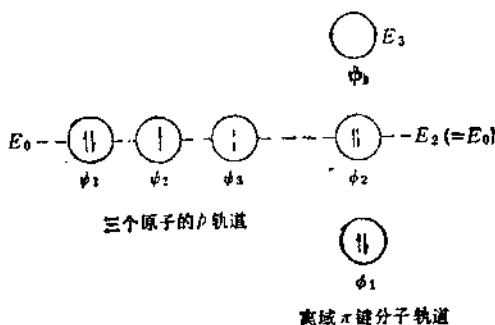


图 15.7 臭氧分子的 π_3^2 分子轨道能级示意图

由于 Π_3^2 键的键级为 1, 所以臭氧分子中顶端氧原子和下端氧原子之间的键级为 $1\frac{1}{2}$, 不足一个双键。这就说明了臭氧分子中的 $O-O$ 键长 (127.8 pm) 要比氧分子中的 $O-O$ 键长 (120.8 pm) 长一些, 但要比过氧化氢中 $O-O$ 单键的键长 (147.5 pm) 短一些。同时, 由于 Π_3^2 键的生成, 臭氧分子的键能也将低于氧分子而显得不够稳定。再有, 由于分子轨道中已无成单电子, 因此臭氧应是反磁性的, 这也与实验事实相符。

1.4 氧在形成化合物时的价键特征^[11]

前已述及, 氧原子和氧分子中都有成单电子, 臭氧分子中有离

域大 π 键。所以,当元素氧同其它元素结合时,氧原子、氧分子和臭氧分子都可以作为形成化合物的基础。

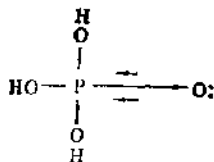
1.4.1 以氧原子作为结构基础的成键情况

1. 氧原子可以从电负性很小的原子处夺取电子,形成 O^{2-} 离子,构成离子型氧化物,例如碱金属和大部分碱土金属的氧化物。

2. 氧原子可以同电负性与其相近的元素的原子共用电子,形成共价键,构成分子型化合物。

这里,就氧的氧化态而言,可有两种情况:(1) 当同电负性比它大的氟结合时,氧可呈 +2 氧化态,例如在 OF_2 中;(2) 当同电负性比它小的其它元素结合时,氧常呈 -2 氧化态。

就氧形成的共价键而言,可有六种情况:(1) 氧原子提供两个成单电子形成两个共价单键 $\overset{\cdot\cdot}{O}-$, 此时氧原子常采取 sp^3 杂化态,例如在 Cl_2O 和 OF_2 中;(2) 氧原子提供两个成单电子形成一个共价双键: $\overset{\cdot\cdot}{O}=\overset{\cdot\cdot}$, 此时氧原子常采取 sp^2 杂化态,例如在 H_2CO (甲醛)和 $COCl_2$ (光气)中;(3) 氧原子提供两个成单电子形成两个共价单键,同时提供一对孤电子对形成一个配位键 $\overset{\uparrow}{O}-$, 即形成三个共价单键,此时氧原子常采取 sp^3 杂化态,例如在 H_3O^+ 离子中;(4) 氧原子提供两个成单电子形成一个共价双键,同时提供一对孤电子对形成一个配位键: $\overset{\cdot\cdot}{O}=\overset{\cdot\cdot}$, 即形成一个共价叁键,此时氧原子常采取 sp 杂化态,例如在 CO 和 NO 中;(5) 氧原子可以提供一个空的 $2p$ 轨道,接受外来配位电子对而成键,例如在有机胺的氧化物 $R_3N \rightarrow \overset{\cdot\cdot}{O}$ 中;(6) 氧原子既可以提供一个空的 $2p$ 轨道、接受外来配位电子对而成键,也可以同时提供两对孤电子对反馈给原配位原子的空轨道而形成所谓的反馈键,例如在 H_3PO_4 中;



其中的反馈键叫做 $d-p\pi$ 配键，而 $\text{P} \begin{array}{l} \xrightarrow{\sim} \\ \xleftarrow{\sim} \end{array} \text{O}$ 键仍具有双键的性质。

1.4.2 以氧分子作为结构基础的成键情况

1. 氧分子可以结合一个电子，形成 O_2^- 离子，构成超氧化物，例如 KO_2 等。

2. 氧分子可以结合两个电子，形成 O_2^{2-} 离子或共价的过氧链 $-\text{O}-\text{O}-$ ，构成离子型过氧化物（例如 Na_2O_2 ， BaO_2 等）或共价型过氧化物（例如 H_2O_2 ， $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ， $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等）。

3. 氧分子可以失去一个电子，生成二氧基阳离子 O_2^+ 的化合物，例如 $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ 等。

4. 氧分子因每个氧原子上有一对孤电子对而可以成为电子对给予体向具有空轨道的金属离子配位。例如，血液中的血红蛋白是由中心离子 Fe^{2+} 同卟啉衍生物形成的配合物，而 Fe^{2+} 离子上仍有一个空的配位位置，能够可逆地同氧分子配位结合：



在式中，Hm 代表卟啉衍生物。这样，动物体内的血红蛋白便起到了载输氧气的作用，从而成为载氧体。

1.4.3 以臭氧分子作为结构基础的成键情况

臭氧分子可以结合一个电子，形成 O_3^- 离子或共价的臭氧链 $-\text{O}-\text{O}-\text{O}-$ ，构成离子型臭氧化物（例如 KO_3 ， NH_4O_3 等）或共价型臭氧化物（例如 O_3F_2 等）。

表 15.5 归纳了氧的上述各种成键情况。

表 15.5 氧在化合物中的成键特征

电子授受体	成键情况	实 例
氧原子 O	O_2^{2-} 离子	Na_2O_2 , CaO
	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \text{O} \text{—} \text{O} \text{—} \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \uparrow \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \text{O} \text{—} \text{O} \text{—} \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$, sp^3 杂化	H_2O 或 H_3O^+
	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \text{O}=\text{O}$, sp^2 杂化	$R_2C=O$
	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \text{O} \equiv \text{O}$, sp 杂化	$C \equiv N$, NO
	$\rightarrow \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \text{O}:$, 电子对接受体	$R_3N \rightarrow O$
	$\leftarrow \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \text{O}:$, 电子对授受体	H_3PO_4
氧分子 O_2	O_2^- 离子	KO_2
	O_2^{2-} 离子	Na_2O_2
	$-\text{O}-\text{O}-$ (过氧键)	H_2O_2
	O_2^+ 离子	$O_2^+[PtF_6]^-$
	$O_2 \rightarrow$	$HmFe \leftarrow O_2$
臭氧分子 O_3	O_3^- 离子	KO_3
	$-\text{O}-\text{O}-\text{O}-$ (臭氧键)	O_3F_2

参 考 文 献

- [1] M. Ardon, "Oxygen", W. A. Benjamin (1965).
- [2] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon (1973).
- [3] M. C. Snerd, J. L. Maynard and R. C. Brasted, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Van Nostrand (1961).
- [4] 尹敬执、申泮文合编,《基础无机化学》,上册,人民教育出版社 (1980).
- [5] 武汉大学、吉林大学等校编,《无机化学》,上册 (第二版),高等教育出版社 (1983).
- [6] B. 明特维多斯基著,陶钧译,《氧》,中国科学图书仪器公司 (1954).
- [7] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry", Wiley (1976). 中译本: 南开大学化学系译,《基础无机化学》,上册,科学出版社 (1984).
- [8] 地质科学院地质矿产所、北京大学地质地理系译,《稳定同位素地质译文集》,地质出版社 (1974).
- [9] J. Waser, K. N. Trueblood and C. M. Knobler, "Chem One", McGraw-Hill Book Company (1976).
- [10] J. Donohue, "The Structure of the Elements", Wiley (1974).
- [11] 徐光宪编著,《物质结构》,人民教育出版社 (1959).

15.2 氧^[1-3]

2.1 发现史^[4-6]

在1807年俄国彼得堡科学院的一次学术讨论会上,德国学者 H. J. Klaproth 宣读了一篇题为“第八世纪中国人的化学知识”的论文。他在这篇论文中谈到,他曾见到过八世纪时由中国人马和(Maò hhóá)所著的《平龙认》一书。这本书中曾指出:大气是由阴、阳两种不同物质所组成的;阴气可以和金属、硫磺及炭等物质作用,加热硝酸钾等可得到阴气;水中亦有阴气,它和阳气紧密地混合在一起,很难分解。据此,有人认为马和所说的“阴气”就是我们今天所说的氧气。由于对这个论点及该书的真伪至今仍有争论,所以尚难做出明确结论。至于氧的真正发现,恐怕是十七、八世纪的事了。

1615年,荷兰化学家 C. J. Drebbel 曾通过加热硝酸钾制得氧气,并且把氧气用于水下潜艇中,不过他对这种气体的性质没有进行研究。

1678年,英国化学和物理学家 R. Boyle 以及 O. Borch 曾分别加热硝石制得氧气,但都未把气体收集起来进行研究。

1731年,Halet 也曾通过加热硝石制取氧气,并在水上收集之,然而他亦未对其性质进行研究。

1774年,法国医药视察员 P. Bayen 在曲颈甬中加热氧化汞获得了氧气。但是,他和以前制得过氧气的其他学者一样,没有对氧气的性质加以研究,更没认识到氧是一种新元素。因此,上述学者都不能称得上是氧的发现者。不过,他们的许多工作成果为 C. W. Scheele, J. Priestley 和 A. L. Lavoisier 等制取氧气并对其进行性质作彻底研究、进而确定氧是一种新元素奠定了基础。

首先制得较纯净之氧气并对其性质进行研究的人当推瑞典药剂师 C. W. Scheele。在 1773 年以前,他使用了两种方法来制取氧气:一是加热硝酸钾、硝酸镁、碳酸银、碳酸汞和氧化汞,不过热解碳酸盐时还会同时生成二氧化碳气体,他是用苛性碱液把它除去而获得纯氧的;二是用二氧化锰同浓硫酸或浓硝酸混合蒸馏。对于所制得的氧气,他发现把燃着的蜡烛放入其中会燃烧得更加明亮。他又用实验证明,这种气体也存在于空气中;因此,他还发现当某些物质在这种气体或普通空气中燃烧后,这种气体便消失了,所以他把这种气体叫做“火空气”。但遗憾的是, C. W. Scheele 虽然发现了氧气,并于 1775 年底写成了《火与空气》一书,送给出版商,可是被积压了下来,直到 1777 年才问世。其实,他发现氧气的的时间比下面将要谈到的英国化学家 J. Priestley 还要早一年。

1774 年 8 月 1 日, J. Priestley 把氧化汞放在玻璃器皿中用聚光镜加热,发现有气体放出。他把这种气体用水上集气法收集起来,并进行了性质试验。他发现蜡烛在这种气体中燃烧的火焰非常之大,并认为这种助燃能力特别大的气体是一点燃素都没有的空气,所以他把这种气体叫做“脱燃素空气”。他又发现,当把老鼠放在“脱燃素空气”中时,它们过得非常舒服,而且比在等体积的寻常空气中活的时间约长了四倍。不仅如此,他本人又亲自尝试吸入这种“空气”,觉得十分轻快舒畅。他还进一步预示了这种“空气”在医学上的应用,说:“谁能想到,这种纯洁的空气在若干年后不会变成时髦的奢侈品呢?当然,到现在为止,只有两只老鼠和我本人享受过这种‘空气’哩。”

非常遗憾, C. W. Scheele 和 J. Priestley 虽然都独立地制得了氧气,并研究了氧气在燃烧和呼吸方面的作用,但是由于他们终生笃信燃素说,使得他们自己也不知道其所发现的就是一种新元素,不理解他们的发现可以导致化学上的变革。结果使得“这种本来可以推翻全部燃素说观点并使化学发生革命的元素,在他们手中没有能结出果实”(《资本论》第二卷序言)。

在 J. Priestley 制得氧气后的当年十月,他在巴黎向法国著

名化学家 A. L. Lavoisier 介绍了他对氧化汞进行加热的实验结果以及他所获得的“脱燃素空气”的性质。当时，A. L. Lavoisier 正从事于燃烧问题的研究。J. Priestley 的实验对他颇有启发，于是，A. L. Lavoisier 重复并扩展了 J. Priestley 的实验，并着重从量的方面加强研究。他在把大量的精确试验结果进行综合和分析之后断定：可燃物质的燃烧或金属变成煅灰(氧化物)并不存在燃素说所坚持的

金属－燃素＝煅灰

的分解反应，而真正发生的是金属或可燃物质同空气中的某物质的化合反应，该“某物质”就是为 Scheele 和 Priestley 所发现的那种气体(氧)：

金属＋氧＝煅灰(氧化物)

起初，Lavoisier 也把这种气体称之为“上等纯空气”，至 1777 年确认它为一种新元素时才正式把它命名为“Oxygen”(氧)。Oxygen 来自希腊文 oxus (酸)和 geinomai (源)，即“酸之源”的意思。由此可见，正是 Lavoisier 的实验和结论，才得以确认 Scheele 发现的“火空气”和 Priestley 发现的“脱燃素空气”是一种新的化学元素——氧，因而真正发现氧气的是 Lavoisier，而不是 Scheele 和 Priestley，“因为他们只是析出了氧气，但甚至不知道自己析出的是什么”；也正是 Lavoisier 的实验和结论，才得以明确“在燃烧的时候，并不是神秘的燃素从燃烧物体中分离出来，而是这种新元素与燃烧物体化合，这样，他才使过去在燃素形式上倒立着的全部化学正立过来了”。（恩格斯：《资本论》第二卷序言）

2.2 制 备^[7-10]

鉴于元素氧在自然界中以单质的形式存在于空气中，还以化合物的形式存在于水、岩石和动植物体中，因而制备氧的主要方法是自空气中分离出氧和自含氧化合物中分解出氧，前者是物理法，

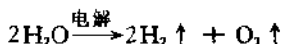
后者是化学法。对于化学分解法，由于含氧化合物中的氧多为负氧化态，因而需有氧化性的物质或者是电能把它氧化成单质氧。因为空气和水是量丰价廉、利用过程简单的原料，所以几乎所有的工业用氧都是从这两种原料得到的，其中约有 97% 的氧是由空气中分离出来的。

2.2.1 液态空气的分馏

空气主要是由氮气和氧气组成的混合物。虽然由空气直接分离出氮气和氧气是个困难的课题，然而将液态空气分离就容易得多了，这是由于组成液态空气的液氮和液氧具有不同沸点的缘故。为此，首先用压缩机将除去水和二氧化碳的空气压缩，继而通过冷凝器和热交换器使压缩空气冷却，最后使压缩空气迅速膨胀而获得相当低的温度以液化空气。在一大气压下，液氮的沸点为 77.4 K，而液氧则为 90.2 K，两种液化气体的沸点之间有着约 13 K 的温度差。这样，当将液态空气逐渐蒸发时，则在开始阶段将有利于沸点较低的氮的蒸发；同时，氧在液体中渐渐增多。但是，一次分馏决不能得到纯粹的分馏产品，这就要使用多级精馏塔，利用液态空气本身的低温，使蒸发出去的氮氧混合气体中的氧多次冷凝，同时又蒸发了液态空气中的氮。最后，纯气态氮可从塔顶出口处外逸，而纯液态氧便从塔底出口处流出。这种精馏液态空气制取氧的方法，由于生产量大、价格便宜、操作简便，而在工业上得到广泛采用。

2.2.2 水的电解

纯水是电的不良导体；但将少量的酸、碱或盐溶于水时，则其溶液可以导电。当将直流电通过稀的硫酸、氢氧化钠或硫酸钠水溶液时，则在阴极上有氢气逸出、阳极上有氧气逸出，其电解反应为：



通常，以铁或镍为电极，电解 20% 的 NaOH 溶液，可得很纯

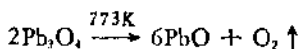
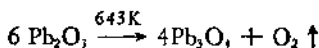
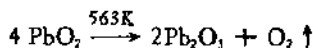
的氧气。此法既可用于工业生产,也可用于实验室制备。但由于电能消耗大,所以水的电解法只能用于水力发电较为发达的地区,而且主要是为了制取纯氢,氧仅作为副产品而被获得。在实验室里,也常用稀硫酸溶液作为电解质以电解制取氧。

值得注意的是,使用由活性炭做的无隔膜去极化阴极,每消耗单位能量所产生的氧比通常类型的电解池要多两倍,而且在此过程中没有消耗水。因为这种电极输送空气,以氧化在此电极上由电解所得的氢气,从而产生过氧化氢或水;而过氧化氢便在阳极上分解成水和氧气。

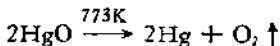
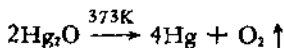
2.2.3 金属氧化物的热分解

有些金属氧化物对热不够稳定或很不稳定,可在不同温度下部分或全部地分解出氧气。

MnO_2 , PbO_2 , CrO_3 等可在较高温度下分解出氧气,同时生成其相应的低价氧化物。例如:



Ag_2O , HgO , Hg_2O , Au_2O , Au_2O_3 , PtO , PtO_2 等可在不太高的温度下分解出氧气,同时生成其相应的金属。例如:



这后一反应即是 Priestley 和 Lavoisier 发现氧气时所用的方法。

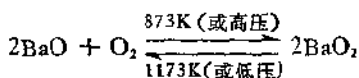
显然,利用氧化物的热分解来制取氧气,在工业上是太昂贵了,而在实验室里也仅具有一定的意义。

2.2.4 过氧化物的分解

过氧化氢具有热不稳定性。某些重金属离子的存在或在 30%

H₂O₂ 中用铂丝吊着薄镍片,都会加速它的分解。这是实验室中制取少量纯氧的较好方法。

碱金属和碱土金属的过氧化物以及某些碱金属的超氧化物也可热解而得氧。这里, BaO₂ 的分解具有特殊的意义,它是从前获取氧气的一种重要方法,谓之 Brin 法。此法只需用一定量的氧化钡 BaO 即可自空气中获得无限的氧:将除去二氧化碳、水蒸气、有机物和尘埃的空气同氧化钡在 873K 时作用,即得过氧化钡;后者在近 1173K 时或立即降压即分解放出氧,同时得到氧化钡;氧化钡在冷却至约 873K 时又重新吸收空气中的氧,进而又可利用来制取氧。这个反应是可逆的:



用水或二氧化碳也可分解过氧化物或超氧化物以获取氧气。例如:



前一反应可用于野外作业中,后一反应则可用于潜水作业中。

2.2.5 含氧酸盐的分解

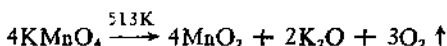
在实验室中制备少量氧气的最简便、最常用的方法是加热某些含氧酸盐。

最早获得应用的是热分解硝酸钾。碱金属的硝酸盐热解后得到相应的亚硝酸盐和氧气。重金属的硝酸盐热分解后虽然可以得到氧气,但还有二氧化氮生成,所以通常不用其作为制备氧气的原料。

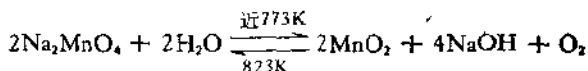
氯的含氧酸盐是制取氧气的常用原料。热分解亚氯酸钠可制得氧;然而,热解产物取决于加热的速度和作用的催化剂。在缓慢加热下仅有 5% 的 NaClO₂ 分解放氧 (NaClO₂ → NaCl + O₂)。迅速加热则有 25% 的分解,另外的 75% 发生歧化 (3NaClO₂ → NaCl + 2NaClO₃)。铂黑和碳酸铈 Ti₂CO₃ 催化该分解过程(相应

地达 90% 和 96.4%)。二氧化锰仅对分解反应发生作用。在热分解氯酸钾的过程中,当温度超过其熔点(641.6K)约 323K 时,分解放氧($2\text{KClO}_3 \longrightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$)和歧化反应($4\text{KClO}_3 \longrightarrow \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$)将同时发生。为了把氧全部释出,则需加热至 873K 以上的温度,因为此时 KClO_4 分解成了 KCl 和 O_2 。但若用 MnO_2 作催化剂,则 KClO_3 将在约 543K 时完全分解放氧。因此,实验室中常用加热氯酸钾和二氧化锰混合物的方法来制取氧气。显然,加热高氯酸钾也可获得氧气,只不过要在较高温度下进行罢了。为了适应飞机、潜水艇等“封闭体系”对氧的需求,传送氧的高氯酸锂“蜡烛”已被制得。按重量计,它是由 84.82% 的 LiClO_4 , 10.94% 的 Mn 和 4.24% 的 Li_2O 组成的。该固体被压缩至密度达 2.32 g/cm^3 。它在加热时所得到的有效氧相当于由等体积液态氧所得到的有效氧。

极纯而干燥的氧可以最方便地自纯而干燥的高锰酸钾制得:



用水蒸气加热锰酸钠至近 773K 时,即分解出氧、二氧化锰和氢氧化钠;而二氧化锰在氢氧化钠存在的条件下,当加热到 823K 时,又被空气氧化成锰酸钠;后者又可用来制取氧:



这是从前普遍采用的一种制氧方法。

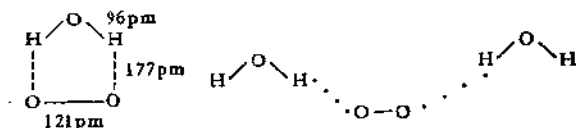
一般说来,欲纯化由上述诸法所得之氧气,可用 KMnO_4 , KOH 和浓 H_2SO_4 处理之。

2.3 物理性质^[9,11-13]

在常温常压下,氧是无色、无嗅、无味的气体;略重于等体积的空气;具有顺磁性。表 15.6 中汇列了氧气的主要物理性质。

氧气仅微溶于水,在标准状况下测量, 1 cm^3 的水在 293K 时可

溶解 0.0308cm^3 的氧, 323K 时为 0.0208cm^3 , 353K 时为 0.0177cm^3 。光学实验表明: 氧溶于水后有氧的水合物 $\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 生成, 后者不稳定。它们的结构式分别为:



此类水合物中的氢键和水分子间的氢键有所不同: 这些氢键的质子是共用三个电子而不是四个电子, 即 1 个电子来自具有双自由基形式的氧分子中的氧原子, 2 个电子来自 $\text{O}-\text{H}$ 键。氧在水中的溶解度约为氮的两倍, 考虑到空气中的氧氮比为 1:4, 所以空气溶于水后的氧氮比为 1:2。氧在酸、碱及其它电解质溶液中的溶解度更低, 但在硫酸中经历一个最小值后, 在 96% H_2SO_4 中的溶

表 15.6 氧气的主要物理性质

密度, $\rho_{101325\text{Pa}, 273\text{K}}(\text{g}/\text{cm}^3)$	1.42900×10^{-3}
压缩系数 $\frac{(PV)_{P_{\text{atm}}}}{(PV)_{P_{\text{atm}}101325\text{Pa}}}$, 273K	1.00092
临界温度, $T_c(\text{K})$	154.78 ± 0.03
临界压力, $P_c(\text{Pa})$	$(5.081 \pm 0.001) \times 10^6$
临界密度, $\rho_c(\text{g}/\text{cm}^3)$	0.408
临界压缩系数, Z_c	$(RT_c/P_c V_c) \approx 3.3$
比热, $c_{p101325\text{Pa}, 573\text{K}}(\text{J}/\text{g} \cdot \text{K})$	0.9207
$c_{v101325\text{Pa}, 573\text{K}}(\text{J}/\text{g} \cdot \text{K})$	0.6594
标准焓, $H_{298.15}^\circ - H_0^\circ(\text{kJ}/\text{mol})$	8.6859
标准熵, $S_{298.15}^\circ(\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K})$	205.166
粘度, 101325 Pa, 273K ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{s}$)	1.9192×10^{-4}
导热系数, 101325 Pa, 273K ($\text{J}/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$)	2.456×10^{-4}
折射率, 101325 Pa, 273K; 589740pm	1.00027509
介电常数, 101325 Pa, 273K; 24000MHz	1.0005310
声速, 101325Pa, 273K (m/s)	315.12
磁化率, 293K, $\chi_g T = (3115 \pm 7) \times 10^{-6} \text{c.g.s}$ 单位	

解度近似地像在水中那样大。氧气也可溶于有机溶剂中。经测量, 在 101325Pa 和 298K 时, 1cm^3 的四氯化碳、苯、丙酮和乙醚中

可分别溶解 0.302, 0.223, 0.280 和 0.455cm³ 的氧。

在 101325Pa 和 90K 时, 氧气可以液化。液态氧呈浅蓝色, 其主要物理性质列示于表 15.7 中。

表 15.7 液态氧的物理性质

沸点, T_f 101325Pa(K)	90.1777
密度, ρ 90K (g/cm ³)	1.142
粘度, 89.7K, 11kgf/cm ² (g/cm · s)	0.00199
比热, c_p 56.95K (J/mol · K)	53.42
c_p 90.33K (J/mol · K)	54.39
表面张力, 70K (N/m)	0.01835
90K(N/m)	0.01323
导热系数, 73.16K, 2026.5kPa (mW/cm · K)	1.721
介电常数, 54.33K	1.594
90.14K	1.4837
绝热压缩系数, 60.5K(cm ² /N)	0.608×10^{-9}
90.0K(cm ² /N)	1.050×10^{-9}
折射率, 65.0K; 546100pm	1.2483
90.3K; 546100pm	1.2243
声速, 60.5K; 535kHz (m/s)	1128.9
90.5K; 535kHz (m/s)	902.3
蒸气压: $\log P(\text{Pa}) = 31.026647 - 10.534702 \log T + 0.01932948T$ $- \frac{667.85576}{T} + \frac{1937.538}{T^2}$	
磁化率: $\chi_k(T - \theta') = c'$, $\theta' = -71\text{K}$, $c' = 38600 \times 10^{-6}$	

液态氧在 54.4K 以下的低温可以转变成淡蓝色的固态氧。后者又存在三相: α , β 和 γ 相。固态氧的相变性质及其它主要物理性质列示于下:

相 变

	温度 (K)	$\Delta H(\text{J/mol})$	$\Delta V(\text{cm}^3/\text{mol})$
熔点(三相点)	54.3496	445.06 ± 1.26	0.918 ± 0.02
γ - β	43.800	743.58 ± 2.09	1.08 ± 0.05
β - α	23.886 ± 0.005	93.78 ± 0.42	

密度 (g/cm³)

	$\gamma\text{-O}_2$	$\beta\text{-O}_2$	$\alpha\text{-O}_2$
测量值	1.30	1.395	1.426
结晶学计算值	1.34	1.495	1.53

磁化率(c.g.s. 单位)

$\gamma\text{-O}_2$: $\chi_g(T - \theta') = C'$; $\theta' = -60\text{K}$; $C' = 38600 \times 10^{-6}$.

$\beta\text{-O}_2$: 43K 时为 160×10^{-6} ; 24K 时为 127×10^{-6} .

$\alpha\text{-O}_2$: $14 < T < 20\text{K}$, $\chi = 49.3[1 + 0.00276 + (T - 14.50)^2] \times 10^{-6}$.

$1.5 < T < 4.2\text{K}$, $\chi = 50.7[1 - 0.01719 + (T - 2.906)] \times 10^{-6}$.

蒸气压方程

$$\gamma\text{-O}_2: \log P(\text{Pa}) = \frac{-478.4}{T} + 14.5248 - 2.055 \log T$$

$$\beta\text{-O}_2: \log P(\text{Pa}) = \frac{-452.2}{T} + 4.1858 - 4.78 \log T$$

$$\alpha\text{-O}_2: \log P(\text{Pa}) = \frac{-454.7}{T} + 3.9188 + 5.085 \log T$$

比热 (J/mol · K)

T(K)	52.12	45.90	42.21	25.02	22.24	4
c	46.31	46.13	44.92	22.69	18.42	3.91×10^{-3}

分光光谱实验证明,在室温和常压下,氧中含有抗磁性的物质 O_4 , 即 O_2 的双聚体 $(\text{O}_2)_2$; 据计算, 300K 和 101325Pa 下 O_2 中双聚体的浓度是 6.4×10^{-4} 双聚体/摩尔。在固态氧中存在更多的 O_4 。显然, 双聚体 $(\text{O}_2)_2$ 的存在同 O_2 分子中存在着成单电子有关。双聚体的两个 O_2 分子间的键能弱于一个电子对的键能, 但比范德华力强。 O_4 的可能结构是:



但难以肯定。另据质谱法测定，氧分子的双聚体离子 O_2^+ 和 O_2^- 也存在。在气相中，两种离子的生成热为：

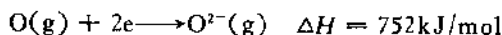
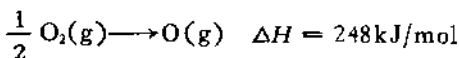


2.4 化学性质^[7,11,14—16]

氧的化学行为既同氧分子的电子结构及其化学键强度以及氧原子的电子结构及其电离能或电子亲合能有关，又同氧的状态及其所处的环境有关。这可从以下的讨论中看得出来。

2.4.1 氧气的化学作用

氧气的化学性质是比较活泼的。它能同大多数单质和许多化合物作用。例如，在热力学上，大多数金属和生命有机体对氧都是不稳定的。但是，在常温下这些反应却相当缓慢。从结构上讲，这是因为由氧分子形成负二价的氧离子时需要消耗很大的能量——约 1000 kJ/mol：



而且，在形成离子型氧化物时，金属原子的气化和电离也要消耗能量。尽管在形成化合物时要放出能量，但也难以补偿所消耗的能量。从动力学上讲，大多数反应过程都被抑制。例如，金属表面可因氧化膜的生成而被保护起来，防止了进一步的氧化；对生命有机体的氧化来说，因其活化能相当高而难以进行。然而，采取适当的方法使氧分子转变成化学活性极高的氧原子，采用适当的催化剂以降低反应的活化能，或采用其它活化反应的方法，均可使上述介稳体系变得不稳定。实际上，常用加热的方法来促进氧气同大多

数单质和许多化合物的反应。

(1) 同金属的作用。所有金属都与氧作用,但其反应条件、速率和产物不尽相同。氧同锂、钠反应可产生氧化物与过氧化物;同钾、铷、铯反应则产生过氧化物与超氧化物;同碱土金属以及锌反应也可产生氧化物与过氧化物;同其它金属反应皆产生氧化物。值得指出的是,虽然多数金属同氧作用需在加热引发的条件下进行,但是反应结果往往放出大量的热。例如, MgO (晶)、 CaO (晶)和 Al_2O_3 (刚玉)的生成热分别为 -601.83 、 -635.6 和 -1669.8kJ/mol 。不过,贵金属(例如金、银、铂)同氧的反应是相当缓慢的,而且其氧化物具有热不稳定性。

对于氧同金属的反应,一般认为,氧可被几乎所有金属化学吸附,并存在多相催化反应。对于许多金属来说,已公认至少有两种方式的化学吸附。一种是氧作为单原子物种出现在金属表面,例如,对钨片上化学吸附的氧进行急骤解吸并作质量光谱测定表明:仅有单原子氧物种或 $\text{WO}_n (n=1-3)$ 释出。另一种方式是氧作为过氧物种吸附于金属表面,银的吸附就是这方面的例证:一方面,氧化了的银的表面不能催化正氢和仲氢之间的转化,说明无 O_2 存在;另一方面,银催化氧化异丙基苯为异丙基苯化过氧氢,说明有过氧物种 O_2^- 存在。

(2) 同非金属的作用。多数非金属单质能同氧直接化合成氧化物,最典型的是氢、碳、硫、磷等同氧的反应。不过,有多种氧化态的非金属元素同氧结合成的氧化物必然会有多种,例如碳能生成 CO 和 CO_2 , 硫能生成 SO_2 和 SO_3 , 磷能生成 P_4O_6 和 P_4O_{10} 等。

(3) 同化合物的作用。氧气能够同一些具有还原性的无机物质发生化学反应。在常温下,氧气能氧化气态的 NO ; 在加热时,能氧化气态的 H_2S , CO , 液态的 CS_2 , 固态的 P_4O_6 , Cu_2O ; 在有催化剂存在并加热时,能氧化气态的 NH_3 , SO_2 ; 在强热时,能氧化许多硫化物矿。

氧气还能够同许多有机物质相作用,后者包括烃、醇、醚、醛

等。电子光谱测定表明：醇、醚、苯和饱和碳氢化物分子同氧分子之间有电荷传递反应存在；但是，并没有真正的配合物形成。*N,N*-二甲基苯胺就是一例，它在空气或氧中变黄，但若氧被氮逐去，则又恢复到无色。这种弱的电荷配合物使得分子内的某些电子跃迁较为急剧地进行，从而显示出光谱的变化。不过，在催化剂存在下，氧气可以把上述许多有机物质氧化成不同的产物。

据信， SO_2 或烃类同氧的作用之所以能被 V_2O_5 所催化，是因为像 V_2O_5 一类的金属氧化物上存在着晶格缺陷，因而它能够对 O_2 进行化学吸附；吸附了氧气的 V_2O_5 晶体，一方面用其晶格中的高价阳离子去氧化 SO_2 或烃类，它本身被还原，另一方面，吸附在其上的 O_2 能迅即把还原了的金属氧化物又氧化上去。

分子氧被各种固体物质催化的一些反应示例列于表 15.8 中。

(4) 同配合物的作用，氧和某些过渡金属配合物可以形成加

表 15.8 O_2 的一些多相催化反应

其它反应物	重要产物	催 化 剂
H_2	H_2O	金属
CO	CO_2	Cu_2O , NiO 等
SO_2	SO_3	V_2O_5 或 Pt
NH_3	氮的氧化物	Pt 或 Rh
C_2H_4	环氧乙烷	Ag
丙烯	丙烯醛	Cu_2O
丙烯 + NH_3	丙烯腈	$\text{Bi(III)}/\text{Mo(VI)}$ 的氧化物
烯烃	二烯, 醇, 酸, CO , CO_2	$\text{Bi(III)}/\text{Mo(VI)}$ 的氧化物
苯	顺式丁烯二酸酐	V_2O_5
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	二氯乙烯	CuCl_2
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	甲醛	Cu 或 Ag

合物。有时候这种加合反应可以逆向进行（参看本节 2.5）。在加合过程中， O_2 虽然保持原状，但所形成的配合物可描述为其结构中具有配位的 O_2^- 或 O_2^{2-} 离子； O_2^- 或 O_2^{2-} 离子也许以三元环或桥基的形式同金属相连。参与配位的氧分子显然比游离的氧分

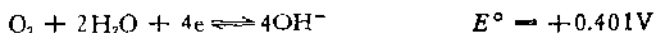
子更活泼。在温和条件下,许多不能直接氧化的物质,在有此类金属配合物存在时,就能同氧发生化学反应。

2.4.2 液态氧的化学行为

如上所述,氧气的许多化学作用,由于受到动力学上的阻碍,显得相当缓慢。可是,液态氧的化学活性却相当高。当液态氧同许多金属、非金属、特别是同有机物质接触时,极易发生爆炸性反应。例如,当将棉花置入液态氧中时,会即刻发生强烈爆炸。因此,储存、运输和使用液态氧时,均需特别小心。

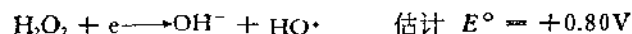
2.4.3 溶液中氧的化学作用

在水溶液中,氧的氧化能力可用标准电极电势衡量:



由 E° 值可见,不论在酸性、中性或碱性溶液中,氧都是较强的氧化剂。但是,在酸性溶液中,氧的许多氧化作用很慢,例如 Fe^{2+} 离子被缓慢地氧化成 Fe^{3+} 离子。不过,其氧化速率可以通过适量过渡金属离子的催化作用而大大加快,特别是 Cu^{2+} 离子(其中包含着 $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{II}}$ 的氧化还原循环)。在碱性溶液中,氧的氧化速率则要快得多,例如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 可以迅速地被空气氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

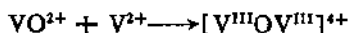
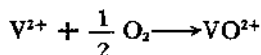
金属离子在水溶液中的均相氧化作用,至少已经提出了两种机理。其一认为,氧被还原成水则是经过了一系列的一电子步骤:



从能量上看,第一步是不利的,而其余各步均放出能量。另一观点认为,第一步包含了两电子的转移而直接得到 H_2O_2 , 并伴随着能量的释放:



在此机理中,由于没有 $\text{HO}_2^\cdot$ 的形成,从而避免了能量消耗。有证据表明,在一些情况下,第二种机理在起作用。例如 V(II) 氧化成多核的 V(III) 物种,按照下述步骤可了解其形成:



在水溶液中, O_2 在金属离子的催化下可以氧化一些有机化合物。已被广泛研究的这种过程是烯烃的氧化;它被铁、钴、镍、铜或锌离子所催化。该催化过程经历一个自由基步骤,它的引发导致了多数情况下的烯烃化过氧氢与金属离子的相互作用。在一些体系中,金属离子氧化有机物而其本身被还原,分子氧的主要作用则是氧化金属离子呈原来价态。在另一些体系中,有证据表明氧化物物种是一种 O_2 与金属的配合物。

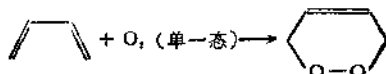
2.4.4 单一态氧的反应和光化氧化

按照分子轨道理论,在反键 π^* 轨道含有两个电子的 O_2 分子中,其能量最低的电子构型有三种状态,详见表 15.9。

表 15.9 分子氧的三个最低能态

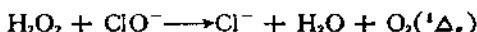
状 态	π_x^*	π_y^*	能 量
第二激发单一态 ${}^1\Sigma_g^+$	$\uparrow$	$\uparrow$	155 kJ/mol
第一激发单一态 ${}^1\Delta_g$	$\uparrow\downarrow$	—	94.6 kJ/mol
基态三重态 ${}^3\Sigma_g^-$	$\uparrow$	$\uparrow$	0

显然,处于受激发单一态的 O_2 由于能量较高而有较强的化学活性,而且 $\text{O}_2({}^1\Sigma_g^+)$ 较 $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ 更甚之。但是, $\text{O}_2({}^1\Sigma_g^+)$ 正因为能量高而寿命短, $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ 因生存期较长而较易获得。实验证实,处于 ${}^1\Delta_g$ 状态的氧分子可以同各种不饱和的有机物反应,发生有限而特殊的氧化过程。最典型的反应是 Diels-Alder 型的 1,3-丁二烯的 1,4-加成反应:

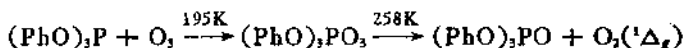


单一态氧分子的生成方法有三种:

(1) 化学法。在水溶液或乙醇溶液中, 过氧化氢同次氯酸盐或氯气作用, 可以产生相当量的单一态氧分子(以 $^1\Delta_g$ 为主):

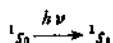


由臭氧同三芳基亚磷酸盐在低温下形成的固体加合物进行热分解, 也可方便地得到单一态氧分子:

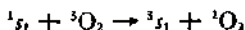


(2) 无电极放电法。对氧气进行无电极放电作用, 即可得到单一态氧分子。

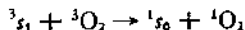
(3) 敏化剂存在下的辐射光化法。处于基态单一态的敏化剂(用符号 1s_0 表示)通过辐射可以形成激发态的物种, 后者通常呈现第一激发单一态(用 1s_1 表示):



该受激的敏化剂可把能量传递给 O_2 , 使得处于基态三重态的氧分子 ($^3\text{O}_2$) 发生自旋转化而形成激发单一态的氧分子 ($^1\text{O}_2$), 它本身则转变成最低的三重态 (3s_1):



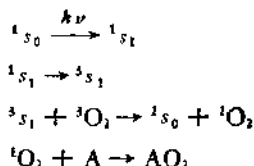
这里, 单一态氧分子形成的能量条件是: $^1s_1 \rightarrow ^3s_1$ 的能量差大于 $^3\text{O}_2 \rightarrow ^1\text{O}_2$ 的能量差。显然, 如果传递能大于 94.6kJ/mol , 则可形成 $\text{O}_2(^1\Delta_g)$; 传递能大于 155kJ/mol , 可得到一些 $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$; 若大于 205kJ/mol , 则形成 $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ 的量将十倍于 $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 。当受激发的敏化剂处于三重态时, 也可产生单一态氧分子:



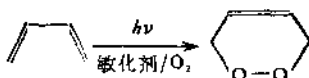
这是因为具有自旋向量值为 1 的分子间的相互作用能够得到一种单一态的碰撞配合物, 而该配合物可分解成单一态 O_2 和基态单一态的敏化剂。

据此, 单一态氧分子同有机化合物 (A) 之间的化学作用机理

可概述如下:

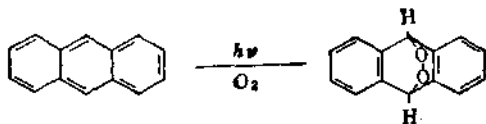


在这种情况下,单一态 O_2 的反应实质上就是光氧化反应,在有敏化剂存在的条件下,也称做光敏化的氧化反应。这样,对于上述的 1, 3-丁二烯的 1, 4-加成反应,则可写成:



在光敏化氧化反应中,常用的敏化剂有:玫瑰本格(Rose Bengal), 氧杂蒽酮染料 (xanthene dye), 四碘荧光素 (erythrosin), 荧光黄 (fluorescein), 卤代荧光黄, 亚甲基蓝和叶绿素。

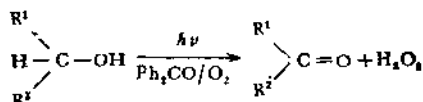
在有些光化氧化反应中,有机作用物本身就可起到敏化剂的作用,这就无需另加敏化剂。蒽的光化氧化就是典型例证:



对该反应的动力学研究表明:一个分子的蒽表现为敏化剂,另一个分子便作为接受体。非常有趣的是,反应生成的(内)桥环过氧化物具有热不稳定性,其热解产物分子氧是在自旋允许过程形成的激发单一态 (${}^1\Delta_g$)。

对于光化氧化反应来说,上述仅含受激分子的反应是它的一种类型。另一种类型则是含有自由基的光化氧化反应。这个类型的一个典型反应是仲醇被高能敏化剂二苯酮和氧所氧化。开始时,二苯酮被辐射形成三重态二苯酮,后者从仲醇中提取氢形成游离基 ($\frac{R^1}{R^2} > \dot{C} - OH$); 然后,所形成的游离基与氧作用,其产物再与仲醇作用,便得到氢过氧化物;最后,氢过氧化物在水中分解,生成

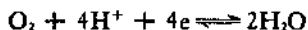
过氧化氢和酮:



许多光化氧化反应的产物依赖于溶剂和条件,并且在敏化和非敏化的情况下常不一样。例如,作为亲双烯物的 O_2 可以同 1,4-二烯发生 Diels-Alder 反应,产生过氧化物、氢过氧化物或取代的烷基醇。不饱和硫的化合物或硫化物,在敏化剂存在下,可被 O_2 光化氧化;胺也被氧化,但其主要产物是什么尚不清楚。

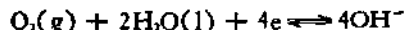
2.4.5 氧电极

氧气所参与的一类特殊化学反应是在原电池中充作氧电极。电极反应

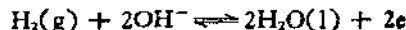


的可逆电势,在标准情况下为 +1.229V。但是,氧电极很易极化,因而其超电压很大。

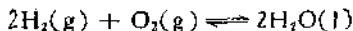
研究氧电极的实际动力来自 H_2/O_2 燃料电池的发展,因为这种电池是包括空间技术在内的许多体系的能源。在燃料电池中,作为燃料的 H_2 和 O_2 反应的化学能将不经过热能而直接转化为电能。显然,为了防止 H_2 和 O_2 直接发生化学反应而不产生电能,在装置中设法阻止电极气体经过电解质的扩散是至关重要的。为此,通常用镍或碳素制成多孔隔膜电极,并掺入少量铂作为催化剂。当 H_2 和 O_2 分别充入电极后,气体将通过隔膜而慢慢扩散到中心室内,并同其中的电解质(例如 75% 的 KOH 溶液)进行反应。在正极, O_2 被还原而产生 OH^- 离子:



在负极, H_2 被氧化而生成 H_2O :



电池的总反应是:



该电池在 473K 操作, 反应所产生的水蒸气经冷凝后可作饮料水。

燃料电池中的电解质若是熔盐, 则可作为高温电池而加以应用。目前, 作为效率高(理论值为 100%, 实际效率已达 50—70%) 而且清洁的发电方法, 燃料电池发电已引起人们广泛重视。

2.5 生理性质

氧对动物的生命过程是重要的。它能同动物体内的有机物质相作用而获得维持动物生命所必须的能量。

在肺里, 动物所吸入的氧气并不易溶解在血液中; 但是, 在室温下, 载氧体的存在却能使爬行动物的血液中含有与大气呈平衡时 O_2 自身体积的 5—10%, 使哺乳动物的血液中含有 15—30%。著名的天然载氧体是血红蛋白 (Hb), 其中的血红素是金属-卟啉配合物, 已经发现的金属有 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{I})$ 。所有哺乳类动物的血红蛋白中都含有亚铁血红素 (HmFe)。在人体中, 肺泡内氧的分压较高 ($P_{\text{O}_2} = 1.3333 \times 10^{-4} \text{Pa}$); 当静脉血 ($P_{\text{O}_2} \leq 6.6665 \times 10^{-2} \text{Pa}$) 流经肺部时, 血红蛋白中的 Fe^{2+} 离子即与 O_2 配位形成氧合血红蛋白 (HbO_2); 而当血液离开肺部、流经氧分压较低的组织如肌肉组织 ($P_{\text{O}_2} = 4.6666 \times 10^{-2} \text{Pa}$) 时, 氧合血红蛋白便离解出氧, 以供组织的需要:

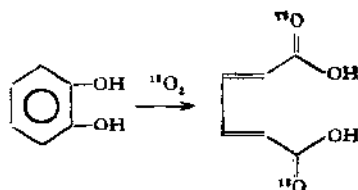


或

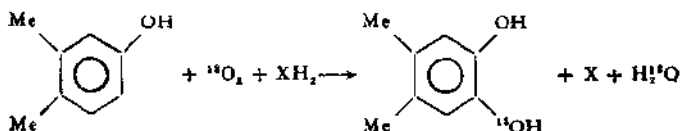


需要指出的是, 上述载氧体“吸收”氧的反应是在酶的催化作用下进行的。在与分子氧的氧化作用相关的酶中, 已经辨明有以下各类:

(1) 在适当氧化酶的作用下, O_2 分子的两个原子都被转移到被酶作用物上。当它们是邻苯二酚氧化酶时, 其催化邻苯二酚的氧化, 生成己二烯[2, 4]二酸:

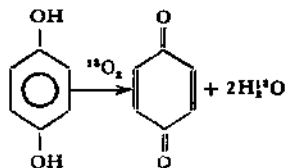


(2) 羟化酶,像一元酚氧化酶,它仅能从 O_2 上转移一个氧原子至被酶作用物上:



式中的 XH_2 是氢的供体。若无氢的供体存在,则上述酶促反应的速率是很慢的。

(3) 电子转移酶,像虫漆酶,在其作用过程中, O_2 的两个原子都被还原成水:



适量的氧对维持动物的生命是必不可少的。在窒息、休克、肺炎和其它疾病的情况下,常采用氧疗法。显然,缺氧能够危及生命;但是,过量的氧也可以致命。在大气压下,连续 24 小时给予 100% 的氧,人体的眼、鼻、喉、肺等器官就要发炎。实践表明:当人体内氧的分压 $P_{\text{O}_2} > 7.6 \times 10^4 \text{Pa}$ 时,即可导致肺的损伤;当 $P_{\text{O}_2} \geq 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 时,则将导致发烧、呕吐;当 $P_{\text{O}_2} = 3.04 \times 10^5 \sim 5.07 \times 10^5 \text{Pa}$ 时,即突发痉挛;在 $P_{\text{O}_2} = 8.106 \times 10^5 \text{Pa}$ 时,半小时内即可丧命。过量氧对生命体的不利影响,其机理相当复杂。它可能与氧化反应中所产生的过氧化物有关;也可能与减少了血液及其它流体中所溶解的 CO_2 的量、从而破坏了人体中的缓冲平衡及气体输送平衡有关。近年来,随着高压氧气用途的增加和

人类需要氧气的活动范围(如空间和深海)的扩展,氧中毒的问题较以前突出了。

2.6 除 氧

有些研究体系对氧很灵敏,哪怕是痕量的氧也必须去除。除去氧的方法很多,可用物理吸附法,也可用化学反应法。当然,方法的选择要视研究体系而定。

在化学法中,可用加氢和催化剂以生成水的方法而除去 O_2 ;也可用碱金属(液态或蒸气)或铝、钙、镁的汞齐去处理(此法还原至残留之氧达 10^{-25} 体积%)。让气体通过加热的铜可使 N_2 中之 O_2 还原至约 10^{-3} 体积%。低氧化态硫的含氧阴离子(如 SO_3^{2-} , $S_2O_4^{2-}$)从水溶液体系中除氧是很有效的。自 $(NC)_3C\equiv C(CN)_3$ 和碱金属而得的阴离子 $C_6N_7^-$ 是一种很好的氧去除剂。以钢作阴极、铝作阳极电解密闭的热水体系也可除氧。联氨已被提出作为工厂沸水的脱氧剂。

2.7 分 析^[10]

游离的 O_2 可用下列诸法测定:

(1) 基于 O_2 是少数具有顺磁性的气体之一,可利用磁学法测定气体混合物中的氧含量。

(2) 利用气体色层分离法以测定气体混合物中的氧含量。

(3) 用联苯三酚的碱性溶液或含蒽醌 β -磺酸钠的20%的连二亚硫酸钠溶液吸收气体混合物中的 O_2 ;也可用黄磷吸收 O_2 。

(4) 通过碱性溶液中 $Mn(II)$ 的氧化、并在溶液酸化后由定量生成的 $Mn(III)$ 再去定量地氧化碘化物为碘的方法(Winkler)测定水溶液中的氧含量。

(5) 极谱法测定水溶液中的氧含量。

(6) 与过量的 H_2 混合,通过电火花或用铂绒为催化剂使之

化合,自体积之减少计算 O_2 含量。

含氧化合物中之氧含量可用下法测定:

(1) 活化分析。

(2) Unterzaucher 法:在氮气中热解有机化合物得 CO_2 ;在高温下用 C 处理 CO_2 得 CO;然后,CO 或者作为还原剂用 I_2O_5 处理,或者(氧化之后)作为 CO_2 而被估算出来。

2.8 应 用

空气中的氧除供给动物和人呼吸外,在燃烧过程中是不可缺少的。富氧空气多用于高炉炼铁、亚硫酸盐纸浆的生产、硫酸与硝酸的生产以及医疗实践;富氧空气也用于高空飞行,以对宇航员或乘客供氧。

纯氧主要用于炼钢。大量的纯氧也用于氢氧焰和氧乙炔焰以切割或焊接金属。纯氧还用于制造一些化学品。

液氧常用作火箭推进剂中的氧化剂。在空间器中,液氧可供人呼吸。液氧炸药常用于爆破作业。

2.9 氧原子和氧离子^[17]

2.9.1 原子氧

氧原子在地球大气的许多反应中起着重要的作用,在实验室中也已广泛研究;但是,正如其它许多活性物种一样,其制备和测定还存在一系列问题,对其性质的研究远不够充分。

1. 制备

氧单质和某些氧化物在外界能量作用下分解,便可得到不同能量状态的氧原子。表 15.10 列出了一些制取氧原子的方法。

在以 O_2 分子为作用物的反应中,氧原子并非唯一的活泼物种,也可形成受激氧分子;若有含氢物质存在,还可形成许多其它活性基团。但若使含很小比例纯氧的氩气静放电,则有望获

表 15.10 氧原子的制备方法

状态	制 备 方 法
3P	(1) O_2 的光解、静放电或微波放电 (2) O_2 在震动管内或火焰上的分解 (3) N_2O 或 NO_2 的光解(前者可有敏化剂 Hg 存在) (4) N 原子(由 N_2 静放电获得)作用于 NO
1D	(1) O_2 , CO_2 , N_2O (无 Hg 存在)的光解 (2) O_2 的微波放电
1S	O_2 , CO_2 , N_2O 的光解

表 15.11 氧原子的能量状态

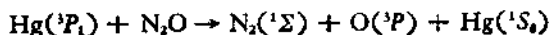
电子排布	状 态	内量子数	高于基态的能量 (cm ⁻¹)
$2s^2 2p^4$	$2p^4 \ ^3P$	2	0.0
		1	158.5
		0	226.5
	$2p^4 \ ^1D$	2	15867.7
		0	33792.4
$2s^2 2p^3(^4s^0)3s$	$3s \ ^4S^o$	2	73767.81
		1	76794.69
	$3p \ ^3P$	1	86625.35
		2	86627.37
		3	86631.04
$2s^2 2p^3(^4s^0)3p$	$3p \ ^3P$	2	88630.84
		1	88630.30
		0	88631.00
$2s^2 2p^3(^4s^0)4s$	$4s \ ^4S^o$	2	95476.43
		1	96225.5
$2s^2 2p^3(^4s^0)3d$	$3d \ ^3D^o$	4	97420.24
		$3, 2$	97420.37
		$2, 1, 0$	97420.50
电离:			
$2s^2 2p^3$	$2p^3 \ ^4S^o$	$3/2$	109836.7

得唯一的活泼物种氧原子。经分子射线磁共振鉴定,在 O_2 的微波放电产物中还有 $O(^1S)$ 存在。

表 15.12 氧原子的若干物理性质

原子量 (C^{12} 基准)	15.9994 $\pm$ 0.0003
共价半径 (pm)	(单)66;(双)55;(叁)51
离子半径 (pm)	(O^{2-}) 140;(O^{-}) 176;(O^{+}) 22
van der Waals 半径 (pm)	140
电离能 (eV)	(第一) 13.618; (第二) 35.116; (第三) 54.934; (第四) 77.412; (第五) 113.896; (第六) 138.116; (第七) 739.315
电子亲和能 (eV)	(第一) 1.478 $\pm$ 0.002 (第二, $O_g \rightarrow O_g^{-}$) -7.8 $\pm$ 0.3
电负性 (Allred-Rochow)	3.50
氧 (O^{2-}) 的配位数	
在离子型或近离子型化合物中	2 (如 SiO_2), 3 (如金红石), 4 (如 ZnO), 6 (如 MgO), 8 (如 Na_2O)
在分子型化合物中	1 (如 CO), 2 (如 H_2O), 3 (如 Me_2OBF_3), 4 (如 $Be(OAc)_2$)

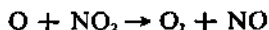
显然,在由氧化物为作用物的制备反应中,容易得到不含 O_2 分子的原子氧。例如,当用 253700pm 的紫外光照射含有汞蒸气的 N_2O 时,在敏化剂汞的作用下, N_2O 发生光解而形成原子氧:



2. 分析

测定氧原子可以应用化学和物理技术。

最好的化学方法是“ NO_2 滴定”法。此法是基于下列事实:氧原子确能很快地同 NO_2 反应生成 NO :



而所生成的 NO 仅能相当慢地同过量的氧原子反应重新得到 NO_2 , 并产生强的辉光:



因此,将 NO_2 逐渐加入体系中直至辉光突然熄灭;此时,所有的氧原子都在极快的第一步耗光,且 $[O] \approx [NO_2]$ 。这样,据 NO_2

之量即可确定氧原子的浓度。

目前,广泛用于氧原子浓度测量的物理技术是质谱仪和电子自旋共振。通常,这些方法仅用来研究基态 $O(^3P)$ 。而激发态的 $O(^1D)$ 和 $O(^1S)$ 至今仅为它们的发射光谱所鉴定,对 $O(^1D)$ 和 $O(^1S)$ 也可以用分子射线磁共振鉴定。

3. 性质

氧原子的重要物理性质列于表 15.11 和表 15.12 中。

氧原子的化学活泼性非常之高,尤其是处于激发态的氧原子。已经研究过的一些化学反应包括:

$O(^3P)$ 同 O , O_2 , NO , NO_2 , H_2 , Cl_2 , Cl_2O , P_4 , PH_3 , S , H_2S , Se , CO , C_3O_2 , COS , CS_2 , CCl_4 , CN , $(CN)_2$, $ClCN$, ICN , 烃, 乙炔(在杂矿石中)和 B_2H_6 的反应;

$O(^1D)$ 同 O_2 , N_2 , N_2O , CO_2 和 H_2O 的反应;

$O(^1S)$ 被 H_2 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O 和 N_2O 所猝熄,而不被稀有气体或 N_2 所猝熄。

原子氧的重新化合反应业已通过许多方法进行了研究。在非均相催化的情况下,玻璃、硅石和碱金属卤化物的催化活性并不好,而过渡金属却是很有效的催化剂。均相催化过程有两种不同的机理:(1)臭氧机理,由下列两步反应组成:



(2)直接化合,即



这种均相化合的总速率为

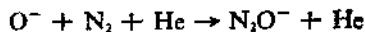
$$-\frac{d[O]}{dt} = k_3[O]^2[M] + 2k_4[O][O_2][M]$$

据估算,在室温下,在 $[M] = [O_2]$ 且无稀有气体加入的情况下, $k_3 = 10(\pm 3) \times 10^9 L^2/mol^2 \cdot s$ 和 $k_4 = 0.4(\pm 0.1) \times 10^9 L^2/mol^2 \cdot s$ 。

2.9.2 离子-分子反应

在火焰、质谱仪或分子射线中,氧原子和氧分子都可以产生其离子化的物种,例如 O^- , O^+ , O_2^- , O_2^+ 等。在这些物种中,有些能较稳定地存在于晶体状态,例如 KO_2 中的 O_2^- 离子, O_2PtF_6 中的 O_2^+ 离子;有些则不能存在于晶体状态,例如氧化物中的 O^- 离子很易歧化成 O^{2-} 和 O_2 。但是,处于气态的这些离子都不够稳定。近年来,已经广泛地研究了处于气态的这些离子化物种的反应;一些有代表性的反应是:

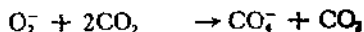
O^- 离子的反应



O^+ 离子的反应



O_2^- 离子的反应



O_2^+ 离子的反应



参 考 文 献

- [1] J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm and A.F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon (1973).
- [2] M.C. Sneed, J.L. Maynard and R.C. Brasted, "Comprehensive Inorg.

- acid Chemistry", van Nostrand (1961).
- [3] M. Ardon, "Oxygen", W.A. Benjamin (1965).
 - [4] M.E. 韦克思著, 黄素封译, 《化学元素的发现》, 商务印书馆 (1965).
 - [5] 凌永乐, 《化学元素的发现》, 科学出版社 (1981).
 - [6] 《化学发展简史》编写组编著, 《化学发展简史》, 科学出版社 (1980).
 - [7] W.H. Nebergall, F.C. Schmidt and H.F. Holtzclaw, "General Chemistry", 5th ed., D.C. Heath (1976). 中译本: 张颢华等译, 申泮文校, 《普通化学》, 第一分册, 人民教育出版社 (1978).
 - [8] Л.Л. 格利兹曼耶科著, 场学圃等译, 《氧的制造》, 化学工业出版社 (1957).
 - [9] 戴安邦等编著, 《无机化学教程》, 上册 (第二版), 人民教育出版社 (1972).
 - [10] 傅鹰, 《大学普通化学》, 下册, 人民教育出版社 (1981).
 - [11] R.B. Heslop and K. Jones, "Inorganic Chemistry, A guide to advanced study", Elsevier (1976). 中译本: 北京工业学院无机化学教研组等译, 《高等无机化学》, 中册, 人民教育出版社 (1981).
 - [12] J. Waser, K.N. Trueblood and C.M. Knobler, "Chem One", McGraw-Hill Book Company (1976).
 - [13] 武汉大学、吉林大学等校编, 《无机化学》, 上册 (第二版), 高等教育出版社 (1983).
 - [14] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry", Wiley (1976). 中译本: 南开大学化学系译, 《基础无机化学》, 上册, 科学出版社 (1984).
 - [15] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Wiley (Interscience) (1972). 中译本: 北京师范大学等译, 《高等无机化学》, 上册, 人民教育出版社 (1980).
 - [16] 高振衡编译, 《有机光化学》, 人民教育出版社 (1979).
 - [17] 顾庆超等编, 《化学用表》, 江苏科学技术出版社 (1979).

15.3 氧化物^[1-2]

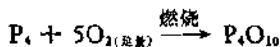
这里所说的氧化物是指普通氧化物，即以单个氧原子或氧离子参与结合而形成的氧化物；它们同过氧化物、超氧化物、臭氧化物和二氧化基盐等是有区别的。

在已知元素中，除氮、氟、氙以外，皆可形成氧化物。氧同氟虽能结合，但所形成的化合物应称做氟化物。

3.1 制 备^[3]

制备普通氧化物（以下简称为氧化物）的主要方法有下面几种。

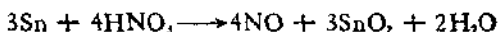
(1) 单质在空气或纯氧中燃烧。这些单质不仅包括硼、碳、磷和硫等非金属，而且包括挥发性金属铍、镉、铟和铊，粉细的过渡金属铁和钴，甚至贵金属钼、钨和铼，等。有些元素，当供氧量不足时，则生成低价氧化物。例如：



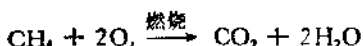
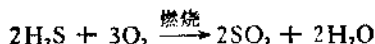
(2) 少数单质在赤热状态下被水蒸气氧化。例如：



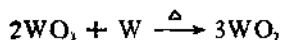
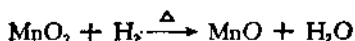
(3) 某些单质被硝酸氧化。例如：



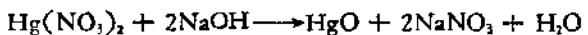
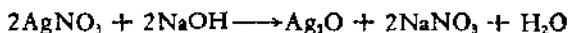
(4) 在空气或氧气中燃烧某些化合物。例如：



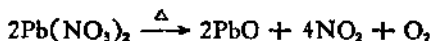
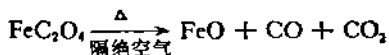
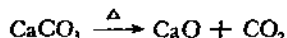
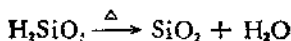
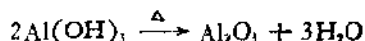
(5) 还原高氧化态含氧化合物,可以得到低氧化态氧化物。例如:



(6) 碱化某些盐溶液。例如:



(7) 热分解氢氧化合物、碳酸盐、草酸盐和硝酸盐。例如:



值得指出的是,要制备纯的、单相的、精确化学计量的氧化物往往是困难的,有时是办不到的。例如,加热 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 可转变为水合黑色氧化物,但不能完全脱水,否则就要生成非化学计量的氧化物(参看本章第 3.6 节)。

3.2 结 构^[3-6]

3.2.1 价键特征

在氧化物中,氧显 -2 氧化态。由于氧的电负性很大,所以它能同电负性较小的大多数金属元素形成众多的离子型氧化物。这里,虽然由 $\text{O}_2(\text{g})$ 变成 $\text{O}^{2-}(\text{g})$ 和由金属单质 $\text{M}(\text{s})$ 变成 $\text{M}^{n+}(\text{g})$

都需要吸收能量,但是,由于 O^{2-} 的离子半径 (140pm) 较小且带双电荷的 O^{2-} 离子形成氧化物时的晶格能很大,足以补偿所需能量而有余,因此,很多离子型氧化物不仅存在,而且相当稳定。不过,对于那些电负性较大的金属和非金属原子,如果形成氧化物时的晶格能还不足以使同氧化合的原子完全电离,那就要形成带有较多共价成分的氧化物了。这类共价型氧化物,包括所有非金属元素的氧化物和某些高价金属离子或极化能力强的低价金属离子的氧化物。虽然在离子型和共价型氧化物之间并无严格界限,但是大体上还是可以分成这样两类。现将这两种类型的主要氧化物分别汇列于表 15.13 和表 15.14 中。

表 15.13 离子型氧化物

化学式类型	氧化物举例
M_2O	碱金属的氧化物
MO	BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , CdO , VO , MnO , CoO , NiO
M_2O_3	Al_2O_3 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Ln_2O_3 (镧系氧化物)
MO_2	ThO_2 , CeO_2 , UO_2 , SnO_2 , PbO_2 , TiO_2 , VO_2 , MnO_2 , RuO_4 , WO_3 , MoO_3
MO_3	ReO_3 , WO_3
M_2O_4	Fe_2O_3 , Pb_2O_3 , Mn_2O_3

表 15.14 共价型氧化物

结构类型		氧化物举例
非金属元素	简单分子氧化物	H , F , Cl , Br , I , S , Se , N , P , As , C 的氧化物
	巨分子氧化物	B , Si 的氧化物
金属元素	18 电子外壳离子的氧化物	Ag_2O , Cu_2O
	18+2 电子外壳离子的氧化物	SnO , PbO
	8 电子外壳,高电荷离子的氧化物	Mn_2O_7

在离子型氧化物中,其重要结构参数—— O^{2-} 离子的有效离子半径,随着配位数的变化发生较小但却重要的变化。这些经验数据列于表 15.15 中。应用这些数据将能够计算离子型氧化物的晶格参数,而且在许多情况下具有相当的准确性。

表 15.15 O^{2-} 离子的半径与其配位数的关系

配位数	有效离子半径(pm)	变化范围(pm)
2	135	134.9 ± 0.5
3	136	135.7 ± 1.0
4	138	137.8 ± 0.4
5	140	139.6 ± 0.9
6	142	

根据对分子型氧化物结构的研究, 其中的M—O键长有相当的变化。在许多情况下, 这些差异可能与M—O键级有关。表 15.16 中列出了一些简单氧化物中的元素-氧键长。

表 15.16 二元氧化物中的元素-氧距 (pm)

III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A
BO 120.5	CO 112.8	N ₂ O 118.7	O ₂ 120.7 O ₃ 127.8	F ₂ O 141.8
	CO ₂ 116.2	NO 115.0 NO ₂ 119.2		
	SiO 150.9	PO 144.8 P ₂ O ₅ 163.8 P ₂ O ₁₀ 142.9	S ₂ O 146.5	Cl ₂ O 170.0
			SO 149.3	ClO 157.1
			SO ₂ 143.2	ClO ₂ 147.3
			SO ₃ 143	ClO ₃ 140.5
				Cl ₂ O ₇ 170.3
	GeO 165.0	As ₂ O ₅ 178	SeO ₂ 161	BrO 165
	SnO 183.8			
	SnO ₂ 205			
	PbO 192.2			

3.2.2 晶体类型

1. 无限三维晶格

在许多氧化物晶体中, 可以看作是离子半径较大的氧离子(O^{2-})作紧密堆积, 而离子半径较小的阳离子则插入八面体或四面体间隙中; 这种阴、阳离子在空间无限排列, 即形成所谓无限三

表 15.17 离子半径比与配位数和结构的关系

$r_{M^{n+}}/r_{O^{2-}}$	M^{n+} 的配位数	配位多面体	结 构	
			MO	MO ₂
0.225—0.414	4	正四面体	ZnS 型	
0.414—0.732	6	正八面体	NaCl 型	金红石型
0.732—1	8	立方体	CsCl 型	萤石型

维晶格。显然,离子型氧化物都具有这种晶格,甚至某些具有一定共价性的氧化物也呈此种晶格。不过,阳离子和 O^{2-} 离子半径的相对大小,决定了阳离子的配位数及配位多面体的形状,并进而决定了氧化物的许多不同结构(表 15.17)。一般说来,二元离子晶体的典型结构有六种。其中,阳、阴离子组成比为 1:1 的 MO 型的有四种,即 NaCl 型、CsCl 型、立方 ZnS 型和六方 ZnS 型;而阳、阴离子组成比为 1:2 的 MO₂ 型的有两种,即 CaF₂ 型和金红石(TiO₂)型。但是,由于多种因素的影响,一些简单氧化物、特别是复杂氧化物的晶格还会发生一定程度的型变。

(1) 简单氧化物 (M_xO_y)

已知大部分氧化物呈无限三维晶格。但由于各种类型 M_xO_y 晶格内 M^{n+} 和 O^{2-} 的配位数不同,尚有不同结构之差别。表 15.18 列出了这种情况,并举出了实例。

在过渡金属氧化物晶体中,由于金属-金属键的形成,或者金属离子配位场的影响,或者共价成分出现于金属-氧的相互作用中,使得某些氧化物的结构发生畸变。例如,WO₃ 与 ReO₃ 结构相似,但略有畸变;VO₂, MoO₃, WO₃ 和 ReO₃ 的金红石型结构略有畸变;NiO 的立方 NaCl 型晶格畸变为菱形结构。

在上面所举的一些例子中,我们还看到这样一种情况:即使金属离子的配位数恒定,氧化物的结构也会随着金属氧化态的变化而改变;钒的氧化物即是一例(表 15.19)。

(2) 复杂氧化物

相当多的氧化物具有多种阳离子,我们可以把它们看作是由

表 15.18 一些简单氧化物

化学式类型	配位数		晶型名称	实 例
	M ⁿ⁺	O ²⁻		
MO ₂	6	2	二氧化铌	ReO ₂
MO ₃	8	4	萤石	UO ₃ , ThO ₂ , CeO ₂
	6	3	金红石	TiO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂
	4	2	硅石	GeO ₂
	6	4	刚玉	Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅
M ₂ O ₃	1)		镧系-A (三方晶系)	La ₂ O ₃
	1)		镧系-B (单斜晶系)	Gd ₂ O ₃
	6	4	镧系-C (立方晶系)	Sc ₂ O ₃ , In ₂ O ₃
MO	6	6	氯化钠	SrO, CdO, VO
	4	4	闪锌矿	ZnO
	4	4	纤维锌矿	BeO
	4	4	硫化铂	CuO
M ₂ O	4	8	反-萤石	Na ₂ O
	2	4	赤铜矿	Cu ₂ O

注: 1) 这些体系中的金属离子是 7 配位的。如在 La₂O₃ 中, 每个 La³⁺ 离子的最邻近处, 有四个 O²⁻ 距离 La³⁺ 242pm, 三个 O²⁻ 距离 La³⁺ 269pm。

表 15.19 钒的氧化物

氧化物	配位数		结 构
	V	O	
VO	6	6	氯化钠
V ₂ O ₅	6	4	刚玉
VO ₂	6	2	变形金红石

多种简单氧化物组合而成的, 如表 15.20 所示。

在复杂氧化物中, 有些具有复杂的含氧阴离子 (例如 SiO₄²⁻ 和 WO₄²⁻), 另一些则没有。在这里, 我们仅讨论后一类复杂氧化物的结构。总体说来, 它们可以分成两个主要类型:

第一, 其晶体结构与简单化合物的结构相同, 但是, 其中存在着金属离子不规则的取代。例如, M^IM^{III}O₂ 型复杂氧化物 (其中

表 15.20 简单氧化物和复杂氧化物

简单氧化物	M/O 比率	聚合度	阳离子电荷总数	复杂氧化物	实例
MO	1	(MO) ₂	4	XYO ₂	NaFeO ₂
[M ₃ O ₄]	0.75		8	XY ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄
			8	X ₂ YO ₄	Mg ₂ SiO ₄
M ₂ O ₃	0.67		6	XYO ₃	FeTiO ₃
		(M ₂ O ₃) ₂	12	X ₂ YO ₃	Ba ₂ WO ₃
MO ₂	0.5	(MO ₂) ₂	8	XYO ₄	MgWO ₄
		(MO ₂) ₃	12	XY ₂ O ₆	MgNb ₂ O ₆

M^I 中的M为碱金属、Cu 等, M^{III} 中的M为 Fe, Cr, In 等), 多为变形的 NaCl 型结构, 像 NaInO₂ 为菱形结构, LiInO₂ 为四方结构; 其中, M^I 和 M^{III} 在密堆积的氧化物晶格中占据八面体空穴。X₂YO₄ 型的 Li₂TiO₃ 也为不规则的 NaCl 型结构, 其中金属离子位置的三分之二被 Li 占据, 三分之一被 Ti 占据。XYO₄ 型的 FeSbO₄, 则是变形的金红石结构。

第二, 其晶体结构与简单化合物的结构不同。最重要的构型有如下三种。

i) 尖晶石构型。自然界中尖晶石矿的化学组成是 MgAl₂O₄, 其基本构型是氧离子具有 CCP 排列, 四面体空隙中的八分之一被 Mg²⁺ 离子占据, 八面体空隙中的二分之一被 Al³⁺ 离子占据。尖晶石 MgAl₂O₄ 属 XY₂O₄ 型的复杂氧化物。在 XY₂O₄ 的晶体结构中, 若阳离子Y像尖晶石中的 Al³⁺ 离子一样独占八面体空隙, 则这种构型叫做正-尖晶石构型, 常用 X[Y₂]O₄ 表示; 若Y离子有一个在四面体空隙中, 另一个和X离子在八面体空隙中, 则形成反-尖晶石构型, 常用 Y[XY]O₄ 表示, 这是在X离子比Y离子更易占据八面体空隙所出现的情况; 但是, 当X和Y两种离子对八面体和四面体空隙的选择性没有较大差异时, 它们都可以既占据八面体空隙、也占据四面体空隙, 这就形成了无序的尖晶石构型。

在 XY₂O₄ 型复杂氧化物中, 基于X和Y氧化态的差异, 可大致形成三种形式的化合物: X^{II}Y^{III}O₄, X^{IV}Y^{III}O₄ 和 X^{VI}Y^{IV}O₄。在

$X^{II}Y^{III}O_4$ 型氧化物中, 呈正尖晶石构型的除 $MgAl_2O_4$ 外, 还有 $CoAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $Co^{II}Co^{III}O_4$, $Mn^{II}Mn^{III}O_4$ 等; 呈反尖晶石构型的有 $Fe[MgFe]O_4$, $Fe[CoFe]O_4$, $Fe[NiFe]O_4$, $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}]O_4$ 等。就目前所知, 所有 $X^{IV}Y^{II}O_4$ 都是反尖晶石型的, 例如 $Zn[ZnTi]O_4$, $Fe[FeTi]O_4$ 和 $Co[CoSn]O_4$ 等。在 $X^{VI}Y_2O_4$ 型氧化物中, 具有尖晶石结构的例子是 $MoNa_2O_4$, $MoAg_2O_4$, WNa_2O_4 等。

ii) 钛铁矿构型。钛铁矿的化学式为 $FeTiO_3$ 。在其结构中, O^{2-} 离子呈 hcp 排列, 而 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 离子则分别占据八面体空隙的三分之一。这种构型和刚玉构型非常接近。当两种阳离子 X 和 Y 大小差不多时, XYO_3 型氧化物常具有这种构型, 但 X 和 Y 的电荷可以不相等, 只要它们的电荷总数为 +6 即可。具有这种构型的 $X^{II}Y^{IV}O_3$ 型氧化物除 $FeTiO_3$ 外, 还有 $MgTiO_3$, $MnTiO_3$, $CoTiO_3$ 和 $NiTiO_3$ 等; 具有钛铁矿构型的 $X^IY^VO_3$ 型氧化物有 $LiSbO_3$, $NaSbO_3$ 等, 不过它们的构型略有畸变。

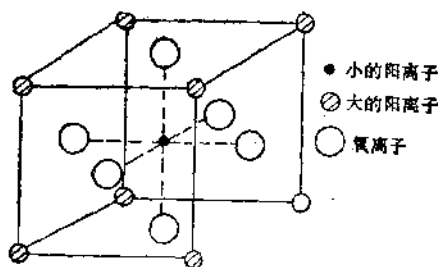


图 15.8 钙钛矿构型

iii) 钙钛矿构型。在钙钛矿 $CaTiO_3$ 里, O^{2-} 和 Ca^{2+} 离子形成 ccp 堆积, 而较小的 Ti^{4+} 离子占据由 O^{2-} 离子单独形成的八面体空隙。在 XYO_3 型氧化物中, 只要一种阳离子的大小和 O^{2-} 离子差不多, 而另一种阳离子比较小, 即可形成这种构型, 如图 15.8 所示。在这种结构中, 若大的阳离子为 Y, 则整个晶格中将无限排列的 $[YO_6]$ 单位, 而且 Y 为 12 配位的。业已发现, $X^{II}Y^{IV}O_3$ 型的 $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $CaZrO_3$, $BaZrO_3$,

X^IVVO_3 型的 $NaNbO_3$, $KNbO_3$ 和 $X^{III}Y^{III}O_3$ 型的 $LaAlO_3$, $LaGaO_3$ 等, 都具有钙钛矿构型。

理想的钙钛矿构型应是立方的, 但常有轻微的畸变。而这些变形的钙钛矿型物质, 由于其介电性和磁性却具有相当的技术上的重要性。例如, 钙钛矿型的 $BaTiO_3$ 在不同温度范围内形成不同的变体:

变 体	温度范围 (K)
菱形	193
斜方	193—278
四方	278—393
立方	393—1733
六方	1733—1885(熔点)

而前三种变体是铁电体。

2. 层状晶格

上面已经提到, 金属氧化物的离子晶格由于某些原因会发生轻微畸变, 但毕竟还能形成无限三维晶格。可以想像, 如果金属离子的极化能力比较强, 则在金属氧化物中随着离子极化的增强, 必将产生从离子键向共价键过渡的键型变异, 也必将产生从高度对称的结构型式向层状结构、链状结构、岛状结构过渡的结构型变。对于非金属氧化物来说, 由于多为共价结合, 所以其晶体也必然呈现层状、链状特别是岛状结构。

具有层状结构的简单氧化物比较少, 已知有 MoO_3 , Re_2O_7 , As_2O_3 , SnO 和 PbO 。

在 PbO 中, 每个钼原子为六个氧原子八面体地配位; 而每

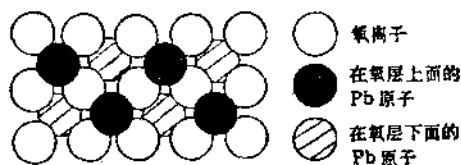


图 15.9 PbO 的层状晶格(表示平面和深度)

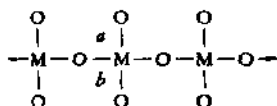
个 MoO_6 八面体又同其邻近的 MoO_6 八面体彼此共用两条棱边和两个角。

在 SnO 和 PbO 中, 每个金属原子为四个氧原子所配位, 这四个氧原子又位于金属的一边并排列成正方形(图 15.9); 第五个配位位置为一对电子所占据(惰性电子对效应); 层与层之间则通过金属原子而连接起来。

3. 链状晶格

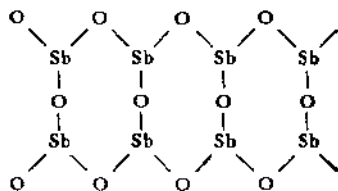
仅有少数简单氧化物具有链状晶格。它们是 CrO_3 , Sb_2O_3 , SO_3 , SeO_2 和 HgO 。

CrO_3 晶体是含有 CrO_4 四面体的无限长的链状结构, 其中每个 CrO_4 中的两个氧原子同另外的两个铬原子共用。固体 SO_3 有三种型态, 其中的 $\alpha\text{-SO}_3$ 和 $\beta\text{-SO}_3$ 具有类似于 CrO_3 的链状结构。在这两种分子中, 含链的 $\text{M}-\text{O}$ 距离比无链(不共用)的 $\text{M}-\text{O}$ 距离要长:



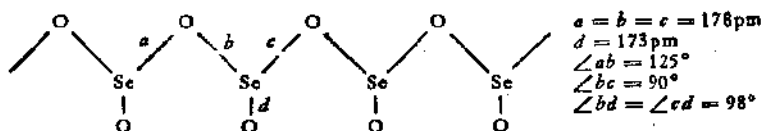
M	Cr	S
a (pm)	179.7(4)	161
b (pm)	159.7(8)	141

低温下斜方形的 Sb_2O_3 具有一种有趣的双层链状结构, 其中没有不共用的氧原子:



而锑原子则形成三角锥键, 键角约为 90° 。

SeO₂ 呈无限长的链状结构:



其中,硒原子为三个氧原子呈三角配位,内有一个氧原子是未共用的,另两个则含于链中;从角度的数值可见,这些链不共面。

斜方和六方形的 HgO 含无限的 (Hg—O)_n 链;前者之链呈平面锯齿形,后者之链则是螺旋形的。汞周围的配体呈强烈变形的八面体排布。

4. 岛状结构

所谓岛状结构是指在物质的晶体结构中存在有限的分子:例如单个分子,或双聚体分子,或其它多聚体分子。这种结构是强烈离子极化的结果(在金属氧化物中),或者是强共价键的必然(在非金属氧化物中)。

在氧化物中,具有岛状结构的为数不少。若按照化学式的类型划分,则有如表 15.21 所示的各类氧化物,表中还列举了具有此种结构的一些实例。

表 15.21 岛状结构的氧化物

化 学 式	O/M	实 例
M ₂ O	0.5	H ₂ O, N ₂ O, S ₂ O, Cl ₂ O
MO	1	CO, NO
M ₂ O ₃	1.5	N ₂ O ₃ , P ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃
MO ₂	2	CO ₂ , NO ₂ , SO ₂ , ClO ₂
M ₂ O ₄	2.5	N ₂ O ₄ , P ₂ O ₄
M ₂ O ₇	3.5	Cl ₂ O ₇ , Mn ₂ O ₇ (?), Tc ₂ O ₇
MO ₄	4	RuO ₄ , OsO ₄

在上述各类氧化物中,由于组成氧化物的原子个数的不同,以

及其它一些因素,它们还会有多种多样的结构。

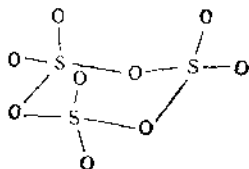
自然,双原子氧化物是直线形的。

三原子氧化物 M_2O 和 MO_2 , 或呈直线形, 或是弯曲的 (V形)。例如, 呈直线形的有 CO_2 和 N_2O , 呈V形的有 H_2O , NO_2 , S_2O , SO_2 , Cl_2O 和 ClO_2 。这两种形状之间最简单的区分是基于化合物中价层电子的总数。直线形氧化物总共有 16 个价电子 ($CO_2: 4 + 6 + 6$; $N_2O: 5 + 5 + 6$)。当价电子总数增加时, 中心原子的角度就减小(参看表 15.22)。

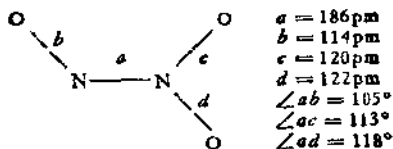
表 15.22 V 形氧化物

化 合 物	价电子数	角 ($^{\circ}$)
CO_2	16	180
NO_2	17	134
O_3	18	117
SO_2	18	119
ClO_2	19	117
Cl_2O	20	111

当分子中的原子数目增加时, 其结构型式也会增多。四原子的 SO_3 , 在气相中具有平面三角形结构; 但在固相中, 三种型态之一的正交 γ - SO_3 却是一种椅式环状三聚物的类冰结构:

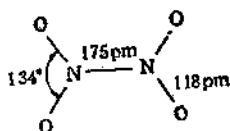


五原子分子 N_2O_5 , 在气态和液态具有 $ONNO_2$ 结构:



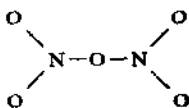
在固态，一种结构同上，另一种结构为 ONONO 。挥发性的金属氧化物 RuO_4 和 OsO_4 ，皆具四面体结构。

NO_2 的二聚体四氧化二氮具有平面形的 $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ 结构：



但也有不稳定的异构体 ONONO_2 。

N_2O_5 在气相具有下列结构：



它有弯曲的 $\text{N}-\text{O}-\text{N}$ 基，不过其键角几乎接近 180° 。固态 N_2O_5 的稳定形式则是硝酸硝磺 ($\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$)。

气态的磷、砷、锑的低价氧化物 (M_2O_3)₂ 即 M_4O_6 ，具有一种以 M 原子的四面体为基轴的结构。 P_4O_{10} 也具有类似的结构。在

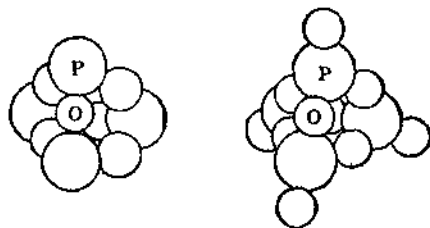


图 15.10 P_4O_6 和 P_4O_{10} 的结构

图 15.10 所描绘的 P_4O_6 和 P_4O_{10} 结构中,磷原子处在四面体的角顶,六个氧原子分布在四面体六个棱的中间,对于 P_4O_{10} 来说,还有四个氧原子位于四面体延长的三重轴的方向上。

由上所述可知,氧化物有多种结构。其中,所有复杂氧化物 $X_aY_b \cdots O_c$ 皆有无限三维晶格结构;简单氧化物 M_xO_y 可有或三维晶格结构,或层状结构,或链状结构,或岛状结构(分子单元结构)。

现以第 VI 族氧化物为例,借以说明已经发现的简单氧化物的各种结构(表 15.23)。

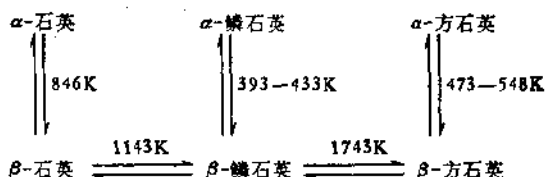
表 15.23 简单氧化物的结构

氧化物	气 相 结 构	固 相 结 构
O_2	分子单元: $O \hat{O} O$ 116.8°	
SO_2	分子单元: $O \hat{S} O$ 119.5°	分子单元
SeO_2	分子单元: $O \hat{S} e O$ 125°	链状晶格: 四方
TeO_2		三维金红石晶格: 四方
PbO_2		三维: 四方
		三维: 立方
CrO_3		链状晶格
MoO_3		层状晶格
WO_3		三维变形的 ReO_3 晶格

3.3 同素异形现象

许多简单氧化物,特别是有些非金属氧化物和较重的非过渡金属氧化物,存在着同素异形现象。这些氧化物包括: SiO_2 , GeO_2 , SeO_2 , TeO_2 , PbO_2 ; P_4O_6 , As_4O_6 , Sb_4O_6 , Bi_2O_3 ; P_2O_5 和 SO_2 。其中,比较典型的例子是 SiO_2 , 它有三种同素异形体,而且

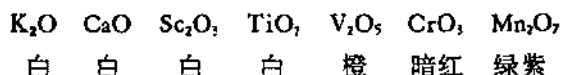
每种同素异形体都有 α -变体(低温)和 β -变体(高温)存在:



在常温下,仅 α -石英在热力学上是稳定的,其它所有形态都是介稳的。

3.4 物理性质^[6-8]

在元素的特征氧化物中,所有短周期元素的氧化物都是无色的,而长周期中却有一些元素的氧化物是有颜色的,例如第四周期钾—锰特征氧化物的颜色呈如下变化:



这是由于各阳离子虽具有相同的 8 电子构型,但随着正电荷的增加和半径的减小,它们对 O^{2-} 离子的极化作用逐渐增强了,使得激发态和基态之间的能量差越来越小,因而能够吸收部分可见光而使集中于氧端的电子向金属一端迁移(这种电子迁移谓之电荷跃迁),它们的吸收谱带向长波方向移动,致使氧化物的颜色逐渐加深。在特征氧化物中显色的,还有第五周期的 Ag, Cd, In, Sb, Te, 第六周期的 W, Re, Os, Hg, Tl, Pb, Bi, 以及许多镧系元素和锕系元素的氧化物。这些过渡元素氧化物之所以显色,有些是由于电荷跃迁引起的,有些则是由于 $d-d$ 跃迁引起的,镧系和锕系元素氧化物则是由于 $f-f$ 跃迁引起的。至于在元素的非特征价氧化物中,有颜色的现象则更为普遍。例如,由 $d-d$ 跃迁引起的 Fe, Co, Ni 氧化物的颜色变化为:

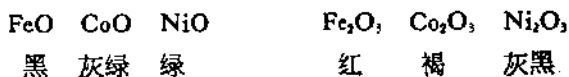


表 15.24 氯化物的熔点与沸点 (K)
(表中第一行数字为熔点, 第二行数字为沸点)

族	I _A	周期												O					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
1	H ₂ O 273.15 373.15																		
2	Li ₂ O 1843 2836	BeO 2681 4060												B ₂ O ₃ 723 2338	CO ₂ 217.0 194.7	N ₂ O ₅ 303 320	OO ₂ 80.7 162.7	OF ₂ 49.4 128.4	
3	Na ₂ O 1405 2223 ¹⁾	MgO 3098 3533	Sc ₂ O ₃ >2673 ¹⁾	TiO ₂ 2130	V ₂ O ₅ 943 1963	CrO ₃ 471 523	Mn ₂ O ₃ (253) (298)	FeO 1650 (3687 ¹⁾)	CoO 2078	NiO 2257	Cu ₂ O 1509 2073	ZnO 2243	Al ₂ O ₃ 2327 (3253)	SiO ₂ 1996 2503	P ₂ O ₅ 297 448	SO ₂ 197.68 263.14	Cl ₂ O 152.6 294		
4	K ₂ O 1154	CaO 3200 3773	SeO ₂ >2673 ¹⁾	TiO ₂ 2130	V ₂ O ₅ 943 1963	CrO ₃ 471 523	Mn ₂ O ₃ (253) (298)	FeO 1650 (3687 ¹⁾)	CoO 2078	NiO 2257	Cu ₂ O 1509 2073	ZnO 2243	Ga ₂ O ₃ 2173	GeO ₂ 1388 1473	As ₂ O ₃ 551 733	SeO ₂ 613 588 ¹⁾	Br ₂ O 255.7 ¹⁾		
5	Rb ₂ O 750 ¹⁾	SrO 2938	Y ₂ O ₃ 2693 4573	ZrO ₂ 2950 4548	Nb ₂ O ₅ 1785	MoO ₃ 1074 1428	Tc ₂ O ₇ 392.7 583.8	RuO ₄ 298.6 313	Rh ₂ O ₃ 1373 ¹⁾	PdO 1143 ¹⁾	Ag ₂ O 473 ¹⁾	CdO 1770 ¹⁾	In ₂ O ₃ 1123	SnO ₂ 1903 2173 ¹⁾	Sb ₂ O ₃ 846 929	TeO ₂ 1005.8 1063 ¹⁾	I ₂ O ₃ 548 ¹⁾	XeO ₃ 313 ¹⁾	
6	Cs ₂ O 763	BaO 2286 3361	La ₂ O ₃ 2593 4473	HfO ₂ 3183	Ta ₂ O ₅ 2058	WO ₃ 1745 2110	Re ₂ O ₇ 573.5 ¹⁾ 633.5	OsO ₄ 313.8 403.2	IrO ₃ 1373 ¹⁾	PtO ₂ 723	Au ₂ O ₃ 433 ¹⁾	HgO 749 ¹⁾	Tl ₂ O ₃ 990 1148	PbO 1159 1789	Bi ₂ O ₃ 1090 2163	PoO ₂ 1158 ¹⁾			

1) 升华温度; 2) 分解温度。

由于大多数金属氧化物具有无限三维离子晶格，一部分非金属氧化物具有网状共价结构，所以相当多的氧化物都是难熔物质，其中 BeO ， MgO ， CaO ， Al_2O_3 ， ZrO_2 ， HfO_2 和 ThO_2 以及 SiO_2 等都是极难熔的，它们的熔点一般在 1800—3300K 之间，因而是优良的高温陶瓷材料。当然，对于那些以分子单元结构存在的氧化物，它们多半呈分子晶型，共价分子之间以较弱的 van der Waals 力相结合，因而它们的熔、沸点都比较低。其中，在常温下呈气态的占多数，例如 CO ， CO_2 ， N_2O ， NO ， N_2O_3 ， NO_2 ， N_2O_5 ， SO_2 ， ClO_2 等；呈液态的有 Cl_2O_7 和 Mn_2O_7 ；呈固态的 RuO_4 和 OsO_4 ，却极易熔化（熔点分别为 298.6K 和 313.8K）。一些氧化物的熔点和沸点列示于表 15.24 中。

3.5 化学性质^[4,8-13]

3.5.1 酸碱性

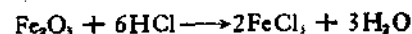
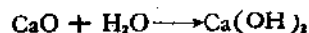
根据酸碱特性，氧化物可分成四类：酸性的，碱性的，两性的和中性的。

(1) 酸性氧化物。溶于水呈酸性溶液或同碱发生中和反应的氧化物是酸性氧化物。例如：



大多数非金属共价型氧化物和某些电正性较弱的高氧化态金属的氧化物是酸性的。

(2) 碱性氧化物。溶于水呈碱性溶液或同酸发生中和反应的氧化物是碱性氧化物。例如：



大多数电正性元素的氧化物是碱性的。

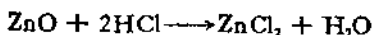
(3) 两性氧化物。同强酸作用呈碱性又同强碱作用呈酸性的

表 15.25 氧化物的酸碱性

族次	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
	主	副	主	副	主	副	主	副	主	副	主	副	主	副		
碱 性	Cu_2O	Ag_2O	MgO	CdO	Ti_2O_3	$\text{RE}_2\text{O}_3^{1)}$	ZrO_2	HfO_2	Bi_2O_3	VO	CrO	MnO	MnO	FeO	CoO	
	Ag_2O	Au_2O	CaO	HgO	Ti_2O_3	CeO_2			V_2O_5		MoO	MoO_3	Mn_2O_3	NiO	RuO	
酸 性	MnO		BaO			UO_2					WO_2			RhO	OsO	
					B_2O_3		CO_2		N_2O_5	$\text{Nb}_2\text{O}_5^{2)}$	SO_2	Cl_2O	$\text{MnO}_2^{1)}$	IrO	PtO	
两 性							SiO_2		N_2O_3	Ta_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	MnO_2	CoO_2	NiO_2	
							GeO_2		P_2O_5		SeO_2	WO_3	MnO_2	Ru_2O_7	OsO_2	
中 性							$\text{SnO}_2^{2)}$		P_2O_{10}		SeO_3		Re_2O_7	OsO_3	OsO_4	
							$\text{PbO}_2^{2)}$		PO_2	$\text{TeO}_2^{2)}$	TeO_2					
									Sb_2O_3		TeO_3			Rh_2O_3	Rh_2O_4	
									As_2O_3	V_2O_5	Cr_2O_3			PdO	OsO_2	
									As_2O_5	V_2O_6	MoO_3			IrO_2	PtO_2	
									Sb_2O_5							
									N_2O	Nb_2O_5	TeO					
									NO	Nb_2O_4						
										Ta_2O_5						
	H_2O						CO									

1) RE_2O_3 为稀土元素氧化物, 包括 Sc , Y , La 及镧系元素氧化物; 2) SnO_2 , PbO_2 有弱的碱性; 3) Nb_2O_5 , TeO_3 有很弱的碱性; 4) MnO_2 的酸性很弱; 5) 在浓碱中 Fe_2O_3 有生成 FeO_4^{2-} 的倾向。

氧化物是两性氧化物。例如：



靠近长周期表中非金属区的一些金属元素的氧化物易显两性。

(4) 中性氧化物。既不与酸反应也不与碱反应的氧化物叫做中性氧化物。例如 CO 和 N_2O 。

按照以上分类，表 15.25 列出了多数元素氧化物的酸碱性类别。

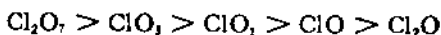
在周期表中，各周期尤其是短周期元素特征氧化物的酸碱性从左至右有着明显的变化趋势，例如：

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
强碱性	中强碱性	弱碱性	弱酸性	中强酸性	强酸性	最强酸性
		弱酸性				

在任一族内，氧化物的酸性随着原子序数的增加而减弱，例如：

N_2O_5	P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_3
中强酸性	弱酸性	弱酸性	极弱酸性	弱碱性
			弱碱性	

对任一元素来说，其氧化物的酸性将随着元素氧化态的降低而减弱，例如，氯的氧化物的酸性

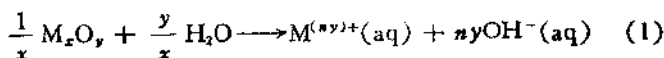


锰的氧化物的酸性

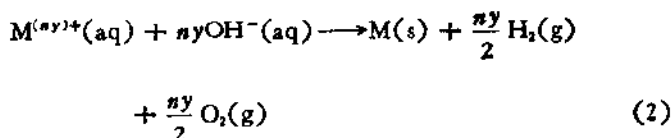


至于氧化物 M_xO_y ，何以显酸性、碱性或两性，显然同 M^{n+} 和 H^+ 对 O^{2-} 的结合力的相对大小有关。若 $\text{M}-\text{O}$ 的结合力大于 $\text{H}-\text{O}$ ，则易形成 MO_n^{n-} 离子而显酸性；反之，若 $\text{M}-\text{O}$ 的结合力小于 $\text{H}-\text{O}$ ，则易形成 OH^- 离子而显碱性；若两种结合力旗鼓相当，则两种倾向皆有。对于氧化物酸碱性的解释，我们还可以从化学热力学的角度加以阐述。

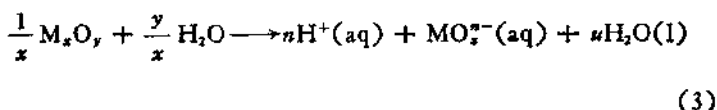
当氧化物 M_xO_y ，溶于水中时，则有两种可能的解离方式。其一是：



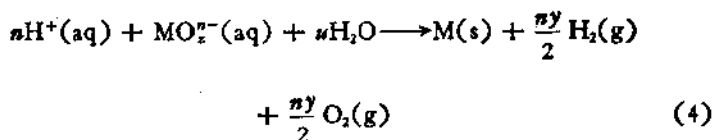
这里, 假设 $x = 2$ 时 $n = 1$, $x = 1$ 时 $n = 2$ 。方程式(1)右侧的物种可以转变成其组份的标准态:



另一种解离方式是:



其中, $x = n(y + 1)/2$, $\mu = n(y - 1)/2$ 。同样, 方程式(3)右侧的物种也可以转变成其组份的标准态:



将上述两个过程[方程式(1)和(3)]通过共同的始态和共同的终态[方程式(2)和(4)]加合起来, 则得如下图解(图 15.11):

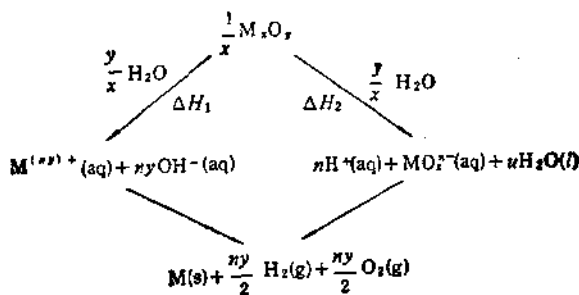
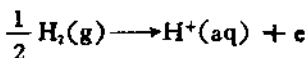


图 15.11

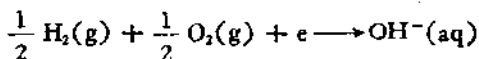
由图 15.11 可得:

$$\begin{aligned}\Delta H_1 + \{-\Delta H_f^\circ[M^{(xy)+}, aq]\} + ny\{-\Delta H_f^\circ[OH^-, aq]\} \\ = \Delta H_2 + n\{-\Delta H_f^\circ[H^+, aq]\} + \{-\Delta H_f^\circ[MO_x^{z-}, aq]\} \\ + u\{-\Delta H_f^\circ[H_2O, l]\}\end{aligned}\quad (5)$$

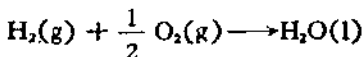
其中,下列过程的标准生成焓是已知的:



$$\Delta H_f^\circ = 0.0 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_f^\circ = -230.15 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_f^\circ = -286.04 \text{ kJ/mol}$$

为了便于讨论,我们将以上的焓值取其最接近的整数;并令

$$A = -\Delta H_f^\circ[M^{(xy)+}, aq]$$

$$B = -\Delta H_f^\circ[MO_x^{z-}, aq]$$

这样,由(5)式可得:

$$\Delta H_1 + A + 230ny \approx \Delta H_2 + B + 286u$$

$$\text{即} \quad \Delta H_1 + A + 230ny = \Delta H_2 + B + 143n(y-1)$$

整理后得:

$$\delta = \Delta H_2 - \Delta H_1 = A + 87ny + 143n - B \quad (6)$$

若令 $87ny + 143n = Q$, 则

$$\delta = A + Q - B \quad (7)$$

根据以上假设和所得的关系式(7),则可得出不同类型氧化物 M_xO_y 的 Q 和 δ 值(见表 15.26)。

鉴于 Q 为正值,因此当 $A + Q > B$ 时, δ 为正值,即 $\Delta H_2 > \Delta H_1$, 表明 M_xO_y 溶解的结果将形成碱性溶液;反之,当 $B > A + Q$ 时, δ 为负值,即 $\Delta H_1 > \Delta H_2$, 表明 M_xO_y 溶解的结果将形成酸性溶液。

表 15.26

M_xO_y	x	n	y	ny	$Q(\text{kJ/mol})$	$\delta(\text{kJ/mol})$
M_2O	2	1	1	1	230	$A + 230 - B$
MO	1	2	1	2	460	$A + 460 - B$
M_2O_3	2	1	3	3	404	$A + 404 - B$
MO_2	1	2	2	4	634	$A + 634 - B$
M_2O_5	2	1	5	5	578	$A + 578 - B$
MO_3	1	2	3	6	808	$A + 808 - B$
M_2O_7	2	1	7	7	752	$A + 752 - B$

据此,只要已知 A 和 B 的值,就可判断特定氧化物 M_xO_y 的酸碱性。因为

$$A = -\Delta H_f^\circ[M^{(ny)+}, \text{aq}]$$

而

$$\Delta H_f^\circ[M^{(ny)+}, \text{aq}] = \Delta H_f^\circ[M^{(ny)+}, \text{g}]$$

$$+ \Delta H_h^\circ[M^{(ny)+}, \text{g}]$$

所以 A 值必然同气态阳离子的生成焓及其水合焓密切相关。现在的问题是求得这两项焓值。显然,气态阳离子的生成焓 $\Delta H_f^\circ[M^{(ny)+}, \text{g}]$ 主要决定于过程 $M(\text{g}) \rightarrow M^{(ny)+}(\text{g})$ 的总电离能 ΣI_{ny} , 其次是稳定单质变成气态原子的能量变化。第二周期等电子离子的有关数据就是明证(见表 15.27)。

表 15.27

	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{5+}	S^{6+}	Cl^{7+}
$\Delta H_f^\circ(\text{g})(\text{kJ/mol})$	611	2349	5485	10434	17451	27859	39657
$\Sigma I_n(\text{kJ})$	494	2190	5141	9956	17061	26708	39486
$r_{\text{M}}^{VI}(\text{pm})^{1)}$	102	72	52	40	35	30	26

1) 6 配位阳离子的有效离子半径值。

一般说来,气态阳离子的生成焓容易求得,而气态阳离子的水合焓却不易得到。这里,兹介绍一种计算气态阳离子水合焓的近似方法。首先,通过近似公式

$$\Delta G_h^\circ = - \frac{686z^2}{0.01r + 0.72} \quad (8)$$

$$\text{和} \quad S^\circ = 6.28R \ln M - \frac{1129z}{(0.01r + z)^2} + 154.8 \quad (9)$$

求得气态阳离子的 ΔG_f° 和 S° (式中 z 为阳离子电荷; r 为阳离子半径, pm 作单位; M 为阳离子的原子量; R 为气体常数; z 为常数, 对阳离子来说为 2; ΔG_f° 的单位为 kJ/mol, S° 的单位为 J/mol·K); 然后通过公式

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

即可求得 ΔH_f° 。很明显, 对 ΔH_f° 起支配作用的是水合自由能 ΔG_f° 。表 15.28 提供了一些由方程(8)计算得到的 $-\Delta G_f^\circ$ 值。

表 15.28

$-\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol) r (pm)	z	1	2	3	4	5	6
20		745	2981	6707	11932	18631	27666
30		674	2696	6067	11539	16852	24267
40		611	2445	5514	9780	15282	22006
50		561	2248	5049	9002	14026	20197
60		519	2077	4681	8307	13000	19527
70		482	1930	4333	7729	12037	17333

由表 15.27 和表 15.28 所列数据可以看出, 随着阳离子电荷的增加和半径的减小, 气态阳离子的水合焓将变得越来越难以抵消掉其生成焓。在这种情况下, 水合阳离子的生成焓 $\Delta H_f^\circ [M^{(n)+}, aq]$ 有可能由负值变成正值, 而且正值越来越大, 这样 Δ 值则将越来越负。显然, 这就不利于 $M^{(n)+}(aq)$ 的生成, 因而氧化物不易显碱性; 相反, 却越来越易显酸性。由此, 我们可以综合得到以下三种情况:

(1) ny 小, r_+ 大, δ 为正值, $\Delta H_1 < \Delta H_2$ 时, M_2O_3 显碱性。

(2) ny 大, r_+ 小, δ 为负值, $\Delta H_1 > \Delta H_2$ 时, M_2O_3 显酸性。

(3) $\pi\gamma$ 居中 (一般为 $2\sim 4$), $\delta\sim 0$, $\Delta H_1 \simeq \Delta H_2$ 时, M_nO_n 显两性。

以上解决了 A 值的求算问题, 下面研究一下 B 值的问题。因为

$$B = -\Delta H_f^\circ[MO_z^{n-}, aq]$$

而 $\Delta H_f^\circ[MO_z^{n-}, aq] = \Delta H_f^\circ[MO_z^{n-}, g] + \Delta H_h^\circ[MO_z^{n-}, g]$

所以只要已知气态阴离子 MO_z^{n-} 的生成焓及其水合焓, 即可求得 B 值。表 15.29 列出了一些含氧阴离子的生成焓数据。

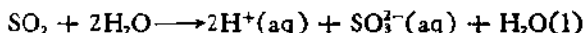
表 15.29 若干非金属元素含氧阴离子的生成焓,
 $\Delta H_f^\circ[MO_z^{n-}, aq]$ (kJ/mol)¹⁾

BO_2^- -775		NO_2^- -105	O_2^- -46	
BO_3^{2-} -1051*	CO_3^{2-} -678	NO_3^- -209		
				ClO^- -109
AlO_2^- -921		PO_2^{2-} -603*		ClO_2^- -63
		PO_3^{3-} -976	SO_3^{2-} -636	ClO_3^- -101
		PO_4^{3-} -1277	SO_4^{2-} -909	ClO_4^- -130
				BrO^- -92
	GeO_3^{2-} -829*	AsO_3^{3-} -733*	SeO_3^{2-} -511	BrO_2^- -84
		AsO_4^{3-} -888	SeO_4^{2-} -599	
				I^- -109
		SbO_3^{3-} -900	TeO_3^{2-} -595	IO_3^- -222
			TeO_4^{2-} -691*	IO_4^- -147

1) 带星号(*)的数值是根据 $\Delta H_f^\circ[H_nMO_z^{n-}, aq]$ 而得的近似值。

由表 15.29 可见, 除卤素含氧阴离子外, B 值都随着 z 值的增加而增加; 而且一般说来, 所有的含氧阴离子的 B 值皆随着 n 和 γ 值的增加而增加, 这就有利于 MO_z^{n-} 的生成, 即氧化物的酸性增强。显然, 这完全符合上述关于判断氧化物酸碱性的结论。

根据以上讨论, 我们来研究几个实例。对于 SO_2 溶于水的体系来说, 有两种可能的解离过程:



或 $SO_2 + 2H_2O \longrightarrow S^{4+}(aq) + 4OH^-(aq)$

由表 15.29 中查知: $\Delta H_f^\circ[\text{SO}_3^{2-}, \text{aq}] = -636 \text{ kJ/mol}$; 但是, $\Delta H_f^\circ[\text{S}^{++}, \text{aq}]$ 值是未知的. 对 S^{++} 来说, $r = 37 \text{ pm}$, $z = 4$, $x = 2$, $M = 32$; 将这些数值代入方程(8)和(9)并加以换算则得:

$$\Delta G_f^\circ = -10078 \text{ kJ/mol}$$

$$S^\circ = -607 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

根据 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

则在 300K 时, 可得

$$\Delta H_f^\circ[\text{S}^{++}, \text{g}] = -10258 \text{ kJ/mol}$$

根据单质硫的升华能和总电离能而得的 $\Delta H_f^\circ[\text{S}^{++}, \text{g}]$ 已知为 11514 kJ/mol , 因此

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ[\text{S}^{++}, \text{aq}] &= \Delta H_f^\circ[\text{S}^{++}, \text{g}] + \Delta H_\lambda^\circ[\text{S}^{++}, \text{g}] \\ &= 11514 + (-10258) \\ &= 1256 (\text{kJ/mol})\end{aligned}$$

这样, 将有关数据

$$A = -\Delta H_f^\circ[\text{S}^{++}, \text{aq}] = -1256 \text{ kJ/mol}$$

$$Q = 634 \text{ kJ/mol}$$

和 $B = -\Delta H_f^\circ[\text{SO}_3^{2-}, \text{aq}] = 636 \text{ kJ/mol}$

代入公式(7), 即得

$$\delta = -1256 + 634 - 636 = -1258 (\text{kJ/mol})$$

由此判断, SO_2 是酸性氧化物.

对于 Al_2O_3 来说, 从实验得知:

$$\Delta H_f^\circ[\text{Al}^{3+}, \text{aq}] = -532 \text{ kJ/mol}, \quad \text{即 } A = 532 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ[\text{AlO}_2^-, \text{aq}] = -921 \text{ kJ/mol}, \quad \text{即 } B = 921 \text{ kJ/mol}$$

又由表 15.26 查知:

$$Q = 404 \text{ kJ/mol}$$

因此, $\delta = 532 + 404 - 921 = 15 (\text{kJ/mol})$

由此判断, Al_2O_3 是两性氧化物.

3.5.2 热化学性质

前已述及, 虽然氧分子转变成氧离子的过程是强烈吸热的

$$\{\Delta H_f^\circ[\text{O}^{2-}, \text{g}] = 924.65 \text{ kJ/mol}\},$$

以及元素的氧化过程也是强烈吸热的 {例如 $\Delta H_f^\circ[\text{Fe}^{3+}, \text{g}] = 5736.84 \text{ kJ/mol}$ }，但是，由于许多氧化物的晶格能很高 {例如 $\Delta H_c[\text{Fe}_2\text{O}_3] = -14905 \text{ kJ/mol}$ }，致使许多氧化物的生成过程都是强烈放热的，表现在其生成焓是很大的负值。表 15.30 提供了许多氧化物的生成焓数据。

由表 15.30 所列数据可知：大部分氧化物具有很高的热稳定性，尤其是 II_A 和 IV_A 族元素的氧化物、Li₂O, Na₂O, B₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ 等；对热不稳定的氧化物较少，例如卤素的氧化物、N₂O₅, Ag₂O, HgO 等。从表列数据还可看出：短周期元素氧化物的稳定性从左至右递减，唯碱金属元素氧化物的稳定性较碱土为差，当我们考虑到 M⁺ 离子之间的斥力而使 M₂O 的晶格能较低时就不难理解这个“反常”现象了；在同一族里，尤其是副族元素，从上向下热稳定性增强，这是因为，虽然从上向下随着阳离子和阴离子半径之和的增加而减小了晶格能，但是随着原子半径的增大而减小电离能的效应更为显著，特别是当阳离子的半径比氧离子的半径小时更是这样。

3.6 非化学计量的氧化物^[3]

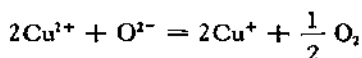
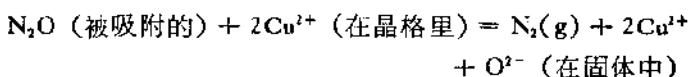
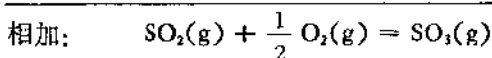
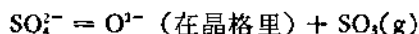
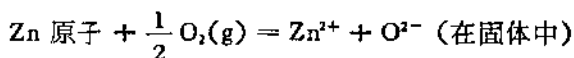
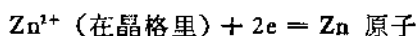
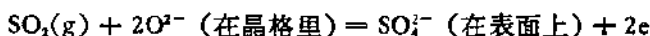
以上所述之氧化物是具有确定组成的、符合计量化学式的化合物。如果化合物的组成不成简单整数比，则这类化合物可归类于非整比化合物或称非化学计量的化合物。氧化物中也有此类化合物。

当金属具有多种氧化态时，便可形成非化学计量的氧化物。过渡金属元素易显多种氧化态，所以它们容易形成这类氧化物。例如，在常压和无氧的条件下热分解草酸亚铁，很难得到纯的 FeO，实际得到的是铁含量不足的 Fe_{1-x}O。随着制备方法的不同，氧化亚铁的组成可以在 Fe_{0.90}O—Fe_{0.97}O 范围内变化。在这种化合物中，晶体内的 Fe 是不足数的，但是，为了满足电价均衡的需要，一

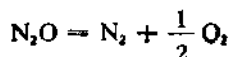
部分 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ，每当少一个 Fe^{2+} 时，相应地就得有两个 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 。因此，非化学计量氧化物中的金属离子实际上具有多种氧化态。还有一些氧化物容易形成含氧不足的非化学计量的氧化物。例如，在还原气氛中加热金红石单晶可得 TiO_{2-x} 。

非化学计量氧化物的生成，必然导致晶体结构的微小畸变，有时会有较大变化。例如，在 V-O 体系中， V_2O_5 （刚玉型结构）和 VO_2 （变形金红石型结构）之间有一系列通式为 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n = 3-7$) 的中间氧化物，它们都有与 TiO_2 相关的结构。但是，在 Mo-O 体系中， MoO_2 （变形金红石型结构）和 MoO_3 （层状结构）之间也有一系列通式为 $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ 的氧化物，像 Mo_4O_{11} ($\text{MoO}_{2.75}$)， Mo_5O_{13} ($\text{MoO}_{2.6}$) 和 Mo_6O_{16} ($\text{MoO}_{2.67}$)，它们却有与 ReO_3 相关的结构。

显然，非化学计量的氧化物在性质上必然同具有确定组成的氧化物存在一定的差异。非化学计量的氧化物可以当作半导体，例如 Zn_{1+x}O 是 n 型半导体氧化物， Cu_{2-x}O 是 p 型半导体氧化物；也可以当作催化剂，例如 n 型半导体氧化物 Zn_{1+x}O 可催化氧化 SO_2 ，p 型半导体氧化物 Cu_{2-x}O 可催化分解 N_2O ，其相应的催化机理可能为：



相加得:



参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon (1973).
- [2] M. C. Sneed, J. L. Maynard and R. C. Brasted, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Van Nostrand (1961).
- [3] R. B. Heslop and K. Jones, "Inorganic Chemistry, A guide to advanced study", Elsevier (1976). 中译本: 北京工业学院无机化学教研组等译,《高等无机化学》,中册,人民教育出版社(1981).
- [4] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Wiley (Interscience) (1972). 中译本: 北京师范大学等译,《高等无机化学》,上册,人民教育出版社(1980).
- [5] 桐山良一,“無機化学構造”,岩波书店(1978). 中译本: 周孝隼、胡秀仁译,《结构无机化学》,人民教育出版社(1981).
- [6] 尹敬执、申洋文合编,《基础无机化学》,下册,人民教育出版社(1980).
- [7] 武汉大学、吉林大学等校编,《无机化学》,下册(第二版),高等教育出版社(1983).
- [8] 薛恩钰编,《无机化学》,下册,河北大学教材科(1983).
- [9] 傅鹰,《大学普通化学》,下册,人民教育出版社(1981).
- [10] 戴安邦等编著,《无机化学教程》,上册(第二版),人民教育出版社(1972).
- [11] 姚凤仪、郑汝珏,《化学教育》,(4),9,(1984).
- [12] E. A. V. Ebsworth, "Pergamon Texts Inorganic Chemistry V. 16: The Chemistry of Oxygen", Oxford Pergamon Press (1973).
- [13] D. A. Johnson, "Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry", Cambridge University Press (1968).

15.4 水^[1-2]

4.1 水的净化^[3-6]

在地球上,水是一种最常见的化学物质,也是一种最重要的自然资源。它在生命化学中起着非常重要的作用;它是影响地球化学的重要因素之一;在无机溶液体系中,它是最常用的溶剂。

正是由于水是一种优良的溶剂,所以天然水不可能是纯净的。例如,海水中含有 3.6% 的可溶性盐,其中氯化钠占 2.6%;地表水中除含有泥沙等固体悬浮物外,还含有可溶性气体、无机盐和有机物;即使是较为纯净的雨水中,也含有尘埃和溶解的气体物质。表 15.31 列出了天然水中的杂质组分。

非常不幸的是,天然水中也被人为地加进了许多污染物,特别是工业上排放的氟化物、汞、镉、铬等金属化合物,以及农业上由于水土流失而流入水体中的农药,都因有剧毒而使水源严重污染。因此,人们在使用水时,常常需要对自然界中的水加以处理、进行净化。显然,对于那些有特殊污染物的水源必须进行特殊的处理,这里不予介绍。下面仅介绍几种通用的净化水的方法。

4.1.1 饮水的净化

当用江河水作为饮水时,必须对其净化;而净化的目的,一是除去悬浮物,二是灭菌。

除去悬浮物的方法有:

(1) 自然沉降。

(2) 加入沉降剂。当水中大部分悬浮物自然沉降后,往往还要加入石灰和硫酸铝。这两种化学物质发生反应而产生的胶状氢氧化铝沉淀,能够吸附水中既不易沉降也不易过滤、并呈细小胶状

表 15.31 天然水的组分

来源	按颗粒大小分类			
	悬浮物 胶体	可 溶 物		
		分子	正离子	负离子
大气	← 尘埃 → 	CO ₂ SO ₂ O ₃ N ₂	H ⁺	HCO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻
矿物质和岩石	← 沙 → ← 泥土 → ← 矿物质 颗粒 → 	CO ₂	Na ⁺ K ⁺ Ca ²⁺ Mg ²⁺ Fe ²⁺ Mn ²⁺	Cl ⁻ F ⁻ SO ₄ ²⁻ CO ₃ ²⁻ HCO ₃ ⁻ NO ₃ ⁻ 各种磷酸 根离子
生命有机体及其分解物	海藻 硅藻 细菌 ← 有机质 (表土层) → 鱼和其它 病毒素 有机体 有机色素	CO ₂ O ₂ N ₂ H ₂ S CH ₄ 各种有机 废物	H ⁺ Na ⁺ NH ₄ ⁺	Cl ⁻ HCO ₃ ⁻ NO ₃ ⁻

的悬浮物以及大部分细菌缓慢沉降。在某些设施中,人们采用多种合成材料,例如阳离子多胺(含有多个 —NH₂ 基的物质),来代替硫酸铝作为水的沉降剂,其优点是较氢氧化铝易从净化水中分离。

(3) 过滤。当将水通过装有沙子、木炭和砾石的过滤器时,木炭可以除去有色物质,而沙子和砾石可以除去悬浮物。

灭菌的方法有:

(1) 充气。水吸收之氧可以氧化有机物。

(2) 日光或紫外线辐照。日光只能杀死水中部分细菌,而紫外线灭菌十分有效。为了保持游泳池中水的洁净,常在水下安装一些汞蒸气灯,以便由其产生的紫外线灭菌。

(3) 煮沸。将水煮沸 15—20 分钟,即可杀死全部细菌。但此法不能用来净化大量的水。

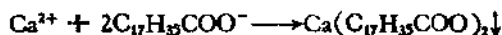
(4) 氯化。加少量液氯或漂白粉于水中是灭菌的十分有效且简便的方法,大量饮用水的消毒常用此法。

(5) 臭氧化。臭氧的杀菌能力很强,并且不会在水中留下有害的物质。

(6) 加硫酸铜。少量硫酸铜可以杀灭存在于水中并且能给水质带来臭味和颜色的诸如海藻一类的微生植物。

4.1.2 硬水的软化

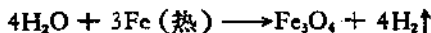
含有可溶性的钙、镁和铁盐的水叫做硬水;其中的阴离子往往是氯离子、硫酸根离子和碳酸氢根离子。在日常生活中,当用硬水洗涤衣物时会浪费肥皂。这是因为硬水中的钙、镁和铁离子与肥皂中的硬脂酸钠形成了不溶性的肥皂,例如:



而这种不溶性肥皂是没有去污能力的,所以洗衣物时必然要多消耗一部分肥皂。在工业上,当把硬水用作锅炉水时,则会形成“锅垢”,即钙、镁的碳酸氢盐经热解后而得的碳酸盐沉淀,例如:



锅垢是热的不良导体,从而造成燃料的浪费;同时,要使水烧到所要求的温度,锅炉金属必须烧得很热且往往达到赤热的程度,这样,一旦锅垢破裂,水便渗入而与热的金属接触反应:

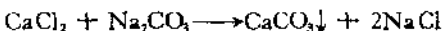
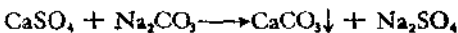
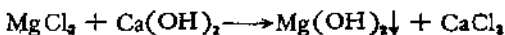
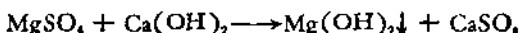
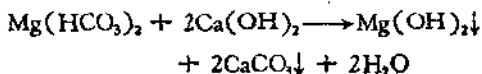
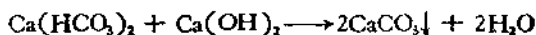


生成的氢气又会把锅垢弄松,使更多的水渗入而产生更多的氢气,从而引起猛烈的爆炸。因此,用于洗涤或进入锅炉的水应该先除去其中引起硬度的物质。除去水中引起硬度的金属离子的过程叫做水的软化。而软化水的方法很多,下面仅介绍两类目前最常用的方法。

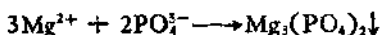
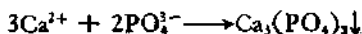
(1) 化学软化法

往水中加入一定数量的化学药品,使水中所含的钙、镁等离子

形成难溶盐而析出，即可软化硬水。最常用的化学药品是石灰乳和碳酸钠。它们同水中的钙、镁等的可溶性盐发生如下沉淀反应：



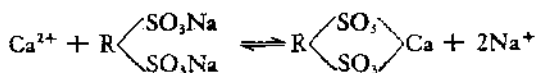
加入纯碱的目的，不仅使水中原有的 CaSO_4 和 CaCl_2 转化成 CaCO_3 沉淀，而且使软化过程中生成的 CaSO_4 和 CaCl_2 也转化成 CaCO_3 沉淀，以加强软化效果。该法所用药品便宜，处理简便，但所得之沉淀物必须滤除后方可进入锅炉，否则仍会形成锅垢。为了克服这种缺点，可往水中加入一定数量的磷酸三钠或磷酸氢二钠或硼砂，以使钙、镁等离子转化成难溶的磷酸盐或硼酸盐，例如：



所得之沉淀物不仅颗粒大，而且松散成棉絮状，因此不会在锅炉内壁形成锅垢，这就无需预先滤除沉淀即可直接进入锅炉。当然，如果加入多偏磷酸盐如 $(\text{NaPO}_3)_x$ ，则因生成钙、镁等离子的可溶性配合物而免除了过滤之步骤，如若用于洗涤亦能防止同肥皂反应。

(2) 离子交换软化法

该法所使用的离子交换剂有沸石（铝硅酸钠）、磺化煤等，它们本身并不溶于水，但能同水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子进行交换反应。例如：



通过上述交换反应，即可将水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子除去。当沸石或磺化煤被 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子饱和而失去交换能力时，若

通以浓食盐水,则上述交换反应即可逆向进行,使交换剂得以再生并反复使用。

经过以上方法处理的软化水在一般蒸气锅炉中已符合要求。但高压蒸气锅炉需要更纯的水,而在医药工业上以及科学实验中甚至要求阴、阳杂质离子都需除去的纯度更高的水。这就需要利用其它方法来制备了。

4.1.3 纯水的制备

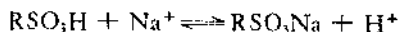
1. 蒸馏法

通常,先将普通水蒸发成蒸气、再将水蒸气冷凝,即得纯净的蒸馏水。这时,水中的可溶性盐由于不能挥发而留在剩余的水中;但一些气体和挥发性物质,则可能仍存于冷凝水中。若使水蒸气一部分冷凝,一部分任其逸去,则溶解于水中的气体和挥发性物质即随逸出的部分而被除去。

欲得更纯净的水,可在普通蒸馏水中加入 KMnO_4 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 后再行蒸馏,即能除去其中微量的有机物和挥发性的酸性氧化物(如 CO_2); 然后于所得的蒸馏水内加入非挥发性的酸(如 H_2SO_4 或 H_3PO_4) 再行蒸馏,又可除去 NH_3 等挥发性碱。因蒸气在空气中冷凝还可能有气体溶入水内,故最后蒸馏需在真空中进行。鉴于这种水的纯度已不能用一般化学方法检验,而常用比电导来衡量,所以叫做电导水;其比电导常为 10^{-4}S/cm 。因为玻璃中的钠盐及其它杂质会缓慢溶于水中而降低电导水的纯度,所以常用石英(或锡或银)制器皿或塑料容器来保存电导水。

2. 离子交换法

电导水的纯度虽高,仅宜于小型制备,难于大量生产。应用人工合成的离子交换树脂可以大量制取高纯度的水。如果首先让水通过阳离子交换树脂(例如 RSO_3H), 那么水中的所有阳离子就会同离子交换树脂中的 H^+ 离子发生交换反应,例如:



然后,再将所得的除去阳离子的酸性水通过阴离子交换树脂(例如 RNH_3OH),则水中的所有阴离子就会同离子交换树脂中的 OH^- 离子发生交换反应,例如:



同时,游离出的 OH^- 离子立即同酸性水中的 H^+ 离子中和,使所得的交换水呈显中性。经过这样两次交换所得的纯水称为离子交换水或去离子水。显然,饱和后的阳离子交换树脂或阴离子交换树脂分别用稀硫酸或中等浓度的氢氧化钠溶液处理,即可再生。

应用离子交换树脂制取高纯水,既可以比较彻底地除去水中的阴、阳离子杂质,又不需要消耗大量电能或热能,这是优于蒸馏法之处;但它不能除去微量有机物,却是一大缺陷。

4.2 水的结构^[7]

直到 18 世纪 70 年代,人们还将水当作一种元素。此后,经过 Cavendish 特别是 Lavoisier 的工作,才确认水是一种化合物,而且证实了水是由氢和氧两种元素组成的。1805 年,经过 Gay-Lussac 和 Humbolt 的定量研究,进一步确定了氢和氧按二比一的比例相化合。至此,水的组成—— H_2O 已被初步确立。

游离水分子的结构已经精确测定:

核间距 ($\text{O}-\text{H}$)	$95.72 \pm 0.03 \text{ pm}$
键角 ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$)	$104.52 \pm 0.05^\circ$
偶极矩 (298—484K)	$6.138 \times 10^{-30} - 6.172 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$
平均四极矩	$(-5.6 \pm 1.0) \times 10^{-38} \text{ e.s.u. cm}^2$
平均极化率	$1.444 \times 10^{24} \text{ cm}^3$
离解能 ($\text{H}-\text{OH}$)	493.2 kJ/mol
($\text{O}-\text{H}$)	463.1 kJ/mol

在水分子中,氧原子有很大的电负性,氢原子显示了很大的电正性。当许多水分子充分接近时,一个分子带正电荷的氢原子吸

引一个邻近分子带负电荷的氧原子而生成所谓的氢键.实验测得,在冰中,氢键的键能($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}\longrightarrow\text{O}-\text{H}+\text{O}$)为 18.8KJ/mol ,键长($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 中 O 至 O 的距离)为 276pm . 由于氢键的形成,简单水分子之间会发生缔合作用而形成多聚体分子 (H_2O)_n. 温度降低,水的缔合程度增高;当结成冰时,所有水分子缔合在一起形成一个巨大的分子.

水在常压下所结成的冰系六方晶系. 平常我们所见到的六方形的雪花就是属于这种结构型式的. 在大于一大气压和不同温度下,冰还能呈显一系列不同的晶型(图 15.12; 表 15.32). 但是,不论在何种晶型的冰中,都存在着 $[\text{OH}_4]$ 四面体结构单元,其中两个氢原子和氧通过共价键相联结,另两个氢原子和氧则通过氢键相联结. 在至少九种不同晶型的冰中,冰-VIII 和冰-IX 分别为冰-VII 和冰-III 的低温晶型; 在同一相区的冰-I_h 和冰-I_l 分别具有六方和立方结构(参看 31 专题 8.2.2), 且前者较后者稳定; 冰-IV 是介稳的, 图 15.12 中用虚线表示的介稳态冰-IV 的范围仅适用于 D_2O ; 大多数晶型的冰(包括冰-I)中,氢原子的排布呈无序状态.

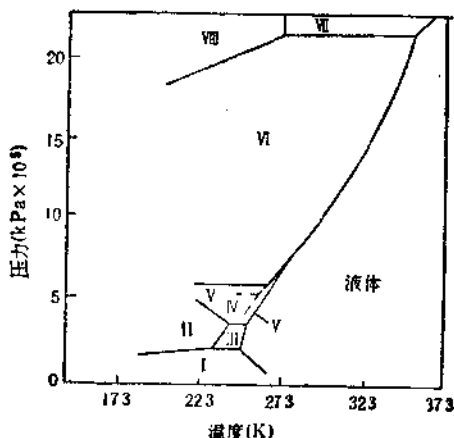


图 15.12 水和冰的相图

表 15.32 各晶型冰的晶格参数

晶 型	晶 系	空 间 群	每单元晶胞 中的分子数
冰 I _h	六方	P6 ₃ /mmc	4
I _c	立方	F43m	8
II	菱形	R3	12
III	四方	P4 ₁ 2 ₁ 2	12
V	单斜	A2/a	28
VI	四方	P4 ₂ /nmc	10
VII	立方	I $\bar{m}$ 3m	2
VIII	立方 ¹⁾	I $\bar{m}$ 3m	2
IX	菱形	P4 ₁ 2 ₁ 2	12

1) 结构不完全。

关于液态水的结构,目前有多种模型。X-射线衍射图象表明:每个水分子的最近邻的水分子平均数,与其说是四个倒不如说是更多个;这个平均数随着温度的增加而减小。根据测量介电松弛作用的结果,现在看来,液态水未必含有从单体经过二聚体、三聚体等等直至高度聚合的物种。通称的混合物模型提出: 液态水中,有限数目的、性质截然不同的物种彼此处于平衡中;这种平衡可以通过同时发生的大量氢键的生成与破坏来维持。最简单的混合物模型即“两状态模型”假定单体物种与高聚体物种处于平衡中;而单体水分子作为填隙式物种存在于水的多聚体的晶格中。至于这种平衡体系的维持,也有这种假定: 与其说是氢键的破坏和再生,不如说是由于水分子的运动而发生了扭变。虽然液态水的结构模型尚无完全令人满意的,但两状态模型至少可以定性地解释液态水的大部分性质。

4.3 物 理 性 质

水在各种状态时的主要物理性质汇列于表 15.33 中。

虽然水是许多物理常数的标准,但是它本身却具有一些特殊

表 15.33 水的物理性质

水分子的振动常数 (cm^{-1})					
$\omega_1 = 3832.17$	$x_{11} = -42.576$	$x_{12} = -15.933$			
$\omega_2 = 1648.4$	$x_{22} = -16.813$	$x_{23} = -165.824$			
$\omega_3 = 3942.53$	$x_{33} = -47.566$	$x_{23} = -20.332$			
不同相态水的振动频率 (cm^{-1})					
模型	蒸气	液体	冰 I	冰 II ¹⁾	冰 V
ν_T	—	~60, ~190	~60, ~225	~150	169
ν_L	—	685 (vibr)	~840	800	~730
$\delta(\text{HOH}), \nu_2$	1594.59	1650	1650	1690	1680
ν_A	—	2130	2270	2225	2210
$2\nu_2$	3151.4		~3130	3000, 3225	
$\nu_{\text{O,H}}(\nu_1, \nu_1)$	3656.65 (ν_1)	~3250, ~3400,	3220,	3230, shs	3250
	3755.79 (ν_2)	~3600	~3350		3440

ν_{br} = 非常宽; shs = 肩型峰。1) 许多测量是在 $400\text{--}800\text{cm}^{-1}$ 的红外区内获得的。

ν_T 是受阻转换晶格模型; ν_L 是振动晶格模型; ν_A 是“锯齿”带; ν_1 是 a_1 OH 弹性模型; ν_2 是弯曲弹性模型; ν_3 是 b_2 弹性模型。一般说来,液体水和无序冰(表中的 I 和 V)的谱带非常宽,并且最大值常常不能很好地确定;除冰 I_h 和 I_c 外,冰的其它形式的谱在精细结构中没有什么差别。

力常数

$\kappa_T = 8.54 \times 10^{-3} \text{N/m}$	$\kappa_s = 0.761$
$\kappa_s' = -0.101$	$\kappa_{F_s} = 0.228$

水的紫外吸收

	蒸气	液体	冰
$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	165.5	147.0	(157.0)
$\epsilon(\text{L/mol} \cdot \text{cm})$	3200	1700	

冰的值是在连续吸收开始时的估计值。上面的测量是在大于 130nm 范围内(即真空紫外区)进行的;在 115nm 和 143nm 之间,水蒸气有一个宽的连续谱,在这个区域内漫散带是彼此重叠的,只有在 $50\text{--}100\text{nm}$ 范围内漫散带才能被观察到。

水的核磁共振谱

^1H 化学位移: 相对于甲烷气体为
 -0.60ppm (蒸气),

表 15.33 续

-5.18ppm (液体);

在液氨中,相对于 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 外标为

-4.32ppm.

 ^{17}O 化学位移 (H_2^{17}O 蒸气- H_2^{17}O 液体):

+36ppm.

 $J(\text{H}-^{17}\text{O}) = 79 \pm 2\text{Hz}$ (水蒸气)

电离能和质子亲和能

电离能 (eV)				质子亲和能 (kJ/mol)
第一	第二	第三	第四	
12.62	14.5 ± 0.3	16.3 ± 0.3	18.0 ± 0.5	687 ± 17

热力学性质

	$\Delta H_f^\circ(298\text{K})$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ(298\text{K})$ (kJ/mol)	$S^\circ(298\text{K})$ (J/mol·K)	$c_p^\circ(298\text{K})$ (J/mol)
H_2O (液)	-286.030	-237.350	69.987	75.346
H_2O (气)	-241.989	-228.750	188.850	33.599

冰-冰转变的热力学

	t (K)	P ($\times 10^3\text{kPa}$)	ΔV (cm^3/mol)	ΔS (J/mol·K)	ΔH (J/mol)
从冰 I 至冰 II	-263.15	2.13	-3.92	-3.18	-754
I III	-276.15	2.08	-3.27	1.67	394
II III	-274.15	3.44	0.26	5.10	1273
II V	-274.15	3.44	-0.72	4.85	1206
III V	-281.15	3.46	-0.98	-0.29	-71
V VI	298.31	6.26	-0.70	-0.04	-17
VI VII	379.75	22	-1.05	~0	~0
VI VIII	~303.15	~21	~0.0	~-4.23	-1181

液态水的其它物理性质

沸点 (K)	273.15
沸点升高常数 (K)	273.663
气化热 (J/g)	2257.1(373.15K); 2440.9(298.15K)
比热 (J/g·K)	4.1868(288.15K)
临界温度 (K)	647.30

表 15.33 续

临界压力 (kPa)	22119
临界体积 (cm ³ /mol)	59.1±0.5
密度 (g/cm ³)	0.999841(273.15K); 0.999973(277.15K); 0.999126(288.15K); 0.997071(298.15K)
粘度 (g/cm·s)	0.010019±0.000003(293.15K)
离子浓度 [H ⁺] = [OH ⁻] (mol/L)	1.004 × 10 ⁻⁷ (293.15K)
电离常数 (mol/L)	[H ⁺][OH ⁻]/[H ₂ O] = 1.821 ₄ × 10 ⁻¹⁴ (298.15K)
离子积 (mol ² /L ²)	[H ⁺][OH ⁻] = 1.008 × 10 ⁻¹⁴ (298.15K)
介电常数	87.740 - 0.40008 <i>t</i> + 9.398 × 10 ⁻⁴ <i>t</i> ² - 1.410 × 10 ⁻⁶ <i>t</i> ³ (<i>t</i> = 0~100°C)
比电导 (S)	0.01 × 10 ⁻⁶ (273.15K); 0.17 × 10 ⁻⁶ (298.15K)
电导率 (S/cm)	5.7 × 10 ⁻⁸ (293.15K)
热导率 (W/m·K)	2.06 × 10 ⁻³ (273.15K)
表面张力 (N/m)	0.07305(291.15K)
对 Na D 线的绝对折射率	1.33335(293.15K)

冰的其它物理性质

熔点 (K)	273.15
熔化热 (J/g)	332.43(273.15K)
比热 (J/g·K)	2.0390(273.15K)
密度 (冰 I, g/cm ³)	0.91671(273.15K)

水蒸气的其它物理性质

密度(以同压下空气密度等于 1 为标准)	0.624(273.15K)
1 升饱和水气质量 (g)	0.5974(373.15K, 101.325kPa)
恒压比热 (J/g·K)	1.9343(373.15K)
van der Waals 常数 (<i>P</i> 以大气压, <i>V</i> 以升表示时): <i>a</i>	5.464
<i>b</i>	0.03049
Virial 系数: <i>B</i> (cm ³ /mol)	-112.9(573.15K)
<i>C</i> (cm ⁶ /mol ²)	-3470(573.15K)

三相点

$$T = 273.16\text{K};$$

$$P = 611.775\text{Pa}$$

的物理性质。和绝大多数物质凝固时体积缩小、密度增大的情况不同,水结冰时体积变大、密度减小;和绝大多数物质的密度随着温度的降低而增大的情况不同,水的密度在 277.14K 时有一个最大值;在所有固态和液态物质中,水的比热最大;水的分子量虽然不大,但其沸点和蒸发热却相当高;同族同类型化合物的沸点及凝固点一般皆随分子量的增加而增高,而水与其同族分子量比它大的同类物的沸点及凝固点还要高;在众多的物质中,水的介电常数特别大,因此也是特别优良的极性溶剂。所有这些“反常”现象,都同水能形成氢键并发生缔合作用密切相关。

在没有空气存在和小于饱和蒸气压力的条件下于石英毛细管内冷凝水蒸气,可以得到比普通水更浓、更粘、较难挥发和热膨胀系数较高的所谓“反常水”或“多聚水”。这种反常水的结构甚至是组成都是未确定的。至于其反常性质,经研究几乎可以确信,它是由于杂质存在引起的,而纯的“反常”水并不存在。

4.4 化学性质^[8]

4.4.1 热稳定性

由于水具有很大的生成热,因而它必然是一个很稳定的化合物。实际上,它在 3000K 的高温下,也只有 11.1% 的分解率,而且反应是可逆的。表 15.34 列出了不同温度时水的热离解度。

表 15.34 水的热离解

温度(K)	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400
离解度(%)	0.00003	0.00081	0.00681	0.051	0.199	0.588	1.42	2.94

显然,水在离解时要吸收大量的热。在 1000K 和 202.65kPa 时,2 摩尔气态水分解成 H_2 和 O_2 需要吸收 495.80kJ 的热;在 3000K 时,则需要 572.04kJ。

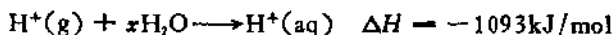
4.4.2 自偶电离

虽然水是强极性的,但是由于氢键的存在,水却是难电离的。

作为弱电解质的水,其自偶电离作用是可逆的:

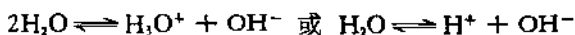


热力学指出:自由的 H^+ 离子并不能以测得出的浓度存在于水中;而且从动力学的角度来看,水中的质子都是快速地从一氧原子移动到另一个氧原子,例如质子迅速而强烈地同 H_2O 分子结合成水合氢离子 H_3O^+ ,而后者的寿命大约只有 10^{-13} 秒,它又极其迅速地同 OH^- 离子反应。光谱学表明:质子的水合是一个强烈的放热反应。自热力学循环估算,气态质子的水合能高达 1093 kJ/mol :



显然, H_3O^+ 离子的结构是较扁平的角锥形,其中 HOH 角约为 115° 。有充分证据表明,除了 H_3O^+ 以外,其它水合氢离子 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 也能在水溶液中存在。象 H_5O_2^+ 离子的存在,曾用来解释酸的水溶液的许多性质。在结晶学上,已知有 H_3O^+ 离子存在于 $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等晶态水合酸中, H_5O_2^+ 离子存在于 $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等晶态水合酸中, H_7O_3^+ 和 H_9O_4^+ 离子存在于晶态水合酸 $\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中。

按照化学平衡原理,当体系



达成平衡时,服从质量作用定律,即

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] = K_c$$

当温度为 298K 时, $K_c = 1.821 \times 10^{-16} (\text{mol/L})$ 。在一定温度下,水的浓度为—常数,故有

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w$$

K_w 称做水的离子积常数,简称水的离子积。当温度为 298K 时, $K_w = 1.008 \times 10^{-14} (\text{mol}^2/\text{L}^2)$ 。同一般弱电解质的电离常数随着温度的升高而减小的趋势相反,水的离子积则随着温度的升高而迅速增大,这可能与升高温度时氢键受到破坏、解缔作用加强有关。

由于 H^+ 和 OH^- 离子浓度的乘积在水溶液中是一个常数,

所以一般地常用 H^+ 离子浓度或 pH 值来表示溶液的酸度或碱度(当然,也可以用 OH^- 离子浓度或 pOH 值表示)。在常温下,

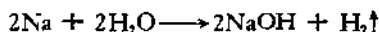
$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 7 \quad \text{溶液显中性}$$

$$[H^+] > 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{pH} < 7 \quad \text{溶液显酸性}$$

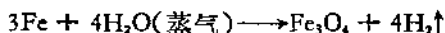
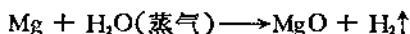
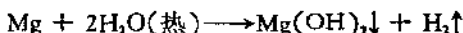
$$[H^+] < 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{pH} > 7 \quad \text{溶液显碱性}$$

4.4.3 同单质作用

在一定条件下,水能同许多比较活泼的金属反应,生成氢气和碱(或碱性氧化物)。像 K, Ba, Sr, Ca, Na 等活泼金属可同冷水反应放出氢气。例如:



但是,像 Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd 等活泼性较差的金属,则只能在加热或高温的条件下才能同水反应。例如:



至于 Co, Ni, Sn, Pb, Cu, Ag 等金属,则难于同水反应了。

水只能同为数有限的非金属单质发生化学反应。 F_2 , Cl_2 和 Br_2 在常温下可同水反应。例如:



溴同水的反应与上相同;但氟同水的反应则大不一样,它与水发生几个并行反应,生成物有 O_2 , OF_2 , H_2O_2 , O_3 和 HF 。此外,赤热的碳可以同水蒸气反应生成一氧化碳和氢:

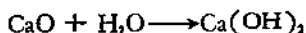
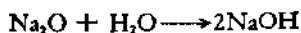


反应所得的混合气体通称为水煤气,它是一种很重要的气体燃料。

4.4.4 同化合物反应

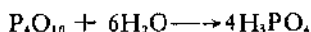
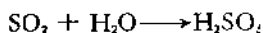
1. 水与氧化物的反应

碱金属和钙、锶、钡的氧化物容易同水发生反应生成碱并放出大量的热。例如:



那些在水中不易溶解的金属氧化物,同水反应很慢,而且不完全。

某些非金属氧化物也能同水反应,但生成物是酸。例如:



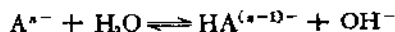
上述那些能同水反应分别生成碱或酸的氧化物,分别称做碱酐或酸酐。

2. 盐类的水解反应

所有盐类在水中都有溶解和水合效应;其中许多盐类还有水解反应。所谓盐类的水解反应,实质上是盐所电离的阴离子或阳离子同水所电离的 H^+ 离子或 OH^- 离子相化合生成弱酸或弱碱的反应。

(1) 阴离子的水解

若以 A^{n-} 代表由盐电离出来的阴离子,在它可能发生水解的情况下,其反应方程式是:



结果,生成了弱酸 $\text{HA}^{(n-1)-}$ 和强碱 OH^- , 溶液显碱性;反应进行的程度将取决于 A^{n-} 的碱常数 K_b 或 $\text{HA}^{(n-1)-}$ 的酸常数 K_a , 因为反应达成平衡后

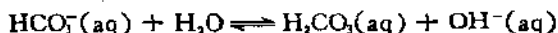
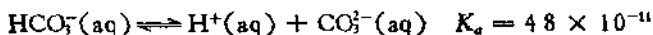
$$\frac{[\text{HA}^{(n-1)-}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^{n-}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_b}{K_w} = K_b$$

可见,阴离子 A^{n-} 的碱性愈强(或弱酸 $\text{HA}^{(n-1)-}$ 的酸性愈弱),其水解程度愈大。

显然, A^{n-} 是由弱酸衍生而来的一种弱碱,因而称做碱性阴离子。在常见的碱性阴离子中, CN^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, F^- , NO_2^- 等一价阴离子都是一步水解生成相应的弱酸。对于 CO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} 等多价阴离子来说,其水解则是分步进行的,例如:



而且因为 S^{2-} 的碱性强于 HS^- (或 H_2S 的酸性强于 HS^-)，水解程度逐步减弱，溶液的碱度将主要取决于第一步。对于 HCO_3^- ， HS^- ， HPO_4^{2-} 等含有可电离出质子的阴离子而言，既可以酸式电离，使溶液显酸性，又可以水解，使溶液显碱性，例如：



$$K_b = 2.4 \times 10^{-8}$$

由于 HCO_3^- 的 $K_b > K_a$ ，所以 HCO_3^- 可使溶液略显碱性。 HS^- ， HPO_4^{2-} 和 $H_2BO_3^-$ 也都是这种碱性阴离子。但是，由于 $H_2PO_4^-$ 的 $K_a < K_b$ ， HSO_4^- 只进行酸式电离 ($K_a = 1.2 \times 10^{-2}$) 而不水解，所以它们不是碱性阴离子，而是酸性阴离子。

鉴于由强酸衍生的阴离子不水解而使溶液显中性，故名中性阴离子，例如 Cl^- ， Br^- ， I^- ， NO_3^- ， ClO_4^- 等。

(2) 阳离子的水解

若以 M^{n+} 代表由盐电离出来的阳离子，在其可发生水解的情况下，其反应方程式为：

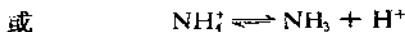
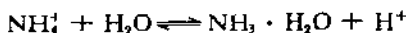


结果，生成了弱碱 $MOH^{(n-1)+}$ 和强酸 H^+ ，溶液显酸性；反应进行的程度将取决于 M^{n+} 的酸常数 K_a 或 $MOH^{(n-1)+}$ 的碱常数 K_b ，因为反应达成平衡后

$$\frac{[MOH^{(n-1)+}][H^+]}{[M^{n+}][H_2O]} = \frac{K_b}{K_a} = K_h$$

可见，阳离子 M^{n+} 的酸性愈强(或弱碱的碱性愈弱)，其水解程度愈大。

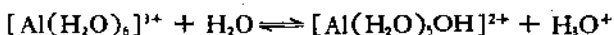
显然， M^{n+} 是由弱碱衍生而来的一种弱酸，因而称做酸性阳离子。最常见的酸性阳离子是 NH_4^+ ，其水解产物是弱碱氨水 $NH_3 \cdot H_2O$ 或氨 NH_3 ：



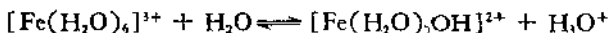
此外，除 Na^+ ， K^+ ， Rb^+ ， Cs^+ ， Tl^+ ， Ca^{2+} ， Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 离子以

外的所有金属离子都是这种类型的阳离子。

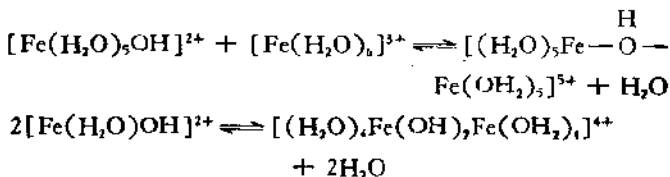
对于可以水解的金属离子来说，其水解产物除具有弱碱的特性以外，往往还都是难溶于水的。至于那些多价金属阳离子，虽说是分步水解并且逐步减弱，但是其水解产物比较复杂，因为金属离子在水中皆以水合络离子而存在，它们的水解过程以铝离子为例是这样的：



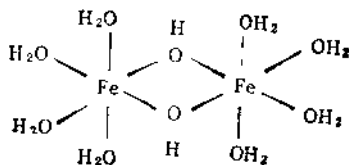
对于过渡金属离子而言，水解过程还往往伴随着配合物的形成。例如铁离子 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ，首先发生如上的第一、二步水解：



然后，随着水解的进行，将同时发生各种形式的聚合反应，像



最后一个平衡体系所产生的二聚离子已被证明是平面结构的：



当溶液的 pH 提高到 2—3 时，比这个双核物种聚合度还要高的物种有可能形成；随着 pH 继续提高，终将析出 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。

根据平衡移动原理，难溶物的析出（如 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）或易挥发物的逸出（如 NH_3 ），都将有利于水解反应的进行。另外，加热

也对水解反应有利。

鉴于简单阳离子不能同水中之 H^+ 离子结合, 所以也就不存在碱性阳离子了。但是, 中性阳离子却是存在的, 因为它们可以由强碱衍生而来, 例如 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 离子等皆是。

关于常见离子的酸碱性, 表 15.35 作了简单的概括。根据对离子酸碱性的认识, 完全能够对它们组成的盐类进行酸碱性的判断。某种盐溶液究竟是酸性的、碱性的还是中性的, 将取决于溶液中存在的阳离子和阴离子酸碱性的净效应。例如, $NaCl$ 由中性阳离子和中性阴离子组成, 其溶液必显中性; NH_4NO_3 由酸性阳离子和中性阴离子组成, 其溶液必显酸性; Na_2HPO_4 由中性阳离子和碱性阴离子组成, 其溶液必显碱性; NH_4Ac 由酸性阳离子和碱性阴离子组成, $K_a(NH_4^+) = K_b(Ac^-)$, 故溶液显中性; NH_4HCO_3 虽由酸性阳离子和碱性阴离子组成, 但因 $K_a(NH_4^+) = 5.4 \times 10^{-10}$, $K_a(HCO_3^-) = 4.8 \times 10^{-11}$ 和 $K_b(HCO_3^-) = 2.4 \times 10^{-8}$, 故溶液显碱性。

表 15.35 某些常见离子在水溶液中的酸碱性

	中 性	碱 性	酸 性
阴离子	Cl^- NO_3^- Br^- ClO_4^- I^- SO_4^{2-}	CN^- NO_2^- PO_4^{3-} Ac^- CO_3^{2-} HCO_3^- F^- S^{2-} HPO_4^{2-}	HSO_4^- $H_2PO_4^-$
阳离子	Li^+ Ca^{2+} Na^+ Sr^{2+} K^+ Ba^{2+}	无	NH_4^+ Al^{3+} Sn^{2+} 过渡金 Pb^{2+} 属离子

3. 共价化合物的水解作用

某些共价性的非金属二元互化物, 尤其是卤化物和硫化物, 非常容易被水所分解。例如, SiF_4 和 $SiCl_4$ 在潮湿空气里发烟, 这是因为它们同水反应生成了挥发性的 HF 和 HCl 的缘故:

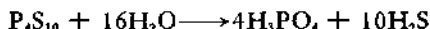


若使氨气同时蒸发, 则所生成的烟雾更为浓厚。利用这个性质, 军舰上可应用 $SiCl_4$ 作烟雾。另外, 像卤化磷、卤素互化物也很容易

水解,人们常利用 PBr_3 和 PI_3 的水解作用在实验室内制备 HBr 和 HI :



硫磷化合物也同样强烈地水解,如:



4.4.5 催化作用

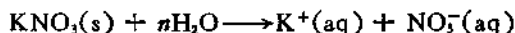
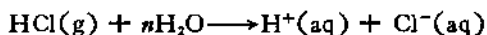
水是很重要的催化剂。极微量水的存在,对于很多反应的进行起着关键作用。例如在非常干燥的情况下,氯与金属不能化合;氟化氢不能腐蚀玻璃;爆鸣气在加热到 1273K 时还不爆炸。然而这些反应在平常都能迅速进行,正是由于有微量水蒸气存在的缘故。

4.4.6 水合作用

水具有很强的极性。在它的作用下,许多物质都或多或少地溶解于其中;而且在溶解之后,还要进一步地发生水合作用。如果物质以分子形式溶于水中,则有可能形成水合分子,例如:



但若以离子形式存在于水中,则将形成水合离子,例如:



将许多物质的水溶液进行蒸发或作适当处理时,在所得到的晶体中可能含有水。这种含有水分子的晶体叫做水合晶体;而含有水分子的晶态物质就叫做结晶水合物;其中的水叫做结晶水或水合水。

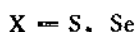
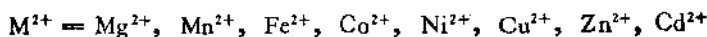
4.5 水 合 物^[9-11]

常见的水合物有水合盐。其中有简单盐类的水合物,例如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

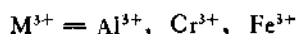
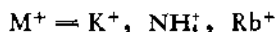
表 15.36 晶态水合酸的结构

H_3O^+		H_3O_2^+		其它	
化学式	离子品种	化学式	离子品种	化学式	离子品种
$\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+\text{F}^-$	$\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_3O_2^+ , Cl^-	$\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H_3O_2^+ , H_9O_4^+
$\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$	$\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	H_3O_2^+ , H_2OCl^-		2Br^- , H_2O
$\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$	$\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_3O_2^+ , ClO_4^-		
$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$	$\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H_3O_2^+ , AuCl_4^- , $2\text{H}_2\text{O}$		
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+\text{HSO}_4^-$				
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_3\text{O}^+\text{SO}_4^{2-}$				
$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_3\text{O}^+\text{PtCl}_6^{2-}$				

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等;也有复盐的水合物,最著名的是 Tutton 盐和矾,前者的通式为 $\text{M}^+\text{M}^{2+}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 其中



后者的通式为 $\text{M}^+\text{M}^{3+}(\text{XO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 其中



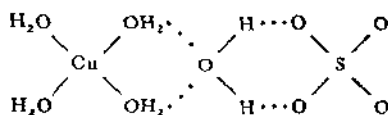
此外,许多酸、碱甚至单质也能生成水合物,例如 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 等。表 15.36 列出了一些酸的水合物及其晶态时的离子品种。有证据表明,在强酸的结晶水合物中,不仅有 H_3O^+ , 而且有 H_3O_2^+ 和更重的水合离子。在晶体中, H_3O^+ 所起的作用常与 NH_4^+ 相似,例如 $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ 和 $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^-$ 是同晶的;主要区别在于含 H_3O^+ 化合物的熔点,常比 NH_4^+ 盐低得多。

在结晶水合物中,水有多种不同的存在形式。主要是:

(1) 羟基水。这种水在化合物中是以羟基的形式存在的，其结构单元是 OH^- 离子。许多金属氢氧化物，诸如 NaOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 就是这种情况。它们是氧化物的水合物，除去羟基水就会得到结构特征完全不同的氧化物晶体。

(2) 配位水。这种类型的水是通过配位键而与金属阳离子相联结的。 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是由大小大致相等的正四面体型离子 $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ 和 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 组成的，在 $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ 结构单元中，体积小的 Be^{2+} 离子填入由四个水分子所组成的四面体的间隙中，而体积比 Be^{2+} 离子大的 Ni^{2+} 离子，则填入由 $6(\text{H}_2\text{O})$ 所组成的八面体间隙中形成 $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ，这样就可以由 $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 和 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 作为结构单元形成 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 离子晶格。在 Tutton 盐中，含有 $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 八面体型六配位的六水合络离子；在矾中，也含有八面体型六配位的 $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 络离子。配位水对这些晶格的稳定性是不可缺少的，即使除去一部分水，晶格也就崩解了。

(3) 阴离子水。这种类型的水是通过氢键而与阴离子相联结的。在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体的五个水分子中，有四个以配位水与铜离子相联结；而第五个水分子却以氢键与硫酸根离子相结合，可称为阴离子水；在 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ 和 $[\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 之间还有氢键相联结：

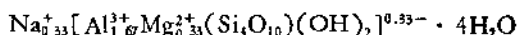


(4) 晶格水。某些水合物中的水分子在晶格中占有确定位置，但它们既不同阳离子也不同阴离子直接相联结。例如，七水合硫酸镁是由 $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 和 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 及 1 个 (H_2O) 所形成的晶体；这 1 个 (H_2O) 既不是配位水、也不是阴离子水，而是构成晶格所必需的水分子即晶格水。砷硝中有两个晶格水，其组成可用 $[\text{Na}(\text{OH}_2)_4]_2[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 来表示；若从水分子的堆积结构来看，则是 Na^+ 离子填入 $(\text{H}_2\text{O})_\infty$ 三维骨架的较小间隙，而 SO_4^{2-} 离

子填入较大间隙的类冰晶格。在明矾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中,六个水分子通过配位键同铝离子相联结而形成 $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$,另外六个水分子是晶格水,它们以确定位置排布在钾离子周围,但因距离过远而不能直接相联结;其晶体可看成是 Al^{3+} 离子填入 $(\text{H}_2\text{O})_6$ 三维骨架的较小间隙、而 K^+ 离子填入较大间隙、 SO_4^{2-} 离子也填入较大间隙的类冰结构。

(5) 沸石水。这种水分子在晶格中占有相对无规律的位置;当干燥或加热脱去这种水时,物质的晶格不会受到破坏。具有这种水的典型物质是沸石,所以这种水叫做沸石水。沸石的化学成分为铝硅酸盐。其中有天然矿物,例如菱沸石 $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和丝光沸石 $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;也有合成产品,例如“合成沸石 A” $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 。在沸石晶体中,存在着由 $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ 四面体组成的开敞三维网格结构, Na^+ 或 Ca^{2+} 离子以及水分子填入由这种三维骨架所造成的大的间隙即空腔中;填入的这些水分子就是沸石水,其运动和液体水的运动程度相同, Na^+ 或 Ca^{2+} 离子“溶解”于水分子簇中,并进行同样地运动。将沸石 A 加热脱水,即得“脱水沸石”,其三维网格结构不变,唯 Na^+ 离子变为同空腔内壁的氧原子相结合;但脱水沸石吸收水分后即复原,并由于空腔内 Na^+ 离子的水合而发热,不过,沸石水的数目根据水蒸气压可在 $20 \sim 30\text{H}_2\text{O}$ 的范围内变动。像这种没有确定化合比的沸石水以及下面将要谈到的层间水,都可以看作是结晶水合物中的不定比结晶水。

(6) 层间水。属于粘土矿物的蒙脱石



是层状缩合铝硅酸盐,水合质子处于阴离子层和阴离子层之间以保持电中性。这种层间水和大气平衡值约为 $4(\text{H}_2\text{O})$,当加热至 673K 时大部分水即可脱去;但吸收湿气或浸于水中则又复原,不过浸入水中时的含水量可达 $8(\text{H}_2\text{O})$,从而层间距离增大、体积发生膨胀。像这种因吸收液体而固体发生膨胀的现象叫做溶胀。当大量汲取地下水包括溶胀的蒙脱石中所吸藏的水分时将导致地

面下降,这正是由于蒙脱石的层间收缩、体积减小所造成的。

各种结晶水合物在空气中的稳定性各不相同,它将取决于:空气中的水蒸气分压;水合物及其饱和溶液的蒸气压。空气中的水蒸气分压一般为 1.867kPa ;在遇到干燥或潮湿的天气时,自然要比 1.867kPa 低一些或高一些。在常温下,由于硫酸铜饱和溶液的蒸气压大于 1.867kPa ,而五水合硫酸铜的蒸气压又小于 1.867kPa ,所以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在空气中十分稳定,也就是说它既不风化也不潮解。但是,在 293K 时,六水合氯化钙的蒸气压 (0.333kPa) 远低于平常空气中的水蒸气分压,故与空气接触时,先自空气中吸收水分,在表面上形成氯化钙饱和溶液;而此饱和溶液的蒸气压 (1.000kPa) 也比空气中的水蒸气分压要低,所以氯化钙不断地吸收水分,直至溶液的蒸气压与空气中的水蒸气分压相等为止。氯化钙之所以作为干燥剂,其道理就在于此。相反,因为同样条件下的十水合硫酸钠的蒸气压 (2.173kPa) 及其饱和溶液的蒸气压 (2.213kPa) 比 1.867kPa 大,故可自发地脱水直至形成无水盐。显然,在判断水合物的稳定性时,要考虑到当时空气的温度和湿度。例如在干燥的寒冷天气,就是 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 也可能风化。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon (1973).
- [2] W. H. Nierergall, F. C. Schmidt and H. F. Holtzclaw, "General Chemistry", 5th ed., D. C. Heath (1976). 中译本: 朱仲涛等译, 申泮文校,《普通化学》,第二分册,人民教育出版社 (1978).
- [3] J. Waser, K. N. Trueblood and C. M. Knobler, "Chem One", McGraw-Hill Book Company (1976).
- [4] P. L. Soni, "Fundamental Chemistry", 4th ed., Sultan Chand & Sons (1981).
- [5] 戴安邦等编著,《无机化学教程》,上册(第二版),人民教育出版社 (1972).
- [6] 尹敬执、申泮文合编,《基础无机化学》,上册,人民教育出版社(1980).
- [7] 傅鹰,《大学普通化学》,下册,人民教育出版社(1981).
- [8] W. L. Masterton and E. J. Slowinski, "Chemical Principles", 4th ed., W. B. Saunders (1977). 中译本: 华彤文、方锡义等译,《化学原理》,下册,北京大学出版社(1980).
- [9] 桐山良一,《无机化学构造》,岩波书店(1978). 中译本: 周孝禄、胡秀仁译,《结

构无机化学》，人民教育出版社(1981)。

- [10] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Wiley (Interscience) (1972). 中译本: 北京师范大学等译,《高等无机化学》,上册,人民教育出版社(1980).
- [11] 唐有祺,《结晶化学》,高等教育出版社(1957)。

15.5 过氧化氢^[1-5]

5.1 发现史

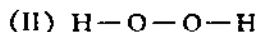
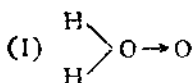
虽然 Davy 和 Gay-Lussac 在其电化学研究中可能观察到了过氧化氢,但发现该化合物之荣誉仍然应归功于 Thenard. 后者于 1818 年首先报道了他的研究成果. 他首先对重结晶的硝酸钡(除去了过渡金属离子)进行热处理得到氧化钡 BaO , 进而高温氧化便转化成过氧化钡 BaO_2 ; 然后用盐酸处理 BaO_2 , 待用沉淀法以 H_2SO_4 除去 Ba^{2+} 离子、加入 Ag_2SO_4 除去 Cl^- 离子、再加 BaO 除去 SO_4^{2-} 离子之后,即得过氧化氢(H_2O_2)水溶液;最后减压蒸馏即可制得几乎无水的纯 H_2O_2 .

Thenard 在制得了 H_2O_2 之后,还对它的性质作了一些研究. 他发现:当用 MnO_2 处理 H_2O_2 时, MnO_2 会催化分解 H_2O_2 放出氧气. 根据放出氧气的体积,他断定:过氧化氢必定含有两倍于水中所含之氧.

5.2 分子结构^[6-8]

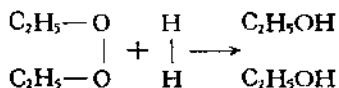
自凝固点降低法测得过氧化氢的分子重是 34, 故其组成为 H_2O_2 .

关于 H_2O_2 的分子结构,有两种观点:

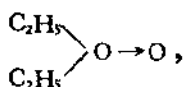


Baeyer 和 Villiger 自下列事实认为过氧化氢应按 (II) 式存在. 他们自 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ 和 H_2O_2 制得 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$, 然后以铈及醋酸

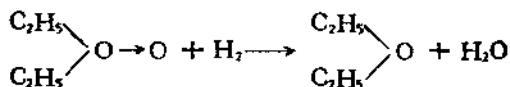
处理之后得酒精:



若 H_2O_2 的结构是 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \rightarrow \text{O}$, 则 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$ 的结构应是



以 H_2 还原后应得醚:



另外, 根据光谱研究的结果, 已经确认 H_2O_2 是由两个 OH 所组成的, 即 H_2O_2 的结构是 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$. 图 15.13 绘出了 H_2O_2 的分子结构, 而其对应的结构参数则列示于表 15.37 中.

在图 15.13 中, H_2O_2 分子中的成键作用是按氧原子呈 sp^3 杂化进行的, 其中两个轨道中是孤电子对, 而含有成单电子的一个 sp^3 杂化轨道与另一个氧原子中的同样轨道头对头重叠形成 $\text{O}-\text{O}\sigma$ 键, 尚余一个含有成单电子的 sp^3 杂化轨道便与氢的 $1s$ 轨道重叠而成 $\text{O}-\text{H}\sigma$ 键. 每个氧原子上两个孤电子对之间的排斥使得 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{O}$ 键靠拢, 以至 HOO 键角远比四面体角为小. 从表 15.37 中所列数据可见, H_2O_2 分子中的 $\angle\text{HOO}$ 甚至比 H_2O 分子中的 $\angle\text{HOH}$ 还小. 有鉴于此, 有人认为把 H_2O_2 分子中由氧组成的 σ 键描述为介于纯 p 轨道及 sp^3 杂化轨道之间的键或许更好些. 在 H_2O_2 分子中, 一个氧原子的电子对与另一个氧原子的电子对之间, 也可能存在着排斥作用, 这就可以说明为什么 $\text{O}-\text{O}$ 键长比计算值大.

在 H_2O_2 分子中, 两面角的数值有一个很大的变化范围, 从晶体 H_2O_2 中的 90° 到 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 中的 180° :



$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	180°
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	101.6°
$\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	103.4°

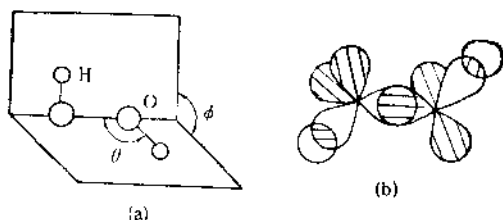


图 15.13 H_2O_2 的结构: (a) 分子结构; (b) 表明氧原子呈 sp^3 杂化的成键轨道图

● 氢原子 ○ 氧原子
 θ $\angle \text{OOH}$ ϕ 两面角

表 15.37 H_2O_2 的分子结构参数

	蒸 气 (振动-转动光谱)	晶 体 (中子衍射)
$d(\text{O}-\text{O})$, pm	147.5	145.3 ± 0.7
$d(\text{O}-\text{H})$, pm	95.0	98.8 ± 0.5 (热力学校正后为 100.8 ± 0.5)
$\theta(\angle \text{OOH})$	94.8°	$102.7 \pm 3^\circ$
ϕ (两面角)	$111.5 \pm 0.5^\circ$	$90.2 \pm 0.6^\circ$

5.3 物理性质

纯的液态过氧化氢是一种近乎无色、具有刺鼻嗅味和涩味的浆状物。像水一样，它强烈缔合；Trouton 常数表明：这种缔合甚至在接近沸点时还存在。过氧化氢与水在液相能以任何比例互溶，这种混合物的蒸气压曲线无最大值或最小值；在一定条件下，可生成化合物 $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，这种化合物以同组成熔化，并且在液相中几乎完全离解。过氧化氢还能溶于许多有机溶剂，例如醇、醚、酯和胺。过氧化氢的其它许多物理性质列于表 15.38 中。

表 15.38 H_2O_2 的物理性质

光谱性质			
基本振动频率 (cm^{-1})	蒸气 (IR)	液 体	晶体 (83K) (IR)
$\nu(\text{OH})$, ν_1	3599	3400(IR, R)	3285
$\delta(\text{OH})$, ν_2	(1380)	1400(R)	1407
$\nu(\text{O}-\text{O})$, ν_3	880	880(IR, R)	882
扭变, ν_4	242.8, 370.7	?	??690
$\nu(\text{OH})$, ν_5	3608	3400(IR, R)	3192
$\nu(\text{OH})$, ν_6	1266	?1350(IR)	1385
转动屏蔽 $V_{\text{反式}}(\text{cm}^{-1})$	386 $\pm$ 4		
$V_{\text{顺式}}(\text{cm}^{-1})$	2460		
紫外吸收(水溶液) $\lambda_{\text{最大}}(\text{nm})$	216500 $\pm$ 500, $\epsilon_{\text{最大}}(\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm}))$ 460		
热力学性质和键强度			
ΔG_f° , 298K(kJ/mol)	-105.68		
ΔH_f° , 298K(kJ/mol)	-136.41		
$S^\circ(\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K})$	232.79		
c_p (固), 273K $>T>$ 220K(J/g)	0.3023 + 0.005187T		
c_p (液), 273—300K(J/g)	2.629		
$D(\text{HO}-\text{OH})$, 298K(kJ/mol)	204.32		
$D(\text{H}-\text{OOH})$, 298K(kJ/mol)	375.14		
电离能 (eV)	10.92 $\pm$ 0.05		
其它性质			
熔点 (K)	272.72		
沸点 (K)	423.35		
蒸气压 (Pa)	$\log P = -\frac{3140.59430}{T} + 11.952489$ $- 0.0074360T + 0.0000041516T^2$		
$\Delta H_{\text{融化}}$, 273.15K(J/g)	367.77		
$\Delta H_{\text{升华}}$, 273.15K(J/g)	1916.72		
$\Delta H_{\text{蒸发}}$, 1 $\rightarrow$ g, 273.15K(J/g)	1549.95		
Trouton 常数 (J/mol $\cdot$ K)	110.95		
密度: 固体 268.70K(g/cm ³)	1.6434		
液体	1.5970 + 0.0000784T - 0.000001970T ²		
液体的平均体积膨胀系数,			
273.15—298.15K(K ⁻¹)	7.9 $\times$ 10 ⁻⁴		
298.15—369.15K(K ⁻¹)	8.58 $\times$ 10 ⁻⁴		

表 15.38 续

粘度, 293.15K(g/cm · s)	0.01249
表面张力, 293.15K(N/m)	0.0804
介电常数	$84.2 - 0.62t + 0.0032t^2$ (t 以℃计)
偶极矩(蒸气; Stark 效应) (C · m)	$7.0056 \times 10^{-30} - 7.6728 \times 10^{-30}$
折射率, n_D^{20}	1.4077 ₄
比电导, 99.9% (S/cm)	3.9×10^{-7}

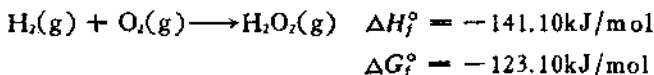
5.4 化学性质^[9-11]

在过氧化氢分子中, 氧的氧化态为 -1, 它可以转化成 -2 氧化态而显氧化性, 也可以转化成零氧化态而显还原性, 因此, 过氧化氢有着广泛的氧化还原性质。同时, 由于过氧化氢分子中有两个 OH 基, 因此, 过氧化氢还能表现出羟基性质。下面就着重从这两方面加以讨论。

5.4.1 氧化还原性

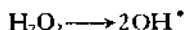
1. 歧化分解作用

过氧化氢就其分解成组分单质而论是稳定的, 因为其生成焓或生成自由能为负值:

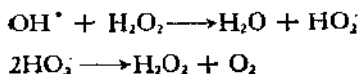


但就其分解成水和氧而言, 不论在气态、液态、固态或者在水溶液中, 都具有热力学不稳定性。

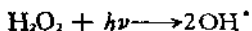
在气相, 当过氧化氢受热时, 反应的最初阶段可能包括 H_2O_2 分解成两个 OH 自由基:



紧接着则发生了以下的(快)反应:

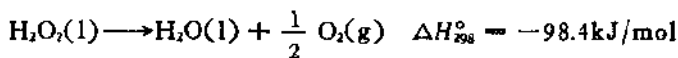


当过氧化氢受到紫外线或 X-射线照射时，其光分解反应同其热分解反应非常类似，最初的反应步骤是：



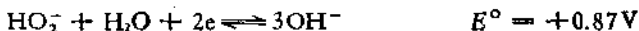
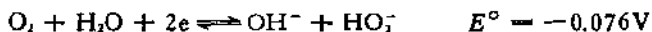
接下去的反应与热分解时相同。电子自旋共振谱的测定表明：在过氧化氢热分解或光分解的最初产物中确实有 OH 或 OOH 自由基存在。

在纯液态，过氧化氢极易分解成水和分子氧：

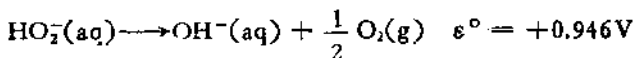
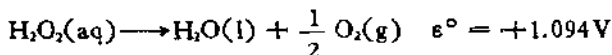


$$\Delta G_{298}^\circ = -123.1 \text{ kJ/mol}$$

在水溶液中，过氧化氢的热力学不稳定性反映在其标准电极电势中：



根据标准电极电势，过氧化氢不论在酸性溶液中还是在碱性溶液中，都能自发地进行歧化分解作用：

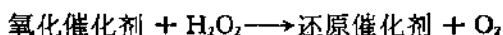
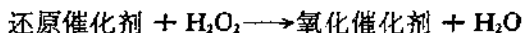


由反应的电动势可知：过氧化氢在酸性溶液中的歧化程度较在碱性溶液中稍大。不过，过氧化氢在碱性溶液中的歧化速度却要快得多。

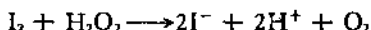
实际上，过氧化氢的歧化分解作用受到很多动力学因素的影响。一般说来，影响过氧化氢分解速度的主要因素是催化剂、溶液的酸碱性、温度和光。

(1) 催化剂的影响。虽然纯过氧化氢是热力学不稳定的，但在无催化剂时于室温下却相当稳定，甚至在低压下可以分馏而不

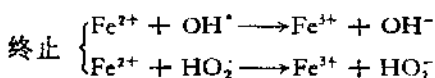
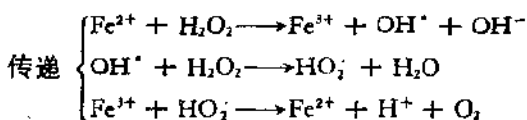
分解,这是因为反应具有很高的活化能。据估计,甚至在 373K 时,分解反应的半衰期也仅约为 10^7 年。不过,微量杂质如金属离子 (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ 等)、非金属(卤素等)、金属(铂、银、铅等)或氧化物(二氧化锰等)、甚至具有复杂结构的酶以至玻璃容器,都能对过氧化氢进行均相或非均相催化,加快其分解速度。已知有数百种使过氧化氢分解的催化剂。至于催化作用的机理,则是比较复杂的。在均相和非均相催化作用中,一种见解认为:催化剂被一个 H_2O_2 分子氧化之后,又被另一个 H_2O_2 分子还原:



这种见解已被 $\text{I}^- - \text{I}_2$ 的催化分解所证实:



对于 Fe^{3+} 离子的催化作用机理,已经进行了许多研究。结果表明,在中等酸度的溶液中, Fe^{3+} 催化分解 H_2O_2 是包括以下步骤的链反应:



为了抑制过氧化氢的催化分解,首先需要将它在由纯铝 (>99.5%)、不锈钢、瓷料、塑料或其它特殊材料制作的容器中贮存或处理;然后,可根据过氧化氢中存在杂质的种类和数量,选择性地加入适量的锡酸钠、焦磷酸钠或 8-羟基喹啉等稳定剂。

(2) 酸碱性的影响。一般说来,过氧化氢的歧化分解速度在弱酸性介质中较慢,而在强酸性特别是碱性介质中相当快。

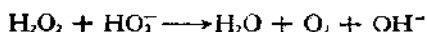
实验测定:各种不同浓度的过氧化氢溶液,均在 pH 为 4.0 ± 0.5 时,分解最缓慢;而在 pH 为 2.5—5.5 的范围内,在任一特定

pH 值时,过氧化氢溶液越浓,其稳定性越高。所以过氧化氢宜在弱酸性介质中以浓溶液保存。

实验还证明:在碱性溶液中, OH^- 离子为均相催化剂,过氧化氢分解的速率方程为:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}_2^-]$$

并据此提出了以下反应机理:



(3) 温度的影响。固态过氧化氢具有惊人的惰性。如在其中加入适量的冷的 0.5N 高锰酸盐溶液、铁锈的微粒或其它催化剂,当不使其熔化时,含量为 90% 的过氧化氢在 218K 时也不发生分解;当其熔化时,分解反应开始。

对于高纯度的过氧化氢溶液来说,温度升高,分解速度加快。分解速度和温度的关系可用以下公式表示:

$$(T_2 - T_1) \log a \leq 10 \log (k_2/k_1)$$

式中, k_1 和 k_2 是在温度为 T_1 和 T_2 时的反应速度常数; a 为温度系数,等于 2.2。显然,温度每升高 10K,分解速度增加 2.2 倍。根据实验测定,当 $T_1 = 323\text{K}$, $T_2 = 369\text{K}$ 时, $k_2/k_1 = 40$; 此值同应用上式计算所得的 $k_2/k_1 = 38$ 的数值相差不大。

当过氧化氢溶液中含有痕量铁盐时,上述公式中的 a 值为 1.6;而在有稳定剂锡酸钠存在时, a 值不低于 2.2,有时稍微上升至 2.3 或 2.4。

(4) 光的影响。在室温下,波长为 320—380nm 的光可使过氧化氢的分解速度加快。因此,实验室里常把过氧化氢置于棕色瓶内保存。

(5) 容器表面的影响。由于容器的粗糙表面具有催化作用,所以容器内壁的面积与其容积的比值对过氧化氢的分解速度也有影响。显然,比值愈大,分解速度愈快。

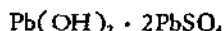
2. 氧化-还原性

纯过氧化氢具有很强的氧化性，一遇到可燃物即着火。

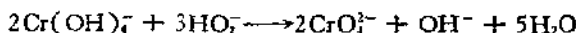
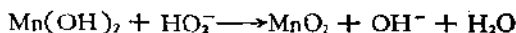
在水溶液中，过氧化氢是常用的强氧化剂。一般说来，氧化作用在酸性溶液中较慢，而在碱性溶液中较快。在酸性溶液中， H_2O_2 可以氧化 $\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2$, $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{H}_3\text{AsO}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3$ ，还可使黑色的 PbS 转变成白色的 PbSO_4 ：



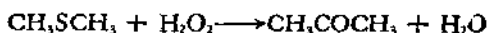
这一反应可用于油画的漂白，这是因为油画色料中的白铅



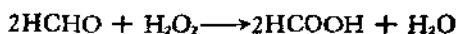
遇到空气中的 H_2S 之后即转变成黑色的 PbS ，而以 H_2O_2 溶液刷之则又转变成白色的 PbSO_4 。在碱性溶液中， H_2O_2 除了可以氧化 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{AsO}_3^{3-} \longrightarrow \text{AsO}_4^{3-}$, $\text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$, $\text{NO}_2^- \longrightarrow \text{NO}_3^-$ 之外，还可氧化 $\text{Mn}(\text{II}) \longrightarrow \text{Mn}(\text{IV})$, $\text{Cr}(\text{III}) \longrightarrow \text{Cr}(\text{VI})$ ：



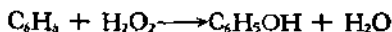
另外，过氧化氢还能氧化许多有机物，并用来制备环氧化合物、砜等。例如，过氧化氢氧化二甲硫醚可得二甲亚砜：



氧化甲醛得甲酸：

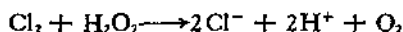
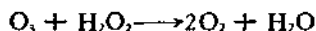
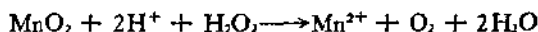
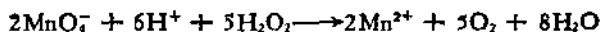


在硫酸亚铁存在下，氧化苯为苯酚：

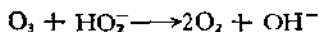
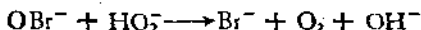
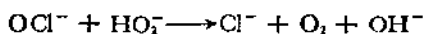
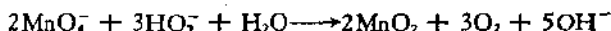


在用过氧化氢作氧化剂的水溶液反应体系中，由于过氧化氢的还原产物是水，而且过量的过氧化氢可以通过热分解而除去，所以它不会给反应体系引进不必要的物质，这在去除化合物中的一些还原性杂质时特别适用。

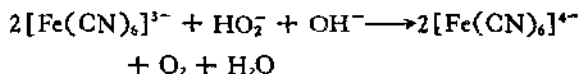
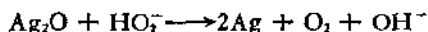
由标准电极电势可知，过氧化氢在酸性或碱性溶液中皆具有一定的还原性。在酸性溶液中，过氧化氢只能被高锰酸钾、二氧化锰、臭氧、氯等强氧化剂所氧化：



上列第一个反应可用来测定过氧化氢的含量，最后一个反应常在工业上用来除去少量氯气。在碱性溶液中，过氧化氢能够显示出更强的还原性，它不仅能还原高锰酸钾、次氯酸钠、次溴酸钠、臭氧等强氧化剂：

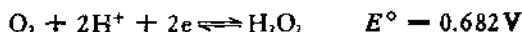
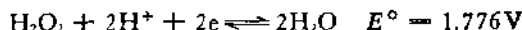


而且还能还原像氧化银和六氰合铁(III)酸根离子一类的较弱氧化剂：



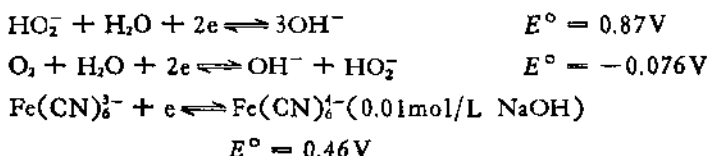
显然，由于 H_2O_2 的氧化产物是 O_2 ，所以它也不会给由它作还原剂的反应体系引进杂质。

H_2O_2 同 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的反应是颇有意思的：在酸性介质中， H_2O_2 能将 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 氧化成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ；而在碱性介质中， H_2O_2 又可将 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 还原成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。那么，由于 H_2O_2 既有氧化性、又有还原性，在酸性介质中进行的 H_2O_2 氧化 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的反应，会不会由于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的生成而发生 H_2O_2 还原 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的反应呢？同样，在碱性介质中进行的 H_2O_2 还原 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的反应，会不会由于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的生成而发生 H_2O_2 氧化 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的反应呢？这里，我们不妨来研究一下有关电对的标准电极电势。在酸性介质中，



显然,若电对 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的 $E_a^\circ < 0.682\text{V}$, 则 H_2O_2 只能氧化 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 而不能还原 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; 反之,若电对 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的 $E_a^\circ > 1.776\text{V}$, 则 H_2O_2 只能还原 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 而不能氧化 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。但是,

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (1mol/L H_2SO_4) $E^\circ = 0.69\text{V}$
正好介于 0.682V 和 1.776V 之间,所以 H_2O_2 既能氧化 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、又能还原 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 。这样,在 H_2O_2 同 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 共存时,究竟如何反应呢? 若 H_2O_2 作氧化剂、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 作还原剂,则电池反应的标准电动势 $\varepsilon^\circ = 1.776 - 0.69 = 1.086(\text{V})$; 若 H_2O_2 作还原剂、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 作氧化剂,则 $\varepsilon^\circ = 0.69 - 0.682 = 0.008(\text{V})$ 。可见,前一反应的倾向或程度远远大于后者。因此,从热力学上说,在酸性介质中 H_2O_2 将氧化 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; 即使 H_2O_2 过量,反应生成的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 也只当 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] > 10^9$ 时才有可能氧化 H_2O_2 , 但此时 H_2O_2 氧化 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的反应也在进行。同理,根据碱性介质中有关电对的标准电极电势



可知, H_2O_2 还原 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的倾向 ($\varepsilon_1^\circ = 0.536\text{V}$) 大于 H_2O_2 氧化 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的倾向 ($\varepsilon_2^\circ = 0.41\text{V}$)。因此,在碱性介质中,在标准状况下,将主要发生 H_2O_2 还原 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的反应。当然,随着反应的进行, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的浓度逐渐减小, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的浓度逐渐增大,当 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] < 0.087$ 时, H_2O_2 氧化 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的反应将和 H_2O_2 还原 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的反应同时进行。

根据以上讨论,对于在酸性介质中过氧化氢同共轭电对中氧化型或还原型物种的作用,可以得出以下三种情况:

(1) 若某电对的标准电极电势 $E_a^\circ > 1.776\text{V}$, 则将发生其氧化型作氧化剂、过氧化氢作还原剂的氧化还原反应;

(2) 若某电对的标准电极电势 $E^\circ_A < 0.682\text{V}$, 则将发生其还原型作还原剂、过氧化氢作氧化剂的氧化还原反应;

(3) 若某电对的标准电极电势 E° 值介于 0.682V 和 1.776V 之间, 则将首先发生标准电动势 ε° 较大一方的氧化还原反应。

在碱性介质中, 也可得出类似的结论。

这里需强调指出: 以上根据 E° 值的讨论, 只适用于标准状况下溶液中的氧化还原反应, 对于非标准态, 则应根据具体条件加以分析或计算。同时, 以上讨论仅是从热力学的角度判断反应发生的可能性, 至于反应速度的快慢, 则是另一回事了。

正是由于过氧化氢既有氧化性又有还原性, 也会产生另外一个问题, 即: 当过氧化氢同另一种既有氧化性又有还原性的物质作用时, 哪个是氧化剂、哪个又是还原剂呢? 问题可以这样解决。例如在酸性介质中 H_2O_2 同 HNO_2 的反应, 根据有关电对的标准电极电势, 则当 H_2O_2 作氧化剂、 HNO_2 作还原剂时,

$$\varepsilon^\circ = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2} = 1.776 - 0.94 = 0.836(\text{V})$$

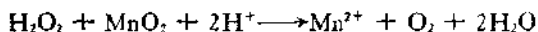
而当 H_2O_2 作还原剂、 HNO_2 作氧化剂时, 则

$$\varepsilon^\circ = E^\circ_{\text{HNO}_2/\text{NO}} - E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0.996 - 0.682 = 0.314(\text{V})$$

显然, 前者的倾向大于后者, 所以 H_2O_2 同 HNO_2 相遇将发生下列反应:



同样, 在酸性介质中, H_2O_2 不能把 MnO_2 氧化成 MnO_4^- 离子, 却能把 MnO_2 还原成 Mn^{2+} 离子:

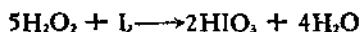


这是因为前者的 $\varepsilon^\circ (= 0.097\text{V})$ 小于后者的 $\varepsilon^\circ (= 0.526\text{V})$ 的缘故。

显然, 这种判断原则是根据标准电动势确立的。若系非标准态, 则可根据所给条件计算出的电动势去确定究竟进行什么反应。同时, 这种判断原则仅系热力学探讨, 丝毫解决不了反应速度和反应机理问题。

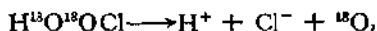
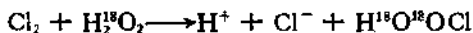
实际上, 许多反应在热力学上是有利的, 但反应速度很慢, 有

的反应甚至不能发生,这是由高活化能所致。过氧化氢同碘的反应就是例证:根据标准电极电势,过氧化氢能将碘氧化成碘酸(反应的 $\varepsilon^{\circ} = 0.586\text{V}$):



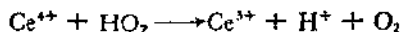
但是,当将过氧化氢溶液与碘-淀粉溶液混合时,蓝色并不消失,说明上述反应没有发生;如若加入少量的丙二酸,则溶液的蓝色消失,说明在丙二酸的催化作用下发生了上述氧化还原反应。

虽然有过氧化氢参与的许多慢反应在 19 世纪就是动力学测量的最早研究对象之一,但是至今对其反应机理还研究得不够充分。关于机理的不确定性,包括其反应是简单的电子转移过程,还是有其它物种参与;是 1 电子转移步骤,还是 2 电子转移步骤;是 $\text{HO}_2^{\cdot}$ 还是 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 参与反应;是 $\text{OH}^{\cdot}$ 还是 $\text{OOH}^{\cdot}$ 参与某特定步骤;等等。对于 H_2O_2 被 Cl_2 , HClO , Ce^{4+} , MnO_4^- 等氧化剂氧化的反应以及为 Fe^{2+} , I_2 , MnO_2 等所催化的分解反应,曾进行过研究。通过运用 H_2^{18}O 的示踪实验表明,无论在哪一种情况下所产生的 O_2 ,皆全部来自过氧化氢而非来自水。显然,它表明了 H_2O_2 中 $\text{O}-\text{O}$ 键没有破裂,而仅是简单的电子转移,这可从 Cl_2 同 H_2O_2 的反应机理看得出来:

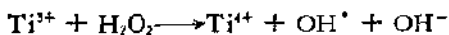


同时,它也说明了在 $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ 和 H_2^{16}O 之间基本上不存在氧的交换。当然,也有证据表明:在高氯酸、硫酸或氢氧根离子存在下,水溶液中的 H_2O_2 和 H_2O 之间确实存在着氧的交换,但极其缓慢且无法计量,只是在硝酸存在下交换速度稍快些。

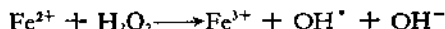
实验业已证实:许多有 H_2O_2 参与的反应都是自由基反应。对四价铈的还原反应曾提出以下机理:



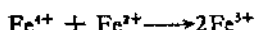
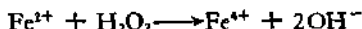
在溶液中所形成的 $\text{HO}_2^{\cdot}$ 基已被电子顺磁共振实验证实。三价钕氧化成四价钕的机理是这样的:



这里 $\text{OH}^\bullet$ 基的形成也已被证实。Fenton 试剂 (H_2O_2 和 Fe^{2+} 的混合物) 的反应也是自由基的氧化过程:



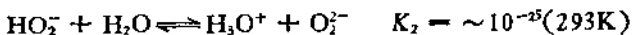
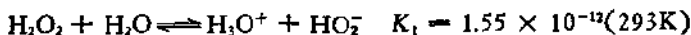
它能引发许多单体(例如苯乙烯)的聚合作用。显然, 以上诸例可认为是 1 电子转移步骤。在 Fe^{2+} 同 H_2O_2 反应的情况下, 2 电子转移的机理也可能进行:



此外, $\text{Ru(IV)} \longrightarrow \text{Ru(II)}$, $\text{S(IV)} \longrightarrow \text{S(VI)}$ 都被认为是 2 电子转移步骤。

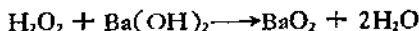
5.4.2 羟基性质

从原理上讲, 作为羟基化合物的过氧化氢可以作为酸或碱而起作用。事实上, 过氧化氢在水中主要呈酸式离解:



这表明: H_2O_2 比 H_2O 更显酸性, 但仍为一种弱酸。相反, H_2O_2 的碱性要比 H_2O 弱, 据估计要小 10^6 倍。

鉴于过氧化氢显弱酸性, 它能同强碱作用形成正盐(通称为过氧化物), 例如:



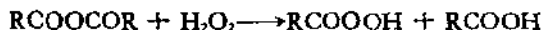
但是在一定条件下, 它也可形成酸式盐(通称为氢过氧化物), 如氢过氧化钠 NaOOH 。碱金属和碱土金属易形成这两类盐。值得提出的是, 其它一些金属和某些非金属元素的化合物, 甚至在酸性条件下, 也能同过氧化氢发生过氧链的转移反应, 生成类似于正盐的共价型过氧化物(例如 CrO_5) 或类似于氢过氧化物的过氧酸(例如 HOOVO_3)。虽然这并非过氧化氢的酸性所致。对于这两类共价型过氧化合物, 我们将在下面予以介绍。

把浓的 H_2O_2 溶液加到四氢噻吩-1, 1-二氧化物(砜茂烷)的四氟硼酸中去, 则可得到共轭阳离子 H_3O_2^+ 。这是过氧化氢显示极弱碱性的实验佐证。

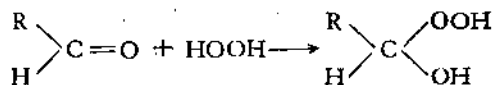
同水一样, 过氧化氢也只有极微弱的自偶电离:



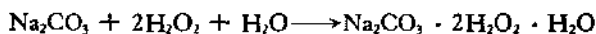
因此, 类似于酸酐同水的反应, 酸酐同过氧化氢反应可得过氧酸:



类似于醛同水的反应, 醛同过氧化氢反应可得过氧醇醛:



同水一样, 过氧化氢可以加合在许多化合物上而形成过氧化氢合物, 例如:

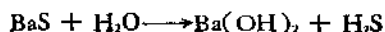


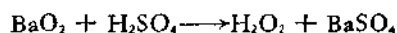
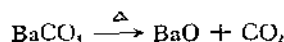
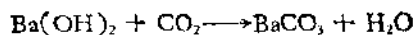
由于过氧化氢具有强极性, 所以它是一种离子化溶剂。显而易见, 过氧化氢的酸性将使其它弱酸在液态过氧化氢中的离解较在水中减小。

5.5 制 备^[8,12]

5.5.1 酸解过氧化物法

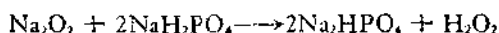
早在十九世纪中叶, 工业规模生产的过氧化氢就是由一种酸作用于过氧化钡而制得的。所用的过氧化钡, 或者用金属钡还原大气中的氧而得到, 或者像 Thenard 发现过氧化氢时那样, 先从 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 热解出 BaO 、再在热的 BaO 上面通入没有 CO_2 和水分的空气而获得。后来, 人们通过热分解 BaCO_3 而得到 BaO , 并在所用的 H_2SO_4 中加入低浓度(2—5%)的 HCl 和/或 H_3PO_4 。若以重晶石为原料来生产 H_2O_2 , 则其步骤大致是:





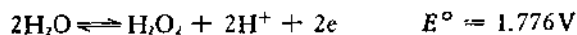
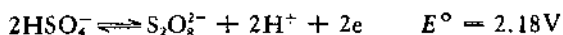
因所生成的 BaSO_4 易敷在 BaO_2 上,故反应进行缓慢。为避免这种现象,一般先将 BaO_2 变成 $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 然后将其加入含有低浓度 HCl 和/或 H_3PO_4 的冰冷 H_2SO_4 中。用此法可得 10—20% 的 H_2O_2 溶液。据报道,用水合二氧化碳转化 BaO_2 为 H_2O_2 获得了一定程度的成功。

目前,在工业上用 BaO_2 生产 H_2O_2 的量极少。这种方法适合于实验室中少量 H_2O_2 的制备。在实验室中,还可以将 Na_2O_2 加到冷的 NaH_2PO_4 饱和溶液或冷的稀 HCl 溶液甚至是冷水中来制取 H_2O_2 :



5.5.2 电解-水解法

直接电解氧化水以制取过氧化氢是相当困难的。一个重要的原因是铂电极催化分解过氧化氢。但是,如果电解 SO_4^{2-} 或 HSO_4^- 离子以产生 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子,虽然在电势上并不有利:



然而由于 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或其盐的水解:

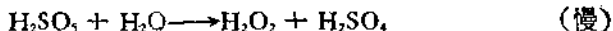
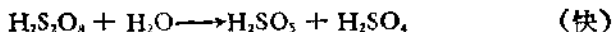


获取 H_2O_2 的效率还是比较高的。

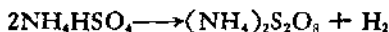
通常,电解池的设计包括一个铂或铂-钼阳极和一个石墨或管式水冷的铅阴极;阳极电解液和阴极电解液用圆柱形瓷制隔膜分开。当电解液是 H_2SO_4 (60%) 时,其电解反应为:



过二硫酸溶液在水解室内按两个步骤进行水解:



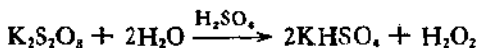
生成的 H_2SO_4 可循环使用。当电解液是 NH_4HSO_4 时,其电解反应应为:



为了提高水解效率,可用沉淀法把铵盐转变成钾盐:



然后在酸性介质中水解 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 即得 H_2O_2 :



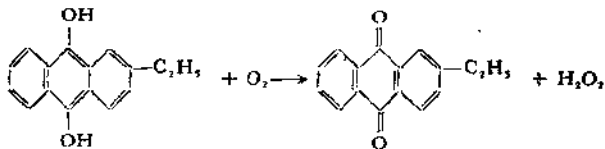
反应过程中所得到的 NH_4HSO_4 和 KHSO_4 可循环使用。由此可见,不论电解 H_2SO_4 或 NH_4HSO_4 , 电解质都未损耗,从形式上皆可看作是水的电解:



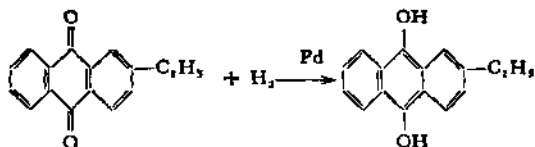
电解法所得到的 H_2O_2 溶液,经低压分级蒸馏后可浓缩到 98%,而且产品极纯,可不加稳定剂即能长期贮存。这种方法是目前工业生产过氧化氢的一种重要方法。

5.5.3 自动氧化法

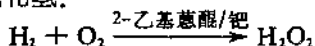
以苯及 7—11 碳原子醇的混合物为溶剂,制成 10% 的 2-乙基蒽醇溶液,通入空气氧化之,即得过氧化氢:



当 H_2O_2 浓度达到 5.5g/L 左右时,用水萃取有机相,可得 20% 左右的 H_2O_2 溶液。而残留于有机相中的 2-乙基蒽醌,可以用惰性载体上的悬浮状钯作催化剂,用氢气把它还原成原来的化合物 2-乙基蒽醇,从而循环使用:



在整个生产过程中,主要的原料是 H_2 和 O_2 , 所以可以看作是氢和氧直接合成过氧化氢:



这种方法比电解法经济,是目前工业生产过氧化氢的主要方法。

所有上述方法所制得的过氧化氢都是浓度较低的水溶液。在低压下分级蒸馏可以浓缩到约 98% 的浓度。很纯和无水 H_2O_2 可通过分级结晶或有机溶剂萃取得到。当用有机溶剂萃取法提纯 H_2O_2 时,操作必须十分小心,若 H_2O_2 中混进有机物,则非常容易发生爆炸。

5.6 用 途^[13]

过氧化氢的主要用途是以其氧化性为基础的。稀的 H_2O_2 溶液在医药上可作为消毒剂、杀菌剂和脱臭剂。30% 的 H_2O_2 溶液在实验室中常用作氧化剂。在工业上, H_2O_2 广泛用于漂白许多不同的物质,其中有棉织物、生丝、羊毛、皮毛、羽毛、毛发、兽骨、象牙、脂肪、纸浆以及墓石等;它也用来制造过硼酸钠、过碳酸钠、过氧乙酸、过氧化硫尿等无机和有机的过氧化物,并作为高分子聚合反应的催化剂;它还用来生产农药 401 抗药剂和福美双杀虫剂;在提纯无机盐时可用来除铁;能除去电镀液中的无机杂质以提高镀件质量。高浓度(90% 以上)的 H_2O_2 同某些可燃物混合可制造炸药;在近代高能技术中曾被用为火箭燃料的高能氧化剂和单组分燃料。

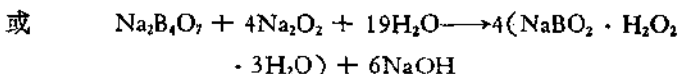
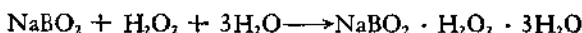
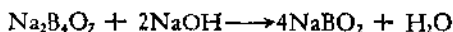
在使用高浓度的过氧化氢溶液时,要注意它的危害性:避免伤害眼睛和皮肤;避免同衣物或其它可燃物接触,以防着火或爆炸。

5.7 过氧化氢合物

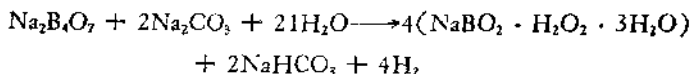
基于过氧化氢和水有着相似的物理性质，如同水能形成盐的水合物一样，过氧化氢也能形成类似的盐的过氧化氢合物。

前已指出，碳酸钠可以形成过氧化氢合物。当将含有适当比例的 H_2O_2 和 Na_2CO_3 混合溶液蒸发时，或把 H_2O_2 加到浓 Na_2CO_3 溶液中时，即可得到过氧化氢合物 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 沉淀。据报道，含有结晶水的这类化合物也已得到，例如 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。碳酸钠的过氧化氢合物可以用来生产各种洗涤粉。

用 H_2O_2 和 NaOH （或 Na_2O_2 ）同硼砂溶液反应，可以得到偏硼酸钠的过氧化氢合物：



用铂网作阳极电解硼砂和碳酸钠的溶液，也可以得到这种过氧化氢合物：



该化合物可用作牙粉或使还原染料快速氧化。

区别含 H_2O_2 的过氧化氢合物和含一O—O—基的真正的过氧化物是相当重要的。实际上，用乙醚可以从过氧化氢合物的水溶液中萃取出 H_2O_2 ，而从过氧化物中是萃取不出 H_2O_2 的，借此即可加以鉴别。

参 考 文 献

- [1] W. C. Schumb, C. N. Satterfield and R. L. Wentworth, "Hydrogen Peroxide", Waverly (1955).
- [2] M. Ardon, "Oxygen", W. A. Benjamin (1965).

- [5] M. C. Sneed, J. L. Maynard and R. C. Braisted, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Van Nostrand (1961).
- [4] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon (1973).
- [5] R. B. Heaslop and K. Jones, "Inorganic Chemistry, A guide to advanced study", Elsevier (1976). 中译本: 北京工业学院无机化学教研组等译,《高等无机化学》,中册,人民教育出版社(1981).
- [6] E. Cartmell and G. W. A. Fowles, "Valency and Molecular Structure", 4th ed., Butterworths (1977). 中译本: 宁世光译,《原子价与分子结构》,人民教育出版社(1981).
- [7] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 4th ed., Clarendon Press (1975).
- [8] 傅鹰,《大学普通化学》,下册,人民教育出版社(1981).
- [9] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Wiley (Interscience) (1972). 中译本: 北京师范大学等译,《高等无机化学》,上册,人民教育出版社(1980).
- [10] P. L. Soni, "Fundamental Chemistry", 4th ed., Sultan Chand & Sons (1981).
- [11] 戴安邦等编著,《无机化学教程》,上册(第二版),人民教育出版社(1972).
- [12] 尹敬执、申泮文合编,《基础无机化学》,下册,人民教育出版社(1980).
- [13] W. H. Nebergall, F. C. Schmidt and H. F. Holtzclaw, "General Chemistry", 5th ed., D. C. Heath (1976). 中译本: 朱仲涛等译,申泮文校,《普通化学》,第二分册,人民教育出版社(1978);马维等译,申泮文校,《普通化学》,第三分册,人民教育出版社(1979).

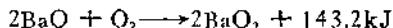
15.6 过氧化物和含有 O_2^{2-} 物种 的化合物^[1-5]

本节所涉及到的化合物,包括含有 O_2^{2-} 离子的离子型过氧化物、含有 O_2H^- 离子的氢过氧化物、含有过氧链 $-O-O-$ 的共价型过氧化物、非化学计量的过氧化物和一类特殊的过氧化物——载氧体,以及超氧化物和二氧化基盐。

6.1 离子型过氧化物和氢过氧化物

典型的离子型过氧化物是由碱金属和大部分碱土金属形成的。最著名的过氧化钠 Na_2O_2 是在氧气中于 570—670K 下加热金属钠制成的;根据电子自旋共振谱的分析,所得产品中尚含有 10% 左右的超氧化钠 NaO_2 。呈淡黄色的 Na_2O_2 粉末热至 770K 也不分解;但是吸湿性很强,当为水蒸气所饱和,或溶解于约四倍于其重量的冰冷水中时,可得八水合物 $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ 。在 30% H_2O_2 和浓 $NaOH$ 的混合溶液中,于室温下加入乙醇或从冰水中迅速结晶,均可得到 $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ 。在浓 $LiOH$ 溶液中加入 H_2O_2 的乙醇溶液,可以析出结晶 $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$;细心在 P_2O_5 上干燥,可得无水化合物。其它碱金属元素的过氧化物是在控制氧化作用的条件下制出的:在 600K 时将计量的空气同金属作用;或在 220K 时将所需的空气通入金属的液氨溶液中。

在碱土金属的过氧化物中, BaO_2 最稳定,它是在 700K 时用空气或氧同氧化钡作用制得的:



但温度超过 870K 时,所得的白色粉末状的 BaO_2 又会分解成 BaO

和 O_2 。用氧同氧化铷作用以制取过氧化铷的反应是在高温高压下进行的,即使在 700K 和近 $1 \times 10^4 \text{ kPa}$ 时,平衡体系 $2\text{SrO} + O_2 \rightleftharpoons 2\text{SrO}_2$ 中也只有约 15% 的铷以 SrO_2 存在,在 873—973K 和 $1.5 \times 10^4 \text{ kPa}$ 时, SrO_2 的含量可达 90—95%。这些金属过氧化物也可用下述方法制得:在碱的存在下,将 H_2O_2 加到相应金属的盐溶液中去:



在较高温度下,可得无水过氧化物 MO_2 ;但在冷溶液中,可得八水合物 $\text{MO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,后者在温热下也可转化成无水物。钙的过氧化物 CaO_2 和 $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 也可用类似的湿法获得。另据报道,将氨气通入含有 H_2O_2 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,可以制得细小的 $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 结晶。

镁、镧系元素或铈酰离子等电正性的金属也能生成过氧化物;但其特性是介于离子型过氧化物和基本上是共价型的锌、镉和汞等金属所形成的过氧化物之间。无水 MgO_2 的制法是将 MgSO_4 溶解于 30% H_2O_2 溶液中,再加入 $\sim 0.15 \text{ mol/L}$ NaOH 溶液,生成的 MgO_2 沉淀可用 P_2O_5 干燥。

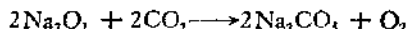
晶体结构测定表明:离子型过氧化物中含有 O_2^{2-} 离子,其 $\text{O}-\text{O}$ 间距为 148—149pm;磁化率为零(这同其无成单电子的结构是一致的)。

离子型过氧化物的一个重要特征,是能够形成很好的晶状水合物和过氧化氢合物,如上述的 $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。在八水合过氧化物的分子中,都含有用氢键和水分子相连的一个一个过氧离子的链状结构:



所有这些八水合物都能脱水成为无水的过氧化物。

离子型过氧化物都能和水或稀酸反应得到 H_2O_2 。利用 BaO_2 同稀 H_2SO_4 的反应,是最初制备 H_2O_2 的一种重要方法。鉴于这类化合物能同 CO_2 反应放出 O_2 ,例如:

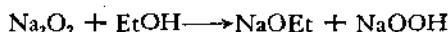


所以,在潜水作业中常用 Na_2O_2 作为释氧剂。

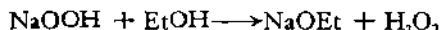
离子型过氧化物具有很强的氧化性,甚至在常温下都能够把所有的有机物氧化成碳酸盐。 Na_2O_2 是常用的强氧化剂,它能把 CrO_4^{2-} 氧化成 CrO_4^{2-} ,甚至能将 Fe 氧化成 FeO_4^{2-} 。它特别适用于碱性熔融的氧化反应体系。

在与高锰酸盐等强氧化剂作用时,过氧化物也可作为还原剂。

碱金属和大多数碱土金属元素也能够形成含有 O_2H^- 离子的离子型氢过氧化物。其中,以不甚稳定的白色晶体氢过氧化钠较为重要。用浓的硫酸、盐酸或硝酸的酒精溶液在冷时处理过氧化钠,或把过氧化钠加入含有少量乙醇钠的乙醇溶液中,都可得到“酸式盐” NaOOH :



若无 NaOEt 存在,则 NaOOH 即和 EtOH 作用:



随后将发生进一步反应而得到氢过氧化钠的过氧化氢合物:



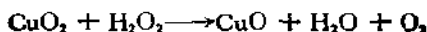
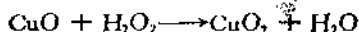
该物质的水合形式 $2\text{NaOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 也已制得。类似的氢过氧化钾的过氧化氢合物 $2\text{KOOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 业已分离出来。

6.2 共价型过氧化物

6.2.1 过渡金属的过氧化物

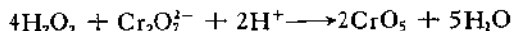
若干过渡金属元素可以形成共价型的过氧化物,但其稳定性远较离子型过氧化物为低。

铜的过氧化物已知有红色的水合物 $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和碱性的 $\text{CuO}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 。过氧化铜的存在可被用来解释铜(II)对过氧化氢的催化分解,例如:

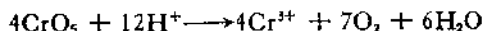


无水 ZnO_2 的制法同上述制备 MgO_2 相似;用过氧化氢同氧化锌的稀浆混合,也可制得过氧化锌;若用过氧化氢同乙基锌或酰胺锌在乙醚溶液中反应,则可得到更纯的过氧化锌。纯过氧化锌系白色粉末,在 473K 以上分解,在水中仅稍微水解。过氧化镉的制法是以 30% H_2O_2 和 CdSO_4 的氨溶液作用,然后将生成的沉淀在 393K 下干燥。黄色 CdO_2 粉末在 453K 以上完全分解。 ZnO_2 和 CdO_2 的结构同 MgO_2 相似。以 30% H_2O_2 作用于 HgCl_2 的乙醇溶液,再加以碱,或者以 30% H_2O_2 作用于红色的 HgO , 皆可得到砖红色的 HgO_2 。该化合物极不稳定,是无机过氧化物中最易分解的:当迅速加热或受到撞击时它即爆炸;甚至在 273K 时,它也迅速地分解成 HgO 和 O_2 。在水中,它强烈地放出 O_2 并形成黄色的 HgO , 同时产生一些 H_2O_2 。

把过氧化氢加入重铬酸盐的稀硫酸溶液中得到蓝色的过氧化铬:



每个 CrO_5 中含有两个过氧链。若不用乙醚萃取,蓝色很快消失:



若用乙醚萃取,则萃取液中含有 $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_5$, 呈蓝色,借此可用以检定过氧化氢和过氧化物。若用有机碱,则能生成更稳定的配位化合物,例如 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CrO}_5$ 。

据报道,铁、钴和镍的过氧化物,例如 FeO_2 , FeO_3 甚至 FeO_4 , $\text{CoO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 已经分别制备出来,虽然不全是纯净物。

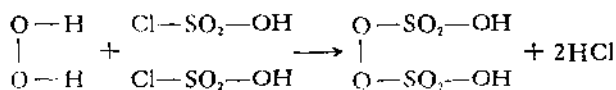
6.2.2 过氧酸和过氧酸盐

过氧酸是含有过氧链—O—O—的酸。除过二硫酸外,大多数过氧酸皆可由过氧化氢和正酸(或酸酐或其盐)作用制得。所有过氧酸或过氧酸盐用稀硫酸溶液处理时都能放出过氧化氢。检验过氧酸及其盐的方法是利用 Riesenfeld 反应,即:用 NaHCO_3 把 30% KI 溶液的 pH 值调整到 7.5—8, 然后加入待测的过氧酸或

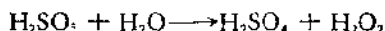
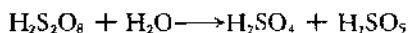
过氧酸盐;若为真正的过氧酸,则在此条件下即把 KI 氧化成 I_2 ,当然,对于过氧链的确证必须来自结构的测定。

在周期表中,从第三至第七族的许多元素皆能形成过氧酸或过氧酸盐,它们包括: B, U; C, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf; N, P, As, V, Nb, Ta; S, Se, Te, Cr, Mo, W; Mn 等。

最重要而又经过最充分鉴定的过氧酸是硫的过氧酸,即过二硫酸和过一硫酸。在制备过氧化氢的方法中已经谈到,在 273K 时电解 50% H_2SO_4 可以获得 $H_2S_2O_8$; 用 100% H_2O_2 同氯磺酸反应,也可制成 $H_2S_2O_8$:

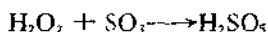


在真空中除去 HCl 后即得无色结晶 $H_2S_2O_8$ (熔点 328K)。干燥的 $H_2S_2O_8$ 稳定,但遇水分解:

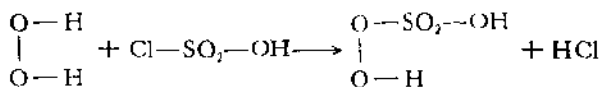


过一硫酸可用下法制成:

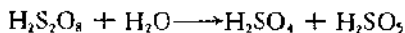
(1) 用 100% H_2O_2 处理 SO_3 :



(2) 将计量的 100% H_2O_2 加入充分冷却的氯磺酸中:



(3) 研磨 $K_2S_2O_8$ 和浓 H_2SO_4 呈浆状,静置后将它倒在冰上:



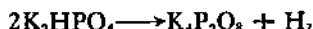
所得到的无色晶体 H_2SO_5 同 $H_2S_2O_8$ 一样,也易水解;所不同的是 H_2SO_5 为一元酸, $H_2S_2O_8$ 为二元酸。这两种过氧酸都发生 Riesenfeld 反应;可是和 H_2O_2 不同,它们都不和 $KMnO_4$, CrO_3 或 TiO^{2+} 发生反应。在低 pH 值时,这两种酸和苯胺及碘化钾的作用是不同的:

	碘化钾	苯 胺
过二硫酸	I ₂ 析出慢	被氧化成苯胺黑
过一硫酸	I ₂ 析出快	被氧化成亚硝基苯

对应于这两种酸的盐皆已制得,但过二硫酸盐较为稳定,过一硫酸盐都不稳定。通过电解 NH_4HSO_4 而得的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 以及由 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 KHSO_4 复分解而得的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 在酸性溶液中常用作强氧化剂,能把 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 、把 C 氧化成 CO_2 , 把 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- , 把 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} ; 但后两个反应必须在催化剂 Ag^+ 离子存在下进行,否则反应速度很慢,而且很不完全,在锰的反应中还会有副反应发生,生成 MnO_2 。

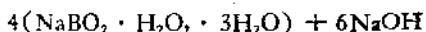
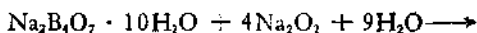
过硝酸 HNO_3 可在 200K 时将无水 H_2O_2 和 N_2O_5 混合而制成。高浓度的 HNO_3 在 273K 以下就爆炸分解; 70% 的 HNO_3 水溶液具有中等稳定性; 稀溶液迅速水解。和 HNO_3 , H_2O_2 或 HNO_2 溶液不同, HNO 溶液能从 KBr 中释放出 Br_2 , 能把苯胺氧化成硝基苯。据报道,将 NaNO_2 溶于含 5% H_2O_2 的水溶液中,再加入盐酸,即产生浅棕色的过亚硝酸 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ 稀溶液,它很不稳定,但转化成盐后尚可保持 12 小时以上。

将 ~14% H_2O_2 加到含有 P_2O_5 的乙腈中,可以得到过一磷酸 H_3PO_5 , 其水溶液能把苯胺氧化成亚硝基苯和硝基苯的混合物,在冷的状态下可把锰(II)盐氧化成高锰酸盐。过二磷酸盐可由电解正磷酸盐的浓溶液而制得:



据称,将碱金属的过氧化物悬浮于用冰冷却的水中并通入二氧化碳,即可得到碱金属的过碳酸盐。若用 30% H_2O_2 处理饱和的碱金属碳酸盐溶液并加入乙醇,则可得到诸如 $\text{MHCO}_3 \cdot \text{M}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 等过碳酸盐沉淀。在 260K 左右,以高电流密度电解 K_2CO_3 或 Rb_2CO_3 的浓溶液,在阳极可得浅蓝色的 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 或 $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 。这种过碳酸盐与稀 H_2SO_4 反应生成 H_2O_2 , 与 M_2O_3 作用放出 O_2 , 并能把 PbS 氧化成 PbSO_4 。

过氧化钠作用于硼砂即得过硼酸钠:



电解硼砂和碳酸钠溶液,也可得到过硼酸钠。将溶液冷至约 283 K 即可得其水合物。

一系列红色过铬酸盐 M_3CrO_8 是在微碱性条件下将过氧化氢加到可溶性铬酸盐中制得的。在碱土金属的过铬酸盐中,红色的 $\text{Mg}_3(\text{CrO}_8)_2$ 是已知的;钙、锶、钡的过铬酸盐和碱金属过铬酸盐所组成的复盐也是已知的,例如 $\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{CrO}_8)_4 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CrO}_8)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。在过铬酸根离子 CrO_8^{2-} 中,+5 氧化态的铬原子位于四面体的中心,而四个 O_2 基在四面体的四个角顶。与铬不同,当 MoO_3 同 H_2O_2 作用时,可得黄色过钼酸固体 $\text{H}_2\text{MoO}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 。用 30% H_2O_2 处理 Na_2MoO_4 溶液,在 273K 时可得很不稳定的红色过钼酸盐 Na_2MoO_5 ,但当温热至室温时它即转化成稳定的黄色化合物 Na_2MoO_4 。钨的过氧酸及其盐较铬和钼的相应物稳定,而且在已知的过氧酸中以过钨酸最稳定。目前已知有包含 $(\text{HWO}_6)^-$ 离子的无色化合物和产生 $(\text{WO}_6)^{2-}$ 离子的黄色物质,还有 $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{O} \cdot \text{O})_2]^{2-}$ 离子存在。

在碱性条件下,钒酸盐、铌酸盐、钽酸盐同过氧化氢作用可以生成相应的过氧酸盐,其化学式为 M_3VO_8 , M_3NbO_8 和 M_3TaO_8 , 类似于过铬酸盐 M_3CrO_8 。

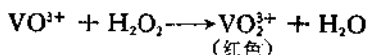
难溶的水合二氧化锡同浓过氧化氢作用,可得过二锡酸 $\text{H}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$; 类似地,偏锗酸盐同过氧化氢作用,可得过二锗酸盐,例如 $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。当钛盐(例如 TiOSO_4 或 TiOCl_2)与过氧化氢的氨溶液反应时,可得水合三氧化钛 $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 它实际上是钛的过氧化物的水合物,也可看作是一种过钛酸 $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{OOH}$ 。显然,正过钛酸的形式是 $\text{H}_4\text{Ti}(\text{O}_2)_4$ 。已知其盐 M_4TiO_8 是存在的。将 $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{OOH}$ 同 KOH 溶液作用,或在 KOH 存在下将钛盐同过氧化氢作用,即可得正过钛酸的钾盐 $\text{K}_4\text{TiO}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。其它的过钛酸盐还有 $\text{Na}_4\text{TiO}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_4\text{TiO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。类似的

过钼酸盐也存在,例如 $K_4ZrO_8 \cdot 6H_2O$ 以及 $Na_4Zr_2O_{11} \cdot 9H_2O$; 但是,相应的过钒酸盐并不存在。不过,水合过氧化物 $HfO_3 \cdot 2H_2O$ 或 $Hf(OH)_3OOH$ 已经制备出来。

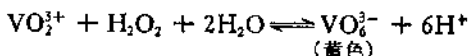
同钆类似,铈和钍已分别得到 $Ce(OH)_3OOH$ 和 $Th(OH)_3OOH$, 但无相应的盐。

6.2.3 其它过氧化合物^[6]

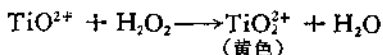
某些过渡金属的盐类和过氧化氢在酸性介质中作用时,并不能得到过氧化物或过氧酸,而是生成了含有过氧基的离子。例如,在强酸性溶液中,



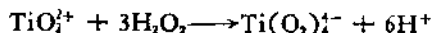
在弱酸性溶液中,



又如,在酸性溶液中,



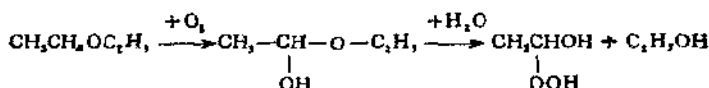
借助于在稀硫酸溶液中钛盐同过氧化氢作用以产生黄色乃至桔红色 TiO_2^{2+} 的现象,可以用来鉴别过氧化氢的存在。含有 TiO_2^{2+} 离子的固体化合物 $K_2(TiO_2)(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 已经分离出来,它能发生 Riesenfeld 反应。可是,在强碱性溶液中得到的 $K_4TiO_6 \cdot 6H_2O$ 并不发生 Riesenfeld 反应,虽然它是过钛酸盐。根据上述讨论可知: TiO^{2+} 和 H_2O_2 在酸性溶液中作用得 TiO_2^{2+} , 在碱性溶液中得 TiO_6^{4-} , 因而 TiO_2^{2+} 和 TiO_6^{4-} 之间的联系是:



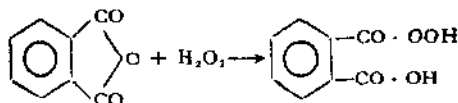
已知 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ru, Ir 等过渡元素还可形成过氧配合物,例如 $[(NH_3)_5(Co(O_2)Co(NH_3)_5)]^{4+}$ (O—O 键长为 147pm)。在大多数过氧配合物中, (O—O) 距在 140—150pm 范围内。

已知的有机过氧化化合物极多。像 Be, B, Al, Ga, C, Si, Ge, Sn, Pb, F 等元素能够形成“醚”类有机过氧化物,如

$\text{RB}(\text{OOR})_2$, $\text{Me}_3\text{SnOOSnMe}_3$; 也能形成“醇”类氢过氧化物, 如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$, Me_3SnOOH . 过氧羧酸更为常见, 如 $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{OOH}$. 这些有机过氧化物既可以通过醚、不饱和的碳氢化合物及其它有机物在空气或氧或臭氧中的氧化来制得, 例如:



也可以用过氧化氢或离子型过氧化物处理适宜的化合物来制备, 例如:



在许多“醚”类有机过氧化物中, $(\text{O}-\text{O})$ 键的离解能已被测定, 在 $126-209\text{kJ/mol}$ 范围内。有机过氧化物容易分解成游离基, 因此已广泛用作聚合反应的引发剂以及需要游离基进行引发的一些其它反应。在许多有机氧化过程中, 包括环氧化合物的生产, 它们有着重要的作用。

6.3 非化学计量的过氧化物

稀土、钍或铀盐溶液经过氧化氢处理后, 可以得到难以定义的固态非整比化合物, 其中含有金属离子、过氧化物、其它阴离子和水, 而各种组分比例依赖于有关样品的制备情况及其先前的来历。业已指出, 在这些固态化合物中, 至少含有金属离子层和过氧基层, 而层与层之间是由其它物种连接的。

6.4 载氧体

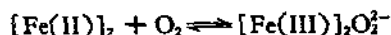
某些配位化合物能够结合分子氧, 并在一定条件下释出氧分

子,起到输送或储存氧的作用。这些配合物被称做载氧体。

存在于动物体内的天然载氧体包括血红蛋白、肌红蛋白、蚯蚓血红蛋白和血蓝蛋白等。其中,血红蛋白和肌红蛋白属于血红素蛋白,皆含有亚铁血红素,即由 Fe^{2+} 与原卟啉所形成的配合物 $[\text{HmFe}]$ 。它们的主要生理功能,血红蛋白起着输送氧的作用,肌红蛋白则是起着储存氧的作用。而这些功能之所以能够实现,则是依赖于蛋白质分子中的 Fe^{2+} 同 O_2 的可逆络合:



当氧气的分压较高、二氧化碳的分压较低、pH 较大时,有利于氧的结合;反之,氧易释出。但是,无论血红蛋白结合氧否,铁的氧化态都是+2。对于蚯蚓血红蛋白和血蓝蛋白来说,它们属于非血红素蛋白或谓之金属蛋白,只不过前者的中心离子是 Fe^{2+} ,后者是 Cu^+ 。虽然它们的主要生理功能同肌红蛋白一样,都是起着储存氧的作用,但是载氧能力的实现却有所不同。金属蛋白在氧合过程和释氧过程中都涉及到中心离子的氧化还原,其基本反应分列如下:

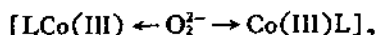


因此可以认为,在蚯蚓血红蛋白或血蓝蛋白载氧时,由过氧链桥接着两个 Fe^{3+} 离子或两个 Cu^{2+} 离子:



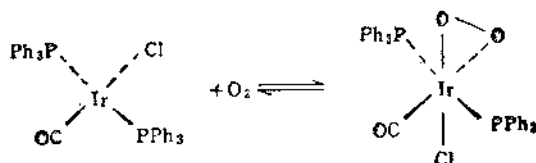
它们是一类十分独特的过氧配合物。

人工合成载氧体中能够形成过氧配合物的典型例子是



其中包括 $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 和 $[(\text{DMF})(\text{Salen})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{Salen})(\text{DMF})]$, 式中 DMF 为 N,N' -二甲基甲酰胺, Salen 为 N,N' -双(水杨醛)乙二胺, 已知 $[\text{Co}(\text{Salen})(\text{DMF})]$ 以及 $[\text{Co}(\text{Salen})(\text{Py})]$, $[\text{Co}(\text{bzacen})(\text{Py})]$ 等在一定条件下与分子氧作用,可以形成 1:1 的二氧配合物,例如 $[\text{O}_2\text{Co}(\text{bzacen})(\text{Py})]$, 式

中 Py 为吡啶, bzacen 为 N, N' -双(苯乙酰丙酮)乙二胺。除钴之外,铁、铋、铂等元素皆可形成人工合成载氧体,例如,反式- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ 和 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ 都能以 1:1 的比例可逆地载氧,式中 PPh_3 为三苯基膦:



6.5 超氧化物

6.5.1 制备

碱金属元素都能形成通式为 MO_2 的离子型超氧化物。其制备方法有下面几种。

(1) 除锂外的碱金属单质直接同氧作用可以得到超氧化物。其中,在氧气中加热金属钠将主要得到 Na_2O_2 , NaO_2 的含量仅达 10%;但在 $3 \times 10^4 \text{ kPa}$, 770K 时,用 O_2 进一步氧化 Na_2O_2 即得 NaO_2 。而在常压下,金属钾、铷、铯同氧作用可直接获得相应的超氧化物。

(2) 低温氧化碱金属单质的液氨溶液,可得所有碱金属元素的超氧化物。 LiO_2 即可用此法获取。

(3) 通过碱金属氢过氧化物的过氧化氢合物的分解而获得。例如,分解 $2\text{NaOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 和 $2\text{KOOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 可分别得到 NaO_2 和 KO_2 。

碱土金属中的 $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ 也已制得。 Mg , Zn , Cd 的超氧化物,仅以较小的浓度、并以固溶体的形式存在于它们各自的过氧化物中。四甲基胺的超氧化物亦曾得到过。

值得指出的是,钾、铷、铯还能生成组成为 M_2O_3 的、混合的过氧化物-超氧化物,其中超氧离子 O_2^- 和过氧离子 O_2^{2-} 之比为 2:

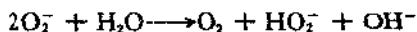
1. 当白色的 K_2O_2 在低压的氧中加热时,即生成红色的 K_2O_3 或 $\text{K}_4(\text{O}_2)(\text{O}_2)_2$.

6.5.2 性质

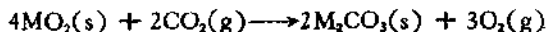
晶体结构测定表明:在碱金属超氧化物的晶格中含有超氧离子 O_2^- , 其 $\text{O}-\text{O}$ 间距为 $132-135\text{pm}$. NaO_2 的结构是一种 O_2^- 离子并非严格有序排布的立方体;按 CaC_2 结构结晶的 KO_2 、 RbO_2 和 CsO_2 实际上是一种畸变了的 NaCl 结构.

碱金属超氧化物都是有色的,按照钠、钾、铷、铯的顺序,其色由黄到橙.与相应的过氧化物不同,它们都是顺磁性的,磁化率为 2.04BM , 这同 O_2^- 离子中含有一个未成对的反键 π^* 电子是一致的.

当加热时,超氧化物很易分解成氧化物和分子氧.超氧化物是非常强的氧化剂.它们与水反应相当激烈,生成 O_2 和不稳定的 HO_2^- 离子:



与 CO_2 反应,经过过氧碳酸盐中间体而最终得到氧和碳酸盐:



利用这种性质,在面具罩中放入 KO_2 , 可以为潜水员、登山者提供氧气,当然,也可以应用于其它密闭体系中以便将 CO_2 转化成 O_2 .

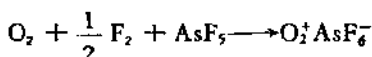
6.6 二氧基盐

6.6.1 制备^[7]

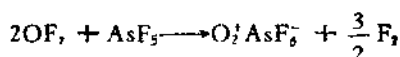
第一个含有 O_2^+ 离子的化合物是在 1962 年获得的.那时,在加拿大工作的英国化学家 Neil Bartlett 在研究铂(或铂盐)同氟的反应时,发现在玻璃或石英仪器中生成了一种深红色固体;用 PtF_6 蒸气同氧气在 294K 直接反应,也能得到这种物质.经分析鉴

定,该物质的组成为 $O_2^+PtF_6^-$ [六氟合铂(V)酸二氧基],自那时以来,阴离子 MF_6^- ($M = P, As, Sb$), SnF_6^- 和 BF_4^- 的二氧基盐已从相应元素的最高价氟化物通过下述一种或多种途径制备出来:

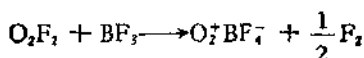
(1) 在高温或日光下用氟和氧的混合物处理,例如:



(2) 在高于 423K 时用 OF_2 处理,例如:



(3) 在低温(约 83K)下用二氟化二氧处理,例如:



6.6.2 性质

结构分析表明: O_2^+ 离子中 O—O 间距为 $117 \pm 17 \text{ pm}$, 比 O_2 分子中的 O—O 键长要短。所有二氧基盐都是顺磁性的,磁化率为 1.57BM, 这同 O_2^+ 离子中含有一个未成对反键 π^* 电子是一致的。表 15.39 列出了各种 O_2^{+2} 离子和 O_2 分子的一些结构参数,它清楚地说明了从 O_2^+ 到 O_2^{2+} 的各种 O_2^{+2} 离子中的反键电子数对键长和伸缩频率的影响。

表 15.39 O_2^+, O_2, O_2^- 和 O_2^{2+} 的若干结构参数

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2+}
$d(O-O)(\text{pm})$	117 ± 17	121	132—135	148—149
π^* 电子数	1	2	3	4
$\nu(O-O)(\text{cm}^{-1})$	1860	1556	1145	~770

在二氧基盐中,氟硼酸盐和氟磷酸盐在 273K 时缓慢分解,但氟砷酸盐和氟锑酸盐在惰性气氛中直至 373K 时还很稳定。所有的二氧基盐都能强烈地同水反应生成 O_2 和 O_3 。它们都是强氧化剂和强氟化剂。

参 考 文 献

- [1] W. C. Schumb, C. N. Satterfield and R. L. Wentworth, "Hydrogen Peroxide", Waverly(1955).
- [2] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon(1973).
- [3] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry", Wiley (1976). 中译本: 南开大学化学系译,《基础无机化学》,上册,科学出版社(1984).
- [4] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Wiley (Interscience)(1972). 中译本: 北京师范大学等译,《高等无机化学》,上册,人民教育出版社(1980).
- [5] R. B. Heslop and T. Jones, "Inorganic Chemistry, A guide to advanced study", Elsevier(1976). 中译本: 北京工业学院无机化学教研组等译,《高等无机化学》,中册,人民教育出版社(1981).
- [6] 南京大学化学系有机化学教研组编,《有机化学》,上册,人民教育出版社(1961).
- [7] 冯光熙、黄祥玉编,《稀有气体化学》,科学出版社(1981).

15.7 臭氧和臭氧化物^[1-7]

7.1 臭 氧

7.1.1 发现史

1785 年,荷兰化学家 van Marum 在实验中观察到,通过电火花的氧气具有一种特殊的、令人不快的气味,并有使汞失去光泽的性质。但是,他本人并没有意识到它是一种新物质,而且在其后的半个多世纪里,人们也未对他的观测结果给予足够的注意。直至 1840 年, Schonbein 才明确指出, van Marum 所观察到的“怪味”来自一种气体物质,它是由氧在通电时而产生的。Schonbein 还进一步指出:这种特殊臭味的物质能够从 KI 中释出 I_2 ,并能参与许多氧化作用。他将该气体命名为“臭氧”,其希腊文原意是“臭味”。

7.1.2 制备^(8,9)

在第 15.1 章通论中已指出:臭氧的组成为 O_3 ,它同 O_2 是同素异形体;在高空中存在着 O_3 ,雷雨天气也有 O_3 产生,皆系 O_2 得到能量之后产生的:



通常,人们是按照下列方法获得臭氧的:

(1) 对于氧气进行静放电作用。为了安全起见,所用之氧气应无含碳杂质,在浓的气相中这些物质应小于 5ppm,而在液体中应小于 15—20ppm,为此可在燃烧炉中把含碳杂质预先氧化成 CO_2 。另外,所用之氧气应是干燥而不含水蒸气的。纯净而干燥的氧气是在臭氧发生器中转化成臭氧的。这种仪器的一种如图 15.14 所示。它是由两个玻璃套管构成的。外管的外壁和内管的内壁都

贴以锡箔，并各接一电极。当在两极间加以 20—30kV 高频电压时，产生高频放电，由 A 管进入的纯净干燥的氧气，便在射出的电子的作用下，分解成原子或激发成活化的分子，而此种原子或分子即可与 O_2 化合生成 O_3 ，经 B 管导出 O_3 - O_2 混合气体。用这个方法制取臭氧，在 293K 时产率可达 19%。在实验室或工业上制取臭氧主要是用这种方法。

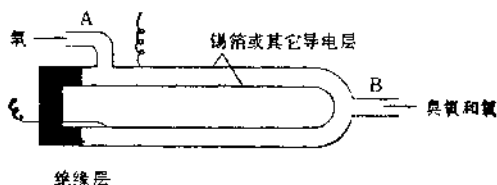
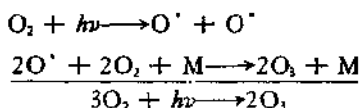


图 15.14 臭氧发生器示意图

(2) 在高电流密度 ($47-63A/cm^2$) 下，电解冰冷的稀硫酸溶液，而酸的最适宜浓度是 $1.085g/ml$ (比重 1.5874) 或约 68%；以铅为阴极、铂为阳极，电解浓高氯酸溶液，在阳极氧化水也可获得臭氧。在一种良好冷却的电解池中，臭氧产率可达 18—25%。工业上制备臭氧也常采用这种方法。

(3) 以紫外光(波长小于 $185nm$) 照射 O_2 ，其机理为：



其中，中性物种 M 是必要的，它起着带走氧原子多余动能的作用，以便为得到 O_3 而成键。

(4) 把浸于液态氧中的铂丝加热。

(5) 在空气中燃烧喷射之氢气。

(6) 浓硫酸作用于过氧化钡。

(7) 黄磷在湿空气中氧化。将新切的黄磷块置于玻璃瓶的底部，倒入少许水至刚刚将磷浸入，用玻璃覆盖瓶口，在室温下静置，结果黄磷缓慢氧化，并使空气中的一部分氧转化成臭氧。这也

是实验室制备臭氧的一种常用方法。

上述诸法所得之臭氧,不仅是 O_3-O_2 混合物,而且还含有其它杂质,特别是氮的氧化物。为了获取纯净之臭氧,首先可使混合气体经过碱石灰以除去氮的氧化物;然后分级液化 O_3-O_2 混合物,或将其冷至液态空气的温度后分馏 O_3-O_2 混合物(借两者沸点的差异: O_2 为 90K, O_3 为 160.7K),即得纯的臭氧。

7.1.3 物理性质^[10]

在通常情况下,臭氧是一种具有难闻臭味的、浅蓝色的气体。液态时呈深蓝色,固态时呈紫黑色。具有顺磁性和热力学不稳定性。表 15.40 列出了臭氧的许多物理性质。

液态 O_3 和 O_2 并不能完全混溶,而是有限互溶。在 90K 时, O_3-O_2 混合物的粘度服从下列关系式:

$$\log \eta = x_1 \log \eta_1 + x_2 \log \eta_2$$

其中, η 表示混合物的粘度, η_1 和 η_2 分别是液态 O_2 和 O_3 的粘度, x_1 和 x_2 分别是 O_2 和 O_3 的摩尔分数。在 70 至 90K 范围内,磁化率 (χ) 和 O_3-O_2 混合物中 O_2 的质量百分数之间有一直线关系。当 O_2 含量在 10% 以上时,氧在溶液中的比磁化率减小。在 90K 时,氧在臭氧溶液中的比磁化率 (χ_s) 对液态纯氧的比磁化率 (χ_0) 之比 χ_s/χ_0 从低浓度时的 1.30 降低到 27.6% 时的 1.13。

7.1.4 化学性质^[9,11~12]

1. 热稳定性

鉴于由 O_2 转化成 O_3 是吸热反应,所以由 O_3 分解成 O_2 的反应必然是个放热过程。在热力学上, O_3 是不稳定的。常温下即逐渐分解, 473K 以上反应加快。在无催化剂时,这种分解作用可以部分地发生在器壁上,部分地发生在气相中。许多金属(例如铂黑)和金属氧化物可加快这个分解过程。A 族金属氧化物(例如 Na_2O , K_2O , MgO , BaO , $\gamma-Al_2O_3$, Tl_2O_3 等)可用作臭氧的表面

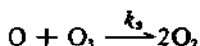
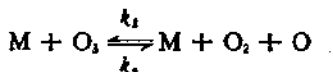
表 15.40 臭氧的物理性质

分子量	48
熔点 (K)	80.5
沸点 (K)	161.3
临界常数: 温度 (K)	261.1
压力 (kPa)	5532
体积 (cm ³ /mol)	147.1
密度	
气体, 在 273K, 101.325kPa 时 (g/L)	2.144
液体, 在 77.4K, 101.325kPa 时 (g/cm ³)	1.614
固体, 在 77.4K, 101.325kPa 时 (g/cm ³)	1.728
溶解度	
273K 时每一体积水溶解的体积数	0.494
288K 时每一体积四氯化碳溶解的体积数	~3
粘度, 90K (g/cm · s)	0.0157
表面张力, 90K (N/m)	0.0384
介电常数, 90K	4.75±0.02
偶极矩 (C · m)	1.935×10 ⁻³⁰
电离能 (eV)	
第一	12.3±0.1
第二	12.52±0.05
第三	13.52±0.05
第四	16.4—17.4
第五	19.2±0.1
电子亲和能 (kJ/mol)	+184±42
生成焓, $\Delta H_f^\circ(g)$ (kJ/mol)	+142.8
$\Delta H_f^\circ(aq)$ (kJ/mol)	+134.8
生成自由能, $\Delta G_f^\circ(g)$ (kJ/mol)	+163.3
熵, S° (J/mol · K)	239.1
相变热(液→气) (kJ/mol)	10.84
相变熵(液→气) (J/mol · K)	66.65
标准电极电势 (V)	
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O$	+2.07
$O_3 + H_2O + 2e \rightarrow O_2 + 2OH^-$	+1.24
振动频率 (cm ⁻¹)	
ν_1 IR, Raman (pol)	1110
ν_2 IR, Raman (pol)	705
ν_3 IR	1043

分解催化剂，而且分解反应的活化能反比于氧化物的碱性。B 族金属氧化物的催化分解活性随过渡金属电荷的增加而增加。据认为，臭氧中的一个氧原子可以同催化剂联系起来：



这说明臭氧具有很高的氧化性能。一些气态单质（例如 N_2 , O_2 , Cl_2 , He 等）和气体氧化物（例如 CO_2 , N_2O_3 等）也能催化分解臭氧，其机理为：



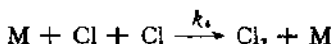
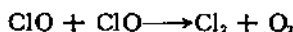
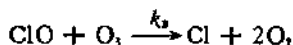
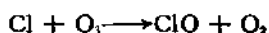
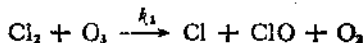
M 代表气态催化剂，它作用于 O_3 的 k 值是：

$$k_1 = 4.61 \times 10^{12} \cdot e^{-34000/RT} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

$$k_2 = 6.00 \times 10^7 \cdot e^{600/RT} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$$

$$k_3 = 2.96 \times 10^{10} \cdot e^{-6000/RT} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

据研究， O_3 被 Cl_2 催化分解是按下式进行的：

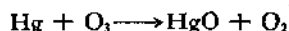
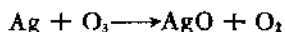


这里，M 是一种附加气体，仅用以进行三方碰撞。值得指出的是，臭氧在水溶液中尽管可以自行分解，但是水是阻化剂，可减慢分解速度；尤其是在强碱性溶液中，臭氧的分解速度更是急剧地下降。例如，298K 时在 1mol/L NaOH 溶液中，臭氧的半衰期约为 2 分钟；在 5mol/L NaOH 溶液中，半衰期为 40 分钟；而在 20mol/L NaOH 溶液中，其半衰期可长达 83 小时。

纯的液态臭氧相当稳定。但是，只要有一点有机物甚至是灰尘，它就会发生激烈的爆炸。

2. 强氧化性

臭氧的强氧化性首先表现在它对许多金属和非金属单质的作用上。在常温下,金属 Ag 和 Hg 不易为 O_3 所氧化,但却易被 O_3 转化成氧化物:



有证据表明:臭氧同银反应的黑色产物中除 AgO 外,还有 Ag_2O_3 。

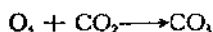
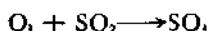
在 195K 时,纯的臭氧可以与氢混合而不爆炸,甚至在较高之温度(达 293K)时也可在几小时之内不发生爆炸,点燃 O_3-H_2 混合气体可以燃烧。在 468K 和 101.325kPa 时,当 O_3 的摩尔百分数分别为 6.0, 12.0, 18.2, 18.5, 25.0 和 100 时,其燃烧速度依次为 207 ± 5 , 664 ± 57 , 1290 ± 20 , 1330 ± 30 , 1680 ± 80 和 270 ± 7 cm/s。 O_3-H_2 焰较 O_2-H_2 焰明亮。在 77K 时,细流状的 O_3 与原子氢碰撞,可以形成玻璃状的 H_2O_4 。据认为,反应机理中包含自由基 $OH^\cdot$ 和 $O_2H^\cdot$, 后者化合即形成 H_2O_4 。

臭氧和氟可产生漫射火焰,它极其明亮,在 101.325kPa 时能产生 5200K 的高温。

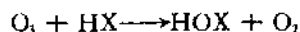
据认为,当 O_3 与 N_2 的混合物通过一热管时,可以生成 NO_2 。

臭氧与碘蒸气在 318—323K 反应生成碘酸碘(III) $I(IO_2)_3$ 。溶解在 CCl_4 或 $CHCl_3$ 中的碘也与臭氧反应生成同一化合物。

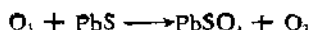
臭氧的强氧化性还表现在能氧化许多气态或固态的无机化合物。臭氧同 SO_2 , CO_2 , NO_2 等非金属氧化物化合时,所有的氧都参与了反应,并无 O_2 释出:



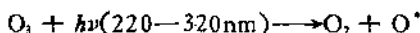
臭氧还能氧化 HX, NH_3 等共价型氢化物:



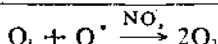
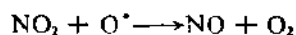
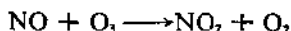
臭氧甚至可以把 PbS 氧化成 $PbSO_4$:



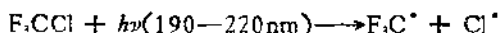
鉴于臭氧能氧化许多具有还原性的气态物质，所以在上层大气中的臭氧浓度可以被还原性物种（如 CO ， NO ， SO_2 ，卤原子等）同臭氧的反应而降低。据认为，在波长为 220—320nm 的紫外光照射下，臭氧可以离解出氧自由基：



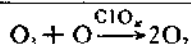
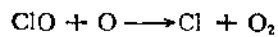
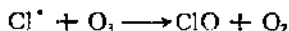
而具有破坏性的高浓度的 NO_x 通过越来越多的超音速飞行器带人上层大气后，实际上起着催化分解臭氧的作用：



同时，用于某些航天器中的含氯氟烃推进剂气体，也可以在上层大气中通过光化学作用而产生氯自由基：

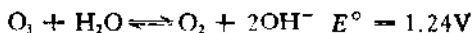
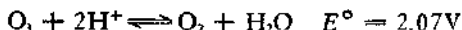


氯原子的存在加速了臭氧的分解：

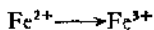


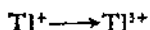
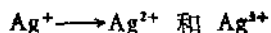
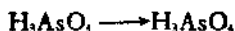
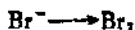
而且 ClO_x 的催化作用可能三倍于 NO_x 的催化作用。此外，由于燃料的燃烧，大气中的 CO ， SO_2 含量也与日俱增，这也不能不对臭氧保护层的厚度产生不利的影响，也必然对地球上的生命体带来严重的后果。由此可见，防止大气污染是至关重要的。

在水溶液中，臭氧同样具有极强的氧化能力，其标准电极电势仅在 F_2 ， O ， $\text{OH}^{\bullet}$ 自由基等之后，属强氧化剂之列：

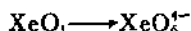
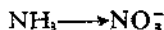


在酸性溶液中，它能实现下列转化：





在碱性溶液中,臭氧不仅能氧化上列各物种,而且可以氧化一些在酸性溶液中不能被它氧化的物种,例如能实现下列转化:

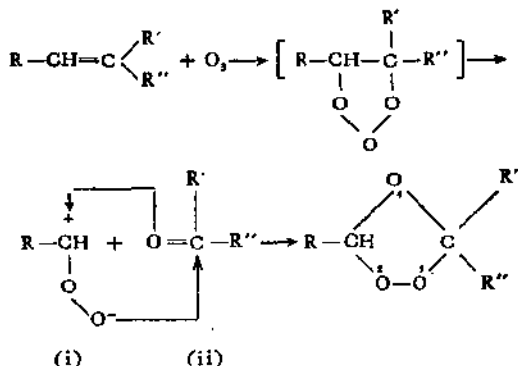


实际上,在酸性溶液中高铈酸 H_4XeO_6 的氧化性比 O_3 强,而在碱性溶液中高铈酸根离子 XeO_6^{4-} 的氧化性却比 O_3 弱。

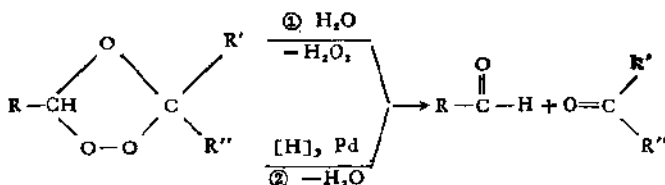
臭氧能与多种有机物反应。例如:



特别有趣的是臭氧同烯烃的反应:起初形成不稳定的 1, 3 环状加成物,该化合物很快自行分解成 (i) 和羰基化合物 (ii) 两部分,然后这两部分再进行环加成,生成 1, 2, 4 臭氧化合物。以反应式示之为:



所生成的 1, 2, 4 臭氧化合物经进一步处理,即分解成醛或醛酮混合物:



如果按上式的①反应,因为在反应过程中产生过氧化氢,则产物中的醛会有一部分被氧化成酸及过氧酸;利用反应②则可避免醛的氧化,其中也可改用锌和酸进行还原。

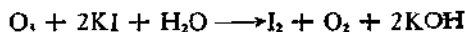
臭氧对许多有机物的作用,固然在有机合成和有机分析方面有其一定的应用价值,但是对有机产品也会带来严重的不良后果。臭氧能使橡胶裂化,纺织纤维变质。对此已进行广泛的研究,并用肼这样的化学试剂去处理那些有机物质,以抑制上述有害的影响。

3. 形成臭氧化物的能力

在一定条件下,臭氧能同碱金属氢氧化物、氨等物质作用,生成相应的臭氧化物。对此,我们将在下面予以较详细的讨论。

7.1.5 分析

对于臭氧的定性或定量分析,可用许多不同的方法。借助于 O_3 同 I^- , Ti^{4+} 或 H_3AsO_3 的反应,可以定量地分析 O_3 的含量;其中,最简单的化学法当推 O_3 同 KI 的反应。 O_2 不能氧化 I^- 离子为 I_2 ,但 O_3 却能定量地完成这种氧化:



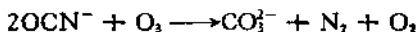
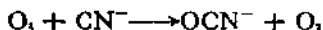
之后,再用硫代硫酸钠进行滴定。

臭氧也可用光谱法测定,它在紫外区内的最大吸收为: $\lambda_{\text{最大}} = 253.7\text{nm}$, $\epsilon = 135\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。臭氧在紫外光谱内的这个谱带被称作 Hartley 带。

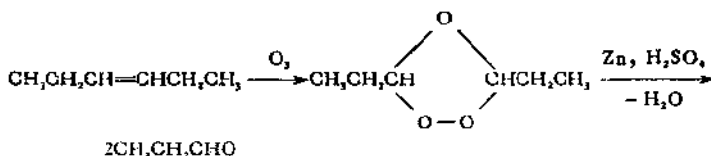
7.1.6 应用^[8]

鉴于臭氧的强氧化性,它能杀死空气及水中的细菌,故可作消毒剂;它能使有色物褪色,故可作油脂、蜡、淀粉、纸浆及纺织品的

漂白剂;它还能氧化 CN^- 而解毒, 故常被用来治理电镀工业中的含氰废水:



臭氧不仅在无机制备和有机合成上有所应用, 而且能用来测定有机物的结构。例如, 烯烃 C_6H_{12} 的结构可以是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, 或 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 或 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。若是前者, 则可利用烯烃 C_6H_{12} 同 O_3 的反应、并经适当处置后, 获得丙醛 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$:



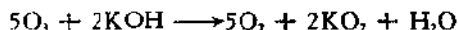
若是中间者, 则得乙醛 CH_3CHO 和丁醛 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$; 若是后者, 则得甲醛 HCHO 和戊醛 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 。

7.2 臭氧化物

7.2.1 制备

虽然母体酸 HO_3 是未知的, 但是碱金属、碱土金属以及铵和四甲基铵阳离子的臭氧化物盐类均已制得。

臭氧和碱金属氢氧化物在溶液中的反应首先描述于 1866 年, 那时仅注意到在溶液中产生了红色。其后发现, 在室温或低于室温下, 碱金属氢氧化物和载氧体中的气态臭氧之间的反应, 可以产生金属的臭氧化物, 并确定有阴离子 O_3^- 存在。眼下人们对臭氧化钾研究的比较详细。在 258—263K 时, 当干燥的 KOH 置入含 6—8% O_3 的 O_2 中 2.5 小时后, 即可形成 KO_3 。用 K^{37}OH 详细研究生成 KO_3 的机理后可知, 该反应的总化学方程式为:



这里, $\Delta H^\circ = -661.5\text{kJ/mol}$, 一般说来, 形成臭氧化物盐类的

反应为氨所催化,而且碱金属臭氧化物易溶于液氨、甲胺和二甲替甲酰胺中。所以,上述反应的产物常在 203—213K 时用液氨萃取;待将氨蒸发后即得红棕色针状 KO_3 结晶,其含量可达 88—93%,尚有一些 KO_2 和未反应完的 KOH 掺杂其中。倘若在氟碳化合物溶剂中于 173—213K 下,用含 O_3 的 O_2 同超氧化钾 KO_2 反应,也可得到臭氧化钾 KO_3 。这种方法的有利之处在于避免应用液氨。

虽然所有碱金属的臭氧化物都是已知的,但是仅知臭氧化锂是以其氨加合物 $\text{LiO}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 的形式存在的。

当臭氧于 143K 通过氨时,即可得到臭氧化铵 NH_4O_3 。

有证据表明,过氧化氢不论在碱溶液的分解反应中或在辐射分解反应中,臭氧离子 O_3^- 均以反应中间体的形式出现。在对 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子、 AgNO_3 和 KClO_3 等物种进行脉冲射解、闪光分解或 r -照射之后发现,在溶液中有 O_3^- 离子产生。在上述实验中,根据臭氧离子特征的可见光吸收的 λ_{max} 为 430nm 即可确定其存在。而在所有臭氧化物盐类中,其 λ_{max} 约为 450nm。

有机臭氧化合物不太稳定。如前所述,当用臭氧氧化烯烃时,有机臭氧化合物作为反应中间体而可以暂时存在。

7.2.2 结构

已知的臭氧化物都是离子型化合物。晶体结构研究表明, NaO_3 和 KO_3 皆有一体心四方单元晶胞 ($I4/mcm$), 具有下列晶格参数:

	$a(\text{pm})$	$c(\text{pm})$
NaO_3	116100	76600
KO_3	85970	70800

KO_3 的结构同 KNO_3 相关。据报道,同 KNO_3 相关的 KO_3 具有单斜形式。对应于臭氧离子电荷分布的两种可能模型:

模型 a 电荷分布 $\text{O}^{-\frac{1}{2}}\text{O}^{-\frac{1}{2}}\text{O}^{-\frac{1}{2}}$

模型 *b* 电荷分布 $O^{-\frac{1}{2}}O^{+\frac{1}{2}}O^{-\frac{1}{2}}$

已据有关资料计算出 KO_3 的晶格能和 Madelung 常数:

	模型 <i>a</i>	模型 <i>b</i>
晶格能 (kJ/mol)	-697.94	-764.93
Madelung 常数	$2.1012 \pm 0.03\%$	$2.2554 \pm 0.08\%$

以上数据已用于计算臭氧的电子亲合能 ($184 \pm 42 \text{ kJ/mol}$) 和其它碱金属臭氧化物的热力学函数 (ΔH° , ΔG°).

臭氧分子 O_3 是一个 24(18) 电子的分子, 它同 NO_2^- 和 $NOCl$ 等电子. 当一个电子加到 O_3 分子上时, 便产生了臭氧离子 O_3^- , 它同 33(19) 电子的 ClO_2 分子等电子. 在 ClO_2 分子中, 角 ($\widehat{OClO}$) 是 117° ; 在 O_3^- 离子中, 角 ($\widehat{OOO}$) 是 100° . 根据红外光谱分析和 X 射线测量所得臭氧离子的结构参数, 以及通过同 O_3 , NO_2^+ , NO_2 , NO_2^- 和假想的 NO_2^+ 相比较而计算出来的相应数值列于表 15.41 中. 为了便于比较, 臭氧的相应数值也一并列出.

表 15.41 O_3^- 离子的结构参数

方 法	核间距 $r(O-O)$ (pm)	角 ($\widehat{OOO}$) ($^\circ$)	基态频率 (cm^{-1})		
			ν_1	ν_2	ν_3
X 射线	119	100			
红外光谱	122	~ 100	1260	300	1140
计算	134	110 ± 5			
O_3 , 微波	127.8	116.8			

7.2.3 性质

在固态, 碱金属和碱土金属的臭氧化物都是有色的, 例如 KO_3 呈红棕色.

由于臭氧离子 O_3^- 中有一个未成对电子, 所以它是顺磁性的, 同具有逆磁性的臭氧分子 O_3 迥然不同. KO_3 的磁矩 (μ) 是 1.63BM. 为了确定不成对电子的 g 值, 已经应用电子自旋共振谱对几种臭氧化物进行了研究, 并得到下列结果:

臭氧化物	NaO_3	KO_3	NH_4O_3	Me_3NO_3
g 值	2.012	2.0124	2.0119	2.0144

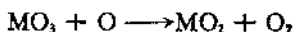
根据这些数据可以断定，有相当多的自旋轨道成对地出现在臭氧离子中。

臭氧化物的热稳定性在很大程度上取决于所存在的阳离子。对碱金属和碱土金属臭氧化物而言，其热稳定性按下列顺序递降：

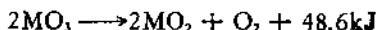


这种变化与这些体系的热力学稳定性的计算是相符合的。

臭氧化物的热分解已用许多方法特别是差热分析法研究过。该类反应复杂，但其最简单的形式可用方程



表示，式中M代表碱金属离子；全过程可表示为：



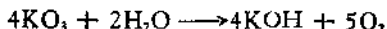
超氧化物 MO_2 也能按照下式进一步热分解：



这样，臭氧化物的分解反应一般可写成：



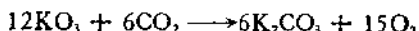
应用电子自旋共振谱研究 KO_3 的水解结果表明，虽然整个过程可用方程式



表示，然而在反应中确实产生了作为中间产物的 $\text{OH}^\cdot$ 自由基：



当臭氧化物同二氧化碳作用时，正像超氧化物或过氧化物同二氧化碳作用一样，生成碳酸盐并释出氧气。例如：



基于臭氧化物在多种情况下都能释出氧气，所以作为氧的可能来源，人们已对它们进行了深入细致的研究，以期在航空和宇航

工业上获得应用。

参 考 文 献

- [1] M. Ardon, "Oxygen", W. A. Benjamin (1965).
- [2] M. C. Sneed, J. L. Maynard and R. C. Brasted, "Comprehensive Inorganic Chemistry", van Nostrand (1961).
- [3] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon (1973).
- [4] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Wiley (Interscience) (1972). 中译本: 北京师范大学等译,《高等无机化学》,上册,人民教育出版社(1980).
- [5] R. B. Heslop and K. Jones, "Inorganic Chemistry, A guide to advanced study", Elsevier (1976). 中译本: 北京工业学院无机化学教研组等译,《高等无机化学》,中册,人民教育出版社(1981).
- [6] W. H. Nebregali, F. C. Schmidt and H.F. Holtzclaw, "General Chemistry", 5th ed., D. C. Heath (1976). 中译本: 张翥华等译,申泮文校,《普通化学》,第一分册,人民教育出版社(1978).
- [7] 武汉大学、吉林大学等校编,《无机化学》,上册(第二版),高等教育出版社(1983).
- [8] 付鹰,《大学普通化学》,下册,北京大学出版社(1981).
- [9] James E. Huheey, "Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity", 2nd ed., Harper & Row, Publishers (1978).
- [10] 戴安邦等编著,《无机化学教程》,上册(第二版),人民教育出版社(1972).
- [11] J. Waser, K.N. Trueblood and C.M. Knobler, "Chem One", McGraw-Hill Book Company (1976).
- [12] 邢其敬、徐瑞秋、周政编,《基础有机化学》,上册,人民教育出版社(1980).

16. 硫

16.1 概 述

1.1 简 史

在自然界中,存在着单质状态的硫,金属硫化物矿和硫酸盐矿也广泛地分布在地球的各个地方。单质硫具有鲜明的黄色,在它燃烧时,或在金属硫化物矿石的煅烧过程中,都会散发出强烈的刺激性气味。这一切都在直接刺激着人们的感官。因此,硫在远古时代就被世界上各个民族所认识和使用。在国内和国外有关化学史的专著中,对此都有所论述。

大约在 4000 年前,埃及人已经会用硫燃烧所形成的二氧化硫来漂白布匹。古希腊和古罗马人也能熟练地使用二氧化硫来熏蒸消毒和漂白。公元前九世纪,古罗马著名诗人 Homer 在他的著作里讲述了硫燃烧时有消毒和漂白的作用。

我们的祖先很早就把硫列为重要的药材,并认识到硫的一些化学性质。在我国古代第一部药物学专著《神农本草经》¹⁾中,载录有动物、植物和矿物药品达 365 种,在所载 46 种矿物药品中,就有石硫黄(即硫黄)。在这部著作里还指出:“石硫黄能化金银铜铁,异物”。这说明当时已经知晓硫能与铜、铁等金属元素直接作用而生成金属硫化物。世界现存最古的炼丹著作——魏伯阳的《周易参同契》²⁾,也记述了硫能和易挥发的汞化合成不易挥发的硫化汞。到了公元四世纪(东晋),炼丹家葛洪在他的《抱朴子内篇》中,详细地记录了硫和汞的反应,并注意到这一反应的可逆性。他在书中写道:“丹砂烧之成水银,积变又还成丹砂”。其意是,将红色的硫

1) 约成书于公元前 100 年,汉代。

2) 成书于公元二世纪,东汉。

化汞(丹砂)加热,会分解出汞,而硫和汞作用又可生成黑色的硫化汞,进而再变为红色的硫化汞。

我国对火药的研究,大概始于公元七世纪。当时的火药是黑火药,它是由硝酸钾、硫黄和木炭三者组成的。黑火药是人类最早使用的一种火药,它是我国古代科学技术的四大发明之一,在化学史上占有重要的地位。唐初医药兼炼丹家孙思邈在他的《伏硫磺法》中,最早记载了制造火药的这三种成分。火药的制造促进了硫黄的提取和精制技术的发展。《太清石壁记》¹⁾有用升华法精制硫黄的记载。到了明朝末年,宋应星为总结我国古代农业和手工业技术而编写《天工开物》²⁾时,对从黄铁矿石和含煤黄铁矿石制取硫黄的操作方法作了详细的叙述,并在文中附有烧取硫黄图一帧,以帮助当时读者的理解。

随着 1746 年英国 J. Roebuck 发明了铅室法制造硫酸和 1777 年硫被法国 A. L. Lavoisier 确认为一种元素后,硫便进入了近代化学的大门。在此后的年代里,硫就迅速成为与近代化学工业和现代化学工业密切相关的最重要的元素之一。

硫的拉丁名称 *Sulphur* 估计来自印度的梵文 *Sulvere*, 原义是鲜黄色。我们对它,则沿用我国古代流传下来的名称——硫。

1.2 硫的一般性质及立体化学

硫是一个非金属元素,它和氧、硒、碲、钋一起组成了周期系的 VI A 族元素——氧族元素。表 16.1 列出了硫的某些性质。

硫原子的电子层结构为 $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ 。但由于硫处于周期表的第三周期, $3d$ 轨道与 $3s$ 、 $3p$ 轨道的能级相接近,使得 d 轨道在一定的条件下也可参与成键,因此硫原子在形成化合物时,有如下的价键特征。

1) 约成书于公元 760—763 年。

2) 初版于公元 1637 年。

表 16.1 硫的一些性质^{〔1〕}

原子量	32.06	原子的电子亲和能, (eV)	2.077
电子结构	[Ne]3s ² 3p ⁴		
主要氧化数	-2, 0, 2, 4, 6	原子的电负性	
原子的电离能, (eV)		Pauling	2.58
I_1	10.360	Allred-Rochow	2.44
I_2	23.33	原子的共价半径, (pm)	103
I_3	34.83		
I_4	47.30		
I_5	72.68	Pauling 的离子半径, (pm)	
I_6	88.049		
		S ²⁻	184
		S ⁴⁺	29

(1) 能从电负性小的原子接受 2 个电子, 形成如硫化钠 Na₂S、硫化钾 K₂S 等这些含有 S²⁻ 离子的离子型硫化物。

(2) 由于硫原子本身的电负性较小, 因而形成氢键的倾向并不大, 仅有很弱的 S...HS 键存在。

(3) 能形成两个共价单键, 构成共价型化合物。

(4) 可以形成一个共价双键, 如在二硫化碳 S=C=S 中的双键就是其中的一例。不过硫原子以这种简单共价双键成键的例子只在少数。

(5) 硫原子之间有强烈成链的倾向, 而且这种长硫链也可以成为形成链状化合物的结构基础。例如, 能形成多硫离子 S_n²⁻ 和连多硫酸根离子 ⁻O₃SS_nSO₃⁻ 等这些含有硫链的化合物。

(6) 由于硫原子有可以被利用的 3d 轨道, 成对的电子能够拆开成单地进入 3d 轨道而参与成键, 因而可以形成氧化数高于 2 的正氧化态, 其中最高氧化数可达到 +6。另一方面, d 轨道直接参加杂化的结果, 使硫原子的成键轨道数增加, 从而能和较多的配位原子结合, 可以形成配位数为 2, 4, 5, 6 的化合物, 配位数最高可为 6。因此, 3d 轨道参加成键, 不仅大为丰富了硫的化学内容, 同时也大为丰富了硫的结构化学, 现将硫的立体化学归纳于表 16.2 中。

表 16.2 硫的立体化学^[1]

杂化轨道	氧化态	σ 键数	π 键数	孤对电子数	几何形状	实 例
sp^2	IV	2	2	1	弯曲形	SO_2
	VI	3	3	0	平面三角形	SO_3
sp^3	II	2	0	2	弯曲形	H_2S, SCl_2
	IV	3	0	1	三角锥形	$[SF_3]^+$
	IV	3	1	1	三角锥形	$SOCl_2$
	VI	4	1	0	四面体形	$[SOF_3]^+$
	VI	4	2	0	四面体形	SO_2Cl_2
sp^3d	IV	4	0	1	变形四面体形	SF_4, SCl_4
	VI	5	1	0	三角双锥形	SOF_4
sp^3d^2	IV	5	0	1	四方锥形	$[SF_5]^-$
	VI	6	0	0	八面体形	SF_6

硫虽然是氧族元素的成员，但硫的化学和氧的化学之间却存在着很大的差别。这主要是由于下面几个原因引起的：

- (1) 硫的原子半径比氧原子的半径大；
- (2) 硫原子的电负性比氧原子的电负性小；
- (3) 硫原子的 $3d$ 轨道可以参加成键；
- (4) 硫原子之间有强烈的成键倾向。

1.3 硫的同位素

在自然界中，硫有 4 个稳定的同位素，即 ^{32}S ， ^{33}S ， ^{34}S 和 ^{36}S 。其中相对丰度最大的是 ^{32}S ，相对丰度最小的是 ^{36}S 。

存在于大洋中的硫酸盐，其所含的硫的同位素含量比较均一， ^{32}S 一般都在 2% 左右。总的来说，海洋水体的硫的同位素含量与深度无关。在河水和湖水中，硫酸盐所含的硫，其 ^{32}S 含量都相对地比海水中的硫酸盐为少，一般在 0.2—0.9% 之间，但由于工业污染的结果，许多数据可能已不能反映其本来的面目。大气降水的 ^{32}S 一般约在 0.7% 左右，变化幅度不大。火山硫的硫同位素含量与陨石硫的硫同位素含量非常接近，而且不同地方的火山硫，其

表 16.3 硫的稳定同位素¹⁾

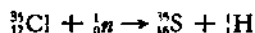
同 位 素	相对丰度 (%)	同位素质量
^{32}S	95.0	31.97207
^{33}S	0.76	32.97146
^{34}S	4.22	33.96786
^{36}S	0.02	35.96709

1) R. C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 61, CRC Press (1980—1981).

硫的同位素含量也很接近, ^{32}S 一般约在 $0.22 \pm 0.033\%$ 。

在各类超铁镁质岩石中, 硫化物的硫的同位素含量很接近陨石硫的硫同位素含量, ^{32}S 约为 0.1% 左右。测定结果表明, 在花岗岩所含少量的硫化矿物中, 其硫的同位素含量与陨石硫相比, 则差别较大, 而且所测数据的起落幅度也比较大。

表 16.4 汇列了硫的放射性同位素。硫的放射性同位素可以利用原子能反应堆来制备。例如, 在反应堆中, 以氯化钾为原料, 通过中子流的照射, 可生产出硫的放射性同位素 ^{35}S :

表 16.4 硫的放射性同位素¹⁾

同位素	半寿命	蜕变类型	蜕变能 (MeV)
^{33}S	0.19s	β^+	—
^{34}S	1.4s	β^+	6.11
^{35}S	2.7s	β^+	5.44
^{36}S	88d	β^-	0.1674
^{37}S	5.06min	β^-	4.8
^{38}S	2.87h	β^-	3.0

1) 同表 16.3 注。

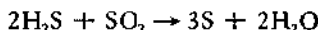
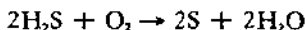
在生物机体中都含有硫, 因此硫的放射性同位素(如 ^{35}S) 被广泛用作生物组织的示踪原子。此外, 在生物学、生物化学、生物无机化学以及医学的研究中, 在无机反应机理和有机反应机理的研究中, 硫的放射性同位素也都具有重要的用途。

1.4 硫在自然界的存在形式

硫是一个分布较广的元素,它在地壳中的含量为 0.048% (重量)。在自然界中,硫以单质硫和化合态硫两种形式存在。

1.4.1 自然界中的单质硫

在火山周围的地域中,常蕴藏有单质硫的矿床。这种矿床可能是由于地下的硫化物矿与高温水蒸汽作用生成了硫化氢,并通过后者进而与氧或二氧化硫反应而形成的:



在墨西哥、日本、意大利、智利、秘鲁和菲律宾等国的火山地区附近,都有这种单质硫矿床。

迄今已知最大的单质硫矿床是在美国的 Louisiana 州和 Texas 州。这些沉积在地下的单质硫矿床,大概是通过硫酸盐的还原而形成的。

1.4.2 自然界中的化合态硫

在自然界中,以化合态存在的硫大多是矿物,可分为硫化物矿和硫酸盐矿两类。重要的硫化物矿有黄铁矿 (FeS_2)、黄铜矿 (CuFeS_2)、方铅矿 (PbS)、闪锌矿 (ZnS) 等。大多数黄铁矿的含硫量都在 45% 左右,它是用来制造硫酸的一种重要化工原料矿,其他金属硫化物矿则为生产有色金属的主要矿物。我国湖南水口山的铅锌矿 [$(\text{Pb}, \text{Zn})\text{S}$]、辽宁杨家杖子的辉钼矿 (MoS_2)、西南和中南地区的辰砂 (HgS)、云南东川的辉铜矿 (Cu_2S) 和斑铜矿 (Cu_5FeS_4)、兰州附近的含铜黄铁矿等都是我国重要的硫化物矿。常见的硫酸盐矿有石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、重晶石 (BaSO_4)、天青石 (SrSO_4)、矾石 [$(\text{AlO})_2\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]、明矾石 [$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$] 等。我国浙江蕴藏

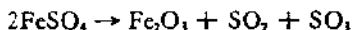
着大量的矾石，它是制铝工业的原料。山西的石膏和山东的重晶石等都是我国重要的硫酸盐矿。此外，我国还丰产明矾石，可用它来提取钾。

可溶性的硫酸盐矿会因雨水与地下水的冲刷而以硫酸根离子 SO_4^{2-} 的形式进入河流、湖泊和海洋，所以除地球的岩石圈含有化合态硫外，水圈中也存在着化合态硫。海洋中含硫量平均为 0.0884%。硫酸盐一般占海洋所含盐类的 7.7% 左右。如表 16.5 所示，河流和湖泊的 SO_4^{2-} 离子的含量，会因所在地区地质环境的不同而有较大的差异。

表 16.5 世界河流和湖沼水中 SO_4^{2-} 离子所占其干涸残余物的平均百分数⁽¹⁾

地 区	SO_4^{2-} 离子所占干涸残余物的百分数
北美洲	15.3
南美洲	8.0
欧洲	12.0
亚洲	13.0
非洲	8.7
世界平均	12.1

化合态的硫除主要以矿物的形式存在外，还可以气态化合物的形式存在。在自然界中，硫的气态化合物主要是硫化氢和二氧化硫。这两者常伴随着火山的爆发而进入大气。在缺氧的条件下，通过厌氧细菌的作用，硫酸盐可被还原为硫化氢。因此，在深层地下水、矿泉水和油田水中，常含有硫化氢。有时，黄铁矿在遭受氧化后，在岩石中所形成的硫酸铁能分解出二氧化硫和三氧化硫：



1.4.3 自然界中的有机硫

硫是一切生物所必需的元素，因此在自然界中，硫也以有机化合物的形式存在于所有的生物机体中。

植物所需的硫是从含于土壤里的硫酸盐取得的，动物则从食

物中摄取。通过动植物的新陈代谢，都可把它们转化为动植物所需的功能物质，或用于构成动植物机体自身的一部分。

煤和石油也含有硫的有机化合物。但含量会因产地的不同而有较大的差异。

有机硫是化合态硫在自然界中存在的一种形式。这种形式在生物圈中是普遍存在的。如图 16.1 所示，它对硫在自然界中的循环起着重要的作用。

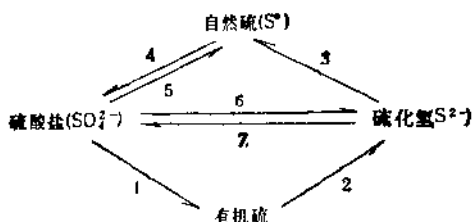


图 16.1 硫在自然界中的循环

1. 植物的新陈代谢，
2. 分解，
3. 在需氧细菌参与下的部分氧化作用，
4. 在需氧细菌参与下的氧化作用，
5. 在厌氧细菌参与下的部分还原作用，
6. 在厌氧细菌参与下的还原作用，
7. 在需氧细菌参与下的氧化作用。

1.5 硫的用途

硫的主要用途是用来制造硫的化合物，如硫酸、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、硫氰酸盐、二氧化硫、二硫化碳、二氯化二硫、三氯化磷、磷的硫化物(如 P_4S_{10} , P_4S_3) 和金属硫化物(如 HgS) 等。世界上每年用来制造硫酸所消耗的硫，占硫的年消耗总量的 80% 以上。

硫也大量用于生产硫化橡胶。生胶经硫化为硫化橡胶后，即具有较高的弹性、耐热性、抗张强度和在有机溶剂中的不溶解性等优点。目前的橡胶制品绝大部分都是硫化橡胶。它是由生橡胶经与硫黄和促进剂等在一一定的温度和压力下作用后而制得的。

制造黑火药和火柴也需要硫。硫也是生产烟火的主要原料之一。硫还可用于硫化染料和颜料的生产。例如,煅烧由高岭土、纯碳、硫黄、硅藻土或石英粉的混合物,可制得一种蓝色的颜料——群青。漂白工业和医药工业也需消耗一部分的硫。

硫是许多治疗皮肤病的药膏的成分之一。例如,将桐油与硫黄一起加热作用,以硫酸磺化并加氨水中和后,可得到硫桐脂。用它配成 10% 的软膏,具有消炎退肿的作用,可用于治疗各种皮肤炎症和肿痛等。

粉末状的硫在农业上可用作杀虫剂和杀菌剂。也可用硫来制备一些无机农药,例如多硫化钡 BaS_n , 在工业上它一般由重晶石用无烟煤加热还原成硫化钡,粉碎熔融后,加适量硫黄研磨均匀而成。多硫化钡是一种较好的无机硫杀菌剂,能抑制和杀灭多种病菌和螨类,并可防治小麦锈病、赤霉病、水稻的纹枯病和害虫红蜘蛛等,在农业上应用范围很广。又如石灰硫黄合剂,它是一种含多硫化钙 CaS_n 的杀菌剂和杀螨剂。可用它来防治棉花和果树的各种叶斑病、葡萄的毛毡病、麦类的锈病和越冬害虫的虫卵等。效力强大。石灰硫黄合剂可由硫黄粉、石灰和水以 2.3:1:10 的比例混合而成,或三者以 1.8:1:10 的比例混合煮沸搅匀而得。

参 考 文 献

- [1] T. Moeller, "Inorganic Chemistry (A Modern Introduction)", Wiley (1982).
- [2] E. Cartmell, G. W. A. Fowles, "Valency and Molecular Structure", 4th ed., Butterworths (1977). 中译本: 宁世光译,《原子价与分子结构》,人民教育出版社 (1982).
- [3] 南京大学地质学系编,《地球化学》,科学出版社 (1979).
- [4] 袁翰青著,《中国化学史论文集》,三联书店 (1982).
- [5] 化学发展简史编写组编著,《化学发展简史》,科学出版社 (1980).
- [6] 凌永乐编著,《化学元素的发现》,科学出版社 (1981).
- [7] 宋应星,《天工开物》,广东人民出版社 (1976).
- [8] "McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology", 4th ed., Vol. 15, McGraw-Hill (1977). 中译本:《科学技术百科全书》,第 7 卷,科学出版社 (1980).
- [9] 尹敬执、申洋文编,《基础无机化学》,下册,人民教育出版社 (1980).

16.2 单质硫

2.1 硫的生产

单质硫可从它的天然矿床、硫化物或硫的其他化合物制得。世界上每年生产的硫有半数以上来自单质硫的天然矿床。

2.1.1 从自然硫的矿床提取

从硫的天然矿床提取硫,常用 Frasch 法。这是在 1891 年发展起来的最重要的提取硫的方法。该法是从地面到含硫的方解石沉积层打一口竖井,然后将三根不同口径的套管插于其中,直达矿床。提取时,将过热的水和过热的蒸汽 (433K , 1.6MPa) 从最大口径 (15cm) 的管子压进矿床,使硫熔融为液态;从最小口径 (2.5cm) 的管子打进热的压缩空气 (2MPa — 2.5MPa),将液态硫、水和空气的混合物从中等口径 (7.6cm) 的管子压出地面;从井中出来的硫,经在容器中冷却后,即为成品。现将以 Frasch 法提取硫的工艺示于图 16.2 中。每口井的开采半径一般为 50 — 80m ,每天可生产硫 $3 \times 10^3\text{kg}$ 左右。每生产 1000kg 硫,约需过热水 13m^3 。用 Frasch 法提取硫的优点是不需开采矿石,所得的硫纯度也很高,可达 99.5 — 99.9% ,无需进一步提纯就可供一般使用。但该法只适用于地质结构与图 16.2 相类似的矿区。

从含单质硫的矿石中提取硫,可用 Sicilian 法。该法是把含硫矿石堆集成一个大丘状的炼硫窑,并将处于顶部的矿石引燃,以利用上层含于矿石中的硫燃烧时所释放的热,使下层的硫熔融为液态。将液态硫导入模具中,经冷却凝固后,即为成品。用 Sicilian 法从一堆矿石提取硫,常需费时数月。由于一部分含于矿石中的硫当作燃料烧掉,因此得到的硫一般只占矿石原含硫量的 60% 左

右。用这种方法得到的硫,纯度都较低,常需提纯。

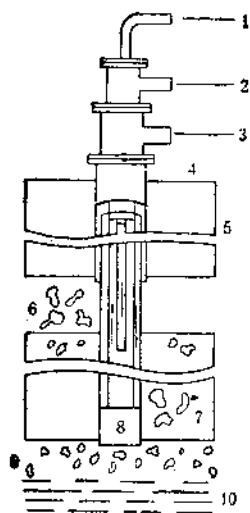


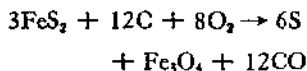
图 16.2 Frasch 法采硫

1. 压缩热空气,
2. 熔融硫,
3. 过热水,
4. 地表面,
5. 沉积物,
6. 方解石冠岩,
7. 含硫方解石,
8. 熔融硫,
9. 硬石膏,
10. 岩盐。

用二硫化碳萃取法也能从含单质硫的矿石中分离出硫来。生产时,先用二硫化碳处理矿石,以溶解其中的硫;然后用过热水蒸汽(393—432K, 709kPa)加热萃取液,以蒸出二硫化碳供循环使用。蒸毕,将留于蒸馏容器底部熔融的液态硫放出,导入模具中冷却铸型,即得成品。用过热水蒸汽加热萃取液时,温度不应超过 432K。若超过这一温度时,液态硫的粘度即急剧上升,会给后续化工操作带来许多不便。

2.1.2 从黄铁矿石制取

将黄铁矿石和焦炭混合,置于炼硫炉中,使混合物在有限的空气中燃烧,便可从中分离出硫来:



将液态硫导入模具中冷却铸型,即为成品。

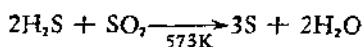
2.1.3 从天然气、煤气和工业废气中回收

与气体净化和保护环境相结合,除去含于天然气和煤气中的硫化氢或处理工业废气中的硫化氢,每年也可回收到数量可观的硫。含有硫化氢的工业废气,主要来源于硫化染料的制造,二硫化碳的生产、含硫原油的精炼、化学工业和制药工业中硫化物与酸的反应以及冶金工业中提炼某些金属过程等。在人造纤维工业中,也

会有大量的硫化氢排出。含于天然气、煤气或工业废气中的硫化氢，以单质硫的形式回收时，可用 Claus 法。这是在 1882—1883 年间发展起来的一种方法，到如今已有很大的改进。处理时，先将硫化氢导入一燃烧室中，以化学计算量的氧气与其反应，使大部分的硫化氢转变为单质硫：

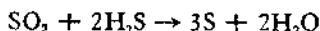
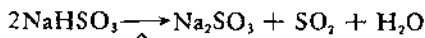
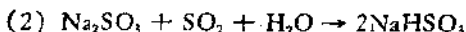
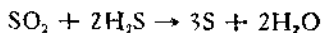
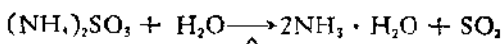
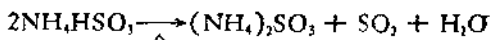
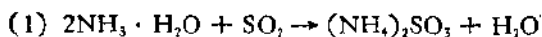


然后，将在燃烧室中生成的二氧化硫和剩余的硫化氢先后导入两个或三个放有催化剂的反应室中，使它们在催化剂的催化下，相互作用而成为单质硫：

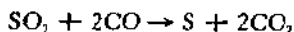


常用的催化剂为铝矾土矿。

含于工业废气中的二氧化硫，也可以单质硫的形式加以回收。目前，可供应用于此项回收的方法很多，而且还在不断的探索和改进^[4-6]。途径之一是，用氨水、氢氧化钠、碳酸钠或亚硫酸钠的水溶液作为二氧化硫的吸收剂，待吸收到一定程度后，将含有亚硫酸盐类的溶液加热，在催化剂存在下，用硫化氢作还原剂，把从溶液中逸出的二氧化硫还原为单质硫。例如：



途径之二是，在催化剂存在下，用还原剂（如硫化氢、一氧化碳或碳等）直接将二氧化硫还原为单质硫。以一氧化碳作还原剂时，所用的催化剂为氧化铝载铜催化剂（含 3—10% 的铜）。其反应如下：



反应温度为 813K 左右,为减免有毒的碳酰硫(COS)气体的生成,也可将反应温度提高到 1073K。将工业废气中的二氧化硫直接还原为单质硫的途径,无疑是一种较理想的途径。它不需要吸收剂和一系列复杂的吸收装置以及吸收剂的解吸再生装置。但突出的缺点是,由于大多数含二氧化硫的工业废气都混有数量不等的氧气,致使还原反应受到程度不同的干扰。因此,目前这种途径只在较小规模或中间试验工厂规模上进行。

2.2 硫的提纯

工业上为了得到较纯净的硫,常用蒸馏法精炼之。蒸馏时,将硫蒸气导入一砖石室中,硫蒸气即在室壁上凝结为微细结晶的粉状硫,叫做硫华。如果把砖石室的温度保持在硫的熔点以上,则硫蒸气便冷凝为液态硫。将液态硫导入模具中冷却、铸型,即得成品。在习惯上,常把这种形式的硫叫做棒状硫。

在实验室中,如需纯度较高的硫,可用工业产品为原料,对其作进一步的提纯。提纯硫的方法很多,应根据预定的要求加以选择。

硫的最一般的实验室提纯方法是二硫化碳重结晶法。提纯时,在室温(298K)下,以硫:二硫化碳约为 3:7 的比例将硫溶于二硫化碳中,过滤。滤液置于密闭的容器(如带塞的锥形瓶)内,放在冰水中冷却。滤出析出的硫,再用相同的方法重结晶几次。最后,把得到的结晶体在 363—373K 下干燥数小时,即可得到纯度较高的硫。但在其中常含有少量的二硫化碳、硫化氢和二氧化硫。

硫的另一较普通的实验室提纯方法是常压蒸馏法。经两次蒸馏后,所得的硫的有机碳含量为 0.002%。应当指出,硫在高温下能与空气中的氧作用生成二氧化硫,它会沾污产品;含于其中的挥发性杂质也会在不同程度上随硫一起蒸出。因此,对纯度要求较高时,常压蒸馏法并不是一个理想的提纯方法。

在实验室中,用下面的方法对硫进行提纯,可得到纯度更高的

硫。

(1) 将硫与 2% 的氧化镁混合, 煮沸 48 小时, 过滤。如此反复几次, 在所得物中含有机碳 0.001%。由此可见, 该法在除去有机物上, 比两次常压蒸馏更为有效, 而且也比升华法 (含有机碳 0.003%) 为好。其后, 对所得物再进行真空蒸馏, 以除去包含于其中的少量硫化氢、二氧化硫和混于其中的少量镁盐以及氧化镁所带来的其他杂质。

(2) 将硫和硫酸混合, 加热至 423K。维持该温度 6 小时, 并在不断搅拌下时而缓缓加入一些硝酸。经冷却、固化并用水洗涤数次后, 再加热熔融, 冷却, 以水洗涤之。在惰性气氛中将其熔融并回流 4 小时后, 蒸出。将蒸馏物转移到一安瓿中, 注入一些水, 向安瓿通入氮气并熔封之。然后将安瓿于 398K 下加热, 不断地强烈振荡之, 使残留的酸溶于水中。截断安瓿, 加入新水, 熔封, 加热。如此重复操作几次。最后将产品去水, 置于一真空安瓿中保存。这样得到的硫, 其纯度可达 99.999%, 含碳量一般在 0.00085% 左右。

(3) 将一温度为 973K 的石英加热器插入液态硫中, 有机碳即通过扩散到达石英加热器的表面, 并在其表面上生成挥发性产物而逸出, 或者是转化为碳的形式沉积在石英加热器的表面。将这种加热操作维持数天或一周左右, 而且每天都要对石英加热器进行清洗。最后, 将所得物进行真空蒸馏。经这样提纯而得到的硫, 其含碳量通常都低于 0.0009%。

(4) 区域熔炼法也可用于提纯硫。如果目的在于除去硫中的无机杂质, 熔炼速度以维持每小时 1cm 为好; 若需除去的是有机杂质, 则熔炼速度以每小时 0.1cm 为宜。熔炼温度约 423K 左右。为获得好的熔炼效果, 事前应用其他方法将硫适当提纯。

2.3 硫的同素异形体

从结构的观点来看, 硫的同素异形体有两种涵义: 一种是指

硫原子以不同的方式结合成为分子，例如在 S_n 分子中， n 可以是 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 18, 20, ……；而另一种是指同一种硫分子在晶体中排列方式的不同，例如环八硫 S_8 分子既可以形成正交硫，也可以组成单斜硫。

S_8 分子可以由硫原子相互结合而成的环状分子，也可以是由硫原子相互结合而成的链状分子。在硫的环状结构分子中，以环八硫分子最稳定。硫的链状分子有长有短，长的硫链能达到 10^5 个硫原子以上。

有关硫分子如 S_8 , S_8 , S_n 等的结构以及由其所组成的晶体的结构，在本丛书的第十一卷的 31.6 章 1.5 节中将会有较详细的阐述。在这里，我们特将讨论的重点放在它们的生成、转化和一些重要的物理化学性质之上。

2.3.1 固态硫

1. 环八硫 S_8 。如图 16.3 所示，环八硫分子具有近似于 D_{4d} 对称性的皇冠状结构。

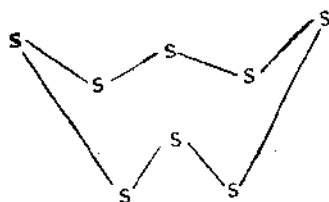


图 16.3 环八硫分子的结构

环八硫分子可以形成多种晶体，其中最重要的、已经得到确认的有三种，它们是：

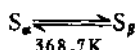
正交硫(α 型, S_{α})

单斜硫(β 型, S_{β})

单斜硫(γ 型, S_{γ})

正交硫是硫在常温常压下最稳定的一种晶型，因而也是最常见的、使用最广泛的一种晶态硫。在其晶胞中，含有 16 个环八硫分子。在火山周围地域的天然硫，都以正交硫的形式存在。

将正交硫加热到 368.7K，它不经熔化就可缓慢地转变为单斜硫(S_{β})：

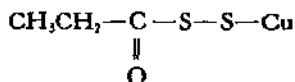


从正交硫转变为单斜硫(S_{β})是一个吸热过程，当温度低于 368.7K

时,单斜硫 (S_β) 又会重新转变为正交硫。因此, 368.7K 这个温度就是正交硫和单斜硫 (S_β) 两种不同晶型互相转变的转变点。

使熔融的硫缓慢地冷却, 也能得到单斜硫 (S_β)。用这种方法得到的单斜硫 (S_β)。其晶型可稳定数周之久, 但最终将转变为正交硫。在单斜硫 (S_β) 的晶胞中, 含有 6 个环八硫分子。

将硫的醇类、碳氢化合物或二硫化碳热溶液冷却, 可获得另一种单斜硫 (S_γ)。由多硫化物的乙醇胺溶液缓慢地结晶, 或通过乙基黄原酸铜 (I)

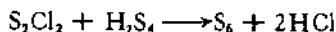


在吡啶中的分解, 也都可以得到 γ 型的单斜硫。 γ 型的单斜硫会慢慢地转变为 β 型的单斜硫和(或)正交硫。在 γ 型的单斜硫的晶胞中, 含有 8 个环八硫分子。

2. 环六硫 S_6 。环六硫分子可以形成三方硫 (S_ρ) 晶体, 在 263K 下, 向硫代硫酸钠的浓溶液加入浓盐酸, 可得到一种含有环六硫和环八硫的沉淀物。用苯或甲苯对所得沉淀物进行萃取, 萃取液经结晶后, 即可得到一种橙色的晶体, 这就是三方硫。

三方硫又叫做菱形硫。它在放置一段时间后, 最终将转变为正交硫。

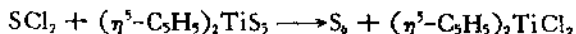
在乙醚中通过以下反应, 也可获得环六硫:



由下列反应, 同样能得到环六硫:



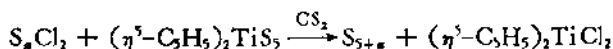
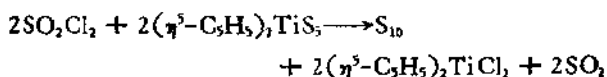
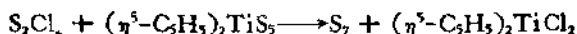
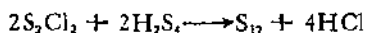
如果通过从动力学上控制下面的反应来制取, 则可得到纯度相当高的产物:



环六硫分子不稳定, 极易分解。由于环的变形性较大, 所以环六硫分子比环八硫分子更为活泼。

3. 其他环状硫。通过从动力学上控制硫的氯化物、氯氧化物

与多硫化氢或含有五硫链的化合物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ 的反应, 可以获得具有七、九、十、十一、十二、十八和二十元环的硫的同素异形体。例如:



环十八硫 S_{18} 和环二十硫 S_{20} 在室温 (298K) 下是稳定的。它们的分解温度分别为 399K 和 394K。但环七硫 S_7 , 环九硫 S_9 , 环十硫 S_{10} , 环十一硫 S_{11} 和环十二硫 S_{12} 在室温 (298K) 下是不稳定的, 而且对光和空气都十分敏感, 必须在低温下保存它们。一般地说, 在低温下大都可以保存数周, 环十二硫则可保存数月。

环七硫从甲苯中结晶析出时, 呈深黄色长针状。于冷的环境中, 可稳定数周。在可见光照射下, 它会迅速转变为环八硫。在室温下, X 射线也能使它分解。

环十硫从二硫化碳中结晶析出时, 是深黄色菱形片状晶体。它无明显的熔点和分解点。对可见光也极为敏感。为使其在较长的时间内能稳定存在, 必须把它存放于 233K 左右的环境中。

表 16.6 几种硫分子的结构数据^[1,2]

硫分子	分子的构型数据 ¹⁾			点群
	d , (pm)	A	B	
环六硫 S_6	205.7 ± 1.8	$102.2 \pm 1.6^\circ$	$74.5 \pm 2.5^\circ$	D_{3d}
环八硫 $\text{S}_8^{2)}$	206.0 ± 0.3	$108.0 \pm 0.7^\circ$	$98.3 \pm 2.1^\circ$	D_{4d}
环十二硫 S_{12}	205.3 ± 0.7	$106.5 \pm 1.4^\circ$	$86.1 \pm 5.5^\circ$	D_{3d}
链状硫 S_n	206.6	106.0°	85.3°	—

1) 皆为分子中各相应键的键长和键角的平均值。其中 d : S—S 键长; A : SSS 键角; B : SSSS 扭角。

2) 在正交硫中。

表 16.7 几种硫晶体的结构数据^(1), 2)

晶胞内分子		晶系	晶胞参数	空间群	习用名称
形式	数目				
环七硫 S_7	16	正交	$a = 2177 \text{ pm}$ $b = 2097 \text{ pm}$ $c = 609 \text{ pm}$	$Cmma$	
环八硫 S_8	16	正交	$a = 1046.5 \text{ pm}$ $b = 1286.6 \text{ pm}$ $c = 2448.6 \text{ pm}$	$Fddd$	正交硫 (S_8)
环十二硫 S_{12}	2	正交	$a = 473.0 \text{ pm}$ $b = 910.4 \text{ pm}$ $c = 1457.4 \text{ pm}$	$Pnmm$	
环八硫 S_8	6	单斜	$a = 1077.8 \text{ pm}$ $b = 1084.4 \text{ pm}$ $c = 1092.4 \text{ pm}$ $\beta = 95.80^\circ$	$P \frac{2_1}{c}$	单斜硫 (S_8)
环八硫 S_8	8	单斜	$a = 825 \text{ pm}$ $b = 1314 \text{ pm}$ $c = 851 \text{ pm}$ $\beta = 112.7^\circ$		单斜硫 (S_7)
链状硫 S_n		单斜	$a = 1760 \text{ pm}$ $b = 925 \text{ pm}$ $c = 1380 \text{ pm}$ $\beta = 113^\circ$		弹性硫
环六硫 S_6	3	三方	$a = 1081.8 \text{ pm}^{1)}$ $c = 428.0 \text{ pm}^{1)}$	$R3$	三方硫 (S_6)

1) 六方晶胞参数。

环七硫于 318K 左右会聚合成一种粘稠状的液体。在高于 333K 时, 环十硫也会聚合成粘稠状的液体。亮黄色针状的环十二硫在熔点 (418K) 下分解。环十二硫的反应活性较环六硫小, 但较环八硫大, 即三者反应活性的顺序为: $S_6 > S_{12} > S_8$ 。

4. 链状硫 将熔融的硫加热到高于 433K, 然后在空气、冰

水、干冰或液态氮中骤冷,可得到一具有弹性的物质,叫做弹性硫。将所得物用二硫化碳洗涤后,它可被拉伸成纤维状。

如果需要制备长纤维状的弹性硫,可在氮气的保护下,将硫加热熔融,并加热到 573K,维持这一温度约 5 分钟左右,即把它以一股细流注入冰水中骤冷,经在水中拉伸后即成。用这种方法制备长纤维状弹性硫,重现性较好。

弹性硫又叫纤维状硫或可塑性硫。它是由螺旋状长链硫分子 S_n 组成的。在螺旋状长链硫分子中,每一螺旋周期含有 3.350 ± 0.003 个硫原子;螺旋周期的长度是 $460 \pm 3\text{pm}$;螺旋的半径则为 $96 \pm 2\text{pm}$ 。

2.3.2 液态硫

将固态硫(正交硫或单斜硫)加热到熔融,可得到一透明的、浅黄色的、粘度小易于流动的液体,叫做 λ -硫 (S_λ)。它的主要成分是环八硫。经对温度为 388K 的液态硫进行定量分析,所得结果如下¹⁾:

$$S_8 \quad 0.60\% \quad S_7 \quad 2.8\%$$

$$S_6 \quad 95.1\% \quad S_x (x > 8) \quad 1.5\%$$

环八硫的结构可以一直保持到 432K 而不致被迅速破坏。由于环八硫分子的形状基本上是球形的,对分子彼此间交错运动的阻力较小。因此,温度低于 432K 的液态硫,其粘度都较小。

当液态硫的温度超过 432K 时,粘度便骤然增大,颜色也从浅黄色变为暗棕色。这时,生成了 μ -硫 (S_μ) 和 π -硫 (S_π)。 μ -硫为螺旋状长链,它是在环八硫逐渐断裂成两端呈游离基状态的链状分子后,通过链端与链端互相联接聚合而形成的;而 π -硫则可能是环六硫。在 473K 左右,螺旋状硫链的平均长度达到最大,链中所含硫原子的数目平均达到 $5 \times 10^5 - 8 \times 10^5$ 个之多。这时,液态硫的粘度也随之达到最大,以致不能将它从容器中倒出来。显

1) M. G. Barker, *Coord. Chem. Rev.*, **49**, 388(1983).

然,在 432—473K 左右的温度范围内,液态硫粘度的急剧增加,主要是由于环八硫的断裂和螺旋状长硫链的形成而引起的。目前普遍认为,432K 这一温度就是环八硫断裂并聚合为螺旋状长硫链的临界温度。 λ -硫、 π -硫和 μ -硫三者的多寡与液态硫温度的高低有关。例如,在 433K 下, λ -硫、 π -硫和 μ -硫的含量分别为 89.2%, 6.7% 和 4.1%。 π -硫的含量在 433—473K 时最高,而 μ -硫的含量则在 523—573K 时最高,可达 56% 左右。

将液态硫继续加热,使其温度高于 473K,螺旋状长硫链即开始断裂,液态硫的粘度又随之逐渐减小,到达沸点 (717.8K) 时,又成为一种粘度小而易于流动的液体,但颜色却变成暗红色。

硫在熔融时发生颜色的改变,是由于对光吸收强度的增大和吸收带向红色位移而引起的。液态硫在温度高于 523K 时,会有少量红色的 S_8 和 S_6 生成。在沸点下, S_8 和 S_6 的含量约为 1—3% 左右。 S_8 和 S_6 两者对沸点下液态硫颜色的影响起着重要的作用。

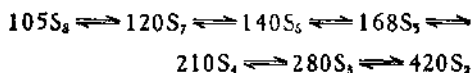
2.3.3 硫蒸气

硫蒸气的组成是相当复杂的。在过去相当长的一段时间内,人们认为硫蒸气中只含有 S_8 , S_6 , S_4 , S_2 等这样的偶数分子。但现经用质谱法证明,硫蒸气除含有偶数分子外,还含有 S_3 , S_5 , S_7 这样的奇数分子。表 16.8 列出了不同温度下饱和硫蒸气所含各个组分的分压。

表 16.8 不同温度下饱和硫蒸气所含各个组分的分压 (Pa)^[1]

硫分子	温度 (K)				
	473	523	573	623	673
S_8	1.42×10^{-4}	2.63	27.2	192.5	952.5
S_6	1.72×10^{-2}	3.42×10^{-1}	3.71	27.2	135.8
S_4	1.67×10^{-3}	3.08×10^{-1}	3.29	21.8	105.4
S_2	1.58	17.4	97.7	425.6	1448.9
S_3	55.7	364.8	1621.2	5319.6	13882
S_5	33.2	266.5	1286.8	4610.3	12767
S_7	191.5	1033.5	3688.2	9828.5	21684

硫蒸气中每种分子的相对多寡视温度的高低而定。随着温度的升高,硫蒸气中



的平衡将向右移动。因此,温度不同时,硫蒸气的组成是不同的。

将硫蒸气加热到 773—973K 和压力为 133.3Pa 时,硫蒸气几乎全由顺磁性的 S_2 分子组成;在温度高于 2473K 和压力低于 1.33×10^{-3} Pa 时,则以 S 原子占优势。但温度较低时,硫蒸气主要由 S_8 , S_7 和 S_6 分子组成,并以 S_8 分子居多。

2.4 硫的物理性质

表 16.9 汇列了晶态硫的密度和熔点。在迄今已知的所有晶态硫的同素异形体中,三方硫的密度是最大的,而环十二硫晶体则是熔点最高的。

硫在熔融时,体积会显著增大。液态硫的正常沸点为 717.8K。

于真空中,液态硫在熔点和 523K 时的表面张力分别为 6.09×10^{-4} N/cm 和 5.11×10^{-4} N/cm。

熔点下的液态硫的密度是 1.819g/cm^3 。在温度为 393—433K 的范围内,液态硫的密度可用下式表示¹⁾:

$$\rho = 1.901 - 8.00 \times 10^{-4}(T - 273.15)$$

表 16.9 晶态硫的熔点和密度^[1,2]

晶 态 硫	熔点 (K)	密度 (g/cm^3)
正交硫 (S_8)	386.0	2.07
单斜硫 (S_8)	392.2	1.94
单斜硫 (S_7)	380.0	—
三方硫 (S_8)	—	2.21
S_8 (正交晶系)	312.2	2.09
S_{12} (正交晶系)	418.2	2.04

1) 同表 16.3 注;式中 T 的单位为 K。

在室温下，固态硫的蒸气压相当小，液态硫的蒸气压和温度的关系如表 16.10 所示。

表 16.10 液态硫蒸气压与温度的关系¹⁾

温度 (K)	457.0	517.0	561.5	600.4	672.8	717.8
蒸气压 (kPa)	0.1333	1.333	5.333	13.332	53.329	101.325

1) 同表 16.3 注。

液态硫的粘度随温度变化的情况已在 16.2 中的 3.2 节中提及。表 16.11 列出了无气体的液态硫在不同温度下的粘度。

表 16.11 不同温度下液态硫的粘度¹⁾

温度 (K)	396.2	408.7	422.7	429.5	431.4
粘度 (Pa·s)	0.01094	0.00866	0.00709	0.00719	0.00759
温度 (K)	432.4	432.7	433.2	433.5	438.2
粘度 (Pa·s)	0.00948	0.01445	0.02283	0.07732	0.5000
温度 (K)	444.2	457.2	463.7	470.7	473.2
粘度 (Pa·s)	4.500	16.00	19.70	21.30	21.50
温度 (K)	483.2	490.2	493.2		
粘度 (Pa·s)	20.50	19.10	18.60		

1) 同表 16.3 注。

硫不溶于水。除弹性硫外，由环状分子构成的各种晶态硫都

表 16.12 298K 时硫在一些有机溶剂中的溶解度 (g/100g 饱和溶液)

溶 剂	溶 解 度	溶 剂	溶 解 度
苯	2.074	四氯乙烷	1.23
甲苯	2.018	五氯乙烷	1.2
丙酮	2.653	一氯乙烯	0.84
无水乙醇 ¹⁾	0.053	二氯乙烯	1.28
无水甲醇 ²⁾	0.028	三氯乙烯	1.63
三氯甲烷 ³⁾	1.216	四氯乙烯	1.53
四氯化碳	0.831	无水乙醚 ⁴⁾	0.283

1) 291.7K; 2) 291.7K; 3) 297.2K; 4) 296.2K.

能或多或少地溶于二硫化碳、苯及其他一些有机溶剂中。所列参考文献 [7] 和 [9] 收录了硫最常见的同素异形体在各种溶剂中的溶解度的大量数据。现将其重要者提供于表 16.12 和表 16.13 中。

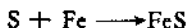
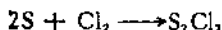
表 16.13 硫在二硫化碳中的溶解度

温度 (K)	溶 解 度	
	g/100g 饱和溶液	g/100g 溶剂
273	18.0	22.0
293	29.5	41.8
313	50.0	100.0
333	66.0	194.1
353	79.0	376.1
373	92.0	1150.0

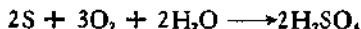
2.5 单质硫的反应

如前所述,硫有多种同素异形体,但参与一般化学反应的,大都是环八硫 S_8 。有时,为简便起见,我们仍按习惯把它写成 S 。

硫是一个相当活泼的元素。在室温下,硫能和氟直接作用。加热时,则能同氯、碳、磷等许多非金属元素以及除金、铂、钯之外的所有金属元素直接化合。例如:



在常温下,于潮湿的空气中,硫可被氧缓慢地氧化成硫酸:



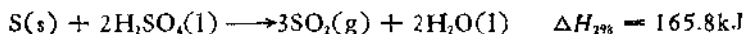
加热时,硫便在空气中以蓝色火焰燃烧而生成二氧化硫:



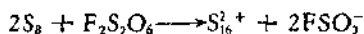
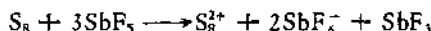
硫不与非氧化性酸作用,但能同浓硝酸反应生成硫酸:



和热的浓硫酸作用,生成二氧化硫:



硫与发烟硫酸作用,伴随着二氧化硫逸出的同时,生成了硫的环状阳离子(如 S_8^{2+} 等)而使溶液变成蓝色。但不稳定,放置一段时间或稍加温热,溶液的颜色就会改变。要从中分离出硫的环状阳离子的盐类晶体来,是十分困难的。如果在液态氟化氢中用 SbF_5 ,或在 FSO_3H 中用 $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对硫进行选择性的氧化的方法,就能从中分离出硫的环状阳离子的盐类晶体来。其反应为:



硫与发烟硫酸作用所得的溶液,具有弱的顺磁性。这可能是由于形成了少量的 S_8^+ 游离基所引起的。例如:



硫的环状阳离子的结构有些已经确定。蓝色的 S_8^{2+} 离子和黄色的 S_{16}^{2+} 离子具有如图 16.4 所示的结构。在 S_8^{2+} 离子的环中,包含着一个横跨于环中、原子间相距很近的、相当弱的键;在 S_8^{2+} 离子的环中,存在着一种 6 个 π 电子的类似于芳香族的体系。至于红色的 S_{16}^{2+} 离子,则可能是由 2 个 S_8 连在一起组成的。

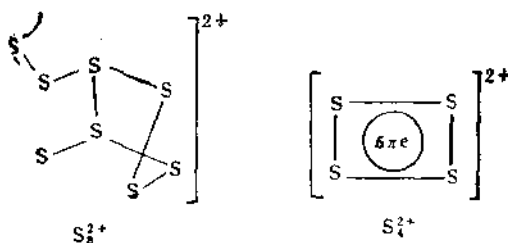
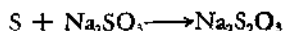


图 16.4 S_8^{2+} 离子和 S_{16}^{2+} 离子的结构

硫也能同强碱以及某些盐类发生反应,生成含硫的化合物。例如,硫与氢氧化钠溶液反应,生成亚硫酸钠和硫化钠:



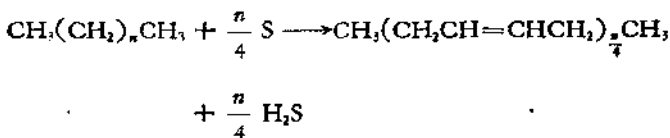
和亚硫酸钠溶液共沸,可转变为硫代硫酸钠:



与碱金属氰化物共熔,生成硫氰酸盐:

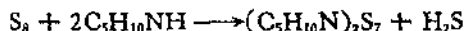


硫还能同许多有机化合物反应。将硫与石蜡(一种具有 23—29 个碳原子的烷烃)的混合物加热,石蜡即脱氢变成不饱和的烯烃,而硫则转化为硫化氢:



这是实验室制备硫化氢的经典方法之一。如果在硫和石蜡中再掺入一些石棉,来增加混合物的孔隙度,这时只要控制加热的程度,就可使上述反应进行或停止。

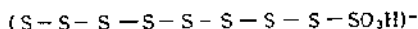
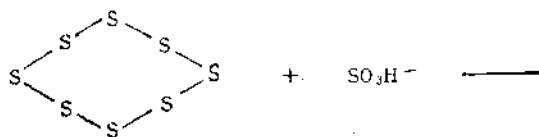
硫能和脒啉之类的有机胺反应,生成 N, N'-多硫二胺的有色溶液。它和脒啉的反应如下:



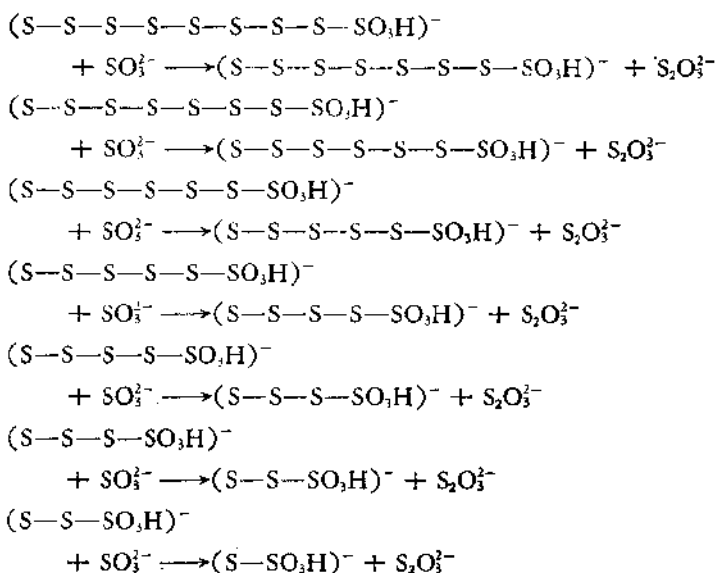
在这一反应体系中,每 10^4 个硫原子存在着 1 个游离基。反应后,溶液呈红色。

环八硫以及硫的其他含环体系所参与的所有反应,都要先把硫环断开,形成硫链或含硫链的化合物,才能使反应进行或使反应继续下去。在亲核试剂的进攻下,硫环可被打开成硫链;硫链或含硫链的化合物也会因亲核试剂的进攻,使 S—S 键发生断裂而导致硫链的降解。在强的亲电子试剂的进攻下,也会发生类似的情况。

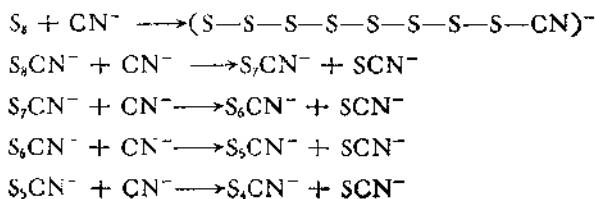
硫和亚硫酸钠溶液共煮生成硫代硫酸钠的过程可作为亲核试剂进攻的例子。在这一反应中, S_8 在亲核试剂 SO_3H^- (或 SO_3^{2-}) 离子的进攻下,硫环中的 S—S 键发生断裂,被进攻的硫原子与亲核试剂之间便通过一个新的 S—S 键联接起来,成为一个含有硫链的阴离子:

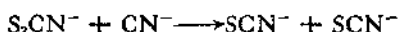
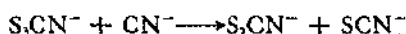
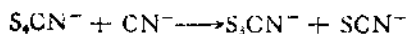


这一环八硫和亲核试剂 SO_3H^- 离子之间的双分子反应，是决定整个反应速度的一步。其后，含硫链的阴离子再通过 SO_3^{2-} 离子的作用，被 7 个速度很快的反应所降解：

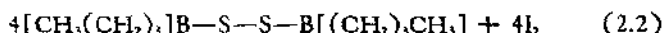
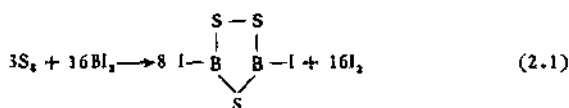


硫和其他许多亲核试剂反应的历程都与此类似。例如，硫和氰化钾的反应历程是：





在上述这些反应中,硫是作为一个 Lewis 酸,而亲核试剂则作为一个 Lewis 碱参与反应的。但在强的亲电子试剂进攻下,硫在反应中却作为一个 Lewis 碱。例如,在强的亲电子试剂三碘化硼 BI_3 或其有机衍生物正-二丁基碘化硼 $CH_3(CH_2)_3CH_2BI$ 的进攻下,硫环即被打开成硫链,被进攻的硫原子也随即断离硫链而与进攻者结合,生成一环状或链状化合物:



在反应过程中所剩余的硫链,也会因式(2.1)或(2.2)的继续发生而逐步被降解。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2, Pergamon (1973).
- [2] J. Donohue, "The Structure of the Elements", Wiley (1974).
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Wiley (1972). 中译本: 北京师范大学、兰州大学、吉林大学、辽宁大学译,《高等无机化学》上册,人民教育出版社(1980).
- [4] 刘天齐、林肇信、刘逸农主编,《环境保护概论》,人民教育出版社(1983).
- [5] 张永照、牛长山编,《环境保护与综合利用》,机械工业出版社(1982).
- [6] A. V. Slack, "Sulfur Dioxide Removal From Waste Gases", Noyes Building (1971). 中译本: 上海市轻工业设计院技术情报组、上海同济大学供热通风教研室译,《废气脱硫》,中国建筑工业出版社(1977).
- [7] A. Seidell, "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", 4th. ed., Vol. 1, Nostrand (1953).
- [8] L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond", 3rd ed., Cornell University Press (1960). 中译本: 卢嘉锡、黄耀曾、曾广植、陈元柱译,《化学键的本质》,上海科学技术出版社(1966).
- [9] W. F. Linke, "Solubilities Inorganic and Metal-Organic Compounds", 4th ed., Vol. II, American Chemical Society (1965).

16.3 硫的化合物

3.1 硫的氢化物

3.1.1 硫化氢

硫化氢 H_2S 是硫的氢化物中最简单的一种。其分子的几何形状和水分子相类似,为弯曲形(如右图),因此,它和水分子一样,也是一个极性分子。但它的极性比水弱得多,以致分子间几乎不存在氢键,所以硫化氢的熔点、沸点都很低。现将它的一些主要物理性质提供在表16.14中。硫化氢比水不稳定,加热高于 700K 时,即分解为元素。这是由于 S—H 较 O—H 键为弱之故。

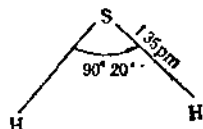


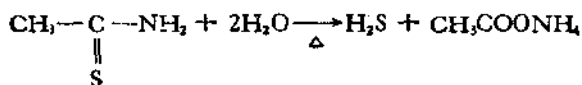
表 16.14 硫化氢的一些物理性质^{[2], [3]}

熔点 (K)	187.6	临界温度 (K)	373.6
沸点 (K)	212.4	临界压力 (MPa)	9.02
熔化热 (kJ/mol)	2.37	介电常数	
气化热 (kJ/mol)	18.7	213K	~10
密度 (g/cm ³)		273K	~6
213K	0.993	偶极矩 (C·m)	
273K	1.54×10^{-3}	气态	3.67×10^{-30}

在实验室里,常用人工合成的块状硫化亚铁于 Kipp 发生器中与非氧化性酸作用来制备硫化氢:



也可用石蜡和硫黄反应以及碱金属、碱土金属、铝的硫化物的水解来制备。利用有机含硫化合物硫代乙酰胺的加热水解,亦可制得硫化氢:



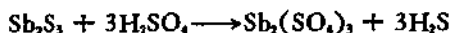
控制加热的程度,即可加速或减缓这一水解反应的进程。

由硫化亚铁和盐酸反应而制得的硫化氢,常含有 H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , AsH_3 和酸蒸气等杂质。为除去 AsH_3 , 可把用 CaCl_2 干燥过的 H_2S 导入一盛有干燥的 I_2 和玻璃棉的 U 形管中,使 AsH_3 和 I_2 反应生成 AsI_3 沉积在管内而与 H_2S 分离,反应生成的 HI 及原先所含的 CO_2 等,则可用适量的蒸馏水洗去。如欲除去杂质气体 H_2 , N_2 和 O_2 , 可用 P_2O_5 将 H_2S 干燥后,以干冰冷冻之,使其液化而与 H_2 , N_2 和 O_2 分离。

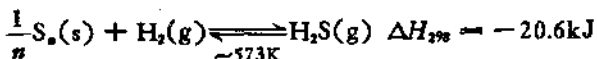
把硫化镁或氢硫化镁的溶液加热至 333K, 随后以 CaCl_2 或 P_2O_5 将逸出的气体干燥,可得到纯度较高的硫化氢。



用中等浓度的硫酸作用于三硫化二锑,也可获得较纯的硫化氢。



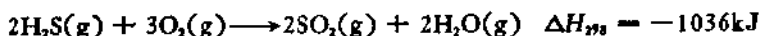
由氢和硫直接化合,则可获得纯度很高的硫化氢:



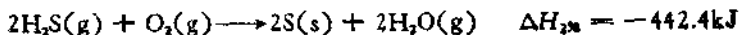
但反应是可逆的,达到平衡时,氢和硫的化合量一般都不超过 2%。

在常温常压下,硫化氢是一种有恶臭和有毒性的无色气体。在制备和使用这一气体时,都应在通风橱中进行操作。

完全干燥的气态硫化氢在室温下不同空气中的氧发生作用,但在高温时却能在空气中燃烧,产生蓝色火焰并生成二氧化硫和水:



在空气供应不足的情况下,则生成单质硫和水:



这表明气态硫化氢在高温下具有一定的还原性。

硫化氢中的氢原子能被大多数较活泼的金属元素所取代。例如：

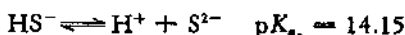
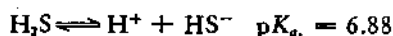


硫化氢的临界温度为 373.6K，极易液化为无色的液体。由于硫化氢分子的极性比水弱得多，因此液态硫化氢对离子型和极性化合物来说，都不是一种良好的溶剂。相反，它却能溶解许多非极性的物质。

硫化氢能溶于水，但溶解度并不大。在常压下，1 体积水于不同温度时所能溶解硫化氢的体积数(换算到标准状况下)是：

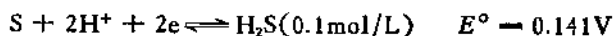
273K	283K	293K
4.65	3.44	2.61

由此可知，在常温常压下，硫化氢的饱和水溶液的浓度约为 0.1 mol/L 左右。通常把硫化氢的水溶液叫做硫化氢水或氢硫酸。溶液巾存在着如下的平衡：

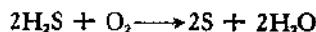


因此，硫化氢的水溶液显微酸性。

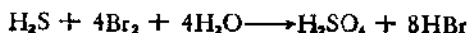
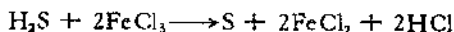
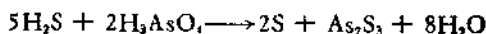
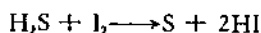
硫化氢溶液除显示微酸性外，还表现出较气态硫化氢为强的还原性。其饱和溶液的氧化还原电位如下：

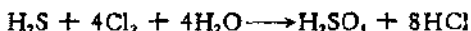


如果将硫化氢溶液曝置于空气中，它便逐渐被氧氧化而析出单质硫：



当硫化氢溶液遇到其他氧化剂时，则依氧化剂强弱的不同而被氧化为单质硫或硫(VI)的含氧酸。例如：



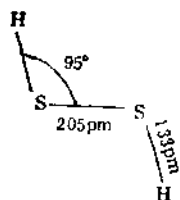


硫化氢在溶液中所能提供硫离子 S^{2-} 的多寡，取决于溶液的 pH 值。在某一 pH 范围内，它可把某一或某些金属离子沉淀为硫化物。

3.1.2 多硫化氢

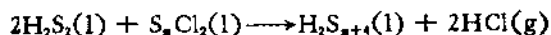
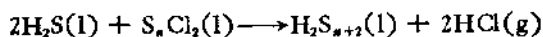
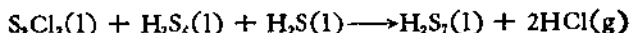
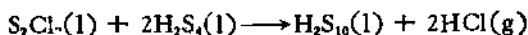
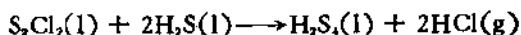
多硫化氢 H_2S_n ，又叫做硫烷。例如，五硫化氢 H_2S_5 可叫做五硫烷，六硫化氢 H_2S_6 又可叫做六硫烷等。

分子中含硫原子数目最少的多硫化氢是二硫化氢 H_2S_2 。在分子结构(如左图)上，它和过氧化氢相类似，因而又可把它叫做过硫化氢。目前，只有二硫化氢的分子结构是清楚的。



将九水合硫化钠 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加热，使它溶于自身所含的结晶水里，再把硫溶入其内，以制备多硫化钠溶液。在 263K 下，于搅拌中将多硫化钠溶液注入稀盐酸内，可得到黄色油状的多硫化氢混合物。分出此混合物，以无水氯化钙干燥后，对它进行真空蒸馏，即可获得相当纯的二硫化氢 H_2S_2 和三硫化氢 H_2S_3 。它们都是在蒸馏过程中，由较高级的多硫化氢裂解而生成的。

通过下面的反应，可以制备出较高级的多硫化氢：



多硫化氢能发生下列反应：

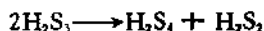


因而就此来说，多硫化氢在热力学上是不稳定的。但由于这一分解反应的速度很慢，所以多硫化氢还是能够稳定存在相当长的时

间。

在常况下,多硫化氢都是油状液体。除二硫化氢外,其余的多硫化氢皆呈黄色。多硫化氢的粘度随分子中硫链的增长而增大。它们都不溶于水,但能溶于苯、乙醚、二硫化碳和三氯甲烷之类的有机溶剂中。多硫化氢的其他物理性质可参见表 16.15。

在温度较高或与碱性物质接触时,多硫化氢即迅速彻底分解为硫化氢和单质硫。因此,在制备或提纯多硫化氢时,所用玻璃容器均应事先以氯化氢气处理。歧化作用也很易发生。例如:



或



表 16.15 多硫化氢的一些物理性质⁽¹⁾

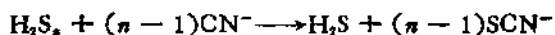
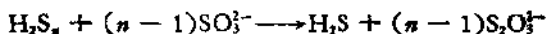
	H_2S_2	H_2S_3	H_2S_4	H_2S_5	H_2S_6	H_2S_7	H_2S_8
密度 (g/cm ³ ; 293K)	1.334	1.491	1.582	1.644	1.688	1.721	1.747
摩尔体积 (cm ³ /mol)	49.6	65.9	82.2	98.7	115.2	131.6	148.0
折射率 ²⁾	1.631	1.729	1.791	1.836	1.867	1.893	1.912
蒸气压 (Pa; 293K)	11692	186.7	4.67	0.160			
沸点 (K) ²⁾	343	443	513	558			
气化热 (kJ/mol) ³⁾	31.4	39.0	47.1	55.8			
临界温度 (K)	572	738	855	930			
临界压力 (MPa)	5.91	5.13	4.37	3.89			
Troun 常数 (J/K·mol)	91.6	87.9	91.6	100.0			

1) 293K 时的折射率。

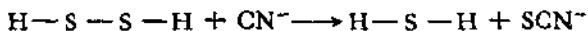
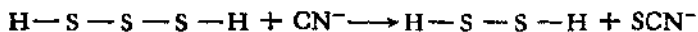
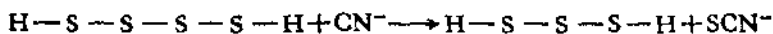
2) 常压下的沸点,由推算而得。

3) 为常压下沸点的气化热。

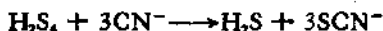
多硫化氢与亲核试剂如碱金属亚硫酸盐或碱金属氰化物于水溶液中作用时,会发生如下反应:



这都是多硫化氢分子中硫链的降解反应. 在亲核试剂 CN^- 离子的进攻下, 四硫化氢 H_2S_4 降解反应的历程可以表示如下:



其总的反应为:

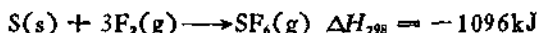


3.2 硫的卤化物

3.2.1 氟化硫

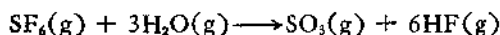
硫的氟化物主要有 SF_6 , S_2F_{10} , SF_4 , SF_2 和 S_2F_2 等几种. 它们和硫的其他卤化物一样, 都是共价型化合物.

六氟化硫 SF_6 的熔点为 222.4K, 于常压下温度为 209.4K 时即升华. 它在常况下为一无色、无味的气体. 介电常数很小, 在 300.7K 和 94.4kPa 下为 1.00191. 253K 时的密度是 1.722g/cm³. 其分子为八面体形, 具有 6 个 sp^3d^2 杂化轨道, S—F 键的键长为 $156 \pm 2\text{pm}$. 它是目前唯一已知的硫的六卤化物, 可由硫和氟直接化合而制得:



六氟化硫不溶于水, 无毒性, 化学惰性大, 有很高的热稳定性. 它和熔融的氢氧化钾或 773K 的水蒸汽都不发生作用, 在干燥的条件下和 383K 下与铜、铝等金属也不起反应. 它和氧的反应, 只在用电引爆铂丝时才能进行. 由于六氟化硫的惰性和高的介电强度, 因此可在高压发电系统或其他电器设备中充作优良的气体绝缘体.

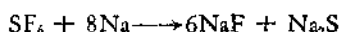
六氟化硫的惰性可能是由于下列两个因素综合的结果。一方面由于分子中 S—F 键的键能较大 (242.7 kJ/mol); 另一方面则由于分子中硫的配位数已经饱和, 空间位阻也较大。同时, 从反应



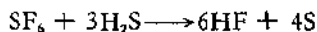
$$\Delta G_{298} = -200.8 \text{ kJ/mol}$$

来看, 在热力学上对反应肯定是有利的, 但反应却难以发生, 因此六氟化硫的惰性不是由热力学稳定性引起的, 而是和动力学因素有关。

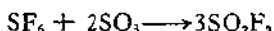
六氟化硫和沸腾的金属钠作用, 能发生如下的反应:



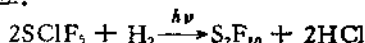
在 673K 下与硫化氢反应, 生成氟化氢和硫:



和三氧化硫于 523K 下缓缓作用, 生成二氟二氧化硫:



由光化学反应:



最容易制得十氟化二硫 S_2F_{10} 。从分馏硫和氟的反应产物, 也可得到十氟化二硫。

十氟化二硫的熔点为 220.5 K, 沸点为 303K。在常温下, 它是一种无色的液体。273K 时的密度为 2.08 g/cm^3 。极毒, 它对生理的作用和光气相类似。不溶于水, 也不被水、酸、碱所水解。如

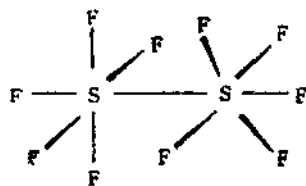
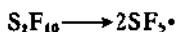


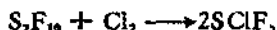
图 16.5 十氟化二硫分子的结构

图 16.5 所示, 在十氟化二硫分子中, 每一个硫原子周围都以八面体的方式排列着 5 个氟原子, 它的结构式可写作 $\text{F}_5\text{S}-\text{SF}_5$, 其中 S—S 键的键长为 $221 \pm 3 \text{ pm}$, S—F 键的键长为 $156 \pm 2 \text{ pm}$ 。

十氟化二硫能氧化溶于丙酮中的碘化钾, 使之析出碘。在室温下, 十氟化二硫不很活泼, 在高温下, 则表现出较强的氧化性, 这可能是由于分子内部断裂为游离基而引起的:



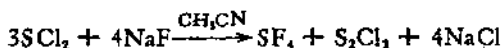
在 570K 下,十氟化二硫和氯气能发生如下的反应:



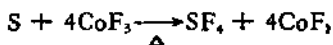
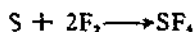
产物是一无色气体,它和 SF_4 及 S_2F_{10} 都不同,极易被碱水解。于 423K 下,十氟化二硫会歧化为六氟化硫和四氟化硫:



于 343—353K 下,使二氯化硫和悬浮在乙腈中的氟化钠作用,是制备四氟化硫 SF_4 的最好的方法:



也可在 200K 下将硫直接氟化或加热硫和三氟化钴的混合物而制得:



四氟化硫的熔点为 152K,沸点为 235K,在常况下是一无色的

的气体,有很强的毒性。在 200K 时,其密度为 $1.919\text{g}/\text{cm}^3$ 。四氟化硫分子的结构已从它的红外光谱、Raman 光谱和核磁共振谱推出。如图 16.6 所示,它具有畸变四面体形的结构,分子中有 4 个 sp^3d 杂化轨道和一孤对电子。

四氟化硫性质活泼,遇水或潮湿的空气,即被水解成二氧化硫和氟化氢:



和氧作用缓慢,但在二氧化氮的催

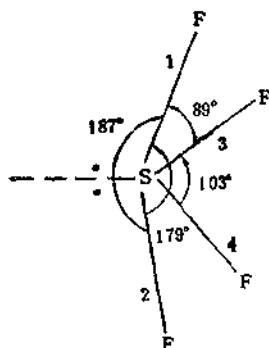


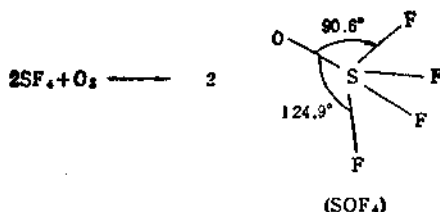
图 16.6 四氟化硫分子的结构

S—F 键的键长:

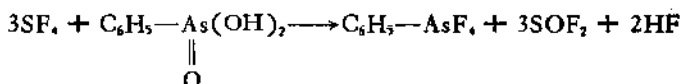
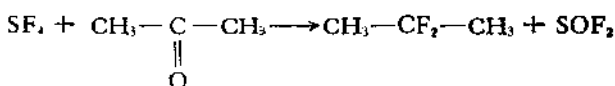
1, 2 = 164.3 pm,

3, 4 = 154.2 pm.

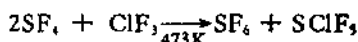
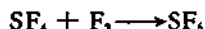
化下,反应即可加速进行:



四氟化硫可以顺利地使有机化合物中的某些基团发生氟化。
例如：



在遇到比它强的氟化剂时，则被氧化为六氟化硫或生成六氟化硫的衍生物：

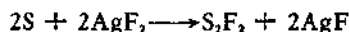


在低压和 423K 下，通过二氯化硫蒸气与氟化钾或氟化汞作用，可制得二氟化硫 SF₂：

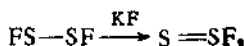


在二氟化硫分子中，S—F 键的键长为 159pm，键角 FSF 为 98°。

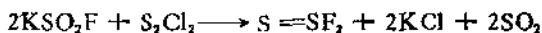
在严格干燥过的玻璃装置中，于 398K 下，使硫和二氟化银作用，可以得到结构式为 FS—SF 的二氟化二硫 S₂F₂：



二氟化二硫在碱金属氟化物存在时，分子内部会发生重排而转变为 S=SF₂：



S=SF₂ 也能由以下反应制备：



FS—SF 和 S=SF₂ 是同分异构体, 它们的熔点和沸点如下:

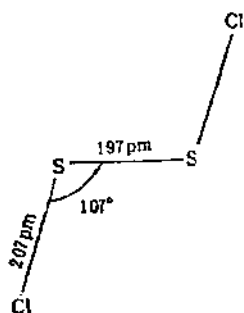
	熔点, (K)	沸点, (K)
S ₂ F ₂	140	288
S=SF ₂	108	262.6

在温度低于 523K 时, 两者都可稳定存在。在 FS—SF 分子中, S—S 键和 S—F 键的键长分别为 189pm 和 164pm, 键角 SSF 为 108°; 而在 S=SF₂ 分子中, S—S 键和 S—F 键的键长则分别为 186pm 和 160pm, 键角 SSF 和键角 FSF 分别为 107.5° 和 92.5°。

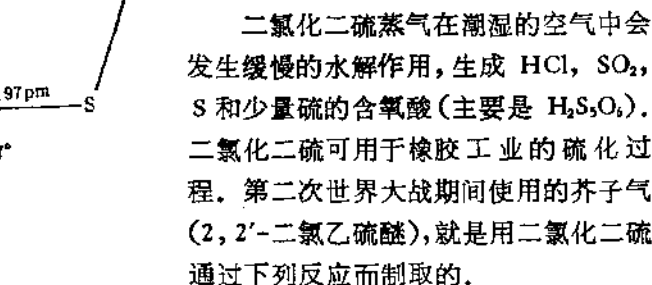
3.2.2 氯化硫

硫的氯化物主要有 S₂Cl₂, SCl₂ 和 SCl, 等几种。

对熔融的硫用干燥的氯气进行氯化, 可得到二氯化二硫 S₂Cl₂。它的熔点、沸点分别为 191K, 410.3K, 在常温下是一种琥珀色的液体, 有窒息性恶臭, 在 298K 时的密度为 1.6733g/cm³。对二氯化二硫蒸气进行电子衍射, 证实它具有如同过氧化氢分子的结构(如左图)。

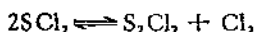


二氯化二硫蒸气在潮湿的空气中会发生缓慢的水解作用, 生成 HCl, SO₂, S 和少量硫的含氧酸(主要是 H₂S₂O₃)。二氯化二硫可用于橡胶工业的硫化过程。第二次世界大战期间使用的芥子气(2, 2'-二氯乙硫醚), 就是用二氯化二硫通过下列反应而制取的。



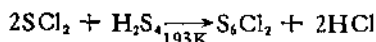
二氯化硫 SCl₂ 在常温下是一种暗红色的液体, 具有和氯气一样的刺激性臭味。熔点 151K, 沸点 332.8K。在 288K 时的密度为 1.622g/cm³。分子为弯曲形, S—Cl 键的键长为 201.4 pm, 键角 ClSCl 为 102.8°。SCl₂ 和 S₂Cl₂ 都是硫的很好的溶

剂。在室温下,以痕量的 FeCl_3 , SnCl_4 或 I_2 作催化剂,使硫和过量的氯反应,可以得到约含 85% SCl_2 的平衡混合物。但在几小时内, SCl_2 即离解为 S_2Cl_2 和 Cl_2 :

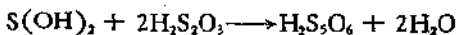
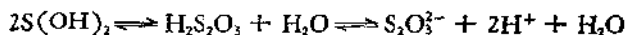
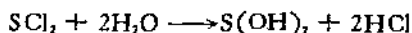


如果在少量 PCl_5 存在下,对所得混合物进行分馏,则不仅可以获得 SCl_2 纯品,而且由于少量 PCl_5 的存在,还可使 SCl_2 稳定数周。

在 193K 下,过量的 SCl_2 与 H_2S , H_2S_2 , H_2S_3 或 H_2S_4 作用生成 S_nCl_2 ($n = 3-8$)。例如:

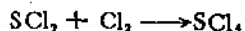


二氯化硫遇水即行分解,其水解历程和水解产物通常可以表示如下:



用二氯化硫和乙烯反应,也可制得芥子气。

于 193K 下,用 Cl_2 处理硫的氯化物(如 S_2Cl_2),便可得到浅黄色晶状的四氯化硫 SCl_4 :

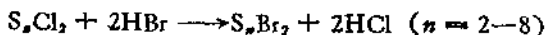


四氯化硫的熔点为 242K。它的结构可能是: $\text{SCl}_3^+\text{Cl}^-$ 。四氯化硫只在低温下稳定,当温度超过 242K 时,它就分解为 SCl_2 和 Cl_2 。

3.2.3 溴化硫和碘化硫

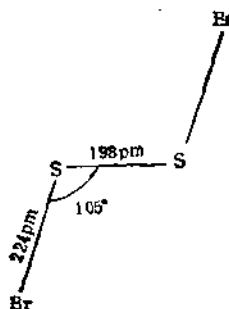
在通常的条件下,只有少数硫的溴化物是稳定的。

将溴和过量的硫封闭于管内加热,然后在减压下进行蒸馏,可得到二溴化二硫 S_2Br_2 。为获得纯度较高的二溴化二硫或其他硫的溴化物,可通过溴化氢与纯的硫的氯化物的反应来制取:



二溴化二硫的熔点为 319K。在室温下是一种红色的液体。

293K 时的密度为 2.635g/cm^3 。在温度低于 363K 时,二溴化二硫能稳定存在,它的分子结构如左图所示。



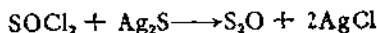
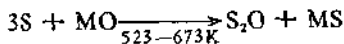
在常况下能稳定存在的硫的碘化物迄今仍未得到。已知的二碘化二硫 S_2I_2 , 在 243K 时即行分解。

3.3 硫的氧化物

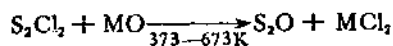
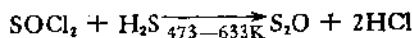
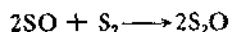
3.3.1 一氧化二硫

一氧化二硫 S_2O 在常况下是一种无色的气体。当把它冷却到 77K 时,便变成橙红色的液体。

在真空中将某些重金属氧化物 MO (如 CuO 等) 和硫一起加热,或使 SOCl_2 通过温热的 Ag_2S , 都可制得一氧化二硫:

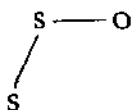


利用下列反应,也可得到一氧化二硫:

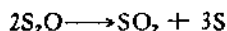


将二氧化硫和硫蒸气在 420—470K 通过放电,也能制得一氧化二硫。

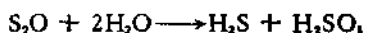
一氧化二硫分子具有类似于二氧化硫分子的弯曲形结构:



其中 S—S 键的键长为 188.4pm, S—O 键的键长为 146.5pm, 键角 SSO 为 118° 。它在低压下可以存在数天,在常温下易分解为二氧化硫和硫:

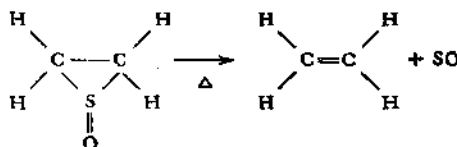


即使是在低温下，一氧化二硫也极易发生聚合。一氧化二硫与水作用，能发生如下的反应：



3.3.2 一氧化硫

将环乙亚砜加热，可以得到一氧化硫 SO ：



一氧化硫为无色气体，有特殊的、类似于硫化氢的臭味，很易发生聚合作用。一氧化硫比一氧化二硫更不稳定。它及其二聚体 $(\text{SO})_2$ ，都只有以毫秒计的寿命。如果用液态空气使一氧化硫凝结成橙红色的固态聚合物时，则可稳定数小时而不分解。把一氧化硫以低压（133.3Pa）熔封于玻璃容器内，也可在数小时内不分解。

一氧化硫是一个双游离基，性质极为活泼。它和水猛烈地作用，生成单质硫、硫化氢和亚硫酸，当有碱类物质存在时，则生成硫代酸盐。一氧化硫能溶于三氯甲烷和四氯化碳中成黄色的溶液，但放置不久即析出 S_xO_{n-x} ($0 < x < n$) 而使溶液变混浊。

在一氧化硫分子中，S—O键的键长为 148pm。其分子的偶极矩为 $5.17 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。

3.3.3 三氧化二硫

粉状的单质硫和液态三氧化硫能发生剧烈反应而生成一蓝绿色的固体化合物。这个化合物已被确认为三氧化二硫 S_2O_3 。

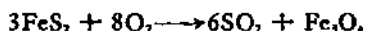
三氧化二硫在 288K 时即缓慢分解。如果加热则分解速度变快，生成硫、二氧化硫和三氧化硫。

三氧化二硫不溶于三氧化硫。溶于水后，可在溶液中检出

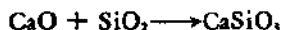
SO_3^{2-} 离子和 SO_4^{2-} 离子。

3.3.4 二氧化硫

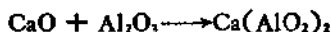
在工业上，常通过在空气中燃烧单质硫或焙烧某些金属硫化物矿(如黄铁矿)来制取二氧化硫 SO_2 ：



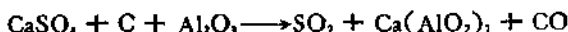
此外，也可从加热无水硫酸钙、焦炭和硅或铝的氧化物的混合物来获取二氧化硫。其反应可表示如下：



或



总反应是



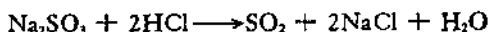
因无水硫酸钙的还原反应是可逆的，加入二氧化硅或三氧化二铝移出氧化钙，即可使反应顺利向右进行。

使硫化氢在充足的空气中燃烧，也能生产二氧化硫：



$$\Delta H_{298} = -1036 \text{ kJ}$$

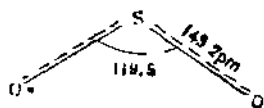
在实验室里，则常用稀盐酸和亚硫酸钠作用或使铜与热的浓硫酸反应来制备少量的二氧化硫：



$$\Delta H_{298} = -11.9 \text{ kJ}$$

在室温下，二氧化硫是一种有刺鼻臭味的无色气体。在其分子里，硫原子采取了 sp^2 杂化态，在不成键的杂化轨道中，有一对孤对电子。实验结果表明，两个 S—O 键并没有差别，都具有相同

的长度和强度。硫原子和氧原子间除了形成 σ 键外, 还有三原子四电子离域 π 键 π_3^4 , 所以 S—O 键具有双键的性质。二氧化硫分子的结构可以表示如右图。



二氧化硫在常压于 263K 或在常温下加压到 405kPa 就能液化为无色的液体。经进一步冷冻, 液态硫即固化为固体。固态的二氧化硫为分子晶体, 属正交晶系, 每个晶胞含有 4 个二氧化硫分子, 空间群为 Aba , 晶胞参数: $a = 607\text{pm}$; $b = 594\text{pm}$; $c = 614\text{pm}$ 。表 16.16 汇列了二氧化硫的一些主要物理性质。

表 16.16 二氧化硫的一些物理性质^[1,5]

熔点 (K)	197.6
沸点 (K)	263.1
熔化热 (kJ/mol)	7.4
气化热 (kJ/mol)	24.9
临界温度 (K)	430.7
临界压力 (MPa)	7.88
液体密度 (g/cm^3 ; 263K)	1.46
摩尔体积 (cm^3/mol)	43.88
介电常数	
273K	15.6
254K	17.4
粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$; 263K)	4.29×10^{-4}
偶极矩 ($\text{C} \cdot \text{m}$; 298K)	5.37×10^{-30}

气态的二氧化硫易溶于水。在不同的温度下, 每一体积水所能溶解二氧化硫的体积数(换算成标准状况下)是:

273K 283K 288K 293K 303K 313K

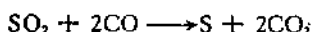
79.79 56.65 47.28 39.37 27.16 18.80

二氧化硫的水溶液显酸性, 加热可将溶解的二氧化硫完全驱出。

液态的二氧化硫只能与水有限地混溶, 但它却能和苯完全混溶。

由于二氧化硫中的 S 的氧化数为 +4, 介于 S(0) 和 S(VI) 之间, 故二氧化硫既具有还原性, 也具有氧化性。但总的说来, 它的氧化性不如还原性突出。

显示二氧化硫氧化性的一个重要反应, 是二氧化硫在 813K 左右于催化剂(如氧化铝载铜催化剂)的作用下, 能迅速被一氧化碳还原为单质硫:



如 16.2 中 1.3 节所述, 这个反应可应用于从工业废气(如硫化物矿冶炼厂烟道气)中回收硫。另一个在工业上有价值的反应, 是二氧化硫将硫化氢氧化为单质硫的反应:



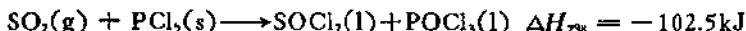
这个反应在常况下虽能自发进行, 但只在加热时或有微量水存在下, 或在催化剂(如铝矾土矿)存在下加热, 才有显著的速度。二氧化硫和硫化氢都是火山气的组分, 火山地带沉积的单质硫就是由于这个反应的结果。

二氧化硫能被空气中的氧缓慢地氧化为三氧化硫:



在有合适的催化剂存在时, 上述反应便能向右加速进行。

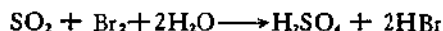
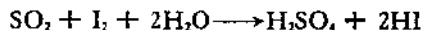
二氧化硫和五氯化磷反应, 生成亚硫酰氯(二氯化硫):



如果将二氧化硫和氯的混合物曝置在阳光下, 或者以樟脑作催化剂, 则都能发生反应, 生成硫酰氯(二氯二氧化硫):



碘和溴都能将二氧化硫氧化为硫酸:



二氧化硫有孤对电子, 因此它可作为一种 Lewis 碱而与过渡金属离子配位。二氧化硫和过渡金属离子配位时, 存在着两种方式: (1) 硫原子和过渡金属离子形成单键(见图 16.7a); (2) 硫原子以它的孤对电子与过渡金属离子形成 σ 配键, 然后过渡金属

离子又与之形成一个 π 键, 使成 $M=S$ 重键 (见图 16.7b)。但二氧化硫也可作为一种 Lewis 酸。例如, 二氧化硫和三甲基胺作用, 形成 1:1 的晶体电荷传递配位化合物 $(CH_3)_3N \cdot SO_2$ 。其结构见图 16.8。可以认为, 在此配位化合物中, 电子是从 N 原子转移到定域于 S 原子的反键接受轨道上的。

SO_2 还能作用于 $M-C$ 键而发生“插入”反应。如:

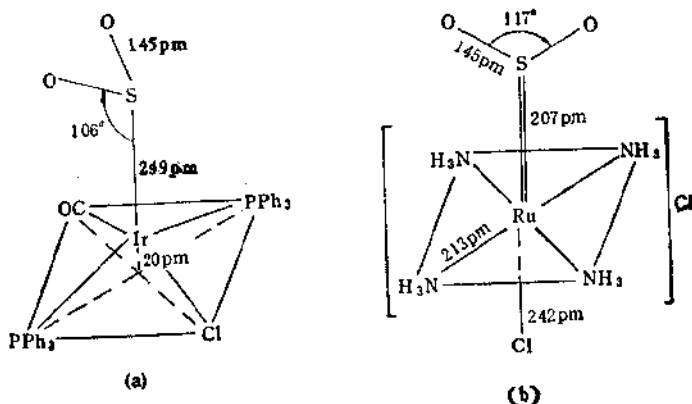
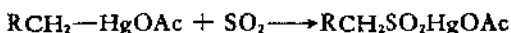
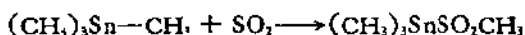


图 16.7 $[Ir(PPh_3)_2Cl(CO)SO_2]$ 和 $[Ru(NH_3)_4ClSO_2]Cl$ 的结构 (PPh_3 = 三苯基膦)

液态二氧化硫通常装在钢筒中以备使用。它的气化热较高, 蒸发时可吸收大量的热, 因而是一种有用的致冷剂。液态二氧化硫还能溶解许多有机物和无机物, 因此它又是一种有用的非水溶剂。

以液态二氧化硫作溶剂, 能进行许多反应。主要的类型有:

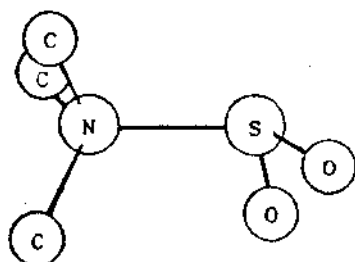
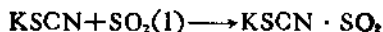
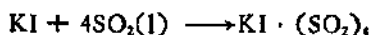
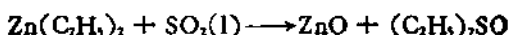
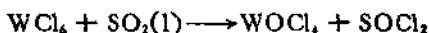
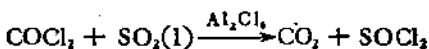
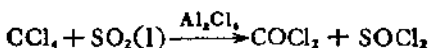
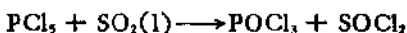


图 16.8 $(CH_3)_3N \cdot SO_2$ 的结构

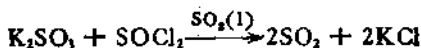
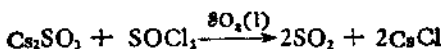
(1) 生成溶剂化物



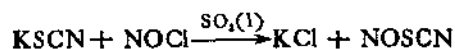
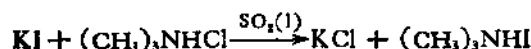
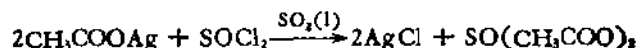
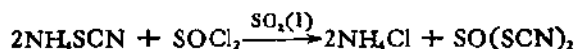
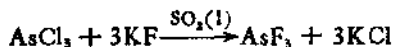
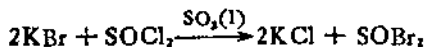
(2) 溶剂分解反应



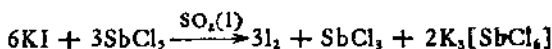
(3) 中和反应



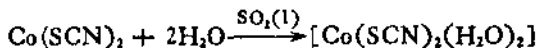
(4) 复分解反应



(5) 氧化还原反应



(6) 配位反应



液态二氧化硫能溶解许多无机盐。研究无机盐类在液态二氧化硫中的溶解度，既可在其沸点（263.1K）或低于沸点的温度下进行，也可于压力下在 273K 或常温下进行。表 16.17 列出了在

表 16.17 在 273K 时无机盐类于液态二氧化硫中的溶解度 (mmol/(kgSO₂))⁽¹⁾

	溶 解 度									
	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SCN ⁻	CN ⁻	ClO ₄ ⁻	CH ₃ COO ⁻
Li ⁺		1.55	23.0	2.82	6.0	1490.0				3.48
Na ⁺	1.37	不溶	6.9	不溶	1.36	1000.0		3.67		8.90
K ⁺	1.58	不溶	3.1	5.5	40.0	2490.0		2.62		0.61
Rb ⁺	1.27			27.2	溶	溶				
NH ₄ ⁺	2.67	5.07		1.67	6.0	580.0	6160.0		2.41	141.0
Tl ⁺	4.96	0.417	不溶	0.292	0.60	1.81	0.915	0.522	0.43	285.0
Ag ⁺	不溶	不溶	不溶	20.07	0.159	0.68	0.845	1.42		1.02
Ba ²⁺				5.8						
Mg ²⁺				1.47	1.3	0.50				
Ba ²⁺				不溶	不溶	18.15	不溶			
Cu ²⁺				不溶		1.17				
Zn ²⁺				11.75		3.45	40.4			
Hg ²⁺		0.338		3.8	2.06	0.265	0.632	0.556		2.98
Pb ²⁺		不溶	2.16	0.69	0.328	0.195	0.371	0.386		2.46
Co ²⁺				1.00		12.2	不溶			
Ni ²⁺				不溶			不溶			0.88
Al ³⁺				易溶	0.60	5.64				
Sb ³⁺			0.56	575.0	21.8	0.26				
Bi ³⁺				0.60	3.44					

273K 时各种无机盐类在液态二氧化硫中的溶解度。

元素和无机化合物在液态二氧化硫中的溶解性，大致可分如下几类：

(1) 共价型化合物比离子型化合物有较大的溶解度。Br₂，BCl₃，CS₂，PCl₃，AsCl₃，ICl 等能以任意的比例与液态二氧化硫混合。

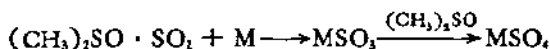
(2) 第 IV 族元素(除铅外)的卤化物不仅易溶，而且在某一温度以上时，能和液态二氧化硫完全混合。

(3) 碱金属和铵的碘化物及硫氰酸盐，在无机盐中溶解度是最大的。

(4) 在碱金属的卤化物中，按碘化物>溴化物>氯化物的顺序，溶解度减小。

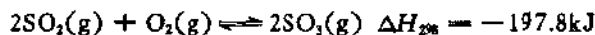
(5) 金属氧化物、硫酸盐、硫化物、氢氧化物为难溶或不溶，硝酸盐则起反应。

柜的研究结果表明，在二甲基亚砷-二氧化硫体系中，存在着 1:1 的加合物。其熔点为 235K。这一体系能和许多金属反应，生成硫酸盐或焦硫酸盐。其反应历程可能是：



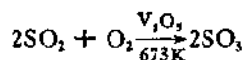
3.3.5 三氧化硫

三氧化硫和二氧化硫都是硫的重要的氧化物。从热力学的观点来看，对二氧化硫和氧作用生成三氧化硫是有利的：



但反应速度是缓慢的。如果将体系的温度升高到 673K 左右，可使反应较快地达到平衡。不过即使在这个温度下，达成平衡所需的时间仍然太长，以致在工业上还不能加以利用。海绵状的铂，五氧化二钒，钨、钼、铬、镍或铁的氧化物，都可催化二氧化硫的氧化反应加速向右进行。目前，工业上由二氧化硫和空气在常压制备

三氧化硫时,常用的催化剂是五氧化二钒 V_2O_5 , 反应温度为 673 K 左右。在这种情况下,产率一般可达 98% 左右。



如果反应温度低于 673K, 反应便变得缓慢,不适合工业生产的需要,但若将反应温度升高到 873K 时,则产率下降为 80% 左右。于常压下,二氧化硫转化为三氧化硫的百分数已相当高,故在工业生产中无需采取加压措施。现将压力对二氧化硫转化率的影响列于表 16.18。

表 16.18 压力对二氧化硫转化率(%)的影响^[7]

温度 (K)	压力 (kPa)					
	101.3	506.6	1013.3	2533.1	5066.3	10132.5
673	99.2	99.6	99.7	99.9	99.9	99.9
723	97.5	98.9	99.2	99.5	99.6	99.7
773	93.5	96.9	97.8	98.6	99.0	99.3
823	85.6	92.9	94.9	96.7	97.7	98.3

三氧化硫在气态时以单个分子存在。分子中 S 原子为 sp^2 杂化态,具平面三角形结构。硫原子居于一个等边三角形的中心,氧原子则占据在三个顶角上。S—O 键的键长为 141pm, 键角 OSO 为 120° 。与 S—O 单键的键长(约 170pm) 相比较,三氧化硫中的 S—O 键显然具有双键的特征。

三氧化硫在常温下是无色的固体。已知固态的三氧化硫有三种同素异形体,即 α - SO_3 , β - SO_3 和 γ - SO_3 。

γ - SO_3 具有冰状结构,故又叫做冰状三氧化硫。属正交晶系,晶胞参数: $a = 520\text{pm}$; $b = 1080\text{pm}$; $c = 1240\text{pm}$, 其结构单元为三氧化硫的环状三聚体 $(SO_3)_3$, 三聚体的键长及键角数据见图 16.9 所示。三氧化硫环状三聚体的环是由 SO_4 四面体构成的,其中 S 原子皆为 sp^3 杂化态。键长表明,氧原子和硫原子连接成环的键基本上是单键,其余的氧原子和硫原子所成的键则为双键。

γ -SO₃ 熔点为 290.0K, 其熔化热和升华热分别为 9.5, 56.3kJ/mol.

β -SO₃ 具有石棉状结构, 故又叫做石棉状或纤维状三氧化硫.

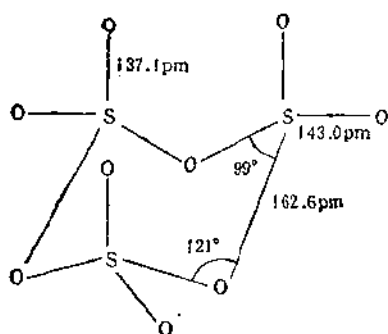


图 16.9 三氧化硫的环状三聚体结构

属单斜晶系, 晶胞参数:

$a = 620\text{pm}$; $b = 406\text{pm}$;

$c = 931\text{pm}$; $\beta = 109^\circ 50'$.

其中, 四面体 SO₄ 单元彼此相连接成无限螺旋状链结构 (SO₃)_n, 但这种结构要在有痕量水存在下才能形成. 在这种结构形式中, S 原子也采取了 sp³ 杂化态, 键的性质也和 γ -SO₃

中的相类似. β -SO₃ 的熔点是 305.7K. 其熔化热和升华热分别为 13.4, 58.2kJ/mol. 现将 β -SO₃ 的螺旋状链结构示于图 16.10 中.

α -SO₃ 也具有类石棉状态. 它大概由相似于 β -SO₃ 的链并接在一起而形成的层状结构. α -SO₃ 的熔点为 335.4K. 其熔化热和升华热分别为 25.5, 66.6kJ/mol.

三氧化硫是一个强氧化剂, 它可使单质磷燃烧和将碘化物氧化为单质碘等:

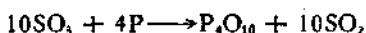
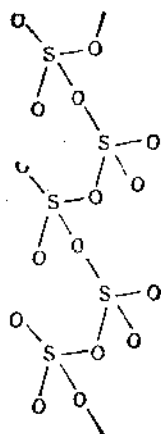


图 16.10 β -SO₃ 的螺旋状链结构



三氧化硫能溶于液态二氧化硫中, 并存在如下的平衡:

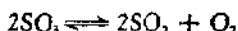


或

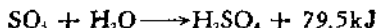


在 1173K 或更高的温度下, 三氧化硫会分解为二氧化硫和

氧:



三氧化硫是生产硫酸过程的一个中间产物,它溶于水便成为硫酸,并放出大量的热:

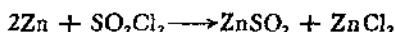


3.4 硫的含氧酸及其盐

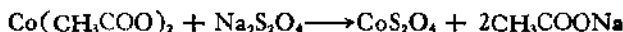
3.4.1 次硫酸及其盐

次硫酸 H_2SO_2 是硫的含氧酸的一种,它极不稳定,仅能以盐的形式存在。

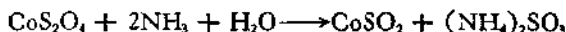
用锌作用于二氯二氧化硫的乙醚溶液,可制得次硫酸锌:



使乙酸钴(II)与连二亚硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液作用:



然后加入过量的氨:



向所得溶液通入二氧化碳直至饱和,便可从溶液中析出晶状的棕色的次硫酸钴。

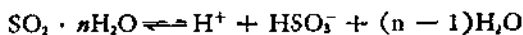
甲醛次硫酸氢钠 $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 就是俗称的雕白粉。这个加成物具有强的还原性。例如,它可将 I_2 还原为 I^- :



甲醛次硫酸氢钠在印染工业中常用作拔染剂,在制糖工业中则常作为漂白剂。

3.4.2 亚硫酸及其盐

人们一直称二氧化硫的水溶液为亚硫酸溶液。但迄今为止,还未能从该水溶液中分离出游离的亚硫酸 H_2SO_3 来。事实上,在这样的溶液中,并不存在或只存在极少量的亚硫酸。因此,二氧化硫在水溶液中的平衡最好表示如下:

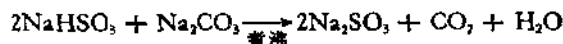
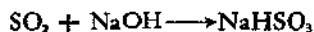


由此可见,它的第一步电离常数确切应定义为:

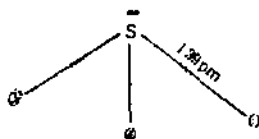
$$K_{a1} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{溶解的总 SO}_2] - [\text{HSO}_3^-] - [\text{SO}_3^{2-}]}$$

虽然亚硫酸本身并不存在,但目前在习惯上仍称二氧化硫的水溶液为亚硫酸。在常温下,其电离常数 $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$ 。

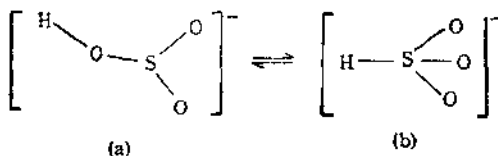
含 HSO_3^- 的酸式亚硫酸盐和含 SO_3^{2-} 的亚硫酸盐都是已知的,按下列反应即可方便地制得:



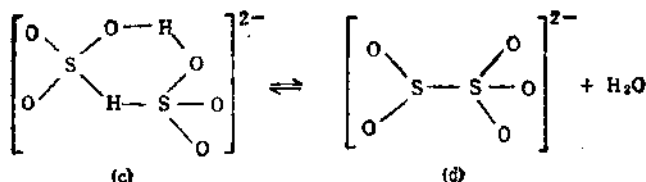
在亚硫酸盐类晶体中的 SO_3^{2-} 离子,具有角锥形的结构:



在酸式亚硫酸盐溶液中则存在四种结构,低浓度($3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)时,有两种互变异构体 *a* 和 *b*:



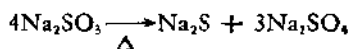
在高浓度 ($1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) 时,上述两种互变异构体由于氢键的作用而联结为 *c* 的结构,而后者又和焦亚硫酸根离子 *d* 处于同一平衡中:



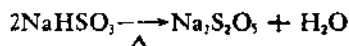
所有酸式亚硫酸盐都易溶于水。但除碱金属和铵的亚硫酸盐较易溶于水外，其他亚硫酸盐均难溶或只微溶于水。酸式亚硫酸盐和亚硫酸盐遇强酸即分解而放出二氧化硫：



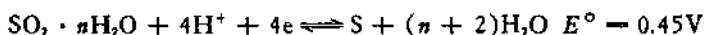
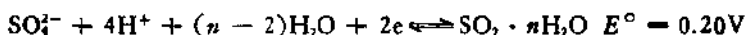
亚硫酸盐受热时，一般都易发生歧化反应。例如，亚硫酸钠在加热时，会歧化为硫化钠和硫酸钠：



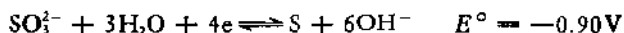
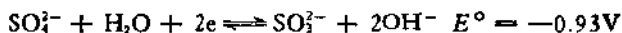
亚硫酸氢盐在加热时，则生成焦亚硫酸盐。例如：



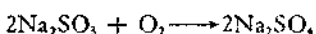
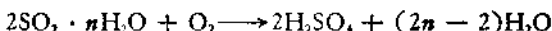
亚硫酸及其盐既具有还原性，也具有氧化性。但和二氧化硫一样，氧化性不如还原性突出，只在强还原剂的作用下，才显氧化性。在酸性介质中，其氧化还原电位为



在碱性介质中则为

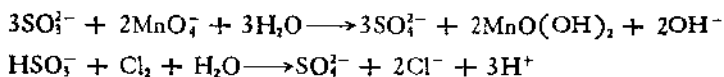


亚硫酸及其盐在空气中易氧化成硫酸或硫酸盐：

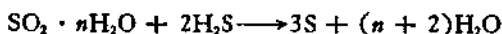


上述反应以 $\text{pH} = 7-7.2$ 时为最快。保存它们时，应防止空气的进入。工业上常利用亚硫酸钠来除去水中溶解的氧，从而避免输

水铁管的腐蚀。此外,它们还能被许多其他强氧化剂迅速氧化。例如:



亚硫酸及其盐遇到更强的还原剂时,可以表现出其氧化性。例如:

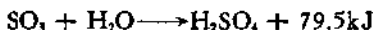


亚硫酸和亚硫酸盐在工业上是常用的还原剂。可用亚硫酸氢钠作为脱氯剂,以除去漂白布匹上残留的氯。亚硫酸能和许多染料以及有色的有机化合物发生加成反应,生成无色的化合物,因而在漂染工业中也常用它作漂白剂,以漂白织物、羊毛、蚕丝和麦杆等。

晶态的 NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_3 , K_2SO_3 , $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 BaSO_3 的生成热 ΔH_{298} 分别为 -769.0 , -887.0 , -3152.2 , -1090.4 , -1116.7 , -1762.3 和 -1182.4 kJ/mol 。

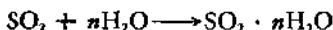
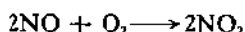
3.4.3 硫酸和硫酸盐

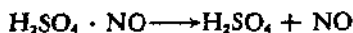
三氧化硫与水化合,即生成硫酸 H_2SO_4 :



硫酸是硫的最重要的含氧酸,也是硫在工业上最重要的化合物。工业上制造硫酸的方法有两种,即铅室法和接触法。

铅室法以硫或含硫矿石(如黄铁矿等)为原料,在焚矿炉中将其燃烧成二氧化硫。其后,借助氮的氧化物的催化氧化,使二氧化硫与氧结合并转化为硫酸。铅室法制硫酸,化学反应复杂,中间产物也较多,其中有些反应或中间产物尚未完全明了。在铅室中的主要反应可简单表示如下:

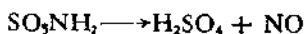
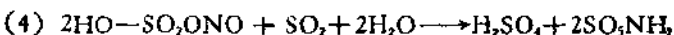
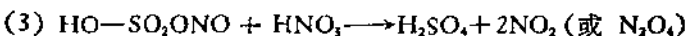
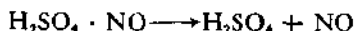
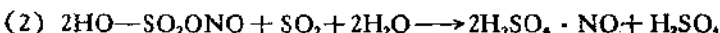
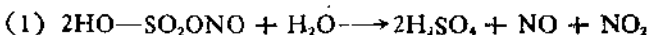




此外，在铅室中常常会生成一种叫做铅室晶体的结晶亚硝基磺酸 $\text{HO}-\text{SO}_2\text{ONO}$ ：



亚硝基磺酸遇水或其他物质，即分解为硫酸和氮的氧化物。例如：



在生产过程中，一氧化氮可循环使用。但实际上每次总有少量二氧化氮不还原为一氧化氮，而变为一氧化二氮，甚至变为氮等，故不时需加入硝酸予以补充。铅室法是早期生产硫酸的工业方法，产品的浓度仅为 65% 左右。如需浓度较高的硫酸，必须加以蒸浓。在铅皿内蒸发，浓度可达 78%。若需更浓的酸，则蒸发要在铂制或瓷制器皿中进行。

目前工业生产硫酸，大多采用接触法。如 16.3 中 3.5 节所述，接触法生产硫酸是用五氧化二钒作催化剂，在常压和一定的温度下将二氧化硫催化氧化为三氧化硫。其后，用浓硫酸（98.3%）来吸收三氧化硫，得到发烟硫酸（含过量 20% 的三氧化硫），再用 92.5% 的硫酸来稀释发烟硫酸，即得浓度为 98.3% 的商品浓硫酸。用接触法可以直接制得浓度为 98% 以上的硫酸和发烟硫酸，纯度也较铅室法硫酸为高。

我国的硫酸工业起始于十九世纪七十年代，多采用古老的铅室法和塔式法生产。新中国建立后，大力发展接触法硫酸的生产。目前，我国生产硫酸以硫铁矿为主要原料。据 1983 年的统计，用硫铁矿为原料生产的占产量的 72.7%；用有色金属冶炼烟气生产的占产量的 11.3%；用硫黄生产的占产量的 16.0%。随着国民经

济的发展,我国硫酸工业也获得了很大的发展。1950 至 1980 年的三十年间,产量平均每年增长 17% 左右。1983 年的产量达到了 869 万吨,仅次于美国(3094 万吨)和苏联(2471 万吨),居世界第三位。

1983 年,全国各地硫酸产量占全国总产量的百分数为:东北 13.17%; 华北 11.36%; 华东 31.77%; 中南 27.07%; 西南 11.33%; 西北 5.3%。

硫酸分子的结构如图 16.11 所示。在硫酸分子中, S—O 键

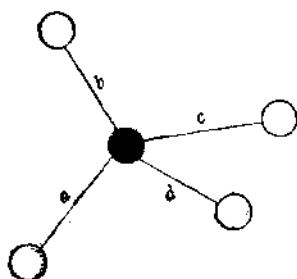


图 16.11 硫酸分子的结构
键长 (pm): $a = 155$ $b = 142$
 $c = 152$ $d = 143$

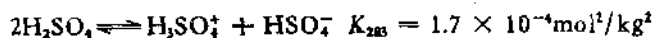
键角: $ab = 116^\circ$ $ac = 104^\circ$
 $ad = 112^\circ$ $bc = 98^\circ$
 $bd = 117^\circ$ $cd = 109^\circ$

的键长并不全都一样,其中两个键较短,另两个键则较长。如果把硫酸分子表示为 $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ 似乎更符合实际,它以两个较长的 S—O 键(单键)与氢原子相联接。键角 OSO 在 $98-117^\circ$ 的范围之内,其中两个短键(S=O)之间的夹角最大。

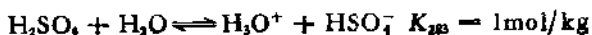
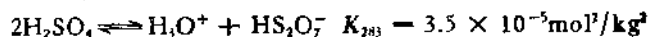
在无水硫酸中,每个四面体形的硫酸分子通过氢键与相邻的 4 个硫酸分子联接而形成层状结构,在浓硫酸中也存在着类似的情况,故它们皆呈油状。在 298K 时,其粘度为 $0.02454 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。加热时,它会放

出三氧化硫,直到酸的浓度降低到 98.3% 为止。这时,它成为恒沸酸,沸点为 611K,在 288K 下的密度为 1.8384 g/cm^3 , 298K 时则为 1.8269 g/cm^3 ,约相当于 18 mol/L 。在 298K 时,其介电常数为 100。

在无水硫酸中,其自身存在着电离平衡:



此外,还存在如下平衡:

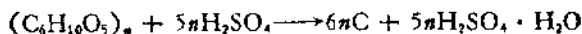
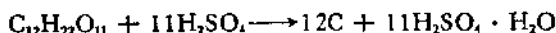




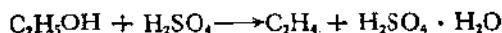
上述各平衡的K值,均引自本章所列参考文献[1]。

浓硫酸溶于水时,会放出大量的热。因此,稀释浓硫酸时,必须在搅拌下小心地将浓硫酸缓缓注入水中。若将水加到浓硫酸中,则会造成酸液迸溅而发生人身伤害的危险!

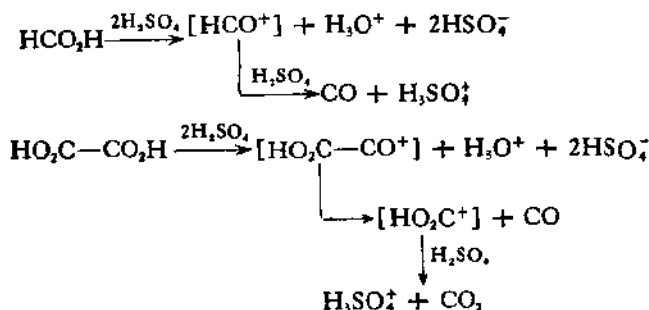
这种放热现象是同硫酸的水合作用有关的。已知硫酸的水合物有 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。通常用浓硫酸作干燥剂和脱水剂,就是利用它和水强烈的结合作用。例如,含氢和氧比例为 2:1 的有机化合物蔗糖 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 或纤维素 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 遇到浓硫酸,就会脱去组成水而成为碳:



乙醇与浓硫酸同热,则脱水生成乙烯:

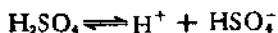


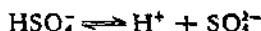
浓硫酸和甲酸作用时,生成一氧化碳;和草酸作用时则生成一氧化碳和二氧化碳。反应可表示为:



浓硫酸对人的皮肤也有很大的破坏性,这也是因它能与皮肤的有机物质进行脱水反应的缘故。

硫酸是一个强二元酸,它在 0.05mol/L 溶液中的电离度为 59%;在 0.5mol/L 溶液中则为 51%。硫酸在水溶液中的电离作用分两步进行:



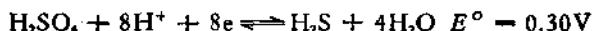
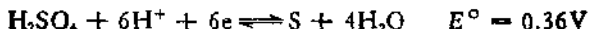
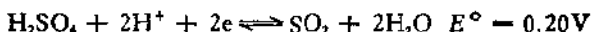


在它的稀溶液中,硫酸的第一步电离几乎是完全的,第二步电离则较不完全,其电离常数为:

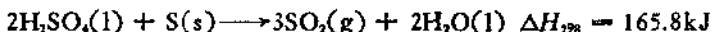
$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1.29 \times 10^{-2} (291\text{K})$$

不过即使这样, HSO_4^- 仍是一个中等强度的酸。

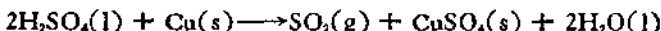
由氧化还原电位:



可知,硫酸在一般浓度时并不是一个强的氧化剂。事实上,硫酸只在高浓度、于高浓度时加热和有较强的还原剂存在下,才是强氧化剂。热的浓硫酸可以氧化某些非金属元素和金属元素:

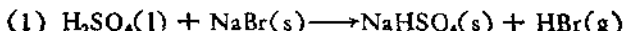


$$\Delta H_{298} = 69.1\text{kJ}$$

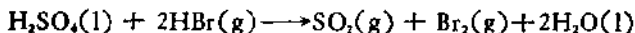


$$\Delta H_{298} = -11.9\text{kJ}$$

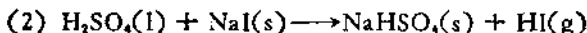
也可氧化一些具有较强还原性的物质:



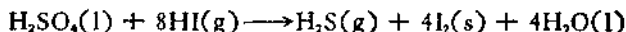
$$\Delta H_{298} = -3189.5\text{kJ}$$



$$\Delta H_{298} = 49.2\text{kJ}$$



$$\Delta H_{298} = -3198.7\text{kJ}$$



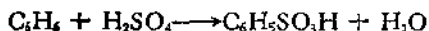
$$\Delta H_{298} = -561.9\text{kJ}$$

若为稀硫酸,则上述反应皆不能进行。稀硫酸与一些活泼金属作用产生氢:





浓硫酸是一良好的磺化剂。例如，能和苯作用生成苯磺酸：



硫酸也可形成有机硫酸盐，如硫酸二乙基 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ 就是其中的一种。

无水硫酸可作为非水介质使用，但它对离子型化合物来说，并不是好的溶剂，这是因为：（1）小的离子溶剂化能；（2）高的反应性；（3）高的粘度使溶解和结晶都发生困难。

硫酸能形成两种盐类，即硫酸盐和酸式硫酸盐。用 X-射线衍射法对各种离子性硫酸盐进行测定的结果证实， SO_4^{2-} 离子具有正四面体形的结构，其 S—O 键的键长均为 144pm（见图 16.12）。这一短的键长表明，在 S—O 键中还存在着 $d\pi-p\pi$ 的成份。它是由填充在氧原子 $p\pi$ 轨道上的电子移到硫原子的空 $d\pi$ 轨道而形成的。

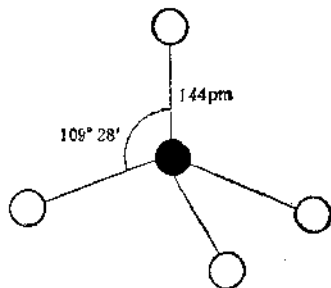
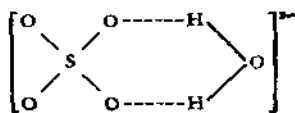


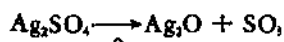
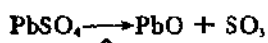
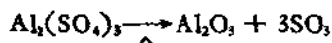
图 16.12 硫酸根离子的结构

大多数硫酸盐都较易溶于水，仅有少数几种如铅、钡、锶、钙和银的硫酸盐是难溶的。除碱金属能生成稳定的固态酸式盐外，其他金属的酸式硫酸盐仅能存在于溶液中。酸式硫酸盐都易溶于水。

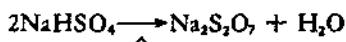
在固态硫酸盐中， SO_4^{2-} 离子往往携带着“阴离子结晶水”。例如， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等。它们的正确组成可以分别写为 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]$ 和 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]$ 。一般认为，这个水合阴离子是由水分子和硫酸根离子通过氢键联结而构成的：



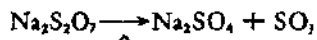
碱金属和碱土金属的硫酸盐在高温下是稳定的。例如, Na_2SO_4 , K_2SO_4 和 BaSO_4 等即使在加热到 1273K 时也不会分解。其他金属的硫酸盐在高温下一般都分解为金属氧化物和三氧化硫。例如:



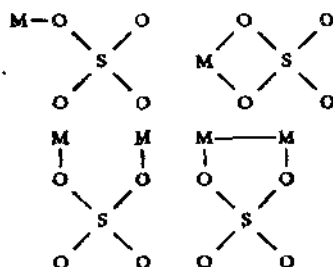
碱金属的酸式硫酸盐被加热到熔点以上, 即转变为焦硫酸盐:



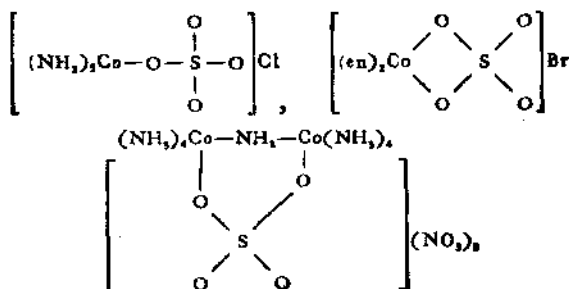
再增加温度, 则进一步分解为硫酸盐和三氧化硫:



在一些场合下, SO_4^{2-} 离子可作为配位体, 与金属离子配位形成



等几种类型的配位化合物。如



等, 就是其中典型的例子。

一些晶态的硫酸盐和酸式硫酸盐的生成热 ΔH_{298}° (括号内的数值, kJ/mol) 为: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (—1179.3), NH_4HSO_4 (—1024.4), Li_2SO_4 (—1434.4), Na_2SO_4 (—1384.5), NaHSO_4 (—1126.3), K_2SO_4 (—1433.7), KHSO_4 (—1158.1), Rb_2SO_4 (—1424.7), RbHSO_4 (—1145.2), Cs_2SO_4 (—1420.0), CsHSO_4 (—1146.4), CuSO_4 (—769.9), Ag_2SO_4 (—713.4), BeSO_4 (—1196.6), Mg_2SO_4 (—1278.2), CaSO_4 (—1432.7), SrSO_4 (—1444.7), BaSO_4 (—1465.2), ZnSO_4 (—978.6), CdSO_4 (—926.2), HgSO_4 (—704.2), Hg_2SO_4 (—742.0), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (—3435.0), $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (—2907.9), Tl_2SO_4 (—927.6), $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ (—1646.0), PbSO_4 (—918.4), $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ (—2499.5), V_2O_5 (—1307.5), MnSO_4 (—1063.7), CoSO_4 (—868.2), NiSO_4 (—891.2)。

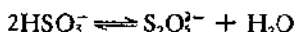
硫酸和硫酸盐在工业上都具有重大的用途。硫酸的年产量和年消耗量往往可以成为一个国家化学工业和其他工业发展繁荣程度的一种相当精确的指标。

硫酸主要用于制造氮肥硫酸铵和磷肥过磷酸钙, 也用于合成药物、合成染料、合成洗涤剂和金属的冶炼。在有机化学工业中, 常用它作脱水剂和磺化剂。硫酸也用于制备其他酸类(如磷酸)、硫酸盐以及一些有机化合物(如乙醚)。在金属、搪瓷和电镀等工业中常用它作酸洗剂。石油工业则用它来精炼石油制品。硫酸盐也有着广泛的用途。现将一些硫酸盐的主要用途汇列于表 16.19 中。

3.4.4 硫的焦酸和焦酸盐

硫的焦酸有焦亚硫酸和焦硫酸两种。

自由状态的焦亚硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 并不存在。但焦亚硫酸根离子 $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 却存在于较浓的酸式亚硫酸盐溶液中:



将固态的亚硫酸氢钠加热, 或向亚硫酸钠的水溶液通入过量的二氧化硫, 都可得到焦亚硫酸的钠盐:

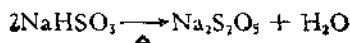


表 16.19 硫酸盐的主要用途

硫酸盐	主 要 用 途
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	用作肥料、焊药和用于织物防火。
Na_2SO_4	用于制硫化钠、纸浆、玻璃、水玻璃、瓷釉、群青，并用作缓泻剂和钡盐中毒的解毒剂。
K_2SO_4	用作肥料和缓泻剂，也用于制明矾、玻璃和硫酸钾。
KHSO_4	用作食物防腐剂和化学试剂，也用于制备焦硫酸钾。
MgSO_4	用于制革、炸药、肥料、造纸、瓷器、印染等工业，也用作泻药。
CaSO_4	用作纸张填充剂和磨光粉。
BaSO_4	用作白色颜料、纸张和橡胶等的填充剂，也用作 X-射线透视肠胃时的药剂。
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	用于鞣革、纸张上胶、媒染和石油的脱臭除色，也用作净水剂和纸张充填剂，并用于制防火布和药物。
Ti_2SO_4	用作杀鼠剂和化学试剂。
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	用于印染、陶瓷和制革工业。
MnSO_4	用于电解制金属锰和油漆催干剂，也用来做锰肥。
FeSO_4	用作净水剂、煤气净化剂和媒染剂，也是制造除草剂、蓝黑墨水和颜料的原料，医药上则用它作为治疗缺铁性贫血的药剂。
CoSO_4	用来制陶瓷釉料和油漆催干剂。
NiSO_4	用来制备镍催化剂和油漆催干剂，并用于电镀。
ZnSO_4	用于制锌钨白（立德粉），并用作媒染剂、收敛剂和木材防腐剂。
CuSO_4	用作纺织品媒染剂、农业杀虫剂、水的杀菌剂，并用于镀铜工业。

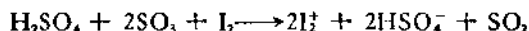


焦亚硫酸盐是一较强的还原剂。焦亚硫酸的钠盐和钾盐常用于印染和摄影业。

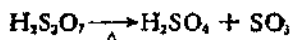
在浓硫酸中溶入过量的三氧化硫，即得到发烟硫酸 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ 。当 $n = 1$ 时，就是焦硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 。焦硫酸是一种无色晶状固体，熔点为 308K，在 293K 时的密度为 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。

Raman 光谱指出，当硫酸溶有高浓度的三氧化硫时，则有 $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ 和 $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ 生成。

发烟硫酸能把某些中性分子氧化为阳离子。例如，将碘溶于发烟硫酸中，可得到一兰色的溶液，这是由于发生了如下反应的结果。



焦硫酸在加热时，即失去三氧化硫：

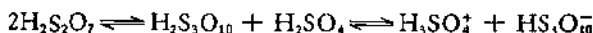


溶于水,便成为硫酸:

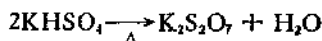
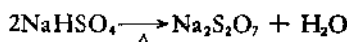


焦硫酸具有比浓硫酸更强的氧化性.常用它作脱水剂和磺化剂,并供精炼石油产品、制造炸药和某些染料之用.

焦硫酸的酸性也较硫酸强.它有如下的电离平衡:



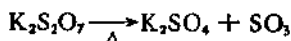
加热固态的碱金属酸式硫酸盐,即可得到焦硫酸盐:



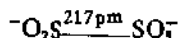
将无水的碱金属硫酸盐和三氧化硫置于密封的管内,并使它们在 723K 下反应,也可得到焦硫酸盐*:



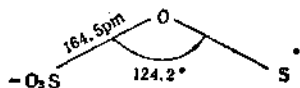
焦硫酸盐溶于水,即大部分转变为酸式硫酸盐.固态的焦硫酸盐在高温下,便脱去三氧化硫,转变为硫酸盐,例如:



X-射线衍射结果表明,焦亚硫酸根离子具有如下的直线形结构:



在该离子中, $^-\text{O}_2\text{S}$ 中的 S—O 键的键长为 150pm; SO_2^- 中的 S—O 键的键长为 145pm. 焦硫酸根离子则具有弯曲形的结构:



在 SO_2^- 中的 S—O 键的键长为 143.7pm.由此可见,在 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ 中

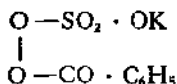
* M. G. Barker, *Coord. Chem. Rev.*, 49, 410 (1983).

含有 S—S 键,而在 $S_2O_3^{2-}$ 中,两个硫原子则以氧原子桥接。

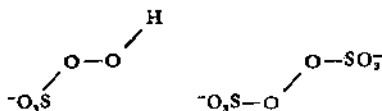
3.4.5 过氧硫酸及其盐

过一硫酸 $HOOSO_2OH$ 和过二硫酸 $H_2S_2O_8$ 是硫的两种重要的过氧酸。

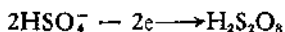
过一硫酸是无色的结晶体,熔点 318K,很易溶解于乙醇和乙醚中。过二硫酸也是无色的结晶体,在 273K 时的密度为 1.30 g/cm^3 ,熔点 338K,并在熔点下分解。虽然已能制得过一硫酸钾盐的苯甲酰衍生物



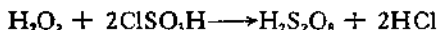
但过一硫酸却是一个一元酸。过二硫酸则为二元酸。两者都是强氧化剂,与某些有机物如苯、酚等混合,可发生爆炸性反应。两种酸都能把 Fe(II) 离子氧化为 Fe(III) 离子。在 pH 值较小时,过一硫酸能较快地将 I^- 离子氧化成 I_2 ,而过二硫酸则较慢。过一硫酸根离子 HSO_5^- 和过二硫酸根离子 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的结构为:



于 273K 下,以光亮的铂为阳极,在高电流密度下电解 50% 左右的硫酸溶液,通过阳极氧化 HSO_4^- ,可得到过二硫酸:

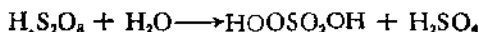


用无水过氧化氢与冷的氯磺酸反应

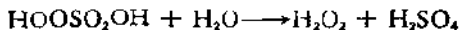


并在真空中除去生成的氯化氢气,也可得到过二硫酸。

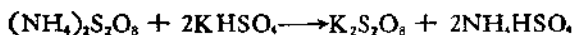
干燥的过二硫酸是稳定的,但遇水即行分解。水解时先生成过一硫酸



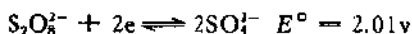
随后,过一硫酸便水解为过氧化氢和硫酸:



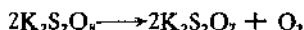
过二硫酸钾 $K_2S_2O_8$ 和过二硫酸铵 $(NH_4)_2S_2O_8$ 是过二硫酸最重要的盐类。过二硫酸铵的制备和过二硫酸相类似，是通过电解硫酸铵和硫酸的混合物在阳极得到的。如需制备过二硫酸钾，可向过二硫酸铵溶液加入硫酸氢钾，通过复分解反应，便可析出溶解度较小的过二硫酸钾：



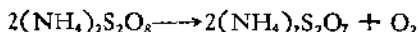
过二硫酸钾和过二硫酸铵同过二硫酸一样，都是强氧化剂。有关的氧化还原电位为：



过二硫酸钾是白色的结晶体，在常温下的密度为 $2.477g/cm^3$ 。在低于 373K 时即分解：

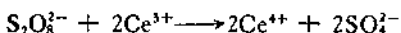
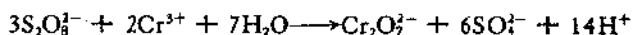
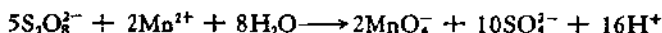


常用它作氧化剂和漂白剂，也用它制造炸药。过二硫酸铵是无色的结晶体，在常温下的密度为 $1.982g/cm^3$ 。在 393K 时分解：



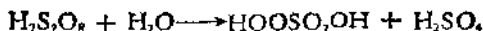
完全干燥的过二硫酸铵可以长期保存，但含有水分时则逐渐分解，放出氧和臭氧。常用它作氧化剂、脱臭剂和漂白剂。

$S_2O_8^{2-}$ 离子进行的氧化过程往往是很慢的。如果有催化剂存在，反应就会变得特别迅速。常用 $Ag(I)$ 离子作为这一反应的催化剂。催化的机理尚不十分清楚，可能是由于 $S_2O_8^{2-}$ 离子将 $Ag(I)$ 离子氧化为 $Ag(II)$ 离子，并以 $Ag(II)$ 离子起着迅速氧化的作用。例如，在酸性介质中有 $Ag(I)$ 离子存在时，下面的反应均能迅速地进行。

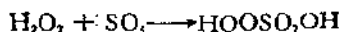


利用下列的方法，都可制得过一硫酸。

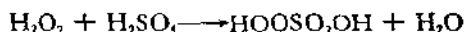
(1) 将过二硫酸钾与浓硫酸混合，研磨，使其生成过二硫酸。将所得稠状物静置，然后把它倾注在冰上，使过二硫酸水解为过一硫酸：



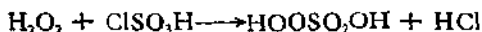
(2) 用三氧化硫处理无水过氧化氢:



(3) 用浓硫酸处理无水过氧化氢:



(4) 将计量的无水过氧化氢加入经充分冷却的氯磺酸中:



迄今为止,只能得到不纯的过一硫酸盐如 KHSO_5 , 其中主要的杂质为 K_2SO_4 和 KHSO_4 . 所有过一硫酸的盐类都是不稳定的. 过一硫酸盐在水溶液中分解时, 主要的产物是 O_2 和 SO_4^{2-} , 并有少量的 H_2O_2 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

如前所述, 过一硫酸是一强氧化剂, 其氧化还原电位为

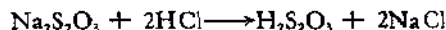


3.4.6 硫代硫酸及其盐

在常温下, 游离的硫代硫酸是一个极不稳定的酸. 用酸酸化硫代硫酸盐溶液时, 所生成的硫代硫酸随即分解, 其分解历程和分解产物至今仍不很清楚, 但一般可粗略地表示如下:



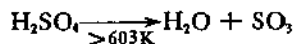
在低温 (195K) 和无水条件下, 于乙醚中在微量水的催化下, 使硫代硫酸钠与氯化氢作用, 可以得到二乙醚合硫代硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$:



但实验证明, 在温度低于 273K 时, 该无水的硫代硫酸即行定量地分解为硫化氢和三氧化硫:

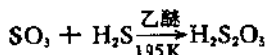


这一分解反应与硫酸的热分解反应完全类似:

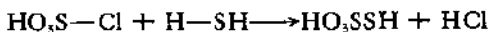


而且在无水状态下, 其分解产物 H_2S 和 SO_3 之间并不发生氧化

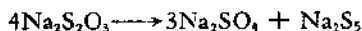
还原反应,这就启示人们可以在低温(195K)和无水的条件下,于乙醚中使化学计量的三氧化硫和硫化氢定量反应,方便地制得硫代硫酸:



使氯磺酸与硫化氢作用,有可能制得完全不含溶剂的无水的硫代硫酸:



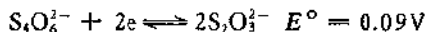
俗称海波或大苏打的硫代硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是硫代硫酸最重要的盐类。它是一种无色透明的单斜晶体。在 290K 时的密度为 $1.729\text{g}/\text{cm}^3$ 。在温度高于 306K 的干燥空气中会风化。硫代硫酸钠难溶于乙醇,而易溶于水中。将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加热到 321K 时,它即溶于自身的结晶水中。在加热到约 373K 时,即成为无水盐。若温度高于 496K,即按下式分解:



$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子在碱性溶液,或在晶态的碱金属硫代硫酸盐中,都是稳定的。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子具有四面体形的结构。其中, S—S 键的键长为 $201.3 \pm 0.3\text{pm}$, S—O 键的键长为 $146.8 \pm 0.4\text{pm}$ 。这种键长意味着有相当程度的 S—S π 键和 S—O π 键的性质。

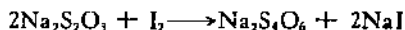
在 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子中,中心硫原子和 SO_3^{2-} 离子中的中心硫原子是等同的,氧化数为 +6; 而配位的硫原子的氧化数则为 -2。因此,在 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子中,硫原子的平均氧化数是 +2。

硫代硫酸钠的一个重要性质是还原性。其氧化还原电位为:



所以它是一个中等强度的还原剂。

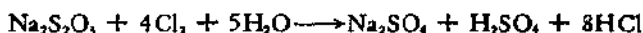
硫代硫酸钠和单质碘的反应是它最重要的一个还原反应:



这个反应是容量分析碘量法得以实现的基础。

硫代硫酸钠和较强的氧化剂如单质氯反应时,则被氧化成硫

酸盐:



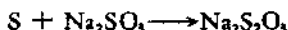
基于这种性质,所以它常被纺织工业和造纸工业用作脱氯剂。

在溶液中, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子能和一些金属离子如 Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} 等配位,形成稳定的配位化合物。这是硫代硫酸钠的另一个重要的性质。例如,不溶于水的卤化银可溶于硫代硫酸钠溶液中,形成可溶性的配位化合物:

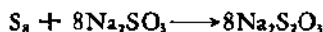


利用上述反应,摄影业便可用硫代硫酸钠作定影剂,以溶去感光胶片上未起作用的溴化银。

将粉末状的硫与近饱和的亚硫酸钠溶液共沸,经过滤、蒸发、冷却结晶后,即可制得硫代硫酸钠:

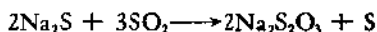
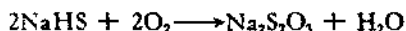
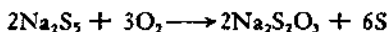


或

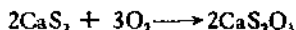
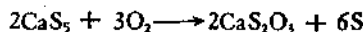


有关的反应机理,请参见 16.2 中 2.5 节。

此外,也可用下列反应制备硫代硫酸钠:

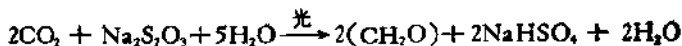


硫代硫酸钙则可用下列方法制得:



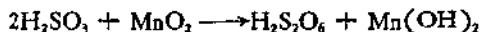
重金属的硫代硫酸盐都不溶于水,但能溶于过量的硫代硫酸钠溶液中。

在自然界里,硫代硫酸钠对光合细菌的光合作用起着重要的作用。众所周知,绿色植物进行光合作用时,是用光解水来产生还原二氧化碳的还原剂的。但光合细菌如紫硫菌则利用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或 H_2S 代替水作为光合反应的还原剂:



3.4.7 连二硫酸及其盐

用细粉状的二氧化锰来氧化亚硫酸，可以在溶液中生成连二硫酸：



用氢氧化钡或氧化钡处理上述所得溶液，以沉淀副产的含硫阴离子，再以适量的稀硫酸将剩余的 Ba^{2+} 离子沉淀为硫酸钡，经分离后，即可得到较纯的 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液。

在连二硫酸分子中，有一个 $\text{O}_3\text{S}-\text{SO}_3$ 结构。X-射线结构分析的结果表明， $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子是通过顶角相连的二个三角锥（见图 16.13）。在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子中， $\text{S}-\text{O}$ 键的键长为 145pm，与 SO_4^{2-} 离子中的 $\text{S}-\text{O}$ 键的键长（144pm）基本相同，这表明 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子中的 $\text{S}-\text{O}$ 键具有明显的双键性质。

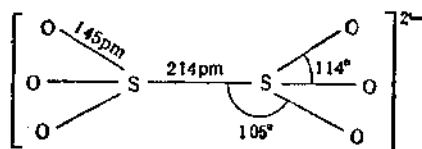


图 16.13 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子的结构

连二硫酸是一种较稳定的强酸。虽然电导测定表明它是一个二元酸，但其酸式盐尚属未知。连二硫酸盐都能溶于水。在室温下，连二硫酸的稀溶液是稳定的，温热或为浓溶液时，才会慢慢分解为硫酸和二氧化硫：

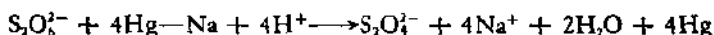
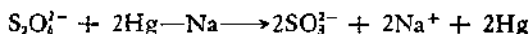


而碱金属或碱土金属的连二硫酸盐的水溶液，即使在煮沸时也不分解。但将其他金属的连二硫酸盐加热时，则也和连二硫酸相类似，分解为硫酸盐和二氧化硫。

虽然在连二硫酸分子中含有中间氧化态的硫原子，但事实上

大多数的强氧化剂(如 KMnO_4 , NaOCl , Cl_2 等)和一般的还原剂对它和它的盐都不起作用, 估计这可能是由于动力学上的缘故。

钠汞齐可使连二硫酸及其盐还原为亚硫酸(盐)或连二亚硫酸(盐):



3.4.8 连多硫酸和它们的盐

连多硫酸和前述的连二硫酸同属连硫酸 $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6 (n = 2-6)$ 。但因 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 和其他连多硫酸相比, 无论在性质上或者在制备方法上都有明显的差别, 故常分别讨论之。

连多硫酸可根据它们分子中硫原子的总数来命名。它们都是二元强酸。如图 16.14 所示, 在它们的酸根离子中, 都含有曲折状的硫链结构。

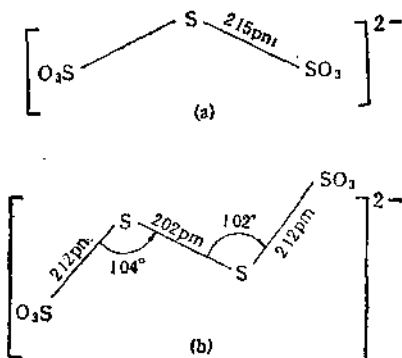


图 16.14 连多硫酸根离子的结构

a 连三硫酸根离子,

b 连四硫酸根离子。

游离的连多硫酸都是不稳定的, 会迅速分解。产物一般为 S 和 SO_2 , 有的则还有 SO_3^{2-} 。

各种金属的连多硫酸的正盐都已被制备出来, 它们都能溶于水。但酸式盐则尚属未知。选择合适的方法都能方便地制得连多

硫酸盐。例如,连三硫酸钾 $K_2S_3O_6$ 可由二氧化硫与硫代硫酸钾溶液作用而制得。将所得溶液静置,即有 $K_2S_3O_6$ 结晶析出,而副产物连四硫酸钾 $K_2S_4O_6$ 和连五硫酸钾 $K_2S_5O_6$ 则留在溶液中。如果用过氧化氢作用于冷的、饱和的硫代硫酸钠溶液,也可得到连三硫酸钠。反应如下:



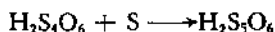
又如,在有 As_4O_6 催化时,于低温(263K)下用很稀的盐酸处理硫代硫酸钠的浓溶液,经放置后,连五硫酸钠 $Na_2S_5O_6$ 即可从溶液中结晶析出。其反应为:



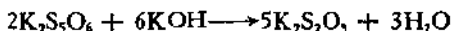
连多硫酸和连二硫酸不同,它容易被氧化。例如:



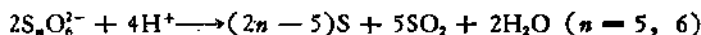
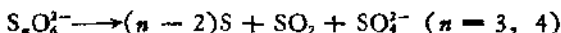
连二硫酸不与硫结合产生较高级的连多硫酸,而连多硫酸则可。例如:



在碱性溶液中,连多硫酸盐会分解为亚硫酸盐、硫代硫酸盐。如:



在酸性溶液内,分解反应则较为复杂,下列式子可以代表分解时的主要反应:



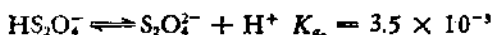
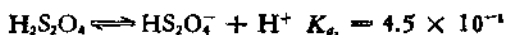
一些晶态连硫酸盐的生成热 ΔH_{298} (括号内的数值, kJ/mol) 为: $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ (-2269.8), $K_2S_2O_6$ (-1730.5), $Ba_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ (-2311.7), $Na_2S_3O_6 \cdot 3H_2O$ (-2606.6), $Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$ (-2301.2), $K_2S_4O_6$ (-1765.6), $Ba_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$ (-2320.0)。

3.4.9 连二亚硫酸及其盐

连二亚硫酸 $H_2S_2O_4$ 可用锌汞齐还原亚硫酸而制得:



它是一个中强的二元酸。在 298K 时存在如下的平衡：



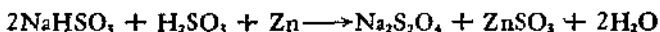
连二亚硫酸不稳定，放置即迅速分解为硫代硫酸和亚硫酸 (HSO_3^-)。

俗称保险粉的连二亚硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是连二亚硫酸最重要的盐类。它是一种白色粉末状的固体，能溶于水，但不溶于乙醇。将连二亚硫酸钠加热至 463K 时，会因按下式激烈分解而发生爆炸。



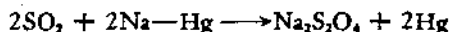
将固体的连二亚硫酸盐露置于空气中，则易被氧化。连二亚硫酸盐的水溶液虽较其游离酸稳定，但放置时也会逐渐分解为硫代硫酸盐和亚硫酸盐。

用锌粉作用于亚硫酸氢钠和亚硫酸的混合溶液，可生成连二亚硫酸钠：



用石灰水处理上述反应混合物，以中和溶液的酸性并降低亚硫酸锌的溶解度。过滤后，向溶液加入氯化钠进行盐析，即可得到 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。上述各个步骤都必须是在无氧的条件下进行。将所得的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用乙醇洗涤脱水，或在真空中于 343K 下进行干燥，都可获得无水的、稳定的连二亚硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 。

用电解法还原亚硫酸氢钠溶液，或在无氧的条件下以钠汞齐和干燥的二氧化硫一起振荡，也可制得连二亚硫酸钠。后者的反应如下：



X-射线分析结果表明，在连二亚硫酸钠中的 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子是由两个 SO_2 基团构成的。其结构数据如图 16.15 所示。

连二亚硫酸钠在碱性溶液中为强还原剂，其氧化还原电位如下：



过氧化氢、高锰酸盐、碘、碘酸盐、亚硝酸盐和分子氧等都能被连二亚硫酸钠还原。因此，利用连二亚硫酸钠具有强还原性的性质，在有 2-萘醌磺酸盐 (Fieser 溶液) 作催化剂时，以连二亚硫酸钠的水溶液洗涤惰性气体，就能有效地除去含于其中的氧。

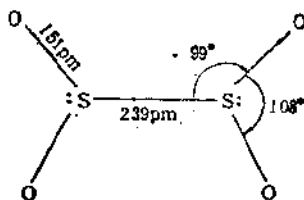


图 16.15 $S_2O_4^{2-}$ 离子的结构

许多金属离子如 $Cu(I)$, $Ag(I)$, $Pb(II)$, $Sb(III)$, $Bi(III)$, $Au(III)$ 和 $Pt(IV)$ 等，都能被连二亚硫酸钠还原为金属，而 TiO^{2+} 离子则能被它还原为 $Ti(III)$ 。

连二亚硫酸钠还能使 Tollen 试剂析出 Ag ，将 Fehling 溶液还原析出红色的 Cu_2O 。也可把有机的硝基化合物还原为胺。

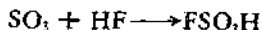
在工业上，连二亚硫酸钠主要用作印染业的还原剂。例如，于碱性溶液中，可用它将不溶于水的染料如靛蓝还原为隐色体的可溶性盐，使后者被棉纤维等吸收后，再用氧化剂将其氧化成原来的不溶性染料而达到染色的目的。连二亚硫酸钠还可用于纸浆、麻、油等的漂白，并可供制药和作分析试剂之用。

3.5 卤 磺 酸

卤磺酸现已制得的有氟磺酸 FSO_3H ，氯磺酸 $ClSO_3H$ 和溴磺酸 $BrSO_3H$ 三种。可把它们看作是硫酸分子中的一个 OH 基被氟、氯或溴取代后而构成的衍生物。

3.5.1 氟磺酸

氟磺酸最早是在 1892 年由 Thorpe 和 Kirmann 用无水氟化氢和三氧化硫反应制得的：



在约 523K 下，使氟化钙或氟化氢钾与发烟硫酸反应，经蒸馏后，也可制得氟磺酸。这是一种较为方便的制法。其反应可以表

示如下:



氟磺酸是一种无色的较粘稠的发烟性液体, 是最强的液态酸之一。其主要的物理性质如表 16.20 所示。

表 16.20 氟磺酸和氯磺酸的物理性质^[1,2]

	氟磺酸	氯磺酸
熔点, (K)	184.2	193
沸点, (K)	435.9	428
液体密度, (g/cm ³)	1.726(298K)	1.77(291K)
粘度, (Pa·s)	0.00156(298K)	—

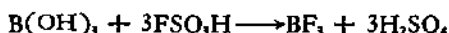
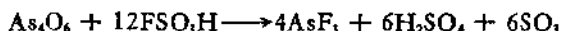
氟磺酸的自电离平衡如下:



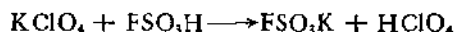
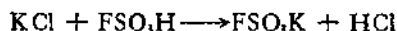
氟磺酸是一稳定的酸, 虽加热至 1173K 也不会分解。过量的氟磺酸与水作用时, 则存在如下的水解平衡:



氟磺酸除可用作溶剂外, 还可在无机化学和有机化学的反应中用作氟化剂。例如:

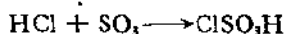


氟磺酸与某些强酸的盐作用时, 则生成氟磺酸盐和相应的强酸。例如:



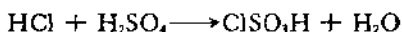
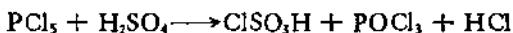
3.5.2 氯磺酸和溴磺酸

使干燥的氯化氢气和三氧化硫直接化合, 即可制得氯磺酸:



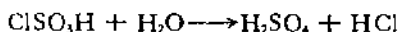
用五氯化磷和发烟硫酸反应, 或将干燥的氯化氢气通入发烟

硫酸中,也都可得到氯磺酸。其反应可分别表示如下:

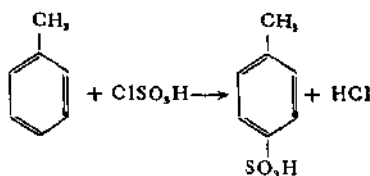


氯磺酸是一种无色油状腐蚀性液体,在潮湿的空气中发烟。它的主要物理性质如表 16.20 所示。

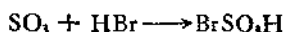
氯磺酸与氟磺酸不同,它不形成盐,遇水则发生剧烈的,甚至是爆炸性的水解反应:



氯磺酸主要用于有机化合物的磺化。例如,在低温下使氯磺酸与甲苯作用,可得到用作有机合成和制造染料的原料对甲苯磺酸:



在 238K 下,在液态二氧化硫中使三氧化硫和溴化氢作用,可制得溴磺酸:



溴磺酸在其熔点 (281K) 下,即分解为溴、二氧化硫和硫酸。

3.6 亚 硫 酰 卤

亚硫酸分子中的两个 OH 基被卤素取代后的衍生物叫做亚硫酸酰卤或卤化亚硫酸。如图 16.16 所示,亚硫酸酰卤分子的构型为三角锥形,这种形状是由硫原子周围的 sp^3 杂化轨道所决定的,其中的一个轨道则为孤对电子所占有。在亚硫酸酰卤分子中, S—O 键的键长皆为 145pm 左右,较预期的 S—O 单键键长 (约 170pm) 短得多,故具有明显的双键性质,这是由于氧原子的充满 $p\pi$ 轨道和硫原子的空 $d\pi$ 轨道重叠的结果。但 S—X 键的键长和各键间键角的大小,则因卤素的不同而有明显的差异。

使五氯化磷和二氧化硫或亚硫酸盐通过下列反应可以得到亚硫酰氯:

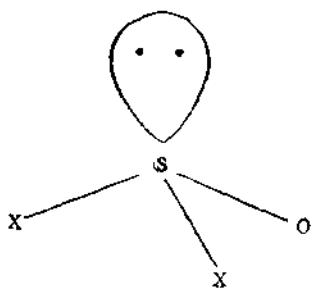
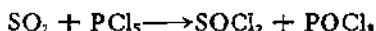
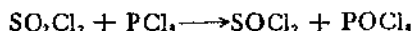
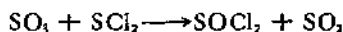


图 16.16 亚硫酰氯分子的结构

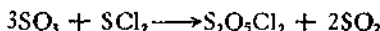
经分馏,即可从上述混合产物中将亚硫酰氯分离出来.通过下面的反应并经分馏,也可获得亚硫酰氯:



在工业上,常用三氧化硫和二氯化硫作用来制备亚硫酰氯:

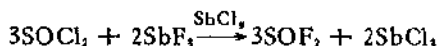


在反应中,常同时有二氯五氧化二硫生成:



故需用分馏法将产物分离.

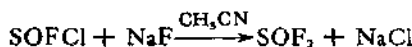
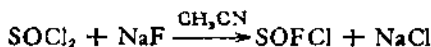
在五氯化锑存在下,使亚硫酰氯和三氯化锑作用,可制得亚硫酰氟:



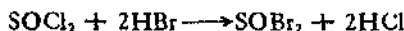
用无水氟化氢和亚硫酰氯反应,可大规模地生产亚硫酰氟:



亚硫酰氟也可利用下列反应而制得:



和制备亚硫酰氟的方法相类似,在 273K 下以溴化氢处理亚硫酰氯,可制得亚硫酰溴:



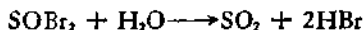
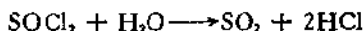
亚硫酰氟是一种无色的气体,亚硫酰氯为无色液体,而亚硫酰溴则为红色液体.它们的某些物理性质见表 16.21. 亚硫酰卤在常温下是稳定的,加热即分解为二氧化硫,低氧化态的卤化硫和游

表 16.21 亚硫酸卤的某些性质^[3,4]

	SO ₂	SOCl ₂	SOBr ₂
熔点 (K)	163	172	223
沸点 (K)	229	349	413
密度 (g/cm ³)	3.0	1.675(273K)	2.685(293K)
键长 (pm)			
S—X	158.5±0.1	207±3	227±2
S=O	141.2±0.1	145±2	145
键角			
XSO	106.8°	106°	108°
XSX	92.8°	114°	96°
偶极矩 / C·m	5.40×10 ⁻³⁰	5.27×10 ⁻³⁰	—
气化热 (kJ/mol)	21.7	32.8	—

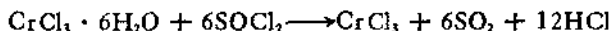
离卤素。

亚硫酸氯和亚硫酸溴和水作用均强烈地完全水解:

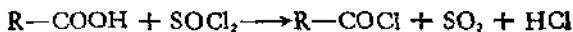


但亚硫酸氯仅与水缓慢作用。

因亚硫酸氯和亚硫酸溴能与水激烈作用,故可用它们从水合的氯化物或水合的溴化物制取无水的金属氯化物或溴化物。例如:



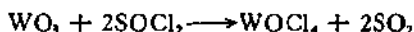
亚硫酸氯也是有机合成的重要试剂。例如,可用它来制备酰基氯:



又可用它来制备氯代烷烃:



将亚硫酸氯或亚硫酸溴和过渡金属氧化物加热回流,可制得该金属的氯氧化物或溴氧化物。例如:



亚硫酸氯可溶于苯和三氯甲烷;亚硫酸溴则可溶于二硫化碳、苯、四氯化碳和三氯甲烷。

3.7 硫 酰 卤

硫酸分子的两个 OH 基被卤素取代后的衍生物叫做硫酰卤或卤化硫酰。硫酰氟和硫酰氯的分子构型都是畸变的四面体。图 16.17 示出了硫酰氟和硫酰氯的分子结构。在硫酰卤分子中, S—O 键的键长也较预期的 S—O 单键键长短得多。

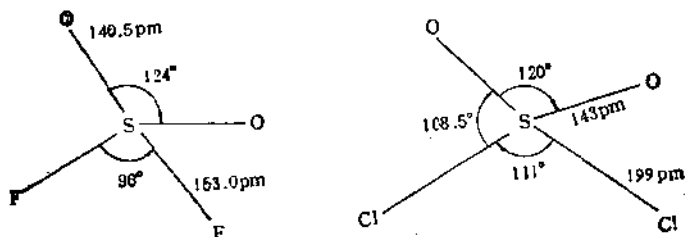
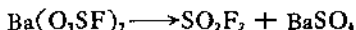
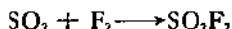


图 16.17 硫酰氟和硫酰氯的分子结构

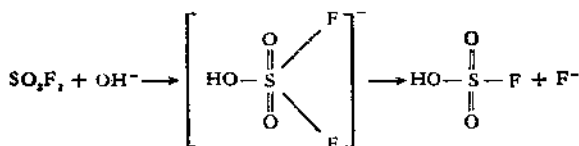
将氟磺酸钡于 773K 下加热,即可得到硫酰氟 SO_2F_2 :



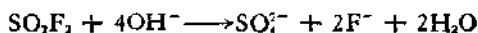
用氟氧化二氧化硫,也可制得硫酰氟:



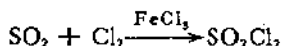
硫酰氟是一种无色的气体,熔点和沸点分别为 153K 和 218 K。它能溶于水,虽在加热的情况下,水解也极其缓慢。但在强碱性溶液中,即迅速水解:



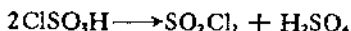
反应所生成的氟磺酸可进一步水解,因此最终的水解产物将是 SO_3^{2-} 离子和 F^- 离子:



在有催化剂如活性炭、樟脑或少量三氯化铁存在时,使干燥的二氧化硫和干燥的氯气作用,它们即直接化合为硫酰氯 SO_2Cl_2 :

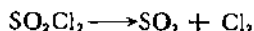


将反应产物蒸馏,即可得到该化合物。硫酰氯也可通过加热氯磺酸的方法来制备:

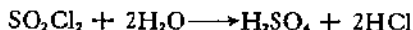


硫酰氯是一种无色的液体,在潮湿的空气中强烈发烟,有刺激性气味。它的熔点和沸点分别为 219.1K 和 342.4K,在 293K 时的密度为 $1.6674\text{g}/\text{cm}^3$,在 273K 时则为 $1.7045\text{g}/\text{cm}^3$ 。

将硫酰氯加热到高于 553K 时,它即分解为二氧化硫和氯气:



硫酰氯极易水解,生成硫酸和盐酸:



硫酰氯是一具有强溶解力的溶剂。它可溶解 SO_2 , I_2 , As , FeCl_3 , RbI , MgI_2 , CdI_2 , AsI_3 和 SnI_4 等。硫酰氯和金属氧化物作用,生成氯化物和硫化物;与金属硫化物反应,则生成氯化物。它同气态氨作用,生成晶态的硫酰二胺 $\text{SO}_2(\text{NH}_3)_2$ 。硫酰氯可溶于无水的苯和甲苯中。

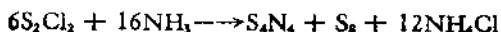
在无水三氯化铝存在下,硫酰氯可作为有机反应的氯化剂,也可供制造药物和制造染料之用。

在硫酰卤中,最重要的是硫酰氟和硫酰氯。迄今,硫酰溴和硫酰碘尚未制得。

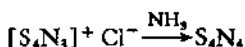
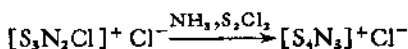
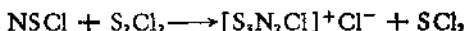
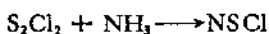
3.8 氮 化 硫

3.8.1 四氮化四硫

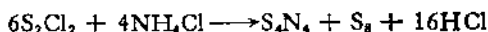
用干燥的氮作用于二氯化二硫的四氯化碳溶液,可以制得四氮化四硫 S_4N_4 :



这一反应是相当复杂的,但已从中分离出两种中间产物,一种是不稳定的气体 NSCl , 另一种是黄色晶状的盐类 $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$. 据此, 估计该反应的机理可能为:



在加热的颗粒状的氯化铵上通二氯化二硫, 也能制得四氮化四硫:



如图 16.18 所示, 四氮化四硫分子为一双楔形笼状结构, 具有

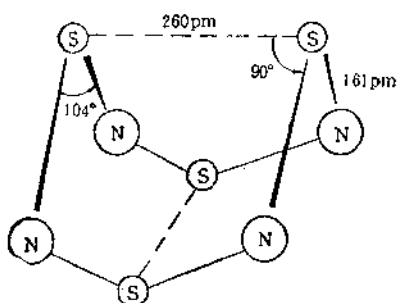


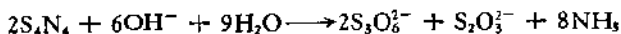
图 16.18 四氮化四硫分子的结构

D_{2d} 对称。4 个氮原子组成双楔形中的平面正方形, 而 4 个硫原子则两两分别构成两个楔形的两个边。

四氮化四硫是一种具有热色性的晶体。熔点 458K。在 83K 时几近无色, 在 298K 时呈橙黄色,

而高于 373K 时则为红色。虽然它在常温下是稳定的, 但当受研磨、摩擦、撞击、震动和迅速加热时, 均会引起爆炸。它不溶于水, 但能溶于某些有机溶剂中。现将四氮化四硫在二硫化碳、苯和乙醇中的溶解度提供于表 16.22 中。

四氮化四硫在沸腾的碱性溶液中会发生水解。水解产物将取决于溶液碱性的强弱。在弱碱性溶液中, 水解按下式进行:



在强碱性溶液中, 则按下式水解:

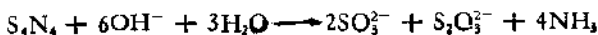
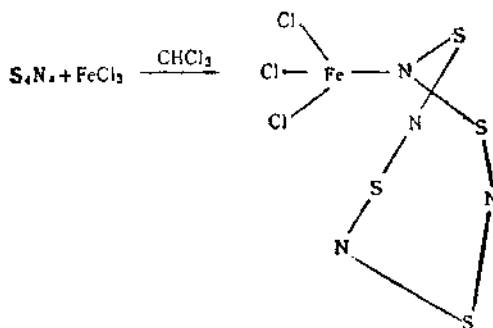
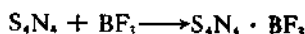


表 16.22 四氮化四硫在一些溶剂中的溶解度 (g/L)^[7]

温度, (K)	苯	乙醇	二硫化碳
273	2.266	0.645	3.705
283	4.260	0.830	6.845
293	6.301	1.050	9.391
303	8.692	1.271	13.188
313	11.107	1.478	—
323	13.721	1.640	—
333	17.100	—	—

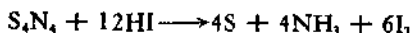
总的来说,四氮化四硫可进行两类主要的反应,也就是(1)保持 S—N 环的反应;(2)开环反应或伴随着开环的发生而重新组成其他环系。

S_4N_4 和 BF_3 , $SbCl_5$, $FeCl_3$ 等的加成(或配位)反应以及 S_4N_4 被还原为 $S_4(NH)_4$ 的反应,都属于保持 S—N 环的反应。



后一反应的产物是由 S_4N_4 分子通过其 1 个 N 原子与 $FeCl_3$ 的 Fe (III) 离子配位而生成的。产物中的铁离子处于一个四面体的配位场中。

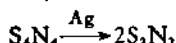
下面列举的反应,都可作为四氮化四硫后一类反应的例子:



四氮化四硫可作为制备某些含 S—N 键的化合物的原料。

3.8.2 二氮化二硫

在一抽真空的装置中,将金属银棉加热到 493—573K,通入四氮化四硫的蒸气,即可得到二氮化二硫 S_2N_2 。其反应如下:



红外光谱研究表明,二氮化二硫分子具有近似于平面四方形的四元环的结构,而且在这一平面结构中,氮原子和硫原子是交错排列的。

在二氮化二硫分子中, S—N 键的键长介于 S—N 单键键长 (174pm) 和 S—N 双键键长 (154pm) 之间,为 165.4pm。二氮化二硫的晶胞参数: $a = 448.5\text{pm}$; $b = 376.7\text{pm}$; $c = 845.2\text{pm}$; $\beta = 106.43^\circ$ 。空间群为 $P \frac{2_1}{c}$ 。

二氮化二硫与 BF_3 、 BCl_3 和 $SbCl_5$ 等反应,能分别生成 $S_2N_2 \cdot BF_3$, $S_2N_2 \cdot BCl_3$, $S_2N_2 \cdot SbCl_5$ 和 $S_2N_2 \cdot 2SbCl_5$ 。从这些产物的物理性质和化学性质来看, S_2N_2 仍基本上保持着原有的环状结构。

在痕量的氰化钾存在下,二氮化二硫将被催化聚合为四氮化四硫:

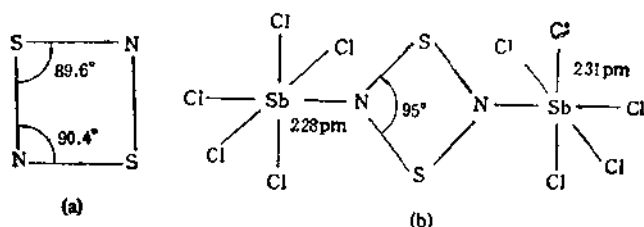
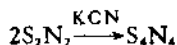


图 16.19 S_2N_2 (a) 和 $S_2N_2 \cdot 2SbCl_5$ (b) 的分子结构

将二氮化二硫置于真空干燥器中,在室温下放置 30 天左右,它即聚合为 $(SN)_n$ 。如果在 343K 下将 S_4N_4 加热,并使所产生的

蒸气在 283—303K 的玻璃上冷凝,则可直接制得高纯度的 (SN)_n。

(SN)_n 虽然全由非金属原子构成,但实验结果表明,高纯度的 (SN)_n 却具有金属的性质,有很高的电子离域作用。在室温下,它就有相当高的导电性;若在低温 (0.26K) 下,则成为超导体。

X 射线研究表明, (SN)_n 具有如图 16.20 的层状结构,层间的长链是由相邻的、具有平面结构的 S₂N₂ 分子联接而成的。

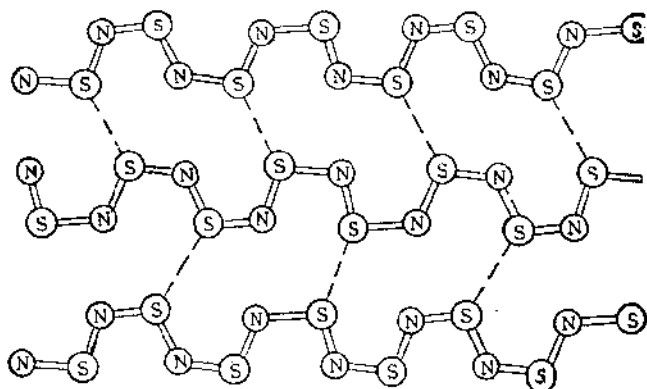
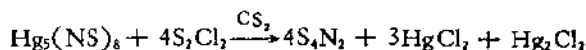
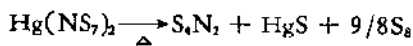


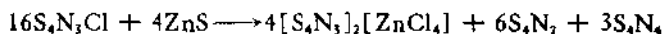
图 16.20 (SN)_n 的层状结构

3.8.3 二氮化四硫

将溶于二硫化碳中的四氮化四硫和硫加热到 393K, 或在 403 K 下将 S₄N₃Cl 蒸气热解, 并使热解产物通过 453K 的硒化银, 或通过下面的反应, 都可制得二氮化四硫 S₄N₂。



在 Zn 的诱发下, 使 S₄N₃Cl 和 ZnS 反应, 则是小规模制备二氮化四硫的方便方法。这一反应可表示如下:



二氮化四硫(熔点 296K) 是一红棕色的液体。在室温下, 会

缓慢地分解。在 263K 时,则聚合为 $(\text{SN})_n$

低温 (173K) 晶体结构

测定表明,二氮化四硫具有如图 16.21 所示的非平面的六元环结构。

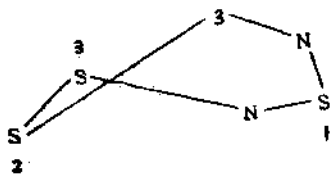


图 16.21 二氮化四硫分子的结构

键长: $\text{S}(1)-\text{N} = 156.1\text{pm}$;
 $\text{N}-\text{S}(3) = 167.6\text{pm}$;
 $\text{S}(3)-\text{S}(2) = 206.1\text{pm}$
 键角: $\text{S}(1) = 122.9^\circ$; $\text{N} = 126.7^\circ$;
 $\text{S}(2) = 102.9^\circ$; $\text{S}(3) = 103.4^\circ$ 。

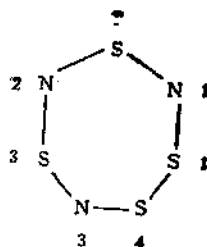


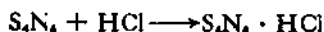
图 16.22 S_4N_2^+ 离子的结构

键长: $\text{S}(1)-\text{S}(4) = 206\text{pm}$;
 $\text{S}(1)-\text{N}(1) = 152\text{pm}$;
 $\text{S}(2)-\text{N}(2) = 154\text{pm}$;
 $\text{S}(3)-\text{N}(3) = 157\text{pm}$;
 $\text{S}(2)-\text{N}(1) = 154\text{pm}$;
 $\text{S}(3)-\text{N}(2) = 160\text{pm}$;
 $\text{S}(4)-\text{N}(3) = 156\text{pm}$
 键角: $\text{S}(4) = 113.1^\circ$; $\text{N}(3) = 149.1^\circ$;
 $\text{S}(3) = 119.2^\circ$; $\text{N}(2) = 135.0^\circ$;
 $\text{S}(2) = 116.7^\circ$; $\text{N}(1) = 155.4^\circ$;
 $\text{S}(1) = 110.1^\circ$ 。

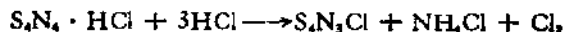
3.8.4 S_4N_2^+ 离子

阳离子 S_4N_2^+ 非常稳定,具有平面的七元环结构(见图 16.22)。吸收光谱和核磁共振光谱数据表明,在这个离子中存在着一一种明确的、离域的芳香族—— π 体系。

S_4N_2^+ 离子最常见的化合物是黄色针状的 $\text{S}_4\text{N}_2\text{Cl}$ 。当用干燥的氯化氢气作用于四氮化四硫时,即可按下列反应生成 $\text{S}_4\text{N}_2\text{Cl}$;

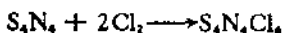


红色



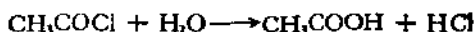
黄色

与此同时发生的副反应有:





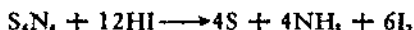
若用乙酰氯代替氯化氢,则生成 $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ 的反应为:



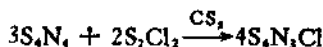
副反应为:



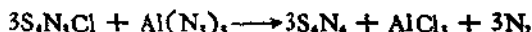
$\text{S}_4\text{N}_3\text{Br}$ 及 $\text{S}_4\text{N}_3\text{I}$ 也可通过和上述相类似的方法制得.但当碘化氢过量时,则因四氮化四硫环系的彻底被破坏而得不到 $\text{S}_4\text{N}_3\text{I}$.



加热二硫化碳中的四氮化四硫和二氯化二硫,能够容易地得到 $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$:



由于 $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ 是离子型化合物,故不溶于介电常数小的介质中.用浓硝酸或浓硫酸处理 $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ 时,则因 Cl^- 离子被 NO_3^- 离子或 SO_4^{2-} 离子所取代而生成了相应的 $\text{S}_4\text{N}_3\text{NO}_3$ 或 $\text{S}_4\text{N}_3\text{SO}_4$. 对 $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ 小心地进行水解时,可得到 $\text{S}_4\text{N}_3\text{OH}$,但若用碱金属氢氧化物使其激烈水解,则导致环系的破坏而生成氨、亚硫酸盐、硫代硫酸盐和硫化物.当用叠氮化铝作用于 $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ 时,则生成四氮化四硫:



3.8.5 S—N 环系的其他离子

除阳离子 S_4N_3^+ 外, S—N 环系还存在着一些其他的阳离子,如 S_3N_2^+ , $\text{S}_4\text{N}_2^{2+}$, S_5N_2^+ , $\text{S}_6\text{N}_2^{2+}$ 等. 这些阳离子的化合物都可用四氮化四硫来制备.

使 $\text{Te}_6[\text{AsF}_6]_4$ 作用于 S_4N_4 , 可获得 $[\text{S}_3\text{N}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$. S_3N_3^+ 离子具有平面形的五元环的结构,环中 S—S 键和 S—N 键的键长分别为 215pm 和 158pm.

FSO_3H 和 S_4N_4 反应,可生成 $[\text{S}_4\text{N}_4]^{2+}[\text{O}_3\text{SF}]_2^-$. 将 $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{AlCl}_3$ 和化学计量的 AlCl_3 混合并通入 Cl_2 , 能获得 $[\text{S}_4\text{N}_4]^{2+}[\text{AlCl}_4]_2^-$.

在 SOCl_2 中, 通过 S_4N_4 与 AlCl_3 反应, 或通过 S_4N_4 与 $(\text{NSCl})_3$ 反应, 可分别得到 $[\text{S}_3\text{N}_3]^+$ $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{S}_3\text{N}_3]^+\text{Cl}^-$ 。

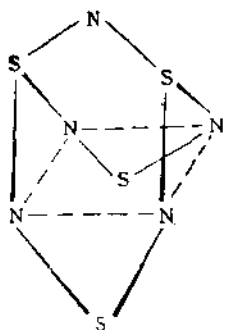
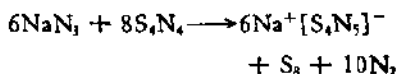


图 16.23 S_4N_4 离子的结构

在室温下于 CH_2Cl_2 中, 使 S_4N_4 和 FeCl_3 作用, 可生成 $[\text{S}_4\text{N}_4]^{2+}[\text{FeCl}_4]^-$ 。

除阳离子外, S—N 环系也存在着一些阴离子。例如, 在搅拌下使叠氮化钠和四氮化四硫于乙醇中反应, 可得到含 $\text{Na}^+[\text{S}_3\text{N}_3]^-$ 的橙色溶液:



S_4N_4 离子的结构如图 16.23 所示。

使 $\text{S}_4(\text{NH})_4$ 和 KH 反应, 或于 1, 2-二甲氧基乙烷中, 使 K 和 S_4N_4 反应, 都可得到含阴离子 S_3N_3^- 的化合物 $\text{K}^+[\text{S}_3\text{N}_3]^-$ 。

3.9 亚氨基硫

3.9.1 亚氨基七硫

亚氨基七硫 S_7NH 分子具有类似于环八硫 S_8 分子的八元环结构。亚氨基七硫的晶体是无色的, 属正交晶系, 熔点 386.7K, 其晶胞参数: $a = 755\text{pm}$; $b = 786\text{pm}$; $c = 1308\text{pm}$ 。

用下面列举的方法, 都能制得亚氨基七硫。

(1) 在 258K 下, 于三氯甲烷中以氨处理二氯化二硫, 滤去氯化铵并用甲醇稀释滤液, 分离出硫后, 蒸发滤液, 即可沉积出亚氨基七硫。在亚氨基七硫沉积的同时, 会有少量的硫和四氮化四硫共沉积。

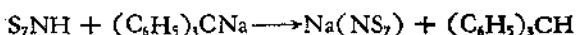
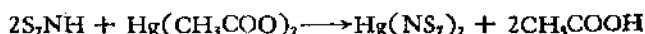
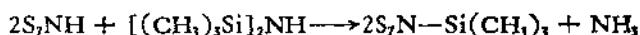
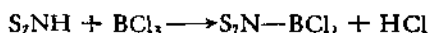
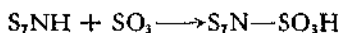
(2) 在 303—323K 下, 于四氯化碳中, 使二氯化二硫和干燥的氨作用, 然后在减压下蒸出四氯化碳, 再用丙酮对残留物进行萃取, 从萃取液中可得到亚氨基七硫。

(3) 在 N, N -二甲基甲酰胺中, 使叠氮化钠 NaN_3 和环八硫

S₇作用,随后通过对所得的蓝色溶液进行水解,即可获得亚氨基七硫。这是制备亚氨基七硫的较好的方法。

亚氨基七硫可溶于能溶解硫的溶剂中,也能溶于 50% 的乙醇中。

亚氨基七硫是一种弱酸, $pK_a \sim 5$ 。在碱性介质中,生成多硫化物和氨。亚氨基七硫的亚氨基上的氢原子,可被各种有机的和无机的基团或金属离子所取代。例如:



在液态二氧化硫中,亚氨基七硫与五氯化锑作用,生成 $[S_7N]^+ [SbCl_5]^-$ 。

3.9.2 二亚氨基六硫

二亚氨基六硫分子存在着 1,3-S₆(NH)₂, 1,4-S₆(NH)₂ 和 1,5-S₆(NH)₂ 等三种异构体。这些异构体的晶体都是无色的,化学性质也都相当稳定。它们的熔点分别为 403, 406, 428K。

1,5-S₆(NH)₂ 分子的键长和键角如表 16.23 所示。由 1,5-

表 16.23 1,5-S₆(NH)₂ 分子的键长和键角⁽¹⁾

	键长 (pm)	键 角
	S(1)—S(2) 204	S(1) 112.3°
	S(2)—S(3) 205	S(2) 109.5°
	N(1)—S(1) 162	S(3) 107.2°
	N(2)—S(3) 168	N(1) 120.3°
		N(2) 117.3°

$S_8(NH)_2$ 分子构成的晶体属正交晶系,其晶胞参数: $a = 738.6\text{pm}$; $b = 869\text{pm}$; $c = 1282.8\text{pm}$.

通过二氯化二硫和氨的作用,可生成上述三种异构体.利用柱色层分离法,即可从反应产物中将 1, 3- $S_8(NH)_2$, 1, 4- $S_8(NH)_2$, 1, 5- $S_8(NH)_2$ 逐一分离出来.

二亚氨基六硫分子的三种异构体均具有类似于环八硫分子 S_8 的八元环结构.

3.9.3 三亚氨基五硫

三亚氨基五硫分子和前述的亚氨基硫一样,也具有类似于环八硫分子 S_8 的八元环结构.它存在着两种异构体,即 1, 3, 5- $S_5(NH)_3$ 和 1, 3, 6- $S_5(NH)_3$. 由这两种异构体各自所构成的晶体的熔点分别为 397K, 404K.

用联氨 H_2N-NH_2 和四氮化四硫 S_4N_4 反应,可制得 1, 3, 5- $S_5(NH)_3$.

3.9.4 四亚氨基四硫

在温和的条件下,以溶于乙醇中的氯化亚锡还原溶于苯中的四氮化四硫,可制得四亚氨基四硫 $S_4(NH)_4$.

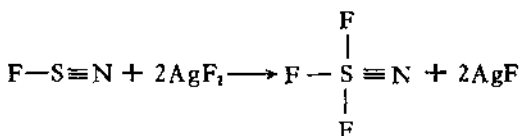
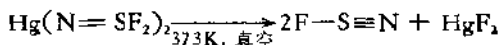
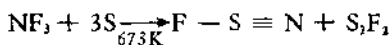
四亚氨基四硫分子同样具有类似于环八硫分子 S_8 的八元环结构.在分子中, S 原子和 N 原子是交错排列的. S—N 键的键长为 166.5pm , 键角 NSN 和 SNS 分别为 109° 和 124° . 由四亚氨基四硫分子构成的晶体是无色的,熔点 418K. 每个晶胞含有 4 个四亚氨基四硫分子,属正交晶系,其晶胞参数: $a = 801.0\text{pm}$; $b = 1220\text{pm}$; $c = 672.7\text{pm}$.

四亚氨基四硫不溶于水,但易溶于吡啶.用 Cl_2 作用于 $S_4(NH)_4$ 时,它会被氧化为 S_4N_4 . 在甲醇中, $S_4(NH)_4$ 和 $Hg(CH_3COO)_2$ 作用,生成黄绿色粉末状的 $Hg_2(NS)_6$. 后者是由 3 摩尔的 $Hg(NS)_2$ 和 1 摩尔的 $Hg_2(NS)_2$ 构成的. 如果以吡啶为溶剂, $S_4(NH)_4$ 和过量的 $Hg(CH_3COO)_2$ 作用时,则生成 $Hg(NS)_2$.

3.10 硫的卤氮化物

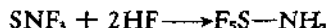
3.10.1 硫的氟氮化物

通过下面的反应,可制得氟氮化硫 SNF 和三氟氮化硫 SNF_3 :

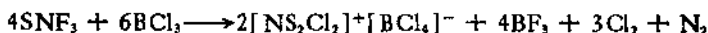


氟氮化硫是一种无色的气体,熔点 184K , 沸点 273.6K 。氟氮化硫分子是弯曲形的,键角 NSF 为 116.9° , $\text{S}-\text{F}$ 和 $\text{S}-\text{N}$ 键的键长分别为 164.6pm 和 144.6pm 。三氟氮化硫的熔点为 201K , 沸点为 300.3K , 在较常温略高的情况下,也是一种无色的气体。分子中的硫原子是 sp^3 杂化的,分子具有 C_{3v} 的对称性结构。其中 $\text{S}-\text{N}$ 和 $\text{S}-\text{F}$ 键的键长分别为 142pm 和 155pm , 键角 NSF 和 FSF 分别为 122° 和 94° 。

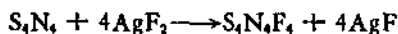
三氟氮化硫和氟氮化硫在水中或在氢氧化钠溶液中都易水解。在高于 673K 时,三氟氮化硫和金属钠会发生作用,生成硫化钠、氟化钠和氮。三氟氮化硫与氟化氢作用,生成 $\text{F}_3\text{S}-\text{NH}_2$:



和三氯化硼作用,生成 $[\text{NS}_2\text{Cl}_2]^+[\text{BCl}_4]^-$:



使四氮化四硫和二氟化银反应,可获得四氟四氮化四硫 $\text{S}_4\text{N}_4\text{F}_4$:



和氟氮化硫、三氟氮化硫不同,四氟四氮化四硫分子呈环状结构(见图 16.24)。分子中, N 原子以双楔形排列在由 S 原子所组成

的平面正方形的周围，而 F 原子则连在 S 原子之上。S—N 键有长有短地在环中交替地排列，这就意味着在这 4 个 S—N 键中具有 $dx-p\pi$ 特性，但是并没有离域化。

四氟四氮化四硫的晶体是白色的，属四方晶系，晶胞参数： $a = 920\text{pm}$ ； $c = 430\text{pm}$ ；其空间群为 $P4_2/c$ 。它在熔点（426K）

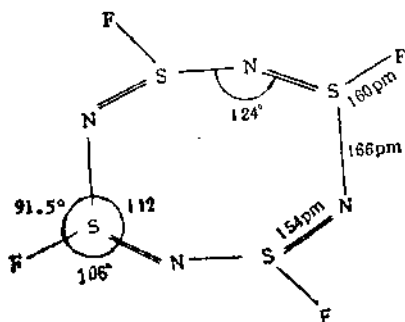


图 16.24 四氟四氮化四硫分子的结构

下即行分解。能溶于四氯化碳中，在 293K 时的溶解度为 3.44g/L。

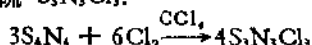
3.10.2 硫的氯氮化物

将四氮化四硫的二氯化二硫溶液加热，然后使之冷却，或在极性溶剂中，使亚硫酰氯或亚硝酸氯作用于四氮化四硫，都可得到二氯二氮化三硫 $S_3N_2Cl_2$ 。二氯二氮化三硫是一种含有阳离子 $[S_3N_2Cl]^+$ 的盐 $[S_3N_2Cl]^+Cl^-$ 。

$[S_3N_2Cl]^+$ 离子具有五元环的结构，有关的结构数据如表 16.24 所示。阴离子 Cl^- 到 S(1)，S(2) 和 S(3) 原子的距离分别为 290pm，304pm 和 293pm。如果通过 3 个 S 原子作一平面，则 Cl(1) 原子位于该平面之上的 209pm 处，N(1) 原子在平面之下 18.8pm 处，N(2) 原子在平面之上 14.0pm 处。

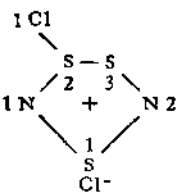
二氯二氮化三硫是一种棕色的晶体，属单斜晶系，空间群为 $P2_1$ ，晶胞参数： $a = 654.6\text{pm}$ ； $b = 860.0\text{pm}$ ； $c = 550.8\text{pm}$ ； $\beta = 102.6^\circ$ 。

将四氮化四硫溶于四氯化碳中，并用氯气处理之，可制得黄色针状的三氯三氮化三硫 $S_3N_3Cl_3$ ：



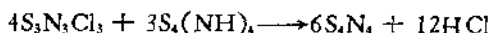
三氯三氮化三硫分子具有六元环结构。环中所有 S—N 键的键长均等于 160.5pm。这表明它是一个离域的 π 电子体系。在三个 S—Cl 键中，两个的键长为 215pm，一个为 208pm，键角

表 16.24 $[S_3N_3Cl]^+Cl^-$ 的键长和键角^[3]

	键长 (pm)	键 角
	S(1)—N(1) 161.7	S(1) 106.3°
	S(1)—N(2) 154.3	N(1) 118.0°
	N(1)—S(2) 158.1	S(2) 97.8°
	N(2)—S(3) 161.5	S(3) 95.6°
	S(2)—S(3) 213.6	N(2) 129.7°
	S(2)—Cl(1) 216.8	N(1)S(2)Cl(1) 106.5°
		S(3)S(2)Cl(1) 103.1°

SNS, NSN 和 NSCl 分别为 129°, 114°和 113.8°。

三氯三氮化三硫在干燥的空气中是稳定的，易溶于有机溶剂中。在高真空中将 $S_3N_3Cl_3$ 加热到 383K 时，可获得一种黄绿色的气体——氯氮化硫 $SNCl$ 。三氯三氮化三硫和四亚氨基四硫作用，生成四氮化四硫：



和二氟化银反应，则生成三氟三氮化三硫 $S_3N_3F_3$ 。三氟三氮化三硫的熔点为 347.4K，沸点为 365.7K。其分子和三氯三氮化三硫一样，也具有六元环的结构。

一般地说，硫的卤氮化物的稳定性随着分子中卤素分子量的增加而降低。硫的溴氮化物和硫的碘氮化物在文献中叙述得仍不多。在此，我们也仅对硫的氟氮化物和氯氮化物作一些简要的介绍。

3.11 硫的氧氮化物

在二氧化硫存在下，使四氮化四硫和亚硫酸氯作用，可制得二氧二氮化三硫 $S_3N_2O_2$ ：

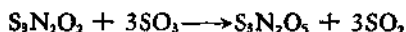


通过亚硫酸氯和氨的反应，也可获得二氧二氮化三硫。

二氧二氮化三硫为浅黄色的晶体，属单斜晶系，其晶胞参数：

$a = 684\text{pm}$; $b = 456\text{pm}$; $c = 1652\text{pm}$; $\beta = 97^\circ$ 。二氧二氮化三硫分子中的 2 个氮原子是等价的, 其分子的结构数据如表 16.25 所示。

二氧二氮化三硫可溶于有机溶剂而不溶于水。在潮湿的空气中被慢慢地水解为二氧化硫和四氮化四硫。和三氧化硫作用, 易被氧化为五氧二氮化三硫 $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_5$:



五氧二氮化三硫分子具有六元环的结构, 它除可利用上面的反应制备外, 通过四氮化四硫和三氧化硫的作用, 也可制得五氧二氮化三硫。经用 $^{33}\text{SO}_2$ 示踪证实, 参加反应的三氧化硫有 2 个硫原子参与了分子的形成:

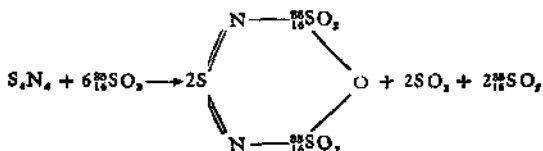
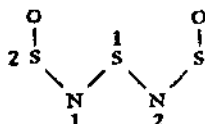


表 16.25 $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_2$ 分子的键长和键角¹⁾

	键长 (pm)		键 角	
	$\text{S}(1) - \text{N}(1)$	164.7	$\text{S}(1)$	97.3°
	$\text{S}(2) - \text{N}(1)$	153.5	$\text{N}(1)$	124.3°
	$\text{S}(2) - \text{O}$	144.6	$\text{S}(2)$	118.0°

1) M. G. Barker, *Coord. Chem. Rev.*, **49**, 396(1983).

3.12 硫 化 物^[10]

3.12.1 一般介绍

由电正性较高的金属元素或非金属元素和硫组成的化合物统称为硫化物。大多数的硫化物, 尤其是金属硫化物都可以看作是氢硫酸的盐。因为氢硫酸是一种二元酸, 所以它可以生成两种形

式的盐,即氢硫化物(酸式硫化物)和正硫化物。

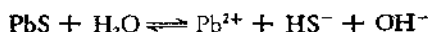
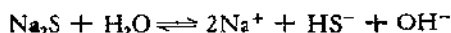
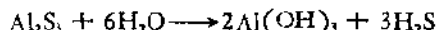
金属的酸式硫化物都能溶于水,而在正硫化物中,只有碱金属硫化物和硫化铵是能够溶于水的。由于氢硫酸是弱酸,因此所有的硫化物,无论是易溶的还是难溶的,在水溶液中都有程度不同的水解作用:

表 16.26 在水溶液中形成的难溶硫化物

VI B	VII B	VIII			IB	II B	IIIA	IVA	VA
	MnS	FeS	CoS	NiS	CuS	ZnS		GeS ₂	As ₂ S ₃
		Fe ₂ S ₃			Cu ₂ S				As ₂ S ₃
MoS ₃	Tc ₂ S ₇	RuS ₂	RhS ₂	PdS	Ag ₂ S	CdS	In ₂ S ₃	SnS ₂	Sb ₂ S ₃
								SnS	Sb ₂ S ₃
WS ₂	R ₂ S ₇	OsS ₂	IrS ₂	PtS	Au ₂ S	HgS	Tl ₂ S	PbS	Bi ₂ S ₃
						Hg ₂ S			

表 16.27 某些金属硫化物的晶体结构型式

NaCl 型	反 CaF ₂ 型	立方 ZnS 型	六方 ZnS 型	NiAs 型	PtS 型
MgS	Li ₂ S	BeS	ZnS	TiS	PtS
CaS	Na ₂ S	ZnS	CdS	Vs	PdS
SrS	K ₂ S	CdS	MnS (粉红)	NbS	FeS ₂ (黄铁矿)型
BaS	Rb ₂ S	MnS (红色)		TaS	
MnS		HgS		CrS	MnS ₂
					FeS ₂
PbS	CdI ₂ 型	CdCl ₂ 型	MoS ₂ 型	FeS	RuS ₂
LaS	Ti ₂ S	γ-TaS ₂	MoS ₂	CoS	OsS ₂
CeS	HfS ₂	NbS ₂	WS ₂	NiS	CoS ₂
PrS	PtS ₂				RhS ₂
NdS	SnS ₂				NiS ₂
SmS	α-TaS ₂				
EuS	ZrS ₂				
TbS					
HoS					
ThS					
US					
PuS					



碱金属和碱土金属所形成的硫化物看来主要是离子型的化合物，而其他金属尤其是过渡金属的硫化物则为共价型或过渡型的化合物。对大多数非金属和半金属元素的硫化物来说，既可能是简单分子的化合物，也可能是含有硫桥的、具有聚合物结构的化合物。现将若干金属硫化物的晶体结构型式列于表 16.27 中。

有些金属硫化物常常具有特殊的化学计量，而且往往是多晶型的，其中有不少具有类似于合金或半金属的性质。硫与许多元素能形成几种化合物，有时甚至能形成一系列的化合物。很多硫化物都可通过单质间的直接化合而制得。

3.12.2 碱金属硫化物

碱金属元素都能形成氢硫化物 MHS 和硫化物 M_2S 。

在相应的氢氧化物水溶液或水-乙醇溶液中，通入硫化氢直至饱和，都可得到碱金属的氢硫化物：

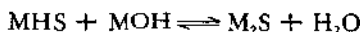


这些氢硫化物都能以水合物的形式（如 $\text{NaHS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{KHS} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ）从溶液中结晶出来。除氢硫化锂对热不稳定外，其他碱金属的氢硫化物即使加热到脱水甚至到熔融，也都不会有明显的分解。在温度高于 373—473K 时， NaHS ， KHS 和 RbHS 的晶体结构均为 NaCl 型结构。

在实验室中，如需制备无水的氢硫化钠 NaHS ，可在冷凝器上端装有干燥管的回流装置中，用无水乙醇作用于金属钠，使之生成乙醇钠，然后添加无水乙醇，令生成的乙醇钠刚好溶解。将干燥过的硫化氢急速通入溶液中，当开始析出微细的结晶时，过滤。向滤液加入无水乙醚，让其在密闭的容器内结晶。再添加一些无水乙醚，直至溶液上部不再析出结晶时为止。滤出晶体，用无水乙醚洗

涤后，随即置于真空干燥器中干燥之。产物接近分析纯。若将所得物再溶于无水乙醇，并用无水乙醚令其重结晶，则可得到更纯的产物。

在碱金属的氢硫化物溶液中，加入等摩尔的，相应的氢氧化物，即可生成碱金属的硫化物：



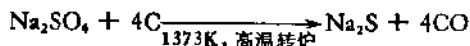
通过碱金属在硫蒸气中的燃烧，或使硫和溶于液态氨中的碱金属作用，也都可得到碱金属的硫化物。用后两种方法制得的，都是无水物。

所有碱金属的硫化物在纯的状态下都是白色的。表 16.28 列出了碱金属硫化物的某些性质。

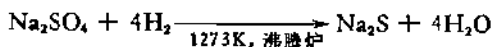
在碱金属的硫化物中，硫化钠是工业上有较多用途的一种硫化物。常见商品是它的水合晶体 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 。硫化钠在工业上大量用于硫化染料的制造、有机药物和纸浆的生产，也用于制革工业、人造丝工业、漂染工业、橡胶工业、涂料工业、食品工业和荧光材料工业。

工业上大规模生产硫化钠，是通过天然产物芒硝的还原来实现的。其主要的工艺原理可用下式表示：

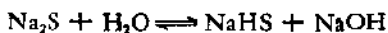
(1) 用碳还原



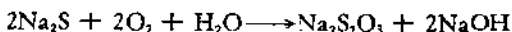
(2) 用氢还原



硫化钠易溶于水，并在水中发生水解而使溶液呈强碱性：



将硫化钠露置于空气中时，它会吸湿，并同时慢慢地被氧化为硫代硫酸钠：



如用纯的 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 制备无水硫化钠 Na_2S ，可将九水合晶

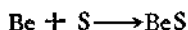
表 16.28 碱金属硫化物的某些性质

	Li ₂ S	Na ₂ S	K ₂ S	Rb ₂ S	Cs ₂ S
颜色	白	白	白	白	白
密度, (g/cm ³)	1.66	1.856	1.805	2.912	—
熔点, (K)	—	1453	1113	803 (分解)	783 (分解)
生成热, (298K; kJ/mol)	-446.0	-373.2	-418.4	-348.1	-339.7

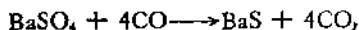
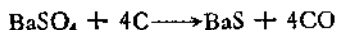
体置于盛有浓硫酸的真空干燥器中, 放置 14 天左右, 令其脱水。开始时, 温度为 288K; 以后为 303—308K。取出初产物, 其含水量约为 4%。把它置于一瓷管内, 加热到 973K。在加热的同时, 通入纯净的、干燥的氢气。最后, 即可得到白色粉末状的无水硫化钠, 纯度为 99.5—99.8%。

3.12.3 碱土金属硫化物

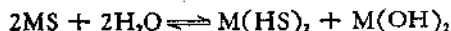
令铍在硫蒸气中燃烧, 或在高温下使氯化铍和硫化氢作用, 都可制得硫化铍:



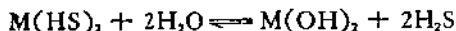
在高于 873K 下, 通过金属镁与硫蒸气或干燥的硫化氢作用, 也可得到硫化镁。钙、锶、钡的硫化物则在高温下用碳还原相应的硫酸盐而制得。例如, 在工业上于 1173—1273K 下, 在转炉中对硫酸钡用煤粉进行焙烧还原, 即可获得硫化钡:



碱土金属的硫化物皆呈白色。表 16.29 列出了它们的一些性质。硫化铍不溶于水, 其他碱土金属的硫化物则微溶于水。硫化铍在水中较稳定, 其余的碱土金属硫化物在水中则几乎完全水解:



若将所得的氢硫化物溶液加以煮沸, 则水解作用继续进行:



将经光照射过的钙、锶或钡的硫化物移于暗室中, 它们会持续

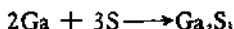
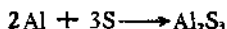
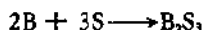
发光几小时,因此,在工业上常用硫化钙和硫化钡来制造发光漆。

表 16.29 碱土金属硫化物的一些性质

	BeS	MgS	CaS	SrS	BaS
颜色	白	白	白	白	白
密度 (g/cm ³)	—	2.80	2.8	3.70	4.25
熔点 (K)	—	>2273	2673	>2273	1473
生成热 (298K, kJ/mol)	-234.3	-347.3	-482.8	-452.7	-443.5

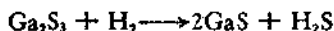
3.12.4 硼族元素硫化物

由于三硫化二硼和三硫化二铝极易水解,三硫化二镓遇水也容易转变为氢氧化镓,因而常通过单质在高温下的直接化合来制备它们:



与这三者相反,三硫化二铟却不易为水所分解。将硫化氢通入铟(III)盐溶液内,即可得到黄色的三硫化二铟沉淀。使此沉淀与稀酸溶液共热,就能得到红色的三硫化二铟结晶变体。三硫化二铟能溶于碱金属硫化物溶液或硫化铵溶液中,生成硫代铟酸盐: $\text{Na}[\text{InS}_2]$ 或 $\text{NH}_4[\text{InS}_2]$ 。由于硫化氢和铟(III)盐在溶液中会发生氧化还原反应,故常使用类似于上述制备三硫化二硼等的方法来制取三硫化二铟。制备时硫应过量,反应产物中的硫可通过蒸馏法除去。

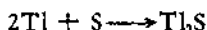
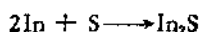
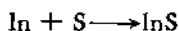
此外,镓、铟、铊还存在着一些较低氧化态的硫化物。在 673 K 下用氢气还原三硫化二镓,可制得硫化镓:



如在高真空中将硫化镓加热,则发生如下的反应:



在加热下,用化学计量的硫与金属铟或铊反应,可分别制得硫化铟、一硫化二铟和一硫化二铊:



在氢气流中加热三硫化二铟,也可得到一硫化二铟:



向铊(I)盐溶液通入硫化氢或加入可溶性硫化物(如硫化铵)的溶液,都可得到黑色的一硫化二铊沉淀。把所得沉淀与硫化铵溶液共热,便可使其转变为晶状的一硫化二铊。

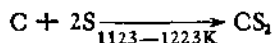
现将硼族元素硫化物的一些性质提供在表 16.30 中。

表 16.30 硼族元素硫化物的某些性质

	B ₂ S ₃	Al ₂ S ₃	Ga ₂ S ₃	In ₂ S ₃	InS	In ₂ S	Tl ₂ S ₃	Tl ₂ S
颜色	白	黄	黄	黄或红	酒红	黑或黄	蓝黑	黑
密度(g/cm ³)	1.55	2.37	3.5	4.9	5.18	—	—	8.0
熔点(K)	583	1373	1523	1323	965	926	533	721
沸点(K)	473(升华)	1823(升华)	—	—	1123(分解)	升华	—	分解
生成热(298 K, kJ/mol)	-238.5	-509.6	—	—	—	—	—	-87.0

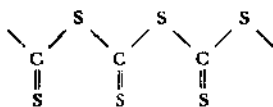
3.12.5 碳族元素的硫化物

已知存在着多种碳的硫化物,如一硫化碳、二硫化碳和二硫化三碳等。其中,最重要的是二硫化碳。二硫化碳分子是直线形的, C—S 键的键长为 155pm, 这表明该键实际上属于双键。因为同样一对原子的单键键长为 179pm。在工业上,可通过硫蒸气与红热的木炭作用来制备二硫化碳:

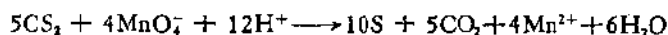
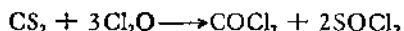
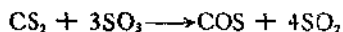
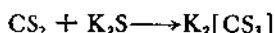
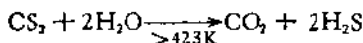


二硫化碳在常况下是一种无色的液体,有毒,易挥发。熔点 161.4K, 沸点 319.5K。在 293K 时的蒸气压为 39.7kPa, 在空气中高度易燃,燃点 509K。它微溶于水,但却能与乙醇、乙醚、三氯甲烷等完全混溶。二硫化碳是有机物质(如油脂、蜡、树脂、橡胶等)以及许多无机物质(如硫、磷、碘等)的良好溶剂。二硫化碳在

高压下能聚合成具有如下结构的黑色固体。

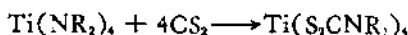


二硫化碳具有广泛的化学行为。例如，能被水分解成二氧化碳和硫化氢、与碱金属硫化物溶液作用生成硫代碳酸盐、和三氧化硫反应生成碳酰硫、与氧化二氯作用生成光气、能被强氧化剂氧化而析出硫、和氯气作用产生四氯化碳：

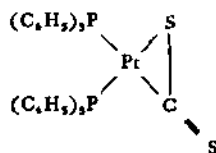


上列最后一个反应常被工业利用来生产四氯化碳。此外，二硫化碳容易进行“插入反应”，在反应中能将 $-\text{S}-\text{C}-$ 基插入到 $\text{Sn}-$

N 键、Ti—N 键、Co—Co 键或其他键之间。例如，与二烷基酰胺钛作用，生成二硫代氨基甲酸盐：



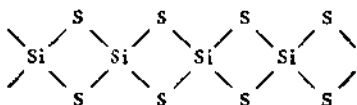
二硫化碳分子也可充作配位体。配位时，是通过硫原子作为给予体而键合，或者是加成氧化而得到如下的三元环。



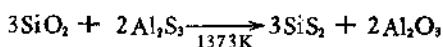
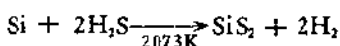
市售的二硫化碳，往往含有：硫、硫化氢、亚硫酸、硫酸、有机硫化物和水等杂质。提纯时，可将 5 份二硫化碳、1 份金属汞及少量十氧化四磷一同摇荡 1 小时，过滤。尽可能于黑暗的环境中，

用分馏柱对滤液进行分馏。分馏时，把低沸点和高沸点的馏份弃去。再按同样的方法处理和分馏，直至不再出现硫化汞时为止。如需纯度更高者，应进行真空分馏。若被提纯的二硫化碳仅含硫化氢，则只需对其分馏，即可达到提纯的目的。

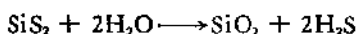
与二硫化碳不同，硅的二硫化物是由无数个具有共用边的 SiS_4 四面体的链构成的纤维状结晶大分子化合物：



在高温下，使硫化氢作用于单质硅或使三硫化二铝和二氧化硅反应，都可制得二硫化硅：

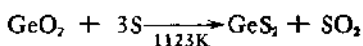
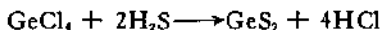


在常温下，于干燥的空气中二硫化硅是稳定的，但遇水即迅速水解：

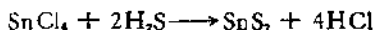
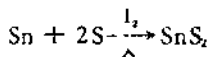


二硫化硅和碱金属硫化物作用，生成硫代硅酸盐 $\text{M}_2[\text{SiS}_3]$ 。

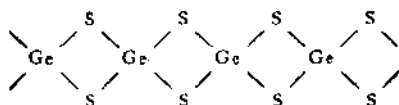
除铅外，锗和锡均可生成二硫化物。在二氧化锗的盐酸溶液中通入硫化氢，或在高温下使硫和二氧化锗作用，都可生成二硫化锗：



在少量碘存在下，于封管中使金属锡和硫直接结合，或向锡（IV）盐溶液通入硫化氢，都可得到二硫化锡：



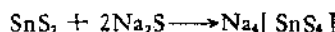
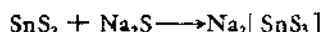
锗的二硫化物具有和二硫化硅相类似的链状结构：



而二硫化锡则具有 CdI_2 型的晶体结构。二硫化锗稍溶于水,二硫化锡则难溶于水,二硫化锗在水溶液中缓缓被水解而放出硫化氢:

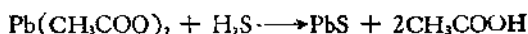
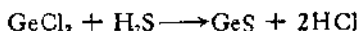


二硫化锗和二硫化锡都易溶于碱金属硫化物溶液中而生成硫代酸盐:

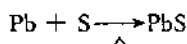
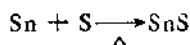
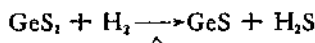


其中, $\text{Na}_2[\text{SnS}_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_4[\text{SnS}_4] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 已能从溶液中分离出来。

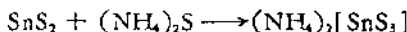
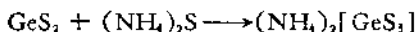
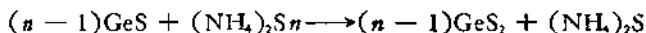
锗、锡、铅都存在着一硫化物。它们既可由相应的盐溶液和硫化氢作用制得:



也可通过下列反应而制得:



GeS , SnS 和 PbS 皆难溶于水。 GeS 和 SnS 在多硫化铵溶液中,因发生如下反应而溶解:



现将碳族元素硫化物的一些性质列于表 16.31 中。

表 16.31 碳族元素硫化物的某些性质

	CS ₂	SiS ₄	GeS ₂	GeS	SnS ₂	SnS	PbS
颜色	无色	白	白	灰黑	黄	棕黑	黑
密度 (g/cm ³)	1.26	2.23 ¹⁾	2.7	3.78	4.5	5.27	7.5
熔点 (K)	161.4	1363	1073	898	分解	1153	1387
生成热 (298K; kJ/mol)	87.0	-145.6	—	—	—	-77.8	-94.3

1) 立方晶系晶体。

3.12.6 磷、砷、锑、铋的硫化物

磷和硫在 373K 以上可直接化合而生成多种硫化物, 其中最重要的是: 三硫化四磷、五硫化四磷、七硫化四磷和十硫化四磷。这几种磷的硫化物都是分子化合物, 图 16.25 示出了它们的结构。从图可以看出, 这些磷的硫化物都具有以 P₄ 分子四面体为基础的结构。成键时, 硫原子沿着该四面体的棱与磷原子形成桥键, 或者是和四面体顶点单个的磷原子键合。除十硫化四磷外, 其余的都保留了一个或一个以上的 P—P 键。

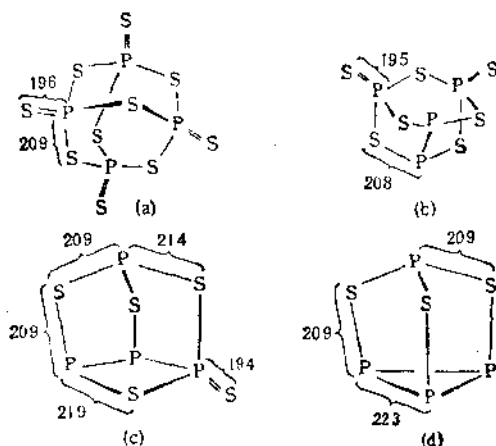
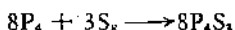
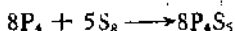
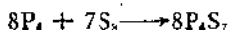
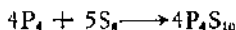


图 16.25 一些磷的硫化物的分子结构

(a) P₄S₆; (b) P₄S₅; (c) P₄S₇; (d) P₄S₁₀; 键长单位: pm.

将红磷和硫以化学计量混合, 在适宜的温度下加热一段时间,

或在加热下使化学计量的白磷和硫于溶剂(如二硫化碳等)中进行反应,都可分别制得预期的磷的硫化物:

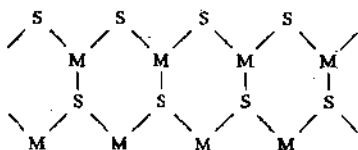


冷水对三硫化四磷作用很缓慢,但十硫化四磷、七磷化四磷和五硫化四磷遇水或露置于潮湿的空气中时,皆逐渐水解。在工业上,十硫化四磷主要用于制杀虫剂、润滑油添加剂和浮选剂,三硫化四磷则主要用于制火柴和烟火。

三硫化四砷、四硫化四砷、六硫化四砷和十硫化四砷皆可用共熔化学计量的砷和硫的方法来制取。其中,六硫化四砷和十硫化四砷也能用硫化氢从相应的氧化物的盐酸溶液中沉淀出来。用沉淀法制取十硫化四砷时,常因砷(V)和硫化氢发生氧化还原反应而使产物混有部分的六硫化四砷。

用单质直接化合,或将硫化氢通入相应的 $M(III)$ 盐溶液中,都可得到三硫化二锑和三硫化二铋。铋只存在低氧化态(III)的硫化物,而通常所说的五硫化二锑实际上并不是一个化学计量的实物。

三硫化四砷有着类似于三硫化四磷的分子结构。四硫化四砷是雄黄矿的主要成分。四硫化四砷、六硫化四砷和十硫化四砷都具有笼状的分子结构(见图 16.26)。三硫化二锑和三硫化二铋是同晶型的。它们先形成无数个如下的带状结构:



然后再借微弱的次级键使这些带状结构固定在晶体的平行窄条中。

六硫化四砷、十硫化四砷和三硫化二锑都能溶于碱金属硫化

物溶液中而形成硫代亚砷酸盐、硫代砷酸盐和硫代亚锑酸盐:

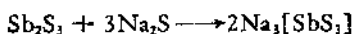
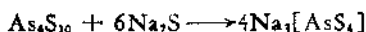
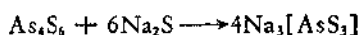


表 16.32 列出了磷、砷、锑、铋的硫化物的某些性质。

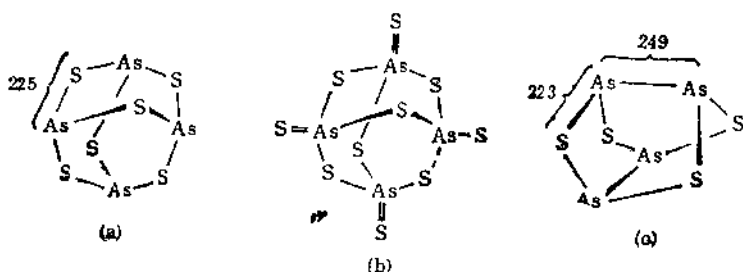


图 16.26 一些砷的硫化物的分子结构
(a) As_4S_6 ; (b) As_4S_{10} ; (c) As_4S_{12} ; 键长单位: pm.

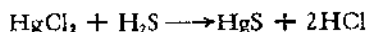
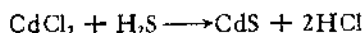
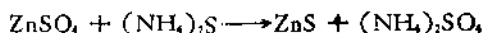
表 16.32 磷、砷、锑、铋的硫化物的一些性质

	颜色	密度 (g/cm^3)	熔点 (K)	沸点 (K)	生成热 (298 K; kJ/mol)
P_4S_3	黄	2.03	444.2—445.7	680—681	—
P_4S_5	亮黄	2.51	443—493	分解	—
P_4S_6	浅黄	2.20	578—583	796	—
P_4S_{10}	黄	2.09	559—563	786—788	—
As_4S_4	红	3.5	580	838	— 35.5
As_4S_6	黄	3.43	573	980	— 291.2
As_4S_{10}	淡黄	—	升华, 分解	773 (分解)	—
Sb_2S_3	橙红	4.64	820	—	— 183.3
Bi_2S_3	棕黑	7.00	958 (分解)	—	— 183.3

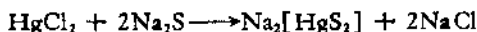
3.12.7 锌、镉、汞的硫化物

锌、镉、汞的硫化物皆难溶于水。表 16.33 列出了它们的某些性质。

用锌、镉、汞的盐溶液, 通过下列反应, 可获得相应的硫化物:



若用碱金属硫化物作用于汞(II)盐溶液,则因生成硫代酸盐而得不到硫化汞:



在硫化氢气流中,将所得硫化锌沉淀灼烧,可使其转变为晶状硫化锌。把从水溶液沉淀出来的黑色硫化汞加热(659K)或与氯化亚汞溶液共沸,都可得到较为稳定的红色硫化汞变体。

纯净的晶体硫化锌和硫化镉在含有微量的 Ag(I), Cu(II) 或 Mn(II) 离子作为激活剂时,可在紫外光或可见光的照射下发出不同颜色的荧光。在工业上,常用硫化锌和硫化镉制造荧光粉。高纯度的硫化镉是良好的半导体。

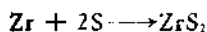
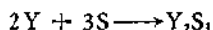
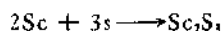
表 16.33 锌、镉、汞硫化物的某些性质

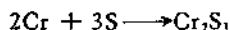
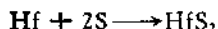
	ZnS	CdS	HgS	HgS
颜色	白	黄	红	黑
密度 (g/cm ³)	4.10	4.58	8.10	7.67
熔点 (K)	2073—2173(压力)	2023(10.1MPa)	853 (升华)	719
沸点 (K)	1455 (升华)	1253 (升华)	—	—
生成热 (298K; kJ/mol)	-203.3	-144.8	-57.7	-54.4

3.12.8 过渡金属的硫化物

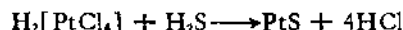
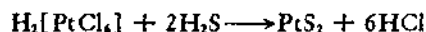
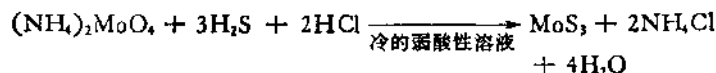
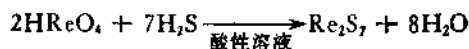
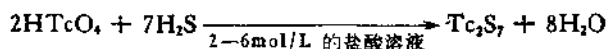
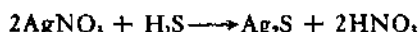
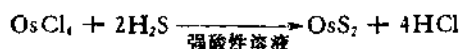
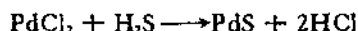
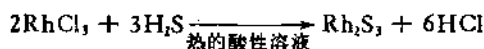
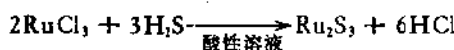
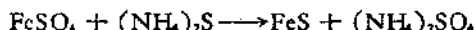
过渡金属硫化物都是难溶于水的硫化物。除金、铂和钽外,所有过渡金属在加热时都能和硫作用生成相应的硫化物。

对能被水逐渐或激烈分解的过渡金属硫化物,一般都可宜的温度下,通过单质的直接化合或通过过渡金属的无水氯化物与干燥的硫化氢的作用来制取。例如:

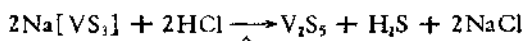
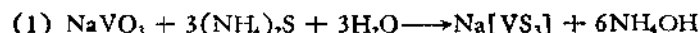


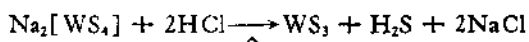
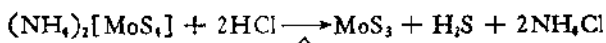
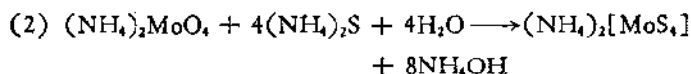


对不为水所分解的过渡金属硫化物，还可视具体情况通过相应的盐、含氧酸、含氧酸盐或配位化合物的水溶液与硫化铵或硫化氢的作用来制备。例如：



有些过渡金属的硫化物也可通过相应的硫代酸盐来制取。例如：





一些较低氧化态的过渡金属硫化物既可通过加热化学计量的单质，也可在隔绝空气下将相应高氧化态的硫化物进行高温分解来制取：

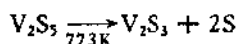
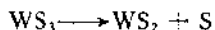
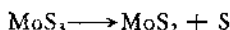
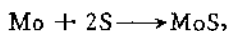
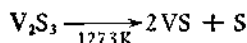


表 16.34 某些过渡金属硫化物的一些性质

	颜 色	密度 (g/cm ³)	熔点 (K)	生成热 (298K; kJ/mol)
Y ₂ S ₃	—	3.87	1873	—
Cr ₂ S ₃	绿或棕黑	3.77	1623 (分解)	—
CrS	黑	3.97	1823	—
MoS ₂	黑	4.80	1458	-232.6
MoS ₃	红棕	—	分解	-256.1
WS ₂	暗灰	7.5	1523 (分解)	-194.1
MnS	绿或肉色	4.0	1888	-204.2
MnS ₂	黑	3.46	<573 (分解)	—
Re ₂ S ₇	黑	—	分解	—
FeS	黑	4.84	1466	-95.4
FeS ₂	黄	5	1444	-178.2
RuS ₂	灰蓝	—	1273 (分解)	-100.4
OsS ₂	黑	—	1273 (分解)	-73.6
CoS ₂	黑	4.27	分解	—
NiS	黑	4.60	1070	-73.6
PdS	黑	—	1243	—
PtS	灰	8.90	分解	-87.0
PtS ₂	黑	5.27	>873 (分解)	-117.2
Cu ₂ S	黑	5.80	1400	-79.5
CuS	蓝黑	4.6	—	-48.5
Ag ₂ S	黑	7.32	1115	-31.8



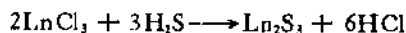
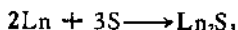
在过渡金属硫化物中,还有一类较重要的二硫化物,如二硫化锰 MnS_2 , 二硫化铁 FeS_2 , 二硫化钴 CoS_2 , 二硫化镍 NiS_2 等。在这些二硫化物的晶体构造中,都含有独立的 S_2 原子团,晶体结构皆属黄铁矿型的结构。

此外,生成非化学计量的硫化物,也是过渡金属与硫结合时的基本特点之一。

现将某些过渡金属硫化物的一些性质提供在表 16.34 中。

3.12.9 镧系和锕系元素的硫化物

氧化数为+3 的镧系元素的硫化物可通过在加热下单质的直接化合或在高温 (1373K) 下利用无水氯化物和硫化氢的作用而制得。



除 Ln_2S_3 外,镧系元素也存在着一些较低氧化态的硫化物 LnS , 如 LaS , CeS , SmS 和 EuS 等。 Ln_2S_3 具有半导体的性质,而 LnS 则为金属性导体。

一些较低和较高氧化态的锕系元素的硫化物如 ThS , US , NpS , PuS , Ac_2S_3 , Th_2S_3 , U_2S_3 , Np_2S_3 , Pu_2S_3 , US_2 , NpS_2 , ThS_2 , Np_2S_5 , NpS , 等,都已为人们制得并对它们的性质或晶体结构作了一定的研究。已知 NpS_7 不稳定, ThS_2 和 U_2S_3 都具有半导体的性质。

锕系元素的硫化物除可由单质直接合成外,也可用其他方法来制备它们。例如,在 1273K 下使硫化氢和二硫化碳的混合气体作用于二氧化锕可制得三硫化二锕 Np_2S_3 , 使八氧化三铀和硫化

氢于 1573K 下反应,或在 723K 下使硫化氢和三氯化铀作用,都可制得二硫化铀 US_2 ,将盛有二硫化铀和硫的密闭管子在 973K 下长时间加热则可得到三硫化铀 US_3 。

3.12.10 硫化物溶解度大小的一般规律

在自然界中,碱金属硫化物不能成矿,而铜、银、金、锌、镉、汞等元素的硫化物却是常见的矿物。虽然它们同属金属离子与硫离子所形成的化合物,但却有着如此大的差别。离子极化学说,为解决这一问题提供了初步的基础。

阳离子极化力的大小,可用离子所带的电荷数(非核电荷数)的平方 Z^2 与离子半径 r 之比 Z^2/r 来量度。 Z^2/r 之值称为离子的离子势。离子势愈大,则极化力也愈大。在硫化物中,阳离子极化力的增强,将导致其与硫离子所形成的化学键共价成份的增加,极性减小,从而在水中的溶解度也随之降低。

现按 Z^2/r 的大小,把硫化物依其溶解度的大小概括如下。

(1) $Z^2/r < 2$ 的阳离子。这类离子有锂(I) ($Z^2/r:1.282$)、钠(I) (1.020)、钾(I) (0.752)、铷(I) (0.671)、铯(I) (0.606) 和铵离子等。它们的硫化物皆溶于水。

(2) $7 > Z^2/r > 2$ 的阳离子。镁(II) (5.128)、钙(II) (3.774)、锶(II) (3.150)、钡(II) (2.797) 等均属此类离子,它们的硫化物微溶于水。

(3) $Z^2/r > 7$ 的阳离子。这类离子有铍(II) (11.76)、铝(III) (20.00)、钪(III) (13.24)、钛(IV) (26.67)、锆(IV) (20.78) 以及镧系和锕系氧化数为 +3 的金属离子等,它们的硫化物难溶于水。

(4) 外壳电子数为 8—18 之间、18、 $18+2$ 的阳离子。这类离子所形成的硫化物一般都难溶于水。外壳电子数为 18 或 $18+2$ 的阳离子,极化力强,随着离子半径的增大,变形性增加,附加的极化效应便愈大,因而相应硫化物在水中的溶解度一般也随之降低。例如:

	离子半径 (pm)	硫化物溶解度 (mol/L)
Cu(I)	95	1.7×10^{-16}
Ag(I)	113	3.4×10^{-17}
Zn(II)	83	1.1×10^{-14}
Cd(II)	103	6.0×10^{-15}
Hg(II)	112	6.3×10^{-17}
As(III)	69	8.1×10^{-7}
Sb(III)	90	7.7×10^{-13}
Bi(III)	120	1.7×10^{-15}

外壳电子数为 8—18 之间的过渡金属离子,也有较强的极化力.所含 d 电子愈多者,则其硫化物在水中的溶解度一般就愈小.例如:

	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
d 电子数	5	6	7	8	9
硫化物 溶解度 (mol/L)	3.7×10^{-8}	6.1×10^{-19}	1.7×10^{-13}	1.2×10^{-14}	9.2×10^{-23}

决定化合物在水中溶解度大小的因素是十分复杂的,有关溶解度的理论也不成熟,因此以上仅为一般性的概括,其中尚有例外,如所列举的硫化镍就是一例。

3.13 多 硫 化 物

多硫化物是含有复杂的多硫离子 S_n^{2-} 的化合物。 n 可为 2, 3, 4, 5, 6; 个别情况可达到 9, 例如 $(NH_4)_2S_8 \cdot 0.5H_2O$ 。图 16.27 示出了典型的多硫离子的结构。

将氢硫化物或正硫化物的溶液和硫一起煮沸,都可得到含多硫离子的水溶液。从这些水溶液中,可以制得晶状的多硫化物的水合物。使硫和溶于液态氨中的碱金属作用,可制得无水的碱金属多硫化物。

碱金属多硫化物和多硫化铵仅有 M_2S_n 和 M_2S_8 可以形成稳定的水溶液。多硫化物溶液一般都呈黄色,但溶液的颜色随多硫

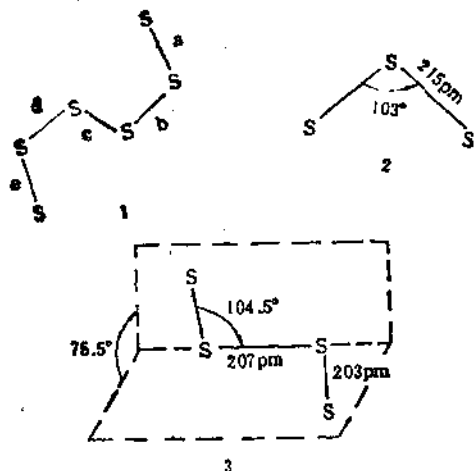
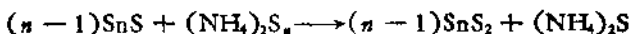


图 16.27 典型的多硫离子的结构

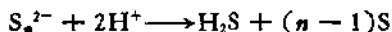
1. 在 Ca_2S_4 中 ($a = 199\text{pm}$, $b = 210\text{pm}$, $c = 203\text{pm}$, $d = 212\text{pm}$, $e = 203\text{pm}$, $\angle ab = 110.0^\circ$, $\angle bc = 106.4^\circ$, $\angle cd = 109.7^\circ$, $\angle de = 109.2^\circ$, $\angle ab - bc = 101.2^\circ$, $\angle bc - cd = 98.1^\circ$, $\angle cd - de = 118.6^\circ$); 2. 在 BaS_3 中; 3. 在 BaS_4 中.

离子 n 值的增加而加深。当 n 达到某一值时, 溶液即呈红色。

多硫离子是一种氧化剂。例如在下面的反应中, 多硫离子将 Sn(II) 氧化为 Sn(IV) , 从而使 SnS 转变为可溶性的硫代酸盐:



将含有多硫离子的溶液酸化时, 即放出硫化氢, 并析出一种乳白色的, 极微细分散的单质硫:



多硫离子可作为配位体。例如, 使 Na_2S_3 作用于 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 时, 可以得到含有 TiS_3 环的配位化合物。如图 16.28 所示, TiS_3 环具有椅式构型。已知存在着多硫离子的有机化合物, 例如三硫化二甲基 $(\text{CH}_3)_2\text{S}_3$ 就是其中的一种。

多硫化物除可用作分析试剂外, 在工业和农业上也有重要的

用途。如多硫化钠可用于制聚硫橡胶和硫化染料，多硫化钡和多硫化铵可用作杀菌剂和杀虫剂。

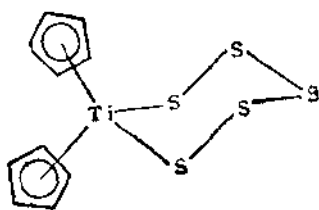
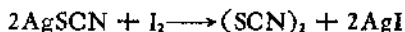


图 16.28 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_3$ 的分子结构

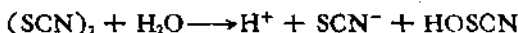
3.14 硫氰、硫氰酸及其盐

将硫氰酸的重金属盐类悬浮于乙醚中，然后用碘或溴处理之，即发生如下的反应：

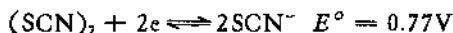


将溶液与沉淀分离后加以浓缩，冷却到 203K，硫氰 $(\text{SCN})_2$ 便结晶析出。

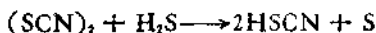
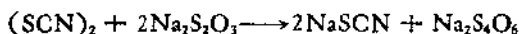
硫氰为浅黄色晶体，熔点 270—271K。在高于熔点的温度下，它会不可逆地聚合成一种不溶性的砖红色的固体 $(\text{SCN})_n$ 。硫氰易溶于水，但会被水迅速分解：



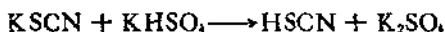
如果将硫氰溶于四氯化碳或乙酸中，则能形成很稳定的溶液。硫氰具有氧化性，其氧化还原电位为：



硫氰在水溶液中有类似于碘的氧化作用：



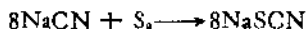
硫氰的氢酸为硫氰酸 HSCN 。它可由硫酸氢钾作用于硫氰酸钾而制得：



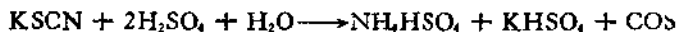
硫氰酸是无色的、极易挥发的液体，在常温下迅速分解。它易溶于水，水溶液为强酸。

硫氰酸盐很易制备。一般都可通过氰化物和硫共熔或氰化物溶液和硫共热来制备。例如，氰化钾和硫一起熔融，可制得硫氰酸

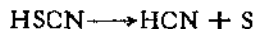
钾,氰化钠溶液和硫共沸,可得到硫氰酸钠。反应可表示为:



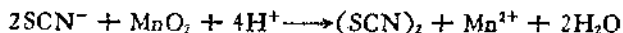
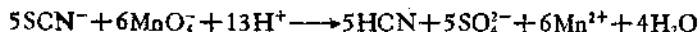
大多数硫氰酸盐易溶于水,但铜、银、金、汞、铅、铋的硫氰酸盐难溶于水。干燥的硫氰化钾及其他硫氰酸盐都能被 1:1 的硫酸所分解,放出有毒的碳酰硫气体:



硫氰酸钾在盐酸溶液中放置时间过长,或在酸性介质中有某些金属(如锌)存在时,也会发生分解反应:



在酸性、碱性或中性介质中,硫氰酸钾均能被强氧化剂氧化。它在酸性介质中与高锰酸钾或二氧化锰的反应是:



硫氰酸根离子是良好的配位体,能和许多金属离子配位形成配位化合物。其中,有的配位化合物还具有鲜明的颜色,因而在分析化学上有着广泛的应用。它和过渡金属离子配位时,存在着三种配位方式:(1)和第一列过渡金属配位时,一般以氮原子与金属离子形成 $\text{M}-\text{N}$ 键;(2)与第二、第三列过渡金属配位时,一般以硫原子和金属离子形成 $\text{M}-\text{S}$ 键;(3)硫原子和氮原子都参与配位,生成含桥键的配位化合物。硫氰酸根离子与过渡金属离子配位时,是以氮原子还是以硫原子成键,除取决于金属离子外,也会受同时参与配位的其他配位体的影响。例如,在 $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 中,硫氰酸根离子是以氮原子配位的,而在 $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ 中,则以硫原子配位;于 $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 中,是用硫原子配位的,而在 $[\text{Pd}(\text{NCS})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ 中,却以氮原子配位 (Ph_3P = 三苯基膦)。

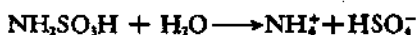
3.15 硫酸的氨基和亚氨基化合物

3.15.1 氨基磺酸及其盐

氨基磺酸 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 是一种无色无臭的晶体, 熔点 478K。不挥发; 也不吸湿。在室温下是稳定的。但在干燥的空气中受热到 533K 时, 即分解为三氧化硫、二氧化硫和氮气。能溶于水。在水中能电离, 水溶液呈中等酸性。不同浓度的氨基磺酸溶液, 其 pH 值为:

mol/L	pH
0.01	2.086
0.05	1.487
0.1	1.237

氨基磺酸在冷水中水解极其缓慢, 但在加热时水解作用即加速进行。它在沸水中的水解反应可表示如下:



自由氨基磺酸的结构最好表示为 $\text{H}_2\text{N}^+ - \text{SO}_3^-$ 。其中, 3 个氧原子和 1 个氮原子分别占据着以硫原子为核心的四面体的 4 个顶点。分子的有关结构数据请参见图 16.29。X 射线结构分析表明, 氨基磺酸的晶体属正交晶系, 每个晶胞含有 8 个氨基磺酸分子, 晶胞参数: $a = 806.6 \pm 0.1\text{pm}$; $b = 811.5 \pm 0.1\text{pm}$; $c = 925.5 \pm 0.3\text{pm}$, 空间群为 $Pbca$ 。

在实验室中, 氨基磺酸可通过下列的反应制得:

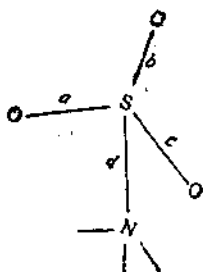
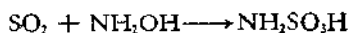
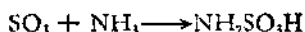
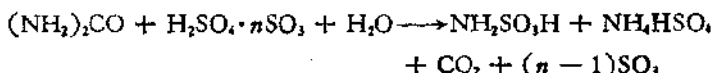


图 16.29 氨基磺酸的分子结构

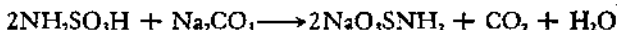
- $a = 142.1 \pm 2.1\text{pm}$;
- $b = 145.2 \pm 2.2\text{pm}$;
- $c = 144.5 \pm 2.2\text{pm}$;
- $d = 176.4 \pm 2.0\text{pm}$;
- $\angle ad = 103.2^\circ$;
- $\angle bd = 102.9^\circ$;
- $\angle cd = 103.5^\circ$;
- $\angle ab = 113.4^\circ$;
- $\angle bc = 114.7^\circ$;
- $\angle ac = 117.3^\circ$.



在工业上,则常用尿素和发烟硫酸的反应来制备它:

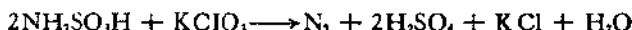


用金属碳酸盐或金属氢氧化物处理氨基磺酸时,可生成相应的氨基磺酸盐。例如:

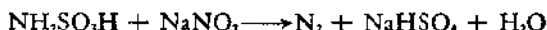
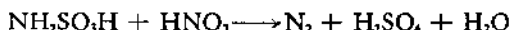


大部分氨基磺酸盐都能溶于水。在室温下,氨基磺酸的铝盐、钠盐、镁盐、钙盐、钡盐、锌盐、铅盐、铜盐等,都有较大的溶解度。

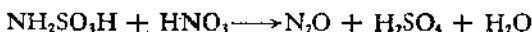
较强的氧化剂如氯、溴和氯酸盐等都能把氨基磺酸转化为氮和硫酸。例如,和氯酸盐的反应可表示如下:



亚硝酸或亚硝酸盐和氨基磺酸作用,也可发生类似的反应:



氨基磺酸和浓硝酸作用,则产生下列反应:



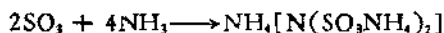
氨基磺酸能和许多过渡金属离子形成配位化合物。例如,以 $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ 处理氨基磺酸并放置一段较长的时间,即有 $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{SO}_3)\text{Cl}_2]$ 生成,然后将其蒸发,便可得到配位化合物 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)\text{Cl}]$,这时配位化合物中的铂,已从原来的 Pt(IV) 还原为 Pt(II) 。

氨基磺酸可用作除草剂、防火剂、纸张和纺织品的软化剂、金属的清洁剂等。氨基磺酸钙则可用来防治小麦锈病。

3.15.2 亚氨基二磺酸及其盐

从理论上说,如果 $-\text{SO}_3\text{H}$ 取代了 NH_3 分子中的两个氢原子,就可生成亚氨基二磺酸 $\text{HN}(\text{SO}_3\text{H})_2$ 。自由的亚氨基二磺酸是

一种不稳定的化合物。然而，亚氨基二磺酸的许多盐类都能被制备出来。例如，用三氧化硫作用于氨，可制得亚氨基二磺酸的三铵盐：



亚氨基二磺酸的三铵盐在含氨的水溶液中是稳定的。它在其中的溶解度于 273K 时约为 2%；于 303K 时则为 4% 左右。使三氧化硫和氨以及干燥的碱金属氢氧化物反应，则可得到碱金属的亚氨基二磺酸盐。

在亚氨基二磺酸的二钾盐 $\text{K}_2[(\text{O}_3\text{S})_2\text{NH}]$ 中，亚氨基二磺酸根离子 $[\text{HN}(\text{SO}_3)_2]^-$ 的结构数据如图 16.30 所示。

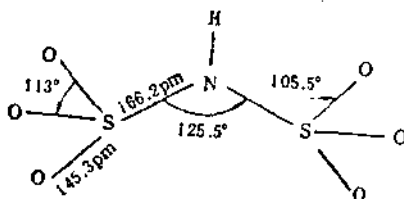


图 16.30 在 $\text{K}_2[(\text{O}_3\text{S})_2\text{NH}]$ 中 $[\text{HN}(\text{SO}_3)_2]^-$ 离子的结构数据

参 考 文 献

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry (A Comprehensive Text)", 4th ed., Wiley (1980).
- [2] W. W. Porterfield, "Inorganic Chemistry", Addison-Wesley Publishing (1984).
- [3] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2, Pergamon (1973).
- [4] R. E. Davis, K. D. Gailey, K. W. Whitten, "Principles of Chemistry", Saunders College Publishing (1984).
- [5] T. Moeller, "Inorganic Chemistry (A Modern Introduction)", Wiley (1982).
- [6] K. F. Purcell, J. C. Kotz, "Inorganic Chemistry", Saunders (1977).
- [7] 无机化学编写组编,《无机化学》上、下册,人民教育出版社 (1978).
- [8] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 5th ed., Clarendon Press (1984).
- [9] W. F. Linke, "Solubilities inorganic and Metal-Organic Compounds", 4th ed., Vol. II. American Chemical Society (1965).
- [10] R. T. Sanderson, "Chemical Periodicity", Chapman and Hall (1960).

- [11] R. C. Brasted, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. VIII, D. Van Nostrand (1961).
- [12] J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry (Principles of Structure and Reactivity)", 2nd ed., Harper and Row (1978).
- [13] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry", Wiley (1976). 中译本: 南开大学化学系译, 《基础无机化学》上册, 科学出版社 (1984).
- [14] S. P. Parker, "McGraw-Hill Encyclopedia of Chemistry", McGraw-Hill (1983).
- [15] 日本化学会编, 《无机化合物の合成》¹, 丸善株式会社 (1976). 中译本: 曹惠民、包文麟、安家驹译, 《无机化合物合成手册》第一卷, 化学工业出版社 (1983).
- [16] K. W. Whitten, K. D. Gailey, "General Chemistry with Qualitative Analysis", 2nd ed., CBS College Publishing (1984).
- [17] R. L. DeKock, H. B. Gray, "Chemical Structure and Bonding", Benjamin/Cummings Publishing (1980).
- [18] A. L. Companion, "Chemical Bonding", 2nd ed., McGraw-Hill (1979).
- [19] W. H. Nebergall, F. C. Schmidt, H. F. Holtzclaw, "General Chemistry", 5th ed., D. C. Heath (1976). 中译本: 马维等译, 《普通化学》第三分册, 人民教育出版社 (1979).
- [20] R. B. Heslop, K. Jones, "Inorganic Chemistry (A Guide to Advanced Study)", Elsevier Scientific Publishing (1976). 中译本: 北京工业学院无机化学教研组等译, 《高等无机化学》中册, 人民教育出版社 (1981).
- [21] 尹敬执、申泮文编, 《基础无机化学》下册, 人民教育出版社 (1980).
- [22] 戴安邦、尹敬执、严志弦、张青莲编著, 《无机化学教程》上册, 高等教育出版社 (1958).
- [23] C. C. Addison, "Inorganic Chemistry of the Main-Group Elements", Vol 5, The Chemical Society (1978).
- [24] G. S. Manku, "Inorganic Chemistry", McGraw-Hill (1984).
- [25] 杨光启、陶涛主编, 《当代中国的化学工业》, 中国社会科学出版社 (1986).

16.4 含硫化合物在生物体中的作用

4.1 重要的含硫有机化合物

硫醇 硫醇是氢硫基(巯基)—SH 与脂肪族烃基相连接的化合物。

硫醚 这是一个硫原子同时和两个一价烃基相连接的化合物。

硫代酸 硫代酸是羧基中部分或全部的氧原子被硫原子所取代而成的化合物。如果被取代者为羟基中的氧原子,则为硫羟酸;如被取代者是羰基中的氧原子,便成硫碳酸;若羧基中全部氧原子均被硫原子所取代时,则成二硫代羧酸。

硫酚 硫酚是氢硫基与芳烃核(苯环或稠苯环)直接相连的化合物。

磺酸 这是烃基取代了硫酸中的一个羟基而形成的化合物。

砜 砜是硫酰基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{S}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$ 和烃基结合而成的化合物。

亚砜 亚砜是亚硫酰基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{S}- \\ | \\ \text{O} \end{array}$ 与烃基结合而形成的化合物。

硫酸酯 硫酸酯是硫酸的一个或两个氢原子被烃基取代而成的化合物。

噻吩 噻吩是一种含硫的五元杂环化合物。

噻唑 这是一种含有一个硫原子和一个氮原子的五元杂环

化合物。

噻嗪 噻嗪是含有一个硫原子和一个氮原子的六元杂环化合物。

含硫氨基酸 如 L- α -半胱氨酸、L- α -胱氨酸、L- α -蛋氨酸等都是重要的含硫氨基酸。它们是一些天然蛋白质、酶蛋白和肽的重要组成部分之一。

磺胺 磺胺是一类含有磺胺基团的合成抗菌药物。

4.2 具有重要生物功能的含硫化合物

硫是生物体所必需的非金属元素之一。它在人体中的平均含量为 0.23% 左右。就目前所知,人对硫元素的日需量约为 850mg。人体所需的硫元素,大多数都是从食物中的蛋白质里摄取的。

在生物体中,许多含硫化合物都是一些具有重要生物功能的物质。现举其中的几个例子如下。

4.2.1 铁硫蛋白

铁硫蛋白是一类以 Fe_xS_x 为辅基的非血红素铁蛋白。铁硫蛋白有多种类型:如以 FeS_2 为辅基的红氧还蛋白,以 Fe_2S_2 为辅基的植物类型铁氧还蛋白和哺乳动物的皮质铁氧还蛋白,以 Fe_4S_4 为辅基的高电势铁硫蛋白等等。铁硫蛋白的分子量因类型的不同而异,可从 6000 到 100000 不等。

除辅基 FeS_2 外,其余的均含有对酸不稳定的无机的 S^{2-} 。如图 16.31 和图 16.32 所示,氧化型的铁氧还蛋白辅基中的 Fe(III) 均被无机的 S^{2-} 所桥接,并通过 Fe(III) 分别与半胱氨酸残基的 S 原子配位而与蛋白质多肽链相联接。还原型的铁氧还蛋白辅基的结构及其与蛋白质多肽链的联接方式均与氧化型者相同。

就目前所知,植物和动物体内的铁硫蛋白,每摩尔都含有 2 摩尔的 Fe 和 2 摩尔无机的 S,而细菌的铁硫蛋白每摩尔则含 1—8 摩尔的 Fe 和 0—8 摩尔无机的 S。

铁硫蛋白的主要生物功能是参与电子的传递。例如：(1) 在生物氧化中，参与呼吸链的电子传递过程；(2) 在绿色植物的叶绿体中参与光合作用的电子传递；(3) 在生物固氮过程中参与电子的传递；(4) 在某些植物和某些低等需氧生物体内参与脂肪酸去饱和过程的电子传递；(5) 在某些细菌体内的直链烃末端碳原子的羟基化中起传递电子的作用。

铁硫蛋白赖以实现它传递电子的功能单位，正是其本身所含的辅基 Fe_nS_n 。

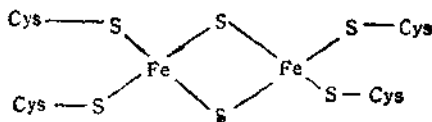


图 16.31 辅基 Fe_2S_2 的结构

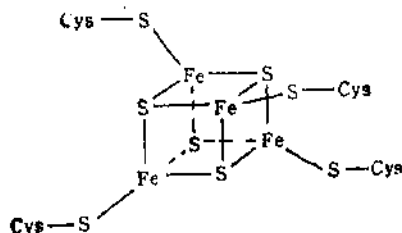
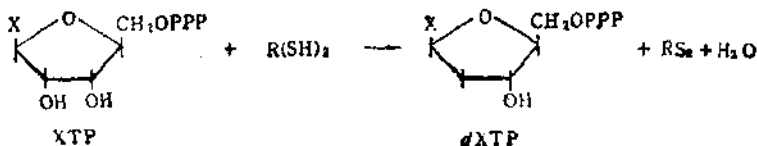


图 16.32 辅基 Fe_4S_4 的结构

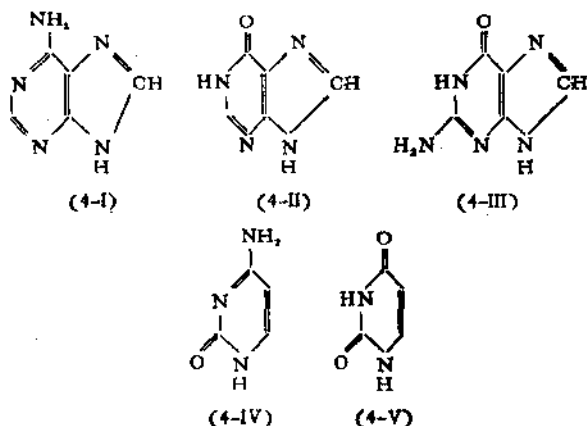
4.2.2 硫氧还蛋白

在硫氧还蛋白的分子中，含有 2 个连位的一SH 基，分子量约为 12000。它是生物体内某些反应的氢的供体。

硫氧还蛋白在脱氧核糖核苷酸的生物合成中起着重要的作用。例如，在核糖核苷酸还原酶和辅酶 B_{12} 的存在下，可将某核糖核苷三磷酸 (XTP) 还原为某脱氧核糖核苷三磷酸 (dXTP)：



式中X为腺嘌呤(4-I)、次黄嘌呤(4-II)、鸟嘌呤(4-III)、胞嘧啶(4-IV)或尿嘧啶(4-V); PPP是三磷酸; $R(SH)_2$ 代表硫氧还蛋白。上述XTP转化为dXTP的反应存在于微生物(如赖氏乳杆菌、大肠杆菌)体中。在哺乳动物体内也有类似的反应,但酶系不尽相同,所还原的是某核糖核苷二磷酸(XDP),而且不需要辅酶 B_{12} 的辅助。



4.2.3 胰岛素

胰岛素是一种蛋白质激素,分子量为 5700 左右。如图 16.33 所示,胰岛素分子是由两条多肽链通过两个链间的两个半胱氨酸残基所形成的二硫键交联而成的。在其中的一条多肽链(A 链)上,还有一个链内的二硫键。这些二硫键(或称硫桥)对胰岛素分子的空间活性构象的形成起着极大的作用。如果这些二硫键一旦遭到破坏,胰岛素将失去其全部的生物功能。

从哺乳动物分离出来的胰岛素,其多肽链的氨基酸种类和排列顺序都大体相同,故具有几乎相同的分子量。胰岛素最显著的生物功能是:一方面提高组织摄取葡萄糖的能力;另一方面则抑制肝糖原分解,并促进肝糖原及肌糖的合成。因此,胰岛素具有降低血糖的作用。

1965 年,我国科学工作者用化学方法,首先成功地完成了人工合成具有生物活性的结晶牛胰岛素。尔后,使用 X 射线衍射法,又成功地测定了猪胰岛素分子的空间结构,分辨率达 180pm。这是我国科学工作者在探索生命的奥秘、研究生物大分子结构与生物功能之间的关系中所获得的重大成就。

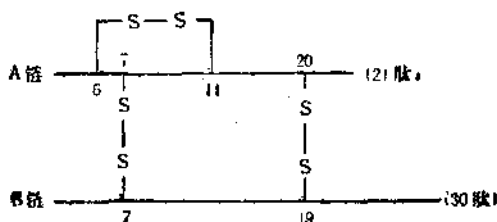
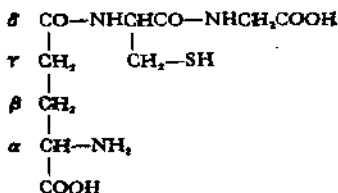


图 16.33 牛胰岛素分子中的二硫键

4.2.4 谷胱甘三肽

谷胱甘三肽 (GSH) 含于动物和植物的细胞中,它的结构式如下:



谷胱甘三肽在生物体内的氧化还原过程中可能起着重要的作用。人体内缺乏谷胱甘三肽时,会严重地损害基础代谢过程,并会产生溶血现象。

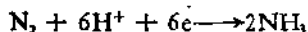
谷胱甘三肽在体内还能与 Pb(II) , Hg(II) , Cd(II) 等有毒金属离子形成配位化合物而将它们排出体外,从而参与体内的解毒过程,保护动物机体免于中毒。

4.2.5 固氮酶

从巴氏固氮梭状芽孢杆菌得到的固氮酶提取液,经分离提纯

后,可得到两种蛋白质组分。一种含铁,分子量为 55000; 另一种含钼和铁,分子量 168000。目前,前者通称为铁蛋白,后者通称为钼铁蛋白。在铁蛋白中,含有 4 个 Fe, 4 个 S 和 11 个—SH (半胱氨酸); 而在钼铁蛋白中,则含有 1 个 Mo, 14 个 Fe, 11—16 个 S 和 21—23 个—SH (半胱氨酸)。

固氮酶的主要生物功能是在常温常压下催化下列反应的进行:

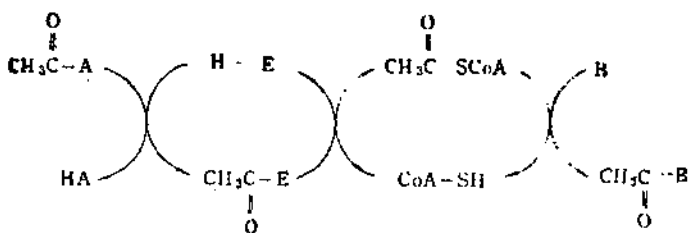


目前,对固氮酶中的两种蛋白质的作用还不十分清楚。一般认为,钼铁蛋白的功能是结合底物分子、活化底物分子,将底物分子还原为氨,而铁蛋白则起传递电子的作用。

电子的供体可以是氢、烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NADH)、烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸 (NADPH)、丙酮酸、铁氧还蛋白或黄素氧还蛋白。

4.2.6 辅酶 A

辅酶 A 可简写为 CoA—SH, 它的结构式如图 16.34 所示。辅酶 A 是酰基转移酶的辅酶,其分子中的巯基能与酰基形成硫酯,从而在代谢过程中起传递酰基的作用。这一反应历程可表示如下:



式中 A 为酰基的供体, B 为酰基的受体, E 为酰基转移酶。乙酰辅酶 A ($\text{CH}_3\text{C} \sim \text{SCoA}$) 的硫酯键是一种高能键, 故以 “~” 表示

之。当其中的酰基脱下时, 该键能放出大量的自由能, 供合成反应

的需要。

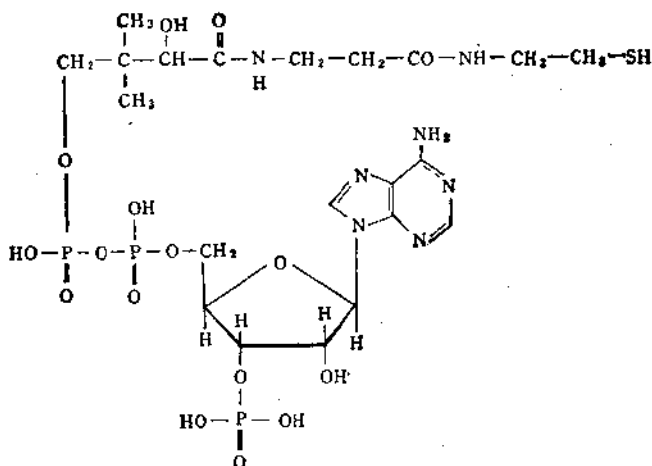
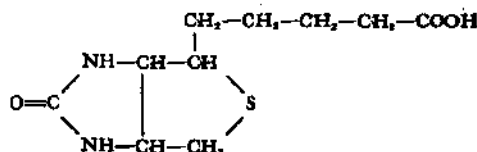


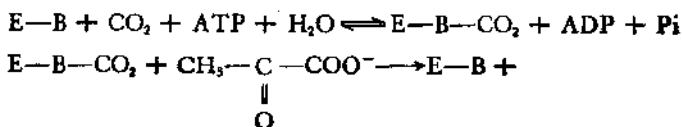
图 16.34 辅酶 A

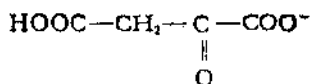
4.2.7 生物素

生物素的结构式如下：



在生物体内，生物素是多种羧化酶的辅酶，在把二氧化碳固定在一些有机分子上形成 -COOH 基中，起着重要的作用。例如，在生物体内，当丙酮酸羧化酶催化二氧化碳固定在丙酮酸上生成草酰乙酸时，便需要生物素以及乙酰辅酶A的参与。这一反应可表示如下：





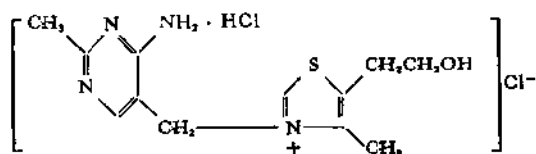
式中的 B, E—B 和 E—B—CO₂ 分别代表生物素、酶-生物素复合物、酶-生物素-二氧化碳复合物, ATP 和 ADP 分别为腺嘌呤核糖核苷三磷酸和腺嘌呤核糖核苷二磷酸, Pi 则为磷酸或磷酸根离子。

人体一般不会出现生物素缺乏症。因为生物素广泛存在于食物中,而且肠道细菌还可合成一部分。禽卵的卵清中含有一种抗生物素,能与生物素牢固地结合,使生物素失去应有的生物功能。因此,当人们大量食用禽卵的生的卵清时,便会出现生物素缺乏症。人体缺乏生物素时,可能导致皮炎、肌肉疼痛、感觉过敏、怠倦、厌食、轻度贫血和心电图改变等。

人类对生物素的每日最低需要量还不十分清楚,但每天若从食物中摄取 0.15—0.3mg 生物素,当不会发生缺乏症。

4.2.3 硫胺素

硫胺素就是通常所称的维生素 B₁。它属水溶性维生素,其结构式如下:



酵母、某些细菌和高等植物能合成硫胺素,人类则需从食物(如五谷、瘦猪肉、坚果和蛋类等)中摄取。成人每日对硫胺素的最低需要量为 0.8mg,但在每天的膳食中以有 1.1—2.1mg 为宜。

硫胺素的主要生物功能是以辅酶的方式参加糖的分解代谢。因硫胺素能促进糖代谢,供给神经系统活动所需的能量,故有保护神经系统的作用。同时,它又能抑制胆碱酯酶的活性,使神经传导所需的乙酰胆碱不被破坏,从而保持神经的正常传导功能。

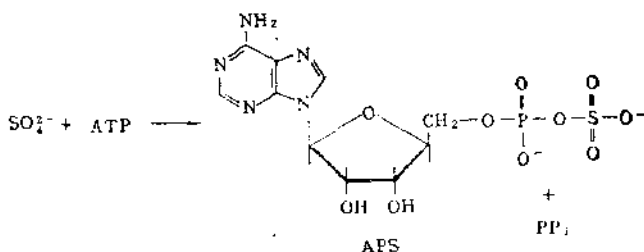
人体缺乏硫胺素则可引起脚气病,导致神经和血液循环系统

受损害,并会使肌肉瘦弱和发生水肿。

4.3 硫及其无机化合物在生物体中的转化

含硫的无机化合物在生物体内是逐步转化的。总的来说,硫酸根离子 SO_4^{2-} 首先被还原为亚硫酸根离子 SO_3^{2-} , 其后亚硫酸根离子再进一步被还原为硫化氢 H_2S 。所生成的硫化氢则在酶的催化下,掺入到有机化合物的分子中,形成含硫的有机化合物。其中,最重要的反应就是生成半胱氨酸的反应。

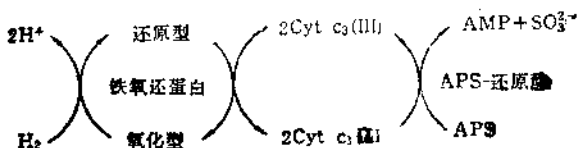
硫酸根离子被还原为亚硫酸根离子时,必需先被活化。为此,它在 ATP-硫酸化酶 (EC2.7.7.4)* 的催化下,与腺嘌呤核糖核苷三磷酸 (ATP) 反应,生成腺嘌呤核糖核苷-5'-磷酸硫酸 (APS):



反应前,ATP-硫酸化酶需事先经 $\text{Mg}(\text{II})$ 离子激活。式中的 PP_i 代表焦磷酸或焦磷酸根离子。ATP-硫酸化酶存在于动物组织(如肝和结肠)、植物的叶绿体、面包酵母以及某些细菌中。其后,所形成的腺嘌呤核糖核苷-5'-磷酸硫酸才被还原为亚硫酸根离子。这一还原过程的方式,随异化作用(分解代谢)和同化作用(合成代谢)而不同。

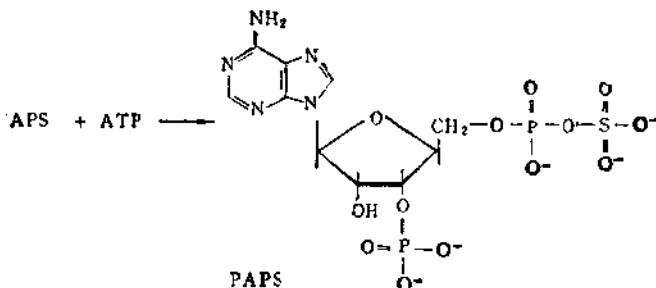
在异化作用中,腺嘌呤核糖核苷-5'-磷酸硫酸是通过腺嘌呤核糖核苷-5'-磷酸硫酸还原酶 (APS-还原酶, EC1.8.99.2) 的催化,直接还原为亚硫酸根离子的。其反应历程可表示如下:

* 括号内的数字是该酶在国际系统分类法中的编号,其含义可参阅所列文献 [6]。
EC 则为 Enzyme Commission (酶学委员会)的缩写。

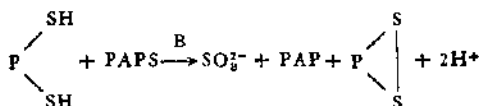
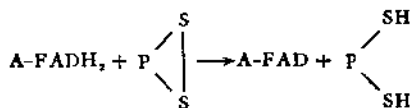
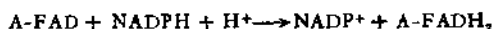


式中 Cyt $c_3(\text{III})$ 和 Cyt $c_3(\text{II})$ 分别是氧化型细胞色素 c_3 和还原型细胞色素 c_3 , AMP 则为腺嘌呤核糖核苷一磷酸。氢是该反应主要的电子供体。这一还原作用主要存在于一些细菌中。

在同化作用中, 腺嘌呤核糖核苷-5'-磷酸硫酸在还原为亚硫酸根离子之前, 需作进一步的活化。为此, 它在 $\text{Mg}(\text{II})$ 离子的存在下, 通过腺嘌呤核糖核苷-5'-磷酸硫酸激酶 (EC2.7.1.25) 的催化而磷酸化, 生成 3'-磷酸腺嘌呤核糖核苷-5'-磷酸硫酸 (PAPS):

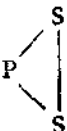


其后, 3'-磷酸腺嘌呤核糖核苷-5'-磷酸硫酸在 3'-磷酸腺嘌呤核糖核苷-5'-磷酸硫酸还原酶 (PAPS-还原酶, 它含有两种酶蛋白——A 和 B) 的催化下, 生成亚硫酸根离子。反应可表示如下:



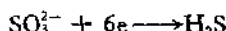
在上述这些反应中: FAD 和 FADH_2 分别为氧化型和还原型的

黄素腺嘌呤二核苷酸， NADP^+ 和 NADPH 分别是氧化型和还原

型的烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸， P  是一种含硫的低分子蛋

白质， PAP 则为 3'-磷酸腺嘌呤核糖核苷-5'-磷酸。这一还原反应存在于植物、酵母及某些微生物（如大肠杆菌）中。所生成的亚硫酸根离子往往成为这些生物体细胞内的化合物之一。

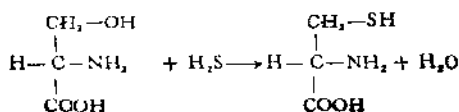
亚硫酸根离子可直接被还原为硫化氢。还原的方式也因异化作用和同化作用而不同。在脱硫螺菌属的异化作用中，亚硫酸根离子是在亚硫酸还原酶（ EC1.8.7.1 ）的催化下还原为硫化氢的：



反应时，需细胞色素 c_1 和铁氧还蛋白参与电子的传递过程，反应所需的电子则由氢供给。在植物、酵母及大肠杆菌等的同化作用中，亚硫酸根离子还原为硫化氢时，则是在含有黄素腺嘌呤二核苷酸、黄素单核苷酸（ FMN ）和铁硫蛋白的亚硫酸还原酶（ EC1.8.1.2 ）的催化下进行的： $\text{SO}_3^{2-} + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}$

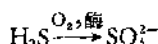
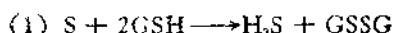
还原时的电子供体是还原型的烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸或还原型的烟酰胺腺嘌呤二核苷酸。从野生酵母中获得的亚硫酸还原酶（ EC1.8.1.2 ），已确认每摩尔该酶含有 1 摩尔的黄素腺嘌呤二核苷酸、1 摩尔的黄素单核苷酸、5 摩尔的非血红素铁和 2—3 摩尔的对酸不稳定的无机的硫 S^{2-} ，分子量至少为 350000。若来自不同菌属时，则所含上述组分的摩尔数及分子量的大小皆不尽相同。

生成的硫化氢在酶的催化下，可掺入到有机化合物的分子中，生成含硫的有机化合物。例如，以磷酸吡哆醛为辅酶，在丝氨酸硫化氢酶（ EC4.2.1.22 ）的催化下，硫化氢可掺入到丝氨酸中而形成半胱氨酸：

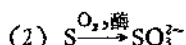


丝氨酸硫化氢酶广泛分布于细菌、植物、动物的肝、肾和脑中。

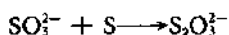
在一些细菌体内,可将硫或硫化氢转化为亚硫酸根离子:



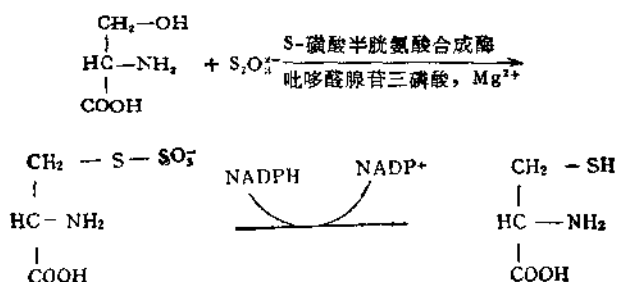
或



上述式中的 GSH 为还原型谷胱甘三肽, GSSG 则为氧化型谷胱甘三肽。所生成的亚硫酸根离子除可在酶的催化下被氧化为硫酸根离子外,也可在不需酶催化的情况下生成硫代硫酸根离子:



在一些细菌体内,能利用硫代硫酸根离子来合成半胱氨酸,其反应如下:



4.4 硫及其某些化合物对人体的危害

硫虽然是人体必需的非金属元素之一,但当人体过量吸收或长期接触硫及其某些化合物时,却是有害的。现摘其中较常见者简述如下。

4.4.1 硫化氢的毒性

硫化氢 H_2S 具有类似于氯化氢的毒性。人与其接触时,几乎全部经呼吸道吸入。现将空气中不同浓度的硫化氢对人的影响揭

供于表 16.35 中。

硫化氢从肺部吸入后,即被血液吸收。在其于血液中被代谢为无毒的硫代硫酸盐和硫酸盐从尿中排出之前,硫化氢即与机体起反应,从而引起中毒症状。引起中毒的机制可能是:(1)硫化氢与机体内呼吸链中的细胞色素 c 氧化酶结合,抑制其在呼吸链中传递电子的作用,从而引起全身中毒症状;(2)硫化氢和谷胱甘三肽结合而使机体内有关酶系失去其应有的活性;(3)使脑和肝中的腺嘌呤核糖核苷三磷酸酶的活性降低;(4)硫化氢强烈刺激呼吸中枢而抑制呼吸,造成呼吸停止而窒息;(5)刺激颈动脉窦而产生反射性窒息。

出现窒息症状时,应迅速将中毒者移到空气新鲜的地方,进行人工呼吸,并使中毒者吸入含有 5% 的二氧化碳的氧气。对昏迷的中毒者可静脉注射高渗葡萄糖及半胱氨酸、谷胱甘三肽、细胞色素 c 和维生素 C。对严重病例要积极防治肺炎、肺水肿和脑水肿。

表 16.35 空气中不同浓度硫化氢对人体的影响

浓度 (mg/m^3)	接触时间	主要毒性反应
1400	即时—30 分	昏迷并因呼吸中枢麻痹而死亡。
1000	数秒	引起急性中毒,出现明显的全身中毒症状,会因呼吸麻痹而死亡。
760	15—60 分	引起头痛、头昏、恶心、呕吐、咳嗽、排尿困难等全身症状,会因发生肺水肿、支气管炎和肺炎而危及生命。
300	60 分	引起眼及呼吸道粘膜强烈刺激症状,并使神经系统受到抑制。
70—150	60—120 分	出现呼吸道刺激症状。
30—40		臭味强烈,但仍能忍受。
0.4		能明显嗅出。

4.4.2 二氧化硫的毒性

人接触二氧化硫 SO_2 时,主要经呼吸道吸入,并被鼻粘膜和

上呼吸道吸收,在空气中,当二氧化硫浓度达到 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 时,即使人产生窒息感,并引起眼刺激症状;当浓度为 $1050\text{--}1310\text{mg}/\text{m}^3$ 时,虽短间接触,也有中毒的危险;如果浓度为 $5240\text{mg}/\text{m}^3$ 时,便会立刻引起喉头痉挛、喉水肿而导致窒息。

目前认为,二氧化硫的中毒症状主要是由于它在粘膜上生成亚硫酸和硫酸,强烈地发生刺激作用所致。有人指出,二氧化硫的全身作用之一,是因它能与血液中的硫胺素结合而抑制了硫胺素的生物活性,并从而破坏了体内维生素C的平衡。

对急性中毒者可给予 2—3% 的碳酸氢钠溶液喷雾吸入,每日 2—3 次,每次 10 分钟。应积极防治肺水肿,并及早给予抗菌素治疗,以防止继发感染。

用放射性同位素研究时发现,狗吸入 $^{35}\text{S}\text{O}_2$ 后, ^{35}S 即迅速进入血流而分布全身,在气管、肺、肺门淋巴结和食道中含量最高,其次则为肝、肾和脾等。

二氧化硫在体内可生成亚硫酸盐,最后可被肝、心、肾等组织中的亚硫酸氧化酶催化氧化为硫酸盐而从尿中排出体外。

4.4.3 三氧化硫的毒性

成年豚鼠经呼吸道吸入三氧化硫 SO_3 的半数致死量 (LC_{50}) 为 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。

三氧化硫对人的毒性和硫酸大致相同。当空气中三氧化硫的浓度达到 1ppm 时,就会对咽喉、眼和呼吸道产生强烈的刺激作用,对上呼吸道粘膜和所有其他粘膜均有腐蚀作用,对下呼吸道和肺组织可引起炎症。

4.4.4 二氯化二硫和二氯化硫的毒性

大鼠经呼吸道吸入二氯化二硫 S_2Cl_2 蒸气的致死量 (LC) 为 1000ppm。

二氯化二硫蒸气对鼻、咽喉、眼和上呼吸道粘膜具有强烈的刺激作用。高浓度时,能引起上呼吸道、下呼吸道及肺泡的刺激性炎

症，可因化学性肺炎引起的肺水肿而导致死亡。当皮肤接触液态的二氯化二硫时，会使皮肤受到严重灼伤。

对吸入二氯化二硫蒸气的重度中毒患者，应采取急救措施，并注意防治肺水肿。

二氯化硫 SCl_2 具有和二氯化二硫相同的毒性。

4.4.5 硫酰氟的毒性

豚鼠经口服入硫酰氟 SO_2F_2 的半数致死量 (LD_{50}) 为 100mg/kg 。

硫酰氟在体内的代谢尚不清楚，但次日从中毒者的血清中能检出氟，因而估计进入机体的硫酰氟有一部分可能分解为氟。

若使大鼠、豚鼠、小鼠每日暴露于硫酰氟浓度为 20ppm 的环境中 7 小时，经 6—12 个月后，可造成肾和肺的损害，但这种损害可随脱离接触而得到康复。动物实验表明，如果接触高浓度时，则会发生震颤，继而引起强烈的痉挛，并伴有肺水肿发生。

根据人的事故病例来看，患者以恶心、呕吐、腹痛、皮肤搔痒为其主要症状。

4.4.6 硫酰氯的毒性

硫酰氯 SO_2Cl_2 蒸气经吸入后，即在上呼吸道水解成盐酸和硫酸，对呼吸道有刺激作用，引起以眼、鼻和上呼吸道为主的刺激症状和炎症，能导致结膜炎、鼻炎、气管炎和支气管炎。临床表现有气短、咳嗽、胸痛、咽干痛、流泪、流涕、痰中带血、恶心和无力等。吸入硫酰氯的高浓度蒸气时，可导致化学性肺炎和肺水肿。皮肤接触液态的硫酰氯时，则可致重度灼伤。

对硫酰氯明显中毒者，应令其卧床休息，并注意防治肺水肿。皮肤或眼睛被硫酰氯沾染时，应及时用大量清水冲洗之。

4.4.7 亚硫酰氯的毒性

由呼吸道吸入亚硫酰氯 SOCl_2 的蒸气时，即可在上呼吸道水

解而产生盐酸和亚硫酸,故对上呼吸道有强的刺激性及致炎性,对眼也有刺激作用。可引起结膜炎、鼻炎、咽喉炎、气管和支气管炎。重度中毒时,会由于发生化学性肺炎和肺水肿而有致死的危险。皮肤接触液态的亚硫酰氯时,则会引起灼伤。

使猫处于亚硫酰氯蒸气浓度为 $850\text{mg}/\text{m}^3$ 的环境中 20 分钟,在 10 天后即行死亡。

对亚硫酰氯中毒者的治疗基本和硫酰氯相同。

4.4.8 二硫化碳的毒性

二硫化碳 CS_2 是一种亲神经和血管的毒物,能引起多种病变。

用小鼠一次灌胃,观察 14 天的半数致死量 (LD_{50}) 为 $2.48\text{g}/\text{kg}$; 最小致死量 (MLD) 为 $1.00\text{g}/\text{kg}$; 绝对致死量 (LD_{100}) 为 $5.38\text{g}/\text{kg}$ 。让小鼠吸入二硫化碳蒸气 2 小时,观察 14 天的半数致死量 (LC_{50}) 为 $28.4\text{g}/\text{m}^3$; 最小致死量 (MLC) 是 $23.3\text{g}/\text{m}^3$; 绝对致死量 (LC_{100}) 为 $37.0\text{g}/\text{m}^3$ 。成人经口服的最小致死量是 0.01L 。

人吸入高浓度的二硫化碳蒸气时,轻者表现有酒醉样症状,重者先呈强烈的兴奋状态,随后则出现意识丧失、痉挛性震颤、瞳孔反应消失、体温下降,最后昏迷而死亡。急性中毒时,会导致脑水肿。慢性中毒时,轻者表现为神经衰弱、心悸、手足多汗、血压波动等植物神经功能紊乱症状,重者则出现精神方面的毒性表现,主要症状是极度激动、记忆力明显减退、严重失眠和恶梦。

液态二硫化碳对皮肤有刺激作用。当其沾到皮肤上时,即有灼烧和麻木的感觉,严重时发生类似二度烧伤的水疱,并可能出现局部神经末梢病变。

现将有关急性接触二硫化碳所致的毒性作用提供于表 16.36 中。

二硫化碳蒸气被吸入体内后,主要由呼气排出,部分则经皮肤和尿排出。有报告说,人在二硫化碳浓度为 $28\text{--}58\text{ppm}$ 的环境中接触 $30\text{--}120$ 分钟后,进入体内的二硫化碳有 23.2% 从呼气中排出,有 0.28% 经皮肤和 0.075% 从尿中也以二硫化碳的形式排出。

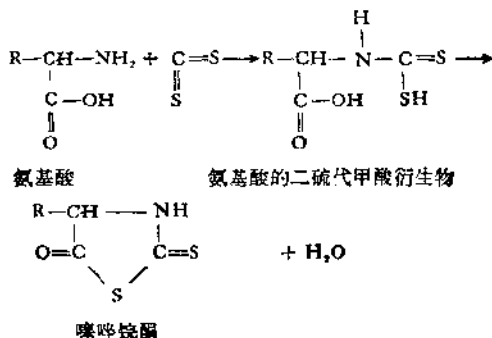
表 16.36 人接触二硫化碳的急性反应

浓度 (g/m ³)	毒 性 反 应
15.0	30 分钟后致死
10.0—12.0	30 分钟后出现危险症状
3.6	30 分钟后出现严重症状
1.5—1.6	30 分钟后出现症状
1.0—1.2	几小时后产生轻度症状
0.5—0.7	无作用或出现轻微症状

剩余的二硫化碳则被吸收入血循环，继而分散到全身的各个脏器中。用小鼠以³⁵S 标记研究的结果表明，被吸收的二硫化碳在肝、肾、脑、肺、脾、心、肾上腺、脂肪和肌肉中均有分布，其中以肝、肾组织含量最高。

二硫化碳在体内能与氨基酸、肽、蛋白质以及酶蛋白等结合，而且结合能力很强。其结合点估计为自由氨基，巯基和碱性的氮原子。研究结果表明，二硫化碳在体内的这些代谢物可部分从尿中排出，剩余部分在机体内还至少按三种形式进一步转化：(1) 分解为二硫化碳和氨基酸；(2) 分解后释出异硫氰酸盐；(3) 释出硫化氢，并进而被氧化为硫酸根离子。

近年研究指出，二硫化碳使机体中毒的机制是：(1) 被吸收的二硫化碳溶于血清中，并缓慢地和氨基酸的氨基、与蛋白质及酶蛋白的自由氨基起反应，反应所生成的氨基酸的二硫代甲酸衍生物及噻唑烷酮



能和人体必需痕量金属元素铜、锌等配位形成配位化合物,从而干扰细胞的正常代谢和机体对必需痕量金属元素的利用;(2)因二硫化碳在体内和氨基酸反应,生成了氨基酸的衍生物,从而抑制了机体对氨基酸的利用;(3)二硫化碳能抑制体内多种酶类(如琥珀酸脱氢酶、细胞色素c氧化酶、碱性磷酸酯酶等)的活性,同时也能抑制以磷酸吡哆醛为辅酶的酶类(如转氨酶、氨基酸脱羧酶等)的活性,从而引起机体的代谢障碍;(4)使最易受代谢紊乱损害的细胞因丧失正常功能而死亡。

对急性中毒者必须立即移至空气新鲜处,以利二硫化碳加速从呼吸道中排出。其他急救措施和对症治疗法可参阅所列参考文献[8]。

4.4.9 碳酰硫的毒性

小鼠吸入碳酰硫 COS 的致死量(LC)为 2.9g/m^3 。碳酰硫对肺有轻度的刺激作用,但主要作用于中枢神经系统,严重时会引起抽搐,甚致发生呼吸麻痹而导致死亡。

从碳酰硫中毒病例的临床症状来看,与硫化氢中毒者相类似。因此,碳酰硫使人中毒的机制可能是:由于碳酰硫在肺部和血液中部分地分解为硫化氢而使机体中毒。

可用治疗硫化氢和二硫化碳中毒的方法,对碳酰硫中毒者进行治疗。

4.4.10 单质硫的毒性

单质硫本身的毒性很低,和它接触一般都不会引起急性中毒。

经口进入体内的硫,能和蛋白质强烈反应而生成硫化氢,在肠内会部分地转化为硫化氢而被吸收,故大量(10—20g)服用会出现硫化氢中毒的临床症状。

硫粉尘有时会引起眼结膜炎,对过敏的皮肤有刺激作用,从而可能引起湿疹。在国外,已有硫粉尘引起的硫黄尘肺、支气管炎合并支气管扩张症和肺气肿的报道。因此在生产中,以避免长期吸

人疏粉尘为宜。

参 考 文 献

- [1] Ei-Ichiro Ochiai, "Bioinorganic Chemistry (An Introduction)", Allyn and Bacon(1977).
- [2] D. R. Williams, "An Introduction to Bioinorganic Chemistry", Charles C Thomas(1976).
- [3] R. Montgomery, R. L. Dryer, T. W. Conway, A. A. Spector, "Biochemistry", 4th ed., The C. V. Mosby(1983).
- [4] 郑集编著,《普通生物化学》,人民教育出版社(1982).
- [5] 沈同、王镜岩、赵邦梯主编,《生物化学》上、下册,人民教育出版社(1980).
- [6] R. L. Foster, "The Nature of Enzymology", Billing and Sons(1980).
- [7] 後藤 綱、池田正之、原一郎编,《産薬中毒便覧》,医歯薬出版株式会社(1981).
中译本:中国医科大学卫生系、中国医学科学院卫生研究所、北京医学院卫生系译,《工业中毒便览》上册,人民卫生出版社(1983).
- [8] 工业毒理学编写组编,《工业毒理学》,上册,上海人民出版社(1977).
- [9] J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry (Principles of Structure and Reactivity)", 2nd ed., Harper and Row(1978).
- [10] G. L. Eichhorn, "Inorganic Biochemistry", Vol. 1—2, Elsevier(1973).
- [11] D. E. Metzler, "Biochemistry", Academic (1977).
- [12] R. W. McGilvery, "Biochemistry", 3rd ed., Saunders (1983).

16.5 硫及其无机化合物的分析

5.1 单质硫的分析

5.1.1 单质硫的定性分析

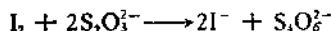
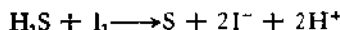
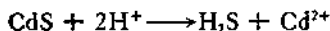
硫的任何一种同素异形体均能溶于吡啶(氮杂环己烷)中,并与吡啶反应形成红色的溶液。这一性质可用于单质硫的定性分析。

5.1.2 单质硫的定量分析

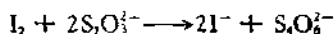
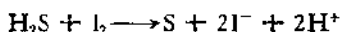
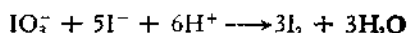
单质硫的定量分析可用碘量法、EDTA 间接滴定法、极谱法和中和法等进行。

用碘量法对单质硫进行测定时,较重要的方法有三种。

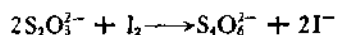
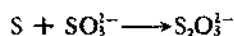
(1) 在盐酸溶液中,用金属锌、铝或铁将悬浮状态的单质硫还原为硫化氢,并将硫化氢导入氯化镉的氨性溶液中。向所得的硫化镉悬浮液移入过量的含有盐酸的碘的标准溶液,用硫代硫酸钠标准溶液反滴定至溶液呈微黄色时,加入碘化钾-淀粉溶液作指示剂,继续滴至溶液从蓝色变为无色时为止。主要的反应如下:



(2) 将单质硫溶于丙酮中,放入事先用盐酸处理过的、用水清洗干净的、光亮的铜丝网,硫即在丙酮的催化下,迅速形成硫化亚铜而附于铜丝网上。反应毕,取出,经用水洗涤后,将其置于气体发生瓶中,以浓盐酸处理之,用氯化镉的氨性溶液吸收释出的硫化氢。向所得的硫化镉悬浮液移入过量的碘化钾-碘酸钾标准溶液,用盐酸酸化后,即可按上述(1)的方法滴定之。主要的反应如下:



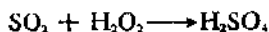
(3) 向湿润的单质硫加入亚硫酸钠溶液，煮沸一段时间，它们便相互作用而定量地生成硫代硫酸钠。继而加入甲醛，使其与剩余的 SO_3^{2-} 离子结合为不活泼的甲醛-亚硫酸根加成物，即可用碘化钾-淀粉溶液作指示剂，以碘的标准溶液滴定之。当溶液呈现稳定的浅蓝色时，即为终点。本法的反应是：



用 EDTA 间接滴定法对单质硫进行测定时，可在盐酸溶液中以金属锌或铝将悬浮状的单质硫还原为硫化氢，并将硫化氢收集于过量的硫酸铜的标准溶液中。滤去生成的硫化铜沉淀后，滤液以 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN) 作指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定其中剩余的铜 (II) 离子，即可测得单质硫的含量。若被滴定体系的 $\text{pH} = 2.5$ (乙酸盐缓冲溶液)，溶液的颜色由红变黄，即为终点；如果体系的 $\text{pH} = 10$ (铵盐缓冲溶液)，则到达终点时溶液的颜色由紫变黄。

因单质硫在含有吡啶、乙酸钠和乙酸，并在以纤维乙酸钠为极大抑制剂的支持电解质中，于 -0.7 V (对饱和甘汞电极而言) 产生阴极波，故能用极谱法测定之。为此，可用二硫化碳对含单质硫的样品进行反复萃取，合并萃取液，在水浴上蒸去二硫化碳。将所得的单质硫在低于 408 K 的温度下进行干燥后，溶入上述的电解质溶液中，即可进行极谱测定。在用吡啶-盐酸吡啶缓冲溶液调节至 $\text{pH} = 6$ 的甲醇溶剂中，也可用极谱法对单质硫进行测定。

如果将单质硫于氧气流中燃烧，将生成的二氧化硫用过氧化氢溶液吸收并氧化之：



然后加热驱除剩余的过氧化氢,即可用酚酞作指示剂,以氢氧化钠标准溶液进行中和滴定而测定之。

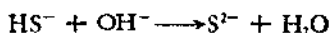
5.2 氢硫酸及可溶性硫化物的分析

5.2.1 硫离子和氢硫离子的定性分析

点滴法是检出硫离子 S^{2-} 或氢硫离子 HS^- 的较方便和较灵敏的方法。

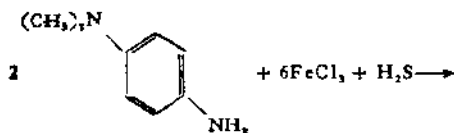
在点滴板上将含有可溶性硫化物的碱性溶液与 1% 的硝普酸钠 $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ (亚硝基铁氰化钠) 溶液混合,即按试液中 S^{2-} 离子的存在量而呈现出不同程度的红紫色。本法的界限稀度为 1:50000。红紫色的出现,可能是由于生成了 $[Fe(CN)_5(NO)S]^{4-}$ 离子的缘故。

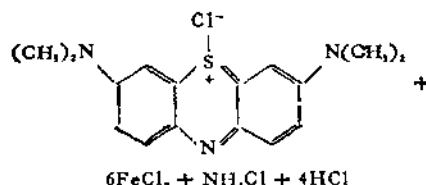
硝普酸钠不与氢硫酸或氢硫离子作用,故不显色。但若向含有它们的试液加入强碱(如氢氧化钠)溶液,则因在溶液中产生了浓度较大的 S^{2-} 离子



而使溶液显色。

向点滴板加入试液、浓盐酸、几颗对-氨基二甲基苯胺晶体和 0.1 mol/L 的氯化铁溶液,经 2—3 分钟后,如果试液呈现清亮的蓝色,即表明试液中存在 S^{2-} 或 HS^- 离子。本法的界限稀度为 1:50000。蓝色的出现是由于对-氨基二甲基苯胺在强酸介质中被氯化铁和氢硫酸转化为水溶性的染料——亚甲蓝之故。反应可表示如下:





生成亚甲蓝的试法，对含氢硫酸的试液也是一个灵敏的检测方法。

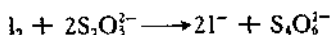
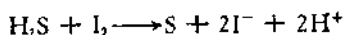
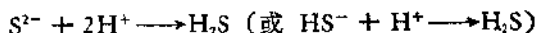
5.2.2 可溶性硫化物的定量分析

可用中和法、氧化还原容量法、EDTA 间接滴定法和重量法对可溶性硫化物中的 S^{2-} 或对 HS^- 离子进行定量分析。

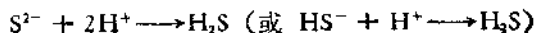
使用中和法时，可将熔融过的硫化物或结晶物溶于水，并用 10% 的氯化钡溶液处理后，转入容量瓶中，以水稀释至刻度，静置。移取上清液，以百里酚酞为指示剂，用酸（如盐酸）的标准溶液滴定至浅蓝色时，加入 37% 的甲醛溶液，继续滴定至溶液呈浅红色，略待数分钟，再滴定至无色为止。

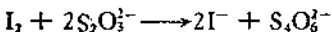
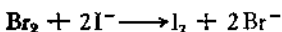
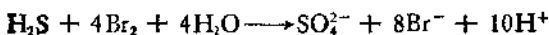
用于测定 S^{2-} 或 HS^- 离子的氧化还原容量法重要的有如下几种。

(1) 向含有 S^{2-} 或 HS^- 离子的溶液，移入过量的含有盐酸的碘的标准溶液，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至接近终点时，以碘化钾-淀粉溶液为指示剂，继续滴定至溶液从蓝色变为无色时为止。反应如下：

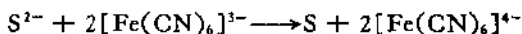


(2) 向盛有 S^{2-} 或 HS^- 离子溶液的封闭烧瓶移入过量的溴化钾-溴酸钾标准溶液，加入盐酸，使体系盐酸的浓度达到 3mol/L 左右。待溶液澄清时，加入过量的碘化钾，溶解后，即可按上述 (1) 的方法滴定之。本法的主要反应如下：





(3) 向含有指示剂丁二肟亚铁的 $\text{pH} \approx 9.4$ 的铵盐缓冲溶液通入氢气数分钟,以驱除其中的空气。移入已知体积的可溶性硫化物溶液,立即用铁氰化钾标准溶液滴定至溶液由红色变为无色时为止。反应如下:



在用 EDTA 间接测定法对 S^{2-} 或 HS^- 离子进行测定时,可向待测溶液移入过量的硫酸铜标准溶液,使溶液中的 S^{2-} 或 HS^- 离子和 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子反应而生成硫化铜沉淀。滤去沉淀后,余下的步骤皆与 16.5 中的 1.2 节所述的 EDTA 间接测定法相同。

可溶性硫化物中的 S^{2-} 或 HS^- 离子也可用重量法进行测定。测定时,是以硫化银 Ag_2S , 硫化砷 As_2S_3 , 硫化铅 PbS 或硫化汞 HgS 的形式称重的。如果沉淀为硫化铜 CuS 时,则应将其灼烧成氧化铜 CuO 的形式称重。这些硫化物对热的稳定性各不相同,在对沉淀进行干燥恒重时应加注意。硫化汞对热的稳定性低于 382 K; 六硫化四砷在 473—548 K 之间; 硫化银则在沸点时才分解; 硫化铅在 1133 K 下即开始部分地挥发。

5.3 硫酸及其可溶性盐类的分析

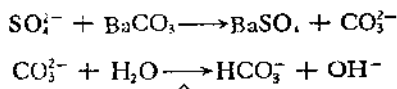
5.3.1 硫酸根离子的定性分析

用下列方法之一,都可方便地检出硫酸根离子。

(1) 向滤纸滴加氯化钡溶液和新配制的 1% 的玫棕酸钠溶液各 1 滴。待出现红色斑点后,向其滴加 1 滴弱酸性或碱性的试液。若玫棕酸钡的红色斑点消失,即表明试液含有硫酸根离子。本法的界限稀度为 1:10000。

(2) 在酸性溶液中,紫色染料嘧啶偶氮 III 能与钡(II)离子形成 1:1 的蓝绿色的配位化合物。这一配位化合物对硫酸和硫酸盐都是不稳定的。因此,若向此溶液加入含有硫酸根离子的试液,则该溶液的蓝绿色即行消退。本法的界限稀度为 1:500000。

(3) 向中性的试液加入碳酸钡后,搅拌片刻。将此混合物加热,滴入 1—2 滴 0.1% 的酚酞乙醇溶液,若溶液呈现红色,即表明硫酸根离子的存在。反应如下:



本法的界限稀度为 1:5000。如试液呈碱性,则应事先用盐酸酸化,在水浴上蒸干,以水溶解后,再行检测之。经此项处理后,其界限稀度为 1:10000。

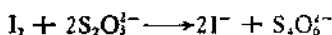
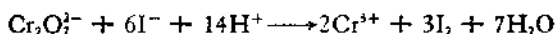
5.3.2 硫酸根离子的定量分析

对硫酸或可溶性硫酸盐的硫酸根离子的经典定量方法是重量法。称量形式为硫酸钡 BaSO_4 。测定时,可将待测溶液用盐酸酸化,在水浴上加热至近沸后,再加入热的氯化钡溶液,并使之约过量 10% 左右。取下静置 12—18 小时,或继续在水浴上加热 20—30 分钟,以使沉淀充分熟化。滤出沉淀,并用稀硫酸洗涤之,直至滤液对硝酸银溶液不呈反应时为止。纯的硫酸钡虽加热至 1673 K 也不致分解,但在硫酸根离子的重量分析中,灼烧温度以 1073—1273 K 为宜。

此外,对硫酸和可溶性硫酸盐的硫酸根离子的测定,也可用中和法、氧化还原容量法、沉淀滴定法、EDTA 间接滴定法和浊度法进行。

用中和法测定硫酸根离子时,可向待测溶液加入联苯胺,搅拌均匀,静置,过滤。沉淀用热水溶解后,以酚酞作指示剂,用氢氧化钠标准溶液滴定至接近终点时,加入少量中性的乙醇(用来防止终点的反复),继续滴定至溶液呈微红色时为止。

在用氧化还原容量法测定硫酸根离子时，可向酸性的待测溶液加入过量的氯化钡标准溶液，以沉淀硫酸根离子。用氨水中和后，加入过量的铬酸钾标准溶液来沉淀钡（II）离子。滤去生成的硫酸钡及铬酸钡沉淀，并用水洗涤之。将滤液和洗涤液合并，以硫酸酸化后，加入适量的磷酸，用硫酸亚铁标准溶液滴定至溶液呈亮绿色时为止。所加磷酸是用来掩蔽铁（III）离子的颜色的。滤液经用硫酸酸化后，也可用碘量法进行测定：



用氯化钡沉淀滴定法测定溶液中硫酸根离子的含量时，是用玫瑰红酸或四氢化苯醌作指示剂的。测定时，先加入过量的氯化钡标准溶液，这时由于指示剂与过量的钡盐结合而使溶液呈红色。继而用硫酸钠标准溶液反滴定过量的氯化钡，直至溶液的红色消失时为止。

用 EDTA 间接滴定法测定溶液中硫酸根离子的含量时，其操作步骤包括：（1）用硝酸铅标准溶液从 25—30 % 的乙醇溶液中将硫酸根离子沉淀为硫酸铅；（2）滤去生成的沉淀，并以水洗涤之；（3）向含有剩余铅（II）离子的滤液加入乙酸盐缓冲溶液（pH = 5），以二甲酚橙为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液从红紫色变为黄色时为止。

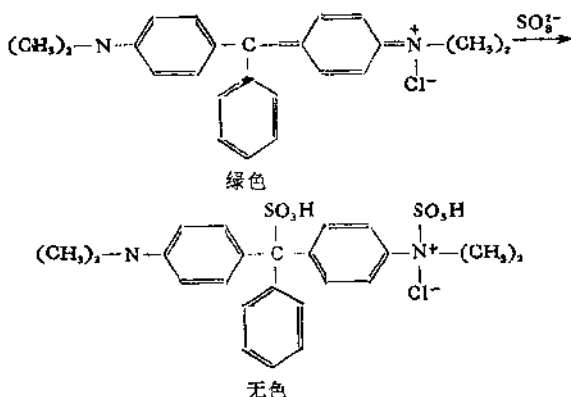
如果硫酸根离子在溶液中含量较微时，可用浊度法进行测定。为此，先向酸性的待测溶液加入稍过量的氯化钡溶液，再加入盐酸—氯化钠—甘油混合液，用电磁搅拌器搅拌 1—3 分钟，以帮助形成物理性质均匀的硫酸钡微粒并阻止其沉降而呈悬浮状态。用试剂为参比溶液，或以水为参比溶液并另作试剂空白，于波长为 440 nm 处测定溶液的消光值。硫酸钡悬浮液能稳定 10—40 分钟，若放置时间过长，则溶液的消光值即逐渐降低。

5.4 可溶性亚硫酸盐的分析

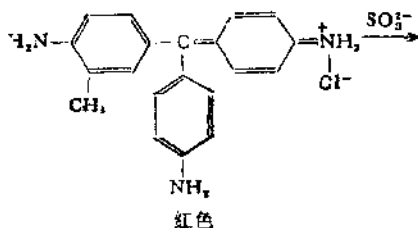
5.4.1 亚硫酸根离子的定性分析

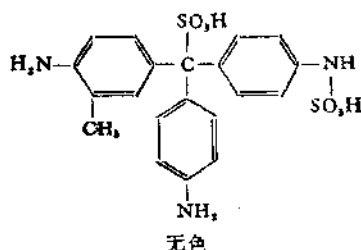
将 1 滴 0.25 mol/L 的亚铁氰化钾溶液与 1 滴饱和的硫酸锌溶液混合，然后再滴加 1 滴 1% 的硝普酸钠溶液。向所生成的白色的亚铁氰化锌沉淀加入 1 滴待试溶液，如果沉淀变为红色，即表明有亚硫酸根离子存在。此法的界限稀度为 1:16000。硫酸根离子和硫代硫酸根离子均不干扰本反应。可溶性硫化物在碱性溶液中能与硝普酸钠产生紫色反应，故妨碍鉴定。

中性的亚硫酸盐溶液能使某些有机染料溶液褪色，故可用此来检出亚硫酸根离子。褪色的发生，是由于有机染料的醌式结构被破坏的结果。亚硫酸根离子与孔雀绿的反应如下：



和品红的反应为：



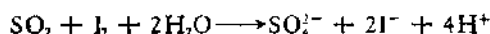


鉴定时,若试液呈酸性,则应事先用碳酸氢钠中和;如为碱性,可向试液加入 1 滴酚酞,通入二氧化碳直至试液不呈红色时为止。硫代硫酸根离子、连多硫酸根离子、氢硫离子与上述有机染料均无反应,硫离子和多硫离子则能给出类似于亚硫酸根离子的反应。本法的界限稀度为 1:50000。

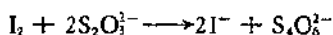
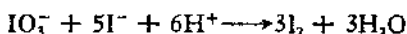
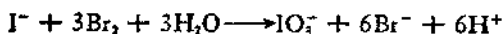
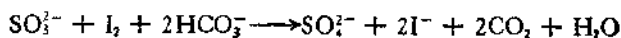
5.4.2 二氧化硫水溶液及可溶性亚硫酸盐的定量分析

二氧化硫的水溶液、气态的二氧化硫和可溶性的亚硫酸盐均可用氧化还原容量法进行测定。

移取过量的碘的标准溶液于锥形瓶中,加入盐酸酸化后,在搅拌下把含二氧化硫的水溶液缓缓注入其中,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至接近终点时,加入淀粉溶液作指示剂,继续滴定至溶液由蓝色变为无色时为止。反应如下:



如果样品为气态的二氧化硫,则可先将其导入密闭的、盛有过量酸性的碘的标准溶液的吸收瓶中,然后再按上法进行测定。如为可溶性亚硫酸盐溶液,则可将其置于分液漏斗中,加入碳酸氢钾溶液和 0.13% 碘的三氯甲烷溶液,摇动 15 分钟左右,将水相分离于容量瓶中,并以水稀释至刻度。从瓶中移取一定体积的溶液,加入乙酸和饱和的溴水,摇匀。滴加甲酸,以除去过量的溴。加入乙酸盐缓冲溶液 ($\text{pH} = 2.5-3$) 和碘化钾,即可用硫代硫酸钠标准溶液滴定之。指示剂亦为淀粉溶液。主要的反应如下:

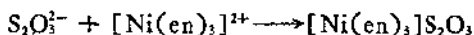


亚硫酸盐溶液中的亚硫酸根离子也可用 EDTA 间接滴定法进行测定。为此,可先用溴水将亚硫酸根离子氧化为硫酸根离子,再用甲酸除去过剩的溴。其后,向溶液移入过量的氯化钡标准溶液,滤去沉淀并经洗涤后,向所得滤液加入铵盐缓冲溶液 (pH=11.5),以酸性茜素黑 SN 为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液从红色变为蓝色时为止。

5.5 可溶性硫代硫酸盐的分析

5.5.1 硫代硫酸根离子的定性分析

将含有硫代硫酸根离子的中性或弱碱性溶液和乙二胺硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ 溶液混合时,由于发生下列反应而生成晶状的紫色沉淀:



故可利用此反应检出硫代硫酸根离子。亚硫酸根离子、硫酸根离子、连四硫酸根离子和硫氰酸根离子皆不干扰本反应,但氢硫酸和硫化铵都能分解 $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$,并同时产生黑色的硫化镍沉淀,故妨碍鉴定。本法的界限稀度为 1:25000。

在表玻璃上将 1 滴试液和 1 滴碘-叠氮化钠溶液混合,如果随即产生气泡,则表明试液中含有硫代硫酸根离子。本法的界限稀度为 1:330000。

5.5.2 可溶性硫代硫酸盐的定量分析

对可溶性硫代硫酸盐的硫代硫酸根离子的测定,可用氧化还原容量法或 EDTA 间接滴定法进行。

以氧化还原容量法测定时,可向被测溶液加入碘化钾-淀粉溶

液作指示剂，用碘的标准溶液滴定至溶液从无色变为浅蓝色时即可。

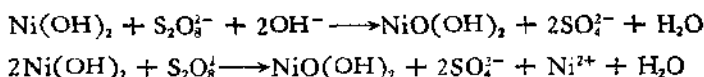
用 EDTA 间接滴定法测定时，只要用溴水将硫代硫酸根离子氧化为硫酸根离子，并以甲酸除去过剩的溴后，即可参照 16.5 中的 4.2 节所述的 EDTA 间接滴定法进行。

5.6 过二硫酸根离子的分析

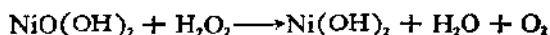
5.6.1 过二硫酸根离子的定性分析

在点滴板上使 1 滴中性或乙酸酸性的试液和 1 滴 2% 的联苯胺-乙酸溶液混合，如出现蓝至深蓝色，则表明试液中含有过二硫酸根离子。若试液为中性，本法的界限稀度为 1:200000；如为乙酸酸性，则为 1:50000。

浅绿色的氢氧化镍(II)和含有过二硫酸根离子的碱性或中性溶液混合时，会生成黑色的氧化镍(IV)的水合物：



故可用此反应检出溶液中的过二硫酸根离子，本法的界限稀度为 1:20000。应当指出，若试液同时含有过氧化氢时，则由于在中性或碱性介质中发生如下反应：



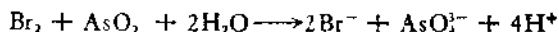
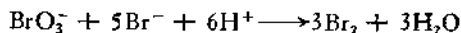
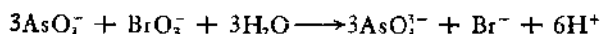
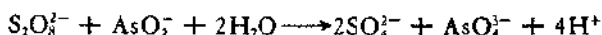
而使本法不能检出过二硫酸根离子。

5.6.2 过二硫酸根离子的定量分析

过二硫酸根离子的测定，可用氧化还原容量法或 EDTA 间接滴定法进行。

用氧化还原容量法测定溶液中过二硫酸根离子的含量时，常用的方法有二。(1) 将待测溶液用硫酸酸化，移入过量的亚砷酸钠标准溶液，煮沸。加入溴化钾溶液，放置片刻，用溴酸钾标准溶液滴定至溶液呈黄色时，再用亚砷酸钠标准溶液滴定至溶液呈无

色时为止。反应如下:



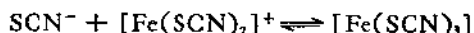
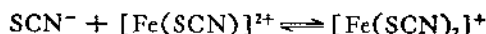
(2) 向过二硫酸盐溶液不断通入二氧化碳气, 移入过量的硫酸-硫酸亚铁溶液及适量磷酸, 加热片刻, 冷却溶液, 停止通入二氧化碳气, 立即用高锰酸钾标准溶液滴定至溶液呈浅紫红色时为止。另取一份与上述体积相同的硫酸-硫酸亚铁溶液, 用相同的方法和以同一浓度的高锰酸钾标准溶液滴定至溶液呈浅紫红色。两次滴定所用高锰酸钾标准溶液体积之差, 即为过二硫酸根离子所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积数, 据此即可计算出溶液中过二硫酸根离子的含量。

过二硫酸根离子在用铵盐-金属锌-盐酸还原为硫酸根离子后, 向溶液移入过量的氯化钡标准溶液, 即可按 16.5 中的 4.2 节所述的 EDTA 间接滴定法对其进行测定。

5.7 可溶性硫氰酸盐的分析

5.7.1 硫氰酸根离子的定性分析

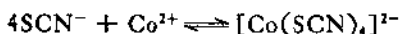
在酸性介质中, 硫氰酸根离子与铁(III)离子形成血红色的配位化合物的反应:



是硫氰酸根离子在定性分析中最重要的反应。如果试液中硫氰酸根离子的浓度很小时, 可用有机溶剂(如戊醇、乙醚等)进行萃取, 以使硫氰酸合铁(III)的颜色在有机相中变得更为明显。在试液中, 若同时存在着草酸根离子、氟离子、碘酸根离子、磷酸根离子、柠檬酸盐或酒石酸盐时, 应加入过量的铁(III)离子, 以免因它们

与铁(III)离子配位而妨碍硫氰酸根离子的检出。

硫氰酸根离子能和钴(II)盐的酸性溶液作用,形成蓝色的配位化合物:



在利用此反应进行硫氰酸根离子的定性分析时,若先向试液加入戊醇,再加入酸性的钴(II)盐溶液,振荡,则因所生成的蓝色的配位化合物被萃入有机相而使检出的灵敏度大为增加。

5.7.2 可溶性硫氰酸盐的定量分析

可溶性硫氰酸盐的硫氰酸根离子的定量分析,可用重量法、沉淀滴定法和 EDTA 间接滴定法进行。

用重量法测定硫氰酸根离子的方法是:先用稀硝酸将被测溶液酸化,然后加入沉淀剂硝酸银溶液,用恒重好的玻璃砂坩埚减压过滤,以很稀的硝酸溶液洗涤后,在 388 K 下干燥至恒重,并以硫氰酸银 AgSCN 的形式称重。

使用沉淀滴定法测定溶液中硫氰酸根离子的含量时,可在中性或碱性介质中进行。前者以氯酚红作指示剂,用硝酸银标准溶液滴定至溶液从红色变为蓝色;后者则以硝氮黄为指示剂,用硝酸银标准溶液滴定至溶液从紫色变成绿色。

利用 EDTA 间接法对硫氰酸根离子进行测定时,可向被测溶液移入过量的硫酸铜标准溶液,待沉淀完全后,滤去沉淀并以水洗滤之。向含有剩余铜(II)离子的滤液加入铵盐缓冲溶液($\text{pH}=11.5$),以甲基百里酚蓝为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由蓝色变成无色(或灰绿色)为止。

参 考 文 献

- [1] D.A. Skoog, D.M. West, "Analytical Chemistry", 3rd ed., Saunders College (1980).
- [2] R.A. Day, A. L. Underwood, "Quantitative Analysis", 4th ed., Prentice-Hall (1980).
- [3] D. J. Pietrzyk, C. W. Frank, "Analytical Chemistry", 2nd ed., Aca-

demic (1979).

- [4] 董维宪编,《各种离子的化学分别检出法》,北京师范大学出版社(1984).
- [5] G. Charlot, "Qualitative Inorganic Analysis", Wiley (1954).
- [6] I. M. Kolthoff, R. Belcher, V. A. Stenger, G. Matsuyama, "Volumetric Analysis", Vol. III, Interscience Publishers (1957). 中译本: 柴树权译,《容量分析》第三卷,科学出版社(1963).
- [7] W. Wagner, C. J. Hull, G. E. Markle, "Advanced Analytical Chemistry", Reinhold Publishing (1956). 中译本: 刘少陵、田笠卿译,《高等分析化学》,科学出版社(1962).
- [8] 杭州大学化学系分析化学教研室编,《分析化学手册》第二分册,化学工业出版社(1982).
- [9] C. T. Kenner, K. W. Busch, "Quantitative Analysis", Macmillan Publishing (1979).
- [10] J. S. Fritz, G. H. Schenk, "Quantitative Analytical Chemistry", 4th ed., Allyn and Bacon (1979).
- [11] G. D. Christian, "Analytical Chemistry", 3rd ed., Wiley (1980).

17. 硒 分 族

17.1 概 述

1.1 发 现 史^[1]

硒分族元素——硒、碲和钋，是周期系 VIA 族(氧族)中，依次位于第四、五、六周期的第 34, 52 和 84 号元素。与硫一起，又常称为硫属元素。

在这三个元素中，碲是最早被发现的。1782 年，奥地利矿物和化学家 F. J. Müller 从一种含金的矿石中，提取出一种外貌似铋的物质。经过仔细研究并请人协助鉴定，证实它不是铋，而是一种新元素。但因样品过少，未能确定是何种新元素。Müller 的这一重要发现被忽视了十六年之久。直至 1798 年，德国著名矿物学家 M. H. Klaproth 在柏林科学院宣读一篇有关金矿的论文时，才重新把这一被人遗忘的物质提出。他一再声明，发现者应为 Müller，并把这一新元素命名为碲 (Tellurium)，其拉丁语的原意是“地球”。

硒的发现者是瑞典的化学大师 J. J. Berzelius 和 J. G. Gahn。1817 年，他们在研究铅室泥的组成时，从用法伦 (Fahlum——斯德哥尔摩西北约 160 km 的矿镇) 的黄铜矿为原料，制取硫酸所产生的铅室泥中分离出这个元素。起初他们认为是碲，翌年 2 月作出更正。因这一新元素在化学上与碲相似，遂定名为硒 (selenium)，其希腊文的原意是“月亮”。

钋的发现是 Curie 夫人的卓越功绩之一。她在 1898 年观察到，某些铀矿的放射性比其中所含纯铀和纯钍的放射性还强得多。由此她正确估计到铀矿中必尚含有一个或几个微量但放射性很强的新元素。Curie 夫妇用常规的硫化物分组分离法处理了大量的沥青铀矿渣，并在每一步化学处理过程中，以测量放射性的方法来追寻所求元素的行踪，终于分离出一种放射性比铀大 400 倍的新元素。其化学性质与铋相似。Curie 夫人为了纪念她的祖国波

兰,把这个新元素命名为钋 (polonium)。

1.2 存在和分布^[2]

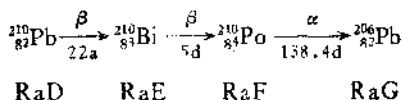
硒、碲和钋均是稀有元素,它们在地壳中的丰度按重量计分别为 $9 \times 10^{-6}\%$, $2 \times 10^{-7}\%$ 和 $3 \times 10^{-14}\%$ 。

游离状态的天然硒、碲是稀少的,通常和天然硫共生,在火山成因的某些天然硫中,有的含硒量高达 5% 以上。中欧、玻利维亚和美国的科罗拉多州有少量单质状态的矿,日本和芬兰有硒碲混合的硫矿床。

由于金属硒化物和碲化物与相应的硫化物几乎都是同晶的,因而这两个元素主要以微量形式分散于各种硫化矿物、尤其是重金属硫化矿物如黄铁矿、黄铜矿、铜锌矿、铅锌矿、铋矿及某些金矿中。我国甘肃的黄铁矿型铜矿;四川的钒钛磁铁矿;辽宁的铜镍硫化物矿;华北的邯邢式铁矿、黄铁矿和斑岩铜矿石中也含有硒和碲。

与其它稀散元素不同,硒、碲还有种类颇多的独立矿物。它们多半是铅、铜、铋、银、汞的硒化物及铅、铜、银、金、汞、铋、镍和锑的碲化物。某些例子汇于表 17.1 中。然而,由于藏量稀少,硒、碲的独立矿物一般都没有单独开采的价值。

钋 (^{210}Po) 是镭放射蜕变系列的倒数第二个产物:



在每吨沥青铀矿中,仅约含 0.1 mg 的钋。

1.3 用 途

1.3.1 硒和碲的用途

金属硒及硒、碲的某些化合物是熟知的半导体材料。灰硒薄

表 17.1 硒和碲的某些矿物

矿 物	组 成	主要产地
红碲铜矿 (Umanite)	Cu_3Se_2	阿根廷拉里奥哈省尤曼哥山
碲铅矿 (Clausenthalite)	Pb_2Se	联邦德国克劳斯塔尔; 西班牙里奥廷托矿山
碲铋矿 (Guanaquaitite)	Bi_2Se_3	墨西哥瓜拉华托
碲银矿 (Naumannite)	$(\text{Ag}_2, \text{Pb})_2\text{Se}$	美国爱达荷州
碲汞矿 (Tiemannite)	HgSe	美国犹他州
碲铋铅矿 (Platynite)	$\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{Se}_2$	瑞典法伦
碲铋铜银矿 (Crookesite)	$(\text{Cu}, \text{Tl}, \text{Ag})_2\text{Se}$	瑞典斯克内克内
氧化碲矿 (Selenolite)	SeO_2	阿根廷卡谢乌塔
碲金矿 (Calaverite)	AuTe_2	澳大利亚卡尔古利; 日本静冈县须崎矿山
针碲金矿 (Krennerite)	$(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$	罗马尼亚外西瓦尼亚; 美国科罗拉多州
碲铜矿 (Rickardite)	Cu_2Te_2	美国科罗拉多州; 智利桑那州
碲汞矿 (Coloradolite)	HgTe	美国科罗拉多州; 澳大利亚卡尔古利
叶碲矿 (Nagyagite)	$\text{Au}_2\text{Sb}_2\text{Pb}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{18}$	罗马尼亚外西瓦尼亚
辉碲铋矿 (Tetradymite)	$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}_3$	挪威德拉门; 匈牙利塞米茨
黄碲矿 (Tellurite)	TeO_2	——
碲铁矿 (Durdenite)	$\text{Fe}_2(\text{TeO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	洪都拉斯特古西加巴, 尔
碲镍矿 (Melonite)	NiTe_2	美国加利福尼亚州, 科罗拉多州

层的单向导电性和杰出的光电特性，早已应用于大量制造整流器和光电池。其光电特性也用于静电复印技术中(制作某些复印机的硒鼓)。碲化镉用于制造发光二极管、辐射探测器和太阳能电池。碲汞镉合金是红外发射体和探测器的最佳材料。铋碲碲合金是重要的温差电材料，被用来发电或致冷，广泛使用在宇宙动力系统、航标、高空天气记录仪表、军用雷达冷却器及潜艇空调装置中。

玻璃、陶瓷、搪瓷和染料工业是硒碲的第二大消费领域。被用来生产玫瑰、红宝石、棕、蓝和黑色玻璃及瓷釉。掺硒和硫化镉的玻璃，透红光性极好，可用于制造铁路和航标信号灯。碲代硒化镉和硒酸锌—铬染料，有良好的化学稳定性和抗蚀性能。

硒、碲是橡胶强化剂，能提高橡胶的耐热、抗氧化和耐蚀性。

硒和碲作为金属的添加剂，能改善金属的机加工性能而又不减低其抗蚀性。钢、铜和铜合金均可掺入硒、碲。掺碲于铅或锡中，可改善其加工硬化性，增加抗张强度和抗蠕变性能。加碲于铝中，可增加可锻性。

医药、农业及动物营养也用到硒和碲。含二硫化硒的药皂和类似的碲制剂，可控制头皮的皮炎和医治秃顶。碲化铜和碲化钴是纺织品的户外杀菌剂。硒酸钠溶液可作园艺杀虫剂。服用硒酸钠还可防治雏鸡的分泌病因、羊的白肌病和母羊不妊等。饲料中加硒和维生素E对防止动物肌肉萎缩也很有效。

1.3.2 钋的用途

钋-210主要用于制造中子源。为此目的，可将钋与某些含高(α, n)反应截面同位素的金属(例如铍)制成合金。钋也可用作静电消除剂。据说将其掺入火花塞电极合金中，可改善内燃机的冷起动特性。此外，钋还在人造卫星中作为热源，借助类似热电偶的原理来产生电能(140 w/g)。这种类型的发电机的吸引力在于，没有可能失常的运动部件，美中不足之处是钋-210的半衰期甚短(138.4天)。

1.4 生理活性^[3,4]

三个元素都能被人体的肾、肝、脾吸收，钋由于其强的 α 辐射，使这些器官的组织遭到不可弥补的损害，故最危险。对 ^{210}Po 而言，人体所能承受的最大剂量仅 1.11 kBq ，相当于 2×10^{10} 个原子或 6.8 pg 元素。为此规定，空气中钋的最高允许浓度不得超过 40 fg/m^3 。

单质硒和碲可认为是无毒的。但硒、碲的化合物，特别是有机化合物是有毒的。食物中含 5 ppm 或饮料中含 0.5 ppm 的硒，对人就有潜在的危险，挥发性化合物的危险性更大。吸入痕量的 H_2Se ，通常是引起头昏、噁心和极度疲乏。浓度较高时，则使眼、鼻粘膜急性发炎。其它硒化合物，尤其是有机化合物能导致湿疹和皮炎。更为讨厌的是，当有机硒化合物通过呼吸和排汗从体内排出时，还散发出一种令人厌恶的臭味！碲的化合物与硒化合物的毒性基本相同， H_2Te 和 TeO_3^{2-} 甚至比相应的硒化物更毒。为此限定空气中硒、碲的最高允许浓度为 0.1 mg/m^3 。涉及硒、碲的任何化学操作，都应在良好的通风橱中进行。不慎中毒时，可服用高蛋白和高酪蛋白食物加以缓解。服用抗坏血酸(维生素C)或叶绿酸，可减低排泄物的臭味。

另一方面，硒又是生命必需的基本微量元素之一。它主要以硒代氨基酸和多肽等形式，存在于人和动物的内脏组织和血液中，并通过正常代谢维持一定水平。过多或过少都将致病。我国某些地区的多发病——克山病，病因之一就是食物中缺硒。而在美国的达荷达、怀俄明和堪萨斯州某些干旱平原的土壤和植物中积聚的硒，有时引起放牧的牲畜中毒，它们的肉自然是禁食的。

人们发现，摄入适量的硒化物，可防止或减轻某些重金属如 Cd ， Hg ， Tl 等引起的中毒。例如给白鼠服用 $6-9\text{ mg/kg}$ 剂量的 Na_2SeO_4 ，数天，再喂以 30 mg/kg 剂量的乙酸铊时，未见异常反应，而未服过 Na_2SeO_4 的白鼠在服过铊盐后就全部死亡。这种解

毒现象非常有意义,其化学本质和生理机制已引起生物化学和无机生物化学家的关注。

1.5 分析化学^[5-8]

三个元素中,钋的分析化学内容比较贫乏。钋的测定通常可用 α 计数法或量热法,后者,系测定样品或容器阻滞 α 粒子所放出的热量。其它分析方法尚未见到报道。本节主要叙述硒、碲的分析方法。

1.5.1 分析试样的分解

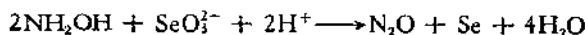
对于含硒、碲的矿物和工业富集物,一般用氧化性强酸(如硝酸或王水)来分解。在有机化合物的场合,可用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 混合物加热或用 Na_2O_2 熔融。然后用水浸取,使硒、碲呈+4氧化态含氧酸(或盐)而转入溶液。在试样量较大时($>10\text{g}$),可利用四氯化物的挥发性,在燃烧管中于高温下用 Cl_2 或 HCl 气处理试样,并将生成的四氯化物收集于盐酸溶液中。

试样中有大量干扰元素时,可用 SO_2 , $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 或 N_2H_4 等还原剂,在酸性溶液中将硒、碲还原为单质,以进行分离和富集。用甲苯从 $\text{pH}=5$ 的溶液中,萃取硒与3,3'-二氨基联苯胺形成的联苯硒二唑(以 EDTA 作其它离子的掩蔽剂),或用 TBP 与煤油的混合溶剂,在 $>6\text{mol/L}$ 的盐酸溶液中萃取硒或 $4\text{--}5\text{mol/L}$ 盐酸溶液中萃取碲,可达到个别分离的目的。

1.5.2 定性检定

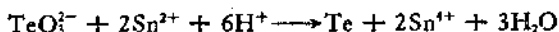
最常用的方法是将硒和碲的化合物还原成单质以鉴别它们的存在。

试样的盐酸溶液在通入 SO_2 后,如有红色沉淀析出,则表明含硒。有碲同时存在时,应当用 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 对硒做选择性还原:



此法很灵敏,最小检出量为 $1.7 \mu\text{g/ml}$ 硒。

碲的检定与硒相似。碲(IV)在热的盐酸溶液中被 SO_2 还原成黑色的碲,此沉淀溶于少量浓硫酸,产生鲜红色溶液 (Te_2^{2+}),稀释后又析出黑色沉淀。用 SnCl_2 还原,可检出 $0.85 \mu\text{g/ml}$ 碲:



试样中有重金属和贵金属元素存在时,可先用 NaOH 和 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 将它们除去,再于酸化后的滤液中分别检出硒和碲。

1.5.3 定量分析

1. 重量法

一般方法是在盐酸溶液中将硒、碲还原成单质而加以称量,最好的还原剂是 SO_2 和 N_2H_4 。

在温热的 $>8.8 \text{ mol/L}$ 盐酸溶液中(不含碲时,酸度 $>3.4 \text{ mol/L}$ 即可),加 SO_2 水溶液使硒沉淀、过滤、洗涤后,沉淀在 393 K 干燥并称量至恒重。滤液中加入 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ 使碲沉淀,滤出的沉淀在 378 K 烘干至恒重,可分别测定硒和碲。适用的还原剂还有 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 和硫酸肼。

从冷溶液中析出的沉淀不易过滤;用气态 SO_2 还原可能使氯化物挥发,导致结果偏低;用 SnCl_2 或 H_3PO_2 还原,因吸附作用通常使结果偏高,故均不宜采用。干燥的沉淀易被空气氧化,用乙醇脱水并在真空中干燥,可避免氧化作用。将恒重后的沉淀灼烧,以其灼失重计量,可消除 Au 和沉淀包藏作用所引起的误差。

可作为称量形式的其它化合物有:用硝酸汞从 $\text{pH}4-10$ 的硒(IV)溶液中沉淀出的 HgSeO_3 和用氨水或吡啶中和碲(IV)溶液而得的 TeO_3 。但后者的溶液须不含能生成难溶氢氧化物的元素。

2. 容量法

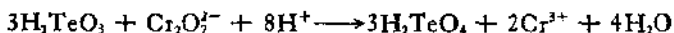
以硒(IV)和碲(IV)在酸性溶液中的氧化还原性为基础,可用 KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或碘量法对硒、碲进行测定。

在硫酸和磷酸的混合溶液中, KMnO_4 可将硒(IV)氧化为硒(VI):



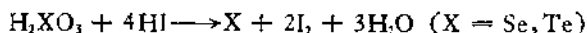
用 Fe(II) 标准溶液返滴定过量的 KMnO_4 , 即可测定硒(IV)。加入磷酸是防止生成 MnO_2 。本法也适用于测定碲(IV)。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性溶液中可将碲(IV)氧化为碲(VI), 但不能氧化硒(IV):

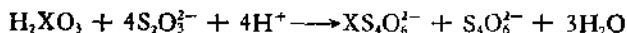


用二苯胺作指示剂, 以 Fe(II) 标准溶液返滴定过量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 就能测定碲(IV)。由于 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 不氧化硒(IV), 在硒、碲同时存在时, 可先用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 返滴定法测定出碲, 再继续用 KMnO_4 返滴定法测定硒。

在酸性溶液中, 硒(IV)和碲(IV)又可被 KI 还原成单质并游离出 I_2 :



后者在淀粉存在下被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 可测定硒或碲。使用经碘的滴定步骤不大合适, 因红硒沉淀的颜色及对 I_2 的包藏, 均使滴定终点不太敏锐。由于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 也与硒(IV)和碲(IV)反应(生成硒代或碲代五硫酸盐), 且比与 I_2 的反应速度更快:



故 KI 可不必过量。据此, 适用的办法是加入淀粉溶液和少量的 KI (避免生成大量红硒), 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至淀粉-碘蓝色消失。

在上述氧化还原滴定中, 任何变价元素的存在(包括 NO_3^- 和 Cl^-) 都是不受欢迎的, 必须事先除去。

3. 极谱法和其它电化学方法

在氨性底液中, pH 为 8.4—9.5 时可获得硒、碲(由 +4 还原到 -2 氧化态)的良好极谱波。例如, 在 1 mol/L NH_4Cl 和 0.1—1 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 底液中, 动物胶量为 0.001—0.003% 时, 硒和碲的半波电位分别为 -1.44—-1.54 和 -0.63—-0.68 V。由于二

者相差约 0.8 V, 且在 10^{-3} — 10^{-4} mol/L 的浓度范围内波高与浓度呈线性关系, 故可用于同时测定硒和碲。若溶液中存在某些金属离子(例如 Cu(II)), 能生成难溶的硒化物和碲化物, 将使波高降低。在酸性底液(如 3 mol/L H_2SO_4) 中, 汞被溶解, 汞离子与 H_2Se 反应生成 HgSe , 也能产生类似的衰减效应。在这些溶液中进行测定时, 要做必要的校正。

电流滴定法也用于测定硒和碲。例如, 在酸性溶液中, 用二乙基或己基和环戊基二硫代氨基甲酸盐作试剂, 试剂在铂阳极氧化并与硒(IV) 或碲(IV) 生成微溶化合物。在硒、碲同时存在时, 可分别在 pH 5.5—4.0 滴定碲, pH < 3.7 滴定硒、碲总和, 由差减法求出硒。

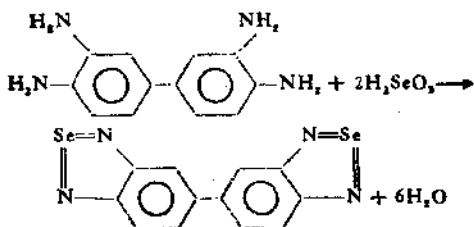
硒和碲还可采用库伦法进行测定。借助于电解产生的次溴酸根离子 BrO^- , 在 1 mol/L KBr, 0.1 mol/L NaHCO_3 , 343 K 和电流密度 $0.5\text{--}5\text{ mA/cm}^2$ 的最佳条件下, 可测定 $>2\text{ }\mu\text{g/ml}$ 的硒和碲。

4. 光度法

分光光度法和原子吸收光谱法, 已用于微量硒、碲的测定。

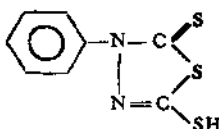
在适当酸度下, 将硒(IV) 和碲(IV) 还原成为硒溶胶和碲溶胶进行比色, 是一种最老并仍非常有用的光度法。可用的还原剂有 SO_2 , 苯胂, SnCl_2 , $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, H_3PO_2 和抗坏血酸等。加入阿拉伯树胶或聚乙烯醇, 可增加溶胶的稳定性, 但吸光度有所降低。测定波长为 400 nm, 并在 $1\text{--}10\text{ }\mu\text{g/ml}$ 范围内服从 Beer 定律。方法的选择性与所用的还原剂及还原条件有关。例如, 在 3.4 mol/L 盐酸中, SnCl_2 可迅速还原硒和碲; $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 在 pH 8—12 可选择还原硒; H_3PO_2 则在 0.1—0.5 mol/L 酸度下选择还原碲。本法的缺点是灵敏度不够高, 且易受重金属和贵金属元素的干扰。

用 3,3'-二氨基联苯胺与硒(IV) 在 0.1 mol/L 盐酸或 pH 为 1—3 的甲酸中反应生成的联苯硒二唑进行分光光度测定, 对硒是最灵敏和特征的方法。



这个黄色的化合物在 pH 5 以上可被定量地萃入甲苯中, 并在 340 和 420 nm, 0.5—2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的浓度范围内服从 Beer 定律, 灵敏度 50 ng/ml (1 cm 吸收池)。用 EDTA 作掩蔽剂可消除大多数重金属离子的干扰, 但强氧化和还原剂必须除去。

在酸性溶液中, 5-巯基-3-苯基-1, 3, 4-硫杂重氮-2-硫酮的钾盐(铋试剂 II)



与铋(IV)反应, 生成一种可被 CHCl_3 萃取的 1:4 中性配合物, 在 330 nm 有最大吸收, 可用于铋的分光光度测定。但硒(IV)和氧化性物质有干扰。

测定硒、铋的类似试剂还有邻苯二胺、2,3-二氨基萘、4,5-二氨基-6-硫代嘧啶等许多芳香邻二胺及某些有机硫化物如, 2-巯基苯并咪唑, 1,4-二苯基氨基硫脲、巯基乙酸、硫脲和二苯基硫卡巴肼等。

原子吸收光谱法对微量和痕量硒、铋的测定是特征和很有效的。例如, 用 NaBH_4 将微量的硒(IV)和铋(IV)还原成 H_2Se 和 H_2Te , 并用 N_2 气将其引入空气-乙炔(空气-氢或氩-氢)火焰中原子化, 可在 196.1 和 214.3 nm 分别测定硒和铋, 灵敏度达 50 ng/ml。

5. 中子活化分析

中子活化分析是用热中子轰击硒或铋, 将它们转变为放射性

同位素,并借助 γ 谱仪测定含量。灵敏度为10—100 ng/ml。这种方法已应用于测定各种合金尤其是生物物质(血细胞和淋巴液等)中的痕量硒和碲。

参 考 文 献

- [1] 凌永乐编著,《化学元素的发现》,科学出版社(1981).
- [2] 郭承基,《稀有元素矿物化学》,科学出版社(1965).
- [3] I. Sax, "Dangerous Properties of Industrial Materials", Reinhold Publishing Corporation, New York, N. Y. (1957).
- [4] R. A. Zingaro and W. C. Cooper, "Selenium", Van Nostrand Reinhold (1974).
- [5] I. M. Kolthoff and P. J. Elving, "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 7, John Wiley and Sons (1980).
- [6] Z. Marczekeo, "Spectrophotometric Determination of Elements", Translation Editor (English), C. G. Ramsay (1976). 中译本: 郑用熙、任奇钰、刘长松译,《元素的分光光度测定》,地质出版社(1983).
- [7] 原子吸收光谱分析编写组,《原子吸收光谱分析》,地质出版社(1979).
- [8] 柴之芳,《活化分析基础》,原子能出版社(1982).

17.2 单 质^[1-10]

2.1 制备和生产

目前, 硒和碲主要是从电解铜阳极泥中提取的。硫酸厂的残泥和烟尘、铜矿和铅锌矿的焙烧烟尘、铋矿的碱性渣、黄铁矿焙烧残渣、铅电解阳极泥及某些金矿石也是提取硒、碲的原料。钋则主要是通过核反应来少量制备。

硒、碲的提取和相互分离, 主要以二氧化物的挥发性和可溶性的差异为基础。在提取过程中, 硒、碲本身的化学行为虽并不复杂, 但由于回收它们的同时, 几乎总是还要考虑其它有用金属的综合回收。因而, 原料成分的多样性就决定了具体工艺的多样性。全面地叙述是不可能的。本节将以几种主要原料为依据来列举典型的生产方法, 并着重表现其中的化学关系。

2.1.1 硒、碲的工业生产

1. 从电解铜阳极泥和其它工业富集物中提取硒和碲

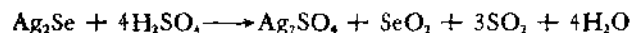
电解铜阳极泥是由阳极粗铜中所含金、银、硒、碲和 CuS , Cu_2Se , Cu_2Te , Ag_2Se , Ag_2Te , SiO_2 等不溶性杂质及剥落的铜末, 在电解过程中漂落在槽底而形成的银黑色粉末。其成分随粗铜的成分各异, 大致组成(%)为:

铜 10—12	碲 0.3—3	铅 3—11
金 0.8—4.2	铋 0.1—1.5	铁 0.3—0.5
银 30—50	锑 0.2—3.6	镍 0.2—0.9
硒 3—14	砷 0.1—0.6	硅 2—4

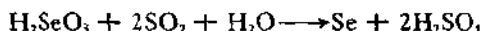
除提取硒、碲外, 更主要是提取金、银和铜。提取的方法有硫酸化焙烧法、苏打烧结法和氧化焙烧法等, 但后者应用不多。

(1) 硫酸化焙烧法

将阳极泥混浓硫酸,在 443—573 K 焙烧数小时,使其中的硒、碲变为二氧化物,铜、银等则转化为硫酸盐,

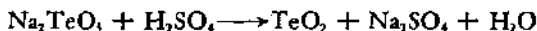


碲和碲化物也有类似反应。然后升温至 773—873 K 使 SeO_2 挥发,并在吸收塔中被水溶解成为亚硒酸。由于烟气中含有大量的 SO_2 ,亚硒酸便被 SO_2 还原成无定形红硒析出:



在 363 K 加热溶液 1h,可使红硒转变成三方灰硒,过滤、洗涤、干燥后即得工业粗硒,收率 >95%,纯度 >99%。

阳极泥经焙烧挥发硒后,用水浸出其中的 CuSO_4 (回收铜),滤出的脱铜阳极泥再用 NaOH 溶液浸取,大部分碲即以亚碲酸钠的形式转入浸取液中。残留的小部分 TeO_2 ,在熔炼金银合金时进入苏打熔渣,可用水浸出与碱浸液合并。用 H_2SO_4 中和浸取液,亚碲酸钠便水解成二氧化碲沉淀析出:



滤出的 TeO_2 用 NaOH 溶液溶解,使其与铁、铜等氢氧化物分离,然后向溶液中添加适量的 Na_2S 以进一步除去铅等重金属杂质,再用 H_2SO_4 中和使 TeO_2 析出。

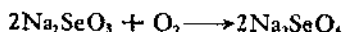
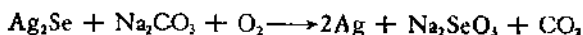
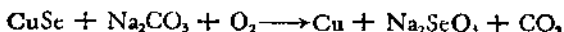
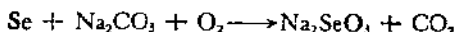
用 NaOH 溶解净化后的 TeO_2 ,配成含碲 >100 g/L、 NaOH 150—170 g/L 的亚碲酸钠溶液,在电解槽中以含 5% Ti 的不锈钢作电极进行电解(槽电压 2.0—2.4 V;电流密度 70—100 A/m²;温度 298—303 K;电流效率 ~90%)。最后,将电解出的碲粉装入坩埚于 755 K 熔铸为碲锭,纯度 >99%。除电解还原外,也可以用炭粉高温(838—873 K)还原或在酸性溶液中用 SO_2 还原出碲。

硫酸化焙烧法应用最普遍,铅电解阳极泥、硫酸厂的烟尘和残

泥等其它原料都可用类似的方法处理。

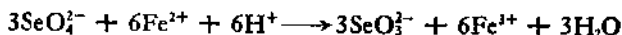
(2) 苏打烧结法

将阳极泥与占其重量 25—50% 的 Na_2CO_3 混合,在氧化气氛中进行烧结。硒被氧化为水溶性的亚硒酸钠和少量硒酸钠,碲则大部分转化为不溶于水的碲酸钠

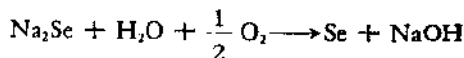


焙烧温度应低于阳极泥的熔结温度,否则,就没有足够的空气进入炉料中,在 723 K 烧结,可使 90% 以上的硒转为水可溶状态。

用 80℃ 热水浸取烧结物,得到 Na_2SeO_3 , Na_2SeO_4 和少量 Na_2TeO_3 的溶液。溶液用盐酸中和,分离析出的 TeO_2 后,继续酸化并通入 SO_2 使单质硒析出。因 Na_2SeO_4 不能被 SO_2 还原,析出红硒之前,应加入 FeSO_4 并煮沸溶液,将硒(VI)还原为硒(IV)



上述还原方法消耗较多的盐酸和 FeSO_4 。为此,也可采用另一种方法,即将中和后的含硒溶液蒸干,用焦炭在高温下将硒的化合物还原为硒化钠。产物被水浸出并在 353—363 K 通入空气氧化,溶液中 90% 的硒即沉淀析出,

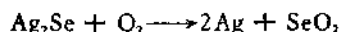
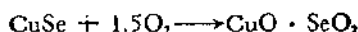


滤液用 CO_2 饱和并再通入空气,可析出其余的硒(总收率 90%,纯度 99.8—99.9%)。

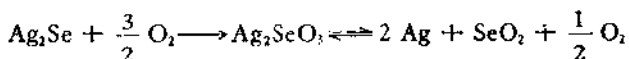
烧结法不能有效地回收碲,实际上适用于含碲量低的阳极泥。

(3) 氧化焙烧法

氧化焙烧是使阳极泥中的硒在充足的空气中高温氧化为 SeO_2 , 升华后再加以回收的方法。最主要的反应是铜、银的硒化物与氧的反应:



硒化银与氧的作用分两个阶段,在 573—873 K 生成亚硒酸银,高于 873 K,后者部分地分解为 SeO_2 和银:



碲也有类似反应,但氧化较慢。

温度对硒的收率有很大影响,在 723—773 K 时,只能使硒部分氧化,且硒的升华率不超过 37%。为了最大限度地使硒呈氧化物升华,焙烧温度必须在 923—973 K 之间,且在焙烧结束前最好使温度达到 1023—1073 K。但高温将使物料熔融,故料层必须很薄。上述条件可使阳极泥中 ~90% 的硒升华到收集器中。由于氧化焙烧法实际上难以达到满意的结果,目前较多的国家已不再使用。

(4) 氯化法

硫酸厂烟尘和残泥的含硒量一般可达 5% 以上。除常用硫酸化焙烧法或低温 (573—623 K) 苏打烧结法等火冶金法处理外,还可利用氯化法来回收硒和碲。

将烟尘和残泥与稀盐酸混合成固液比约为 1:10 的浆状物,在强烈搅拌下,于室温以 8—10 L/h 的速度通入氯气,氯化 1.5—2 小时。硒、碲即成亚硒酸和亚碲酸进入溶液:

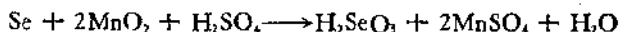


通空气吹去溶液中的游离 Cl_2 , 过滤, 滤液用 10% Na_2CO_3 溶液中和至 pH 6.0—6.2, TeO_2 和其它难溶氢氧化物即沉淀析出。滤出沉淀后,由滤液和沉淀中分别回收硒和碲。用这种方法,硒的回收率为 ~95%, 碲可达 ~92%。

2. 从汞(𧛊)中提取硒

汞焙烧装置产出的烟灰(汞𧛊)中含硒达 5—8%。为了回收硒,可将汞𧛊用过量的 H_2SO_4 (300g/L) 和过量 40% 的氧化剂(软

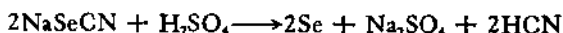
锰矿)混合,制成固液比约为 1:7 的浆状物,在 369 K 搅拌浸煮 1 小时,硒即被氧化而进入溶液:



浸出液用 H_2SO_4 酸化后,在 333—343 K 通 SO_2 析出红硒。粗硒纯度 >88%,回收率 >99%。

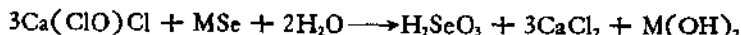
3. 从含硒的金矿石中提取硒

在氰化物浸取金的过程中,硒呈相应的硒氰酸盐进入溶液,滤出的溶液用 H_2SO_4 酸化即沉淀出硒,收率和纯度均在 99% 以上:



挥发的 HCN 用碱液或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液吸收后,可再用于浸取。

因 HCN 有剧毒,且由于硒沉淀物阻碍锌对贵金属的还原而往往干扰金和银的生产。故宁愿在氰化法提取金之前,先用漂白粉对金矿粉进行浸取,使硒氧化成亚硒酸进入溶液:

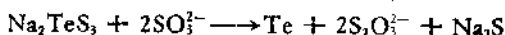


固液分离后,在酸化的滤液中用 SO_2 还原出硒,所得粗硒的纯度 >88%,回收率 >99%。

4. 从炼铅鼓风机炉的烟尘中回收碲

鼓风熔炼铅产生的烟尘中,富集了一部分铟和碲。由于含量较低,在回收过程中,需经几次富集。为此,先将烟尘在 443—473 K 进行硫酸化焙烧后用水浸取,浸取液经 ZnO 中和至 pH 4,便沉淀出含 TeO_2 、 $\text{In}(\text{OH})_3$ 的“铟精矿”。用 NaOH 溶液处理“铟精矿”,并用锌粉从溶液中置换出碲,便获得含碲 6—20% 的“碲精矿”。

用 130 g/L 过量的 Na_2S 溶液浸取“碲精矿”,使碲转化为 Na_2TeS_3 而溶解。向溶液中加入过量的 Na_2SO_3 ,碲即被还原析出:



分别用稀盐酸、稀碱和水反复洗涤沉淀,以除去铁、铅、铋、铜和碲等杂质,真空干燥即得工业碲。

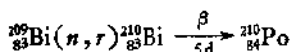
5. 从某些碲矿中提取碲

叶碲矿 ($\text{Au}_2\text{Sb}_2\text{Pb}_{10}\text{Te}_6\text{S}_{15}$) 约含 30% 碲和 50% 铅, 曾一度作为提取碲的资源。由于含碲量高, 处理过程大为简化。例如, 先用浓盐酸与矿粉一起煮沸并用沸水洗去可溶性氯化物, 然后用 HNO_3 溶解残渣, 使碲氧化为 H_2TeO_3 。蒸发硝酸溶液至干并将所得的 TeO_2 溶于盐酸中, 通入 SO_2 使碲析出。

另一个大规模从碲金矿 (AuTe_2) 中提取碲的方法是将矿粉缓慢地投入沸腾的硫酸中。这时, 铅、铜、锌、碲和一部分银被溶解, 金和硅酸不溶。用 10—15% 的稀盐酸溶液浸煮反应混合物使溶解的银沉淀。滤去含有金、银的残渣(待回收金银)。向滤液中通 SO_2 使碲沉淀。所得沉淀含碲 72—85%, 重复此过程, 碲的含量可增至 ~98%。最后将碲粉熔铸成锭。

2.1.2 钋的制备

直接从铀矿中提取钋是很困难的, 因为每吨铀矿石中, 在放射性平衡时只约含 0.1 mg 的钋。由陈老的镭盐中获得钋比较方便, 每克镭约含 0.1 mg 的钋。目前, ^{210}Po 可从反应堆中用中子轰击铋来少量 (mg 级) 制备:



对于钋与铋的分离, 曾用过电解法、置换法、电化学置换法、萃取法和离子交换法等。其中电化学方法(电解和电化学置换)用得最多, 但置换法最为简便。

置换法的过程是将极薄的银片放入体积不大的、0.1 mol/L 盐酸的钋盐溶液中转动, 即可置换出钋, 而铋仍留在溶液中。置换完全后, 将带钋的银片溶于 HNO_3 , 再用盐酸沉淀出 AgCl , 便得到纯净的钋盐溶液。向溶液中通 H_2S 使钋(IV) 成为 PoS 沉淀, 并在 548 K 和 1.3 Pa 下将后者分解为单质, 或用碱使钋(IV) 转化为 $\text{Po}(\text{OH})_4$, 然后用 NH_4OH , N_2H_4 或 NH_3 (液态或浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 将 $\text{Po}(\text{OH})_4$ 还原为金属。

由于希望金属片不溶于酸中,也可用铂片来置换钋。为此,先在硫酸溶液中用电解法使铂片被氢饱和,制成铂-氢电极。然后将铂片放在含有放射性铋(RaE)和钋(RaF)盐的 0.01 mol/L 盐酸溶液中,钋被氢置换并沉积在铂片上,经真空升华即得纯金属钋。

钋的提取还可用电解法。在醋酸介质中,电流密度为 10^{-6} A/cm^2 数量级时,可在铂阴极上得到钋。当电流密度为 10^{-5} A/cm^2 时,铋也被同时还原。为了制备纯钋(从辐射观点衡量),除严格控制电解条件外,还需要在溶液中加入过量的非放射性铋盐,以避免放射性铋对钋的沾染。

2.2 提 纯

硒、碲的提纯基本上是彼此的相互分离及二者与痕量硫和若干其它元素的分离。因而,提纯硒的方法往往也适用于碲。钋的提纯则主要是钋与铋、铅的分离。

2.2.1 硒的提纯

硒的提纯方法主要有化学法、蒸馏升华和硒化氢热分解法,也使用过溶剂萃取和离子交换等方法。为了制取超纯硒,往往需要联合使用几种提纯技术。

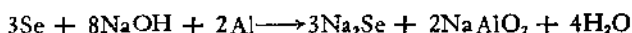
1. 化学法

最简便的化学法是将粗硒溶于 HNO_3 中,再彻底蒸除硝酸,制成酸度 $>8.8 \text{ mol/L}$ 的盐酸溶液,用 SO_2 将 H_2SeO_4 还原成单质硒。在这样高的酸度下,碲(IV)形成了稳定的配阴离子 TeCl_6^{2-} 而不被还原(但酸度降至 $\sim 2 \text{ mol/L}$ 时,碲(IV)即被还原为单质)。 NH_2OH (在柠檬酸或酒石酸溶液中)及氢碘酸也可以选择还原硒,在后一种场合下,碲(IV)形成的配阴离子 TeI_6^{2-} 对还原作用的稳定性比 SeI_6^{2-} 大得多。此法可使硒、碲良好分离,但对重金属和贵金属杂质不很有效。

另一个提纯方法是借助共沉淀原理,在 $\text{pH } 6.5$ 的 H_2SeO_4 溶

液中,加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液,在充分搅拌下硒中的杂质便与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共沉淀析出。滤出的清液用 SO_2 还原,就得到不含碲、汞、银、铅、铁、锰、钛、砷、铈等杂质的纯硒。

其它的化学提纯法还有:用强碱溶液将硒溶解,在 323 K 用铝粉将硒还原成硒化钠:



1 小时后,加 Na_2S 溶液沉淀重金属杂质。向滤液中通空气重新沉淀出硒。纯硒中的含碲量由提纯前的 $\sim 0.2\%$ 降低至 0.01% ;将粗硒溶于 363 K 的 Na_2SO_3 浓溶液中,形成硒代硫酸钠(Na_2SeSO_3),碲和其它杂质不溶解,滤去不溶物,将滤液冷却或酸化即析出纯硒,其纯度可达 99.98% ;将粗硒溶于 10% NaCN 溶液,滤去不溶物。将滤出的 NaSeCN 溶液酸化即析出纯硒。由于硒的析出速度太慢,一个改进的办法是用 NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, Na_2O_2 , H_2O_2 或 KMnO_4 等氧化剂,在 pH3 的盐酸溶液中来沉淀硒。

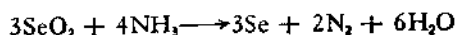
2. 蒸馏、升华法

借助硒和二氧化硒的挥发性,工业上多采用蒸馏法和升华法来大规模地提纯硒。

硒中的杂质除硫、砷和汞外,沸点都比硒(985 K)高。将粗硒在 923 K 下常压蒸馏并在 593 K 冷凝,重复操作,可得到纯度为 99.99% 的硒。其中含 Cu 和 Fe 各 0.0015% 及痕量的 Te 和 Mg。在保护气氛中蒸馏,纯度可提高至 99.995% 。

常压蒸馏的效率和收率($85-90\%$)都不够理想,故更好是进行真空蒸馏。工业上多采用不锈钢蒸馏甑,为了防止飞散,将硒粉团成小块装入。在 1.3 Pa 的真空度下,若甑体温度为 $573-673\text{ K}$,甑口温度为 $543-573\text{ K}$ 时(避免铅被蒸出),可在温度约为 513 K 的接收器内获得 99.99% 的纯硒,回收率 $\sim 97\%$ 。

利用 SeO_2 的挥发性,将粗硒在氧气流中燃烧成 SeO_2 并于 $593-623\text{ K}$ 进行升华,可有效地使硒与碲分离。纯化过的 SeO_2 通常被导入氨气炉中还原:



纯硒被收集在 493—513 K 的接受器内然后铸锭。其纯度符合 99.992% 的精硒质量标准。

若将升华过的 SeO_2 溶解于水,以四(异硫氰酸根)。二氨合铬酸(1-)铵沉淀法进一步除去汞(生成 $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ 沉淀),再用 SO_2 法析出硒,精硒锭的纯度可达 99.996% 以上。

3. 硒化氢热分解法

用硒化氢热分解法可制备极纯的硒(99.9997%),其中发现有 1 ppm 的砷、0.6 ppm 的铁和铅、0.4 ppm 的钠和 0.2 ppm 的铜,其它元素均未发现。

其方法是在石英反应瓶中,于 823—923 K 通氢气使硒反应为 H_2Se 。令气体通过一个 573 K 的净化瓶,使可能生成的砷、碲和铋的氢化物分解。再通过一个 253 K 的捕集器,以捕集可能有的水气和汞蒸气。最后将气体导入 1273 K 的石英管,75% 的 H_2Se 即分解为组成元素,产物随之被迅速冷却至反应温度以下($<500\text{K}$)加以收集。未分解的 H_2Se 可再导入反应瓶进行循环或用 CuSO_4 溶液吸收,使其转化为 CuSe 。

提纯的根据是 As、Te、Sb 及大多数金属杂质在 923 K 实际上不能生成氢化物,而比 H_2Se 更稳定的 H_2S 和卤化氢在 1273 K 并无明显的分解。

因 H_2Se 有剧毒,操作时应特别注意设备接口的密封并保证有良好的通风条件。

4. 离子交换法

用离子交换法提纯 H_2SeO_3 溶液,再用 SO_2 还原,可制备符合半导体工业要求的高纯硒。

例如,在含硒 100 g/L 的 H_2SeO_3 溶液中,加少量 NaCl 稀溶液以沉淀银,滤液放置 10 天以上使胶态的硅酸和氧化铝聚沉。将上层清液通过 H-式 Dowex 50 阳离子交换树脂,使碲和其它杂质的阳离子被吸附,流出液用 SO_2 还原后,所得硒的纯度为 99.996%。其中含 $<2.9 \times 10^{-3}\%$ 的 Al_2O_3 和 SiO_2 , $<2 \times 10^{-4}\%$ 的 Fe 和 Ca, $<1 \times 10^{-4}\%$ 的 Cu, Pb 和 As 及痕量的其它金属。

若用 0.1 mol/L 硝酸的 H_2SeO_3 溶液, 先通过 H-式 Dowex 50 阳离子交换柱, 再通过 OH-式 Dowex 2 阴离子交换柱, 并用 2 mol/L NaOH 溶液淋洗, 洗出液酸化后用 SO_2 还原, 可得到纯度 $>99.999\%$ 的高纯硒。其中仅含 $1 \times 10^{-4}\%$ 的 Fe 和 Sb, $6 \times 10^{-5}\%$ 的 As, $2 \times 10^{-5}\%$ 的 Cu 和 Ag 及 $1 \times 10^{-5}\%$ 的 Hg。

5. 溶剂萃取法

在 3.6 mol/L HNO_3 或 5 mol/L H_2SO_4 介质中, H_2SeO_3 可被异丁醇萃取(相比 1:1), 所有的碲都留在水相中。蒸出异丁醇, 残余物用水溶解后通 SO_2 沉淀出硒。硒的纯度由原来的 $\sim 90\%$ 可提高至 99.9—99.99%, 回收率 82—86%。

硒还可以 SeBr_2 的形式, 在 8.2 mol/L 氢溴酸中于 273 K 被二正丁基醚或在室温下被乙酸戊酯所萃取, 回收率分别为 69.5% 和 94.8%。

试验过的其它萃取剂还有三正丁胺、三丁基磷酸酯、二异戊基甲基磷酸酯和三辛基磷氧等。除异丁醇外, 其它萃取方法都未在工业上获得实际应用。

2.2.2 碲的提纯

高纯碲的制取方法主要有电解精炼、真空蒸馏和区域熔炼法。溶剂萃取也可以提纯碲, 但并未在工业上广泛采用。

1. 电解精炼法

在玻璃制的电解槽中, 以粗碲为可溶性阳极、不锈钢作阴极电解 Na_2TeO_3 溶液。在极间距 75 mm, 电压 2.3—10 V, 电流密度 200 A/m^2 , 电解液温度 318 K 的电解条件下, 于阴极获得纯度为 99.999% 的碲, 其中仅含 $5 \times 10^{-4}\%$ Pb, $3 \times 10^{-4}\%$ Sn 和痕量的 Ca 和 Mg。

也可以用含碲 35—40 g/L 的 TeCl_4 的盐酸溶液作为电解质, 以钛板作阴极、粗碲作阳极, 在 308 K 进行电解。最佳电解条件为: 槽电压 $\leq 2\text{V}$, 电流密度 $100\text{—}120 \text{ A/m}^2$, 电解液酸度 4—4.5 mol/L, 电解液循环量 2 L/h。由阴极所得纯碲在氩气保护下

于釉瓷容器中熔融后,其纯度可达 99.999—99.9999%。

2. 真空蒸馏法

真空蒸馏能除去碲中的金属杂质,但不能有效地除去硒。

一个具体的方法是,在一台具有两个冷凝段(573 和 593 K)和一个蒸馏段(773—793 K)的真空蒸馏炉中,于 0.65 Pa 的真空度下将粗碲蒸馏至处于冷凝段的承受器中(承受器由石英管制成,共约 15 节,每节长 80 mm,其最末一节紧靠盛粗碲的石英舟,第 1—7 节处于冷凝段内)。当粗碲被全部蒸净后,取出承受器,将 1—4 节的冷凝物取出进行第二次蒸馏,第 5 节冷凝物与粗碲合并,第 6—7 节冷凝物因杂质比较集中,应重新进行电解。这样,纯度 >99% 的电解粗碲经二次蒸馏后,纯度可达 99.999%,但其中仍含有 7—10 ppm 的硒。

如果事先用化学法除去硒,则可使蒸馏过程简化。例如,用王水将粗碲溶解,用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中和至 pH 4—5,煮沸溶液使 TeCl_4 水解为 TeO_2 ,硒则留在溶液中。将所得 TeO_2 在 873 K 用氢还原为碲,与此同时,痕量的硒成为 H_2Se 挥发。经这样的处理之后,在 873 K, 0.13 Pa 下一次真空蒸馏,即可得到纯度 99.999% 以上的高纯碲,硒的含量 <2 ppm。

3. 区域熔炼法

在氢气中对精碲进行区域熔炼,有助于进一步除去硒和其它杂质,但不适用于粗碲。在熔区宽度为 30—35 mm,移动速度 60—80 mm/h 的情况下,一根重 1 kg,长 400—500 mm 的碲锭,经 20 次区域熔炼后,切去头部 30 mm,尾部 60 mm 所得中段的纯度 >99.999%。

4. 溶剂萃取法

在 4—6 mol/L 盐酸溶液中,碲可被萃入三苯基胺的氯仿溶液而硒则留在水相,用水洗涤氯仿层即可回收碲。碲也可从碘化物、氯化亚锡和盐酸的混合溶液中被乙酸乙酯所萃取。还可从 1 mol/L 盐酸和 0.6 mol/L 碘化钠的溶液中被正戊醇和乙醚的混合溶剂萃取以及在 pH 1 的条件下被萃入双硫脲的 CCl_4 溶液中。但

这些方法都没有在工业上作为主要提纯手段而加以运用。

2.2.3 钋的提纯

除了广泛采用在 2.1.2 中叙述过的电化学方法外, 溶剂萃取、离子交换和真空升华法也可用于钋的提纯。

1. 溶剂萃取法

TBP 的正丁醚或煤油溶液和 1, 5-二苯基硫代缩二氨基脒 (dz) 的 CHCl_3 溶液已用于从盐酸溶液中萃取钋, 且后者 (dz) 对 HNO_3 溶液中的钋也是有效的。萃取酸度分别为 6 mol/L 和 5—0 mol/L。萃合物组成为 $\text{PoCl}_4 \cdot 2\text{TBP}$ 和 $\text{PoO}(\text{dz})_2$, 可用于从 RaD 和 RaE 源中分离钋。一个可能最好的方法是, 先使熔融的 RaE 在氩或氮气中与 673—773 K 的熔融 NaOH 接触, 约 97% 的钋以 Na_2Po 和 Na_2PoO 混合物的形式进入碱相, 分出碱相并用酸溶解, 再用 TBP-煤油溶液进行萃取。

长链的四烷基铵盐、二异丙基和二异丁基甲醇, 可由氢氟酸或盐酸溶液中萃取钋的卤配阴离子(可能是 PoY_4^-)。噻吩甲酰三氟丙酮 (TTA) 的苯溶液可从 pH 2—0 的盐酸溶液中萃取钋。二异丙基酮也可从盐酸、氢碘酸、硝酸或硫酸溶液中萃取钋的配阴离子, 其酮合物在 383 K 以上可以挥发。

乙醚不能从硝酸溶液中萃取钋, 但如果先用 H_2O_2 , N_2H_4 或 NH_2OH 对溶液进行处理, 则痕量钋可被乙醚萃取。当溶液中含有强氧化剂时, 萃取作用即被抑止。

其它萃取剂还有 8-羟基喹啉、N-亚硝基 (β -) 苯胺、二异丁基酮、乙酰丙酮、异丙叉丙酮等。

由于钋的 α 辐射对萃取剂的破坏 (在含氟萃取剂的情况还产生强烈的中子辐射), 上述各种萃取方法多限于提纯痕量的钋。

2. 离子交换法

在 0.05—12 mol/L 的盐酸溶液和 0.08—5 mol/L 的 HNO_3 溶液中, 钋 (IV) 均可以配阴离子的形式 (PoCl_4^- 、 $\text{PoO}(\text{NO}_3)_2^-$ 和 $\text{Po}(\text{NO}_3)_3^-$) 被强碱阴离子交换树脂吸附。在各种酸度的盐酸溶

液中, 钋的分配系数均高于 10^4 , 平衡时间 24—48 小时 (NH_4OH 的存在也不影响吸附), 而在 HNO_3 溶液中的吸附能力较差, 分配系数为 90—123 且平衡时间长至几天到几周, 可能是由于 PoCl_4^{2-} 配阴离子更为稳定的缘故。

强酸型阳离子交换树脂也可在较低的酸度下吸附钋, 不过, 分配系数随酸度增加而剧烈减小。当盐酸浓度 $>0.2 \text{ mol/L}$ 时, 吸附作用便可以忽略, 而 HNO_3 浓度 $>5 \text{ mol/L}$ 时才不被吸附。这清楚地表明, 虽然在两种溶液中均存在阳离子, 但形成卤配阴离子的倾向要强得多。

由于 α 粒子对树脂的破坏及产生气隙, 使离子交换过程复杂化, 离子交换法也仅限于提纯痕量的钋。

3. 蒸馏、升华法

单质的挥发性可用于从 RaE 中分离钋, 方法的可行性研究表明, 在 923—1023 K 蒸馏, 可从含 25—27 ppm 钋的 RaE 中使钋富集至 95% 的纯度。

毫克量级钋的提纯, 可借 PoS 的生成和在 548 K 的真空热分解及随后对单质的真空升华等步骤来完成。此法可以很好地分离 RaD , 但不能进一步除去 RaE 。

2.3 同素异形体

虽然硒、碲成环和成链的倾向远不如硫显著, 但硒也形成 Se_8 环且硒、碲均存在长链分子, 而钋则既不形成环又不形成链。

在熔融态, 硒的粘度随温度升高而减小的事实, 表明硒链受热断裂而渐次变短。在蒸气态, 硒在 823 K 以下存在环状分子(沸点时蒸气是黄色的), 约 1173 K 时, Se_8 离解为 Se_6 和 Se_4 (也发现有 Se_5 和 Se_7 分子), 更高温度则出现原子硒。

2.3.1 硒的同素异形体

硒的五种同素异形体已为人们所熟知, 它们是三方型灰硒、两

种(α 和 β)单斜硒、无定形红硒和玻璃状黑硒。据报道由真空蒸发所得的薄膜,还形成三种立方晶系晶体,简单立方结构的晶胞参数 $a = 297 \text{ pm}$ 。

1. 三方硒

三方晶系的灰硒(金属硒)是单质的热力学最稳定的一种晶型。加热硒的任何其它变体、缓慢冷却无定形硒在热苯胺中的饱和溶液或熔融的硒及在接近熔点的温度下凝结硒蒸气都可形成灰硒。晶体由螺旋状长链分子组成,链状分子与 c 轴平行,每一螺旋周期为三个原子,每个原子均和相邻链间的四个原子接触,接触距离为 343.6 pm ,相邻链间的作用力属于弱的金属键性质。分子中 $\text{Se}-\text{Se}$ 键长为 237.4 pm , $\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}$ 角 103.1° , $\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}$ 扭角 100.7° 。其结构示意图于图 17.1,其六方晶胞参数见表 17.2。

表 17.2 硒、碲、钋的同素异形体的晶体结构数据

	晶系	空间群	晶胞参数(pm)				
			a	b	c	β	α
α -硒	单斜	$C_{2h}^2-P2_1/n$	905.4	908.3	1160.1	$90^\circ 49'$	103.3°
β -硒	单斜	$C_{2h}^2-P2_1/a$	1285	807	931	$93^\circ 8'$	
灰硒	三方	$D_{3d}^5-P3_121$ 或 $D_{3d}^5-P3_121$	436.62 ⁽¹⁾		495.36 ⁽¹⁾		
碲	三方		445.72 ⁽¹⁾		592.70 ⁽¹⁾		
γ -碲	三方	$D_{3d}^5-R3_m$	300.2				
α -钋	立方	O_h^1	336.6				
β -钋	三方	$D_{3d}^5-R3_m$	337.3				98.5°

1) 六方晶胞参数。

三方硒不溶于 CS_2 ,它是唯一的导电的变体且在曝光时电导成百倍地增加(具有光导性)。其密度为 4.82 g/cm^3 ,居所有同素异形体之冠。其热膨胀系数是各向异性的,加热时垂直于三重轴的方向膨胀($\alpha_\perp > 0$),而平行于三重轴的方向收缩($\alpha_\parallel < 0$),在 $293-486 \text{ K}$ 间,其数值分别为 $75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $-17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

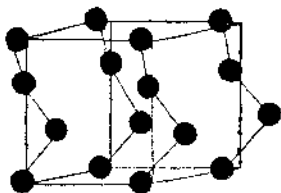


图 17.1 三方晶系的硒和碲的晶体结构

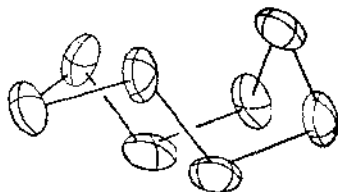


图 17.2 Se_8 分子的构型

2. α 和 β 单斜硒

在室温缓慢或迅速蒸发玻璃状硒的 CS_2 或苯溶液, 可分别获得 α 和 β 型单斜硒。两种单斜硒的每个晶胞, 都由四个分子间距非常类似的 Se_8 环状分子构成(结构参数见表 17.2)。每个环状分子都是非平面的并折皱成王冠形状。Se—Se 键长 233.6 pm, Se—Se—Se 键角 105.7° , Se—Se—Se—Se 扭角 101.3° , 近似的具有点群 $D_{4d} - \bar{8}2_m$ 的对称性(图 17.2)。

两种单斜硒的密度皆为 4.46 g/cm^3 。都易溶于 CS_2 而成深红色溶液并迅速转变成三方硒, 转型能很小, 在 403 K 时约为 753.1 J/mol 。

3. 无定形硒

用 SO_2 或其它还原剂作用于 H_2SeO_4 的水溶液或硒氰酸盐的水溶液被酸化时, 即析出无定形红硒。在冷表面上由蒸气凝结的硒也是无定形的。这一变体具有和三方硒颇为相似的螺旋形结构, 但沿链轴方向稍许畸变为不规则形状, 相邻链间原子的接触距离增大至 380 pm。无定形硒的密度居所有同素异形体之末, 仅 4.26 g/cm^3 。是非导体, 微溶于 CS_2 , 加热即变为三方硒。转型能约 6.63 kJ/mol 。

4. 玻璃状硒

玻璃状硒(黑硒)是颇脆、不透明、深红色到蓝黑色的闪光固体, 可由熔融硒骤冷而制得。其密度为 4.28 g/cm^3 , 可溶于 CS_2 , 无确定熔点, 但约在 323 K 软化, 333 K 以上开始并在 453—463 K 迅速转变成三方硒, 转型能在 398 K 时为 4.38 kJ/mol 。它的分

子结构比其它变体都复杂得多,聚合环所含原子多至1000个。某些元素和化合物如碱金属、卤素、碲、硫、磷、砷和胺可使大环破裂,催化其转变为三方碲。

2.3.2 碲的同素异形体

已知碲有三种晶型:三方型碲及两种高压下出现的晶型: 4—7 GPa 稳定的 β 型以及 7 GPa 以上稳定的 γ 型。用化学法从 H_2TeO_3 还原而得的所谓无定形碲,实际上是粉细的微晶。

灰白色的三方型碲,有金属光泽,但仅具有半导体的电性质并且是热的不良导体。相当脆,易于粉碎,不溶于不与它发生化学反应的任何液体中。其结构和三方碲相似也由平行螺链构成(见表17.2), Te—Te 键长 283.4 pm, Te—Te—Te 键角 103.2° , 每个原子与相邻链间四个原子的接触距为 349.4 pm。亦具有各向异性的热膨胀系数,在 298—701 K 间, $\alpha_L = 32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 289—658 K 间, $\alpha_H = -10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。三方碲和三方碲可形成连续固溶体,这种固溶体好象是由碲、碲原子任意交替排列成的许多长链组成的。

2.3.3 钋的同素异形体

钋的两种同素异形体都是金属,低温的 α 型是简单立方结构,高温的 β 型属三方晶系。由于简单立方结构的配位数低,堆积密度也低,故不太稳定,约在 303 K 出现 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相变, 291—337 K 两相共存。但由于放射作用产生内热室温下常以 β 型存在, α 型只是在将 β 型于 263 K 的空气流中冷却几小时后才产生。二者的晶体结构数据见表 17.2。

两种晶型都有银白色金属外观,是金属导体,比电阻分别为 42 和 44 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, 电阻温度系数为正值,而硫、硒、碲三种单质的电阻温度系数均是负值,这是非金属的特性。

2.4 同 位 素

已知硒有 17 个、碲有 21 个、钋有 27 个同位素,它们的某些核性质列于表 17.3.

其中有六个硒和八个碲是稳定同位素,其质量数分别为,硒: 74, 76, 77, 78, 80 和 82; 碲: 120, 122, 123, 124, 125, 126, 128 和 130. 由于碲的稳定重同位素含量占优势,其平均原子量大于碘. 钋的同位素都是放射性的,其中只有三个同位素对研究工作而言有足够的半衰期,它们是 ^{208}Po (2.9a), ^{209}Po (103a) 和 ^{210}Po (138.4d). ^{208}Po 可借质子或 20—24 MeV 的氘核回旋加速轰击 $[^{207}\text{Bi}(p, 2n)^{208}\text{Po}; ^{209}\text{Bi}(d, 3n)^{208}\text{Po}]$ 或用 α 粒子轰击铅 $[^{207}\text{Pb}(\alpha, 3n)^{208}\text{Po}]$ 来获得. ^{209}Po 可借 10—15 MeV 的氘核轰击铋来获得 $[^{207}\text{Bi}(d, 2n)^{209}\text{Po}]$. 尽管 ^{210}Po 存在于自然界,但现在也常用中子轰击铋来人工合成. 由于钋是很强的 α 辐射体,在含钋的溶液中 H_2O_2 和 O_3 不断地产生并分解出 O_2 , 这不单对化学反应过程有重大影响,且由于气压升高,装钋盐溶液的安瓿甚至会发生爆炸.

2.5 物 理 性 质

硒分族元素的物理性质列在表 17.4 中. 由所列数据可以看出:

随硒、碲、钋原子半径的依次增大,三者的电负性、第一电离能和电阻率相应地减小,清楚地表明单质的金属性依次增强. 硒和碲相似,基本上是非金属(在常见的五种同素异形体中,只有三方硒具有银灰色的金属外观),碲略显金属性,钋则是典型的金属.

三者都有一定的挥发性. 硒在 573 K、碲和钋在 723 K 的蒸气压约为 13 Pa,易进行真空蒸馏或升华.

硒和碲具有半导体的电性质. 三方硒和碲的禁带宽度分别为 $\sim 1.2\text{ eV}$ 和 0.35 eV , 电子迁移率 $1700\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ (碲),空穴迁

表 17.3 钍、镭、钋的同位素

质量数	母核 ⁽¹⁾ 蜕变型式; 半衰期; 辐射粒子的 能量 (MeV)	质量数	母核 ⁽¹⁾ 蜕变型式; 半衰期; 辐射粒子的能量 (MeV)	质量数	母核 ⁽¹⁾ 蜕变型式; 半衰期; 辐射粒子的能量 (MeV)
70	β^+ ; ~ 4.4 min; —	114	β^+ 或 K; 16	192	α ; 0.5s; 6.58
71	β^+ ; 4.5min; 3.4	115	β^+ 或 K; 6	193	α ; 4s; 6.47
72	K; 9.7d	116	β^+ 或 K; 2.5h	194	α ; 13s; 6.38
73	β^+ ; 44min; 5.72	117	β^+ ; 1.7h; 2.7	195	α ; 30s; 6.26
74	β^+ ; 7.1h; 1.32	118	K, β^+ ; 6d; 2.7	196	α ; 1.9min; 6.14
74	稳定的 (0.87%)	119	K; 4.7d	197	α ; 4min; 6.03
75	K; 120 d		K, β^+ ; 16h; 0.63	198	α ; 7min; 5.93
76	稳定的 (9.02%)	120	稳定的 (0.089%)	199	α ; 12min; 5.86
77	稳定的 (7.58%)	121	K; 17d	200	α ; 10min; 5.86; 5.77
78	稳定的 (23.52%)	122	稳定的 (2.46%)	201	α ; K; 18min; 5.68
79 ⁽²⁾	β^- ; 6.5×10^4 a; 0.16	123	稳定的 (0.87%)	202	K, α ; 43min; 5.58
80	稳定的 (49.82%)	124	稳定的 (4.61%)	203	K, α ; 42min; 5.48
81 ⁽²⁾	β^- ; 18.6min; 1.60	125	稳定的 (6.99%)	204	K, α ; 3.5h; 5.37

82	稳定的 (9.19%)	126	稳定的 (18.71%)	205	K, α ; 1.8h; 5.22
83 ²⁾	β^- ; 69s; 3, 4, 1.5	127 ²⁾	β^- ; 9.4h; 0.70	206	K, α ; 8.8d; 5.22
84 ²⁾	β^- ; 25min; 0.45, 1.0	128	稳定的 (31.79%)	207	K, β^+ , α ; 5.7h; —, 5.10
85 ²⁾	β^- ; 3.3min; —	129 ²⁾	β^- ; 7.4min; 1.45, 0.99	208	α , K; 2.9a; 5.11
86 ²⁾	β^- ; 39s; —	130	稳定的 (34.48%)	209	α , K; 103a; 4.88
	β^- ; 17s; —	131 ²⁾	β^- ; 25min; 2.14, 1.69, 1.35	210	α ; 138.4d; 5.30
		132 ²⁾	β^- ; 78h; 0.22	211	α ; 25s; 7.14
		133 ²⁾	β^- ; 2min; ~2.4		α ; 52s; 7.44
		134 ²⁾	β^- ; 42min; —	212	α ; 0.3 μ s; 8.785
				213	α ; 4 μ s; 8.34
				214	α ; 164 μ s; 7.69
				215	α , β ; 1.8ms; 7.38, —
				216	α ; 0.16s; 6.78
				217	α ; <10s; 6.54
				218	α , β ; 3.05min; 6.00, —

1) β^+ : 正电子发射, β^- : 电子发射, K: 电子捕获, 圆括号中为丰度.

2) ²³⁵U 的裂变产物.

表 17.4 硒、碲、钋的物理性质

性 质	Se	Te	Po
原子序数	34	52	84
原子量	78.96	127.60	210 ¹⁾
电子组态	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴
氧化数	-2, 0, +2, +4, +6	-2, 0, +2, +4, +6	-2, 0, +2, +4, +6
原子半径 (pm)	117	137	164
有效离子半径 (pm)			
M ²⁺	198	221	—
M ⁴⁺	50	97	94
M ⁶⁺	42	56	67
八面体共价半径 (pm)	140	152	152
四方体共价半径 (pm)	116	135	146
电负性	2.48	2.01	1.76
第一电离能 (kJ/mol)	940.56	869.02	817.97

电子亲合能 (kJ/mol)	196.02	190.08	173.68
键能, $M-M$ (kJ/mol)	193	138	—
密度 (g/cm ³)	4.82 ²⁾	6.25	9.196(α), 9.398(β)
熔点 (K)	490 ³⁾	725	527
熔化热, ΔH (kJ/mol)	5.23	17.86	—
沸点 (K)	957.9	1663	1235
气化热, ΔH (kJ/mol)	95.48	114.10	102.93
蒸气压 (<1023K)	$A = 10.2139$	9.7247	9.3594
$\log P(P^\circ) = A - B/T$	$B = 4989.5$	5960.2	5377.8
嫡, S_m (J/K·mol)	41.44	49.71	—
比热容, c_p (J/g·K)	0.3209	0.2012	0.1255
线膨胀系数 (K ⁻¹)	$\alpha_1 = 75 \times 10^{-6}$	32×10^{-4}	2.35×10^{-5}
	$\alpha_2 = -17 \times 10^{-6}$	-10×10^{-4}	42(α), 44(β)
电阻率, ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	2×10^{11}	2×10^7	

1) ^{110}Po .

2) 八面体场的.

3) 三方碱.

移率分别为 $\sim 5\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $1200\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。硒的电阻率因杂质影响变化较大。真空蒸馏所得的高纯硒的电阻率约为 $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ ，化学纯的硒为 $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ ，掺入 0.2% 的溴，电阻率减低至 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 。硒的光电性也是卓越的。

钋的物理性质，特别是它的低熔点和低沸点，与周期元素铊、铅和铋更为类似，而与碲区别较大，第六周期的主族元素通常都是这样。这种横向类似性，自然不能引伸到化学性质方面。

2.6 化学性质

三个元素的单质的化学性质均非常活泼。它们在室温于空气中即缓慢氧化生成二氧化物，在高温与氧迅速反应，硒和碲燃烧发出蓝色火焰。在 433 K 硒可一定程度地被水氧化，碲的氧化则不明显。发烟硝酸或王水可使硒、碲氧化成 +4 氧化态的含氧酸 H_2SeO_3 和 H_2TeO_3 ，碱性强一些的碲溶于 8mol/L HNO_3 还形成碱式盐 $2\text{TeO}_3\cdot\text{HNO}_3$ ，而碱性更强的钋溶于 HNO_3 可生成正盐 $\text{Po}(\text{NO}_3)_2$ 和各种碱式盐。

单质与硫的反应比氧缓慢得多。虽然硒和硫在 723 K 作用生成红色晶状的 Se_nS_n ，且通式为 $\text{Se}_n\text{S}_{n-1}$ ，的所有硫化物均已被质谱确认 ($n=1-7$ ，分子结构是由硒和硫组成的混合八元环)，但半径大得多的碲却不易并入 S_8 环中，只发现有 TeS_7 。不过，碲和硫在高压下共结晶好象是形成了组成为 Te_7S_{10} 的相，大概是硫嵌入了碲分子的链中。钋不与硫直接作用。

单质与卤素在低于室温或中温作用可生成各种卤化物，这些卤化物不单涉及元素常见的氧化态 (1, 2, 4 和 6)，而且还包括表观氧化数小于 1 的低卤化物。唯一的例外是硒与碘不直接反应，虽然硒吸附碘，但并未化合成简单的碘化物。

在中温 (673—1273 K) 单质还能和大多数金属和非金属反应，生成各种二元化合物。在这类化合物中，硒分族元素通常在形式上可看成是负二价。若干非整比的多元化合物也是已知的，与

氢反应时,由于氢化物的热力学稳定性由硒到钋顺次显著降低,故碲的反应几乎不出现,钋则完全不发生反应。硒也能从许多硫化物中取代硫,并在无水液氨中从碲化钾中取代碲。硒还能溶于熔融的 KCN 或其水溶液生成硒氰酸钾 $KSeCN$,碲与熔融的 KCN 反应只能生成碲化钾 K_2Te 。

硒和碲溶于浓碱溶液,生成硒化物和亚硒酸盐或碲化物与亚碲酸盐的混合物,当溶液被酸化时,又重新析出单质。硒不与盐酸作用,但碲在空气存在时有一定的溶解,钋则易溶于盐酸、起初生成 $PoCl_3$,由于 α 辐射分解溶剂而产生臭氧,钋(II)又迅速氧化为钋(IV)。

硒和碲能溶于发烟硫酸、 HSO_3F 和液态 SO_2 中,产生绿色、黄色或红色溶液。经过长期探索和争论之后,现已了解发色体的本质是由于溶液中存在硒、碲的环状聚合阳离子如 Se_8^{2+} 、 Se_6^{2+} 和 Te_8^{2+} 。硒、碲与 SbF_5 或 AsF_5 熔融也生成含聚合阳离子的化合物如 $Se_6(Sb_2F_{11})_2$ 、 $Te_6(AsF_6)_2$ 等,其中硒、碲的表观氧化态小于 1,这是硒、碲(包括硫)在化学上的一个特征。钋可溶于硫酸,但只生成简单阳离子的硫酸盐。

参 考 文 献

- [1] R. C. Brasted, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 8, D. Van Nostrand Company (1961).
- [2] J. C. Bailar, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2, Pergamon Press (1973).
- [3] E. Best, I. Hinz, H. Wendt, "Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie", 8 Ed., Selen, Erg.-Bd. A1, Springer-Verlag (1979).
- [4] 稀有金属知识编写组,《稀散金属》,冶金工业出版社(1978).
- [5] 沈华生编,《稀散金属冶金学》,上海人民出版社(1976).
- [6] 群力编,《放射化学》,下册,165—169 页,人民教育出版社(1961).
- [7] 周公度,《无机结构化学》(无机化学丛书,第十一卷),科学出版社(1982).
- [8] 核素图表编制组,《核素常用数据表》,原子能出版社(1977).
- [9] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th. ed., John Wiley and Sons (1980).
- [10] J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. 10 (1930), Vol. 11 (1931).

17.3 无机化合物

3.1 引言

硒、碲的化合物类型和立体化学内容是相当丰富的,和硒、碲相比,钋的化学则颇为逊色,一个重要的原因是钋的化学多仅限于痕量水平的研究。

三个元素的价电子层结构为 ns^2p^4 ($n = 4-6$), 故和硫相似,不但可自电正性较强的元素获取两个电子或共用两个电子对形成负二价的化合物,而且,利用 ns , np 电子及能量相近的 nd 轨道参加成键,与电负性较强的元素可形成大量 $+2$, $+4$ 和 $+6$ 氧化态的化合物。硒、碲成环和成链的倾向虽不如硫,但也可形成表观氧化态为 $+1$ 的二聚卤化物和拟卤化物 X_2Y_2 。此外,硒和碲还能形成若干聚合阳离子化合物,硒、碲在其中的氧化态 < 1 。绝大多数化合物都以共价为其特征且 $+4$ 氧化态最为稳定。

随硒、碲、钋原子半径依次增大、电负性和第一电离势相应减小和单质金属性依次增强,这些化合物的性质也逐渐改变,主要表现在以下几个方面:

1. 共价型氢化物的热稳定性依次减低,由硒到钋生成时将吸收更多的热,而在水溶液中的酸性则逐渐增强。这显然是因为半径增大、电负性减小,导致 $H-X$ 键长增大、键能降低的结果。

2. 形成共价二聚卤化物和拟卤化物的能力依次减弱。硒和硫相似,形成 $+1$ 氧化态的二聚卤化物和拟卤化物,由于 $Te-Te$ 键和 $Po-Po$ 键比 $Se-Se$ 键弱且电负性与卤素相差较大,故除碘化碲外,碲和钋不形成类似的二聚物。

3. 高氧化态化合物的稳定性依次降低。硒、碲的二卤化物是不稳定的,容易歧化为四卤化物和单质,而钋的二卤化物则相对比

表 17.5 硒、碲、钋的立体化学

杂化轨道	σ 键数	孤电子对数	π 键数	几何形状	氧化态	实例
sp^2	2	1	2	弯曲形	IV	SeO_2
sp^3	2	2	0	弯曲形	II	H_2Se
sp^3	3	1	1	三角锥	IV	SeOCl_2
sp^3	4	0	2	四面体	VI	SeO_4^{2-}
sp^3d	4	1	0	三方双锥 (变形四面体)	IV	SeF_4
sp^3d^1	5	1	0	四方锥	IV	TeF_5^-
sp^3d^2	6	0	0	八面体	VI	SeF_6
	6	1	0	八面体	IV	TeBr_6^{2-}

较稳定。除了都形成+4氧化态的化合物外，硒、碲与电负性较强的元素也形成+6氧化态的化合物(如三氧化物和六氟化物)，而钋的类似物则非常少。因为二价仅涉及到 p 电子的成对，四价将涉及到 p 电子到 d 层的激发，六价还涉及到 s 电子到 d 层的激发，随着原子半径的增大，这种激发将需要更多的能量。

4. 氧化物和含氧酸的酸性依次减弱。亚硒酸是一个中强酸(可与磷酸比拟)，而氢氧化钋则是弱碱。与酸作用时，硒能形成一、二个碱式盐，例如 SeOSO_4 ，其中硒可看成是具有一定的阳离子性质，碲的全部简单盐都是碱式盐，钋则显阳离子的性质，可形成正盐如 $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ 。

5. 由于原子半径依次增大，其周围可容纳较多的配位原子而不致过于拥挤，且 d 轨道参加成键使轨道数增多，故形成配阴离子(XY_6^- 等)的倾向也依次增大。

孤电子对的存在和 d 轨道的成键作用使硒分族化合物的立体化学内容较为丰富(见表 17.5)。 XY_2 型分子如 H_2Se ，有两对孤电子对和两个 σ 键(sp^3)，分子为弯曲形。三角锥形分子如 SeOCl_2 ，有三个 σ 键和一个 π 键及一对孤电子对(sp^3)，键角相应于由三角锥和孤电子对所形成的四面体的键角。四面体离子如 SeO_4^{2-} ，有四个 σ 键和两个 π 键(sp^3)。四卤化物利用四个 σ 键和一对孤

电子对 (sp^3d) 构成变形三方双锥。由它们衍生的 TeY_5^- 型离子, 则由五个 σ 键和一对孤电子对 (sp^3d^2) 构成四方锥。八面体形的化合物如 SeF_6 有六个 σ 键 (sp^3d^2), 而 +4 氧化态的 $TeBr_6^{2-}$ 还有一对孤电子对, 奇怪的是这对孤电子对竟没有立体化学活性。此外, 碲 (VI) 还形成个别的七配位 (TeF_7^-) 和八配位 (TeF_8^{2-}) 的化合物, 构型分别为五角双锥和四方反棱柱体。

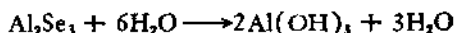
3.2 氢化物^[7]

3.2.1 硒化氢和碲化氢

1. 制备

523—923 K 时硒与氢直接化合可制取 H_2Se , 反应是可逆的, 在 ~ 773 K 可获得最佳的产率 ($\sim 60\%$)。但此法不能用来制取 H_2Te , 因碲化氢太不稳定, 在反应温度下已激烈分解。

实验室制取硒化氢和碲化氢的最好方法是金属硒化物或碲化物 (如 Al_2Se_3 和 Al_2Te_3) 在水中或非氧化性的稀酸中水解, 产率 80—85%;



适用的化合物还有硒化铁、碲化铁和硒化锌、碲化锌等, 它们可方便地由金属与硒、碲在高温下直接化合来制备。

其它制备方法还有: 硒粉与氢氧化镁在 493—523 K 反应:



硒粉与烃油在 573—673 K 共热; 用 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 H_3PO_4 的混合物在 443—588 K 还原 $^{76}SeO_2$ (制备示踪硒化氢的新方法) 和以碲作阴极, 在浓磷酸或浓硫酸的冷溶液或 15—50% 的硫酸溶液中进行电解。不过, 这些方法的产率都不理想。

2. 性质

氢化物的某些物理性质列在表 17.6 中。

硒化氢和碲化氢都是无色、有恶臭和极毒的气体, 分子构型与 H_2S 相似均为弯曲形, $H-X-H$ 键角 $\sim 90^\circ$, 由硫到碲键角

表 17.8 氢化物的某些物理性质

性 质	H ₂ Se	H ₂ Te	H ₂ Po ¹⁾
熔点 (K)	207.4	222	237(?)
熔化热, $\Delta H(\text{kJ/mol})$	2.5150	3.7949	—
沸点 (K)	213.8	269.1	310(?)
气化热, $\Delta H(\text{kJ/mol})$	19.33	23.43	25.89(?)
蒸气压, $\log P(\text{Pa}) = A - B/T$			
(液)	A = 9.39 B = 1030	8.65 1005	
(固)	A = 11.08 B = 1380	9.51 1220	
临界温度 (K)	401.1	473.1	
液态密度 (g/cm^3)	2.2(213 K)	2.65 (255 K)	
生成热, $\Delta H_{\text{ms}}(\text{kJ/mol})$	85.78	99.58	
H—X 键能 (kJ/mol)	276.6	242.0	
H—X 键长 (pm)	146	169	
H—X—H 键角 (°)	91	89.5	
电离常数, HX^-, K_1	1.88×10^{-4}	2.27×10^{-5}	
X^{2-}, K_2	1×10^{-14}	1.59×10^{-11}	
标准电极电势, $E^\circ(\text{V})$			
$\text{X} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{X}$	-0.36	-0.69	-1.0(?)

1) 带?号的数据为外推值,非实测值。

逐渐减小。可能是由于元素的电负性减小,导致键合轨道的极化而使它们相互靠近。液态 H₂Se 和 H₂S 一样也有少量离解。58 K 时,固态 H₂Se 的晶格基本上是刚性的,氢原子间距为 $201.4 \pm 1.1 \text{ pm}$ 。

硒化氢和碲化氢均是热不稳定的。硒化氢大约在 433 K 即开始可逆地分解,793 K 左右生成率达到最大,此后,生成率随温度升高而降低,在 923—1173 K 之间,



反应的平衡常数 K 与温度有如下关系:

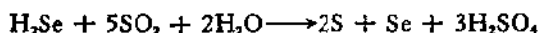
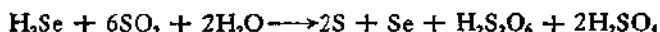
$$\log K = 2910/T - 4.416$$

碲化氢更不稳定，甚至在 273 K 也能分解沉积出碲镜。液态或固态的碲化氢还能被光分解，而在气态，如果没有水份存在，它对光的作用是稳定的。

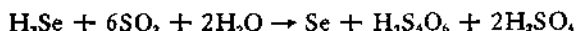
两个氢化物均易溶于水并离解出氢离子，其酸性随原子序数增大而增强。和 H_2S 一样，也能从溶液中以硒化物和碲化物的形式将重金属沉淀出来。

氢化物的还原性也是依次增强的。在空气中点燃便发出蓝色火焰并生成二氧化物和水。由于水能催化其氧化，故气态硒化氢或其水溶液均不太稳定，易被空气氧化而析出红硒。而碲化氢即使在干燥的空气中当压强低于 1.3 kPa 时也能氧化成碲镜和水。

卤素和其它氧化剂均迅速使它们氧化，一些化合物如 S, SeO_2 , TeCl_4 , FeCl_3 , HgCl_2 等也可将它们氧化成单质，硒化氢与 SO_2 的反应比较复杂，把硒化氢通入 SO_2 水溶液中，生成硫和硒的 2:1 混合物：



若把 SO_2 通入硒化氢水溶液中，则主要沉淀出硒，这可能是由于生成连四硫酸的结果：



3.2.2 钋化氢

钋化氢存在的证据还比较勉强。用电解法将毫克量的钋沉积在镁片上，随后将镁片溶于 0.2 mol/L 盐酸中仅制得痕量 ($\sim 10^{-10}\text{g}$) 的钋化氢。

它的性质也了解不多，仅知道 H_2Po 的热稳定很差，还原性较碲化氢强(见表 17.6)。被研究的气体样品，室温时于四分钟内即分解 $\sim 50\%$ 。干燥的 P_2O_5 或 CaCl_2 均使它部分分解，在 0.1 mol/L 的 AgNO_3 或 NaOH 溶液中则几乎完全分解。在潮湿空气中即氧化为单质和水。

3.3 金属的硫属化物

硒、碲和钋与绝大多数金属(包括硅)都能形成形式上由氢化物衍生的二元化合物,除了符合正常化合价的组成外,有许多是非化学计量的。钋的情况有个别例外,例如:金和铯与硒、碲形成定组成化合物,而与钋仅形成固溶体。同样铝、铁、钼、钽及钨都形成硒化物和碲化物,但它们不与钋作用。

大多数化合物都能在 673—1273 K 及隔绝空气下(用惰气保护或抽真空)由单质直接化合来制备。在制备 HgPo 时 (473 K) 需特别小心,因为它极易挥发损失。

其它制备方法有:碱金属与硒、碲在无水液氨中反应,硒、碲过量还得到多硒化物和多碲化物 $\text{M}_2\text{X}_n (n=2-6)$; 用碳或氢在高温下还原碱土金属的亚硒酸盐和亚碲酸盐; 硒化氢与无水金属氯化物在高温反应或与重金属可溶盐的水溶液反应; 碲化氢与无水金属氯化物在非水溶液中反应(后两者类似于 H_2S 沉淀法)及镧系元素的氢化物与钋在高温和隔绝空气下反应等。

硒分族元素与金属的二元化合物无论在结构和化学性质上都与相应的硫化物类似,通常出现的结构是 NaCl 型(碱土、铜分族)、 ZnS 型(锌分族、铍、镉) NiAs 型(钛分族、钒分族、铬分族、第八族)、 FeS_2 型(第八族)、 CdI_2 型(第八族、钛分族、硅、锡)和反 CaF_2 型(碱金属)。几乎所有的钋化物都与相应的硒化物和碲化物同晶,但也有少数具有不同的结构。某些例子见表 17.7。

碱金属的硫属化物可溶于水,并能从碱性溶液中结晶出水合物如 $\text{Na}_2\text{Se} \cdot n\text{H}_2\text{O} (n=10,16)$, $\text{K}_2\text{Se} \cdot n\text{H}_2\text{O} (n=2,9,14 \text{ 和 } 19)$ 。但其水溶液颇不稳定,易被空气或卤素氧化而析出硒分族元素的单质^[8]。其它金属的硫属化物都不溶于水,其中,碱土金属和铝的硫属化物能被水和非氧化性稀酸分解、铁、锌、镉、锰的硫属化物能被稀盐酸分解,并释放出硫属氢化物。所有的金属硫属化物都能被硝酸或王水氧化,生成硫属单质或其含氧酸盐。与卤素作用

能使硫属元素被取代。在空气或氧中灼烧则氧化为氧化物。碱金属和碱土金属的硒化物与 H_2Se 作用还生成硒氢酸盐 $MHSe$ 和 $M'(HSe)_2$ 。

表 17.7 某些金属的硫属化物的晶体结构

化合物	结构型式	晶格参数 (pm)					
		Se		Te		Po	
		a	c	a	c	a	c
CsX	立方 NaCl	591.0		634.5		651.4	
PtX ₂	六方 CoI ₂	372.4	506.2	401.0	520.1	410.4	506.6
CdX	六方 ZnS	430.0	702.0				
	立方 ZnS			646.4		666.5	
HgX	立方 ZnS	607.0		643.4			
	立方 NaCl					625.0	
MgX	立方 NaCl	545.1		453.0	738.0		
	六方 ZnS						
	六方 NiAs					434.5	707.7

它们还有一些有用的物理性质,例如, $ZnSe$, $ZnTe$, $HgTe$, $HgPo$, $InSe$, 和 $InPo$ 具有半导体性能; $PbSe$ 和 $PbTe$ 是光电和热电材料;镧系的钋化物 M_2Po_3 有颇高的热稳定性 ($\sim 523\text{ K}$ 分解),其中的某一些在人造卫星中用作热电发电装置的热源。

3.4 卤化物^[9,10]

硒分族的卤化物除已知的 +1, +2, +4 和 +6 氧化态外,近来还制备了表观氧化态小于 1 的碲的低卤化物,并发现了 Se_2F_7 和 SeF_2 的存在。所有的卤化物都是共价性占优势并具有明显的挥发性且易水解, Lewis 酸碱性也是一个特征。这些卤化物中, +4 氧化态是热力学最稳定的,较低氧化态的氟化物似乎难于形成,而最高氧化态的氯化物、溴化物和碘化物均未发现。

3.4.1 低卤化物

表观氧化态小于 1 的低卤化碲 Te_3Cl_2 和 Te_2Y ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$ 和 I) 已被合成并对其结构做了精确测定, 但化学性质了解很少。

Te_3Cl_2 , Te_2Cl 和 Te_2Br 可由单质直接合成: 将碲与液态的卤素分别以 1 Te :2 Cl , 1 Te :1 Cl 和 1 Te :1 Br 的比例分置于密封石英管的两臂, 然后将碲加热至 493—533 K, 并缓慢使卤素升至室温与碲反应。反应完成后于 573 K 振荡反应物使其均匀, 然后用水骤冷并在 438—453 K 退火 2—3 周。产物分别用邻苯二甲酸二乙酯(对于溴化物)或甲苯-石油醚(对于氯化物)进行萃取, 使四卤化物及卤素与产物分离。

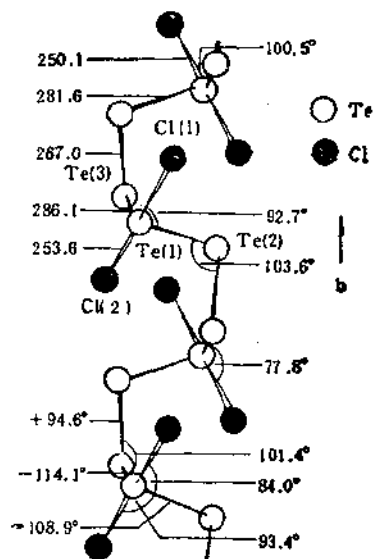


图 17.3 Te_3Cl_2 的结构和键长 (pm) 及键角

Te_2I 可借水热法在浓氢碘酸存在下由单质直接合成: 反应条件为: $\text{Te}:\text{I} = 2.5:1$, HI 浓度 10 mol/L, 充填度 65%, 反应温度 553→538 K, 反应时间 10 天。

表 17.8 低卤化碲的晶体结构数据

化合物	晶系	空间群	晶格参数 (pm)			z	ρ (g/cm ³)
			a	b	c		
Te_3Cl_2	单斜	$C_{2h}^3 - P2_1/n$	1013.7	865.1	707.5	4	4.98
			$(\beta = 100.86^\circ)$				
Te_2Cl	正交	$D_{2h}^{14} - P_{nca}$	1482	1281	400	8	5.08
Te_2Br	正交	$D_{2h}^{14} - P_{nca}$	1492.2	1284.2	400.2	8	5.80
Te_2I_2	正交	$D_{2h}^{14} - P_{nca}$	1529.4	1369.4	412.3	8	5.88

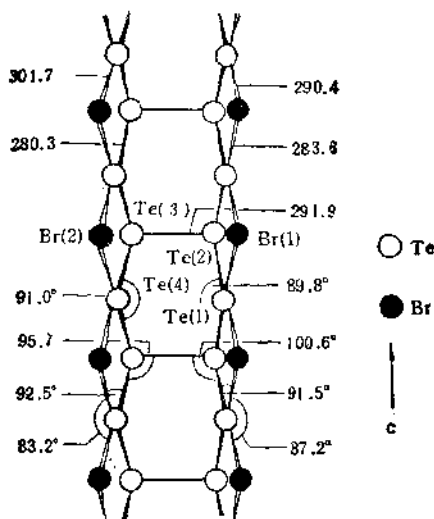


图 17.4 Te_2Br 的结构和键长 (pm) 及键角

Te_3Cl_2 为银灰色单斜晶系晶体 mp 511 K, 分子构型为三方双锥并沿晶体 b 轴连成 $\text{Te}-\text{Te}$ 螺链。 Te_2Cl , Te_2Br (mp 498 K) 和 Te_2I 均为深灰色针状的正交晶系晶体, Te_2Y 分子沿晶体的 c 轴形成由折皱 Te_6 环连成的带。它们的晶体和分子结构数据分别见表 17.8 和图 17.3 和 17.4。

3.4.2 一卤化物

Se_2F_2 近来已被合成和鉴定, 但尚未制得纯态^[11]。 Se_4Cl_2 和 Se_2Br_2 研究得比较充分, 两者的化学性质与 S_2Cl_2 和 S_2Br_2 极为类似。两种 TeI (α 和 β 型) 的晶体结构也已被精确测定, 但对其化学性质仍缺乏了解。

1. 一氟化硒 Se_2F_2

硒与经氩气充分稀释过的氟在 483 K 反应, 低温捕集产物, 获得极少量的 Se_2F_2 和 SeF_2 的混合物。

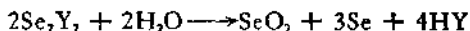
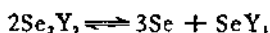
低温 IR 光谱表明, Se_2F_2 的结构为 FSe—SeF (类似于 H_2O_2), 并在紫外光作用下部分地转变为 C_{2v} 对称性的 $\text{Se}=\text{SeF}_2$, Se—Se 和 Se—F 键长分别为 225 和 117 pm, FSeSe 键角 100° , FSeF 二面角 90° . 由 Se—F 键的力常数 325 N/m 判断, 它应当是稳定的物种, 但由于过于活泼, 以致尚不能分离成纯态并制得可供性质研究的量。

2. 一氯化硒 Se_2Cl_2 和一溴化硒 Se_2Br_2

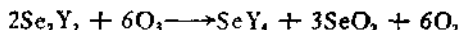
Se_2Cl_2 和 Se_2Br_2 的制备可借化学计量的单质直接反应、或更好是将卤素逐渐加入硒在 CS_2 的悬浮液中, 直到硒完全溶解并刚开始沉淀出四卤化硒时为止。在封管中于 393 K 用硒还原相应的四卤化硒, 并在硒存在下减压蒸馏或用浓硫酸沉淀出产物, 也可以制得这两个一卤化物。

Se_2Cl_2 是棕红色的油状液体, 分子对称性属 C_2 点群, 分子中两个 Se—Cl 键互成直角, 类似 H_2O_2 的结构。血红色的 Se_2Br_2 也是油状液体, Laser-Raman 光谱的研究表明, 其分子对称性属 C_{2v} 点群, 为顺式平面结构 $\text{Se}=\text{SeBr}_2$, 早先认为它也是 C_2 对称性的报道是错误的。它们的某些物理性质列在表 17.9 中。

两种一卤化硒均不太稳定, 有氧化为 +4 氧化态或还原为单质的倾向。因而在沸点时均歧化为硒和四卤化硒, 在水中亦按类似的方式水解:



与相应的卤素作用, 可氧化加成为四卤化硒。与臭氧反应则按下式氧化:



而与许多金属或非金属作用, 则还原成硒并生成相应的卤化物, 故它们是一种相当好的卤化剂。

一卤化硒与氮和硫能形成一系列有趣的环状化合物。例如, 无水液氨可将 Se_2Cl_2 还原成硒, 但在 CCl_4 溶液的氨溶液中则生成环状的 Se_3N_3 , 而在乙醚的氨溶液中于 193 K 反应, 可得到实

表 17.9 Se_2Cl_2 和 Se_2Br_2 的某些物理性质

性 质	Se_2Cl_2	Se_2Br_2
颜色	棕红	血红
熔点 (K)	188	
沸点 (K) ¹⁾	400 (97.7 kPa)	498—503
气化热 (kJ/mol)	75.312	
电导率 (S/cm)	2×10^{-7} (291K)	
密度 (g/cm ³)	2.7741 (298K)	3.604 (288K)
生成热, ΔH (kJ/mol)	-92.88	
生成自由能, ΔG (kJ/mol)	-76.15	

1) 沸点时分解。

验式为 Se_2NCl 的化合物, 其二聚体可设想为含有 $(\text{Se}_4\text{N}_2)^{2+}$ 环状阳离子。在亚硫酸氯 SOCl_2 存在下, Se_2Cl_2 与 S_4N_4 间也发生一个有趣的反应, 产物为 $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ 及组成为 $\text{SeS}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ 的化合物。后者可借在甲酸中重结晶与反应混合物分离。IR 光谱研究表明, 它的结构为 $(\text{SeS}_3\text{N}_3)_2\text{SeCl}_6$, 其中的 $(\text{SeS}_3\text{N}_3)^+$ 阳离子, 可设想成是具有两种可能的异构体 (I) 和 (II) 的七元环, 环中一个硒 (IV) 和一个硫 (IV) 原子的位置互换(参见 3.10.3, 图 17.25)。

Se_2Cl_2 是较弱的 Lewis 碱, 可与强 Lewis 酸形成离子型配合物。在硝基苯中进行电导滴定, 已观察到 Se_2Cl_2 与 BCl_3 或 SbCl_5 及 SnCl_4 或 TiCl_4 分别形成 1:1 和 2:1 的配合物。 Se_2Cl_2 与 BCl_3 或 SbCl_5 在 233 K 的 SO_2 中反应, 也可得到 $\text{Se}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{BCl}_3$ 或 $\text{Se}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{SbCl}_5$ 。它们具有离子型的结构 $[\text{Se}_2\text{Cl}]^+[\text{BCl}_4]^-$ 和 $[\text{Se}_2\text{Cl}]^+ \cdot [\text{SbCl}_6]^-$ 。这两个固体在 298 K 以下才是稳定的, 温度升高即歧化为单质和 $\text{SeCl}_4 \cdot \text{BCl}_3$ 或 $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ 。

Se_2Cl_2 也是 Lewis 酸, 它与叔碱的晶状加合物 $\text{Se}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{B}$ (B = 有机叔碱) 比与 BCl_3 或 SbCl_5 形成的加合物对热更稳定。它们在质子惰性溶剂中可以 $[\text{Se}_2\text{Cl} \cdot 2\text{B}]^+$ 和 Cl^- 离子形式存在。

3. 一碘化碲 TeI

用水热合成法在石英管中将 2.5:1 (mol) 的碲和碘与浓氢碘

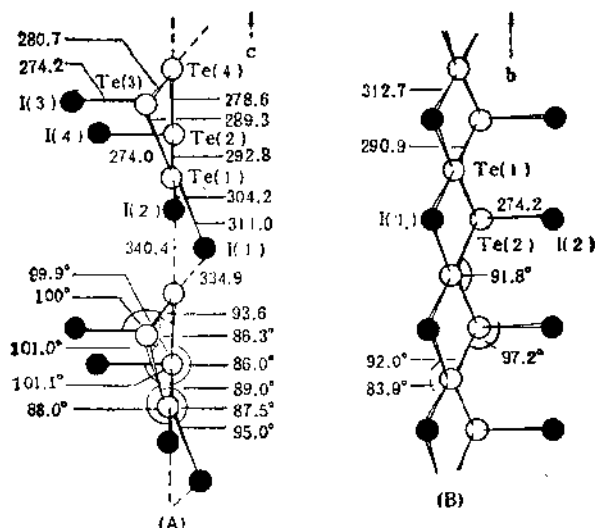


图 17.5 α -Tel (A) 和 β -Tel(B) 的结构和重要的键长 (pm) 和键角

酸混合, 于 471→465 K 反应七天或 468 K 反应八天, 可分别制得 β -Tel 和 α -Tel 单晶。

α -Tel 是环状四聚体, 并结晶成三斜晶系晶体, 空间群为 C_2^1-P1 或 $C_2^1-P\bar{1}$, 晶胞参数为 $a = 995.8$ pm, $b = 799.2$ pm, $c = 821.2$ pm, $\alpha = 104.37^\circ$, $\beta = 90.13^\circ$, $\gamma = 102.89^\circ$, 晶胞分子数 $z = 8$, 密度 $\rho = 5.49$ g/cm³。 β -Tel 是二聚体并形成单斜晶系晶体, 空间群为 C_2^1-C2/m , $a = 1538.3$ pm, $b = 418.2$ pm, $c = 1199.9$ pm, $\beta = 128.09^\circ$, $z = 16$, $\rho = 5.56$ g/cm³。 它们的结构示意图于图 17.5 (A) 和 (B) 中。

3.4.3 二卤化物

二卤化物中, 只有碲和钋的二氯化物和二溴化物已被制成纯态并研究过了。 碲的类似物可与一卤化碲和四卤化碲呈平衡地存在于蒸气相中或 CCl_4 、硝基苯等溶液中, 它们还可作为晶态的四甲基硫脲 (tmtu) 加合物 $Se(tmtu)_2$, 而被稳定, 但均未能分离

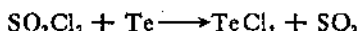
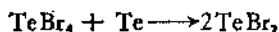
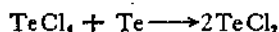
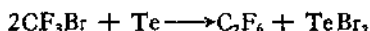
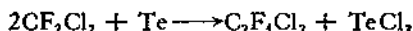
为纯的二卤化物。

最近二氟化碲已作为与 Se_2F_2 的混合物一起被鉴定了(参见 3.4.2), 分子对称性为 C_{2v} , $\text{Se}-\text{F}$ 键长 169 pm, 键角 94° , 键力常数 429 N/m. TeF_2 仅存在于硫脲加合物中, $\text{Te}-\text{F}$ 键长 189 pm, 键角 100° . 在用 SO_2 还原钋(IV)的水合氟化物时, 生成一种蓝灰色沉淀, 可能是二氟化钋, 但未进行鉴定。

二碘化物也未被分离出来过, 但二碘化碲可存在于碘和碲的 CS_2 溶液中, 二碘化碲可存在于与 TeI_4 和 I_2 呈平衡的蒸气相中, 几种 TeI_2 的硫脲加合物也已为人所知。

1. 二氯化碲和二溴化碲

将用 P_2O_5 干燥过的二氯二氟甲烷 CF_2Cl_2 或一溴三氟甲烷 CF_3Br 通入熔融的碲, 或使四氯化碲或四溴化碲与细微分散在无水乙醚中的碲反应, 然后真空升华收集产物, 可制得二氯或二溴化碲。碲与硫酰氯在 303—313 K 反应也是制备 TeCl_2 的好方法。这些反应式如下:



二氯化碲是黑色的无定形固体, m. p. 481 K, b. p. 601 K, 其蒸气呈鲜红色。二溴化碲是巧克力褐色的固体, 由于受热即迅速歧化, 以致不能测得其熔点和沸点。两者的分子构型均为弯曲形, 属 C_{2v} 点群, $\text{Te}-\text{Cl}$ 键长 233 pm, 键角 72° , $\text{Te}-\text{Br}$ 键长 251 ± 2 pm, 键角 $98 \pm 3^\circ$ 。

两者的化学性质也极为相似。溶于水中时, 即迅速水解并歧化为单质和 H_2TeO_3 及卤化氢。溶于乙醚、二丁醚、二氧六环和氯仿等有机溶剂中也歧化为碲和四卤化碲, 溶于吡啶则歧化为 Te 和 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{TeY}_4$, 尚未发现有可溶而不发生歧化的溶剂存在。

两者也易被氧化剂氧化为碲(IV)的化合物。被卤素氧化

时,还产生卤素的置换作用。置换的能力为 $F > Cl > Br > I$ 。因而, $TeCl_2$ 与被 N_2 稀释的氟作用,即生成 TeF_4 ,并游离出 Cl_2 ,与氯作用则氧化为 $TeCl_4$,与过量液态溴作用,可得到黄色的混合卤化物 $TeCl_2Br_2$ 结晶。 $TeBr_2$ 的反应规律相似,不过,碘似乎不能氧化 $TeCl_2$,但能将 $TeBr_2$ 氧化为 $TeBr_2I_2$ (参见 3.4.9)。液态 N_2O 及液态 SO_2 或 SO_3 水溶液可将 $TeCl_2$ 氧化成二氧化碲,但 $TeBr_2$ 在 SO_2 中仅发生歧化作用。

两者在 253 K 能吸收干燥的气态 NH_3 ,生成 $TeY_2 \cdot 2NH_3$,而与液氨或氨水作用,则被还原成单质。

它们也是 Lewis 酸,能与硫脲及其衍生物形成大量的稳定加合物(参见 4.5.2)。 $TeCl_2$ 与碱金属氯化物共熔,还形成组成为 $MTeCl_3$ 的离子型配合物 ($M = K, Rb$ 和 Cs),其中的 $TeCl_2^-$ 为配阴离子(参见 4.1.1)。

2. 二氯化钋和二溴化钋

两个二卤化钋都可用 SO_2 (298K)、 H_2S (298K)、 CO (423K) 或 H_2 (473K) 还原相应的四卤化钋或在 473 K 真空热分解四卤化钋来制备。不过,用 CO 或 H_2 还原 $PoCl_4$ 时,加热时间过长将导致还原成单质,用 SO_2 还原 $PoBr_4$ 时,反应不够彻底。

$PoCl_2$ 是深红宝石色、吸湿的固体,在 N_2 气氛中于 463 K 升华并略有分解。它在水或其它溶剂中不歧化,但容易氧化为钋(IV)。在无水氨气中于 473 K 加热,得到一个棕色的产物,可能是 $PoCl_2 \cdot NH_3$ 。在盐酸溶液中,可形成 $PoCl_2^-$ 和 $PoCl_4^{2-}$ 配阴离子。

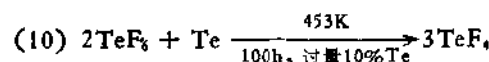
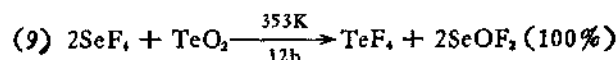
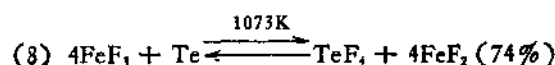
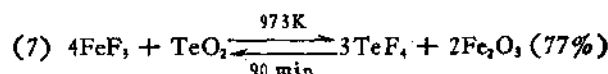
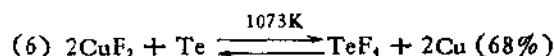
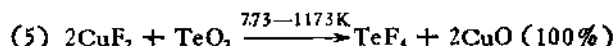
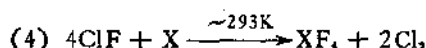
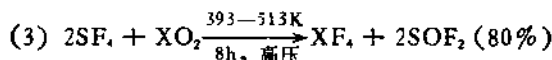
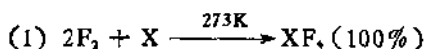
$PoBr_2$ 是紫褐色固体,在 383 K (4Pa) 升华并也有些分解。在 N_2 气氛中于 543—553 K 熔融并歧化为 Po 和 $PoBr_4$ 。在无水氨中加热可还原成单质。它可溶解于水和大多数酮中形成紫色的溶液。在氢溴酸中亦有 $PoBr_2^-$ (或 $[PoBr_3(H_2O)]^-$) 和 $PoBr_4^{2-}$ 配阴离子存在。

3.4.4 四氟化物

碲和碲形成四氟化物,但四氟化钋是否存在尚不能肯定。

1. 制备

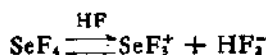
四氟化硒和四氟化碲的制备通常可借被 N_2 气稀释的氟与硒、碲直接化合或用金属及非金属氟化物对硒、碲或其氧化物进行氟化,然后借真空蒸馏或升华法将产物提纯。有关的反应式、反应条件和产率列举如下:



六氟化钋的 α 辐射分解或用氢氟酸处理 $Po(OH)_3$ 或 $PoCl_3$ 时,得到一个不挥发的白色固体,可能是 PoF_4 , 但未被肯定。

2. 物理性质和结构

SeF_4 是无色发烟的液体,在 379.1 K 沸腾,264.5 K 时凝固成吸湿的白色固体。与乙醚、乙醇、 IF_3 及 H_2SO_4 完全互溶,适度地溶于 CCl_4 , $CHCl_3$, 和 CH_3F 。液态 SeF_4 有一定的离解,给出 SeF_3^+ 和 F^- (或 SeF_5^-) 离子。在氢氟酸中有如下平衡:



离解常数 $K \approx 4 \times 10^{-4}$, 表明它在氢氟酸中是比 SF_6 ($K = 4 \pm 2 \times 10^{-2}$) 更弱的碱。

它的分子构型为变形四面体或包括赤道孤电子对的变形三方双锥, 对称性属 C_{2v} 点群。在液态有双聚分子存在, 双聚分子的对称性为 C_{2v} 或 C_{2h} , 分子构型见图 17.6。

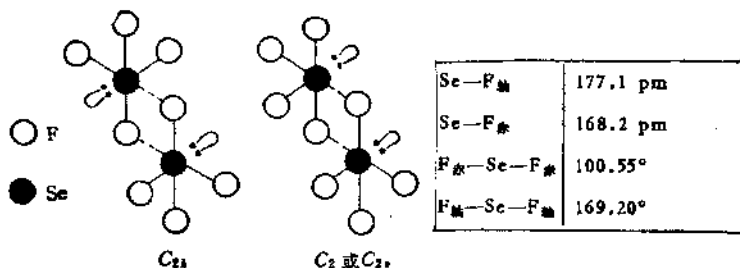


图 17.6 二聚 SeF_4 的两种可能结构

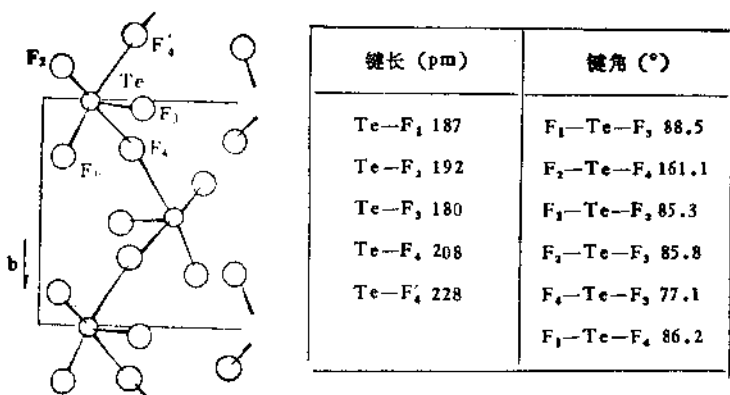


图 17.7 晶态 TeF_6 的结构 (100° 投影)

TeF_6 是白色吸湿的固体, mp 402.7 K, 其蒸气在 466.9 K 分解成 TeF_4 和 Te 。结晶的 TeF_6 属正交晶系, 空间群为 $P2_1D2_12_1$, 晶胞参数 $a = 536\text{pm}$, $b = 622\text{pm}$, $c = 964\text{pm}$, $z = 4$ 。虽然

表 17.10 四氟化物的某些物理性质

性 质	SeF ₄	TeF ₄
熔点 (K)	263.6, 234.28 ¹⁾	402.7
熔化热, ΔH (kJ/mol)	2330	26,572
沸点 (K)	379.1	466.9
气化热, ΔH (kJ/mol)	47.03	34.20
蒸气压(液)	$A = 11.5648$	$A = 7.7645$
$\log P(\text{Pa}) = A - B/T$	$B = 2457$	$B = 1786.4$
(固)		$A = 11.1588$
		$B = 3174.3$
生成热, ΔH_{298} (kJ/mol)	-849.3 ± 24.2	-1032.2
生成自由能, ΔG_{298} (kJ/mol)		-774.04
密度, $\rho(\text{g/cm}^3)$	2.72(液, 291K)	4.21(固)
偶极矩 (C·m)	5.94×10^{-30} ¹⁾	

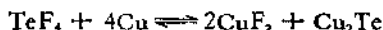
1) 引自 H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, "Advances in Inorg. Chem. and Radiochem." 24, 191 (1981).

气态 TeF₄ 的分子构型和 SeF₄ 相同, 但在晶体中却是变形四方锥。每个碲原子为分布于四方锥顶点的三个端基氟原子和两个桥连氟原子围绕, 每个四方锥通过顺式 Te—F—Te 桥连接成桥角为 159° 的链, 其结构见图 17.7。它的溶解性能和 SeF₄ 类似, 两者的某些物理性质列在表 17.10 中。

3. 化学性质

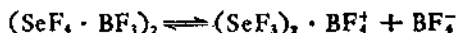
SeF₄ 和 TeF₄ 的化学性质相当活泼, 遇水迅速水解为 H₂XO₃ 和 HF。与 AsH₃, H₂S, H₂Se 或 KI 等作用可被还原成单质。

它们是有用的氟化剂。例如: 能腐蚀玻璃和 SiO₂, 产生 SiF₄, 但 SeF₄ 在绝对干燥时的作用很慢, 而 TeF₄ 需在 473 K 才发生作用; SeF₄ 在 353 K 与 TeO₂ 平稳地反应, 定量地生成 TeF₄ 和 SeOF₂; 能将一些金属和非金属, 如碱金属、Cu, Ag, Au, Hg, Ni 及 P 等氟化为相应的氟化物, 但不与 Pt 作用。例如:



两个四氟化物都具有 Lewis 两性, 可与某些 Lewis 酸如

BF_3 , SbF_5 , AsF_5 , NbF_5 和 TaF_5 等形成 1:1 和几个 1:2 加合物 (参见 4.1.4)。这些固态加合物在液态 HF 中可以离解, 并且在熔融态及固态也多是离子型的。例如: $\text{SeF}_6 \cdot \text{BF}_3$ 在液态 HF 中有如下平衡:



阳离子的结构式可写作 $[\text{F}_3\text{Se}-\text{F}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{F}}{\text{B}}}-\text{F}-\text{SeF}_3]^+$; 而 $\text{SeF}_6 \cdot \text{NbF}_5$

和 $\text{TeF}_6 \cdot 2\text{SbF}_5$ 可分别表示为 $(\text{SeF}_5)^+(\text{SbF}_6)^-$ 和 $(\text{TeF}_5)^+ \cdot (\text{Sb}_2\text{F}_{11})^-$ 。

它们与 Lewis 碱也形成加合物。与碱金属、铍和烷基铍的氯化物形成的加合物是离子型的配盐, 通式为 MXF_3 , 均含有 XF_3^- 阴离子 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, (\text{CH}_3)_4\text{N}, (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}$ 等), 但制备 LiTeF_5 的尝试没有成功 (参见 4.1.2)。 TeF_6 与吡啶、二氧六环、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 及联吡啶和四甲基乙撑二胺等单齿和双齿配体形成的 1:1 和 1:2 加合物 $\text{L} \cdot \text{TeF}_6$ 和 $\text{L}'' \cdot (\text{TeF}_6)_2$ 也是离子型的, 可表示为 $(\text{L}_2 \cdot \text{TeF}_5)^+(\text{TeF}_6)^-$ 和 $(\text{L}'' \cdot \text{TeF}_5)^+ \cdot (\text{TeF}_6)^-$ 。

3.4.5 四氯化物

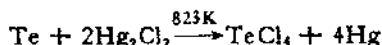
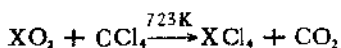
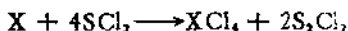
1. 制备

制备硒分族四氯化物的两个通用方法是由单质直接化合和用非金属或金属的氯化物对硒、碲、钋的单质或其氧化物进行氯化 (与 XF_6 的制备类似)。用氯气对硒、碲的较低氧化态卤化物进行氧化加成或将 PoCl_2 溶于盐酸也可分别制得这三个四氯化物。具体方法举例如下:

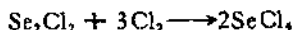
(1) 在无水条件下通氯气与硒、碲 (室温) 或钋 (473 K) 直接反应。若将硒、碲以大约 1:5 的固液比细微分散于甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、乙酸或四氯化碳等有机溶剂中进行氯化, 可提高反应速

度。

(2) 三个元素的单质或氧化物与 SCl_2 , ICl , CCl_4 , C_2Cl_6 , CHCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 , NH_4Cl , FeCl_3 或 Hg_2Cl_2 等氯化剂在 373—873 K 反应,例如:



(3) 将氯气通入 Se_2Cl_2 在 CS_2 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 中的溶液,不溶的 SeCl_4 即随反应进程析出,用 CS_2 洗涤滤出的产物,可除去残余的 Se_2Cl_2 :



用 Cl_2 氧化 TeCl_2 或 TeBr_2 , 可生成 TeCl_4 (参见 3.4.3)。

(4) 将 PoO_2 溶于盐酸(最好加入 Cl_2 或 H_2O_2), 蒸发溶液即析出 PoCl_4 。

在氯气流中升华,可将四氯化物提纯。

2. 物理性质和结构

硒、碲和钋的四氯化物分别是淡黄色、白色和亮黄色、挥发性、吸湿和易水解的固体。在高温下均不够稳定: 在气态, SeCl_4 几乎完全分解为 SeCl_2 和 Cl_2 ; TeCl_4 在 773 K 以下只有少量分解; 熔融的 PoCl_4 在 623 K 时变为鲜红色, 可能也是由于分解为 PoCl_2 , 在 773 K 以上, 其蒸气由紫褐色变为蓝绿色, 可能是进一步分解的结果。

SeCl_4 和 TeCl_4 适度地溶于非极性有机溶剂。后者和 TeBr_4 及 TeI_4 一样, 在苯或甲苯中看来是三聚的。而在丙酮、乙腈、乙醇和二甲亚砜等极性有机溶剂中的行为像 1:1 的电解质, 可能是以 $(\text{L}_2 \cdot \text{TeCl}_3)^+ \text{Cl}^-$ 的形式存在 (L = 溶剂)。但 SeCl_4 在极性有机溶剂中的电导比 1:1 电解质应有的值要小。 PoCl_4 易溶于乙醇和亚硫酸氯, 微溶于液态 SO_2 。它们的一些物理性质列在表 17.11 中。

表 17.11 四氯化物的物理性质

性 质	SeCl ₄	TeCl ₄	PoCl ₄
熔点 (K)	578	497	573
熔化热, ΔH (kJ/mol)	—	18.87	
沸点 (K)	469(升华)	663	663
气化热, ΔH (kJ/mol)		70.42	
蒸气压(固)	$A = 13.3288$		
$\log P(\text{Pa}) = A - B/T$	$B = 3864$		
生成热, ΔH_{298} (kJ/mol)	-192.9	-322.8	
生成自由能, ΔG_{298} (kJ/mol)		-241	
密度 (g/cm ³)	2.63	2.95	

在蒸气态, SeCl₄ 和 TeCl₄ 分子均具有变形三角双锥构型, 赤道的一个位置为孤电子对占有, 对称性为 C_{2v} (与氟化物类似)。在液态和固态, 两者都是离子型的, 含有 XCl₂⁺ 和 Cl⁻ 离子, XCl₂⁺ 为锥形, 有 C_{3v} 对称性, 与熔融 TeCl₄ 的电导一致。

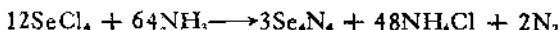
两者均形成单斜晶系晶体, 空间群为 $C_{2h}^2 - c2/c$, 晶胞参数分别为 SeCl₄: $a = 1646 \text{ pm}$, $b = 973 \text{ pm}$, $c = 1493 \text{ pm}$, $\beta = 117^\circ$, $z = 16$; TeCl₄: $a = 1707.6 \text{ pm}$, $b = 1040.4 \text{ pm}$, $c = 1525.2 \text{ pm}$, $\beta = 116.82^\circ$, $z = 16$ 。TeCl₄ 实际上是以四聚体 (TeCl₂⁺Cl⁻)₄ 存在于晶体中, 每个碲原子与平均键长为 231.1 pm 的三个端基氯原子 (TeCl₂⁺) 及平均键长为 292.9 pm 的三个成桥氯原子 (Cl₂Te⁺...3Cl⁻) 相连, 完成八面体配置, 并通过成桥氯原子组成 Te₄Cl₆ 类立方烷结构, 其结构示意图于图 17.8 中。

3. 化学性质

三种四氯化物均易吸湿并水解为氯氧化物。与大量水作用, 最终水解为二氧化物或含氧酸:



与无水液氨作用, SeCl₄ 和 TeCl₄ 可转变成爆炸性很强的氮化物 Se₄N₄ 和 Te₄N₄ (或 Te₄N₄):



PoCl₄ 则被还原成单质。与气态氨作用, 三者均还原成单质:

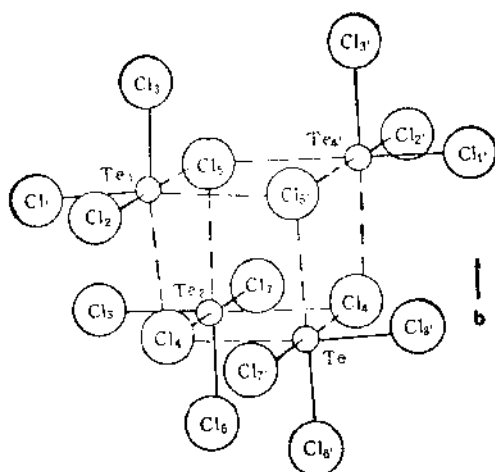
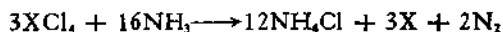


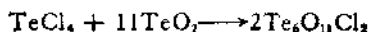
图 17.8 TeCl_4 晶体中的 $\text{Te}_4\text{Cl}_{14}$ 单元



硫化氢也使 SeCl_4 和 TeCl_4 还原成单质,但 PoCl_4 在 423 K 时仅被还原为 PoCl_2 。

键 长 (pm)			键 角 (°)
Te_1-Cl_1 231.5	Te_1-Cl_2 294.7	$\text{Te}_2-\text{Cl}_{1'}$ 231.4	$\text{Cl}_{1'}-\text{Te}_{1'}-\text{Cl}_{1'}$ 94.8
Te_1-Cl_2 231.2	$\text{Te}_1-\text{Cl}_{1'}$ 289.8	$\text{Te}_2-\text{Cl}_{1'}$ 229.6	$\text{Cl}_{1'}-\text{Te}_{1'}-\text{Cl}_{1'}$ 89.9
Te_1-Cl_3 231.7	$\text{Te}_2-\text{Cl}_{1'}$ 294.4	Te_2-Cl_2 295.9	$\text{Cl}_{1'}-\text{Te}_{1'}-\text{Cl}_2$ 85.0
Te_2-Cl_4 290.8	Te_2-Cl_6 231.3	$\text{Te}_2-\text{Cl}_{1'}$ 294.4	$\text{Te}_1-\text{Cl}_{1'}-\text{Te}_2$ 94.8

SeCl_4 和 TeCl_4 是强的氯化剂,可将许多元素的单质和氧化物转变成相应的氯化物或氯氧化物。例如: SeCl_4 可将 SeO_2 转化成 SeOCl_2 、使 TeO_2 转化成 TeCl_4 ; TeCl_4 在 553 K 与 TeO_2 反应,生成一个复杂的卤氧化物 $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$:



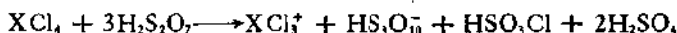
此化合物是正交晶系晶体,易水解成 TeO_2 ; 对单质的氯化伴随着氧化还原过程(参见 3.4.4)。例如: TeCl_4 与碲作用,生成 Te_3Cl_2 ; SeCl_4 与硒作用,生成 Se_2Cl_4 。

与四氟化物只形成 XF_3 配阴离子不同,三种四氯化物在盐酸溶液中通常是形成八面体构型的 XCl_6^{2-} 配阴离子(参见 4.1.2)。向溶液中加入碱金属、铵、烷基铵的氯化物,可结晶出离子型的配盐 M_2XCl_6 。

硒、碲的四氯化物也具有 Lewis 两性,可与 Lewis 酸或碱形成加合物,形成三角锥形阳离子 XCl_3^+ 的倾向也很大。这些加合物在溶液中是导电的,且在固态是离子型。例如:与 AlCl_3 , TiCl_4 和 SbCl_5 等形成的固体加合物 $\text{XCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$, $2\text{XCl}_3 \cdot \text{TiCl}_4$ 和 $\text{XCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5$, 化学式可更精确地表示为



和 $(\text{XCl}_3)^+(\text{SbCl}_5)^-$; 与 SO_2 形成的固体加合物 $\text{XCl}_3 \cdot \text{SO}_2$ 可表示为 $(\text{XCl}_3)^+(\text{SO}_2\text{Cl})^-$; 与单齿配体的加合物是 $\text{XCl}_3 \cdot 2\text{L}$ 型,在极性溶剂中可表示成 $(2\text{L} \cdot \text{XCl}_3)^+\text{Cl}^-$ (L — 吡啶(py)、三甲胺、二氧六环、乙腈、二甲亚砷、二甲基甲酰胺等)。但认为 $\text{XCl}_3 \cdot 2\text{py}$ 有导电性可能是错误的,它在固态或许只是一种八面体配位的带反式吡啶的分子。 XCl_3 在焦硫酸中也离解成 XCl_3^+ 和 Cl^- , 且按下式反应生成 $(\text{XCl}_3)^+(\text{HS}_2\text{O}_6)^-$ 和 HSO_3Cl :



SeCl_4 及 TeCl_4 与醇钠反应,可导致一系列烷氧化物 $\text{X}(\text{OR})_4$ 的合成(参见 3.16),与 β -二酮反应,可生成若干金属有机化合物(参见 5.13)。

3.4.6 四溴化物

1. 制备

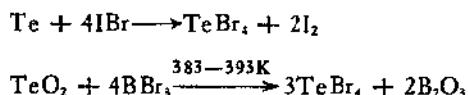
(1) 硒、碲或钋的单质在被溴饱和过的 N_2 气或 CO_2 气流中与溴直接化合,钋需加热至 473—523 K 才能反应。

(2) 用氢溴酸溶解硒、碲或钋的二氧化物,然后对所得的三种

溶液分别作如下的处理：用乙醚、酯、烷烃或 CCl_4 萃取含硒的溶液，蒸发萃取液可得 SeBr_4 ；用中等浓度 (77%) 的 H_2SO_4 从含碲的溶液中沉淀出 TeBr_4 ；直接蒸发含钋的氢溴酸溶液析出 PoBr_4 。

(3) 加溴于 Se_2Br_2 在 CS_2 、 CHCl_3 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 中的溶液、蒸发溶液析出 SeBr_4 。

(4) 溴化碘与碲反应，用 CCl_4 萃取反应混合物，蒸发溶剂即得 TeBr_4 ，产率几乎是定量的。用 BBr_3 与 TeO_2 进行类似的反应，也可制得 TeBr_4 ：



2. 物理性质和结构

硒、碲和钋的四溴化物分别是桔红色、黄色和鲜红色的固体。热稳定性比相应的四氯化物低， SeBr_4 在室温即明显分解，在 343—353 K 几乎完全分解成 Se_2Br_2 和 Br_2 。 TeBr_4 在 553 K 以上分解，它在溴蒸气中于 736 K 熔化，687—700 K 沸腾，其蒸气几乎完全分解成 Br_2 和 TeBr_2 。 PoBr_4 似乎更稳定一些，在溴蒸气中，其熔点为 603 K，沸点 633 K (26.66 kPa)，其蒸气不发生变化。

SeBr_4 易溶于 CS_2 ， CCl_4 ， CHCl_3 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ， TeBr_4 溶于 CHCl_3 和乙醚但不溶于 CCl_4 ，而 PoBr_4 仅溶于乙醇和丙酮，微溶于液态溴。

TeBr_4 的分子和晶体结构与 TeCl_4 相同，单分子和四聚体均以离子形式 $(\text{TeBr}_3)^+\text{Br}^-$ 和 $[(\text{TeBr}_3)^+\text{Br}^-]$ 存在，后者也具有类立方烷结构，其单斜晶胞参数为 $a = 1775 \text{ pm}$ ， $b = 1089 \text{ pm}$ ， $c = 1588 \text{ pm}$ ， $\beta = 116.50^\circ$ ， $z = 16$ ， $\rho = 4.30 \text{ g/cm}^3$ (参见 3.4.5)。 SeBr_4 的分子结构也是包括赤道孤电子对在内的变形三角双锥，但是否是离子型还有争论。 PoBr_4 的结构尚不了解。

3. 化学性质

四溴化物和四氯化物的化学性质非常相似。它们都吸湿并可完全水解。SeBr₄ 在 CS₂ 溶液中与气态氨反应或 TeBr₄ 与无水液氨反应均生成氮化物 Se₃N₄ 或 Te₃N₄。在 CHCl₃ 溶液中, SeBr₄ 和 TeBr₄ 可被 H₂S 还原成单质,但固态的 PoBr₄ 在室温仅被还原成 PoBr₂。

它们也都具有 Lewis 两性,在氢溴酸中与碱金属、铍及烷基铵溴化物形成离子型配合物 M₂XBr₆。在某些极性非水溶剂中能形成 (XBr₃ · 2L)⁺Br⁻ 和 (XBr₃ · L'')⁺Br⁻ 型的溶剂合物(L=乙腈,丙酮、硝基甲烷、二甲亚砜、吡啶、二甲基甲酰胺; L''=联吡啶)。与 AlBr₃ 能形成 (XBr₃)⁺(AlBr₄)⁻。

3.4.7 四碘化物

1. 制备

只知道碲和钋形成四碘化物。

TeI₄ 可由单质在室温直接化合或用浓氢碘酸从浓原碲酸 H₆TeO₆ 溶液中沉淀而得,由于 TeI₄ 可再溶于 HI 酸而形成 TeI₆²⁻,故应避免使用过量的酸。碲与 CH₃I、ICN 或 P₂I₄ 在 373 K 反应,也可以制备 IeI₄。例如:

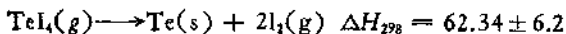


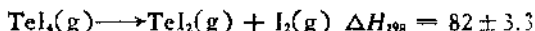
用 CCl₄ 洗涤可将产物提纯。

PoI₄ 也可由单质在 313 K 和 133.3 Pa 下直接化合或用适量氢碘酸从 PoCl₃ 溶液中沉淀而制得。在 473—573 K 使 PoO₂ 与干燥 HI 气体反应也可以得到 PoI₄。

2. 物理性质和结构

灰黑色的 TeI₄ 和黑色的 PoI₄ 都是易挥发的固体,对热亦颇不稳定。TeI₄ 在封管中的熔点为 553 K,常压下 >391 K 便开始升华并部分分解。升华热 ΔH = 137.38 kJ/mol,在 468—523 K 间,其蒸气压与温度的关系为 log P(Pa) = 14.6048 - 5380/T。两种分解方式的分解热 ΔH₂₉₈(kJ/mol) 如下:



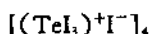


PoI_4 在 N_2 气中于 473 K 升华并部分分解成单质, 估计是首先分解成 PoI_2 , 后者再歧化为 PoI 和 Po 。

两种四碘化物均微溶于乙醇和丙酮, PoI_4 还微溶于乙酸丙酯, 但两者都不溶于稀的无机酸、脂肪酸和各种非极性有机溶剂中。

TeI_4 可结晶成两种晶体: 正交晶系晶体的空间群为 $D_{2h}^{18} - P_{nna}$ 或 $C_{2h}^2 - P_{n2_1}$, 晶胞参数为 $a = 1334 \text{ pm}$, $b = 1673 \text{ pm}$, $c = 1448 \text{ pm}$, $z = 16$, $\rho = 5.145 \text{ g/cm}^3$; 另一种属四方晶系, 空间群为 $D_{2d}^{10} - I_{41}/amd$, 晶胞参数为 $a = 1612 \text{ pm}$, $c = 1120 \text{ pm}$, $z = 16$, $\rho = 5.7 \text{ g/cm}^3$ 。但正交晶系晶体更为常见。

与 TeCl_4 和 TeBr_4 类似, TeI_4 在晶体中也以四聚体



存在, 但不是类立方烷结构。在 Te_4I_{16} 结构单元中, 每个碲原子与六个碘原子配位, 构成畸变的四方双锥。与一个、两个或三个碲原子相连的三种 $\text{I}-\text{Te}$ 键的平均键长依次为 276.8 pm , 310.8 pm 和 322.7 pm , $\text{I} \cdots \cdots \text{I}$ 距在 $398.1 - 454.0 \text{ pm}$ 之间^[22], 其结构示意图于图 17.9 中。

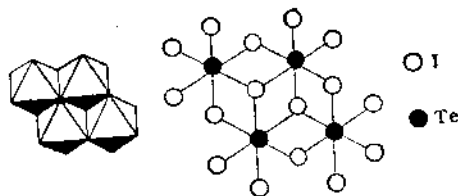


图 17.9 Te_4I_{16} 结构单元

3. 化学性质

这两个化合物的化学稳定性似乎比碲分族的其它四卤化物高一些。例如: 它们在冷水中仅微微水解; TeI_4 不与 H_2 ($< 373\text{K}$) 和 H_2S ($< 473\text{K}$) 作用, 但 PoI_4 可在中等温度被 H_2S 还原成单质; TeI_4 在 193 K 与液氨也生成 Te_3N_4 (或 Te_2N_4), 但 PoI_4 不

与 NH_3 作用,它在 0.1 mol/L 稀盐酸中的悬浮物甚至在 373 K 也不被 SO_2 或 N_2H_4 等还原。

它们也具有 Lewis 两性,在浓氢碘酸中,通常也生成 XI_6^- 配阴离子。 TeI_4 与碱金属、铍和烷基铍的碘化物也生成离子型 M_2TeI_6 配合物。 PoI_4 的类似配合物研究得少一些,只报道了 Cs_2PoI_6 ,它是黑色的立方晶系晶体, $a = 1169.8 \text{ pm}$ 。 TeI_4 在丙酮、乙腈、二甲亚砜和二甲基甲酰胺等极性非水溶剂中也形成 $(\text{TeI}_3 \cdot 2\text{L})^+\text{I}^-$ 型的离子型加合物。

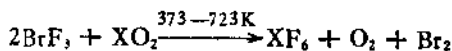
3.4.8 六氟化物

硒分族的六卤化物只有六氟化硒和六氟化碲是已知的,用长寿同位素 ^{208}Po 氟化,所得的挥发性产物可能是 PoF_6 ,但未确切鉴定。

1. 制备

将被 N_2 气稀释过的氟通入一端连有两个冷阱的铜制或镍制的反应管中,使其与硒 ($523-623 \text{ K}$)、碲 (423 K) 或钋 (666 K) 直接化合,用冰-盐冷阱捕集生成的少量四氟化物和它副产物,未冷凝的六氟化物收集在其后的干冰或液态空气冷阱中,在干冰温度下多次升华可将产物提纯。

在类似的玻璃反应器中,用 BrF_3 对二氧化硒或二氧化碲进行氟化,也可制得相应的六氟化物:



2. 物理性质

六氟化硒和六氟化碲在室温是无色气体,有类似氢化物的臭味,分子构型为属 O_h 点群的正八面体。它们在低温和常压下直接冷凝为白色挥发性的固体,并可形成立方晶系晶体, TeF_6 的立方晶胞参数为 $a = 633 \pm 2 \text{ pm}$, $z = 2$ 。由于不可极化的氟原子包围着硒或碲原子,减弱了分子间的作用力,故它们具有引人注目的低沸点和高挥发性。六氟化钋在常温可能也是气体,但进一步的资料没有报道。 SeF_6 和 TeF_6 的一些物理性质列在表 17.12 中。

表 17.12 六氟化物的物理性质

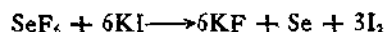
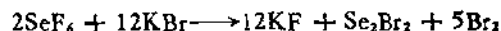
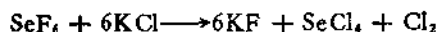
性 质	SeF ₆	TeF ₆
熔点 (K)	238.7(199.9kPa)	235.4 ¹⁾
沸点 (K)	238.4(125.9kPa)	234.3(升华)
气化热 ΔH (kJ/mol)	18.3(在 m.p. 时)	18.8
蒸气压(固)	$A = 11.3668$	$A = 11.2858$
$\log P(\text{Pa}) = A - B/T$	$B = 1440.8$	$B = 1471.4$
临界温度 (K)	345.6	356.4
生成热, ΔH_{298} (kJ/mol)	-1104.5	-1369 $\pm$ 2
生成自由能, ΔG_{298} (kJ/mol)	-928	-1273 $\pm$ 2
密度 (g/cm ³), (固, m. p. 时)	3.27	3.76
键长, X—F (pm)	167—170	184
键能, X—F(kJ/mol)		340

1) 在 226.6 K (101.3kPa) 时升华而不熔化。

3. 化学性质

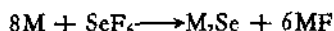
SeF₆ 微溶于水, 但几乎不发生水解, 不腐蚀玻璃且不与空气和 SO₂ 作用。其化学活性是各种卤化硒中最小的, 但又比惰性的 SF₆ 略为活泼。在某些化学反应中, 既起氧化剂又起氟化剂的作用。例如:

与固体 KCl(773K), KBr(573K) 或 KI(室温)作用, 可发生卤素取代, 生成氟化钾, 且本身被还原成较低价的卤化硒或硒:



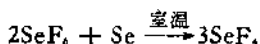
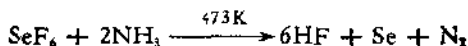
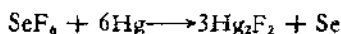
后一反应也可在溶液中缓慢发生, 可用于 SeF₆ 的分析。

与钾(333K)、钠或锂(~773K)作用, 生成碱金属的硒化物和氟化物:



SeF₆ 还能被室温下的汞、中温下的砷、锑、硅及 NH₃ 等还原成硒, 并将这些单质或化合物转变成氟化物。与 AsH₃ 或硒作用,

则生成 SeF_4 。某些反应式如下:



TeF_6 亦不腐蚀玻璃, 与 Te 在 473 K 反应也生成 TeF_4 , 与 Hg 在室温反应也生成 Hg_2F_2 和 Te 。尽管与 SeF_6 类似的其它反应还缺乏资料, 但在相同情况下, 它应当比 SeF_6 活泼一些。例如, 已知在室温下 TeF_6 可于 24 小时内被水完全水解成原碲酸 H_6TeO_6 或 $\text{Te}(\text{OH})_6$ 。包括各级水解产物在内的反应式如下:



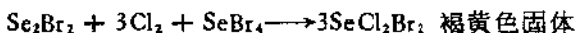
TeF_6 还是弱的 Lewis 酸。在氢氟酸中, 可与 AgF , BaF_2 或 CaF_2 形成组成为 M^+TeF_6^- 的配合物 ($\text{M} = \text{Ag}$, BaF 和 CaF); 在 C_6F_6 中还与 CsF 和 RbF 分别生成 $\text{Cs}^+\text{TeF}_6^-$ 和 $(\text{Rb}^+)_2\text{TeF}_6^{2-}$ 。 TeF_6 和 TeF_5^- 离子的构型分别为五角双锥 (D_{3h}) 和四方反棱柱体 (D_{4d}); 与叔胺、吡啶或烷基二胺反应, 可形成加合物 $\text{TeF}_6 \cdot 2\text{R}_3\text{N}(\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{TeF}_6 \cdot \text{Py}$ 和 $\text{TeF}_6 \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]_2$ 。

TeF_6 与甲醇或在 195 K 与 $\text{R}_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) 反应, 分别生成甲氧基或烷基胺取代的氟化物—— $\text{TeF}_5(\text{OCH}_3)$, $\text{TeF}_4(\text{OCH}_3)_2$ 或 TeF_5NR_2 与 $\text{TeF}_4(\text{NR}_2)_2$ 的混合物。后者的 NMR 谱表明它是顺式异构体。

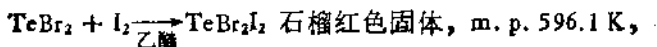
3.4.9 混合卤化物

1. 混合四卤化物

碲分族元素的一卤化物和二卤化物与不同的卤素反应, 可氧化加成为混合四卤化物。反应式及化合物的一些物理特征如下:



665.1 K, b. p. 688.1 K.



b. p 693.1 K (分解).

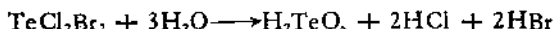
$\text{Se}_2\text{Br}_2 + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{CS}_2} 2\text{SeCl}_3\text{Br}$ 黄褐色固体, 481.1 K 分解.

$\text{Se}_2\text{Cl}_2 + 3\text{Br}_2(1) \xrightarrow{\text{CS}_2} 2\text{SeBr}_3\text{Cl}$ 黄橙色固体, 473.1 K 分解.

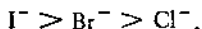
PoCl_2 与溴反应及 PoCl_2 或 PoBr_2 与碘在 CCl_4 中振荡, 看来也形成了赭粉色的 PoCl_2Br_2 和黑色的 PoCl_2I_2 及 PoBr_2I_2 .

它们的分子构型可描述为在赤道面上有两个卤原子和一对孤电子对的三角双锥(对称性为 C_1 或 C_{2v}), 或在轴向有一对孤电子对的变形四方锥(对称性为 C_{2v}), 并具有类似于 TeCl_4 的离子型结构, 例如 $\text{SeCl}_3^+\text{Cl}^-$ 和 $\text{TeCl}_2\text{Br}^+\text{Br}^-$ 等.

它们都易吸湿, 并被水迅速水解成亚硒酸或亚碲酸(钋的混合四卤化物缺乏进一步的资料). 反应式举例如下:



它们也都具有 Lewis 酸性. TeCl_2Br_2 和 TeBr_2I_2 与吡啶可形成奶油色的 2:1 固体加合物 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{TeCl}_2\text{Br}_2$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{TeBr}_2\text{I}_2$. 这两个加合物也易吸湿和水解. $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{TeCl}_2\text{Br}_2$ 溶于浓的盐酸、氢溴酸和氢碘酸可进一步加合为橙色针状晶体 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2 \cdot \text{TeCl}_2\text{Br}_2$ 、红色针状晶体 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeBr}_2$ 和黑色针状晶体 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeI}_2$. $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{TeBr}_2\text{I}_2$ 也有类似的反应, 产物依次为 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeCl}_2\text{Br}_2\text{I}_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeBr}_2\text{I}_2$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeI}_2$. 在进一步加合的同时, 发生了卤离子的置换, 置换顺序看来是



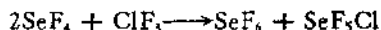
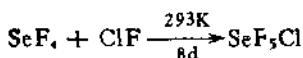
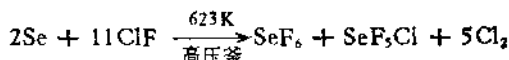
2. 混合六卤化物

已知的混合六卤化物有五氟一氯化硒、五氟一氯化碲和五氟一溴化碲.

SeF_5Cl 是被分离出的含稳定 $\text{Se(VI)}-\text{Cl}$ 键的第一个化合物. 其最好的合成方法是利用 CsSeF_5 与 ClSO_3F 进行反应, SeF_5Cl 的产率可达 92%:



其它的制备方法还有:



但产率都很低。

它是无色气体，mp 254 K，bp 277.6 K，分子构型为 C_{4v} ，对称性的假八面体，比 SF_5Cl 活泼，与玻璃接触即分解。

TeF_5Cl (mp 245 K，bp 286.6 K) 和 TeF_5Br 可借氮气稀释的氟在室温分别与 TeCl_4 和 TeBr_4 反应而得。用 ClF 对 TeF_4 ， TeCl_4 或 TeO_2 进行氟化，也可以制备 TeF_5Cl 。这两个 Te(VI) 的混合卤化物都是颇不稳定的低沸点液体。 TeF_5Cl 的 $\text{Te}-\text{F}$ 键长为 183.0 pm， $\text{Te}-\text{Cl}$ 键长为 225.0 pm， $\text{F}-\text{Te}-\text{F}$ 键角为 88.25° 。

3.5 卤氧化物

硒、碲的卤氧化物主要有三种类型，最普通的是二卤氧化物 $\text{XOY}_2 (\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br})$ 和二氟二氧化硒 (VI) SeO_2F_2 ，它们可分别被看作亚硒酸 H_2SeO_3 、亚碲酸 H_2TeO_3 和硒酸 H_2SeO_4 的羟基被卤素取代的衍生物。还有一类可看成是由五氟基硒酸 F_5SeOH 和五氟基碲酸 F_5TeOH 衍生的复杂卤氧化物，如十氟氧化二硒 $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ 、十氟氧化二碲 $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ 及十氟二氧化二硒 $\text{F}_5\text{SeO}_2\text{SeF}_5$ 、十氟二氧化二碲 $\text{F}_5\text{TeO}_2\text{TeF}_5$ 等。其中的 $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ 曾长期被误认作“十氟化二碲 Te_2F_{10} ”。钋的卤氧化物还未见报道。

3.5.1 硒 (IV) 和碲 (IV) 的二卤氧化物

1. 二卤氧化硒

(1) 制备

制备二卤氧化硒的通用方法是用二氧化硒与相应的四卤化物反应:



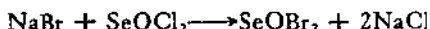
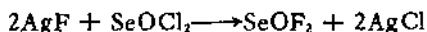
然后通过减压蒸馏或真空升华来收集产物。反应中的任一个反应物都可由相应的单质在反应中就地制备。具体方法如下:

将 SeF_4 减压蒸馏至过量的 SeO_2 中, 回流反应混合物至 SeO_2 不再溶解, 然后蒸馏出 SeOF_2 。用氮气稀释的氟与 SeO_2 直接反应或用氟和氧的混合物与硒在 473 K 直接反应也可以制得 SeOF_2 。

将 SeCl_4 与 SeO_2 一起在封管中于 473 K 反应几小时或将计算量的 SeO_2 加至 SeCl_4 在 CCl_4 或 CHCl_3 中的悬浮液中回流, 或者将等摩尔的硒与 SeO_2 混悬在 CCl_4 中, 通氯气氯化, 使就地生成的 SeCl_4 与 SeO_2 反应, 然后分馏出 SeOCl_2 。

小心地加溴至 273.1 K 的硒与 SeO_2 的混合物中, 硒即与溴反应生成 SeBr_4 , 然后将反应混合物温热至 SeO_2 溶解, 在室温下真空升华出 SeOBr_2 。

另一类方法是用相应的金属卤化物与 SeOCl_2 进行卤素交换, 然后蒸馏出产物, 反应如下:

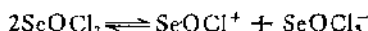


(2) 物理性质

SeOF_2 和 SeOCl_2 是无色发烟的挥发性液体, SeOBr_2 是颇不稳定的橙色固体, m.p. 314.7 K, 在空气中加热至 323.1 K 即可分解为 SeO_2 , Se_2Br_2 和 Br_2 。由此不难理解至今尚不能合成出 SeOI_2 。

SeOF_2 可溶于醇, 但不溶于 CCl_4 。 SeOCl_2 可与 CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 完全互溶, 溶解芳烃和烯烃并与烯烃加成为二卤代烷基硒。 SeOCl_2 在烷烃与芳烃或不饱和脂肪烃中的互溶性的差别, 有可能用于芳烃和不饱和脂肪烃与烷烃的分离。 SeOBr_2 易溶于苯、甲苯、二甲苯和 CS_2 , 稍溶于 CCl_4 。

它们的分子结构与二卤化亚硫酸相似,呈三角锥形 (sp^3), 硒原子处于三角锥的一个顶点,属 C_3 点群。SeOCl₂ 在液态或在苯溶液中都有一定程度的离解:



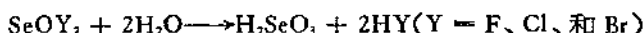
它们的一些物理性质列在表 17.13 中。

表 17.13 二卤氧化硒的某些物理性质

性 质	SeOF ₂	SeOCl ₂	SeOBr ₂
熔点 (K)	288.17	284.6	314.7
熔化热, ΔH (kJ/mol)	8.08 ± 0.21		
沸点 (K)	399	450.3	490.1 (98.6 kPa), 分解
气化热 ΔH (kJ/mol)	46.9 ± 0.8		
蒸气压(液)	$A = 10.8248$		
$\log P(\text{Pa}) = A - B/T$	$B = 2316$		
密度 (g/cm ³)	2.80(294.6K)	2.445(289.1K)	3.38(323K)
电导率 (S/cm), 298K		2×10^{-1}	
偶极矩 (C · m)		8.74×10^{-30} (苯中)	
相对介电常数, ϵ_r		46.2(293K)	
键长 (pm)			
Se—X	172.95		
Se—O	157.6		
键角(°)			
O—Se—X	104.82		
X—Se—X	92.22		

(3) 化学性质

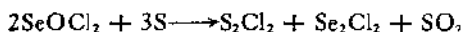
三个二卤氧化硒均易水解,生成亚硒酸和卤化氢:



卤化作用、氧化性和 Lewis 两性是这三个二卤氧化物、特别是 SeOCl₂ 的化学特征, 加上它有较高的介电常数和偶极矩, 因而又是许多金属卤化物的优良溶剂。

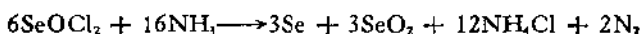
作为氧化剂和卤化剂, SeOCl₂ 能与许多金属如碱金属、碱土金属、Cu, Ag, Au, Sn, Pb, Ti, Ta, Cr, W 和 Ni 等及非金属如 S 和 P 等反应, 将它们转变成氯化物, 一部分 SeOCl₂ 被还原为

Se₂Cl₂ 或硒,例如:



与白磷及钾的反应是爆炸性的,但奇怪的是 SeOCl₂ 甚至在接近沸点时也不与钠作用,而可从钠中蒸馏出来。它也不与 B, Si 及 C 作用。

气态和液态的 H₂S 及气态 NH₃ 可将它还原或部分地还原成硒:



作为氯化剂, SeOCl₂ 能与许多金属氧化物反应,将它们转化成氯化物,例如:



Ag₂O, FeO, CoO, NiO, V₂O₅ 等也有类似的反应,与 PbO₂ 作用则生成 PbCl₂, SeO₂ 和 Cl₂。与 Al₂O₃, ThO₂ 及稀土、Ti, Zr 和 Ta 的氧化物反应时需要加热。

作为弱的 Lewis 碱, SeOCl₂ 能与某些 Lewis 酸形成加合物,如 SbCl₅ · SeOCl₂ 和 SnCl₄ · 2SeOCl₂ 等。其中,氧原子起给予体的作用。作为弱的 Lewis 酸,它又能与某些 Lewis 碱形成加合物,例如形成 2C₅H₅N · SeOCl₂ 和二聚的 [SeOCl₂ · (C₆H₅)₃PO]₂ 等,这时,硒原子起接受体的作用。

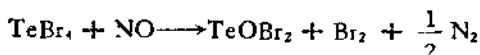
因而液态 SeOCl₂ 是许多金属氯化物的优良溶剂。例如,可溶解某些氯化物并形成晶态加合物 MCl_x · YSeOCl₂, 这些氯化物有: KCl, RbCl, CsCl 和 SbCl₅ (1:1 加合物); TiCl₄, SnCl₄, FeCl₃ (1:2 加合物); CaCl₂ 和 MgCl₂ (1:3 加合物)等。它还溶解 Li, Na, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Co 和 Ni 的氯化物,但未发现有确定组成的加合物生成。

它还可与 SO₃ 形成加合物 SO₃ · SeOCl₂, 所得的溶液是许多金属氧化物的溶剂。

SeOF₂ 和 SeOBr₂ 的化学性质与 SeOCl₂ 类似,且 SeOBr₂ 似乎更活泼一些。SeOF₂ 能腐蚀玻璃并与粉状的 SiO₂ 激烈作用,但与硅的反应较慢。SeOBr₂ 还能与钠猛烈作用,并也是一个有用的溴化剂。

2. 二卤氧化碲和混合二卤氧化碲

二溴氧化碲 TeOBr₂ 可借热的浓硫酸与 TeBr₄ 作用或者用 NO 或 Ag₂O 处理 TeBr₄ 的 CHCl₃ 溶液来制备,反应式为:

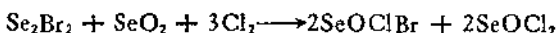


HBr 与 TeO₂ 作用生成 TeO₂ · 2HBr, 后者在 343 K 热分解脱水,也可制得 TeOBr₂。

它是淡黄色固体,高于 573 K 即熔化并分解为 TeO₂ 和 TeBr₄, 与 SO₃ 的加合物 SO₃ · TeOBr₂ 也是知道的。

二氯化碲 TeOCl₂ 不以固态存在,但在与 TeCl₄ 和 TeO₂ 熔体呈平衡的蒸气中及 H₂TeO₃ 在 1—5 mol/L 的盐酸溶液中均有 TeOCl₂ 生成,增加 Cl⁻ 离子浓度,TeOCl₂ 就转化成 TeCl₆²⁻。

氯溴氧化碲 SeOClBr 可借 Se₂Br₂ 和 SeO₂ 的混合物在 213 K 氯化来制备:

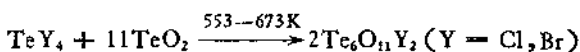


它是浓稠的深红色液体, b. p. 388 K (5.07 kPa), 比重为 3.0026。

3.5.2 二卤十一氧化六碲

和碲(IV)不同,碲(IV)的稳定卤氧化物不是二卤氧化碲而是 Te₆O₁₁Cl₂ 和 Te₆O₁₁Br₂。

这两个化合物都可方便地由 TeO₂ 与相应的四卤化碲反应而制得:

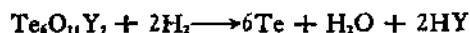
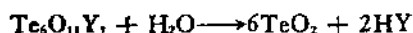


由 CO_2 携带的 CCl_4 蒸气与 TeO_2 在 773 K 反应或用溴与 Te 及 TeO_2 混合物在 573—673 K 反应也是可行的。

两者都可结晶为正交晶系晶体, 空间群为 $D_{2h}^{14}-C_{2v}$, 晶胞参数分别为 $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$: $a = 683 \text{ pm}$, $b = 1174 \text{ pm}$, $c = 1517 \text{ pm}$, $z = 4$, $\rho = 5.52$; $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Br}_2$: $a = 687 \text{ pm}$, $b = 1182 \text{ pm}$, $c = 1549 \text{ pm}$, $z = 4$, $\rho = 5.80$ 。其分子结构可能是由 Te—O 桥连成的长链。

$\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ 在 853 K 熔化, 真空中于 673 K 升华, 873 K 分解为 TeO_2 和 TeCl_4 。 $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Br}_2$ 在 798 K 熔化, 但在 673 K 即开始分解。

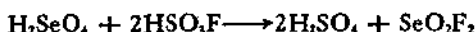
二者均易水解, 并可分别在 793 K 和 673 K 被 H_2 还原为碲:



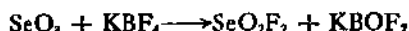
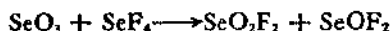
3.5.3 二氟二氧化硒

1. 制备

在 1 mol 无水硒酸(或 1 mol 硒酸钡)中, 加入 300 ml (使用 BaSeO_4 则加入 500 ml) 氟磺酸, 猛烈搅拌并回流, 生成的气体产物被捕集在 195 K 的冷阱中, 然再将其蒸馏至 77 K 的冷阱中提纯两次, SeO_2F_2 的产率达 80%。反应式为:



三氧化硒与 SeF_4 相互作用, 或在 338—343 K 加热三氧化硒与四氟硼酸钾的混合物, 产物借低温蒸馏提纯, 也可制得 SeO_2F_2 , 反应式如下:



2. 性质

SeO_2F_2 是无色气体, m. p. 173.6 K, b. p. 264.7 K, 气化热 ΔH 为 28.334 kJ/mol, 液态时的蒸气压与温度的关系为:

$$\lg P(\text{Pa}) = 10.5988 - 1480.6/T$$

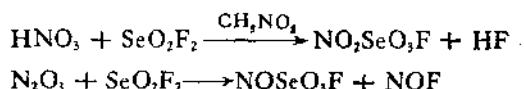
分子构型为四面体形, 硒原子处于四面体中心, 对称为 C_{2v} 。

它不腐蚀玻璃, 易水解成硒酸, 是强氧化剂。与 NH_3 激烈反应被还原成硒, 并在室温下被汞缓慢还原为 SeOF_2 。有机物质如润滑脂也可将它分解。

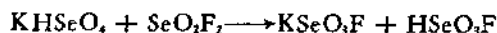
这一非常活泼的物质已被用作制备许多硒-氟化合物的原料。例如: 与二烷基硒酸酯作用, 生成氟基硒酸烷基酯:



与 100% 的浓 HNO_3 , N_2O_4 或 N_2O_5 作用, 生成氟基硒酸硝镪或氟基硒酸亚硝镪:

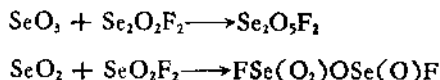


与酸式硒酸盐(例如硒酸氢钾)作用, 生成氟基硒酸盐:



但与 K_2SeO_4 甚至在 373 K 也不生成 KSeO_3F 。

SeO_2F_2 可使 SeO_3 和 SeO_2 中的 $\text{Se}-\text{O}-\text{Se}$ 键发生溶剂式的断裂, 最终产物分别为 $\text{Se}_2\text{O}_5\text{F}_2$ 和 $\text{FSe}(\text{O}_2)\text{OSe}(\text{O})\text{F}$; SeO_2 未发生价态的变化:



SeO_2F_2 作为 Lewis 酸, 可与吡啶、三烷基胺和二氧化六环等形成 1:1 加合物, 例如 $\text{py} \cdot \text{SeO}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{SeO}_2\text{F}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{SeO}_2\text{F}_2$ 和 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{SeO}_2\text{F}_2$ 。

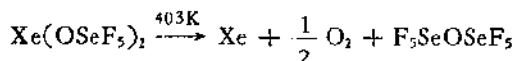
其它二卤二氧化硒及碲的类似物均未见报道。

3.5.4 含五氟氧硒基的卤氧化物

已知的化合物有十氟氧化二硒 $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$, 十氟二氧化二硒 $\text{F}_5\text{SeOOSeF}_5$ 和十四氟二氧化三硒 $\text{Se}_3\text{O}_2\text{F}_{14}$, 这类化合物都含有 F_5SeO^- 基, 可视为五氟基原硒酸 F_5SeOH 的衍生物。

1. 十氟氧化二硒和十氟二氧化二硒

十氟氧化二硒是五氟基硒酸酐 $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$ 热分解的主要产物:

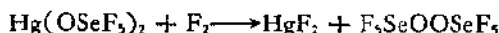


它是无色液体, m. p. 191.1 K, b. p. 328.3 K, 几乎不水解, 仅轻微腐蚀玻璃并可被 KI 还原. 其分子骨架由共用一个氧桥原子的两个八面体构成, Se—O—Se 桥角 142° , 有一定成分的 (pd) π 键合. 其键参数列在表 17.14 中.

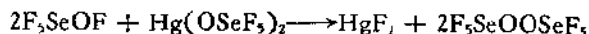
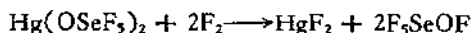
表 17.14 $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ 和 $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ 的键参数

键参数	$\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$	$\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$
X—O (pm)	170	183
X—F _{ax} (pm)	168	182
X—F _{eq} (pm)	166	180
$\angle \text{XOX} (^\circ)$	142	145
$\angle \text{F}_{ax}\text{XF}_{eq} (^\circ)$	88.9	89.9

十氟二氧化二硒, 可借五氟基硒酸汞 (II) 与欠量氟的作用来制备:



这一反应可用最初生成的 F_5SeOF (一个 F 原子是 +1 价的) 与 $\text{Hg}(\text{OSeF}_5)_2$ 进一步的反应来解释:



二氧化硒的氟化, 也可得到少量 $\text{F}_5\text{SeOOSeF}_5$ 和 $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ 的混合物, 低温分馏可将二者分离.

$\text{F}_5\text{SeOOSeF}_5$ 也是无色液体, mp 210.3 K, bp 349.4 K. 其性质与 $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ 相似, 但热稳性稍差, 加热至 473 K 以上即分解, 主要产物是 SeF_6 和 $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$.

2. 十四氟二氧化三硒

$\text{Se}_3\text{O}_2\text{F}_{14}$ (mp 253 K) 是 SeO_2 被氟化的副产物之一. 它在

523 K 分解为 SeF_6 和某些未鉴定的产物。它和 $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ 一起,可能都属于通式为 $\text{F}_5\text{Se}(\text{OSeF}_4)_n\text{OSeF}_5$ 的一类复杂卤氧化物,两者的 n 值分别等于 1 和 0 (参见 3.5.5)。

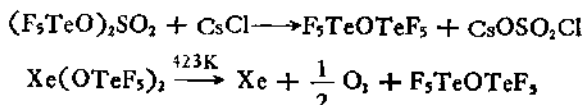
3.5.5 含五氟氧碲基的卤氧化物

已知的含 F_5TeO 基的卤氧化物有 $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$, $\text{F}_5\text{TeOOTEf}_5$, 和通式为 $\text{F}_5\text{Te}(\text{OTeF}_4)_n\text{OTeF}_5$ 的复杂卤氧化物。它们可视为五氟基原碲酸 F_5TeOH 的衍生物。

1. 十氟氧化二碲和十氟二氧化二碲

十氟氧化二碲 $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ 是无色液体, mp 236.5 K, bp 332.9 K, 293 K 时的密度为 2.8407 g/cm^3 。其分子结构与 $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ 类似,也是由共用一个氧桥原子的两个八面体构成,键参数见表 17.14。

这个卤氧化物最初(1953 年)是用氟、氧混合气体在 323—333 K 氟化 Te 和 TeO_2 的等摩尔混合物制得的,但其化学式一直被误为“十氟化二碲 Te_2F_{10} ”^[13]。更好的制备方法是用 $(\text{F}_5\text{TeO})_2\text{SO}_2$ 与 SO_2 的接受体如 CsCl 反应或氙盐 $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ 热分解:

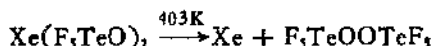


用气体色谱法可将其提纯。

它颇不活泼,几乎不与水、稀酸或稀碱作用,但能在回流下被 H_2SO_4 分解成 F_5TeOH 。它缓慢腐蚀玻璃,加热至 473 K 时分解成 F_5TeOH 和 $\alpha\text{-TeO}_3$ 。

这一化合物的光谱和其它物理数据与早先报道的“ Te_2F_{10} ”的数据非常类似。由于 $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ 已为化学分析、 ^{19}F NMR, IR 和 Raman 光谱及质谱分析充分鉴定了,这就必定意味着 Te_2F_{10} 还尚待合成。

十氟二氧化二碲 $\text{F}_5\text{TeOOTEf}_5$ 可由 $\text{Xe}(\text{F}_5\text{TeO})_2$ 在 403 K 热分解制得:



它是无色液体, mp 234 K, bp 354.6 K, 常压分馏时,可缓慢分解成 TeF_6 和 $\text{F}_5\text{TeOOTeF}_5$ 。

2. $\text{F}_5\text{Te}(\text{OTeF}_4)_n\text{OTeF}_5$ ^[10]

Te 和 TeO_2 混合物用氟和氧的混合气体氟化或由酰盐 $\text{Xe}(\text{F}_5\text{TeO})_2$ 的热分解而得的一类复杂卤氧化物,包括 $\text{F}_5\text{TeOOTeF}_5$, 在内,其通式可表示为 $\text{F}_5\text{Te}(\text{OTeF}_4)_n\text{OTeF}_5$ ($n = 0-5$)。这些化合物有:

(1) $\text{Te}_3\text{O}_4\text{F}_{14}$ ($n = 1$), 顺式: mp 246.6 K, bp 390 K, $\rho = 2.25 \text{ g/cm}^3$ (293K); 反式: mp 292 K, bp 423 K。

(2) $\text{Te}_4\text{O}_5\text{F}_{18}$ ($n = 2$)

(3) $\text{Te}_5\text{O}_6\text{F}_{22}$ ($n = 3$), 顺式: mp 261 K, bp 336 K; 反式: mp 349 K, bp 383 K。

(4) $\text{Te}_6\text{O}_7\text{F}_{26}$ ($n = 4$), mp 321 K, bp 368 K。

(5) $\text{Te}_7\text{O}_8\text{F}_{30}$ ($n = 5$), mp 315.5 K, bp 379 K。

其中, $\text{Te}_5\text{O}_6\text{F}_{22}$ 已为 ^{19}F NMR, 质谱和晶体结构分析充分鉴定。它形成四方晶系晶体, 空间群为 $C_{4h}^2-I4_1/a$, 晶胞参数为 $a = 881.6 \text{ pm}$, $c = 2034.1 \text{ pm}$, $z = 4$ 。其分子结构可表示为 $\text{TeF}_2(\text{OTeF}_5)_4$ 式的八面体, 它实际上是由共用四个氧桥原子的五

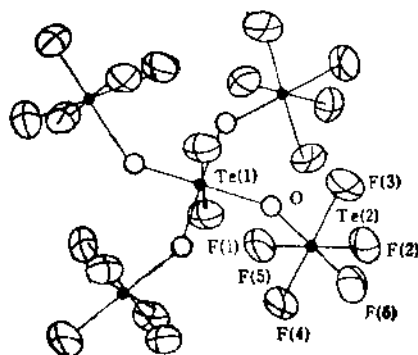


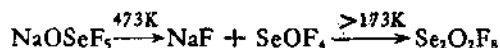
图 17.10 $\text{Te}_5\text{O}_6\text{F}_{22}$ 的分子结构

个八面体构成,轴向 Te—F 键长为 184.9 pm,赤道 Te—F 键长分别为 179.8 和 181.9 pm, Te—O—Te 桥角为 139.4° (见图 17.10)。

这类氟氧化物对水均相当稳定。尽管分子量较高,但颇易挥发。加热可分解,主要产物是 TeF₆ 和 α-TeO₃。

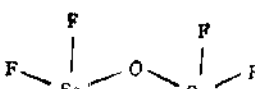
3.5.6 八氟二氧化二硒和八氟二氧化二碲^[40]

由纯的五氟基原硒酸钠 NaOSeF₅, 在 473 K, 1.3 Pa 真空热分解,可于 77 K 的冷阱中捕集到白色固体产物 SeOF₄, 此化合物在 173 K 以上即变为液态的二聚物 Se₂O₂F₈, mp 261 K, bp 338 K, 反应式为:



由 LiOTeF₅, 在相同条件下热分解,可直接得到固态的 Te₂O₂F₈, mp 301 K, bp 350.6 K。

这两个化合物的分子结构都是由共用赤道面上的两个氧桥原子的两个八面体构成,分子中都各有一个由两个硫属原子和两个氧桥原子形成的四元环。可看成是仅瞬息存在的化合物“OSeF₄”和“OTeF₄”的二聚体,这说明了五配位 Se(VI) 和 Te(VI) 的不稳定性。它们的分子结构和重要的键长及键角示意于图 17.11 中。



(或Te)

	$\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_8$	$\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_8$
X—O	178	192
X—F _{ax}	167	180
X—F _{eq}	170	185
∠XOX	97.5	99.5
∠OXO	82.5	80.5

图 17.11 Se₂O₂F₈ 和 Te₂O₂F₈ 的分子结构和键长 (pm) 及键角(°)

它们的化学性质了解不多,只知道 Se₂O₂F₈ 对水稳定,而

$\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_8$ 则易水解且特别容易形成多聚物 $(\text{TeOF}_4)_n$ 和 $\text{F}_5\text{Te}\cdot(\text{TeOF}_4)_n\text{OTeF}_5$.

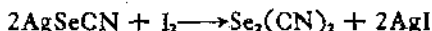
3.6 拟卤化物

硒、碲的 +1 和 +2 氧化态的拟卤化物(氰化物、硫氰化物和硒氰化物)在类型上和相应的卤化物颇为类似。尚未发现有 +4 氧化态的相应拟卤化物,不过,硒(IV)和碲(IV)的双(三氟甲基)氮氧化物 $\text{X}(\text{ON}(\text{CF}_3)_2)_2$ 或许可归属于拟卤化物,四氰化钋 $\text{Po}(\text{CN})_4$ 也可能存在,但缺乏分析数据。

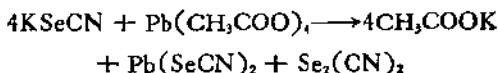
3.6.1 一氰化硒和一硫氰酸硒

1. 一氰化硒 $\text{Se}_2(\text{CN})_2$

用碘氧化悬浮在 CCl_4 , CHCl_3 或乙醚中的硒氰酸银、将滤液冷却到 203 K, 即可结晶出 $\text{Se}_2(\text{CN})_2$:



在丙酮中用四乙酸铅氧化硒氰酸钾, 也可制得一氰化硒:



它是黄色固体, 易水解成亚硒酸:



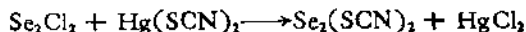
在 CS_2 中受热即歧化成二氰化硒和二硫氰酸硒:



它的某些性质与碘颇为类似, 但氧化性稍弱于碘, 与 CsSeCN 作用时, 能生成多拟卤化物 $\text{Cs}(\text{SeCN})_3$, 相当于 KI_3 .

2. 一硫氰酸硒 $\text{Se}_2(\text{SCN})_2$

$\text{Se}_2(\text{SCN})_2$ 可借一氰化硒与硫氰酸汞的反应来制备:

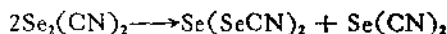
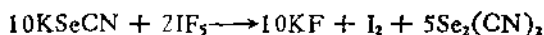


它的性质还不甚了解。

3.6.2 二氰化硒和二氰化碲

1. 二氰化硒 $\text{Se}(\text{CN})_2$

借助一氰化硒的歧化,可获得二氰化硒。例如,在抽空的系统中,用 IF_5 氧化氧化 KSeCN , 反应先生成 $\text{Se}_2(\text{CN})_2$, 然后加热歧化为二氰化硒和二硒氰酸硒:

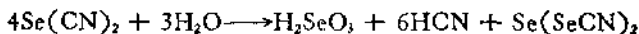


用苯萃取反应混合物,减压蒸去苯和碘,于 323 K 真空升华,可使 $\text{Se}(\text{CN})_2$ 与不挥发的 $\text{Se}(\text{SeCN})_2$ 分离,产率 ~16%。

一溴化硒与悬浮在乙醚中的 AgCN 反应,滤出溶液,通过相似的步骤,也可以制得二氰化硒,总反应可表示为:

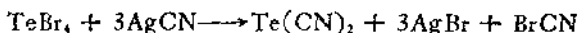


它是无色固体, m. p. 407 K, 可结晶成正交晶系晶体, 晶胞参数 $a = 871\text{pm}$, $b = 698\text{pm}$, $c = 1341\text{pm}$ 。在苯中是单聚的, 还可溶于醚。分子构型为三角形, 属 C_2 点群, $\text{Se}-\text{C}$ 键长 186 pm, $\text{C}-\text{N}$ 键长 142 pm, $\text{Se}-\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{Se}-\text{C}$ 角分别 177° 和 119°, 与水作用可按下式水解并歧化成亚硒酸和二硒氰酸硒:

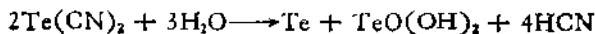


2. 二氰化碲 $\text{Te}(\text{CN})_2$

TeBr_4 与过量二倍的 AgCN 在干燥的苯中于 363 K 回流并搅拌三天, 然后倾泻出苯, 用乙醚提取剩余的固体, 通氢气流使醚挥发, 所得结晶在高真空中于 393 K 升华提纯, 可制得 $\text{Te}(\text{CN})_2$ 。其反应如下:



它是淡玫瑰色固体, 其颜色可能来自于痕量的碲。它在 353 K 缓慢分解成 Te 和 CN 。可溶于醚, 微溶于 CCl_4 、 CHCl_3 和苯, 与水作用即按下式歧化和水解:



3.6.3 二硫氰酸硒,二硫氰酸碲和二硒氰酸碲

1. 二硫氰酸硒和二硫氰酸碲

将 50 ml 含 3.8 g NH_4SCN 的水溶液与 1.1 g SeO_2 溶于 12.9 ml 浓盐酸并稀释至 50 ml 的水溶液混合搅拌,静置半小时,即可结晶出 $\text{Se}(\text{SCN})_2$:

$$3\text{H}_2\text{SeO}_3 + 7\text{HSCN} \longrightarrow 3\text{Se}(\text{SCN})_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{HCN} + \text{H}_2\text{SO}_4$$
产物分别用冰乙酸和乙醚洗涤,在 NaOH 上真空干燥后,于 278 K 下保存。它也可溶在无水二氧六环中,用加入乙醚直到混浊的方法而被重结晶。

它是黄色的正交晶系晶体,空间群为 $D_{2h}^{14}-P_{nnc}$, 晶胞参数为 $a = 987\text{pm}$, $b = 1303\text{pm}$, $c = 444\text{pm}$, $z = 4$ 。非平面的链形分子具有 C_2 对称性。分子内部

Se—S 键长, 221 pm

S—C 键长, 169 pm

C—N 键长, 117 pm

S—Se—S 键角 101°

Se—S—C 键角 104°

S—Se—S—C 扭角 79°

可溶于无水二氧六环、丙酮和苯乙酮,微溶于乙醚、苯、 CS_2 和液态 SO_2 , 不溶于 CCl_4 和庚烷。

在无水的情况下,它可在 278 K 以下及黑暗中稳定几周,加热至 356—358 K 即分解,在室温下与 H_2O 、稀盐酸、稀 NaOH 溶液、低级醇和吡啶作用亦被分解,水解产物主要是 Se , H_2SeO_3 和 SCN^- 。 $\text{Se}(\text{SCN})_2$ 既具有氧化性又具有还原性,可用于在有机化合物中引入 SCN 基。

TeBr_4 与 AgSCN 在沸腾的苯中反应,据说可生成二硫氰酸碲 $\text{Te}(\text{SCN})_2$, 但缺乏进一步的说明。

2. 二硒氰酸硒

用 Cl_2 , Br_2 或 N_2O_4 氧化硒氰酸钾,可得二硒氰酸硒和二氰

化硒的混合物,例如:



在 323 K 真空升华分出二氰化硒或用发烟 HNO_3 分解二氰化硒,即可制得 $\text{Se}(\text{SeCN})_2$,在苯或 CHCl_3 中重结晶可将其提纯。

粉状的 $\text{Se}(\text{SeCN})_2$ 是黄色的,而大晶体呈红橙色。其晶体和分子结构都与 $\text{Se}(\text{SCN})_2$ 类似。正交晶胞参数为 $a = 1007 \text{ pm}$, $b = 1335 \text{ pm}$, $c = 448 \text{ pm}$ 。在分子内部

Se—Se 键长, 223 pm

Se—C 键长, 183 pm

C—N 键长, 105 pm

Se—Se—Se 键角, 101°

Se—Se—C 键角, 95°

Se—C—N 键角, 164°

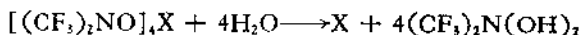
Se—Se—Se—C 扭角, 94°

它在暗处是稳定的,但可被光或 X 射线分解,加热至 406—407 K 即熔化并有些分解。

3.6.4 硒、碲的双(三氟甲基)氮氧化物和四氟化钋

硒或碲与 $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ 在连接至真空系统的安瓿中于室温反应两天,减压抽除挥发物并使安瓿冷至 208 K,即可得到 $[(\text{CF}_3)_2\text{NO}]_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) 白色晶体。

两者的熔点均为 298 K,加稀盐酸即水解成单质和双(三氟甲基)二羟胺:



用 HCN 酸水溶液处理 $\text{Po}(\text{OH})_3$ 或 PoCl_4 ,得到一种白色粉末可能是 $\text{Po}(\text{CN})_4$,但缺乏分析数据。

3.7 氧化物

硒分族元素的氧化物主要有二氧化物和三氧化物,但存在三氧化钋的证据还不够充分。硒、碲的五氧化物 Se_2O_5 和 Te_2O_5 也已被合成出来,二者实际上是二氧化物和三氧化物的聚合体。硒、碲的一氧化物不以固态存在,但可存在于高温蒸气相中,一氧化钋 PoO ,据说是一种极易氧化的黑色固体,但存在的证据也不充分。

三个二氧化物均具有一定的碱性,虽然 SeO_2 基本上是酸性氧化物,但由硒到钋,碱性渐次增强。和相应周期的卤素氧化物的稳定性规律相似, SeO_2 的热力学稳定性也低于 SO_2 和 TeO_2 。硒、碲的三氧化物的酸性和氧化性均强于相应的二氧化物。它们的某些物理性质列在表 17.15 中。

表 17.15 氧化物的一些物理性质

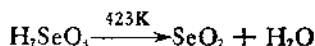
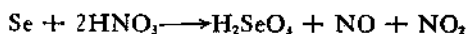
	SeO_2	TeO_2	SeO_3	TeO_3
颜色	白	α , 白 β , 黄	白	α , 橙 β , 灰
熔点 (K)	613(封管)	1005.7	391	
熔化热, $\Delta H(\text{kJ/mol})$		29.288		
沸点(K) ¹⁾	588		373(5.3kPa)	
升华热, $\Delta H(\text{kJ/mol})$	102.5	246.8	37.66	
气化热, $\Delta H(\text{kJ/mol})$		216.3		
蒸气压(固)	$A = 14.1515$	$A = 14.4532$	$A = 20.2838$	
$\log P(\text{Pa}) = A - B/T$	$B = 3542.5$	$B = 13222$	$B = 6968$	
(液)		$A = 12.3728$ $B = 11300$		
生成热, $\Delta H_{298}(\text{kJ/mol})$	-230.1	-325.3	-184.1	-348.1
生成自由能, ΔG_{298} (kJ/mol)	-174.1	-269.8		
密度 (g/cm^3)		5.75	2.75(391K)	α , 5.07 β , 6.02
三相点 (K)			394.0(733Pa)	

1) 升华温度。

3.7.1 二氧化物

1. 二氧化硒

硒在空气中燃烧,或将硒溶于热的 6 mol/L 硝酸,并在 423 K 将所得 H_2SeO_3 溶液脱水数小时,均可制得 SeO_2 。真空升华可将其提纯。



SeO_2 是白色的挥发性固体,有腐败味。在封管中于 613 K 熔化成黄色液体,常压于 588 K 升华,蒸气是绿色的。其物理性质见表 17.15。蒸气压 $P(\text{kPa})$ 与温度 $T(\text{K})$ 的关系如下:

T	293	343	367	454	505	572	584	588	593
P	0.0	1.67	2.69	5.20	9.04	60.06	81.43	101.32	113.04

气态的 SeO_2 是弯曲形的对称分子,由微波谱测得的 $\text{Se}-\text{O}$ 键长为 $160.7 \pm 0.06 \text{ pm}$, $\text{O}-\text{Se}-\text{O}$ 键角为 $113 \pm 0.08^\circ$ 。气相中有少量($\sim 1\%$)二聚的 $(\text{SeO}_2)_2$, 可能具有中心对称(C_{2h})的椅式构型(见图 17.12 A)。固态 SeO_2 形成四方晶系晶体,晶胞参数为 $a = 835.3 \text{ pm}$, $c = 505.1 \text{ pm}$ 。分子间借一个氧桥构成无限长的链,由桥角可知 $\text{Se}-\text{O}$ 链不共一个平面(见图 17.12 B)。

SeO_2 基本上是一个酸性氧化物,它易溶于水生成 H_2SeO_3 , 溶于 HNO_3 或 50% H_2O_2 , 则生成硒酸 H_2SeO_4 , 而在 100% 浓硫酸中的行为像一个弱碱,所得溶液呈亮绿色,含有 Se_3^{2+} 多核阳离子(参见 3.17.1)。

SeO_2 溶解于焦硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 中形成无色溶液,其溶解度随温度增加,最终可达 0.5 mol/L。低浓度时, SeO_2 在此溶液中可质子化:



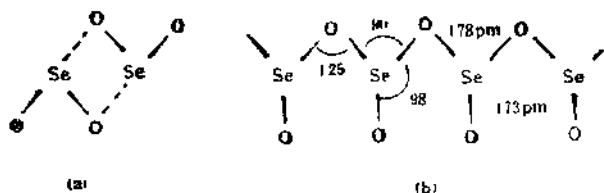
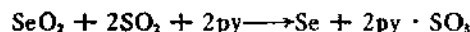
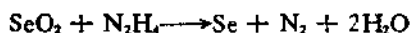
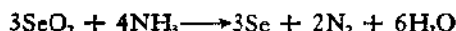


图 17.12 (a) $(\text{SeO}_3)_2$, (b) SeO_2 的无限长链

而浓溶液中,可能存在加合物 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{Se}_2\text{O}_4$ 。它也溶于 SeOCl_2 , 在其中表现为三聚体,并还溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙酸等有机溶剂,但不溶于纯苯。

作为一个酸性氧化物, SeO_2 可与若干金属氧化物或硫化物在高温反应,生成亚硒酸盐或硒酸盐。例如:与 UO_2 在 623 K 反应生成 $(\text{UO})_2\text{SeO}_3$ (此化合物可稳定至 823 K,高于此温度分解为 U_3O_8);与 PbO_2 在 373 K 反应生成 PbSeO_4 ;与 ZnS 的反应十分复杂,所得的产物含 ZnSeO_3 , ZnSO_4 , ZnSe , ZnO 和 Se ,具体组成与退火温度及时间有关。 SeO_2 与 ZnSe 或 ZnO 的反应也有类似情况。

SeO_2 是中强的氧化剂。 NH_3 , NH_2OH 和 N_2H_4 很容易将它还原成硒, H_2S , SO_2 水溶液或液态 SO_2 的吡啶溶液也有类似的作用。例如:



SeO_2 的氧化性,常被应用于有机反应中。 SeO_2 的还原性较弱,不过,与某些强氧化剂作用时也可被氧化,例如用 50% H_2O_2 浸泡 24 小时,可将其氧化成 H_2SeO_4 。

SeO_2 与某些卤化物如 SF_4 , PCl_5 , BBr_3 等的反应及与四卤化硒的反应,被用于制取四卤化硒和卤氧化硒(参见 3.4 和 3.5),与 SeO_2F_2 的反应比较复杂,最终产物是 Se_2O_5 和分子式为 $\text{F}(\text{O})_2\cdot$

$\text{SeOSe}(\text{O})\text{F}$ 的氟氧化物。 SeO_2 还与 NH_4SCN (在盐酸溶液中) 反应, 生成 $\text{Se}(\text{SCN})_2$ (参见 3.6.3)。

2. 二氧化碲

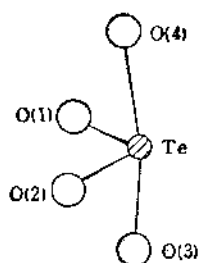
在空气中燃烧碲或将碲溶于热的 HNO_3 并将溶液蒸发至干, 再于 433—673 K 将所得碱式硝酸碲 $2\text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ 热分解, 均可制得 TeO_2 。

TeO_2 是白色固体, 加热即变黄, 并在 100.5 K 熔化成深红色液体, 挥发性比 SeO_2 低得多。其物理性质见表 17.15。

TeO_2 有两种晶型: 四方晶系的 α 型和正交晶系的 β 型。两种型式中, 基本的配位多面体都是在赤道面上有一对孤电子对的变形三角双锥。赤道键是由碲原子的 $5s$, $5p_x$ 和 $5p_y$ 轨道杂化而成, 轴向键仅涉及 $5p_z$ 轨道。

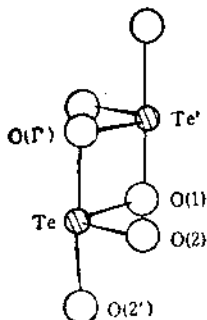
$\alpha\text{-TeO}_2$ 的结构, 可用 TeO_4 结构单元组成的三维网络来描述, 其中的每个氧原子均为两个结构单元所共享。赤道键长为 190.3 pm, $\text{O}(1)\text{—Te—O}(2)$ 键角为 102° , 轴向键长略长, 为 203.2 pm, $\text{O}(3)\text{—Te—O}(4)$ 键角为 168.5° , 结构单元间的 O—Te—O 桥角为 139.5° (见图 17.13)。 $\beta\text{-TeO}_2$ 的结构是由 Te_2O_6 结构单元形成的二维薄片构成 (见图 17.14)。两赤道键及两轴向键均互不相等, 赤道平均键长为 190.5 pm, $\text{O}(1')\text{—Te—O}(2')$ 键角为 101° , 轴向平均键长为 213 pm, $\text{O}(1')\text{—Te—O}(2)$ 键角为 168.9° , $\text{Te—O}(1)\text{—Te}'$ 键角为 102° , Te 和 Te' 原子相对地较为靠近 (317 pm), 而 $\alpha\text{-TeO}_2$ 中的 $\text{Te—Te}'$ 距为 376 pm。这一事实及 $\beta\text{-TeO}_2$ 的黄色, 表明了 $\beta\text{-TeO}_2$ 中的碲原子间有某种键合作用存在。两种结构单元中, 轴向 Te—O 键长都接近两原子的共价半径之和 (204 pm)。

二氧化碲是两性氧化物, 其碱性比 SeO_2 强。它仅微溶于水, 但易溶于强碱溶液生成亚碲酸盐、焦亚碲酸氢盐和各种焦亚碲酸盐 (参见 3.8.1)。它也可溶于某些热的强酸, 生成碲 (IV) 的碱式盐, 如 $2\text{TeO}_2 \cdot \text{SO}_3$ 和 $2\text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$, 大量稀释或中和溶液, 便析出 TeO_2 或亚碲酸 H_2TeO_3 。它还与某些金属的氧化物或盐在



Te—O(1), Te—O(2)	190.3 pm
Te—O(3), Te—O(4)	208.2 pm
$\angle$ O(1)—Te—O(2)	102°
$\angle$ O(3)—Te—O(4)	168.5°
$\angle$ O(1)—Te—O(3), $\angle$ O(2)—Te—O(4)	84.6°
$\angle$ O(1)—Te—O(4), $\angle$ O(2)—Te—O(3)	88.1°
$\angle$ Te—O—Te (桥角)	139.5°

图 17.13 α - TeO_2 中的 TeO_4 结构单元



Te—O(1)	188 pm
Te—O(2)	193 pm
Te—O(1')	219 pm
Te—O(2')	207 pm
Te...Te'	317 pm
$\angle$ O(1)—Te—O(2)	101.0°
$\angle$ O(2')—Te—O(1')	168.9°
$\angle$ O(1')—Te—O(2)	90.0°
$\angle$ O(1')—Te—O(1)	78.3°
$\angle$ O(2')—Te—O(2)	89.6°
$\angle$ O(2')—Te—O(1)	99.2°
$\angle$ Te'—O(1)—Te	102.0°

图 17.14 β - TeO_2 中的 Te_2O_7 结构单元

高温反应,生成相应金属的亚碲酸盐、碲酸盐或更复杂的相,如 NiTeO_3 , PbTeO_4 和 $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{CuSO}_4$ 等。

TeO_2 也是中强氧化剂(氧化性比 SeO_2 稍弱)。在高温下能被 Al, Zn, Cd, Bi, Ag 等金属及 C, P 等非金属还原为碲。它还可酸性溶液中被 SO_2 , SnCl_2 , N_2H_4 , KI 等及在碱性溶液中被草酸还原成碲。与 SO_2 的作用在盐酸浓度高于 20% 时不能进行完全,据此可分离 Se(IV) 和 Te(IV) (见图 17.15)。 TeO_2 也有

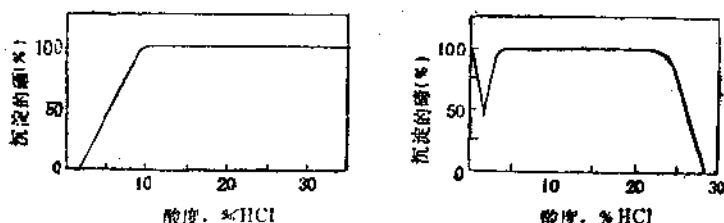
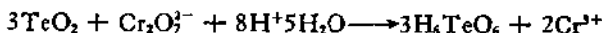
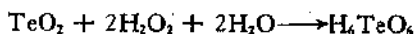


图 17.15 用 SO_2 从溶液中沉淀碲、碲与酸度的关系

较弱的还原性，能被 H_2O_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 MnO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等强氧化剂氧化为原碲酸，例如：



与 SeO_2 相似， TeO_2 与某些卤化物如 CuF_2 、 FeF_3 、 SeF_4 、 BrF_3 、 SCl_2 、 CCl_4 、 TeCl_4 、 ICl 、 BBr_3 和 HBr 等反应，生成相应的四卤化碲或卤氧化碲（参见 3.4 和 3.5）。

3. 二氧化钋

PoO_2 可借金属与 O_2 （或空气）在 523—573 K 直接化合，或借 Po(IV) 的碱式硫酸盐 $2\text{PoO}_2 \cdot \text{SO}_4$ 或碱式硒酸盐 $2\text{PoO} \cdot \text{SeO}_3$ ，分别在 823 K 和 673 K 的热分解来制备。

PoO_2 有两种晶型：黄色的低温型是面心立方晶体，晶胞参数 $a = 559 \text{ pm}$ ， $\rho = 9.18 \text{ g/cm}^3$ ；红色的高温型属四方晶系，制备后只能稳定几天。后者在氧中于 1158 K 变为深褐色并在此温度以上升华。真空中加热至 723 K 就分解成组成元素。

PoO_2 基本上是碱性氧化物，在浓酸中可生成正盐，如 $\text{Po}(\text{NO}_3)_4$ 和 $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ （而 TeO_2 仅形成碱式盐）。它几乎不溶于水及稀碱，在与 KOH 熔融形成的熔体中，可能含有 K_2PoO_4 。

PoO_2 不与液态 SO_2 作用，但可在 523 K 被 NH_3 或 H_2S 及在 473 K 被 H_2 缓慢地还原成单质。

3.7.2 三氧化物

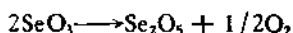
1. 三氧化碲

SeO_3 可借无水 K_2SeO_4 与 SO_3 一起回流来制备。反应混合物分为两层，下层是通式为 $\text{K}_2(\text{S}_n\text{O}_{3n+1})$ 的混合物，上层为溶于 SO_3 中的 SeO_3 ，分出上层，蒸发逐去 SO_3 ，即得 SeO_3 ；



将 1:1 的 P_2O_5 和 H_2SeO_4 的混合物在 393 K 真空升华脱水，也可制得 SeO_3 。

它是吸湿的白色固体，m. p. 391 K，无确定的沸点。和 SeO_2 相比，是热力学不稳定的，可在 N_2 中于 453—458 K 或在 O_2 中于 489 K 分解为五氧化二硒 Se_2O_5 ：

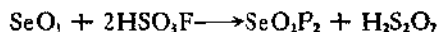


固态的 SeO_3 有两种构型。稳定构型由具有 S_4 对称性的环状四聚体 $(\text{SeO}_3)_4$ 构成。由蒸气冷凝或熔体缓慢固化所形成的 SeO_3 ，是介稳定构型，在室温可稳定若干天，这个相也形成四聚环状分子，但具有 D_{2d} 对称性。在熔融态， SeO_3 可能是像聚偏磷酸根离子那样的多聚体。电子衍射和质谱都表明， SeO_3 在蒸气态部分（~30%）地解聚成单分子，但 IR 光谱不支持这个结论。

SeO_3 是强酸性氧化物，它迅速溶解于水，生成酸性和氧化性都很强的硒酸 H_2SeO_4 ，溶于碱性溶液就生成硒酸盐。虽然 SeO_3 也有氧化性，例如：在乙醚中可被 S 和 H_2S 还原成单质；未经真空升华过的 SeO_3 ，与有机物会发生爆炸性的反应，但是在化学反应中，氧化性并不是 SeO_3 的化学特征。

SeO_3 还可溶于乙醚、二氧六环、乙酸酐、 CH_3NO_2 和液态 SO_2 。

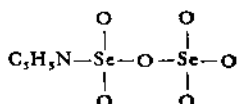
室温下， SeO_3 实际上不溶于氟基磺酸 HSO_3F ，但稍加温热即被“溶解”。不过，“溶解”作用是由于相互发生反应，产物为 $\text{Se}_2\text{O}_5\text{F}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ：



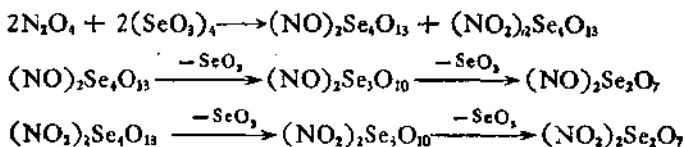
SeO_3 与焦硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 作用，可发生 Se 和 S 的交换，产生 H_2SeSO_4 和 SO_3 。与 SeO_3F_2 在加下作用， $(\text{SeO}_3)_4$ 环状分子开环，最终生成 $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ 。

SeO_3 是典型的 Lewis 酸，可与有机碱诸如吡啶、 γ -甲基

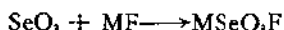
吡啶、二烷基胺、氮杂萘 C_8H_7N 和 1,4-氮氧杂环己烷等形成 1:1 和 1:2 的加合物。这些加合物溶于强酸性介质 (HSO_3Cl , HSO_3F 和 $H_2S_2O_7$) 中可形成导电性溶液。在生成这些加合物时,总是涉及到 $(SeO_3)_4$ 分子的解聚, $py \cdot SeO_3$ 和 $(CH_3)_3N \cdot SeO_3$ 分子由角锥形的 $NSeO_3$ 基团 (C_{3v}) 构成,而由 SO_2 溶液中结晶出的 $py \cdot 2SeO_3$, 有如下结构式:



在 CH_3NO_2 中, $(SeO_3)_4$ 可与 N_2O_4 发生亲核反应,产生 NO^+ , NO_2^+ 和 $Se_4O_{12}^{2-}$ 离子,后者接着分解出 SeO_3 , 生成 $Se_4O_{10}^{2-}$ 和 $Se_2O_7^{2-}$, 从而可获得 $(NO)_2Se_2O_7$ 、 $(NO)_2Se_3O_{10}$ 和 $(NO_2)_2Se_2O_7$ 和 $(NO_2)_2Se_3O_{10}$ 这样的亚硝酰和硝酰多硒酸盐:

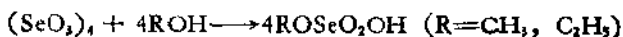


SeO_3 与液态 HF (或在液态 SO_2 中与 HF) 反应,生成氟基硒酸 $FSeO_3H$ 。与碱金属氟化物共热,可生成氟基硒酸盐:



SeO_3 也是 Lewis 碱,在液态 SO_2 中,与砷、锑的氯化物作用,可形成加合物 $SeO_3 \cdot AsCl_3$, $SeO_3 \cdot SbCl_3$, $SeO_3 \cdot SbCl_5$, $2SeO_3 \cdot AsCl_3$ 和 $2SeO_3 \cdot SbCl_3$ 。除后者仅存在于溶液中外,其它加合物都可从溶液中结晶出来,但仅在 253 K 以下才是稳定的,在这些加合物中 SeO_3 的氧原子是给予体。

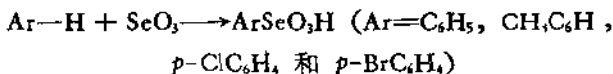
SeO_3 在液态 SO_2 中的溶液,可作为有机化合物的硒化剂。例如:此溶液与醇作用,生成烷基硒酸:



与二甲醚作用,以高产率生成二甲基硒酸酯:



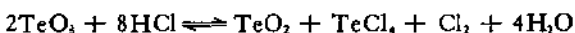
与苯及其衍生物反应,生成芳基硒酸:



但这一反应也生成少量的 H_2SeO_4 和二芳基硒酐 $(\text{Ar})_2\text{SeO}_2$ 。

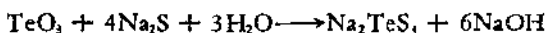
2. 三氧化碲和三氧化钨

TeO_3 有 α 和 β 两种构型。 $\alpha\text{-TeO}_3$ 是橙色的无定形固体,可在干燥的氧中于 573—633 K 由原碲酸 H_6TeO_6 脱水 24 小时而得,但最后微量的水很难除尽。它不溶于冷水、稀酸和稀碱,经长期加热始转变成碲酸和碲酸盐。但与浓 KOH 煮沸则迅速形成 K_2TeO_4 。 $\alpha\text{-TeO}_3$ 是强氧化剂,在加热时可与许多金属和非金属激烈反应,与浓盐酸共沸,可将 HCl 氧化成 Cl_2 :



加热至 679 K, $\alpha\text{-TeO}_3$ 就分解成 Te_2O_5 和氧。

$\beta\text{-TeO}_3$ 是灰色的三方晶系晶体,晶胞参数为 $a = 158 \text{ pm}$, $\beta = 56.41^\circ$, $\rho = 6.22 \text{ g/cm}^3$ 。可由 H_6TeO_6 (或 $\alpha\text{-TeO}_3$) 与少量浓 H_2SO_4 一起在充氧的封管中于 593 K 加热 18 小时而得。它的化学活性比 $\alpha\text{-TeO}_3$ 低,甚至在 673 K 也不被 H_2 还原,仅与熔融的 KOH 作用,并可溶于浓 Na_2S 水溶液中,产物可能是四碲代碲酸钠 Na_2TeS_4 :



$\beta\text{-TeO}_3$ 亦不与水、稀酸和稀碱反应,在 N_2 中加热至 703 K 分解成 Te_2O_5 。

PoO_3 的存在还不那么肯定,在电解痕量钋的阳极沉积物中,据说有 PoO_3 生成。

3.7.3 五氧化物

硒、碲的五氧化物 X_2O_5 ,是由二氧化物和三氧化物形成的一种氧化物,也可视为硒(IV)的碱式硒酸盐 $\text{SeO}_2 \cdot \text{SeO}_3$ 或 SeOSeO_3 和碲(IV)的碱式碲酸盐 $\text{TeO}_2 \cdot \text{TeO}_3$ 或 TeOTeO_4 。 Po_2O_5 还未

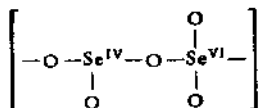
发现。

1. 五氧化二硒

在封管中加热 SeO_2 和 SeO_3 的混合物或在 458 K 使 SeO_3 分解, 可制得 Se_2O_5 。在 SeO_2 与 SeO_2F_2 十分复杂的反应中, Se_2O_5 也和 $\text{FO}_2\text{SeOSeOF}$ 一起作为最终产物生成。

Se_2O_5 是白色吸湿的固体, 易水解成亚硒酸和硒酸。它在 479 K 熔化, 480 K 分解成 SeO_2 和 O_2 , 但在 1.33×10^{-3} Pa 的高真空中, 可于 418 K 升华。

熔融的 Se_2O_5 有颇高的导电性, 表明存在 SeO^{2+} 和 SeO_4^{2-} 离子。固态 Se_2O_5 的结构是 Se^{IV} 和 Se^{VI} 原子交替排列的线状聚合物:



2. 五氧化二碲

在 663—703 K 使 TeO_3 或 H_6TeO_6 热分解可制得 Te_2O_5 , 用水热合成法(平均温度 643 K)可由 H_4TeO_6 生长 Te_2O_5 单晶。

Te_2O_5 是淡黄色固体, 不溶于水, 溶于 30% KOH 溶液转化成亚碲酸钾和碲酸钾。加热至 758 K 分解为 TeO_2 。

Te_2O_5 单晶属单斜晶系, 晶胞参数为 $a=536.8$ pm, $b=469.8$ pm, $c=795.5$ pm, $\beta=104.82^\circ$, $z=2$, 计算密度 $\rho=5.735$ g/cm³。晶体中, 含有八面体配位的 $\text{Te}(\text{VI})$ 和四配位(类似于 TeO_2) 的 $\text{Te}(\text{IV})$, 每个 $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ 八面体, 通过与其它八面体共用赤道面上的顶点相互连接, 形成组成为 $(\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4)_n^{2n-}$ 的层, 层间由 $(\text{Te}^{\text{IV}}\text{O})_n^{2n+}$ 链相连, 从而构成 Te_2O_5 晶体的三维结构。

3.8 氢氧化物、含氧酸及含氧酸盐

由硒分族元素的氧化物可知, 相应的氢氧化物、含氧酸和含氧酸盐有: 亚硒酸、亚碲酸、氢氧化钋(IV) 和它们的含氧酸盐及碲

酸、碲酸和它们的盐。钋不形成 $\text{Po}(\text{OH})_4$ ，但从 $\text{Po}(\text{II})$ 的溶液中，用碱可沉淀出深褐色的 $\text{Po}(\text{OH})_2$ ，此化合物极不稳定，在空气中迅速氧化成 $\text{Po}(\text{OH})_4$ 。

3.8.1 亚硒酸、亚碲酸、氢氧化钋(IV)和相应的含氧酸盐

1. 亚硒酸

将 SeO_2 溶于少量水，在水浴上缓慢蒸发至析出结晶，产物在 KOH 上干燥，即得 H_2SeO_3 。

结晶 H_2SeO_3 是白色正交晶系晶体，晶胞参数 $a = 913.2 \text{ pm}$ ， $b = 598.8 \text{ pm}$ ， $c = 509.1 \text{ pm}$ ， $z = 4$ ， $\rho = 3.07 \text{ g/cm}^3$ ，晶体中稍许畸变的角锥形 SeO_3 基团，借颇强的氢键相互连接。分子结构示意图于图 17.16。

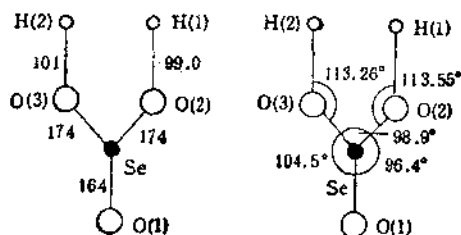
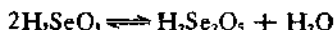


图 17.16 H_2SeO_3 分子中的键长 (pm) 和键角

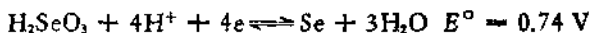
H_2SeO_3 极易溶解于水，295 K 时，100 g 水溶液可溶解 72.52 g，浓度超过 4 mol/L 时有二聚作用：



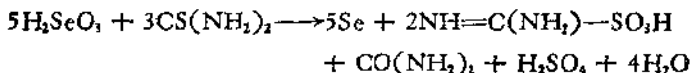
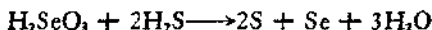
但和 H_2SO_3 不同，不游离出 SeO_2 。固态 H_2SeO_3 加热至 423 K 即脱水成 SeO_2 。

H_2SeO_3 是一个中强酸 ($K_1 = 3.5 \times 10^{-3}$ ， $K_2 = 5 \times 10^{-8}$)，其酸性弱于 H_2SO_3 ，但强于乙酸，部分中和或完全中和即生成含 HSeO_3^- 和 SeO_3^{2-} 离子的亚硒酸盐。

H_2SeO_3 也是中强的氧化剂，在酸性溶液中的标准电极电势为：



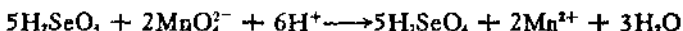
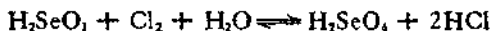
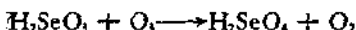
故它在酸性溶液中能氧化 SO_2 , H_2S , $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, KI , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NH_3 , N_2H_4 和 NH_2OH 等物质。除在 1.5.2 和 1.5.3 中所介绍过的反应外,与 H_2S 和 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 的反应如下:



亚硒酸与上述化合物的氧化还原反应,大部分已用于硒的分析中。

在硫酸和盐酸溶液中, H_2SeO_3 能被标准电极电势在 Zn 和 Cu 之间的金属还原,生成硒或金属硒化物。还能被庚醇、甲醛、甲酸、乙酸、草酸、酒石酸及葡萄糖等有机化合物还原成硒。

在与更强的氧化剂作用时, H_2SeO_3 也能被氧化成 H_2SeO_4 , 例如:



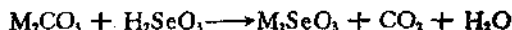
后一反应也已应用于硒的定量测定。

H_2SeO_3 与芳基邻二胺和有机硫化物反应,生成有色的有机硒化物,这些化合物多用于硒的分光光度测定(参见 1.5.3)。

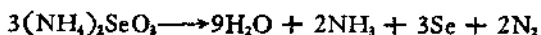
2. 亚硒酸盐

H_2SeO_4 形成正盐如 M_2SeO_7 、酸式盐如 M^+HSeO_4 和酸性更强的超酸盐如 $\text{M}^+\text{H}_2(\text{SeO}_4)_2$ 或 $\text{M}^+\text{HSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$, 还形成焦亚硒酸盐如 $\text{M}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ 及一些杂多酸盐。

碱金属(包括 NH_4^+) 的亚硒酸盐和亚硒酸氢盐,可用化学计量的碱金属碳酸盐或氢氧化物中和或部分中和亚硒酸溶液并蒸发结晶而得:



它们都是白色潮解的棱晶,易溶于水,并可从水溶液中经自然蒸发而结晶出水合亚硒酸盐(除 $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Rb}_2\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 外,其余皆为一水合物),这些水合物在干燥空气中风化,可失去结晶水,最终形成无水盐。 $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3$ 的热稳定性较低,在空气中可脱去 NH_3 ,生成 NH_4HSeO_3 ,加热则完全分解:



其它金属的亚硒酸盐和酸式盐,可借金属氧化物或盐从 H_2SeO_3 或 Na_2SeO_3 的水溶液中沉淀而得。它们均难溶于水,重金属亚硒酸盐还不溶于酸。某些亚硒酸盐的溶度积见表 17.16。

表 17.16 某些亚硒酸盐的溶度积

化合物	溶度积 ¹⁾ (293K)
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$	$2.0 \pm 1.7 \times 10^{-21}$
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3$	$3.7 \pm 0.3 \times 10^{-22}$
HgSeO_3	$3.8 \pm 0.4 \times 10^{-7}$
CoSeO_3	$1.6 \pm 0.8 \times 10^{-7}$
NiSeO_3	$1.0 \pm 0.1 \times 10^{-6}$

1) 在稀 H_2SO_4 或稀 HNO_3 中。

和 H_2SeO_3 一样,不少亚硒酸盐在酸性溶液中都是中强氧化剂。

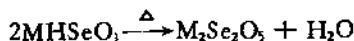
碱金属的超亚硒酸盐 $\text{MH}_3(\text{SeO}_3)_2$ 可借蒸发 1:4 mol 的 M_2CO_3 和 H_2SeO_3 的溶液来制备:



它们都是易溶于水的白色晶体,结构与 H_2SeO_3 类似。这些三氢盐近来引起人们的兴趣,主要是它们有奇特的电性质,它们在室温是顺电性的,而在低温则变为铁电性。这可用氢原子在低温的有序化来解释,X射线和中子衍射表明,三氢盐分子中的三个氢原子,只有两个在结构中有固定的位置,另一个氢原子则统计分布于两个对称的相关位置之间。而在低温时,这些统计分布的氢原子

有序化,但具体的排列方式还未解决。

亚硒酸氢盐加热脱水,可得到碱金属和某些二价金属(碱土金属、Cd, Co 和 Ni 等)的焦亚硒酸盐 $M_2Se_2O_5$ 和 $M^{II}Se_2O_5$:



它们都是易水解的固体, $Se_2O_4^{2-}$ 离子含有非直线形的 Se—O—Se 桥键,对称性为 C_{2v} 。

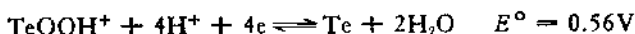
蒸发碱金属(包括 NH_4^+)的钒酸盐、钼酸盐或铀酸盐在 H_2SeO_3 中的浓溶液,可得到大量的杂多酸盐。如 $Na_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 5SeO_2 \cdot 18H_2O$, $2(NH_4)_2O \cdot 2MoO_3 \cdot 2SeO_2 \cdot 3H_2O$ 和 $(NH_4)_2UO_2(SeO_4)_2$ 等,

3. 亚碲酸

因 TeO_2 不溶于水,故不能由 TeO_2 制取亚碲酸。早期曾报道,用稀 HNO_3 小心中和 273 K 的 K_2TeO_3 溶液(避免因温度升高使产物脱水),便析出白色沉淀,用冷水洗去 K^+ 和 NO_3^- 离子后,将沉淀在 286 K 以下晾干,据说制得了组成为 H_2TeO_3 的亚碲酸。

它在水中的溶解度很低($<10^{-3}$ mol/L),且在室温就易脱水成 TeO_2 , 它的结构也不清楚。

H_2TeO_3 的化学实际上就是 TeO_2 的化学(参见 3.7.1)。它无疑是一个比 H_2SeO_3 更弱的酸,可溶于强碱溶液或与金属氧化物熔融生成亚碲酸盐,焦亚碲酸盐及焦亚碲酸氢盐。它也是一个颇弱的碱,溶于强酸仅生成碲的碱式盐。 H_2TeO_3 也是中强氧化剂,由它的标准电极电势



可看出,氧化性比 H_2SeO_3 弱。和 TeO_2 一样,在酸性溶液中可被 SO_2 , N_2H_4 , $SnCl_2$ 和 I_2 等还原为碲。在和更强的氧化剂如 50% H_2O_2 , $KMnO_4$ 和 $K_2Cr_2O_7$ 等作用时,也能被氧化成原碲酸 H_6TeO_6 , 但 O_3 不能使它氧化。

4. 亚碲酸盐

亚碲酸盐有正盐、焦亚碲酸盐、焦亚碲酸氢盐和杂多酸盐。

碱金属亚碲酸盐可用等摩尔的碱金属碳酸盐和 TeO_2 熔融来制备:

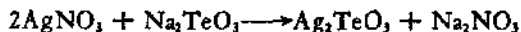


它们都是白色晶体,易溶于水,在其水溶液中加入醇,可缓慢结晶出水合物如 $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 这些水合物在空气中风化脱水,受热可水解出 TeO_2 。

严格控制碱金属碳酸盐与 TeO_2 的比例进行熔融,可得到各种焦亚碲酸盐,如 $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_3$ 和 $\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 等。它们在热水中水解,可转化为焦亚碲酸氢盐:



其它金属的亚碲酸盐可借相应金属的可溶盐在 Na_2TeO_3 水溶液中通过复分解反应来制备,例如:



这些盐多不溶于水,但可被酸分解。

由金属氧化物或盐与 TeO_2 一起熔融,还可形成许多更复杂的相,如 $\text{CuTeO}_3 \cdot \text{CuSO}_4$, CuTe_2O_5 , $\text{Zn}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{TeO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 6\text{Na}_2\text{VO}_4 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 等以及含 WO_3 和 MoO_3 的类似杂多酸盐也是知道的。

所有的亚碲酸盐均可在高温下被空气氧化成碲酸盐。

5. 氢氧化钋(IV)和亚钋酸盐

氢氧化钋 $\text{Po}(\text{OH})_4$ 可用碱溶液或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 自 $\text{Po}(\text{IV})$ 的溶液中沉淀而得。它是淡黄色的固体,只有很弱的酸性,它在水中的溶解度为 $7.5 \mu\text{g}(^{210}\text{Po})/\text{L}$, 可认为几乎不溶于水,但在 KOH 溶液中溶解度增加,估计是生成了亚钋酸钾 K_2PoO_3 。

由 PoO_2 与 KOH 共熔,得到一种可溶于水的无色固体,可能也是 K_2PoO_3 。

3.8.2 硒酸、硒酸盐、原碲酸和碲酸盐

硒酸 H_2SeO_4 在酸的强度,水合物结构及盐的性质等方面都

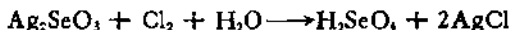
和 H_2SO_4 非常相似,尤其是两者的盐几乎都是同晶的,并都形成矾类。而原碲酸 H_6TeO_6 和聚偏碲酸 $(\text{H}_7\text{TeO}_4)_n$ 在各方面都和硫酸及硒酸不同,它们的盐与硫酸盐或硒酸盐也都是不同晶的。

1. 硒酸

(1) 制备

制取晶状硒酸最常用的方法,是将 150 g SeO_2 溶于 100 ml 水,加入 500 g 含量 $>30\%$ 的 H_2O_2 ,回流 12 小时,然后在 133.3—266.6 Pa 的压强下减压蒸馏至 433 K 脱水,所得浓溶液冷至 283—288 K 加入固体 H_2SeO_4 晶种使 H_2SeO_4 结晶,产物在 666.6 Pa 以下的干燥气流中干燥。

用卤素氧化亚硒酸银在水中的悬浮液,滤除卤化银,浓缩所得的硒酸稀溶液,也可制得晶状硒酸:



(2) 物理性质和结构

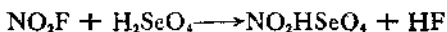
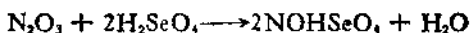
无水 H_2SeO_4 是白色潮解的固体, mp 330 K, 在 475 K, 0.13 Pa 时可被蒸馏,但常压于 533 K 就开始分解出 O_2 。由于过冷现象(通常是杂质引起的),它在室温常维持液态。硒酸溶于水,可形成一水合物和四水合物。

固体硒酸是正交晶系晶体,晶胞参数为 $a = 852\text{pm}$, $b = 817\text{pm}$, $c = 461\text{pm}$, $z = 4$, $\rho = 2.95\text{g/cm}^3$ 。晶体结构由接近四面体形的 SeO_4 基团组成,每个 SeO_4 基团通过四个 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (一端为氢键)键与相邻基团相互连接,形成平行于 (100) 面的折皱层状结构。 H_2SeO_4 的分子结构绘于图 17.17 中。

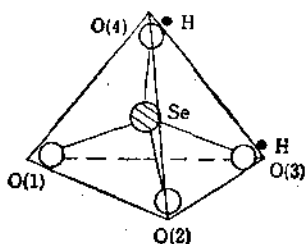
(3) 化学性质

硒酸是个强酸, 0.01 mol/L 的 H_2SeO_4 溶液约有 67% 电离,其第二步电离常数为 $K = 1.2 \times 10^{-2}$ 。Zn, Mg 和 Fe 可取代 H_2SeO_4 中的氢,生成相应的硒酸盐。 H_2SeO_4 被碱部分或完全中和就得到酸式硒酸盐和硒酸盐。

无水硒酸与 N_2O_5 或 NO_2F 作用,分别生成无色晶状、易水解的亚硝酰基硒氢酸盐 NOHSeO_4 和硝酰基硒氢酸盐 NO_2HSeO_4 ;



而在 185 K 与 N_2O_3 反应, 则得到亚硝酰基硒酸盐 $(\text{NO})_2\text{SeO}_4$, 此化合物是蓝色固体, 仅能在 260 K 以下稳定存在。



键长 (pm)	键角 (°)
Se—O ₍₁₎ 157	$\angle \text{O}_{(1)}\text{SeO}_{(1)}$ 116
Se—O ₍₂₎ 157	$\angle \text{O}_{(1)}\text{SeO}_{(3)}$ 109
Se—O ₍₃₎ 164	$\angle \text{O}_{(1)}\text{SeO}_{(4)}$ 112
Se—O ₍₄₎ 166	$\angle \text{O}_{(2)}\text{SeO}_{(3)}$ 112
	$\angle \text{O}_{(2)}\text{SeO}_{(4)}$ 106
	$\angle \text{O}_{(3)}\text{SeO}_{(4)}$ 106

图 17.17 H_2SeO_4 的分子结构和键长及键角

硒酸与 SO_3 结合, 生成与发烟 H_2SO_4 类似的加合物 $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ ($n = 1$ 和 2), 这两个加合物都易水解并在加热时放出 SO_3 。硒酸与 SeO_3 结合, 可生成焦硒酸 $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ 和多硒酸 $\text{H}_4\text{Se}_3\text{O}_{11}$ 及 $\text{H}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$ 。

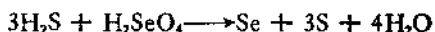
硒酸能溶解 S, Se 和 Te, 生成含有多核阳离子 (S_3^{2+} , Se_3^{2+} , Te_3^{2+} 等) 的有色溶液。

硒酸是很强的氧化剂, 虽然从动力学上看, 它的氧化速度不快。



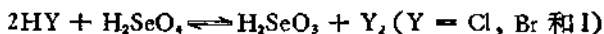
许多还原剂都能使它还原。例如, 在温热时可被 S 还原成 H_2SeO_3 , 如有水存在, 则进一步还原成 Se, 但与 SO_2 的反应速度较慢。它

也可在 263 K 以上的任何温度被 H_2S 还原成单质:



和 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 苯肼 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, 甲酸, 草酸, 丙二酸等也有类似的作用。有机物也可被浓硒酸碳化。

浓氢卤酸(除 HF 酸外), 可将硒酸还原成亚硒酸并游离出卤素:



因而, 浓硒酸和盐酸的混合溶液, 与王水一样, 可溶解铂和金

2. 原碲酸

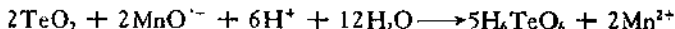
(1) 制备

用强氧化剂 (HClO_3 , KMnO_4 , H_2O_2 或 CrO_3) 氧化 Te 或 TeO_2 , 可制得原碲酸 H_6TeO_6 , 具体方法如下:

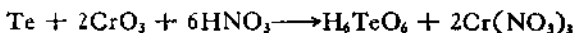
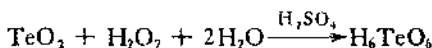
将 150 mL 10% 的 HClO_3 溶液分次加入用少量 50% HNO_3 湿透的 13 g 碲粉中, 回流 30 分钟使 Te 完全溶解, 蒸发至有结晶出现时在水浴上冷却结晶, 产物在热水中重结晶一次, 用 273 K 的水及乙醇、乙醚依次洗涤, 在 P_2O_5 上干燥, 产率 90—95%。反应式如下:



将 100 mL 5% 的 KMnO_4 溶液分次加入 10 g TeO_2 在 40 mL 浓 HNO_3 和 100 mL H_2O 的沸热悬浮液中, 搅拌并回流 50 分钟然后缓慢加入 3% H_2O_2 使生成的 MnO_2 完全溶解, 蒸发所得清液, 加 10 mL 浓 HNO_3 并静置结晶, 反应式为:



在浓 H_2SO_4 酸中用 30% H_2O_2 与 TeO_2 , 或在浓 HNO_3 中用 CrO_3 与 Te 一起回流至固体全部溶解, 加浓 HNO_3 并静置使 H_6TeO_6 结晶。用 CrO_3 氧化时, 需将产物多次重结晶以除去 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 。反应式如下:



(2) 物理性质和结构

原碲酸是白色晶体,可溶于冷水,更易溶于热水,283 K 以下可结晶出四水合物,但难溶于浓 HNO_3 和乙醇。 H_6TeO_6 在封管中于 409 K 熔化成聚偏碲酸 $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n$ 和 H_4TeO_6 的水溶液,在空气中加热至 373—473 K 也可脱水成 $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n$, $n \approx 10$, 加热至 493 K 以上即分解出 TeO_2 。

原碲酸有三种晶型。由水或稀硝酸中结晶的是稳定的单斜晶型(β 型);从浓硝酸中结晶的是不稳定的立方晶型(α 型);后者可在 363—383 K 于干燥气氛中转变成四方晶型,若在潮湿空气中加热则转变成单斜晶型。原碲酸的三种晶体结构数据如下:

立方晶胞参数 $a = 1569.5 \text{ pm}$, 晶胞分子数 $z = 32$, 空间群 $Fd\bar{3}c$ 。

四方晶胞参数 $a = 1565 \text{ pm}$, $c = 1576.2 \text{ pm}$ 。

单斜晶胞参数 $a = 649.5 \text{ pm}$, $b = 932.0 \text{ pm}$, $c = 1139.3 \text{ pm}$,
 $\beta = 133.88^\circ$, $z = 4$, $\rho = 3.07 \text{ g/cm}^3$, 空间群 $P2_1/n$ 。

原碲酸的分子构型是以 TeO_4 为基础的稍许扭曲的正八面体(O_6)。Te—O 平均键长 190.9 pm, O—H 平均键长为 77.5 pm。在三种晶型的晶体中,每个原碲酸分子都以 12 个氢键与相邻分子互相连接, $\text{O} \cdots \text{H}$ 平均键距为 267.2 pm。原碲酸的分子构型绘于图 17.18 中。

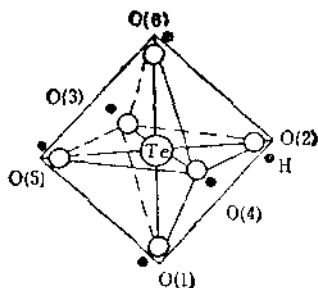
(3) 化学性质

原碲酸的酸性和硒酸有很大的不同, H_6TeO_6 是很弱的二元酸,其电离常数 $K_1 = 2.09 \times 10^{-8}$, $K_2 = 6.46 \times 10^{-12}$ 。中和时,通常形成 MH_5TeO_6 和 $\text{M}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ 型的碲酸盐,其余四个氢不易取代,但个别 M_6TeO_6 型的全取代盐也是有的。

原碲酸的氧化性和硒酸相同,也是强氧化剂,其标准电极电势为:



加热时能侵蚀氧化还原电势序中 Ag 以上的许多金属。在稀



键长 (pm)	键角 (°)
Te—O ₍₁₎ 190.7	∠O ₍₁₎ —Te—O ₍₂₎ 88.69
Te—O ₍₂₎ 190.8	∠O ₍₁₎ —Te—O ₍₃₎ 91.07
Te—O ₍₃₎ 191.0	∠O ₍₂₎ —Te—O ₍₃₎ 92.08
Te—O ₍₄₎ 190.8	∠O ₍₄₎ —Te—O ₍₃₎ 87.60
Te—O ₍₅₎ 190.8	∠O ₍₄₎ —Te—O ₍₅₎ 88.38
Te—O ₍₆₎ 191.4	∠O ₍₅₎ —Te—O ₍₄₎ 90.71

图 17.18 原碲酸 H_6TeO_6 的分子结构

H_2SO_4 介质中, 可使 HBr 和 HI 氧化成 Br_2 和 I_2 , 而自身被还原成 TeO_2 和 Te 的混合物, 例如:



原碲酸与热浓 HCl 反应也可游离出 Cl_2 , 本身被还原为 TeO_2 , 故原碲酸与浓盐酸的混合溶液也能溶解铂和金。

H_2S 可将 H_6TeO_6 缓慢地还原为 Te , TeS 和 TeS_2 的混合物, SO_2 或 N_2H_4 则将它还原成 Te 。

3. 硒酸盐和碲酸盐

硒酸盐与相应的硫酸盐十分相似, 而与碲酸盐却有些不同。

主要的硒酸盐有: 含 SeO_4^{2-} 根的正盐、含 HSeO_4^- 根的酸式盐及由碱金属(包括 NH_4^+) 硒酸盐与其它金属的硒酸盐组成的复盐, 例如: 白色的 $\text{MAl}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 绿色的 $\text{MCr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和紫色的 $\text{MFe}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等矾类及 $\text{M}_2\text{M}'(\text{SeO}_4)_2$ 。

$6\text{H}_2\text{O}$ 型的复盐, 其中 M' 是碱土金属、 Cu , Zn , Cd , Fe , Co 和 Ni 等二价金属离子。此外, 还有少量的多硒酸盐, 如 $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ (mp 473K) 和由碱金属硒酸盐与相应的砷酸盐或铈酸盐形成的杂多酸盐, 如白色的 $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及黄色的 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等。

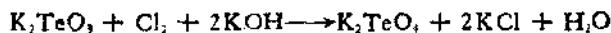
碱金属硒酸盐, 通常可用碱金属碳酸盐中和 H_2SeO_4 , 并蒸发溶液使产物结晶的方法来制备。低温结晶可析出水合物 (如 $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 硒酸过量就形成碱金属硒氢酸盐, 硒氢酸盐受热脱水可得焦硒酸盐。其它金属的硒酸盐也可用相应的碳酸盐、氧化物、可溶性氯化物或硝酸盐与 H_2SeO_4 作用来制得。矾类、复盐和杂多酸盐也可通过类似的途径来制备, 例如: 矾类可从碱金属碳酸盐、三价金属氢氧化物和 H_2SeO_4 的混合溶液中结晶; 复盐可由碱金属硒酸盐和二价金属硒酸盐的混合溶液中结晶; 杂多酸盐则可由碱金属砷酸盐或铈酸盐与 H_2SeO_4 的混合溶液中结晶。

上述所有硒酸盐和相应的硫酸盐都是同晶的, 在水合物的组成, 复盐的结构、溶解度和水解行为等方面也与相应的硫酸盐非常相似。不过, 硒酸盐比相应的硫酸盐更易溶解于水, 例如, BaSeO_4 比最难溶的 BaSO_4 的溶解度 (298 K 时为 $1.09 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 大 18 倍, Ag_2SeO_4 比 Ag_2SO_4 的溶解度 (293 K 时为 $2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 大 140 倍。硒酸盐的热稳定性也不如硫酸盐, 它们易分解出氧, 和碳在一起加热即爆燃成硒化物。

碲酸盐与硒酸盐有些不同, 在水溶液中用碱中和原碲酸时, 通常形成 MH_3TeO_4 和 $\text{M}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ 型的原碲酸盐, 其余的四个氢不易被取代, 但也有人报道过存在 $\text{Li}_3\text{H}_3\text{TeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及全取代盐 Ag_6TeO_6 , Cu_3TeO_6 , Zn_3TeO_6 和 Hg_3TeO_6 。

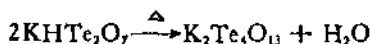
除碱金属原碲酸盐可溶于冷水、碱土金属原碲酸盐可溶于热水外, 其它金属的原碲酸盐在水中充其量也不过是微溶的。故后者可借它们的可溶盐与碱金属原碲酸盐的复分解反应来制备。

少数 M_2TeO_4 型的盐, 可在碱性溶液中用氯气氧化碱金属亚碲酸盐来制备, 例如:



K_2TeO_4 的结构类似于 K_2SeO_4 (正交晶系晶体), 但它的水合物 $\text{K}_2\text{TeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 仍可能就是 $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

4 mol 的原碲酸与 1 mol K_2CO_3 水溶液作用可结晶出焦碲酸氢钾 KHTe_2O_7 , 后者在加热时, 可脱水缩合成 $\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_{11}$, 钠盐也有类似反应:



这些多碲酸盐难溶于冷水。

在乙醇溶液中用碱中和原碲酸, 可得到 $\text{MH}_3(\text{TeO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 型的盐, 可能是酸式碲酸盐。

与杂多硒酸盐类似的可溶性杂多碲酸盐, 如 $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{TeO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等也有过报道。

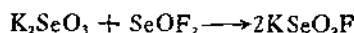
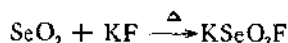
SeO_3^{2-} 离子是几乎规则的正四面体构型, TeO_3^{2-} 离子是正八面体。碲酸盐和硒酸盐在结构形式上的不同, 看来主要是由于碲原子的半径较大, 六配位的 TeO_3 基团较易稳定的缘故。

3.8.3 卤基含氧酸和卤基含氧酸盐

1. 卤基亚碲酸盐

还未制得过 HSeO_2Y 型的卤基亚碲酸和 HSeOY 型的三卤基原亚碲酸, 但二者的钾盐已经被制得。

氟基亚碲酸钾 KSeO_2F , 是白色、吸湿、易水解的固体, mp 523 K, 可由等摩尔的 SeO_2 与 KF 一起熔融或由 K_2SeO_3 与 SeOF_2 反应来制备:



用二氟或二氯化碲与相应的卤化钾作用, 可制得固态的三氟和三氯原亚碲酸钾 KSeOY_3 :

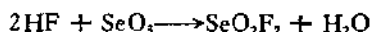
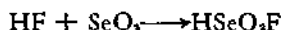


SeOY_2^- 阴离子的构型为在轴向有两个卤原子的变形三角双锥。也易水解成 H_2SeO_3 。

虽然上述化合物的母体酸均未制得，但 SeO_2 与干燥卤化氢反应形成的加合物 $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HY}$ ($\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}$ 和 Br) 表现出二卤基原亚硒酸 $\text{H}_2\text{SeO}_2\text{Y}_2$ 的性质。 $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$ 是淡黄色液体，在 173 K 凝固，447 K 沸腾并分解，在 343—348 K (2 kPa) 分馏可将其提纯。它的化学和溶剂性质与 SeOCl_2 非常类似(参见 3.5.1)，但它可与钠猛烈作用，而 SeOCl_2 则不能。 $\text{SeO} \cdot 2\text{HBr}$ 是红棕色液体，仅在 388 K 以下稳定。这两个加合物在非水溶剂中与 NH_3 作用，可生成二氯基和二溴基原亚硒酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_2\text{Cl}_2$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_2\text{Br}_2$ ， $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HF}$ 的铟盐 $\text{InSeO}_2\text{F}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 也有报道。

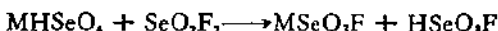
2. 氟基硒酸和氯基硒酸

SeO_2 与无水 HF 反应，可制得氟基硒酸 HSeO_3F ，但也生成许多 SeO_2F_2 ，在液态 SO_2 中反应可提高产率：



HSeO_3F 是无色、粘稠的液体，在空气中发烟，可溶于液态 SO_2 和 CH_3NO_2 ，并易水解成 H_2SeO_3 和 HF 。它是强氧化剂，能与有机物质猛烈反应。

SeO_2 与碱金属氟化物在温热时或在液态 SO_2 中反应，或 SeO_2F_2 与碱金属硒酸氢盐反应，均可制得碱金属氟基硒酸盐 MSeO_3F 。后一个反应式为：



用 CH_3NO_2 或液态 SO_2 洗涤产物，可除去 HSeO_3F 。

碱金属氟基硒酸盐与相应的氟基硫酸盐 MSO_3F 同晶并易水解。 KSeO_3F 是正交晶系晶体，在真空中加热至 513 K 分解成焦硒酸钾 $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ 。 SeO_3F^- 根的构型为四面体形，对称性为 C_{3v} 。

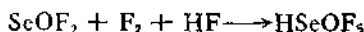
SeO_2F_2 与 100% HNO_3 在 CH_3NO_2 中反应可制得氟基硒酸硝酰 $\text{NO}_2\text{SeO}_3\text{F}$ ：



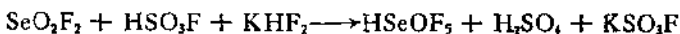
氯基硒酸 HSeO_3Cl ，也可借 SeO_3 与 HCl 在 88 K 或在 223 K 的液态 SO_2 中反应来制备。它是无色易水解的固体，稳定性比 HSeO_3F 低得多，263 K 以上即分解出 Cl_2 。它与三甲基氯硅烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 反应，生成不太稳定的氯基硒酸三甲基硅酯 $(\text{CH}_3)_3\text{SiSeO}_3\text{Cl}$ ，但它的碱金属盐尚未制得。

3. 五氟基原硒酸

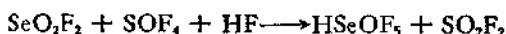
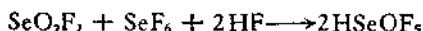
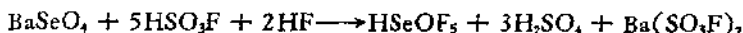
1972 年 K. Seppelt^[16,17] 在制备未知化合物“ SeOF_5 ”的实验中，意外地发现了五氟基原硒酸 HSeOF_5 。反应是在高压釜中用 SeOF_2 、 F_2 和 HF 进行的：



反应中还生成大量的副产物 SeF_6 。由于容易爆炸、颇难控制，故用这种制备方法有点冒险。二氟二氧化硒与氟基磺酸的反应，提供了一个安全的制备方法， HSeOF_5 的产率达 20%：



如用液态 HF 代替 KHF_2 ，可将产率提高到 50%。还有一些反应也生成 HSeOF_5 ，但产率均不超过 10%，不适用于制备的目的，这些反应如下：



五氟基原硒酸与较早发现的五氟基原碲酸 HTeOF_5 惊人地相似，这一现象是硒分族化合物中，硒与硫比硒与碲的化合物通常都更相似的一个重要的例外。 HSeOF_5 是无色晶状固体，mp 310 K，bp 317 K，分子构型是畸变八面体。它是很强的酸，可形成五氟基原硒酸盐或酯及酐，这时 SeOF_5^- 根可看成是拟氟根。它也是强氧化剂和强氟化剂，可从碱金属氯化物中游离出 Cl_2 ，并使 H_2SO_4 或在 H_2SO_4 中使 SO_3 氟化成氟基磺酸 HSO_3F ：



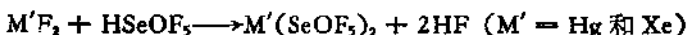
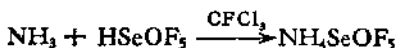
HSeOF_5 与 H_2O 作用,水解成 H_2SeO_4 和 HF 。

4. 五氟基原硒酸的衍生物

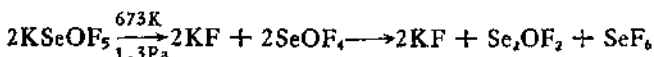
五氟基原硒酸的重要衍生物有: 碱金属、 NH_4^+ , Hg(II) 和 Xe(II) 的五氟基原硒酸盐、五氟基原硒酸卤“盐” YSeOF_5 (Y 为正氧化态的卤素)和五氟基原硒酸的混合酸酐。

(1) 五氟基原硒酸盐

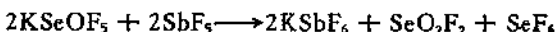
铍、碱金属、 Hg(II) 和 Xe(II) 的五氟基原硒酸盐,可由 NH_3 及相应的氟化物与五氟基原硒酸反应来制备:



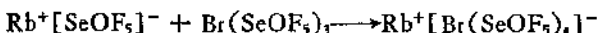
碱金属和铵盐是无色的离子型结晶,可溶于乙腈。 SeOF_5^- 根的 IR 特征吸收带为 920 和 650 cm^{-1} , 920 cm^{-1} 的 $\text{Se}-\text{O}$ 振动频率表明有一定程度的 π 键合。 K , Rb 和 Cs 的盐是立方晶系晶体,在真空中可于 673 K 分解为 SeO_2F_2 和 SeF_6 。分解的历程可能是先生成极不稳定的 SeOF_4 , 后者再歧化为 SeO_2F_2 和 SeF_6 :



五氟基原硒酸盐与 Lewis 酸反应,给出 F 原子后,也生成 SeO_2F_2 和 SeF_6 的混合物,例如:



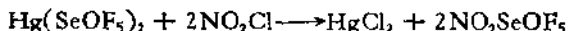
RbSeOF_5 与五氟基原硒酸溴 (III) $\text{Br}(\text{SeOF}_5)_3$ 反应,可生成配盐四(五氟基原硒酸根)合溴 (III) 酸铷 $\text{Rb}^+[\text{Br}(\text{SeOF}_5)_4]^-$:



这时, SeOF_5^- 根明显地具有拟氟根的行为。

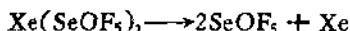
汞盐 $\text{Hg}(\text{SeOF}_5)_2$ 在有些方面和碱金属盐不同,它是高挥发性的,在真空中升华并溶于 CH_2Cl_2 。许多含 SeOF_5 基团的化合物都可由它制备,例如,它与硝酰氯 NO_2Cl 于室温下在不锈钢反

应釜中作用,生成五氟基原硒酸硝酸盐 NO_3SeOF_5 :



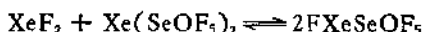
此化合物是白色晶状固体,在固态和在乙腈中都是离子型的,在气态则更可能是共价型的。

五氟基原硒酸氙 $\text{Xe}(\text{SeOF}_5)_2$ 是黄色晶状固体, mp 342 K, 298 K 时的蒸气压为 46.7 Pa, 可用升华法提纯。它是共价型的化合物,有颇高的热稳定性,加热至 403 K 发生热分解,先生成自由基 SeOF_5 :



两个自由基再结合成 $\text{F}_5\text{SeOOSeF}_5$, 然后进一步分解成 $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$, SeF_6 , SeF_4 和氧。

另一个氙的化合物 FXeSeOF_5 , 可从 XeF_2 与 Xe 盐的进一步反应来制备:

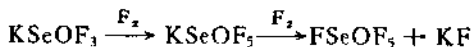


此化合物是淡黄色液体, mp 260 K, 但尚未制得过纯度高于 90% 的产物。

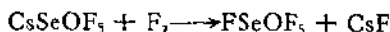
(2) 五氟基原硒酸卤“盐”

五氟基原硒酸与正氧化态的卤素形成的化合物 YSeOF_5 和 $\text{Y}(\text{SeOF}_5)_2$, 都是共价型的分子化合物,有较低的熔点和沸点并易水解,如果把 SeOF_5 基看成拟 F 基,则这类化合物在一定程度上可和卤素互化物相比拟。

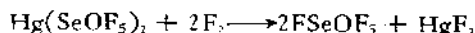
五氟基原硒酸氟 (I) FSeOF_5 可借三氟基原亚硒酸钾 KSeOF_3 与氟作用来制备, KSeOF_3 可能作为中间产物:



CsSeOF_3 的氟化结果,证明了上述假设:

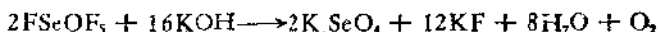


但这一化合物更好是用 $\text{Hg}(\text{SeOF}_5)_2$ 与过量氟作用来制备:



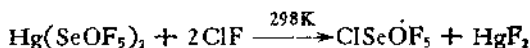
它是无色气体, mp 219 K, bp 244 K。与水或碱溶液作用,

完全水解并放出氧:

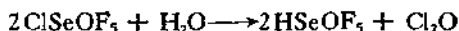


与 KI 作用,立即游离出 I_2 。

五氟基原硒酸氯 (I) ClSeOF_5 也可借 $\text{Hg}(\text{SeOF}_5)_2$ 与 ClF 的反应来制备:



它是黄色的挥发性液体,与潮湿空气作用,水解成 HSeOF_5 并游离出 Cl_2O :



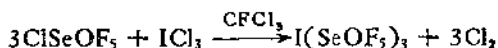
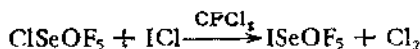
五氟基原硒酸溴 (III) $\text{Br}(\text{SeOF}_5)_3$ 可由 HSeOF_5 与 BrF_3 反应而制得:



这个化合物是淡黄色粘稠的液体, mp 292 K。它与 Br_2 反应,可得到另一个化合物 BrSeOF_5 :



五氟基原硒酸碘 (I) 和碘 (III) 可在 CFCl_3 溶液中借 ClSeOF_5 与 ICl 和 ICl_3 的卤素交换反应而得:

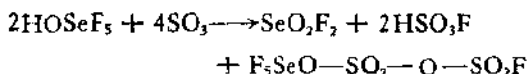


前者是褐色固体,后者是亮红色固体,在室温均发生分解。

五氟基原硒酸卤“盐”的熔点和沸点按中心卤原子由氟到碘的顺序依次增高的现象,与卤原子和 SeOF_5 基的电负性差异逐渐增大,导致键的极性增加的规律一致。同时,随中心卤原子半径增大,形成高价化合物的倾向也增加。这两个特征与卤素互化物的性质变化规律相当类似。

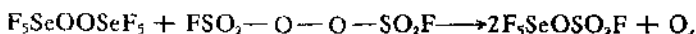
(3) 五氟基原硒酸的混合酸酐

在氟磺酸介质中, HSeOF_5 与 SO_3 反应,生成五氟基原硒酸和氟基焦硫酸的混合酐 $\text{F}_5\text{SeO}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2\text{F}$:



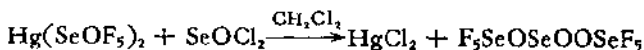
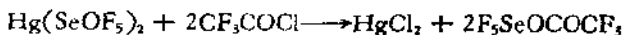
它是极易水解的无色液体, bp 387.9 K.

五氟基原硒酸与氟磺酸的混合酐 $\text{F}_5\text{SeOSO}_2\text{F}$ 不是由两个母体酸脱水缩合, 而是由十氟二氧化二硒与过氧化二硫酸二氟 $\text{FSO}_2-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_2\text{F}$ 脱氧缩合而得:

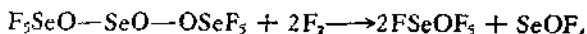


它是无色液体, mp 162 K, bp 325.7 K. 和 $\text{F}_5\text{SeOSO}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 相反, 水解非常缓慢.

$\text{Hg}(\text{SeOF}_5)_2$ 分别与三氟乙酰氯 CF_3COCl 和 SeOCl_2 反应, 可得到另两个混合酐:

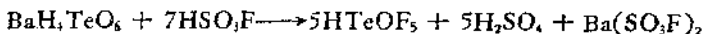


$\text{F}_5\text{SeOCOCF}_3$ 可看成是五氟基原硒酸与三氟乙酸的混合酐, 此化合物也是无色液体, mp 229 K, bp 308.9 K, 水解也较缓慢. $\text{F}_5\text{SeO}-\text{SeO}-\text{OSeF}_5$ 可看成是两个五氟基原硒酸与亚硒酸的混合酐. 与 F_2 作用时, $\text{Se}(\text{IV})-\text{O}-\text{Se}(\text{VI})$ 桥断裂, 生成五氟基原硒酸氟 (I) 和二氟氧化硒:



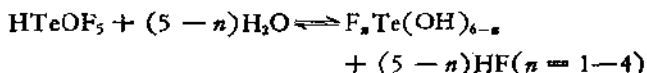
5. 五氟基原碲酸

五氟基原碲酸 HTeOF_5 ^[28] 可借 BaH_4TeO_6 和过量氟磺酸在 433 K 反应来定量地制备:



它是白色挥发性固体, mp 312.2 K, bp 332.8 K, 在 298 K 时的蒸气压为 17.3 kPa. 分子构型是畸变的八面体, HTeOF_5 是个强酸, 在冰乙酸介质中测得的 $\text{p}K_a$ 值为 8.8, 介于同介质中的 HCl ($\text{p}K_a 8.4$) 和 HNO_3 ($\text{p}K_a 10.1$) 的强度之间. TeOF_5^- 根和 SeOF_5^- 根一样, 也可视为拟 F 根, 其电负性估计值为 3.84, 接近于氟 (3.94) 而明显地高于氯的电负性 (3.25). 这一基团在形成主

族元素及过渡元素的化合物上是特别万能的，化合物的性质与卤化物类似。HTeOF₅ 的水解是逐级进行的。四个中间产物已被纸上色谱所确证：



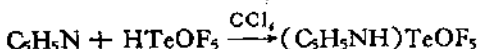
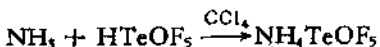
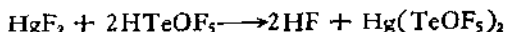
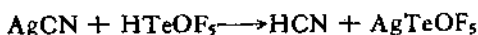
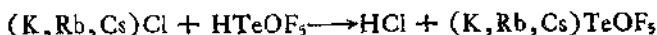
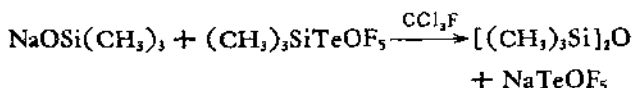
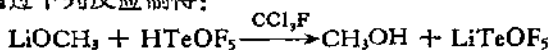
当 $n = 0$ 时，彻底水解成原碲酸 H_6TeO_6 。五氟基原碲酸的物理和化学性质与五氟基原硒酸都十分相似。

6. 五氟基原碲酸的衍生物

自 1964 年 HTeOF₅ 被合成以来，已制备了含 TeOF₅ 基的大量化合物。这些化合物的类型和性质与相应的五氟基原硒酸衍生物也都十分相似。

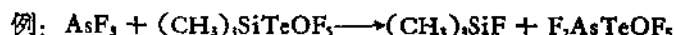
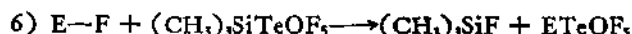
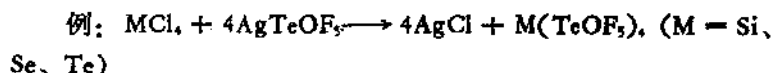
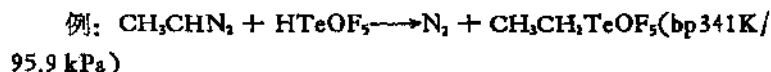
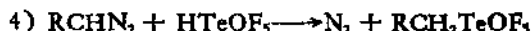
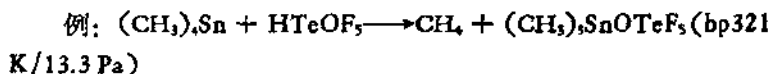
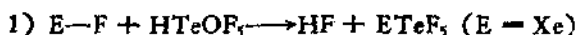
(1) 五氟基原碲酸盐和酯

碱金属、Ag, Hg(II), NH₄ 和 C₅H₅NH 的五氟基原碲酸盐已通过下列反应制得：

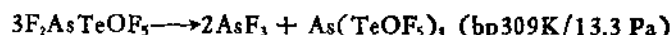


这些化合物都是离子型的盐，铵盐和吡啶盐分别在 413 和 443 K 升华，K, Rb 和 Cs 盐在 623 K 以上分解，Li, Na, Ag 和 Hg 盐的稳定性稍低，Hg 盐也是挥发性的。除 Ag 和 Hg 盐外，其余的盐都易溶于水和乙醇，但所有的盐都能被水分解成各级氟基原碲酸。

除上述离子型盐类外，已制得大量的共价五氟基原碲酸盐和酯，这些化合物的制备方法分类列举如下：



配体的再分配反应, 提供了制备五氟基原碲酸盐的另一种途径, 例如:

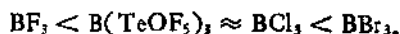


五氟基原碲酸烷基酯, 也可在 NaF 或 C_2H_5N (作为 HF 接受体) 的存在下, 直接由 TeF_6 与相应的醇反应来制备:



所有共价五氟基原碲酸盐和酯都是低熔点和低沸点的。其性质与相应的卤化物类似。

由于 $TeOF_5$ 基的电负性与 F 接近, 故 $B(TeOF_5)_3$ 和卤化硼一样是很强的 Lewis 酸, 强度顺序为

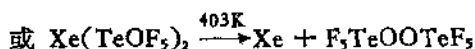
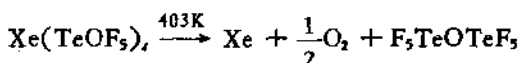
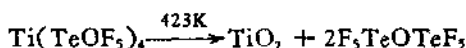


尽管存在着体积庞大的 $TeOF_5$ 基, 但 $B(TeOF_5)_3$ 仍能 and 吡啶、四氢呋喃、乙腈和苯腈等形成 1:1 加合物。 $B(TeOF_5)_3$ 的高 Lewis 酸性是独特的, 因为一般的烷氧基硼 $B(OR)_3$ 由于氧对硼原子的

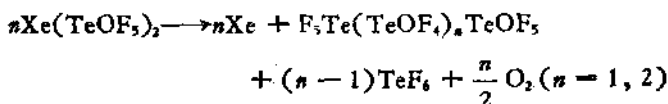
反给予作用, Lewis 酸性比卤化碲弱得多。而在 $B(\text{TeOF}_5)_3$ 中, 氧原子的 p 轨道必定与碲原子的空 d 轨道间有强的作用, 于是氧对碲的反给予作用有重要的减弱。

$\text{Xe}(\text{TeOF}_5)_2$ 和 $\text{Xe}(\text{SeOF}_5)_2$ 一样, 是继 XeF_2 之后最稳定的化合物, 而 $\text{Xe}(\text{II})$ 的其它化合物在室温多不稳定。已经知道, 在稀有气体化合物的近似 $3c-4e$ 键合中, 多余的电荷由中心原子转移到配体是氟化氙稳定性的重要先决条件。所以五氟基原碲酸氙(II) 的高热稳定性, 表明 TeOF_5 基在电荷转移上和氟原子几乎有同等效力。这个化合物是正交晶系晶体, 空间群为 $D_{2h}^{14} - C_{mca}$, 晶胞参数 $a = 983 \text{ pm}$, $b = 873 \text{ pm}$, $c = 1297 \text{ pm}$, 晶胞分子数 $z = 4$ 。

五氟基原碲酸盐有两种热分解方式: 第一种方式生成中心原子的氧化物和+氟氧化二碲或+氟二氧化二碲, 例如:



第二种方式生成中心原子的氟化物和含 $(\text{TeOF}_4)_n$ 的氟氧化物, 例如:

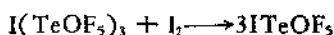
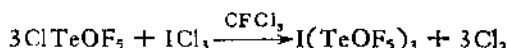
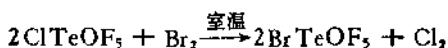
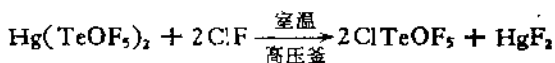


$3n(\text{TeOF}_4)_n \longrightarrow \text{TeF}_6 + \text{TeO}_3 + 3\text{F}_5\text{Te}(\text{TeOF}_4)_{n-1}\text{TeOF}_5$
 $\text{F}_5\text{Te}(\text{TeOF}_4)_{n-1}\text{TeOF}_5$ 是一种 $\text{bp} \approx 573 \text{ K}$ 的高粘稠液体, 由于 n 的平均值约为 25, 故可看成是迄今尚未合成出来的 TeOF_4 的变体。

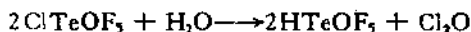
(2) 五氟基原碲酸卤“盐”

五氟基原碲酸氯 ClTeOF_5 ($\text{mp } 152 \text{ K}$, $\text{bp } 411.2 \text{ K}$)、五氟基

原碲酸溴 BrTeOF_5 (mp 198 K, bp 309.6 K)、五氟基原碲酸碘 (III) $\text{I}(\text{TeOF}_5)_3$ (mp 316—318 K, bp 328 K/6.6 Pa) 和碘 (I) ITeOF_5 等四个化合物已通过 $\text{Hg}(\text{TeOF}_5)_2$ 的氯化及 ClTeOF_5 与溴和碘的卤素交换反应而制得:



这些共价化合物都是低沸点和低熔点的液体或固体, 易水解成 HTeOF_5 , 例如:

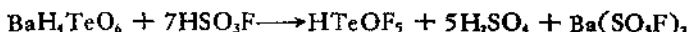


和五氟基原碲酸卤一样, 五氟基原碲酸卤的熔点和沸点及形成高价卤化物的倾向, 也随中心卤原子的半径增大而增加, 这一变化规律也和相应的卤素互化物的性质变化一致。

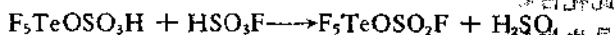
奇怪的是至今也未合成出与 FSeOF_5 类似的 FTeOF_5 。

(3) 五氟基原碲酸的混合酐

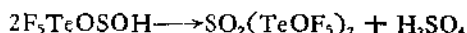
在由 BaH_4TeO_6 和氟磺酸制备 HTeOF_5 的反应中:



如原碲酸钡的水含量比化学式 $\text{BaTeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 少, 则除生成 HTeOF_5 外, 还生成若干含 TeOF_5 基的其它化合物。例如: 游离的 SO_3 与 HTeOF_5 化合生成五氟碲氧基磺酸 $\text{F}_5\text{TeOSO}_3\text{H}$ (mp 263.9 K, bp 369.8 K)。此化合物进一步与 HSO_3F 作用, 生成 $\text{F}_5\text{TeOSO}_2\text{F}$ (mp 173.7 K, bp 333.3 K):



$\text{F}_5\text{TeOSO}_2\text{F}$ 可视作 HTeOF_5 与 HSO_3F 的混合酐, 高于 393 K 便分解为 $\text{SO}_2(\text{TeOF}_5)_2$ (mp 232.2 K, bp 394 K):



此化合物可看成是 HTeOF_5 与 H_2SO_4 的混合酐。五氟碲氧基

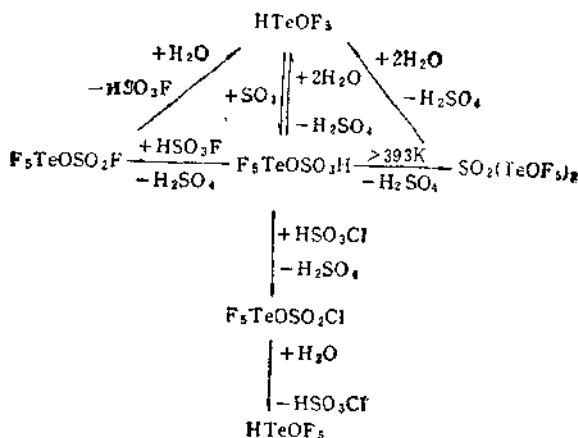


图 17.19 五氟基原碲酸混合酐之间的反应关系

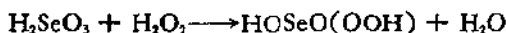
磷酸如与 HSO_3Cl 作用，可生成五氟碲氧基氯磺酸 $\text{F}_5\text{TeOSO}_2\text{Cl}$ (mp 204 K, bp 372.5 K)。

上述化合物都有点大蒜臭味，吸入时能引起短暂的哮喘，除 $\text{F}_5\text{TeOSO}_3\text{H}$ 外，对水是稳定的，但在过量 H_2SO_4 回流下定量地水解成 HTeOF_5 。这些化合物之间的反应关系绘于图 17.19 中。

3.8.4 过氧酸和过氧酸盐

1. 过氧亚硒酸

硒酸的异构体过氧亚硒酸 $\text{HOSeO}(\text{OOH})$ ，可用 100% H_2O_2 在 273 K 氧化 SeO_2 或 H_2SeO_3 而得，但不能获得纯态：



此化合物可能是 H_2SeO_3 被 H_2O_2 氧化成 H_2SeO_4 的中间产物。易失去氧，似乎是比较 H_2O_2 更强的氧化剂。

2. 过氧硒酸

过氧硒酸 H_2SeO_5 ，最好是借氯基硒酸与 100% H_2O_2 在 233 K 的水解作用来制备：



吡啶·三氧化硒加合物 $\text{py} \cdot \text{SeO}_3$ 与 H_2O_2 在 195 K 作用,也以 35% 的产率生成 H_2SeO_5 。

它在室温分解出氧,但在 263 K 以下是稳定的,也是比 H_2SeO_4 和 H_2O_2 都强的氧化剂。

3. 过氧原碲酸和过氧原碲酸钾

在 283 K 用 H_2O_2 氧化 $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$, 生成过氧原碲酸钾 $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_7$ 。它在水溶液中于室温便分解出氧。

将 $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ 的水溶液通过阳离子交换树脂,便得到过氧原碲酸 H_4TeO_7 的水溶液,此溶液加热浓缩便分解出氧,故不能制得纯的 H_4TeO_7 。它也是比 H_4TeO_6 和 H_2O_2 更强的氧化剂。

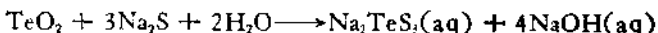
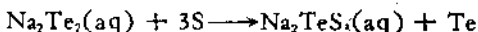
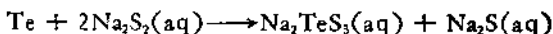
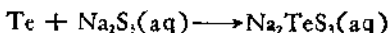
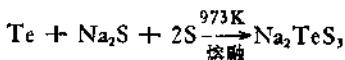
3.8.5 硫代含氧酸和硫代含氧酸盐

硒分族元素的硫代含氧酸及其盐,包括硫取代碲、碲含氧酸中的氧及碲、碲取代硫酸或连硫酸中的氧或硫所形成的一类化合物。钋的类似物还未制得。

1. 三硫代亚碲酸盐

不存在自由的三硫代亚碲酸 H_2TeS_3 , 但它的钠盐、钾盐和铍盐已经制得。

Na_2TeS_3 可用下列反应制备:



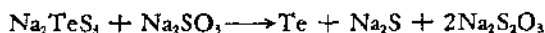
向反应混合物的溶液中加入醇或将溶液减压浓缩,即析出褐绿色的 $\text{Na}_2\text{TeS}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

向含有粉状碱式硝酸碲 $\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot \text{HNO}_3$ 的 50% KOH 水溶液或浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中通入 H_2S ,直到形成金黄色溶液,减压浓缩,可自两种溶液中分别析出金黄色的无水 K_2TeS_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{TeS}_3$ 。

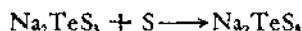
2H₂O

这三个化合物都是正交晶系晶体(晶胞参数见表 17.17), 易溶于水, 并被水和酸分解, 但在碱性溶液中是稳定的。

Na₂TeS₃·6H₂O 在 978 K 熔化, 1023 K 沸腾而不分解。其水溶液在 pH < 9 时便分解出 TeS₂ 和 H₂S, 但其 pH > 12 的水溶液在 453 K 时, 仅部分分解出 Te 和 S₂²⁻ 离子。TeS₂²⁻ 离子的 Te(IV) 部分有氧化还原性, 而 S₂²⁻ 部分有还原性, 在水溶液中可被 I₂ 氧化出 S 并被 Na₂SO₃ 还原出 Te:



与 S 或多硫化钠 Na₂S_n 作用, 便生成四硫代碲酸钠 Na₂TeS₄:



K₂TeS₃ 的稳定较低, 在光照下易分解出 Te。

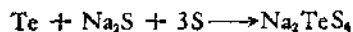
表 17.17 硫代碲酸盐的晶体结构

化合物	晶系	晶胞参数 (pm)			Z	$\rho(\text{g/cm}^3)$
		a	b	c		
$(\text{NH}_4)_2\text{TeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	正交	821	1350	648	4	2.82
$\text{Na}_2\text{TeS}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	正交	687	578	1045	4	
K_2TeS_3	正交	906	1313	604	4	2.58
Na_2TeS_4	正交	692	574	1045		
K_2TeS_4	立方	1270			8	2.39
Rb_2TeS_4	单斜	840	1013	662	2	
$(\beta = 106.5^\circ)$						

2. 四硫代碲酸盐

和 H₂TeS₃ 一样, H₂TeS₄ 也不存在, 但四硫代碲酸钠、钾和铷盐已经制得。

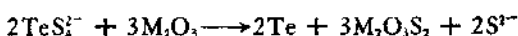
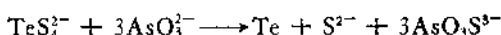
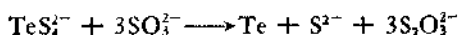
浅绿黄色的 Na₂TeS₄ 可借 Na₂TeS₃ 水溶液与 S 或 Na₂S_n 反应或借 Te, Na₂S 和过量 S 熔融而得, 后者的反应式为:



浅绿色的 K_2TeS_4 和金黄色的 Rb_2TeS_4 可从含 $Te_2O_5 \cdot HNO_3$ 的 KOH 或 $RbOH$ 浓溶液中,长时间地 (~ 50 小时)通入 H_2S 来制备。

和三硫代亚碲酸盐相反,这些四硫代碲酸盐都不同晶(见表 17.17)。

Na_2TeS_4 比较稳定,它在 963 K 熔化,1023 K 沸腾而不分解。微溶于水,在水溶液中可被 I_2 氧化出 S 并被 SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , As_2O_3 和 Sb_2O_3 等还原成 Te, 例如:



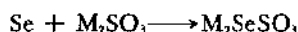
K_2TeS_4 在干燥 N_2 气中避光可长期保存,在真空中于 P_2O_5 上加热至 393 K 亦未见分解,但在空气中经光照会缓慢分解出 Te。

$RbTeS_4$ 在真空中于 P_2O_5 上加热至 393—413 K 还不产生变化,但也在空气中缓慢分解出 Te。

三个四硫代碲酸盐都易溶于水,并缓慢被水和迅速被酸分解,但在碱性溶液中比较稳定。

3. 硫代硒酸盐和硒代及碲代硫酸盐

硫在亚硒酸盐的水溶液中或硒在亚硫酸盐的水溶液中长期回流,然后蒸发结晶,可分别制得硫代硒酸盐和硒代硫酸盐:



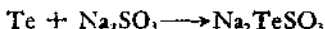
在回流过程中,硫代硒酸盐可逐渐异构化为硒代硫酸盐,回流 30 分钟即有痕量 $SeSO_3^{2-}$ 出现,因而,制取硫代硒酸盐的反应时间应限制在 20—30 分钟内。在制备硒代硫酸盐时,会生成一些硒代三硫酸盐 $M_2SeS_2O_6$, 此化合物比前者的溶解度小,可在冷却时先行结晶除去。

碲与 Na_2SO_3 水溶液在高压釜中于 553—593 K 反应 30—40



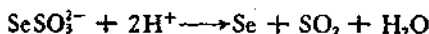
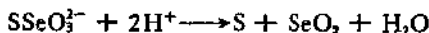
图 17.20 $(SSeyO_3)^{2-}$ 和 $(SeSSeyO_3)^{2-}$ 离子的构型

分钟,可定量地生成碲代硫酸钠 Na_2TeSO_3 :



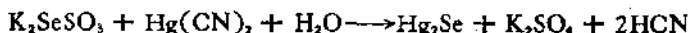
异构的 $SSeyO_3^{2-}$ 和 $SeSO_3^{2-}$ 离子可能有如下的畸变四面体构型(图 17.20)

和碲代硫酸盐一样,碲代硒酸盐和碲代硫酸盐在酸溶液中分解,分别析出硫和硒:



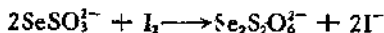
故两者的母体酸 H_2SSeyO_3 和 H_2SeSO_3 也是极不稳定的。固态的碲代硫酸盐受热也分解成硒化物、多硫化物和硫酸盐的混合物。

将银盐加入碲代硒酸盐或碲代硫酸盐的水溶液中,便沉淀出 Ag_2S 或 Ag_2Se , $Hg(II)$ 盐也有类似的作用,例如:



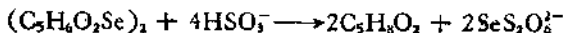
这一性质与 $Na_2S_2O_3$ 和 Ag 盐作用时生成稳定的 $[AgS_2O_3]^-$, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ 和 $[Ag(S_2O_3)_3]^{4-}$ 不同。

在水溶液中,两种取代含氧酸盐都被 I_2 氧化,生成二碲代连四硫酸盐:

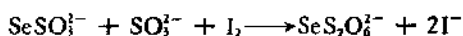
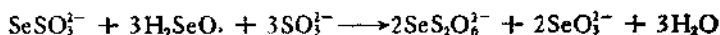
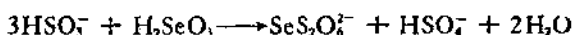


4. 碲代连三硫酸和碲代连三硫酸盐

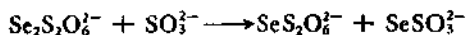
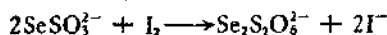
碲代连三硫酸盐 $M_2SeS_3O_6$ (M = 碱金属、铵、 $Ba/2$) 最好是借二聚的乙酰丙酮合碲与相应的亚硫酸氢盐水溶液的反应来制备,用乙醚萃出未反应的乙酰丙酮,向萃余液中加乙醇即沉淀出产物:



制备 $M_2SeS_2O_6$ 的其它反应还有:



后一反应中, I_2 不得过量, 因反应的过程是 I_2 将 $SeSO_3^{2-}$ 氧化成二硒代连四硫酸根 $Se_2S_2O_6^{2-}$, 后者再被 SO_3^{2-} 还原成 $SeS_2O_6^{2-}$.



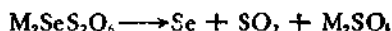
硒代连三硫酸 $H_2SeS_2O_6$ 可用二聚乙酰丙酮合硒与 H_2SO_3 反应来制备。它仅能存在于水溶液中, 减压蒸发至浓度约 50% 时, 便分解出 Se 和 SO_2 。

所有的硒代连三硫酸盐都是无色晶状固体, 与相应的连三硫酸盐不同晶, 一些盐的晶体结构数据列在表 17.18 中。

表 17.18 硒代连三硫酸盐的晶体结构

化合物	对称性	晶胞参数 (pm)				Z	ρ (g/cm ³)
		a	b	c	β		
$(NH_4)_2SeS_2O_6$	单斜 $C_{2h}^2 - P2_1/C$	674	898	1400	102°	4	2.19
$K_2SeS_2O_6$	单斜 $C_{2h}^2 - P2_1/C$	954	597	1534	110.4°	4	2.56
$Rb_2SeS_2O_6$	正交	916	1393	1342			
$CaSeS_2O_6$	正交	921	1445	1411		8	3.55
$BaSeS_2O_6 \cdot 2H_2O$	正交 $D_{2h}^{10} - Pbea$	900	1784	1074		8	3.05

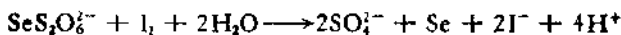
固态的硒代连三硫酸盐都不太稳定, 其中尤以铵盐、锂盐和钡盐最不稳定, 可被光线和 X 射线分解:



它们都易溶于水(钾盐的溶解度最小), 不溶于乙醇。在冷的稀酸中比较稳定, 但被热的盐酸分解为 Se , SO_2 和硫酸盐。

在碱性溶液中, I_2 可将它们氧化成 SeO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} , 在中性

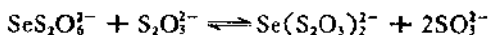
或酸性溶液中,则生成 Se 和 SO_4^{2-} :



硫化氢可将它们还原为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:



与硫代硫酸盐的水溶液作用,生成硒代连五硫酸盐,反应是可逆的:

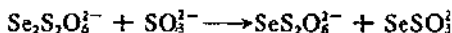


它们还在非氧化性的酸溶液中与亚硒酸反应,生成多硒代连硫酸盐的复杂混合物 $\text{Se}_n\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ($n = 2-6$).

5. 二硒代连四硫酸钾

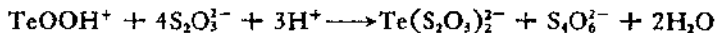
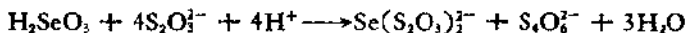
从制备硒代连三硫酸钾的母液中分级结晶,可获得黄色的一水合二硒代连四硫酸钾 $\text{K}_2\text{Se}_2\text{S}_7\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

这个化合物在 323—333 K 脱水,并可在 0.5 mol/L 的稀盐酸中重结晶.它易被光线分解出 Se,与亚硫酸盐作用,分解成硒代连三硫酸盐和硒代硫酸盐:



6. 硒代连五硫酸盐和碲代连五硫酸盐

钠盐和铵盐的制备,是将过量的亚硒酸或亚碲酸的冰乙酸溶液,在 273 K 和搅拌下与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的水溶液反应,然后加入乙醇和乙醚使产物结晶,粗产物中含有 ~4% (mol) 的连四硫酸盐 $\text{M}_2\text{S}_4\text{O}_6$,其溶解度较大,故将粗产物溶于 313 K 的 0.2 mol/L 稀盐酸中,再加入甲醇进行重结晶可将产物提纯,反应式如下:



钾、铷、铯和钡盐因溶解度较钠盐小,可由 268 K 的钠盐的 0.2 mol/L 盐酸溶液中,分别用乙酸钾的冰乙酸溶液或铷、铯和钡的氯化物水溶液复分解制得.

这些盐都是黄绿到橙红色的结晶固体,除 $(\text{NH}_4)_2\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$,

表 17.19 硒代和碲代连五硫酸盐的晶体结构

化合物	对称性	晶胞参数 (pm)			Z	ρ (g/cm ³)
		a	b	c		
(NH ₄) ₂ Se(S ₂ O ₃) ₂ ·1.5 H ₂ O	正交 $D_{2h}^{14} - Pbcn$	2058	924	1250	6	2.03
K ₂ Se(S ₂ O ₃) ₂ ·1.5 H ₂ O	正交 $D_{2h}^{14} - Pbcm$	2018	921	1224	6	2.38
Rb ₂ Se(S ₂ O ₃) ₂ ·1.5 H ₂ O	正交 $D_{2h}^{14} - Pbcn$	2084	923	1248	6	2.76
Cs ₂ Se(S ₂ O ₃) ₂ ·1.5 H ₂ O	正交	640	1816	974	4	2.32
BaSe(S ₂ O ₃) ₂ ·2 H ₂ O	正交 $D_{2h}^{16} - Pnma$	498	1036	2320	4	
(NH ₄) ₂ Te(S ₂ O ₃) ₂	单斜 $C_{2h}^{14} - P2_1/C$	503	1890	1148	4	2.35
K ₂ Te(S ₂ O ₃) ₂	单斜 $C_{2h}^{14} - P2_1/n$	1120	554	1660	4	2.75
Rb ₂ Te(S ₂ O ₃) ₂ ·1.5 H ₂ O	正交 $D_{2h}^{14} - Pbcn$	2114	935	1246	6	2.96
Cs ₂ Te(S ₂ O ₃) ₂ ·1.5 H ₂ O	正交 $D_{2h}^{14} - Pnma$	2176	955	1291	6	3.11

和 K₂Te(S₂O₃)₂ 外,都结晶成水合物,晶体结构数据见表 17.19。

[X(S₂O₃)₂]²⁻ 阴离子是无分叉和非平面的链状离子,在 [Se(S₂O₃)₂]²⁻ 中 SO₃ 基是顺式的,而在 [Te(S₂O₃)₂]²⁻ 中取反式构像,离子构型绘于图 17.21 中。

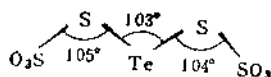
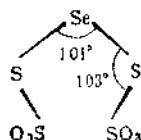
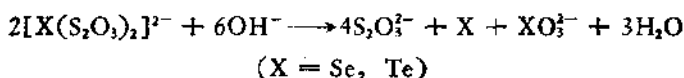


图 17.21 硒代和碲代连五硫酸根的构型

所有的盐都易溶于水,碱金属盐的溶解度随碱金属原子序数增大而减小,且碲的化合物比相应的硒的化合物的溶解度低。

它们在空气中和酸性或中性溶液中基本上是稳定的,但都被

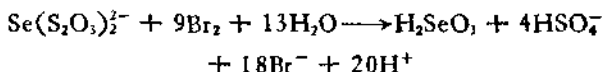
碱分解:



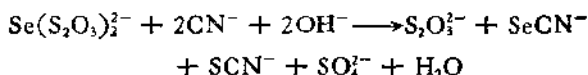
在水溶液中, 两种盐中的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 基团可被烷基黄原酸根 ROCS_2^- , 二烷基二硫代氨基甲酸根 R_2NCS_2^- , 嘧啶-1-二硫代甲酸根 $\text{C}_5\text{H}_9\text{NCS}_2^-$ 和吗啉-4-二硫代甲酸根 $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONCS}_2^-$ 取代, 生成硒(II)和碲(II)的螯合物, 例如:



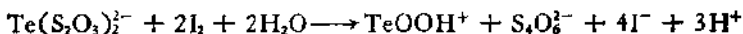
碲代连五硫酸盐在水溶液中可被 Br_2 氧化:



并在碱性溶液中定量地被过量氰化物分解:



碲代五硫代酸盐不与 CN^- 作用, 但可被 I_2 直接氧化:



3.3.6 含硒酸的氨基衍生物

1. 亚硒酸的氨基衍生物

二氨基亚硒酸(或二氨基氧化硒) $\text{SeO}(\text{NH}_2)_2$, 可借 NH_3 与亚硒酸二甲酯或双(二甲胺基)亚硒酸在乙醚中反应来制备:

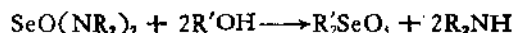
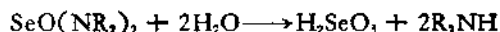


用甲胺和乙二胺代替 NH_3 进行反应, 可得到伯胺取代的亚硒酸 $\text{SeO}(\text{NHCH}_3)_2$ 和 $\text{SeO}(\text{NHCH}_2)_2$, 二氯化氧化硒分别与二甲胺和二乙胺在低温下反应, 生成仲胺取代的亚硒酸 $\text{SeO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 和 $\text{SeO}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$:



这五个氨基亚硒酸都是热不稳定的白色固体。可溶于水, 但

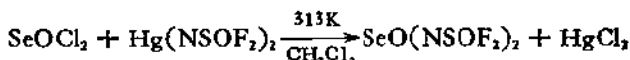
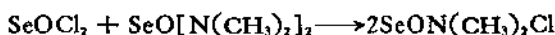
水解成亚硒酸和氨或烷基胺。与醇作用，则醇解为相应的亚硒酸酯。水解和醇解的反应表示如下：



R 为 H, H 和烷基或烷基, R' 为烷基。

双(二甲氨基)亚硒酸 $\text{SeO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, mp 315—316 K, 可在低温下减压蒸馏, 但加热至 323—333 K 即爆炸分解。室温下分解速度较慢, 产物为二甲氨基硒 $\text{Se}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 和氧。双(二乙氨基)亚硒酸和二氨基亚硒酸的热稳定性更低, 二者分别在 253 K 和 233 K 分解。

二氯化硒与 $\text{SeO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 或 $\text{Hg}(\text{NSO}_2\text{F})_2$ 反应, 可分别生成氯基二甲氨基亚硒酸 $\text{SeON}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 和双(二氯氧硫氮基)亚硒酸 $\text{SeO}(\text{NSO}_2\text{F})_2$:



前者的熔点为 326—327 K。后者是粘稠液体, 在潮湿空气中分解出单质硒。

2. 硒酸的氨基衍生物

(1) 氨基硒酸

二氨基硒酸 $\text{SeO}_2(\text{NH}_2)_2$ 可借硒酸二甲酯与液氨在低温下反应来制备:

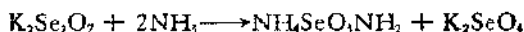
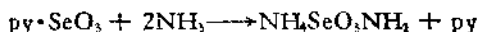


此化合物易水解为氨基硒酸铵 $\text{NH}_4\text{SeO}_3\text{NH}_2$ 并且是热不稳定的。在 223 K 以上缩合成环状的三聚氨基硒酸铵 $(\text{NH}_4)_3(\text{NSeO}_2)_3$ 和分子式为 $\text{H}_2\text{N}[\text{SeO}_2\text{N}(\text{NH}_2)]_n\text{SeO}_2\text{NH}_2$ 的链状多聚氨基硒酸铵。

硒酸二甲酯与甲胺或二甲胺反应, 可制得晶状的二甲氨基硒酸 $\text{SeO}_2(\text{NHCH}_3)_2$, mp 335 K 和双(二甲氨基)硒酸 $\text{SeO}_2[\text{N} \cdot (\text{CH}_3)_2]_2$, mp 364 K。这两个衍生物比 $\text{SeO}_2(\text{NH}_2)_2$ 稳定, 在室温才缓慢分解出氧。

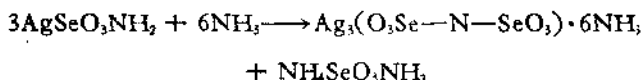
(2) 氨基硒酸盐

氨基硒酸铵 $\text{NH}_4\text{SeO}_3\text{NH}_2$ 是白色固体, 可借吡啶合三氧化硒与无水液氨在 203 K 反应或借焦硒酸钾的氨解来制备:



固态的 $\text{NH}_4\text{SeO}_3\text{NH}_2$ 在干燥空气中稳定, 但加热至 373 K 便分解成 Se_4N_4 、硒酸铵和亚硒酸铵的混合物, 如快速加热至 393 K 便发生爆炸。此化合物易溶于液氨和水, 仅稍溶于甲醇, 用甲醇可将其从浓的水溶液中沉淀出来。与氨基磺酸铵 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ 一样, 在稀酸中与亚硝酸盐作用即分解出 N_2 。

黄色的氨基硒酸银 $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$, 可用 AgClO_4 自氨基硒酸铵的甲醇溶液中沉淀而得。此化合物的一个非常有趣的性质是与液氨发生复杂的放热反应, 主要产物是不溶于液氨的氨基二硒酸六氨合三银 $\text{Ag}_3(\text{O}_3\text{Se}-\text{N}-\text{SeO}_3) \cdot 6\text{NH}_3$:



副产物还有可溶于液氨的 $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 和含 $(\text{O}_3\text{Se}-\text{N}-\text{SeO}_2\text{NH}_2)^{2-}$ 阴离子的银盐。

$\text{NH}_4\text{SeO}_3\text{NH}_2$ 在稀氨水溶液中与过量的 Ag^+ 离子作用, 生成红褐色的氨基硒酸三银 $\text{Ag}_3\text{SeO}_3\text{N}$, 此化合物是高爆炸性的。有两种晶型, $\alpha\text{-Ag}_3\text{SeO}_3\text{N}$ 的晶体是由借 $\text{O} \cdots \text{Ag}-\text{N}$ 桥连接的 Ag_3NSeO_3 分子的无限双螺旋链组成, 分子具有三重轴, 分子两端的原子都有近乎规则的四面体构型。三个 $\text{Se}-\text{O}$ 键和三个 $\text{N}-\text{Ag}$ 键的键长各自相等, 222 pm 的 $\text{O} \cdots \text{Ag}$ 距, 意味着有一定程度的共价键合, 分子结构绘于图 17.22 中。

(3) 聚氨基硒酸盐

二氟二氧化硒或硒酸二甲酯与液氨或与深冷过的 CCl_4 中的氨反应, 可制得环三聚氨基硒酸铵 $(\text{NH}_4)_3(\text{NSeO}_2)_3$ 和链状的多聚氨基硒酸铵 $\text{H}_2\text{N}[\text{SeO}_2\text{N}(\text{NH}_4)]_n\text{SeO}_2\text{NH}_2$, 反应式如下:

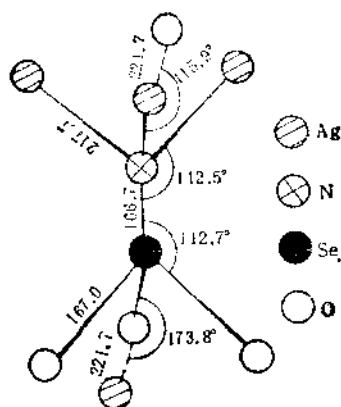
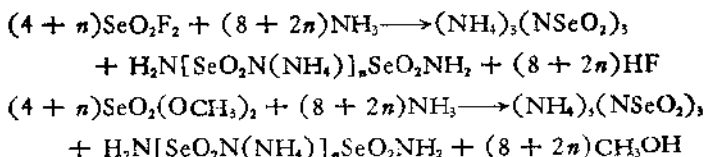
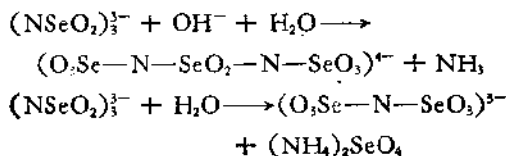


图 17.22 α - Ag_3NSeO_3 分子的构型和重要的键长 (pm) 及键角



水不溶的环三聚氨基硒酸的钾、银和铊盐,可由铵盐的水溶液中,用 K^+ , Ag^+ 和 Tl^+ 离子沉淀而得。 $\text{K}_3(\text{NSeO}_2)_3$ 的晶体结构测定表明,环状的 $(\text{NSeO}_2)_3^{3-}$ 阴离子具有椅式构型(见图 17.23)。 $\text{Se}-\text{N}$ 键和 $\text{Se}-\text{O}$ 键平均键长分别为 177 pm 和 162 pm。每个硒原子被两个氧原子和两个氮原子配位,构成几乎规则的四面体形。

$(\text{NSeO}_2)_3^{3-}$ 离子的碱性水解,随后进行阳离子间的置换,可制得链状的二氨基三硒酸盐 $\text{M}_4(\text{O}_3\text{Se}-\text{N}-\text{SeO}_2-\text{N}-\text{SeO}_3)$ ($\text{M} = \text{NH}_4$, K 和 Ag) 和氨基二硒酸盐 $\text{M}_3(\text{O}_3\text{Se}-\text{N}-\text{SeO}_3)$ ($\text{M} = \text{K}$ 和 Ag):



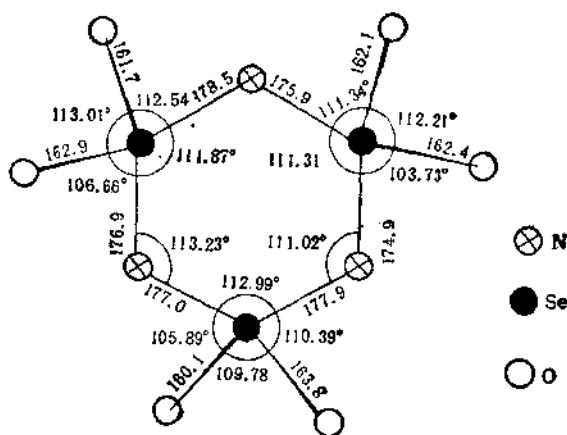


图 17.23 $(NSeO_3)_2^-$ 阴离子的构型和部分键长 (pm) 及键角

所有的聚氨基硒酸盐在受热或振动时均易发生爆炸，但在水溶液中比较稳定。

3.9 硫属互化物

3.9.1 硒和硫的互化物

环状 Se_8 和 S_8 分子的结构相似，硒和硫可相互取代，形成混合八元环状分子。

1:1 和 1:3 原子比的硒和硫，在抽空的石英管中于 1273 K 熔融 5—10 分钟后，迅速投入冷水中冷却，用 CCl_4 萃取熔融物并冷冻萃取液，析出的结晶经质谱分析，证明含 $n = 1 - 7$ 的全部混合环状分子 Se_nS_{8-n} 。

用苯萃取在 523—573 K 熔融过的 1:1 硒-硫混合物并分级结晶，可获得红色晶状的 Se_4S_4 及 Se_3S_5 ， Se_2S_6 和以 $(SeS_7)_2SnI_4$ 加合物形式析出的 SeS_7 。

用化学方法制备 Se_nS_{8-n} 系列的某些物种也有报道，例如： H_2Se 的 CS_2 溶液与 S_7Cl_2 的乙醚溶液混合后，析出黄色晶体，此

晶体在苯- CS_2 溶液中重结晶后, 被质谱分析证明是 SeS_7 。 H_2Se 与 S_2Cl_2 以 1:2 (mol) 的比例反应, 也生成 Se_2S_8 和 Se_2S_9 。

此外, 在 673—1273 K 的硒、硫混合物的蒸气相中, 有 SeS 分子存在, 其特征吸收波长为 310 nm。

3.9.2 碲和硫及碲和硒的互化物

由于碲原子和硫原子的半径差别较大, 碲原子不易嵌入 S_8 环中, 1:1 原子比的碲和硫, 在抽空的石英管中于 1173 K 熔融 15—20 分钟后骤冷至室温, 熔融物用 CS_2 萃取并于甲苯中重结晶, 仅获得 TeS_7 。此混合八元环状化合物能稳定至 363 K。含碲更多的 $\text{Te}_x\text{S}_{8-x}$ 分子在室温和 CS_2 中都是不稳定的。

碲虽不易与硫形成八元环状分子, 但碲与硫能形成 $\text{Te}(\text{II})$, $\text{Te}(\text{IV})$ 和 $\text{Te}(\text{VI})$ 的硫化物。例如: 碲与硫或碲与 MS ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ 或 Hg) 的混合物在 1073—1273 K 熔融的蒸气中, 也存在 TeS 分子, 其特征吸收波长为 219, 254 和 360 nm; 由 Na_2TeS_3 和 Na_2TeS_4 的酸解, 分别制得了 TeS_2 和 TeS_3 。热重分析表明, 这两个化合物在 453 K 开始分解, 653 K 时完全分解成碲。 TeS_2 在碱性溶液中可生成二硫代亚碲酸根 $\text{TeS}_2\text{O}_2^{2-}$:



此离子在溶液中与 H_2S 或 HS^- 根作用, 又转变成三硫代亚碲酸根 TeS_3^{2-} :

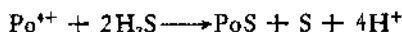


此外, 在碲和硫于 673—689 K, 4 GPa 高压共结晶形成的固熔体中, 还发现有组成为 Te_7S_{10} 的相, 可能是硫嵌入了碲链中。

碲和硒仅形成连续固熔体, 但在碲、硒混合物的高温蒸气相中存在 TeSe (特征吸收波长为 370 nm), 它在 1173 K 以上即有一定的解离。

3.9.3 硫化钋

PoS 是黑色固体,可借 H_2S 从 Po(II) 或 Po(IV) 的任何化合物的稀酸溶液中沉淀或借 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 水溶液与 Po(OH)_3 作用而得。用 1:1 的甲苯和无水乙醇混合液洗涤沉淀,可除去其中的硫。 Po^{4+} 与 H_2S 的反应如下:

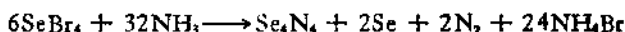


PoS 不溶于乙醇、丙酮、甲苯和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 。在稀盐酸中的溶度积约为 5.5×10^{-29} ,但可溶于浓盐酸。它迅速被溴水、次氯酸钠和王水氧化。在真空中加热至 548 K 便分解为组成元素的单质。

3.10 氮化物

3.10.1 四氮化四硒

四氮化四硒 Se_4N_4 的制备方法是,在不断搅拌下,向四卤化硒在苯、 CS_2 或 CHCl_3 的悬浮液中通入干燥的氨,将析出的橙黄色晶状混合物过滤,用 CS_2 或稀的 KCN 水溶液洗去硒,用大量水洗去卤化铵,所得的纯 Se_4N_4 在空气中晾干。用 SeBr_4 可得最佳产率(>80%)。反应式如下:



用二烷基亚硒酸酯代替四卤化硒或用 SeO_2 与液氨在 343—353 K 于压力釜中反应,也可制得 Se_4N_4 。

四氮化四硒是橙色吸湿的固体,分子中有两个硒的氧化态为 +2,其分子结构是 $\text{Se}-\text{N}$ 交替排列的船式折叠八元环(图 17.24),环中的四个 N 原子几乎呈正正方形, $\text{N}-\text{N}$ 距为 282 pm,四个 Se 原子构成稍许畸变的四面体,被 N 原子分隔的两个 Se 原子间的平均距离为 297 pm, $\text{Se}-\text{N}$ 键长约为 180 pm, $\text{N}-\text{Se}-\text{N}$ 和 $\text{Se}-\text{N}-\text{Se}$ 角分别约为 102° 和 111° 。

干燥的 Se_4N_4 极易因振动或受热(433 K)而爆炸,通常将其

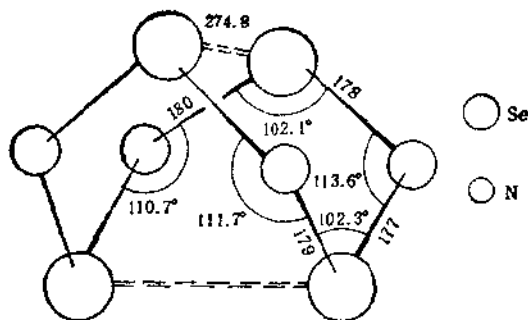


图 17.24 Se_4N_4 的分子结构和键长 (pm) 及键角

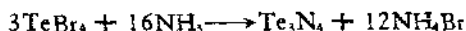
贮存于 CHCl_3 中。和 S_4N_4 一样,其颜色随温度而变,在液态空气温度时是黄橙色的,373 K 变成红色。它不溶于水、无水乙醇和乙醚,但溶于苯、 CS_2 和冰乙酸。

Se_4N_4 在冷水中是化学稳定的,但缓慢被热水和碱溶液水解,生成 NH_3 , Se 和 SeO_4^{2-} 。氯化氢可使其分解成 NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3$, H_2Se 和 SeCl_4 的混合物。与卤素、次氯酸盐或浓盐酸作用则发生爆炸。与 SOCl_2 作用,据说是生成有两种晶型的淡黄色化合物,其组成为 $(\text{NH}_4)_2\text{Se}(\text{SO})_2\text{Cl}_2$ 。

3.10.2 氮化碲

氮化碲是淡黄色固体,其组成好象是更接近于 Te_3N_4 , 而不是 Te_4N_4 。但其与卤素、卤酸和 SOCl_2 的作用非常类似于 Se_4N_4 , 并也是爆炸性的 (473 K)。它不与水或稀酸作用,也不溶于液氨,但可被碱溶液分解而放出 NH_3 。

氮化碲可借 TeBr_4 与液氨在 258—193 K 的温度下反应来制备,用水和稀乙酸溶液洗去产物中的 NH_4Br , 然后在真空中使产物干燥。反应式如下:

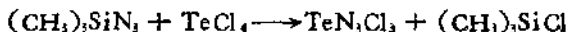


除 Te_3N_4 外,反应中还生成若干副产物如 $\text{Te}_3\text{N}_2\text{Br}_6$, Te_3NBr_9 和 TeNBr 等。

3.10.3 其它氮化物

四氮化四硫 S_4N_4 和 Se_2Cl_2 在 SOCl_2 中于 313 K 反应, 立即析出黄色沉淀, 此沉淀用 CCl_4 洗涤后, 在甲酸中重结晶, 得到一种黄色的化合物, 其组成为 $(\text{SeS}_2\text{N}_3)_2\text{SeCl}_6$, mp 358.6 K. $(\text{SeS}_2\text{N}_3)^+$ 阳离子是七元环, 可能有两种异构体(图 17.25)。

TeCl_4 与叠氮化三甲基硅 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ 反应, 可得到三氯叠氮化碲 TeN_3Cl_3 :



此化合物的结构式可写为 $\text{Cl}_2-\text{Te}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{Cl}$ 。

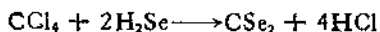
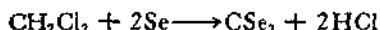


图 17.25 $(\text{SeS}_2\text{N}_3)^+$ 离子的两种可能的结构

3.11 碳化物

3.11.1 一硒化碳和二硒化碳

二硒化碳 CSe_2 的制备方法如下: 将 N_2 饱和的 CH_2Cl_2 气流通入加热至 773—873 K 的盛有硒的反应瓶中, 或将两股经 N_2 饱和的 CCl_4 和 H_2Se 气流等量地通入 773 K 的反应管中。冷凝收集液态粗产物, 并将其水蒸汽蒸馏, 分去水层后, 在 CaCl_2 上干燥, 最后在 319 K (6.67 kPa) 或 341 K (16.67 kPa) 下减压分馏提纯。反应式为:



CSe_2 是亮黄色、有刺激臭、催泪和不易燃的液体。mp 233—

228 K, bp 398—399 K, 比重 2.6824, 折射率 1.845, 气化热

$$\Delta H = 38.041 \text{ kJ/mol},$$

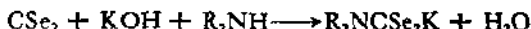
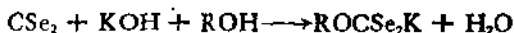
蒸气压遵循下述方程:

$$\log P(\text{Pa}) = 10.0401 - 1987.4/T$$

它不溶于水、乙醇和冰乙酸, 但能与 CS_2 , 甲苯、轻石油醚和 CCl_4 等非极性有机溶剂完全互溶, 并与 40% 的 CCl_4 构成恒沸液。它在室缓慢分解变黑, 沉积出一种深色的聚合物(每个月约分解 1%)。氯化氢和盐酸不与它作用, 浓硝酸和硫酸仅有轻微作用, 但均能在沸腾时蒸馏出未反应的 CSe_2 。冷的碱溶液亦不与它作用, 但热碱可溶解它形成橙色溶液。

CSe_2 激烈地与 SeOCl_2 或 Se_2Cl_2 反应, 沉积出 Se 和一些未查明的挥发性产物。它还迅速吸收 Cl_2 , 生成许多有趣的产物, 其中已鉴定的有 SeCl_4 、 $\text{CCl}_3\cdot\text{SeCl}$ (深红色液体, bp 335K (3.07 kPa), 有刺激臭, 发烟并易水解)、 $(\text{CCl}_3)_2\text{Se}$ (白色固体, mp 310 K) 及 $(\text{CCl}_3)_2\text{Se}_2$ (黄色油状液体, bp 399 K (66.65 Pa))。

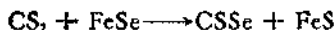
CSe_2 与氢氧化钾的醇溶液或有机胺溶液反应, 分别生成二硒代黄原酸钾 ROCSe_2K 和 N-取代二硒代氨基甲酸钾 $\text{R}_2\text{NCSe}_2\text{K}$:



CSe_2 在真空 (13.3 Pa) 高频电弧中, 解离成 Se 和一硒化碳 CSe , 后者虽不像 CS 那样能被分离出来, 但可与涂在放电管壁上的硫或碲反应, 生成硒硫化碳 CSSe 或碲硒化碳 CSeTe 而被固定。

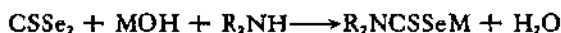
3.11.2 硒硫化碳和碲硫化碳

在高频真空放电管中, CSe_2 解离后与涂在管壁上的 S (加热使其升华) 反应, 或 CS_2 与 Se 或 Te 按类似的方法反应, 分别生成较高浓度的硒硫化碳 CSSe 或碲硫化碳 CSTe 。不过, 制备 CSSe 的更方便的方法是在 923 K 使 CS_2 与 FeSe 反应:



硒硫化碳 CSSe 在 83 K 时是白色固体, 193 K 变成亮黄色, 在室温是深黄色液体, bp 357 K (99.89 kPa)。其蒸气有洋葱味并有催泪作用, 可燃性远不如 CS₂。

CSSe 不溶于水, 可溶于大多数有机溶剂, 稳定性比 CS₂ 低。光照、受热或与 NH₃, Cl₂, Br₂ 接触便发生分解。与碱金属氢氧化物的醇溶液或有机胺溶液作用, 也生成硒代黄原酸盐和 N-取代硒代, 硫代氨基甲酸盐:



碲硫化碳 CSTe 在低温下是淡黄红色的固体, 219 K 熔化成亮黄色液体, 有大蒜臭味。它比 CSSe 的稳定性低, 在光照下于 223 K 便发生分解。

3.11.3 羰基硒、羰基碲和羰基钋

将 CO 通入加热至 1053 K 的盛有 Se 或 Te 的反应管中, 在低温下捕集产物, 即得 COSe 和 COTe, 产率约 10%。CO 与 Po 作用也生成 COPo, 但未能分离。羰基硒也可更容易地借 Al₂Se₃ 与 COCl₂ 在 492 K 反应来制备:

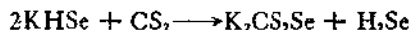
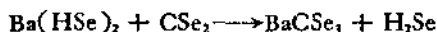


羰基硒是这三个化合物中最稳定的。它在低温下是无色有腐臭味的液体, 在 250.2 K (96.66 kPa) 沸腾, 151 K 凝成白色固体。汽化热 $\Delta H = 22 \text{ kJ/mol}$, 蒸气压方程为:

$$\log P(\text{Pa}) = 9.5775 + 1149.8/T$$

3.11.4 硒代碳酸盐

紫色的三硒代碳酸盐, 可用 CS₂ 从金属硒氢酸盐的水溶液或乙醇溶液中沉淀出来。用 CS₂ 代替 CS₂, 则得到橙色的二碲代硒代碳酸盐。制备三硒代碳酸钡 BaCS₃ 和二碲代硒代碳酸钾 KCS₂Se 的反应如下:



这些盐在潮湿时均易氧化沉积出硒。BaCSe₃ 与盐酸作用,生成三硒代碳酸 H₂CSe₃。它在水溶液中呈深红色,极不稳定,迅速分解成 CSe₂ 和 H₂Se。

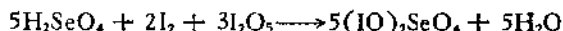
3.12 卤酸盐和高卤酸盐

3.12.1 卤酸盐

已知的卤酸盐是硒、碲和钋的碘酸盐。

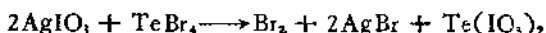
碘酸硒(VI) I₂O₅ · SeO₃ 和 I₂O₅ · SeO₃ · H₂O, 可由 SeO₃ 分别与 I₂O₅ 和 HIO₃ 作用来制备。这两个化合物都是白色固体,实际上是聚碘酰基的碘酸盐 [(IO₂)₂SeO₄]_n 和 [(IO₂)HSeO₄]_n。

亚碘酸硒(VI) I₂O₃ · SeO₃ (或 (IO)₂SeO₄), 可由 H₂SeO₄ 与 I₂ 和 I₂O₅ 反应来制备:



它是正交晶系晶体,与 I₂O₃ · SO₃ 同晶,晶胞参数为 $a = 1545\text{pm}$, $b = 478\text{pm}$, $c = 812\text{pm}$, 每个晶胞含 4 个分子。

碘酸碲(II), Te(IO₃)₂, 据报导是由 TeBr₄ 与 AgIO₃ 在常温于苯中反应而得:

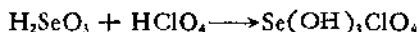


但这个化合物的存在不可信。

白色的碘酸钋(IV), 可能是 Po(IO₃)₄, 可借添加碘酸至 Po^{IV} 的硝酸溶液中沉淀而得。此化合物的溶解度随碘酸浓度增加而降低。室温时,由于 Po 的 α 辐射, Po(IO₃)₄ 缓慢分解,加热至 623 K 则迅速分解。

3.12.2 高卤酸盐

高氯酸三羟基硒(IV), Se(OH)₃ClO₄, 可由 70% 的高氯酸与亚硒酸直接反应来制备;



它是特别吸湿的白色固体, mp 306 K. 可溶于硝基甲烷且在溶液中是 1:1 电解质。 $\text{Se}(\text{OH})_3^+$ 离子是锥形的 (C_{3v}), 有比 SeO_3^{2-} 根中更强的 Se—O 键, 可能是由于 σ 键和一些 $p-d\pi$ 键合的缘故。

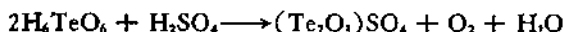
高氯酸碲 (IV) $2\text{TeO}_2 \cdot \text{HClO}_4$ 和高碘酸碲 (IV) $2\text{TeO}_2 \cdot \text{HIO}_4$, 可由浓的高氯酸或高碘酸溶解 TeO_2 而得。 $2\text{TeO}_2 \cdot \text{HClO}_4$ 可稳定至 573 K, 故可用加热的方法来驱除过量的 HClO_4 , $2\text{TeO}_2 \cdot \text{HIO}_4$ 的稳定性不如高氯酸碲, 最好在减压下浓缩使其结晶。 这两个碱式盐均易水解, 其结构尚不清楚。

3.13 硫酸盐和铬酸盐

3.13.1 硫酸盐

碱式硫酸硒 ($\text{SeO})\text{SO}_4$ 的制备方法是在 323 K 将 SeO_2 溶于 SO_3 饱和过的 H_2SO_4 中并缓慢冷却结晶或在封管中将 SeO_2 和 SO_3 直接熔合。 它是白色潮解的固体, 易水解为 H_2SeO_3 和 H_2SO_4 , 加热便失去 SO_3 。

碱式硫酸碲 ($\text{Te}_2\text{O}_3)\text{SO}_4$ 可借 H_5TeO_6 与 96% H_2SO_4 在 638 K 加热 3 小时来制备, 产物用无水乙醇洗涤后, 在 378 K 干燥:



它是白色的正交晶系晶体, 空间群为 $C_{2v}^2-P2_1m$, 晶胞参数为 $a = 465.4\text{pm}$, $b = 693.6\text{pm}$, $c = 887.9\text{pm}$, $z = 2$, $\rho = 4.63\text{g/cm}^3$ 。 它在真空中于 703 K 以上或在空气中于 773 K 便分解成 TeO_2 和 SO_3 。 也易水解成 H_5TeO_6 和 H_2SO_4 。

$\text{Po}(\text{OH})_4$ 或 PoCl_4 与 $> 0.25\text{ mol/L}$ 的 H_2SO_4 作用, 可结晶出白色固体, 组成为 $\text{Po}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。 水合硫酸钋 (IV) 难溶于稀 H_2SO_4 , 但 H_2SO_4 浓度增大时溶解度迅速增加, 用无水乙醚洗涤或加热至 373 K 便脱水成深紫色的无水硫酸钋 (IV) $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ 。 加热至 823 K 即分解成 PoO_2 。

$\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ 在 0.5—1 mol/L H_2SO_4 溶液中, 于 373K 被 NH_4OH 还原, 生成硫酸钋 (II) PoSO_4 .

碱式硫酸钋 (IV) (Po_2O_5) SO_4 是白色固体, 可用 $\text{Po}(\text{OH})_4$ 或 PoCl_4 与 0.05—0.25 mol/L 的稀 H_2SO_4 反应而得. 它可溶于稀盐酸并略溶于稀 H_2SO_4 . 固态时加热至 523 K 变成黄色(冷却又变为白色), 823 K 时分解成 PoO_2 .

3.13.2 铬酸盐

唯一的铬酸盐是橙黄色的铬酸钋(IV), 组成可能是 $\text{Po}(\text{CrO}_4)_2$. 它可由 $\text{Po}(\text{OH})_4$ 或 PoCl_4 与 1 mol/L 的 CrO_3 水溶液反应而得. 此化合物易水解成深褐色的碱式盐, 其组成接近 $2\text{PoO}_4 \cdot \text{CrO}_3$.

3.14 硝酸盐和磷酸盐

3.14.1 硝酸碲 (II) 和碱式硝酸碲 (IV)

硝酸碲 (II) $\text{Te}(\text{NO}_3)_2$, 据报道说是由 TeBr_4 与 AgNO_3 在沸腾的苯中反应而得, 由于 $\text{Te}(\text{II})$ 的简单化合物都不稳定, 它的存在甚不可信.

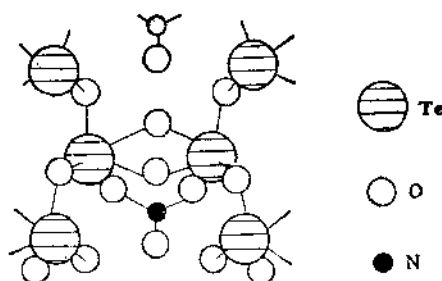


图 17.26 $2\text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ 的晶体结构

白色的碱式硝酸碲 (IV) $2\text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$, 可简便地将碲溶于 333—343 K 的 8 mol/L HNO_3 , 并蒸发所得的溶液来制备. $2\text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ 是吸湿的固体, 易水解并在 463 K 以上分解成

TeO_3 。它结晶成正交晶系晶体，空间群为 $Pnma$ ，晶胞参数为 $a = 1455 \text{ pm}$ ， $b = 877 \text{ pm}$ ， $c = 445 \text{ pm}$ ， $z = 4$ 。

$2\text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ 的晶体结构由折皱的 Te 、 O 原子层组成，分子中的两个碲原子，借两个氧桥相互连接，每个碲原子又借两个氧桥与相邻的两个分子中的碲原子连接。这四个 $\text{Te}-\text{O}$ 键，分别指向三角双锥的两个轴向和两个赤道方向的顶点， $\text{Te}-\text{O}$ 键长为 $188-216 \text{ pm}$ 。 NO_3^- 根借氢键与一个桥连氧原子键合， $\text{N}-\text{O}$ 键长为 $119-127 \text{ pm}$ 。晶体结构绘于图 17.26 中。

3.14.2 硝酸钋和碱式硝酸钋

$\text{Po}(\text{OH})_4$ 或 PoCl_4 与液态 N_2O 作用，得到一种白色固体，可能是溶剂合的 $\text{Po}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ 。此化合物不溶于液态 N_2O ，并易水解。室温时缓慢脱除 N_2O_4 ，生成白色的 $\text{Po}(\text{NO}_3)_4$ 。

硝酸钋 $\text{Po}(\text{NO}_3)_4$ 在真空下分解，生成一种白色的碱式盐，分析结果表明 $\text{NO}_3:\text{Po} = 3:2$ ，由此推断出其结构可能如图 17.27 (A)。此碱式盐 (A) 也可由 $\text{Po}(\text{OH})_4$ 或 PoCl_4 与 0.5 mol/L HNO_3 反应 12 小时或用 N_2O 与金属钋反应若干天而得。它在 373 K 进一步分解成淡黄色的另一种碱式盐， NO_3 与 Po 的比值为 $1:2$ ，其结构可能如图 17.27 (B)。碱式盐 (B) 在 403 K 分解成 PoO_2 ，这两个碱式盐均难溶于稀 HNO_3 ，但当 HNO_3 浓度增大时，溶解度大增，可能有 $\text{PoO}(\text{NO}_3)_3^-$ 和 $\text{Po}(\text{NO}_3)_3^-$ 配阴离子生成。

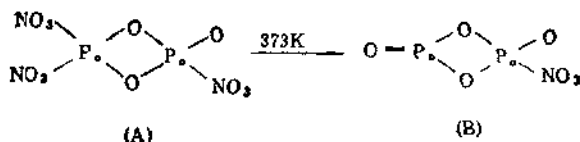
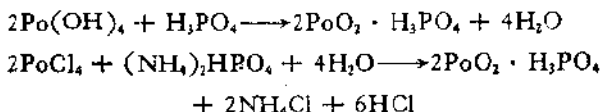


图 17.27 碱式硝酸钋的两种可能结构

3.14.3 磷酸盐

白色凝胶状的碱式磷酸钋(IV) $2\text{PoO}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ，是碲分族元

素唯一的磷酸盐。这个化合物可由 2 mol/L H_3PO_4 溶液与 $\text{Po}(\text{OH})_4$ 反应,或 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液与 PoCl_4 反应而得:



这个胶状物在水或稀氨水中好象不水解,但可被稀碱溶液或无机酸水解。

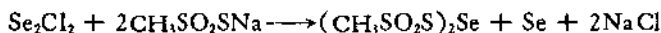
3.15 碳酸盐和有机酸盐

3.15.1 碳酸盐

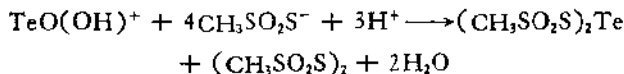
碳酸钋(IV) $\text{Po}(\text{CO}_3)_2$ 是钋分族元素唯一的碳酸盐。这个化合物很不稳定,据说是将 $\text{Po}(\text{OH})_4$ 长期泡在被 CO_2 饱和的水中生成的。

3.15.2 硒(II)和碲(II)的烷基和芳基硫代碳酸盐

双(甲基硫代磺酸)硒(II) $(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{S})_2\text{Se}$, 是淡绿色固体,高于 348 K 分解。可在乙醚溶液中借一氯化硒与甲基硫代磺酸钠反应沉淀而得。用水洗去粗产物中的 NaCl 后,在乙酸乙酯中重结晶提纯。或将沉淀溶于 CHCl_3 , 再用 CS_2 沉淀出纯的 $(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{S})_2\text{Se}$ 。反应式为:



双(甲基硫代磺酸)碲(II) $(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{S})_2\text{Te}$ 是黄色固体,高于 393 K 分解。可借 TeO_2 在盐酸中的溶液与甲基硫代磺酸钠的水溶液反应而得,在 CHCl_3 中重结晶可将产物提纯:



用类似的反应,还可制备苯基或甲苯基硫代磺酸硒(II)和碲(II)。

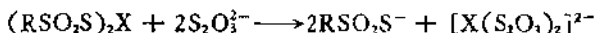
这类化合物都不溶于水,可溶于 CHCl_3 和乙酸乙酯等极性有

机溶剂。它们的结构与硒代和碲代连五硫酸根类似,都含有

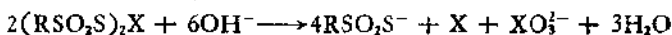
$$\text{S}-\text{S}-\text{X}-\text{S}-\text{S}$$

链(参见图 17.21)。

它们与硫代硫酸盐作用,即生成硒代或碲代连五硫酸盐:

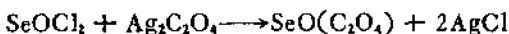
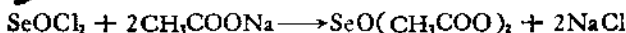


与碱溶液作用,便分解出单质硒或碲:

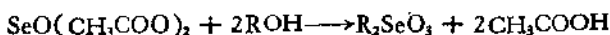
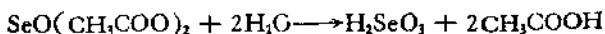


3.15.3 有机酸酸盐

碱式乙酸硒(IV) $\text{SeO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和碱式草酸硒(IV) $\text{SeO}(\text{C}_2\text{O}_4)$, 可借 SeOCl_2 分别与乙酸钠(在乙醇中)和草酸银(在四氢呋喃中)反应来制备:



碱式草酸硒的结构由锥形的 SeO_2 基和平面形的 C_2O_4 基构成。这两个碱式盐都易水解成亚硒酸或醇解成亚硒酸酯,例如:



碲(IV)的脂肪酸盐、芳基羧酸盐和羟基酸盐,最好用如下方法制备:在无水条件下,将 TeCl_4 的苯溶液与稍微过量的有机酸混合均匀,在 333—343 K 反应 4 小时(与高级脂肪酸的反应需加热几天),然后将温度升至比酸的熔点高 10—15 K,并继续加热到不再挥发出 HCl 为止。冷却反应混合物,用适量有机溶剂洗去过量酸后,将产物干燥。

碲(IV)的有机酸盐(见表 17.20)都是稍微吸湿的晶状固体,在一般条件下颇稳定,可溶于乙醇、丙酮和乙酸乙酯,但不溶于乙醚、 CHCl_3 和 CCl_4 。长链烷基羧酸盐及苯甲酸盐还可溶于热的苯。

PoCl_4 或 $\text{Po}(\text{OH})_4$ 与少数羧酸如甲酸、乙酸、酒石酸和氢氰酸等作用,生成一些不稳定化合物或溶液中存在的配合物,但组成

表 17.20 碲 (IV) 的羧酸盐

化 合 物	化 学 式	颜色
四(十二烷酸)碲	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2]_4\text{Te}$	黄褐
四(十四烷酸)碲	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2]_4\text{Te}$	灰
四(十六烷酸)碲	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2]_4\text{Te}$	脏黄
四(十八烷酸)碲	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2]_4\text{Te}$	浅褐
四(苯甲酸)碲	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2]_4\text{Te}$	浅褐
二(丁二酸)碲	$[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]_2\text{Te}$	白
二(己二酸)碲	$[(\text{CH}_2)_4(\text{CO}_2)_2]_2\text{Te}$	白
二(癸二酸)碲	$[(\text{CH}_2)_8(\text{CO}_2)_2]_2\text{Te}$	脏黄
二(邻苯二甲酸)碲	$[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]_2\text{Te}$	灰
四(邻羟基苯酸)碲	$[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2]_4\text{Te}$	白
四(三羟基苯酸)碲	$[(\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2]_4\text{Te}$	浅黄
四(丹宁酸)碲	$[(\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{CO}_2]_4\text{Te}$	褐黑
四(2,3-二羟基丁二酸氢)碲	$[\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5]_4\text{Te}$	白
二(羟基丁二酸)碲	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})(\text{CO}_2)]_2\text{Te}$	深褐
二(羟基三乙酸氢)碲	$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7]_2\text{Te}$	白

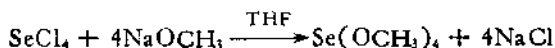
都不清楚。例如，用 2 mol/L 甲酸处理 $\text{Po}(\text{OH})_4$ ，生成黑色沉淀； PoCl_4 溶于乙酸，且溶解度随乙酸浓度升高而显著增加，说明有配合物生成，此配合物看来比 PoCl_6^{3-} 离子稳定，因往乙酸配合物的溶液中加盐酸时，并不产生 PoCl_6^{3-} 离子的黄色。

3.16 醇 盐

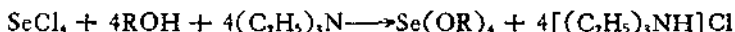
继四烷氧基碲 $\text{Te}(\text{OR})_4$ 及其氯代衍生物 $(\text{RO})_{4-n}\text{TeCl}_n$ ($n = 1-3$) 合成之后，碲的若干类似物也被制得，但钋的类似物还未见报道。

3.16.1 四烷氧基碲^[4]及其衍生物

四甲氧基碲 $\text{Se}(\text{OCH}_3)_4$ ，可借 SeCl_4 与 NaOCH_3 在四氢呋喃中反应来制备：

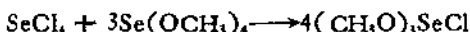


其它较高级的 $\text{Se}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13}$ 和 C_8H_{17}), 可由 SeCl_4 与相应的醇和吡啶或叔碱, 在 THF 中反应而得:

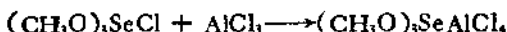
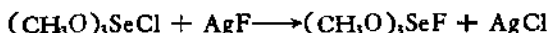


所有化合物都是极易水解和热不稳定的液体。 $\text{Se}(\text{OCH}_3)_4$ 的分子结构为具有赤道孤电子对的变形三角双锥 (C_2v), 与 SeCl_4 的结构类似。这个醇盐最使人吃惊的性质是不能与吡啶或叔碱形成配合物。

由 SeCl_4 与 $\text{Se}(\text{OCH}_3)_4$ (1:3 mol) 反应, 首次制得氯化三甲氧基硒 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SeCl}$:



$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SeY}$ 型的其它衍生物 ($\text{Y} = \text{Br}, \text{F}, \text{NO}_3, \text{AlCl}_4$) 也通过下列反应得到合成:



除 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SeAlCl}_4$ 外, 上述晶状化合物都在室温分解。 $\text{Se}-\text{F}$ 键有颇强的共价性, 其它 $\text{Se}-\text{Y}$ 键 ($\text{Y} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_3$ 和 AlCl_4) 则渐次更富离子性。

SeCl_4 与 NaOCH_3 (1:5 mol) 反应, 得到一个五配位的盐, 五甲氧基亚硒酸钠 $\text{Na}[\text{Se}(\text{OCH}_3)_5]$ 。这一晶状吸湿的固体, 仅存在于固态。它在甲醇溶液中按下式定量离解:



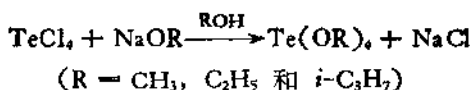
$[\text{Se}(\text{OCH}_3)_5]^-$ 阴离子的结构为四方锥。

3.16.2 四烷氧基碲及其衍生物

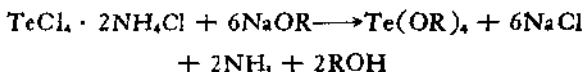
C_1-C_5 的正构和异构四烷氧基碲 $\text{Te}(\text{OR})_4$, 可用下列三种方法制得:

(1) TeCl_4 与冰冷过的 NaOR 的醇溶液直接反应, 加入适量苯, 分去 NaCl , 蒸出过量溶剂后, 将粗产物在室温下真空干燥,

最后减压蒸馏出产物:

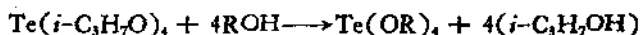


(2) 悬浮在相应醇中的 TeCl₄ · 2NH₄Cl 加合物与冷的 NaOR 的醇溶液反应, 然后回流至不再挥发出 NH₃ 为止:



(R = CH₃, C₂H₅, C₄H₉ 和 C₅H₁₁)

(3) 四(异丙氧基)碲与其它醇在苯溶液中进行烷氧基间的交换反应:



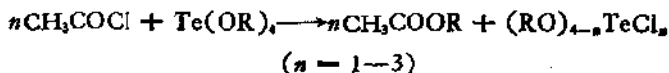
(R 为除 *i*-C₃H₇ 外的 C₁—C₅ 的正构和异构烷基)

除 Te(OCH₃)₄ 是固体外, 其它烷氧基碲都是液体。所有化合物都特别吸湿、发烟和易水解, 并且是热不稳定的。这些化合物的沸点列在表 17.21 中。

表 17.21 某些 Te(OR)₄ 的沸点

R	bp	R	bp	R	bp
CH ₃	388K(1.2kPa)	<i>n</i> -C ₄ H ₉	423K(106Pa)	<i>sec</i> -C ₄ H ₉	359K(330Pa)
C ₂ H ₅	380.6K(666Pa)	<i>i</i> -C ₄ H ₉	400K(200Pa)	<i>i</i> -C ₄ H ₉	453K(93Pa)
<i>i</i> -C ₃ H ₇	349K(66Pa)	<i>t</i> -C ₄ H ₉	423K(330Pa)	<i>t</i> -C ₄ H ₉	381K(53Pa)

通式为 (RO)_{4-n}TeCl_n 的烷氧基氯化碲, 也已由乙酰氯 CH₃COCl 与适当比例的 Te(OR)₄ 在苯中反应而得。所有的烷氧基氯化碲都是易水解和热不稳定的固体。合成反应如下:



3.17 碲、碲的聚合阳离子化合物^[4]

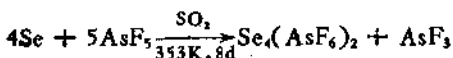
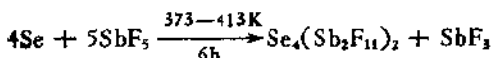
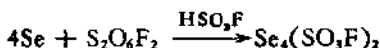
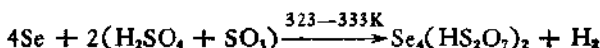
早在 1798 和 1827 年, 已先后观察到 Te 和 Se 溶于浓硫酸

中, 分别产生红色和绿色的溶液。这些颜色被误认为是来自于化合物 “ TeSO_3 ” 和 “ SeSO_3 ”, 本世纪 60 年代末才查明, 它们应归因于溶液中的红色 Te_4^{2+} 离子和绿色 Se_4^{2+} 离子, 这些离子是环状的聚合阳离子。此后, 各种含聚合阳离子的化合物相继地从发烟 H_2SO_4 、 SO_3 、 HSO_3F 溶液中及 NaAlCl_4 等熔体中分离出来。虽然, 这些聚合阳离子的结构和化学键的本质尚未完全了解, 它们的化学反应也几乎没有研究, 但揭示了硒、硒化学的一个新领域。

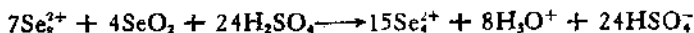
3.17.1 硒的聚合阳离子化合物

1. Se_4^{2+} 阳离子的化合物

各种含 Se_4^{2+} 阳离子的化合物, 已通过如下反应制备出来:



Se_4^{2+} 阳离子也可由 SeO_2 在 100% H_2SO_4 中氧化 Se_4^{2+} 阳离子来获得:



黄色的 Se_4^{2+} 离子的氧化态为 $+\frac{1}{2}$, 式量为 Se_4^{2+} , 其电子光

谱在 410 和 320 nm 处有强的和弱的吸收峰。IR 和 Raman 光谱的振动频率 (cm^{-1}) 为: $\nu_1(\text{A}_{1g})$ 327, $\nu_2(\text{B}_{1g})$ 319, $\nu_3(\text{Eu})$ 306, $\nu_4(\text{B}_{2g})$ 192。 $\text{Se}_4(\text{HS}_2\text{O}_7)_2$ 的晶体结构测定表明, Se_4^{2+} 离子的结构

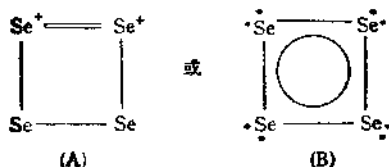
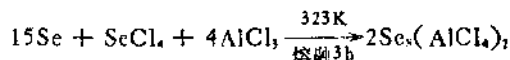
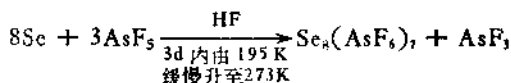
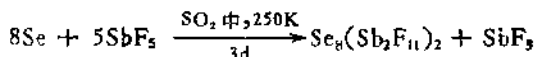
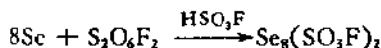
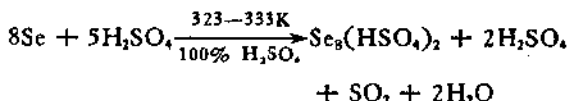


图 17.28 Se_8^{2+} 阳离子的构型

是四方平面形(图 17.28 A 或 B), $\text{Se}-\text{Se}$ 键长为 228.3 pm, 明显地短于 Se_8 分子中 234.2 pm 的 $\text{Se}-\text{Se}$ 键长, 说明 Se_8^{2+} 中有一定程度的多重键。 Se_8^{2+} 的构型也可从分子轨道理论的角度来理解, 图 17.28 B 中的环表示闭壳电子体系, 四个 π 分子轨道中的两个几乎非键的轨道 (e_g) 和较低能量的 (a_{1g}) 成键轨道被六个 π 电子占有, 较高能量的反键 (B_{2u}) 轨道是空的。 Se_8^{2+} 离子的黄色, 被认为是电子由 e_g 轨道向空 π 轨道 (B_{2u}) 的激发而产生的。

2. Se_8^{2+} 阳离子

含 Se_8^{2+} 离子的化合物可从下列反应制得:



绿色的 Se_8^{2+} 离子是反磁性的。在 $\text{Se}_8(\text{AlCl}_4)_2$ 分子中, Se_8^{2+} 离子的结构和 S_8^{2+} 离子类似(图 17.29), 八元环具有 C_2 对称性,

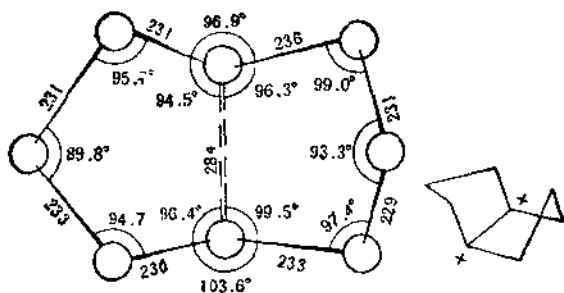


图 17.29 Se_8^{2+} 离子的构型

绕环的 Se—Se 键长为 229—236 pm，与 α 和 β 单斜硒的 Se—Se 键长无明显区别，但键角比 Se_8 环中的略小，跨环的两个硒原子间距为 284 pm。

3. Se_6^{2+} 阳离子

$\text{Se}_6(\text{AlCl}_4)_2$ 在过量的 SO_2 中是不稳定的，它发生复杂的歧化反应，生成组成为 Se_5AlCl_4 的褐色不溶化合物。此化合物是顺磁性的，但在室温的磁矩比假定分子式为 Se_5AlCl_4 的一个单电子 and 假定分子式为 $\text{Se}_{10}(\text{AlCl}_4)_2$ 的两个单电子所预期的磁矩都小。一种比较合理的解释是此化合物的分子式为 $\text{Se}_{10}(\text{AlCl}_4)_2$ ，含有 Se_{10}^{2+} 环状离子，其跨环的键合较弱，因而在室温存在反磁单态和顺磁三重态间的平衡。

4. Se_{16}^{2+} 阳离子

Se 、 Se_2Cl_2 和 AlCl_3 在液态 SO_2 中反应，生成深褐色的化合物 $\text{Se}_{16}(\text{AlCl}_4)_2$ ：



其磁学性质与 $\text{Se}_{10}(\text{AlCl}_4)_2$ 相似。此化合物可能含有十六元环状的 Se_{16}^{2+} 离子。它的稳定性不如 S_{12}^{2+} 离子，在 HSO_3F 中迅速氧化成 Se_8^{2+} 。

5. 硒和硫的混合聚合阳离子

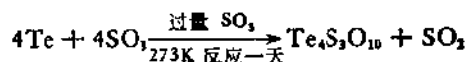
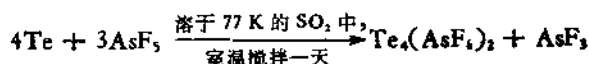
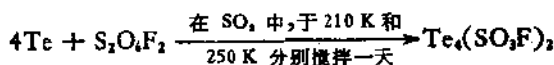
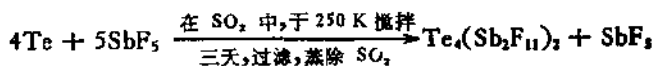
$\text{Se}_8(\text{AsF}_6)_2$ 或 $\text{Se}_8(\text{AlCl}_4)_2$ 在液态 SO_2 中与过量的 S 反应，

生成组成为 Se_4SAsF_6 和 $\text{Se}_4\text{SAlCl}_4$ 的化合物,这两个化合物可能含有 $\text{Se}_8\text{S}_2^{2+}$ 阳离子。

3.17.2 碲的聚合阳离子化合物

1. Te_4^{2+} 阳离子

碲溶于浓 H_2SO_4 , HSO_3F 或发烟硫酸中,形成红色溶液并放出 SO_2 , 表明碲发生了氧化;碲在液态 SO_2 中与 $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$, SbF_5 和 AsF_5 反应,生成红色化合物 $\text{Te}_4(\text{SO}_3\text{F})_2$, $\text{Te}_4(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$ 和 $\text{Te}_4(\text{AsF}_6)_2$; 从 $\text{Te}/\text{TeCl}_4/\text{AlCl}_3$ 熔融体系中,也制得了化合物 $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$ 和 $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ 。这些反应和反应条件如下:



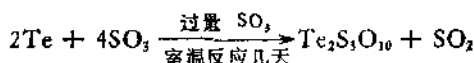
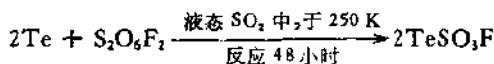
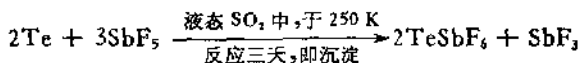
这些化合物在固态和溶液中的吸收光谱相同,都在 520 和 420 nm 处有强的和弱的吸收峰。电导和冰点降低测定表明含有 Te_4^{2+} 阳离子。和 Se_4^{2+} 阳离子一样, Te_4^{2+} 离子也是平面四方结构。Te—Te 键长为 266 pm,明显地短于单质碲中 Te—Te 螺旋链的原子间距 (286 pm),表明也存在一定程度的多重键。

2. Te_2^{2+} 阳离子

Te_2^{2+} 离子在 100% H_2SO_4 或 HSO_3F 中的溶液,于 333 K 由红色变成黄色。 Te_2^{2+} 离子在 45% 的发烟硫酸中于室温或加入 $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 等氧化剂时,也有这一现象,表明 Te_2^{2+} 离子被氧化到较高的氧化态。此黄色的物种是 Te_2^{3+} (特征吸收波长为 280,

380 和 480 nm) 和 Te_4^{4+} , Te_6^{6+} 和 Te_8^{8+} 离子 (吸收波长为 250, 360 和 480 nm)。

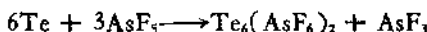
实验式为 TeSO_3F , TeSbF_6 和 $\text{Te}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ 等黄色固体化合物, 也通过 Te 与 $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$, SbF_5 和 SO_3 分别反应而得:



这些化合物中, 都可能含有 Te^{n+} 离子 ($n = 2, 4, 6$ 或 8), 这些离子的可能结构绘于图 17.30 中。

3. Te_6^{6+} 阳离子

碲与 AsF_5 在液态 SO_2 中于室温反应一天, 沉淀出灰色的固体化合物 $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_2$ 。



此化合是反磁性的, 在 100% H_2SO_4 或 HSO_3F 中可氧化成 Te_6^{4+} 。

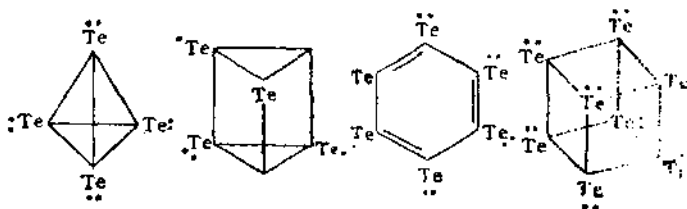


图 17.30 Te_6^{6+} , Te_4^{4+} 和 Te_2^{2+} 离子的可能结构

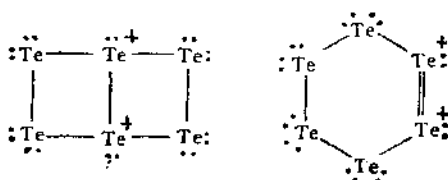


图 17.31 Te_6^{2+} 阳离子的可能结构

碲与 TeCl_4 在 AlCl_3 中共熔, 也得到一个分子式为 $\text{Te}_x(\text{AlCl}_4)_x$ 的灰黑色固体, 也是反磁性的:



这两个化合物都含有 Te_5^{2+} 离子, 可能的结构如图 17.31。

3.17.3 聚合阳离子的化学反应

硒、碲聚合阳离子的反应研究甚少, 但已报道 Se_5^{2+} 和 Te_5^{2+} 与 C_2F_4 可发生复杂的化学反应, 生成二(全氟代乙基)硒或碲, 反应条件和产物列在表 17.22 中。

反应中 C_2F_4 可能首先作为二价自由基与聚合阳离子生成如图 17.32 的中间产物 $\text{Se}_5\text{C}_2\text{F}_4$, 此中间产物可从

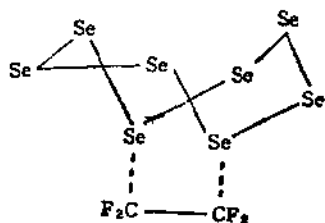


图 17.32 $\text{Se}_5\text{C}_2\text{F}_4$ (中间产物)

AsF_6^- 根中夺取 F^- 离子, 副产物如 $\text{C}_2\text{F}_5\text{Se}_2\text{CF}_2\text{COF}$ 的生成, 表明溶剂本身也参加了反应。

表 17.22 Se_5^{2+} 和 Te_5^{2+} 与 C_2F_4 的反应

化合物	反应条件	产物
$\text{Se}_5(\text{AsF}_6)_3$	(a) 室温, 过量 C_2F_4 , 高压釜。	$(\text{C}_2\text{F}_5)_x\text{Se}_x, x = 2, 3$
	(b) 室温, 在 SO_2 溶液中, 约 405.3 kPa 的 C_2F_4 , 高压釜。	$(\text{C}_2\text{F}_5)_x\text{Se}_x, x = 2, 3$ $\text{C}_2\text{F}_5\text{Se}_2\text{CF}_2$ $\text{C}_2\text{F}_5\text{Se}_2\text{CF}_2\text{COF}$
$\text{Te}_5(\text{AsF}_6)_3$	(a) 373 K, 过量 C_2F_4 , 高压釜。	$(\text{C}_2\text{F}_5)_x\text{Te}_x, x = 1, 2$ $\text{C}_2\text{F}_5\text{Te}_2\text{C}_2\text{F}_5$
	(b) 373 K, 在 SO_2 溶液中, 过量 C_2F_4 , 高压釜。	$(\text{C}_2\text{F}_5)_x\text{Te}_x, x = 1, 2$ $\text{C}_2\text{F}_5\text{Te}_2\text{C}_2\text{F}_5$ $\text{C}_2\text{F}_5\text{Te}_2\text{CF}_2\text{COF}$

参 考 文 献

[1] R. C. Brasted, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 8, D. Van

Nostrand Company (1961).

- [2] K. W. Bagnall, M. Schmidt and W. Siebert, "The Chemistry of Sulphur, Selenium, Tellurium and Polonium", Pergamon Press (1975).
- [3] H. J. Emeléus, "Inorganic Chemistry Series One", Vol. 2, Butterworths (1972).
- [4] H. J. Emeléus, "Inorganic Chemistry Series Two", Vol. 3, Butterworths (1975).
- [5] R. A. Zingaro and W. C. Cooper, "Selenium", Van Nostrand Reinhold (1974).
- [6] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th. Ed., John Wiley and Sons (1980).
- [7] D. T. Hurd, "An Introduction to The Chemistry of The Hydrides", John Wiley and Sons (1952). 中译本: 燕正曜译,《氢化物化学导论》,科学出版社 (1959).
- [8] 冯光熙、黄祥玉、申泮文、张观华、刘翎伦、白德厚,《无机化学丛书》,第一卷, 433—475 页,科学出版社 (1984).
- [9] G. Hantke, "Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie", Tellur, Erg-Bd, Teil B2 (1977), B3 (1978).
- [10] H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", 24, 189—218 (1981).
- [11] A. Haas and H. Willner, Z. Anorg. Allg. Chem., 454, 17 (1979).
- [12] V. Paulat and B. Krebs, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 5, 39 (1976).
- [13] P.M. Watkins, J. Chem. Educ., 51, 520 (1974).
- [14] H. Oberhammer and K. Seppelt, Inorg. Chem., 18, 2226 (1979).
- [15] W. H. H. Günther and D. L. Klayman (ed), "Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology", John Wiley and Sons (1973).
- [16] K. Seppelt, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 11, 773 (1972).
- [17] K. Seppelt and D. Nothe, Inorg. Chem., 12, 2727 (1973).
- [18] A. Engelbrecht and F. Sladky, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 383 (1964).
- [19] F. Sladky and H. Kropshofer, Chem. Commun., 600 (1973).

17.4 配 合 物^[1-5]

硒分族元素作为接受体形成的配合物，通常分为五类。即阴离子的含卤配合物、与含氧酸形成的阴离子配合物及氧、氮和硫给予体配合物。其中，碲(II)的硫给予体配合物是特别重要的，因为这些配合物是碲(II)最稳定的物种。硒、碲作为给予体形成的配合物^[6]，不包括在本专题中。

4.1 含 卤 配 合 物

4.1.1 碲(II)的含卤配合物

TeCl_2 与碱金属氯化物的二元熔盐体系相图的研究表明， TeCl_2 与 KCl 、 RbCl 和 CsCl 分别形成 MTeCl_3 型的三氯合碲(II)酸盐： KTeCl_3 ，mp 781K， RbTeCl_3 ，mp 827K 和 CsTeCl_3 ，mp 867K。 RbTeCl_3 有 α 和 β 两种晶型，相变温度为 703K。这三个配合物都与 TeCl_2 和 MCl 分别形成低共熔物。在相图中，相应的低共熔点和组成为： KCl-KTeCl_3 ，mp 695K，34.5 mol% TeCl_2 ； $\text{KTeCl}_3\text{-TeCl}_2$ ，459 K，82 mol% TeCl_2 ； RbCl-RbTeCl_3 ，799K，35 mol% TeCl_2 ； $\text{RbTeCl}_3\text{-TeCl}_2$ ，464 K，90 mol% TeCl_2 ； CsCl-CsTeCl_3 ，759K，32 mol% TeCl_2 ； $\text{CsTeCl}_3\text{-TeCl}_2$ ，471 K，95 mol% TeCl_2 。 KCl-TeCl_2 和 RbCl-TeCl_2 体系相图绘于图 17.33 中。

4.1.2 硒(IV)、碲(IV)和钋(IV)的含卤配合物

1. 制备

硒(IV)和碲(IV)与氟形成 MXF_5 型的配合物， $\text{Po}(\text{OH})_4$ 在 HF 酸中的溶解度，随 HF 浓度增大而显著增加，表明可能形

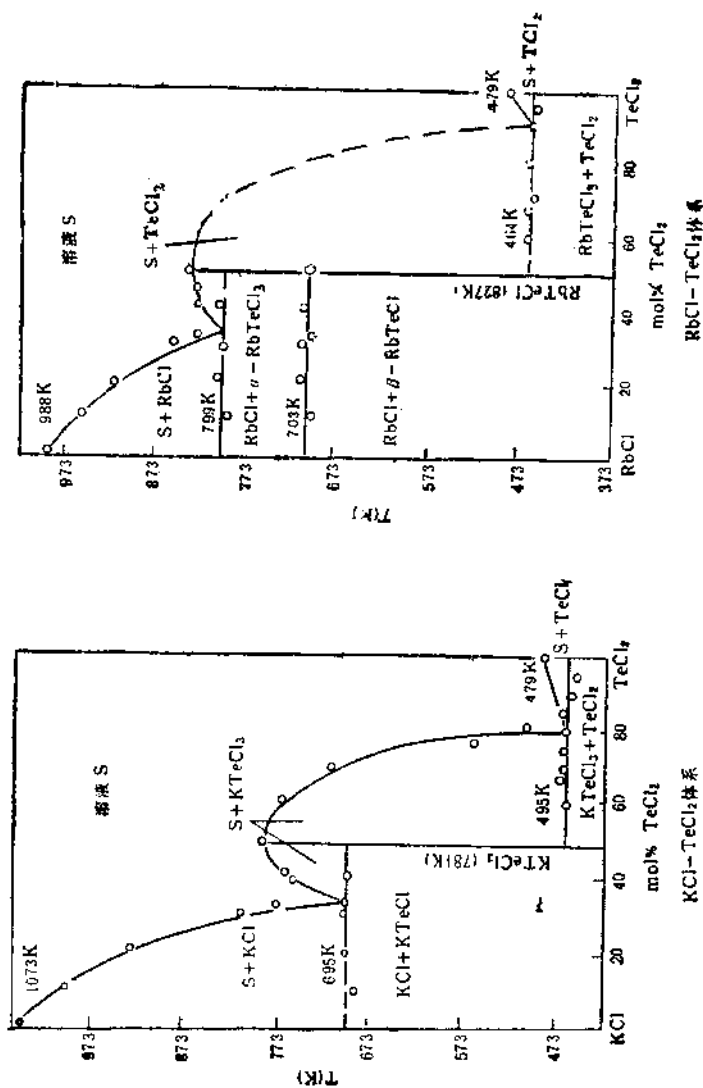
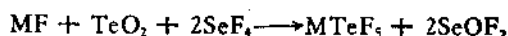
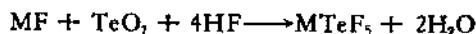


图 17.33 TeCl_4 - KCl 和 TeCl_4 - RbCl 体系相图

成 PoF_5^- 阴离子,但未离析出盐类。和含氟配合物不同,+4 氧化态的硒分族元素与氯、溴和碘,主要形成 M_2XY_6 型的配合物。M 为碱金属、铵、某些有机胺和 NO_2 。这些配合物汇集在表 17.23 中。主要的制备方法如下:

(1) 碱金属、铵和 NO_2 的氟化物 MF , 溶于过量的 SeF_4 , 减压抽除过量溶剂,便析出五氟合硒(IV)酸盐 MSeF_5 。

(2) 碱金属或烷基胺的氟化物与 TeO_2 , 在 40% HF 水溶液中反应或在 SeF_4 中反应,沉淀出 MTeF_5 :



(3) 碱金属卤化物 MY 与四卤化碲 TeY_4 ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$ 和 I), 以 2:1 摩尔比混合,在封管中熔融,生成六卤合碲(IV)酸盐 M_2TeY_6 。等摩尔的氯化物熔融,可生成 MTeCl_5 ($\text{M} = \text{Rb}$ 和 Cs)。

(4) 有机胺卤化物与四卤化碲,在 CH_2Cl_2 或 CH_3CN 等非

表 17.23 硒分族的五卤和六卤配合物

M \ Y	MXY_5		M_2XY_6		
	Se	Te	Se	Te	Po
Li	F			$\text{Cl}^{1)}, \text{Br}^{1)}$	
Na	F	F		$\text{Br}^{1)}$	
K	F	F	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	Cl
Rb	F	F, Cl	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	Cl
Cs	F	F, Cl	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$
NO_2	F	F			
NH_4	F	F	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	Cl, Br
$\text{RNH}_2^{1)}$				Cl, Br	
$\text{R}_2\text{NH}_2^{1)}$				Cl, Br	
$\text{R}_3\text{NH}^{1)}$				Cl, Br	
$\text{R}_4\text{N}^{1)}$		$\text{F}^{2)}, \text{Cl}^{2)}, \text{Br}^{2)}, \text{I}^{2)}$	$\text{Cl}^{4)}$	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	$\text{Cl}^{4)}$
CON_2H_5		$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$			
$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{H}$		Br, I			
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}$		F	I	$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	

1) $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13}$, 2) $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$,

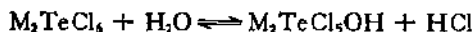
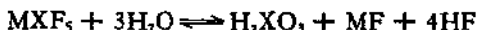
3) $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, 4) $\text{R} = \text{CH}_3$, 5) 六水合物。

水溶液中反应,或胺与四卤化碲在氢卤酸中反应。

(5) 碱金属、铵或有机胺卤化物 MY 与碲分族四卤化物 XY₄ 或二氧化物 XO₂, 在浓氢卤酸 HY 中反应 (X = Se, Te 和 Po; Y = Cl, Br 和 I)。控制反应物的摩尔比,可分别析出 M₂XY₆ 和 MXY₃。在 CH₃OH, C₂H₅OH 或 CH₃CN 中重结晶,可将产物提纯。

2. 性质和结构

所有的 MXY₃ 和 M₂XY₆ 型配合物都是离子型晶体。其颜色因卤素不同而异,分别为白色(氟)、黄色(氯)、红色(溴)和黑色(碘)。不溶于浓氢卤酸。可溶于稀氢卤酸 (< 6mol/L) 及醇、乙腈、硝基甲烷、二甲亚砜,二甲基甲酰胺和四氢呋喃等极性非水溶剂。易溶于水,但被水最终水解为亚碲酸、亚碲酸或二氧化碲及 MY 和 HY, 主要的中间产物为 TeF₆(OH)⁻ 和 TeCl₆(OH)⁻。例如:

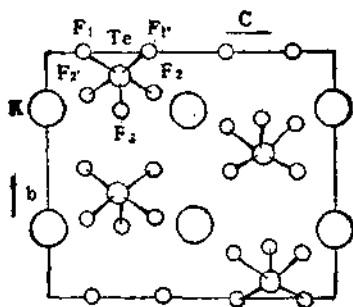


所有配合物都不够稳定,受热便分解为组成卤化物 MY 和四卤化物 XY₄。五氟合碲(IV)酸盐的热稳定性最低,在室温便有些分解。其它配合物约在 400—750 K 分解。碱金属六卤合碲(IV)酸盐的热稳定最高,封管中的熔点在 683—1015 K 之间,并随碱金属原子半径增大的顺序增高。

XY₆⁻ 根的结构为畸变四方锥或包括孤电子对的畸变八面体,赤道四个 Te—F 键长相等,轴向键长略短。四方锥的对称性为 C_{4v}。XY₆⁻ 根的构型为正八面体,对称性为 O_h, 孤电子对没有立体化学活性。KTeF₆ 的结构绘于图 17.34 中。

4.1.3 碲(VI)的含卤配合物^[7]

碱金属氟化物与 SeF₆ 不形成氟合碲(VI)酸盐,而 RbF 和



键长:	Te—F ₁	Te—F _{1'}	Te—F ₂	Te—F _{2'}	Te—F ₃
(pm)	195.3	195.3	195.2	195.2	186.2
键角:	F ₁ —Te—F _{1'}	F ₁ —Te—F ₂	F ₁ —Te—F _{2'}	F ₁ —Te—F ₃	F ₂ —Te—F _{2'}
(°)	85.4	79.4	78.3	90.0	90.6
晶体数据: 正交, $P2_1/a-Pbcm$, $a = 473.5 \text{ pm}$, $b = 920.9 \text{ pm}$, $c = 1128.7 \text{ pm}$, $z = 4$, $\rho = 3.547 \text{ g/cm}^3$					

图 17.34 KTeF_6 的结构 (100 面投影)

CsF 与过量 TeF_6 在 C_6F_6 溶剂中于 363 K 反应。反应完成后, 将反应混合物冷至 208 K, 减压抽出过量 TeF_6 , 最后在室温蒸馏出 C_6F_6 , 可分别制得七氟合碲 (VI) 酸铯 Cs_3TeF_7 和八氟合碲 (VI) 酸铷 Rb_2TeF_8 。

这两个配合物仅在低温下是稳定的, 室温便以极慢的速率脱去 TeF_6 , 在接近 CsF 和 RbF 的熔点前完全分解, 热分解过程

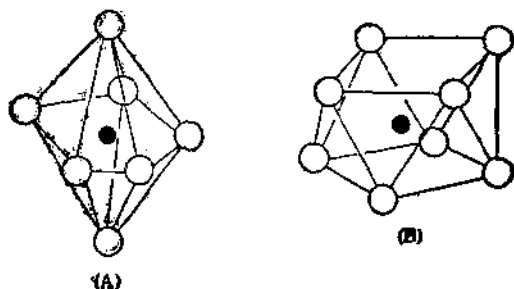


图 17.35 TeF_7^- (A) 和 TeF_8^- (B) 的结构

中,有四个整比的中间物出现: $2\text{CsF} \cdot \text{TeF}_6$ (308K), $4\text{CsF} \cdot \text{TeF}_6$ (673K), $4\text{RbF} \cdot \text{TeF}_6$ (473K), $6\text{RbF} \cdot \text{TeF}_6$ (698K).

TeF_7^- 根的结构为五角双锥, 对称性为 D_{5h} , TeF_6^{2-} 离子为四方反棱柱体, 有 D_{4d} 对称性. 两者的结构示意于图 17.35 中.

4.1.4 硒、碲的四卤化物与某些卤化物 (Lewis 酸) 的加合物

硒、碲的四卤化物 XY_4 与 B, Al, Ga, As, Sb, Nb, Ta 等的卤化物 MY_3 和 MY_5 , 形成 1:1 加合物 $\text{XY}_4 \cdot \text{MY}_3$ 和 $\text{XY}_4 \cdot \text{MY}_5$, 及少数 1:2 加合物 $\text{XY}_4 \cdot 2\text{MY}_3$. 其中, XY_4 的一个卤原子是给予体, 其它卤化物的 M 原子为接受体. 这些加合物见表 17.24.

表 17.24 硒、碲四卤化物与某些卤化物的加合物

$\text{XY}_4 \cdot \text{MY}_3$	$\text{XY}_4 \cdot \text{MY}_3$		$\text{XY}_4 \cdot 2\text{MY}_3$
$\text{SeF}_4 \cdot \text{BF}_3$	$\text{SeF}_4 \cdot \text{AsF}_3$	$\text{SeCl}_4 \cdot \text{TaCl}_3$	$\text{SeF}_4 \cdot 2\text{NbF}_3$
$\text{SeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$	$\text{SeF}_4 \cdot \text{SbF}_3$	$\text{SeCl}_4 \cdot \text{MoCl}_3$	$\text{TeF}_4 \cdot 2\text{SbF}_3$
$\text{SeCl}_4 \cdot \text{GaCl}_3$	$\text{SeF}_4 \cdot \text{NbF}_3$	$\text{TeF}_4 \cdot \text{AsF}_3$	
$\text{TeF}_4 \cdot \text{BF}_3$	$\text{SeF}_4 \cdot \text{TaF}_3$	$\text{TeF}_4 \cdot \text{SbF}_3$	
$\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$	$\text{SeCl}_4 \cdot \text{SbCl}_3$	$\text{TeCl}_4 \cdot \text{AsF}_3$	
$\text{TeCl}_4 \cdot \text{GaCl}_3$	$\text{SeCl}_4 \cdot \text{NbCl}_3$		

它们都是易水解的固体, 可溶于极性有机溶剂. IR, Raman, NMR 谱及电导测定和 X 射线结构分析证明, 它们在固态、熔融态和溶液中都是离子型的 (尽管离子间通过氟桥或氯桥原子, 有颇强的相互作用). 因而, 这些加合物最好被写成离子式 $(\text{XY}_3)^+ (\text{MY}_4)^-$, $(\text{XY}_3)^+ (\text{MY}_6)^-$ 和 $(\text{XY}_3)^+ (\text{M}_2\text{Y}_{11})^-$. 阳离子 $(\text{XY}_3)^+$ 的构型为三方锥, C_{3v} 对称性, 阴离子 $(\text{MY}_4)^-$ 和 $(\text{MY}_6)^-$ 分别为四面体和八面体.

1. $(\text{SeCl}_3)^+ (\text{AlCl}_4)^-$ 和 $(\text{TeCl}_3)^+ (\text{AlCl}_4)^-$

由 SeCl_4 或 TeCl_4 与 AlCl_3 熔合而成的 1:1 加合物 $\text{SeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$ 和 $\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$, 是离子型固体. 含有三方锥形的 SeCl_3^+ , TeCl_3^+ 和四面体形的 AlCl_4^- 离子.

固态 $\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$ 的结构, 由强烈扭曲的 TeCl_6 八面体和

AlCl_4^- 四面体构成。每个 TeCl_6 八面体与三个 AlCl_4^- 四面体共用三个相邻的角， $\text{Te}-\text{Cl}$ （端基）键的平均键长为 227.6 pm， $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ （桥连）键的平均键距较长，为 309.1 pm。每个 AlCl_4^- 四面体也与三个 TeCl_6 八面体共用三个相邻的角， $\text{Al}-\text{Cl}$ （端基）键长为 208.7 pm， $\text{Al}-\text{Cl}$ 桥键长分别为 213.8、214.2 和 214.8 pm。其结构示意图于图 17.36 中。 $\text{SeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$ 也有相似的结构。

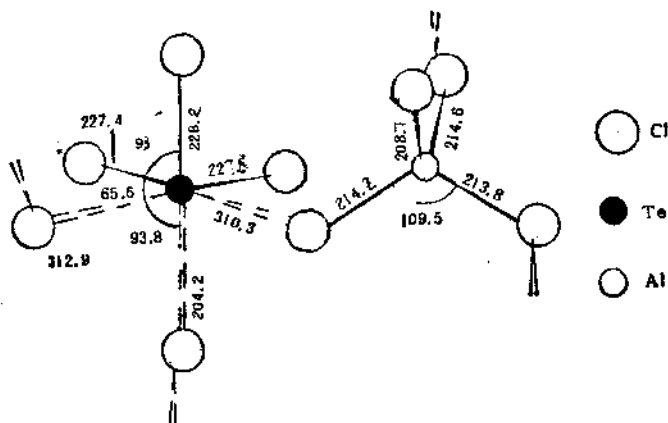


图 17.36 $\text{TeCl}_6 \cdot \text{AlCl}_3$ 加合物的结构和某些键长 (pm) 及键角

2. $(\text{SeF}_3)^+(\text{NbF}_6)^-$ 和 $(\text{SeF}_3)^+(\text{Nb}_2\text{F}_{11})^-$

SeF_6 与 NbF_5 在室温和 379K 反应，分别生成加合物 $(\text{SeF}_3)^+(\text{NbF}_6)^-$ 和 $(\text{SeF}_3)^+(\text{Nb}_2\text{F}_{11})^-$ 。这两个加合物均结晶为单斜晶体。

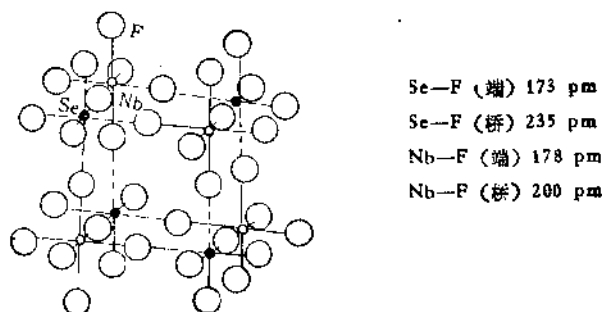
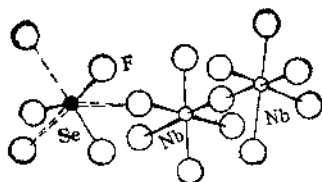


图 17.37 晶体中 $(\text{SeF}_3)^+(\text{NbF}_6)^-$ 的四聚结构



Se—F (端) 166 pm
 Se—F (桥) 243 pm
 Nb—F (端) 182 pm
 Nb—F (桥) 190 pm

图 17.38 晶体中 $(\text{SeF}_3)^+(\text{Nb}_2\text{F}_{11})^-$ 的结构

离子间借氟桥原子相互连接，使每个离子的中心原子周围都呈八面体配置，并使 $(\text{SeF}_3)^+(\text{NbF}_6)^-$ 构成四聚体。二者的结构绘于图 17.37 和图 17.38 中。

3. $\text{TeF}_4 \cdot \text{SbF}_5$ 和 $(\text{TeF}_3)^+(\text{Sb}_2\text{F}_{11})^-$

TeF_4 溶于温热至 373 K 的过量 SbF_5 中，在室温下减压抽除过量 SbF_5 ，得白色固体。由此固体可生长两种晶体。极薄的片状晶体可能是 $\text{TeF}_4 \cdot \text{SbF}_5$ （不适于作 X 射线分析）。熔融态的 Raman 光谱，也不能断定离子型 $(\text{TeF}_3)^+(\text{SbF}_6)^-$ 和氟桥 $\text{F}_3\text{Te}-\text{F}-\text{SbF}_5$ ，这两种可能结构，那一种更为合理；大块单晶为 $(\text{TeF}_3)^+(\text{Sb}_2\text{F}_{11})^-$ ，属单斜晶系，离子间由氟桥联系，其结构与 $(\text{SeF}_3)^+(\text{Nb}_2\text{F}_{11})^-$ 相似。 TeF_3^+ 离子的构型为三方锥， $\text{Te}-\text{F}$ 平均键长为 184 pm， $\text{Te} \cdots \text{F}$ 桥平均键距 259 pm， $\text{F}-\text{Te}-\text{F}$ 平均键角 90.3° 。 $\text{Nb}_2\text{F}_{11}^-$ 离子的构型为共一顶点的两个八面体。

4.2 含氧酸配合物

未发现硒的含氧酸配合物。

将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液加至 $2\text{TeO}_2 \cdot \text{SO}_3$ 在稀 H_2SO_4 的热溶液中，冷却后沉淀出针状晶体，其组成为 $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4 \cdot 2\text{TeO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。用类似的方法还制得 $\text{KHSO}_4 \cdot 2\text{TeO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，但二者的结构均不清楚。

由 $\text{Te}(\text{IV})$ ， AgNO_3 和酒石酸 (H_2triat) 或柠檬酸 (H_3cit) 的浓溶液，可沉淀出酒石酸或柠檬酸合碲 (IV) 酸银。可能的组

成为 $\text{Ag}_2[\text{TeO}(\text{trat})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ag}_3[\text{TeOH}(\text{cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。这两个配盐均不溶于水,但溶于硝酸。

$\text{Po}(\text{OH})_4$ 在硝酸溶液中的溶解度,随 HNO_3 浓度提高而显著增大,表明可能存在 $[\text{PoO}(\text{NO}_3)_3]^-$ 和 $[\text{Po}(\text{NO}_3)_5]^-$ 配阴离子。

$\text{Po}(\text{IV})$ 与乙酸、草酸、酒石酸、柠檬酸、氨基三乙酸及乙二胺四乙酸等,也生成配阴离子配合物。后者可用于分离痕量的 ^{210}Po , ^{210}Pb 和 ^{210}Bi 的混合物。某些 $\text{Po}(\text{IV})$ 含氧酸配阴离子的稳定常数列在表 17.25 中。

表 17.25 某些 $\text{Po}(\text{IV})$ 配合物的稳定常数

羧酸	配阴离子	K
草酸, H_2Ox	$[\text{Po}(\text{OH})_2(\text{Ox})_2]^{2-}$	6×10^7
酒石酸, H_2tart	$[\text{Po}(\text{OH})_2(\text{tart})_2]^{2-}$	2×10^7
柠檬酸, H_3Cit	$[\text{Po}(\text{OH})_2(\text{Hcit})_2]^{1-}$	1.1×10^8
氨基三乙酸, H_3NTA	$[\text{Po}(\text{OH})_2(\text{HNTA})_2]^{1-}$	1.5×10^8
乙二胺四乙酸, H_4edta	$[\text{Po}(\text{OH})_2(\text{Hedta})]^-$	1.0×10^8

4.3 氧给予体配合物

4.3.1 碲(IV)的氧给予体加合物

四卤化碲与某些醇、酮、醚和酸酐等,形成 1:1 和 2:1 加合物 $\text{L} \cdot \text{TeX}_4$ 和 $2\text{L} \cdot \text{TeX}_4$ 。例如:

TeF_4 溶于 1, 4-二氧杂环己烷 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 减压抽除过量溶剂并真空干燥,可得固体加合物 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{TeF}_4$ 。它在干燥空气中稳定,但被潮气水解成 H_2TeO_3 。这个配合物是离子型的,即 $[(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2 \cdot \text{TeF}_3]^+[\text{TeF}_5]^-$ 。阳离子为顺式八面体构型,碲原子被三个氟原子和两个给予体分子围绕,第六个位置被孤电子对占据。可能的构型如图 17.39。

TeBr_4 溶于 1, 3-, 1, 4-二氧杂环己烷或四氢呋喃 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, 也生成 1:1 固体加合物 $1, 3-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{TeBr}_4$, $1, 4-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{TeBr}_4$ 。

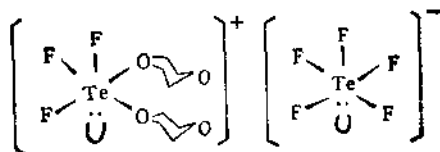


图 17.39 $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 \cdot \text{TeF}_6$ 的可能结构

和 $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{TeBr}_4$ 。这三个加合物均不溶于非极性有机溶剂、易水解成 H_2TeO_3 ，并且是热不稳定的，分别在 354、351 和 330 K 脱出溶剂。

TeCl_4 与乙醚或丁醚，在苯溶液中也形成 1:1 加合物 $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{TeCl}_4$ ，它们仅存在于溶液中。

四卤化碲 TeY_4 ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$ 和 I) 溶于乙醇或丙酮，形成 2:1 加合物 $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{TeY}_4$ 和 $2\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \cdot \text{TeY}_4$ 。两者都是离子型的，可表示为 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\text{TeY}_3]^+\text{Y}^-$ 和 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{TeY}_3]^+\text{Y}^-$ 。

TeCl_4 溶于乙酸酐发生放热反应，饱和后可析出 2:1 加合物 $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} \cdot \text{TeCl}_4$ ，其熔点为 352 K。

4.3.2 碲 (IV)、碲 (VI) 和钋 (IV) 的氧给予体加合物

碲 (IV)、碲 (VI) 和钋 (IV) 与氧给予体形成的加合物很少，且未详细研究。

SeCl_4 与三苯基磷酸酯 Ph_3PO 在甲苯中反应，析出 2:1 加合物 $2\text{Ph}_3\text{PO} \cdot \text{SeCl}_4$ 。298 K 时，在硝基苯中的摩尔电导为 $15.6 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$ ，可能系 1:1 电解质。

SeO_2 在乙醚和二氧杂环己烷的溶液中，也分别生成 1:1 加合物，但未进一步研究。

用磷酸三丁酯 (TBP) 的二丁醚溶液，在 6 mol/L 盐酸介质中萃取 PoCl_4 ，可得到 2:1 加合物 $2\text{TBP} \cdot \text{PoCl}_4$ ，室温时的平衡常数为 0.04。

4.4 氮给予体配合物

碲、碲的卤化物和氧化物与氨、烷基和芳基胺、芳系和非芳系

氮杂环、Schiff 碱等含氮配体,形成氮给予体加合物. 卟的类似物还未见报道.

4.4.1 硒 (I)、硒 (IV) 和硒 (VI) 的氮给予体加合物

1. 一卤化硒的加合物

Se_2Br_2 与有机胺或氮杂环在 CS_2 溶液中反应,沉淀出通式为 $2\text{L} \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$ (L = 单齿配体) 和 $\text{L}'' \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$ (L'' = 双齿配体) 的加合物. 这些加合物(见表 17.26)都是无定形的固体,不溶于有机溶剂,可被水和稀碱分解. 它们的结构还不清楚.

Se_2Cl_2 也与有机叔碱生成 2:1 的固体加合物 $2\text{L} \cdot \text{Se}_2\text{Cl}_2$. 在质子惰性溶剂中的电导和冰点降低值表明,这些加合物可能是 1:1 电解质,即 $[\text{L}_2\text{Se}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$. IR 光谱建议,加合作用仅发生在一个硒原子上.

2. 四卤化硒的氮给予体加合物

SeCl_4 与吡啶 (py)、四甲替乙二胺 (tmen) 形成 2:1 加合物 $2\text{tmen} \cdot \text{SeCl}_4$, 与 2,2',6',2''- 联三吡啶 (terpy) 形成 1:1 加合物 $\text{terpy} \cdot \text{SeCl}_4$. SeCl_4 和 SeBr_4 分别与联吡啶 (bpy) 均形成 1:1 和 2:1 加合物. 这些加合物都是热不稳定、不溶于大多数有机溶剂和易水解的固体. 通常可借四卤化硒与配体在乙醚溶液中沉淀来制备. 在乙腈、硝基苯和二甲基甲酰胺中的电导值表明,所有加合物都是离子型的 (见表 17.27).

其中, $2\text{bpy} \cdot \text{SeCl}_4$ 和 $\text{bpy} \cdot \text{SeCl}_4$ 在乙腈和硝基苯中表现为 1:1 电解质: $[(\text{bpy})_2\text{SeCl}_3]^+\text{Cl}^-$ 和 $[(\text{bpy})\text{SeCl}_3]^+\text{Cl}^-$. $2\text{bpy} \cdot \text{SeCl}_4$ 和 $2\text{tmen} \cdot \text{SeCl}_4$ 在二甲基甲酰胺中是 2:1 电解质: $[\text{L}'',\text{SeCl}_3]^+2\text{Cl}^-$. 在乙腈中用吡啶对 $\text{bpy} \cdot \text{SeBr}_4$ 进行电导滴定,还发现生成配合物 $[(\text{bpy})(\text{py})_2\text{SeBr}_2]^+2\text{Br}^-$. 但认为 $2\text{py} \cdot \text{SeCl}_4$ 是 1:1 电解质似乎是错误的, Raman 光谱和 X 射线研究证明,固态的 $2\text{py} \cdot \text{SeCl}_4$ 与 $2\text{py} \cdot \text{SnCl}_4$ 同晶,只不过是一种反式八面体分子. 因而怀疑 $2\text{py} \cdot \text{SeCl}_4$ 在质子惰性溶剂中的电导值是由其它因素引起的.

表 17.26 Se_2Br_2 的氮给予体加合物

配 体	化 学 式	颜 色	熔点 (K)
苯胺	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	黑	417
邻甲苯胺	$2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	褐黑	422
间甲苯胺		褐	434
对甲苯胺		淡红褐	482
邻甲氧基苯胺	$2\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	黑	441
对甲氧基苯胺		褐黑	419
邻乙氧基苯胺	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	淡红黑	426
对乙氧基苯胺		淡红灰	434
苄胺	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	灰白	370
α -萘胺	$2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	灰	479
β -萘胺		褐红	471
甲替苯胺	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	绿	413
乙替苯胺	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	白	461
苄替苯胺	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	灰黑	409
二苯胺	$2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	蓝黑	402
二甲替苯胺	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	黑	376
二乙替苯胺	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	深红	430
二苄替苯胺	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	蓝黑	396
对氨基二乙替苯胺	$2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	黑	482
氮杂萘	$2\text{C}_8\text{H}_7\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	黑	380
氮杂环己烷	$2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	红	394
吡啶	$2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	红黑	408
α -甲基吡啶	$2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	淡红灰	371
联苯胺	$(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4-)_2 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	灰黑	484
联邻甲苯胺	$(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4-)_2 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	黑	486
联邻甲氧基苯胺	$(\text{CH}_3\text{ONHC}_6\text{H}_4-)_2 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	褐黑	483
邻苯二胺	$(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Se}_2\text{Br}_2$	黑	480

表 17.27 $nL \cdot SeCl_4$ 在溶液中的摩尔电导

$nL \cdot SeX_4$	$\Lambda_m (S \cdot cm^2/mol), 298 K$		
	乙 腈	硝 基 苯	二甲基甲酰胺
$2py \cdot SeCl_4$	109	19.4	99
$2tmen \cdot SeCl_4$			98
$terpy \cdot SeCl_4$			75
$2bpy \cdot SeCl_4$	163		100
$\cdot bpy \cdot SeCl_4$	130	23	
$2bpy \cdot SeBr_4$	230		
$bpy \cdot SeBr_4$	143		

3. SeO_3 的氮给予体加合物

SeO_3 与吡啶、三甲胺、三乙胺、氮杂萘、1, 4- 氮氧杂环己烷和 γ -甲基吡啶等, 在液态 SO_2 中反应, 生成 1:1 和 1:2 ($L \cdot 2SeO_3$) 加合物 (参见 3.7.2)。

4.4.2 碲 (IV) 的氮给予体加合物

1. TeF_4 的氮给予体加合物

TeF_4 与有机叔碱如吡啶、三甲胺 (单齿 L) 2, 2'-联吡啶和四甲替乙二胺 (双齿 L'') 在乙醚中反应, 立即沉淀出 1:1 加合物 $L \cdot TeF_4$ 和 1:2 加合物 $L'' \cdot 2TeF_4$ 。

这些加合物都是白色微晶, 在干燥空气中稳定, 但易被潮气水解成 H_2TeO_3 。加热至 373K 以上即分解脱胺, 它们也不溶于非极性有机溶剂, 但可溶于 10% HF 水溶液中, 形成五氟合碲 (IV) 酸盐, 例如:



$L \cdot TeF_4$ 和 $L'' \cdot 2TeF_4$ 都是离子型的, 可表示为 $[L_4TeF_3]^+[TeF_5]^-$ 和 $[L''TeF_3]^+[TeF_5]^-$ 。阳离子的构型是包括孤电子对的顺式八面体, 阴离子为四方锥。

2. TeY_4 ($Y = Cl, Br, I$) 的氮给予体加合物

和 TeF_4 不同, 其它四卤化碲与单齿含氮有机配体 L , 通常

生成2:1加合物 $2L \cdot TeY_4$, 与双齿配体 L'' , 则多数为 1:1 加合物 $L'' \cdot TeY_4$. 这与除氟外的其它四卤化碲易形成六配位的 TeY_6^{2-} 离子有关系. 少数的例外是, $TeCl_4$ 与吡啶、Schiff 碱可形成 1:1 和 2:1 两种加合物, $TeCl_4$ 与 600—800kPa 的氨作用, 所生成的 $4NH_3 \cdot TeCl_4$ 和 $6NH_3 \cdot TeCl_4$ 加合物也是知道的.

(1) 与伯胺、仲胺和叔胺的加合物

TeY_4 ($Y = Cl$ 和 Br) 与伯胺、仲胺和叔胺, 在苯或乙醚中反应, 沉淀出 2:1 加合物 $2RNH_2 \cdot TeY_4$, $2RR'NH \cdot TeY_4$ 和 $2RR'_2N \cdot TeY_4$. 它们都是无定形固体.

$TeBr_4$ 与二甲替苯胺 $C_6H_5N(CH_3)_2$ 在冰乙酸中反应, 析出橙色针状晶体 $2C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot TeBr_4$. 若在熔融的 $AsBr_3$ 中反应, 并随后用 CS_2 萃取熔体, 还得到红褐色晶体 $C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot TeBr_4$ 和两种灰黄色晶体 $C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot 2TeBr_4$ 和 $C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot 3TeBr_4$.

这些加合物(见表 17.28)都不溶于 CCl_4 、苯、乙醚、乙醇、丙酮等有机溶剂, 易水解成 H_2TeO_3 , 并溶于稀氢卤酸而成通式为 $[RNH_2]_2TeY_6$, $[RR'NH]_2TeY_6$ 和 $[RR'_2N]_2TeY_6$ 型的六卤合碲(IV)酸盐.

(2) 与二胺的加合物

四氯化碲和四溴化碲与二胺双齿配体, 主要形成 1:1 加合物. 这些加合物可由组成化合物在甲苯、苯或冰乙酸中反应沉淀而得. 已制得的加合物有 $L'' \cdot TeCl_4$ ($L'' = (CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$, o -, m -, p -(CH_3) $_2NC_6H_4N(CH_3)_2$, p -(CH_3) $_2NC_6H_4NH_2$, p -(C_2H_5) $_2NC_6H_4NH_2$, $NH_2C_6H_4C_6H_4NH_2$, o - $CH_3(NH_2)C_6H_3C_6H_3(NH_2)CH_3$ 和 o - $CH_3O(NH_2)C_6H_3C_6H_3(NH_2)OCH_3$) 和 $L'' \cdot TeBr_4$ ($L'' = p$ - $C_6H_4(NH_2)_2$, m - $CH_3C_6H_3(NH_2)_2$, $NH_2C_6H_4C_6H_4NH_2$ 和 $(CH_3)_2NC_6H_4C_6H_4N(CH_3)_2$).

它们都是黄色的无定形固体, 不溶于多数有机溶剂. $L'' \cdot TeCl_4$ 在 399—485K 熔化并分解. 其中, $tmen \cdot TeCl_4$ 在二甲基甲酰胺中是 1:1 电解质 (298 K 时, $\Lambda_m = 51 S \cdot cm^2/mol$), 可表

表 17.28 $2\text{RNH}_2 \cdot \text{TeY}_2$, $2\text{RR}'\text{NH}_2 \cdot \text{TeY}_2$ 和
 $2\text{RR}_2 \cdot \text{TeY}_2$ 的一些物理性质

Y	R	R'	颜 色	熔点 (K)
Cl	$n\text{-C}_6\text{H}_5$		黄	425
Cl	C_6H_5			521
Cl	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$		黄	378
Cl	$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$		浅黄	398
Cl	$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$		绿紫	417
Cl	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$		黄	415
Cl	$o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$		灰	401
Cl	$m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$		黄	388
Cl	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$		红	410
Cl	$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$		黄	375
Cl	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$		淡红	405
Cl	$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$		褐黑	411
Br	C_6H_5		黄	$> 373^{(1)}$
Cl	CH_3	C_6H_5	绿黄	387
Cl	C_6H_5	C_6H_5	灰	391
Cl	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	亮黄	410
Cl	C_6H_5	C_6H_5	亮黄	401
Cl	$3\text{C}_6\text{H}_5$		黄	399
Cl	C_6H_5	2CH_3	黄	388
Cl	C_6H_5	$2\text{C}_6\text{H}_5$	黄	414
Br	C_6H_5	2CH_3	橙	

1) 分解。

示成 $[(\text{tmen})\text{TeCl}_3]^{+}\text{Cl}^{-}$ 。

除 1:1 加合物外, TeCl_4 与乙二胺 (en) 反应及 TeBr_4 与邻苯二胺在丙酮中反应, 可得到 2:1 加合物 $2\text{en} \cdot \text{TeCl}_4$ 和 $2\text{C}_6\text{H}_4$ 。

$(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{TeBr}_4$ 。前者在 493 K 分解。

(3) 与吡啶及吡啶衍生物的加合物

四卤化碲和混合四卤化碲与吡啶和甲基吡啶等单齿配体的加合物,除 1:1 的 $\text{py} \cdot \text{TeCl}_4$ 和 $\text{py} \cdot \text{TeBr}_4$ 外,都是 2:1 型的。例如 $2\text{py} \cdot \text{TeY}_4$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$ 和 I), $2\text{py} \cdot \text{TeCl}_2\text{Br}_2$, $2\text{py} \cdot \text{TeBr}_2\text{I}_2$, $2(2\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}) \cdot \text{TeCl}_4$ 和 $2(4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}) \cdot \text{TeCl}_4$ 。四卤化碲与双齿配体如 2,2'-联吡啶,则形成 1:1 加合物 $\text{bpy} \cdot \text{TeCl}_4$ ($\text{Y} = \text{Cl}$ 和 Br)。而与三齿配体如 2, 2', 6', 2''-联三吡啶的加合物,有 1:1 和 1:2 两种组成,例如, $\text{terpy} \cdot \text{TeCl}_4$ 和 $\text{terpy} \cdot 2\text{TeCl}_4$ 。

所有加合物都可由组成化合物在苯、甲苯或乙醚中反应沉淀而得。除 $2(2\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}) \cdot \text{TeCl}_4$ (mp 391 K) 和 $2(4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}) \cdot \text{TeCl}_4$ (mp 389 K) 是黄色无定形固体外,其余都是微晶。不溶于大多数有机溶剂并易水解成 H_2TeO_4 。 $2\text{py} \cdot \text{TeCl}_2\text{Br}_2$ 和 $2\text{py} \cdot \text{TeBr}_2\text{I}_2$ 可溶于氢卤酸 HY ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$ 和 I), 并发生卤素取代,生成如下的六卤合碲(IV)酸盐: $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{Cl}_6\text{Br}_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeBr}_6$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeI}_6$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeBr}_4\text{I}_2$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeBr}_2\text{I}_4\text{Cl}_2$ 。取代顺序为 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ 。

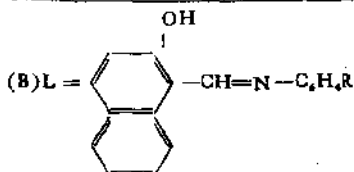
电导测量的结果表明(见表 17.29), $\text{py} \cdot \text{TeCl}_4$, $2\text{py} \cdot \text{TeY}_4$, $\text{bpy} \cdot \text{TeY}_4$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$) 及 $\text{terpy} \cdot \text{TeCl}_4$ 在乙腈、硝基苯或二甲基甲酰胺中是 1:1 电解质。阳离子是四配位 ($[(\text{py})\text{TeCl}_3]^+$), 五配位 ($[(\text{py})_2\text{TeY}_3]^+$), ($[(\text{bpy})\text{TeY}_3]^+$) 和六配位的 ($[(\text{terpy})$

表 17.29 $n\text{L} \cdot \text{TeY}_4$ 在溶液中的摩尔电导

$n\text{L} \cdot \text{TeCl}_4$	$\Lambda_m(\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}), 298\text{K}$		
	乙 腈	硝 基 苯	二甲基甲酰胺
$\text{py} \cdot \text{TeCl}_4$			60
$2\text{py} \cdot \text{TeCl}_4$	123	23	59
$2\text{py} \cdot \text{TeBr}_4$		25.5	
$\text{bpy} \cdot \text{TeCl}_4$	118	25	54
$\text{bpy} \cdot \text{TeBr}_4$	106	21	106
$\text{terpy} \cdot \text{TeCl}_4$	140	21	53
$\text{terpy} \cdot 2\text{TeCl}_4$	300	42	122

表17.30 (A)和(B) $n\text{L} \cdot \text{TeCl}_4$ 的某些物理性质(A) $\text{L}=\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}'$

R	R'	n	分子式	颜色	分解温度(K)	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (cm^{-1})
H	H	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{NTe}$	黄绿	462	1644
H	H	2	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Te}$	黄绿	443	1652
p-Cl	H	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{NTe}$	黄绿	452—454	1645
p-Cl	H	2	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{Te}$	黄绿	421—423	1660
p-Br	H	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrCl}_4\text{NTe}$	黄绿	421—423	1647
p-Br	H	2	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Te}$	黄绿	452—453	1660
m-NO ₂	H	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Te}$	黄	401—402	1660
m-NO ₂	H	2	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Te}$	黄	381—383	—
p-NO ₂	H	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Te}$	黄	388—389	1660
p-NO ₂	H	2	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Te}$	黄	385—387	1661
p-N(CH ₃) ₂	H	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Te}$	橙	459—463	1620
p-N(CH ₃) ₂	H	2	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Te}$	褐	441—443	1608
H	p-Cl	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{NTe}$	黄绿	456—458	1650
H	p-Cl	2	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{Te}$	黄绿	450—452	1650
H	p-Br	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrCl}_4\text{NTe}$	黄绿	463—465	1660
H	p-Br	2	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{Cl}_4\text{NTe}$	黄绿	448—451	1660
H	p-NO ₂	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Te}$	黄	403—405	1592
H	p-NO ₂	2	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Te}$	黄	372—373	1595
H	p-OCH ₃	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{NOTe}$	黄	433—436	1646
H	p-OCH ₃	2	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Te}$	黄	421—426	1650
H	p-NO ₂	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Te}$	红	409—412	1640
H	p-NO ₂	2	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Te}$	深红	385—388	1645



R	n	分子式	颜色	熔点(K)	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (cm^{-1})
H	1	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{NOTe}$	黄	483	1640
p-NO ₂	2	$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Te}$	浅橙	478	1634
p-OCH ₃ , o-NO ₂	1	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Te}$	深橙	488—490	1640
p-OCH ₃ , o-NO ₂	2	$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Te}$	—	—	—
p-OCH ₃	1	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{NO}_2\text{Te}$	深黄	448	1640
o-OCH ₃	2	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Te}$	橙	471	1640
o-Br	1	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{BrCl}_4\text{NOTe}$	黄绿	458	—

TeCl_3J^+), 阴离子是简单卤离子 Y^- , $\text{terpy} \cdot 2\text{TeCl}_4$ 也是 1:1 电解质, 但阳离子是五配位的并含有配阴离子, 可表示成 $[(\text{terpy})\text{TeCl}_2]^{2+}[\text{TeCl}_4]^{2-}$. 不过, 和 $2\text{py} \cdot \text{SeCl}_4$ 一样, $2\text{py} \cdot \text{TeY}_4$ 的 Raman 光谱也得出相反的结论, 认为它们在固态是反式八面体分子.

(4) 与 Schiff 碱的加合物

TeCl_4 与 苺叉氨基苯 和 2- 羟基萘甲叉氨基苯 及它们的衍生物 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}'$ 和 $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}'$ (Schiff 碱), 在苯溶液中反应, 沉淀出 1:1 和 2:1 加合物 $n\text{L} \cdot \text{TeCl}_4$ ($n = 1$ 和 2).

这些加合物在空气中稳定, 不溶于非极性有机溶剂, 略溶于甲醇和丙酮. 与苺叉氨基苯及其衍生物的加合物易水解, 而含萘酚的加合物对水是稳定的.

这些加合物的组成、颜色、分解温度和基团的 IR 振动频率 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 列在表 17.30 (A) 和 (B) 中.

4.5 硫给予体配合物

硒与硫给予体形成的配合物很少, 但已知道, 仅能与相应的一卤化物和四卤化物呈平衡而存在于气相或溶液中的 SeCl_2 和 SeBr_2 (见 3.4.3), 可作为晶态的四甲基硫脲 (tmtu) 加合物 $\text{Se}(\text{tmtu})\text{Y}_2$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$) 而被稳定. SeCl_4 与硫脲(tu) 的加合物 $2\text{tu} \cdot \text{SeCl}_4$ 也是知道的.

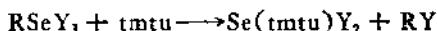
与硒相反, 碲的硫给予体配合物很多. 其中, 碲(II) 的配合物有重要意义, 因为它们是碲(II) 最稳定的物种.

4.5.1 碲的硫给予体配合物

1. $\text{Se}(\text{tmtu})\text{Cl}_2$ 和 $\text{Se}(\text{tmtu})\text{Br}_2$

RSeY_3 或 SeY_4 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$) 与 tmtu 在 CH_2Cl_2 中反应, 蒸发溶液至原体积的四分之一, 并冷却至 253 K, 可分别

析出 $\text{Se}(\text{tmtu})\text{Cl}_2$ 和 $\text{Se}(\text{tmtu})\text{Br}_2$ 。在 CHCl_3 或 CH_2Cl_2 中重结晶, 可将产物提纯。反应式为:



$\text{Se}(\text{tmtu})\text{Cl}_2$ 是黄橙色晶体, mp 410—412 K, 在固态、特别是在溶液中, 对潮气非常敏感。 $\text{Se}(\text{tmtu})\text{Br}_2$ 是红橙色晶体, mp 458—460 K, 对潮气稳定。二者均溶于 CHCl_3 , CH_2Cl_2 和硝基苯等极性有机溶剂。

$\text{Se}(\text{tmtu})\text{Br}_2$ 形成三斜晶系晶体, 晶胞参数为 $a = 784 \text{ pm}$, $b = 866.3 \text{ pm}$, $c = 950.3 \text{ pm}$, $\alpha = 108.14^\circ$, $\beta = 109.27^\circ$, $\gamma = 93.69^\circ$ 。晶胞分子数 $z = 2$, $\rho = 2.22 \text{ g/cm}^3$ 。空间群为 C_2^1-P1 。其分子结构见图 17.40。 $\text{Se}(\text{tmtu})\text{Br}_2$ 借分子间的 $\text{Se} \cdots \text{Br}$ 键 (334 pm) 形成二聚体。此键短于 van der Waals 半径之和 (395 pm)。如果仅考虑最邻近的键合原子, Se 原子可看成是三配位的。如果把 S 原子对面的 Br 原子也考虑在配位多边形中, 则围绕 Se 原子是畸变的四方平面配位。

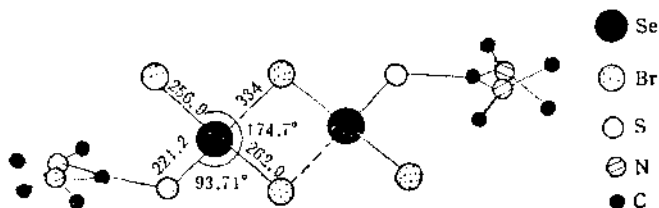


图 17.40 $\text{Se}(\text{tmtu})\text{Br}_2$ 的分子结构及重要的键长 (pm) 和键角

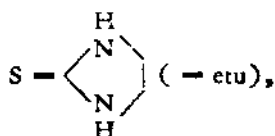
2. $2\text{tu} \cdot \text{SeCl}_4$

SeCl_4 与 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 在压力釜中反应, 生成 2:1 加合物 $2\text{tu} \cdot \text{SeCl}_4$ 。差热分析表明, 此加合物在 465 和 648 K 有两个吸热效应, 但其本质还不清楚。

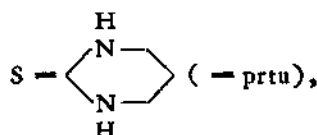
4.5.2 碲 (II) 的硫给予体配合物

已制备了若干类型的 $\text{Te}(\text{II})$ 配合物, 并对其性质和结构进

行了研究。这些配合物的通式为 TeL_nY_2 ($n = 1-4$, 2 和 4 是主要的), $\text{TeL}_2\text{L}'\text{Y}_2$ 和 TeL_2' 。其中, L 和 L' 代表各种单齿配体。例如: 硫脲 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (—tu), N, N, N', N'-四甲基硫脲 $(\text{CH}_3)_2\text{NCSN}(\text{CH}_3)_2$ (—tmtu), N, N'-乙撑硫脲



N, N'-丙撑硫脲

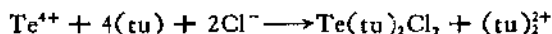


N-苯基硫脲 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$ (—phtu) 和 N, N'-二苯基硫脲 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNHC}_6\text{H}_5$ (—dphtu); L' 代表双齿配体。例如: 烷基黄原酸根 ROCS_2^- , N, N'-二烷基二硫代氨基甲酸根 R_2NCS_2^- ,

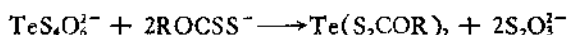
氮杂环己烷-1-二硫代甲酸根  NCS_2^- , 和 1, 4-氧氮杂环己

烷-4-二硫代甲酸根  NCS_2^- 等; Y 为各种阴离子。例如: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , SeCN^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , HC_2O_4^- , ClO_4^- , HF_2^- , $\text{S}_2\text{O}_2\text{CH}_3^-$ 和 $\text{S}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5^-$ 等。

这些配合物,通常可借 $\text{Te}(\text{IV})$ 的化合物与过量配体, 在水或甲醇溶液中反应而得。Te (IV) 在反应中还原成 Te(II)。例如:



配体的交换反应,也是一种制备途径。例如:



与 Te(II) 的二元化合物相反, Te(II) 的这些配合物在固

态和在酸性溶液及无水的有机溶剂中都是稳定的。但与水接触则歧化为 Te 和 Te(IV)。

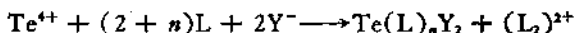
这些配合物，通常都结晶为黄色到红色的单斜或三斜晶系晶体。分子构型多数为含有四个配位原子的四方平面。碲原子的两个 $5p$ 轨道，都与配位原子共同参与直线的三中心键，从而形成两个近乎直角的 $3c4e$ 键合体系。碲原子和配位原子间的键长，一般都比正规的共价键约长 27 pm ，表明键合较弱。分子的顺、反两种构象都被观察到了，但反式似乎更占优势。空间位阻是分子取反式构象的重要原因。配体的软性增加，反式倾向也随之增大。

1. 与硫脲及其衍生物的配合物

Te(II) 与硫脲及其衍生物的配合物有五种类型，即 TeLY_2 ， TeL_2Y_2 ， TeL_3Y ， TeL_4Y 和 $\text{TeL}_2\text{L}'_2\text{Y}_2$ 。 TeL_2Y_2 和 TeL_4Y 型占多数。式中的 L 为硫脲及其衍生物，Y 为卤素等阴离子。

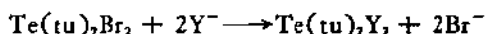
这些配合物可用四种方法来制备：

(1) TeO_2 或 Na_2TeO_3 的热的酸溶液与过量含硫配体的水或甲醇溶液反应，过量配体将 Te(IV) 还原为 Te(II)，冷却溶液便结晶出配合物。反应的通式为：

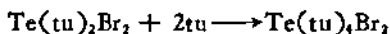


($n = 1-4$; L = 含硫配体; Y = 酸根)

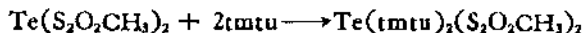
(2) 碲(II) 的含氯或含溴的硫给予体配合物 TeL_nCl_2 和 TeL_nBr_2 ，在含硫配体的水溶液或甲醇溶液中，与其它阴离子进行交换。例如：



(3) TeL_2Y_2 型配合物在水或甲醇溶液中与配体进一步配合。例如：



(4) 碲(II) 的化合物如烷基或芳基硫代硫酸碲(II) $\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_2\text{R})_2$ ，在水或甲醇溶液中与配体直接配合：



大多数配合物在固态或酸性的、含配体的水或甲醇溶液中是稳定的,但在水溶液和碱溶液中则歧化为 Te 和 TeO_4^{2-} 。含 F 配合物如 $\text{Te}(\text{tu})_3(\text{HF}_2)_2$ 、 $\text{Te}(\text{tu})_4(\text{HF}_2)_2$ 和 $\text{Te}(\text{tu})_4\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的稳定性较低,在固态便因分解出 Te 而变黑。

除 $\text{Te}(\text{phtu})_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Te}(\text{dphtu})_2\text{Cl}_2$ 是无定形和 $\text{Te}(\text{tu})_2(\text{SCN})_2$ 、 $\text{Te}(\text{etu})_2\text{Br}_2$ 可形成正交晶体外,其余配合物都结晶为单斜或三斜晶体。分子结构都是由含有四方平面形的 TeSY_3 、 TeS_2Y_2 (Y 为其它配位原子) 和 TeS_4 基团所构成。 TeLY_2 和 TeL_2Y_2 是二聚体, TeL_2Y_2 也可有二聚形式,如 $[\text{Te}(\text{tmtu})\text{Cl}_2]_2$,

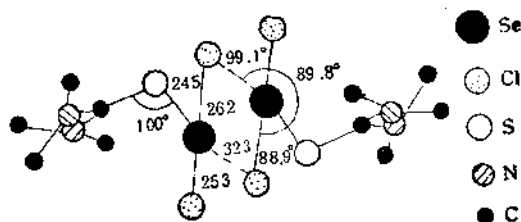


图 17.41 二聚 $\text{Te}(\text{tmtu})_2\text{Cl}_2$ 的分子结构和重要的键长 (pm) 和键角

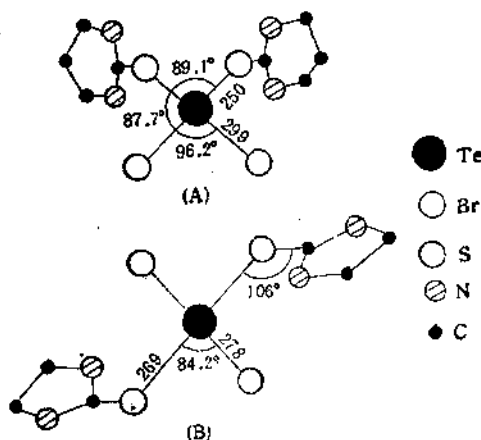


图 17.42 顺式 $\text{Te}(\text{prt})_2\text{Br}_2$ (A) 和反式 $\text{Te}(\text{etu})_2\text{Br}_2$ (B) 的分子结构和重要的键长 (pm) 及键角

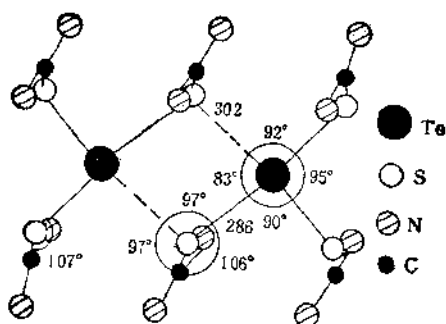


图 17.43 $\text{Te}(\text{tu})_3(\text{HF}_4)_2$ 中 $[\text{Te}(\text{tu})_3]^+$ 阳离子的结构和重要的键长 (pm) 及键角

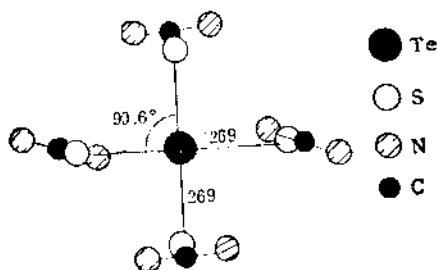


图 17.44 $\text{Te}(\text{tu})_4\text{Cl}_2$ 中 $[\text{Te}(\text{tu})_4]^+$ 阳离子的结构和重要的键长 (pm) 及键角

$[\text{Te}(\text{tu})_3]_2^{4+}4\text{HF}_4^-$ 和 $[\text{Te}_2(\text{etu})_4\text{Br}_2]^{2+}2\text{Br}^-$ 。顺、反两种构象都存在,但反式更占优势。一些典型的结构见图 17.41—44。配合物的一些物理性质汇集在表 17.31 中。

2. 与烷基黄原酸 ROCSSH 及 N -取代二硫代氨基甲酸 R_2NCSSH 的配合物

碲代连五硫酸钠 $\text{Na}_2\text{TeS}_4\text{O}_6$ (参见 3.9.3) 与 ROCSSNa 或 R_2NCSSNa 在水溶液中反应,可分别沉淀出二(烷基黄原酸根)合碲(II) $\text{Te}(\text{ROCSS})_2$ 和二(N -取代二硫代氨基甲酸根)合碲(II) $\text{Te}(\text{R}_2\text{NCSS})_2$ 。反应式为:

表17.31 碲(II)与硫脲及其衍生物的配合物的某些物理性质

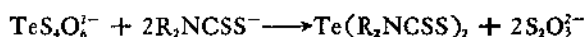
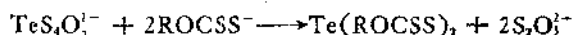
配合物	制法	颜色	熔点 (K)	构象	空间群	晶胞参数 (pm)						z	密度 (g/cm ³)
						a	b	c	α	β	γ		
$\text{Te}(\text{tu})_2\text{Cl}_2$	(1)	黄	457 ⁽¹⁾	顺、反	C_{2h}^2-C2/c	984	758	1411		100.83°		4	2.33
$\text{Te}(\text{tu})_2\text{Br}_2$	(1)	黄	493	反	C_{2h}^2-C2/c	1004	774	1420		100.38°		4	2.56
$\text{Te}(\text{tu})_2\text{I}_2$	(2)	红		反	C_{2h}^2-C2/c	1024	973	1559		100°		4	
$\text{Te}(\text{tu})_2(\text{SCN})_2$	(2)	黄		反	C_{2h}^2-Fdd2	1848	1864	790				8	1.94
$\text{Te}(\text{tu})_2(\text{S}_2\text{O}_3\text{CH}_3)_2$	(2)	黄	403—404	反	$C_{2h}^2-P2_1/n$	1250	560	1280		98°		2	1.89
$\text{Te}(\text{tu})_2(\text{HF})_2$	(1)	黄			$C_{2h}^2-P2_1/c$	591	2088	1147		95°		4	2.05
$\text{Te}(\text{tu})_2(\text{NO}_3)_2$	(1)	黄			$C_{2h}^2-P2_1/c$	614	2470	774		120°		2	1.88
$\text{Te}(\text{tu})_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(2)	黄			$C_1-P\bar{1}$	542	803	1130	103.5°	97°	72°	1	1.88
$\text{Te}(\text{tu})_2(\text{HF})_2$	(1)	黄			$C_{2h}^2-C2_1/c$	2232	792	1016		91°		4	1.90
$\text{Te}(\text{tu})_2\text{Cl}_2$	(1)	黄			$C_1-P\bar{1}$	759	584	1241	84.5°	116°	116°	1	1.94
$\text{Te}(\text{tu})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(1)	黄			$C_1-P\bar{1}$	583	777	1086	95.5°	90°	119.5°	1	1.97
$\text{Te}(\text{tu})_2\text{Br}_2$	(3)	黄	448 ⁽¹⁾		$C_{2h}^2-P2_1/c$	601	1649	995		98.5°		2	1.86
$\text{Te}(\text{tu})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(1)	黄			$C_1-P\bar{1}$	595	786	1110	95.5°	89.5°	119.5°	1	2.21
$\text{Te}(\text{tu})_2(\text{SCN})_2$	(3)	黄			$C_{2h}^2-P2_1/c$	768	1408	972		103°		2	1.74
$\text{Te}(\text{tu})_2(\text{HCO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(1)	浅黄	443 ⁽¹⁾										1.78
$\text{Te}(\text{tu})_2(\text{ClO}_4)_2$	(2)	黄	417 ⁽¹⁾										1.95
						1535	1197	601	90°	91°	108°	2	201

$\text{Te}(\text{mtu})\text{Cl}_2$	(1) 深红	207	反 $C_1-P\bar{1}$	801	857	943	108°	110.5°	93.5°	2	1.94
$\text{Te}(\text{mtu})\text{Br}_2$	(1) 深红	226	反 $C_1-P\bar{1}$	812	874	965	108.5°	110°	94.5°	2	2.34
$\text{Te}(\text{mtu})_2\text{Cl}_2$	(3) 橙红	167 ⁽¹⁾		1064	1146	907	102°	120°	84.5°	2	1.64
$\text{Te}(\text{mtu})_2\text{Br}_2$	(1), (3) 橙红	192 ⁽¹⁾		1089	1166	907	101.5°	120°	84°	2	1.89
$\text{Te}(\text{mtu})_2\text{I}_2$	(2) 深红	172	$C_{2v}-P2_1/\pi$	800	1081	1196		97.5°		2	2.10
$\text{Te}(\text{mtu})_2(\text{SeCN})_2$	(2) 浅褐		反 $C_{2v}-P2_1/c$	880.4	636.3	1974.9		98.8°		2	1.86
$\text{Te}(\text{mtu})_2(\text{S}_2\text{O}_8\text{C}_6\text{H}_5)_2$	(4) 黄	85	反 $C_{2v}-P2_1/m$	952	1262	1046		98°		2	1.64
$\text{Te}(\text{mtu})_2(\text{S}_2\text{O}_8\text{C}_6\text{H}_5)_2$	(4) 红	121	反 $C_{2v}-P2_1/c$	1026	1007	1598		110°		2	1.58
$\text{Te}(\text{tu})_2(\text{mtu})_2\text{Cl}_2$	(3) 黄橙	157 ⁽¹⁾	反 $C_{2v}-P2_1/c$	883	1440	990		94°		2	1.63
$\text{Te}(\text{tu})_2(\text{mtu})_2\text{Br}_2$	(3) 黄	150 ⁽¹⁾	反 $C_{2v}-P2_1/c$	878	1502	1004		94°		2	1.79
$\text{Te}(\text{phtu})_2\text{Cl}_2$	(1) 黄		无定形								
$\text{Te}(\text{dphcu})_2\text{Cl}_2$	(1) 黄		无定形								
$\text{Te}(\text{etu})_2\text{Br}_2$	(1) 褐黄	186 ⁽¹⁾	顺 $C_{2v}-P2_1/c$	1446	3140	1210				16	2.38
	红黄	192 ⁽¹⁾	反 $C_{2v}-C2_1/c$	1730	589	1557		120°		4	2.38
	褐黄		顺 $C_{2v}-C2_1/c$	2676	1148	938		102°		8	2.30
$\text{Te}(\text{etu})_2\text{I}_2$	(2) 红	198 ⁽¹⁾	顺 $C_{2v}-C2_1/c$	1717	624	1598		119.5°		4	2.60
$\text{Te}(\text{etu})_2(\text{SCN})_2$	(2) 黄	142 ⁽¹⁾	反 $C_{2v}-P2_1/c$	1071	1284	1201		102°		4	1.85
	黄		反 $C_{2v}-P2_1/c$	600	1247	1092		99.6°		2	
$\text{Te}(\text{etu})_2(\text{SeCN})_2$	(2) 褐红		反 $C_{2v}-P2_1/c$	624	1262	1083		101.7°		2	
$\text{Te}(\text{etu})_2(\text{S}_2\text{O}_8\text{C}_6\text{H}_5)_2$	(2) 绿黄	168 ⁽¹⁾	反 $C_1-P\bar{1}$	951.9	1021	538.5	98.88°	105.54°	98.89°	1	1.89
	黄		反 $C_{2v}-P2_1/c$	961.6	1085	1067.2		119.21°		2	1.89
$\text{Te}(\text{etu})_2(\text{S}_2\text{O}_8\text{C}_6\text{H}_5)_2$	(2) 黄	147 ⁽¹⁾	反 $C_1-P\bar{1}$	706.9	1058	893.8	101.98°	91.00°	94.54°	1	1.71

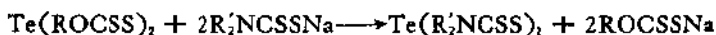
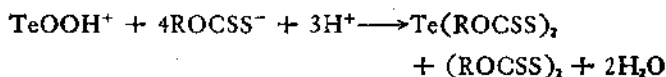
表 17.31 续

配 合 物	制法	颜色	熔点 (K)	构象	空间群	晶胞参数 (pm)						z	密度 (g/cm ³)
						a	b	c	α	β	γ		
$\text{Te}(\text{etu})_2(\text{ClO}_4)_2$	(1)				$C_{2h}^2-P2_1/c$	1196	1148	1708		112.5°		4	1.93
$\text{Te}(\text{etu})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(1)	绿黄			$C_{2h}^2-P2_1/c$	1822	784	2130		124°		4	1.70
$\text{Te}(\text{etu})_2\text{Cl}_2$	(1)	黄			$C_1-P\bar{1}$	968	799	833	103°	99°	109.5°	1	1.76
$\text{Te}(\text{etu})_2(\text{ClO}_4)_2$	(2)	绿黄			$C_{2h}^2-P2_1/c$	961	978	1464		92°		2	1.78
$\text{Te}(\text{etu})_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(1)	黄			$C_{2h}^2-P2_1/c$	1912	785	2142		125°		4	1.87
$\text{Te}(\text{etu})_2\text{Br}_2$		橙			C_{2h}^2-C2/c	811	819	1652		105.5°		4	1.95
$\text{Te}(\text{pttu})_2\text{Cl}_2$	(1)	黄	199 ¹⁾	顺	C_{2h}^2-C2/c	1649	764	1452		120°		4	1.81
$\text{Te}(\text{pttu})_2\text{Br}_2$	(1)	黄	190 ¹⁾	顺	C_{2h}^2-C2/c	1611	791	1431		117.5°		4	2.13
$\text{Te}(\text{pttu})_2(\text{SCN})_2$	(2)	黄	214 ¹⁾		C_{2h}^2-C2/c	1327	1443	976		108.5°		4	1.78
$\text{Te}(\text{pttu})_2(\text{SeCN})_2$	(2)	浅褐		反	$C_{2h}^2-P2_1/c$	478.2	1536.2	1320.3		106.54°		2	2.05
$\text{Te}(\text{pttu})_2(\text{S}_2\text{O}_3\text{CH}_3)_2$	(2)	黄	172 ¹⁾	反	D_{2h}^2-Pccn	1295	1892	880				4	1.78
$\text{Te}(\text{pttu})_2(\text{S}_2\text{O}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2$	(2)	黄	146 ¹⁾	反	$C_1-P\bar{1}$	879	1017.8	800.4	97.40°	96.16°	99.96°	1	1.69
$\text{Te}(\text{pttu})_2(\text{S}_2\text{O}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2$	(2)	黄			$C_{2h}^2-P2_1/c$	1222	1474	1427		106.5°		4	1.82
$\text{Te}(\text{pttu})_2(\text{ClO}_4)_2$	(2)	绿黄			$C_1-P\bar{1}$	1262	1003	1003	96.5°	93°	78.5°	2	1.82
$\text{Te}(\text{pttu})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(1)	黄橙			$C_{2h}^2-P2_1/c$	931	1878	973		118°		2	1.55
$\text{Te}(\text{pttu})_2(\text{ClO}_4)_2$	(2)	褐黄			$C_1-P\bar{1}$	1003	941	982	118.5°	90.5°	107°	1	1.71

1) 熔化时分解。



TeO_2 的盐酸溶液与 ROCSSNa 的水溶液反应, 或 $\text{Te}(\text{ROCSS})_2$ 的乙酸乙酯 (或 CHCl_3) 溶液与 R_2NCSSNa 的甲醇 (或乙醇) 溶液混合, 发生配体交换, 也分别生成上述两类配合物:



所有配合物都是红色针状的单斜晶系晶体, 不溶于水, 几乎不水解, 但可被碱溶液分解成 Te 和 TeO_3^{2-} 。例如:

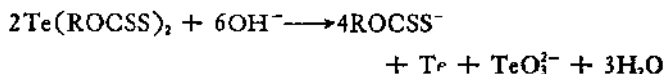


表 17.32 $\text{Te}(\text{ROCSS})_2$ 和 $\text{Te}(\text{R}_2\text{NCSS})_2$ 的物理性质

配合物	熔点 (K)	空间群	晶胞参数 (pm)				n _D	密度 (g/cm ³)
			a	b	c	β		
$\text{Te}(\text{CH}_3\text{OCSS})_2$	362	$C_{2h}^2-P2_1/c$	424	1118	1728	93°	4	2.18
$\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSS})_2$	367	$C_{2h}^2-P2_1/c$	935	617	2121	91°	4	2.03
$\text{Te}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS})_2$	360							
$\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCSS})_2$		$C_{2h}^2-P2_1/c$	835	570	3819	91.8°	4	
$\text{Te}[(\text{CH}_3)_2\text{NCSS}]_2$	523							
$\text{Te}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSS}]_2$	437	$C_{2h}^2-P2_1/c$	1519.1	842.5	1484.1	117.66°	4	1.68
$\text{Te}[\text{C}_6\text{H}_5\text{NCSS}]_2$	523							
$\text{Te}[\text{OC}_6\text{H}_5\text{NCSS}]_2$	~473 ¹⁾	$C_{2h}^2-P2_1/n$	1124.2	1590.6	915	92.75°	4	1.82

1) 分解

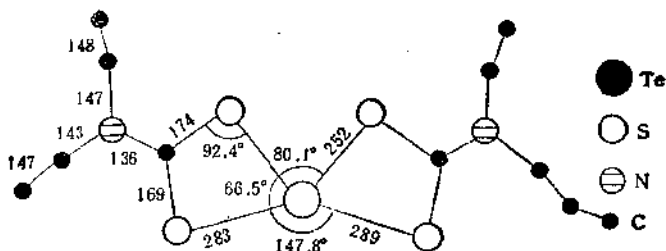


图 17.45 $\text{Te}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSS}]_2$ 的分子结构和重要的键长 (pm) 及键角

除 $\text{Te}[(\text{CH}_2)_2\text{NCSS}]_2$ 和 $\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_9\text{NCSS})_2$ 难溶于有机溶剂外, 其余配合物都适度地溶解. 分子中 $\text{Te}-\text{S}_4$ 基团呈梯形平面, 螯合的两个 $\text{Te}-\text{S}$ 键长不等. 这些配合物的物理性质见表 17.32, 典型的分子结构绘于图 17.45 中.

4.5.3 碲 (IV) 的硫给予体配合物

1. 与二烷基硫醚 R_2S 和 $\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}$ 的加合物

冰点降低、量热和介电滴定等研究表明, 在苯溶液中, TeCl_4 与某些二烷基硫醚生成 1:1 加合物, 与某些二烷基双硫醚则形成 1:1 和 1:2 加合物. 其中, 只有黄色晶状的 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S} \cdot \text{TeCl}_4$ (mp 330 K), 已通过减压挥发溶剂后, 由溶液中分离出来.

这些配合物的标准摩尔生成焓 $\Delta H_m^\ominus$ (kJ/mol)、标准摩尔生成自由能 $\Delta G_m^\ominus$ (kJ/mol)、标准摩尔生成熵 $\Delta S_m^\ominus$ (J/mol · K) 及偶极矩 μ (C · m) 列在表 17.33 中.

2. 与硫脲 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (=tu) 和四甲基硫脲 $\text{SC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (=tmtu) 的配合物

表 17.33 TeCl_4 与 R_2S 及 $\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}$ 的加合物的热力学性质和偶极矩

$\text{R}_2\text{S} \cdot \text{TeCl}_4$						
R	C_2H_5	C_4H_9	C_6H_{11}	<i>i</i> - C_4H_9	C_7H_{15}	C_8H_{17}
$-\Delta H_m^\ominus$	55.64	46.86	48.53	48.53	47.69	42.26
$-\Delta G_m^\ominus$	10.75	12.80	12.47	12.47	13.56	12.01
$-\Delta S_m^\ominus$	147.69	114.22	120.92	120.92	114.64	101.67
μ	1.948×10^{-29}		1.885×10^{-29}		2.022×10^{-29}	

$\text{C}_4\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_4\text{H}_9 \cdot \text{TeCl}_4$						
n	2	3	4	5	6	10
$-\Delta H_m^\ominus$	53.56	56.90	50.21	50.21	51.46	52.72
$-\Delta G_m^\ominus$		19.66	19.08	17.03	17.11	17.95
$-\Delta S_m^\ominus$		121.3	104.6	112.9	115.0	116.7

$\text{C}_4\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_4\text{H}_9 \cdot 2\text{TeCl}_4$					
n	2	4	5	6	10
$-\Delta H_m^\ominus$	66.9	68.6	71.1	82.0	82.8

黄色的 $\text{Te}(\text{tu})_2\text{Cl}_4$ 和橙黄色的 $\text{Te}(\text{tu})_2\text{Br}_4$ ，可借 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 分别与 TeCl_4 （在苯、冰乙酸或乙醚中）和 TeBr_4 （在丙酮或乙醚中）反应而得。它们分别在 448 和 501 K 熔化并分解。与水接触则分解出 Te 。 $\text{Te}(\text{tu})_2\text{Cl}_4$ 可溶于盐酸形成亮黄色溶液，但产物不清楚。

$\text{Te}(\text{tmtu})_2\text{Cl}_4$ 和 $\text{Te}(\text{tmtu})_2\text{Br}_4$ ，可分别借如下两种方法制备：将四甲基硫脲的甲醇溶液与 TeO_2 的盐酸溶液于室温下混合搅拌，便沉淀出 $\text{Te}(\text{tmtu})_2\text{Cl}_4$ 。将四甲基硫脲加入 TeBr_4 的二甲基甲酰胺溶液中，所得的深红色溶液温热至 323—333 K，浓缩后即分离出 $\text{Te}(\text{tmtu})_2\text{Br}_4$ 。

这两个配合物都是深红色晶体。 $\text{Te}(\text{tmtu})_2\text{Cl}_4$ 有两种晶型。正交晶系晶体在 426—427 K 熔化，晶胞参数为 $a = 1474\text{pm}$, $b = 1387\text{pm}$, $c = 1006\text{pm}$ ，对称性属 $D_{2h}^{13}-Pbca$ 空间群，晶胞分子数 $z = 4$ ，密度为 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 。它在冰箱中长期贮存后转变为单斜晶系晶体，其空间群为 $C_{2h}^2-P2_1/n$ ，晶胞参数为 $a = 1400.9\text{pm}$, $b = 1470.8\text{pm}$, $c = 1005.3\text{pm}$, $\beta = 90.37^\circ$, $z = 4$, $\rho = 1.71\text{g}/\text{cm}^3$ 。 $\text{Te}(\text{tmtu})_2\text{Br}_4$ 仅形成正交晶系晶体，空间群为 $D_{2h}^{13}-Pbca$ 。晶胞参数为 $a = 1498\text{pm}$, $b = 1388\text{pm}$, $c = 1048\text{pm}$, $z = 4$ ，密度 $\rho = 2.21\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔点为 449—450 K。

它们的分子结构相似（图 17.46），六配位的 Te 原子处于 S_2Y_4 ($\text{Y} = \text{Cl}$ 和 Br) 八面体的中心， S 原子对置于轴向的两个顶点。 $\text{Te}-\text{S}$ 键长为 266.9 pm，显著长于两原子的共价半径之和。 $\text{Te}-\text{Cl}$ 键长为 252—253.6 pm，与两原子的共价半径之和接近。 $\text{Te}-\text{S}$ 键的 IR 振动频率为 202—200 cm^{-1} ， $\text{Te}-\text{Cl}$ 和 $\text{Te}-\text{Br}$ 键振动分别在 226 和 177 cm^{-1} 。

这两个配合物可溶于环丁砜、硝基苯和 CH_2Cl_2 ，并以单分子存在于这些溶剂中。与潮湿空气或水接触，则水解成 H_2TeO_3 。

3. 与 N -取代二硫代氨基甲酸 R_2NCSSH 的配合物

橙黄色的四[(N,N -二乙基)二硫代氨基甲酸根] 合碲 (IV) $\text{Te}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSS}]_4$ (mp 393 K) 和四 (1, 4-氧氮杂环己烷-4-二

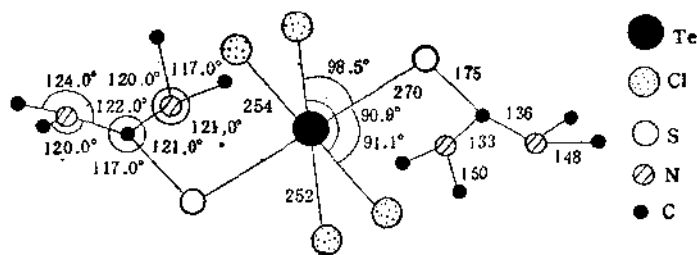
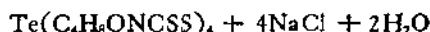
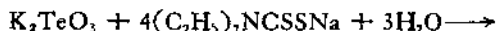
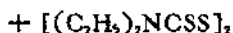
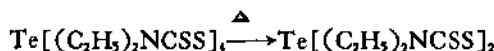


图 17.46 正交 $\text{Te}(\text{tm:u})_4\text{Cl}$ 的分子结构和重要的键长 (pm) 及键角

硫代甲酸根) 合碲 (IV) $\text{Te}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{NCSS})_4$, 可由相应配体的钠盐水溶液, 分别与 K_2TeO_3 的 pH 为 8.4 的缓冲溶液或 TeO_2 的盐酸溶液反应而得。反应式为:



产物可在苯或苯/乙醇溶液中重结晶提纯。在反应和提纯时均不能加热, 否则, $\text{Te}(\text{IV})$ 易被配体还原成 $\text{Te}(\text{II})$ 。例如在苯溶液中加热:



$\text{Te}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSS}]_4$ 结晶成正交晶系晶体, 属 $C_{2h}^2-P_21_2$ 空间

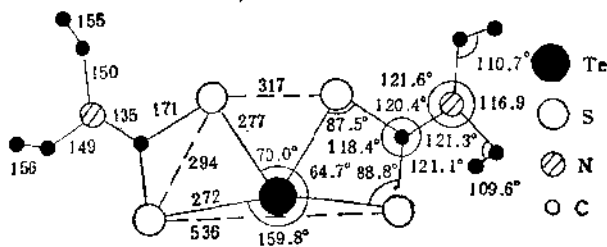


图 17.47 $\text{Te}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSS}]_4$ 分子中的一个梯形结构和重要的键距 (pm) 及键角

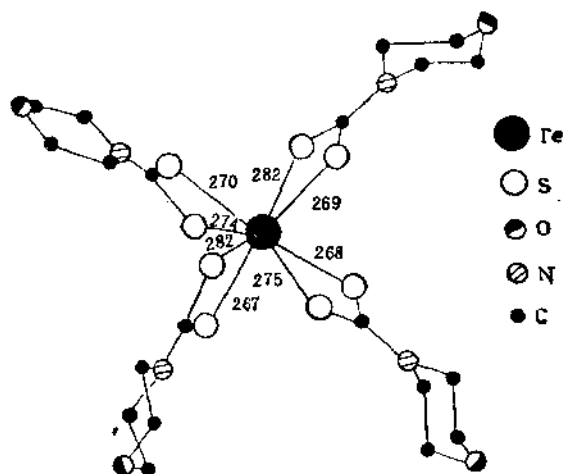


图 17.48 $\text{Te}(\text{C}_4\text{H}_9\text{ONCSS})_4$ 的分子结构和 $\text{Te}-\text{S}$ 键长 (pm)

群, 晶胞参数为 $a = 1980.5 \text{ pm}$, 3517.8 pm , $c = 937.1 \text{ pm}$, 晶胞分子数 $z = 8$, 密度为 1.46 g/cm^3 . $\text{Te}(\text{C}_4\text{H}_9\text{ONCSS})_4$ 形成单斜晶系晶体, 空间群为 $C_{2h}^2-P2_1/c$, $a = 1544.5 \text{ pm}$, $b = 1356.5 \text{ pm}$, $c = 2659.1 \text{ pm}$, $\beta = 122.23^\circ$, $z = 4$, 密度为 1.45 g/cm^3 .

它们的分子结构相似。分子中, 八配位的 Te 原子, 处于由两个垂直交叠的 TeS_4 梯形平面所构成的十二面体的中心。分子结构示意于图 17.47 和 17.48 中。

参 考 文 献

- [1] M. Schmidt, W. Siebert and K. W. Bagnall, "The Chemistry of Sulphur, Selenium, Tellurium and Polonium", Pergamon Press (1975).
- [2] G. Hantke, "Gemelin Handbuch der Anorganischen Chemie", Tellur, Ergänzungsband Teil B 2(1977).
- [3] G. Hantke, "Gemelin Handbuch der Anorganischen Chemie", Tellur, Ergänzungsband Teil B 3(1978).
- [4] H. J. Emeleus, "Inorganic Chemistry", Series Two, Vol. 3, Butterworths (1975).
- [5] H. J. Emeleus, "Inorganic Chemistry", Series One, Vol. 2, Butterworths (1972).
- [6] R. A. Zingaro and W. C. Cooper, "Selenium", Van Nostrand Rein-

bold (1974).

- [7] H. J. Emeleus, A. G. Sharpe "Advances Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol. 24, Academic Press (1981).
- [8] H. Selig, S. Sarig and Abramowitz, *Inorg. Chem*, 13, 1508 (1974).

17.5 有机化合物^[1-5]

已有 140 年历史的有机硒化学,近 20 年来,在含硒的碳水化合物、氨基酸、多肽和其它有生物重要性的含硒有机分子等方面发展很快。较大的注意力集中于硒脲、氨基硒脲和硒代氨基酸等含硒的碳酸衍生物。五元和六元的含硒杂环化合物,尤其是硒吩(硒杂-2,4-环戊二烯),也有较多的报道。相比之下,碲的有机化合物还了解不多。而钋的有机化合物,则仅限于个别痕量级的研究。

表 17.34 硒分族元素有机化合物的类型

类型和通式	X	命 名
RXH	Se, Te	硒醇,碲醇
RXR	Se, Te, Po	硒醚,碲醚,钋醚
RXXR	Se, Te	二硒醚,二碲醚
R ₂ XO	Se, Te	亚硒酐,亚碲酐
R ₂ XO ₂	Se, Te	硒酐,碲酐
RXY (Y = 卤素)	Se	有机基卤化硒
RXY ₂	Se, Te	有机基三卤化硒(碲)
R ₂ XY ₂	Se, Te, Po	二有机基二卤化硒(碲,钋)
R ₃ XY	Se, Te	三有机基硒(碲)長盐
R ₄ X	Se, Te	四有机基硒(碲)
RXOH	Se	有机基次硒酸
RXOOH	Se, Te	有机基亚硒(碲)酸
RXO ₂ H	Se	有机基硒酸
RXCN, RNCX	Se	硒氰酸酯,异硒氰酸酯
RR'CX	Se, Te	硒(碲)醛,硒(碲)酮
β -二酮衍生物	Se, Te, Po	
硒、碲杂环	Se, Te	硒(碲)杂环烷,硒吩, 硒氮杂茂,硒杂茚等
生物重要性的 有机硒化合物	Se	含硒氨基酸,硒肽

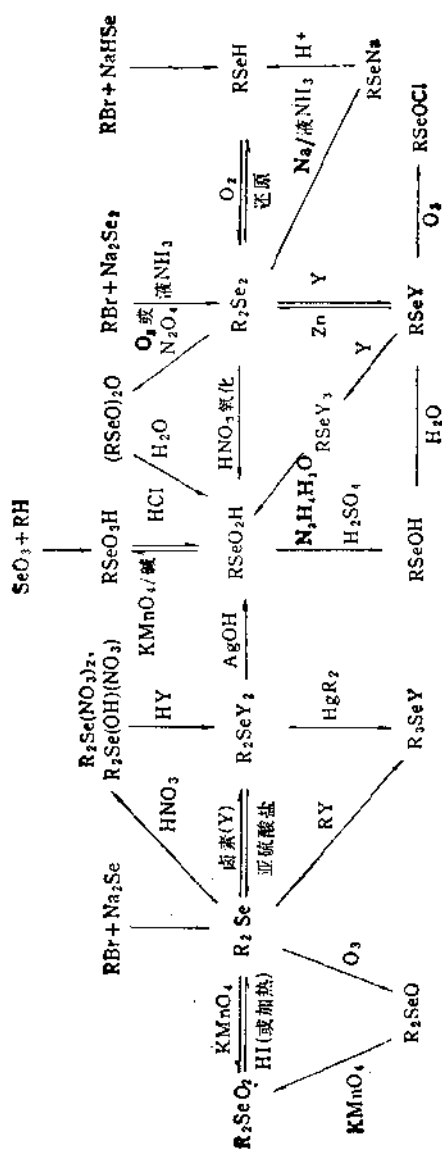


表 17.34 列出了硒分族元素有机化合物的基本类型。与硒分族的无机化合物类比,这些有机化合物可看成是相应的无机化合物的有机基取代衍生物。例如: H_2Se 明显地是硒醚、硒醇及硒杂环的母体;二硒醚在形式上类似于 Se_2Cl_2 ;亚硒砷和硒砷是 SeOY , 和 SeO_2Y_2 的衍生物;有机基卤化硒 (RSeY , R_2SeY 和 $\text{R}_3\text{Se}^+\text{Y}^-$) 及四有机基硒 R_4Se 与四卤化硒有联系;有机基卤化硒 RSeY , 有机基次硒酸 RSeOH 和硒氰酸酯,来源于 SeY_2 和 HSeCN ;而有机基亚硒酸 RSeO_2H 和硒酸 RSeO_3H , 显然是 H_2SeO_3 和 H_2SeO_4 的有机基取代衍生物。

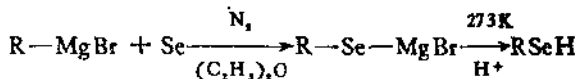
大多数硒分族元素的有机化合物,在性质上类似于相应的有机硫化物。除卤化物、亚砷和砷及含氧酸外,其它化合物都有难闻的气味,硒醇的气味更令人厌恶并且是极毒的。这些化合物中,硒醇、硒醚和二硒醚是三类最重要的化合物,大多数有机硒化合物都可由它们出发来制备。这些化合物的相互反应关系示意于图 17.49 中。限于本专题的范围和篇幅,本章仅对这些化合物的制备和化学反应,做概括的叙述。

5.1 硒醇和碲醇

5.1.1 制备

烷基和芳基硒醇 RSeH , 可借如下几种方法制备:

1. 硒与适当的 Grignard 试剂在无水乙醚和干燥 N_2 气氛下反应后,用稀酸在 273K 将反应混合物水解,水汽蒸馏或用 NaOH 水溶液萃出生成的硒醇,产率 30—60%。副产物为硒醚 R_2Se , 二硒醚 R_2Se_2 和 H_2Se 。反应式为:



此法一般用于制备芳基硒醇,如 $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{SeH}$ ($\text{R} = \text{H}, 4\text{-Cl}, 4\text{-Br}, 4\text{-F}, 4\text{-NO}_2, 2\text{-}, 3\text{-或} 4\text{-CH}_3, 2\text{-或} 4\text{-C}_2\text{H}_5, 2\text{-或} 4\text{-CH}_3\text{O}$ 等)。少数烷基硒醇,如丁硒醇、2-甲基-2-丁硒醇和苯甲基硒醇等,也可用此

法制备,但产率较低。

2. 硒氢酸钠的烷基化。常用的烷基化试剂有烷基溴、烷基碘及烷基硫酸钾等。例如:

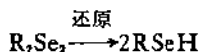


Y: Br 和 I; R: C_6H_{17} , *sec*- C_4H_9 , *i*- C_3H_7 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)\text{CH}$ 等

3. 硒氰酸酯 RSeCN 在盐酸或硫酸的水溶液或甲醇溶液中,被 Zn 还原为相应的硒醇 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 和 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ 等), 产率 50—90%。



4. 由二硒醚还原为硒醇, 可用的还原剂有甲醛·次硫酸钠·水 $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、金属钠、Zn, H_3PO_2 , NaBH_4 和 *DL*-苏-1, 4-二巯基-2, 3-丁二醇 $\text{CH}_3\text{SH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{SH}$ 等。



例如: $[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{Se}]_2$ ($n = 1-7, 10$) 在氨水中被 $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还原; R_2Se_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , *i*- C_4H_9) 在液氨中及 $(\text{RC}_6\text{H}_4)_2\text{Se}_2$ ($\text{R} = 2-, 3-\text{CH}_3, 3-\text{Cl}, 2-, 4-\text{CH}_3\text{O}$) 在甲醇中被金属钠还原; $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n]_2\text{Se}_2$ ($n = 2-3$) 在 6 mol/L 盐酸中被 H_3PO_2 还原; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}_2$ 在盐酸中被 Zn 还原; $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Se}$ 被 NaBH_4 还原及某些氨基酸的二硒醚在 pH 7.6 的水溶液中被 $\text{CH}_3\text{SHCHOHCHOHCH}_2\text{SH}$ 还原等。

碲醇 RTeH , 据说可借碲化铝与醇在氢气中高温反应或借碲与苯基溴化镁反应来制备。可能是因为碲醇比硒醇更易氧化为二碲醚, 故碲醇的存在, 至今还颇难肯定。

5.1.2 性质和反应

烷基硒醇是挥发性的无色液体, 芳基硒醇是无色固体, 也有可观的蒸气压, 均有恶臭并且是极毒的。它们溶于有机溶剂, 溶于碱溶液中生成硒醇盐, 但不溶于水。在空气中易氧化成二硒醚并因

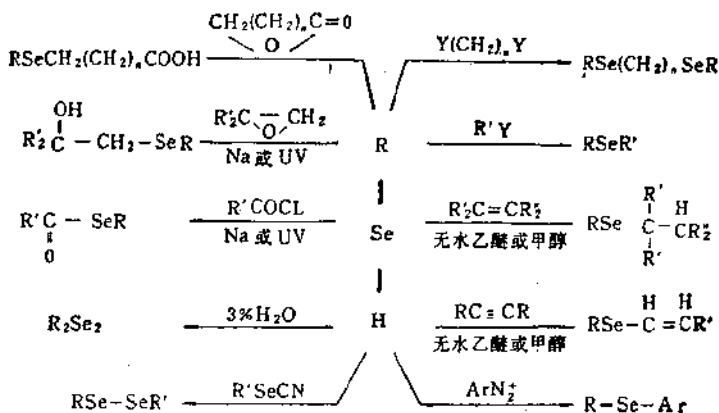


图 17.50 硒醇的某些化学反应

此使硒醇染上黄色。

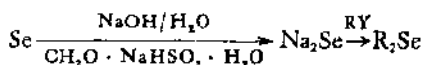
Se—H 键的伸缩振动频率在 $2280-2330 \text{ cm}^{-1}$ 之间,与硒醇在苯、二氧六环或四氢呋喃中的浓度无关,说明硒醇在这些溶剂中并未产生通过氢键的缔合。与亚甲基相连的 Se—H 基团的¹HNMR 在 $-0.09 \sim -0.7\delta$ 之间有三重峰, $J_{\text{H}-\dot{\text{C}}-\text{Se}-\text{H}}$ 约为 7 Hz, 而芳基硒醇在 $1.46-1.33 \delta$ 之间为单峰。

RSeH 和 RSe⁻ 阴离子与有机卤、酰氯、内酯、环氧化物和重氮盐等的反应及与碳—碳重键的加成反应,已广泛用于将有机硒基团引入有机分子中。主要的产物是各种有机基硒醚、二硒醚和硒代羧酸酯,这些反应示意于图 17.50,具体实例在后面的有关部分中叙述。

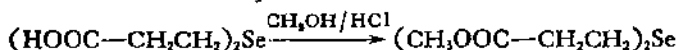
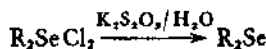
5.2 硒醚、碲醚和钋醚 R₂X

5.2.1 制备

对称二烷基硒醚和碲醚,最好是借硒化钠或碲化钾在碱性溶液或液氨中与烷基卤或硫酸二烷基酯的烷基化反应来制备,产率可达 80—90%,但随烷基链长增加而减少。例如:



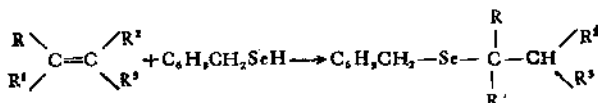
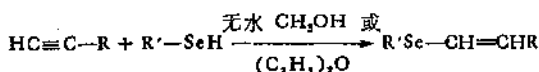
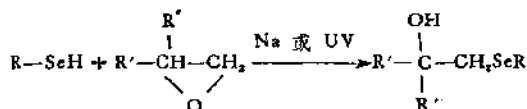
($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{COOH}$) 二烷基二氯化硒 R_2SeCl_2 被焦亚硫酸钾 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 水溶液还原或通过硒醚的有机基的改造等途径,也用于制备各种对称二烷基硒醚。例如:



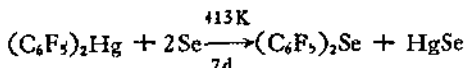
不对称二烷基硒醚 RSeR' , 通常是借烷基卤与烷基硒醇钠的反应来制备,产率 $\sim 90\%$:



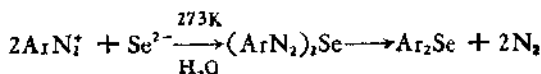
硒醇与环氧化物的反应及硒醇对碳-碳双键或三键(在无水乙醚或甲醇中)的加成反应,也常用于制备不对称二烷基硒醚:



芳基硒醚和碲醚 $\text{Ar}-\text{X}-\text{Ar}$, 可借硒、碲与二芳基汞、芳基氯化汞或芳基碘在封管中加热几天来制备,用乙醚提取产物,然后借真空升华提纯。例如:

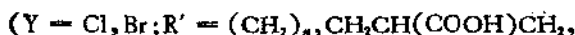
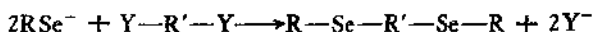


芳基重氮盐与 K_2Se 或 ArSeK 的反应,也用于制备对称和不对称的二芳基硒醚:

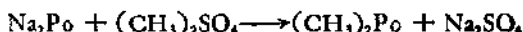




某些烷基·芳基硒醚 $\text{R}-\text{Se}-\text{Ar}$ 和双硒醚 $\text{R}-\text{Se}-\text{R}'-\text{Se}-\text{R}$ 可用芳基硒醇钠与烷基卤反应和用硒醇钠与二卤代有机化合物反应来制备;例如:



在放射性的四甲基铅(210)和三芳基铋(210)的锐变物中,有痕量的二甲基和二芳基钋醚。硫酸二甲酯与碲化钠和钋化钠混合物反应,也生成二甲基钋醚:



5.2.2 物理性质和反应

二烷基硒醚和碲醚是无色的挥发性液体,二芳基硒醚和碲醚多数是白色、无臭的低熔点固体。它们都溶于有机溶剂,但不溶于水。硒醚可被沸水分解沉淀出硒,在湿空气中易氧化成二硒醚。碲醚(由于氧化)可缓慢溶入冷水,生成含有 $\text{R}_2\text{Te}(\text{OH})_2$ 的碱性溶液。二芳基碲醚有一些碱性,可与卤化氢形成加合物如 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te} \cdot \text{HCl}$ 。硒醚的一些反应示意于图 17.51 中。

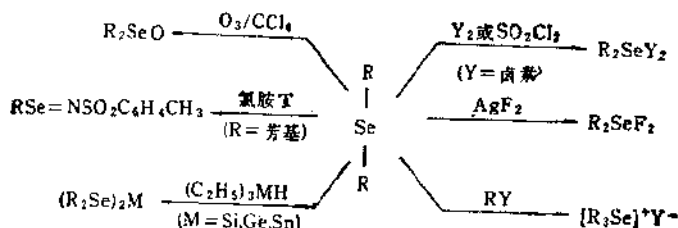
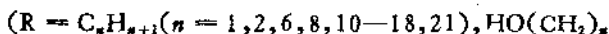
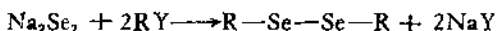


图 17.51 硒醚的一些反应

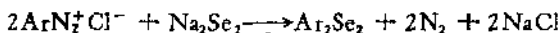
5.3 二硒醚和二碲醚

5.3.1 制备

对称的二硒醚 R_2Se_2 ，通常可借碱金属二硒化物与烷基卤或硫酸烷基酯在水、乙醇或液氨中反应，或借二硒化钠与芳基重氮盐的反应来制备，产率 > 90%。例如：



$(n = 3, 4), HOOC(CH_2)_n (n = 3-9), CH_3COO(CH_2)_3$ 和 $(C_6H_5)_2CH$ 等]



[Ar = 2-或4-羧基苯基、2-羧基-4-溴苯基、

2-羧基- n -甲基苯基 ($n = 3, 4$ 或 5) 等]

硒氰酸酯在酸性或碱性的醇-水溶液中水解及硒醇的氧化，也用于

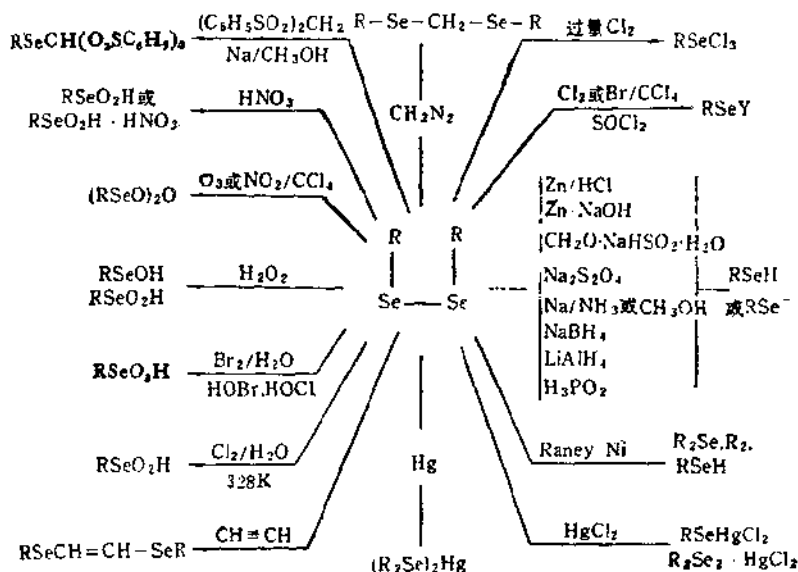
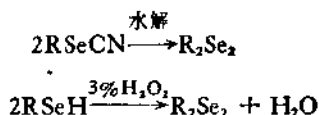
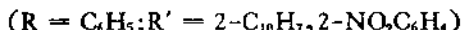
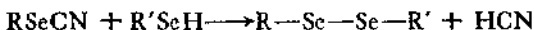


图 17.52 二硒醚的一些反应

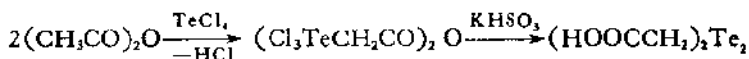
制备许多二硒醚



不对称二硒醚 $\text{R}-\text{Se}-\text{Se}-\text{R}'$ ，则主要是借硒氰酸酯与硒醇的缩合来合成，例如：



极少数二碲醚，例如由乙酸和丙酸衍生的 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{Te}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n = 1$ 和 2)，可借亚硫酸氢钾 KHSO_3 对 $\text{Cl}_3\text{Te}(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{TeCl}_3$ 的还原来制备，后者是用相应的酸酐与 TeCl_4 在苯中回流而得。二羧甲基二碲醚的合成如下式：



5.3.2 性质和反应

二硒醚是黄色的液体或固体，二碲醚是红色固体。绝大多数化合物都是对称的，两个 R 不同的不对称化合物很少。

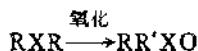
二硒醚可被氧化成各种氧化态的有机硒酸和硒酸酐，也可被还原成硒醚和硒醇，与卤素作用则生成有机硒卤化物，涉及 $\text{Se}-\text{Se}$ 键断裂的这些反应总结在图 17.52 中。

5.4 亚硒砷和亚碲砷

5.4.1 制备

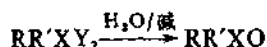
合成亚硒砷和亚碲砷的两个主要方法，是硒（碲）醚的氧化和二有机基硒（碲）二卤化物的水解。

硒（碲）醚的氧化，可用 H_2O_2 ，过氧乙酸、 O_3 ， KMnO_4 ， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ， NaIO_4 ， NO_2 和 Cl_2 等作为氧化剂：

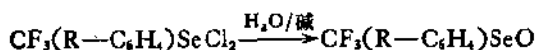


但不是所有的硒醚和碲醚都能很好地被上述氧化剂氧化为亚硒砷。例如： O_3 在 263 K 以下与二甲基、二丁基或二(十二烷基)硒醚及二苯基或苄基·苯基硒醚等在 CCl_4 中反应，亚硒砷的产率很高； Na_2IO_4 在甲醇—水溶液中或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{I} \cdot \text{Cl}_4$ 在吡啶—水溶液中将硒醚氧化成亚硒砷，产率达 90%；用浓 HNO_3 ($d = 1.41$) 氧化三氟甲基·苯基硒醚，亚硒砷的产率仅 40%；用 NO_2 和 O_2 的混合物氧化二甲基硒醚和二乙基硒醚时，能生成 $\text{R}_2\text{SeO} \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ 加合物（乙硒醚与 N_2O_4 的加合物在室温便失去 N_2O_4 ，甲硒醚加合物较稳定，但在 343 K (1.7 kPa) 时，开始分解为 NO_2 ， CH_3O 和甲基亚硒酸 $\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{H}$ ），但在水溶液中氧化，则生成碱式硝酸盐 $\text{R}_2\text{Se}(\text{OH})\text{NO}_3$ ；而硒醚被 H_2O_2 或 KMnO_4 氧化时，常产生硒砷 R_2XO_2 。

二有机基硒（碲）二卤化物水解为相应亚硒砷和亚碲砷的反应，



通常是在含乙酸钠、碳酸钠、氧化银或碱金属氢氧化物等的碱性溶液中进行的。这些水解反应的产率通常高达 90%。例如：



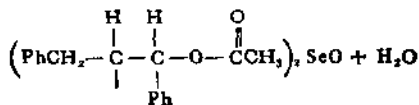
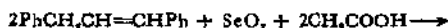
($\text{R} = \text{H}, 3-\text{F}, 4-\text{F}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{Br}, 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{COOH}, 3-\text{COOH}, 4-\text{NH}_2, 4-\text{CF}_3\text{CO}, 4-\text{NO}_2$)

但在水中用 Ag_2O 处理二烷基二溴化硒 R_2SeBr_2 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ 和 C_4H_9) 常生成烷基亚硒酸 RSeO_2H 。不过， R_2SeBr_2 ($\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{n+1}$, $n = 1-4$) 在无水甲醇中于 258 K 与 Ag_2O 的反应，能得到高产率的 R_2SeO 。

$[\text{R}-\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2]_2\text{SeCl}_2$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$) 仅用水水解，也以高产率得到相应的亚硒砷。

直接将 SeO 基引入有机分子中的可能性还未详细研究，但

已报道, SeO_2 与某些烯烃加成可获得亚硒砷。例如, 1, 3-二苯基丙烯在冰乙酸中与 SeO_2 反应, 生成二 (1, 3-二苯基-1-乙酰氧基异丙基) 亚硒砷:



5.4.2 性质和反应

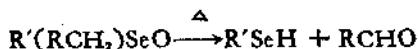
亚硒砷和亚碲砷是无色无臭的固体。可溶于醇, 微溶于苯、甲苯和水。

它们是碱性物质, 可在非水溶剂中被 HClO_4 滴定, 它们的水溶液也是碱性的。 $(\text{CH}_3)_2\text{SeO}$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}$ 的质子化常数 $\text{p}K$, 分别为 2.55 和 0.35。二芳基亚碲砷有较大的偶极矩, 表明 $\text{Te}-\text{O}$ 键有明显的极性且化合物更富碱性。在潮湿空气中, 二芳基亚碲砷易吸水成二羟基化物 $\text{R}_2\text{Se}(\text{OH})_2$, 但二烷基亚碲砷在水中却形成水合物 $\text{R}_2\text{SeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 水分子借氢键与亚碲砷的氧原子相连。与酸作用则形成通式为 $\text{R}_2\text{Se}(\text{OH})\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3$) 的加合物, 这些加合物在水溶液中部分离解成 $(\text{R}_2\text{SeOH})^+$ 和 Y^- 。二甲基亚碲砷与二倍量 (mol) 的盐酸作用, 蒸发溶剂后, 可得到晶状的二甲基二氯化碲 $(\text{CH}_3)_2\text{SeCl}_2$ 。

它们也与吡啶、 N_2O_4 、 I_2 、4-硝基苯酚、二苯基甲醇及三(4-R-苯基)甲醇 ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}$ 和 NO_2) 等形成加合物。例如 $2\text{py} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SeO}$, $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{R}_2\text{SeO}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO} \cdot \text{I}_2$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO} \cdot \text{R}'\text{OH}$ 等。与醇和酚的加合物是靠氢键形成的。

亚碲砷有氧化性, 可从 KI 溶液中游离出 I_2 , 并能被 Zn , SO_3^{2-} , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还原成碲醚。与强氧化剂如 KMnO_4 , H_2O_2 等作用, 则被氧化为碲砷 R_2SeO_2 。

亚碲砷的热稳定性不如亚碲砷。二烷基亚碲砷受热歧化为碲醇和碲醛 RCHO :



芳基亚硒砷在加热至其熔点时,脱氧成硒醚,而烷基·芳基亚硒砷 $R'ArSeO$, 则分解成脂肪醛、烷基·芳基硒醚和二芳基二硒醚。

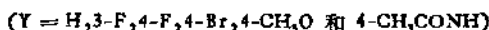
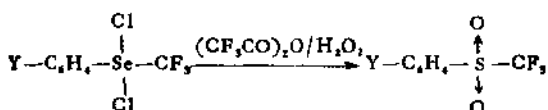
亚硒砷的分子结构可能是锥形的。不对称的 $RR'SeO$ 是手性分子, 但将简单不对称亚硒砷拆分为光学活性组分的尝试至今没有成功。

5.5 硒砷和碲砷

5.5.1 制备

硒砷和碲砷,一般可借 H_2O_2 , $KMnO_4$, 过氧乙酸或 O_3 对硒醚、碲醚或亚硒砷的氧化来制备。虽然一些二烷基、烷基·芳基和二芳基硒砷已为人所知, 但有机硒化学的这一领域还未被详细研究。

例如: 二甲基、二乙基、二丙基和二丁基硒砷可借臭氧在 CCl_4 溶液中于 268 K 对相应硒醚或亚硒砷的氧化, 以较好的产率分离出来; 三氟甲基·芳基硒醚(或亚硒砷)或三氟甲基·芳基二卤化硒与三氟乙酸酐及 85% 的 H_2O_2 的混合物在低温反应, 硒砷的产率高达 90%:



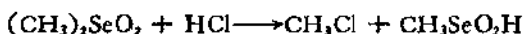
二芳基硒砷也很容易借 $KMnO_4$ 对芳基硒醚和亚硒砷的氧化而得。

某些不稳定的环硒砷, 可由卤代烷基亚硒酸酯的热解或借 SeO_2 在 $CHCl_3$ 中对二烷基丁二烯直接加成来制备, 但后一反应的产物可能是环亚硒酸酯。类似的环碲砷, 可由 H_2O_2 氧化环碲醚而得。这类环状化合物受热便爆炸分解。

5.5.2 性质和反应

硒砷的性质和反应也未经详细研究。二芳基硒砷是白色的高熔点固体,仅微溶于有机溶剂。二烷基硒砷是不吸湿的固体。

它们是强氧化剂,可被浓盐酸或 KI 溶液还原成硒醚,但用盐酸处理二甲基硒砷时,生成 CH_3Cl 和甲基亚硒酸 $\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{H}$:



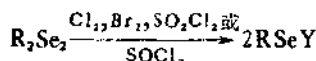
二芳基硒砷被加热至 573—673 K 时,脱氧成硒醚。

5.6 有机基一卤化硒

5.6.1 制备

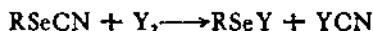
这类化合物仅氯化物和溴化物已为人所知。主要的制备方法是,二硒醚或硒氰酸酯的卤化和有机基二卤化硒的热解。

二硒醚的卤化,可采用 Cl_2 , Br_2 , SO_2Cl_2 和 SOCl_2 。前三种卤化剂均不能过量,以免产生三卤化物,而 SOCl_2 过量则无妨,看来是制备一卤化物最适宜的试剂。卤化反应如下:



(R, Y: CF_3 , Cl; CF_3 , Br; CFH_2 , Br; CH_3 , Cl; C_2F_5 , Cl; C_2H_5 , Cl; C_2H_5 , Br; C_6H_5 , Br; 2-HOCC $_6\text{H}_4$, Cl)

硒氰酸酯的卤化反应,可在 CHCl_3 溶液中进行:

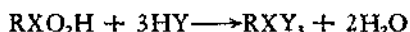
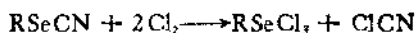
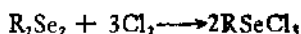


(Y = Cl, R = 2- $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4$; Y = Br, R = CH_3COOH , 2- $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4$, 2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4$, 2, 4-(NO_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3$, 1-蒽羰基 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2$)

在某些场合,需将硒氰酸酯加入卤素中,顺序相反则生成硒醚。2- $\text{ClCOC}_6\text{H}_4\text{SeCN}$ 在 333K 被盐酸氯化,也可生成相应的一氯化物 2- $\text{ClCOC}_6\text{H}_4\text{SeCl}$ 。

由 RSeCl 和 RSeBr 热解制备一卤化物时,应在真空中将

卤酸反应来制备。例如:



但有机基硒的三氟化物和三碘化物从未被制得。有机基碲的三碘化物是已知的, 而唯一的氟化物——甲基三氟化碲 CH_3TeF_3 , 是由 CH_3TeI_3 与 AgF 在丙酮中回流而得。

所有的三卤化物均不够稳定, 熔化时便分解脱卤。它们也易水解成有机基亚硒酸和二硒醚。 CH_3TeF_3 还易歧化为 TeF_4 和 $(CH_3)_2TeF_2$ 。在惰性溶剂中, 三卤化物都可被 KI 的酸性溶液及 Zn 还原成二硒醚和二碲醚。其它化学反应与有机基一卤化硒类似。

5.8 二有机基二卤化硒、碲和钋

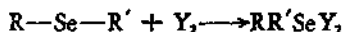
5.8.1 二有机基二卤化硒

1. 制备

二有机基二卤化硒可借硒醚与卤素作用、 $SeCl_4$ 或 $SeOCl_2$ 与某些烃缩合、 $SeCl_4$ 或 $SeOCl_2$ 对碳—碳重键的加成、亚硒砷的卤化和有机基二卤化硒的卤素交换等反应来制备。

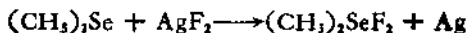
(1) 硒醚与卤素反应

溶于乙醚、 $CHCl_3$ 或 CCl_4 中的 Cl_2 , Br_2 和 I_2 , 可将各种对称或不对称硒醚定量地转化成 R_2SeY_2 :



这一反应可用于提纯硒醚, 因二卤化物很容易被还原成硒醚。

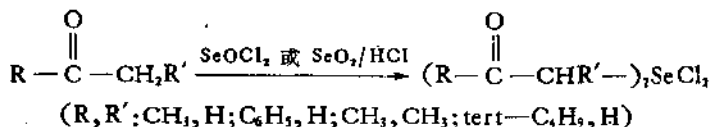
用 AgF_2 与硒醚反应, 可制得烷基和芳基的二氟化硒。在 $FeCl_2C-CF_2Cl$ 溶剂中制得的第一个氟化物是二甲基二氟化硒 $(CH_3)_2SeF_2$:



此化合物是无色液体, bp298K (1.33Pa), 高于 393 K 分解。上述反应也适于制备二有机基二氟化碲。

(2) SeCl_4 或 SeOCl_2 与烃缩合

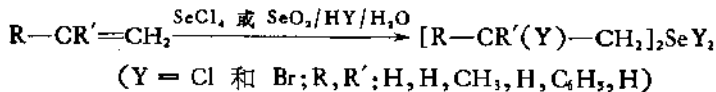
SeCl_4 , SeOCl_2 或在浓盐酸中的 SeO_2 与带有适当取代基的烷烃或芳烃缩合, 可将 SeCl_2 基直接引入有机分子中。适用的脂肪化合物都是酮类, 而芳香化合物必须含有烷氧基、芳氧基、羟基或乙酰胺基, 例如:



在芳香化合物的场合, SeCl_2 基被引入上述活化基团的邻位。

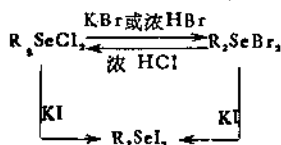
(3) SeCl_4 或 SeOCl_2 对碳-碳重键的加成

SeCl_4 , SeOCl_2 或溶于浓盐酸或氢溴酸中的 SeO_2 对烯烃和炔烃的加成, 可在 195 K (无溶剂) 或室温 (乙醇) 下进行。反应温度取决于所用的烃, 产率通常为 70—80%。例如:



(4) 有机基二卤化硒的卤素交换和亚硒碲的卤化

卤素交换反应, 可在水或乙醇介质中按下式定量地完成:



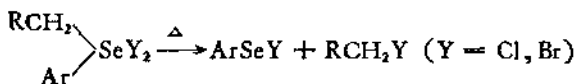
R_2SeO 及其水合物 $\text{R}_2\text{Se}(\text{OH})_2$ 在水中或有机溶剂中与盐酸反应, 即得 R_2SeCl_2 。所用的亚硒碲也可由硒醚的氧化现制, 不必经过分离。例如, 将浓盐酸加至二苯基硒醚与硝酸的反应混合物中, 即得二苯基二氯化硒 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeCl}_2$ 。

2. 性质和反应

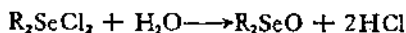
二有机基二卤化硒 (除少数氟化物外) 都是结晶固体, 分子结构为具有轴向卤原子和赤道孤电子对及有机基的变形三方双锥

(但有机硒二碘化物可能是只有一个 Se—I 键的分子加合物 $R_2Se-I-I$)。

二有机基二卤化硒的热稳定性由氯化物到碘化物顺序递减。碘化物在室温便缓慢放出 I_2 。加热时, Ar_2SeCl_2 和 Ar_2SeBr_2 转变为相应的卤代芳基硒醚 $(ArY)_2Se$, 而烷基·芳基二氯(或二溴)化硒则脱去卤代烷, 生成芳基一卤化硒:



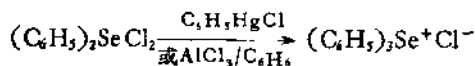
碘化物不溶于水, 氯化物和溴化物溶于热水, 并产生强酸性溶液:



此溶液冷却后又结晶出二卤化物, 但若用 Ag_2O , Na_2CO_3 , $NaOH$ 和乙酸钠将酸中和, 即得到亚硒砒。

所有的有机硒二卤化物均可被 $KHSO_3$, $Na_2S_2O_3$, $LiAlH_4$, Na_2S 和 Zn 还原成硒醚, 并且可被 H_2O_2 和 O_3 氧化成硒砒。

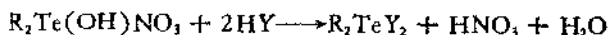
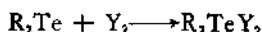
芳基二氯化硒与芳基氯化汞或 $AlCl_3$ 和苯作用, 可转变成三芳基氯化硒。例如:



5.8.2 二有机基二卤化碲和二有机基二卤化钋

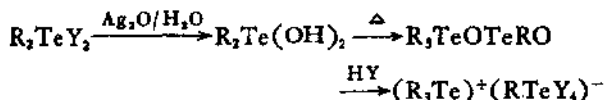
R_2TeY_2 有两种结构, α 型的结构与二有机基二卤化硒相同, 也是变形三方双锥形, 而 β 型是 $(R_2Te)^+(RTeY)_2^-$ 型的配合物。例如 $(CH_3)_2TeCl_2$ 的结构是由三方锥形的 $(CH_3)_3Te^+$ 阳离子与四方锥形的 $TeCl_4^-$ 阴离子, 借弱的 $Te \cdots Cl$ 键连接而成。

$\alpha-R_2TeY_2$ ($Y = Cl, Br$ 或 I), 通常可借碲醚与卤素反应, 或借 $R_2Te(OH)NO_3$ 与氢卤酸反应来制备:



$\alpha-R_2TeF_2$ 可由 R_2TeI_2 与 AgF_2 在沸腾的丙酮中交换卤素而得。

β - R_2TeCl_2 和 β - R_2TeBr_2 可由相应的 α 型化合物来合成, 合成方法是用 Ag_2O 的悬浮液将 α 型化合物转变成二有机基原亚碲酸 $R_2Te(OH)_2$, 再于真空中加热使后者脱水成酐 $R_2TeOTeRO$, 随后用氢卤酸使酐转化为 β 有机碲二卤化物:



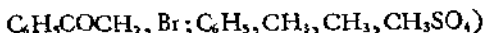
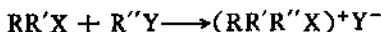
尽管从未进行过毫克量级的 R_2PoY_2 的制备, 但在痕量级的实验中发现, 三芳基二氯化铋 (210) $Ar_3^{210}BiCl_2$ 在蜕变中, 有 $Ar_3^{210}PoCl_2$ 生成。

5.9 三和四有机基硒和碲的化合物

5.9.1 三有机基硒、碲盐

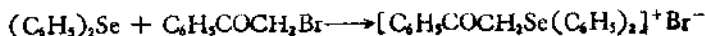
$R_3X^+Y^-$ 型的碲盐是无色的离子型固体。其中, $X = Se$ 或 Te ; $Y^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, Br_3^-, I_3^-, ClBr_2^-, ClI_2^-, ClO_4^-, BF_4^-, RSO_4^-, \frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-}$ 和苦味酸根 $2, 4, 6-(NO_2)_3C_6H_2O^-$; 三个 R 可以是完全相同、有一个不同或完全不同的烷基和芳基。

硒、碲的三烷基或二烷基·芳基卤盐和硫酸盐, 可由相应的硒醚和碲醚与烷基卤或硫酸二烷基酯反应来制备:

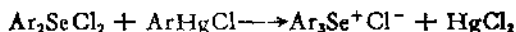


二烷基硒醚与烷基碘的反应是放热反应, 小分子的反应在室温即可发生; 链长增加则需要提高反应温度和延长反应时间, 且使产率降低。

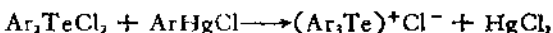
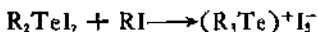
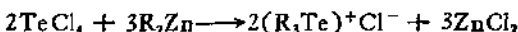
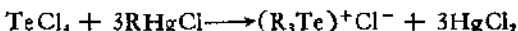
多数二芳基硒醚不与烷基卤发生反应, 不过, 二苯基硒醚与苯酰甲基溴的反应是成功的:



三芳基硒的卤盐也不能由二芳基硒醚和芳基卤合成。它们的制备通常是通过二芳基二氯化硒与芳基氯化汞的反应：



三烷基和三芳基碲的卤盐，也可借下列反应合成：



上述制备方法都不能制备氟盐和其它阴离子盐。这些盐可通过镉盐和银盐或钾盐，以溶解度差别为基础复分解或通过卤素加合而制得。某些反应表示于图 17.54 中。

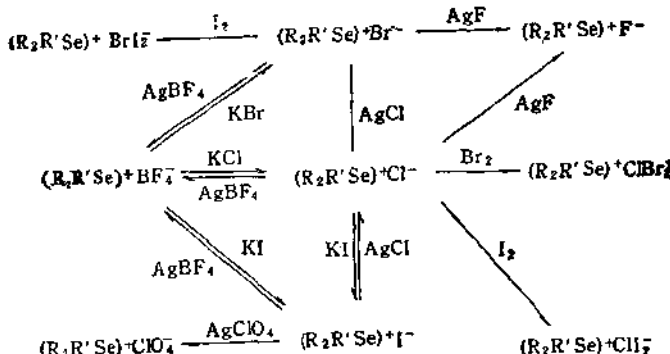
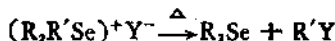


图 17.54 $[\text{R}_2\text{X}]^+\text{Y}^-$ 的阴离子交换和卤素加合反应

$(\text{CH}_3)_3\text{Se}^+\text{I}^-$ 的构型是变形三方双锥形，在赤道上有两个甲基和一对孤电子对，轴向是一个甲基和 I^- 离子。所有镉盐都可溶于水，但碘盐和苦味酸盐溶解度较小。硒镉盐易热分解成硒醚，尽管没有系统地研究，但较小的有机基似乎优先断离：

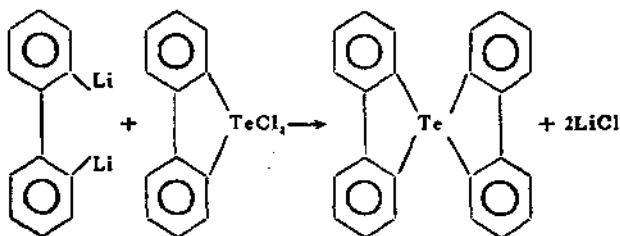


5.9.2 四有机基硒和碲

双(2,2'-亚联苯基)硒和双(4,4'-二甲基-2,2'-亚联苯基)硒，

是目前仅知的两个四有机基碲。它们可借相应的亚联苯基碲，经氯胺 T（一水合氯胺对甲苯磺酸钠 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NClNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）转化后，与相应的亚联苯基二锂反应来合成（见图 17.55）。

碲的类似物，双（2,2'-亚联苯基）碲。可由 2,2'-亚联苯基二锂与 2,2'-亚联苯基二氯化碲或 TeCl_4 、 $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Te}$ 等，分别反应而得。例如：



双（2,2'-亚联苯基）碲与丁基锂反应，可合成四丁基碲（ C_4H_9 ）₄Te。二氯二苯基碲与苯基锂在乙醚中反应，可合成四苯基碲（ C_6H_5 ）₄Te。

上述四有机基化合物都是晶状固体。双（2,2'-亚联苯基）碲

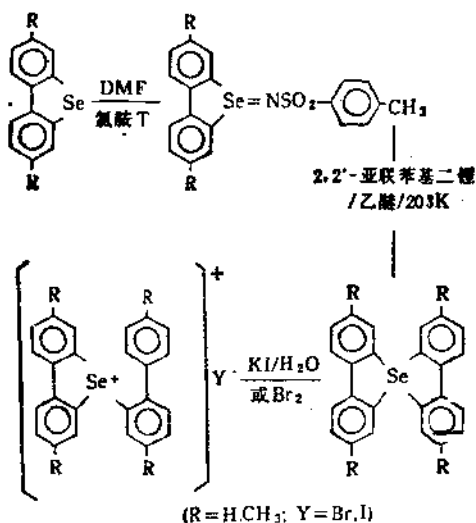


图 17.55 双（2,2'-亚联苯基）碲的合成和成盐反应

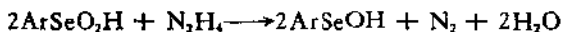
的构型在三方双锥和四方锥间迅速变换。硒化合物的热稳定性较相应的碲化合物低。它们都与亲电基团反应,生成三有机基硒或碲的镅盐。双(2,2'-亚联苯基)硒的合成和成盐反应绘于图 17.55 中。

5.10 有机基硒、碲含氧酸

5.10.1 次硒酸

次硒酸是橙色到紫红色的固体,具有两性。

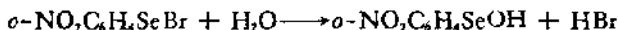
芳基次硒酸,特别是硝基取代的衍生物,可借计算量的硫酸肼对芳基亚硒酸 ArSeO_2H 的还原来制备。产率几乎是定量的:



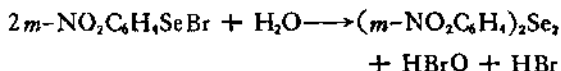
但这一反应并不具有普遍性,因为许多亚硒酸将被还原成二硒醚。

在 pH0.62 盐酸溶液中的次磷酸钠 NaH_2PO_2 和在苯溶液中的乙硫醇或苯硫醇,也可用作还原剂。

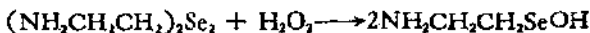
某些电负性较低的芳基硒卤化物,如邻硝基苯基溴化硒 $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeBr}$ 的水解,也可以合成次硒酸:



但间硝基苯基溴化硒却水解成二硒醚:

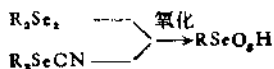


唯一的脂肪基次硒酸,2-氨基乙基次硒酸 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SeOH}$,可用 H_2O_2 氧化相应的二硒醚而制得:



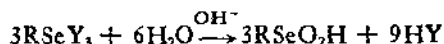
5.10.2 亚硒酸和亚碲酸

烷基和芳基亚硒酸,通常可借浓硝酸,30% H_2O_2 , KMnO_4 (在乙酸中), Cl_2 (在水中) 及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化二硒醚或硒氰酸酯来制备,用 HNO_3 氧化时,产率通常高于 96%。例如:



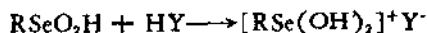
[R = C₄H₉, (n = 1, 2, 6, 8, 10-18 和 21), HOOC(CH₂)₁₀, C₆H₅, OOC(CH₂)₁₂, C₆H₅ 及 2-YC₆H₄ (Y = Cl, NO₂, SO₂CH₃, CH₃O, COOH, CH₃OOC, C₆H₅CO) 等]

有机基三卤化硒水解, 并用碱中和生成的氢卤酸, 也可以制备相应的亚硒酸:



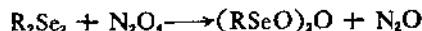
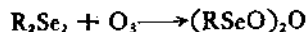
有机基亚碲酸 RTeO₂H, 则多用 HNO₃ 氧化二碲醚来制备。

纯的有机基亚硒酸和亚碲酸是无色无臭的固体, 可溶于水, 和次硒酸一样也是两性的。它们的酸性较相应的羧酸弱, 但仍可被碱滴定。例如, 已测得 C₆H₅, 4-CH₃C₆H₄, 4-ClC₆H₄ 和 4-BrC₆H₄ 基亚硒酸的 pK_a 值分别为 4.70, 4.55, 4.30 和 4.26。5-NO₂ 和 8-NO₂ 萘基亚硒酸与许多金属及 NH₄⁺ 的盐已被制得。苯基亚硒酸被推荐作为重量法测定钨及将钼和其它元素萃入戊醇的试剂。它们的碱性, 则表现在接受质子, 与强酸如盐酸和硝酸盐形成加合物:

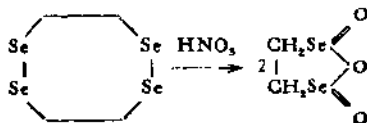


芳基亚硒酸, 可被硫醇还原为二硒醚和次硒酸, 并被 Zn 和 HCl 还原为硒醇。2-NO₂C₆H₄SeO₂H 仅被 NaH₂PO₂ 还原成次硒酸, 而非硝基的衍生物则被还原成二硒醚。

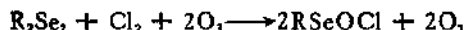
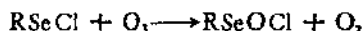
有机基亚硒酸酐 (RSeO)₂O 是吸湿并易水解成酸的固体。除苯基亚硒酸酐可由相应的酸真空加热脱水而得外, 大多数酸酐多是在 CCl₄ 中用干燥的 N₂O₄ 或 O₃ 氧化二硒醚制得的:



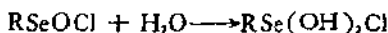
1, 2-亚乙基亚硒酸酐是一种不水解的分子内酸酐, 可借 HNO₃ 氧化 1, 2, 5, 6-四硒杂环辛烷而得:



另一种亚硒酸衍生物，亚硒酰氯 $RSeOCl$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ 和 $2,4-(NO_2)_2C_6H_3$)，是氯取代有机基亚硒酸中的 OH 基的产物。可在 CCl_4 中于 253 K 用 O_3 或 N_2O_4 氧化 $RSeCl$ 或用 Cl_2 处理二硒醚，再用 O_3 氧化来合成。反应式表示如下：

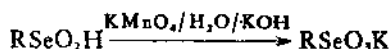


$RSeOCl$ 在四氢呋喃中被水分解，除 CF_3SeOCl 生成亚硒酸外，其它烷基亚硒酰氯均转变成烷基二羟基氯化硒 $RSe(OH)_2Cl$ ：

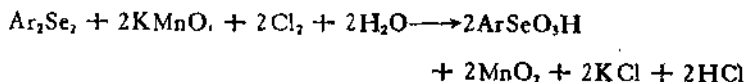


5.10.3 硒酸

烷基硒酸可在 KOH 水溶液中，用 $KMnO_4$ 氧化烷基亚硒酸，并用酸中和碱而得，产率 $>90\%$ ：



芳基硒酸也可借 $KMnO_4$ 氧化芳基亚硒酸或用 $KMnO_4$ 与 Cl_2 的混合物在水溶液中氧化二硒醚来合成：



用 H_2SeO_4 （无溶剂或在乙酸—乙酸酐介质中）或用 SeO_2 （在液态 SO_2 中）直接与芳烃反应，也生成芳基硒酸。用后一种方法制备 4-氯和 4-溴苯基硒酸，有 70—80% 的产率。

有机硒酸，与磷酸类似，是一种强酸和强氧化剂。可被浓盐酸还原成有机基亚硒酸，并被 SO_2 、 H_2S 和 Zn /酸还原成硒醇。加热至熔点以上便发生分解。它们的盐在强热时爆炸。因而，分离硒酸后所余的母液，是不能再浓缩的。

5.11 硒氰酸酯和 异硒氰酸酯

5.11.1 硒氰酸酯

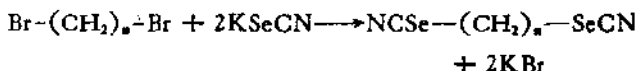
1. 制备

硒氰酸烷基酯, 可借 KSeCN 与烷基卤、 α, ω -多亚甲基二卤代烷、卤代酸和卤代酮等反应来制备。例如, 烷基卤与 KSeCN 在丙酮、甲醇或乙醇中加热:



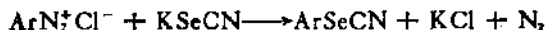
($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{R} =$ 烷基、羧烷基、芳烷基)

α, ω -多亚甲基二溴代烷与 KSeCN 反应, 生成二硒氰酸酯, 产率 $> 80\%$:



($n = 2, 4, 8, 10, 12$ 和 14)

虽然芳基卤与 KSeCN 反应, 也可以制备硒氰酸芳基酯。但大多数化合物是将芳香族重氮盐加入 273 K 的 KSeCN 水溶液中合成的:

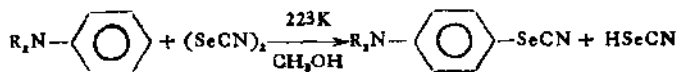


此外, $\text{Se}(\text{SeCN})_2$ 与四有机基铅或二有机基汞在 CHCl_3 或苯中反应:



($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ 和 C_6H_5 等)

及 $(\text{SeCN})_2$ 与芳胺在甲醇中于 223 K 反应, 也可合成硒氰酸烷基和芳基的酯。后一反应中, SeCN^- 根被直接引入芳胺中的对位:



2. 性质和反应

硒氰酸烷基酯是低熔点固体或油状物, 硒氰酸芳基酯是固体, 纯净时均无色。不溶于水, 但溶于有机溶剂。IR 特征吸收 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) 在 2150 cm^{-1} 。加热时, Se—CN 键断裂, 分解成硒醚和氰, 硒氰酸酯的反应, 已在有关的各节中述及, 现汇集在图 17.56 中。

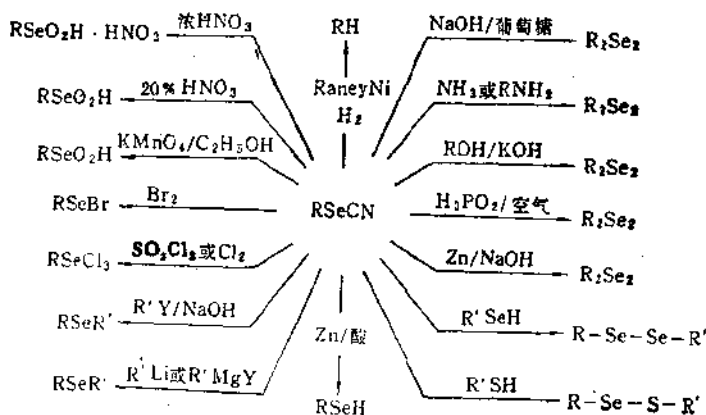
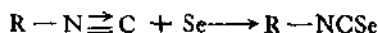


图 17.56 RSeCN 的某些反应

5.11.2 异硒氰酸酯

大多数异硒氰酸酯 $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{Se}$, 可借异腈与黑硒在 CHCl_3 、丙酮或石油醚中回流来制备:

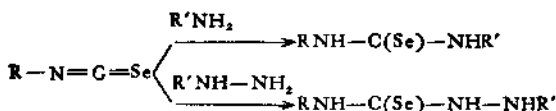


[$\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 1-12$)、环己基、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 、 C_6H_5 、2-和 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 、2-和 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ 和 4- ClC_6H_4 等]

产率在 20—80% 之间, 因有机基不同而异。

异硒氰酸酯是低熔点的白色固体, 加热即分解, 其蒸气有催泪作用。IR 吸收在 $2000-2200\text{ cm}^{-1}$ 间有一宽峰 ($\text{N}=\text{C}=\text{Se}$ 不对称伸缩振动), 中心位置为 2100 cm^{-1} 并带有 2050 cm^{-1} 的肩峰。UV 吸收在 $250-280\text{ nm}$, $\log \epsilon \approx 3.3$ 。据此, 可鉴别硒氰酸酯和异硒氢酸酯 (参见 5.11.1)。

异硒氰酸酯与氨、胺、肼或取代肼反应,按下式生成硒脲或氨基硒脲:



用酸处理异硒氰酸烷基酯,使沉淀出硒,而用 Zn 和盐酸处理,则生成胺。

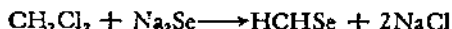
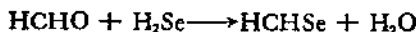
5.12 含碳-硒和碳-碲双键的化合物

这类化合物有硒醛和碲醛 RCHX 、硒酮和碲酮 R_2CX , 硒羧酰胺 $\text{RC}(\text{Se})\text{NH}_2$ 和硒脲 $\text{RNHC}(\text{Se})\text{NHR}$ 。

5.12.1 硒醛和碲醛

硒醛是白色到黄橙色的固体,化学性质与硫醛类似。

甲硒醛 HCHSe , 可借甲醛与 H_2Se 在浓盐酸的水或乙醇溶液中反应,或借二氯或二溴甲烷与 Na_2Se 在甲醇或乙醇中反应来制备



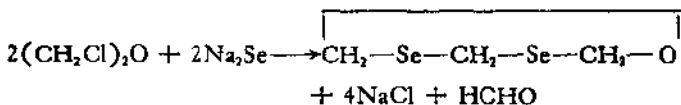
这样制得的甲硒醛,是三聚、四聚、五聚和链状多聚物,用萃取法可将它们分离。

由重氮甲烷产生的亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 与硒膜和碲膜反应,生成三聚甲硒醛和三聚甲碲醛。三聚甲硒醛 $(\text{CH}_2\text{Se})_3$ (或 1,3,5-三硒杂环己烷),有椅式构型,可溶于乙醇。

链状多聚物,也可由甲醛与 Na_2Se 在乙酸乙酯中反应来合成。它约在 408 K 熔化。在 398 K 经退火处理后,有少量失重,其熔点升至 450 K。退过火的多聚物,是由螺链构成的六方晶系晶体。三聚体在 508 K 进一步聚合 ($\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 引发),也形成六方晶系的多聚物。而四聚体在 373 K 聚合,则产生正交多聚体。此

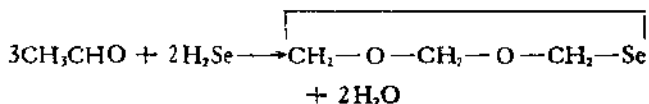
多聚体在 458—463 K 转变成六方构型,并在 473 K 以上解聚成三聚和四聚体。多聚体不溶于乙醇。

氯甲醚与 Na_2Se 在甲醇中反应,生成 1,3,5-氧二硒杂环己烷:



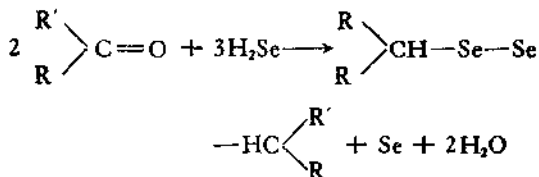
它在 $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 引发下,聚合为甲醛和甲硒醛的共聚多聚体。

乙醛在被氯化氢饱和过的乙醇溶液中与 H_2Se 作用,生成三聚乙硒醛 $(\text{CH}_3\text{CHSe})_3$, 若在 2 mol/L 盐酸溶液中反应,则生成 1,3,5-二氧硒杂环己烷:



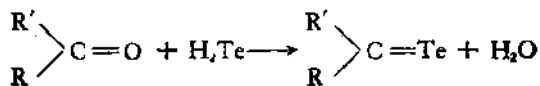
5.12.2 硒酮和碲酮

在较早的文献中报道,酮与 H_2Se 在盐酸的水或乙醇溶液中反应,生成红色的二聚硒酮。但反应产物并不具有酮的性质,并且其 UV 光谱及和已知酮的混合熔点与相应有机基的二硒醚类似,故反应产物实际上是二硒醚:



($\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3, \text{CH}_3; \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5; \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$)

酮与 H_2Te 的类似反应,则生成深黄色的碲酮 $\text{RR}'\text{C}=\text{Te}$:

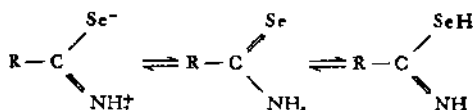


两者都是挥发性的油状液体,不溶于水,可溶于有机溶剂。

硒酮和碲酮是否存在,实际上还需要提供更多的实验证据。

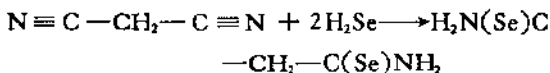
5.12.3 硒羧酰胺

硒羧酰胺是颇不稳定的化合物,光照下迅速褪色并缓慢转变成聚合物。它们有如下三种互变异构形式:



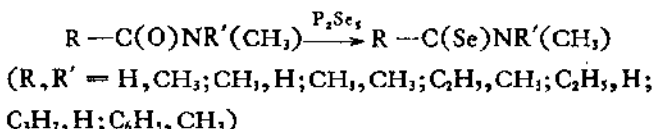
氮原子上的氢,可被有机基取代,并且稳定性随取代基数目增加而增高。

在乙醇中用腈 RCN 与 H_2Se 作用,可制得硒羧酰胺。例如,用这种方法制备的 1,3-丙二硒羧酰胺,产率 36%:



但不是所有的腈都能与 H_2Se 发生这类反应。

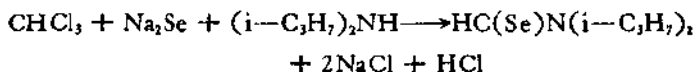
酰胺与 P_2Se_5 在苯中回流,也生成硒羧酰胺。下列例子的产率不高于 22%:

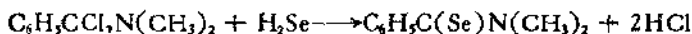


内酰胺 $(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{NH}$ ($n = 3, 4, 5, 7$ 和 11) 与红磷和灰

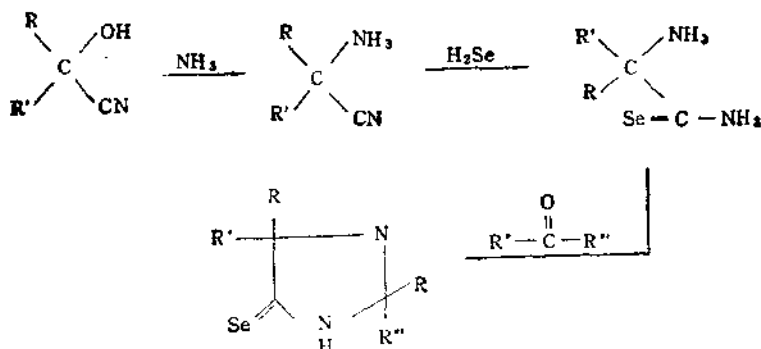
硒在二甲苯中回流 24 小时,可得相应的硒羧内酰胺,但产率很低。

氯仿和 Na_2Se 及二异丙胺反应,生成产率约 3% 的 N, N -二异丙基硒羧甲酰胺 $\text{HC}(\text{Se})\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ 。硒化氢与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 作用,生成类似地 N, N -二甲基硒羧苯甲酰胺 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Se})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 。两反应式如下:





此外,大量的在 2 位和 4 位有取代基的环状硒脲酰胺衍生物——5-硒代间二氮杂环戊烷,也已按下述反应合成:

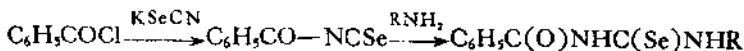


这类化合物用 H_2SO_4 及 LiAlH_4 处理,便发生开环。

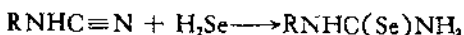
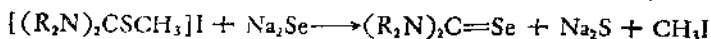
硒脲酰胺被烷基卤烷基化,生成胺盐: $\left[\text{RC} \begin{array}{c} \text{SeCH}_3 \\ \diagup \\ \text{NR}'_2 \end{array} \right]^+ \text{Y}^-$ 。

5.12.4 硒脲

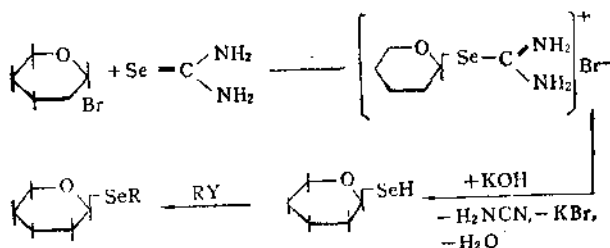
硒脲是白色或浅色固体,可借异氰酸芳基酯与芳香伯胺合成(参见 5.11.2),或借芳香酰氯与 KSeCN 和脂肪族或芳香族伯胺反应来制备。反应的第一步是生成异硒氰酸的芳基酯:



异硫脲盐 $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{CSCH}_3]\text{I}$ 与 Na_2Se 在含水乙醇中反应及脲脒 RNHCN 与 H_2Se 在浓盐酸中反应,也可制备硒脲:



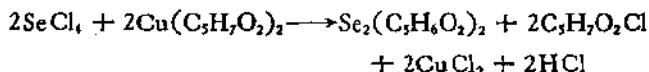
硒脲的化学性质类似于硫脲,通过它与有机基卤的反应,可将硒引入有机化合物中。例如,合成含硒的葡萄糖:



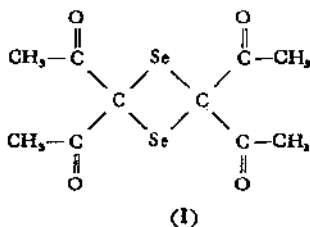
5.13 硒、碲和钋的 β -二酮衍生物

硫属元素的卤化物与 β -二酮反应，生成含硫属原子的 β -二酮衍生物（其中有许多是环状物），乙酰丙酮 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ 衍生物是最典型的例子。

二聚的乙酰丙酮硒 $\text{Se}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ，可由 SeCl_4 与乙酰丙酮或乙酰丙酮铜盐，在 CHCl_3 或乙醚中反应来制备：

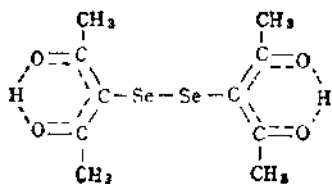


$\text{Se}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ，是淡黄色固体，mp 458 K，具有环状结构 (I)。 α -碳原子上的两个氢均被取代，故不能烯醇化。

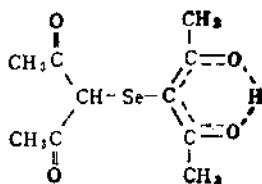


化合物 (I) 被氢碘酸还原，或借 Se_2Cl_2 与乙酰丙酮铜盐反应，可制得双(乙酰丙酮)二硒 $\text{Se}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (II)，它有烯醇式结构，mp 351 K。

化合物 (I) 与二倍量 (mol) 乙酰丙酮，在 CHCl_3 中回流，得到第三个化合物，双(乙酰丙酮)硒 (III)。它是白色固体，mp 318 K，为单烯醇式。

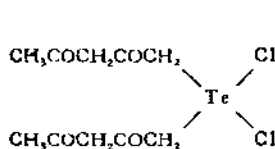


(II)

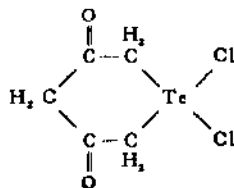


(III)

四卤化碲与 β -二酮反应,从后者的一个或两个端甲基中置换氢。例如: TeCl_4 与过量的乙酰丙酮作用,消去两个氯化氢,生成 1,1'-二氯碲代双(2,4-戊二酮) ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$) $_2\text{TeCl}_2$ (IV);若乙酰丙酮欠量,则生成 1,1-二氯代碲杂环己-3,5-二酮 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{TeCl}_2$ (V)。化合物 (V) 是白色固体,在 435 K 熔化并发生分解。



(IV)



(V)

用碱或碱金属亚硫酸盐的水溶液,从化合物 (V) 中消去氯,可得金黄色的碲杂环己-3,5-二酮 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{Te}$, mp 455 K。此化合物可在减压下升华。用卤素处理,又重新生成二卤化物。

黄橙色的 1,1-二氯代钋杂环己-3,5-二酮 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) PoCl_2 和紫色的钋杂环己-3,5-二酮 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$)Po, 在制备方法和化学性质上都与碲的类似物相似。

5.14 硒、碲的杂环化合物

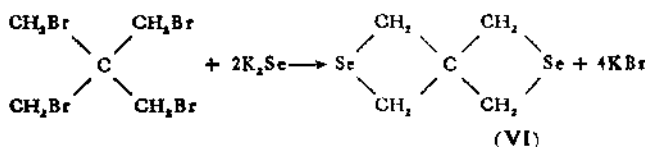
5.14.1 环硒醚和环碲醚

非芳系的环硒醚和环碲醚,通常可借 α, ω -二卤代烷(最好

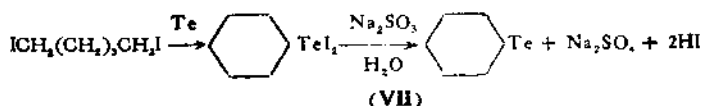
是溴代烷)与碱金属硒化物和碲化物,在乙醇中反应来制备。例如,由 α,ω -二溴丁烷和二溴戊烷可制得硒杂和碲杂环戊烷及

环己烷 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ($n = 3$ 和 4)。

某些螺环化合物也可用类似的方法合成。例如,四(溴甲基)甲烷 $\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_4$ 与 K_2Se 反应,生成 2,6-二硒杂螺[3,3]庚烷(VI):



α,ω -二卤代烷与硒或碲一起回流,生成的环烷撑基二卤化物,再就被亚硫酸钠或甲醛。次硫酸钠溶液还原,也可以制得环硒醚和环碲醚。例如,碲杂环己烷 $\text{TeC}_6\text{H}_{10}$ (VII), bp 355 K (1.6 kPa), 可按下式合成:



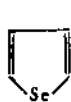
这类饱和的硒、碲杂环化合物的性质和化学反应,与二烷基硒醚及碲醚类似(参见 5.2.2)。硒杂和碲杂环丙烷 CH_2-CH_2 很不



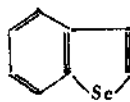
稳定,极易形成多聚物。

5.14.2 不饱和环硒醚

最熟知的不饱和环硒醚是硒杂茂(或硒吩) $\text{C}_4\text{H}_4\text{Se}$ (VIII)。纯的硒杂茂是无色液体, mp 195 K, bp 383 K, 有苯和 CS_2 混合物的气味。其分子呈平面形,属 C_{2v} 点群。此化合物可由硒与乙炔,在 623—673 K 聚合而得。蒸馏收集产物,使其与硒杂茛(IX)及二硒杂环等副产物分离。

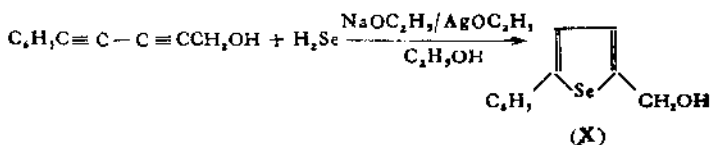


(VIII)

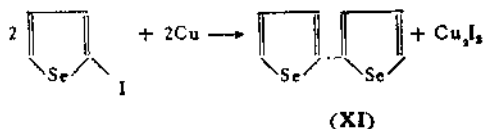


(IX)

取代硒杂茂，一般是在 Ag^+ 或 Cu^+ 离子的催化下，由 H_2Se 对 1,4-二取代丁二炔的加成来制备。例如，在室温下，向含 5-苯基-2,4-二炔-1-戊醇和少量乙醇钠及乙酸银的乙醇溶液中，通入 H_2Se ，直到反应混合物的 IR 光谱中不再有炔的吸收为止。生成的 2-羟甲基-5-苯基硒杂茂 (mp 390—391 K) (X) 的产率为 97%：

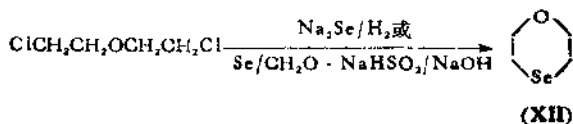


更复杂的硒杂茂，例如 2,2'-联硒杂茂 (XI)，mp 322 K，可由 2-碘代硒杂茂与活性铜，在二甲苯中回流来合成。有取代基的 2,2'-联硒杂茂和 3,3'-联硒杂茂，也可用同样的方法，由相应的取代硒杂茂制得。反应式如下：



5.14.3 1,4-二氧杂环己烷的类似物

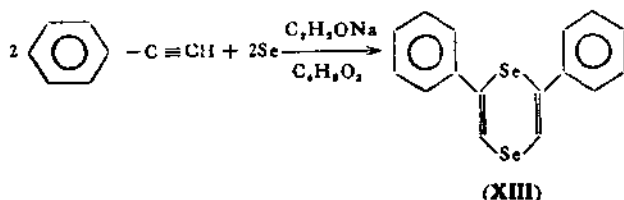
1,4-硒氧杂环己烷 (XII)，是无色液体，mp 251.6 K, bp 391 K (101.7 kPa)。可借 β, β' -二氯乙醚或 β, β' -二碘乙醚与 Na_2Se 水溶液，在 H_2 气流中回流，或与硒和甲醛，次硫酸钠的碱溶液一起回流来制备：



用 Na_2Te 代替 Na_2Se , 可制得 1,4-碲氧杂环己烷. 若用 β,β -二氯乙硫醚代替 β,β -二氯乙醚, 则得到 1,4-硒硫杂环己烷 (mp 380 K) 和 1,4-碲硫杂环己烷 (mp 342.6 K). 这两个化合物都是挥发性和有臭味的白色固体.

1,4-二硒杂环己烷, 也是白色固体, mp 386 K. 分子构象是椅式的. 它可由 β,β' -二氯乙硫醚与 Li_2Se , 在丙酮中回流而得, 但产率甚低.

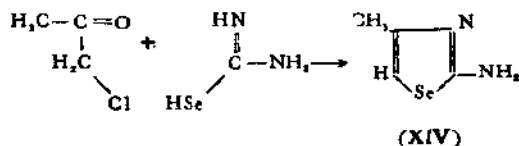
不饱和的二硒杂环, 例如, 2,6-二苯基-1,4-二硒杂环己-2,5-二烯 (XIII), mp 408.6 K, 是船式构象. 这个化合物可在含乙醇钠的二氧六环中, 于回流温度下, 由红硒对苯乙炔直接加成而得:



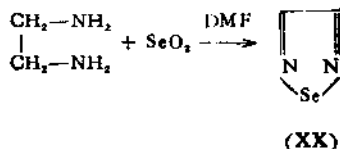
饱和硒、碲杂环的化学性质, 与二烷基硫醚及碲醚相似 (参见 5.2.2).

5.14.4 硒氮杂环

2-氨基硒氮杂茂, 可借 α -卤代酮与硒脲缩合来制备. 例如, 氯代丙酮与硒脲缩合, 生成 2-氨基-4-甲基硒氮杂茂 (XIV):



1,2,5-硒二氮杂茂 (XX), mp 294 K, bp 411 K. 是平面形分子, 对称性 C_{2v} . 其性质类似于 1,2,5-氧 (或硫) 二氮杂茂及硒杂茂. 可借乙二胺与 SeO_2 , 在二甲基甲酰胺中, 于 393 K 反应来合成. 水汽蒸馏收集产物. 产率 43%:



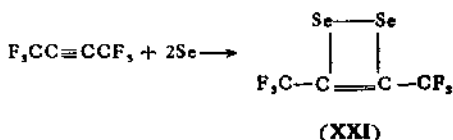
其取代衍生物, 3-甲基-1, 2, 5-硒二氮杂茂 (bp 435 K; 103.6 kPa) 和 3, 4-二甲基-1, 2, 5-硒二氮杂茂 bp 360 K. 也可用类似的方法, 分别从 1, 2-丙二胺和 2, 3-丁二胺制得。

这三个硒二氮杂茂, 都可与 CdCl_2 形成难溶于水 and 有机溶剂的加合物。水汽蒸馏可使配体再生, 故能用于杂环的提纯。与 H_2S 作用, 则还原出硒和相应的二胺。

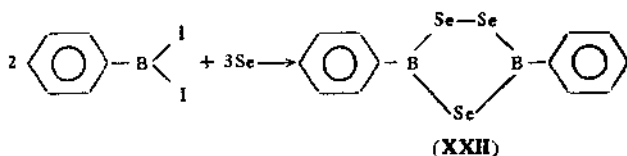
5.14.5 其它硒杂环

全面讨论众多的其它硒杂环, 不属于本专题的范围, 本节仅就几种代表性的化合物叙述如下。

四元环, 例如 3, 4-双(三氟甲基)1, 2-二硒杂环-3-烯(XXI), 可由硒蒸气对六氟丁二炔加成而得:

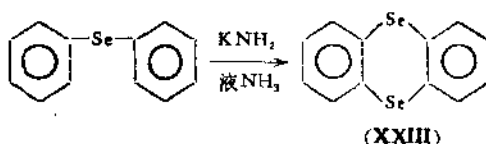


五元环, 例如, 2, 5-二苯基-1, 3, 4-三硒-2, 5-二硼杂环(XXII), 是红色挥发性固体, mp 395—397 K. 可借硒蒸气与苯基二碘化硼, 在 383—393 K 反应来合成, 产率64%:

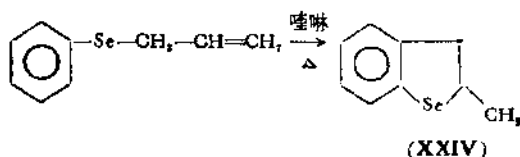


稠环化合物5, 10-二硒杂萘(XXIII), mp 454—455 K, 可由二苯基硒醚与 KNH_2 , 在液氮中于 273K 反应来制备。副产物为

K_2Se_n ($n \geq 2$) 和 C_6H_5SeK :



另一个化合物, 2-甲基-2, 3-二氢硒杂茚 (XXIV), bp 376—377 K (8 kPa)。可借烯丙基苯基硒醚, 在喹啉中加热重排来合成, 产率 30%。



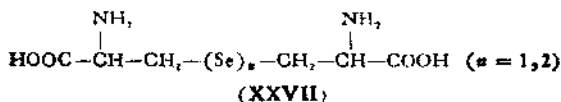
5.15 生物重要性的有机硒化合物

硒是生命所必需的痕量元素。这一发现, 推动了有生物活性的有机硒化学的发展。含硒的氨基酸、肽、嘧啶、嘌呤、胆碱和辅酶等衍生物, 已被合成和研究。本节仅就几种含硒的氨基酸和肽, 做简单介绍。

5.15.1 含硒氨基酸

迄今被合成的含硒氨基酸(以 2-氨基丙酸为例)有如下三类: 烷硒氨基酸 (XXV), 氨基酸芳硒基酯 (XXVI) 和双(氨基酸烷基)二硒醚及硒醚 (XXVII):

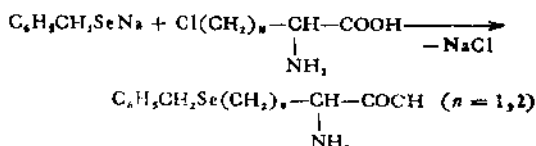




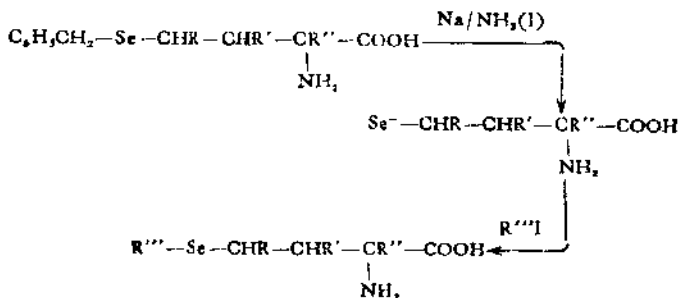
1. 含硒氨基酸

含硒氨基酸 (XXV), 可用四种方法合成:

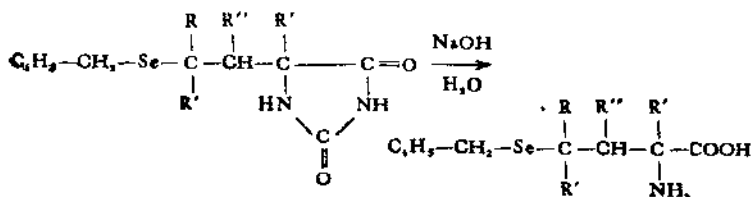
(1) 卤代氨基酸对烷基硒醇钠的烷基化. 例如, 氯代丙(或丁)氨酸与苄基硒醇钠在乙醇中反应, 生成苄基硒代半胱氨酸或高半胱氨酸:



(2) 在液氮中, 用 Na 处理苄基硒氨基酸, 割去苄基, 生成的 1-羧-2-氨基烷硒醇钠, 再用烷基卤烷基化:

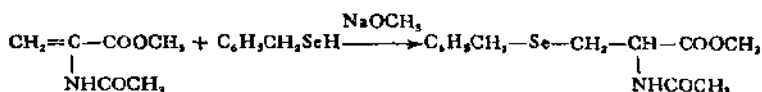


(3) 乙丙酰脲在 463 K 被 NaOH 水溶液水解成含硒氨基酸:



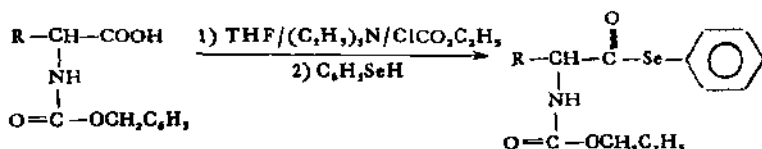
(4) 苄基硒醇对碳-碳双键的加成. 例如, 2-乙酰氨基丙烯酸甲酯, 在甲醇钠存在下, 与苄基硒醇反应, 生成 3-苄基-2-乙酰

氨基丙酸甲酯, 产率 95%。水解掉酰基, 即得氨基酸:



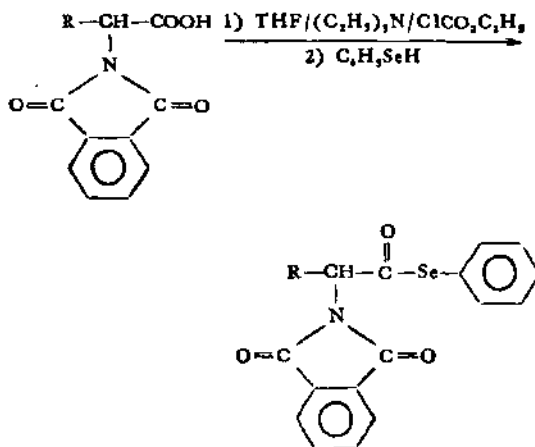
2. 氨基酸芳硒基酯

氨基酸芳硒基酯(XXVI), 可由相应的羧酸和硒醇缩合而成。
例如:



(R = H, CH₃, C₂H₅, *i*-C₃H₇, C₆H₅CH₂, CH₃SCH₂CH₃ 等)

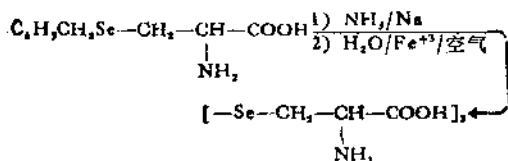
和



(R = H, CH₃, *i*-C₃H₇, *i*-C₄H₉ 等)

3. 双(氨基羧烷基)二硒醚和硒醚

XXVII 型的二硒醚, 可用金属钠在液氨中, 从苯硒基化合物(XXV, R = C₆H₅CH₂) 中割去苯基, 并氧化而得:

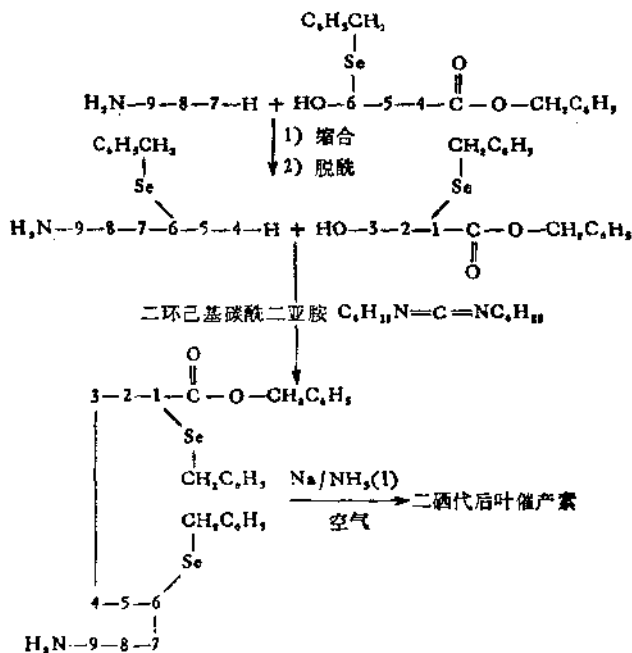


割去苄基后，余下的硒醇阴离子与 2-乙酰氨基丙烯酸乙酯反应，再水解掉乙酰基，即得双（2-氨基-2-羧基乙基）硒醚（XXVII），产率 78%（参见本节中，含硒氨基酸的制备方法（4））。

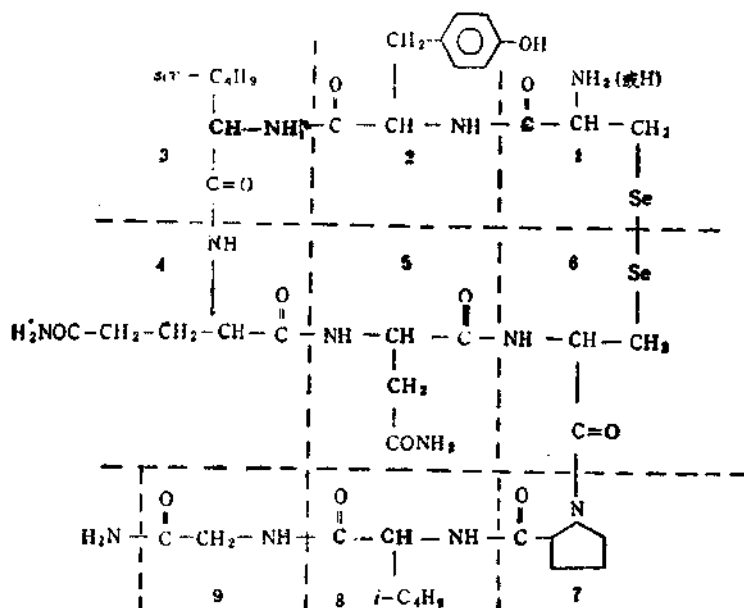
所有的含硒氨基酸都兼有氨基酸和硒醚的化学性质，并有光学活性或可拆分为光学活性组分。

5.15.2 含硒的肽

含硒氨基酸可缩合成多肽。因为，在氨基被保护试剂（碳酸



九肽在液氨中用金属钠割去苄基，经氧化即得二硒代后叶催化素。其结构式为：



- [1] K. W. Bagnall, M. Schmidt and W. Siebert, "The Chemistry of Sulphur, Selenium, Tellurium and Polonium", Pergamon Press (1975).
- [2] R. A. Zingaro and W. C. Cooper, "Selenium", Van Nostrand Reinhold (1974).
- [3] W. H. H. Günther and D. L. Klayman, "Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology", John Wiley and Sons (1973).
- [4] K. W. Bagnall, "The Chemistry of Selenium, Tellurium and Polonium", Elsevier (1966).
- [5] T. W. Campbell, H. G. Walker and G. M. Coppinger, *Chem. Rev.*, **50**, 279 (1952).

主 题 索 引

七 画

钋 293

无机化合物 328

二氧化钋 377

三氧化钋 380

四氧化钋 371

亚钋酸钾 386

钋化氢 332

金属钋化物 333, 334

氢氧化钋 386

铬酸钋 425

硫化钋 418

硫酸钋 424

硝酸钋 426

碱式硫酸钋 425

碱式硝酸钋 426

碘酸钋 423

碳酸钋 427

羰基钋 422

磷酸钋 426

分析化学 299

化学性质 326

用途 297

生理活性 298

有机化合物 471

二芳基二氯化钋 487

β -二酮衍生物 500

钋醚 477

有机酸盐 428

存在和分布 295

同位素 321

同素异形体 320

发现史 294

卤化物 334

二氯二溴化钋 356

二氯二碘化钋 356

二氯化钋 341

二溴化钋 341

四氯化钋 345

四溴化钋 349

四碘化钋 351

含卤配合物 439, 441

含氧酸配合物 446, 447

单质 305

制备 310

物理性质 321

氧给予体加合物 447

提纯 316

十 画

氧 1

二氧基盐 126

制备 126

性质 127

Tutton 盐 90

分布 2

水 71

化学性质 82

水同化合物的反应 84

水合作用 89

水合物 89

水同单质的作用 84

水合酸 90

水的电解 18

水的自偶电离 82

水的净化 71

水的结构 76

水的离子积 83

水的缔合 77

水的催化作用 89

共价化合物的水解作用 88

阴离子水 91

纯水的制备 75

- 层间水 92
- 沸石水 92
- 物理性质 78
- 饮水的净化 71
- 配位水 91
- 盐类的水解反应 85
- 羟基水 91
- 硬水的软化 73
- 晶格水 91
- 热稳定性 82
- 过氧化物 115
 - 过一硫酸和过二硫酸 119
 - 过氧配合物 122
 - 过氧酸和过氧酸盐 118
 - 过渡金属的共价型过氧化物 117
 - 有机过氧化物 122
 - 其它过氧化物 122
 - 离子型过氧化物 115
 - 离子型氢过氧化物 115
 - 臭氧体 123
- 过氧化氢 95
 - 分子结构 95
 - 化学性质 99
 - 发现史 95
 - 用途 112
 - 过氧化氢合物 113
 - 自偶电离 109
 - 歧化分解作用 99
 - 制备 109
 - 物理性质 97
 - 氧化-还原性 102
 - 酸碱性 108
- 同位素 2
 - 分馏 3
 - 天然丰度 3
 - 不稳定同位素 2
 - 半衰期 2
 - 应用 4
 - 稳定同位素 3
- 矾 90
- 氢键 77
- 氧分子 15
 - 分子结构 7
 - 分析 35
 - 化学性质 25
 - 以氧分子作为结构基础的成键情况 13
 - 电子结构 6
 - 发现史 15
 - 生理性质 33
 - 应用 36
 - 含氧酸盐的分解 20
 - 单一态氧的反应和光化氧化 29
 - 制备 17
 - 物理性质 21
 - 除氧 35
 - 氧气同化合物的作用 26
 - 氧气同非金属的作用 26
 - 氧气同金属的作用 26
 - 氧气同配合物的作用 27
 - 氧电极 32
 - 液态空气的分馏 18
 - 液态氧的化学行为 28
 - 晶体结构 7
 - 溶液中氧的化学作用 28
- 氧化物 42
 - 无限三维晶格结构 45
 - 化学性质 58
 - 同素异形现象 55
 - 价键特征 43
 - 岛状结构 52
 - 层状晶格结构 50
 - 非化学计量的氧化物 68
 - 制备 42
 - 物理性质 56
 - 氧化物酸碱性的热力学判别 60
 - 链状晶格结构 51
 - 热化学性质 66
 - 晶体类型 45
 - 酸碱性 58
- 氧原子 36
 - 以氧原子作为结构基础的成键情况 12
 - 电子结构 5
 - 存在 2

制备 36
 性质 39
 测定 38
 氧离子 36
 离子-分子反应 40
 臭氧 2
 分子结构 8
 分析 137
 化学性质 131
 以臭氧分子作为结构基础的成
 键情况 13
 发现史 129
 应用 137
 存在 2
 制备 129
 物理性质 131
 氧化性 134
 热稳定性 131
 臭氧氧化物 138
 制备 138
 性质 140
 结构 139
 超氧化物 125
 制备 125
 性质 126
 燃料电池 32

十 一 画

硒 293
 工业生产 305
 无机化合物 328
 分析化学 299
 化学性质 326
 立体化学 329
 用途 295
 生理活性 298
 有机化合物 471
 二有机基二卤化硒 485
 二硒醚 478
 β -二酮衍生物 500
 三有机基硒酸盐 488
 不饱和环硒醚 502
 生成有机硒化合物的图解
 472

四有机基硒 489
 生物重要性的有机硒化合物
 506
 有机基一卤化硒 183
 有机基三卤化硒 484
 有机基次硒酸 491
 有机基亚硒酸 491
 有机基硒酸 493
 杂环化合物 501
 亚硒砷 479
 异硒酞酸酯 495
 含硒的肽 509
 含硒氨基酸 506
 环硒醚 501
 基本类型 471
 硒吩 502
 硒砷 482
 硒氧杂环化合物
 硒脲 499
 硒氮杂环化合物
 硒酞酸酯 494
 硒酮 497
 硒羧酰胺 498
 硒醇 473
 硒醛 496
 硒醚 475
 有机酸盐 428
 存在和分布 295
 同位素 321
 同素异形体 317
 发现史 294
 过氧酸 404
 卤化物 334
 一氟化硒 336
 一氯三溴化硒 356
 一氯化硒 337
 一溴化硒 337
 二氟化硒 340
 二氯二溴化硒 355
 三氯一溴化硒 356
 五氟一氯化硒 356
 六氟化硒 353
 四氟化硒 342
 四氯化硒 345

四溴化硒 349
 卤氧化物 357
 二氟二氧化硒 363
 二氟氧化硒 358
 二氯氧化硒 358
 二溴氧化硒 358
 八氟二氧化二硒 367
 十四氟二氧化二硒 364
 十氟二氧化二硒 364
 十氟氧化二硒 364
 氯溴氧化硒 361
 卤基含氧酸及其盐 393
 三(五氟基原硒酸)溴(III) 398
 三(五氟基原硒酸)碘(III) 398
 五氟基原硒酸 395
 五氟基原硒酸盐 396
 五氟基原硒酸氟(1) 397
 五氟基原硒酸氯(1) 398
 五氟基原硒酸碘(1) 398
 五氟基原硒酸的混合酐 398
 卤基亚硒酸盐 393
 氟基硒酸 395
 氯基硒酸 394
 卤酸盐和高卤酸盐 423
 拟卤化物 368
 一氟化硒 368
 一硫氟酸硒 368
 二硒氟酸硒 370
 二氟化硒 369
 二硫氟酸硒 370
 双(三氟甲基)氟氧化硒 37
 含卤配合物 439
 五氟合硒(IV)酸盐 439
 六氟合硒(IV)酸盐 441
 加合物 444
 含氧酸及含氧酸盐 381
 亚硒酸 382
 亚硒酸盐 383
 硒酸 387
 硒酸盐 391
 含氧酸的氨基衍生物 412
 亚硒酸的氨基衍生物 412
 硒酸的氨基衍生物 413
 聚氨基硒酸盐 414

单质 309
 矿物 296
 物理性质 321
 氧化物 372
 二氧化硒 373
 三氧化硒 377
 五氧化二硒 381
 氧给予体加合物 447
 配合物 439
 硒化物 333
 硒化氢 330
 硒和硫的互化物 416
 氮化物 418
 四氮化四硒 418
 其它氮化物 420
 氮给予体加合物 448
 硫代含氧酸及其盐 405
 硫给予体配合物 456
 硫酸盐 424
 提纯 311
 碳化物 420
 一硒化碳 420
 二硒化碳 420
 硒代碳酸盐 422
 硒硫化碳 421
 碳基硒 422
 聚合阳离子化合物 431,432
 聚合阳离子的化学反应 437
 醇盐 429

十 二 画

硫 153
 一氧化二硫 182
 一氧化硫 183
 一般性质 164
 二氧化硫 184
 分子结构 185
 生产 184
 电荷传递配合物 187
 空间群 185
 配位方式 186
 液态中反应类型 188
 液态对无机物溶解 188
 晶胞参数 185

- 二氧化硫毒性 272
- 二氧化二硫毒性 273
- 二氯化硫毒性 273
- 二硫化碳毒性 275
- 三氧化二硫 183
- 三氧化硫 190
 - 压力与产率 191
 - 同素异形体和结构 191
 - 氧化性 192
 - 温度与产率 191
 - 键特征 191
- 三氧化硫毒性 273
- 从工业废气生产 154
- 从天然气生产 154
- 从自然硫矿床提取 153
 - 二硫化碳萃取 154
 - Frasch 法 153
 - Sicilian 法 153
- 从黄铁矿生产 154
- 从煤气生产 154
- 化合物 171
- 化合物毒性 271
- 分析化学 279
- 对人体危害 271
- 在生物体中转化 268
 - 亚硫酸(根)转化 270
 - 硫化氢合成有机物 270
 - 硫化氢转化 271
 - 硫转化 271
 - 硫酸(根)转化 268
- 生产 153
- 生物体必需 261
- 生物素 266
- 立体化学 145
 - 化合物几何形状 147
 - 杂化态 147
- 用途 151
- 有生物功能化合物 261
- 存在形式 149
 - 水圈化合态硫 150
 - 有机硫 150
 - 岩石圈化合态硫 149
 - 单质硫 149
- 同位素 147
 - 用途 148
 - 放射同位素 148
 - 相对丰度 148
 - 稳定同位素 147
- 同素异形体 157
 - 分子间 158
 - 晶体间 158
- 亚氨基硫 228
 - 二亚氨基六硫 229
 - 三亚氨基五硫 230
 - 四亚氨基四硫 230
 - 亚氨基七硫 228
- 亚硫酸酯 217
 - 亚硫酸酐 218
 - 亚硫酸氯 218
 - 亚硫酸溴 218
 - 亚硫酸氯毒性 274
- 亚硫酸(盐) 193
 - 还原性 195
 - 盐的生成热 196
 - 溶液中互变异构 194
 - 酸根结构 194
- 次硫酸(盐) 193
 - 价键特征 145
- 过氧硫酸(盐) 206
 - 过一硫酸(盐) 206
 - 过二硫酸(盐) 206
- 过渡金属硫化物 247
- 自然界循环 151
- 多硫化物 252
 - 多硫离子结构 253
 - 作配体 254
 - 氧化性 253
- 多硫化氢 174
 - 物理性质 175
 - 降解反应 176
- 连二亚硫酸(盐) 213
 - 用途 215
 - 还原性 214
 - 酸根结构 215
- 连二硫酸(盐) 211
- 连多硫酸(盐) 212
 - 连硫酸盐生成热 213
 - 酸根结构 212

- 卤化物 176
 - 二碘化二硫 182
 - 氟化硫 176
 - 氯化硫 180
 - 溴化硫 181
- 卤氮化物 231
 - 二氯二氮化三硫 232
 - 三氟氮化硫 231
 - 三氯三氮化三硫 232
 - 四氟四氮化四硫 231
 - 氟氮化硫 231
- 卤磺酸 215
 - 氟磺酸 215
 - 氯磺酸 216
 - 溴磺酸 216
- 汞的硫化物 246
- 谷胱甘肽 264
- 含氧酸 193
- 含氧酸盐 193
- 含硫有机化合物 260
- 矿物 149
- 单质 153
- 单质反应 166
- 定性分析 279
 - 过二硫酸根 289
 - 亚硫酸根 286
 - 单质硫 279
 - 氢硫离子 281
 - 硫代硫酸根 288
 - 硫离子 281
 - 硫氰酸根 290
 - 硫酸根 283
- 定量分析 279
 - 二氧化硫水溶液 287
 - 可溶性亚硫酸盐 287
 - 可溶性硫化物 282
 - 可溶性硫代硫酸盐 288
 - 可溶性硫氰酸盐 291
 - 过二硫酸根 289
 - 单质硫 279
 - 硫氰酸根 291
 - 硫酸根 284
- 固态硫 158
 - 三方硫 ($S\rho$) 159
 - 正交硫 ($S\alpha$) 158
 - 空间群 161
 - 单斜硫 ($S\rho$) 158
 - 单斜硫 ($S\gamma$) 158
 - 点群 160
 - 弹性硫 162
 - 晶胞参数 161
- 固氮酶 264
- 氢化物 171
- 物理性质 164
 - 液态硫粘度 162, 165
 - 蒸气压 165
 - 溶解性 165
- 胰岛素 263
- 铋的硫化物 245
- 砷的硫化物 245
- 氧化物 182
- 氧氮化物 233
 - 二氧二氮化三硫 233
 - 五氧二氮化三硫 234
- 铁硫蛋白 261
- 提纯 156
 - 区域熔炼法 157
 - 重结晶法 156
 - 蒸馏法 156
- 液态硫 162
 - λ -硫 162
 - μ -硫 162
 - π -硫 162
- 辅酶 A 265
- 硫化物 234
- 硫化物晶体结构型式 235
- 硫化物溶解度规律 251
- 硫化氢 171
 - 制备 171
 - 性质 171
 - 提纯 172
- 硫化氢毒性 271
- 硫代硫酸(盐) 208
 - 作定影剂 210
 - 作配体 210
 - 还原性 209
 - 制备 208, 210
- 偕代酸盐 241—3, 247—249

硫氧还蛋白 262
 硫氧差异 147
 硫胺素 267
 硫蒸气 163
 组分 163
 温度与各组分分压 163
 硫氰(盐) 254
 硫氰酸(盐) 254
 硫酰卤 220
 硫酰氟 220
 硫酰氯 221
 硫酰氟毒性 274
 硫酰氯毒性 274
 硫酸(盐) 196
 分子结构 198
 无水硫酸中氢键 198
 水合晶体中氢键 201
 自电离平衡 198
 氧化性 200
 铅室法生产 196
 接触法生产 197
 硫酸盐生成热 203
 硫酸(盐)用途 204
 硫酸根配位类型 202
 酸根结构 201
 硫酸亚氨基化物 257
 硫酸氨基化物 256
 氮化硫 221
 二氮化二硫 224
 二氮化四硫 225
 四氮化四硫 221
 S-N 环系其它离子 227
 $S_4N_3^+$ 离子 226
 焦硫酸(盐) 203
 焦亚硫酸(盐) 203
 焦硫酸(盐) 204
 铜系元素硫化物 250
 铈的硫化物 245
 铈的硫化物 245
 简史 144
 硼族元素硫化物 239
 碱土金属硫化物 238
 碱金属硫化物 236
 碳族元素硫化物 240

二硫化碳生产 240
 二硫化碳作配体 241
 二硫化碳“插入”反应 241
 二硫化碳提纯 241
 制备 240
 碳、硅、锗、锡硫化物盐
 241, 242, 243
 碳酰硫毒性 277
 铈的硫化物 246
 铜系元素硫化物 250
 磷的硫化物 244
 七硫化四磷 244
 十硫化四磷 244
 三硫化四磷 244
 五硫化四磷 244
 分子结构 244

十 四 画

碲 293
 工业生产 305
 无机化合物 328
 分析化学 299
 化学性质 326
 立体化学 329
 用途 295
 生理活性 298
 有机化合物 471
 二有机基二硫化碲 485
 β -二酮衍生物 500
 二碲醚 479
 三有机基碲镆盐 488
 四有机基碲 489
 有机基亚碲酸 491
 杂环化合物 501
 亚碲酸 479
 环碲醚 501
 基本类型 471
 碲砷 482
 碲氧杂环己烷 504
 碲醇 497
 碲醇 473
 碲醚 496
 碲醚 475
 有机酸盐 428

- 存在和分布 295
- 同位素 321
- 同素异形体 320
- 发现史 294
- 过氧酸及其盐 405
- 卤化物 334
- 一氯化二碲 335
 - 一溴化二碲 335
 - 一碘化二碲 335
 - 一碲化碲 338
 - 二碲二溴化碲 355
 - 二碲化三碲 335, 336
 - 二碲化碲 340
 - 二溴二碲化碲 355
 - 二碲化碲 340
 - 五碲一氯化碲 357
 - 五碲一碘化碲 357
 - 六碲化碲 353
 - 四碲化碲 342
 - 四碲化碲 345
 - 四溴化碲 349
 - 四碘化碲 351
- 卤氧化物 358
- 二碲十一氧化六碲 361
 - 二碲氧化碲 361
 - 二溴十一氧化六碲 361
 - 二溴氧化碲 361
 - 八碲二氧化二碲 367
 - 十碲二氧化二碲 365
 - 十碲氧化二碲 365
- 卤基含氧酸及其盐 393
- 三(五氟基原碲酸)碲(III) 403
 - 五氟基原碲酸 399
 - 五氟基原碲酸盐和酯 400
 - 五氟基原碲酸的混合酐 403
 - 五氟基原碲酸氯(I) 402
 - 五氟基原碲酸溴(I) 403
 - 五氟基原碲酸碘(I) 403
- 卤酸盐和高卤酸盐 423
- 拟卤化物 368
- 二碲化碲 369
 - 二碲酸碲 370
 - 双(三氟甲基)碲氧化碲 371
- 含卤配合物
- 七氟合碲(VI)酸盐 443
 - 八氟合碲(VI)酸盐 443
 - 三氟合碲(II)酸盐 439
 - 五氟合碲(IV)酸盐 439
 - 六氟合碲(IV)酸盐 441
 - 加合物 444
 - 含氧酸及含氧酸盐 381
 - 亚碲酸 385
 - 亚碲酸盐 385
 - 原碲酸 389
 - 碲酸盐 391
 - 含氧酸配合物 446
 - 单质 305
 - 矿物 296
 - 物理性质 321
 - 氧化物 372
 - 二氧化碲 375
 - 三氧化碲 380
 - 五氧化二碲 381
 - 氧给予体加合物 447
 - 配合物 439
 - 氮化碲 419
 - 氮给予体加合物 449
 - 硝酸盐 425
 - 硫代含氧酸及其盐 405
 - 三硫代亚碲酸盐 405
 - 四硫代碲酸盐 406
 - 碲代连五硫酸盐 410
 - 碲代硫酸盐 408
 - 硫给予体配合物 456
 - 碲(II)的配合物 457
 - 碲(IV)的配合物 466
 - 硫酸盐 424
 - 提纯 314
 - 碲化物 333
 - 碲化氢 330
 - 碲和碲的互化物 417
 - 碲和硒的互化物 417
 - 碲化物 420
 - 碲硫化碲 421
 - 碲基碲 422
 - 聚合阳离子化合物 431, 435
 - 聚合阳离子的化学反应 437
 - 酸盐 429